

방전 플라즈마 화학반응을 이용한 유해물질의 분해

Decomposition of Hazardous Gaseous Substances by Discharge Plasma

우 인 성* · 황 명 환** · 山隈繁藏***

In-Sung Woo · Myung-Whan Hwang · Shigezo Yamaguma

(1996년 6월 14일 접수, 1996년 12월 14일 채택)

ABSTRACT

In this study, in attempt to develop a new application technique of discharge plasma, we employed a kind of discharging method called SPCP(short for Surface discharge induced Plasma Chemical Process). Applications of SPCP have been widely used for years. Compact ozonizers to deodorize household equipments like refrigerators are a part of such applications. We took advantages of the compactness and durability of the SPCP electrode to set up an experimental apparatus for decomposing vapor of aromatic hydrocarbons such as toluene, benzene and xylenes, which are major substances given off in painting or washing processes and aggravate working conditions.

Results obtained from this study are summarized as follows.

- 1) Aromatic hydrocarbon vapors of up to 2,000ppm were almost thoroughly decomposed at the flow rate of 4 l/min or lower under the discharge with electric power of 400 Watts.
- 2) In dry air, as the decomposition progresses, tar-like substance deposits on the discharging areas, which deteriorated the decomposition rate in the end. This substance, however, was almost thoroughly removed by keeping discharge in dry air containing no solvent vapor.

1. 서 론

최근 자동차의 급격한 증가로 인하여 세계의 대도시는 물론 우리나라의 서울을 비롯한 대도시

에도 이로 인한 대기환경의 오염은 날로 심각한 문제로 나타나고 있으며 이의 예방방법이 절실히 요구 되어지고 있는 실정이다.

대기오염의 주요원인은 자동차의 배기가스로 이

* 시립인천대학교 산업안전공학과

** 국립기술품질원 기계전기부

*** 일본 노동성 산업안전연구소

들 이동 오염원에서 배출되는 오염가스는 일산화탄소, 탄화수소, 질소 및 황산화물 등이고 이들은 공기중의 산소와 반응하여 광화학반응을 하여 오존을 생성하며 기타 미세먼지, 수분과 반응하여 스모그를 생성하여 인체의 호흡기 계통 질병을 유발케 한다^{1,2)}. 또한 유기용제를 다량 사용하고 있는 전자공업, 약품공업 및 농약공장 등에서 근로자들의 유기용제 중독에 의한 직업병이 많이 발생하고 있어서 작업장에서의 작업환경과 인류의 환경문제에 대한 관심은 높아가고 완전처리제거가 시급한 실정으로 각종 새로운 공해방지기술개발 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중의 하나인 상온상압하에서 방전프라즈마에 의한 방전화학반응을 응용한 유해가스의 처리기술은 높은 처리능력과 경제성에 주목되고 있고^{3,4)} 그에 관한 연구로는 DC Corona방전방식⁵⁾, 세라믹 반응기 방식⁶⁾, 연면방전방식(surface discharge induced plasma chemical process, SPCP)⁷⁾, 장치변화에 따른 기타의 방식 등⁸⁾을 들 수 있다. 본 연구에서는 유기용제를 많이 취급하는 작업장에서 유기용제의 중독을 예방하기 위한 방법으로 corona방전전극을 이용하여 방향족 탄화수소계 유기용제 증기를 분해 제거하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1에 실험장치의 개략도를 나타내었고 Fig. 2, Fig. 3에는 SPCP전극의 개략도를 나타내었다. SPCP 전극은 지지체로서 고순도 알루미늄을, 전극은 화학적 열적으로 안정하고 열전도성이 높은 특징이 있는 고순도 텅스텐막을 사용하였다. 실험중 방전에 의하여 생성되는 열을 충분히 방열시키기 위하여 Fig. 3과 같이 water jacket을 만들어 냉각수를 순환시켜 냉각시켰고 키실렌, 벤젠 및 톨루엔 유기용매를 함유한 가스는 Fig. 3의 화살표 방향을 따라 흐르고 흐르는 도중 방전 플라즈마 영역에서 방전 화학작용에 의해 가스가 분해된다. 방전에 필요한 전력은 주파수 10kHz, 전압 0~12KV의 고주파고전압전원(Masuda 제작소, 일본)을 사용하였다. 분해 제거 시킨 유기용매 증기는 대표적인 방향족 화합물인 순도 99%이상의 벤젠, 키실렌 및 톨루엔을 사용하였고 유기용매의 증기는 적당한 농도로 발생시키기 위하여 Fig. 1

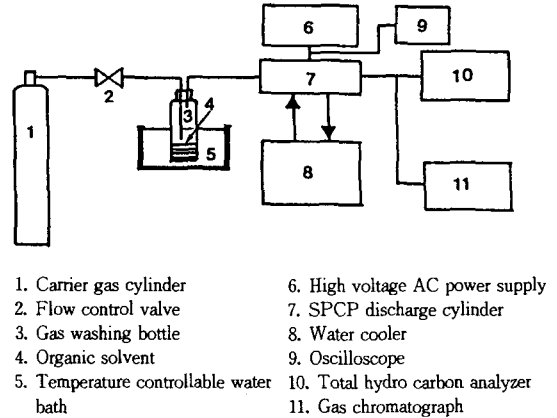
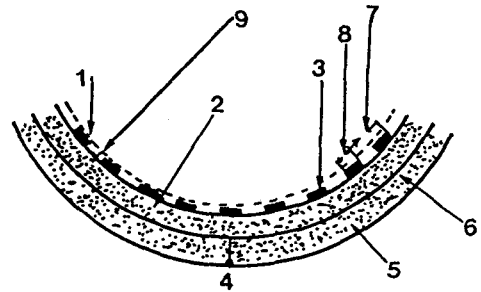
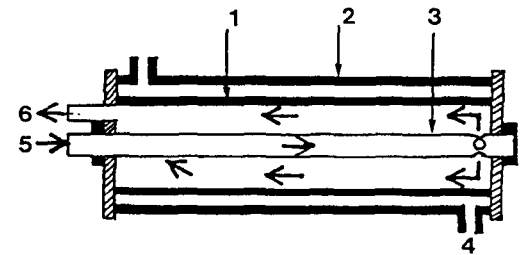


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus



- | | |
|--|--|
| 1. Ceramic coating layer | 6. Grounded layer : $t=10 \mu\text{m}$ |
| 2. Inner ceramic layer : 0.5mm | 7. Discharging electrode distance : 10mm |
| 3. Discharging part : $t=50\sim60 \mu\text{m}$ | 8. Discharging electrode : 0.5mm |
| 4. Grounded terminal | 9. Inner radius : 34mm |
| 5. Outer ceramic layer | |

Fig. 2 Cross-sectional view of SPCP electrode



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

Fig. 3 Flow of carrier gas in SPCP electrode

과 같이 세정병에 적당량의 유기용매를 넣고 여기에 carrier가스(유기용매를 증기로 만들기 위한 분

산가스)를 도입하여 증기를 함유한 가스를 발생시켰다. 유기용매 증기 농도는 가스 세정병을 비점 이상의 온도로 유지하기 위한 항온 수조에 담그어 온도 변화를 시켜서 유기용매가스를 발생시켰고 carrier가스의 유량을 조절하여 농도를 변화시켜 사용하였다. carrier 가스로서는 주로 건조공기를 이용하였다. 일반적으로 공기는 방전에 영향을 주는 수분을 함유하기 때문에 안정적인 방전을 위하여 건조공기를 사용하였고 이 외에도 산소, 질소 및 알곤가스를 사용하였다. 측정기는 방전전압, 전류의 파형 관측용 오실로스코프와 유기용매 증기농도의 분석은 가스크로마토그래프로 농도분석하였다.

실험방법은 Fig. 1과 같이 유기용매의 증기를 발생시키기 위하여 항온수조의 온도를 유기용매의 비점보다 약간 높게 조정한 후 SPCP 전극의 외관에 항온수조를 이용 냉각수를 흘려 보내고 고주파 고전압 정류기를 이용하여 전압 또는 전류를 변화시켜 전력(power)를 0~800w로 변화시켜 유기용매증기가 포함된 carrier가스를 흘려보내어 분해되어 흘러 나오는 가스를 가스크로마토그래프(Shimadzu제작소, 일본)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 농도 3000ppm의 톨루엔, 벤젠 및 톨루엔 증기를 유량 2 l/min로 방전 전극에 흘려보냈을 때 분해율에 대한 방전 전력의 영향을 나타낸 것이다. 여기서 방전 전력이 커질수록 분해율이 높게되는 것을 알 수 있다. 이것은 방전전력이 크게 될수록 방전플라즈마 영역의 전자 및 각종 화학종의 밀도가 높게되므로 단위시간 당 화학적변화를 받는 유기용매 증기의 분자수가 증가하기 때문이다⁹⁾. Fig. 5는 방전전력과 유량의 변화에 대한 톨루엔 증기의 분해율을 나타낸 것으로 같은 전력에서 유량이 커질수록 분해율은 감소하는 경향을 나타내고 있고 방전전력이 큰 경우 분해율은 유량에 관계없이 일정한 것을 알 수 있다.

이것은 Fig. 3과 Fig. 6에서 보여주는 바와 같이 방전화학 반응은 SPCP 내의 방전전극 표면에 국한되어 원통의 중심부에는 무반응 영역이 생겨서 방전 전력이 작은 경우 유량이 크면 완전 분해가 어려우나 방전전력이 크면 유량에 관계없이 100%에 가까운 분해가 일어난다고 생각된다.

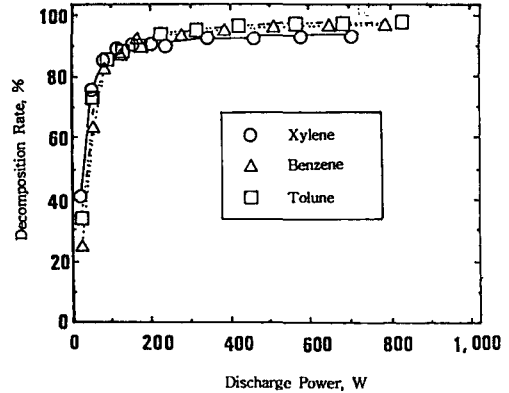


Fig. 4 Typical decomposition property of SPCP; flow rate 2 l/min, concentration : 3000ppm

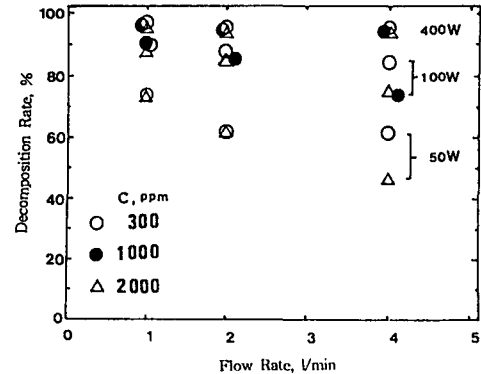
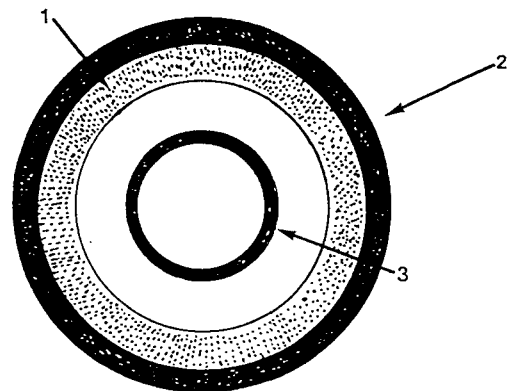


Fig. 5 Decomposition rate of toluene vapor with regard to flow rate and discharge power



1. Reaction region
2. SPCP electrode
3. Inner tube

Fig. 6 Simplified view of plasma region inside SPCP electrode

Fig. 7~Fig. 9는 전력효율을 평가하기 위하여 유량변화에 따른 단위시간(sec), 단위전력(w)당 톨루엔 증기의 분해량(Mg)을 나타낸 것이다. 여기서 방전전력이 증가하면 단위시간, 단위전력당 톨루엔 증기의 분해율은 초기에 증가하나 어느정도 peak에 도달한 후 작아진다. 또한 peak에 도달하는 전력은 농도가 작을수록 낮고 유량이 적을수록 낮아지는 것을 알 수 있다. 즉 유량이 1, 2 및 4 l/min일 때 방전전력은 30~70w, 60~70w 및 90~100w 순서로 높아진다. 이것은 전력효율이 Fig. 7~Fig. 9의 peak일 때 최고인 것을 나타내는 것이고 반듯이 Fig. 4에서 보여진 것처럼 분해율이 최대를 나타내는 전력을 의미하는 것은 아니라고 생각한다. 그러나 peak전의 영역은 분해에 필요한

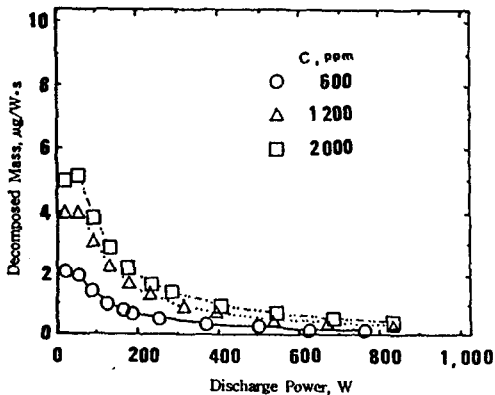


Fig. 7 Decomposed mass of toluene vapor per second and discharge power; flow rate : 1 l/min

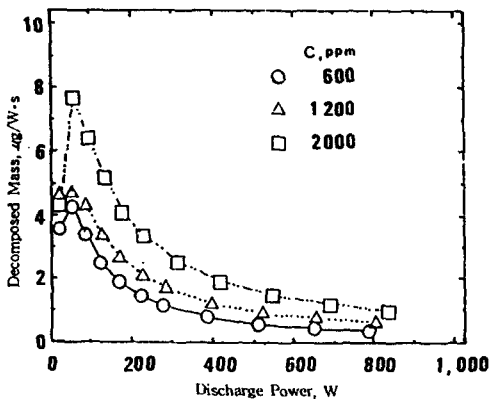


Fig. 8 Decomposed mass of toluene vapor per second and discharge power : flow rate : 2 l/min

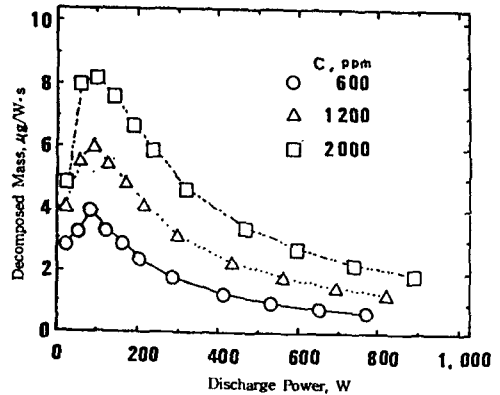


Fig. 9 Decomposed mass of toluene vapor per second and discharge power; flow rate : 4 l/min

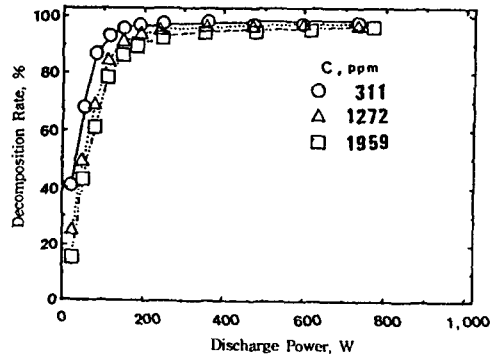


Fig. 10 Decomposition rate for nitrogen as carrier gas; carrier gas N₂ flow rate : 2 l/min

에너지를 갖는 전자를 충분히 생성할 수 없는 영역이고 peak후의 영역은 방전전력이 과잉으로 쓸데없이 소비되어지는 전력이 많은 영역으로 생각된다.

Fig. 10은 carrier gas로서 질소가스를 이용하여 유량을 2 l/min로 하여 톨루엔 증기의 농도변화에 대한 분해율을 나타낸 것이다. 여기서 분해율은 공기와 같은 90~98%를 나타내었으며 방전전력이 높을수록 분해율이 커졌다.

4. 결 론

특수 설계 제작된 연면방전(SPCP)전극을 이용하여 발생하는 방전 플라즈마에 의해 방향족 탄화수소 유기용제 증기의 분해 제거 실험을 한 결과

다음의 결론을 얻었다.

- 1) Carrier gas인 건조공기중에서 유기용제 증기의 농도 300~2000ppm, 유량 1~4ℓ/min를 갖는 증기의 분해율은 90~98%이었다.
- 2) 유기용제 증기의 분해율은 방전전력이 클수록 유량과 농도에 관계없이 일정하다.
- 3) 단위시간·단위전력당 처리량은 농도 및 유량마다 방전전력이 거의 일정하게 나타나며, peak 전의 영역은 전자에너지가 부족한 영역, peak 후의 영역은 분해에 기여하지 않는 전력이 증가하는 영역으로 간주할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) 임제빈, "환경화학", 동화기술, 1991.
- 2) 김동술, "대기오염방지공학" 신광출판사, 1993.
- 3) 増田閃一, 吳彦, 靜電氣學會誌, Vol. 12, No. 4, pp. 277~283, 1988.
- 4) 大塚摩象, 雪竹次太, 下田誠., : 靜電氣學會誌, Vol. 9, No. 5, pp. 352~358, 1985.
- 5) T. Yamamoto, K. Ramanathan, P.A. Lawless, D.S. Ensor and J.R. Newsome, "Control of Volatile Organic Compounds by and AC Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulsed Corona Reactor", Rec. of 1989 IEEE/IAS Ann. Meeting, pp. 2175~2179, 1989.
- 6) S. Masuda, K. Akutsu, M. kuroda, Y. Awatsu and Y. Shibuya, "A Ceramic-Based Ozonizer Using High-Frequency Discharge", IEEE Trans. on Industry Applications, IA-24, pp. 223~231, 1988.
- 7) T. Oda, T. Takahashi, H. Nakano and S. Masuda, "Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing", IEEE Trans. on Industry Application, Vol. 29, No. 4, pp. 3~8, 1993.
- 8) G. Dinelli, L. Civitano and M. Rea, "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gas", IEEE Trans. Industry Application, Vol. 26, No. 3, 1990.
- 9) 電氣學會編, 電離氣體論, 日本電氣學會, 1981.