

초음파를 이용한 1,4-Dioxane의 처리에서 OH 라디칼의 기여와 산화제 첨가의 효과

손현석 · 최석봉* · Eakalak Khan** · 조경덕†

서울대학교 보건환경 연구소 · *North Dakota State University Center for Nanoscale Science and Engineering

**North Dakota State University, Department of Civil & Construction Engineering

(2005년 3월 22일 접수, 2005년 6월 22일 채택)

The Contribution of OH radical and the Effect of Adding Oxidants on the Sonolytic Degradation of 1,4-Dioxane

Hyun-Seok Son · Seok-Bong Choi* · Eakalak Khan** · Kyung-Duk Zoh†

Institute of Health & Environment, Seoul National University

**Center for Nanoscale Science & Engineering, North Dakota State University*

***Department of Civil & Construction Engineering, North Dakota State University*

ABSTRACT : This research investigates the effects of adding oxidants such as Fe^0 , Fe^{2+} , and $S_2O_8^{2-}$ in the sonolysis of 1,4-D. Results indicate that the degradation could be divided into two steps (initiation and acceleration) kinetically. The initial portion agreed with zero-order expression, while the second portion could be fitted with pseudo first-order expression. In the presence of HCO_3^- , as a radical scavenger, the degradations of 1,4-D and TOC were suppressed, indicating that OH radical is an important factor in the sonolysis. The overall degradation efficiency of 79.0% in the sonolysis was achieved within 200 minutes. While Fe^0 , Fe^{2+} , and $S_2O_8^{2-}$ were individually combined with sonication, the degradation efficiency of 1,4-D increased 18.6%, 19.1%, and 16.5% after 200 min, respectively. The addition of oxidants not only changed the kinetic model from zero to pseudo first order at initiation step, but also increased the rate constants in the acceleration step. The addition of oxidants in the sonolysis of 1,4-D also improved the mineralization of 1,4-D, however, the effect of adding oxidants on the rate increase was similar regardless of the oxidants.

Key Words : 1,4-Dioxane, Sonication, Degradation, Mineralization, Oxidant

요약 : 이 연구는 초음파에 의한 1,4-dioxane(1,4-D)의 제거효율의 증가를 위해 Fe^0 , Fe^{2+} , 그리고 $S_2O_8^{2-}$ 와 같은 산화제의 효과를 조사하였다. 실험의 결과 초음파 반응은 속도론적으로 도입단계와 가속단계의 두 부분으로 구분될 수 있었고, 도입단계는 0차 속도 반응 모델, 가속단계는 유사일차 반응 속도 모델에 부합하였다. OH 라디칼의 scavenger인 HCO_3^- 의 존재 하에 1,4-D와 TOC의 분해 속도는 감소하였으며, 이는 OH 라디칼이 초음파 반응에서 중요한 요소이라는 것을 의미한다. 초음파 반응에서 반응시간 200분 동안 79.0%의 1,4-D의 감소된 반면에 Fe^0 , Fe^{2+} , 그리고 $S_2O_8^{2-}$ 가 첨가제로 첨가된 경우는 같은 반응시간 동안 각각 18.6%, 19.1%, 그리고 16.5%의 1,4-D의 제거효율의 증가를 보였다. 또한 첨가제들의 투입으로 도입단계의 반응을 0차 반응에서 유사 일차 반응으로 변화시켰으며, 가속 단계에서의 반응 속도를 증가를 가져 왔다. 또한 초음파 반응에 산화제의 첨가에 의해 1,4-D의 무기화의 정도도 증가되었다. 그러나 첨가되는 산화제의 종류에 관계없이 반응속도의 증가는 별 차이를 보이지 않았다.

주제어 : 1,4-dioxane, 초음파, 분해, 무기화, 산화제

1. 서론

1,4-dioxane ($C_4H_8O_2$, 일명 1,4-D)은 현재 플라스틱, 농약 그리고 페인트 등의 제조와 같은 많은 산업에서 용매로 사용될 뿐 만 아니라, 세제나 샴푸 등의 생활용품 등에도 미량으로 존재하는 환경 오염물질로 관심이 증가되고 있는 물질이다.¹⁾ 최근의 연구들에 의하면 일본, 캐나다, 그리고 미국 등지의 지표수와 지하수에서의 1,4-D의 검출에 관한

보고를 하고 있으며, 이에 의한 수질오염 가능성을 심각하게 우려하고 있다.^{2~4)} 또한 동물 독성 실험 결과에 의하면, 1,4-D는 사람에게 발암 가능한 물질로 알려져 있으며 International Agency for Research on Cancer (IARC)에 의하여 발암 가능성 있는 물질로 규정되고 있다.⁵⁾

1,4-D는 물에 대한 높은 용해도 (4.31×10^5 mg/L)와 낮은 옥탄올 계수(log Kow = -0.27)의 물리적 특성 때문에 흡착에 의한 제거의 가능성이 낮고 환경 중 유출시, 이동 속도가 크다.^{5,6)} 또한 두개의 에테르기를 가진 헤테로사이클 구조 때문에 미생물에 의한 분해 또한 매우 어렵다.⁵⁾ 이로 인하여 1,4-D의 처리를 위한 흡착이나 생물학적 공정의 전

† Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

처리 또는 대체 방법으로 고급산화법(Advanced Oxidation Processes, AOPs) 등이 부각되고 있다.

현재, AOP 공정 중 1,4-D 물질 자체의 제거나 생물학적 처리의 전처리 과정으로 생분해성의 증진시키기 위하여 주로 O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2 , 그리고 TiO_2 광촉매 등의 고급산화법을 이용되어져 왔다.^{2,7-10} 또한 Beckett과 Hua는 초음파를 이용한 1,4-D의 제거와 1,4-D의 초음파 분해 후에 생분해성의 증가를 보고하였다.²⁾

초음파 반응은 일정한 매질과의 반응에 의해 cavitation 과정 즉, bubble의 생성, 성장, 그리고 파열에 의해 음파의 물리에너지를 극고압과 극고온의 화학에너지로 전환시킨다.^{2,11,12)} 이렇게 생성된 에너지는 대상물질과의 직접반응에 사용되거나 물의 분해에 이용되어 OH 라디칼과 같은 높은 반응성의 산화제를 생성한다. 초음파 반응 역시 다른 AOP 공정과 마찬가지로 OH 라디칼과 같은 산화제의 생성이 중요한 결정인자이므로, 많은 연구들이 초음파의 물리적 요소 즉, 주파수, 반응 부피, 그리고 온도 등의 변화에 초점이 맞추어 졌다.^{2,13,14)} 그러나 이러한 물리적 변수들의 변화를 통한 현장 적용은 한계가 있기 때문에, 초음파 반응의 효율을 증가시키기 위하여 OH 라디칼을 증가시키는 다른 방법들이 모색되어야 한다.

본 연구에서는 초음파 분해시, OH 라디칼의 기여 정도를 고찰하였고, OH 라디칼 증가를 위한 방안으로 Fe^0 , Fe^{2+} , 그리고 $S_2O_8^{2-}$ 등의 산화제 물질의 첨가에 의한 초음파 반응에 영향을 조사하고, 영향 기전을 파악하여, 초음파에 의한 1,4-D의 분해 효율을 증가시키기 위해 수행되었다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

본 연구의 모든 실험에서 사용되는 1,4-D (Aldrich)의 초기농도는 200 mg/L로서 Nanopure deionization water ($R = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Barnstead)를 사용하여 제조한 1,000 mg/L stock solution을 희석하여 사용하였다. 초기농도로서 200 mg/L는 미국에서 자연환경 중에서 발견된 최대의 농도에 근접하여 설정되었다.⁴⁾ $FeSO_4 \cdot H_2O$ (Merck), H_2O_2 (Merck), $Na_2S_2O_8$ (J.T. Baker), iron powder (325 mesh, Alfa Aesar), 그리고 $NaHCO_3$ (HACH) 등은 모두 reagent grade를 이용하였다.

2.2. 실험 장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 초음파 시스템을 나타낸 그림이다. 초음파 시스템은 horn type의 초음파 발생기 (Sonicator, Sonics & Materials, VC600-1, USA)와 초음파 변조기 (ultrasonic transducer), 그리고 변환기 (converter)로 구성되어 있다. 초음파 발생기의 실제 acoustic vibration을 위한 면적은 9.6 cm^2 이며 변환기의 최대 출력은 600 W이고 주파수는 20 kHz이다. 본 모든 실험의 주파수와 출력은 20

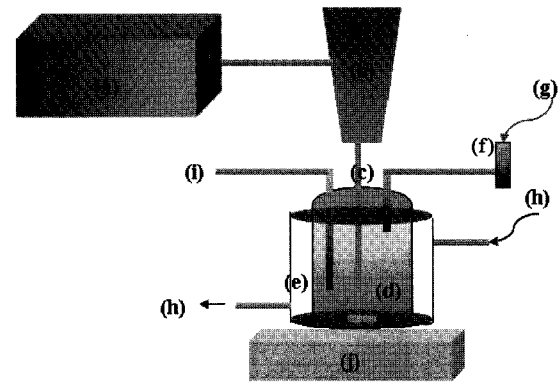


Fig. 1. Schematic diagram of sonolytic reactor: (a) power supply, (b) converter, (c) sonication horn, (d) reactor, (e) water bath, (f) rotameter, (g) air, (h) water, (i) sampling port, and (j) stirrer.

kHz와 300 W로 고정되었다. 또한 반응조는 밀폐형으로 우리의 재질로 된 실린더 형 ($18 \text{ cm} \times 9.7 \text{ cm} \times 11 \text{ cm}$)으로 반응 부피는 1 L이었다. 본 연구에서 모든 실험은 용존가스로 air를 포화시킨 상태에서 시행하였다. Air의 첨가는 우선 용존가스는 초음파 반응시, 열(thermal)과 OH 라디칼과 같은 산화제를 생산하는 주요한 과정인 공동현상 (cavitation phenomenon)을 위한 nucleation site를 제공한다.^{15,16)} 또한 실험동안 반응조 내로 유입되는 air를 완전히 제어할 수 없기 때문에 용액을 air로 포화시켜 임의적으로 유입되는 air의 영향을 최소화시키기 위해 사용하였다. 반응동안 air는 3분 간격으로 5 mL/min의 유량으로 주입하였고, 반응 시스템에 장착된 rotameter를 이용하여 용액 내의 air 양의 변화를 관찰하였다.

2.3. 실험 설계와 방법

먼저 초음파 분해에서 OH 라디칼의 기여도를 측정하기 위하여, 반응 동안 OH 라디칼의 scavenger로서 HCO_3^- 이온을 첨가하여 두 종류의 실험을 수행하였다.¹³⁻¹⁵⁾ 한 실험은 0.082 mM의 HCO_3^- 가 초음파 반응 시작과 함께 첨가되었고, 다른 실험에서는 초음파 반응 시간 100분에 같은 농도의 HCO_3^- 를 첨가하여 1,4-D의 초음파 반응의 분해 경향과 각각 비교하였다.

또한 OH 라디칼에 의한 1,4-D의 산화를 증가시키기 위한 방법으로 Fe^0 (iron powder), Fe^{2+} ($FeSO_4 \cdot H_2O$), 그리고 $S_2O_8^{2-}$ ($Na_2S_2O_8$) 등과 같은 산화제의 첨가에 따른 1,4-D의 초음파 반응의 효과를 알아보았다. 첨가된 산화제의 농도는 1,4-D의 분해 정도를 평가하기 위한 모든 경우에서 첨가 물질의 종류에 상관없이 0.5 mg/L로 고정하였다. 또한 Fe^{2+} 의 경우 초음파의 조사 없이 이루어진 반응에서 1,4-D의 분해 기전을 조사하기 위하여 0.01 mM의 H_2O_2 의 첨가여부에 의한 반응속도의 증가를 살펴보았다. 모든 실험은 3번씩 실시하였으며, 샘플의 채취는 반응 시작 부분에서는 매 20분마다 실시하였고, 반응 속도의 급격한 변화를 보이는 반응에서는 매 10분마다 15 mL씩 채취하였다.

2.4. 분석 방법

1,4-D는 purge and trap 장치 (TekMar Dohrmann 3100, USA)와 mass selective detector (Hewlett Packard 5973)가 장착된 Gas chromatograph (Hewlett Packard 6890, USA)를 이용하여 분석하였다. Purge and trap 장치의 line, purge ready, purge, 그리고 bake의 온도는 각각 150, 30, 70, 그리고 280°C이었다. 사용한 칼럼은 HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm)이었고, GC-MS의 oven의 온도는 5분 동안 40°C를 유지하였고, 10°C/min의 속도로 250°C까지 증온시켰으며, 3분 동안 정온시켰다. Inlet의 온도는 150°C이었으며 10:1의 split ratio, 71 eV 그리고 35-550 m/z의 mass scan range 조건에서 분석하였다. Purge and trap과 GC-MS의 carrier gas로 헬륨 (>99.9999%) 가스를 1.2 mL/min의 유속 조건에서 이용하였다.

무기화 (mineralization) 정도를 평가하기 위한 TOC의 분석은 TOC analyzer (Phoenix 8000TM, TekMar, Dohrmann 사)를 사용하였다. 용액의 pH는 pH analyzer (Orion, Model 52A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파 반응의 특성과 OH 라디칼의 역할

실험에 앞서 1,4-D가 초음파가 아닌 폭기나 혼합 등의 물리적 인자나 다른 조건에 의해서 제거되는 비율을 알기 위하여 먼저 초음파를 주사하지 않고 air만을 공급하였을 때, 용액에서의 1,4-D의 분해정도를 살펴보았다. 그 결과 200분의 반응시간 동안 1,4-D의 제거율은 약 0.67%로서 1,4-D는 거의 제거되지 않음을 알 수 있다. 또한 본 초음파 반응 시스템은 밀폐형으로 폭기에 의한 1,4-D의 대기로의 손실의 가능성은 매우 낮다.

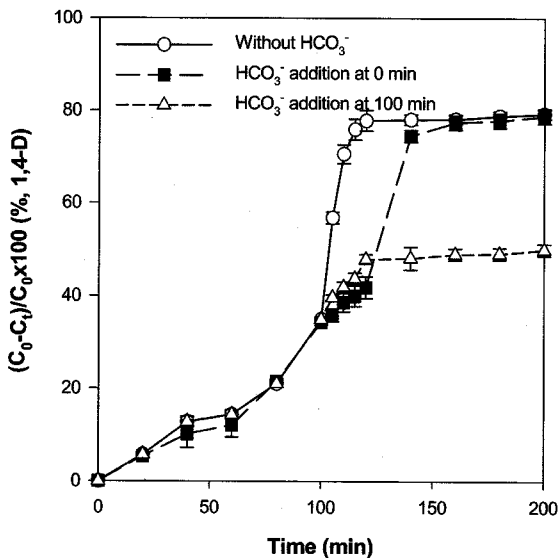


Fig. 2. The effect of bicarbonate(HCO₃⁻) on the sono-degradation of 1,4-D.

다음으로 Fig. 2는 라디칼 scavenger로 HCO₃⁻ 이온을 첨가하지 않았을 때와 HCO₃⁻ 이온을 처음부터 첨가하였을 경우와 반응시간 100분이 지나서 HCO₃⁻ 이온을 첨가하였을 경우의 1,4-D의 초음파에 의한 분해 경향을 나타낸 그림이다. Fig. 2에 의하면 감소 곡선은 비교적 명확하게 세 단계로 구분된다. 즉, 느린 반응을 보이는 반응 초기단계와 빠른 감소를 보이는 단계, 그리고 1,4-D의 감소가 거의 관찰되지 않는 단계로 구분된다. 본 연구에서는 각각의 단계를 1,4-D의 제거의 급격한 변화가 생기는 시간을 기준으로 도입단계(initiation step), 가속단계(acceleration step), 그리고 안정화 단계(stabilization step)로 각각 구분하였다. 그러나 실제로 1,4-D의 감소가 이루어진 부분은 도입단계(initiation step)와 가속단계(acceleration step)이므로 이 두 단계에서의 반응의 변화를 주로 다루었다. 각 단계의 반응시간은 실험에서 얻은 자료의 비선형 통계모델분석을 통해 얻은 식 1과 같은 통계모델을 이용하였다.

각각의 실험에서 얻은 식 (1)의 모델에 trial-error 방식으로 시간을 대입하여 나온 1,4-D의 분해 퍼센트(y)의 변화를 조사하여 각각 도입단계와 가속단계의 반응시간을 조사하였다. HCO₃⁻가 첨가되지 않은 1,4-D의 초음파 분해는 식 (1)에서 제시한 것과 같이 sigmodal 형태의 곡선을 따랐다 (R² = 0.990).

$$y = y_0 + \frac{a}{1 + (x/x_0)^b} \tag{1}$$

여기서 y는 1,4-D의 분해 퍼센트(%)이고, y₀는 이 통계 모델에 의한 y 절편으로 초음파 처리없이 분해되는 퍼센트를 의미하며, x₀는 분해 곡선이 변화하는 반응 시간 즉, 변곡점을 나타내며 a와 b는 각 반응 조건에 따른 실험 상수 값을 나타낸다.

Table 1. Zero and pseudo-first order rate constants (k₀ and k₁) and R² values at different steps in the sonolysis of 1,4-D under different HCO₃⁻ addition scenarios

Condition	Step (min) ^{a)}	k ₀ (M min ⁻¹)	R ₂ for k ₀	k ₁ (min ⁻¹)	R ₂ for k ₁
Overall		6.74×10 ⁻³	0.822	13.20×10 ⁻³	0.807
Without HCO ₃ ⁻	Initiation (<100)	2.22×10 ⁻³	0.970	3.87×10 ⁻³	0.858
HCO ₃ ⁻ added at 0 min	Acceleration (100-115)	26.04×10 ⁻³	0.767	60.81×10 ⁻³	0.985
Overall		6.10×10 ⁻³	0.923	11.22×10 ⁻³	0.840
HCO ₃ ⁻ added at Initiation (<120)	Initiation (<120)	2.17×10 ⁻³	0.963	3.75×10 ⁻³	0.904
0 min	Acceleration (120-140)	28.43×10 ⁻³	0.876	36.34×10 ⁻³	0.999
Overall		5.12×10 ⁻³	0.919	4.12×10 ⁻³	0.888
HCO ₃ ⁻ added at Initiation (<80)	Initiation (<80)	2.22×10 ⁻³	0.975	3.84×10 ⁻³	0.936
100 min	Acceleration (80-115)	13.11×10 ⁻³	0.991	10.24×10 ⁻³	0.934

a) Times for changing between the initiation step and acceleration step were calculated by the Eq. 1.

식 (1)의 통계모델에 의해 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 경우 각 단계의 반응 시간을 계산한 결과와 그 계산된 각 단계의 반응시간 내에서의 반응 속도의 경향을 Table 1에 제시하였다. Table 1에 의하면 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 경우 도입단계와 가속단계는 각각 0차 반응과 유사일차 반응 속도 모델에 부합함을 보여준다.

초음파와 같은 AOP 공정에 있어서 주요한 분해 기전은 OH 라디칼에 의해 이루어지므로,^{15~19)} 각 단계에서의 OH 라디칼의 역할이 차이의 중요한 원인이 된다. 따라서 다음으로 각 단계에서의 OH 라디칼의 기여도를 구명하기 위해서 OH 라디칼 scavenger로서 알려진 HCO₃⁻ 이온을,^{20,21)} 반응 시작 때와 식 (1)에 의해 설정된 도입단계와 가속 단계가 전환되는 반응시간 즉, 100분에 각각 첨가하였다. 0분과 100분에서 HCO₃⁻가 첨가된 반응들 역시 식 1의 통계모델에 각각 0.969와 0.965의 높은 R²값을 보이며 잘 부합하였다. 식 (1)에 근거하여 계산한 각 단계의 반응 시간 역시 Table 1에 제시하였다.

Fig. 2에서 제시한 각 분해 곡선과 Table 1에 제시한 각 단계의 반응시간을 고려하면, 도입단계와 가속단계에서의 1,4-D의 감소는 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 경우에서 각각 34%와 45%, 0분에 HCO₃⁻가 첨가된 경우에서 40%와 34%, 그리고 100분에 HCO₃⁻를 첨가한 실험의 경우는 각각 21%와 22%의 감소를 보였다.

HCO₃⁻를 첨가하지 않은 경우와 0분에 HCO₃⁻가 첨가된 경우의 전체적인 반응 경향은 비슷하였다. 그러나 두 실험의 각 반응 부분들의 paired t-test 통계분석은 도입부분에서는 유의한 차이(p = 0.107, two tailed t-test)를 보이지 않았지만, 가속단계에서는 유의한 차이(p = 0.009, two tailed t-test)를 보였다. HCO₃⁻가 첨가되지 않은 경우와 100분에 첨가된 경우의 동일한 통계분석 결과 역시 도입부분에서는 유의한 차이를 보이지 않았으나, 가속단계에서는 유의한 차이를 보였다(p = 0.525 and 0.007, two tailed t-test). 이 결과들을 고려할 때 식 (2)에서 나타낸 것과 같이 OH 라디칼을 제어하기 위해 첨가된 HCO₃⁻의 효과는 주로 가속단계에서 일어났다고 할 수 있다.

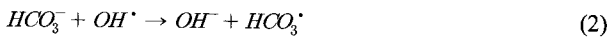


Table 1에 나타난 것과 같이 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 조건과 비교하여 HCO₃⁻가 0분에서 첨가된 경우의 도입단계의 반응시간은 120분으로 약 20분 정도가 증가되었다. 이는 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 경우, 가속단계가 시작되는 시점인 100분에서의 OH 라디칼의 작용이 첨가된 HCO₃⁻와의 반응에 의해 억제되었기 때문이라고 여겨진다. 그러나 두 반응 모두, 도입단계에서 0차 속도와 가속단계에서는 유사일차 속도 모델을 따르는 것으로 관찰되었다. 반면에 100분에 HCO₃⁻가 첨가된 경우는 도입단계의 반응시간이 80분으로 HCO₃⁻가 첨가된 반응에 비해 20분 정도 감소되었다. 그 이유는 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 경우 100분 이후에서 OH 라디

칼의 생산이 본격적으로 일어나는데, 이 OH 라디칼의 효과가 첨가된 HCO₃⁻에 의해 억제되므로 도입단계와 가속단계의 구별이 명백하지 않음으로 보이는 차이라고 여겨진다. 이에 비하여 반응시간 100분에서 HCO₃⁻가 첨가된 경우는 각 단계에서의 속도 모델은 뚜렷한 구별이 어려웠다. 또한 이 경우 도입단계와 가속단계 모두 0차 반응을 따르고 있다.

또한 Table 1에 의하면, 각 실험의 경우 도입단계에서의 0차 반응 속도상수(k₀) 값들은 각 조건에서 별로 차이를 보이지 않는데 비해, 가속단계에서의 유사일차 반응상수(k₁)들은 매우 큰 차이를 보였다. 특히 100분에 HCO₃⁻가 첨가된 경우의 가속단계에서의 k₁ 값은 10.24×10⁻³ min⁻¹로 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는, OH 라디칼에 의한 1,4-D의 산화가 주로 가속단계에서 일어남을 의미하며, 따라서 HCO₃⁻의 OH 라디칼의 제어 효과 또한 주로 가속단계에서 일어남을 의미한다.

다음으로 Fig. 2에 의하면 또한 HCO₃⁻가 첨가되지 않은 반응에서 후반부인 가속단계에서는 주로 OH 라디칼에 의해 1,4-D의 분해가 이루어지고, OH 라디칼의 기여정도는 전체 79%의 감소 중에서 약 44%를 보였다. 또한 반응 시간은 도입단계가 가속단계보다 길기 때문에 초음파의 전체 반응 효율을 증가시키기 위해서는 도입단계의 반응 시간을 감소시키거나, 도입단계에서의 OH 라디칼의 기여를 증가시켜야 한다.

3.2. 첨가제에 의한 초음파 효과

위에서 살펴 본 것처럼 초음파 반응에서 OH 라디칼의 기여도가 적은 도입단계에서는 0차 반응, OH 라디칼의 기여도가 큰 가속단계에서는 유사일차 반응을 따름을 알 수 있었다. 또한 가속단계에서의 초음파에 의한 1,4-D의 분해 효율은 상당히 증가함을 보였다. 이처럼 OH 라디칼의 증가를 유도하는 것이 초음파 반응의 효율을 증진시키는 방법이 되므로, 다음으로 OH 라디칼의 생성을 촉진시키는 첨가제인 Fe⁰, Fe²⁺, 그리고 S₂O₈²⁻ 등의 산화제를 첨가하여 초음파 반응의 분해 효율의 변화를 관찰하였다.

Fig. 3(a)와 (b)는 Fe²⁺를 첨가하였을 때의 1,4-D와 TOC의 분해 효과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)와 (b)에 의하면 초음파만의 반응과 비교하여 Fe²⁺ 첨가에 의하여 1,4-D와 TOC 각각 반응시간 200분 동안에 약 19%와 24%의 분해 증가를 보였다. 또한 초음파 없이 Fe²⁺만에 의한 반응에서 1,4-D와 TOC는 각각 200분의 반응시간 동안 15%와 9%가 분해되었다. 이 결과는 Fe²⁺의 첨가가 1,4-D의 분해를 증가시키는 요인으로 작용했음을 의미한다. 반응속도의 차이는 Table 2에 의해 더욱 명확하게 나타난다. Table 2에 의하면 Fe²⁺가 첨가되지 않은 초음파 반응(sonication only)의 경우는 도입단계가 0차 반응에 더 잘 부합하였으나, Fe²⁺가 첨가된 경우(Fe²⁺+sonication), 유사일차 반응에 더 잘 부합하였다. 이는 도입단계에서 1,4-D의 분해의 주요 인자가 Fe²⁺의 첨가에 의해 생성이 촉진될 수 있는 OH 라디칼이라는 것을 의미한다. 즉, 식 (3)과 (4)와 같이 초음파 에너지에 의해 Fe²⁺의 환원과 산화의 연쇄 반응에 의해 OH 라디칼을 생성된다고 여겨진다.^{22~24)}

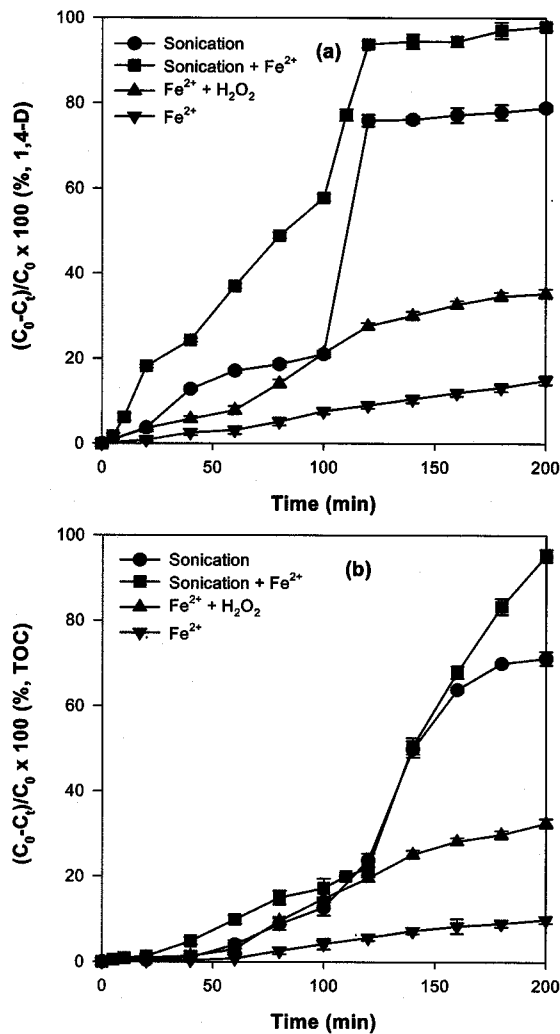
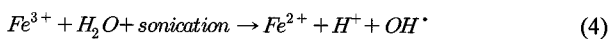
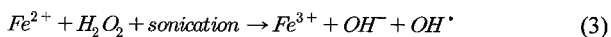
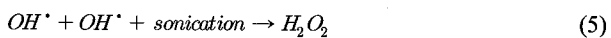


Fig. 3. Effect of adding Fe²⁺ on the (a) sonolytic degradation and (b) mineralization of 1,4-D.



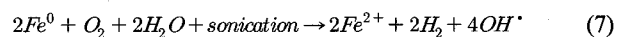
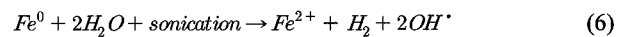
식 (3)에 의하면 Fe²⁺가 첨가된 초음파 반응(Fe²⁺ + sonication)의 경우, OH 라디칼의 증가 효과를 보이기 위해서는 H₂O₂가 존재하여야 된다. 그러나 Fe²⁺가 첨가된 초음파 반응에서 별도의 H₂O₂가 첨가되지 않았는데도 불구하고 Table 2와 Fig. 3에서와 같이 Fe²⁺가 첨가되지 않은 경우보다 1,4-D의 제거효율과 무기화의 효율의 상당한 증가를 보였다. 이 결과는 식 (5)와 같이 초음파 반응 중에 H₂O₂의 생성 반응이 진행된다는 것을 의미한다.¹²⁾



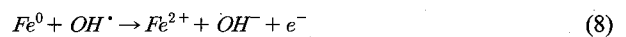
다음으로 초음파 없이 진행된 Fe²⁺/H₂O₂의 반응(일명 Fenton 반응)은 Fig. 3(a)와 같이 반응시간 200분 동안 약

35%의 1,4-D의 분해를 보여 Fe²⁺만의 반응에 비해 약 2배 이상의 1,4-D의 감소의 증가를 보였다. 이것은 H₂O₂와 Fe²⁺의 펜톤반응에 의해 생산되는 OH 라디칼에 의한 산화 효과라고 여겨진다. 즉, Fe²⁺만의 경우에는 일단 Fe³⁺로의 산화 후에 OH 라디칼의 생산을 기대할 수 있는데, 반해 H₂O₂의 첨가는 Fe²⁺가 Fe³⁺로의 산화과정에서도 OH 라디칼의 생산을 일으키게 된다. 이 두 반응의 결과와 초음파만의 반응과 Fe²⁺가 첨가된 초음파 반응의 결과는 H₂O₂의 존재에 의해 식 (3)과 (4)의 연쇄 반응을 일으키므로 Fe²⁺가 촉매로의 역할이 가능하고 식 5와 같은 반응으로 초음파 반응 내에서 H₂O₂가 생산된다는 것을 의미한다. 또한 일반적으로 Fe²⁺가 첨가된 경우 pH가 중성으로 접근하면서 Fe(OH)₃의 침전물이 형성이 되는데 초음파가 주사될 동안은 용액의 pH에 관계없이 어떠한 침전물도 관찰되지 않았다. 따라서 초음파 공정이 펜톤공정보다 침전물도 형성하지 않아서 효과적이고, 1,4-D의 분해효율도 큼을 알 수 있다.

다음으로 첨가제로 Fe⁰를 초음파 공정에 첨가하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에 의하면, Fe⁰가 첨가되지 않은 초음파 반응(sonication only)에 비해 Fe⁰가 첨가된 경우(Fe⁰+sonication), 반응시간 200분 동안 약 78%에서 97%로의 1,4-D 분해효율의 증가를 보였다. 이에 반해 Fe⁰만의 반응에 의하여 같은 반응시간 동안 단지 13%만의 1,4-D의 감소를 보였다. 또한 초음파 반응과 Fe⁰와 초음파의 혼합 반응에서는 각각 71%와 94%의 TOC 감소율을 보였고, Fe⁰만의 반응에서는 7% 정도의 TOC 감소만 보였다. 또한 Table 2에서 Fe²⁺의 결과와 마찬가지로 초음파만의 반응에서 도입단계에서는 0차 반응을 따르는데 비해, Fe⁰가 첨가된 초음파 반응의 도입단계는 유사일차 속도 반응을 따르게 됨을 알 수 있다. 이 결과는 초음파와 Fe⁰의 반응에 의해서도 역시 초음파와 Fe²⁺의 반응과 마찬가지로 도입단계에서 1,4-D의 분해가 주로 OH 라디칼에 의해 이루어졌음을 나타낸다. 즉 식 (6)과 (7)에서 나타낸 것과 같이 초음파에 의한 Fe⁰의 산화에 의한 OH 라디칼 생산이 증가되었고, 이 증가된 OH 라디칼에 의해 전체적인 1,4-D의 분해효율이 증가되었다고 여겨진다.^{25,26)}



Kiwi 등²⁰⁾과 Arnold 등²⁵⁾의 연구에 의하면 식 8과 같이 Fe⁰와 OH 라디칼과의 반응에 의해 Fe²⁺로 산화된다는 연구 결과를 보고하고 있다. 또한 식 8에 같이 Fe⁰의 첨가는 OH 라디칼의 scavenger로서 작용하므로 초음파에 의해 생성되는 OH 라디칼에 의한 1,4-D 분해의 방해 요인이 될 수도 있다.



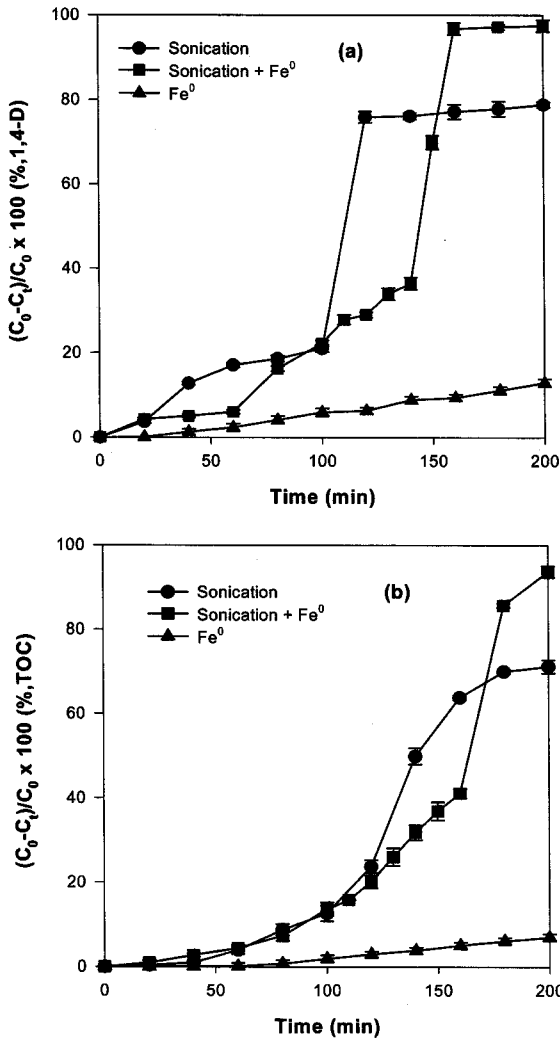
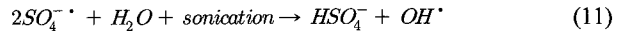
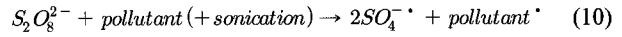


Fig. 4. Effect of adding Fe⁰ on the (a) sonolytic degradation and (b) mineralization of 1,4-D.

이처럼 Fe⁰에 의한 OH 라디칼의 제어 반응은 Fig. 4(a)에서의 도입단계에서 Fe⁰가 첨가된 초음파 반응이 Fe⁰가 첨가되지 않은 초음파 반응보다 느린 반응 속도의 원인으로 여겨진다. 그러나 가속단계 (acceleration step)에서의 반응 속도는 Fe⁰가 첨가되지 않은 초음파 반응에 비해 Fe⁰가 첨가된 반응에서 상당한 증가를 보였다. 200분의 전체 반응에서 Fe⁰가 첨가된 반응이 Fe⁰가 첨가되지 않은 반응보다 효율의 증가를 보였을 뿐만 아니라 또한 Fe⁰의 첨가가 Fe²⁺가 첨가된 초음파 반응에서의 효과와 거의 대등한 결과를 보였다. 보통 고체인 Fe⁰에 의한 산화반응시 Fe⁰와 H₂O 또는/그리고 O₂와의 산화반응을 위한 활성에너지 외에 고체 형태인 Fe⁰의 격자에너지를 극복하기 위한 에너지가 추가적으로 필요하나, 여기에서는 OH 라디칼의 산화력에 의해 극복되었다고 할 수 있다.

다음으로 S₂O₈²⁻의 첨가에 의한 결과는 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 5에 의하면 기존의 초음파 반응에 비해, S₂O₈²⁻가 첨가된 초음파 반응에서 1,4-D와 TOC의 분해가 반응시간 200분 동안 각각 16.5%와 17.9%의 증가를 보였다. 또한

Table 2에 따르면 S₂O₈²⁻가 첨가된 반응의 경우 Fe⁰와 Fe²⁺의 경우와 마찬가지로 도입단계와 가속단계 모두 유사일차 속도반응에 부합하였다. 이는 초음파와 S₂O₈²⁻의 반응 역시 식 (9), (10), 그리고 (11)에서 나타낸 것과 같이 1,4-D의 직접 산화 또는 OH 라디칼을 생성하여 전체적인 반응의 효율을 진작시키는 것으로 여겨진다.^{27~29)}



Huang 등²⁷⁾에 의하면 식 (9)와 같이, UV의 조사 또는 열의 공급되는 조건에서 S₂O₈²⁻는 SO₄^{·-} 라디칼을 생산하고 이 SO₄^{·-} 라디칼은 1,4-D를 분해하는 반응을 일으킨다고 보고하였다. 또한 식 (10)과 같이 S₂O₈²⁻는 1,4-D와 직접적으로 반응하여 SO₄^{·-} 라디칼과 1,4-D 라디칼이 생성이 되기도 한다.^{27,29)}

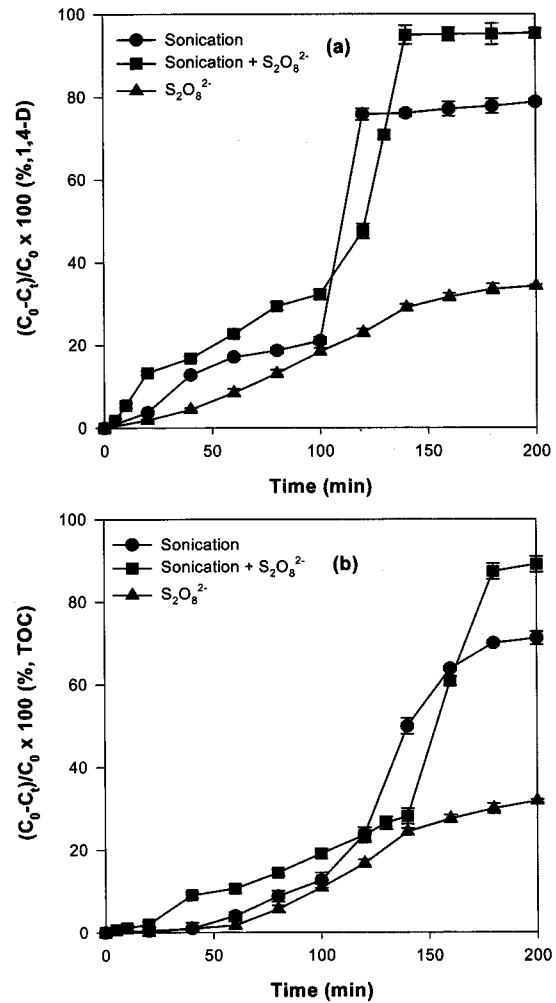


Fig. 5. Effect of adding S₂O₈²⁻ on the (a) sonolytic degradation and (b) mineralization of 1,4-D.

Table 2. Effect of adding oxidants for sonication (k_0 and k_1 is zero-order, and pseudo first order rate constant, respectively)

Oxidants	R^2	Step (min)	k_0 [$M \cdot min^{-1}$]	R_2 for k_0	k_1 [min^{-1}]	R_2 for k_1
sonication only	0.974	Overall	6.74×10^{-3}	0.822	13.2×10^{-3}	0.807
		Initiation(<100)	2.22×10^{-3}	0.970	3.88×10^{-3}	0.858
		Acceleration (100-115)	26.0×10^{-3}	0.767	60.81×10^{-3}	0.985
sonication + Fe^{2+}	0.971	Overall	5.09×10^{-3}	0.754	20.42×10^{-3}	0.913
		Initiation(<100)	5.35×10^{-3}	0.888	8.53×10^{-3}	0.952
		Acceleration (100 - 120)	16.42×10^{-3}	0.798	116.40×10^{-3}	0.990
sonication + Fe^0	0.944	Overall	5.08×10^{-3}	0.807	18.26×10^{-3}	0.898
		Initiation(< 140)	2.51×10^{-3}	0.913	3.35×10^{-3}	0.935
		Acceleration (140 - 160)	27.56×10^{-3}	0.796	118.7×10^{-3}	0.954
sonication + $S_2O_8^{2-}$	0.954	Overall	4.91×10^{-3}	0.920	17.04×10^{-3}	0.908
		Initiation(< 120)	3.22×10^{-3}	0.869	4.64×10^{-3}	0.952
		Acceleration (120 - 140)	21.63×10^{-3}	0.800	116.8×10^{-3}	0.985
Fe^0	-	Overall	-	-	0.72×10^{-3}	0.984
Fe^{2+}	-	Overall	-	-	0.84×10^{-3}	0.992
Fe^{2+} + H_2O_2	-	Overall	-	-	2.48×10^{-3}	0.969
$S_2O_8^{2-}$	-	Overall	-	-	2.41×10^{-3}	0.978

Fig. 5(a)와 (b)에서 나타낸 것과 같이 열이나 초음파 등의 별도의 에너지가 공급되지 않은 상태에서 $S_2O_8^{2-}$ 양에 의한 산화반응으로 1,4-D와 TOC는 반응시간 200분 동안에 각각 34%와 32%의 분해를 보였다. 이 결과는 식 (10)과 같은 1,4-D와 $S_2O_8^{2-}$ 의 직접적인 반응의 결과로 생각할 수 있다. 또한 Fig. 5(a)와 (b)에서 보는 바와 같이, 초음파 에너지는 식 (9)와 (10)에서와 같이 $S_2O_8^{2-}$ 의 분해 반응을 위한 추진력이 될 뿐만 아니라, $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼의 생산 증가와 $SO_4^{\cdot -}$ 라디칼과 식 (11)과 같이 H_2O 와의 반응에 의해 생산되는 OH 라디칼의 생산 증가를 유도하게 되어 결국 1,4-D의 분해와 그 분해물의 무기화 정도를 증가시키게 된다.

결론적으로 1,4-D의 초음파 반응에서의 각종 산화제들의 첨가 효과는 OH 라디칼을 생산할 수 있는 에너지 수준을 낮추어, 0차 반응을 따르는 도입단계의 반응시간을 상당부분 감소시켰을 뿐만 아니라, 각 반응 단계에서의 OH 라디칼의 생산을 증가시켜 전체적인 1,4-D의 감소와 무기화 효율을 크게 증가시켰다. 또한 산화제가 첨가되지 않은 반응과 첨가된 반응사이의 1,4-D와 TOC의 감소효율은 통계적으로 유의한 차이를 보인 반면($p = 0.001$, ANOVA), 첨가된 산화제의 종류에 따른 1,4-D의 분해정도에는 유의한 차이를 보이지 않았다 ($p = 0.709$, ANOVA).

본 연구의 결과를 기존의 연구들⁸⁻¹⁰⁾과 비교하여 보면, 기존의 결과에 의하면 초음파의 주파수 등의 물리적 인자를 증가시킬 경우 OH 라디칼의 역할이 적은 도입단계의

반응 시간이 매우 감소되는 것을 관찰할 수 있는데, 본 연구에서는 산화제를 첨가함으로써 이와 유사한 결과를 보였다. 따라서 초음파 처리와 같은 대부분의 AOP 공정의 주요한 처리 기전인 OH 라디칼에 의한 분해반응은 주사되는 초음파 에너지의 물리적 증가뿐만 아니라 OH 라디칼의 효과를 증진시키는 산화제의 첨가에 의해서도 증가될 수 있음을 보여주었다.

4. 결론

본 연구는 초음파 처리의 물질로 1,4-D를 선정하여 초음파 반응에 의해 생성되는 OH 라디칼에 의한 역할을 구명하고, 산화제를 첨가하여 OH 라디칼의 증가를 유도하여 초음파 반응 효율을 증가시킨 결과, 다음과 같은 결과들을 얻었다.

1) 1,4-D의 초음파 분해 경향은 도입단계, 가속단계, 그리고 안정단계의 3단계로 구분된 sigmoidal 형태의 분해 경향을 보였다.

2) 각 단계에서 OH 라디칼의 scavenger로서 HCO_3^- 를 이용한 결과, 도입단계에서는 0차 반응을 따르며, 이 시기에는 주로 초음파 주사에 의해 생성되는 열에너지에 의한 1,4-D의 직접적인 분해가 이루어졌고, 가속단계에서는 유사일차 반응을 따르며, 이 시기에는 초음파 에너지와 H_2O 와의 반응에 의해 생성되는 OH 라디칼에 의한 1,4-D의 화학적 산화에 의해 주로 분해되었다.

3) 초음파 공정에 의하여 총 반응시간 200분에서의 1,4-D가 약 79%의 감소를 보였는데, 그 중 약 44%가 OH 라디칼에 의한 화학적 산화로서 전체 초음파 반응 중에서 OH 라디칼의 기여도가 크다고 할 수 있다.

4) 3가지의 산화제 즉, Fe^0 , Fe^{2+} , 그리고 $S_2O_8^{2-}$ 의 첨가는 초음파 반응의 도입단계에서부터 OH 라디칼의 역할을 주요한 분해 인자로 만들어 이 단계의 반응속도 모델을 0차에서 유사일차 반응 모델로 변화시켰고, 또한 전체적인 1,4-D의 분해효율과 무기화정도를 증가시켰다.

5) 초음파 반응에서 Fe^0 , Fe^{2+} , 그리고 $S_2O_8^{2-}$ 의 첨가에 의해 반응 효율의 증가가 이루어진 반면에 첨가 물질 종류에 따른 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 서울대학교에서 제공된 해외연수 프로그램의 지원에 의해 미국의 North Dakota State University의 수행되었다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Budavari, S., "Merck Index. An encyclopedia of che-

- micals, drugs, and biologicals," 13th ed.; Merck and Co. Inc.: Rahway, NJ, pp. 1204~1210(2001).
- Beckett, M. A., and Hua, I., "Elucidation of the 1,4-dioxane decomposition pathway at discrete ultrasonic frequencies," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3944~3953(2000).
 - Lesage, S., Jackson, R. E., Priddle, M. W., and Riemann, P. G., "Occurrence and fate of organic solvent residues in anoxic groundwater at the gloucester landfill," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 559~566(1990).
 - Tom, M., "GRA's 1,4-dioxane conference profiles national challenge of emerging and unregulated contaminants," in *proceedings of the 2003 GRA's ninth symposium on groundwater contaminants focused 1,4-dioxane & other solvent stabilizer compounds in the environment*, Groundwater Resource Association, San Jose, pp. 164~168 (2003).
 - Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations Home Page, <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol71/019-dioxane.html>(1999).
 - Zenker, M. J., Borden, R. C., and Barlaz, M. A., "Occurrence and treatment of 1,4-dioxane in aqueous environments," *Environ. Eng. Sci.*, **20**, 423~432(2003).
 - Adams, C. D., Scanlan, P. A., and Secrist, N. D., "Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1812~1818(1994).
 - Stefan, M. I. and Bolton, J. R., "Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588~1595(1998).
 - Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E., and Vincernti, M., "Light-assisted 1,4-Dioxane degradation," *Chemosphere*, **35**, 2675~2688(1997).
 - Hill, R. R., Jeffs, G. E., and Roberts, D. R., "Photocatalytic degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **108**, 55~58(1997).
 - Ratoarinoro, C. F., Wilhelm, A. M., Berlan, J., and Delmas, H., "Power measurement in sonochemistry," *Ultrason. Sonochem.*, **2**, S43~S47(1995).
 - Adewuyi, Y. G., "Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681~4715(2001).
 - Beckett, M. A. and Hua, I., "Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron," *Water Res.*, **37**, 2372~2376(2003).
 - Hiskia, A., Ecke, M., Troupes, A., Kokopakis, A., Hennig, H., and Papaconstantinou, E., "Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2358~2364(2001).
 - Prasad Naidu, D. V., Rajan, R., Kumar, R., Gandhi, K. S., Arakeri, V. H., and Chandrasekaran, S., "Modeling of a batch sonochemical reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 877~888(1994).
 - Wheat, P. E. and Tumeo, M. A., "Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity," *Ultrason. Sonochem.*, **4**, 55~59(1997).
 - Adewuyi, Y. G. and Appaw, C., "Sonochemical oxidation of carbon disulfide in aqueous solutions: reaction kinetics and pathway," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4957~4964(2002).
 - Schramm, J. D. and Hua, I., "Ultrasonic irradiation of dichlorvos: decomposition mechanism," *Water Res.*, **35**, 665~674(2001).
 - Hung, H. M., Ling, F. H., and Hoffmann, M. R., "Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1758~1763(2000).
 - Kiwi, J., Lopez, A., and Nadochenko, V., "Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger(Cl⁻)," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2162~2168(2000).
 - Liao, C. H., Kang, S. F., and Wu, F. A., "Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV Process," *Chemosphere*, **44**, 1193~1200(2001).
 - Walling, C. and Kato, S., "The oxidation of alcohols by fenton's reagent. The effect of copper ion," *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275~4281(1971).
 - Kavitha, V. and Palanivelu, K., "The role of ferrous ion in Fenton and photo-fenton process for the degradation of phenol," *Chemosphere*, **55**, 1235~1243(2004).
 - Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., and Sperry, K. L., "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion," *Chemosphere*, **55**, 1225~1233(2004).
 - Arnold, W. A. and Roberts, A. L., "Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1794~1805(2000).
 - Mantha, R., Taylor K. E., Biswas, N., and Bewtra, J. K., "A continuous system for Fe⁰ reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3231~3236(2001).
 - Huang, K. C., Couttenye, R. A., and Hoag, G. E., "Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl

- tert-butyl ether (MTBE),” *Chemosphere*, **49**, 413~420 (2002).
28. Price, G. J., Clifton, A. A., and Keen, F., “Ultrasonically enhanced persulfate oxidation of polyethylene surfaces,” *Polymer*, **37**, 5825~5829(1996).
29. Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., and Sperry, K. L., “Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple,” *Chemosphere*, **55**, 1213~1223(2004).