

펄스전원을 이용한 수증플라즈마 방전에 관한 연구

신 완 호, 홍 원 석, 유 효 열*, 박 선 순*, 최 재 호**
한국기계연구원, (주)다원시스 * 충북대학교

A Study on ther Water Plasma Chemical Process Discharge by Pulse Power Supply

Wan-Ho Shin , Won-Seok Hong , Hyo-Yol Yoo , Sun-Soon Park* , Jae-Ho Choi**
Korea Institute of Machinery & Materials , * Dawonsys , ** Chungbuk Nat'l Univ.

Abstract -An experimental study on the water plasma characteristics of removal efficiency for organic contaminants in dye waste water has been investigated.

In this study, dielectric barrier discharging electrodes with round shape have disposed cross each other in reactor, and pulse power was supplied to between each electrodes.

Its output pulse voltage range is from 0 [V] to 30[kV] and output frequency range is from 100[Hz] to 2[kHz]. Using proposed system, High frequency discharge is tested in the mixed zone(air and water) and the space distribution of streamer corona plasma is observed. In spite of the increasement of voltage and frequency, the proposed system have a stable operation characteristics. It is verified by the experimental results.

nano-pulse 전원장치(DAWONSYS)을 이용하였다.

펄스 전원장치는 고전압 반도체 소자 및 magnatron 스위치를 이용하여 2단으로 펄스 압축 방식을 사용하였으며, 펄스전원은 약 200ns의 펄스폭을 가지며, rising time 50ns, 펄스전압 1kV-30kV, 펄스주파수 100-2kHz로 동작되도록 설계 제작하였다.

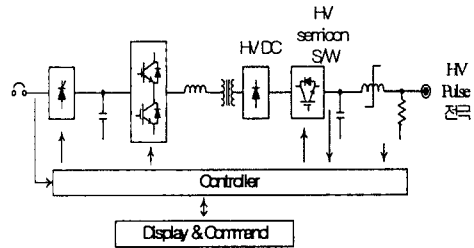


그림 1 Nano-pulse 전원장치

1. 서 론

일반적으로 플라즈마에 의해 발생된 활성 라디칼(OH*, O*, O₃)의 산화반응은 유기물 분해 등 수질정화에 폭 넓게 응용될 수 있다는 장점을 지니고 있다.[1-3]

수증방전에 대한 연구는 전극이 물속에 잠겨 있을 경우 매질 속에 있는 방전극에 하전할 경우 물에 의해 통전이 되거나 물의 저항성 때문에 플라즈마가 생성되지 않는 문제점을 가지고 있다. 이러한 이유로 침대침, 침대평판, 평판대평판, 침대원통, 다중침전극 등을 이용하여 수표면 방전을 발생시켜 처리하는 방식이 많이 연구되었다. 그러나, 이러한 수표면 방전의 경우 처리가 이루어지는 공간이 수표면적으로 한정되어 매우 협소하여 비효율적인 처리방법이 되며, 방전 시 수표면과 방전극과의 간격이 일정하지 못하여 수표면에서 절연파괴가 일어나는 등 매우 불안정한 방전현상이 유발된다.

최근에는 활성라디칼의 발생량을 증가시키기 위해 다양한 종류의 유전체를 이용하여 수증에서 방전시키기 위한 반응기들이 연구되고는 있으나[1-2], 매질이 물인 조건에서 안정된 방전을 지속적으로 유지하지 못하여 결국 절연파괴가 일어나거나 방전효율이 급격히 떨어지는 문제를 여전히 안고 있다.

본 연구에서는 펄스전원을 이용하여 수증의 유전체 방전극에서 난분해성 유해물질 처리반응을 위한 방전특성 실험을 염색폐수 및 전자폐수를 이용하여 수행 하였다.

그림 2는 본 연구에서 사용된 수처리용 반응기에 펄스전원장치를 이용하여 수증방전시 계속된 펄스 전압, 전류 및 전력 파형이다. 펄스 전압 및 전류 계측은 1000:1 고전압 프로브(Tektronix P6015)와 CT(Stangenes Inc.)을 사용 디지털 오실로그래프(Lecroy LT344)로 측정하였다. 전압 Vp는 20kV-30kV, 펄스폭 200ns, 펄스 주파수는 500-2kHz 범위내에서 실험을 하였다. 이때 반응기에 공급되는 한 펄스당 전기에너지는 100mJ-150mJ로 계산되었다.

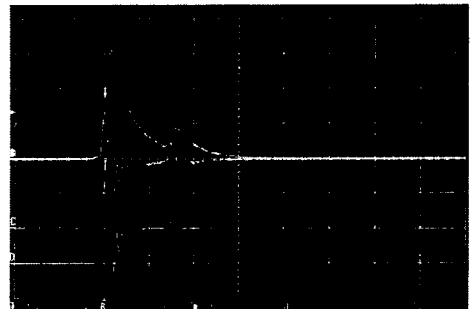


그림 2 펄스전원장치의 펄스파형

2. 본 론

2.2 실험장치 및 방법

2.1 펄스 전원장치 개요

그림 1의 수증 방전을 위한 전원장치는 폐수의 효과적인 처리를 위하여 활성라디칼, 오존등의 활발한 발생 및 스파크에 의한 반응기의 소손등을 방지하기 위해서

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 그림 3에 나타내었다. 실험장치는 100Hz~2kHz의 주파수와 30kV 까지 공급할 수 있는 고전압 전원장치, 수증 산도를 측정하기 위하여 pH미터기, 수증 용존되어 있는 오존의 농도를 계측하기 위하여 용존오존 농도분석기(UV Ozone

Monitor OZM-7000LN, Okitrotec), 탈색 효율을 측정하기 위하여 수중 색도 측정은 단일파장 UV 흡광도를 측정할 수 있는 UV spectrometer (DR2010), 공기 및 산소유량과 유입수 유량을 조절할 수 있는 유량계로 구성되어 있다.

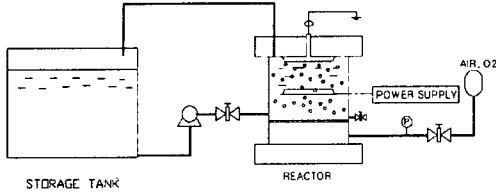


그림 3 실험장치 개략도

수중에서 플라즈마를 발생시키기 위하여 사용한 반응기 형태는 그림 4에 나타내었다. 사각형의 테프론 반응기(200mm×50mm, 높이 60mm) 내부에는 지름 5mm, 길이 200mm의 세라믹 코팅된 방전극 및 접지극을 엇갈리게 3단으로 배열하였다. 또한 공기를 물속에서 버블링하기 위하여 테프론 판을 직경 0.5mm의 미세한 구멍을 뚫어서 방전극 하단에 설치하였다. 플라즈마 반응이 생성되는 반응기의 상단에는 높이 250mm의 저장용 탱크를 부착하므로써 플라즈마 반응에 의해 생성되는 활성라디칼등과 반응되도록 하였으며, 액체펌프를 통하여 저장조에서 반응기로 순환할 수 있도록 하였다.

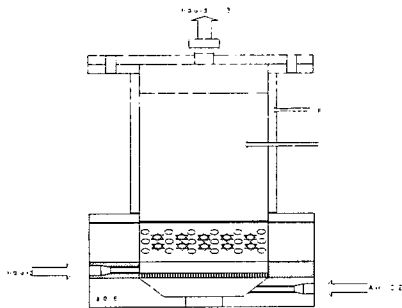


그림 4 DBD 방전극을 이용한 반응기

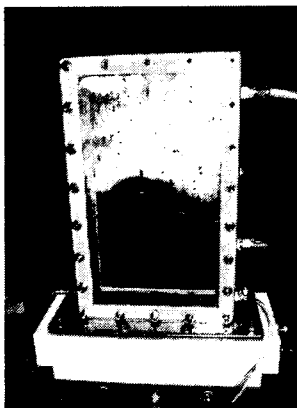
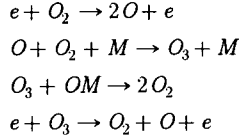


그림 5 DBD 수방전 반응기

2.3 결과 및 고찰

2.3.1. 오존수 농도실험

수중에서 플라즈마 반응 후의 수질의 변화는 아래와 같은 반응들에 의해 발생라디칼 및 오존, H₂O₂ 등이 생성된다. 오존의 생성 및 분해는 다음과 같은 반응에 의하여 생성 및 분해된다.



플라즈마 방전에 의하여 발생된 전자와 산소분자의 의하여 생성된 여기산소 원자가 다른 산소 분자와의 결합에 의하여 오존이 생성된다. 해리된 산소 원자와 산소 분자 사이의 결합에 의한 오존생성 시간은 대기압인 경우는 3[us]정도이며, 따라서 원료 가스가 방전 영역에서 체류 시간이 길면 오존 생성 농도가 높아지나, 동시에 오존의 분해 시간도 증가하기 때문에 결국 오존 생성 농도가 포화되는 방전 평형의 상태가 되는데 수중에서 플라즈마 방전에 의하여 발생되는 오존을 수중에서 물로 용해되므로써 오존수 제작에 효율적인 것으로 사료된다.

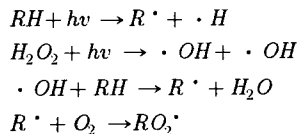
본 반응기에서 플라즈마가 활발하게 발생하는 전압조건 및 유량을 설정하였으며, 각 조건에서의 반응기 체류 시간은 2분이었으며, 이때의 용존오존 발생농도를 표 1에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 산소를 공급하였을 경우가 공기를 공급하였을 경우보다 오존수 농도가 높았으며, 전압주파수를 높였을 경우 수중 오존농도가 1.7~1.9ppm으로 높게 나타났으며, 플라즈마 발생 조건도 산소공급량이 30ml/min. 일 때 최적인 것으로 나타났다.

표 1 실험조건별 용존오존수 농도

가스공급량 (ml/min.)	DIW 공급량	공급전압조건	오존수농도 (mg/l)	비고
공기	30	500ml/min. 1,500Hz 30kV, 89A, 135Watt, 200ns	0.5~0.7	체류 시간: 2분
O ₂	50	500ml/min. 1,500Hz, 29kV	1.4~1.7	
O ₂	30	500ml/min. 2,000Hz, 29kV	1.7~1.9	

2.3.2. 염색폐수 분해실험

수중 플라즈마 방전에 의하여 탈색이 이루어지는 미캐니즘은 복합적으로 진행하게 되며, 대표적으로 OH라디칼과 UV가 플라즈마 방전 과정에서 탈색과정을 지배하는 것으로 연구되어져 있다.[1] 이러한 미캐니즘은 UV 및 H₂O₂ 과정과 유사하게 진행되는 것으로 연구되어져 있으며, 다음과 같은 과정에 의하여 탈색이 되는 것으로 제시된다.



플라즈마에 의하여 이루어지는 탈색과정은 색을 띠고 있는 형태 RH는 UV와 OH라디칼에 의하여 R[·] 형태로 변환 후 용존산소등에 의하여 쉽게 산화/분해된다. 염색

폐수 중 색을 띄고 있는 결합인 아조기($N=N$)가 활성 라디칼 및 UV에 의해 깨지므로써 탈색과정이 이루어지게 되는데, 고분자량의 유기물질들이 분해되어 저분자량의 유기물로 분해되게 된다.

본 실험에서는 청색을 띄우는 분말로 된 CSB 시료(Chicago Sky Blue)을 100ppm으로 종류수로 용해시켜 UV spectrometer를 이용하여 처리 전/후의 흡광도값을 계측하였으며, 분해 효율은 아래의 탈색효율 계산식을 이용하였다.

$$\text{Decoloration efficiency} = \frac{(\text{initial absorption} - \text{absorption after reaction})}{(\text{initial absorption})}$$

본 연구에서는 CSB 100ppm을 기준으로 상용화에 가까운 처리유량인 1.2liter와 2.4liter의 폐수량을 선정하여 실험을 수행하였으며, 실험 결과를 표 2와 그림 6에 나타내었다.

주파수 변화 실험결과를 보기 위하여 처리유량이 1.2liter 기준으로 800Hz와 1,500Hz에서의 제거효율을 비교하여 보았으며, 주파수가 높은 조건에서 상대적으로 분해효율이 높은 것으로 나타났다. 이는 주파수가 높아짐에 따라 전력이 90Watt에서 135Watt로 증가하였기 때문으로 사료된다.

처리유량의 증가에 따른 반응기의 특성을 보기 위하여 조건2와 조건3의 실험을 수행하였으며, 시간별 처리효율이 다소 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 반응기 자체에서 순환하는 조건4의 경우에 저장조에서 순환시키는 조건3에 비해 5분 경과후 처리효율이 91.58%에서 98.75%로 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 이는 분해실험이 진행되는 동안에 플라즈마 구역에서 생성되어진 오존가스가 염색폐수와와의 접촉시간이 증가함에 따라 염색폐수의 분해를 가속화 시키는 것으로 사료되며, 이에 반응기내에서의 체류시간도 분해효율을 좌우하는 인자임을 알 수 있었다.

표 2 실험조건별 탈색효율

항목	조건1	조건2	조건3	조건4
전원	800Hz 31kV, 100A, 90Watt, 200ns	1,500Hz 30kV, 89A, 135Watt, 200ns	1,500Hz 30kV, 89A, 135Watt, 200ns	1,500Hz 30kV, 89A, 135Watt, 200ns
처리유량	1.2Liter	1.2Liter	2.2Liter	2.4Liter
공급가스 순환	저장조 순환형	저장조 순환형	저장조 순환형	자체 순환형
시간(min)	UV 흡광도값			
0	1.674	1.674	1.674	1.674
5	-	0.09	0.141	0.021
10	0.226	0.019	0.03	0.007
15	-	0.013	0.023	-
20	0.026	0.009	0.014	-
시간(min)	제거효율(%)			
0	0	0	0	0
5	-	94.62	91.58	98.75
10	86.50	98.86	98.21	99.58
15	-	99.22	98.63	-
20	98.45	99.46	99.16	-

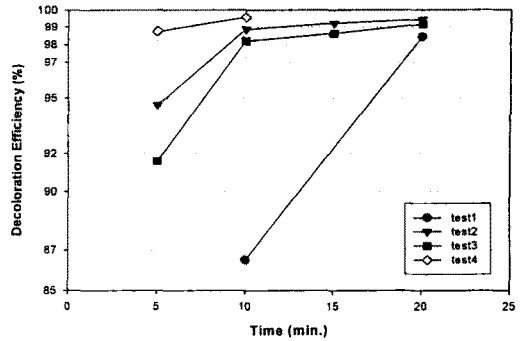


그림 6 실험조건별 제거효율 곡선

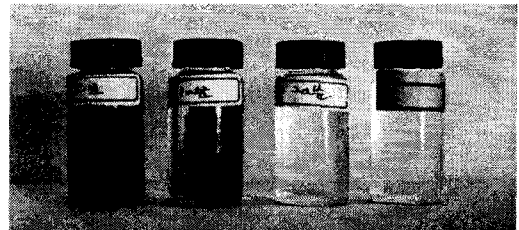


그림 7 염색폐수 처리 과정

3. 결 론

원동형 유전체 반응기를 이용한 수증방전 시스템을 설계 제작하였으며 실험결과, CSB 100ppm의 염색폐수를 처리유량 2.4liter를 5분만에 98.75%, 10분만에 99.58% 제거하는 우수한 수방전 시스템을 제작하였다.

본 반응기에서 오존수가 유량이 500ml/min.에서 용존 오존농도가 1.7~1.9mg/liter로 발생되는 것을 알 수 있었다.

이때 사용된 전원은 주파수는 1,500Hz, 최대 펄스 전압 30kV, 전류는 89A, 사용전력은 135Watt, 펄스폭은 200ns 인 펄스전원을 구현하여 공급하였다.

본 연구를 통하여 연속운전이 가능한 수증 플라즈마 방전시스템에 대한 가능성을 확인하였으며, 처리목적 및 처리규모에 따라 다양한 공정배열이 가능함을 확인하였다.

DBD 반응기의 형상 및 종류 변화에 따른 펄스하전 및 양방향 펄스 전원에 대한 수증 플라즈마 특성 파악에 대한 연구가 진행중이다.

[참 고 문 헌]

- [1] T. Anto Tri Sugiarto, M. Sato, et al., "Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water", Jr. of Electrostatics, 58 (2003) 135-145
- [2] D.R. Grymonpre, A.K. Sharma, et al., "The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors", Chemical Engineering Journal, 82 (2001) 189-20
- [3] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, "Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrophils by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution" Jr. of Hazardous Materials (1995) 3-30
- [4] B. Sun, M. Sato, J. S. Clements, "Optical study of active species
- [5] F. Chen, Y. Xie, et al., "Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation", J. Photochem. Photobiol. A 138 (2001) 139-146