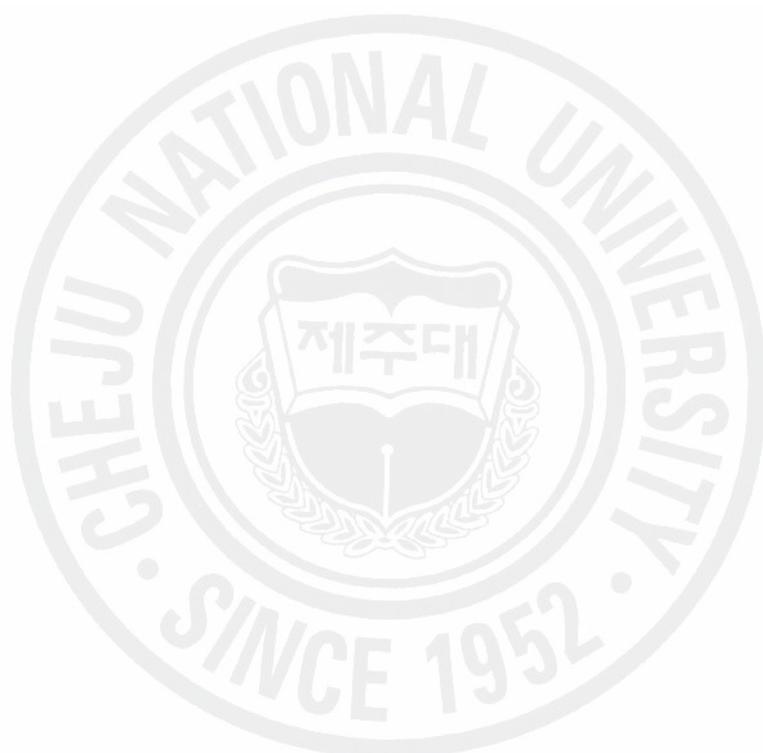


碩士學位論文

저온 플라즈마를 이용한 폐수중의
유기물 분해에 관한 연구



濟州大學校 大學院

生命化學工學科

趙 振 鏞

2008年 2月

저온 플라즈마를 이용한 폐수중의 유기물 분해에 관한 연구

指導教授 李 皓 遠

趙 振 錫

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 2月

趙振錫의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 玄 榮 珍 (印)

委 員 金 珉 潔 (印)

委 員 李 皓 遠 (印)

濟州大學校 大學院

2008年 2月

Study on Degradation of Organic
Contaminant in Wastewater Using
Non-thermal Plasma Process

Jin-Oh Jo

(supervised by professor Ho-Won Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of
Engineering

2008. 2.

Department of Chemical & Biological Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
SUMMARY	vi
I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
2.1 DBD반응기의 오존발생특성	4
2.2 DBD반응기의 자외선 발생특성	5
2.3 고급산화공정 (Advance oxidation processes)	6
III. 실험 장치 및 방법	9
3.1. 실험장치	9
3.2. 실험방법	11
IV. 실험 결과 및 고찰	15
4.1. DBD반응기의 오존 발생특성	15
4.1.1. 방전전극 재질이 오존 생성에 미치는 영향	15
4.1.2. 접지전극 재질이 오존 생성에 미치는 영향	21
4.1.3. 공기 유량에 따른 오존발생특성	24
4.1.4. 전해질농도에 따른 오존발생특성	24
4.2. DBD반응기의 자외선 발생 특성	27
4.2.1. 방전전극의 재질변화에 따른 자외선강도의 변화	28
4.2.2. 유량변화에 따른 자외선강도의 변화	33
4.3. DBD반응기를 이용한 유기물분해	33
4.3.1. Acid Red 4의 분해	35
4.3.1.1. 오존농도에 따른 유기물 제거의 효과	35

4.3.1.2. UV/TiO ₂ 공정의 유기물 제거 효과	- - - - -	38
4.3.1.3. UV/TiO ₂ 공정에서 H ₂ O ₂ 농도의 영향	- - - - -	40
4.3.1.4. O ₃ , UV/TiO ₂ , O ₃ /UV/TiO ₂ 공정 비교	- - - - -	42
4.3.1.5. Acid Red 4의 초기농도 변화 실험	- - - - -	42
4.3.1.6. 유량변화에 따른 Acid Red 4 분해 효과	- - - - -	46
4.3.2. Amaranth (Acid Red 27)분해 연구	- - - - -	48
4.3.2.1. 오존농도에 따른 Amaranth 분해 효과	- - - - -	48
4.3.2.2. 전해질농도 변화에 따른 Amaranth분해 효과	- - - - -	51
4.3.2.3. 초기농도 변화에 따른 Amaranth분해 효과	- - - - -	51
4.3.2.4. O ₃ 공정에서 pH변화에 따른 Amaranth분해효과	- - - - -	54
4.3.2.5. O ₃ /H ₂ O ₂ 에서 과산화수소의 농도 변화	- - - - -	57
4.3.2.6. O ₃ /UV/TiO ₂ 공정과 O ₃ 공정 비교	- - - - -	60
4.3.2.7.초기pH변화에 따른 유기물분해효과	- - - - -	63
V. 결론	- - - - -	65
참고문헌	- - - - -	67

LIST OF FIGURES

Table 1.	Oxidation potentials of common oxidants. - - - - -	7
Fig. 1.	Schematic of the experimental apparatus. - - - - -	10
Fig. 2.	Example waveforms of voltage and charge (discharge power:14W). - - - - -	12
Fig. 3.	Example of Lissajous charge–voltage plot (discharge power:14W). - - - - -	13
Fig. 4.	Effect of discharge power on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode:Aluminum foil). - -	16
Fig. 5.	Photograph of the dielectric barrier discharge with the water electrode and with the copper electrode (flow rate of dry air:8L/min). - - - - -	18
Fig. 6.	Effect of applied voltage on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode:Aluminum foil). - -	19
Fig. 7.	Effect of discharge power on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode:Water). - - -	20
Fig. 8.	Effect of applied voltage on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode:Water). - - -	22
Fig. 9.	Effect of discharge power on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; discharge electrode:Water). - -	23
Fig. 10.	Effect of the discharge power on the concentration of ozone produced on the DBD at different flow rates of dry air (discharge electrode:Copper; ground electrode:Water). - -	25
Fig. 11.	Effect of the concentration of sodium chloride in the aqueous electrolyte solution on the ozone concentration (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode:Water). - - - - -	26

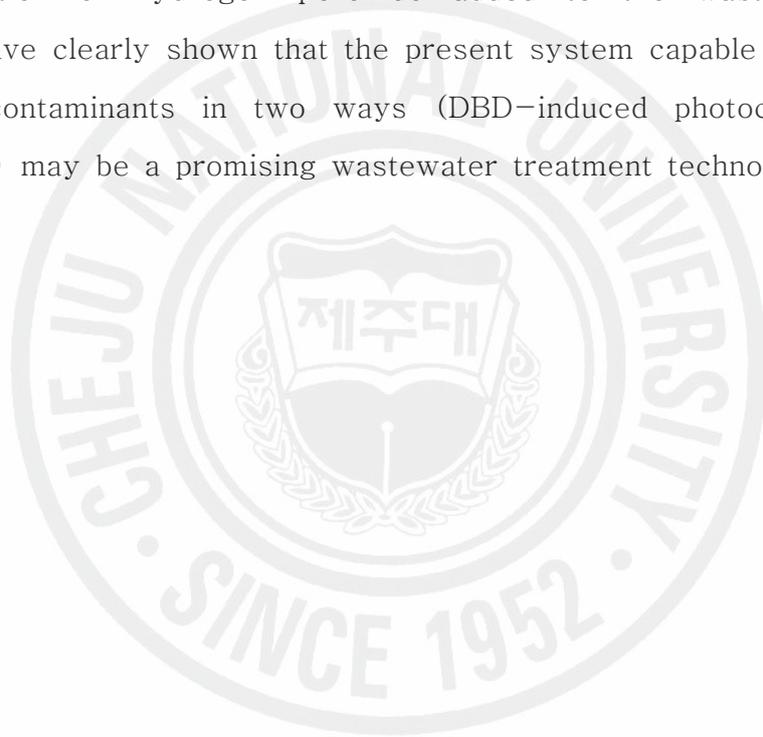
Fig. 12.	Effect of the UV light power on the Hydrogen peroxide decomposition (UV lamp, 352nm, Blacklight blue, Sankyodenki, Japan). - - - - -	29
Fig. 13.	Relation between the UV light power and the rate of the hydrogen peroxide decomposition. - - - - -	30
Fig. 14.	The intensity of the UV emitted from the DBD reactor (equivalent to the 352 nm UV lamp) and the rate of the hydrogen peroxide decomposition as a function of discharge power (discharging electrode:Copper; ground electrode:Water). -	32
Fig. 15.	Effect of the discharge power on the UV intensity at different flow rates of dry air (discharge electrode:Copper; ground electrode:Aluminum foil). - - - - -	34
Fig. 16.	Effect of the discharge power on the degradation efficiency (flow rate of dry air:8L/min; initial pH:3.2). - - - - -	36
Fig. 17.	Comparison of UV/Visible spectrums before and after electrical Discharge treatment (initial pH:3; treatment time:30min; discharge power:14W; Acid Red 4:20ppm; only O ₃). - - - - -	37
Fig. 18.	Comparison of the degradation efficiencies both only UV and Visible/UV. - - - - -	39
Fig. 19.	Effect of the hydrogen peroxide concentration on the photocatalytic degradation (voltage applied:28.65kV (11W)). - -	41
Fig. 20.	Dependence of the photocatalytic degradation on the voltage applied to the DBD (hydrogen peroxide concentration :35.7mM). - - - - -	43
Fig. 21.	Comparison of the degradation efficiencies between UV/O ₃ /TiO ₂ , only O ₃ and UV/TiO ₂ (hydrogen peroxide concentration:37.5mM; voltage applied:28.65kV (11W)). -	44
Fig. 22.	Effect of the initial concentration of Acid Red 4 on the degr	

	degradation efficiency (hydrogen peroxide concentration :37.5mM; voltage applied:28.65kV (11W); TiO ₂ :150×80mm). - - - -	45
Fig. 23.	Effect of the flow rate of dry air fed to the DBD on the degradation efficiency (hydrogen peroxide concentration :37.5mM; voltage applied:28.65kV (11W)). - - - - -	47
Fig. 24.	Effect of the discharge power on the degradation efficiency (only O ₃). - - - - -	49
Fig. 25.	Comparison of UV/Visible spectra before and after electrical Discharge treatment (initial pH:3.2; treatment time:30min; discharge power:5.4W; Acid Red 27:25ppm; only O ₃). - -	50
Fig. 26.	Effect of the concentration of sodium chloride in the aqueous electrolyte solution on the degradation efficiency. - - - -	52
Fig. 27.	Effect of the initial concentration of Acid Red 27 on the degradation efficiency. - - - - -	53
Fig. 28.	Effect of the initial pH on the degradation efficiency. - - -	55
Fig. 29.	Variations of the pH values with the elapsed time. - - - -	56
Fig. 30.	Effect of the concentration of hydrogen peroxide added to the wastewater on the degradation efficiency. - - - - -	58
Fig. 31.	Comparison of the degradation efficiencies among only UV, UV/H ₂ O ₂ , only O ₃ and UV/H ₂ O ₂ /O ₃ . - - - - -	59
Fig. 32.	Effect of the discharge power on the degradation efficiency between only O ₃ and O ₃ /UV/TiO ₂ . - - - - -	61
Fig. 33.	Comparison of the degradation efficiencies among UV/TiO ₂ , UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂ /O ₃ and UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /O ₃ . - - - -	62
Fig. 34.	Effect of the initial pH on the degradation efficiency (process:UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /O ₃ ; discharge power:5.4W). - - - -	64

SUMMARY

This study investigated the degradation of organic contaminants in a synthetic wastewater by using dielectric barrier discharge (DBD) plasma. When electrical discharge occurs, the DBD reactor produces oxidative species like ozone and emits ultraviolet (UV) light. The DBD reactor of this study consisted of a quartz dielectric tube and a coaxial copper rod (or water-filled glass tube), which was submerged in the wastewater. High voltage was connected to the copper rod (discharging electrode) while the wastewater was grounded. In this configuration, the wastewater acting as the ground electrode was in a direct contact with the outer surface of the quartz tube. The UV light produced in the DBD reactor was able to irradiate the wastewater since the quartz tube was transparent to it. Before carrying out the degradation of the organic contaminants, the characteristics of the DBD reactor in terms of the UV emission and ozone production were investigated with such variables as electrode material (water or metal) and discharge power. For the purpose of efficiently using the UV light for the degradation, a photocatalyst (aluminum meshes coated with titanium oxide) was employed. The chemically active species (mostly ozone) produced in the DBD reactor were well distributed in the wastewater using a porous gas diffuser to increase the gas-liquid contact area. It was found that the water-filled glass tube (aqueous electrode) was more energy-efficient for the production of ozone, probably because the contact between the aqueous electrode and the dielectric surface was so perfect that the loss of the electrical energy could be minimized. Another reason that may explain this result is the difference in the mode of discharge. The electrical discharge with the aqueous electrode occurred in a glow mode

while that with copper electrode formed a number of plasma filaments. It is believed that evenly distributing the energy over the discharge volume is more desirable than concentrating it into the plasma filaments. The synthetic wastewater for evaluating the performance of the present DBD system was formed with distilled water and azo dyes such as Amaranth and Acid Red 4. The experimental parameters chosen were the concentration of the electrolyte in the aqueous electrode, the voltage applied to the DBD reactor, the initial pH of the wastewater, and the concentration of hydrogen peroxide added to the wastewater. The results have clearly shown that the present system capable of degrading organic contaminants in two ways (DBD-induced photocatalysis and ozonation) may be a promising wastewater treatment technology.



I. 서 론

일반적으로 사용하고 있는 수처리 기술은 활성슬러지를 이용한 생물학적 처리 기술과 여과, 침전 및 흡착 등의 물리·화학적 처리기술로 나눌 수 있다. 그러나 이러한 기술들은 많은 양의 슬러지가 생성되거나 고가의 설비투자 또는 다량의 약품사용으로 인하여 설비비나 운전비가 비싸며 생물학적 처리의 경우 난분해성 물질은 제거하기 어렵다. 따라서 생물학적 처리를 대체하거나 보완하기 위한 다양한 고급산화공정 (AOPs, Advanced Oxidation Processes)이 개발되고 있다 (이, 1995).

고급산화공정이란 오염물질을 처리하기 위해서 오존, 과산화수소와 같은 산화제 및 광촉매 (TiO_2), 자외선 (UV)을 조합하여 다른 산화제보다 훨씬 산화력이 강한 OH라디칼 등을 생성시켜 오염물질을 처리하는 기술이다 (EPA, Hand-book, 1998).

고급산화공정에는 오존산화방법 (Zhang 등, 2004; Konsowa, 2003; Neamtu 등, 2004; Wen 와 Jiang, 2001)과 오존/ H_2O_2 (Glaze 와 Kang, 1989), UV/ H_2O_2 (Behnajady 등, 2004; Daneshvar 등, 2004; Muruganandham 와Swaminathan, 2004), UV/ TiO_2 (Chang 등, 2004), UV/ H_2O_2 / TiO_2 (Ha 와 Cho, 2003)등이 있다. 이들의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기보다는 중간물질로 생성된 산화력이 강한 OH라디칼에 의한 수처리 효과를 기대하는 것이다 (Kang 등, 2005). 고급산화공정은 슬러지발생 등 2차 오염물질의 발생이 거의 없고, 유기물질을 완전히 분해할 수 있을 뿐만 아니라 처리 후 생성되는 미량의 유기, 무기부산물도 기존의 방법들보다 쉽게 처리가 가능하므로 간단한 처리를 거친 후 공정수나 농업용수 등으로 재이용이 가능하다는 장점을 가지고 있다 (Ha 와Cho, 2003).

오존은 자연 상태에 존재하는 물질 중에 산화력 (전위차: 2.07V)이 강한 화학종 중의 하나로써 폐수처리 및 살균, 소독, 탈취, 탈색, 공기정화, 탈황, 탈질, 의료분야 등에 널리 사용되고 있으며 오존의 응용범위가 더욱 확대될 것으로 예상

된다. 오존은 대기 중에서 불안정하여 산소원자와 산소분자로 해리되려는 경향을 가지고 있다. 이때 식 (1)과 같이 활성산소원자를 방출하므로 강한 산화력을 발휘한다. 하지만 오존은 불안정한 물질로써 지속성이 없는 단점을 가지고 있다. 오존의 반감기는 상온의 건조공기 중에서 약 12시간 내외이다 (Lim 등, 2001). 오존은 자체적으로써 물질과 반응하여 산화시키기도 하지만 다른 산화제와 반응하여 산화력이 더욱 강한 OH라디칼 (전위차: 2.80V)을 형성하는 원료가 되기도 한다 (Wen 와 Jiang, 2001; Glaze and Kang, 1989; Lukes 등, 2004).



오존을 만드는 방법으로 통상 기체를 이용해 전기방전을 시킴으로써 오존을 생성한다. 전기방전을 통해 오존을 만드는 방법은 펄스전기방전, 코로나방전, 유전체장벽방전 (dielectric barrier discharge, DBD) (Lee 등, 2000; Chung 등, 2004; Lee 등, 1999)등 여러 가지 방법이 있다. 본 연구에서는 DBD반응기를 사용하여 오존을 생성하였다. 유전체장벽방전 (DBD)은 고전압 기체방전의 일종으로서 오존발생기에 이용되는 저온 플라즈마 기술로 잘 알려져 있다 (Kogelschatz, 2003). DBD는 대기압에서 안정적으로 일어나며 높은 출력을 얻을 수 있어 황산화물, 질소산화물, 휘발성 유기화합물 (벤젠, 톨루엔, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠 등)과 같은 대기오염물질의 처리에도 매우 효과적이다 (Snyder 와 Anderson, 1998).

최근에는 물표면 위에서 DBD를 일으켜 폐수처리에 응용한 사례들이 보고되고 있다. 최근의 폐수처리관련 응용 사례들은 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA)의 분해, 페놀 및 페놀유도체의 분해, 오존의 발생 (Robinson 등, 2000)등을 들 수 있다. 물표면 위에서 기체방전을 일으키면 물과 직접 접촉하는 플라즈마 영역이 생기므로 방전 중에 생성되는 활성성분들 (OH·, H·, O·, HO₂, O₂, H₂O₂, O₃ 등)이 기-액 계면에서 오염물질과 반응할 수 있다 (Sun 등, 1997). 이런 형태의 DBD에서는 방전전극과 물표면 사이의 거리가 매우 짧아야 하는데, 거리가 너무 짧을 경우 물의 유동에 따라 물 표면이 전극에 직접 접촉될 우려가 있으므로 실용화에 어려움이 있다. 뿐만 아니라 화학반응은 기-액 계면으로 제한되

로 폐수처리에 있어서 성능도 크게 낮아지게 된다.

본 연구에서는 DBD반응기에서 발생하는 오존과 자외선을 폐수처리에 보다 효과적으로 이용할 수 있는 방안을 제시하였다. 펄스코로나방전이나 유전체장벽방전 (DBD)과 같은 기체전기방전 공정은 275~400nm의 다양한 파장을 가진 자외선의 발생에 이용될 수 있다 (Kogelschatz, 2003; Zhang 등, 2006; Kim 등, 2003; Mok, 2004). 따라서 DBD반응기에서 발생하는 오존과 자외선을 이용할 수 있도록 한다면 하나의 시스템에서 오존산화공정과 자외선처리공정을 결합한 복합공정의 효과를 나타낼 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 DBD반응기를 이용하여 오존, 자외선, OH라디칼 등을 발생시켜 폐수중의 유기물분해에 이용하고자 한다. 우선, 유기물분해에 오존과 자외선을 이용하기에 앞서 오존 발생량과 자외선 강도를 비교하였다. DBD반응기에서 발생하는 오존과 자외선 강도를 비교하기 위하여 자외선의 투과성이 좋은 석영관을 DBD반응기의 유전체로 사용하였다. 방전전극의 재질로는 구리봉 또는 증류수가 채워진 유리관을 사용하였고 외부전극 (접지전극)으로는 모사폐수 또는 Aluminum foil을 사용하여 오존 발생량 및 자외선 강도를 비교하였다.

DBD 반응기에서는 유전체의 재질, 방전간격, 온도, 인가전압, 전극재질, 유량 등 여러 가지 인자에 의해 오존과 자외선 발생량이 달라진다. 그리고 대부분의 DBD반응기는 2개의 전극을 모두 금속으로 사용하여 오존을 발생시키거나 또는, 접지와 연결된 전극부분을 액체로 사용하는 경우가 대부분이다 (Lee 등, 2000; Chung 등, 2004; Lee 등, 1999; Woo 등, 2006; Mok 등, 2006). 하지만, 본 연구에서는 DBD반응기의 두 전극 모두를 금속, 또는 한 전극을 금속으로 그리고 두 전극을 모두 액체로 전극의 상태를 액체와 고체로 변화시켜 각각의 공정에서 오존발생특성과 자외선발생특성을 관찰하였다. 그리고 DBD반응기에서 발생하는 자외선을 최대로 활용하기 위해 meshes형태로 되어있는 광촉매를 사용하였다. 그리고 자외선의 강도에 따른 최적의 과산화수소농도를 확인하였다. DBD반응기에서 발생하는 오존의 농도와 자외선의 강도는 방전전극에 인가되는 교류고전압의 변화에 따라 변화하므로 전압변화를 주요 실험변수로 선정하여 실험하였다.

II. 이론적 배경

2.1. DBD반응기의 오존발생특성

DBD반응기는 유전체를 포함한 방전간격을 갖는 2개의 전극으로 이루어져있다. 2개의 전극에 인가된 교류고전압이 일정전압이상이 되면 작은 소리와 함께 엷은 빛을 수반한 방전이 생기게 되는데, 이때 방전공간에 공기 또는 산소를 통과시키면 방전 중에 발생된 전자와 산소의 충돌에 의해 오존이 생성된다. 오존의 생성반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



위 식에서 M은 질소와 같은 제3의 성분이다 (Lee 등, 2000; Chung 등, 2004). 오존발생에 영향을 미치는 인자로는 여러 가지가 있으나 방전전력의 영향이 가장 크다. 그 이유는 식 (2)의 속도가 전자의 수와 에너지에 연관되기 때문이다. 즉, 전자의 수는 전류와 관계되고 전자의 에너지는 전기장세기에 관계되므로 두 변수의 곱인 전력이 반응속도를 지배하게 된다. 그리고 식 (4)은 온도에 반비례한다.

아래의 식은 공기를 주입했을 때의 오존분해식이다 (Sung와 Sakoda, 2005).





식 (6), (7)은 대기압 하에서 오존이 산소로 해리되는 반응이다. 식 (7), (9), (10)는 방전되는 부분의 온도에 강하게 의존하여 반응이 일어난다.

오존분해식에서 반응 (7)의 반응계수 k_2 는 $1.9 \times 10^{-11} \exp(-2300/T) \text{cm}^3/\text{s}$ 이고 반응 (9)의 반응계수 k_4 는 $1.5 \times 10^{-12} \exp(-1300/T) \text{cm}^3/\text{s}$, 반응 (10)의 반응계수 k_5 는 $1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T) \text{cm}^3/\text{s}$ 이다.

특히, 식 (7)은 온도에 가장 민감하다. 전력이 클수록, 온도가 낮을수록 오존생성속도가 빨라지기 때문에 기존 오존발생기는 대부분 냉각시스템을 갖추고 있다. 따라서 오존발생에는 전력밀도와 온도가 가장 중요함을 알 수 있다.

2.2. DBD반응기의 자외선발생특성

공기의 절연파괴는 표준상태 (20°C, 1기압)에서 직류의 경우 30kV/cm, 교류의 경우 21.1kV/cm에서 일어난다. 여기된 분자 (excited molecule) 또는 원자의 에너지준위가 낮아질 때 또는 전자와 이온이 재결합 할 때 자외선이나 가시광선이 다량 방출되는데 방전 중 관찰되는 옅은 푸른빛이 바로 잉여의 에너지가 빛으로 방출되는 현상이라고 할 수 있다. 자외선의 강도는 방전공간의 기체성분에 따라 달라진다. 방전공간에 산소를 통과시키면 공기를 주입할 때보다 오존발생량은 증가하는 반면 자외선은 거의 발생되지 않는다. 질소는 11eV이상의 에너지를 가진 전자와 충돌에 의해 $\text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+)$ 에서 $\text{N}_2 (C^3\Pi_u)$ 로 들뜬다. 들뜬상태의 질소가 방사전이 $\text{N}_2 (C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ 를 하면 파장이 337.1nm와 357.7nm인 광자를 방출시키게 된다. 18.7eV이상의 에너지를 가진 전자들은 질소이온 $\text{N}_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$ 를 생성시키며, 질소이온의 전이 $\text{N}_2^+ (B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ 는 파장 391.4 nm의 광자를 방출한다 (Mok 등, 2006).

DBD반응기에서는 이러한 여기 및 이온화과정들 이외에도 많은 과정들이 동시

에 일어난다. 따라서 DBD반응기에서는 다양한 파장의 자외선 방출피크가 관찰된다. 다음은 DBD반응기에 공기를 통과시켰을 때 질소에 의한 자외선발생경로와 발생파장을 나타낸 것이다.



337.1nm과 357.7nm의 빛을 에너지로 나타내면 3.7과 3.5eV가 된다. Kim 등 (2003)은 DBD반응기에서 337.1nm와 357.7nm의 파장에서 강한 자외선방출 피크를 관찰하였으며 391.4nm에서 약한 피크를 관찰하였다. 391.4nm의 빛을 에너지로 나타내면 3.2eV가 된다. DBD반응기에서는 337.1nm과 357.7nm의 빛은 강하게 나타나며 391.4nm의 빛이 상대적으로 적게 발생되고 275nm, 309nm의 빛도 약하게 발생된다 (Zhang 등, 2006).

2.3. 고급산화공정 (Advance oxidation processes)

고급산화공정이란 오존, 과산화수소, 자외선 등 직접 주입한 산화제로부터 직접적으로 유기물을 분해하기 보다는 서로복합적인반응에 의해 인위적으로 생성된 산화력이 강한 OH라디칼을 이용한 수처리 효과를 기대하는 것이다. OH라디칼은 화학물질 중 F (플루오르)다음으로 산화력이 강한 화학종이다. Table. 1은 물질별 산화전위를 보여준다 (Sun 등, 1997). 고급산화공정의 연구는 오존이 산화력은 강하지만 유기물과 비선택적으로 반응하는 단점을 보완하기위해 시작되었다. 고급산화공정기술은 1970년대 이후 미국, 유럽등지에서 부분적으로 연구되었고 고급산화공정이 상용화가 시작된 것은 1980년대 후반부터 상수나 지하수처리에 이용되었다. 현재는 캐나다, 프랑스등지에서 폐수의 고도처리, 전처리 공정에 적용하기위한 연구를 하고 있다.

Table 1. Oxidation potentials of common oxidants.

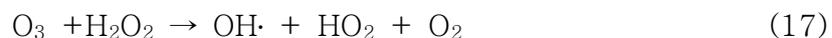
Species	Oxidation potential(V)
Fluorine (F)	3.03
Hydroxyl radical (OH·)	2.80
Atomic oxygen (O·)	2.42
Ozone (O ₃)	2.07
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)	1.78
Perhydroxyl radical (HO ₂ ·)	1.70
Permanganate (MMnO ₄)	1.68
Chlorine dioxide (ClO ₂)	1.57
Hypochlorous acid (HClO)	1.49
Chlorine (Cl)	1.36

폐수중의 유기물을 제거하기 위한 고급산화공정으로는 펜톤산화, 초임계유체산화, 전기화학반응, 광촉매산화, 오존산화 등 다양한 종류의 고급산화공정이 있다. 본 연구에서는 고급산화공정 중 오존산화, UV/TiO₂, O₃/UV/H₂O₂ 등, O₃/UV/TiO₂/H₂O₂의 단일 또는 복합공정의 반응에 대해서 알아보려고 한다.

아래의 식과 같이 오존이 폐수 속에 있을 때는 폐수속의 OH⁻, H₂O와 반응하여 산화력이 강한 OH라디칼을 만든다.



오존과 과산화수소가 공존할 때는 Lukes 등 (2004)에 의한 식 (17)과 같이 오존과 UV/H₂O₂가 있을 때 오존과 활성이 생긴 H₂O₂가 서로상호작용을 하면서 OH라디칼을 형성한다. 식 (17)의 반응에서 폐수속의 OH⁻가 촉매역할을 한다. 이와 같이 오존단독일 때보다 과산화수소가 있을 때 더 좋은 효과를 볼 수 있다.



De 등 (1999)의 연구내용을 보면 자외선, 과산화수소를 단독으로 사용하여 유기물을 분해한 것보다 UV/H₂O₂공정이 더 높은 분해효율을 나타낸다. 혼합공정에서 높은 분해효율을 보이는 것은 식 (18)과 같이 자외선과 과산화수소가 서로 반응하여 산화력이 강한 OH라디칼을 형성하기 때문이다 (Daneshvar 등, 2004; Muruganandham 와 Swaminathan, 2004). 식 (18)과 같이 반응이 계속 일어난다고 가정하면 과산화수소의 농도를 증가시킬수록 OH라디칼이 증가하여 산화력이 강해져야한다. 하지만 과산화수소농도를 계속적으로 증가시킨다고 산화력이 강해지는 것은 아니다. UV/H₂O₂공정에는 최적의 과산화수소농도가 존재한다 (Behnajady 등, 2006; Schrank 등, 2006).



또한, 광촉매 (TiO₂)와 자외선 (UV)의 복합적인작용으로 산화력이 강한 화학종이 만들어진다 (Pekakis 등, 2006; Zhang 등, 2003). 이와 같이 다양한 반응이 복합적으로 일어나면서 산화력이 강한 화학종이 발생한다. 산화력이 강한 화학종은 폐수에 함유된 유기화합물질을 분해하는데 사용된다. 하지만 모든 물질이 많이 존재한다고 산화력이 강해지는 것은 아니다. 과량의 과산화수소의 주입은 오히려 OH라디칼을 소멸시켜 분해효율을 감소시킨다.

Ⅲ. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

Fig. 1은 유기물의 분해를 위한 실험장치의 개략도이다. 본 연구의 실험장치는 오존과 자외선을 발생시키기 위한 DBD반응기와 교류전원공급 장치, 외부반응기 (폐수용기)로 이루어져있다. DBD반응기의 유전체로는 석영관을 사용하였다. 석영관은 내경 22mm, 외경 25mm이고 접지전극과 접촉하게 설치한다. 고전압이 인가되는 방전전극으로 구리 또는 물을 사용하였다. 방전전극으로 물을 사용 시 증류수에 전해질을 첨가했을 때나 증류수만을 사용할 때 거의 비슷한 경향을 보이는 것을 관찰하였다. 따라서 본 실험에서 물전극을 증류수 (보성플렌트 RO-20을 사용하여 제조)로 선택하여 전극으로 사용하였다. 구리전극은 두께가 9mm인 구리봉을 사용하였고 물전극은 유리관에 증류수를 넣어 사용하였다. 증류수를 넣는 유리관은 내경 12mm, 외경 14mm이다. DBD반응기의 유전체로 석영관을 선정하는 것은 방전 시 DBD반응기에서 방출되는 자외선의 투과율을 높이기 위한 것이다.

DBD반응기의 전원장치로는 주파수 60Hz인 교류전력 가변장치를 이용하였다. 그리고 DBD반응기에 인가되는 전력은 1000:1 고전압probe (PVM-4, North Star Research, Corp., USA), 1.0 μ F 캐패시터를 사용하여 연속적인 방전전력을 디지털오실로스코프 (TDS 3032, Tektronix)로 측정하였다.

외부반응기 (폐수용기)는 아크릴재질의 원통형반응기 (내경 90mm, 외경 100mm)로 이루어져있고 DBD반응기에서 발생하는 오존을 폐수와와의 접촉면적을 넓히기 위해 외부반응기 하부에 Diffuser를 설치하였다.

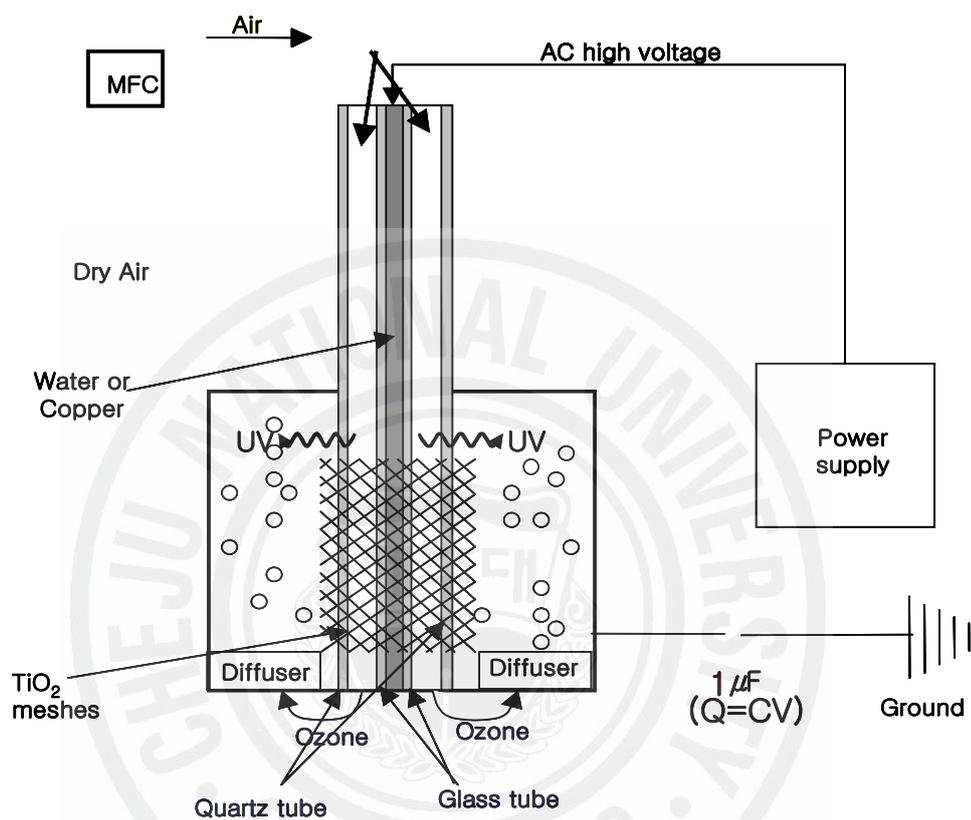


Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus.

3.2. 실험방법

DBD반응기 내부로 들어가는 공기는 건조공기를 사용하여 실험하였고 공기의 온도는 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 접지전극으로는 Aluminum foil과 모사페수를 사용하였다. 모사페수 (접지전극)는 외부반응기와 석영관사이에 존재하게하고 접지를 모사페수에 연결함으로써 페수가 냉각수역할을 하며 동시에 접지전극역할을 하게하였다. 본 연구에서는 방전전극과 접지전극을 액체와 금속으로 다양하게 변화시켜 실험을 수행하였다.

DBD반응기의 전압에 따른 오존농도의 변화를 관찰하기 위해 최대방전전압을 17~ 31kV 로 가변시켜 오존생성량을 측정하였다. 오존농도는 오존검지관을 이용하여 측정하였다. 그리고 DBD반응기에서 오존생성에 소비된 전력 즉, DBD반응기에 실제 적용되는 전기량은 Lissajous figure (charge-voltage plot)를 이용하여 추정하였다. Lissajous figure (charge-voltage plot)는 DBD반응기에 공급된 교류 한주기의 에너지를 의미한다 (Lim 등, 2001; Lee 등, 2000; Mok 등, 2006).

DBD반응기에서 소모된 전력은 DBD반응기의 두 전극사이의 전압과 $1\mu\text{F}$ 캐패시터 양단의 전압을 측정하여 분석될 수 있다. $1\mu\text{F}$ 캐패시턴스 양단전압을 곱한 값은 전하량에 해당하며 DBD반응기와 $1\mu\text{F}$ 캐패시터가 직렬로 연결되었으므로 원리적으로 이 전하량은 DBD반응기의 전극사이에 충전된 전하량과도 같다. Fig. 2는 DBD반응기에 인가된 전압과 두 전극사이에 충전된 전하의 파형을 한 예로 나타낸 것이다. 인가된 전압은 32kV이었고 DBD반응기에 공급된 교류 한주기당 에너지는 Fig. 3과 같은 Lissajous figure (charge-voltage plot)에 의해 분석되었다. Fig. 3에서 평형사변형의 면적은 교류 한주기당 DBD반응기에서 소모된 에너지와 같으며 소모된 에너지에 주파수를 곱하면 방전전력이 얻어진다. 본 실험에서 주파수 60Hz인 전원장치를 사용하므로 60을 곱해주면 전력을 계산할 수 있다. Fig. 3의 경우는 DBD반응기에서 소모된 방전전력이 23W였다.

모사페수는 Amaranth 와 Acid Red 4 (Sigma-Aldrich Corp.)를 증류수에 희석하여 제조하였다. 모사페수의 pH는 황산 (95%, Daejung Chemicals &

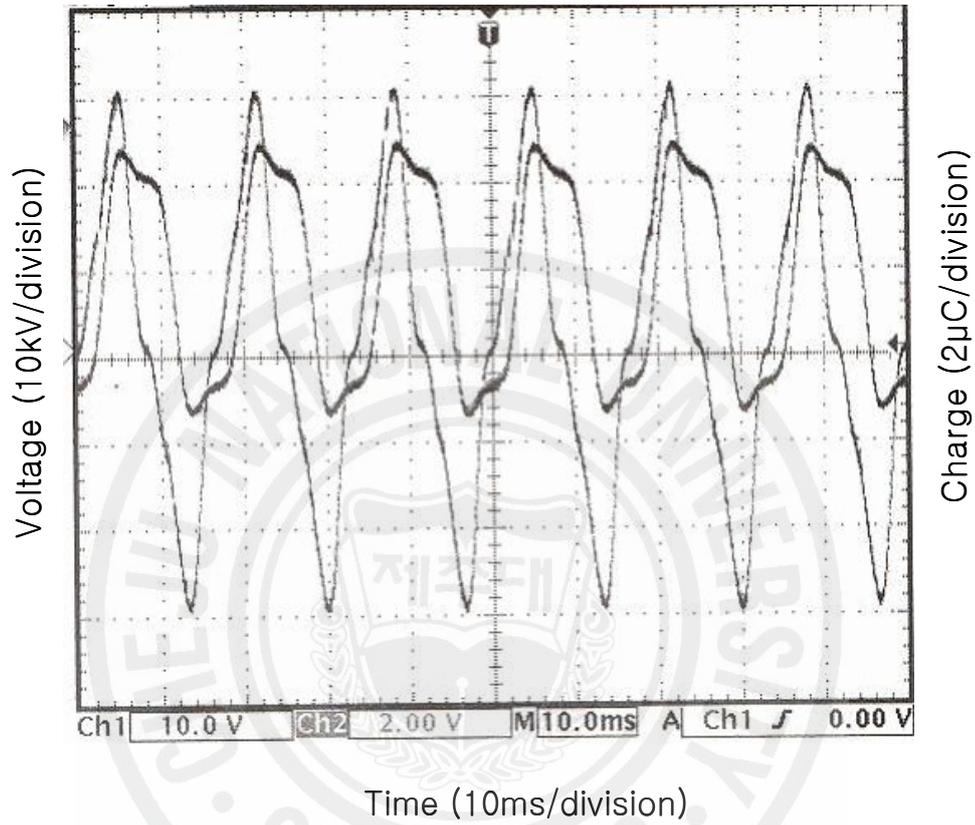


Fig. 2. Example waveforms of voltage and charge (discharge power:14W)

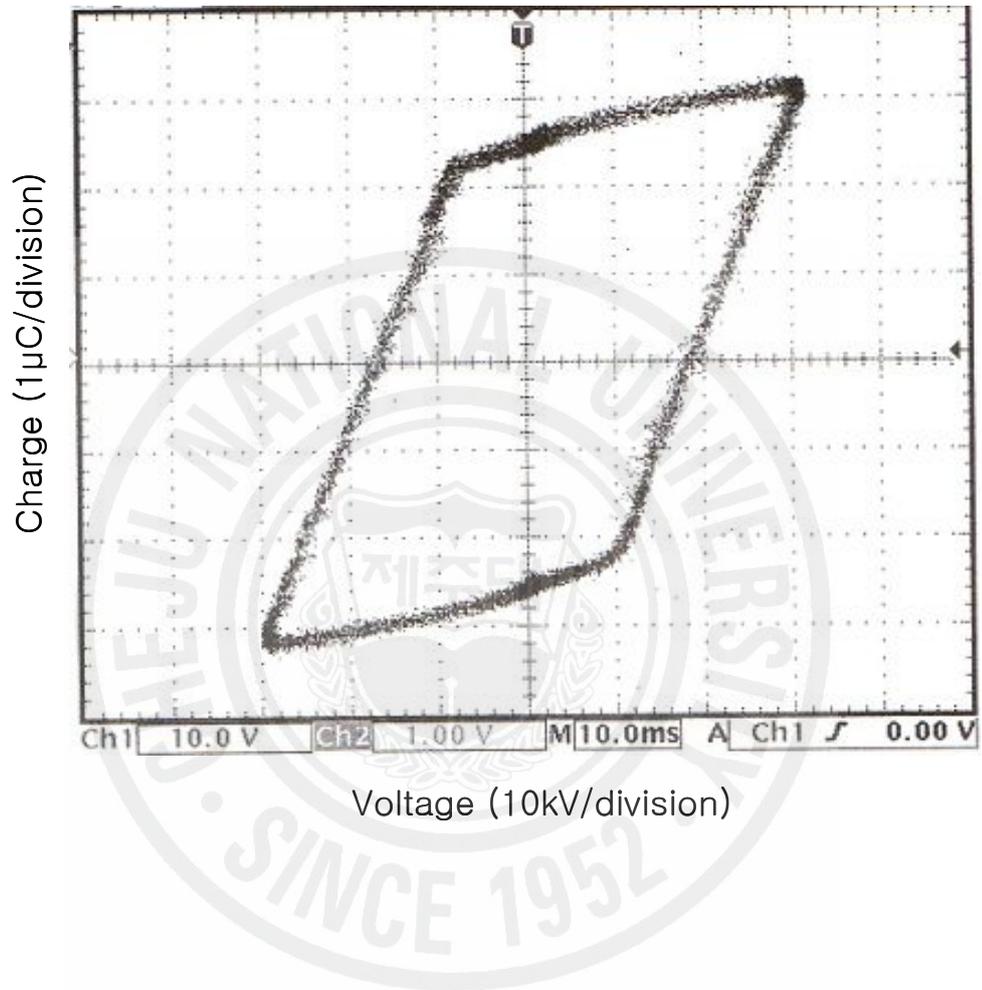


Fig. 3. Example of Lissajous charge-voltage plot
(discharge power:14W)

Metals, Co., Ltd) 또는 수산화나트륨 (Tedia Company, Inc Fairfield, Ohio 45014 USA)을 이용하여 pH3~10.3범위로 변화시켰다. 폐수의 부피는 500ml, 폐수의 온도는 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다.

DBD반응기에서 생성된 오존은 외부반응기 하부에 있는 Diffuser를 통하여 폐수 속에 작은Bubble형태로 분산시켰다. 오존은 용해도가 작기 때문에 오존이 폐수 속에 용해되어 유기물을 분해하는 반응보다 기-액 표면에서 유기물과의 반응이 주로 일어난다. 따라서 오존의 효과를 높이기 위해서는 기-액 표면적을 크게 해주어야한다.

DBD반응기에서 발생된 자외선 (UV)강도는 과산화수소를 이용한 화학광량측정법 (actinometry)에 의해 평가될 수 있다 (Nicole 등, 1990). DBD반응기에서 발생된 자외선의 강도는 시간에 따른 과산화수소농도의 감소를 이용하여 상대적인 자외선의 강도를 측정하였다. 이 실험에 사용된 과산화수소수용액은 증류수에 34.5 wt%과산화수소 (Samchun Pure Chemicals Co.)를 희석하여 사용하였다. 과산화수소의 초기농도는 5.83mmol/L로 일정하게 실험하였다. 그리고 DBD반응기에서 발생된 자외선을 유기물의 분해에 이용하기 위하여 광촉매인 이산화티타늄으로 코팅된 알루미늄mesh (36 meshes, 150mm×80mm, Tioz, Co.)를 폐수처리 반응기내에 설치하였다. 유기물분해효율을 확인하기 위해 UV/Visible 스펙트로포토미터 (Model UV-2500, Labo med, Inc., USA)를 사용하여 유기물의 농도를 측정하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

4.1. DBD반응기의 오존발생특성

본 절에서는 DBD반응기의 전극재질, 방전전압, 방전전력, 공기유량, 물전극의 전해질농도를 변화시켜 오존발생특성을 관찰하고자한다. 앞에서 언급한 바와 같이 오존은 불안정한 물질로써 지속성이 없는 단점을 가지고 있다. 따라서 유기물 처리에 오존을 이용하기 위해서는 오존을 지속적으로 만들어야한다. 오존을 만드는 가장 일반적인방법은 전기방전을 통해 오존을 생성하는 것이다. 따라서 오존을 만드는데 전력이 많이 소비되기 때문에 오존수율을 높이는 것이 가장 중요하다 (Woo 등, 2006).

$$\text{오존수율} = (\text{오존발생량}/\text{DBD반응기에서 소비된 전력}) \quad (19)$$

4.1.1. 방전전극재질이 오존생성에 미치는 영향

Fig. 4는 방전전력과 오존농도사이의 관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 4는 DBD반응기의 접지전극으로 Aluminum foil을 사용하고 방전전극으로 구리 또는 물을 사용하여 얻은 결과이다. 모든 실험의 오존발생량은 DBD반응기가 안정화된 상태에서 측정하기 위해 전원을 공급하고 5분간 운전한 후에 측정하였다. DBD반응기에 주입하는 공기의 유량은 6L/min으로 하였고 공기의 습도가 높아지면 오존생성량이 줄어들기 때문에 건조공기를 사용하였다 (Lee 등, 1999).

Fig. 4에서 보는 것과 같이 방전전극이 물전극일 때가 구리전극일 때보다 오존농도가 높은 것을 알 수 있다. 4.3W에서 방전전극을 구리전극으로 할 때 오존수율은 22ppm/W인 반면 방전전극으로 물전극을 사용할 때의 오존수율은 1W 당

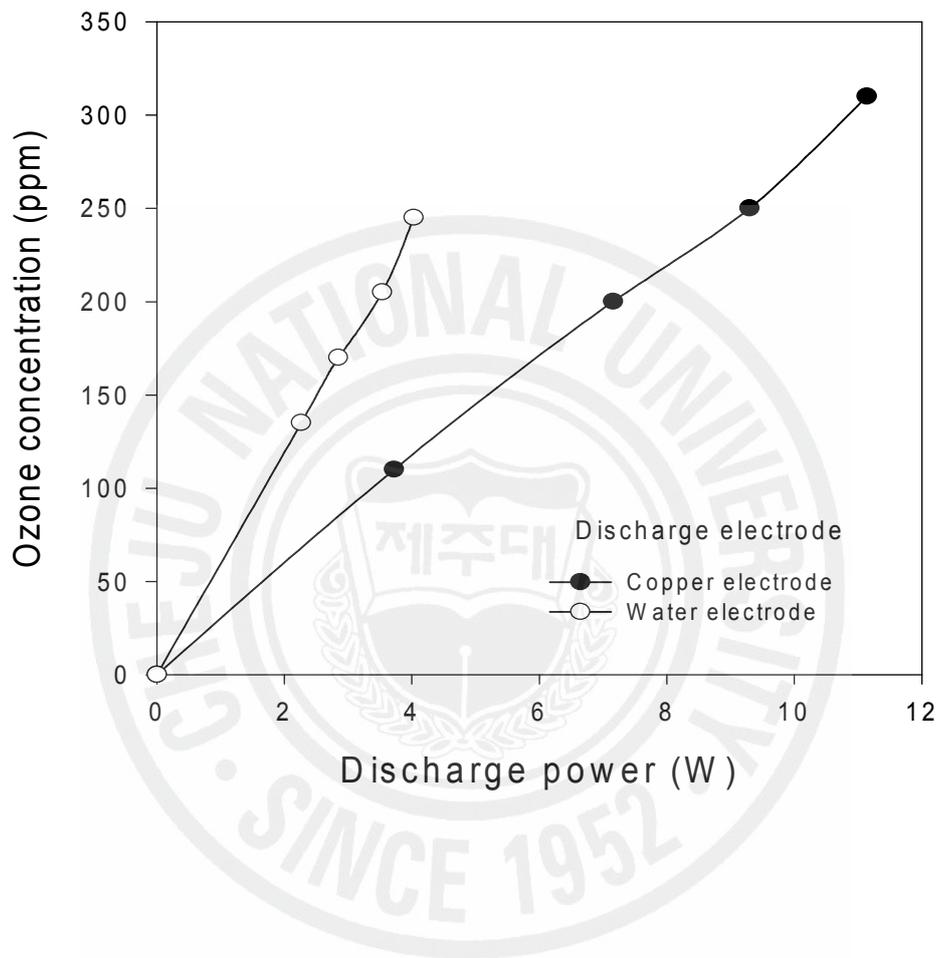


Fig. 4. Effect of discharge power on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode: Aluminum foil)

34ppm으로 많은 차이를 보였다. 전극재질을 제외하고 모든 조건을 같게 하였는데도 오존수율이 큰 차이를 나타낸다. 이와 같은 결과는 다음과 같이 해석될 수 있다. 방전전극을 유리관속에 액체로 채워 사용하면 유리관과 액체 사이가 완벽하게 접촉되어 불완전한 접촉으로 인한 전력손실을 방지할 수 있다. 방전전극의 표면이 고르지 못하면 필라멘트 (filaments) 형태의 방전이 발생하여 효율이 떨어지고 유리관속에 방전전극을 넣을 때 유리관과 방전전극이 불완전하게 접촉하게 되어 이 접촉면에서 강한 방전이 일어나게 되는데 이 공간으로는 공기가 흐르지 않으므로 이 공간의 방전은 오존생성에 기여하지 못한다. 따라서 표면이 매끄럽고 방전전극과 유리관사이의 공간이 없을 때 오존수율이 커진다.

Fig. 5는 DBD반응기의 방전전극으로 물전극과 구리전극을 사용했을 때의 방전 모습을 찍은 사진이다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 방전전극으로 물전극을 사용하였을 때는 글로우 (glow) 형태의 방전이 일어나는 반면 방전전극이 구리일 때는 필라멘트 (filaments) 형태의 방전이 일어난다.

필라멘트형태로 방전이 발생하게 되면 전체적으로 균일하게 방전이 일어나는 글로우형태보다 오존생성에 불리하다고 판단된다. 필라멘트형태의 방전은 에너지가 한곳으로 집중되어 전력소모량에 비해 오존을 생성하는 에너지효율이 작아지게 된다. 이 같은 이유로 방전전극이 구리일 때는 사용되는 전력에 비해 오존발생량이 적다. 따라서 표면이 매끄러운 물전극일 때 오존이 많이 발생한다 (Chung 등, 2004). Fig. 4에서 보는 것과 같이 물전극을 사용하였을 때 구리전극을 사용한 것보다 오존농도가 높게 나왔고 구리전극을 사용 시 부식으로 인해 영구적인 사용이 불가능하다 (Kamase 등, 1991). Fig 6은 Fig. 4와 같은 조건에서 방전전극에 인가되는 전압과 오존농도 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 4에서는 방전전극에 인가되는 전력에 따른 오존농도가 많은 차이를 보이는 반면 Fig. 6에서는 방전전극이 구리전극일 때와 물전극일 때 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. 방전전압에 따른 오존생성량이 증가하여 직선의 기울기가 20kV에서 급격히 증가하는 것으로 보아 20kV이상에서 전류가 많이 흐른다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 DBD반응기의 접지전극을 모사페수로 사용하고 방전전극으로 구리전극과 물전극을 사용하였을 때 방전전력과 오존농도사이의 관계를 도시한 그래프

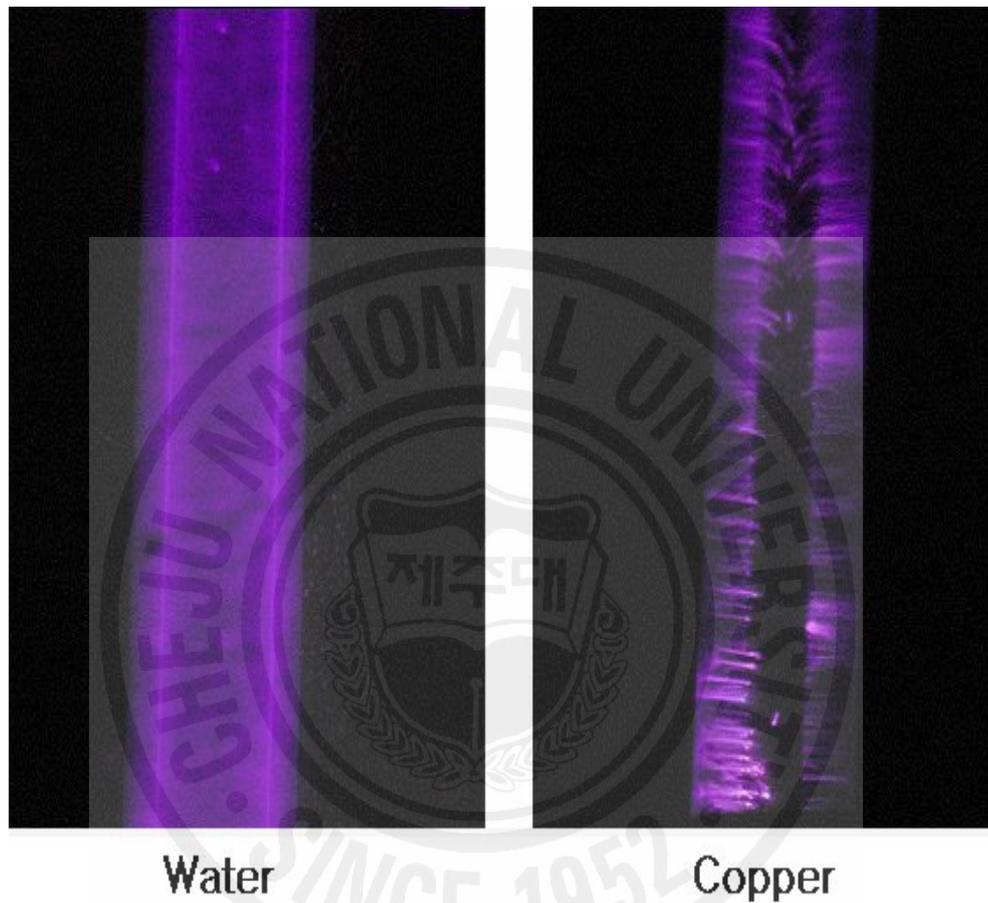


Fig. 5. Photograph of the dielectric barrier discharge with the water electrode and with the copper electrode (flow rate of dry air:8L/min).

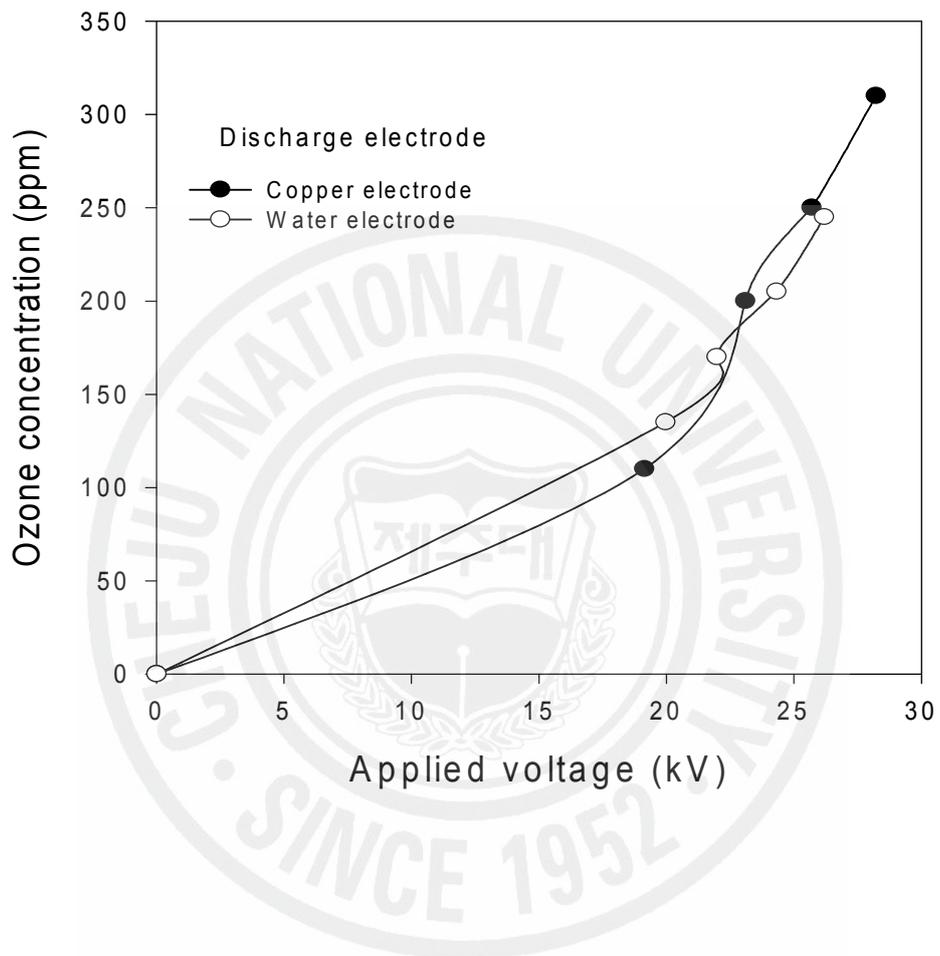


Fig. 6. Effect of applied voltage on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode: Aluminum foil).

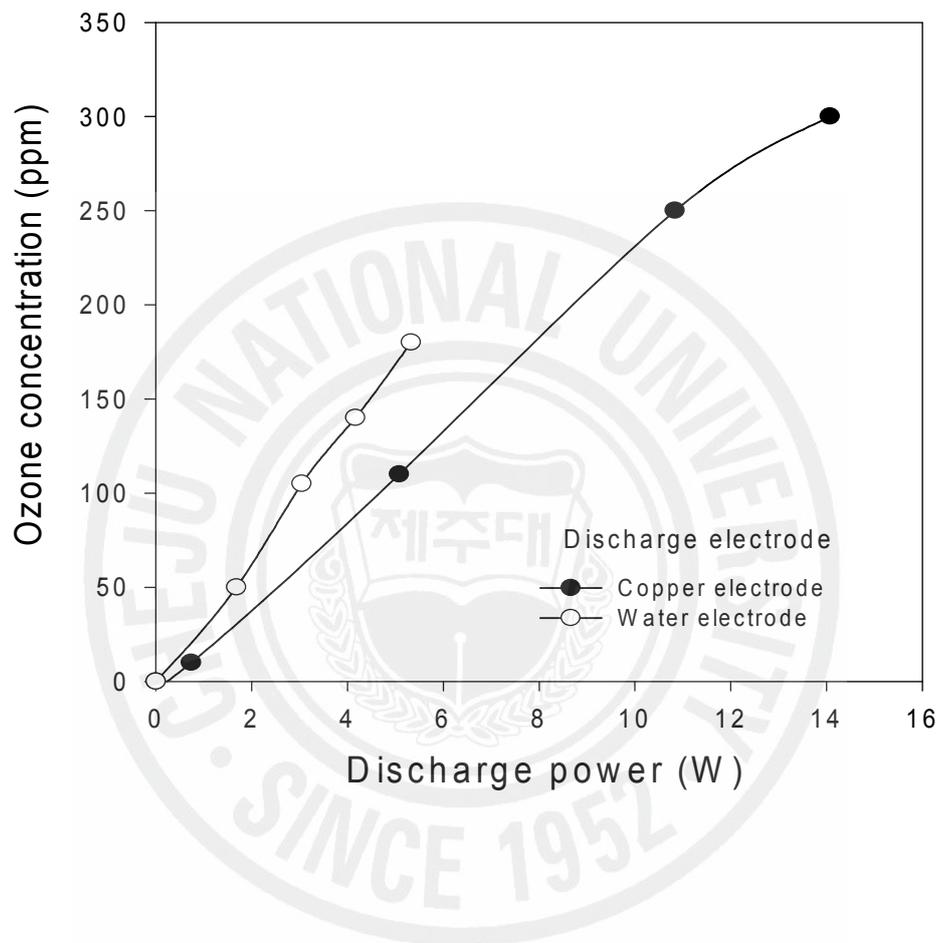


Fig. 7. Effect of discharge power on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode: Water).

이다. 그림과 같이 오존농도는 방전전력이 증가함에 따라서 증가한다. 그림과 같이 오존농도는 방전전력이 증가함에 따라서 증가한다. 물전극과 구리전극의 오존 생성농도를 같은 방전전력 4W에서 비교해보았을 때 구리전극은 90ppm이며 물전극은 140ppm이었다. 다른 전력에서도 마찬가지로 물전극이 구리전극에 비해 투입된 에너지대비 오존생성농도가 훨씬 높았다. 그 이유는 위에서 설명한 바와 같이 증류수를 유리관에 채워 전극으로 사용할 경우 유리관표면과 완벽한 접촉이 일어나고 방전이 글로우형태로 발생하기 때문으로 해석된다. 그리고 오존은 저온에서 잘 생기는데 방전전극으로 물전극을, 접지전극으로 폐수를 사용하게 되면 두 전극이 모두액체이므로 방전중의 열을 효과적으로 제거시켜줄 수 있어 오존생성량이 많은 것이다. 그리고 Fig. 8은 접지전극을 폐수로 했을 때 방전전압과 오존농도사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 실험조건은 Fig. 7과 동일하다.

Fig. 8에서 보면 구리전극일 때는 Fig. 6과 비슷한 20kV에서 급격하게 오존농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 방전전극이 구리전극일 때는 접지전극의 재질에 관계없이 20kV이상에서 전류가 급격하게 많이 흐른다는 것을 의미한다. 즉, 20kV 이상에서 공기의 절연과 파괴 정도가 증가하여 저항이 크게 감소되고 이에 따라 많은 전력이 흐른다. 반면 물전극일 때 서서히 오존농도가 증가하는 것은 방전개시전압이 구리전극일 때보다 낮다는 것을 알 수 있다. 20kV이상에서는 구리전극의 오존농도가 물전극보다 높은 것으로 보아 방전전압이상에서는 구리전극에서 전류가 더 많이 흐른다고 볼 수 있다. Fig. 7에서보는 것과 같이 구리전극을 사용 시 20kV이상에서는 전력이 많이 소모되는 것을 알 수 있다.

4.1.2. 접지전극재질이 오존생성에 미치는 영향

본 연구에서는 방전전극의 재질변화와 더불어 접지전극의 재질을 모사폐수와 Aluminum foil로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig .9는 방전전극으로 물전극을 사용하고 접지전극을 변화시켰을 때 방전전력대비 오존농도를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보면 접지전극을 Aluminum foil로 사용하였을 때가 모사폐수를 접지전극으로 사용했을 때보다 많은 오존이 생성되었다. 3W에서 모사폐수를 사용

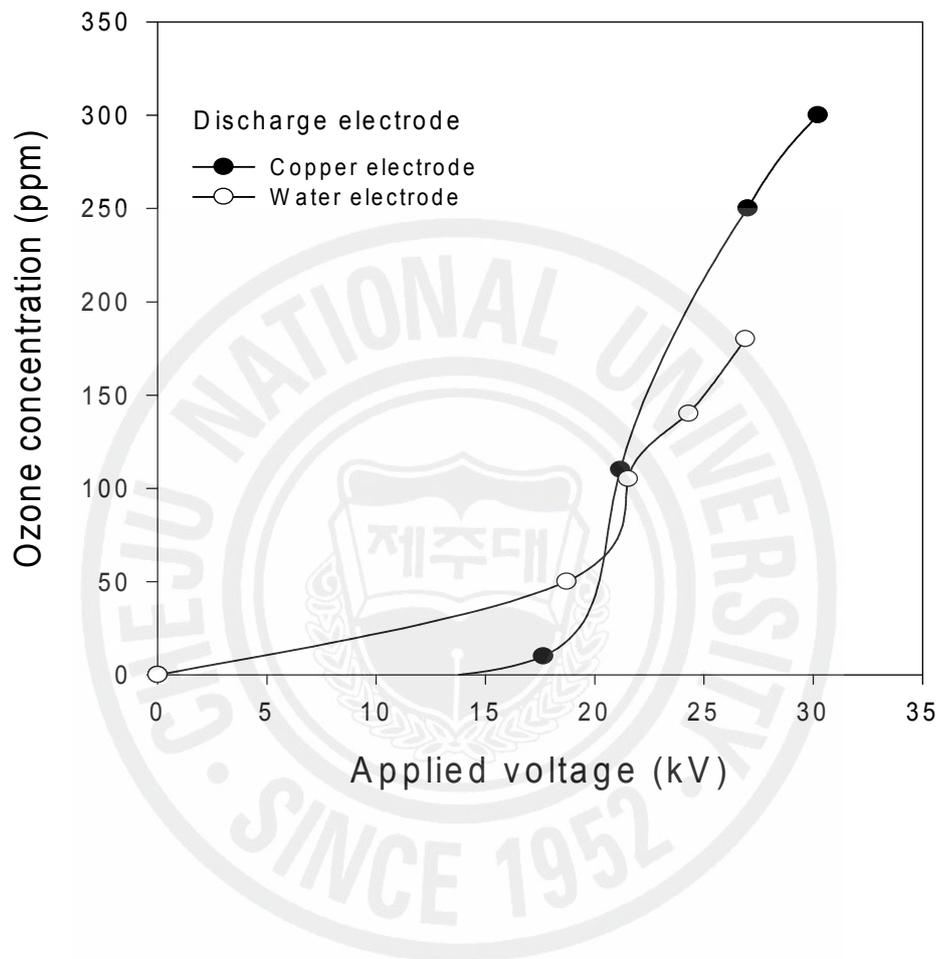


Fig. 8. Effect of applied voltage on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode: Water).

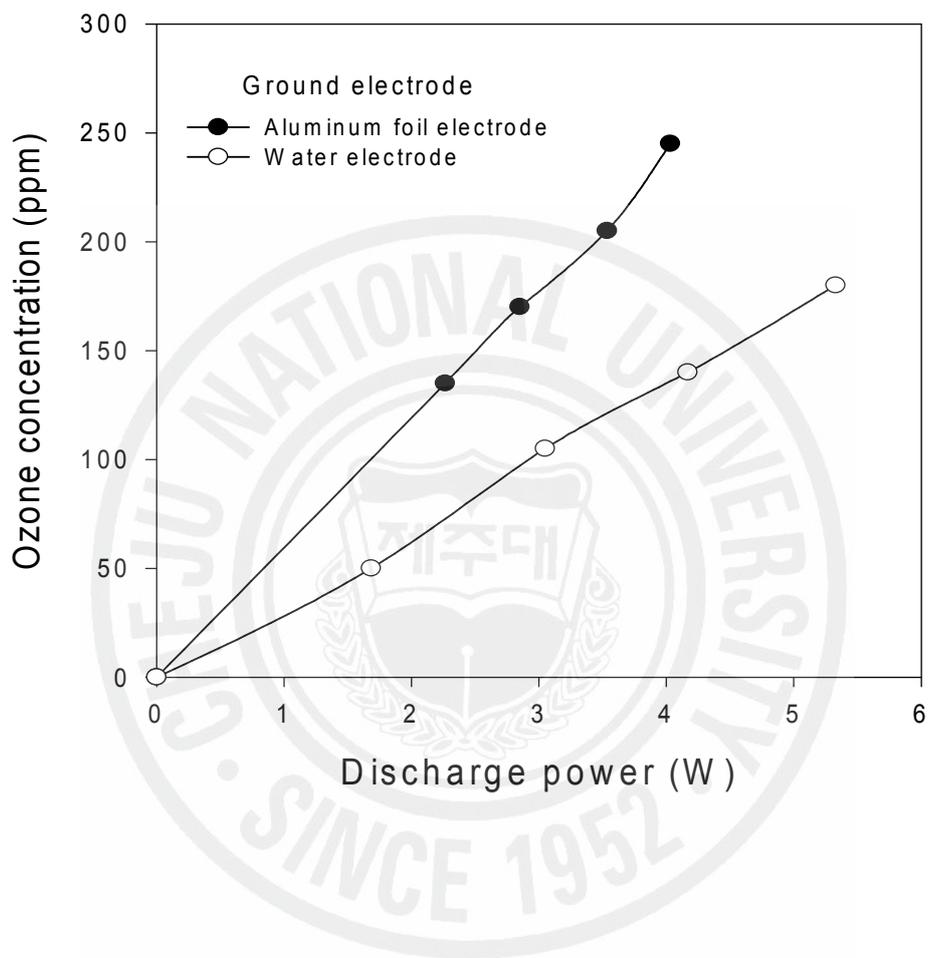


Fig. 9. Effect of discharge power on the concentration of ozone (flow rate of dry air:8L/min; discharge electrode: Water).

하였을 때는 110ppm, Aluminum foil일 때는 175ppm정도의 오존이 발생된다. 하지만 Aluminum foil을 접지전극으로 사용하면 DBD반응기의 내부온도가 올라가게 되어 시간이 경과함에 따라 오존생성량이 감소하게 된다. 그러나 표면을 모사폐수로 하였을 때는 모사폐수가 외부전극 (접지)역할과 동시에 냉각수역할도 함으로써 반응기내부의 온도를 일정하게 유지해주어 오존생성량이 시간에 따라 크게 변화하지 않는다.

4.1.3. 공기유량에 따른 오존발생특성

Fig. 10은 공기의 유량을 6,8,10,12L/min으로 변화시키면서 오존농도를 측정한 결과이다. 방전전극으로 구리전극을 사용하였고 접지전극으로는 모사폐수를 이용하였다. Fig. 10에서 보면 공기유량이 클수록 오존농도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 유량이 증가할수록 오존농도가 낮아지는 이유는 유량이 증가함에 따라 방전공간에서 오존의 생성에 영향을 미치는 여기 산소분자수는 증가하지만 산소분자가 방전영역에 체류하는 시간이 짧아지기 때문이다 (Lee 등, 2000). 유량이 커지면 오존농도가 낮아지지만 전체적인 오존생성량 (유량×오존농도)은 비슷한 값을 나타낸다.

4.1.4. 전해질농도에 따른 오존발생특성

고전압이 인가되는 전극이 물일 경우 전해질농도에 따른 오존발생특성을 관찰하였다. Fig. 11은 방전전극의 전해질농도가 오존농도에 미치는 영향을 나타낸다. 전해질을 첨가하면 전기전도도가 높아져서 저항이 저하된다.

그림에서와 같이 전해질농도를 높였을 때 오존수율이 조금 좋아졌으나 변화의 폭이 크지는 않았다. 전해질농도를 높여 저항을 줄여도 오존수율이 큰 폭으로 변화하지 않는 것은 방전공간의 저항이 상대적으로 매우 크므로 방전전극의 저항이 감소하여도 전체적인 저항은 유사하기 때문이다. 즉, 방전전극으로 증류수를

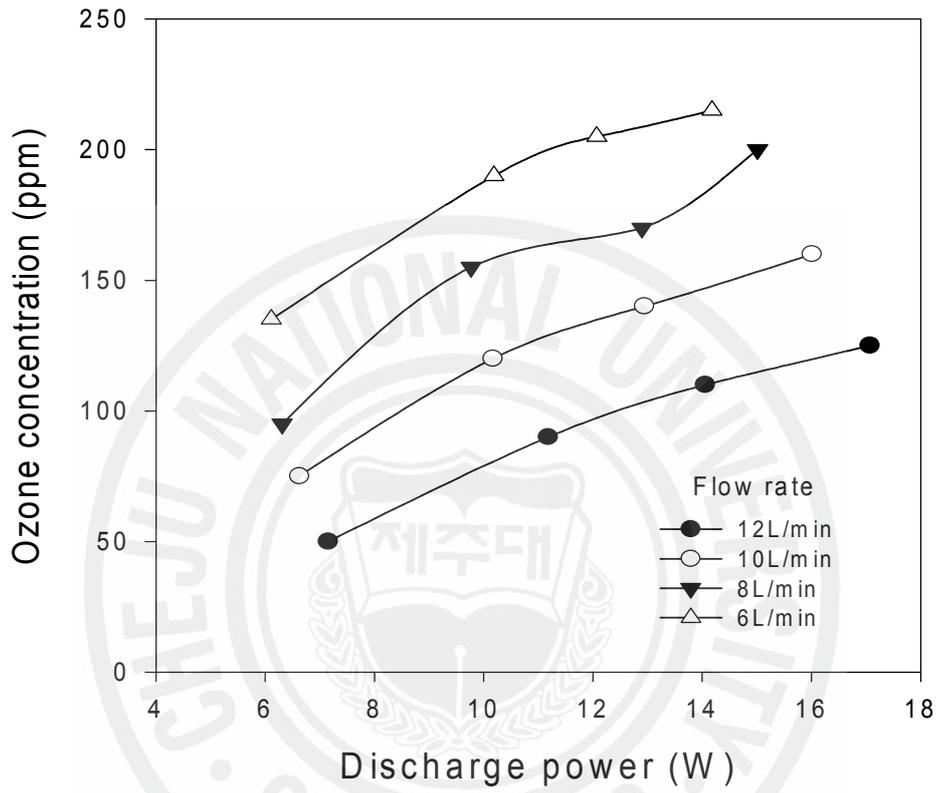


Fig. 10. Effect of the discharge power on the concentration of ozone produced on the DBD at different flow rates of dry air (discharge electrode: Copper; ground electrode: Water).

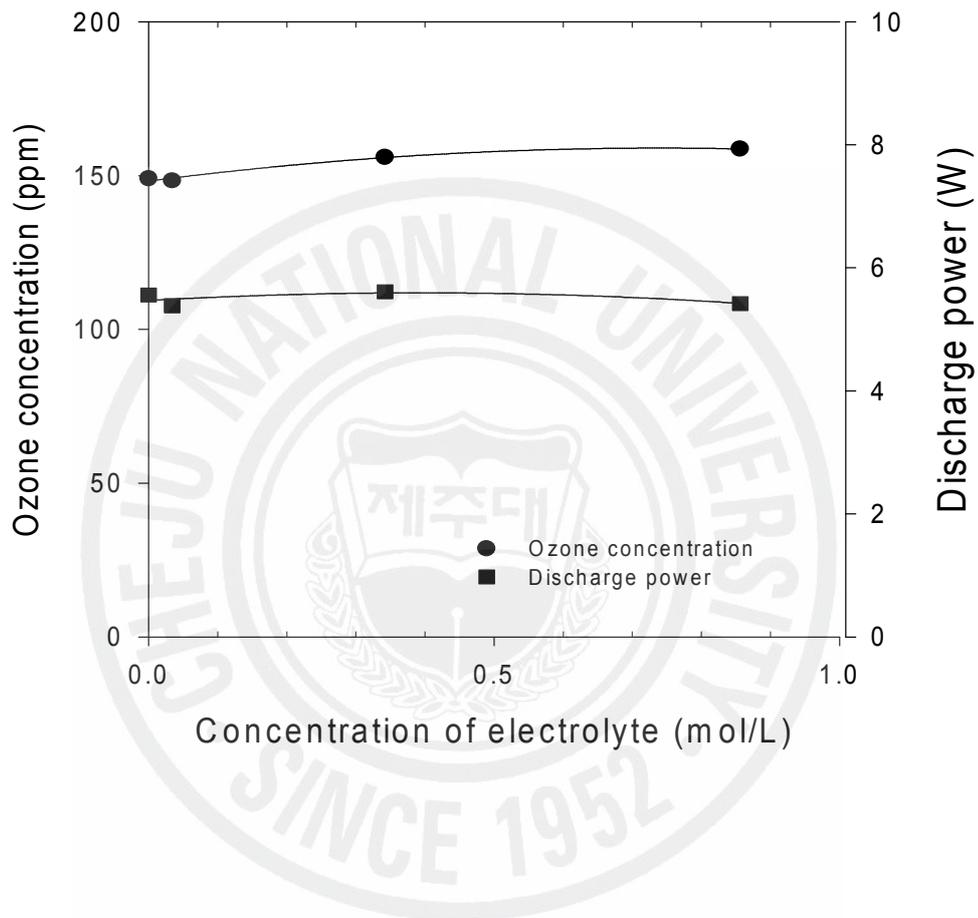


Fig. 11. Effect of the concentration of sodium chloride in the aqueous electrolyte solution on the ozone concentration (flow rate of dry air:8L/min; ground electrode: Water).

사용할 때나 전해질을 첨가하였을 때 거의 비슷한 결과를 보이고 있다. 따라서 본 연구의 유기물 분해실험에서 고전압이 인가되는 방전전극으로 물을 사용할 때 증류수를 사용하여 실험을 수행하였다.

4.2. DBD반응기의 자외선발생특성

Fig. 5에서 보는 것과 같이 방전전극을 구리전극으로 했을 때는 필라멘트형태의 방전이 발생하면서 에너지가 한곳에 집중되어 방전되고 물전극을 사용할 때는 글로우형태의 방전이 발생되어 에너지가 골고루 분산되면서 방전이 발생한다. 전극재질을 변화시켰을 때 발생하는 오존의 양이 다르듯이 자외선의 강도도 다를 것이다.

본 절에서는 전극재질과 유량에 따른 자외선의 강도를 관찰하였다. DBD반응기에서 발생하는 자외선은 앞에서 언급한 바와 같이 여러 파장에서 발생되기 때문에 정확한 측정이 쉽지 않다. 본 연구에서는 radiometer (VLX-365, Vilber Lourmat)와 화학광량측정법 (actinometry)을 자외선강도측정에 이용하였다. Radiometer는 반응기에서 발생하는 320~380nm의 자외선을 감지하여 측정값을 나타내준다.

과산화수소의 소모량으로 상대적인 자외선의 강도를 측정하는 화학광량측정법은 식 (18)의 반응을 이용하는 것이다. 화학광량측정법은 상대적인 자외선강도를 나타내는 것이기 때문에 기준점이 필요하다. 본 실험에서는 자외선강도의 기준을 352nm파장의 자외선램프 (352nm, Blacklight blue, Sankyo denki, Japan)를 사용하였다.

4.2.1. 방전전극의 재질변화에 따른 자외선강도의 변화

DBD반응기의 전력에 따른 상대적인 자외선강도를 측정하기 위하여 자외선램프와 DBD반응기에서 발생된 자외선강도를 비교하였다. 자외선램프를 사용했을 때는 Fig. 1의 DBD반응기 대신 그 위치에 자외선램프를 설치한 후 과산화수소의 농도변화를 관찰하였다. 자외선램프는 과산화수소수용액에 잠겨 있는데, 과산화수소수용액과 접촉하지 않는 나머지부분은 자외선을 차단시켰다.

Fig. 12는 자외선램프에 인가되는 전력을 변화시켰을 때 시간에 따른 과산화수소의 농도변화를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보면 시간에 따라 과산화수소농도가 직선적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 과산화수소의 농도저감속도반응은 0차 반응임을 알 수 있다. 본 실험에서는 시간에 따른 과산화수소의 농도변화를 아래와 같은 식으로 나타내었다.

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k \cdot [H_2O_2]^0 \quad (20)$$

Fig. 12에서 보는 것과 같이 전력의 증가에 따라 k값이 증가한다. 그리고 k값이 증가하면 $-d(H_2O_2)/dt$ 의 값도 증가하게 되어 전력이 3.06W일 때 $-d(H_2O_2)/dt$ 는 1.2469인 반면 전력이 1.62W일 때는 0.6296으로 변화한다.

Fig. 13은 식 (21)을 이용하여 시간에 따른 과산화수소농도변화를 자외선의 강도로 나타낸 그래프이다. Fig. 13은 DBD반응기의 자외선강도를 상대적으로 측정하기위한 검량선으로 사용되었다. 그림을 이용하여 DBD반응기의 여러 파장에서 나오는 자외선의 강도를 352nm파장의 자외선강도로 간접적으로 환산할 수 있다.

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} \propto I \quad (21)$$

$$P(W) = 0.1415 \left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt} \times 1000 \right) \quad (22)$$

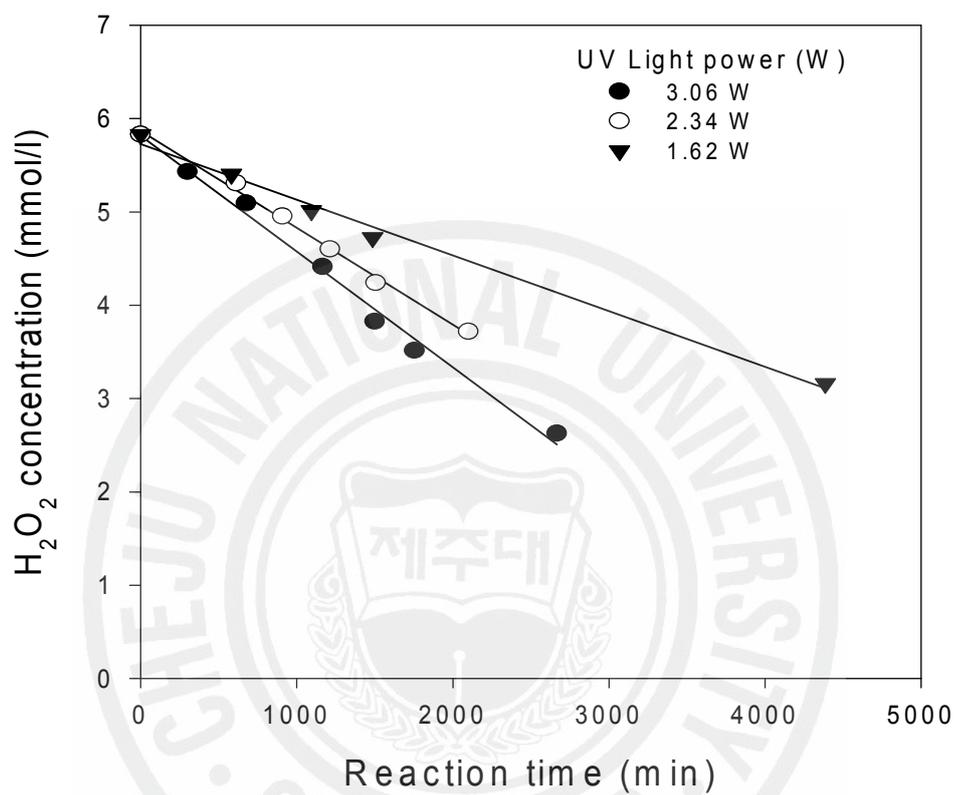


Fig. 12. Effect of the UV light power on the Hydrogen peroxide decomposition (UV lamp, 352nm, Blacklight blue, Sankyodenki, Japan).

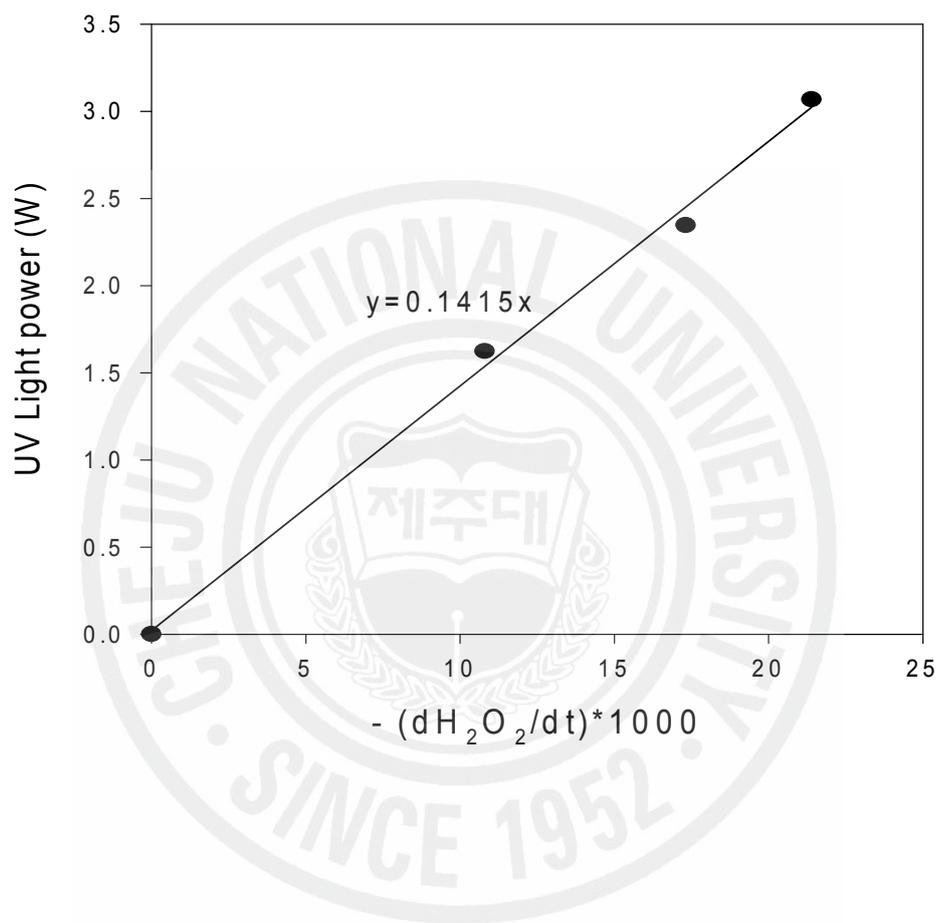


Fig. 13. Relation between the UV light power and the rate of the hydrogen peroxide decomposition.

식 (21)에서 기율기의 단위는 mol/L·s이며 이 단위는 자외선강도를 나타내는 고유의 단위인 Einstein/L·s로 변환될 수 있다. 자외선의 조사강도는 전기장의 세기와 고위에너지 전자수의 함수로 표현할 수 있다. 그리고 DBD반응기의 전기장의 세기와 전자의 에너지는 DBD반응기에 인가되는 전력의 변화에 따라 달라진다. 따라서 DBD반응기의 자외선강도는 DBD반응기에서 소모된 방전전력과 밀접한 관련이 있다.

Fig. 14는 DBD반응기의 방전전극으로 구리전극으로 사용하고 접지전극으로는 과산화수소수용액을 사용하였을 때 DBD반응기에 인가되는 전력에 따른 자외선의 강도를 352nm파장의 자외선램프의 전력 (W)으로 환산한 그래프이다. 방전 중에 생성되는 오존이 과산화수소를 분해하여 과산화수소의 농도에 영향을 줄 수 있으므로 DBD반응기 출구의 오존함유기체를 환기장치를 이용하여 외부로 방출하였다. Fig. 14에서 보면 방전전력 1W에서의 자외선강도는 자외선램프 4W에서의 자외선강도와 유사하다. 방전전력 10W에서의 자외선강도는 자외선램프로 환산한 전력이 약6W가 된다. 방전전력이 낮을 때는 방전전력이 자외선의 강도에 상당한 영향을 미치지만 방전전력이 커질수록 인가전력대비 자외선생성에 이용되는 전력의 비율이 낮아진다. 이와 같은 현상은 전력이 낮은 상태에서는 전력이 오존을 생성하는데 사용되기보다는 자외선을 발생시키는데 사용되고 전력이 높은 상태에서는 전력이 오존을 생성하는데 많이 이용되어 자외선생성이 더 이상 증가하지 않았다. 이와 같이 방전전력을 높이면 자외선의 양이 증가하기는 하나 어느 정도의 전력이상에서는 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있다.

본 실험에서는 DBD반응기의 방전전극을 구리전극과 물전극으로 변화하여 자외선의 강도를 비교하였다. DBD반응기의 자외선강도를 352nm의 자외선램프의 전력으로 환산하면 자외선램프 전력이 4.5W일 때 DBD반응기의 전력을 비교해본 결과 구리전극을 이용할 때에는 3.5W를 인가하여야 하고 물전극을 이용할 때는 4.6W를 인가하여야 한다. 따라서 자외선을 생성시킬 때는 방전전극으로 물전극을 사용하는 것보다 구리전극으로 사용하는 것이 유리하다.

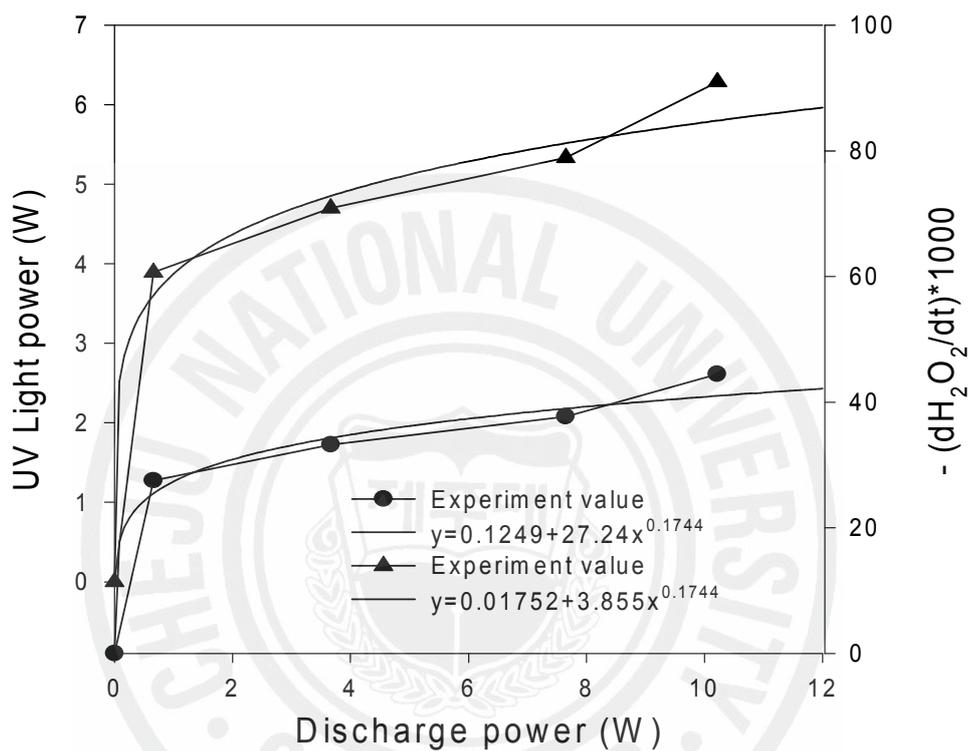


Fig. 14. The intensity of the UV emitted from the DBD reactor (equivalent to the 352 nm UV lamp) and the rate of the hydrogen peroxide decomposition as a function of discharge power (discharging electrode: Copper; ground electrode: Water).

4.2.2. 방전전력에 따른 자외선강도의 변화

Fig. 15는 DBD반응기의 접지전극은 Aluminum foil, 방전전극은 구리전극을 사용하였을 때 방전전력에 따른 자외선의 강도를 측정한 그래프이다. 공기를 계속적으로 흘려주면서 실험을 하였고 자외선의 강도는 radiometer를 이용하여 간접적으로 측정하였다. Fig. 15에서 보면 방전전력이 증가할수록 자외선의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 방전전력이 6W일 때는 모두 $0.02\text{mW}/\text{cm}^2$ 를 나타내지만 방전전력이 16W일 때 공기유량이 6~12L/min에서 $5\sim 6.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 정도의 자외선강도를 나타내었다. 자외선의 강도는 여기입자나 이온의 농도에 의존한다. 공기를 가두어 밀폐된 상태에서 방전이 일어나면 여기입자나 이온의 밀도가 높아져 자외선의 강도가 강해진다. 하지만 본 실험에서는 DBD반응기 내부로 계속적으로 공기를 흘려주어 생성된 여기입자나 이온이 반응기를 빠져나갔다. 따라서 유량이 클수록 여기입자나 이온이 빠져나가는 속도가 빨라 자외선의 강도가 약해진 것으로 보인다 (Mok 등, 2007).

4.3. DBD반응기를 이용한 유기물분해

DBD반응기를 이용한 유기물분해에 대한 연구는 세계 각국에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 Fig. 1의 시스템을 가지고 난분해성물질인 Acid Red 4와 Amaranth (Acid Red 27)의 분해실험을 수행하였다. 본 연구의 결론부터 말하면 난분해성물질의 분해에 오존산화반응이 가장 탁월했으며 UV/TiO₂의 효과도 높았다. 물질의 종류에 따라 같은 공정이어도 유기물분해효과가 달랐다. 예를 들면 UV/TiO₂공정에서는 Acid Red 4는 잘 분해하지만 Amaranth는 거의 분해하지 못한다. 따라서 유기물을 분해하기 위한 공정을 선택할 때는 분해의 주체가 되는 유기물의 종류를 파악하는 것이 가장 중요하다.

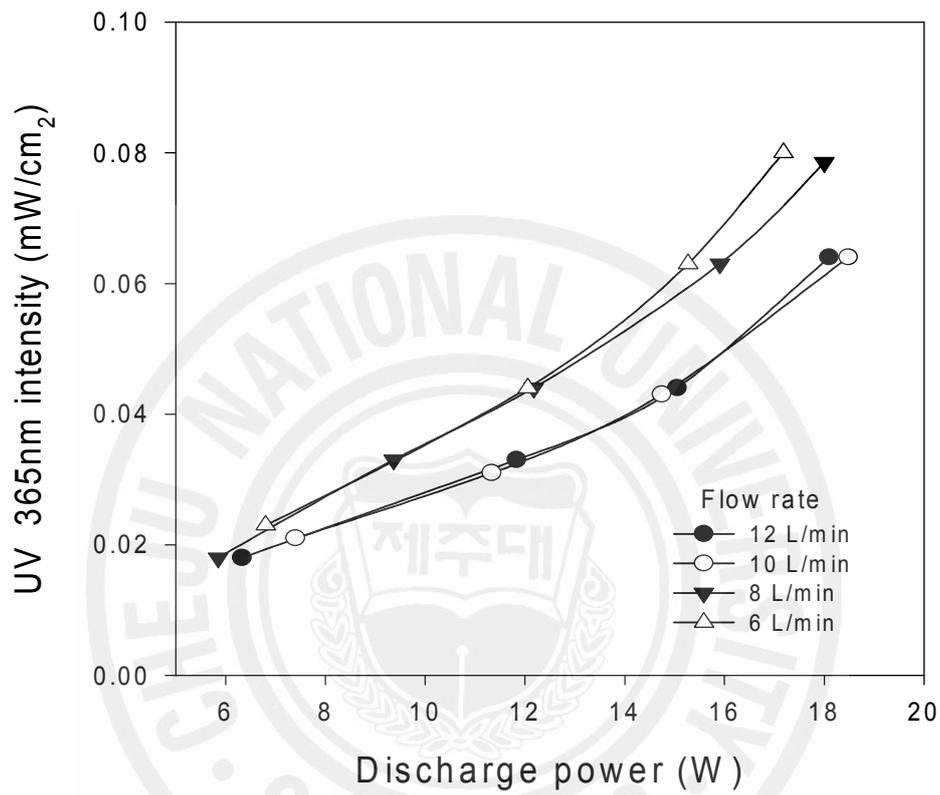


Fig. 15. Effect of the discharge power on the UV intensity at different flow rates of dry air (discharge electrode: Copper; ground electrode: Aluminum foil).

4.3.1. Acid Red 4의 분해

Acid Red 4분해실험에서는 DBD반응기 (Fig. 1)의 방전전극이 구리봉 (9mm)이었고, 접지전극은 농도가 20ppm인 Acid Red 4모사폐수이었다. 실험의 기본적인 조건은 폐수의 부피 500ml, 공기유량은 8L/min (건조공기사용), 공기온도는 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 이었다. 모사폐수의 pH는 황산을 사용하여 3으로 조절하였다.

4.3.1.1. 오존농도에 따른 Acid Red 4분해효과

Fig. 16은 DBD반응기에서 생성된 오존만을 폐수에 주입하였을 때 DBD반응기에 인가되는 전압변화에 따른 Acid Red 4의 분해효율을 나타낸 그래프이다. Fig. 4와 같이 방전전력이 증가하면 오존발생량이 증가한다. 전압이 증가함에 따라 방전전력이 증가하므로 결국 전압의 증가는 오존농도의 증가로 이어진다. 따라서 높은 전압에서 높은 Acid Red 4의 분해효율이 얻어진다. 유기물분해에 오존을 사용하면 식 (1)과 같이 활성산소가 형성되어 오존자체가 산화의 주체가 되기도 하지만 오존은 폐수 속에서 식 (14), (15)의 과정을 거쳐 OH라디칼을 생성하거나 (Wen 와 Jiang, 2001) 식 (16)에서 보는 것과 같이 OH^- 와 반응하여 OH라디칼을 형성하고 식 (23)과 같이 HO_2 와 반응하여 OH라디칼을 형성한다 (Glaze and Kang, 1989; Lukes 등, 2004). 위 반응에서 생성된 OH라디칼이 유기물의 분해에 관여하기도 한다.



Fig. 16에서 보면 Acid Red 4를 오존으로 산화했을 때 30.85kV의 전압에서 30분 처리 후 거의100%에 가까운 분해효율을 보인다. 그리고 전압이 30.85kV (14W), 28.65kV (11W)일 때를 보면 처음에는 다소 차이가 있지만 20분후에는 거의 차이가 없는 것을 볼 수 있다. 따라서 최적의 조건은 28.65kV의 전압을 인가하였을 때라고 할 수 있다.

Fig. 17은 초기조건인 흡광도 (Acid Red 4 농도: 20ppm)와 오존으로 30분

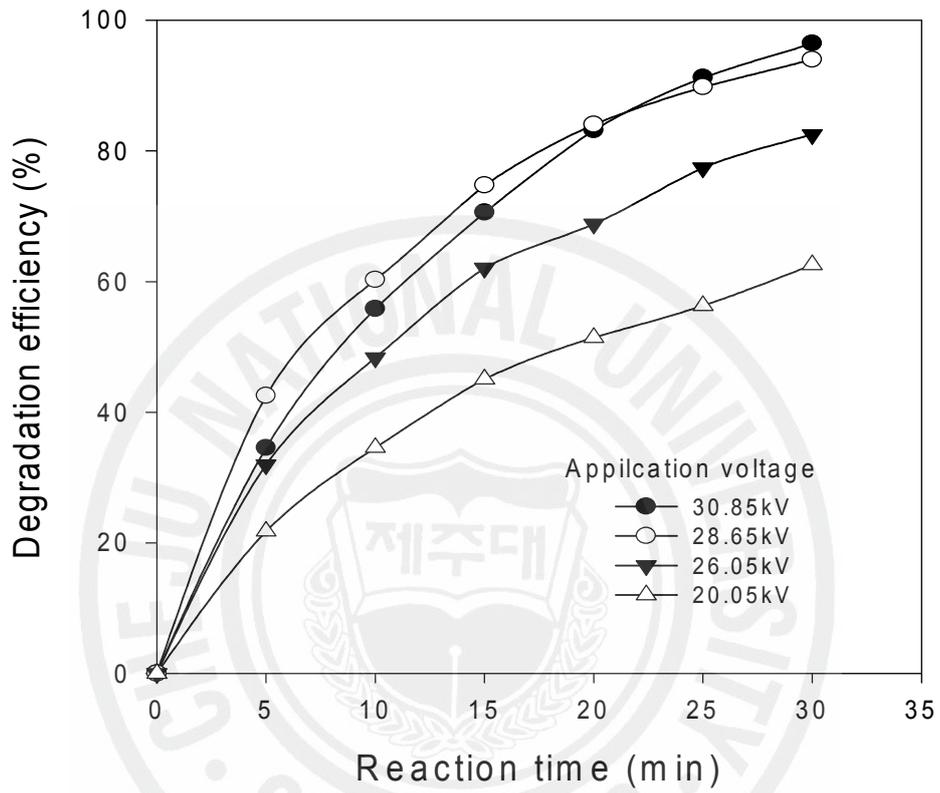


Fig. 16. Effect of the discharge power on the degradation efficiency (flow rate of dry air:8L/min; initial pH:3.2).

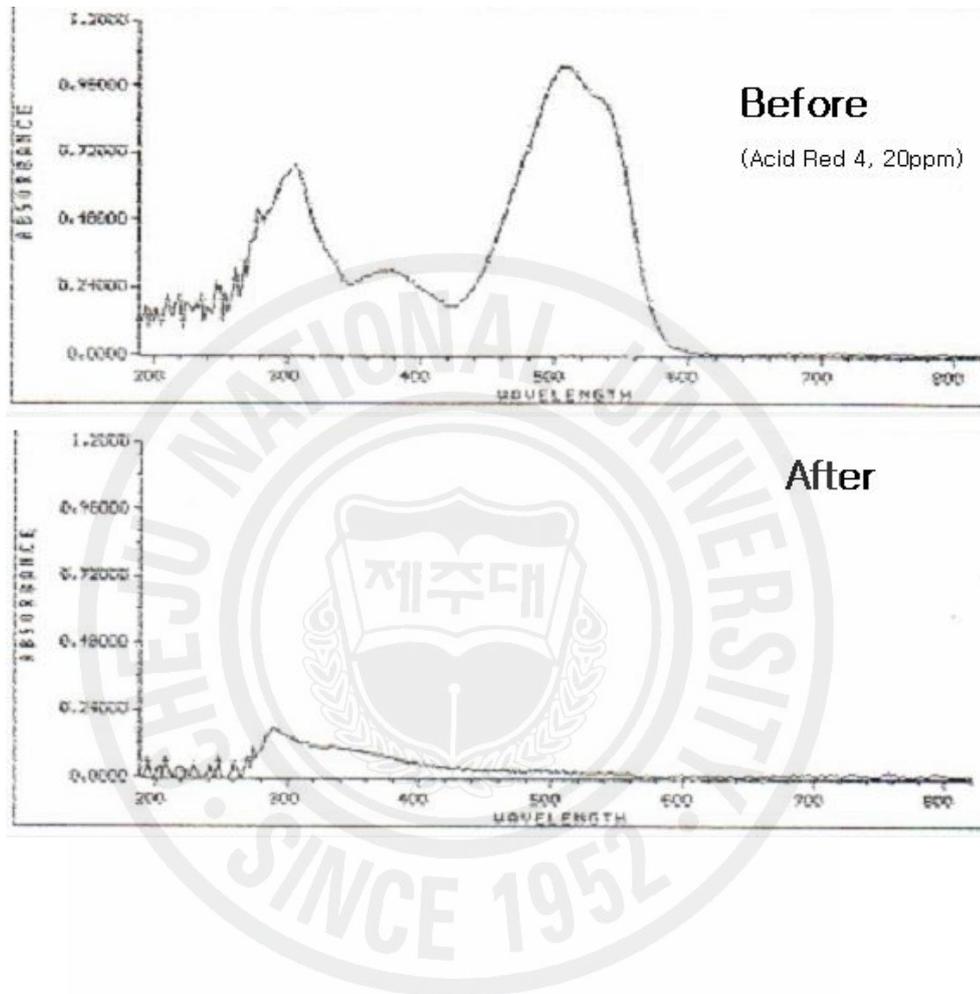


Fig. 17. Comparison of UV/Visible spectrums before and after electrical Discharge treatment (initial pH:3; treatment time:30min; Discharge Power:14W; Acid Red 4:20ppm; only O₃).

처리후의 흡광도를 비교한 그림이다. Fig. 17에서보면 Acid Red 4는 508nm에서 최대의 흡광도를 나타낸다. 가시광선 영역인 508nm에서의 흡광도저감은 폐수의 색도저감을 나타낸다. 300nm의 파장에서 흡광도가 높게 나타나는 것은 Acid Red 4내에 π -결합을 가진 여러 고리가 함유되어 있기 때문이다. 이들 π -결합은 자외선을 강하게 흡수하므로 자외선영역에서도 높은 흡광도를 나타내는데, 고리구조가 파괴되어 π -결합들이 소실되면 자외선영역의 흡광도가 줄어들게 된다.

4.3.1.2. UV/TiO₂공정의 Acid Red 4분해효과

본 실험에 사용된 DBD반응기의 내부로 주입되는 기체는 대기 중의 공기이며 공기의 주요성분이 질소 (약78%)이다. 따라서 식 (11), (12), (13)의 현상이 발생하여 337.1nm와 357.7nm파장의 자외선이 주로 유기물의 분해에 관여할 것으로 판단된다. 일반적으로 광촉매는 300~400nm파장의 자외선에 의해 활성화되므로 본 시험에서 사용한 DBD반응기에서 방출되는 자외선은 이산화티타늄을 활성화시켜 산화력이 강한 OH라디칼 등을 생성, 폐수에 함유된 유기물을 분해시킬 수 있다.

UV/TiO₂의 주요반응은 다음과 같다 (Pekakis 등, 2006; Zhang 등, 2003).



이와 같이 다양한 반응이 복합적으로 일어나면서 산화력이 강한 화학종이 발생한다. 산화력이 강한 화학종은 폐수에 함유된 유기물을 분해하는데 사용된다. Fig. 18은 DBD반응기의 UV/TiO₂ (150mm×80mm)반응에서 태양광이 있을 때와 없을 때의 Acid Red 4분해효율을 비교한 그래프이다. DBD반응기에 주입하는 공기의 유량은 8L/min, 전압은 28.65kV이었다. 본 연구는 UV/TiO₂공정에

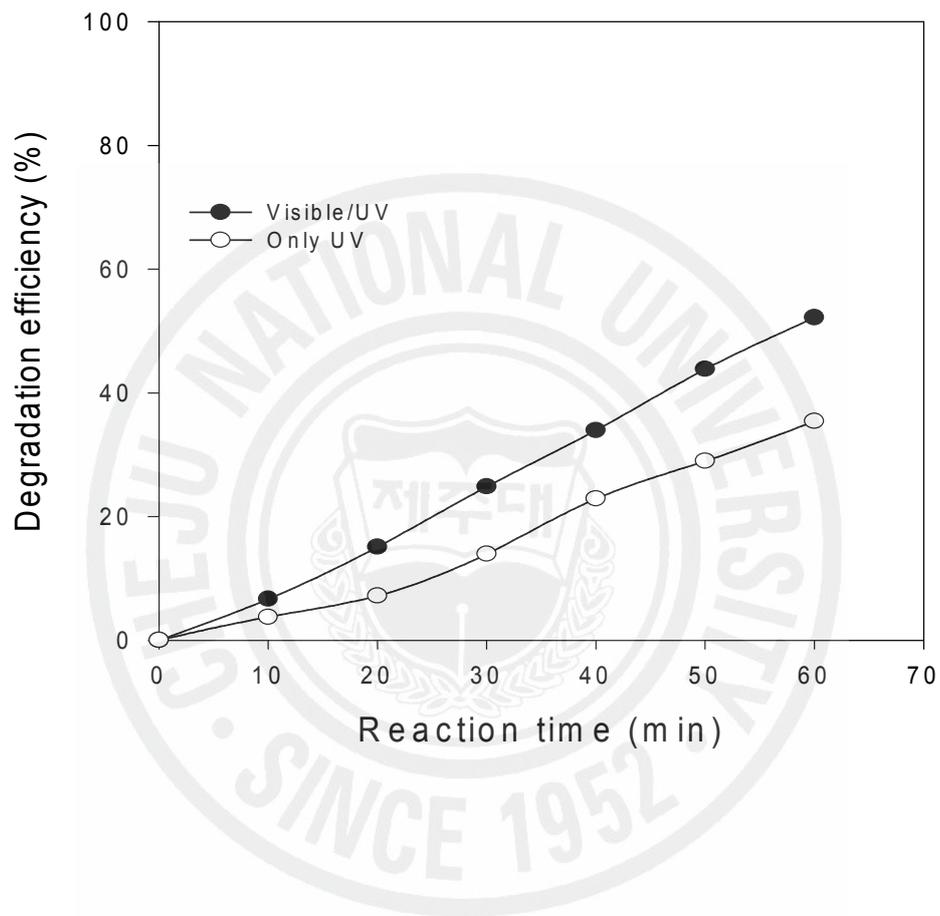


Fig. 18. Comparison of the degradation efficiencies both only UV and Visible/UV.

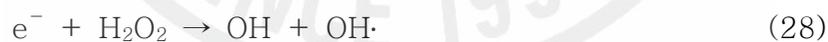
서 prieto 등 (2005)과 같이 태양광의 효과를 알아보기 위한 것이다. 즉, 자외선 대신 가시광선으로도 광촉매가 활성화되는지 알아보기 위한 실험이다.

본 실험은 UV/TiO₂공정을 태양광을 차단했을 때와 차단하지 않았을 때를 비교하였다. 자외선대신 태양광으로 수행한 실험 (Prieto 등, 2005)결과와 마찬가지로 본 실험에서도 Fig. 18에서 보는 것과 같이 태양광을 받은 결과가 그렇지 않은 것보다 분해효율이 높음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 가시광선으로도 광촉매가 활성화되었다고 볼 수 있다.

4.3.1.3. UV/TiO₂공정에서 H₂O₂농도의 영향

Fig. 19는 DBD반응기에서 생성된 오존을 폐수에 주입하지 않고 자외선과 광촉매만을 이용했을 때 과산화수소주입농도에 따른 Acid Red 4의 분해효율을 나타내는 그래프이다. DBD반응기에 주입되는 공기의 유량은 8L/min, 방전전압 28.65kV이었다.

Fig. 19에서 보는 것과 같이 과산화수소가 없을 때는 1시간 후 35%정도의 분해효율밖에 보이지 않지만 과산화수소의 양이 증가함에 따라 Acid Red 4의 분해효율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 Acid Red 4의 분해효율이 높아지는 것은 식 (18)의 반응과 UV/TiO₂공정에서 발생된 e⁻, h⁺이 식 (28), (29)과 같이 과산화수소와 반응하여 산화력이 강한 화학종을 만들기 때문이다.



따라서 과산화수소가 존재할 때 UV와 TiO₂에 의해 더 많은 OH라디칼, HO₂라디칼 등 산화력이 강한 화학종이 생성된다. 그러나 많은 양의 과산화수소를 첨가한다고 더 많은 산화성 화학종이 생기는 것은 아니다. 과산화수소의 농도가 너무 높으면 과산화수소가 방해물질이 되어 오히려 분해효율이 낮아진다. 자외선강도에 따라 최적의 과산화수소농도가 있다 (Behnajady 등, 2006; Muruganandham 와 Swaminathan, 2004). 본 실험에서 최적의 과산화수소의 농도는

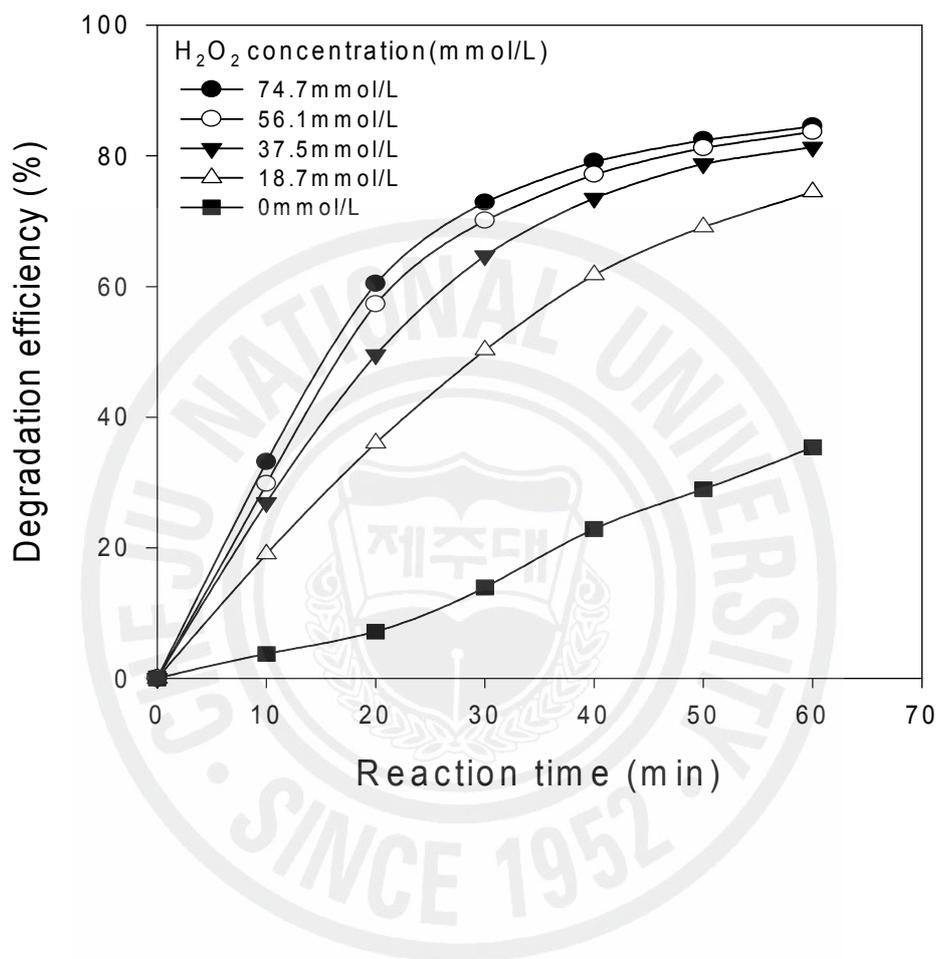


Fig. 19. Effect of the hydrogen peroxide concentration on the photocatalytic degradation (voltage applied:28.65kV (11W)).

56mmol/L이었다.

Fig. 20은 UV/TiO₂/H₂O₂공정에서 DBD반응기에 인가되는 전압에 따른 Acid Red 4의 분해효율을 그래프로 나타낸 것이다. DBD반응기에서 발생하는 자외선을 이용하고 폐수에 광촉매 (TiO₂)meshes (150mm×80mm), 과산화수소 (H₂O₂)의 농도는 37.5 mmol/L, 공기유량은 8L/min, pH는 3으로 고정하였다. 1시간동안 반응 후 방전전압이 20.05kV일 때는 65%, 26.05kV일 때는 75%, 30.85kV일 때는 85%의 분해효율을 보였다. 따라서 DBD반응기에 인가되는 전압이 높을수록 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 전압이 상승하면 분해효율이 증가하는 이유는 전압이 높아질수록 자외선의 강도가 강해지고, 그것으로 인해 물속에 OH라디칼, HO₂라디칼 등 산화력이 강한 화학종이 많이 생성되기 때문이다.

4.3.1.4. O₃, UV/TiO₂, O₃/UV/TiO₂공정 비교

Fig. 21은 O₃, UV/TiO₂, O₃/UV/TiO₂의 실험결과를 비교한 그래프이다. 모든 실험은 방전전압 28.65kV, 과산화수소의 초기농도 37.5mmol/L에서 수행하였다. 그림에서 보는 것과 같이 UV/TiO₂공정에서는 반응 30분 후 65%정도의 분해효율을 보이고 O₃/UV/TiO₂공정에서는 오존만 폐수에 주입하였을 때 보다 Acid Red 4의 분해효율이 10%정도 높았다. 이것은 UV/TiO₂공정에 오존을 첨가하게 되면 식 (30)과 같이 오존에 의해 OH라디칼이 소멸되는 현상이 발생할 수 있다. 그리고 Acid Red 4분해에 미치는 자외선의 영향에 비해 오존의 영향이 크게 작용하여 자외선의 영향이 상대적으로 줄어들었다고 할 수 있다.



4.3.1.5. Acid Red 4의 초기농도 변화 실험

Fig. 22는 Acid Red 4의 초기농도 변화에 따른 분해효율을 나타낸 그래프이다. 본 실험에서는 오존, 자외선 (UV), 광촉매 (TiO₂), 과산화수소가 모두 사용

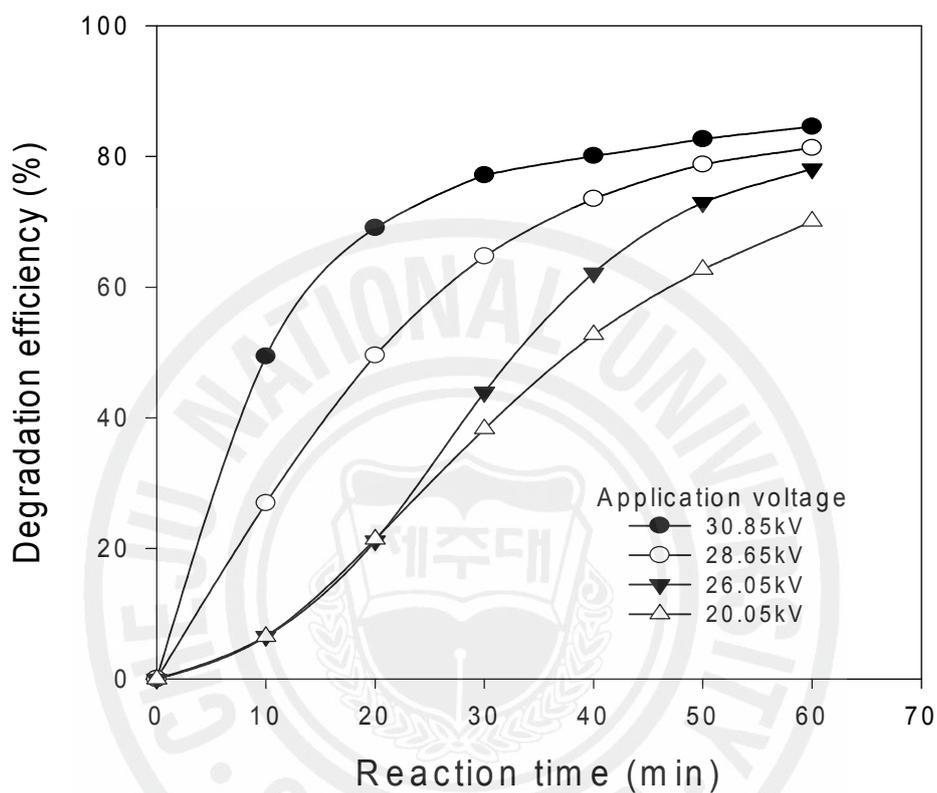


Fig. 220. Dependence of the photocatalytic degradation on the voltage applied to the DBD (hydrogen peroxide concentration:35.7mM).

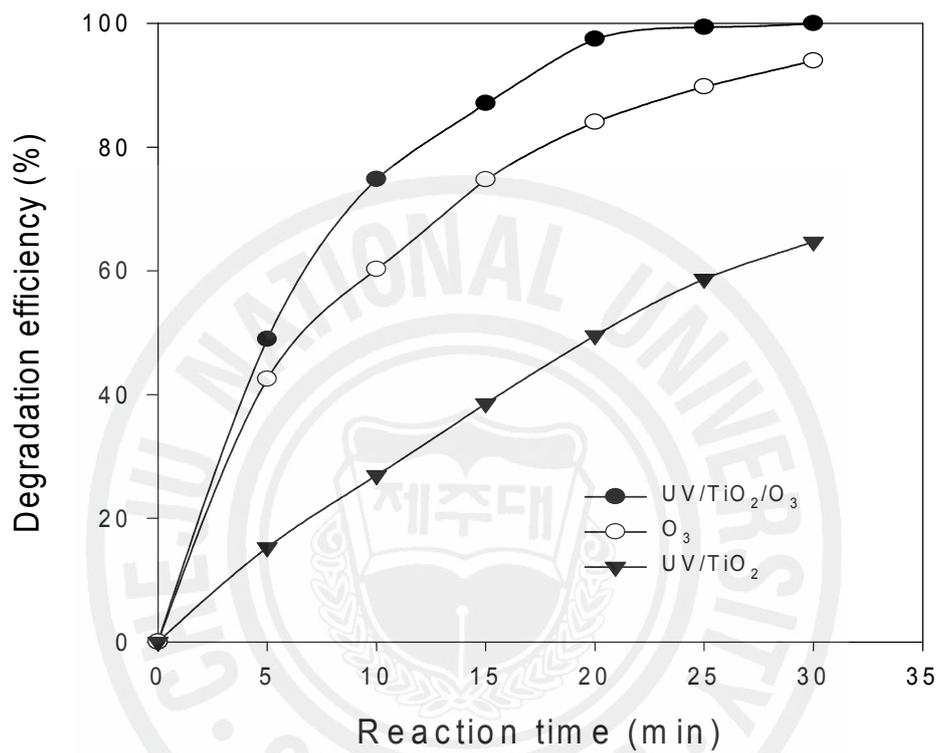


Fig. 21. Comparison of the degradation efficiencies between UV/O₃/TiO₂, only O₃ and UV/TiO₂ (hydrogen peroxide concentration:37.5mM; voltage applied:28.65kV (11W)).

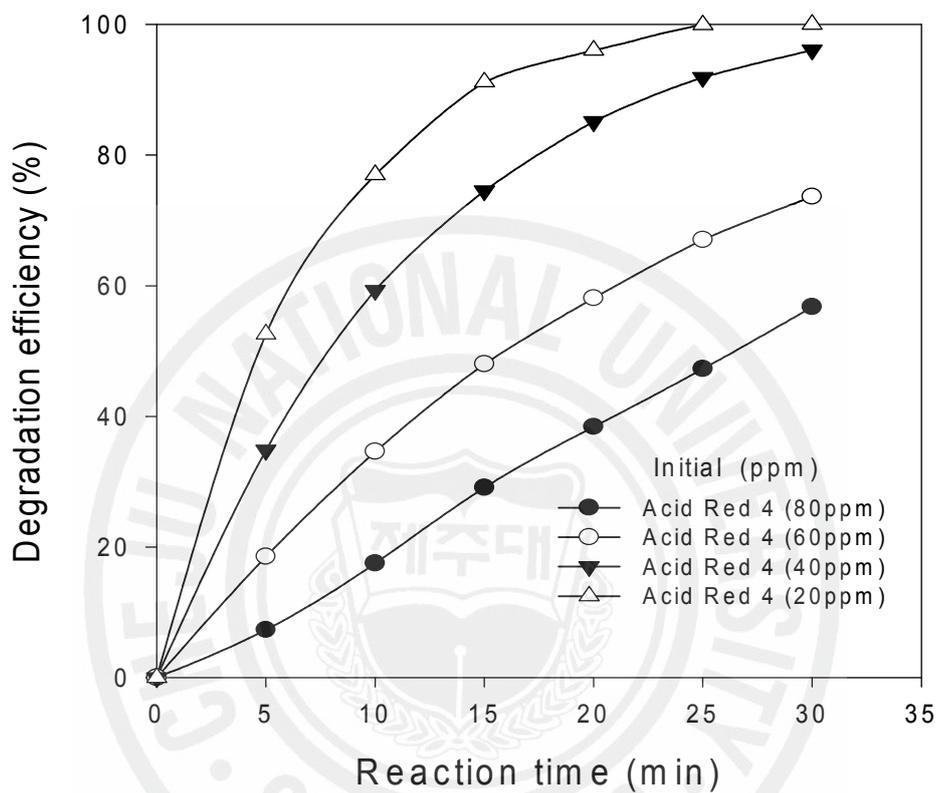


Fig. 22. Effect of the initial concentration of Acid Red 4 on the degradation efficiency (hydrogen peroxide concentration :37.5mM; voltage applied:28.65kV (11W); TiO₂:150×80 mm).

되었다. 그림에서 보면 초기농도가 40ppm까지는 분해효율이 2차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 60ppm이상에서는 1차적으로 증가한다. 이러한 현상으로 보아 40ppm까지는 산화력을 가진 화학종의 산화력이 분해되는 Acid Red 4의 양보다 많아 그 능력을 다 발휘하지 못하는 것으로 보인다. 그리고 초기농도가 60ppm이상에서는 Acid Red 4의 양이 산화제의 산화력보다 많아 산화제의 능력이 최대로 활용되었다고 할 수 있다. 초기농도가 20ppm일 때 25분 후에 거의 100%가 분해되었다. 그리고 초기농도가 80ppm일 때는 반응 25분 후에 60% (약50ppm)정도 분해되었다. 따라서 초기농도가 높을수록 많은 양의 유기물이 분해되기 때문에 유기물분해를 위해서는 폐수의 농도를 진하게 하여 처리하는 것이 유리하다. 이 같은 이유는 폐수의 유기물농도가 높을수록 산화제와 유기물이 충돌하여 반응할 확률이 높기 때문이다.

4.3.1.6. 유량변화에 따른 Acid Red 4분해효과

Fig. 23은 DBD반응기의 방전공간에 주입되는 공기의 유량을 6,8,10,12L/min으로 변화시켰을 때 Acid Red 4의 분해효율에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. DBD반응기에서 발생된 오존과 자외선 그리고 광촉매 (TiO_2), 과산화수소 (37.5mmol /L)를 사용하여 실험하였다. 그림에서 보는 것과 같이 Acid Red 4 분해에 유량은 큰 영향을 나타내지 않았다. Fig. 23의 모든 실험에서 20분 후 90%정도의 분해효율을 보이고 있다.

유량이 커지면 오존농도가 감소하지만 DBD반응기를 통과하여 폐수로 들어가는 공기의 양이 많아져 공기에 포함된 오존과 폐수의 접촉 면적이 넓어지고 유량이 작으면 오존농도는 증가하지만 오존과 폐수의 접촉면은 감소하기 때문이다. 따라서 유량을 변화시키더라도 시간당 오존생성량 (오존농도×유량)은 비슷하다. 유량변화에 따른 Acid Red 4의 분해효율은 큰 변화가 생기지 않기 때문에 크게 고려할 사항은 아니다.

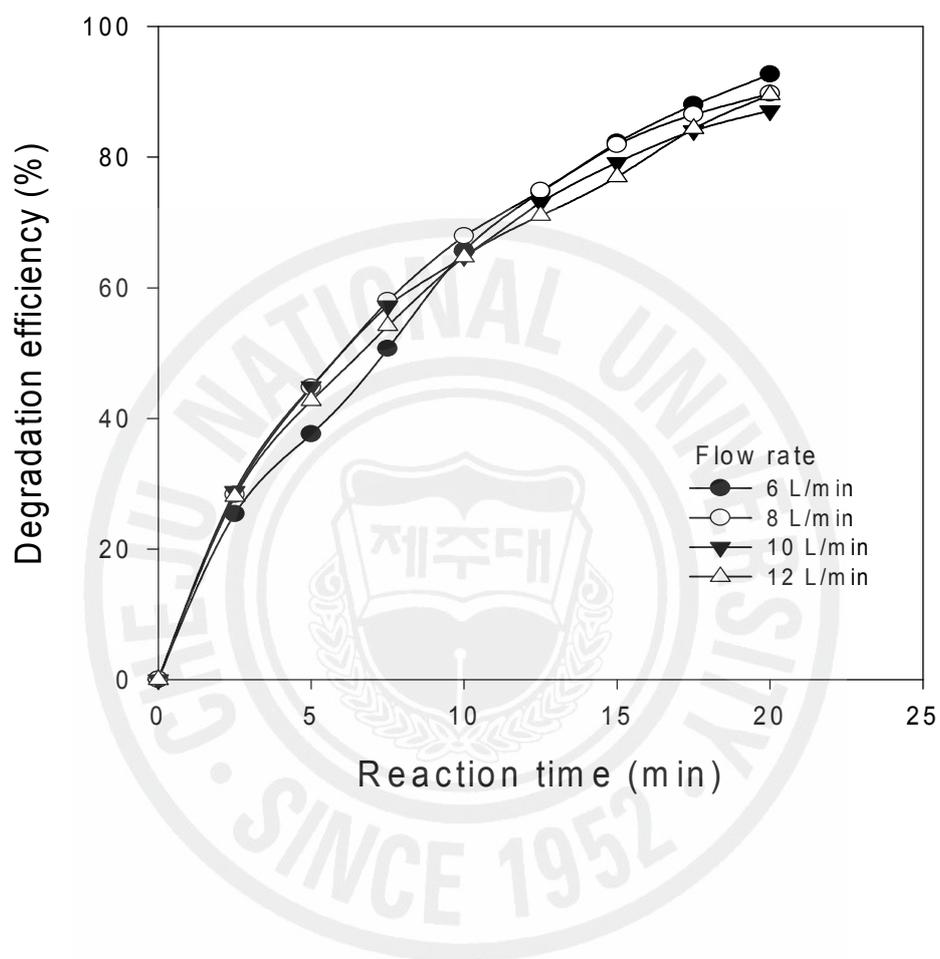


Fig. 23. Effect of the flow rate of dry air fed to the DBD on the degradation efficiency (hydrogen peroxide concentration:37.5mM; voltage applied:28.65kV (11W)).

4.3.2. Amaranth (Acid Red 27) 분해연구

Amaranth의 분해실험에 사용된 DBD반응기의 방전전극은 물이었으며 접지전극은 모사폐수 (25ppm Amaranth 수용액)이었다. 방전전력은 5.4W, 폐수의 부피 500ml, 공기유량은 6L/min (건조공기 사용), 초기pH는 묽은 황산을 사용하여 3.2로 하였다.

4.3.2.1. 오존농도에 따른 Amaranth 분해효과

Fig. 24는 DBD반응기의 방전전력변화에 대한 Amaranth의 분해효율을 나타낸 그래프이다. 본 실험에서는 DBD반응기에서 발생하는 오존만을 사용하였다. 식 (15), (16), (23)과 같이 오존은 폐수속의 OH^- , HO_2 , H_2O 와 반응하여 OH라디칼을 생성한다. 오존농도는 Fig. 7에서와 같이 DBD반응기에 소비되는 전력에 따라 달라진다. DBD반응기에 소비되는 전력이 증가할수록 오존농도가 증가한다. 본 실험에서는 DBD반응기에 소비되는 방전전력을 1.7~5.3W까지 변화를 주었다. Fig. 7에서 보면 방전전극으로 물전극을 사용했을 때 전력 1.7W에서 50ppm정도의 오존이 발생하였고 5.3W에서 180ppm정도의 오존이 발생하였다. 방전전력이 증가될수록 오존농도가 증가하면 OH^- , HO_2 , H_2O 와 반응하여 생성되는 OH라디칼이 많아짐으로 유기물분해효율은 높아진다. DBD반응기의 방전전력이 1.7W일 때는 30min이 지나도 Amaranth의 분해효율이 15%밖에 되지 않지만 5.3W일 때는 30min경과 후 유기물분해효율이 거의 100%에 가깝다. 이 결과로 보아 오존이 Amaranth분해에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 25는 Amaranth의 농도 25ppm일 때와 DBD반응기에 5.3W의 전력을 인가하여 발생하는 오존만을 이용하여 30분 처리후의 흡광도를 나타낸 그래프이다. Fig. 25에서 보면 Amaranth는 522nm에서 최대의 흡광도를 나타낸다. 522nm에서의 흡광도 저감은 폐수의 Amaranth가 분해되었음을 나타낸다 (Behn ajady 등, 2006). Amaranth는 Acid Red 4 와 마찬가지로 분자내 π -결합들을 가진 여러 고리가 함유되어있다. π -결합은 자외선을 흡수하므로 자외선과장영역의 흡광도의 감소는 분자 내 π -결합의 감소를 의미한다.

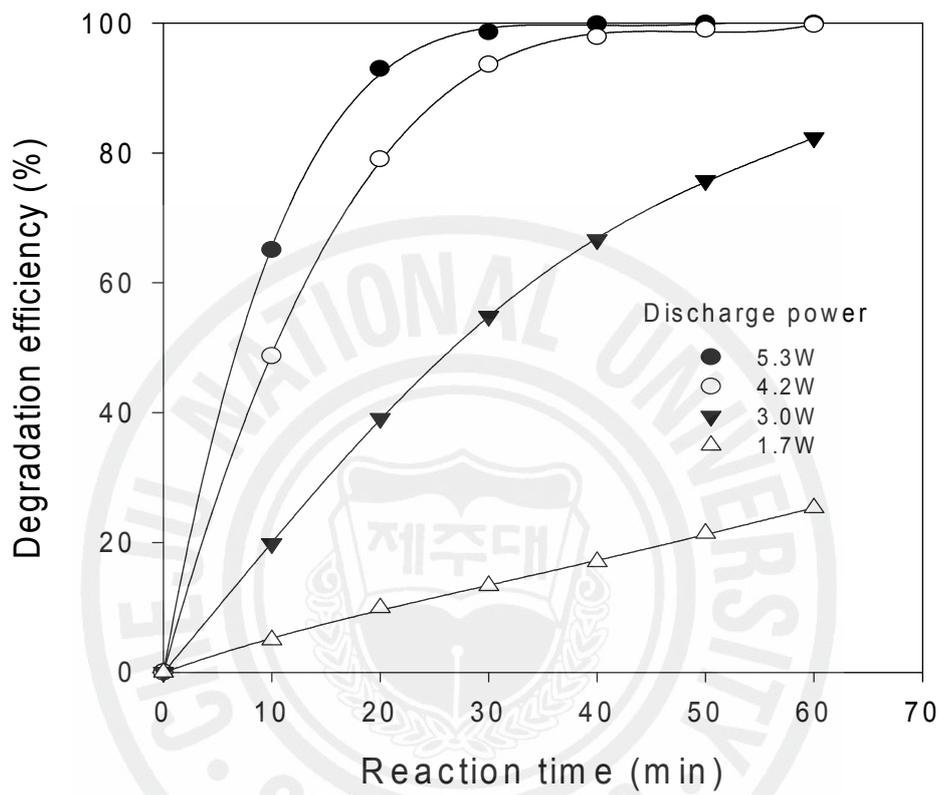


Fig. 24. Effect of the discharge power on the degradation efficiency (only O_3).

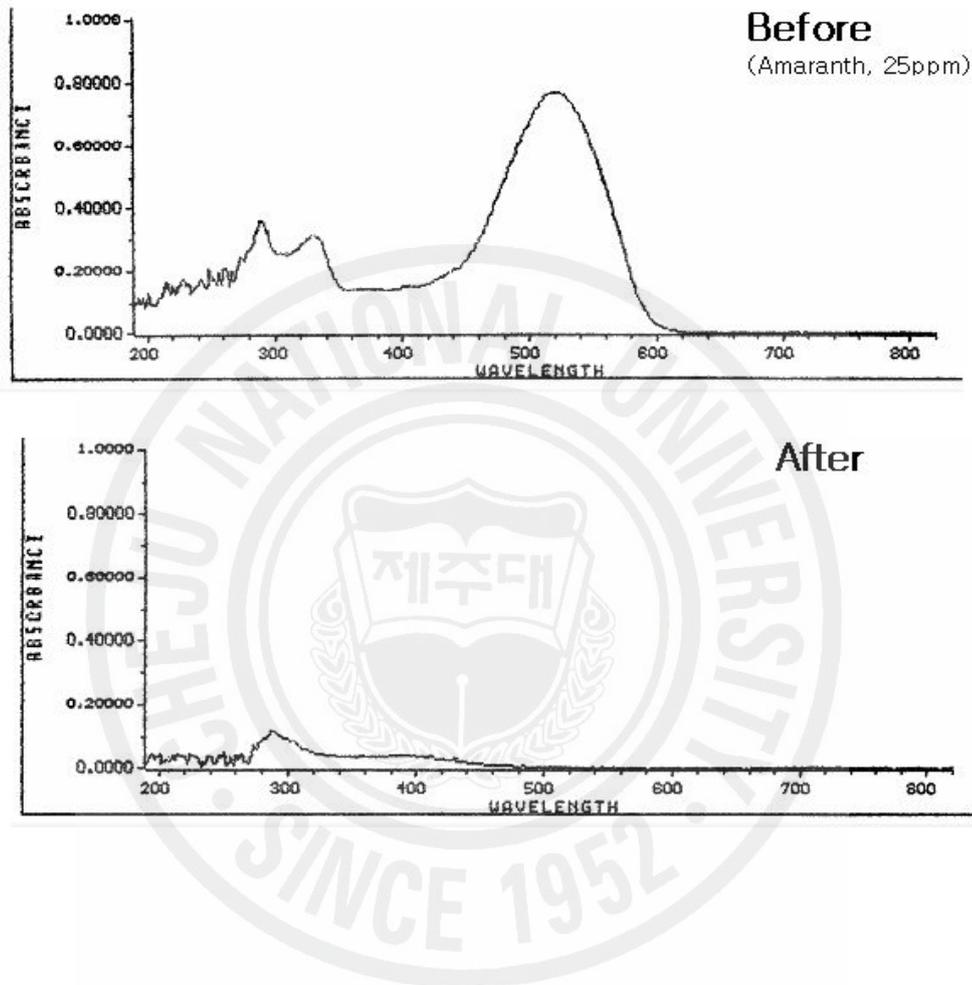


Fig. 25. Comparison of UV/Visible spectra before and after electrical Discharge treatment (initial pH:3.2; treatment time:30min; discharge power :5.4W; Acid Red 27:25ppm; only O₃).

4.3.2.2. 전해질농도 변화에 따른 Amaranth분해효과

Fig. 26은 물전극 (방전전극)의 전해질농도에 따른 Amaranth의 분해효율을 비교한 실험결과이다. 전해질로는 NaCl (Tedia Company, Inc Fairfield, Ohio 45014 USA)을 사용하였다. 실험은 폐수의 과산화수소농도가 18.75mmol/L가 되도록 과산화수소를 주입하고 광촉매 (TiO_2)를 모사폐수 속에 넣었다. 그리고 DBD반응기에서 발생하는 오존과 자외선을 사용하였다. pH는 3.2, 공기유량 6L/min, 방전전력은 5.3W로 하여 실험을 수행하였다.

이 실험을 보면 전해질이 있는 즉, 전기전도도가 높은 폐액의 초기 Amaranth 분해효율이 높은 것을 알 수 있다. 반응시간 20min에서 전해질농도가 0mol/L일 때 분해효율은 70%인 반면 전해질농도가 1.709mol/L일 때의 분해효율은 80%를 나타낸다. 하지만 전해질의 농도가 0.342mol/L 와 1.709mol/L의 그래프를 비교해보면 전해질의 양은 6배정도이지만 분해효율은 큰 차이를 보이고 있지 않다.

그리고 반응시간 60min이 지난 후에는 모든 실험에서 비슷한 분해효율을 보였다. Amaranth의 초기농도가 낮아서 큰 차이를 확인할 수는 없었다. 따라서 전기 전도도를 높이기 위해 약품을 투입하는 것은 바람직하지 않다.

4.3.2.3. 초기농도 변화에 따른 Amaranth분해효과

Fig. 27은 Amaranth의 농도를 25~100ppm까지 변화시키면서 분해효율을 비교 실험한 그래프이다. 실험은 DBD반응기에서 방출되는 오존만을 사용하였다. 그림에서 보는 것과 같이 초기농도가 25ppm일 때는 20분 처리후의 분해효율이 거의 100% (25mg/L)에 이르지만 초기농도가 100ppm일 때는 20분후에 50% (50mg/L) 정도의 Amaranth가 분해되는 것을 볼 수 있다. 즉 초기농도가 높을 수록 분해되는 유기물의 양은 많아지는 것이다. 이것으로 보아 오존주입량이 같아도 오존이 산화시킬 수 있는 반응물의 양이 많으면 분해효율은 올라간다는 것을 알 수 있다. 그리고 위 그림에서 분해되는 Amaranth의 양이 초기반응물이 많을수록 큰 것으로 보아 오존이 과량으로 주입된 것임을 알 수 있다.

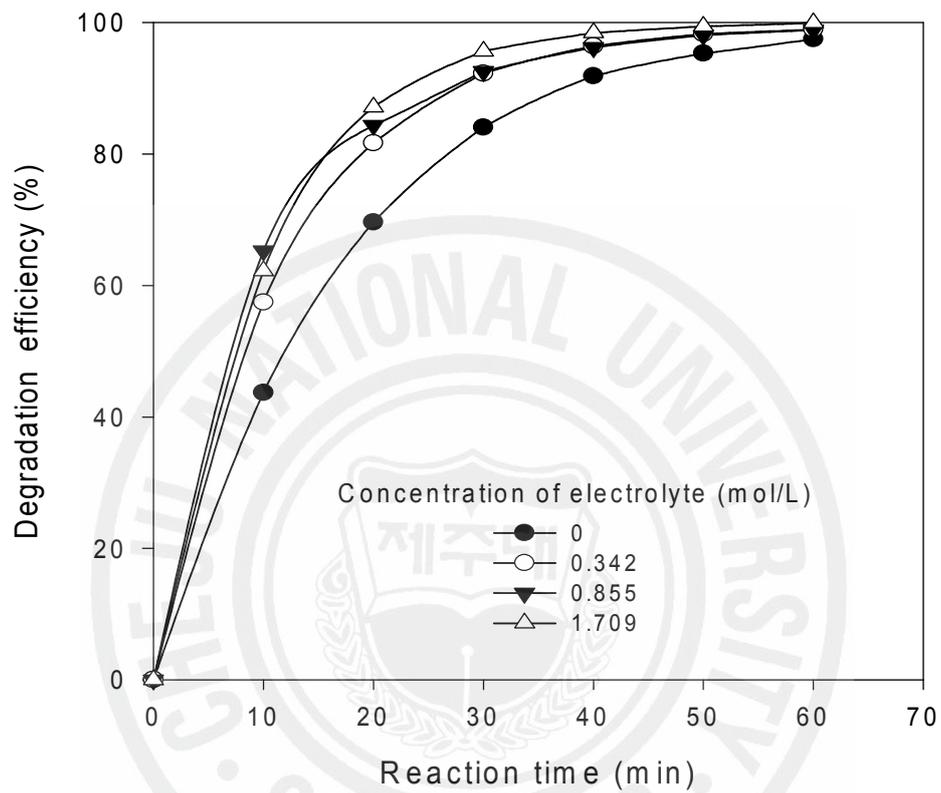


Fig. 26. Effect of the concentration of sodium chloride in the aqueous electrolyte solution on the degradation efficiency.

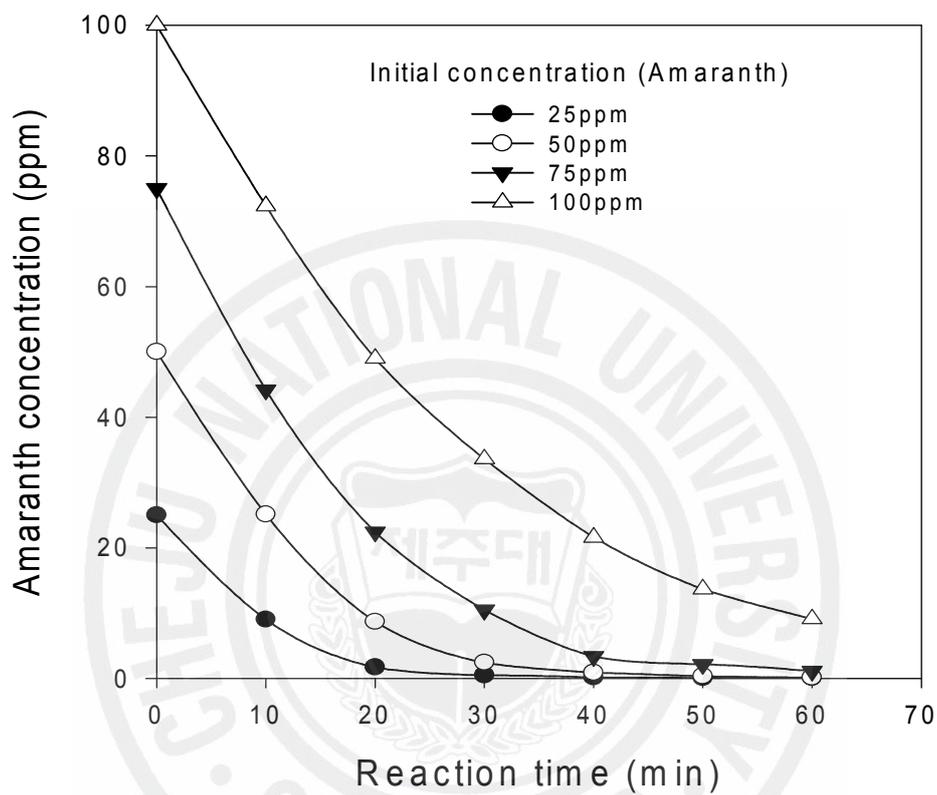


Fig. 27. Effect of the initial concentration of Acid Red 27 on the degradation efficiency.

4.3.2.4. O₃공정에서 pH변화에 따른 Amaranth분해효과

Fig. 28은 동일한 오존농도에서 pH에 따른 Amaranth의 분해효율을 알아보기 위해 폐수의 pH를 3.2~10.3까지 변화시켰을 때의 Amaranth분해효율이다. Glaze 와 Kang (1989), 그리고 Lukes 등 (2004)에 따르면 오존이 분해되어 OH라디칼을 생성할 때 OH⁻가 중요하게 관여한다. 따라서 OH⁻가 많을수록 OH라디칼이 많이 생겨 유기물분해효율이 높다고 나타나있다. 그러므로 pH가 높을수록 유기물분해효율이 높아진다. 그러나 Fig. 28에서 보듯이 pH7까지는 유기물 분해에 큰 변화가 없으나 염기성이 되면서 Amaranth분해효율이 갑자기 좋아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 pH7까지는 OH⁻가 너무 적어 OH라디칼생성에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다.

Fig. 29에서와 같이 오존산화를 진행하는 동안에 pH를 관찰한 결과 초기 20min동안에는 큰 폭으로 pH가 낮아지다가 그 후에는 pH가 서서히 낮아지는 것을 관찰하였다. Woo 등 (2006)에 의하면 반응 중에 pH가 낮아지는 이유는 오존을 만들기 위해 주입한 공기가 식 (31)~(36)과 같이 반응하면서 NO₂를 생성하기 때문이다 (Zhang 등, 2004; Neamtu 등, 2004; Lee 와 Kim, 2005; Woo 등, 2006). NO₂가 물에 용해되어 식 (38), (39)과 같이 질산, 아질산으로 전환되므로 pH가 감소한다.



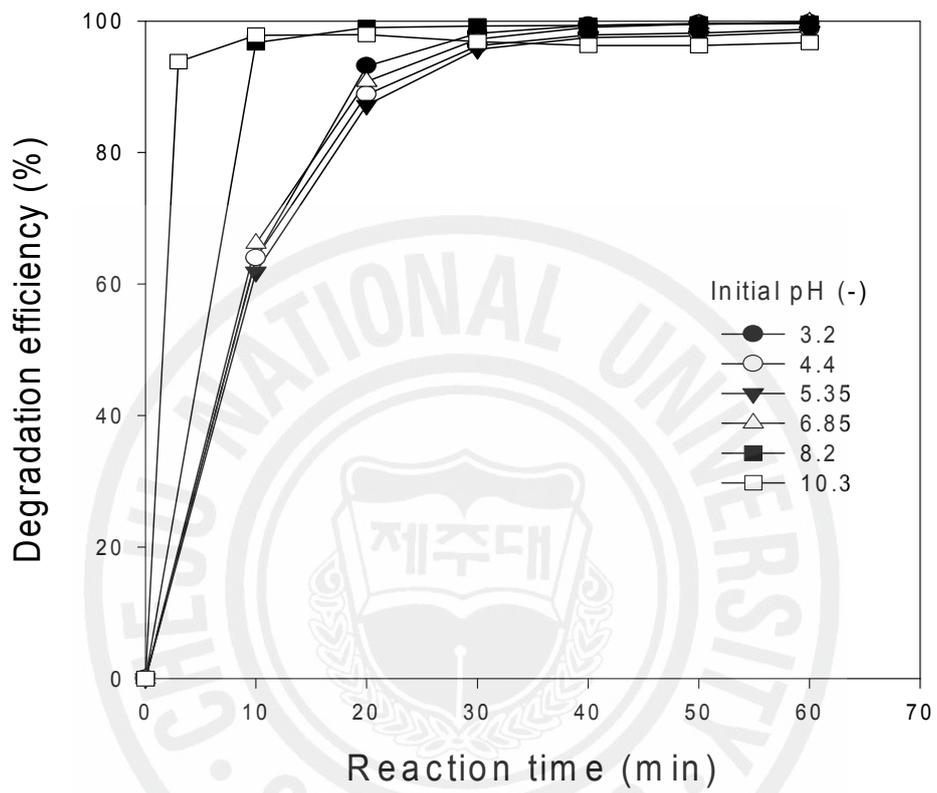


Fig. 28. Effect of the initial pH on the degradation efficiency.

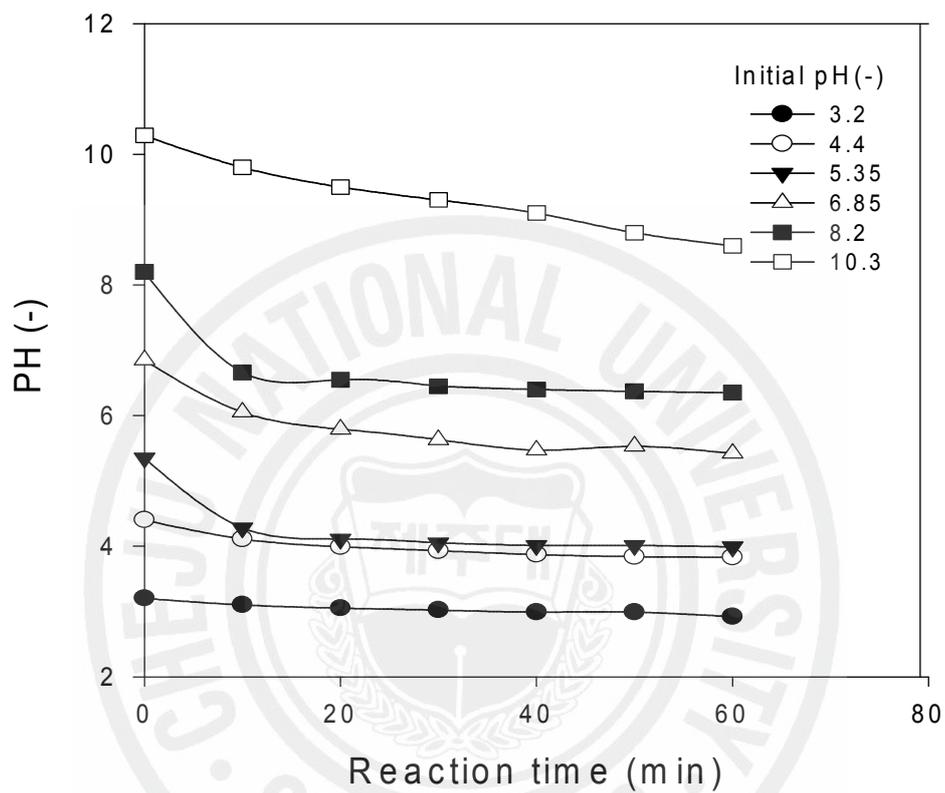


Fig. 29. Variations of the pH values with the elapsed time.

4.3.2.5. O₃/H₂O₂공정에서 과산화수소농도변화

Fig. 30은 O₃/H₂O₂공정에서 과산화수소의 농도변화에 따른 Amaranth의 분해 효율을 나타낸 그래프이다. 실험은 DBD반응기에서 생성된 오존을 폐수에 주입하고 과산화수소를 폐수에 넣어 상호관계를 알아보았다. Fig. 30에서 보는 것과 같이 최적의 과산화수소 주입량이 있음을 알 수 있다.

본 실험에서의 과산화수소의 최적주입량은 1mmol/L이다. 과산화수소가 존재할 때 식 (17)과 같이 OH라디칼을 생성하기도 하지만 식 (30), (40)과 같이 오존과 과산화수소가 OH라디칼을 소멸시켜 HO₂, O₂, H₂O를 생성하기도 한다 (Lukes 등, 2004; Glaze 와 Kang, 1989). 과산화수소가 과량으로 존재하면 생성되는 OH라디칼보다 소멸되는 OH라디칼이 많다. OH라디칼의 산화 전위는 2.80V로 오존 (2.07V), HO₂ (1.70V)에 비해 아주 크다. 따라서 OH라디칼이 소멸되면 유기물분해효율이 감소하게 된다.



Fig. 31은 UV, O₃, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃의 분해효율을 비교한 그래프이다. DBD반응기의 방전전력 5.3W, 과산화주입량 1mmol/L이었다. 그림에서 볼 수 있듯이 UV를 단독으로 사용하였을 때는 효과가 거의 없다. UV/H₂O₂공정은 앞에서 언급한 바와 같이 과산화수소가 자외선에 의해 OH라디칼을 형성한다. 본 실험에서 UV/H₂O₂공정을 사용했을 때 25ppm의 Amaranth가 1시간 후 약 29%가 분해되었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간 20min에서 UV/H₂O₂/O₃공정은 95%의 분해효율을 보이고 오존단독으로 실험한 결과보다 더 좋은 분해 효율을 나타내었다. 과산화수소의 농도가 1mmol/L일 때는 Lukes 등 (2004)에 의한 식 (17)과 같이 오존과 UV/H₂O₂가 공존할 때 오존과 활성이 생긴 H₂O₂가 서로 상호작용을 하면서 OH라디칼을 더욱 많이 형성한다.

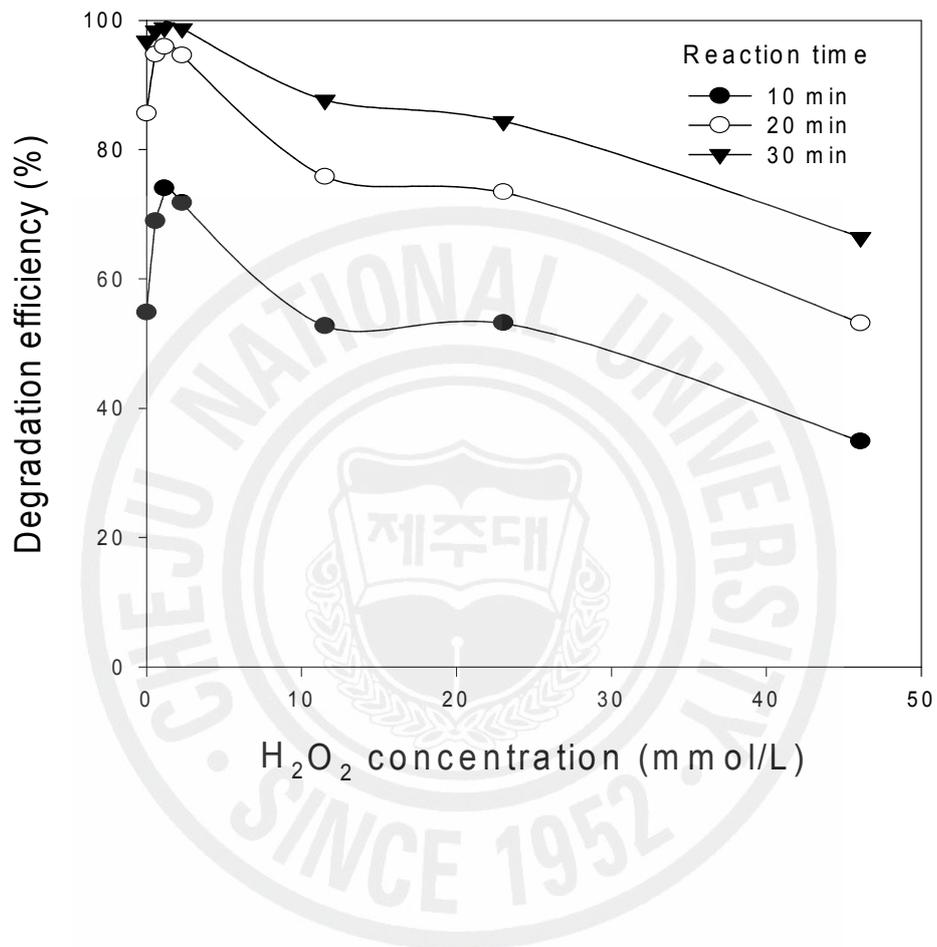


Fig. 30. Effect of the concentration of hydrogen peroxide added to the wastewater on the degradation efficiency.

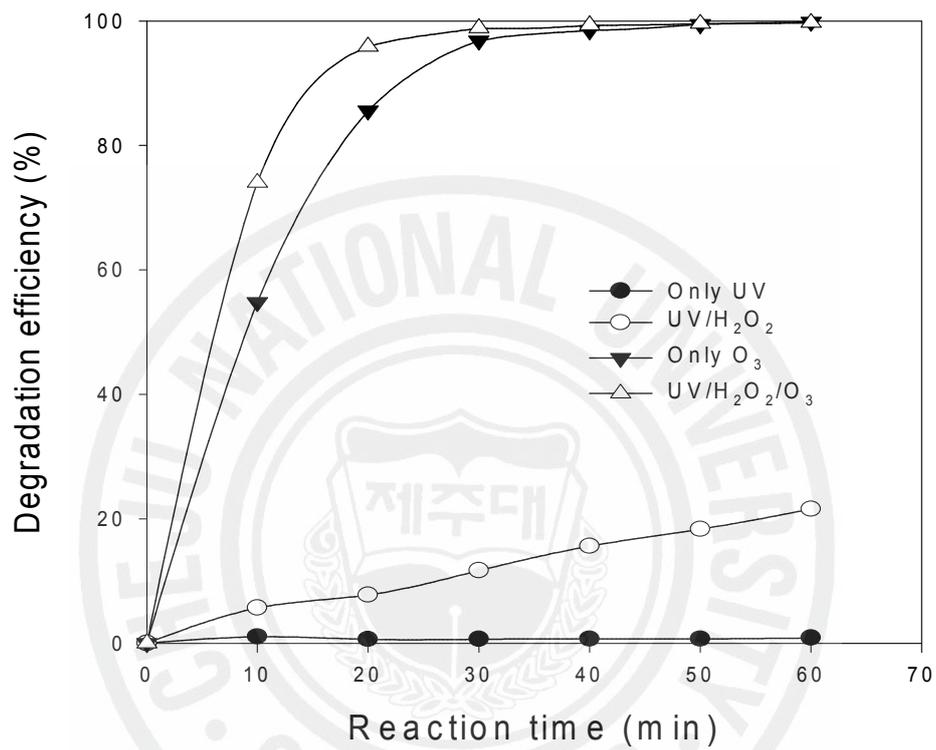


Fig. 31. Comparison of the degradation efficiencies among only UV, UV/H₂O₂, only O₃ and UV/H₂O₂/O₃.

4.3.2.6. O₃/UV/TiO₂공정과 O₃공정 비교

Fig. 32는 O₃/UV/TiO₂공정과 O₃공정에서 방전전력 변화에 따른 분해효율을 비교 실험한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 방전전력이 1.7W에서는 O₃/UV/TiO₂공정과 O₃공정의 Amaranth 분해효율이 많은 차이를 보이고 있다. 반응시간 60min에서 분해효율은 O₃공정에서 20%를 겨우 넘지만 O₃/UV/TiO₂공정은 40%를 넘는다. 즉, 1.7W에서는 오존의 산화력과 UV/TiO₂의 산화력이 서로 상호보완적인 관계를 유지하여 분해효율이 증가하였다고 볼 수 있다. 하지만 방전전력이 커질수록 DBD반응기에 의해 생성되는 오존의 양이 많아져 4.2W 정도에서는 유기물의 분해에 필요한 산화력을 오존만으로도 충분히 생성할 수 있어 Amaranth 분해효율이 O₃공정과 O₃/UV/TiO₂공정이 큰 차이를 나타내지 않았다. 이것은 방전전력이 증가할수록 오존의 생성량증가로 인한 산화력이 자외선과 광촉매의 작용에 의한 산화력보다 큼을 알 수 있다. 즉, 방전전력이 낮을 때는 오존의 작용과 함께 UV/TiO₂의 작용이 중요한 변수로 작용하지만 방전전력이 커짐에 따라 Amaranth의 분해가 오존의 작용에 의존한다고 볼 수 있다.

Fig. 33은 UV/TiO₂공정에 H₂O₂, O₃, H₂O₂/O₃을 폐수에 주입했을 때의 Amaranth의 분해효율을 비교한 실험 결과이다. 실험조건은 방전전력이 3.0W이고 과산화수소의 주입량은 1mmol/L이었다. Fig. 34에서 볼 수 있듯이 UV/TiO₂공정은 Fig. 31의 자외선만 사용한 실험과 같이 Amaranth가 거의 분해되지 않는다. 따라서 본 실험에서는 Amaranth분해에는 광촉매의 효과가 거의 없었다. 그리고 UV/TiO₂공정에 과산화수소를 첨가한 후에도 Amaranth의 분해효율이 높지 않았다 (Behnajady 등, 2004; Daneshvar 등, 2004). UV/TiO₂/H₂O₂공정에서는 식 (18)과 같이 과산화수소와 자외선에 의해 OH라디칼을 형성한다. 그리고 광촉매와 자외선에 의해서도 OH라디칼이 생성된다. 하지만 본 실험에서는 자외선의 강도가 약해 자외선에 의한 효과가 크게 나타나지 않았다. 그리고 본 연구에서는 UV/TiO₂/H₂O₂공정에 오존을 투입하여 유기물 분해효율을 관찰하였다. Fig. 33에서 보는 것과 같이 오존주입 시 분해효율이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 UV/TiO₂/H₂O₂/O₃공정은 앞의 UV/TiO₂/O₃공정보다 높은 분해효율을 나타내었다. 이러한 결과는 식 (17)과 같이 오존과 과산화수소가 반

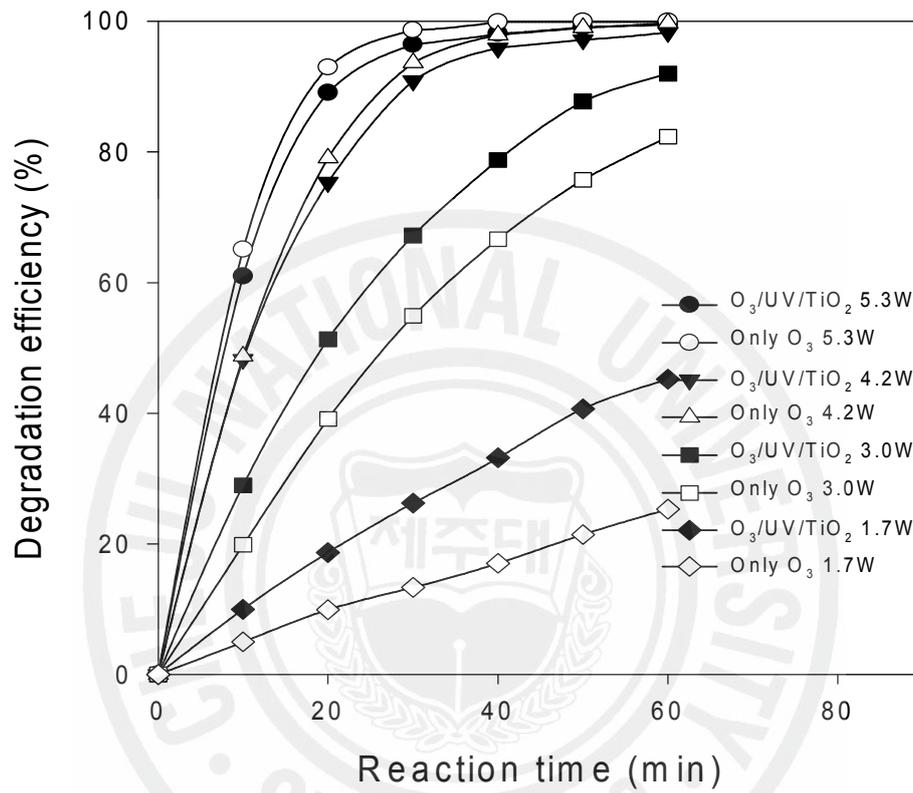


Fig. 32. Effect of the discharge power on the degradation efficiency between only O₃ and O₃/UV/TiO₂.

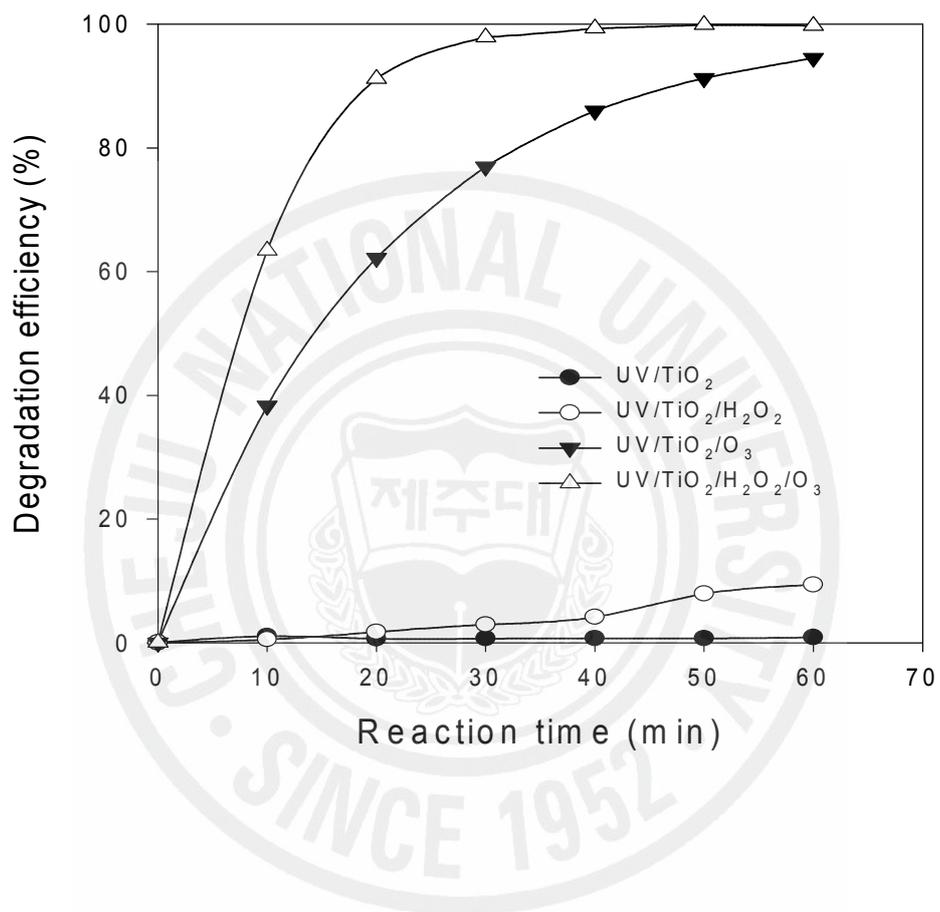
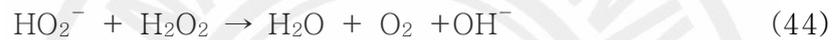


Fig. 33. Comparison of the degradation efficiencies among UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂, UV/TiO₂/O₃ and UV/TiO₂/H₂O₂/O₃.

응하여 OH라디칼을 생성한다고 볼 수 있다.

4.3.2.7. 초기pH변화에 따른 유기물분해효과

Fig. 34는 UV/TiO₂/H₂O₂/O₃공정에서 pH변화에 따른 Amaranth의 분해효율을 나타낸 그래프이다. pH2.2, 3.2, 5.72로 변화시키며 실험하였다. 오존만을 사용하여 pH를 변화시켰을 때는 pH가 높아질수록 분해효율이 좋았으나 광촉매와 과산화수소를 폐수 속에 넣었을 때는 pH가 낮은 쪽에서 더 높은 분해효율을 보이고 있다. 그 이유는 이산화물이나 물에서는 알칼리상태에서 과산화수소가 OH라디칼로 변하지 않고 HO₂⁻를 형성하기 때문이다 (Schrank 등, 2006). 식 (44)과 같이 알칼리에서는 과산화수소와 HO₂⁻가 평형을 유지한다.



식 (44)과 같이 과산화수소와 HO₂⁻가 반응하여 물과 산소를 만들어내고 산화력이 강한 화학종을 만들지 못하고 순간적인 OH라디칼의 농도는 낮아진다. Fig. 34에서 보면 자외선과 과산화수소가 있을 때는 pH가 2-3일 때 제거효율이 높은 것을 볼 수 있다. 따라서 UV/TiO₂/H₂O₂/O₃공정에서는 pH를 낮게 유지하는 것이 분해효과를 높일 수 있다.

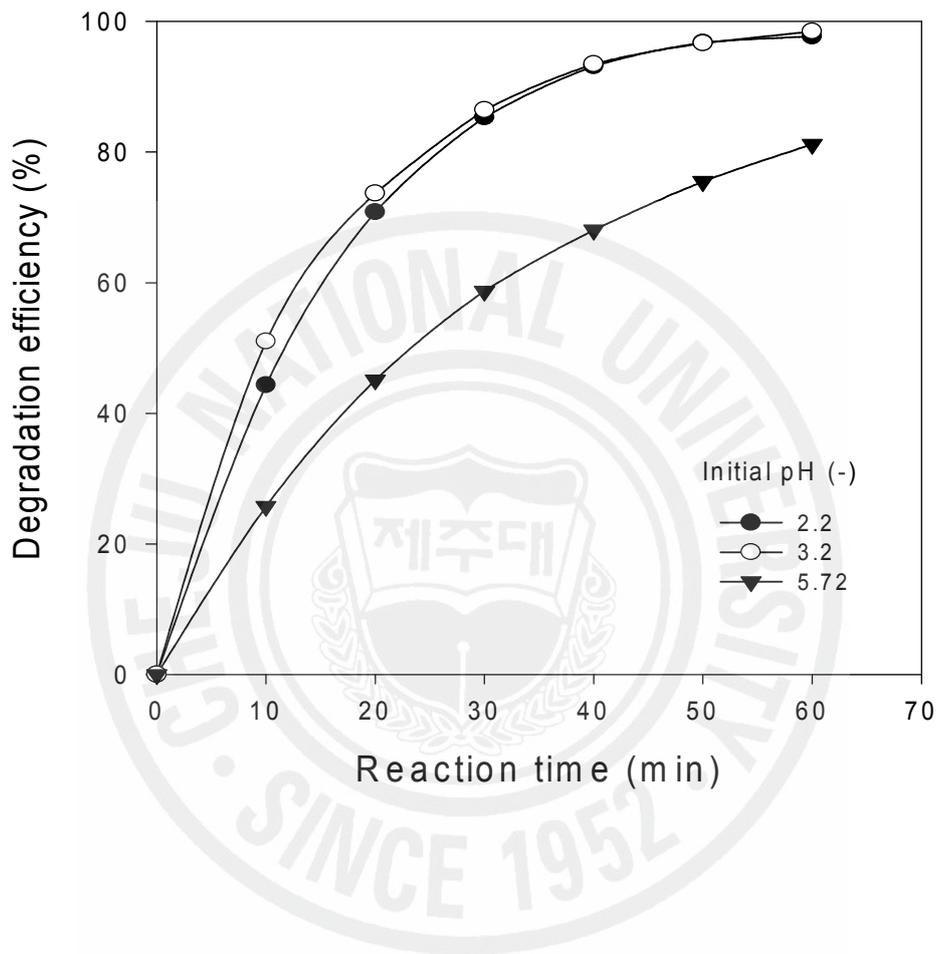


Fig. 34. Effect of the initial pH on the degradation efficiency (process: UV/TiO₂/H₂O₂/O₃; discharge power:5.4W).

V. 결 론

본 연구의 목적은 DBD반응기를 이용하여 폐수중의 유기물을 분해하는데 있다. 폐수중의 유기물을 분해하기에 앞서 DBD반응기의 전극재질 (물전극, 구리전극)에 따른 오존, 자외선 발생특성을 확인하였고 그 후에 DBD반응기에서 발생하는 오존과 자외선을 폐수속의 유기물을 분해하는데 활용하였다. 이 과정에서 광촉매 사용 여부, 과산화수소 주입농도, 폐수의 pH가 유기물 분해에 미치는 영향을 살펴보았다.

본 실험을 통해 얻어진 연구의 주요 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 오존생성을 목적으로 할 때는 DBD반응기의 방전전극과 접지전극 모두 물전극으로 사용하는 것이 바람직하다. 방전전극을 구리전극으로 했을 때는 구리전극이 DBD반응기에서 생성되는 오존에 의해 부식되어 수명이 단축되고 부식으로 인해 오존수율도 감소한다. 그리고 금속표면이 매끄럽지 않아 필라멘트형태의 방전이 일어나 반응기표면에서 전체적으로 균일한 방전이 발생하지 않는다.

방전전극을 물전극으로 하고 접지전극을 금속으로 사용할 때는 오존수율이 가장 크다. 하지만 접지전극을 금속으로 할 때는 시간에 따른 온도상승으로 오존수율이 급격하게 낮아진다. 따라서 이때는 냉각시스템을 별도로 설치하여야 한다. 두 전극을 물전극으로 사용 시 부식에 대한 염려가 없고 전체적으로 글로우방전이 발생하여 오존수율을 높일 수 있다. 그리고 물전극은 전극의 역할과 동시에 냉각시스템역할도 함으로 시간에 따른 온도 증가가 크지 않아 시간에 따른 오존수율 감소가 없어 오존생성에 적합하다.

2. 자외선생성을 목적으로 할 때는 DBD반응기의 방전전극을 구리전극을 사용하는 것이 바람직하다. 구리전극을 사용하고 방전전력을 3.5W를 인가한 것과 물전극을 이용해 4.6W를 인가한 것이 자외선강도가 비슷한 경향을 보였다. 따라서 오존생성을 위해서는 방전전극으로 물전극을, 자외선강도를 증가시키기 위해서는 구리전극을 사용하는 것이 좋다. DBD반응기에 소비되는 방전 전력이 많을수록 오존생성량과 자외선강도가 증가하였다.

3. 오존으로 유기물을 분해 할 때는 염기성일 때가 분해효율이 좋다. 하지만 자외선/광촉매, 과산화수소를 주입 시에는 알칼리상태에서 과산화수소가 OH라디칼로 분해되지 않고 HO_2^- 로 분해가 일어나기 때문에 산성일 때가 분해효율이 좋았다.

4. 자외선강도에 따라 최적의 과산화수소 주입량이 있음을 확인하였다. Acid Red 4 분해실험에서 최적 과산화수소 농도는 방전전압이 28.65kV (11W)에서 37.5mmol/L, 이고 Amaranth분해실험에서 최적 과산화수소 농도는 방전전력 5.3W (pH10.3)에서 1mmol/L이다. Amaranth분해실험은 반응시간 10분후 거의 100%에 가까운 분해효율을 나타낸다. 과량의 과산화수소는 오히려 분해효율을 감소시킨다.

5. O_3 , UV/ TiO_2 , O_3 /UV/ TiO_2 , O_3 /UV/ TiO_2 / H_2O_2 공정을 비교해본 결과 O_3 /UV/ TiO_2 / H_2O_2 공정에서 유기물분해효율이 가장 좋았으며 단일인자로는 오존이 유기물분해에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

이와 같이 유기물의 종류에 따라 최적상태가 달라지기 때문에 분해 메커니즘을 밝혀내는 것이 매우중요하다. 저온 플라즈마를 이용한 유기물 분해는 기존 생물학적 방법으로 분해가 어려운 난분해성물질을 적은에너지를 이용하여 보다 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 이석호, 1995, 오존 및 광촉매 산화반응을 이용한 유기오염물질 제거에 관한 연구, 석사학위논문, 연세대학교 대학원.
- A.H. Konsowa, 2003, Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor, *Desalination*, 158, pp233~240.
- A.K. De, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B.K. Dutta, 1999, Estimation of OHradical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, B64, pp91~104.
- B. Sun , M. Sato , J.S. Clements, 1997, Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water, *Journal of Electrostatics*, 39, pp189 ~202.
- C.N. Chang , Y.S. Ma, G.C. Fang, A. C. Chao, M.C. ung Tsai, H.F. Sung, 2004, Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process, *Chemosphere*, 56, pp1011~1017.
- D.Y. Ha, S.H. Cho, 2003, Comparison of UV/H₂O₂ and TiO₂ Photocatalytic Oxidation in the Dyeing wastewater treatment Efficiency, *J. of KSEE.*, 25(9), pp1123~1131.
- EPA, Handbook, 1998, Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004.
- F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, 2004, Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products : a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive red 120, *Dyes and Pigments* , 60, pp1~7.
- H.C. Lim, J.K. Kim, S.H. Woo, 2001, Trial Manufacture of a Ozone Generator Using Silent Discharge Type and Improvement Properties of the Water Quality in the Lake, *Trans. KIEE.*, 50(3),

pp125~129.

- H.H. Lee, K.H. Cho, Y.B. Kim, K.S. Seo, 2000, Ozone Generation Characteristics in Dielectric Barrier Discharge, *Trans. KIEE.*, 49C(12), pp673~678.
- H.R. Snyder and G.K. Anderson, 1998, Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier discharge decomposition of chlorobenzene, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26, pp1695~1699.
- I. Nicole, J. de Laat, M. Dore, J.P. Duget and C. Bonnel, 1990, Use of U.V. radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Water Res.*, 24, pp157~168.
- J.A. Robinson, M.A. Bergougnou, W.L. Cairns, G.S.P. Castle and I.I. Inculet, 2000, Breakdown of air over a water surface stressed by a perpendicular alternating electric field in the presence of a dielectric barrier, *IEEE Trans, Ind. Appl.*, 36, pp68~75.
- J.S. Lee, T.Y. Kim, C.H. Jang, J.J. Lee, 1999, A Study on Performance of Ozone Generator Using Ceramic Surface discharge Body, *J. Korea Society of Environmental Administration*, 5(1), pp41~49.
- J.W. Chung, H.D. Lee, Y.H. Lee, G.I. Jun, H.K. Kim, M.H. Cho, 2004, Ozone Generation Characteristics of Silent Discharge Process, *J. of KSEE.*, 26(3), pp305~312.
- J. Zhang, H. Xu, H. Chen and M. Anpo, 2003, Study on the formation of H₂O₂ on TiO₂ photocatalysts and their activity for the photocatalytic degradation of X-GL dye, *Res. Chem. Intermed.*, 29(7-9), pp839~848.
- M.A. Behnajady, N. Modirshahla, H. Fathi, 2006, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Materials*, B136, pp816~821.
- M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, 2004, Photodestruction of Acid Orange 7(AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence

- of operational parameters, *Chemosphere*, 55, pp129~134.
- M. Muruganandham, M. Swaminathan, 2004, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process, *Dyes and Pigments*, 62, pp269~275.
- M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu, A. Kettrup, 2004, Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes –a comparative study, *Dyes and Pigments*, 60, pp61~68.
- N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, 2004, Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27), *Chemosphere*, 56, pp895~900.
- O. Prieto, J. Feroso, Y. Nunez, J.L. delValle and R. Irusta, 2005, Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂, *Solar Energy*, 79, pp376~383.
- P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, 2006, Treatment of textile dye house wastewater by TiO₂ photocatalysis, *Water Res.*, 40(6), pp1276~1286.
- P. Lukes, A.T. Appleton, and B.R. Locke, 2004, Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors, *IEEE transactions on industry applications*, 40(1), pp60~67.
- R. Zhang, L. Wang, C. Zhang, Y. Nie, Y. Wu and Z. Guan, 2006, Spectroscopic investigation of the bipolar pulsed discharge in water-air mixture, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 34, pp1033~1037.
- S.G. Schrank, J.N.R. dos Santos, D.S. Souza, E.E.S. Souza, 2006, Decolouration effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, pp125~129.
- S.H. Woo, S.C. Park, S.Y. Yoon, J.H. Park, J.I. Woo, 2006, A Study on

- cooling Effect and Power Control of a Mini Ozonizer, *J. of KSEE*, 28(1), pp97~103.
- T.H. Kang, B.S. Oh, S.J. Park, M.G. Kang, H.S. Kim, J.W. Kang, 2005, A Study on the Dye Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 21(3), pp267~273.
- T. Kurbus, A.M.L. Marechal, D.B. Voncina, 2003, Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorization of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 58, pp245~252.
- U. Kogelschatz, 2003, Dielectric-barrier discharge: their history, discharge. physics, and industrial application, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 23, pp1~46.
- W.H. Glaze and J.W. Kang, 1989, Advanced Oxidation Processes Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, pp1573~1580.
- Y. Kamase, M. Shimizu and A. Mizuno, 1991, Pulsed high voltage source for ozone generator, *IEEE*, pp693~697.
- Y. Kim, S.H. Hong, M.S. Cha, Y.H. Song and S.J. Kim, 2003, Measurements of electron energy by emission spectroscopy in pulsed corona and dielectric barrier discharges, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 6, pp17~22.
- Y.M. Sung, T. Sakoda, 2005, Optimum conditions for ozone formation in a micro dielectric barrier discharge, *Surface & Coatings Technology*, 197, pp148~153.
- Y.S. Mok, 2004, Oxidation of NO to NO₂ using the ozonization method for the improvement of selective catalytic reduction, *J. Chem. Eng. Japan*, 37, pp1337~1344.
- Y.S. Mok, J.O. Jo, H.W. Lee, 2006, Degradation of Anthraquinone-Based Dye Reactive Blue 4 by Using Gaseous Electrical Discharge, *Cheju*

Nat'l Univ. Res. Inst. Adv. Tech. Jour., 17(1), pp59~67.

Y.S. Mok, J.O. Jo and C.S. Woo, 2007, Gaseous Electrical Discharge
-Induced Degradation of Organic Compound in Wastewater: UV
Irradiation and Ozonation Effect, *J. Adv. Oxid. Technol*, 10(2),
pp439~446.

Y. Wen and X. Jiang, 2001, Pulsed corona discharge-induced reactions
of acetophenone in water, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 21,
pp345~354.



Resume

성명: 조 진 오 (Jin Oh Jo)

생년월일: 1979년 08월 30일

연락처: 010-7740-5399

E-mail: zkfdh@naver.com

주소: 제주특별자치도 서귀포시 강정동 5399번지

학력: 남주고등학교,

제주대학교 청정화학공학과 (1999.3-2007.2)

제주대학교 대학원 생명화학공학과 (2007.3-2008.2)

경력: 생명화학공학과 조교 (2007. 9-현재)

소속학회: 한국공업화학회

자격증취득현황: 수질환경기사

가스기사

위험물관리산업기사

연구관심분야: 코로나 방전 (Corona discharge) 응용 기술

유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge) 응용 기술

저온 플라즈마를 이용한 폐수처리,

전기방전을 이용한 오존발생,

수중 플라즈마를 이용한 원전 증기발생기 폐액처리, 등

List of Publications

가. 국제학술지

- Y.S. Mok and J.O. Jo, Degradation of Organic Contaminant by Using Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wastewater, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol.34, No.6, 2624-2629, 2006
- Y.S. Mok, J.O. Jo, H.J. Lee, H.T. Ahn, J.T. Kim, Application of Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wastewater to the Oxidative Degradation of Organic Contaminant, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.27, 51-64, 2006
- Y.S. Mok and J.O. Jo, Degradation of a Textile Azo Dye by Using Pulsed Arc Discharge to the Surface of Wastewater, *Korea Journal of Chemical Engineering*, Vol.24, No.4, 607-611, 2006
- Y.S. Mok, J.O. Jo and C.S. Woo, Gaseous Electrical Discharge-Induced Degradation of Organic Compound in Wastewater: UV Irradiation and Ozonation Effect, *Advanced Oxidation Technologies*. Vol.10, No.2, 439-446, 2007.
- Y.S. Mok and J.O. Jo, Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water, accepted, *Chemical Engineering Journal*

나. 국내학술지

- 조진오, 목영선, 김석태, 정우태, 강덕원, 이병호, 김진길, 펜톤 반응을 이용한 원전 증기 발생기 화학세정 폐액의 고농도 Fe(III)-EDTA 분해, *한국공업화학회*, Vol.17, No.5, 552-556, 2006
- 목영선, 조진오, 김석태, 정우태, 강덕원, 이병호, 김진길, 펜톤 시스템에서의 과산화수소 분해연구, *대한환경공학회지*, Vol.29, No.1, 68-73, 2007
- 조진오, 목영선, 강덕원, 수중 전기방전을 이용한 에틸렌디아민테트라아세트산 폐액의 처리, *대한환경공학회*, Vol.29, No.5, 564-570, 2007

다. 기타 대학논문집

- 목영선, 조진오, 이호원, 기체 전기방전을 이용한 리액티브 블루 4의 분해에 관한 연구, *제주대학교 첨단기술연구소 논문집*, Vol.17, No.1, 59-67, 2006
- 조진오, 김병남, 목영선, 유전체 배리어 방전 플라즈마를 이용한 애시드레드 27 수용액의 색도 제거, *제주대학교 첨단기술연구소 논문집*, Vol.17, No.2, 69-76, 2006

감사의 글

가장 먼저 이 논문을 집필할 수 있도록 저를 낳아주시고 지금까지 키워주신 부모님에게 진심으로 감사의 마음을 표합니다.

아무것도 모르는 저에게 실험과 연구를 할 수 있도록 지도해주시고 연구뿐만이 아니라 인생에 대해서도 많은 조언과 많은 가르침을 주신 목영선 교수님에게 감사의 말씀을 드리며, 목영선 교수님이 없는 사이 저의 졸업을 위해 흔쾌히 지도 교수님이 되어주셔서 저를 지도해주시고 많은 가르침을 주신 이호원 교수님에게도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 바쁜 와중에도 저의 연구와 실험에 많은 관심을 가져주시고 부족한 저의 논문을 심사해주신 현영진 교수님, 이상백 교수님, 김민찬 교수님에게 감사의 말씀을 드립니다.

이 외에 제가 대학원을 아무 걱정 없이 잘 다닐 수 있도록 많은 조언과 격려를 해주신 많은 선배님과 친구들 그리고 후배님들에게도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 제를 전적으로 후원해주시고 믿어주신 저희가족, 누나들과 형, 매형들 그리고 언제나 힘이 들 때 항상 저에게 즐거움과 활기를 준 조카들에게도 감사의 마음을 전합니다.

처음에 제가 대학원에 진학한다고 했을 때 주위에서 “공부를 싫어하는 네가 잘 할 수 있겠냐”며 많은 걱정과 근심이 끝이지 않았지만 이와 같은 많은 교수님과 선, 후배님 등 좋은 사람들을 많이 만나서 제가 아무 탈 없이 졸업을 맞이할 수 있는 것 같습니다. 정말 모두에게 진심으로 다시 한 번 감사의 말씀을 드립니다. 정말 고맙습니다.

