

펄스 코로나 방전에 의한 액체상 페놀 전환 특성

이현돈 · 정재우[†] · 조무현*

국립진주산업대학교 환경공학과 · *포항공과대학교 환경공학부

(2006년 9월 14일 접수, 2007년 1월 2일 채택)

Phenol Conversion Properties in Aqueous Solution by Pulsed Corona Discharge

Hyun-Don Lee · Jae-Woo Chung[†] · Moo-Hyun Cho*

Department of Environmental Engineering, Jinju National University · *School of Environmental Science and Engineering, POSTECH

ABSTRACT : A laboratory scale experiment on phenol conversion properties by pulsed corona discharge process was carried out. Effects of operating parameters such as applied voltage, input oxygen, and electrode geometry on phenol conversion and solution properties were investigated. Electrical discharges generated in liquid phase increased the liquid temperature by heat transfer from current flow, decreased the pH value by producing various organic acids from phenol degradation, and increased conductivity by generating charge carriers and organic acids. The oxygen supply enhanced the phenol conversion through the ozone generation, dissolution, and the production of OH radicals. Series type electrode configuration induced more ozone production than reference type configuration because it produced gas phase discharges as well as liquid phase discharges. Therefore, the higher phenol conversion and TOC(total organic carbon) removal efficiency were obtained in series type configuration.

Key Words : Pulsed Corona Discharges, Operating Parameters, Electrode Geometry, Phenol Conversion

요약 : 펄스 코로나 방전에 의한 페놀 수용액 처리 특성에 관해 실험실 규모 실험을 수행하였으며 페놀 전환에 미치는 인가전압, 유입 산소, 전극 구조의 영향을 관찰하였다. 액체상 내에서 일어나는 방전은 전류 흐름으로부터 용액으로의 열전달에 의해 용액의 온도를 상승시키고 페놀을 분해하여 각종 유기산을 생성시킴으로써 pH를 감소시키며, 하전입자의 생성과 유기산 생성으로 인해 용액의 전도도 값을 증가시키는 것으로 나타났다. 외부로부터 공급되는 산소는 용액 내에서 오존 생성과 용해를 통해 OH 라디칼을 생성시킴으로써 페놀의 분해속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 방전이 액체상 및 기체상에서 동시에 발생하는 series type의 전극 구조를 사용하면 기체상에서 높은 농도의 오존을 생성시킬 수 있으므로 액체상에서만 방전이 발생하는 reference type의 전극 구조에서보다 높은 페놀 분해 속도와 TOC 제거 효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

주제어 : 펄스 코로나 방전, 운전변수, 전극 구조, 페놀 전환

1. 서 론

전기 방전 기술(electrical discharge technology)은 광범위한 산업적 응용 분야와 다양한 환경공학적 적용 분야를 가지고 있다. 환경공학적 적용 분야에서 전기 방전의 대표적 상용화 공정은 100년 이상의 개발 역사를 가지고 있는 오존 발생기(ozone generator), 전기 집진기(electrostatic precipitator), 유해 고형 폐기물 처리를 위해 1970년대에 개발된 고온 플라즈마(thermal plasma) 공정을 예로 들 수 있다.¹⁻³⁾

비교적 최근부터 강도 높은 연구·개발이 진행되고 있는 전기 방전공정은 대기 오염물질 또는 수질 오염물질을 제거하기 위해 높은 에너지의 전자들(energetic electrons)을 이용하는 저온 플라즈마(non-thermal plasma) 공정이다.⁴⁻⁶⁾ 저온 플라즈마 공정은 전체 매체를 가열시키지 않는 조건에서 질

량이 가벼운 전자들을 가속시켜 그 활성 에너지를 이용하므로 높은 에너지 효율성을 가진다. 또한, 부가적으로 발생하는 이온, 라디칼 등의 화학적 활성종들(chemically active species)과 오염물질의 빠른 화학반응을 유도하므로 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 공정이다. 현재까지 수행된 많은 연구를 통해 재래적 기술들을 능가하는 여러 가지 장점들이 있는 것으로 밝혀져 강도 높은 연구들이 진행되고 있는 상태이다. 저온 플라즈마 공정은 질소산화물, 황산화물, 악취 및 휘발성 유기화합물질, CFCs(chlorofluorocarbons) 등의 대기 오염물질 제거를 위한 가스상 방전 공정(gas phase discharge process)과 페놀 등 유기성 수질 오염물질의 제거를 위한 액체상 방전 공정(liquid phase discharge process)으로 분류할 수 있다.

액체상 방전공정에 관한 연구들은 1980년대 후반부터 시작되었으며 미국, 일본, 네덜란드, 체코, 러시아의 일부 연구 그룹에서 수중의 유기 오염물질 처리, 멸균 등을 위해 활발하게 진행되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 수질 오염물질 처리를 위한 전기방

[†] Corresponding author

E-mail: jwchung@jinju.ac.kr

Tel: 055-751-3348

Fax: 055-751-3484

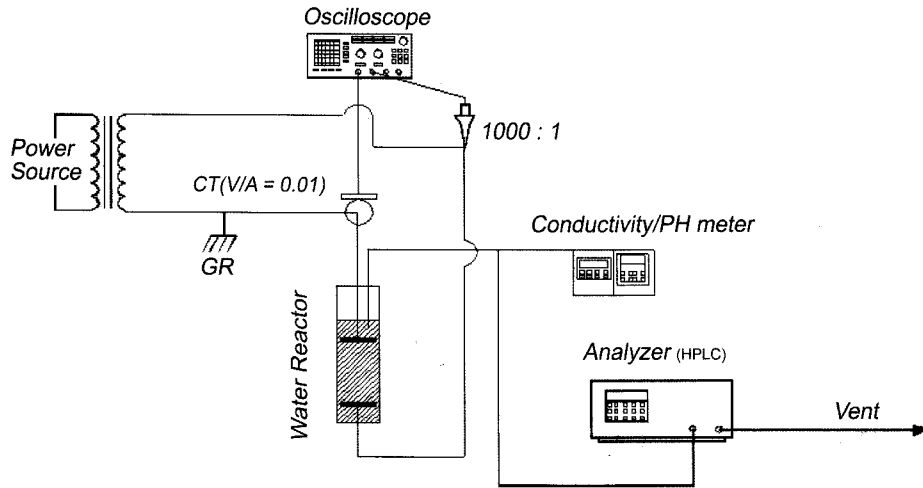


Fig. 1. Schematic diagram of liquid phase discharge system.

전 공정의 적용 예로서 오랜 개발 및 적용 역사를 가지고 있는 오존 처리 시스템을 들 수 있다. 오존 처리 시스템은 순수 산소 또는 건조 공기를 유입시켜 오존을 생성시키는 오존 발생기(ozone generator)와 생성된 오존 함유 기체를 처리대상 용액과 접촉시키는 접촉조(contactor)로 구성된 두 단계로 이루어진 공정이다. 무성 방전(DBD, dielectric barrier discharge) 형태의 전기 방전 공정을 이용하는 오존 발생기에서는 오존뿐만 아니라 유입기체에 따라 자유전자, O^* , H^* , N^* 등의 다양한 화학적 활성종들이 생성될 수 있다. 그러나 오존 처리 시스템에서는 분자 형태로 존재하는 오존을 제외한 화학적 활성종들은 체류시간이 매우 짧으므로 오염물질의 처리에 활용될 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이에 비해 액체상 또는 액체-기체 경계면 상에서 일어나는 방전공정을 활용하면 오존과 더불어 다양한 활성종들을 오염물질 처리에 이용할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 액체상 방전공정은 가스상 경계면에서 생성되는 오존과 액체상 내에서 생성되는 H_2O_2 , OH^* , H^* , O^* 를 포함한 다양한 활성 물질들을 오염물질의 제거에 활용할 수 있어 오염물질 처리의 상승효과(synergistic effect)를 가져오는 공정으로 많은 연구자들에 의해 차세대형 기술(next-generation technology)로 주목받고 있는 공정이다.^{6,9)}

수질 오염물질 처리를 위한 전기 방전 공정에 관한 국내의 연구 수준은 거의 시작단계에 머물고 있다. 기체상 방전의 경우에는 비교적 오랜 기간의 연구 개발 과정을 거쳐 기술적 노하우가 축적된 상태이지만 액체상 방전과 관련된 연구는 소수의 연구팀에 의해 최근부터 시작되었으므로 방전을 안정적으로 발생시킬 수 있는 기술적 토대가 취약한 상태이다. 액체내에서 일어나는 방전은 용액의 전도도(conductivity), 저항(resistance) 등 다양한 인자에 민감하게 반응하므로 방전을 개시시키고 안정적으로 유지할 수 있는 기술조차 확보하지 못한 상태이다. 관련 기술 개발의 빠른 속도를 고려할 때, 향후 단기간 내에 현장 적용 기술의 개발 및 적용이 이루어질 것으로 전망된다. 다양한 오염물질 처리를 위한 연구들과 더불어 공정 설계, 전원공급 장치와 같은 기반 기술 개발이 활

발하게 진행되고 있는 외국의 선도적 연구 그룹에 비해 시작 단계의 초보적 수준에 머물고 있는 국내 연구 현황을 고려하면 관련 연구들을 활성화시켜 기술적 노하우를 축적하고 연구 경쟁력을 갖출 필요가 있다.

본 연구에서는 수질 오염물질 제거를 위한 펄스 코로나 방전 시스템 개발의 토대를 마련하기 위해 실험실 규모의 방전 시스템을 구성하여 방전에 의해 일어나는 수용액 특성의 변화와 폐놀제거 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치의 구성

Fig. 1은 본 연구에서 구성된 액체상 방전 시스템을 나타내고 있다. 주요 구성요소로는 액체상 방전 반응기(liquid phase discharge reactor), 고전압 펄스 발생장치(high voltage pulse generator), 측정 및 분석장치(measurement and analysis unit)로 구분할 수 있다.

방전 반응기는 10 mm의 두께를 가진 내경 80 mm와 150 mm의 아크릴 관을 사용하여 160 mm의 높이로 제작하였다. 작은 내경을 가진 아크릴 관을 큰 내경의 아크릴 관 내에 위치시킨 후 내부관을 방전 반응기로 사용하였으며 내부관과 외부관 사이로 냉각수를 흘려서 방전에 의해 생성되는 열을 외부로 방출시킬 수 있도록 하였다. 반응기의 상하단부는 직경 170 mm의 덮개를 설치하였으며 연결부위는 O-ring으로 결속하여 누수를 방지하고자 하였다. 반응기의 주요 설계 인자들은 Fig. 2에 제시하였다. 고전압 펄스가 인가되는 방전극과 접지 전극을 설계·제작하였다. 전극의 재질은 직경 50 mm를 가진 알루미늄판을 이용하였으며 높은 전기장 강도를 유발시키기 위해 고전압 방전극에는 끝을 뾰족하게 가공한 20 mm의 봉을 용접하여 제작하였다. 방전극 연결부는 1/4" 스테인레스관을 용접하여 외부로부터 기체를 공급할 수 있도록 하였다. 전극 사이의 간격은 조절이 가능하도록 하였다.

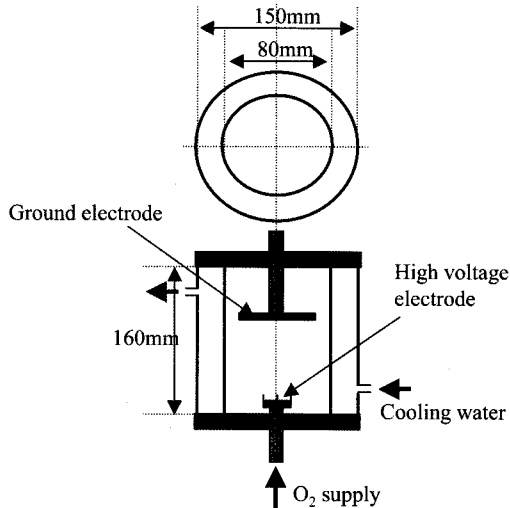


Fig. 2. Design parameters of liquid phase discharge reactor.

방전 반응기로 고전압 펄스를 인가하기 위해 자기 펄스 압축 기술(magnetic pulse compression technology)을 사용하여 개발된 1 kW급 나노 펄스 발생장치를 사용하였다.¹⁰⁾ 사용된 펄스 발생장치는 음극성(negative polarity) 펄스 전압을 발생시키며 0~40 kV, 0~300 Hz의 범위에서 전압 및 주파수를 조절할 수 있다.

방전 시스템의 전기적 특성을 측정하기 위해 오실로스코프(Lecroy, LT354)를 사용하였다. 전압을 측정하기 위해 전극에 1000:1 고전압 프로브(high voltage probe, 동아테크)를 연결하였고 전류를 측정하기 위해 CT(current transformer, Pearson 4997)를 사용하였다. 방전 반응기로 인가되는 펄스 전압 및 전류는 1 μs 이하의 폭(FWHM, full width at half maximum)을 가지며 30 kV의 첨두값을 가진 펄스 전압이 인가될 때 전류의 첨두값은 35~40 A의 값을 가지는 것으로 나타났다.

용액의 특성에 미치는 방전의 영향을 관찰하기 위해 전도도 측정기(Trans Instruments)와 pH meter(Trans Instruments, TI900)를 사용해서 용액의 전도도 및 pH를 측정하였다. 페놀

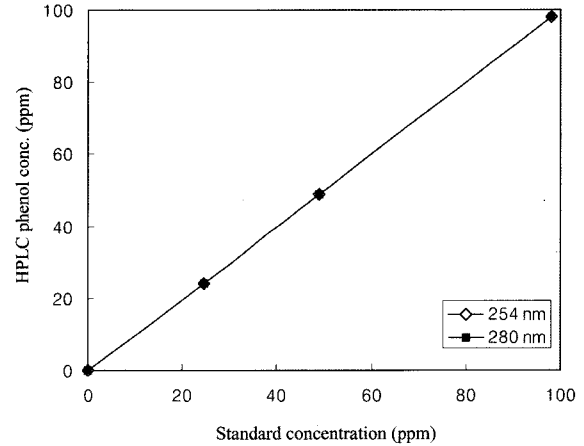


Fig. 3. Calibration curve of phenol concentration by HPLC.

의 처리특성을 분석하기 위해 HPLC(high performance liquid chromatography, Agilent Technologies 1100 series)를 사용하였다. 용매로는 메탄올, 증류수를 40:60의 비율로 혼합한 후에 0.5%의 비율로 인산(H₃PO₄)을 첨가시킨 용액을 사용하였다. 용매의 유입속도는 0.8 LPM(liter per minute)이었으며 254 nm와 280 nm의 파장대에서 얻어진 피크를 사용하여 정량하였다. Fig. 3은 HPLC의 페놀 농도 검량선을 나타내고 있다. 두 개의 파장대에서 페놀 측정농도와 표준농도의 선형성이 매우 뛰어나다는 것을 알 수 있다. TOC 분석을 위해 TOC analyzer(DC-180, Dohrmann Instrument Inc.)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

모든 실험은 98 ppm의 페놀을 함유한 수용액 300 mL를 사용하여 batch 식으로 수행하였다. 페놀 수용액은 98%의 페놀을 회석하여 제조하였다. 액체상 방전에서는 방전에 의해 많은 양의 과산화수소가 발생하는 것으로 알려져 있으므로^{11,12)} 펜톤 산화반응을 유도하기 위해 페놀 수용액에 0.7 mM의 FeSO₄를 첨가하였다. 이렇게 제조된 용액의 초기 전도도는 150~170 μScm⁻¹ 범위의 값을 가지며 초기 pH의 값은 5.3~5.6의 값을 가진다.

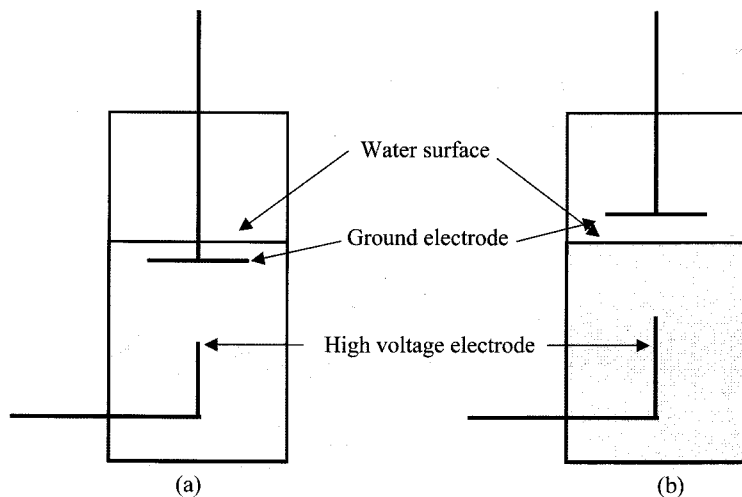


Fig. 4. Configuration of electrode geometry(a; reference type, b; series type).

전극간 거리는 2 cm로 유지시켰으며 20~30 kV의 범위의 첨두값(V_p , peak value)을 가진 펄스 전압을 66 Hz의 주파수로 공급하였다. 본 연구에서는 액체상 방전 공정 연구들에서 수행되어온 다양한 형태의 전극 구조들 중에서 두 가지 형태의 전극구조에 대해 실험하고자 하였다. 전극의 위치에 따른 반응기 구조는 관련 연구의 선도적 역할을 수행하고 있는 Locke 교수 연구그룹의 분류 기준을 따라 reference type과 series type으로 분류하였다.¹³⁾ 각각의 반응기 구조에서 전극의 위치를 Fig. 4에 나타내었다. Reference type에서는 두 개의 전극 모두를 용액 내에 위치시켜 액체상 방전만을 발생시키며 series type에서는 접지 전극을 용액 표면 위에 위치시킴으로써 액체상 방전뿐만 아니라 기체상 방전까지 발생시킬 수 있는 구조이다.

액체상 방전 반응에 미치는 산소의 영향을 관찰하기 위해 고전압 전극을 통해 산소를 0.2, 0.4, 0.8 LPM의 속도로 공급시켰다. 실험은 각각의 조건에서 180~300분간 수행되었으며 30분 간격으로 시료의 채취 및 용액 특성을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 용액 특성에 미치는 방전의 영향

방전에 의해 일어나는 페놀 용액의 특성 변화를 관찰하기 위해 방전 시간(t_b)에 따른 용액의 온도, 전도도 및 pH 값을 측정하였다.

Fig. 5는 98 ppm의 페놀 수용액 내에 두 개의 전극이 위치한 reference type에서 30 kV의 펄스전압이 인가될 때 방전 시간에 따른 용액의 온도를 유입 산소 유량별로 관찰한 결과이다. 유입 산소의 유량에 따라 다소 차이는 있으나 일반적인 경향은 상온 상태로 주입된 용액이 방전 시간에 따라 온도가 상승하여 대략 한 시간이 경과한 후에 열적 평형이 이루어져 약 70°C 부근으로 일정한 온도를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 경향은 series type의 전극 구조에서도 비슷하게 나타났다. 용액 내에서 일어나는 방전의 메카니즘은 아직 완전히 이해되지 않고 있는 상태이다. 현재 전자기학적 이론(elec-

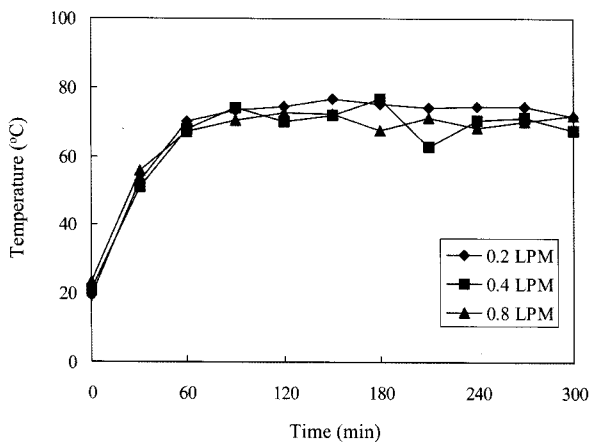


Fig. 5. Temperature measurement results of solution in reference type reactor ($V_p = 30$ kV).

tronic theory)과 기포 이론(bubble theory)이 제안되어 있는 상태이다. 전자기적 이론은 전기장에 의한 자유전자들의 가속과 그로 인한 전자사태 현상에 기초하고 있다. 기포 이론에 따르면, 높은 전기장 영역에서 발생하는 전류가 액체 성분 가열과 증발을 유발시키며 이렇게 생성된 기포 내에서 방전이 발생하는 이론이다.⁶⁾ 실제로 외부로부터 기체의 유입이 없는 reference type의 실험에서도 방전에 의해 생성되는 기포들을 시각적으로 관찰할 수 있는데 이는 전류의 흐름에 의해 액체가 가열되어 증발되기 때문이다.

동일한 페놀 농도를 가진 수용액을 series type의 반응기에서 30 kV의 펄스 전압을 인가하여 처리할 때 방전 시간에 따른 용액의 pH 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 초기에 약 5.3의 pH 값을 가진 수용액이 방전 시간이 경과함에 따라 유입 산소의 유량 변화에 큰 차이가 없이 pH가 감소하며 약 40분이 경과한 후부터 약 3.0 부근의 값을 가지게 됨을 알 수 있다. 방전에 의한 pH 감소는 방전에 의해 일어나는 화학 반응들의 결과로 해석할 수 있다. 즉, 페놀의 분해에 의해 생성된 유기산들에 의해 pH는 감소될 수 있다. 현재까지 발표된 논문들에 따르면, 수용액내에서 일어나는 방전에 의한 페놀의 분해는 OH 라디칼과의 반응을 통해 이루어지며 몇 단계를 거치면서 산화되어 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 전환된다. 이러한 페놀 분해의 중간과정에 muconic acid, fumaric acid, oxalic acid, formic acid와 같은 다양한 유기산들이 생성된다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 이러한 유기산들은 산 해리상수(acid dissociation constants)가 크므로 수용액의 pH를 감소시키는데 큰 역할을 하게 된다.

Fig. 7은 series type의 반응기에서 방전 시간에 따른 용액 전도도(solution conductivity)의 변화를 나타내고 있다. 초기에 $170 \mu S cm^{-1}$ 의 값을 가지는 전도도가 방전 시간이 증가함에 따라 빠른 속도로 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 용액전도도의 증가는 방전에 의해 생성된 하전 입자들과 페놀이 분해되어 생성되는 각종 유기성 물질에 의한 영향으로 설명될 수 있다. 방전에 의해 생성되는 전자 및 이온성 물질들은 용액의 전도성을 증가시키며 페놀의 분해에 의해 생성될 수 있는 다양한 2차 생성물질들은 용액 전도도 증가에 기여할 수 있다.

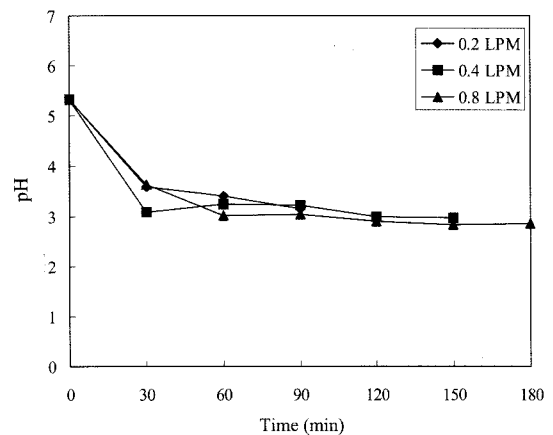


Fig. 6. Change of pH value with discharge time in series type reactor ($V_p = 30$ kV).

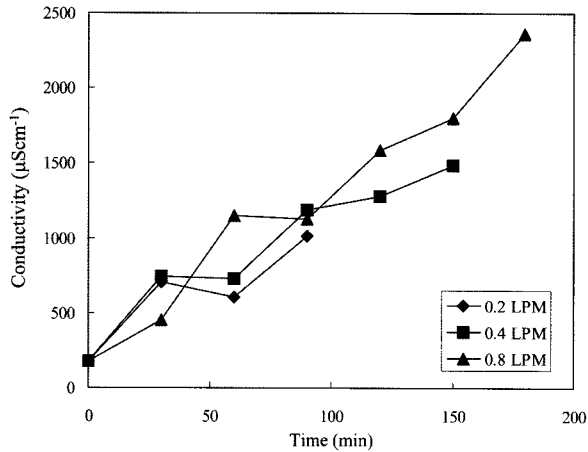


Fig. 7. Variation of conductivity with discharge time in series type reactor($V_p = 30$ kV).

Table 1. Comparison of pH and conductivity according to electrode configuration($V_p = 30$ kV, $O_2 = 0.4$ LPM).

	pH		Conductivity (μScm^{-1})	
	pH ₀	pH ₁₅₀	C ₀	C ₁₅₀
Reference	5.66	4.08	150	291
Series	5.32	2.97	150	1490

* Subscripts means discharge time

인가전압이 30 kV이고 유입 산소 유량이 0.4 LPM인 경우에 각각의 전극 형태들에서 얻어진 pH와 용액전도도의 초기값과 방전 150분 후의 값들을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 표로부터 reference type보다 series type의 반응기에서 두 가지 인자의 변화가 크게 나타나고 있음을 관찰할 수 있다. 이 결과는 series type의 반응기에서 더 많은 폐놀 분해 반응이 일어나고 있음을 나타낸다.

3.2. 폐놀 제거에 미치는 유입 산소 및 전극 구조의 영향

Fig. 8은 reference type 반응기에서 산소가 공급되지 않는 경우에 전압 변화에 따른 폐놀 농도의 변화를 나타내고 있다. 첨두값(V_p)을 기준으로 20 kV와 25 kV의 펄스 전압이 인가될 때는 방전시간이 상당시간 경과해도 폐놀의 제거가 이루어지지 않았다. 이러한 현상은 인가되는 전압이 낮아서 방전이 일어나지 않기 때문인 것으로 판단된다. 30 kV의 펄스 전압이 인가되는 경우에는 방전 시간이 경과함에 따라 서서히 폐놀의 제거가 이루어져 180분 후에 대략 9%의 폐놀이 제거되는 현상이 관찰되었다. 따라서, 본 연구에서 폐놀 제거 실험은 30 kV의 전압 조건에서 수행하였다.

두 개의 전극 사이에서 일어나는 방전은 전극간 거리와 전극 사이에 존재하는 매체의 종류 등에 영향을 받는다. 즉, 전극간 거리가 증가할수록 방전을 위해 필요한 최소 전압인 방전개시전압이 증가하게 된다. 또한, 이온화 에너지가 낮은 매체일수록 방전개시전압이 낮아지게 된다. 액체상에서 일어나는 방전의 경우에는 기체상에서 일어나는 방전에 비해 방전을 위해 훨씬 높은 전기장 강도와 에너지를 필요로 한다.

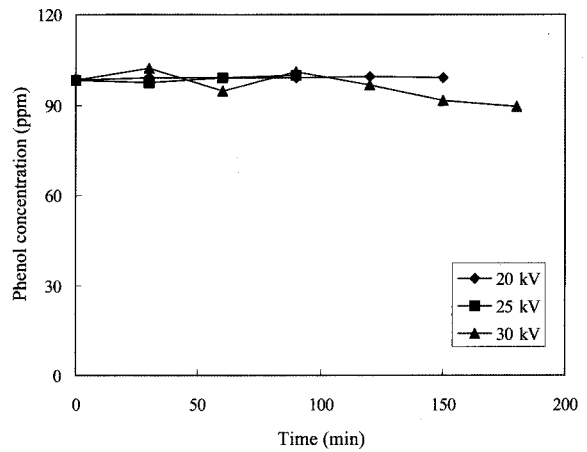


Fig. 8. Phenol concentration in reference type reactor without O_2 bubbling.

폐놀 제거에 미치는 유입 산소의 영향을 관찰하기 위해 reference type의 반응기에서 유입 산소의 유량을 변화시키면서 방전 시간에 따른 폐놀 농도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 모든 유량 조건에서 방전 시간이 경과함에 따라 폐놀의 제거가 이루어지는 것으로 나타났다. 방전 시간 초기는 유입되는 산소의 양이 많을수록 많은 양의 폐놀이 제거되지만 일정한 시간이 경과한 후에는 산소 유입량의 영향이 없는 것을 관찰할 수 있다. 산소가 유입되지 않는 경우와 비교하면, 180분의 방전 시간이 경과한 후에 약 9%의 폐놀이 제거되는 무산소 조건에 비해(Fig. 8), 산소 유입량이 0.2, 0.4, 0.8 LPM으로 증가됨에 따라 각각 18, 19, 24%의 제거 효율이 얻어져 산소 공급은 폐놀 제거를 촉진시키는 것으로 나타났다. 방전에 의한 폐놀의 제거는 주로 물 분자가 방전에 의해 분해되어 생성되는 OH 라디칼에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다.^{15~17)} 방전 공간에 산소가 공급되면 방전에 의해 오존을 생성하며 생성된 오존은 물속에 녹아 OH 라디칼을 추가로 생성시킬 수 있다.¹⁶⁾ 또한 위에서 설명한 기포이론에서 살펴본 바와 같이 외부로부터 공급되는 산소는 물속에서 기포를 생성시킴으로써 방전이 원활하게 일어나게 도

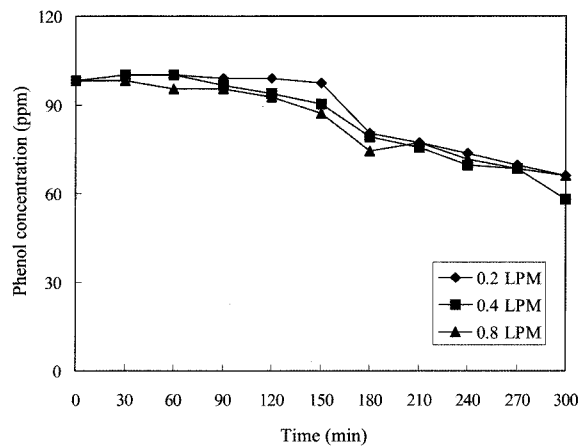


Fig. 9. Phenol concentration in reference type reactor with O_2 bubbling($V_p = 30$ kV).

와주는 역할을 할 수 있다. 이러한 메카니즘을 통해 산소의 공급이 페놀의 분해를 촉진시키는 것으로 사료된다. 방전 시간이 210분이 지나서 페놀의 제거가 유입 산소의 유량 변화에 큰 차이를 보이지 않는 현상은 방전이 불안정해져서 일어난 현상이라 판단된다. 본 연구에서 연속 운전 시간이 증가할수록 방전이 불안정해지는 현상이 일어났다. 이러한 현상의 원인은 현재까지 규명되지 않았으나 사용된 전원공급 장치는 기계적 스위칭 기술을 사용하지 않고 자기 펄스 압축 기술을 사용하였으므로 방전이 지속되면서 일어나는 액체상의 성질 변화에 민감하게 응답하는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 series type의 전극 구조에서 산소의 유입량에 따른 페놀의 제거특성을 나타내고 있다. 다른 조건에서보다 빠른 페놀의 제거가 이루어져 180분 내에 페놀의 완전한 제거됨을 관찰할 수 있다. 페놀 제거에 미치는 산소의 유입량의 영향은 0.2 및 0.4 LPM의 경우에는 큰 차이를 보이지 않으나 0.8 LPM의 산소가 유입되는 조건에서는 빠른 페놀의 제거가 이루어져 약 100분 후에 완전한 제거가 이루어지는 것을 관찰할 수 있다. Series type의 반응기에서는 하나의 전극이 용액 표면 위에 위치하므로 기체 및 액체 내에서 동시에 방전이 일어나게 된다. 그러므로 외부로부터 공급되는 산소 기포에서 오존이 생성되는 액체상 방전에 비해 훨씬 높은 농도의 오존을 생성시킬 수 있다. 액체 표면에서 생성되는 오존은 물에 쉽게 녹아서 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는

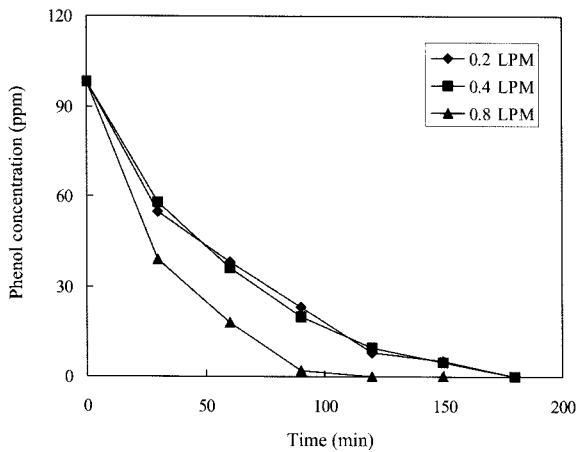


Fig. 10. Phenol concentration in series type reactor with O₂ bubbling(V_p = 30 kV).

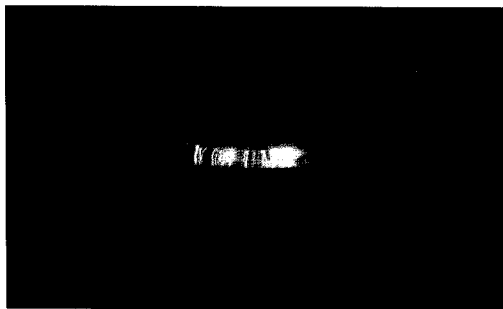


Fig. 11. Photographs of discharge phenomena in series type reactor.

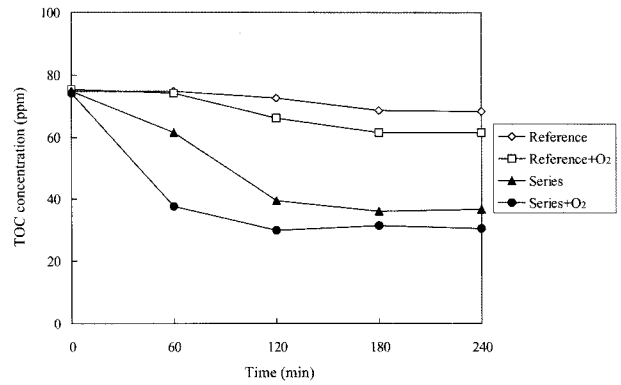


Fig. 12. Concentration of TOC with discharge time(V_p = 30 kV, O₂ = 0.4 LPM).

Table 2. Comparison of TOC removal efficiency according to experimental conditions(t_D = 240 min)

	Reference type		Series type	
	No oxygen	Oxygen	No oxygen	Oxygen
TOC removal efficiency (%)	8.7	18.5	51.0	58.9

것으로 알려져 있다.^{6,16)} 따라서 reference type보다는 series type의 반응기를 사용함으로써 페놀의 제거에 결정적인 역할을 하는 OH 라디칼의 생성속도를 증가시킬 수 있으며 높은 페놀 제거효율을 얻을 수 있다. Series type의 반응기에서 일어나는 방전 현상을 촬영한 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 액체내에서 일어나는 희미한 방전 현상과 기체상에서 일어나는 강한 전류의 흐름으로 인한 발광현상을 관찰할 수 있다.

3.3. 총 유기탄소(TOC) 제거 경향 비교

액체내에서 일어나는 방전에 의해 페놀이 제거될 때 다양한 중간 생성물이 생성된다. 따라서, 페놀 제거 현상만을 관찰하는 것으로는 공정이 얼마나 효과적으로 오염물질을 제거하는지를 판단하기 어렵다. 실제로 유기오염물질을 처리하는 여러 가지 공정에서 다양한 중간 생성물질들이 발생하며 일부 물질들은 제거 대상 물질보다 유해한 환경 독성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 실험된 각각의 조건에서 페놀이 최종 생성물인 CO₂로 무기화되는 경향을 살펴보기 위해서 총 유기탄소(TOC, total organic carbon)를 측정하여 비교하였다. Fig. 12는 반응 시간에 따른 각 조건별 TOC 측정치들을 나타내고 있으며 Table 2는 방전 개시 후 240분이 경과한 후의 TOC 제거효율을 나타내고 있다. 인가전압은 30 kV로 유지하였으며 산소가 유입되는 조건의 유입량은 0.4 LPM이었다. 그림으로부터 reference type보다는 series type의 반응기를 사용할 때 높은 제거효율이 얻어짐을 알 수 있다. 또한, 외부로부터 산소가 공급될 때 높은 제거효율이 얻어지는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 펄스 코로나 방전공정을 사용하여 페놀이

함유된 용액을 처리할 때의 폐놀 전환 특성에 관해 실험하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

액체내에서 일어나는 방전은 전류 흐름으로부터 용액으로의 열전달에 의해 용액의 온도를 상승시키고 폐놀을 분해하여 각종 유기산을 생성시킴으로써 pH를 감소시키며, 하전입자의 생성과 유기산 생성으로 인해 용액의 전도도 값을 증가시키는 것으로 나타났다. 외부로부터 공급되는 산소는 용액 내에서 오존 생성과 용해를 통해 OH 라디칼을 생성시킴으로써 폐놀의 분해속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 방전이 액체상 및 기체상에서 동시에 발생하는 series type의 전극 구조를 사용하면 기체상에서 높은 농도의 오존을 생성시킬 수 있으므로 방전이 액체상내에서만 발생하는 reference type의 전극 구조에서보다 높은 폐놀 분해 속도와 TOC 제거 효율을 얻을 수 있었다.

본 연구는 수질 오염물질 제거를 위한 방전 공정에 관한 초기 연구이므로 공정의 최적 조건들을 만족시키지 못한 상태에서 수행되었다는 아쉬운 점이 있다. 현재까지의 연구 결과들에 따르면, 차이는 있을 수 있지만 음극성(negative polarity) 조건에 비해 양극성(positive polarity) 조건에서 더 효율적으로 오염물질을 분해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 여건상 음극성 조건에서 실험을 수행하였다. 다양한 조건에서 안정성과 신뢰성을 갖고 사용할 수 있는 전원공급 장치를 개발할 필요가 있으며 전기장 강도를 높일 수 있는 전극의 설계 기술도 확보되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

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

참고 문헌

- Oglesby, S. Jr. and Nichols, G. B., *Electrostatic Precipitation*, Marcel Dekker, Inc., pp. 1~13(1978).
- 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).
- 정재우, 이용환, 오종석, 손윤규, 조무현, "펄스형 전기 집진 시스템에 의한 고비저항도 먼지 제거 특성," *대한환경공학회지*, **25**(2), 248~252(2003).
- Chang, J. S., Lawless, P. A., and Yamamoto, T., "Corona Discharge Processes," *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**(6), 1152~1166(1991).
- Urashima, K. and Chang, J. S., "Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7**(5), 602~614(2000).
- Muhammad, A. M., Abdul, G., and Salman, A. M., "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Science and Technology*, **10**, 82~91(2001).
- 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).
- Ohshima, T., Sato, K., Terauchi, H., and Sato, Masayuki, "Physical and chemical modifications of high-voltage pulse sterilization," *Journal of Electrostatics*, **42**, 159~166(1997).
- 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).
- Jang, S. D., Son, Y. G., Oh, J. S., and Kwon, O. J., "High voltage nano-pulse generator for industrial wastewater treatment," *Journal of Korean Society of Industrial Application*, **4**(3), 311~318(2001).
- 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," *Journal of Hazardous Materials*, **41**, 3~30(1995).
- Lukes, P., "Water treatment by pulsed streamer corona discharge," Ph. D. Thesis, Institute of Plasma Physics, Academy of Science of the Czech Republic(2001).
- Lukes, P., Appleton, T., and Locke, B. R., "Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors," *IEEE Transactions in Industry Applications*, **40**(1), 60~67(2004).
- 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).
- 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," *Chemical Engineering Journal*, **82**, 189-207(2001).
- 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, pp. 341~379(1982).
- Lukes, P. and Locke, B. R., "Degradation of substituted phenols in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(9), 2921~2930(2005).