

평판형 유전체 장벽 방전 반응기에서 Acetonitrile의 분해 특성

Decomposition of Acetonitrile by Planar Type Dielectric Barrier Discharge Reactor

송영훈* 김관태* 류삼곤** 이해완**
Song, Young-Hoon Kim, Kwan-Tae Ryu, Sam-Gon Lee, Hae-Wan

ABSTRACT

A combined process of non-thermal plasma and catalytic techniques has been investigated to treat toxic gas compounds in air. The treated gas in the present study is CH_3CN that has been known to be a simulant of toxic chemical agent. A planar type dielectric barrier discharge(DBD) reactor has been used to generate non-thermal plasma that produces various chemically active species, O, N, OH, O_3 , ion, electrons, etc. Several different types of adsorbents and catalysts, which are MS 5A, MS 13X, Pt/alumina, are packed into the plasma reactor, and have been tested to save power consumption and to treat by-products. Various aspects of the present techniques, which are decomposition efficiencies along with the power consumption, by-product analysis, reaction pathways modified by the adsorbents and catalysts, have been discussed in the present study.

주요기술용어 : VOCs(Volatile Organic Compounds), Nonthermal Plasma Process, Catalyst Pt/v- Al_2O_3 , Acetonitrile, DBD(Dielectric Barrier Discharge)

1. 머리말

VOCs를 비롯한 유해대기오염물질(HAPs)은 산업의 발달 및 인간의 생활방식에 따라 다양한 환경과 장소에서 발생되고 있으며, 이로 인하여 자연생태계

파괴는 물론 인체에 직접적인 피해를 주고 있다. 따라서 이들 물질의 배출에 따른 환경 및 건강에의 우려는 더욱 강화된 배출규제의 요구로 이어지고 있으며 이들의 안전하고 경제적인 처리기술개발이 시급한 실정이다. 유해대기물질의 처리는 배출조건(물질의 종류, 온도, 농도, 유량, 수분함량 등)에 따라 적용기술이 달라질 수 있는데, 기존의 처리기술(소각, 촉매산화, 흡착 및 미생물법 등)은 각 각의 기술이 특정한 배출조건하

* 한국기계연구원 연구원

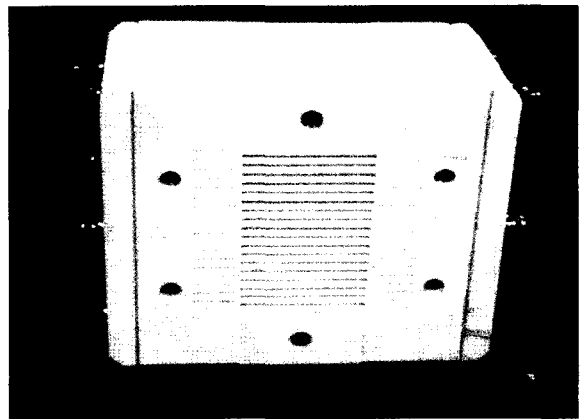
** 국방과학연구소 연구원

에서만 효과적으로 적용되는 제약이 있다. 예를 들어 소각 및 촉매산화법은 어떠한 방식으로든 고온의 열원이 필요하나 유해가스가 간헐적으로 배출되는 초정정 반도체 공정이나 자동차 또는 선박의 냉시동 조건등에서 특정 온도영역으로 유지되는 열원을 이용하는 데는 기술이나 경제적인 어려움이 따르게 된다. 또한 최근의 VOCs 규제는 유해배출가스 절대량의 감축을 요구하고 있기 때문에 도장이나 인쇄시설 같이 저농도이면서 유량이 큰 배기가스를 배출하는 업종이 주요한 규제대상이 되고 있는데, 이와 같은 경우에도 종래의 소각법이나 회수법으로 직접 처리하는 경우 설비비 및 운전비가 높아 비경제적이므로 배기가스로부터 VOCs를 분리(또는 흡착)하여 적은 유량으로 농축해 소형의 설비 또는 공정으로 처리하는 것이 효과적이다. 따라서 보다 다양한 배출조건에서도 확장되어 효과적으로 적용될 수 있는 새로운 기술이 필요하며, 저온 플라즈마에 의한 기술은 그와 같은 노력의 일환으로 연구되고 있다. 그러나 이 기술을 실제 공정에 적용하기 위해서는 기존 기술 대비 경제성 확보를 위한 전력절감 기술과 처리공정에서 생성되는 부산물의 저감방안등이 확보되어야 하는데, 이에 대한 방안의 하나로 플라즈마와 촉매(또는 흡착제)를 동시에 사용함으로써 문제를 해결해 가는 연구들이 발표되고 있다.^[1-8] 본 연구에서 사용한 아세토나이트릴(CH_3CN)과 같은 시안화합물은 일반적으로 다른 VOCs에 비하여 분자의 단면적이 작고 높은 결합 에너지를 갖고 있어 분해율이 낮을 뿐더러, 분해시 HCN과 같은 유독한 물질이 발생하는 것으로 보고되고 있다.^[9] 따라서 본 연구는 저온 플라즈마 공정에서 운전전력 절감 및 부산물 저감방안을 연구할 목적으로 수행되었으며, 이를 위하여 촉매 또는 흡착제를 저온 플라즈마 공정과 함께 사용하여 아세토나이트릴의 분해특성을 살펴보았다.

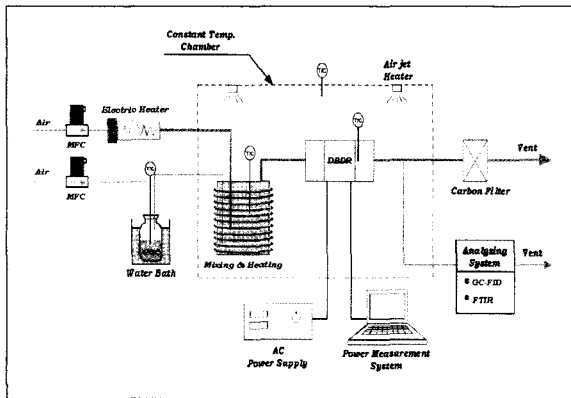
2. 연구 방법

본 연구에 사용한 반응기는 세라믹 평판을 이용한 유전체 장벽 반응기(Dielectric Barrier Reactor)로 플라즈마 발생 방전부에 이어 흡착제(또는 촉매)등을 충전할 수 있는 충전부가 연결된 2단의 형태이며, 방전부는 그림 1에서 보는 바와 같이 유전체로 이용한 1mm 두께의 세라믹 판과 판 사이에(세라믹 판의 크기 : 76 mm × 76 mm × 1 mm) 스테인레스 박판 전극을 삽입, 봉한 후 병렬로 여러 쌍을 연결하여 플라즈마를 발생시켰다. 본 연구에서는 방전부의 전극간 공간에 평균지름 2mm인 glass, Molecular Sieve 5A, Pt/v- Al_2O_3 (0.2 wt.%)등을 충전하여 충전물에 따른 공정별 분해특성을 알아 보았다. 실험장치는 그림 2에서 보는 바와 같이 온도와 반응물의 농도 제어부, 플라즈마 반응기, 전력 및 가스분석 계측부로 구성되었으며, acetonitrile은 온도조절이 가능한 수조(water bath)에서 공기를 통과시켜 발생하는 증기를 희석공기와 혼합하여 사용하였다.

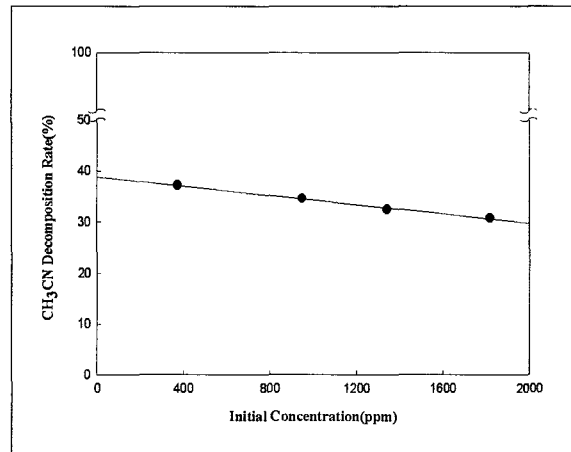
희석공기는 압축공기(R.H 12%)를 사용하였으며, 모든 가스의 유량은 MFC로 조절하였다. 그리고 플라



[그림 1] Planar type DBD reactor

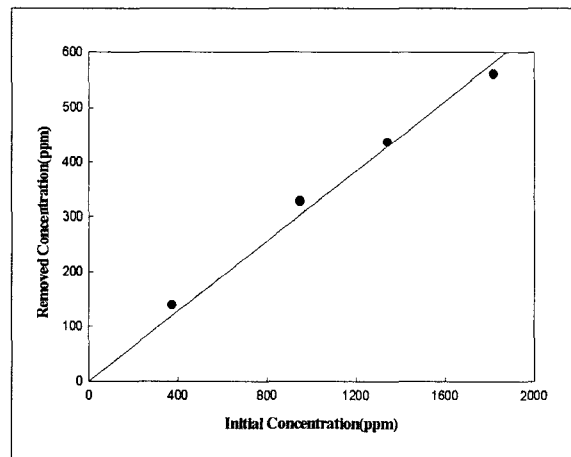


[그림 2] Schematic diagram of the experimental apparatus



[그림 3] Decomposition rate with initial con

즈마 반응기에 공급되는 전력은 고전압 교류전원(다윈 산전(주) 25kV, 400Hz, 10mA)을 사용하였으며, 투입된 전력계측은 Q-V선도(전하량 - 인가전압 ; Lissajous diagram)를 이용한 자동화된 계측 시스템을 구성하여 수행하였다. 이때 전하량 계측은 2 μ F 용량의 축전기(Capacitor ; NCL GT 1821, 2 μ F \pm 5%)를 사용하였으며, 인가전압은 고전압 프루브(North Star, VD-60, 10,000 \times)와 오실로스코프(Tektronix TDC TDS 210)로 계측되어 GPIB 통신을 통해 Labview로 제어되는 PC로 전송되고 실시간 후처리되어 전력값을 계산하였다. 실험은 25 $^{\circ}$ C로 유지된 항온 챔버 내에서 유량 10 l/min, 처리농도 약1000ppm 기준으로 수행하였으며, 처리가스의 농도계측에는 on-line으로 연결된 GC/FID(HP 6890)를 사용하였다.



[그림 4] Removed concentration with initial con

3. 결과 및 고찰

3.1 공급 농도에 따른 분해특성

그림 3은 전극간 간격이 3mm인 반응기를 이용하여 흡착제등을 충전하지 않은 플라즈마만의 공정으로,

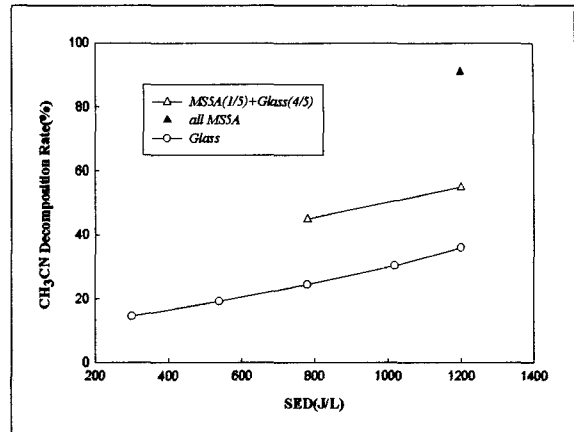
공급전력을 180W로 유지한 상태에서 실험한 결과이다. acetonitrile의 초기농도를 400에서 1,800 ppm까지 변화시키면서 분해율을 평가한 결과, 초기농도를 증가하여도 농도증가분에 비해 분해율은 크게 감소하지 않는 것으로 나타났다. 즉 SED(Specific Energy Density)값으로 1080J/L는 톨루엔이나 TCE등 다른 VOC와 비교하여 상당히 높은 에너지임에도 불구하고 분해율은 40% 이하로 제거가 어려운 물질임을 알 수

있었다.

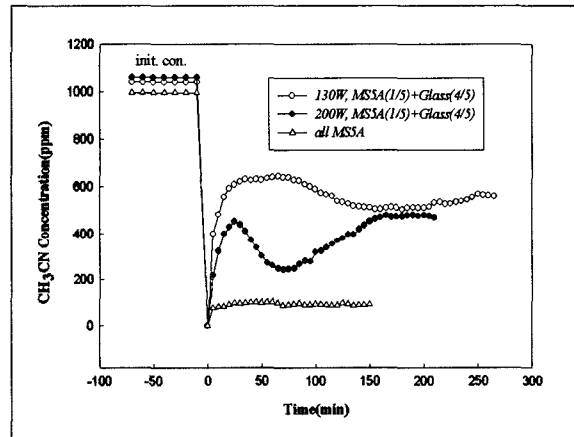
그러나 초기농도를 4배이상 증가하여도 분해율이 큰 차이를 보이지않는 것은 초기농도가 증가할수록 처리된 acetonitrile의 양은 오히려 증가되었음을 의미한다(그림 4). 이것은 acetonitrile과 반응하고 있는 CAS(Chemically Active Species)의 절대적 양이 부족한 것이 아니라 CAS와 acetonitrile간의 화학반응속도가 다른 VOC에 비하여 빠르지 않기 때문인 것으로 해석된다. 이와 같이 반응속도가 느린 물질의 경우 흡착제를 사용하여 반응기내 체류시간을 선택적으로 증가시키거나, 촉매를 이용하여 다른 반응경로를 채택하는 방안이 필요하기 때문에 이에 대한 실험을 수행하였다.

3.2 충전 물질에 따른 분해특성

본 연구에서는 충전물질로 흡착제인 MS 5A, 흡착과 촉매기능이 있는 백금/알루미나, 그리고 흡착이나 촉매기능이 전혀없는 유리구슬을 사용하였다. 그림 5는 반응기의 전극간 공간에 유리구슬 또는 MS 5A를 충전하여 실험한 결과로, 단위 부피의 가스를 처리하는데 소요된 에너지(J/l)를 SED(Specific Energy Density)로 정의하여 분해효율과의 관계를 나타내었다. 유리구슬은 흡착이나 촉매효과가 전혀 없지만 MS 5A를 충전한 반응기와 동일한 유속을 유지하기 위해 사용되었으며, 유리구슬을 넣지 않은 경우와 비슷한 분해율을 나타냈다. 그러나 MS 5A를 사용할 경우 분해율은 급격히 증가되었으며, MS 5A의 충전량을 증가시킬수록 분해율의 상승은 더욱 현저하게 나타났다. 즉, 1200 J/L 조건에서 유리구슬만 충전한 경우 분해율은 약 37% 였으나, 1/5의 유리구슬 대신 MS 5A를 넣은 경우 55 %로 증가하였으며, 유리구슬을 전부 MS 5A로 대체할 경우 90 % 수준으로 분해율이 향



[그림 5] Decomposition rates with each packing materials

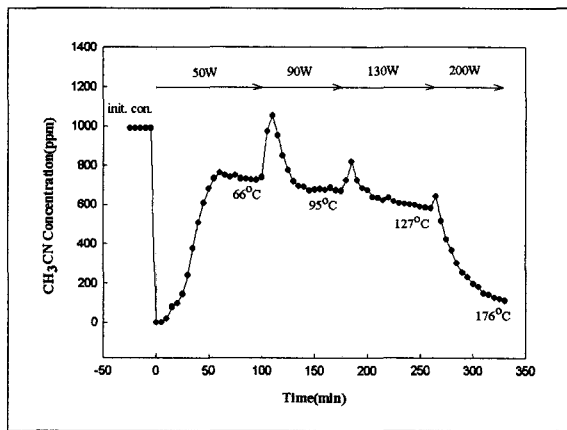


[그림 6] Characteristics of reactor packed with MS 5A

상되었다. 따라서 흡착제를 사용하여 제거하려는 유해 가스를 선택적으로 반응기에 체류시킬 경우 동일한 투입전력 하에서도 높은 분해율을 달성할 수 있음을 알 수 있었다.

본 실험에서는 흡착제가 충전된 반응기에 아세트나이트릴을 공급함과 동시에 전력을 투입하였으며(전력 투입 전에는 가스를 바이패스시켰음), 흡착제와 플라즈마의 복합공정을 장시간 운전하여 분해 및 흡착특

성을 살펴보았다. 그림 6에서 보는 바와 같이 흡착제 사용시 반응기 출구농도는 시간에 따라 심한 변화를 거치는 것으로 나타났으며, 따라서 분해율 계산은 반응기 출구농도가 안정화된 조건에서의 결과를 이용하였다. 그림 6에서 20 %의 MS 5A와 80 %의 유리구슬을 사용한 경우(200W), 초기 30분 동안은 흡착 또는 분해되지 못한 아세트나이트릴과 흡착분중에도 시간에 따라 반응기의 온도상승으로 탈착되는 양이 점차 증가하여 출구농도가 증가하는 것으로 생각하였다. 또한, 30~70분 동안 출구농도가 낮아진 다음 다시 70~170분 동안 증가후 안정화되는 것은 반응기내의 수분, 온도, 흡착능력 등이 변하기 때문인 것으로 추정되었으며, 정확한 원인규명을 위한 연구는 수행하지 않았다. 그림 7은 백금/알루미나 촉매를 사용하여 약 1,000ppm의 아세트나이트릴을 처리한 결과로 반응기 출구농도, 전력투입량 및 온도를 함께 제시한 자료이다. 온도측정은 방전부 바로 후단에 열전대(T-type)를 설치하여 계측하였으며, 출구농도는 비교적 짧은 시간에 안정되었고 성능저하와 같은 현상은 관측되지 않았다.



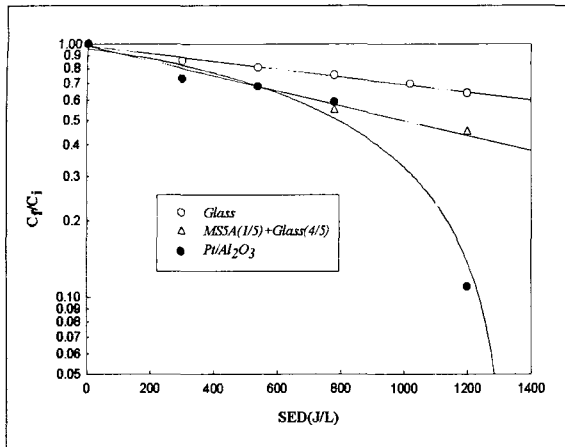
[그림 7] Characteristics of reactor packed with Pt/Al₂O₃

그림에서 볼 수 있듯이 50W의 전력 투입시 초기 약 50 분간은 흡착, 탈착 및 분해과정을 거치면서 안정된 출구농도에 도달하였으며, 이 후 90W를 투입하면 흡착된 아세트나이트릴이 탈착되었다가 다시 90W 조건에 맞는 안정된 출구농도를 보였다. 이와 같은 탈착 피크는 운전전력 및 반응기 온도가 증가할수록 크기가 감소하였으며, 반응기 온도가 급격히 상승하는 200W의 경우에는 출구농도 또한 다른 전력조건에 비해 급격히 낮아진 것을 볼 수 있었다.

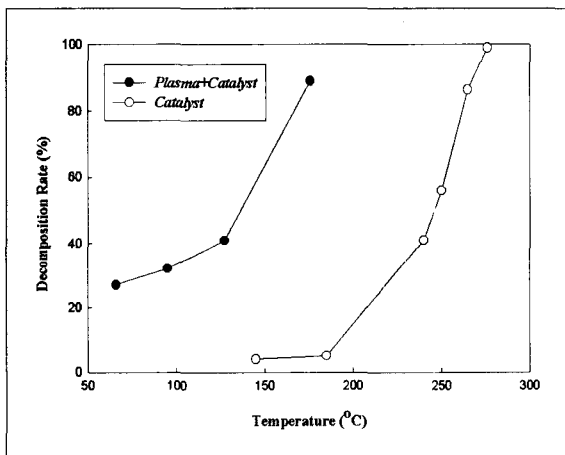
그림 8은 전극간 공간에 glass bead, (20%)MS5A + (80%)glass 그리고 Pt/V-Al₂O₃를 각각 충전한 경우 분해율을 SED에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 glass bead의 경우 그림 3과 동일한 결과를 얻은 반면, 흡착제 및 촉매를 사용한 경우 동일한 공급전력에서 보다 높은 분해율을 얻을 수 있었다. 특히 Pt/V-Al₂O₃의 경우 SED가 증가함에 따라 분해율이 급격히 증가하였는데, 이는 SED의 증가에 따라 반응기내의 온도도 함께 상승하여 Pt 촉매의 thermal activation에 의한 영향으로 생각된다.

3.3 촉매공정과 플라즈마/촉매공정의 비교

그림 8에서 볼 수 있듯이 백금/알루미나 촉매의 사용을 통해 동일한 전력에서도 매우 높은 제거율을 달성할 수 있었으며, 특히 800 J/L 이상의 투입에너지에서는 제거율의 증가가 선형이 아니라 급격히 증가됨을 볼 수 있었다. 이와 같이 제거율이 급속히 증가된 원인은 반응기내의 온도가 800 J/L 이상에서는 130°C 이상으로 상승하기 때문에 백금촉매가 활성화되기 시작하였다고 추정을 하였다. 이에 대한 보다 엄밀한 분석을 위해 본 연구에서는 플라즈마 발생없이 단순히 백금 촉매만을 사용하여 아세트나이트릴의 분해실험을 수행하였고, 이를 플라즈마와 촉매를 동시에



[그림 8] Effect of adsorption and catalyst



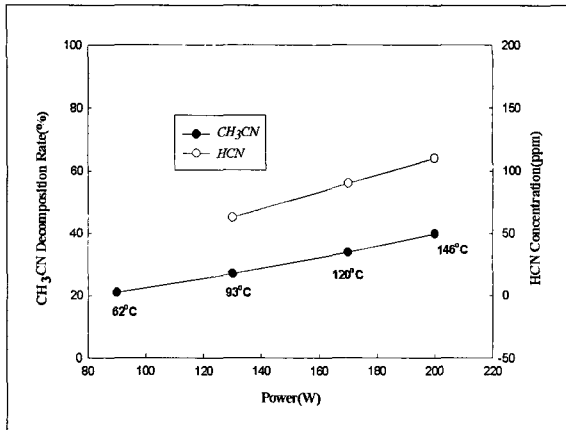
[그림 9] Comparison test

사용한 실험결과(그림 7)와 비교하였다. 촉매만의 공정은 백금촉매를 반응기의 방전부에 충전하고 즉, 동일한 공간속도(space velocity)를 유지하면서 반응기를 전기 오븐에 넣은 다음 유입혼합기의 온도를 원통형의 전기로와 오븐을 거치면서 온도를 조절하여 제거한 공정을 의미하고 있다. 촉매만의 공정에서는 플라즈마 반응기에 전력을 투입하지 않았으며, 촉매는 오로지 전기로와 오븐에 의해 공급된 열 에너지에 의

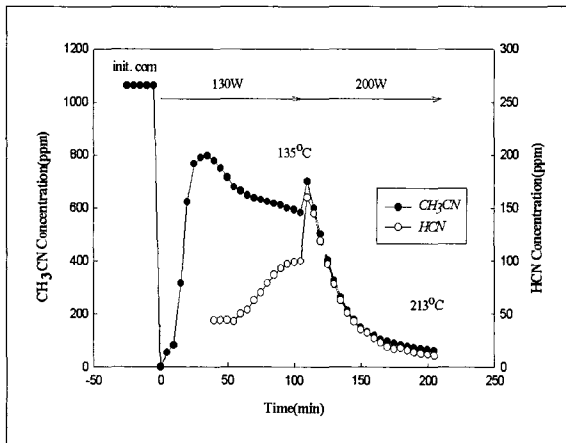
하여 활성화되었다. 그림 9에서 보는 바와 같이 복합 공정에서는 130°C 이상부터 플라즈마와 열에너지에 의한 시너지효과로 분해율이 급격히 증가하였으나, 촉매만의 공정에서는 200°C 이상에서 촉매의 활성이 관찰되었다. 따라서 플라즈마/촉매공정은 촉매의 온도창 (temperature window)을 저온 영역으로 확장시켜 주는 효과가 있으며, 낮은 온도 영역에서 촉매가 활성화되는 mechanism은 단순히 Pt의 thermal activation 만으로는 설명하기 어렵다는 것을 알 수 있었다.

3.4 by-products 분석

또한 본 연구에서 simulant gas로 사용중인 아세트 나이트릴은 분해과정에서 치명적인 유독한 물질인 HCN이 배출되는 것으로 보고되고 있어, 이에 대한 정량화를 시도하였다. HCN의 발생에 관한 공정실험은 반응기에 glass bead와 Pt/alumina를 충전한 경우에 대하여 수행하였으며, 결과를 그림 10과 그림 11에 각각 전력증가에 따라 나타내었다. 그림 10에서 보는 바와 같이 플라즈마만의 공정에서는 공급전력의 증가에 따라 아세트나이트릴의 분해율이 증가하며 HCN 발생량 또한 증가하는 것으로 나타났다. 공급전력 200W의 경우 아세트나이트릴의 초기농도가 1060 ppm, 분해율이 약 40%정도이므로 분해된 아세트나이트릴 424ppm 중 약 26%(110ppm)는 HCN의 형태로 분해됨을 알 수 있었다. 따라서 플라즈마만의 공정은 분해율 뿐만 아니라 by-products 발생을 억제하는 측면에서도 미흡한 제거공정임이 확인되었다. 그러나 플라즈마와 촉매공정을 조합한 복합공정의 경우 그림 11에서 보는 바와 같이 아세트나이트릴과 함께 HCN의 경우도 온도 상승에 따라 발생정도가 급격히 감소하는 것으로 나타났다.



[그림 10] Produced trend of HCN in glass bead reactor



[그림 11] Produced trend of HCN in Pt/alumina bead reactor

4. 결 론

저온 플라즈마 공정에서 운전전력 절감 및 부산물 저감방안을 연구할 목적으로 촉매 또는 흡착제를 저온 플라즈마 공정과 함께 사용하여 아세토나이트릴의 분해특성을 살펴보았으며, 주요 결과는 다음과 같다.

1) 아세토나이트릴의 제거반응은 다른 VOC

(Toluene, TCE등)에 비해 느리며, 따라서 아세토나이트릴을 분해할 수 있는 화학종(CAS)이 반응기내에 비교적 풍부하여도 분해율은 기대한 값보다 낮게 나타났다.

2) 이에 따라 반응기에 아세토나이트릴을 선택적으로 흡착하여 체류시간을 증가시킬 수 있는 MS 5A의 경우, 분해를 증가는 관찰되었으나 흡착제의 성능이 시간에 따라 저하되거나 변동이 심한 것을 알 수 있었다.

3) 플라즈마와 백금촉매를 복합시킨 공정에서 가장 안정된 성능과 높은 분해율을 보였으며, 반응기 후단에서 측정된 온도증가에 따른 분해율의 증가추세를 살펴본 결과 백금촉매의 thermal activation이 이와 같은 분해율 증가를 가져온 것으로 판단된다. 또한 플라즈마/촉매공정은 촉매의 온도창을 저온 영역으로 확장시켜 주는 효과가 있으며, 낮은 온도 영역에서 촉매가 활성화되는 mechanism은 단순히 백금의 thermal activation만으로는 설명하기 어렵다는 것을 알 수 있었다.

4) 아세토나이트릴 분해시 발생하는 HCN의 경우, 플라즈마만의 공정에서는 전력증가에 따라 아세토나이트릴의 분해율과 함께 HCN의 발생량도 증가하였으나, 플라즈마와 백금촉매를 복합시킨 공정에서는 HCN의 발생이 현저히 감소하여 by-products 발생 억제에도 매우 효과적인 공정으로 평가되었다.

[감사의 글]

본 연구는 2002년도 특정연구사업(NRL) 및 수탁연

구사업(ADD)의 연구비에 의해 이루어졌으며, 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- [1] 김관태 외(2000) “DBD와 흡착공정을 조합한 2단계 반응기에서 톨루엔 분해에 관한 연구”, 한국대기환경학회 추계학술논문집, pp.415~416.
- [2] Chang, J-S, “Recent Development of Non-thermal Plasma Gaseous Pollution Control Technology : From ISNPT-1 and Beyond ISNPT-3”, Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, April 23~27, 2001, Cheju, Korea.
- [3] 한 소영, 송 영훈, 차 민석, 김 석준, 최 경일, 신 동준, “축매가 충전된 플라즈마 반응기에서의 toluene 제거특성”, 한국대기환경학회지, 18권, 1호, pp.51~58, 2002.
- [4] A. Gervasini, V. Ragaini, “Catalytic Technology Assisted with Ionization/Ozonization Phase for the Abatement of Volatile Organic Compounds”, Catalysis Today 60, pp.129~138, 2000.
- [5] Lev N. Krasnoperov, Larisa G. Krishtopa, and Joseph W. Bozzelli(1997), “Study of Volatile Organic Compounds Destruction by Dielectric Barrier Corona Discharge”, J. Adv. Oxid. Technol. Vol.2. No.1. p.248~256.
- [6] D. Evans, J. J. Coogan, G. K. Anderson, L. A. Rosocha, and M. J. Kushner(1993), “Plasma Remediation of Trichloro-ethylene in Silent Discharge Plasmas”, J. Appl. Phys., Vol.74. No.9. p.5378~5386.
- [7] T. Yamamoto, J. S. Chang, A. A. Berezin, H. Kohno, s. Honda, and A. Shibuya (1996), Decomposition of Toluene, O-xylene, Trichloroethylene, and their mixture using BaTiO₃ Packed Bed Reactor, J. Adv. oxidation Technol., Vol.1, No.1 p.67~78.
- [8] J. S. Chang, K. urashima, and T. Ito (1994), “Mechanism of Nonthermal Plasma Treatment of Volatile Organic Compounds in Dry Air, Engineering Technology in Hazardous Waste Management VI”, D. W. Tedder. Ed., Atlanta, GA: ACS Press. p.203~206.
- [9] Jerome P.Gilman, etal.(1985) “Acetonitrile as a simulant for cyanide compounds for plasma testing”, Proceeding of the 1985 scientific conference on Chemical Defense Research.