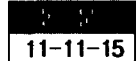


연면방전에 의한 유해물질의 분해제거



Decomposition of Harmful Materials by SPCP Discharge

우인성*, 황명환**

(Insung Woo, Myunghwan Hwang)

Abstract

The decomposition performance of the Surface induced Plasma Chemical Processing(SPCP) for benzene, toluene, xylene and NO₂ were experimentally examined.

Discharge exciting frequency range was 5kHz and 10kHz, and low frequency discharge requires high voltage to inject high electric power in gas and to decompose contaminants. The decomposition rate of dioxide nitrogen for 5kHz power supply is only 85%, but it's rate for 10kHz power supply is very high, more than 96% when peak voltage is 12kv. Aromatic hydrocarbon vapor of up to 1000ppm is almost throughly decomposed at the flow rate of 1000ml/min or lower rate under the discharge with electric power of several hundred watts. High decomposition rate is shown in every case, that is, for SPCP reactor is necessary to obtain the decomposition rate of more than 80 ~ 98%. The decomposition rate of benzene, toluene and xylene were 90~98% and dioxide nitrogen was 45~96%.

Key Words(주요용어) : SPCP(연면방전), Decomposition rate(분해율), Dioxide nitrogen(질소산화물), Aromatic hydrocarbon(방향족탄화수소)

1. 서 론

최근 자동차의 급격한 증가로 인하여 세계의 대도시는 물론 우리나라의 서울을 비롯한 대도시에서도 대기환경의 오염은 날로 심각한 문제로 나타나고 있으며 이의 예방방법이 절실히 요구되어지고 있는 실정이다.

대기환경오염의 원인으로되는 자동차로부터 배출되는 유해물질 즉 NO_x 등 부유입자상 물질의 농도는 상당히 높으며 특히 배기가스 배출량이 많은 디젤엔진은 연비 및 내구성이 우수하기 때문에 대형

수송용 차량 및 원동기로서 사용되어지고 있다.¹⁾ 또한 국내에서 각 소각장에서 배출되는 다이옥신의 농도도 규제치 이상으로 되는 등, 환경에 대한 국민적 우려가 높아지고 있다. 따라서 이들 대기오염 물질의 제거 기술개발이 필요하게 되었다.

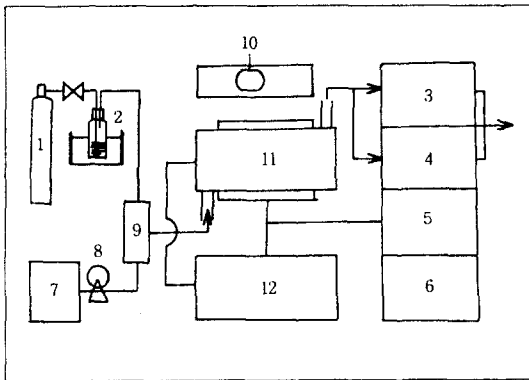
질소산화물과 황산화물 및 휘발성 유기화합물 등 배기유해가스의 새로운 제거 방법으로 전자온도는 높으나 가스온도는 낮고, 가스온도 상승을 일으키지 않는 플라즈마 방전에 의한 기술을 들수 있다. 이것은 배기가스를 처리하기 위하여 대기압의 압력조건에서 pulse corona 방식²⁾, Ferroelectric Packed - Bed or Gas Phase Corona 방식^{3,4)}, 연면 방전(SPCP) 방식^{5,6)}, 무성방전(Silent Corona) 방식 등을 이용하여 유해가스를 화학반응에 의하여 분해 제거하는 기술로^{7,8)} 이와같이 플라즈마 방전에 의한 유해물질의 제거에 관한 연구가 계속 진행되어 왔으나 실제 현

* : 인천대학교 공대 안전공학과
(인천시 남구 도화동 177, Fax : 032-761-4849
E-mail : insung@lion.inchon.ac.kr)
1998년 2월 26일 접수, 1998년 9월 7일 심사완료

장에서 적용하려면 높은 에너지가 필요하기 때문에 아직 실용화 되지 못하고 있다. 본 연구에서는 배기가스중에 함유되어 있는 NO_x 및 유기휘발성물질을 제거하기 위하여 특수 설계한 연면 방전전극을 이용하여 유량, 전극형태, 전압 및 주파수 등 공정변수의 변화에 따른 유해물질의 제거율을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

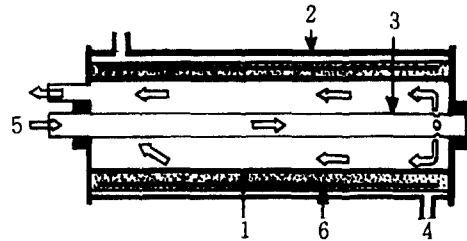
그림1~그림3 에 실험장치의 개략도를 나타내었고 그림2 에는 SPCP 전극의 개략도를 나타내었다. SPCP 전극은 지지체로서 고순도 알루미늄을, 전극은 화학적 열적으로 안정하고 열전도성이 높은 특징이 있는 고순도 텅스텐박막을 사용하였다. 실험중 방전에 의하여 생성되는 열을 충분히 방열 시키기 위하여 그림2와 같이 water jacket을 만들어 냉각수를 순환시켜 냉각시켰고 키실렌, 벤젠 및 톨루엔을 유기용매를 함유한 가스는 그림2의 화살표 방향을 따라 흐르고 흐르는도중 방전 플라즈마 영역에서 방전 화학작용에 의해 가스가 분해된다. 방전전원으로는



- 1.Carrier gas cylinder 2.Organic solvent
- 3.NO_x analyzer 4.Gas chromatograph
- 5.H.V Probe 6.Osilloscope 7.NO_x gas
- 8.Air pump 9.Flow meter 10.Cooling fan
- 11.SPCP reactor 12.High voltage AC power supply

그림 1. 측정장치의 구성도

Fig. 1. Schematic of experimental apparatus



- 1.SPCP electrode 2.Water jacket 3.Inner tube
- 4.Coolant inlet 5.Gas inlet
- 6.Grounded layer

그림 2. SPCP 전극내의 가스의 흐름

Fig. 2. Flow of carrier gas in SPCP electrode

주파수 0~10kHz, 0~12KV의 고주파고전압 전원(Masuda 제작소, 일본)을 사용하였다. 분해 제거시킨 유기용매 증기로는 대표적인 방향족 화합물인 순도 99%이상의 벤젠, 키실렌 및 톨루엔을 사용하였고 유기용매의 증기를 적당한 농도로 발생시키기 위하여 그림1과 같이 세정병에 적당량의 유기용매를 넣고 여기에carrier가스를 도입하여 증기를 함유한 가

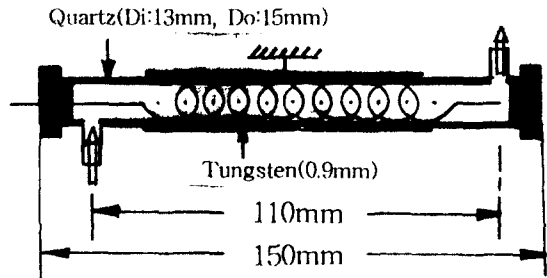


그림 3. 코일상 전극 반응기의 구성도

Fig. 3. Schematic diagram of coil electrode reactor

스를 발생시키는 방법을 사용하였다. 유기용매 증기 농도를 제어하기 위하여 가스를 넣은 세정병을 비점 이상의 온도로 유지하기 위한 항온 수조에 담그어 온도를 변화시켜서 유기용매가스를 발생시키고 carrier가스의 유량을 조절하여 농도를 변화시키는 방법을 사용하였다. carrier 가스로서는 주로 건조공

기를 사용하였다. 일반적으로 공기는 방전에 영향을 주는 수분을 함유하기 때문에 안정한 방전을 위하여 건조공기를 사용하였고 이 외에도 산소, 질소 및 알곤가스를 사용하였다. 측정기로는 방전전압, 전류의 파형 관측용으로 오실로스코프를 사용하였고 유기용매 증기농도의 분석에는 가스크로마토그래피(GC)와 전탄소분석기를 사용하였다. 실험방법은 다음과 같다. 그림1과 같이 유기용매의 증기를 발생시키기 위하여 항온수조의 온도를 유기용매의 비점보다 약간 높게 조정하였으며 SPCP 전극의 외관에 항온수조를 이용하여 냉각수를 흘려 보내고 고주파고전압 전원을 이용하여 전압을 0~12kV로 변화시켜 SPCP 전극내로 유기용매증기가 포함된 carrier가스를 흘려보내어 방전시키고, 분해되어 흘러 나오는 가스는 GC를 이용하여 분석하였다. 질소산화물 제거실험은 그림3에 나타난 코일형 방전전극을 사용하여 실험하였다. 이것은 텅스텐선(직경0.9mm)을 나선형으로 감아 석영벽면에 밀착시킨 코일형 연면 방전전극이다. 원통형 석영관의 내경은 13mm이고 길이는 110mm로 내부에 텅스텐 선으로 9회 나선형으로 감은것을 질소산화물가스의 분해제거를 위한 SPCP 전극으로 사용하였다.

실험에 사용한 가스는 질소 balance 1500ppm의 NO₂ 표준가스를 100~1000ppm 으로 희석한것이며 이 가스는 미량 다이아프람 펌프로 유속을 100ml~1000ml/min 로 조정하여 실험하였다. 분해가스는 NOx 분석기(Ecom-AC)와 GC를 사용하여 분석하였다. 질소산화물 가스의 분해 시 전압과 주파수는 1000 : 1 전압, 전류 probe를 이용하여 오실로스코프로 측정 확인하였고 전력은 가스분해시 전압과 전류의 값을 곱하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 농도 1000ppm의 톨루엔, 벤젠 및 톨루엔 증기를 유량 200ml/min로 방전 전극에 흘려보냈을 때 인가전압에 따른 분해율을 나타낸 것이다. 여기서 방전전압이 높아질수록 분해율이 높게 되는 것을 알 수 있다. 이것은 방전전압이 높아 질수록 방전프라즈마 영역에서 고온전자형성의 결과 각종 래디컬이나 고온전자가 유기용제증기의 분자에 직접 공격해 결합을 분해 하기 때문으로 사료된다⁹⁾.

그림 5는 인가전압과 유량의 변화에 대한 톨루엔 증기의 분해율을 나타낸 것으로 유량이 커질수록 분해율은 감소하는 경향을 나타내고 있으며 유량이

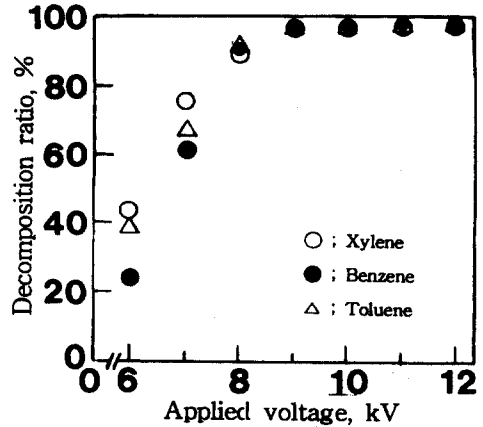


그림 4. 각종유기용제 가스의 전형적인 분해 특성
 Fig. 4. Typical decomposition property of several vapors;
 flow rate: 200ml/min, concentration: 1000ppm, frequency:10kHz

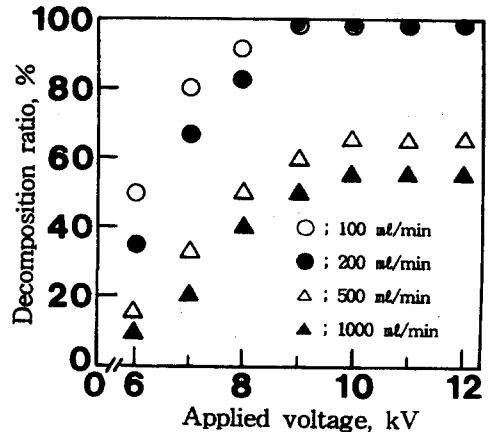


그림 5. 유량변화에 따른 톨루엔증기의 분해율
 Fig. 5. Decomposition ratio of toluene vapor with regard to flow rate and applied voltage ;
 concentration:1000ppm, frequency:10kHz

적은 경우 방전전압이 9kV 이상에서는 분해율은 유량에 관계없이 일정한 것을 알 수 있다.

그림 6은 유량을 변화시켰을 때 NOx 의 분해율을 나타낸 것으로 그림에서 나타난바와 같이 9kV 이상에서는 분해율이 50~96% 이었다. 여기서 유량이 작을수록 분해율이 높은 경향을 나타내는 것은 반응기에서의 체류시간이 증가하기 때문에 방전전극 내부에 있어서 반응영역의 단면적비가 커지기 때문으로

여겨진다. 그림 7은 balance 가스로 산소, 질소 및 공기를 사용했을 때 분해율을 나타낸 것으로 산소를 사용한 경우가 분해율이 가장 높았다. 이것은 산소 분자가 고에너지를 받아서 일중항산소의 전자를 가속하고 가속된 전자는 에너지 효율이 높아져 질소산화물과 화학반응을 일으키므로 분해율이 증가하는 것으로 사료된다¹⁾.

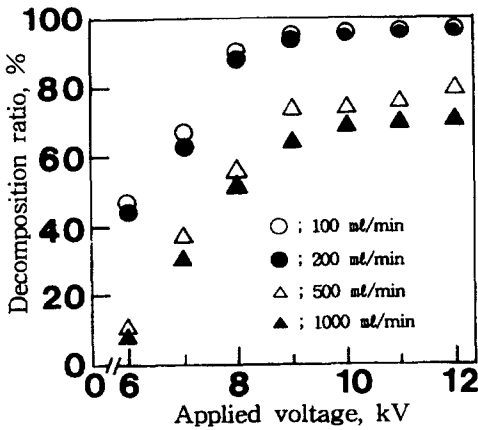


그림 6. 유량변화에 따른 질소산화물의 분해율
Fig. 6. Decomposition ratio of NOx gas with regard to flow rate and applied voltage; concentration:100ppm, frequency : 10kHz, balance gas:N₂

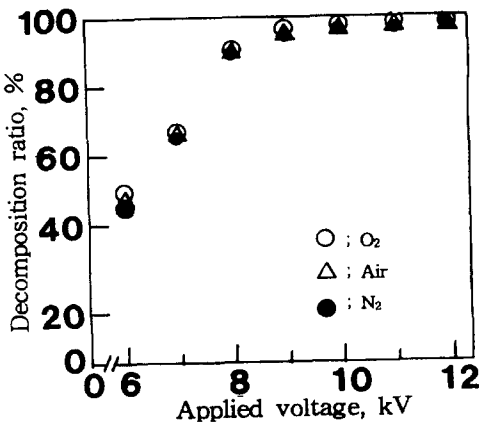


그림 7. 각종 balance 가스에 의한 질소산화물의 분해율
Fig. 7. Decomposition ratio of NOx gas on variable balance gas and applied voltage; concentration:100ppm, frequency:10kHz

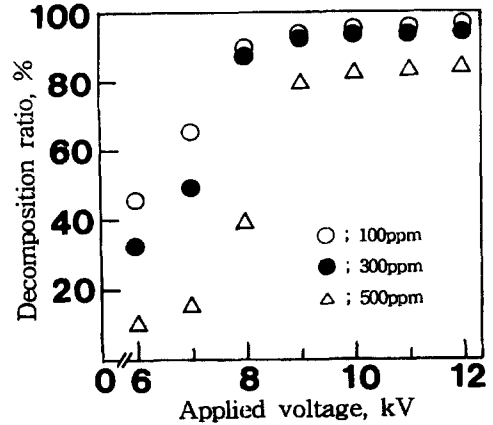


그림 8. 각종 초기농도에 따른 질소산화물의 분해율
Fig. 8. Decomposition ratio of NOx gas on variable initial concentration ; balance gas: N₂, frequency:10kHz

그림8은 NOx가스의 초기농도를 100ppm, 300ppm 및 500ppm으로 변화시켰을 때 분해율을 나타낸 것으로 분해율은 500ppm의 경우 80~85% 정도이었다.

그림9는 NOx가스(300ppm의 질소balance)의 주파수 변화에 따른 인가전압과 분해율의 관계를 나타낸 것으로 인가주파수가 5kHz인 경우보다 10kHz인 경우에 분해율이 10% 이상 높게 나타나고 있다. 이것은 주파수가 높아지면 유해가스의 순간 분해율이 커지기 때문으로 사료된다.

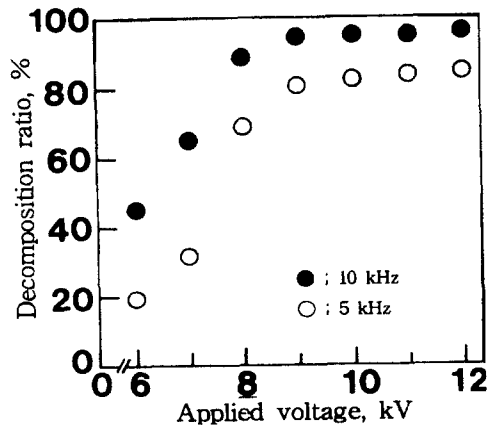


그림 9. 주파수 변화에 따른 분해율 특성
Fig. 9. Decomposition ratio for applied voltages and frequencies; concentration : 100ppm, balance gas: N₂

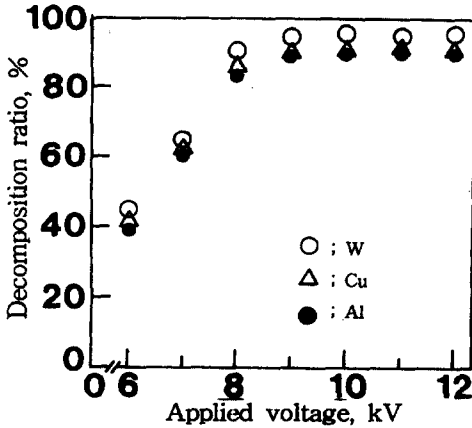


그림 10. 전극재료에 따른 질소산화물의 분해율
 Fig. 10. Decomposition ratio of NOx gas on variable electrode. concentration:100ppm, frequency:10kHz, balance gas: N₂

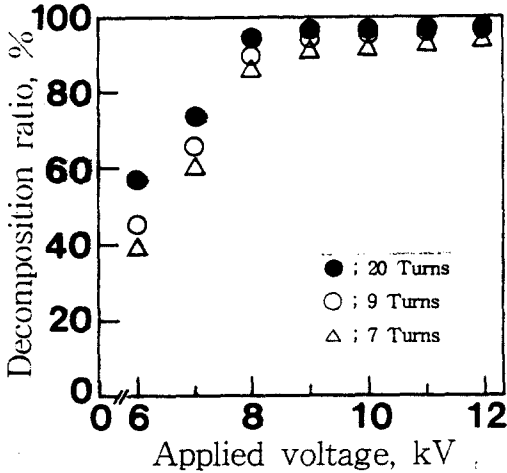


그림 11. 코일턴수에 따른 질소산화물의 분해율
 Fig. 11. Decomposition ratio of NOx gas on coil turns; concentration :100ppm., frequency: 10kHz, balance gas:N₂

그림10은 전극의 종류에 따른 NOx의 분해율을 나타낸 것이다. 그림3의 방전반응기에 전극으로서 각각 텅스텐, 구리, 알루미늄을 장착하고 질소 balance 300ppm NO_x 가스를 500ml/min의 유속으로 흐르게 하여 NOx의 농도를 측정하여 분해율을 구하였다. 실험한 결과 텅스텐전극을 사용하였을 때 가장 높은 분해율을 나타내었다. 이것은 텅스텐전극이 내구성 과 내열성이 우수하여 방전을 일으키는 에너지가 높

게 나타나기 때문으로 사료된다. 그림.11은 코일전극의 감은 회수에 따른 분해율을 나타낸 것으로 코일의 감은 회수가 많아 질수록 높은 분해율을 나타내었다. 이것은 플라즈마 방전을 일으키는 공간이 넓어지므로 반응에 필요한 에너지를 받을 기회가 증가하기 때문으로 사료된다.

4.결 론

특수 설계 제작된 연면방전(SPCP)전극과 코일형 방전전극을 이용하여 발생하는 방전 플라즈마에 의해 방향족 탄화수소 유기용제 증기의 분해 제거 실험, NOx제거실험을 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) Carrier gas인 건조공기중에서 유기용제 증기의 농도 300 ~ 1000ppm, 유량 200ml/min를 갖는 증기의 분해율은 90 ~ 98%이었다.
- 2) 유기용제 증기의 분해율은 인가전압이 크면 유량이 적은 경우 유량과 농도에 관계없이 일정하다.
- 3) 유량 100~1,000ml/min, 인가전압을 9kV이상으로 했을때에 질소산화물의 분해제거율은 65~95% 이었다.
- 4) 주파수에 따른 NO_x의 분해율은 12kV, 5kHz 인 경우 85%이고, 10kHz 인 경우 96%로 10% 이상 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 플라즈마리아クタにおける活性種の反應過程とその應用, 電氣學會技術報告, 第 481號, pp. 19-27 (1994).
2. J.S. Chang, P.A. Lawless and T. Yamamoto: IEEE Trans. on Plasma Science, Special Issue on Application of Partially Ionized Plasmas, 19, 1152(1991).
3. A. Mizuno and H.Ito : Proc. of the 3rd International Conf. on Electrostatic Precipitation, pp.617-624 (1988).
4. T. Yamamoto, K. Ramanathan, P.A. Lawless, D.S. Ensor, J.R. Newsome, G.H. Ramsey and N. Plaks: IEEE Trans. on Industry Application, 28, 528 (1992).
5. S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda and Y. Shibuya : IEEE Trans. on Industrial Application, IA-24, 223 (1988).
6. T. Oda, R. Yamashita, I. Haga, T. Takahashi and S. Masuda : Proc. of 1992 IEEE/IAS Ann.

- Meeting, pp. 1570-1574 (1992).
7. J.J. Coogan, L.A. Losocha, G.K. Anderson, M. Kang and J.P. Piccola : Proc. of the Symposium on Environmental Applications of Advanced Oxidation Technologies, Feb. 22-24, San Francisco, CA, pp. 4-19 (1993).
 8. L.A. Losocha, G. K. Anderson, L.A. Bechtold, J.J. Coogan, H.G. Heck, M. Kang, W.H. McCulla, R.A. Tennant and J.P. Piccola : Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control(ed. by B.M. Penetrante and S.E. Schultheis) pp. 281-308, Springer-Verlag, NATO ASI series, Vol. 34, Part B (1993).
 9. 水野 彰: 静電氣學會シンポジウム, 「非熱平衡プラズマによる環境対策技術」 12月16日, 東京, pp. 20-28 (1995).