

유해가스 제거 장치

— 저온플라즈마 화학처리 및 Chemical Filter 방식을 중심으로 —
Removal System of Gaseous Pollutants and Air Toxics

김 광 영
K. Y. Kim
(주)신성기연 연구소



- 1956년생
- 실내공기환경 전공으로 클린룸, 공기정화기술, 공조 및 환경기기 개발에 관심을 가지고 있음.

1. 서 론

최근 대기오염의 심화, 건축물의 과도한 기밀, 공조시설의 불량에 의한 실내의 절대 환기량 부족, 여러가지의 건축자재로부터 발생되는 유해가스 등에 기인되는 Sick Building 증후군이 확대되고 있다. 전시에술품 및 역사유물의 부식, 유해작업장의 환경개선, 특수첨단 산업분야의 공기질제어등의 분야에 있어서도 최근 고효율의 복합기능을 가지는 공기정화기술의 필요성이 날로 증대되고 있다.

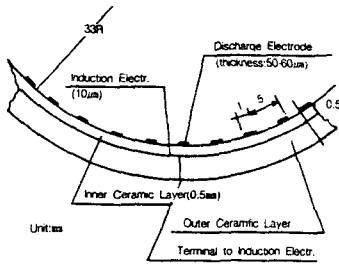
특히 최근 LSI의 미세화와 고집적화에 따라, 반도체제조 환경상의 유해가스(산성가스, 유기가스, 금속이온)의 디바이스에 대한 영향등에 관해 관심이 증대되고 있으며, 그에 대한 대책이 긴요한 실정이다. 가스상, 입자상, Mist상 등의 화학물질은 Silicon Wafer 표면과 막형성후의 계면에 영향을 미쳐 수율 및 신뢰성과 직접적인 관련이 있다. 클린룸 HEPA, ULPA 필터 여재인 Glass Fiber가 HF에 의해 부식되어 반도체 디바이스의 P반전 불량을 초래하는 B(붕소)발생, 클린룸 내에서의 Gas to Particle에 의한 수십 nm의 초미립자 생성 등의 문제점이 제기되고 있다.

종래의 공기정화기술은 수용성가스 제거를 위한 Water Scrubber의 습식방식과 산성가스·알칼리성가스·유기가스 제거를 위한 산화·중화·흡착방식의 화학필터(Chemical Filter)등을 들 수 있으며, 최근 공조분야에 있어서 흡착방식인 활성탄필터가 일부 적용되고 있는 추세이다.

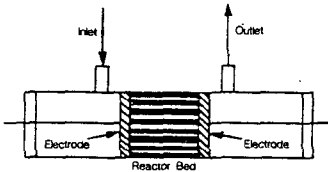
금번 폐사에서는 고주파 연면방전에 의한 플라즈마 화학처리(Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process(SPCP))기술을 이용하여 유해가스(산성가스, 유기가스, 중금속증기, 약취등)를 고효율 복합적으로 분해·제거하는 건식방식의 기술을 개발했다. 본 기술은 종래의 습식방식과 화학필터가 안고있는 여러 문제점을 개선시켰으며, 특히 고효율의 성능과 함께 운전비·유지관리상에 있어서 아주 유리하다. 본고에서는 SPCP의 원리, 시스템의 개요, 성능특성 및 화학필터 방식에 의한 유해가스 제거장치에 대해 소개한다.

2. 고주파 연면방전에 의한 플라즈마 화학처리(SPCP)기술의 개요

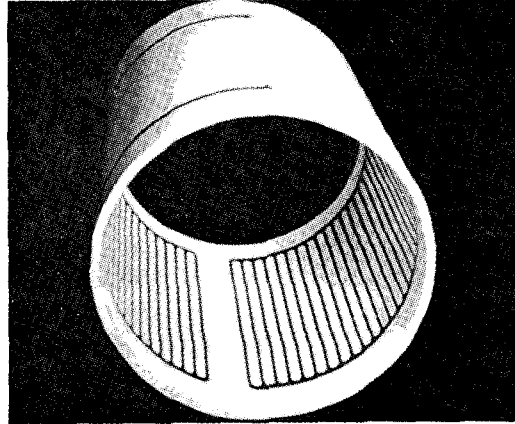
그림 1과 같이 고순도 알루미늄나 화인세라믹(92



a) 실린더 형상



b) packed-bed 형상



c) 실린더 형상의 SPCP 소자

그림 1 SPCP소자의 개요 및 사진

%)의 절연층상에 매우 얇게 설치한 텅스텐 선형태의 방전극과 평면형태의 유도전극 사이에 주파수 8~15kHz 교류전압 4~6kVpeak을 인가시켜서 그림 2와 같이 선상 방전극에서부터 절연층의 표면에 이르는 다수의 스트리머(Streamer)상의 교류 방전을 발생시켜 비평형 플라즈마를 생성시킨다. 이 방전은 진전속도가 매우 빠른 스트리머상 나노세컨드 펄스(Nanosecond Pulse)방전으로 교류전압의 1/2사이클만의 일정 기간 펄스방전군이 발생하며, 그외의 기간은 방전이 일어나지 않는 휴지기간이 되어, 소위 간헐적 나노세컨드 펄스방전이 생성되게 된다.

이때 질량이 작은 전자는 가속되어서 전계로부터 에너지를 얻어 온도가 상승하지만, 질량이 큰 이온과 분자는 가속되지 않아 온도가 낮은 상태로 있다.(이와같은 플라즈마를 비평형 플라즈마 또는 저온 플라즈마라고 한다)

온도가 높은 전자가 분자와 충돌하면, 질량이 상대적으로 작기 때문에 「에너지보존법칙」과 「운동량보존법칙」에 따라 전자에너지의 대부분은 가스분자의 내부에너지 즉, 궤도전자의 에너지레벨을 변화시키는데 이용된다. 이때 해리·여기·전리 등의 프로세스를 통해서 화학적으로

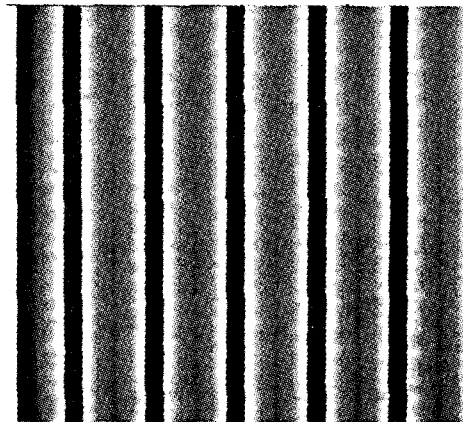
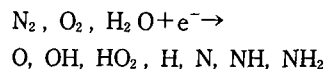


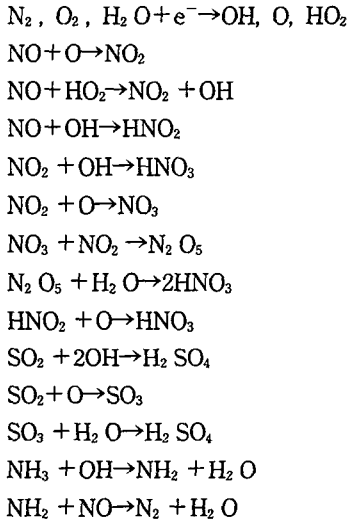
그림 2 SPCP소자의 Streamer상의 Nanosecond Pulse방전 모양

활성을 가지는 다량의 자유기(Active Free Radicals)를 상온·상압에서 다음과 같이 생성시킨다.



이와 같은 자유기의 작용에 의해

- ① NO_x, SO_x의 산화(산화생성물은 암모니아 첨가에 의해 고체미립자로 전환시켜서 처리함)
 - ② 중금속 증기(수은, 카드뮴, 비소 등)의 고체산화물 전환
 - ③ 각종 유기가스 및 악취의 분해·제거
- 등의 처리를 효율적이며 경제적으로 가능하게 한다. NO_x, SO_x, NH₃의 산화반응식은 다음과 같다.



3. SPCP시스템의 개요 및 성능

본 시스템은 크게 유해가스의 SPCP처리부, 산화고체물과 잔류가스(O₃포함)의 포집 분해를 위한 필터·촉매부, 유해가스를 흡인하는 Blower로 구성되어 있다. SPCP적용에는 직접처리방식(Direct Mode Treatment)과 간접처리방식(Indirect Mode Treatment)의 2가지가 있다. 직접방식은 자유기의 화학반응이 일어나는 연면플라즈마 영역내에 유해가스를 직접 통과시켜 처리하는 것이며, 간접방식은 필요로 하는 자유기를 생성시킬 수 있는 캐리어 가스(Carrier Gas)를 연면플라즈마 영역을 통과시켜, 그때 생성되는 자유기를 유해가스의 주류에 혼입시켜 처리하는 것이다. 간접방식의 경우에는 자유기의 활성시간이 십수초인 N자유기외에는 ms로 매우 짧기

때문에 고효율로 유해가스를 분해하기 위해서는 아주 빠른 속도로 공급되어야 한다. SPCP소자의 설계 및 실제 적용상에 있어서, 캐리어 가스(Carrier Gas)와 유해가스 종류, 유해가스 농도, 생성되는 자유기의 종류, 반응후의 생성물및 제거방법, 온도와 압력, 적용방식(직접, 간접)등에 유념해야 한다. 예를 들면, NO에 과도한 산화반응이 일어나면 NO₂의 강산성가스가 생성되며, N₂로부터 NO가 생성되기 때문이다. 환원성 N자유기의 경우에도 과도한 반응에 의해 O₂로부터 NO가 생성된다.

그림 3, 4에 처리풍량 20,000CMH의 SPCP시스템 개요와 클린룸에 있어서의 적용도를 나타낸다. 클린룸에 있어서는 그림 3에서와 같이 외조기, 내조기에의 적용외에도 프로세스상 공기질 제어가 필요한 장치 스케일(국소챔버 등)상에 적용하는 것이 경제적이며 기존의 생산라인에도 용이하게 적용이 가능하다.

표 1에 그림 5의 처리풍량 250CMH의 Package Type의 SPCP 시스템을 이용하여 클린룸내에서 관리 대상이 되는 이온성분들에 대해 Impinger 방식(D.I.Water용해방식)에 의해 클린룸 배기가스의 처리 전·후의 농도를 나타낸다. 결과에서 알 수 있듯이, 여러 이온성분에 대해 동시분해·제거가 고효율로 가능하다는 것을 보여주고 있다. Na, K, Cl이온에 대해서는 NaCl, KCl의 염류파티클이 필터링되지 않고, D.I.Water에 직접 용해되었기 때문에 실제보다 분해 제거율이 낮게 평가된 것이다.

표 1 SPCP에 의한 반도체 클린룸의 열배기의 유해가스 분해·제거율

		(ppb)				
분류	Ion	Li	Na	NH ₄	K	Cl
	처리전		0.18	33.94	565.90	11.73
처리후		<0.05	18.66	1.3	9.4	42.5
분류	Ion	NO ₂	Br	NO ₃	HPO ₄	SO ₄
	처리전	33.4	1.3	23.2	85.5	240.8
처리후		1.5	<0.1	3.4	<0.1	21.4

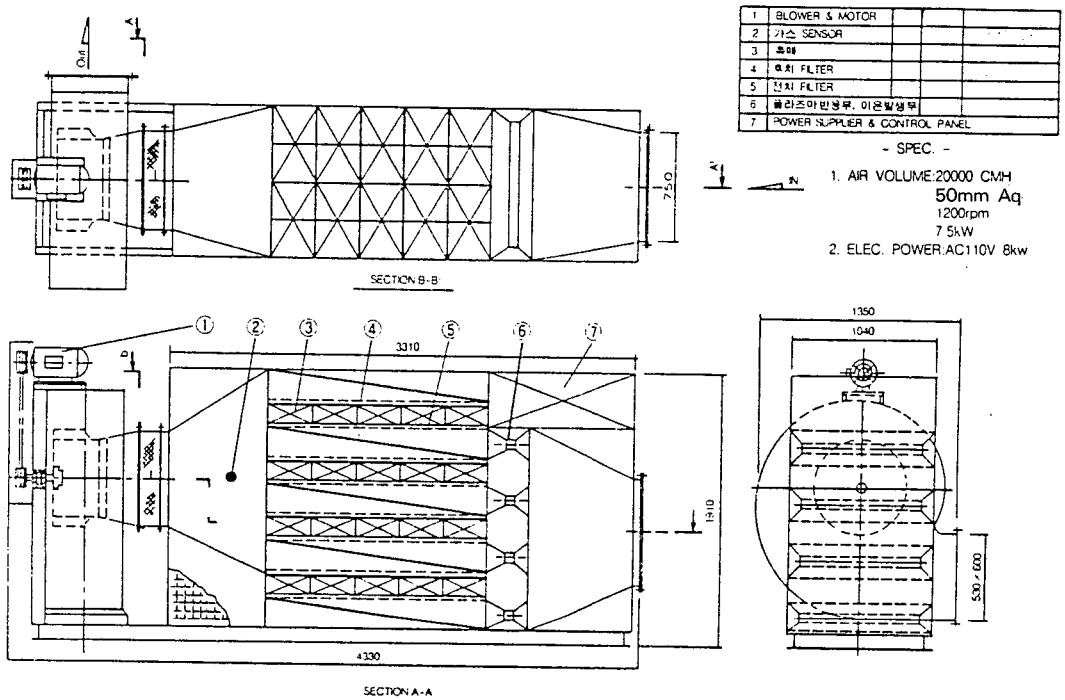


그림 3 처리풍량 20,000CMH의 SPCP 시스템의 개요

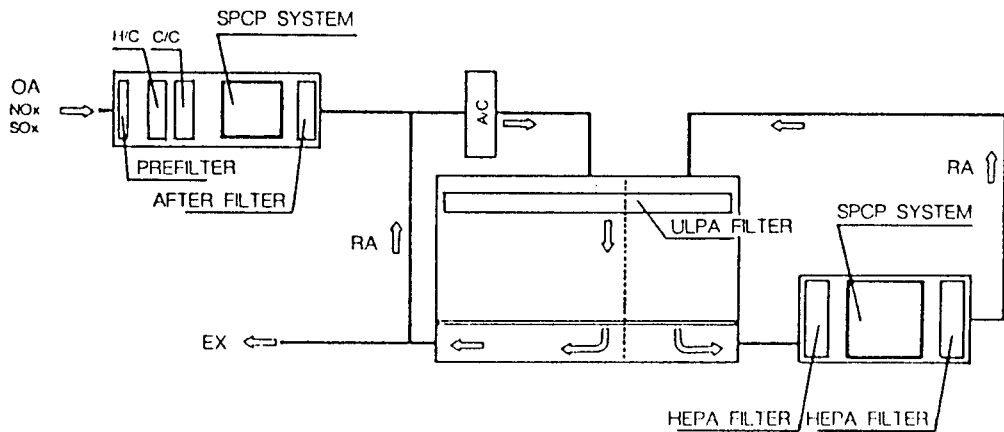
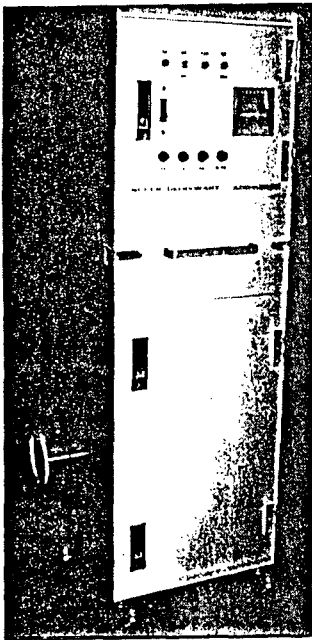
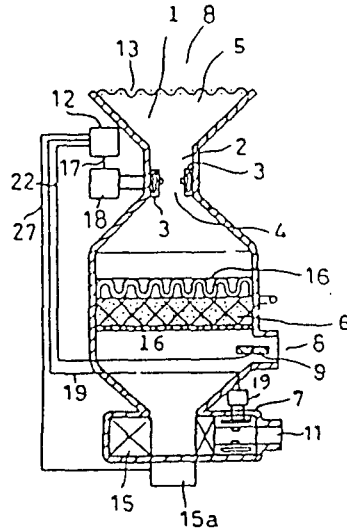


그림 4 클린룸에의 SPCP시스템의 적용



(시작품의 사진)



(시작품의 기본도)

- 1 : Venturi
- 2 : Throat Part
- 3 : SPCP Elements
- 4 : Radical-Active Region
- 5 : Air Inlet
- 6 : Catalyzer
- 7 : SPCP Elements for Ozone Fumigation
- 8 : Air Intake for Fumigation-Mode Operation
- 9 : Flapper
- 11 : Clean Air Outlet
- 12 : Timer
- 13 : Prefilter
- 15 : Suction Fan
- 15a : Fan Motor
- 16 : Mini-Pleats Filter
- 17-27 : Lead Wires
- 18 : HF-HV Power Supply
- 19 : HF-HV Power Supply

그림 5 처리풍량 250CMH의 Package Type의 SPCP 시스템

그림 6~15에 SPCP 시스템의 NO_x, 프레온(CFC 113), Trichloroethylene, Aceton, Isopropylalcohol, Toluene의 분해율 시험결과를 나타낸다. 이상의 결과로 부터 SPCP 기술은 SO_x, NO_x, 유해가스, 악취 등의 여러유해가스의 분해·제거에 탁월하여 종래기술이 안고 있는 성능상의 한계 극복과 저렴한 초기투자, 낮은 공간점유율, 저렴한 운전비, 용이한 유지관리등의 장점을 가지고 있다.

4. 화학필터의 개요

유해가스 및 악취에 의한 공해는, 그 대부분이 다수의 물질에 의한 복합작용이라는 것은 잘 알려져 있다. 그러나 사람의 악취에 대한 감지치(감지하기 시작하는 취기농도)가 매우 낮기 때문에 지금까지 효과적인 제거방법이 없었으며 그 대책 마련이 곤란하였다.

종래의 물리적 흡착에 의한 활성탄으로는 ppm레벨에서 적용가능한 경우도 있었지만, ppb

레벨이 되면 흡착효율이 떨어지며 수명도 짧아지고 또한 탈착에 의한 역효과의 염려가 있어서 사용상에 상당한 주의가 요구되었다. 이에 반해 본고에서 소개하고자 하는 화학필터는 산화·환원·중화반응을 이용한 화학흡착제로서 ppb레벨의 가스처리에 있어서 효능이 높다.

4.1 유해가스의 정화 메카니즘

화학필터에 의한 유해가스의 정화 메카니즘은 다음과 같다.

- ① 유해, 악취 물질은 공기중의 수분과 함께 강력 산화제와 산화 반응을 일으켜, 산화 물질로 고정되어 지든가, 또는 무취 물질로 분해된다.
- ② 한편, 암모니아 등의 극성 가스는 특수 처리된 제올라이트 및 활성탄에 흡착되고, 함침 되어 있는 중화제에 의하여 염기성 물질은 중화 물질로 고정되어 진다.
- ③ 강력 산화제와 반응하지 않는 유기산(초산·약산류)의 악취와 같이 산화되어도 취

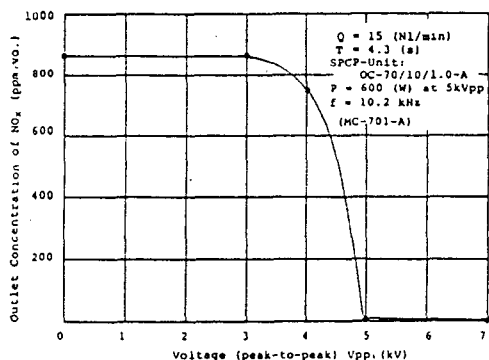


그림 6 N₂캐리어가스에 대한 SPCP의 DeNO_x 성능

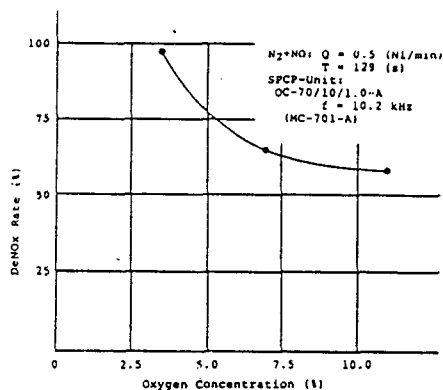


그림 7 DeNO_x에 대한 O₂의 영향

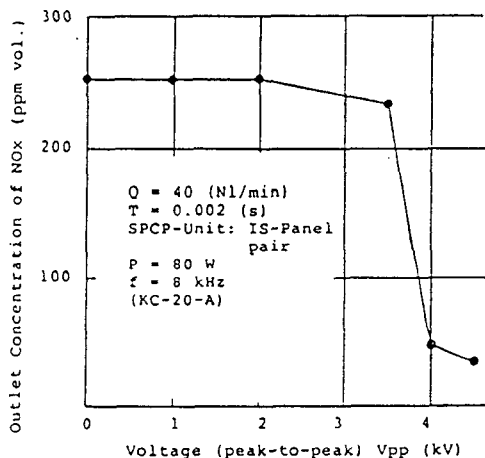


그림 8 Air/N₂/NO에 대한 SPCP의 DeNO_x성능

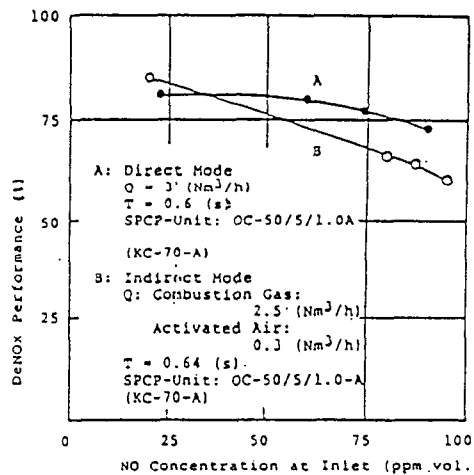


그림 9 예연소시의 직·간접방식에 따른 SPCP의 DeNO_x성능 비교

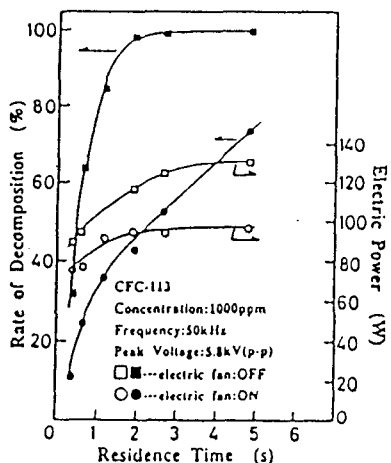


그림 10 SPCP소자의 Cooling Fan의 ON/OFF에 따른 CFC 113의 분해율

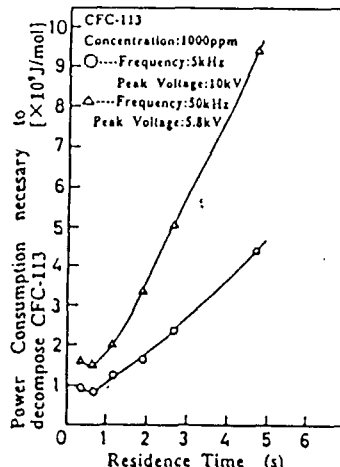


그림 11 CFC 113의 SPCP처리에 대한 에너지 소모량

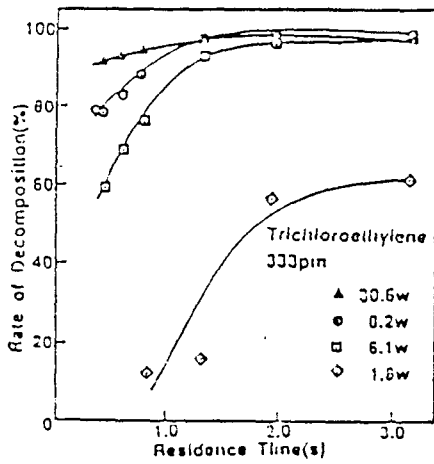


그림 12 Trichloroethylene(333ppm)의 SPCP 분해율

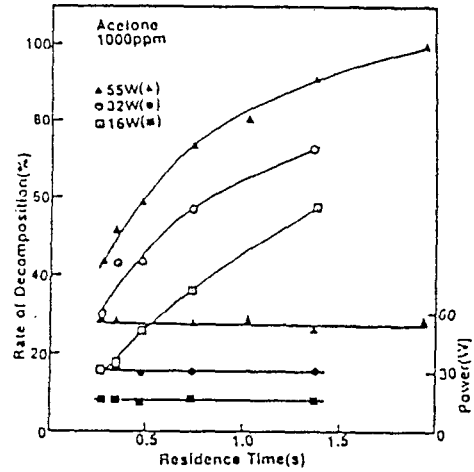


그림 13 Acetone(1000ppm)의 SPCP 분해율

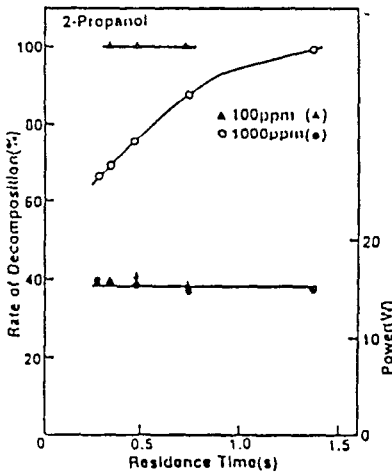


그림 14 Isopropylalcohol(100, 1000ppm)의 SPCP 분해율

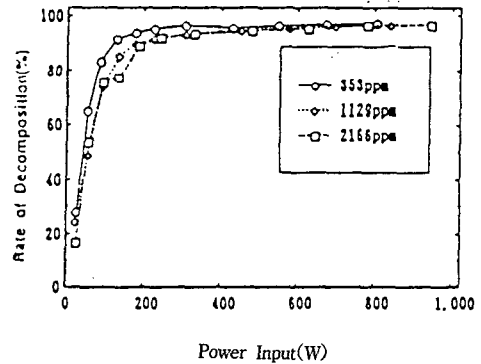


그림 15 SPCP 인가 전력에 따른 Toluene의 분해율(Tres=9s)

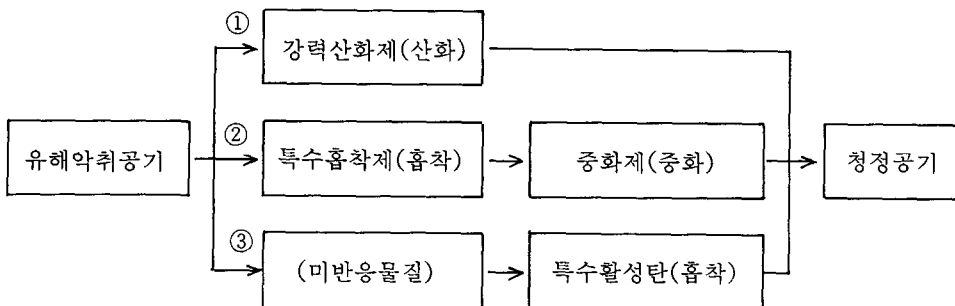


표 2 화학필터의 유해가스와의 화학적 반응

분 류	명 칭	분 자 식	PureLite와 약취, 유해가스의 반응
유해가스	일산화질소	NO	$NO + KMnO_4 \rightarrow KNC_3 + MnO_2$
	이산화질소	NO ₂	$3NO_2 + KMnO_4 + KOH \rightarrow 3KNO_3 + MnO_4 + H_2O$
	이산화황	SO ₂	$3SO_2 + KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2H_2O$
암모니아 (아민) 계 가스	암모니아	NH ₃	$3NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4$
	트리메칠아민	(CH ₃) ₃ N	$(CH_3)_3N + 2KMnO_4 \rightarrow 3G + 2MnO_2 + H_2O + KOH + CO_2$
	토리에칠아민	(C ₂ H ₅) ₃ N	$(C_2H_5)_3N + 4KMnO_4 \rightarrow (C_2H_5)_2NK + 4MnO_2 + H_2O + 3KOH + 2CO_2$
약취가스	유화수소	H ₂ S	$3H_2S + 2KMnO_4 \rightarrow 3G + 2MnO_2 + 2H_2O + 2KOH$
	메칠멜칼탄	CH ₃ SH	$CH_3SH + 2KMnO_4 \rightarrow CH_3 + SO_3K + 2MnO_2 + KOH$
	유화메칠	(CH ₃) ₂ S	$3(CH_3)_2S + 4KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 3(CH_3)_2SO_2 + 4KMnO_4 + 4KOH$
	유화시메칠	(CH ₃) ₂ S ₂	$3(CH_3)_2S_2 + 10KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 6CH_3SO_3K + 10MnO_2 + 4KOH$
	포름알데히드	HCHO	$3HCHO + 2KMnO_4 + KOH \rightarrow 3HCOOK + 2MnO_2 + 2H_2O$
	아세트알데히드	CH ₃ CHO	$3CH_3CHO + 2KMnO_4 + KOH \rightarrow 3CH_3COOK + 2MnO_2 + 2H_2O$
	아쿠로레인	CH ₂ =CHCHO	$3CH_2=CHCHO + 4KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 3CH_3C(OH)_2COOK + 4MnO_2 + KOH$
	에탄올	C ₂ H ₅ OH	$3C_2H_5OH + 4KMnO_4 \rightarrow 3CH_3COOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O$
	페놀	C ₆ H ₅ OH	$C_6H_5 + 2KMnO_4 \rightarrow KOOCCH=CHCH=CHCOOK + 2MnO_2 + H_2O$
기 타	스틸렌	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	$3C_6H_5CH=CH_2 + 4KMnO_4 \rightarrow 3C_6H_5CH_2COOK + 4MnO_2 + H_2O + KOH$
	초산	CH ₃ COOH	$CH_3COOK + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$

기가 남아 있는 물질은 활성탄에 의하여 완전히 제거되어 청정한 공기로 된다.

화학필터의 유해가스와의 화학적인 반응은 표 2와 같다.

4.2 화학필터의 종류와 물리적 특성

표 3, 4에 일본의 대표적인 제조사인 N사의 화학필터의 종류 및 조성을 나타낸다.

5. 화학필터의 설계와 성능

5.1 기본설계

5.1.1 사용조건

면풍속(L.V.) : 0.2~0.5(m/s)
 접촉시간 : 0.1~0.5(s)

공간속도(S.V.) 7,500~30,000(ℓ/H)

5.1.2 수명계산

$$T = \frac{W \times R \times 10^3}{Q \times C \times 60}$$

T : 수명(H)

W : 화학필터중량(kg)

R : 계수(-)(0.8~1.0)

Q : 풍량(m³/min)

C : 화학필터 소비량(g/m³)

여기에서 $C = GH_2S/VH_2S + GNO_x/VNO_x + \dots$
 단, GH₂S, GNO_x : 각 물질의 가스농도(ppm)
 VH₂S, VNO_x : 각 물질에 대한 화학필터의 정화공기량(m³/g)

표 3 화학필터의 종류(일본의 N사)

Grade	A 2	CL	E	E2	E3	F	O2	K	KF
Color	White	White	Red purple	Red purple	Red purple	White	Black	Black	Red purple
Outer diameter(mm)	3φ	Crushed	3φ	3φ	3φ	3φ	3φ	Crushed	Granulated
Length(mm)	1 0±5		1 0±5	1 0±5	1 0±5	1 0±5			
Apparent specific gravity (g/ml)	0.6-0.7		0.8-0.9	0.5-0.6	0.55-0.65	0.8-0.9	0.4-0.5	0.4-0.5	0.5-0.6
Object gas	Acid gases, etc. of Hydrochloric acid, Sulfuric acid, Nitric acid, Hydrofluoric acid, Phosphoric acid, Acetic acid, Aqua acid,	Carbon dioxide	Sulfur compounds Such as Hydrogen sulfide, Methyl mercaptan, Methyl sulfide, Sulfur dioxide, Methyl disulfide, etc. Nitrogen compounds Such as Nitrogen oxide, Amine, etc. Aldehyde, Ethylen, and other compound odors	Sulfur compounds Hydrogen sulfide, Methyl mercaptan, Methyl sulfide, Sulfur dioxide, Methyl disulfide, etc. Nitrogen compounds Such as Nitrogen oxide, Amine, etc. Aldehyde, Ethylen, and other compound odors	Alkaline gases such as Ammonia, Amine, Caustic potash, Caustic soda, Quicklime, Slaked lime, etc	Ozone, Chlorine, Organic solvent, Nitrogen dioxide, Hydrogen dioxide, Acetic acid, etc.	Organic solvent, Acetic acid, etc.	Ethylene, Hydrogen sulfide, Sulfur dioxide, etc.	
Style of packing	15 kg (Box)	15kg	10kg (Box)	15kg (Box)	15kg (Box)	10kg (Box)	15kg (Box)	15kg (Bag)	(Box)

표 4 화학필터의 조성(일본의 N사)

Grade	E3		O2	
조성비 (%)	활성알루미나	50	활성탄	40
	실리카졸	20		(탄소90%이상)
	벤투나이트	10	이산화망간촉매	30
	과망간산칼리	5	벤투나이트외	30
	기타성분	15		

표 5 화학필터 1g으로 정화가능한 공기량

(가스농도 1ppm)

가 스	공기량 (m ³)	가 스	공기량 (m ³)	가 스	공기량 (m ³)
아 모 니 아	166.7	아 세 트알 데 히 드	43.5	트 리 메 칠 아 민	14.3
이 산 화 질 소	88.3	에 탄 율	21.3	스 칠 렌	10.6
아 황 산 가 스	43.5	유 화 메 칠	21.3	유 화 수 소	42.4
일 산 화 질 소	28.6	메 칠 멜 칸 탄	14.3	이 유 화 메 칠	8.0

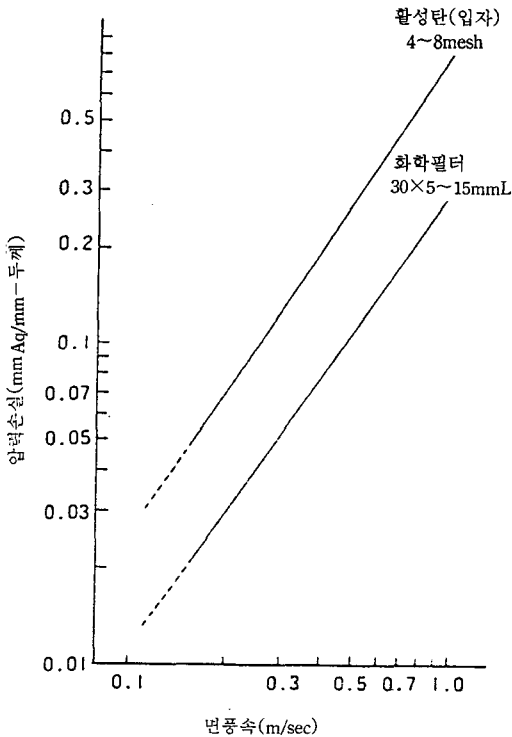


그림 16 화학필터의 면풍속에 대한 압력손실

R: 정화대상물질 · 농도 · 효율 · 수명등의 설계조건에 의한 계수

5.1.3 화학필터의 정화공기량

화학필터로 정화가 가능한 공기량은 표 5와 같다.

5.1.4 압력손실

필터 면풍속에 따른 화학필터로 인한 압력손실은 그림 16과 같다.

5.2 적용예

표 6과 그림 17에 시판되고 있는 N사의 화학필터의 사양 및 기본 Module의 개요를 나타낸다. 또 그림 18에 풍량에 따른 화학필터 Module의 압력손실을 나타낸다.

그림 19, 20에 제약회사의 실험용 동물사육장 및 반도체 클린룸에 적용되는 화학필터 시스템의 적용도를 나타낸다.

5.3 성능

SO₂, NO₂, NH₃, H₂S에 대해 처리풍량 10m³/min, 면속도 0.4m/s, 온도 25°C, 습도 70%의 조

표 6 화학필터 Module의 기본사양

Form	PF-28	PF-28H	PF-31	PF-31H	PF-56	PF-56H
External dimension (mm)	610W× 610H× 230D	610W× 305H× 230D	610W× 610H× 260D	610W× 305H× 260D	610W× 610H× 440D	610W× 305H× 440D
Rated air quantity (CMM)	28	14	31	15.5	56	28
Pressure loss (mmAq)	8	8	10	10	12	12
Layer thickness of absorbent(mm)	29	29	35	35	35	35
Weight of absorbent (Kg)	about28*	about14*	about30*	about15*	about57*	about29*
Weight of product (Kg)	about52*	about38*	about55*	about40*	about100*	about77*

(*Means of the Purelite E)

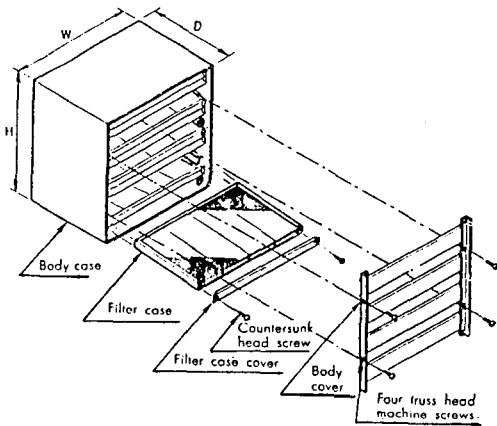


그림 17 화학필터 Module의 개요

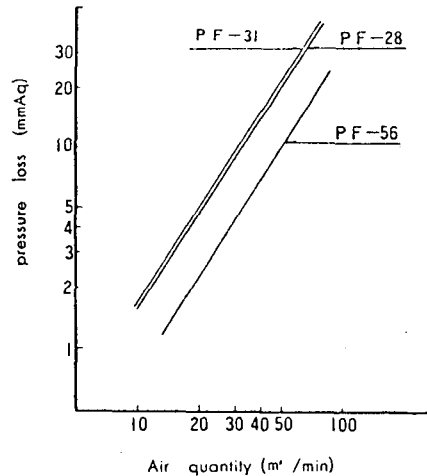


그림 18 화학필터 Module의 풍량에 따른 압력손실

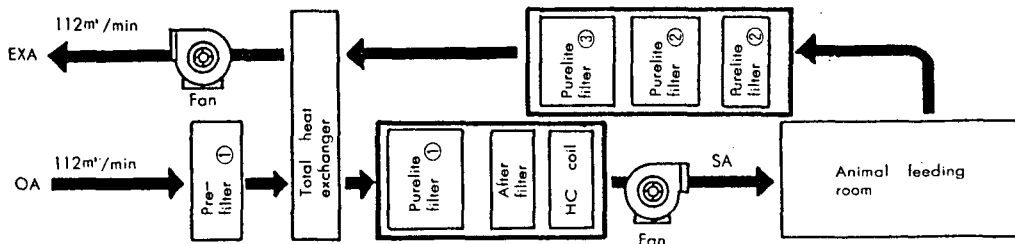


그림 19 화학필터의 제약회사 실험용 동물사육장에서의 적용도

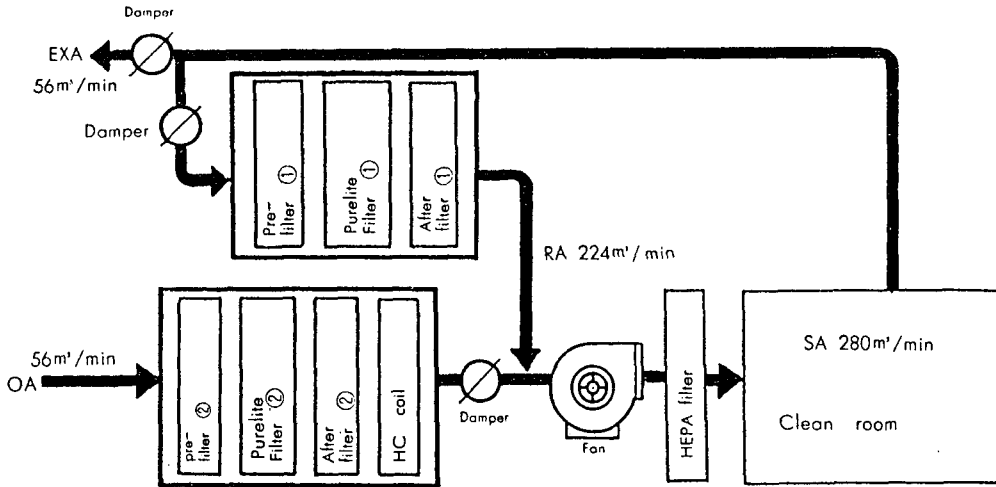


그림 20 화학필터의 반도체 클린룸에의 적용도

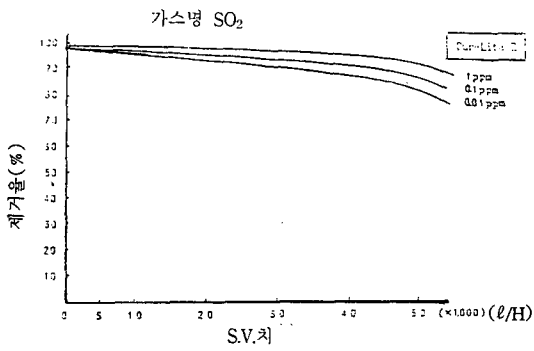


그림 21 S.V.치에 따른 SO₂ 제거율

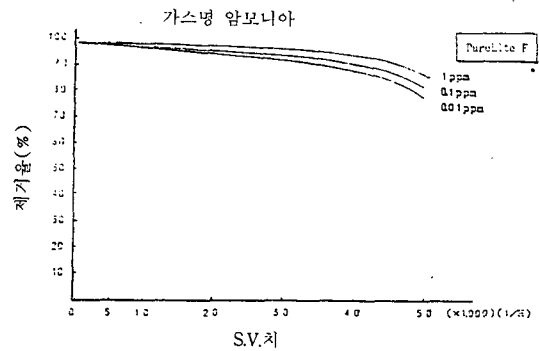


그림 23 S.V.치에 대한 NH₃ 제거율

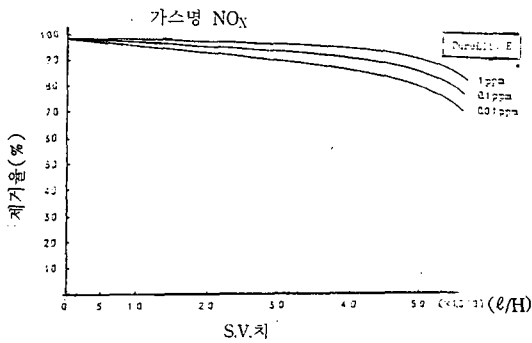


그림 22 S.V.치에 따른 NO_x 제거율

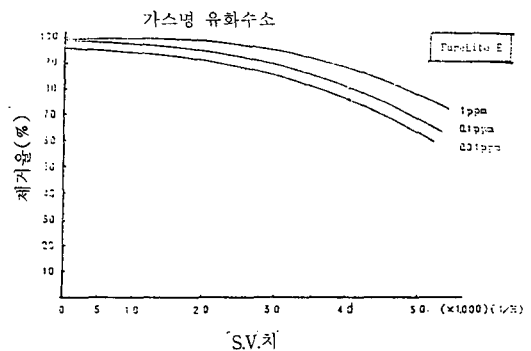


그림 24 S.V.치에 대한 N₂S 제거율

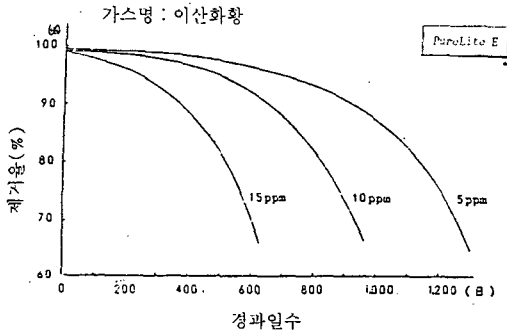


그림 25 경과일수에 따른 SO₂ 제거율

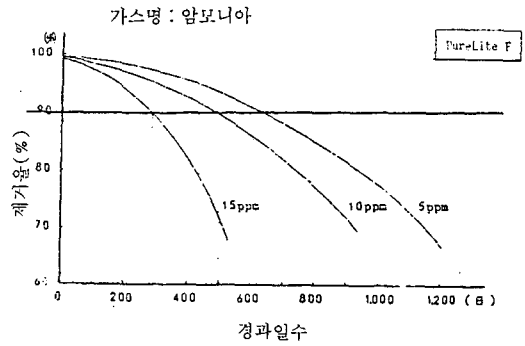


그림 27 경과일수에 따른 NH₃ 제거율

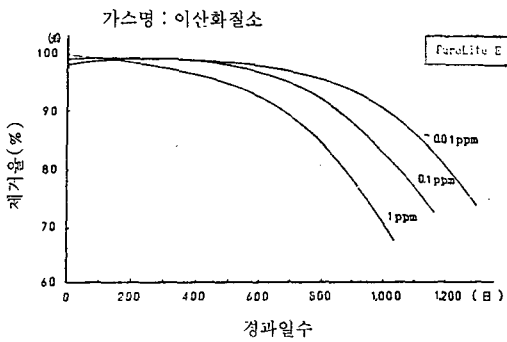


그림 26 경과일수에 따른 NO₂ 제거율

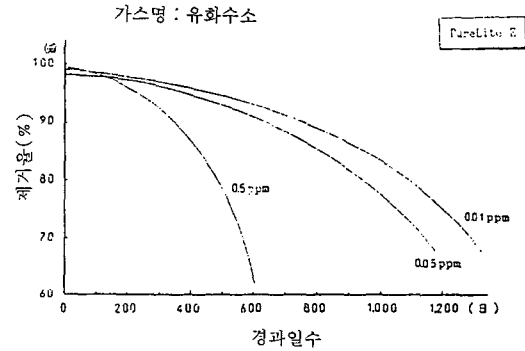


그림 28 경과일수에 따른 H₂S 제거율

건에서 시험한 화학필터의 성능과 수명을 그림 21~28에 나타낸다.

6. 결 론

지금까지 새로운 유해가스 제거기술로서 저온 플라즈마 화학처리 기술과 화학필터에 대해서 소개했다. 이러한 신기술들은 종래의 기술에 비해

성능과 경제성에서 우수하여 향후 여러분야에의 활용이 기대되고 있다.

활용분야로서, 중·소형의 배연시설, 빌딩공조, 유해가스 작업장의 환경개선, 가정·업소용 공기정화기, 탈취기, 의료시설·식품공장의 살균, 전시물·역사유물의 안전한 보존, 원예작물 냉장시설의 에틸렌가스 분해제거, 반도체공장등의 첨단산업에서의 공기질제어 등을 들 수 있다.