

## 연속식 다중 초음파 반응조에서 TCE의 초음파 분해

이민주 · 오재일\*

중앙대학교 건설환경공학과

(2009년 5월 26일 접수, 2009년 6월 16일 채택)

### Sonolysis of Trichloroethylene in a Continuous Flow Reactor with the Multi Ultrasound Irradiation

Minju Lee · Jeill Oh\*

Department of Civil & Environmental Engineering, Chung-Ang University

**ABSTRACT** : To test applicability for continuous flow treatment of ultrasound technology, sonolysis of TCE aqueous solution using 584 kHz multi irradiation reactor was performed under batch and continuous flow conditions. Under batch condition (3 and 4 sides irradiation, 600 W), first order degradation rate constant of TCE was higher under 4 sides than 3 sides irradiation conditions, while the generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and chloride was similar under both irradiation conditions. Under continuous flow condition with 4 sides irradiation, removal efficiencies of TCE in steady-state were decreased from 83 to 48% with increasing flow rate from 67 to 300 mL/min at 600 W, and were increased from 14 to 75% with increasing acoustic power from 100 to 600 W at 100 mL/min. Removal efficiency of TCE in groundwater was decreased 10% compared to in distilled water at 100 mL/min and 600 W.

**Key Words** : Sonolysis, Multi-irradiation, Ultrasound, Continuous Flow Reactor, Trichloroethylene

**요약** : 초음파 기술의 연속식 처리 적용성에 대한 연구를 수행하기 위해서 584 kHz 다중 조사 반응조를 제작하여 회분식과 연속식 조건에서 TCE 수용액의 초음파 분해 실험을 수행하였다. 600 W의 3면과 4면 조사 조건에서의 회분식 실험 결과, TCE의 1차 저감 속도 상수는 4면 조사 조건에서 더욱 큰 것으로 나타났으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Cl<sup>-</sup>의 발생은 두 조건 모두 비슷한 것으로 나타났다. 600 W 4면 다중 조사 조건에서 67~300 mL/min의 유량 범위에서 정상 상태에서의 TCE 제거율은 83에서 48%로 약 35% 감소하였다. 100 mL/min, 600 W의 4면 다중 초음파 조사 조건에서 100~600 W로 초음파 출력을 증가시킬 때 정상 상태에서 TCE의 제거율은 14에서 75%로 61% 증가하였다. 600 W의 4면 다중 조사 조건에서 100 mL/min의 유량으로 실제 TCE 오염지하수에 대한 초음파 분해를 수행한 결과 증류수에서의 제거율 75%에 비해 약 10% 정도 감소하여 약 65%로 나타났다.

**주제어** : 초음파 분해, 다중 조사, 초음파, 연속식 반응조, 트리클로로에틸렌

## 1. 서론

TCE(Trichloroethylene)는 염소계 화합물로서 주로 금속 부품 세정이나 드라이클리닝 용매로 널리 사용되고 있는 물질로 지하수 내 대표적 오염물질 중의 하나이다.<sup>1)</sup> 물보다 비중이 커 지층에 DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid) 층을 형성하여 장기간 잔존하여 환경 및 인체에 위협을 초래하는 오염원으로 작용할 수 있다. 휘발성이 강하고 소수성(hydrophobic) 물질로 물에 극소량만 용해되나 독성이 강하여 미국 환경청(U.S. EPA)에서는 인체 발암 가능성이 있는 물질인 Group B2로 분류하여 관리하고 있으며,<sup>2)</sup> 국내의 경우 지하수 수질기준에 특정 유해물질로서 생활용수 및 농·어업용수 이용시 0.03 ppm 이하로 규제하고 있다.

TCE와 같은 염소계 휘발성 오염물질에 대한 여러 처리

기술 중의 한 종류인 AOPs (Advanced Oxidation Processes)는 OH 라디칼을 이용하여 오염물질을 산화함으로써 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 Cl<sup>-</sup>로 무해화시키는 기술로 알려져 있으며, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/UV 등과 같은 광화학(photochemical)적 방법과 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, 초음파 기술 등과 같이 비광화학(non-photochemical)적 방법의 두 가지 그룹으로 나누어 분류하기도 한다.<sup>3)</sup> 이중 초음파를 이용하는 기술은 유일하게 음파를 수용액 내에 조사했을 때 발생하는 공동현상(cavitation)을 이용하여 OH 라디칼을 발생시키는 기술이다.

공동현상(cavitation)이란 초음파를 수용액에 조사시 음파의 희박주기(rarefaction part)에서 물분자의 결합이 끊어질 만큼 충분한 음압(negative pressure)이 조사될 때 기포가 발생하게 되며, 음파에 의해 성장하다가 최종적으로 압축주기(compression part)에서 붕괴하는 일련의 과정을 말한다.<sup>4)</sup> 기포의 붕괴는 매우 높은 압력과 온도 조건을 이끌어 내는데 국소적으로 5,000 K와 1,000 atm에 이르는 것으로 알

\* Corresponding author  
E-mail: ohjeill@cau.ac.kr  
Tel: 02-820-5339

Fax: 02-812-1834

려져 있다.<sup>5,6)</sup> 이와 같은 고온의 조건으로 인해 오염물질이 직접 열분해(pyrolysis)될 수 있으며, 물분자의 열분해로 인해 발생한 OH 라디칼에 의해 오염물질이 산화될 수 있다.

초음파 기술을 이용한 다양한 오염물질 처리에 대한 연구가 지난 수십 년 동안 매우 활발하게 수행되어 기초 연구는 상당부분 수행되었다.<sup>4,7)</sup> 그러나 실험실 규모의 회분식 연구가 대부분으로 초음파 기술을 실제 수처리 공정에 적용하기 위해서는 연속식 처리 등 처리용량을 증대시키기 위한 후속 연구가 요구되고 있으며, 연속식 공정에 대한 연구는 일부 연구자들에 의해서만 수행되어 왔다. Yim<sup>8)</sup>은 100 kHz, 140 W의 초음파 시스템을 이용하여 1.3 L의 반응조에서 TCE의 연속식 처리에 대한 연구를 수행하였다. 약 9.85 ppm의 TCE 수용액에 대해 0~30 mL/min의 유량조건에서 초음파 분해를 수행한 결과 30 mL/min 조건에서 TCE의 변환율은 약 70%로 나타난 것으로 보고하였다. Sun<sup>9)</sup>은 20 kHz, 1.3 kW의 초음파 시스템을 이용하여 3 L의 반응조에서 모두 10 ppb의 농도를 갖는 equilin, 17 $\alpha$ -dihydroequilin, 그리고 estrone 수용액에 대한 연속식 초음파 분해를 수행한 결과 35분의 체류시간 조건에서 17 $\alpha$ -dihydroequilin(90%) > estrone(86%) > equilin(64%)의 제거율을 나타낸 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 연속식 처리의 측면에서 초음파 기술의 적용성에 대한 연구를 수행하고자 하였으며, 기존 연구에서 사용된 반응조의 용량보다 비교적 큰 약 4 L의 584 kHz의 다중 초음파 반응조를 제작하여 회분식과 연속식 실험을 수행하였다. 회분식 실험을 통해 제작된 반응조의 기본 성능을 파악하였으며, 연속식 실험을 통해 유량과 출력 변화에 따른 TCE의 제거율 변화에 대해 연구하였다. 또한 실제 오염지하수 조건에서의 실험을 통해 TCE의 제거 효율의 변화에 대한 연구를 수행함으로써 초음파 기술의 오염 지하수의 현장 적용성을 평가하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 다중 조사 초음파 반응조 시스템

다중 초음파 조사 시스템은 다양한 다중 초음파 조사 조건 실험을 하나의 반응조로 수행할 수 있도록 진동부와 반응조 Frame이 분리 및 조립되는 형태로 설계·제작하였으며 전체 초음파 시스템의 개념도는 다음 Fig. 1에 나타내었다. 보다 자세한 세부사항은 앞서 수행한 선행 연구 [다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해: 대한환경공학회지 심사중]에 자세히 설명되어 있다. 반응조는 약 14 W × 14 H × 20 H(cm)로 약 4 L 정도의 용량으로 제작하였다. 초음파 진동판은 524 kHz의 고유주파수를 갖는 Ceramic 진동자(Fuji Ceramic, Japan)를 5 mm의 Stainless steel plate에 부착하여 제작하였으며, 실제 수용액내에 조사되는 동작 주파수는 584 kHz로 측정되었다. 각각의 진동판에는 진동자를 두 개 부착하였으며, 총 8개의 진동자로 4개의 진동판을 제작하였다. 초음파 진동부에 출

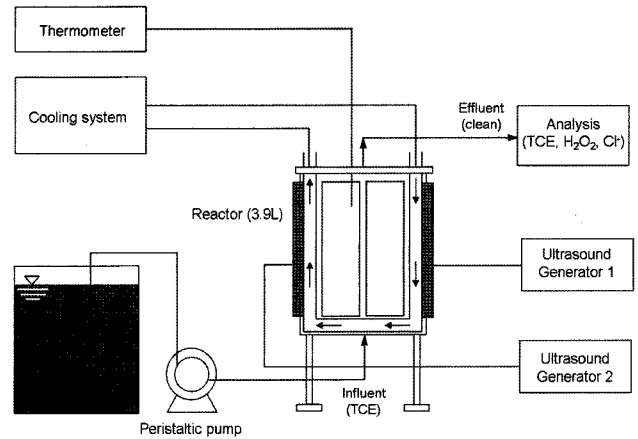


Fig. 1. The schematic diagram of the experimental set-up.

력을 전달시키는 발진부는 최대출력 600 W의 Generator (Ultech, Korea) 2대를 사용하였으며, 각 발진부마다 2개의 진동부를 연결하였다. 수용액의 급격한 온도 상승을 방지하기 위해 열전도율이 높은 구리 재질의 U자 형태의 Cooling tube를 2개 제작하여 초음파의 진행을 방해하지 않는 각 면의 모서리 부분에 투입하여 항온조(Daihan WCR-R12, South Korea)로부터 설정된 온도의 냉각수를 흘려주었다. 이 때 반응조 내부의 수용액 온도는 Thermometer (Gilwoo GT-309, Korea)를 이용하여 확인하였다.

회분식 실험시 제작된 반응조에 10 ppm의 TCE 수용액을 반응조에 3.9 L를 채우고 Cooling tube와 일체형으로 제작된 상부 Cover를 덮고 너트를 체결하여 밀폐상태가 되도록 하였다. 정해진 시간 간격을 두고 반응조 상판의 샘플링 포트를 통해 syringe를 이용하여 약 5 mL의 샘플을 취하여 분석하였다.

연속식 실험시 HDPE 재질의 25 L bottle에 TCE 10 ppm 수용액을 약 20 L 채우고 Peristaltic 펌프(Cole-Parmer & Masterflex tube)를 이용하여 반응조 하단으로 TCE 수용액을 유입시켰으며 반응조가 가득 찬 후에 반응조 상단의 port를 통해 유출되도록 하였다. 유출수 내의 TCE 농도가 Tank의 농도와 같아지면 펌프의 유량과 초음파 출력을 실험 조건에 맞게 세팅한 후에 초음파를 조사하였다. 연속적으로 유입되는 TCE 수용액은 설정된 유량 조건에 따라 일정한 체류시간 동안 반응조 내에 머무르면서 초음파 분해되어 유출되게 되는데, 연속식 반응조의 TCE 제거능을 정확하게 평가하기 위해 제거율이 정상상태에 충분히 도달할 수 있도록 최소 3 HRT (Hydraulic residence time) 이상이 되도록 운전하였다.

### 2.2. 실험방법

실험은 회분식과 연속식 실험으로 나뉘어 수행되었다. 회분식 실험 시 초기 온도를 10°C로 조절하고 진동부를 3면(각 면당 200 W)과 4면(각 면당 150 W)으로 총 600 W의 초음파 출력을 조사할 수 있도록 세팅한 후 실험을 수행하였다. 모든 연속식 실험은 4면 초음파 조사 조건과

**Table 1.** Sample characteristics of groundwater used in this study

Parameter	Measured results
TCE (mg/L)	1.17
pH	6.3
ORP (mV)	278
EC (ms/cm)	0.491
Dissolved oxygen (mg/L)	3
Iron (mg/L)	N.D.
Calcium (mg/L)	61.60
Magnesium (mg/L)	10.79
Sulfate (mg/L)	12.484
Bicarbonate (mg/L)	42.0
Chloride (mg/L)	153.40
Nitrate (mg/L)	14.975

N.D. = Not Detected

10℃의 수용액 온도 조건에서 수행되었으며, 100 mL/min의 유량 조건에서 100, 200, 400, 그리고 600 W의 초음파 출력 변화, 600 W의 초음파 출력 조건에서 67, 100, 150, 200, 그리고 300 mL/min의 유량 변화, 그리고 600 W, 100 mL/min 조건에서 실제 TCE 오염 지하수에서의 TCE 저감에 대한 연구를 수행하였다. 이때 사용된 TCE 오염지하수는 강원도 원주의 A 공단 내 TCE 오염 지하수를 채수하였으며, TCE 농도와 기본 수질항목에 대한 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 분석방법

TCE의 정량 분석은 전자 포획 검출기(Electron capture detector, ECD)가 장착된 영린 Gas Chromatography (Younglin Acme 6000, Korea)를 사용하였으며, DB-5 칼럼을 장착하고 운반 가스로 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하였으며 유량을 1.2 mL/min으로 설정하였다. 주입구 온도는 280℃, 오븐 온도는 35℃로 등은 조건으로 설정하였으며, 검출기는 320℃를 유지하였다. 보충기체로 질소 35 mL/min로 조절하여 사용했다. 수용액 내의 TCE는 액액 추출법(Liquid-liquid extraction, LLE)을 이용하여 수용액에서 hexane으로 추출한 후에 Gas chromatography에 주입하여 분석하였다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 정량은 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 분석법을 통해 실시하였으며,<sup>10)</sup> 시료 용액과 A용액 B용액을 2:1:1의 부피비로 혼합, 발색시킨 후 UV spectrophotometer (Sinco S-3100, Korea)를 이용하여 λ<sub>max</sub> = 351 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다. 여기서 A용액은 KI 33 g, NaOH 1 g, 그리고 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O 1 g을 500 mL 증류수에 용해시켜 조제하였으며, molybdate를 완전히 용해시키기 위해 수용액을 10분 이상 교반시켜 주었다. A용액은 I-의 산화를 막기 위해 은박지로 감싼 후에 빛을 차단하여 보관하였다. B용액은 버퍼 용액으로 500 mL 증류수에 KHP (potassium hydrogen phthalate) 10 g을 용해시켜 제조하였다. 염소 이온(Cl<sup>-</sup>)은 Ion

Chromatography (Dionex DX-80, USA)를 이용하여 측정하였다. 모든 실험 결과는 2회 실험 결과의 평균값으로 정리하였다.

지하수 샘플에 대한 수질 분석시 염소 이온(Cl<sup>-</sup>), 질산 이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 그리고 황산 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 Ion chromatography (Methrom Advanced Compact IC 861, Switzerland)를, Fe, Ca, Mg는 ICP(Jobin Yvon Ultima 2, France)를 이용하여 측정하였다. 중탄산염과 탄산염은 P-알칼리도, M-알칼리도 분석방법으로 분석하였다.

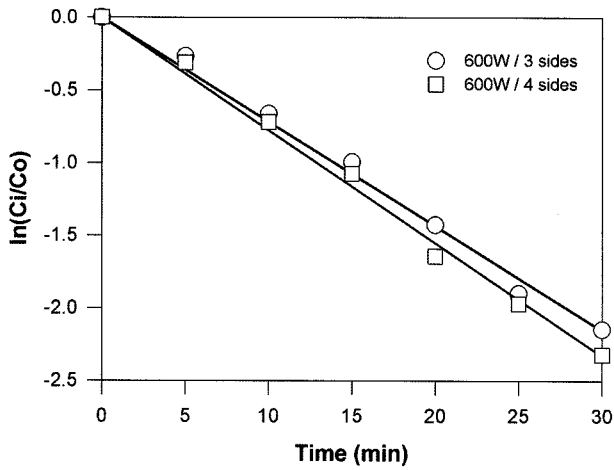
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 회분식 다중 초음파 조사 조건에서 TCE의 분해

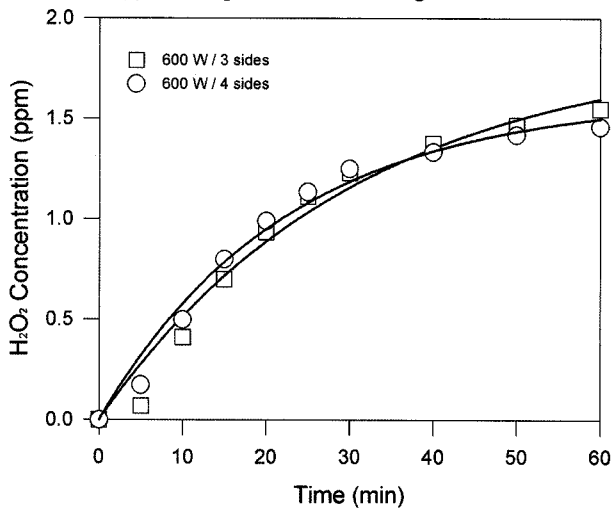
600 W의 3, 4면 초음파 분배 조건에서의 TCE 저감 반응은 1차 반응을 따랐으며, 다음 Fig. 2(a)에 실험 결과를 나타내었다. TCE가 90% 정도 분해되었을 때의 시점에서 식  $\ln(TCE_t/TCE_i) = -kt$ 에 의해 계산된 TCE의 1차 저감 속도 상수 값은 3면과 4면 조건에서 각각 0.0716 그리고 0.0777 min<sup>-1</sup>로 동일한 초음파 출력이 조사되었음에도 불구하고 TCE 제거 속도가 3면 조건에 비해 4면 조건에서 약 8% 정도 더 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 수용액의 온도 상승과 조사면 증가로 인한 공동현상 발생의 증가 때문인 것으로 판단된다.

600 W의 높은 초음파 출력이 반응조 내에 조사됨에 따라 제작된 반응조의 냉각 능력을 초과하여 수용액 온도 상승이 발생하게 되었으며, 10℃의 초기 수용액 온도에서 60분 초음파 조사 후 3면 조건에서 19℃, 4면 조건에서 23℃까지 상승하여 동일한 초음파 출력 조건에도 불구하고 서로 다른 결과를 나타내었다. 수용액의 온도 상승은 주로 진동부의 발열에 의한 것으로 같은 에너지가 조사되더라도 진동부의 숫자가 많을수록 수용액으로의 열에너지 전달이 더욱 효율적으로 일어날 수 있는 것으로 판단된다. 수용액의 온도가 높아지면 수용액의 증기압이 상승하게 되어 보다 낮은 초음파의 음압 조건에서 공동현상이 발생할 수 있게 되어 공동현상이 더욱 쉽게 발생할 수 있으며, 반면 공동의 붕괴시 최대 온도와 압력은 낮아져 공동현상의 강도는 약화된다.<sup>11)</sup> 이와 같이 두 가지 상반되는 현상이 동시에 발생하기 때문에 실험 조건에 따라 공동현상으로 인한 초음파 효과가 증대되거나 감소될 수 있을 것으로 판단된다.

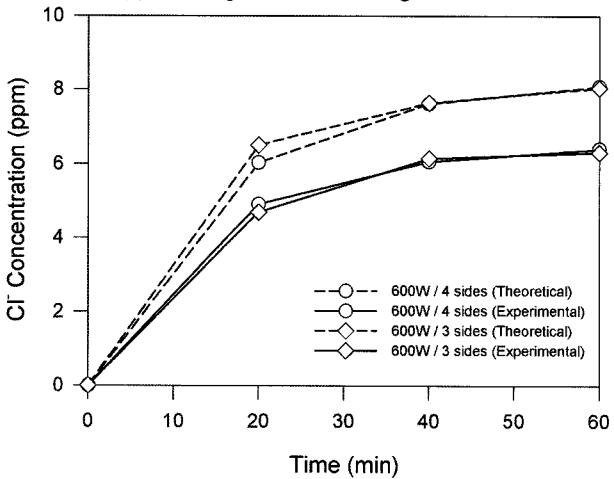
Jiang 등<sup>12)</sup>은 500 kHz 조건에서 4-chlorophenol의 초음파 분해시 수용액의 온도 조건에 대한 연구 수행 결과 10~40℃ 범위에서는 온도가 상승할수록 저감이 증대되었으며, 40~60℃에서는 온도 상승에 따라 저감이 다시 저해되는 것으로 보고하였다. 본 연구에서 수행한 동일한 초음파 시스템에서 앞서 수행한 [다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해] 연구에서 수용액 온도에 따른 실험 결과 10~30℃ 범위에서는 온도가 높을수록 저감이 증대되는 것으로 나타났다. 전술한 것과 같이 본 연구의 수용



(a) A comparison of TCE degradation



(b) A comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation



(c) A comparison between measured and theoretically calculated chloride concentration

**Fig. 2.** Sonolytic degradation of TCE 10 ppm aqueous solution in batch reactor with 3 and 4 sides irradiation. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 600 W; Initial aqueous temperature = 10 °C.

액 변화 범위는 10~19°C(3면), 23°C(4면)으로 수용액의

온도 상승 차이로 인해 TCE의 저감 향상이 4면 조건에서 보다 높게 나타난 것으로 여겨진다. 그러나 Destailats 등,<sup>13)</sup> Jiang 등,<sup>12)</sup> Lim 등,<sup>14)</sup> Manousaki 등,<sup>15)</sup> 그리고 Sivakumar 등<sup>16)</sup>과 같은 연구자들의 선행 연구 결과 수용액 온도 조건에 따른 실험 결과는 초음파 주파수 범위에 따라 다시 영향을 받는 것으로 나타났으며, 이에 대한 내용은 앞서 투고한 [다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해] 연구에 자세히 고찰하였다. 또한 4면 초음파 조사 조건에서는 각 면당 150 W의 출력이 조사되어 3면의 각 면당 200 W의 초음파 출력 조건보다 낮은 단위면적당 출력(W/cm<sup>2</sup>) 조건이 형성됨으로써 상대적으로 낮은 강도의 공동현상이 발생할 것이다. 그러나 조사면이 증가함에 따라 더욱 많은 공동현상의 발생 조건이 형성될 것으로 예상되며, 이때 형성된 공동현상의 조건이 오염물질을 파괴시킬 수 있을 만큼의 충분한 강도를 지니고 있다면 저감 효율 증대에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

물분자는 공동현상에 의해 열분해 되어 다음 식 (1)과 같이 OH 라디칼과 H 라디칼을 발생시킨다. 형성된 OH 라디칼과 H 라디칼의 약 80%는 기포 내에서 다시 물분자로 재결합되는 것으로 알려져 있으며(식 (2))<sup>17)</sup> 다음 반응 식 (3)에 의해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 발생되게 된다.

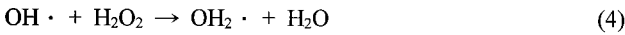


이와 같은 이유로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생량 측정은 OH 라디칼의 간접적 정량법으로 사용될 수 있다. 실험 결과 Fig. 2(b)에 나타낸 것과 같이 포물선의 형태로 시간이 지남에 따라 기울기가 작아지는 경향을 보였으며, 3면과 4면의 두 조건에서의 발생량은 비슷한 것으로 나타났다.

앞서 투고한 [다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해] 연구에서 수행된 모든 실험에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 발생은 0차 반응으로 시간에 대해 선형적으로 증가되는 것으로 나타났으며, Perrier 등,<sup>18,19)</sup> Hua and Hoffman,<sup>20)</sup> 그리고 Beckett and Hua<sup>21)</sup>의 선행 연구결과에서도 각각 주파수, 초음파 발생 타입(probe 또는 disc) 등 실험 조건이 각기 다름에도 불구하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생은 선형적인 것으로 나타났다.

Kang 등<sup>22)</sup>은 205, 358, 618, 그리고 1,078 kHz 각기 다른 초음파 주파수 조건에서 100, 240 W/L로 초음파 출력을 달리하였을 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생량을 측정하였다. 100 W/L 조건에서는 모든 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생이 선형적으로 나타났으나, 240 W/L 조건에서는 가장 높은 값을 보인 358 kHz의 조건에서만 비선형적으로 발생한 것으로 보고하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 다른 OH 라디칼 스캐빈저(scavenger)가 없을 경우 다음과 같은 식 (4)를 통해 OH 라디칼을 포획할 수

있다.



Kang 등<sup>22)</sup>은 용액 내에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 축적될수록 위의 반응이 현저해질 수 있다고 보고하였다. 이와 같은 이유로 초음파 조사 시간에 따른 과산화수소 발생률, 즉 d[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/dt가 작아지게 될 수 있을 것으로 판단된다. Nam 등<sup>23)</sup> 또한 probe 형 20 kHz 초음파 장치를 이용하여 실험을 수행한 결과, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생 패턴이 Kang 등<sup>22)</sup>의 실험 결과와 유사한 포물선 형태로 나타난 것으로 보고하였다. 이와 같은 결과에 대한 설명으로 앞서 Kang 등<sup>22)</sup>에 의해 설명된 식 (4)를 통해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 OH 라디칼을 포획할 수 있는 것과 함께 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 기포 껍질(shell), 즉 기포와 액체의 경계면에서 열분해 될 수 있기 때문인 것으로 판단하였다. 앞서 투고한 연구 논문에서의 모든 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 발생 data와 본 연구의 600 W 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 발생을 비교하였을 때 본 연구의 600 W 조건에서 초기 기울기 값이 가장 높았으며, 이를 통해서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 축적이 일정 수준이 이상이 됨으로써 위의 식 (4)와 기포의 경계면에서의 열분해로 인해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생이 포물선의 형태를 보이게 되는 것으로 판단된다.

한편 Fig. 2(c)는 3면과 4면 초음파 조사 조건에서 실제로 측정된 Chloride의 농도와 분해된 TCE가 모두 Chloride로 무해화(Mineralization) 된 것으로 가정해 이론적으로 계산된 값을 비교하여 나타내었다. 3면과 4면 두 조건 모두 60분의 초음파 조사 후 이론적 Chloride 농도에 대한 측정값의 비율은 각각 약 79, 78%로 거의 같은 것으로 나타났다.

### 3.2. 연속식 다중 초음파 조사 조건에서 TCE의 분해

#### 3.2.1. 유량 변화에 따른 TCE의 초음파 분해

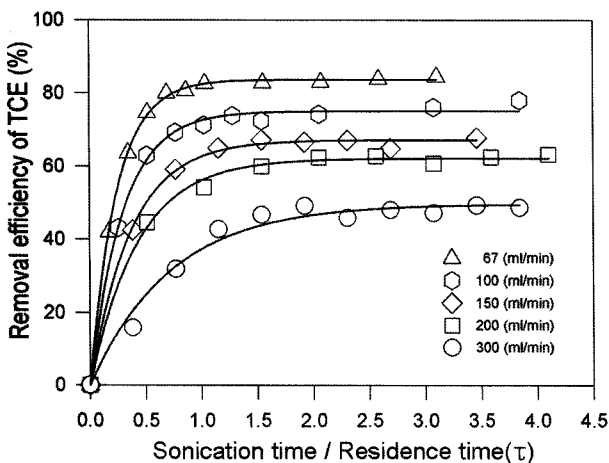


Fig. 3. Effect of flow rate on removal efficiency of TCE in continuous flow reactor with 4 sides irradiation. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 600 W; Initial aqueous temperature = 10 °C.

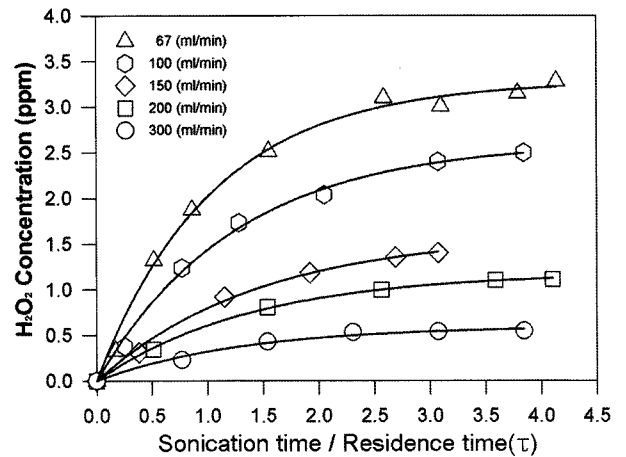


Fig. 4. Effect of flow rate on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation in continuous flow reactor with 4 sides irradiation. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 600 W; Initial aqueous temperature = 10 °C.

67, 100, 150, 200 그리고 300 mL/min로 유량을 변화시키면서 600 W의 4면 조사조건에서 10 ppm의 TCE 수용액에 대한 초음파 분해 실험을 수행하였다. 최소 3 HRT 이상 운전하여 정상상태에 도달할 수 있도록 하였으며, TCE 분해 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

67, 100, 150 그리고 200 mL/min의 유량 조건에서 1 HRT가 지남에 따라 각각 83, 75, 66 그리고 62%의 일정한 제거 효율을 나타내는 정상상태에 도달하였으며, 300 mL/min의 경우 2 HRT가 지나서 48%로 일정해지는 것으로 나타났다. 한편 Fig. 4에 나타난 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생량을 살펴보면 TCE의 제거율과는 다르게 4 HRT까지 정상상태에 도달하지 않는 것으로 나타났다. 정상상태에 도달하기 위해서는 더욱 많은 시간이 요구 되는 것으로 판단된다.

유량에 따른 TCE의 제거 효율을 이론적으로 예측하고 실제 실험 data와 비교하기 위해서 본 연구의 연속식 실험 반응조를 CSTR로 가정하고 물질 수지식을 세우면 다음 식 (5)와 같다.

$$V \frac{dC}{dt} = QC_0 - QC + Vr_c \quad (5)$$

여기서 V는 반응조의 부피(m<sup>3</sup>), C는 반응조 내의 유출수 내 오염물질의 농도(ppm), C<sub>0</sub>는 유입수 내 오염물질의 농도(ppm), Q는 유량(ml/min), r<sub>c</sub>는 오염물질의 반응속도(ppm/min)이다. 앞서 수행한 회분식 실험 결과 TCE의 저감은 1차 반응이기 때문에 위의 식 (5) 세 번째 항의 r<sub>c</sub>에 -kC를 대입, 정상상태(steady-state)로 가정하여 dC/dt에 0을 대입하고 유입수 농도에 대한 유출수 또는 반응조 내의 농도의 비(C/C<sub>0</sub>)로 정리하면 다음 식 (6)과 같다.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+kt} \quad (6)$$

여기서  $\tau$ 는  $V/Q$ 로 수리학적 체류시간(min)을 나타낸다. 위의 식 (6)에 앞서 600 W의 4면 초음파 조사 조건에서 회분식 실험을 통해 얻은 TCE의 1차 저감 속도 상수 값  $0.0777 \text{ min}^{-1}$ 을  $k$ 에 대입하고 체류시간에 따른  $C/C_0$ 를 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 이론적 계산에 따르면 TCE의 90% 저감에 도달하기 위해서는 체류시간이 약 115분 정도가 되어야 하는 것으로 나타났다.

실제 실험 data의 체류시간에 대한 정상상태에서의  $C/C_0$ 를 Fig. 5에 함께 비교한 결과 67~300 mL/min의 범위에서는 이론적 계산과 실험 결과가 매우 유사한 것으로 나타났다. 초음파를 이용한 오염물질의 처리는 일반 화학반응과는 달리 음파를 이용하기 때문에 유체의 흐름이 존재할 경우 음파에 노출된 매질이 이동을 하게 되어 공동현상에 의한 초음파 효과를 낼 수 있을 만큼의 충분한 시간 동안 음파가 조사되지 못할 수 있다. 이와 같은 이유로 회분식 실험 결과를 통해 도출된 CSTR의 모델이 잘 맞지 않을 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 회분식 반응조로부터 얻은 1차 속도 상수값을 통해 계산된 모델과 실제 본 연구에서 수행된 실험의 비교 결과, 본 연구의 유량 범위에서는 일반적 CSTR 해석의 적용이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 추가 연구를 통해 더욱 큰 유량 범위에서도 적용되는지를 확인해야 할 것으로 판단된다.

3.2.2. 초음파 출력 변화에 따른 TCE의 초음파 분해

유량을 100 mL/min로 고정된 상태에서 4면 초음파 조사시, 전체 초음파 출력을 100, 200, 400, 그리고 600 W로 변화시키기에 따른 TCE의 제거율에 대한 연구를 수행하였다. 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 100, 200, 400 그리고 600 W의 조건에서 정상상태에 도달했을 때 TCE의 제거율은 각각 14, 40, 63 그리고 75%로 나타났다. 한편 Fig. 7에 나타낸  $\text{H}_2\text{O}_2$  발생량을 살펴보면, 앞서 유량 변화 실험

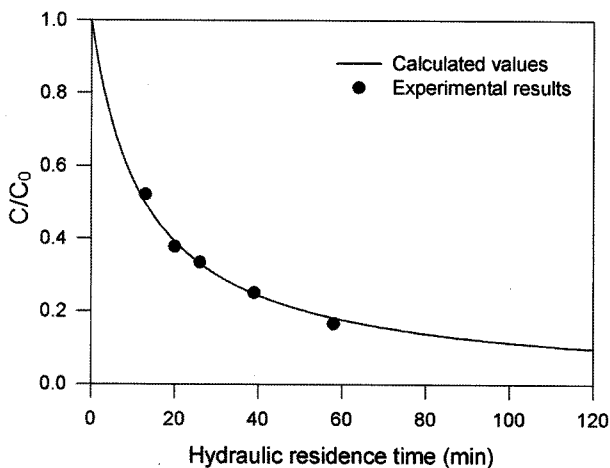


Fig. 5. A comparison between calculated values and experimental results of  $C/C_0$  for hydraulic residence time (HRT). Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 600 W; Initial aqueous temperature = 10°C.

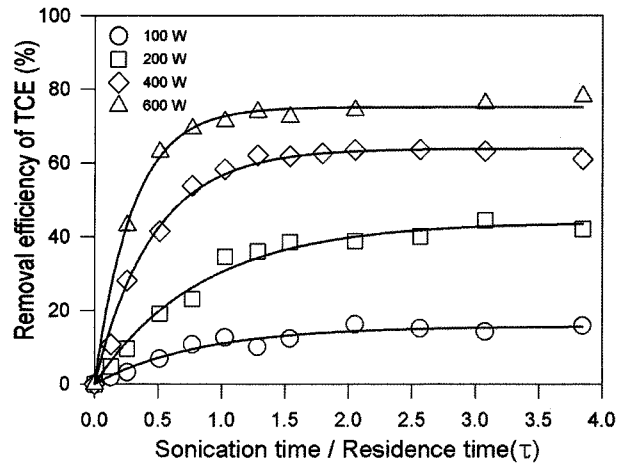


Fig. 6. Effect of total acoustic power on removal efficiency of TCE in continuous flow reactor with 4 sides irradiation. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Flow rate = 100 mL/min; Initial aqueous temperature = 10°C.

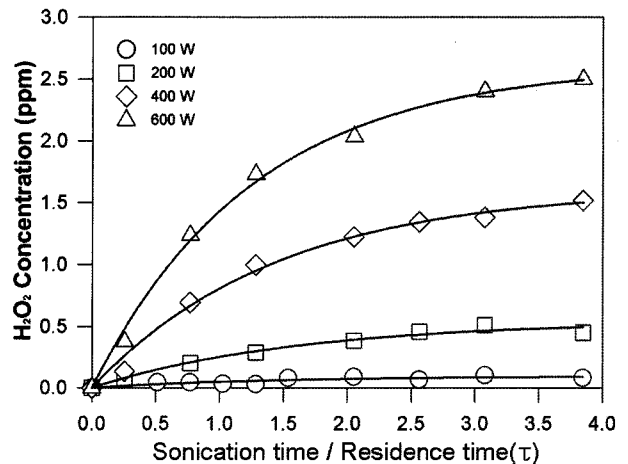


Fig. 7. Effect of total acoustic power on  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation in continuous flow reactor with 4 sides irradiation. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Flow rate = 100 mL/min; Initial aqueous temperature = 10°C.

결과와 마찬가지로 약 4 HRT까지 운전하여도 정상상태에 도달하지 않는 것으로 나타났다.

앞서 정리된 식(6)에 100, 200, 400 그리고 600 W의 각 출력 조건에서의  $C$ ,  $C_0$ , 그리고  $\tau$ 를 입력하여 회분식 반응조에서의 TCE의 1차 저감 속도 상수 값( $k$ )을 계산하였으며, 그 값은 각각 0.0044, 0.0176, 0.0432 그리고 0.0766  $\text{min}^{-1}$ 로 나타났다. 앞서 4면의 600 W 초음파 조사 조건에서 회분식 실험을 통해 얻은 TCE의 1차 저감 속도 상수 값은 0.0776  $\text{min}^{-1}$ 로 계산된 0.0766  $\text{min}^{-1}$ 값과 매우 유사하게 나타났다.

3.2.3. 현장 지하수 조건에서의 TCE의 초음파 분해

100 mL/min, 600 W의 4면 조사 조건에서 현장 지하수

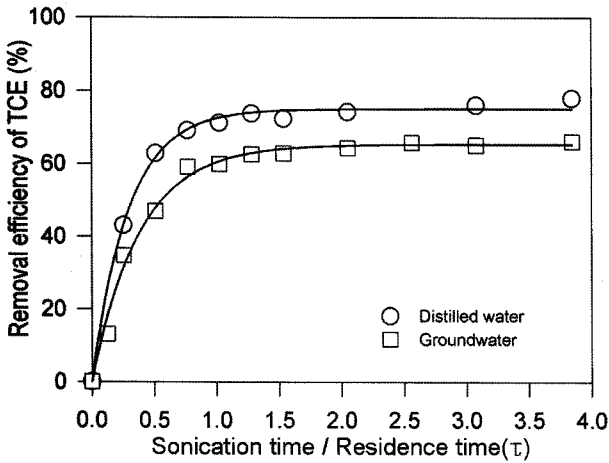


Fig. 8. A comparison of TCE removal efficiency between in distilled water and in groundwater. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 600 W; Flow rate = 100 mL/min.

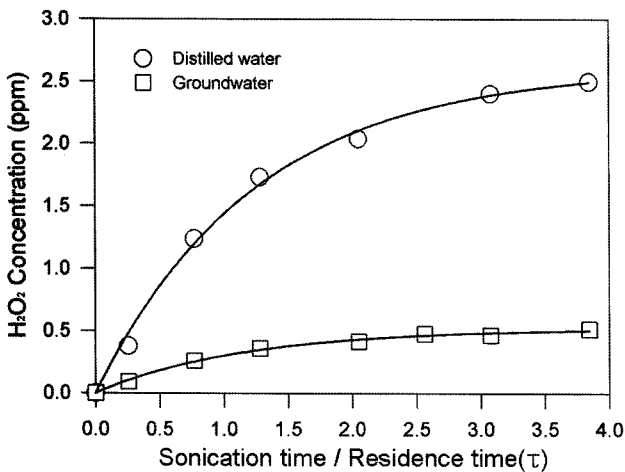


Fig. 9. A comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation between in distilled water and in groundwater. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 600 W; Flow rate = 100 mL/min.

에서 TCE 수용액에 대한 초음파 분해 실험 결과는 동일한 실험 조건에서 앞서 수행된 증류수 조건에서의 TCE 저감 실험 결과와 비교하여 Fig. 8에 나타내었으며, 실험 결과 정상상태에 도달했을 때 순수 증류수 조건에서의 제거율 75%에서 현장 지하수 조건에서는 65%로 약 10% 감소한 것으로 나타났다. Fig. 9에 순수 증류수와 현장 지하수 조건 실험에서 발생한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 비교하였는데, 현장지하수 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다.

TCE는 휘발성 물질로 주로 기포 내부에서 열분해 되는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 그러나 Dewulf 등<sup>25)</sup>은 TCE와 CB (Chlorobenzene)의 초기 농도가 낮아질수록 OH 라디칼에 의한 반응의 비율이 높아져 낮은 초기 농도 조건에서는 열분해와 OH 라디칼에 의한 저감이 동시에 일어나게 되는 것으로 보고하였다. Dewulf 등<sup>25)</sup>의 연구 결과에 따르면

본 연구의 초기 농도인 10 ppm 조건은 전체 저감 반응 중에 OH 라디칼 반응이 일부 존재할 수 있는 것으로 판단된다. 증류수 조건에 비해 지하수 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생량이 감소한 사실로부터 OH 라디칼 반응의 저해로 인해 TCE 제거율이 감소한 것으로 여겨지며, 지하수 내에 흔히 존재하는 Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 무기성 음이온들은 OH 라디칼과 빠르게 반응하기 때문에<sup>26)</sup> 이와 같은 이온 성분들에 의해 저감이 되었을 것으로 판단된다. 그러나 오염물질의 초음파 분해시 다양한 이온 성분의 영향에 대한 체계적인 연구는 아직 수행되지 않았으며, 특정 오염물질들에 대한 일부 이온 성분의 영향에 대한 몇몇 연구들이 수행된 바가 있다.

Hung 등<sup>27)</sup>은 MTBE를 초음파 분해시 1~2 mM (61~122 ppm) 농도 범위의 Bicarbonate의 영향에 대해 연구하였는데 위의 농도 범위에서 MTBE의 저감에 대한 영향은 거의 없는 것으로 보고하였으며, 이를 통해서 MTBE의 저감은 주로 기포 내부와 기포 경계면에서 발생하는 것으로 판단하였다. 한편 Beckett and Hua<sup>28)</sup>은 205, 358, 618 그리고 1,071 kHz의 조건에서 비휘발성 물질인 1,4-dioxane 초음파 분해시 50 mM (3,050 ppm)의 매우 높은 농도 조건에서 bicarbonate의 영향에 대해 연구를 수행한 결과, 모든 초음파 주파수 조건에서 1,4-dioxane의 저감이 어느 정도 저해된 것으로 보고하였다. 이와 같은 결과는 bicarbonate가 기포의 경계면과 bulk solution에서 free radical 종들과 1,4-dioxane과의 반응과 경쟁을 하기 때문이며, 또한 bicarbonate가 기포 내부에서 OH 라디칼의 생성을 방해하기 때문일 것으로 판단하였다. 또한 강준원 등<sup>29)</sup>은 본 연구의 Target 물질인 TCE의 초음파 분해시 1~10 mM (61~610 ppm)의 bicarbonate의 영향에 대한 연구를 수행하였는데, 10 mM의 높은 농도 조건에서만 약간의 저감의 저해가 발생된 것으로 보고하였다. 본 연구에서 사용된 지하수의 bicarbonate 농도는 42 ppm 검출되어 앞서 고찰한 선행연구들의 조건에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. 이를 통해서 본 연구에서 TCE의 저감과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생에 대한 bicarbonate의 영향은 없는 것으로 판단된다.

Chloride는 OH 라디칼을 이용하는 AOP 공정에서 다음과 반응식 (7)을 통해 OH 라디칼을 제거함으로써 오염물질의 분해 반응을 방해할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>26)</sup>



Chloride 또한 음이온 성분으로 bulk solution에 존재할 것으로 여겨져 기포 내부에서 주로 열분해 되는 TCE의 저감에 큰 영향을 미칠 것으로 보이지는 않는다. 다만 본 연구에서 사용한 지하수 샘플의 chloride 농도는 153.4 ppm로 비교적 높은 농도로 검출되었기 때문에 일부 chloride 성분이 기포 내부로 도달함으로써 OH 라디칼 반응을 저해할 수 있을 것으로 여겨지며, chloride 뿐만 아니라 sulfate, nitrate 등의 일반 지표수에 흔히 존재하는 OH 라디칼 sca-

venger의 역할을 하는 무기성 음이온들에 대한 체계적인 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

584 kHz 다중 초음파 조사 반응조를 이용하여 10 ppm의 TCE 수용액의 초음파 분해시 회분식 조건에서 3면과 4면 다중 조사 조건의 영향, 연속식 4면 다중 조사 조건에서 유량 및 초음파 출력의 변화, 그리고 현장 지하수에서의 초음파 기술의 적용성에 대한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 600 W의 초음파 출력을 3면과 4면으로 분배하여 회분식 조건에서 TCE 수용액의 초음파 분해를 수행한 결과, 1차 저감속도 상수는 각각 0.0716, 0.0777  $\text{min}^{-1}$ 로 4면 조사 조건에서 보다 좋은 저감 효율을 나타냈다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 포물선의 형태로 시간이 지남에 따라 기울기가 작아지는 경향을 보였으며, 두 조건에서의 발생량은 거의 동일하였다. 60분의 초음파 조사 후 이론적으로 계산된 chloride 발생량에 대한 측정치의 비율 또한 3면과 4면에서 각각 79, 78%로 거의 같은 것으로 나타났다.

2) 600 W의 4면 초음파 다중 조사 조건에서 유량을 67에서 300 mL/min로 증가시킬 때, 정상 상태에서의 제거율은 83에서 48%로 약 35% 감소한 것으로 나타났다.

3) 100 mL/min의 4면 다중 초음파 조사 조건에서 초음파 출력을 100에서 600 W로 변화시킬 때 정상 상태에서 TCE의 제거율은 14에서 75%로 61% 증가하였다.

4) 실제 TCE 오염지하수를 이용하여 600 W의 4면 다중 초음파 조사 조건에서 100 mL/min의 유량으로 초음파 분해를 수행한 결과, 정상상태에서의 제거율은 약 65%로 앞서 수행한 증류수에서의 제거율 75%에 비해 약 10% 정도 감소한 것으로 나타났다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다.

#### 참고문헌

1. Watts, R. J., Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors, Wiley, New York, NY, 304(1998).
2. U.S. Environmental Protection Agency, Technical Background Document to Support 308 Rulemaking Pursuant to the Clean Air Act Section 112 (g). Ranking of Pollutants with 309 Respect to Hazard to Human Health, EPAB450/3-92-010, Emissions Standards Division, 310 Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC(1994).
3. Munter, R., “Advanced oxidation processes - Current status and prospects,” *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50**, 59~80(2001).
4. Adewuyi, Y. G., “Sonochemistry: environmental science and engineering applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681~4715(2001).
5. Flint, E. B., Suslick, K. S., “The temperature of cavitation,” *Science*, **253**, 1397(1991).
6. Suslick, K. S., “Sonochemistry,” *Science*, **247**, 1439~1445(1990).
7. Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., “Sonochemistry: science and engineering,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1215~1249(1999).
8. Yim, B., Okuno, H., Nagata, Y., Maeda, Y., “Sonochemical degradation of chlorinated hydrocarbons using a batch and continuous flow system,” *J. Hazard. Mater.*, **81**, 253~263(2001).
9. Suri, R. P. S., Nayak, M., Devaiah, U., Helmig, E., “Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration,” *J. Hazard. Mater.*, **146**, 472~478(2007).
10. Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffman, M. R., “Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand,” *Environ. Sci. Tech.*, **22**, 798~806(1988).
11. Mason, T. J., Lorimer, J. P., Applied sonochemistry, Wiley-VCH Weinheim(2002).
12. Jiang, Y., Petrier, C., Waite, T. D., “Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions,” *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 317~323(2002).
13. Destailats, H., Li, T. W. A., Hoffman, M. R., “Applications of ultrasound in NAPL remediation: sonochemical degradation of TCE in aqueous surfactant solutions,” *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3019~3024(2001).
14. Lim, M. H., Kim, S. H., Kim, Y. U., Khim, J., “Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution,” *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 93~98(2007).
15. Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., “Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation,” *Water Res.*, **38**, 3751~3759(2004).
16. Sivakumar, M., Tataka, P. A., Pandit, A. B., “Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system,” *Chem. Eng. J.*, **85**, 327~338(2002).
17. Fischer, C. H., Hart, E. J., Henglein, A., “H/D isotope exchange in the  $\text{D}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system under the influence of



- ultrasound," *J. Phys. Chem.*, **90**, 222~224(1986).
18. Petrier, C., Lamy, M. F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., Gondrexon, N., "Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz," *J. Phys. Chem.*, **98**, 10514~10520(1994).
  19. Petrier, C., Francony, A., "Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation," *Ultrason. Sonochem.*, **4**, 295~300(1997).
  20. Hua, I., Hoffmann, M. R., "Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2237~2243(1997).
  21. Beckett, M. A., Hua, I., "Enhanced sonochemical decomposition of 1, 4-dioxane by ferrous iron," *Water Res.*, **37**, 2372~2376(2003).
  22. Kang, J. W., Hung, H. M., Lin, A., Hoffmann, M. R., "Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, frequency, and power density," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3199~3205(1999).
  23. Nam, S. N., Han, S. K., Kang, J. W., Choi, H., "Kinetics and mechanisms of the sonolytic destruction of non-volatile organic compounds: investigation of the sonochemical reaction zone using several OH monitoring techniques," *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 139~147(2003).
  24. Drijvers, D., De Baets, R., De Visscher, A., Van Langenhove, H., "Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates," *Ultrason. Sonochem.*, **3**, 83~90(1996).
  25. Dewulf, J., Van Langenhove, H., De Visscher, A., Sabbe, S., "Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: kinetics and modelling," *Ultrason. Sonochem.*, **8**, 143~150(2001).
  26. Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Yang, S., Chen, Y., "UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions," *J. Photochem. Photobiol. A*, **165**, 201~207(2004).
  27. Hung, H. M., Kang, J. W., Hoffman, M. R., "The sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether present in contaminated groundwater," *Water Environ. Res.*, **74**(2002).
  28. Beckett, M. A., Hua, I., "Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry," *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3796~3802(2001).
  29. 강준원, 이경혁, 고창일, "초음파 조사에 의한 수증 휘발성 유기물질 제거특성," *대한환경공학회지*, **19**(11), 1389~1396(1997).