

자외선과 초음파를 동시에 조사하는 연계 공정의 시너지 효과에 관한 연구

A Study on the Synergistic Effects of Hybrid System Simultaneously Irradiating the UV and US

이 한 옥^{1),3)} · 한 종 훈¹⁾ · 윤 여 민²⁾ · 박 재 우³⁾ · 이 종 열⁴⁾ · 허 남 국[†]

Hanuk Lee · Jonghun Han · Yeomin Yoon · Jongyeol Lee · Jaewoo Park · Namguk Her

Received: February 28th, 2014; Revised: March 25th, 2014; Accepted: April 23rd, 2014

ABSTRACT : Both ultraviolet (UV) and ultrasound (US) systems are used in degrading of organic contaminants and they can thus be applicable simultaneously as an UV/US hybrid system in attempts further to increase the degradation efficiency. The pseudo-first order degradation rate constants with the UV, US and UV/US hybrid irradiation were 2.60, 10.34, and 14.81 × 10⁻³ min⁻¹, respectively. It was observed that the synergistic effect of UV/US hybrid system for degrading the bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). The highest rate of DEHP degradation was found during UV/US hybrid irradiation and the synergistic effect factor (SEF) was calculated to be 1.15 based on the pseudo-first order degradation rate constants. Results indicate that synergistic effect of UV/US hybrid system is closely correlated to the enhancement of sonochemical reactivity with the UV-US interaction of increasing the formation rate of OH[·] by providing additional H₂O₂ production through the pyrolysis of water molecules during UV/US hybrid irradiation.

Keywords : Ultrasonic, Ultraviolet rays, Hybrid system, Synergistic effect

요 지 : 본 연구는 UV와 US를 함께 조사하는 UV/US 연계 공정을 통해 발생하는 시너지 효과를 조사하고, 이를 효과적으로 오염 물질 처리 공정에 적용 가능한지에 대하여 연구하였다. US를 조사하는 경우에는 H₂O₂의 농도가 지속적으로 증가하지만, UV/US를 동시에 조사한 경우 H₂O₂의 농도가 증가하는 속도가 점점 감소하여 일정 농도로 수렴하는 포화속도곡선의 경향을 보였으며, US가 단독으로 조사되었을 때 생성된 H₂O₂와 UV/US 연계 공정을 통해 생성된 H₂O₂와의 차이가 오염물질 제거율 향상에 시너지 효과를 일으킨다고 판단된다. 시너지 효과를 검증하기 위해 인체에 유해한 영향을 미치는 가소제 중 하나인 bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)를 이용하여 제거실험을 실시하였다. UV와 US를 동시에 조사하는 UV/US 연계 공정의 경우 DEHP의 제거 유사 일차반응 속도상수(k1)가 14.81 × 10⁻³ min⁻¹로 UV만 조사하는 경우의 2.60 × 10⁻³ min⁻¹과 US만 조사하는 경우의 10.34 × 10⁻³ min⁻¹보다 더 큰 것을 확인하였다. 이를 통해 UV/US 연계 공정에서 DEHP의 제거가 더 활발하게 일어남을 확인하였으며, 이는 시너지 효과에 의한 것이라 판단된다. 또한 DEHP 제거 유사 일차반응 속도상수 값을 이용하여 시너지 효과를 이론적으로 계산한 결과 시너지 효과 값은 1.15로 나타나 기준값인 1보다 큰 값을 가지므로 시너지 효과가 발생했다고 판단된다.

주요어 : 초음파, 자외선, 연계 공정, 시너지 효과

1. 서 론

고도산화처리(Advanced Oxidation Process, AOP)는 미량 오염물질을 제거하는 효과적인 공정 중 하나로 유기물을 처리함에 있어 반응속도가 빠르고 처리효율 또한 뛰어난 공정이다(Sundstrom et al., 1986; Beltran et al., 1993; Mason & Petrier, 2004). 특히 산업의 발달에 따라 자연 스스로 정화할 수 있는 능력을 초과하여 발생하는 환경오염과 새로운 화학물질 개발에 따른 신규 오염물질의 출현은 기존 공정으로는 처리가 곤란하여 AOP의 중요성과 새로운 공정 개발

의 필요성이 지속적으로 요구되고 있다. AOP 공정 중의 하나인 광화학처리 기술은 기존의 다른 공정보다 운전이 간단하고 2차 오염이 적으며, 처리효율이 증대되어 최근 많은 연구자들로부터 높은 관심을 받고 있다(Glaze et al., 1987).

가장 대표적인 광화학 기술인 자외선(Ultraviolet, UV)은 파장에 따라 UV-A(315~400 nm), UV-B(280~315 nm), UV-C(200~280 nm)로 나눌 수 있으며, 조사되는 에너지는 Eq. (1)에 의해 계산할 수 있다. AOP에 가장 많이 사용되는 UV-C 파장의 경우, 조사에너지가 유기물질의 분자결합 세기보다 큰 경우 직접적으로 오염물질을 제거하거나 라디칼 반응

1) Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon

2) Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Carolina, Columbia

3) Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

4) Beautiful Environmental Construction Co.

† Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon (Corresponding Author : namguk@daum.net)

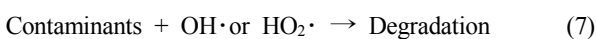
산화제와 반응하여 라디칼을 활성화시켜 오염물질을 제거하기도 한다(Aieta et al., 1988; Ray, 2000; Wang & Ray, 2000).

$$E(\text{kJ/mol}) = 12,000/\lambda \text{ (nm)} \quad (1)$$

또한 수중에 H₂O₂가 존재할 때 UV는 H₂O₂를 광분해하여 OH 라디칼을 생성(Eq. (2))하고, H₂O₂와 photon이 몰 대 몰로 반응하여 2몰의 OH 라디칼을 생성하기 때문에 OH 라디칼의 quantum yield는 2이다. 254 nm 파장에서 과산화수소의 몰흡광계수(molar extinction coefficient)는 19.6 M⁻¹cm⁻¹이다(Glaze et al., 1987; Jakob et al., 1993).



한편 초음파(Ultrasound, US)는 기포의 생성, 성장, 붕괴 과정을 거치는 공동현상에 의해 음파에너지가 화학적 에너지로 전환되면서 오염물질 처리반응이 이루어진다. 특히 기포 붕괴 시 발생하는 기포의 내·외부 조건은 고온(< 2,000~5,000 K)·고압(< 500~1,000 atm) 상태에 이르며 다음과 같은 두 가지 방식의 초음파 분해반응을 일으킨다. 첫째로 H₂O로부터 산화력이 좋은 OH 혹은 HO₂ 라디칼을 생성하여 산화분해반응이 진행되며(Eq. (3)~(8)), 둘째로 반응물질이 기포 내에 직접 유입되어 발생하는 고온·고압에 의해 열분해 된다(Jolanda et al., 1994; Her et al., 2010).



초음파 분해반응이 일어나는 영역은 크게 기포 내부영역, 기포 내·외부 계면, 기포 외부영역으로 분류할 수 있다. 산화력이 좋은 라디칼들은 기포 외부영역에서 주로 발생하여 라디칼에 의한 산화분해반응이 진행되며, 기포 내부로 이동할수록 열분해 반응이 진행된다.

따라서 본 연구에서는 H₂O₂를 OH 라디칼로 분해하는 특성을 가진 UV와 물로부터 H₂O₂를 생성하는 특성을 가진 US를 동시에 조사할 경우 두 공정으로 인한 시너지가 얼마

나 발생하는지 알아보기 위하여 연구를 진행하였다. 또한 선행연구(Park & Her, 2010)를 통해 밝혀진 US공정에 보조제로 Glass Bead(GB)를 첨가하면 더 많은 H₂O₂를 생성한다는 기존연구 결과를 바탕으로 UV/US 연계 공정에 GB를 첨가할 경우 시너지 효과가 증대되는지 알아보기 위한 추가 실험을 진행하였다. 연구를 통해 얻어진 결론을 검증하기 위해 내분비계교란물질 중 하나인 bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)를 선정하여 제거 동향을 살펴보았다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 UV/US 연계 공정

효율적인 실험과 반응에 영향을 주는 외부 요인을 최소화하기 위하여 반응기를 주문·제작하였다. 제작한 Lab-scale 반응기의 규격은 가로 15 cm, 세로 10 cm, 높이 20 cm이며, UV light의 외부유출방지와 부식방지를 위하여 stainless steel 재질로 제작하였다. UV lamp는 최대 4개까지 동시장착이 가능하며, 실험수행에 필요한 pH probe와 온도계 설치가 가능하도록 제작하였다(Fig. 1).

본 실험에 사용된 초음파 시스템은 외부의 초음파 발전부에서 반응조 하단에 장착된 진동자에 에너지를 전달하여 초음파를 발생시키는 형태이며, 초음파 조사 시 발생하는 열을 제어하기 위하여 외벽에 써큘레이터를 이용하여 물을 순환시켜 반응기 내 용액의 온도를 20°C로 일정하게 유지시켰다. 주파수는 선행연구(Park et al., 2011; Park & Her, 2010)를 참고하여 촉매의 효과를 뚜렷이 관찰할 수 있는 28 kHz (최대출력: 400 W)를 사용하였다. UV lamp는 용량 0.008 kw, 파장 254 nm인 lamp 4개를 장착하여 사용하였으며, 수

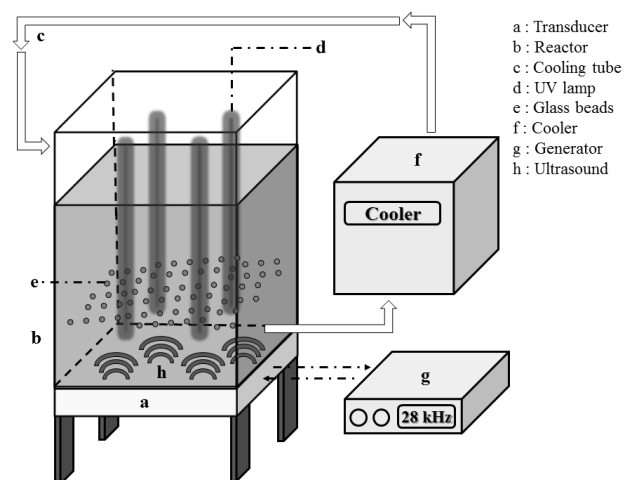


Fig. 1. Schematic diagram of UV/US hybrid system with glass beads

용액 속에서 작동이 가능하도록 이중관 방식을 이용한 담지 식으로 제작하였다. 시너지 효과의 극대화를 위해 GB를 첨가하는 실험을 진행하였는데, 이는 GB를 첨가할 경우 반응기에 침전된 상태로 존재하다 초음파를 조사함에 따라 GB 표면을 중심으로 기포가 추가적으로 발생하여 cavitation 효과가 증대된다고 선행연구를 통해 밝혀졌으며 이에 가장 효과가 좋았던 지름 0.1 mm의 제품을 고려 에이스과학에서 구입하여 사용하였다(Her et al., 2010).

측정은 반응 후 일정한 시간에 동일한 지점에서 시료를 채취하였으며, 모든 실험은 duplicate로 진행하여 평균값 및 오차범위를 도출하였다.

2.2 H₂O₂ 및 DEHP 농도 측정

H₂O₂ 발생량 측정에 사용한 시료 및 DEHP는 Sigma-Aldrich사의 NaOH(98 % purity), KI(99.5 % purity), (NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O (99 % purity), C₈H₅KO₄(99 % purity), DEHP(99 % purity)를 사용하였으며, HPLC 분석용매로 사용된 Acetonitrile은 B&J사의 HPLC grade 제품을, 실험에 사용된 초순수는 Milli-Q water를 사용하였다. H₂O₂ 발생량 측정 방법은 초음파에 조사된 시료를 용액 A(1 g NaOH + 33 g KI + 1 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O in 500 mL water)와 용액 B(10 g C₈H₅KO₄ in 500 mL water)에 2 : 1 : 1의 부피비율로 섞은 후 UV-spectrometer(Hewlett Packard, German)로 측정하는 Nomura가 제시한 방법을 변형하여 실시하였다(Kormann et al., 1998). 본 실험에서는 초음파에 조사된 시료 1.5 mL에 용액 A(0.75 mL)와 용액 B(0.75 mL)를 혼합하여, 2분의 반응대기 후 UV-spectrometer ($\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$)를 이용하여 H₂O₂의 농도를 측정하였다.

DEHP의 농도는 HPLC-DAD(Agilent 1200)를 이용하여 분석하였으며, 사용된 칼럼은 C-18 역상칼럼(150 mm × 4.6 mm, i.d., 5 μm particles, Agilent)이며 분석조건은 주입량

10 μL , flow rate 1 mL/min, 칼럼온도 30°C이었다. DAD 검출기의 파장은 224 nm이며, LC의 이동상(mobile phase)은 acetonitrile (HPLC grade, J.T.Baker)과 M.Q. water를 98 : 2(%/%)로 혼합하여 일정용매 조성법(isocratic mode)에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV/US system의 on/off에 따른 H₂O₂ 농도 변화

각 공정이 조사된 후 용액 내 H₂O₂의 농도 변화를 살펴보기 위해 각 공정을 1시간 조사하는 동안 H₂O₂의 농도를 측정하였으며, 공정이 종료된 시점부터 1시간 동안 H₂O₂의 농도를 측정하였다. Fig. 2(a)는 100 μM 의 H₂O₂ solution에서 1시간 동안 UV를 조사한 후 lamp를 끄고 추가로 1시간 동안 H₂O₂의 농도 변화를 관찰한 결과이다. UV를 조사하는 1시간 동안에는 H₂O₂가 지속적으로 감소하였으며, UV 조사 종료 후 H₂O₂의 농도변화는 없는 것으로 나타났다. 이는 UV 조사 시 H₂O₂가 OH 라디칼로 분해되어 수용액에서의 농도가 감소하다가 UV 조사 종료 후 용액 내 존재하는 OH 라디칼이 다시 결합하여 H₂O₂를 생성하는 것이 아니라 라디칼 최종 반응에 따라 OH 라디칼과 H 라디칼이 반응하여 H₂O로 전환된 것으로 판단된다. 동일한 조건에서 US를 조사하여 실험을 진행한 결과, US가 조사되는 1시간 동안 H₂O₂의 농도가 지속적으로 증가하다가 US의 조사가 중지된 후 H₂O₂의 농도 변화가 없는 것으로 나타났다(Fig. 2(b)). 이는 US 조사로 인해 생성된 H₂O₂가 OH 라디칼로 분해되지 않고 용액 내 그대로 존재한다고 볼 수 있으며, 용액 내에 존재하는 H₂O₂를 이용하여 오염물질의 산화 반응을 유도할 수 있으리라 판단된다. 따라서 UV와 US를 동시에 조사할

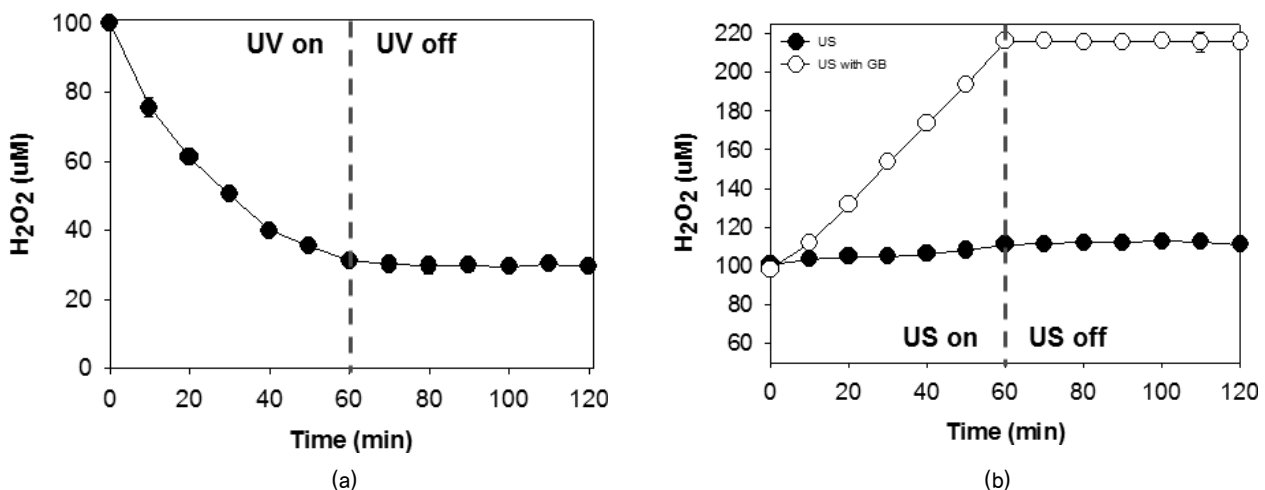


Fig. 2. Variations of H₂O₂ concentration with or without UV and US irradiation

경우 각각의 US와 UV에 의한 오염물질의 제거기작 외에 US로 인해 생성된 H_2O_2 가 UV에 의해 분해되어 생성된 OH 라디칼에 의한 오염물질의 제거기작이 추가적으로 발생하리라 생각되며 이로 인해 오염물질 제거에 있어 시너지 효과가 발생하리라 판단된다.

3.2 UV/US 연계 공정에서의 H_2O_2 농도 변화

Fig. 3은 각 공정에 따른 H_2O_2 생성량을 비교하기 위하여 동일한 반응기에 증류수를 넣고 UV, US 그리고 UV/US를 각각 조사한 후 H_2O_2 의 농도를 측정된 결과이다. UV를 조사한 경우 H_2O_2 가 전혀 생성되지 않았으며, GB를 첨가한 경우에도 H_2O_2 가 전혀 생성되지 않은 것으로 나타났다. 이는 물에 UV를 조사하여 OH 라디칼을 형성하고 이 라디칼들이 서로 반응을 통해 H_2O_2 를 생성하기 위해서는 190 nm 이하의 파장을 조사해야 하지만 본 연구에서는 UV를 조사하는 것이 H_2O_2 의 생성이 목적이 아니라 분해가 목적이기 때문에 254 nm의 파장을 이용하였으며, 따라서 본 연구의 목적에 부합하는 결과라고 판단된다. US를 조사한 경우 시간이 지남에 따라 H_2O_2 가 생성되어 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 선행연구(Park et al., 2009)의 결과와 일치한다. 특히 GB를 첨가한 경우 H_2O_2 의 생성이 급격히 증가하였는데, 이는 선행연구에서 밝혀진바 US가 조사될 때 GB가 음파가 접촉할 수 있는 고체 표면적을 넓혀주는 역할을 하여 bubble의 생성이 증가하게 되고 증가한 bubble의 cavity 효과로 인해 H_2O_2 의 생성이 증가하기 때문이다(Park et al., 2009). UV와 US를 동시에 조사하는 UV/US 연계 공정의 경우 H_2O_2 의 농도가 증가하는 속도가 점점 감소하여 일정 농도로 수렴하는 경향을 보였으며 US가 단독으로 조사되었을 때보다 H_2O_2 생성량이 적었는데, 이는 UV와 US를 동시에 조사하게 되면 US에 의해 H_2O_2 가 생성되

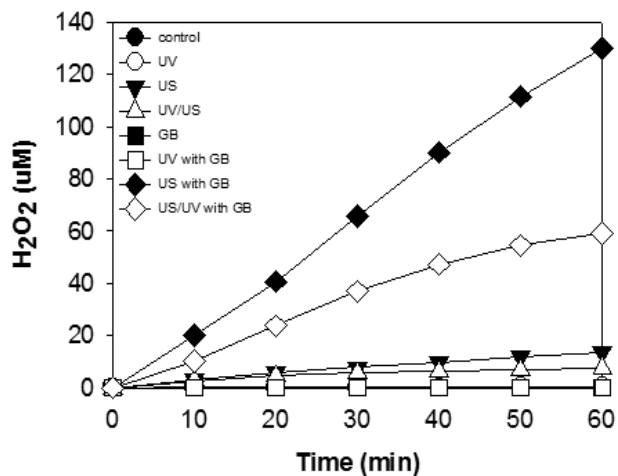
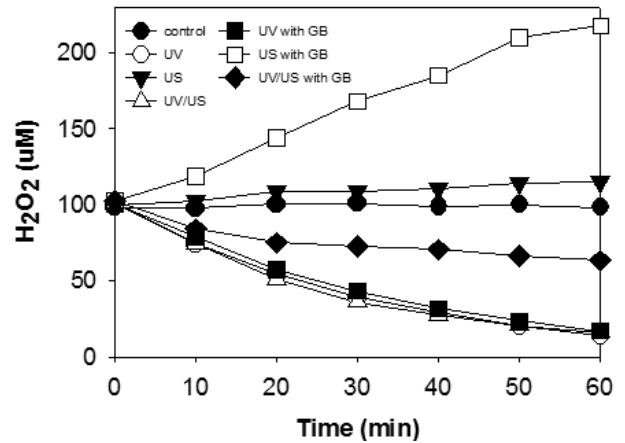


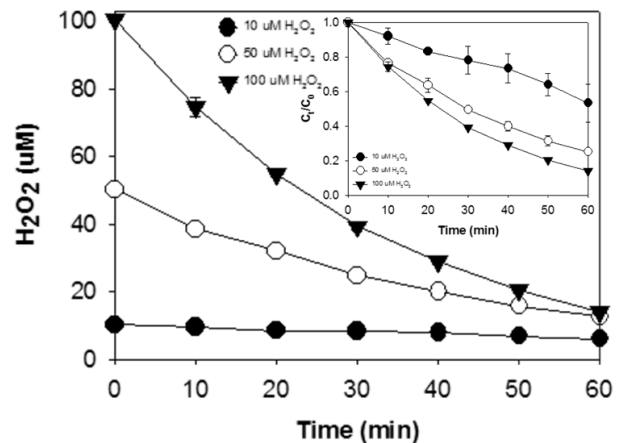
Fig. 3. Production of H_2O_2 by UV/US irradiation with glass beads

고, UV에 의해 US에 의해 생성된 H_2O_2 가 분해되기 때문에 US가 단독으로 조사할 때보다 농도가 감소하는 경향을 보이는 것이라 판단된다. GB를 첨가한 경우 US에 의해 생성되는 H_2O_2 가 증가하기 때문에 UV에 의한 분해로 인해 H_2O_2 의 농도가 GB를 첨가하지 않은 경우보다 큰 격차로 감소한 것을 확인하였다.

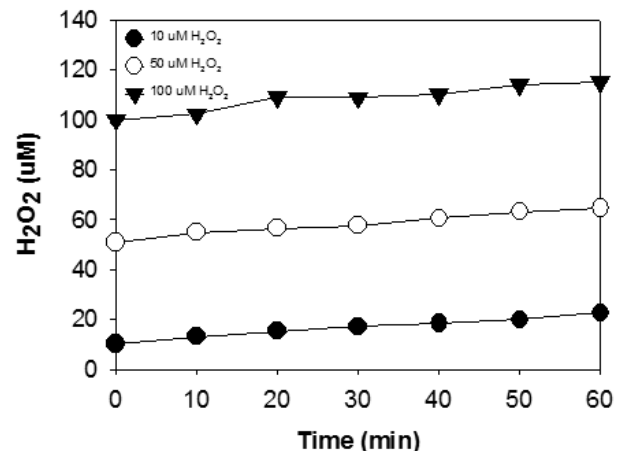
Fig. 4는 100 μM 의 H_2O_2 solution에 UV/US 연계 공정을 조



(a) 100 μM H_2O_2 solution under UV/US irradiation



(b) Depending on initial H_2O_2 concentraion by UV



(c) Depending on initial H_2O_2 concentraion by US

Fig. 4. Comparisons of H_2O_2 concentration

사함에 따른 H₂O₂의 농도 변화를 관찰한 결과이다. Fig. 4(a)에서 UV를 조사한 경우에는 Eq. (2)와 같이 H₂O₂를 분해하는 특성으로 인해 H₂O₂의 농도가 지속적으로 감소하며, 시간이 지남에 따라 H₂O₂의 분해속도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 시간이 지남에 따라 UV에 의해 수용액 내 존재하는 H₂O₂가 분해되어 농도가 낮아지게 되고 농도가 낮아짐에 따라 H₂O₂의 분해속도가 줄어드는 경향을 보이는 것이라 판단되며, 이를 검증하기 위해 추가 실험을 진행하였다(Fig. 4(b)). UV를 조사할 때 시간에 따른 H₂O₂의 농도 변화를 살펴보면, 초기 H₂O₂ 농도에 따라 분해속도가 상이함을 확인할 수 있었으며 각 경우의 유사 일차반응 속도상수(k₁)를 구한 결과 H₂O₂의 초기농도가 10, 50, 100 μM인 경우 7.41 × 10⁻³ min⁻¹, 14.12 × 10⁻³ min⁻¹, 16.54 × 10⁻³ min⁻¹로 계산되었다(Table 1). 즉 H₂O₂의 농도가 낮을수록 분해속도상수가 작아지는 경향을 보이며, 따라서 UV를 조사함에 따라 분해속도가 감소하는 경향을 보인다고 판단된다. Fig. 4(a)에서 US를 조사한 경우 Eq. (8)과 같이 H₂O₂를 생성하는 특성으로 인해 시간이 지남에 따라 일정한 비율로 H₂O₂의 농도가 증가하는 경향을 보였으며 이를 검증하기 위해 추가 실험을 진행하였다. Fig. 4(c)는 US를 조사할 때 시간에 따른 H₂O₂의 농도 변화를 나타내는데, 초기 H₂O₂의 농도와 상관없이 일정한 H₂O₂가 생성되는 경향을 보이며 각 경우의 생성속도를 구한 결과 H₂O₂의 초기농도가 10, 50, 100 μM인 경우 0.21, 0.22, 0.25 μM/min으로 계산되었다(Table 1). 즉 US의 주파수 및 출력이 동일하다면 초기 H₂O₂의 농도와 상관없이 거의 일정한 양의 H₂O₂가 생성되는 경향을 보인다고 판단된다. 또한 GB를 첨가하게 되면 H₂O₂의 생산량이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이때의 H₂O₂ 생성속도는 1.91 μM/min으로 GB를 첨가하지 않은 경우보다 약 7.6배 많이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 UV와 US를 동시에 조사하는 UV/US 연계 공정의 경우 유사 일차반응 속도상수(k₁)가 19.54 × 10⁻³ min⁻¹로 UV만 조사하는 경우(16.5 × 10⁻³ min⁻¹)보다 분해속도상수가 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 US에 의해 지속적으로 H₂O₂가 생성되어 H₂O₂ solution의 농도가 증가하게 되고 이로 인해 UV에 의한 분해속도상수가 커지는 것이라 판단된다(Fig. 4(a), Table 1).

또한 GB를 첨가한 경우에는 US를 조사함에 따라 더 많은 H₂O₂가 생성되어 H₂O₂ solution의 농도가 더욱 증가하게 되고 이로 인해 UV에 의한 분해속도상수(k₁)가 28.12 × 10⁻³ min⁻¹로 GB를 첨가하지 않은 경우보다 더 증가하였음을 확인할 수 있었다. 따라서 UV/US 연계 공정이 UV만 조사하였을 때와 비교하여 더 큰 분해속도상수를 가짐에 따라 더 빠르게 H₂O₂를 분해하며 이로 인해 OH 라디칼을 더 빠르게 생성한다고 판단된다. 즉 두 공정을 동시에 조사함으로써 OH 라디칼의 생성이 더 빨라지는 시너지 효과가 발생하며, GB를 첨가함에 따라 이 시너지 효과가 더욱 증대될 것이라고 판단된다.

이를 검증하기 위해 내분비계교란물질 중 하나인 DEHP를 선정하여 제거 동향을 살펴보았으며 결과는 Fig. 5와 같다. 먼저 단일 공정에 의한 제거 효율을 보면 UV, US가 각각 20%, 40%의 효율을 나타냈으며, GB를 첨가한 경우에도 DEHP의 제거효율에 큰 영향을 미치지 않았다. UV의 경우 Fig. 3의 결과에서 확인했듯이 UV는 H₂O₂가 존재하지 않을 경우 OH 라디칼을 생성하지 못하기 때문에 직접적으로 DEHP를 제거하는 직접적인 광분해에 의한 분해라고 판단되며, GB의 첨가 여부와 상관없이 낮은 효율을 나타냈다. US의 경우 GB의 첨가 여부에 따른 DEHP 제거효율의 차이가 거의 없는 것으로 보아 H₂O₂의 생성과 DEHP 제거효율

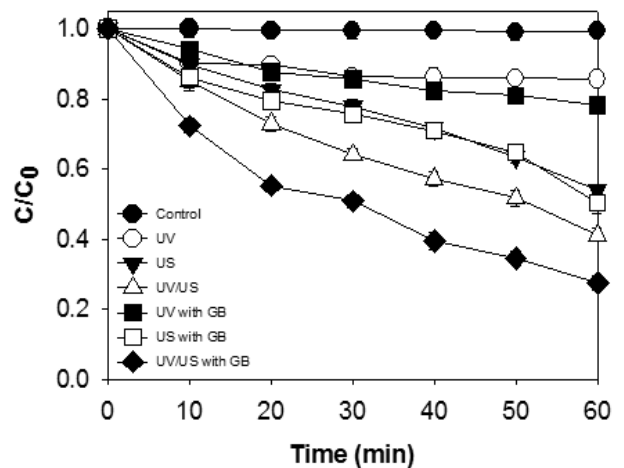


Fig. 5. Degradation of DEHP by UV/US hybrid system

Table 1. Comparisons of degradation rate constants and production rate of H₂O₂

H ₂ O ₂ concentration (μM)		UV		US	UV/US hybrid system	
		k ₁ (× 10 ⁻³ min ⁻¹)	R ₂	k (μM/min)	k ₁ (× 10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²
10	without GB	7.41	0.9696	0.21	-	-
50	without GB	14.12	0.9213	0.22	-	-
100	with GB	15.81	0.9234	1.91	28.12	0.9717
	without GB	16.54	0.9018	0.25	19.54	0.8734

과의 관계는 거의 없으며, 주로 US에 의해 생성된 기포 내에 DEHP가 직접 유입되어 내부에서 발생하는 고온·고압에 의해 열분해된 것이라 판단된다(Park et al., 2011). UV/US 연계 공정의 경우 UV, US의 단일 공정보다 더 높은 제거효율을 보였으며, GB를 첨가한 경우 제거효율이 증대됨을 확인하였다. 이는 두 공정을 동시에 조사함으로써 각 공정 외에 추가적으로 OH 라디칼의 생성이 더 빨라지는 시너지 효과에 의해 제거효율이 상승하고, GB를 첨가함으로써 시너지 효과가 더욱 증대되어 제거효율이 증가한 것이라 판단된다.

3.3 UV/US 연계 공정의 시너지 효과

Table 2는 DEHP 제거 실험을 바탕으로 UV/US 각 공정과 연계 공정의 유도 1차 속도 상수를 산출한 결과이며, 산출한 속도상수 값을 이용하여 시너지 효과를 계산하였다. 시너지 효과는 연계 공정의 반응속도를 각 공정의 반응속도 합으로 나눈 값으로 산출하였으며, Eq. (9)에 이를 수식으로 나타내었다(Na et al., 2012).

$$\text{Synergistic Effect Factor}(SEF) = \frac{k_{\text{combined process}}}{\sum k_{\text{single process}}} \quad (9)$$

각 공정의 속도상수 값을 보면 GB를 첨가하지 않았을 경우 UV, US 그리고 UV/US hybrid 공정에서 각각 2.60, 10.34 그리고 $14.81 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 나타나 UV 공정보다는 US 공정에 영향을 더 많이 받음을 확인할 수 있었다. 특히 UV/US hybrid 공정의 속도상수 값이 가장 큰 것으로 나타나 시너지 효과가 발생했다고 예상되며, 이를 Eq. (9)를 이용하여 계산하면 SEF 값은 1.15로 나타나 수학적으로도 시너지 효과가 발생했다고 판단된다. 또한 이를 통해 US를 조사함에 따라 발생하는 OH 라디칼이 H₂O₂로 전환되고 이는 UV 공정에 의해 광분해됨으로써 추가적인 OH 라디칼이 반응에 참여하여 더 높은 제거효율을 나타냈다고 판단된다. 한편 GB를 첨가한 경우 UV, US 그리고 UV/US hybrid 공정에서 각각 4.11, 11.48 그리고 $21.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 나타나 GB를

Table 2. DEHP degradation rate constants and synergistic effect under combined process

Process		$k_1 (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	Synergistic effect
UV	with GB	4.11	-
	without GB	2.60	-
US	with GB	11.48	-
	without GB	10.34	-
UV/US	with GB	21.47	1.38
	without GB	14.81	1.15

첨가하지 않은 경우보다 더 높은 속도상수 값을 가지는 것으로 나타났다. 특히 UV/US hybrid 공정의 속도상수 값이 다른 공정에서의 속도상수보다 더 큰 폭으로 상승하여 시너지 효과 상승에 영향을 미칠 것으로 예상되며, 이를 Eq. (9)를 이용하여 계산하면 SEF 값은 1.38로 나타나 수학적으로도 시너지 효과 상승이 발생했다고 판단된다. 즉 GB를 첨가함에 따라 시너지 효과가 상승했다고 볼 수 있으며, 이를 통해 시너지 효과가 반응 환경에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다. 향후 여러 종류의 촉매 및 보조제를 활용하여 UV/US hybrid 공정의 시너지 효과에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구가 추가적으로 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 H₂O₂를 OH 라디칼로 분해하는 특성을 가진 UV와 물로부터 H₂O₂를 생성하는 특성을 가진 US를 동시에 조사할 경우 UV/US 연계 공정으로 인한 시너지 효과가 발생하는지 알아보기 위하여 연구를 진행하였고 그 결과는 다음과 같다.

- (1) UV를 조사한 경우 H₂O₂ 생성에 전혀 영향을 미치지 않았으며, GB를 첨가한 경우에도 영향을 미치지 않았다. US를 조사한 경우에는 시간이 지남에 따라 지속적으로 H₂O₂가 생성되었으며, 특히 GB를 첨가한 후에는 H₂O₂의 생성량이 현저하게 증가하였다. 한편 UV/US를 동시에 조사할 경우 H₂O₂의 농도가 증가하는 속도가 점점 감소하여 일정 농도로 수렴하는 포화속도곡선의 경향을 보였으며 US가 단독으로 조사되었을 때 생성된 H₂O₂와의 차이가 UV/US hybrid 공정의 시너지 효과를 발생한다고 판단된다.
- (2) 초기 H₂O₂ solution 농도를 10, 50, 100 μM 로 달리하여 UV를 조사한 경우 유사 일차반응 속도상수(k_1)가 각각 7.41, 14.12, $16.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 초기 H₂O₂ solution의 농도가 낮을수록 속도상수가 작아져 분해속도가 감소하는 경향을 보인다. US를 조사한 경우 H₂O₂의 생성속도가 각각 0.21, 0.22, 0.25 $\mu\text{M}/\text{min}$ 으로 시간이 지남에 따라 일정한 양의 H₂O₂가 생성된다. 한편 UV와 US를 동시에 조사할 경우 유사 일차반응 속도상수(k_1)가 $19.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 UV만 단독으로 조사한 경우($16.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)보다 유사 일차반응 속도상수가 더 컸는데, 이는 US에 의해 지속적으로 H₂O₂가 생성되어 H₂O₂ solution의 농도가 증가하게 되고 이로 인해 UV에 의한 분해속도가 증가하기 때문이라 판단된다.

(3) DEHP 제거 실험을 통해 산출한 속도상수를 이용하여 시너지 효과를 계산하였으며, UV/US 연계 공정의 SEF 값은 1.15로 시너지 효과가 발생함을 확인하였고, 보조제 GB를 첨가함에 따라 시너지 효과가 향상된 1.38의 SEF값을 보였다. 이를 통해 보조제 첨가가 SEF값에 영향을 준다고 판단된다. 따라서 촉매 및 보조제 첨가가 SEF값의 변화에 미치는 영향 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 토양·지하수오염방지기술개발사업(GAIA project)의 일환으로 수행되었으며(과제번호 2012000550022), 이에 감사드립니다.

References

1. Aieta, E. M., Regan, K. M., Lang, J. S., McReynolds, L., Kang, J. W. and Glaze, W. H. (1988), Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: pilot scale evaluations, *J. AWWA*, Vol. 88, No. 5, pp. 64-72.
2. Beltran, F. J., Ovejero, G. and Acedo, B. (1993), Oxidation of atrazine in water by UV radiation combined with H₂O₂, *Water Res.*, Vol. 27, No. 6, pp. 1013-1021.
3. Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H. (1987), The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 4, pp. 335-352.
4. Her, N. G., Park, J. S. and Yoon, Y. M. (2010), Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO₂-coated glass beads in water, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, No. 1, pp. 184-190.
5. Jakob, J., Hashem, T. M., Burki, S., Guindy, N. M. and Braun, A. M. (1993), Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 75, No. 2, pp. 97-103.
6. Jolanda, M. Pestman, Jan B. F. N. Engberts, and Feike de Jong. (1994), *Sonochemistry: Theory and application*, Recueil des travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 113, No. 12, pp. 533-542.
7. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R. (1998), Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environmental Science & Technology*, Vol. 22, No. 7, pp. 798-806.
8. Mason, T. J. and Petrier, C. (2004), *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London, UK, pp. 185-208.
9. Na, S. M., Cai, J., Shin, D. H., Cui, M. and Khim, J. H. (2012), The study of DEP degradation properties by combination US and UV lamp of different wavelength, *J. of the Environmental Science*, Vol. 21, No. 7, pp. 845-853 (in Korean).
10. Park, J. S. and Her, N. G. (2010), Comparison of the sonodegradation of naphthalene and phenol by the change of frequencies and addition of oxidants or catalysts, *J. of KSEE*, Vol. 32, No. 7, pp. 706-713.
11. Park, J. S., Her, N. G. and Yoon, Y. M. (2011), Ultrasonic degradation of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethinyl estradiol in aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 30, No. 1-3, pp. 1-10.
12. Park, J. S., Park, S. Y., Oh, J. I., Jeong, S. J., Lee, M. J. and Her, N. G. (2009), Comparison of naphthalene degradation efficiency and OH radical production by the change of frequency and reaction conditions of ultrasound, *J. of KSEE*, Vol. 31, No. 2, pp. 79-89.
13. Ray, M. B. (2000), Photodegradation of the volatile organic compounds in the gas phase: A review, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, Vol. 8, No. 5-6, pp. 405-439.
14. Sundstrom, D. W., Klei, H. E., Nalette, T. A., Reidy, D. J. and Weir, B. A. (1986), Destruction of halogenated aliphatics by UV catalyzed oxidation with H₂O₂, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, Vol. 3, No. 1, pp. 101-110.
15. Wang, J. H. and Ray, M. B. (2000), Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase, *Separation and Purification Technology*, Vol. 19, No. 1-2, pp. 11-20.