

## 염색폐수 처리를 위한 하이브리드 플라즈마 특성연구

(A Study on the Characteristics of Hybrid-Plasma Torch for Dyeing Wastewater Treatment)

윤석현 · 박재윤 · 김상돈 · 정장근\*

(Seok-Hyun Youn · Jae-Youn Park · Sang-Don Kim · Jang-Gun Jung)

### 요 약

본 논문은 플라즈마를 이용한 수처리 연구를 수행하였다. 이 연구에 사용한 수중플라즈마 토치는 상당한 전력의 절감을 가져올 수 있기 때문에 경제적인 측면과 에너지 효율면에서 뛰어난 결과를 나타내었다. 수중에서 일어나는 스트리머방전과 아크방전 현상을 면밀히 조사하여 비교하였고, 또한 염색폐수를 플라즈마로 처리하였을 시의 색도 제거율과 용존오존, 과산화수소와의 상관관계를 알기 위해 표본화하고 분석하였다. 이에 플라즈마 토치에는 선택적인 산화반응이 다소 있긴 하지만, 플라즈마 화학반응에 의한  $H_2O_2$ 와  $O_3$ 의 성장이 아크방전 보다 스트리머방전시 더 효과적으로 촉진된다는 것을 알 수 있었다. 따라서 스트리머방전이 아크플라즈마 토치에 비해 더 효율적인 플라즈마 화학반응을 일으킬 수 있는 환경을 만들어주므로, 수처리에 있어서 스트리머플라즈마 토치가 더 적합하였다.

### Abstract

Water treatment study employing plasma is thoroughly examined in the following paper. The research using water plasma torch showed superior results in terms of economical and energy efficiency due to the substantial reduction of electric power. A comparison of streamer and arc discharge phenomena taken place in water was put under close scrutiny. Dyeing wastewater exposed to the plasma treatment was sampled and analyzed for relative dissolved ozone concentration, hydrogen peroxide, as well as the color removal efficiency. It was found that streamer discharges is more effective than arc discharge in growth of  $H_2O_2$  and  $O_3$  by plasma chemical constituents, though plasma torch had small oxidation reagents selectivity. Thus, streamer discharges, due to the efficient plasma-chemical reactions environment, proved to be more efficient compare to the thermal arc plasma loading.

Key Words : Hybrid-Plasma, Water Plasma, Wastewater, Plasma Torch

### 1. 서 론

\* 주저자 : 남해대학 전기공학과 초빙교수  
Tel : 055-860-5328, Fax : 055-860-5351  
E-mail : ohjjjg@naver.com  
접수일자 : 2008년 5월 14일  
1차심사 : 2008년 5월 28일  
심사완료 : 2008년 6월 19일

최근 산업의 급격한 발전과 생활수준의 향상으로 환경적으로 많은 문제들이 야기되고 있다. 그 중 수질오염은 전반적인 생태계에 큰 영향을 끼치고 있으며, 특히 염색과정에서 유실된 색도를 가진 염색

## 염색폐수 처리를 위한 하이브리드 플라즈마 특성연구

폐수가 수환경에 방출되어 원수의 심각한 오염과 부영양화등 수생태계의 변화를 일으키고 있다. 염료에서 발생하는 폐수의 색도는 흡착, 화학적 응집과 같은 물리적 처리기술로 처리하기가 곤란하고 특히 고농도 염료의 경우는 매우 어렵다[1-2]. 또한 염색폐수는 생산되는 섬유의 형태가 계절, 유행, 소비자 욕구 등의 변화에 따라 바뀌고 생산 공정도 이에 따라 변화하기 때문에 발생폐수의 양과 그 특성을 표준화하기가 매우 어려우며, 높은 COD농도, 색도 및 온도, 그리고 생물학적 난분해성 물질 및 독성물질을 다량 함유하고 있다[3]. 대부분 염색폐수는 특별한 경우를 제외하고는 강산성 또는 강알칼리성이며[4], 특히 색도는 미관상 불쾌할 뿐만 아니라, 수중의 일광투과를 막아 탄소동화작용을 저해함으로써 수질생태계의 영향을 미치며, 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킬 우려가 있다[5-7]. 따라서 염색폐수의 문제점들 중 색도제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 염색폐수의 색도처리에는 화학약품을 이용한 응집처리, 오존을 이용한 오존산화처리, 용해성 유기물과 화합물을 흡착하는 활성탄 흡착, 미생물에 의한 생물학적처리, 펜톤산화공정 등이 많이 이용되고 있다. 그러나 개별적인 단독공정으로는 색도의 처리가 곤란하여 복합공정으로 구성하여 처리하고 있으며, 환경법에 고시된 배출허용 기준치 이하로 줄이기 위해 막대한 비용을 들여 처리하고 있다.

최근 수중플라즈마를 이용한 유해성 세균 및 폐수 처리 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있지만 소비전력, 운전 그리고 경제적 측면이 상용화로의 접근을 어렵게 하고 있다. 1997년 Schwinkendorf 등에 의해 수중의 유해 유기 화합물을 처리하는데, 전기적 방전 방법이 기존의 화학적 방법들에 비해 매우 효율적으로 분해 및 처리가 가능하다고 보고하였으며[8], Ampilov 등은 강한 펄스 방전을 이용하여 수중 버블 중에서 오존, 과산화수소, UV 발생에 대하여 논하였다[9]. 이러한 펄스 방전 플라즈마 중에서 물 분자 및 산소 분자 등이 전자와의 충돌에 의하여 OH, O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등과 같은 활성종들이 생성되고, 이들에 의해서 수중 유해물질이 분해된다고 알려져 있

다. Sato 등은 펄스 방전에 의해 H와 OH 라디칼과 같은 활성종들이 생성되고, 최종적으로 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 발생시킴에 의하여 효모균 제거에 효과가 있음을 예측하였다[10]. 이러한 우수한 특성 때문에 수중플라즈마를 이용한 여러 가지 반응기가 연구되고 있지만 전기적 현상에 따른 물의 특성 변화 때문에 안정적인 수중플라즈마의 발생이 매우 힘들다는 게 현실이다[11-15].

일반적으로 플라즈마에 의해 발생된 활성 라디칼(OH\*, O\*, O<sub>3</sub>)의 산화반응은 유기물, 난분해성 물질의 처리등 수질정화에 폭 넓게 응용될 수 있다는 장점을 지니고 있다[16-18].

본 연구에서는 플라즈마를 이용한 염색폐수처리에 있어 기존의 고가의 장비, 운전의 어려움, 장비의 효율적인 적용등 이러한 문제점들에 대한 대안으로 저전력, 소형화 가능한 새로운 타입의 플라즈마응용 기술을 제시하고, 아크성 플라즈마와 스트리머형식의 플라즈마를 비교하여 플라즈마 성상에 따른 색도변화를 연구하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 처리용량은 염색폐수 1[l]를 대상으로 하였으며, 수중플라즈마토치를 발생시키기 위해 관 내부에 전극을 설치하고 소정의 거리를 유지시켜, 내부전극과 관 사이에 공기를 주입하였다.

수중에 직접 접촉해 있는 전극은 대향전극의 물을 통해 대향전극의 역할을 하며, 전로가 차단된 공간에서 플라즈마를 발생시켰다. 전원은 시중에 판매되는 전자식 네온트랜스(출력전압 15[KV], 60[Hz])를, 관에 유입되는 공기주입량은 대당 1[l/min]로 고정하여 사용하였다. 수중플라즈마를 발생시키기 위해 사용된 전력은 트랜스의 손실 및 부하의 영향까지 고려하여 1대당 40[W]이며, 수중플라즈마토치는 2본을 이용하였다. 수중플라즈마시 관내부의 전극에서 수표면으로의 아크방전을 방지하기 위해 전극과 수표면과의 이격을 3[cm]로 두었으며, 플라즈마시

발생되는 자외선을 방사하여 그 효과를 추가하기 위해 관의 재질을 투명한 석영으로 하였다.

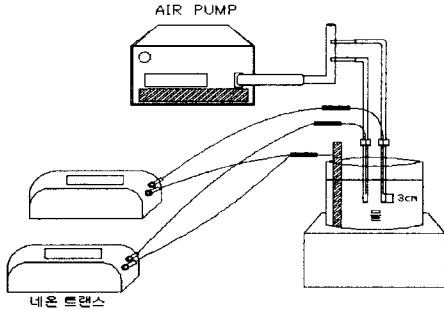


그림 1. 실험장치의 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup

원수는 일반 수도물에 염색성분을 첨가한 것이며, 원수의 색도는 30.0도로 하여 일정시간 플라즈마 반응이 일어난 후, 색도의 변화를 측정·비교하였다. 색도측정은 백금코발트흡광광도법의 원리를 이용한 오차 ±0.5도의 CR-30 색도계로 측정하였고, 종합수질 분석기 975MP-20으로 용존오존과 과산화수소의 성분을 분석하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

플라즈마의 성상에 따른 색도처리능력을 비교하기 위해 아크플라즈마와 스트리머플라즈마 두 가지 방전을 발생시켰다. 그림 2는 아크플라즈마 토치의 방전사진이다. 관내전극에서 수표면까지 아크가 발생됨을 볼 수 있다. 전극에서 석영관의 표면을 타고 전하들이 충·방전을 일으키며 연면방전형태로 수표면까지 진전하는 형태이다. 수표면 위에 전극을 두고 아크방전을 일으키기 때문에 공기는 이미 절연체로서의 역할을 상실하여 전로가 형성되므로, 단락이 발생한다.

이에 소비전력의 상승과 높은 전류로 인한 전원의 성능에 열화를 줄 뿐 아니라 운전의 어려움 또한 스트리머방전에 비해 상대적으로 높은 편이므로, 특별한 경우를 제외하고는 사용이 제한적인 기법이라 할 수 있다.

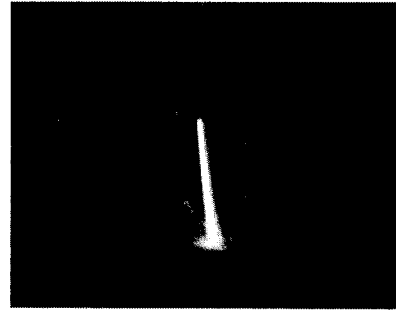


그림 2. 아크플라즈마 토치  
Fig. 2. The arc plasma torch

그림 3은 아크방전시  $H_2O_2$ 의 변화량을 나타낸 것이다. 40여분까지 일정한 농도를 보이다가 급격하게  $H_2O_2$ 농도가 감소함을 보였다.

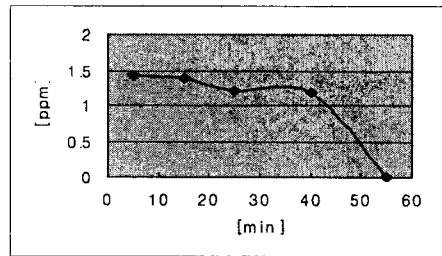


그림 3. 아크방전시  $H_2O_2$ 의 변화곡선  
Fig. 3. Temporal variation of  $H_2O_2$  concentration in the Arc discharge atmosphere

그림 4는 아크방전시 용존오존의 변화를 나타낸 것이다. 용존오존의 경우는 15분과 40분 사이에 급격히 증가하는 곡선을 그리다가 이후로는 포화곡선에 가까운 수치를 나타내었다.

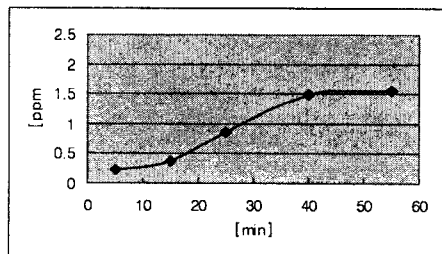


그림 4. 아크방전시 용존오존의 변화곡선  
Fig. 4. Temporal variation of ozone concentration in the Arc discharge atmosphere

염색폐수 처리를 위한 하이브리드 플라즈마 특성연구

그림 5는 스트리머플라즈마토치의 방전 사진이다. 석영관 내부전극과 석영관 외부의 물의 전계 사이에서 기중방전 형식의 스트리머가 발생한다. 파센의 법칙에서 방전개시전압은 기체의 압력과 전극간 간격의 함수이므로, 적절한 이온화율을 고려하여, 주입 공기압과 관내전극과 수표면, 그리고 관 벽과의 거리를 조정하여 아크방전의 생성을 억제하고 스트리머방전만을 생성시킨 타입이다.



그림 5. 스트리머플라즈마 토치  
Fig. 5. The streamer torch

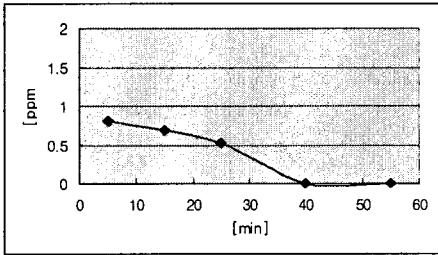


그림 6. 스트리머방전시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 변화곡선  
Fig. 6. Temporal variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the Streamer discharge atmosphere

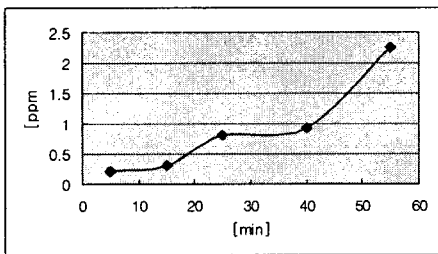


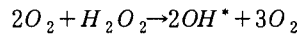
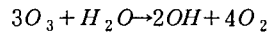
그림 7. 스트리머방전시 용존오존의 변화곡선  
Fig. 7. Temporal variation of ozone concentration in the Streamer discharge atmosphere

토치 1본의 소비전력이 아크플라즈마토치1본에 비해 약 1/4정도밖에 소비되지 않아 에너지 효율적 측면에서도 우수한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, 스트리머방전은 아크방전과는 달리 전원의 성능에 무리를 주지 않기 때문에 장시간 운전에도 사용가능하다. 따라서 실용화로의 접근에서 보더라도 스트리머방전이 아크방전에 비해 우수하다고 할 수 있다.

그림 6과 7은 스트리머방전시 과산화수소와 용존오존의 변화곡선을 나타낸 것으로 30분 전후로 빠르게 감소하는 것을 나타냈다.

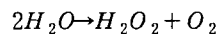
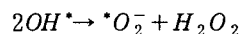
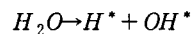
스트리머플라즈마는 아크플라즈마와 비교할 때 과산화수소는 더 빠른 시간대에 급격하게 떨어지지만 용존오존의 농도는 40분대에서 포화곡선을 그리는 아크방전과는 달리 동시간대에 선형적인 곡선의 형태를 보이다가 급격하게 증가하는 그래프를 나타내었다.

이것은 아래에 식에서 볼 수 있듯이 수중에서 오존과 과산화수소수는 2몰(오존) : 1몰(과산화수소수)의 비로 반응한다.

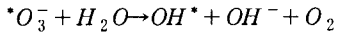
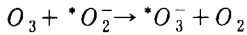
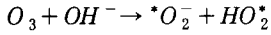


때문에 과산화수소수의 분해를 극대화 하기 위해서는 용존오존의 양이 충분해야 한다. 과산화수소 1몰에 대해 용존오존 2몰이 반응하므로 수중에 존재하는 용존오존의 농도는 두 물질의 반응을 활성화 시키는데 절대적인 역할을 한다고 할 수 있다. 이러한 이유로 시간 경과에 따른 과산화수소수 농도의 저감은 용존오존의 농도증가로 인한 과산화수소수와의 더욱 활발한 반응에 의해 과산화수소수의 농도가 감소되는 것으로 판단된다.

다음의 화학반응식에 의해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 생성되며,



용존오존의 경우는 아래의 식과 같이 OH<sup>-</sup>이온에 의해 자기분해가 일어난다.



과산화수소수의 감소에 비해 용존오존의 농도가 증가하는 이유는 용존오존의 자기분해의 속도가 과산화수소에 비해 현저히 늦을 뿐 아니라, 오존의 화학적 특성과 분해 메커니즘이 일부 유기물과의 반응에 선택적으로만 나타나고, 오존과 과산화수소의 반응비도 차이가 나기 때문에 시간의 경과에 따라 용존오존은 증가하고 과산화수소는 감소하는 것으로 사료된다. 더구나 오존의 경우 플루오린(Fluorine) 다음으로 높은 산화전위(2.07 Volt)를 갖는 강력한 산화제로 다양한 형태의 유기물과 산화반응을 일으켜 월등한 산화력 및 색도제거 능력을 지니고 있어 humid acid와 같은 용존성 생물학적 난분해성유기물질을 쉽게 분해시키므로 색도제거에 탁월한 효율을 나타낼 수 있다. 오존의 화학적 특성과 분해 메커니즘 오존자체의 산화력에 의해서 유기물과의 산화반응이 일어나기도 하지만, 오존과 일부 유기물과의 반응이 선택적으로만 나타나거나 반응속도가 느리다는 단점이 알려지고 있어 최근에는 중간생성물질인 OH라디칼에 의한 산화력의 중요성이 좀 더 강조되고 있다.

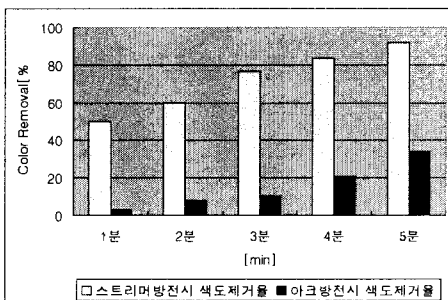


그림 8. 방전형상에 따른 색도제거 효율비교  
Fig. 8. Decolorization efficiency in respect with the type of the discharge

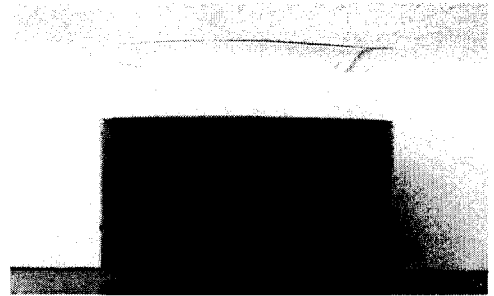


그림 9. 플라즈마 처리전 원수의 색도(30.0)  
Fig. 9. Before plasma treatment of dyeing wastewater.color(30.0)

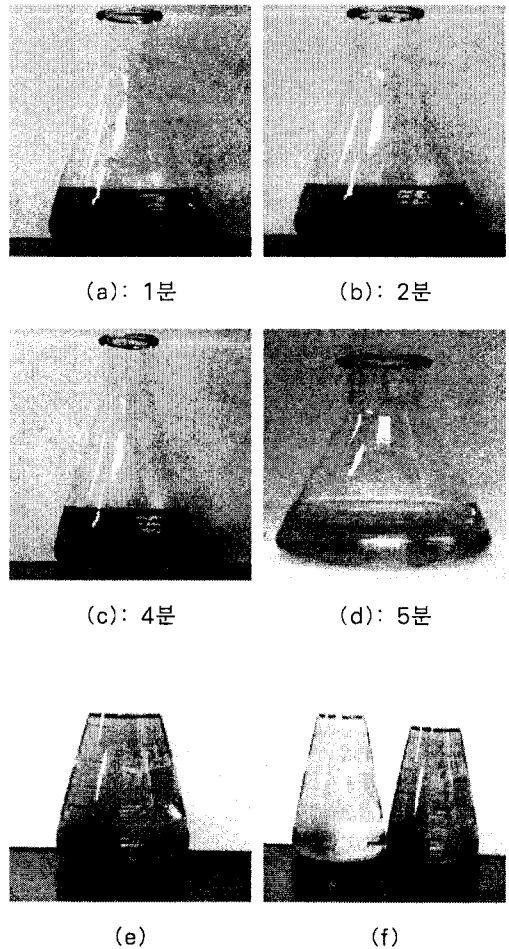


그림 10. 플라즈마 처리후 원수의 색도변화  
Fig. 10. Alteration of color after plasma treatment of dyeing wastewater

## 염색폐수 처리를 위한 하이브리드 플라즈마 특성연구

수중플라즈마 방전에 의하여 탈색이 이루어지는 것은 복합적이며, 플라즈마의 성상에 따라 색도변화에 영향을 끼치는 라디칼, 과산화수소수, 오존, 자외선 등의 생성 비율이 달라지기 때문에 화학적 반응이 잘 일어날 수 있는 플라즈마의 선택이 색도처리에 주요한 인자이다.

본 연구에서는 위에서 언급한 바와 같이 처리용량 1[l], 원수의 색도 30.0도를 기준으로 하여 아크플라즈마와 스트리머플라즈마를 발생시켜 염색폐수에 공급하여 시간에 따른 색도변화를 측정하였다.

그림 8은 스트리머방전과 아크방전시 각각의 방전 성상에 따른 색도제거 효율 비교 그래프이다. 시간이 5분경과 후 색도의 처리효율은 91.66[%]로 나타났으며, 동시간대 아크방전의 색도처리효율은 34[%]로 측정되었다.

그림 9, 10은 플라즈마 처리 전·후의 비교사진이다. (a)~(d)는 스트리머방전시 시간에 따른 색도변화이며(a : 1분, b : 2분, c : 4분, d : 5분), (e)는 아크방전시 5분처리 후, (f)는 스트리머와 아크방전으로 5분 처리후의 비교사진이다(좌 : 스트리머방전, 우 : 아크방전).

### 3. 결 론

본 연구에 사용된 수중플라즈마토치는 경제적 측면과 운전 및 설치적 측면에서 기존의 수중플라즈마 발생장치에 비해 우수한 점이 매우 많다.

실용화에 입각해 제작된 수중플라즈마토치를 이용한 수질특성 변화에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 플라즈마 전원장치를 소형경량의 고역률 전자식 네온트랜스를 사용하여 전원에서 소비되는 경제적 손실을 줄일 수 있으며, 수중플라즈마 발생장치의 설치공간에 대한 제한이 거의 없어 효율적인 분산배치가 가능하다.
- (2) 주입가스를 Air Pump를 사용하여 공기를 주입함으로써 경제적인 부담이 없으며, 석영관 내부에 공기를 불어넣어 기중방전의 한 형태인 스트리머방전을 사용했을 시 생성된 오존

이나 라디칼, 그리고 석영관을 통해 방사된 자외선등의 복합적인 효과가 나타남을 알 수 있었다.

- (3) 스트리머플라즈마토치가 아크플라즈마토치에 비해 과산화수소와 용존오존과의 화학반응을 더욱 촉진시킬 수 있는 환경을 만들어 주어 색도처리에 더욱 효과적임을 알 수 있었다.
- (4) 스트리머플라즈마토치를 사용했을 경우, 5분 경과 후 부터는 91.68[%]의 색도제거가 가능하였고, 동 시간대 아크플라즈마토치에 비해 색도제거율이 57.68[%] 우수한 것으로 나타났다.
- (5) 스트리머플라즈마토치(40[W]×2분)를 사용했을 시 아크플라즈마토치(170[W])의 약 1/2의 에너지만으로도 매우 높은 제거율을 나타내었다.

추후, 수중플라즈마시 발생하는 생성물에 대한 더욱 정밀한 분석과 연구가 이루어진다면 실용화로의 접근이 멀지 않을 것으로 생각된다.

### References

- (1) 박수진, 김병주 : 오존처리가 황성탄소의 Cr(VI) 흡착특성에 미치는 영향, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 6, December, 2006, pp. 644~649.
- (2) 윤용수, 배철호, 최석순 : 오존과 초음파에 의한 도시 하수슬러지의 처리특성, 공업화학, Vol.13, No.7, pp.728~734, 2002.
- (3) 권혁재, 배우근, 고광범: 오존산화를 이용한 염색 폐수의 COD 및 색도제거, 한국물환경학회 · 대한상수도학회 공동춘계학술발표회 논문집, 306-309, 2005.
- (4) 정재학, 조우환: 계꺾절에 의한 각종 염료의 흡착 특성, 대한환경공학회지, 21(7), 1285-1295, 1999.
- (5) 김만구, 류원률, 조우환: 미생물 흡착, 응집에 의한 염색 폐수 중 Anthraquinone계 염료의 제거, 한국생물공학회지, 12(1), 1-7, 1997.
- (6) 민성기: 염색폐수의 생물학적 처리방법, Proceedings 3rd SICHEM Symposium, 144-160, 1992.
- (7) Fouts, V. J., Mckey, G. and Healy, J. J.: The removal of acid dye from effluent using natural adsorbent, Wat. Res., 10, 1061-1070, 1976.
- (8) W. E. Schwinkendorf, Lockheed Martin Idaho Technologies Company, U. S. Department of Energy Assistant Secretary for Environmental Management, 1997.
- (9) A M Anpilov, E M Barkhudarov et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 2001, 993-999.
- (10) M. Sato, T. Ogiyama et al., IEEE Trans. Indus. App., Vol. 32, No. 1, 1996, 106-112.
- (11) Igor V. Lisitsyn, Hiroaki Nomiyama, "Streamer discharge

reactor for water treatment by pulsed power”, Rev. Sci. Instrum. Vol. 70, No 8, August 1999.

- [12] A M Anpilov, E M Barkhudrov, “Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide”, Journal of Physics, Appl. Phys. 34(2001) 993-999.
- [13] R. Peyrous, “The effect of relative humidity on ozone production by corona discharge in oxygen or air-A numerical simulation-Part 1 : Oxygen Ozone”, Sci. Eng. Vol. 12, No 1, pp 19-40, 1990.
- [14] G. A. Dawson, “Electrical corona from water-drop surfaces”, J. Geo-phys. Res, Vol 75, No 12, pp. 2153-2158, Apr. 1970.
- [15] P. Lukes, A. T. Appleton, B. R. Lock, “Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors”, IEEE Trans. Vol. 40, No 1, Jan/Feb. 2004.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, “Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution” Jr. of Hazardous Materials ra (1995) 3-30.

## ◇ 저자소개 ◇

### 윤석현 (尹錫炫)

1982년 1월 12일생. 2006년 경남대 공대 전기공학과 졸업. 2007년 동 대학원 전기공학과 석사과정.

### 박재윤 (朴在潤)

1960년 4월 15일생. 1986년 경남대 공대 전기공학과 졸업. 1988년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 경남대 공대 전기공학과 교수.

### 김상돈 (金相敦)

1955년 3월15일생. 1983년 경남대 공대 전기공학과 졸업. 1993년 동대학 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 경남 애니메이션 고등학교 교장.

### 정장근 (鄭章根)

1969년 10월 28일생. 1997년 경남대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동대학 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 경남도립 남해대학 전기과 초빙교수.