

초음파 (US)와 다양한 파장범위의 자외선 (UV) 조사에 따른 DEP 분해특성에 관한 연구

나승민 · Jinhua Cai · 신동훈 · Mingcan Cui · 김지형*

고려대학교 건축사회환경공학과

(2012년 5월 11일 접수; 2012년 6월 1일 수정; 2012년 6월 27일 채택)

The Study of DEP Degradation Properties by Combination US and UV Lamp of Different Wavelength

Seung-Min Na, Jinhua Cai, Dong-Hoon Shin, Mingcan Cui, Jee-Hyeong Khim*

Department of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Manuscript received 11 May, 2012; revised 1 June, 2012; accepted 27 June, 2012)

Abstract

Diethyl phthalate (DEP) is widely spread in the natural environment as an endocrine disruption chemicals (EDs). Therefore, in this study, ultrasound (US) and ultraviolet (UVC), including various applied power density (10-40 W/L), UV wavelengths (365 nm, 254 nm and 185 nm) and frequencies (283 kHz, 935 kHz) were applied to a DEP contaminated solution. The pseudo-first order degradation rate constants were in the order of 10^{-1} to 10^{-4} min^{-1} depending on the processes. Photolytic and sonophotolytic DEP degradation rate also were high at shortest UV wavelength (VUV) due to the higher energy of photons, higher molar absorption coefficient of DEP and increased hydroxyl radical generation from homolysis of water. Sonolytic DEP degradation rate increased with increase of applied input power and the dominant reaction mechanism of DEP in sonolysis was estimated as hydroxyl radical reaction by the addition of t-BuOH, which is a common hydroxyl radical scavenger. Moreover, synergistic effect of were also observed for sonophotolytic degradation with various UV irradiation.

Key Words : Diethyl phthalate, Ultrasound, Ultraviolet, Frequency, Hydroxyl radical

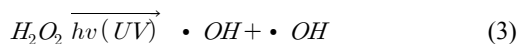
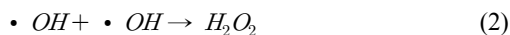
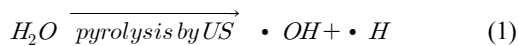
1. 서론

고도산화처리공정 (Advanced Oxidation Processes, AOPs)은 산화력이 높고 비선택적으로 반응하는 하이드록실 라디칼 (OH radical, 산화환원 전위; 2.8 V)을

이용하여 수계에 존재하는 미량의 난분해성오염물질을 산화·분해하는데 효과적이라고 보고되고 있다 (Yang 등, 2005; 정 등, 2006; 손 등, 2008). 특히, 이 가운데 초음파 (Ultrasound, US)와 자외선 (Ultraviolet, UV)은 강력한 파 에너지 (wave energy)의 하나로서 수중에 조사 될 경우 산화력이 높은 라디칼을 형성할 수 있다 (Hua와 Hoffman, 1977; 나 등, 2011). 초음파를 액상에 조사 할 경우 마이크로 단위 수중의 캐비테이션 버블 (cavitation bubble)이라하는 공극 (cavity)이 형성되고, 이는 연속적인 정압과 부압을 받으면서

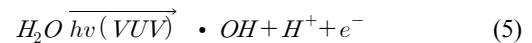
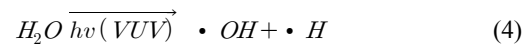
*Corresponding author : Jee-Hyeong Khim, Department of Civil Environmental and Architecture, Korea University, Seoul 136-701, Korea
Phone: +82-010-8765-3318
E-mail: hyeong@korea.ac.kr

성장하여, 어느 임계점 이상에서 내부 (implosive) 폭발을 형성함과 동시에 높은 에너지 (열분해; 고온>5000 K과 고압>1000 atm)와 화학적 산화제 (하이드록실 라디칼)를 생성한다. 자외선의 경우 오염물질의 직·간접적인 광분해 (direct or indirect (hydroxyl radical rxn) photolysis) 반응이나 소독 (disinfection) 효과를 얻고자 종종 이용된다 (Lau 등, 2005; Wang 등, 2010). 특히 파장이 매우 짧아 빛의 투과성은 낮으나 흡수성이 높은 VUV (vacuum UV, 200 nm이하)의 경우 초순수 물 (ultrapure water)을 요구하는 반도체 회사의 경우 많이 사용되고 있다. 이러한 초음파와 자외선은 향상된 오염물질의 분해효율을 얻기 위해 종종 혼합되어 사용되며 (Kidak와 Ince, 2007; Hamdaoui와 Naffrechoux, 2008), 그 이유로는 광촉매 (semiconductor, e.g. TiO₂) 공정처럼 추가적인 촉매 분리시설 (separation)이 필요하지 않고, 추가적인 화학약품 (산화제) 주입이 필요하지 않기 때문이다. 더불어 초음파/자외선 혼합공정을 적용할 경우, 초음파 공정에서 형성된 과산화수소 (H₂O₂) (식 1)는 자외선 조사에 의해 다시 추가적인 하이드록실 라디칼을 형성하기 때문에 (식 3) 높은 시너지 효과가 있을 것으로 보고되고 있다 (Wu 등, 2001; Khokhawala와 Gogate, 2010).



하지만, 이러한 장점에도 불구하고 자외선의 다양한 파장 (wavelength) 범위나 초음파의 주파수 (frequency)에 따라, 초음파/자외선 혼합공정에서 오염물질의 분해효과가 어느 정도인지 보고된 연구는 미비한 실정이다. 단지 일부 연구만이 (Kidak와 Ince, 2007; Hamdaoui와 Naffrechoux, 2008) UVC/US, UVA/US 공정에서 오염물질의 향상 또는 차이 없음을 보고하였다. 이는 오염물질의 종류, 자외선의 파장과 초음파의 타입, 강도 그리고 주파수가 달라 상호 비교하기 어렵고, 결과가 상이하게

다르게 나타나 해석에도 어려움이 있다. 특히 VUV 경우, 물 (H₂O)분자의 균열분해반응 (homolysis, 식 4)과 이온화반응 (ionization, 식 5)을 통하여 많은 양의 하이드록실 라디칼을 생성할 수 있음에도 불구하고, VUV를 포함한 초음파/자외선 공정은 현재 보고된 연구가 없다.



따라서 본 연구에서는 내분비계장애물질로 널리 알려져 있으며, 최근 우리나라 상수원에 낮은 농도 (0.1-300 µg/L)이나 가장 빈번하게 검출되는 (Yuan 등, 2005) 디에틸 프탈레이트 (Diethyl phthalate, DEP)를 오염물질로 선정하였다. 그리고 디에틸 프탈레이트의 분해특성을 다양한 자외선의 파장, 초음파의 주파수와 강도변화에 따라 살펴보고, 더불어 초음파/자외선 혼합공정에서 상승효과 (synergistic effect) 역시 각 파장범위와 초음파 주파수 변화에 따라 어떻게 달라지는지 연구하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 실험장치

본 연구에서 사용한 디에틸 프탈레이트 (Diethyl phthalate, DEP, 99.5% pure grade)는 Sigma Aldrich 제품을, 추출분석 시 사용한 메탄올 (100%, HPLC grade)과 헥산 (99.5%, HPLC grade) 용매는 Fisher 제품을 사용하였다.

초음파 (US)의 경우, Cup Horn Type의 초음파 ((주) 미래초음파)로 반응기 하단에 설치하였으며 (Fig. 1), 주파수 구성은 283 kHz 그리고 935 kHz 이었고, 주입강도 범위는 55-115 W/L 범위이다. 반응기는 유리재질 (Pyrex glass)로 상단에는 UV 램프를 설치할 수 있도록 제작하였으며, 반응기 2중 외벽 설계는 Water bath (cooling water)를 이용하여 15-18 °C 범위로 온도조절 하였다. 처리하고자 하는 용액은 1 L의 액상에 DEP는 45 µM을 오염시켜 사용하였다.

UV 램프는 크게 세 가지로, 365 nm 가 주 파장인

UVA, 254 nm가 주 파장을 이루는 UVC (Sankyo Denki, Japan) 램프와 185 nm에서 254 nm 파장을 주요 파장으로 갖는 VUV (Vacuum UV, Hansung UV, Korea) 램프를 사용하였다. 각각의 램프는 석영관을 슬리브관 (길이: 28-30 cm, 강도: 2.5 mW/cm² (UVC), 30 μW/cm² (VVC)) 으로 사용하였으며, 10 Watt의 강도로 반응기 (Fig. 1)에 4개 까지 설치할 수 있었다.

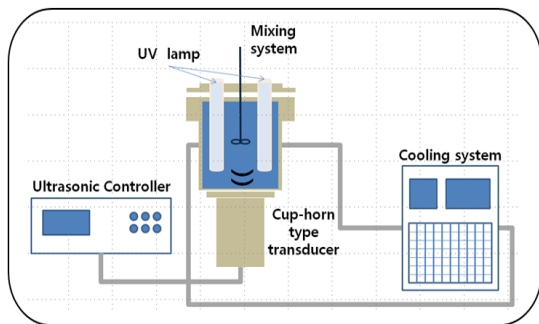


Fig. 1. Schematic Diagram of Reactor (US/UV).

2.2. 분석항목 및 방법

각 공정별 처리된 샘플 (5 ml)은 20 ml 튜브에 담아 1:2 비율로 hexan 10 ml를 담아 130-160 rpm 조건에서 24 시간동안 추출하였다. 추출 후, 오염물질을 포함한 7 ml의 hexan은 N₂ 농축기 (N-EVAP 11155)를 이용하여 농축 후, 최종 200 μl 로 정량하여 GC-MS (가스크로마토그래프-질량분석기, Gas Chromatograph-Mass)로 정성/정량 분석하였다. 사용된 GC-MS로는 Agilent 6890 Plus gas-chromatograph와 5973N mass 로 선택적 검출기인 quadrupole mass spectrometer (Palo Alto, CA, USA)를 이용하였다. GC 조건으로는 1:5 비율의 splitting ratio로 시료를 주입한 후 승온 조건에서 분석하였으며, Mass 검출기는 EI (electron impact) 모드로, 이때의 이온화 에너지는 70 eV 정도였다. Fig. 2는 GC-MS조건에서 검출된 DEP 크로마토그래프와 ion source를 나타낸 것이다.

각각의 단독/혼합 공정별 발생하는 과산화수소 발생량은 UV spectrometer (Analyticjena, SPECORD 40, Germany)를 이용하여 Beckett와 Hua(2001)이 제안한 방법과 동일하게 분석하였다. KI dosimetry를 이

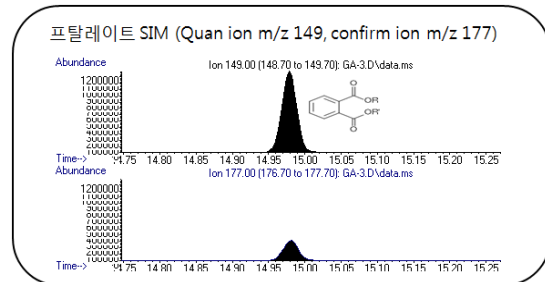


Fig. 2. Chromatography and Ion Source of DEP Generated by GC-MS.

용한 라디칼 생성량 측정은 자외선을 조사한 KI solution (10 g/L)의 샘플을 셀에 3.5 mL 담아 생성된 3가 요오드 (I₃⁻)이온을 UV-vis spectrometer (Analyticjena, SPECORD 40, Germany)를 이용하여 350 nm에서 나타나는 흡광도의 peak 값을 측정하였다 (Son 등, 2009; Koda 등, 2003). 수용액상에서 발생한 하이드록실 라디칼의 생성량을 알아보는 방법은 KI (Potassium iodide)를 증류수에 용해시키면 I⁻이온이 되고, 이는 하이드록실 라디칼과 반응하여 (식 6) I 원자를 형성하고 이는 다시 수중 안에 포화되어 있는 I⁻와 만나, I₂⁻를 거쳐 최종적으로 I₃⁻를 형성한다 (식 8-9). 따라서 이렇게 생성된 I₃⁻농도를 통하여 라디칼 생성량을 간접적으로 측정할 수 있다.



DEP의 몰 흡수계수 (molar absorption coefficient)는 Lambert Beer 법칙을 이용하여 구하였다 (Swinehart, 1962).

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 자외선 파장(VUV, UVC 그리고 UVA)에서 DEP 분해속도

본 연구에서는 다양한 자외선 파장 (VUV, UVC 그

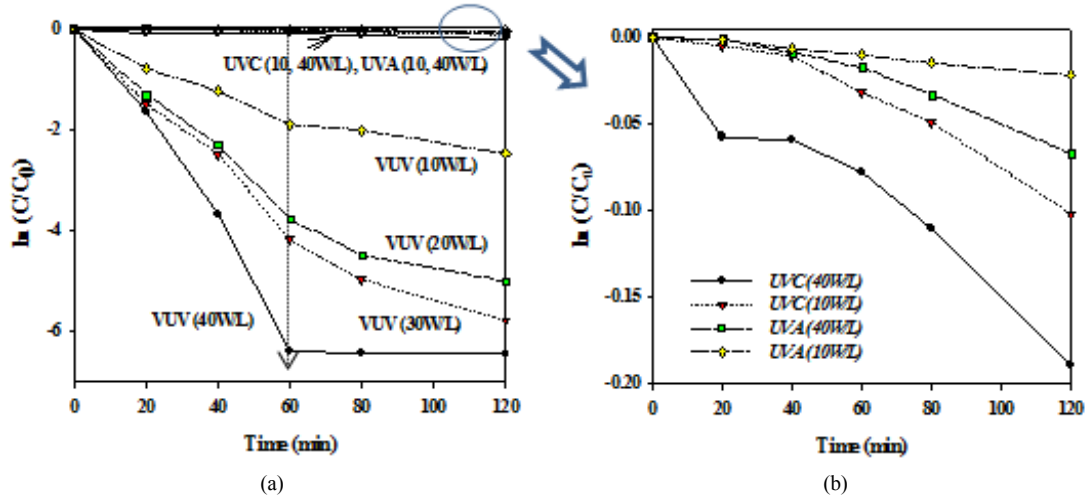


Fig. 3. Degradation rate of DEP at various UV wavelength (UVA, UVC and VUV) (a), Extended result of UVA and UVC at 10 and 40 W/L (b) (Temp.:15-18 °C).

리고 UVA) 조건에서 DEP의 반응속도를 관찰하기 위해 Fig. 3 (a), (b) 과 같이 DEP 농도 변화를 처리시간에 따라 나타내었다. 이때 사용된 자외선 강도는 10-40 W/L, 또는 10, 40 W/L 범위로 조절하였다. 그 이유는 UVC와 UVA 램프의 경우, 최소 및 최대 강도에서 DEP의 제거율에 큰 차이를 보이지 않았기 때문이다. 그 결과 DEP는 유사 1차 반응속도를 보였고, 단 VUV (40 W/L) 공정만 60분 이후에는 0차 반응속도 특성을 보였다. 이러한 각각의 반응속도 상수 (k , min^{-1}) 는 Table 1에 정리하였다. DEP 분해속도는 자외선 강도가 높을수록, 단파장일수록 높아, 그 처리율이 VUV > UVC > UVA 순 이였고, 그 차이는 30-50 배 정도 나타났다 (Fig. 3 (b)).

이는 강도가 높을수록 단위 강도 당 광량자 (Photon) 양이 증가하고 (Tarr, 2003), 결국 DEP의 분

해속도에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 또한 파장이 짧은 VUV의 경우, UVC와 UVA와 달리, 앞서 언급한 바와 같이 물을 직접적으로 광분해 (direct photolysis, homolysis and ionization)하여 더 많은 하이드록실 라디칼을 형성할 수 있어 (식 (4)-(5)) DEP의 분해속도가 높게 나타난다. VUV, UVC 그리고 UVA 파장별 DEP와 주요 반응식들은 아래와 같이 (식 (10)-(13)) 정리해 볼 수 있다.

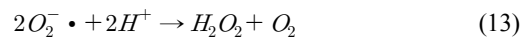
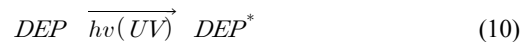
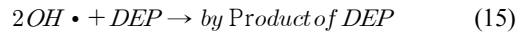


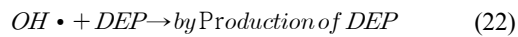
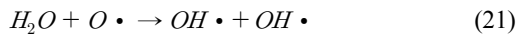
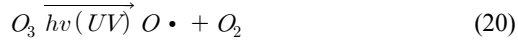
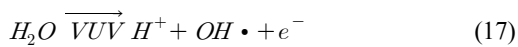
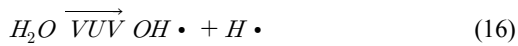
Table 1. Degradation rate constants and molar absorption coefficient of DEP (ϵ_{DEP}), tri-iodide (I_3^-) concentration and photon energy with various UV wavelength (UVA, UVC and VUV).

Various UV Wavelength ^a	UV Energy [KJ/mol]	ϵ_{DEP} [L/mol cm]	I_3^- Formation rate [$\mu\text{M}/\text{min}$]	k [min^{-1}]
VUV	647	32100	5.2×10^{-1}	3.3×10^{-1}
UVC	472	2100	2.3×10^{-1}	1.5×10^{-3}
UVA	328	809	6.7×10^{-3}	3.0×10^{-4}

[a: 40 W/L intensity of UV]



VUV를 조사할 경우, 위 반응식 이외에도 아래 식 ((16)-(22))과 같이 추가적인 라디칼과 오존 (O₃) 생성이 일어나 오염물질의 반응성을 높일 수 있다.



자외선 파장과 강도에 따라 발생하는 하이드록실 라디칼의 생성 농도 차이를 알아보기 위해, 3 가 요오드 이온 (I₃⁻) 농도 지표를 이용하여 Fig. 4와 같이 나타내었다.

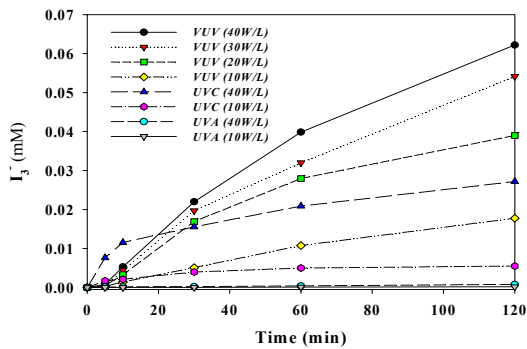


Fig. 4. I₃⁻ generation concentration (mM) in various UV wavelength (UVA, UVC and VUV) (10-40 W/L or 10 and 40 W/L).

그 결과, 3가 요오드 이온 (I₃⁻) 농도는 파장이 짧을수록 높았으며, 총 2시간 운전동안 생성된 농도는 5.2, 2.3×10⁻¹ μM/min 그리고 6.7×10⁻³ μM/min으로 VUV, UVC 그리고 UVA 순 이었다. 이는 Fig. 3에서 언급한

DEP 분해특성과 일치하는 것으로, DEP 분해가 수용액상의 하이드록실 라디칼의 농도에 영향을 받음을 예상할 수 있다. 특히 UVA 자외선 조사의 경우, 가장 낮은 3가 요오드 이온 (I₃⁻) 생성속도를 보임으로서 낮은 DEP 반응속도를 나타내고, 결국 UVA 단독 공정에서 DEP 분해가 미비함을 확인 할 수 있었다. 이밖에 라디칼 발생량 차이 이외에도, VUV공정에서 DEP의 분해속도가 높은 이유는, 광량자당 배출되는 에너지와 DEP 흡수계수 (ε_{DEP})가 다른 파장에 비하여 높기 때문으로 (Table 1) 판단된다.

3.2. 초음파 처리에 따른 DEP 분해속도

초음파 처리 시 DEP 분해속도를 살펴보기 위해, 283 kHz 주파수 조건에서 강도 (115, 85 그리고 55 W/L)를 변화시켜 Fig. 5 (a)와 같이 알아보았다. DEP 분해속도는 1.3, 3.2 그리고 7.6×10⁻³ min⁻¹ 으로 강도가 높을수록 높게 나타났다. 이는 강도가 증가할수록 활성화된 캐비테이션 버블의 수가 증가하고 이에 따라 내부 폭발에너지가 높은 버블이 증가함으로써, 결국 산화력이 높은 하이드록실 라디칼 생성을 높일 수 있기 때문으로 판단된다 (Hua 등, 1995; Lim 등, 2007). 초음파 강도별 증가된 하이드록실 라디칼의 생성량을 관찰하기 위해, 3가 요오드 이온 생성농도 (mM)를 측정하여 Fig.5 (b)와 같이 제시하였다.

3가 요오드 이온 농도 (mM)는 7.4, 5.7 그리고 5.0×10⁻¹ μM/min 순으로 강도가 높을수록 생성농도 역시 높았다. 이는 DEP 분해특성과 비슷한 결과로, 강도가 증가할수록 DEP 분해속도가 높아지는 것은 초음파 강도가 증가함에 따라 하이드록실 라디칼의 생성량이 높아지기 때문임을 알 수 있다. 이와 더불어, 초음파 처리 공정에서 DEP의 주된 반응 메커니즘을 확인하기 위해, 하이드록실 라디칼의 스캐빈저로 알려진 t-Butanol을 주입 (450 μM, 4.5 mM)하여 DEP의 분해속도 변화를 확인하였다 (Fig. 6). 그 결과, t-Butanol의 최대농도 조건과 주입하지 않은 조건에서, DEP의 분해속도 차이는 최대 7배 까지 그 차이를 보였다. 즉 초음파가 조사될 경우 DEP는 캐비테이션 기포 내부에서 발생하는 열분해 (pyrolysis) 반응 보다는 버블표면과 용매 사이 (기·액표면)에 많이 분포되어 있는 라디칼에 의해 더욱 우세하게 영향을 받음을 알 수 있다.

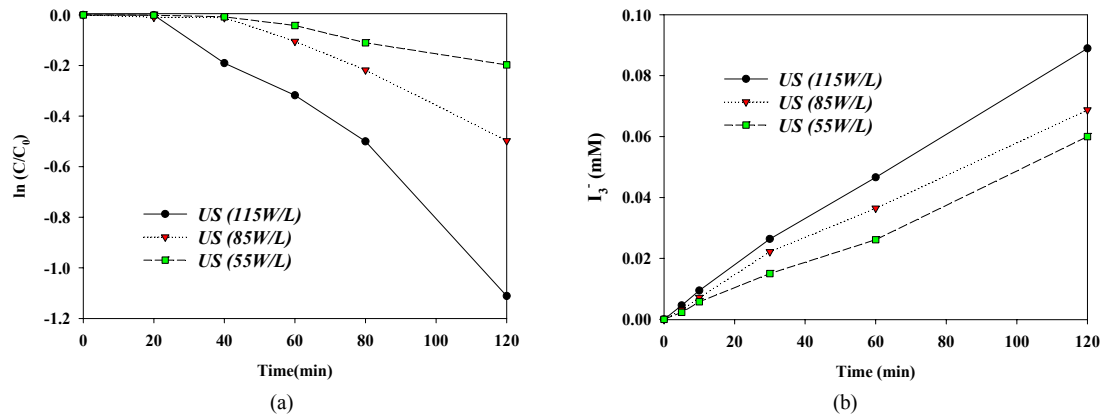


Fig. 5. DEP degradation rate in different US power density (115, 85 and 55 W/L) at 283 kHz (a) tri-iodide ion (I_3^-) generation concentration in same condition of (a) without DEP (b).

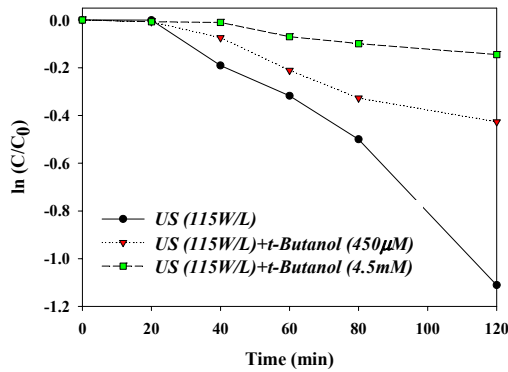


Fig. 6. DEP degradation rate with/without scavenger compound (t-Butanol; 450 μ M, 45 mM) (283 kHz, 15-18 $^{\circ}$ C).

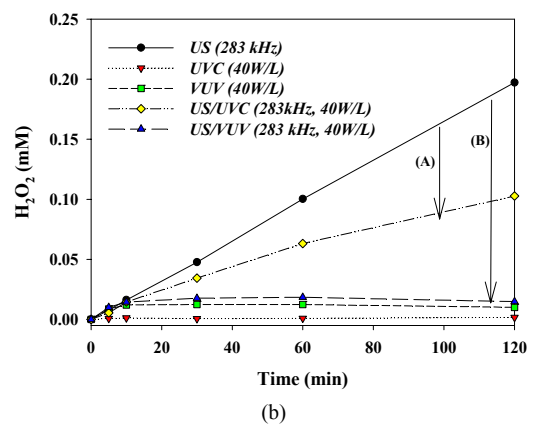
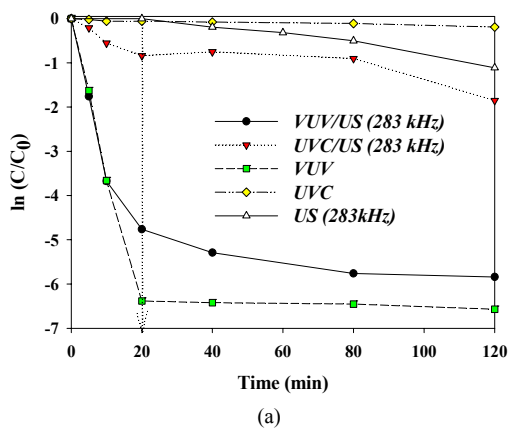


Fig. 7. Sonophotolytic DEP degradation in UVC and VUV (a), Hydrogen peroxide generation concentration (mM) (b) (US: 283 kHz, 115 W/L, UV: 40 W/L).

3.3. 초음파/자외선 공정 시 DEP 분해속도 향상 (Synergistic Effect) 관찰 및 주파수(283 and 935 kHz)가 미치는 영향

초음파와 자외선 단독공정 (single process)과 더불어, 초음파/자외선 혼합공정 (combined process)에서 DEP의 분해속도 및 향상 효과를 살펴보기 위해, Fig. 7(a)에 각각의 공정별 DEP 분해율을 나타내었다. 단 UVA공정은 DEP 흡수 및 분해율과 라디칼 생성량이 적어 혼합공정에서는 배제하였다.

그 결과, DEP 분해속도는 유사 1차 반응속도를 보이며 (단, VUV 공정은 20분 이후 반응시간을 기준으

로 볼 때 0차 반응을 보임), 자외선 단독 공정에서와 마찬가지로 VUV를 포함한 혼합공정에서 DEP의 반응속도가 가장 높았다 (Table 2).

Table 2. DEP degradation rate constants (k , min^{-1}) and synergistic effect under single and combined processes.

Various UV Wavelength	k [min^{-1}]	Synergistic Effect
US (283 kHz)	7.6×10^{-3}	
US (935 kHz)	1.9×10^{-3}	
UVC	1.5×10^{-3}	
UVC/US (283 kHz)	2.5×10^{-2}	2.75
UVC/US (935 kHz)	9.5×10^{-3}	2.79
VUV	3.3×10^{-1}	
VUV/US (283 kHz)	1.9×10^{-1}	0.56
VUV/US (935 kHz)	1.7×10^{-1}	0.50

[US: 115 W/L, UV: 40 W/L]

UVC/US 공정의 경우, 각각 단독공정에서 구한 DEP 반응속도의 합보다 높아 향상효과 (enhancement effect)가 약 2.7 정도 있음을 확인할 수 있었다 (Kidak와 Ince, 2007; Hamdaoui와 Naffrechoux, 2008). 여기서 제시한 향상효과는 식 (23)에서 제시한 바와 같이, 혼합공정에서 구한 반응속도를 각각의 독립공정에서 확인한 반응속도의 합으로 나눈 것이다.

$$\text{Enhancement Effect} = \frac{k_{\text{Combined Process}}}{\sum k_{\text{Single Process}}} \quad (23)$$

이러한 향상효과는 앞서 설명한대로, 초음파 처리 시 반응하지 않고 남은 하이드록실 라디칼이 과산화수소로 전환되고 (식 2), 이는 다시 자외선에 의해 광분해 (direct photolysis) 됨으로서 (식 3), 추가적인 하이드록실 라디칼의 생성 및 이용이 이루어지기 때문이다. 이러한 현상은 Fig. 7 (b)의 각 공정별 생산된 과산화수소 농도 변화를 통해서도 확인할 수 있다. 즉, 초음파 단독공정에서 형성된 과산화수소 ($1.64 \mu\text{M}/\text{min}$)는 자외선/초음파 공정에서 분해 ($0.86 \mu\text{M}/\text{min}$)되어 자외선 단독공정에서 형성된 양 ($0.04 \mu\text{M}/\text{min}$)보다 많지만, 초음파 단독공정에서 보다 많이 감소됨을 확인할 수 있다.

반면에 VUV/US 공정에서는 VUV단독공정에 비하여 DEP 반응속도가 낮아 시너지 효과 (0.5-0.56)를 얻을 수 없었다 (Table 2). 이것은 크게 두 가지 이유로 판단되는데, 첫째로는 VUV/US 공정에서 과산화수소 농도 차이가 (B부분) UVC/US 공정에서 관찰한 농도보다 (A 부분) 약 2배 정도 차이가 나타나는데 (Fig. 7 (b)), 이는 강한 광량자 에너지를 가진 VUV가 물 (H_2O) 분자와 마찬가지로 과산화수소 분자를 직접 분해함으로써 DEP와 과산화수소가 경쟁하기 때문으로 판단된다. 즉 VUV는 UVC와 UVA와 달리 많은 양의 하이드록실 라디칼을 형성하지만 (Fig. 4, Fig. 7 (b)) 이러한 라디칼의 반응 보다는 직접적인 광분해 (direct photolysis)가 주요 반응 메커니즘으로, 추가적인 라디칼 생성을 위한 과산화수소 광분해 반응이 DEP의 분해반응에 오히려 부정적인 역할을 한다고 판단된다. 두 번째로는, UVC나 UVA와 달리 빛의 조사거리 (0.1mm)가 매우 짧은 VUV의 경우 (Grichetschkina 등, 1996; Nagataet 등, 2000), 바닥면에 맞닿은 초음파 진동단자에서 나오는 에너지 (역학파)가 VUV 전자파에 영향을 미치기 때문에 판단되며, 이를 증명하기 위해서는 앞으로 추가적인 연구가 필요 하다고 할 수 있다.

Fig. 8. (a)은 초음파/자외선 혼합공정에서 주파수가 미치는 영향을 알아보기 위해, 다양한 자외선 파장별 주파수 (283, 935 kHz)변화에 따른 DEP 분해속도를 나타내었다.

그 결과, 혼합공정 역시 UVC 보다는 VUV를 포함한 공정에서 DEP의 분해속도가 가장 높았으며, 935 kHz 주파수 조건보다 283 kHz 조건에서 DEP 분해속도가 약 1.2-10 배 정도 높게 나타났다 (Table 2). 이는 초음파 주파수별 (283 kHz, 935 kHz) 과산화수소 농도를 측정할 결과 (150 분), 283 kHz에서는 0.197 mM 으로 935 kHz (0.079 mM) 보다 약 2.5 배 이상 높게 나타났다. 이는 다른 연구 결과와 유사한 것으로, 라디칼의 영향을 받는 적정 주파수 범위 250-500 kHz 범위와 일치한다 (Drijvers 등, 1996; Pétrier와 Francony, 1997; 나 등, 2011). 결국, 이러한 차이는 다른 주파수 조건에서 생성된 다른 양의 과산화수소가 자외선에 의해서 다시 분해됨으로서, 추가적으로 발생하는 하이드록실 라디칼 생성량이 달라지기 때문으로 판단된

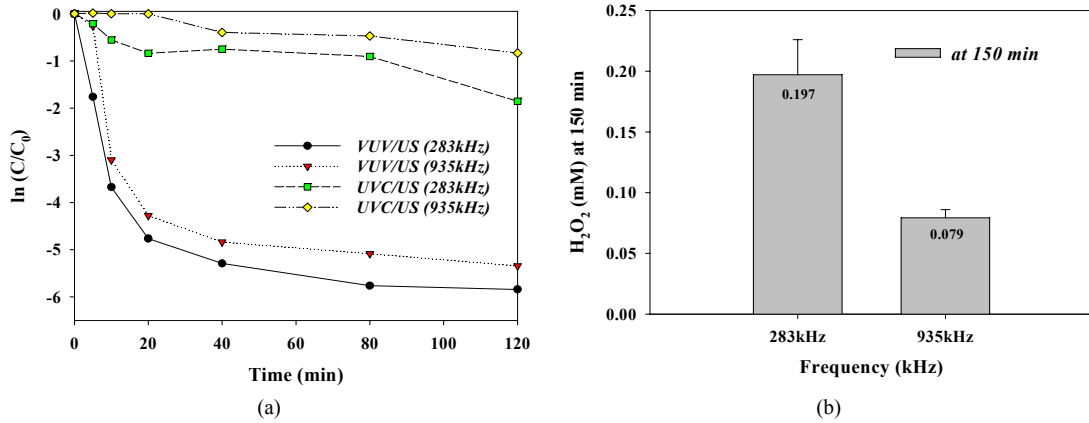


Fig. 8. Sonopholytic DEP degradation in different frequency (283 and 935 kHz) (a), Hydrogen peroxide generation concentration (mM) (b), (US: 115 W/L, 150min operation).

다. 따라서 초음파/자외선 혼합공정의 경우, 자외선의 파장 및 초음파의 주파수 선택이 오염물질의 분해에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 확인 할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 수처리 분야에 내분비계장애물질로 알려진 DEP 물질을 초음파, 자외선 그리고 초음파/자외선 혼합공정으로 처리 할 경우, 자외선의 파장과 초음파 주파수 및 강도가 DEP 분해속도와 향상효과에 어떠한 영향을 미치는지 아래와 같이 알아보았다.

1) 자외선 처리 시, 자외선의 파장별 (UVA, UVC 그리고 VUV) 강도별 (10-40 W/L) 특성에 따라 DEP의 반응속도는 큰 차이를 보였으며, 이는 각 파장별 반응 메커니즘과 강도별 하이드록실 생성량에 차이가 있기 때문이다.

2) 초음파 처리에 따른 DEP 분해 속도 역시 유입강도가 높을수록 생성되는 캐비테이션 버블의 수 및 에너지가 높아 반응속도가 높은 것으로 예상할 수 있었다. 또한 라디칼의 스캐빈저로 작용하는 t-Butanol 실험 결과, 초음파에 의한 DEP의 주된 반응메커니즘은 열분해효과 보다는 하이드록실 라디칼에 의한 반응이 주된 것임을 확인 할 수 있었다.

3) 초음파/자외선 혼합공정의 경우, 자외선 파장이 짧고 높은 광에너지를 가지는 VUV를 포함한 공정에

서 DEP 반응속도가 높았으나, VUV/US 공정은 UVC/US 공정과 달리 시너지 효과를 나타내지 않았다. 이는 UVC/US 공정처럼 추가적인 라디칼 생성을 위한 과산화수소 분해가 VUV/US 공정에서는 부정적으로 작용하기 때문으로 판단된다. 따라서 UVC의 경우, 단독 공정보다는 초음파 혼합공정이 오염물질 분해에 유리하였으나, VUV의 경우는 단독공정에서 더욱 효과적임을 예상할 수 있다. 또한 초음파/자외선 공정에서 주파수는, 하이드록실 라디칼 생성이 가장 높은 주파수 조건에서 그렇지 않은 주파수에 비하여 향상된 오염물질 제거율을 보임을 제시하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부 “교육과학기술부”의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자지원 및 기초 연구 사업 지원을 받아 수행 된 연구입니다(KRF//2009-0092799)(KRF//2010-0025765).

참고 문헌

- 나승민, 안윤경, 최명찬, 조상현, 김지형, 2011, 혼합된 고급산화공정 (AOPs)을 이용한 내분비계장애물질 (DEP, NP)의 분해특성 연구, 대한환경과학회지, 20(2), 2231-239.
- 손현석, 조정덕, 2008, 광반응, 펜톤 그리고 Fe^{2+} 와 UV의 조합반응을 이용한 Triclosan 의 분해: 공정비교연

- 구, 대한환경공학회지, 30(5), 517-523.
- 정연정, 오병수, 강준원, 2006, 오존, UV, 오존/UV 혼합 공정을 이용한 Diethyl phthalate (DEP)의 제거특성 연구, 대한환경공학회지, 28(2), 137-143.
- Beckee, M. A., Hua, I., 2001, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *J. Phys. Chem. A.*, 105, 3796-3802.
- Drijvers, D., Baets, R. D., Visscher, A. D., Langenhove, H. V., 1996, Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates, *Ultrason. Sonochem.*, 3, 83-90.
- Grichetschkina, M. V., Zaitsev, N. K., Braun, A. M., 1996, VUV-photolysis oxidative degradation of organics inhibiting the inverse-voltammetric determination of heavy metals. 1. Humic substances, *Toxicol. Environ. Chem.*, 53, 143-151.
- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2008, Sonochemical and photSonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrason. Sonochem.*, 15, 981-987.
- Hua, I., Hochemer, R. H., Hoffmann, M. R., 1995, Sonochemical degradation of p-nitrophenol in a parallel plate near field acoustical processor, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2790-2798.
- Hua, I., Hoffmann, M. R., 1997, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2237-2243.
- Kidak, R., Ince, N. H., 2007, Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound, a case study with phenol, *Haz. Mat.*, 146, 630-635.
- Khokhawala, I. M., Gogate, P. R., 2010, Degradation of phenol using a combination of ultrasonic and UV irradiations at pilot scale operation. *Ultrason. Sonochem.*, 17, 833-838.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., Mitome, H., 2003, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrason. Sonochem.*, 10, 149-156.
- Lau, T. K., Chu, W., Graham, N., 2005, The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: a photolysis and product study, *Chemosphere.*, 60, 1045-1053.
- Lim, M. H., Kim, S. H., Kim, Y. U., Khim, J., 2007, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.*, 14, 93-98.
- Nagata, Y., Nakagawa, M., Okuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B., Maeda, Y., 2000, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrason. Sonochem.*, 7, 115-120.
- Pétrier, C., Francony, A., 1997, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrason. Sonochem.*, 4, 295-300.
- Son, Y. G., Lim, M. H., Khim, J. H., 2009, Investigation of acoustic cavitation energy in a large-scale sonoreactor, *Ultrason. Sonochem.*, 16, 552-556.
- Swinehart, D. F., 1963, The Beer-Lambert Law, *J. Chem. Educ.*, 39, 7, 333-335.
- Tarr, M. A., 2003, Chemical degradation methods for wastes and pollutants, NewYork. Basel, Marcel Dekker, Inc.
- Wang, D., Oppenländer, T., Ei-Din, M. G., Bolton, J. R., 2010, Comparison of the disinfection effects of vacuum-UV (VUV) and UV light on *Bacillus subtilis* spores in aqueous suspensions at 172, 222 and 254 nm, *Photochem. Photobiol.*, 86, 176-181.
- Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., Wang, L., 2001, Photosonochemical Degradation of Phenol in Water, *Wat. Res.*, 35(6), 3927-3933.
- Yang, G. P., Zhao, X. K., Sun, X. J., Lu, X. L., 2005, Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically enhanced Fenton reaction, *Haz. Mat.*, B126, 112-118.
- Yuan, S. Y., Liu, C., Liao, C. S., Chang, B. V., 2002, Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments, *Chemosphere.*, 49, 1295-1299.