

습식 플라즈마에 의한 물의 특성 변화

이재동, 박홍재, 이동훈, 김영주, 박재윤
경남대학교

The characteristic change of water using the wet-plasma

Lee jae-dong, Park Hong-jae, Lee dong-hun, Kim young-ju, Park jae-yoon
Kyongnam Univ.

Abstract

Ultraviolet rays, OH·H·O radical and O₃ produced by the streamer discharge in water are widely used to deactivate microorganisms and remove organic contaminants in water and the dominant factor of these decomposition is the oxidized reaction of hydrogen peroxide and dissolved O₃ in water. In this paper, the barrier discharge was used to create plasma in a gas, liquid and solid medium and the electrode with the reactor combined barrier with packed type(BPR) was made as noncontact way against water so that the effect of water characteristic change by the erosion of electrodes exposing in water should be minimized. The active radical and O₃ gas generated in plasma region were reacted into the water as electrode so that at the same time a dissolved O₃ and hydrogen peroxide were formed in water and The change of pH and conductivity were measured.

Key Words : wet-plasma, barrier discharge, BPR(barrier and packed type reactor)

1. 서론

플라즈마에 의해 발생된 활성 라디칼(OH^{*}, O^{*}, O₃)의 산화반응은 페놀 및 유기물 분해등 수질정화에 폭 넓게 응용되고 있다. 특히 오존은 강력한 산화특성을 가지며, 분자상의 오존은 선택적으로 유기물을 분해하고, 높은 pH에서 라디칼로 분해된다. 이 라디칼은 분자상 오존보다 산화력이 크고 비선택적으로 유기물 등을 분해한다^{[1][8]-[9]}.

그래서, 오존가스를 직접 물에 bubble하거나 AC 전압(50Hz)과 침전극 형상으로 수표면 방전을 발생시켜 용존되는 오존의 연구가 활발히 진행되고 있다.^{[2]-[4]} 또한, 펄스 전압을 이용하여 수중 방전의 특성 및 수중에서 생성되는 활성 라디칼의 형성 메카니즘 연구와^{[5]-[6]} 침대침, 침대평판, 침대 원통, 다중침전극을 사용할 때 세균 살균에 대해서 연구되고 있으며, 이러한 수방전에서 전극이 노출될 경우 전극 침식으로 인한 물 성분 변화의 가능성도 보고되고 있다.^[7] 이러한 수중 펄스 스트리머 방전은 플라즈마에 의해 OH라디칼을 발생시키며, OH라디칼의 상호 반응에 의해 과산화 수소(H₂O₂)

가 생성되고, 이것이 산화반응의 주요한 인자로 작용한다.^{[1][6]}

따라서, 본 논문은 이러한 분해의 주요한 인자인 과산화 수소(H₂O₂) 및 용존 오존량을 증가 시키기 위해 barrier형과 packed형의 결합형 반응기(BPR)를 이용하여 플라즈마를 발생시켰다. 또한, 전극을 물과 비접촉식으로 제작하여 노출로 인한 전극의 침식으로 물 성분 변화에 미치는 영향을 극소화시켰다. 그리고, barrier 방전에 의해 발생된 활성 라디칼과 오존가스(O₃ gas)가 전극으로 사용된 물과 반응하여 생성된 용존오존(O₃), 과산화 수소(H₂O₂)의 농도와 pH 및 전도도의 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 그림1에 나타낸다. 실험장치는 20[KHz]~30[KHz]의 주파수와 20[kV]까지 공급할 수 있는 MF전원장치, 산도(pH) 및 전도도 측정기, 용존오존 및 과산화수소를

측정하는 수질분석기(water quality monitor, USA), 공기의 양을 조절하기 위한 MFC(Mass Flow Controller)로 구성되어 있다.

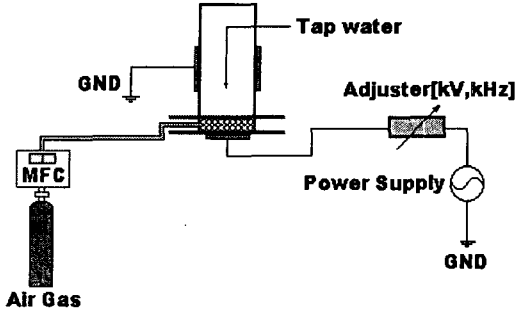


그림 1. 실험장치의 개략도.

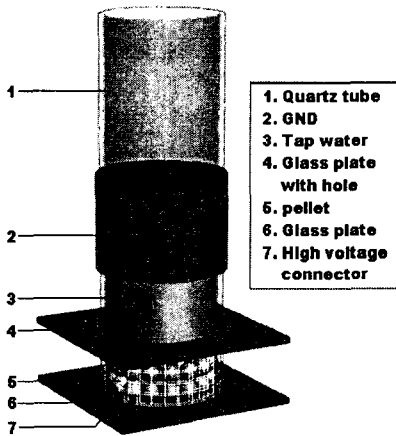


그림 2. 플라즈마 반응기.

습식 플라즈마를 발생시키기 위해 사용한 반응기 형태를 그림 2에 나타내었다. 원통형 석영관(내경 47[mm], 높이 200[mm])을 사용하였으며, 공기를 주입하기 위한 유리관(내경 3[mm], 길이 30[mm]) 2개를 주 플라즈마 영역 즉, 내경 47[mm], 높이 10[mm]의 원통 양측면에 설치하였다. 또한 공기를 물속에 bubble하기 위해서 유리관(100×100[mm])에 직경 2[mm], 30개의 작은 구멍을 석영관 내경범위 내에 뚫어서 석영관과 실리콘으로 부착 하였으며, 전극은 석영관 외부와 전극으로 사용된 유리판 밑부분에 동(copper) 테이프를 부착하여 전압을 인가하였다. 그리고, 촉매효과와 방전특성을 비교하기 위해서 직경 3[mm]의 ZrO₂ pellet과 5[mm]의 glass pellet을 주 플라즈마 영역에 각

각 주입하고, 공기를 5[l/min]로 bubble하였다. 수돗물 100[mℓ]를 2[min]동안 플라즈마 처리후 용존오존(O₃), 과산화 수소(H₂O₂)의 농도와 pH 및 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림3은 플라즈마 반응 영역에 ZrO₂ pellet과 glass pellet을 각각 주입하고 주파수를 20[kHz]로 일정하게 했을때, 전압증가에 따른 용존 오존의 농도를 나타낸 것이다. 전압이 상승함에 따라 pellet, 물, 공기가 공존하는 부분에 플라즈마가 발생 되었으며, ZrO₂ pellet보다 glass pellet의 경우가 더욱 플라즈마 발생이 활발하였다. 이것은 glass pellet의 경우, ZrO₂ pellet보다 직경이 크기 때문에 전극이 부착된 유리판과의 경계면에서 전계집중계수가 크고, 불규칙한 표면 특성으로 수분 부착능이 증가되어 연면방전이 더욱 쉽게 발생 되기 때문인 것으로 사료된다. 그래서, glass pellet일 때 많은 양의 오존가스가 발생되어 ZrO₂ pellet을 주입하였을 때보다 용존오존의 양이 더욱 증가하였다.

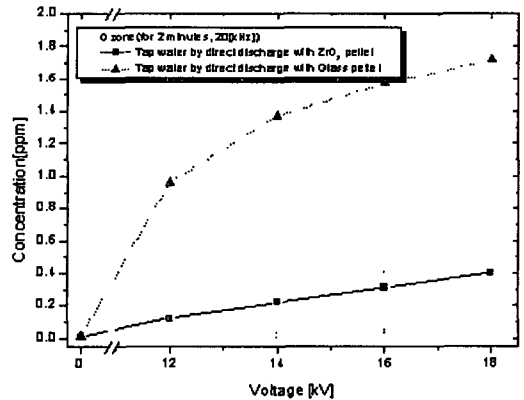
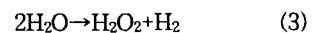


그림 3. 전압에 따른 용존오존의 농도.

그림 4는 그림 3과 같은 조건에서 측정된 H₂O₂의 농도를 나타낸 것이다. 플라즈마에 의해 발생된 라디칼이 전극으로 사용된 물 분자와 반응하여 아래와 같은 반응식에 의해서 H₂O₂가 생성된다.^{[1][6]}



그림에서와 같이 전압이 상승함에 따라 H₂O₂의 농도가 증가되었으며, 이것은 방전 특성의 영향으로 glass pellet의 효과가 더욱 큰 것을 알 수 있었다.

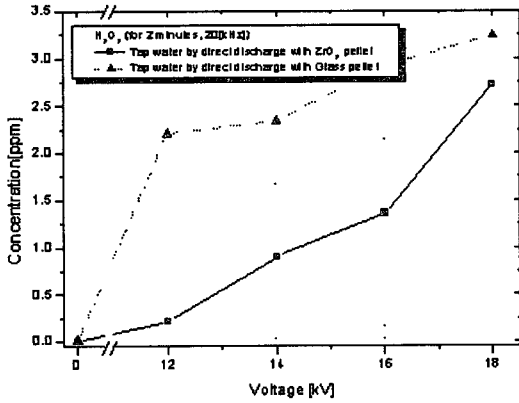


그림 4. 전압에 따른 H₂O₂의 농도.

그림 5와 6은 전압을 14[kV]로 일정하게 했을 때 주파수 변화에 따른 용존 오존과 H₂O₂의 농도를 측정 한 것이다. glass pellet의 경우, 주파수의 증가에 따라 방전특성이 민감하게 반응하여 활발한 플라즈마가 발생되었으며, 오존의 농도는 감소하고, H₂O₂의 농도는 증가하였다. 그리고, ZrO₂ pellet의 경우는 다소 주파수의 영향이 적게 나타났다. 그러나, 주파수가 26[kHz] 이상에서는 H₂O₂의 농도는 급격히 감소하였다. 이것은 충분한 광 에너지에 의한 ZrO₂ pellet의 광촉매의 효과로 아래와 같은 반응식에 의해서 생성된 H₂O₂가 다시 분해되기 때문인 것으로 사료된다.^[6]

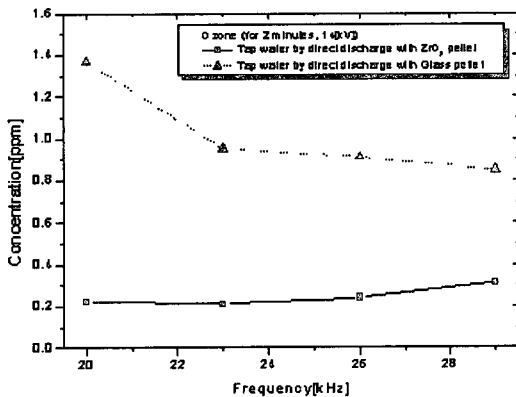
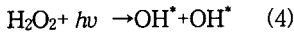


그림 5. 주파수에 따른 용존오존의 농도.

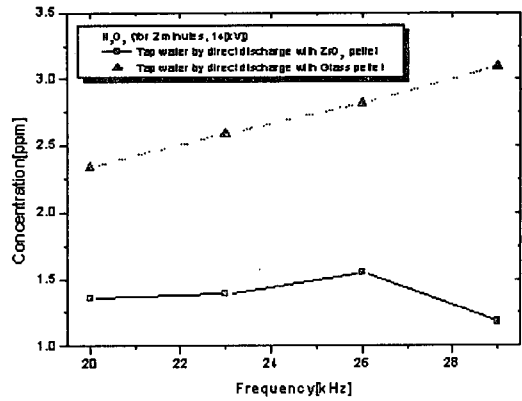


그림 6. 주파수에 따른 H₂O₂의 농도.

그림 7는 그림 3과 같은 조건에서 전도도를 나타낸 것이다. 수돗물의 초기 전도도는 84[μS]이었으며, 그림과 같이 전도도는 반응후 크게 감소하였으며, 전압증가에 따라 그 변화는 크지 않았다. 이것은 표1과 같이 수물속에 용해 되어있는 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ 등의 이온들이 플라즈마 에너지에 의해 상호 결합되어 분자량이 큰 물질로 변화되기 때문인 것으로 사료된다.

표 1. 수돗물의 주요 성분.

번호	항목	농도[mg/L]
1	sodium	27.714
2	potassium	3.121
3	calcium	23.351
4	magnesium	4.324
5	chloride	110.175
6	nitrate	43.712
7	TOC	2.056

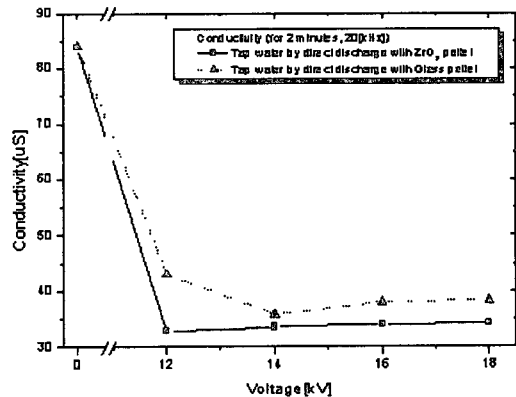


그림 7. 전압에 따른 전도도의 변화.

그림 8은 그림 3과 같은 조건에서 pH 변화를 나타낸 것이다. 수돗물의 초기 pH는 6.5이었고, 반응 후 pH는 증가 하였다. 이는 아래의 식에 나타낸 것과 같이 e_{aq}^- (aqueous electrons)에 의해 다량의 OH^- 이 생성되기 때문인 것으로 사료된다.^[1]

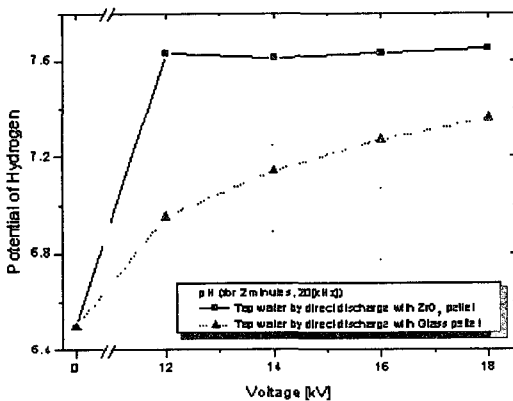
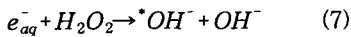
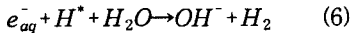
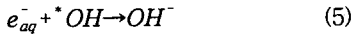


그림 8. 전압에 따른 pH의 변화.

4. 결론

본 연구는 전극의 노출로 인한 전극의 침식으로 물 성분 변화의 악영향을 방지하기 위해 비접촉식 플라즈마 반응기를 제작하였다. 그리고, 용존오존 (O_3), 과산화 수소(H_2O_2)의 농도와 pH 및 전도도의 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) glass pellet을 주입하였을 때 전압이 증가함에 따라 우수한 방전특성 때문에 ZrO_2 pellet보다 용존 오존과 H_2O_2 농도의 양은 더욱 증가하였고, 주파수가 증가할 때 용존 오존은 감소하였다. 또한, ZrO_2 pellet의 경우 주파수가 26[kHz]이상일 때 H_2O_2 의 재분해 때문에 농도는 감소하였다.

(2) 플라즈마 처리후 수돗물의 전도도는 크게 감소하였으며, 전압증가에 따라 그 변화는 크지 않았다.

(3) 수돗물의 pH는 플라즈마에 의한 OH^- 의 생성 때문에 반응후 증가하였다.

참고 문헌

- [1] Costas Tsouris, "A Pulseless Corona-Discharge Process for the Oxidation of Organic Compounds in Water", American Chemical Society, 2000, 39, 4408-4414
- [2] J.Tanaka, K.Hirano, A.Toyoda, "Ozone Treatment of Persistent Organic Chemical Wastewater", IEEE Trans, 7803-5406-6, 1999
- [3] Hiroshi NOGUCHI, Shigeo SATO, "Decomposition of Organic Substances in Water by Combined $O_3/TiO_2/UV$ Process for the Reuse of Wastewater", Meidensha Corporation
- [4] Ilie Suarasan, Lctitia Ghizdavu, "Experimental characterization of multi-point corona discharge devices for direct ozonization of liquids", Journal of electrostatics Vol.54, 207-214, 2002
- [5] Igor V. Lisitsyn, Hiroaki Nomiya, "Streamer discharge reactor for water treatment by pulsed power", Rev. Sci. Instrum. Vol. 70, No 8, August 1999
- [6] B.Sun, M.Sato, "Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water", journal of Electrostatics, Vol.43, 115-126, 1998
- [7] N.M.Efremov, B.Yu.Adamiak, "Experimental Investigation of the Action of Pulsed Electrical Discharges in Liquids on Biological Objects", IEEE Trans. Vol.28, No1, 2000
- [8] Hoigne, J.;Bader, H.Rate "Constants of Reactions of Ozone with Organic Compound" Water Res. 1983, 17, 185
- [9] Yurteri, C, Gurol, M.D "Removal of Dissolved Organic Contaminants by Ozonation. Environ. Prog. 1987, 6, 240