

초음파가 전착반응에 의한 구리의 회수에 미치는 영향

The effect of the Ultrasound in recovery of Cu by the Electrochemical deposition

이재동* · 윤용수** · 홍인권** · 정일현**

J. D. Lee · Y. S. Yoon · I. K. Hong · I. H. Jeong

ABSTRACT

In this study, the ultrasound which has the properties of mixing, surface cleaning effect, increasing of the effective reaction surface area and increasing of the effective collision frequency, was used to enhance the recovering efficiency of Cu from the Cu-ion containing waste water. The ultrasonic reactor used in this study was designed and constructed for improving the disadvantage of the existing ultrasonic reactor. From the experimental result and its analysis, we obtained following conclusions.

1. The ultrasound increased the rate of electrochemical deposition to 582.2% in maximum at the condition of 0.1M-CuSO₄ and 2.1V-overpotential.

2. This study gave the possibility of the scale-up of ultrasonic reactor and in particular, ultrasonic reactor would be effective in treatment of waste water contains a low concentration of Cu ion.

1. 서 론

산업폐수 중에 포함되어 있는 중금속은 독성이 강하고 체내 축적에 의하여 중독을 일으키며 폐수를 생물화학적 방법으로 처리하는 경우 미생물의 성장에 억제효과를 나타내기 때문에 폐수의 생물화학적 처리효과를 저하시킨다. 그러므로 폐수 중에

포함된 중금속이온은 생물화학적 처리에 저해를 일으키지 않는 농도이하로 전처리한 후 생물화학적 공정에 유입시키거나 생물화학적 처리가 필요하지 않는 경우 환경기준농도 이하로 처리한 후 수역으로 방류하여야 한다.

중금속 이온을 포함한 폐수로부터 중금속을 처리하는 방법에는 침전법, 이온교환법, 제오라이트 흡착법, Xanthate부상법 그리고 전기에 의한 환원법

* 경원전문대학 소방안전관리과

** 단국대학교 화학공학과

(전착) 등이 있으며 전착반응에 의한 중금속의 제거방법은 pH 3-11에서 제거효율이 80~85%로 처리효율이 높고, 음극에서 석출된 고순도의 금속은 재활용할 수 있을뿐 아니라, 독성을 가진 2차 슬러지가 생성되지 않기 때문에 매립지의 확보난을 타개할 수 있는 장점이 있으므로 경제적 효용가치가 높아 금속이온을 함유한 공장폐수 처리에 널리 이용되고 있다^{1)~3)}.

전착반응에 의한 중금속의 제거 반응속도는 확산층의 두께, 가해진 외부 과전압, 용액 중의 중금속 농도 등에 의해 결정되며, 외부 과전압은 중금속의 종류에 따라 최적 조건이 결정되며, 용액의 농도는 폐수의 농도에 의해 결정되지만 확산층의 두께는 주어진 반응계에 대하여 일정하다. 그러므로 확산층의 두께는 기계적인 교반이나 혼합에 의해 효과적으로 감소하여 중금속의 제거속도는 증가하게 된다. 전착반응계에서 반응속도를 증가시키기 위하여 기계적인 교반 또는 원통형 전극을 이용하여 물질 전달속도를 크게 회수효율을 높이기 위한 연구가 많이 진행되어 왔으며 Sasaki⁴⁾ 등은 황산구리 용액으로부터 분말상 구리의 회수에 대한 회분식 조작 특성에 대해 연구한 결과 회전전극의 교반효과에 의해 구리의 회수효율이 증가하였다고 보고하였다.

Cavitation에 의한 혼합효과와 표면세정효과를 갖고 있는 초음파는 1920년대에 Richard와 Loomis⁵⁾에 의해 처음으로 화학반응에 이용된 이후 화학 반응속도를 증가시키기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔지만 대부분 실험실적인 규모였으며 대규모의 세척기와 같은 세척을 위한 분야와 plastic welding 그리고 의료 진단용을 제외한 상업적인 응용은 그다지 알려지지 않고 있다.

또한 화학반응에 이용되는 초음파 반응기의 형태는 Ultrasonic cleaning bath type, Probe type 그리고 Cup-horn type의 세가지 형태로 분류되며 ultrasonic cleaning bath를 이용한 반응기는 지금까지 가장 널리 이용되어온 형태로써 초음파 세척기에 물을 채우고 반응물이 들어있는 삼각플라스크를 담겨서 반응을 시키기 때문에 플라스크 밑면을 통해 전달되는 초음파의 세기가 균일하며 온도제어가 용이하지만 플라스크를 설치하는 위치에 따라 초음파의 세기가 달라질뿐 아니라 초음파의 세기가 약하다는 단점을 갖고 있다. 또한 Probe형 반응기는 진

동자를 직접 반응물에 담그는 형태로써 초음파를 직접 반응물에 가해줄 수 있기 때문에 반응물에 가해지는 초음파의 세기가 강하다는 장점이 있으나 온도제어가 어려우며 tip erosion에 의해 반응물이 오염될 우려가 있는 단점이 있다. 그리고 cup-horn형 반응기는 온도제어가 용이하며 반응기 내에서 radical생성의 기회가 줄어들 뿐 아니라 tip erosion이 일어나지 않는 장점이 있으나 반응기의 부피에 대한 한계가 있다.

그러므로 본 연구에서는 기존의 초음파 반응 시스템이 갖고 있는 단점을 보완하기 위하여 진동자를 직접 반응기에 부착시킨 초음파 반응기를 제작하고, 초음파에 의한 온도의 상승을 방지하기 위하여 cooling jacket을 반응기내에 설치하여 전착반응을 이용한 중금속의 회수에 있어서 초음파로 인한 cavitation에 의해 생기는 혼합효과와 표면세정효과 그리고 유효충돌빈도의 증가 등에 의한 반응속도의 증가효율과 반응기의 sacale-up 가능성에 대하여 검토하고자 하였다.

2. 이론적 배경

초음파란 인간의 가청한계를 벗어난 16KHz이상의 진동수를 가진 종파로써 초음파가 액상의 매질에 전파되면 액상의 매질내에 존재하는 분자들은 그들의 평균위치로부터 진동을 하게 된다.

균일한 액상의 매질내에 초음파가 전달되면 액상의 매질내에 존재하는 분자들은 그들의 평균위치로부터 진동을 하게 된다. 이러한 분자들의 평균위치의 진동에 의해 매질내에는 분자들이 밀집되어 분자사이의 거리가 감소되는 압축주기와 분자사이의 거리가 증가되는 팽창주기가 반복적으로 생기게 되며, 팽창주기에서 충분히 작은 압력에 도달하게 되면 액체분자사이의 거리가 액체상태를 유지할 수 있는 임계 분자간 거리보다 멀어지며 이때 액체는 파괴되어 cavity(공동)가 생성된다. 이를 cavitation bubble이라 하며 팽창주기동안 생성된 공동은 매질내를 통과함에 따라 팽창주기동안 공동의 표면적이 압축주기에서의 표면적보다 크기때문에 팽창주기동안 bulk solution으로부터 공동으로의 확산속도가 압축주기동안 공동으로부터 bulk solution으로의 확산속도보다 크게 되어 공동은 압축주기동안 압축되는 비율보다 팽창주기에서 공동이 수축되

는 비율보다 약간 커지기 때문에 공동은 한계 크기가 될때까지 성장한 후 파괴된다⁶⁾. 균일한 액상의 매질내에 초음파가 가해지면 Fig. 1과 같이 여러 주기동안 매질을 통과하면서 압력이 최소가 될 때까지 성장한 후 압력은 높은 영역에서 파괴된다. 이러한 현상을 cavitation이라 하며, cavitation이 일어나는 과정은 Fig. 1과 같이 핵의 형성, 공동의 성장 그리고 공동의 파괴의 세단계에 걸쳐 일어난다⁷⁾.

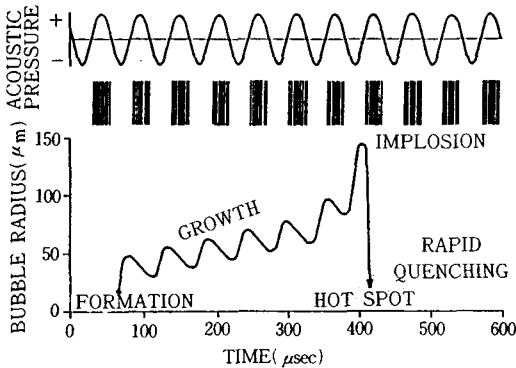


Fig. 1 Idealized presentation of the bubble growth and collapse during cavitation

균일한 액상의 매질 내에서의 cavitation은 Fig. 2와 같이 거의 완전한 구형, 대칭으로 일어나지만 액상의 매질내에 고체가 존재하는 경우에는 Fig. 3과 같이 비구형, 비대칭적으로 일어나기 때문에 고체 표면에서 표면부식(surface erosion)이 일어나서 표면에 부착되어 있는 생성물과 반응성이 없는 다른 물질을 표면으로부터 효과적으로 제거시키기 때문에 표면세정효과가 얻어진다.

공동이 파괴 또는 압축될 때 응축열이 발생하게 되며 cavitation이 아주 짧은 시간동안 일어나므로 생성된 열이 주위로 전달되기에 충분한 시간이 되지 못하기 때문에 그 부분에서는 단열과정으로 볼 수 있으므로 공동에 인접한 부분의 국부온도가 순간적으로 급상승하여 hot-spot이 생기며 이 부분에서의 온도가 수천도에 이른다고 보고되어 있다^{8)~10)}. 이때의 높은 국부 온도로 인하여 주위에 있는 반응물 입자들의 운동에너지를 커지게 하기 때문에 분자의 운동이 활발하게 될뿐 아니라 반응에 필요한 충분한 활성화 에너지를 얻게 되어 유효

충돌빈도가 높아지며 cavity가 파괴될 때 발생하는 높은 압력은 혼합효과를 높여 주게 되어 반응속도를 빠르게 해 준다.

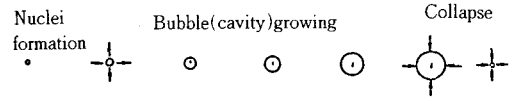


Fig. 2 Simplified representation of cavitation in homogeneous liquid media

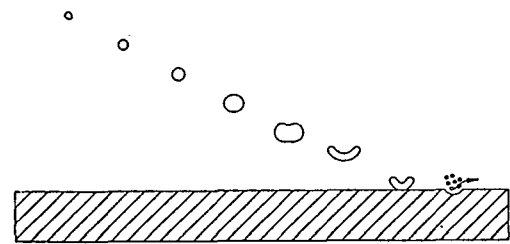


Fig. 3 Simplified representation of cavitation when solid is presented in homogeneous liquid media

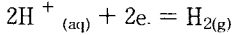
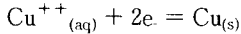
물 속에서 cavitation을 일으키기 위해서 필요한 압력은 이론적인 계산에 의하면 대략 1500atm정도이다. 그러나 실제 cavitation은 액체 내에 표면장력이 낮거나 기체가 존재하는 weak-spots가 존재하기 때문에 20 atm이하의 낮은 압력에서 일어난다⁶⁾.

미세한 입자가 액상의 매질내에 존재하는 경우에는 cavitation에 의한 충격파와 turbulent flow(난류)에 의하여 고체입자 상호간의 충돌을 일으켜 입자의 표면적, 형상 그리고 표면의 조성을 변화시킨다. 그러므로 초음파에 의해 반응속도가 증가되며 반응생성물에 대한 수율(yield)을 높일 수 있다.

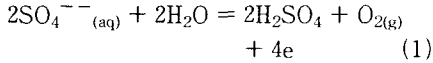
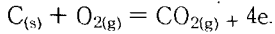
Shoh¹¹⁾는 초음파의 강력한 힘이 물질의 화학적, 물리적인 영구변화를 일으킨다고 하였으며 이 에너지에 의해 액체에서는 cavitation과 microstream을 일으키고, 고체에서는 가열과 고체의 피로를 액-액 계면과 기-액 계면에서는 표면 불안정화 효과를 가져 온다고 하였다.

전착반응에 의한 구리이온의 회수에 있어서 양극과 음극에서의 반응은 다음과 같이 일어나며

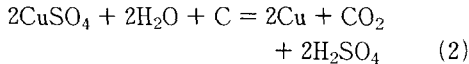
Cathode



Anode



총괄반응은 다음과 같다.



전착반응에 의한 구리의 회수에 있어서 반응속도는 다음과 같은 세단계에 의해 결정되며

- ① Bulk solution으로부터 전극표면으로의 물질 전달
- ② 전극표면에서의 구리이온의 환원
- ③ 전극표면에서 구리금속의 안정화

반응이 일어나는 세단계 중 첫번째 물질전달단계가 매우 느리기 때문에 총괄반응속도의 지배단계가 된다.

초음파가 전착반응계에 가해질 때 기대할 수 있는 효과는 cavitation에 의한 혼합효과로 인한 확산층의 두께 감소, 공동의 파괴시 생기는 고속의 jet stream에 의한 표면세정효과와 응축열에 의한 유효충돌빈도 증가 등의 효과를 기대할 수 있기 때문에 전류밀도와 음극에서 회수되는 구리의 양은 초음파를 가하지 않은 경우에 비하여 증가한다.

Timothy J. Mason⁶⁾은 초음파가 전기화학적 공정을 개선하는데 다음과 같은 효과를 갖고 있다고 발표한 바 있다.

1) 전극표면에서 cavitation에 의한 교반으로 인하여 확산층의 두께가 얇아지고 반응을 일으키는 이온을 계속적으로 공급시킬 수 있으므로 전극표면에서의 반응성 이온의 고갈을 방지한다.

2) 초음파 탈기(Ultrasonic degassing)는 전극표면에서 생성되는 기체생성물을 빠르고 효과적으로 제거해주기 때문에 기포 축적에 의한 물질전달의 방해를 억제시켜 줌으로써 전류가 잘 흐르도록 해준다.

3) 위와 같은 효과로 인하여 전기이중층을 통하여 전극표면으로의 물질이동이 고르게 일어나게 해준다.

4) 전극표면에서의 cavitation collapse는 고체표면에서 cavity의 파괴에 의한 세정효과를 얻을 수

있으므로 특히 도금에 효과적일 것이라고 하였다.

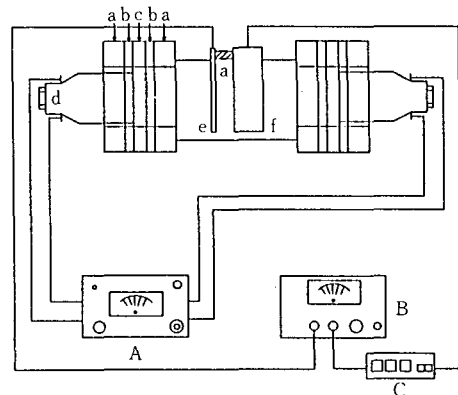
또한 E. Yeager¹²⁾ 등은 10, 260KHz의 초음파를 이용하여 크롬의 도금에서 도금액의 형태, 전류밀도, 온도, 초음파의 세기에 따라 실험한 결과 초음파의 강도(intensity)에 의한 영향은 없다고 하였다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Probe형 반응기와 초음파 세척기를 이용한 반응기가 갖고 있는 온도조절의 어려움, Cup-horn형 반응기가 갖고 있는 크기의 제한 그리고 초음파 세척기를 이용한 반응기의 단점인 액상의 매질(물)을 통과함에 따라 초음파의 세기가 감소하는 단점을 보완하기 위해 진동수가 28KHz인 초음파 진동자를 반응기에 직접 부착시키고 cooling jacket을 반응기내에 설치하여 냉각수를 순환시켜 줄 수 있는 반응기를 다음과 같이 설계, 제작하여 사용하였다.

반응기는 두께가 5mm, 크기가 18 × 18cm인 스텐레스판에 진동자를 금속분말을 포함한 수지를 이용하여 온도 프로그램에 의해 가열경화시켜 접합시키고 두께가 10mm인 PVC를 사용하여 양쪽의 진



- a : PVC plunger
- b : Silicon rubber
- c : Stainless plate
- d : Transducer
- e : Cathode
- f : Anode
- A : D.C. power supply
- B : Ultrasound generator
- C : Ammeter

Fig. 4 Schematic diagram of ultrasonic reactor

동자 사이의 간격이 12.5cm, 폭이 10cm, 깊이가 12cm가 되도록 만들었으며 초음파 발생장치는 출력 110V, 1.5KW용량이 되도록 제작하였으며 초음파 반응장치에 대한 공정도는 Fig. 4와 같다.

3.2 시료의 제조

본 실험에 사용한 황산구리, 황산, 에틸알콜은 일본의 Wako제를 사용하였으며 표준 시료는 다음과 같이 제조하였다.

- 0.1M-CuSO₄ : 99%-CuSO₄·5H₂O 25.2212gr
- 0.2M-CuSO₄ : 99%-CuSO₄·5H₂O 25.2212gr
- 0.4M-CuSO₄ : 99%-CuSO₄·5H₂O 25.2212gr을 정확히 무게를 달아 1l-Mass flask에 취한 후 증류수를 반쯤 채우고 Sp. gr이 1.834인 H₂SO₄ (95wt%) 28.25ml를 가한 후 증류수를 채워 1l로 하였다.

3.3 실험방법

초음파 반응기에 음극과 양극 사이를 두께가 0.75cm인 PVC막대를 이용하여 일정한 간격이 되도록 하고 양(兩)극의 후면이 초음파 진동자를 부착한 스텐레스판으로부터 같은 거리가 되도록 설치한 후 각 농도별로 제조한 시료에 음극표면에서 생성된 구리의 산화를 방지하기 위하여 시료에 대하여 5%의 에틸알콜을 가한 후 850ml를 반응기에 취하고 양극은 탄소전극을, 음극은 미리 무게를 단 1mm두께의 99.9%-구리금속판에 테이프를 붙여 전해질 용액에 잠기는 면적이 49cm²가 되도록 하여 양극과 음극에 1.8V, 1.9V, 2.0V, 2.1V, 2.2V의 과전압을 가해주고 초음파에 의한 온도 상승을 방지하기 위하여 얼음을 채운 냉각수를 펌프로 순환시켜 전해질 용액의 온도가 25°C로 유지시키면서 미리 보정을 해 둔 디지털 전류계로 1분간격으로 전류를 측정하고 1시간동안 반응시켜 전극표면에 부착된 수분을 제거시킨 후 전극의 무게를 측정하여 실험전에 미리 측정해 둔 전극의 무게를 감하여 석출된 구리의 양을 구하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 초음파가 전류밀도에 미치는 영향

초음파가 가해지지 않은 반응기와 초음파 반응기에서 외부 과전압이 1.8V일때 황산구리의 농도를 매개변수로 하여 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정한 결과 Fig. 5와 같이 반응 초기에는 전극표면에서의 농도가 0에 가깝기 때문에 전류밀도가 급격히 증가하였다가 시간이 경과함에 따라 서서히 감소한 후 충분한 시간이 지나면 거의 일정한 값으로 나타났다. 이는 반응초기에 전극 표면에서의 농도가 0이기 때문에 농도구배가 최대가 되어 확산에 의한 물질 이동량이 최대가 되고 시간이 경과함에 따라 확산층에서의 구리이온의 농도분포가 일정하게 되어(정상상태에 도달)확산에 의한 물질이동량이 일정해지므로 일정한 값을 나타낸다.

또한 시간이 경과함에 따라 전류밀도가 조금씩 감소하는 것은 반응이 진행됨에 따라 bulk solution 중의 황산구리 농도가 미소하게 감소하게 되기 때문이라고 볼 수 있으며 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우를 비교해 보면 시간의 변화에 따른 전류밀도 변화의 경향성은 비슷하게 나타났지만 초음파를 가한 경우 초음파를 가하지 않은 경우에 비하여 전류밀도가 크게 증가하였다.

초음파 반응기에서의 전류밀도가 크게 증가한 것은 Timothy J. Mason⁶⁾이 제안한 바와 같이 초음파에 의한 혼합효과에 의해 확산층의 두께가 감소하여 확산에 의한 물질이동이 잘 일어나서 음극표면으로의 반응물인 구리 이온이 효과적으로 공급되고 음극표면에 생성되어 부착되어 있는 기체생성물과

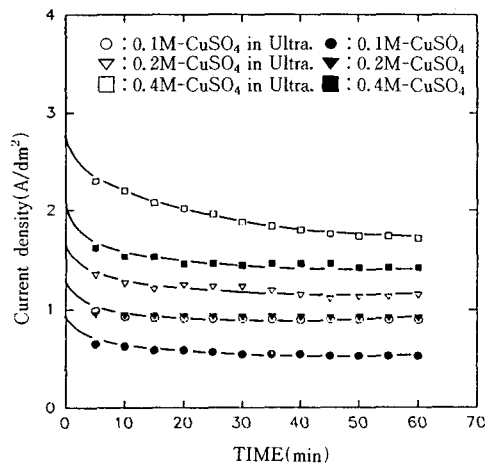


Fig. 5 Comparisons of the current density with time(1.8V overpotential)

반응성이 없는 물질이 음극표면으로부터 효과적으로 제거되어 유효반응표면적이 증가할 뿐만 아니라 운동에너지의 증가로 인하여 반응물의 유효충돌빈도가 증가하기 때문이다.

외부 과전압이 1.9V, 2.0V, 2.1V, 2.2V일 때에도 같은 결과가 얻어졌으며 그 결과를 Fig. 6, 7, 8, 9에 도시하였다.

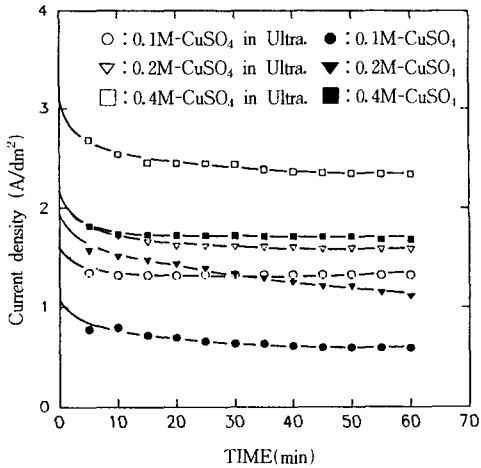


Fig. 6 Comparisons of the current density with time(1.9V overpotential)

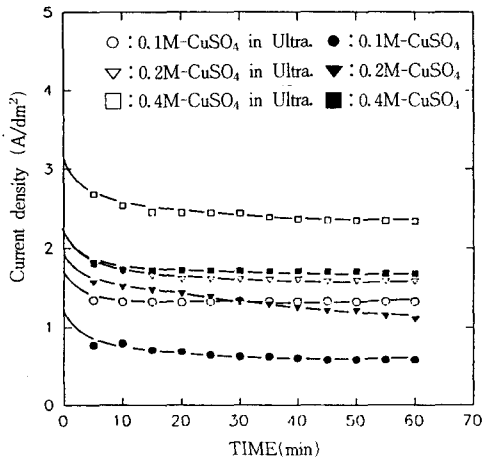


Fig. 7 Comparisons of the current density with time(2.0V overpotential)

1시간 동안 흐른 전류의 양을 계산하여 초음파에 의한 전류밀도의 증가효율을 구한 결과를 황산구리

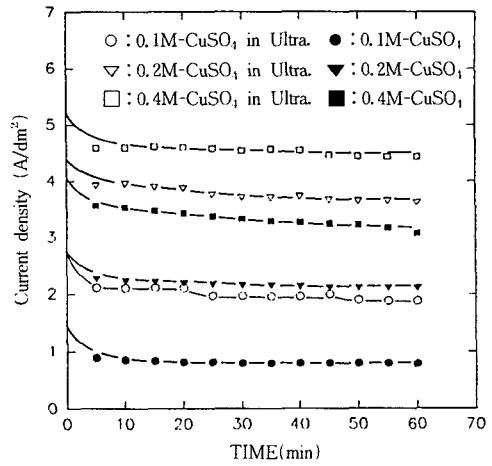


Fig. 8 Comparisons of the current density with time(2.1V overpotential)

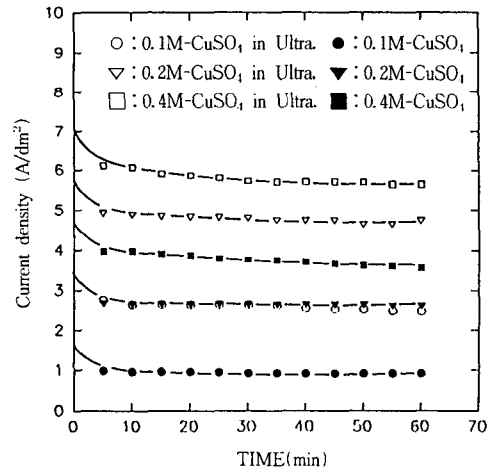


Fig. 9 Comparisons of the current density with time(2.2V overpotential)

의 농도를 매개변수로 하여 도시하면 Fig. 10과 같이 나타났다. 1시간 동안 흐른 전류량 증가효율은 황산구리의 농도에 관계없이 과전압이 높아짐에 따라 증가하였으나 황산구리의 농도가 낮을수록 증가효율이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 황산구리의 농도가 낮을수록 초음파에 의한 효과가 크게 나타난 것은 확산층에서의 농도구배가 작기때문에 혼합효과에 의한 농도구배 변화율은 상대적으로 커지기 때문이라고 사료되며, 증가효율은 황산구리의

농도가 0.1M, 과전압이 2.2V일때 최고 277.8%로 나타났다.

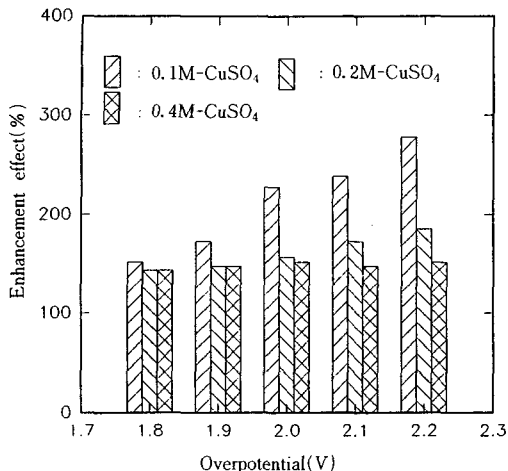


Fig. 10 Enhancement effect of the current density in ultrasonic field(%)

4.2 석출된 구리금속의 양

초음파를 가한 경우와 초음파를 가하지 않은 경우의 석출된 구리의 양을 Fig. 11에 도시하였다.

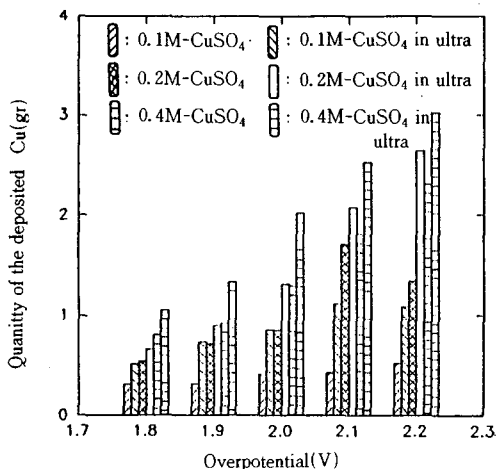


Fig. 11 Comparisons of the quantity of deposited Cu with overpotential

석출된 구리의 양은 Fig. 11과 같이 황산구리의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 과전압이 높

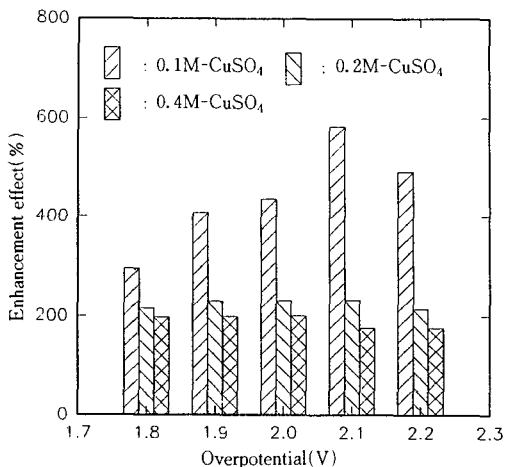


Fig. 12 Enhancement effect of the quantity of deposited Cu in ultrasonic field(%)

아지면 역시 증가하였다. 이러한 경향성은 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우 일치되었으며 황산구리의 농도가 증가함에 따라 석출곡선의 기울기가 크게 나타났으며 이는 확산층에서의 농도구배가 상대적으로 커지기 때문인 것으로 볼 수 있다. 초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우를 비교하면 초음파를 가해준 경우 석출된 구리의 양은 초음파를 가한 경우 크게 증가하였다.

초음파를 가한 경우와 가하지 않은 경우의 구리의 석출량을 초음파를 가하지 않은 경우의 구리 석출량에 대한 증가효율은 Fig. 12에 도시하였다. 이 결과에 의하면 황산구리의 농도가 낮을수록 증가효과가 매우 크게 나타났다. 이것은 황산구리의 농도가 낮을수록 초음파에 의한 표면세정효과에 의해 표면반응속도가 빨라지게 되어 전극표면에서의 구리이온 농도가 낮아짐으로 확산층에서의 농도구배 변화율이 상대적으로 커지기 때문이며 또한 비휘발성 용질인 황산구리의 분율이 높아지며 용액의 증기압이 감소하여 cavitation을 억제시키기 때문에 초음파에 의한 효과가 감소하기 때문이다.

석출된 구리의 양은 초음파에 의해 황산구리의 농도가 0.1M, 과전압이 2.1V일때 최고 582.2% 증가하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 기존의 초음파 반응기가 갖고 있

는 단점을 보완하기 위하여 반응기 벽에 초음파 진동자를 직접 부착시킨 초음파 반응기를 제작하여 초음파에 의한 cavitation에 의한 혼합효과와 표면 세정효과 등을 이용하여 전착반응에 의한 구리의 회수에 대한 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초음파에 의하여 전착반응에 의한 구리의 회수반응에서 초음파에 의해 전류밀도와 음극에서 석출된 구리의 양은 크게 증가하였으며 석출된 구리의 양은 초음파를 가하지 않은 경우에 비하여 황산구리의 농도가 0.1M 과전압이 2.1V일때 최고 582.2% 증가하였다.

2. 본 연구로부터 초음파 반응기의 scale-up에 대한 가능성을 얻을 수 있었으며 특히 중금속의 농도가 낮은 폐수의 처리에 적합할 것으로 기대된다.

본 연구는 1993년 단국대학교 교내 연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Bnati, C. A. and McLay, W. J. : "Electrolytic metal recovery", Plating and surface finishing, March, 26(1983).
- 2) Harry, M. Freeman, "Standard handbbok of Harzadous waste Treatment and disposal" : McGraw-Hill, New York, NY(1989).
- 3) Howard Peavy, Donald Rowe and George Tchobanoglous, : "Environmental Engineering", McGraw-Hill, New York, NY(1985).

- (1985).
- 4) Sasaki, T. and Ishikawa, T., : "stacked rotating bipolar electrode cell for recovery of copper from dilute cupric sulfate solution", Electrochimica Acta., 31(7), 754(1986).
- 5) Richard, W. T. and Loomis : "The chemical effect of high frequency sound waves", J. Am. Chem. Soc., 49, 3086(1927).
- 6) Timothy, J. Mason and Phillip Lorgimer, J., : "Sonocchemistry", John Wiley & Sons (1988).
- 7) Timothy, J. Mason, : "Advances in sonochemistry", JAI press Ltd. Vol. 1(1990).
- 8) Elpiner, : "Ultrasound consultants Bureau", N. Y.,(1964).
- 9) Sehgal, C., Yu T. J., Sutheland, R. G. and Verral R. E., : "Use of 2, 2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl to investigate the chemical behavior of free radicals induced by ultrasonic cavitation", J. Phys. Chem., 86, 2982(1982).
- 10) E. Luckevics, V. N. Gevorgyan and Y. S. Goldberg, : "Ultrasoundinduced heterogeneous reduction of Halo,Alkoxy and Amino derivatives of group IVB elements with Litnium Aluminium hydride", Tetrahedron Lett., 25, 13, 1415(1984).
- 11) Shoh, A., : Ultrasonics, Kirk-Othmer Encyclophedia of Chem, Eng. Vol. 24 Wiely, Newyork, NY(1983).
- 12) Yeager, E., Hovorka, F. and Dereska, J., : "Effects of Acoustical waves on the electrodeposition of chromium", J. Acoustic. Soc. Am., 29, 769(1957).