

2006年 2월
博士學位論文

電子酸化工程을 利用한
畜産廢水處理에 관한 研究

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 鉉 中

電子酸化工程을 利用한
畜産廢水處理에 관한 研究

*A Study on Swine Wastewater Treatment
by Electron Oxidation Process*

2006年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 鉉 中

電子酸化工程을 利用한
畜産廢水處理에 관한 研究

指導教授 李 性 淇

이 論文을 工學博士學位 申請論文으로 提出함.

2005年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 鉉 中

金鉉中의 博士學位論文을 認准함.

審査委員長 朝鮮大學校 教授 申 大 允

審査委員 光州大學校 教授 柳 泰 鍾

審査委員 朝鮮大學校 教授 崔 炯 一

審査委員 湖南大學校 教授 宋 昌 洙

審査委員 朝鮮大學校 教授 李 性 淇

2005年 12月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of Tables	v
List of Figures	vi
List of Photos	x
Abstract	xi
1. 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 내용	3
2. 이론적 고찰	5
2.1 고전압 전자 방전	5
2.1.1 코로나 방전	5
2.1.2 스트리머	8
2.1.3 플라즈마	10
2.2 동력학적 모델	12
2.2.1 반응속도론	12
2.2.2 고전압 펄스코로나 방전의 동력학적 모델	13
2.2.3 라디칼의 연쇄반응	14
2.2.4 과산화수소 생성량	18

2.3 수화전자	19
2.3.1 수화전자 정의	19
2.3.2 수화전자 반응	20
2.4 오존	23
2.4.1 오존산화 공정	23
2.4.2 폐수처리 적용	26
2.5 전자산화 공정	29
2.5.1 전자발생장치	33
2.5.1.1 단일음극 전자발생장치	33
2.5.1.2 고전압 펄스코로나 전자발생장치	33
2.5.2 전자기 파동 발생장치	36
3. 실험장치 및 실험방법	39
3.1 회분식 실험장치	39
3.1.1 단일음극전자발생장치	39
3.1.2 고전압 펄스코로나 전자발생장치	41
3.1.3 전자발생장치 및 전자기 파동발생장치 조합장치	43
3.2 연속식 실험장치	44
3.3 실험재료	46
3.3.1 폐놀의 특성	46
3.3.2 실험폐수	47

3.4 회분식 실험방법	49
3.4.1 단일음극전자발생장치	49
3.4.2 고전압 펄스코로나 전자발생장치	49
3.4.3 전자발생장치 및 전자기 과동발생장치 조합	50
3.5 연속식 실험방법	51
3.6 분석방법	56
4. 결과 및 고찰	58
4.1 회분식 단일음극전자발생장치 실험	58
4.1.1 페놀 분해실험	58
4.1.2 초기농도에 따른 페놀 분해	60
4.1.3 단일음극 전자발생장치 실험결과	61
4.2 회분식 고전압 펄스코로나 전자발생장치 실험	62
4.2.1 페놀 및 증류수의 반응특성	62
4.2.1.1 pH변화	62
4.2.1.2 과산화수소 생성량 측정	63
4.2.1.3 페놀의 전기전도도 및 산화환원전위 변화	64
4.2.1.4 증류수의 전기전도도 및 산화환원전위 변화	65
4.2.2 페놀의 반응부산물	66
4.2.3 페놀의 분해경로	69
4.2.4 페놀 분해실험	70
4.2.5 초기농도에 따른 페놀 분해	72
4.2.6 제거율 기여도	73

4.3 회분식 전자발생장치 및 전자기 파동발생장치 조합 실험	77
4.3.1 pH, 전기전도도 및 탁도	77
4.3.2 유기물 제거율	81
4.3.3 영양염류 제거율	84
4.4 연속식 전자산화공정의 Pilot plant 실험	88
4.4.1 유입농도 및 유입과 처리유량	88
4.4.2 반응조별 평균온도	90
4.4.3 BOD 제거율 및 반응조별 농도	92
4.4.4 COD _{Mn} 제거율 및 반응조별 농도	94
4.4.5 TSS 제거율 및 반응조별 농도	97
4.4.6 T-N 제거율 및 반응조별 농도	99
4.4.7 T-P 제거율 및 반응조별 농도	102
4.4.8 산화조의 항목별 제거율 비교	104
4.4.9 물질수지	105
5. 결론	106
<i>Reference</i>	110
<i>Appendix</i>	119

LIST OF TABLES

Table 2-1. Hydroxyl radicals reaction with various organic compounds ..	17
Table 2-2. The formation rate of hydrated electron	21
Table 2-3. The comparison with ozone and oxygen in character	23
Table 2-4. Half-life of ozone in air and water at different temperatures	24
Table 2-5. Result of ozone oxidation in the field by a batch reactor	27
Table 2-6. The oxidation potentials of common oxidants	31
Table 3-1. The components of sample wastewater	48
Table 3-2. Characteristics of swine wastewater in pilot plant	48
Table 3-3. The equipment of oxidization tank in pilot plant	53
Table 3-4. The equipment of activation tank in pilot plant	54
Table 3-5. Operational condition of pilot plant	55
Table 3-6. The operational condition of GC/M Analytical for phenol	57
Table 3-7. Analytical item and methods for experiment	57
Table 4-1. The substance GC chromatogram for phenol solution in 3hr	67
Table 4-2. Hydroxyl radicals reaction with various Scavenger	75
Table 4-3. Variations of T-N concentration in each reactor according to operating time	102

LIST OF FIGURES

Fig. 2-1. Schematic of type of positive and negative corona discharge according to raising the voltage	6
Fig. 2-2. The method of pin-plate electrode and ground electrode	7
Fig. 2-3. Ionization of neutral molecule.	9
Fig. 2-4. Electron avalanche and streamer growth.	10
Fig. 2-5. A process of radicals formation	30
Fig. 2-6. Single cathode discharge structure electron generating device	34
Fig. 2-7. The density of electron SCDS and HPC electron generating device	35
Fig. 2-8. The density of electron SCDS and HPC electron generating device according to distance.	36
Fig. 2-9. The line of electromagnetic wave	37
Fig. 3-1. The schematic of high-voltage pulse corona electron generating device	42
Fig. 3-2. Schematic diagrams of electron oxidation process in pilot plant	52
Fig. 4-1. The area of phenol in HPLC according to numbers	59
Fig. 4-2. The removal rate of phenol according to single cathode discharge structure electron generating device number	59
Fig. 4-3. The removal rate of phenol according to initial concentration ..	60
Fig. 4-4. Variations of pH in distilled water and phenol according to discharge time	62

Fig. 4-5. Plots of conc. of H ₂ O ₂ in discharge time for distilled water and phenol	63
Fig. 4-6. The variations of conductivity and ORP in phenol according to discharge time	64
Fig. 4-7. The variations of conductivity and ORP in distilled water according to discharge time	65
Fig. 4-8. GC chromatogram for phenol solution	66
Fig. 4-9. GC chromatogram for phenol solution in 3hr	67
Fig. 4-10. GC/MS chromatogram for by products in 3hr	68
Fig. 4-11. The process of decomposition to phenol by OH radical	69
Fig. 4-12. The area of phenol in high-voltage pulse corona electron generating device and only air	71
Fig. 4-13. The removal rate of phenol in high-voltage pulse corona electron generating device and only air	71
Fig. 4-14. Phenol removal rate of synthetic wastewater according to initial concentration	73
Fig. 4-15. The removal efficiency of the use OH radicals scavenger according to discharge time	75
Fig. 4-16. The removal efficiency of the high-voltage pulse corona electron generating device according to discharge time	76
Fig. 4-17. Variations of pH according to discharge time	78
Fig. 4-18. Variations of conductivity according to discharge time	79
Fig. 4-19. Variations of turbidity according to discharge time	80
Fig. 4-20. COD Removal efficiency of according to discharge time	82

Fig. 4-21. Swine wastewater removal rate of COD_{Mn} according to initial concentration	83
Fig. 4-22. The comparison of COD_{Mn} and COD_{Cr} according to operating time	83
Fig. 4-23. T-N Removal efficiency of according to discharge time ..	85
Fig. 4-24. The transition of the residual concentration of T-N, NH_3-N , NO_2-N and NO_3-N according to discharge time	85
Fig. 4-25. T-P Removal efficiency of according to discharge time ..	87
Fig. 4-26. The transition of the residual concentration of T-P and PO_4-P according to discharge time	87
Fig. 4-27. Variations of BOD, COD and SS concentration in influent	89
Fig. 4-28. Variations of T-N and T-P concentration in influent	89
Fig. 4-29. Variations of temperature in each reactor according to operating time	91
Fig. 4-30. BOD removal efficiency of according to operating time	93
Fig. 4-31. Variations of BOD concentration in each reactor according to operating time	93
Fig. 4-32. COD_{Mn} removal efficiency of according to operating time	95
Fig. 4-33. Variations of COD_{Mn} concentration in each reactor according to operating time	95
Fig. 4-34. Average COD_{Mn} concentration and average removal efficiency in each reactor according to operating time	96
Fig. 4-35. TSS Removal efficiency of according to operating time ..	97

Fig. 4-36. Variations of TSS concentration in each reactor according to operating time	98
Fig. 4-37. T-N removal efficiency of according to operating time ..	100
Fig. 4-38. Average T-N concentration efficiency in each reactor	101
Fig. 4-39. Variations of T-N concentration in each reactor according to operating time	101
Fig. 4-40. T-P removal efficiency of according to operating time	103
Fig. 4-41. Variations of T-P concentration in each reactor according to operating time	103
Fig. 4-42. Variations of pollutant removal efficiency in each reactor according to operating time	104
Fig. 4-43. The mass balance in pilot plant	105

LIST OF PHOTOS

Photo. 1. The photograph of corona discharge in water	7
Photo. 2. The photograph of single cathode discharge structure electron generating device	39
Photo. 3. The photograph of SCDS electron generating device(2 ℓ) ..	40
Photo. 4. The photograph of SCDS electron generating device according to each number	40
Photo. 5. The photograph of high-voltage pulse corona electron generating device	41
Photo. 6. The photograph of ground electrode in high-voltage pulse corona electron generating device	42
Photo. 7. The photograph of electromagnetic wave device	43
Photo. 8. The experiment of electron generating device and electromagnetic wave device(batch)	43
Photo. 9. The photograph of pilot plant	44
Photo. 10. The photograph of pilot plant in oxidization tank	45

ABSTRACT

A Study on Swine Wastewater Treatment by Electron Oxidation Process

Hyun Jung Kim

Advisor : Prof. Seong Key Lee, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

The test of the single cathode discharge structure or high-voltage pulse corona electron generating device as batch-type one, the test combining the electron generating device with the electromagnetic wave generating device, the continuous test of pilot plant operation obtained the following results.

1. Batch-type single cathode discharge structure electron generating device test

1) As for disintegration of phenol depending on the number of single cathode discharge structure electron generating devices, the more devices, the higher removal efficiency.

Major mechanisms of the disintegration included oxidation caused by ozones and OH radicals generated by high-voltage discharge in the atmosphere and reduction decomposition of hydrated electrons.

2. Batch-type high-voltage pulse corona electron generating device test

1) Distilled water and the aqueous solution of phenol decreased in pH from 8.46 to 6.40 and from 7.97 to 3.90, respectively. The decrease of pH in distilled water resulted from generation of hydrogen peroxide; it is assumed that the remarkable decrease of pH in the aqueous solution of phenol was influenced by organic acids as oxidation by-products of phenol, including muconic acids and o-benzoquinone.

2) By-products of the aqueous solution of phenol contained 29.24min O-Benzoquinone and 63.44min muconic acids.

Since these are identical to oxidation intermediates of phenol, which were generated during the advanced oxidation process based on ultrasonic waves, it was predicted that main oxidizing agents leading disintegration of phenol through the discharge of high-voltage pulse corona were OH radicals.

3) The disintegration test in the aqueous solution of phenol demonstrated that removal efficiency was 3 times higher with both air and excitation electrons injected than with only air injected.

This is because 5ppm ozones, 28,883,400ion hydrated electrons, and OH radicals generated from the electron generating device using the discharge of high-voltage pulse corona are involved in phenol removal.

4) As for the removal rate by initial concentration of the aqueous solution of phenol, the higher initial concentration, the higher reaction efficiency, probably because a great amount of excitation (hydrated) electrons, ozones, and OH radicals generated from the electron

generating device more frequently get contact with the high-concentration aqueous solution of phenol.

5) Of 77% removal efficiency, OH radicals (40%) made the greatest contribution to the removal rate, followed by oxidation power caused by ozones (20%) and hydrated electrons (12%). The remaining 5 percent might be explained by the effects of thermal energy resulting from reactions among radicals ($H \cdot$, $O \cdot$, HO_2 , $O_2^- \cdot$) generated during the discharge of high-voltage corona.

3. Batch-type electron generating device and electromagnetic wave device combination test

1) Both synthetic and swine samples showed a gently rising curve for the value of conductivity because ionic compounds are created during the process of generating various ionic matters through the discharge of high-voltage pulse corona and decomposing high-concentration organic matters.

2) It took one or two days to decompose synthetic wastewater composed of COD 60ppm; the removal rate for 60 ℓ, 80 ℓ, and 100 ℓ swine samples was 72.8 percent, 48.8 percent, and 44.6 percent, respectively.

3) The T-N removal rate for synthetic wastewater was 24.7 percent while the removal rate for 60 ℓ to 100 ℓ swine samples all was 10 to 12 percent. This is because ammonia nitrogen was directly stripped due to air supplied in 35L/min and to the wastewater temperature of

28°C to 30°C and because ammonia was changed into N₂ through reaction with OH radicals and stripped into the atmosphere.

4) The T-P removal rate for synthetic wastewater was 3.3 percent while the removal rate for 60 ℓ to 100 ℓ swine samples all was 2.5 to 2.9 percent. The removal rate of a little phosphorus from a swine sample can be explained by generation of insoluble deposits through reaction between phosphorus and calcium as solid matter depending on swine alkalinity.

4. Continuous pilot plant test

The average concentration of swine wastewater used to operate pilot plant was 10,971ppm for TBOD, 4,486ppm for COD_{Mn}, 7,540ppm for SS, 2,432ppm for T-N, and 242ppm for T-P; on these conditions, it was operated through the electron oxidation process, consequently obtaining the following results.

The removal efficiency for BOD, COD, SS, T-N, and T-P all was over 95 percent; the average removal rate for BOD (82.1%) was highest, followed by COD (44.3%), T-N (37.3%), and T-P (30.1%), with SS increased by 4.8 percent as compared with raw water concentration.

The removal rate for T-N was 59.9 percent in the primary sediment, 68.3 percent in an activation tank, and 84.35 percent in the secondary sediment.

1. 서론

1.1 연구 배경

지구적 환경위기의 가속화와 삶의 질에 대한 추구는 환경문제에 대한 사회적 대응을 보다 체계적으로 할 것을 요구하고 있다. 우리나라는 경제 성장, 인구증가, 생활수준의 향상으로 물 수요가 빠른 속도로 증가하여 수자원의 양적 확대를 위한 노력이 계속되고 있다. 그러나 물 공급의 확대를 위한 국내 수자원의 개발은 댐 건설 적지의 부족, 건설에 따른 생태계 파괴에 대한 우려로 거의 한계에 도달하고 있다.

축산분뇨는 현재까지도 경제적이고 효율적인 처리방법을 찾기가 힘든 형편이다. 축산폐수는 점오염원으로서 축산폐수처리장에서 처리되는 동시에 소규모의 축산농가 등에서 미처리되어 방류되는 비점오염원이기도 하다. 수질은 고농도의 유기물과 질소, 인 등의 영양물질이 다량 함유되어 있으며 난분해성뿐만 아니라 복합물질로 이루어져 있다.

또한 발생량에 비하여 오염 부하량이 매우 높기 때문에 방류수 수질기준에 적합한 처리를 하여도 최종 방류수에 함유된 미량의 유기물, 질소, 인, 무기염류, 및 색소 성분 등이 하천의 부영양화를 초래하며 악취 및 해충의 피해 등으로 인하여 쾌적한 생활환경을 해치는 요인이 되고 있다.

우리나라 축산농가는 대부분 규모가 영세하고 농업 외 부업으로 운영되고 있으며 축산폐수 발생원이 전국에 걸쳐 산재하고 있기 때문에 효율적인 처리가 어려운 실정이다¹⁾.

따라서 정부에서는 축산폐수의 적정관리를 위해 1981년부터 환경보전법에서 대규모 축산시설을 축산폐수 배출시설로 규제하였고, 1987년부터는 폐기물관리법을 제정하여 중규모축산시설에 대하여도 축산폐수정화시설을

설치토록 의무화하였으며 1991년에는 "오수·분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률"로 일원화, 1994년 개정을 통해 축산폐수 관련법규를 강화해 가고 있으나 국내 축산업의 영세성으로 처리시설의 설치율이 낮아 실질적인 오염저감효과는 크지 않은 실정이다.

축산폐수의 처리방법에는 생물학적 처리방법, 물리·화학적 처리방법이 있으며²⁾ 현장에서 적용되고 있는 처리방법은 주로 생물학적 처리방법인 활성슬러지 공법이다. 이 공법은 축산폐수처리에 적용시 sludge bulking 문제와 폭기조 내의 거품문제 그리고 슬러지 침전성 불량 등이 자주 발생해 대규모 처리장에서나 가능하다. 물리·화학적 처리방법 역시 다량의 약품처리에 의한 비경제성과 응집을 통해 생성된 다량의 슬러지 처리문제 그리고 잔류 약품처리에 의한 2차 오염문제를 일으키고 있다.

국내에서 운전 중인 축산폐수처리장은 대부분이 하천주변에 있는 경우가 많아 방류수를 하천에 직접 방류하고 있어 이에 따른 많은 문제점이 여러 곳에서 야기되고 있는 실정이며^{3,4)} 생물학적인 처리방법의 한계점을 보이고 있다.

축산폐수와 같은 난분해성 폐수의 처리를 위해 고급 산화법을 이용한 물리·화학적 처리방법이 선진국에서 실용화되어 있으며 이러한 핵심기술을 확보하여 국제무역질서의 우위를 확보하려는 경향도 있다.

국제적으로 각 나라들도 환경산업이 국가의 경쟁력이 될 수 있도록 정책에 반영하는 가운데 고급 환경기술의 개발과 발전에 많은 관심과 투자를 아끼지 않고 있다. 그 중에 부지 소요면적이 작고 계절 및 2차 발생오염에 문제가 없는 청정공법중의 하나인 코로나 방전을 수 처리에 적용하는 연구들이 최근에 활발하게 수행되고 있는 추세이다.

1.2 연구 내용

고급산화법(Advanced oxidation process, AOP)이란 화학 처리법의 산화력을 증가시키기 위해 몇 가지 단위공정을 조합하여 처리하는 방법으로 산화공정에서 사용되는 일반 산화제보다 훨씬 강력한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 수중에 생성시켜 수중 오염물질인 유기물과 난분해성 물질을 산화 처리하는 진보된 화학 처리법이다^{5,6,7)}.

국내에 보급된 고급산화법의 종류는 펜톤 산화법(Fenton oxidation),⁸⁾ 오존 산화법(Ozone oxidation),⁹⁾ 광촉매 산화법(Photocatalytic oxidation),¹⁰⁾ 전자빔 산화법(Electronic beam oxidation),¹¹⁾ 초음파를 이용한 산화법(Ultrasonic irradiation oxidation),¹²⁾ 등이 있다. 그러나, 각각의 공법 나름대로의 성능을 가지는 데 비해 단점 또한 많이 지적되어 있다^{13,14)}. 펜톤 산화법은 다량의 슬러지가 발생하여 처리에 장애가 되며, 오존 산화법은 오존발생기의 설치 및 전력비가 비싸다. 광촉매 산화법은 자외선 램프의 강도특성 및 연속 운전을 위한 다량의 촉매 필요, 촉매 재 사용시 손실의 발생 등 단점이 있다. 전자빔 및 초음파 산화법은 고가의 설치비와 다량의 폐수처리에는 부적합 하는 단점 등이 있다.

고급 산화법 들은 유기물의 제거가 완벽하지 못해서 생물학적 처리법의 전처리 또는 일부 공정으로 활용될 수밖에 없고 고농도 유기물 함유 폐수 처리에는 한계가 있는 단점이 있다. 이러한 단점을 최대한 극복하고 유기물 및 난분해성 물질을 완벽히 처리할 수 있는 기술의 개발은 급속한 산업화에 따라 급격히 악화되어가고 있는 수자원의 보호를 위해 필수적인 연구과제이다.

전자산화공정(Electronic oxidation process 이하 EOP공정)은 고전압 펄스 코로나 방전¹⁵⁾에 의해 형성된 산화력이 강한 OH 라디칼을 포함한 H·, O·, ·HO₂, O₂⁻· 형태의 라디칼과 활성화된 전자¹⁶⁾의 이성체인 수화전자 그리고 10KV 이상의 고전압 방전 중에 생성되는 오존 및 음이온¹⁷⁾ 등을 공기와 함께 전기장과 자기장에¹⁸⁾ 의해, + 및 - 전극이 60회/sec 속도로 변하게 제작된 전자기과동¹⁹⁾ 영역권내로 버블링 시켜 COD, BOD, SS 및 질소산화물과 난분해성 물질들을 처리할 수 있는 폐수처리방법이다.

고급 산화법에 대한 관심이 증가하고 있는 상황에서 라디칼과 오존 그리고 수화전자를 이용하는 전자산화공정이 난분해성 물질처리에 대안이 될 수 있을 것으로 보인다. 현재 국내에서 전자산화공정을 적용한 폐수처리 실적은 청정지역인 남제주군 표선면 및 안덕면 매립장 침출수 처리장이 있다.

본 논문에서는 전자산화공정에서 전자발생장치의 두 형태인 단일음극과 고전압 펄스코로나 방식으로 페놀과 증류수를 이용한 회분식 실험을 수행하였다. 또한 고전압 펄스코로나 방식의 전자발생장치와 전자기 과동발생장치를 조합하여 인공폐수 및 축산폐수에 대한 회분식 실험을 행하여 pH, conductivity, turbidity, 유기물과 영양염류 제거효율을 살펴보았다.

이후 현장 적용 가능성을 살펴보기 위한 Pilot plant의 적정운전 조건을 모색하기 위하여 pH, Temperature, BOD, COD, SS, T-N, T-P의 변화 및 제거율을 조사하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 고전압 전자 방전

2.1.1 코로나 방전

방전은 대기압 영역에서 직경이 작은 선이나 날카로운 돌출부 위의 국부적으로 강한 전장에 의하여 발생되며 다른 방전에 비해 상대적으로 전력이 적게 드는 것이 특징이다. 대기압 조건에서 코로나 방전을 통해 라디칼과 이온, 자유전자를 발생시키기 위해서는 고전압의 전극이 필요하다²⁰⁾. 코로나 방전은 극성 및 전극에 가해진 전압조건에 따라 분류할 수 있으며 Fig. 2-1에는 다양한 코로나 방전의 종류를 제시하였다.

코로나 방전에는 크게 양극 코로나(Positive Corona) 및 음극 코로나(Negative Corona)로 구분된다.

양극 코로나(Positive Corona)는 과열형 펄스 코로나(Burst Pulse Corona)에서 시작하여 인가전압이 증가함에 따라 스트리머 코로나(Streamer Corona), 글로우 코로나(Glow Corona), 스파크 방전(Spark Discharge)으로 변화된다.

음극 코로나(Negative Corona)는 같은 형상의 전극에서 트리켈 펄스 코로나(Trichel Pulse Corona)에서 시작하여 비펄스 코로나(Pulseless Corona), 스파크 방전으로 변화된다.

양극 코로나는 주로 광전리(Photoionization)에 의해 전파되며 음극 코로나는 주로 가스 분자의 충격 전리(Impact Ionization)에 의해 전파된다.

양극 코로나는 반응기 전체에 걸쳐서 플라즈마가 발생되며 음극 코로나 반응은 반응기 내부 공간의 강한 전장이 존재하는 전극 근방의 좁은 영역에서 플라즈마가 발생된다.

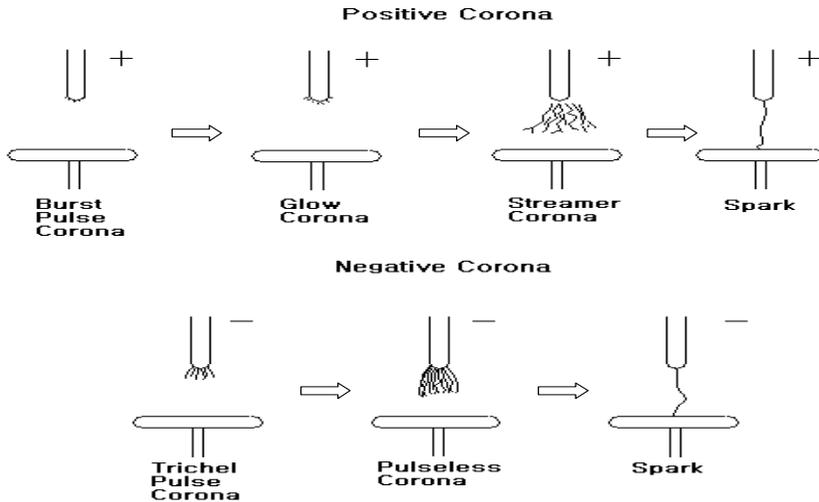


Fig. 2-1. Schematic of type of positive and negative corona discharge according to raising the voltage.

코로나는 전압이 증가하면 종국에 가서는 스파크가 발생하여 기기 손상에 이르게 된다.

양극 코로나는 음극 코로나에 비해 공간적으로 확장되기 쉬우며, 스파크로 이행될 가능성이 높다. 따라서, 스파크 발생을 피하고, 다량의 라디칼과 자유전자가 발생하는 음극 코로나 방식이 산업용 기기에서 많이 사용되고 있다. Photo. 1에 수중코로나 방전 모습을 나타내었다.

자유전자 및 음이온을 발생하는 방법을 전원장치의 종류에 따라 분류하면, 펄스전원을 사용하는 방법, 교류전원을 이용하는 방법, 직류전원을 이용하는 방법 등이 있다. 펄스전원을 이용할 경우 발생장치는 Fig. 2-2와 같으며 이 장치의 구성은 방전핀과 접지부(Ground electrode)로 구성되어 있다. 이 방식은 구조가 간단하며 압력손실이 없어 교류전원에 비해 많은 전자와 이온이 발생하는 장점을 가지고 있다.

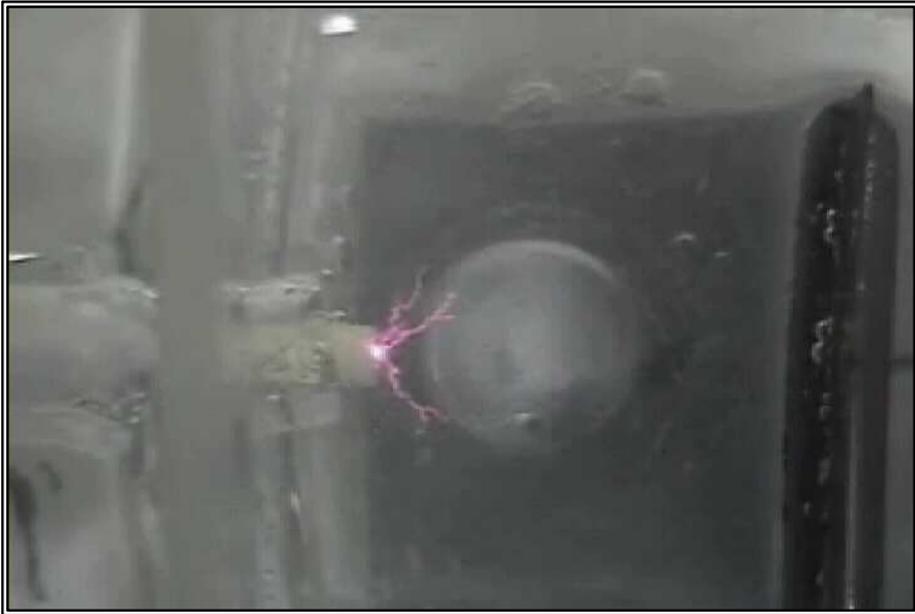


Photo. 1. The photograph of corona discharge in water.

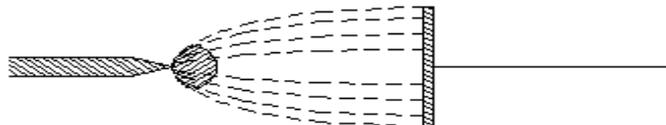


Fig. 2-2. The method of pin-plate electrode and ground electrode.

음극(Negative), 양극(Positive) 펄스 코로나 방전의 특성과 세기를 분석하고 효율적인 플라즈마 반응기 구조설계에 관한 연구가 발표되었으며²¹⁾ 현장 적용을 위한 시스템의 최적 변수를 찾는 노력이 활발하게 진행되고 있다.

수중에서 음극코로나 방전시에 $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\cdot\text{HO}_2$, O_2^- 의 라디칼이 생성되어 난분해성 유기물질의 제거나 박테리아의 사멸 등에 중요한 역할을 한다²²⁾.

수중코로나 방전을 이용한 유기오염물질의 제거에 관한 연구는 1993년 Sharma²³⁾ 등에 의해 처음 시도되었으며 1990년대 후반에 여러 연구자들에 의해 꾸준히 연구되어 왔다^{24,25,26)}. 이러한 코로나 방전의 수처리 적용에 관한 연구는 폐놀의 산화에 대한 것이 대부분이다^{27,28,29)}.

액체상에서의 방전메커니즘에 대해서는 1950년대부터 두 가지의 견해가 지배적이었다³⁰⁾. 첫째는 전자들과 액체분자들 사이의 충돌이온화(Collisional ionization)로 인한 전자사태(Electron avalanche)이론³¹⁾이며 둘째는 액체상의 방전을 액체분자들의 증기화에 의해 발생한 기포내의 방전현상으로 설명하는 “Bubble mechanism”이론이다.

기체중에서 코로나 방전은 오래전부터 연구되어 왔으며 적용사례도 많다. 전기집진시설, 오존발생기 등이 그 예이다.

코로나 방전을 통한 활성전자를 수중에 투입시켜 유기물을 제거시키는 메커니즘 연구는 최근에 시행되고 있으며, 일부 지하체의 침출수처리에 적용되고 있다.

2.1.2 스트리머

스트리머란 전자와 이온들이 혼합되어 있는 플라즈마 상태로서 전자사태가 일어난 부분의 방전형태가 실처럼 필라멘트 형태를 띠는 현상을 말하며 자연에서 일어나는 대표적인 현상은 번개이다.

스트리머 코로나에 대한 이론은 Raether, Loeb과 Meek³²⁾ 등에 의하여 제창되어 Raether가 실험적으로 확인하였다. 이 이론은 전자사태(Electron

avalanche)에 의하여 만들어진 전자 또는 양이온 집단에 의해 전하가 인가전압 정도가 되면, 전자사태가 스트리머라고 부르는 방전으로 전환하고 스트리머가 자기 전진하여 기체의 절연파괴를 일으킨다는 것이다.

전극 사이의 전위차가 코로나 개시 전기장(electric fields)에 다르면 기체내의 전자들이 전기장에 의해 운동 에너지를 받아서 중성 기체분자들과 충돌한다. 이러한 순간에 전자는 중성 분자에 에너지를 전달하여 Fig. 2-3과 같이 중성 분자의 전자를 이탈시킨다. 또 다시 이 전자와 중성 분자에서 이탈된 전자인 2개의 자유 전자가 중성 기체 분자들과 각각 충돌하여 새로운 전자를 만들 때까지 가속될 것이고, 중성분자들과 각각 충돌하여 2개의 새로운 전자가 다시 생겨서 모두 4개의 자유전자가 된다.

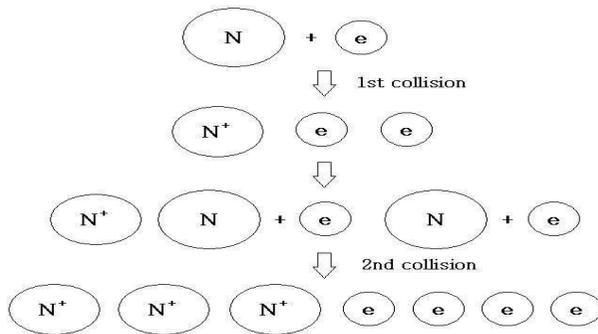


Fig. 2-3. Ionization of neutral molecule.

각각의 자유 전자가 수천 개의 자유 전자를 만들 때까지 매우 급속하게 이와 같은 과정이 진행되는데 이러한 증식 과정을 전자사태라 한다. 스트리머가 형성되면 스트리머 선단에 생기는 전자사태가 Fig. 2-4와 같이 차례로 원래의 스트리머와 결합하여 성장하고 절연 파괴에 이른다³³⁾.

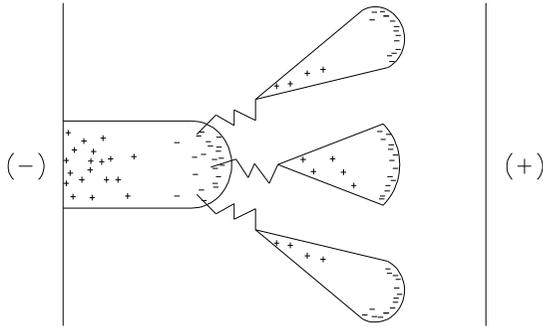


Fig. 2-4. Electron avalanche and streamer growth.

2.1.3 플라즈마

플라즈마란 소위 '제4의 물질상태'라고 알려져 있으며, 우주의 99%가 플라즈마 상태로 이루어져 있다는 사실 또한 이미 잘 알려져 있다.

물질 중 가장 낮은 에너지 상태는 고체이다. 이것이 열 에너지를 받아서 차츰 액체로 되고 그 다음에는 기체로 전이를 일으킨다. 이 기체에 계속 열을 가하여 주어 섭씨 수 천도가 되면 기체분자는 원자로 해리되고 또다시 전자와 양 전하를 가진 이온으로 전리된다. 이와 같이 고온에서 전자와 이온으로 분리된 기체로서 그 전리도가 남은 중성원자에 비해 상당히 높으면서도 전체적으로는 음과 양의 전하수가 거의 같아서 중성을 띠고 있는 기체를 플라즈마라고 부른다.

플라즈마는 하전 입자들을 전기장으로 쉽게 제어할 수 있기 때문에 선택적 조절 능력이 뛰어나고 고 에너지의 입자들로 이루어져 있기 때문에 매우 높은 반응성을 갖고 있다. 또한 고 에너지의 전자가 포함되어 있기 때문에 매우 높은 활성화 능력을 갖고 있다.

폐수시료에 고압을 가하여 전기방전시킬 경우, 발생된 전자가 오염물질 분자와 충돌하여 오염분자의 외곽 전자상태가 변한다. 이에 따라 반응성이 풍부한 화학적 활성종인 라디칼,³⁴⁾ 여기분자, 전기를 띤 원자상태의 N, O, H, 이온 등이 양 또는 음이온으로 하전되어 전기적으로 중성상태의 물질이 되는데, 이를 플라즈마라 한다.

플라즈마는 전자, 이온, 분자의 온도가 모두 높은 고온 열 플라즈마와 전자 온도만 높은 저온 플라즈마로 구분된다. 고온 열플라즈마는 고온을 얻을 수 있어 물질을 용융하는데 활용된다. 저온 플라즈마는 전자의 온도만 높기 때문에 고온을 적용할 수 없는 재료에 적용할 수 있고 장치가 비교적 간단하며, 다양한 화학반응을 야기하므로 개질반응이나 오염물질처리를 효과적으로 할 수 있는 장점이 있다. 일상에서의 고온 열플라즈마는 아크방전을 예로써, 저온 플라즈마는 형광등을 예로 들 수 있다³⁵⁾.

플라즈마 공정은 수처리 분야 보다는 현재는 대기오염물질 특히 배출가스 처리 등에 많이 응용되어 상용화 되고 있으며 상온·상압하에서 VOCs, 악취 및 연소공정에서 배출되는 SO_x, NO_x 등의 가스상 오염물질을 처리할 수 있다. 배출가스 처리등에 사용되는 건식 기술은 PPCP(Pulsed-corona-induced plasma chemical process), SPCP(Surface-discharge induced plasma chemical process), DBD(Dielectric barrier discharge), FPBR(Ferroelectric pellet bed reactor), EBP(Electron beam process) 등 5종류로 크게 구분할 수 있다^{36,37)}.

이중 전자빔(Electron beam process)은 전자들의 흐름이라고 정의되며, 산업용으로 사용하는 전자빔은 전자빔 가속기를 이용하여 발생시킨다. 흔히 사용하는 전자빔은 가속전압이 300~600 KV이며, 전류는 약 10~100 mA이다. 모든 물질은 원자 또는 분자간의 결합으로 구성되어 있으며, 결

합부위에 빠른 속도로 전자를 충돌시키면 분자간의 결합이 끊어져서 새로운 결합이 형성되면서 기존의 물질과는 물리적, 화학적 특성이 다른 물질이 생성된다. 반응기 내에서 N₂, O₂, H₂O 등은 전자빔에 의하여 활성화되어 산화력이 강한 OH, O_x, HO₂, O, N, H 등의 라디칼을 생성시킨다. 특히 수분이 존재할 경우에는 라디칼 중에서도 산화력이 큰 OH 라디칼의 생성이 증가한다.

2.2 동력학적 모델

2.2.1 반응속도론

고급 산화법은 물질이 평형상태에 도달하는 속도와 메커니즘을 연구하는 물리화학의 일부분인 화학반응속도론(Chemical kinetic)에 지배된다.

수중에 전자빔, 고압전자, 자외선 또는 초음파와 같은 에너지를 조사하게 되면, 대상물질과 활발한 반응을 진행하게 된다. 회분식 반응조에서 대상물질[M]의 거동은 다음과 같은 식으로 정의 할 수 있다³⁸⁾.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M] [\text{Radical}]$$

여기서, [M] : 대상물질의 농도, 질량/단위부피

[Radical] : Radical의 농도, 질량/단위부피

k : 반응 속도 상수, 시간⁻¹ · 농도⁻¹

t : 시간

위 식에서 좌항은 대상물질의 거동을 나타내며, k(s⁻¹ · M⁻¹)는 라디칼과 대상물질의 속도상수가 된다. 여기서 k 값은 고립법(혹은 분리법) 등을 이용하여 측정될 수 있다.

2.2.2 고전압 펄스 코로나 방전의 동력학적 모델

고전압 방전을 통한 대상물질의 분해 메커니즘은 방전시 생성되는 라디칼에 의한 반응 및 오존의 산화반응과 수화전자의 환원반응으로 나눌 수 있다. 고전압 방전을 통한 라디칼과 수화전자 및 오존을 수중에 방전하게 되면, 대상물질과 활발한 반응을 진행하게 되며 회분식 반응조에서 대상물질[M]의 거동은 다음과 같다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_D[M] [\text{Radical}] + k_I[M]$$

여기서, [M] : 대상물질의 농도, 질량/단위부피

[Radical] : Radical의 농도, 질량/단위부피

k_D : 반응 속도 상수, 시간⁻¹ · 농도⁻¹

k_I : 수화전자 및 오존의 반응속도 상수, 시간⁻¹

여기서 k_I 는 오존산화법에서는 오존에 의한 직접 산화율이 되고 수화전자에 의한 환원반응에서는 환원반응 속도상수가 된다.

라디칼 반응 중 주된 반응을 $\cdot\text{OH}$ 이라 가정하면

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_D[M] [\cdot\text{OH}] + k_I[M] \text{로 표시할 수가 있다.}$$

일반적으로, OH 라디칼을 정량화하는 방법에는 두 가지가 있다.

우선, OH 라디칼의 생성속도를 측정하는 방법으로써 이를 위해서는 OH 라디칼과 당량으로 반응하여 특정 반응물을 생성하는 화합물을 Probe matter로 선택하여야 한다. 예를 들어, 2-propanol은 OH 라디칼과 당량으로 반응하여 Acetone을 생성하며 또한, Benzene의 경우 OH 라디칼과 당

량으로 반응하여 페놀을 생성한다. 물속에 Probe matter로 선택한 화합물을 과량으로 넣고 일정시간 후에 생성물의 농도를 측정하면 이것이 OH 라디칼의 생성 속도가 된다.

두번째 정상상태(steady-state)의 OH 라디칼 농도를 측정할 수 있으며 정상상태 농도는 수중에 OH 라디칼의 생성과 소멸이 동시에 일어나고 있는 경우 이러한 반응들의 결과로 시스템 내에서 일정하게 유지되는 OH 라디칼의 농도를 말한다. 이는 OH 라디칼과 빠르게 반응하는 화합물을 Probe matter로 선택하는데 주로 pCBA(p-Chlorobenzoic acid)를 사용하며 이 경우 수중에 아주 미량의 pCBA를 주입하고 시간에 따른 농도 변화를 관찰한다. pCBA는 1차 분해를 따르고 그 속도상수로부터 정상상태 OH 라디칼 농도를 측정하는 방법이다.

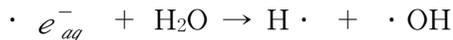
2.2.3 라디칼의 연쇄반응

여러 반응에 있어서 원자 및 자유라디칼과 같은 반응 중간물이 중요한 역할을 한다는 사실이 밝혀졌다. 반응속도의 연구를 위하여 자유라디칼은 하나 또는 그 이상의 비공유 전자쌍을 포함하는 원자 혹은 분자종으로 정의가 가능하다. 단일 라디칼은 하나의 비공유 전자쌍을 포함하지만 기저상태의 산소원자들과 같은 것은 두개의 비공유 전자쌍을 갖는 2중 라디칼이 있다.

일반적으로 라디칼이 관여되는 반응은 몇 단계의 복잡한 연쇄반응을 통하여 진행되며 이들 단계는 서로 경쟁적이며 가변적인 양론관계가 자주 관찰되므로 어느 한 단계가 전체의 반응속도를 결정한다고 말하기는 어렵다. 라디칼 반응 중 어떤 것은 중간물질이 단계적으로 생성되는 순환공정

에서 중간 생성물로 라디칼이 나타나지만 결과적으로 라디칼의 득실은 일어나지 않는다. Kirmer(1963)는 연쇄반응이 보통 다음과 같은 세 가지 단계로 구성된다고 보았다.

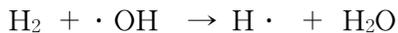
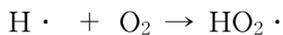
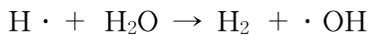
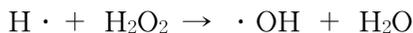
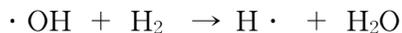
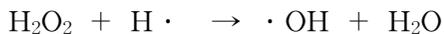
1. 개시(Initiation) : 라디칼이 생성되는 단계



수중에 고압전자를 공기와 함께 조사하게 되면 수중에 있는 물질은 라디칼을 형성하게 된다.

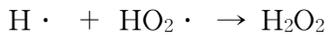
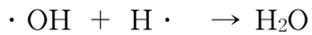
H_2O 는 OH 라디칼과 H 라디칼로 깨어지게 되며, 수중에 포함되어 있는 유기물 등도 라디칼을 형성하게 된다.

2. 전파(Propagation) : 개시단계에서 생성된 라디칼로부터 새로운 라디칼이 생성되는 단계



수중에 생성된 라디칼은 반응산물 혹은 산소 등과 반응하여 HO_2 라디칼과 같은 새로운 라디칼을 형성한다.

3. 종결(Termination) : 라디칼이 소멸되는 단계



생성된 라디칼은 10^{-6} sec이내에 반응에 참여하며 라디칼은 소멸된다.

고급 산화법에서 종결반응이 가장 중요하다. 왜냐하면 유기물이 없을 경우, 라디칼과 라디칼이 반응하여 다시 H_2O 로 되돌아가거나, 라디칼의 축합반응을 통해 H_2O_2 를 생성하지만, 유기물이 있을 때에는 유기물과 반응하여 유기물을 분해시키는 반응이 이 단계에서 일어나기 때문이다.

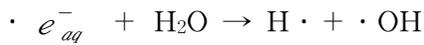
일반적으로 페놀의 분해에 따른 다양한 유기물질의 $\cdot\text{OH}$ 반응은 다음 Table 2-1 과 같다³⁹⁾.

Table 2-1. Hydroxyl radicals reaction with various organic compounds.

Hydroxyl radicals reaction	Rate constant ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)
Phenol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ hydroquinone (k_{20})	$k_1' = k_{20} + k_{21} + k_{22}$ $= 1.85 \times 10^{10}$
Phenol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ catechol (k_{21})	
Phenol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ resorcinol (k_{22})	
hydroquinone + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ pyrogallol (k_{23})	$k_2' = k_{23} + k_{24} + k_{25}$ $= 1.20 \times 10^{11}$
hydroquinone + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ 1,2,4-benzenetriol(k_{24})	
hydroquinone + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ 1,4-benzoquinone(k_{25})	
catechol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ pyrogallol (k_{26})	$k_3' = k_{26} + k_{27} + k_{28}$ $= 1.0 \times 10^{10}$
catechol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ 1,2,4-benzenetriol (k_{27})	
catechol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ 1,4-benzoquinone (k_{28})	
resorcinol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ pyrogallol (k_{29})	$k_4' = k_{29} + k_{30} + k_{31}$ $= 1.0 \times 10^{10}$
resorcinol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ 1,2,4-benzenetriol (k_{30})	
resorcinol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ 1,4-benzoquinone (k_{31})	
1,4-benzoquinone + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ hydrobenzoquinone	$k_{32} = 1.0 \times 10^{10}$
pyrogallol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ products	$k_{33} = 1.0 \times 10^{10}$
1,2,4-benzenetriol + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ products	$k_{34} = 1.0 \times 10^{10}$
hydrobenzoquinone + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ products	$k_{35} = 1.0 \times 10^{10}$

2.2.4 과산화수소 생성량

대기 중에서 생성된 고압전자를 수중에 조사하게 되면 수중에 있는 물질은 라디칼을 형성하게 된다. H_2O 는 $OH\cdot$ 과 $H\cdot$ 로 깨어지게 되며, 수중에 포함되어 있는 유기물 등도 라디칼을 형성하게 된다.



코로나 방전에 의해서 생성된 과산화수소는 수산화라디칼의 중합반응에 의한 것으로써⁴⁰⁾ $\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$ 이 과산화수소를 생성하는 주 반응경로이다. 현재는 $\cdot OH$ 의 농도를 직접 측정할 방법이 없고 단지 수용액상의 과산화수소를 측정을 통하여 $\cdot OH$ 의 생성량을 간접적으로 예측할 수밖에 없다. $\cdot OH$ 이 페놀과 과산화수소에 의해 trap되는 반응은 다음과 같다.



과산화수소의 생성속도는 아래와 같이 나타낼 수 있다⁴¹⁾.

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_2]}{dt} &= K [\cdot OH][\cdot OH] \\ &= K [\cdot OH][Phenol] \\ &= K [\cdot OH][H_2O_2] \end{aligned}$$

첫째항은 과산화수소의 생성에 관여하는 반응이고, 두 번째 항과 세 번째 항은 $\cdot\text{OH}$ 이 페놀과 과산화수소에 의해 trap되는 반응을 의미한다. 따라서 고압전자 방전에서 $\cdot\text{OH}$ 을 trap하는 유기물이 많을수록 과산화수소의 생성속도가 적어지게 되며, 유기물의 양이 적을수록 과산화수소의 생성속도는 증가하게 된다.

2.3 수화전자

2.3.1 수화전자 정의

수화전자(Hydrated electron)는 물속에 있는 전자를 의미하며 수화전자는 물속에서 물 분자에 의해 둘러 싸여 있다.

물은 극성을 띠고 1.8 디바이의 쌍극자 모멘트(Dipole moment)를 갖으며, 또한 물 분자의 전자구조는 닫힌 껍질(Closed shell) 전자구조를 지니는 안정한 분자이다. 따라서 물 분자는 불활성 기체처럼 전자를 수용할 수 없다. 즉 H_2O^- 는 존재하지 않는다.

수화전자는 물에 X-선이나 자외선을 쬐일 때 쉽게 만들어진다. 따라서 햇볕이 강하게 내리 쬐이는 여름날이면 물 1리터당 최대 10^9 개의 전자가 존재할 수 있다⁴²⁾.

수화전자는 반응성이 매우 크기 때문에 세포내에 여러 유기체를 파괴시킬수 있는데 그 결과로 암 및 돌연변이 등을 일으킬 수 있다⁴³⁾.

방사선 생물학에서 보면 방사선이 물과 반응하면 물분자의 결합을 끊고 $\text{H}\cdot$ 와 $\cdot\text{OH}$ 그리고 e_{aq}^- 을 생성한다. 이들 화학종은 재결합하거나 다른 화학종과 반응하여 H_2O_2 와 같은 독성을 지닌 화합물을 구성할 수 있으며 이들이 DNA를 공격하여 DNA나선을 절단할 수 있다.

수 처리에 수화전자를 적용하는 경우는 거의 없으며 이는 통상의 유기물 분해속도가 $\cdot\text{OH}$ 과 비교하여 300배 정도 느리며 그 원인은 전자를 주는 환원반응이 주된 메커니즘이기 때문이다.

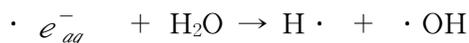
2.3.2 수화전자 반응

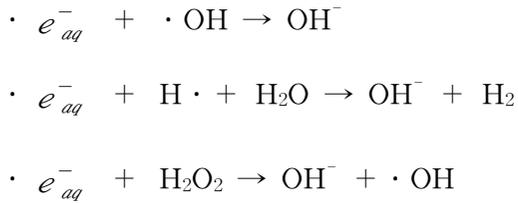
여기된 활성전자의 구성 자체가 전자인 수화전자는 전자를 주는 환원반응을 가지는 강한 환원력을 가진다. 따라서 수화전자에 의한 유기물분해는 환원분해에 의한 분해로 해석할 수가 있다. 강한 산화력을 나타내는 OH 라디칼과는 반대의 힘을 가지고 있다. 물론 $\cdot\text{OH}$ 과 수화전자는 빠른 속도로 반응하여 상쇄되며 이 반응의 속도 상수는 $3 \times 10^{-10} \text{Ms}^{-1}$ 으로 알려져 있다⁴⁴⁾.

그러나 OH 라디칼과 대부분의 유기물과의 2차반응속도 상수도 상당히 높은 편 ($10^{-8} \sim 10^{-9} \text{Ms}^{-1}$)이고 수중 수화전자의 농도보다 유기물의 농도가 훨씬 높다고 여겨지므로 생성된 OH 라디칼은 주로 수중 유기물과 반응한다.

수화전자를 통한 OH 라디칼 생성반응은 몇 가지가 있으며 그중에 대표적인 반응은 수화전자와 H_2O 의 반응 및 과산화수소의 반응 그리고 수화전자와 염소의 반응 등이 있다.

수중코로나 방전을 통한 폐수처리 시 생성된 수화전자들은 아래 반응을 통해 전파(Propagation) 및 종결(Termination)된다.



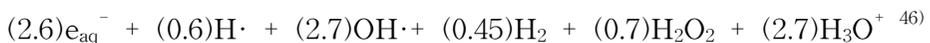
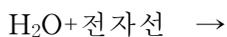


수중 코로나 방전시의 전압에 따른 수화전자의 생성속도 K_{eaq^-} 는 Table 2-2와 같다⁴⁵⁾.

Table 2-2. The formation rate of hydrated electron.

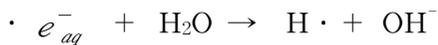
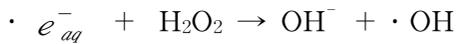
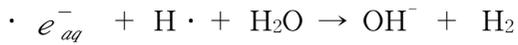
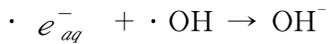
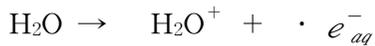
구분	Average voltage(KV)	Average power input (watt)	Rate constant(Ms ⁻¹)
K_{eaq^-}	25	75	2.9×10^{-9}
	30	110	5.0×10^{-9}
	35	157.5	13.5×10^{-9}

오염물질의 수용액에 전자선을 조사하게 되면 짧은 시간 내에 분자를 깨거나 분자의 구조를 변화시켜 각종 반응들이 급격히 일어나게 할 수 있다. 즉, 물분자들은 가속된 고 에너지의 전자들과 강하게 충돌하여 파괴됨으로써 여러 형태의 라디칼이 생성되는 것이다. 이것들이 유기 용질에 작용하고 일련의 반응을 일으키고 오염물질 분자를 분해한다. 수용액에 전자선 조사를 통해 다음과 같은 여러 종류의 라디칼이 생성된다.

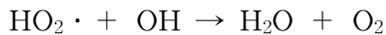
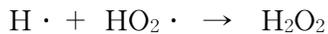
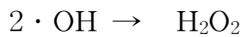


괄호안의 숫자는 G-value 로서 물질이 100eV의 에너지를 흡수하였을 때 생성되거나 분해되는 원자 또는 분자의 갯수를 의미한다.

1995년 Joshi 등⁴⁷⁾은 “수용액 중의 코로나방전을 통한 $\cdot\text{OH}$ 와 H_2O_2 의 생성에 관한 연구” 에서 $\cdot\text{OH}$ 과 H_2O_2 의 생성에 관여하는 수화전자는 아래와 같은 반응을 거쳐 종결에 이른다고 정의하였다.



다음의 반응에 의해 종결된다.



2.4 오존

2.4.1 오존산화 공정

오존은 자연계에 존재하는 산화력이 가장 강한 물질로서 산소원자 3개가 결합하여 생성된 물질이다. 오존은 공기 중 산소 또는 순산소를 이용하여 가스 상태로 발생시키는데 산소와 오존의 물성비교는 Table 2-3과 같다.

Table 2-3. The comparison with ozone and oxygen in character.

구분	오존	산소
분자량	48	32
비점(°C)	-112	-183
융점(°C)	-193	-219
밀도(g/m ³)(0°C)	2.14	1.43

액체상태에서 잔류오존은 매우 불안정하여 비교적 단시간에 분해되어 (반감기 : 20분 ~ 30분, 온도 20°C 기준) 산소(O₂)와 발생기산소(O)로 된다. 이때 생성되는 발생기 산소가 특히 강한 산화력을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁴⁸⁾ 보통 온도가 증가함에 따라 오존의 분해속도가 빨라지며 오존의 분해반응은 대략 온도 10°C당 2~3배정도 빨라진다. 공기중과 수 중에서의 온도에 따른 반감기 data는 Table 2-4에 나타내었다.

Table 2-4. Half-life of ozone in air and water at different temperatures.

Item	Temp.(°C)	Half-life	Item	Temp.(°C)	Half-life
Air	-50	3 months	Dissolved in water (pH 7)	15	30 min
	-35	18 days		20	20 min
	-25	8 days		25	15 min
	20	3 days		30	12 min
	120	1.5 days		35	8 min
	250	1.5 seconds			

최근, 세계 여러 곳에서 오존을 새로운 차원에서 수 처리에 적용하기 시작하였는데 오존, 과산화수소, UV 등을 혼합 사용함으로써 오존만 사용하였을 경우보다 기대이상의 효과가 있음을 발견하였다. 이와 같이 오존, 과산화수소, UV 등을 혼합사용한 산화공정의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 중간물질로 생성된 OH 라디칼에 의존한 방법이다. 오존을 물에 주입하면 일부는 물과 반응하지만 그 반응이 매우 느리며, 일부는 분해하여 OH 라디칼을 생성함으로써 유기물과 무기물을 산화시킨다⁴⁹⁾.

정수과정에서 유기물이나 무기물을 산화시키고 응결을 일으킴으로써 탁도와 부유물의 제거효율을 향상시킬 뿐만 아니라 여과지나 활성탄 흡착조에서 호기성 생물학적 반응을 촉진시키는 효과도 있음이 알려졌다^{50),51)}.

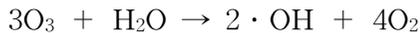
오존이 사용된 고급 산화법들의 종류는 다음과 같다.

1. Ozone/high pH AOP

오존은 산성에서는 비교적 안정하나 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라지게 된다. 오존은 오염물질이 없는 수용액상태에서도 수산화기에 의하여 분해가 되기 시작하여 중간생성물질로 Hydroperoxy radical($\text{HO}_2^- \cdot$)

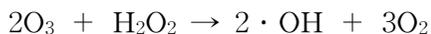
과 Superoxide radical ($O_2^- \cdot$)을 형성하며 이들은 다시 오존분자와 반응하여 Ozonide radical ($O_3^- \cdot$) 중간경로를 거쳐 OH 라디칼을 생성하게 된다. 오존과 OH^- 의 초기반응 (Initiation reaction)의 결과로 2몰의 Superoxide radical ($O_2^- \cdot$)이 생성되며 이들은 오존과 1 : 1 몰 비로 반응하여 각각 1몰씩의 OH 라디칼을 생성하게 된다⁵²⁾⁵³⁾.

따라서 전체 화학양론 식은 3몰의 오존이 분해되어 2몰의 OH 라디칼과 4몰의 산소가 생성되는 것으로 표현된다.



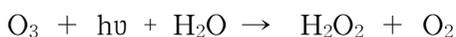
2. Ozone/hydrogen peroxide (Peroxone AOP)

Hart 등은 과산화수소의 짝염기인 HO_2^- 가 오존을 분해할 수 있는 Initiator로 작용할 수 있음을 발견하였는데, 수산화기보다 훨씬 빠르게 오존을 분해하여 OH 라디칼을 생성할 수 있다고 하였다⁵⁴⁾. 전체 화학양론 식은 2몰의 오존과 1몰의 과산화수소가 반응하여 2몰의 OH 라디칼이 생성되는 것으로 표현된다.



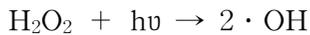
3. Photolysis of Ozone (Ozone/UV AOP)

용존 오존의 광분해 메커니즘은 Taube와 Payton, Glaze 등에 의하여 연구되었는데^{55),56)} 용존 오존이 자외선 에너지에 의하여 광 분해되는 초기반응의 결과로 과산화수소가 중간물질로 생성된다.



4. Photolysis of Hydrogen peroxide (Peroxide/UV AOP)

AOP중 H₂O₂ /UV 방법은 OH 라디칼 생성 면에서 가장 간단한 방법이라고 할 수 있다. 이 방법은 과산화수소를 광분해하여 OH 라디칼을 생성하는 방법으로 과산화수소와 Photon이 몰 대 몰로 반응하여 2몰의 OH 라디칼을 생성하며 Quantum yield (OH 라디칼)는 2이다.



2.4.2 폐수처리 적용

오존의 폐수처리 적용분야는 염색폐수의 탈색, 고분자 화합물의 저분자화, COD, BOD 감소 CN 및 페놀의 제거, 미생물 후처리로서 고도처리용도 등이 있다. 오존의 폐수처리는 단독으로 처리시스템을 구성할 수 있는 경우는 특정한 경우 외는 없으며 대부분은 폐수처리 시스템의 일부분을 맡아 처리하는 보조시스템이다. Table 2-5 는 오존 단독처리의 예를 표시한 것이다.

페놀은 오존에 의해 비교적 간단히 분해되어 알데히드와 카르보닐기로 되고 최종적으로 Oxilic acid로 산화된다. 페놀 1g 산화에 2.04g의 오존이 필요하나 폐수에 따라 2 ~ 20g의 오존이 소모된다⁵⁷⁾.

페놀의 산화반응에는 중간물질로서 Catechol, Quinone, Muconic acid, acetic acid 등의 유기산이 생성된다⁵⁸⁾.

페놀의 농도가 2ppm일 때 오존주입 5ppm, 접촉시간 5분에서 95%의 제거율을 기대할 수가 있으며 오존에 의한 페놀의 100%분해는 페놀 1ppm에 대하여 오존 2.5ppm 정도가 필요하다. 또한 페놀의 산화는 pH 9일 때 pH 3보다 1.8배 정도 반응속도가 빠르다⁵⁹⁾.

Table 2-5. Result of ozone oxidation in the field by a batch reactor⁶⁰⁾.

Item	raw water	15min	30min	45min	80min	remark
pH	6.1	7.6	8.2	8.0	8.1	
Phenol	11.2	-	-	0.13	0	
COD _{Mn}	46	-	-	36	38	
Color	410	-	-	25	5	
O ₃ dose (mg/min/ℓ)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	

전자발생장치에서 전자가 생성되는 과정에서 추가로 생성되는 오존(5ppm)의 페놀제거에 관여한 반응은 다음과 같다.



오존은 산성에서 비교적 안정하나 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라진다. 많은 연구에 의하면 오존이 pH 11에서 가장 자기분해 속도가 빠르다고 한다.

오존은 유기물과 반응시 오존분자의 직접반응과 자기분해에 의해서 생긴 OH 라디칼의 간접 반응으로 크게 구분할 수 있다.

1. 오존의 직접반응

오존의 직접반응은 유기물과 오존분자가 직접 반응하여 일차 중간 생성물을 형성시키고 일차 중간 생성물질들은 다시 오존과 느리게 반응하여 다른 산화생성물 또는 최종 생성물로 전환된다. 이러한 반응은 pH조건에

크게 좌우하며 직접반응은 오존의 자기 분해가 일어나지 않는 산성영역에서 일어난다.

2. 오존의 간접반응

오존의 간접반응은 한계 pH값 위에서 유기물과 반응에 앞서 자기분해된다. 이때 생성된 OH 라디칼과 같은 오존분해 중간 생성체가 중요한 산화제가 되어 유기물과 반응한다. 폐수처리에 오존의 이용은 오존의 간접반응의 결과로 즉 OH 라디칼, 자유 라디칼을 다량 생성시켜서 COD의 급속한 감소를 이루는 것이다.

오존의 자기분해에 의해 생성된 OH 라디칼은 오존보다 높은 전위차를 가지며 거의 모든 유기물과 빠른 속도로 골고루 반응하는 특징이 있는데 이것이 오존을 폐수처리에 적용하는 가장 중요한 이유다.

매립지 침출수를 오존처리하면 색도제거에 매우 효과적이며 유기물제거에도 어느 정도 효과가 있음을 알았다⁶¹⁾.

Buys 등⁶²⁾은 석유화학공장 폐수를 생물학적 방법으로 처리한 다음 오존으로 처리한 결과 생물학적 처리수의 유기물농도가 감소하고 미생물에 의하여 분해되지 않은 유기물이 생물학적으로 분해 가능한 물질로 분해됨을 알았다. 그러나 Medley 등⁶³⁾의 연구에 의하면 난분해성 유기물을 오존처리 한다고 해서 모두 생분해도가 향상되는 것이 아니므로 각개 유기물별로 확인이 필요하다고 하였다.

2.5 전자산화(*Electronic oxidation process*) 공정

본 공정은 고전압 펄스 코로나 방전에 의해 형성된 산화력이 강한 OH 라디칼을 포함한 $H\cdot$, $O\cdot$, $\cdot HO^{-2}$, $O_2^{-}\cdot$ 형태의 라디칼과 활성화된 전자의 이성체인 수화전자 그리고 10KV 이상의 고전압 방전 중에 생성되는 오존 및 음이온 등을 공기와 함께 전기장과 자기장에 의해, + 및 - 전극이 60회/sec 속도로 변하게 제작된 전자기과동 영역권내로 버블링시켜 COD, BOD, SS 및 난분해성 물질들을 처리할 수 있는 폐수처리공정이다.

펄스 코로나 고압방전 방식에 의해 생성된 전자들은 전자기장에 의해 에너지를 갖게 되며, 이러한 전자는 중성분자 또는 원자와 탄성 충돌과 비탄성 충돌을 일으키는데 주로 비탄성 충돌에 의해 전자 및 이온이 발생된다.

전자 및 이온들은 전자기장에 의해 가속화되어 중성입자의 이온화와 전자충격으로 원자의 전자가 높은 에너지준위를 갖는다. 또한, 전자가 양이온과 다시 결합하는 재결합반응과 바닥상태로 떨어지면서 빛에너지를 방출하는 이완 등으로 인하여 다양한 형태의 이온, 중성분자 그리고 자유전자 등을 생성한다.

라디칼 생성은 Fig. 2-5에 제시된 바와 같이 고전압방전에 의해 발생된 자유전자와 중성기체의 충돌로부터 시작된다. 공기를 구성하는 주요성분은 산소, 질소, 수분이며, 이들 중성기체와 전자와의 충돌반응에 의한 라디칼 생성은 다음과 같다.

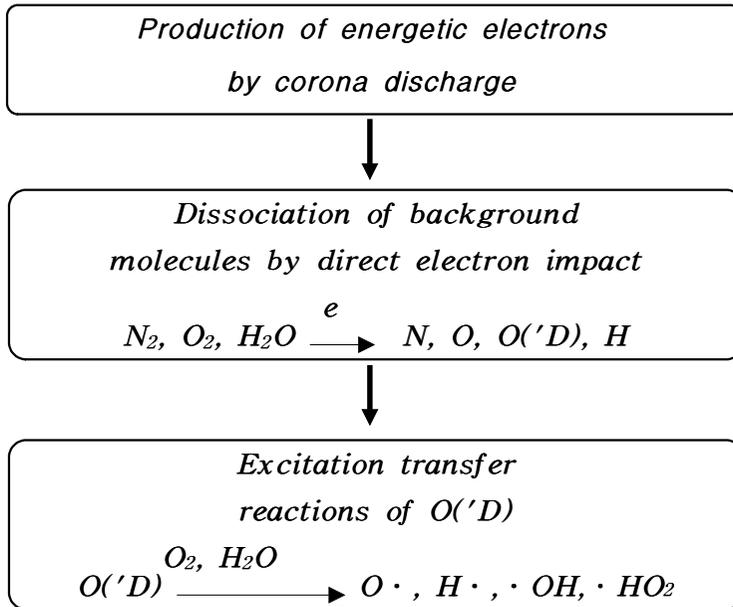


Fig. 2-5. A process of radicals formation.

기체방전의 경우 대부분의 조건에서 OH 라디칼은 들뜬 상태의 산소원자 O('D)와 수분과의 반응으로 인해 발생된다. 들뜬 상태의 O('D)는 다른 기체분자와 충돌하여 바닥상태가 되기도 한다. 이러한 O('D) 소멸에 관련된 반응들을 정리하면 다음과 같다.

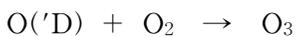
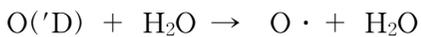


Table 2-6 에는 각종 산화제의 산화력의 비교를 나타내었다 ⁶⁴⁾.

Table 2-6. The oxidation potentials of common oxidants.

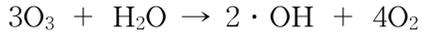
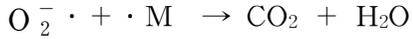
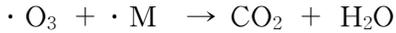
<i>Species</i>	<i>Oxidation potential(volt)</i>
Fluorine(F)	3.03
Hydroxyl Radical(·OH)	2.80
Atomic Oxygen(O·)	2.42
Ozone(O ₃)	2.07
Hydrogen Peroxide(H ₂ O ₂)	1.77
Perhydroxyl Radical(HO ₂ ·)	1.70
Permanganate(KMnO ₄)	1.68
Chlorine dioxide(ClO ₂)	1.57
Hypochlorous acid(HClO)	1.49
Chlorine(Cl ₂)	1.36

이러한 라디칼 및 고 에너지의 수화전자(Hydrated electron)는 폐수 속으로 공기와 같이 유입되어 유기 화합물들을 다음 메커니즘에 의해 산화 반응한다.

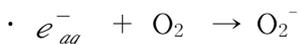
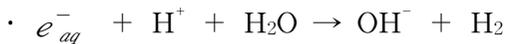
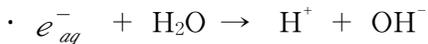
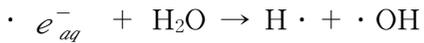
첫 번째, 라디칼 및 오존의 산화 과정이다.

고전압 펄스 코로나 방전에 의해 형성된 산화력이 강한 OH 라디칼을 포함한 H·, O·, ·HO₂, O₂⁻· 형태의 다양한 라디칼과 10KV 이상의 고압방전시 부가적으로 생성되는 오존이 유기물과 난분해성 물질에 직접 충돌하여 분자결합이 파괴되면서 산화 반응이 진행된다.





두 번째, 수화전자(hydrated electron)와 물의 반응은 다음과 같이 진행된다.



세 번째, 전자기파동에 의한 라디칼 및 수화전자 가속화 과정이다.

라디칼 및 수화전자는 전자기장내에서 높은 에너지로 가속화되며, 자기장은 전하입자를 일정반경의 원 궤도를 운동하게 하는데 필요한 중심방향으로의 힘을 발생시킨다. 폐수 속에 역시 전자기파동을 유발시켜 라디칼과 수화전자(e_{aq}^-)을 고 에너지로 가속화한다. 동시에 전기장의 방향이 순간적으로 변화하면 앞서 정렬돼 있던 물분자들은 전기장의 방향을 따라 회전하여 재 정렬하게 되는데 이처럼 재정렬하는 과정에서 마찰열로 인해 물분자와 오염물질의 결합력이 약화되었을 때 라디칼이 집중적으로 공격을 하여 난분해성 물질을 저분자량의 화합물로 전환하여 최종적으로 무해한 이산화탄소와 물로 변환된다.

2.5.1 전자발생장치

2.5.1.1 단일음극 전자 발생장치

단일음극전자 발생법(Single cathode discharge structure electron generating device : SCDS egd)은 단일음극방전 구조의 전자발생장치로서 전자의 흐름이 $- \rightarrow +$ 인 원리를 이용한 것이며 교류상태의 전압 220V를 직류(DC) 15V로 변환 후, 다시 승압기에서 음극만을 3,000V로 승압시켜 여기 상태로 만든 후 전자가 흡착되어질 +극관이 존재하지 않게 하여 만들어진 전자자체가 플라즈마 형태로 탄소섬유를 통하여 방출하게 한 것이다. 이 방법은 소량이지만 양질의 활성전자를 발생시킬 수 있다는 장점이 있다. 발생 구조는 Fig. 2-6에 보는 바와 같다.

2.5.1.2 고전압 펄스 코로나 전자 발생장치

고전압 펄스코로나 전자발생장치(high-voltage pulse corona electron generating device : HPC egd)는 고전압을 전극에 걸어 줌으로써 각 전극 사이에 코로나 방전의 발생을 유도하는 구조이다. 전자발생장치로 유입된 공기가 Pin-Plate의 고전압 방전보드를 흐를 때, 이때 고전압 발생기로부터 Pin(-전극)과 Plate(+전극)에 고전압 펄스를 인가하여 주면 Pin과 Plate 사이뿐만 아니라 그 주위에도 강력한 코로나가 형성된다.

또한, Pin에서 발생하는 전자가 코로나의 영향으로 유입되는 공기 중의 산소를 산소원자($O \cdot$), 수산화기($\cdot OH$), 오존(O_3)과 이온 입자로 만들며, 다량의 자유전자가 발생된다.

전자 발생장치에서 생성된 자유전자, 각종 라디칼 및 이온입자는 산화조 내에 전자기파동 발생장치의 전자기장 영역권내로 투입되어 용존 되어

있는 난분해성 유기물질과 질소 화합물을 분해 및 산화처리 한다. 플러스 전극은 플레이트 형태를 취하고, 마이너스 전극은 핀 형태를 취하며 각 전극에 펄스전원을 작동할 때 코로나 방전이 형성되며 이 때 오존이나 음이온 산소가 발생된다. 이와 같은 방식은 구조가 간단하며 교류전류에 비해 압력의 손실 없이 다량의 오존과 음이온을 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다.

자유전자와 음이온을 발생시키기 위한 전원 장치로는 구조가 간단하고 압력손실이 없이 많은 전자와 이온을 생산 할 수 있는 펄스전원을 사용한다.⁶⁵⁾

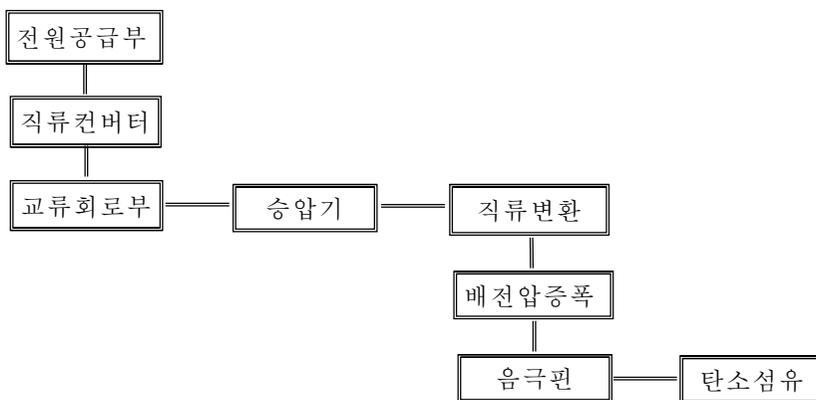


Fig. 2-6. Single cathode discharge structure electron generating device.

Fig. 2-7에는 한국전자재 시험연구원의 원적외선 응용평가센터에서 실시한 전자발생장치의 특성을 나타낸 것으로 SCDS egd 와 HPC egd의 방전시간에 따른 발생전자밀도 및 오존농도를 나타낸 것이다.

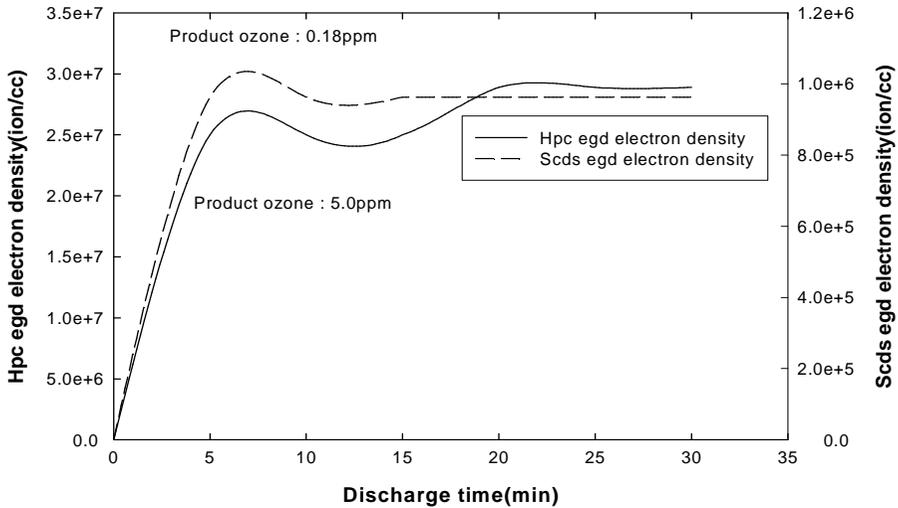


Fig. 2-7. The density of electron SCDS and HPC electron generating device.

단일음극 및 고전압 펄스코로나 방식의 전자발생장치의 거리에 따른 전자밀도 특성은 Fig. 2-8과 같이 나타낼 수가 있다.

고전압펄스코로나 방식의 전자발생장치의 경우 거리가 15cm일 때 2.8×10^7 (ion/cc) 이던 전자의 밀도가 65cm일 때 1.07×10^7 (ion/cc)으로 감소함을 알 수가 있다. 이러한 경향은 단일음극방식 전자발생장치에서도 비슷하게 나타났으며 15cm일 때 9.6×10^5 (ion/cc) 이던 전자의 밀도가 65cm일 때 2.02×10^5 (ion/cc)로 감소함을 알 수가 있다. 이는 Flux 이론으로 해석할 수가 있으며 Flux란 “임의의 면을 지나가는 선속(선의 묶음)의 흐름”으로서 항상 그 Flux를 만들어내는 원천(source)을 언급하여야 하는데 여기서는 발생되어지는 전자(Electron)가 source이며 발생되어 폐수 속으로 공기와 함께 투입되는 전자의 밀도를 Flux라고 할 수 있다.

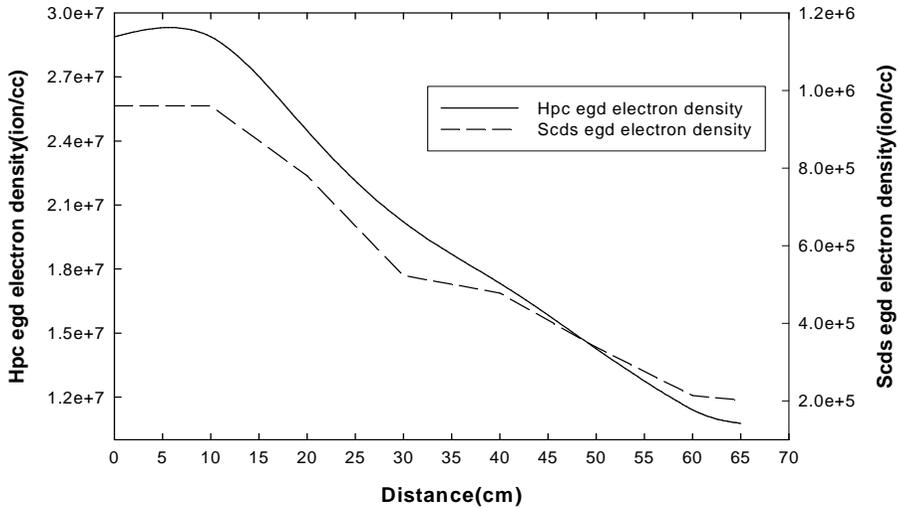


Fig. 2-8. The density of electron SCDS and HPC electron generating device according to distance.

2.5.2 전자기 파동 발생장치

전하가 전기장을 만들고 전기장에서는 전하가 힘을 받는다. 마찬가지로 자석이 자기장을 만들고 자기장에서는 자석이 힘을 받는다. 전하가 전기장을 만들고 자석이 자기장을 만드는 것은 크기가 같은 +점전하와 -점전하가 만드는 전기장의 모습과 N극과 S극이 만드는 자기장의 모습과 같다⁶⁶⁾.

전기장과 자기장과의 상호관계를 맥스웰 방정식으로 풀면,

$$\oint_c \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt} + \mu_0 i_{enc} \text{ 이 된다.}$$

변화하는 전기장 ($-\frac{d\Phi_E}{dt}$)은 자기장 ($\oint_c \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s}$)을 생성하고 이에 대응하는

Faraday 법칙은 “변화하는 자기장($-\frac{d\Phi_B}{dt}$)은 전기장($\oint_c \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}$)을 생성한다.”고 설명할 수 있다. 이 방정식이 의미하는 바는 전기와 자기가 독립된 현상이 아니라 전자기 현상이라는 한 가지 현상의 두 가지 측면임을 표현한 것이다. 또한 전자기 현상의 이 두 가지 측면이 바로 전기장과 자기장이 공간에서 전달되어 나가는 전자기파의 생성 원리가 되는 것이다.

전기 진동으로 자기장이 변하면 전기장이 생기고, 또 전기장이 변하면 자기장이 발생하는 과정을 반복하는데, 이것은 서로 원인이 되고 또 결과가 되어 전기장과 자기장이 Fig. 2-9 와 같이 파동의 형태로 공간을 퍼져 나가는데 이와 같은 파동을 전자기파동(electromagnetic wave)라고 한다

67)

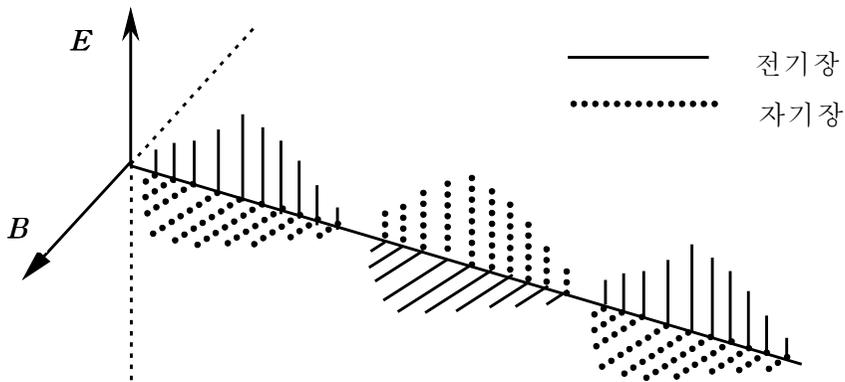


Fig. 2-9. The line of electromagnetic wave.

1911년 영국의 라더포드(Rutherford)는⁶⁸⁾ 토륨(Th)원자가 라듐(Ra)원자로의 방사성 전이시 발생하는 약 6백만 전자볼트(1전자볼트는 1.6×10^{-19} Joule의 에너지)의 에너지를 가지는 알파 입자(He^{+2})를 얇은 금막에 충돌시키는 실험을 한 결과 물질의 구성요소로 알려진 원자는 아주 조그만 핵이 중앙에 위치하며 그 주위에 전자가 널리 분포되어 있다는 사실이 밝혀졌다.

이 핵을 더 작게 나누기 위해선 이젠 자연 방사성 전이에 의한 고에너지의 입자대신 인위적으로 더 높은 에너지의 입자를 발생시킬 필요가 있게 되었는데 본격적인 가속기 개발이 시작되면서 등장한 것이 베타트론(Betatron)이다. 이 베타트론은 일명 유도 가속기라고도 하는데, 그것은 전자를 높은 에너지로 가속하는데 이용된다.

3. 실험장치 및 실험방법

3.1 회분식 실험장치

3.1.1 단일음극전자발생장치

단일음극전자발생장치는 Photo. 2 에서 Photo. 4에 나타내었다.

Photo. 2는 전자발생장치 1개의 사진으로서 교류 상태의 전압 220V을 이용하여 직류에서 3KV까지 음극을 승압후 탄소섬유를 통하여 OH 라디칼, 9,627,800ion의 활성전자, 그리고 0.18ppm의 오존을 방출되게 제작하였다. Photo. 3은 전자발생장치 1개를 이용한 폐놀 2ℓ의 분해실험이며 Photo. 4는 단일음극 전자발생장치 수량 10개를 이용한 폐놀 2ℓ의 분해실험사진이다.

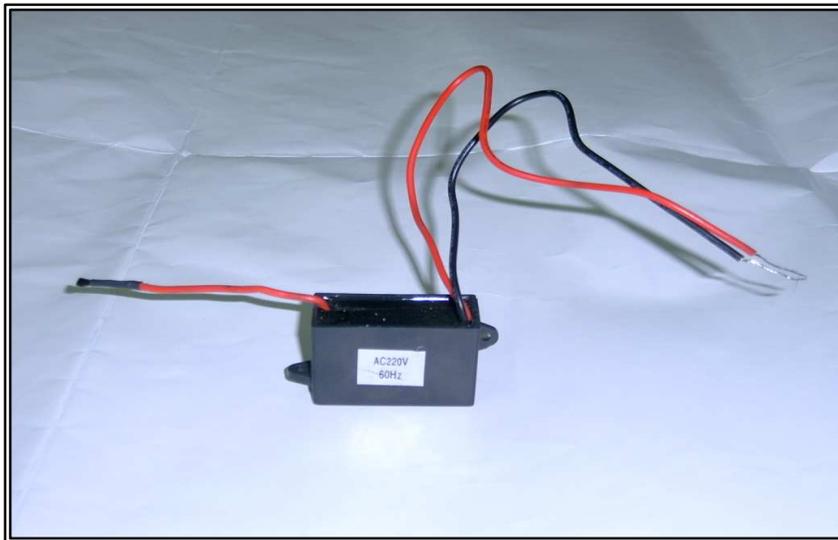


Photo. 2. The photograph of single cathode discharge structure electron generating device.

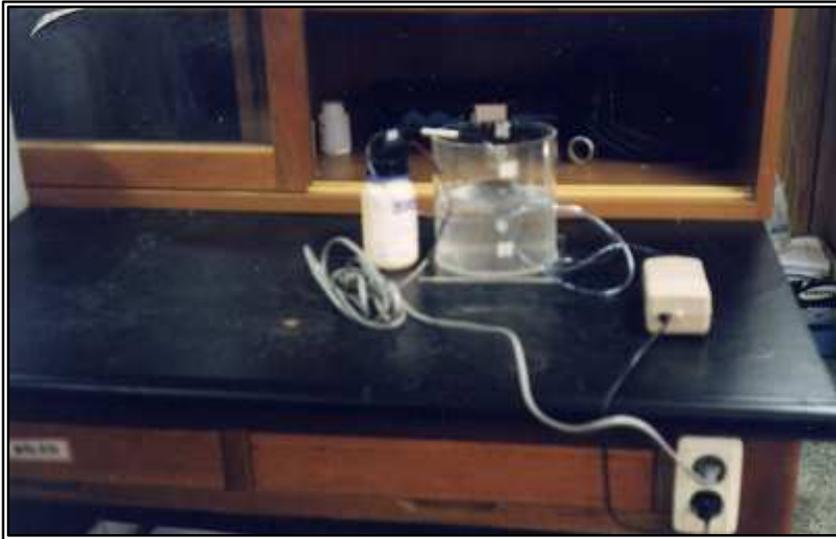


Photo. 3. The photograph of SCDS electron generating device(2 ℓ).



Photo. 4. The photograph of SCDS electron generating device according to each number.

3.1.2 고전압 펄스코로나 전자발생장치

고전압 펄스코로나 전자발생장치 사진 및 접지판 그리고 회로구조 모습은 Photo. 5 에서 Photo. 6과 Fig. 3-1에 나타내었다.

Photo. 5 는 라디칼과 오존 다량의 전자를 방출하는 방전핀의 모습으로 방전핀 30개씩 조합된 6개의 방전판(방전핀 180핀)이 결합되어 있다.

Photo. 6은 전자를 받는 접지판의 모습으로 반응장치 가동시 접지판을 Photo. 5의 방전핀 사이에 삽입후 작동하여 전자를 발생시킨다. Fig. 3-1 은 고전압펄스 코로나 전자발생장치의 회로구조로서 고전압 전원공급장치에서 출력된 전하는 저항 R_C 를 거쳐 축전기 C에 10KV 까지 저장된 후 이때 스위치가 열리면 축전되었던 전하들은 로드저항 R_L 을 거쳐 반응기의 방전핀에서 방출된다.

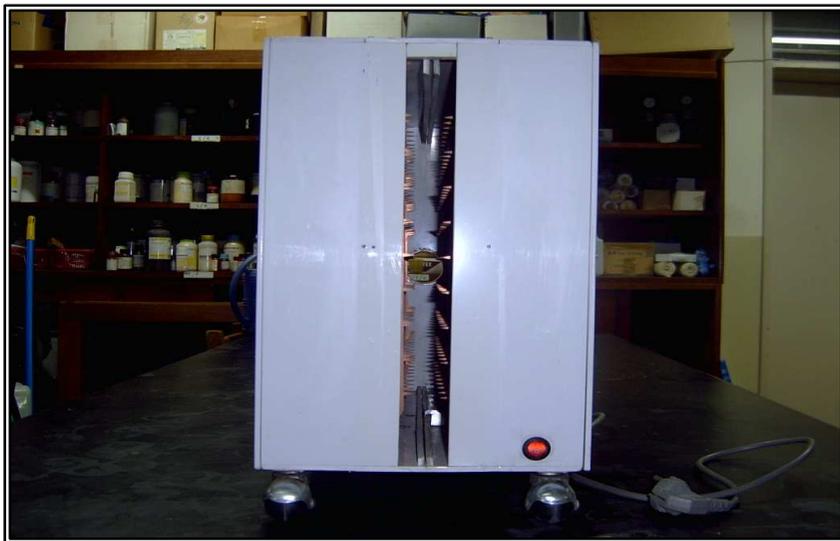


Photo. 5. The photograph of high-voltage pulse corona electron generating device.



Photo. 6. The photograph of ground electrode in high-voltage pulse corona electron generating device.

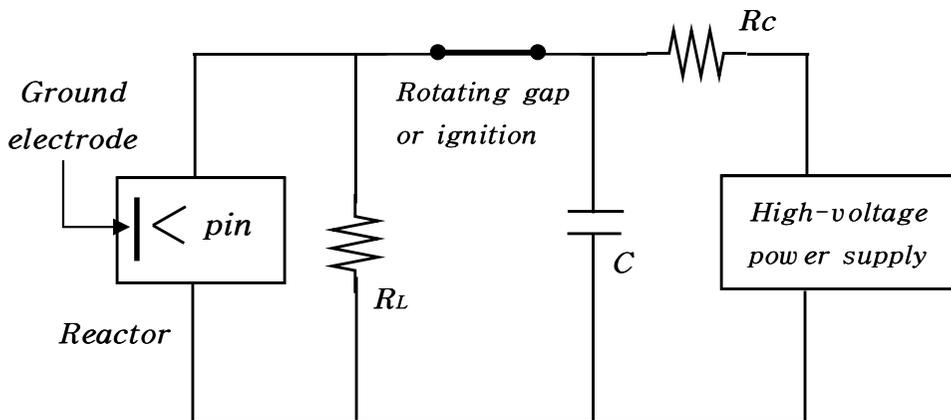


Fig. 3-1. The schematic of high-voltage pulse corona electron generating device.

3.1.3 전자발생장치 및 전자기 파동발생장치 조합장치

전자기파동 발생 장치는 Photo. 7에, 고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기파동 발생장치 두 장치를 조합한 반응장치는 Photo. 8과 같다.

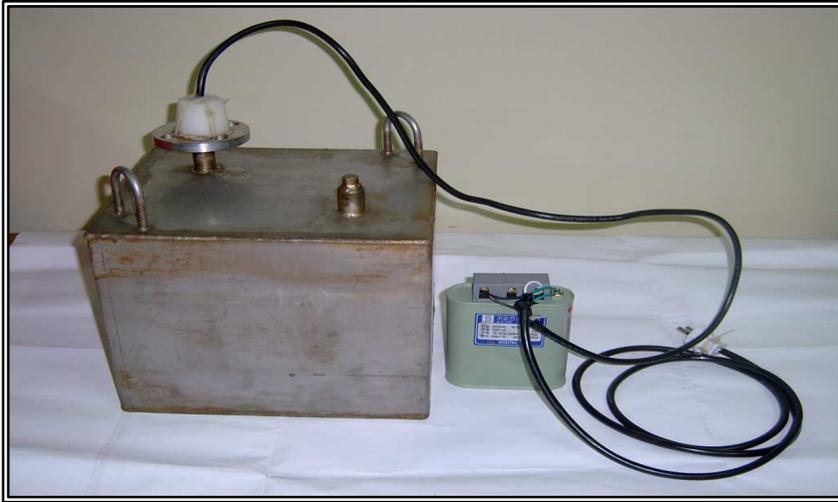


Photo. 7. The photograph of electromagnetic wave device.



Photo. 8. The experiment of electron generating device and electromagnetic wave device(batch).

3.2 연속식 실험장치

연속식 실험에 사용된 Pilot plant전경은 Photo. 9 와 같다.

이 공정은 2m³/d 로서 유량조정조 → 산화조 → 1차응집반응조 → 1차침전조 → 산화조 → 2차응집반응조 → 2차침전조 → 처리수조 → 모래 및 활성탄여과조 → 방류로 구성되어 있음(Fig. 3-4참조)

Photo. 10은 연속식실험에서 본 연구의 가장 핵심적인 부분을 나타내는 산화조 내부 모습이다, 이사진에서 4개의 전자기 과동발생장치와 1개의 고전압 펄스전자발생장치가 있으며 중심부에는 수중 에어레이터가 있다.

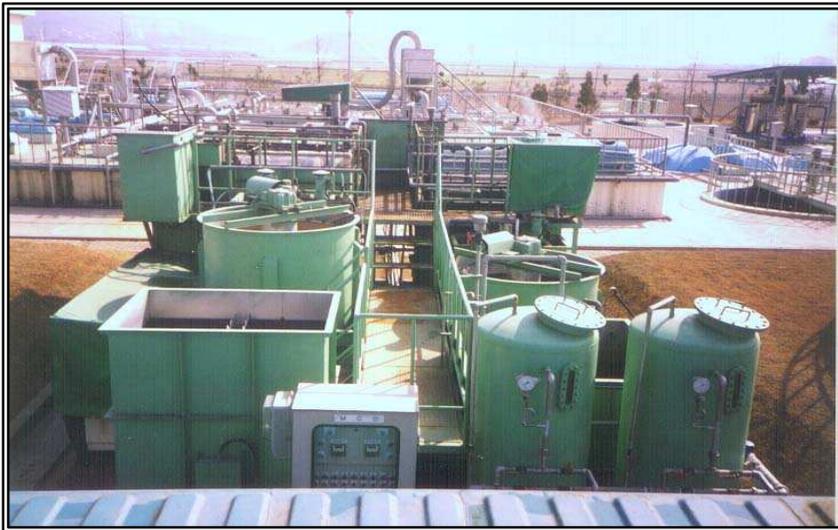


Photo. 9. The photograph of pilot plant.



Photo. 10. The photograph of oxidation tank in pilot plant.

3.3 실험재료

3.3.1 페놀의 특성

페놀(C_6H_5OH)은 염료 · 살리실산 · 피크르산 등 중요한 유기물질의 원료와 코우크스, 가정용 가스, 페인트, 플라스틱제조, 직물 및 목재 가공, 제지 제약, 제강, 정유등의 산업에서 원료로 사용되고 페놀수지를 비롯하여 에폭시수지 · 카보네이트수지, Nylon-6, 제초제 2,4-D, 윤활유 정제시의 용매, salysilic acid(aspirin), wood-preservative인 pentachlorophenol, gemicidal paints등의 원료로서 광범위하게 사용되는 물질로 수중에 2.5ppb만 존재하여도 맛과 냄새를 유발하고, 독성으로 인하여 수중생태계가 파괴되며, 또한 하천수의 용존산소를 고갈시켜 수질의 악영향을 초래하는 물질이다. 페놀의 독성은 단백질, 세포원형질을 응고하여 사멸시키는 작용과 피부 등의 점막으로 흡수되어 충추 신경계에 친화력을 가지며 자극 및 마비가 일어난다. 페놀의 LD_{50} (반수치사량)은 530mg/kg이다. 다량의 페놀을 복용한 경우에는 피부점막 부식성이 강하기 때문에 소화기계 점막의 염증외 복통, 구토, 지아노제(Zyanose), 경련, 혈압강화, 과호흡, 출혈, 마비 등의 급성중독증상이 나타난다. 페놀증기를 흡입 할 경우 두통, 권태와 식욕이 감소한다. 흡수된 페놀은 생체내 글루코론산 또는 황산포합체(黃酸抱合體)로서 배출되지만 일부는 산화되어 카테콜이나 퀴놀로 되어 배설된다, 실험동물에 25~50ppm의 농도로 5일간 흡입시킬 경우 호흡곤란, 폐 장애, 운동마비, 간장 및 신장독성이 나타나며, 실험동물에 230ppm의 농도로 8시간 흡입시킬 경우 눈, 코 자극, 가벼운 운동장애 및 근육경련이 일어나며 1일후에는 정상으로 회복된다⁶⁹⁾.

특히 정수과정에서 페놀을 함유한 하천수를 염소처리할 경우, 염소이온

과 반응하여 살충제로 사용되는 물질인 orthochlorophenol이 생성이 되는데 이 물질은 페놀보다 독성이 크고 역한 냄새가 나기 때문에 상수도의 수질을 악화시켜 인간에게 직접적인 영향을 준다. 또한 페놀이 인체로 들어올 경우 적혈구의 세포막을 손상시켜 산소의 전달을 방해하는 Heinz Body가 생성되는 것으로 알려지고 있다⁷⁰⁾.

페놀의 생물학적 분해성을 살펴보면 BOD₅/COD비율이 0.70을 나타내며, 500ppm에서 적응된 미생물에 의해 12시간 후 35%분해되는 것으로 보고 되고 있다[국립환경연구원(1998)]. 미국에서는 1977년에 제정된 BPCTCA(best practical control technology currently available)에 의하여 하천수의 페놀농도를 0.1 μ g/g으로 규제하였으나, 1983년 BACTEA(best available control technology economically achievable)에 의하여 0.02 μ g/g으로 그 규제를 강화하였다.

3.3.2 실험 폐수

회분식 실험에 이용된 실험폐수는 페놀시료로 단일음극 전자발생장치에서는 증류수로 페놀 10ppm을 희석제조하여 사용하였으며 고전압 펄스코로나 전자발생장치 실험은 증류수 및 페놀 100ppm을 제조하여 실험에 사용하였다.

고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기 파동발생장치를 조합한 회분식 실험에서는 현재 우리나라에서 수질개선목표를 유기물질(BOD)로 잡고 있는 현실에서 유기물의 농도가 높은 축산폐수를 선택하였으며 비교 시료는 인공폐수를 합성하여 사용하였다. 축산폐수는 광주시 광산구 Y축산 저류조의 축산폐수 100ℓ를 사용하였으며 그 성상은 Table 3-1과 같다.

Table 3-1. The characteristics of sample wastewater.

Item	Synthetic wastewater	Swine Wastewater
Temperature(℃)	16.4	15.2
pH	7.33	8.10
Conductivity($\mu\text{s}/\text{cm}$)	369	10,920
ORP(mv)	-76	-85
BOD(mg/L)	150	6,040
COD(mg/L)	60	4,100
SS(mg/L)	14	4,840
T-N(mg/L)	30	2,367
NH ₃ -N(mg/L)	19.8	2,012
NO ₂ -N(mg/L)	0.05	2.19
NO ₃ -N(mg/L)	0.07	3.22
T-P(mg/L)	10	119

연속식 실험을 위해서 전남 D군 하수처리장의 축산폐수 저류조 시료를 사용하였으며 성상은 Table 3-2에 나타내었다.

Table 3-2. Characteristics of swine wastewater in pilot plant.

Item	Influent concentration		Average
	Minimum	Maximum	
Temperature (℃)	6.2	24.8	16.8
pH	7.66	8.63	8.12
DO (mg/L)	0.31	0.91	0.66
TBOD (mg/L)	6,856	20,975	10,971
COD _{Mn} (mg/L)	2,400	8,100	4,486
TSS (mg/L)	5,000	16,000	7,540
T-N (mg/L)	1,185	4,908	2,432
T-P (mg/L)	112	676	242
NH ₃ -N(mg/L)	849	3,642	1,778

3.4 회분식 실험방법

실험실적 규모 실험에서는 단일음극 및 고전압 펄스코로나 전자발생장치 각각의 회분식 실험과 고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기파동 발생장치를 조합한 회분식 실험을 행하였다.

3.4.1 단일음극 전자발생장치

단일음극 전자발생장치 회분식 실험을 위해 아크릴로 제작된 2ℓ 반응조에 페놀 10ppm을 합성제조하여 전자발생장치에서 발생하는 $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\cdot\text{HO}_2$, $\text{O}_2^-\cdot$ 과 9,627,800ion의 활성전자, 그리고 0.18ppm의 오존을 시료 속에 공기와 함께 3시간 동안 투입하여 30분 간격으로 시료를 채취하여 그 분해결과를 살펴보았다. 또한 수량에 따른 분해결과를 살펴보기 위해 단일음극전자발생장치 수량변화를 5개 및 10개로 구분하여 1개일 때의 실험절차에 따라 실험하여 그 분해 결과를 살펴보았다.

초기농도에 따른 제거효율을 살펴보기 위해 단일음극전자발생장치 수량을 10개로 고정한 후 2ℓ 반응조에 페놀 수용액의 초기농도를 10ppm과 30ppm 그리고 50ppm으로 맞추어 3hr 동안 반응하여 결과를 살펴보았다.

3.4.2 고전압 펄스코로나 전자발생장치

고전압 펄스코로나 전자발생장치 회분식 실험을 위해 아크릴로 제작된 원형 2ℓ 반응조에 증류수와 초기농도 100mg/ℓ의 페놀 수용액 시료를 각각 채운 후 코로나 방전에 의해 형성된 산화력이 강한 OH 라디칼과 활성화된 전자의 이성체인 수화전자 그리고 10KV 이상의 고전압 방전 중에 생성되는 오존을 공기와 함께 시료 속에 3시간 투입하여 기본적인 반응특

성과 페놀 및 증류수의 반응부산물을 GC/MS을 통해 살펴보았다. 초기농도에 따른 제거효율을 살펴보기 위해 페놀 수용액 농도를 100mg/L과 300 mg/L 그리고 500mg/L로 제조 후 3hr동안 반응하였다.

전자발생장치에 의한 페놀 제거 확인과 페놀 초기농도에 따른 제거율, pH, H₂O₂생성량 측정, Conductivity 및 ORP 측정, 증류수와 페놀의 반응시간에 따른 부산물을 조사하였다. 결론적으로 고전압펄스코로나 전자발생장치에서 OH 라디칼과 오존 및 수화전자의 제거율 기여도를 조사하였다.

3.4.3 고압전자발생장치 및 전자기 파동발생장치 조합

고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기 파동 발생장치를 조합한 회분식 실험을 통한 제거율을 살펴보기 위해 아크릴로 제작된 100ℓ 용기에 시료를 채운 후 코로나 방전에 의해 형성된 OH 라디칼 및 수화전자 그리고 오존을 전자기파동 발생장치 10cm 전방에 35L/min유량의 공기와 함께 반응시켰다. 시료는 인공폐수 100ℓ와 축산폐수를 60ℓ, 80ℓ, 100ℓ로 반응유량의 변화를 주어 각각 10일 동안 반응시킨 후 12시간 간격으로 시료를 채취하여 반응일에 따른 인공 및 축산폐수 시료의 pH, conductivity, turbidity, COD와 T-N, T-P의 제거율을 살펴보았다.

전자발생장치 및 전자기파동 발생장치 조합 회분식 실험의 최적반응기간을 살펴보기 위하여 반응일수를 10일로 결정하였다.

3.5 연속식 실험방법

Pilot plant운전은 D군 하수처리장내 축산분뇨 처리장에 설치하여 운전하였고 사용된 폐수는 저류조의 시료를 사용하였다. Pilot plant운전 기간은 하계절 및 동계절을 포함한 6개월 동안 운전하였고 총 25회의 분석을 실시하였다. 본 운전에 사용된 유입수의 성상을 Table 3-2에 정리하여 나타내었다. Pilot Plant운전의 처리공정도는 Fig. 3-2와 같으며 일 처리용량 2m³을 주간에 단속적(On/off)운전을 하였다.

전자산화공정(EOP)은 물리·화학적 처리공법이므로 슬러지 반송이 불필요하다.

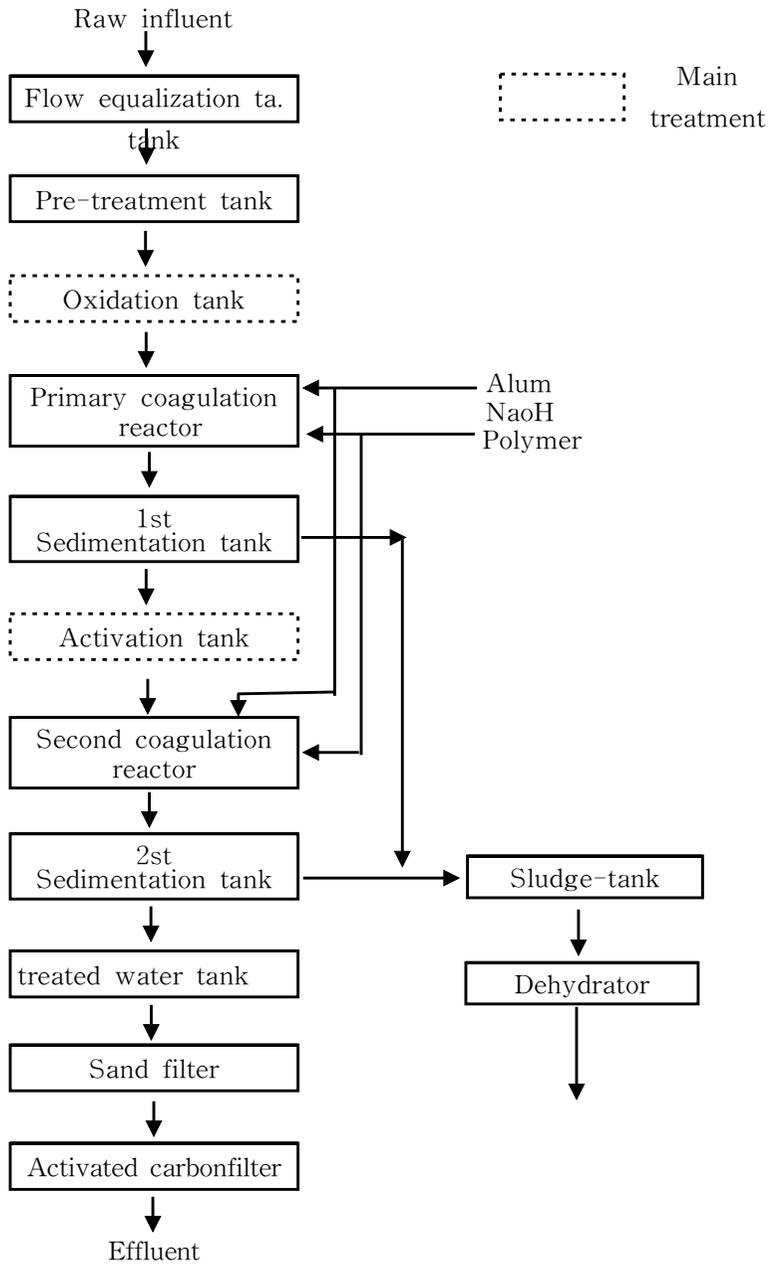


Fig. 3-2. Schematic diagrams of electron oxidation process in pilot plant.

Pilot Plant 운전의 주요장치인 산화조와 활성화조의 장비사양을 Table 3-3 및 Table 3-4에 나타내었다. 산화조에는 다량의 활성전자가 필요하기 때문에 고전압펄스코로나 방식에 의한 전자발생장치를 삽입하였으며 활성화조는 다량의 전자보다는 양질의 음극전자를 발생시키기 위한 단일음극 전자발생장치를 사용하였다. 산화조 및 활성화조에서 발생하는 활성전자는 수중 에어레이터를 이용하여 공기방울 형태로 사각에 설치된 4개의 전자기과동 발생장치 각각 50cm전방에서 폭기되게 하였다.

Table 3-3. The equipment of oxidation tank in pilot plant.

Item	Pilot plant(2m ³ /일)
HRT	120hr
Volume	10.36m ³
Size	2,400 × 2,400(1,800)
Number	1set
Equipment	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Electromagnetic wave device 4 sets ◦ High-voltage pulse corona electron generating device 1set ◦ Ozone generating apparatus 1 set ◦ Inner cycle pump 1 set ◦ Water aerator 1 set

Table 3-4. The equipment of activation tank in pilot plant.

Item	Pilot plant(2m ³ /일)
HRT	48hr
Volume	5.18m ³
Size	1,800 × 1,800(Eff 1,600)
Number	1 set
Equipment	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Electromagnetic wave device 2 sets ◦ Single cathode discharge structure electron generating device 1 set ◦ Ozone generating apparatus 1 set ◦ Inner cycle pump 1 set ◦ Water aerator 1 set

전자산화공정을 이용한 본 Pilot Plant운전의 체류시간과 유효용적을 Table 3-5에 정리하여 나타내었다. 산화조 체류시간은 Lab scale 실험의 최적 제거일수가 5일인 점과, 현장조건을 참조하여 3일에서 5일까지 변화를 주어 운전해 본 결과 가장 최적체류시간을 5일로 결정하였다. 산화조의 최적 HRT 결정시 3일에는 거품의 색깔이 검회색을 띄며 기포의 크기도 일정치 않으며 취기 또한 원수냄새와 비슷하였다. 반응 5일에는 색깔이 황갈색을 띄며 기포의 직경도 미세하면서 일정한 크기를 유지하며 냄새도 원수와는 다르다. 축산폐수로 인한 거품문제는 산화조의 순환노즐에 실리콘 소포제를 1ℓ/일 이용하여 처리하였다.

Table 3-5. Operational condition of pilot plant.

Item	HRT(hr)	Volume(m ³)	Etc.
Flow	2m ³ /d		Operating time : 6hr/d
Oxidation tank	120	10.36	
Primary reactor	40min	0.32*2EA	
Primary sediment	2.5	1.25	
Activation tank	48	5.18	
Second reactor	40min	0.19*2EA	
Second sediment	2.5	0.73	
Filtration tank	4hr	1.13m ³	
Sand, A/C Filter			

3.6 분석방법

수질분석은 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 준하여 실시하였다. 회분식 실험인 단일음극 전자발생장치 폐놀 분석실험 분석은 HPLC를 사용하였으며 칼럼은 Luna5u C18(2) Size250×4.6mm, Detector는 UV Detector(wavelength : 220nm)을 사용하였다. 고전압펄스 코로나 전자발생장치 회분식실험의 pH, ORP, Conductivity는 시료채취와 동시에 측정하였으며 과산화수소농도는 $TiSO_4$ 를 이용하는 발색법(노란색, 405nm)으로 측정하였다. 폐놀의 반응부산물 분석은 GC/MS Finnigan™ PolarisQ을 사용하였으며 분석조건은 Table 3-6에 나타내었다.

회분식 Lab scale 실험 중 고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기 과동발생장치 조합 실험에서 pH, turbidity, conductivity는 시료채취와 동시에 측정하였으며 채취한 시료는 바로 실험실에서 분석하였다. 항목별 실험 분석방법은 Table 3-7과 같다.

연속식 Pilot plant 실험에서는 분석항목 중 Temperature, pH, DO는 현장에서 직접 측정하였으며 Pilot Plant 운전에서 채취한 시료는 냉암소에 보관 후 당일 실험실로 이동하여 분석을 실시하였다. Influent flow(m^3/d) 및 Effluent flow(m^3/d)은 정량펌프 및 Monoflex 펌프로 조절하였다. 각 항목별 분석방법은 Table 3-7에 나타내었다.

Table 3-6. The operational condition of GC/M Analysis for Phenol.

GC Model	Finnigan™ PolarisQ GC/MS
GC/MS Column	DB-Wax(60m × 0.25mm) I.D., 0.25 μm film thickness, (J&W)
Carrier gas	Helium(1.0 ml/min)
Temp. program	40°C (3min)-2°C/min-100°C (5min) -4°C/min-150°C -2°C/min-200(5min)
Injector	250°C
Ion source and interface temperature	230°C
Ionization	electron impact ionization(EI)
Ionization voltage	70ev
Mass range	40 ~ 350
Injection volume	1μl

Table 3-7. Analytical item and methods for experiment.

Item	Analytical method
Flow	Monoflex pump
Temp.	YSI Environmental monitoring system 610-DM
pH	pH meter(YSI Environmental monitoring system 610-DM)
Conductivity	Conductivity meter(ORION-115)
ORP	ORP meter(TOA, RM-12P)
Color	Colorimeter
Turbidity	Turbidity meter
BOD	Winkler method azide modification
COD _{Mn}	KMnO ₄ method(acid condition)
TSS	Gravimetric method
T-N	UV-Vis spectrophotometric method
T-P	UV-Vis spectrophotometric method

4. 결과 및 고찰

4.1 회분식 단일음극 전자발생장치 실험

4.1.1 페놀 분해실험

페놀 10ppm을 이용한 원형 아크릴 2ℓ 회분식 3시간 실험에서 30분 간격으로 시료채취 하여 단일음극전자발생장치 수량이 1, 5, 10개에 따른 페놀 분해결과를 HPLC를 사용하여 비교하였으며 결과는 Fig. 4-1과 Fig. 4-2에 나타내었다.

결과를 보면 음극전자발생장치의 수량이 증가할수록 제거효율이 높았다. 수량이 1개 및 5개일 때 3시간 후의 C_t / C_0 값이 0.84에서 0.81로 비슷하나 10개일 때는 0.76으로 감소함을 Fig. 4-2 에서 볼 수가 있다.

단일음극 전자발생장치에서 발생하는 오존의 농도는 0.18ppm (MX21-Plus, Range 0~1ppm)이었으며, 발생하는 전자의 갯수는 962,780ion이었다. 전자발생 실험은 한국전자재 시험연구원 원적외선 응용평가센터에서 온도 24℃, 습도 58%인 조건에서 전원을 ON 20분이 지난 후 KICM-FIR-1042 법을 사용해 측정하였다.

단일음극 전자발생장치에 의한 페놀분해의 주 메커니즘은 대기 중 고압방전시 발생하는 OH 라디칼과 오존에 의한 산화 그리고 수화전자의 환원반응에 의한 분해로 판단된다.

전자발생장치 수량이 10개일 때의 방출오존의 농도는 1.8ppm으로 측정되었다. 발생한 9,627,800ion의 활성전자는 물속에 버블링 되면서 물속에 있는 전자 즉, 수화전자(hydrated electron)의 성질을 띠면서 페놀과 반응한다. 대부분의 활성전자는 life time이 짧아 발생과정에 소멸되어 열에너지로 변환된다.

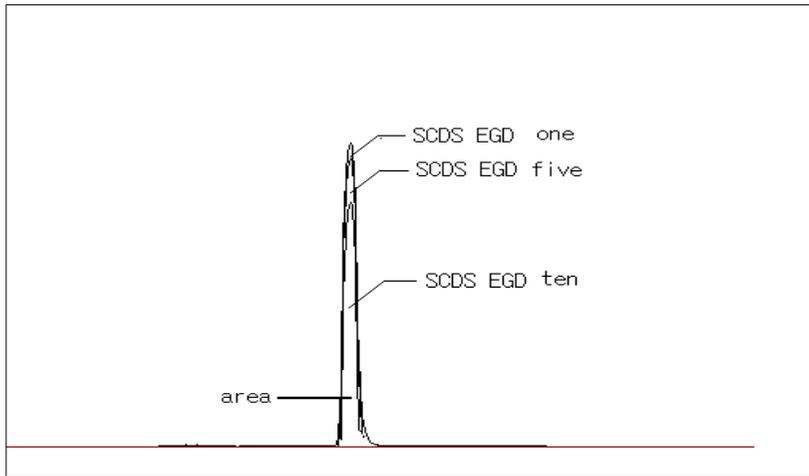


Fig. 4-1. The area of phenol in HPLC according to numbers.

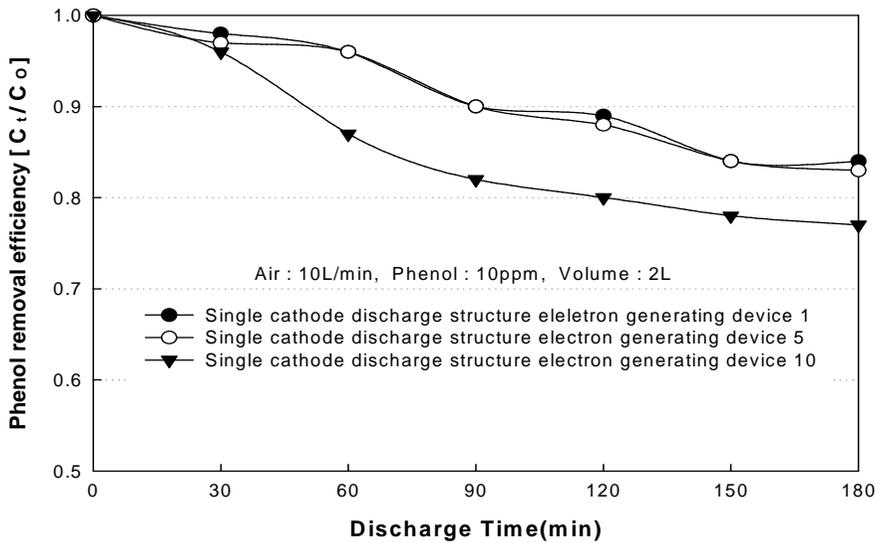


Fig. 4-2. The removal rate of phenol according to single cathode discharge structure electron generating device number.

4.1.2 초기농도에 따른 페놀 분해

대체적인 고전압 펄스코로나 방전에서 제거효율을 살펴보면 코로나 방전시 플라즈마 채널이 형성되어 OH 라디칼이 생성되므로 발생하는 OH 라디칼 한도 내에서는 고농도나 저농도 시료에 관계없이 분해시간이 비슷하다. 장치수량 10개로 고정 후 페놀의 초기농도에 따른 제거율은 10ppm, 30ppm, 50ppm 모두 25-30%의 제거효율을 보였다.

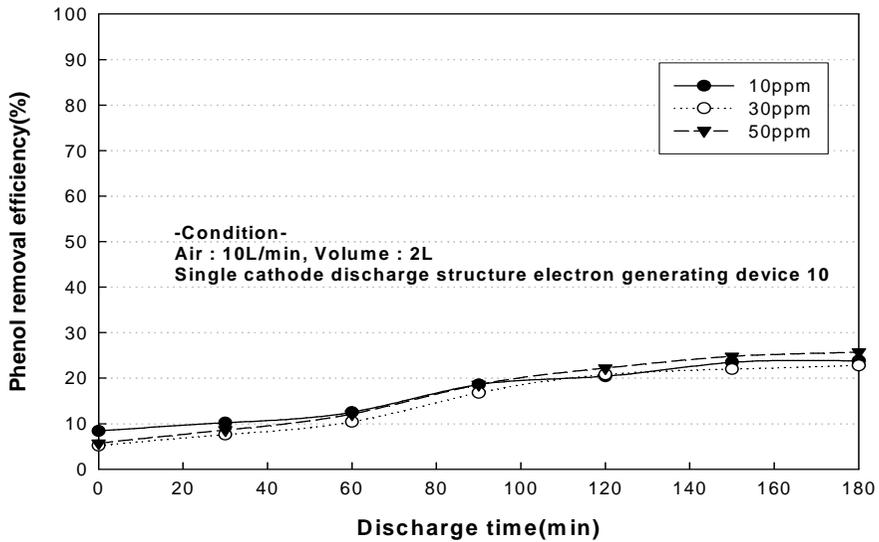


Fig. 4-3. The removal efficiency of phenol according to initial concentration.

4.1.3 단일음극 전자발생장치 실험결과

단일음극 전자발생장치에 의한 페놀분해의 주 메커니즘은 고전압 방전시 발생하는 산화력이 강한 OH 라디칼과 오존에 의한 페놀산화로 예측할 수가 있으며 음극전자발생장치의 수량이 증가할수록 제거효율이 높았다. 발생된 9,627,800ion의 활성전자는 공기와 같이 폐수 속에 버블링 되면서 물속의 전자인 수화전자(hydrated electron)로 변환되어 환원반응을 통해서 페놀 제거에 관여한다. 10ppm, 30ppm, 50ppm의 초기농도에 따른 페놀의 제거율은 모두 25-30%의 비슷한 제거효율을 보였으며 50ppm일 때가 극미하게 높았다. 이는 페놀 수용액과 접촉표면적이 확장됨으로써 OH 라디칼 및 수화전자와 오존이 페놀 수용액과의 충돌횟수가 증가함에 따른 것으로 추론된다.

4.2 회분식 고전압 펄스코로나 전자발생장치 실험

4.2.1 페놀 및 증류수의 반응특성

4.2.1.1 pH변화

아크릴로 제작된 원형 2ℓ 반응조 내에 증류수와 초기농도 100mg/ℓ의 페놀을 시료로 하여 각각 3시간 반응에 따른 용액의 pH 변화를 Fig. 4-4에 나타내었다. 증류수의 경우는 pH 8.46에서 pH 6.40으로, 페놀 수용액에서는 pH 7.97에서 pH 3.90까지 감소하였다.

증류수의 pH 감소는 전자발생장치에서 발생하는 OH 라디칼의 축합반응에 의한 과산화수소의 생성에 따른 결과이며 페놀수용액에서의 높은 pH 감소는 페놀의 산화 부산물로 생성되는 O-Benzoquinone, Catechol, Quinone, Muconic acid, acetic acid 의 유기산들의 영향으로 사료된다.

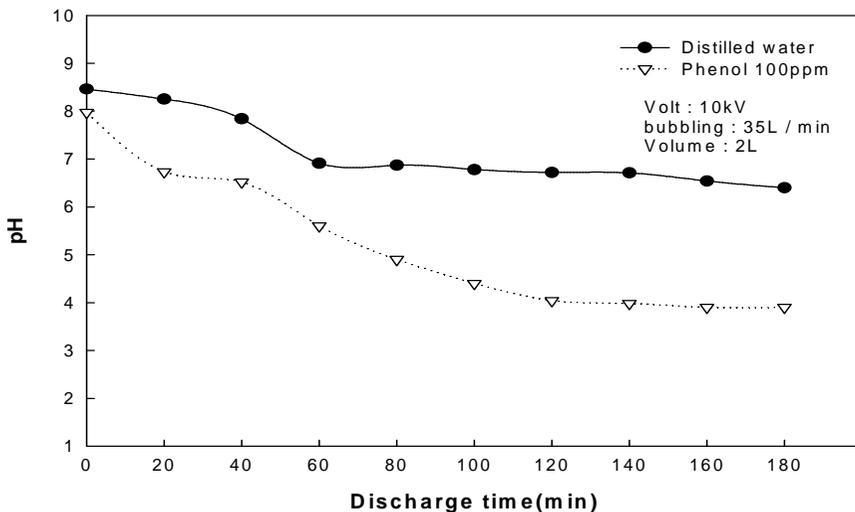


Fig. 4-4. Variations of pH in distilled water and phenol according to discharge time.

4.2.1.2 과산화수소 생성량 측정

과산화수소농도는 TiSO_4 를 이용하는 발색법(노란색, 405nm)으로 측정하였다⁷¹⁾.

$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 이 과산화수소를 생성하는 주 반응경로로서 Fig. 4-5는 H_2O_2 의 생성량을 나타낸 것으로 증류수에서는 OH 라디칼의 축합반응으로 생성량 증가를 보였으나 페놀수용액에서는 감소하는데, 그 이유는 생성된 라디칼이 페놀과 반응을 통하여 부산물을 만드는데 소요되기 때문에 생성량이 감소하는 것으로 나타났다. 반응시간동안 증류수에서의 H_2O_2 의 생성량은 0.139mM을 보였다.

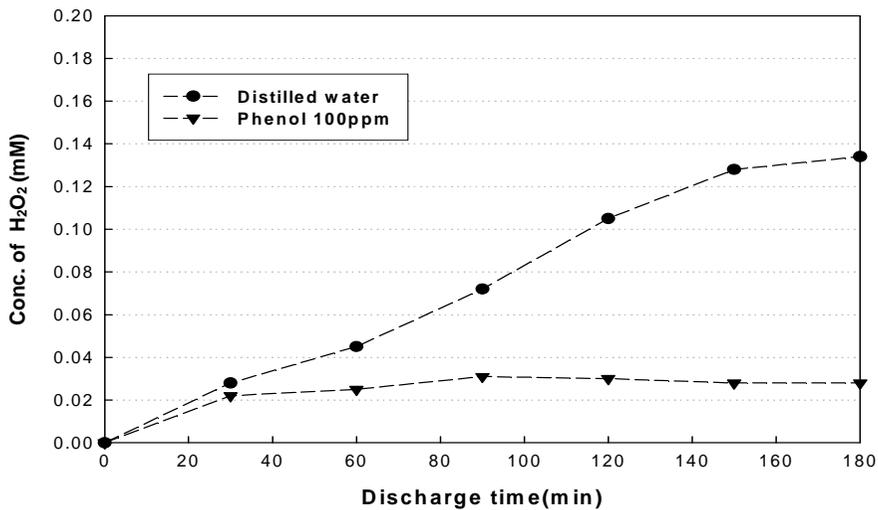


Fig. 4-5. Plots of conc. of H_2O_2 in discharge time for distilled water and phenol.

4.2.1.3 페놀의 전기전도도 및 산화환원전위 변화

페놀 100ppm의 반응시간에 따른 전기전도도와 산화환원전위의 결과를 Fig. 4-6에 나타내었으며 전기전도도와 산화환원전위는 반응 2시간까지 164 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 및 24.3mV로 증가 후 일정한 값을 보였으며 반응종료시 전기전도도 및 산화환원전위 값은 각각 172 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 와 27.0mV을 보였다.

이는 페놀 수용액에 고전압 펄스코로나 전자발생장치 실험을 통해 이온성 화학종들이 2시간까지 생성되기 때문에 전기전도도가 상승한 것으로 보인다. 코로나방전을 수중에 직접방전을 시키면 다양한 이온성 화학종들의 생성으로 전기전도도가 상승한다. 고농도의 유기물이 분해하는 과정에서도 다양한 이온성 물질 및 화합물들이 생성되기도 한다.

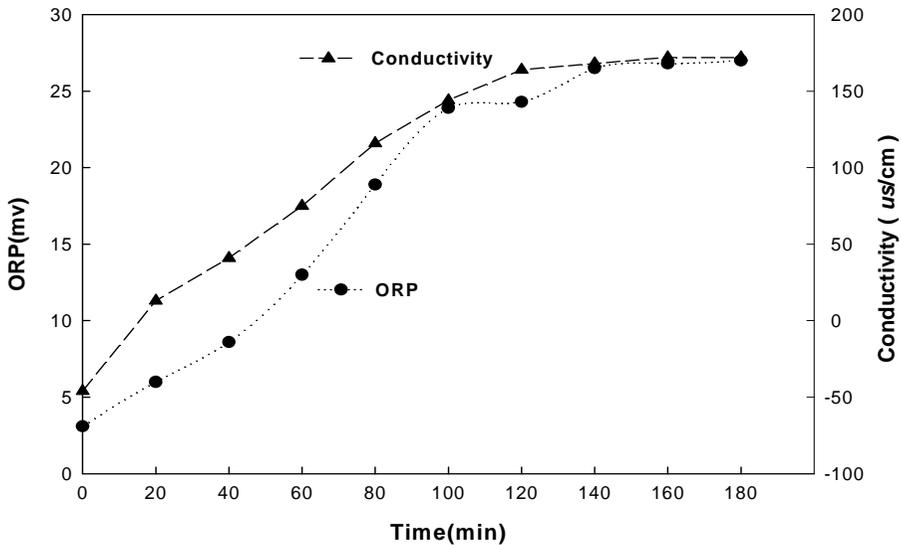


Fig. 4-6. The variations of conductivity and ORP in phenol according to discharge time.

4.2.1.4 증류수의 전기전도도 및 산화환원전위 변화

증류수의 반응시간에 따른 전기전도도와 산화환원전위의 결과를 Fig. 4-7에 나타내었다.

증류수의 전기전도도 증가속도는 $3.6\mu\text{s}/\text{cm}$ 에서 시작하여 40min에서 $21.9\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 증가 후 반응이 종결될 때까지 $7\sim 8\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 일정한 값을 보였다. 유기물을 포함하지 않은 증류수로 40min에 이온성 화학종의 생성이 종료된 것을 의미한다. 산화환원전위는 -70mV 에서 시작하여 큰 폭으로 증가하여 80min에서 최고치인 30mV 을 나타냈으며 이후 반응 종료시까지 일정한 값인 15mV 를 유지하였다. 이는 OH 라디칼에 의한 산화반응과 산화제로서 ORP가 높은 오존의 영향으로 사료된다.

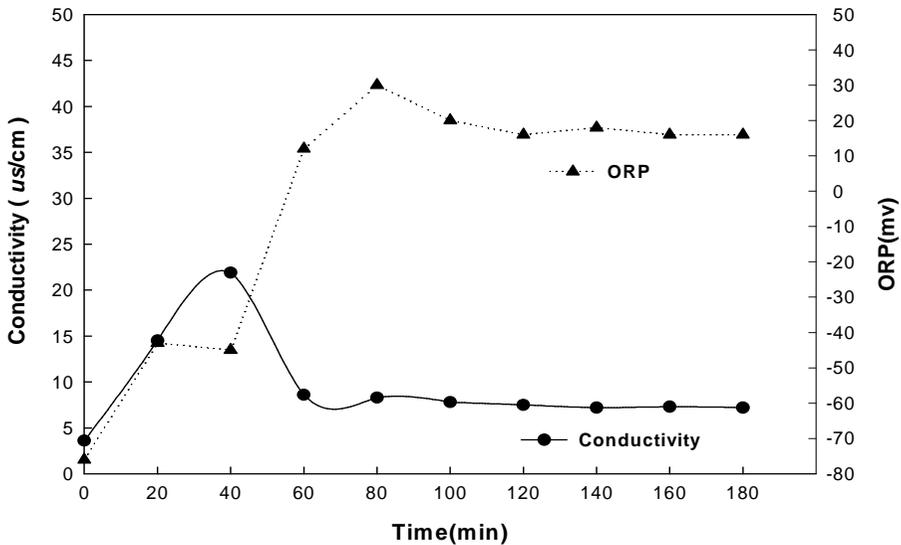


Fig. 4-7. The variations of conductivity and ORP in distilled water according to discharge time.

4.2.2 페놀의 반응부산물

페놀 100ppm 2ℓ의 회분식 3시간 실험에서 30분 간격으로 시료를 채취하여 부산물을 살펴보고자 GC/MS Finnigan™ PolarisQ 을 이용하였다.

페놀 수용액 원수의 GC chromatogram 분석 결과는 Fig. 4-8과 같으며 표준물질인 (I.S)와 페놀이 RT 28.25min 및 66.33min에서 피크가 나타났다.

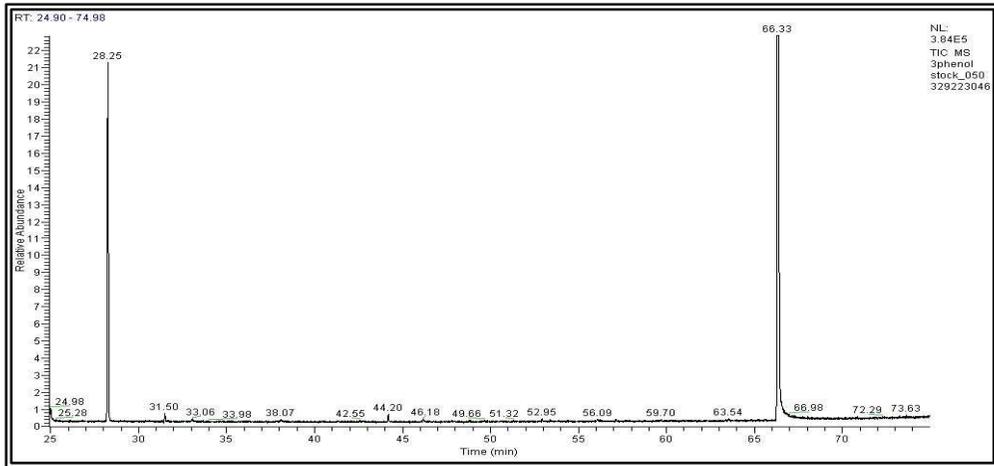


Fig. 4-8. GC chromatogram for phenol solution.

Fig. 4-9는 3hr 반응후 부산물을 조사한 것이며 Table 4-1에 그 결과를 표시하였다. 살펴보면 표준물질은 28.25min에서 페놀 수용액은 66.33min에서 피크가 생겼으며 그 외 29.24min과 63.44min에서 작은 피크가 나타났다.

3시간 반응 페놀 부산물의 Target spectrum(GC/MS)을 Fig. 4-10에 나타내었다.

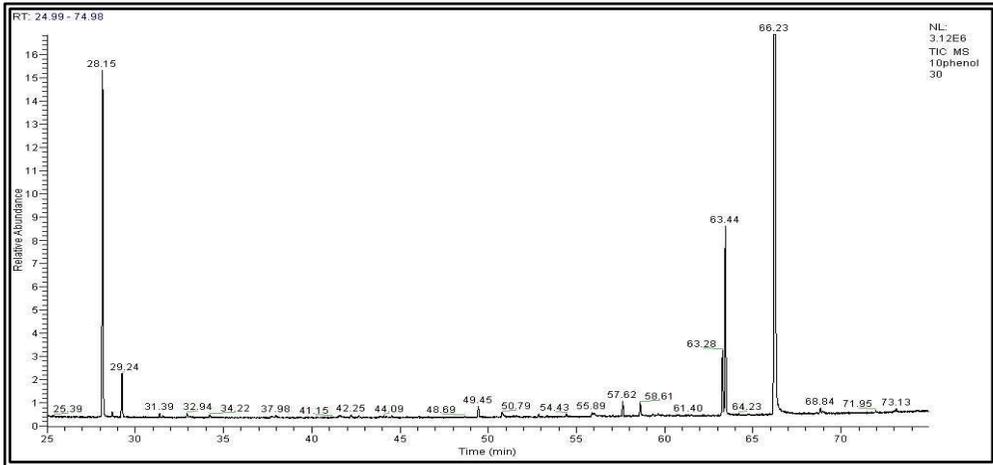


Fig. 4-9. GC chromatogram for phenol solution in 3hr.

Table 4-1. The substance GC chromatogram for phenol solution in 3hr.

NO	RT(min)	Substance	Area	Conc.(mg/L)
1	28.25	I.S		
2	29.24	O-Benzoquinone	233,726.9	1.041
4	63.44	Muconic acid	12,954,380	8.688
5	66.33	Phenol	13,560,146	90.271
합계			26,748,252.9	100

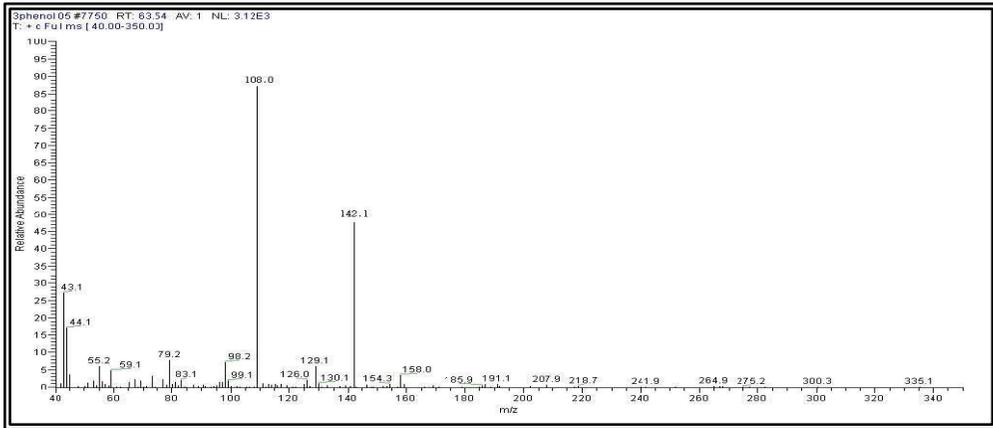


Fig. 4-10. GC/MS chromatogram products in 3 hr.

E. Gonze⁷²⁾ 연구논문의 페놀 수용액에 대한 부산물 결과를 Fig. 4-9와 Fig. 4-10에서 비교 하면 29.24min의 부산물은 O-Benzoquinone($C_6H_4O_2$)이며 63.44min의 부산물은 Muconic acid($C_6H_6O_4$)임을 알 수 있다. 이러한 물질들은 초음파를 통한 고도산화공정에 의한 페놀의 산화중간체들과 일치함으로써 이는 고전압펄스코로나 방전을 통한 페놀의 분해를 주도하는 주요 산화제가 OH 라디칼임을 판단할 수가 있다.

4.2.3 페놀의 분해경로

페놀류(Phenolic compounds)는 고급산화과정에서 발생하는 OH라디칼과 결합하여 결합하는 위치에 따라 Catechol과 Hydroquinone 물질로 변화되고 이 물질들은 다시 o-Benzoquinone, p-Benzoquinone으로 변환되어 maleic acid, muconic acid 가 다시 최종 CO₂와 H₂O로 분해된다고 알려져 있다.

고전압 펄스코로나 전자발생장치에 의한 페놀분해과정은 Fig. 4-11과 같다.

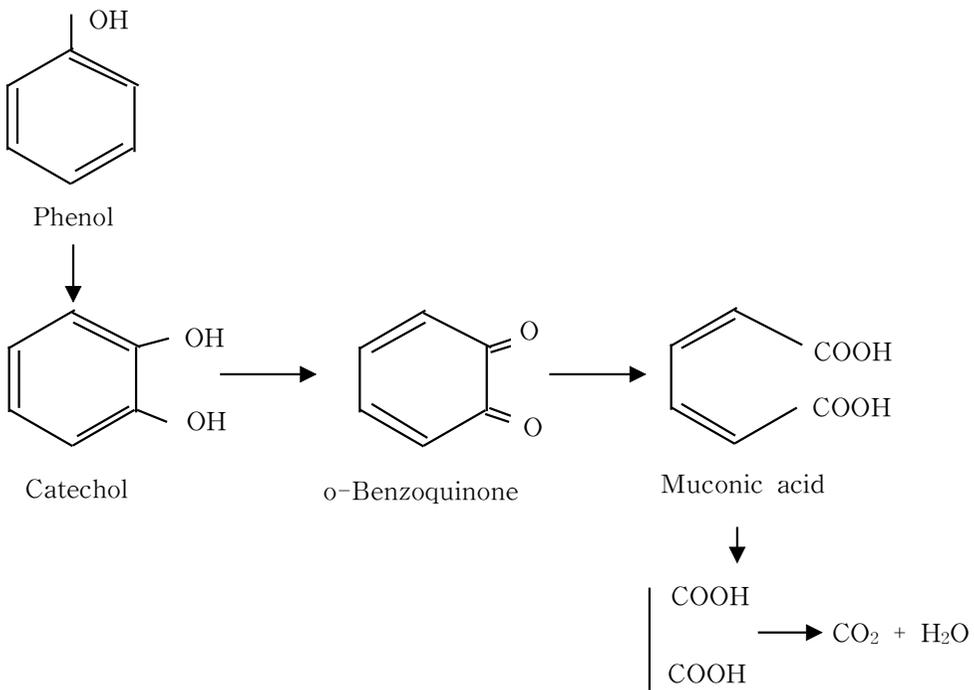


Fig. 4-11. The process of decomposition to phenol by OH radical.

4.2.4 폐놀 분해실험

폐놀 100ppm 2ℓ 회분식 실험에서 공기만 주입했을 때와 고전압펄스코로나 전자발생장치에서 발생한 활성전자와 함께 5시간 주입했을 때 30분 간격으로 시료 채취하여 폐놀 분해과정을 비교하였으며 결과는 Fig. 4-12에서 Fig. 4-13에 나타내었다.

결과를 살펴보면 5시간 동안 반응이 지속되는 동안 공기만을 주입한 경우와 고전압펄스코로나 전자발생장치에서 발생한 활성전자를 공기와 함께 주입했을 때 모두 제거효율이 상승하였으며 이때의 Ct/Co 값은 0.71과 0.23을 보였다. 공기만 주입했을 경우보다 활성전자를 공기와 함께 주입했을 때 제거효율이 3배 더 높았다. 이는 고전압 펄스코로나 방전을 이용한 전자발생장치에서 발생하는 OH 라디칼과 28,883,400ion의 활성전자와 그리고 10KV까지 상승한 고전압상태에서 전자가 발생하는 과정에 부산물로 생성되는 오존(5ppm)이 폐놀제거에 관여한 것으로 예측할 수가 있다.

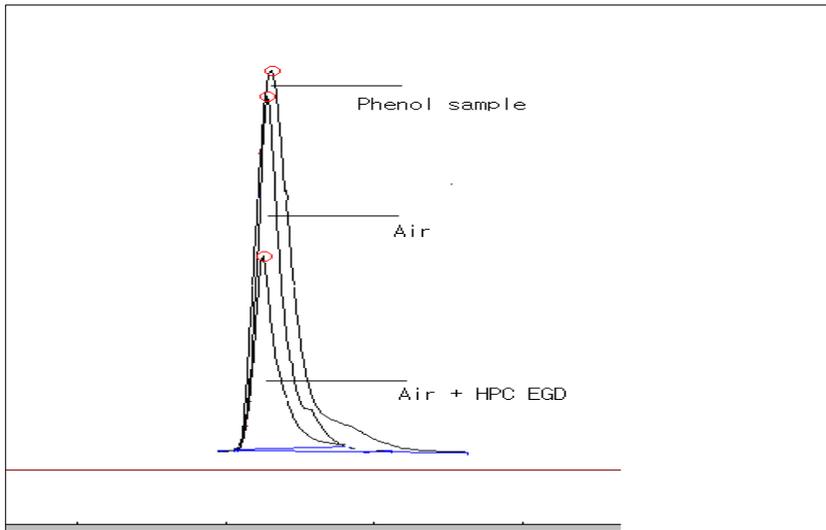


Fig. 4-12. The area of phenol in high-voltage pulse corona electron generating device and only air.

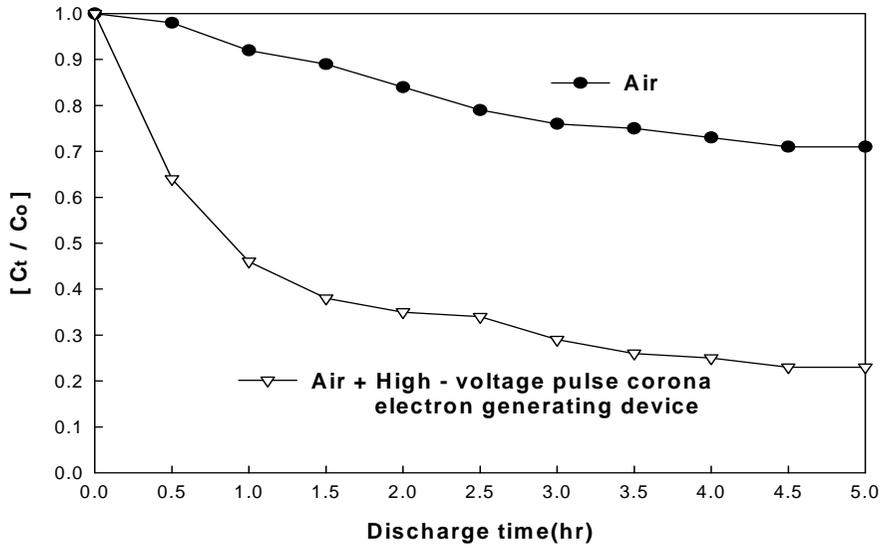


Fig. 4-13. The removal rate of phenol in high-voltage pulse corona electron generating device and air.

4.2.5 초기농도 변화에 따른 페놀 분해

초기 페놀 100ppm 2ℓ에 대한 제거율을 근거로 하여 초기농도의 영향을 검토하고자 페놀의 초기농도를 100ppm, 300ppm, 500ppm으로 조절하고 반응온도를 20℃로 하여 고전압 펄스코로나 전자발생장치에서 발생하는 활성전자와 공기를 페놀 수용액속에 5시간 동안 반응시켰다. 시간 t일 때의 페놀 농도(Ct) 대 반응초기의 페놀 농도(Co)의 비, 즉 Ct/Co로 시간 t에 따른 반응율로 나타내어 “[1- (Ct/Co)] : 시간 t”의 좌표계를 도시한 것이 Fig. 4-14이다. 결과에 의하면 500ppm인 수용액의 반응도는 300ppm과 100ppm인 수용액의 반응도보다 크지만 500ppm과 100ppm인 수용액 간에 제거율 차이는 크게 나타나지 않았다. 페놀의 70% 제거효율을 보이는데 소요되는 시간을 살펴보면 초기농도가 고농도일수록 짧아지는 것을 볼 수 있다.

페놀 수용액에서 초기농도가 높을수록 반응도가 높은 것으로 확인이 되었으며 이는 고전압 펄스 코로나 방전에 의해 형성된 산화력이 강한 OH 라디칼과 오존 그리고 수화전자 가 고농도의 유기물과의 충돌횟수가 증가하게 된다. 그 결과로 분해되는 페놀수용액의 분자수가 증가하며 부산물을 더 급속하게 생성하기 때문인 것으로 판단된다.

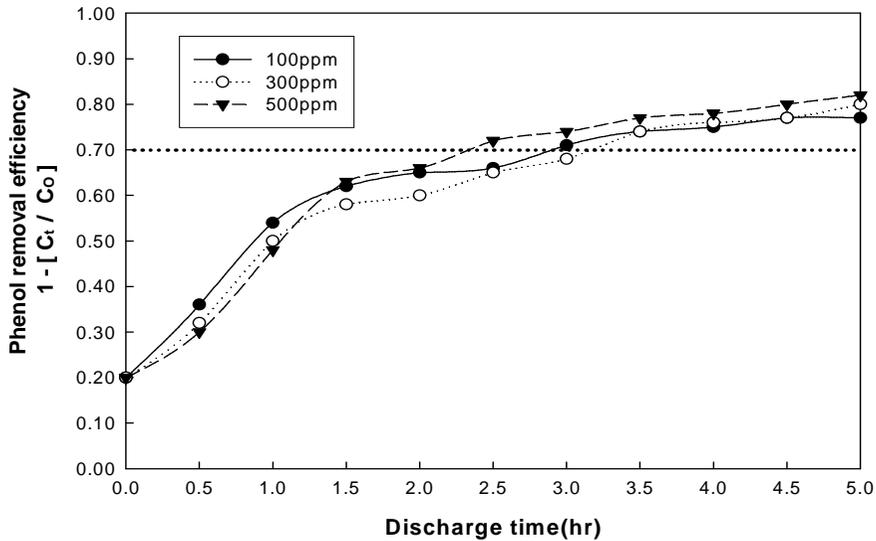


Fig. 4-14. Phenol removal rate of synthetic wastewater according to initial concentration.

4.2.6 제거율 기여도

고전압 펄스코로나 전자발생장치의 페놀 제거율은 77%를 보였으며 5ppm의 오존농도만을 사용할 때의 제거율은 20%를 보였다. 따라서 고전압 펄스코로나방식의 전자발생장치에서 생성되는 OH라디칼과 활성(수화)전자의 제거율에 기여도는 57%임을 확인하였다.

OH 라디칼과 수화전자의 제거율 기여도 구분은 몇 가지 실험을 통해 알 수가 있으며 그중 OH라디칼 Scavenger나 수화전자와 반응하는 화합물을 초기에 첨가한 뒤에 대상물질의 분해정도를 살펴봄으로써 확인이 되었다. Scavenger란 포획자란 의미로써 OH라디칼 Scavenger는 OH라디칼

만을 포획하여 반응하며 자신이 분해되면서 다른 물질을 생성시키지 않는다.

OH라디칼 Scavenger의 종류로는 가장 많이 사용되는 것이 tert-Butanol과 Methanol 그리고 Ethanol 등이다. OH라디칼과 페놀 및 Scavenger와의 반응속도를 Table 4-2에 나타내었다.

본 실험에서는 OH라디칼 Scavenger중 실험실에서 쉽게 구할 수 있는 Ethanol을 사용하였으며 Table 4-2에서 보는 바와 같이 Ethanol은 OH라디칼과의 반응속도가 페놀과 비교하여 1/3정도이므로 OH라디칼이 100% Scavenger인 Ethanol과 반응하게 하기 위하여 Ethanol의 농도를 페놀의 농도보다 현저하게 높게 조정하였다. 아크릴로 제작된 원통형 2ℓ 반응조에 페놀 100ppm과 Ethanol 40g을 녹여서 2ℓ 반응조를 채운 후 고전압 펄스 코로나 전자발생장치를 가동하여 공기와 함께 시료 속에 5시간동안 반응시킨 후 30분 간격으로 시료를 채취하여 페놀의 분해정도를 HPLC 사용하여 확인하였다. Ethanol 분석은 칼럼(Shim-Pack SCR-101C(7.9mm i.d×30cm))을 사용하였으며 피크시간은 11min이다

Fig. 4-15 결과를 살펴보면 OH라디칼이 Scavenger인 Ethanol과 100% 반응하였고 수화전자(Hydrated electron)와 오존만의 제거율은 32%을 보였다. 이로써 오존단독 제거율 20%을 제외한 수화전자만의 제거율은 12%임을 알 수 있다.

전체적인 제거율 기여도는 Fig. 4-16과 같으며 살펴보면 전체 77%의 제거효율 중에 산화력이 강한 OH 라디칼이 40%로서 가장 높은 제거율 기여도를 보였고, 수중에서 환원반응을 통해 유기물을 분해하는 수화전자가 12%을 담당하였다. 10KV의 고전압과정에 부산물로 생성되는 5ppm의 오존에 의한 산화력은, 같은 조건에서 오존발생기(5ppm)단독실험 결과 20%였으며, 나머지 5%는 고전압 코로나 방전 중에 생성되는 여러 형태 라디칼($H\cdot$, $O\cdot$, HO_2 , O_2^-)의 수중에서의 열에너지 작용으로 사료된다.

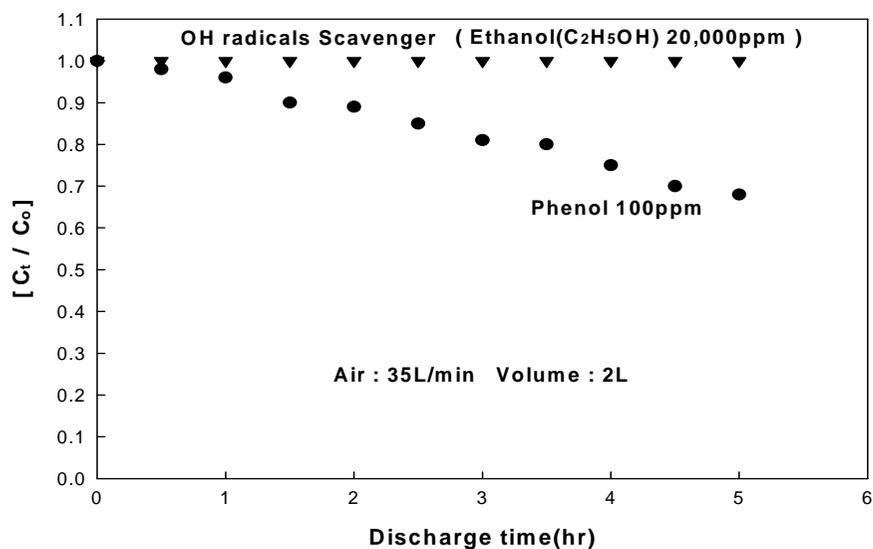


Fig. 4-15. The removal efficiency of the OH radicals scavenger according to discharge time.

Table 4-2. Hydroxyl radicals reaction with various Scavenger⁷³⁾.

Hydroxyl radicals reaction	Rate constant (M ⁻¹ sec ⁻¹)
·OH + Phenol	6.6 × 10 ⁹
·OH + tert-Butanol	6.6 × 10 ⁸
·OH + Methanol	1.0 × 10 ⁹
·OH + Ethanol	2.0 × 10 ⁹
e _{aq} ⁻ + Phenol	2.0 × 10 ⁷

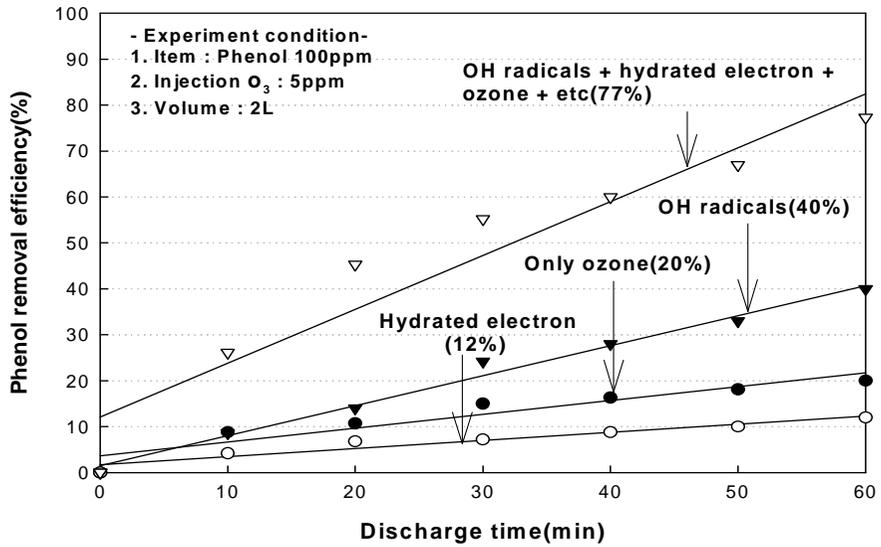


Fig. 4-16. The removal efficiency of the high-voltage pulse corona electron generating device according to discharge time.

4.3 회분식 전자발생 및 전자기 파동발생장치 조합 실험

4.3.1 pH, 전기전도도 및 탁도

pH변화는 Fig. 4-17에서 보는 바와 같으며 인공폐수의 경우 pH가 7.33인 원수에서 반응10일까지 pH 5.65를 유지하였다. 축산시료의 경우 pH가 9.88인 원수에서 반응이 진행될수록 10일까지 비슷한 변화를 보였으며 10일에 pH가 8.10을 보였다.

pH가 7.33에서 5.65로 인공폐수의 pH가 낮아진 이유는 고전압전자발생장치에서 발생하는 OH 라디칼의 축합반응에 의한 H₂O₂생성과 수화전자와 과산화수소의 반응을 통한 OH 라디칼생성 등에 기인한다. 축산시료의 반응용량에 따른 pH변화는 60ℓ ~100ℓ 모두 소폭으로 낮아졌다. 이는 고전압방전을 통해 생성되는 다양한 라디칼중의 OH 라디칼 및 생성된 수화전자가 물과의 반응을 통해 생성되는 수소 라디칼의 영향으로 사료된다. 그리고 반응부산물 생성되는 오존의 알칼리성 상태에서 자기분해를 통해 생성되는 산화중간체인 OH 라디칼의 영향 등이 복합적으로 작용한 결과이다. 반응용량의 따라 큰 변화는 없었지만 용량이 60ℓ 보다 100ℓ의 pH가 더 완만하게 감소하였다.

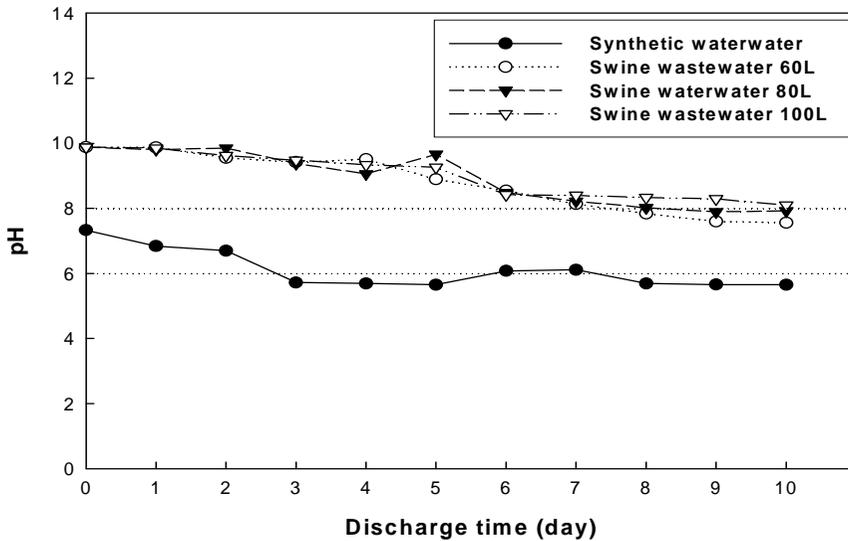


Fig. 4-17. Variations of pH according to discharge time.

전기전도도의 변화는 Fig. 4-18에 나타내었다. 인공 폐수의 경우 원수의 전기전도도 값인 0.369ms/cm에서 반응이 진행될수록 완만한 상승곡선을 보였으며 반응이 종료되는 10일의 전기전도도 값은 0.560ms/cm을 보였다.

축산시료의 60ℓ 및 80ℓ 그리고 100ℓ 경우도 인공하수와 같이 원수 전기전도도 값이 반응기간 동안 완만한 상승곡선을 보였으며 60ℓ의 경우 8.620ms/cm인 시료원수의 값이 반응10일 후에 10.920ms/cm을 보임으로써 반응기간 동안 상승한 값은 2.3ms/cm였다. 80ℓ의 경우는 1.73ms/cm, 100ℓ의 경우는 1.39ms/cm의 상승 값을 보였으며 반응용량이 클수록 상승폭은 작았다.

이는 고전압 코로나방전에서 발생하는 다양한 라디칼과 수화전자를 더욱 활성화시키기 위해 전자기과동 발생장치에서 발생하는 전자기과동영역 권내로 공기와 함께 버블링 시켰을 때 물속에 다양한 이온성 물질들이 생

성되며 또한 유기물이 높은 시료에 물리적 impact을 가했을때 유기물의 분해과정에서 이온성 화합물들이 생성되기 때문에 시료의 전기전도도는 증가하게 된다. 그러므로 인공폐수의 경우 반응기간 동안 0.369ms/cm인 값에서 0.560ms/cm으로 증가하였으며 축산시료의 60ℓ 경우 8.620ms/cm인 값에서 10.490ms/cm으로 증가함을 알 수 있었다.

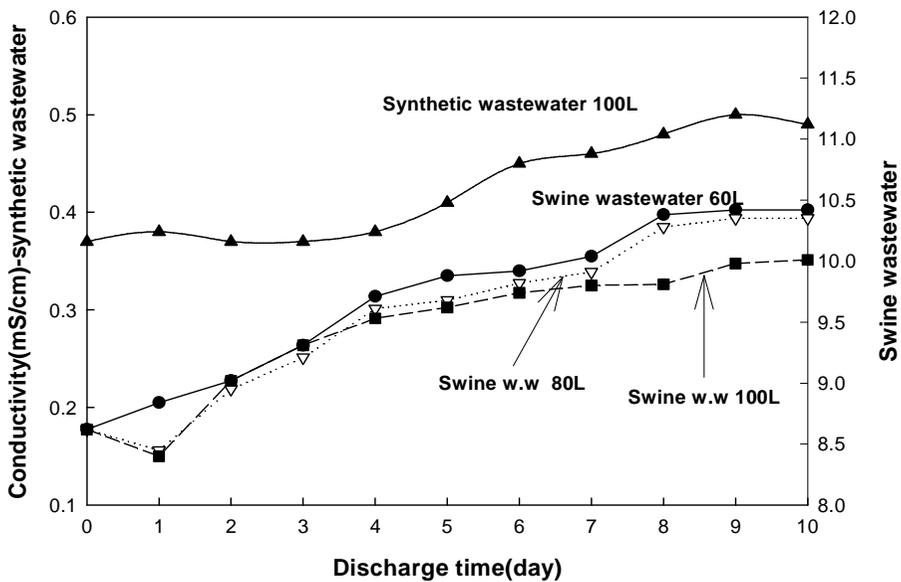


Fig. 4-18. Variations of conductivity according to discharge time.

실험기간 중 탁도의 변화는 Fig. 4-19에 나타내었다. 인공폐수의 경우 원수의 탁도 0.15NTU에서 반응 1일에 0.18NTU으로 상승한후 반응 5일까지 탁도값이 천천히 감소하였다. 반응5일 이후 종료 시까지 일정한 값을 보였다. 반응초기의 탁도값이 상승한 이유는 원수속의 탁질의 분쇄에 따른 분산효과 때문이다.

축산시료의 경우도 인공폐수와 비슷한 경향을 보였으며 반응용량에 따라 반응초기의 탁도 증가율이 다르게 나타났다.

775 NTU인 원수의 탁도 값이 반응 1일에 60ℓ의 경우 885 NTU로, 80ℓ의 경우 915 NTU로, 100ℓ의 경우 920 NTU로 상승하였고 이후 실험 기간 동안 완만한 감소곡선을 보였으며 반응 종료 후 탁도값은 각각 604 NTU, 634 NTU, 682 NTU를 보였다. 반응초기의 탁도값의 상승 이유는 원수속의 탁질이 더 작은 입자로 파쇄되어 분산효과가 더욱 커진 것으로 판단된다.

축산시료의 경우 반응용량에 따른 탁도의 변화는 큰 차이를 보이지 않으나 용량 60ℓ의 경우가 80ℓ 및 100ℓ보다 감소 폭이 크게 나타났다.

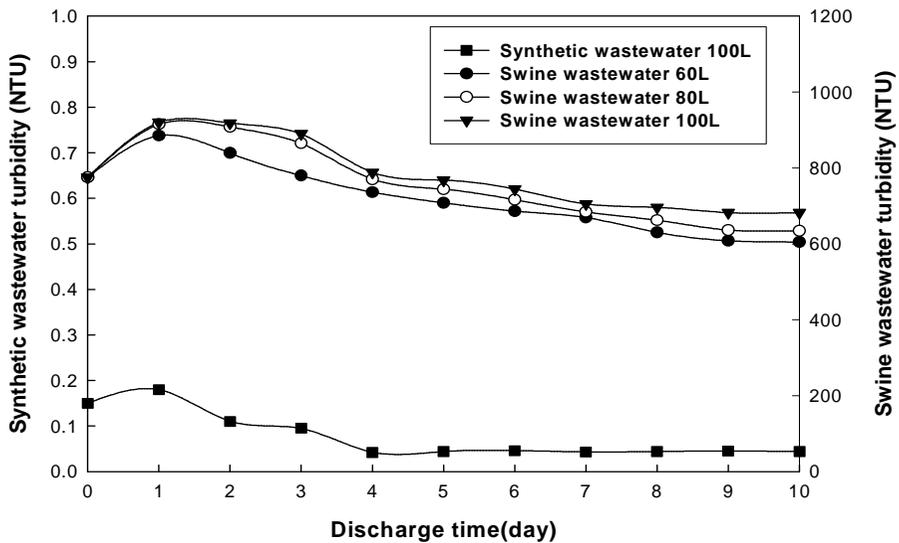


Fig. 4-19. Variations of turbidity according to discharge time.

4.3.2 유기물 제거율

인공폐수 및 축산시료를 이용한 고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기파동 발생장치를 조합한 회분식 실험의 유기물제거율 변화는 Fig. 4-20에서 Fig. 4-22에 나타내었다. 인공폐수의 경우 반응 하루에 69%의 빠른 제거율을 보인 후 반응기간 동안 완만한 상승곡선을 보였다. 반응 2일 이후 80%대의 제거효율을 나타내었으며 반응이 종료되는 10일에는 88.7%를 보였다. 이는 60ppm으로 조성된 100ℓ 인공폐수의 농도가 OH 라디칼과 수화전자 그리고 오존에 의한 산화 및 환원반응을 통해 분해되는데 1~2일정도가 소요됨을 확인할 수 있었다.

원수의 COD 농도가 4,100mg/ℓ 인 축산폐수의 초기제거율은 반응용량에 따라 소폭의 차이는 있지만 3일~4일까지 감소세를 보였으며 60ℓ, 80ℓ 그리고 100ℓ 반응조의 반응이 종료되는 시점에서 제거율이 각각 72.8%, 48.8%, 44.6%를 보였다.

축산시료를 60ℓ로 고정하고 초기농도에 따른 영향을 검토하고자 축산폐수의 초기농도를 3,000ppm, 5,000ppm, 7,000ppm으로 조절하고 반응온도를 30℃로 하여 5일 동안 반응시켜 시간에 따른 제거효율을 살펴보았으며 결과를 도시한 것이 Fig. 4-21이다.

초기농도에 따른 제거효율은 근소한 변화를 보였으나 초기농도가 높을수록 반응기간 동안 제거효율이 더 우세함을 알 수 있다. 이는 초기농도가 높은 축산폐수에 고전압 방전에 의한 OH라디칼을 포함한 다양한 종류의 라디칼과 활성화된 자유전자의 수중에서의 이름인 수화전자 그리고 발생된 오존이 공기와 함께 버블링 됨에 따라 축산폐수와 접촉표면적이 확장됨으로써 고농도의 유기물과의 충돌횟수가 증가함에 따라 제거율이 더 우세하게 나타난 것이다.

축산시료 60ℓ의 경우 축산폐수의 COD_{Cr} 및 COD_{Mn} 관계는 Fig. 4-22에서 보는 바와 같이 COD_{Cr}값이 12,210ppm인 축산원수의 농도가 반응이 진행되면서 완만한 농도 하강곡선을 보였으며 반응종료 후 농도 값은 3,052ppm값을 보였다. COD_{Mn}의 경우 원수농도가 4,100ppm에서 시작하여 반응3일까지 농도가 상승하였으며 반응3일의 농도 값이 5,320ppm값을 보였다. 반응3일까지의 COD_{Mn}의 증가는 NBDCOD물질이 BDCOD로 전환된 결과이다. 이후 반응이 종료되는 시점까지 일정한 하강곡선을 보였으며 반응 종료 후 농도 값은 940ppm을 나타냈다.

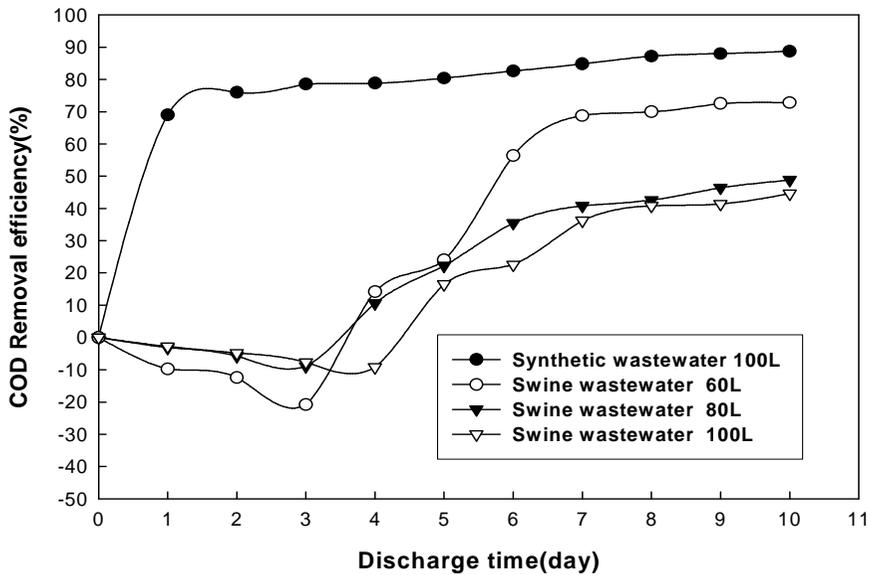


Fig. 4-20. COD_{Mn} Removal efficiency according to discharge time.

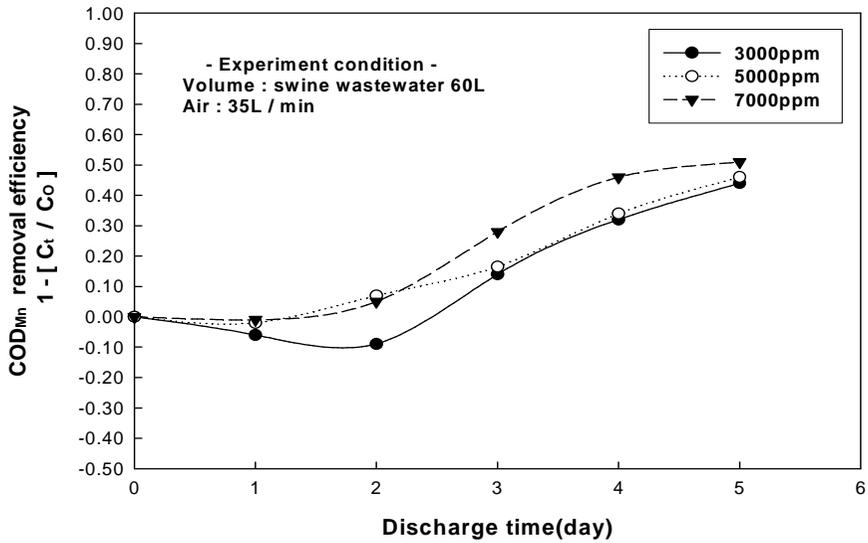


Fig. 4-21. Swine wastewater removal rate of COD_{Mn} according to initial concentration.

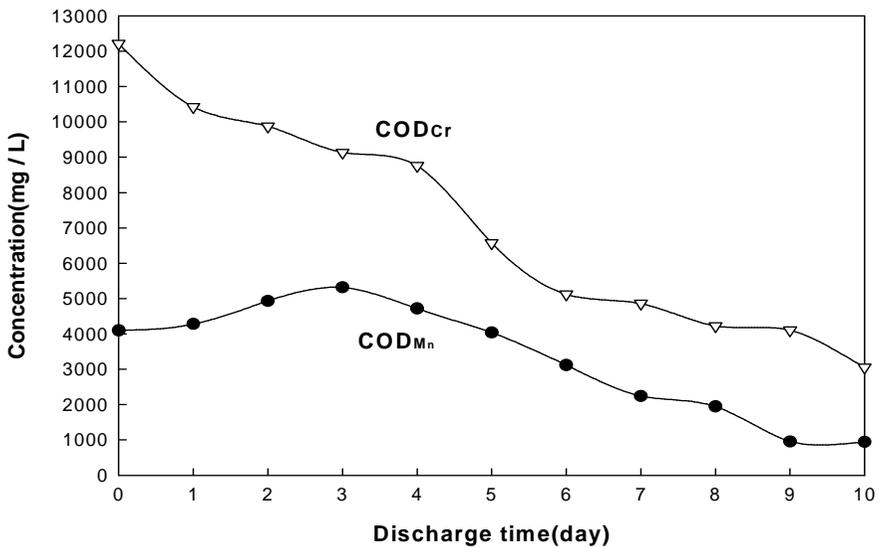


Fig. 4-22. The comparison of COD_{Mn} and COD_{Cr} according to operating time.

4.3.3 영양염류 제거율

T-N 제거율 변화는 Fig. 4-23에서 Fig. 4-24에 나타내었다.

시간 t 일 때의 인공폐수와 축산시료 60, 80, 100L의 T-N 농도(C_t) 대 반응초기의 인공폐수와 축산시료 60, 80, 100L의 T-N 농도(C_o)의 비, 즉 C_t/C_o 로 시간 t 에 따른 제거율로 나타내어 “[1- (C_t/C_o)]”와 시간 t 의 좌표계를 도시한 것이 Fig. 4-23이다.

인공폐수의 반응기간 동안 T-N 제거율은 완만한 상승곡선을 보였으며 반응 7일부터 20% 초반의 제거효율을 나타낸 후 최종 24.7%을 보였다.

60ℓ와 80ℓ 그리고 100ℓ의 반응조로 구분된 축산시료의 경우 반응기간 동안 각 반응조의 제거율이 비슷한 상승 곡선을 나타냈으나 비교적 낮은 제거율을 보였으며 이때 값은 각각 10%와 12% 그리고 10.2%였다.

이 제거율은 35L/min로 공급되는 공기와 28-30℃의 폐수온도에 의해 암모니아성 질소가 직접 탈기되고 또한 암모니아가 OH 라디칼과 반응하여 N_2 로 전환되어 대기로 탈기 되었기 때문이다.

Fig. 4-24에서는 축산시료 60ℓ의 반응시간에 따른 T-N농도의 감소와 그에 따른 Nitrate의 농도변화를 나타내었다.

반응기간 동안 2,367ppm인 T-N농도가 2,131ppm로, 2,212ppm인 NH_3-N 농도가 2,017ppm로 감소한 반면 NO_2^-N 은 2.19ppm에서 7.45ppm로, NO_3^-N 은 3.22ppm에서 12.5ppm로 크게 증가한 것을 볼 수 있다.

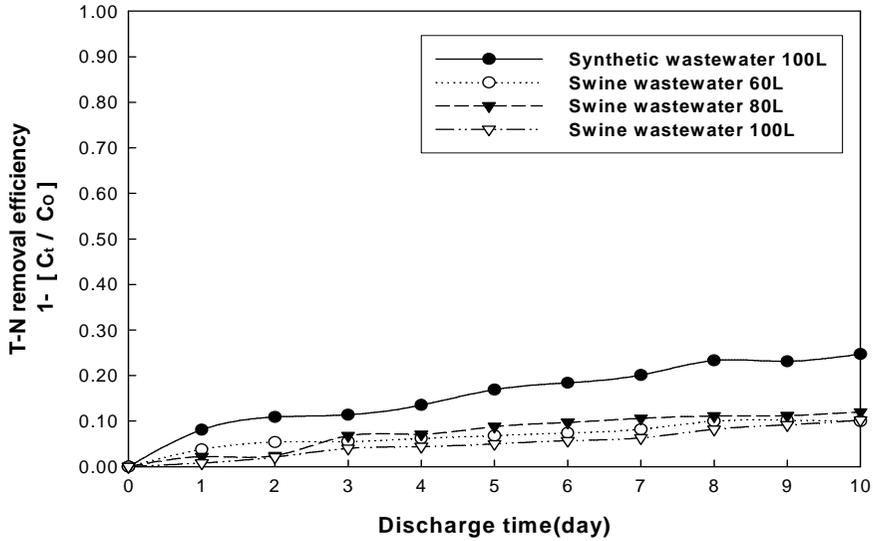


Fig. 4-23. T-N Removal efficiency according to discharge time.

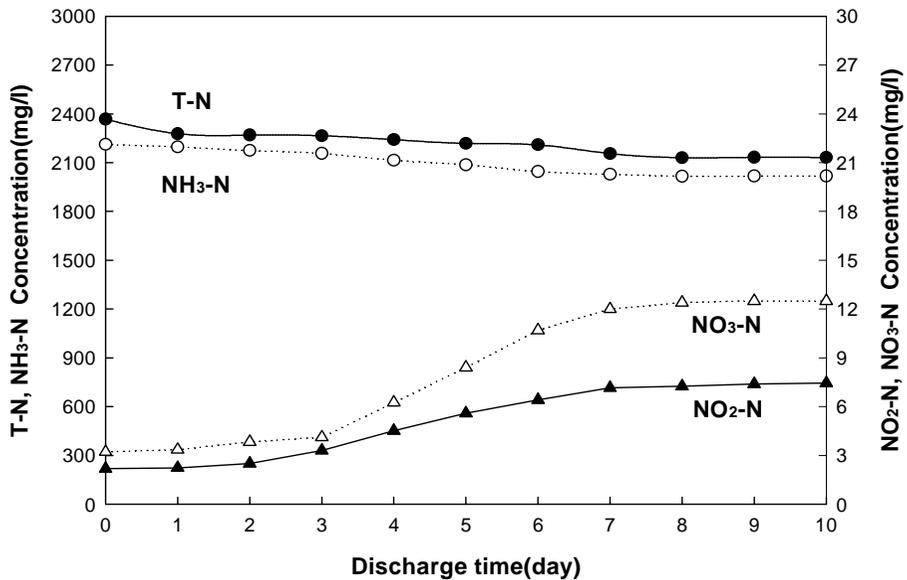


Fig. 4-24. The transition of the residual concentration of T-N, NH₃-N, NO₂-N and NO₃-N according to discharge time.

코로나 방전에서의 유기물 및 질소산화물 제거의 주된 메커니즘은 OH 라디칼로 설명할 수가 있다. 수중의 질소가 OH라디칼에 의해 NO_2^- 혹은 최종적으로 NO_3^- 의 Nitrate 이온형태로 산화 된다

T-P제거율은 Fig. 4-25에서 Fig. 4-26에 나타내었다. 수중의 인은 OH 라디칼에 의해 Phosphate(PO_4^{3-})로 바뀌게 된다. 인공폐수의 반응 종료시 제거율은 3.3%을 보였다. 이는 반응과정 중에 반응조 및 전자기 파동발생 장치 표면에 탈질이 형성되어 수중의 인이 소량 흡수됨에 따른 결과이다.

축산시료의 경우 반응용량 및 반응기간에 따른 제거율 변화가 거의 없었으며 반응용량 60 l 와 80 l 그리고 100 l 의 최종제거율은 각각 2.9%와 2.5% 그리고 2.6%를 보였다. 축산폐수에 있어서 소량의 인 제거율은 축산의 알칼리도에 따른 경도성 물질인 칼슘과 인이 반응하여 불용성 침전 물질을 생성함에 따른 결과이다.

T-P농도도 산화과정을 통해 PO_4^{3-} 로 바뀌게 되며 Fig. 4-26에 표시하였다. T-P농도는 119ppm에서 115.5ppm로 감소한 반면 PO_4^{3-} 농도는 105ppm에서 110.5ppm로 5.5ppm이 상승하였다.

실험을 통해서 고전압 펄스코로나 전자발생장치와 전자기 파동발생장치를 조합한 회분식 실험에 의한 물리적 분해 기작이 축산시료의 T-P제거율에는 거의 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

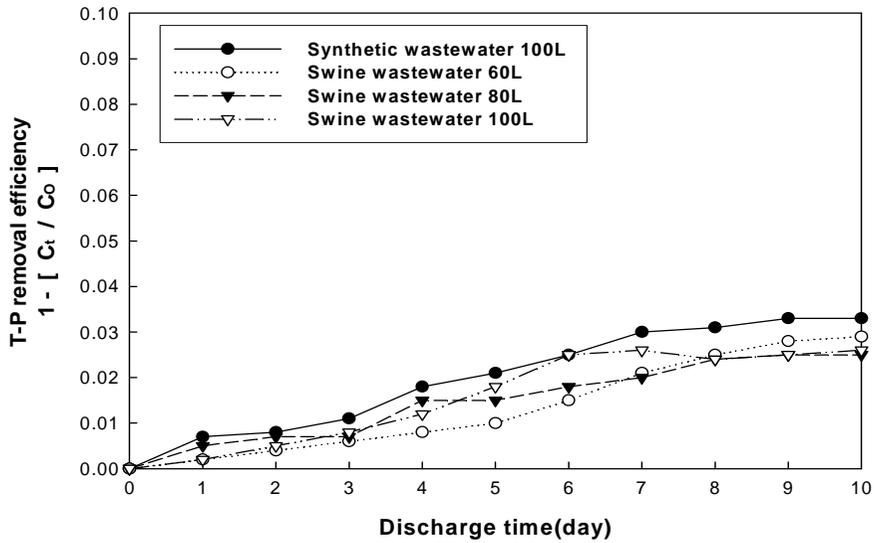


Fig. 4-25. T-P Removal efficiency according to discharge time.

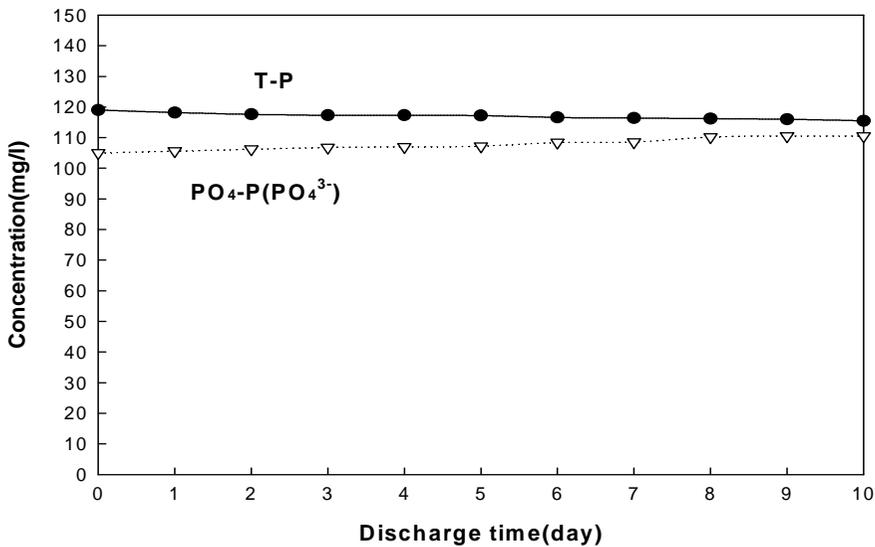


Fig. 4-26. The transition of the residual concentration of T-P and PO₄-P according to discharge time.

4.4 연속식 전자산화공정의 *Pilot plant* 실험

본 Pilot Plant 운전기간 동안 유량 및 각 공정별로 수질 분석한 결과를 Fig. 4-27에서 Fig. 4-43까지 나타내었다.

4.4.1 유입농도 및 유입과 처리유량

원수 유입량을 정확히 산출하기 위하여 산화조 옆에 1m³ 용량의 유량 조정조를 비치하였고 정량펌프인 Monoflex Pump를 설치하여 유량의 가변을 주어서 유입 및 유출량을 산출하였다. 반응조의 처리상태에 따라 유입 및 유출량의 변화를 주었으며, 하절기인 경우에는 유입 및 유출량을 증가시키는 식의 변화를 주었다. 그러나 제거율의 정확한 산출과 각 장치의 역할과 연관성을 살펴보기 위하여 유입 및 유출량을 2m³으로 하는데 역점을 두고 운전하였다. 원수유입 및 처리유량 결과는 <부록 1>에 나타내었다. 운전기간동안의 유입수 성상의 변화를 Fig. 4-27에서 Fig. 4-28에 나타내었다. 아래 유입수 성상의 측정시기별 변화폭이 매우 큰 것은 축산폐수의 계절별 수거성상의 변화폭이 크고, 전처리 효율이 일정하지 않은 것이 주요 이유이다.

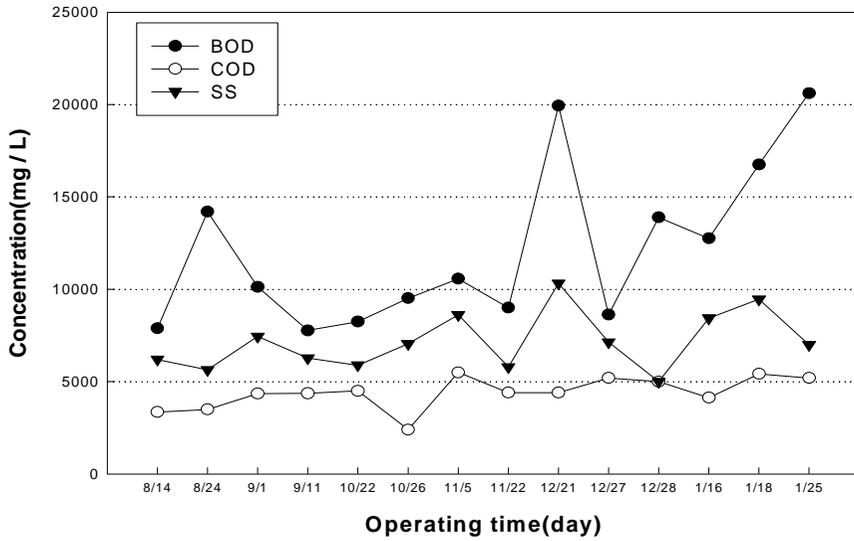


Fig. 4-27. Variations of BOD, COD and SS concentration in influent.

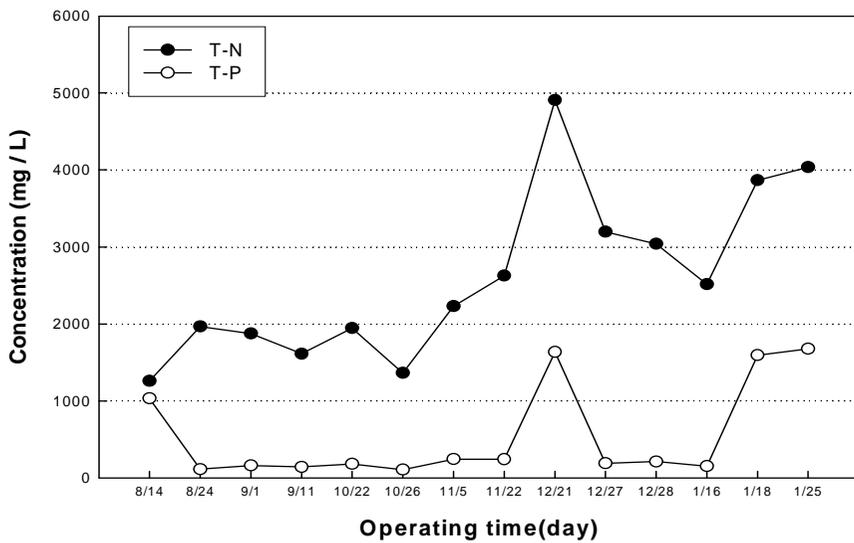


Fig. 4-28. Variations of T-N and T-P concentration in influent.

4.4.2 반응조별 평균온도

대기온도와 각 공정별의 온도와의 관계를 살펴보기 위하여 표준온도계(YSI Environemtal monitoring system 610-DM)을 사용하여 매일 오후 1시에 대기온도 및 각 공정별 온도를 체크하였다. 그 온도변화를 Fig. 4-29에 나타내었으며 측정결과를 <부록 2>에 나타내었다.

운전 기간 중 축산원수시료의 평균온도가 16.81℃로 나타났으며 다음으로 전자산화처리의 주된 분해 메커니즘을 담당하는 반응조인 산화조 및 활성화조로서 평균온도는 각각 14.89℃ 및 14.84℃로 비슷한 온도를 보였다. 산화조 및 활성화조의 평균온도는 1차 침전조, 2차침전조 그리고 모래 및 활성탄여과시설보다 평균 2℃-3℃ 높게 나타났다. 이는 산화조 및 활성화조에 설치된 전자기과동 발생장치 및 고전압 펄스코로나 전자발생장치 그리고 순환펌프와 수중 에어레이터의 작동에 따른 결과이다. 일차 및 이차침전지는 12℃의 평균온도를 보였으며 모래 및 활성탄 여과탑은 13℃ 부근을 나타냈다.

물리적 impact가 있는 반응조는 그 영향을 받고 있었으며 동계절에는 각 공정별 온도가 낮아지는 것을 볼 수가 있다.

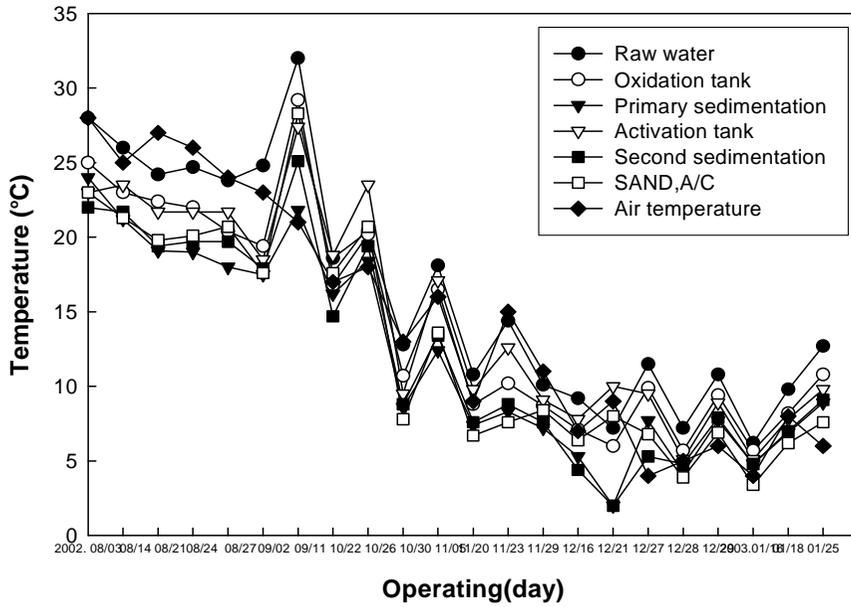


Fig. 4-29. Variations of temperature in each reactor according to operating time.

4.4.3 BOD 제거 및 반응조별 농도

Pilot plant 운전 중 유입 BOD농도변화는 6,856ppm ~ 20,975ppm을 보였다. 제거율 및 각 공정별 농도변화를 살펴보기 위하여 매일 오후 1시에 각 공정별 시료를 채취하여 바로 실험실로 이동하여 분석하였으며 그 변화를 Fig. 4-30에서 Fig. 4-31까지 나타내었으며 그 측정결과를 <부록 3>에 나타내었다.

고전압 펄스코로나 방전을 통해서 생성된 $\cdot\text{OH}$ 을 포함한 $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 라디칼과 다량의 수화전자 및 오존이 수중 에어레이터를 통해 산화조 각 모서리에 설치된 4개의 전자기 파동발생장치 50cm전방에 전자기파동 영역 안에 공기와 함께 유입된다. 전자기 파동발생장치의 전자기파동 영역 안에 투입된 라디칼 및 수화전자 그리고 오존 등이 더욱 가속화되어 유기물과 난분해성 물질에 직접 충돌을 통하여 분자결합을 파괴시키며 유기 화합물들을 산화 반응시킨다.

상기와 같은 진행과정에 의해 저분자량의 화합물로 전환된 물질은 화학적 응집 및 미생물 처리시 제거효과가 우수하다. BOD제거율은 모두 95% 이상의 제거효율을 나타내었다. 반응조별 세부적으로 살펴보면 산화조에서 60% ~ 80%의 제거율을, 응집침전후의 1차침전지에서는 모두 95%이상의 제거율을 보였다.

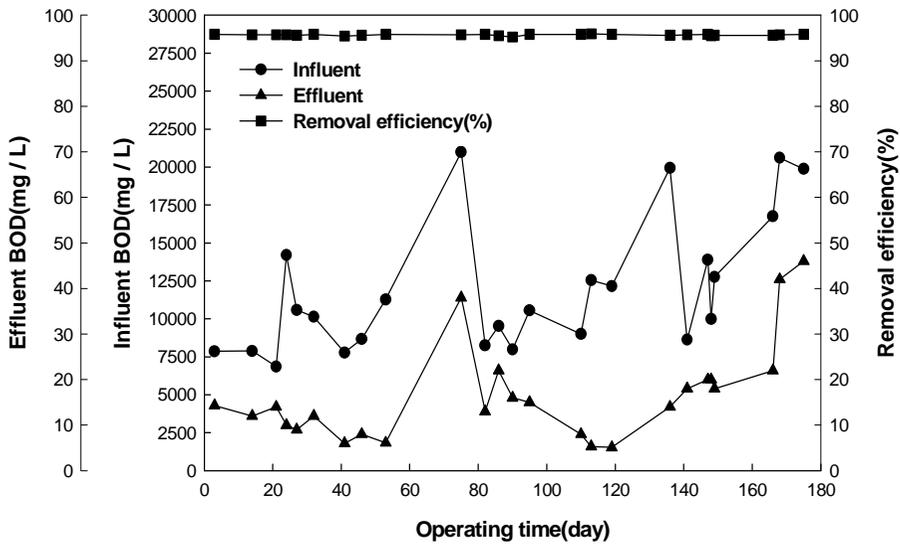


Fig. 4-30. BOD removal efficiency according to operating time.

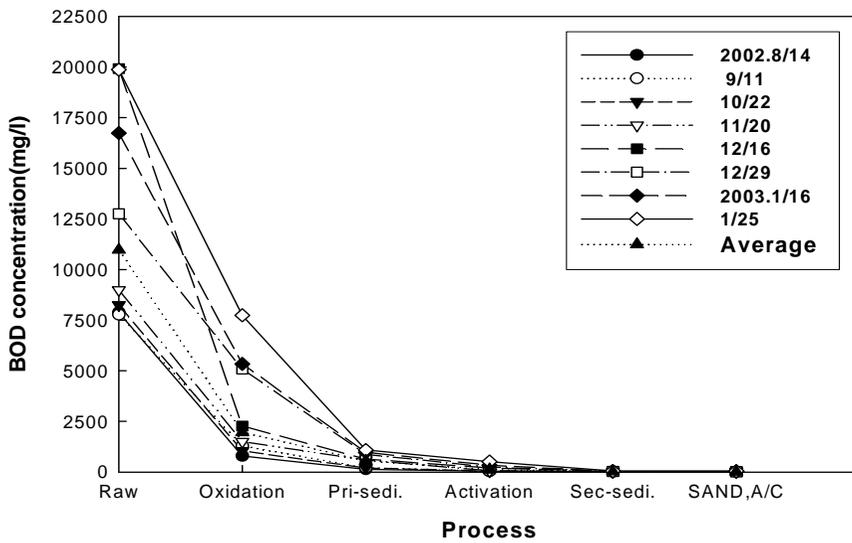


Fig. 4-31. Variations of BOD concentration in each reactor according to operating time.

4.4.4 COD_{Mn} 제거율 및 반응조별 농도

현장에 설치된 산화조 규모가 10m³ 용량으로 다량의 활성(수화)전자가 필요하여 산화조의 전자발생장치는 고전압펄스 코로나방전에 의한 방식이며 활성화조의 방식은 양질의 전자생성을 유도하기 위해 단일음극전자발생방식을 사용하였다. 고전압 방전을 통해서 생성된 OH 라디칼과 수화전자 및 부산물로 생성된 오존이 산화조 바닥에 설치되어 있는 수중 에어레이터를 통해서 공기와 함께 산화조 각 모서리에 설치된 전자기과동발생장치의 50cm전방에서 버블링되면서 산화작용이 가속화된다.

운전기간 중 원수의 COD_{Mn} 농도는 2,400~8,100ppm까지의 변화폭을 보였으며 산화조와 1차침전지까지의 제거율을 살펴보면 BOD와 같은 높은 제거율을 나타내지는 못했으며 이는 COD의 측정 불가능한 불용성 COD(ICOD)가 산화조를 거치는 동안 측정 가능한 용해성COD(SCOD)로의 전환에 따른 결과이다. 이 때문에 원수 농도가 높을수록 산화조의 COD_{Mn} 값이 원수보다 더 높게 나타나는 일수가 많았다.

산화조 및 1차침전지까지의 평균 제거효율을 살펴보면 산화조가 44.3%, 1차침전지는 88.4%의 제거율로 BOD 제거효율과 비교하면 다소 낮은 제거효율을 보였다. 운전 기간중 COD_{Mn}의 제거율과 각 반응조의 평균 농도와 제거율을 Fig. 4-32에서 Fig. 4-34까지 나타내었으며, 그 측정결과를 <부록 4>에 나타내었다.

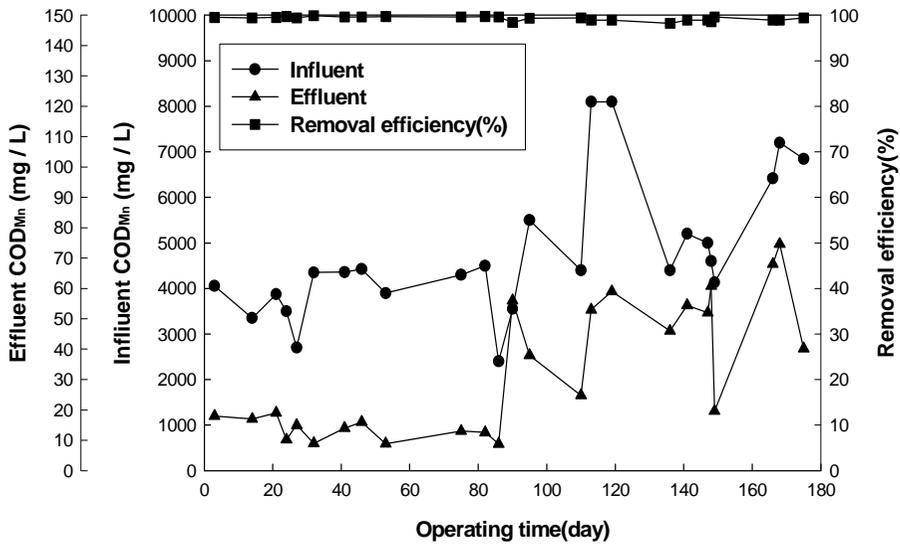


Fig. 4-32. COD_{Mn} removal efficiency according to operating time.

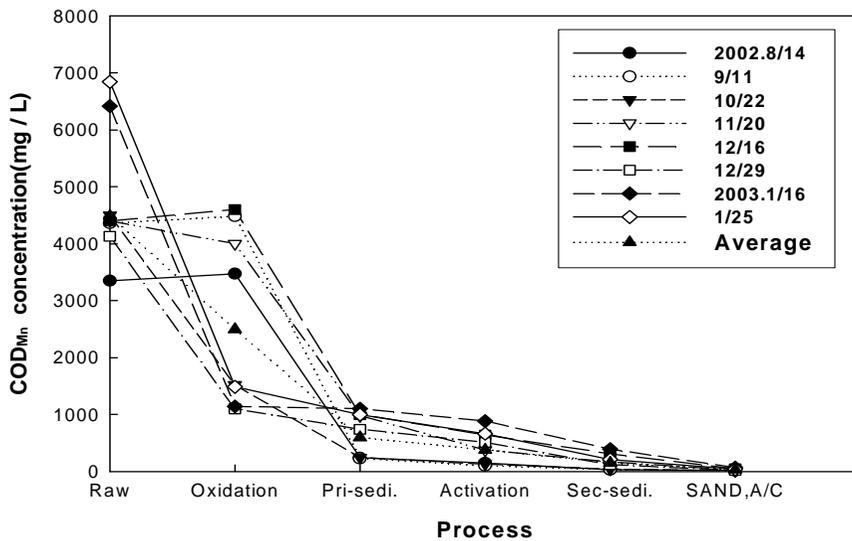


Fig. 4-33. Variations of COD_{Mn} concentration in each reactor according to operating time.

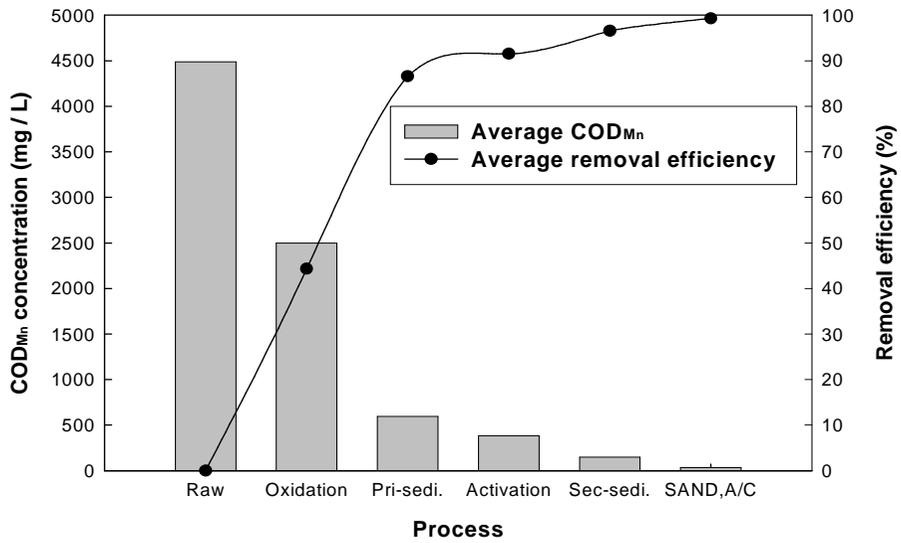


Fig. 4-34. Variations of average COD_{Mn} concentration and average removal efficiency in each reactor according to operating time.

4.4.5 TSS제거율 및 각 반응조 농도변화

전자산화공정을 이용한 하계 및 동계를 포함한 6개월간의 Pilot Plant 운전기간 중 TSS제거율 및 농도변화를 Fig. 4-35에서 Fig. 4-36 까지 나타내었으며, 그 측정결과를 <부록 5>에 나타내었다

원수의 농도는 5,000ppm~16,000ppm로 평균 7,539ppm을 나타내었으며 산화조에서 라디칼과 수화전자 그리고 오존의 산화작용에 따른 고농도의 축산폐수가 물리적 산화작용을 통해서 분해 가능한 물질로의 전환과정에서 산화조의 TSS농도가 원수농도보다 평균 4.8%증가하였다. 이후 1차침전지에서는 88%제거율을 보였으며 응집제 및 고분자응집제의 영향으로 전체 제거율은 95%이상의 제거효율을 보였다. Fig. 4-35에서 유입수 농도가 16,000ppm을 보인 부분은 Run time 120일로서 각 농가에서 수거해 온 원수농도가 대체적으로 높았으며 부유물도 많았다.

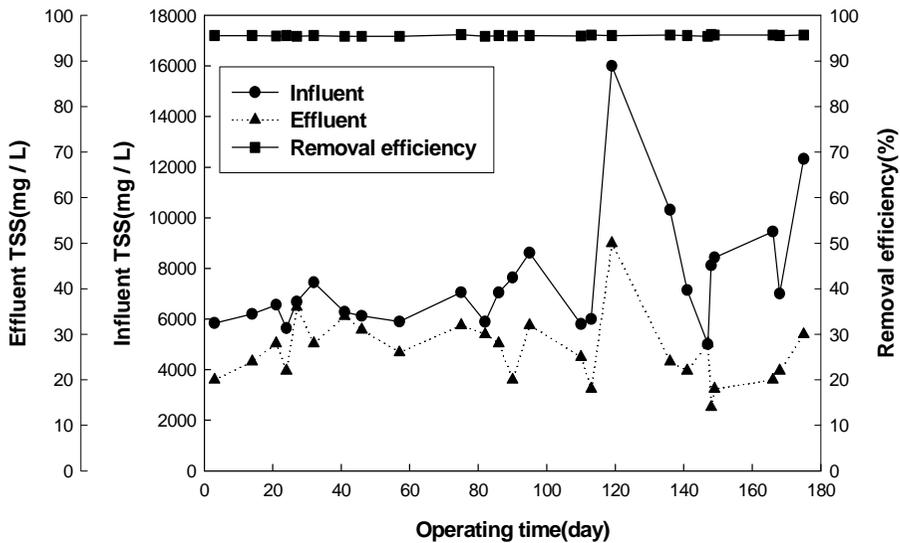


Fig. 4-35. TSS Removal efficiency according to operating time.

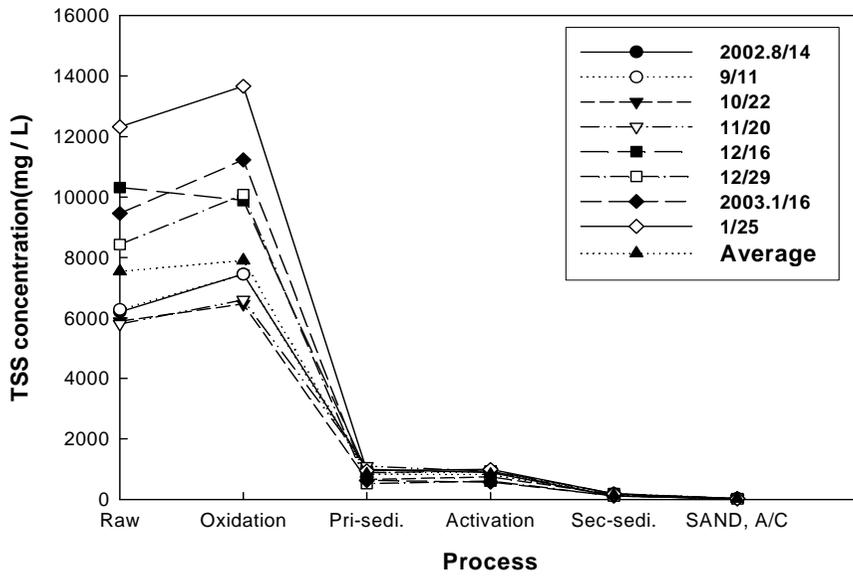
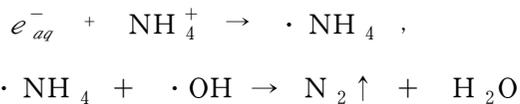


Fig. 4-36. Variations of TSS concentration in each reactor according to operating time.

4.4.6 T-N 제거율 및 반응조별 농도

원수의 농도는 평균 2,432ppm을 보였으며 산화조에서의 평균농도는 1,524ppm을 나타냄으로써 평균 산화조 제거율은 37.3%을 나타냈다.

Pilot plant 운전에서 질소산화물 제거는 암모니아의 탈기로 설명할 수 있다. 산화조의 제거율은 37.3%로서 이는 산화조내의 암모늄 이온(NH_4^+)은 가속화된 활성전자의 높은 에너지로 암모늄이온의 분자 결합력이 파괴되면서 강력한 산화력을 가진 OH 라디칼에 의해 무해한 질소(N_2)가스로 방출시킨 결과이다.



이와 함께 수중에어레이터를 통한 공기공급으로 산화조 전체에 형성된 다량의 거품과 축산폐수 자체의 알칼리도 및 수화전자와 OH 라디칼이 물속에 폭기되면서 생성되는 (OH^-)영향으로 폐수의 pH가 상승한다.

또한 방전을 통해서 폐수 속에 공급되는 라디칼들 즉 산화력이 뛰어나지 않아 아무 유기물하고도 반응을 하지 않는 Hydroperoxy radical 이나 산소가 있는 곳에서 수화전자와 반응하여 생성되는 superoxide radical 등이 열에너지로 전환되어 산화조의 온도를 상승시켜 자연스럽게 암모니아 탈기가 유도된다.

수중의 질소가 OH 라디칼에 의해 NO_2^- 또는 NO_3^- 로 산화된다. 이는 고전압 펄스 코로나 방식에 의해 생성된 OH 라디칼과 오존이 산화조의 수중 에어레이터를 통해서 공기와 함께 폐수 속에 공급되면서 유기질소 및 암모니아성 질소의 산화가 진행되기 때문이다.

Fig. 4-38에서 보는 바와 같이 후단공정을 거치며 제거 효율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 이는 산화조 처리수를 다음 공정인 활성화조에서의 활성탄 흡착과정과 후단공정인 처리수조와 모래 및 활성탄여과의 작용으로 판단된다.

운전 기간중 T-N 제거율 및 각 공정별 농도의 변화를 Fig. 4-37 에서 Fig. 4-39에 나타내었으며 측정결과를 <부록 6>에 나타내었다.

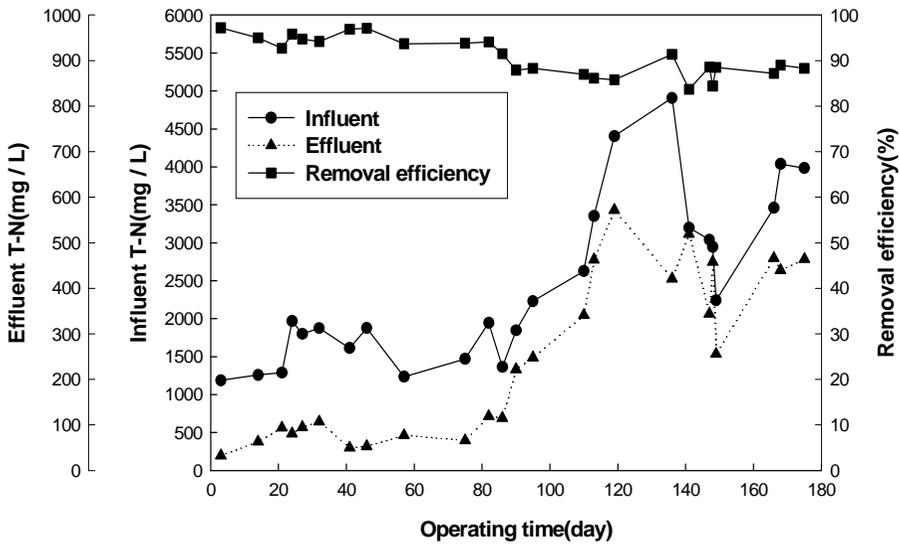


Fig. 4-37. T-N Removal efficiency according to operating time.

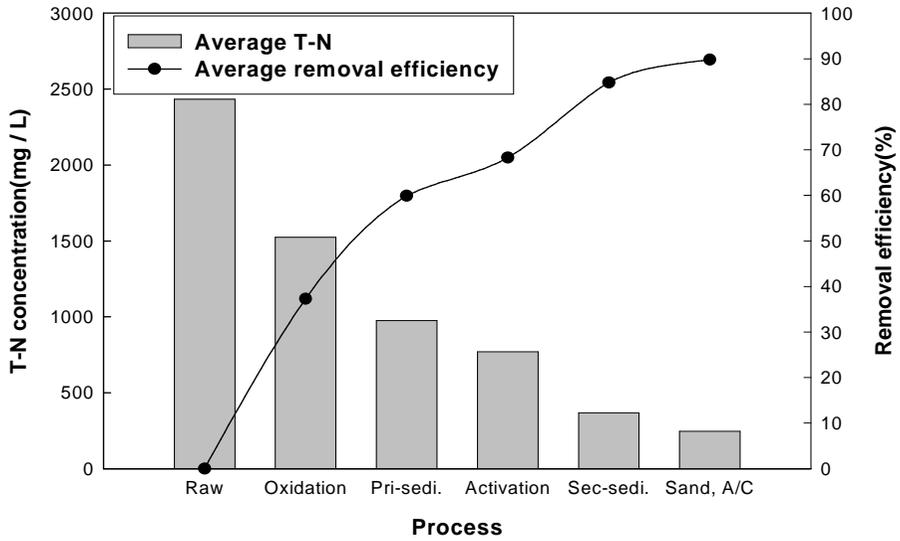


Fig. 4-38. Average T-N concentration and removal efficiency in each reactor.

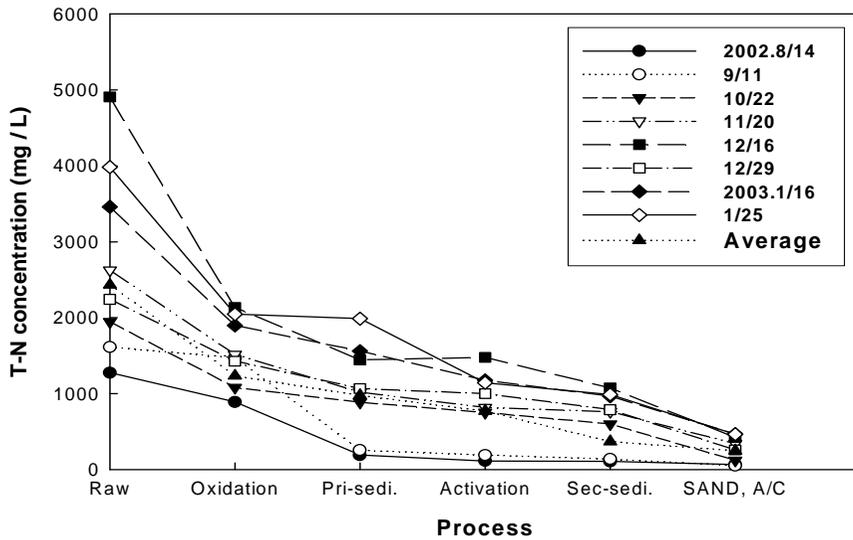


Fig. 4-39. Variations of T-N concentration in each reactor according to operating time.

Table 4-3. Variations of T-N concentration in each reactor according to operating time.

Item	Influent(ppm)	Removal efficiency(%)
Influent	2,432	
Oxidation tank	1,524	37.3
Primary sediment	974	59.9
Activation tank	769	68.3
Second sediment	368	84.8
Sand, A/C Filter	246	89.8

4.4.7 T-P제거율 및 반응조별 농도

인은 미생물의 신진대사에 중요한 요소이기 때문에 생물학적 처리공정에서 충분량이 존재하여야 한다. 인 제거 시에는 인의 형태와 인의 용존성이 가장 중요하다. 인은 유기물 내에 유기성인 형태와 세제내의 복합무기성인 및 용존성 인 등의 형태로 존재하지만 인의 순환에서 최종적인 산물은 용존성 인의 형태이기 때문에 화학약품에 의한 침전 및 생물학적 인 제거공정에 의해 제거할 수 있다⁷⁴⁾.

전자산화공정이 인의 제거율에는 영향을 크게 주지는 못했으며 처리 메커니즘은 화학적 인 제거 원리로 설명할 수 있다. 응집제를 첨가한 화학적 인 제거원리에 따라 1차반응·응집조를 거친 후 1차침전지에 이르러 95%이상의 제거효율을 보였다. 응집제는 황산알루미늄과 Polymer를 사용하였다. 제거율 및 반응조 농도변화를 Fig. 4-40 에서 Fig. 4-41까지 나타내었으며 측정결과를 <부록 7>에 나타내었다.

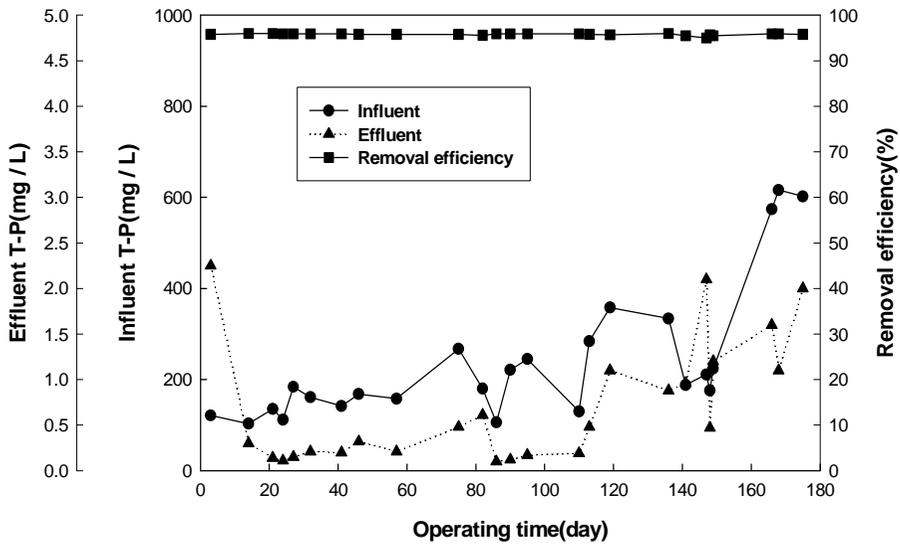


Fig. 4-40. T-P Removal efficiency according to operating time.

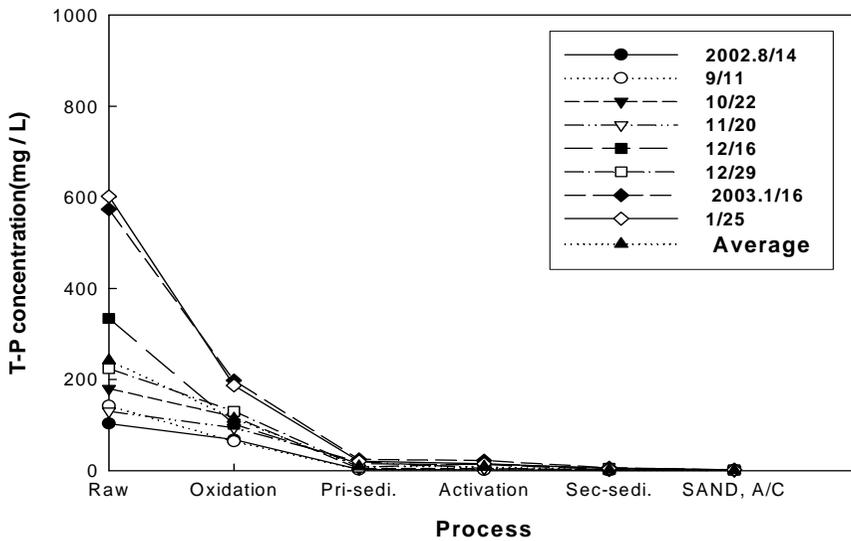


Fig. 4-41. Variations of T-P concentration in each reactor according to operating time.

4.4.8 산화조의 항목별 제거율 비교

전자 산화공정의 각 공정별 평균 항목제거율과 그중 전자산화공정을 대표할 수 있는 산화조에서의 각 항목 평균제거율을 비교하였으며 결과를 Fig. 4-42에 나타내었다. 살펴보면 BOD가 82.1%로 가장 높았으며 다음으로 COD 44.3%, T-N 37.3%, T-P 30.1%을 보였다. SS는 원수농도보다 4.8% 증가하였다. BOD가 82.1%로 가장 높은 것은 산화조 내에서 고농도의 축산폐수가 고전압 펄스코로나 방전을 통해 형성된 산화력이 강한 OH 라디칼과 오존의 산화작용 그리고 수화전자의 환원작용에 따른 결과이다. 모든 물질은 원자 또는 분자간의 결합으로 구성되어 있으며, 결합부위에 빠른 속도로 전자를 충돌시키면 분자간의 결합이 끊어져서 새로운 결합이 형성되면서 기존의 물질과는 물리적, 화학적 특성이 다른 물질이 생성된다.

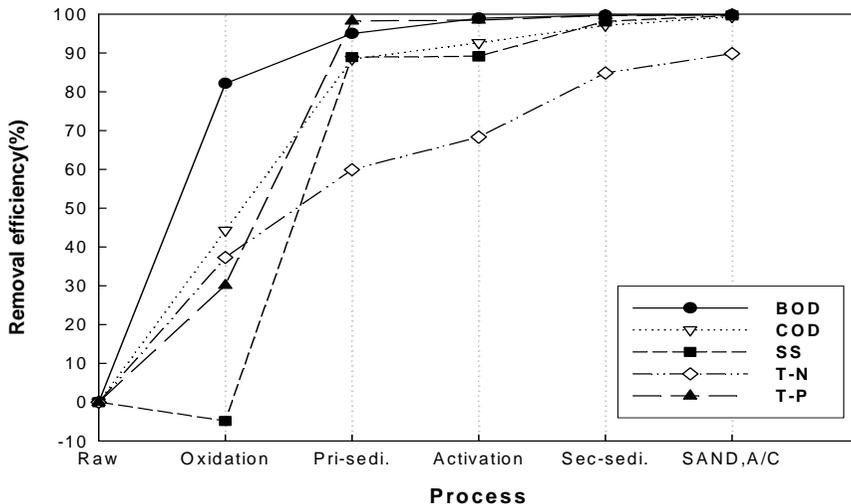


Fig. 4-42. Variations of pollutant removal efficiency in each reactor according to operating time.

4.4.9 물질수지

현재수질을 적용할 때의 기본 물질수지를 Fig. 4-43에 나타내었다.

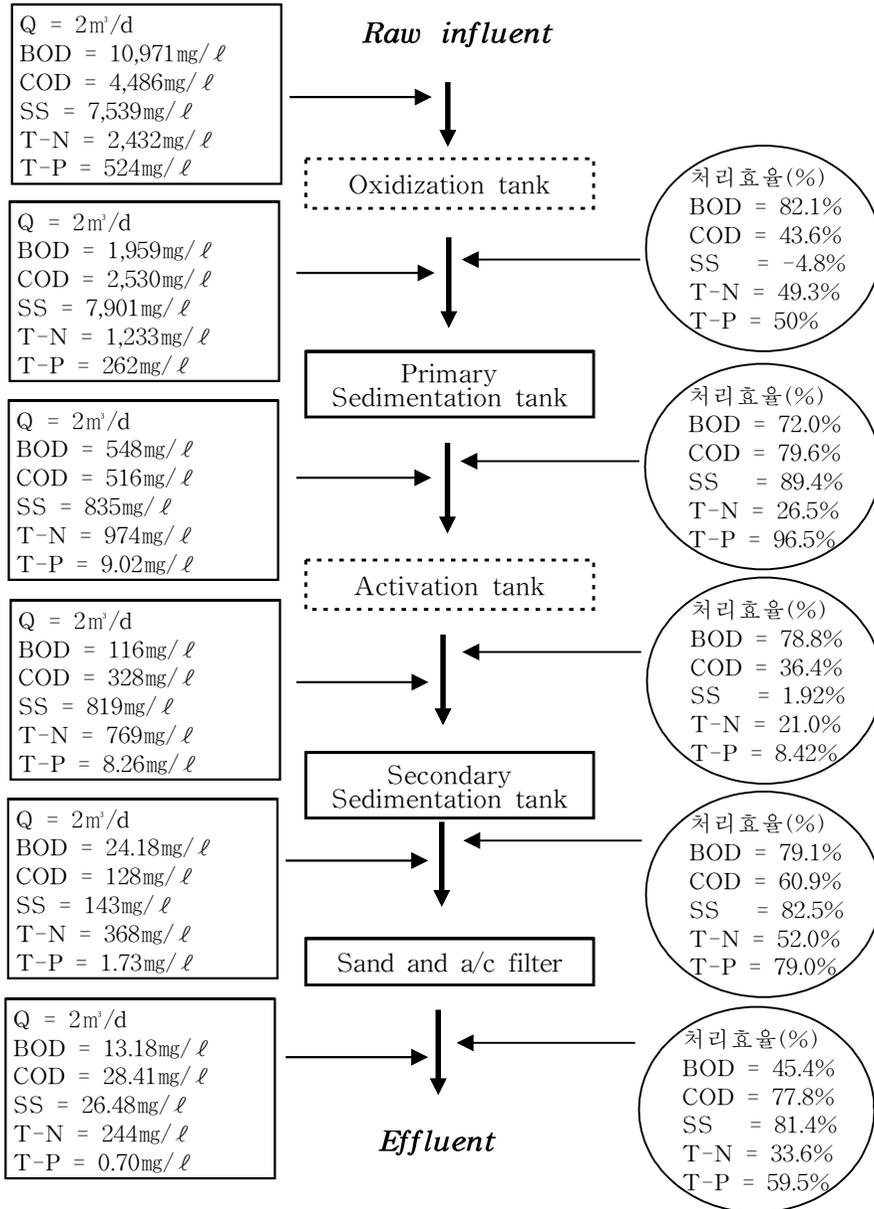


Fig. 4-43. The mass balance in pilot plant.

5. 결론

회분식 실험인 단일음극 및 고전압펄스코로나 전자발생 장치의 실험, 전자발생 장치와 전자기파동 발생장치를 조합한 실험, 그리고 연속식 실험인 Pilot plant 운전결과는 아래와 같다.

1. 회분식 단일음극전자발생장치 실험

1) 수량에 따른 페놀분해는 단일음극전자발생장치 수량이 증가할수록 제거효율이 높았다. 페놀분해의 주 메커니즘은 대기 중 고압방전시 발생되는 OH 라디칼과 오존에 의한 산화와 그리고 수화전자의 환원 분해작용으로 판단된다.

2) 페놀의 초기농도에 따른 제거율은 10ppm, 30ppm, 50ppm 모두 25-30%를 보였다.

2. 회분식 고전압 펄스코로나 전자발생장치 실험

1) 증류수는 pH 8.46에서 pH 6.40, 페놀 수용액은 pH 7.97에서 pH 3.90까지 감소하였다. 증류수의 pH감소는 과산화수소의 생성에 따른 결과이며 페놀수용액의 높은 pH감소는 페놀의 산화 부산물로 생성되는 Muconic acid, O-Benzoquinone 등의 유기산 영향으로 사료된다.

2) 페놀수용액에 대한 부산물은 29.24min은 O-Benzoquinone이며 63.44min의 부산물은 Muconic acid 임을 확인하였다.

이는 초음파 고도산화공정에 의한 페놀의 산화중간체들과 일치함으로써

고전압펄스코로나 방전을 통한 페놀의 분해를 주도하는 주요산화제가 OH 라디칼임을 예측하였다.

3) 페놀수용액에 대한 분해실험결과 활성전자를 공기와 함께 주입했을 때가 공기만 주입했을 경우보다 제거효율이 약 3배 더 높았다.

이는 고전압 펄스코로나 방전을 이용한 전자발생장치에서 발생하는 OH 라디칼과 28,883,400ion의 수화전자 그리고 오존이 페놀제거에 관여하기 때문이다.

4) 페놀수용액의 초기농도에 따른 제거율은 초기농도가 높을수록 반응효율도 높았으며 이는 전자발생장치에서 발생하는 OH 라디칼과 오존 및 다량의 활성(수화)전자가 고농도의 페놀수용액과의 접촉횟수가 증가함에 따른 것으로 판단된다.

5) 77% 제거효율 중에 OH 라디칼이 40%로서 가장 높은 제거율 기여도를 보였고 다음으로 오존에 의한 산화력은 20%였으며, 수화전자가 12%를 담당하였다. 나머지 5%는 고전압 코로나 방전 중에 생성되는 라디칼 ($H\cdot$, $O\cdot$, HO_2 , $O_2^-\cdot$)과 이들 반응을 통한 열에너지에 의한 작용으로 사료된다.

3. 회분식 전자발생장치 및 전자기파동 발생장치 조합 실험

1) Conductivity값은 인공 및 축산시료 모두 완만한 상승곡선을 보였으며 이는 고전압 코로나방전에서 발생하는 다양한 이온성 물질들의 생성과 고농도 유기물의 분해과정에서 이온성 화합물들이 생성되기 때문이다.

2) COD 60ppm으로 조성된 인공폐수의 경우 분해되는데 1~2일 정도가 소요되었고 축산시료의 경우 60ℓ, 80ℓ 및 100ℓ의 제거율은 각각 72.8%, 48.8%, 44.6%을 보였다.

3) T-N 제거율의 경우 인공폐수는 24.7%, 축산시료의 경우 60ℓ ~ 100ℓ 모두 10%-12%의 제거율을 보였다. 이는 35L/min로 공급되는 공기와 28-30℃의 폐수온도에 의해 암모니아성 질소가 직접 탈기되고 또한 암모니아가 OH 라디칼과 반응하여 N₂로 전환되어 대기로 탈기 되었기 때문이다.

4) T-P 제거율의 경우 인공폐수는 3.3%, 축산시료의 경우 60ℓ ~ 100ℓ 모두 2.5%-2.9%의 제거율을 보였다. 축산시료의 소량 인 제거율은 축산의 알칼리도에 따른 경도성 물질인 칼슘과 인이 반응하여 불용성 침전물질을 생성함에 따른 결과이다.

4. 연속식 Pilot Plant 실험

운전에 유입된 축산폐수의 평균농도는 TBOD 10,971ppm, COD_{Mn} 4,486ppm, SS 7,540ppm, T-N 2,432ppm, T-P 242ppm였으며 이와 같은 조건에서 전자산화공정에 의한 운전결과는 다음과 같다.

BOD, COD, SS, T-N 및 T-P 모두 95%이상의 제거효율 나타냈으며 산화조에서의 각 항목 평균제거율은 BOD가 82.1%로 가장 높았고 다음으로 COD 44.3%, T-N 37.3%, T-P 30.1% 순을 보였으며 SS는 원수농도보다 4.8% 증가하였다.

T-N의 경우 1차침전지에서 59.9%, 활성화조에서 68.3%, 2차침전지에서 84.35%의 제거율을 보였다.

References

1. 통계청, 한국의 환경통계평가 보고서, (1996).
2. Park, W.C. An effective means for livestock wastewater treatment in the 10th anniversary seminar of EMC foundation, Environmental management corporation., (1997).
3. Chung, K. J., Kim D.H. An experimental study on the application of electrolysis to nightsoil treatment plant effluent, as a means of advanced treatment technology, 대한상하수도학회, pp. 77~83, (1995).
4. Whang, G. D., Kim M. H. and Cho C. H. Phosphorus removal and nitrification of swine wastewater by electrolysis with the iron electrodes in activated sludge process., J. of KSEE, 19(10), pp. 1333~1344, (1997).
5. Legrini, O., Oliveros. E. and Braun A. M. : Photochemical process for water treatment. Chem, Rev., Vol, 93, pp. 671, (1993).
6. Baxendale, J. H: Wilson, J. A. : Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, Trans. Faraday Soc., Vol. 53, pp.344-356, (1957).
7. Peyton, G. R., Glaze, W.H.:Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. Zita, R. G., Cooper, W. J., Eds., American Chemical society, Washington, DC, (1986).
8. Sedlak, D. L. andren, A.W. : Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent., Environ. Sci. Technol, Vol. 25, pp.777, (1991).

9. Warren S, Perkins, C. G. Namboodri and W. K. Walsh.,
"Decolorizing Dyes with Ozone and chlorine. Chemical
Oxidation,"proceedings of the third international symposium,
February 17~19, pp. 202~215, (1993).
10. Ollis, D.F. and Al-Ekabi H. : Photocatalytic purification and
treatment of water and air., Elsevier, (1993).
11. 한도홍, 양해영, 권기목 : 전자빔 가속기를 이용한 폐수처리, 대
한환경공학회지, Vol.16, pp.885, (1994).
12. 손종열, "초음파 조사에 의한 수중의 난분해성 유기물질 분해특
성", 충남대학교 대학원 박사학위논문, (1997).
13. 한병희, 화학공업의 진보, Vol. **23**, No. 10, (1983).
14. Rozenberg, L. D. "Application of ultrasonics", *Izd. Akad. nauk SSSR*,
(1957).
15. Ryo One, Tetsuji Oda, "Measurement of hydroxyl radicals in pulsed
corona discharge", *Journal of Electrostatics* 55, pp. 333-342., (2002).
16. Ming-Chi Kan, Huang. J. L.. "Thermally actived electron emission
from nano-tips of amorphous diamond and carbon nano-tubes",
Thin Solid Films, pp. 447-448 pp.187-191, (2004).
17. 윤경준, 정호혁, 김종향, 김병관, " Tio₂ 분말을 이용한 유기화합물의
광분해에서 음이온의 영향",대한환경공학회지, pp. 319-322, (1995).
18. 고려대학교 · 서강대학교 물리학과 공역, 『일반물리학』, 서울범한서
적주식회사, pp.697~765. 859~877, (1995).
19. Liu Shenggang, R.J.. "Electromagnetic wave pumped ion-channel
free electron laser", *Nuclear Instruments and Methods in Physics
Research A*, 475 pp. 153-157, (2001).

20. 김근배, 정문택, 최성진, 전일동, “원자핵내에 있어서의 핵자의 전자기적 형태인자에 관한 연구,” *New Physical Society*, Vol. 29, pp. 8-12, (1989).
21. Fujii. T, and Red. M., “Discharge Characteristic of Positive and Negative Short Pulse Corona.” *The International Conference on Applied Electrostatics*, Beijing, pp. 128-129, (1993).
22. Bing S, Masayuki S, J. Sid Clements, “ Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in Water”, *Journal of Electrostatics* 39, pp. 189-202, (1997).
23. Sharma A.K., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., A Preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solution, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 10, pp.209~219, (1993).
24. A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney. “Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials* 41, pp. 3-30, (1995).
25. Sun B., Sato M., Harano A., Clements J.S., Non-uniform pulse discharge-induced radical production in distilled water. *J. Electrostatics*, 43, pp.115~126, (1998).
26. Duan Li, Daisuke Y., Seiji K., Toshikazu O., Yukiharu N., “Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst,” *Journal of Electrostatics* 55, pp. 311-319, (2002).

27. David R.G., Wright C, Finney and Bruce R. Locke, "Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation: model-data comparison," *Chemical Engineering Science*, Volume 54, Issues 15-16, July, pp. 3095-3105, (1999).
28. Sun B., Sato M., Clements J.S., "Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution. *Environ, sci. Technol.* 34, pp.509~513, (2000).
29. Noriaki S, Tatsuya F., Toru K., Daisuke Y., Tatsuo Kanki and Atsushi Toyoda. "Influence of dissolved inorganic additives on decomposition of phenol and acetic in water by direct contact of gas corona discharge. *Separation and Purification Technology*, Volume 37, Issue 2, 15 June, pp. 169-175, (2004).
30. Gallagher T.J., *Simple Dielectric Liquids*, Clarendon press, Oxford, (1975).
31. Liu s, Barker R.J, Hong G, Yang Y, "Electromagnetic Wave pumped ion-channel free electron laser," *Nuclear instruments and Methods in Physics Research A*, 475, pp. 153-157, (2001).
32. 김법근, "PPCP를 이용한 NO_x, SO_x 제거장치 개발에 관한 실험적 연구," 인하대학교 산업대학원, 공학석사, (1995).
33. L.M. Zhou, E. M. van Veldhuizen, "Medium-scale Experiments on DeNO/DeSO₂ from flue gas by pulsed Corona Discharge," *Eindhoven University of Technology Research Report*, EUT Report 96-E-302, ISBN 90-6144-302-4, Eindhoven, pp. 1-29, (1996).

34. Mok, Y. S. and Ham, S. W.: Chem, Eng. Sci., 53, 1667, 1998. 26.
Sun, W.. Pashaie, B. and Dhali, S. K.: J. Appl. Phys., 79, 3438, (1996).
35. 정일록, 저온 플라즈마에 의한 배가스 처리기술, 환경부, (2000).
36. Moo been Chang et al., Removal of SO₂ from gas stream using a dielectric barrier discharge and combined plasma photolysis, Journal of Applied Physics, (1991).
37. J. M. Meek, and J. D. Craggs, Electrical Breakdown of Gases, New York: John Wiley, p. 486 (1978).
38. 조민제, “초음파 조사를 이용한 난분해성 오염물질의 산화처리 및 거동에 관한 연구”, 연세대학교 대학원 석사학위논문, (1999).
39. Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., Foormation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, J. Hazard. Mater. 41, pp. 3~30, (1995).
40. Sato M., Ohgiyama T., Clements J.S., Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water, IEEE Trans, Ind. Appl, 32(1), pp. 106~112, (1996).
41. 남성남, 고창일, 강준원, “오존/초음파, 초음파/UV, 초음파/Fe²⁺ 공정의 유해화학물질제거효과,” J. Korean Solid Wastes Engineering Society, Vol 17, No. 6, (2000).
42. 이강호, “물속의 전자(水化電子)”, 물리학과 첨단기술, pp. 14-16, (2003).

43. C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*. by Tayer and Francis, (London, 1998).
44. George V. Buxton, Clive L. Greenstock, W. Phillip Helman and Alberta B. Ross., *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals(· OH/ · O⁻)in Aqueous Solution*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol. 17, pp. 676-759, (1988).
45. Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C., *Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution*, *J. Hazard. Mater.* 41, pp. 3~30, (1995).
46. Cooper, William J., Zele, Sarita R., Waite, Thomas D., Kurucz, Charles N., Kajdi, David C., Nickelsen, Michael G, “ *Recent Advances in the Application of Electron Beam Processing to Pollution Control,*” *Drinking Water Research Center, Florida International University, University of Miami, High Voltage Environmental Applications Inc*, pp. 341-355, (1996).
47. A.A. Joshi, B.R. Locke, P. arce, W.C. Finney, “*Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution*”, *Journal of Hazardous Materials* 41, pp. 3-30, (1995).
48. 김익곤, *환경산업 분야에서의 오존이용 기술, 화학공업과 기술*, 9. (1), pp. 8 ~ 17, (1991).

49. Stumm, W, and J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, (1981).
50. David, B.L.A., et al., Ozoen in water Treatment, : Application and Engineering, Lewis Publishers, pp. 1 ~ 138, (1991)
51. Zeff, J.D.& J.A. Harris, Chemistry and Application of Ozone and Ultraviolet Light for water Reusepilot Plant Demonstration, Proc, of the 38th Ind, Waste Conf., Purdue Univ., Butterworth Publishers, pp. 105 ~ 116, (1984).
52. Hoigne, J. and Bader, H., "Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water, I. Non-Dissociating Organic Compounds," Water Research, 17, p.173, (1983).
53. Hoigne, J. and Bader, H., "The Role of Hydroxyl Radical Reaction in Ozonation Processes in Aqueous Solution", Wat. Res., 10, p. 377, (1976).
54. Staehelin, J. and J. Hoigen, "Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ion and Hydrogen Peroxide", Environ. sci. & Technol., 16 p. 676, (1982).
55. Peyton, G.R., and Glaze, W.H., "Mechanism of Photocatalytic Ozonation", in Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. R.G. Zika & W. J., Cooper, Eds., ACS Symposim Series 327, pp. 76-88, (Washinton, DC : Am. Chem. Soc., 1986).
56. Taube, H., "Photochemical Reactions of Ozone in Solution", Trans. Faraday Soc., 53 p. 656, (1957).

57. 오존수처리 연구회(Japan) , "오존에 의한 수처리", pp.58 ~ 59, (1992).
58. Eisenhauer, H. R, "oxidation of Phenolic waste", J. of WPCF, 36(9), pp. 1116, (1994).
59. 오현제, "오존을 이용한 고도정수 처리공정", 첨단환경기술, pp. 17 -18, (1994.8).
60. 허형우.신응배, 공성호,배성렬, 신석봉, 주충열, " 페놀 함유 石油化學 廢水의 오존 酸化, J. of KSEE Vol.18, No. 7, pp. 813 ~ 825, (1996).
61. 김동수, 정광철, "Ozone을 이용한 매립지 침출수의 색도제거에 관한 실험적 연구", 한국 폐기물학회지, 제8권 1호, pp. 1~7, (1991).
62. Buys, R. E., and T.D. Reynolds, Effect of Mean Cell Residence Time and Ozonation on Carbon Adsorption, Proc. of the 39th Ind . Waste Conf., Purdue Univ., Butterworth Publishers, pp. 369~376, (1984).
63. Medley, D.R., & EL. Stover, Effect of Ozone on the biodegradability of Biorefractory Pollutants, J. WPCF, 55, 5, pp. 489~493, (1983).
64. Bing S, Masayuki S, J. Sid Clements, "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water", Journal of Electrostatics 39, pp. 189-202, (1997).
65. Noriaki S, Tatsuya F., Toru K., Daisuke Y., Tatsuo Kanki and Atsushi Toyoda, Influence of dissolved inorganic additives on decomposition of phenol and acetic in water by direct contact of gas corona discharge. Separation and Purification, Technology, Volume 37, Issue 2, 15 June, pp. 169-175, (2004).

66. E. Comay, "Comment on the longitudinal magnetic field of circularly Polarized electromagnetic Wave", Chemical Physics Letters 261, pp. 601-604, (1996).
67. 홍낙형, "전자기파와 물질의 상호작용에 관한 연구", Korea Physical Society, Vol. 25, No. 3, (1985)
68. 김종찬, 성백능, 방형찬, "Rutherford proton Scattering on Li, C and Cu,"New Physical Society, Vol. 27, No. 6, pp. 571-576, (1987)
69. Keating, C., R. D.(1976).
70. Pierre Pichat, et al(1990).
71. Eisenberg, G. M., Ind. Eng, Chem, Anal. 15, pp. 327-328, (1943).
72. E. Gonze et al,"Water pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity", Chemical engineering journal 73, pp. 93-100, (1999).
73. George V. Buxton, Clive L. Greenstock, W. Phillip Helman and Alberta B. Ross., Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals(\cdot OH/ \cdot O $^-$)in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 17, pp. 676-759, (1988).
74. 장덕, 폐수종말처리시설의 설계, 환경부, (1995).

Appendix

Appendix 1. Influent flow and effluent flow of according to
operating time

day	Influent flow (m ³ /d)	Effluent flow (m ³ /d)	Operating time(hr/d)
2002. 08. 03	3	2	6
08. 14	3	2	6
08. 21	3	2	6
08. 24	3	2.5	6
08. 27	2	2	6
09. 02	2	2	6
09. 11	3	3	6
09. 16	2	2	6
09. 23	2	2	6
10. 15	2	2	6
10. 22	2	2	6
10. 26	2	2	6
10. 30	2	2	6
11. 05	2	2	6
11. 20	2	2	6
11. 23	2	2	6
11. 29	2	2	6
12. 16	2	2	6
12. 21	2	2	6
12. 27	2	2	6
12. 28	2	2	6
12. 29	2	2	6
2003. 01. 16	2	2	6
01. 18	2	2	6
01. 25	2	2	6

Appendix 2. Variations of temperature in each reactor according to operating time (Unit : °C)

Process Day	Influent	Oxidation tank	Primary sed.	Activation tank	Second sed.	Sand A/C	Air temp.
2002.08. 03	28	25	24	23	22	23	28
08. 14	26	23	21.2	23.5	21.7	21.3	25
08. 21	24.2	22.4	19.1	21.7	19.4	19.8	27
08. 24	24.7	22	19	21.7	19.7	20.1	26
08. 27	23.8	20.4	18	21.7	19.7	20.7	24
09. 02	24.8	19.4	17.5	18.5	17.9	17.6	23
09. 11	22.0	19.2	18.8	18.4	17.1	18.3	21
09. 16	23.2	21.4	19.8	20.1	18.6	18.4	22
09. 23	21.0	19.6	17.3	18.9	17.4	18.0	19
10. 15	22.7	20.1	18.6	19.2	17.8	18.3	17
10. 22	18.6	16.8	16.2	18.8	14.7	17.6	17
10. 26	20.4	20.2	18.4	23.5	19.4	20.7	18
10. 30	12.8	10.7	8.6	9.5	8.8	7.8	13
11. 05	18.1	16.5	12.4	17.1	13.4	23.6	16
11. 20	10.8	8.8	4.4	9.8	7.6	6.7	9
11. 23	14.4	10.2	8.3	12.6	8.8	7.6	15
11. 29	10.1	8.7	7.2	9.1	7.6	8.4	11
12. 16	9.2	7.1	5.3	7.8	4.4	6.4	7
12. 21	7.2	6	2	10	2	8	5
12. 27	11.5	9.9	7.7	9.5	5.3	6.8	12
12. 28	7.2	5.7	4.2	5.1	4.8	3.9	5
12. 29	10.8	9.4	7.7	8.9	7.9	6.9	9
2003.01. 16	6.2	5.7	4.8	5.1	4.8	3.4	4
01. 18	9.8	8.2	6.9	7.8	7.0	6.2	8
01. 25	12.7	10.8	8.9	9.8	9.1	7.6	11
Average	16.8	14.69	12.65	14.84	12.68	13.4	15.68

Appendix 3. Variations of TBOD concentration in each reactor
according to operating time

Process Day	Influent	Oxidation tank	Primary sed.	Activation tank	Second sed.	Sand A/C
2002. 08. 03	7,854	841	155	42	30	14.3
08. 14	7,880	785	140	40.5	28	12
08. 21	6,856	685	293	30	18	14
08. 24	14,195	957	402	45	20	10
08. 27	10,578	912	398	36	14	9
09. 02	10,124	896	412	51	25	12
09. 11	7,766	1,280	207	37	12	6
09. 16	8,666	1,262	267	41	14	8
09. 23	11,274	2,340	624	55	22	6.1
10. 15	20,975	7,895	1,042	567	46	38
10. 22	8,244	1,041	198	44	28	13
10. 26	9,521	998	221	52	34	22
10. 30	7,988	876	189	68	36	16
11. 05	10,560	2,100	384	100	40	15
11. 20	9,000	1,500	586	62	14	8
11. 23	12,541	1,278	526	60	14	5.3
11. 29	12,154	1,458	526	78	14	5.1
12. 16	19,932	2,274	634	194	20	14
12. 21	8,628	3,020	670	250	24	18
12. 27	13,892	3,429	850	205	25	20
12. 28	9,984	2,189	784	255	28	20
12. 29	12,756	5,080	869	241	26	18
2003. 01. 16	16,742	5,341	967	331	32	22
01. 18	20,613	7,863	1,278	684	56	42
01. 25	19,875	7,743	1,085	512	51	46
Average	10,971	1,959	548	116	24.18	13.81

Appendix 4. Variations of COD_{Mn} concentration in each reactor according to operating time

Process Day	Influent	Oxidation tank	Primary sed.	Activation tank	Second sed.	Sand A/C
2002. 08. 03	4,052	1,760	210	188	82	18
08. 14	3,350	3,470	242	149	32	17
08. 21	3,874	3,900	295	124	45	19
08. 24	3,500	3,800	190	118	38	10.2
08. 27	2,700	2,860	380	116	45	15
09. 02	4,350	1,140	250	107	24	9
09. 11	4,360	4,487	228	102	32	14
09. 16	4,425	1,423	265	118	48	16
09. 23	3,897	986	167	108	23	8.9
10. 15	4,300	1,187	267	117	36	13
10. 22	4,500	1,520	244	128	40	12.6
10. 26	2,400	2,580	262	116	38	8.8
10. 30	3,550	1,600	412	316	260	56
11. 05	5,500	1,100	648	394	82	38
11. 20	4,400	4,000	980	376	168	24.8
11. 23	8,100	3,640	600	488	224	53
11. 29	8,100	3,200	650	520	280	59
12. 16	4,400	4,600	1,000	640	310	46
12. 21	5,200	1,600	1,120	780	340	54.4
12. 27	5,000	5,500	1,120	900	260	52
12. 28	4,600	1,800	1,080	820	296	60.8
12. 29	4,130	1,100	740	512	118	19.6
2003.01. 16	6,418	1,142	1,104	884	392	68
01. 18	7,200	2,546	1,456	748	306	74.6
01. 25	6,845	1,488	998	662	212	40.2
Average	4,486	2,497	596	381	149	32.32

Appendix 5. Variations of TSS concentration in each reactor
according to operating time

Process Day	Influent	Oxidation tank	Primary sed.	Activation tank	Second sed.	Sand A/C
2002.08. 03	5,840	6,322	1,028	948	122	20
08. 14	6,200	7,480	998	886	108	24
08. 21	6,560	6,882	748	742	112	28
08. 24	5,640	6,400	756	624	118	22
08. 27	6,678	7,240	986	842	210	36
09. 02	7,450	8,042	1,120	1,142	124	28
09. 11	6,276	7,448	886	912	186	34
09. 16	6,123	6,986	1,434	1,687	156	31
09. 23	5,897	6,540	987	1,025	147	26
10. 15	7,056	7,849	687	785	125	32
10. 22	5,890	6,460	658	744	164	30
10. 26	7,046	7,886	712	826	154	28
10. 30	7,638	8,056	876	862	148	20
11. 05	8,616	8,458	822	788	178	32
11. 20	5,800	6,600	1,100	930	112	25
11. 23	6,000	6,310	450	600	90	18
11. 29	16,000	12,360	685	538	215	50
12. 16	10,316	9,886	886	942	188	24
12. 21	7,143	5,610	760	680	128	22
12. 27	5,000	5,520	760	700	130	28
12. 28	8,120	7,040	842	500	108	14
12. 29	8,430	10,080	520	612	112	18
2003.01. 16	9,456	11,224	628	568	122	20
01. 18	7,000	7,200	588	610	136	22
01. 25	12,324	13,664	948	988	188	30
Average	7,539	7,901	835	819	143	26.48

Appendix 6. Variations of T-N concentration in each reactor
according to operating time

Process Day	Influent	Oxidation tank	Primary sed.	Activation tank	Second sed.	Sand A/C
2002. 08. 03	1,185	818	245	98.6	45	32.6
08. 14	1,275	889	189	112	83.2	63
08. 21	1,288	725	119	188	110	94
08. 24	1,967	1,090	300	154	98	81
08. 27	1,800	1,579	459	253	102	95
09. 02	1,874	1,330	158	228	124	107
09. 11	1,613	1,472	253	190	94	50
09. 16	1,876	1,348	302	101	73	53
09. 23	1,234	1,087	469	164	103	77
10. 15	1,468	1167	513	126	91	66
10. 22	1,945	1,080	884	750	311	119
10. 26	1,364	933	668	471	198	115
10. 30	1,845	1,214	897	558	257	222
11. 05	2,230	614	1,353	885	269	248
11. 20	2,626	1,514	1,018	815	584	341
11. 23	3,352	1,625	1,042	932	652	463
11. 29	4,040	2,063	2,219	1,535	998	572
12. 16	4,908	2,136	1,444	1,475	887	421
12. 21	3,197	2,484	1,346	1,405	778	519
12. 27	3,040	2,334	2,020	1,920	528	344
12. 28	2,946	2,098	1,816	1,694	516	458
12. 29	2,241	1,428	1,065	998	345	256
2003. 01. 16	3,458	1,897	1,560	1,174	696	466
01. 18	4,036	3,147	2,031	1,845	584	440
01. 25	3,984	2,045	1,986	1,142	678	464
<i>Average</i>	<i>2,432</i>	<i>1,524</i>	<i>974</i>	<i>769</i>	368.17	<i>246.66</i>

Appendix 7. Variations of T-P concentration in each reactor
according to operating time

Process Day	Influent	Oxidation tank	Primary sed.	Activation tank	Second sed.	Sand A/C
2002. 08. 03	121	92.3	1.8	0.95	0.11	2.25
08. 14	103	68	2.8	1.9	0.12	0.3
08. 21	135	97	2.7	1.66	0.16	0.14
08. 24	112	66	2.34	1.42	0.14	0.11
08. 27	184	104	3.2	0.9	0.16	0.15
09. 02	161	112	1.9	1.2	0.31	0.21
09. 11	142	98	1.9	1.4	0.43	0.2
09. 16	168	92	1.8	1.3	0.13	0.32
09. 23	158	116	1.2	0.8	0.1	0.21
10. 15	267	157	2.3	1.25	0.36	0.48
10. 22	180	118	4.1	4.2	1.5	0.61
10. 26	106	133	3.0	1.0	0.24	0.1
10. 30	221	178	1.8	0.8	0.42	0.12
11. 05	245	160	7	4.7	0.94	0.17
11. 20	130	94	19.1	4.7	1.2	0.19
11. 23	284	128	10.3	2.6	1.8	0.48
11. 29	358	288	12.4	5.7	2.1	1.1
12. 16	334	202	15	13	1.9	0.88
12. 21	188	154	19.1	21.4	2.5	0.96
12. 27	211	183	17.9	28.7	4.1	2.1
12. 28	176	147	13.8	27.9	3	0.47
12. 29	224	130	7.65	14.1	5.2	1.2
2003. 01. 16	574	398	24.5	21.9	6.1	1.6
01. 18	676	440	27.6	28.3	5.9	1.1
01. 25	602	487	20.4	14.7	4.4	2.0
Average	242	169	9.02	8.26	1.73	0.70