

벤젠 분해처리를 위한 글라이딩 아크 플라즈마의 방전 모델

고광¹⁾, 김창조^{1), 2)}, 신백균¹⁾, 흥명환³⁾, 김진식⁴⁾, 남광우⁵⁾, 이은학⁶⁾인하대학교¹⁾, (주)아텍시스템²⁾, 인천대학교³⁾, 국방품질관리소⁴⁾, 유한대학⁵⁾, 한라대학교⁶⁾

Discharge model of gliding arc plasma for benzene decomposition process

K. Ko¹⁾, C.J. Kim^{1), 2)}, P.K. Shin¹⁾, M.H. Hwang³⁾, J.S. Kim⁴⁾, K.Y. Nam⁵⁾, Y.H. Lee⁶⁾Inha Univ.¹⁾, A-Tech system²⁾, InCheon Univ.³⁾, DQAA Korea⁴⁾, Yuhan Coll.⁵⁾, Halla Univ.⁶⁾

Abstract – 직류 고전압을 사용한 글라이딩 아크 플라즈마 반응기에서 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 일종인 기상의 벤젠 분해 연구가 진행되었다. 실험에는 압축공기와 벤젠(500ppm)으로 이루어진 혼합가스와 그 농도를 조절하기 위한 압축공기가 사용되었다. 기본 방전 특성을 오실로스코프를 이용하여 분석하였다. 벤젠가스의 분해율은 글라이딩 아크 플라즈마와의 반응 전후의 가스를 포집하여 GC(Gas Chromatography)를 통해 정량 분석하여 비교하였다.

1. 서 론

산업 활동의 부산물로 발생하는 각종 유해물질 분해로서 플라즈마의 화학적 분해반응을 이용한 여러 가지 연구가 진행되었고 그 결과 이론적·응용적 측면에서 커다란 발전을 가져왔다. 그 중 글라이딩 아크 플라즈마를 이용한 화학적 분해반응은 현재 주로 사용되고 있는 비열평형 플라즈마뿐만 아니라 열평형 플라즈마의 성질을 복합적으로 나타냄으로서 각 상태의 특징을 이용할 수 있는 장점을 지니고 있다. <그림 1>의 글라이딩 아크 플라즈마장치의 전극은 이용되는 칼 모양으로 휘어나가는 형태로 제작되었다. 양전극의 간격이 가장 가까운 부분에서 방전이 시작되고 노즐에서 공급되는 가스의 진행 방향에 따라 아크가 위쪽으로 진행하게 된다. 아크의 이동으로 인해 아크의 길이는 전극간격의 증가와 함께 증가하게 된다. 아크길이가 길지 않을 경우, 전체 아크의 열역학적 평형을 유지시키기 위해 열적 손실을 전원장치에서 공급되는 에너지로 충분히 보상하여 줄 수 있으므로 처음 아크가 시작되어 일정 시간 동안 열평형 상태를 유지하게 된다. 그러나 어느 순간 아크길이가 더욱 길어지고 그로인한 열적 손실을 한계적인 전원 공급 장치로 더 이상 보상해 주지 못하는 임계점에 다다르게 되면 플라즈마는 비열평형 상태로 상태 변화가 이뤄진다. 또한 아크가 더욱 이동하여 아크의 길이가 충분히 길어지게 되면 아크채널 자체를 유지 할 수 없게 되므로 아크는 소멸되고 다시 방전이 시작되었던 지점에서 새로운 아크가 발생하게 된다. 플라즈마를 이루는 전극 형태, 전극 간격, 전극 재료, 인가전원 전자, 이온, 라디칼의 이동 등의 전기·물리적 플라즈마 생성 mechanism에서부터 반응 가스의 유량과 분사속도, 플라즈마 내 체류시간 등의 전반적 화학적 분해 mechanism을 고려한 정확한 규명은 그 복잡성으로 인해 현실적으로 불가능하다고 할 수 있다.

그러므로 본 연구는 산업 활동의 부산물로 발생하는 각종 유해 가스를 글라이딩 아크 플라즈마를 이용한 분해 공정에서의 저비용 고효율의 최적화를 위한 전반적 기초 데이터와 분해반응의 방전 특성을 해석하는데에 그 주된 목적을 두기로 한다.

2. 본 론

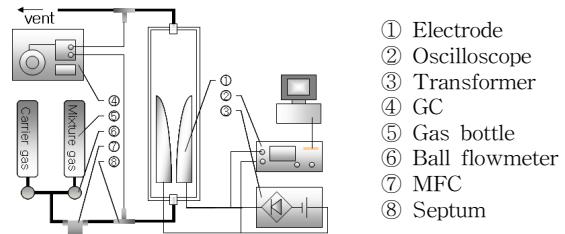
2.1 실험 장치

<그림 1>에 실험장치의 구성을 나타내었다. 반응기는 내경 95mm 길이 300mm의 석영관으로 제작되었다. 반응기 위와 아래는 베이크라이트 판으로 실링하였다. 전극은 길이 150mm이고 그 재질은 SUS-304이다. 전극 간의 반응관내 최소 근접 간격은 2.5mm이다. 반응 가스는 전극과 전극 사이로 내경 6mm의 튜브를 통해 직접 분사된다. 플라즈마 발생용 전원은 상용전원(220V, 60Hz)을 Transformer(플라즈마테크)를 통하여 DC(10kV, 100mA)상태로 공급하였다.

2.2 분해 가스

분해를 위한 모의가스로는 대표적인 휘발성 유기 화합물인 벤젠을 사용하였다. 고 순도의 공기에 벤젠 500ppm을 혼합하여 고압 가스용기에 담고 다른 고압 가스용기에 담긴 고 순도의 공기를 사용하여 반응기로 흘러들어가는 가스의 농도 및 유량을 조절하였다. flow-meter와 MFC (mass flow controller)를 사용하여 반응기로 흘러들어가는 유량을 2500 sccm, 벤젠농도를 100ppm, 최종 반응플라즈마 반응기로 흘러들어가는

유속을 2.7 m/s로 흘려주었다.



<그림 1> 장치 구성도

2.3 실험 방법

글라이딩 아크 플라즈마를 발생시키는 전력을 가변하여 주었다. 전극에 인가되는 전압은 high voltage probe(Tektronics, P-6015)를 이용하여 digital oscilloscope(Tektronics, TDS3012)로 측정하였다. 반응관으로 투입되는 혼합가스의 유량은 MFC(mass flow meter, Sierra c100)와 ball-flowmeter를 사용하여 조절하였다. 반응 후의 분해된 반응가스 내 포함된 벤젠가스의 양을 확인하기 위하여 반응 전·후의 반응가스를 GC (gas-chromatography, Agilent6890)를 이용하여 정량적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기본 방전 특성

글라이딩 아크 플라즈마의 상변화는 글라이딩 아크의 에너지 벨런스를 분석함으로 이해할 수 있다. Elenbass -Heller model[1]을 통해 에너지 벨런스를 다음 식(1)과 같이 수식화 할 수 있다.

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\lambda \frac{dT}{dr}) + \sigma(T)E^2 = 0 \quad (1)$$

$\lambda(T)$ – thermal conductivity, $\sigma(T)$ – electrical conductivity

식(1)에서 방전 초기의 글라이딩 아크 플라즈마의 양광주(positive column)는 열전도성 교환으로 인해 안정화 상태를 유지한다[2]. 양광주의 단위 길이 당 소요전력 W 는 식(2)과 같다.

$$W = 16\pi\lambda(T_0)(kT_0/E_\infty)T_0 \quad (2)$$

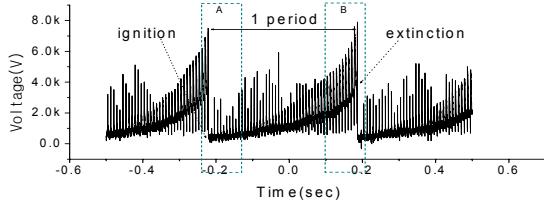
T_0 – 가스 방전 중심 온도, E_∞ – 유효 이온화 포텐셜

$$P_0 = IV_0 = WI \quad (3)$$

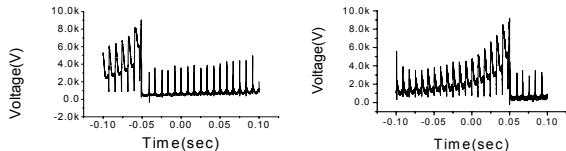
반응 가스의 종류에 따라 W 값의 차이는 있지만 일반적으로 대기 상태의 6000~12,000K의 온도 범위에서 50~70 kW/m로 간주한다.[1] 또한 식(3)의 옴의 법칙에 따라 전극간의 양광주의 길이가 커질수록 열평형 상태를 유지하기 위한 소요전력 또한 증가하게 된다. 그러므로 한계적인 전원으로는 어느 순간 에너지 벨런스를 맞추어 열적평형 상태를 유지하지 못하고 부분적인 열적 비평형 상태를 띠게 된다. 양광주의 길이가 더욱 길어지게 되면 양광주 상태를 유지할 수 없을 정도가 되고 방전이 원래 시작되었던 지점에서 새로운 방전이 시작되게 된다.

<그림2>에서 전극 양단에 1.6kV/80mA의 전력을 공급했을 때의 한

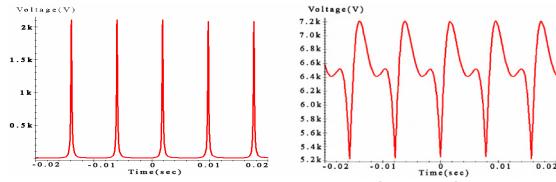
주기 동안의 전압 변화양상을 X축(시간) scale을 100ms로 본 것이다. box A 시는 방전이 시작된 초기 열적 평형 상태를 나타내며 box B는 방전이 끝난 무렵의 열적 비평형 상태를 나타낸다.



〈그림 2〉 전압 파형(t=1sec)



〈그림 3,4〉 A,B 전압 파형(t=0.2sec)



〈그림 5,6〉 A,B 전압 파형(MAPLE)

그림 3, 4는 box A와 B의 구역을 X축(시간) scale을 20ms로 확대하여 나타낸 것이다. 전압 특성의 반복적인 주기는 전원 측의 주파수와 동일하며 열적 비평형 상태로 진행될수록 평균 전압치가 증가하고 그 전압파형이 불안정한 것을 볼 수 있다.

관찰된 방전 전압 특성(그림3, 4)에서 초기방전은 전압이 안정화 되어 있고 시간이 흐를수록 방전전압이 불안정화 되고 있음을 볼 수 있다. 아크 방전의 수하특성에 따라 방전전류양이 크면 방전 전압은 안정화되게 된다[2]. 또한 글라이딩 아크 플라즈마에서는 방전주기의 생성 점에서 소멸 점으로의 한 주기 동안 시간의 흐름에 따라 전류는 감소하고 전압은 증가하는 경향을 보인다[4]. 아크주의 특성에 관한 O. Mayr의 식[4]에 각 변수들의 조건을 고온 열평형과 저온 비열평형 상태를 고려하여 배치시켜 maple에 의해 시뮬레이션 된 전압 파형(그림 5, 6)과 관찰된 전압파형(그림 3, 4)은 일치 하는 것을 볼 수 있다.

$$\frac{dG}{dt} + \frac{N_0}{Q_0} G = \frac{I^2}{Q_0} \quad \text{Mayr의 식 (4)}$$

Q_0 – 아크주의 온도등의 함수, N_0 – 단위 시간당 열손실

$$V(t) = I \cdot R = \frac{I(t)}{G(t)} \quad \text{Ohm의 법칙 (5)}$$

$$G = \frac{1}{R} = I_1^2 \frac{I_1^2}{2N_0} \left\{ 1 - \frac{\sin(2wt + \phi)}{\sqrt{1 + (2w\tau)^2}} \right\} \quad \text{식(4)의 정리 (6)}$$

$$\tau = Q_0/N_0 = k \cdot \frac{1}{n_0} \quad \text{아크의 시정수 (7)}$$

아크방전 초기 공기의 아크 시정수 τ 는 실측에 따라 100μs[4]로, 시간 당 열손실 N_0 은 방전 초기이므로 에너지 벨런스에 따라 거의 없다고 가정하였다. 방전 소멸지점에서의 아크의 시정수는 반응가스의 이온화가 충분히 이루어진 상태이므로 no가 ne보다 상대적으로 작으므로 증가하였다고 가정하였고 N_0 또한 충분히 증가하였다고 가정하였다.

3.2 벤젠의 분해

글라이딩 아크 플라즈마가 발생시키는 전극의 양단에 걸리는 전력을 변화시키며 100ppm의 벤젠 가스를 공기와 혼합하여 2.7m/s의 유속으로 공급하여 반응 전후의 가스를 GC(Agilent 6890N)를 통해 분석하였다(표

2). 반응가스의 글라이딩 아크 플라즈마와의 반응 전 벤젠의 peak area는 평균 11.1이었으며 반응 후 전력공급이 증가할수록 벤젠의 peak area와 DR수치가 감소하는 경향을 보였다.

$$DR = \frac{(inlet peakrate) - (outlet peakrate)}{(inlet peakrate)} \times 100\% \quad (4)$$

DR – Decomposition Rate

표2의 전압, 전류치는 전극사이의 글라이딩 아크의 1주기 동안의 평균치를 나타낸 것이다. 표에서와 같이 전체 전력은 늘어났지만 전압의 영향보다 전류의 영향으로 전력이 상승하였다. 다시 말해 일정 전압 이상에서의 벤젠의 분해 반응은 전압보다 전류의 영향이 지배적이라고 할 수 있다. 이는 벤젠의 공유결합을 끊을 수 있는 전압에 도달하면 전압보다는 전류의 양에 따라 그 분해효율이 결정될 수 있다고 볼 수 있다.

표 1. Operating condition of GC with packed column

Instrument	: Agilent 6890N
Column	: Packed Column, 20% Rtx-1 Silcoport 100/120 6ft, stainless
Oven temperature	: 200°C
Carrier gas	: He, 20ml/min
Injector	: 150°C, 225ml/min, splitless
Detector	: 250°C, FID
Sample size	: 500ml
Concentration range	: 100ppm

표 2. Peak area of benzene for different conditions

Test	inlet (peak area)	outlet(peak area)		
		1.5kV/28mA	1.3kV/56mA	1.5kV/75mA
1	11.4	6.4	5.5	3.6
2	10.7	6.3	5.6	3.9
3	11.2	6.9	5.9	3.9
Aver.	11.1	6.53	5.66	3.8
DR(%)	0	41.17	49	65.7

4. 결 론

본 연구는 대표적인 휘발성 유기 화합물인 벤젠의 분해를 위한 글라이딩 아크 플라즈마의 방전 특성을 이해하기 위해 진행되었다. 기본 방전특성의 이해를 위해 아크 방전의 수하특성, 한 주기 동안의 글라이딩 아크 플라즈마의 전류전압의 특성, Mayr의 식을 결합시켜 시뮬레이션하여 얻은 값과 실제로 측정된 전압 특성과 비교하였고 방전 공급전력 변화에 따른 분해능에 대해 살펴보았다.

1. 글라이딩 아크 플라즈마의 한 주기 동안 내부의 상태는 열평형 상태와 비열평형 상태가 복합적으로 나타난다.
2. 글라이딩 아크 플라즈마의 한 주기 동안 시간 변화에 따라 방전 전압의 상태는 불안정해진다.
3. 글라이딩 아크 플라즈마의 벤젠 분해 효율은 전압보다 전류의 영향이 지배적이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 RIC 인하대학교 열플라즈마 환경기술 연구센터의 2007년도 지원에 의한 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] Frank-Kamenetski DA. "Diffusion and heat transfer in chemical kinetics", Moscow, Nauka, 1987: 491.
- [2] A. A. Fridman, S. Nester, L. A. Kennedy, A. Saveliev, and O. Mutaf-Yardimci, "Gliding arc gas discharge", Prog. Energy Combust. Sci. 25, 211 ~1999.
- [3] O. Mutaf-Yardimci, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, and L. A. Kennedy "Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow", J. Appl. Phys, 87, 4, 2000.
- [4] Hayashi Izumi, "高電圧放電 plasma 工學", Japan, 原出版社, 1996.