

# 펄스 코로나 방전에 의한 페놀 분해에 미치는 운전변수의 영향

## Effects of Operating Parameters on Phenol Degradation by Pulsed Corona Discharges in Aqueous Solutions

정재우<sup>†</sup> · 문지훈 · 박은옥  
 Jae-Woo Chung<sup>†</sup> · Ji-Hoon Moon · Eun-Ok Park

국립진주산업대학교 환경공학과  
 Department of Environmental Engineering, Jinju National University

(2009년 10월 27일 접수, 2010년 1월 4일 채택)

**ABSTRACT** : Effects of operating parameters such as applied voltage, solution conductivity, ferrous ion concentration, electrode material on phenol degradation by pulsed corona discharges were investigated in laboratory scale experiments. The increase of applied voltage enhanced the phenol degradation by generating more energetic electrons. The solution conductivity inversely affected phenol removal rate in the tested ranges because the increase of conductivity decreased the electric field strength through the liquid phase. The addition of ferrous sulfate promoted the phenol degradation through the OH radical production by the Fenton-like reactions between ferrous ion and hydrogen peroxide generated by pulsed corona discharges. Catechol and hydroquinone were detected as primary intermediates of phenol degradation and the decrease of pH and the increase of conductivity were observed probably due to the generation of organic acids. Almost all of the initial phenol was disappeared and 29% of total organic carbon (TOC) was removed in the condition of 0.5 mM of ferrous sulfate after approximately 230 kJ of discharge energy transferred to the reactor.

**Key words** : Pulsed corona discharges, Phenol degradation, Operating parameters

**요약** : 펄스 코로나 방전에서 인가전압, 용액 전도도, 전극 재질, 철염 주입 등의 운전변수가 페놀 분해에 미치는 영향에 관해 실험실 규모의 실험을 수행하였다. 인가전압이 증가할수록 높은 에너지를 가진 전자들에 의한 물 분자의 충돌분해 반응에 의한 OH 라디칼 생성량이 증가하므로 페놀 분해 속도를 증가시키며 실험된 조건에서의 용액 전도도 증가는 용액을 통한 전기장 강도를 감소시켜 페놀 분해 속도를 낮추는 것으로 나타났다. 방전 반응기로 주입된 철염(FeSO<sub>4</sub>)은 방전에 의해 생성된 과산화수소와 펜톤 유사 반응을 통해 OH 라디칼을 생성시켜 페놀 분해를 증가시키는 것으로 나타났다. 펄스 코로나 방전에 의한 페놀 분해의 중간 생성물질로 catechol과 hydroquinone이 검출되었으며 분석을 수행하지는 않았으나 유기산의 생성으로 인해 pH가 감소되고 전도도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 철염이 주입된 조건에서 백금 전극은 3가 철이온(Fe<sup>3+</sup>)을 2가 철이온(Fe<sup>2+</sup>)으로 환원시킴으로써 페놀 분해 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 황산제일철(FeSO<sub>4</sub>) 0.5 mM이 주입된 조건에서 약 230 kJ의 방전 에너지가 유입될 때 거의 모든 페놀이 분해되었으며 약 29%의 총유기탄소(TOC) 제거효율을 얻을 수 있었다.

**주제어** : 펄스 코로나 방전, 페놀 분해, 운전 변수

### 1. 서론

수질오염물질 처리를 위한 펄스 코로나 방전(pulsed corona discharges)은 고급산화공정(AOPs, advanced oxidation processes)으로 분류되며 생물학적 난분해성 물질 처리나 살균 및 소독을 목적으로 적용하기 위해 강도 높은 연구들이 진행되고 있다.<sup>1~5)</sup>

펄스 코로나 방전은 침대 판 형태의 전극구조(point to plate type electrode geometry)에서 생성되는 불평등 전계에서 수 MV/cm의 강한 전기장에 의해 생성된다. 고전압 펄

스에 의해 수용액 또는 수용액과 기체 경계면에 방전이 개시되면 다양한 물리·화학적 현상들이 발생된다. 방전에 의해 생성되는 플라즈마 영역에서 높은 에너지의 전자들이 물 분자와 충돌하여 라디칼, 과산화수소를 비롯한 다양한 반응성 물질들이 생성될 수 있으며 자외선, shock waves와 같은 물리적 현상들도 발생하게 된다.<sup>6,7)</sup> 이러한 물리·화학적 현상들은 오염물질의 분해를 위해 유용하게 활용될 수 있다.

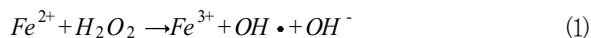
수질오염물질 처리를 위한 펄스 코로나 방전에 관한 연구들은 Clements 등<sup>8)</sup>에 의해 방전 현상(breakdown phenomena) 및 anthraquinone dye 제거에 대한 발표가

<sup>†</sup> Corresponding author : E-mail : jwchung@jinju.ac.kr Tel : 055-751-3348 Fax : 055-751-3484

이루어진 이후에 활발하게 진행되어 왔다. 펄스 코로나 방전에 의한 유기오염물질의 분해는 주로 산화성이 강한 OH 라디칼에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>6,9)</sup> 방전에 의해 생성되는 OH 라디칼의 정량적 분석은 라디칼의 체류시간이 매우 짧아 측정이 어렵다. 최근에 펄스 코로나 방전에 의해 발생하는 OH 라디칼의 생성특성을 간접적으로 관찰하기 위해 DMSO(dimethylsulfoxide)나 NaTA(terephthalic acid)를 probe 물질로 사용하여 실험한 연구들이 진행된 바 있으나<sup>10,11)</sup> 대부분의 연구들은 주요 유기오염물질을 대상으로 제거 특성에 미치는 운전변수들의 영향을 규명하는데 초점을 두고 이루어져 왔다.

수질오염물질의 처리를 위한 펄스 코로나 방전에 관한 국내의 연구는 시작단계에 머물고 있는 것으로 평가되고 있다. 이현돈 등에 의해 음극성 펄스 코로나 방전(negative pulsed corona discharges)에 의한 폐놀 제거 특성에 대한 연구가 수행된 바 있으나 방전 시스템의 최적화가 이루어지지 못해 안정적인 방전이 일어나지 않는 조건에서 실험하였다.<sup>12)</sup> 따라서, 다양한 조건에서 안정성과 신뢰성을 갖춘 방전 시스템을 개발할 수 있는 기술적 노하우를 습득할 필요가 있다.

현재까지의 연구들을 통해 방전에 의해 수용액내에 과산화수소가 생성되는 것으로 알려져 있으며 과산화수소 생성에 미치는 운전변수의 영향에 대한 규명은 비교적 잘 이루어져 있는 상태이다.<sup>13~15)</sup> 펄스 코로나 방전에 의해 생성되는 과산화수소는 2가 철이온( $Fe^{2+}$ )이 주입되면 다음과 같은 펜톤 유사 반응(Fenton-like reactions)에 의해 OH 라디칼을 추가로 생성하여 유기 오염물질의 제거효율을 향상시킬 수 있다.<sup>6,16)</sup>



오염물질 분해 반응을 포함하여 펄스 코로나 방전에 의해 유발되는 화학반응은 방전 특성, 용액 특성, 첨가제 주입과 같은 다양한 요소들의 영향을 받으므로 효율적인 오염물질 처리공정으로 개발되기 위해서는 다양한 운전인자들이 공정의 효율에 미치는 영향을 명확하게 규명할 필요가 있다.

본 연구에서는 두 개의 전극이 수용액내에 위치한 반응기 구조에서 정극성 펄스 코로나 방전(positive pulsed corona discharges)에 의한 폐놀 분해 특성에 미치는 다양한 운전변수의 영향에 관해 실험하였으며 얻어진 결과를 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치의 구성

본 연구에서 구성된 실험 장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 방전 반응기, 고전압 펄스 발생기, 분석 시스템으로 구성되어 있다. 방전 반응기는 원통형 아크릴관을 이용하여 이중 구조로 제작하였으며 내부관과 외부관 사이에 20℃의 냉각수를 흘려 등온조건에서 방전 반응이 일어나도록 하였다. 내부관의 직경은 120 mm, 높이는 210 mm이며 체적은 약 1.7 L이다. 반응기의 하단부에 내부관으로부터 내경 10 mm의 아크릴관을 설치하고 peristaltic pump(EYELA, RP-1000)를 사용하여 약 530 mL/min의 속도로 용액을 순환시킴으로써 방전이 발생하는 조건에서 시료채취가 가능하고 용액이 혼합되어 균일한 반응이 일어날 수 있도록 하였다.

전극 구조는 침대 판(point to plate) 형태를 이용하였다. 고전압 방전극은 0.5 mm 이하의 직경을 가진 wire를 사용하였으며 테프론을 이용하여 약 2 mm의 끝단을 제외하고는 절연시켜 강한 전기장 강도를 유발할 수 있도록 하였다. 방전극의 끝단으로부터 40 mm 떨어진 상단부에 직경 69 mm의 스테인레스판을 설치하여 접지전극으로 사용하였다.

전극으로 고전압 펄스를 공급하기 위해 콘덴서와 회전스파크 갭 스위치(RSG, rotary spark gap switch)를 이용하는 기본적인 펄스형성회로(pulse forming network)를 구성하였다.<sup>14)</sup> 전원공급장치로 60 kV, 20 mA의 직류 고전압을 공급할 수 있는 고전압 발생장치(Glassman High Voltage Inc.)를 사용하였으며 과도전압과 역전압의 발생으로부터 회로를 보호하기 위해 250 kΩ의 저항(3RLab, UT-70)과 내압 100 kV의 다이오드(Toshiba, OR1NYZ41)를 직렬로 연결하였다. 회전스파크 갭 스위치는 2 nF의 정전용량을 가진 콘

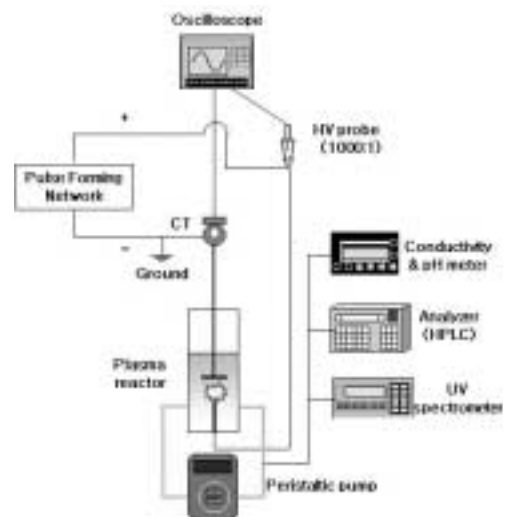


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

덴서와 고전압 전극 사이에 설치하였으며 스위치가 정렬되면 전하에 축적된 전하를 반응기로 전달하게 된다. 회전스파크 갭 스위치의 회전 속도는 1800 rpm으로 하여 반응기로 인가 되는 펄스 전압의 주파수가 60 Hz가 되도록 하였다.

### 2.2. 실험방법

Table 1은 실험된 주요 운전변수 및 범위를 나타내고 있다. 모든 실험은 50 ppm의 초기 페놀 농도를 지닌 800 mL의 수용액 조건에서 batch식으로 진행되었다. 전극으로 인가되는 전압은 첨두값(peak value)을 기준으로 35~45 kV 범위에서 조절하였으며 용액의 초기 전도도는 탈이온수에 염화칼륨(KCl)을 첨가하여 100~300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  범위에서 실험하였다. 페놀 제거에 미치는 철 이온의 효과를 관찰하기 위해 황산제일철( $\text{FeSO}_4$ )을 0.05~0.9 mM의 범위에서 주입하였다. 고전압 전극으로 0.3 mm 직경의 니켈-크롬 합금(Nichrome)과 0.5 mm의 백금을 각각 사용함으로써 전극 재료의 영향을 관찰하고자 하였다.

방전 반응기로 인가되는 펄스 전압 및 전류를 측정하기 위해 1000:1 High Voltage Probe(Taeyang)와 Current Transformer(CT, Pearson, Model 411)를 오실로스코프(Lecroy, LT354)에 연결하여 사용하였다. 반응기로 전달되는 펄스당 에너지( $E_{\text{pulse}}$ )는 오실로스코프에서 얻어진 전류(I)와 전압(V) 곱의 곱을 시간에 따라 적분하여 구하였다.

$$E_{\text{pulse}} = \int_{\text{pulse}} VI dt \quad (2)$$

펄스 코로나 방전에 의해 생성되는 과산화수소 농도를 분석하기 위해 과산화수소와 titanyl 이온의 반응에 의해 생성되는 노란색 착화합물(Peroxotitanium(IV) complex)의 흡광도를 410 nm에서 측정하였다.<sup>17)</sup> 흡광도 측정을 위해 UV/VIS spectrophotometer(Agilent Technologies 8453)를 사용하였다.

페놀 농도를 분석하기 위해 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, Agilent Technologies 1200

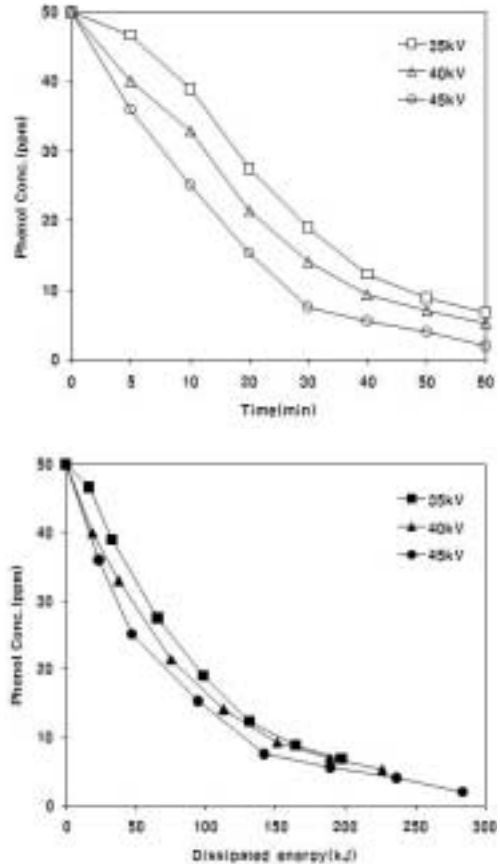


Fig. 2. Effect of applied voltage on phenol degradation ( $C_0=100 \mu\text{S}/\text{cm}$ , pulse frequency=60 Hz).

series)를 사용하였으며 메탄올과 증류수를 60:40의 비율로 혼합한 용매를 이동상 용매로 하여 0.9 mL/min의 속도로 주입하면서 254 nm의 파장에서 분석하였다. 페놀이 분해될 때 발생하는 hydroquinone, resocinol, catechol을 분석하기 위해 이동상 용매로 acetic acid(2%), acetonitrile(20%), 증류수(78%)의 혼합용액을 0.9 mL/min의 속도로 주입하면서 280 nm의 파장에서 분석하였다. 페놀의 무기화 경향을 관찰하기 위해 TOC 분석기(Dohrmann Instrument Inc., DC-180)을 이용하였다. 용액의 전도도, pH, 그리고 온도를 측정하기 위해 pH/Conductivity meter(Eutech, PCD 6500)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 페놀 분해 특성

Fig. 2는 용액 전도도 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 초기 페놀농도 50 ppm인 초기 조건에서 페놀 분해에 미치는 인가전압의 영향을 나타내고 있다. 현재까지 이루어진 거의 모든 연구에서 횡축(x

Table 1. Major experimental variables and ranges in the experiment

Variables	Operating ranges
Initial phenol concentration (ppm)	50
Applied voltage (kV)	35, 40, 45
Pulse frequency (Hz)	60
Solution conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	100, 200, 300
$\text{Fe}^{2+}$ concentration (mM)	0.05~0.9
Electrode material	Nichrome (0.3 mm), Platinum (0.5 mm)

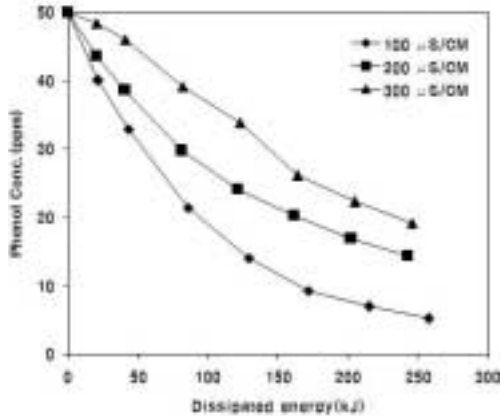


Fig. 3. Effect of solution conductivity on phenol degradation.

축)으로 방전 시간을 사용하여 왔으며 방전에 의한 화학적 활성종 생성이나 유기오염물질 제거 특성은 방전 에너지의 함수로서 해석되어 왔다. 횡축을 시간으로 설정할 경우에 운전변수의 변화에 의해 방전 에너지가 동시에 변화하므로 원하는 운전변수의 영향을 명확하게 관찰할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 즉, Fig. 2a는 횡축을 시간으로 나타낸 결과로서 방전 시간에 따른 폐놀의 제거 경향을 관찰할 수 있으며 인가전압이 증가함에 따라 분해되는 폐놀의 양이 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 이 결과를 인가전압의 변화에 따른 폐놀의 분해 현상을 방전 에너지의 관점에서 해석하면 인가전압 자체의 영향을 간과하는 결과를 가져온다. Fig. 2b는 동일한 결과를 횡축으로 반응기로 전달되는 에너지로 설정하여 나타낸 그림이다. 인가전압이 35, 40, 45 kV에서 반응기로 전달되는 펄스당 에너지는 각각 0.91, 1.05, 1.32 J이었다. 실험된 모든 전압조건에서 방전 에너지가 증가함에 따라 분해되는 폐놀의 양이 증가하며 동일한 방전 에너지 조건에서 인가 전압이 높을수록 폐놀 분해가 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 펄스 코로나 방전에 의한 폐놀 분해 특성이 방전 에너지뿐만 아니라 전압의 크기에 의해서도 영향을 받음을 보여준다. 이러한 결과로부터 펄스 코로나 방전에 의해 발생하는 전자의 특성이 방전 에너지 뿐만 아니라 전압의 크기에 의해 영향을 받을 수 있다.

펄스 코로나 방전에 의한 폐놀의 분해는 플라즈마 채널(plasma channel)에서 발생한 OH 라디칼에 의해 시작되며 OH 라디칼의 생성은 높은 에너지를 지닌 전자에 의한 물 분자의 충돌분해반응에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 높은 전압이 인가되면 유발되는 전기장 강도가 증가하므로 높은 에너지를 가진 전자가 생성되게 된다. 높은 에너지를 가진 전자가 생성되면 폐놀 분해에 기여하는 OH 라디칼 생성이 증가하므로 폐놀 분해 속도가 증가하게 된다. 이상과 같은 결과

는 펄스 코로나 방전에서 동일한 에너지가 반응기로 전달된다고 하더라도 인가되는 전압의 형태에 따라 방전 화학반응의 효율성이 달라지며 최적의 효율성을 얻을 수 있는 전압 조건을 도출할 필요가 있음을 보여준다.

40 kV의 침투값을 가진 펄스 전압이 인가되는 조건에서 폐놀 분해에 미치는 용액 전도도의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 용액의 초기 전도도가 낮을수록 폐놀 분해 속도가 증가하는 것으로 나타났으며 이는 용액의 전도도가 펄스 코로나 방전에 의한 OH 라디칼 생성에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다. 기존의 연구에서 펄스 코로나 방전에 의해 유발되는 화학반응에 미치는 용액 전도도의 영향은 방전에 의한 과산화수소의 발생 특성이나 유기오염물질 제거특성에 대해 실험된 바 있다. 100~500 μS/cm의 범위의 초기 전도도 조건에서 수행된 기존의 연구들에 따르면, 용액의 초기 전도도가 증가함에 따라 과산화수소의 생성 속도가 감소하는 것으로 나타났다.<sup>6,15)</sup> Lukes<sup>6)</sup>에 의하면, 92 W의 동일한 전력(power)이 반응기로 공급되는 조건에서 폐놀 분해에 미치는 용액 전도도의 영향은 무시할 만한 것으로 나타났으나 동일한 전력을 공급하기 위해 실험된 용액 전도도 조건마다 전압이나 주파수를 다르게 설정함으로써 순수한 전도도 효과를 고려할 수 없었다. Sun 등<sup>18)</sup>은 펄스 코로나 방전의 방출 스펙트럼 분석(emission spectroscopic analysis)을 통하여 OH 라디칼 발생에 미치는 용액전도도의 영향을 관찰하였으며 일정한 값까지의 전도도 증가는 OH 라디칼 발생강도를 증가시켰으나 추가의 전도도 증가에 의해 급격하게 감소하는 것으로 나타났다.

용액 전도도는 방전 특성에 직접적으로 영향을 미치므로 라디칼 생성에 영향을 줄 수 있다. 용액의 전도도가 낮은 경우에는 용액의 저항이 높아 상대적으로 약한 방전을 유발시키며 방전 화학반응이 원활하지 않을 수 있다. 따라서 용액의 전도도가 증가하면 강한 방전이 유발되어 방전 화학반응이 활성화되게 된다. 일정한 값 이상의 전도도 조건에서는 용액을 통해 강한 전기장 강도가 유지될 수 없으므로 방전이 약화되고 라디칼 생성이 감소할 수 있다. Sun 등의 연구에서 용액 전도도를 조절하기 위해 염화칼륨을 사용했을 때 용액 전도도의 증가에 따라 OH 라디칼 방출 강도가 서서히 증가하여 80 μS/cm에서 최대가 되었다가 추가의 전도도 증가에 따라 감소한 바 있다. 따라서 본 연구에서 실험된 용액 전도도의 값이 100 μS/cm 이상이므로 전도도의 증가는 용액을 통한 전기장 강도를 감소시킴으로써 OH 라디칼 생성을 감소시켜 폐놀 분해 속도를 감소시키는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 용액 전도도 100 μS/cm인 조건에서 40 kV의 침투값을 지닌 펄스 전압이 인가될 때 폐놀 분해에 미치는 전극

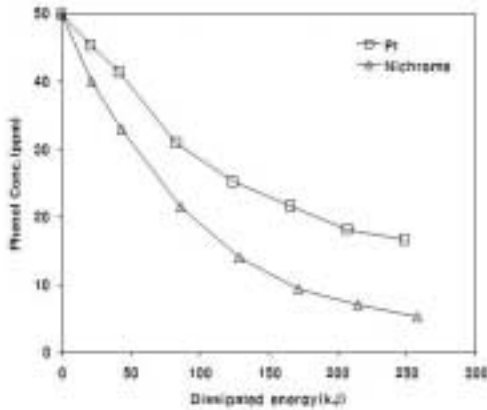


Fig. 4. Effect of electrode material on phenol degradation ( $C_0=100 \mu\text{S/cm}$ ,  $V_p=40 \text{ kV}$ ).

재질의 영향을 나타내고 있다. 백금 전극으로 직경 0.5 mm의 wire를 이용하였으며 Nichrome 전극으로 직경 0.3 mm의 wire를 사용하였다. 백금 전극을 사용한 조건에서 방전 시간이 1시간 경과한 후에 약 63.6%의 페놀이 분해되었으며 Nichrome 전극을 사용한 조건에서는 89.4%의 페놀이 분해되어 Nichrome 재질을 사용할 때 페놀의 분해효율이 높은 것으로 나타났다. 각 전극 조건에서 40 kV의 침투값을 가진 전압이 인가될 때 반응기로 전달되는 펄스당 에너지는 백금이 약 1.15 J/pulse이었으며 Nichrome이 약 1.19 J/pulse의 값을 가져 펄스당 에너지는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

펄스 코로나 방전에서 일어나는 화학반응에 미치는 전극 재질의 영향에 대해서 일부 논문들이 발표된 바 있다. Kirkpatrick과 Locke<sup>19)</sup>는 고전압 전극으로 백금 및 Nichrome을 사용할 때 방전에 의해 생성되는 주요 화학종들의 생성특성을 비교하였으며 백금 전극을 사용할 때 과산화수소와 수소의 반응에 의해 과산화수소의 분해가 촉진되므로 과산화수소 및 수소 생성량이 낮은 사실을 보고하였다. 펄스 코로나 방전에 의한 과산화수소 생성은 플라즈마 채널에서 생성된 OH 라디칼의 재결합에 의한 것으로 알려져 있으므로<sup>20)</sup> OH 라디칼 생성에 미치는 전극 재질의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다. 명확하지는 않으나 Fig. 4에서 관찰되는 현상은 전극 재질의 차이로 인해 얻어진 결과라기보다는 Nichrome 전극의 경우에 상대적으로 얇으므로 강한 전기장이 유발하여 높은 페놀 분해 효율이 얻어진 것으로 사료된다. 그러나 방전의 안정성 및 재현성에 대한 불확실성이 내재되어 있으므로 이의 명확한 규명을 위한 추가의 연구들이 필요할 것으로 판단된다.

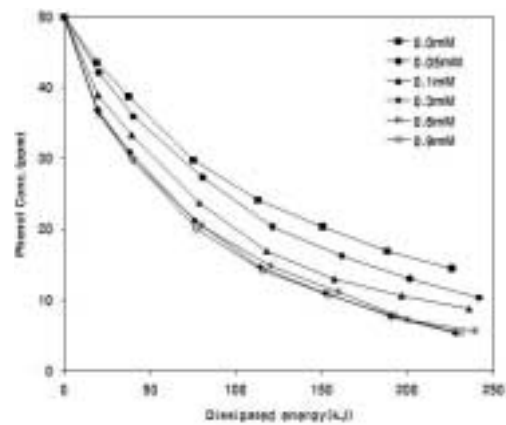


Fig. 5. Effect of ferrous ion concentration on phenol degradation ( $C_0=200 \mu\text{S/cm}$ ,  $V_p=40 \text{ kV}$ ).

### 3.2. 철염 주입 효과

Fig. 5는  $200 \mu\text{S/cm}$ 의 전도도 조건에서 40 kV의 펄스 전압이 인가될 때 페놀 분해에 미치는 철염( $\text{FeSO}_4$ ) 주입의 영향을 나타내고 있다. 철염이 주입되지 않는 조건에서 226.3 kJ의 에너지가 전달될 때 약 71.2%의 페놀이 분해되었으며 철염의 주입 및 철염 주입량의 증가에 의해 페놀의 분해 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 0.6 mM 이상의 철염이 주입되는 조건에서는 추가의 주입량 증가가 페놀 분해 효율을 증가시키지 않는 것으로 관찰되었다. 0.3 mM의 철염이 주입되는 조건에서 228.0 kJ의 에너지가 전달될 때 약 89.3%의 페놀이 분해되는 것으로 나타났으며 0.6 mM의 철염이 주입되는 조건에서 239.9 kJ의 에너지가 전달될 때 약 88.8%, 0.9 mM의 철염이 주입되는 조건에서 230.9 kJ의 에너지가 전달될 때 약 89.2%의 페놀 분해 효율을 각각 가지는 것으로 나타났다.

철염 주입에 의해 페놀의 분해 효율이 증가되는 현상은 방전에 의해 생성된 과산화수소와 철염 사이에 일어나는 펜톤 유사반응에 의해 OH 라디칼 생성량이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 0.6 mM 이상의 철염이 주입될 때 페놀의 분해가 크게 증가하지 않는 이유는 방전에 의해 생성되는 과산화수소의 양이 펜톤 유사반응의 제한인자(limiting factor)로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 문지훈 등<sup>21)</sup>에 의하면, 40 kV의 전압이 인가되는 조건에서 207.5~231.3 kJ의 에너지가 전달될 때 용액의 초기 전도도에 따라 대략 0.69~1.80 mM의 과산화수소가 생성되는 것으로 나타났다. 페놀 등 유기오염물질이 존재하는 경우에 방전에 의해 생성되는 OH 라디칼이 오염물질과 반응하므로 과산화수소 생성 반응은 억제되므로 유기물질이 존재하지 않는 경우의 과산화수소 농도보다 낮은 농도에서 펜톤 유사 반응이 일어나게 될 것으로 판단

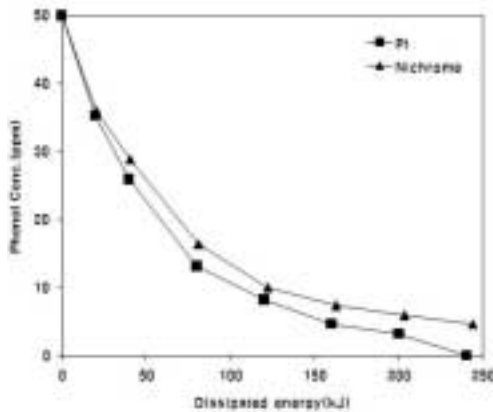
**Table 2.** Comparison of pH and conductivity according to initial Fe<sup>2+</sup> concentration

Fe <sup>2+</sup> concentration (mM)	pH			Conductivity		
	pH <sub>0</sub>	pH <sub>60</sub>	ΔpH	C <sub>0</sub>	C <sub>60</sub>	ΔC
0	5.52	4.43	-1.09	200	196.5	-3.5
0.05	5.48	3.95	-1.53	200	267.7	+67.7
0.1	5.28	3.46	-1.82	200	277.9	+77.9
0.3	5.18	3.33	-1.85	200	291.9	+91.9
0.6	5.10	3.17	-1.93	200	309.8	+109.8
0.9	5.28	3.08	-2.20	200	348.3	+148.3

된다. 현재까지 펄스 코로나 방전에서 일어나는 펜톤 유사 반응과 관련된 화학양론적 연구를 수행한 사례는 없으며 향후 이를 규명하기 위한 연구가 수행될 필요가 있을 것으로 사료된다.

철염 주입량의 변화에 따른 방전 전후의 pH 및 전도도 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 방전에 의해 페놀이 분해됨으로써 pH가 감소하고 전도도는 증가하는 현상을 관찰할 수 있으며 철염의 주입량이 증가함에 따라 그 변화 경향이 커짐을 알 수 있다. 펄스 코로나 방전에 의해 유기물이 분해될 때 일어나는 pH 감소 및 전도도 증가 현상은 다수의 논문에서 발표된 바 있으며 이는 유기물 분해의 중간과정에서 생성되는 다양한 유기산들에 인한 것으로 해석되어 왔다. 기존의 연구에서 펄스 코로나 방전에 의한 페놀의 분해는 OH 라디칼의 전자친화적 공격에 의해 시작되며 catechol, resorcinol, hydroquinone, benzoquinone 등과 같은 1차 생성물을 거쳐 다양한 종류의 유기산으로 분해된 후에 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 무기화되는 경로를 따르는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7,9)</sup>

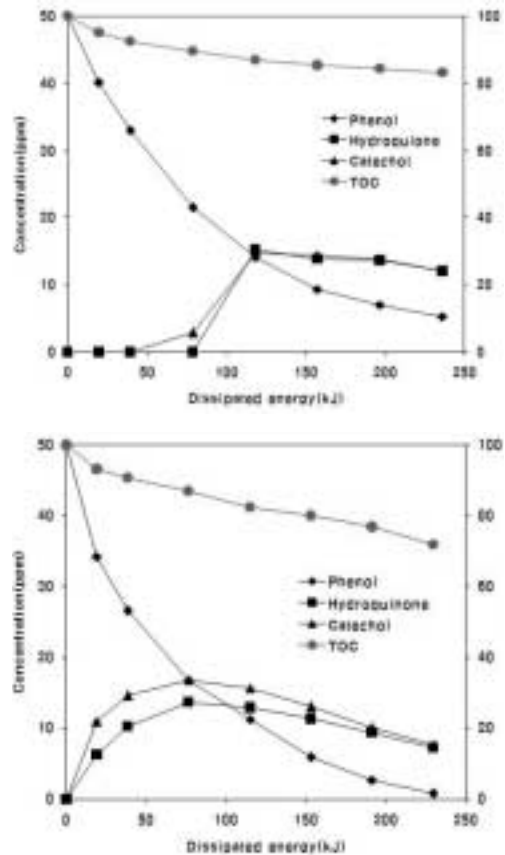
철염이 주입되지 않는 조건에서는 pH가 약 1.09가 감소하고 전도도는 거의 변화가 없으나 철염 주입량이 증가함에 따라 pH 및 전도도의 변화량이 증가하는 것으로 관찰되었다.



**Fig. 6.** Effect of ferrous ion and electrode material on phenol degradation (C<sub>0</sub>=100 μS/cm, V<sub>p</sub>=40 kV).

0.9 mM의 철염이 주입되는 조건에서 60분이 경과한 후 용액의 pH는 2.20 감소하였으며 전도도는 148.3 μS/cm 증가하는 것으로 나타났다.

용액 전도도가 100 μS/cm이며 0.5 mM의 철 이온(Fe<sup>2+</sup>)이 존재하는 조건에서 40 kV의 전압이 인가될 때 페놀 분해에 미치는 전극 물질의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 철염이 주입되지 않은 조건에서 페놀 분해에 미치는 전극 재질의 영향을 보여주는 Fig. 4와 비교할 때, 철 이온이 존재하는 경우에 백금 전극에 의해 페놀 분해 효율이 크게 증가함을 알 수 있다. 펄스 코로나 방전에서 백금 전극을 사용할 때 유기오염물질의 분해가 향상된다는 사실은 몇몇 논문에서 발표된 바 있으나 명확한 메카니즘은 규명되어 있지 않은 상태이다. Mededovic과 Locke는 철염이 존재하는 조건에서 백금 전극이 Fe<sup>3+</sup> 이온을 Fe<sup>2+</sup> 이온으로 환원시키는 역할을 하는 것을 실험적으로 증명하였다. 즉, 백금을 고전압 방전극으로 활용할 경우에 나노 사이즈의 백금 입자들이 용액에 부유하게 되며 이들 입자에서 수소, Fe<sup>3+</sup> 이온이 비균질 반응을 통해 Fe<sup>2+</sup> 이온으로 환원되는 것으로 추정된다. 이러한 환원 반응



**Fig. 7.** Phenol degradation, formation of intermediates, TOC removal during 50 ppm of phenol treatment (a: pulsed corona discharges only, b: with 0.5 mM of ferrous ion concentration).

은 방전에 의해 생성되는 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼을 생성시키는  $Fe^{2+}$  이온을 재생시키므로 페놀 분해 효율을 증가시키게 된다.<sup>19,20,22)</sup>

### 3.3. 부산물 생성 및 무기화 경향

Fig. 7은 50 ppm의 페놀 용액(초기전도도 100  $\mu S/cm$ )에 40 kV의 침투값을 가진 펄스 전압이 인가될 때 페놀 분해 특성, 부산물 생성 특성, 총 유기탄소(TOC, Total Organic Carbon) 제거 특성에 미치는 철염(0.5 mM  $FeSO_4$ ) 주입의 영향을 나타내고 있다. 펄스 코로나 방전에 의해 페놀이 분해되면서 catechol과 hydroquinone이 생성되며 총유기탄소가 서서히 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 철염이 주입되지 않는 조건에서 페놀 분해에 의한 catechol과 hydroquinone의 생성은 약 80 kJ 이상의 에너지가 전달된 후부터 시작되었으나 철염을 주입하면 페놀 분해와 동시에 두 가지 부산물들이 생성되는 것으로 나타났다. 철염이 주입되지 않은 조건에서 236 kJ의 에너지가 전달된 조건에서 89.5%의 페놀과 16.8%의 TOC가 제거되었으며 철염이 주입된 조건에서는 230 kJ의 에너지가 전달될 때 거의 모든 페놀이 제거되었으며 약 28.1%의 TOC가 제거되는 것으로 나타났다. 일부 연구에서 펄스 코로나 방전에 의한 페놀의 분해과정에서 미량의 benzoquinone이나 resorcinol이 생성되는 것으로 발표된 바 있으나 본 연구에서는 검출되지 않았다.<sup>6,9)</sup>

## 4. 결론

펄스 코로나 방전에 의한 페놀 분해에 미치는 다양한 운전변수의 영향에 대한 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 인가되는 펄스 전압의 침투값이 증가할수록 높은 에너지를 지닌 전자들에 의한 물분자의 충돌분해반응에 의해 OH 라디칼 생성량이 증가하므로 페놀 분해 효율이 증가하는 것으로 나타났으며 실험된 범위의 용액 전도도 조건에서 전도도의 증가는 용액을 통한 전기장 강도를 감소시켜 OH 라디칼 생성을 제한하므로 페놀 분해 효율을 감소시키는 것으로 나타났다.
- 2) 반응기로 주입된 철염( $FeSO_4$ )은 펄스 코로나 방전에 의해 생성된 과산화수소와의 펜톤 유사 반응을 통해 OH 라디칼을 생성시킴으로써 페놀 분해를 촉진시키는 것으로 나타났으며 페놀의 분해로 인해 생성되는 유기산의

영향으로 pH는 감소하고 전도도는 증가하는 것으로 나타났다.

- 3) 철염이 주입된 조건에서 백금(Pt) 전극은  $Fe^{3+}$  이온을  $Fe^{2+}$  이온으로 환원시키는 반응의 촉매 작용을 통해 OH 라디칼의 발생량을 증가시켜 페놀 분해를 향상시키는 것으로 나타났다.
- 4) 펄스 코로나 방전에 의한 페놀 분해에 의해 중간생성물질로 catechol과 hydroquinone이 생성되며 방전 에너지가 증가함에 따라 총유기탄소의 제거율이 증가되는 현상을 관찰할 수 있었다. 0.5 mM의 철염이 주입된 조건에서 약 244 kJ의 에너지가 전달될 때 거의 모든 페놀이 제거되었으며 약 29%의 TOC 제거효율을 얻을 수 있었다.

KSEE

## 감사의 글

본 연구는 진주산업대학교 2009년도 기성회 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Muhammad, A. M., Abdul, G., and Salman, A. M., "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**, 82-91(2001).
2. Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R. and Chang, J. S., "Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 882-905(2006).
3. 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).
4. Bian, W., Ying, X. and Shi, J., "Enhanced degradation of p-chlorophenol in a novel pulsed high voltage discharge reactor," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 906-912(2009).
5. Ohshima, T., Sato, K., Terauchi, H. and Sato, Masayuki, "Physical and chemical modifications of high-voltage pulse sterilization," *J. Electrostatics*, **42**, 159-166(1997).
6. Lukes, P., "Water treatment by pulsed streamer corona discharge," Ph. D. Thesis, Institute of Plasma Physics, Academy of Science of the Czech Republic(2001).
7. Kusic, H., Koprivanac, N. and Locke, B. R., "Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with

- zeolite catalysts," *J. Hazard. Mater.*, **B125**, 190-200(2005).
8. Clements, J. S., Sato, M., and Davis, R. H., "Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **1A-23**, 224(1987).
  9. 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).
  10. Sahni, M., and Locke, B. R., "Quantification of reductive species produced by high voltage electrical discharges in water," *Plasma Processes and Polymers*, **3**, 342-354(2006).
  11. Sahni, M. and Locke, B. R., "The effects of reaction conditions on liquid-phase hydroxyl radical production in gas-liquid pulsed-electrical-discharge reactors," *Plasma Processes and Polymers*, **3**, 668-681(2006).
  12. 이현돈, 정재우, 조무현, "펄스 코로나 방전에 의한 액체상 폐놀 전환 특성," *대한환경공학회지*, **29**(1), 40-46(2007).
  13. 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," *J. Hazard. Mater.*, **41**, 3-30(1995).
  14. 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).
  15. 정재우, Locke, B. R., "기체-액체 혼합 방전에 의한 화학적 활성 종 생성 특성," *대한환경공학회지*, **29**(5), 556-563(2007).
  16. 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," *Chem. Eng. J.*, **82**, 189-207(2001).
  17. Eisenberg, G. M., "Colorimetric determination of hydrogen peroxide," *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**(5), 327-328(1943).
  18. Sun, B., Sato, M. and Clements, J. S., "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water," *J. Electrostatics*, **39**, 189-202(1997).
  19. Kirkpatrick, M. J., and Locke, B. R., "Effects of platinum electrode on hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2138-2142(2006).
  20. Mededovic, S., and Locke, B. R., "Platinum catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in aqueous-phase pulsed corona electrical discharge," *Appl. Catal. B : Environ.*, **67**, 149-159(2006).
  21. 문지훈, 이현돈, 이명은, 박현진, 전기일, 정재우, "수중 펄스 코로나 방전에 의한 과산화수소 생성 특성," *대한환경공학회 2008 춘계학술대회발표회 논문집*, 608-610(2008).
  22. Mededovic, S., and Locke, B. R., "The role of platinum as the high voltage electrode in the enhancement of Fenton's reaction in liquid phase electrical discharge," *App. Catal. B : Environ.*, **72**, 342-350(2007).