

기체-액체 혼합 방전에 의한 화학적 활성종 생성 특성

정재우[†] · Bruce R. Locke*

국립진주산업대학교 환경공학과 · *플로리다 주립대학교 화학공학과

(2007년 1월 3일 접수, 2007년 4월 30일 채택)

Generation of Chemically Active Species in Hybrid Gas-Liquid Discharges

Jae-Woo Chung[†] · Bruce R. Locke*

Department of Environmental Engineering, Jinju National University

*Department of Chemical Engineering, FAMU-FSU College of Engineering, Florida State University and Florida A&M University

ABSTRACT : We carried out a laboratory scale experiment about the characteristics of chemically active species produced in hybrid gas-liquid discharges. The electrode configuration which had high voltage electrode in the gas phase and ground electrode in the liquid was utilized while high voltage electrode has been typically positioned in the liquid in other studies. Our electrode was configured in such a way as to increase the energy efficiency of chemical reactions by creating a higher electrical field strength and a narrower pulse width than the typical electrode configuration. The highest ozone concentration was obtained at 45 kV which was the medium value in operating voltages. The decrease of solution conductivity increased the resistance of liquid phase and the electric field strength through the gas phase, so ozone generation rate was enhanced. The increase of voltage promoted the production rate of hydrogen peroxide by increasing the electric field strength. In a lower voltage, the increase of solution conductivity increased the degradation rate of H₂O₂, so the H₂O₂ generation rate decreased. On the other hand, the effects of UV radiation, shock waves etc. increased the H₂O₂ generation rate as the solution conductivity increased. A higher rate of H₂O₂ generation can be achieved by mixing argon to oxygen which generates a stronger and more stable discharges.

Key Words : Hybrid Gas-Liquid Discharges, Chemically Active Species, Operating Parameters

요약 : 고전압 방전극이 기체상에 위치하고 집지 전극이 수중에 설치된 기체-액체 혼합 방전에 의한 화학적 활성종의 발생 특성에 관해 실험실 규모 실험을 수행하였다. 실험된 전극 구조는 기존의 연구에서 사용해왔던 일반적 전극 배열에서보다 높은 전계 강도(electric field strength)를 형성하고 짧은 폭을 지닌 펄스들을 생성시킴으로써 방전에 의해서 일어나는 화학반응의 에너지 효율성을 높일 수 있는 것으로 나타났다. 방전에 의해 기체상에 생성되는 오존 농도는 실험된 전압 범위의 중간 값인 45 kV 조건에서 가장 높은 것으로 관찰되었다. 용액 전도도가 낮을수록 액체상을 통한 전기 저항이 증가하여 기체상에서 높은 전계 강도가 형성되므로 오존 생성을 촉진시키는 것으로 나타났다. 인가전압이 증가할수록 높은 전계 강도가 형성되어 강한 방전이 이루어지므로 과산화수소 생성속도가 증가하는 것으로 나타났다. 낮은 전압에서는 용액 전도도가 증가하면 과산화수소 분해속도가 증가하기 때문에 과산화수소 생성 속도가 감소하며 높은 전압에서는 용액 전도도가 증가하면 자외선 조사 등에 의해 과산화수소 발생의 중간 생성물인 OH· 라디칼의 발생이 촉진되므로 과산화수소 생성 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 산소와 아르곤의 혼합기체가 공급될 때, 강하고 안정한 방전이 이루어져 과산화수소 생성속도가 증가하는 것으로 나타났다.

주제어 : 수중 방전, 화학적 활성종, 인가전압, 용액 전도도

1. 서 론

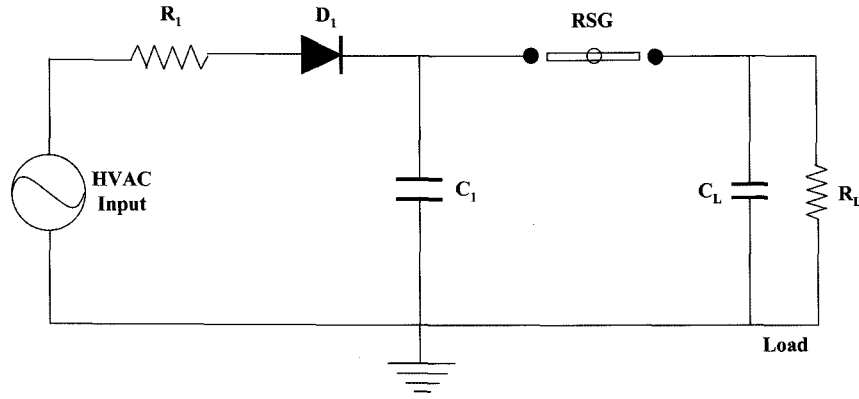
수질 오염물질 처리를 위한 전기 방전에 관한 연구들은 1980년대 후반부터 미국, 일본, 네덜란드, 체코, 러시아, 캐나다의 일부 연구 그룹에 의해서 활발하게 진행되어 왔다.¹⁻⁵⁾ 이러한 공정은 수중 또는 수표면상에서 방전을 시켜서 발생하는 다양한 화학적 활성종들(chemically active species)을 오염물질 처리에 이용하는 공정이다. 화학적 활성종들중에 라디칼이나 이온성 물질들은 체류시간이 매우 짧으므로 재래적인 오존화 공정(ozonation process)과 같이 방전 과정과 오

염물질 처리 과정이 분리된 공정에서는 효율적으로 오염물질 처리에 활용될 수 없다. 수중에서 직접 일어나는 방전이나 수 표면에서 일어나는 방전을 활용하면 다양한 화학적 활성종들을 오염물질 제거에 이용할 수 있으므로 화학반응 효율성과 에너지 효율성을 동시에 얻을 수 있는 것으로 평가되고 있다.⁶⁾

수중 또는 수표면에 고전압 펄스 방전이 일어나면 다양한 물리·화학적 과정들이 시작된다. 물속에서 일어나는 방전은 강한 자외선 조사, shock waves, 그리고 H·, O·, OH·, H₂O₂ 등과 같은 화학적 활성종들의 생성을 이룰 수 있다.^{6,10)} 수표면에 근접하여 발생하는 기체상 방전에서는 기체의 조성에 따라 다양한 활성종들이 생성될 수 있다. 배경 기체에 산소가 존재할 때, 고농도의 오존이 생성될 수 있으며 기체 조성에 따라 O·, OH·, H·, N· 라디칼들이 생성될 수 있

[†] Corresponding author
E-mail: jwchung@jinju.ac.kr
Tel: 055-751-3348

Fax: 055-751-3484



HVAC : high voltage AC power supply, 0-100kV, 0-28mA

R₁ : resistor, 333kΩ

C₁ : capacitor, 2900pF

D₁ : diode, 60kV, 12A max

Fig. 1. Electrical circuit diagram of hybrid gas-liquid discharge system.

다.¹⁰⁾ 수표면에 근접하여 일어나는 방전에서 기체상에서 생성된 라디칼들은 쉽게 물에 용해되어 오염물질 제거과정에 참여할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

전기 방전을 이용한 수질 오염물질 처리에 관한 연구현황을 살펴보면, 국외의 여러 선도적 연구그룹에서는 다양한 형태의 방전에 관한 실험들이 강도 높게 이루어지고 있다. 여러 가지 전극 구조에서 일어나는 방전 특성, 화학적 활성종 발생 특성, 폐놀 등 다양한 유기오염물질 처리특성 등에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.^{6~8)} 관련 연구의 국내 연구 수준은 초보적이며 시작단계에 있다.⁹⁾ 따라서 외국의 선도적 연구그룹들과 기술 경쟁력을 갖추기 위해서 관련 연구의 활성화가 필요할 것으로 판단된다. 이를 위해 본 연구자는 관련 연구의 선도적 연구그룹인 플로리다 주립대학교 Locke 교수와 공동연구를 수행하였으며 얻어진 주요 결과들을 본 논문에 다루고자 하였다.

현재까지 수행되어온 관련 연구들은 고전압 방전극(high voltage discharge electrode)이 수중에 위치하고 접지전극(ground electrode)은 수중 또는 수표면 위의 기체상에 설치된 전극 구조에서 일반적으로 수행되어 왔다.^{1~4,10)} 전극의 극성(polarity), 전극의 위치 등과 같은 전극 배열 특성은 방전 특성을 좌우하며 따라서 방전 특성의 주요 함수인 화학적 활성종의 생성 및 화학 반응에 중요한 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 현재까지의 연구에서 일반적으로 적용되는 전극 구조와는 다른 전극 배열 형태에서 화학적 활성종 생성 특성을 관찰하고자 하였다. 즉, 고전압 방전 전극을 수표면과 근접한 기체상에 위치시키고 접지전극을 수중에 위치시킨 전극 구조에서 다양한 운전변수가 화학적 활성종 생성에 미치는 영향에 관해 실험하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치의 구성

Fig. 1은 본 연구에서 구성된 전기 방전 시스템의 회로도를 나타내고 있다. 방전 반응기로 고전압 펄스를 공급하기 위해

콘덴서(C₁)와 회전 스파크 갭 스위치(RSG, rotary spark gap switch)를 이용하는 기본적인 펄스 발생회로(pulse forming circuit)를 구성하였다. 전원 공급장치로 100 kV까지 인가할 수 있는 교류 고전압 장치를 사용하였으며 회로의 보호를 위해 저항(R₁)과 다이오드(D₁)를 설치하였다. 회전 스파크 갭 스위치가 정렬되면 콘덴서에 축적된 양 전하들(positive charges)이 펄스의 형태로 반응기로 전달되는 원리이다. 회전 스파크 갭 스위치의 회전속도는 1800 rpm으로 고정함으로써 반응기로 전달되는 펄스 전압의 주파수(pulse repetition rate)가 60 Hz가 되도록 하였다. 방전 시스템에서 반응기는 콘덴서와 저항이 병렬로 연결된 형태로 회로화 된다.¹¹⁾ 즉, 방전이 일어나기 전까지는 전하를 저장시키는 콘덴서(C_L)의 역할을 하며 방전이 일어난 후에는 가변 저항(R_L) 및 가변 콘덴서로 작용하게 된다.

실험에 사용된 방전 반응기와 주변 장치들의 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 냉각을 위해 이중 구조로 제작된 1 L 부피의 유리 반응기를 사용하였다. 전극의 배열은 침대판(needle to plate) 형태를 사용하였으며 고전압 방전극은 용액 표면으로부터 약 5 mm 떨어진 기체상에 위치시켰고 접지 전극은 수표면에서 38 mm의 거리를 두고 수중에 설치하였다. 사용된 침대 판 전극구조에서는 전압 인가에 의해 불평등 전계가 형성되며 방전은 곡률반경이 작은 침 전극 주위에서부터 개시된다. 이때 정극성(positive polarity) 전압을 인가하면 방전에 의한 전자의 빠른 이동으로 침 전극 주위에 양의 공간전하(positive space charge)가 형성되어 방전 공간에 전계강도를 증가시키므로 강하고 원할한 방전이 일어날 수 있다. 전극의 재질은 고전압 방전극의 경우에 0.5 mm의 NiChrom wire를 사용하였으며 전계 강도를 증가시키기 위해 wire의 표면을 테프론으로 둘러싸고 끝 부분만을 외부로 노출시켜 사용하였다. 접지 전극은 탄소 결정질을 재료로 하여 플로리다 주립대학교에서 개발한 RVC(reticulated vitreous carbon) 전극을 사용하였다. RVC 전극은 균일한 방전을 유발시켜 방전 반응에 의한 화학 반응의 효율을 증가시키는 것으로 보고된 바 있다.¹⁰⁾

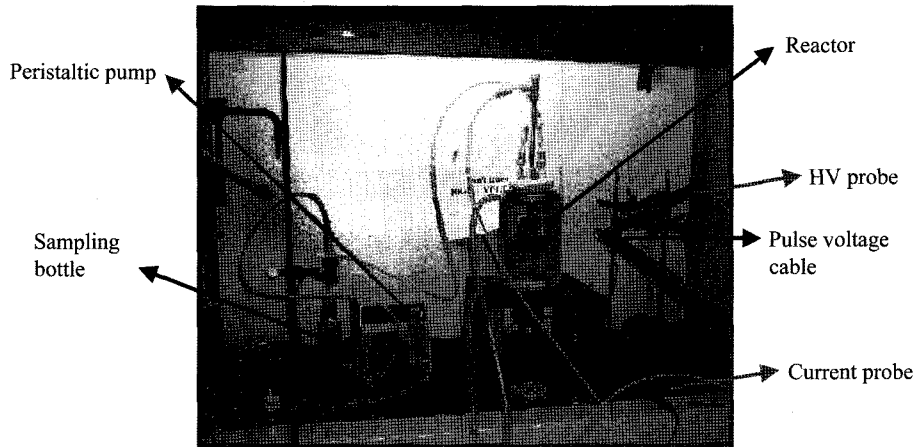


Fig. 2. Photographs of experimental setup.

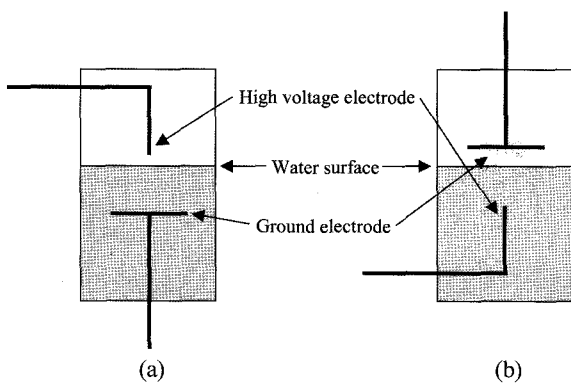


Fig. 3. Comparison of electrode geometry in this study and typical experiments.

Fig. 3은 본 연구에서 사용된 전극의 배열 형태를 기존의 전기 방전 연구에서 일반적으로 사용해온 구조와 비교하여 나타내었다. 현재까지 수행된 연구들에서 고전압 방전극은 용액 내에 위치시켜 수중에서 방전이 시작되도록 유도해왔다. 기체상에 고전압 방전극을 설치하면 수중에서보다 전자들의 평균자유행로(mean free path)가 커지므로 상대적으로 더 높은 에너지를 얻은 전자들이 방전을 개시시킬 수 있으므로 방전에 의해 일어나는 화학반응의 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 예측된다.

2.2. 실험방법

Table 1은 실험에서 화학적 활성종들의 생성에 미치는 운전변수의 영향을 관찰하기 위해 변화시킨 주요 변수들과 운전 범위를 나타내고 있다. 모든 실험은 batch식으로 진행되었으며 사용된 용액의 부피는 520 mL로 일정하게 유지시켰다. 전압은 교류 고전압 장치의 패널 값을 기준으로 35~55 kV의 범위에서 조절하였다. 용액은 2 μScm⁻¹ 이하의 전도도 값을 가지는 탈이온수(deionized water)를 사용하여 조제되었으며 전도도 값을 조절하기 위해 KCl을 사용하였다. 기체상에서 일정한 기체 조성을 유지하고 오존 생성의 source를 제공하기 위해 산소 또는 산소/아르곤 혼합 기체를 350 mL/min의 속도로 고전압 방전극을 통해 공급하였다. 용액의 혼

Table 1. Major experimental variables and ranges in the experiment

Variables	Ranges
Applied voltage(kV)	35, 40, 45, 55
Solution conductivity(μScm ⁻¹)	150, 300, 500
Input gas composition	O ₂ , O ₂ /Ar
Treatment time(min)	0~50

합과 시료 채취를 위해 peristaltic pump를 이용하여 500 mL/min의 속도로 용액을 순환시키면서 실험하였다.

방전 반응기로 인가되는 펄스 전압 및 전류를 측정하기 위해 고전압 프로브(high voltage probe, Tektronix P6015)와 전류 프로브(current probe, Tektronix P6021)를 각각 오실로스코프(Tektronix TDS460)에 연결하여 사용하였다. 반응기로 전달되는 펄스당 에너지는 얻어진 전류-전압의 파형의 곱을 시간에 따라 적분하여 계산하였다.

방전에 의해 기체상에서 생성되는 오존 농도를 측정하기 위해 오존 분석기(PIC Ozone Corp., HC-1)를 사용하였으며 수중에서 생성되는 과산화수소 농도를 분석하기 위해 과산화수소와 titanyl 이온의 반응에 의해 생성되는 노란색 착화합물(peroxotitanium(IV) complex)의 흡광도를 410 nm에서 측정하였다.¹²⁾ 흡광도 측정을 위해 UV/VIS spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda25)를 사용하였다. 용액의 전도도, pH, 그리고 온도를 측정하기 위해 pH/Conductivity meter(Oakton)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 방전의 전기적 특성

Fig. 4는 150 μScm⁻¹의 용액 전도도 조건에서 인가전압에 따른 방전의 전압, 전류, 에너지 특성을 나타내고 있다. 전원 공급 장치의 패널 전압을 증가시킬 때 전압 및 전류의 첨두 값들(peak values)이 증가하며 하나의 펄스당 방전으로 전달되는 에너지가 거의 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과는 고전압 방전극을 수중에 위치시킨 일반적인

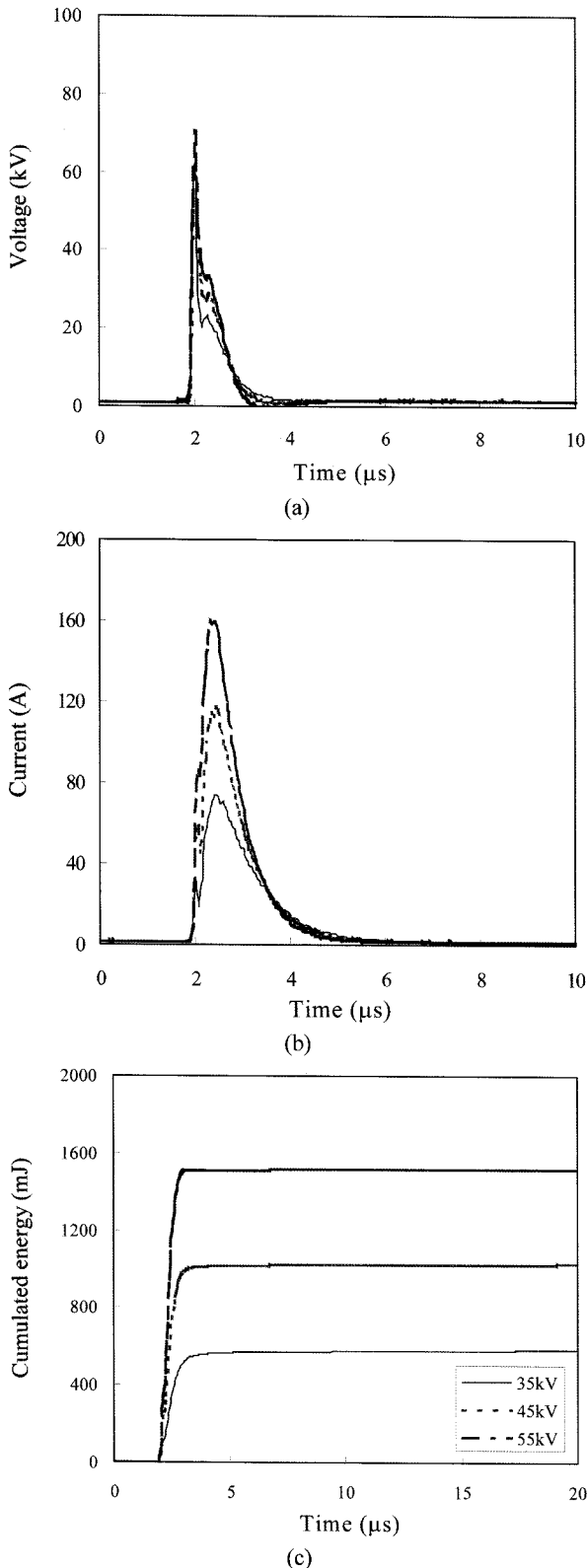


Fig. 4. Electrical properties with the variation of applied voltage in the solution of $150 \mu\text{Scm}^{-1}$ (a; pulse voltage, b; pulse current, c; cumulated energy).

방전 실험에서 얻어진 결과들과 중요한 차이를 보여준다. 현재까지 많은 연구들이 진행되어 왔던 전극 조건(용액 내에

고전압 방전극이 존재하는 경우)에서는 동일한 인가전압에서 10~20 A의 첨두 전류값이 얻어지는데 비해,^{10,13)} 본 연구에서 사용된 전극 형태에서는 50~90 A의 값을 가지는 것으로 나타나 대략 5배 정도 높은 전류가 방전 반응기를 통해 흐르는 것으로 나타났다. 또한, 기존의 전극 구조에서보다 대략 3배 정도 좁은 폭을 가진 펄스들이 생성되는 것으로 관찰되었다. 따라서 훨씬 높은 전류가 흐름에도 불구하고 좁은 폭의 펄스들이 인가되므로 동일한 인가전압에서 반응기로 전달되는 에너지는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

이러한 특성은 본 연구에서 수행된 전극 구조가 기존의 전극 형태보다 화학반응 측면에서 효율적일 수 있음을 보여준다. 좁은 펄스폭을 가진 전압일수록 높은 전계 강도가 형성되므로 강한 방전을 유발시킬 수 있다. 또한, 방전으로 에너지가 인가되는 시간이 짧으므로 무거운 하전입자들로의 에너지 손실이 없이 가벼운 전자에 의해 거의 모든 에너지가 사용될 수 있으므로 높은 에너지 효율을 얻을 수 있다.

3.2. 기체상의 오존 발생 특성

전기 방전에 의한 오존 생성은 6~9 eV의 에너지를 갖는 전자들이 산소분자와 충돌하여 분해 반응을 일으킴으로써 시작된다.¹⁴⁾ 용액 전도도가 $300 \mu\text{Scm}^{-1}$ 이며 순수 산소가 공급되는 조건에서 기체상 오존 생성에 미치는 인가전압의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 대략 1400~1800 ppm의 오존이 생성되며 그 평형농도는 45, 35, 55 kV의 순서로 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 전기 방전에 의한 기체상 오존의 발생에 관한 기존의 연구에서 오존 생성속도는 중간 정도의 전압 범위에서 최적의 값을 가지는 것으로 보고된 바 있다.⁶⁾ 이러한 현상들은 오존 생성 측면에서 적정 범위 이상의 전압이 인가되면 오존 생성에 적합하지 않은 방전 상태로 전환됨을 의미한다. 실험에서 전압이 증가함에 따라 기체상내에서 발생하는 방전의 굵기가 증가하고 전류 흐름(channel)의 개수는 감소하는 현상이 시각적으로 관찰되었다. 방전의 굵기가 증가하고 전류 흐름의 개수가 감소하면 방전 영역과 기체의 접촉 면적이 감소하게 된다. 또한, 과도한 방전이 일

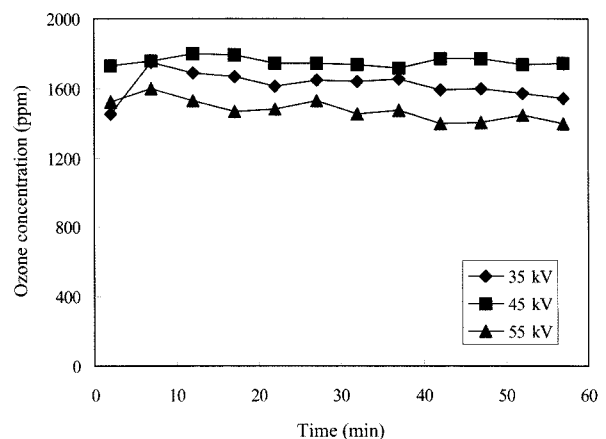


Fig. 5. Effect of applied voltage on gaseous ozone generation($C = 300 \mu\text{Scm}^{-1}$).

어나면 높은 열이 발생하므로 생성된 오존의 열분해 반응 속도가 증가되므로 오존 생성속도는 감소하게 된다. 즉, 적당한 범위까지의 전압 증가는 전자들의 평균에너지와 밀도를 증가시킴으로써 오존의 생성속도를 증가시키지만 그 이상으로 증가할 때는 오존 생성속도를 감소시키게 된다.

Fig. 6은 45 kV의 전압이 인가되는 조건에서 오존 생성에 미치는 용액 전도도의 영향을 나타내고 있다. 그림으로부터 용액 전도도가 증가함에 따라 기체상 오존 농도가 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 현상의 원인은 명확하게 규명되지 않은 상태이지만 용액 전도도의 변화가 기체상 방전에 영향을 미친다는 사실을 나타내며 용액전도도가 기체상에서 형성되는 전계 강도에 영향을 주어 일어난 현상으로 사료된다. 방전이 일어날 때, 본 연구에서 사용된 반응기는 기체상과 액체상 영역이 직렬로 연결된 두 개의 저항 성분들로 회로화할 수 있다. 용액 전도도가 증가하면 액체상을 통한 전기 저항이 감소하므로 기체상에서의 전계 강도가 감소한다. 전계 강도가 감소하면 평균 전자 에너지가 낮아지며 따라서 오존 생성속도는 감소할 수 있다.

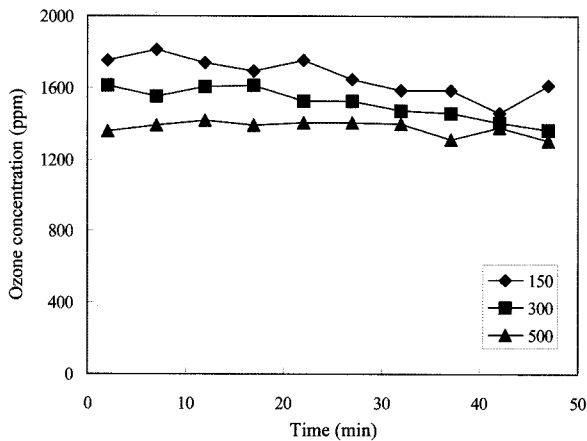


Fig. 6. Gaseous ozone generation with solution conductivity (V = 45 kV).

용액 전도도가 150 μScm⁻¹이고 40 kV의 전압이 인가될 때 오존 생성에 미치는 기체 조성의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 방전에서 오존 생성의 source는 산소이다. 따라서 외부로부터 주입되는 기체의 산소 함량이 감소함에 따라 생성되는 오존의 농도가 감소하며 이만큼만 주입되는 조건에서는 오존이 생성되지 않았다.

3.3. 수중에서의 과산화수소 발생 특성

Fig. 8은 300 μScm⁻¹의 전도도를 가진 용액에서 외부로부터 순수 산소가 공급될 때 용액내의 과산화수소 생성에 미치는 인가전압의 영향을 나타내고 있다. 시간이 경과함에 따라 과산화수소 농도가 거의 선형적으로 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 또한, 전압이 증가함에 따라 과산화수소 생성속도가 증가함을 알 수 있다.

현재까지 방전에 의해서 일어나는 과산화수소의 생성 메카니즘에 관한 명확한 규명은 이루어져 있지 않은 상태이다. 기존의 연구에 의하면, 반응 (1)과 (3)을 포함하여 방전에 의해 생성된 H·와 HO₂· 라디칼들의 재결합 반응에 의해 과

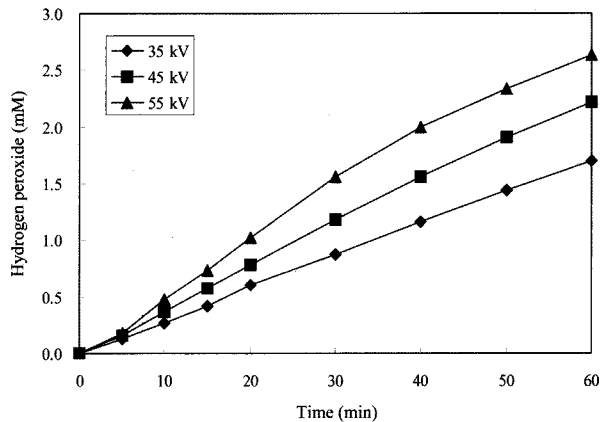


Fig. 8. Effect of applied voltage on H₂O₂ generation in solution (C = 300 μScm⁻¹).

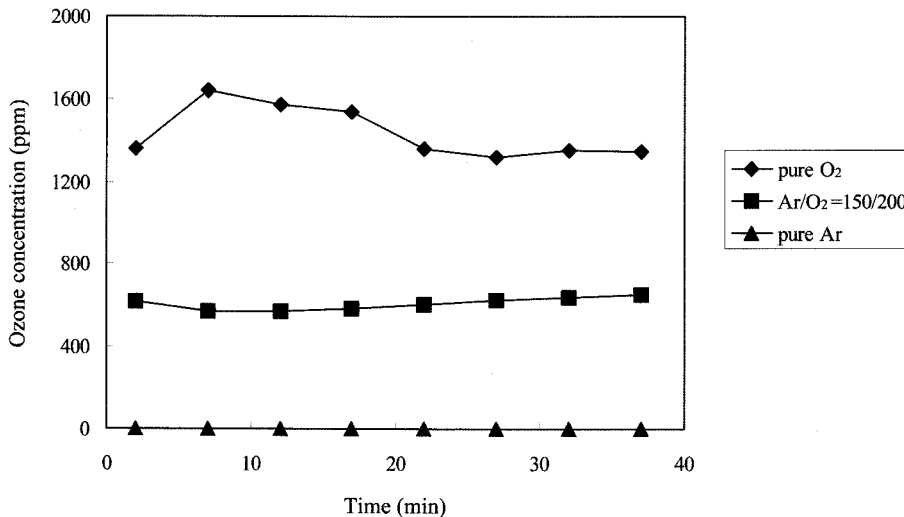


Fig. 7. Effect of input gas composition on gaseous ozone generation (C = 150 μScm⁻¹, V = 40 kV).

산화수소가 생성되는 것으로 제안되었다.¹⁵⁾ 이러한 반응들은 방전에 의해 생성된 전자와의 반응이 주도하게 되므로 방전 특성에 직접적인 영향을 받게 된다. 높은 전압이 인가되어 높은 전계 강도가 형성되면 전자들의 평균에너지가 증가하며 반응이 촉진되므로 과산화수소 생성속도는 증가할 수 있다.



순수 산소가 유입되는 조건에서 35 kV와 55 kV의 전압이 인가될 때, 과산화수소 생성에 미치는 용액 전도도의 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 그림으로부터 과산화수소 생성에 미치는 용액 전도도의 영향은 인가되는 전압의 값에 따라 다른 경향을 가짐을 알 수 있다. 즉, 35 kV의 전압이 인가될 때는 용액 전도도가 낮을수록 높은 과산화수소 생성속도가 얻어지며 55 kV의 전압이 인가될 경우에는 용액 전도도가 증가할수록 과산화수소 생성 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 차이의 원인에 대해서는 명확하게 규명되지 않았으나 다음과 같은 추론이 가능하다.

용액속의 과산화수소 생성에 미치는 용액 전도도의 영향에 관한 기존의 연구 결과에 의하면, 용액 전도도가 증가함에 따라 과산화수소 생성속도가 감소하며 이는 용액 전도도가 증가할 때 과산화수소를 분해하는 반응들의 속도가 증가하기 때문에 일어난 현상으로 해석되었다.¹²⁾ 이와 더불어 수증 방전에서는 방전에 의해 생성되는 전자, 라디칼, 이온 등의 반응물 외에 자외선 조사, shock waves 등이 발생할 수 있으며 이러한 요소들은 OH· 라디칼의 생성에 기여할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 수증 방전에서의 자외선 조사는 용액 전도도가 증가할 때 증가하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 Fig. 9에서 얻어진 결과는 이러한 다양한 요소들이 복합적으로 과산화수소 생성 및 분해 메커니즘에 영향을 줌으로써 일어난 현상으로 해석된다. 즉, 35 kV의 상대적으로 낮은 전압이 인가될 때는 용액 전도도의 증가가 자외선조사의 증가에 의해 과산화수소 생성 반응을 촉진하는 효과보다는 과산화수소 분해 반응을 촉진시키는데 큰 역할을 하는 것으로 사료된다. 반면, 55 kV의 전압 조건에서는 용액 전도도의 증가가 과산화수소 분해 반응을 촉진시키는 효과보다 자외선 조사 증가에 의해 과산화수소 생성 반응을 증가시키는 효과를 크게 하는 것으로 판단된다. 즉, 높은 전압이 인가되면 강한 방전이 유발되고 자외선 조사가 증가하므로 용액 전도도가 증가할수록 반응 (1)과 (3)을 비롯한 과산화수소 생성 반응들이 원활하게 일어나서 과산화수소 농도가 증가하는 것으로 해석된다.

Fig. 10은 150 μScm⁻¹의 용액 전도도 조건에서 과산화수소 생성에 미치는 유입 기체 조성의 영향을 나타내고 있다. 과

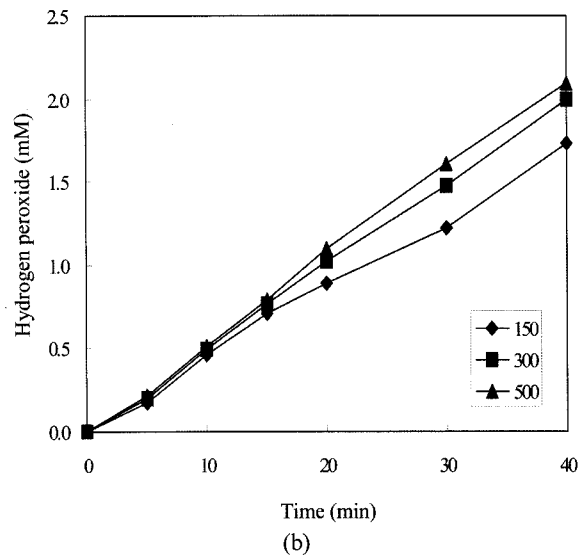
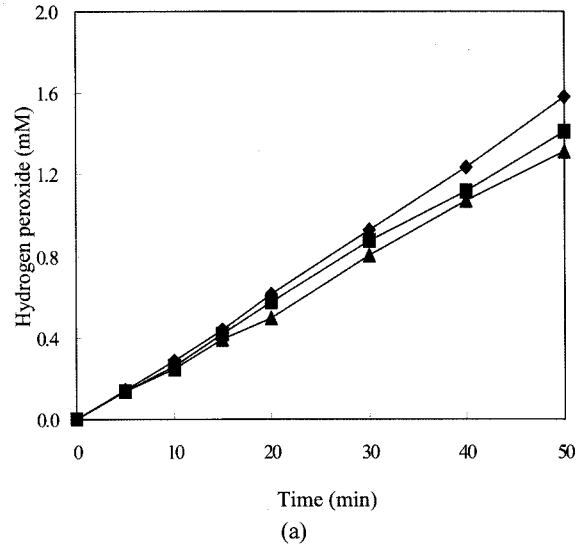


Fig. 9. H₂O₂ generation with solution conductivity(a; 35 kV, b; 55 kV).

산화수소 생성 속도는 아르곤과 산소가 3:4의 비율로 혼합된 조건에서 가장 높은 것으로 나타났다. 순수 산소와 순수 아르곤이 공급되는 조건들을 비교하면, 방전 초기에는 순수 산소 조건이 높은 과산화수소 생성속도를 가지나 방전 시간이 증가함에 따라 거의 비슷한 농도의 과산화수소를 생성시키는 것으로 나타났다.

사용된 반응기 형태에서 과산화수소는 위에서 설명한 전자 참여 반응들과 더불어 기체상 방전에서 생성되는 오존이 용해되어 생성될 수도 있다. 방전 공간에 산소가 공급되어 오존이 생성되면 물속에 용해되어 OH· 라디칼을 추가로 생성시킬 수 있다.¹⁶⁾ 산소의 공급은 이러한 과정을 거쳐 반응 (3)을 촉진시키므로 과산화수소의 생성 속도를 증가시킬 수 있다. 따라서 오존이 원활하게 생성되는 조건에서 높은 과산화수소의 생성 속도를 기대할 수 있다. 또한, 과산화수소 생성에 미치는 유입기체의 영향은 방전의 안정성(stability)과 관련되어 해석할 수 있다. 아르곤은 방전을 원활하게 일어나

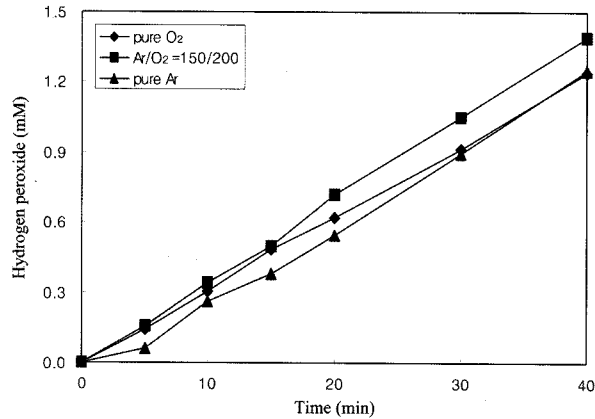


Fig. 10. Effect of gas composition on H_2O_2 generation in solution ($C = 150 \mu Scm^{-1}$).

게 하며 안정적으로 유지시키는 역할을 한다.¹⁷⁾ 원활하고 안정적인 방전이 일어나면 전자 참여 반응들이 촉진되어 과산화수소 생성 속도를 증가시킬 수 있다. 아르곤과 산소가 혼합된 기체가 유입되는 조건에서 제일 높은 과산화수소 생성 속도가 얻어지는 것은 산소에 의한 오존의 생성과 방전의 안정성 효과가 함께 작용하여 얻어진 결과로 판단된다. 순수 산소가 공급될 때는 방전 초기에는 산소/아르곤 혼합 기체가 유입될 때와 비슷한 과산화수소 생성속도를 가지지만 방전 시간이 증가함에 따라 과산화수소 생성속도가 감소하여 순수 아르곤이 유입되는 조건과 비슷한 값을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 순수 산소가 공급될 때 높은 농도의 오존이 생성되므로(Fig. 7) 초기에는 과산화수소 생성속도가 높으나 시간이 경과됨에 따라 방전이 불안정해져서 생성속도가 감소하기 때문에 일어난 현상으로 판단된다. 순수 산소가 유입되는 조건에서 일어나는 방전은 산소의 전자부착 상수(electron attachment coefficient)가 크므로 방전 시간이 증가함에 따라 불안정한 방전으로 전이되기 쉽다.¹⁸⁾

4. 결론

본 연구에서는 현재까지의 수질 오염물질 처리를 위한 전기 방전 연구들에서 일반적으로 사용해오던 전극 배열과는 다르게 고전압 방전극이 기체상에 위치하고 집지 전극이 수중에 위치한 전극 배열 조건에서 방전에 의해 생성되는 주요 화학적 활성종의 발생 특성을 실험하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실험에서 채택된 전극 구조에서 얻어지는 전류값은 고전압 방전극이 수중에 위치하고 집지 전극이 수중 또는 기체상에 존재하는 일반적인 전극 배열에서 얻어지는 값들보다 약 5배 높은 것으로 나타났으며 펄스폭(pulse width)은 약 3배 작은 것으로 나타났다. 따라서 비슷한 펄스당 에너지가 반응기로 전달됨에도 불구하고 높은 전계 강도가 형성되고 무거운 하전입자의 이동에 소모되는 에너지 손실이 감소하므로 방전에 의해서 일어나는 화학반응의 에너지 효율성을 높

일 수 있는 것으로 나타났다.

2) 방전에 의해 기체상에서 생성되는 오존 농도는 실험된 전압 범위의 중간 값인 45 kV 조건에서 가장 높은 것으로 관찰되었다. 또한 용액 전도도가 낮을수록 액체상을 통한 전기 저항이 증가하여 기체상에서 높은 전계 강도가 형성되므로 오존 생성을 촉진시키는 것으로 나타났다. 외부로부터 공급되는 기체에 오존 발생 source인 산소의 함량이 증가하면 오존 발생량이 증가하는 것으로 나타났다.

3) 인가전압이 증가할수록 높은 전계 강도가 형성되어 강한 방전이 이루어지므로 과산화수소 생성속도가 증가하는 것으로 나타났다. 낮은 전압에서는 용액 전도도가 증가하면 과산화수소 분해속도가 증가하기 때문에 과산화수소 생성 속도가 감소하며 높은 전압에서는 용액 전도도가 증가하면 자외선 조사 등에 의해 과산화수소 발생의 중간 생성물인 $OH \cdot$ 라디칼의 발생이 촉진되므로 과산화수소 생성 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 산소와 아르곤의 혼합기체가 공급될 때, 강하고 안정한 반응이 이루어져 과산화수소 생성속도가 증가하며 순수 산소가 공급될 때는 초기에는 고농도 오존의 생성으로 인해 과산화수소 생성 속도가 높으나 방전 시간이 경과함에 따라 방전이 불안정해져서 과산화수소 생성 속도가 감소하는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원(M01-2005-000-10017-0)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Locke, B. R., Grymonpre, D. R., and Finney, W. C., "Simultaneous gas-liquid pulsed corona discharge for organic compound degradation in water," *Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*, pp. 30~33(2001).
- Ohshima, T., Sato, K., Terauchi, H., and Sato, Masayuki, "Physical and chemical modifications of high-voltage pulse sterilization," *J. Electrostatics*, **42**, 159~166(1997).
- Hoeben, W. F. L. M., Veldhuizen, E. M., Rutgers, W. R., Cramers, C. A. M. G., and Kroesen, G. M. W., "The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 361~369(2000).
- Piskarev, M., "Choice of conditions of an electrical discharge for generating chemically active particles for the decomposition of impurities in water," *Technical Physics*, **44**(1), 53~58(1999).
- Leitner, N. K. V., Urashima, K., Bryden A., Ramot, H., Touchard, G., and Chang, J. S., "Mechanism of VOC removal by pulsed arc electrohydraulic discharge sys-

- tems," *Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*, 39~49(2001).
6. Muhammad, A. M., Abdul, G., and Salman, A. M., "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Science and Technology*, **10**, 82~91(2001).
 7. Clements, J. S., Sato, M., Davis, R. H., "Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **IA-23**, 224(1987).
 8. Sunka, P., Babicky, V., Clupek, M., Lukes, P., Simek, M., Schmidt, J., and Cernak, M., "Generation of chemically active species by electrical discharges in water," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**, 258~265(1999).
 9. 이현돈, 신형재, 박상후, 이현주, 이수진, 정재우, 고경보, 조무현, "액체상 방전 공정에서 페놀 전환 특성에 미치는 운전변수의 영향," 대한환경공학회 추계학술연구발표회논문집, pp. 105(2006).
 10. Lukes, P., Appleton, T., and Locke, B. R., "Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40**(1), 60~67(2004).
 11. Chung, J. W., Cho, M. H., Son, B. H., Mok, Y. S., and Namkung, W., "Study on reduction of energy consumption in pulsed corona discharge process for NOx removal," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **20**(4), 495~509(2000).
 12. Lukes, P., "Water treatment by pulsed streamer corona discharge," Ph. D. Thesis, Institute of Plasma Physics, Academy of Science of the Czech Republic(2001).
 13. Grymonpre, D. R., Sharma, A. K., Finney W. C., and Locke, B. R., "The role of Fenton's reactions in aqueous phase pulsed streamer corona reactors," *Chem. Eng. J.*, **82**, 189~207(2001).
 14. Kogelschatz U., "Ozone generation and dust collection," *Electrical discharges for environmental purposes*, E. M. Van Veldhuizen(Eds), Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 315~344(1999).
 15. Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P., and Finney, W. C., "Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, **41**, 3~30(1995).
 16. Hoigne, J., "Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water," In *Handbook of Ozone Technology and Applications*(Rice, R. G. and Netzer, A. Eds), Ahn Arbor Science, Michigan, 341~379(1982).
 17. 전춘생, "방전·고전압 공학," 동명사, 22~61(1980).
 18. Chung, J. W., Cho, M. H., and Namkung, W., "Simulation study of corona discharges with flue gas conditions," *Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*, 50~55(2001).