

수질 개선용 방전 리액터의 개발과 기본적 수질 특성 변화 조사

한 상보, *박 재윤, *김 종석, *정 장근, *고 희석, *이 현우
전기 연구원, *경남 마산시 월영동 449번지 경남대학교 전기공학과

The development of discharge reactor for water purification and the fundamental study on the change of water characteristics

Sang-Bo Han, *Jae-Youn Park, *Jong-Seog Kim, *Jang-Gun Jung, *Hee-Seog Koh, and *Hyun-Woo Lee
KERI, *The Department of Electrical Engineering, The University of Kyungnam

Abstract - The hybrid discharge reactor was designed for the application of wastewater treatment and the removal of hazardous volatile organic substances in water. This discharge type was similar to the barrier discharge, and the surface discharge on the dielectric surface was propagated to the water surface. That caused the heterogeneous chemical reaction strongly at the interface between the working gases and the water surface. Changes of the conductivity, acidity, and the dissolved ozone with respect to the treatment time and water quantities were studied as the fundamental experiment. The concentration of hydrogen ions largely increased with increasing the treatment time and the conductivity increased with respect to the increase of water quantities under the constant other discharge parameters.

1. 서 론

최근, 수중에 존재하는 유해성 세균(바이러스) 및 폐수 정화 처리 공정에 방전 플라즈마를 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. [1]-[10]

1997년 Schwinkendorf 등에 의해 수중의 유해 유기 화합물을 처리하는데, 전기적 방전 방법이 기존의 화학적 방법들에 비해 매우 효율적으로 분해 및 처리가 가능하다고 보고하였으며[1], Anpilov 등은 강한 필스 방전을 이용하여 수중 버블 중에서 오존, 과산화수소, 그리고 UV 발생에 대하여 논하였다. 또한, 그들은 필스 에너지를 증가시키며 따라서 생물학적으로 활성화한 영역의 자외선 강도가 (295nm~220nm) 증가함을 보였다[2]. 이러한 필스 방전 플라즈마 중에서 물 분자 및 산소 분자 등이 전자와의 충돌에 의하여 OH, O, H₂O₂, O₃ 등과 같은 활성종들이 생성되고, 이들에 의해서 수중 유해물질이 분해된다고 알려져 있다. Sato 등은 필스 방전에 의해 H와 OH 라디칼과 같은 활성종들이 생성되고, 최종적으로 과산화수소(H₂O₂)를 발생시킴에 의하여 효모균 제거에 효과가 있음을 예측하였다[6].

이와 같이 수중 방전 플라즈마를 이용하여 수중에 생성되는 활성종들을 효율적으로 이용하여 폐물 및 염료 제거를 비롯한 수질 개선 연구는 활발히 진행되고 있지만, 아직까지도 반응 메커니즘 해석 및 효율적인 공정 진행을 위한 방전 플라즈마 파라메타에 관한 종합적인 연구는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 수질 개선용 하이브리드 플라즈마 리액터 개발과 함께 기초적인 수질 내부 성분 변화를 조사함으로써 고안된 플라즈마 리액터의 특성을 정립하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

고안된 방전 리액터는 배리어 방전과 유사하지만, 대기 압 에어 분위기 하에서 스트리머가 유전체 표면을 연해 수 표면을 향하여 진전함에 따라서 가스 상과 물의 계면에서 강한 이종 반응을 일으키도록 제작되었다.

주요한 구성은 고전압 전원부 (~15kV (피크-피크), 20kHz), 자동 유량 조절계 (MFC), 플라즈마 리액터, 방전 전력 측정회로 등으로 되어 있다. 실험용 모의 가스로서 에어 (N₂:O₂ = 4:1)를 일정 유량 (1.4L/min)으로 리액터에 도입하였으며, 방전 시간 및 수량 변화에 따라서 진행하였다. 방전 리액터는 SUS 재질의 내부 전극 (직경: 3mm)과 석영관 (내경:6mm, 외경:8mm)으로 되어 있으며, 내부 전극과 석영관 사이의 거리(갭)는 1.5mm, 내부전극 하단과 석영관 끝과의 거리는 10mm로 고정하였다. 이러한 리액터를 수중으로 넣고, 접지전극도 물속에 잠기도록 배치하였다. 방전은 약 11kV (피크-피크)에서부터 시작하였으며, 약 15kV에서 중심전극 하단에서 유전체 석영 내면을 따라서 물 표면으로 향하는 강한 스트리머가 발생하였다 (그림 2).

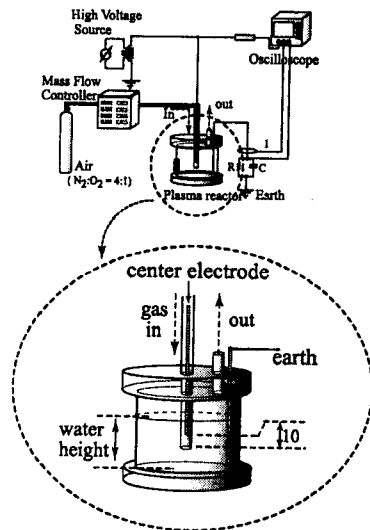


그림 1. 실험 장치 개략도 및 수질 개선용 방전 리액터

이때 수 표면과의 이종 반응(가스와 액체)에 의하여 O, OH, O₃, H₂O₂ 등의 화학종을 생성하여 수질 개선에 효과가 있을 것으로 예측하고 있으며, 본 연구에서는 오존과 과산화수소 농도 변화를 조사하기 위하여 수질 모니터링 분석계 (ORBECO ANAL. SYS., 975MP-20, USA)를 사용하였으며, Model 815 PDC (Multi-meter, Rose

Scientific Ltd.)를 사용하여 도전을 및 pH 변화를 조사하였다. 또한, 유도결합 플라즈마 분광 분석기 (Optima 3000DV, Perkin Elmer)를 이용하여 Fe, Na, Ca, Mg 이온들의 성분변화를 조사하였으며, 수중의 질산 및 염소 이온의 변화는 IC (Liquid Ion Chromatography, Metrohm, 790IC)를 이용하여 분석하였다. 시료는 실험실의 일반 수도물을 사용하였다.

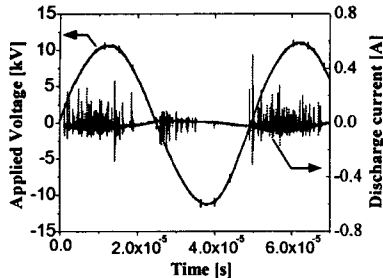
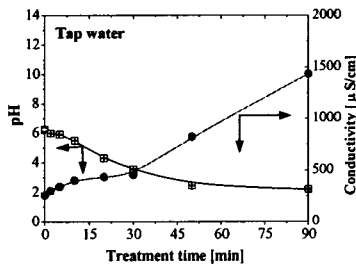


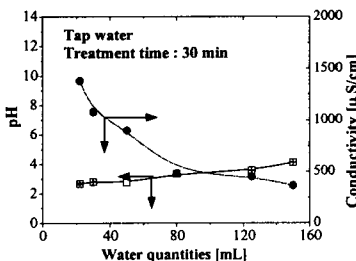
그림 2. 방전 리액터의 전류-전압 파형의 예 (Plug-in power: 22W)

2.2 결과 및 고찰

그림 3은 처리 시간 및 수량에 따른 물의 pH 및 도전을 변화시킨 것이며, 처리시간을 증가시키에 따라서 도전율이 초기치의 약 5배 이상 증가함을 알 수 있었다. 이것은 그림 5에 보인 것과 같이 기체상 플라즈마 내부의 에어 구성 성분으로부터 생성된 화학종들이 수중에서 NO_3^- , NO_2^- , Fe_2^+ , 및 Fe_3^+ 등의 화학종으로 생성변환되어 도전율을 증가시키는 것으로 사료된다. 또한 수소 이온의 농도도 처리시간에 따라서 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 수중에 존재하는 과량의 수소 이온들은 NO_3^- , NO_2^- 및 기타 음이온들과 동량적으로 분포하며, 이와 반대로 수중의 수산화이온 (OH^-)들은 상대적으로 감소하는 것으로 판단된다.



(a) 처리시간에 따른 pH 및 도전율의 변화 (수량: 125mL)



(b) 수량 변화에 따른 pH 및 도전율의 변화 (처리시간: 30분)

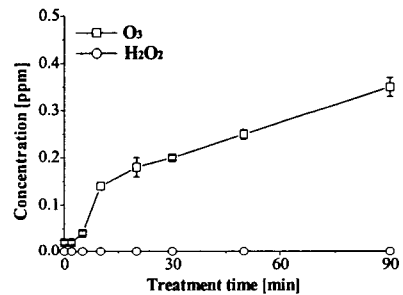
그림 3. 처리시간 및 수량에 따른 pH 및 도전율의 변화

동일한 실험 조건하에서 도전율은 수량이 매우 적을 경

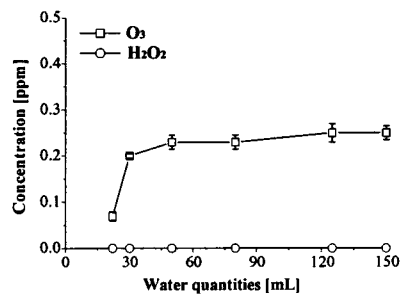
우 (22, 30mL) 상당히 높은 증가를 보였으며, pH도 초기 값에 비하여 산성으로 큰 변화를 보였다. 이러한 결과는 수량이 가장 적은 경우라도 할지라도 스트리머가 수 표면을 향하여 진전하여 강한 화학 반응을 유발함과 동시에, 이때 생성된 화학종들도 물에 쉽게 용존되기 때문에 도전율 및 pH에서 변화가 큰 것으로 사료된다.

그림 4는 플라즈마 프로세스에 의해 수중에 용존된 오존 및 과산화수소 농도를 처리시간 및 수량 변화에 따라서 보인 것이다. 처리시간을 증가시키에 따라 용존 오존은 증가하였지만, 과산화수소는 측정되지 않았다. 이때 분석은 프로세스 진행 직후 1분 이내에 일정한 수량을 포집하여 실시하였지만, 생성된 과산화수소가 수중에서 물 분자 및 기타 화학종의 충돌에 의하여 측정 전에 분해되었기 때문으로 여겨진다. 하지만 과산화수소가 존재한다 할지라도 오존 농도에 비해 상당히 미량일 것으로 추측된다.

그림 4(b)에서 수량 변화에 따른 오존 농도가 30mL에서 증가하는 것은 기중 유전체 배리어 방전 및 연면 방전에 의해 생성된 오존은 물에 용존되기 어려울 뿐만 아니라 수량 22mL에 비해 수중에서의 잔존 시간이 길기 때문인 것으로 사료되며, 기중 방전에 의해 생성된 오존 농도가 일정하기 때문에 30mL 이상에 대해서는 포화하는 경향을 보이는 것으로 사료된다.



(a) 처리시간에 따른 용존 오존 및 과산화수소 농도 변화 (수량: 125mL)



(b) 수량에 따른 용존 오존 및 과산화수소 농도 변화 (처리시간: 30분)

그림 4. 처리시간 및 수량에 따른 용존 오존 및 과산화수소 농도 변화

그림 5는 플라즈마 처리에 따른 수중에 존재하는 이온들의 변화를 처리시간 (0분, 30분, 50분, 수량 125mL 일정)에 따라서 보인것으로서, 가스 상 방전 영역 내부 금속 전극이 스퍼터링 됨에 의하여 Fe (Fe_2^+ , Fe_3^+) 이온들이 처리시간에 따라 미량이지만 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 기타 금속 성분들은 표 1에 보인 것과 같이 큰 변화가 없었다.

그러나 가스 방전 중에 생성된 NO_x 계 부산물들이 수중에서 질산 이온 (NO_2^- , NO_3^-)으로 변환됨에 의하여 그림 5(b)에서 보인 것처럼 시간에 따라 선형적 증가를 보이

는 것으로 사료된다. 특히, NO₃⁻가 NO₂⁻에 비해 보다 많이 생성됨을 보였다.

이처럼 수중에서의 질산 이온(NO₂⁻, NO₃⁻) 농도의 증가는 고안된 플라즈마 리액터가 에어 분위기 하에서는 수질 중의 질산 이온의 증가를 초래하므로 직접적인 식음료수 처리 공정에 적용이 불가할 것으로 여겨진다.

결론적으로, 플라즈마 처리에 따른 수질 내부의 산성화 및 용존 오존을 효율적으로 응용하기 위해서는 수 처리 공정에 있어서 일반 화학적 방법에 의해 처리하기 어려운 난분해성 물질을 분해하는데 적절하다고 판단된다.

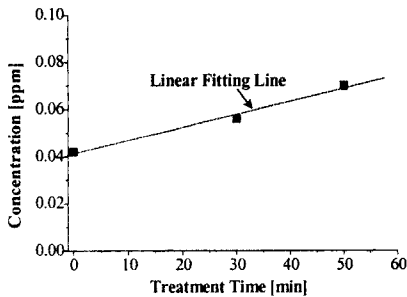
지만 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 기타 금속 성분들은 큰 변화가 없었다.

(4) 가스 방전 중에 생성된 NOx계 부산물들이 수중에서 질산 이온(NO₂⁻, NO₃⁻)으로 변환됨에 의하여 시간에 따라 선형적 증가를 보였으며, NO₃⁻가 NO₂⁻에 비해 보다 많이 생성됨을 확인하였다.

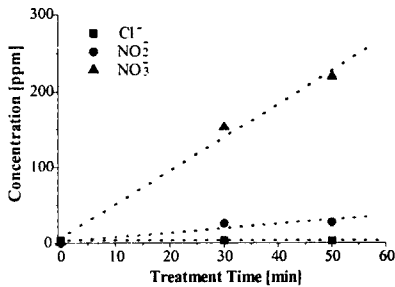
본 연구는 신진 연구자 연수지원 사업(D00083-127) 지원으로 수행되었습니다.

[참고 문헌]

[1] W. E. Schwinkendorf, Lockheed Martin Idaho Technologies Company, U. S. Department of Energy Assistant Secretary for Environmental Management, 1997
 [2] A M Anpilov, E M Barkhudarov et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 2001, 993-999
 [3] A. Ogata, K. Miyamae, K. Mizuno, S. Kushiya, Plasma Chem. and Plas. Proce., Vol. 22, No. 4, 2002,537-552
 [4] B. Eliasson, M Hirth and U Kogelschatz, J. Phys. D: Appl. Phys 20, 1987, 1421-1437
 [5] B. M. Penetrante, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, 1997, 5007-5017
 [6] M. Sato, T. Ogiyama et al., IEEE Trans. Indus. App., Vol. 32, No. 1, 1996, 106-112
 [7] N. M. Efremov, B. Yu. Adamiak, V. I. Blochin et al., IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 28, NO. 1, 2000, 224-229
 [8] Petr Lukes, Austin T. Appleton, and Bruce R. Locke, IEEE Trans. Indus. Appl., Vol. 40, NO. 1, 2004, 60-67
 [9] Costas Tsouris, American Chemical Society, 2000, 39, 4408-4414
 [10] Ilie Suarasan, Letitia Ghizdavu, Journal of electrostatics Vol. 54, 207-214, 2002



(a) 수중 Fe이온 농도 변화



(b) 수중 질산 이온 및 염소 이온의 변화

$[NO_2^-] = \text{초기값} + 0.58 * \text{처리시간}$

$[NO_3^-] = \text{초기값} + 4.41 * \text{처리시간}$

그림 5. 플라즈마 처리 시간에 따른 수중 이온들의 농도 변화

표 1 플라즈마 처리에 의한 수중 금속 이온들의 변화량

이온	Mg	Ca	Na
변화량 [ppm] (평균값-측정값)	0.01	0.33	0.49

3. 결 론

본 연구에서는 수질 개선용으로 플라즈마 리액터를 제작하여 기본적인 수질 특성 변화에 대하여 논하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 플라즈마 처리시간을 증가시킴에 따라 수중에 수소 이온 농도가 크게 증가하고, 도전율이 증가함을 알 수 있었다.
- (2) 용존 오존은 처리시간을 증가시킴에 따라 증가하였지만, 과산화수소는 생성되었다 할지라도 오존 농도에 비해 상당히 미량일 것으로 추측되며, 기중 방전에 의해 생성된 오존 농도가 일정하기 때문에 처리 수량 30mL 이상에 대해서는 포화하는 경향을 보였다.
- (3) 가스 상 방전 영역 내부 금속 전극이 스퍼터링 됨에 의하여 Fe (Fe₂⁺, Fe₃⁺) 이온들이 처리시간에 따라 미량이