

Non-thermal Plasma와 TiO₂ 광촉매 산화반응을 이용한 VOCs 처리

환경조사과

조 정 구

Simultaneous Decomposition of Volatile Organic Compounds by Non-thermal Plasma and TiO₂ Photocatalytic Oxidation

Environmental Research Division

Jeong-Gu Cho

Abstract

Ozone concentration increment and visibility reduction due to photochemical smog from VOCs have been increasingly major problems recently. This study has been carried out for evaluation of VOCs treatment let out at the industrial field using a Silent discharge process through process improvement and TiO₂ photocatalytic oxidation. And it was presented experimental results on the Silent discharge and TiO₂ photocatalytic oxidation processes at atmospheric pressure gas streams containing diluted concentrations of Benzene, Toluene, and Xylene out of VOCs. It has shown that each concentration, background gas, flowrate, and applied power have effected on three materials' decomposition and byproduct distribution. Analysis of Benzene, Toluene, Xylene and byproduct concentrations was carried out by GC-FID. Laboratory experiment shows that decomposition efficiency was in the order; Xylene, Toluene, and Benzene. This result was due to that ionization potential of each material effects on decomposition. And ozone generated from Silent discharge was reduced drastically by TiO₂ photocatalyst.

Key Words : TiO₂ photocatalytic oxidation, ozone, silent discharge

서 론

경제성장에 따른 자동차 운행의 급증이나 다양한 종류의 화학물질 사용량 증가에 따른 대기 중의 오존농도 증가와 시정 악화 등의 광화학 스모그 원인물질로서 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds)에 대한 관심이 증대되고 있다¹⁾. 대부분의 휘발성 유기화합물은 실내외 공기 중 어디에서나 검출될 수 있어 특정 직업과 상관없이 항시 노출될 가능성이 높은 물질이다. 이 중 일부 휘발성 유기화합물은 그 자체로도 인체에 유해하여 유기용제를 사용하는 작업장 근로자들에 대한 직업병 시비와 중독 문제도 일으키고 있다²⁾.

현재 연소 공정(Combustion Process), 촉매 산화(Catalytic Oxidation), 활성탄 흡착(Activated Carbon Adsorption), 바이오필터(Biofilter), 응축(Condensation), 막기술(Membrane Technology), 흡수(Absorption), 플라즈마 공정(Plasma Process), 자외선 산화(Ultraviolet Oxidation) 등이 휘발성 유기화합물의 제어기술로서 사용되고 있지만 실제 산업 현장에서 휘발성 유기화합물의 배출을 제어하기 위한 기술 보유 및 개발은 아직까지 미비한 단계에 있으며 보유기술의 현장적용 측면에서도 휘발성 유기화합물의 특이한 물리적 성질 때문에 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다.

이들 제어기술 중 비평형 저온 플라즈

마를 이용한 휘발성 유기화합물 처리기술은 실내공간에서의 국부적인 처리에 적합한 기술로 기존의 처리방식에서 발생할 수 있는 압력손실 등의 문제를 해결할 수 있고, 고효율로 처리할 수 있는 기술 중의 하나로써 운전 및 유지관리 면에서 유리한 점을 가지고 있다³⁾. 또한 TiO₂ 광촉매 산화법은 비교적 적은 에너지를 이용하여 오염물질을 처리할 수 있는 장점을 가진 획기적인 에너지 절감 기술로서 각광을 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 산업현장에서 다양하게 배출되고 있는 휘발성 유기화합물을 처리대상으로 선정하여 기존의 제어기술인 Nano-second의 펄스 전압을 인가한 Silent discharge공정과 TiO₂ 광촉매 산화반응을 조합하여 기존의 제어기술보다 효율적으로 휘발성 유기화합물을 처리하고, TiO₂ 광촉매 산화반응의 광원으로 자외선 Lamp 대신에 플라즈마 방전시의 광을 이용함으로써 전력절감 효과를 가짐과 동시에 기존의 Silent discharge의 문제점인 고농도의 O₃을 TiO₂ 광촉매 산화반응을 이용하여 효과적으로 처리하고자 한다.

실 험 방 법

1. 실험장치

1.1. 고전압 발생장치(High-Voltage Generator ; HVG)

고전압 발생장치는 고주파 스위칭 방식으로써 고압출력을 직접 Feed Back 하여 출력전압을 안정시키는 방식으로 제작하였으며, 1차 전압으로 110V 또는 220V를 입력하여 2차 전압(+) 0~60kV, 전류 0~10mA까지 조절이 가능하다.

1.2. 회전 스파크갭(Rotating Sparkgap Switch ; RSS)

스파크 갭의 재질은 스테인레스이며 직경 7mm, 길이 120mm의 원형봉으로써 회전원형봉과 고정원형봉 사이의 갭 간격은 최대한 가깝게 1mm간격을 유지하였으며 DC Motor에 의한 고속 회전시 갭간의 충돌을 방지할 수 있도록 제작하였다.

1.3. 반응기(Reactor)

실험에 사용된 반응기는 Fig. 1과 같이 Silent Discharge 반응기를 사용하였

으며 또한 TiO₂ 광촉매 산화반응기는 Silent discharge의 기본원리를 그대로 적용하며 Fig. 2와 같이 Discharge시 발생하는 자외선 광을 TiO₂ 광촉매 산화반응의 광원으로 이용할 수 있도록 고안된 반응기로 교체하여 사용하였다. 반응기의 직경은 20mm, 40mm로 Pyrex 재질이며 두 개의 유리관 사이에 평균 직경이 6mm인 구형 TiO₂를 채워 넣었다. 이렇게 해서 1차적으로 Plasma영역을 통과하면서 활성 라디칼종과 반응한 가스들이 Plasma의 자외선 광에 의해 활성화된 촉매층에서 2차 처리되어 최종적으로 배출된다.

2. 실험방법 및 조건

RSS를 통해 극도로 빠른 상승시간(30ns이내)을 가진 짧은 펄스파를 얻기 위해 변조시킨 (+)의 직류 Power Supply를 Fig. 1과 Fig. 2와 같은 반응기 내부의 Discharge Electrode와 연결

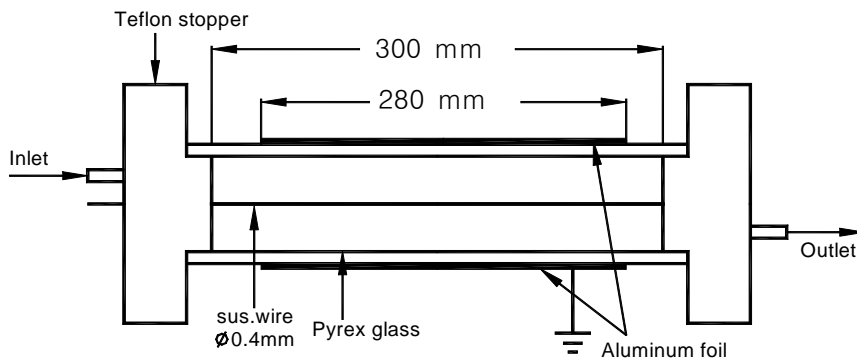


Fig. 1. The structure of silent discharge reactor.

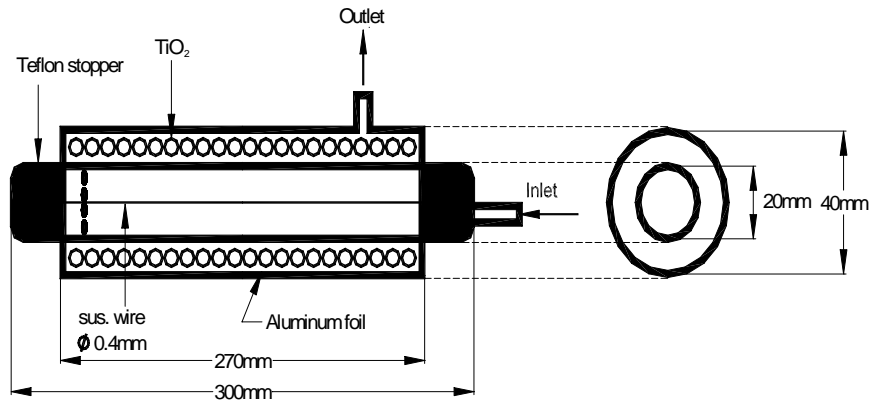


Fig. 2. The structure of photocatalytic oxidation reactor.

Table 1. Experimental condition of reactor

Experimental Conditions	Flow rate	1~2 l/min
	Applied voltage	DC 0~35kV
	Frequency	60Hz
	Temperature	25 ± 5 °C
Reactor Dimension	Property	Pyrex
	Diameter	20mm
	Thickness	2mm
	Length	300mm
	Discharge Electrode	SUS. Ø0.4mm

하여 장치를 구성하였다⁴⁾.

상온 · 상압 하에서 N₂와 Dry air를 Background gas로 하여 처리가스로 선정된 Benzene, Toluene, Xylene을 대상으로 TiO₂ 광촉매 산화반응기의 유무에 따른 처리효율 및 오존 생성량의 변화를 고찰하였다.

본 실험의 반응기 조건은 Table 1과 같다.

3. 측정 및 분석

3.1. 전압 · 전류 측정

인가전압 및 전류는 DC Voltage Meter와 DC Ampere Meter를 이용하여 측정하였으며 방전전압과 전류는 각각 Discharge Electrode에 의해 직접 연결시킨 High-Voltage Probe(Tektronix P6015A, 1000:1)와 Current Probe를 통

Table 2. Gas chromatography analysis conditions

Items	Conditions
Capillary column	HP-1, 30m×0.25mm×3.0 μ m film
Oven temperature	40°C (3min) to 130°C (2min) at 10°C/min
Injector temperature	200°C, Direct injection
Detector	FID
Detector temperature	250°C
Injection volume	1ml

해 오실로스코프(Tektronix TDS360, 200 MHz, 16Gs/s)상에서 펄스 전압 및 전류의 파형을 모니터링 하였다.

3.2. B.T.X.의 분석

모의 대상 가스의 초기농도 및 처리후의 농도를 GC-FID(HP 6890 series)를 사용하여 분석하였으며, GC 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

3.3. 오존(Ozone) 농도 측정

방전에 의해 반응기내에서 생성되는 오존은 반응기에 인가되는 전압과 반응기를 통과하는 Gas의 특성 및 유량 등의 인자에 따라 큰 차이가 있다. 따라서 조건의 변화에 따라 생성되는 농도를 측정하였으며, 오존의 농도는 검지관식 가

스측정기(실린더형 IRM)를 사용한 검지관법(Gastec 18L range 0.025~3ppm, 18M range 4~400 ppm)으로 측정하였다.

결과 및 고찰

1. Silent Discharge의 전압·전류 특성

1.1. 전압·전류 특성

Silent Discharge에 의한 가스 정화공정에서 화학적 산화반응의 증진을 위해 요구되는 전체 에너지 소비량은 Streamer 코로나 방전으로의 에너지 전환효

율에 의해 결정된다. Streamer 코로나 방전을 유도하고, 효율적인 전기회로를 설계하기 위해서는 전압·전류 특성을 파악하는 것이 필수적이다.

고전압 발생기(High-Voltage Power Supply)와 반응기(Silent Discharge Reactor)의 전압·전류 특성은 인가전압이 증가함에 따라 전류값이 증가한다. 또한 Power supply에서의 주입전력 P는 100% 방전극으로 전달되지 않고, Transformer의 손실전력 P_t , 회전 스파크 갭(Rotary Spark Gap)과 펄스 고전압회로에서의 손실전력 P_{RSG} , 방전전력 P_d 로 분산되며 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$P = P_d + P_t + P_{RSG}$$

- P_d : 방전전력(Discharge Power)
- P_t : Transformer의 손실전력
- P_{RSG} : 회전 스파크갭과 펄스 고전압 회로에서의 손실전력

Fig. 3은 본 실험에서 사용된 반응기의 주입전력과 방전전력의 비를 나타낸 것이다. 주입전력은 최고 20.4W, 방전전력은 최고 5.13W를 나타내었으며, 여기서 방전전력 P_d 는 주입전력 P의 약 30%를 보여주고 있다. 이는 고전압 발생기에서 인가된 주입전력이 100% 방전극으로 전달되는 것이 아니고, 펄스 고전압 회로와 스파크 갭에서의 손실 등으로 인하여 30% 정도의 전력이 반응기로 인가된 것을 알 수 있다.

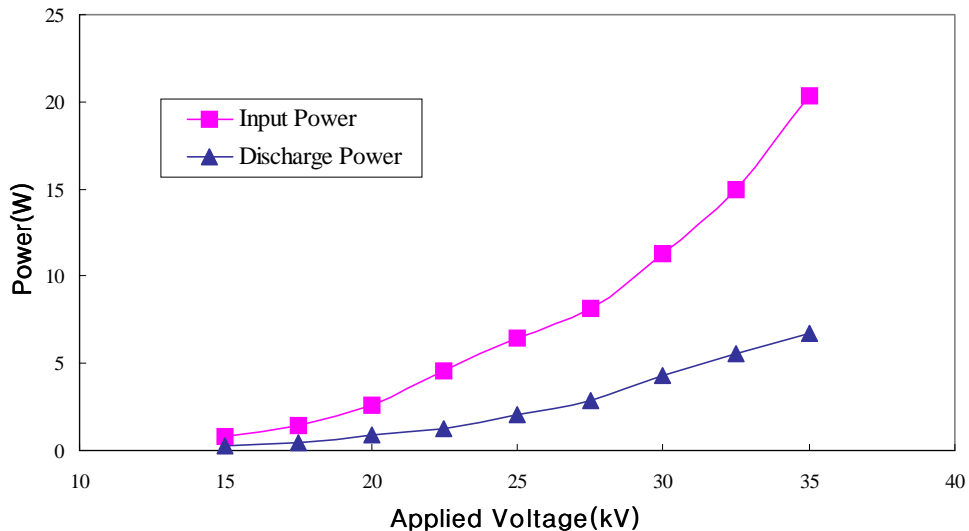


Fig. 3. The input power and discharge power as a function of applied voltage.

1.2. 펄스의 특성

화학적 산화의 증진을 위해 요구되는 전체에너지 소비량은 Streamer 코로나 방전으로의 에너지 전환효율에 의해 결정되므로 커패시터(capacitor) 내에 저장되어 있는 에너지를 효과적으로 Streamer 코로나 방전으로 전환시키기 위해서는 펄스의 특성을 아는 것이 필수적이다.

Streamer 코로나의 특성에 영향을 미치는 주요인자는 펄스전압 상승속도(Pulse voltage rise time), 펄스전압 소멸시간(Pulse voltage decay time), 피크 전압값(Peak value of voltage), 가스의 조성(Gas composition) 등이며 효과적인 Streamer 코로나를 형성하기 위해서는 1) 100~200 ns 이하의 펄스

상승 시간, 2) 1~10 μs 이하의 펄스 소멸 시간, 3) 10~20 kV/cm 이상의 최고 전체 강도 등의 펄스 인자가 필요하다. 그리고 극성에 의한 차이는 (+)펄스 전압을 인가하면 방전선의 축방향으로 접지전극을 향하여 Streamer 형태의 코로나가 넓은 지역에 분포하게 되지만, (-)펄스 전압에서는 국부적인 방전만이 발생한다. 따라서 본 연구에서는 (+)전압을 인가하였으며, 고전압 펄스의 전압, 전류를 오실로스코프로 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

(+)펄스 전압의 파형은 매우 빠르고, 폭이 좁은 펄스 특성을 갖고 있기 때문에 반응성이 좋은 O₃과 원자상 O 등의 라디칼이 다량 생성되므로 SO_x, NO_x, 먼지뿐만 아니라 VOCs 물질의 처리에

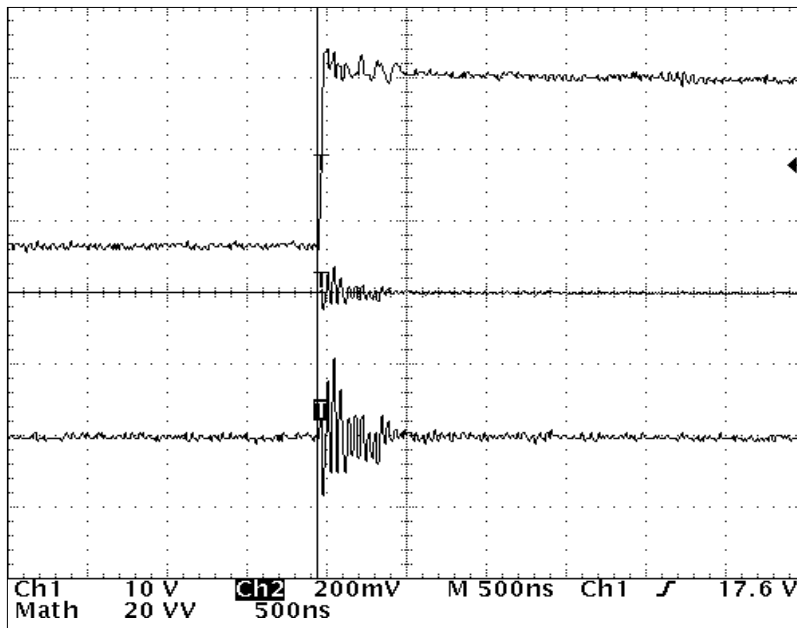


Fig. 4. Oscillograph of the square-wave high-voltage pulses

도 Silent Discharge 공정이 유용하다고 사료된다.

1.3. Silent Discharge 방전특성

Wire-cylinder형 반응기의 두 전극 사이에 Pyrex glass 재질의 절연벽을 설치하고, 화학반응에 필요한 에너지를 갖는 방전영역의 분포가 넓은 (+)전압을 인가하였으며, 또한 전자에 비해 질량이 큰 이온의 운동성(Mobility)에 의한 전자 에너지의 소비를 줄이기 위해 펄스 파형을 유도하였다.

본 연구에서 사용된 반응기는 인가전압의 상승과 함께 초기에는 암전류(Dark current)가 흐르고, 계속해서 분리된 높은 에너지 준위의 전자 및 이온

은 전자에너지의 이동을 통해 낮은 에너지 준위로 이동함과 동시에 푸른색(자외선 포함)의 발광현상이 일어남을 알 수 있었다.

2. Silent discharge 공정을 통한 VOCs 제거 효율 및 O₃의 생성

2.1. 각 물질의 농도변화에 따른 처리특성

Benzene, Toluene, Xylene의 초기 농도 변화에 따른 처리특성을 파악하기 위하여 Background gas로서 Dry air를 사용하여 초기유입농도를 각각 100ppm, 200ppm으로 변화를 주어 실험하였다. 이와 같은 농도를 설정한 이유는 Toluene과

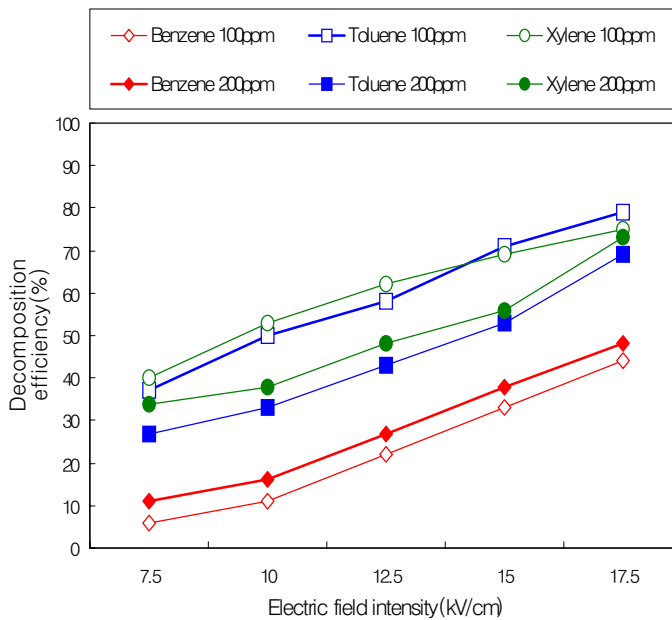


Fig. 5. Comparison of decomposition efficiency related to input concentrations.

Xylene의 OSHA 작업장 허용농도가 각각 100ppm과 200ppm이기 때문이다.

Fig. 5는 농도변화에 따른 처리특성의 모든 실험에서 전계강도가 증가함에 따라 처리효율이 증가함을 나타내고 있다. 이는 전계강도의 증가를 통해 활성이 큰 전자 수를 증가시켜 VOCs와 반응하는 충분한 에너지를 가진 라디칼과 free electron의 양이 증가하여 VOCs와 반응하여 분해한 것으로 판단된다. 또한 초기농도를 100ppm으로 하였을 때의 처리효율이 200ppm일 때보다 높지만 일정한 전계하에서 VOCs들에 대한 절대적인 제거량은 유입초기농도가 높을 경우가 크다는 것을 알 수 있다. 이는 반응기에서 VOCs 물질의 체류시간에 비해 가스상의 라디칼과 활성이 큰 전자

의 생존시간이 매우 짧으므로 라디칼과 free electron과 VOCs 물질사이의 반응이 저농도보다는 고농도에서 우세하기 때문이다.

2.2. B.T.X.의 동시처리시 처리특성

Fig. 6는 전계강도에 따른 B.T.X. 혼합 모의가스의 처리효율을 나타내고 있다. 초기농도를 물질별 100ppm으로 하여 유량을 1LPM, 2LPM으로 변화시키면서 실험하였다.

실험결과 전계강도의 증가에 따라 처리효율이 증가하는 경향을 나타내었으며 전계강도 17.5kV/cm에서 Benzene 약 60%, Toluene 약 75%, Xylene 약 85%정도의 처리효율을 나타내었다. 유량조건의 변화에서는 체류시간이 긴

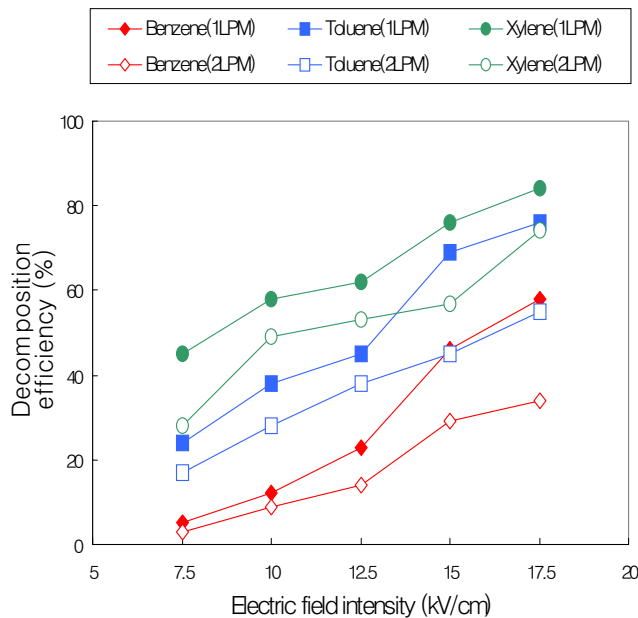


Fig. 6. Decomposition efficiency related to B.T.X. mixing gas.

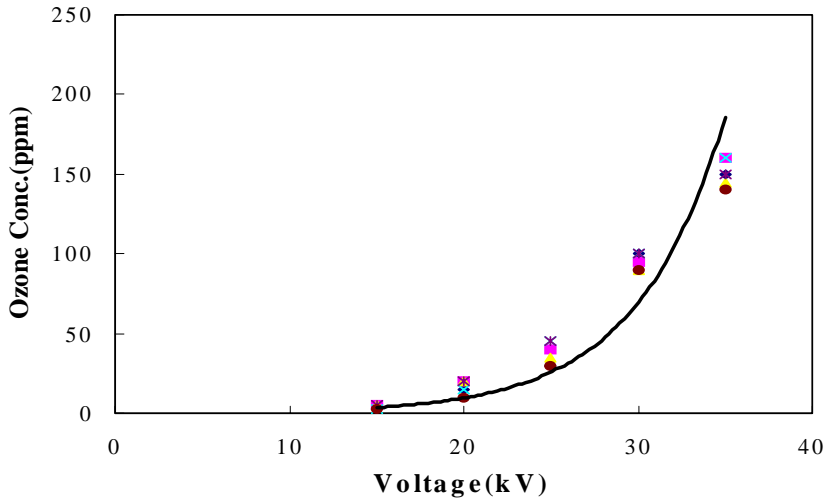


Fig. 7. Relationship between applied Voltage and Ozone Concentration.

1LPM의 경우가 2LPM일 때보다 다소 높은 효율을 나타내었다.

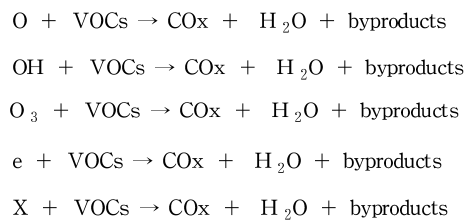
2.3. B.T.X.의 동시처리시 O₃ 생성 특성

Fig. 7은 Background gas로서 Dry air를 사용하여 B.T.X. 혼합 모의가스의 처리시 O₃의 생성농도를 나타낸 것이다.

이 경우에 있어서 전기장도(Electric field intensity, kV/cm)가 증가함에 따라 O₃의 생성농도가 증가함을 알 수 있으며, 반응기로 유입되는 가스에 대해서 B.T.X.가 존재할 경우 O₂를 산화시키는 Organic peroxy radical(RO₂) 활성종의 생성에 기인하여 O₃의 전구물질로서 작용함을 추측할 수 있다⁵⁾.

2.4. Background gas에 따른 B.T.X.의 처리효율 변화

플라즈마 공정에서 VOCs 처리시의 예상 반응경로를 살펴보면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



플라즈마에 의한 VOCs 처리시 O₃이 외의 다른 경로로도 제거할 수 있는지를 알아보기 위해 O₃가 발생되지 않도록 N₂를 Background gas로 하여 Benzene, Toluene, Xylene의 처리효율을 살펴보았다.

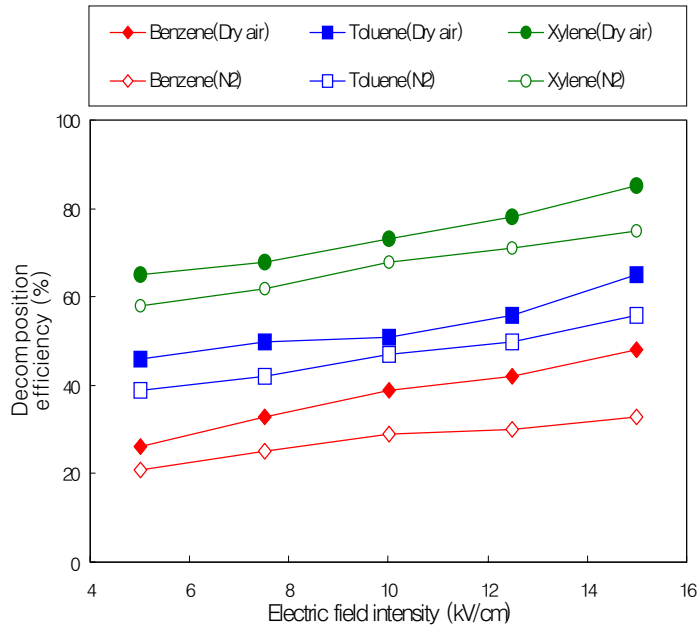


Fig. 8. Comparison of decomposition efficiency of B.T.X. related to Background gas.

Fig. 8은 Non-thermal 플라즈마 반응기에서 Benzene, Toluene, Xylene을 각각 100ppm으로 한 모의가스 처리 효율을 나타내고 있다. Dry air나 N₂ 조건 모두에서 전기장도가 증가함에 따라 처리효율이 증가하였고 Background gas로 Dry air를 사용할 경우 세 가지 물질 모두에서 약 5%정도 높은 처리 효율을 나타내었다. 그러나 산소 농도가 높은 Dry air 조건 하에서 VOCs를 플라즈마 반응기로 처리할 경우 전자 혹은 음이온에 의한 반응 경로를 거칠 가능성은 극히 낮으며 O₃과의 반응 과정을 거칠 수밖에 없을 것이므로 대부분의 VOCs 처리시에 O₃도 함께 배출될 수

있다. 따라서 O₃과의 반응도가 낮은 VOCs를 처리하는 경우 반응기 내에서 가스체류시간을 증가시키거나 O₃ 제거장치를 병행하여 사용하지 않을 경우 O₃의 배출은 불가피 할 것으로 판단된다.

3. Silent discharge 공정과 TiO₂ 광촉매 산화공정의 효율 비교 및 O₃의 생성

3.1. Xylene 단일 물질 처리

플라즈마 공정과 TiO₂ 광촉매 산화반응기에 대한 VOCs 물질에의 적용 가능성을 알아보기 위해 Xylene 100ppm을 대상물질로 하여 TiO₂ 광촉매 산화반응

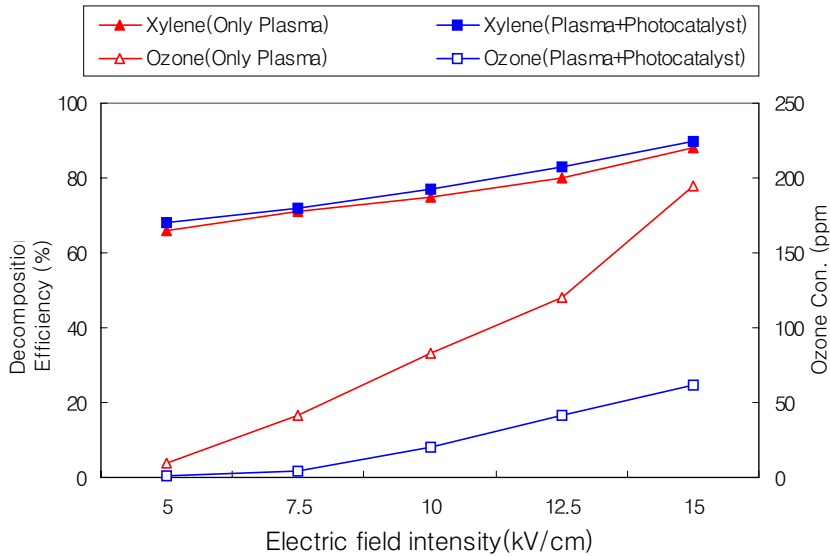


Fig. 9. Decomposition efficiency of Xylene as a function of the electric field intensity.

기의 유무에 따른 Xylene의 처리효율과 O₃의 생성량을 Fig. 9에 나타내었다.

Silent discharge 공정 단독으로 Xylene을 처리한 경우 15kV/cm의 전계강도에서 Xylene의 처리효율이 약 85% 정도까지 증가하고 O₃의 생성량도 약 200ppm 정도를 나타내었다. 반면 TiO₂ 광촉매 산화반응기를 조합하여 처리한 경우 15kV/cm의 전계강도에서 약 90% 정도의 처리효율을 나타냈으며, O₃의 생성량은 약 50ppm으로 75% 정도의 O₃ 저감효과를 나타내었다. 이는 TiO₂ 광촉매가 Silent discharge 반응기에서 발생하는 자외선 광에 의해 활성화되어 VOCs 물질과 반응하여 처리효율의 향상과 O₃ 저감효과를 나타낸 것으로 판

단된다.

3.2. B.T.X.의 동시처리

Silent discharge 공정과 TiO₂ 광촉매 산화반응기의 조합하에서 Benzene, Toluene, Xylene을 각각 100ppm으로 한 혼합 모의가스 처리시의 전계강도에 따른 각 물질의 처리효율을 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 7에서 보았듯이 모든 물질에서 전계강도가 증가함에 따라 처리효율이 증가하고 있다. 이는 전계강도가 증가함에 따라 활성이 큰 전자수가 증가하여 충분한 에너지를 가진 라디칼과 자유전자의 양이 증가되어 VOCs 물질과의 반응이 증가하였기 때문이다.

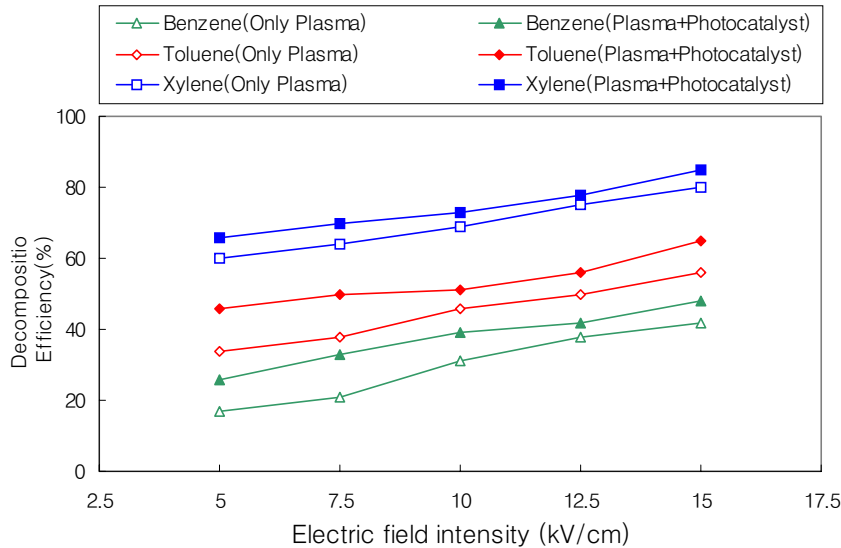


Fig. 10. Comparison of decomposition efficiency of VOCs.

또한 물질별 처리효율을 살펴보면, 세 물질 모두 플라즈마 공정개선을 통한 TiO₂ 광촉매산화반응기와의 조합하에서 약 5~10%정도 높은 처리효율을 나타내고 있으며 전계강도 15kV/cm에서 Xylene이 최고 85%정도의 처리효율을 나타내었고, Toluene 은 65%, Benzene 은 50%정도의 처리효율을 나타내었다. Yamamoto⁶⁾의 연구에서 「물질분해는 이온화에너지가 낮은 물질이 쉽게 분해되며, Gibbs에너지와 결합에너지도 같은 역할을 하지만, 플라즈마에 의한 물질분해를 예측할 수는 없다」라고 밝히고 있다. 하지만 본 연구에서의 물질별 처리효율을 살펴보면 물질을 구성하고 있는 이온화에너지의 차이 때문에 처리효율의 차이를 나타낸다고 판단된다.

결론

본 연구에서는 실제 작업현장에서 인체 및 환경에 위해를 가져올 수 있는 유기용제 중에서 다량으로 발생하는 VOCs를 처리대상물질로 선정하여 기존의 처리공정인 Nano-second의 펄스 전압을 인가한 Silent discharge공정의 공정개선을 통해 방전시 발생하는 자외선광을 TiO₂ 광촉매 산화반응의 광원으로 사용하여 처리효율의 향상 및 Silent discharge의 문제점 해결을 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Silent discharge 공정에서 B.T.X.의 동시처리시 인가전압이 높을수록

처리효율이 상승함을 알 수 있었으며 전계강도 17.5kV/cm에서 Benzene 약 60%, Toluene 약 75%, Xylene 약 85%정도의 처리효율을 나타내었다. 그리고 유량의 변화에 따른 실험에서 체류시간이 긴 1LPM의 경우가 2LPM의 경우보다 처리효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

2. 플라즈마 공정과 TiO₂ 광촉매 산화 반응기에 대한 VOCs 물질에의 적용 가능성 실험에서 Xylene 100ppm을 처리할 경우 플라즈마 공정 단독시보다 처리효율이 85%에서 90%로 약 5%정도 상승하였으며 이와 함께 75%정도의 O₃생성량 저감을 확인할 수 있었다.
3. 플라즈마 공정과 TiO₂ 광촉매 산화 반응기에 의한 B.T.X.의 동시처리에서 세 물질 모두 약 5~10%정도 높은 처리효율을 나타내고 있으며 전계강도 15kV/cm에서 Xylene이 최고 85% 정도의 처리효율을 나타내었고, Toluene 65%, Benzene 50% 정도의 처리효율을 나타내었다.
4. Dry air 조건하에서 VOCs를 플라즈마 반응기로 처리할 경우 전자 혹은 음이온과 반응 경로를 거칠 가능

성은 극히 낮으며 O₃와의 반응 과정을 거칠 수밖에 없을 것이므로 대부분의 VOCs 처리시에 O₃도 함께 배출된다. 따라서 O₃과의 반응도가 낮은 VOCs를 처리하는 경우 반응기내에서 가스체류시간을 증가시키거나 TiO₂ 광촉매 산화반응기와 같은 O₃ 제거장치를 병행하여 사용하여야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 김윤신 외 : 휘발성유기화합물질 규제대상설정 및 관리방안에 관한 연구, 한양대학교, 1997.
2. Edward C. Moretti : Clean air act, regulation and implementation, *John Wiley & Sons, Inc.*, Vol .2, pp . 1165~1191, 1998.
3. Masuda S. : Destruction of gaseous pollutions and air toxics by surface discharge induced plasma chemical process(SPCP) and pulse corona induced plasma chemical process (PPCP), NATO advanced research workshop on non-thermal plasma control, pp. 199~210, 1992.
4. How Ming Lee and Moo Been Chang : Destruction of VOCs via Silent Discharge Plasmas, *Chemical Engineering Technology*, Vol. 21, pp. 987~

- 989, 1998.
5. Ian Barnes : Hydrocarbon in the Atmosphere, Encyclopedia of Environmental analysis and remediation, Vol. 4, pp. 2229~2234, 1998.
 6. Yamamoto T. : VOC Decomposition by Nonthermal plasma processing -A New Approach, *Journal of Electrostatics*, Vol. 42, pp. 227~238, 1997.