

超音波 照射에 의한 水중의 2,4-Dichlorophenol 分解處理

손종렬 · 문경환 · 김영환 · *우완기
고려대학교 보건대학 환경위생과 · *장안대학 환경공학과

Treatment of Decomposition of Aqueous 2,4-Dichlorophenol Solution by Ultrasonic Irradiation

Jong-Ryeul Sohn · Kyung-Hwan Moon · Young-Hwan Kim · *Wan-Gi Woo
*Junior College of Health Sciences, Korea University · *College of Jang An*

Abstract

2,4-Dichlorophenol was known pollutants caused by the endocrine disruptor into the refractory substances of environment and this is difficult to be degradable by conventional methods. Therefore, a considerable interest has been devoted to developing new process where 2,4-Dichlorophenol can be easily decomposed.

In this study, the series of ultrasonic irradiation for removal of 2,4-Dichlorophenol has been selected as a model reaction in the batch reactor system in order to obtain the basic data investigate the influence of various experimental parameters such as concentration, pH, reaction temperature, acoustic intensity. The products obtained from the ultrasonic irradiation were analysed by GC/MS and HPLC.

The formation of H_2O_2 , a well known the strong oxidant was found proportionally to increase with irradiation time.

The intermediates of ultrasonic irradiation of 2,4-Dichlorophenol were identified as HCl, catechol, hydroquinone, o,p benzoquinone, muconic acid, and maleic acid. The final products of this was CO_2 and H_2O .

As the decomposition of 2,4-Dichlorophenol proceeds by the ultrasonic irradiation, the pH of 2,4-Dichlorophenol containing aqueous solution increases slowly. The decomposition of 2,4-Dichlorophenol was found to be occurred fast in the basic medium. In general, the rate of reaction is proportional to the reaction temperature obeying the Arrhenius' law. However, in the ultrasonic irradiation, this suggests as the reaction temperature increase the decomposition rate of the reactant decreases. This result meant that the increase of reaction temperature due to the increase of vapor pressure of water accelerated the decrease of acoustic intensity which was can be proportional to the decomposition rate of these compounds.

It was found that more than 80% of phenol solution was removed within 4hours in all reaction conditions. The reaction order in the degradation of the 2,4-Dichlorophenol compounds was verified as the Pseudo first order.

From the fore-mentioned results, it can be concluded that the refractory organic compounds caused by endocrine disruptor as 2,4-dichlorophenol could be removed by the ultrasonic irradiation with radicals, such as H· and OH· radical causing the high increase of pressure and temperature. Finally, it appeared that the technology using ultrasonic irradiation can be applied to the treatment of refractory substances caused by endocrine disruptor which are difficult to be decomposed by the conventional methods.

Key words : 2,4-dichlorophenol, Endocrine disruptor, Refractory substances, Ultrasonic irradiation, Acoustic intensity

I. 서 론

오늘날 우리가 살고 있는 환경은 약 800만종의 화학물질이 존재하고 있으며 그중 8만종 정도가 상업적으로 생산 판매되고 매년 1000여종 이상의 새로운 물질이 합성되고 있다. 또한 각종 산업의 발달과 국민 소득 수준의 향상으로 화학물질의 종류가 다양화되고 그 사용량이 점점 증가하는 추세이며 이러한 화학물질로 인한 위해발생의 잠재성도 높아지고 있는 실정이다¹⁾.

특히 산업혁명 이후 지속되고 있는 과학기술 및 제조기술의 발달은 우리 인류에게 많은 물질문명의 혜택을 부여하였지만 환경의 파괴와 인간 건강을 위협하는 요인이 되고 있기도 하며, 지금의 생산체제에서 대량생산이 가능해지고 다양한 형태의 소비분화와 더불어 오염물질은 양적 증대뿐만 아니라 질적으로도 크게 변화하고 있다. 이에 따라 초기적 환경문제로서 대기 및 수질오염의 문제가 발생되었으나 근래에는 유해물질의 방출로 인해 야기되는 인간 및 생태계에 대한 환경위해성 문제가 점차 심각하게 제기되고 있다.

2,4-Dichlorophenol는 살충제, 제초제의 제조과정에서 부산물로 발생되고 펄프, 제지공장에서 발생하는 유기화학물질로 동물의 경련제로 사용되며 대량 투여하면 초조감, 호흡곤란이 생기며, 장기적으로 폭로되면 간과 신장장해를 일으키는 것으로 알려져 있다²⁾.

최근 2,4-Dichlorophenol는 법적기준은 제시되고 있지 않으나, 내분비계교란물질(Endocrine Disruptor)을 일으키는 환경호르몬(Environmental Hormone)으로 알려져 환경독성물질로 주목되고 있다.³⁾

따라서 이와같이 산업체에서 배출되는 유해물질은 적은 양으로도 인체에 유해한 영향을 미칠 뿐만 아니라 환경호르몬과 같이 장기적으로 주변 생태계에 악영향을 미칠 가능성이 매우 크다. 그러므로 이러한 오염물질들은 배출원에서 발생 즉시 완벽하게 처리할 필요성이 있으며, 그렇게 하기 위해서는 적절한 처리공정을 선정하여 처리하여야만 한다.

그러나 지금까지 알려진 처리기술들로는 2,4-Dichlorophenol와 같은 유해성 오염물질들을 효과적으로 처리하지 못하는 경우가 점점 증대되고 있어 기존 처리공정들의 개선 및 새로운 처리공정의 개발이 요구되고 있다. 이와 같은 요구에 부응하여 자외선(Ultraviolet Radiation), 전자빔(Electron Beam), 전자파(Microwave)등을 이용하는 새로운 처리기술의 개발을 위한 연구가 진행되고 있고 처리효율면에서 매우 긍정적인 결과가 발표되고 있으나 장치제작 비용이 매우 높고 운용면에서도 화학반응 촉진을 위한 촉매제(O₃, H₂O₂, TiO₂ 등)를 첨가하여야 함으로서 경제적 부담이 증대되어 경제성이 문제인 것으로 지적되고 있다. 이에 비해 초음파는 그것을 액상매질 속으로 조사할 때 발생하는 공동현상(cavitation)으로 인해 고온, 고압의 충격파가 발생하고 그것이 각종 화학반응의 에너지원으로 작용하여 화학반응을 촉진하는 촉진제의 기능을 하기 때문에 화학반응에 초음파를 적용할 경우 과중한 반응조건을 부여하지 않아도 반응속도가 향상되며, 과중한 반응조건을 필요로 하는 반응이 발열반응일 경우 유도기간(induction period)이 크게 단축되고, 보다 저급의 시약을 사용하여 반응을 완결시킬 수 있으며, 합성반응의 경우 별도의 반응개시제를 필요로 하지 않는 등의 장점들이 확인되었

다^{4), 5)}.

그러므로 본 연구에서는 수중에 함유되어 수질 오염을 야기시키며, 일반적인 처리공정으로는 처리하기 어려운 물질로서 내분비계를 교란시키는 환경호르몬 물질중의 하나인 2,4-Dichlorophenol가 함유된 수용액에 초음파를 조사하여 그 분해반응 특성을 해석하고, 그 분해반응 특성에 영향을 미치는 인자들을 변수로 한 일련의 실험을 통해 영향 인자들과 반응율과의 관계를 규명함으로써 초음파를 이용한 효율적인 새로운 유해물질처리 공정 개발을 위한 기본자료를 제시하고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

초음파발생장치는 음향주파수가 20KHz 이고, 음향강도 600W(Sonics & Materials Inc. VCX-600, USA)로서 압전형 변환기(Piezoelectric Transducer, PZT)의 진동자에 titanium tip의 직접침속식 혼(Direct Immersion Ultrasonic Horn)을 부착한 Probe형을 채택하였고, 반응기는 SUS316 재질로 제작하였으며 크기와 모양은 직경과 높이가 각각 42mm와 250mm인 원통형으로 하고 상부에 초음파 발생장치를 장착하였다. 이러한 반응기내에는 K-type thermocouple과 pH indicator를 설치하였고, 반응중에 발생한 반응열을 제거하기 위해 반응기벽에 냉각수 순환용 Water jacket을 부착하였으며 Thermocouple에 온도제어기(Temperature Controller)를 연결하고 Water jacket의 냉각수 주입구에는 콘트롤밸브(Control Valve)를 부착하여 반응기내의 온도에 따라 냉각수의 공급량이 자동조절되어 반응기내의 온도가 일정하게 유지될 수 있도록 하였다. 또한 반응생성물의 성분분석 및 반응액중의 2,4-Dichlorophenol감소량을 측정하기 위한 시료채취용 시료탱크를 설치하였으며 그것을 반응기 하부의 배출관에 연결하였고 반응기 상부에는 기체상의 반응생성물을 배출시키고 분석용 시료를 채취하기 위한 유도관을 설치하였다. 이밖에 아크릴로 조제한 3,000ml 용량의 반응액 조제탱크를 설치하였으며 반응액인 2,4-Dichlorophenol 수용액 조제시에

물과 2,4-Dichlorophenol이 충분히 혼합될 수 있도록 하기 위해 그 내부에 교반기를 부착하였다.

2.2 실험방법

반응액인 2,4-Dichlorophenol 수용액의 농도는 0.5mM, 1.5mM 그리고 3.0mM 등 3가지로 하였으며, 각 농도의 반응액마다 초음파 반응의 영향인자인 반응액의 초기농도, pH, 반응온도, 그리고 음향강도 등을 매개변수로 하여 2,4-Dichlorophenol의 반응율을 측정하였다. 이를 위해 반응액의 pH값은 pH 4, pH 7, 그리고 pH 11 등 3가지로 하였으며, 반응온도는 20°C, 40°C, 60°C 그리고 80°C 등 4가지로 하였고, 또한 음향강도는 200W, 400W, 그리고 600W 등 3가지로 하였다. 채취한 시료의 분석은 FID 검출기를 갖춘 Gas Chromatography(HP- 5890II, USA)로 분석하였으며 추출용매로는 Chloroform을 사용하였으며 Chloroform에 첨가해 사용한 Internal Standard는 Toluene을 가하여 필요한 농도로 조절하였고, 최종농도결정에 사용한 검량선은 표준용액을 시료용액과 동일한 방법으로 처리하여 작성하였으며 또한 GC분석 결과의 오차를 보정하기 위하여 HPLC(Varian 9050, USA)로 비교측정하였다, 가스상 반응생성물의 성분과 농도는 반응기 상부의 가스배출관에 연결한 시료채취관에서 분석용 시료를 채취한 후 그것을 GC에 주입하여 분석하거나 시료채취관을 직접 GC의 시료주입구에 연결한 On-Line system으로 하여 측정하였고, 최종생성물을 확인하기 위하여, GC peak를 참고로 하여 GC-MS(TRIO 8000, England)로 분석하였다. pH는 반응기내에 설치한 pH meter(Coring Delta 345, USA)로 직접 측정하였고⁶⁾, 반응중에 생성되는 H₂O₂의 농도는 U.V Spectrophotometer(Milton Ray Genesis 5, USA)⁷⁾로 분석하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

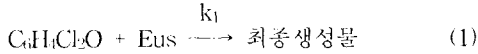
3.1 2,4-Dichlorophenol의 분해특성

3.1.1 반응메카니즘 및 반응속도식

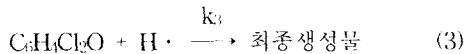
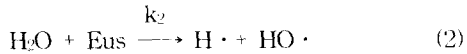
초음파를 조사한 2,4-Dichlorophenol 수용액에서

일어나는 음화학반응은 (i) 2,4-Dichlorophenol이 초음파에너지 EUS를 받아 직접 최종생성물로 분해되는 반응, (ii) 물이 초음파에너지를 받아 분해되어 중간생성물인 HO·와 H·라디칼이 생성되고 이들 라디칼들이 2,4-Dichlorophenol과 반응하여 최종생성물을 생성하는 반응, (iii) 이들 라디칼들이 H₂ 또는 H₂O₂로 합성되고 그것들 중 H₂O₂가 2,4-Dichlorophenol과 반응하여 최종생성물을 생성하는 반응 등이 포함되며 각 반응단계에서 반응에 참여하는 2,4-Dichlorophenol은 1몰이며 비가역반응으로 가정하여 취한 반응식은 아래와 같다.⁵⁾

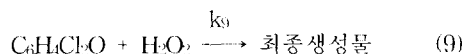
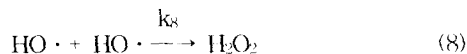
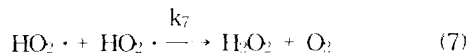
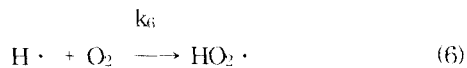
(i) 2,4-Dichlorophenol이 초음파에너지를 받아 직접 최종생성물로 분해되는 반응 :



(ii) 물이 초음파에너지를 받아 분해하여 중간생성물인 HO·와 H·라디칼을 생성하고 이 라디칼들이 2,4-Dichlorophenol과 반응하여 최종생성물을 생성하는 반응 :



(iii) 이들 라디칼들이 H₂O₂로 합성되고 그 H₂O₂가 2,4-Dichlorophenol과 반응하여 최종생성물을 생성하는 반응 :



이들 반응단계에서의 최종생성물은 2,4-Dichlorophenol의 농도가 3.0mM인 수용액을 반응온도 20°C, 초기 pH 7, 음향강도 600W에서 실험을 진행하여 GC 분석조건을 분사온도 180°C, 검출온도 200°C 그리고 온도상승율을 10°C/min로 하고 주입량을 1 μl로 하여 GC(FID/TCD 검출기)로 분석한 결과 H₂, CO₂, Catechol, Hydroquinone, p-Benzoquinone 등인 것으로 확인되었으며, 상기 반응식들로부터 2,4-Dichlorophenol 수용액의 반응속도식을 구하면 아래와 같다.

$$\frac{d [C_6H_4Cl_2O]}{d t} = [C_6H_4Cl_2O] \{k_1[EUS] + k_3[H\cdot] + k_4[HO\cdot] + k_8[H_2O_2]\} \quad (10)$$

그런데 반응(8)과 (9)에서 보인바와 같이 H₂O₂의 생성량은 2,4-Dichlorophenol 농도와 관계없이 H·와 HO·라디칼의 양에 의해서 결정되고 그 소모량은 2,4-Dichlorophenol 양에 따라 달라지기 때문에 전체적으로는 2,4-Dichlorophenol 농도의 영향은 매우 미미하다. 이와같은 사실은 Fig. 1에 도시한 바와 같이 0.5mM, 1.5mM, 그리고 3.0mM 등 3가지 농도의 2,4-Dichlorophenol 수용액을 시료로 사용하여 각 시료에 대해 일정시간 동안 초음파 반응을 수행하고 그 때 생성된 H₂O₂의 양을 측정하여 비교한 결과 확인되었으며, 따라서 본 연구에서는 이와같은 현상이 H·와 HO·라디칼의 경우에도 적용될 수 있을 것으로 보면 식(10)의 우변() 내의 각 항은 2,4-Dichlorophenol의 농도에 무관한 상수로 간주될 수 있고, 이에 의해 식(10)을 아래의 식(11)로 단순화하였다. 즉

$$\frac{d [C_6H_4Cl_2O]}{d t} = K [C_6H_4Cl_2O] \quad (11)$$

여기서

$$K = K_1 + K_2 \quad (12)$$

$$K_1 = k_1[EUS] \quad (13)$$

$$K_2 = k_3[H\cdot] + k_4[HO\cdot] + k_8[H_2O_2] \quad (14)$$

이며, 식(11)은 2,4-Dichlorophenol의 분해반응이 1차의 농도에 대해 1차 반응임을 보이고 있다. 따라

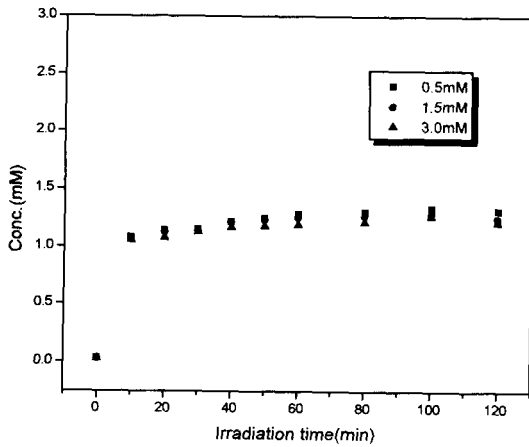


Fig. 1. Plots of conc. of H₂O₂ generated versus irradiation time for three different initial conc. of 2,4-Dichlorophenol solution

서 식(11)을 변수분리하고 적분하면

$$\therefore \ln [C_6H_4Cl_2O]_t = \ln [C_6H_4Cl_2O]_0 - Kt \quad (15)$$

이 얻어지고, 식(15)에 미리 설정된 각 음향강도별로 반응시간별 2,4-Dichlorophenol의 농도 $[C_6H_4Cl_2O]_t$ 를 측정하여 “ $\frac{\ln [C_6H_4Cl_2O]_t}{[C_6H_4Cl_2O]_0}$ 대 t”의 그래프를 그리면 각 그래프의 기울기로부터 3개의 K값이 결정된다. 또한 식(12)와 (13)으로부터

$$K = K_1 + K_2 = k_1[Eus] + K_2 \quad (16)$$

이므로 “K 對 [Eus]”의 그래프에 의해 그 기울기와 K축의 점점으로부터 k_1 과 K_2 가 결정되고 아울러 그 값들을 식(13)에 적용하면 K_1 이 결정된다.

또한 반응식(1)에서부터 반응식(8)까지로 나타낸 반응메카니즘으로부터 유도한 반응속도식인 식(15), 즉 “ $\ln [C_6H_4Cl_2O]_t = \ln [C_6H_4Cl_2O]_0 - Kt$ ”의 타당성을 확인하기 위하여 초음파 반응에 가장 큰 영향을 미치는 음향강도에 대하여 측정된 결과를 식(15)을 적용하여 “ $\ln \{ [C_6H_4Cl_2O]_t / [C_6H_4Cl_2O]_0 \}$ 대 t”의 그래프로 도시한 것이 Fig. 2이다. Fig. 2에서 2,4-Dichlorophenol 반응율의 대수값이 시간 t에 대해 직선의 관계임을 보이고 있으며, 따라서 초음파에 의한

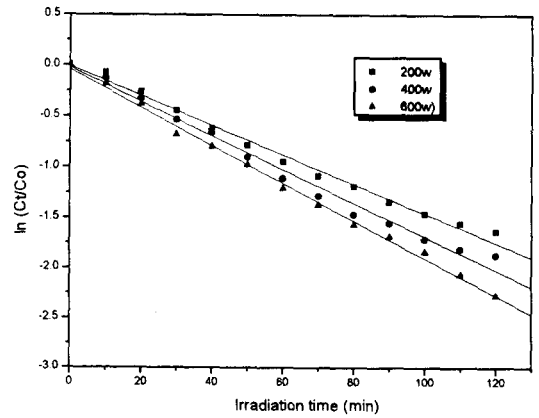


Fig. 2. Plots of logarithmic value of normalized conc. of 2,4-Dichlorophenol solution versus irradiation time for three different intensities

2,4-Dichlorophenol의 분해반응은 2,4-Dichlorophenol의 농도에 대해 1차반응임을 알 수 있었는데, 이는 Kotronarou⁹⁾등이 연구한 P-Nitrophenol의 분해 실험과 일치된 결과이었다.

반응속도식에 의해 초음파의 분해반응 에너지에 의한 반응도를 검토하기 위하여 3가지 음향강도 200W, 400W, 그리고 600W에 대해 결정된 반응속도상수 K값은 각각 0.0145/min, 0.0166/min 그리고 0.0187/min으로 측정되었으며, 이 결과를 분해반응속도식(16)에 적용하여 “K 대 [Eus]”의 좌표계에 도시하고 그 그래프의 그 기울기와 K축의 절편으로부터 k_1 과 K_2 가 결정되고 아울러 그 값들을 식(16)에 적용하면 K_1 이 결정된다. 이때 K_1 은 기질이 직접 음향에너지를 받아 분해되는 반응(직접반응)의 반응속도상수이며 K_2 는 물의 음분해반응으로 인해 생성된 H·와 HO·라디칼이 기질과 반응하는 반응(간접반응)들의 반응속도상수의 합이므로 결정된 K_1 과 K_2 에 의해 직접반응도와 간접반응도의 비율을 예상할 수 있다.

3.1.2 2,4-Dichlorophenol 분해생성물

고리구조를 가진 페놀화합물인 p-nitrophenol 수용액의 초음파 조사에 의한 분해반응을 연구한 결과에서 반응생성물은 NO₂⁻, NO₃⁻, benzoquinone,

hydroquinone, 4-nitrocatechol, formate, oxalate 라고 보고하였다⁹⁾.

본 연구에서는 2,4-Dichlorophenol 수용액에 초음파 조사한 후 반응에 의한 분해생성물을 GC/MS로 확인한 결과 Fig. 3과 같은 분해반응 경로를 확인할 수 있었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 반응초기에는 H· 라디칼과 OH· 라디칼의 부가와 환원반응으로 분해되어 주생성물인 Catechol, Hydroquinone, Benzoquinone이 확인되었고, 치환 반응으로 muconic acid, maleic acid 등을 예측할 수 있었으며, 최종생성물인 CO₂, H₂O을 확인하였다. 실험과정중 반응이 순간적이고 비주기적이기 때문에 반응조건에 따른 일부 중간생성물을 파악하는데 어려움이 있었다.

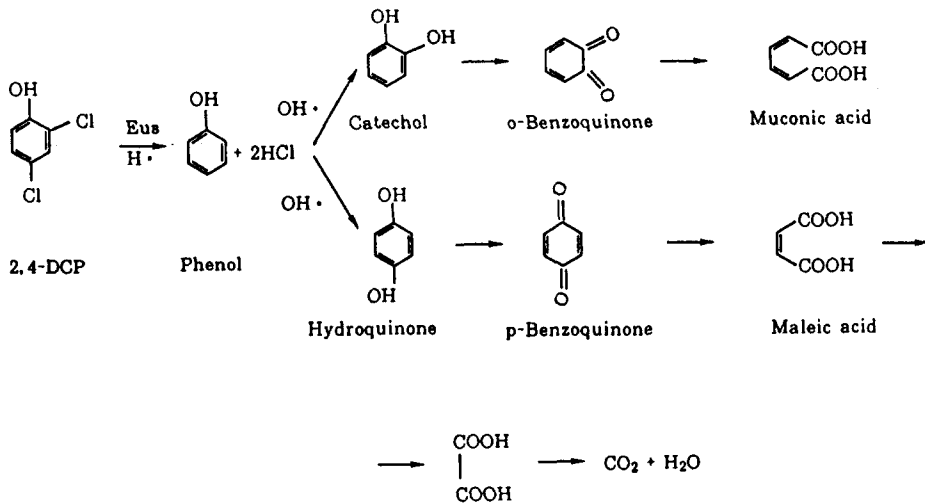
3.2.1. 반응인자들의 영향

3.2.1.1 초기농도의 영향

초기농도의 영향을 검토하고자 2,4-Dichlorophenol 수용액의 초기농도를 각각 0.5mM, 1.5mM,

그리고 3.0mM으로 조절하고, 반응온도를 20℃로 하여 음향주파수와 음향강도가 각각 20KHz와 600W인 초음파를 조사시간 120분 동안 조사하고, 반응후 10분 간격으로 제거된 양을 측정된 결과를 시간 t때의 2,4-Dichlorophenol 농도(C_t) 대 반응초기의 2,4-Dichlorophenol 농도(C₀)의 비, 즉 C_t/C₀로 시간 t에 따른 반응율로 나타내어 "C_t/C₀-시간 t"의 좌표계에 도시한 것이 Fig. 4이다.

이 결과에 의하면 3.0mM인 수용액의 반응도는 1.5mM과 0.5mM인 수용액의 반응도보다 크지만 1.5mM과 0.5mM인 수용액간에는 차이가 거의 없으며, 2,4-Dichlorophenol이 80%이상 제거되는데 소요되는 시간은 3.0mM수용액은 90분이고 500mg/l에서는 110분, 100mg/l은 120분 이상이었다. 따라서 2,4-Dichlorophenol 수용액의 초기농도가 높을수록 반응도가 높은 것으로 나타났는데, 이는 초음파에 의해 분해되는 유기물의 분자수가 증가하여 용존이온수가 많이 생성되어 이것이 공동화 기포(cavitation bubble)와의 충돌횟수를 증가시켜 분해반응이 빠르게 진행되기 때문인 것으로 판단된다.



Reaction pathway for the ultrasonic degradation of 2,4-DCP in aqueous sonochemistry

Fig. 3. Reaction pathway for the ultrasonic degradation of 2,4-Dichlorophenol in aqueous sonochemistry (Condition : Conc. 3.0mM, pH 11, Temp. 20℃, Frq. 20 KHz, Int. 600 W)

4.2.1.2 pH의 영향

pH의 영향을 검토하고자 농도가 3.0mM인 2,4-Dichlorophenol 수용액에 NaOH 또는 HClO₄를 가하여 수소이온농도지수가 pH 4, pH 7, 그리고 pH 11이 되도록 조절한 후 반응온도 20℃에서 각 수용액에 음향주파수와 음향강도가 각각 20KHz와 600W인 초음파를 조사하여 측정된 결과를 각 pH에 대해 시간 t에 따른 반응율로 나타내어 “C_t/C₀ - t”의 좌표계에 도시한 것이 Fig. 5.이다.

이 결과에 의하면 pH 11인 알칼리성 수용액 일 때 제거율이 가장 높았으며, pH 4인 산성수용액일 때가 pH 7인 중성수용액 일 때보다 반응율이 높은 것으로 나타났다. 또한 2,4-Dichlorophenol을 80% 이상 제거되는데 소요되는 시간은 pH 4인 산성수용액은 약 80분, pH 7인 중성수용액은 약 90분 그리고 pH 11인 알칼리성 수용액은 70분 이상이었다.

이는 Kotronarou¹³⁾ 등이 초음파 조사에 의한 p Nitrophenol 수용액의 분해 연구에서 주반응인 라디칼 반응에 영향을 미치는 pH는 4이하 일 때 즉 산성인 경우에 효과적이라는 연구와 다른 결과를 나타냈으며, Gurol¹⁰⁾ 등이 Ozone과 U.V에 의한 페놀화합물의 산화실험에서 pH가 높은 알칼리성 일 때 페놀화합물의 제거효율이 우수하다는 연구와 Shen¹¹⁾ 등이 U.V와 U.V/H₂O₂ 공정에 의한

Chlorophenol의 분해에 대한 연구에서 Chlorophenol의 분해반응이 pH가 낮을 때보다는 높을 때 효과적임을 제시한 연구와 같은 경향을 확인할 수 있었다.

이러한 결과에서 초음파 반응은 pH에 크게 의존하는 반응이므로 적정 pH 범위를 결정하는 것이 중요함을 알 수 있었으며, 이 결과에서 초음파를 이용하여 고리구조를 가진 2,4-Dichlorophenol 수용액과 같은 유기화합물을 처리하는데는 pH가 높은 알칼리성 용액에서 처리해야함을 보여준 중요한 결과이다.

4.2.1.3 반응온도의 영향

초음파의 음화학반응에서 반응온도의 영향을 검토하고자 2,4-Dichlorophenol 수용액의 반응온도를 각각 20℃, 40℃, 60℃ 그리고 80℃등으로 하여 조사시간 변화에 따른 반응율을 검토하기 위하여 수용액의 농도와 수소이온농도지수가 각각 3.0mM pH 7인 수용액에 음향주파수와 음향강도가 각각 20KHz와 600W인 초음파를 조사하여 측정된 결과를 시간 t에 따른 반응율로 나타내어 “C_t/C₀ - t”의 좌표계에 도시한 것이 Fig. 6.이다.

이 결과에 의하면 2,4-Dichlorophenol을 80% 이상 제거되는데 소요되는 시간은 20℃에서는 90분, 40℃에서는 100분, 60℃에서는 110분 그리고 80℃

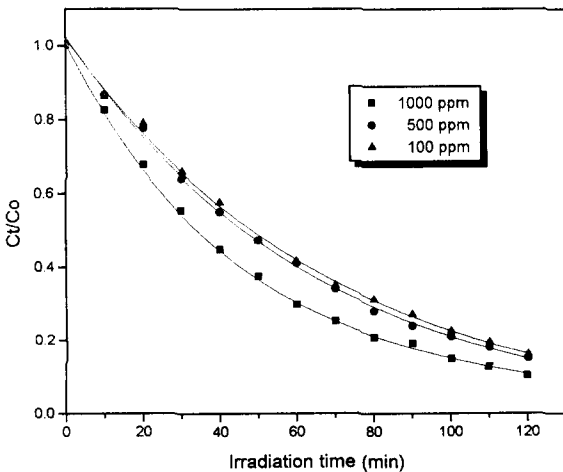


Fig. 4. Curves of normalized conc. of 2,4-Dichlorophenol solution versus the irradiation time for three different initial concentrations

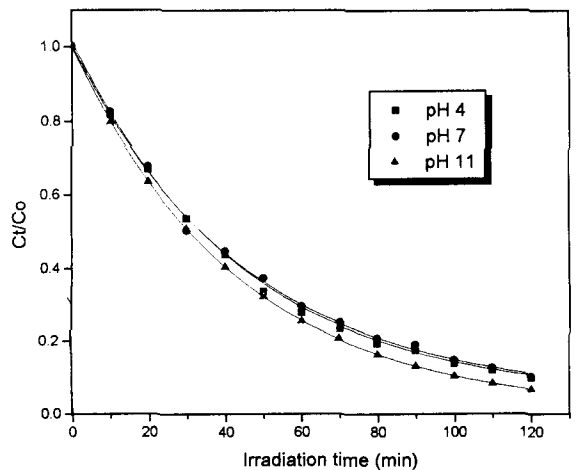


Fig. 5. Curves of normalized conc. of 2,4-Dichlorophenol solution versus the irradiation time for three different initial pH

에서는 120분이었다.

이와같이 온도가 낮을수록 반응이 빠르게 진행됨을 알 수 있었는데, 이는 초음파의 음화학반응에서 온도가 증가하면 매질액의 증기압이 증가하여 결빙기 정수압이 감소하고, 음향강도가 낮아지므로 공동화의 파괴속도, 충격파의 발생속도가 감소한 결과이며, 이는 일반적인 화학반응 속도론과 상반된 결과로 주목할만 하며, 특히 실험결과에서 초음파조사에 의한 2,4-Dichlorophenol 수용액 분해반응의 활성화에너지(Ea)는 부(-)값을 갖는데 이것은 일반적인 화학반응보다도 분해반응이 빨리 진행됨을 보여준 결과이다.

4.2.1.4 음향강도(Intensity)의 영향

초음파 반응에서 가장 중요한 영향인자인 음향강도의 영향을 검토하기 위하여 최적 음향주파수 20KHz인 진동자에 음향강도를 200W, 400W, 그리고 600W로 조정하여 각 음향강도별로 초음파 반응에 의한 반응율을 검토한 결과를 시간 t에 따른 반응율로 나타내어 "C_t/C₀ - t"의 좌표계에 도시한 것이 Fig. 7이다.

이 결과에 의하면 음향강도가 높을수록 반응율이 높고 각 음향강도간의 반응율의 차이는 비교적 크게 나타났다.

2,4-Dichlorophenol 수용액의 농도가 80% 이상

제거되는데 소요되는 시간은 200W인 경우에는 120분, 400W인 경우에는 100분, 그리고 600W인 경우에는 90분이었다. 이는 음향강도가 초음파의 분해반응에 매우 중요인자임을 확인한 결과이다.

IV. 결 론

초음파 조사에 의한 2,4 Dichlorophenol 수용액의 분해특성을 파악하고자 초음파 분해반응의 분해생성물을 확인하고, 각 영향인자들의 영향을 측정하여 분석한 결과를 요약한 결론은 다음과 같다.

- 1) 2,4 Dichlorophenol의 분해반응에 따른 반응속도식은 농도에 대한 1차식으로 나타낼 수 있었다.

$$\frac{\ln [C_0H_4Cl_2O]_t}{[C_0H_4Cl_2O]_0} = \kappa t$$

- 2) 2,4-Dichlorophenol 수용액의 초음파 조사반응의 분해 생성물은 반응초기에는 H· 라디칼과 OH· 라디칼의 부가와 환원반응으로 분해되어 주생성물인 Catechol, Hydroquinone, p-Benzoquinone이 확인되었고, 치환반응으로 Muconic acid, Maleic acid 등을 예측할 수 있었으며, 최종생성물인 CO₂, H₂O이 확인되었다.

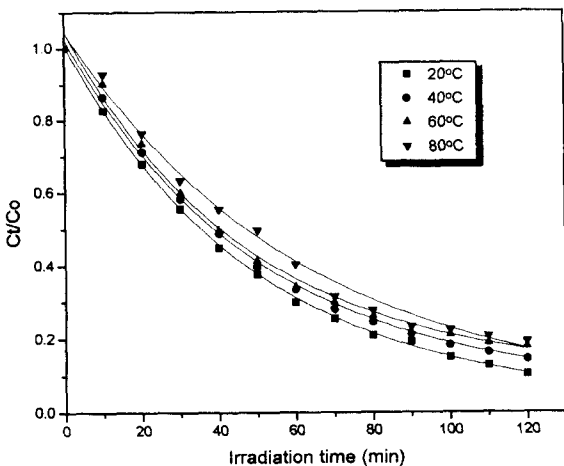


Fig. 6. Curves of normalized conc. of 2,4 Dichlorophenol solution versus irradiation time for four different reaction temperatures

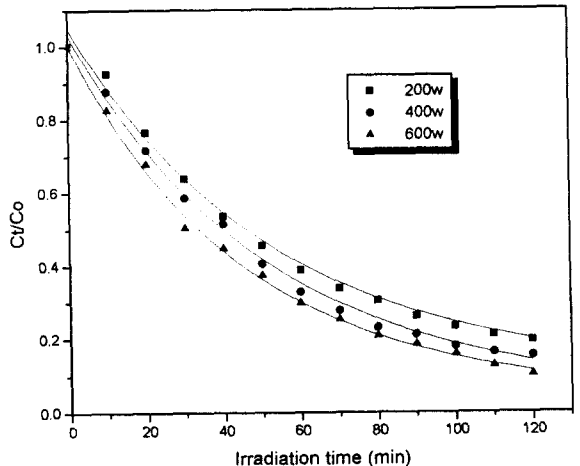


Fig. 7. Curves of normalized conc. of 2,4-Dichlorophenol solution versus irradiation time for three different intensities

- 3) 초기농도가 1.5mM, 3.0mM인 경우에는 분해반응에 큰 차이를 나타냈지만, 1.5mM과 0.5mM에서는 반응도의 차이를 보이지 않았다. 초기농도가 낮은 0.5mM인 경우는 고농도에 비해 반응속도가 떨어졌는데 저농도에서의 반응성의 저하는 분해반응물의 밀도차이로 고농도보다 희박하여 기포와의 충돌 빈도수가 떨어져 음향강도를 감쇄시켜 공동화(cavitation)현상이 소멸되기 때문이다.
- 4) pH의 영향에서 pH간 제거율의 차이는 알칼리성 용액이 산성용액과 중성용액보다 더 큼을 보여 주었는데, 이는 pH가 높으면 OH⁻농도가 증가되어 OH·라디칼 생성량이 증가하여 반응속도가 증가된 결과로 반응생성물을 확인한 실험결과에 나타난 바와 같이 OH·라디칼이 초음파반응의 주반응인자임을 확인시켜준 결과라 사료된다.
- 5) 반응온도의 영향에서 일반적인 화학반응과는 달리 반응온도의 증가는 2,4-Dichlorophenol의 분해반응속도를 감소시켰는데 이는 초음파 분해반응에서 반응온도의 증가는 수용액의 증기압을 증가시켜 음향강도를 감소시켜 공동화 효과를 제한하기 때문이라고 판단된다. 그러므로 초음파 분해반응은 낮은 온도를 유지하면서 실험을 진행하는 것이 더욱 효과적임을 보여주었다.
- 6) 음향강도의 영향에서 음향강도가 높을수록 반응율이 높고 각 음향강도간의 반응율의 차이는 비교적 크게 나타났는데 이는 음향강도가 초음파의 분해반응에 매우 중요한자임을 확인한

결과이다.

참 고 문 헌

1. 국제환경문제연구소, (1996) 환경관계법규, 동화기술, p 10-1.
2. 정규철, 산업중독편람, 신광출판사, 306,1995.
3. 국립환경연구원, 내분비계장애물질이란?, 1998. 6.
4. Suslick, K.S., Ultrasound:its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH, New York, 1988.
5. Mason, T.J., Lorima, J.P., Sonochemistry. Theory, Applications and uses of Ultrasound in Chemi-stry, Ellis Horwood, Ltd. 1988.
6. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examonation of Water and Waste-water, APHA, 1992.
7. Hiroyasu Nomura, Shinobu Koda, Keiji Yasuda, Yoshihiro Kojima, J.Ultrasonics, 153-156, 1996.
8. Yount, D., J. Acoust. Soc. Am., 65, 1429, 1979.
9. Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, M. R., J. Am. Chem. Soc., 95, 9,3630,1991.
10. Gurol, M.D., Vatistas R., Wat. Res., 21(8), 895-900,1987.
11. Shen, Y.S., Young, K., and Lee, K.C., Wat. Res. 29. 3. 907-914, 1995.
12. Young, K., Hsich, C. B., Ind. Eng. Chem. Res., 31, 7, 1992.