

저온플라즈마 반응기의 형태에 따른 스타이렌 분해 특성에 관한 연구

박정욱 · 최금찬[†] · 김현하* · Atsushi Ogata* · Shigeru Futamura*

동아대학교 환경공학과 · *산업기술 종합 연구소(일)

(2004년 10월 14일 접수, 2005년 2월 8일 채택)

Removal of Styrene Using Different Types of Non-Thermal Plasma Reactors

Jeong-Uk Park · Kum-Chan Choi[†] · Hyun-Ha Kim* · Atsushi Ogata* · Shigeru Futamura*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University · *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

ABSTRACT : Non-thermal plasma decomposition of gas-phase styrene was investigated in this study using three different types of plasma reactors; dielectric-barrier discharge (DBD) reactor, surface discharge (SD) reactor and plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with 2.0 wt% Ag/TiO₂ catalysts. The main parameters used for the comparative assessment of the plasma reactors include the decomposition efficiency, carbon balance, byproduct distribution, COx (CO + CO₂) selectivity and COx yield.

The SD and the DBD reactors showed better conversion efficiency of styrene than that of the PDC reactor due to their larger capability in ozone formation. On the other hand, the PDC reactor showed better carbon balance, the yield and the selectivity of COx. The required specific input energies to achieve 100% carbon balance from the decomposition of 100 ppmv styrene using the plasma alone reactors and the PDC reactor were 420 J/L and 110 J/L, respectively. The major decomposition products in gas-phase were CO, CO₂ and HCOOH regardless of the types of plasma reactors. In the case of SD and DBD reactors, the CO₂ selectivity ranged in 39.5~60%. The CO₂ selectivity in the PDC reactor was in range of 68.5~75.5%

Key Words : Nonthermal Plasma, Plasma-Driven Catalyst (PDC), Ag/TiO₂ Catalyst, Styrene

요약 : 본 연구는 세 가지 다른 형태의 플라즈마 반응기 (SD, DBD, PDC)를 이용한 기상의 스타이렌 분해실험을 통하여 최적 플라즈마 반응기에 대하여 고찰하였다. 각 플라즈마 반응기에 대한 비교평가를 위하여 스타이렌 분해효율, 탄소수지, 반응 생성물의 동정, 생성물의 수율 및 선택성 등의 항목을 평가하였다. 스타이렌의 전환과정은 오존과의 반응이 중요하며, PDC 반응기보다 오존생성량이 많은 SD와 DBD 반응기가 스타이렌의 전환율이 더 높은 것으로 나타났다. 한편, PDC 반응기는 탄소수지, COx (CO + CO₂)의 수율 및 선택성에 있어서, SD와 DBD 반응기 보다 훨씬 더 뛰어난 것으로 판명되었다. 스타이렌 초기농도를 100ppmv로 하였을 때, PDC 반응기와 플라즈마 단독공정에서 탄소수지 100%를 달성하기 위해 필요한 비투입 에너지는 각각 110 J/L와 420 J/L로, PDC 반응기가 훨씬 더 낮은 에너지로 스타이렌의 완전분해가 가능하였다. 스타이렌의 분해과정에서 생성되는 주된 생성물로는 CO와 CO₂가 있으며 HCOOH가 미량 성분으로 관찰되었다. 이러한 반응 생성물의 수율에는 차이가 나타나지만 이들의 분포는 플라즈마 반응기의 종류와 관계없이 거의 동일한 것으로 나타났다. 이상적인 스타이렌 분해 생성물인 CO₂의 선택성에 있어서 SD와 DBD 반응기는 39.5~60% 정도를 나타내었으나 PDC 반응기에서는 68.5~75.5% 정도로 훨씬 더 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 저온 플라즈마, 플라즈마 구동 촉매 (PDC), Ag/TiO₂ 촉매, 스타이렌

1. 서 론

산업현장에서의 유류 및 유기용제의 사용 확대에 따른 대기 중의 휘발성유기화합물(VOCs: volatile organic compounds) 잔류는 여러 경로의 대기 광화학 반응을 통하여 오존 등 2차 오염물질을 다양하게 생성시키며, 인간의 주변 환경 및 건강에 직·간접적으로 유해한 영향을 미치고 있어 휘발성 유기화합물의 처리에 대한 관심이 날로 증대되고 있다.^{1,2)}

플라즈마에 의한 유해가스의 처리방식 중 저온 플라즈마(NTP: non-thermal plasma)를 이용한 처리방식은 상온 대기

압 조건하에서 운전 가능하며, 반응 활성이 높은 라디칼 종들을 이용하기 때문에 짧은 체류시간으로 처리가 가능해 장치를 소형화 할수 있으며 운전 및 유지관리에 유리한 장점을 가지고 있다.³⁾ 그러나, 처리 후 부산물이 발생하여 2차오염이 유발된다는 문제점이 있으며, 이를 해결하기 위해 플라즈마와 촉매를 결합한 형태의 복합 처리의 연구가 진행되고 있다. 국내에서도 문승일은 VOCs의 저감 기술을 개선하기 위해 플라즈마와 촉매를 결합한 시스템의 시너지 효과에 관해 연구하였으며, Pt/Al₂O₃, Mn-Ni/Al₂O₃, Mn-Cu-Ni/cement의 촉매를 사용했을 때 톨루엔 처리효율에 대하여 약 49% 정도 상승효과를 얻었다.⁴⁾ 목영선 등은 교류 고전압을 이용하는 유전체 플라즈마 반응기에서 톨루엔의 분해에 대한 연구를 수행하였다. 유전체 충전물로는 직경 4

[†] Corresponding author
E-mail: kcchoi@dau.ac.kr
Tel: 051-200-7680

Fax: 051-200-7683

~6 mm인 유리 구슬과 4.75~6.7 mm인 천연 제올라이트를 사용하였다. 톨루엔의 분해 및 전력 공급에 미치는 유전체의 물리적 특성, 산소 함량, 피크 전압, 전압의 극성 영향에 대해 고찰하였다.⁵⁾ Li 등은 TiO₂를 바늘 전극을 사용하여 활성화시켜 톨루엔을 처리하였으며, 광촉매의 위치를 바꿔가며 실험한 결과 플라즈마의 영향이 촉매에 활성이 가해지는 부분에서 톨루엔 처리 효율이 뛰어난 것으로 보고하였다.⁶⁾ Tanthapanichakoon 등은 온도와 수분 및 산소의 농도에 따른 스타이렌의 제거 특성을 평가하였다.⁷⁾ Ogata 등은 Packed-bed 형식의 반응기에 BaTiO₃ 등의 촉매를 충전하여 벤젠의 제거 효율 및 부산물 억제 등에 대하여 보고하였다.^{8,9)} Kim 등은 플라즈마 구동 촉매(PDC: plasma-driven catalyst) 개념을 사용하여 방전형태, 촉매 종류, 금속 촉매 담지량, 반응기의 전극 구조 등이 벤젠 분해에 미치는 영향에 대해서 보고하였다.^{10,11)}

지난 20여년의 연구개발을 통하여 저온플라즈마 공정은 다양한 종류의 VOCs에 대해서 높은 분해효율을 가지는 것으로 보고되었지만 분해부산물의 동정 및 정량화를 통하여 플라즈마 공정의 유효성에 대해 총체적으로 평가한 연구는 그다지 많지 않은 실정이다. 본 연구에서는 PDC 공정을 이용한 스타이렌의 분해처리에 초점을 두고 여러 반응조건 하에서의 기초적 특성을 조사함과 동시에, 기존의 기상반응을 이용하는 플라즈마 단독공정과 비교 평가를 통하여 최적 플라즈마 반응기의 선정에 필요한 데이터를 확보하는 것을 주된 목적으로 한다. 구체적으로는 석유화학산업에서 다량 발생하는 물질인 스타이렌의 분해를 모델반응으로 세가지 다른 형태의 플라즈마 반응기로 동일조건에서 실험한 결과를 가지고 그 제반 성능에 대해서 비교하였다. 스타이렌은 오존과 쉽게 반응하여 벤즈알데하이드와 같은 자극제를 생성하며, 광화학스모그의 활성 생산자이기도 하다.¹²⁾ 또한, 혈액조혈조직에서 암을 유발하는 의심 물질이기도 하다.¹³⁾ 스타이렌은 오존과 결합하여 고분자 폴리머로 생성되는 반응이 빠르게 일어나므로 처리에 반응기의 내구성이 지속되지 못하며, 완전 분해에 어려움이 있다. 각 플라즈마 반응기에 대한 비교 평가를 위하여 스타이렌의 분해효율, 탄소수지, 반응생성물의 동정, 생성물의 수율 및 선택성 등의 항목에 대하여 고찰하였다. 이들의 평가 요소를 통하여 PDC 공정의 효율성을 입증하며, 향후 플라즈마를 이용한 공정에 있어 PDC 공정의 사용가능성을 평가하고자 한다.

2. 실험장치의 구성 및 방법

2.1. 실험장치의 구성

본 연구는 두 종류의 플라즈마 단독 공정과 PDC 공정의 세 가지 방법으로 수행되었다. 처리 물질인 스타이렌의 농도는 100 ppmv, 50 ppmv로 하여 각 공정의 효율 및 특성을 비교하고자 하였다. 플라즈마 단독공정은 무성방전(DBD: dielectric-barrier discharge) 형태의 반응기와 연면방전(SD: surface discharge) 형태의 반응기를 사용하였다.

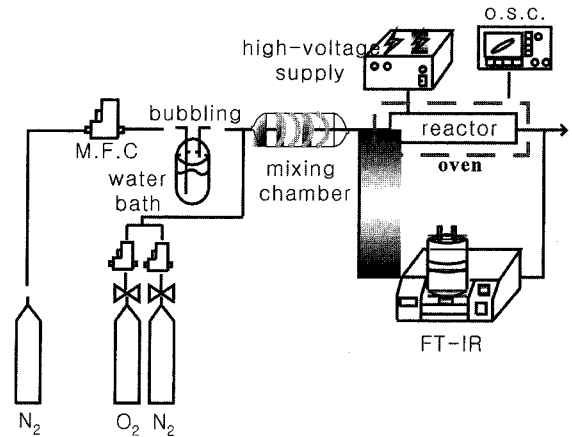


Fig. 1. Schematics diagram of experimental set-up.

본 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료가스가 흐르는 관로는 시료가스와의 반응성이 없는 테프론 재질의 관 및 스텐레스 관을 사용하였다. 실험 장치는 시료가스의 발생부, 플라즈마 반응기, 방전 전력 계측기 그리고 반응 전후의 가스 성분 분석 장치로 구성되어 있다. 시료 가스는 질소와 산소의 봄배가스를 질량 유량 조절기(MFC: mass flow controller, Kofloc)를 이용하여 8:2의 비율로 혼합한 모의 공기를 사용하였다. 반응물로 이용한 스타이렌 가스는 원액을 담은 용기를 항온 수조(CB15, Iuchi)에 넣어 온도를 조절하면서 질소가스로 bubbling하여 농도를 조절하였다. 시료 가스는 80℃로 가열한 혼합기를 통해서 균일화 한 후 반응기로 유입시켰다. 가스의 유량은 플라즈마 단독공정에서는 4 L/min(LPM : liter per minute)으로 실험하였으며, PDC 공정에서는 4 LPM, 6 LPM으로 실험하였다.

DBD 반응기는 유전체로 내부 직경 13.5 mm, 길이 175 mm의 석영관을 사용하였으며, 내부에는 직경 10 mm의 스텐레스 봉을 삽입하여 방전전극으로 사용하였다. SD 반응기는 유전체로 내부 직경 12.5 mm, 길이 150 mm의 석영관을 사용하였고, 내부에는 지름 0.45 mm의 코일상의 스텐레스 선을 삽입하여 방전 전극으로 사용하였다. PDC 반응기는 SD반응기 내부에 Ag/TiO₂ 촉매를 충전한 형태로 기본적으로 SD반응기와 동일하다. 유전체와 접지전극 사이에 공극이 있으면 이 공극에서 일어나는 방전이 에너지 손실을 초래하여 결과적으로 에너지 효율을 저하시키게 된다.¹⁰⁾ 본 연구에서 사용한 플라즈마 반응기는 석영관 외부에 은 paste를 입혀 유전체와 접지 전극 사이의 공극을 최소화하여 에너지 손실을 막도록 하였다. Fig. 2에 본 연구에 사용한 DBD, SD 그리고 PDC 반응기 개략도를 나타내었다.

PDC 반응기에 사용한 TiO₂촉매는 광촉매로서 활성이 높은 아나타제 구조를 가진 입상체(pellet)로 평균 직경은 2 mm이다. 은 촉매는 AgNO₃ 용액을 사용하여 함침법(impregnation)으로 2.0 wt% 담지 하였다.¹¹⁾ 촉매는 공기 중 773 K에서 10시간 동안 화소시켜 실험에 사용하였다. 또한 각 실험에 앞서 촉매는 산소 중 723 K에서 7시간 처리하여 동일 조건에서 실험을 하였다.

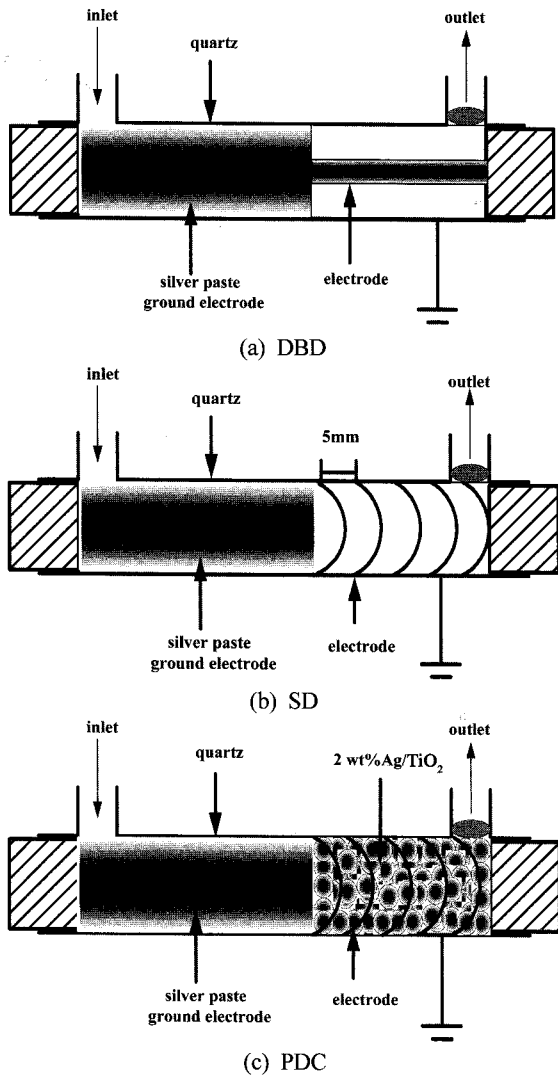


Fig. 2. Schematic diagrams of the plasma reactors.

플라즈마를 발생시키기 위한 AC 전원은 고전압 앰프(20/20B, Trek)와 Function generator(AFG 310, Tektronix)로 구성되어 있다. Function generator에서 설정한 인가전압과 주파수의 입력신호를 고전압 앰프로 2,000배 증폭하여 플라즈마 반응기로 인가하였다. 인가전압과 주파수는 각각 24~32 kV_{pk-pk}, 100~1200 Hz의 범위로 하였다.

2.2. 가스 분석 및 방전 전력 측정

저온 플라즈마로 처리한 가스성분을 분석하는데 있어 각 분석장치의 특성을 세심하게 고려하여 적절한 분석법을 선정할 필요가 있다. 대부분의 경우 공기와 같은 조성의 가스를 플라즈마로 처리하면 오존이 생성된다. VOCs의 분석 방법으로 널리 이용되고 있는 가스 크로마토그래피(GC: gas chromatography)를 플라즈마로 처리한 가스성분의 분석에 적용할 경우, 플라즈마 반응기에서 생성된 오존이 컬럼에서 분해되는 과정에서 VOCs의 분해가 부수적으로 일어나기 때문에 측정성분의 농도를 실제보다 낮게 평가할 가능성이

있다.¹⁴⁾ 그러므로 플라즈마로 처리한 스타이렌을 GC로 분석할 경우 컬럼의 충전물, 시료 도입부 및 컬럼 온도조건을 적절히 고려하여 오존의 간섭을 최소화 할 필요가 있다. 따라서, 본 실험에서는 오존의 간섭을 받지 않는 FT-IR (Fourier transform infrared, spectrum one, Perkin Elmer)을 사용하여 스타이렌 농도와 반응 생성물을 연속적으로 측정하였다. FT-IR 가스분석법은 측정대상 물질 고유의 적외선 흡수 파수(wavenumber, cm⁻¹)에서의 흡광도를 이용하기 때문에 흡수가 나타나는 파수대가 겹치지 않는 한 공존 가스의 영향을 받지 않는다. 또한 여러 종류의 가스성분을 동시에 분석 가능하다는 점도 FT-IR 측정법의 큰 장점이라 할 수 있다. 샘플가스는 전량 광로(optical path-length) 6.4 m의 가스셀을 통과하며, 적외선의 흡수가 나타나는 파수와 흡광도를 이용하여 정성 및 정량분석을 하였다. FT-IR의 검출기로는 TGS를 사용하였다. 수분과 반응 생성물이 가스 셀 내부에 부착되는 것을 막기 위해서 70℃로 가온하였다. FT-IR의 분해능은 1 cm⁻¹로 설정하였고, time-base 기능을 이용하여 매 2분마다 5회 측정된 평균 스펙트럼을 구하고 각 성분 고유의 흡수 파수에 대해 작성한 검량선으로부터 농도 변화를 연속적으로 모니터링하면서 실험을 진행하였다.

AC 고전압을 이용하는 방전전력의 계산에는 리사주법(Lissajous method)이 널리 이용된다. 리사주법은 접지전극 측에 삽입한 콘덴스로 방전전류를 시간에 대해 적분한 형태인 전하량(Q)으로 측정하고, 이를 인가전압(V)과 도식한 V-Q 리사주 도형의 면적으로부터 방전전력을 구하는 방법이다. 전하량 측정에 사용한 콘덴스의 정전용량은 100 nF 이었다. 플라즈마 반응기에 인가한 전압(V)은 1000:1 high voltage probe(P6015A, Tektronix)를 사용하였으며, V와 Q는 오실로스코프(TDS 3052, Tektronix)를 사용하여 모니터링하였다.

Fig. 3에 본 연구에 사용한 3가지 반응기에 대한 V-Q 리사주 도형을 나타내었다. 그림중의 slope-1과 slope-2는 각각 비 방전시와 방전시의 정전용량을 나타낸다. 비 방전시는 유전체가 가지는 정전용량(C_{die})과 방전공간의 정전용량(C_{gap})의 직렬로서 이때의 두 정전용량의 합 C_T는 다음과 같이 구해진다.

$$C_T = \frac{C_{gap} \cdot C_{die}}{C_{die} + C_{gap}} \tag{1}$$

방전시에는 방전공간이 저항성분으로 작용하므로 slope-2는 유전체의 정전용량을 가리킨다. PDC 반응기와 SD반응기는 유전체의 재료, 크기가 동일하지만 PDC 반응기는 유전체의 정전용량과 축매의 정전용량의 직렬연결로 나타나므로 PDC 반응기는 SD 반응기 보다 slope-2가 더 작아지게 된다. 리사주 도형의 면적은 전압의 한 주기에서의 방전전력으로 여기에 주파수를 곱하면 전체 방전전력을 구할 수 있다.

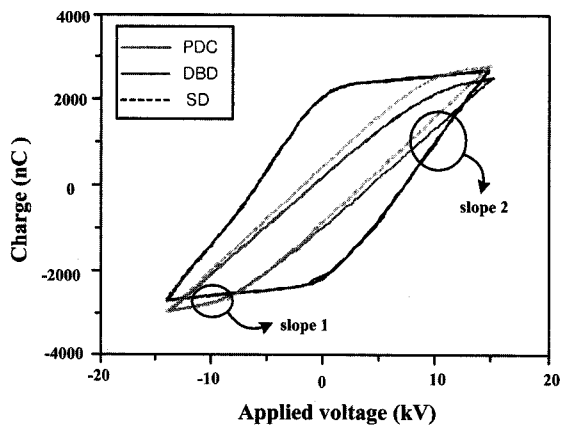


Fig. 3. V-Q Lissajous plots of three different types of plasma reactors.

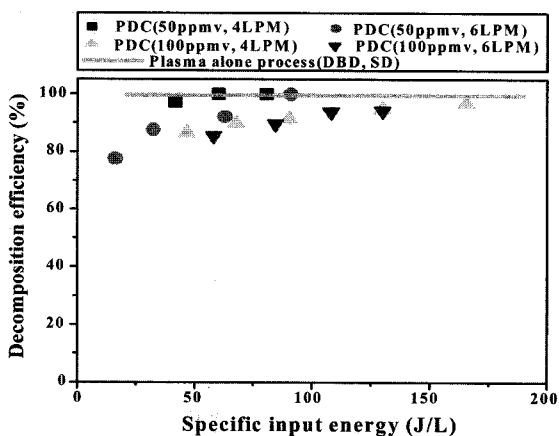


Fig. 4. Comparison of styrene decomposition efficiencies for 3 different plasma reactors.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스타이렌의 분해 및 탄소수지

PDC, DBD, SD 세가지 유형의 반응기로 스타이렌 농도와 유량을 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. DBD 및 SD 반응기에서는 스타이렌의 농도와 유량에 관계없이 아주 낮은 비투입 에너지에서도 100% 전환율을 나타내었다. PDC 반응기에서는 비투입 에너지를 증가시킬수록 스타이렌 전환율이 향상되는 것으로 나타났고, 스타이렌 50 ppmv, 100 ppmv를 처리하는데 필요한 비투입 에너지는 각각 55 J/L, 180 J/L로 나타났다.

상대적으로 낮은 비투입 에너지에서도 스타이렌의 전환율이 높게 나타나는 것은 오존과의 반응성과 연관하여 설명할 수 있으며, 스타이렌의 경우 탄소 2중 결합을 가지기 때문에 오존과의 반응으로 쉽게 분해된다. 벤젠, 벤젠에 메틸기가 치환된 톨루엔, 그리고 스타이렌의 오존과의 반응속도상수를 살펴보면, 벤젠은 $(7 \pm 4) \times 10^{-23}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{sec}^{-1}$), 톨루엔은 $(1.2 \pm 0.6) \times 10^{-20}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{sec}^{-1}$)이며 스타이렌이 $(2.16 \pm 0.46) \times 10^{-17}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{sec}^{-1}$)로서 스타이렌은 오존과의 반응성이 대단히 크며 다른 물질에 비해 빨리

전환됨을 알 수 있다.¹⁵⁾ PDC 반응기보다 DBD와 SD반응기에서 스타이렌의 전환율이 더 높게 나타나는 것은 동일 에너지 유입 조건에서 오존 생성량이 크며 반응속도가 빠른 것으로 설명할 수 있다.

FT-IR을 이용한 반응생성물 분석에서 스타이렌은 주로 CO와 CO₂로 분해되는 것으로 판명되었으며 그 외 HCOOH가 미량성분으로 관찰되었다. 따라서 반응 전·후에 있어 탄소수지는 이들 3가지 성분의 합과 분해된 스타이렌의 농도로부터 다음과 같이 구하였다.

$$\text{Carbon balance (\%)} = \frac{[CO] + [CO_2] + [HCOOH]}{8([Styrene]_0 - [Styrene])} \times 100 \quad (2)$$

여기서 [Styrene]₀는 초기 유입 농도이며, [Styrene]는 반응 후 농도이다.

SD 및 DBD 반응기에서 탄소수지는 반응기의 종류에 관계없이 비투입 에너지에 따라 5%이내의 범위에서 일치하므로 플라즈마 단독공정으로 표현하였다. Fig. 4와 Fig. 5에

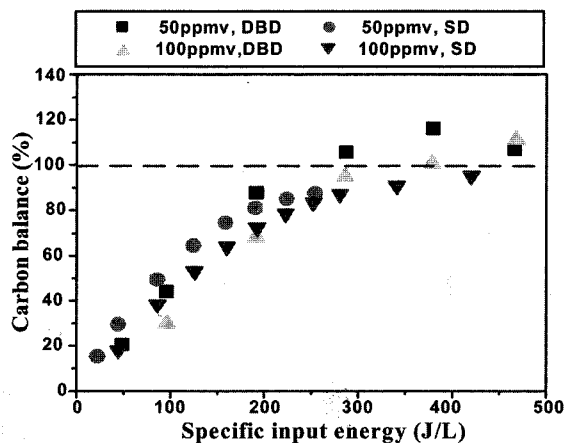


Fig. 5. Carbon balance data from styrene decomposition using the DBD and SD reactors.

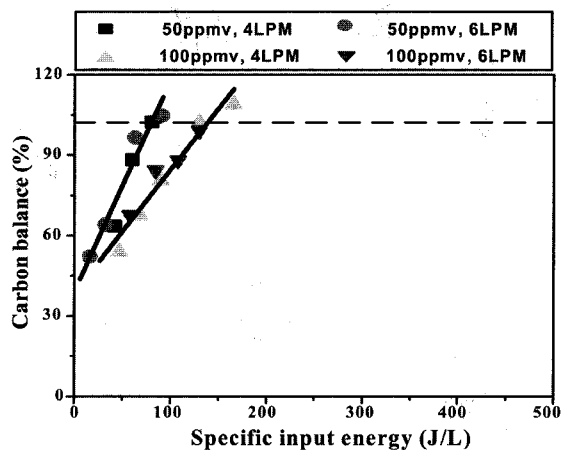


Fig. 6. Carbon balance data from styrene decomposition using the PDC reactor.

나타내었듯이 플라즈마 단독공정의 경우, 비투입 에너지 50 J/L 정도에서도 스타이렌의 전환율은 100%를 보였지만, 탄소수지는 20% 정도로 낮은 값을 나타낸다. 이것은 비투입 에너지가 낮은 영역에서는 스타이렌이 CO, CO₂, HCOOH 등의 생성물로 전환되는 경로보다 이들 이외의 다른 중간체로 전환되는 반응이 훨씬 더 활발하게 진행하고 있다는 것을 의미한다. 비투입 에너지를 계속하여 증가시켜 갈수록 탄소수지는 향상되어, 대략 300 J/L 이상에서는 100%에 가까운 탄소수지를 나타내었다. 탄소수지의 부족 부분은 스타이렌이 입자상 물질로 전환되었기 때문으로 생각된다. DBD와 SD의 플라즈마 단독공정에서는 스타이렌 분해실험 후 반응기의 내부와 후단의 가스라인에서 입자상 퇴적물이 관찰되었다. 비록 온도와 스타이렌 농도 조건이 다르긴 하지만 Anderson 등도 DBD 반응기를 이용한 실험에서 반응기 내에 고체상 생성물이 퇴적된다고 보고하였다.¹⁶⁾ 한편, Fig. 6에 나타낸 PDC 반응기의 경우도 비투입 에너지 50 J/L에서는 탄소수지가 50% 정도이지만, 비투입 에너지가 증가할수록 플라즈마 단독 공정에 비해서 급격히 탄소수지가 향상되는 것으로 나타났다. PDC 공정에서 탄소수지가 급격히 증가하는 것은 플라즈마 단독공정과 마찬가지로 비투입 에너지가 낮은 영역에서는 스타이렌의 중간생성물이 촉매 표면에 퇴적되지만 플라즈마의 강도를 높일수록 플라즈마 단독에 비해 촉매 표면에서 중간생성물의 분해가 월등하게 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 또한 PDC 반응기에서는 비투입 에너지에 따른 탄소수지의 변화는 초기농도에는 영향을 받으나 유량의 변화에는 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 일반적으로 플라즈마 공정은 에너지 의존적 공정이므로 비투입 에너지가 주 인자(governing factor)가 되며, 유량의 변화에 따른 영향은 적다. 따라서 동일 분해량이면 초기농도가 낮을수록 상대적 제거율은 높게 나타나게 되며, 이것이 탄소수지의 결과와 연관되어 나타난 것으로 판단된다. 스타이렌 유입농도 50 ppmv와 100 ppmv에 대해 탄소수지가 100%에 근접하는 것은 각각 비투입 에너지가 100 J/L, 110 J/L로 나타났다.

3.2. CO와 CO₂ 수율 및 선택성

대부분의 유기화합물은 분해 시 CO나 CO₂를 생성한다. CO 및 CO₂를 동정함으로써 각종 유해물질의 분해 정도를 가늠할 수 있는 지표로 활용할 수 있다. 스타이렌도 제거 과정에서 주된 반응 생성물로서 CO, CO₂가 나타나며, CO와 CO₂의 수율과 선택성은 다음과 같이 구하였다.

$$CO \text{ Yield (\%)} = \frac{[CO]}{8([Styrene]_0 - [Styrene])} \times 100 \quad (3)$$

$$CO_2 \text{ Yield (\%)} = \frac{[CO_2]}{8([Styrene]_0 - [Styrene])} \times 100 \quad (4)$$

여기서 [Styrene]₀는 초기 유입 농도이며, [Styrene]는 반응 후 농도이다.

$$CO \text{ selectivity (\%)} = \frac{[CO]}{[CO] + [CO_2]} \times 100 \quad (5)$$

$$CO_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \times 100 \quad (6)$$

SD 및 DBD 반응기는 또한 탄소수지와 마찬가지로 비투입 에너지가 동일할 경우 CO와 CO₂의 수율 및 선택성에 대해서도 3% 이내의 차이를 나타내었으므로 이 두 반응기를 합쳐 플라즈마 단독공정으로 표기하였다. Fig. 7과 Fig. 8에 각 반응조건에서의 CO와 CO₂ 수율에 대해서 나타내었다. PDC반응기에서는 CO와 CO₂의 수율 모두가 비투입 에너지에 따라 거의 직선적으로 증가하였으며, CO보다 CO₂ 수율이 훨씬 더 현저하게 향상되는 것으로 나타났다. CO수율은 스타이렌의 농도에 관계없이 비슷한 값을 나타내지만 CO₂의 수율은 100 ppmv보다 50 ppmv에서 훨씬 더 높게 나타났다. 한편, 플라즈마 단독공정에서는 일정이상 비투입 에너지를 증가시키면 CO와 CO₂수율의 증가속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 플라즈마 단독공정에서는 CO₂보다 CO의 수율이 더 높게 나타나며, 농도에 대해서도 100 ppmv보다 50 ppmv에서 5% 정도 더 높게 나타났다.

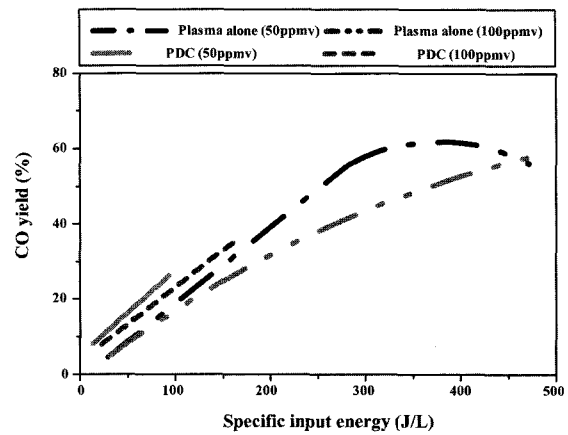


Fig. 7. Comparison of CO yield for different plasma reactors.

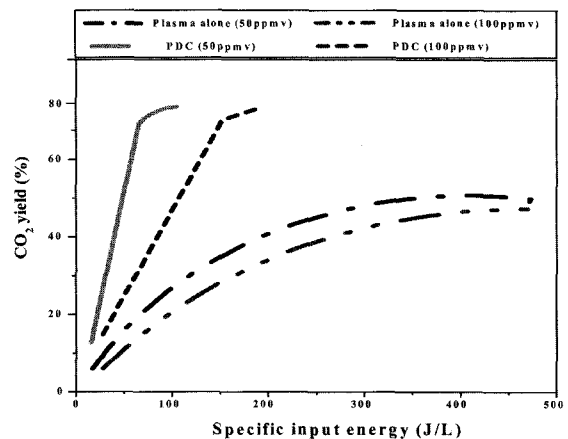


Fig. 8. Comparison of CO₂ yield for plasma alone and PDC reactor.

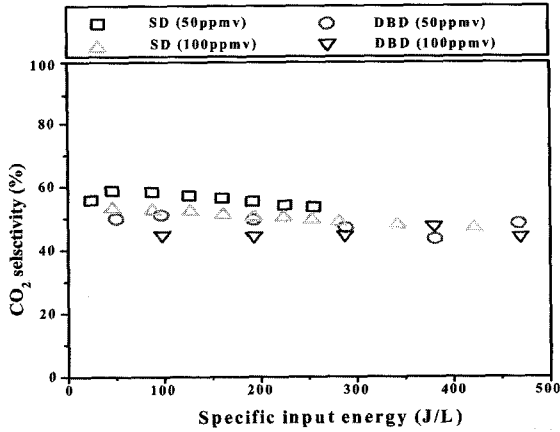


Fig. 9. CO selectivity in the DBD and SD reactors.

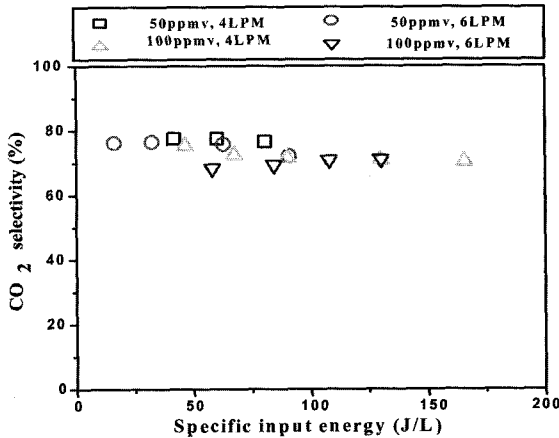


Fig. 10. CO₂ selectivity in PDC reactor.

플라즈마 공정의 성능 평가 지표로서 우선적으로 에너지 효율이 거론되지만, 공정의 안정성 및 실제 적용 가능성의 측면에서 CO와 CO₂의 선택성 또한 매우 중요한 항목이다. 따라서, CO와 CO₂의 선택성을 평가함으로써 플라즈마 공정이나 복합공정의 성능을 비교 할 수 있을 것이다.

Fig. 9와 Fig. 10에 각각 플라즈마 단독공정과 PDC 반응기에 대한 CO₂ 선택성을 나타내었다. CO₂ 선택성은 반응기의 종류 또는 비투입 에너지 조건에 관계없이 거의 일정하거나 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 단독공정의 경우 100 ppmv 보다는 50 ppmv의 조건에서 약간 더 높은 CO₂ 선택성을 나타내었다. PDC 반응기에서는 플라즈마 단독공정에 비해서 CO₂ 선택성이 평균 20~30% 정도가 높게 나타났다. 농도에 대해서는 저농도인 50 ppmv에서 CO₂ 선택성 약간 더 높게 나타났으나, 유량의 변화에는 영향을 받지 않는 것으로 판명되었다.

3.3. 반응 생성물의 동정

Fig. 11에 반응전의 스타이렌과 PDC 반응기에서 비투입 에너지를 각각 50 J/L, 110 J/L로 처리했을 때의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 비투입 에너지 50 J/L에서는 스타이렌 분해의 주된 기상 생성물인 CO, CO₂, HCOOH가 관찰

되었고, 그 외에 NO₂, N₂O, N₂O₅, 질산등의 질소산화물과 오존이 관찰되었다. 비투입 에너지를 110 J/L로 높이면 주요 반응 생성물 중 HCOOH는 완전히 제거되었으며, 질소산화물은 NO₂와 N₂O만이 관찰되었다. PDC 반응기에서 생성되는 질소산화물은 비투입 에너지의 양에 따라 증가하며, NO₂는 2차 흡수 곡선 형태로 N₂O는 선형적으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 따라서 PDC 반응기를 이용한 스타이렌 분해처리의 최적화를 위해서는 부산물인 질소산화물의 생성과 필요한 스타이렌 제거효율을 동시에 고려해야 할 것이다. 질소산화물의 생성을 최대한 억제하면서 스타이렌 분해를 달성하기 위해서는 비투입 에너지 70 J/L가 넘지 않는 범위에서 적용되는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

Fig. 12는 DBD 반응기에서 비투입 에너지의 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. PDC 반응기와 마찬가지로 DBD 반응기에서도 스타이렌의 분해 생성물과 질소산화물, 오존등 거의 비슷한 분포를 나타내었다. 낮은 비투입 에너지에서 높게 나타난 오존은 비투입 에너지를 높여감에 따라 감소하며 NO₂, N₂O₅ 그리고 질산 등의 질소산화물 생성이 급격하게 진행하였다. 이러한 경향은 오존발생기에서 비투입 에너지를 높여감에 따라 질소산화물 생성이 급격하게 증가하면서 오존생성이 급감하는 소위 오존 poisoning mode와 일치되는 것이다.¹⁷⁾ 비투입 에너지 285 J/L까지는 주된 질소산화물로서 질산과 N₂O₅가 나타나지만, 467 J/L에서는 거의 NO₂만이 관찰되었다. Fig. 13에는 SD반응기에서 비투입 에너지의 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼을 나타내

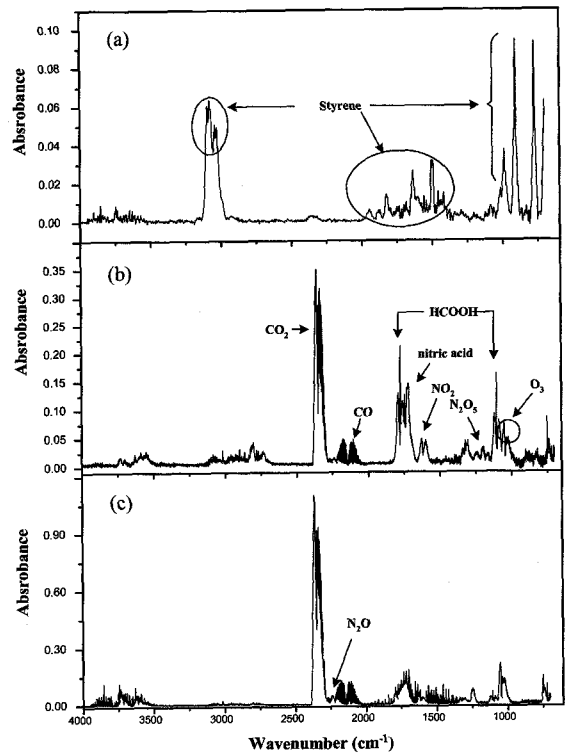


Fig. 11. Byproducts in the PDC reactor. (a) without plasma application, (b) 50 J/L, (c) 110 J/L

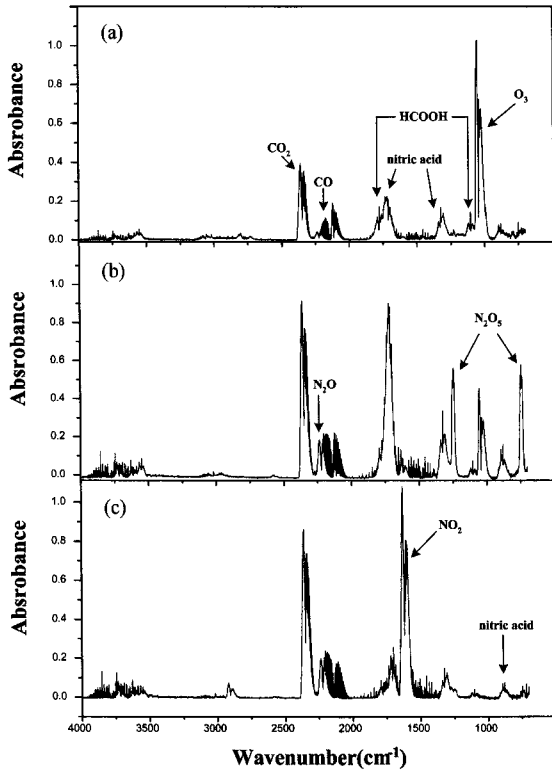


Fig. 12. Byproducts in the DBD reactor. (a) 96 J/L, (b) 285 J/L, (c) 467 J/L

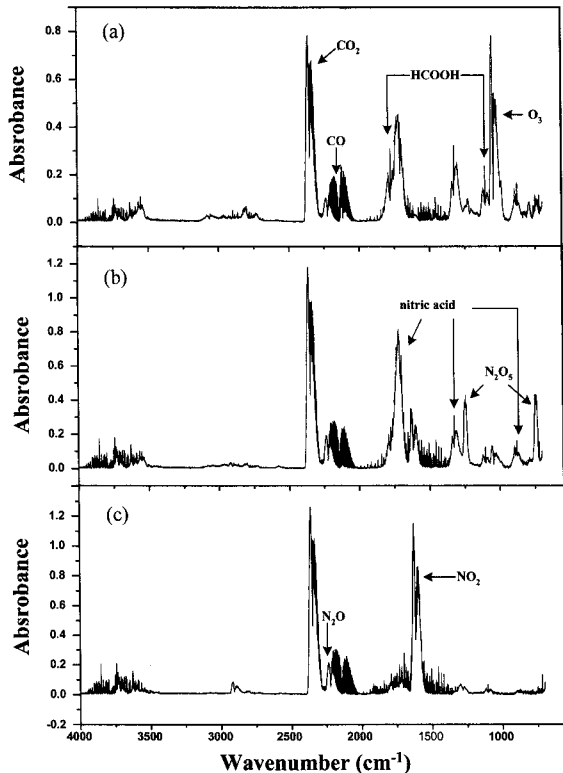


Fig. 13. Byproducts in the SD reactor. (a) 86 J/L, (b) 222 J/L, (c) 420 J/L

사할 뿐만 아니라, 비투입 에너지에 따른 오존과 질소산화물 생성 특성 또한 거의 비슷한 양상을 나타내었다. Fig. 12와 Fig. 13의 각 (c)조건에서 생성되는 NO₂의 농도는 약 150 ppm에 상당한다. DBD와 SD 반응기에서 탄소수지 100%를 달성하기 위해서는 300 J/L 이상의 비투입 에너지가 필요로 하며(Fig. 5), 이러한 에너지 조건에서는 질소산화물 생성이 활발히 일어나기 때문에 플라즈마 단독공정을 이용한 스타이렌의 분해공정은 실용적인 측면에서 현실성이 떨어지는 것으로 판단된다.

앞서 언급한대로 탄소 이중결합을 가진 스타이렌은 오존과의 반응성이 대단히 높으며, 스타이렌의 전환과정은 플라즈마 반응기에서 오존 생성량과 밀접하게 관련이 있을 것으로 추측할 수 있다. Fig. 4에 나타난 스타이렌 분해효율과 관련하여 비투입 에너지 150 J/L 이내에서 각 플라즈마 반응기에 대한 오존피크(1056 cm⁻¹)를 비교해보면, 오존 생성량은 PDC << SD ≤ DBD 순으로 나타났으며, 이러한 오존생성량의 차이는 Fig. 4에서 관찰된 스타이렌 전환율의 경향과 일치하였다. 그러나, 탄소수지와 주된 생성물인 CO와 CO₂의 수율 및 선택성에 대한 결과를 살펴보면 오존생성량이 가장 적었던 PDC 반응기가 가장 뛰어난 성능을 나타내었으므로 중간생성물의 분해과정에 대한 오존의 기여는 작은 것을 알 수 있다.

DBD와 SD 반응기에서 탄소수지가 낮은 것은 입자상물질의 생성과 관련이 있을 것으로 생각된다. Kim은 다양한 종류의 플라즈마 반응기를 이용한 벤젠의 분해과정에서 생성되는 에어로졸의 입경분포 및 개수농도에 대해 조사한 결과, SD와 펄스코로나와 같이 기상의 플라즈마 반응을 이용하는 반응기에서는 운전조건에 따라 다량의 나노사이즈의 에어로졸이 생성되며, 이러한 에어로졸의 생성이 탄소수지와 밀접하게 관련되어 있다고 보고하였다.¹⁴⁾ 스타이렌은 고무, 수지등의 고분자 재료로 널리 사용되는 것으로도 알 수 있듯이 폴리머화 되기 쉬운 성질을 가지고 있다. DBD와 SD의 플라즈마 단독공정에서는 일정시간 운전 후 반응기의 내부 벽면과 후단의 가스라인에서 차갈색의 퇴적물이 관찰되었다. 이러한 퇴적물(에어로졸)의 생성은 플라즈마 반응기의 안전한 운영을 저해할 뿐만 아니라, 최근 인체 건강에 대한 유해성에 대해 논란이 되고 있는 나노사이즈 에어로졸이라는 2차적 오염문제를 유발시키게 된다. 한편, PDC 반응기의 경우에는 반응기 후단의 가스라인에서 퇴적물이 관찰되지 않았으며, SD 및 DBD 반응기와 비교하여 낮은 비투입 에너지 영역에서 100%의 탄소수지를 나타내었다. 이와 같이 저온플라즈마 반응기를 이용한 스타이렌 분해공정에서도 벤젠과 마찬가지로 에어로졸과 같은 중간생성물의 생성과 분해가 탄소수지와 밀접하게 관련되어 있는 것으로 생각된다. 스타이렌의 분해를 모델반응으로 이용하여 제거효율, 분해 생성물, 그리고 질소산화물 등의 부산물에 대해 종합적으로 평가한 결과, PDC 반응기가 DBD와 SD 반응기에 비해서 훨씬 더 뛰어난 성능을 가지는 것을 확인하였다.

었다. SD 반응기는 DBD 반응기와 생성물 분포가 거의 흡

4. 결론

본 연구에서는 플라즈마 단독공정으로 DBD, SD 반응기와 플라즈마 구동 촉매 반응기 PDC를 이용하여 스타이렌 제거 실험을 하였다. 이들 3가지 다른 형태의 반응기에 탄소수지, CO와 CO₂의 수율 및 선택성 그리고 부산물 등의 인자를 적용하여 실제 현장 적용 가능성 평가 및 안정적인 운전 조건을 찾고자 하였다. 본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) DBD, SD 그리고 PDC 반응기를 이용하여 스타이렌 제거 실험한 결과 DBD, SD 반응기는 50 J/L의 낮은 비투입 에너지 영역에서도 제거율 100%를 나타내나 탄소수지는 20%로서 낮게 나타나, 주요 생성물(CO, CO₂, HCOOH) 외에도 다른 중간체로 전환되고 있음을 의미한다. 플라즈마 단독 공정에서는 300 J/L 이상에서 탄소수지는 100%가 되나, 400 J/L에서도 9 ppmv 정도의 HCOOH가 잔류되고 있어 완전 제거가 이루어지고 있지 않다. 한편, PDC 반응기의 경우에는 50 J/L의 낮은 비투입 에너지 영역에서 탄소수지는 50%이나 비투입 에너지가 증가할수록 탄소수지가 급격히 증가한다. 스타이렌 50 ppmv, 100 ppmv 제거시 반응 생성물이 CO, CO₂만 생성되는 비투입 에너지 영역은 100 J/L, 150 J/L로서 플라즈마 단독 공정보다 낮은 비투입 에너지 영역에서 완전제거가 가능하였다.

2) 본 연구에서 실험한 조건에서는 DBD, SD와 PDC 반응기 모두 비투입 에너지의 증가에 따라 CO와 CO₂의 수율이 증가함을 알 수 있었다. 또한, DBD, SD 반응기에서는 비투입 에너지가 증가 할수록 CO₂ 보다 CO의 수율이 높게 나타난 반면, PDC 반응기에서는 비투입 에너지가 증가할수록 CO보다 CO₂의 수율이 높게 나타났다.

3) 플라즈마 공정에서 CO와 CO₂의 선택성을 평가함으로써 플라즈마 공정이나 복합공정의 성능을 비교하는 것이 가능하다. CO와 CO₂의 선택성 비교에서 PDC 반응기는 SD와 DBD 반응기에 비하여 CO₂의 선택성이 높고 CO 선택성은 낮게 나타나 PDC 반응기가 SD나 DBD 반응기에 비해 훨씬 더 뛰어난 성능을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

4) DBD, SD 공정에서 생성되는 질소산화물은 NO₂, N₂O₅, N₂O, 질산 등 여러 가지 물질이 포함되어 있었으며, 공기 분위기에서 실험하므로 질소 산화물 및 오존도 발생하였다. PDC 반응기는 DBD, SD 반응기보다 질소 산화물의 생성량이 더 적은 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원연구사업(R05-2002-001315-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 한국대기보전학회, "대기환경과 휘발성유기화합물질"(1998).
2. 환경부, "휘발성 유기화합물질 규제대상설정 및 관리방안에 관한 연구"(1997).
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)," in *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Edited by Penetrante B. M., and Schultheis S. E., Springer-Verlag, New York, pp. 199~210(1992).
4. 문승일, "VOCs 제거에 따른 플라즈마/촉매 시너지효과에 관한 연구," *대한환경공학회*, **25**(7), 810~815(2003).
5. 목영선, 이호원, 현영진, 함성원, 조무현, 남인식, "유전체 플라즈마 방전을 이용한 톨루엔 분해 공정에서 충전물, 인가 전압, 가스 조성 및 전압 극성이 분해효율 및 전력 전달에 미치는 영향," *화학공학*, **40**(1), 121~127(2002).
6. Li, D., Yakushiji, D., Kanazawa, S., Ohkubo, T., and Nomoto, Y., "Decomposition of Toluene by Streamer Corona Discharge with Catalyst," *J. Electrostatics*, **55**, 311~319(2002).
7. Tanthapanichakoon, W., Charinpanitkul, T., Chaiyo, S., Dhattavorn, N., Chaichanawong, J., Sano, N., and Tamon, H., "Effect of Oxygen and Water Vapor on the Removal of Styrene and Ammonia from Nitrogen by Non-Pulse Corona Discharge at Elevated Temperatures," *Chem. Eng. J.*, **97**, 213~223(2004).
8. Ogata, A., Yamanouchi, K., Kushiya, S., and Yamamoto, T., "Decomposition of Benzene using Alumina-Hybrid and Catalyst-Hybrid Plasma Reactor," *IEEE Ind. Applicat.*, **35**(6), 1289~1295(1999).
9. Ogata, A., Shintani, N., Mizuno, K., Kushiya, S., and Yamamoto, T., "Decomposition of Benzene using a Nonthermal Plasma Reactor Packed with Ferroelectric Pellets," *IEEE, Ind. Applicat.*, **35**(4), 753~759(1999).
10. Kim, H. H., Oh, S. M., Ogata, A., and Futamura, S., "Decomposition of Benzene using Ag/TiO₂ Packed Plasma-Driven Catalyst Reactor: Influence of Electrode Configuration and Ag-Loading Amount," *Catal. Lett.*, **96**(3-4), 189~194(2004).
11. Kim, H. H., Lee, Y. H., Ogata, A., and Futamura, S., "Plasma-Driven Catalyst Processing Packed with Photocatalyst for Gas-Phase Benzene Decomposition," *Catal. Commun.*, **4**, 347~351(2003).
12. National Research Council, "Indoor Pollutants," National Academy press(1981).
13. U.S. EPA, "Indoor Air Quality Implementation Plan"

- (1987).
14. Kim, H. H., "Nonthermal Plasma Processing for Air Pollution Control: A Historical Review, Current Issues and Future Prospects," *Plasma Processes and Polymers*, **1**, 91~110(2004).
 15. Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G., "The Mechanism of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons," Oxford University Press(2002).
 16. Anderson, G. K., Snyder, H., Coogan, J., "Oxidation of Styrene in a Silent Discharge Plasma," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **19**, 131~151(1999).
 17. Eliasson, B. and Kogelschatz, U., "Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 309~323(1991).