

# 페놀 분해를 위한 오존 나노기포 공정에서 초음파 조사의 영향

## Effect of Ultrasonic Irradiation on Ozone Nanobubble Process for Phenol Degradation

이 상 빈<sup>1)</sup> · 박 재 우<sup>†</sup>

Sangbin Lee · Jae-Woo Park

Received: February 14<sup>th</sup>, 2022; Revised: February 15<sup>th</sup>, 2022; Accepted: February 22<sup>nd</sup>, 2022

**ABSTRACT** : In this study, we investigated the ozone nanobubble process in which nanobubble and ultrasonic cavitation were applied simultaneously to improve the dissolution and self-decomposition of ozone. To confirm the organic decomposition efficiency of the process, a 200 mm × 200 mm × 300 mm scale reactor was designed and phenol decomposition experiments were conducted. The use of nanobubble was 2.07 times higher than the conventional ozone aeration in the 60 minutes reaction and effectively improved the dissolution efficiency of ozone. Ultrasonic irradiation increased phenol degradation by 36% with nanobubbles, and dissolved ozone concentration was lowered due to the promotion of ozone self-decomposition. The higher the ultrasonic power was, the higher the phenol degradation efficiency. The decomposition efficiency of phenol was the highest at 132 kHz. The ozone nanobubble process showed better decomposition efficiency at high pH like conventional ozone processes but achieved 100% decomposition of phenol after 60 minutes reaction even at neutral conditions. The effect by pH was less than that of the conventional ozone process because of self-decomposition promotion. To confirm the change in bubble properties by ultrasonic irradiation, a Zetasizer was used to measure the bubbles' size and zeta potential analysis. Ultrasonic irradiation reduced the average size of the bubbles by 11% and strengthened the negative charge of the bubble surface, positively affecting the gas transfer of the ozone nanobubble and the efficiency of the radical production.

**Keywords** : Ozone, Nanobubble, Ultrasonic cavitation, Phenol

**요 지** : 본 연구에서는 오존의 용해효율 개선과 자가분해 촉진을 위해 나노기포와 초음파 캐비테이션을 동시에 적용한 오존 나노기포 공정을 조사하였다. 공정의 유기물 분해효율을 파악하기 위해 200mm × 200mm × 300mm 규모의 반응기를 제작하여 다양한 조건에서 페놀 분해 실험을 진행하였다. 나노기포의 사용은 60분 반응에서 페놀 분해 효율을 일반적인 폭기 방식에 비해 2.07배 증가시켰으며, 용존 오존의 최대 용해농도를 크게 증가시켜 오존의 용해효율 개선에 효과적이었다. 초음파 조사는 나노기포와 함께 사용될 때 페놀 분해 효율을 36% 증가시켰으며 오존의 자가 분해 촉진으로 용존 오존은 낮게 나타났다. 초음파 출력이 강할수록 페놀 분해 효율도 증가하였으며, 실험에서 사용한 28kHz, 132kHz, 580kHz 중 132kHz의 주파수에서 페놀의 분해 효율이 가장 높게 나타났다. 오존 나노공정은 기존 오존 공정과 같이 높은 pH에서 더 좋은 분해효율을 보였으나 중성에서도 60분 반응 후 페놀 100% 분해를 달성하여 pH에 의한 영향이 적은 것으로 나타났다. 이는 초음파에 의한 오존 자가분해 촉진에 의한 것으로 판단된다. 초음파 조사에 의한 기포 특성 변화를 확인하기 위해 Zetasizer를 이용하여 기포의 크기와 제타 전위 분석을 진행하였으며 초음파 조사가 기포의 평균 크기를 11% 감소시키고 기포 표면의 음전하를 강화하여 오존 나노기포의 물질전달과 수산화 라디칼 생성 효율에 긍정적인 효과를 끼치는 것을 확인하였다.

**주요어** : 오존, 나노기포, 초음파 캐비테이션, 페놀

## 1. 서 론

고도산화 공정은 반응성이 높은 활성산소종을 이용하는 유기오염물질 처리 공정으로 기존 생물학적 처리로는 처리하기 어려웠던 난분해성, 생독성 유기오염물질들을 처리하기 위한 방법으로 광범위하게 연구되고 있다(Miklos et al., 2018; Anwer et al., 2019; Ma et al., 2021). 다양한 고도산화

공정 중 오존 공정은 대표적인 고도산화 공정으로 강력한 산화력과 오존의 자가분해에 의한 낮은 잔류성으로 O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/catalyst 등 다양한 유기오염물질 제거 공정에 사용되고 있다(Lim et al., 2022). 그러나 오존 공정은 오존의 낮은 용해 효율로 인해 공정 운영에 문제점을 가지고 있다. 순수한 오존의 용해도는 15°C에서 0.456L/L이지만 공정에서 사용되는 오존은 오존 농도 10% 미만의 혼합 기체의 형

1) Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

† Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University (Corresponding Author : jaewoopark@hanyang.ac.kr)

태로 주입되기 때문에 실제 공정에서 오존의 용해도는 2mg/L 이하로 낮은 용해효율을 보인다(Rekhate & Srivastava, 2020). 특히 일반적인 폭기 시 물에 녹지 않은 다량의 오존이 대기로 방출된다. 반응에 참여하지 않고 방출되는 오존으로 인해 공정의 효율이 감소하며 기체 상태로 방출된 오존은 폐기물에 유독하고 악취가 나는 독성 기체이기 때문에 별도의 배오존 처리 설비를 요구한다. 따라서 용해 효율을 높여 배출 오존을 줄이는 것은 오존 공정에서 매우 중요한 과제이다.

오존의 용해효율 문제를 해결하기 위한 방법으로 직경이 작은 오존 기포를 사용하는 것이 연구되었다. 오존 마이크로 기포는 직경 1-100 $\mu$ m의 기포를 사용하는 공정으로 높은 비표면적으로 인한 빠른 물질전달로 인해 공정 설비의 크기를 줄이면서 높은 효율을 달성할 수 있어 다양한 오염물질을 대상으로 연구되었다(John et al., 2020). Dong et al.(2022)는 기포탑 형태의 오존 마이크로 기포 공정을 이용한 메틸 오렌지 제거에서 기존 폭기 공정에 비해 62.02% 높은 제거 효율과 15.32%의 물질 전달 효율을 달성하였다. Wan et al. (2020)는 화학적 산소 요구량 4,743.17mg/L의 가소제 폐수 처리에서 오존 마이크로 기포를 이용하여 45 시간 반응 후 94.18%의 제거를 달성하여 고농도 폐수에 대한 오존 처리의 적용을 확인하였다. Liu et al.(2020)는 오존을 이용한 아트라진 제거에서 마이크로 기포의 사용이 기존 폭기 방식보다 38.5% 더 뛰어난 효율을 보였다고 보고하였다.

그러나 오존 마이크로 기포는 단순히 높은 비표면적으로 물질 전달 효율을 높일 뿐 기포 부상으로 인해 대기로 유출되는 오존에 대해서는 여전히 기존의 폭기 방식과 같은 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 극복할 수 있는 방법으로 나노기포의 사용이 있다. 나노기포는 직경이 1,000nm 미만인 미세 기포로 넓은 비표면적과 더불어 매우 낮은 부력을 가지고 있어 수중에서 안정적으로 반응할 수 있으며 직경 100nm에서 1.5MPa에 달하는 높은 내부 압력을 가지고 있어 물질 전달 효율도 기존의 마이크로 기포에 비해서 높다(Attard, 2014). 하지만 나노기포는 공정에서의 이점에도 불구하고 생산이 어렵고 육안으로 관찰되지 않는 작은 크기면서도 입자가 아닌 특성으로 인해 분석이 어려워 오존 공정에서 나노기포에 대한 연구는 마이크로 기포에 비해 미비했다.

오존 공정의 또 다른 문제점은 오존 직접 반응의 낮은 반응성과 선택성이다. 오존에 의한 유기물의 산화는 오존이 직접 산화제로 참여하는 직접 반응과 자가분해에 의해 수산화 라디칼을 생성하여 반응하는 간접 반응으로 나누어진다. 오존의 직접 반응에서 산화력은 2.07eV(vs NHE, 25 $^{\circ}$ C)이며 카르복실기 및 포화지방산과 같은 특정 작용기를 갖는 유기

물에 대한 낮은 반응성으로 인해 다양한 유기물 처리에 적용하기 어렵다(Tao et al., 2021). 특히 이러한 선택성으로 인해 유기물 처리에서 완전한 광물화를 달성하지 못하고 부산물을 남기게 되는 문제점이 있다. 반면 오존의 자가분해에 의해 생성되는 수산화 라디칼은 산화력이 2.80eV(vs NHE, 25 $^{\circ}$ C)로 오존에 비해 더 높으며 수소 추출, 친전자성 첨가 반응, 전자 전달 반응 등 다양한 경로로 반응하기 때문에 많은 종류에 유기물에 대해 완전한 광물화를 오존의 직접 반응보다 빠른 속도로 달성할 수 있다(Liu et al., 2021).

오존의 간접 반응을 촉진하기 위한 방법으로 초음파 사용이 있다. 초음파를 액체에 조사하면 파열 시 높은 온도와 압력을 발생시키는 캐비테이션 기포를 생성한다. 이 때 발생하는 열에 의해 오존은 아래 Eq. (1), (2)와 같이 열분해 반응하여 수산화 라디칼을 생성하게 된다(Xiong et al., 2019).



한편, 초음파 캐비테이션에 의해 자체적으로 발생하는 기포 외에 추가적인 미세기포를 주입하면 기포가 캐비테이션의 핵으로 작용하여 초음파 캐비테이션의 효율이 상승한다고 보고되었다(Wang et al., 2019). 이를 오존 나노기포와 조합하면 오존의 자가분해를 촉진시키는 동시에 나노기포가 캐비테이션의 핵으로 작용하여 초음파 조사의 효율을 높일 수 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 나노기포와 초음파 조사를 동시에 활용하여 오존의 물질전달 효율 개선 및 수중에서의 안정적인 반응, 초음파 조사에 의한 오존의 자가분해 증진을 달성하여 오존 공정의 유기물 분해 효율을 개선하고자 하였다. 또한 오존 나노기포와 초음파 조사의 상호작용으로 인한 나노기포 특성 변화를 확인하고 나노기포의 특성과 처리효율의 관계를 살펴보았다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 오존/나노기포 초음파 공정

오존 나노기포/초음파 공정의 효율을 확인하기 위해 200mm  $\times$  200mm  $\times$  300mm 규모의 반응기를 제작하여 수중 페놀 분해 실험을 진행하였다. 반응기는 오존의 유출을 방지하기 위해 고무 패킹으로 밀봉된 형태로 스테인리스 강 소재로 제작하였다. 반응기는 측면에 180mm  $\times$  180mm의 접촉면적을

가지는 초음파 진동자 한 1쌍을 장착할 수 있게 설계하였으며 테플론 튜빙으로 나노기포 발생장치와 연결하였다(Fig. 1).

본 실험에 사용한 초음파 장치는 초음파 반응기와 연결된 초음파 진동자와 외부 초음파 발전기로 구성되어 있다. 초음파 주파수와 공정 효율의 관계를 확인하기 위해 U사의 SEE SONIC II, HYPER SONIC 발전기와 진동부를 이용하여 저주파 28kHz, 중주파 132kHz, 고주파 580kHz의 3개의 주파수를 구성하였다. 초음파 발전기는 최대 600W까지 초음파 출력을 다이얼을 통해 조절할 수 있으며, 본 연구에서는 150, 300, 450, 600W로 초음파 출력을 조절하여 초음파 출력이 공정에 끼치는 영향을 확인하였다.

오존은 E사의 오존발생장치를 이용하였으며 대기 중의 산소를 93%로 산소 기체로 농축한 뒤 농축 산소를 다시 오존발생장치에 주입하여 6.4%의 오존 혼합기체를 발생시켜 사용하였다. 발생된 오존은 폭기와 나노기포 두 가지 형태로 주입하였다. 폭기 시에는 일반적인 수조에 사용하는 20mm 에어스톤을 사용하여 200mL/min의 유량으로 폭기시켰으며 나노기포는 E사의 유체이동 가압용해식 나노기포 발생장치에 생성된 오존 기체를 200mL/min의 유량으로 주입하여 생

성한 나노기포 혼합 용액을 3L/min의 유량으로 반응기와 순환시켜 주입하였다. 전체적인 공정은 Fig. 2와 같다.

## 2.2 페놀 분해 실험

오존 나노기포/초음파 공정의 유기오염물질 제거 효율을 평가하기 위해 페놀 분해 실험을 진행하였다. 200mg/L의 페놀 용액 10L를 반응기에서 1시간 동안 반응하여 15분마다 시료를 수집하여 페놀의 농도를 확인하였다. 초기 pH가 공정에 끼치는 영향을 파악하기 위해 3, 5, 7, 9, 11의 pH 조건에서 분해 실험을 진행하였다. 페놀은 순도 99.5% 페놀 시약을 사용하였으며, 98% 펠릿 수산화나트륨과 37% 염산 수용액으로 적정하여 pH를 조절하였다. 페놀의 농도는 Y사의 YL9100 HPLC를 이용하여 측정하였으며 이동상으로 80:20의 아세토니트릴과 초순수, 고정상으로 C18 역상컬럼(4.6×250mm, 5µm)을 사용하고 UV 검출기를 이용하여 254nm 파장으로 검출하였다. 실험에 사용한 초순수는 Y사의 AquaMAX 증류장치를 이용하여 생산한 2차 증류수를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 오존 주입 방식과 초음파 조사에 의한 페놀 제거 효율 변화

Fig. 3은 기포 주입 방식 및 초음파 조사에 의한 페놀 분해 효율 변화이다. 나노기포를 사용할 경우 일반적인 폭기에 비해 60분 반응 후 페놀 분해가 2.03배로 큰 폭으로 증가하였다. 초음파 조사는 폭기와 나노기포 양 조건에서 모두 페놀 분해효율을 향상시켰으며, 나노기포와 함께 사용될 때



Fig. 1. Reactor coupled with a pair of ultrasound transducers

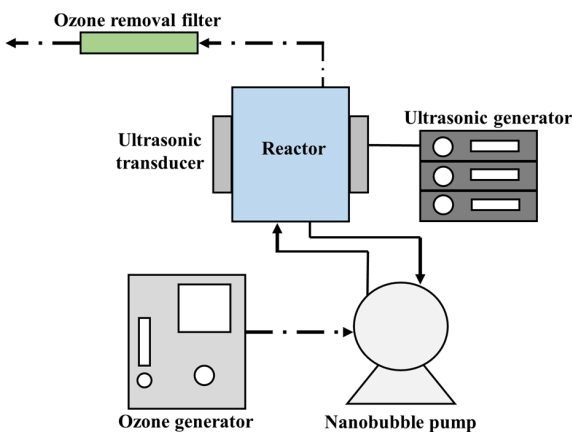


Fig. 2. Schematic diagram of ozone nanobubble/ultrasonic process

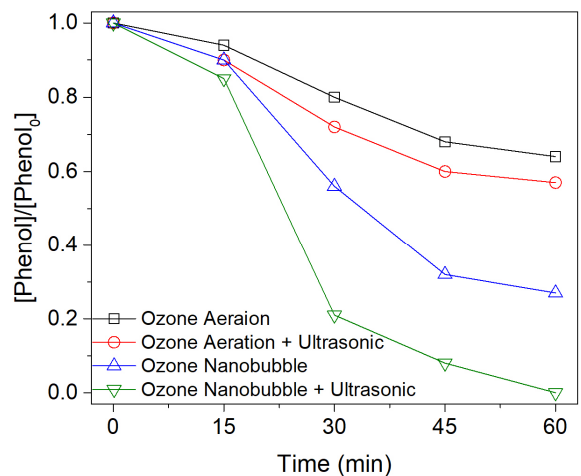
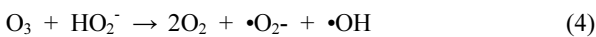


Fig. 3. Effect of ozone injection method and ultrasonic irradiation on phenol degradation (initial pH = 7, ultrasonic frequency = 132 kHz, ultrasonic power = 600 W)

페놀의 분해효율을 36% 증가시켜 폭기에 비해 더 큰 증가 폭을 보였다. 이는 초음파가 오존의 자가 분해를 유도하는 것뿐만 아니라 나노기포와 상호작용하여 추가적인 효율 증가가 발생한 것으로 판단된다. 초음파 캐비테이션은 오존의 간접 반응 촉진 외에도 수중에서 과산화수소를 생성하는 것으로 보고되었다(Krishnan et al., 2006). 캐비테이션 효율 증가로 인한 과산화수소 생성 증가는 아래 Eq. (3), (4)와 같은 연쇄 반응을 일으켜 추가적인 활성산소종을 생성하여 단일 오존 공정에 비해 더 높은 효율을 가지는 것으로 알려져 있다(Safarzadeh-Amiri, 2001).



나노기포 사용과 초음파에 의한 용해효율 변화를 파악하기 위해 용존 오존을 측정하여 용해효율을 비교하였다. 초순수 1L에 오존을 나노기포와 폭기 방식으로 주입하고 초음파를 조사하며 5분 단위로 시료를 채취하였다. 용존 오존의 용해 농도는 D사의 OZ-20 오존측정기를 이용하여 측정하였다(Fig. 4). 나노기포를 사용할 경우 오존의 용해 속도와 최대 용해 농도 모두 큰 폭으로 증가하였다. 초음파 조사는 폭기 방식에서는 영향이 매우 적었으며 나노기포 사용 시에는 초기 용해속도는 증가하였으나 최종적인 최대용해농도는 오히려 감소하였다. 이는 초음파 캐비테이션에 의해 오존의 자가 분해가 촉진되어 용존 오존의 농도가 감소한 것으로 판단되며 초음파 사용이 오존의 간접 반응을 촉진한다는 것을 뒷받침한다.

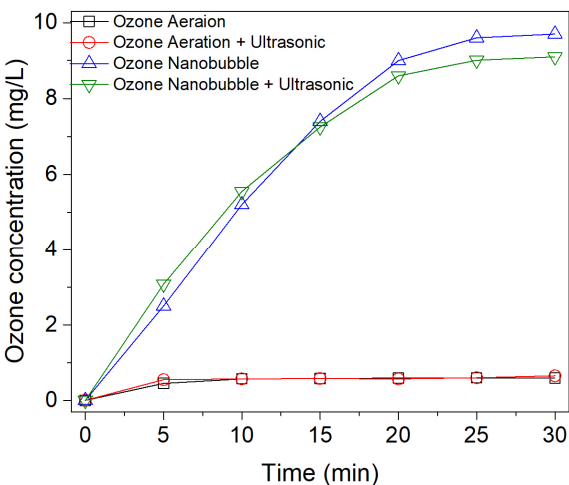


Fig. 4. Effect of ozone injection method and ultrasonic on dissolved ozone concentration (initial pH = 7, ultrasonic frequency = 132 kHz, ultrasonic power = 600 W)

### 3.2 초음파 주파수와 강도에 의한 페놀 제거 효율 변화

Fig. 5는 초음파 출력과 페놀 제거 효율 변화를 나타낸다. 페놀 제거 효율은 초음파 출력과 비례하여 선형적으로 증가하였다. 초음파 진동자의 접촉 면적이 일정할 때 초음파의 출력이 증가하면 초음파의 진폭이 증가한다. 초음파 캐비테이션은 초음파 압력에 의해 액체 내부의 미세기포가 감압과 증압에 의해 수축과 성장을 반복하여 내부압력이 표면장력이 도달했을 때 기포가 파괴되며 발생한다(Fig. 6)(Lee et al., 2014; Pirsaeheb & Moradi, 2020). 이 때 초음파 진폭이 클수록 기포에 가해지는 압력의 변화가 더 크게 나타나며 이로 인해 캐비테이션 현상이 강화된다. 실험 결과는 캐비테이션의 강화가 페놀 분해 효율을 증가시킨다는 것을 보여준다.

반면 초음파 주파수와 페놀 제거 효율의 관계는 선형 관계로 나타나지 않고, 132kHz에서 가장 높은 제거효율을 보이며 580kHz에서 가장 낮은 효율을 보였다(Fig. 7). 초음파 주파수는 초음파 장치의 특성상 연속적인 수치로 설정이 불가능하여 상용 발전기의 값을 고려하여 저주파, 중주파, 고주파의 3가지로 대표 주파수를 선정하여 실험하였으나 페놀 제거 효율과 주파수의 관계를 완전히 파악하기는 어려웠다. 다른 연구를 살펴보면 Kidak & Doğan(2018)은 575kHz의

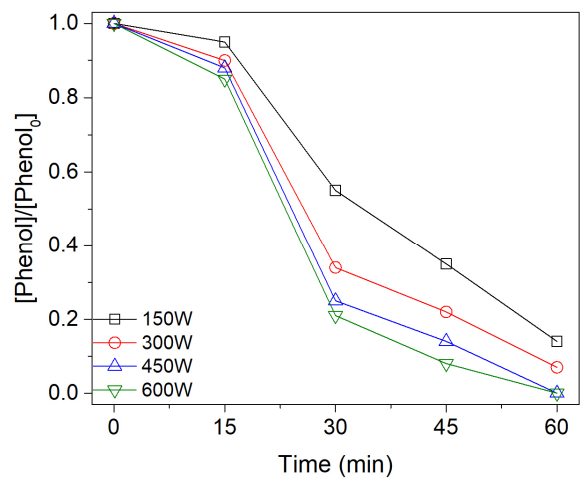


Fig. 5. Effect of ultrasonic power on phenol degradation (initial pH = 7, ultrasonic frequency = 132 kHz)

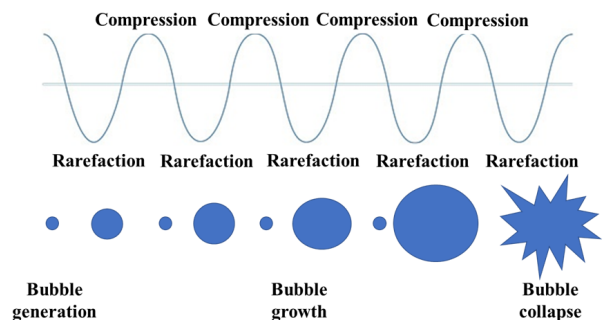


Fig. 6. Ultrasonic cavitation by acoustic pressure

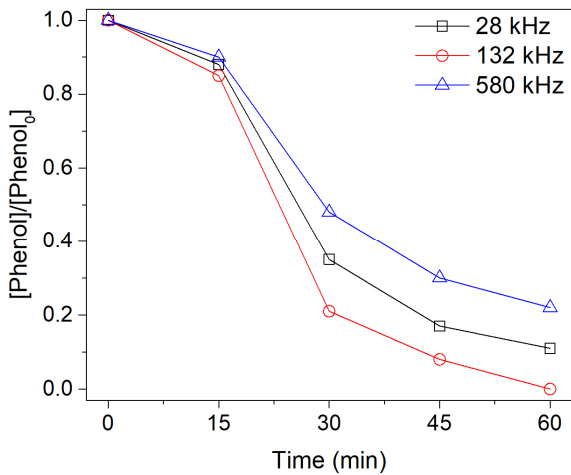


Fig. 7. Effect of ultrasonic frequency on phenol degradation (initial pH = 7, ultrasonic power = 600 W)

고주파를 사용한 오존과 초음파 공정에서 아목실린 제거에 99%의 높은 효율을 달성한 반면 Weavers et al.(1998)는 오존과 초음파를 이용한 방향족 유기물 제거에서 20kHz의 저주파가 500kHz의 고주파보다 3.52배 더 뛰어난 효율을 보인 것을 보고했다. 한편, Chand et al.(2009)는 20kHz, 300kHz, 520kHz의 주파수를 사용한 오존과 초음파와 영가철을 이용한 페놀 제거 공정에서 300kHz가 가장 높은 효율을 보이고 20kHz가 가장 낮은 효율을 보였다고 보고했다. 이처럼 초음파 주파수와 오존 공정의 관계는 공정의 조건마다 다양한 양상으로 나타나고 있으며 명확한 최적 주파수를 파악하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

### 3.3 pH에 의한 영향

Fig. 8은 초기 pH에 따른 페놀 분해 효율을 나타낸 것이다. 오존 공정은 pH에 민감한 공정으로 염기성 조건에서는

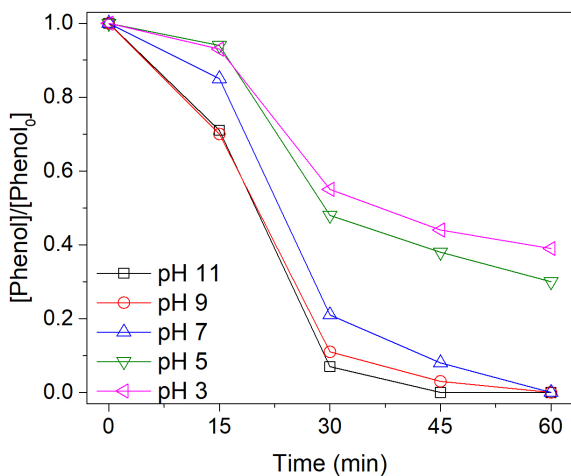
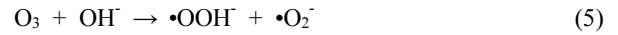


Fig. 8. Effect of initial pH on phenol degradation (ultrasonic frequency = 132 kHz, ultrasonic power = 600 W)

Eq. (5)와 같이 반응하여 활성산소종에 의한 간접 산화가 이루어지는 반면 산성 조건에서는 오존의 직접 산화가 간접 산화보다 우세하여 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다 (Chu & Ching, 2003).



본 연구의 오존 나노기포/초음파 캐비테이션의 복합 공정에서도 이와 유사하게 초기 pH가 높을수록 높은 페놀 제거 효율을 보였다. 그러나 산성 조건에서는 반응의 효율이 크게 떨어지는 반면 중성 조건에서는 60분 반응 후 페놀 제거에 100% 달성하여 높은 효율을 나타냈다. 이는 초음파 조사에 의한 오존의 자가 분해 촉진으로 인해 pH 영향을 기존 오존 공정에 비해 적게 받는 것을 의미하며 오존 나노기포/초음파 캐비테이션 복합 공정이 기존의 오존 처리보다 다양한 성상의 폐수에 적용할 수 있는 것을 보여준다.

### 3.4 초음파 조사에 의한 나노기포의 특성 변화

초음파 조사에 의한 나노기포의 특성 변화를 확인하기 위해 M사의 Zetasizer Nano ZS를 사용하여 나노기포의 크기와 제타 전위 특성을 확인하였다. 나노기포는 일반적인 기포와 달리 매우 작은 크기로 인해 수중에서 입자와 같이 안정적으로 존재하며 다양한 연구에서 나노기포의 특성을 Zetasizer를 이용하여 분석하고 있다(Nirmalkar et al., 2018; Li et al., 2021). 나노기포의 크기는 일반적인 석영셀에 나노기포 발생 장치 가동시간에 따라 생성된 나노기포 용액을 주입하여 분석하였으며 나노기포의 제타 전위는 나노기포 용액을 DTS1070 일회용 모세관 셀에 주입한 뒤 전기 영동시켜 분석하였다.

Fig. 9는 초음파 조사에 의한 나노기포의 크기 변화를 나타낸다. 초음파 조사는 기포의 평균 크기를 11% 감소시켰으며

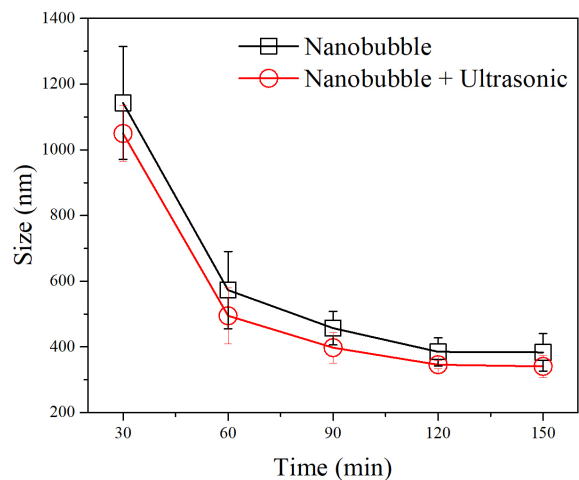


Fig. 9. Nanobubble size decrease by ultrasonic irradiation (ultrasonic frequency = 132 kHz, ultrasonic power = 600 W)

작아진 기포 크기는 오존 나노 기포의 비표면적과 내부 압력을 높여 페놀 분해 효율을 증가시킨 것으로 판단된다. 한편 나노기포의 평균 크기가 나노기포 발생장치 가동 2시간 후 340nm의 크기를 달성한 반면 가동 초기에는 기포의 크기가 크게 관찰되었는데 이는 용액 내에 나노기포가 충분히 축적되지 않아 나타난 결과로 보인다. 본 연구의 오존 나노기포 공정은 기포가 반응기 내로 축적되기 위해 시간이 필요하며 이로 인해 페놀 분해 반응에서 초기 15분 동안 페놀 분해가 낮게 나타났다.

Fig. 10은 초음파 조사에 의한 나노기포의 제타 전위 변화를 보여주며 초음파 조사 시 나노기포가 더욱 강한 음전하를 나타냈다. Zhang et al.(2020)는 나노기포 표면의 음전하는 수중의 수산화 이온과 반발하여 나노기포의 크기와 안정성에 영향을 끼치는 것으로 보고하였다. Takahashi(2005)는 미세기포 표면의 제타 전위가 기포 주위의 이온 축적에 영향을 끼치며 기포 붕괴로 인한 수산화 라디칼 형성에 중요한 요소라고 보고하였다. 또한 기포 표면의 강화된 음전

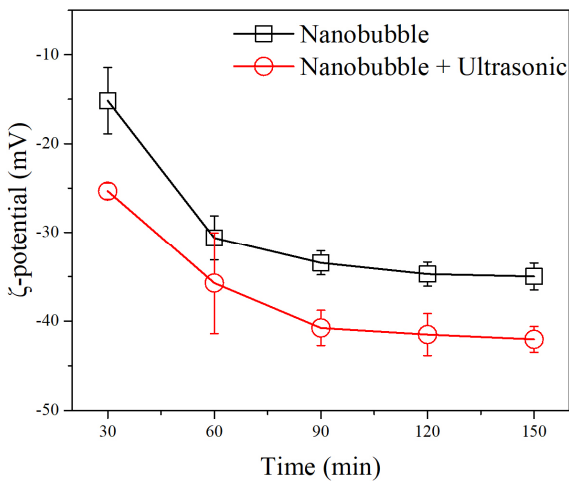


Fig. 10. Surface charge enhancement by ultrasonic irradiation (ultrasonic frequency = 132 kHz, ultrasonic power = 600 W)

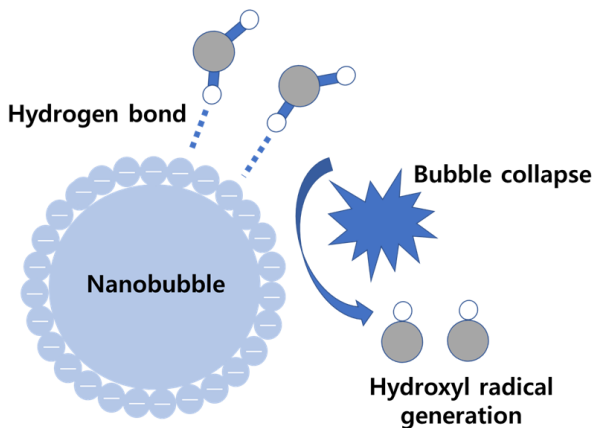


Fig. 11. Hydrogen bond and hydroxyl radical generation on the bubble surface

하는 기포와 물 분자의 수소결합을 강화시켜 수산화 라디칼의 생성에 영향을 끼칠 수 있다(Fig. 11).

초음파 조사에 의해 강화된 나노기포의 제타 전위는 반발력에 의한 기포 크기의 감소와 기포 표면의 이온 축적으로 라디칼 형성에 관여하여 오존 나노기포/초음파 캐비테이션 복합 공정의 페놀 분해 효율에 영향을 끼친 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 오존 공정의 효율 개선을 위해 나노기포와 초음파 캐비테이션을 사용하여 페놀 분해 실험을 진행하였으며 초음파 조건과 초기 pH에 따른 공정 효율의 변화를 관찰하였다. 또한 초음파 조사에 따른 나노기포의 특성 변화를 분석하여 기포 특성과 공정의 관계를 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 나노기포 사용 시 일반적인 폭기 공정에 비해 60분 반응 후 페놀의 분해가 2.03배 증가하였으며, 나노기포에 초음파를 조사할 경우 페놀 분해 효율은 36% 증가하였다. 나노기포의 사용은 오존의 용해속도와 최대 용해농도를 크게 증가시켰으며 초음파 조사 시 오존의 자가분해 촉진으로 오존의 최대 용해농도는 감소하였다.
- (2) 초음파 출력이 높을수록 캐비테이션이 강화되어 페놀의 분해효율이 증가하였다. 본 연구에서 사용한 28kHz, 132 kHz, 580kHz의 초음파 주파수 중 132kHz에서 페놀 제거 효율이 가장 높게 나타났다. 그러나 초음파 주파수와 유기물 분해 효율의 관계는 여러 연구에서 다양한 양상으로 나타나고 있어 추가적인 연구가 필요하다.
- (3) 초기 pH가 높을수록 높은 페놀 제거 효율을 보였으며 초음파 조사가 오존의 간접 산화를 촉진시켜 중성에서도 높은 페놀 제거 효율을 보였다.
- (4) 초음파 조사는 나노기포의 평균 크기를 11% 감소시켰으며 기포 표면의 음전하를 강화했다. 기포의 크기는 비표면적과 내부압력에 변화로 물질전달 효율에 영향을 끼치며 기포 표면의 제타 전위는 수산화 라디칼 생성에 영향을 준다. 초음파 조사에 의한 이러한 기포 특성의 변화는 페놀 분해 효율을 증가시켰다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 화학사고 대응 환경기술개발사업의 일환으로 수행되었으며(과제번호 2019001960005), 이에 감사드립니다.

## References

1. Anwer, H., Mahmood, A., Lee, J., Kim, K. H., Park, J. W. and Yip, A. C. (2019), Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: opportunities and challenges, *Nano Research*, Vol. 12, No. 5, pp. 955-972.
2. Attard, P. (2014), The stability of nanobubbles, *The European Physical Journal Special Topics*, Vol. 223, No. 5, pp. 893-914.
3. Chand, R., Ince, N. H., Gogate, P. R. and Bremner, D. H. (2009), Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals. *Separation and Purification Technology*, Vol. 67, No. 1, pp. 103-109.
4. Chu, W. and Ching, M. H. (2003), Modeling the ozonation of 2, 4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach, *Water Research*, Vol. 37, No.1, pp. 39-46.
5. Dong, J., Yao, J., Tao, J., Shi, X. and Wei, F. (2022), Degradation of Methyl Orange by ozone microbubble process with packing in the bubble column reactor, *Environmental Technology*, (just-accepted), pp. 1-28.
6. John, A., Brookes, A., Carra, I., Jefferson, B. and Jarvis, P. (2020), Microbubbles and their application to ozonation in water treatment: A critical review exploring their benefit and future application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, pp. 1-43.
7. Kidak, R. and Doğan, Ş. (2018), Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water, *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 40, pp. 131-139.
8. Krishnan, J. S., Dwivedi, P. and Moholkar, V. S. (2006), Numerical investigation into the chemistry induced by hydrodynamic cavitation, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 45, No. 4, pp. 1493-1504.
9. Lee, H. U., Han, J. J., Yoon, Y. M., Park, J. W., Lee, J. Y. and Her, N. G. (2014), A Study on the Synergistic Effects of Hybrid System Simultaneously Irradiating the UV and US, *Journal of the Korean Geo-Environmental Society*, Vol. 15, No. 7, pp. 5-11 (In Korean)
10. Li, M., Ma, X., Eisener, J., Pfeiffer, P., Ohl, C. D. and Sun, C. (2021), How bulk nanobubbles are stable over a wide range of temperatures, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 596, 184-198.
11. Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U. and McCurry, D. L. (2022), Ozonation of Organic Compounds in Water and Wastewater: A Critical Review, *Water Research*, 118053.
12. Liu, Y., Wang, S., Shi, L., Lu, W. and Li, P. (2020), Enhanced degradation of atrazine by microbubble ozonation. *Environmental Science: Water Research & Technology*, Vol. 6, No. 6, pp. 1681-1687.
13. Liu, Z., Demeestere, K. and Van Hulle, S. (2021), Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9 No. 4, 105599.
14. Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S. and Yang, L. (2021), Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere*, Vol. 275, 130104.
15. Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. and Hübner, U. (2018), Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review, *Water research*, Vol. 139, pp. 118-131.
16. Nirmalkar, N., Pacek, A. W. and Barigou, M. (2018), On the existence and stability of bulk nanobubbles, *Langmuir*, Vol. 34, No. 37, pp. 10964-10973.
17. Pirsaeheb, M. and Moradi, N. (2020), Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway-a systematic review, *RSC Advances*, Vol. 10, No. 13, pp. 7396-7423.
18. Rekhate, C. V. and Srivastava, J. K. (2020), Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review, *Chemical Engineering Journal Advances*, Vol. 3, 100031.
19. Safarzadeh-Amiri, A. (2001), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters, *Water Research*, Vol. 35, No. 15, pp. 3706-3714.
20. Takahashi, M. (2005), ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas- water interface, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 46, pp. 21858-21864.
21. Tao, P., Yang, C., Wang, H., Zhao, Y., Zhang, X., Shao, M. and Sun, T. (2021), Synergistic effects of ultrasonic-assisted ozonation on the formation of hydrogen peroxide, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9 No. 1, 104905.
22. Wan, X., Zhang, L., Sun, Z., Yu, W. and Xie, H. (2020), Treatment of high concentration acid plasticizer wastewater by ozone microbubble oxidation, *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 231, No. 7, pp. 1-12.
23. Wang, J., Wang, Z., Vieira, C. L., Wolfson, J. M., Pingtian, G. and Huang, S. (2019), Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology, *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 55, pp. 273-278.
24. Weavers, L. K., Ling, F. H. and Hoffmann, M. R. (1998), Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis, *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, No. 18, pp. 2727-2733.
25. Xiong, X., Wang, B., Zhu, W., Tian, K. and Zhang, H. (2019), A review on ultrasonic catalytic microbubbles ozonation processes: properties, hydroxyl radicals generation pathway and potential in application, *Catalysts*, Vol. 9, No. 1, 10.
26. Zhang, H., Guo, Z. and Zhang, X. (2020), Surface enrichment of ions leads to the stability of bulk nanobubbles, *Soft Matter*, Vol. 16, No. 23, pp. 5470-5477.