

ORIGINAL ARTICLE

산소-플라즈마 방전을 이용한 수중의 페놀 제거

박 영 식*

대구대학교 기초교육원

Phenol Removal Using Oxygen-Plasma Discharge in the Water

Young-Seek Park*

Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

Abstract

Decomposition of non-biodegradable contaminants such as phenol contained in water was investigated using a dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor in the aqueous solutions with continuous oxygen bubbling. Effects of various parameters on the removal of phenol in aqueous solution with high-voltage streamer discharge plasma are studied. In order to choose plasma gas, gas of three types (argon, air, oxygen) were investigated. After the selection of gas, effects of 1st voltage (80 ~ 220 V), oxygen flow rate (2 ~ 7 L/min), pH (3 ~ 11), and initial phenol concentration (12.5 ~ 100.0 mg/L) on phenol degradation and change of UV₂₅₄ absorbance were investigated. Absorbance of UV₂₅₄ can be used as an indirect indicator of phenol degradation and the generation and disappearance of the non-biodegradable organic compounds. Removal of phenol and COD were found to follow pseudo first-order kinetics. The removal rate constants for phenol and COD of phenol were $5.204 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $3.26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key words : Dielectric barrier discharge, Water plasma, Phenol degradation, UV₂₅₄, Wastewater treatment

1. 서 론

산업 구조가 고도화되면서 산업체에서 배출되는 오염물질의 종류가 다양해지고 있고, 독성 방향족 탄화수소와 그 유도체들을 포함하고 있는 생물학적으로 처리하기 어려운 난분해성 유기물질의 배출양도 나날이 증가하고 있다(Kim 등, 2007). 이들 물질 중 페놀과 페놀 유도체들은 자연계에서 리그닌 및 탄닌과 같은 방향체로서 존재할 뿐만 아니라 페놀을 원료로 사용하는 화학공장, 정유공장, 석탄을 대량 사용하는 제철 및 제강 공장 등의 폐수와 고분자수지 제조 공장, 펄프 공장, 식품공장, 제련소 등 인위적인 오염원으로

부터 발생된다(Kim 등, 2007; Shin 등, 2005).

페놀은 독성이 있어 기형을 유발시키고 중독현상을 일으키는 것으로 알려져 있다. 미국 EPA(Environmental Protection Agency) 및 유럽에서는 페놀을 유해물질로 분류하고 있으며, 우리나라에서도 페놀 및 그 화합물들을 특정유해 물질로 지정하고 있다(Kim 등, 2010; Sanada와 Katzer, 1974). 벤젠 고리를 가지고 있는 페놀 및 페놀 화합물은 처리가 어려워 생물학적 처리를 비롯한 기존의 처리법을 대체할 목적으로 다양한 공정들이 연구되고 있다. 페놀 분해능이 높은 *Pseudomonas sp.*, *Rhodococcus sp.* 등의 미생물을 이용하는 순수 미생물 처리법(Park 등, 2002), 페놀 등 고분자량 화합물

Received 23 April, 2013; Revised 3 July, 2013;

Accepted 5 July, 2013

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

을 습식산화한 후 저분자로 만든 후 호기성 생물학적 처리공정을 이용하여 후처리하는 습식산화+호기성 생물학적 처리 공정(Choi 등, 2007), $Mg(OH)_2$ 와 MgO 와 같은 촉매를 첨가하여 $\cdot OH$ 생성 농도를 높인 오존 촉매 공정(Lee 등, 2011), 초음파와 UV의 결합에 의한 페놀류 산화 공정(Kim 등, 2010), UV/ TiO_2 를 이용하는 광촉매 공정(Han 등, 2006), 감마선을 이용한 처리(Jo와 Jung, 2004), 전기 분해 공정을 이용한 페놀 산화(Yun 등, 2000) 등 주로 생물학적 공정을 제외한 페놀 처리 공정들은 산화력이 높은 $\cdot OH$ 을 생성시켜 처리하는 고급 산화공정(AOPs, advanced oxidation processes)이 대부분이다(Kim과 Park, 2007).

최근에는 진공장비 등이 필요한 진공 플라즈마가 아닌 대기압 저온 플라즈마 공정이 개발되면서 환경 분야에도 적용이 이루어지고 있다(Uhm, 2006). 환경 분야 중 수처리에 많이 이용되는 플라즈마는 저온 플라즈마로 유전체장벽 방전 플라즈마(Dielectric barrier discharge plasma)이다. 유전체장벽 방전 플라즈마는 한쪽 또는 양쪽 전극의 표면을 유리 등의 절연체로 감싸 전극 간에는 직접 방전이 일어나지 않도록 하고, 고전압을 가하여 발생시킨다. 기체와 고체의 유전율 차이에 의해 절연 내력이 약한 기체에 강한 전계가 가해져 에너지 준위가 높은 플라즈마를 형성하게 되고 코로나 방전보다 방전 영역이 균일하게 반응기 내부에 형성되는 특징이 있다(Choi와 Na, 2001)

수표면 또는 수중에서 방전시켜 플라즈마를 발생시키면 충격파와 자외선이 발생하고 H_2O_2 및 O_3 와 같은 산화제, $\cdot OH$ 라디칼 등 각종 화학적 활성종들이 생성되어 수중의 물질 처리에 이용되는 것으로 알려져 있다(Lukes 등, 2004).

본 연구의 목적은 유전체장벽 방전 플라즈마 공정의 난분해성 물질 처리 성능을 평가하기 위하여 페놀을 분해 대상물질로 선정하여 유전체장벽 방전 플라즈마 시스템의 운전인자가 페놀 제거와 무기화에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 실험 방법

실험에 사용한 플라즈마 반응기 시스템의 개요도

를 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마 시스템은 반응기(방전 전극, 유전체 및 접지 전극으로 구성), 산소 공급 장치 및 전원 공급장치 등 세부부분으로 구성되어 있다. 유전체는 두께가 1 mm, 내경이 7 mm인 석영관을 사용하였다. 방전 전극과 접지 전극의 재질은 모두 티타늄이고, 방전 전극은 직경이 2 mm인 봉형 전극, 접지 전극은 직경이 1 mm인 전극을 유전체 외부에 스프링 형태로 감아 사용하였다. 산소발생 장치에서 발생한 순도 90%의 산소를 rotameter를 이용하여 유량을 조절한 뒤 유전체에 공급하였다. 공기는 공기 펌프를 이용하여 유량 조절장치로 공급하였으며, 아르곤은 가스분배의 아르곤을 유량 조절장치로 공급하여 실험하였다. 전원 장치로 2차 전압이 15 kV이고 주파수가 20 kHz인 네온트랜스를 이용하였다. 1차 전압은 슬라이더를 이용하여 전압을 80 ~ 220 V로 조절하였다(Kim과 Park, 2011).

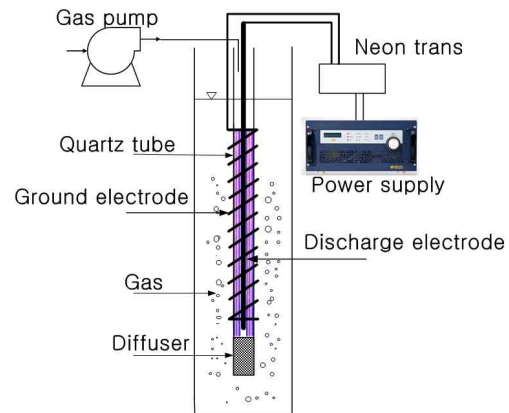


Fig. 1. Schematic diagram of a dielectric barrier discharge plasma for water treatment.

2.2. 분석 및 측정

페놀 농도 분석은 HACH DR 2800 spectrophotometer를 이용하여 500 nm에서 Standard Methods의 direct photometric method에 의해, COD는 Standard Methods에 준하여 크롬법에 의해 측정하였다(APH-AWWA-WPCE, 1992). UV-Vis spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 254 nm에서 흡광도를 측정한 값을 UV_{254} 로 정의하였다. 초기 농도가 50 mg/L인 N,N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)

용액을 사용하였으며, RNO 농도는 RNO의 최대 흡수파장인 440 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선을 사용하여 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공급 가스의 선정

유전체 내의 전기적 절연과 산화제 생성에 이용되는 공급 가스는 아르곤, 질소, 공기 및 산소 등의 가스를 이용한다. 사용되는 가스의 종류에 따라 오염물질 제거율이 다른 것으로 알려져 있다(Sato 등, 2008; Zhang 등, 2007).

본 실험에 사용한 유전체장벽 방전 플라즈마에서 사용하기 위한 가스를 선정하기 위해 분해대상물질로 N,N-Dimethyl-4-nitrosoaniline(RNO)을 선택하여 RNO 분해 실험을 실시하였다. $\cdot\text{OH}$ 은 생성량을 직접적으로 측정하기 어려우므로, RNO와 같이 $\cdot\text{OH}$ 과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 물질의 분해를 통하여 $\cdot\text{OH}$ 의 생성 여부를 간접적으로 확인가능한 것으로 알려져 있다(Li 등, 2007).

Fig. 2에 가스 공급량을 5 L/min으로 고정한 조건에서 가스의 종류가 RNO 분해에 미치는 영향을 나타내었다(Park과 Kim, 2012). 아르곤은 RNO 처리율이 매우 낮은 것으로 나타났고 공기의 경우 RNO가 빠르게 분해되어, 공급하는 가스의 종류가 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 산소의 경우는 아르곤이나 공

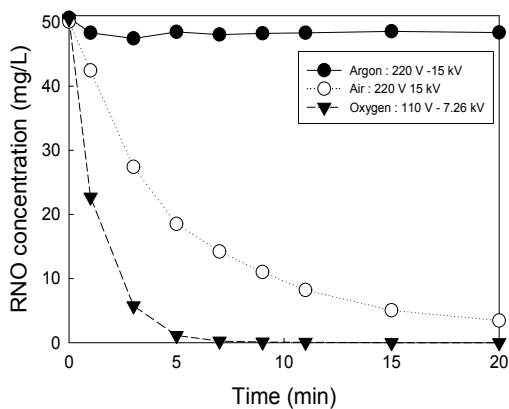


Fig. 2. Effect of gas type on the RNO degradation (Gas flow rate, 5 L/min).

기보다 1차 전압이 낮은 상태이지만 훨씬 빠른 분해를 나타내었다. 이와 같이 산소 함유량이 높을수록 RNO 분해율이 높은 것은 산소에서 발생하는 오존과 과산화수소와 같은 산화제는 물론 $\cdot\text{OH}$ 발생량이 많기 때문인 것으로 확인된 바 있다(Kim과 Park 등, 2011). 따라서 향후 실험은 산소를 사용하여 실험하였다.

3.2. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 전압과 산소 공급량의 영향

15 kV, 20 kHz인 네온트랜스에 전기를 공급하는 전원공급장치의 1차 전압을 변화시켜 네온트랜스의 출력 전압(2차 전압)을 조절할 수 있다. 1차 전압이 220 V인 경우 출력전압은 15 kV이며, 1차 전압이 감소하면 출력 전압도 감소된다(Kim과 Park 등, 2011).

초기 페놀 농도를 50 mg/L, 산소 공급량을 5 L/min로 유지한 조건에서 전압의 변화에 따른 페놀 농도 변화를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 1차 전압이 80 V인 경우 초기의 빠른 페놀 농도 감소 후 느려지는 경향을 나타내었다. 1차 전압이 80 V에서 100 V로 증가하면서 페놀의 초기 분해속도가 증가하는 것으로 나타났고, 99%이상의 페놀 제거에 소요되는 시간도 감소하는 것으로 나타났다.

페놀은 난분해성 물질이기 때문에 페놀의 분해가 바로 CO₂와 H₂O로의 완전 무기화를 의미하지는 않는다. 페놀은 보통 중간분해산물로 분해된 후 중간분해산물이 CO₂와 H₂O로 최종 분해되는 것으로 알려져 있는데, 산화법의 종류에 따라 중간분해산물의 종류가 달라지고 이에 따라 완전 무기화가 일어나지 않을 수도 있다(Feng과 Li, 2003).

Fig. 3(a)에서는 페놀의 분해 경향만을 볼 수 있기 때문에 중간분해산물의 생성과 분해 경향을 고찰하기 위해서는 GC 등의 분석기기를 이용하여 정확하게 분석할 수 있으나, 분석이 까다롭고 분석비용이 비싼 단점이 있다(Johnson 등, 1999). 따라서 페놀의 중간분해산물의 생성과 분해를 간편하게 알 수 있는 방법이 필요하다. Park(2012)은 정수 공정 등에서 난분해성 유기물질의 존재와 분해 정도에 대한 간접지표로 사용되는 UV₂₅₄ 흡광도 값의 변화가 페놀과 같은 물질의 분해에서도 완전 무기화까지는 나타내지 못하여도 중간분해산물의 생성과 감소를 나타내는 간접지표로 사

용할 수 있다고 보고하였다.

Fig. 3(b)에 초기 페놀 농도가 50 mg/L에서 시간의 경과에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 초기 페놀 농도 50 mg/L에서 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 0.252로 나타났고 플라즈마 반응이 시작되면서 전압에 관계없이 UV₂₅₄ 흡광도 값이 급격하게 증가하였다 감소하는 경향을 나타내었다. 80 V의 경우 반응 10분에 최고 흡광도 값인 1.407에 도달된 후 감소하여 반응 30분후 0.22에 도달되었다. 전압이 증가하면서 최대 흡광도에 도달되는 시간이 감소하였으며, 감소속도도 증가하는 것으로 나타났다. 160 V 이상의 전압에서는 UV₂₅₄ 흡광도 증가와 감소 경향이 거의 같게 나타나 Fig. 3(a)에서 나타낸 바와 유사한 경향을 나타내는 것으로 사료되었다. 160 V이상에서는 99%이상의 페놀 제거에 소요되는 시간도 25분으로 같은 경향을 나타내어, 페놀 제거를 위한 최적 전압은 160 V인 것으로 생각되었다.

1차 전압에 관계없이 반응 25분 이후는 잔류 페놀 농도는 초기 페놀 농도의 1%미만으로 나타났는데,

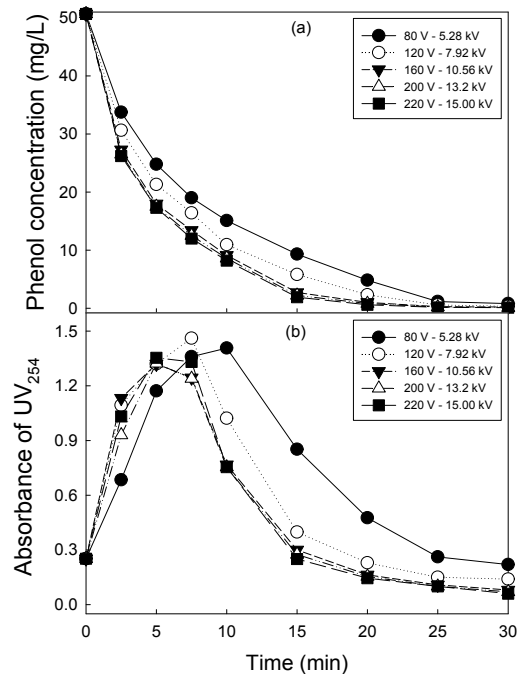


Fig. 3. Effect of voltage on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation (Oxygen flow rate, 5 L/min).

UV₂₅₄ 흡광도의 경우 반응 30분 후 160 V에서는 0.08, 220 V에서도 0.06으로 나타나 160 V는 68.3%, 220 V에서는 76.2%의 제거율을 나타내었다. 따라서 Fig 3(a)와 (b)에서 알 수 있듯이 페놀이 거의 다 제거되었다고 판단되는 99%이상의 제거율에서 UV₂₅₄ 흡광도 값이 완전 제거가 이루어지지 않아 페놀의 완전 무기화는 다른 연구보고와 같이 시간이 더 소요된다고 판단되었다(Zhang 등, 2007). 페놀 제거와 UV₂₅₄ 흡광도를 비교해보면 페놀은 연속적으로 제거되지만 UV₂₅₄ 흡광도는 흡광도가 상승한 후 감소하는 경향을 나타내었다. UV₂₅₄ 흡광도가 증가한다는 것은 중간생성물의 생성 때문이며 최적 흡광도에 도달된 후 분해 경향은 페놀의 분해 경향과 유사하게 나타났다. 또한 페놀은 분해되었지만 중간분해산물을 나타내는 UV₂₅₄ 흡광도가 감소되지 못하였다는 것은 완전 무기화에 이르지 못하였다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4 (a)와 (b)에 산소 공급량의 변화에 따른 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 산소 공급량이 2 L/min에서 6 L/min으로 증가됨에 따라 초기 페놀 분해속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 산소 공급량이 2 L/min에서는 30분의 반응시간에서 96%의 제거율을 얻을 수 있었으나 3 L/min에서는 25분에 99%의 페놀 제거율을 얻었다. 6 L/min이상의 산소 공급량에서는 초기 페놀분해속도가 같고, 99% 페놀 제거에 소요되는 시간은 20분으로 나타나 최적 산소 공급량은 6 L/min인 것으로 사료되었다.

Fig. 4(b)에 산소 공급량 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 산소 공급량이 2 L/min에서는 UV₂₅₄ 흡광도 상승속도가 느리고 최대 흡광도가 1.00으로 낮고 30분의 반응시간 후 UV₂₅₄ 흡광도가 0.25로 나타났다. 산소 공급량이 2 L/min에서 6 L/min으로 증가하면서 초기 UV₂₅₄ 흡광도 증가속도가 빨라졌으며, 최대 흡광도에 도달된 후 흡광도 감소속도가 증가하였으며, 반응 30분 후의 흡광도도 0.04로 감소되었다. 7 L/min의 산소 공급량에서 초기 UV₂₅₄ 흡광도 상승은 6 L/min의 경우와 비슷하게 나타났으나, UV₂₅₄ 흡광도 감소 속도는 7 L/min에서 더 낮은 것으로 나타났다.

2~6 L/min의 산소 공급량에서 산소 공급량 증가에 따른 페놀 분해 증가와 UV₂₅₄ 흡광도의 빠른 증가

후 빠른 감소는 산소 공급량이 증가함에 따라 OH 라디칼은 물론 오존과 과산화수소와 같이 산소에서 발생하는 산화제 발생량이 증가하기 때문이며, 7 L/min 에서와 같이 높은 산소 공급량에도 불구하고 6 L/min 의 경우에 비해 UV₂₅₄ 흡광도의 변화속도가 느린 것은 다량의 기포가 수중의 오존과 과산화수소 등으로 용해되기 전에 빠른 상승을 유도하여 용해를 방해하기 때문인 것으로 생각되었다(Zhang 등, 2007).

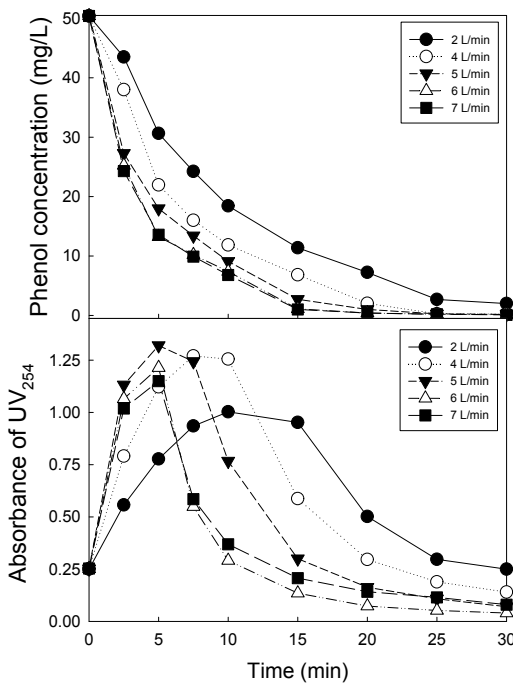


Fig. 4. Effect of oxygen flow rate on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation (Voltage, 160 V).

3.3. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 pH의 영향

pH가 페놀의 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 pH가 증가할수록 초기 페놀 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다. pH가 5~9인 범위에서 페놀 제거율은 pH가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났으나, 그 차이는 무시할 정도로 작은 것으로 나타났다. 그러나 pH 3의 경우 초기 페놀 분해가 직선적으로 나타나 지속적으로 이루어지는 pH 7보다 훨씬 낮은 초기 페놀 분해속도를 보였다. 반면 pH 11에서는 2.5분 만에 2.43

mg/L로 나타나 95.1%의 제거율을 얻는 것으로 나타났다. 95%이상의 페놀 제거율을 얻는데 소요되는 시간은 pH 3의 경우는 20분, pH 11은 2.5분으로 나타나 플라즈마를 이용한 페놀 제거는 pH의 영향을 많이 받는 것으로 사료되었다.

Fig. 5(b)에 나타낸 바와 같이 UV₂₅₄ 흡광도도 pH가 유기물질 제거에도 영향을 나타내는 것을 알 수 있었다. pH 3의 경우 흡광도 상승이 느렸으며 침투 흡광도 값이 낮게 나타났고, 침투 흡광도에 도달된 후 흡광도 값이 서서히 분해되는 것으로 나타났다.

pH 5~9 범위에서는 침투 흡광도에 도달되는 시간이 모두 5분으로 나타났다. pH 5에서는 pH 7과 9보다 침투 흡광도 도달 후 분해되는 속도는 다소 느린 것으로 나타났다. pH 11에서는 2.5분에 침투 흡광도에 도달된 후 가장 빨리 분해되는 것으로 나타나 페놀 분해경향과 유사한 것으로 사료되었다.

He 등(2005)은 펄스 코로나 방전에서 초기 NaOH 농도가 0.21 mol/L일 때 증류수에서보다 30분 후 오존 생성량이 2.6배 높았으며, HCl이 0.113 mol/L일 때보다 생성 오존 농도가 3.4배 높고, 페놀 제거율도 NaOH > 증류수 > HCl 이라고 보고하였다. 그러나 Kim과 Park(2012)은 본 실험에 사용한 플라즈마 반응기와 같은 반응기에서 생성되는 오존의 경우 pH가 낮을수록 생성량이 증가하는 경향이 나타났다고 보고하였다. pH 3에서 오존 생성 농도가 가장 높았으며 pH가 증가할수록 오존 생성농도가 적어지는 것으로 나타났다. pH 11의 경우 오존이 전혀 검출되지 않았다고 보고하였다. Chen 등(2004) 산성 영역의 pH에서는 오존은 안정적으로 유지되어 농도를 유지하지만, 염기성 pH에서는 분해되어 OH 라디칼을 생성시키기 때문에 높은 pH에서의 페놀 제거율이 높았다고 보고하였다. 상기와 같이 오존이 관여하는 반응에서는 높은 pH에서 오존의 자가 분해로 인한 OH 라디칼 생성 농도가 높다고 보고한 Chung 등(2010)의 보고에서도 확인할 수 있었다. 따라서 타 연구자들의 연구를 종합해 볼 때 높은 pH에서는 플라즈마 반응에 의해 생성된 오존이 자가분해되어 OH 라디칼을 생성하기 때문에 오존이 검출되지 않았으며, 소모된 오존 대신 OH 라디칼이 생성되어 페놀 분해율이 높은 것으로 판단되었다.

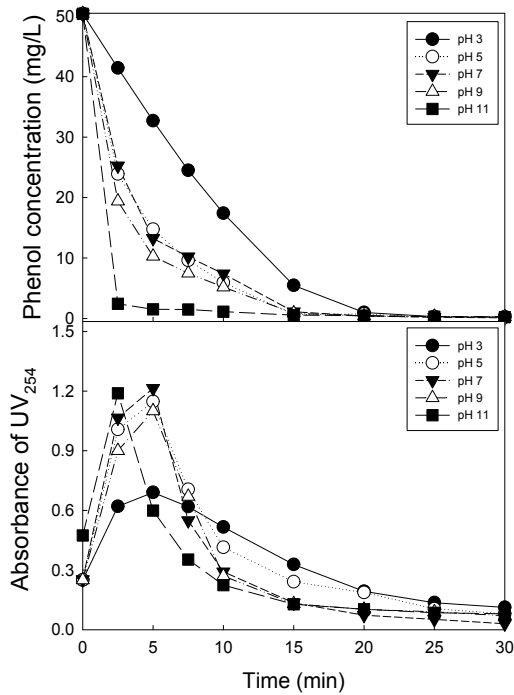


Fig. 5. Effect of pH on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation (Voltage, 160 V; Oxygen flow rate, 6 L/min).

3.4. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 초기 페놀 농도의 영향

초기 페놀 농도가 12.5 ~ 100.0 mg/L인 조건에서 초기 페놀농도가 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 초기 페놀농도가 12.5 mg/L인 경우는 5분, 25.0 mg/L인 경우 5분, 50.0 mg/L는 15분, 75.0 mg/L는 20분에 페놀이 100% 제거되었고, 100.0 mg/L의 경우는 30분 후 99.7%가 제거되는 것으로 나타났다.

반응 시작시의 UV₂₅₄ 흡광도는 페놀 농도의 증가에 따라 직선적으로 증가하였다. 페놀 농도가 증가하면서 첨두 UV₂₅₄ 흡광도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 첨두 UV₂₅₄ 흡광도가 나타나는 시간도 페놀 농도 증가에 따라 증가하였으며 초기 페놀 농도가 12.5 mg/L와 25.0 mg/L에서는 2.5분, 50.0 mg/L에서는 5분, 75.0 mg/L와 100.0 mg/L에서는 7.5분으로 나타났다. 초기 페놀 농도가 50.0 mg/L 이하인 경우, 30분 후 UV₂₅₄ 흡광도가 거의 다 감소되는 것으로 나타났다.

75.0 mg/L에서는 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 0.36이며 반응 30분 후 최종 흡광도는 0.16으로 나타나 반응 시작 시에 비해 55.5%의 UV₂₅₄가 제거되었고, 또한 100.0 mg/L의 경우 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 0.482이었으나 30분 후 0.331로 나타나 31.3%의 제거율을 보였다.

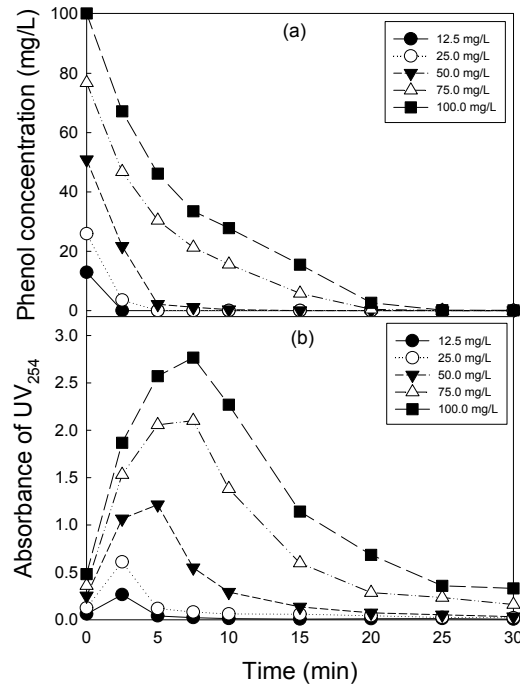


Fig. 6. Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation (Voltage, 160 V; Oxygen flow rate, 6 L/min).

초기 페놀 농도 50 mg/L 이하에서는 반응 30분 내에 페놀과 UV₂₅₄ 흡광도가 거의 다 제거되는 것으로 나타났다. 특히 UV₂₅₄ 흡광도는 수중 난분해성 물질의 존재를 나타내는데 사용되고 있고 분해 경향도 페놀 제거 경향과 유사한 것으로 나타나 UV₂₅₄ 흡광도의 증가 후 감소하는 정도를 관찰하면 비용과 시간이 소요되는 페놀의 직접적인 측정대신 간접적인 방법으로 추론할 수 있는 것으로 사료되었다.

그러나 UV₂₅₄ 흡광도의 감소가 완전 무기화를 의미하는지에 대한 확인이 되면, UV₂₅₄ 흡광도는 중간분해생물의 생성과 소멸을 알 수 있을 뿐만 아니라 무기화 정도까지 알 수 있기 때문에 Fig. 7(a)에 초기 페놀

농도 50 mg/L에서 페놀 자체의 농도 변화와 페놀의 COD 농도 변화를 나타내었고 (b)는 UV₂₅₄ 흡광도를 나타내었다. Fig. 7 (a)와 (b)에 나타내었듯이 완전 제거에 페놀은 10분, UV₂₅₄ 흡광도는 30분이 소요되는 것으로 나타났지만 COD는 그림과 같이 페놀이나 UV₂₅₄보다 느리게 분해되는 것으로 나타났다. COD는 대략 10분까지 빠른 분해, 10분~60분 구간은 직선적인 분해, 60분~100분 구간은 느린 직선분해 경향을 보이는 것으로 나타났다. 대부분의 UV₂₅₄ 흡광도가 제거된 30분에서 COD 농도는 45 mg/L로 나타나 62.5%의 제거율만 나타내었다.

Fig. 7 (c)에 페놀과 COD 농도 변화를 일차 반응식으로 표현하였다. 페놀과 페놀의 COD 농도 변화는 일차 반응식에 잘 맞는 것으로 나타났고(페놀, $r^2 = 0.9693$; COD, $r^2 = 0.9794$), 페놀 제거속도 상수 $k = 5.204 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 로 나타났고 COD 제거속도 상수 $k = 3.26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 나타났다.

초기 페놀 농도 중 12.5 ~ 50 mg/L는 반응 30분 내에 페놀과 UV₂₅₄ 흡광도가 거의 다 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 초기 페놀 농도가 75 mg/L와 100 mg/L의 경우 반응 30분후 페놀은 99.7%이상 제거되지만 UV₂₅₄ 흡광도의 경우 31.3 ~ 55.5%만 제거되므로 페놀이 분해되면서 생성된 중간분해산물이 완전히 제거되지 않았으며, 중간분해산물 분해에 시간이 더 소요되어야 할 것으로 판단되었다.

초기 페놀농도와 페놀의 COD 제거에 대한 내용을 다루고 있는 Fig. 6과 7을 종합해볼 때 중간생성물질의 존재를 나타내는 UV₂₅₄ 흡광도가 감소되어도 COD 제거에는 시간이 더 소요되므로 완전 무기화의 지표로는 사용하기 어려운 것으로 사료되었다. 그러나 UV₂₅₄ 흡광도는 중간분해산물의 생성과 소멸을 알 수 있고 페놀의 분해 정도를 볼 수 있는 지표로 사용할 수 있으며 간단하게 측정이 가능하므로 상관관계를 적절하게 활용하면 페놀분해 경향을 쉽게 파악할 수 있는 장점이 있는 것으로 생각되었다.

초기 페놀농도가 50 mg/L인 경우 페놀 제거속도가 COD 제거속도보다 약 15.9배 빠른 것으로 나타났다. 이는 같은 반응기에서 공기를 공급 가스로 하였을 때의 일차 반응속도상수들 (페놀 제거속도상수, $k = 4.09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; COD 제거속도상수, $k = 2.86 \times 10^{-2}$

min^{-1}) 보다 빠른 것으로 나타났는데, 이는 Fig. 1에서 보고한 바와 같이 공기보다 산소에서 발생하는 산화 제거가 많기 때문인 것으로 사료되었다.

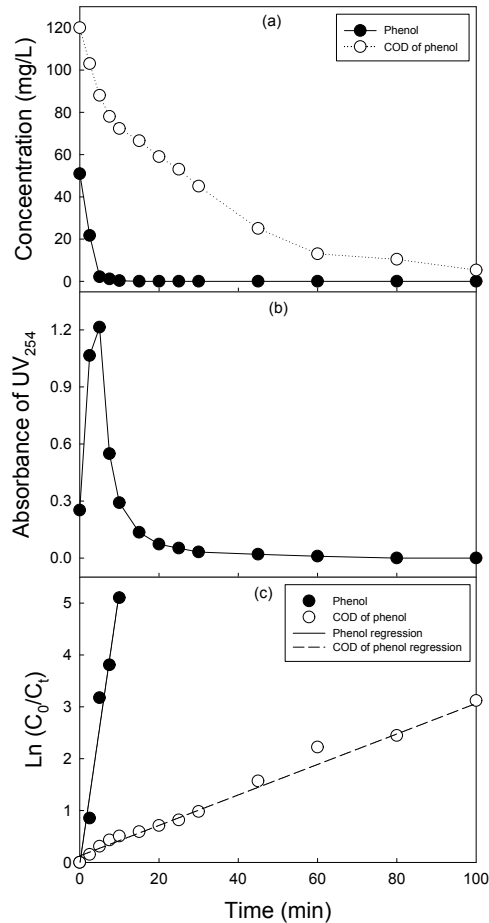


Fig. 7. Variation of phenol and COD of phenol (a) and UV₂₅₄ (b) degradation kinetics (c) of phenol and COD of phenol in plasma system (1st voltage, 140 V; air flow rate, 6 L/min).

4. 결론

본 연구는 플라즈마-방전시스템에서 유전체에 공급하는 가스를 선정하 뒤, 선정된 가스를 공급하여 플라즈마 공정의 운전 인자가 페놀 분해와 난분해성 물질의 지표인 UV₂₅₄ 흡광도 변화에 미치는 영향을 고

찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 세 종류의 유전체 공급 가스 중 아르곤은 OH 라디칼 생성 지표인 RNO의 처리율이 매우 낮은 것으로 나타났고, 공기와 산소의 RNO 분해율은 높은 것으로 나타났다. 산소는 전압이 다른 두 가스보다 낮아도 RNO 분해속도가 가장 빠른 것으로 나타났다.

2) 페놀 분해 경향과 99%이상의 페놀 제거에 소요되는 시간을 고려할 때 페놀 제거를 위한 최적 전압은 160 V로 나타났다.

3) 산소 공급량이 2~7 L/min인 조건에서 6 L/min 이상의 산소 공급량에서는 초기 페놀분해속도가 같고, 99% 페놀 제거에 소요되는 시간은 20분으로 나타나 최적 산소 공급량은 6 L/min이었다.

4) 95% 이상의 페놀 제거율을 얻는데 소요되는 시간은 pH 3의 경우는 20분, pH 11은 2.5분으로 나타나 플라즈마를 이용한 페놀 제거는 pH의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

5) 초기 페놀의 농도가 증가할수록 페놀 제거시간도 증가하였으며, 페놀과 UV₂₅₄ 흡광도보다 COD 제거에 소요되는 시간이 많이 소요되어 UV₂₅₄ 흡광도는 중간분해산물의 생성과 분해 정도 및 페놀 분해 정도를 간접적으로 평가할 수 있는 지표는 사용가능하지만 무기화의 지표로는 사용하기 곤란하였다. 페놀과 COD 제거는 일차 반응식에 잘 맞는 것으로 나타났고, 페놀의 감소 속도는 COD 감소 속도보다 약 15.9배 빠른 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 대구대학교의 교내연구비의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- APH-AWWA-WPCE, 1992, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., APHA, Washington D. C.
- 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.
- Choi, H. J., Lee, S. H., Yu, Y. H., Yoon, W. L., Suh, I. S., 2007, Integrated wet oxidation and aerobic biological treatment of the wastewater containing high concentration of phenol, Kor. J. Biotech. Bioeng., 22(4), 244-248.
- Choi, J. W., Na, B. K., 2001, Application technology of low temperature plasma, News & Inform. Chem. Eng., 9(5), 596-603.
- Chung, J. W., Park, J. W., Lee, C. S., 2010, Effects of operating parameters on dissolved ozone and phenol degradation in ozone contact reactor, J. Kor. Soc. Environ. Eng., 32(3), 241-247.
- Feng, Y. J., Li, X. Y., 2003, Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution, Wat. Res., 37, 2399-2407.
- Han, P. K., Park, S. E., Lee, S. W., 2006, Photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ honeycomb reactor, J. Kor. Ind. Eng. Chem., 17(1), 100-105.
- He, Z. G., Liu, J. S., Cai, W. M., 2005, The important role of the hydroxy ion in phenol removal using pulsed corona discharge, J. ELECTRO., 63, 371-386.
- Jo, H. J., Jung, J. H., 2004, Change of biodegradability of phenol and 2,4,6-trichlorophenol by gamma-rays treatment, Proceedings of Joint Spring Conf. Kor. Soc. Wat. Environ. · Kor. Soc. Wat. Waste., 325-328.
- Johnson, S. K., Houk, L. L., Feng, J., Houk, R. S., Johnson, D. C., 1999, Electrochemical incineration of 4-chlorophenol of products and intermediates by mass spectrometry, Environ. Sci. Tech., 33, 2638-2644.
- 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.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Electrochemical decolorization of a Rhodamine B using dimensionally stable anode, J. Kor. Soc. Wat. Qual., 23(3), 377-384.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, Removal of Rhodamine B dye using water plasma process, J. Environ. Heal. Sci., 37(3), 218-225.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2012, Study on the generation of chemically active species using air-plasma discharging system, J. Kor. Soc. Wat. Qual., 28(3), 401-408.
- Kim, M. H., Oh, S. M., Bae, Y. S., Park, C. H., 2007, Characteristics of phenolic wastewater treatment

- using moving bed biofilm reactor in the MLE process, *J. Kor. Soc. Wat. Waste.*, 21(5), 521-529.
- Kim, S. K., Son, H. S., Im, J. K., Kim, J. H., Zoh, K. D., 2010, A study on the characteristics of sonication combined with UV in the degradation of phenol, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 32(7), 649-655.
- Lee, C. G., Woo, J. H., 2011, Catalytic ozonation of phenol, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 33(10), 731-738.
- 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.
- Lukes, P., Appleton, A. T., Locke, B. R., 2004, Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 40(1), 60-67.
- Park, G. T., Cha, M. S., Nam, G. S., Cho, S. J., Son, H. J., Lee, K., Lee, S. J., 2002, Characterization of biodegradation of highly concentrated phenol by *Rhodococcus* sp. EL - GT, *J. Environ. Sci.*, 11(9), 971-977.
- Park, Y. S., 2012, Phenol treatment plasma reactor of dielectric barrier discharge, *J. Environ. Sci.*, 21(4), 479-488.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2012, Generation of chemically active species in oxygen plasma process, *Proceedings of 20th Anniv. Conf.*, 21, 417-420.
- Sanada, A., Katzer, J. R., 1974, Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution, *Ind. Eng. Chem Funda.*, 13, 127-134.
- Sato, M., Tokotake, T., Ohshima, T., Sugiarto, A., 2008, Aqueous phenol decomposition by pulsed discharge on the water surface, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 44(5), 1397-1402.
- Shin, W. T., Jung, Y. J., Sung, N. C., 2005, Oxidation of phenol using ozone-containing microbubbles formed by electrostatic spray, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 27(12), 1292-1297.
- Uhm, H.S., 2006, Atmospheric plasma and its applications, *J. Kor. Vac. Soc.*, 15(2), 117-138.
- Yun, Y. J., Kim, H. J., Kim, S. I., 2000, A study on the electrolysis oxidation of phenol wastewater in the presence of NaCl, *Appl. Chem.*, 4(2), 204-207.
- Zhang, Y., Zhou, M., Hao, X., Lei, L., 2007, Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas-liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling, *Chemosphere*, 67, 702-711.