

순환식 유전체 장벽 플라즈마 반응기를 이용한 수중 페놀 처리

김동석 · 박영식*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 기초교육원

Degradation of Phenol in Water Using Circulation Dielectric Barrier Plasma Reactors

Dong-Seog Kim and Young-Seek Park*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Daegu, Korea

*Faculty of Liberal Education, Daegu University, Daegu, Korea

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study was evaluating the applicability of the circulation dielectric barrier plasma process (DBD) for efficiently treating non-biodegradable wastewater, such as phenol.

Methods: The DBD plasma reactor system in this study consisted of a plasma reactor (discharge, ground electrode and quartz dielectric tube, external tube), high voltage source, air supply and reservoir. Effects of the operating parameters on the degradation of phenol and UV_{254} absorbance such as first voltage (60-180 V), oxygen supply rate (0.5-3 l/min), liquid circulation rate (1.5-7 l/min), pH (3.02-11.06) and initial phenol concentration (12.5-100 mg/l) were investigated.

Results: Experimental results showed that optimum first voltage, oxygen supply rate, and liquid circulation rate on phenol degradation were 160 V, 1 l/min, and 4.5 l/min, respectively. The removal efficiency of phenol increased with the increase in the initial pH of the phenol solution. To obtain a removal efficiency of phenol and COD of phenol of over 97% (initial phenol concentration, 50.0 mg/l), 15 min and 180 minutes was needed, respectively.

Conclusions: It was considered that the absorbance of UV_{254} for phenol degradation can be used as an indirect indicator of change in non-biodegradable organic compounds. Mineralization of the phenol solution may take a relatively longer time than that required for phenol degradation.

Keywords: dielectric barrier plasma, phenol, UV_{254} , COD

I. 서 론

산업 구조가 다양화되고 산업이 발달됨에 따라 기존의 생물학적 분해방법으로는 잘 처리되지 않는 난분해성 유기오염 물질의 발생량이 증가하고 있으며, 이러한 물질들은 인체 및 환경에 미치는 유해성이 높은 것으로 알려져 있다.¹⁾ 페놀은 벤젠의 수소 원자

가 수산기로 치환된 히드록시 화합물로 종래에는 나일론의 원료인 카프로락탐 제조용으로 다량 소비되었으나, 최근에는 각종 페놀수지의 원료로서의 사용량이 증가하고 있고, 방부, 소독제 및 염료 등의 원료로 널리 사용되고 있다.²⁾ 페놀은 석유 및 석탄정제, 의약, 플라스틱 및 합성수지와 같은 석유화학 공정, 목재 보존처리, 금속 코팅, 염색, 펄프 및 종이

†Corresponding author: Faculty of Liberal Education, Daegu University, Daegu 712-714, Korea, Tel: +82-53-850-4571, Fax: +82-53-850-4369, E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

Received: 12 March 2012, Revised: 26 April 2012, Accepted: 7 May 2012

제조 및 폐놀수지 공장 등 산업 전반에 걸쳐 배출되고 있는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 인간에 대한 폐놀의 직접 발암작용에 관한 연구는 진행 중이지만 미국 EPA(Environmental Protection Agency) 및 유럽 연합에서는 유해물질로 분류하고 있고, 우리나라 및 여러 국가에서는 폐놀의 강한 독성 및 인체에 미치는 영향 때문에 폐놀 및 그 화합물을 특정유해물질로 지정하고 있다.⁴⁾

폐놀은 수계에 유입될 경우 0.005 mg/l의 극히 낮은 농도에서도 폐놀 특유의 불쾌한 냄새를 일으킨다. 특히 상수 원수의 정수시 염소와 결합하여 독성과 악취가 더욱 강한 클로로페놀을 형성하기 때문에, 음용할 때 인체에 나쁜 영향을 주게 된다. 적은 농도의 폐놀에 노출되어도 신경자극·마비 증상과 같은 중추신경계 장애 혹은 복통·구토와 같은 소화기 장애를 일으킬 수 있으며 수생태계에도 심각한 영향을 줄 수 있다.⁵⁾ 따라서 우리나라에서는 먹는 물 수질기준에서는 0.005 mg/l 이하로 규제하고 있고 세계보건기구(WHO)의 가이드라인은 0.01~0.3 mg/l로 규정하고 있다.⁶⁾ 수 환경에 노출된 폐놀은 일반적인 하·폐수 처리방법에 의해 제거되기 어려운 실정이며, 이에 따라 새로운 처리 기술의 개발이 필요하다.⁷⁾

난분해성 유기물질을 처리하기 위하여 OH라디칼, 오존 등을 포함하는 물리·화학적 활성인자들을 생성시켜 수중 유기화합물을 CO₂나 H₂O 등의 무해한 화합물로 분해하는 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)이 개발되고 적용되고 있다.²⁾ 최근 개발되어 적용되고 있거나 개발 중인 고도산화공정은 펜톤 산화공정, H₂O₂/UV, 오존/UV, 전자빔, 광촉매, 전기분해, 초음파 및 플라즈마 공정 등을 들 수 있다.^{1,8-10)}

대기 중이나 수중에서 고전압을 방전시키는 플라즈마 기술은 광범위한 산업적응용 분야에 적용되어 왔다. 환경분야에서는 전기 방전을 이용한 오존 발생기, 전기 집진기 및 유해 폐기물 처리를 위한 고온 플라즈마 공정을 예로 들 수 있다.¹¹⁾ 비교적 최근부터 연구·개발되고 있는 플라즈마 공정은 대기 오염물질 또는 수질오염물질을 제거하기 위해 높은 에너지의 전자를 이용한 저온 플라즈마(non-thermal plasma) 공정이다. 저온 플라즈마 공정은 마주하는 전극 사이에 고전압을 인가하여 코로나 방전(corona,

아크 방전이 일어나기 직전 상태)을 일으켜 얻어지는 플라즈마로 음극에서 방출되는 전자가 두 전극 사이에 존재하는 가스 분자들에 충돌하여 가스 분자를 이온화시켜 발생한다. 저온 플라즈마는 electron beam 조사나 electrical discharge에 의해 발생한다.¹²⁾ 저온 플라즈마 공정은 전체 매체를 가열하지 않는 조건에서 질량이 가벼운 전자들을 가속시켜 그 활성화 에너지를 이용하기 때문에 에너지 효율성이 높은 것으로 알려져 있다. 저온 플라즈마 공정은 주로 코로나 플라즈마나 DBD 플라즈마(dielectric barrier discharge plasma)를 이용한다. DBD 플라즈마 공정은 유전체가 전극 사이에 삽입되어 있는 플라즈마 공정으로 보통 교류(AC)를 사용하며, 코로나 플라즈마는 직류(DC)를 사용한다.¹³⁾

또한 다양한 물리, 화학적 공정에 의해 자외선, shock wave 및 ·OH, ·H, ·O, ·O₂⁻, ·HO₂, H₂O₂와 O₃ 등과 같은 라디칼 및 화학적 활성종들이 생성된다.^{14,15)} 저온 플라즈마 공정 중 대기 오염물질 제거를 위한 기상 방전 공정은 다양한 연구자들이 연구 경험을 축적 하였지만 수상 방전 공정의 경우 국내 연구는 거의 시작 단계에 머물러 있다.^{9,14)}

본 연구에서는 수중의 오염물질 제거를 위한 수중 플라즈마 공정의 적용을 위하여 폐놀을 분해 대상 물질로 하여 순환식 유전체 방전 플라즈마 공정에서 폐놀 처리에 미치는 운전인자의 영향에 대해 고찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료 및 실험 방법

실험에 사용한 플라즈마 반응기 시스템의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 시스템은 플라즈마 반응기(방전 전극, 유전체, 외부 유리관 반응기 및 접지 전극으로 구성), 전원 공급장치(1차 전원장치인 슬라이드와 고전압 장치인 네온트랜스로 구성), 산소 펌프 및 저장소(순환펌프와 저장조로 구성) 등 크게 네 부분으로 나누어진다. 플라즈마 반응기는 내경이 30 mm이고 반응 높이는 30 cm이었다. 방전 전극(내부 전극)은 재질이 티타늄인 봉 형 전극이고 전극 두께는 2 mm이었다. 접지 전극(외부 전극)은 재질이 티타늄인 지름이 1 mm인 스프링 형이며 유전체는 두께가 1 mm, 내경이 7 mm인 석영관을 사용

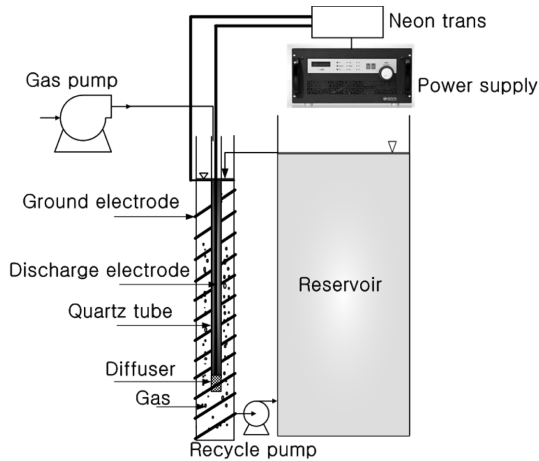


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

하였다. 반응기에 주입하는 가스로는 산소를 사용하였으며 산소 펌프에서 발생한 산소를 rotameter를 이용하여 유량을 조절한 뒤 공급하였다. 플라즈마 반응기의 처리 용량이 적기 때문에 순환 펌프를 이용하여 플라즈마 반응기에서 반응한 반응물을 용량이 큰 저장조로 이송하였으며 저장조에서는 중력에 의해 반응기로 다시 유입된다. 따라서 페놀 용액은 반응기 → 저장조 → 반응기로 순환되면서 처리된다. 공급장치로 전원에서 공급되는 교류의 전압을 변화시켜주는 1차 전원인 슬라이다스와 2차 전원으로는 주파수가 20 kHz이고 15 kV의 고전압을 인가할 수 있는 네온트랜스를 이용하였다.

2. 분석 및 측정

페놀 농도 분석은 HACH DR 2800 spectrophotometer를 이용하여 500 nm에서 standard methods의 direct photometric method에 의해, COD는 중크롬산칼륨법에 의해 측정하였으며, standard methods에 준하여 측정하였다.¹⁶⁾ UV₂₅₄의 측정은 UV-Vis spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 254 nm에서 흡광도를 측정하였다.

III. 결 과

1. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 1차 전압의 영향

페놀 초기농도를 50 mg/l로 고정한 뒤 초기 운전 조건으로 액체 순환 유량을 4.5 l/min, 산소 공급 유

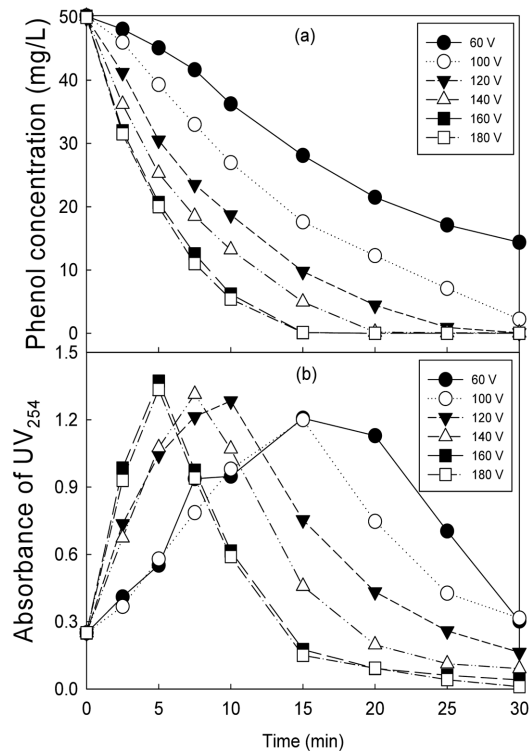


Fig. 2. Effect of primary voltage on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation.

량을 1.0 l/min으로 유지하였다. 15 kV 네온트랜스에 공급하는 1차 전압을 60~180 V로 변화시켜 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 변화에 미치는 1차 전압의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 고가의 고전압 전원장치 대신 사용한 네온트랜스는 15 kV의 일정한 고전압을 인가할 수 있으며 네온트랜스에 전원을 공급하는 슬라이다스의 출력을 조절할 경우 네온트랜스를 통하여 공급되는 고전압의 출력이 조절될 수 있다. 즉, 1차 전압의 변화에 따라 출력 전압인 고전압이 변화한다. 본 실험에 사용한 네온트랜스는 220 V에서 15 kV의 출력을 가지며 1차 전압이 60 V인 경우는 출력 전압인 고전압은 3.4 kV를 나타낸다.⁷⁾

Fig. 2(a)에서 보듯이 1차 전압이 60 V에서 160 V로 증가될 때 페놀 분해율이 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 140 V에서는 반응 30분 후 잔류 페놀 농도는 0.05 g/l, 160 V와 180 V에서는 반응 20분에 잔류 페놀 농도가 0.0 mg/l로 나타나 빠른 시간 내에 페놀이 제거되는 것으로 나타났다. 추후 실험

에서는 페놀 제거의 경우 실험 시간으로 20분으로 조절하였다.

UV₂₅₄ 흡광도는 정수공정과 폐수처리 공정에서 난분해성 유기물질의 존재와 분해정도를 나타내는 간접적인 지표로 사용된다.^{17,18)} 일부 유기화합물은 이산화탄소로 직접 전환되지만 페놀과 같은 물질은 일부는 formic acid, oxalic acid, catechol, resorcinol, hydroquinone 등과 같은 중간분해산물을 거쳐 산화되기 때문에 페놀 제거가 직접적인 COD 제거를 의미하지는 않는다.¹⁹⁾

본 연구에서는 유기물 분해 과정을 고찰하기 위하여 수중 잔류 유기물의 간접지표로써 측정이 쉬운 UV₂₅₄ 흡광도를 측정하여 고찰하였다.

Fig. 2(b)는 1차 전압의 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 초기 페놀농도가 50 mg/l일 때 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 0.25로 나타났고, 반응시간이 경과하면서 UV₂₅₄ 흡광도가 증가하였다 감소하는 경향을 나타내었다. 전압이 60 V인 경우 UV가 첨두(peak)에 도달되는 시간이 가장 느렸으며, 흡광도가 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 1차 전압이 증가할수록 첨두에 도달되는 시간이 빨라졌으며, 최종 흡광도도 감소하는 것으로 나타났다. 160 V와 180 V에서의 UV 흡광도는 상승과 하강 경향이 유사하게 나타나 페놀 농도 감소와 같이 UV₂₅₄ 흡광도 감소도 최적 1차 전압은 160 V로 사료되었다.

2. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 산소 공급량과 액체 순환 유량의 영향

직류 펄스 전원을 인가하는 펄스 코로나 플라즈마 공정의 경우 접지 전극과 방전 전극이 수중에 동시에 함침되어도 플라즈마가 발생하고 가스의 공급은 선택적이지만,^{20,21)} 본 연구와 같이 교류 전원을 사용하고 네온트랜스를 이용하는 경우 플라즈마의 발생을 위해서는 유전체 내부로 공기나 산소 등의 가스를 공급하여 유전체 내부의 절연을 유지해주어야 한다.⁹⁾

오존이나 과산화수소와 같은 산소계 산화제 생성율이 높은 산소를 공급 가스로 산소를 선정하여,²²⁾ 공급 유량이 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 감소에 미치는 영향을 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다.

산소 공급량이 0.5 l/min에서는 반응 20분 후 잔류 페놀 농도가 5.2 mg/l을 나타내었으며, 1 l/min으로 증가하면서 페놀 분해속도가 증가하는 것으로 나

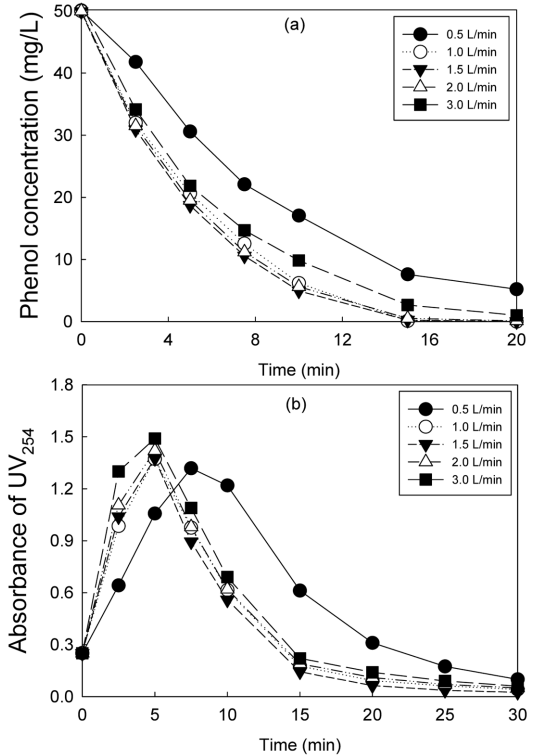


Fig. 3. Effect of oxygen flow rate on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation.

타났다. 산소 공급량이 1.5 l/min에서는 1.0 l/min보다 페놀 분해가 높지만 그 차이는 무시할 정도이었으며 2 l/min에서는 페놀 분해가 1.5 l/min보다 감소하는 것으로 나타났다. 3 l/min에서는 페놀 분해가 저해를 받는 것이 나타났다.

Fig. 3(b)에 산소 공급량에 따른 UV₂₅₄ 흡광도를 나타내었다. UV₂₅₄ 흡광도 감소 경향은 페놀 분해와 같은 경향을 나타내었다. 산소 공급량이 0.5 l/min에서는 UV₂₅₄ 흡광도는 7.5분에 1.32까지 증가하였다 감소하였다. 산소 공급량이 1 l/min에서는 5분에 흡광도가 1.37까지 증가하였다 감소하는 경향을 나타내었다. 산소 공급량이 1.5 l/min 이상에서는 UV₂₅₄ 흡광도가 증가하는 것으로 나타났고 0.5 l/min을 제외하고 3 l/min의 흡광도 값이 큰 것으로 나타났다.

본 플라즈마 반응기 시스템의 구조상 플라즈마 반응기의 반응 부피가 작기 때문에 순환 펌프를 사용하여 순환시키는 구조이다. 저장조로 순환되는 순환 유량이 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을

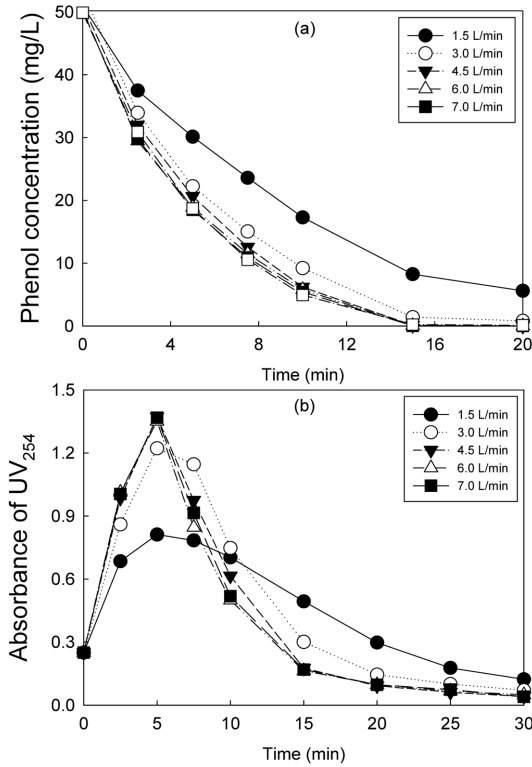


Fig. 4. Effect of liquid circulation rate on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation.

고찰하기 위하여 순환 유량을 1.5~7.0 l/min으로 변화시켜 실험하여 Fig. 4에 나타내었다.

순환 유량이 1.5 l/min에서는 초기 분해속도가 느리고 20분후 반응 종결시 페놀농도가 5.6 mg/l로 나타났다. 순환 유량이 1.5 l/min에서 3.0 l/min으로 증가하면서 페놀 농도감소가 빨라졌으며, 4.5 l/min이 되면서 농도 감소폭이 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에서 보듯이 순환 유량이 1.5에서 3.0 l/min으로 증가하면서 침투 흡광도 값이 증가하는 것으로 나타났고, 4.5 l/min 이상의 순환 유량에서는 흡광도 곡선이 거의 일치하는 것으로 나타났다.

3. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 pH의 영향

수용액의 pH는 플라즈마 반응에서 유기 오염물질의 제거에 영향을 줄 수 있다. Fig. 5에 수용액의 pH가 3.02~11.06인 조건에서 pH가 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 나타내었다. pH 7을 기준으로 pH가 산성으로 갈수록 초기 분해속도가 느려

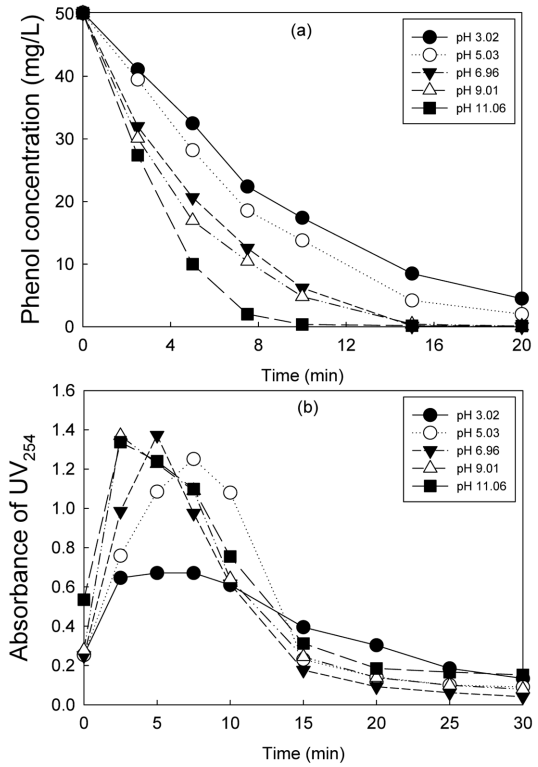


Fig. 5. Effect of pH on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation.

지고 반응 종결시 잔류 페놀 농도도 증가하는 경향을 보였다. pH가 염기성인 경우 pH 7보다 초기 분해속도가 증가하고 반응 종결시간도 빨라지는 것으로 나타났다.

Fig. 5(b)의 UV₂₅₄ 흡광도의 경우 pH 7에 비해 pH 3.02에서는 침투 흡광도 값이 감소하였으며, 최종 흡광도 값이 증가한 것으로 나타났다. pH가 5로 증가하면서 침투 흡광도 값이 증가되었으며 pH 7이상에는 침투 흡광도 값이 유사한 것으로 나타났다.

침투 흡광도 값이 나타나는 시간은 pH 3.02와 5.03은 7.5분, pH 7은 5분, pH 9.01과 pH 11.06은 2.5분으로 나타나 pH가 중간분해산물의 생성 시간에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

4. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 초기 페놀 농도의 영향

초기 페놀농도를 12.5~100.0 mg/l로 변화시키면서 초기 페놀농도가 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치

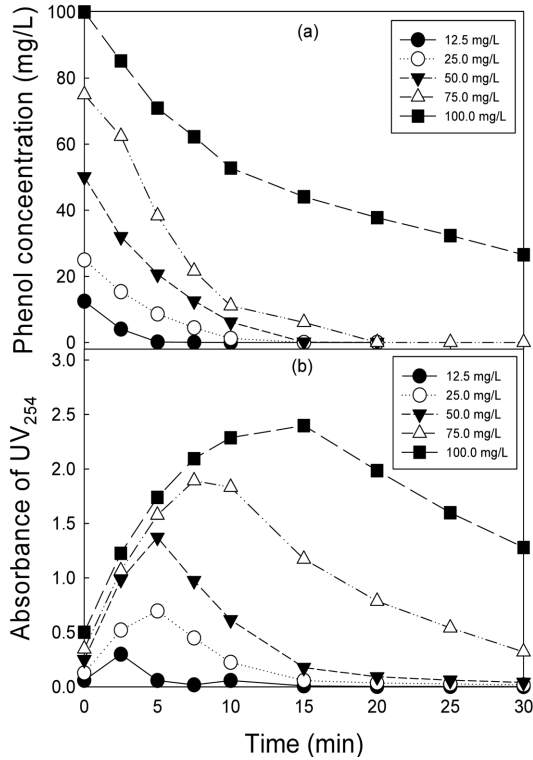


Fig. 6. Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation.

는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 초기 페놀농도가 12.5 mg/l인 경우는 10분, 25.0 mg/l인 경우 15분, 50.0 mg/l은 20분, 75.0 mg/l은 20분에 페놀이 100% 제거되었고, 100.0 mg/l의 경우는 30분의 반응시간 후 73.5%의 페놀이 제거되는 것으로 나타났다.

초기 UV₂₅₄ 흡광도는 페놀 농도의 증가에 따라 증가하였다. 침투 UV₂₅₄ 흡광도는 페놀 농도 증가에 따라 증가하였으며, 침투 UV₂₅₄ 흡광도가 나타나는 시간은 초기 페놀농도가 12.5 mg/l에서는 2.5분이었으나 75.0 mg/l에서는 10분, 100.0 mg/l에서는 15분에 나타났다. 초기 페놀농도가 50.0 mg/l까지 대부분의 UV₂₅₄ 흡광도가 감소되는 것으로 나타났다. 초기 페놀농도가 75.0 mg/l에서는 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 0.348이지만 반응 30분 후 최종 흡광도는 0.321로 나타나 중간분해산물 분해에 시간이 더 소요되어야 할 것으로 사료되었다. 또한 100.0 mg/l의 경우는 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 0.501, 반응 30분 후 1.28로 나

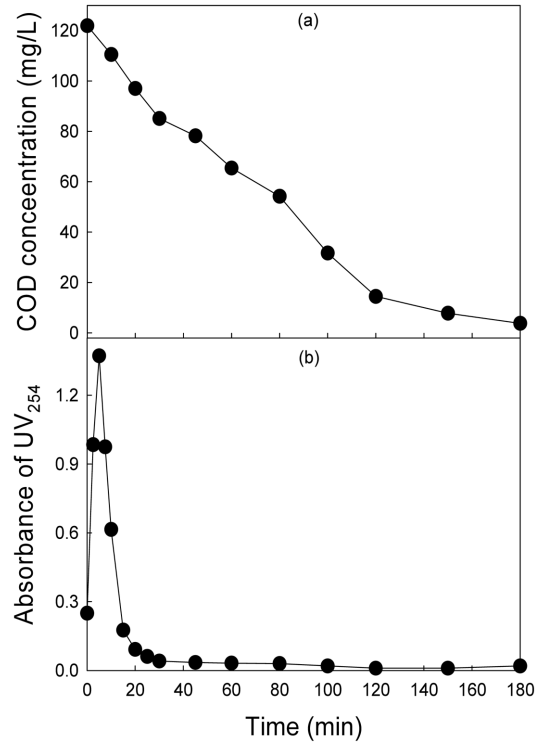


Fig. 7. Variation of COD of phenol and UV₂₅₄ with time.

타났다. 반응 30분은 미처리된 페놀과 침투 흡광도가 나타난 지 15분에 지나지 않아 생성된 중간분해산물의 농도가 높기 때문에 UV₂₅₄ 흡광도가 초기 흡광도보다 높은 상태인 것으로 사료되었다.

페놀이 빠른 시간 내에 분해 되는 것으로 나타났지만 유기물의 간접지표인 UV₂₅₄ 흡광도를 고찰한 결과 UV₂₅₄ 흡광도는 페놀 농도 보다는 느리게 감소하는 것으로 나타났다. 페놀의 완전 무기화를 확인하기 위하여 페놀 농도를 50 mg/l로 선정하여 페놀의 COD와 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 페놀의 초기 COD는 122 mg/l로 나타났고 반응 120분까지는 거의 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다. 반응 180분 후 COD 농도는 3.8 mg/l로 나타나 96.9%의 제거율을 나타내었다. UV₂₅₄ 흡광도는 0.25에서 5분에 1.372로 침투 흡광도를 나타낸 후 20분까지 빠르게 감소되어 0.092로 감소되었다. 20분 이후 흡광도는 서서히 감소하여 180분에는 0.01로 감소하였다.

IV. 고 찰

1차 전압이 증가하면 출력 전압인 고전압이 증가하므로 폐놀 농도 감소가 증가하는 것으로 나타났다. 160 V(고전압, 10.6 kV)와 180 V(고전압, 12.0 kV)의 1차 전압에서는 초기 폐놀감소 차이와 잔류 폐놀 농도의 차이가 크지 않아 폐놀 제거를 위한 최적 1차 전압은 160 V인 것으로 사료되었다. Zhang 등²³⁾은 삼상 플라즈마 반응기를 이용한 아조 염료 제거에서 적용 전압이 50 kV에 이르기까지 반응속도 상수가 증가하지만 50 kV 이상에서는 플라즈마 채널에서 부분적인 온도 상승 때문에 오존과 같은 생성량이 감소하여 반응속도 상수가 감소한다고 보고하였다. 김과 박²⁴⁾은 본 반응기와 유사한 유전체 방전 플라즈마 반응기에서 Rhodamine B 제거 실험에서 최적 1차 전압이 160 V로 나타났다고 보고하였다. 타 연구와 같이 폐놀 제거에서도 최적 전압이 존재하는 것으로 나타났다.

1차 전압이 60 V의 경우 UV₂₅₄ 흡광도는 15분에 1.21까지 증가하였다 감소하여 30분에는 0.3으로 나타나 초기 UV₂₅₄ 흡광도보다 높은 것으로 나타났다. 1차 전압이 증가할수록 침투에 도달되는 시간이 감소하였으며, 침투에서의 흡광도 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 농도가 계속 감소하는 폐놀 농도와는 다르게 UV₂₅₄ 흡광도는 1차 전압과는 관계없이 증가하였다 감소하는 패턴을 보였다. 반응 초기의 UV₂₅₄ 흡광도 증가는 폐놀이 분해 되면서 무기화가 바로 진행되지 않고 중간분해산물이 생성되면서 중간생성물의 생성을 나타낸다고 사료되었다. 반응 초기에는 다양한 중간분해산물의 생성에 따라 UV₂₅₄ 흡광도 값이 증가하지만 중간분해산물이 감소되면서 UV₂₅₄ 흡광도 값이 감소한다고 사료되었다. 60 V와 80 V의 경우 잔류 폐놀이 검출되고 UV₂₅₄ 흡광도 값도 높은 것으로 나타났다. 반응 20분 만에 잔류 폐놀 농도가 0 mg/l로 나타났던 160 V의 경우 20분의 흡광도 값은 0.092(UV₂₅₄ 제거율: 63.2%), 30분에서도 0.041(UV₂₅₄ 제거율: 83.6%)로 나타나 완전 무기화를 의미하는 COD나 TOC 값을 측정하지 않아도 무기화 정도를 어느 정도 예측할 수 있는 것으로 사료되었다. 또한 160 V와 180 V에서의 UV₂₅₄ 흡광도 경향이 유사하게 나타나 폐놀 제거 경향과 유사한 것으로 나타났다.

산소 공급량이 0.5~3 l/min에서 가장 높은 폐놀 제거율을 얻을 수 있는 산소 공급량은 1.5 l/min이었지만 1 l/min과 오차 범위에서 차이를 보여 폐놀 제거를 위한 최적 산소 공급량은 1 l/min으로 사료되었다. Chen 등²⁵⁾은 펄스 플라즈마를 이용한 폐놀처리에서 산소 공급량이 증가하면 OH, O, H 라디칼 밀도가 증가하여 폐놀 제거율이 증가한다고 보고하였다. 그러나 Chen 등²⁵⁾의 연구는 산소 20 ml/min과 400 ml/min에서 실험한 자료라 최적 조건을 나타내기 어렵다고 사료되었다. 반면 Sato 등²⁶⁾은 본 실험에 사용한 반응기 형태와 다른 기-액 하이브리드 플라즈마 반응기에서 기상 중에 공기를 0~35 l/min으로 공급할 때 공기 공급의 증가는 기상에서 발생한 산화제가 액상에 도달되어 용해되기 전에 배출되기 때문에 공기 공급량이 증가하면 폐놀 분해가 감소된다고 보고하였다. Li 등²²⁾은 오존 생성에 대한 최적 공급량이 존재하기 때문에 폐놀 제거에 대한 최적 공기 공급량이 존재한다고 하였다.

Zhang 등²³⁾은 삼상 플라즈마 반응기에서 공기 유량이 8.3~16.6 l/min인 조건에서 최적 공기 공급량이 존재하는데, 초기에는 공급 공급량이 증가하면 더 많은 산화제가 발생하지만 일정 공급량 이상에서는 다량의 공기 기포로 인해 산화제의 체류시간이 짧아지기 때문에 최적 공기 공급량이 존재한다고 보고하였다.

타 연구자들의 결과와 본 연구결과를 비교할 때 실험 시스템과 가스 공급량 및 가스의 종류가 달라 정확한 비교는 어렵지만 기상에서 산화제를 발생시켜 액상으로 용해시키는 기-액 하이브리드 시스템을 제외하면 최적 산소 공급량까지는 산화제 발생량이 증가하여 분해율이 증가하지만 최적 공급량 이상에서는 다량의 기포로 인해 산화제의 체류시간이 감소되고, 이것이 추가 발생하는 산화제 량을 상쇄시키기 때문에 최적 산소 공급량이 존재하고 이에 따라 최적 폐놀 제거율이 얻어진다고 사료되었다.

UV₂₅₄ 흡광도를 나타낸 Fig. 3(b)에서도 산소 공급량이 1.5 l/min인 경우의 UV₂₅₄ 흡광도가 가장 낮게 나타났으나 1 l/min과 거의 유사하게 나타나 UV₂₅₄ 흡광도 제거 면에서도 최적 산소 공급량은 1 l/min으로 사료되었다.

액체 순환을 위해 펌프로 액체를 반응기에서 저장조로 유입시키는 경우 방전수만 유입되는 것이 아니

라 플라즈마 반응기 밖으로 유출된 산소 중 일부도 함께 혼합되어 저장조로 유입된 후 저장조의 물을 거쳐 대기 중으로 방출되기 때문에 플라즈마 반응에 의해 생성된 산화제를 함유한 산소에서 수용액으로의 물질전달이 증가하여 용존되는 산화제 양이 증가하고 폐놀 제거율도 증가하지만 일정 순환 유량이상에서는 물질전달속도 증가량이 적어지지 때문에 최적 순환 유량이 존재하는 것으로 사료되었다.

Fig. 4(b)에 나타낸 UV₂₅₄ 흡광도 그림에서도 순환 유량이 낮은 경우 침투 UV₂₅₄ 흡광도가 낮고 반응 후반부의 흡광도 값이 높게 나타난 것도 이와 같은 이유 때문이라고 사료되었다.

Fig. 5에서 보듯이 플라즈마 공정에서는 pH가 증가할수록 폐놀의 초기 분해속도가 증가하고 반응 종결시간도 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 산성에서 운전하는 펜톤 공정과는 정반대의 결과를 나타내었으며,²⁷⁾ 산성 영역에서의 유기물 제거능력이 우수한 전기분해 반응과는 다르게 나타났다.²⁸⁾

정²⁷⁾은 오존을 이용한 침출수 처리에서 오존 발생기를 통해 발생하는 오존은 낮은 pH에서는 안정적으로 유지되며, pH가 증가할수록 자가 분해 되어 OH 라디칼이 많이 발생되어 침출수의 처리효율이 높다고 보고하였다. 유전체 장벽 방전 메커니즘을 이용하는 오존 발생장치의 원리³⁰⁾와 오존 분해 공정을 종합해볼 때 플라즈마 반응은 펜톤 산화나 전기분해 반응과는 달리 염기성 영역에서 처리율이 높은 오존 관련 산화반응과 관계가 있는 것으로 사료되었다. Zhang 등²¹⁾은 플라즈마 반응기를 이용한 아조 염료 처리에서 높은 pH에서 오존 분해에 의해 OH 라디칼 생성량이 증가하며, OH 라디칼의 산화 전위(oxidation potential)는 2.80 V이고 오존의 산화 전위는 2.07 V로 오존에 의한 직접 분해보다는 OH 라디칼에 의한 분해 속도가 빠르다고 보고하였다. 따라서 플라즈마 반응에서의 반응과 관련한 사항은 오존 산화작용 원리에 대한 접근이 필요하다고 사료되었다.

Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 pH 3.02에서 UV₂₅₄ 흡광도 그림은 폐놀 분해 경향과 잘 일치하는 것으로 나타났다. pH가 증가할수록 UV₂₅₄ 흡광도가 침투에 도달되는 시간이 빨라져 반응속도가 증가한다는 것을 간접적으로 알 수 있었다. pH 3의 초기 UV 흡광도는 0.255, pH 9.01은 초기 UV₂₅₄ 흡광도가 0.278로, pH 11.06은 0.535로 초기 흡광도가 0.250

인 pH 7보다 높게 나타났다. 이는 pH 조절을 위해 첨가한 NaOH와 H₂SO₄ 때문에 흡광도가 높아지는 것으로 사료되었다. pH 7과 pH 11.06의 UV₂₅₄ 흡광도에서 반응 후반부의 UV₂₅₄ 흡광도가 pH 11.06에서 높게 나온 것은 pH 조절을 위해 첨가한 물질의 영향 때문인 것으로 사료되었다.

폐놀 농도가 1.25~100.0 mg/l로 변화시켰을 때 75.0 mg/l까지는 반응 30분 내에 폐놀이 완전 분해 되는 것으로 나타났고 UV₂₅₄ 흡광도 제거에는 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다. UV₂₅₄ 흡광도는 수중 난분해성 유기물질을 나타내는 간접지표로 폐놀 농도 감소보다 서서히 감소되는 것으로 나타났고 침투에 도달된 후 감소 정도를 보면 대략적인 분해 경향을 알 수 있었다. 그러나 완전 무기화를 의미하는 것이 아니기 때문에 COD를 측정하여 Fig. 7에 COD와 UV₂₅₄ 흡광도를 나타내었다. Fig. 6에 나타내었듯이 폐놀은 20분 만에 제거되었고, UV₂₅₄ 흡광도는 30분에 83.6%가 제거되었지만 COD는 20분에는 20.5%, 30분에는 30.2%만 제거되었고 180분 후에는 96.9%가 제거되었다. 따라서 UV₂₅₄ 흡광도는 전체 유기물의 경향을 나타내기 보다는 침투 흡광도에 도달한 뒤에 감소하는 대략적인 유기물의 변화 경향을 알 수 있고, 대략적인 폐놀 분해 경향을 알 수 있는 간접적인 지표로 사용할 수 있지만 완전 무기화의 지표로는 사용하기 힘든 것으로 사료되었다. Wang 등³¹⁾은 플라즈마+광촉매를 이용한 폐놀 처리에서 폐놀의 3가지 주요 중간분해산물로 catechol, hydroquinone, benzoquinone 등이 생성되며, 폐놀이 빠르게 분해되지만, 이들 중간분해산물이 반응 20~40분 사이에 생성된 후 감소하기 때문에 최종 분해에 시간이 더 소요된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 폐놀 농도의 빠른 감소에도 불구하고, COD 완전 감소에는 긴 시간이 소요되어 더 많은 에너지가 필요한 것으로 나타났다. 이와 같은 시간 지연현상은 플라즈마를 이용한 폐놀 처리에서는 물론, 염료 처리에서 염료의 색도 감소와 COD 감소에 대한 시간 지연 등 타 연구자의 난분해성 물질처리 공정에서 보고된 바와 같은 결과를 얻었다.^{23,25)}

V. 결 론

순환식 유전체 장벽 방전 플라즈마 난분해성 물질

인 페놀 분해와 유기물의 간접지표인 UV₂₅₄ 흡광도 변화에 미치는 운전인자의 영향에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 160 V 이상의 1차 전압에서는 초기 분해속도와 잔류 페놀 농도가 유사하게 나타나 페놀 제거를 위한 최적 전압은 160 V인 것으로 사료되었다. UV₂₅₄ 흡광도는 반응 초기에 빠르게 증가하여 첨두에 도달된 뒤 감소하는 것으로 나타났다. 1차 전압에 따른 UV₂₅₄ 변화도 페놀 제거율과 유사한 경향을 나타내었다.

2) 페놀 농도와 UV₂₅₄ 흡광도를 고찰한 결과 페놀 제거를 위한 최적 산소 공급량은 1 l/min으로 사료되었다. 최적 공급량까지는 산화제 발생량이 증가하여 페놀 분해율이 증가하지만 그 이상의 공급량에서는 다량의 기포 발생으로 인해 산화제의 체류시간 감소가 추가 발생하는 산화제량을 상쇄시켜 최적 산소 공급량이 존재한다고 사료되었다. 페놀 분해와 흡광도 곡선으로 볼 때 최적 액체 순환 유량은 4.5 l/min으로 사료되었다. 액체 순환 유량이 증가할수록 생성된 산화제를 함유한 산소에서 수용액으로의 물질전달이 증가하여 용존되는 산화제 양이 증가하고 페놀 제거율도 증가하지만 일정 순환 유량이상에서는 물질전달속도 증가량이 적어지기 때문에 최적 순환 유량이 존재하는 것으로 사료되었다.

3) pH가 염기성으로 증가할수록 페놀의 초기 분해속도가 증가하고 반응 종결시간도 줄어드는 것으로 나타났다. pH가 증가할수록 UV 흡광도가 첨두에 도달되는 시간이 빨라져 반응속도가 증가한다는 것을 간접적으로 알 수 있었다.

4) 초기 페놀의 농도가 증가할수록 페놀 제거시간과 UV₂₅₄ 흡광도 감소 시간도 증가하는 것으로 나타났다. 초기 페놀농도가 50 mg/l에서 페놀은 20분 만에 제거되었으나 중간분해산물의 생성과 분해에 소요되는 시간이 많아 COD 제거는 9배 이상의 시간이 소요되었다. UV₂₅₄ 흡광도는 대략적인 페놀 분해 경향을 알 수 있는 간접적인 지표로 사용할 수 있지만 완전 무기화의 지표로는 사용하기 힘든 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. Jung JW, Park JW, Lee CS. Effects of operating

parameters on dissolved ozone and phenol degradation in ozone contact reactor. *J Korean Soc Environ Eng.* 2010; 32(3): 241-247.

2. Kim SJ, Gwak GD, Won CH. The study on the phenol removal characteristics by using AOP processes. *J Korean Soc on Wat Qual.* 2010; 26(2): 303-310.

3. Kang JW. Application of water treatment of advanced oxidation processes (AOP). *Journal of Environmental Hi-technology.* 1994; 2(1): 5-15.

4. Kim SK, Son HS, Im JK, Kim JH, Zoh KD. A study on the characteristics of sonication combined with UV in the degradation of phenol. *J Korean Soc Environ Eng.* 2010; 32(7): 649-655.

5. Wikipedia. Phenol. Available: <http://ko.wikipedia.org/wiki/%ED%8E%98%EB%86%80> [accessed 10 March 2012].

6. Kim DS, Park YS. Electrochemical degradation of phenol by electro-Fenton process. *J Environ Health Sci.* 2009; 35(3): 201-208.

7. Park JS, Her NK. Comparison of the sonodegradation of naphthalene and phenol by the change of frequencies and addition of oxidants or catalysts. *J Korean Soc Environ Eng.* 2010; 32(7): 706-713.

8. Kim DS, Park YS. Effect of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B by three-dimensional electrode. *J Environ Health Sci.* 2009; 35(4): 295-303.

9. Kim DS, Park YS. A basic study of plasma reactor of dielectric barrier discharge for the water treatment. *J Environ Sci.* 2011; 20(5): 623-630.

10. Seo MH, Cho SH, Ha DY. Comparative studies of the UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂ and photo-Fenton oxidation for degradation of citric acid. *J Korean Soc Environ Eng.* 2003; 28(4): 429-437.

11. Urashima K, Chang JS. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology. *IEEE Trans on Dielec and Ele Insul.* 2000; 7(5): 602-614.

12. Jung JW, Locke BR. Generation of chemically active species in hybrid gas-liquid discharge. *J Korean Soc Environ Eng.* 2007; 29(5): 556-563.

13. Panizza M, Cerisola G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Appl Catal B: Environ.* 2007; 75: 95-101.

14. Lee HD, Chung JW, Cho MH. Phenol conversion properties in aqueous solution by pulsed corona discharge. *J Korean Soc Environ Eng.* 2007; 29(1): 40-46.

15. Shi J, Bian W, Yin X. Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage

- discharge in water. *J Hazard Mater.* 2009; 171: 924-931.
16. APH-AWWA-WPCE. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Ed., APHA, Washington D.C.; 1995
 17. Back YA, Joe WH, Kim JM, Choi YJ. Reduced post-chlorine dosage required for disinfection: improvement with ozonation and GAC process. *J Korean Soc Water Wastewater.* 2007; 21(4): 445-452.
 18. Tezcanli-Guyer G, Ince NH. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonica Sonochemistry.* 2003; 10: 235-240.
 19. Shen YJ, Lei L, Zhang X, Zhou M. Effect of gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges. *J Hazard Mater.* 2008; 150: 713-722.
 20. Grymonpré DR, Finney WC, Locke BR. Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for oxidation: model-data comparison. *Chem Eng Sci.* 1999; 54: 3095-3105.
 21. Jo JO, Mok YS, Kang DW. Treatment of liquid waste containing highly concentrated ethylenediaminetetraacetic acid by using under electric discharge. *J Korean Soc Environ Eng.* 2007; 29(5): 564-570.
 22. Li J, Sato M, Ohshima T. Degradation of phenol in water using a gas-liquid phase pulsed discharge plasma reactor. *Thin Solid Films.* 2007; 515: 4283-4288.
 23. Zhang R, Zhang C, Cheng XX, Wang L, Wu Y, Guan Z. Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase discharge plasma. *J Hazard Mater.* 2007; 142: 105-110.
 24. Kim DS, Park YS. Removal of dye Rhodamine B using water plasma process. *J Environ Health Sci.* 2011; 37(3): 218-225.
 25. Chen YS, Zhang XS, Dai YC, Yuan WK. Pulse high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution. *Separation and Purification Technology.* 2004; 34: 5-12.
 26. Sato M. Aqueous phenol decomposition by pulsed discharge on the water surface. *IEEE Trans on Ind Appl.* 2008; 44(5): 1397-1402.
 27. Kim HS, Kim LK. Degradation of 4-chlorophenol by photo-Fenton process and Fenton process in aqueous solutions. *J. Korean Soc. Water Wastewater.* 2011; 25(4): 463-469.
 28. Kim DS, Park YS. Electrochemical decolorization of a Rhodamine B using dimensionally stable anode. *J Korean Soc on Wat Qual.* 2007; 23(3): 377-384.
 29. Jung HS, Hyun KS, Choi JW, Jeon SJ. Effects of ozonation on color and COD removal in landfill leachate. *J Korean Soc Water Sci Technol.* 2009; 17(1): 113-118.
 30. Lim BS, Shin YC, Ko KC. The design of a power supply for planer type of the dielectric barrier discharge ozone reactor with impedance matching. *J of Korean Ins of Electri and Electron Mat Eng.* 2011; 24(1): 57-63.
 31. Wang H, Li J, Quan X, Wu Y. Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system couples with TiO₂ photocatalysis. *Appl. Catalysis B: Environ.* 2008; 83: 72-77.