

초음파조사에 의한 염화불화탄소 (CFC)의 분해 Decomposition of Chlorofluorocarbon by Sonication

임봉빈* · 김선태¹⁾ · 平井恭三 · 前田泰昭
일본 오사카부립대학 공학연구과, ¹⁾대전대학교 환경공학과
(2002년 12월 16일 접수, 2003년 5월 29일 채택)

Bong-Been Yim*, Sun-Tae Kim¹⁾, Kyozo Hirai and Yasuaki Maeda
Graduated School of Engineering, Osaka Prefecture University, Japan,
¹⁾Department of Environmental Engineering, Daejeon University
(Received 16 December 2002, accepted 29 May 2003)

Abstract

The sonolytic decomposition of chlorofluorocarbon (CFC 113) and several alternative compounds, such as HCFC 225ca, HCFC 225cb, and HFC 134a, in aqueous solutions was investigated. The CFC 113 with a high volatility and a low solubility in water was rapidly decomposed with increasing sonication time. The decomposition rates were influenced by the initial concentration of CFC 113, the reaction temperature, and the gas/liquid phase volume ratio but were independent of the pH of solution. The predominant pathway of the decomposition of CFC 113 by sonication was not the oxidation by OH radicals but the pyrolysis with high temperature and pressure inside of the cavitation bubble. The pyrolysis in the cavitation bubble resulted in an almost complete mineralization of CFC 113 with the high efficient formation of inorganic products (Cl⁻, F⁻, CO, CO₂). The addition of zinc powder on the decomposition of CFC 113 by sonication caused an acceleration of the decomposition. Also, HCFCs and HFC 134a were found to be readily decomposed by the pyrolysis induced from the sonication.

Key words : Sonochemistry, Ultrasound, Chlorofluorocarbon, OH radical, Pyrolysis

1. 서 론

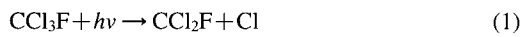
염화불화탄소(chlorofluorocarbon, CFC)는 불소를 포함하고 있는 할로겐화 탄화수소의 총칭으로 현재 지구규모의 환경문제를 유발할 가능성이 있기 때문에 몬트리올 의정서, 기후변화 방지 협약에 따라 사용이 점점 규제되고 있는 화학물질이지만, 다음과

같은 매우 독특하고 우수한 성질을 가지고 있다. (1) 화학적으로 상당히 안정한 물질로 인화 또는 폭발의 위험성이 없다. (2) 낮은 압력에서도 급격히 증발하여 주위로부터 증발잠열을 빼앗기 때문에 냉매로서 사용이 가능하다. (3) 표면장력이 작기 때문에 다른 화학물질과의 병용이 가능하다. (4) 금속물질의 부식작용 및 고무, 플라스틱의 노화를 일으키지 않는다. (5) 열전도도가 낮고 단열성이 우수하다. (6) 전기절연성이 양호하다. (7) 동식물에 대한 독성이 거의 없다. 이와 같은 우수한 성질 때문에 CFC는 냉매,

* Corresponding author
Tel : +82-(0)42-271-9947, E-mail : yim-b@hanmail.net

발포제, 단열제, 세정용 용매, 에어로졸 스프레이의 분사제 등으로 사용되어져 왔다(일본화학회, 1991).

그러나 이러한 뛰어난 장점을 가지고 있어 여러 분야의 산업공정에서 이용되어져 온 CFC도 인공적으로 만들어진 다른 화학물질과 마찬가지로 지구환경시스템에 아주 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히, 대기 중으로 방출된 CFC는 대기권에서 장기간 분해되지 않는 안정성 때문에 성층권까지 도달하여 오존층을 파괴하는 것으로 보고되었다(Molina and Rowland, 1974). CFC에 의한 성층권의 오존층 파괴 메커니즘은 다음 식과 같이 광분해에 의해 CFC로부터 해리되어 방출된 한 개의 염소 라디칼은 오존과 반응한 후 다시 재생된다. 이러한 연쇄반응에 의하여 염소라디칼 1개가 무수한 오존 분자를 파괴하는 것으로 추정된다. 1985년 실제로 남극대륙 상공의 오존층을 정기적으로 관측함으로써 남극 오존층 파괴 현상이 발견되었으며, 그 후 오존홀 생성과 같은 오존층 파괴가 심각하게 진행되고 있는 것으로 보고되었다(Farman *et al.*, 1985).



오존층이 점점 파괴되어 태양으로부터 지구 지표면에 도달하는 자외선 양이 증가하면 지구상의 동식물 등 생태계에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 인체의 피부와 눈에 해로우며 면역체와 비타민의 형성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 최근 오존층 파괴물질을 대체할 다른 화학물질을 개발하기 위한 노력이 진행되고 있지만, 새로운 물질의 개발을 위해서는 많은 시간이 소요되고, 개발물질의 물리적인 평가 및 독성, 환경에 미치는 영향 등 장기적인 검토가 필요하다. 한편, 회수된 CFC를 처리하기 위한 기술 개발도 중요한 분야라고 할 수 있다. 최근 보고된 처리방법으로는 열분해법(Wang *et al.*, 1998), 전기분해법(Georgolios *et al.*, 2001), 플라즈마 연소법(Kossyi *et al.*, 2001), 광촉매 산화법(Calhoun *et al.*, 2001), 촉매산화법(Bonarowska *et al.*, 2001) 등이 있다. 그러나 이러한 처리방법들 중에는 높은 반응온도가 요구되고 반응 후 이차적인 환경오염을 유발할 수 있는 문제점이 있기 때문에 온화한 반응 조건에서 분해반응이 이루어지고 이차오염도 발생

시키지 않는 처리방법의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 새로운 CFC의 분해방법으로 고출력의 초음파를 이용하였으며, 초음파조사에 의한 분해반응의 기초적인 연구를 실시하였으며, 여러 조건에서 CFC의 초음파분해와 분해 메커니즘 및 CFC 대체물질의 초음파분해에 관하여 조사 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시약 및 시료

CFC의 대표물질로는 1, 1, 2-trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane (CFC 113)를 사용하였으며, CFC 대체물질로는 1, 1-dichloro-2, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropane (HCFC 225ca), 1, 3-dichloro-1, 1, 2, 2, 3-pentafluoropropane (HCFC 225cb) 및 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC 134a)을 사용하였다. 모든 시약은 특급을 사용했으며, 사용 전에 정제과정을 거치지 않았다. 그러나 라디칼 포획물질(scavenger)로서 사용된 부탄올(*tert*-butyl alcohol)은 사용 전에 3회에 걸친 정제과정을 실시하였다. 아연분말은 비소분석용의 특급시약을 사용했으며, 입경은 약 10 μm 이다.

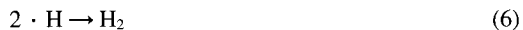
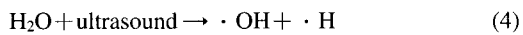
실험과정에서는 일반 증류수를 Millipore Milli-Q 시스템(저항률 > 18 M Ωcm)에서 정제한 초순수를 이용하였다. 반응기 내부의 기체를 치환하기 위하여 알곤(argon, 99.999%), 공기(N₂+O₂, 99.95%) 또는 아산화질소(N₂O, 99.99%)를 이용하였다.

샘플조제는 먼저 초순수 60 mL에 알곤 또는 공기를 이용하여 일정한 유속(150 mL/min)으로 약 30 분간 버블링하여 반응기 내부를 완전히 알곤 또는 공기로 치환시키고, 반응기를 완전히 밀폐시킨 후, 채취구를 통하여 일정한 양의 CFC 또는 CFC 대체물질을 마이크로 주사기(micro syringe)를 사용하여 주입함으로써 시료를 조제하였다.

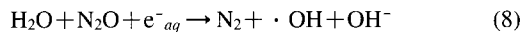
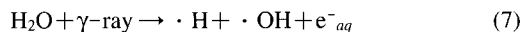
2.2 초음파 및 감마선(γ -ray) 조사

초음파를 발생시키기 위한 장치로는 주파수 200 kHz(초음파강도: 6 W/cm²)의 진동자(barium titanate oscillator, \varnothing 65 mm)를 사용하였고, 반응기는 실험과정 동안 완전히 밀폐시켜 외부 대기와의 접촉을 피하였으며, 반응온도를 제어하기 위하여 항온조에 설치하였다. 실험조건의 표준화는 초음파조사에 의한

물의 분해로부터 생성되는 OH라디칼의 생성속도를 측정함으로써 결정하였다(Yim *et al.*, 2002a, b). 실험 장치의 대략적인 그림 및 설명은 문헌(Yim *et al.*, 2002a; 임봉빈과 김선태, 2002a)을 참고할 수 있다. 수중에 고출력의 초음파를 조사하면 캐비테이션 버블(cavitation bubble)의 생성, 성장, 붕괴 등과 같은 연속적인 현상이 발생한다. 특히 버블이 붕괴될 때는 국소적으로 고온(~5,000 K), 고압(~2,000 atm)의 극단적인 조건이 성립된다. 이러한 극단적인 조건에서 물분자는 OH라디칼과 수소원자로 분해되며, 어떠한 반응물질도 존재하지 않으면 다시 재결합하여 과산화수소 및 수소로 된다. 생성된 버블은 고온 고압의 버블내부(bubble inside), 상온, 상압의 벌크용액(bulk solution), 그리고 버블과 벌크용액의 계면영역(bubble interface) 등 세개의 반응영역으로 이루어져 있다(Mason, 1999; Suslick, 1990).



감마선조사는 초순수를 아산화질소 가스로 버블링 한 후, ^{60}Co 을 이용하였다. 조사선량을 OH라디칼 생성속도를 측정, 관찰함으로써 초음파조사의 경우와 OH라디칼의 생성속도가 같도록 조절하였다. 수용액에 감마선을 조사하면, 물분자가 방사선 분해되어 수소라디칼과 OH라디칼 및 높은 환원성을 갖는 수화전자(e^-_{aq})가 생성된다. 그러나 수용액 중에 아산화질소가 존재하면 수화전자는 아산화질소와 반응하여 OH라디칼로 변한다(von Sonntag, 1987).



이와 같이 감마선을 조사하면 초음파조사와 마찬가지로 벌크용액과 같은 환경을 만들 수 있으나, 감마선조사의 경우는 초음파조사의 경우와 달리 캐비테이션 버블이 생성되지 않아 국소적인 고온 고압의 반응영역은 생성되지 않기 때문에 고온 고압상태의 열분해반응은 일어나지 않고 단지 활성 라디칼에 의한 라디칼반응만 발생한다.

2.3 분석방법

CFC 113, HCFC 225ca 및 HCFC 225cb는 초음파

조사 후 초산이소아밀(isoamyl acetate)를 이용하여 반응기의 기상부분 및 액상부분에 존재하는 물질을 밀폐된 반응기 내에서 전부 추출하였다. 분리된 초산이소아밀층을 100배 희석한 후 DB-5 (30 m × 0.53 mm i.d. × 1.5 μm thickness, J & W Science) 칼럼과 전자포획형 검출기가 설치된 가스크로마토그래프(GC/ECD, HP 5890)를 이용하여 분석하였으며, HFC 134a는 반응기의 기상부분을 샘플링하여 Porapak Q (30/60 mesh, 1 m) 칼럼과 열전도도형 검출기가 설치된 GC/TCD(HP 5890)로 분석하였다.

생성물 중 기체상 물질인 일산화탄소와 이산화탄소는 각각 MOLESIV (30 m × 0.53 mm i.d., J & W Science) 칼럼 또는 Porapak Q (30/60 mesh, 1 m) 칼럼이 설치된 GC/TCD로 분석하였다. 이 과정에서 이산화탄소는 용액 중에 용해되어 있는 양이 많기 때문에 시료용액을 헬륨가스로 30분간 버블링하여 액체질소 트랩을 이용한 후 분석하였다.

F⁻와 Cl⁻는 시료용액을 헥산으로 추출하여 먼지 유기물을 제거하고, 수용액 층을 수산화나트륨으로 중화시켰으며, 남아있는 헥산을 알콘으로 버블링하여 제거한 후 ICS-A23칼럼이 설치된 이온크로마토그래프(IC-7000, Yokogawa)를 이용하여 분석하였다.

과산화수소는 pH 5.85 조건에서 I⁻와의 산화반응에 의하여 생성된 I₃⁻의 양을 흡광광도법($\lambda = 352$ nm, 몰흡광계수 = $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초음파조사에 의한 CFC의 분해

그림 1은 CFC 113의 초기농도 변화에 따른 분해 경향을 나타낸 것으로 25 ppm과 100 ppm의 경우와 같이 다소 낮은 농도에서는 분해속도의 차이가 거의 나타나지 않았지만, 1,000 ppm CFC 113의 경우에는 반응속도가 상당히 느려졌다. CFC 113은 높은 휘발성(363 mm Hg at 25°C) 때문에 상당량이 초음파조사에 의해 생성되는 캐비테이션 버블 내부에 존재할 것이다. 그러므로 높은 농도의 CFC가 버블내부에 존재할 경우, 버블내부의 온도를 더욱 낮추어 열분해반응에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

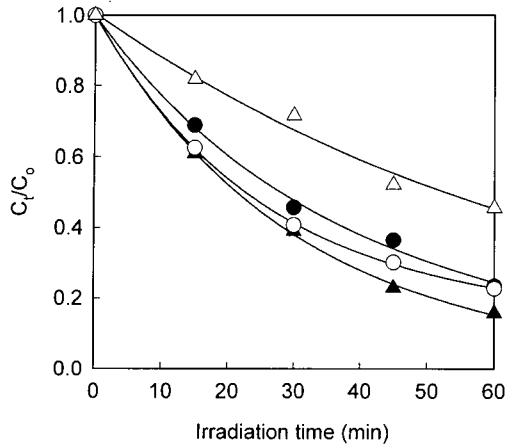


Fig. 1. Effect of initial concentration on the decomposition of CFC 113 at 22°C. Gas/liquid phase volume: 15/60, C_t : CFC 113 concentration at irradiation time (t), C_0 : initial CFC 113 concentration, (●) 25 ppm, (○) 100 ppm, (△) 1000 ppm, (▲) 1000 ppm at 5°C.

반응온도의 영향을 살펴보면, 1000 ppm CFC 113의 경우 22°C와 5°C에서 초음파조사에 의한 분해 반응을 실시하였을 때 얻어진 초기 분해속도를 보면, 각각 12.1 ppm/min과 26.1 ppm/min으로 낮은 온도(5°C)에서 분해속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 반응온도가 높을수록 휘발성이 높은 물질의 상당량이 캐비테이션 버블 내부로 이동하기 때문에 캐비테이션 효과(예를 들면 열분해 반응)를 저감시키는 것으로 생각된다. 또한, 반응온도가 높을수록 초음파조사에 의해 생성되는 캐비테이션 버블의 생성이 억제되어 반응영역이 감소함으로써 유도되는 물리적, 화학적 효과가 저감되는 것으로 알려져 있다(Mason, 1999). 본 실험조건에서 초음파조사에 의한 물의 분해로부터 생성되는 과산화수소의 생성속도를 살펴보면 온도가 높아짐에 따라 생성속도가 감소하였으며, 40°C 이상에서는 22°C에서 얻어진 과산화수소 생성속도(10 μM/min)의 1/2 정도로 나타나 초음파조사에 의해 나타나는 물리적, 화학적 효과가 다소 감소되는 것으로 생각된다.

일반적으로 CFC의 분해과정에서는 HCl, HF와 같은 산성물질의 생성도 생각할 수 있다. 그러므로 초음파조사의 분해과정에서 산성물질의 생성에 의

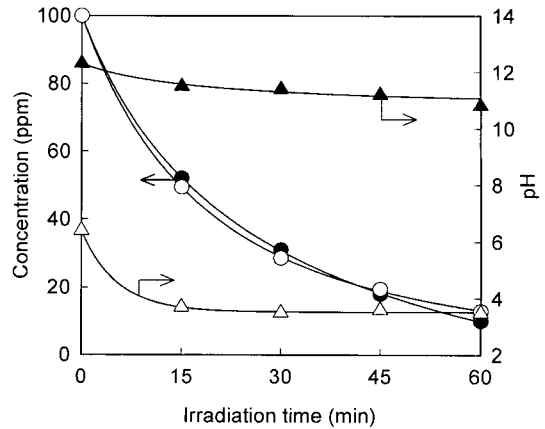


Fig. 2. Effect of pH on the decomposition of CFC 113 and change of pH during ultrasonic irradiation at 22°C. Gas/liquid phase volume: 15/60, (○)(△) pH 6.4, (●)(▲) pH 12.

Table 1. Decomposition rate constants for CFC 113.

g/l*	25 ppm		100 ppm	
	k (min ⁻¹)	r ^{2**}	k (min ⁻¹)	r ^{2**}
45/60	0.0127	0.999	0.0191	0.994
15/60	0.0236	0.995	0.0247	0.987
10.4/60	0.0319	0.996	0.0334	0.982

*gas/liquid phase volume.

**the correlation coefficient.

한 pH 저하에 의해 영향을 받을 수 있기 때문에 본 연구에서는 중성과 알칼리조건에서 CFC 113의 초음파분해에 관하여 살펴보았다. 그림 2는 CFC 113의 초음파분해에서 pH 영향 및 조사시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것으로, 반응용액의 pH에 따른 분해속도의 차이는 나타나지 않아 CFC의 초음파분해에서 pH의 영향은 거의 없다. 분해과정 중 pH 변화는 중성 또는 알칼리성 조건에서 모두 반응 초기부터 pH의 저하가 나타나기 시작하여 60분의 조사 시간동안 서서히 pH가 낮아져 분해생성물로서 산성물질이 생성된다는 것을 알 수 있다.

CFC는 휘발성이 높고 용해도가 작기 때문에 본 연구에서 사용된 밀폐계 반응기의 경우 90% 이상 기상부분에 존재하였다. 따라서 액상부분과 기상부분의 비율에 따라 분해반응 속도가 달라질 수 있을 것이다. 표 1은 액상부분에 대한 기상부분의 부피변

화에 따른 분해속도를 나타낸 것으로 25 ppm과 100 ppm CFC 113은 일정한 액상부분의 부피에 대하여 기상부분의 부피가 작을수록 분해속도가 빨랐다. 따라서 기상부분의 부피가 적을수록 액상부분에 존재하는 CFC 113의 양이 상대적으로 많고, 초음파의 혼합효과(agitation)에 의한 기상부분에서 액상부분으로의 물질이동과 같은 현상에 의해 액상부분에 존재하는 CFC 113의 양이 증가하므로 분해가 잘 이루어지는 것으로 생각된다.

3. 2 CFC의 분해 메카니즘

그림 3은 100 ppm CFC 113의 초음파분해로부터 생성된 생성물의 양을 나타낸 것으로, 주요 생성물질은 염소이온(Cl⁻)과 불소이온(F⁻)이며, 가스상 물질로는 이산화탄소와 일산화탄소가 생성되었다. 분해된 CFC 113에 포함된 염소의 약 90%가 염소이온으로, 불소의 약 70%가 불소이온으로 검출되었으며, 초음파 조사시간에 따른 CFC 113의 분해량에 비례하여 증가하였다. 그러나 불소이온의 경우 반응기(Pyrex glass) 표면에 흡착될 가능성이 있기 때문에 검출된 양은 실제로 생성된 불소이온의 양보다 적을 수 있다. 실제로 1.2 mM의 불소칼륨용액을 30분간 초음파조사 한 결과 약 10%의 불소가 손실되었다.

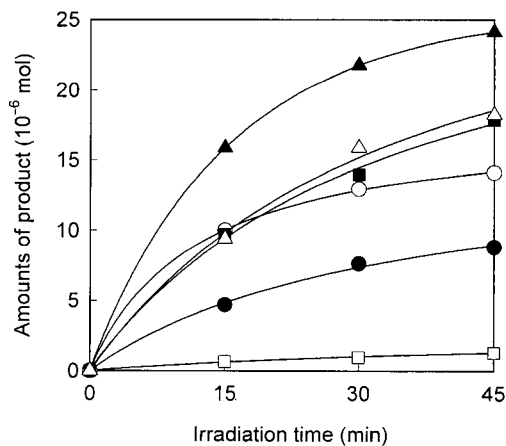


Fig. 3. Amounts of product produced from the decomposition of CFC 113 under argon atmosphere. (▲) Cl⁻/3, (△) F⁻/3, (●) CO₂/2, (○) CO/2, (□) CO₂/2 under air, (■) CO/2 under air.

가스상 생성물질의 경우 알곤조건에서 CFC 113의 분해량 60%가 이산화탄소로 30%가 일산화탄소로 나타나 총 탄소의 90%가 무기화(mineralization)된 것으로 생각된다. 또한 초음파 조사시간에 따른 생성물의 양 또한 CFC 113의 분해량에 비례하여 증가하였다. 이와 같은 결과로 CFC 113의 초음파조사에 의한 분해과정은 어떠한 중간생성물도 경유하지 않고 캐비테이션 버블 내부에서 직접적인 고온고압의 열분해에 의해 직접 무기화 되는 것으로 생각된다. 한편, 공기조건에서 이산화탄소 및 일산화탄소의 생성량은 CFC 113의 분해량의 80% 및 10%이었지만 총 무기화는 알곤조건에서와 차이가 없었다. 초음파반응시 산소가 존재하면 존재하지 않는 경우보다 많은 활성 라디칼(·OH, O·, HO·)이 생성되는 것으로 알려져 있다(Hart and Henglein, 1987, 1985). 그러나 본 실험결과를 보면 CFC 113의 초음파분해에 있어서 생성된 활성 라디칼에 의한 기여는 거의 없는 것으로 생각되어 초음파조사에 의한 휘발성이 높은 CFC의 분해에서는 직접적인 열분해가 주 반응임을 알 수 있다.

CFC 113의 초음파분해에 있어서 실제로 직접적인 열분해반응이 아닌 활성 라디칼에 의한 기여를 알아보기 위하여 라디칼 포획물질의 유무에 따른 분해속도의 변화와 열분해반응이 존재하지 않고 오직 라디칼반응만 존재하는 감마선조사 방법을 이용하여 분해속도의 차이를 알아보았다. 라디칼 포획물질로는 초음파나 방사선화학에서 잘 알려진 부탄올을 이용하였다(Tauber *et al.*, 1999). 부탄올은 다음 식과 같이 OH라디칼과 빠른 속도($\sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)로 반응하며, 반응 후 α 위치의 수소가 빠져나가 반응성이 낮은 라디칼로 된다(Buxton *et al.*, 1988). 본 실험과 같은 조건에서 1 mM의 부탄올을 첨가하였을 경우 초음파조사에 의한 물의 분해로부터 생성된 OH라디칼은 10분 후 완전히 라디칼 포획물질과 반응하였다(임봉빈과 김선태, 2002b). 그러므로 초음파조사에 의해 생성된 OH라디칼은 부탄올과 빠르게 반응하므로 CFC 113과는 거의 반응하지 않는다.

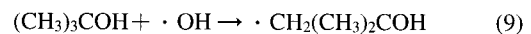


그림 4를 보면, 부탄올의 첨가 유무에 관계없이 CFC 113의 초음파분해는 거의 같은 속도로 분해되

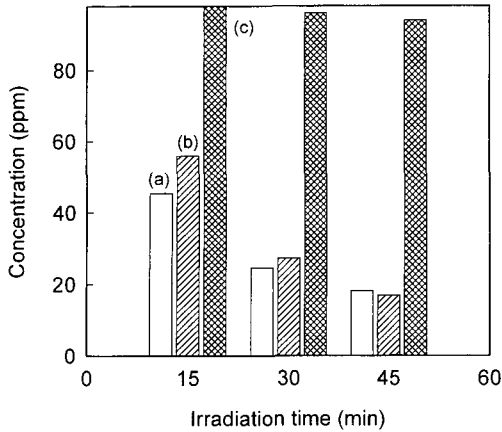


Fig. 4. Decomposition of CFC 113 by ultrasonic and γ -ray irradiation at 22°C. Gas/liquid phase volume: 10.4/60, (a) ultrasonic irradiation without radical scavenger, (b) ultrasonic irradiation with radical scavenger (10mM), (c) γ -ray irradiation.

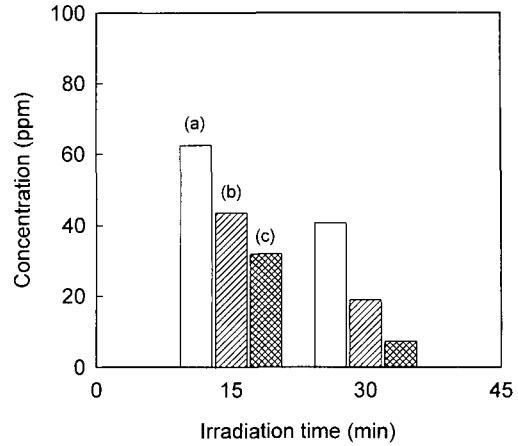


Fig. 5. Effect of metal powder addition on the decomposition of CFC 113 at 22°C. Gas/liquid phase volume: 15/60, (a) no addition or SiO₂ 0.5 g, (b) copper 0.5 g, (c) zinc 0.5 g.

었다. 초기 분해속도가 약간 차이가 나는 것은 부탄올의 물리적 특성상 약간 소수성이며, 휘발성이 있기 때문에 캐비테이션의 버블 내부로 휘발되어 존재함으로써 캐비테이션의 효과에 영향을 미친 것으로 생각되나, 조사시간이 길어질수록 OH라디칼과의 반응에 의해 그 영향은 크지 않는 것으로 나타났다. 또한 초음파에 의해 발생되는 OH라디칼의 생성속도(20 μ M/min)와 같은 속도로 OH라디칼이 생성되도록 감마선을 조사하였을 경우에도 CFC 113의 분해는 거의 진행되지 않았다. 그러므로 CFC 113의 초음파분해는 활성 라디칼의 존재에 관계없이 분해 효율에 있어서 변화가 거의 없기 때문에 OH라디칼에 의한 산화반응이 아닌 캐비테이션 버블 내부에서의 직접적인 열분해에 의해 분해되는 것으로 생각된다.

3.3 금속분말 존재하에서의 초음파 분해

화학반응에 있어서 마그네슘 또는 아연 등의 금속입자를 이용할 경우 유기용매계에서 할로겐화 알킬반응을 유도할 수 있으며, 수용액계에서 아연과 같은 금속입자에 의한 유기염소화합물의 분해도 기대할 수 있다(Boronina *et al.*, 1995). 그러므로 수용액상의 초음파반응에 금속입자를 첨가했을 경우 CFC의 초음파분해가 촉진되는 것을 기대할 수 있

다. 이러한 관점에서 금속입자의 첨가에 의한 초음파분해의 촉진효과를 조사하였다. 그림 5에 금속입자 첨가에 의한 CFC 113의 분해 경향을 나타내었다. 구리(Cu, 37 μ m 이하) 및 아연분말(Zn, 10 μ m)의 경우 30분간 초음파조사에 의해 약 22%와 33% 정도 분해가 촉진되었으나, 화학적으로 활성이 없는 실리카분말(SiO₂, 74 μ m 이하)의 경우에는 분해속도에 전혀 변화가 나타나지 않았다. 그러므로 구리 또는 아연입자 첨가에 의한 초음파분해의 촉진은 그림 6에 나타난 것처럼 초음파조사에 의해 유도된 충격파(shock wave)와 같은 물리적 효과와 함께 화학적 반응이 관여하고 있는 것으로 생각된다. 그러나 분자 중에 염소를 포함하고 있지 않은 HFC 134a의 초음파분해에서 아연분말을 첨가하여 반응을 시켰을 경우 CFC 113과 같이 분해의 가속화는 관찰되지 않았다. 그러나 1,000 ppm 클로로포름을 이용한 초음파 분해반응에서는 같은 양의 아연분말 첨가에 의해 분해속도가 약 30% 촉진되어 초음파 분해에서 아연분말에 의한 분해반응의 가속화는 C-Cl 결합에만 관여하고 C-F 결합에는 관여하지 않는 것으로 생각된다. 따라서 초음파가 존재하는 반응에서 금속입자의 첨가에 의한 화학반응 메커니즘은 아직 불명확한 점이 있기 때문에 추후 연구가 필요하다.

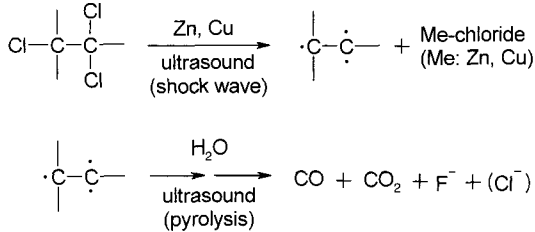


Fig. 6. Mechanism of CFC 113 decomposition by ultrasonic irradiation in the presence of metal powder.

3. 4 CFC 대체물질의 초음파 분해

CFC의 대체물질로서 개발된 물질 중 HCFC 225ca와 HCFC 225cb는 오존파괴지수 (ozone depleting potential, ODP)가 각각 0.025, 0.033으로 CFC 113 (ODP : 0.8)의 1/20 ~ 1/40이다 (미국 환경청, 2002). 대체물질의 개발로 인하여 오존층파괴에 대한 우려가 다소 줄어들기는 하였지만, 개발된 대체물질도 지구온난화에 영향을 미치는 물질이기 때문에 지구환경보전이라는 측면에서 장래에는 이러한 대체물질의 사용도 규제되고 적절한 회수 및 처리방법이 요구된다고 할 수 있다.

그림 7은 대체물질의 초음파분해 경향을 나타낸 것으로 1차분해 반응속도상수 (k)를 보면, HCFC 225ca가 0.084 min⁻¹, HCFC 225cb가 0.047 min⁻¹로 전체적으로 CFC 113 (0.025 min⁻¹)과 비교해 볼 때 분해속도가 빠른 것으로 나타났다. 일반적으로 대체물질은 대기 중에서의 수명이 CFC 113보다 짧아 대류권에서의 열화학적 안정성이 낮을 것으로 생각된다. 그러므로 초음파조사의 열분해반응에 의해서 보다 쉽게 분해가 이루어진 것으로 생각된다. 이들 대체물질의 분해메카니즘도 CFC 113과 같이 초음파조사에 의해 생성된 캐비테이션 버블 내부에서 직접적인 고온 고압의 열분해반응에 의해 일산화탄소와 이산화탄소로 분해되었다.

한편 HFC 134a처럼 상온에서 기체상태로 존재하는 대체물질의 경우도 초음파조사에 의해 빠르게 분해되었으며, 1차 분해 반응속도상수는 0.117 min⁻¹이었다. 이것은 아세틸렌과 같은 가스상 물질의 초음파분해와 같이 초음파조사 중에 HFC 134a 분자가 수용액 중으로 이동하여 캐비테이션 버블 내부에서 열분해되는 것으로 생각된다 (Hart *et al.*, 1990). 그러

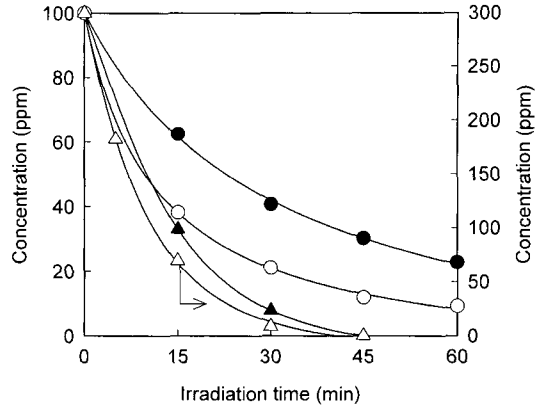


Fig. 7. Decomposition of several alternative Freon by ultrasonic irradiation. Gas/liquid phase volume: 15/60, (●) CFC 113, (▲) HCFC 225ca, (○) HCFC 225cb, (△) HFC 134a.

므로 기체상태로 존재하는 다른 CFC 대체물질도 초음파조사에 의해 분해처리가 가능하다고 생각된다.

4. 결 론

성층권의 오존층을 파괴하는 것으로 알려져 있는 CFC와 대체물질 (HCFC, HFC)의 분해처리를 위한 방법으로 본 연구에서는 200 kHz의 고출력 초음파를 이용하여 분해 실험을 실시하였으며, 본 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 휘발성이 상당히 높은 CFC 113은 초음파조사에 의해 빠른 속도로 분해되었으며, CFC 113의 초기농도가 상당히 높을 경우 분해속도가 다소 느려지는 경향을 보였다. 그러나 수용액의 초기 pH는 CFC 113의 초음파 분해속도에 전혀 영향을 미치지 않았다. 또한 낮은 반응온도에서 분해속도가 빨랐으며, 특히 반응기의 기상영역이 액상영역보다 적을 경우 분해속도가 빨랐다.

(2) CFC 113의 초음파분해는 거의 대부분 초음파조사에 의해 생성된 캐비테이션 버블 내부에서 직접적인 고온 고압의 열분해에 의해 진행되었으며, 생성된 활성 라디칼의 영향은 거의 없었다. 따라서 열분해반응이 없고 단지 OH라디칼에 의한 반응만 존재하는 감마선조사에 의해서는 분해반응이 거의

진행되지 않았다. 초음파조사에 의한 열분해에 의해 CFC 113은 중간과정을 거치지 않고 직접 일산화탄소, 이산화탄소, 염소이온 및 불소이온으로 무기화되었다.

(3) 초음파조사에 의한 CFC 113의 분해반응에서 아연분말에 의한 분해 반응속도의 가속화는 관찰되었으며, 이것은 물리적인 효과와 함께 화학적으로 C-Cl결합에만 관여하는 반응으로 여겨진다.

(4) HCFC 및 HFC와 같은 CFC 대체물질의 초음파분해도 상당히 빠르게 진행되었으며, 초음파조사에 의한 직접적인 열분해가 주요 반응인 것으로 생각된다. 또한 기상상태에서 존재하는 대체물질도 초음파조사에 의해 액상부분으로 이동하여 캐비테이션 버블 내부에서 열분해반응에 의해 분해되었다.

참 고 문 헌

- 미국 환경청 (2002) <http://www.epa.gov/ozone>.
- 일본화학회(1991) 프레온의 환경화학과 대체기술, 학회출판센터, p. 13.
- 임봉빈, 김선태 (2002a) 음향공동화현상의 물리적, 화학적 효과에 의한 유기염소화합물의 분해, 대한환경공학회지, 24, 581-589.
- 임봉빈, 김선태 (2002b) 초음파분해반응에 있어서 회가스의 영향, 한국환경과학회지, 11, 749-755.
- Bonarowska, M., B. Burda, W. Juszczka, J. Pielaszek, K. Kowalczyk, and Z. Karpinski (2001) Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) over Pd-Au/C catalysts, Applied Catalysis B-Environmental, 35, 13-20.
- Boronina, T., K.J. Klabunde, and G. Sergeev (1995) Destruction of Organohalides in Water Using Metal Particles-Carbon Tetrachloride/Water Reactions with Magnesium, Tin, and Zinc, Environmental Science & Technology, 29, 1511-1517.
- Buxton, G.V., C.L. Greenstock, W.P. Helman, and A.B. Ross (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solution, Journal of Physical Chemistry Reference Data, 17, 513-809.
- Calhoun, R.L., K. Winkelmann, and G. Mills (2001) Chain photoreduction of CCl_3F induced by TiO_2 particles, Journal of Physical Chemistry B, 105, 9739-9746.
- Farman, J.C., B.G. Garginer, and J.D. Shanklin (1985) Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, Nature, 315, 207-210.
- Georgolios, N., G. Kyriacou, and G. Ritzoulis (2001) Electrochemical reduction of dichlorodifluoromethane on silver and lead electrodes, Journal of Applied Electrochemistry, 31, 207-212.
- Hart, E.J., C.H. Fisher, and A. Henglein (1990) Pyrolysis of acetylene in sonolytic cavitation bubbles in aqueous solution, Journal of Physical Chemistry, 94, 284-290.
- Hart, E.J. and A. Henglein (1987) Sonochemistry of aqueous solutions: H_2-O_2 combustion in cavitation bubbles, Journal of Physical Chemistry, 91, 3654-3656.
- Hart, E.J. and A. Henglein (1985) Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, Journal of Physical Chemistry, 89, 4342-4347.
- Kosy, I.A., V.P. Silakov, and N.M. Tarasova (2001) Combustion of methane-oxygen and methane-oxygen-CFC mixtures initiated by a high current slipping surface discharge, Plasma Physics Reports, 27, 715-725.
- Mason, T.J. (1999) *Sonochemistry*, Oxford University Press, Oxford.
- Molina, M. and F.S. Rowland (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes; Chlorine atom catalysed destruction of ozone, Nature, 249, 810-814.
- von Sonntag, C. (1987) The chemical basis of radiation biology, Taylor and Francis, London.
- Suslick, K.S. (1990) Sonochemistry, Science, 247, 1439-1445.
- Tauber, A., G. Mark, H.P. Schuchmann, and C. von Sonntag (1999) Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, Journal of The Chemical Society-Perkin Transactions, 2, 1129-1135.
- Wang, H.P., S.H. Liao, K.S. Lin, Y.J. Huang, and H.C. Wang (1998) Pyrolysis of PU/CFCs wastes, Journal of Hazardous Materials, 58, 221-226.
- Yim, B., Y. Nagata, and Y. Maeda (2002a) Sonolytic degradation of phthalic acid esters in aqueous solutions. Acceleration of hydrolysis by sonochemical action, Journal of Physical Chemistry A, 106, 104-107.
- Yim, B., H. Okuno, Y. Nagata, R. Nishimura, and Y. Maeda (2002b) Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: An accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles, Ultrasonics Sonochemistry, 9, 209-213.