

## 플라즈마를 결합한 바이오 트리클링 시스템에 의한 휘발성 유기물질의 제거

### Removal of Volatile Organic Compounds Using a Plasma Assisted Biotrickling System

김 학 준 · 한 방 우 · 김 용 진\*

한국기계연구원 청정환경기계연구센터

(2007년 10월 2일 접수, 2007년 11월 6일 채택)

Hak-Joon Kim, Bangwoo Han and Yong-Jin Kim\*

*Environmental System Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials (KIMM)*

(Received 2 October 2007, accepted 6 November 2007)

#### Abstract

In this study, a newly developed biotrickling system, combined with a non-thermal plasma reactor, was investigated to effectively treat gaseous contaminants such as VOCs (Volatile Organic Compounds). Three kinds of non-thermal plasmas (NTPs) such as a rod type dielectric barrier discharge (DBD) plasma, a packed bead type DBD plasma and a gliding arc (GA) plasma, were tested and compared in terms of power consumption. The rod type DBD plasma was selected as one for integration with biotrickling system due to its relatively high VOC removal efficiency, low power consumption and low pressure drop. Toluene and xylene as representatives of VOCs were used as test gases. The experiment results showed that the efficiency of biotrickling system was especially very low at the high gas concentration and high flow rate and the removal efficiencies of VOCs were considerably enhanced in the biotrickling system, when the DBD plasma was worked in front of that even at the high gas concentration and high flow rate.

**Key words :** Non-thermal plasma, Biotrickling system, VOC removal

#### 1. 서 론

휘발성 유기 물질 (Volatile Organic Compounds, VOCs)이란 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 및 기체상 유기화합물의 총칭이며 대기 중

에서 광화학반응을 일으켜 오존 등 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발하는 물질을 일컫는다. 이는 대기 오염 물질일 뿐만 아니라 발암성 물질이며, 지구 온난화의 원인물질로 석유화학단지 등의 산업단지 이외에도 가구 및 내장재 등의 실내 환경에서 다량 배출되고 있고, 이러한 유해성 때문에 국가마다 배출을 줄이기 위해 정책적으로 관리하고 있다 (Moussavi and Mohseni, 2007). 이러한 VOCs

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-868-7475, E-mail : yjkim@kimm.re.kr

를 제거하고 저감시키기 위한 다양한 방법이 모색되고 있는데 미생물의 분해 능력을 이용한 생물학적인 방법이 높은 제거효율과 경제성을 동시에 갖추고 있어 최근에 많은 주목을 받고 있다(홍성호 등, 2007). 이러한 생물학적 방법은 VOCs 제거에 적합한 미생물을 배양시켜 미생물의 대사활동으로 VOCs를 이산화탄소 혹은 물로 변환시키는 방법으로서 바이오필터, 바이오 스크리버 그리고 바이오 트리클링 방식이 있다. 바이오 필터의 경우, 설치 및 운전비용이 저렴하여 하수처리장에 널리 사용되고 있으나, 처리용량이 적고 고농도의 오염원 처리에 있어서 한계가 있으며 운전을 정밀하게 제어하는데 어려움이 있다. 한편, 바이오 트리클링과 바이오 스크리버 방식의 경우, 상대적으로 고농도의 오염원 처리에 용이하고 운전유량, 살수량, 영양제 및 NaOH 공급량을 조절함으로써 운전의 제어가 가능하다. 특히, 바이오 스크리버 방식은 고유량 및 고농도 오염원 처리가 용이하고 운전제어의 안정성 면에서 매우 우수하다. 그러나 바이오 스크리버 방식은 높은 설치 및 유지비용이 요구되어 경제성을 갖지 못하는 문제점이 있으며, 오염원 처리 후 발생하는 폐수의 과다발생과 살수장치 내부의 잦은 막힘 현상의 문제점 또한 지니고 있다(Yuwono and Lammers, 2004). 따라서 바이오트리클링 방식의 생물학적 처리가 대안으로 전 세계적으로 널리 연구되고 있으나 이 방식 역시 오염원이 고농도로 유입되었을 때 제거효율이 급격히 감소되는 문제점이 있다(허노준, 2003). 최근 들어 이러한 문제점을 해결하기 위하여 플라즈마 처리법, 전자빔 법 등과 같은 고효율의 처리방법들이 개발되고 있으나, 이들 방법들도 현재까지는 경제성 및 안전성과 내구성 등으로 실제 프로세스에 적용되기는 어려운 실정이다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 반응에 의한 전처리와 바이오트리클링 방식을 복합하여 기존 공정 및 장치들의 문제점을 해결하고, 고농도 VOCs 물질을 효율적으로 처리하는 방법을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 실험 장치

그림 1(a), 1(b) 및 1(c)는 본 연구를 위해 제작된 VOC 제거용 저온플라즈마(Nonthermal Plasma, NTP)

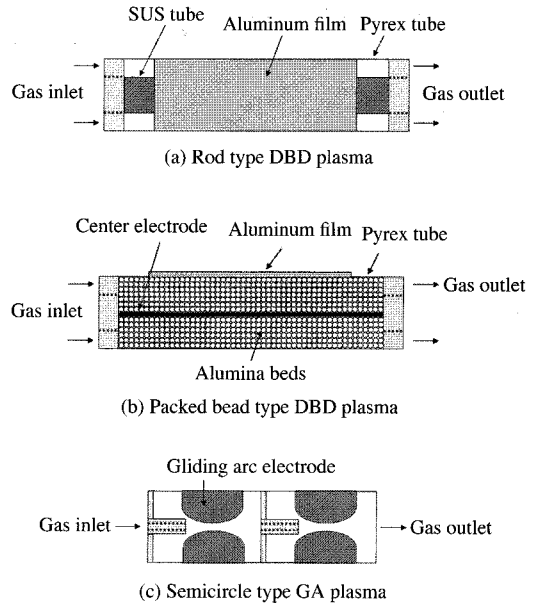


Fig. 1. Three different NTP reactors tested (a) Rod type; (b) Packed bead type DBD plasma; (c) Semicircle type GA plasma.

장치를 보여주고 있다. 그림 1(a)와 1(b)는 유전체 격벽 방전(Dielectric Barrier Discharge, DBD) 방식의 플라즈마 장치로써, 내부의 금속 전극과 외부의 금속 박 사이에 유전체가 삽입되어 있기 때문에 섬락현상(flashover)이 억제되어 현재 널리 사용되고 플라즈마 발생장치이다(김현하 등, 2006, 2003; Oda, 2003; Song *et al.*, 2002). 그림 1(a)에서 보는 것과 같이 유전체로 외경 40 mm, 길이 400 mm 파이렉스(pyrex) 관을 사용하였고, 직경 25 mm인 SUS 재질 막대형 전극을 관 내부에 장착하여 고전압 금속 전극으로 사용하였으며, 파이렉스 관 외부에는 0.5 mm 알루미늄 박을 감싸 접지 전극으로 사용하였다. 그림 1(b)는 와이어형 고전압 전극, 유전체 파이렉스 관 그리고 알루미늄 박으로 이루어진 DBD 장치를 보여주고 있다. 고전압 금속전극으로 구리 와이어를 사용하였으며, 파이렉스 관은 외경 50 mm, 길이 400 mm로 제작하였다. 그리고 미세한 공극 구조를 가져 다양한 탄화수소계열 물질 흡착제로 사용하고 있는  $\gamma$ - $Al_2O_3$  재질의 3 mm 비드(bead)를 와이어와 관 사이에 채워 VOC 흡착이 용이하도록 하였다. 끝으로 그림 1(c)는 DBD 방식에 비해 차압이 작은 글라이딩 아크(Glid-

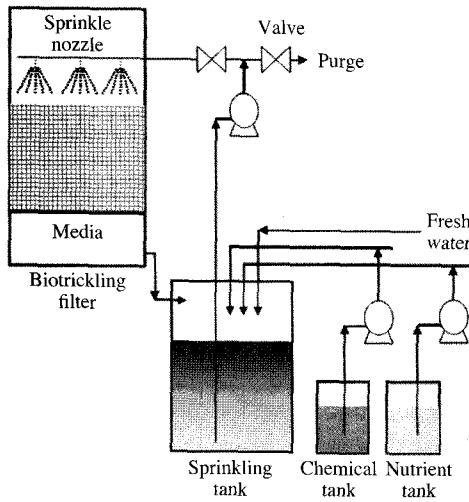


Fig. 2. Biotrickling filtration test system.

ing Arc, GA) 방전 방식의 플라즈마 장치이다(Czernichowski 1994). 본 연구에 사용된 장치는 지름 180 mm, 부피 9L 아크릴 챔버 내부에 간격이 10 mm인 반원 형태의 SUS 재질 고전압극과 접지극 두 쌍이 장착되어 있으며, 방전 영역을 넓히기 위해 두께 10 mm의 3차원 형태로 전극을 제작하였다. DBD 방식 장치에는 400 Hz-15 kV AC 전압발생장치를 사용하였으며, GA 방식 장치에는 60 Hz-20kV AC 전압발생장치를 사용하였다.

그림 2는 본 연구에 사용된 바이오 트리클링 시스템 개략도를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 직경 250 mm, 높이 770 mm 원형 아크릴 챔버 내부에 서산의 석유화학공장의 하수 슬러지를 이용하여 배양한 미생물 필터를 삽입하였으며, 사용된 필터는 길이 450 mm 폴리우레탄(polyurethane) 재질의 다공성 필터이었다. 미생물 배양을 위해 펌프와 살수용 노즐을 이용해 25 L/min의 유량으로 하루에 25분씩 필터 내부에 수분을 공급하였으며, 살수용 물탱크 내부에는 미생물 배양에 필요한 암모늄 영양제와 수분의 산성도를 중성으로 유지시키기 위하여 50% NaOH를 주기적으로 공급하였다.

## 2.2 실험 방법

그림 3은 본 연구의 실험 개략도를 나타내고 있다. 수분과 오염입자가 제거된 청정공기는 두 개의 유량

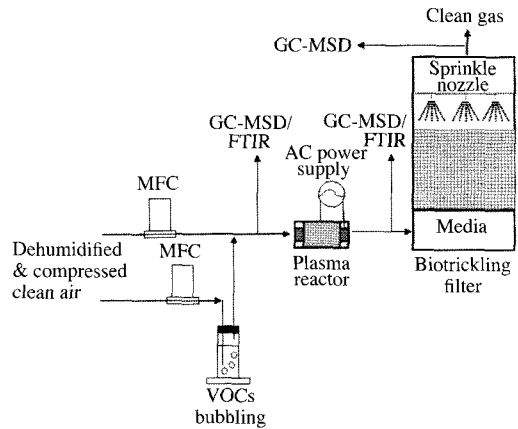


Fig. 3. Schematic of performance test for a plasma assisted biotrickling system.

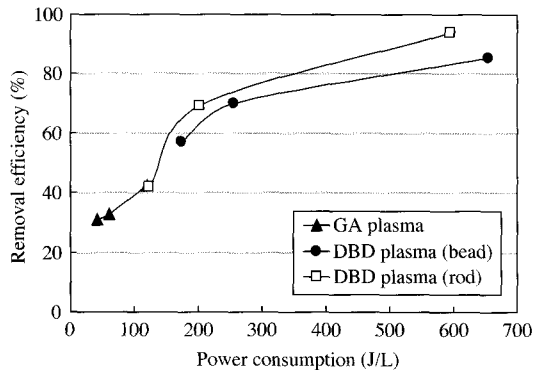




Fig. 4. Changes in toluene removal efficiency with power consumption for different types of plasma reactors.

계 (Mass Flow Controller, MFC)를 통하여 플라즈마 장치와 VOC 발생장치로 유입시켰다. 플라즈마 장치 및 바이오 트리클링 시스템 내부에서 체류시간과 VOC 가스 농도는 유입 공기의 유량을 통하여 변화시켰으며, 저농도의 경우 버블러(bubbler) 방법을, 고농도의 경우 정량펌프를 사용하여 가스를 증발시킨 뒤 공급하였다. 본 연구에 사용된 VOCs는 톨루엔과 자일렌을 선택하였으며, 두 가스에 대한 물리·화학적 특성은 표 1에 정리하였다. 플라즈마 반응시 소비 에너지는 디지털 오실로스코프(DL1720E, YOKO-YAWA, Japan)를 이용하여 플라즈마 반응 시의 전압과 전류의 곱을 적분하여 계산하였으며, 플라즈마

**Table 1. Physical and chemical properties of toluene and xylene.**

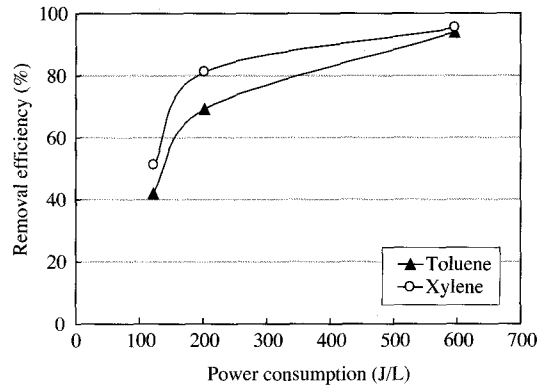
Type	Molecular formula	Molecular structure	Molar mass (g/mol)	Boiling temperature (°C)	Solubility in water (g/100 mL)	Ionization energy (eV)
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92.14	110.6	0.053	8.8
Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.16	138.0	Insoluble	8.4

장치 및 바이오 트리클링 시스템 전·후단 가스 농도는 GC-MS (5973/6890N, Agilent, USA)를 이용하였고, 플라즈마 반응 후의 부산물은 FTIR (FTLA 2000, ABB bomen, Canada)를 통해 측정하였다. 가스 샘플링 및 측정 시 VOC 흡착을 방지하기 위해 모든 샘플링 관을 표 1에서 두 가스의 끓는점을 고려하여 140°C로 유지 하였다.

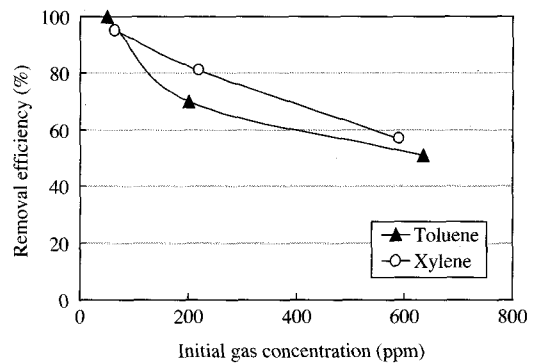
### 3. 실험 결과

#### 3.1 플라즈마 장치의 효율 특성

본 연구는 바이오 트리클링 시스템 복합용 플라즈마 장치를 선정하기 위하여 기존 저온 플라즈마 장치로 널리 사용되고 있는 GA 플라즈마와 DBD 플라즈마 장치의 성능을 평가하고자 하였다. 그림 4는 플라즈마 장치 내 유입 가스 농도가 200 ppm일 경우 3종류 플라즈마 장치와 소비에너지에 따른 톨루엔 제거성능을 보여주고 있다. 공기유량은 10, 30, 50 L/min이었으며, 소비 에너지는 소비전력을 유량으로 나누어 계산하였다. 각각의 플라즈마 장치에 인가되는 소비에너지가 증가할수록 톨루엔 제거효율이 증가하였다. 이는 플라즈마 에너지가 증가할수록 플라즈마 반응시 VOC를 산화시키는 활성산소와 OH 라디칼의 양이 증가하였기 때문이다. 3종류 플라즈마 장치 중 GA 플라즈마가 가장 적은 에너지를 소비하였으나, 톨루엔 제거효율 또한 저조한 것을 알 수 있었다. DBD 플라즈마 장치는 GA 플라즈마에 비해 상대적으로 높은 에너지를 소비하는 것으로 나타났고 특히 막대형 DBD 플라즈마 장치는 비드형보다 동일한 전력에서 약 5~10% 제거성능이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 비드형 DBD 플라즈마 장치의 경우 비드에 의한 압력 손실의 문제점이 존재하기 때문에 바이오 트리클링 시스템과의 복합 장치로는 막



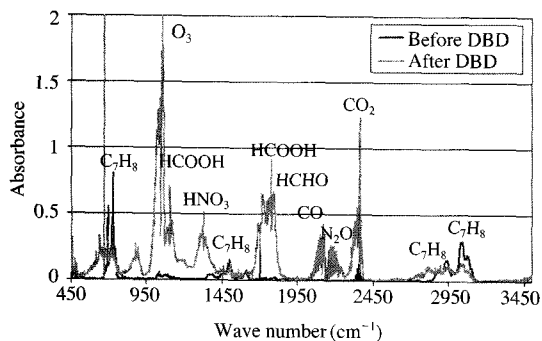
**Fig. 5. Toluene and xylene removal efficiencies with different power consumptions in rod type DBD.**



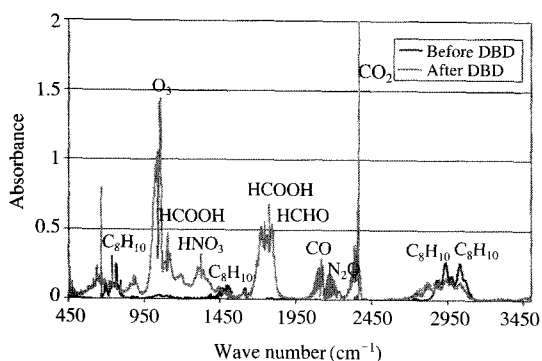
**Fig. 6. Removal efficiencies of toluene and xylene with gas concentration.**

대형 DBD 플라즈마 장치를 선정하였다.

그림 5는 막대형 플라즈마 장치의 소비에너지에 따른 톨루엔 및 자일렌 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 공기유량은 30 L/min이었으며, 초기 가스 농도는 약 170 ppm이었다. 동일한 소비에너지 조건에서



(a) FTIR spectrum of toluene with and without DBD



(b) FTIR spectrum of xylene with and without DBD

Fig. 7. FTIR spectra of test gases with and without the rod type DBD (a) Toluene; (b) Xylene.

플라즈마에 의한 자일렌 제거효율이 톨루엔 제거효율보다 높게 나타났다. 이는 표 1에서 보는 것과 같이, 자일렌의 이온화 에너지 8.45 eV가 톨루엔의 이온화 에너지 8.8 eV보다 낮기 때문에 동일 플라즈마 에너지에서 자일렌의 분해율이 더 높은 것으로 판단된다(Daniels, 2002).

그림 6은 막대형 플라즈마 장치에 대하여 초기 농도에 따른 톨루엔 및 자일렌 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 공기유량은 30 L/min이었으며, 이때 소비 에너지는 200 J/L이었다. 초기 가스 농도가 100 ppm 이하의 저농도에서 두 가스 모두 거의 제거가 되었으나 600 ppm의 고농도에서는 톨루엔 및 자일렌 제거효율이 각각 51, 57% 정도로 나타났다. 하지만 고농도의 조건에서도 50% 이상 수준의 성능을 나타냄으로써 고농도의 VOC 가스 유입 시 바이오트리클링 시스템의 전처리 시스템으로써 플라즈마 방식이 적

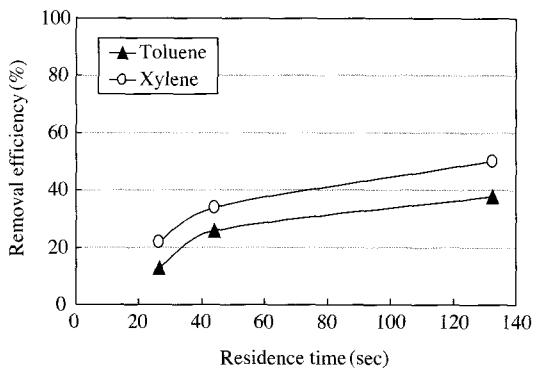


Fig. 8. Removal efficiencies of toluene and xylene with different residence times in the biotrickling filter.

용 가능함을 확인할 수 있었다.

그림 7(a) 및 7(b)는 톨루엔과 자일렌 가스의 DBD 반응 전·후의 FTIR 스펙트럼을 각각 보여주고 있다. 초기 가스 농도는 약 170 ppm이었고 공기유량은 30 L/min이었으며, 소비에너지는 약 200 J/L이었다. 톨루엔과 자일렌의 플라즈마 반응 후 알데히드와 포름산이 다량 발생되었으며, 이 물질들은 친수성이면서 미생물처리가 용이한 물질로 알려져 있다(Moussavi and Mohseni, 2007). 그리고 오존, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 질소산화물(HNO<sub>3</sub>) 등은 공기가 플라즈마에 반응하여 생성된 것으로 판단된다(Burlica et al., 2006). 생성된 오존은 미생물의 지나친 번식으로 인한 클로깅(clogging) 현상을 억제할 수 있고 미생물로의 산소를 공급해주는 매개체 역할을 할 수 있어 미생물 처리 능력을 향상시킨다고 알려져 있다(Moussavi and Mohseni, 2007). 그렇지만 고농도의 오존은 미생물 자체를 죽일 수도 있으므로 플라즈마 처리로 발생하는 오존에 대해 적절한 관리가 필요하다. 본 결과를 통해 바이오 트리클링의 전처리 장치로써 플라즈마를 사용할 경우 두 장치의 단순한 결합으로 작용하는 것이 아니라, 제거가 어려운 소수성의 VOC 물질을 미생물 처리가 용이한 친수성 물질로 변환시키고 적절한 오존 공급을 통해 미생물의 과대 성장을 제어함으로써 플라즈마와 바이오 트리클링의 복합 효과로 인한 성능 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 바이오 트리클링 시스템 효율 특성

그림 8은 바이오 트리클링 시스템의 체류시간에

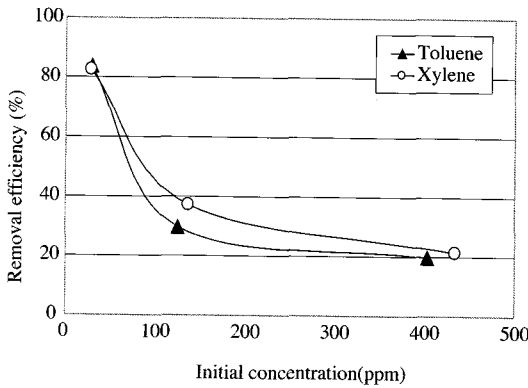


Fig. 9. Removal efficiency versus gas concentration curve for toluene and xylene.

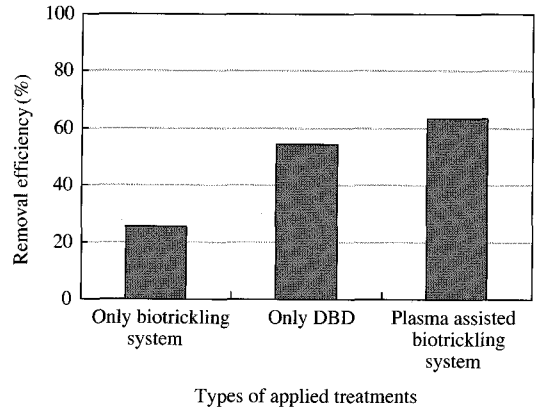


Fig. 10. Removal efficiencies with different types of applied treatments for toluene.

따른 톨루엔 및 자일렌 제거효율 변화를 나타낸 것이다. 초기 가스 농도는 약 170 ppm이었으며, 공기유량은 10, 30, 50 L/min으로 변화시켰다. 공기유량을 감소시킬수록 효율이 최대 38%, 50%까지 증가하였다. 이는 공기유량이 감소할수록 바이오 트릭클링 시스템 내부의 미생물이 VOC를 처리하는 시간이 증가하였기 때문이다. 그러나 체류시간이 40초 미만인 고유량 조건에서는 바이오 트릭클링에 의한 가스 제거효율이 상당히 낮게 나타났다.

그림 9는 바이오트릭클링 시스템의 가스 농도에 따른 톨루엔 및 자일렌 제거효율 변화를 나타낸 결과이다. 공기유량은 30 L/min으로 체류시간은 44초였다. 톨루엔과 자일렌 가스 농도를 증가시킬수록 제거효율이 급격하게 감소하였으며, 초기 농도가 400 ppm 이상일 경우 제거효율이 약 20% 정도로 매우 낮게 나타났다.

따라서 위 두 가지 실험을 통해 알 수 있듯이 고유량과 고농도 VOC 가스를 처리할 경우 바이오 트릭클링 시스템의 낮은 처리 효율을 보완할 전처리 장치가 요구됨을 알 수 있었다.

### 3.3 DBD 플라즈마 및 바이오 트릭클링 복합 시스템 효율 특성

그림 10은 개별 장치 및 복합 장치의 톨루엔 제거효율을 도식화하여 나타낸 것이다. 그림 9에서 보는 것과 같이 가스 농도가 400 ppm 이상일 경우 바이오 트릭클링 시스템만의 효율이 자일렌보다 톨루엔에서

더 낮게 나타났기 때문에 DBD 장치 추가에 따른 효과를 확인하기 위하여 톨루엔을 실험가스로 선정하였고, 초기 농도를 400 ppm이었으며, 공기유량은 30 L/min 그리고 DBD 플라즈마의 소비 에너지는 200 J/L였다. 그림 10에서 보는 것과 같이 바이오트릭클링 시스템만의 톨루엔 제거효율은 약 25%였으나, DBD와 복합한 경우 제거효율이 약 63%로 증가하였다. 이는 높은 초기농도의 톨루엔 가스를 플라즈마 반응에 의해 1차적으로 감소시키고 동시에 플라즈마 변환을 통해 톨루엔 가스를 바이오 트릭클링 처리가 용이한 성분으로 변환시켜 주었기 때문으로 판단된다. 따라서 고농도에서 낮은 효율을 보이는 바이오 트릭클링 시스템을 보완하기 위한 전처리 장치로서 DBD 플라즈마를 적용 가능성을 확인 할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 반응에 의한 전처리가 바이오트릭클링 시스템에 미치는 영향에 대해 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 막대형, 와이어형 DBD 플라즈마 방식과 GA 플라즈마 방식을 이용하여 VOCs 제거 성능을 확인 해 본 결과, 높은 제거 성능과 낮은 차압의 막대형 DBD 방식이 바이오트릭클링 시스템의 전처리 장치로 적합함을 알 수 있었다.

2) 플라즈마 반응 후의 반응 생성물을 확인해 본

결과, 바이오트리클링 시스템의 전처리 장치로써 플라즈마를 사용할 경우 제거가 어려운 소수성의 VOC 물질이 플라즈마 반응 후 미생물 처리가 용이한 친수성 물질로 변환된다는 것을 확인하였다.

3) 고유량과 고농도에서 바이오트리클링 시스템의 VOC 가스 처리 효율이 급격하게 낮아지는 것을 확인하였고 따라서 이러한 문제점을 보완할 전처리 장치가 요구됨을 알 수 있었다.

4) 플라즈마와 바이오트리클링 시스템 복합 실험을 통하여 플라즈마 전처리 장치를 이용함으로써 고농도 가스 유입 시의 바이오 트리클링 시스템의 낮은 제거 성능을 보완할 수 있음을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국환경기술진흥원의 '2006 차세대 핵심환경기술개발사업'에서 지원된 연구이며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

김현하, Atsushi Ogata, Shigeru Futamura (2003) 기상의 벤젠 분해반응을 이용한 저온 플라즈마 반응기의 성능 비교, 대한환경공학회 2003 추계학술연구발표회 논문집, 224-228.  
 김현하, Atsushi Ogata, Shigeru Futamura (2006) 저온플라즈마 구동 촉매 반응기를 이용한 벤젠과 톨루엔의

처리, 한국대기환경학회지, 22(1), 43-51.  
 홍성호, 장성국, 김경희, 이재근 (2007) Pilot-scale biotrickling filter를 이용한 음식물쓰레기 사료화공정에서의 악취 및 VOCs 제거 특성, 대한환경공학회 2007 춘계공동학술대회 논문집, 99pp.  
 허노준 (2003) 바이오 필터시스템, News & information for chemical engineering, 21(3), 383-387.  
 Burlica, R., M.J. Kirkpatrick, and B.R. Locke (2006) Formation of reactive species in gliding arc discharge with liquid water, Journal of Electrostatics, 64, 35-43.  
 Czernichowski, A. (1994) Gliding arc. Application to engineering and environment control, Pure & Appl. Chem., 66(6), 1301-1310.  
 Daniels, S.L. (2002) On the ionization of air for removal of noxious effluvia (Air ionization of indoor environments for control of volatile and particulate contaminants with nonthermal plasma generated by dielectric-barrier discharge), IEEE Transactions on plasma science, 30(4), 1471-1481.  
 Moussavi, G. and M. Mosheni (2007) Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs, Journal of Hazardous Material, 144, 59-66.  
 Oda, T. (2003) Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air, Journal of electrostatics, 57, 293-311.  
 Song, Y.H., S.J. Kim, K.I. Choi, and T. Yamamoto (2002) Effects of adsorption and temperature on a non-thermal plasma process for removing VOCs, Journal of electrostatics, 55, 189-201.  
 Yuwono, A.S. and P.S. Lammers (2004) Odor pollution in the environment and the detection instrument, 2004 Agricultural Engineering International, 6, 1-33.