

4-nonylphenol의 오존산화 처리반응에 관한 연구

이철규*

청주대학교 이공대학 환경공학과

A Study on Ozonation of 4-nonylphenol

Cheal-Gyu Lee*

Department of Environmental Engineering, Cheongju University

(Received 12 October 2017, Revised 27 November 2017, Accepted 27 November 2017)

Abstract

In this study, 4-nonylphenol (4-NP), an endocrine disrupting chemical, was removed by ozone treatment processes under the various experimental conditions including UV irradiation, TiO₂ addition. The ozone flow rate and concentration were maintained at 1.0 L·min⁻¹ and 70 ± 5 mg·L⁻¹. The pH, COD and TOC of the samples were obtained every 10 minutes for 60 minutes in laboratory scale batch reactor. We found that the combination of UV irradiation and TiO₂ addition for ozonation improves the removal efficiency of COD and TOC in 4-NP aqueous solution. In case of the O₃/UV/TiO₂ system, COD and TOC were greatly reduced to 85.3 ~ 94.0% and 89.2 ~ 97.2%, respectively. 4-NP degradation rate constants, k_{COD} and k_{TOC} , were calculated based on the COD and TOC values. Significantly, k_{COD} and k_{TOC} were improved in the O₃/UV/TiO₂ treatment process compared with single O₃ process, because the oxidation and the mineralization of 4-NP were increased by generating of the hydroxyl radical. The k_{COD} and k_{TOC} were obtained to be $5.81 \times 10^{-4} \sim 10.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ and $11.9 \times 10^{-4} \sim 19.4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ in the O₃/UV/TiO₂ process. Activation energy (E_a) of ozone oxidation reaction based on k_{COD} and k_{TOC} were increased in order of O₃/UV/TiO₂ < O₃/UV < O₃/TiO₂ < O₃ process. It was confirmed that the addition of TiO₂ and UV irradiation to the ozone oxidation reaction significantly reduced the E_a value and the degradation of 4-NP.

Key words : Activation energy, Advanced oxidation process, Ozonation, 4-nonylphenol

1. Introduction

오늘날 과학 및 산업의 발전으로 인해 인위적으로 합성된 각종 화학물질들이 환경에 노출되어 생태계에 여러가지 부정적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 특히, 내분비계교란물질(endocrine disrupting chemicals, EDCs)은 수생태계에 직접 또는 간접적으로 방출될 경우 생명체의 내부에 축적되어 야생생물들의 부화율 및 출생률의 저하와 생식기의 이상 현상을 일으키고, 인간에게 노출되면 호르몬 기능과 생리학적 변화를 유발시킨다(Ning et al., 2007).

노닐페놀류(nonylphenolic compounds, NPs)는 농약, 화장품, 페인트, 플라스틱 제품 등에 사용되는 Nonylphenol Ethoxylates (NPEs)의 원료로써 널리 사용되며 사용하는 과정에서 대기 중으로 노출되어 빗물에 녹아 유입되거나, 폐수 처리장에서 NPEs가 NPs로 분해된 후 증발되거나 더 이상 분해되지 않

고 수계로 유출될 수 있다(Porter and Hayden, 2002). 그리고 생물학적 분해속도가 비교적 느리기 때문에 종래의 수처리 공정으로는 효과적인 처리가 어렵다(Lahnsteiner and Vranitzky, 2010; Zgoła-Grzeškowiak et al., 2014). 이러한 NPs가 인체에 다량 축적될 경우 여성호르몬인 에스트로젠과 유사한 작용을 하여 남성에게는 테스토스테론을 감소시켜 발기부전을 일으키거나 무정자증을 유발해 불임의 원인이 되고, 여성에게는 기형아, 성조숙증 등을 일으킬 가능성이 있다고 알려져 있다(Yang et al., 2015). 최근 환경부에서는 NPs 또는 NPEs를 0.1% 이상 함유한 혼합물을 유독물질 및 제한·금지물질로 지정하고 가정용 세척제, 잉크, 페인트의 용도와 하폐수로 배출되지 않는 공정에서 사용하거나 하폐수 처리시설 유입 전 완전히 제거되는 경우를 제외하고 산업용 및 업소용 세정 및 세척제, 섬유 및 가죽 가공의 용도로는 제조, 저장, 운반 및 사용을 금지하고 있다(ME, 2016). 특히 4-nonylphenol(4-NP)는 NPs 중에서 가장 많이 사용되어왔으며 물벼룩(*Daphnia galeata*)의 반수치사농도(LC₅₀, median lethal concentration)가 60.8 µg·L⁻¹로 매우 낮은 농도에서도 독성을 나타내어 유해화학 물질로 여겨지고 있다(Sharma et al., 2009; Tanaka and Nakanishi, 2002).

산화처리 반응에서 광범위하게 사용되고 있는 오존은 강

* To whom correspondence should be addressed.
cglee@cju.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

력한 산화력을 가지고 있어 수용액 중의 유기물질들을 쉽게 분해하여 저분자화 시킬 수 있으며, 자가분해하여 산소가 되기 때문에 유해한 잔류물질을 남기지 않는 장점이 있다(Silva and Jardim, 2006). 그러나 오존은 단일결합으로 이루어진 화합물이나 -COOH와 NO₂ 등의 작용기를 포함하는 방향족 화합물에 대하여 반응성이 매우 낮기 때문에 처리효율을 증가시키기 위하여 과산화수소 첨가, UV 조사, 균일 또는 불균일 촉매의 첨가, TiO₂의 광촉매 산화반응 등을 조합한 고도산화공정(advanced oxidation processes, AOPs)이 개발되어 연구되고 있다(Al-Kdasi et al., 2004; Pichat et al., 2000).

4-NP의 고도산화처리에 관한 연구는 처리공정의 개선, 분해 메커니즘 및 반응속도론적 관점에서 다양하게 수행되었다. Kitanaka 등의 연구에 따르면 오존산화공정이 종래의 염소처리공정과 비교하여 4-NP의 분해에 효과적인 것으로 보고하였다(Kitanaka et al., 2003). Dzinun 등의 연구에서는 중공형 이중층 막에 고정화시킨 아나타제형 TiO₂의 광촉매 활성을 이용하여 4-NP를 효과적으로 제거하였다고 보고하였다(Dzinun et al., 2015). 그러나 4-NP의 오존처리에 관한 연구는 분해메커니즘과 처리가능성을 확인하는 정도의 수준이다. 또한, 실제처리시설의 설계 및 운전에 응용할 수 있는 COD 및 TOC농도에 기초한 무기화 및 산화반응의 상관관계 그리고 반응속도론적 연구는 매우 부족한 실정이다.

본 논문에서는 4-NP를 효과적인 처리에 관한 연구로서 오존의 산화력과 UV 조사 및 TiO₂를 조합한 시스템을 구성하여 분해반응을 수행하였다. 반응이 진행되는 동안의 pH, COD 그리고 TOC 값에 기초하여 4-NP의 처리효율, 산화 및 무기화반응의 상관관계를 분석하고 실제처리에 기초자료로 사용될 수 있는 반응속도 및 활성화파라미터에 기초한 반응속도론적 연구를 수행하였다.

2. Materials and Methods

2.1 시약제조 및 실험과정

실험에 사용한 4-NP (99.0%, KANTO CHEMICAL Co., INC.)은 분자량 220.35 g·mol⁻¹, 비중 0.95, 융점 -8~2°C, 비등점 293~297°C인 무색의 점성이 큰 액체이다. 4-NP의 분자구조를 Fig. 1에 나타내었다. TiO₂ (98.5%, Rhodia Co.)는 anatase 결정상으로 입자크기 15~30 nm, 비표면적 70~90 m²·g⁻¹인 제품을 구입하여 사용하였다.

본 실험에서는 4-NP가 투명하고 소수성 점성물질인 점을 고려하여 실온에서 반응 전 0.5 g·L⁻¹의 4-NP를 48시간 교반하여 포화시킨 후 12시간 정치하여 제조한 혼합용액을 여과지(HYUNDAI Micro Co., Ltd. No.60, 110 mm)를 사

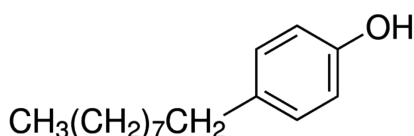


Fig. 1. Molecular structure of 4-nonylphenol.

용하여 여과시켜 제조한 안정화 된 분산포화용액을 실험에 사용하였다. 시료에 고순도 산소(순도 99% 이상)를 사용하여 발생시킨 오존을 통과시키고, 추가적으로 TiO₂ 첨가 및 UV 조사를 조합한 시스템으로 실험을 수행하였다. TiO₂는 0.1 g·L⁻¹을 첨가하였다. 30°C에서 60분 동안 pH, COD 및 TOC 변화를 10분 간격으로 측정하였다. 또한 각각의 구성에 따른 오존처리시스템들에 대한 처리효율 및 온도 의존성과 관련된 실험은 4-NP가 안정화 된 분산포화용액 상태로 유지 될 수 있도록 각각 30°C, 40°C, 50°C 온도 조건에서 실험을 수행하였다. 반응이 종료된 시료는 고속원심분리기 ((주)한일사이메드, SUPRA22K)를 사용하여 5,000 rpm으로 60분 동안 원심분리한 후 상등액을 취하여 분석하였다.

2.2 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생장치는 전기방전에 의하여 오존을 발생시키는 Ozonetech사의 LAB-1을 사용하였다. 생성된 오존은 오존분석기(Okiteotec Co., OZM-7000GN, Japan)로 통과시켜 오존 농도를 측정하였고 오존분석기를 통과한 가스는 4-NP 시료가 포함된 반응조로 유입시켰다. 가스의 유량은 1.0 L·min⁻¹, 오존농도를 70±5 mg·L⁻¹로 유지하였다. 반응조는 용량 4.5 L의 회분식 원통형 스테인리스 제품으로 반응기 저부에는 기체분산노즐을 설치하였으며 내부 중앙에는 39 W의 저압수은램프를 설치하여 254 nm 파장의 자외선을 조사하였다. 온도는 항온 수조(Daihan Scientific Co., WiseCircu[®])의 내부에 반응기를 설치하여 조절하였다. 반응 후 배출되는 잔여 오존 가스는 2%의 KI 용액이 들어있는 2개의 스크러버에 통과시켜 제거하였다. 본 연구에 사용된 오존산화장치 개요도를 Fig. 2에 나타내었다(Lee, 2016).

2.3 시료 분석 측정

pH 측정은 Orion Co., 3 STAR사 제품을 사용하였고, buffer solution (DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd)은 pH 4.0과 pH 7.0을 사용하여 보정하였다. COD (Chemical Oxygen Demand) 측정은 수질공정시험방법의 중크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)법으로 수행하였다(ME, 2011). TOC 측정은 Shimadzu Co., TOC-V CPH를 사용하였다. TOC standard solution을 사용하여 calibration 하였고, TOC 값은 680~900°C에서 측정된 시료의 TC (Total Carbon)와 IC (Inorganic Carbon) 값의 차로 구해진다.

3. Results and Discussion

3.1 산화반응에 따른 pH 변화

30°C에서 60분 동안 O₃, UV 그리고 TiO₂를 조합한 각각의 시스템에서 4-NP 수용액상의 산화반응이 진행되는 동안 측정된 pH변화를 Fig. 3에 나타내었다. 반응 전 4-NP 수용액의 pH는 6.07로서 TiO₂ 첨가 후에도 변화가 일어나지 않았으나, 단독 O₃, O₃/UV 그리고 O₃/TiO₂ 시스

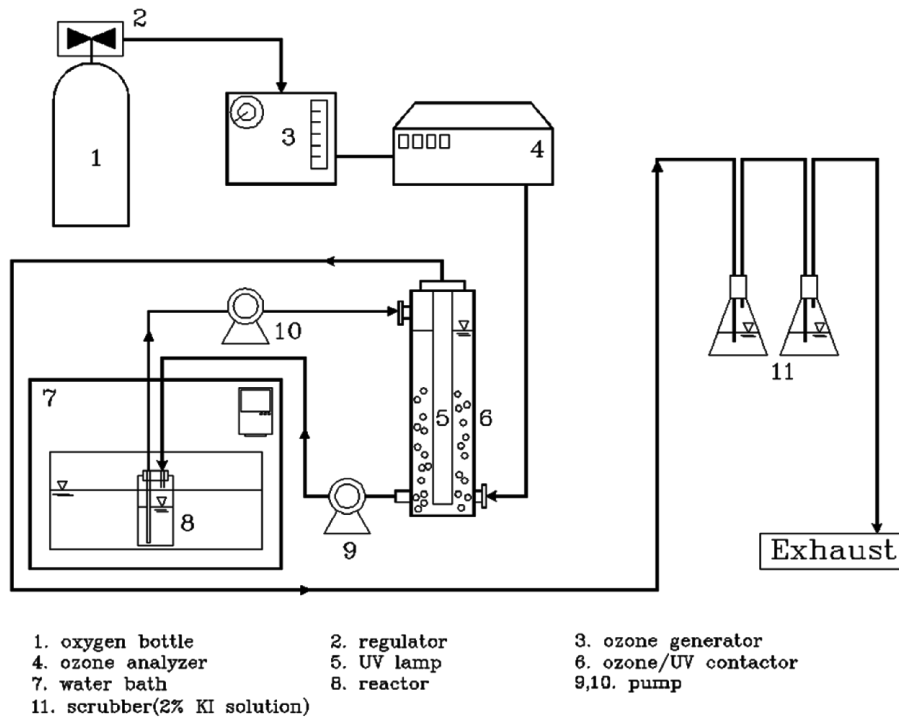


Fig. 2. Schematic diagram of ozone reactor.

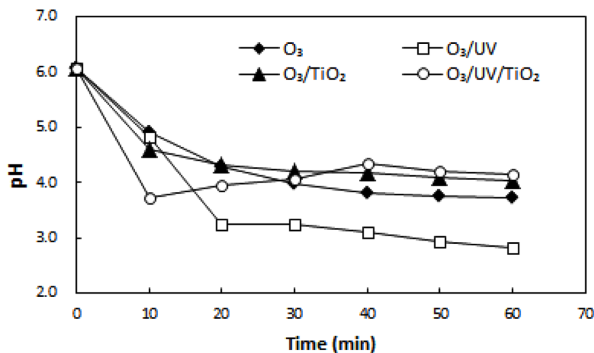


Fig. 3. Variations of pH during the oxidation processes of NP at 30°C.

템에서 반응이 진행되는 동안 pH값은 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 특히, O₃/UV 시스템의 경우에는 반응이 60분 반응 후 pH값이 2.8로서 가장 크게 감소하였다. 4-NP의 처리를 위한 시스템에서 반응이 진행됨에 따라 이와 같이 pH가 감소하는 것은 4-NP의 산화분해반응 과정에서 아세트산, 옥살산, 포름산과 같은 카르본산과 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 글리옥살, 메틸글리옥살 등과 같은 반응 부산물들이 생성되는 매우 복잡한 반응일 것으로 판단된다(Mizuno et al., 2002; Sherrard et al., 1996). 반면 O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 초기 10분 동안 반응 후 pH가 3.7로 급격하게 감소하고 반응 시간이 계속됨에 따라 pH값이 4.2로 증가하였다. 이와 같은 결과는 생성된 반응 부산물인 카르본산 등이 O₃, UV 그리고 TiO₂ 조합 시스템에서 강력한 산화반응 및 무기화 반응이 진행된 것으로 예측할 수 있다(Lee, 2016).

3.2 산화반응에 따른 COD 및 TOC 제거율

4-NP가 첨가한 TiO₂에 흡착되는 정도를 알아보기 위하여 TiO₂를 첨가한 후 60분 동안 교반시켜 흡착실험을 실시하였으나 COD 및 TOC 농도 값이 변화하지 않는 것으로부터 본 연구에서는 흡착에 의한 농도 보정을 실시하지 않았다. 30°C에서 60분 동안 O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂ 그리고 O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 4-NP의 산화반응이 진행되는 동안 변화하는 COD 및 TOC의 측정치를 Fig. 4에 나타내었다. 4-NP의 O₃ 산화처리를 60분 동안 반응시킨 후에 COD와 TOC의 제거율은 각각 28.8%, 9.60%로 나타났다. 그리고 오존에 UV 및 TiO₂를 조합한 처리 시스템이 단독 O₃ 처리 시스템의 경우 보다 4-NP가 효율적으로 분해되는 것으로 나타났다. O₃/UV 처리 시스템의 경우 60분 동안 처리 후 COD 및 TOC 제거율이 단독 O₃ 처리 시스템보다 COD 및 TOC 제거율이 각각 48.1%, 80.0% 증가한 것은 UV 조사에 의해 추가적으로 생성되는 ·OH에 의한 것으로 설명할 수 있다(Wang et al., 2014; Yoon et al., 2013). 또한 O₃/TiO₂ 처리 시스템에서는 COD 및 TOC 제거율이 단독 O₃ 처리 시스템보다 각각 11.1%, 5.61% 증가하였다. 이는 수용액상의 TiO₂가 오존의 용해도를 증가시키고 오존의 분해 반응에 촉매 역할을 하여 오존보다 산화력이 강한 ·OH의 형성을 촉진시키기 때문으로 판단된다(Kasprzyk-Hordern et al., 2003). 그리고 O₃/UV/TiO₂ 시스템은 60분 처리 후에 COD와 TOC 제거율이 각각 85.3%, 89.2% 수준으로 크게 증가하는 것으로부터 UV 조사와 TiO₂의 촉매로 작용하여 추가 생성된 ·OH가 4-NP와 4-NP 부산물들의 산화반응 및 무기화반응을 동시에 촉진시킨 것으로 판단된다.

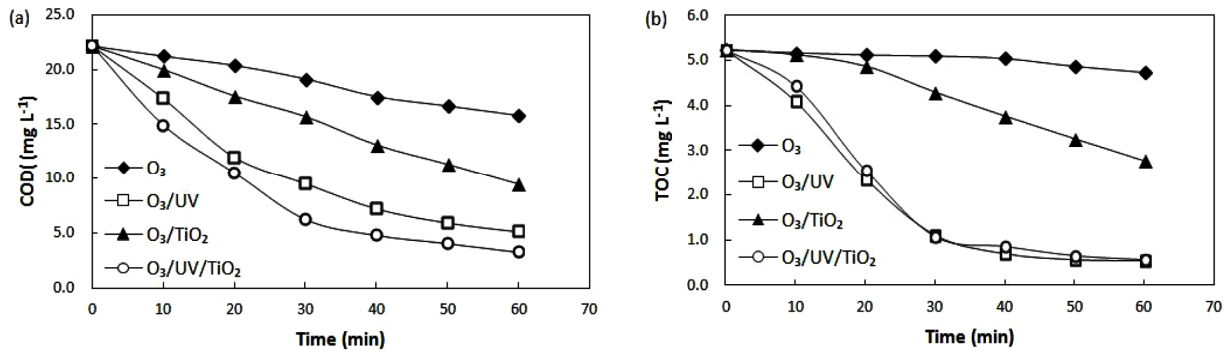


Fig. 4. Variations of the (a) COD, (b) TOC during the oxidation processes of NP at 30 °C.

3.3 산화반응에 따른 COD/TOC 변화

각 처리시스템의 COD와 TOC 값의 변화는 처리 시스템에서 산화 및 무기화반응의 진행정도를 판단하는 지표로 사용된다. TOC/COD 비율은 대상 유기물의 특성에 따라 다르므로 다양한 대상물질들의 연구를 통해 COD와 TOC의 상관관계가 확립된다면 TOC/COD의 변화를 통해 분해과정의 전반적인 반응경향을 이해할 수 있는 자료로서 활용이 가능하다(Eckenfelder, 1989).

4-NP 오존산화반응의 특성을 파악하기 위하여 O₃, UV 그리고 TiO₂를 조합한 시스템을 구성하여 실험을 진행하였다. 그리고 산화 반응과 무기화 반응의 상대적인 비율을 구하기 위해 60분 동안 각각의 시스템에서 분석한 COD 및 TOC 측정값으로부터 COD 분해율(η_{COD})과 TOC 분해율(η_{TOC})을 식 (1), (2)에 의하여 구하였다.

$$\eta_{COD} = (COD_0 - COD) / COD_0 \quad (1)$$

$$\eta_{TOC} = (TOC_0 - TOC) / TOC_0 \quad (2)$$

각각의 시스템을 사용하여 30°C에서 60분 동안 4-NP의 오존처리 후 도출된 COD, TOC 실험값으로 계산한 η_{COD}/η_{TOC} 를 Fig. 5에 나타내었다. 그리고 반응이 진행되는 동안 산화반응과 무기화반응의 상대적인 비율(η_{COD}/η_{TOC})값의 변화를 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 단독 O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂ 및 O₃/UV/TiO₂ 등의 시스템 운전결과 TOC 분해율에 대한 COD 분해율(η_{COD}/η_{TOC}) 값은 각각 3.00, 0.85, 2.62, 0.95로 나타났다. 산화 반응과 무기화 반응의 상대적인 비율이 1보다 크게 나타난 것은 4-NP가 분해되는 무기화 반응보다 산화반응이 더 우세하게 진행됨을 나타낸다. O₃/UV 시스템의 경우 단독 O₃ 처리 시스템 및 O₃/TiO₂ 시스템보다 η_{TOC} 가 더욱 증가하여 η_{COD}/η_{TOC} 값이 반응초기부터 1에 가까운 값을 나타낸다. 이와 같은 결과는 산화반응과 무기반응이 동시에 촉진되어 반응이 진행되어 나타난 결과로 판단할 수 있다(Lee, 2016). O₃/UV/TiO₂의 경우, O₃ 산화반응에 UV 조사와 TiO₂의 첨가로 촉매작용이 활성화되어 초기 4-NP의 산화반응이 우세하게 일어나고, 반응이 진행됨에 따라 4-NP가 분해되어 카르본산 등의 반응부산물들이 오존분자 및 ·OH 라디칼 등과 복합적으로 반응하여 나타난 결과로 판단된다.

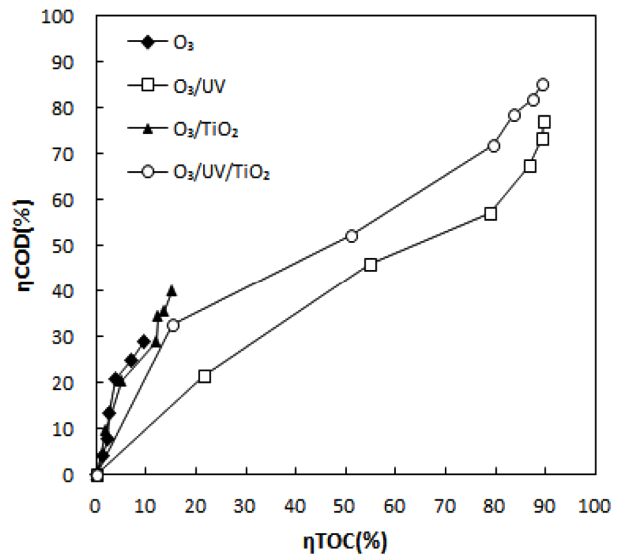


Fig. 5. The characteristic curve of η_{COD} with η_{TOC} of NP.

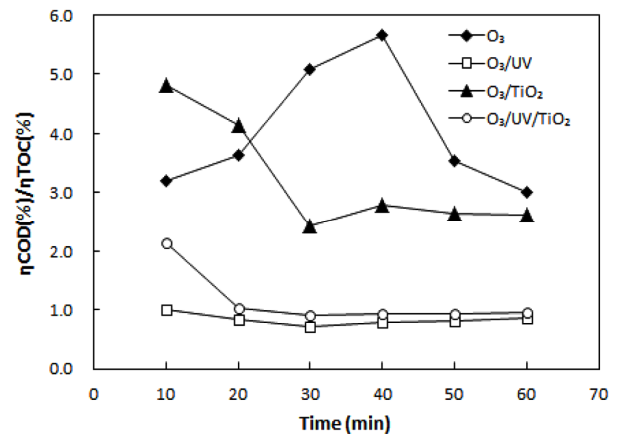


Fig. 6. Variations of η_{COD}/η_{TOC} for the oxidation processes of NP.

3.4 산화반응들의 반응속도

반응속도상수의 계산은 Shiyun 등이 물질의 분자에너지와 COD 제거율의 반응속도론적 관계를 이용하여 유사일차 반응을 유도한 방법을 사용하였다(Shiyun et al., 2003). 오존산화반응이 진행되는 동안 생성된 많은 중간생성물(intermediate)들은 오존뿐만 아니라 반응과정에서 생성된 ·OH과

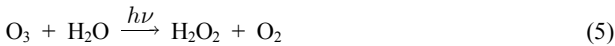
반응하여 최종생성물로 CO₂와 H₂O가 생성되기 때문에 각 반응에서 화합물*i*와 모든 중간체를 포함한 반응물의 종합적인 반응이 유사 1차 반응으로 진행됨을 확인하였다(Lee and Kim, 2010).

$$\ln(\text{COD}_i/\text{COD}_0) = -k_{\text{COD},i} t \quad (3)$$

동일한 방법으로 TOC 제거율에 기초한 반응속도식은 식 (4)가 된다.

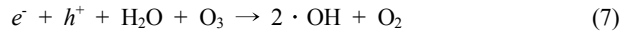
$$\ln(\text{TOC}_i/\text{TOC}_0) = -k_{\text{TOC},i} t \quad (4)$$

Fig. 7에 나타난 바와 같이 오존산화반응이 진행되는 동안 시간에 따른 4-NP의 $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 와 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 값을 도시한 결과 유의미한 직선관계가 나타난 것으로부터 유사 1차반응으로 진행됨을 확인하였고, 식 (3)과 식 (4)의 기울기로부터 k_{COD} 와 k_{TOC} 값을 구하여 Table 1에 나타내었다. 계산된 k_{COD} 와 k_{TOC} 값은 단독 O₃ 처리 시스템이 가장 낮은 값을 나타내었고, O₃/TiO₂ 시스템의 경우, 단독 O₃ 처리 시스템보다 k_{COD} 는 2.4배, k_{TOC} 는 3.2배 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 첨가한 TiO₂가 오존산화분해반응을 촉진시켜 4-NP의 산화 및 무기화반응에 기여했음을 알 수 있다. O₃/UV 시스템의 경우, 단독 O₃ 처리 시스템보다 k_{COD} 는 4.12배, k_{TOC} 는 38.9배 큰 것으로부터 식 (5), (6)와 같은 과산화수소의 생성반응이 4-NP 반응물 및 4-NP 부산물들을 비선택적으로 공격함으로써 반응이 활발히 진행됨을 알 수 있다.



또한 O₃/UV/TiO₂ 시스템에서 k_{COD} 와 k_{TOC} 의 모두 크게 나타나는 것은 식 (7)와 같이 TiO₂가 광촉매 반응(U. S. EPA, 1998)하여 생성된 정공(h^+)과 전자(e^-)가 오존과 함께 반응하여 추가적인 $\cdot\text{OH}$ 가 생성되기 때문에 난분해성 및 유기물질의 분해능이 증가된다고 보고한 연구결과와 일치한다

(Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Lee, 2016).



3.5 산화반응들의 온도의존성

각각의 시스템에서 일어나는 4-NP의 산화분해반응에 대한 온도의 영향을 알아보기 위하여 30°C, 40°C 그리고 50°C의 동일한 조건에서 수행한 실험결과 얻어진 각각의 COD 제거속도상수와 TOC 제거속도상수는 Table 1에 나타난 바와 같이 온도가 증가할수록 오존산화분해반응이 촉진되는 Wang 등의 연구 결과와 일치한다(Wang et al., 2014). 30°C, 40°C 그리고 50°C에서 구한 각각의 반응속도상수로부터 식 (8)에 나타난 Arrhenius 관계식에 따라 1/T에 대한 $\ln k_{\text{COD}}$, $\ln k_{\text{TOC}}$ 값을 도시하여 Fig. 8에 나타내었다. 도시한 그래프의 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)를 계산하였으며, 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화 엔트로피(ΔS^\ddagger) 및 활성화 자유에너지(ΔG^\ddagger)는 다음 식 (9), (10), (11)에 의하여 계산하였다. 4-NP 산화분해 반응들의 온도변화에 따른 반응속도상수, k_{COD} 및 k_{TOC} 에 기초해서 계산된 E_a , ΔH^\ddagger ,

Table 1. k_{COD} and k_{TOC} for the O₃, O₃/UV, O₃/TiO₂ and O₃/UV/TiO₂ for degradation of NP at different temperature

Processes	Temperature (°C)	$k_{\text{COD}} \times 10^4, \text{sec}^{-1}$	$k_{\text{TOC}} \times 10^4, \text{sec}^{-1}$
O ₃	30	1.06	0.28
	40	2.33	1.45
	50	5.27	2.30
O ₃ /UV	30	4.37	10.9
	40	6.88	14.3
	50	8.97	18.0
O ₃ /TiO ₂	30	2.51	0.90
	40	3.53	1.73
	50	5.41	2.53
O ₃ /UV/TiO ₂	30	5.81	11.9
	40	7.70	13.9
	50	10.8	19.4

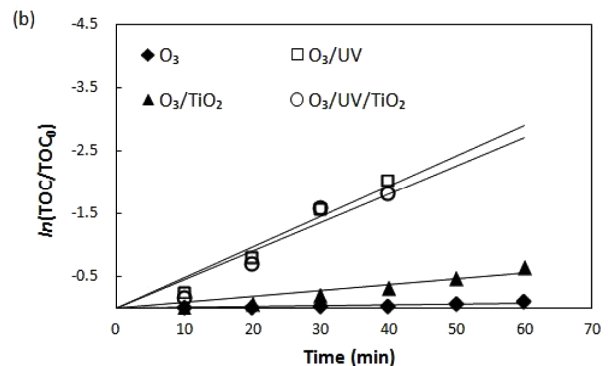
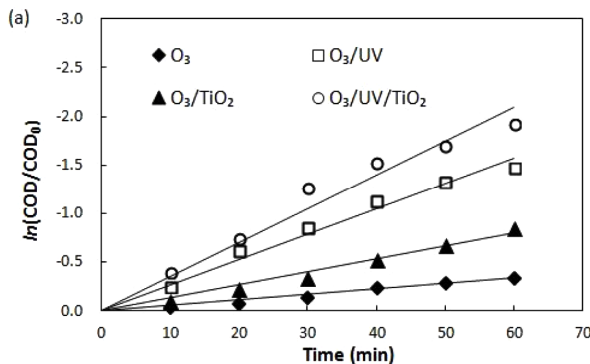


Fig. 7. The relationship between (a) $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$, (b) $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ and time of NP at 30 °C.

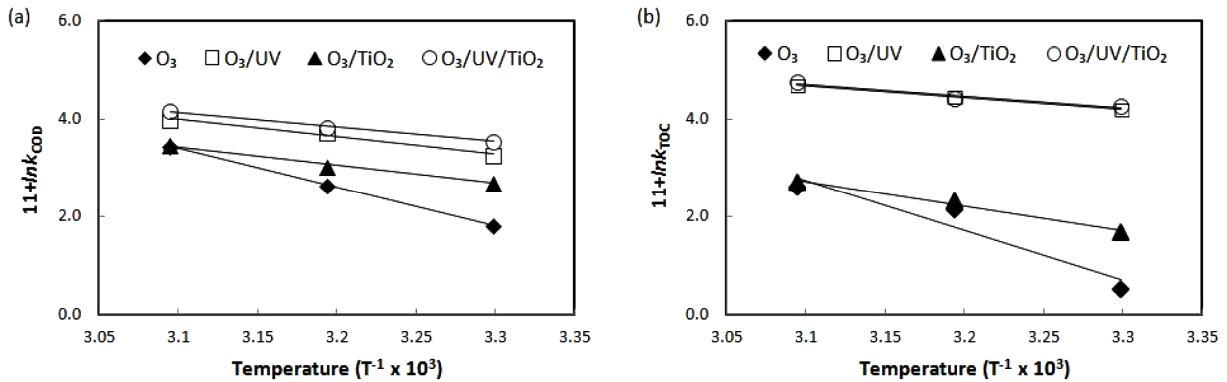


Fig. 8. Plots of (a) lnk_{COD} and (b) lnk_{TOC} versus $1/T$ for the oxidation processes of NP.

ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger 값 등의 활성화 파라미터를 구하여 Table 2에 나타내었다.

$$lnk = lnA - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{8}$$

$$\Delta H^\ddagger = Ea - R \cdot T \tag{9}$$

$$lnA = 1 + ln \frac{k_b \cdot T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \tag{10}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \tag{11}$$

여기서 k_b 는 Boltzmann 상수($1.380 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), h 는 Plank 상수($6.624 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$) 그리고 R ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)은 기체상수를 나타낸다.

Table 2에 나타난 바와 같이 O_3/UV , O_3/TiO_2 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 단독 O_3 처리 시스템에 비해 반응에 미치는 온도의 영향이 큰 것으로 나타났다. 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템 상에서 일어나는 반응속도 상수, k_{COD} 및 k_{TOC} 에 기초해서 계산된 E_a 값은 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순으로 감소하였으며, $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 $25.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $20.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 값으로 가장 낮게 나타났다. 이와 같은 실험결과는 단독 O_3 시스템에 TiO_2 , UV 조사, UV/TiO_2 시스템 순으로 $\cdot OH$ 라디칼 생성이 증가하여 4-NP의 COD 및 TOC 제거반응에 대한 E_a 가 낮아짐으로 인하여 반응성 척도인 ΔG^\ddagger 가 낮아져서 반응이 활발하게 진행됨을 예측할 수 있다. 또한 k_{TOC} 에 기초한 ΔH^\ddagger 값은 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순으로 높은 값을 나타내었고, k_{COD} 에 기초한 ΔH^\ddagger 값은 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , $O_3/UV/TiO_2$ 및 O_3/UV 시스템 순으로 높게 나타났다. 그리고 k_{TOC} 에 기초한 ΔS^\ddagger 값은 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , $O_3/UV/TiO_2$ 및 O_3/UV 시스템 순으로 높은 값을 나타내었고, k_{COD} 에 기초한 ΔS^\ddagger 값은 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , $O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순으로 낮아졌다. 이와 같은 결과는 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템을 구성하여 4-NP가 분해되는 반응은 단독 O_3 처리 시스템에 TiO_2 를 추가한 시스템에서는 무기화반응보다는 산화반응을 우세하게 촉진시키고, UV를 추가한 시스템에서는 산화반응보다 무기화반응이 우세하게 진행되며, UV/TiO_2 를 추가한 시스템에서는 산화반응과 무기화반응이 동시에 활

Table 2. Activation parameter for the O_3 , O_3/UV , O_3/TiO_2 and $O_3/UV/TiO_2$ for the oxidation of 4-NP

Process	Parameter	k_{COD} bases	k_{TOC} bases
O_3	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	66.30	85.75
	ΔH^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	63.70	83.15
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.11	-0.056
	ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	98.55	100.8
O_3/UV	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	29.54	20.27
	ΔH^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	11.76	17.66
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.22	-0.24
	ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	96.10	93.89
O_3/TiO_2	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	31.17	42.17
	ΔH^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	28.55	39.57
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.22	-0.19
	ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	97.42	99.58
$O_3/UV/TiO_2$	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	25.04	20.01
	ΔH^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	22.44	17.41
	ΔS^\ddagger (e.u.)	-0.23	-0.20
	ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	95.42	93.78

발하게 진행되어 4-NP의 분해 및 제거가 가장 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 각각의 반응이 진행되는 동안 존재하는 4-NP의 분해 중간생성물, TiO_2 및 UV 조사에 의한 오존 분자의 해리 그리고 $\cdot OH$ 생성 등과 관련된 화학 반응이 매우 복잡하고 다양하기 때문에 활성화 인자를 명확하게 규명하기에는 지속적으로 많은 연구가 필요하다.

4. Conclusion

인체에 축적되어 내분비계를 교란시키고 낮은 농도에도 독성을 나타내는 유해물질로 지정된 4-NP를 효율적으로 처리하기 위하여 O_3 , UV와 TiO_2 를 조합한 처리시스템을 구성하고 각 처리시스템 별로 30°C , 40°C , 50°C 에서 60분 동안 오존산화 처리반응을 수행한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) O_3 , O_3/UV , O_3/TiO_2 처리 시스템에서 오존산화처리반응이 진행됨에 따라 pH값은 전반적으로 감소하였고, $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서는 운전 초기 10분 동안 pH 값이 6.07에서 3.7으로 감소 후 증가하는 것으로 나타났다.

- 2) 산화반응이 진행되는 동안 COD 및 TOC의 제거율은 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , $O_3/UV/TiO_2$ 처리시스템 순으로 증가하였다. 특히 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템의 경우 4-NP의 COD 및 TOC 성분이 온도별로 각각 최대 85.3 ~ 94.0%, 89.2 ~ 97.2% 수준까지 크게 감소되었다. O_3 및 O_3/TiO_2 처리시스템에서 4-NP의 분해 시 무기화반응보다 산화반응이 우세한 것으로 나타났으며, O_3/UV 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템의 경우 4-NP 및 4-NP의 반응 부산물들이 오존분자 및 $\cdot OH$ 라디칼 등과 복합적으로 반응하여 산화반응 및 무기화반응이 동시에 촉진된 것으로 나타났다.
- 3) 4-NP가 분해되어 처리되는 유사 1차 반응속도상수, k_{COD} 와 k_{TOC} 는 단독 O_3 처리에 UV 조사 및 TiO_2 를 추가한 시스템에서 증가하는 것으로 나타났다. 특히, $O_3/UV/TiO_2$ 시스템에서 k_{COD} 와 k_{TOC} 는 각각 $5.81 \times 10^{-4} \sim 10.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $11.9 \times 10^{-4} \sim 19.4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 범위로서 단독 O_3 처리 시스템에 비해 k_{COD} 는 최대 5.48배, k_{TOC} 는 최대 42.5배 큰 값으로 나타났다.
- 4) k_{COD} 와 k_{TOC} 에 기초한 오존산화반응의 활성화 에너지 (E_a)는 단독 O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV , 및 $O_3/UV/TiO_2$ 시스템 순으로 감소하였다. 이를 통해 오존산화반응에 UV 조사, 그리고 TiO_2 를 추가할 경우 E_a 값이 크게 감소되어 4-NP의 분해가 효율적으로 이루어지는 것을 확인하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2016년도 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

References

- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., and Guan, C. T. (2004). Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes—A Review, *Global Nest International Journal*, 6(3), 222-230.
- Dzinun, H., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., Puteh, M. H., Rahman, M. A., and Jaafar, J. (2015). Photocatalytic Degradation of Nonylphenol by Immobilized TiO_2 in Dual Layer Hollow Fibre Membranes, *Chemical Engineering Journal*, 269, 255-261.
- Eckenfelder, Jr. W. W. (1989). *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill, New York, 302-306.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., and Nawrocki, J. (2003). Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), 639-669.
- Kitanaka, A., Ogoshi M., and Suzuki Y. (2003). Degradation of Nonylphenol using Chlorine and Ozone, *Journal of Japan Society on Water Environment*, 26(5), 307-313. [Japanese Literature]
- Lahnsteiner, J. and Vranitzky, R. (2010). Ozone Treatment of Organic Micro-pollutants in Sewage Sludge, *Water Science and Technology*, 61(11), 2923-2930.
- Lee C. G. (2016). Effect of UV Irradiation and TiO_2 Addition on the Ozonation of Pyruvic Acid, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 32(1), 23-29. [Korean Literature]
- Lee, C. G. and Kim, M. C. (2010). A Study of Ozonation Characteristics of Bis(2-chloroethyl) Ether, *Applied Chemistry for Engineering*, 21(6), 610-615. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (ME). (2011). *Standard Methods for Water Quality*, Ministry of Environment [Korean Literature].
- Ministry of Environment (ME). (2016). *Chemicals Information System*, http://ncis.nier.go.kr/ncis/LIW0602.do?b_id=00443&b_seq=43&leftordridx=3&topordridx=4 (accessed Sep. 2017) [Korean Literature].
- Mizuno, T., Yamada, H., and Tsuno, H. (2002). Decomposition Characteristics of Nonylphenol Ethoxylates by Ozonation and Ozone/hydrogen Peroxide Process, *Journal of Japan Society on Water Environment*, 25(1), 46-52. [Japanese Literature]
- Ning, B., Graham, N., Zhang, Y., Nakonechny, M. and Gamal El-Din, M. (2007). Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals by Ozone/AOPs, *Ozone: Science and Engineering*, 29(3), 153-176.
- Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., and Gaysse, C. (2000). Purification/deodorization of Indoor Air and Gaseous Effluents by TiO_2 Photocatalysis, *Catalysis Today*, 63(2), 363-369.
- Porter, A. J. and Hayden, N. J. (2002). *emba.uvm.edu*, <http://www.emba.uvm.edu/~njhayden/npreview.pdf> (accessed Sep. 2017)
- Sharma, V. K., Anquandah, G. A., Yngard, R. A., Kim, H., Fekete, J., Bouzek, K., Ray, A. K., and Golovko, D. (2009). Nonylphenol, Octylphenol, and Bisphenol-A in the Aquatic Environment: A Review on Occurrence, Fate, and Treatment, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(5), 423-442.
- Sherrard, K. B., Marriott, P. J., Amiet, R. G., McCormick, M. J., Colton, R., and Millington, K. (1996). Spectroscopic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis Products of Nonylphenol- and Primary Alcohol Ethoxylate Nonionic Surfactants, *Chemosphere*, 33(10), 1921-1940.
- Shiyun, Z., Xuesong, Z., Daotang, L., and Weimin, C. (2003). Ozonation of Naphthalene Sulfonic Acids in Aqueous Solutions: Part II—Relationships of Their COD, TOC Removal and the Frontier Orbital Energies, *Water research*, 37(5), 1185-1191.
- Silva, L. M. D. and Jardim, W. F. (2006). Trends and Strategies of Ozone Application in Environmental Problems, *Química Nova*, 29(2), 310-317.
- Tanaka, Y. and Nakanishi, J. (2002) Chronic Effects of p-nonylphenol on Survival and Reproduction of *Daphnia galeata*: Multigenerational Life Table Experiment, *Environmental Toxicology*, 17, 487-92.
- United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA). (1998). Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook, *Office of Research and Development Washington, DC*, 4-5.
- Wang, X. D., Lv, Y., Li, M. M., and Liu, H. Y. (2014).

- Removal of Nonylphenol from Water by Ozone, *In Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications, 859, 357-360.
- Yang, O., Kim, H. L., Weon, J. I., and Seo, Y. R. (2015). Endocrine-disrupting Chemicals: Review of Toxicological Mechanisms Using Molecular Pathway Analysis, *Journal of cancer prevention*, 20(1), 12-24.
- Yoon, Y., Park, M., Kwon, M., Jung, Y., and Kang, J. (2013). A Two-Stage Process, O₃ and Subsequent O₃/H₂O₂, for Effective Color Removal from Leather-Dyeing Wastewater: Case Study in the D Industrial Wastewater Treatment Plan, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 29(1), 74-80.
- Zgoła-Grześkowiak, A., Grześkowiak, T., and Szymański, A. (2014). Comparison of Biodegradation of Nonylphenol Propoxylates with Usage of Two Different Sources of Activated Sludge, *Journal of surfactants and detergents*, 17(1), 121-132.