

마이크로웨이브 플라즈마 공정에 의한 휘발성유기화합물의 분해에 관한 연구

목영선·강호철·이호원
제주대학교 청정화학공학과

Destruction of Volatile Organic Compounds Using a Microwave-Induced Plasma Process

Young-Sun Mok, Ho-Chul Kang and Ho-Won Lee

Dept. of Chemical Eng. and Clean Technology, Cheju National University, Jeju-Do, 690-756, Korea

A microwave plasma system using 2.45 GHz magnetron was applied to the decomposition of volatile organic compounds such as toluene and trichloroethylene. This microwave plasma system designed for producing plasma at atmospheric pressure consists of a magnetron detached from a household microwave oven, a directional coupler, a three-stub tuner, a tapered waveguide, and plasma flame section where a quartz tube with a nozzle is located. In this system, the organic compounds can be decomposed in the way of thermal incineration as well as by the reactions with various active species formed during plasma discharge. The effect of feed gas flow rate on the decomposition was significant due to the decrease in the gas temperature, but the initial concentration in the range of 210-2,100 ppm did not largely affect the decomposition efficiency. The principal byproduct was nitrogen oxides because this system was operated at high temperature. To improve the decomposition of the organic compounds, argon was used as a plasma-assisting gas, together with the air-like feed gas mixture. Large enhancement in the decomposition efficiency was achieved by the use of argon.

Key words : microwave, plasma, volatile organic compounds, decomposition, argon

서론

화학물질 제조공정, 반도체 공정, 페인트 제조 및 취급 등 다양한 개소에서 발생되고 있는 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOCs)은 광화학스모그, 암유발, 지구온난화, 오존층 파괴와 같은 여러 가지 환경문제를 야기하고 있다. 일반적인 VOCs 처리 방법으로 알려져 있는 것은 흡착 공정(adsorption process), 촉매 산화(catalytic oxidation), 고온 산화(thermal oxidation) 등이 있으며(Yan et al., 1998;

Cooper and Alley, 1994), 최근에는 많은 연구결과에서 유전체 방전(dielectric barrier discharge) 또는 펄스 코로나 방전(pulsed corona discharge) 등의 저온 플라즈마 공정이 VOCs 분해를 위한 효과적인 방법이라고 보고하고 있다(Oda et al., 1998; Kohno et al., 1998; Futamura et al., 1999; Choi et al., 2000; Moon and Chae, 2001). 그러나, 이와 같은 고전압 플라즈마 공정은 과량의 산소 존재하에서도 VOCs를 완전히 CO₂로 산화시키지 못하여, 일산화탄소 및 여러 가지 저분자 탄화수소(메탄, 프로필렌, 포름알데히드 등)를 부산물로 발생시킨다. 또한, 오존(O₃)이나

질소산화물(NO_x) 등이 부수적으로 생성되는 것도 큰 문제점으로 지적되고 있다(Moon and Chae, 2001).

대기압하에서 기체를 플라즈마 상태로 만들어줄 수 있는 또 다른 방법은 마이크로웨이브를 이용하는 것이다. 도파관(waveguide) 속의 강력한 마이크로파 전기장은 전자를 가속하여 고에너지 전자로 만들어 기체를 이온화시키고 기체는 플라즈마 상태가 된다(Uhm, 1998). 마이크로웨이브 플라즈마 방전은 손쉽게 플라즈마를 만들 수 있고 이로 인하여 여러 가지 활성입자(이온, 라디칼 등)를 대량 생산할 수 있어, 효율적인 화학반응을 유도할 수 있다(Baeva et al., 2001). 현재 마이크로웨이브 플라즈마를 이용한 기상에서의 화학반응 관련 연구는 초보적인 수준이며, 천연가스 개질, 질소산화물 분해, 반도체공정의 과불화탄소(perfluorocarbon or PFC) 분해에 대한 일부 연구 결과가 보고되어 있다(Baeva et al., 2001; Cho et al., 1998; Wojtowicz et al., 2001; von Hagen et al., 2001).

마이크로웨이브 플라즈마 공정에서는 유기화합물이 완전히 산화될 수 있을 정도로 높은 온도까지 기체의 온도가 상승하므로 포름알데히드나 일산화탄소와 같은 유해 부산물 발생 문제를 개선할 수 있는 방법으로 사료된다. 따라서, 부산물을 완전 산화시키기 위해 촉매를 공정에 도입하지 않더라도 일반적인 고전압 플라즈마 공정의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 공정이 고온에서 운전되므로 오존발생을 원천적으로 억제할 수 있다. 마이크로웨이브 플라즈마 공정의 핵심 부품인 마그네트론은 현재 가정용 전자렌지(microwave oven) 용도로 700-900 W급이 대량 생산되고 있어 시스템을 구성하는데 소요되는 비용이 저렴하고 또한 주변장치가 단순하여 설비투자에 드는 비용이 낮은 장점도 있다.

마이크로웨이브 플라즈마 공정의 실적용을 위해 향후 연구되어야 할 사항들을 요약하면 다음과 같다. 공정의 실용화 및 경제적인 측면에서 보면 마이크로웨이브 플라즈마 장치를 대기압하에서 운전할 수 있어야 한다. 진공상태에서는 전자의 평균자유행정(mean free path)이 길어 플라즈마의 발생 및 유지가 비교적 용이하나 대기압하에서는 플라즈마의 발생 및 유지가 상대적으로 어려워 대기압하에서 플라즈마를 발생 및 유지시킬 수 있는 기술개발이 필수적이다.

또한, 소비전력 측면에서 마이크로웨이브의 이용 효율을 극대화하기 위해서는 마이크로웨이브가 최대한 반응기로 투입될 수 있도록 하여 플라즈마가 생성되는 영역 및 플라즈마 밀도를 크게 해주어야 하므로 이를 위한 공정 설계 파라미터 선정 및 파라미터의 적정 범위를 도출하는 것이 중요하다. 그밖에 여러 가지 주요 운전변수가 유기화합물의 분해효율 및 부산물 발생에 미치는 영향을 종합적으로 평가하는 것이 필수적이다.

본 논문에서는 대기압하에서 마이크로웨이브 플라즈마를 만들고 유지시킬 수 있는 한 방법 및 이를 이용하여 수행된 VOCs 분해결과를 제시하였다. 여기서, VOCs로 선정된 화합물은 톨루엔과 트리클로로에틸렌이었으며, 모사 배기가스 유량 및 유기화합물의 초기농도를 변수로 하여 유기화합물 분해성능을 평가하였다. 예상되는 주요 부산물은 CO , CO_2 그리고 포름알데히드이며, 본 공정이 고온에서 운전되므로 질소산화물의 발생도 일어난다. 따라서, 휘발성유기화합물 이외에 위와 같은 부산물의 농도 분석도 수행되었다. 공기와 같은 기체혼합물에서는 질소분자의 여기(vibrational excitation) 및 해리(dissociation)에 상당량의 전자에너지가 소모되어(Kucukarpaci, 1979), 유기화합물의 분해효율이 낮아질 수 있다. 따라서, 이러한 전자에너지의 손실을 방지하기 위하여 플라즈마 보조 기체로 아르곤의 사용 가능성을 검토하였다.

실험 방법

Fig. 1은 실험장치의 개략도를 나타낸다. 플라즈마 생성을 위한 마이크로웨이브 발생장치로는 2.45 GHz 전자렌지용 마그네트론(Model OM75S, Samsung Electronics, Co.)을 사용하였다. 이 마그네트론의 평균 RF 출력은 850 ± 50 W이다. 마이크로웨이브는 도파관(W430)을 통해 반응기로 전달되며, 정방향 출력(forward power)이 최대가 될 수 있도록 조절하는 장치(3-stub tuner 및 sliding short)와 파워모니터를 설치하여 실제 플라즈마 발생에 소요되는 정방향출력을 최적화하였다. Fig. 1에서 도파관의 윗면을 관통하여 놓여져 있는 석영관(지름 38 mm)은 플라즈마 반응기의 역할을 한다. 시중에서 쉽게 구할 수 있는

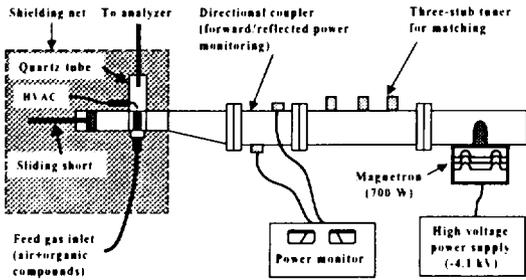


Fig. 1. Schematic of the 2.45 GHz microwave-induced plasma system.

2/5" 산소절단기의 노즐은 도파관의 아래 면으로부터 수직 방향으로 삽입되어 있다. 이 노즐은 중심에 구멍이 하나 있고 측면에는 다수의 구멍이 뚫려 있다. 모사 배기가스는 이 구멍들을 통해 주입되었다. 도파관 상부에 설치된 38 mm의 석영관은 실제 플라즈마 방전을 위해 필요하지는 않으나, 기체시료 채취를 위해서는 석영관의 도움이 필요하다. 플라즈마 방전은 접지되어 있는 노즐과 고전압(16.5 kV AC)이 인가되어 있는 점화기(팅스텐 바늘) 사이에 스파크를 일으켜 개시된다. 일단 플라즈마 방전이 시작되면 점화기를 끄더라도 방전이 안정적으로 유지되었다. 플라즈마의 발생에 따라 기체의 온도가 매우 높게 상승하더라도 노즐은 녹지 않았는데, 이는 노즐을 통해 공급되는 모사 배기가스에 의해 노즐이 연속적으로 냉각되기 때문이다. 석영관 주변은 전자파의 누출 방지를 위해 스테인레스 스틸 망으로 둘러 쌓여 있다.

플라즈마를 효율적으로 발생시키기 위해서는 플라즈마가 발생될 위치에서 전기장의 세기가 커야 하므로 도파관의 점진적인 축소가 필요한데, 본 연구에서는 Fig. 2와 같이 도파관의 높이가 1/2이 되도록 축

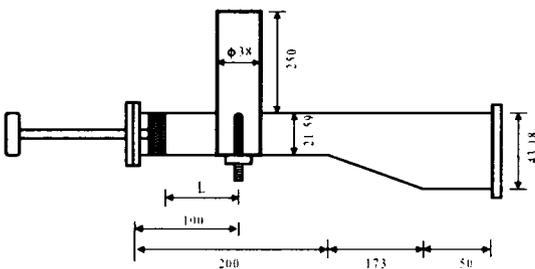


Fig. 2. Detailed diagram of the tapered waveguide equipped with plasma reactor.

소하였다. 최적 축소길이(tapered length)는 다음 식에 의해 표현되는 관내 파장과 상관관계가 있다 (Park, 1991):

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}} \quad (1)$$

여기서 λ_g 는 관내 파장(guide wavelength), λ 는 자유공간 파장(free space wavelength) 그리고 a 는 도파관의 폭이다. HFSS 컴퓨터 코드를 이용한 계산 결과에 의하면, 반사파에 의한 손실을 최소화하기 위해서는 도파관 축소길이가 관내 파장과 같아야 한다 (Bae et al., 2002). 주파수가 2.45 GHz인 경우 자유공간 파장 λ 는 간단한 공식($c=f\lambda$, c : speed of light; f : frequency; λ : wavelength)에 의해 12.24 cm로 계산되며, 이 값을 식 (1)에 대입하면 관내파장 λ_g 는 17.3 cm가 된다.

가정용 전자렌지의 마그네트론은 일반적으로 Fig. 3에 제시한 회로도와 같이 반파 배전압 방식(60 Hz 펄스형)을 사용하므로 근본적으로 RF 출력이 단속적으로 나오게 된다. 따라서, 대기압에서 플라즈마를 발생시키기 위해서는 스파크 플러그(보일러 igniter)와 같은 점화장치를 설치해야 안정적으로 플라즈마가 발생된다. Fig. 4는 마그네트론의 음극에 인가된 전압의 파형을 나타낸다. 전압파형은 8.3 ms의 펄스폭을 가진 구형파(square wave)이며, 피크 전압은 약 -4 kV이다.

본 연구에서 선정된 휘발성유기화합물 중 하나는 배출량 기준으로 매우 중요한 톨루엔이었다. 톨루엔은 방향족 화합물로 분류될 수 있는데, 방향족 화합물은 공명 안정화(resonance hybrid)로 인해 일반적

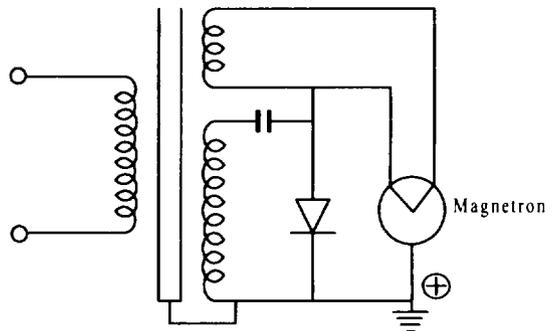


Fig. 3. Half-wave voltage doubling circuit for 2.45 GHz magnetron.

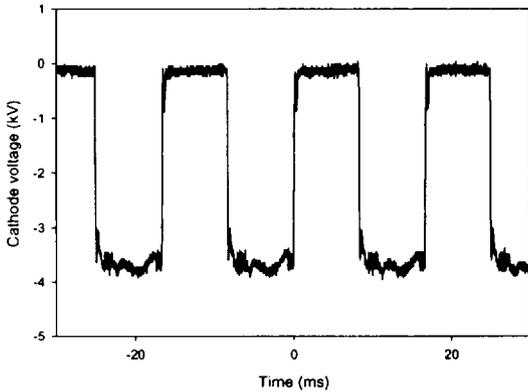


Fig. 4. Waveform of the cathode voltage applied to the magnetron.

인 저온 플라즈마 기술로 분해하기가 매우 어렵고 분해를 위해서는 많은 에너지가 소모된다고 알려져 있다(Mok et al., 2002). 이와 같이 화학적으로 안정한 화합물을 마이크로웨이브 플라즈마를 이용하여 효과적으로 분해시킬 수 있다면 다른 물질들 또한 쉽게 분해될 수 있을 것이다. 모사 배기가스의 주요 성분은 공기(질소: 80%(v/v): 산소: 20%(v/v))였다. 톨루엔의 농도는 증기압을 이용하여 다음과 같이 조절되었다. 톨루엔이 들어 있는 매스 플라스크를 20°C의 일정한 온도로 유지되고 있는 냉각 항온수조에 담겨 놓은 상태에서 매스 플라스크에 질소를 통과시키면 질소는 이 온도에서 톨루엔으로 포화된다. 이 온도에서 톨루엔의 증기압은 2.59 kPa이며, 질소가 톨루엔으로 포화되었을 때의 농도는 25.570 ppm(parts per million, volumetric)이다. 톨루엔을 포화시키기 위해 사용된 질소의 유량은 유량조절장치(mass flow controller)(Model 1179, MKS Instruments, Inc.)에 의해 조절되었으며, 후단에서 공기와 혼합되었다. 톨루엔의 농도는 210-2,100 ppm 범위로 가변되었다. 본 연구에서 사용한 다른 유기화합물은 트리클로로에틸렌이었으며, 톨루엔의 농도조절과 같은 방법으로 농도를 1,000 ppm으로 조절하였다. 모사 배기가스의 총 유량은 주로 10 L/min였으나, 경우에 따라 5-10 L/min로 변화시키며 실험하였다. 플라즈마 보조 기체가 유기화합물의 분해성능에 미치는 영향을 파악하기 위하여 모사배기가스와 함께 아르곤을 사용하였다. 아르곤의 유량은 유량계(flow meter)를 사용하여 조절하였다.

플라즈마 발생에 사용되는 실제 전력은 정방향 출력과 반사파의 차이이다. 정방향 출력과 반사 정도를 측정하기 위하여 방향성결합기(directional coupler)와 파워미터(MSTA Co., Korea)를 사용하였다. 고전압 측정에는 1000 : 1 고전압 프로브(high voltage probe)(PVM-4, North Star Research, Inc., USA)가 사용되었고, 전압 파형(voltage waveform)의 관찰 및 데이터 저장에 사용된 디지털 오실로스코프는 Tektronix사의 TDS 3032이었다. 교류 입력 전력은 디지털 전력측정계(Yokogawa WT200, Japan)를 사용하여 측정되었다. 휘발성유기화합물의 농도분석에는 불꽃 이온화 검출기를 장착한 기체 크로마토그래프(GC-14B, Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, 휘발성유기화합물의 분해효율은 플라즈마 방전 전후의 농도차이로부터 계산되었다. 부산물인 CO와 CO₂의 농도는 각각 배가스분석기(GreenLine, Eurotron, USA)와 CO₂ 모니터(Model 8762, TSI, Inc., USA)에 의해 측정되었다. 포름알데히드의 농도는 검지관(제품번호 91L, Gastec, Japan)을 이용하여 분석하였다. 반응기에서 발생하는 질소산화물의 농도 분석에는 NO-NO₂-NO_x 분석기(Model 42C, Thermo Environmental Instruments, Inc., USA)가 사용되었다.

결과 및 고찰

디지털 전력계를 이용하여 측정된 마그네트론 시스템의 입력 전력은 1.05 kW였는데, 이중 약 200 W는 마그네트론의 음극 필라멘트 히터 및 변압기 등 마이크로웨이브 발생회로에서 소모되었고 RF 출력으로 변환된 것은 850±50 W였다. Fig. 5는 오프셋(노즐의 중심부터 sliding short까지의 거리)이 22 mm였을 때의 정방향 출력과 반사파 출력을 나타낸다. 오프셋은 Fig. 2에 L로 표시되어 있다. 이 경우에 약 6% 가량의 정방향 출력이 반사되어 실제 플라즈마 발생에 소모된 것은 94%였다. 반사파는 오프셋을 적절히 조절하여 최소화시킬 수 있는데, Fig. 6에는 반사파와 정방향 출력의 비가 오프셋의 함수로 제시되어 있다. 그림에서 보는 바와 같이 오프셋이 30 mm보다 크면 반사율이 50%에 이른다. 그러나, 반사율은 오프셋이 20 mm 근처로 감소함에 따라 최소 값을 나타내었다.

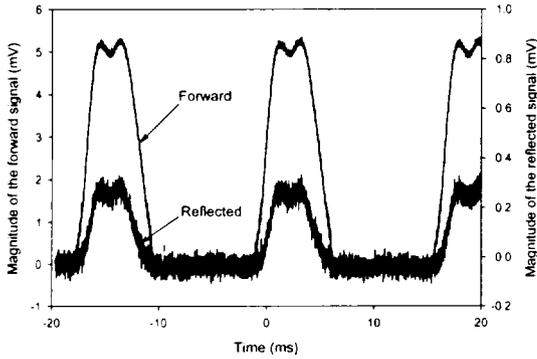


Fig. 5. Signals of the forward and reflected power converted into voltage.

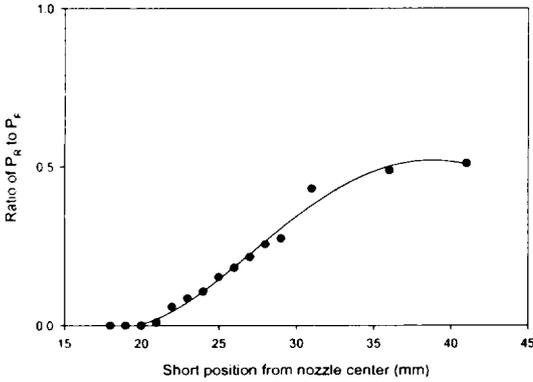


Fig. 6. Ratio of the reflected power to the forward power as a function of short position from the nozzle center (nozzle diameter: 10.2 mm; no air flow).

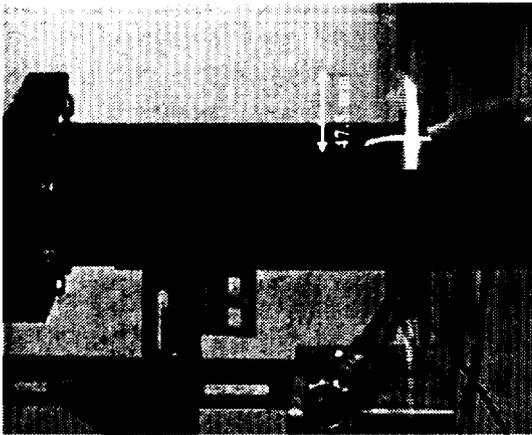


Fig. 7. Photograph of plasma flame (air flow rate: 10.0 L/min).

따라서, 향후의 모든 실험은 이 조건에서 수행되었다.

Fig. 7은 모사 배기가스 유량이 10 L/min일 때의 플라즈마 방전 사진이다. 플라즈마 불꽃의 개시는 노즐과 텅스텐 바늘(점화기) 사이에 스파크를 일으켜 점화되며, 불꽃은 노즐 선단에서 시작하여 위로 빠르게 전파되었다. 일단 플라즈마 방전이 개시되면 점화기를 꺼도 불꽃이 안정적으로 유지될 수 있었다. 플라즈마 방전 불꽃은 주변 기체 분자들과의 높은 충돌 속도로 인해 산소 절단기의 불꽃과 흡사해 보인다. 플라즈마 불꽃의 길이 및 폭은 플라즈마 발생에 소모된 RF 출력과 관련이 있다. 이 실험조건에서는 플라즈마 불꽃이 오프셋 20 mm에서 4.7 cm까지 신장되었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 플라즈마 불꽃은 아주 좁은데, 이는 배기가스의 흐름이 플라즈마 불꽃에 집중되어야 휘발성유기화합물의 효과적인 처리가 가능함을 나타낸다.

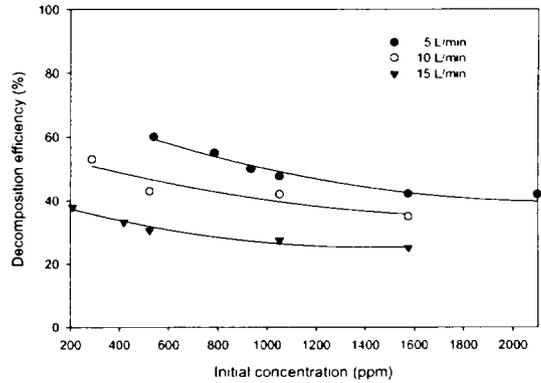


Fig. 8. Effect of the feed gas flow rate on the decomposition efficiency.

고전압을 사용하는 일반 저온 플라즈마 공정의 경우, 톨루엔 분해를 위한 주 반응은 톨루엔과 이온들 (N_2^+ , O_2^+ , N^+ , O^+ 등) 사이에 일어나는 전하이전반응(charge transfer reaction)이라고 보고되어 있다 (Kohno et al., 1998; Sieck et al., 2001). 톨루엔 분해와 관련된 전하이전반응의 종류와 반응속도상수는 문헌에 요약되어 있다(Sieck et al., 2001). 이러한 전하이전반응이외에 열분해 반응 또한 마이크로웨이브 플라즈마 공정에서 중요한 역할을 할 것으로 보이는데, 이는 공정이 고온에서 운전되기 때문이다. 유기화합물의 분해에 미치는 모사 배기가스 유량의 영향이

Fig. 8에 제시되어 있다. 그림에서 알 수 있듯이 배기 가스 유량이 증가하면 분해효율이 크게 감소한다. 유량 증가에 따른 분해효율 감소는 부분적으로 기체 온도의 저하에 기인한다. 단열 온도 증가는 다음 식에 의해 쉽게 계산될 수 있다:

$$q = \dot{m} \int_{T_1}^{T_2} c_p dT, \quad c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2}$$

(cal/mol K) (2)

여기서, T_1 은 노즐에 주입되는 기체(공기혼합물)의 온도이고(25°C), T_2 는 최종 온도이다. 식 (2)에서 \dot{m} 은 모사 배기가스의 몰 유량(molar flow rate)이며, 몰밀도(molar gas density, 4.09×10^{-2} mol/L at 25°C)와 부피유량(volumetric flow rate)의 곱으로 계산된다. 공기의 경우, α , β 및 γ 는 각각 6.90, 9.2×10^{-4} 그리고 -1.76×10^{-4} 이다. 이 식을 이용하여 T_2 를 계산하기 위해서는 에너지전달속도(RF 출력)를 알아야 한다. 기체흐름이 없을 때는 Fig. 6에 제시된 바와 같이 오프셋 20 mm에서 반사율이 0.03으로 아주 작았으나, 모사 배기가스가 노즐에 주입되었을 때는 반사율이 크게 높아졌다. Fig. 9에서 관찰되는 것처럼 5-15 L/min의 유량 범위에서 반사율은 약 0.2였다. 반사율은 본 실험의 유량범위에서 크게 변하지는 않았으나 기체흐름이 없을 때와 비교하면 기체흐름의 존재하에서 반사율이 증가한다는 것은 분명히 알 수 있다. 이 반사율을 고려하면 플라즈마 방전에 소모된 실제 RF 출력은 700 W(167 cal/s)이다. 이 에너지 전

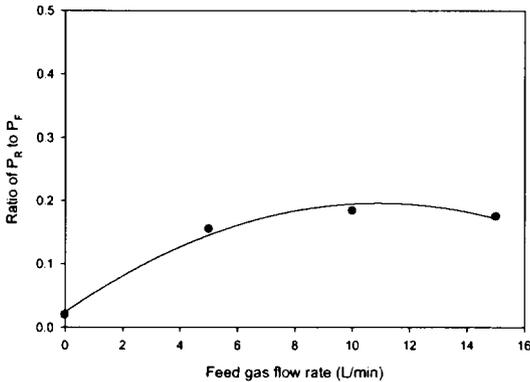


Fig. 9. Ratio of the reflected power to the forward power as a function of feed gas flow rate (offset of the short: 20 mm).

달속도(출력)를 가지고 식 (2)를 T_2 에 대해 풀면 유량 10 L/min에서 $2,900^\circ\text{C}$ 가 된다. 같은 방법으로 유량이 5와 15 L/min일 때의 단열 온도는 각각 $5,170$ 와 $2,050^\circ\text{C}$ 인 것으로 계산되었다. 그러나, 본 공정의 반응 시스템은 자연 냉각에 대해 잘 단열되어 있지 않으므로 실제 기체 온도는 위에서 계산한 단열온도보다 훨씬 낮을 것이다. 하지만 기체유량의 증가가 유기화합물 분해 효율을 감소할 수 있다는 것은 단열온도 계산에 의해 쉽게 이해될 수 있다. 그밖에, 기체 유량 증가에 따른 분해효율의 감소는 N_2^+ , O_2^+ , N^+ 및 O^+ 와 같은 주요 이온 농도의 감소로 해석될 수 있다. 이와 같은 활성 입자의 수는 플라즈마의 발생에 소모되는 RF 출력의 함수이므로, RF 출력이 일정할 때 활성입자의 농도는 유량에 따라 감소하게 된다.

Fig. 8에 나타난 한 일반적인 경향은 유기화합물의 분해효율이 초기 농도에 크게 의존하지 않는다는 것이다. 예를 들면, 초기 농도가 250 ppm일 때는 10 L/min의 유량에서 약 55%의 톨루엔이 제거되었으며, 같은 유량에서 농도를 1,600 ppm으로 증가시키면 약 40%의 분해효율이 얻어졌다. 이 제거효율은 높은 초기 농도에 비하면 상당히 높은 것이다. 열 소각(thermal incineration) 공정에서 유기화합물의 분해속도는 1차 반응으로 잘 묘사된다(Cooper and Alley, 1994). 1차 반응이 의미하는 것은 분해효율 혹은 초기농도와 최종농도의 비율이 초기농도의 함수가 아니라는 것이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 초기농도에 따른 분해효율의 낮은 의존성은 열적 분해반응(thermal decomposition reaction)이 톨루엔의 분해에 있어 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다.

Fig. 10은 플라즈마 반응기에서 발생하는 부산물의 농도를 나타낸다. 이전의 연구결과에 의하면 고전압 방전을 이용하는 일반 저온 플라즈마 공정은 VOCs를 완전히 CO_2 로 산화시키지 못하고, CO 및 다양한 저분자 탄화수소 뿐만 아니라 오존을 부산물로 발생시키는 것으로 보고되고 있다. 반면에 본 공정에서는 미반응 톨루엔과 포름알데히드 이외에 다른 종류의 탄화수소 및 오존이 검출되지 않았다. 톨루엔 1 분자는 최대 7개의 탄소 함유 분자를 생성할 수 있다. Fig. 10에서 검정 정사각형 기호는 CO, CO_2 , HCHO의 함을 나타내며, 흰색 정사각형 기호는 분해된 톨루엔의 양에 7을 곱한 값이다. 그림에서 알 수 있듯이 두 결

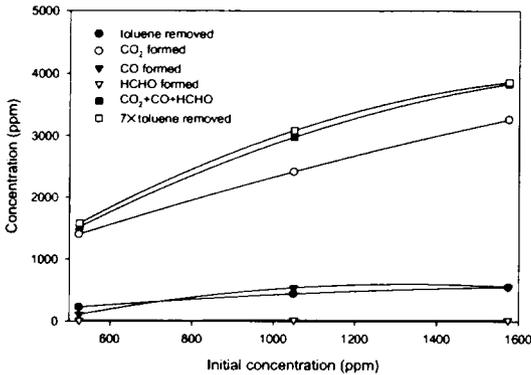
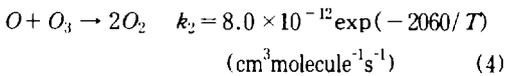
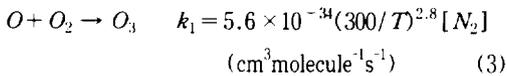
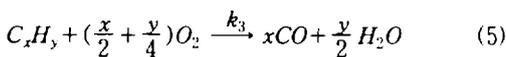


Fig. 10. Byproducts formation in the plasma reactor (feed gas: 10 L/min).

과는 잘 일치하고 있다. 이 공정에서 오존이 발생되지 않는 이유는 다음 식에 의해 설명될 수 있다 (Atkinson et al., 1992):



식 (3)과 (4)에 따르면 오존의 발생은 온도에 반비례하고 오존의 분해는 온도에 비례하는 관계에 있다. 따라서, 오존의 생성이 고온 운전되는 본 공정에서 발생되지 않는 것은 당연한 결과라고 할 수 있다. Fig. 10에 제시된 것처럼 톨루엔의 초기농도와 관계없이 포름알데히드의 발생농도는 무시할 만큼 작았다. 이 결과 역시 공정이 고온에서 운전된다는 이유로 해석될 수 있을 것이다. 실제로 유기화합물의 분해 과정에서 포름알데히드가 중간물로 생성될 수 있으나, 고온에서는 빠르게 탄소산화물로 전환될 것으로 판단된다. 열 소각 공정의 경우에 실제 반응기구는 매우 복잡할지라도 다음의 2 단계 반응을 가지고 유기화합물의 분해가 잘 묘사될 수 있다 (Cooper and Alley, 1994):



식 (5)와 (6)은 휘발성유기화합물이 먼저 CO로 전환된 다음, 산소에 의해 CO₂로 산화된다는 것을 나타낸다. 그러나, 저온 플라즈마 공정에서는 CO 발생과 CO₂ 발생은 반응기구 측면에서 다른 경로를 거친다고 보고되어 있다 (Futamura et al., 1999; Song et al., 2000). 위에서 언급한 바와 같이, 마이크로웨이브 플라즈마 공정은 유기화합물을 열반응과 전하이전반응에 의해 분해시킬 수 있다. 발생기구가 어떠한 발생된 CO는 과잉의 산소존재시 식 (6)에 의해 고온에서 CO₂로 쉽게 전환이 된다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 최종 CO₂ 농도가 CO보다 높은 것은 이런 측면에서 해석될 수 있다. 본 공정에서는 CO대 CO₂ 비율이 0.06에서 0.19 범위였는데, 일반적인 저온 플라즈마 공정의 경우 20%(v/v)의 산소조건에서 0.6으로 매우 높았다 (Ogata et al., 1999).

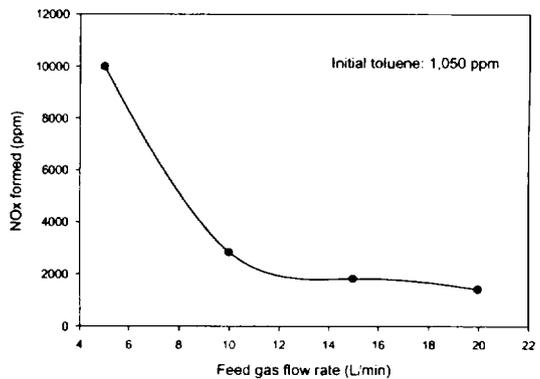


Fig. 11. Formation of nitrogen oxides as a function of feed gas flow rate.

앞서 계산한 단일온도에서도 알 수 있듯이 마이크로웨이브 플라즈마 공정은 고온에서 운전되므로 질소산화물을 발생시킬 가능성이 있다. Fig. 11은 공정에서 발생된 NOx(NO+NO₂)의 농도를 나타낸다. 그림과 같이 모사 배기가스 유량이 5 L/min일 때 약 10,000 ppm의 NOx가 생성되었으며, 유량이 10-20 L/min으로 증가함에 따라 1,500-2,000 ppm으로 발생량이 감소되었다. 이와 같이 NOx 발생농도가 높은 것은 기체의 온도가 매우 높다는 데 원인이 있다. 따라서, 본 연구가 일반적인 유기화합물의 처리를 다루고 있지만 이 공정은 과불화탄소와 같이 질소산화물보다 환경적으로 더 유해한 기체를 처리하는데 이용되어야만 실용성

이 있다고 판단된다.

위에서 보여주었듯이 공기가 주성분으로 사용되었을 때는 유기화합물의 분해효율이 그다지 높지 않았다. 공기중의 질소는 전자에너지 밀도 분포를 활성 입자가 생성되기에 불리한 조건으로 이동시킨다(Snyder and Anderson, 1998). 질소혼합물에서는 상당량의 전자에너지가 질소분자의 여기 및 해리에 의해 손실되어(Kucukarpaci, 1979), 유기화합물의 분해에 참여하는 활성 입자의 농도를 감소시키게 된다. 유기화합물의 분해효율을 향상시키기 위하여 아르곤이 플라즈마 보조 기체로 사용되었다. 아르곤을 사용하면 위에 언급한 것과 같은 전자에너지의 손실이 일어나지 않게 되므로 고밀도의 플라즈마가 발생될 것이다. 먼저, 실험은 배경기체로 아르곤을 사용하여 수행되었고, 그 다음으로 공기와 아르곤을 둘 다 사용하는 실험을 수행하였다. 한 실험은 노즐의 외측 구멍에 5 L/min의 아르곤을 주입하고 노즐 중심 구멍에는 톨루엔을 포함한 모사 배기가스 5 L/min를 주입하며 수행하였다. 다른 실험은 기체 주입 방향을 반대로 바꾸어 수행되었다. Fig. 12는 톨루엔의 분해에 미치는 아르곤의 영향을 나타내고 있다. 가로축의 초기농도는 총 유량(아르곤+공기)을 기준으로 한 농도이다. 예상된 바와 같이 아르곤의 사용에 따라 분해효율이 크게 향상되었다. 아르곤이 노즐의 외측 구멍에 주입되었을 때의 결과와 아르곤이 노즐의 중심 구멍에 주입되었을 때의 결과는 서로 유사하였다. 총 유량을 10 L/min으로 고정하고 노즐의 외측 구멍에 5 L/min의 아르곤을 주입했을 때 트리클로로에틸렌(1,000 ppm)은 약 80%까지 분해되었다. 이 분해효율은 공기만을 사용했을 때의 분해효율인 53%보다 훨씬 높은 값이다. Rosocha 등(1993)은 아르곤과 공기에 대해 산소분자의 전자충돌에 의한 산소의 해리반응 속도상수를 보고하고 있다. 공기에서의 산소해리반응에 의한 산소원자 발생속도는 아르곤에서의 산소원자 발생속도보다 약 10배 가량 작다. 산소원자는 트리클로로에틸렌의 분해에 이용되는 중요 활성 입자중 하나이므로(Rosocha et al., 1993), 공기만을 사용했을 때의 분해효율은 공기-아르곤 혼합물에서의 분해속도와 차이가 있을 것이다. 아르곤은 산소원자의 발생 뿐만아니라 트리클로로에틸렌의 분해와 관련된 다른 활성 입자의 발생속도에도 영향을 줄 것으로 보인다. 종합해보면

아르곤의 존재는 유기화합물의 분해효율을 증가시키는 역할을 한다. 공정에서 처리된 기체중의 아르곤은 분리되어 재사용될 수 있을 것이다.

휘발성유기화합물을 효과적으로 처리하기 위해서는 배기가스가 플라즈마 불꽃의 중심으로 집중되어야 한다. 그렇지 않으면 유기화합물의 분해효율이 높지 않다. 본 반응시스템에서는 플라즈마 불꽃이 조금 흔들렸고 자주 기울어지는 현상이 관찰되었는데, 이는 스파크를 일으키기 위해 사용한 점화기의 존재 때문으로 보인다. 그러므로 공정의 효율을 높이기 위해서는 점화장치 없이 플라즈마를 발생시키고 유지시킬 수 있어야 한다. 점화장치 없이 플라즈마를 발생시킬 수 있는 한 방법은 마그네트론의 음극 전압으로 반파 배전압 대신 직류 고전압을 사용하는 것이다(Bae et al., 2002). 직류 전압을 사용하면 연속적인 RF 출력이 얻어지므로 금속체로 노즐을 접촉시켜 플라즈마를 개시한 후 금속체를 제거시키는 등의 플라즈마 발생방법이 가능하게 된다. 연속적인 RF 출력을 휘발성 유기화합물의 분해에 적용하는 기술은 향후의 연구 주제로 남아 있다.

결론

도파관에 기초한 마이크로웨이브 상압 플라즈마 공정이 휘발성유기화합물의 분해에 적용되었다. 가정용 전자렌지에서 분리된 마그네트론이 마이크로웨이브 발생장치로 이용되었다. 노즐 직경이 10.2 mm이고 도파관의 상부 구멍 직경이 38.0 mm였을 때, 마이크로웨이브의 반사는 오프셋 20 mm에서 최소화되었다. 모사 배기가스 유량의 증가에 따라 기체 온도의 감소 및 활성입자 농도의 감소로 인해 톨루엔의 분해효율이 크게 낮아졌다. 반면에 유기화합물의 분해효율은 초기농도에는 크게 의존하지 않았다. 마이크로웨이브 플라즈마 공정을 유기화합물의 분해에 적용하는데 있어서, 아르곤이 플라즈마 보조 기체로 이용될 수 있다. 노즐의 외측 구멍에 아르곤을 주입하고 노즐 중심에는 모사 배기가스를 주입하거나 혹은 그 반대로 했을 때, 톨루엔이나 트리클로로에틸렌과 같은 휘발성유기화합물 분해효율이 크게 향상되었다. 본 공정은 고온에서 운전되므로 주요 부산물로 질소산화물이

발생되나, 고온으로 인해 일반 저온 플라즈마 공정과 비교했을 때 높은 CO₂/CO 비율이 얻어졌다. 현재까지 마이크로웨이브를 이용한 휘발성유기화합물 분해 연구가 거의 이루어지지 않았으므로 여기서 얻어진 결과들은 향후 공정의 개발에 중요하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-003-D00085).

참고 문헌

- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, J. Troe. 1992. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(6): 1125-1568.
- Bae, Y. S., E. M. Choi, W. S. Chung, Y. H. Lee, W. Namkung and M. H. Cho. 2002. Development of 2.45 GHz waveguide-based air torch system. *Joint Int. Plasma Symp. 6th APCPST, 15th SPSM, OS2002 and 11th KAPRA*, Lotte Hotel, Jeju, South Korea.
- Baeva M., H. Gier, A. Pott and J. Uhlenbusch. 2001. Studies on gas purification by a pulsed microwave discharge at 2.46 GHz in mixtures of N₂/NO/O₂ at atmospheric pressure. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 21: 225-247.
- Cho, W., Y. Baek, H. Pang, Y. C. Kim and Moon, S. 1998. A study on conversion of methane to C₂+ hydrocarbons by a microwave plasma. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 9(1): 94-100.
- Choi, Y. S., Y. H. Song, S. J. Kim and B. U. Kim. 2000. A study on the toluene decomposition using an adsorptive dielectric discharge plasma. *HWAHAK KONGHAK*, 38(3): 423-428.
- Cooper, C. D. and F. C. Alley. 1994. *Air Pollution Control: A design approach*. Waveland Press, Inc.
- Futamura, S., A. Zhang and T. Yamamoto. 1999. Mechanisms for formation of inorganic byproducts in plasma chemical processing of hazardous air pollutants. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 35(4): 760-766.
- Kohno, H., A. Berezin, J. S. Chang, M. Tamura, T. Yamamoto, A. Shibuya and S. Honda. 1998. Destruction of volatile organic compounds used in a semiconductor industry by a capillary tube discharge reactor. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 34(5): 953-965.
- Kucukarpaci, H. and J. Lucas. Simulation of electron swarm parameters in carbon dioxide and nitrogen for high E/N. *J. Phys. D.*, 12: 2123-2138.
- Mok, Y. S., J. H. Kim, S. W. Ham and I. Nam. 2000. Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem., Res.*, 39(10): 3938-3944.
- Mok, Y. S., C. M. Nam, M. H. Cho and I. Nam. 2002. Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by non-thermal plasma discharge processes. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 30(1): 408-416.
- Moon, S. and J. Chae. 2001. A study on toluene removal by characteristics of pulse discharge. *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 23(2): 243-250.
- Oda, T., R. Yamashita, I. Haga, T. Takahashi, S. Masuda. 1998. Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 32(1): 118-124.
- Ogata, A., N. Shintani, A. Mizuno, S. Kushiya and T. Yamamoto. 1999. Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 35(4): 753-759.

- Park, H. K. 1991. Microwave engineering, 3rd ed. Hee Jung Dang Press.
- Rosocha, L. A., G. K. Anderson, L. A. Bechtold, J. J. Coogan, H. G. Heck, M. Kang, W. H. McCulla, R. A. Tennant and P. J. Wantuck. 1993. Treatment of Hazardous Organic Wastes Using Silent Discharge Plasmas. In: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 281-308.
- Sieck, L. W., T. J. Buckley, J. T. Herron and D. S. Green. 2001. Pulsed electron-beam ionization of humid air and humid air/toluene mixture: time-resolved cationic kinetics and comparisons with models. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 21(3) : 441-457.
- Snyder, H. R. and G. K. Anderson. 1998. Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier discharge decomposition of chlorobenzene. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26(6) : 1695-1699.
- Song, Y., D. Shin, W. Shin, K. Kim, Y. Choi, W. Lee and S. J. Kim. 2000. Characteristics of non-thermal plasma process for air pollution control. *Korean Soc. Atmospheric Environ.* 16(3) : 247-256.
- Uhm, H. S. 1998. Contamination control of emission discharge. US Patent 5,830,328.
- von Hagen, J., Y. Venot, Y. Zhang and W. Wiesbeck. 2001. Microwave-generated plasma in air under standard conditions. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 29(4) : 604-608.
- Wojtowicz, M. A., F. P. Miknis, R. W. Grimes, W. W. Smith and M. A. Serio. 2000. Control of nitric oxide, nitrous oxide and ammonia emissions using microwave plasmas. *J. Hazardous Materials*. 74: 81-89.
- Yan, K., H. Hui, M. Cui, J. Miao, X. Wu, C. Bao, R. Li. 1998. Corona induced non-thermal plasmas: Fundamental study and industrial applications. *J. Electrostatics*. 44: 17-39.