



수중 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용한 페놀의 분해 특성

Characteristics of phenol degradation by using underwater dielectric barrier discharge plasma

신관우¹·최승규¹·김진수¹·주천¹·원경자²·이상일^{1*}

Gwanwoo Shin¹·Seungkyu Choi¹·Jinsu Kim¹·Qian Zhu¹·kyoungja Weon²·Sangill Lee^{1*}

¹충북대학교 환경공학과, 충청북도 청주시 서원구 충대로 1, 28644

²충청북도보건환경연구원 환경조사과, 충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명1로 184, 28160

¹Department of Environmental engineering, Chungbuk National University, Chungdae-ro 1, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 28644, Republic of Korea

²Environmental Analysis Section, Chungcheongbuk-do Research Institute of Health & Environment, 184,

Osongsaengmyeong 1-ro, Osong-eup, Heungdeok-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 28160, Republic of Korea

pp. 243-250

pp. 251-258

pp. 259-268

pp. 269-279

pp. 281-289

pp. 291-297

pp. 299-309

pp. 311-319

ABSTRACT

This objective of this study was to investigate the degradation characteristics of phenol, a refractory substance, by using a submerged dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor. To indirectly determine the concentration of active species produced in the DBD plasma, the dissolved ozone was measured. To investigate the phenol degradation characteristics, the phenol and chemical oxygen demand (COD) concentrations were evaluated based on pH and the discharge power. The dissolved ozone was measured based on the air flow rate and power discharged. The highest dissolved ozone concentration was recorded when the injected air flow rate was 5 L/min. At a discharge power of 40W as compared to 70W, the dissolved ozone was approximately 2.7 - 6.5 times higher. In regards to phenol degradation, the final degradation rate was highest at about 74.06%, when the initial pH was 10. At a discharged power of 40W, the rate of phenol decomposition was observed to be approximately 1.25 times higher compared to when the discharged power was 70W. It was established that the phenol degradation reaction was a primary reaction, and when the discharge power was 40W as opposed to 70W, the reaction rate constant(k) was approximately 1.72 times higher.

Key words: Advanced oxidation process, Dielectric barrier discharge plasma, Discharge power, Phenol degradation

주제어: 고급산화공정, 유전체 장벽 방전 플라즈마, 방전 전력, 페놀 분해

1. 서 론

산업의 고도화로 인해 고농도의 유기 화합물이 포함된 산업폐수의 발생량은 증가하고 있는 실정이다. 유기 화합물 중에서도 생물학적으로 분해가 어려운 난분해성 물질은 독성이 높아 생태계에 심각한 영향을

미칠 수 있다. 특히 페놀류 화합물이 문제시되고 있으며, 대표적인 화합물인 페놀은 코크스, 염료산업, 석유 정제, 농약, 유기약품제조, 제지 등에서 원료로 사용되거나 부산물로 발생하는 것으로 알려져 있다 (Hosseini and Borghei, 2005; Kim et al., 2007).

페놀은 소화, 호흡, 피부 접촉 등을 통해 인체에 흡수될 경우 심각한 장애나 사망에 이를 수 있는 맹독성 물질로써 특정수질유해물질로 지정되어있다. 현재

Received 21 June 2019, revised 29 July 2019, accepted 31 July 2019.

*Corresponding author: Sangill Lee (E-mail: gatorlee@chungbuk.ac.kr)

우리나라의 폐놀 기준은 먹는물, 농업용수, 생활용수는 0.005 mg/L 이하이며, 공업용수는 0.01 mg/L 이하로 지정되어 있다.

폐놀류 화합물의 처리법으로 크게 생물학적 처리와 물리·화학적 처리 2가지로 나눌 수 있다. 미생물을 이용하는 생물학적 처리의 경우 폐놀류 화합물과 같은 난분해성 물질은 장기간의 반응시간이 필요로 하며, 고농도의 경우 분해가 어려운 것으로 알려져 있다 (Kim et al., 2007; Park, 2012). 따라서 난분해성 물질을 제거하는 공정으로 물리·화학적 방법이 대두되고 있으며, 처리법으로는 이온교환법, 흡착법, 산화법 등이 있다. 하지만 이온교환법이나 흡착법의 경우 재생 문제와 2차 오염문제를 일으킬 수 있다. 이러한 문제의 대안으로 고급산화공정(Advanced oxidation process, AOPs)에 대한 연구가 진행되고 있다. 고급산화공정은 기존의 산화제보다 산화력이 강한 $\cdot\text{O}$ 또는 $\cdot\text{OH}$ 를 중간물질로 생성하여 제거하는 공법을 말하며, 대표적인 공정으로는 전자빔, 오존, 자외선, H_2O_2 , 초임계산화(Supercritical water oxidation), 초음파, 광촉매 및 플라즈마 공정 등이 있다 (Choquette-Labbée et al., 2014; Gu et al., 2017; Guan et al., 2011; Lucas et al., 2010; Maleki et al., 2005; Turhan and Uzman, 2008).

플라즈마는 크게 고온 플라즈마(Thermal plasma)와 저온 플라즈마(Non-thermal plasma)로 나뉘며, 장치가 간단하고 적용이 쉬운 저온 플라즈마가 많이 이용되고 있다. 수처리에 주로 사용되는 저온 플라즈마는 방전 방식에 따라 펄스 코로나 방전(Pulsed corona discharge, PCD)과 유전체 장벽 방전(Dielectric barrier discharge, DBD)로 나뉘게 된다. 최근 PCD 방식에 비해 DBD 방식이 많이 이용되고 있으며, DBD는 대기압에서도 고출력 방전이 가능하고 복잡한 펄스 전력 공급기가 없어도 되기 때문에 널리 사용되고 있다. 수중에서 DBD 발생하면 자외선 shock wave, H_2O_2 , 오존, 각종 라디칼($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{O}^2$, $\cdot\text{HO}_2$) 등 각종 화학적 활성종이 생성되는 것으로 알려져 있다 (Joshi and Thagard, 2013; Locke et al., 2006; Stratton et al., 2015). 이러한 활성종의 반감기가 아주 짧기 때문에 대기에서 방전하는 것보다 수중에서의 방전하는 것이 여러 활성종들을 오염물에 직접 접촉시킬 수 있어 반응 및 에너지 효율성이 향상된다고 보고되고 있다.

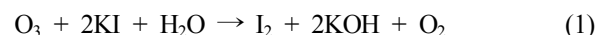
본 연구에서는 DBD 방식의 반응기의 난분해성물질 처리 성능을 평가하기 위해 모든 실험은 batch 형태로

진행하였으며, 폐놀을 대상물질로 선정하여 제거 특성을 확인하고자 하였다. 주입 공기 유량과 전력을 달리하여 활성종인 용존오존을 측정함으로써 반응기의 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 폐놀 제거 특성을 파악하기 위해 pH와 전력을 변수로 하여 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험장치

실험에 사용한 플라즈마 장치의 구성은 Fig. 1에 나타내었다. 그림과 같이 구성은 반응조, 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기, 공기 공급장치 및 전원 공급장치로 이루어져 있다. 사각 반응조 하단에는 반응의 균일성을 유지하고자 자석교반장치를 설치하였다. 사각 반응조의 중간에 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기가 설치되어 있고 플라즈마 반응기 하단에는 버블을 발생시키는 산기관이 연결되어 있다. 플라즈마 반응기는 방전 전극, 접지 전극, 방전 전극이 삽입된 석영관으로 구성되어 있다. 석영관 내부에는 공기 공급장치에서 공기가 연속으로 주입되며, 고전압을 인가하면 전자, 라디칼, 오존 등 각종 활성종이 연속적으로 생성되는 것으로 알려져 있다. 이렇게 생성된 활성종은 산기관을 통해 수중에 미세하게 분산된다. 반응조는 사각형 구조의 아크릴 재질로 용량은 2 L이며, 전극의 경우 두께 1 mm, 길이 20 cm의 봉 타입 티타늄 전극을 사용하였다. 방전전극과 접지전극의 간격은 2 cm로 하였다. 유전체는 플라즈마 발생시 생성되는 자외선의 영향을 추가하기 위해 외경 8 mm, 내경 4 mm인 석영관을 사용하였다. 공기 공급장치는 air pump를 사용하여 플라즈마 반응기에 연결하였다. 전원공급장치의 출력전압과 주파수는 오실로스코프(TDS3032, Tektronix)와 1000:1 고전압 프로브(P6015A, Tektronix)를 사용하였으며, 전압은 4~7 kV(RMS), 주파수는 16~18 kHz로 측정되었다. 전력은 전기요금 측정기(SJPM-C16, (주)서준전기)로 측정되었다. 미반응된 오존은 2% KI용액이 든 2개의 스크러버를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰으며, KI용액 속 오존의 반응은 식(1)에 따라 반응한다.



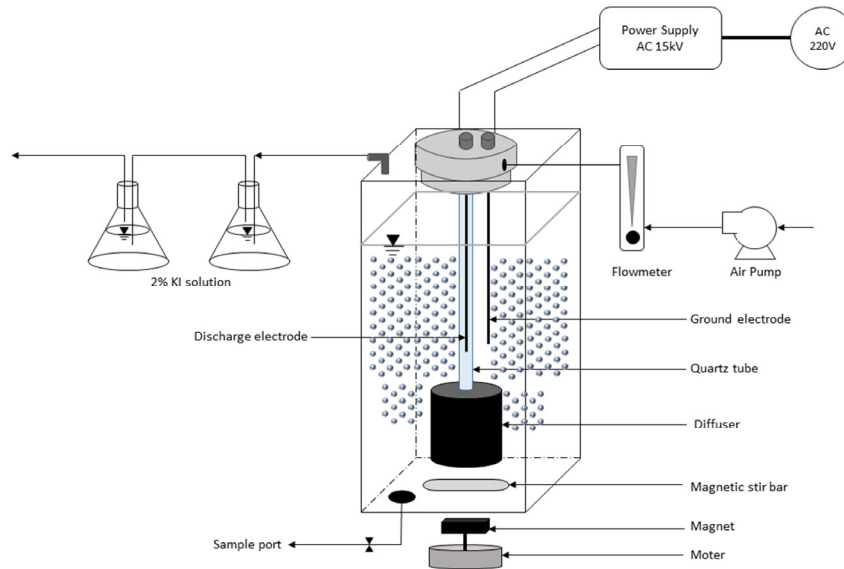


Fig. 1. Schematic representation of DBD plasma system for phenol degradation.

2.2 용존오존 측정방법

수중 유전체 장벽 방전 플라즈마에서 발생하는 활성종은 대부분 수명이 짧아 일반적인 분석기로는 측정이 어렵다. 하지만 오존은 비교적 반감기가 길어 측정이 가능한 것으로 알려져 있다 (Jo et al., 2013). 본 연구에서는 난분해성 물질과 반응이 일어나는 용존오존을 측정하였다. 반응조에 증류수 2 L를 채운 후 0~30분간 시간별로 시료를 채취하여 용존오존 측정기로 분석하였다. 또한 유량과 전력을 조절하여 시간별 용존오존을 비교 측정하였으며, 유량은 2~5 L/min, 전력은 40, 70 W로 조절하여 최적조건을 도출하였다.

2.3 pH에 따른 페놀 제거 특성

수중 유전체 장벽 방전 플라즈마의 페놀 제거시 pH에 대한 영향을 알아보려고 하였다. 페놀원수 2 L에 1N-NaOH와 1N-H₂SO₄를 사용하여 pH 4, 7, 10으로 조절한 후 최적의 전력으로 판단되는 40 W로 반응시켰다. 플라즈마 반응시간은 0~90분으로 하였으며, 시간별로 시료를 채취하여 페놀, COD 및 pH를 측정하여 제거 특성을 비교하였다.

2.4 전력에 따른 페놀 제거 특성

유전체 장벽 방전 플라즈마의 전력에 대한 용존오존농도에 차이가 나타났다. 따라서 전력을 달리하였

을 때 페놀 제거에 대한 영향을 알아보려고 하였다. 페놀 원수 2 L에 1N-NaOH를 주입하여 pH 10으로 하였다. 전력을 40 및 70 W로 조절하였으며, 반응시간은 0~90분으로 하였다.

2.5 분석방법

본 연구에서 분석한 주요 항목과 분석법을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 모사페수는 페놀 (C₆H₅OH, DAEJUNG)을 희석하여 페놀농도 327.4±2.4 mg/L, COD_{Cr}농도 466.5±10.8 mg/L가 되게 사용하였다. pH 조절을 위한 시약은 1N-NaOH, 1N-H₂SO₄로 조절하였다. 용존오존은 EUTECH사의 C105를 이용하여 DPD(Diethy-p-phenylenediamine)법으로 측정하였다.

Table 1. Methods for water quality analysis

Items	Methods and instrument(Model)
COD _{Cr}	Closed reflux 5220 D (HACH DR/4000 Spectrophotometer)
Phenol	Direct Photometric (HUMAS kit, HACH DR/4000 Spectrophotometer)
Dissolved Ozone	DPD(Diethy-p-phenylenediamine), (EUTECH C105)
pH	Potable pH meter(TOA, HM-21P)
Voltage & kHz	Oscilloscope(Tektronix, TDS3032) 1000 : 1 Probe(Tektronix, P6015A)

3. 결 과

3.1 공기 유량 및 방전전력에 따른 용존오존농도의 변화

일반적인 오존발생기와 유전체 장벽 방전 플라즈마는 주입되는 기체의 산소함유량과 유량에 따라 발생하는 오존의 농도가 다르며, 산소 함유량이 높을수록 오존 및 활성종의 발생량이 많아져 분해율이 높은 것으로 알려져 있다 (Park, 2013; Sato et al., 2008). 하지만 본 연구에서는 순수한 산소가 아닌 공기(O₂ 21%) 유량에 대한 용존오존 농도를 확인하고자 하였다. 플라즈마에서 발생하는 용존 오존의 정확한 측정을 위해 증류수에 반응하여 측정하였다. Fig. 2는 공기유량에 따른 시간별 용존오존농도를 나타냈다. 공기유량이 2, 3, 4 L/min에서 용존오존은 점차 증가하여 15분 일 때 0.020, 0.095, 0.145 mg/L 측정되었으며, 시간이 지날수록 점차 감소하는 것으로 나타났다. 5 L/min일 경우 시작과 동시에 증가하여 5~10분 일 때 0.28 mg/L으로 가장 높게 나타났으며, 15분부터는 감소하였다. 공기 유량이 증가할수록 오존의 발생량은 많아졌으며, 시간이 지날수록 감소하는 경향이 나타났다. Yoon (2009)은 3 L/min 이하에서는 단락현상이 발생하지만 4~5 L/min 이상의 공기 압력과 플라즈마 발생 시 생기는 열에 의해 수분이 증발하면서 안정적인 플라즈마가 발생된다고 보고 하였는데 플라즈마 발생 시 생기는 열로 인해 수온이 증가하면서 용존되는 오존양이 적어지는 것으로 판단된다. 또한 Kim and Park (2011)은 플라즈마 발생 시 생성되는 열은 반응기의 형태 및 세부사항에 따라 달라지며, 다른 결과가 나타날 수 있다고 하였다.

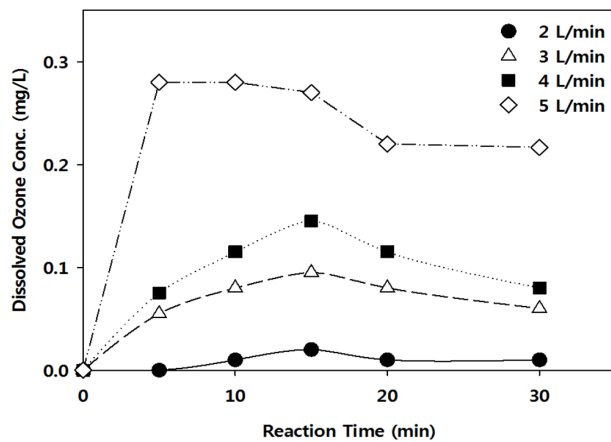


Fig. 2. Effect of air flow rate on the generation of dissolved ozone in DBD plasma system (distilled water, discharge power, 40 W).

Fig. 3은 방전전력에 따른 시간별 용존오존발생량 a) 및 수온을 b) 비교하였다. 공기유량은 최적조건인 5 L/min으로 하였으며, 방전전력을 40 및 70 W로 조절하였다. Fig. 3 a)의 용존오존발생량은 40 W가 70 W보다 약 2.7~6.5배 높게 측정되었다. 이러한 결과는 수온에 의한 영향인 것으로 확인되었으며 이를 Fig. 3 b)에 나타내었다. 70 W에서 초기온도보다 약 8°C 증가하는 것으로 관찰되어 오존의 용해성이 떨어지는 것을 확인하였다. 반면에 40 W에서는 약 2°C 증가하여 용존오존이 약간 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 방전전력이 낮아지면 수온의 증가폭이 낮아지기 때문에 용존오존발생량이 늘어나는 것으로 확인되었다.

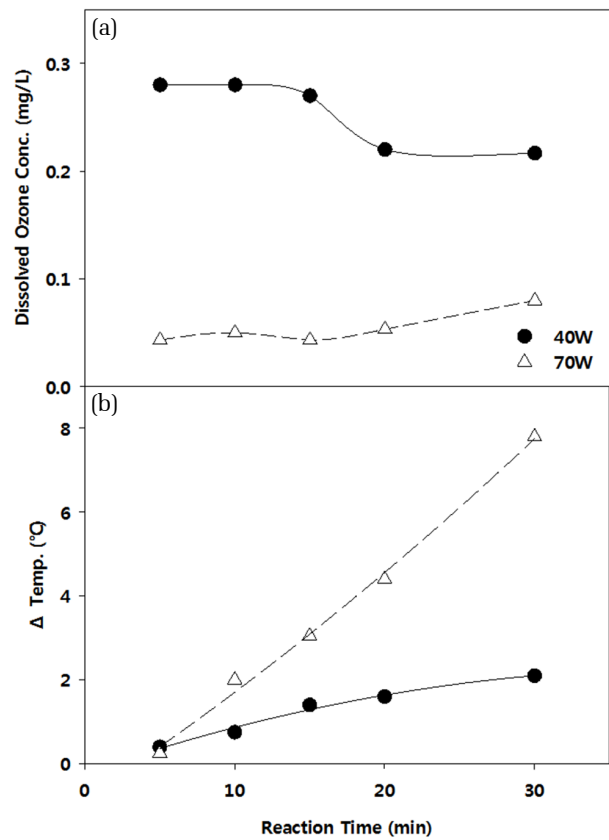


Fig. 3. Effect of discharge power on the generation of dissolved ozone(a) and on water temperature(b) in DBD plasma system (distilled water, air flow rate, 5 L/min).

3.2 pH에 따른 폐놀 및 COD 제거 특성 비교

pH가 폐놀 및 COD 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 폐놀 원수의 pH를 4, 7, 10 으로 변화시켜 실험하였다. 공기유량은 5 L/min, 방전전력은 40 W로 하



였으며 그 결과를 Fig. 4 a)와 b)에 나타내었다.

Fig. 4 a)에 나타내었듯이 초기 pH가 10일 때 최종 페놀 제거율이 74.06%로 가장 높은 것으로 관찰되었다. pH 4 및 7일 때는 최종 페놀 제거율이 45.36 및 39.62%로 나타났으며, pH 4 및 7보다 pH 10일 때 페놀 제거율이 약 1.63~1.87배 증가하였다. Fig. 4 b)에 pH에 따른 COD 제거율을 나타내었다. 페놀 제거율과 같은 경향을 보였으며, 초기 pH 10일 때 최종 COD 제거율은 24.14%로 가장 많이 제거되었다. 또한 pH 4 및 7일 때 최종 COD 제거율은 14.57 및 12.82%로 나타났으며, pH 10 일 때 COD 제거율이 약 1.66~1.88 배 증가하였다. 페놀과 COD의 제거율을 비교하면 약 26.8~49.92% 차이가 나타났다. 이는 일반적인 오존산화에서 페놀과 COD 제거율에 차이가 있는 것으로 알려져 있으며 완전한 산화가 이루어지지 않으면 중간생성물로 전환된다. 오존산화에 의한 페놀의 중간생성물은 catechol, hydroquinone, muconic acid, fumaric acid, maleic acid 및 oxalic acid와 같은 유기화합물로 전환이

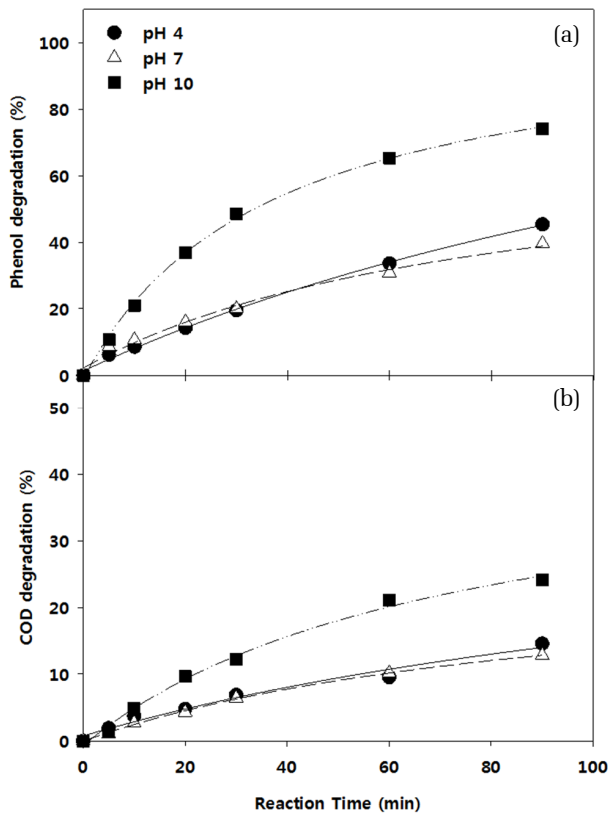


Fig. 4. Effect of pH on the phenol(a) and COD(b) degradation in DBD plasma system (discharge power, 40 W; air flow rate, 5 L/min).

되는 것으로 알려져 있으며(Poznyak et al., 2006; Turhan and Uzman, 2008), 플라즈마 반응도 오존과 ·OH에 의한 기작에 의해 제거된 것으로 판단된다. 중간생성물에 의해 페놀 제거율이 높게 측정되었으나, COD는 중간생성물의 완전한 산화가 일어나지 않아 제거율이 낮게 측정된 것으로 판단된다.

pH 4와 7일 때는 페놀 및 COD 제거율은 거의 같은 제거율을 보이거나 페놀 제거의 경우 60분 이후부터 pH 4일 때 pH 7보다 제거율이 약 2.86~5.74% 증가하는 것으로 나타났다. COD 제거의 경우에는 90분 이후부터 차이가 발생하여 pH 4일 때 pH 7보다 약 1.75% 증가하는 것으로 나타났다. 이는 pH에 따른 활성종이 다르기 때문인 것으로 알려져 있다. Chen et al. (2004) 및 Park (2012)에 의하면 초기 pH가 낮은 산성에서는 오존은 안정한 상태로 존재하여 오존에 의해 산화된 것으로 알려져 있으며, 초기 pH가 높은 염기성에서는 오존의 자기분해로 인하여 산화 전위가 높은 ·OH 생성 의한 산화로 알려져 있다. 반응시간에 따른 pH의 변화를 측정하여 활성종의 영향을 평가하였으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 pH 4, 7, 10일 때 플라즈마 90분 반응 후 pH는 2.89, 2.98, 3.10로 측정되어 감소하는 것으로 나타났다. pH 10의 경우 pH 감소폭이 7.07로 가장 큰 것으로 관찰되었다. pH 감소 원인으로서는 플라즈마 발생시 주입되는 공기 중 질소와 산소가 해리되어 질소산화물을 생성하게 되고, 이 질소산화물이 수중에 용해되어 HNO₃로 전환되어

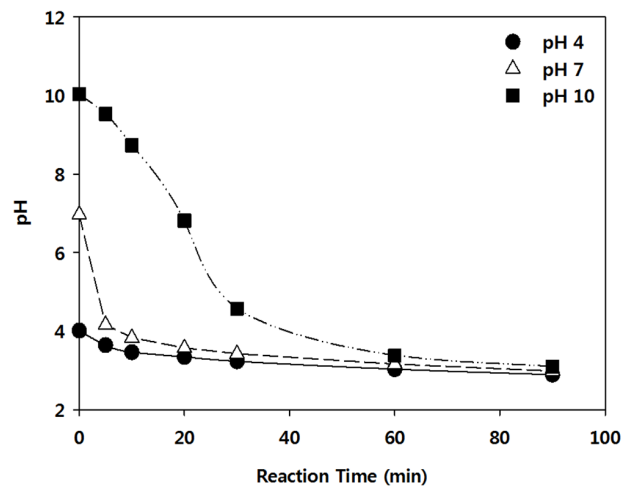


Fig. 5. The change of pH value after phenol degradation on initial pH in DBD plasma system (discharge power, 40 W; air flow rate, 5 L/min).

pp. 243-250

pp. 251-258

pp. 259-268

pp. 269-279

pp. 281-289

pp. 291-297

pp. 299-309

pp. 311-319

pH가 감소시키는 연구 결과가 보고되었다 (Foster et al., 2012; Mok et al., 2008). pH 4에서는 최종 반응 후 pH가 2.89로 감소하여 큰 변화가 없는 것으로 보아 오존에 의한 페놀 및 COD가 분해된 것으로 판단된다. pH 7에서는 초기에 ·OH에 의한 분해로 pH 4보다 페놀 및 COD 제거율이 높게 나타났지만, 반응시간이 지남에 따라 pH가 감소하면서 오존에 의해 분해가 되면서 pH 4보다 페놀 및 COD 제거율이 낮아진 것으로 사료된다.

3.3 방전전력에 따른 페놀 및 COD 제거 특성

3.1절에서 방전전력에 따른 용존오존발생량에 차이가 있는 것으로 확인되었으며, 본 절에서는 페놀 제거 시 방전전력에 대한 영향을 알아보려고 하였다. 방전전력에 따른 페놀 및 COD 제거율 결과를 Fig. 6 a), b)에 나타내었다. 공기유량 5 L/min, pH 10 조건하에 방전전력을 40 및 70 W로 조절하여 시간별로 측정하였다. 반응시간 90분일 때 40 W에서 페놀 및 COD 제거율이 74.06 및 24.14%로 70 W보다 약 15.07 및 17.2% 높게 관찰되었다. 이는 3.1에서 확인하였듯이 70 W에서 수온이 올라감에 따라 용존오존이 감소하여 제거율이 낮게 나온 것으로 판단된다. 또한 70 W에서 페놀의 제거율은 시간에 따라 계속 증가하였지만, COD 결과와 비교하면 80분 이후부터 COD 제거율이 증가한 것으로 나타난다. 이는 80분 전에는 페놀이 중간생성물로 전환되었으며, 80분 이후부터 산화되어 CO₂로 전환된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 방전전력에 따른 페놀의 제거량을 유사 1차 반응식을 통해 나타내었다. 유사 1차 반응식은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다 (Jo et al., 2013; Karimaei et al., 2017; Manoj Kumar Reddy et al., 2014; Stratton et al., 2015).

$$-\frac{dC_t}{dt} = k C_0 \quad (2)$$

식(2)을 적분하여 정리하면 식(3)과 같이 표현된다.

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (3)$$

여기서, C : 페놀의 농도 (mg/L)
 k : 반응속도상수 (min⁻¹)
 t : 반응시간 (min)

40, 70 W에서 R²이 0.9708, 0.9775로 직선으로 나타나 플라즈마에 의한 페놀제거에 대해 1차 반응으로 나타낼 수 있다. 반응속도상수는 40, 70 W에서 0.015, 0.009로 나타났다으며, 40 W 일 때 약 1.72배 높은 것으로 나타났다.

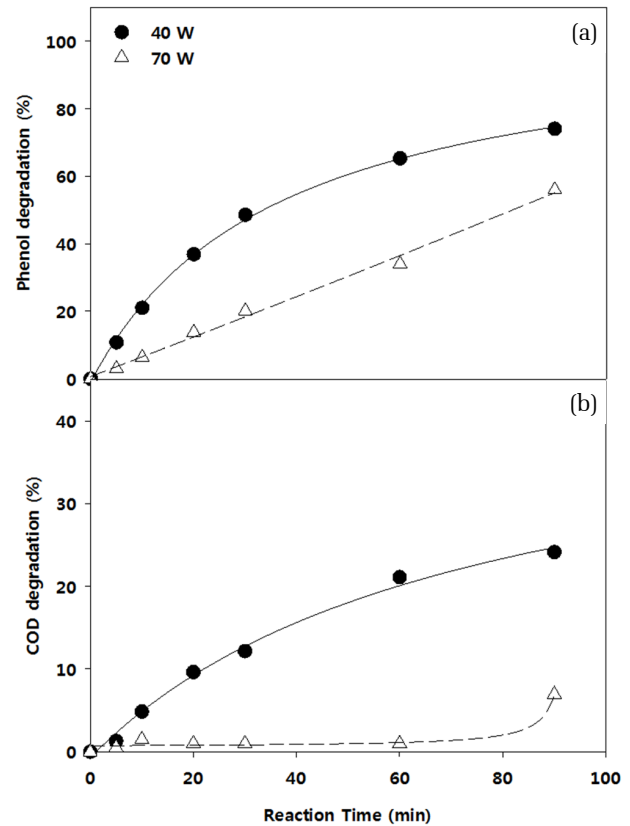


Fig. 6. Effect of discharge power on the phenol(a) and COD(b) degradation in DBD plasma system (air flow rate, 5 L/min; pH 10).

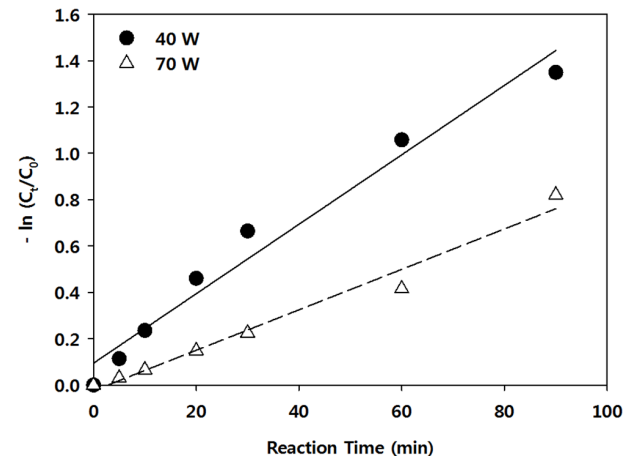




Fig. 7. Degradation kinetics of phenol by discharge power in DBD plasma system (air flow rate, 5 L/min; pH 10).

Fig. 8에 방전전력 따른 pH변화를 나타내었다. 방전 전력 40 W일 때 초기 pH가 10.03에서 90분 반응 후 pH 3.10으로 7.07 감소되었고, 방전전력 70 W에서는 초기 pH 10.10에서 90분 반응 후 pH 7.09로 3.01 감소되어 40 W일 때 감소폭이 큰 것으로 관찰되었다. 이는 3.2의 Fig. 5에서 나타났듯이 플라즈마 발생시 생성되는 HNO₃의 영향인 것으로 판단된다. 하지만 방전전력이 70 W일 때 pH 감소폭이 낮게 측정되었다. 이는 3.1절의 결과 보아 플라즈마 발생 시 온도 증가로 인해 질소산화물의 용해성이 낮아져 pH 감소폭이 낮은 것으로 사료된다.

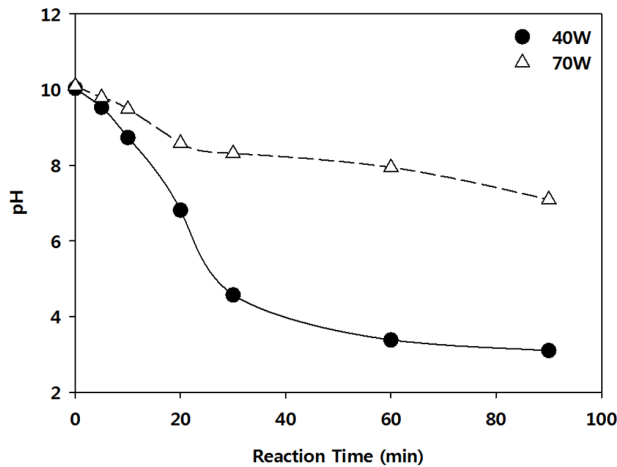


Fig. 8. The change of pH value after reaction on discharge power in DBD plasma system (air flow rate, 5 L/min; pH 10).

4. 결 론

본 연구는 수중 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용하여 용존오존의 발생특성과 난분해성 물질인 페놀 제거에 대해 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 공기유량이 5 L/min일 때 발생하는 용존오존양이 0.28 mg/L로 가장 높게 나타났다. 또한 방전전력에 따른 용존오존을 측정한 결과 방전전력이 70 W일 때 발생하는 용존오존이 40 W일 때보다 낮게 측정되었다. 따라서 방전전력이 증가할수록 용존오존이 감소하였으며, 이는 플라즈마 발생 시 생성되는 열로 인해 수온이 증가하면서 용해성이 낮아진 것으로 판단된다.

2) pH 10일 때 페놀 및 COD 제거율은 74.06 및 24.14%로 가장 높게 나타났다. 이는 초기 pH가 높은 염기성에서는 오존의 자기분해로 인하여 산화전위가 높은 ·OH이 생성되어 산화에 영향을 미친 것으로 판단된다. 플라즈마 90분 반응 후 pH는 감소하는 것으로 관찰되었다. pH 10의 경우 pH 감소폭이 7.07로 가장 크게 감소하였으며, 감소원인으로는 플라즈마 발생 시 생성되는 질소산화물에 의한 HNO₃ 생성으로 사료된다.

3) 방전전력이 40 W일 때 페놀 및 COD 제거율이 74.06 및 24.14%로 70 W일 때보다 높게 나타났다. 페놀 제거 반응은 1차 반응으로 판단되며, 40 W 반응속도상수가 약 1.72배 빠른 것으로 나타났다. 각 방전전력별 pH변화는 감소하는 것으로 관찰되었으며, 방전전력이 40 W일 때 감소폭이 7.07로 가장 큰 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에 사용된 DBD 플라즈마 반응기의 페놀 제거 시 최적 방전전력은 40 W로 판단된다.

References

Chen, Y.S., Zhang, X.S., Dai, Y.C. and Yuan, W.K. (2004). Pulse high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 34, 5-12.

Choquette-Labbé, M., Shewa, W.A., Lalman, J.A. and Shanmugam, S.R. (2014). Photocatalytic degradation of phenol and phenol derivatives using a nano-TiO₂ catalyst: Integrating quantitative and qualitative factors using response surface methodology, *Water*, 6, 1785-1806.

Foster, J., Sommers, B.S., Gucker, S.N., Blankson I.M. and Adamovsky, G. (2012). Perspectives on the interaction of plasma with liquid water for water purification, *IEEE T. Plasma Sci.*, 40, 1311-1323.

Gu, J.E., Son, G.T., Lee, H.S., Park, J.H., Kwon, Y.N. and Lee, S.H. (2017). Improved water quality and phenol degradation via a combination of electron-beam irradiation(EBI) and activated carbon fiber(ACF), *Desalination Water Treat.*, 64, 118-126.

Guan, Q., Wei, C. and Chai, X.S. (2011). Pathways and kinetics of partial oxidation of phenol in supercritical water, *Chem. Eng. J.*, 175, 201-206.

Hosseini, S.H. and Borghei, S.M. (2005). The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bioreactor, *Process Biochem.*, 40, 1027-1031.

Jo, J.O., Lee, S.B. and Mok, Y.S. (2013). Decolorization of

- azo dyeing wastewater using underwater dielectric barrier discharge plasma, *Appl. Chem. Eng.*, 24, 544-550.
- Joshi, R.P. and Thagard, S.M. (2013). Streamer-like electrical discharges in water: Part II. Environmental applications, *Plasma Chem. Plasma P.*, 33, 17-49.
- Karimaei, M., Nabizadeh, R., Shokri, B., Khani, M.R., Yaghmaeian, K., Mesdaghinia, A., Mahvi, A. and Nazmara, S. (2017). Dielectric barrier discharge plasma as excellent method for perchloroethylene removal from aqueous environments: Degradation kinetic and parameters modeling, *J. Mol. Liq.*, 248, 177-183.
- Kim, M.H., Oh, S.M., Bae, Y.S. and Park, C.H. (2007). Characteristics of phenolic wastewater treatment using moving bed biofilm reactor in the MLE process, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 21, 521-529.
- Kim, D.S. and Park, Y.S. (2011). A basic study of plasma reactor of dielectric barrier discharge for the water treatment, *J. Environ. Sci. Int.*, 20, 623-630.
- Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M.R. and Chang, J.S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 882-905.
- Lucas, M.S., Peres, J.A. and Puma, G.L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advance oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Sep. Purif. Technol.*, 72, 235-241.
- Maleki, A., Mahvi, A.H., Vaezi, F. and Nabizadeh, R. (2005). Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-products toxicity, *J. Environ. Health. Sci.*, 2, 201-206.
- Manoj Kumar Reddy, P., Mahammadunnisa, Sk. and Subrahmanyam, Ch. (2014). Catalytic non-thermal plasma reactor for mineralization of endosulfan in aqueous medium: A green approach for the treatment, *Chem. Eng. J.*, 238, 157-163.
- Mok, Y.S., Jo, J.O. and Whitehead, J.C. (2008). Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water, *Chem. Eng. J.*, 142, 56-64.
- Park, Y.S. (2012). Phenol treatment plasma reactor of dielectric barrier discharge, *J. Environ. Sci. Int.*, 21, 479-488.
- Park, Y.S. (2013). Phenol removal using oxygen-plasma discharge in the water, *J. Environ. Sci. Int.*, 22, 915-923.
- Poznyak, T., Tapia, R., Vivero, J. and Chairez, I. (2006). Effect of pH to the decomposition of aqueous phenols mixture by ozone, *J. Mex. Chem. Soc.*, 50, 28-35.
- Sato, M., Tokotake, T., Ohshima, T. and Sugiarto, A. (2008). Aqueous phenol decomposition by pulsed discharge on the water surface, *IEEE T. Ind. Appl.*, 44, 1397-1402.
- Stratton, G.R., Bellona, C.L., Dai, F., Holsen, T.M. and Thagard, S.M. (2015). Plasma-based water treatment: Conception and application of a new general principle for reactor design, *Chem. Eng. J.*, 273, 543-550.
- Turhan, K. and Uzman, S. (2008). Removal of phenol from water using ozone, *Desalination*, 229, 257-263.
- Yoon, S.H. (2009). A study on the discharge characteristics of hybrid-plasma torch in water, Master's Thesis, Kyungnam University, Changwon-si, Republic of Korea, 22-23.