

연면방전의 플라즈마 화학처리에 의한 유해가스제어 성능에 관한 연구

A Study on the Control Performance for Hazardous Gases by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process

이 주 상 · 김 신 도 · 김 광 영¹⁾ · 김 종 호²⁾

서울시립대학교 환경공학과, ¹⁾신성기술연구소 환경개발부, ²⁾한서대학교 환경공학과
(1994년 12월 6일 접수, 1995년 3월 11일 채택)

Ju-Sang Lee, Shin-Do Kim, Kang-Young Kim¹⁾, Jong Ho-Kim²⁾

Dept. of Environmental Engineering, Seoul City University

¹⁾*Dept. of Environmental Development, Shin Sung Technology Research Inc.*

²⁾*Dept. of Environmental Engineering, Han Seo University*

Abstract

Recently, because of the worse of the air pollution, the excessive airtight of building and the inferiority of air conditioning system, the development of high efficiency air purification technology was enlarged to the environmental improvement of an indoor or a harmful working condition. The air purification technology has used chemical filters or charcoal to remove hazardous gaseous pollutants(SO_x, NO_x, NH₃, etc.) by air pollutant control technology, but they have many problems of high pressure loss, short life, wide space possession, and treatment of secondary wastes.

For these reason, the object of reasearch shall be hazardous gaseous pollutants removal by the surface discharge induced plasma chemical process that is A.C. discharge of multistreams applied A.C. voltage and frequency between plane induced eletrode and line discharge eletrode of tungsten, platinum or titanium with a high purified alumina sheet having a film-like plane.

As a result, the control performance for hazardous gaseous pollutants showed very high efficiency in the normal temperature and pressure. Also, after contact oxidation decomposition of harmful gaseous pollutants, the remained ozone concentration was found much lower than that of ACGIH or air pollution criteria in Korea.

1. 서 론

최근 자동차의 급격한 증가와 각종 공장에서 배출되는 대기오염의 심화, 건축물의 과도한 기밀성 및 건조시설의 불량에 의한 실내공간에 있어서 절대 환기량 부족 또는 건축자재로부터 발생하는 유해가스 등에 기인되는 Sick Building 증후군의 확대, 전시 예술품 및 역사유

물의 부식, 유해작업장의 환경개선, 특수 첨단산업분야의 공기질 제어 등의 각 분야에 있어서 최근 고효율 공기정화기술 개발의 필요성이 증대되고 있다.¹⁾ 공기정화기술은 여러 유해가스 제거를 위한 물리·화학적 흡착방식의 Chemical Filter 또는 활성탄이 적용되고 있는 실정이다. 실제 Chemical Filter를 사용하는데 있어서 높은 압력손실, 단수명, 높은 공간점유, 2차 폐기물 처리 등의 문제점이 제기되고 있다.²⁾

* 이 연구논문은 상공자원부에서 시행한 공업기반기술사업의 기술개발결과의 일부본임을 밝힘.

이러한 문제를 해결하기 위해 연면방전의 플라즈마 화학처리방식은 알루미늄이나 화인세라믹을 이용한 고주파 연면방전형 소자 표면에 강력한 연면방전을 형성하여 다량의 Radical과 오존을 생성하고 이 영역에서 유해가스를 산화처리하므로 기존의 공기정화기술보다는 압력손실이 적고 보수가 용이하며 수명과 안정성이 높은 장점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 고순도 알루미늄 세라믹과 같은 절연체에 매우 얇게 설치한 텅스텐, 티타늄의 선상방전극과 평면 유도전극사이에 고주파수 및 교류고전압을 인가하여 다수의 Streamer상의 교류방전으로 저온 Plasma를 생성시켜 유해가스물질을 처리할 수 있는 공기정화기술을 개발하여 그 성능 특성을 제시하고자 한다.

2. 연면방전에 의한 플라즈마 화학처리

고순도 알루미늄 화인세라믹(순도 92%)의 절연층상에 매우 얇게 설치한 텅스텐, 백금 또는 티타늄 선형태의 방전극과 평면형태의 유도전극 사이에 주파수 8~15 kHz, 교류전압 4~8kVpeak을 인가시켜 Fig. 1의 연면방전현상에 의해 Photo. 1과 같이 선상방전극에서 부터 절연층의 표면에 이르는 다수의 Streamer상의 교류방전으로 비평형 플라즈마를 생성시킨다. 이 방전은 진전속도가 매우 빠른 Streamer상 Nanosecond Pulse 방전으로 교류전압의 1/2사이클만의 일정기간 펄스방전이 발생하며, 그 외의 기간은 방전이 일어나지 않는 휴지시간이 되어, 소위 간헐적 Nanosecond Pulse가 생성되게 된다. 이때 질량이 작은 전자는 가속되어서 전계로 부터 에너지를 얻어 온도가 상승하지만, 질량이 큰 이온과 분자는 가속되지 않아 온도가 낮은 상태로 있다.

이와같은 플라즈마를 비평형 플라즈마 또는 저온 플라즈마라고 한다²³⁾.

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 통하여 화학적으로 활성을 가지는 다량의 Active Free Radical를 상온, 상압하에서 생성시킨다.

이 플라즈마 영역에서는 O, O*, OH, O₂*의 산화성 활성자유기와 NH, NH₂, N₂*, N*, H₂, H*의 환원성 활성자유기가 가스종, 압력, 온도, 가스의 체류시간 등에 따라 발생될 수 있다²⁴⁾.

유해가스의 산화를 위한 산화성자유기는 분자의 여기, 해리 또는 이온화에 의해 형성되며 즉 O₂의 해리는 O+O, H₂O는 H⁺와 OH⁻가 되며 O₂ 분자는 O₂⁺로 이

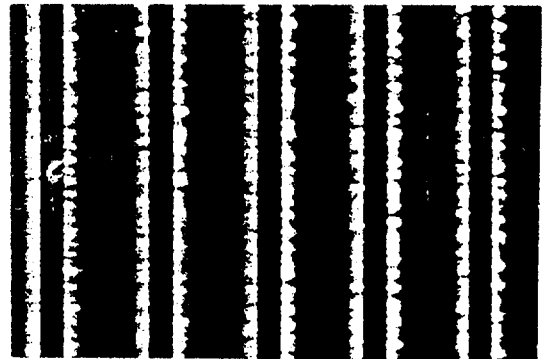


Photo. 1. High-Frequency Surface Streamer Discharges on Planar Type SPCP Element

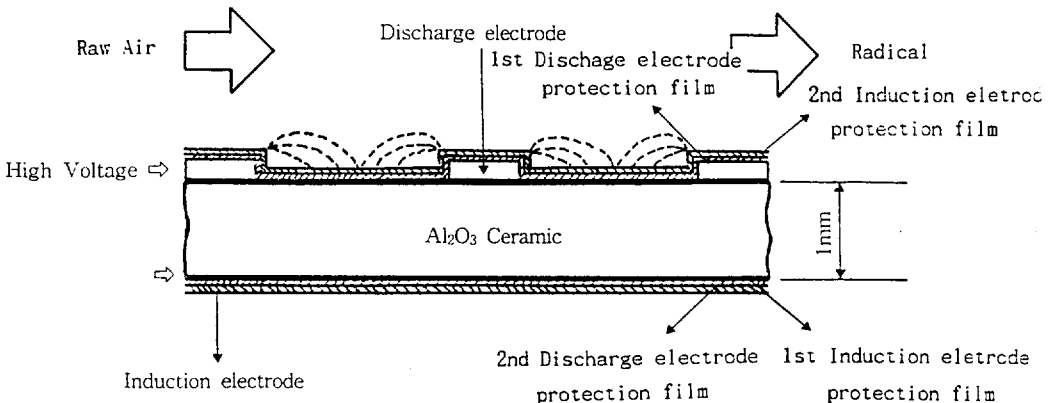
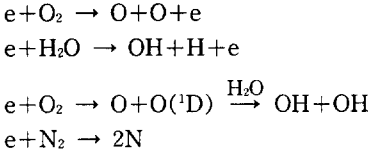


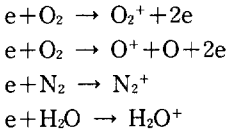
Fig. 1. Schematic diagram of surface discharge phenomenon.

온화 되며 OH⁻를 생성하기 위해 H₂O와 결합한다. 그 반응식은 다음과 같다.

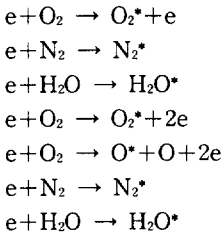
가. 해리반응⁵⁾



나. 이온화 반응⁶⁾



다. 여기 반응⁷⁾



3. 실험장치 및 실험방법

3.1 실험장치

본 실험장치는 연면방전의 플라즈마 화학처리방식의 공기정화기로 SPCP(Surface Discharge Induced

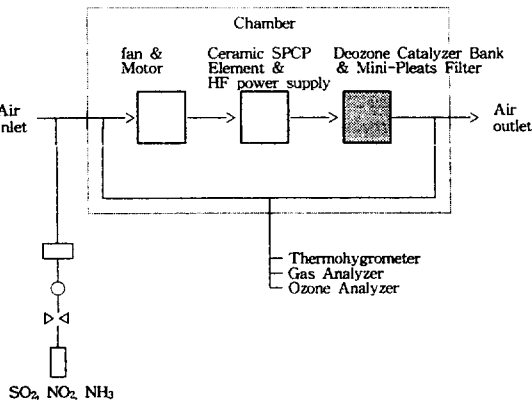


Fig. 2. Schematic diagram of the control performance test for hazardous gaseous pollutants.

Plasma of Chemical Processing) 및 고압전원부, 송풍부, controller panel부, 촉매집진부, casing으로 구성되어 있다. SPCP부는 고순도 92%이상의 알루미늄 세라믹 방전체와 벤츄리 송풍관으로 구성되어 있으며, 고압전원부는 정류고압을 인가시키는 transformer, 송풍부는 siroco fan과 임펠러 구동모터로 구성되어 있으며, controller panel 부는 on-off전원 스위치, 시간 Setting Timer 등으로 구성되어 있고 촉매부는 촉매 Module 방식으로 전 후 집진부에 mini plate filter, 촉매반응부는 3층의 촉매층으로 하였다. 외부 casing은 steel plate재료를 사용하여 공기유입구 측면 덮개와 공기 청정 토출구의 상부 덮개 Casing은 Puching Grill로 되어 있다.

유해가스의 제어성능 시험은 Fig. 2와 같이 775 × 1252 × 2208mm Chamber의 밀폐된 공간에서 실시 하였다.

3.2 실험방법

실험장치에서의 대상가스는 가스실린더를 이용하여 상온상압하에서 공기로 chamber내에서 혼합하고 농도측정은 반도체 가스센서방식인 Mutigas Detector Analyzer(Model M×21, OLDHAM, France)를 사용 하였다.

SPCP 및 고전압부는 고순도 92%이상의 알루미늄 세라믹의 0.5mm의 얇은 절연층으로 된 Plate의 연면방전체 2개를 사용하여 방전 시켰다. 고전압부는 AC 110V, 0.5A에 60Hz의 전원을 입력 AC전압으로 하고 transformer로 6.9kVp-p, pulse주파수 17.2kHz로 발생시켰다. Chamber내의 온·습도 측정은 센서방식인 Thermohygrrometer(Model KANOM-AX 6511, Japan)을 사용 하였다. Fan Moter는 Siroco type형태로 1/8마력의 동력을 이용하여 5.73m³/min의 풍량으로 조정하고 오존분해촉매 집진부는 Module방식으로 290 × 250 × 20t 규격의 전·후집진부 mini filter로 장착하였다. 오존농도측정은 자외선 흡수방식인 Ozone Analyzer(Model DASIBI Dy-1500, Japan)을 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

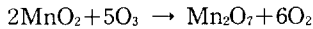
4.1 연면방전에 의한 오존생성과 오존촉매분해

상온, 상압하에서 SPCP에 인가된 6.9kVp-p와 17.2kHz의 펄스방전으로 세라믹 표면의 플라즈마 영역에서는 O, O*, OH, O₂*의 산화성 활성자유기가 생성

되며 생성된 산화성 활성자유기는 $O+O_2+M \rightarrow O_3+M$ ($M=O, O_2, O_3$)의 반응에 의해 오존이 생성된다^{9),16)}. Fig. 3은 chamber내의 온도를 27.1°C, 상대습도 86.7%, O_2 는 20.7%로 오존분해촉매가 없는 조건일때 시간별에 따라 오존생성농도를 나타낸 것이다. 오존농도는 초기 5분내에서는 0.29ppm, 30분 후에는 0.52 ppm으로 평균 21.7%의 급격한 증가를 나타내 보이고 있으나 시간이 지날 수록 그 증가율은 거의 일정한 농도 0.57ppm의 값을 보여 주고 있다.

이는 밀폐된 chamber내 공기중에 함유되어 있는 산소농도와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

또한, 생성된 오존을 촉매로 분해할 때 시간별로 잔류되는 오존의 농도를 측정할 결과 최고 0.04ppm으로 92.7%이상의 분해효율이 나타났다. 그 반응식은 다음과 같다¹⁰⁾.



한편, 실험 가동후 chamber내의 온도변화를 보면 초기온도 27.5°C에서 1시간 후의 온도는 30°C로 온도 변화의 폭은 ΔT 2.5°C정도로 연면방전으로 인한 온도

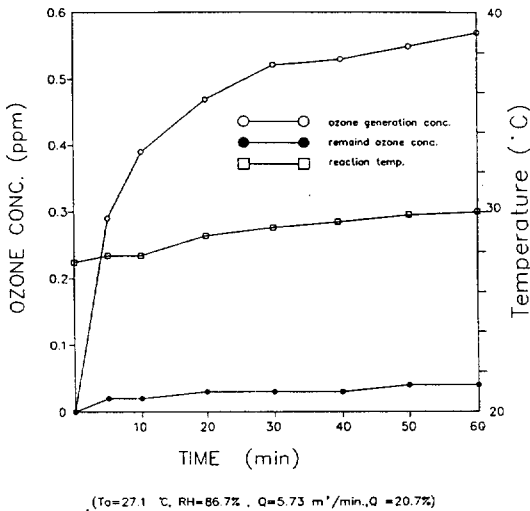


Fig. 3. Reaction Temp., Remained Ozone Conc. and Ozone Generation.

의 상승은 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

4.2 유해가스분해 성능

4.2.1 NH₃

밀폐된 chamber내에 NH₃ 초기농도를 67ppm으로 하여 온도 26.0°C, $O_2=20.7\%$, 상대습도 84.7%의

조건으로 하여 그 분해성능을 측정분석한 결과는 Fig. 4와 같다.

그림에서 NH₃의 초기농도 67ppm이 10분내에서는 급격한 분해효율 52.9%을 보이고 있으나 그 이후에는 반응이 거의 일어나지 않아 NH₃농도가 6ppm잔류되는 것으로 나타났다. NH₃ 가스가 연면방전의 플라즈마 화학처리 반응은 다음과 같다^{11),14),25)}.

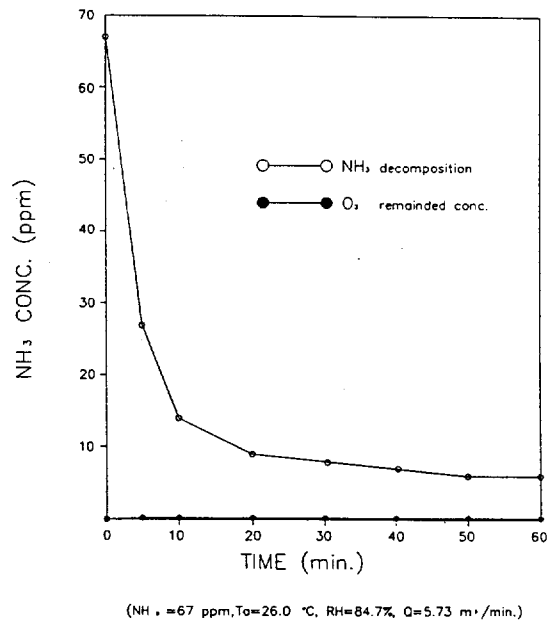
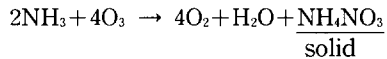
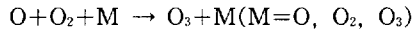
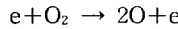


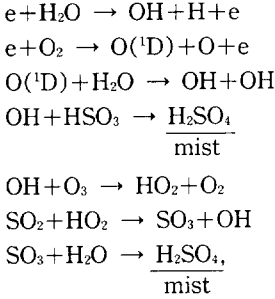
Fig. 4. Efficiency of NH₃ Decomposition.

4.2.2 SO₂

Fig. 5는 chamber내의 온도 21.7°C, O_2 는 20.7%, 상대습도 81.0%의 조건일 때 SO₂의 초기 농도가 20.8 ppm이 시간별로 SO₂가 산화분해처리되는 농도를 나타낸 것이다. SO₂의 농도는 20.8ppm으로부터 2분이 경과할 때까지 급격히 감소하여 92.8%의 높은 처리효율을 보였다.

이는 연면방전의 플라즈마 화학반응으로 공기중의 O₂가 2O로 해리되어 O₃를 생성하고 H₂O는 OH로 분해되어 O₃와 결합 HO₂를 생성시키고 SO₂와 반응한 후 H₂SO₄의 mist상태로 제거된다. 이 반응에서 공기중의

수분과 오존의 생성이 주요한 작용을 하는 것으로 나타났으며, 그 반응식은 다음과 같다^{8),11),13)}.



또한, 오존은 SO₂와 산화반응후 잔류되는 오존농도가 0.01ppm으로 나타나 거의 SO₂와 산화반응하여 처리 되는 것으로 나타났다.

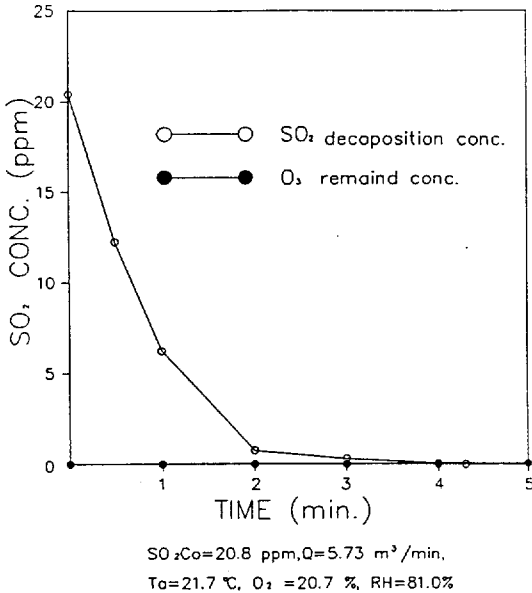


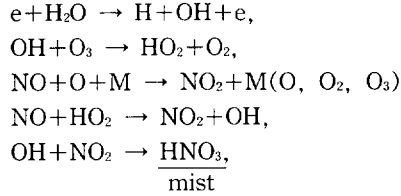
Fig. 5. Efficiency of SO₂ Decomposition.

4. 2. 3 NO₂ 산화분해

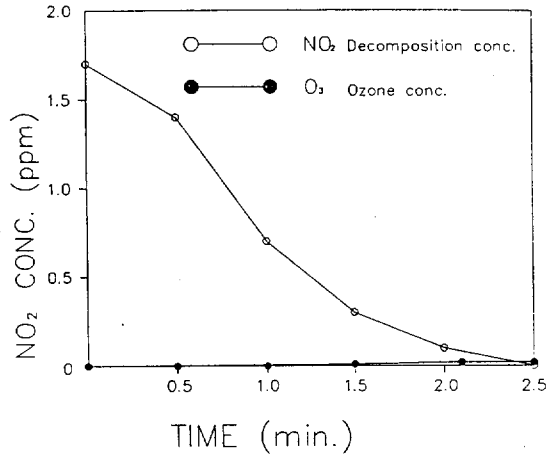
Fig. 6은 Chamber내의 조건을 온도 21.8°C, O₂ 20.5%, 상대습도 64.7%으로 하고 NO₂의 초기농도를 1.7ppm으로 조성하여 시간별로 NO₂가 산화분해처리 되는 농도를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 NO₂는 현저하게 감소되는 경향을 보여 주고 있으며 산화분해반응 후 2.5분 이내에 100% 분해처리되는 것을 나타냈다.

NO₂의 연면방전의 플라즈마 화학반응으로 생성된 O₃

에 의해 OH가 HO₂로 산화되고 NO₂와 반응하여 HNO₃의 mist형태로 처리된다. 그 반응식은 다음과 같다^{11),12)}.



이 반응식에서 HNO₃의 mist형태로 생성시키는 주요 반응인자는 H₂O 및 연면방전으로 생성된 O₃이 작용하는 것으로 사료된다²³⁾.

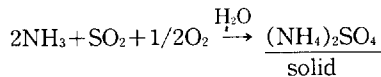


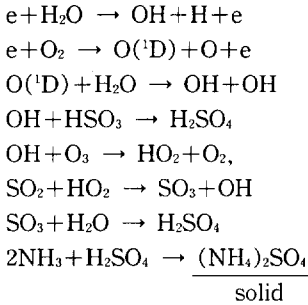
NO₂ Co=1.7ppm, Q=5.73 m³/min., To=21.8 °C, O₂=20.5%,RH=64.7%

Fig. 6. Efficiency of NO₂ Decomposition.

4. 2. 4 SO₂+NH₃ 혼합가스의 산화분해

Fig. 7은 SO₂와 NH₃가스를 각각 27ppm 및 38ppm으로 혼합조성한 후 Chamber내의 조건을 22.7°C, O₂ 농도 20.3%, 상대습도 83.8%의 상태에서 시간변화에 따라 연면방전 플라즈마 화학반응으로 SO₂와 NH₃가 분해처리 되는 것을 나타냈다. Fig. 7에서 SO₂가스는 10분 경과후 100% 완전히 분해처리 되고 NH₃는 86.8%의 분해 효율을 보였다. 이는 연면방전 플라즈마 화학반응으로 NH₃가스보다 SO₂의 분해효율이 더 급속히 일어나며 NH₃의 처리시간이 늦어지는 것을 보여 주고 있다. 그 반응식은 다음과 같다^{8),11),14),17),19)}.





위 반응식에서 $NH_3 + SO_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$ 의 반응이 $OH + HSO_3 \rightarrow H_2SO_4$ 와 $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ 의 반응보다 먼저 일어나며 SO_2 의 반응생성물인 H_2SO_4 가 NH_3 와의 반응으로 고체상태인 $(NH_4)_2SO_4$ 가 생성된 것으로 사료된다^{20), 22)}.

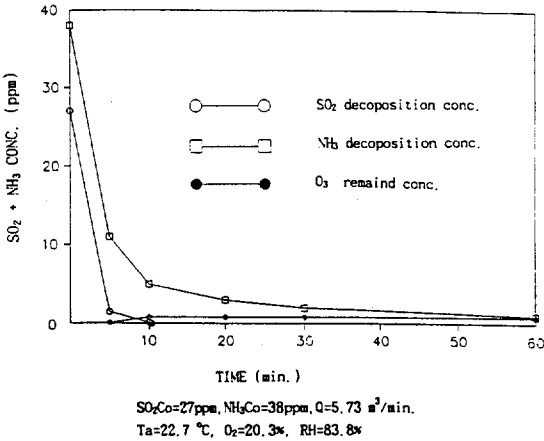


Fig. 7. Efficiency of NH_3+SO_2 Decomposition.

5. 결 론

본 연구에서 고순도 알루미늄 연면방전체의 고전압 연면방전을 이용하여 플라즈마 화학반응으로 처리된 유해가스 분해성능 결과는 다음과 같다.

1. SO_2, NH_3, NO_2 의 유해가스 분해성능은 분해시간 별 다르지만 SO_2, NO_2 의 경우는 상온, 상압 환경 조건에서 각각 약 5분, 2.5분내에 100% 완전히 분해처리 되는 결과를 보였으나 NH_3 경우는 1시간 동안의 산화분해효율이 91%의 성능을 보여 SO_2, NO_2 분해처리보다 낮은 효율과 분해 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다.

2. SO_2+NH_3 혼합가스 분해성능은 SO_2 의 경우 약 11분내에 100%완전 분해가 일어났고, NH_3 의 경우는 1시간후에 1ppm이 잔류되어 완전히 분해되지 않았으나 NH_3 가 단독으로 분해 되는 것보다 약간 높은 효율을 얻을 수 있었다.
3. 연면방전 플라즈마 화학반응으로 생성되는 오존 생성량은 시간당 382.0mg이며 발생된 오존의 분해는 오존측매사용으로 분해효율이 93.0%로 성능이 양호하였다.
4. 연면방전 플라즈마 화학반응후 잔류되는 오존농도는 0.02ppm로 나타나 미국의 ACGIH의 권고치 0.1 ppm과 국내 8시간 환경기준 평균치 0.06ppm보다 낮은 수치로 측정 되어 오존이 인체에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.
5. 연면방전 플라즈마 화학반응의 온도변화는 $\Delta T 2.5^\circ C$ 의 낮은 상승효과로 연면방전의 열상승에 따른 냉각장치의 설치가 불필요한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

增田閃一, 松田昇, 堤増美(1988) "オゾン脱臭装置 ADO의 特性," 第9回 空氣淨化 コンタミネーションコントロール 研究大會, 213-216.

Kwang-Young Kim, Senichi Masuda(1993) "Control of Gaseous Pollutants and Air Toxics by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process(SPCP) and Pulse Corona Induced Plasma Chemical Process(PPCP)," The 4th International Symposium on Building and Urban Environmental Engineering and Management.

定方正毅(1992) 放電플라즈마場における 라ジカル 生成の高效率のための 基礎的研究."

S.Masuda(1992) Destruction on of Gaseous pollutants and Air Tixics by Surtace Discharge Induced plasma chemical process and pulse Coroma Induced plasma Chemical process, Cambridge Unibersity, UK, Sept., 21-25.

홍창희(1995) "플라즈마 식각장비제작 및 식각 연구", 한국과학기술원 석사학위 논문.

Okihiro Tokunaga, Koichi Nishimura, Nobutake Suzuki(1978) Radiation Tretment of Exhaust gases IV. Oxidation of no in the Moist mixture of O_2 and N_2 , Radiat. phys. Chem. Vol.11, 117-122.