pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503 http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2013.22.12.1561

ORIGINAL ARTICLE

산소-플라즈마 공정에서 산화제의 생성에 대한 연구

김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 기초교육원

A Study for Oxidants Generation on Oxygen-plasma Discharging Process Discharging System

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park 1)*

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea ¹⁾ Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea

Abstract

This study carried out a laboratory scale plasma reactor about the characteristics of chemically oxidative species (\cdot OH, H_2O_2 and O_3) produced in dielectric barrier discharge plasma. It was studied the influence of various parameters such as gas type, 1^{st} voltage, oxygen flow rate, electric conductivity and pH of solution for the generation of the oxidant. H_2O_2 and O_3 .) H_2O_2 and O_3 was measured by direct assay using absorption spectrophotometry. OH radical was measured indirectly by measuring the degradation of the RNO (N-Dimethyl-4-nitrosoaniline, indicator of the generation of OH radical). The experimental results showed that the effect of influent gases on RNO degradation was ranked in the following order: oxygen > air >> argon. The optimum 1^{st} voltage for RNO degradation were 90 V. As the increased of 1^{st} voltage, generated H_2O_2 and O_3 concentration were increased. The intensity of the UV light emitted from oxygen-plasma discharge was lower than that of the sun light. The generated hydrogen peroxide concentration and ozone concentration was not high. Therefore it is suggested that the main mechanism of oxidation of the oxygen-plasma process is OH radical. The conductivity of the solution did not affected the generation of oxidative species. The higher pH, the lower H_2O_2 and O_3 generation were observed. However, RNO degradation was not varied with the change of the solution pH.

Key words: Dielectric barrier discharge plasma, Oxydants, OH radical, H2O2, O3

1. 서 론

인구가 증가하고 산업의 고도화 및 산업구조의 다양화로 인해 난분해성 물질의 생산과 사용이 점차 증가하고 있다. 이러한 물질들이 환경에 노출되어 수질 대기 및 토양 등 모든 환경에 축적되고 있으며, 이로인해 육역 및 수역의 환경에 서식하고 있는 동, 식물은물론 인간도 영향을 받고 있다(Lee와 Kim, 2010). 또

한 건강과 환경에 대한 사람들의 관심이 증가하고 있어 배출수 수질기준을 비롯한 환경 기준이 날로 강화되고 있다. 이러한 시대적 흐름에 맞추어 사업장별 오염물질 발생 특성에 맞고 난분해성 물질을 효율적으로 처리할 수 있는 최적 공정을 적용하여 오염물질을 저감시키는 노력이 필요하다(Jung 등, 2010).

수중의 난분해성 화학 물질들을 처리하기 위해 지금까지 활성슬러지 공정과 같은 생물학적 처리법, 막

Received 3 January, 2013; Revised 3 July, 2013; Accepted 5 July, 2013

*Corresponding author: Young-Seek Park, Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, 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.

분리, 활성탄 흡착 및 응집 등의 물리·화학적 처리방법의 단일 공정이나 이들을 결합한 공정을 이용하여처리하고 있으나 기존 처리 공정으로는 난분해성 물질의 완전 처리가 어렵거나 2차 오염물질의 생성 및과다한 비용 소요 등의 단점이 있다(Ha와 Cho, 2003; Kim과 Park, 2011).

난분해성 물질을 처리하기 위하여 고급 산화공정 (AOPs, advanced oxidation processes) 등이 재래식 공정의 대체 공정으로 여겨지고 있다(Park 등, 2006). 고급 산화공정은 화학적 처리법의 산화력을 증대시키 기 위해 몇 가지 단위 공정을 결합하여 높은 산화 환원 전위를 가져 불소 라디칼 다음으로 산화력이 높은 OH 라디칼을 수중에서 생성시켜 난분해성 물질을 처 리하는 공정이다. 국내에 보급된 고급 산화공정은 펜 톤 산화법, 광촉매 공정, 전자빔 산화법, 초음파를 이 용한 산화법, 전기분해 공정 등이 난분해성 물질 처리 공정으로 평가받고 있다(Gu 등, 2009; Lee 등, 2005; Park과 Kim, 2007; Park과 Kim, 2010). 최근에는 고 급 산화공정의 한 종류로 전기 방전 기술(electric discharge technology)의 하나인 플라즈마를 발생시 켜 수중에 존재하는 난분해성 물질을 처리하는 연구 가 진행되고 있다. 전기 방전 기술은 환경분야에서는 오존 발생기, 전기 집진기와 같은 대기 분야 및 유해 고형 폐기물 처리 공정으로 개발된 고온 플라즈마 (thermal plasma) 등을 이용한 폐기물 분야에 적용되 어 왔다. 수처리에 주로 이용되는 플라즈마 공정은 높 은 에너지를 가진 전자들을 이용하는 저온 플라즈마 공정(non-thermal plasma)이다. 저온 플라즈마 공정 은 전체 매체를 가열하지 않는 상태에서 전자를 가속 시켜 그 활성에너지를 이용하므로 높은 에너지 효율 성을 가지며, 부수적으로 발생하는 H₂O₂ 및 O₃와 같 은 산화제, \cdot OH, \cdot H, \cdot O, \cdot O₂-, \cdot HO₂와 라디칼 등 각종 화학적 활성종들이 오염물질과 반응하는 공 정이다(Lee 등, 2007; Urashima와 Chang, 2000).

본 실험에 사용한 전기 방전 기술은 저온 플라즈마 공정으로 수중에서 플라즈마를 발생시키는 수중 플라 즈마 공정이며, 전원으로는 교류를 사용하는 유전체 장벽 방전 플라즈마(DBD, dielectric barrier discharge plasma) 공정이다. DBD 플라즈마 공정은 하나나 둘 이상의 유전체가 두 전극 사이에 삽입되어 있는 플라 즈마 공정으로(Panizza와 Cerisola, 2007), 방전 특성 상 유전체 내부로 가스롤 공급해주어야 한다. 사용하는 가스의 종류에 따라 발생하는 산화제의 종류와 농도가 달라지며, 이에 따라 플라즈마 반응기의 성능도달라진다(Du 등, 2008).

유전체에 공급하는 가스로 아르곤, 공기 및 산소를 선정하여 \cdot OH 생성 지표 물질인 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO) 분해율을 비교한 후 최적의 가스를 선정하였다. 선정한 가스를 이용한 플라즈마 공정의 운전인자(1차 전압, 산소 유량, pH, 전기전도도)가 수중 플라즈마 공정에서 주요 산화제인 \cdot OH, O₃ 및 H_2O_2 생성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 회분식 반응기의 반응 부피는 1 L이 고, Fig. 1에 개요도를 나타내었다. 수중 플라즈마 공 정은 방전 전극(내부 전극), 유전체인 석영관, 접지 전 극(외부 전극) 및 산기관으로 이루어진 플라즈마 반응 기, 슬라이닥스와 네온트랜스로 이루어진 전원 공급 장치 및 가스 펌프와 유량 조절장치로 이루어진 가스 공급장치로 이루어져 있다. 유전체는 석영관(두께 1 mm, 내경 7 mm)을 사용하였다. 방전 전극은 직경이 2 mm인 봉 형 전극(재질, 티타늄)을 사용하였고, 접지 전극은 직경이 1 mm인 스프링 형태의 전극(재질, 티 타늄)을 사용하였다. 플라즈마 반응기의 유전체의 절 연을 위해 주입하는 가스는 공기, 산소 및 아르곤이었 으며, 공기와 산소는 공기 펌프와 산소발생 장치(산소 농도, 90%) 를 이용하여 유량 조절장치로 공급하였으 며, 아르곤은 가스봄베의 아르곤을 유량 조절장치로 공급하여 실험하였다. 1차 전압은 슬라이닥스를 이용 하여 60 ~ 220 V로 조절한 후 2차 전압인 네온트랜 스에 전기를 공급하였다. 방전 전극에 고전압을 인가 하는 2차 전압은 15 kV, 20 kHz인 네온트랜스를 이용 하였다(Kim과 Park, 2011). 산소 유량은 0.5 ~ 4 L/min이었으며, 전기전도도 실험은 초순수(전기전도 도, 19.5 μS/cm), NaCl 1 g/L 첨가(전기전도도, 2.28 mS/cm) 및 NaCl 5 g/L 첨가(전기전도도, 9.52 mS/cm)한 조건에서 실험을 수행하였다.

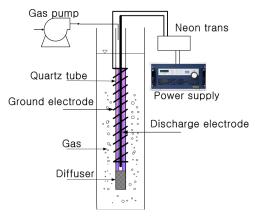


Fig. 1. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge plasma process for water treatment.

2.2. 분석 및 측정

· OH은 직접적인 측정법에 의해 측정하기 어려운 물질이므로 · OH과 선택적으로 반응하는 물질의 분해를 통하여 간접적으로 생성 여부를 확인할 수 있다. · OH 생성 지표 물질 중 · OH에 의한 표백효과를 확인할 수 있는 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)을 선택하여 · OH 생성 지표로 사용하였다(Li 등, 2009). RNO는 초기농도가 50 mg/L인 용액을 사용하였으며, RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RNO의 최대 흡수파장인 440 nm에서 흡광도를 측정하여 작성한 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

H₂O₂는 1 M NaOH 50 µL를 첨가하여 phenol red 를 알칼리 용액으로 발색시켜 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다. O₃ 농도는 Indigo법을 이용 하여 측정하였으며, 600 nm에서 흡광도를 측정한 후 농도를 구하였다. 플라즈마 반응기의 전압 측정은 20 kV의 전압까지 측정 가능한 고전압 probe(Pintek, DP-20K)을 장착한 디지털 오실로스코프(Rigol, DS1062CA)를 사용하여 측정하였다. 플라즈마에서 발생하는 자외선은 반응기에서 1 cm 떨어진 지점에 반사판 표면의 광세기는 254, 312 및 365 nm의 센서를 장착한 자외선강도측정기(VLX-3W, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RNO 분해에 미치는 공급 가스의 영향

출력 전압이 15 kV인 네온트랜스를 이용하고 네온 트랜스에 전기를 공급하는 1차 전압이 220 V, 가스 공 급량을 5 L/min으로 유지한 조건에서 ㆍOH 라디칼의 간접 생성지표인 RNO 분해에 미치는 가스 종류의 영 향을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 유전체 에 공급하는 가스가 아르곤인 경우 보랏빛의 강한 스 트리머 플라즈마가 발생하는 것이 관찰되었으나 RNO는 거의 분해되지 않는 것으로 나타났다. 공급 가 스가 공기인 경우 보랏빛의 스트리머 플라즈마가 발 생하는 것이 관찰되었으며, 플라즈마가 5~7분까지 빠 르게 분해된 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 공급 가스가 산소인 경우 가장 약한 보랏빛의 스트리 머 플라즈마가 관찰되었으며, 3분 내에 대부분의 RNO가 감소하는 것으로 나타나 공급 가스의 종류에 따라 RNO 분해가 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 스트리머 플라즈마에서 발생하는 광선은 아르곤 > 공 기 > 산소의 순서로 나타났는데, 네온트랜스와 네온 과 같은 불활성 기체를 이용하는 네온사인과 같은 원 리에 의해 불활성 기체인 아르곤을 공급하면서 고전 압을 걸 경우 네온사인과 같은 광이 나타난다고 사료 되었다.

Li 등(2007)은 가-액 펄스 방전 플라즈마 반응기를 이용한 페놀 처리에서 공급가스로 산소와 아르곤을 사용하였을 때 60분의 처리 시간에서 아르곤의 경우 는 페놀제거율이 약 35%, 산소인 경우는 72%이라고 보고하였다. Kulikovsky(1997)은 산소에 의한 라디칼 발생이 질소보다 높은데, 이는 질소 분자를 해리하는 데 소요되는 에너지보다 산소 분자를 해리하여 라디 칼을 발생시키는 데 소요되는 에너지가 적게 소요되 기 때문이라고 보고하였다. 또한 고-에너지 전자들이 분자 산소와 먼저 반응하기 때문에, ·OH은 물론 산 소에서 발생하는 오존 및 다른 활성종들이 생성된다 고 보고하였다. 본 연구와 타 연구자들의 결과를 비교 하면 산소의 RNO 제거율이 다른 가스보다 높게 나타 났는데, 이는 ·OH이 많이 생성되며 다량 생성된 · OH이 페놀과 같은 유기물을 분해시키기 때문에 산소 의 페놀 제거율이 높다고 사료되었다. 본 연구과 타 연 구자들의 아르곤 가스의 자료가 차이나는 것은 본 연구는 방전시킨 이온화 가스를 수중에 방출하는데 비해, Njatawidjaja 등(2005)은 수표면에서 직접 방전하여고-에너지 전자가 물을 해리하여 · OH을 발생시키는 시스템이기 때문에 방전 시스템의 차이로 인한 것으로 사료되었으며, 정학한 비교를 위해서는 추후 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

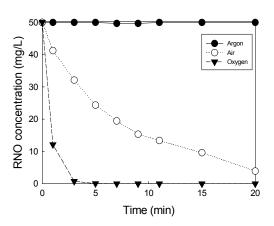


Fig. 2. Effect of gas type on the degradation of RNO (1st voltage, 220 V; 2nd voltage, 15 kV; gas supply, 5 L/min).

3.2. 1차 전압의 영향

1차 전압과 네온트랜스의 고전압은 직선적인 관계를 가지며 15 kV 네온트랜스의 경우 1차 전압으로 220 V를 인가하면 고전압인 2차 전압이 설계 전압인 15 kV를 나타낸다. 슬라이닥스로 1차 전압을 감소시킬 경우 고전압이 감소하게 된다. 1차 전압과 2차 전압인 고전압과의 상관관계를 고전압 probe와 디지털 오실로스코프로 측정한 결과 60 V를 인가할 경우 2차 전압은 3.39 kV, 80 V는 4.81 kV, 90 V는 5.52 kV, 100 V는 6.23 kV, 및 110 V는 6.94 kV로 나타나 1차 전압과 2차 전압은 직선적인 관계를 나타내었다.

공급하는 가스를 RNO 분해 성능이 가장 높았던 산소로 선정한 후 산소 플라즈마에서 1차 전압이 산화제 생성에 미치는 영향을 고찰하였다. 산소의 경우 Fig. 2에서 보듯이 1차 전압이 220 V일 때 RNO 분해율이 매우 빨라 1차 전압을 낮추어 실험하였다. 반응기에 공급하는 산소 공급유량을 5 L/min으로 유지한 조건에서 네온트랜스에 전원을 공급하는 1차 전압을 변환

시켜 Fig. 3에 RNO 분해(a), 과산화수소 생성(b) 및 오존 생성(c)을 나타내었다. 1차 전압이 60 V에서 99%의 RNO 제거에 20분이 소요되었으며, 80 V로 증 가됨에 따라 초기 반응속도가 빠르게 증가하였고, 99%의 RNO 제거에 11분이 소요되어 소요시간이 1/2 로 감소하는 것으로 나타났다. 1차 전압이 90 V로 증 가하면서 초기 분해속도가 조금 증가하였으며, 99% 제거에 소요되는 시간은 9분으로 나타났다. 100 V 이 상의 1차 전압에서는 초기 제거속도와 RNO 99% 제 거에 소요되는 시간이 유사하게 나타나 RNO 제거를 위한 최적 전압이 존재하며, 90 V인 것으로 사료되었 다. RNO 분해에 소요되는 시간이 짧아서 추후 실험은 반응 15분까지 RNO 분해와 과산화수소, 오존 생성 농도를 고찰하였다. Fig. 3(b)에서 보듯이 1차 전압이 60 V인 경우 생성되는 과산화수소는 3~5분 사이에 대 략적인 평형 농도에 도달하는 것으로 나타났으며, 평 형시 과산화수소 농도는 대략 0.53 mg/L 정도인 것으 로 나타났다. 평형 과산화수소 농도는 90 V까지 빠르 게 증가한 후 90 V에서 110 V로 증가할 때 서서히 증 가하는 것으로 나타났고 110 V에서 평형 농도는 대략 1.15 mg/L인 것으로 나타났다.

오존의 경우 60 V에서 90 V로 증가함에 따라 빠른 농도 증가 후 90 V 이상에서 생성율 증가의 감소는 과산화수소와 같은 경향을 나타내었다. 과산화수소는 1차 전압의 세기에 관계없이 3~5분 내에 평형에 도달되는 대신 오존의 경우 평형에 도달되지 않고 반응 시간에 따라 생성 농도가 계속 증가하는 것으로 나타났다. 110 V에서 반응 20분에 생성된 오존 농도는 1.03 mg/L로 나타났다. 60 V와 80 V는 오존 농도가 높고 90 V이상에서는 과산화수소 농도가 높지만 대략적인 농도는 비슷한 것으로 나타났다.

Kim과 Park(2011a)은 동일한 플라즈마 반응기에서 공기를 공급 가스로 하여 90 V에서 플라즈마를 발생시켰을 때 산화력이 가장 높은 UV-C(중심파장, 254 nm)는 발생하지 않았으며, UV-B(중심파장, 312 nm)는 대략 0.004 mW/cm², UV-A(중심파장, 365 nm)는 0.02 mW/cm²로 나타나 10월 맑은 날 오후 1시에 측정하였을 때 태양광에서 조사되는 UV-C 자외선 강도 범위(0.000~0.001 mW/cm²), UV-B 자외선 강도 범위(0.02~0.03 mW/cm²), UV-A 자외선 강도 범위 (5~7

mW/cm²)보다 훨씬 낮은 것으로 나타났다고 보고하였다. 본 연구에서 공급 가스를 산소로 변경하여 UV 강도를 측정한 결과 UV-C는 측정되지 않았으며, UV-B는 0.003 mW/cm², UV-A는 0.004 mW/cm²로 나타나 공기보다 자외선 강도가 낮은 것으로 나타났다. 따라서 공기나 산소 플라즈마가 태양광보다 자외선 강도가 낮게 나타나 자외선에 의한 분해효과는 적을 것으로 사료되었다. Fig. 3과 자외선 강도 자료를

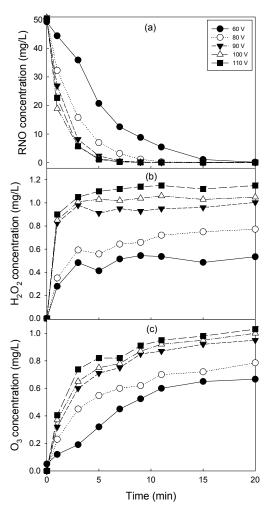


Fig. 3. Effect of 1st voltage on the degradation of RNO and the generation of oxidants; (a) degradation of RNO, (b) generation of H₂O₂, (c) generation of O₃ (2nd voltage, 15 kV; oxygen flow rate, 5 L/min; deionized water).

종합해볼 때 플라즈마 방전시 shock wave, 자외선, 오 존, 과산화수소 및 ·OH 등의 화학적 활성종들이 오염물질 제거에 이용된다는 보고와 비교할 때(Šunka 등, 1999), shock wave 효과는 알 수 없었지만 낮은 자외선 강도, 오존 및 과산화수소 농도로 보아 본 유전체장벽 방전 플라즈마의 주요 산화 기작은 ·OH과 같은라디칼이라고 사료되었다.

3.3. 산소 공급량의 영향

1차 전압을 90 V로 유지한 조건에서 플라즈마의 방전에 의한 이온화 가스의 생성과 유전체의 절연을 위해 공급하는 산소의 공급량을 0.5~4.0 L/min으로 변화시켜 산소 공급량이 RNO 분해(a), 과산화수소(b) 및 오존(c) 생성에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다.

산소 공급량이 0.5 L/min인 경우 15분의 반응시간 동안 RNO가 모두 제거되지 못하는 것으로 나타났고, 산소 공급량이1 L/min으로 증가되면서 RNO 제거율 이 빠르게 증가하여 반응 15분에 99%이상의 RNO가 제거되는 것으로 나타났다. 산소 공급량이 1 L/min에 서 2 L/min으로 증가됨에 따라 초기 RNO 제거 속도 가 일정하게 증가하는 것으로 나타났다. 산소 공급량 이 2 L/min 이상에서는 RNO 분해가 일정해지는 것으 로 나타나 RNO 제거에는 최적 산소 공급량이 존재하 고 최적 산소 공급량은 2 L/min으로 사료되었다. Park 과 Kim(2011b)은 공기 플라즈마 공정에서도 본 연구 와 같이 최적 공기 공급량이 존재하며 최적 공기 공급 량은 4 L/min으로 보고하였다. 산소 플라즈마의 최적 공급량이 공기 공급량보다 낮은 이유는 공기 중 산소 의 비율이 21%이고 공급하는 산소 중 산소의 비율이 90%이기 때문에 산소만의 공급량을 비교하면 오히려 산소 가스의 산소 공급량이 높기 때문에 낮은 산소 공 급량에서 최적 공급량이 나타난다고 사료되었다. Fig. 3(b)에 산소 공급량 변화에 따른 과산화수소 생성 경 향을 나타내었다. 산소 공급량이 2 L/min으로 증가될 때까지 산소 공급량의 증가에 따라 과산화수소 생성 량이 증가하는 것으로 나타났다고, 15분의 반응시간 에서 2.33 mg/L의 과산화수소가 생성되었다. 과산화 수소 생성량은 3 L/min부터 생성이 감소하여 산소 공 급량이 4 L/min에서는 15분의 과산화수소 농도는 1.32 mg/L로 나타나 2 L/min에 비해 약 43%의 과산 화수소 발생량이 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 4(c)에 보듯이 오존 생성도 산소 공급량에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. 오존은 과산화수소와는 다르게 1.5 L/min에서 최고농도인 2.1 mg/L가 생성되는 것으로 나타났다. RNO 분해 경향과 과산화수소 생성 경향을 고려하여 산소 공급량을 2 L/min으로 하여 실험하였다.

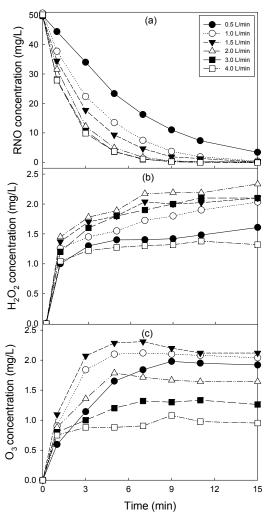


Fig. 4. Effect of oxygen flow rate n the degradation of RNO and the generation of oxidants; (a) degradation of RNO, (b) generation of H₂O₂, (c) generation of O₃ (1st voltage, 90 V; 2nd voltage, 15 kV; deionized water).

Li 등(2007)은 오존 생성을 위한 최적 가스 공급량이 존재한다고 보고하였으며, Lukes 등(2005)은 기액하이브리드 방전 반응기에서 산소 공급량이 0.5~3 L/min으로 변할 때 오존 생성 효율은 1 L/min이상에서는 일정한데, 빠른 산소 공급량에서는 오존의 체류시간을 줄여주는 것과 관계있다고 보고한 결과와 본연구결과를 비교할 때 반응기 시스템과 최적 산소 유량이 다르지만 유사한 현상인 것으로 사료되었다.

3.4. 활성종 생성에 미치는 전기전도도의 영향

초순수(전기전도도 19.5 µS/cm)와 초순수에 NaCl 1 g/L(전기전도도, 2.28 mS/cm), NaCl 5 g/L (전기전도도, 9.52 mS/cm)을 첨가하여 전기전도도가 RNO 분해 및 산화제 생성에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 전기가 거의 통하지 않는 초순수에서의 RNO 분해와 NaCl이 첨가된 경우의 RNO 분해는 Fig. 5(a)에서 보듯이 RNO 분해는 전기전도도의 차이에 따라 차이가 나지 않는 것으로 나타났다.

전기전도도 변화에 따른 과산화수소 생성량 변화를 Fig. 5(b)에 나타내었다. NaCl이 5 g/L 첨가된 경우의 RNO 분해가 초순수보다 높은 것으로 나타났으나그 차이는 크지 않은 것으로 관찰되었다. 오존은 NaCl 첨가량이 높을수록 발생량이 증가하는 것으로 나타났으나 NaCl 농도 차이에 다른 차이는 크지 않았고 초순수와 NaCl 1 g/L는 0.2~0.3 mg/L 정도 낮은 것으로 나타났다. 방전 15분후 모든 용액에서 전기전도도 값이 0.13~0.22 mS/cm가 높아지는 것으로 나타났는데,이는 방전이 진행됨에 따라 각종 화학적 활성종이 생성되어 전기전도도가 다소 증가하는 것으로 사료되었다.

Chen 등(2004)은 스트리머 플라즈마가 높은 전기 전도도에서는 방해를 받아 · OH 발생이 감소한다고 보고하였다. 전기전도도 증가에 따라 반응속도 상수가 감소한다고 보고한 Zhang 등(2007)은 수중에 존재하는 다량의 이온이 수중에서 부분적인 고전압 전기장 형성을 방해하고 스트리머의 형성을 방해하여 화학적 활성종의 생성을 방해한다고 보고하였다. 반면 Wang과 Quan(2006)은 수중에서 바늘-판 고전압 펄스 코로나 방전 시스템을 이용하여 아조 염료인 acid orange 7 제거에서 전기전도도가 10~400 μS/cm인 경우 전도도가 acid orange 7 제거에는 큰 영향을 미

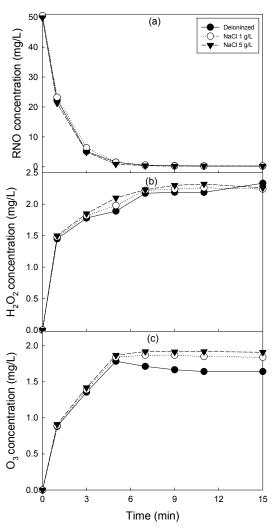


Fig. 5. Effect of conductivity on the degradation of RNO and the generation of oxidants; (a) degradation of RNO, (b) generation of H₂O₂, (c) generation of O₃ (1st voltage, 90 V; 2nd voltage, 15 kV; oxygen flow rate, 2 L/min).

지지 않았다고 보고하였다. Li 등(2007)은 전기전도 도의 영향이 낮은 이유로 펄스 방전이 주로 세라믹 관내에서 형성되기 때문이라고 하였다. 연구자에 따라 전기전도도의 영향이 다른 이유를 반응기 시스템과비교하여 고찰해본 결과 방전이 기상과 수상에서 동시에 일어나는 경우는 방전이 방해를 받아 ·OH 생성에 영향을 받지만 방전이 수상에서 발생하거나 본 연

구와 같이 방전이 유전체 내부에서 발생하여 화학적 활성종들이 유전체 내부 공간에서 형성된 후 수중에 용존되기 때문에 수중의 이온 상태에의 영향을 적게 받아 전기전도도의 영향이 적다고 사료되었다. 전기 전도도에 의해 ·OH 생성의 차이가 없는 것은 Fig. 5(a)의 RNO 분해에서 확인할 수 있었다.

3.5. 활성종 생성에 미치는 pH의 영향

Fig. 6에 pH를 3~11로 변화시켰을 때 pH가 RNO 분해(a), 과산화수소(b) 및 오존(c) 생성 농도 변화에 미치는 영향을 나타내었다. RNO는 pH가 증가할수록 분해가 증가하는 것으로 나타나 pH가 증가할수록 · OH 생성 농도가 높은 것으로 나타났으나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.

과산화수소는 pH가 산성영역으로 진행할수록 생성 농도가 높아지는 것으로 나타났고 pH 11의 과산화수소 생성량은 0.5 mg/L로 낮은 것으로 나타났다. 오존의 경우 과산화수소 생성 경향과 유사하게 pH가 낮을수록 생성량이 증가하지만 pH 3~7 부근에서 생성농도차이는 크지 않았으며 pH가 9부터 오존 생성량이 크게 감소되었으며, pH 11의 경우 오존이 전혀 생성되지 않는 것으로 나타났다.

일반적인 오존 공정에서 낮은 pH에서는 안정적인 상태로 유지되며, pH가 증가할수록 오존이 자가 분해 되어 ·OH 라디칼로 변환한다고 알려져 있다(Jung 등, 20096). 플라즈마 공정에서도 유사한 경향이 나타 나는 것으로 보고되고 있다. Chen 등(2004)은 염기성 pH에서는 오존이 분해되어 ·OH이 생성되지만, 산 성 pH 에서는 오존이 안정하게 존재하여 염기성 pH 에서의 페놀 제거가 높았다고 보고하였다. Fig. 6에서 관찰되었듯이 pH 11에서 오존이 검출되지 않은 것은 오존이 자가 분해되어 ·OH을 생성하기 때문이라고 사료되었다. 이는 Fig. 6(a)에서 관찰된 pH 11에서의 ·OH 생성농도 증가와 관계있는 것으로 사료되었다. 그러나 생성 오존 농도가 중성 pH를 기준으로 볼 때 2.2 mg/L 이하로 낮아 생성 가능한 ·OH 농도도 낮은 것으로 나타났다. 또한 산성에서 생성되는 과산화수 소와 오존 농도가 염기성보다 높아 과산화수소와 오 존과의 반응에 의해 발생하는 ·OH 농도가 산성에서 더 높기 때문에 염기성에서의 오존의 자가 분해로 인 한 · OH 생성을 상쇄하기 때문에 RNO 분해가 차이나 지 않아 pH가 미치는 영향은 적은 것으로 사료되었다.

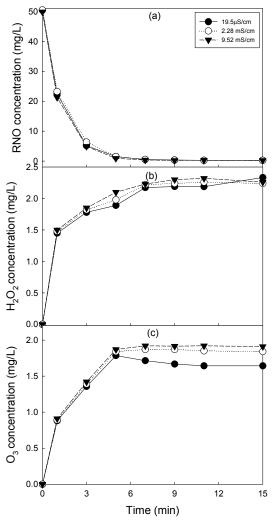


Fig. 6. Effect of pH on the degradation of RNO and the generation of oxidants; (a) degradation of RNO, (b) generation of H₂O₂, (c) generation of O₃ (1st voltage, 160 V; 2nd voltage, 15 kV; air supply, 4 L/min; deionized water).

4. 결 론

본 연구는 유전체에 공급하는 가스, 운전인자인 1차 전압, 가스 유량, pH, 전기전도도가 플라즈마 시스템에서 주요 산화제인 • OH, 과산화수소 및 오존 생

성에 미치는 운전인자의 영향에 대하여 고찰하였다.

- 1) 플라즈마 광의 세기는 아르곤 > 공기 > 산소의 순서로 나타났다. 반면 산소의 RNO 분해율이 가장 높 은 것으로 나타났다.
- 2) 초기 RNO 분해속도와 99% 제거에 소요되는 시간을 고려할 경우 최적 1차 전압은 90 V인 것으로 사료되었다. 과산화수소는 3~5분 사이에 대략적인 평형 농도에 도달하는 것으로 나타났다. 발생하는 자외선 강도를 측정한 결과 자외선 강도가 낮은 것으로 나타났다. 생성 과산화수소 농도와 오존 농도도 높지 않아산소 플라즈마 공정에서의 주요 산화 기작은 ·OH인 것으로 사료되었다.
- 3) RNO 제거에는 최적 산소 공급량이 존재하고 최적 산소 공급량은 2 L/min으로 사료되었다. 과산화수소 생성을 위한 최적 산소 공급량은 2 L/min이었으나 오존의 경우 1.5 L/min인 것으로 나타났다. 용액의 전기전도도는 RNO 분해, 과산화수소와 오존 생성 등에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 대구가톨릭대학교 2012년 교내연구비의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Chen, Y. S., Zhang, X. S., Dai, Y. C., Yuan, W. K., 2004, Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution, Sep. Puri. Tech., 34, 5-12.
- Chung, J. W., Park, J. W., Lee, C. S., Effects of operating parameters on dissolved ozone and phenol degradation in ozone contact reactor, J Kor, Soc, Environ. Eng., 32(3), 241-247.
- Clements, J. S., Sato, M., Davis, R. H., 1987, Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water, IEEE Trans. Ind. Appl. IA-23, 224-235.
- Du, C. M., Shi, T. H., Sun, Y. W., Zhuang, X. F., 2008, Decolorization of Acid Orange 7 solution by gasliquid gliding arc discharge plasma, J Hazard. Mater., 154, 1192-1197.

- Gu, J. E., Lee, H. S., Son, G. T., Lee, H. T., Jung Y. J., Lee, S. H., 2009, Characteristics of phenolic wastewater treatment using electron beam irradiation(EBI), Kor. Soc. Wat. Environ. · Kor. Soc. Wat. Waste., 2009 Joint Spring Conf. Proceeding, 339-340.
- Ha, D. Y., Cho, S. H., 2003, Comparison of UV/H₂O₂ and TiO₂ photocatalytic oxidation in the dyeing wastewater treatment efficiency, J Kor. Soc. Environ. Eng., 25(9), 1123-1131.
- Jung, H. S., Hyun, K. S., Choi, J. W., Jeon, S. J., 2009, Effects of ozonation on color and COD removal in landfill leachate, J Kor. Soc. Wat. Sci. Tech., 17(1), 113-118.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, A Basic study of plasma reactor of dielectric barrier discharge for the water treatment, J Environ. Sci., 20(5), 623-630.
- Kulikovsky, A. A., 1997, Production of chemically active species in the air by a single positive streamer in a nonuniform field, IEEE Trans. Plasma Sci., 25, 439-446.
- Lee, B. C., Lee, O. S., 2010, Paper and patent analysis research on efficient treatment of recalcitrant material, Kor. Soc. Wat. Waste. · Kor. Soc. Wat. Environ., 2010 Joint Fall Conf. Proceeding, 333-334.
- Lee, H. D., Chung, J. W., Cho, M. H., 2007, Phenol conversion properties in aqueous solution by pulsed corona discharge, J Kor. Soc. Environ. Eng., 29(1), 40-46.
- Lee, S. K., Song, Y. I., Kim, H. J., Choi, B. S., 2005, A study on phenol solution treatment by the highvoltage pulse corona discharge process, J Kor. Soc. Wat. Sci. Tech., 13(3), 85-96.
- Li, J., Sato, M., Ohshima, T., 2007, Degradation of phenol in water using a gas-liquid phase pulsed discharge plasma reactor, Thin Solid Films, 512, 4283-4288.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂, J Hazard. Mater., 162, 455-462.
- Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Janda, V., Sunka, P., 2005, Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor, J of Physics D: App. Phys., 38, 409-416.
- Njatawidjaja, E., Sugiarto, A. T., Ohshima, T., Sato, M.,

- 2005, Decoloration of electrostatically atomized organic dye by the pulsed streamer corona discharge, J Electrostat., 63, 353-359.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2007, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, Appl. Catal. B: Environ., 75, 95-101.
- Park J. D., Suh, J. H., Lee, H. S., 2006, Removal characteristics of 1,4-dioxane with O₃/H₂O₂ and O₃/catalyst advanced oxidation process, J Environ. Sci., 15(3), 193-201.
- Park J. S., Her, N. K., 2010, Comparison of the sonodegradation of naphthalene and Phenol by the change of frequencies and addition of oxidants or catalysts, J Kor. Soc. Environ. Eng., 32(7), 706-713.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2007, Inactivation of *Legionella pneumophila* by electrochemical disinfection, J Kor. Soc. Wat. Qual., 23(5), 613-619.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2010, Effects of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B and formation of OH radical using BDD electrode, J Environ. Sci., 19(9), 1143-1152.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2011a, Generation of H₂O₂ and O₃ using dielectric barrier discharge plasma process, Kor. Soc. Environ, Health, Fall Conf, Proceedings, 101.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2011b, Degradation of N,N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO) using air plasma process, The Kor. Environ. Sci. Soc. 2011 Annual Conf. Proceedings, 20, 388-390.
- Šunka, P., Babický, V., Člupek, M., Lukeš, P., Šimek, M., Schmidt, J., Černák, M., 1999, Generation of chemically active species by electrical discharges in water, Plasma Sour. Sci. Technol., 8, 258-265.
- Urashima, K., Chang, J. S., 2000, Removal of volatile organic compounds from air treaams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology, IEEE Trans. Dielectrics Elec. Insul., 7(5), 602-614.
- Wang, H., Li, J., Quan, X., 2006, Decolorization of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water, J Electrosta., 64, 416-421.
- 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 threephase discharge plasma. J Hazard. Mater., 142, 105-110.