

ORIGINAL ARTICLE

이류체 노즐을 이용한 유전체장벽방전 플라즈마 가스의 OH 라디칼 생성 향상

박영식*

대구대학교 창조융합학부

Enhancement of OH Radical Generation of Dielectric Barrier Discharge Plasma Gas Using Air-atomizing Nozzle

Young-Seek Park*

Division of Creative Integrater General Studies, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

Abstract

Many chemically active species such as $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , hydrated e^- , as well as ultraviolet rays, are produced by Dielectric Barrier Discharge (DBD) plasma in water and are widely use to remove non-biodegradable materials and deactivate microorganisms. As the plasma gas containing chemically active species that is generated from the plasma reaction has a short lifetime and low solubility in water, increasing the dissolution rate of this gas is an important challenge. To this end, the plasma gas and water within reactor were mixed using the air-atomizing nozzle, and then, water-gas mixture was injected into water. The dissolving effect of plasma gas was indirectly confirmed by measuring the RNO (N-Dimethyl-4-nitrosoaniline, indicator of the formation of OH radical) solution. The plasma system consisted of an oxygen generator, a high-voltage power supply, a plasma generator and a liquid-gas mixing reactor. Experiments were conducted to examine the effects of location of air-atomizing nozzle, flow rate of plasma gas, water circulation rate, and high-voltage on RNO degradation. The experimental results showed that the RNO removal efficiency of the air-atomizing nozzle is 29.8% higher than the conventional diffuser. The nozzle position from water surface was not considered to be a major factor in the design and operation of the plasma reactor. The plasma gas flow rate and water circulation rate with the highest RNO removal rate were 3.5 L/min and 1.5 L/min, respectively. The ratio of the plasma gas flow rate to the water circulation rate for obtaining an RNO removal rate of over 95% was 1.67 ~ 4.00.

Key words : Air-atomizing nozzle, Dielectric barrier discharge plasma, Oxidants dissolve, Plasma gas

1. 서론

플라즈마는 양전기를 띤 이온과 음전기를 띤 이온 및 전자가 거의 같은 밀도로 존재하며, 전기적으로는 중성인 하전입자 집단이다. 플라즈마는 들뜬 상태의

이온, 유리 라디칼, 전자, 광자 등이 풍부하고 자외선도 존재하고 있는 것으로 알려져 있다(Deng et al., 2007; Mok and Song, 2013). 여러 종류의 플라즈마 중 저온 플라즈마는 각종 라디칼을 생성시켜 생분해가 어려운 유기물을 효과적으로 산화시킬 수 있다고

Received 20 February, 2018; Revised 16 April, 2018;

Accepted 9 May, 2018

*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Creative Integrater General Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea
Phone: +82-53-850-4571
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

알려졌다. 현재 저온 플라즈마 공법은 표면처리, 대기 오염제거 등의 다양한 분야에 활용되고 있는데, 폐수 중 난분해성물질 처리도 가능한 것으로 알려져 있다 (Kim and Park, 2011; Jee et al., 2016).

최근에는 저온 플라즈마 중에서 유전체장벽방전을 이용하는 비열 플라즈마(Non-thermal plasma)가 수중에서의 유기 화합물의 분해에 대해 연구되고 있다. 비열 플라즈마는 방전 과정에서, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 및 수화된 전자(e^-)와 같은 많은 화학적 활성종들이 생성될 수 있다(Zhang et al., 2018). 이들 활성종 중에서, $\cdot\text{OH}$ 는 산화 전위[$E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) \approx 2.8 \text{ V}_{\text{NHE}}$]가 높아 대부분의 오염물, 특히 유기 오염물을 산화시킬 수 있다. 그리고 수명이 긴 분자 종 (O_3 , H_2O_2)은 또한 많은 수의 $\cdot\text{OH}$ 를 생성할 수 있다(Jiang, et al., 2014). 한편, 방전 과정에서 e^- , $\cdot\text{H}$ 및 H_2O_2 와 같은 다량의 환원성 물질이 생성될 수 있다. 더욱이 이들 환원성 물질은 산화성 물질과 반응하여 물로부터 산화성 오염물질의 제거를 촉진할 수 있다. 따라서 비열 플라즈마 기술을 통해 발생한 산화제를 이용하여 물에 존재하는 오염물질을 제거할 수 있다(Ke et al., 2011; Zhang et al., 2018).

유전체장벽방전 플라즈마인 비열 플라즈마는 무성 방전형 오존 발생기와 원리가 유사하기 때문에 발생하는 플라즈마 가스 중에서 오존이 많은 부분을 차지한다(Shi et al., 2009; Kim and Park, 2011). 플라즈마 반응에서 발생하는 오존을 비롯한 화학적 활성종들의 반감기가 매우 짧고, 기체상태 오존의 물에 대한 용해도(0°C 에서 1부피의 물에 대해 0.494% 부피)는 매우 낮지만, 오존이 물에 용해되면 천천히 분해되기 때문에 오존과 같은 플라즈마 가스의 용존이 수중 오염물질과의 반응에 있어 매우 중요하다. 100% 오존 가스의 용해도는 20°C 에서 570 mg/L이지만, 수처리에 주로 사용되는 오존의 농도는 일반적으로 14% 이하이다. 따라서 100% 오존가스에 비하여 물질전달율이 낮아 수처리시 물 속의 오존 농도는 일반적으로 0.1 mg/L 이하에서 1 mg/L 사이를 나타낸다. 오존은 수용액 상태에서 직접 오염물질을 산화시키거나 분해되면서 $\cdot\text{OH}$ 를 발생시키는 경로로 반응을 한다. 따라서 플라즈마 반응에서 발생하는 오존 및 화학적 활성종과 물의 접촉을 증가시켜 용해도를 증가시키면 반응

의 효율성과 성능 증대를 기대할 수 있다(Kim and Park, 2014; Water Encyclopedia, 2016).

비열 플라즈마 공정에서 발생한 활성종 가스는 오존 발생장치와 마찬가지로 기포 확산기(Bubble diffuser), 주입기(Injector), 터빈 혼합기(Turbine mixer) 등을 통해 수중에 배출하여 용존시켜 오염물질과 반응시킨다. 기포 확산기는 공정의 운전이 간단하고 다양한 조건에 맞출 수 있고, 추가적인 에너지 소모가 없는 장점이 있어 가장 일반적으로 사용되는 방법이다(Lee, 2009). 기포 확산기로 플라즈마 반응기에서 발생하는 가스를 수중에 용해시키면 일부 가스가 물에 용해되어 물속의 병원균, 유기물 및 무기물과 반응하게 된다. 반응기에서 용해되지 않고 남은 오존과 같은 가스는 배 기체(off-gas)로 반응기에서 빠져나간다. 효율적인 반응뿐만 아니라 미반응한 오존과 같은 산화제를 함유하고 있는 플라즈마 가스의 후처리를 줄이기 위해서도 플라즈마 가스의 용존이 중요하다(Kim and Park, 2013).

본 연구는 플라즈마 가스의 수중 용존율을 높여 플라즈마 반응기의 성능을 높이는 방법을 고안하였다. 이 방법은 기포 확산기 대신 이류체 노즐(Air-atomizing nozzle)을 이용하는 방법으로 플라즈마 가스를 기포 확산기와 같이 바로 물속에 배출시키지 않고 순환펌프를 이용하여 순환되는 물을 이류체 노즐 한 쪽에 유입시키고 다른 한쪽에 플라즈마 가스를 유입시켜 혼합시킨 후 수중에 분사시켜 플라즈마 가스의 용존율을 높이는 방법이다(MS nozzle, 2014). 플라즈마 가스에는 많은 종류의 산화제가 있기 때문에 직접 측정하기 어려워 간접적인 방법을 사용하였으며, 실험의 재현성이 있는 OH 라디칼 발생지표인 RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline)의 분해를 통하여 플라즈마 가스의 혼합으로 인한 성능 향상에 대한 가능성과 운전인자의 영향에 대해 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

전체 반응기 시스템은 크게 플라즈마 발생기와 가액 혼합 반응기로 나누어져 있으며, 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마 발생기는 대기 중의 공기를

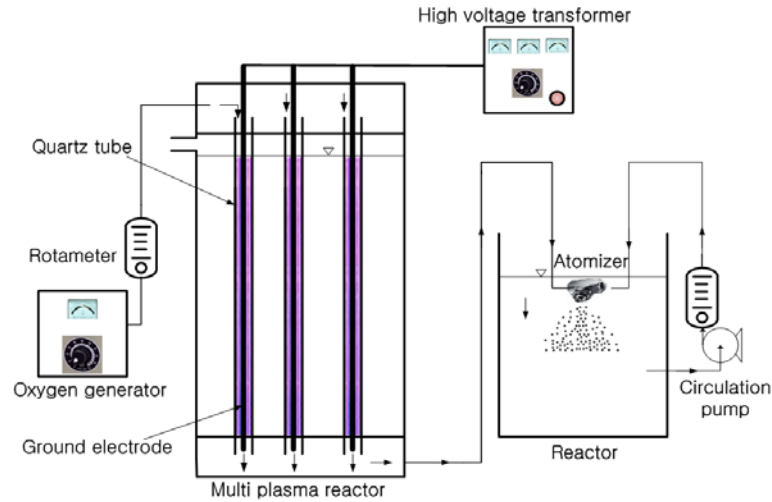


Fig. 1. Schematic diagram of plasma system and gas-liquid mixing reactor.

공급하여 90% 산소를 만드는 산소 제조기와 로터미터, 산소 유입구와 플라즈마 발생영역 및 플라즈마 가스 배출 공간으로 구성된 반응기, 고전압장치 및 계전장치 등으로 이루어져 있다. 플라즈마 발생영역은 재질이 티타늄인 방전 전극과 유전체(석영관)로 구성되어 있다. 접지전극은 플라즈마 발생기이며, 수도꼭지에 접지를 연결하였다. 산소 제조기에서 제조된 순도 90%의 산소는 로터미터를 거쳐 플라즈마 발생기 상부로 유입된 후 유전체 내부에서 플라즈마 반응을 거쳐 플라즈마 가스가 생성된 후 발생기 하부로 유출된다. 플라즈마 가스는 이류체 노즐의 한 측면에 공급되고 이류체 노즐을 거쳐 기-액 혼합 반응기의 수중으로 분사된다.

플라즈마 반응기는 고전압을 6 ~ 10 kV로 인가하여 실험하였다. 기-액 혼합 반응기는 반응 부피가 5 L 이고, 이류체 노즐은 수면(0)에서 수면 13 cm 아래(-13 cm)로 수면을 향하도록 설치하였다. 일반적인 플라즈마 반응기의 성능 실험은 플라즈마 가스를 기포 확산기의 일종인 세라믹 산기관을 통하여 배출시킨 후 반응에 이용하고 RNO 분해를 고찰하였다. 세라믹 산기관을 이용한 실험과 이류체 노즐을 통한 분해 실험에서 RNO 제거율로 두 방법의 성능을 비교하였다. 실험에 사용한 이류체 노즐은 분사각도가 18 ~ 21°이고 기체와 액체를 노즐 내부로 동시에 유입시켜 노즐 선단

중심부의 단일 오리피스(오리피스 직경, 3 mm)를 통하여 미세하게 분부하는 가압원형 분사형 이류체 미세분무 노즐인 M22M 노즐이다(MS nozzle, 2014).

2. 분석 및 측정방법

RNO는 초기농도가 20 mg/L 인 용액을 사용하였으며, 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 농도가 다른 RNO 용액을 만들어 최대 흡수파장인 440 nm에서 흡광도와 농도 관계를 이용하여 검량선을 만들어 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RNO 분해에 대한 산기관과 이류체 노즐의 성능 비교

플라즈마 반응에 의하여 발생하는 가스는 대기 반응일 경우 기상의 오염물질과 바로 접촉하여 반응이 가능하지만 수중 오염물질의 경우 가스 상태로 수중에서 상승하면서 오염물질과 반응하거나, 용존 후 반응하게 된다. 수중에서 플라즈마 가스가 가스 상태로 반응하는 경우 체류시간이 짧은 가스와 액체와의 반응이며, 오존과 같은 물질이 물에 용해되면 천천히 분해되기 때문에 용존 후의 반응인 액-액 반응은 기-액 반응보다 오래 반응할 수 있으므로 수중 플라즈마 반응에서 플라즈마 가스의 용존은 매우 중요한 인자이다(Water Encyclopedia, 2016; Park, 2017).

Fig. 2에서는 기포 확산기를 이용하는 일반적인 플라즈마 반응기에서 플라즈마의 고전압을 10 kV로 유지한 조건에서 초기농도가 20 mg/L인 RNO 용액에 순도 90%의 산소를 이용하여 생성한 플라즈마 가스를 2 L/min에서 1.5 L/min씩 증가시켜 8.5 L/min의 최대 유량까지 세라믹 산기관을 이용하여 공급하였을 때 RNO 농도 변화를 나타낸 것이다.

플라즈마 가스 유량이 2.0 L/min에서는 초기 20 mg/L의 RNO 용액이 반응시간 7분 동안 7.92 mg/L로 감소되어 60.4%의 제거율을 나타내었다. 플라즈마 가스 유량이 3.5 L/min으로 증가되면서 최종 RNO 농도는 6.66 mg/L로 66.7%의 제거율을 나타내었고, 플라즈마 가스 유량이 5.0 L/min으로 증가되면서 최종 RNO 농도가 7.29 mg/L로 증가되어 63.6%의 제거율을 나타내어 제거율이 감소하였다. 플라즈마 가스 유량이 8.5 L/min이었을 때 최종 RNO 농도는 49.6%로 크게 감소하였다. 이와 같은 현상은 플라즈마 가스의 양과 농도가 관련이 있다. 즉, 플라즈마 발생을 위한 고전압이 10 kV로 일정하므로 플라즈마 반응은 일정하다고 할 수 있다. 따라서 생성되는 플라즈마 가스 중의 총 산화제 농도는 일정하다. Park and Kim(2014)은 공급되는 공기나 산소의 유량이 적으면 플라즈마 가스가 소량 발생하는데 농도는 고농도이며, 공기나 산소의 유량이 증가되면 플라즈마 가스가 대량 발생하는데 저농도가 발생한다고 보고하였다. 따라서 산소 유량이 2 L/min에서 발생하는 플라즈마 가스의 총괄 산화제 농도는 높지만 적은 유량이 물과 접촉하므로 용존율이 적어 RNO 분해율이 낮다고 할 수 있다. 산소의 유량이 3.5 L/min으로 증가하면서 산화제의 농도는 감소하지만 물과 접촉할 수 있는 플라즈마 가스의 유량이 증가하므로 물과의 접촉기회가 높아 전체적으로 용존율이 증가하여 RNO 분해율이 높아졌다고 할 수 있다. 그러나 유량이 5 L/min으로 증가하면서 RNO 분해율이 감소하였다. 이 이유를 알아보기 위하여 산기관을 통하여 위로 상승하는 플라즈마 가스와 물의 흐름을 관찰하였다. 산소 유량이 증가하면서 산기관을 통해 상승하는 기포의 크기가 커지는 것이 관찰되었고, 빠른 속도로 수중에 배출된 후 상승하는 것이 관찰되었다. 따라서 농도가 낮은 많은 유량의 플라즈마 가스가 물과 혼합될 경우 물과의 접촉기회는

높아져 용존율 상승효과는 높아질 수 있지만 플라즈마 가스의 농도가 낮아 효과는 적어지고 기포 크기의 증가와 빠른 상승속도가 용존에 불리하게 작용하여 총괄적으로 플라즈마 가스의 용존율이 낮아져 RNO 분해율이 감소되는 것으로 판단되었다. 기포 확산기 형태의 산기관을 이용하는 경우 최적 산소 유량이 존재하는 것으로 나타났고 3.5 L/min으로 나타났다.

반면 이류체 노즐의 경우 플라즈마 가스의 유량을 3.0 L/min, 물 순환유량을 1.5 L/min으로 고정된 조건에서 플라즈마 가스-물 혼합물을 이류체 노즐을 통하여 분사하였을 때의 RNO 제거율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 플라즈마 가스의 유량이 산기관에서의 최적 조건이 아닌 3.0 L/min인 조건에서 7분의 반응시간 동안 잔류 RNO 농도는 0.71 mg/L로 나타나 96.5%의 RNO가 제거되었다. 산기관에서 최적 RNO 제거율을 나타내었던 산소량 3.5 L/min의 최종 RNO 농도 6.66 mg/L와 66.7%의 제거율을 비교한 결과 29.8%의 제거율 증가를 나타내었다. 따라서 일반적인 플라즈마 가스의 용존법인 기포 확산기 시스템을 이용하여 플라즈마 가스를 단순히 수중으로 배출하는 것보다 이류체 노즐을 통하여 혼합시킨 후 분사시키는 것이 플라즈마 가스의 용존에 더 효과적이라는 것을 수중에 용존된 RNO 용액의 분해라는 간접 방법을 통하여 확인할 수 있었다.

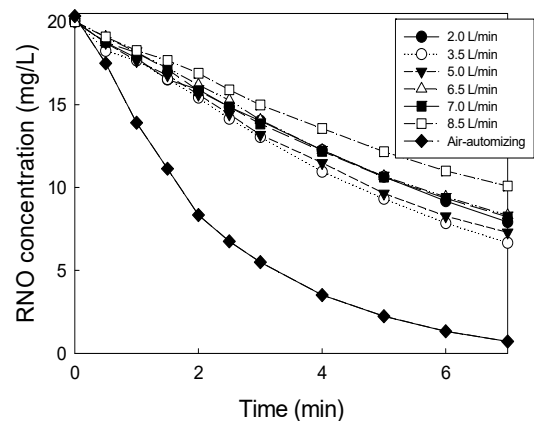


Fig. 2. Comparison of diffuser and air-automizing nozzle on RNO degradation (High voltage of plasma, 10 kV; oxygen flow rate and water circulation rate of air-automizing nozzle; 3.0 L/min, 1.5 L/min).

이류체 노즐의 용존율 증가 효과는 RNO 분해율의 반응기를 관찰하여 간접적으로 확인하였다. 이류체 노즐이 한 쪽 측면으로 플라즈마 가스가 유입되고 한 쪽 측면으로 반응기 내의 물이 유입되는데, 노즐을 통하여 수중으로 배출되는 플라즈마 가스의 기포 크기가 줄어든 것이 육안으로 관찰되었다(기포 크기 미 측정). 이는 이류체 노즐의 원래 용도가 기체와 액체를 노즐 내부의 동시에 유입시켜 노즐 중심부의 직경이 3 mm인 오리피스를 통하여 대기 중에 미세하게 분무시키기 때문에 노즐 내에서 혼합 후 기포 크기가 작아진 것으로 판단되었다.

또한 산기관을 이용할 경우 수중에서 상승되는 기포에 의해서만 수중에서 교반이 일어나는 반면, 이류체 노즐은 플라즈마 가스에 순환펌프에 의해 순환하는 물의 힘이 더해져 노즐을 통해 강하게 배출되므로 반응기내 물의 순환이 빠른 것으로 판단되었다. 따라서 이류체 노즐에서의 빠른 RNO 분해는 노즐 안에서의 가스와의 접촉, 플라즈마 가스의 기포 크기 감소 및 수중에서의 혼합 증가 등으로 플라즈마 가스의 용존율이 증가한 것으로 판단되었다. Park(2017)은 산화제 용존율 증가를 비교하기 위해 본 연구와 유사한 시스템으로 수중의 용존산소를 제거한 조건에서 산기관과 유공압용 T자형 원터치 피팅(배출구 직경, 6 mm)을 이용한 총괄산소전달계수(KLa)의 값을 비교하였다. 단순히 공기와 물을 혼합한 후 수중에 배출시켜도 산기관보다 KLa 값이 증가하며, 산기관과 같이 단순히 기체를 수중에 산기시키는 방법보다 물과 혼합한 후 분사시키는 시스템의 KLa 값이 증가하였다는 보고와 비교할 때, KLa값은 용존산소를 측정하기 때문에 KLa값의 증가는 수중에서 용존율이 증가되었다는 것을 의미하며, 이류체 노즐을 이용하여 플라즈마 가스의 용존율을 높이는 방법이 타당하다고 판단되었다.

3.2. RNO 분해에 대한 이류체 노즐 위치의 영향

이류체 노즐에 유입되는 플라즈마 가스의 유량을 3.0 L/min, 물의 유량을 1.5 L/min으로 유지한 조건에서 이류체 노즐의 위치에 따른 RNO 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 0 cm는 이류체 노즐을 거꾸로 놓고 노즐의 오리피스를 수면에 위치시키고 물-가스 혼합

물을 아래로 분사시킨다. 반응기의 구조상 가장 낮은 위치는 -13 cm로 수면아래 13 cm 지점에 오리피스를 위치시켜 아래로 분사시켰다. 그림에서 보듯이 이류체 노즐의 위치가 0 ~ -13 cm로 변화했을 때 편차는 있지만 위치에 따라 RNO 분해율이 증가하거나 감소하는 경향을 보이지 않고 있다. 수중에서 분사시 3.1 절에서 설명한 노즐 안에서의 가스와의 접촉, 플라즈마 가스의 기포 크기 감소 효과는 이류체 노즐의 위치에 따라 거의 변하지 않는다. 수중에서의 분사되는 물-가스 혼합물과 반응기 내 물의 혼합만 노즐의 위치에 따라 효과가 달라질 수 있는데, RNO 제거율을 보면 차이를 보이지 않는다. 이는 수중에 강하게 분사되어 노즐 높이가 13 cm 차이 나는 본 반응기에서는 노즐의 위치에 따라 가스의 용존이 영향을 받지 않기 때문이라고 판단되었다. Park(2017)은 본 연구와 동일한 플라즈마 발생기를 이용하고 공급 가스로 공기를 이용하는 플라즈마 반응기에서 플라즈마 가스의 용존율을 높이기 위하여 산기관에서 발생하는 플라즈마 가스를 19,700 rpm으로 회전하는 균질기(homogenizer) 하부에 유입시켜 물과의 빠른 혼합과 플라즈마 가스의 기포 파쇄 효과를 얻고자 하였다. Park(2017)은 반응기 바닥에서 플라즈마 가스 배출구인 산기관 높이를 고려한 최저 높이는 7.5 cm이었으며, 최고 높이는 17.5 cm이었을 때 균질기의 높이에 따른 RNO 처리

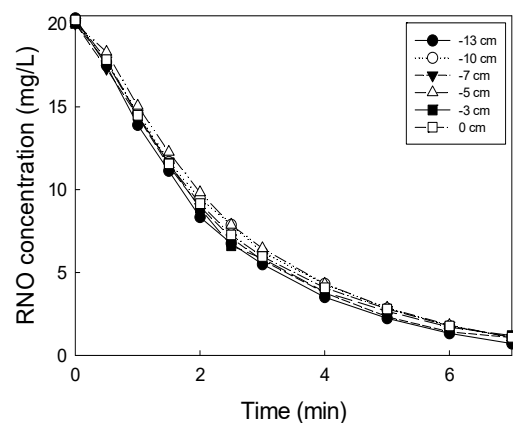


Fig. 3. Effect of air-automizing nozzle location on RNO degradation (High voltage of plasma, 10 kV; oxygen flow rate and water circulation rate of air-automizing nozzle; 3.0 L/min, 1.5 L/min).

차이가 크지 않아 균질기 위치 효과는 간접효과로써 다른 인자들보다 RNO 분해에 미치는 영향이 적은 것으로 나타났다고 보고하였다.

이와 같은 결과를 볼 때 수중에서 플라즈마 가스를 분사시키거나 교속 교반에 의해 물과 혼합하고 기포 크기를 파쇄하는 방법과 같이 방법의 차이는 있으나 실험실 규모의 반응기와 같이 높이가 높지 않은 경우 장치의 설치 위치는 큰 변수가 아닌 것으로 판단되었다.

3.3. RNO 분해에 대한 플라즈마 가스 유량의 영향

플라즈마 발생기에서 발생하는 플라즈마 가스를 반응기에 분사시키는 산기관은 플라즈마 발생기로 유입되는 산소의 양을 조절하여 플라즈마 가스의 양을 조절한다. 반면 이류체 노즐의 경우 한쪽 측면은 플라즈마 가스가 유입되고, 다른 측면은 기-액 혼합 반응기에서 순환되는 물이 노즐로 유입되어 혼합된 후 노즐을 통해 분사되는 형태이기 때문에 노즐로 유입되는 플라즈마 가스와 물의 비율이 중요하다. 가스에 비해 물의 양이 너무 많거나, 물에 비해 가스가 너무 많아도 적절한 혼합과 용존에 영향을 줄 수 있기 때문에 적절한 물-가스 혼합비가 중요하다고 판단되어 물의 양을 1.5 L/min으로 고정한 조건에서 플라즈마 가스 유량을 1.5 ~ 9.0 L/min으로 변화시켜 RNO 분해율을 Fig. 4에 나타내었다. 플라즈마 가스 유량이 1.5 L/min에서 최종 RNO 농도는 2.82 mg/L로 85.9%의 제거율을 나타내었다. 2.5 L/min에서 RNO 제거율은 95.0%로 나타났으며, 3.5 L/min에서 RNO 제거율이 96.8%, 4.5 L/min에서 RNO 제거율이 95.9%, 6.0 L/min에서 95.5%로 나타났다. 플라즈마 가스 유량이 7.5 L/min으로 증가되면서 RNO 제거율은 91.4%로 감소되었고, 9.0 L/min으로 증가되면서 85.0%로 플라즈마 가스 유량이 1.5 L/min인 경우와 비슷한 제거율을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 플라즈마 가스의 유량이 적은 경우와 많은 경우 RNO가 잘 제거되지 않는데, 이는 플라즈마 가스의 용존이 낮다는 것을 간접적으로 의미한다. RNO 제거율이 가장 높은 플라즈마 가스 유량은 산기관을 이용하였을 때와 같은 3.5 L/min이었으며, 95% 이상인 구간은 2.5 ~ 6.0 L/min으로 나타났다. 반면 3.1절에 나타낸 산기관은 이류체 노즐보다

플라즈마 반응에 대한 운전 범위보다 좁은 것으로 나타났다. 낮은 플라즈마 가스 유량과 높은 플라즈마 가스 유량에서의 RNO 제거율이 낮은 이유를 알아보기 위하여 플라즈마 가스의 유량에 따른 이류체 노즐의 분사 형태를 관찰하였다. 1.5 L/min에서는 노즐로 분사되는 가스의 양이 적은 것이 관찰되었고, 플라즈마 가스의 유량이 많은 경우는 일부 물과 혼합되지 못한 과량의 가스가 노즐로 바로 배출되기 때문에 가스의 크기가 커지는 것이 관찰되었다. 따라서 이류체 노즐을 이용하여 플라즈마 가스와 물을 혼합하여도 최적 플라즈마 가스 유량이 존재하는 것으로 판단되었다.

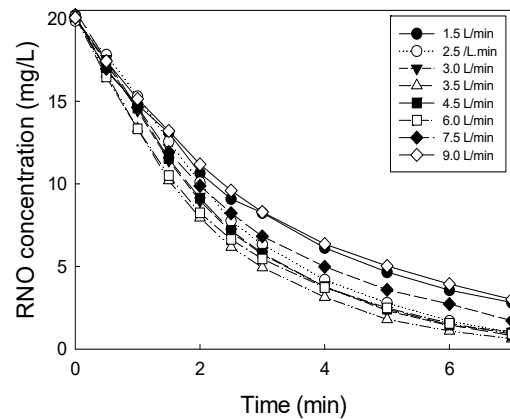


Fig. 4. Effect of oxygen flow rate on RNO degradation (High voltage of plasma, 10 kV; water circulation rate of air-atomizing nozzle; 1.5 L/min).

3.4. RNO 분해에 대한 물 순환유량의 영향

플라즈마 이류체 노즐의 한 쪽 측면에서 유입되는 플라즈마 가스의 최적 유입량은 3.5 L/min이었다. 주어진 플라즈마 가스 유량에 대한 최적 물 순환유량을 구하기 위하여 플라즈마 가스 유량을 고정한 후 물 순환유량 변화에 따른 RNO 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

물 순환유량이 0.4 L/min에서 7분의 반응시간 동안 잔류 RNO 농도는 12.16 mg/L로 39.2%의 제거율을, 0.7 L/min에서는 59.4%의 제거율을 나타내어 같은 플라즈마 가스 유량을 이용하는 산기관의 RNO 제거율보다 낮게 나타났다. 물 순환유량이 1.0 L/min에서 산기관을 사용한 경우보다 RNO 제거율이 높은 81.6%로

나타났으며, 1.3 L/min에서 94.1%, 1.5 L/min에서는 96.8%, 1.6 L/min에서는 94.3%로 감소되어 최적 물 순환유량은 1.5 L/min으로 나타났다. 물 순환유량이 적으면 플라즈마 가스와의 혼합이 적절히 이루어지지 못한 상태에서 혼합되지 못한 플라즈마 가스가 큰 기포를 형성하면서 노즐로 분사되는 것은 3.3절에서 고찰한 일정한 물 순환유량에 대해 플라즈마 가스 유량이 많은 경우와 같은 경우라고 생각하는 것이 타당하다. 그러나 일정한 플라즈마 가스 유량에서 물 순환유량이 증가할 때 RNO 제거율이 감소한다는 것은 앞의 설명과 모순되기 때문에 이를 확인하기 플라즈마 가스의 유량을 나타내는 로타미터의 눈금이 설정값인 3.5 L/min를 기준으로 변동하면서 3.5 L/min 이하로 감소되는 것이 관찰되었다. 이는 물 순환유량이 증가하면서 압력이 증가하고 플라즈마 가스가 이류체 노즐로 유입되는 것을 막아 결과적으로 플라즈마 가스 유량이 감소하기 때문인 것으로 판단되었다. 1.7 L/min 이상의 물 순환유량에서 예비 실험한 결과 이런 현상이 심화되어 더 이상 RNO 분해실험을 실시하지 않았다. 본 실험 범위에서 플라즈마 가스와 물이 간섭을 받지 않고 혼합되는 최적 물 순환유량은 1.5 L/min이고, 플라즈마 가스 유량은 3.5 L/min으로 나타나 물에 대한 최적 플라즈마 가스의 비는 2.33배인 것으로 나타났고, 3.3절과 3.4절을 종합해보면 95% 이상의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 플라즈마 가스/물 비는 1.67 ~ 4.00배인 것으로 판단되었다.

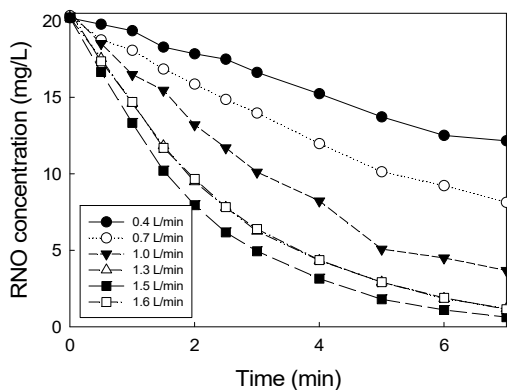


Fig. 5. Effect of water circulation rate on RNO degradation (High voltage of plasma, 10 kV; oxygen flow rate of air-automizing nozzle; 3.5 L/min).

3.5. RNO 분해에 대한 플라즈마 고전압의 영향

플라즈마에 인가되는 고전압은 플라즈마 가스의 발생과 용존에 가장 직접적인 영향을 주는 인자이다. Fig. 6에 플라즈마 가스의 생성을 위해 플라즈마 발생기의 플라즈마 발생 모듈에 고전압을 6 kV에서 10 kV로 변화시키면서 인가하여 플라즈마 발생 고전압이 RNO 분해에 미치는 영향을 나타내었다. 가장 낮은 고전압인 6 kV에서는 RNO가 거의 분해되지 않은 것으로 나타났는데, 플라즈마 발생을 위한 전압이 낮기 때문인 것으로 판단되었다. 고전압이 7 kV로 증가하면서 RNO가 제거되기 시작하였다. 플라즈마 고전압이 8 kV에서는 RNO가 직선적으로 분해되었으나 9 kV로 증가하면서 곡선적으로 분해되어 RNO 분해율이 빠르게 증가하였으며, 고전압이 10 kV로 증가되면서 RNO가 가장 빨리 분해되는 것으로 나타났다. RNO 분해에 대한 최적 고전압을 실험하기 위하여 11 kV로 고전압을 증가시켰을 때 스파크가 발생하고 불꽃이 튀어 안전을 고려하여 실험하지 않아, 최적의 고전압은 나타나지 않았지만 최고 고전압인 10 kV에서 실험하는 것이 좋다고 판단되었다. Park(2017)은 같은 고전압 전원장치와 플라즈마 발생기를 사용한 플라즈마 발생 반응에서 산소대신 공기를 사용한 결과 17 kV에서 스파크가 발생하여 최적 고전압이 15 kV (실험에 사용한 RNO 농도, 5 mg/L)이었다고 보고한 결과와 비교하면 플라즈마 반응에 이용하는 기체에 따라 최적 고전압이 달라지며 산소를 이용하는 것이

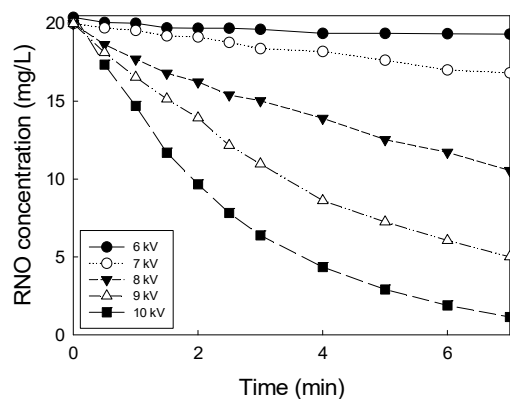


Fig. 6. Effect of high voltage on RNO degradation (Oxygen flow rate and water circulation rate of air-automizing nozzle; 3.5 L/min, 1.5 L/min).

낮은 고전압에서 높은 RNO 제거율을 얻을 수 있는 것으로 판단되었다.

4. 결론

수중의 오염물질을 제거하기 위한 유전체장벽방전 플라즈마 시스템에서 플라즈마 가스의 용존을 높여 오염물질 제거능력을 높이는 방법으로 플라즈마 가스 및 반응기에서 순환되는 물을 혼합하여 이류체 노즐로 분사시키는 방법을 사용하였다. 용존율 증가를 평가하기 위한 방법으로 OH 라디칼 생성지표인 RNO 제거율을 사용하여 이류체 노즐의 적용 가능성과 운전인자의 영향에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 플라즈마 반응기의 가스 배출에 일반적으로 사용하는 기포 확산기 형태의 산기관을 이용하는 경우 최적 플라즈마 가스 유량이 존재하는 것으로 나타났고 3.5 L/min이었다. 반면 이류체 노즐을 이용하여 수중에 분사한 경우 플라즈마 가스의 유량을 3.0 L/min, 물 순환유량을 1.5 L/min으로 고정한 조건에서 96.5%의 RNO가 제거되어 산기관에서의 최적 RNO 제거율인 66.7%와 비교한 결과 29.8%의 증가를 나타내어 이류체 노즐을 사용하면 플라즈마 가스의 용존율을 높일 수 있다고 판단되었다.

2) 이류체 노즐의 위치가 0 ~ -13 cm로 변화했을 때 편차는 있지만 위치에 따라 RNO 분해율이 증가하거나 감소하는 경향을 보이지 않아 노즐의 위치는 장치의 설계와 운전에 있어 큰 인자는 아닌 것으로 판단되었다.

3) 이류체 노즐의 경우 플라즈마 가스와 물이 동시에 노즐로 유입되어 혼합된 후 노즐을 통해 분사되는 형태이기 때문에 노즐로 유입되는 가스와 물의 비율이 중요하다. RNO 제거율이 가장 높은 플라즈마 가스 유량은 산기관을 이용하였을 때와 같은 3.5 L/min이었으며, 95% 이상인 구간은 2.5 ~ 6.0 L/min으로 나타나 산기관을 사용한 경우보다 플라즈마 반응에 대한 운전 범위가 넓은 것으로 나타났다.

4) 플라즈마 가스의 용존에 최적 물 순환유량은 1.5 L/min으로 나타났다 물 순환유량에 대한 최적 플라즈마 가스의 비는 2.33배인 것으로 나타났고, 95%이상

의 RNO 제거율을 얻을 수 있는 플라즈마 가스유량/물 순환유량 비는 1.67 ~ 4.00배인 것으로 판단되었다.

5) 플라즈마 발생을 위한 고전압을 6 ~ 10 kV로 인가하였을 때 고전압이 10 kV로 증가되면서 RNO가 가장 빨리 분해되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 대구대학교 교내연구비의 지원을 받아 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Deng, S., Ruan, R., Mok, C., Huang, G., Lin, X., Chen, P., 2007, Inactivation of *Escherichia coli* on almonds using nonthermal plasma, J. of Food Sci., 72, M62-M65.
- Jee, S. I., Won, C. H., Lee, H. J., Lee, K. H., Lee, I. H., Kim, H. W., 2016, Effect of pH change on properties of treated water in sewage treatment by nonthermal plasma method, J. of Kor. Soc. Env. Tech., 17(6), 501-510.
- Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q., 2014, Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation, Chem. Eng. J. 236, 348-368.
- Ke, Z., Huang, Q., Zhang, H., Yu, Z., 2011, Reduction and removal of aqueous Cr(VI) by glow discharge plasma at the gas-liquid interface, Environ. Sci. Technol., 45, 7841-7847.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, A Basic study of plasma reactor of dielectric barrier discharge for the water treatment, J. of Environ. Sci. 20(5), 623-630.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2013, A Study for oxidants generation on oxygen-plasma discharging process discharging system, J. of Environ. Sci. Int., 22(12), 1561-1569.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2014, Improvement of OH radical generation in plasma reactor using homogenizer, 2014 Annual Conference Kor. Environ. Sci. Soc., 23, 344-348.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2014, Improvement of OH radical generation in plasma reactor using homogenizer, Proceeding of 2014 Regular Conference, Kor.

- Environ. Sci. Soc., 23, 344-348.
- Lee, W. T., 2009, Ozonation technology, http://attfile.konetic.or.kr/konetic/uploaded_data/MARKET_FOREIGN/TBL_FOREIGN_HO_20110225PM122356.pdf.
- Mok, C. K., Song, D. M., 2013, Low-pressure discharge plasma inactivation of *Salmonella typhimurium* and sanitation of egg, Food Eng. Prog., 17(3), 245-250.
- MS nozzle, 2014, <http://www.msnozzle.co.kr/product.php?cat=011004>.
- Park, Y. S., 2014, Improvement of gas dissolution rate in a plasma reactor by using the air atomizing nozzle, Proceeding of 2014 Regular Conference, Kor. Environ. Sci. Soc., 23, 354-358.
- Park, Y. S., 2017, Performance improvement of gas-liquid mixed plasma discharge system using high speed agitation, J. of Environ. Sci. Int., 26(6), 711-717.
- Shi, J., Bian, W., Yin, X., 2009, Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage discharge in water, J. Hazard. Mater., 171, 924-931.
- Water Encyclopedia, 2016, Ozone, <http://www.water.or.kr>
- Zhang, C., Sun, Y., Yu, Z., Zhang, G., Feng, J., 2018, Simultaneous removal of Cr(VI) and acid orange 7 from water solution by dielectric barrier discharge plasma, Chemosphere, 191, 527-536.