

超音波에 의한 難分解性物質 處理에 관한 研究

孫鍾烈 · 牟世榮 · 文環煥*

忠北大學校, *高麗大學校 保健專門大學

A Study on the Treatment of Nondegradable Pollutants by Ultrasonic Irradiation

Jong-Ryeul Sohn, Se-Young Mo and Kyong-Whan Moon*

Chungbuk National University

*Junior College of Allied Health Science, Korea University

ABSTRACT

This study was performed to examine factors affecting the decomposition of nondegradable pollutants(trichloroethylene(TCE), phenol) using ultrasonic irradiation. The TCE and phenol, which are major hazard compounds causing environmental pollution, were not decomposable pollutants by conventional treatment.

The results show that the oxidation and reduction reaction of ultrasound produced H_2O_2 , H^+ and OH^- radical, which decomposed pollutants of TCE and phenol in water. It was confirmed that the ultrasonic irradiation showed an excellent removal efficiency for the nondegradable pollutants than any other processes, utilized in the treatment of organic compounds in the industrial wastewater.

Conclusively, these results suggest that ultrasonic irradiation may be highly useful for the treatment of wastewaters contaminated organic pollutants, which is difficult to treat economically by conventional process.

Keywords : Nondegradable pollutants, ultrasonic irradiation, treatment of wastewater

I. 서 론

현재 우리가 살고 있는 환경은 수백종의 유해화학물질로 인해 오염되어가고 있다.¹⁾ 이중 대표적인 난분해성물질인 방향족 화합물과 같은 유해화학물질들은 산업이 발달함에 따라 점점 사용이 증가하여 심각한 환경오염문제를 야기시키고 있으나, 이러한 물질들은 반응시간이 길어 현재 사용되고 있는 처리공정으로 완벽하게 처리하지 못하고 있는 실정이다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구가 행하여지고 있으며 최근 초음파를 이용한 처리방법에 대해 일부의 학자를 중심으로 연구가 진행되고 있다. 초음파는 주파수가 높아서 귀에 들리지 않는 음을 말하며, 이것이 기계적인 장치로 등장한 것은 1921년 프랑스의 P.Langeuir에 의해 만들어진 초음

파 측정기라고 전해지고 있으며²⁾ 1930년대부터 미국의 Wood와 Loomis에 의해 강력한 초음파의 여러가지 작용에 대해 알려지기 시작했으나 공업적으로 응용되지 못했다. 1933년 Flosdorf와 Chamber에 의해 1~15 KHz sound가 metal sulfide를 산화시킬 수 있도록 보고한 예가 있으며, 1964년 Wawrzyczek는 27 KHz ultrasonic intensity에서 Ar를 포함한 물에 녹아있는 H_2S 의 산화 분해반응에 대한 실험 보고를 한 바 있다. 1976년 Cauwet는 600 KHz에서 H_2S 가 H_2 와 S로 분해되는 실험에 대해 보고한 기록이 있으나³⁾ 이와 같은 연구들은 주로 물질의 합성과정에서 화학물질의 반응성을 높이기 위한 방법으로 적용된 예에 불과하다.

우리가 알고 있는 초음파를 이용한 산업공정의 적용은 기계적인 가공처리, 용접, 플라스틱 소재 변형등에 응용되어 왔고, 그밖에 세척기로서 소규모

기계장치, 반도체, 초자류의 세척에 이용되어 왔다.⁴⁾ 특히 초음파가 각종 장비를 세척할 수 있다는 사실은 그것이 수용성 세제(aqueous detergents)속에서 불용성인 용매를 파괴시킬수 있는 기능을 가짐을 의미하기 때문에 그것을 화학반응성을 높이는 매체로 사용할 경우 효과가 있을 것임을 예측하게 하였다. 즉 결정구조를 갖는 물질에 충분히 높은 가변전위장 결정구조로 되어 있는 물질이 갖는 압전성(piezoelectric properties)의 역효과(inverse effect)를 이용하여 그 물질의 한면에 높은 전하를 걸어주고 크기가 같고 반대하전을 갖는 전하를 반대면에 걸어줄 때 형성되는 전위장에 걸어주어 초음파를 발생시키고 그 초음파가 매질을 통할 때 발생하는 cavitation이 화학반응에 영향을 미치게 함으로써 화학반응을 촉진시키도록 하는 것이다.

이러한 사실과 관련하여 초음파를 각종 화학반응에 활용코자 하는 연구가 행하여졌으며 1945년 이후 cavitation현상의 원인이 보다 확실하게 규명되어 초음파(power ultrasound)가 화학공정에 급속히 적용되게 되었고 그 결과 sonochemistry라는 별도의 분야가 확립되었으며 그분야의 연구 결과가 지난 수년동안에 저서와 논문으로 발표되어 화학반응공정에서의 sonochemistry의 유용성이 입증되었다.

이와 같은 사실을 종합해볼 때 수중에 함유되어 있어 수질오염을 야기시키는 주요 성분으로서 재래식 처리공정으로 쉽게 처리되지 않고 있는 난분해성 유기물질의 처리에 초음파 응용기술을 적용할 경우, 그 처리 효과가 매우 긍정적일 것으로 판단되며 따라서 대표적인 난분해성 유기물의 분해반응 메카니즘과 함께 반응메카니즘에 영향을 미치는 요소들의 영향을 측정하여 체계화할 경우 초음파응용기술이 난분해성 유기물을 함유한 폐수의 새로운 처리 기술로써 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

그러므로 본 연구는 이러한 강력한 초음파반응을 이용하여 현재 처리가 곤란한 환경오염물질중 대표적 방향족물질인 phenol과 산업공정에 많이 사용되는 유기용제인 TCE(trichloroethylene)에 적용, 실험함으로써 반응에 미치는 인자들을 검토하여 그 결과를 규명함으로써 효율적이고 경제적인 새로운 처리공정을 제시하고, 짧은 반응시간에 높은 농도의 난분해성물질들을 처리할 수 있는 장치를 개발함으로써 화학적으로 안정한 유해물질 관리에 응용하고자 한다.

II. 이론적 고찰

액적 내의 압력이 그 액체의 증기압보다 현저히

낮아질 때 기포가 형성되며 이러한 현상을 Cavitation이라고 한다. Cavitation은 난류, 레이저 가열, electric discharge, boiling, acoustic irradiation 등 여러가지 원인에 의해서 일어나며 본 연구에서 화학반응의 에너지원으로 이용코자 하는 acoustic cavitation은 액체 속에 강력한 ultrasound를 조사시키면 음이 액체 속을 통과할 때 마이너스압력이 발생하게 되지만 실제로 마이너스 압력이 존재하지 않으므로 액체를 가르는 힘이 작용하게 되어 팽창(減壓)과 압축(增壓)을 하게 되고 감압축의 반주기로 음의 압력이 발생함으로써 액체속에 cavitation이 발생하는 것이다. 이것은 다음 증압축의 반주기에 밀려 일그러지고 그때 액체가 심하게 부딪치므로 대단히 큰 충격적인 압력이 발생한다.

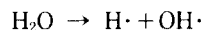
Acoustic cavitation이 균일액체 속에서 일어날 때는 핵의 생성단계, 기포성장단계, 그리고 內破의과열단계 등으로 나뉘어지며 핵은 액체상태를 유지하는 분자간인력으로 인해 생성되며 그것이 커다란 부의 음압환경에 놓이게 되면 체적이 커지게 되고 궁극적으로 內破的 과열에 의해 작은 자유기포(free bubbles)로 쪼개진다. 그런데 1.5 KHz 이상의 주파수를 갖는 음파를 물속에 통과시키면 팽창파(expansion wave)와 압축파(compression waves)로 인해 이와 같은 과정이 연속해서 일어나고 증기로 채워진 공동버블(vapor-filled cavitation bubbles)이 깨질 때 순간온도가 5000 K 올라가며 압력은 수백기압까지 되는 것으로 산출된다.

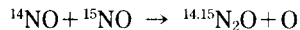
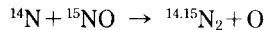
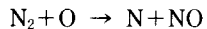
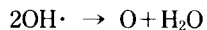
음화학반응(sonochemical reactions)에서는 열분해와 라디칼반응이 동시에 일어난다(반응물의 농도가 높을 때는 이러한 현상이 현저하다). 휘발성반응물(volatile solute)은 깨지는 기포의 기체 속에서 또는 그 기포를 둘러싸고 있는 뜨거운 경계면 내에서 직접 열분해반응을 하게 되는데 반응물의 농도가 높을 때는 경계면에서의 열분해가 우세하고 농도가 낮을 때에는 자유라디칼반응이 우세하다.

물에 초음파를 조사하면 버블이 깨지는 동안에 방출되는 열에 의해 H₂O가 열분해되어 H 원자와 OH 라디칼로 되며 최종적으로 H₂O₂와 H₂로 된다.⁵⁾



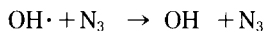
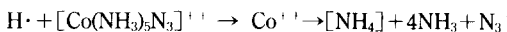
물속에서의 기체들의 음화학반응물로서 물에 초음파를 조사했을 때 용해되어 있는 N₂의 반응은 H₂O가 초음파에 의해 OH·와 H·로 열분해된 후 O 원자가 N₂를 공격하여 NO와 N 원자를 생성하는 아래의 반응메카니즘이 제안된 바 있고,



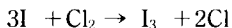
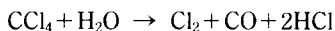


물속에서의 무기화합물의 반응의 예로서는 간단한 무기물이온과 전이금속 복합체(transition-metal complexes)간에 일어나는 sonochemical redox reaction을 들 수 있으며 예로서 Rehorek과 Janzen이 발표한 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ 의 sonochemical defradation이 있다.^{6,7)}

즉,



물속에서의 유기화합물의 경우에는 여러가지 화합물들이 수용액으로서 또는 현탁액으로서 초음파 반응이 이루어졌으며 많은 분해생성물이 생성되었다. 예로서 사염화탄소의 수용액에 초음파를 조사하면 O_2 가 없이도 Cl_2 가 배출되며 요오드 수용액에서 반응시킬 경우 I_3 의 생성이 크게 가속된다.



이러한 반응은 뜨거운 증기상태로 생성된 $\text{OH}\cdot$ 라디칼이 생성되면서 반응에 참여하거나 그것이 주변 액상 속으로 확산되어 들어가서 거기서 반응을 하는 것으로 알려지고 있다.^{8,9)}

상기와 같은 반응기전을 응용하여 수중의 TCE,

phenol 등과 같은 난분해성 물질의 처리에 관한 실험을 하게된 것이다.

III. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1과 같으며 반응기는 ϕ : 10 cm, H: 25 cm로, 재질은 SUS 314를 사용하여 원통형으로 제작하였으며 반응기에 주입하는 초음파는 주파수 28 Hz, power 75 W/cm^2 로 하여 cooling water bath 내에 장치를 설치, 운전하도록 설계하였다. 또한 반응중 온도와 pH를 측정하기 위해 thermocontroller와 pH meter(HANA HI8510E, Japan)를 설치하여 자동적으로 지시 기록되도록 하였다.

실험방법은 환경부의 수질오염공정시험방법¹⁰⁾과 미국의 standard method¹¹⁾에 의해 phenol과 H_2O_2 는 UV Spectrophotometer(Shimadzu: UV 160A, Japan), TCE는 GC(Hewlet Packard: HP 5890, USA)로 분석하여 실험을 진행했으며,¹²⁾ 시료는 실험 즉시 조제하여 적당한 농도로 조절하여 사용하였고 Reactor의 반응인자인 반응시간별 농도 변화, pH 변화, H_2O_2 생성 등을 실험하여 그 결과를 검토 분석하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. Phenol용액의 적용 실험

표준 phenol 용액으로 phenol의 농도를 20 ppm, 30 ppm로 조정후 ultrasonic reactor에서 반응시간 별로 제거되는 농도를 실험분석한 결과가 Fig. 2이다.

Fig. 2에서 초기농도 20, 30 ppm에서 반응시간 40

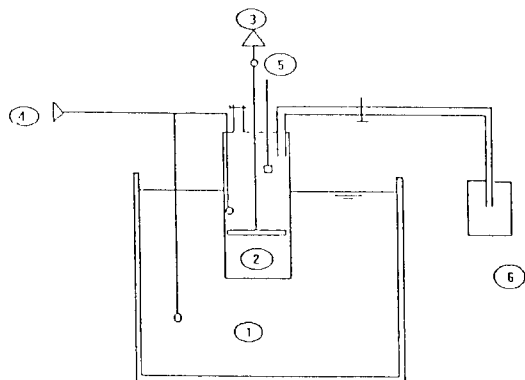


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- (1) cooling water bath
- (2) reactor
- (3) ultrasonic transducer
- (4) thermocontroller
- (5) pH indicating recorder
- (6) sampling bottle

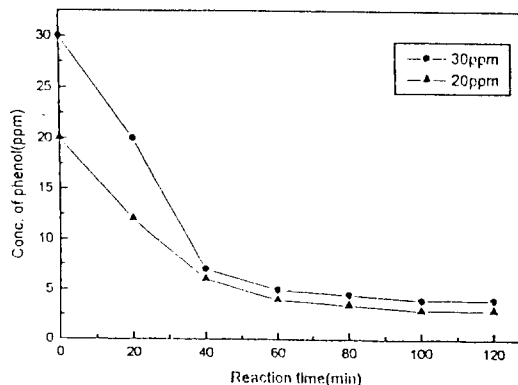


Fig. 2. The concentration of phenol during sonication.

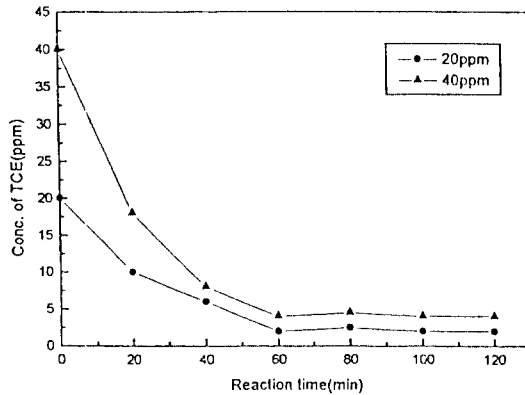


Fig. 3. The concentration of TCE during sonication.

분에서 70%, 60분에서 83%의 높은 제거효율을 나타냈으며, 두농도의 경우 모두 60분 이상에서는 제거효율이 증가하지 않고 일정한 효율을 그대로 유지했다. 이는 phenol을 처리하는데 있어서 ultrasound reactor의 reaction time은 60분이 최적임을 보여준 결과이다.

2. TCE (trichloroethylene)용액의 적용 실험

표준 TCE 용액으로 초기농도를 20 ppm, 40 ppm으로 조정된 후 ultrasonic reactor에 넣고 반응시간별로 제거되는 농도를 나타낸 것이 Fig. 3이며, 초기농도 20 ppm일 때 반응시간 40분에서 72%, 60분 이상에서는 88%의 높은 제거율을 보였고, 초기농도 40 ppm에서 40분 80%, 60분 이상 88%의 높은 제거효율을 나타냈는데 이는 ultrasound가 유기물질 제거능력이 있음을 보여준 것으로 상수처리와 폐수처리공정도 응용될 수 있음을 입증한 결과라 할 수 있다. 특히 반응시간 60분 이상에서는 제거효율의 변화가 크지 않는 결과를 보여 주었는데 이는 Phenol 실험결과와 같은 결과로써 이 공정의 최적 반응시간을 알 수 있었다.

3. pH변화와 H₂O₂ 생성실험

Fig. 4와 Fig. 5는 reactor에서 용매를 바꾸어서 실험했을 때의 pH변화와 H₂O₂생성을 비교 분석한 것이다.

Fig. 4에서 reactor에 ultrasound를 조사한 결과 반응시간이 길어짐에 따라 모든 용매의 pH는 감소하여 산성을 띠고 있으며 특히 반응시간 60분까지 급격하게 감소함을 보여주고 있다. 이는 H, OH radical과 H₂O₂생성에 따른 산화반응으로 생긴 결과로 필요에 따라서는 NaOH로 중화시키면서 실험을 진

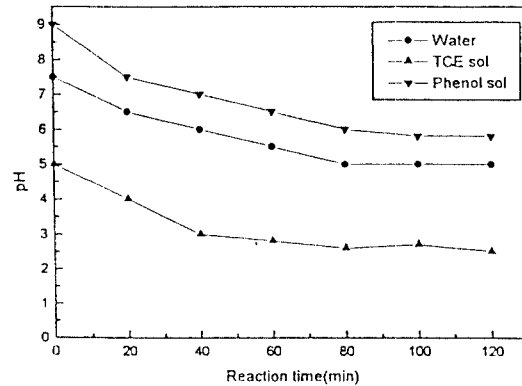


Fig. 4. pH value during sonication by type of solution.

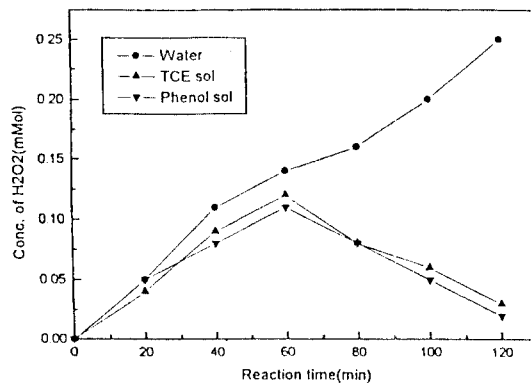


Fig. 5. H₂O₂ concentration during sonication.

행할 필요성이 있음을 알 수 있었으며, Fig. 5에서는 용매중 물에서 H₂O₂ 생성량이 제일 많았는데 이는 H⁺: OH radical 형성이 쉽기 때문에 생긴 현상으로 생각되며, TCE와 phenol 용액에서는 반응시간 60분까지는 급격히 증가하다가 60분 이상 120분까지는 감소하는 현상을 보였는데, 이는 TCE와 phenol의 분해반응 과정에서 발생한 결과로 TCE와 phenol을 제거하는데 60분의 반응시간이 최적조건임을 간접적으로 재확인한 것이라 생각된다.

V. 결 론

Ultrasound irradiation에 의해 수중에서 난분해성 물질인 phenol과 TCE 제거 실험을 실행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 실험결과에서 ultrasound 반응기의 최적 오염물질 반응시간이 60분임을 보여주었는데,

이는 짧은 반응시간에 모든 반응이 일어남을 보여준 결과이다.

- (2) 수중의 Phenol의 적용실험에서 초기농도 20, 30 ppm에서 반응시간 60분일 때 80%이상의 높은 제거효율을 보여 주었고, TCE의 적용 실험에서는 초기농도 20, 40 ppm에서 반응시간이 60분일 때 85%이상의 제거효율을 나타냈다.
- (3) 반응기 내의 pH변화는 반응시간 120분 동안에 pH가 떨어지는 경향을 보여 주었는데 이는 반응과정중 H⁺, OH radical과 H₂O₂ 생성으로 인한 결과이다.
- (4) 용매중의 H₂O₂생성 실험에서는 물에서 가장 많이 생성되었고, TCE와 phenol 용액들은 반응시간이 경과함에 따라 감소하는 결과를 나타냈다.

참고문헌

- 1) 동화기술 : 환경관계법규, 유해화학물질관리법, 환경부, 1994.
- 2) 島川正憲 : 超音波工學-論理와 實際, 工業調査會, 1971.
- 3) Cheung, H. M. : Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbons in dilute aqueous, *Env. Sci. Tech.*, **25**(8), 1991.
- 4) Giggenbach, W. : Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide, *Inorg. Chem.*, **7**, 1333, 1971.
- 5) Suslick, K. S. : Ultrasound, Its chemical, physical and biological effects, VCH, New York, 1988.
- 6) Mason, T. J. and Lorima, J. P. : Sonochemistry theory, application and uses of ultrasound in chemistry, Ellis Horwood, Ltd. 1988.
- 7) Henglein, A. : *Ultrasonics*, **25**, 6, 1987
- 8) Stahelin, J. and Hoigme, J. : Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Tech.*, **16**(10), 676-681, 1982.
- 9) Hart, J. and Henglein, A. : Free radical and free atom reaction in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4342-4347, 1985.
- 10) 환경부 : 수질 공정 시험법, 동화기술, 1994.
- 11) APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, 18th Ed., 1992.
- 12) Supelco : Chromatography products and chemical standards, Supelco, 1991.