

Glidarc 워터젯 플라즈마를 이용한 톨루엔 분해 특성

Decomposition Characterist of Toluene Using a Glidarc Water-jet Plasma

김 성 천 · 전 영 남*

조선대학교 환경공학과, BK21 바이오가스 기반 수소생산 사업팀
(2008년 1월 28일 접수, 2008년 4월 29일 채택)

Seong Cheon Kim and Young Nam Chun*

Department Environmental Engineering · BK21 Team for Hydrogen Production,
Chosun University

(Received 28 January 2008, accepted 29 April 2008)

Abstract

Volatile organic compounds emitted to the atmosphere can cause adverse effects on human health and participate in photochemical smog formation reactions. The destruction of a series of VOCs has been carried out by non-thermal plasma in other researches. And the characteristic of non-thermal plasma was operated at atmospheric pressure and low temperature. A new type non-thermal plasma reactor was investigated combined Glidarc plasma with water jet in this research. Also, it was found that the water-jet had an significant effect on the toluene removal efficiency. But too much water content does not favor toluene decomposition by decreasing of reaction temperature. The input toluene concentration, gas flow rate, water flow rate and specific energy input were used as experiment variables. The toluene removal efficiency, energy efficiency and specific energy input were 75.3%, 146.6 g/kWh and 1.12 kWh/m³ at a water flow rate of 100 mL/min.

Key words : Glidarc, Water-jet, Plasma, Toluene, Removal efficiency

1. 서 론

탄화수소를 총칭하는 VOCs (volatile organic compounds)는 종류 및 배출원이 다양하여 여러 환경 요소 및 인체에 영향을 미치고 있다(김조천, 2006). 그러나 현재 VOCs의 규제관리를 이행하는 데 있어서 국내의 관련 연구와 기술은 확실한 대안을 마련하지

못하고 있다. 따라서 배출 시설의 환경규제 기준을 만족하면서 사업장의 경제적 부담을 최소화하는 기술의 선택에 어려움이 따르고 있다. 기존의 처리 기술로는 흡착, 흡수, 연소와 촉매 산화의 방법이 있다. 그러나 흡착제, 촉매 및 보조연료의 비용과 다이옥신, 퓨란 등의 2차 오염물질이 배출되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 전자 빔, 코로나 방전, 유전체 방전, 글라이드 아크 방전 등 저온플라즈마(NTP) 기술이 연구 중에 있으며, 이와 같은 방법이 VOCs를 제거하는 데 효과적인 방법으로 알려져 있다(Durme *et*

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-230-7156, E-mail : ynchun@chosun.ac.kr

al., 2008; Grossmannova et al., 2007; 김학준 등, 2007; 문승일, 2003; 최금찬 등, 2001; Czernichowski, 1994). 플라즈마를 이용한 VOCs 제거 기술은 종래의 흡착 공정, 촉매 산화 그리고 고온산화 공정 등에 비하여 에너지 비용이 낮으며, 부산물 발생이 적으며, VOCs 발생량 및 농도에 따른 부하량 변화에 대해 대처가 용이한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 VOCs 중 톨루엔을 대표물질로 선정하였으며, 이를 제거하기 위한 1 m³/hr급 Glidarc 워터젯 플라즈마를 설계 및 제작하였다. Glidarc 플라즈마로 주입되는 물은 반응성이 높은 OH, HO₂ 라디칼(radicals) 등을 생성하고 플라즈마에 의해 가스는 이온화되어 UV 복사(UV radiation)를 방출한다(Burlica et al., 2004). 발생된 이온과 UV는 높은 에너지를 가지며 다른 물질에 에너지를 전달하는 특징을 가지고 있다. 따라서 반응성이 낮은 VOCs 물질을 제거하는 데 용이하다. VOCs 중 배출량이 많은 톨루엔을 시료로 하였으며, 변수별 연구를 통해 톨루엔 제거에 관한 영향인자를 파악하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 실험 장치

그림 1은 본 실험에서 사용한 Glidarc 워터젯 플라즈마 장치를 나타낸 것으로 Glidarc 워터젯 플라즈마

반응기, 전원공급 장치, 가스공급 장치, 측정 및 분석 장치로 구성되어 있다. 워터젯 플라즈마 반응기는 부피가 0.5 L이며, 이류체 분사노즐과 방전 전극은 스테인레스 스틸 재질로 제작되었으며, 전극의 간격은 3 mm이다. 노즐의 구조는 가스 주입부와 물 주입부로 구성되어 있다. 물은 가스의 동압에 의해 정압이 감소하여 흡입되는 사이펀(Siphon) 원리를 이용하였다. 사이펀 원리로 주입되는 물은 노즐부에서 분무 각도를 19°로 일정하게 하여 제트 형식으로 미세하게 분무된다. 이때 양정 높이는 1 m로 하였다. 이류체 분사노즐과 방전 전극의 간격은 10 mm로 하였다. 전원공급 장치는 고전압 트랜스로 구성하였다. 최대 출력 전력은 1.4 kW이며, 소비전력은 450 W이다. 가스공급 장치는 톨루엔을 기화시켜 희석하여 주입되는 가스 공급과 반응기에 물 순환 장치로 구성되어 있다. 가스 공급은 VOCs 기화공기와 희석공기로 구분되어 공급되는데 VOCs 기화공기는 공기 블레에서 고압 공기를 MFC (Line Tech M3030V R. Korea)에 의해 유량 제어되어 희석공기와 혼합되어 공급된다. 측정 및 분석장치는 온도 측정, 가스, 전기적 특성 분석으로 구분된다.

온도 측정은 제작된 k-type 열전대와 데이터 분석 장치(Fluke 2625A USA)로 구성되어 있으며 온도 변화를 실시간으로 모니터링하였다. 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU 14B Japan)로 구성되어 있으며, 분석 컬럼으로 DB-1 (30 m ×

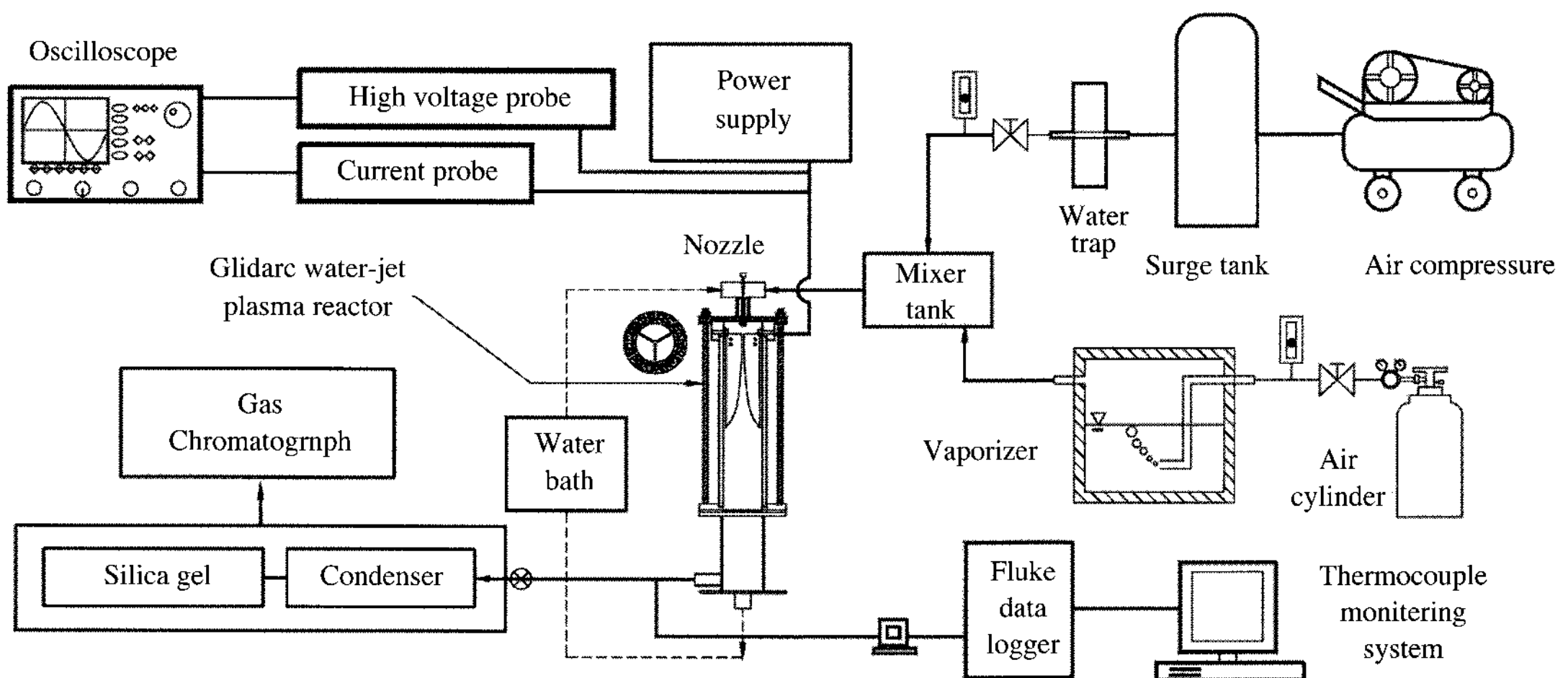


Fig. 1. Scheme of the experimental set-up.

0.25 mm, 0.25 μ m) 컬럼을 사용하였다. 전기특성은 고전압 프르브(Tektronix P6015A USA), 전류 프르브(Tektronix A6303 USA)로 측정하였으며, 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052 USA)에 의해 특성을 파악하였다.

2.2 실험 방법

실험은 상온 상태에서 진행되며 방전 전압과 전류는 각각 6.68 kV, 178 mA로 하였다. SEI (specific energy input)는 고전압 트랜스포머의 입력전력을 슬라이더를 이용하여 0.33~1.3 kWh/m³로 조절하였다. 공기는 면적식 유량계를 사용하여 조절하였으며, 콤프레셔에 의해 압축된 일반공기인 희석공기와 액체 톨루엔을 기화시킨 기화공기를 합한 혼합공기량으로 0.63~2.43 m³/hr로 조절하였다. 혼합공기는 플라즈마 반응기 상단에 설치된 노즐에서 분사가 된다. 워터젯을 형성하기 위해 공급되는 물은 이류체 노즐에 설치된 물 유량 조절 밸브에 의해 조절하였다. 온도는 Glidarc 워터젯 플라즈마 장치의 출구에서 측정하였으며, 1.3 kWh/m³, 1 m³/hr 그리고 공급되는 물의 양이 0 mL/min 조건으로 배출가스의 온도는 113 \pm 5 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 톨루엔의 제거특성을 파악하기 위하여 플라즈마 반응기 유입부와 반응기 출구부에서 가스를 샘플링하였으며, 채취된 시료는 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스 기준으로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다.

그림 2는 워터젯 플라즈마 방전 특성을 나타낸 것이며, 그림 3은 그림 2의 방전 특성을 가질 때 배기가스의 온도로서 반응기의 시동특성을 나타낸 것이다. 방전특성으로 전압은 약 6.6 kV, 전류는 178 mA를 나타냈다. Glidarc 워터젯 플라즈마 반응기에 희석공기를 주입하고 플라즈마를 발생시키면 2분 내에 약 100 $^{\circ}$ C에 도달하였다. 희석공기를 주입하여 5분 정도 안정화시킨 후 측정된 온도는 약 113 $^{\circ}$ C를 유지하였다.

예비실험을 통해 톨루엔의 제거율이 최적인 조건을 도출하였으며, 이를 기준 조건으로 정하여 변수별 실험을 수행하였다.

2.3 이론적 배경

플라즈마 방전은 높은 에너지를 가져 반응가스를 다양한 가치가 있는 합성가스로 강하게 전환 반응이

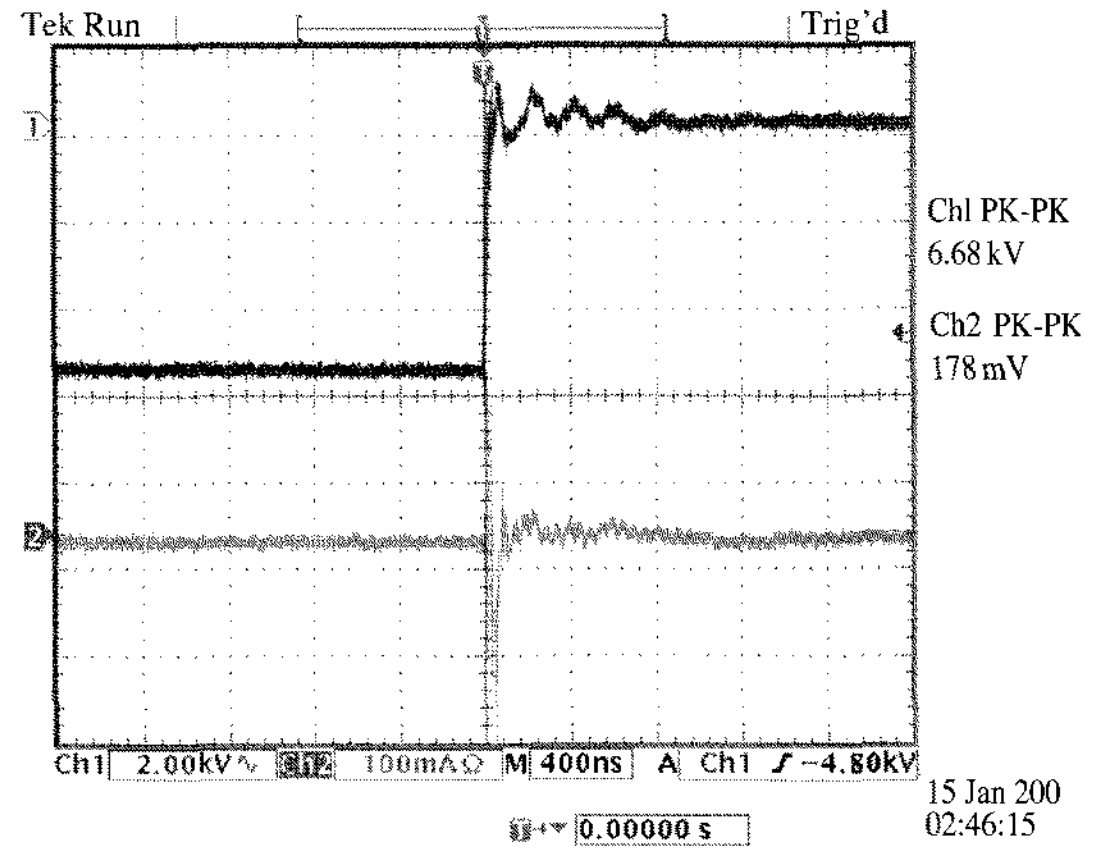


Fig. 2. Wave form of the discharge voltage and current (peak voltage: 6.68 kV, peak ampere: 178 mA).

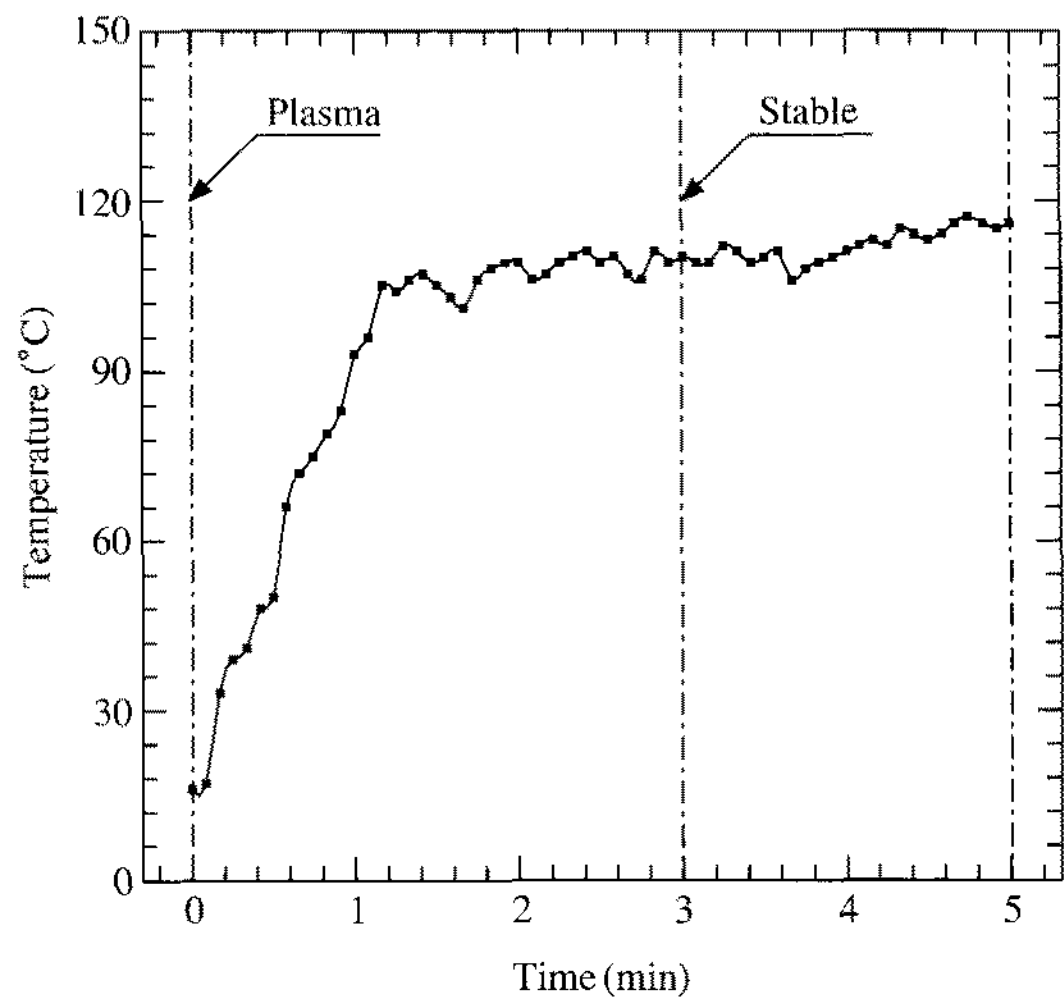


Fig. 3. Initial operating characteristics of the glidarc water-jet plasma reactor.

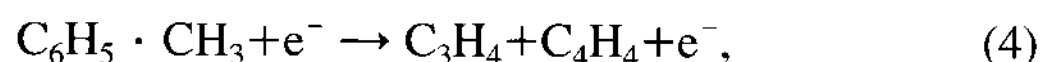
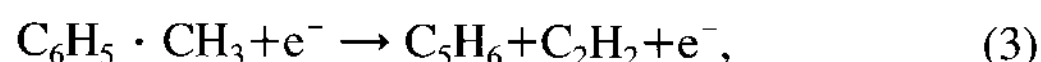
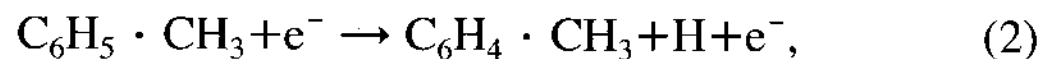
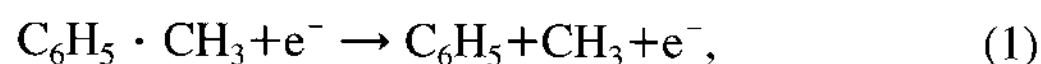
촉진될 수 있는 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H*, H⁺, H₂*, H₃*, O, O⁺, O₂⁺, O₂⁻, OH, OH*, HO₂, C₂, CH, CH₂, CH₃, CO*, CO₂* 등의 여기분자)을 생산한다. 이러한 모든 것들이 반응 비율을 변화시킬 것이다. 왜냐하면 각각의 상호작용은 여러 가지 방법으로 플라즈마 조건이 변함에 따라 반응하기 때문이다. 이러한 상호작용 중 새로운 화학결합과 새로운 분자들을 만들어 내며 제 2의 이온(ion), 자유 라디칼(free radical), 새로운 여기 화학종들(excited chem-

Table 1. Experimental conditions and data for standard condition.s

Experimental conditions						
Conditions	Toluene input concentration (ppm)	Plasma reactor temperature (°C)	Gas flow rate (m ³ /hr)	Water flow rate (mL/min)	Discharge power (kW)	Input power (kW)
Value	165	113±5	1.05	100	1.18	0.9
Experimental data						
Toluene exhaust concentration (ppm)	Toluene removal efficiency ⁽¹⁾ (%)	Specific energy input ⁽²⁾ (kWh/m ³)	Energy efficiency ⁽³⁾ (g/kWh)			
41	75.3	1.3	146.6			

⁽¹⁾Calculated by Eq. (5), ⁽²⁾Calculated by Eq. (6), ⁽³⁾Calculated by Eq. (7)

icals) 등을 형성한다. 따라서 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지게 되어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 변화시킬 수 있는 특성이 있다. 플라즈마에 의한 톨루엔 분해 과정 원리는 전자와 활성이온으로 인한 톨루엔 분자의 직접 분해이며, 제거 메카니즘은 다음과 같은 반응 식으로 설명할 수 있다(Du *et al.*, 2007).



톨루엔 제거 효율과 주입에너지량(SEI: specific energy input), 에너지 효율은 다음과 같이 정의하였다(Lee *et al.*, 2003).

톨루엔 제거 효율:

$$\eta(\%) = \frac{[\text{toluene}]_{\text{input}} - [\text{toluene}]_{\text{exhaust}}}{[\text{toluene}]_{\text{input}}} \times 100 \quad (5)$$

주입에너지량(SEI)은 0.33~1.3 kWh/m³을 슬라이더로 조절하였으며 다음과 같이 정의 하였다.

Specific energy input:

$$SEI(\text{kWh/m}^3) = \frac{\text{discharge power (kW)}}{\text{gas flow rate (m}^3/\text{h)}} \quad (6)$$

에너지 효율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\eta_e(\text{g/kWh}) = \frac{\text{toluene removal efficiency} \times \text{gas flow rate}}{\text{input power}} \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

반응기 온도를 113±5°C로 유지하고, 희석공기와 기화공기를 각각 16 L/min, 1.5 L/min, 총 유량은 17.5 L/min로 공급하였다. 방전 전압 6.68 kV, 방전 전류는 178 mA이며, 방전 전력은 계산한 결과 1.18 kW를 나타냈다. 또한, 개질 반응에 영향인자인 주입 톨루엔 농도, 주입가스량, 물주입량, 입력 전력변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 130~390, 10.5~40.5, 51~198 mL/min, 0.33~1.3 kWh/m³이다.

본 연구의 Glidarc 워터젯 플라즈마 반응기는 113±5°C 상태의 반응기 내부에서 안정적인 방전 상태를 유지하고 있다. 따라서 톨루엔을 반응시켜 제거 효율 및 운전조건을 연구하고자 반복 실험하여 제거 효율이 최적인 조건을 기준조건으로 하였으며, 그 때의 실험조건 및 실험결과를 표 1에 나타냈다.

기준조건의 실험 결과로 톨루엔의 제거효율은 75.3%이다. 이 결과에서 에너지 효율은 146.6 g/kWh이다.

3.1 톨루엔 주입농도 변화

그림 4는 주입유량과 방전 전압은 1.05 m³/hr, 1.18 kW로 고정한 상태에서 톨루엔의 주입농도를 130~390 ppm으로 변화시켜 실험한 결과이다. 톨루엔 주입농도가 최대 390 ppm일 때 제거되는 톨루엔의 절대량을 에너지 효율로 나타낼 때 최대 353 g/kWh로 증가하였다. 그러나 상대적으로 미반응으로 배출되는 톨루엔의 농도가 점차적으로 증가하면서 톨루엔 제거 효율은 44%로 결과를 나타냈다. 톨루엔의 제거효

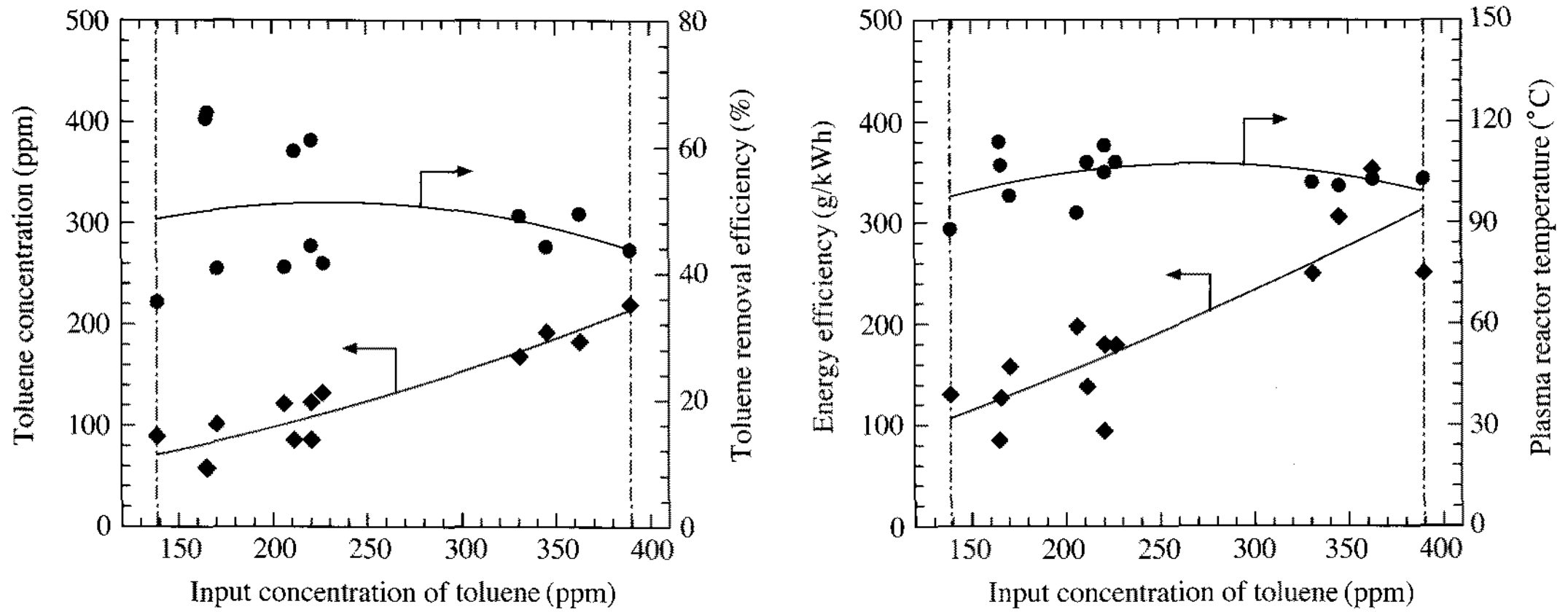


Fig. 4. Dependence of the toluene removal efficiency and energy efficiency on the input concentration of toluene.

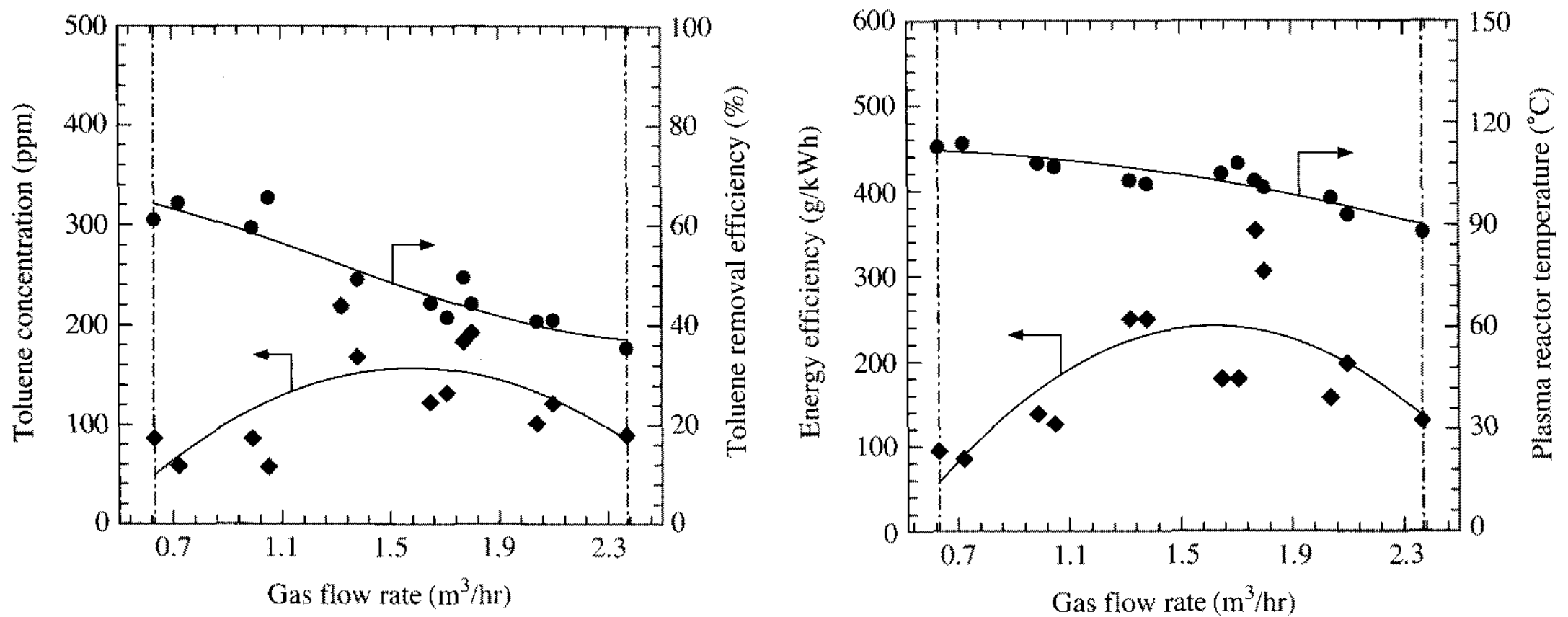


Fig. 5. Dependence of the toluene removal efficiency and energy efficiency on the gas flow rate.

올은 주입농도가 165 ppm일 때 최대 65.4%의 제거 효율을 나타냈다.

3.2 주입유량 변화

그림 5는 톨루엔의 주입농도와 방전 전압을 165 ± 12 ppm, 1.18 kW로 고정한 상태에서 주입유량을 0.63 ~ 2.43 m³/hr로 변화시켜 실험한 결과이다. 주입 유량이 1.05 m³/hr일 때 톨루엔의 제거 효율은 최대 65.4%를 나타냈다. 주입유량을 변화시킴으로 인해 반응에 관련되는 체류시간과 반응가스의 온도가 변화하게 된다. 따라서 주입유량이 1.05 m³/hr 이상에서는 반응시간이 짧아지고 유량 증가에 따른 냉각 현상

으로 반응 온도의 감소로 인해 미반응 톨루엔의 배출 농도가 유입 농도 대비 상대적으로 증가하고 이에 따라 톨루엔 제거 효율이 낮게 나타나고 있다. 에너지 효율은 주입유량이 1.77 m³/hr일 때 최대 353 g/kWh를 나타냈다. 이는 제거 효율은 낮지만 절대적인 톨루엔 제거량이 가장 많으므로 최대값을 나타냈다.

3.3 물 주입량 변화

그림 6은 톨루엔의 주입농도, 주입유량 및 방전 전압을 165 ± 12 ppm, 1.05 m³/hr, 1.18 kW로 고정한 상태에서 물 주입량을 51 ~ 198 mL로 변화시켜 실험한 결과이다. 플라즈마 반응에 물을 주입하는 경우, 플라

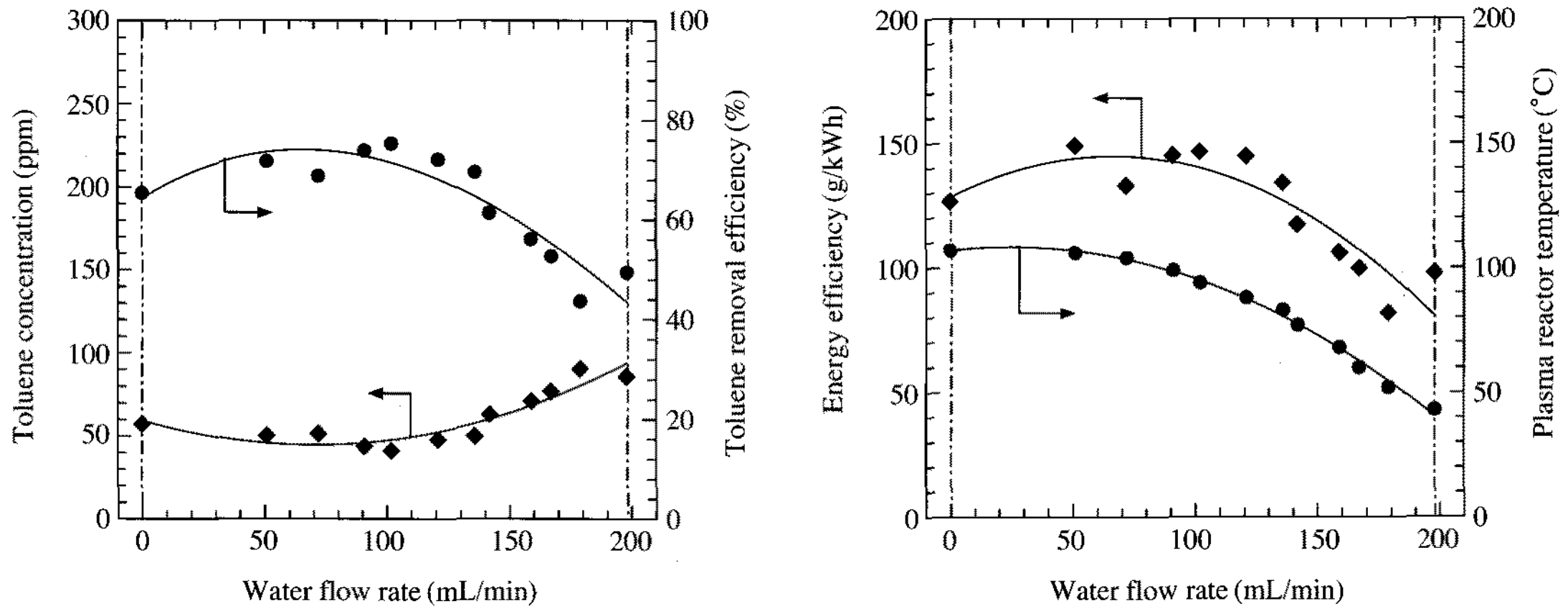


Fig. 6. Dependence of the toluene removal efficiency and energy efficiency on the water flow rate.

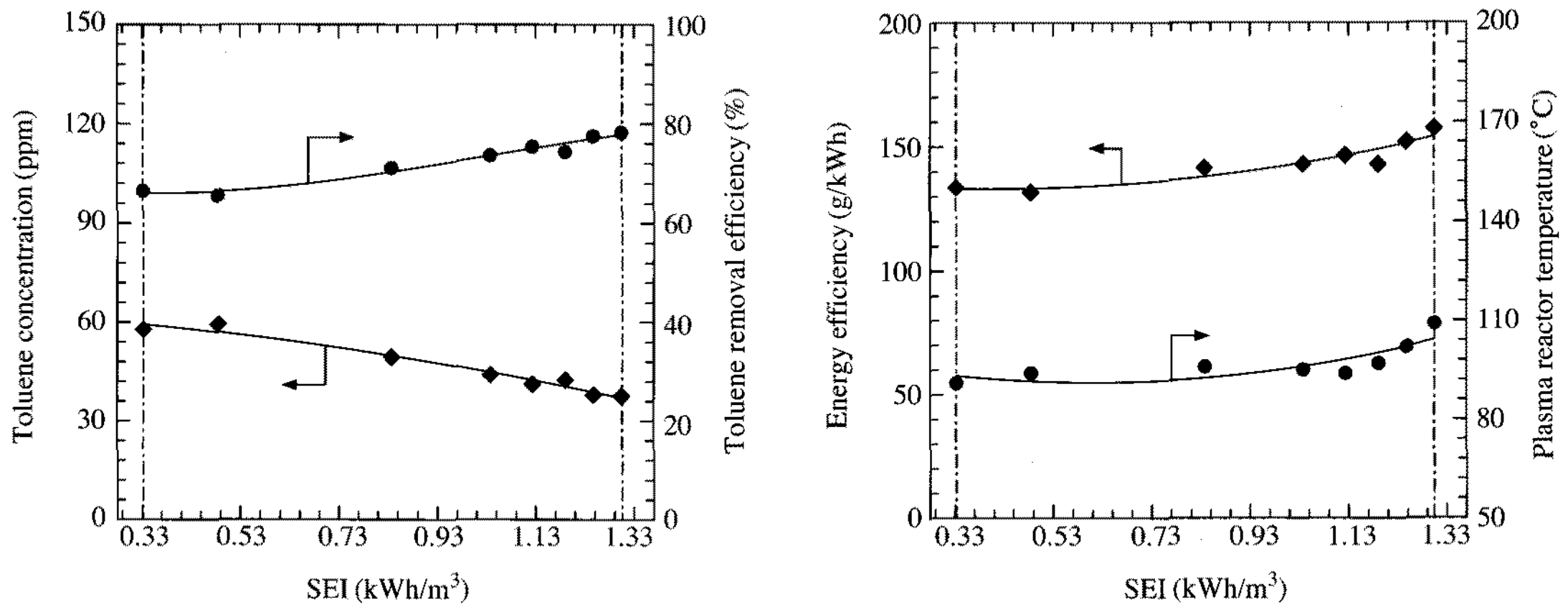


Fig. 7. Dependence of the toluene removal efficiency and energy efficiency on the specific energy input.

즈마 반응에 의해 분해된 반응가스의 용해 및 OH과 HO₂ 라디칼의 생성과 반응 그리고 플라즈마 방전에 의한 UV 발생에 의해 톨루엔의 제거 반응이 이루어진다(Du *et al.*, 2007; Yan *et al.*, 2006; Burlica *et al.*, 2004). 물 주입량이 102 mL일 때 톨루엔의 제거 효율은 최대 75.3%를 나타냈다. 물을 주입함으로써 제거 효율은 약 10% 정도 증가하였다. 에너지 효율은 물 주입량이 51 mL일 때 최대 149.1 g/kWh를 나타냈다. 물 주입량이 51 mL일 때 제거 효율은 102 mL일 때보다 낮지만 절대적인 톨루엔 제거량이 가장 많기 때문에 최대값이 나타났다. 물 주입량이 100 mL 이상에서는 톨루엔 제거 효율 및 에너지 효율이 낮게 나타나는데 이는 증가되는 물유량은 노즐에서 무

화가 약해지고 이에 따라 반응가스와 물의 접촉면은 줄어들게 된다(Yan *et al.*, 2006). 또한 플라즈마 반응기 내부온도가 증가된 물에 의해 43°C까지 떨어져 가스의 반응에 필요한 온도에 미치지 못하기 때문이다(Du *et al.*, 2007).

3.4 전력변화

그림 7은 톨루엔의 주입농도, 주입유량 및 물 주입량을 165±12 ppm, 1.05 m³/hr, 102 mL로 고정한 상태에서 방전 전력을 0.35~1.37 kW로 변화시켜 실험한 결과이다. 방전전력이 1.37 kW일 때 톨루엔의 제거 효율과 에너지 효율은 최대 78.2%, 157.4 g/kWh를 나타냈다. 이는 기준조건에 비해 톨루엔의 제거

효율과 에너지 효율이 각각 2.9%, 10.8 g/kWh가 증가하였다. 방전 전력이 증가할수록 플라즈마 반응에 따른 전자의 밀도 및 활성 라디칼의 발생량이 증가하여 톨루엔의 분해반응이 증가한다. 따라서 톨루엔의 제거율과 Glidarc 워터젯 플라즈마 반응기 온도가 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

VOCs 중 톨루엔을 제거하기 위한 Glidarc 워터젯 플라즈마를 제작하여 톨루엔 주입농도, 가스주입량, 물 주입량, 전력변화를 영향 변수로 선정하여 반복실험을 통해 최적 제거 효율을 나타내는 조건을 확보하였다. 가장 높은 제거 효율을 나타낸 기준 조건은 톨루엔 주입농도 165 ± 15 ppm, 가스주입량 $1.05 \text{ m}^3/\text{hr}$, 물 주입량 102 mL, 방전 전력 1.18 kW일 때이다. 기준 조건에서 플라즈마 반응 후 배기 가스 온도는 $113 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

변수별 연구를 통한 톨루엔 제거 효율을 파악한 결과는 다음과 같다.

1) 톨루엔의 유입농도는 165 ppm일 때 65.4%의 제거효율로 가장 높게 나타났으며, 이후 주입농도가 증가하는 경우 평균 48%의 톨루엔 제거율을 보이며, 조금씩 감소하는 결과를 나타냈다.

2) 반응기 내 가스 주입량이 $1.05 \text{ m}^3/\text{hr}$ 이상에서는 반응시간이 짧아지고 유량 증가에 따른 냉각 현상으로 반응 온도의 감소로 인해 미반응 톨루엔의 배출농도가 유입 농도 대비 상대적으로 증가하고 이에 따라 톨루엔 제거 효율이 낮게 나타나는 결과를 나타냈다.

3) 반응기 내 물 주입량이 102 mL일 때 톨루엔의 제거 효율은 최대 75.3%를 나타냈으며, 주입되는 물은 반응가스의 용해, OH과 HO_2 라디칼의 생성 그리고 UV 발생원으로 톨루엔을 제거한다. 주입량이 100 mL 이상에서는 노즐에서 무화가 약해지고 이에 따라 반응가스와의 물의 접촉면은 줄어들게 되어 톨루엔 제거 효율 및 에너지 효율이 낮게 나타나는 결과를 나타냈다.

4) 플라즈마 방전 전력을 증가할수록 톨루엔의 제

거 효율과 에너지 효율은 증가하였다. 이는 충분한 에너지를 가진 전자의 밀도 및 활성 라디칼이 증가하여 톨루엔의 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 김조천(2006) 국내의 휘발성유기화합물(VOC) 현황 및 관리기술, 한국대기환경학회지, 22(6), 743-757.
- 김학준, 한방우, 김용진(2007) 플라즈마를 결합한 바이오 트리클링 시스템에 의한 휘발성 유기물질의 제거, 한국대기환경학회지, 23(6), 727-733.
- 문승일(2003) VOCs 제거에 따른 플라즈마/촉매 시너지효과에 관한 연구, 대한환경공학회지, 25(7), 810-815.
- 최금찬, 조정구, 박석출, 김찬훈, 정찬훈(2001) Non-thermal Plasma와 TiO_2 광촉매 산화반응을 이용한 VOCs 처리, 대한환경공학회지, 23(12), 1997-2004.
- Burlica, R., J.K. Michael, C.F. Wright, J.C. Ronald, and R.L. Bruce(2004) Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges, Journal of Electrostatics, 62, 309-321.
- Czernichowski, A. (1994) Gliding arc. application to engineering and environment control, Pure & Appl. Chem, 66(6), 1301-1310.
- Du, Ch.M., J.H. Yan, and B. Cheron (2007) Decomposition of toluene in a gliding arc discharge plasma reactor, Plasma Source Sci. Technol., 16, 791-797.
- Durme, J.V., J. Dewulf, C. Leys, and H.V. Langenhove (2008) Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review, Applied Catalysis B: Environmental, 78, 324-333.
- Grossmannova, H., C. Miroslav, and K. Frantisek (2007) High-molecular products analysis of VOC destruction in atmospheric pressure discharge, Journal of Physics: Conference Series 63.
- Lee, H.M. and M.B. Chang (2003) Abatement of gas-phase p-xylene via dielectric barrier discharges, Plasma Chem. Plasma Process, 23, 541-548.
- Yan, J.H., Ch.M. Du, X.D. Li, B.G. Cheron, M.J. Ni, and K.F. Cen (2006) Degradation of phenol in aqueous solutions by gas-liquid gliding arc discharges, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 26(1), 31-41.