

초음파를 照射한 유기화합물 수용액 속에서의  
과산화수소 생성량의 측정

모세영 · 장홍기 · 이경재 · 장건익\* · 손종렬\*\*

충북대학교 공과대학 환경공학과  
\*충북대학교 공과대학 재료공학과  
\*\*고려대학교 보건대학 환경위생과

(1999년 5월 11일 접수, 1999년 9월 27일 채택)

Measurement of the Quantity of Hydrogen Peroxide  
Produced in the Ultrasound-irradiated Aqueous  
Solution of Organic Compounds

Se-Young Mo · Hong-Ki Chang · Kyung-Jae Lee · Gun-Eik Jang\* · Jong-Ryeul Sohn\*\*

*Dept of Environmental Engineering, Chungbuk National University*

*\*Dept of Material Engineering, Chungbuk National University*

*\*\*Dept of Environmental Sanitation, College of Health Sciences, Korea University*

ABSTRACT

When irradiate the power ultrasound into the aqueous solutions, water vapor is decomposed by the heat of very high temperature in the cavitation bubble to produce OH· (hydroxyl radical) and H· (hydrogen radical), and these radicals play a role in decomposing the substances in aqueous solution by oxidation and/or reduction, and in producing the hydrogen peroxide. Accordingly it is possible to predict that the quantity of hydrogen peroxide produced may correlate with the sonolysis mechanism of the substance in aqueous solution. Thus to confirm this prediction, the quantities of hydrogen peroxide produced from each of the air saturated distilled water and three aqueous solutions of TCE, benzene, and 2,4-DCP that are prepared by dissolving them into distilled water are measured. As a result, it showed that the quantity of hydrogen peroxide produced from the distilled water and three aqueous solutions are increased in order of distilled water > TCE solution > 2,4-DCP solution > benzene solution, and decrease with decrease in concentration of organic substance, which coincide with the sonolysis mechanisms reported that TCE in aqueous solution is decomposed directly by the pyrolysis in and around the cavitation bubbles when its concentration is high

and by the radical reaction when low, however, benzene and 2,4-DCP are decomposed not only by the pyrolysis but also by the radical reactions. Effects of such experimental parameters as the acoustic frequency and power and as the concentration showed that the higher the acoustic frequency and the lower the acoustic power, the less the quantity of hydrogen peroxide was produced. This result coincide with the theory of ultrasound for the relation between the cavitation that is the energy source of the power ultrasound in aqueous solution and these experimental parameters.

Key Words : Power Ultrasound, Hydrogen Peroxide, Radical Reaction, Sonolysis Mechanism

## 요약문

수용액 속에 강력초음파를 照射하면 공동화기포(cavitation bubble) 속의 매우 높은 온도의 열에 의해 수증기가 해리되어 OH·(hydroxyl radical)과 H·(hydrogen radical)이 생성되고 그것들이 수용액 속에 함유되어 있는 물질들을 산화 또는 환원시켜 분해시키며, 한편으로는 과산화수소를 생성한다. 따라서 생성된 과산화수소의 양과 유기물질의 초음파 분해반응메카니즘과는 상관관계가 있을 것임을 예측할 수 있으며, 이러한 예측을 확인하기 위해 공기로 포화시킨 증류수와 그 증류수에 각각 TCE, Benzene, 그리고 2,4-DCP 등 세 가지 유기물질들을 용해시킨 수용액으로부터 생성된 과산화수소의 양을 측정하고 그 결과를 분석하였다. 그 결과, 생성된 과산화수소의 양은 증류수>TCE수용액>2,4-DCP수용액>benzene수용액의 순으로 많고 유기물질의 농도가 낮을수록 적어 TCE는 높은 온도의 수용액에서는 고온과 고압인 공동화기포내와 그 공동화기포가 파열될 때 그 주위에서 직접 열분해되고 저농도의 수용액에서는 라디칼반응에 의해 분해되며, 벤젠과 2,4-DCP는 열분해 및 라디칼반응에 의해 분해된다고 제안된 초음파 분해반응메카니즘과 일치함을 나타내었다. 사용한 실험변수인 초음파의 주파수와 음향출력, 그리고 시료물질의 농도 등의 영향은 주파수가 높고 음향출력이 낮을수록 과산화수소의 생성량이 적어 수중에 강력초음파를 照射하였을 때의 에너지원인 공동화와 이들 변수와의 관계에 대한 초음파이론과 일치하였다.

주제어 : 강력초음파, 과산화수소, 라디칼반응, 초음파 분해반응메카니즘

## 1. 서론

초음파의 반사특성으로 인한 통신적 기능을 이용한 각종 장비가 개발되어 일찍부터 이용되어 왔고 초음파의 에너지 기능 또한 각 방면에서 유용하게 활용되고 있으며, 특히 초음파가 각종 화학반응의 반응효율을 크게 향상시킨다는 사실이 확인되면서 초음파를 이용하여 각종 폐수를 처리하고자 하는 연구가 수행되고 있다. 국내에서는 최초로 본인들

이 지난 1996년에 한국과학재단의 지원을 받아 "초음파를 이용한 폐수중의 난분해성 유기물처리"에 관한 연구를 수행하였으며 그 결과 수중에 함유되어 있는 난분해성 유기물질들이 초음파에 의해 효과적으로 분해될 수 있음을 확인하였으며<sup>1-3)</sup>, 그 연구에서 시료로 사용한 물질들 중 trichloroethylene (TCE)은 강력초음파를 照射할 때 발생하는 공동화기포(cavitation bubble) 속의 매우 높은 온도에 의해서, 그리고 그것이 충분히 성장하여 파열될

때의 충격파에 의해 열분해되며 벤젠과 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP)은 동일한 메카니즘에 의해 열분해되면서 일부는 생성된 라디칼들에 의한 환원 또는 산화반응에 의해 분해될 때의 반응메카니즘을 제안하였다. 그러나 초음파를 이용하여 수용액 속의 화학물질을 제거하고자 하는 연구는 이미 1920년대에 수행되어 왔으며 그 한 예로써 Schmitt<sup>4)</sup> 등이 1929년에 발표한 연구를 들 수 있다. 그들은 H<sub>2</sub>S가 용해되어있는 수용액 속에 주파수가 50 kHz이고 출력이 250 Watt인 초음파를 3분 동안 照射하여 5 cc의 H<sub>2</sub>S중 약 0.2 cc가 산화되어 원소 상태의 유황으로 되고 시스템의 총 압력을 증가시키면 H<sub>2</sub>S의 산화율이 그 양에 따라 결정되는 한계 압력까지 증가한다는 사실을 밝혀 초음파가 수중의 화학물질을 변화시킴을 확인하였다. 이 초음파 반응에 대해서는 그 후 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으며 최근에 Kotronarou 등<sup>5)</sup>이 H<sub>2</sub>S가 용해되어있고 공기로 포화시킨 물의 pH를 7~12범위에서 변경시키면서 주파수가 20 kHz인 초음파를 음향강도를 75 W/cm<sup>2</sup>까지의 범위에서 변경시키면서 照射하여 모든 범위의 pH에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 그리고 S<sup>2</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 생성되고, pH≥10일 때는 반응차수가 영차(zero order)이며 pH<10일 때는 1차이고, 수용액 속의 총 황화합물은 H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, 또는 S<sup>2-</sup>의 형태로 존재함을 확인하였으며, 또한 이것들은 물이 분해될 때의 중간생성물인 OH· (hydroxyl radical)과 반응하고 그 반응생성물이 다시 과도물(transient)인 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 및 O<sub>2</sub><sup>-</sup>과 반응함을 확인하였다. 근래에 들어서는 H<sub>2</sub>S가 아닌 다른 물질들에 대해서도 많은 연구가 행하여지고 있는데 역시 Kotronarou 등<sup>6)</sup>이 *p*-nitrophenol의 수용액에 초음파를 照射하면서 *p*-nitrophenol이 분해되는 현상을 측정하여 먼저 C-N결합이 끊어지면서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 H<sup>+</sup> 등이 생성되고 다음으로 HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 그리고 *p*-benzquinone 등이 생성되며 이것들은 물이 분해될 때의 중간생성물인 OH·과 반응하여 그 반응생성물이 다시 과도물인 SO<sub>2</sub><sup>-</sup> 및 O<sub>2</sub><sup>-</sup>와 반응함을 확인하였다. 이보다 1년 전에 Hart 등<sup>7)</sup>은 사슬구조의 순수한 탄화수소물질의 수용액에 초음파를 照射하여 H<sub>2</sub>와 CO, 그리고 CH<sub>4</sub> 등이 생성됨을 확인하였으며, 1993년에는 Inazu 등<sup>8)</sup>이 알콘으로 포화시킨 10 ppm의 TCE 등의 수

용액에 주파수가 200 kHz인 초음파를 照射하여 초음파를 照射하기 시작한 후 10분만에 70%의 염화탄화수소가 공동화기포(cavitation bubble) 내의 고온의 열에 의한 연소반응에 의해 분해되어 상당량의 Cl<sup>-</sup>, CO, 그리고 H<sub>2</sub> 등과 소량의 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>, 그리고 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등이 생성된다는 사실을 발표하였다. 또한 Francony와 Pétrier<sup>9)</sup>는 CCl<sub>4</sub>의 수용액에 주파수가 20 kHz와 500 kHz인 초음파를 각각 5시간 동안 照射하면서 생성된 물질을 측정하여 CCl<sub>4</sub>의 분해속도가 매우 빠르고 초음파를 1~2시간 동안 照射하였을 때 사염화에틸렌 등이 상당량 생성됨을 확인하였다.

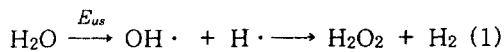
이와 같이 수용액 속에 강력초음파(음향강도가 3.5 kW/m<sup>2</sup> 이상인 음파)를 照射하였을 때 그 속의 화학물질들이 분해되는 것은 강력초음파를 照射할 때의 공동화효과(cavitation effect)에 의한 열분해(pyrolysis) 때문인 것으로 확인되고 있으며, 산화 또는 환원반응에 기여하는 것은 공동화로 인해 생성되는 라디칼들이 밝혀졌다<sup>10,11)</sup>. 즉 물 속에 초음파가 照射되는 동안 공동화기포 속에서 생성된 1차 라디칼들은 OH·와 H·(hydrogen radical)이며 이것들이 반응의 개시물질로 작용하고, 특히 OH·은 반응성이 매우 강하여 그 자신이 물 속에 녹아있는 대부분의 화학물질들을 산화시키는 산화제로 작용하는 것으로 알려지고 있으며, 또한 이들 H·와 OH·은 용존산소나 물분자와 결합하여 과산화수소를 생성하는 것으로 확인되고 있어 반응에 참여하지 않은 것들은 대부분 과산화수소로 변환될 것으로 판단되며 이렇게 생성된 과산화수소는 라디칼과 달리 실험실적 방법으로 측정이 가능하다<sup>12)</sup>.

따라서 수용액 속에 강력초음파를 照射하였을 때의 초음파 분해반응에 대한 반응메카니즘과 그 때 생성된 과산화수소의 양 사이에는 상관관계가 있을 것으로 추측되고 이러한 추측은 쉽게 확인될 수 있을 것으로 판단된다. 이와 같은 판단에 따라 본 연구에서는 시료로서 증류수와 이미 본인들이 지난 1996년에 수행하였던 연구<sup>1)</sup>에서 사용하였던 시료와 동일한 것들, 즉 TCE, benzene, 그리고 2,4-DCP 등 세 가지 유기화합물의 수용액을 시료로 사용하여 그 속에 일정시간 동안 초음파를 조사한 후 과산화수소의 생성량을 측정하고 그 결과를 역시

본인들이 제안하였던 이들 세 가지 물질들의 분해 반응 메카니즘과 비교하였으며 아울러 초음파의 주파수와 출력, 그리고 유기화합물질의 농도를 실험 변수로 하여 이 변수들의 영향을 함께 검토하였다.

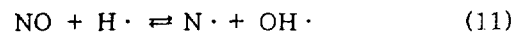
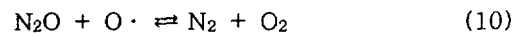
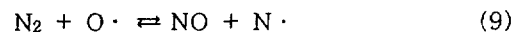
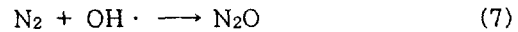
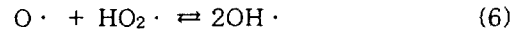
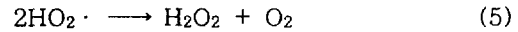
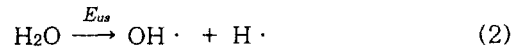
## 2. 과산화수소의 생성메카니즘

수용액 속에 강력초음파를 照射하면 매질분자가 진동을 하게 되며 분자밀도가 큰 촘촘한 상태의 주기에서는 분자들간의 평균거리가 짧아지고 분자밀도가 작은 희박한 상태의 주기에서는 길어진다. 이 때 분자밀도가 작은 희박한 상태의 주기에서는 분자들간의 평균거리가 액체상을 유지하는 매질분자들간의 임계거리보다 길어져 액상매질이 찢어지게 되고 그때 공동(voids or cavity)의 일종인 공동화기포(cavitation bubble)가 생성된다. 이렇게 생성된 공동화기포는 성장하게 되며 이 성장단계에서 공동화기포의 안과 밖의 압력차에 의해 주변의 물분자가 공동화기포 속으로 이동해 들어가고 그것이 고온의 열에 의해 증발된 후 해리되어 H·과 OH·로 분해된다. 생성된 두 라디칼들은 공동화기포가 충분히 성장하여 깨어질 때 수천 기압에 달하는 충격파와 함께 주변의 물 속으로 들어가 산화와 환원반응에 의해 다양한 2차 반응을 일으키며 OH·을 소모하는 다른 물질이 없을 경우에는 2차 반응에서 생성된 중간물질들로부터 주로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 생성된다. 따라서 이 경우의 초음파 분해반응은 초음파 에너지를 E<sub>us</sub>로 나타낼 때 다음과 같이 요약될 수 있다.

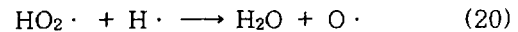
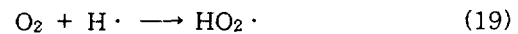
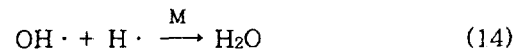
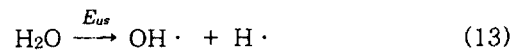


그러나 순수한 물이 아니고 다른 물질들이 용해되어 있는 수용액의 경우에는 그 물질들이 제2의 반응물질로 작용하기 때문에 용해되어 있는 물질에 따라 2차 반응의 형태가 달라지며 공기, 알곤(Ar), 산소(O<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>), 그리고 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO) 등이 포화농도로 용해되어있는 물 속에 초음파를 照射하였을 때의 초음파 분해반응은 아래와 같다<sup>11)</sup>.

(1) 공기가 용해되어 있을 때:



(2) 알곤(Ar)이 용해되어 있을 때:



(3) 산소(O<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>), 그리고 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)가 용해되어 있을 때: 산소가 용해되어 있을 때는 위의 반응들 중 (2)에서 (6)까지의 반응이, 그리고 질소가 용해되어 있을 때는 반응은 (2)와 (7)에서부터 (11)까지이며 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)의 혼합가스가 용해되어있는 물에서는 포름알데하이드(formaldehyde)가 생성된다. 이 반응들에서 M은 라디칼들이 재결합할 때 방출되는 에너지를 흡수하는 제3의 물질이다<sup>2)</sup>.

이와 같이 수용액 속에 초음파를 照射하였을 때 물분자를 해리시켜 H·와 OH·를 생성하고 그것들로부터 과산화수소가 생성되도록 하는 공동화(cavitation)는 초음파의 주파수와 강도, 용매의

특성, 수용액의 온도 및 압력, 용존가스의 종류와 농도, 그리고 함유되어있는 고형불순물 등의 영향을 받는다. 음향주파수는 높을수록 기포가 팽창하는 소(疎)한 상태의 주기가 짧아져 기포가 성장할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않기 때문에 액상 매질 속에서 기포가 생성될 때까지의 소요시간이 길어지고 결과적으로 공동화기포의 생성율이 감소하게 되며 이러한 현상은 충분히 성장한 기포가 깨어질 때 발생하는 충격파의 압력을 감소시켜 결과적으로 반응효율을 저하시킨다. 음향강도는 단위 제곱미터 당의 와트수( $\text{watt/m}^2$ )로 나타내며 음향 주파수와는 달리 높을수록 공동화 효과(Cavitation effect)가 증대된다. 따라서 반응효율이 낮은 높은 주파수의 초음파일 경우에는 음향강도를 높게 하므로서 낮은 반응효율을 보상할 수 있다. 초음파반응에서 반응온도가 높아지면 반응속도상수가 감소하고 따라서 활성화에너지가 감소하는데 이는 증기압이 낮을수록 공동화가 용이함을 의미한다<sup>10)</sup>. 매질액 속에 용해되어 있는 가스는 단원자가스가 이원자가스 보다 유리하며 농도는 높을수록 가스핵의 수가 증대되기 때문에 공동화문턱치가 낮아지고 또한 미세기포 속으로 침투해 들어간 가스의 양도 커지기 때문에 침투해 들어간 가스의 쿠션효과(cushioning effect)가 커져 충격파의 세기도 약해진다. 따라서 용해도가 큰 기체일수록 공동화문턱치도 낮고 충분히 성장한 기포가 깨어질 때 발생하는 충격파의 입력도 낮아진다. 매질액 속에 함유되어있는 고형불순물도 용존가스의 경우에서와 같이 그것이 미세기포의 핵으로 작용한다. 따라서 그 수가 많아질수록 공동화문턱치가 낮아지며, 반응압력은 그것이 높아지면 기포가 생성되기 위한 부(-)압의 상태가 유지될 수 없기 때문에 이론적으로는 공동화가 거의 일어날 수 없으며 기포가 생성될 수 있게 하기 위해서는 음향강도를 매우 크게 하여야 한다<sup>10)</sup>.

### 3. 실험장치 및 실험방법

#### 3.1. 실험장치

초음파 발생장치는 주파수가 각각 28 kHz와 40

kHz인 압전형 PZT 진동자(Piezoelectric PZT Transducer)에 끝이 티타늄(titanium tip)인 Horn을 부착시킨 것이며 반응조는 출력을 200~600 Watt 범위에서 조절할 수 있는 Cleaning bath형을 사용하였다. 반응기의 재질은 SUS 316으로 하였으며 반응기의 모양은 장방형으로 하였고 치수는 제작상의 제한으로 두 주파수의 것을 동일하게 하지 못하고 주파수가 28 kHz인 것은 25 cm×25 cm×20 cm로 하였으며 40 kHz의 것은 28 cm×28 cm×20 cm로 하였다. 반응중 반응기 내부의 온도가 설정온도로 일정하게 유지될 수 있도록 하기 위해 두 반응기의 벽에 냉각수 순환용 수냉벽(Water jacket)을 부착하였으며, K-type thermocouple에 온도조절기(temperature controller)를 연결하고 수냉벽의 냉각수 주입구에는 콘트롤 밸브(control valve)를 부착하여 반응기내의 온도에 따라 냉각수의 공급량이 자동 조절되게 하였다. 실험용액을 조제할 때에는 물과 시료물질이 충분히 혼합되도록 하기 위해 시료를 혼합한 용액을 자석 교반봉으로 충분히 교반하였으며 혼합중에 시료가 증발하여 손실되지 않도록 주의하였다.

#### 3.2. 측정실험 방법

측정실험은 과산화수소 생성의 에너지원인 공동화에 영향을 미치는 인자들 중 초음파의 주파수와 음향강도, 그리고 수용액의 농도 등을 실험변수로 하여 수행하였다.

주파수와 음향강도에 대한 실험에서는 시료용액의 농도와 pH를 각각 500 ppm과 pH를 7로 하고 반응온도를 20℃로 하였으며 주파수는 28 kHz와 40 kHz의 2가지로 하였고 출력은 200, 400, 그리고 600 Watt 등 세 가지의 것에서 대해 측정하였다. 그러나 시료농도의 영향은 500 ppm의 것 외에 100 ppm의 것과 1,000 ppm의 것을 추가로 측정하여 비교하였다. 실험용 수용액은 실험 당일에 조제하였으며 공기로 충분히 포화시킨 2차 증류수를 플라스크에 넣고 시약용 원액을 첨가한 후 자석 교반봉(magnetic stirrer)으로 충분히 교반하여 혼합시켰다.

실험시간은 120분으로 하였으며 반응중 매 10분

마다 측정용 시료를 채취하여 과산화수소의 농도를 측정하였으며 시료용액과 A용액, 그리고 B용액을 체적비율이 2:1:1이 되도록 혼합하여 발색시킨 후 UV 흡광광도계(Miltonroy社 Spectronic 3000 array)에서 파장( $\lambda_{max}$ )을 350 nm로 하여 흡광도를 측정하고 이것을 검량선과 비교하여 농도를 결정하였다. 여기서 A 용액은 KI 33g과 NaOH 1g 그리고  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  1g을 증류수에 용해시켜 500mL가 되도록 조제한 것이며 B용액은 Potassium hydrogen phthalate ( $C_6H_4COOKCOOH$ ) 10g을 증류수 500mL에 용해시켜 조제한 것이고<sup>12)</sup>, 검량선은 35% 과산화수소 용액 8.68  $\mu$ l를 증류수 1 l에 용해시켜 제조한 0.1 mM의 표준용액을 다시 증류수로 희석시켜 0.001, 0.003, 0.005, 0.008, 0.01, 0.03, 0.05, 그리고 0.08 mM 등의 농도인 표준용액으로 만들고 이 표준용액들을 각각 5 ml씩 취한 후 이것들을 각각 A용액 2.5 ml와 B용액 2.5 ml에 별도로 혼합시켜 흡광도를 측정하여 작성한 것이다. 이와 같은 실험변수들을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. List of the experimental conditions

Exp. variables	Conditions	
Reactor type	Cleaning bath type	
Sample solution	Distilled water, Solutions of TCE, Benzene, 2,4-DCP	
Power	28 kHz	200, 400, 600 Watt/5L
	40 kHz	200, 400, 600 Watt/5L
Reaction temp.	20 °C	
Initial pH	Same as the pH of air sat. solution (ca. pH 7)	
Concentration (28 kHz, 600 Watt)	100, 500, 1,000 ppm	

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1. 주파수와 음향강도를 실험변수로 하였을 때

실험방법에서 기술한 바대로 주파수가 28 kHz와

40 kHz인 cleaning bath형 초음파 반응기에 각각 5 L의 시료용액을 넣고 200, 400, 그리고 600 watt 등 세 가지 음향출력에 대해 각 출력별로 과산화수소의 생성량을 측정하여 주파수와 출력의 영향을 검토할 수 있도록 하였다. 이 두 반응기에서 각각 각 실험변수별로 2시간 동안 10분 간격으로 측정한 결과는 Fig. 1~4와 같다. Fig. 5는 네 가지 시료의 수용액에서 생성되는  $H_2O_2$ 의 양을 비교해

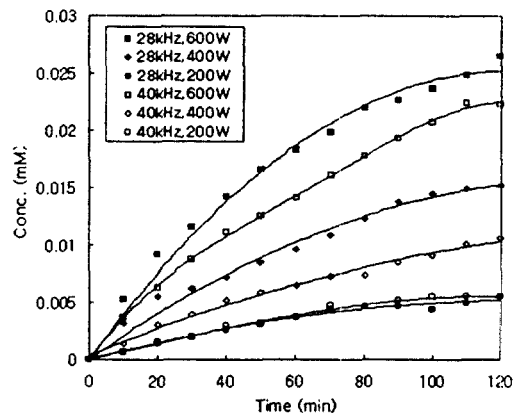


Fig. 1. Plots of the quantities of  $H_2O_2$  produced in distilled water by ultrasonic irradiation in the cleaning bath type sonicator for different frequencies and outputs of power.

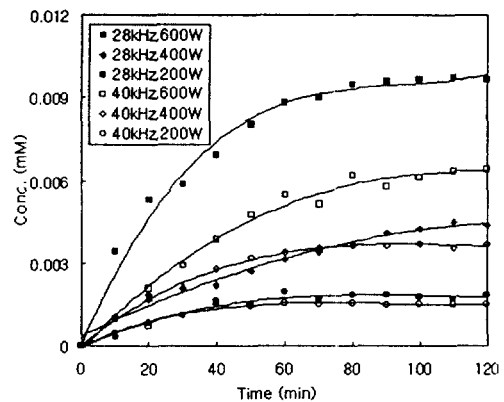


Fig. 2. Plots of the quantities of  $H_2O_2$  produced in the 500 ppm aqueous solution of TCE by ultrasonic irradiation in the cleaning bath type sonicator for different frequencies and outputs of power.

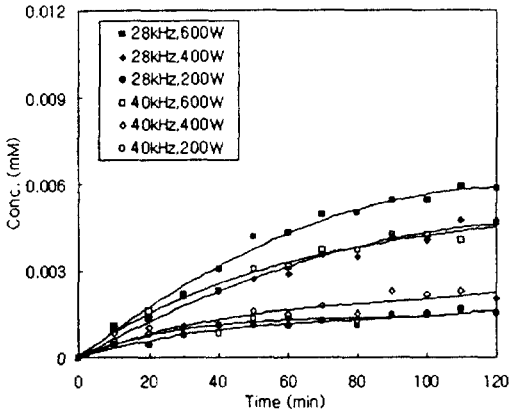


Fig. 3. Plots of the quantities of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the 500 ppm aqueous solution of benzene by ultrasonic irradiation in the cleaning bath type sonicator for different frequencies and outputs of power.

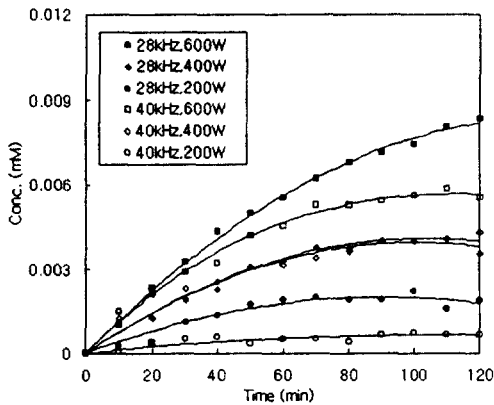


Fig. 4. Plots of the quantities of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the 500 ppm aqueous solution of 2,4-DCP by ultrasonic irradiation in the cleaning bath type sonicator for different frequencies and outputs of power.

볼 수 있도록 증류수와 세 가지 시료의 500 ppm 수용액에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량을 도시한 것이다.

이들 측정결과에 의하면 과산화수소의 생성량이 모든 경우에 주파수가 28 kHz인 반응기에서의 생성량이 40 kHz인 반응기에서의 생성량보다 많고 두 가지 주파수에서 모두 동일 음향주파수에서는 음향출력(또는 음향강도)이 높을수록 생성량이 많

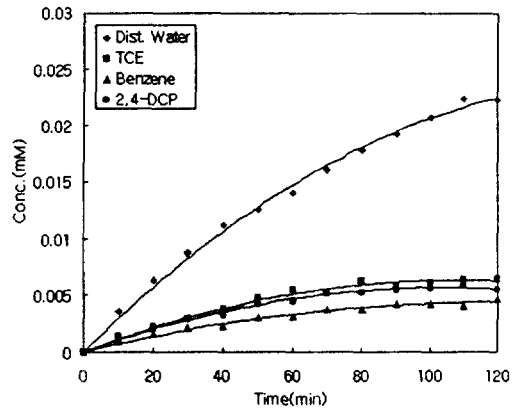
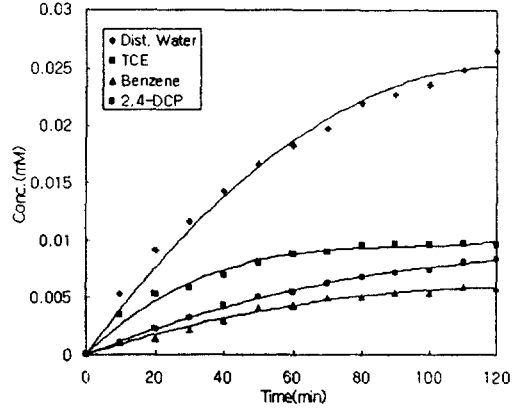


Fig. 5. Plots of the quantities of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the distilled water and 500 ppm aqueous solution of TCE, benzene, and 2,4-DCP by ultrasonic irradiation in the cleaning bath type sonicator of the power of 600 Watt (upper: 28 kHz, lower: 40 kHz).

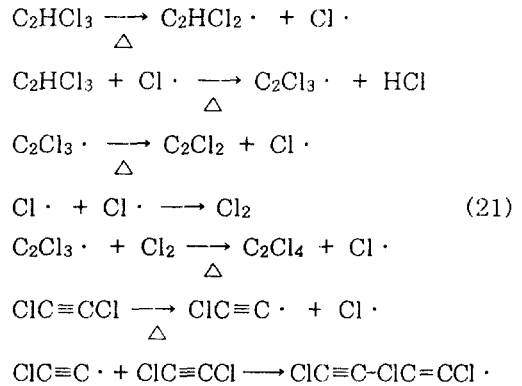
다. 이와 같은 측정결과는 앞의 2절에서 소개한 바와 같이 수용액 속에 초음파를 照射하였을 때의 에너지원은 공동화(cavitation)이고 이 공동화는 주파수가 낮을수록 효율적으로 발생하고 음향강도는 높을수록 공동화효과(cavitation effect)가 증대되어 반응효율이 증대된다는 사실<sup>10)</sup>과 일치한다.

한편 증류수와 세 가지 시료물질의 수용액에 대해서는 모든 실험조건에서 증류수에서의 생성량이 가장 많고 벤젠 수용액에서 가장 적으며 TCE 수용액과 2,4-DCP 수용액의 경우에는 400 Watt에서는 2,4-DCP 수용액에서 더 많지만 200 Watt와 600 Watt에서는 TCE 수용액에서 더 많아 시료의

초기농도를 실험변수로 하여 측정된 결과(Fig. 6, 7, 8 및 Table 4)를 함께 고려할 때 TCE 수용액에서의 생성량이 더 많다. 이와 같은 결과는 각 실험변수별로 30, 60, 90, 그리고 120분인 때의 측정치들만을 정리한 Table 2와 3에 의해 확실히 나타난다.

이와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 세 가지 시료물질의 수용액에서 보다 증류수에서 더 많은 것은 수용액에 강력초음파를 照射하였을 때 발생하는 공동화물 분자가 해리하여 생성되는 HO·과 H·이 직접 산화제 또는 환원제로 작용하여 수용액 속의 물질의 분해를 촉진시킨다는 사실<sup>1,2)</sup>을 입증하는 것으로서 증류수의 경우에는 산화시킬 물질이 없기 때문에 이 라디칼들이 소모되지 않지만 용질이 녹아 있는 수용액의 경우에는 HO·이 기포의 벽 부근에서 수용액 속의 물질과 반응하여 소모되기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 감소하는 것이다<sup>13)</sup>. 또한 각 수용액별로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 다른 이유는 TCE의 경우 HO·이 수용액 속의 TCE와 반응하여 그것을 분해시키기 때문에<sup>14)</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 감소하지

만, 사슬구조의 탄화수소인 아세틸렌이 저농도인 경우에는 주로 라디칼반응에 의하고 고농도인 경우에는 직접 열분해 됨<sup>13)</sup>을 고려할 때 본 연구의 실험 농도 범위에서는 라디칼 반응보다는 반응(21)<sup>2)</sup>과 같은 열분해 반응이 보다 우세하기 때문에 HO·의 사용량이 비교적 적어 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 다른 수용액에서 보다 비교적 많은 것으로 사료된다.



벤젠과 2,4-DCP수용액에서의 생성량이 TCE수

Table 2. The quantities(mMs) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measured from the 500 ppm aqueous solution in 28 kHz sonicator at 30, 60, 90, and 120 min after irradiating ultrasound for three outputs of power(watt)

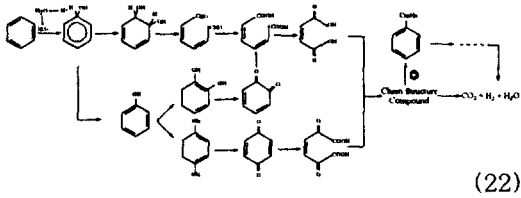
sample \ power	30 min			60 min			90 min			120 min		
	200W	400W	600W	200W	400W	600W	200W	400W	600W	200W	400W	600W
Distil. water	0.00204	0.00627	0.0116	0.0038	0.0096	0.0183	0.0047	0.0137	0.0227	0.0055	0.0152	0.0266
TCE	0.00110	0.00212	0.0059	0.0019	0.0031	0.0088	0.0017	0.0041	0.0096	0.0019	0.0044	0.0096
Benzene	0.00077	0.00221	0.0022	0.0011	0.0029	0.0043	0.0014	0.0042	0.0054	0.0015	0.0048	0.0059
2,4-DCP	0.00109	0.00191	0.0032	0.0019	0.0033	0.0055	0.0019	0.0040	0.0071	0.0018	0.0035	0.0083

Table 3. The quantities(mMs) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measured from the 500 ppm aqueous solution in 40 kHz sonicator at 30, 60, 90, and 120 min after irradiating ultrasound for three outputs of power(watt)

sample \ power	30 min			60 min			90 min			120 min		
	200W	400W	600W	200W	400W	600W	200W	400W	600W	200W	400W	600W
Distil. water	0.00198	0.00395	0.0087	0.0036	0.0065	0.0141	0.0052	0.0085	0.0193	0.0055	0.0106	0.0223
TCE	0.00130	0.00157	0.0029	0.0030	0.0020	0.0055	0.0032	0.0016	0.0058	0.0033	0.0016	0.0064
Benzene	0.00077	0.00110	0.0022	0.0011	0.0014	0.0031	0.0015	0.0023	0.0042	0.0015	0.0020	0.0047
2,4-DCP	0.00104	0.00230	0.0021	0.0014	0.0031	0.0045	0.0007	0.0040	0.0054	0.0007	0.0043	0.0055



용액에서 보다 적은 것은 두 물질 모두 TCE의 경우처럼 공동화기포내에서 뿐만 아니라 공동화기포가 파열할 때에 열분해에 의해 분해되지만 한편으로는 OH·와 H·에 의한 산화 또는 환원작용에 의해 분해되기 때문에 이 라디칼들이 상당량 소모되기 때문인 것으로 판단된다. 벤젠의 분해반응 메카니즘은 반응 (22)와 같을 것으로 제안된 바 있다.



2,4-DCP수용액에서의 경우에는 그 수용액 속에 초음파를 照射하였을 때 생성된 OH·와 H·의 산화 또는 환원작용에 의해 2,4-DCP가 벤조퀴논, 카테콜, 그리고 페놀 등의 물질로 변환된 후 벤젠고리가 깨어지기 때문에<sup>2)</sup> 결국에는 벤젠과 유사한 반응 메카니즘을 가지며 따라서 당연히 과산화수소의 생성량이 TCE수용액에서 보다 적을 것이다. 그러나 벤젠 수용액의 과산화수소 생성량이 2,4-DCP 수용액의 과산화수소 생성량보다 적은 것은 2,4-DCP의 끓는점이 209℃로서 2,4-DCP의 증기압이 벤젠에 비해 매우 낮아(벤젠의 끓는점: 80.1℃) 공동화기포 속으로 들어가는 증기의 양이 벤젠증기의 양보다 훨씬 적고 따라서 벤젠증기보다는 훨씬 많은 양이 공동화기포 밖에서 열분해되므로써<sup>6)</sup> 열분해반응의 종결반응에서 소모되는 라디칼들의 수가 벤젠의 경우 보다 많기 때문인 것으로 추측된다.

4.2. 시료의 초기농도를 실험변수로 하였을 때

시료인 TCE, benzene, 그리고 2,4-DCP 등 세 가지 유기화합물질을 각각 100, 500, 그리고 1000 ppm이 되도록 증류수에 용해시킨 세 가지 수용액을 28 kHz의 Cleaning bath형 초음파 반응기에서 출력을 600 Watt로 하여 과산화수소의 생성량을 측정된 결과는 Fig. 6, 7, 그리고 8과 같고, 각 시료물질의 수용액에 대해 세 가지 농도별 과산화수소의 생성량을 쉽게 비교할 수 있도록 이 측정치들 중 30, 60, 90, 그리고 120분인 때의 측

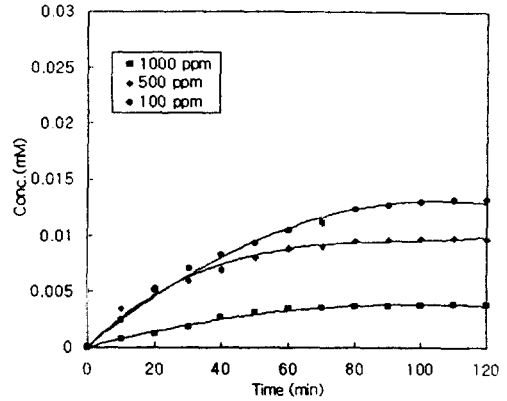


Fig. 6. Plots of the quantities of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the aqueous solution of TCE by ultrasonic irradiation in the 28 kHz cleaning bath type sonicator for different concentrations.

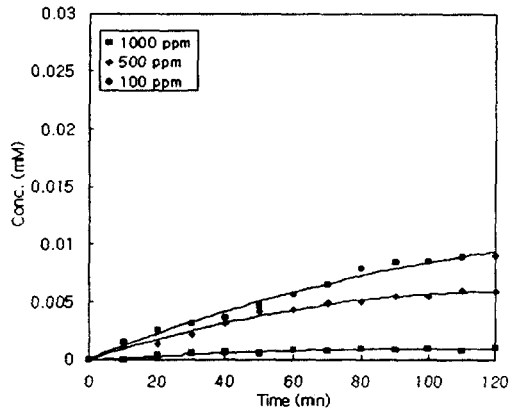


Fig. 7. Plots of the quantities of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the aqueous solution of benzene by ultrasonic irradiation in the 28 kHz cleaning bath type sonicator for different concentrations.

정치를 Table 4에 정리하였다.

이 측정결과에 의하면 세 가지 물질 모두 모든 경우에 수용액의 농도가 높을수록 과산화수소의 생성량이 적고 세 가지 물질별 과산화수소의 생성량은 앞의 "주파수와 음향강도를 실험변수로 하였을 때"의 측정결과에서 언급한 바와 같이 TCE>2,4-DCP>벤젠의 순으로 많다. 또한 세 가지 물질 모두 모든 경우에 농도가 높은 수용액에서일수록 과산화수소의 생성량이 적은 것은 이전의 연구<sup>1,2)</sup>에서 제시한 논

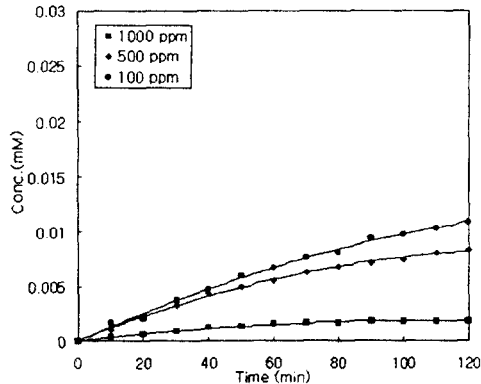


Fig. 8. Plots of the quantities of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produced in the aqueous solution of 2,4-DCP by ultrasonic irradiation in the 28 kHz cleaning bath type sonicator for different concentrations.

리를 뒷받침하는 것으로서 다시 말해 수증기가 해리되어 생성된 OH· 또는 H· 이 산화 또는 환원제로 작용하여 수용액 속의 시료물질들을 분해시키기 때문에 용해되어있는 물질의 양이 많을수록 라디칼들이 보다 많이 소비되고 따라서 과산화수소의 생성량은 감소하는 것이다. 한편 앞의 "주파수와 음향강도를 실험변수로 하였을 때"의 측정결과의 분석에서 TCE가 사슬구조의 탄화수소이기 때문에 농도가 높은 수용액에서는 주로 열분해반응에 의해 분해되고 낮은 수용액에서는 라디칼 반응에 의해 분해된다고 하였는바 만약 그렇다면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량은 1000 ppm인 수용액에서 가장 많아야 할 것이다. 그러나 이와 같은 예측치와 실측치와의 차이는 용질의 농도증가로 인해 증가되는 OH·의 소요량과 농도가 높아진 만큼 열분해되는 TCE양의 증가로 인해 감소하는 OH·의 소요량과의 관계 때문인

것으로 생각되며 이 부분에 대한 보다 정밀한 연구가 요망된다 하겠다.

### 5. 결 론

수용액 속에 초음파를 照射하였을 때 생성되는 과산화수소의 양을 측정하고 측정된 양과 수용액에 함유되어 있는 유기물질의 초음파 분해반응메카니즘과의 관계를 분석한 결과 다음과 같은 사실이 확인되었다.

- 1) 생성된 과산화수소의 양은 증류수>TCE수용액>2,4-DCP수용액>benzene수용액의 순으로 많고 유기물질의 농도가 낮을수록 적다. 이러한 경향은 증류수의 경우 산화시킬 물질이 없기 때문에 HO·이 소모되지 않지만 용질이 녹아 있는 수용액의 경우에는 물 분자가 해리하여 생성된 HO·이 기포의 벽 부근에서 수용액 속의 물질과 반응하여 소모되기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 감소하는 것이며, 또한 각 수용액별로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 다른 이유는 TCE의 경우 HO·이 수용액 속의 TCE와 반응하여 그것을 분해시키기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 감소하지만, 고농도인 경우에는 대부분이 열분해에 의해 분해되기 때문에 본 연구의 실험농도 범위에서는 라디칼 반응보다는 열분해 반응이 우세하기 때문에 HO·의 사용량이 비교적 적어 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성량이 다른 수용액에서 보다 비교적 많은 것으로 사료된다.
- 2) 실험변수인 초음파의 주파수와 음향출력, 그리고 시료물질의 농도 등의 영향은 주파수가

Table 4. The quantities (×10<sup>-2</sup>mMs) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measured from the 500 ppm aqueous solution in 28 kHz and 600 Watt sonicator at 30, 60, 90, and 120 min after irradiating ultrasound for three concentrations(ppm)

sample \ ppm	30 min			60 min			90 min			120 min		
	1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100
TCE	0.1797	0.5882	0.7026	0.3431	0.8824	1.0458	0.3595	0.9559	1.2664	0.3840	0.9641	1.3154
Benzene	0.0509	0.2207	0.3090	0.0849	0.4330	0.5629	0.0849	0.5434	0.8388	0.1019	0.5858	0.8940
2,4-DCP	0.0875	0.3222	0.3749	0.1541	0.5533	0.6664	0.1791	0.7114	0.9413	0.1791	0.8330	1.0829

높고 음향출력이 낮을수록 과산화수소의 생성량이 적어 수중에 강력초음파를 照射 하였을 때의 에너지원인 공동화와 이들 변수와의 관계에 대한 초음파이론과 일치한다.

## 참 고 문 헌

1. 모세영, 초음파를 이용한 폐수 중의 난분해성 유기물 처리, 한국과학재단 연구보고서, KOSEF 961- 1108-050-2(1998).
2. 모세영, 김만수, 장흥기, 이경재, "수용액 속의 난분해성 유기화합물의 초음파 분해반응 속도식," 대한환경공학회지, 21(2), 325~340(1999).
3. 모세영, 손종렬, 김만수, 장흥기, 이경재, "수용액 속의 난분해성 유기화합물의 초음 파분해특성," 대한환경공학회지, 21(4), 739~752(1999).
4. Schmitt, F. O., Johnson, C. H., Olson, A. R., "Oxidation Promoted by Ultrasonic Radiation," *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 370~376(1929).
5. Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, M. R., "Oxidation of hydrogen sulfide in aqueous solutions by ultrasonic irradiation," *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 2420 (1992).
6. Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, M. R., "Ultrasonic Irradiation of *p*-Nitrophenol in Aqueous Solution," *J. Phy. Chem.*, **95**(9)(1991).
7. Hart, E. J., Fisohner, C. H., Henglein, A., "Pyrolysis of Acetylene in Sonoytic Cavitation Bubbles in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem.*, **94**, 284(1990).
8. Inazu, K., Nagata, Y., Maeda, Y., *Chem Lett.*, 57(1993).
9. Francony, A., Pétrier, C., *Ultrasonic-Sonochemistry*, **3**, S77~S82(1996).
10. Sluslick, Kenneth S., *Ultrasound, its Chemical, Physical, Biological Effects*, VCH Inc.(1988).
11. Kotronarou, A., Ultrasonic irradiation of chemical compounds in aqueous solutions, U·M·I, 300N, Zeeb Rd., Ann Arbor, MI48106, pp. 23~26(1992).
12. Nomura Hyroyasu, Koda Shinobu, Yasuda Keiji, Kojima Yoshihiro, "Quantification of ultrasonic intensity based on the decompositon reaction of porphyrin," *Ultrasonic Sonochemistry*, **3**, S153~S156(1996).
13. Hart, E. J. and Henglein, A., "Free Radical and Free Atom Reactions in the Sonolysis of Aqueous Iodide and Formate Solutions," *J. Phys. Chem.*, **89**, 4342~4347(1985).
14. David Drijvers, Robrecht De Baets, Alex De Visscher, Herman Van Langenhove, "Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates," *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, S83~S90(1996).