

2D2) 저온플라즈마 구동 촉매 반응기를 이용한 VOCs 처리 Nonthermal Plasma-Driven Catalysis of VOCs

김현한 · Atsushi Ogata, Shigeru Futamura
산업기술 종합연구소 (AIST)

1. 서 론

저온 플라즈마공정은 상온, 대기압이라는 비교적 용이한 조건에서 운전가능하다는 장점을 지니며, 대기오염제어 뿐만 아니라, 수처리, 살균, 연료개질, 수소생성, 연소촉진 등 다양한 분야로의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 휘발성 유기화합물 (이하 VOCs)은 그 자체로서의 유해성 뿐 아니라 대기중에서 광화학 반응을 통하여 광화학 옥시던트와 2차 에어로졸을 생성하는데 직접적으로 관여한다. 따라서 VOCs의 배출 저감은 대기환경 개선의 관점에서 대단히 중요한 위치를 차지하고 있다. 저온플라즈마를 이용하는 공법은 특히 저농도 VOCs의 처리에 유용한 기술로 주목을 받고 있다. 1990년대 이후 거의 모든 종류의 VOCs에 대하여 플라즈마를 이용한 분해가능성에 관한 조사가 이루어 졌으며, 적어도 분해율의 관점에서는 만족할만한 성과를 거두었다. 그러나 에너지 효율의 개선과 부산물의 선택성 제어 등의 중대한 문제점들이 해결과제로서 제시되었다. 단순히 분해율 만으로는 산업현장으로의 적용을 위한 적절한 가이드라인을 제시하지 못하며, 에너지 효율, 분해과정 전후의 물질수지 그리고 부산물의 안전성에 대해 동시에 검토가 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서는 저온플라즈마 반응기들이 가지는 특성을 에너지효율, 물질수지 그리고 부산물의 관점에서 종합적으로 비교하여 최적의 반응기 및 운전조건을 제시하는 것을 목적으로 한다. 그 중에서도 저온플라즈마와 촉매를 1단식으로 결합한 플라즈마 구동 촉매 (Plasma-Driven Catalyst; 이하 PDC) 반응기를 이용한 VOCs 제거 특성 및 최적화에 대해 검토한 결과를 보고하기로 한다.

2. 연구 방법

PDC 반응기는 유전체로 석영관을 사용하였고 내부에 코일상의 전극과 석영관 외부에 은페이스트를 포함한 접지전극 사이에 교류 고전압을 인가하여 플라즈마를 발생 하였다. 촉매로는 직경 1.8~3mm의 구형 또는 원통형의 펠렛으로 TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, 제올라이트 등에 Ag, Ni, Pt, Pd 등의 금속촉매를 담지한 것을 사용하였다. 유전체 장벽방전 (이하 DBD), 펄스 코로나, 연면방전 (이하 SD), $BaTiO_3$ 충전층 반응기 등 일반적으로 플라즈마 공정에 널리 사용되는 반응기와 PDC 반응기와의 성능 비교에는 200ppm의 벤젠을 모델 VOCs로 이용하였다. 벤젠 이외에 톨루엔, *o*-, *m*-, *p*-자일렌, 스티렌 등의 방향족 화합물과 이들의 공통적 분해생성물인 개미산 ($HCOOH$)등의 VOCs에 대해서도 분해특성을 조사하였다.

PDC 반응기에서의 방전전력 측정에는 V-Q라사슈법을 사용하였다. 특히 이번 연구에서는 인가전압 (V)와 전하량 (Q)의 라사슈 면적을 PC상에서 자동으로 계산하는 프로그램을 작성하여 방전전력 및 비투입 에너지 (specific input energy)를 구하였다. 비투입에너지는 (P/Q_i) 방전전력 (P)을 처리가스의 유량(Q_i)으로 나누어 구할 수 있으며 플라즈마 공정에서 중요한 지표가 되는 변수이다.

VOCs의 농도와 분해생성물 및 부산물의 분석에는 광로 6.4m로 설정한 가스셀을 갖춘 FTIR (Perkin Elmer, Spectrum One)을 이용하였다. 반응후의 가스는 전량 가스셀을 통과시켰다. 1분 간격으로 2-3스캔의 평균 흡수파형을 연속적으로 측정하여, 각성분의 고유 흡수파수에 대해 작성한 검량선을 입력하여 VOCs 및 생성물에 대한 농도변화를 동시에 정량분석 하였다. 플라즈마 공정으로 처리한 VOCs를 GC로 분석할 경우 오존에 의한 간섭에 주의할 필요가 있다. FTIR을 이용한 분석법은 이러한 오존에 의한 간섭효과를 피할 수 있으며, 무엇보다 동일 샘플로부터 VOCs와 유기생성물 그리고 NO_x 등의 무기성 생성물 까지 다성분을 동시에 정량분석 가능하다는 장점이 있다. PDC 반응기를 이용한 실험에서 가스 유량은 조건에 따라 4~10 L/min의 범위로 설정하였다. 항온수조에 담긴 원액의 VOCs에 질소가스를 흘려 설정온도에서의 포화증기를 만들고 산소농도 20%로 설정한 모의 공기로 희석하여 VOCs가스를 발

생시켰다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 200 ppm의 벤젠 분해를 모델 반응으로 하여 기존의 플라즈마 반응기들과 2 wt% Ag/TiO₂ 촉매를 충전한 PDC 반응기에서의 성능을 비투입에너지에 대해서 나타내었다. 우선, 기상에서의 균일 플라즈마 화학반응을 이용하는 펄스코로나, DBD, SD 등의 경우 벤젠의 분해율에 거의 차이가 없으며 거의 동일한 성능을 가지는 것을 알 수 있다. BaTiO₃ 충전층 반응기는 이들 기상의 균일 화학공정과 비교해서 좀더 뛰어난 분해 능력을 가지는 것으로 판명되었다. 한편, PDC 반응기는 종래의 플라즈마 반응기에 비해 월등히 뛰어난 분해 능력을 가지는 것으로 나타났으며, 약 90%의 벤젠 분해율을 얻는데 230 J/L 정도의 비투입 에너지를 필요로 하였다.

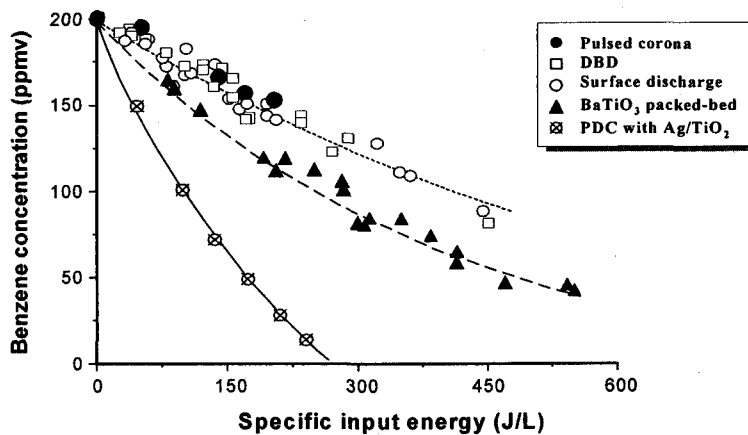


Fig. 1. The comparison of different nonthermal plasma reactors for the decomposition of 200 ppm benzene.

특히 PDC 반응기는 기존의 다른 플라즈마 반응기와 비교하여 에너지효율이 뛰어날 뿐만 아니라 탄소수지와 CO₂의 선택성의 측면에서도 월등히 뛰어난 성능을 나타내었다. 기상의 균일 화학반응을 이용하는 펄스, DBD, SD 등의 반응기에서는 다량의 나노 사이즈의 에어로졸이 생성되는 문제점을 나타내는 반면, 표면이 관여하는 충전층 반응기와 PDC 반응기에서는 에어로졸 생성을 효과적으로 억제해 결과적으로 100% 전후의 대단히 양호한 탄소수지를 유지하는 것으로 밝혀졌다.

PDC 반응기의 최적화를 위해서는, 금속촉매의 종류 및 담지량, 반응기의 구조, 운전온도, 수분의 영향, VOCs의 종류, 유량 (공간속도)의 변화 등이 미치는 영향에 대해 다양한 측면에 대해서 고려 할 필요가 있다. 논문발표에서는 PDC의 최적화에 관해 얻어진 결과를 중심으로 발표를 하기로 한다.

참고 문헌

- H.H. Kim (2004) Nonthermal Plasma Processing for Air Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects, *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 1, pp. 91-110
- H.H. Kim, H. Kobara, A. Ogata, and S. Futamura (2005) Comparative Assessment of Different Nonthermal Plasma Reactors on Energy Efficiency and Aerosol Formation From the Decomposition of Gas-Phase Benzene, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol. 41, pp. 206-214
- H.H. Kim, A. Ogata, and S. Futamura (2005) Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 1292-1300