

저온 플라즈마·촉매 복합공정을 이용한 트리클로로에틸렌의 분해에 관한 연구

Decomposition of Trichloroethylene by Using a Non-Thermal Plasma Process Combined with Catalyst

목영선*, 남창모**

Young-Sun Mok*, Chang-Mo Nam**

<Abstract>

A non-thermal plasma process combined with $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst was applied to the decomposition of trichloroethylene (TCE). A dielectric barrier discharge reactor operated with AC high voltage was used as the non-thermal plasma reactor. The effects of reaction temperature and input power on the decomposition of TCE and the formation of byproducts including HCl, Cl_2 , CO, NO, NO_2 and O_3 were examined. At an identical input power, the increase in the reaction temperature from 373 K to 473 K decreased the decomposition of TCE in the plasma reactor. The presence of the catalyst downstream the plasma reactor not only enhanced the decomposition of TCE but also affected the distribution of byproducts, significantly. However, synergistic effect as a result of the combination of non-thermal plasma with catalyst was not observed, i.e., the TCE decomposition efficiency in this plasma-catalyst combination system was almost similar to the sum of those obtained with each process.

Key words: Non-Thermal Plasma, Catalyst, Decomposition, Trichloroethylene, Byproducts

1. 서 론

휘발성 유기화합물은 세척공정, 화학물질 제조공정, 자동차, 유류 저장소, 페인트 제조 및 취급 등 다양한 개소에서 발생된다. 일반적인 휘발성 유기화합물 처리기술로는 흡착, 촉매산화, 고온 소각 등이 알려져 있으며¹⁾ 최근에

는 많은 연구결과에서 저온 플라즈마 또는 저온 플라즈마-촉매 복합공정이 휘발성 유기화합물의 분해에 매우 효과적인 방법이라고 보고하고 있다¹⁻⁶⁾.

유전체 방전 플라즈마 (dielectric barrier discharge plasma)는 저온 플라즈마 기술의 한 가지로써, 공급되는 전기에너지는 1-10 eV 가

* 정회원, 제주대학교 청정화학공학과, 조교수
KAIST, Ph.D/ smokie@cheju.ac.kr
690-756 제주도 제주시 아라1동 1번지

**정회원, 영남이공대학 환경정보디자인계열, 전임강사
University of Leeds (UK), Ph.D

*Assistant Prof., Dept. of Chemical Engineering
Cheju National University/ smokie@cheju.ac.kr

**Full-time lecturer, Div. of Environmental
Engineering, Yeungnam College of Science &
Technology

량의 고에너지 전자를 생성하는데 사용된다⁴⁾.

생성된 고에너지 전자는 배기가스중의 산소, 질소 등과 충돌하여 다양한 종류의 라디칼과 이온을 생성하며, 이러한 활성입자들은 유기화합물과 반응하여 유기화합물이 분해되도록 한다⁴⁻⁶⁾. 또한, 고에너지 전자는 직접적인 전자충돌의 형태로 유기화합물내의 화학결합을 파괴할 수도 있다⁵⁾. 유전체 방전 플라즈마의 특징은 유전체의 표면에서 광범위하게 발생하는 미세 방전이다⁴⁾. 미세방전은 인가된 전압이 가스의 절연파괴 전압보다 높을 때 일어나며, 전극사이에 전류가 흐를 수 있는 통로를 제공해준다. 전하가 유전체에 축적됨에 따라 국부적인 전기장 세기가 절연파괴가 가능한 세기이하로 감소될 때 미세방전은 종료된다⁴⁾.

본 연구에서 사용된 트리클로로에틸렌(TCE)은 섬유세척제, 금속 탈지제, 유기용제 등 여러 용도로 광범위하게 사용되고 있다. 현재까지 저온 플라즈마 공정을 TCE의 분해에 적용하기 위한 많은 실험실적 연구사례가 보고되어 있으나, 공정을 TCE의 분해에 실제적으로 적용하기 위해서는 분해효율을 보다 향상시킬 필요가 있다⁷⁻⁹⁾. 또한, 저온 플라즈마 공정은 반응 선택성이 없어 여러 종류의 부산물을 발생시킬 수 있으므로 부산물의 분석에 대한 연구도 필수적이다. 그러나 현재 보고되어 있는 일부 부산물 분석 연구는 정성분석에 그치고 있는 실정이므로⁷⁻⁹⁾, 주요 부산물에 대한 정량적인 분석이 수행되어야 한다.

본 연구에서는 TCE의 분해효율을 향상시키기 위하여 저온 플라즈마 공정과 촉매 공정을 결합하였다. 공정에서 일어나는 여러 반응들의 속도는 전력 투입량, 반응 온도, 촉매의 존재 여부에 따라 크게 영향을 받을 것으로 예상되어, 주로 이들 변수를 가지고 TCE 분해효율 및 부산물 발생 거동을 살펴보았다. 저온 플라즈마 반응기로 사용된 것은 동축 원통형 유전체 충전 반응기였으며, 촉매로는 허니컴 형태의 Cr₂O₃/TiO₂를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 저온 플라즈마-촉매 복합 공정 실험장치의 개략도이다. 유전체 방전 플라즈마 반응기는 유리관, 유리관의 중심에 설치된 구

리봉 전극 그리고 유리관 외부 표면을 감싸고 있는 알루미늄 전극으로 구성되어 있다. 구리봉의 지름은 9.1 mm이고, 유리관의 내경과 외경은 각각 25.8 mm와 30.2 mm이다. 저온 플라즈마 반응기에는 직경 5 mm인 유리 구슬(Sigmund Lindner, Germany)이 유전체로 충전되어 있다. 플라즈마 방전이 일어나는 반응기의 유효길이, 즉, 유리관의 외측표면이 알루미늄으로 감싸져 있는 길이는 310 mm이다. 교류 고전압 (60 Hz)은 중심의 구리봉 전극에 인가되며 알루미늄 전극은 접지되어 있다. 교류 고전압 발생장치로는 네온 변압기가 사용되었으며, 전력투입량을 가변하기 위하여 네온 변압기의 입력 전압을 50-120 V (AC) 범위로 변화시켰다. 유전체 플라즈마 방전 반응기 후단에는 허니컴 Cr₂O₃/TiO₂ 촉매 (100 channels/square inch)가 설치되어 있다. 촉매의 크롬 함량은 10 wt%이고 촉매의 크기는 1.8×1.8×9.7 cm³였다. 이와 같이 구성된 저온 플라즈마-촉매 복합 반응기는 일정한 온도의 유지를 위해 오븐내에 설치되었으며, 반응온도는 상온-473 K 범위로 변화되었다.

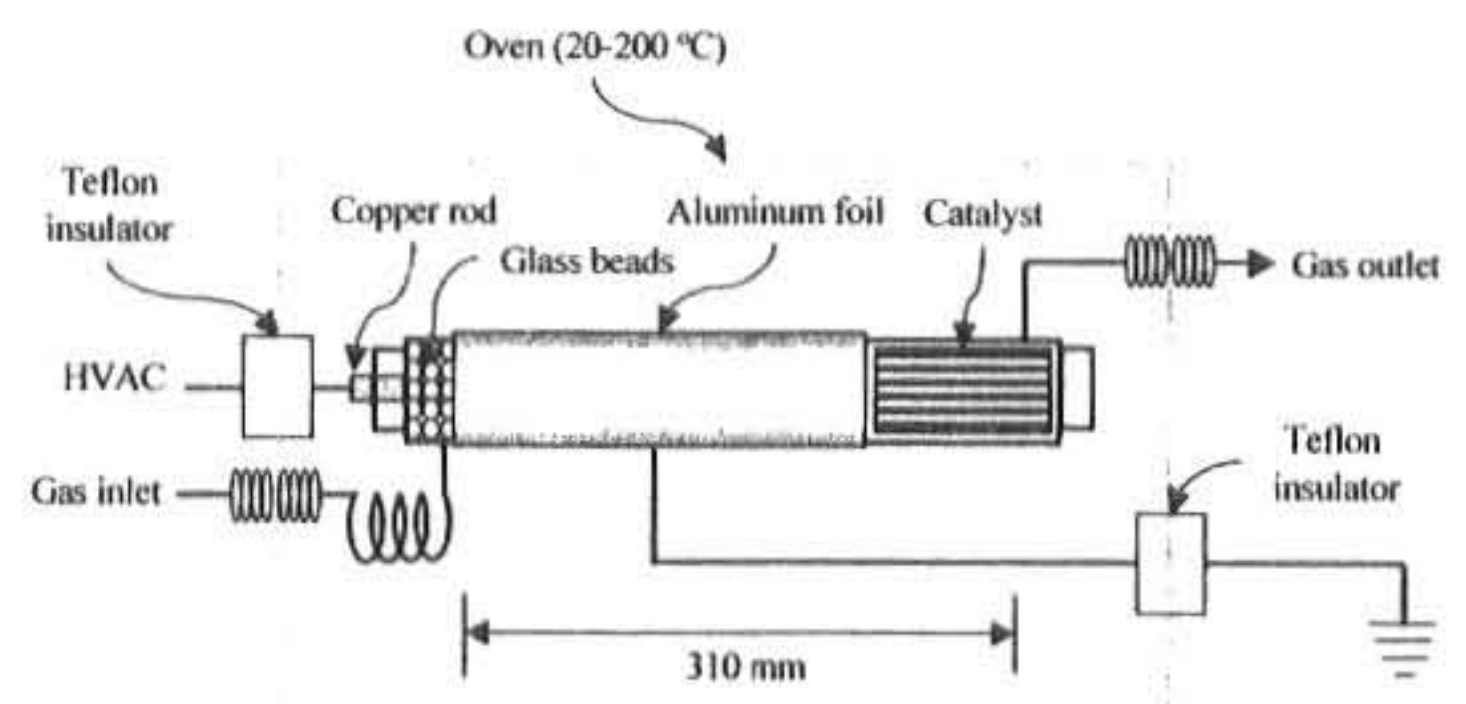


Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus

실험에 사용된 모사 혼합 가스의 주요 성분은 공기였다. TCE의 농도는 증기압을 이용하여 다음과 같이 조절되었다. TCE가 들어 있는 매스 플라스크를 일정 온도로 유지되고 있는 항온수조에 담가 놓은 상태에서 매스 플라스크에 질소를 통과시키면 질소는 이 온도에서 TCE로 포화된다. 질소의 유량은 유량조절장치(MFC Model 1179a, MKS Instruments, Inc.)에 의해 조절되었는데, 이 온도에서 포화된 질소를 후단에서 공기와 혼합하였다. 본 연구에서는 혼합가스의 총 유량을 5 L/min (상온 기준), TCE 농도를 300 ppm으로 조절하였다.

TCE의 농도 분석에는 기체 크로마토그래프 (Model 10A, Shimadzu)가 이용되었다. 부산물로 발생하는 CO의 농도는 CO 모니터 (Model 8762, TSI, Inc.), NO와 NO₂의 농도는 화학발광 NO-NO₂-NO_x 분석기(Model 42, Thermo Environmental Instruments, Inc.), Cl₂, HCl 및 오존의 농도는 화학분석기(Gastec Co.)를 이용하여 분석하였다. 유전체 방전 플라즈마 반응기에 투입되는 전력은 디지털 전력계 (Yokogawa WT200)를 사용하여 측정하였다. 방전 전극에서의 전압 측정에는 1000:1 고전압 프로브 (PVM-4, North Star Research, Inc.)와 디지털 오실로스코프 (Tektronix TDS 3032)가 사용되었다. Fig. 2는 유전체 방전 플라즈마 반응기에 인가된 교류 고전압 파형의 한 예를 나타낸다. 플라즈마 방전이 개시되기 전에는 싸인파 형태의 고전압 파형이 얻어지나, 플라즈마 방전이 일어나면 Fig. 2와 같이 일그러진 모양의 전압파형이 관찰된다.

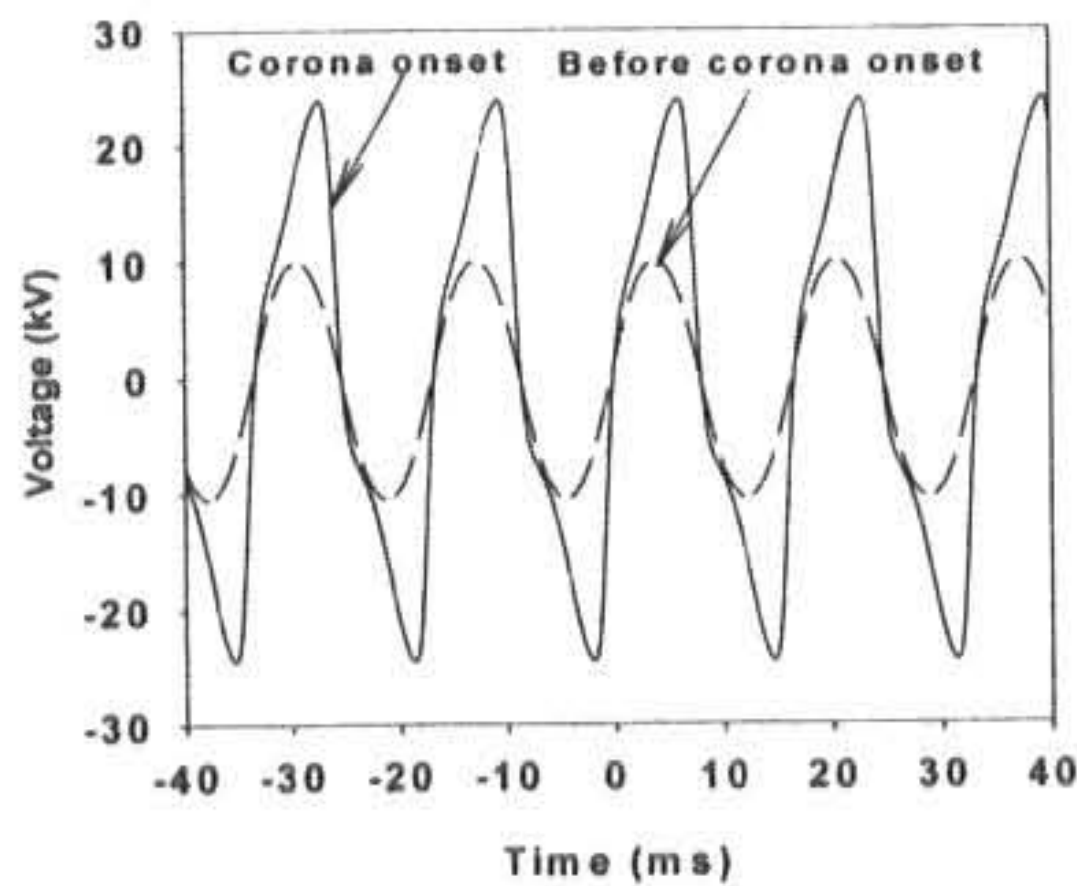


Fig. 2. Voltage waveform applied to the plasma reactor

3. 결과 및 고찰

3.1. TCE 분해에 미치는 반응온도의 영향

저온 플라즈마-촉매 복합공정에서 저온 플라즈마 반응기와 촉매가 TCE 분해에 기여하는 정도를 개별적으로 평가하기 위하여 복합공정의 성능 평가에 앞서 각각의 공정을 독립적으로 검토하였다. Fig. 3은 투입전력과 반응온도의 함수로 나타낸 저온 플라즈마 반응기 출구의 TCE 농도를 나타낸다. 반응온도가 상

온에서 373K로 증가되면 반응기 출구의 TCE 농도가 감소되나, 반응온도를 373K 이상으로 증가시키면 오히려 반응기 출구의 TCE 농도가 증가된다. 이와 같은 온도의 영향을 설명하기 위해서는 TCE 분해기구 고찰을 바탕으로 한 속도론적 연구가 필수적이다. TCE는 플라즈마 방전중에 발생하는 활성성분인 Cl, H, O, OH, N 등과 반응하여 분해되는 것으로 알려져 있다⁷⁻⁹. TCE와 이들 라디칼과의 반응속도 자료가 주로 상온에 대해서만 알려져 있어 온도의 영향에 대해 이론적인 설명을 하기가 어려우나, Fig. 3을 통해 분명히 알 수 있는 것은 373 K 근처의 반응온도에서 TCE의 분해속도가 최대가 된다는 것이다. 따라서 373 K 이상의 온도에서 분해효율을 높이기 위해서는 저온 플라즈마 공정을 촉매와 같은 타공정과 결합하여 사용할 필요가 있다.

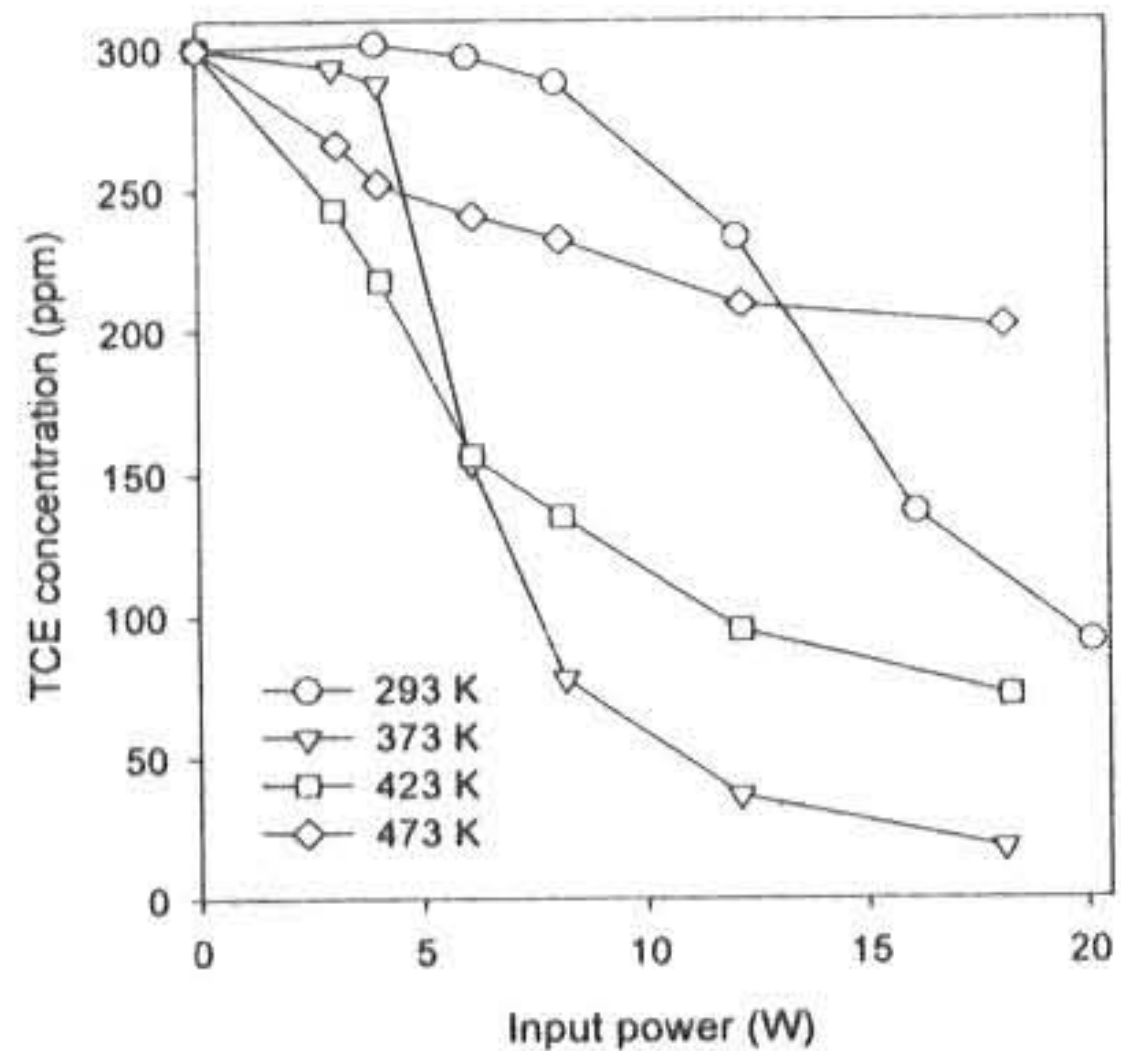


Fig. 3. Effect of reaction temperature and input power on TCE concentration at the outlet of the plasma reactor

Fig. 4는 저온 플라즈마와 촉매를 결합했을 때의 TCE 분해효율을 나타낸다. 그림에는 저온 플라즈마를 단독으로 사용했을 때와 촉매를 단독으로 사용했을 때의 결과도 함께 제시되어 있다. 앞서 설명한 바와 같이 저온 플라즈마 반응기의 경우는 373K 이상의 온도에서 TCE 분해효율이 저하된다. 이와 반대로 촉매 반응기의 경우는 온도의 증가에 따라 TCE 분해효율을 증가시키는데, 이 이유는 일반적으로 촉매반응의 경우 온도의 증가에 따라 반응속도가 증가하기 때문이다. 저온 플라즈마-촉매

복합공정은 저온 플라즈마 반응기를 단독으로 사용했을 때보다 TCE 분해효율을 높일 수 있었는데, 그 차이는 온도가 증가할수록 더 커졌다. 복합공정과 저온 플라즈마 단독공정의 TCE 분해효율 차이가 온도가 증가할수록 커지는 이유는 단순히 촉매의 활성이 높아졌기 때문이다. Fig. 4에서도 쉽게 이해될 수 있듯이 촉매에서의 분해효율과 저온 플라즈마 반응기에서의 분해효율의 합은 복합공정의 분해효율과 거의 유사한데, 이 결과는 복합공정에서 TCE 분해를 위한 어떤 상승효과가 나타나지는 않았다는 것을 나타낸다. 한편, 질소산화물 (NO_x)의 경우는 복합공정의 NO_x 제거효율이 촉매에서의 제거효율과 저온 플라즈마 반응기에서의 제거효율의 합보다 크다고 보고되어 있는데¹⁰⁾, TCE의 경우는 여기서 사용한 Cr₂O₃/TiO₂ 촉매에서 그와 같은 상승효과가 나타나지 않았다.

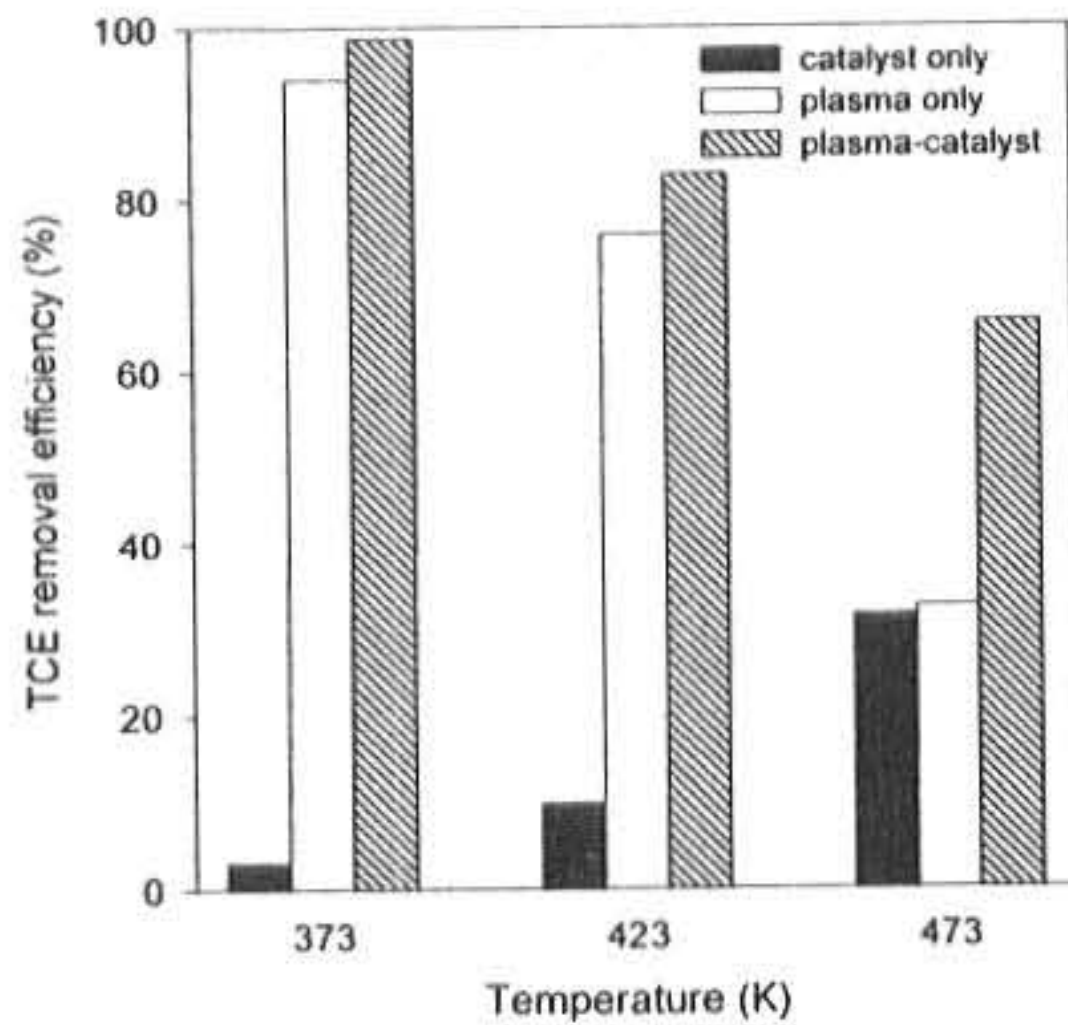


Fig. 4. Comparison between individual processes and combined system at different reaction temperatures (input power: 18 W)

3.2. HCl과 Cl₂의 생성

TCE는 3개의 Cl 원자를 가지고 있으므로 공정에서 분해되면 HCl이나 Cl₂를 생성할 수 있다. Fig. 5는 373 K와 474 K에서 발생된 HCl과 Cl₂의 농도를 비교한 것이다. 이들 부산물의 발생 거동에 미치는 촉매의 영향을 파악하기 위하여 저온 플라즈마 반응기 후단과 복합공정의 후단에서 HCl과 Cl₂의 농도가 측정되었다. 먼저 373 K에서 얻어진 결과를 보면 Cl₂의 경우는 플라즈마 반응기 후단의 농도와 복

합공정 후단의 농도가 유사하나, HCl의 경우는 복합공정 후단에서의 농도가 훨씬 더 높았다. 이 결과는 촉매가 TCE 분해 생성물중 하나인 Cl₂를 HCl로 전환시키는 역할을 한다는 것을 의미한다. 반응온도가 473 K로 증가되면 촉매의 활성이 높아져 이러한 현상이 더욱 뚜렷해져 복합공정 후단의 Cl₂농도는 플라즈마 반응기 후단보다 감소하고, HCl 농도는 복합공정 후단에서 크게 증가한다. 저온 플라즈마 반응기에서 발생된 Cl₂가 촉매에서 HCl로 전환된다는 점은 물에 대한 HCl의 용해도가 매우 크므로 부산물의 후처리를 위해서 바람직한 것으로 판단된다.

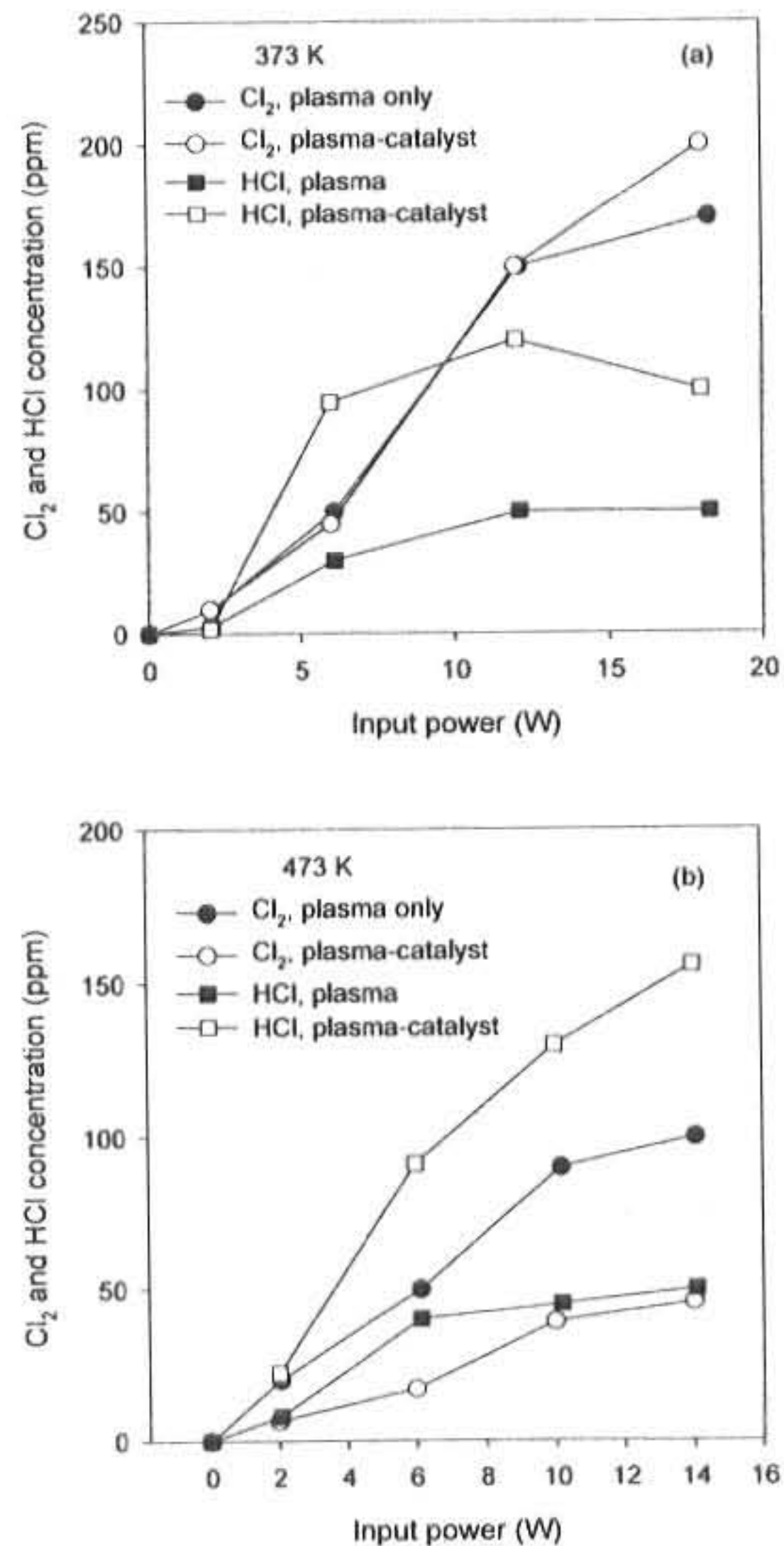


Fig. 5. Concentrations of HCl and Cl₂ formed from trichloroethylene.

한편, 본 연구에서 분석되지는 않았지만 TCE는 HCl과 Cl₂ 이외에도 다양한 종류의 Cl-함유 부산물을 발생시킬 수 있다. Fig. 6은 기타 Cl-함유 부산물의 양을 살펴보기 위한 저온

플라즈마 반응기 후단의 Cl 물질수지를 나타낸다. TCE는 3개의 Cl 원자를 포함하고 있으므로 HCl과 Cl₂ 이외의 부산물에 포함된 Cl의 양은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \text{기타 부산물의 Cl 양} = \\ & 3 \times \text{TCE 제거량} - (2\text{Cl}_2 + \text{HCl}) \quad (1) \end{aligned}$$

Fig. 6에서 알 수 있듯이 상온 (293K)에서는 분해된 TCE의 양에 3배를 한 값이 2Cl₂+HCl 값과 거의 유사한데 이는 분해된 TCE의 대부분이 HCl과 Cl₂로 전환되었음을 의미한다. 그러나 373 K 이상의 높은 온도에서는 2Cl₂+HCl 값이 TCE 분해량에 3배를 한 값보다 훨씬 작아 여러 가지 Cl-함유 부산물이 발생되었음을 간접적으로 알 수 있다.

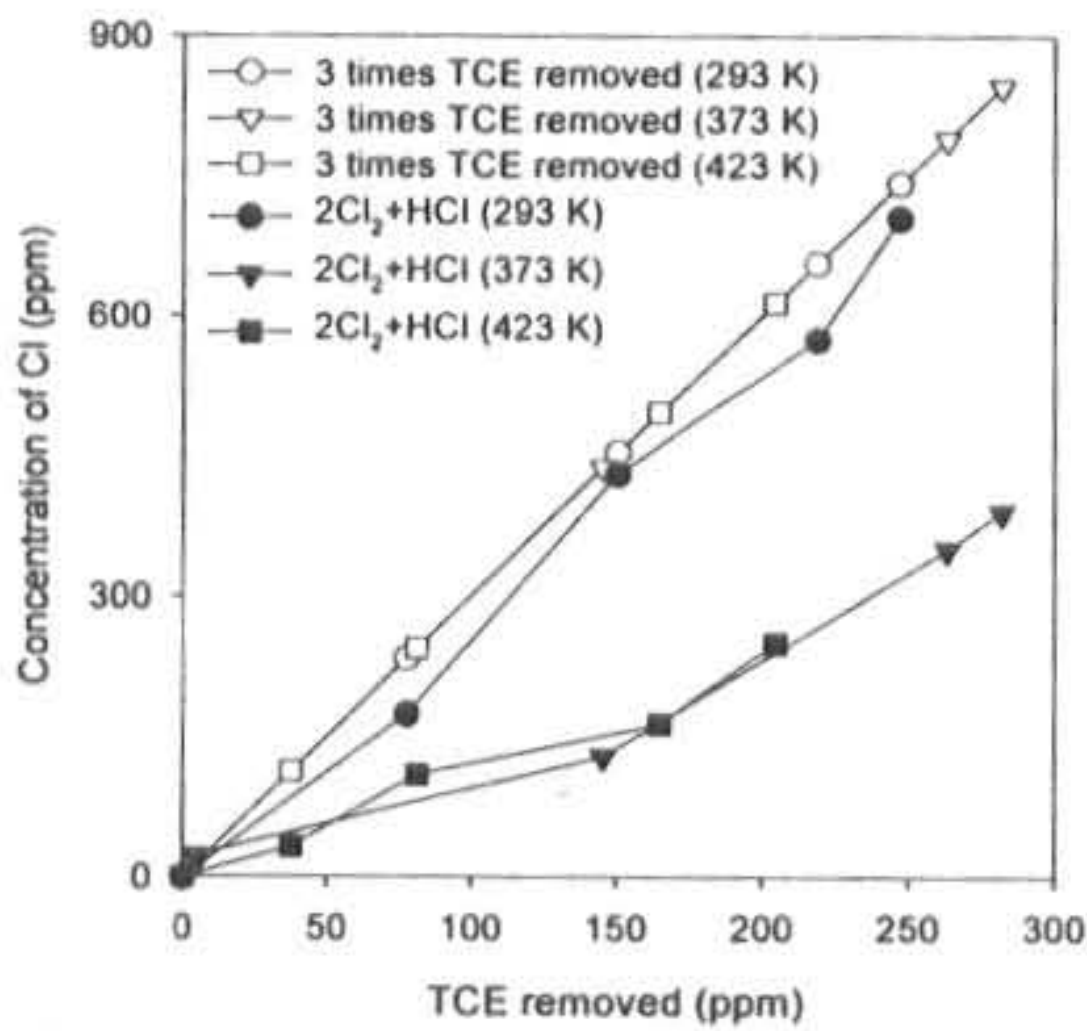


Fig. 6. Amount of Cl converted into HCl and Cl₂

3.3. CO, NO_x, O₃의 생성

TCE에 포함된 탄소의 관점에서 보면 분해 공정에서 가장 바람직한 반응은 탄소가 CO₂로 완전 산화되는 것이다. 그러나 Fig. 6에서도 살펴보았듯이 탄소는 여러 가지 Cl-함유 부산물을 생성할 수 있고, 또한 일부의 탄소는 CO로 전환되기도 한다. Fig. 7은 저온 플라즈마 반응기 후단과 복합공정의 후단에서 측정된 CO의 농도를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 373 K와 474 K 두 온도에서 모두 복합공정에서 발생된 CO 농도가 저온 플라즈마 단독공정에서 발생된 CO 농도보다 높았다. 이

결과는 복합공정에서 촉매에 의해 TCE가 추가적으로 더 분해되었기 때문이다. 본 연구에서 사용한 모사 배기가스의 주성분이 공기라서 Fig. 7의 CO중 일부는 공기중에 있는 CO₂가 분해되어 발생되었을 수도 있으나, CO₂는 매우 안정한 물질이라 플라즈마 상태에서 쉽게 분해되지 않으므로 대부분의 CO는 TCE로부터 발생된 것으로 판단된다.

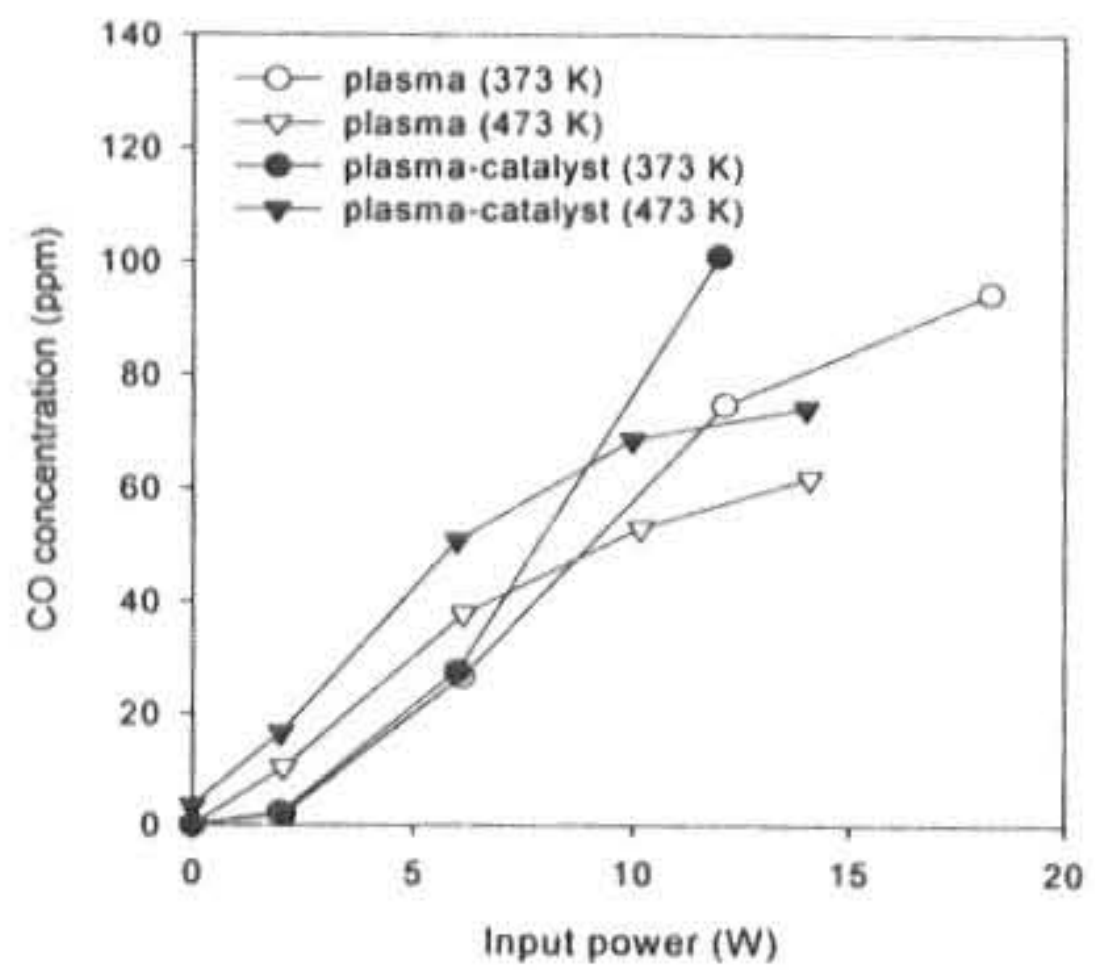


Fig. 7. Concentrations of CO formed from trichloroethylene.

Fig. 8은 저온 플라즈마 반응기의 후단과 복합공정의 후단에서 측정된 NO와 NO₂의 농도를 나타낸다. 저온 플라즈마 반응기에서는 N 라디칼이 O₂ 혹은 OH 등과 반응하거나, O 라디칼이 N₂와 반응하여 NO를 발생시킨다. 발생된 NO는 O 라디칼, 오존, OH 라디칼 등에 의해 NO₂로 산화된다¹¹⁾. Fig. 8에서와 같이 저온 플라즈마 반응기 후단에서는 실험 온도범위에서 NO가 관찰되지 않았고 NO₂만 관찰되었다. 이 결과는 NO가 생성되더라도 곧 O 라디칼, 오존, OH 라디칼 등에 의해 NO₂로 산화되기 때문이다. 그러나, 복합공정 후단에서는 온도에 따라 다른 결과가 관찰되었다. 먼저 373 K에서는 복합공정 후단에서 NO가 관찰되지 않았으며 NO₂ 농도는 저온 플라즈마 반응기 후단의 농도와 거의 같았는데, 이 결과는 373 K의 온도에서 촉매가 NO나 NO₂의 농도에 거의 영향을 주지 않는다는 것을 나타낸다. 반면 473 K에서는 복합공정 후단에서 NO와 NO₂가 모두 관찰되었으며, 복합공정 후단에서 관찰된 NO와 NO₂ 농도의 합은 저온 플라즈마 반응기

후단에서 관찰된 NO₂ 농도와 거의 같았다. 이 결과는 여기서 사용된 Cr₂O₃/TiO₂ 촉매가 473K에서 일부의 NO₂를 NO로 환원시킬 수 있었기 때문이다.

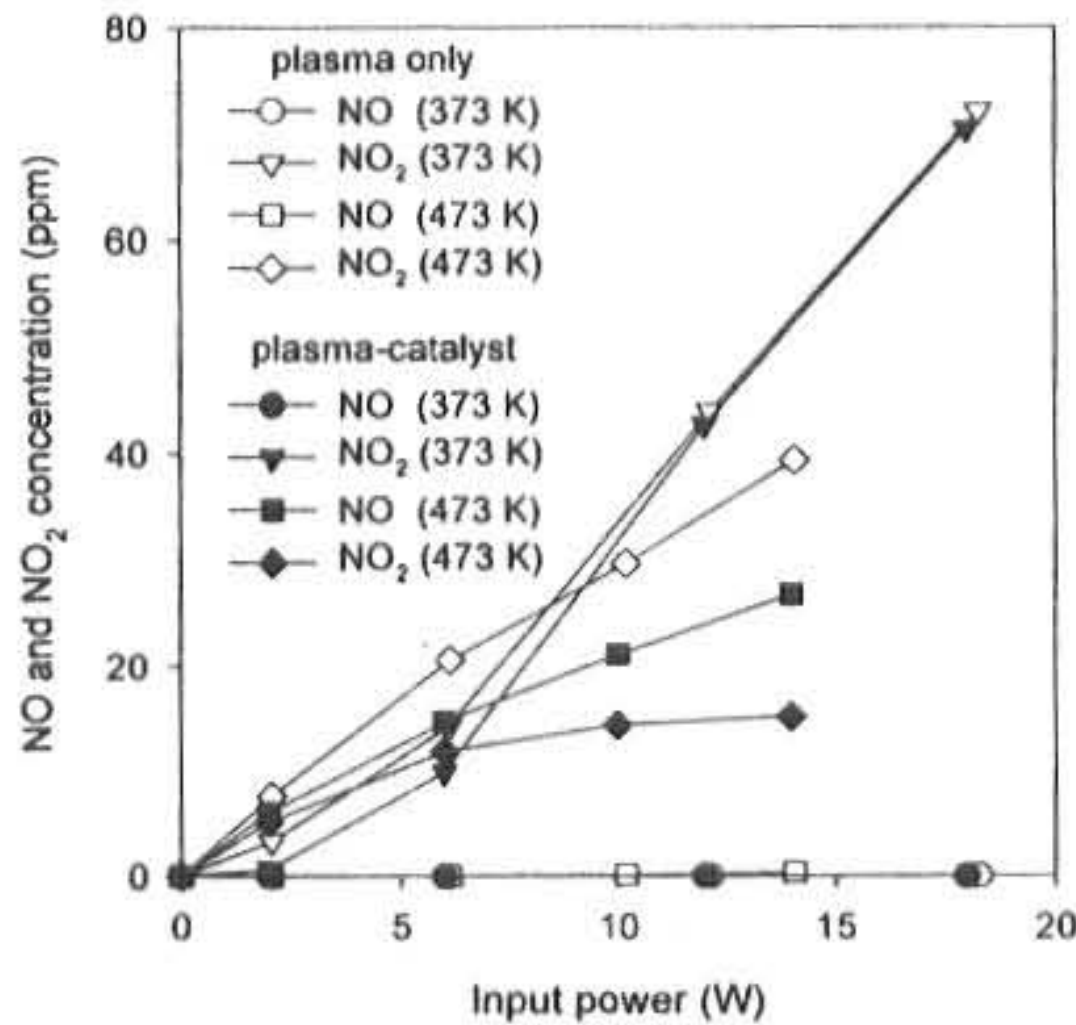


Fig. 8. Formation of NO and NO₂ in the plasma reactor and the plasma-catalytic reactor

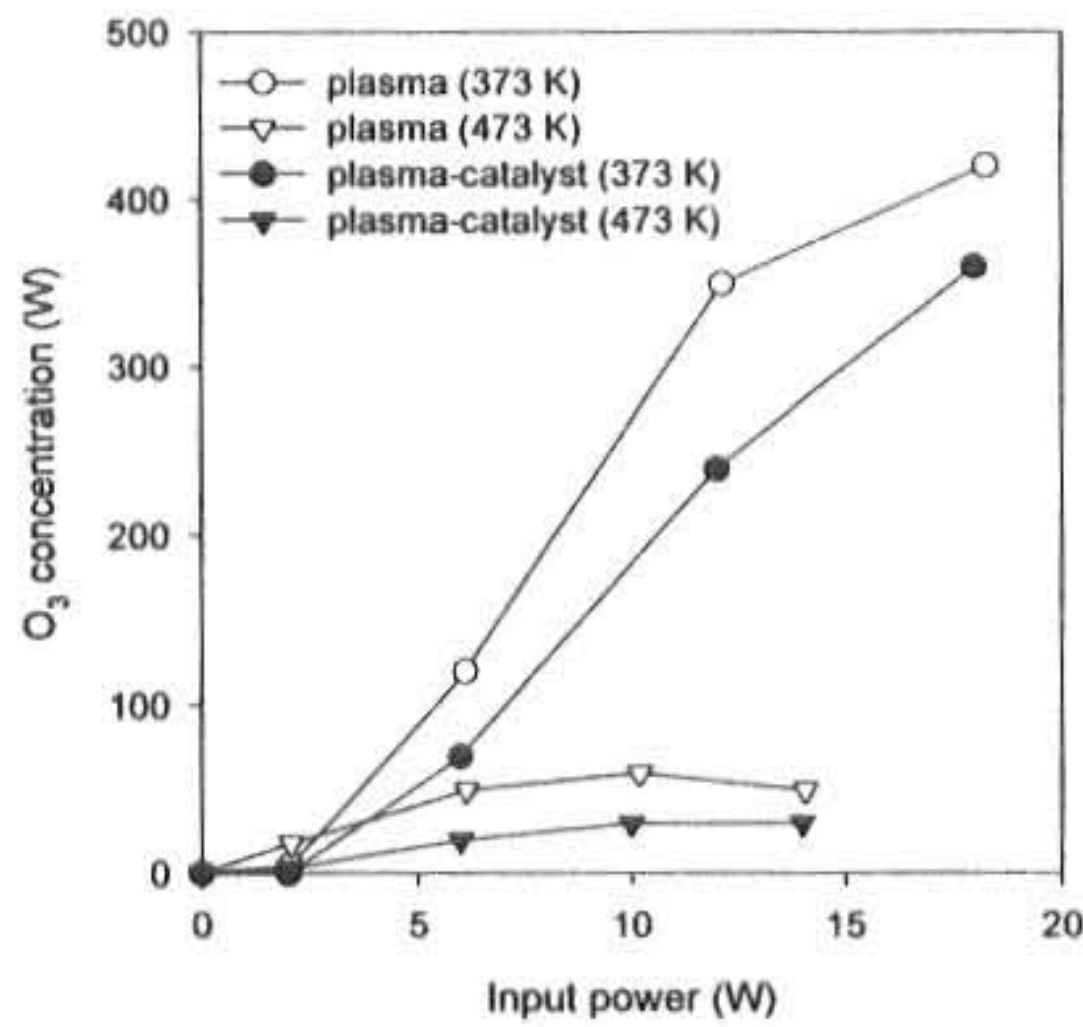


Fig. 9. Formation of ozone in the plasma reactor and the plasma-catalytic reactor

Fig. 9는 저온 플라즈마 반응기와 저온 플라즈마-촉매 복합공정에서의 오존 발생 거동을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 오존의 발생은 온도에 반비례하는데 이 결과는 오존의 생성 반응속도가 온도에 반비례하고 오존의 파괴속도는 온도에 비례하기 때문이다¹²⁾. 저온 플라즈마-촉매 복합공정에서는 실험 온도범위에서 오존의 농도가 더욱 감소되었는데

이 결과는 오존이 촉매에서 분해될 수 있다는 것을 나타낸다.

4. 결론

저온 플라즈마 반응기의 하나인 유전체 방전 플라즈마 반응기와 촉매 (Cr₂O₃/TiO₂)가 결합된 복합공정을 트리클로로에틸렌의 분해에 적용하여, 반응온도가 트리클로로에틸렌의 분해 및 부산물 발생거동에 미치는 영향을 살펴 보았다. 저온 플라즈마 반응기에서는 입력 전력이 동일할 때 373-473 K 범위에서 반응온도의 증가에 따라 트리클로로에틸렌의 분해효율이 크게 저하되는 것으로 나타났다. 촉매반응기를 결합하게 되면 고온에서도 트리클로로에틸렌의 분해효율이 상당히 개선될 수 있었으나 이는 단지 촉매에서 일정량의 트리클로로에틸렌이 분해되었기 때문이며, 두 공정의 결합에 따른 상승효과는 나타나지 않았다. Cl에 대한 물질수지로부터 HCl과 Cl₂이외에도 여러 종류의 Cl-함유 부산물이 발생할 수 있음을 간접적으로 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 Cr₂O₃/TiO₂ 촉매는 Cl₂를 HCl로 NO₂를 NO로 전환시키는 특성을 나타냈으며, 오존도 분해시킬 수 있었다.

사사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2002-003-D00085)에 의하여 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Yan, K., Hui, H., Cui, M., Miao, J., Wu, X., Bao, C. and Li, R.: Corona induced non-thermal plasmas: Fundamental study and industrial applications. *J. Electrostatics*, **44**, pp.17-39, (1998).
- 2) Oda, T., Yamashita, R., Haga, I., Takahashi, T. and Masuda, S.: Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1), pp.118-124, (1998).

- 3) Yamamoto, T., Mizuno, A. Tamori, I., Ogata, A., Nifuku, M., Michalska, M. and Prieto, G.: Catalysis-assisted plasma technology for carbon tetrachloride destruction. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1), pp.100-105, (1996).
- 4) Snyder, H. R. and Anderson, G. K.: Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier discharge decomposition of chlorobenzene. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26** (6), pp.1695-1699, (1998).
- 5) Ogata, A., Shintani, N., Mizuno, A., Kushiyama, S. and Yamamoto, T.: Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35** (4), pp.753-759, (1999).
- 6) Choi, Y. S., Song, Y. H., Kim, S. J. and Kim, B. U.: A study on the toluene decomposition using an adsorptive dielectric discharge plasma. *HWAHAK KONGHAK*, **38** (3), pp.423-428, (2000).
- 7) Futamura, S. and Yamamoto, T.: Byproducts identification and mechanism determination in plasma chemical decomposition of trichloroethylene. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **33** (2), pp.447-453, (1997).
- 8) Kohno, H., Berezin, A. A., Chang, J. S., Tamura, M., Yamamoto, T., Shibuya, A. and Honda, S.: Destruction of volatile organic compounds used in a semiconductor industry by a capillary tube discharge reactor. *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **34** (5), pp.953-966, (1998).
- 9) Futamura, S., Zhang, A. and Yamamoto, T.: Mechanisms for formation of inorganic byproducts in plasma chemical processing of hazardous air pollutants. *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **35** (4), pp.760-766, (1999).
- 10) Mok, Y. S., Kang, H. C., Ihm, S. D. and Nam, I.-S.: Reduction of nitrogen oxides in a dielectric barrier plasma discharge process combined with catalyst. *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **24** (12), pp. 2063-2073, (2002).
- 11) Mok, Y. S., Kim, J. H., Ham, S. W. and Nam, I.-S.: Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem., Res.*, **39** (10), pp.3938-3944, (2000).
- 12) Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A. and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21** (6), pp.1125-1568, (1992).

(2003년 5월9일 접수, 2003년 11월20일 채택)