

저온 플라즈마를 이용한 휘발성 유기화합물의 분해에 관한 연구

목영선 · 이호원 · 현영진

제주대학교 환경연구소

Destruction of a Volatile Organic Compound Using Pulsed Plasma Discharge Process

Young Sun Mok, Ho Won Lee and Young Jin Hyun

Environmental Research Institute, Cheju National University
690-756, 1, Ara-dong, Cheju City, Cheju-Do, Korea

Abstract

A non-thermal plasma process using pulsed corona discharge was applied to the destruction of a volatile organic compound (propene). Propene was found to be easily destroyed by this process, and the destruction efficiency was proportional to the supplied power while it was in inverse proportion to the initial propene concentration. Ethane and formaldehyde were detected at the reactor outlet, but the concentrations of such byproducts were negligible. The destruction rate equation (first order in terms of propene concentration) and the rate constant ($6.75 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ W}^{-1}$) proposed were validated by the comparison between the calculations and experimental data. The increases in the contents of oxygen and water vapor decreased the pulse energy delivered to the plasma reactor. At the initial concentration of $5.85 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, the average energy requirement to destroy one molecule of propene was in the range of 26 to 47 eV according to the amount of propene destroyed, which is relatively low value, compared with that of nitric oxide (NO).

I. 서 론

황산화물 (SO_x), 질소산화물 (NO_x), 휘발성유기화합물 (VOCs), 염화불화탄소 (CFCs) 등으로 대별되는 대기오염물질은 산성비, 지구온난화, 광화학스모그 및 오존층 파괴의 원인으로 알려져 있다. 최근 들어 대기환경의 보전과 관련하여 선진국을 중심으로 각국간의 협약이 점차 강화되고 있으며, 우리 나라도 OECD 국가의 일원으로 이러한 국제적 움직임에 대응하지 않을 수 없다. 이와 같은 추세로 미루어 볼 때, 21세기에는 산업고도화와 더불어 인류의 생존과 직결되는 대기오염 제어기술에 대한 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다. 또한, 선진국의 환경보호정책에 입각한 무역장벽 극복을 위해서도 대기오염 제어기술 분야는 그 중요성이 점차 부각될 것으로 예상된다.

다양한 산업공정 및 유기용제를 사용하는 작업장에서 대기중으로 방출되는 VOC는 장기간의 생체 실험을 통하여 많은 종류의 물질이 기형성, 발암성인 것으로 판명되었으며, VOC는 질소산화물과 더불어 오존과 같은 광화학 옥시던트 (photochemical oxidants)와 2차 에어로졸을 생성시키는 전구 물질로 작용해, 그 자체의 유해성 뿐만아니라 2차 오염물질을 생성시킨다는 점에서 중요한 대기오염물질로 인식되고 있다. 그러나, 이러한 VOC의 심각한 문제점에도 불구하고, 현재 그 방지 대책은 물론 현황 파악조차도 제대로 이루어지지 않은 실정이다.

현재 광화학 스모그의 원인 물질중 하나인 질소산화물에 대해서는 선택적 촉매 환원법 (Selective Catalytic Reduction, SCR), 선택적 무촉매 환원법 (Selective

Non-Catalytic Reduction, SNCR) 등 다양한 처리공정이 실용화되어 있으나, VOC 처리의 경우는 상대적으로 연구가 활발히 이루어지지 못하였다. VOC의 배출을 억제하기 위해 개발된 기술로는 환기 및 후드를 사용한 국소배기 등의 소극적 방법과 활성탄 흡착, 흡수공정, 촉매소각, 열소각 등이 있는데, 이러한 기존의 기술은 흡착제나 흡수제의 재생, 보조연료의 사용, 촉매산화를 위한 배가스 가열, 촉매의 수명 등 많은 문제점을 가지고 있어 실 적용에 어려움이 있는 것으로 보고되고 있다. 따라서, 실제 산업시설에 적용이 용이하고 기술적 경제적 측면에서 기존 공정의 문제점을 개선/보완할 수 있는 새로운 공정이 개발되어야 할 필요성이 있다.

VOC의 분해에 많이 이용되는 저온 플라즈마 공정은 선-판형 (wire-plate) 또는 선-원통형 (wire-cylinder)의 전극 구조에서 펄스 고전압을 이용하여 스트리머 코로나 방전 (streamer corona discharge)을 일으키는 펄스 코로나 방전 공정과 전극사이에 유전체 장벽 (dielectric barrier)이나 펠렛 (pellet) 형태의 유전체를 충전시키고 전력을 교류 인가하는 유전체 장벽 방전 공정이 있다 (Futamara *et al.*, 1997&1999; Mok *et al.*, 1998). 이렇게 했을 때, 반응기내에서 강력한 방전이 일어나 VOC를 분해할 수 있는 여러 가지 활성종(active species)이 발생된다 (Nifuku *et al.*, 1997; Oda *et al.*, 1996; Ogata *et al.*, 1999; Yamamoto *et al.*, 1999). 저온 플라즈마 기술은 다양한 종류의 VOC를 고효율로 제거할 수 있을 뿐만아니라, 상온/상압하에서 가동되므로 운전비가 저렴하고, 연소공정에서 배출되는 SO_x 나 NO_x 를 동시에 처리할 수 있는 장점이 있다.

또한 장치가 간단하여 초기 투자비가 작고, 다양한 개소에 큰 어려움 없이 적용이 가능하며, 최근 미국, 일본 등 선진국에서 매우 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 펄스 고전압 발생장치와 선-원통형 반응기로 구성된 저온 플라즈마 공정을 VOC의 일종인 프로펜의 분해에 적용하였다. 본 연구의 목적은 1) VOC 분해 생성물의 종류와 양을 분석; 2) 산소나 수분과 같은 배기가스 구성성분이 방전에너지에 미치는 영향을 파악; 3) VOC 분해속도식 및 속도상수를 결정; 4) 투입전력 및 초기농도변화에 따른 VOC 분해효율 평가 등이다. VOC 분해효율은 반응기에 투입된 전력(에너지)에 관련되는 것으로 보고되고 있으므로 투입 전력 변화에 따른 VOC 분해효율을 살펴보고, 산소나 수분 등 배기가스를 구성하는 주요 성분이 방전 에너지에 미치는 영향을 검토하였다. 휘발성 유기화합물의 분해 생성물은 대부분 CO_2 , CO 로 예상되지만, 인체에 유해한 2차 오염물질의 발생 가능성이 있으므로, 반응기구 해석 및 정성/정량 분석이 필요하다. 또한, 펄스 코로나 방전의 VOC 분해 성능 파악을 위하여 에너지 효율 측면의 계산을 하였고, 농도관점에서 1차 반응을 가정하여 프로펜 분해 속도상수 (rate constant)를 산출

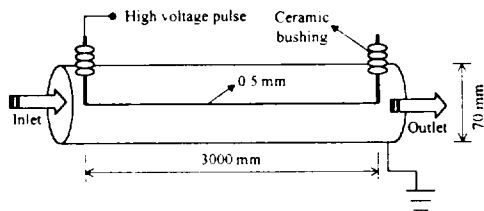


Fig. 1 Schematic diagram of the plasma reactor with wire-cylinder electrode combination

하고, 산출된 속도상수의 타당성을 알아보기 위하여 실험데이터와 비교하였다.

II. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 선-원통형 플라즈마 반응기의 개략도이다. 가운데 있는 금속선 (stainless steel, 외경: 0.5 mm)과 바깥쪽의 실린더 (carbon steel, 내경: 70 mm)는 각각 양극 (anode)과 음극 (cathode)으로 작용하며, 양성 펄스 고전압은 0.5 mm 금속선에 인가되고 실린더는 접지되어 있다. 반응기의 유효길이 즉, 스트리머 코로나 방전이 일어나는 길이는 3 m이다.

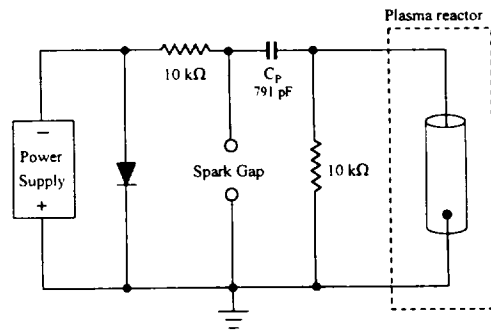


Fig. 2 Circuit of the spark-gap high voltage pulse generator.

Fig. 2는 고전압 펄스 발생장치의 회로이다. 음의 직류 고전압 발생장치(negative dc high voltage power supply) (Glassmann High Voltage Inc.)가 10 kohm 저항을 통해 캐패시터 C_p (791 pF)를 충전하게 되면 전압이 상승하며 스위치로 작용하는 스파크-갭 (spark-gap)의 절연과괴 전압에 도달한다. 이때 스파크 갭 스위치가 순간적으로 단락되어 캐패시터에 충전되어 있던 에너지가 빠르게 반응기로

전달되는데, 펄스형의 전압파형이 관찰된다. 반응기에 병렬로 설치된 저항 (10 kohm)은 코로나 전류가 흐른 후 반응기에 남아있는 공간전하를 소모시키도록 하는 역할을 한다 (Mok *et al.*, 1998).

전압은 감쇠비 1000:1의 고전압 프로브 (Tektronix P6015)를 이용하여 300 MHz 디지털 오실로스코프로 측정하였고, 전류 측정을 위한 장비로는 변류기 (Tektronix CT-4), 전류 프로브 (Tektronix A6302) 그리고 전류 증폭기 (Tektronix AM503B)를 사용하였다. 변류기 CT-4는 전류 프로브의 측정범위를 확장하는 장비로서 20:1 또는 1000:1로 전류를 감쇠시킬 수 있다. 전류 프로브는 그것에 의해 측정된 전류를 증폭시키는 전류 증폭기에 연결되어 있으며, 측정된 전류신호를 전압신호로 변환시켜 디지털 오실로스코프 (Tektronix TDS 620B)에서 읽을 수 있도록 하는 장비이다. 전압과 전류는 각각 방전극 (금속선)과 집지에서 측정되었으며 플라즈마 반응기에 투입된 에너지는 전압과 전류 파형으로부터 다음 식에 의해 계산되었다.

$$E_p = \int_0^t V I dt' \quad (1)$$

여기서 E_p 는 펄스당 반응기에 투입된 에너지 (방전에너지)이며, V 는 펄스전압, I 는 펄스전류 그리고 t 는 펄스폭 (pulse width)을 나타낸다. 스파크 갭 펄스 발생 장치의 특성상, 각각의 펄스는 약간 다른 전압, 전류 파형을 나타내므로 약 1,000개 가량의 획득된 파형을 평균하여 에너지 계산에 이용하였다. 펄스발생장치에 있는 캐패시터는 직류 25 kV로 충전되었으며,

펄스반복율 (pulse repetition rate)은 10에서 38 Hz (pulses/s) 범위에서 변화되었다.

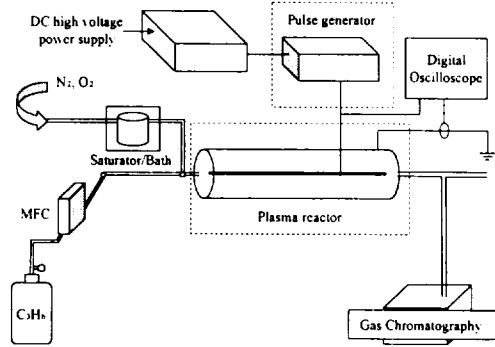


Fig. 3 Experimental apparatus for the destruction of propene.

주성분이 N_2 , O_2 , H_2O 인 모사 가스 (simulated gas stream)는 Fig. 3과 같이 플라즈마 반응기의 입구로 주입되며, 그 유량은 $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ 이다. 총 유량의 변화 없이 질소 (N_2)와 산소 (O_2)의 함량은 로타미터에 의해 조절되었고, 프로펜의 농도는 유량조절장치 (mass flow controller) (Model 1179, MKS Instruments, Inc.)에 의해 일정하게 유지되었다. 수분 (H_2O) 함량은 온도변화에 따른 증기압 변화를 이용하여 조절되었다. 즉, 물병이 담겨져 있는 항온조 (water bath)의 온도를 조절하면서 모사가스를 물병에 통과시켜 포화상태가 되도록 하여 수분함량을 조절하였다.

프로펜 분해 생성물의 정성분석을 위해 Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (Platform II, Micromass UK, Ltd.)와 DB-5 capillary column ($50 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.33 \mu\text{m}$) (J&W Scientific)을 이용하였고, 규명된 분해 생성물의 농도 및 미분해 프로펜 농도는 불꽃 이온화 검출기 (FID)

와 열전도도 검출기 (TCD)를 구비하고 있는 Gas Chromatography (Hewlett Packard 5890)를 이용하여 분석하였다. C_2H_6 , C_3H_6 와 $HCHO$ 의 분석에는 Porapak N (All Tech)을 충전한 스테인레스 강 컬럼 (길이 6 ft, 지름 1/8 in)을 이용하였다. 검출기로는 FID를 사용하였으며, Gas Chromatography 오븐 온도는 5분간 313 K로 유지하였고, 20 K/min의 속도로 454 K로 증가되었다.

III. 결과 및 고찰

1. 전압 및 전류 파형

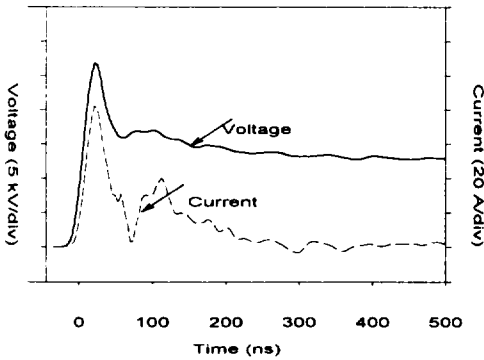


Fig. 4 Typical voltage and current waveforms.

Fig. 4는 펄스발생장치의 캐패시터가 25 kV로 충전되었을 때의 펄스전압과 펄

스전류의 파형을 나타낸다. 펄스 고전압이 방전극 (금속선)에 인가되면 플라즈마 반응기가 충전되며 전압이 상승한다. 방전극과 외부 실린더 사이의 전압이 코로나 개시전압 (corona onset voltage)에 이르면 방전극으로부터 시작되는 스트리머 코로나가 생성되어 실린더 방향으로 전파된다. 코로나 방전이 일어나면 전압의 강하가 관찰되는데, 피크 전압 (peak voltage)은 27 kV, 전압상승시간 (voltage rising time)은 1.3 kV/ns이고 피크 전류 (peak current)는 80 A이다. 펄스 전압은 수십 마이크로초간 지속되는데 반해 펄스 전류의 폭은 약 200 ns로서 코로나 방전이 이 시간 이내에 종료된다는 것을 알 수 있다.

2. 전압과 전류 파형에 미치는 산소 및 수분 함량의 영향

Table I은 산소함량 변화에 따라 플라즈마 반응기에 투입된 에너지의 변화를 나타낸다. 산소함량이 변하게 되면 피크 전류, 펄스폭, 전압상승시간과 같은 펄스의 특성이 변하게되며, 이러한 변화는 궁극적으로 플라즈마 반응기에 전달되는 에너지에 영향을 준다. 질소 (N_2)의 이온화 포텐셜 (15.5 eV)은 O_2 (12.1 eV)와 H_2O (12.6 eV)에 비해 상대적으로 매우

Table I. Energy delivered to the reactor at different O_2 content.

| O_2 content, %(v/v) | energy/pulse, mJ |
|-----------------------|------------------|
| 0 | 110.5 |
| 2 | 130.2 |
| 6.5 | 122.9 |
| 10 | 114.8 |
| 20 | 90.4 |

크며 (Mizuno *et al.*, 1986), 이러한 큰 이온화 포텐셜로 인해 산소가 전혀 없을 때 반응기에 투입된 에너지는 산소가 2%(v/v) 존재할 때 보다 작다. 그러나, 산소 함량을 더 증가시키면 반응기에 투입된 에너지를 감소시킨다. 산소함량의 증가에 따라 에너지가 감소되는 이유는 산소의 전자 흡착 계수 (electron attachment coefficient)가 매우 크기 때문이다 (Gallimberti, 1988). 즉, 산소가 많을 때 전자의 숫자가 감소되므로 펄스 전류가 감소되는 결과가 된다. 펄스 전류의 감소는 식 (1)에서 보는 바와 같이 반응기에 투입되는 에너지를 감소시켜 VOC 분해 효율을 떨어뜨리게 된다.

플라즈마 반응기에 투입되는 에너지는 수분함량의 증가에 따라 조금씩 감소된다. 수분함량이 0%(v/v), 2%(v/v), 5%(v/v)일 때, 반응기에 투입된 에너지는 각각 102, 90.4, 84 mJ이었다. Dissociative attachment로 알려진 반응 ($e+H_2O \rightarrow OH+H$)은 수분함량 증가에 따른 에너지 감소를 설명할 수 있을 것이다 (Lowke and Morrow, 1995; Gallimberti, 1988). 수분이 전자를 소모시키며 해리되므로 결국 펄스 전류가 감소하고, 펄스전류 감소는 에너지 감소의 결과가 된다. 그러므로 펄스 반복율이 같더라도 다음 식으로 표현되는 공급전력 (P)은 감소하게 된다.

$$P = fE_p \quad (2)$$

여기서 f 는 펄스반복율이다. 휘발성유기 화합물의 분해에 이용되는 다양한 종류의 라디칼 (O, OH, O₃ 등)의 생성농도는 공급된 전력에 비례하므로 산소나 수분의 함량이 바뀌면 분해속도가 달라지게 된다.

3. 펄스반복율에 따른 프로펜 분해 효율 및 분해 생성물

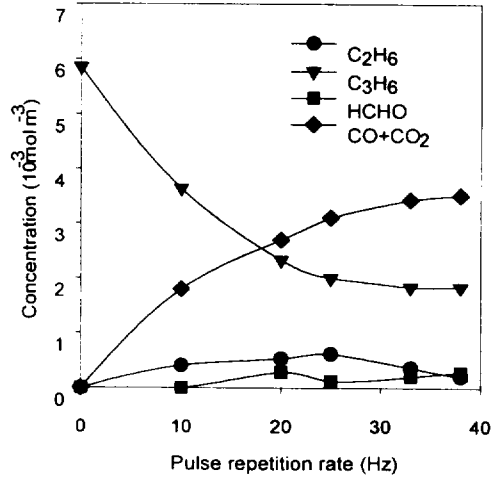


Fig. 5 Concentrations of propene and byproducts as a function of pulse repetition rate. (H₂O : 2%(v/v); O₂ : 20%(v/v), Ep : 90.4mJ, Q=0.6 m³/h).

Fig. 5는 초기농도 $5.85 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 의 프로펜이 반응기에 주입되었을 때 펄스반복율의 함수로서 프로펜의 분해 성능을 나타낸다. 프로펜이 분해되었을 때, 완전하게 산화되어 CO와 CO₂가 생성되는 것이 가장 바람직한 형태이나, 실제로는 다양한 유해 부산물이 발생될 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 본 실험 조건에서는 프로펜이 완전하게 분해되지 않았고 적은 양이나마 C₂H₆와 HCHO가 반응기 출구에서 검출되었다. 생성물중에서 C₂H₆는 반응도중 발생한 메틸 라디칼 (CH₃)이 재결합되어 생긴 것으로 판단되며, HCHO는 메톡시 라디칼 (CH₃O)과 산소 (O₂)와의 반응으로부터 생성된 것으로 판단된다. 이러한 부산물의 발생을 설명하기 위해 Table II에 반응기구를 제

Table II. Decomposition of methyl, methoxy and acetyl radicals

| reactions | rate constants at 298 K | reaction no. |
|---|----------------------------------|--------------|
| $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$ | $8.0 \times 10^{-31} [\text{M}]$ | (3) |
| $\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ | 7.6×10^{-12} | (4) |
| $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$ | 5.6×10^{-12} | (5) |
| $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 1.6×10^{11} | (6) |
| $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3$ | 5.0×10^{-12} | (7) |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ | 1.4×10^{11} | (8) |

Cited from Atkinson *et al.* (1992); Unit: cm^3/s ; M: three-body reaction partner

시하였다. 프로펜이 코로나 방전하에서 분해되었을 때 발생하는 주요 라디칼에는 메틸 (CH_3), 메톡시 (CH_3O), 아세틸 (CH_3CO) 그리고 아세트알데히드 (CH_3CHO) 등이 있다 (Mok and Nam, 1999). 이러한 라디칼의 생성은 프로펜과 OH, O, O_3 등과의 반응에 기인한다 (Seinfeld, 1975). 따라서, CH_3 , CH_3O , CH_3CO , CH_3CHO 의 발생 양은 프로펜의 농도와 투입된 에너지에 비례한다.

CH_3O 는 Table II에 제시된 바와 같이 산소와 반응하여 HCHO를 발생시킬 수 있으며, CH_3 는 재결합하여 에탄을 생성할 수 있다. HCHO는 OH 라디칼과 반응하면 HCO를 생성하는데 HCO는 산소에 의해 CO로 전환된다. 아세트알데히드 (CH_3CHO)는 OH 라디칼과 반응하여 CH_3CO 를 만들며 이는 산소와 반응했을 때 CH_3CO_3 로 산화되고 최종적으로 CO_2 를 방출한다.

프로펜의 분해생성물중에서 에탄은 광화학 반응성이 매우 낮아 휘발성유기화합물로 취급되지 않으나 HCHO는 그 유해성이 문제가 될 수 있다. 그러나 반응 (4), (5)에서 보는 바와 같이 충분한 에너지가 공급되거나 가스의 체류시간을 감소

시키면 궁극적으로 CO로 전환될 것이다.

여기서 충분히 논의되지는 않았지만, 프로펜으로부터 많은 중간 생성물들이 발생될 수 있기 때문에 위에 언급한 것 이외에도 다양한 반응들이 일어날 수 있다. 그러나, 생성물 (CO, CO_2 , 에탄, 포름알데히드)로 보아, Table II에 제시한 반응들이 주요 반응이라고 판단된다.

4. 프로펜의 농도가 분해반응속도에 미치는 영향

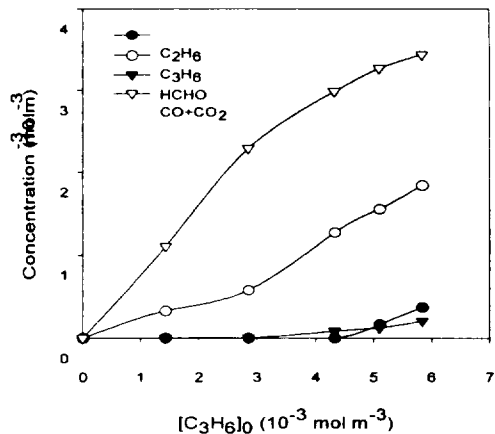


Fig. 6 Effect of the initial propene concentration on the destruction. (H₂O: 2 % (v/v); O₂: 20% (v/v), Ep: 90.4 mJ, Q=0.6 m³/h).

Fig. 6은 반응기 입구에 주입되는 프로펜의 초기농도를 변화시켰을 때, 출구에서의 프로펜 농도와 생성물인 CO, (CO+CO₂), HCHO, C₂H₆의 농도를 나타낸다. 모든 조건이 동일할 때 단위 펄스 당 발생하는 O, OH, O₃ 등 프로펜을 분해할 수 있는 활성화된 성분들의 농도는 일정하다. 따라서, 초기 프로펜 농도가 높을 때 분해효율이 떨어져 미반응된 프로펜이 많게 된다. 그러나, 반응속도 측면에서 봤을 때는 프로펜 농도가 높을 때 높은 반응속도가 나타날 것이므로 분해된 절대량은 많아지게 되고, 분해 생성물의 양 또한 많아진다.

5. 프로펜 분해반응속도 상수

축방향 혼합 (axial dispersion)을 무시하고, Fig. 1과 같은 선-원통형 반응기에서의 흐름을 plug flow라고 가정을 하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$-\frac{dC_i}{dz} = -r_i v \quad (9)$$

여기서 C_i는 프로펜의 농도, z는 임의의 위치, -r_i는 프로펜의 분해속도, v는 유속을 나타낸다. 임의의 위치까지 머무른 시간 τ는 z/v와 같으며 식 (9)는 다음과 같이 변형된다.

$$-\frac{dC_i}{d\tau} = -r_i \quad (10)$$

플라즈마 반응기에서 프로펜의 분해속도가 프로펜 농도와 코로나 방전에 의해 발생하는 활성화종들의 농도 (O, OH, O₃

등의 농도)에 비례할 것이다. 여기서, 활성화종들의 농도는 투입전력에 비례하므로 다음과 같은 관계가 얻어진다.

$$-r_i = k C_i P \quad (11)$$

여기서, k는 반응속도상수이고 단위는 s⁻¹W⁻¹이다. 따라서, 식 (10)은 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$-\frac{dC_i}{d\tau} = k C_i P \quad (12)$$

$$\ln \frac{C_{i,0}}{C_{i,f}} = k\tau' P \quad (13)$$

여기서 τ'은 공간시간 (space time), C_{i,0}와 C_{i,f}는 각각 반응기 입, 출구에서의 프로펜 농도를 나타낸다. 식 (13)을 구하고자하는 k에 대해 정리하면,

$$k = \frac{1}{\tau' P} \ln \frac{C_{i,0}}{C_{i,f}} \quad (14)$$

식 (14)를 이용하여 Fig. 5와 Fig. 6의 분해 데이터를 정리하면 Table III과 같다.

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)에는 Table III에서 얻어진 반응속도상수와 식 (13)을 이용하여 계산된 결과를 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 계산결과와 실험결과가 비교적 잘 일치하고 있는데, 이는 본 연구에서 제시된 반응속도식 (11)과 Table III에서 얻어진 반응속도상수가 타당함을 나타낸다고 볼 수 있다.

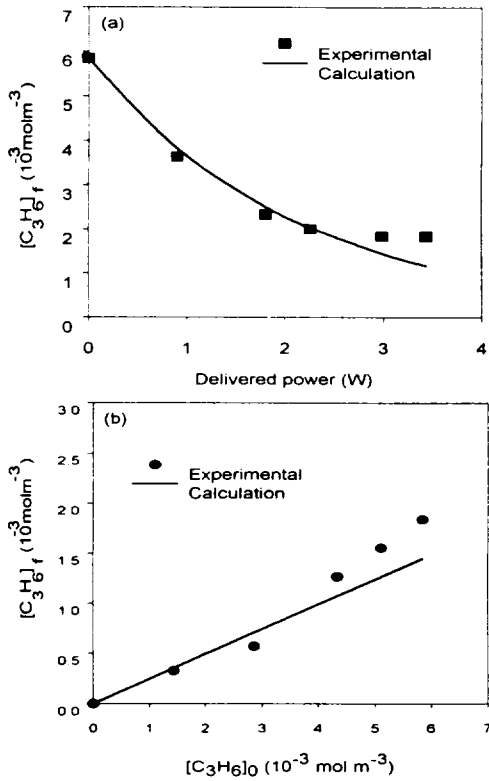


Fig. 7 Comparison between the experimental and calculation results.
 (a) Effect of the discharge power on the destruction of propene.
 (b) Effect of the initial concentration on the destruction.

6. 프로펜의 분해를 위한 에너지 요구량

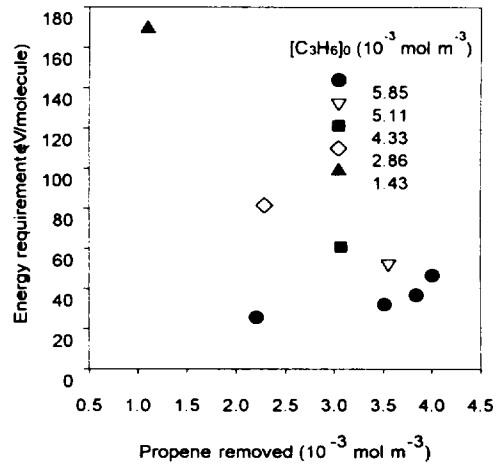


Fig. 8은 프로펜 1분자를 제거하기 위하여 요구되는 에너지요구량을 나타낸 것이다. 먼저, 초기농도가 동일할 경우에는 제거량이 많아질수록 에너지요구량이 커지는데, 이 이유는 프로펜의 농도감소에 따라 O, OH, O₃와 같은 활성종과의 반응확률이 떨어지기 때문이다. 즉, 식 (11)과 같이 표현되는 반응속도는 프로펜의 농도감소에 따라 느려져서 제거량이 많아질수록 평균 에너지요구량이 증가하

Table III. Observed propene decomposition rate constant.

| $C_{i,0}$ (mol m ⁻³) | $C_{i,0}/C_{i,f}$ | Space time (s) | P (W) | k (s ⁻¹ W ⁻³) |
|----------------------------------|-------------------|----------------|---------|--|
| 5.85×10^3 | 1.6067 | 69.3 | 0.904 | 7.57×10^{-3} |
| 5.85×10^3 | 2.5088 | 69.3 | 1.808 | 7.34×10^{-3} |
| 5.85×10^3 | 2.9180 | 69.3 | 2.260 | 6.84×10^{-3} |
| 5.85×10^3 | 3.1778 | 69.3 | 2.983 | 5.60×10^{-3} |
| 5.11×10^3 | 3.2895 | 69.3 | 2.983 | 5.76×10^{-3} |
| 4.33×10^3 | 3.4194 | 69.3 | 2.983 | 6.00×10^{-3} |
| 2.86×10^3 | 5.0000 | 69.3 | 2.983 | 7.79×10^{-3} |
| 1.43×10^3 | 4.3750 | 69.3 | 2.983 | 7.14×10^{-3} |
| Average | | | | 6.75×10^{-3} |

게 되는 것이다. 그림에서 보면 $2.21 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 의 프로펜을 제거하는데는 평균적으로 26 eV/molecule이 소요되나, $4.09 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 의 제거량을 얻기 위해서는 47 eV/molecule이 필요함을 알 수 있다. 마찬가지로 프로펜 초기농도가 감소되어도 반응속도가 느려져 에너지요구량이 커지는데, 초기농도가 $1.43 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 일 경우에는 겨우 $1.10 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 을 제거하는데에도 평균적으로 170 eV/molecule이 소요된다. 그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 초기농도가 증가될수록 평균적인 에너지요구량이 점차 감소하게 된다. 본 연구의 실험조건과 다르기는 하나, Hsiao 등 (1996)은 초기농도 $2.04 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ (500 ppm)인 프로펜의 분해율이 투입전력에 정비례하여 증가한다는 가정하에 에너지요구량을 154 eV/molecule로 추정하였는데, 이 결과는 본 연구에서의 결과보다 훨씬 높은 수치이다. 이렇게 높은 수치가 나타난 이유는 OH나 오존 등의 영향을 무시한 채 O, O(¹D) 그리고 N 라디칼에 의해서만 프로펜이 분해된다고 가정하였기 때문으로 판단된다. 문헌에 의하면 이러한 공정을 이용하여 NO를 제거할 때 1 분자당 약 50 eV 가량의 에너지가 소요된다고 보고하고 있다 (Civitano, 1993; Smulder *et al.*, 1996). 그러나, 본 연구결과에 의하면 프로펜의 분해에는 이 보다 더 적은 에너지를 필요로 하므로 NO 제거공정 보다도 더 실용화 가능성이 높은 것으로 판단된다.

IV. 결 론

- 1) 질소산화물과 비교했을 때, 휘발성유기화합물의 일종인 프로펜은 펄스 코로나를 이용하는 저온 플라즈마 공정에서 비교적 쉽게 분해되었다. 분해효율은 초기농도에 반비례하고 투입된 전력에 비례하는 것으로 나타났다.
- 2) 프로펜의 분해생성물로는 에탄과 포름알데히드가 검출되었으며, 이 중에서 유해성이 있는 포름알데히드의 발생량은 무시할 만 하였다.
- 3) 본 연구에서 제시한 프로펜의 분해 반응속도식 (농도관점에서 1차) 및 속도상수 ($6.75 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ W}^{-1}$)는 실험결과와의 비교에 의해 타당성이 입증되었다.
- 4) 프로펜의 분해효율은 투입된 에너지에 비례하는데, 산소와 수분함량의 증가는 펄스 에너지를 감소시키는 것으로 나타났다.
- 5) 프로펜 초기농도가 $5.85 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 이었을 때, 제거율에 따라 26-47 eV/molecule의 에너지가 소요되었는데, 이는 질소산화물의 제거에너지와 비교하여 작은 값이었다.

감사의 글

본 연구는 2000년 제주대학교 발전기금 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참고문헌

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A.,

- Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 1125-1568, 1992.
- Civitano, L., Industrial application of pulsed corona processing to flue gas. In *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*; Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1993; pp 103-130.
- Futamura, S. *et al.*, Mechanisms for formation of inorganic byproducts in plasma chemical processing of hazardous air pollutants, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35** (4), 760-766, 1999.
- Futamura, S. *et al.*, The dependence of non-thermal plasma behavior of VOCs on their chemical structures, *J. Electrostatics*, **42**, 51-62, 1997.
- Gallimberti, I. Impulse corona simulation for flue gas treatment. *Pure Appl. Chem.* **60**, 663-674, 1988.
- Hsiao, M. C., Merritt, B. T., Penetrante, B. M., Vogtlin, G. E. and Wallman, P. H., Plasma assisted oxidation of propene, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1** (1), 79-84, 1996.
- Lowke, J. J. and Morrow, R. Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 661- 671, 1995.
- Mizuno, A., Clements, J. S., Davis, R. H., A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **22**, 516-522, 1986.
- Mok, Y. S. and Nam, I., Removal of nitric oxide in a pulsed corona discharge reactor, *Chem. Eng. Technol.*, **22** (6), 527-532, 1999.
- Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I., Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26** (5), 1566-1574.
- Nifuku, M. *et al.*, A study on the decomposition of volatile organic compounds by pulse corona, *J. Electrostatics*, **40&41**, 687-692, 1997.
- Oda, T. *et al.*, Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing-SPCP, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1), 118-124, 1996.
- Ogata, A. *et al.*, Decomposition of benzene using a non-thermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35** (4), 753-759, 1999.
- Seinfeld, J. H., *Air Pollution*; McGraw Hill: New York, 1975.
- Smulders, E. H. W. M. *et al.*, Pulsed power corona discharges for air pollution control, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26** (5), 1476-1484, 1998.
- Yamamoto, T. and Jang, B. W. L., Aerosol generation and decomposition of CFC-113 by the ferroelectric plasma reactor, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35** (4), 736-742, 1999.