

유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기를 이용한 페놀 처리

박영식*

대구대학교 기초교육원

(2012년 1월 6일 접수; 2012년 2월 7일 수정; 2012년 3월 21일 채택)

Phenol Treatment Plasma Reactor of Dielectric Barrier Discharge

Young-Seek Park*

Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

(Manuscript received 6 January, 2012; revised 7 February, 2011; accepted 21 March, 2012)

Abstract

A Dielectric barrier discharge (DBD) plasma is shown in the present investigation to be effective of phenol degradation in the aqueous solutions in batch reactor with continuous air bubbling. Removal of phenol and effects of various parameters on the removal efficiency in the aqueous solution with high-voltage streamer discharge plasma are studied. The effect of 1st voltage (80 ~ 220 V), air flow rate (3 ~ 7 L/min), pH (3 ~ 11), electric conductivity of solution (4.16 μ S/cm, deionized water) ~ 16.57 mS/cm (addition of NaCl 10 g/L) and initial phenol concentration (2.5 ~ 20.0 mg/L) were investigated. The observed results showed that phenol degradation was higher in the basic solution than that of the acidic. The optimum values on the 1st voltage and air flow rate for phenol degradation were 140 V and 6 L/min, respectively. It was considered that absorbance variation of UV₂₅₄ of phenol solution can be use as an indirect indicator of change of the non-biodegradable organic compounds within the treated phenol solution. Electric conductivity was not influenced the phenol degradation. To obtain the removal efficiency of phenol and COD of phenol over 97 % (initial phenol concentration, 10.0 mg/L), 80 min and 120 min were need, respectively. Phenol and COD degradation showed a pseudo-first order kinetics.

Key Words : Dielectric Barrier Discharge, Water Plasma, Phenol degradation, UV₂₅₄, Wastewater treatment

1. 서론

산업 활동에 의해 대부분 발생하는 페놀은 코크스, 가정용 가스, 페인트, 플라스틱 제조, 제지, 재강 및 제약 등의 산업에서 원료로 사용되거나 가공시 부산물로 발생되며, 인체에 매우 유해하며 벤젠고리를 가지고 있기 때문에 미생물에 의해 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질이다(최 등, 1997; 신 등, 2004).

페놀은 기형을 유발시키고 독성 및 중독 현상이 있

는 것으로 알려져 있다. 페놀의 강한 독성 및 인체에 미치는 여러 가지 영향 때문에 미국 EPA (Environmental Protection Agency) 및 유럽연합에서는 유해 물질로 분류하고 있고 우리나라 및 여러 국가에서 페놀 및 유도체들을 특정유해물질로 지정하고 있다(Sadana와 Katzer, 1974; 김 등, 2010).

페놀 및 페놀계 화합물의 처리법으로는 생물학적 처리, 활성탄 흡착법 및 화학적 처리법 등이 있다. 생물학적 처리법은 고농도의 페놀이 유입될 경우 미생물의 페놀 생분해능이 급격하게 감소되는 단점이 있고, 활성탄 흡착법은 활성탄 재생문제 및 물리적 흡착에 따른 2차 오염 문제 등을 유발시킬 가능성이 있다.

*Corresponding author : Young-Seek Park, Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea
Phone: +82-53-850-4571
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

최근에는 이러한 물질들을 처리하기 위하여 고급산화 공정(advanced oxidation processes, AOPs)에 대한 연구가 진행되고 있다(신 등, 2004; Zilli 등, 1993). 고급산화공정은 기존 산화제로 사용되는 염소, 이산화염소 및 과망간산칼륨과는 다르게 산화력이 높은 $\cdot\text{OH}$ 을 발생시켜 다른 화합물과 비선택적으로 반응시켜 CO_2 와 H_2O 등의 무해한 무기화합물로 분해시키는 기술이다. 고급산화법은 감마선 조사, 오존/UV 조사, 철염(II)과 과산화수소를 이용하는 Fenton 산화법, 과산화수소/UV 조사, TiO_2 와 같은 광 활성이 있는 반도체 금속산화물을 UV를 이용한 광촉매 산화법 등이 있다(조 등, 2004; 김과 박, 2009a)

최근에는 고급산화공정 중에서 고전압을 이용하여 대기나 수중에서 플라즈마를 발생시켜 오염물질 처리에 이용하는 플라즈마 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 플라즈마는 크게 고온 플라즈마(thermal)와 저온 플라즈마(non-thermal), 저밀도 플라즈마 및 고밀도 플라즈마 등으로 분류할 수 있으며, 환경 분야에서는 주로 저온, 고밀도 플라즈마를 많이 이용하고 있다(이, 2005). 저온 플라즈마는 두 전극 사이에 고전압을 인가하여 음극에서 방출되는 전자가 두 전극 사이에 존재하는 가스 분자들과 충돌하여 가스 분자를 이온화시켜 발생한다. 저온 플라즈마의 발생원으로는 전자빔 조사(electron beam irradiation)나 전기 방전(electrical discharge)에 의해 발생한다. 전기 방전에 의한 플라즈마 중 전극 사이에 유전체를 삽입하여 플라즈마를 발생시키는 플라즈마를 유전체 장벽 방전(DBD, dielectric barrier discharge) 플라즈마라고 부른다(Kim과 Hong, 2004). 유전체장벽 플라즈마는 상온에서 플라즈마를 발생시키는 비열 플라즈마 공정으로 주로 대기환경 분야에서 유해가스 처리에 많이 이용되어 왔다(Uhm, 2006). 수중 플라즈마 공정은 주로 유전체장벽 플라즈마 장치를 이용하여 수중에서 플라즈마를 발생시키는 방법이다(Hao 등 2007). 수중 플라즈마 공정은 약품 투입이 필요 없고 처리 공정도 간단한 새로운 수처리 공정으로 반응기의 열화가 방지되고 수표면이나 수중에서 강한 전계를 형성하여 효율적으로 에너지를 전달할 수 있는 장점이 있다(Jung, 2009). 수중에서 플라즈마를 발생시키면 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}_2$, $\cdot\text{HO}_2$, H_2O_2 와 O_3 등과 같은 자외선과

shock wave도 발생하는데 이들이 난분해성 물질 처리에 이용된다(김과 박, 2011a; Jung, 2009; Shi 등, 2009).

본 연구는 수중 플라즈마 공정의 성능을 평가하기 위한 타겟 물질로 난분해성 물질인 페놀을 선정하여 페놀 처리에 미치는 운전인자의 영향에 대해 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 플라즈마 반응기 시스템의 개요도를 Fig. 1에 개요도를 나타내었다. 시스템은 방전 전극, 유전체 및 접지 전극으로 이루어진 플라즈마 반응기와 공기 공급장치, 전원 공급장치 등 세부부분으로 나누어진다. 유전체는 두께가 1 mm, 내경이 7 mm인 석영관을 사용하였다. 방전 전극과 접지 전극은 모두 티타늄을 사용하였다. 방전 전극은 직경이 2 mm인 봉형 전극을 사용하였고, 접지 전극은 직경이 1 mm인 전극을 스프링 형태로 만든 후 사용하였다. 반응기에 주입하는 가스로는 공기를 사용하였으며 공기 펌프에서 발생한 공기를 rotameter를 이용하여 유량을 조절 한 뒤 공급하였다. 전원 장치로 2차 전압이 15 kV이고 주파수가 20 kHz인 네온트랜스를 이용하였다. 1차 전압은 슬라이다스를 이용하여 전압을 80 ~ 220 V로 조절하였다.

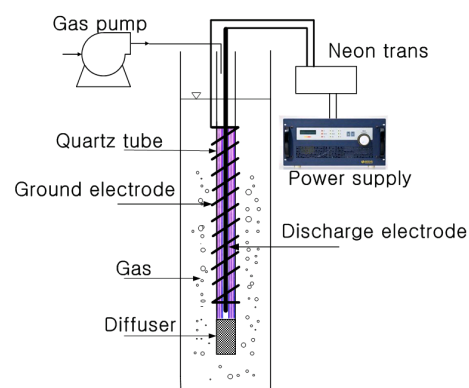


Fig. 1. Schematic of a dielectric barrier discharge plasma for the water treatment.

2.2. 분석 및 측정

페놀 농도 분석은 HACH DR 2800 spectrophotometer를 이용하여 500 nm에서 standard methods의 direct photometric method에 의해, COD는 크롬법으로 standard methods에 준하여 측정하였다(APH-AWWA-WPCE, 1995). UV₂₅₄의 측정은 UV-Vis spectrophotometer (Genesys 5, Spectronic)를 사용하여 254 nm에서 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 1차 전압의 영향

집지 전극과 방전 전극 사이에서 고전압을 일으켜 플라즈마를 발생시키는 네온트랜스는 출력 전압(2차 전압)인 고전압을 조절할 수 없기 때문에 1차 전압을 슬라이다크스로 조절하여 출력 전압인 고전압을 조절할 수 있다. 1차 전압과 고전압은 직선적인 관계를 가지며 본 실험에 사용한 네온트랜스의 경우 220 V에서 15 kV의 출력을 가지게 제작되어 있으며 1차 전압이 80 V인 경우는 출력 전압인 고전압이 4.8 kV의 값을 나타낸다(김과 박, 2011b).

2차 전압인 네온트랜스로 전원을 공급하는 1차 전압의 전압을 80 V에서 220 V로 변화시켜 페놀 농도 변화를 Fig. 2(a)에, UV₂₅₄ 변화를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 페놀의 경우 1차 전압이 80 V일 경우 거의 직선적으로 농도가 감소하여 반응 80 분 후 70.1%의 제거율을 얻었다. 1차 전압이 증가하면 출력 전압이 고전압이 증가하므로 페놀 제거율도 증가하여 140 V(고전압, 9.07 kV)에서는 80 분의 반응시간 후 잔류 페놀농도가 0.45 mg/L로 94.5%의 제거율을 얻었다. 140 V 이상의 1차 전압에서는 초기 반응속도 차이와 잔류 페놀 농도의 차이가 크지 않아 페놀 제거를 위한 최적 1차 전압은 140 V인 것으로 사료되었다.

UV₂₅₄는 주로 정수공정에서 난분해성 유기물질의 존재와 분해정도를 나타내는 간접적인 지표로 사용된다(Joo 등, 2002). 페놀의 분해경향을 간접적으로 파악하기 위하여 Fig. 2(b)에 1차 전압의 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 초기 페놀농도가 10.1 mg/L에서 초기 UV₂₅₄는 0.05로 나타났다. 1차 전압이 80 V인 조건에서 UV₂₅₄ 흡광도는 서서히 증가

하여 반응 15 분경에 가장 높은 값에 도달한 뒤 서서히 감소하여 80 분 후 0.15에 도달하여 반응 종결시 흡광도가 초기 흡광도보다 높아지는 것으로 나타났다. 이는 페놀이 분해되면서 페놀의 농도는 감소하지만 중간 분해산물이 생성되고 이들이 완전히 분해되지 않아 UV₂₅₄의 흡광도를 높이기 때문이라고 사료되었다. 1차 전압이 120 V(고전압, 7.65 kV)로 증가하면서 15 분경에 흡광도가 0.20까지 증가하였다 감소하였으며 80 분 후 흡광도는 0.10으로 나타났다. 1차 전압이 140 V이상에서 UV₂₅₄ 흡광도는 비슷한 것으로 나타나 그래프의 형태는 다르지만 전압에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화는 페놀 제거 경향과 유사한 경향을 나타내었다. 220 V(고전압, 15 kV)에서 80 분 후 흡광도는 0.07로 나타나 초기 흡광도인 0.05보다 높은 것으로 나타났다. 이는 페놀은 분해되어 농도가 낮아지지만 페놀의 대표적인 중간 분해산물인 resorcinol, pyrocatechol, hydro quinone, 및 1,4-benzoquinone 등이 생성된 후 서서히 분해되어 중간 분해산물이 완

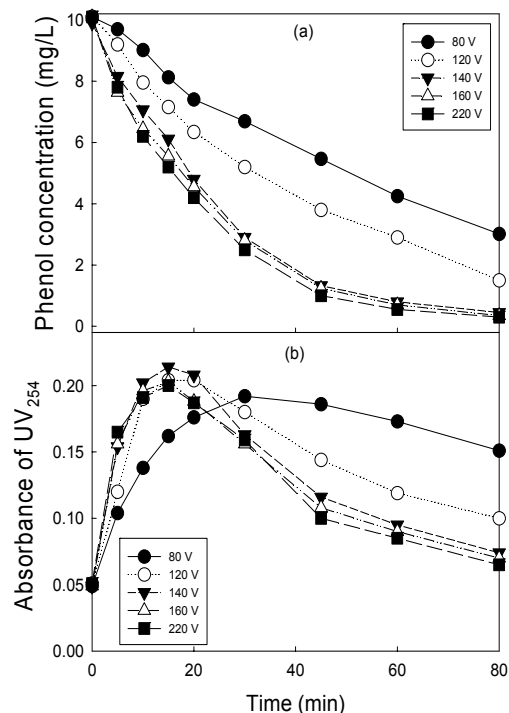


Fig. 2. Effect of primary voltage on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (air flow rate, 5 L/min)

전히 제거되지 않았기 때문에 초기의 흡광도인 0.05 보다 높은 것으로 사료되었다(Matoss 등, 1998). UV₂₅₄ 흡광도 그림에서 볼 수 있듯이 폐놀은 80 분의 반응시간동안 거의 다 제거되지만 UV₂₅₄ 흡광도 값이 높기 때문에 무기화가 완전히 진행되지 않았다고 판단되었으며, 완전 무기화까지는 시간이 더 소요될 것이라고 사료되었다.

3.2. 폐놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 공기 공급량의 영향

유전체 장벽 방전 플라즈마인 본 실험에서 사용한 플라즈마 반응기는 전기적 절연을 위해 유전체인 석영관 내부로 공기나 산소 등의 가스를 공급하는데, 공급하는 기체의 종류와 유량에 따라 유기물질의 처리에 영향을 미치게 된다(김과 박, 2011b).

1차 전압을 140 V로 고정시키고 공기 공급량을 3 ~ 7 L/min으로 변화시켜 폐놀 분해와 UV₂₅₄ 변화를 고찰하여 Fig. 3 (a)와 (b)에 나타내었다. 공기 공급량이 3 L/min에서 6 L/min으로 증가하면서 초기 폐놀 분해속도가 증가하였다. 공기 공급량이 3 L/min에서 80 분의 반응시간에서 폐놀 제거율은 76.2 %에 불과하였으나 4 L/min에서는 83.8 %로 증가하였으며 6 L/min에서는 97.6 %가 제거되었다. 반면 공기 공급량이 7 L/min으로 증가되면서 폐놀 제거율이 오히려 감소하는 것으로 나타나 최적 공기 공급량은 6 L/min으로 사료되었다.

UV₂₅₄ 흡광도의 경우 폐놀 제거율과 유사한 경향을 나타내었다. 공기 공급량이 3 L/min에서는 80 분 후 UV₂₅₄는 0.13으로 초기 0.05보다 높은 것으로 나타나 미분해된 폐놀과 같이 중간 분해산물의 농도가 높다고 사료되었다. 공기 공급량이 증가하면서 최종 UV₂₅₄ 흡광도가 감소하는 것으로 나타났다. 최적 공기 공급량인 6 L/min에서는 최종 UV₂₅₄는 0.03으로 나타나 초기 흡광도인 0.05보다 낮은 것으로 나타났고 7 L/min에서는 0.06으로 나타나 UV₂₅₄ 흡광도도 폐놀 농도와 같은 경향을 나타내었다.

윤(2008)은 본 연구에서 사용한 반응기와 유사한 반응기를 이용한 실험에서 3 L/min이하의 공기 공급량에서는 단락 현상이 발생하지만 4 ~ 5 L/min 이상에서는 반응기 내의 수분이 증발하여 안정적인 플라

즈마가 발생한다고 보고하였다. 김과 박(2011a)은 본 실험에 사용한 반응기와 같은 반응기에서 ·OH 생성의 간접 지표인 RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline) 분해가 일정 공기 공급량까지 빠르게 감소하고 일정 공기 공급량에 도달한 후부터는 RNO 처리가 일정해진다고 보고하였다. 또한 김과 박(2011b)은 플라즈마를 이용한 염료인 Rhodamine B 처리에서 최적 공기 공급량이 존재한다고 보고하였다. Li 등(2007)은 ·OH 생성과 오존 생성에 대한 최적의 공기 공급량이 존재한다고 보고하였다. 타 연구자와 본 연구 결과를 비교하면 최적 공기 공급량까지는 산화제 발생량이 증가하여 분해율이 증가하지만 최적 공기 공급량에서는 생성되는 산화제량이 일정해지기 때문에 최적 폐놀 제거율이 얻어진다고 사료되었다.

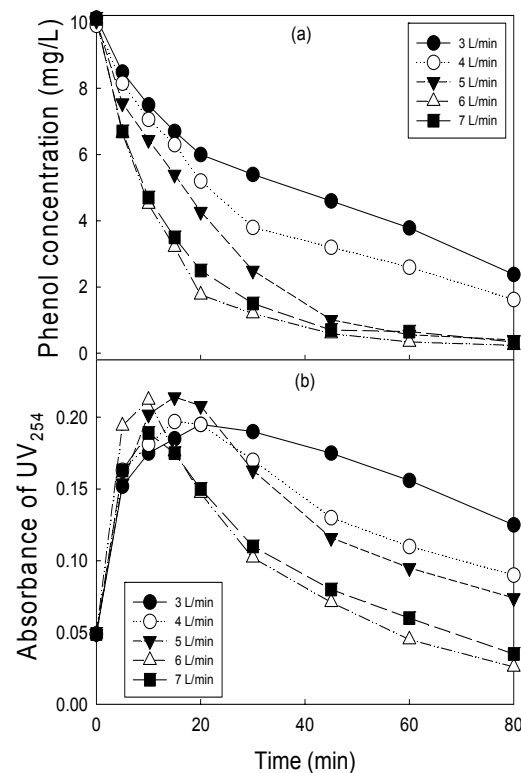


Fig. 3. Effect of air flow rate on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (1st voltage, 140 V)

3.3. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 pH의 영향

pH가 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 4 (a)와 (b)에 나타내었다. pH는 3에서 11로 변화시켜 실험하였다. Fig. 4 (a)에 나타내었듯이 pH가 산성에서 염기성으로 증가하면서 페놀 초기 분해속도가 빨라지는 것으로 나타났다. pH 11에서 페놀 농도는 반응 시작 1 분 만에 10.1 mg/L에서 0.18 mg/L로 감소하여 98.2 %의 페놀이 제거되는 것으로 나타났고 완전 제거에는 45 분이 소요되는 것으로 나타났다. 반면 pH 7에서는 98 % 제거에 80 분이 소요되는 것으로 나타났고 pH 3에서는 80 분의 반응시간동안 97.7 %의 페놀이 제거되는 것으로 나타났다.

Fig. 4 (b)에 pH에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. pH 7에서의 페놀 용액의 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 대략 0.05인 반면 pH 3과 5에서는 0.056으로 나타났고, pH 9에서는 0.06 pH 11에서는 0.106으로 초기 UV₂₅₄ 흡광도가 높게 나타났는데, 이는 pH 조절을 위해 첨가한 H₂SO₄와 NaOH 때문인 것으로 사료되었다. pH 3의 경우 0.056의 초기 UV₂₅₄ 흡광도에서 반응 10 분경에 최고에 도달된 뒤 서서히 감소하여 반응 80 분 후 0.06으로 감소하였다. pH 5에서는 반응 10 분에 최고에 도달한 뒤 서서히 감소하여 80 분 후 0.05에 도달되었다. 반면 pH 7이상에서는 반응 5 분과 10 분경에 최고 부근에 도달된 후 반응 80 분에 0.02 부근(pH 7, 0.026; pH 9, 0.024; pH 11, 0.02)까지 감소되는 것으로 나타났다. pH가 낮은 경우 느린 페놀 분해 속도 때문에 페놀이 중간 분해산물로 변화하는 속도가 느리고 이들의 분해 속도도 느리기 때문에 최고 UV₂₅₄ 흡광도가 낮고 최종 UV₂₅₄ 흡광도가 높은 것으로 사료되었다.

펜톤 산화반응의 경우 산성 영역의 pH가 유기물 제거에 효과적이기 때문에 보통 pH 3에서 운전을 한다 (Kim과 Park, 2007). 김과 박(2007)은 전기분해 반응을 이용한 Rhodamine B 제거시 pH가 낮을수록 초기 제거속도가 증가하였다고 보고하였다. 박(2004)은 광촉매 반응을 이용한 Rhodamine B 제거시 산성 영역의 pH는 초기 반응속도가 약간 증가되며, 반응종결시간도 촉진시키고, 중성과 염기성 영역에서는 Rhodamine B 분해에 영향을 미치지 않는 것으로 보고하였다.

반면 플라즈마 반응기를 이용한 페놀 분해반응에서는 펜톤, 전기분해 및 광촉매제거와는 정반대의 경향이 나타났다. 정 등(2010)은 오존을 이용한 페놀 분해 반응에서 초기 pH가 낮은 경우 오존의 자기 분해가 느리므로 페놀 분해는 오존과의 반응에 의해 일어나며 pH가 높은 경우는 오존의 자기 분해에 의해 생성된 자유 라디칼과의 반응에 의해 일어난다고 하였다. Chen 등(2004)도 플라즈마를 이용한 페놀 분해 공정에서 산성 영역의 pH에서는 생성된 오존은 안정한 상태로 존재하지만 염기성 영역의 pH에서는 빠르게 분해되어 ·OH이 생성되기 때문에 페놀 제거율이 높다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 유전체 내부의 공기 중 산소에서 발생한 오존이 수중에서 ·OH을 생성하고 생성된 오존이 높은 pH에서 자가분해되어 오존보다 산화전위가 높은 ·OH이 생성되기 때문에 염기성 영역의 pH에서 페놀 제거율이 높다고 사료되었다.

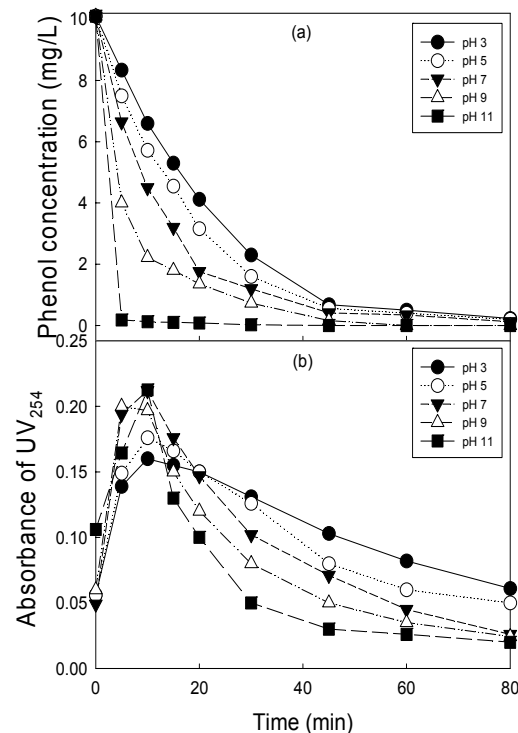


Fig. 4. Effect of pH on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (1st voltage, 140 V; air flow rate, 6 L/min)

3.4. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 전기전도도의 영향

전극에 통전시키는 전기분해 반응에서는 전기전도도는 공정의 성능에 영향을 주는 인자 중의 하나이다. 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응은 절연이 유지되는 조건에서 방전이 이루어지기 때문에 공기나 산소와 같은 가스의 공급에 의한 유전체 내의 전기적 절연뿐만 아니라 용액 내의 전기전도도도 성능에 영향을 줄 수 있다(Zhang 등, 2007). 전기전도도가 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 NaCl을 이용하여 전기전도도 값을 변화시켜(초순수 4.16 $\mu\text{S}/\text{cm}$; NaCl 1 g/L, 1.89 mS/cm; NaCl 5 g/L, 8.92 mS/cm; NaCl 10 g/L, 16.57 mS/cm) Fig. 5에 페놀 분해(a)와 UV₂₅₄ 흡광도 변화(b)를 나타내었다.

Fig. 5(a)에서 보듯이 초순수의 페놀 농도가 가장 낮은 것으로 나타났고, NaCl을 첨가량이 증가하면서 페놀 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 전기전도도가 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 단위에서 mS/cm 단위로 크게 변화하여도 페놀 제거율 차이가 작기 때문에 전기전도도의 영향은 크지 않다고 사료되었다.

Zhang 등(2006)은 Gas-Liquid-Solid 방전 반응기에서 미생물 소독 실험을 수행하였는데, 초기 전기전도도가 910 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 와 15.7 mS/cm인 조건에서의 *E. coli* 소독은 초기 소독속도만 조금 차이 날 뿐 소독시간이 증가되면 그 효과는 무시할 정도로 적었다고 보고하였다. Li 등(2007)은 초기 전기전도도가 30 ~ 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 조건에서 페놀 처리는 전기전도도의 영향을 거의 받지 않는다고 보고하였다. Merouani 등(2011)은 gliding arc 방전에서 NaCl과 Na₂SO₄를 첨가한 경우 Cl⁻가 hydroxyl 라디칼을 소모하여 염료 제거율이 조금 감소하지만 1 ~ 5 g/L의 Na₂SO₄ 첨가는 $\cdot\text{OH}$ 이 감소하지만 $\cdot\text{SO}_4$ 와 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 라디칼이 형성되기 때문에 염료의 탈색이 다소 증가한다고 보고하였다. 본 연구와 다른 연구결과를 종합할 때 전기전도도는 전기전도도 자체의 영향뿐만 아니라 전기전도도를 나타낼 수 있는 이온물질이 산화제의 생성과도 관련 있지만 그 효과는 크지 않으며 유전체 방전 플라즈마를 이용한 페놀 제거에서는 페놀 제거 성능에 영향을 줄 수 있는 주요한 인자는 아닌 것으로 사료되었다.

Fig. 5 (b)에 전기전도도 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 모든 전기전도도에서 반응 10 분 만에 최대 UV₂₅₄ 흡광도에 도달하였으며, 10 분 이후부터 서서히 감소되었다. 초순수와 NaCl이 첨가된 물과의 UV₂₅₄ 흡광도 그림에서 NaCl이 첨가량이 증가할수록 최대 UV₂₅₄ 흡광도는 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 첨가한 NaCl 때문인 것으로 사료되었다. 반응 종결시 UV₂₅₄ 흡광도에도 영향을 주는 것으로 나타났다.

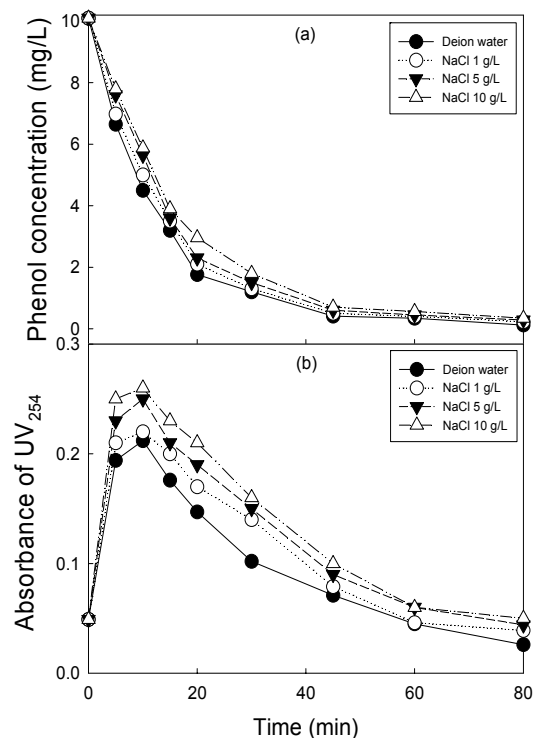


Fig. 5. Effect of electric conductivity on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (1st voltage, 140 V; air flow rate, 6 L/min)

3.5. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 초기 페놀 농도의 영향

페놀의 농도를 2.5 ~ 20.0 mg/L로 변화시키면서 초기 페놀농도가 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 6 (a)와 (b)에 나타내었다. 초기 페놀 농도가 2.5 mg/L와 5.0 mg/L에서는 각각 20 분과 60 분에 100 %의 페놀 제거율을 나타내었다. 반면 초기 페놀

농도가 10.0, 15.0 및 20.0 mg/L에서는 80 분의 반응시간 동안 각각 97.6 %, 96.9 % 및 80.2 %로 나타났다.

초기 UV₂₅₄ 흡광도는 페놀 농도에 따라 직선적으로 증가하였다. 초기 페놀 농도에 따른 최대 UV₂₅₄ 흡광도의 경우 10.0 mg/L까지는 초기 페놀 농도에 따라 증가하였지만 15.0 mg/L 이상에서는 증가율이 낮아졌다. 페놀의 경우 15.0 mg/L의 페놀이 80 분의 반응시간에서 96.9 %까지 제거되는 것으로 나타났으나 초기 페놀 농도가 증가될수록 최종 UV₂₅₄ 흡광도는 증가하는 것으로 나타났다. 결과적으로 초기 페놀 농도가 증가할수록 페놀 제거시간도 증가하고, UV₂₅₄ 흡광도가 감소하는데 페놀 제거 이상의 시간이 소요된다고 사료되었다.

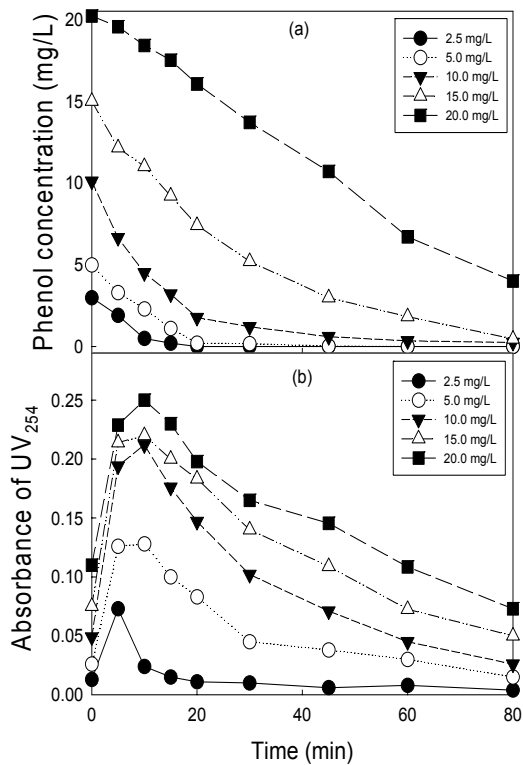


Fig. 6. Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (1st voltage, 140 V; air flow rate, 6 L/min)

Fig. 7(a)에 초기 페놀 농도 10.0 mg/L를 기준으로 하여 페놀 변화와 COD 변화를 나타내었다. 페놀은

Fig. 6(a)에 나타내었듯이 80 분에 97.6 %의 제거율을 나타내었으나 Fig. 6(b)에서 보듯이 UV₂₅₄는 0.026으로 나타나 반응 시작시의 UV₂₅₄ 흡광도인 0.049의 53 %를 나타내고 있다. 페놀이 분해되어도 완전 무기화되지 못하고 중간 분해산물이 존재하기 때문에 UV₂₅₄ 흡광도가 나타난다고 사료되었다. 페놀과 중간 분해산물의 완전 무기화를 확인하기 위하여 COD 측정하여 Fig. 7(b)에 나타내었다. 80 분의 반응시간에서 COD는 3.35 mg/L를 나타내어 초기 COD인 25.5 mg/L의 86.8 %만 제거되는 결과를 나타내었으며, 120 분의 시간이 경과한 후 97.6 %의 COD 제거율을 얻을 수 있었다. 페놀 제거보다는 COD 제거에 소요되는 시간이 긴 것은 페놀이 분해되면서 catechol, resorcinol 및 hydroquinone 등과 같은 중간 분해산물이 생성되고 이들이 다시 완전 분해되는 데 소요되는 시간이 더 필요한 것으로 사료되었다(Li 등, 2007). 김과 박(2009b)은 전기분해와 UV 조사에 의한 Rhodamine B 염료의 제거 실험에서 Rhodamine B 분해에 소요되는 시간보다 무기화에 해당하는 COD 제거에 몇 배의 시간이 더 소요된다고 보고하였다. 또한 박 등(2002)은 광촉매 시스템을 이용한 Rhodamine B 제거에서도 유사한 결과를 보고하였다. 본 연구와 타 연구자들의 결과를 비교할 때 플라즈마 공정뿐만 아니라 다른 고급산화 공정에서도 난분해성 물질처리시 COD의 느린 제거 현상은 흔히 관찰되는 현상으로 사료되었다. 페놀과 같은 난분해성 물질의 처리시 완전 처리를 관찰하기 위해서는 COD나 TOC를 관찰하여야 하지만 시간과 비용이 소요되기 때문에 간접적인 방법으로 반응 후반 후에 UV₂₅₄의 측정법을 사용하여도 될 것으로 사료되었다.

Fig. 7 (b)에 초기 페놀 농도 10.0 mg/L의 페놀과 COD 제거를 가-일차 반응식으로 표현하였다. 그림에서 보듯이 페놀과 페놀의 COD는 가-일차 반응식에 잘 맞는 것으로 나타났고(페놀, $R^2 = 0.9559$; COD, $R^2 = 0.9887$), 페놀의 제거속도 상수($k = 4.09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)가 페놀의 COD 제거속도($k = 2.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)보다 약 1.43배 빠른 것으로 나타났다.

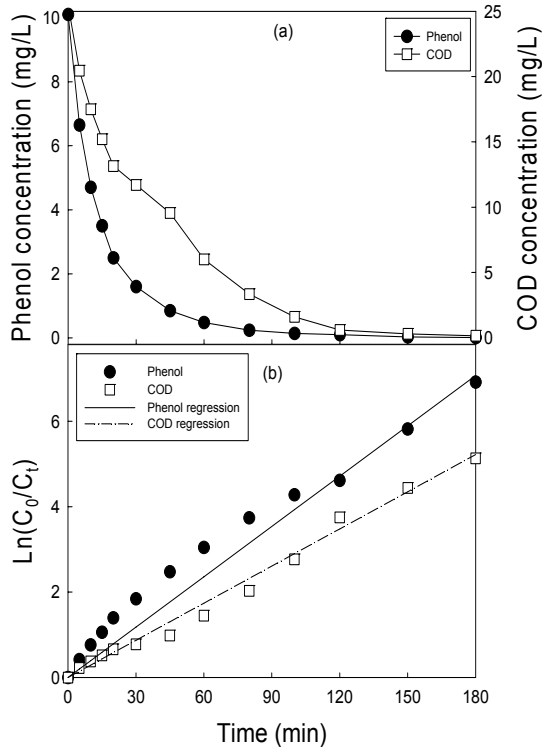


Fig. 7. Variation of phenol and COD of phenol with time(a) and degradation kinetics of phenol and COD of phenol in plasma system. (1st voltage, 140 V; air flow rate, 6 L/min)

4. 결론

본 연구는 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용하여 유전체에 공급하는 가스로 공기를 이용하여 대표적인 난분해성 물질인 페놀 처리에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 140 V까지 1차 전압이 증가함에 따라 페놀 제거율도 증가하였으며, 140 V이상의 1차 전압에서는 초기 반응속도와 잔류 페놀 농도가 유사하게 나타나 페놀 제거를 위한 최적 전압은 140 V인 것으로 사료되었다. 페놀의 분해경향을 간접적으로 파악하기 위하여 UV_{254} 의 변화를 고찰한 결과 반응시간이 경과하면서 UV_{254} 흡광도는 증가하여 최대치에 도달된 후 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 전압에 따른 UV_{254} 변화는 페놀 제거율과 유사한 경향을 나타내었다.

2) 공기 공급량이 3 ~ 7 L/min인 조건에서 공기 공급량이 3 L/min에서 6 L/min으로 증가하면서 초기 페놀 분해속도가 증가하였다. 최적 공기 공급량은 6 L/min으로 사료되었다. 공기 공급량에 따른 UV_{254} 흡광도 변화도 페놀 농도와 같은 경향을 나타내었다. 최적 공기 공급량 이상의 공기 공급량에서는 생성 산화제량이 일정해지기 때문에 최적 공기 공급량이 나타난다고 사료되었다.

3) pH가 산성에서 염기성으로 증가하면서 페놀 초기 분해속도가 크게 빨라지는 것으로 나타났다. 염기성 영역의 pH에서는 자가 분해되어 오존보다 산화전위가 높은 $\cdot OH$ 이 생성되어 $\cdot OH$ 가 분해에 참여하기 때문에 염기성 영역의 pH에서 페놀 제거율이 높다고 사료되었다.

4) 전기전도도 값을 4.16 $\mu S/cm$ (초순수) ~ 16.57 mS/cm (NaCl 10 g/L)까지 변화시켜 실험한 결과 전기전도도가 큰 변화에도 불구하고 페놀 제거율이 차이는 작아 전기전도도의 영향은 크지 않다고 사료되었다. 반면 NaCl이 첨가량이 증가할수록 최대 UV_{254} 흡광도는 증가하는 것으로 나타나고 반응 종결시 UV_{254} 흡광도에도 영향을 주는 것으로 나타났다.

5) 초기 페놀의 농도가 증가할수록 페놀 제거시간도 증가하고, UV_{254} 흡광도가 감소하는데 페놀 제거 이상의 시간이 소요된다고 사료되었다. 페놀 제거보다는 COD 제거에 소요되는 시간이 긴 것은 페놀이 분해되면서 중간 분해산물이 생성되고 이들이 완전 분해되는 데 소요되는 시간이 더 필요한 것으로 사료되었다. 페놀과 페놀의 COD 제거는 가-일차 반응식에 잘 맞는 것으로 나타났고, 페놀의 COD 제거속도보다 약 1.43배 빠른 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 대구대학교 2011년 교내연구비의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

김동석, 박영식, 2007, 불용성 전극을 이용한 Rhodamine B의 전기화학적 탈색, 한국물환경학회지, 23(3), 377-384.

- 김동석, 박영식, 2009a, 전기-펜톤 공정에 의한 페놀의 전기화학적 분해, 한국환경보건학회지, 35(3), 201-208.
- 김동석, 박영식, 2009b, 전기분해와 UV 조사에 의한 수중 Rhodamine B의 제거(2), 한국환경과학회지, 18(6), 667-674.
- 김동석, 박영식, 2011a, 수처리용 유전체장벽 플라즈마 반응기에 대한 기초 연구, 한국환경과학회지, 20(5), 623-630.
- 김동석, 박영식, 2011b, 수중 플라즈마 공정을 이용한 Rhodamine B 염료의 제거, 한국환경보건학회지 37(3), 218-225.
- 김성근, 손현석, 임종권, 김지형, 조정덕, 2010, 초음파와 UV에 의한 페놀 분해 특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, 32(7), 649-655.
- 박영식, 2004, UV/TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 안료의 광촉매 탈색, 박영식, 한국환경과학회지, 13(10), 921-928.
- 박영식, 나영수, 안갑환, 2002, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거, 환경위생학회지, 28(5), 59-64.
- 신인수, 최종봉, 이승목, 2004, UV/TiO₂ 광촉매 반응에 의한 페놀의 분해 특성, 한국물환경학회지, 20(5), 488-493.
- 윤석현, 2008, 하이브리드 수중플라즈마 토치의 방전특성 연구, 석사학위논문, 경남대학교.
- 이은주, 2005, 이온화가스에 의한 축산폐수 중 난분해성 물질 분해 특성, 박사학위논문, 전북대학교.
- 정재우, 박정욱, 박준식, 2010, 오존 접촉 반응기의 용존 오존 농도 및 페놀 분해에 미치는 운전변수의 영향, 대한환경공학회지, 32(3), 241-247.
- 조진오, 2008, 저온 플라즈마를 이용한 폐수 중의 유기물 분해에 관한 연구, 석사학위논문, 제주대학교.
- 조훈제, 이선미, 김정규, 정진호, 2004, 감마선 처리에 의한 페놀과 2,4,6-트리클로로페놀의 분해제거 비교 연구, 대한환경공학회지, 26(9), 965-969.
- 최석순, 염승호, 차형준, 1997, Fenton 처리에 의한 페놀의 분해 특성, 대한위생학회지, 2(2), 29-35.
- APH-AWWA-WPCE, 1995, Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Ed., APHA, Washington D.C.
- Chen, Y. S., Zhang, X. S., Dai, Y. C., Yuan, W. K., 2004, Pulse high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution, Sep. and Puri. Tech., 34, 5-12.
- Ha, D. Y., Cho, S. H., 2003, Comparison of UV/H₂O₂ and TiO₂ photocatalytic oxidation in the dyeing wastewater treatment efficiency, J. of KSEE., 25(9), 1123-1131.
- Hao, X., Zhou, M., Xin, Q., Lei, L., 2007, Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water, Chemosphere, 66, 2185-2192.
- Joo, D. J., Kim, J. Y., Shin, W. S., Lee, S. H., Kim, Y. H., Lee, J. D., Choi, S. J., 2002, Effect of protozoonation in drinking water treatment using polyamine flocculant, Environ. Eng. Sci., 7(4), 191-198.
- Jung, J. K., 2009, Generation apparatus and method on the water plasma torch with high-density, Korean Patent, 10-0924649.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Decolorization of Rhodamine B by Fenton, Fenton-like, and photo-Fenton-like oxidation, J of Environ. Heal. Sci., 33(2), 150-157.
- Kim, H. S., Hong, S. J., 2004, Surface treatment technology using low temperature/atmosphere pressure plasma, News & Information for Chemical Engineers, 17(4), 21-27.
- Li, J., Sato, M., Ohshima, T., 2007, Degradation of phenol in water using a gas-liquid phase pulsed discharge plasma reactor, Thin solid Films, 515, 4283-4288.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.-M., 1998, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, Appl. Catal. B: Environ., 18, 281-291.
- Merouani, D. R., Abdelmalek, F., Taleb, F., Martel, M., Semmound, A., 2011, Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/dye mixtures in the presence of inorganic salts, Arabian J. of Chem., In press.
- Sanada, A., Katzer, J. R., 1974, Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution, Ind. Eng. Chem. Funda., 13, 127-134.
- Shi, J., Bian, W., Yin, X., 2009, Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage discharge in water, J of Hazard. Mater., 171, 924-931.
- Uhm, H. S., 2006, Atmospheric plasma and its applications, Journal of the Korean Vacuum Society, 15(2), 117-138.

- Zhang, R., Wang, L., Wu, Y., Guan, Z., 2006, Bacterial decontamination of water by bipolar pulsed discharge in a gas-liquid-solid three-phase discharge reactor, IEEE Trans. on Plasma Sci., 34(4), 1370-1374.
- Zhang, R., Zhang, C., Cheng, X. X., Wang, L., Wu, Y., Guan, Z., 2007, Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma, J of Hazard. Mater., 142, 105-110.
- Zilli, M., Converi, A., Lodi, A., Del Borghi, M., Ferriolo, G., 1993, Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putita*, Biotechnol. Bioneg., 41(1), 693-699.