

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/282963723>

Characteristics of Packed-bed Plasma Reactor with Dielectric Barrier Discharge for Treating

Article in Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry · August 2015

DOI: 10.14478/ace.2015.1066

CITATIONS

2

READS

209

4 authors, including:



Sudhakaran M.S.P.

Jeju National University

16 PUBLICATIONS 67 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Jinoh Jo

Jeju National University

40 PUBLICATIONS 256 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Young Sun Mok

Jeju National University

188 PUBLICATIONS 2,573 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



it taught me what I wanted to know [View project](#)



Self-powered Sensor & System Laboratory [View project](#)

에틸렌 처리를 위한 충전층 유전체배리어방전 플라즈마 반응기의 특성

M. S. P. 수다카란 · 조진오 · 트린 쿠앙 흥 · 목영선[†]

제주대학교 생명화학공학과
(2015년 5월 29일 접수, 2015년 6월 24일 심사, 2015년 6월 26일 채택)

Characteristics of Packed-bed Plasma Reactor with Dielectric Barrier Discharge for Treating Ethylene

M. S. P. Sudhakaran, Jin Oh Jo, Quang Hung Trinh, and Young Sun Mok[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
(Received May 29, 2015; Revised June 24, 2015; Accepted June 26, 2015)

초 록

본 연구에서는 충전층 플라즈마 반응기의 특성 및 에틸렌을 분해하는데 있어서 플라즈마 반응기의 직렬 및 병렬 배열에 따른 영향에 대해 조사하였다. 플라즈마 방전 개시 전의 반응기 유효 커패시턴스는 γ -알루미나 펠릿이 충전된 경우가 충전되지 않은 경우보다 컸으나, 일단 플라즈마 방전이 개시되고 나면 γ -알루미나 충전 여부와 관계없이 유효 커패시턴스가 유사하였다. 플라즈마 상태에서 생성되는 전자의 에너지는 전기장세기에 크게 의존하며, 0~20% (v/v) 범위의 산소농도(질소 : 80~100% (v/v))에서는 기체조성에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 플라즈마 상태에서 생성되는 여러 활성 성분들 중 바닥상태의 산소원자 및 오존이 산화 반응에 주로 관여하며, 전기장세기가 높아질수록 산소원자가 상대적으로 감소하는 대신 질소원자의 분율이 급격히 증가한다. 플라즈마 공정에서 전압, 방전 전력, 기체 유량, 체류시간 등 반응기의 성능에 영향을 주는 여러 가지 파라미터들이 있지만, 모든 파라미터들이 비에너지밀도 하나로 통합될 수 있음을 확인하였으며, 직렬 및 병렬로 연결된 반응기의 성능도 비에너지밀도만의 함수로 간주할 수 있으므로 반응기 설계 과정이 크게 단순화될 수 있다. 비에너지밀도의 함수로 나타낸 반응속도상수를 이용하여 계산한 결과도 실험데이터를 잘 예측할 수 있었다.

Abstract

This work investigated the characteristics of a packed-bed plasma reactor system and the performances of the plasma reactors connected in series or in parallel for the decomposition of ethylene. Before the discharge ignition, the effective capacitance of the γ -alumina packed-bed plasma reactor was larger than that of the reactor without any packing, but after the ignition the effective capacitance was similar to each other, regardless of the packing. The energy of electrons created by plasma depends mainly on the electric field intensity, and was not significantly affected by the gas composition in the range of 0~20% (v/v) oxygen (nitrogen : 80~100% (v/v)). Among the various reactive species generated by plasma, ground-state atomic oxygen and ozone are understood to be primarily involved in oxidation reactions, and as the electric field intensity increases, the amount of ground-state atomic oxygen relatively decreases while that of nitrogen atom increases. Even though there are many parameters affecting the performance of the plasma reactor such as a voltage, discharge power, gas flow rate and residence time, all parameters can be integrated into a single parameter, namely, specific input energy (SIE). It was experimentally confirmed that the performances of the plasma reactors connected in series or in parallel could be treated as a function of SIE alone, which simplifies the scale-up design procedure. Besides, the ethylene decomposition results can be predicted by the calculation using the rate constant expressed as a function of SIE.

Keywords: packed-bed plasma reactor, series connection, parallel connection

1. 서 론

저온 플라즈마(non-thermal plasma) 기술은 오존 생산, 휘발성유기화합물(volatile organic compounds)의 분해, chlorofluorocarbons (CFCs),

hydrofluorocarbons (HFCs), perfluoro-compounds (PFCs)와 같은 불화탄소의 분해 등 다양한 유해 대기오염물질의 처리에 응용되어 왔다. 저온 플라즈마 기술은 여러 유해물질들을 저온에서 동시에 제거할 수 있는 장점이 있으며, 이는 연소공정이나 촉매산화와 같은 고온이 요구되는 기존 대기오염제거기술과 대별되는 플라즈마 기술의 장점이 다[1-4]. 저온 플라즈마 시스템에서 전자는 질량이 매우 작으므로 다른 대전 입자들(양이온, 음이온)보다 전기장 내에서 훨씬 높은 에너지(속도)를 갖게 되며, 결국 전자와 기체분자의 충돌과정을 통한 각종 활성 성분의 생성이 대기오염물질의 처리에 있어서 중요한 역할을 한

[†] Corresponding Author: Jeju National University,
Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju 690-756, Korea
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jeju.ac.kr

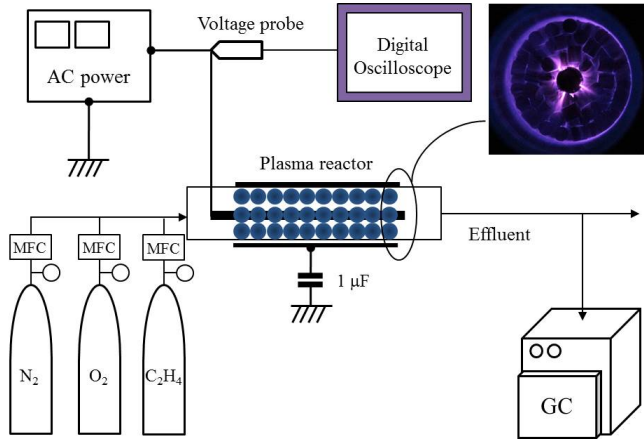


Figure 1. Experimental setup of the packed-bed plasma reactor system.

다. 일반적으로 저온 플라즈마 시스템에서 전자의 평균 에너지는 1-10 eV (온도 10000~100000 K에 해당)이며, 중성 기체 및 이온의 온도보다 $10^2 \sim 10^3$ 배 더 높다[1]. 지금까지 여러 가지 형태의 저온 플라즈마 반응기가 VOCs와 같은 대기오염물질의 처리나 오존 생성에 사용되어 왔으며, 최근에는 충전층 반응기(packed-bed reactor)에서 플라즈마를 생성시키는 방법이 충전물이 없는 경우보다 에너지 소비 측면에서 유리하여 실용화 가능성이 더 높다고 보고되고 있다[1,2,5-7]. 플라즈마 반응기에 채워지는 충전물을 단순한 유전체 펠릿(pellet)일 수도 있고 흡착제나 촉매 펠릿일 수도 있다. 흡착제나 촉매가 충전물로 사용될 경우 플라즈마와 흡착제(또는 촉매) 각각의 장점을 유지하면서 단점이 상호 보완되어 유해 대기오염물질의 처리에 매우 효과적이다.

충전층 플라즈마 반응기는 대개 유전체관(dielectric tube)을 사용하여 원통형으로 구성된다[1,8]. 원통의 중심에는 고전압 전극이 설치되고, 고전압 전극과 원통 사이에는 충전물이 채워진다. 유전체관의 직경이 클 경우 플라즈마 생성이 어렵고 인가되는 전압도 높아야 하므로, 대부분의 경우 고전압 전극과 유전체관의 거리는 10 mm 미만으로 제한된다. 따라서 하나의 플라즈마 반응기로는 처리할 수 있는 기체 유량에 한계가 있으며, 대량의 기체를 처리하기 위한 대용량 반응기는 단일 반응기의 직/병렬연결을 통해 구성되어야 한다. 아직까지 문헌에 보고된 플라즈마 반응기의 직렬 및 병렬연결에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이며[9,10], 여러 개의 반응기를 직렬 또는 병렬로 연결했을 때 선형관계가 나타나는지도 명확하지 않다. 본 연구에서는 플라즈마 반응기의 대용량화를 위한 기본 자료를 확보하기 위해 반응기의 기본적인 특성 및 직/병렬연결에 따른 영향에 대해 조사하였다. 플라즈마 반응기에 충전된 물질은 상용 γ -알루미나였다. 충전층 플라즈마 반응기의 특성은 Lissajous 전압-전하 선도(charge-voltage plot)를 이용하여 분석하였다[11]. 플라즈마의 거동은 전기장세기(electric field intensity)에 크게 영향을 받으며, 전자의 평균 에너지, 활성성분의 생성속도, 반응에 관여하는 주요 활성성분에 대해서도 전기장세기의 함수로 살펴보았다. 에틸렌은 화학 산업에서 널리 사용되는 원료 물질로서 주요 VOCs의 하나이며, 농업 분야에서는 농산물의 장기저장성과 관련하여 에틸렌의 제거가 중요한 이슈이다. 에틸렌은 농산물의 숙성을 촉진시키는 좋은 방향으로도 이용될 수 있지만, 과일이나 야채의 물리화학적 변화를 일으켜 상품성을 크게 떨어뜨리고 장기저장을 어렵게 만들므로[12], 농업에서도 에틸렌 제거에 대한 관심이 점차 높아지고 있다. 본 연구의 모사 배기가스를 이용한 실험에서 대기오염물질로는 에틸렌을 사용하였다.

Table 1. Number of Reactors Connected in Series or in Parallel

Number of reactors	Connection	Gas flow rate (L min^{-1})	Reactor length (mm)
1	-	0.7	50
2	Series	1.4	100
3	Series	2.1	150
2	Parallel	1.4	50
3	Parallel	2.1	50

Length of single reactor : 50 mm; packing material : γ -alumina

2. 실험

충전층 플라즈마 반응기는 내경 26 mm (두께 : 2 mm)인 석영관과 동축으로 삽입된 5.5 mm 직경의 스테인리스 스틸(stainless steel) 봉으로 구성되었으며, 스테인리스 스틸 봉과 석영관 사이에는 γ -알루미나 펠릿(지름 : 3.2 mm; 높이 : 3.2~3.5 mm) (Alfa Aesar, USA)이 충전되었다. 석영관의 외벽은 알루미늄 박막으로 감싼 후 접지전극에 연결하였다. γ -알루미나 충전층의 공극률(void fraction)은 0.64로 측정되었다. 스테인리스 스틸 봉은 방전 전극 역할을 하며, 충전층 내에 플라즈마를 생성시키기 위해 스테인리스 스틸 봉에 교류 고전압(주파수 : 400 Hz)을 인가하였다. 이와 같이 구성된 충전층 플라즈마 반응기의 길이는 50 mm이다. Figure 1의 삽입 사진은 충전층에서 일어나는 플라즈마 방전 현상을 촬영한 것으로서, 방전전극 주변과 γ -알루미나 펠릿 사이에서 플라즈마가 강하게 생성되는 모습을 관찰할 수 있다. 충전층 플라즈마 반응기의 직렬 및 병렬연결에 따른 영향에 대해 조사하기 위해 Table 1과 같이 단일 충전층 플라즈마 반응기를 직렬과 병렬로 연결하여 사용하였다. 모사 배기가스는 질소(80% (v/v)), 산소(20% (v/v)) 그리고 1660 ppm의 에틸렌으로 이루어져 있다. 단일 반응기를 사용했을 때 기체의 유량은 0.7 L min^{-1} 이었으며, 직렬 및 병렬연결에 따른 선형 관계의 확인을 위해 반응기를 연결할 개수만큼 기체의 유량을 비례적으로 증가시켰다.

충전층 플라즈마 반응기에서 소비된 방전전력은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 구하였다[11]. 플라즈마 반응기는 전기적으로 커패시터(capacitor)로 취급될 수 있으므로, 전하(charge)의 측정을 위해 충전층 플라즈마 반응기에 병렬로 실제 커패시터($1 \mu\text{F}$)를 설치하였다. 커패시터가 직렬로 연결되어 있을 때 각 커패시터의 전하량은 원리적으로 동일하므로, 실제 커패시터($1 \mu\text{F}$)의 전하를 측정함으로써 플라즈마 반응기의 전하를 간접적으로 구할 수 있다. 커패시터 양단의 전압은 10 : 1 전압 프로브(P6139A, Tektronix)와 디지털 오실로스코프(TDS3032, Tektronix)를 이용하여 측정하였고, 커패시터 양단의 전압에 $1 \mu\text{F}$ 를 곱한 값이 전하가 된다. 방전전극의 전압 측정에는 1000 : 1 고전압 프로브(P6015, Tektronix)를 이용하였다. 에틸렌의 농도는 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)가 장착된 기체크로마토그래프(GC, Bruker 450)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 반응기의 특성

플라즈마 반응기의 전기적인 거동을 해석하기 위해서는 이를 등가회로로 표현해야 한다. 플라즈마 반응기는 전기적으로 방전이 개시되기 전에는 커패시터(capacitor), 방전이 개시되고 나면 커패시터와 가

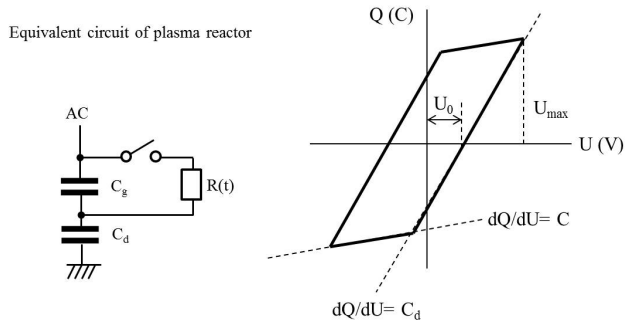


Figure 2. Equivalent circuit of the plasma reactor (left) and schematic representation of voltage-charge Lissajous figure (right).

변저항(variable resistor)으로 표현할 수 있다[13]. Figure 2에서 C_g 는 기체가 존재하는 공간의 커패시턴스, C_d 는 유전체 관(석영관)의 커패시턴스(capacitance), U 는 전압, 그리고 Q 는 전하(charge)를 나타낸다. 플라즈마 반응기에 공급되는 전력이나 방전 중의 유효 커패시턴스와 같은 주요 전기적 파라미터들을 분석하기 위해 Lissajous 전압-전하 선도가 사용된다. Lissajous 전압-전하 선도는 이상적으로는 평행사변형의 모습이다. Figure 2의 전압-전하 선도에서 두 개의 기울기(dQ/dU)는 플라즈마 방전 개시 전의 반응기 유효 커패시턴스 C 와 방전 개시 후의 유효 커패시턴스 C_d 를 나타낸다[11]. 방전 개시 전의 커패시턴스는 근사적으로 C_g 와 유사하고, 방전 개시 후의 유효 커패시턴스는 근사적으로 C_d 와 같다. 방전이 개시되기 전에는 C_g 와 C_d 가 직렬로 연결되어 있으므로, 유효 커패시턴스 C 는 다음 식으로 주어진다.

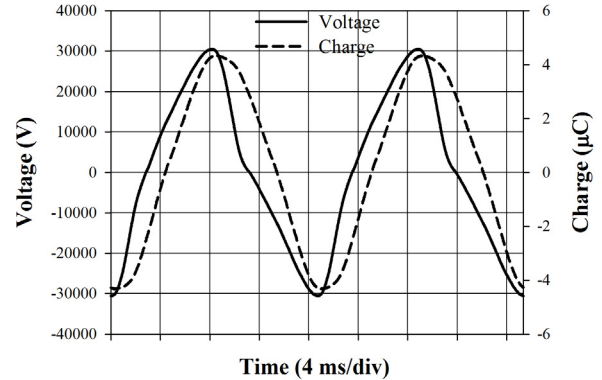
$$C = \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} = \frac{C_g}{1 + C_g/C_d} \quad (1)$$

석영관의 경우 상대 유전율이 3.8 가량이므로, 방전 개시 전에는 전체 커패시턴스 C 가 거의 C_g 에 의해 좌우된다. Figure 3 (a)와 (b)는 γ -알루미나 펠릿이 충전된 플라즈마 반응기에서 측정한 전압 및 전하의 파형과 Lissajous 전압-전하 선도이다. 반응기의 길이는 150 mm이었다. Figure 3 (a)와 같은 사인파 전압(교류)을 전극 양단에 인가하면, 초기에는 방전이 일어나지 않아 전압의 증가에 따라 총 커패시턴스 C 가 충전되며, 전압이 기체 공간의 절연파괴 전압(breakdown voltage)에 도달하면 미세방전이 일어나고 유전체 layer (커패시턴스 C_d)를 충전하기 시작한다[14]. C_d 의 충전은 전압이 최대 전압 U_{max} 에 이르면 멈추게 되며, 다음 반주기(second half wave)에 역의 상황이 일어난다. 방전 개시 이후에는 전체 커패시턴스가 유전체 layer의 커패시턴스 C_d 에 접근한다. Lissajous 전압-전하 선도에서 U_0 는 절연파괴가 일어나는 전압, 즉, 방전을 유지하기 위해 요구되는 최소의 외부 전압이다. Figure 3 (b)에서 절연파괴가 일어나는 전압이 약 12 kV인 것을 알 수 있다. 교류 한주기에 대한 에너지(E_{el})는 원리적으로 평행사변형의 면적과 같으며 다음과 같이 계산된다[11] :

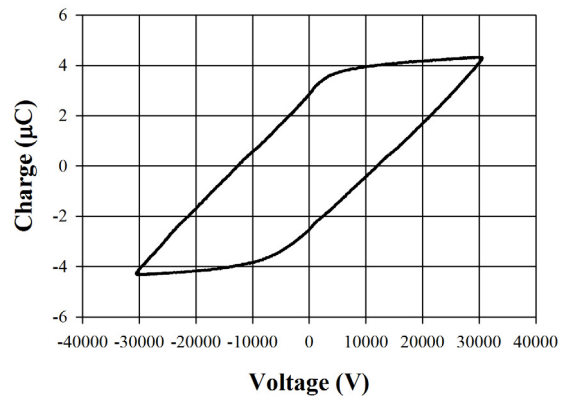
$$E_{el} = \oint U(t) dQ = 4C_d U_0 \left(U_{max} - \frac{C_g + C_d}{C_d} U_0 \right) \quad (2)$$

방전전력 P_{el} 은 교류 한주기에 대한 에너지에 주파수를 곱한 값과 같다 :

$$P_{el} = f E_{el} \quad (3)$$



(a)



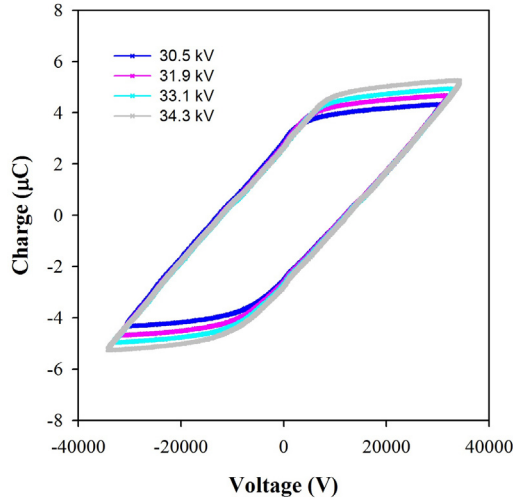
(b)

Figure 3. Typical waveforms of voltage and charge (a) and the corresponding voltage-charge Lissajous figure (b).

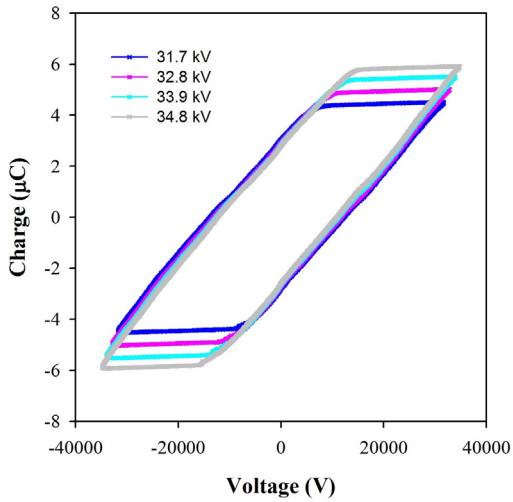
여기서 f 는 교류 주파수(frequency)이다. Figure 3 (b)의 경우 평행사변형의 면적, 즉, 교류 한주기에 대한 에너지는 0.185 J 그리고 방전전력은 74 W이다. C_g 와 C_d 를 알고 있으면 식 (2)와 (3)을 이용하여 방전전력을 구할 수 있으므로 플라즈마 반응기에 투입되는 전력을 예측할 수 있게 된다.

Figure 4 (a)와 (b)는 각각 γ -알루미나 펠릿을 충전한 경우와 충전하지 않은 경우에 대한 몇몇 전압에서의 Lissajous 전압-전하 선도이다. 반응기의 총 길이는 150 mm이었다. 각기 다른 인가전압에 대해서도 절연파괴가 일어나는 전압은 유사하며, 플라즈마 개시 전과 개시 후의 반응기 커패시턴스를 나타내는 두 개의 기울기도 인가전압에 관계없이 유사하였다. γ -알루미나 펠릿이 충전된 경우인 Figure 4 (a)에서 방전 개시 전의 반응기 유효 커패시턴스 C 와 방전 개시 후의 유효 커패시턴스 C_d 는 각각 19.1 pF와 222 pF로 나타났다. 한편, γ -알루미나 펠릿을 충전하지 않은 경우인 Figure 4 (b)와 같이 방전 개시 후의 유효 커패시턴스 C_d 는 γ -알루미나 펠릿을 충전한 경우의 값과 크게 차이가 없었으나, 방전 개시 전의 반응기 유효 커패시턴스 C 는 γ -알루미나 펠릿을 충전한 경우에 비해 훨씬 작았다. γ -알루미나 펠릿을 충전한 경우의 방전 개시 전 유효 커패시턴스가 충전하지 않은 경우에 비해 더 큰 값을 갖는 이유는 기체 공간에 비교적 큰 유전상수(dielectric constant)를 지닌 γ -알루미나 펠릿(유전상수 : ~ 10)이 존재하기 때문이다[15].

원통형 구조의 플라즈마 반응기에서 기체가 존재하는 공간의 커패시턴스 C_g 와 석영관의 커패시턴스 C_d 는 다음 식에 의해 계산된다 :



(a)



(b)

Figure 4. Voltage-charge Lissajous figures at different voltages with packing (a) and without packing (b).

$$C_g = \frac{2\pi\epsilon_g\epsilon_0 L}{\ln r_2/r_1} \quad (4)$$

$$C_d = \frac{2\pi\epsilon_d\epsilon_0 L}{\ln r_3/r_2} \quad (5)$$

여기서 r_1 은 고전압이 인가되는 방전 전극의 반경, r_2 는 석영관의 안쪽 반경, r_3 는 석영관의 바깥쪽 반경이며, ϵ_g 와 ϵ_d 는 각각 기체가 존재하는 공간과 석영관의 상대 유전율, ϵ_0 는 진공의 유전율($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$), 그리고 L 은 플라즈마 반응기의 길이이다. 공기의 상대유전율은 진공과 거의 유사하며, 석영관의 상대유전율은 약 3.8이다. γ -알루미나 펠릿을 충전하지 않은 경우 식 (4)와 (5)에 의해 계산된 C_g 는 5.43 pF이고, C_d 는 217.5 pF로서 Figure 4에서 실험적으로 결정된 222 pF와 유사하다. 많은 경우에 부유 커패시턴스(stray capacitance)가 C 와 C_d 에 영향을 줄 수 있으므로, 실제 플라즈마 반응기의 커패시턴스와 해석적인 결과가 다소 차이가 있을 수 있다. 충전 반응

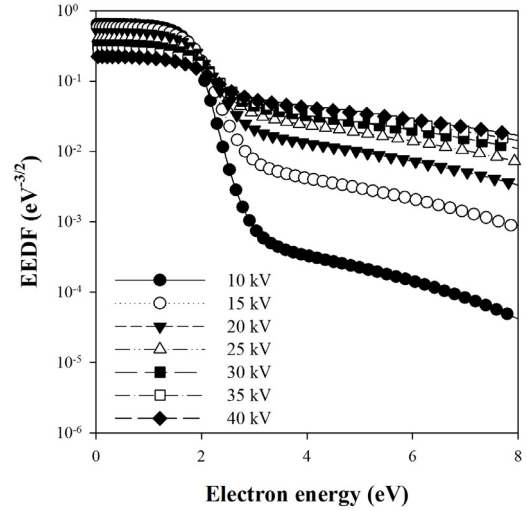


Figure 5. Electron energy distribution function for a gas mixture consisting of N_2 (80% (v/v)) and O_2 (20% (v/v)).

기의 경우는 기체 공간에 γ -알루미나 펠릿이 혼재하므로 이론적으로 ϵ_g 를 구하기가 어렵고 실험적인 방법으로 구해야 한다. Figure 4에서 충전 반응기의 방전 개시 전 유효 커패시턴스 C 가 19.1 pF로 나타났다. 식 (1)로부터

$$C_g = \frac{C_d C}{C_d - C} \quad (6)$$

따라서 γ -알루미나 펠릿이 충전되었을 때 기체 공간의 커패시턴스 C_g 는 20.9 pF이며, 식 (4)를 이용하여 ϵ_g 를 구하면 3.85이다. 이와 같이 충전 반응기에 유전상수(상대 유전율)가 큰 γ -알루미나(유전상수: ~10)가 혼재할 경우 기체 공간의 유효 유전상수가 증가하게 된다.

단위 길이($L = 1 \text{ m}$)의 플라즈마 반응기에 대해 방사방향(radial direction)의 전기장 세기 E 는 다음과 같다[16]:

$$E = \frac{\epsilon_d U}{r(\epsilon_d \ln r_2/r_1 + \epsilon_g \ln r_3/r_2)} = \frac{U}{r(\ln r_2/r_1 + (\epsilon_g/\epsilon_d) \ln r_3/r_2)} \quad (7)$$

여기서, U 는 인가된 전압을 나타낸다. 최대의 전기장 세기는 $r = r_1$ 일 때이며, 기체 공간의 평균 전기장 세기는

$$E_{avg} = \frac{U}{r_{lm}(\ln r_2/r_1 + (\epsilon_g/\epsilon_d) \ln r_3/r_2)} \quad (8)$$

위 식에서 r_{lm} 은 r_1 과 r_2 의 로그 평균인 6.5 mm이다. 식 (8)을 이용하여 평균 전기장세기를 계산하면, 전압 10~40 kV는 9.2~36.6 kV cm^{-1} 에 해당한다. Figure 5는 10~40 kV의 전압과 질소 80% (v/v) (산소 20% (v/v))의 기체조성에 대해 계산된 전자에너지분포함수(electron energy distribution function, EEDF)이다. 전자에너지분포함수 및 평균 전자에너지의 계산에는 Bolsig 소프트웨어(Electron Boltzmann Equation Solver)가 사용되었다[17]. 그림과 같이 전압의 증가, 즉, 전기장세기가 증가함에 따라 높은 에너지를 가지는 전자의 비율이 증가하며, 이에 따라 평균 전자에너지도 증가하게 된다. Figure 6은 산소 농도 0, 10, 20% (v/v)에 대해 평균 전자에너지를 전기장세기의 함수로 나타낸 그림이다.

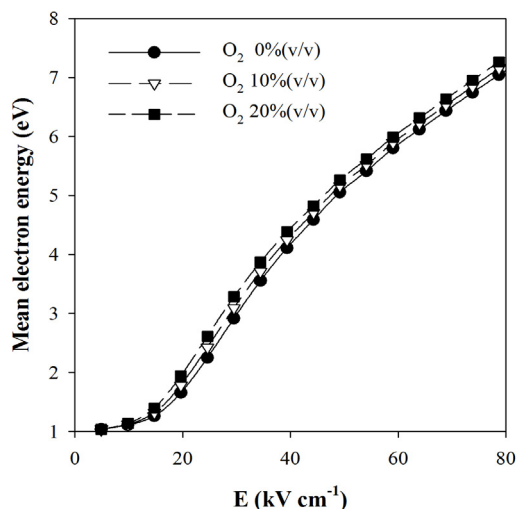
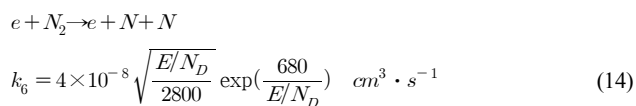
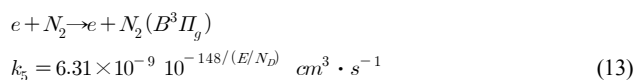
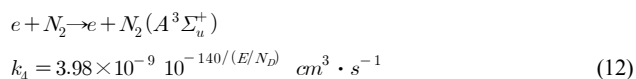
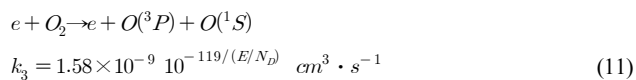
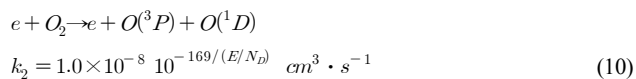
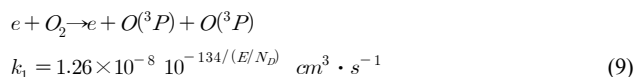


Figure 6. Mean electron energy as a function of electric field.

전기장세기가 15 kV cm^{-1} 보다 작을 때는 전기장세기에 따라 평균 전자 에너지가 서서히 증가하나, 전기장세기가 큰 영역에서는 빠르게 증가한다. 산소 농도가 높을수록 평균 전자에너지가 조금 더 크기는 하지만 그 영향이 미미하고, 평균 전자에너지는 주로 전기장세기에 영향을 받음을 알 수 있다.

플라즈마를 이용하여 에틸렌을 제거할 때 에틸렌 제거반응 속도는 당연히 플라즈마 상태에서 발생된 활성성분(오존, 산소원자, 질소원자, 여기된 질소분자 등)의 양에 의존하게 된다. 활성성분의 생성과 관련된 주요 반응은 다음과 같다[18] :



여기서 E는 전기장 세기, N_D 는 기체의 개수밀도(number density)이며, E/N_D 는 Td (Townsend) 단위의 환산 전기장세기(reduced electric field)이다. 1 Td는 $1 \times 10^{-21} \text{ V m}^2$ 와 같다. 위 반응들은 전기장세기의

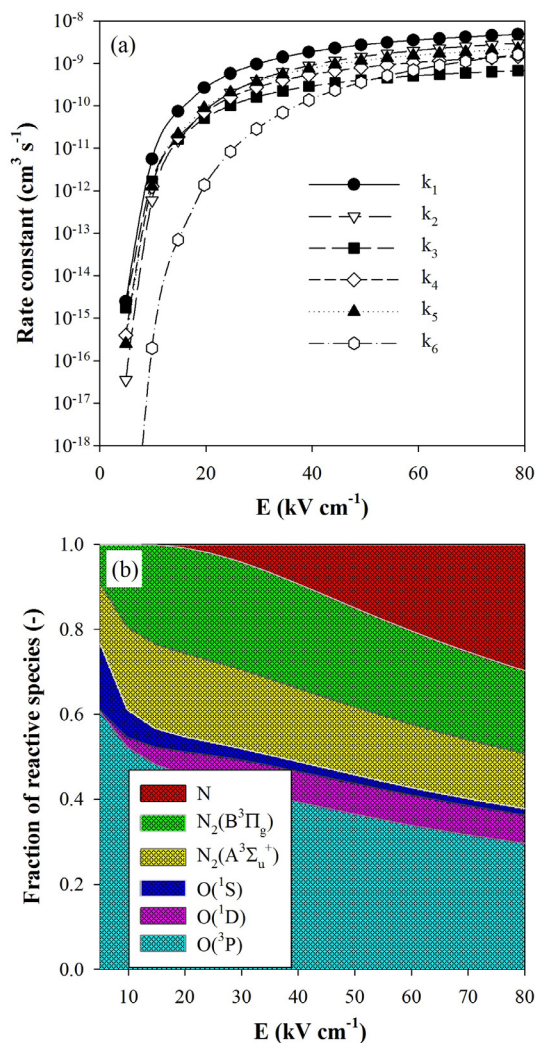


Figure 7. (a) Rate constants for electron-molecule collision processes as a function of electric field, and (b) fraction of reactive species.

함수이며, Figure 7 (a)에 제시된 바와 같이 전기장세기가 클수록 반응 속도가 빨라진다. 가장 속도상수가 큰 반응은 식 (9)로서, 이 반응에 의해 생성된 $O(^3P)$ 및 산소분자와 $O(^3P)$ 가 결합하여 생기는 오존이 에틸렌 분해 반응에 중요하게 관여함을 유추할 수 있다. 위 반응들의 속도상수들은 낮은 전기장세기 범위에서는 전기장세기 증가에 따라 급격히 증가하나, 높은 전기장세기 범위에서는 증가속도가 크게 둔화된다. $k_1 \sim k_5$ 는 대략 30 kV cm^{-1} 이상에서, 그리고 k_6 는 대략 40 kV cm^{-1} 이상에서 전기장세기에 따른 속도상수 증가속도가 크게 둔화된다. 앞서 언급한 바와 같이 에틸렌의 분해에 주로 관여하게 되는 활성성분들은 산소원자 및 산소원자에서 비롯된 오존이므로, 산소원자를 효과적으로 생성시키기 위해서는 전기장세기를 30 kV cm^{-1} 이상으로 유지해야 한다.

기체분자와 전자의 충돌과정에 의한 어떤 활성성분(X)의 생성효율(η)은 단위 에너지 당 생성된 활성성분의 양으로서 다음과 같이 전기장세기의 함수로 정의된다[19] :

$$\eta(X) = \sum \frac{\nu_i k_i [M]}{q_e v_d E} \quad (15)$$

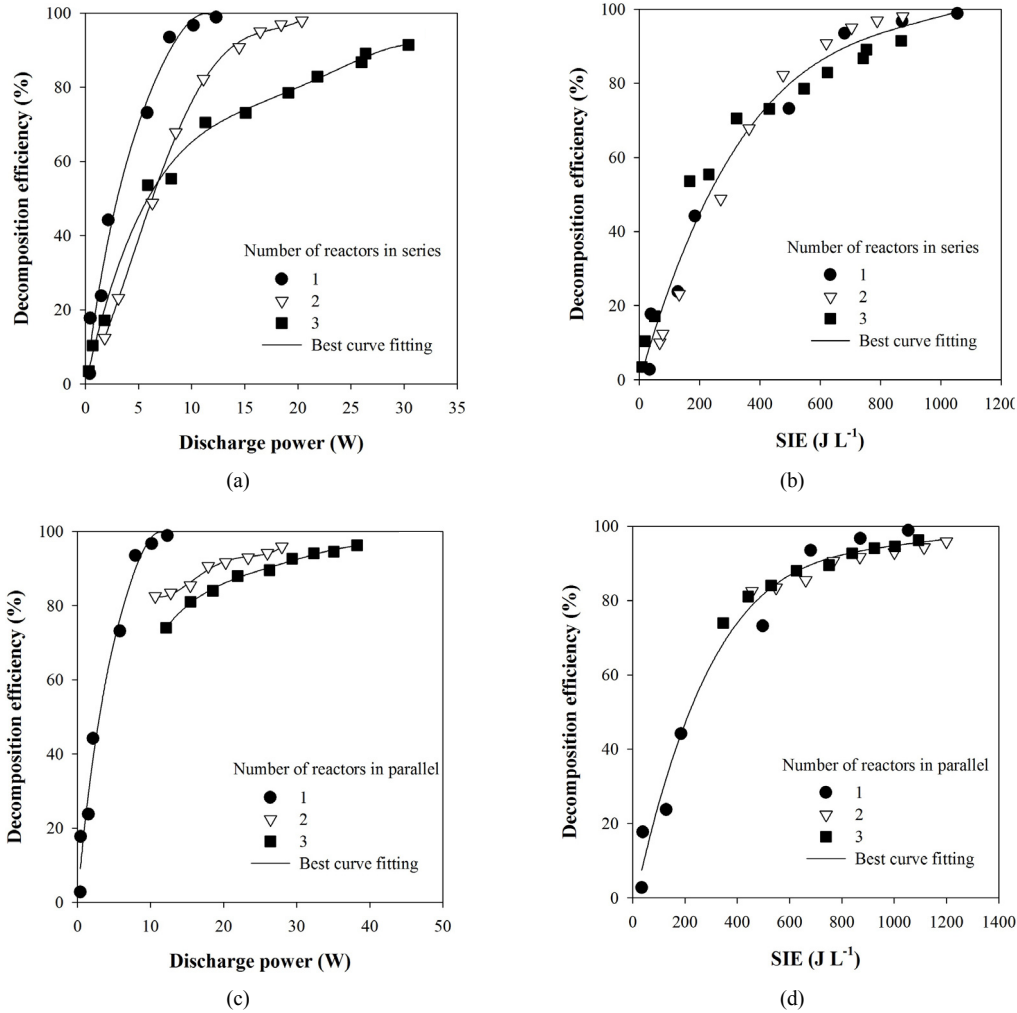


Figure 8. Decomposition efficiencies of ethylene as a function of discharge power or specific input energy for series reactor connections (a and b) and parallel reactor connections (c and d).

여기서 k_i 는 활성성분 X를 생성하는 전자와 기체분자의 충돌 반응 속도, ν_i 는 전자와 기체분자의 충돌에 의해 생성되는 활성성분 X의 개수, $[M]$ 은 전자와 충돌하는 분자의 개수 농도(number concentration), q_e 는 전자의 전하량(1.6×10^{-19} C), 그리고 v_d 는 전자의 이동 속도(electron drift velocity)이다. 예를 들어, $O(^3P)$ 는 식 (9)-(11)에 의해 생성되며, 생성효율은 다음과 같다 :

$$\eta(O(^3P)) = \frac{(2k_1 + k_2 + k_3)[O_2]}{q_e v_d E} \quad (16)$$

전자의 이동속도 v_d 는 앞에서 정의된 Td 단위의 환산 전기장세기 (E/N)의 함수로 다음과 같은 식이 알려져 있다[20] :

$$v_d = 3.2 \times 10^5 (E/N_D)^{0.8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (17)$$

전기장세기별로 주 활성성분이 무엇인지 알아보기 위하여 식 (15)를 이용하여 단위 에너지 당 생성된 각 활성성분의 양을 구하고, 전체 활성성분 중 특정 활성성분이 차지하는 분율을 계산하여 Figure 7 (b)에 나타내었다. 큰 비중을 차지하는 활성성분은 $O(^3P)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 및

$N_2(B^3\Pi_g)$ 였고, $O(^1S)$ 와 $O(^1D)$ 의 분율은 타 활성성분에 비해 낮았다. 그림과 같이 낮은 전기장세기 범위에서는 주요 산화성 활성성분이 바닥상태의 $O(^3P)$ 인 것으로 계산되었으며, 이를 통해 $O(^3P)$ 및 오존(산소분자와 $O(^3P)$ 의 반응을 통해 생성)이 산화반응에 중요하게 기여함을 유추할 수 있다. 여기된 질소분자 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 및 $N_2(B^3\Pi_g)$ 의 생성량은 서로 유사하며, 전기장세기가 아주 낮을 때를 제외하고는 전기장세기에 관계없이 차지하는 분율이 거의 일정하였다. 높은 전기장세기 범위에서도 여전히 $O(^3P)$ 가 큰 비중을 차지하나, 전기장세기가 증가할수록 $O(^3P)$ 가 상대적으로 감소하는 대신 질소원자 (N)의 분율이 급격히 증가한다. 따라서 전기장세기가 높아질수록 N의 반응 참여가 점차 중요해진다.

3.2. 반응기의 직렬 및 병렬 연결에 따른 영향

Figure 8 (a)~(d)는 1~3개의 반응기를 직렬 또는 병렬로 연결했을 때 방전전력과 비에너지밀도(specific input energy, SIE) 변화에 따른 에틸렌 분해효율을 나타낸다. 비에너지밀도는 다음 식과 같이 정의된다:

$$SIE(JL^{-1}) = \frac{P}{Q} \quad (18)$$

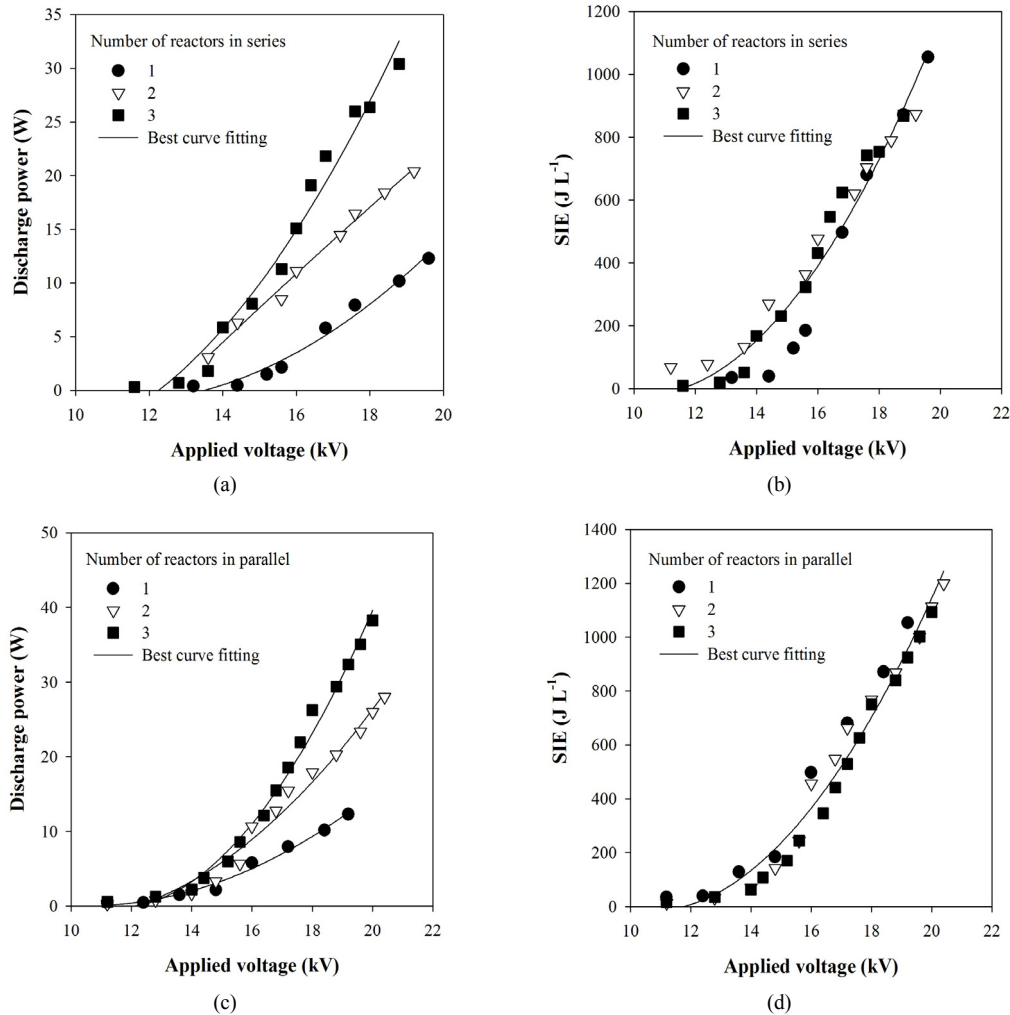


Figure 9. Dependence of discharge power and specific input energy on the applied voltage for series reactor connections (a and b) and parallel reactor connections (c and d).

여기서 P 는 방전전력(단위 : W)을 나타내고, Q 는 기체 유량(단위 : L s^{-1})이다. 방전전력은 반응기에 인가되는 전압을 높여가며 조금씩 증가시켰다. Table 1에 설명되어 있듯이 반응기 개수가 증가한 만큼 기체 유량을 비례적으로 증가시켰고, 반응기 입구의 에틸렌 농도는 1660 ppm으로 동일하게 하였다. Figure 8 (a)와 같이 직렬 연결되는 반응기 개수를 증가시키고 동시에 유량을 비례적으로 증가시키면 당연히 에틸렌을 분해하기 위해 소모되는 전력이 증가하게 된다. 유량이 증가되면 같은 전력이 공급되더라도 분해효율이 감소하므로 분해효율을 높이기 위해서는 더 많은 전력을 공급해야 한다. 그러나 에틸렌 분해효율을 Figure 8 (b)처럼 비에너지밀도에 대해 도시하면 모든 실험 데이터가 같은 곡선 주변에 위치하게 됨을 알 수 있다. 즉, 직렬 연결된 반응기 개수와 관계없이 비에너지밀도가 같으면 분해효율이 유사해진다. 식 (18)에서 알 수 있듯이 비에너지밀도가 같다는 것은 유량을 n 배로 했을 때 방전전력도 n 배로 증가시켰다는 것을 의미한다. 플라즈마 공정에서 전압, 방전 전력, 기체 유량, 체류시간 등 분해효율에 영향을 주는 여러 가지 파라미터들이 있지만, 모든 파라미터들을 비에너지밀도 하나로 통일하면 에틸렌 분해효율은 단지 비에너지밀도만의 함수가 되므로 반응기 설계가 크게 단순화될 수 있다. Figure 8 (c)에서 알 수 있듯이 반응기를 병렬로 연결했을 때에도 직렬 연결

했을 때와 마찬가지로 반응기 개수가 많아질수록 에틸렌을 분해하는데 더 많은 방전전력이 소비되었고, Figure 8 (d)와 같이 비에너지밀도에 대해 분해효율을 도시하면 모든 실험 데이터가 같은 곡선 주변에 위치하여 에틸렌 분해효율을 비에너지밀도만의 함수로 표현할 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 9 (a)~(d)는 세 개의 동일한 플라즈마 반응기를 직렬 또는 병렬로 연결했을 때, 인가전압에 따른 방전전력 및 비에너지밀도 변화를 나타낸다. Figure 9 (a)와 (c)에서처럼 방전전력은 반응기에 인가되는 전압에 따라 지수적으로 증가하였고, 반응기의 직렬 또는 병렬 연결 개수가 늘어날수록 방전전력이 더 컸다. 전압이 높아지면 더 많은 기체의 이온화가 일어나 전류가 높아지므로 방전전력은 전압에 따라 지수적으로 증가하게 된다. 연결된 반응기 개수가 많아질수록 방전전력이 증가하는 이유는 더 많은 공간에서 방전이 일어나기 때문이다. 플라즈마 반응기는 전기적으로 일종의 커패시터로 취급될 수 있다[21]. 식 (4)와 (5)와 같이 커패시턴스는 전극의 길이에 비례하므로 직렬 연결되어 전체 길이가 길어질수록 커패시턴스가 증가하고, 더 많은 전하를 축적할 수 있으므로 결국 방전전력이 증가하게 된다. 플라즈마 반응기를 병렬로 연결하면 연결한 만큼 커패시턴스가 증가하므로 방전전력이 증가하게 된다. 그러나 Figure 9 (b) 및 (d)에서 알

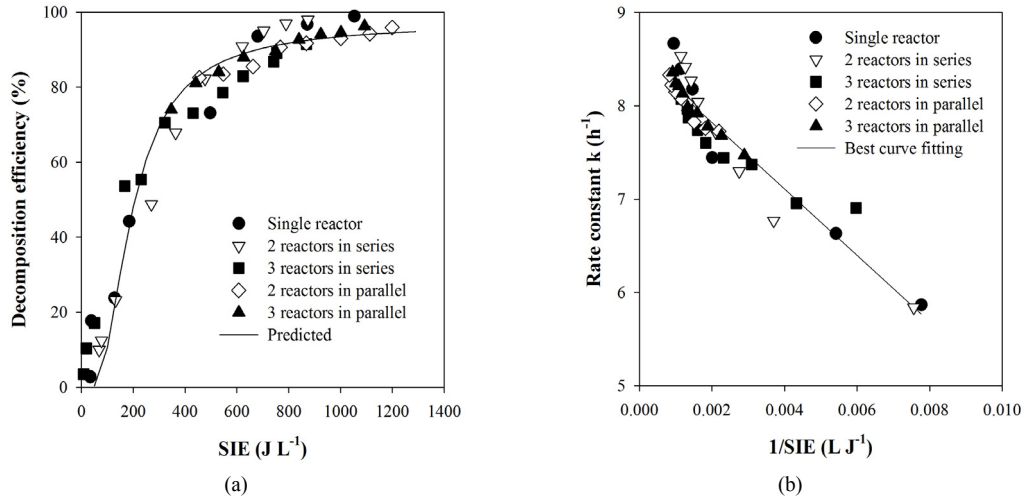


Figure 10. Effect of specific input energy on the decomposition efficiency (a) and the relationship between the rate constant and the reciprocal of specific input energy (b).

수 있듯이 방전전력을 기체의 유량으로 나눈 값인 비에너지밀도는 약간의 편차가 있기는 하나 모든 실험 데이터가 연결 개수에 관계없이 동일한 곡선 주변에 위치한다는 것을 알 수 있다. 즉, 인가전압, 유량, 방전전력이라는 세 개의 파라미터 대신 파라미터를 비에너지밀도 하나로 통일할 수 있다.

Figure 10 (a)는 플라즈마 반응기를 직렬로 연결했을 때와 병렬로 연결했을 때의 에틸렌 분해효율 데이터를 비에너지밀도에 대해 도시한 그림이다. 그림과 같이 에틸렌 분해효율은 직렬 및 병렬연결에 의한 영향은 거의 없었고, 비에너지밀도로 표현되었을 때는 반응기 개수에 무관하게 같은 비에너지밀도에서 유사한 분해효율이 얻어졌다. 실험결과에 따르면 1660 ppm의 에틸렌을 90% 분해시키는 데는 약 800 J L⁻¹의 에너지가 필요하다. 플라즈마 반응기에서의 에틸렌 분해 반응을 1차 반응으로 가정하면, 다음과 같은 식을 얻는다[22] :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{k}{SV} \quad (19)$$

여기서 C와 C₀는 각각 반응기 출구와 반응기 입구에서의 에틸렌 농도이고, k는 반응속도상수, 그리고 SV는 공간속도(space velocity)이다. SV의 정의는 기체유량(Q)을 반응기부피(V)로 나눈 값이다. 따라서 반응속도상수는

$$k = SV \ln \frac{C_0}{C} \quad (20)$$

반응기의 내경은 26 mm, 전극의 두께는 5.5 mm이므로, 50 mm 길이의 단일 반응기 부피는 32.3 cm³이다. 따라서 공간속도 SV는 1300 h⁻¹이다. 반응기 길이를 2배로 증가시켰을 때 유량도 2배로 증가시켰고, 반응기 길이가 3배로 되었을 때 유량도 3배로 증가시켰으므로, 모든 경우의 공간속도는 동일하다. 위 실험 데이터로부터 각 비에너지밀도별 반응속도상수를 도출할 수 있다. Figure 10 (b)는 반응속도상수를 비에너지밀도의 역수에 대해 도시한 결과이다. 기상 반응이나 촉매 반응의 경우 반응속도는 일반적으로 온도에 비례하여 증가하며, 반응속도상수는 Arrhenius 식을 따른다[22]. Arrhenius 식은 온도의 함수

수이며, 온도가 증가할수록 반응속도상수가 증가한다. 플라즈마 반응의 경우는 반응속도가 비에너지밀도의 함수이며, 비에너지밀도를 증가시킬수록 반응속도가 증가한다. 플라즈마 반응에서 Arrhenius 식의 온도에 해당하는 변수가 비에너지밀도이며, Arrhenius 식과 유사하게 반응속도상수를 비에너지밀도의 함수로 표현하면 다음과 같다:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{SIE}\right) \quad (21)$$

여기서 k₀는 지수전 계수(pre-exponential factor)이고 E_a는 활성화에너지(activation energy)이다. 양변에 자연로그를 취하면,

$$\ln k = \ln k_0 - E_a \frac{1}{SIE} \quad (22)$$

에너지밀도의 역수의 함수로 반응속도상수를 도시하면 Figure 10 (b)와 같이 선형관계를 얻을 수 있다. 여기서 기울기는 활성화에너지에 해당하며, y-절편으로부터 지수전 계수를 구할 수 있다. 기울기, 즉 활성화에너지는 355.8 J L⁻¹, k₀는 5060 h⁻¹인 것으로 나타났다. 따라서 플라즈마 반응의 Arrhenius 식은 다음과 같다:

$$k = 5.06 \times 10^3 \exp\left(-\frac{355.8}{SIE}\right) \text{ h}^{-1} \text{ or } 1.41 \exp\left(-\frac{355.8}{SIE}\right) \text{ s}^{-1} \quad (23)$$

충진층 플라즈마 반응기 내에서의 기체에 대해 플러그 흐름(plug flow or piston flow)을 고려하면,

$$\frac{1}{SV} = \int_C^{C_0} \frac{dC}{-r_A} \quad (24)$$

에틸렌 분해에 대해 1차 반응(first order reaction kinetics)을 가정하면, 분해반응속도 -r_A는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$-r_A = kC \quad (25)$$

위식을 적분하면 에틸렌 제거효율에 대해 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{k}{SV}\right) \quad (26)$$

Figure 10 (a)의 실선은 식 (23)과 (26)을 이용하여 예측한 결과이며, 예측결과가 실험데이터를 잘 나타내주고 있음을 알 수 있다.

처리대상이 되는 기체의 유량이 주어지면 이 기체를 처리하기 위한 적정 크기의 플라즈마 반응기가 설계되어야 하고, 목표 분해효율을 달성할 만큼의 전력을 반응기에 투입해야 한다. 플라즈마 반응기의 성능에 영향을 주는 변수는 여러 가지가 있을 수 있으나, 반응기 성능 (분해효율)과 방전전력은 주로 비에너지밀도에 의존함을 실험적으로 확인하였으며[23], 모든 변수들을 비에너지밀도 하나로 통합할 경우 복잡한 반응기 설계과정이 크게 단순화될 수 있고 반응기의 직렬 또는 병렬연결에 따른 영향도 쉽게 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 반응기 기본적인 특성 및 반응기의 직/병렬 배열에 따른 영향에 대해 조사하여 반응기의 대용량화를 위한 방향을 제시하고자 하였다. 플라즈마 반응기는 전기적으로 방전 개시 전에는 커패시터로 취급될 수 있으며 방전이 개시되고 나면 커패시터와 저항으로 표현된다. 방전 개시 전에는 γ -알루미늄 펠릿이 충전된 플라즈마 반응기의 유효 커패시턴스가 충전물이 없는 경우보다 컷으나, 방전 개시 후에는 충전물의 존재 여부와 관계없이 유효 커패시턴스가 유사하였다. 또한 방전 개시 후의 반응기 유효 커패시턴스는 유전체배리어로 사용된 석영관의 커패시턴스와 같으므로 플라즈마 반응기의 형상 및 직/병렬 배열에 따른 방전전력을 쉽게 예측할 수 있고, 이를 토대로 플라즈마 반응기의 기본적인 설계 및 에틸렌 분해효율 예측이 가능해진다. 플라즈마 공정에서는 전자와 기체분자의 충돌을 통해 활성성분이 생성되는데, 전자의 에너지는 주로 전기장세기에만 의존하며, 0~20% (v/v)의 산소농도 범위에서는 기체조성에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 낮은 전기장세기에서는 주로 바닥상태의 산소원자 및 오존에 의해 에틸렌이 분해되며, 전기장세기가 높아질수록 산소원자나 오존 뿐만 아니라 질소원자도 에틸렌의 분해과정에 관여하는 것으로 나타났다. 직렬 및 병렬로 연결된 플라즈마 반응기에서 에틸렌의 분해효율과 방전전력은 비에너지밀도만의 함수로 표현할 수 있음을 실험적으로 확인하였으며, 비에너지밀도의 함수인 반응속도상수를 이용하여 에틸렌의 분해효율을 잘 예측할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부 출연 재원으로 국가핵융합연구소 주요사업 중 ‘미래선도 플라즈마-농식품 선도기술(Plasma Farming)개발’ 관련 사업에서 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, and M. B. Chang, Review of packed-bed plasma reactor for ozone generation and air pollution control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(7), 2122-2130 (2008).
2. H. H. Kim, Nonthermal plasma processing for air-pollution con-

- trol: a historical review, current issues, and future prospects, *Plasma Proc. Polym.*, **1**, 91-110 (2004).
3. A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, and C. Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *J. Hazard. Mater.*, **195**, 30-54 (2011).
4. M. Bahri and F. Haghighat, Plasma-based indoor air cleaning technologies: The state of the art-Review, *CLEAN-Soil Air Water*, **42**(12), 1667-1680 (2014).
5. X. Zhu, X. Gao, C. Zheng, Z. Wang, M. Nia, and X. Tu, Plasma-catalytic removal of a low concentration of acetone in humid conditions, *RSC Advances*, **4**, 37796-37805 (2014).
6. H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, M. B. Chang, S. J. Yu, and S. N. Li, Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems: a review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(7), 2216-2227 (2009).
7. S. Sultana, A. M. Vandenbroucke, C. Leys, N. De Geyter, and R. Morent, Abatement of VOCs with alternate adsorption and plasma-assisted regeneration: a review, *Catalysts*, **5**, 718-746 (2015).
8. D. Mei, X. Zhu, Y.-L. He, J. D. Yan, and X. Tu, Plasma-assisted conversion of CO₂ in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **24**, 015011 (2015).
9. T. C. Wang, N. Lu, J. T. An, Y. Zhao, J. Li, and Y. Wu, Multi-tube parallel surface discharge reactor for wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, **100**, 9-14 (2012).
10. A. Yamamoto, S. Mori, and M. Suzuki, Scale-up or numbering-up of a micro plasma reactor for the carbon dioxide decomposition, *Thin Solid Films*, **515**(9), 4296-4300 (2007).
11. H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke, The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, *Vacuum*, **71**, 417-436 (2003).
12. N. Sue-aok, T. Srihanratana, K. Rangsiwatananon, and S. Hengrasmee, Study of ethylene adsorption on zeolite NaY modified with group I metal ions, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 3997-4002 (2010).
13. K. G. Kostov, R. Y. Honda, L. M. S. Alves, and M. E. Kayama, Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment, *Brazilian J. Phys.*, **39**(2), 322-325 (2009).
14. U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, Dielectric-barrier discharges, principle and applications, *J. Phys. IV France*, **7**, C4-47-C4-66 (1997).
15. Q. Yu, M. Kong, T. Liu, J. Fei, and X. Zheng, Characteristics of the decomposition of CO₂ in a dielectric packed-bed plasma reactor, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **32**, 153-163 (2012).
16. X. Wang, Q. Yang, C. Yao, X. Zhang, and C. Sun, Dielectric barrier discharge characteristics of multineedle-to-cylinder configuration, *Energies*, **4**, 2133-2150 (2011).
17. G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14**, 722-733 (2005).
18. A. A. Kulikovskiy, The efficiency of radicals production by positive streamer in air: the role of Laplacian field, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **29**(2), 313-317 (2001).
19. L. A. Rosocha, G. K. Anderson, L. A. Bechtold, J. J. Coogan, H. G. Heck, M. Kang, W. H. McCulla, R. A. Tennant, and P. J. Wantuck, Treatment of hazardous organic wastes using silent dis-

- charge plasmas. In: B. M. Penetrante and S. E. Schultheis (eds.). *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*, 281-308, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1993).
20. Y. L. M. Creighton, Pulsed Positive Corona Discharges, Ph.D. dissertation, Eindhoven Univ. Technol., The Netherlands (1994).
21. G.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and H.-C. Kwon, Capacitance between an atmospheric discharge plasma and the dielectric electrode in the parallel cell reactor, *J. Korean Phys. Soc.*, **49**(3), 1307-1311 (2006).
22. H. S. Fogler, *Essentials of Chemical Reaction Engineering*, Pearson Education, Inc., Boston, MA, USA (2010).
23. H. H. Kim, A. Ogata, and S. Futamura, Complete oxidation of volatile organic compounds (VOCs) using plasma-driven catalysis and oxygen plasma, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **1**, 46-51 (2007).