



촉매 물질을 적용한 유전체 장벽 방전 플라즈마의 페놀 분해 특성 및 생분해도 향상

Degradation characteristics and upgrading biodegradability of phenol by dielectric barrier discharge plasma using catalyst

신관우¹·최승규¹·김진수¹·원경자²·이상일^{1*}

Gwanwoo Shin¹·Seungkyu Choi¹·Jinsu Kim¹·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. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

ABSTRACT

This study investigated the degradation characteristics and biodegradability of phenol, refractory organic matters, by injecting MgO and CaO-known to be catalyst materials for the ozonation process-into a Dielectric Barrier Discharge (DBD) plasma. MgO and CaO were injected at 0, 0.5, 1.0, and 2 g/L, and the pH was not adjusted separately to examine the optimal injection amounts of MgO and CaO. When MgO and CaO were injected, the phenol decomposition rate was increased, and the reaction time was found to decrease by 2.1 to 2.6 times. In addition, during CaO injection, intermediate products combined with Ca²⁺ to cause precipitation, which increased the COD (chemical oxygen demand) removal rate by approximately 2.4 times. The biodegradability of plasma treated water increased with increase in the phenol decomposition rate and increased as the amount of the generated intermediate products increased. The biodegradability was the highest in the plasma reaction with MgO injection as compared to when the DBD plasma pH was adjusted. Thus, it was found that a DBD plasma can degrade non-biodegradable phenols and increase biodegradability.

Key words: Catalyst, Dielectric barrier discharge plasma, Oxygen uptake rate, Phenol biodegradation

주제어: 촉매, 유전체 장벽 방전 플라즈마, 산소 섭취율, 페놀 생분해

1. 서론

산업현장에서 발생된 유기물은 대부분 난분해성 물질로 독성이 있으며, 생물학적으로 처리가 어려운 단

점이 있다. 이러한 난분해성 물질 중 페놀은 섬유, 플라스틱, 페인트, 종이, 석유정제, 석탄가공, 목재 가공, 제약 및 철강제조와 같은 다양한 산업에서 폐수로 발생하고 있다 (Hosseini and Borghei, 2005; Pimentel et

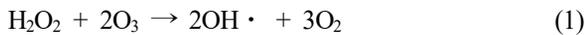
Received 22 January 2020, revised 11 February 2020, accepted 14 February 2020.

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

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.

al., 2008). 폐놀은 생물학적 공정 및 물리·화학적 공정에 의해 분해될 수 있다. 하지만 생물학적 공정보다는 주로 물리·화학적 공정인 고급산화공정(Advanced oxidation process, AOPs)에 의한 분해가 주를 이루고 있다 (Esplugas et al., 2002).

AOP의 대표적인 공정은 오존, 자외선, H₂O₂, 초임계산화(Supercritical water oxidation), 초음파, 전자빔, 광촉매 및 플라즈마 공정 등이 있다 (Choquette-Labbé et al., 2014; Guan et al., 2011; Gu et al., 2017; Lucas et al., 2010; Maleki et al., 2005; Park, 2012; Turhan and Uzman, 2008). 이러한 AOP의 주요 매커니즘은 OH radical에 의한 산화 공정으로 다음과 같은 반응식에 의해 OH radical이 생성된다 (Beltran, 2004).



최근 플라즈마를 이용한 수중 난분해성 물질 분해에 대한 관심이 많아지면서 연구가 활발히 되고 있다. 플라즈마는 주로 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 나눌 수 있으며, 수처리에서는 주로 저온 플라즈마를 이용하고 있다. 저온 플라즈마에서도 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용한 연구가 많이 보고되고 있으며 (Karimaei et al., 2013; Park, 2013). 본 연구에서도 유전체 장벽 방전 플라즈마를 사용하였다.

최근 AOP에서 효율을 증가시키기 위한 촉매 물질에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 오존 산화에 이용되는 촉매로는 주로 금속산화물이나 금속이온이 사용되고 있다. 망간(Mn)이나 구리(Cu)와 같은 금속산화물의 경우 오존 산화에 촉매 물질로 이용하였을 때 폐놀의 분해를 촉진시킨 것으로 보고되고 있으나 (Assalin et al., 2006), 수중에 용해될 경우 2차 오염을 유발할 수 시킬 수 있는 단점이 있다. 하지만 마그네슘(Mg)과 칼슘(Ca)의 경우 오존산화의 촉매물질로 이용 시 폐놀 분해율을 증가시키며, 수중에 용해되어도 2차 오염이 크지 않으며, 폐수처리와 연계처리 시 독성피해가 없다는 장점이 있다 (Hsu et al., 2007; Moussavi et al., 2010;).

폐놀의 생물학적 처리의 경우 폐놀농도 100 mg/L에서 완전히 분해되는 데 2일 이상이 걸리는 것으로 보고되고 있다 (Amor et al., 2005). 이처럼 생물학적 처리의 경우 반응시간이 긴 단점이 있으며, 최근 이러한 단점을 보완하고자 AOP로 전처리 후 생물학적 처리하는 방법이 연구되고 있다 (Vijayaraghavan et al., 2014).

따라서 본 연구에서는 저온 플라즈마의 한 종류인 유전체 장벽 방전 플라즈마에 오존산화공정의 촉매 물질인 MgO와 CaO을 주입하여 촉매의 역할을 확인하였다. 또한, 최적 조건으로 처리된 폐놀 처리수의 생분해도를 SOUR로 확인하여 생분해도를 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험장치

유전체 장벽 방전 플라즈마 장치의 구성은 Fig. 1에 나타내었다. 장치 구성은 반응조, 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기, 가스 공급장치 및 전원 공급장치로 이루어져 있다. 사각 반응조 하단에는 반응의 균일성 및 촉매 물질의 혼합을 위해 자석교반장치를 설치하였다. 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 석영관 하부에 연결된 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. 유전체는 플라즈마 발생 시 생성되는 자외선의 영향을 추가하기 위해 외경 8 mm, 내경 4 mm인 석영관을 사용하였다. 가스 공급장치는 flowmeter를 사용하여 조절하였으며, 주입가스는 공기(Air)를 사용하였다. 전원공급장치의 출력전압과 주파수는 오실로스코프(TDS3032, Tektronix)와 1000 : 1 고전압 프로브(P6015A, Tektronix)를 사용하였으며, 전압은 AC 4~7 kV(RMS), 주파수는 16~18 kHz로 측정되었다. 전력은 전기요금측정기(SJPM-C16, (주)서준전기)로 측정되었으며, 방전전력은 32.2 W로 측정되었다.

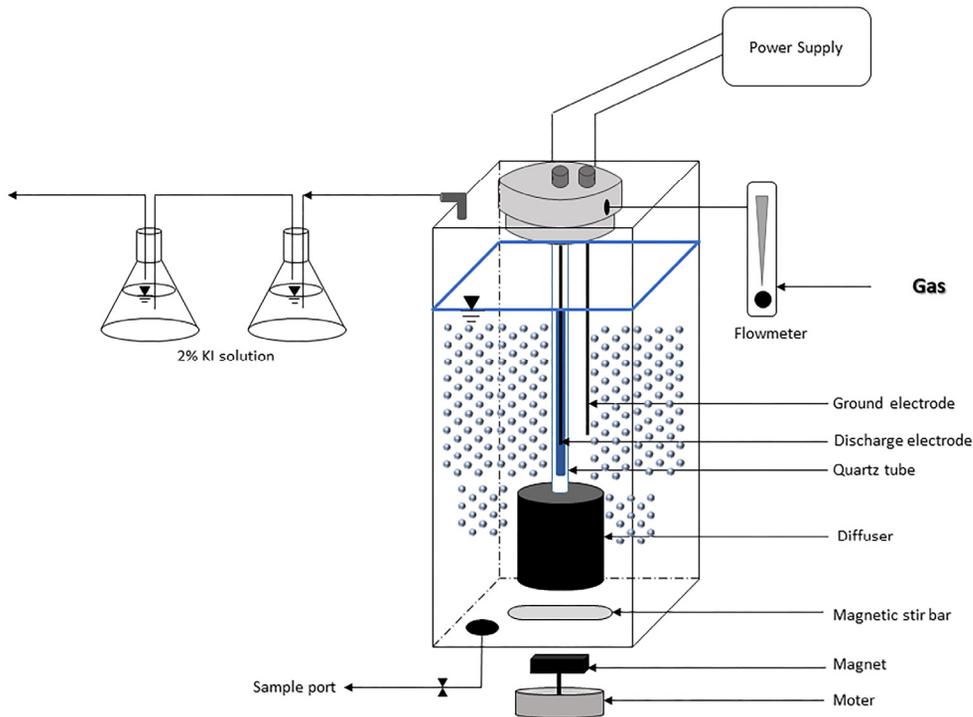


Fig. 1. Schematic representation of DBD plasma system for phenol degradation.

2.2 촉매에 대한 영향

오존산화공정에서 촉매 물질로 사용되는 2가지를 선정하여 유전체 장벽 방전 플라즈마에 적용하여 비교 실험하였다. 촉매 물질로는 산화마그네슘(MgO)과 산화칼슘(CaO)을 주입하였다. 유전체 장벽 방전 플라즈마의 경우 주입량은 0.5, 1.0 및 2.0 g/L로 단계별로 주입하였다. 산화마그네슘과 산화칼슘은 물에 녹으면 가수분해로 인해 pH가 증가하므로 따로 pH를 조절하지 않았다.

촉매 물질이 산화된 2가 양이온이라는 공통점이 있다. 따라서 2가 양이온에 대한 영향을 확인하고자 Mg와 Ca원을 달리하여 주입하였다. Mg원으로는 황산마그네슘(MgSO₄·7H₂O)을 사용하였으며, 주입량은 산화마그네슘 1 g/L의 마그네슘(Mg) 농도와 동일하게 하였다. Ca원으로는 탄산칼슘(CaCO₃)을 사용하였으며, 주입량은 산화칼슘 1 g/L의 칼슘(Ca)농도와 동일하게 하였다. Mg원과 Ca원에 대한 영향은 유전체 장벽 방전 플라즈마를 사용하여 평가하였다.

유전체 장벽 방전 플라즈마의 주입가스는 공기(Air)를 사용하였으며, 유량은 5 L/min으로 하였다. 반응시간은 0~90분으로 시간별로 시료를 채취하여 페놀,

COD, pH 및 온도를 측정하여 페놀 분해 및 COD 제거특성을 비교하였다.

2.3 플라즈마 처리된 페놀의 산소섭취율 영향

미생물을 이용한 생분해도를 평가하기 위해 비산소섭취율(Specific oxygen uptake rate, SOUR)을 측정하였다. C시의 하수처리장의 최종침전조에서 반송되는 슬러지를 채취하였으며, 하수 내 유기물을 배제하고자 12시간 폭기한 후 3회 수세하였다. 수세된 활성슬러지의 MLSS농도는 10969 ± 141.79 mg/L였으며, 활성슬러지를 희석하여 OUR 실험에 사용하였다. OUR 실험시 용존산소 측정을 위해 YSI5000 dissolved oxygen meter를 사용하였다. 일반적인 도시하수의 pH가 중성인 것을 감안하여 페놀 폐수 및 처리수의 pH를 7로 조절하였다. 생분해도는 최적조건으로 처리된 처리수로 평가하였다.

2.4 분석방법

본 연구에서 분석한 주요 항목과 분석법을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 모사폐수는 목질계 타르페수(389 mg/L)와 유사한 농도로 제조하였다(Kim

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

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)
pH	Potable pH meter(TOA, HM-21P)
MLSS & MLVSS	Standard Methods(APHA, 2012) 2540-Solids D. Total Suspended Solids at 103-105°C, 2540-Solids E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C
Dissolved Oxygen	Membrane electrode(YSI5000 Dissolved Oxygen Meter)
Voltage & kHz	Oscilloscope(Tektronix, TDS3032) 1000 : 1 Probe(Tektronix, P6015A)

and Ahn, 2015). 페놀(C₆H₅OH, DAEJUNG)을 희석하여 페놀농도 310.53 ± 2.20 mg/L, COD_{Cr}농도 441.99 ± 1.39 mg/L가 되게 사용하였다.

3. 결 과

3.1 촉매 물질 주입에 대한 페놀분해 특성

일반적인 오존산화공정에서 사용되는 촉매 물질인 산화마그네슘(MgO)과 산화칼슘(CaO)을 주입하여 유전체 장벽 방전 플라즈마에 적용하고자 하였다.

유전체 장벽 방전 플라즈마에 MgO를 주입하였을 때 페놀분해 및 COD 제거율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 페놀의 분해특성을 나타내었다. MgO를 주입하면 가수분해 반응 때문에 용액의 pH는 증가하므로 대조군은 페놀 원수를 pH 10으로 조절한 반응 결과로 비교하였다. 반응시간이 20분 일 때까지는 주입 여부에 큰 차이가 없었으며, 30분 이후부터 주입 여부에 차이가 나타났다. 반응 90분에서는 MgO 주입 여부에 대한 분해율 차이가 약 26%로 관찰되었으며, MgO 주입 시 반응시간을 약 2.1배 감소시키는 것으로 나타났다. 또한, 반응 60분에서 MgO 주입량이 0, 0.5, 1.0 및 2.0 g/L일 때 페놀분해율이 65.9, 85.9, 89.9 및 86.4%로 나타나 MgO 주입량이 증가할수록 페놀분해율도 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 2(b)는 COD 제거율을 나타내었다. 반응시간 10분까지는 MgO 주입 여부에 따른 차이가 없는 것으로 나타났으며, 반응 20분

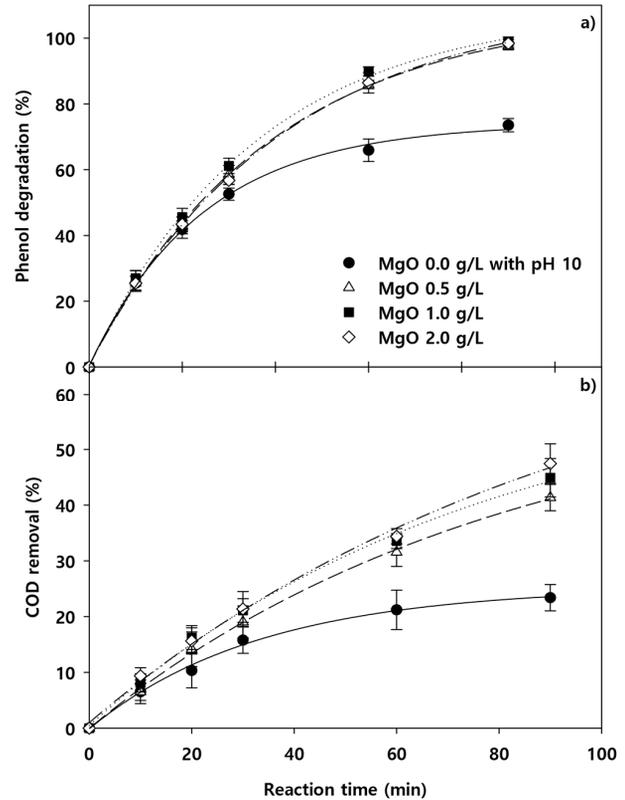
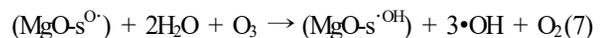
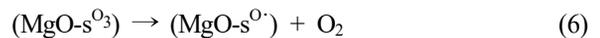
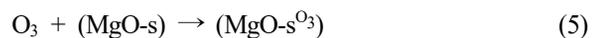


Fig. 2. Effect of MgO dose on phenol degradation(a) and COD removal(b) in DBD plasma system(discharge power, 32.2 W; air flow rate, 5 L/min).

이후부터 MgO 주입량이 증가함에 따라 COD 제거율도 증가하였다. 반응 90분에서 MgO 주입량이 0, 0.5, 1.0 및 2.0 g/L일 때 COD 제거율이 23.4, 41.4, 45.0 및 47.5%로 나타나 주입량이 증가할수록 COD 제거율도 증가하였다. COD 제거율은 완전 산화된 비율로 CO₂로 전환되어 무기화되었으며, 남아있는 COD양은 중간생성물과 분해되지 않는 페놀로 판단할 수 있다. MgO 주입에 대한 차이는 있었지만, 반응 90분에서 주입량에 대한 큰 차이는 없는 것으로 판단된다. Fig. 2의 결과는 촉매 오존산화공정에서 MgO를 이용한 Moussavi et al. (2010)의 연구결과와 일치하였다. Moussavi et al. (2010)은 식 (5)~(7) 과정을 통해 오존과 MgO가 반응하여 라디칼이 생성된다고 제안하였다.





(여기서, MgO-s의 s는 MgO의 표면에서의 Lewis 산을 의미한다.)

식 (2)~(4)에서 라디칼이 생성되고 있으며, 생성된 라디칼에 의해 유기물을 산화한다고 보고하고 있다.

유전체 장벽 방전 플라즈마에서 MgO 주입으로 초기 pH가 약 10.24로 나타나 플라즈마 반응 후 pH의 변화를 알아보기 위해 Fig. 3에 나타내었다. MgO를 주입하지 않고 pH 10으로 조절한 경우 90분 반응하였을 때 pH 3.1로 감소하였고, MgO가 주입된 경우에는 주입량이 증가할수록 pH의 감소폭이 1.72, 1.05, 0.89 및 0.79로 점차 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 플라즈마의 페놀 분해로 인한 질산이온 및 유기산 생성으로 인한 pH 감소보다 MgO의 가수분해로 인한 OH⁻이온의 증가로 인한 pH 증가가 더 우세한 것으로 판단된다.

유전체 장벽 방전 플라즈마에 CaO 주입량에 대한 페놀분해 및 COD 제거율을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 페놀의 분해특성을 나타내었다. CaO를 주입하면 가수분해 반응 때문에 용액의 pH는 증가하므로 대조군은 페놀 원수를 pH 12.5로 조절한 반응 결과로 비교하였다. 유전체 장벽 방전 플라즈마 90분 반응 후 최종분해율은 CaO 주입 없이 pH만 증가시켜도 97.5%로 나타나 CaO 주입 여부에 대한 차이는 없는 것으로 나타났다. Hsu et al. (2007)의 연구에서 CaO를 주입한 pH와 NaOH를 주입한 pH가 같을 때 페놀의 분해율은 차이가 없으나, Ca²⁺ 최적 주입량이 존재하며 페놀농도

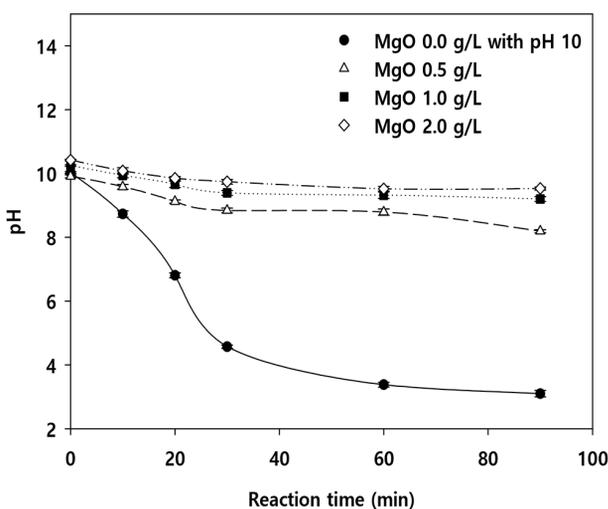


Fig. 3. The change of pH value after phenol degradation on initial pH after injection of MgO in DBD plasma system (discharge power, 32.2 W; air flow rate, 5 L/min).

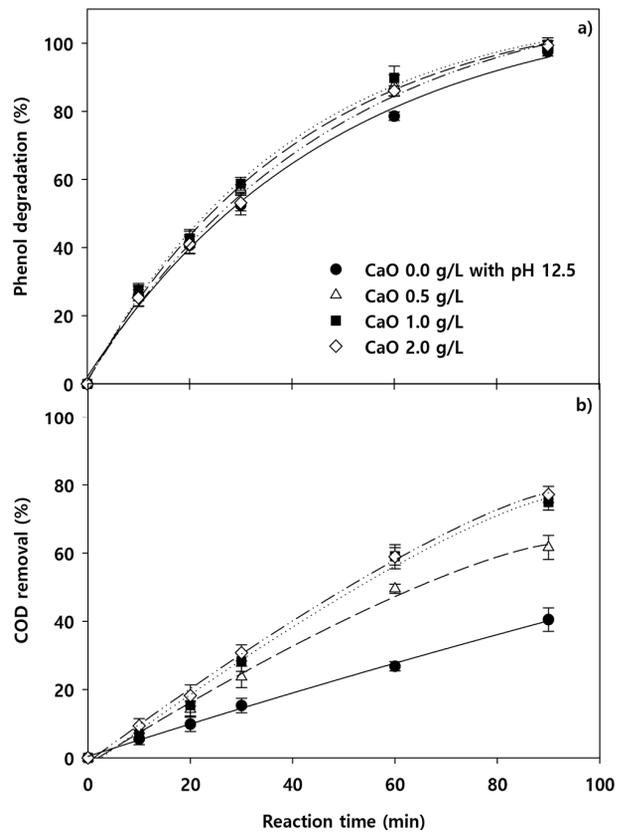


Fig. 4. Effect of CaO dose on phenol degradation(a) and COD removal(b) in DBD plasma system(discharge power, 32.2 W; air flow rate, 5 L/min).

300 mg/L일 때 Ca²⁺농도로 714 mg/L(CaO 1 g/L)인 것으로 보고하고 있다. 하지만 반응시간 60분에서는 CaO 주입량이 1.0 g/L일 때 가장 높은 분해율을 보였으며, 주입량이 2 g/L일 때 페놀분해율은 3.8% 감소하는 것으로 나타났다. 반응시간 60분에서 CaO 주입되는 양에 따라 초기 pH가 다르게 나타나 분해율에 영향을 미친 것으로 판단된다. CaO 주입량이 0, 0.5, 1.0 및 2.0 g/L일 때 초기 pH는 11.80, 12.14 및 12.39로 주입량에 따라 초기 pH는 증가하는 경향으로 나타났다. 또한, 플라즈마 반응 후 pH의 경향도 다르게 관찰되었으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. CaO 주입량이 0.5 g/L에서 초기 pH가 11.80로 낮았는데 90분 반응 후 pH 감소 폭이 2.22로 가장 크게 나타났다. 주입량이 1.0 및 2.0 g/L로 증가할수록 pH 감소 폭은 0.52 및 0.16로 감소하는 경향을 보였는데 이는 플라즈마로 인한 질산이온의 생성보다 CaO의 가수분해로 인한 OH⁻이온의 증가가 더 우세한 것으로 판단된다. CaO 주입량에 COD의 분해율을 Fig. 4(b)에 나타내었다. COD의

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083

경우 CaO 주입량이 증가할수록 COD 분해율은 증가하는 경향으로 나타났다. 플라즈마 90분 반응에서 CaO 주입량이 0, 0.5, 1.0 및 2.0 g/L 주입하였을 때 COD 분해율은 40.5, 61.7, 75.0 및 77.2%로 증가하였다. 촉매 물질인 MgO보다 CaO를 주입하였을 때 COD 분해율이 약 20.3~29.7% 증가하는 것으로 나타났다. 이는 페놀 분해 시 생성되는 중간생성물이 Ca²⁺과 결합하여 침전되어 분해율이 증가한 것으로 Hsu et al. (2007)의 연구 결과와 일치한다. 페놀 중간생성물 중 catechol, maleic acid, oxalic acid이 Ca²⁺과 결합하여 갈색 침전물을 생성하였다. 또한, 반응시간 90분 일 때 CaO 1.0 g/L 이상 주입 시 COD 분해율에 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 페놀분해율이 90분에서 동일하기 때문에 CaO와 결합할 수 있는 중간생성물의 양이 일정하여 COD 분해율에 큰 차이를 보이지 않은 것으로 판단된다.

촉매 물질이 2가 양이온의 금속산화물이라는 공통점이 있어 2가 양이온 물질 종류에 대한 페놀 분해특성을 유전체 장벽 방전 플라즈마로 비교하고자 하였다. Mg원으로는 산화 마그네슘(MgSO₄·7H₂O)을 사용하였으며, 주입량은 최적 주입량인 산화마그네슘(MgO) 1 g/L의 마그네슘(Mg) 농도와 동일하게 하였다. Mg원에 대한 페놀 분해특성을 Fig. 6에 나타내었다. MgSO₄·7H₂O는 주입 후 pH 감소하기 때문에 1N-NaOH를 사용하여 pH를 10으로 조절한 후 실험하였다. MgSO₄·7H₂O는 MgO를 주입하지 않고 pH만 조절한 결과와

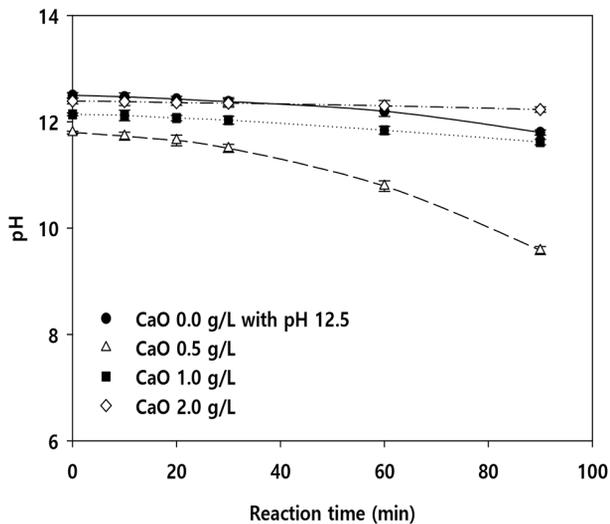


Fig. 5. The change of pH value after phenol degradation on initial pH after injection of CaO in DBD plasma system (discharge power, 32.2 W; air flow rate, 5 L/min).

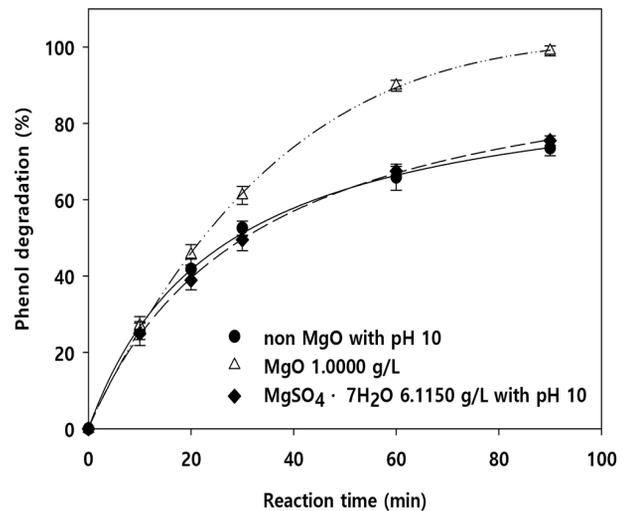


Fig. 6. Effect of Mg source on phenol degradation in DBD plasma system(discharge power, 32.2 W; air flow rate, 5 L/min).

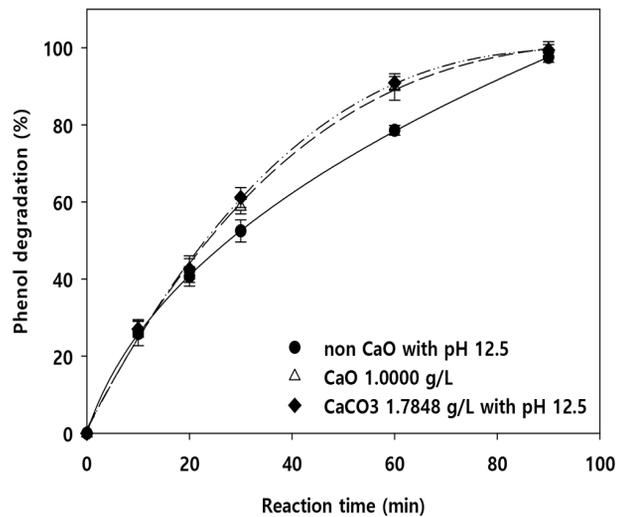


Fig. 7. Effect of Ca source on phenol degradation in DBD plasma system(discharge power, 32.2 W; air flow rate, 5 L/min).

동일한 분해율을 보였다. 이 결과로 보아 Mg원에 대한 영향보다는 주입되거나 생성된 OH⁻이온에 대한 영향이 더 큰 것으로 사료된다.

Ca원으로는 탄산칼슘(CaCO₃)을 사용하였으며, 주입량은 최적 주입량인 산화칼슘(CaO) 1 g/L의 칼슘(Ca) 농도와 동일하게 하였다. Ca원에 대한 페놀 분해특성을 Fig. 7에 나타내었다. CaCO₃의 경우에는 주입 후 pH의 변화가 없으므로 1 N-NaOH를 사용하여 pH를 12.5로 조절하였다. CaCO₃는 주입된 OH⁻이온 때



문에 동일한 분해율을 보였다. 2가 양이온에 대한 영향보다 금속산화물에 대한 영향이 큰 것으로 판단되며, Wang et al. (2012)의 연구에 의하면 금속산화물은 표면에 많은 OH⁻이온을 함유하고 있으므로 OH⁻이온의 양에 따라 산화력에 영향을 미친다고 보고하고 있다.

3.2 페놀 및 플라즈마 처리수의 산소섭취율 특성 비교

3.2.1 페놀의 산소섭취율 평가

활성슬러지에서 미생물이 기질로서 페놀을 이용하였을 때 페놀에 의한 저해 농도를 알아보기 위해 COD 농도를 0, 10, 25, 50, 100, 150 및 200 mg/L로 하였다. 각 COD 농도별 소모되는 산소농도를 측정하여 비산소섭취율(SOUR)을 구하였다. SOUR의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 페놀의 COD 농도로 10 mg/L에서는 독성에 저해를 받지 않고 산소섭취가 일어나 SOUR_C/SOUR₀가 증가하여 1.058로 나타났다. 하지만 10 mg/L 이상부터 미생물에 저해를 주기 시작하면서 1 이하로 감소하여 0.992로 나타났다. 25 mg/L 이상부터 급격하게 감소하는 것으로 나타났으며, 50 mg/L 이후부터는 완만하게 감소하였다. 따라서 플라즈마 처리수의 산소섭취율 실험 시 COD 농도를 50 mg/L로 선정하였다.

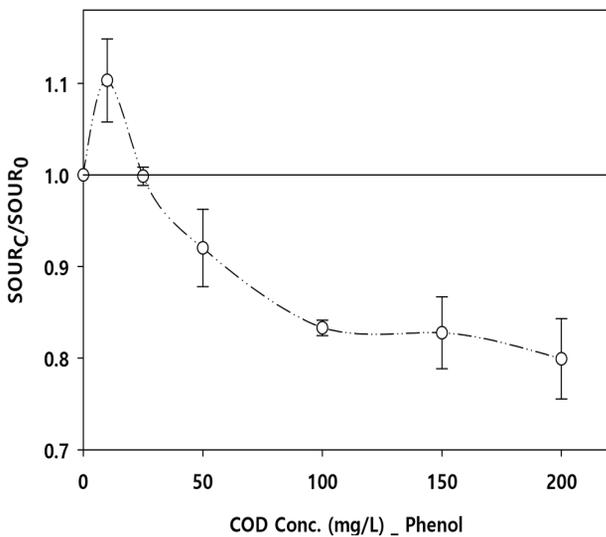


Fig. 8. SOUR ratio(SOUR_C/SOUR₀) to COD concentration of phenol (SOUR_C = sludge SOUR rate (mg O₂/g VSS/h) by plasma treatment time(t); SOUR₀ = initial sludge SOUR rate (mg O₂/g VSS/h)).

3.2.2 플라즈마 처리수의 산소섭취율 특성

유전체 장벽 방전 플라즈마 처리수에 대한 SOUR_C/SOUR₀ 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 유전체 장벽 방전 플라즈마에서는 촉매물질로 MgO를 주입하여 반응한 처리수의 경우 SOUR_C/SOUR₀ 비가 페놀 원수에 비하여 약 2.92배 높게 나타났다. 촉매물질로 CaO를 주입하여 플라즈마 처리한 경우에는 COD 제거율은 82.37%로 높게 나타났으나 SOUR_C/SOUR₀ 비는 pH를 10으로 조절한 경우와 MgO를 주입한 경우보다 0.16~0.30 낮게 나타났다. 이는 페놀의 중간생성물 중 분해되기 쉬운 물질인 maleic acid와 oxalic acid가 Ca²⁺이온과 결합하여 침전되어 제거되었기 때문으로 판단된다. 고급산화공정 처리된 후 남아있는 중간생성물의 생분해도가 증가한 것으로 보고되고 있으며 중간생성물의 생분해도를 BOD₅/COD_{Cr}비로 평가하고 있다. BOD₅/COD_{Cr}비를 Table 2에 나타내었다. 중간생성물 중 벤젠고리가 깨진 maleic acid, fumaric acid, oxalic acid 및 muconic acid만이 페놀에 비하여 BOD₅/COD_{Cr}비가 증가하여 생분해도가 증가할 것으로 판단된다. 하지만 중간생성물 중 벤젠고리가 깨지지 않은 catechol, hydroquinone은 페놀보다 BOD₅/COD_{Cr}비가 낮아 생분해도는 낮을 것으로 판단된다. 따라서 플라즈마 처리 후 남아있는 유기물이 분해되기 쉬운 maleic acid, fumaric acid, oxalic acid 및 muconic acid인 것으로 판단된다.

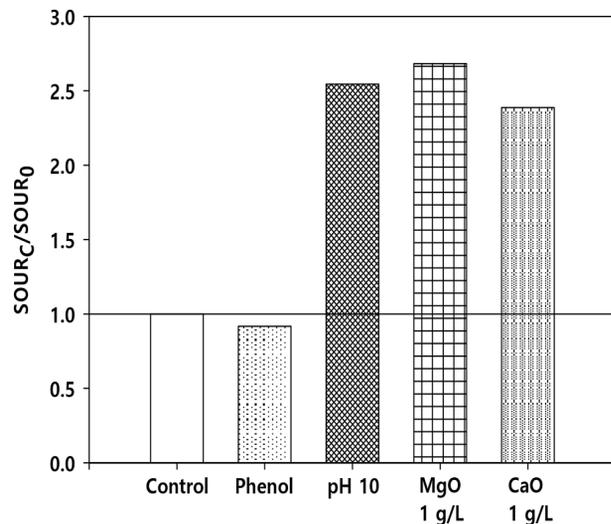


Fig. 9. SOUR ratio(SOUR_C/SOUR₀) to phenol treatment water in DBD plasma system(SOUR_C = sludge SOUR rate (mg O₂/g VSS/h) by plasma treatment time(t); SOUR₀ = initial sludge SOUR rate (mg O₂/g VSS/h)).

pp. 001-008
pp. 009-021
pp. 023-033
pp. 035-043
pp. 045-052
pp. 053-060
pp. 061-073
pp. 075-083

Table 2. The individual BOD₅/COD_{Cr} ratio for relative organic compounds

Phenol and by products	BOD ₅ /COD _{Cr}	Ref.
Phenol	0.29	Hsu et al., (2004)
Hydroquinone	0.15	
Catechol	0.17	
Maleic acid	0.34	
Fumaric acid	0.41	
Oxalic acid	0.48	
Muconic acid	0.72	
Glucose	0.87	

4. 결 론

본 연구는 수중 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용하여 난분해성 물질인 페놀 분해 시 촉매의 영향을 확인하고 생분해도를 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 유전체 장벽 방전 플라즈마에 MgO 주입 시 반응시간을 약 2.1배 감소시킬 것으로 판단된다. 하지만 MgO 주입량이 0.5, 1.0 및 2.0 g/L일 때 90분 반응에서 페놀분해율은 97.65~98.39%로 완전히 분해되어 주입량에 대한 큰 차이를 보이지 않았다. COD 제거율의 경우에는 MgO 주입량이 증가할수록 제거율은 증가하는 것으로 나타났으며, 90분 반응에서 MgO를 주입하지 않을 경우보다 약 17.96~24.06% 증가하였다. 따라서 MgO는 1 g/L 주입 시 가장 최적의 분해율을 보였다. CaO는 주입 여부와 상관없이 90분 반응에서 페놀이 완전히 분해되어 97.47~99.34%로 나타났다. 하지만 COD의 경우 CaO를 주입하지 않았을 때 보다 주입 시 제거율이 21.20~36.70% 증가하였다. 이는 중간생성물이 Ca²⁺와 결합하여 침전한 것으로 확인하였다.

2) 촉매 물질인 MgO와 CaO는 2가 양이온 금속산화물이라는 공통점이 있어 2가 양이온 종류에 대한 페놀 분해특성을 확인하였다. Mg원으로 황산마그네슘(MgSO₄·7H₂O)을 주입하였고, Ca원으로는 탄산칼슘(CaCO₃)을 사용하였다. MgSO₄·7H₂O와 CaCO₃를 주입한 결과 pH 조절한 결과와 큰 차이가 없었으며, 이는 2가 양이온 물질인 Mg와 Ca가 촉매로 작용한 것이 아니라 금속산화물의 가수분해로 인한 OH⁻이온의 증가로 판단된다. 이러한 OH⁻이온의 증가는 오존의 자

기분해반응을 유도하여 OH radical의 농도를 증가시켜 페놀 분해율을 증가시킨 것으로 확인되었다.

3) 유전체 장벽 방전 플라즈마를 사용하여 페놀의 산소섭취율을 비교한 결과 페놀 원수에 비하여 약 2.60~2.92배 높게 나타났다. MgO 및 CaO를 촉매로 주입하여 플라즈마 처리할 경우 페놀 분해의 반응시간을 단축할 뿐만 아니라 생분해도를 증가시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

References

- Amor, L., Eiroa, M., Kennes, C. and Veiga, M.C. (2005). Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process, *Water Res.*, 39, 2915-2920.
- Assalin, M.R., da Silva, P.L. and Duan, N. (2006). Comparison of the efficiency of ozonation and catalytic ozonation (Mn II and Cu II) in phenol degradation, *Quim. Nova*, 29, 24-27.
- Beltran, F.J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater system*. LEWIS PUBLISHERS.
- 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.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S. Pascual, E. and Rodriguez, M (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.*, 36, 1034-1042.
- Gilpavas, E., Betancourt, A., Angulo, M., Dobrosz-Gomez, I. and Gomez-Garcia, M.A. (2009). The Box-Benken experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewaters with high concentrations of phenol and organic matter, *Water Sci. Technol.*, 60, 2809-2818.
- 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), *Desalin. 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.
- Hsu, Y.C., Yang, H.C. and Chen, J.H. (2004). The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization, *Chemosphere*, 56, 149-158.
- Hsu, Y.C., Chen, J.H. and Yang, H.C. (2007). Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution, *Water Res.*, 41, 71-78.
- 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, I.T. and Ahn, K.H. (2015). Characteristics of coagulation treatment for wood tar waste water in a biomass gasification plant, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 37, 573-577.
- 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.
- Moussavi, G., Khavanin, A. and Alizadeh, R. (2010). The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater, *Appl. Catal. B*, 97, 160-167.
- Pimentel, M., Otruran, N., Dezotti, M. and Otruran, M.A. (2008). Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Appl. Catal. B*, 83, 140-149.
- Park, Y.S. (2012). Phenol treatment plasma reactor of dielectric barrier discharge, *J. Environ. Sci. Int.*, 21, 479-488.
- Turhan, K. and Uzman, S. (2008). Removal of phenol from water using ozone, *Desalination*, 229, 257-263.
- Vijayaraghavan, G., Rajasekaran, R. and Shantha K.S. (2014). Effectiveness of hybrid techniques (Aop & Bio): Simulation of degradation of phenolic waste water, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 4, 102-108.
- Wang, X., Zhou, M. and Jin, X. (2012). Application of glow discharge plasma for wastewater treatment, *Electrochim. Acta*, 83, 501-512.

pp. 001-008

pp. 009-021

pp. 023-033

pp. 035-043

pp. 045-052

pp. 053-060

pp. 061-073

pp. 075-083