

초음파와 UV에 의한 페놀 분해 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Sonication Combined with UV in the Degradation of Phenol

김성근 · 손현석 · 임종권 · 김지형* · 조경덕†

Seong-Keun Kim · Hyun-Seok Son · Jong-Kwon Im · Jeehyeong Khim* · Kyung-Duk Zoh†

서울대학교 보건대학원 환경보건학과 · *고려대학교 사회환경시스템학과

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

*School of Civil, Environmental, Architectural Engineering, Korea University

(2010년 2월 12일 접수, 2010년 6월 29일 채택)

Abstract : This study investigated the degradation of phenol using sonication and/or UV-C. The effects of frequency, temperature, pH in solution, argon purging, with UV intensity were estimated in sonication-only, UV-only, and the combined reaction of sonication with UV. The optimum condition for degrading phenol in the sonication-only reaction was 35 kHz, 5°C, and pH 4. As this condition approximately 30% degradation of phenol was achieved within 360 min. However, phenol in the UV-only at 19.3 mW/cm² under the same condition was completely degraded within 60 min. In the combined system of sonication with UV, the degradation of phenol was well fitted to first-order rate model, and phenol was completely degraded within 360 min and 45 min at UV intensity of 7.6 mW/cm²(17.3×10⁻³ min⁻¹) and 19.3 mW/cm²(138.1×10⁻³ min⁻¹), respectively. Adding methanol, as a radical scavenger, in the phenol degradation in the sonication reaction indicates that OH radical is a major factor in the degradation of phenol. The order of degradation efficiencies of phenol was in the order of as follows; combined reaction of sonication with UV > UV-only > sonication-only.

Key Words : Phenol, Ultrasound, UV, OH Radicals, Methanol

요약 : 본 연구에서는 난분해성 물질인 페놀을 초음파와 자외선 광선(UV-C)을 이용하여 분해를 알아본 연구이다. 초음파, 자외선, 그리고 초음파와 자외선의 결합반응에서 주파수, 온도, 용액의 pH, 아르곤가스 purging, 그리고 자외선 세기의 효과를 조사하였다. 초음파 단독 반응의 경우 pH 4, 5°C, 35 kHz에서 360분 동안 30%의 페놀의 최적 분해효율을 보였다. 자외선(UV-C) 단독 반응의 경우 19.3 mW/cm²의 자외선 세기와 pH 4, 5°C에서 60분에 100%의 페놀 분해 효율을 보였다. 이에 반하여 초음파와 자외선의 결합반응에서는 동일 조건에서 45분 동안 페놀이 모두 제거되었다. 초음파와 자외선의 결합 반응에서 페놀은 자외선 강도가 7.6 mW/cm²일 때 360분 안에 19.3 mW/cm²일 때는 45분 안에 완전히 분해되었고, 각각의 분해 속도 상수는 17.3×10⁻³ min⁻¹와 138.1×10⁻³ min⁻¹이었다. 페놀의 분해반응에서 OH 라디칼의 scavenger로 작용하는 메탄올을 첨가하는 실험을 한 결과 초음파와 자외선 광선의 조합반응에서 페놀 분해의 주요인자는 OH 라디칼이라는 것을 확인할 수 있었다. 페놀 분해의 반응효율 비교는 초음파 + 광반응 조합반응 > 자외선 광선 단독 반응 > 초음파 단독 반응과 같이 확인되었다.

주제어 : 페놀, 초음파, 자외선 광선, OH 라디칼, 메탄올

1. 서론

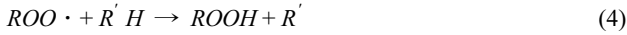
폐수 내의 유기물 중 페놀계 화합물은 석유정제, 약품의 제조 공정, 제초제, 인쇄회로기판(PCB)의 제조 공정, 페인트 등의 산업 전반에 걸쳐 배출되는 공해 물질 중의 하나이다. 우리나라에서는 1991년 구미공단에서 발생한 낙동강 페놀 누출 사건으로 인해 페놀에 대한 관심이 늘어나 그 심각성 및 피해를 일반인도 인식하게 되었다.

페놀(phenol)은 기형을 유발시키고,¹⁾ 중독현상 및 독성이 있는 것으로 알려져 있다.²⁾ 인간에 대한 페놀의 직접적 발암작용에 관한 연구는 진행 중이지만,³⁾ 미국 EPA(Environmental Protection Agency) 및 유럽 연합에서는 유해물질로 분류하고 있고, 우리나라 및 여러 국가에서 페놀의 강한 독성 및 인체에 미치는 영향 때문에 페놀 및 그 화합물들을 특정유해물로 지정하고 있다.⁴⁾

벤젠 고리를 가지고 있는 페놀 화합물은 난분해성 물질로서 존재한다.⁵⁾ 그로 인해 생물학적 처리 적용에 한계가 있고, 활성탄 흡착법은 활성탄의 재생문제와 고농도 폐수의 적용이 불리한 한계점이^{6,7)} 있기 때문에 고도산화처리(AOPs, advanced oxidation process)에 의한 처리의 필요성이 제기되었다. 고도산화처리 공정은 수체 내에서 존재하는 철(Fe), UV-C 그리고 초음파 등에 의해 발생하는 강력한 산화물질인 OH 라디칼(2.8 eV)을 이용하여 난분해성 유기물을 CO₂나 H₂O로 무기화하는 수처리 기술이다.^{8,9)} OH 라디칼 OH· 에 의한 유기물을 제거는 식 (1)에서 (4)에 제시된 연쇄반응을 거쳐 일어난다.



† Corresponding author E-mail: zohkd@snu.ac.kr Tel: 02-880-2737 Fax: 02-745-9104



고도산화처리공정 중에서도 초음파를 이용한 반응은 인위적인 환경조건의 조작이 필요치 않아 반응의 조작이나 운영이 간편한 장점이 있다. 수체 내에 조사된 초음파는 공동화(cavitation)로 인하여 공동화기포(cavitation bubble)의 고온, 고압의 조건에서 핵이 생성되고, 그 핵으로 유래된 기포는 수축과 팽창 그리고 폭발적으로 파열되는 3단계의 과정을 거치면서 각종 유기물을 분해하는데 크게 열분해(pyrolysis)와 라디칼 반응(radical reaction)으로 설명된다. 위에서 언급한 3단계의 과정을 거치면서 휘발성이 큰 물질은 기포 안으로 휘발되어 분해가 일어나는데 이를 열분해(pyrolysis)라 하고, 기포안과 기포의 액상 계면에서 기포의 파열로 액상으로 빠져나온 OH 라디칼들이 휘발성이 낮은 물질과 반응하여 분해가 되는 것을 라디칼 반응(radical reaction)이라 한다.¹⁰⁾

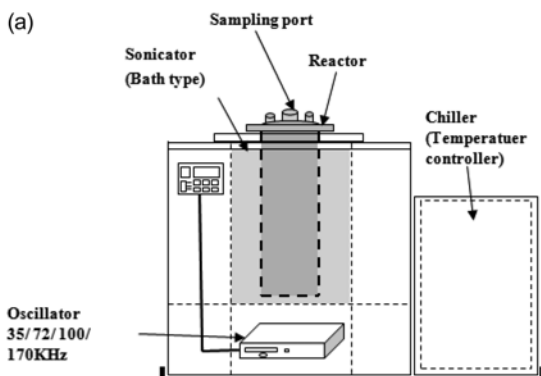
본 연구에서는 초음파를 이용한 페놀 분해 반응에서 초음파 주파수, 온도, pH, 아르곤 기체의 purging 등 조건들을 다양하게 변형시켜 각 조건에 따른 적합한 반응조건을 확인하고, UV와 초음파가 결합한 반응을 통해 더욱 향상된 페놀 분해 반응 조건을 규명하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 페놀(C₆H₅OH, Aldrich)은 A.C.S. reagent 등급을 사용하였으며 Milli-Q deionization water system(R = 18 MΩ/cm, Genesys)을 이용한 3차 증류수를 이용하여 농도 1,000 mg/L를 stock solution으로 만들어 사용하였다. 또한 OH 라디칼 scavenger로 메탄올(CH₃OH, J. T. Baker, >99%)을 사용하였으며, pH 조절은 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH을 이용하였다.

2.2. 실험 시스템



본 실험에 사용된 초음파 시스템(Flexonic-1000, 미래초음파기술사)의 구성은 Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 초음파 bath, reactor로 구성되었으며 초음파 반응시 발생하는 증온의 효과를 방지하기 위해 냉각수 순환 펌프를 이용하여 초음파 반응 동안 일정한 온도를 유지하였다. 반응시 온도는 시스템 장치에 부착된 디스플레이에 표시된 온도와 반응 중 반응셀 내부에 부착된 온도계에 의해 온도를 측정하였다. 발생 주파수는 35, 72, 100, 그리고 170 kHz으로 조절할 수 있고, 상판으로 반응조를 초음파발생기 안에 넣는 형태이다. 반응을 위한 cell은 유효용량 1 L의 파이렉스재질을 사용하였으며, 반응셀 내에 자외선램프를 장착하여 Fig. 1(b)와 같이 초음파와 자외선과의 조합반응 실험에 사용하였다. 자외선의 광원은 254 nm의 중심파장을 갖는 UV-C를 이용하였다. VLX-3W radiometer (Cole-Parmer Instrument)를 사용하여 측정된 조사 강도(light intensity)는 램프 당 7.6 mW/cm²로 평가되었다. 반응 시 조사강도의 변화는 사용하는 램프의 수에 의해 조절되었다. 또한 반응이 진행되는 동안 샘플링은 반응셀 상판의 open-hole로 실시하였다.

2.3. 분석방법

페놀의 분석은 methylene chloride를 용매로 하여 샘플과 용매를 10:1로 원심분리를 한 후 액체추출법(liquid-liquid extraction)에 의해 추출하였다. 원심분리는 3,000 rpm에서 2시간의 조건으로 실시하였다. 추출된 페놀은 mass selective detector (MS, Hewlett Packard 5973)가 장착된 gas chromatography (GC, Hewlett Packard 6890, USA)를 이용하여 분석하였다. 사용한 칼럼은 HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane capillary column(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)이었고 GC/MS의 oven 온도는 60℃를 초기 온도로 하였고 7℃/분의 속도로 250℃까지 증온시켰으며, 3분 동안 정온시켰다. Inlet의 온도는 250℃이었으며, 5:1의 split ratio로 5 μL를 injection하였다. GC/MS 분석시, 35-250 m/z 값과 71 eV의 mass scan range 조건에서 분석하였으며, delay time은 2.3 분으로 하였다. GC/MS의 운반가스로 헬륨(>99.999%)가스를 0.8 mL/min의 유속 조건에서 이용하였다. 각 용액의 pH는 pH analyzer (Orion, Model 52A)를 이용하여 측정하였으며 본 연구에서 증류수에 페놀을 첨가하였을 때 별도의 pH



Fig. 1. Scheme of (a) sonication system and (b) the combined system with UV.

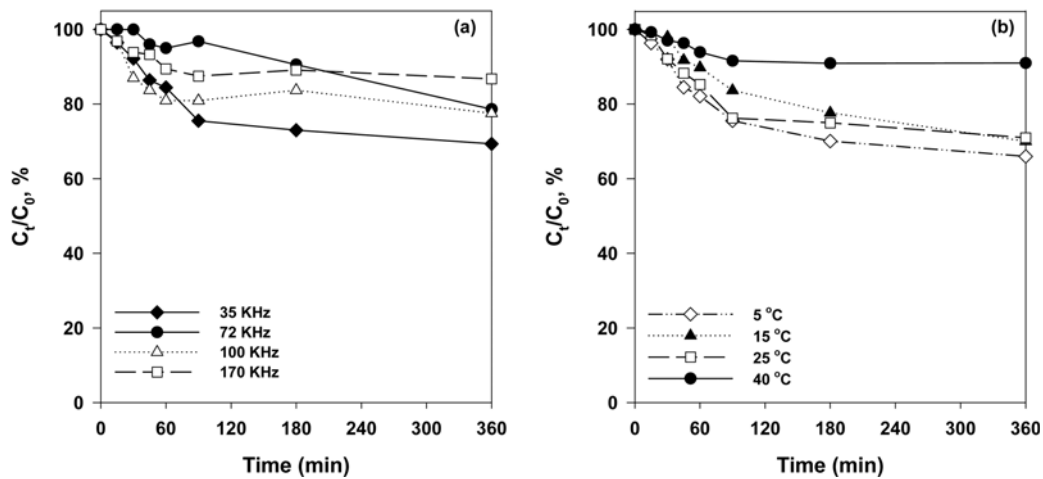


Fig. 2. Effect of (a) frequency(temperature: 25°C) and (b) temperature(frequency: 35 kHz) on the removal of phenol in the sonication only reaction (experimental conditions: [phenol]₀ = 0.05 mM, pH = 5.5 ± 0.3).

조정이 없는 경우 pH 5.5 ± 0.3로 측정되었고, 초기 pH와 반응 중 pH의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파 단독 반응에서의 페놀 제거효율

Fig. 2(a)는 초음파 주파수에 따른 페놀의 분해 효율을 나타낸 그림으로 초음파 주파수가 각각 170, 100, 72, 35 kHz로 줄어들 때 페놀의 제거효율은 360분 동안 각각 11, 22, 21, 30%로 조금씩 늘어나는 경향을 보이고 있다. 일반적으로는 초음파 공정에서 고주파로 갈수록 cavitation 과정의 즉, 팽창과 수축의 사이클이 빨라진다고 보고되고 있다.¹¹⁾ 이는 cavity 내에 함유할 수 있는 에너지의 정도가 증가되는 것이므로 이들의 붕괴로 방출되는 에너지가 커지기 때문이다. 또한 cavity의 생성-팽창-소멸의 사이클이 빨라지므로 bubble내에 존재하는 OH, H 라디칼 등의 재결합반응의 확률이 감소된다. 즉, 외부로 OH 라디칼의 유출 가능성이

높아진다.¹²⁾ 결과적으로 고주파일 때는 OH 라디칼에 의한 산화가 중요한 역할을 하는 것으로 판단되어 일반적인 초음파 반응에서는 저주파에서 보다는 고주파일 때의 제거율이 높다고 보고되고 있다.¹³⁾ 기존 연구에 의하면 phenolic compounds의 초음파 분해는 고주파에서 높게 나타난다고 보고되고 있다.¹⁴⁾ 그러나 Fig. 2(a)에서 제시된 것과 같이 25°C의 온도조건에서 시작된 반응의 경우 주파수가 감소함에 따라 페놀 분해효율의 약간의 증가효과가 관찰되었다.

이것은 페놀의 이화학적 특성 즉, 페놀의 높은 녹는점(40.5°C)과 끓는점(181.7°C)으로 인해 반응온도조건에서는 용액내에서 불균질한 상태로 존재할 수 있으며 이 불균질한 상태의 페놀은 bubble 생성을 원활히 할 수 있다.^{14,15)} 그러나 고주파로 갈수록 물질의 상전이가 쉽게 일어난다는 보고에 의하면 초음파의 주파수가 증가할수록 페놀이 불균질한 상태에서 균질한 상태로의 전이가 일어난다고 할 수 있다.¹⁰⁾ 그러므로 초음파의 주파수의 증가와 함께 용액의 불균질 상태에서 오는 cavitation의 개선효과는 감소된다고 할 수 있다. 즉, 반응온도 25°C 조건의 수용액 중 페놀의 침

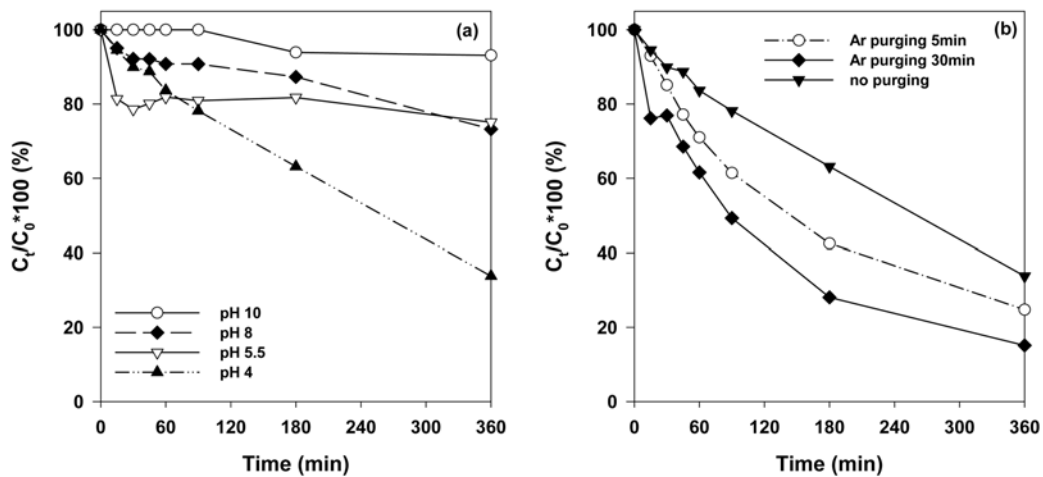


Fig. 3. Effect of (a) initial pH and (b) argon gas purging on the degradation of phenol in the sonication process (experimental condition: [phenol]₀ = 0.05 mM, frequency = 35 kHz, temperature = 5°C, initial solution pH for Fig. 3(b) = 4).

가는 초음파의 cavitation 현상을 개선시키는 효과가 예상되지만 초음파의 주파수와 밀접한 연관성을 갖는다.

다음으로 Fig. 2(b)에 각각 5, 15, 25, 40°C의 온도조건에서 페놀 제거효율은 360분 동안 각각 34, 30, 29, 10%로 온도가 낮을수록 제거율이 향상됨을 보여주고 있다. 온도의 증가는 벌크 용액내의 증기압과 각 물질간의 활동도의 증가를 유발한다고 보고되고 있다.^{12,16)} 이러한 용액의 조건은 cavitation을 극대화하기 위한 단열조건의 형성을 어렵게 하므로,¹⁷⁾ 초음파 반응 시 반응용액의 온도의 조절은 매우 중요한 운전인자가 된다는 것을 의미한다.¹⁸⁾ 이후의 실험은 Fig. 2의 결과를 바탕으로 페놀의 상전이와 온도의 효과를 제어하기 위해 초음파 주파수와 반응온도를 5°C로 고정하여 실험하였다.

Fig. 3(a)에 의하면 페놀의 초음파 분해는 용액의 pH가 감소할수록 증가하는 것으로 나타났다. 염기성 조건인 pH 10에서는 7%로 매우 낮은 제거효율을 보인 반면 pH 8과 pH 5.5인 조건에서도 각각 27%와 25%의 제거효율이 관찰되었다. pH 8에서 시작한 반응은 반응 중 pH의 감소가 관찰되었으며 그 효과가 pH 8과 5.5의 반응 초반의 분해효율의 차이가 반응이 진행되면서 감소되는 원인이라 생각된다. 또한 산성조건에서 약 66%의 분해효율이 관찰되었다. 이러한 결과는 페놀의 pKa가 9.95이므로 염기성 조건에서 페놀은 이온 상태로 존재할 가능성이 크게 되고, 따라서 페놀 이온이 벌크(bulk) 용액 내에 존재하므로 초음파의 cavitation 과정에 참여가 어렵기 때문으로 판단된다. 일반적으로 초음파 반응은 cavitation을 중심으로 bubble 내에서와 계면에서 분해 반응이 이루어지므로 이온 물질의 분해는 매우 불리하다.¹⁹⁾

Fig. 3(b)는 용존 가스로 아르곤(Ar) 가스를 purging 했을 때 반응한 결과로 총 반응시간 360분 동안의 페놀의 분해효율은 아르곤 가스를 주입하지 않은 경우의 페놀 제거효율 66%에 비하여, 아르곤 가스 5분 주입 시 페놀제거효율 75%로 주입하지 않은 조건에 비해 9%가 향상되었고, 아르곤 가스 10분 주입 시 페놀제거효율 85%로 주입하지 않은 조건에 비해 19%가 향상되었다. 이러한 결과는 비활성기체인 아르곤이 초음파가 조사되는 수체 내에서 cavitation에 의해 발생하는 기포의 핵으로 작용하기 때문에, 아르곤을 purging 할수록 발생하는 기포의 수가 많아져서 페놀의 분해 효율의 증가를 나타내는 것으로 판단된다.²⁰⁻²²⁾

Fig. 4는 5°C와 산성 조건에서 OH 라디칼의 scavenger로 작용하는 메탄올을²²⁾ 사용하여 페놀의 OH 라디칼에 의한 분해정도를 조사하기 위한 반응의 결과이다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 초음파 반응 시 메탄올을 첨가하지 않은 반응에서 페놀제거효율은 66%이었다. 초기 메탄올의 농도를 0.1 mM 첨가시에는 페놀은 약 43%가 제거되어, 첨가 안했을 때에 비해 23%의 제거효율이 감소되었다. 또한 메탄올의 농도를 각각 1 mM과 5 mM로 증가시켰을 때, 페놀의 제거효율은 각각 21%와 18%이었고, 이는 메탄올을 첨가 안했을 때에 비해 각각 45%와 48%의 제거효율이 감소되었

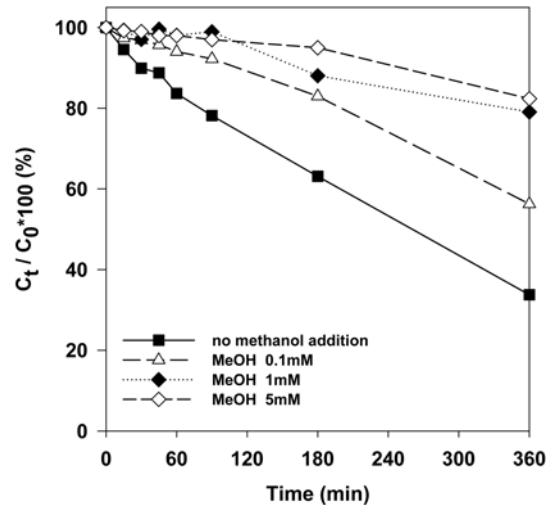


Fig. 4. Effect of methanol as a radical scavenger on degradation of phenol in the sonication reaction (experimental condition: [phenol]₀ = 0.05 mM, frequency = 35 kHz, temperature = 5°C, solution pH = 4).

다. 메탄올을 5 mM 농도까지 점차 증가시켜 주입한 결과에서 메탄올이 1 mM 이상의 농도부터는 페놀 분해 결과에 대한 영향을 크게 주지 않는 것으로 보인다.

Price²³⁾ 등은 저주파의 초음파 반응에서는 버블내로의 메탄올 증발에 의한 열분해 효과는 없는 것으로 보고하고 있다. 오히려 메탄올과 버블과의 흡착관계에 의한 버블들 간의 합체 가능성을 감소시킴으로서 cavitation을 개선시킨다고 보고하고 있다. 특히 메탄올과 같은 극성용매의 경우 버블과의 접촉을 위해서는 약 수백몰이상의 고농도가 필요하다고 보고하고 있다.²⁴⁾ 그러므로 Fig. 4의 결과는 초음파 반응에서 의한 페놀의 주요한 분해메커니즘은 OH 라디칼에 의한 산화 반응이라고 할 수 있다.

초음파 반응은 bubble의 cavitation과정에서 일어나는 열반응과 OH 라디칼등과 같은 자유라디칼의 산화반응에 의해 일어나는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 저주파의 초음파 경우 bubble의 생성, 팽창, 파열의 과정이 매우 빠르게 진행되는 transient cavitation의 특성을 가지고 있으므로 OH 라디칼의 생성에 매우 불리하다. 대신에 bubble의 size가 고주파의 경우 보다는 크기 때문에 휘발성 물질의 bubble내로의 진입이 용이하다.²⁰⁾ 그러므로 본 연구에서 사용된 초음파는 비교적 저주파수 범위로서 semi-volatile 물질인 페놀의 경우 열분해에 의한 제거가 이루어 질 것으로 예상되었으며 그것과 같은 결과를 Fig. 2(a)에서 제시하였다. 그러나 용액이 산성이나 염기성일 경우 용매의 이화학적 성질의 변화에 기인한 초음파의 cavity 생성에 유리하므로 동일한 주파수에서 bubble의 성격이 transient에서 stable한 특성으로 전이될 가능성이 높다.¹¹⁾ 이것은 bubble내의 OH 라디칼과 H 라디칼의 재합성의 가능성이 감소되므로 bubble 파열시 bubble과 용액의 계면에서의 OH 라디칼에 의한 산화가능성이 증가할 것으로 예상되었으며 Fig. 4의 결과는 그러한 관찰과 동일하였다. 결과적으로 페놀은 휘발성이 낮은 물질

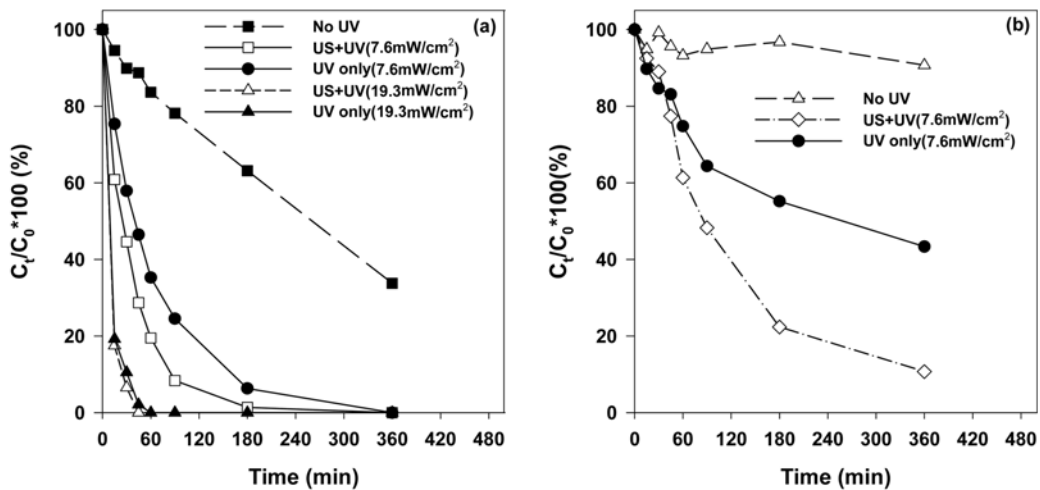


Fig. 5. (a) Degradation efficiency of phenol in the combined reaction of sonication and UV at 7.6 and 19.3 mW/cm² (b) The removal of TOC during phenol degradation in the combined reaction of ultrasound and UV(7.6 mW/cm²) (experimental condition: [phenol]₀ = 0.05 mM, frequency = 35 kHz, temperature = 5°C, solution pH = 4, US = UltraSound, UV = UltraViolet).

로서, 초음파 반응에서 대표적인 열분해와 OH 라디칼에 의한 산화반응 중 비휘발성 물질의 초음파 분해는 주로 OH 라디칼에 의한 산화반응에 기인된다는 기존 연구결과와 일치한다.¹⁴⁾

3.2. 초음파와 UV 결합반응에서의 페놀 제거효율

Fig. 5(a)는 초음파 주파수 35 kHz, 5°C 그리고 pH 4인 조건에서 초음파 단독 반응($k_1 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)과 비교하여 7.6 mW/cm²와 19.3 mW/cm²의 자외선 강도를 가진 광반응을 초음파공정에 결합시켰을 때의 실험 결과를 나타낸 것이다. 페놀은 각각 7.6 mW/cm²와 19.3 mW/cm²의 파장에서 각각 360분($k_1 = 17.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)과 45분($k_1 = 138.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)에서 모두 제거되는 등 초음파 단독 반응에 비해 제거율이 매우 향상된 것으로 확인되었다. 또한 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 UV만 단독으로 7.6 mW/cm²와 19.3 mW/cm²의 자외선 강도로 적용시킨 반응에서는 각각 360분($k_1 = 15.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), 90분($k_1 = 103.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)에서 페놀이 모두 제거되었다. 위의 결과로 초음파 단독 반응, UV 단독 반응, 초음파와 UV 결합반응 순으로 페놀의 분해 효율이 좋으며, 광세기가 높을 때 페놀의 제거율이 높다는 사실을 확인할 수 있다.

일반적으로 페놀은 본 실험에서 사용된 중심파장 254 nm의 파장에서 최대 흡광도를 보이고 있다. 그러나 기존 연구에서는 UV-C(200~280 nm)로 인해 물 분자의 광분해로 OH 라디칼을 생성시키지만,²⁵⁾ 직접적인 발생량은 낮다고 보고되고 있다. 그러므로 UV 단독 반응에서도 높은 제거효율을 볼 때 광분해반응에서 페놀의 분해는 광자에 의한 광분해 효과가 더 클 것으로 판단된다. 위와 같은 결과를 종합해 보면 초음파 단독 반응일 때의 효율은 초음파와 UV의 조합 반응에서 제거 효율이 상당히 증가한다는 것을 알 수 있다.



반응 메커니즘 적으로 설명을 하면, 식 (5)와 (6)에서 제시한 바와 같이 초음파 단독 반응에서 발생한 H₂O₂는 반응 후 수용액 상에 잔존하게 된다.^{26,27)} 이러한 상태에서 UV를 조사한 초음파와 자외선 조합 반응에서는, 식 (7)과 같이 수용액 속의 H₂O₂가 OH 라디칼을 생성하기 때문에 판단된다.²²⁾

Fig. 5(a)의 결과에 초음파와 UV의 결합반응의 효율은 UV 광반응에 비해 초음파반응의 시너지 효과가 유의하게 나타나지 않은 것으로 판단된다. 이것은 페놀의 최대 흡광도 범위의 UV를 조사함으로써 페놀의 광분해효율이 극대화 된 것으로 생각된다. 그러나 UV의 광세기에 따른 효과 즉, 7.6 mW/cm²과 19.3 mW/cm²에서의 초음파와의 결합반응과 UV 광반응의 차이로 판단해 볼 때 UV의 광세기를 감소시키거나 페놀의 농도를 증가시킬 경우 초음파 첨가로 인한 시너지 효과를 명확히 할 수 있을 것으로 예상된다.

다음으로 Fig. 5(b)는 페놀이 최종 분해 물질이 무기화되었는지 알아보기 위해 실시된 TOC 분석 결과를 나타내었다. 초음파 세기 35 kHz, 5°C 그리고 pH 4인 조건에서 초음파 단독 반응과 자외선 강도가 7.6 mW/cm²인 조건에서 자외선 단독반응, 그리고 초음파와 자외선을 조합한 반응에서 각각 분석된 TOC 제거효율로서 각각 9%, 56%, 89%로 확인되었다. 위와 같은 제거 효율의 순서는 Fig. 5(a)에서 확인된 결과와 동일한 효율 순서를 나타낸다. 그러나 초음파의 시너지 효과는 Fig. 5(a)의 결과 보다 명확하게 관찰되었다. 이것은 중간분해산물의 OH 라디칼 의존도가 페놀보다 크다는 것을 의미한다. 위와 같은 결과로 초음파와 광반응의 결합 반응은 페놀의 분해시, 초음파 단독 반응보다

페놀의 분해 및 무기화에도 좋은 효율을 나타내는 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구는 초음파 및 초음파와 UV의 결합 반응이 페놀의 분해에 미치는 영향에 관한 연구이며, 아래와 같은 연구 결론을 도출하였다.

1) 초음파 반응 시 주파수와 반응온도의 변화, pH, 그리고 가스의 공급에 따라 페놀의 분해효율의 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 각각의 인자들에 의해 초음파 반응의 주요 에너지원인 cavitation의 변화에 따른 것으로 생각된다.

2) Cavitation의 개선이 없는 운전에서의 페놀의 분해 효율은 360분의 반응시간 동안 약 16% 정도로 낮았다. 이상태에서의 주요한 분해기전은 열분해가 고려되었지만 운전 조건의 변화에 의한 급증한 분해효율(66%)을 보인 상태에서의 주요한 분해기전은 OH 라디칼에 의한 산화임을 제시하였다. 결과적으로 cavitation의 개선여부에 따라 작동되는 분해 기작이 다르며 페놀은 열분해 보다는 OH 라디칼과 더욱 민감하게 반응한다고 할 수 있다.

3) 페놀의 분해와 무기화(mineralization) 효율은 초음파 단독 반응보다는 UV 단독 반응의 효율이 높고, UV 단독 반응보다는 초음파와 UV 결합반응의 효율이 더 좋은 것으로 확인되었고 결합반응의 시너지 효과는 페놀의 무기화에서 더욱 분명하게 관찰되었다.

4) OH 라디칼의 발생이 초음파 및 UV 단독 반응에 비해 초음파와 UV 결합반응에서 가장 많다고 결론 내릴 수 있다. 즉, 초음파, UV, 그리고 결합반응에서의 페놀의 분해와 무기화 효율의 변화는 반응 중 OH 라디칼 생성량의 증가와 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다.

결과적으로 OH 라디칼에 의한 산화반응이 페놀과 같은 난분해성 물질의 분해와 무기화에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

KSEE

사사

이 논문은 한국과학재단(R01-2007-000-20886-0)의 지원에 의해 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Montizan, G. K., "WHO IPCS Environmental Health Criteria for Phenol," WHO, 161(1994).
2. Reynolds, J, E, F., "Martindale : The Extra Pharmacopoeia," Royal Pharmaceutical Society, Pharmaceutical Press, London, 1310(1993).

3. WHO IARC, "IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans," 71(part 1, 2, 3), Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide(1999).
4. Sadana, A. and Katzer, J. R., "Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solution," *Ind. Engg. Chem. Fundam.*, **13**, 127~134 (1974).
5. Ehrhardt, H. M. and Rehm, H. J., "Semicontinuous and continuous degradation of phenol by pseudomonas putida P8 on activated carbon," *Microbiol. Biotechnol.*, **30**(2), 312~317 (1989).
6. Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M. and Ferraiolo, G., "Phenol Removal from Waste Gases with a Biological filter by pseudomonas putida," *Bioeng.*, **41**(1), 693~699(1993).
7. Warden, R. M. and Donaldson, T. L., "Dynamics of a Biological Fixed Film for Phenol Degradation in a Fluidized-Bed Bioreactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **30**(4), 398~412(1986).
8. Rajeshwar, K., "Photochemical strategies for abating environmental pollution," *Chemistry & Industry*, **17**, 454~462(1996).
9. Glaze, W. H. and Kang, J. W., "Advanced oxidation process for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies," *J. AWWA*, **80**(5), 57~63(1988).
10. Hung, H. and Hoffmann, M. R., "Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons Frequency Effects," *J. Phys. Chem.*, **103**(15), 2734~2739(1999).
11. Thompson, L. H. and Doraiswamy, L. K., "Sonochemistry: science and engineering," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1215~1249(1999).
12. Psillakis, E., Goula, G. and Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation," *J. Hazard. Mater.*, **108**, 95~102(2004).
13. Petrier C., Lamy M. F., Francony A., Benahcene A. and David B. "Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions-comparison of the reaction rate at 20 and 487 kHz," *J. Phys. Chem.*, **98**(41), 10514~10520(1994).
14. Chowdhury P. and Viraaraghavan T., "Sonochemical degradation of chlorinated organic compound, phenolic compounds and organic dyes - A reievew," *Sci. Total Environ.*, **407**, 2474~2492(2009).
15. Hao H., Chem Y., Wu M., Wang H., Yin Y. and Lu Z., "Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, **11**, 43~46(2004).
16. 박종성, 박소영, 오재일, 정상조, 이민주, 허남국, "초음파 주파수 및 반응조건 변화에 따른 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼의 발생량 비교", *대한환경공학회지*, **31**(2), 79~89(2009).
17. Park, J. K., Hong, S. W. and Chang, W. S., "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation," *Environ. Technol.*, **21**, 1317~1323(2000).
18. 손현석, 최석봉, Khan Eakalak, 조경덕, "1,4-dioxane의 초음파 처리 시 반응 온도와 부피의 영향", *대한환경공학회지*, **27**(10), 1114~1122(2005).

19. Jiang Y., Pértier C. and Waite T. D., "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution," *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 163~168(2002).
20. Nie, M., Wang, Q. and Qiu, G., "Enhancement of ultrasonically initiated emulsion polymerization rate using aliphatic alcohols as hydroxyl radical scavengers," *Ultrason. Sonochem.*, **15**(3), 222~226(2008).
21. Mason, T. J., "Practical sonochemistry: user's guide to applications in chemical engineering," Ellis Horwood(1991).
22. Suslick, K. S., "Sonochemistry," *Science*, **247**, 1439~1445 (1990).
23. Price G. H., Ashokkumar M. and Grieser F., "Sonoluminescence quenching of organic compounds in aqueous solution: Frequency effects and implications for sonochemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2755~2762(2004).
24. Lee J., Kentish S. E. and Ashokkumar M., "The Effect of Surface-Active Solutes on Bubble Coalescence in the Presence of Ultrasound," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5095~5099 (2005).
25. Wayne, C. E. and Wayne, R. P., "Photochemistry," Oxford University Press, 21~22(1996).
26. Buxton G. V., Greenstock W. P. and Helman, Ross A. B., "Critical review of rate constants for reactions of hydroxyl radical ($\text{OH} \cdot / \text{H} \cdot$) in Aqueous solution," *J. Phys. Chem.*, **17**, 513~886(1988).
27. Dükkanca, M. and Gündüz, G., "Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions," *Ultrason. Sonochem.*, **13**(6), 517~522(2006).