

수중에 존재하는 TCE의 분해를 위한 초음파의 적용에 관한 연구

김승현 · 임명희 · 김지형*
고려대 대학원 환경시스템 공학과, *토목환경공학과

e-mail: hyeong@korea.ac.kr

요 약 문

The preliminary data from the application of the ultrasound to the degradation of TCE were shown. The first order degradation coefficients were are 0.0134 s^{-1} and 0.0151 s^{-1} with saturating gas of air and argon, respectively. The pH of the solution went down to 3 and stabilized in each case.

key word : TCE, Ultrasound, Cavitation, Sonolysis

1.서론

초음파는 난분해성 오염물질을 처리하기 위한 고도산화처리(AOP; Advanced Oxidation Process) 공정의 부분으로 많이 채택되고^{1), 13)} 있는데, 주로 수산화라디칼($\bullet\text{OH}$)의 산화력이 이용된다. 즉, 초음파를 수용액에 가하면, 높은 내부압력과 온도를 가진 공동(cavitation)이 생성과 파괴가 반복되게 되는데, 공동의 파괴 때 외부로 전달되는 높은 압력과 온도로 인해강력한 산화력을 가진 수산화라디칼이 생겨나게 되는 것이다. 수산화라디칼은 매우 불안정하여 다른 물질을 산화시키면서 안정한 수산화이온(OH^-)으로 바뀌게 된다. 다음 Fig. 1은 초음파를 가했을 때 생기는 공동의 안팎에서 일어나는 반응들을 보여주고 있다.

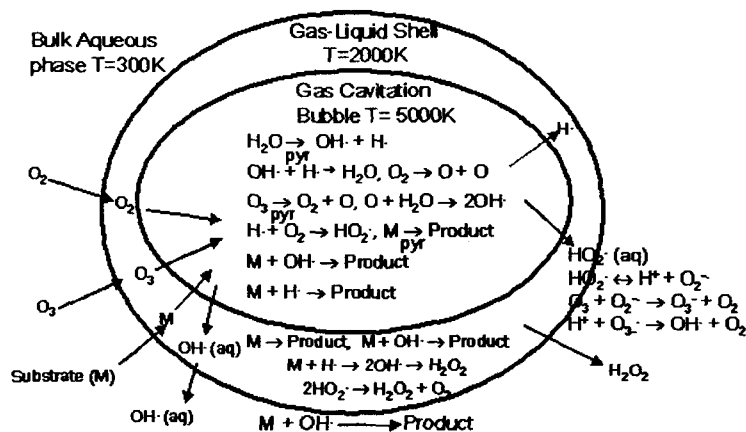


Fig. 1. Reaction of cavitation²⁾

여기에서는 오염된 토양과 지하수의 복원 공정에 초음파를 이용하는 방안의 일환으로 서로 다른 종류의 기체가 녹아있는 수용액상의 trichlorethylene, TCE에 초음파를 가했을 때 일어나는 TCE의 분해속도에 관한 기초실험을 수행하여 얻은 예비결과들을 제시하고자 한다.

2. 본론

본 연구에 사용된 실험 장치의 구조는 다음 아래의 Fig. 2에 나타내었는데, 항온수조 안에 반응기를 위치시키고 초음파 발생기는 수조의 바닥에 부착되었다.

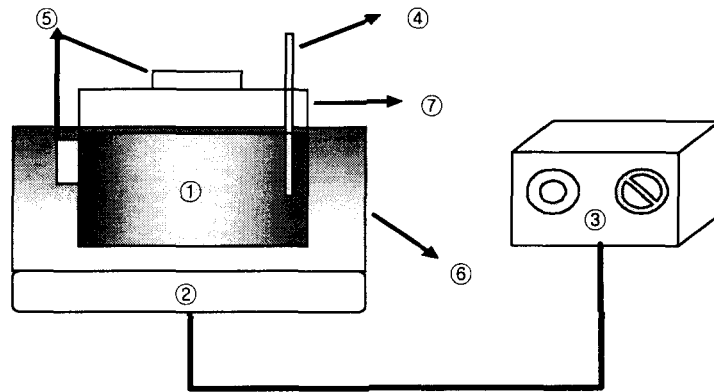


Fig. 2. Experimental apparatus

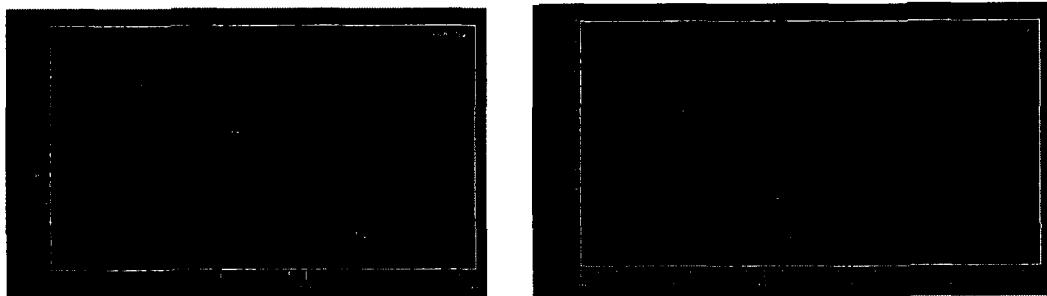
- ① Sample(TCE) ② Ultrasound Transducer ③ Ultrasound Generator ④ Thermocouple
⑤ Liquid and gas sampling ports ⑥ Water Bath ⑦ Reactor

유효용량 700 mL의 반응기는 파이렉스 유리로 제작되었는데, 온도계와 액상 및 기상의 시료를 채취할 수 있는 포트를 설치하였다. 사용된 초음파의 주파수와 전력은 각각 20 KHz, 640 W(에너지 강도 power intensity; 1.067 W/mL)였다. 실험에서는 액상 시료만을 25 mL씩을 채취했고, 이 시료는 GC를 이용하여 TCE 농도를 측정했다(기상의 TCE농도는 고려대상에서 제외함).

본 실험에서는 용존기체의 종류에 따른 반응속도의 차이를 알아보기 위하여 하나는 대기로 그리고 다른 하나는 아르곤가스로 폭기하여 평형에 이르도록 하였다.

3. 결과

반응생성물: 반응기에서 시료를 채취하여 가스크로마토그래피로 분석하였을 때 얻어지는 크로마토그램의 예를 Fig. 3에 나타내었다. 두 번째 나타나는 피크가 TCE인데, 그림에서 나타나는 다른 피크들은 TCE의 분해경로에서 나타나는 중간생성물로 짐작된다.



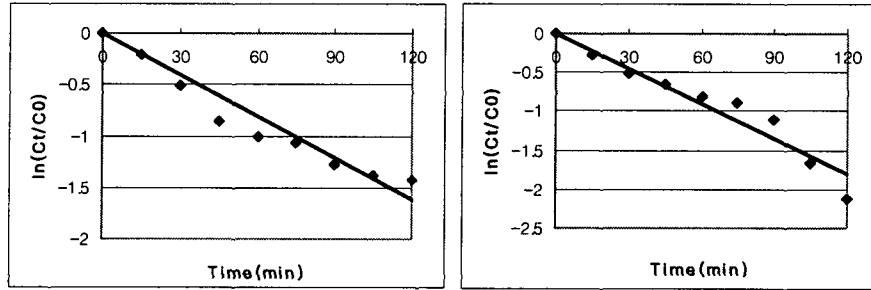
(a) Air saturated

(b) Argon saturated

Fig. 3 GC chromatography for TCE solution

(condition: Conc. 110 mg/L, Temp. 20 °C, Fre. 20 KHz, Power intensity: 1.067 W/mL)

TCE 농도 변화: 회분식 반응기 안에서 일어난 농도의 변화를 Fig. 4 에 나타내었다. 공기가 포화기체일 때와 아르곤 일 때의 결과를 일차식으로 해석하면 일차반응계수는 수중에 공기가 존재할 때의 TCE 분해 속도는 0.0134 s^{-1} (반감기:51.7sec)이며 아르곤으로 포화된 시료에서의 TCE분해 속도 상수는 0.0151 s^{-1} (반감기:45.9sec)로 나타났다. 이러한 값들은 Drijvers, D.³⁾의 연구에 의한 결과와 비슷한 경향을 보였다.



(a) Air saturated

(b) Argon saturated

Fig. 4. Concentration change of TCE with ultrasound irradiation

이는 일반적으로 용존기체의 평균비열비(average specific heat ratio)가 크면 열전달이 더 효율적이어서 분해속도가 빠르다고 알려져 있는 사실^{3), 4), 7), 8), 9), 10), 11), 14)}에 일치했다. 즉 아르곤의 평균비열비가 공기보다 높은 탓으로 아르곤이 포화가스일 때 더 분해속도가 빠른 것이다.

pH의 변화: 용액의 pH는 반응이 진행됨에 따라 급속히 떨어져 pH가 3 정도에서 안정화되었다. 이와 같은 현상은 TCE에서 염소가 떨어지면서 생긴 염소라디칼과 수산화라디칼의 반응과 생성된 수소라디칼이 반응하면서 생긴 염산으로 인한 것으로 보인다.^{5), 6), 12)}

향후연구: 초음파를 토양복원공정에 이용하는 방안과 적정환경을 파악하기 위하여 초음파가 수용액상의 오염물질의 분해에 직접적으로 끼치는 영향과 토양의 고체상과 수용액상의 평형, 물질전달에 끼치는 영향을 따로 각각 검토할 것이다. 분해과정에서도 초음파의 음향강도, 주파수는 물론이고 반응온도, 반응물의 종류와 농도 따위와 같은 여러 요인들의 영향이 연구될 것이다. 또한 액체상은 물론이고 기체상, 그리고 분해과정에서 생기는 중간생성물을 확인, 정량하여 분명한 경로와 분해정도를 밝힐 것이다.

4. 참고문헌

1. 강준원 외 2인, 방사선, 자외선 및 초음파 조사방법을 이용한 폐수처리, 대한환경공학회지, 제 19권 1호, pp. 111~120 (1997)
2. 강준원 외 2인, 초음파 조사에 의한 수중 휘발성 유기물질 제거특성, 대한환경공학회지, 제 19권 11호, pp. 1389~1396 (1997)
3. 손종렬, 초음파 조사에 의한 수중의 난분해성 유기물질 분해특성, 충북대학교 공학 박사 논문, pp. 25~33 (1997)
4. 조민제, 초음파 조사를 이용한 난분해성 오염물질의 산화 처리 및 거동에 관한 연구, 연세대학교 석사 논문, pp. 5~14 (1999)
5. 손종렬 외 2인, 초음파에 의한 수중의 난분해성 오염물질 처리, 대한위생학회지 제 10권 1호, pp. 75~84 (1995)
6. 모세영, 초음파를 이용한 폐수 중의 난분해성 유기물 처리, 한국과학재단,

KOSEF 961-1108-050-2 (1998)

7. Drijvers, D., Langenhove, V. H., ThiKim, L. N., and Bray, L. "Sonolysis of an aqueous mixture of trichloroethylene and chlorobenzene", *Ultrasonics sonochemistry*, 6, pp. 115~1211 (1999)
8. Petrier, C., Micolle, M., Merlin, G., Luche, J., Reverdy, G., "Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1639~1642 (1992)
9. Mohammad, H., Kruus, P., "Effect of frequency on sonochemical reactions : II. Temperature and intensity effects.", *Ultrasonic Sonochemistry*, 3, 19~24 (1996)
10. Yusuf G. A., "Sonochemistry: environmental science and engineering applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4681 (2001)
11. Timothy J. M., "Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry", John Wiley & sons (1988)
12. Cyr, P. J., Paraskewich, M. R., Suri, R. P. S., "Sonochemical destruction of trichloroethylene in water", *Wat. Sci. Tech.*, 40, 131~136 (1999).
13. Orzechowska, G. E., Poziomek, E. J., Hodge, V. F., and Engelmann, W. H. "Use of sonochemistry in monitoring chlorinated hydrocarbons in water", *Envir. Sci. Tech.*, 29(5), 1373-1379 (1995)
14. Yusuf G. A. "Sonochemistry: environmental science and engineering applications", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4681~4715 (2001)