

초음파에 의한 수중의 난분해성 방향족화합물의 반응특성

Characteristics of the sonolytic reaction of refractory aromatic compounds in aqueous solution by ultrasound

손종렬, *모세영

Jong-Ryueul Sohn, *Se-Young Mo

고려대학교 보건대학 환경위생과 · *충북대학교 공과대학 환경공학과

Dept. Environmental Sanitation, College of Health Sciences, Korea University

*Dept. Environmental Eng'ng, Chungbuk Nat'l University

Abstract

In this study, the series of ultrasonic irradiation for removal of refractory aromatic compounds has been selected as a model reaction in the batch reactor system in order to obtain the reaction kinetics. The products obtained from the ultrasonic irradiation were analysed by GC and GC/MSD.

The decomposition of benzene produced toluene, phenol, and C1-C4 compounds, while the intermediates during the ultrasonic irradiation of 2,4-Dichlorophenol(DCP) were phenol, HCl, catechol, hydroquinone, and benzoquinone.

It was found that more than 80% of benzene, and 2,4-DCP solutions were removed within 2 hours in all reaction conditions. The reaction order in the degradation of these three compounds was verified as pseudo-zero or first order.

From the fore-mentioned results, it can be concluded that the refractory organic compounds 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 compounds which are difficult to be decomposed by the conventional methods.

Keywords : Ultrasonic Irradiation, Refractory Aromatic Compounds, Reaction Kinetics, Conventional Methods

1. 서론

오늘날 우리가 살고 있는 환경은 약 800만종의 화학물질이 존재하고 있으며 그중 8만종 정도가 상업적으로 생산 판매되고 매년 1,000여종 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 실정이다.¹⁾

Benzene은 방향족 탄화수소중의 중요한 화합물이고, 무색의 휘발성이 강한 인화성 액체로서, 주로 스티렌, 시클로헥산, 페놀 같은 다른 화학물질 제조에 이용되고 그밖에 농약, 약품제조에 이용되며, 휘발유에도 0.3~2%가 함유되어 있다. 또한 1930년대 초까지만 하여도 매우 광범위하게 사용되던 유기용제이었으나 조혈기관 장애요인 때문에 1930년대 후반부터는 그 생산과 사용을 규제하기 시작하였으며, 현재 사용되고 있는 용제의 벤젠함량이 1%가 초과하지 못하도록 규정되어 있다. 현행 국내의 산업안전보건법에는 벤젠을 유기용제가 아닌 특정화합물로 구분하고 있다²⁾.

또한 2,4-DCP(Dichlorophenol)는 살충제, 제초제의 제조과정에서 부산물로 발생되고 펄프, 제지공장에서 발생하는 유기화학물질로 동물의 경련제로 사용되며 대량 투여하면 초조감, 호흡곤란이 생기며, 장기적으로 폭로되면 간과 신장장애를 일으키는 것으로 알려져 있으며, 최근 내분비계장애 물질로 주목되고 있는 난분해성 방향족 유기화학물질이다³⁾.

그런데 이들 화학물질들중의 상당부분이 제조 및 운반과정이나 이것들을 원료로 사용하여 제품을 생산하는 과정에서 유출되거나 버려지므로서 최근에는 각종 산업체에서 배출되는 폐수속에 기존의 폐수처리공정으로 쉽게 제거되지 않는 각종 유해물질의 함유량이 증가하고 있어 정화처리되지 않고 환경으로 유출되는 이들 물질들로 인해 인간을 포함한 전체생태계에 대한 위해성이 점차 증대되고 있다.

따라서 기존의 폐수처리공정으로 용이하게 분해·제거되지 않는 이들 물질들을 효과적으로 제거할 수 있는 새로운 폐수처리기술의 개발이 절실히 요구되고 있으며 이러한 요구에 부응하여 본 연구에서는 각종 산업폐수에 함유되어 있는 이들 난분해성 유기물질들을 분해·제거할 수 있는 새로운 폐수처리공정에 초음파를 이용할 수 있도록 하기 위한 기초자료로서 초음파분해반응 메카니즘과 그 반응속도식을 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

초음파란 인간의 가청주파수영역인 16 Hz~20 KHz범위의 상한치인 20 KHz이상의 주파수를 갖는 음파인데 액체매질속에서 공동화기포(cavitation bubble)를 생성시키고 이 기포가 성장하여 파열될 때 고온·고압의 충격파가 발생하여

이것이 각종 화학반응의 에너지원으로 작용하여 화학반응공정에서 반응효율을 증대시키는 것으로 확인되었고 아울러 초음파반응의 에너지원인 공동현상(cavitation)은 초음파의 음향주파수와 음향강도, 반응온도, 용액의 pH와 점도, 그리고 용존가스의 종류와 농도등의 영향을 받는 것으로 확인되었고, 실제로 이러한 특성으로 인해 각종 유기물질들이 매우 효과적으로 분해될 수 있음이 확인되었다⁴⁾.

본 연구에서는 산업폐수중에 다량 함유되어 쉽게 분해·제거되지 않는 난분해성 물질중 방향족유기물질인 Benzene과 2,4-Dichlorophenol(2,4-DCP)를 택하여 그것들을 수중에 용해시킨 수용액을 조제한 후 조제한 각 수용액에 일정시간 동안 초음파를 조사하면서 분해·제거율과 함께 분해생성물들을 분석, 측정하고 측정된 결과로부터 반응메카니즘을 예측·결정한 후 그 반응메카니즘에 의해 반응속도식을 제시하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig.1과 같으며, 초음파 발생장치는 화학반응용으로 가장 널리 사용되는 압전형 변환기(Piezoelectric Transducer, PZT)이고 horn은 끝에 티타늄(titanium tip)을 접착시킨 것이며 horn을 직접 물에 담그는 probe형으로 주파수와 출력은 각각 20 KHz와 600 W인 것이었다. 반응기는 SUS 316재질로 제작하였으며 크기와 모양은 직경과 높이가 각각 42mm와 250mm인 원통형으로서 상부에는 내부를 완전히 밀폐시킬 수 있고 초음파 발생장치를 장착할 수 있는 뚜껑을 설치하였다. 반응기는 반응 중에 발생한 반응열을 제거하여 설정반응온도로 일정하게 유지할 수 있도록 하기 위해 반응기벽에 냉각수 순환용 Cooling-water jacket을 부착하였으며 반응기의 내부에 꽂은 온도조절기(Temperature controller)를 설치하고 냉각수 주입구에는 콘트롤 밸브(Control valve)를 부착하여 반응기내의 온도에 따라 냉각수의 공급량이 자동조절되어 반응기내의 온도가 일정하게 유지될 수 있도록 하였다. pH는 pH meter로 직접 측정하였고 시료물질의 농도를 분석하기 위한 시료는 반응기의 하부에 설치한 배출관에서 채취하였다.

2.2 실험방법

수용액의 초기농도의 영향을 측정하기 위한 실험은 벤젠과 2,4-DCP의 2가지 시료물질 모두 수용액의 초기농도를 100 ppm, 500 ppm, 그리고 1,000 ppm 등 3가지에 대해 수행하였다. 실험용 수용액은 실험 당일 플라스크에 공기로 충분히 포화시킨 증류수를 넣고 시료물질을 첨가한 후 HClO₄와 NaOH를 가하여 pH가 7이 되게 조절한 후 그 중에서 150ml를 취하여 반응온도를 20℃로 유지되게 한 20 KHz, 600 W의 반응기에서 120분 동안 초음파를 조사하고 매 10분마다 분석용 시료를 채취하여 분석하였다. 수용액의 초기 pH의 영향은 산성조건은 pH 4, 중성은 pH 7로, 그리고 알칼리성은 pH 11로 하여 실험하였다.

각 시료물질들의 수용액의 농도는 1,000 ppm로 하고 그것을 각 pH값으로 조절하였으며 실험 및

측정방법은 수용액의 초기농도의 영향을 측정하기 위한 실험의 경우와 동일하게 하였다. 반응온도의 영향은 3가지 시료물질 중 가장 낮은 벤젠의 끓는점을 고려하여 20℃, 40℃, 60℃ 그리고 80℃ 등 4가지 온도에서 실험하여 측정하였다. 3가지 시료물질 각각의 수용액의 농도와 pH를 각각 1,000 ppm과 pH 7로 하였으며 실험은 수용액의 초기농도의 영향을 측정하기 위한 실험의 경우와 동일한 방법으로 수행하였다. 각 영향인자별 농도의 분석은 시료채취용기에서 분석용 시료를 취하는 즉시 GC (HP 5890 II, U.S.A)와 GC/MSD (HP Agilent 6890, U.S.A)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 반응메카니즘 과 반응속도식의 결정

3.1.1 반응메카니즘

방향족 유기화합물이 함유되어 있는 물속에 초음파를 조사하였을 때 분해반응이 일어나는 영역은 공동화기포(Cavitation bubble)의 내부와 그 벽 부근, 그리고 수용액내의 고온부등 3개의 영역으로 구분되며, 공동화기포의 내부는 공동화 과정에서 생성되는 매우 높은 에너지로 인해 약 5000°K와 500 atm 이상이고 기포벽의 부근은 기포가 성장하여 파열될 때 온도가 약 2000°K가 된다.

이와 같은 사실들을 고려하여 유기화합물의 초음파분해반응으로 인해 생성된 물질들에 대해 각 생성물질 별로 열역학적 특성과 생성과정을 추적하여 주반응영역을 예측하고 그에 따라 가능한 반응메카니즘을 결정한다. Benzene의 경우에는 초기

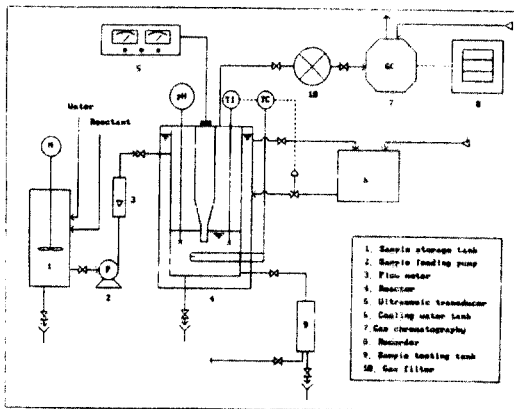


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

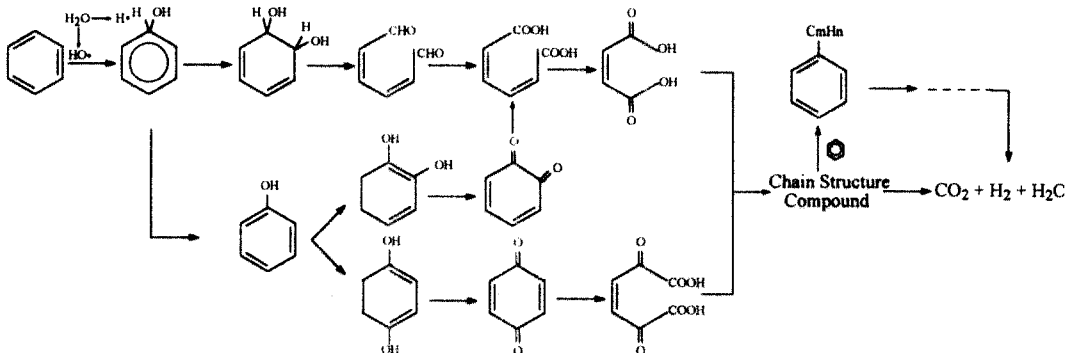


Fig. 2. Reaction scheme for ultrasonic decomposition of benzene in aqueous solution

농도 1,000 ppm, pH 11에서 초음파 주파수 20 KHz, 음향강도 600 W인 초음파를 120 min 조사한 결과, 측정된 생성물을 근거로 반응경로를 세우면 Fig. 2와 같다.

이 측정에서 C₂성분인 에탄과 에칠렌이 과량으로 검출된 것은 분해반응 초기에는 C₂성분과 C₄성분이 거의 같은 비율로 생성되지만 반응이 C₂성분으로 쪼개어지기 때문이고, 반면 C₁성분의 양이 진행되면서 생성된 C₄가 다시 분해되어 C₂성분매우 적은 것은 C₂성분이 거의 분해되지 않기 때문인 것으로 해석된다. 한편 에탄, 프로판, 그리고 부탄 등의 포화탄화수소는 중간생성물인 페놀과 톨루엔의 고리가 깨어지는 몇 단계의 반응을 거쳐 생성된 사슬형 구조의 불포화탄소에 H₂O가 초음파에 의해 분해되어 생성된 H₂의 첨가반응에 의해서 생성된 것들인 것으로 판단된다.

한편 Hashimoto 등⁵⁾의 연구결과에 의하면 벤젠 수용액에 자외선을 조사하면 상당량의 CO₂와 함께 소량의 바이페닐(C₆H₅C₆H₅), 페놀(C₆H₅OH), 카테콜(C₆H₄-o(OH)₂), 하이드로퀴논(C₆H₄-p(OH)₂), 그리고 뮌콘닉산(C₄H₄(COOH)₂) 등이 생성되었다. 또한 페놀수용액에 초음파를 조사하고 그 반응성을 검토한 Okouchi 등⁶⁾과 Berlan 등⁷⁾의 연구에 의하면 페놀이 처음에는 하이드로퀴논과 카테콜로 변환되고 최종적으로 CO₂, H₂O로 분해된다고 발표한 바 있다. 이상의 연구결과들을 종합해 볼 때 벤젠수용액에서의 벤젠의 초음파분해반응은 공동화기포내에서와 공동화기포가 파열될 때 기포벽 부근의 높은 온도에 의한 열분해반응이며 아울러 HO·와 H· 라디칼이 참여하는 반응임을 알 수 있었다.

2,4-DCP의 초음파분해반응메카니즘을 확인하기 위한 실험은 벤젠의 경우와 동일한 실험조건과 분석방법으로 수행하였는데, 2,4-DCP의 경우에는 HO· 라디칼에 의해 2개의 염소기가 OH기로 치환되어 벤젠의 초음파분해반응에서 중간물질로 생성되는 하이드로퀴논, 벤조퀴논, 그리고 카테콜 등으로 변환되고 그 후부터는 벤젠과 동일한 반응 경로(Fig. 2)로 진행될 것으로 판단된다.

관련 문헌에서 Kotronarou 등⁸⁾의 연구결과에 의하면 p-nitrophenol이 초음파에너지를 받아 분해되면 먼저 C-N결합이 끊어져 NO₂⁻, NO₃⁻, 그리고 H⁺이온 등이 생성되고 다음으로 HCO₂⁻, C₂O₄²⁻, p-benzoquinone, hydroquinone, 4-nitrocatechol,

formate, oxalate등이 생성되며,

기포가 파열될 때 발생하는 기포벽 부근의 높은 온도의 열에 의한 열분해반응이 주 반응이었다.

또한 Christophe 등⁹⁾의 연구결과에 의하면 N 3-chlorophenol이 물질의 수용액에 자외선을 조사하면 HO· 라디칼에 의해 염화하이드로퀴논으로 변환되고 카테콜의 생성은 매우 미미하다.

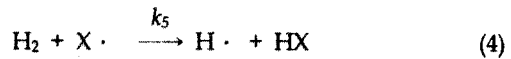
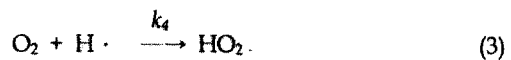
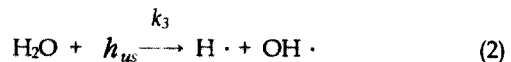
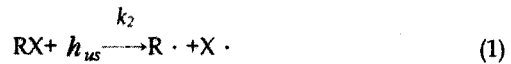
그러나 염화하이드로퀴논과 카테콜에 HO· 라디칼이 첨가되는 Hydroxylation에 의해서는 하이드록시하이드로퀴논이 생성되고 이것은 바로 카복실산과 카본닐화합물로 분해된다고 발표하였다.

그러므로 본 실험에서 측정된 결과와 이들의 연구 결과를 종합해 보면 대부분의 방향족 유기화합물은 벤젠고리의 수소와 치환된 기능기(functional group)들이 각기 다름에도 불구하고 수용액 속에서 초음파반응에 의해 분해될 때는 벤조퀴논, 카테콜, 페놀 등의 물질로 변환되고 계속해서 벤젠고리가 깨어지면서 OH기의 제거반응과 수소첨가 반응단계를 거쳐 최종생성물인 CO₂와 H₂O로 분해되는 것으로 판단된다.

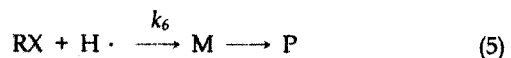
3.1.2 반응속도식(Reaction kinetics)

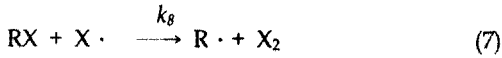
연구대상물질에 적용될 수 있는 반응속도식을 유도하기 위해 확인된 반응메카니즘을 다음과 같이 간단한 수식으로 정리하여 제시하였다.

(i) 시료물질(RX)과 물(H₂O), H₂, 그리고 O₂가 라디칼로 분해되는 개시반응 :

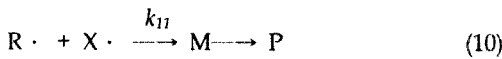


(ii) 시료물질이 라디칼의 공격을 받는 반응(M: 중간생성물질, P: 최종생성물질) :

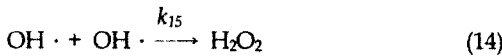
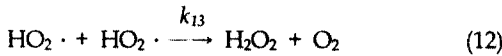




(iii) 시료물질의 라디칼들이 다른 라디칼과 결합하는 반응 :



(iv) 라디칼들이 서로 재결합하는 반응:



반응 (1)~(14)들에 의한 시료물질(RX)의 분해율, 즉 시료물질들의 반응속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2[RX][h_{us}] + k_6[H \cdot][RX] + k_7[HO \cdot][RX] + k_8[X \cdot][RX] \quad (15)$$

식 (15)에서 H·와 HO·라디칼의 농도인 [H·]와 [HO·]는 라디칼들이 반응성이 매우 좋아 생성되자마자 곧 반응하여 없어지기 때문에 일반적인 방법으로는 측정할 수가 없다. 따라서 그것들을 간접적으로 산출할 수 있는 식을 유도하고 그 식을 식 (15)에 대입하여 산출 가능한 시료물질의 반응속도식을 얻는다. 라디칼들의 농도를 간접적으로 산출할 수 있는 식은 각 라디칼의 반응속도식으로부터 유도하였다.

O·라디칼은 반응성이 매우 좋아 생성되자마자 곧 반응하여 없어지기 때문에 H·, HO·, 그리고 X·라디칼 등은 매우 순간적으로만 존재한다. 따라서 이것들의 반응에 Pseudo steady state의 논리를 적용한다.

이러한 가정 하에 [H·], [HO·], 그리고 [X·] 등을 산출할 수 있는 식은 다음과 같이 유도된다.

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = 0 = k_3[H_2O][h_{us}] - k_4[O_2][H \cdot] - k_6[RX][H \cdot]$$

$$\therefore [H \cdot] = \frac{k_3[H_2O][h_{us}]}{k_4[O_2] + k_6[RX]} \quad (16)$$

가정에 의해 k₄[O₂]를 무시할 수 있으므로

$$[H \cdot] = \frac{k_3[H_2O][h_{us}]}{k_6[RX]} \quad (17)$$

[HO·]와 [X·]를 산출할 수 있는 식도 같은 방법으로 유도되며 그 결과는 다음과 같다.

$$[HO \cdot] = \frac{k_3[H_2O][h_{us}]}{k_7[RX]} \quad (18)$$

$$[X \cdot] = \frac{k_2[RX][h_{us}]}{k_8[RX]} \quad (19)$$

따라서 식 (17), 식 (18), 그리고 식 (19)를 식 (15)에 대입하면,

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2[RX][h_{us}] + k_6[RX] \frac{k_3[H_2O][h_{us}]}{k_6[RX]} + k_7[RX] \frac{k_3[H_2O][h_{us}]}{k_7[RX]} + k_8[RX] \frac{k_2[RX][h_{us}]}{k_8[RX]} \quad (20)$$

이 식을 정리하면

$$-\frac{d[RX]}{dt} = 2k_2[RX][h_{us}] + 2k_3[H_2O][h_{us}] \quad (21)$$

그런데 [h_{us}]는 반응과정에서 없어지는 양에 비해 항상 풍부한 양으로 존재하기 때문에 2k₂[h_{us}]와 2k₃[h_{us}]는 모든 반응과정에서 일정한 값이 유지되는 것으로 볼 수 있으므로 식 (21)은 아래와 같이 더욱 간략한 식으로 표현할 수 있다.

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k[RX] + k'[H_2O] \quad (22)$$

여기서 $k = 2k_2[h_{us}]$ 이고 $k' = 2k_3[h_{us}]$ 이다.

한편 열분해반응은 라디칼의 생성에 의한 연쇄 반응이고 그때는 초기 개시반응(initiation reaction)단계에서의 반응속도는 전개반응(Propagation reaction)단계의 반응속도에 비해 매우 작아 무시할 수 있을 것이기 때문에 식 (22)의 우변의 두 번째 항은 역시 무시될 수 있고 그 결과 식 (22)은 식 (23)로 더욱 간단히 되어 결과적으로 시료물질의 초음파분해반응은 그 물질의 농도([RX])에 대한 유사 1차 반응임을 나타내는 다음과 같은 식이 된다.

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k[RX] \quad (23)$$

반응속도식 (23)을 반응초기농도인 $[RX]_0$ 에서부터 반응시작 후 t시간 후의 농도인 $[RX]_t$ 까지를 적분구간으로 하여 적분하여 $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ 대 t의 관계식으로 변환시키고 각 영향인자별 실험에서 초음파를 조사하여 반응을 개시한 순간부터 10분 간격으로 측정된 반응액중의 시료물질의 농도 ($[RX]_t$)를 대 t의 관계식에 대입하여 값을 산출한 $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ 후 그 값을 표기하였으며 그 직선의 그래프로부터 유사 1차 반응속도상수 (Pseudo first order reaction constant, k)를 산출하였다.

$$-\int_{[RX]_0}^{[RX]_t} \frac{d[RX]}{[RX]} = \int_0^t k dt \quad (24)$$

$$\therefore \ln[RX]_t = \ln [RX]_0 - kt$$

$$\text{또는 } \ln \frac{[RX]_t}{[RX]_0} = -kt \quad (25)$$

3.2 Benzene 수용액에 대한 실험

초음파 주파수 20 KHz, 음향강도 600 W인 초음파를 각 실험조건 별로 Benzene수용액에 120min 동안 조사 실험한 결과를 토대로 $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ 대 t의 관계를 도시한 결과가 Fig. 3~5이다.

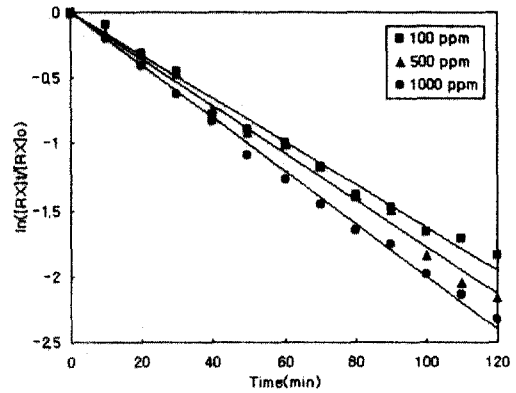


Fig. 3. Plots of $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ vs. irradiation time of the benzene solution for the three initial concentrations.

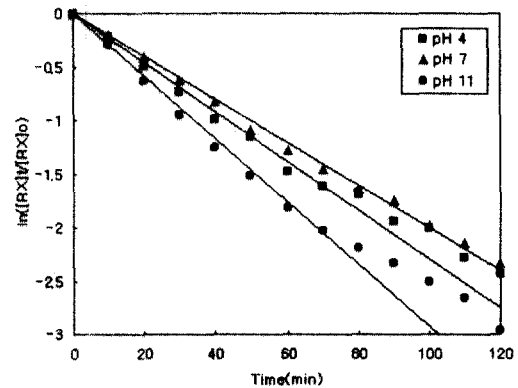


Fig. 4. Plots of $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ vs. irradiation time of the benzene solution for the three initial pHs.

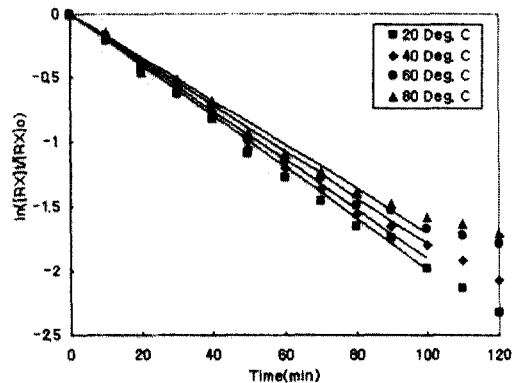


Fig. 5. Plots of $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ vs. irradiation time of the benzene solution for four reaction temperature.

3.3 2,4-DCP 수용액

Benzene과 같은 실험조건으로 2,4-DCP 수용액에 대해 $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ 대 t 의 관계를 도시한 결과는 Fig. 6~8이다.

전술의 실험결과에 의하면 주파수가 20 KHz이고 출력이 600 W인 Probe형 초음파 반응기에서는 시료물질 모두 모든 실험농도(100, 500, 1,000 ppm)에서 유사 1차 반응이고, 초기 pH에 대해서는 2,4-DCP는 3가지 pH(pH 4~pH 11)에서 모두 유사 1차 반응이고, 벤젠은 pH 4인 수용액의 경우에는 유사 1차 반응이지만 pH 7과 pH 11인 경우에는 반응개시 후 약 70분이 지나면 유사 1차 반응의 경향에서 벗어난다.

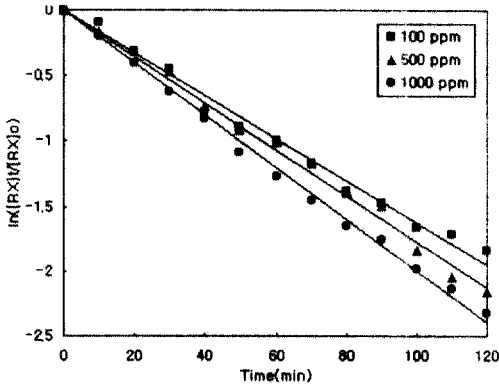


Fig. 6. Plots of $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ vs. irradiation time of the 2,4-DCP solution for the three initial concentrations.

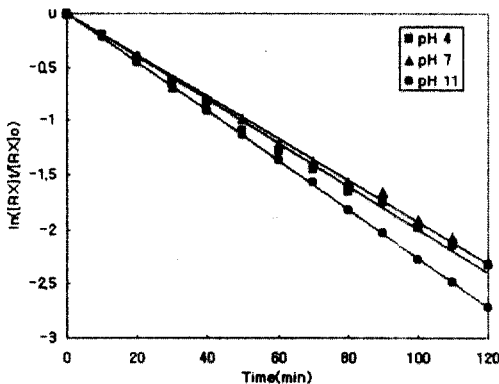


Fig. 7. Plots of $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ vs. irradiation time of the 2,4-DCP solution for the different pH.

반응온도에 대해서는 벤젠과 2,4-DCP는 모든 온도에서 초기에는 유사 1차 반응의 경향을 나타내지만 약 40분 후부터는 그 경향에서 벗어난다. 유사 1차 반응인 경우의 반응속도상수는 구한 것이 Table 1과 같다.

이 결과는 일반적으로 화학반응에서 온도가 반응속도상수에 영향을 미치는 것과 같이 pH와 농도도 반응속도상수에 영향을 미쳐 전체 반응속도에 영향을 미치는 요소임을 알 수 있었다.

관련 문헌에서 Kotronarou 등⁸⁾은 20 KHz와 84 W의 초음파를 para-Nitrophenol용액에 120분 동안

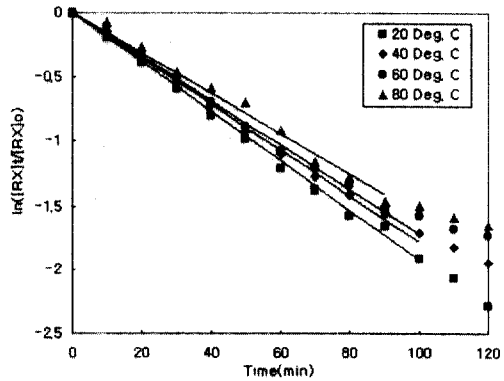


Fig. 8. Plots of $\ln([RX]_t/[RX]_0)$ vs. irradiation time of the 2,4-DCP solution for the four reaction temperature.

Table 1. Reaction rate constants(k) of Pseudo 1st order reaction of the sonolytic reaction of Benzene and 2,4-DCP

		Values of k (min ⁻¹)	
		Benzene	2,4-DCP
Probe	Conc. (ppm)	100	0.0162
		500	0.0177
		1,000	0.0199
		R ²	> 0.988
	Temp. (°C)	20	0.0199
		40	0.0190
		60	0.0179
		80	0.0170
		R ²	> 0.986
	pH	4	0.0229
		7	0.0199
		11	0.0292
R ²		> 0.986	

조사하였을 때 para-Nitrophenol의 초음파분해반응이 1차 반응이라고 하였고, Francony와 Pétrier¹¹⁾ 등은 농도를 3.4×10^{-3} mol/ml와 3.6×10^{-3} mol/l로한 사염화탄소의 분해반응은 주파수와 출력이 각각 20 KHz와 0.43 W/L인 초음파와 520 KHz와 0.095 W/L인 초음파를 조사한 Cleaning bath형 반응기에서 0차 반응이었고 k 값은 7.5×10^{-4} mmol/min이었다고 하였으며, Cheung 등¹²⁾은 온도를 15~20°C로 하고 염화메틸 수용액에 출력이 475 W인 초음파를 조사한 실험에서 염화메틸의 분해반응이 반응상수가 $3.93 \times 10^{-2} \pm 2.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 인 1차 반응이라고 하였다.

이와 같이 본 연구실험을 포함한 여러 실험결과에서 확인된 결과들을 종합하여 보면 물 속에 함유되어 있는 유기화합물들의 초음파 분해반응은 음향강도가 높고 반응온도가 상온부근일 때 유사 1차 반응이고 그러한 상태에서 벗어나면 유사 0차 반응에 가까워지며 따라서 폐수 속에 함유되어 있는 유기물질들의 초음파분해반응은 반응조건에 따라 유사 1~0차 반응인 것으로 확인되었다.

5. 결 론

기존의 재래식 폐수처리공정으로 용이하게 분해·제거되지 않는 난분해성 유기화합물들을 효과적으로 분해·제거할 수 있는 초음파를 이용한 수처리 공정을 개발하기 위한 기초자료로서 초음파의 분해 특성을 파악하고자 분해반응메카니즘과 반응속도식을 확립하기 위해 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응메카니즘에서 벤젠수용액에서의 벤젠의 초음파분해반응은 공동화기포내에서와 공동화기포가 파열될 때 기포벽부근의 높은 온도에 의한 열분해반응이며 아울러 HO·와 H· 라디칼이 참여하는 반응임을 알 수 있었다.
2. 실험대상인 방향족 유기화합물들은 벤젠고리의 수소와 치환된 기능기(functional group) 들이 각기 다름에도 불구하고 수용액속에서 초음파반응에 의해 분해될 때는 벤조퀴논, 카테콜, 페놀 등의 물질로 변환되고 계속해서 벤젠고리가 깨어지면서 OH기의 제거반응과 수소첨가반응단계를 거쳐 최종생성물인 CO₂와 H₂O로 분해되는 것으로 판단된다.

3. 실험대상 유기화합물인 벤젠과 2,4-DCP는 모든 실험조건에서 2시간 내에 80% 이상 분해 제거되는 것으로 확인되었으며, 유기화합물들의 초음파분해반응은 음향강도와 반응조건에 따라 유사 1~0차 반응이고, 유사반응속도상수(k)는 0.0149~0.03087 min⁻¹이었다.

결론적으로 초음파의 분해반응을 이용한 응용 기술은 수중에 함유되어 수질오염을 야기시키는 주요 성분으로서 재래식 처리공정으로 쉽게 분해 처리되지 않는 난분해성인 방향족 유기화합물질의 처리에 매우 효과적으로 적용될 것이며, 그 분해반응 메카니즘과 함께 반응메카니즘에 영향을 미치는 요소들의 영향을 측정하여 체계화할 경우 새로운 수처리 공정으로 개발될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 국제환경문제연구소, 환경관계법규, 동화기술, 10-1, (1996).
2. 한국환경기술개발원, VOC 배출원별 배출량 산정 및 저감기술연구, 대한석유협회, 10, 80, (1996).
3. 정규철, 산업중독편람, 신광출판사, 887-888, (1995).
4. Kenneth S. Suslick, Ultrasound its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH Inc, (1988).
5. K. Hashimoto, T. Kawai and T. Sakata, Photocatalytic Reactions of Hydro carbons and Fossil Fuel with Water. Hydrogen Production and oxidation, *J. Phys. Chem.*, Vol. 88, 4083-4088, (1984).
6. S. Okouchi, O. Nojima and T. Arai, Cavitation-induced degradation of phenol by ultrasound, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, 2053-2056, (1992).
7. J. Barlan, F. Trabelsi, H. Delmas, A. M. Wilhelm and J. F. Detignani, Oxidation degradation of phenol in aqueous media using Ultrasound, *Ultrasonic Sonochemistry*, Vol. 4, No. 2, 97-102, (1994).
8. A. Kotronnarou, G. Mills and M. R. Hoffmann, Ultrasonic Irradiation of p-Nitrophenol in aqueous solution. *J. of Phys. Chem.*, Vol. 95,

- 9-17, (1991).
9. Jean-Christophe D'oliveria, Ghassan Al-Sayed and Pierre Pichat, "Photodegradation of 2-and 3-Chlorophenol in TiO_2 Aqueous Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, 990-996,(1990).
 10. R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, *Fundamentals of Air Pollution Engineering*, California Institute of Technology, Prentice Hall, New Jersey, (1988).
 11. A. Francony and C. Petrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies :20kHz and 500kHz, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 3, 77-82, (1996).
 12. H. M.Cheung, A.Bhatnagar, and G.Jansen, Sonochemical Destruction of Chlorinated Hydrocarbons in Dilute Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, 1510-1512, (1991).