



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

유전체 배리어 방전 플라즈마를 이용한 Acid Red 27

수용액의 색도 제거 연구

(Decolorization of Aqueous Acid Red 27 Solution Using
Dielectric Barrier Discharge Plasma)

The seal of Cheju National University is a large, faint watermark in the background. It features a central shield with the Korean characters '제주대' (Jeju National University) and an open book below it. The shield is surrounded by a circular border containing the text 'CHEJU NATIONAL UNIVERSITY' and 'SINCE 1959'.

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科 (清淨工程工學專攻)

金 炳 南

2006年 12月

유전체 배리어 방전 플라즈마를 이용한 Acid Red 27
수용액의 색도 제거 연구

指導教授 睦 英 善

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2006年 12月 日

濟州大學校 産業大學院
建設環境工學科(淸淨工程工學專攻)

金 炳 南

金炳南의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2006年 12月 日

審査委員長 李 相 白 印

委 員 李 皓 遠 印

委 員 睦 英 善 印

Decolorization of Aqueous Acid Red 27
Solution Using Dielectric Barrier Discharge
Plasma

Byoung-Nam Kim

(Supervised by Professor Young Sun Mok)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

CLEAN PROCESS ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL OF INDUSTRY
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2006. 12.

목 차

LIST OF FIGURES	I
LIST OF TABLES	II
SUMMARY	III
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	3
1. DBD반응기의 오존 발생	3
2. 폐수의 오존처리	4
III. 실험장치 및 방법	6
IV. 실험결과 및 고찰	11
1. 전극 재질이 오존 발생에 미치는 영향	11
2. DBD 반응기를 이용한 색도저감	19
V. 결 론	22
참고문헌	23

LIST OF FIGURES

- Fig. 1 DBD reactor using copper (or aqueous electrolyte solution) as the discharging electrode and aluminum foil as the ground electrode.
- Fig. 2 DBD reactor using copper (or aqueous electrolyte solution) as the discharging electrode and wastewater as the ground electrode.
- Fig. 3 DBD reactor system for the decolorization of the aqueous Acid Red 27 solution.
- Fig. 4 Example waveforms of voltage and charge.
- Fig. 5 Example of Lissajous charge-voltage plot.
- Fig. 6 Ozone concentration vs. discharge power (Case 1 & 2).
- Fig. 7 Ozone concentration vs. discharge power (Case 3 & 4).
- Fig. 8 Effect of flow rate on the concentration of ozone produced in the DBD reactor.
- Fig. 9 Effect of the amount of MnO_2 added to the wastewater on the decolorization of the Acid Red 27 solution (air flow rate 6l/min, Amaranth: 100 ppm)
- Fig. 10 Effect of the initial concentration of Acid Red 27 on the decolorization (air flow rate: 6l/min, ozone: 180 ppm).

LIST OF TABLES

Table 1 Electrodes used for the DBD reactor



SUMMARY

The physicochemical processes of dielectric barrier discharge (DBD) such as in-situ formation of chemically active species and emission of ultraviolet (UV) light were utilized for the decolorization of an aqueous solution formed with distilled water and an azo dye Acid Red 27. The DBD reactor of this study consisted of two coaxial dielectric tubes with different diameters. Aqueous electrolyte solution was filled in the inner tube, which acted as the discharging electrode connected to AC high voltage (60 Hz). The DBD reactor was submerged in the Acid Red 27 solution that was grounded. In this case, the Acid Red 27 solution acted not only as the counter electrode but also as the cooling medium of the DBD reactor. The DBD reactor with the aqueous discharging electrode was found to be more energy-efficient for the generation of ozone than that with typical metal electrode, which may be attributed to the perfect contact of the aqueous electrode and the dielectric surface. The chemically active species (mostly ozone) produced in the DBD reactor were well dispersed in the Acid Red 27 solution using a porous gas diffuser, thereby increasing the gas-liquid contact area available for the decolorization reactions. The results have clearly shown that the DBD reactor system was very effective for decolorizing the Acid Red 27 solution. For the purpose of improving the performance of the DBD reactor system, MnO_2 catalyst was added to the Acid Red 27 solution. It was found that the catalyst significantly enhanced the decolorization by decomposing ozone to produce hydroxyl radical that is more reactive.

I. 서론

유전체 배리어 방전 (dielectric barrier discharge, 이하 DBD)은 고전압 기체 방전의 일종으로서 오존 발생기에 이용되는 저온 플라즈마 기술로 잘 알려져 있다 (Gentile과 Kushner, 1995; Kogelschatz, 2003). DBD는 대기압에서 안정적으로 일어나며 높은 출력을 얻을 수 있어 황산화물, 질소산화물, 휘발성유기화합물 (벤젠, 톨루엔, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠, 스테렌 등)과 같은 대기오염물질의 처리에도 매우 효과적인 것으로 알려져 있다 (Chang 등, 1992; Grundmann 등, 2005; Mok 등, 2002; Oda 등, 2004; Snyder와 Anderson, 1998; Sun 등, 1996; Takaki 등, 1999).

최근에는 물표면 위에서 DBD 방식의 플라즈마 방전을 일으켜 폐수처리에 응용한 사례들이 문헌에 보고되고 있다. 최근의 폐수처리 관련 응용 사례들은 에틸렌디아민테트라에세트산 (EDTA)의 분해 (Kim 등, 2005), 페놀 및 페놀 유도체의 분해 (Bubnov 등, 2006), 오존의 발생 (Robinson 등, 2000) 등을 들 수 있다. 물표면 위에서 기체 방전을 일으키면 물과 직접 접촉하는 플라즈마 영역이 생기므로, 방전 중에 생성되는 활성 성분들 (OH, O, O₃, H₂O₂ 등)이 기-액 계면에서 오염물질과 반응할 수 있다. 이런 형태의 DBD에서는 방전 전극과 물표면 사이의 거리가 매우 짧아야 하는데, 거리가 너무 짧을 경우 물의 유동에 따라 물 표면이 전극에 직접 접촉될 우려가 있으므로 실용화에 많은 어려움이 있다. 뿐 만 아니라 화학반응이 일어날 수 있는 면적이 기-액 계면으로 제한되므로 폐수처리에 있어서 성능도 크게 낮아지게 된다.

본 연구의 목적은 위와 같은 기존 DBD 방식의 문제점을 개선하는 것과 DBD 반응기에서 발생하는 오존을 폐수처리에 보다 효과적으로 이용할 수 있는 방안을 제시하는 것이다. 본 연구의 DBD 반응기는 석영관과 동축

의 방전 전극으로 구성되었다. 방전전극에는 60 Hz의 교류 고전압이 인가되었다. 방전 전극 재료로는 구리 봉 또는 전해질 용액이 채워진 유리관을 사용하였다. DBD 반응기에는 2개의 전극 (방전전극과 상대전극)이 필요한데, 다른 한 전극 (상대전극)은 접지에 연결된 폐수였다. 즉, DBD 반응기를 폐수에 담그면 폐수가 석영관 주위를 감싸게 되므로 하나의 전극 역할을 하게 된다. 이 경우 폐수는 전극의 역할 뿐 만 아니라 DBD 반응기를 냉각시키는 역할도 하게 된다. 본 연구의 DBD 반응기는 기체 방전이 석영관 내부에서 일어나므로 플라즈마 영역이 물과 직접 접촉되어 있지 않다. 그 대신에 DBD 반응기에서 생성된 오존을 확산기 (diffuser)를 통해 폐수 내에 미세한 기포 형태로 고르게 분산시켜 기-액 접촉 면적을 크게 해주었다. 본 연구에서 처리 대상 유기물로 선정된 것은 아조 염료인 Acid Red 27 (상품명: Amaranth)이었으며, 이 염료를 증류수에 녹여 모사 폐수를 제조하였다. 오존이 폐수에 유입되면 두 가지 경로로 유기 염료가 분해될 수 있다. 하나는 오존과 염료가 기-액 계면에서 직접 반응하는 것이고, 다른 하나는 오존이 물속에서 분해되어 반응성 물질을 생성한 후 이 반응성 물질이 유기 염료와 반응하는 것이다. 본 연구에서는 물속에서 오존의 분해속도를 높이기 위한 촉매로 이산화망간의 사용 가능성도 검토하였다.

II. 이론적 배경

1. DBD 반응기의 오존 발생

DBD 반응기는 기본적으로 유전체 (dielectric material)를 포함한 방전 갭 (gap)을 갖는 2개의 전극으로 이루어져 있다. 이 두 전극 간에 인가된 교류고전압이 일정 전압 (방전 개시 전압) 이상을 넘으면 전극사이의 공간에서 방전이 일어난다. 이 방전공간에 공기 또는 산소를 통과시키면 방전 중에 발생된 전자와 산소의 충돌에 의해 오존이 생성된다. 오존의 생성기구는 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

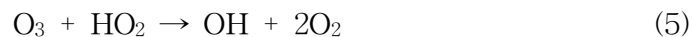


여기서 M은 질소와 같은 제3의 성분이다. 오존 발생에 영향을 미치는 인자로는 전압, 기체 유량, 전극의 재질, 주파수, 방전전력, 전극간 거리, 유전체 유전율 등이 있으며, 이 중에서 방전전력의 영향이 가장 큰데 그 이유는 반응 (1)의 속도가 전자의 수와 전자의 에너지와 관련되기 때문이다. 즉, 전자의 수는 전류와 관계되고 전자의 에너지는 전압 (전기장 세기)에 관계되므로 두 변수 (전류, 전압)의 곱인 전력이 반응속도를 지배하게 된다. 일반적으로 반응 (2)는 온도에 반비례하며 반응 (3)은 온도에 비례한다. 따라서 온도가 낮을수록 오존 생성속도가 빨라지게 되며 상용 오존 발생기는 대부분 냉각 시스템 (수냉식 혹은 공냉식)을 갖추고 있다.

2. 폐수의 오존처리

본 연구에서는 전기 방전의 일종인 유전체 배리어 방전 (DBD)을 이용하여 오존을 제조하고, 이를 폐수의 색도저감에 활용하였다. 오존의 효과적인 생성을 위해 DBD 반응기의 방전 전극으로 물 (전해질 용액)이 담겨진 유전체관의 사용을 시도하였는데, 이는 물이 전기 전도성이 높아 전극으로 이용될 수 있다는 점에 착안한 것이다. 기존의 DBD 반응기는 전극 물질로 금속을 사용하고 있는데, DBD 반응기 내부의 금속은 산화성이 매우 큰 오존에 의해 쉽게 부식되는 문제점이 있으므로 유지 및 보수에 어려움이 많으나 본 연구의 방전전극은 부식성이 없는 유전체를 이용하므로 기존 기술의 문제점을 개선할 수 있다. 또한 물 전극은 DBD 반응기에서 발생하는 열을 제거시켜주는 역할도 하므로 오존생성효율이 높아지는 장점도 있다.

오존은 폐수내의 유기물을 직접 산화시킬 수도 있고, 폐수 내에서 오존이 분해될 때 발생하는 반응성 성분들에 의해서도 유기물이 산화될 수 있다. Glaze와 Kang (1989)에 의하면 오존은 식(4)에서 보는 것과 같이 수산화 이온 (OH^-)와 반응하여 OH 라디칼을 형성하고 식(5)에서 보는 것과 같이 HO_2 와 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 한다.



자유라디칼의 산화전위 값은 OH (2.80 V), O (2.12 V), O_3 (2.07 V), HO_2 (1.70 V) 이다. 폐수처리에 오존을 사용할 경우의 특징은 많은 유기화합물을 산화 분해할 수 있다는 점이다. 이 경우 오존의 반응을 살펴보면, 우선 오존은 기-액 접촉을 통해 물에 용해되고 용해된 오존은 각종 유기물

과 반응하여 유기물을 산화시킨다. 이때 오존의 반응성은 pH에 크게 의존하며, pH 6 이상에서는 pH가 증가함에 따라 오존의 분해속도가 급격히 높아져 유기물 분해속도가 빨라진다고 알려져 있다 (Stachelin과 Hoigne, 1985; Bahemann 등, 1991). 반면 낮은 pH에서는 오존자신이 산화의 주체가 된다고 알려져 있는데, 이는 반응 (4)를 개시할 수산화 이온이 부족하기 때문이다. 높은 pH에서는 오존이 물에서 분해되어 생기는 OH 라디칼 (산화전위 2.8 V)이 반응의 주체이기 때문에 보다 강한 산화력을 나타낸다.



III. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 오존을 발생시키기 위한 DBD 반응기, 교류 고전압 공급 장치, 폐수 용기로 이루어졌다. DBD 반응기의 전극재질변화 실험은 4가지 경우에 대해 수행되었는데, 실험 조건은 Table 1에 요약되어 있다. Table 1의 Case 1과 Case 2 실험은 Fig. 1의 반응기를 이용하여 상온 (20°C)에서 수행되었다. DBD 반응기 내부의 유전체관 (유리관)은 내경이 11.6 mm, 외경이 13 mm였다. 이 유리관속에 전해질 수용액을 채워 방전전극으로 사용하였다. 비교를 위하여 방전전극으로 $\varnothing 9$ mm인 금속봉 (구리봉)을 사용하기도 하였다. 외부에는 석영관을 사용하였고 석영관의 내경은 20.9mm, 외경은 23.7mm이며, 석영관 외부 표면에 Aluminum foil (길이 100 mm)을 씌워 주었다. Aluminum foil은 접지전극에 연결되었다. 방전전극 (구리 또는 전해질 수용액)에 고전압을 인가하면 내부유리관과 석영관 사이에서 기체 방전이 일어나면서 오존이 발생한다. Table 1의 Case 3과 Case 4 실험은 Fig. 2의 반응기를 이용하여 수행되었다. Case 1과 Case 2에서처럼 방전전극은 전해질 수용액이 담겨진 유전체관 또는 구리봉이었으며, 다른 점은 접지 전극이 폐수 자체라는 점이다. 이 경우에는 석영관을 물에 담가 물이 석영관 표면을 감싸 한 전극의 역할을 하도록 하였다.

모사 폐수는 증류수에 Acid Red 27 (Amaranth) ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, Sigma-Aldrich Corp.)과 황산 (Daejung Chemicals & Metals, Co.)을 희석하여 제조하였다. 모사 폐수의 pH는 3.2로 고정되었고, 폐수의 부피는 500 mL, 반응 온도는 $20 \pm 3^\circ C$ 로 하였다. DBD 반응기에서 발생하는 오존의 농도는 검지관 (Product number 18M, Gastec Co.)을 이용하여 측정하였다. DBD 반응기의 전원은 교류전력 가변장치를 이용하였다. DBD 반응기에 인가되는 교류 고전압은 피크 값 기준으로 18-30 kV 범위로 가변하였다. DBD

반응기의 전압은 1000:1 고전압 프로브 (high-voltage probe, Model PVM-4, North Star Research Corp.)와 디지털 오실로스코프 (TDS 3032, Tektronix)를 이용하여 측정되었다. DBD 반응기에 직렬 연결된 1 μ F 캐패시터는 방전전력을 측정하기 위한 것이고, 소모된 전력 (방전 전력)은 Lissajous 전압-전하도를 이용하여 측정하였다 (Kogelschatz, 2003). 공기의 유량이 오존발생에 미치는 영향을 평가하기 위하여 DBD 반응기에 공급되는 공기의 유량을 5-8 L/min로 변화시켰다.

Table 1 Electrodes used for the DBD reactor

	Discharging electrode	Ground (counter) electrode
Case 1	Copper	Aluminum foil
Case 2	Water	Aluminum foil
Case 3	Copper	Water
Case 4	Water	Water

DBD 반응기를 이용한 모사 염색 폐수 처리 실험에는 Fig. 3의 실험장치가 이용되었다. 오존이 빠르게 분해되도록 하기 위하여 이산화망간 (Junsei Chemical Co.)을 촉매로 사용하기도 하였다. 이산화망간 (MnO_2)이 사용된 경우 MnO_2 사용량은 0-32 g/L 범위였다. 염색 폐수 시료는 10 min 간격으로 채취되어 UV/Visible 분광광도기 (Model UV-2500, Labomed, Inc.)로 측정되었다. 실험은 상온 (20°C)에서 수행되었다. DBD 반응기에서 발생된 오존은 반응기 하부의 확산기를 통해 폐수 내에 고르게 분산시켰다.

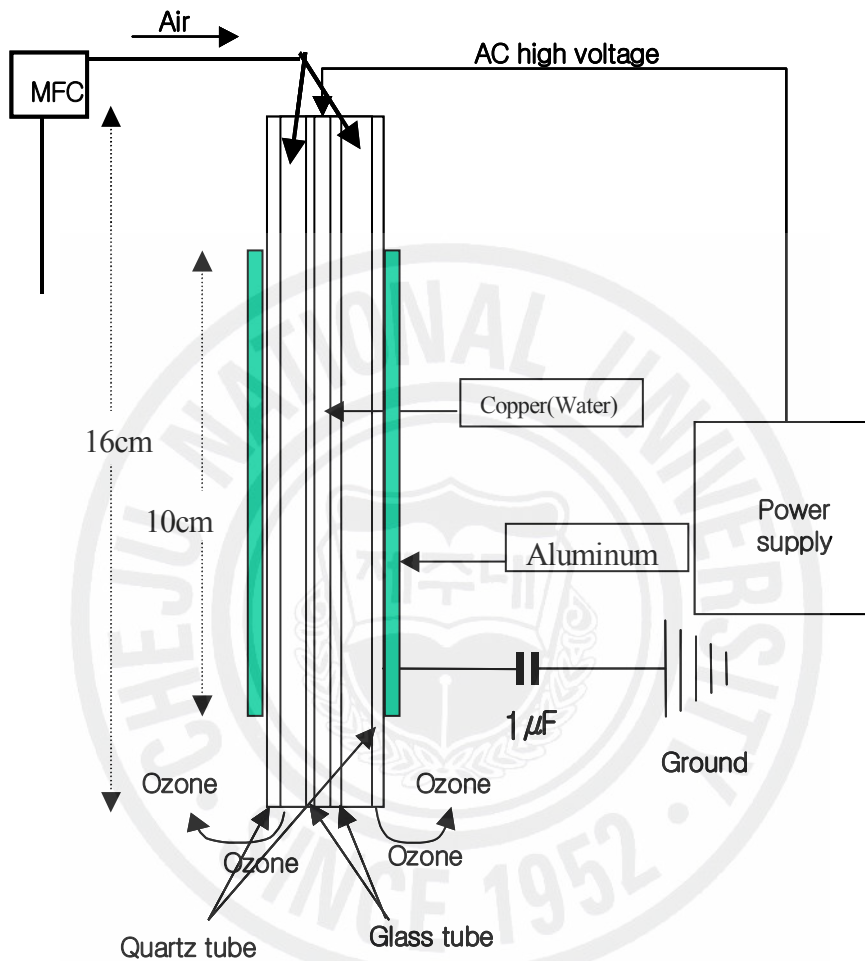


Fig. 1 DBD reactor using copper (or aqueous electrolyte solution) as the discharging electrode and aluminum foil as the ground electrode.

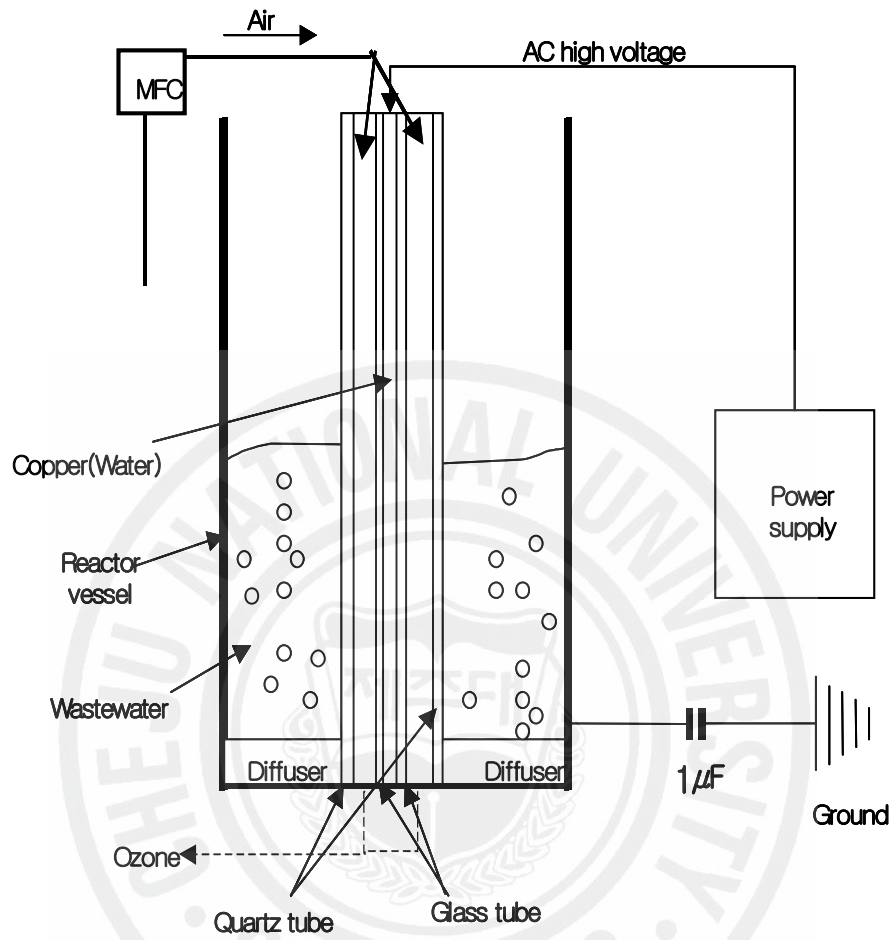


Fig. 2 DBD reactor using copper (or aqueous electrolyte solution) as the discharging electrode and wastewater as the ground electrode.

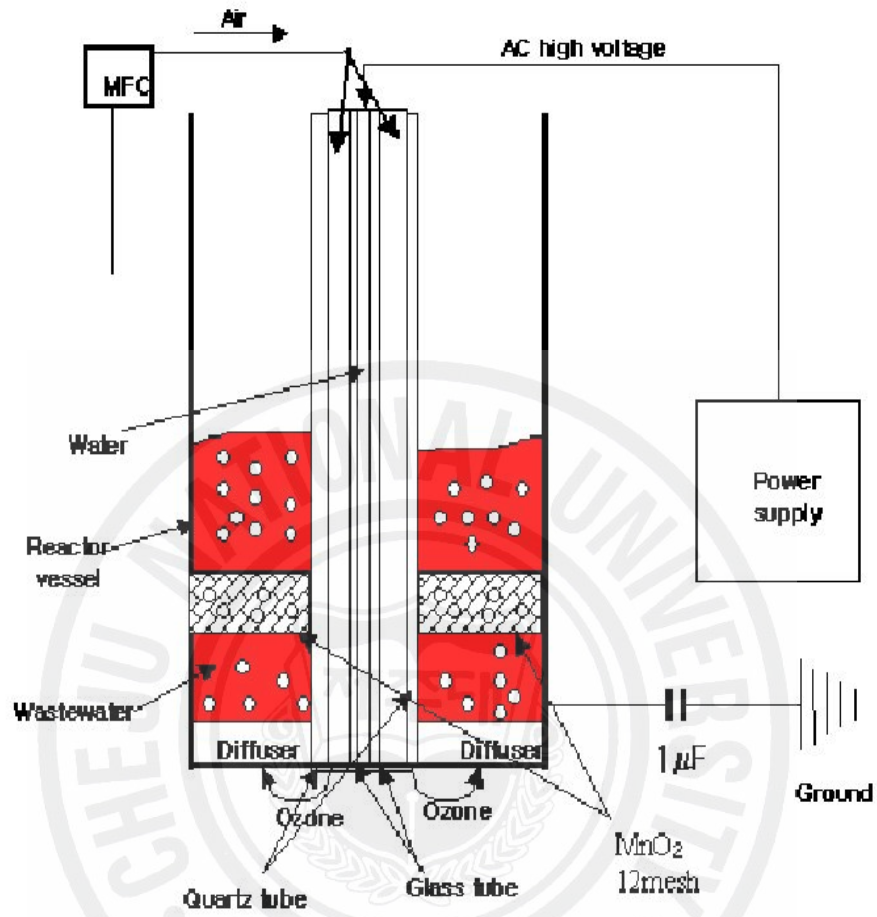


Fig. 3 DBD reactor system for the decolorization of the aqueous Acid Red 27 solution.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 전극 재질이 오존 발생에 미치는 영향

DBD 반응기에서 소모된 전력은 DBD 반응기의 두 전극 (방전전극과 접지전극) 사이의 전압과 $1\ \mu\text{F}$ 캐패시터 (capacitor) 양단의 전압으로부터 측정될 수 있다. $1\ \mu\text{F}$ 캐패시턴스 (capacitance)에 그 양단 전압을 곱한 값은 전하량 (charge)에 해당하며, DBD 반응기와 $1\ \mu\text{F}$ 캐패시터가 직렬 연결되었으므로 원리적으로 이 전하량은 DBD 반응기의 전극 사이에 충전된 전하량과도 같다. Fig. 4는 DBD 반응기에 인가된 전압과 두 전극 사이에 충전된 전하의 파형을 한 예로 나타내고 있다. 인가된 전압은 22.8 kV였다. DBD 반응기에 공급된 교류 한 주기 당 에너지는 Fig. 5와 같은 Lissajous 전압-전하도 (voltage-charge plot)에 의해 분석되었다 (Kogelschatz, 2003). 이 그림에서 평행사변형 (parallelogram)의 면적은 교류 한 주기 (cycle) 당 DBD 반응기에서 소모된 에너지와 같으며, 이 면적에 교류 주파수 60 Hz를 곱하면 방전 전력이 얻어진다. Fig. 4의 경우는 DBD 반응기에서 소모된 방전 전력이 3.7W였다.

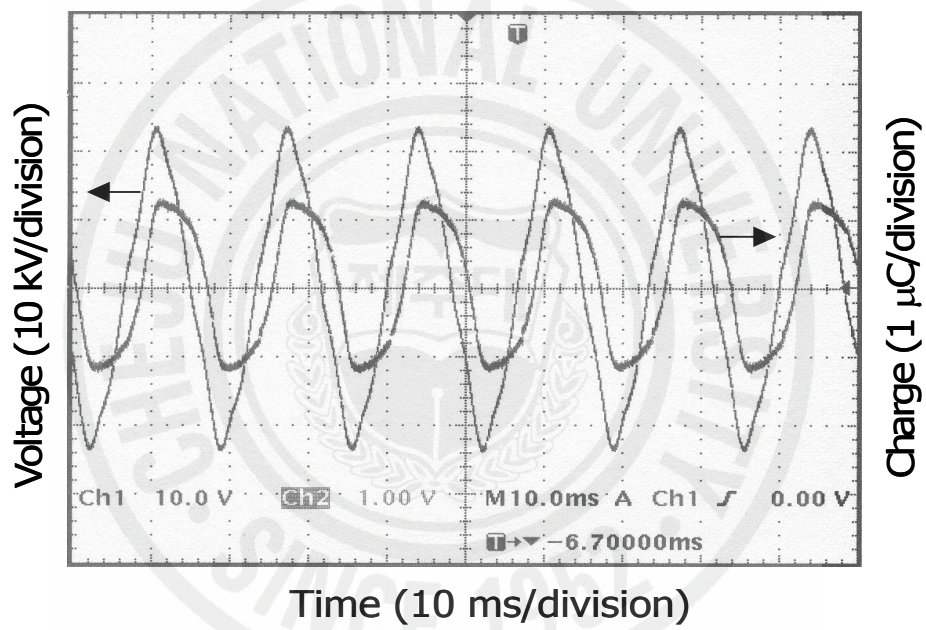


Fig. 4 Example waveforms of voltage and charge.

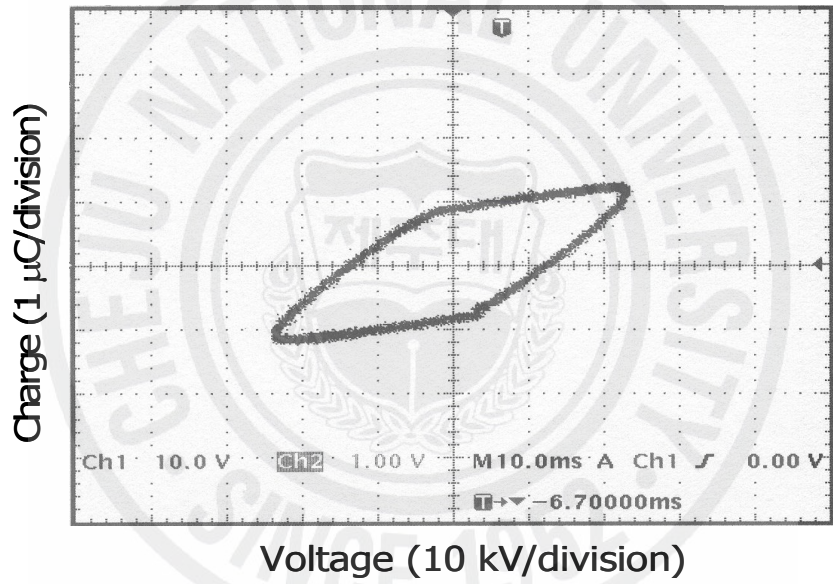


Fig. 5 Example of Lissajous charge-voltage plot.

Fig. 6은 방전전력과 오존농도 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 실험은 Fig. 1의 DBD 반응기에서 방전전극을 구리와 전해질 수용액으로 바꾸며 수행하였다. 접지전극으로는 Aluminium Foil을 사용하였고, 공기의 유량은 6 L/min였다. 전해질 수용액 전극과 구리전극을 비교해 보면 전력의 변화에 따른 오존 농도 증가가 전해질 수용액 전극의 경우가 훨씬 크다는 것을 알 수 있는데, 이 결과는 다음과 같이 해석될 수 있다. 유전체관을 물로 채워 전극으로 사용하면 유전체관과 물 사이가 완벽하게 접촉되어 불완전한 접촉으로 인한 전력손실을 방지할 수 있다. 유전체관과 전극이 불완전하게 접촉되면, 이 사이에서 강한 방전이 일어나게 되는데, 이 공간으로는 공기가 흐르지 않으므로 이 공간의 방전은 오존 생성에 기여하지 못한다. 즉, 불필요하게 전력이 손실된다. Fig. 6의 결과에 대한 또 다른 원인은 방전 형태의 차이로 해석된다. 전해질 수용액이 채워진 유전체관을 방전전극으로 사용하게 되면 방전이 글로우 (glow) 형태로 일어난다. 반면 금속 (구리봉)을 방전전극으로 사용하게 되면 많은 방전 필라멘트 (filaments)가 형성되며 방전이 일어나는데, 필라멘트 형태의 방전보다는 방전영역 전체적으로 균일하게 글로우 형태의 방전이 일어나는 것이 오존 생성에 더 유리한 것으로 판단된다. 이와 같은 이유로 구리 봉을 사용하면 전력소모량에 비해 오존생성량이 상대적으로 작아지게 된다. 또한 오존은 저온에서 잘 생기므로 전해질 수용액을 전극으로 사용하게 되면 방전 중의 열을 효과적으로 냉각시켜 줄 수 있으므로 오존의 생성 속도가 증가한다.

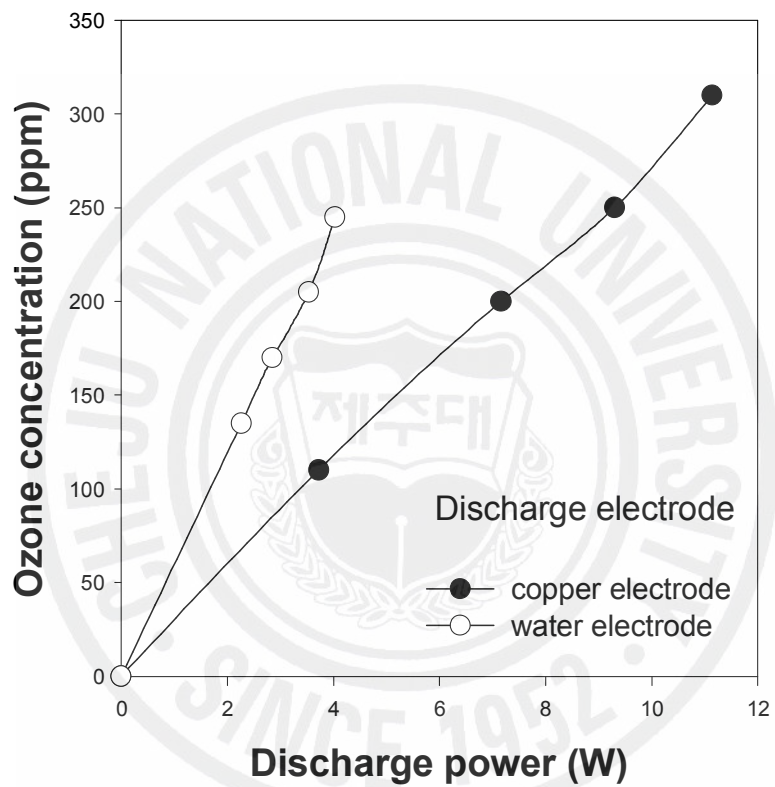


Fig. 6 Ozone concentration vs. discharge power (Case 1 & 2).

Fig. 7은 Fig. 2의 방전 전극 물질로 구리봉 또는 전해질 수용액을 사용하여 얻어진 결과로서, 방전전력과 오존농도 사이의 관계를 도시한 것이다. 접지전극으로는 위에서와 마찬가지로 폐수를 사용하였고, 오존의 생성을 위해 주입한 공기의 유량은 6 L/min였다. 그림과 같이 오존의 발생량은 방전전력이 증가함에 따라서 증가하는 것을 볼 수 있다. 전해질 수용액 전극과 구리전극의 오존 생성 농도를 같은 방전 전력 4(W)에서 비교해 보았을 때, 구리전극은 90 ppm이며 물 전극은 130 ppm이었다. 다른 전력에서도 마찬가지로 물 전극이 구리 전극에 비해 투입된 에너지 대비 오존생성 농도가 훨씬 높았다. 이 이유는 위에서 설명한 바와 같이 전해질 수용액을 유리관에 채워 전극으로 사용할 경우 유전체 표면과 완벽한 접촉이 일어나고 방전이 글로우 방전 형태로 일어나기 때문으로 해석된다.

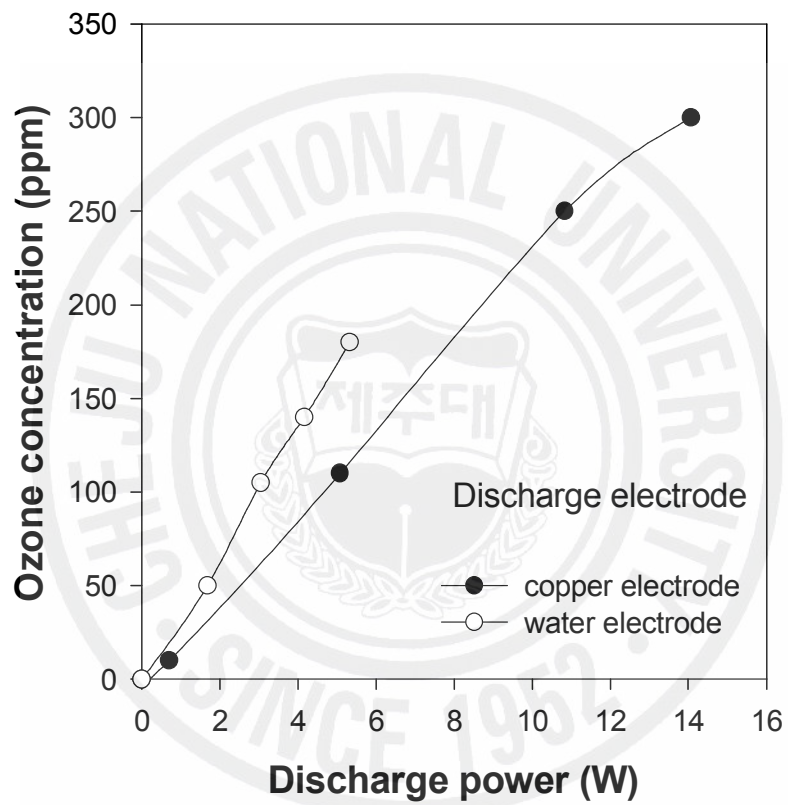


Fig. 7 Ozone concentration vs. discharge power (Case 3 & 4).

Fig. 8은 Fig. 2의 실험장치에서 공기의 유량을 5, 6, 8 L/min로 변화시키며 오존농도를 측정한 결과이다. 방전전극으로 사용한 것은 전해질 수용액이 채워진 유전체관이었다. 그림과 같이 공기의 유량이 클수록 오존농도가 낮아지는데 이는 오존 생성 속도가 동일하더라도 유량이 크면 농도가 낮아지기 때문이다.

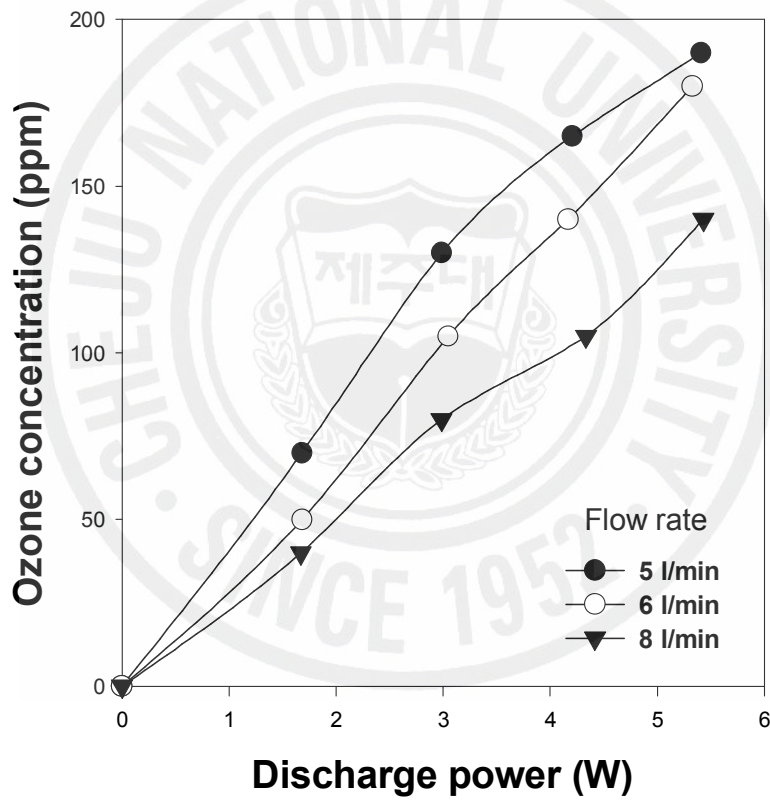


Fig. 8 Effect of flow rate on the concentration of ozone produced in the DBD reactor.

2. DBD 반응기를 이용한 색도저감

Fig. 9는 이산화망간을 촉매로 사용하였을 때 오존 주입에 따른 Acid Red 27 (Amaranth) 수용액의 색도 처리 결과이다. 실험은 공기유량 6 L/min, 온도 20℃, 폐수의 pH 3.2, 전압 27 kV, O₃ 농도 180 ppm에서 수행되었다. 시료는 10 min 간격으로 채취되었으며 총 반응시간은 60 min였다. 촉매인 MnO₂의 사용량은 0-32 g/L로 변화되었다. Acid Red 27의 농도는 521 nm에서의 흡광도를 측정하여 알 수 있었으며, 색도제거율은 100(%)x (초기농도-나중농도)/초기농도로 정의되었다. 이산화망간을 사용하지 않았을 때의 색도 제거율은 30 min 경과 후 66%이며 60 min 경과 후 92%였다. 그러나 이산화망간의 사용량을 증가시키기에 따라 색도 제거율이 점차 증가되어 이산화망간 사용량이 32 g/L일 때 색도 제거율이 각각 77% (30 min 처리)와 96% (60 min 처리)로 높아졌다. 이 실험은 산성 (pH 3.2)에서 수행되었으므로 오존이 폐수 내에서 쉽게 분해되지 못하는 조건이다. 따라서 이산화망간을 사용하지 않았을 때는 Acid Red 27의 주요 분해 경로가 오존에 의한 직접 산화일 것으로 판단된다. 그러나 이산화망간을 사용하게 되면 오존이 빠르게 분해될 수 있는 조건이 되므로 OH 라디칼이 생성될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 OH 라디칼은 오존보다 산화성이 더 높은데, 이산화망간을 사용했을 때 색도 제거율이 증가하는 것은 오존이 분해되어 산화성이 더 높은 OH 라디칼이 생성되었기 때문으로 해석된다.

Fig. 10은 MnO₂ 없이 오존만을 이용하여 얻어진 모사 염색 폐수 처리 결과이다. 이 실험의 변수는 Acid Red 27의 초기 농도였으며, 초기 농도는 25-100 ppm 범위에서 변화되었다. Acid Red 27의 초기 농도가 높을 때 색도 저감에 소요되는 시간이 길어지는 것은 모사 염색 폐수에 주입되는 오존의 농도를 고정하였기 때문이다. 그림과 같이 초기농도 75 ppm 이하에

서는 40 min 경과 후 색도가 90% 이상 저감 되었으며 60 min 경과 후에는 거의 완벽하게 색도가 저감되었다.

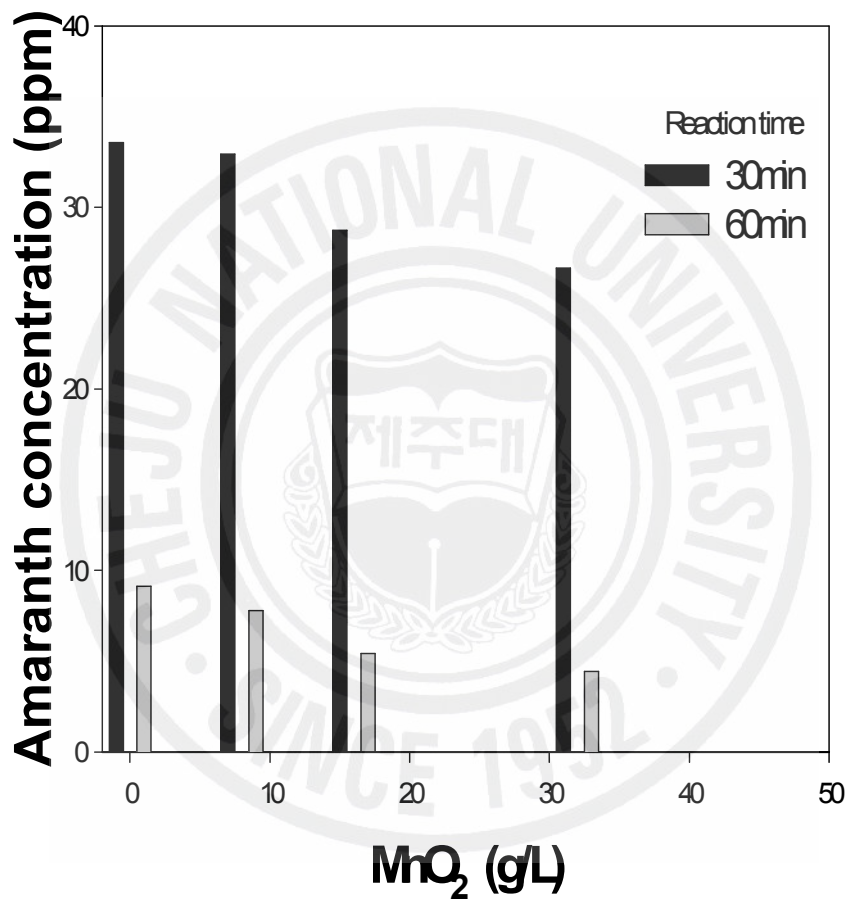


Fig. 9 Effect of the amount of MnO₂ added to the wastewater on the decolorization of the Acid Red 27 solution (air flow rate 6l/min, Amaranth: 100 ppm)

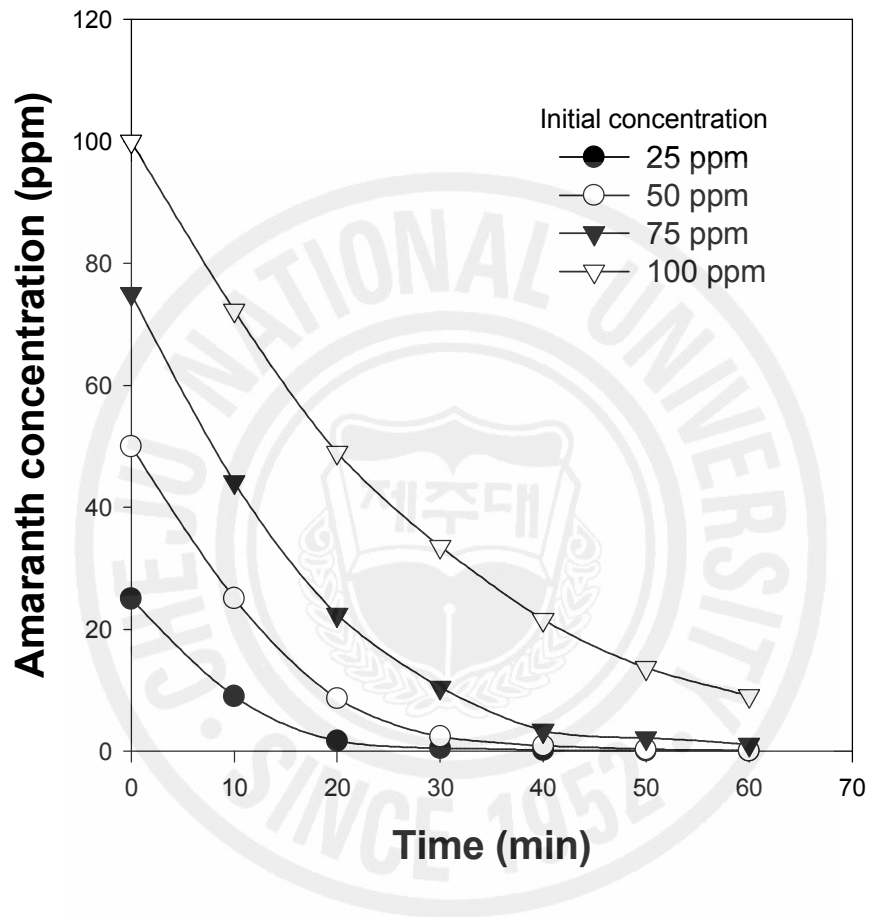


Fig. 10 Effect of the initial concentration of Acid Red 27 on the decolorization (air flow rate: 6l/min, ozone: 180 ppm).

IV. 결론

본 연구에서는 기체 전기방전 공정의 일종인 유전체 배리어 방전 (DBD, dielectric barrer discharge)을 모사 염색 폐수의 색도 저감에 사용하였다. 본 연구에서 사용한 공정의 장점은 오존을 in-situ로 생성하여 바로 폐수처리에 이용할 수 있다는 점이다. DBD 반응기의 오존 생성 효율을 향상시키기 위하여 방전전극으로 전해질 수용액이 담겨진 유전체관을 사용하였는데, 전해질 수용액 전극의 경우가 기존의 금속 (구리) 전극보다 전력 소모량 관점에서 더 효과적이었다. 이 결과는 유전체관과 전해질 수용액 사이의 완벽한 접촉으로 인해 전력손실이 최소화될 수 있었기 때문이다. 또한 전해질 수용액을 전극으로 사용했을 때는 글로우 형태의 방전이 일어나 공급된 전력이 오존생성에 효과적으로 이용될 수 있었다. 결국 같은 양의 오존을 생성하는데 소모되는 전력은 구리 전극의 경우 40% 이상 더 높았다. DBD 반응기에서 발생하는 오존을 이용하여 Acid Red 27 수용액의 색도를 처리할 때, 이산화망간을 촉매로 사용하면 색도제거효율이 증가됨을 확인할 수 있었는데, 이 결과는 오존이 이산화망간에 의해 분해되어 산화성이 더 높은 OH 라디칼이 생성되었기 때문이다. Acid Red 27의 초기농도가 75 ppm 이하였을 때는 오존 만 사용해도 60 min 처리 후에는 색도가 거의 완벽하게 저감될 수 있었다.

참 고 문 헌

- Bubnov, A. G., Burova, E. Y., Grinevich, V. I., Rybkin, V. V., Kim, J.-K., Choi, H.-S., Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **26**, 19-30, 2006.
- Chang, M. B., Kushner, M. J.; Rood, M. J., Gas phase removal of NO from gas streams via dielectric barrier discharges, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 777-781, 1992.
- Gentile, A. C. and Kushner, M. J., Reaction chemistry and optimization of plasma remediation of N_xO_y from gas streams, *J. Appl. Phys.*, **78**, 2074-2085, 1995.
- Glaze, W. H. and Kang, J.-W., 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**, 1573-1580, 1989.
- Grundmann, J., Müller, S., Zahn, R.-J., Treatment of soot by dielectric barrier discharges and ozone, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **25**, 455-466, 1995.
- Kim, Y.-K., Kim, S. A., Lee, S. B., Kim, J.-K., Kang, D.-W., Decomposition of ethylenediaminetetraacetic acid using He-Ar-O₂ dielectric barrier discharge, *Plasma Proc. Polymers*, **2**, 252-255, 2005.
- Kogelschatz, U., Dielectric-barrier discharge: their history, discharge physics, and industrial application, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **23**, 1-46, 2003.

- Lukes, P., Appleton, A. T., and Locke, B. R., Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40**, 60-67, 2004.
- Mok, Y. S., Nam, C. M., Cho, M. H., and Nam, I.-S., Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by nonthermal plasma discharge processes, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **30**, 408-416, 2002.
- Oda, T., Takahashi, T., and Yamaji, K., Decomposition of dilute trichloroethylene by nonthermal plasma processing-gas flow rate, catalyst and ozone effect, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40**, 430-436, 2004.
- Robinson, J. A., Bergougnou, M. A., Cairns, W. L., Castle, G. S. P., Inculet, I. I., 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**, 68-75, 2000.
- Snyder, H. R. and Anderson, G. K., Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier discharge decomposition of chlorobenzene, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1695-1699, 1998.
- Staelin, J. M. and Hoigne, J., Decomposition of ozone in the presence of organic solutes actions as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 120-126, 1985.
- Sun, W., Pashaie, B., and Dhali, S. K., Non-thermal plasma remediation of SO₂/NO using a dielectric-barrier discharge, *J. Appl. Phys.*, **79**, 3438-3444, 1996.
- Takaki, K., Jani, M. A., and Fujiwara, T., Removal of nitric oxide in flue gas by multipoint-to-plane dielectric barrier discharge, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **27**, 1137-1145, 1999.

감사의 글

이 자리에 설 수 있도록 최고가 아니더라도 최선을 다하는 법을 가르쳐 주셨던 문채한 선생님의 모습이 떠오릅니다. 저는 달려온 지금 이 시간을 사랑하고 싶습니다.

본 논문이 있기까지 저를 아껴주신 모든 분들께 깊이 감사드리며 고마움을 전하고 싶습니다. 2년 반이라는 시간동안 제가 더욱 성장 할 수 있도록 도와 주시고 학교생활에 충실 할 수 있게 도와주신 김진구 회장님, 김학태 사장님께 깊이 감사드립니다. 이 자리에 있기까지 도움을 주신 목영선 교수님께 머리숙여 깊이 감사드립니다. 그리고 저에게 관심을 아끼지 않으신 이상백 교수님, 이호원 교수님, 김민찬 교수님, 현영진 교수님 다시 한번 머리숙여 깊이 감사드립니다. 저는 교수님들께 부끄럽지 않은 제자가 되도록 하겠으며 지역 사회의 일꾼이 되도록 열심히 노력하겠습니다.

대학원생활에 많은 도움을 주셨고 함께 의지할 수 있었고 잊을 수 없는 것은 실험과 연구과정에서 자기 일처럼 밤샘을 하면서 도움을 준 조진오에게도 진심으로 고마움을 전합니다.

어릴 적 저에게 “부지런 하라”라고 입이 닳도록 말씀하셨던 존경하는 아버님과 그 곁에서 늘 지켜봐 주시는 어머님에게도 깊이 감사드리며, 여기까지 사랑하는 내 아내 고은실씨, 그리고 하늘나라에서 지켜봐 주시는 장인어른과 장모님도 함께하고 싶습니다.

2006년 12월 김 병 남