

1,4-Dioxane의 초음파 처리시 반응 온도와 부피의 영향

손현석 · 최석봉* · Khan Eakalak** · 조경덕†

서울대학교 보건대학원 환경보건학과 · *North Dakota State University Center for Nanoscale Science and Engineering

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

(2005년 7월 5일 접수, 2005년 10월 29일 채택)

The Effect of Reaction Temperature and Volume in the Sonolysis 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 and Engineering, North Dakota

State University · **Department of Civil Engineering and Construction, North Dakota State University

ABSTRACT : This research investigates the effects of sonication mode, reaction temperature and volume on sonolysis of 1,4-dioxane in order to increase the degradation efficiency and kinetics. The degradation efficiency in case with pulse mode was about 10 % higher than that in case with continuous mode. The degradation profiles in both cases, which were performed without the control of reaction temperature and in 1000 mL, were composed of three steps. However, 1,4-D was mainly degraded in the initiation step as the first portion and the acceleration step as the second portion. The initial step agreed with zero-order expression well, while the acceleration step could be fitted with pseudo 1st-order expression. The kinetic model in case with 5°C and 300 mL conformed to pseudo 1st-order, while that in cases with 10°C to 40°C agreed with zero-order expression. The degradation efficiency and profile of 1,4-D in the experiment with 20°C and 300 mL was higher and simpler than that in case with 20°C and 1000 mL. The reaction temperature and volume influence bubble intensity, which was produced in sonication. The increase of bubble intensity induced to augment the production of OH radical in sonication.

Key Words : 1,4-Dioxane, Sonication, Temperature, Volume, OH Radical

요약 : 이 연구는 초음파에 의한 1,4-dioxane(1,4-D)의 제거효율과 반응속도의 증가를 위해 초음파의 조사방식, 반응온도와 부피의 효과를 조사하였다. 초음파가 펄스방식으로 주사된 경우가 연속적으로 주사된 경우보다 약 10%의 1,4-D의 감소 효율의 증가를 보였다. 두 경우 모두 1000 mL와 반응온도가 고정되지 않은 조건에서 실시된 것으로 반응곡선은 도입단계, 가속단계, 그리고 안정화단계 등 3단계로 구분될 수 있었다. 실제로 1,4-D의 제거를 보이는 부분은 도입단계와 가속단계로 이들의 속도론적 특징은 도입단계와 가속단계 각각 0차 반응과 유사일차반응과 부합하였다. 반면에 300 mL의 반응부피에서 온도를 고정한 경우에는 3단계의 제거 유형을 보이지 않았다. 5°C로 고정한 경우만이 유사일차 반응과 부합하였고 그 이상의 온도에서는 0차 반응과 부합하였다. 20°C로 온도가 고정된 조건에서 반응부피 300 mL의 경우가 1000 mL 반응에서 보다 높은 분해 효율을 보였을 뿐만 아니라 단일한 제거 특성을 보였다. 이러한 반응 온도와 부피의 영향은 초음파 주사에 의해 생성되는 bubble의 강도에 영향을 주며 bubble의 강도가 높을수록 OH 라디칼의 생성이 증가되었다.

주제어 : 1,4-dioxane, 초음파, 반응 온도, 반응 부피, OH 라디칼

1. 서론

1,4-Dioxane(C₄H₈O₂, 일명 1,4-D)은 현재 plastics, pesticide 그리고 paint 등의 제조와 같은 많은 산업에서 용매로 사용되고 있는 물질이다. 1,4-D는 제조 과정 시, 직접적으로 수체로 방류되거나 환경에 유출된 농약 등의 자연적 분해의 부산물로서 환경 오염원으로 작용하고 있다.¹⁾ 몇몇 연구들은 일본, 캐나다, 그리고 미국 내의 지표수와 지하수에서의 1,4-D의 검출을 보고하고 있으며 1,4-D의 수질오염 가능성을 심각하게 우려하고 있다.^{2,3)} 또한 미국의 EPA와 Interna-

tional Agency for Research on Cancer (IARC)에 의하여 발암 가능한 물질로 규정되고 있다.⁴⁾

1,4-D는 2개의 산소 원자를 함유하고 있는 헤테로사이클 구조적 특징과 함께 비교적 물에 대한 높은 용해도 (4.31×10⁵ mg/L)와 낮은 옥탄올 계수(log K_{ow} = -0.27)를 화학적 특징으로 가지고 있다.⁵⁾ 이러한 구조적 특징은 1,4-D의 미생물에 의한 분해를 느리게 하고 화학적 특징은 1,4-D의 토양 등에 흡착에 의한 제거를 어렵게 할 뿐만 아니라 환경 중 노출시 높은 이동 속도로 인하여 오염 지역이 매우 넓어지게 된다.⁶⁾ 이것은 1,4-D의 환경 정화작용에 의한 처리 즉, 토양에 의한 흡착에 의한 분리, 수중 또는 토양의 미생물에 의한 자연적인 분해, 그리고 대기로의 이동으로 인한 자연적인 감소가 어렵다는 것을 의미한다. 그러므로 이 1,4-D는 환경

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

Fax: 02-745-9104

중에 노출되기 전 처리가 필수적이며 1,4-D의 물리화학적 특징 때문에 미생물 또는 흡착 등의 일반적으로 상용화되어 있는 처리방법으로는 처리가 어려우므로 대체 방법의 개발과 개선은 시급한 문제이다.

Beckett과 Hua는 초음파를 이용한 1,4-D의 제거와 초음파 분해 후에 생분해성(biodegradation)의 증가를 보고하였다.²⁾ 또한 Beckett과 Hua⁷⁾과 Ratoarino⁸⁾ 등에 의하면 주파수 외에 온도와 부피 등의 반응 조건 역시 발생하는 초음파와 처리대상물질과의 접촉 확률을 증가시켜 전체적인 초음파 반응의 효율에 큰 영향을 준다고 보고하고 있다. 이러한 초음파의 주파수, 반응온도, 그리고 부피 등이 초음파 반응에 주요한 영향을 주는 요소들이고 각각의 최적 조건을 찾는 연구들은 초음파 반응을 상용화하기 위해 필요한 연구이지만, 보다 근본적으로 이러한 물리적인 변수들이 영향을 주는 원인이 무엇인지를 규명하는 것 또한 매우 중요하다고 생각된다. 그러한 원인의 규명은 초음파 반응의 적용범위를 유연하게 할 수 있을 뿐만 아니라 반응효율의 증가를 위한 접근이 보다 구체화될 수 있기 때문이다. 또한 초음파 반응의 주요한 제한점은 반응 중 소음 발생과 반응물의 온도 증가이다. 이러한 제한점 역시 주파수, 온도, 그리고 반응부피와 같은 물리적 조건과 밀접한 관계가 있다.^{7,8)}

그러므로 본 연구는 초음파에 대한 기존의 연구 결과들 특히 bubble 과정을 나타내는 수식들과 본 연구의 실험 자료들을 바탕으로 하여 펄스로 초음파를 주사한 경우와 연속적으로 주사한 경우의 반응용액의 온도의 상승을 비교하였고, 반응 중의 온도상승과 1,4-Dioxane의 분해 정도를 비교하여 온도 상승의 의미를 규명하여 온도가 1,4-D의 초음파에 의한 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 온도 외에 반응부피의 영향을 알아보기 위한 실험을 실시하여 반응온도와 반응부피가 초음파 반응에 미치는 역할을 규명하였다.

2. 실험 장치와 방법

2.1. 실험 재료

본 연구의 모든 실험에서 사용되는 1,4-D 용액은 1000 mg/L stock solution을 희석하여 사용하였다. Stock solution은 Nanopure deionization water ($R=18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Barnstead)에 reagent grade의 1,4-D (Aldrich)의 1000 mg/L의 농도로 녹여 사용하였다. 또한 실험에 이용된 용존 가스는 공기(air)를 사용하였다.

2.2. 실험 장치

본 연구에서 사용된 초음파 시스템과 반응조를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 실험은 회분식으로 수행되었다. 초음파 시스템은 혼타입(horn type)의 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 kHz로 고정되었다. 모든 실험은 반응 시스템에 장착된 rotameter를 이용하여 반응 동안 공기의 포화상태를 유지하면서 실시하였다.

초음파 반응에서 용존 가스는 초음파 반응 시, 열(thermal)과 OH 라디칼과 같은 산화제를 생산하는 주요한 과정인 공동현상(cavitation phenomenon)을 위한 nucleation site를 제공한다.^{9,10)} 그러므로 본 연구에서는 일반적으로 손쉽게 접근할 수 있는 용존 가스 중의 하나인 공기를 압축시킨 상태로 반응조에 주입하여 사용하였고, 인위적으로 공기를 용액 내에 포화시킴으로서 실험동안 반응조 내로 유입되는 공기의 영향을 방지할 수 있었다. 또한 반응 중 온도의 변화를 고정하기 위해서 반응조를 water bath내에 설치하여 일정한 온도의 물을 지속적으로 흐르게 하여 반응 동안의 반응조 외벽의 온도를 일정하게 유지하였다.

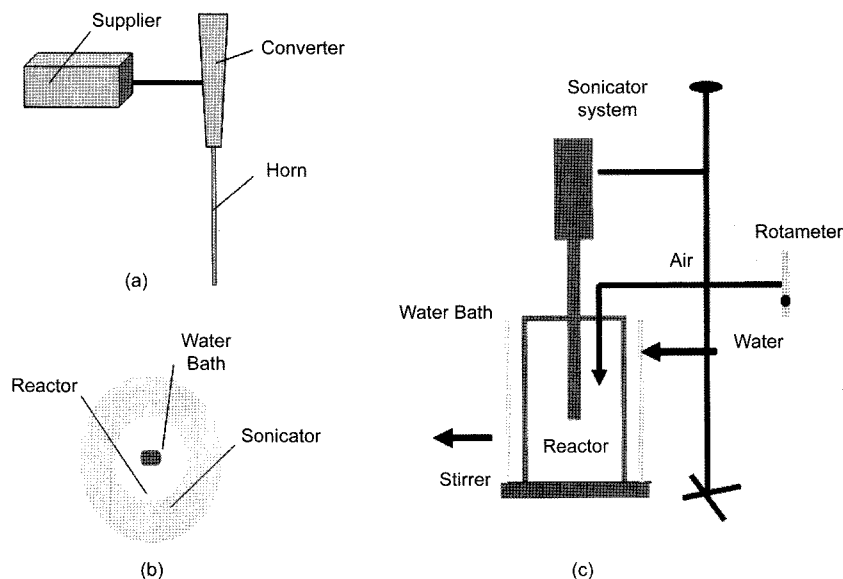


Fig. 1. Schematic diagram of sonolytic reactor.

2.3. 실험 설계와 방법

본 연구의 모든 실험은 사용한 초음파기의 고정 주파수인 20 kHz에서 최대 출력 600 W인 초음파기구의 상태와 발생되는 기체의 소음을 고려하여 300 W의 출력으로 고정하여 사용하였다. 반응조는 반응 부피 1 L (18 cm×9.7 cm)와 부피 300 mL (7.7 cm×11 cm)의 두 종류를 사용하였는데 모두 재질은 유리이고 실린더 형이었다. 초음파 반응은 용액 내에서 초음파에너지 전달의 원활함과 그 영역과 밀접한 관계가 있는 반응이다.⁹⁾ 그러므로 본 연구는 매질의 상태로 온도와 부피를 변수로 하여 그 영향을 알아보기 위해 시행된 것으로 크게 세 부분의 실험으로 구성되었다.

첫째 초음파의 주사방식(injection mode)에 따른 효과를 알아보기 위하여 펄스 주사방식(pulse mode)인 2초를 한 주기로 1초 주사 후 1초 방치 식으로 초음파를 주사하였고, 다른 방식은 반응 동안 연속 주사방식(continuous mode)이었다. 주사방식의 효과를 위한 실험 외에 다른 모든 실험은 펄스 주사방식으로 실험이 수행되었다. 다음으로 반응온도의 영향을 평가하기 위해 반응조 외부온도를 20°C로 고정한 경우와 고정하지 않은 경우를 비교하였고, 반응부피의 영향을 조사하기 위해 1000 mL와 300 mL에서의 초음파 반응을 진행하였다. 마지막으로 외부에서 고정된 온도 변화에 초음파 반응 특성을 고찰하기 위해 외부온도를 5, 10, 20, 25, 30, 35, 그리고 40 °C의 용액의 온도에서 300 mL의 반응 부피로 수행하였다. 모든 실험은 3번씩 실시하였다.

2.4. 분석 방법

1,4-D는 purge and trap 장치 (TekMar Dohrmann 3100, USA)와 mass selective detector (HP 5973, Hewlett Packard, USA)가 장착된 gas chromatograph (HP 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/분의 속도로 250°C까지 증온 시켰으며, 3분 동안 정온 시켰다. 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)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파 주사방법에 따른 효과와 제거곡선의 특성

Fig. 2는 초음파 반응 동안에 초음파의 주사방식 즉, 펄스 주사방식과 연속주사방식에서의 1,4-D와 TOC의 감소 효율

을 나타내고 있다. 총 200분의 반응시간 동안 연속 주사방식에 의해서 1,4-D와 TOC는 각각 71%와 61%의 감소를 보인 반면 펄스 주사방식에 의해서는 각각 79%와 71%의 1,4-D와 TOC의 분해 효율을 보였다. 또한 반응시간 동안 반응용액의 온도는 연속주사방식에서는 25°C에서 89°C까지 증가한 반면, 펄스주사방식에서는 25°C에서 80°C까지 증가함을 보여 펄스주사방식의 최고 온도가 약간 낮았다. 즉, 주사방식을 제외하고는 모든 조건이 동일한 상태에서 1,4-Dioxane의 분해효율의 차이는 초음파 에너지에 의한 반응 중의 온도의 변화와 반응 효율에 사이에 관계가 존재함을 의미한다.

초음파 반응은 bubble 과정(cavitation)에 의해 음파에너지가 화학에너지로 전환되면서 매체와의 반응을 일으키는 과정에 열을 생산한다.^{11,12)} 그러나 Fig. 2에 의하면 온도 증가의 결과와는 반대로 펄스주사방식에서 더 높은 1,4-D의 분해효율과 무기화 과정에서 관찰되었다. 그러므로 반응온도의 증가는 분해효율을 저하시킨다고 할 수 있다.

Fig. 2에 제시된 것처럼 비교적 낮은 주파수(20 kHz)의 초음파를 사용한 1,4-D의 분해경향은 그 기술기의 차이에 의해 세 부분으로 구분할 수 있는데 반해 매우 고주파 즉, 205, 358, 618, 그리고 1071 kHz 등을 사용한 Beckett과 Hua²⁾의 1,4-D 제거에 관한 연구 결과에서는 직선형태의 분해 곡선을 보고하고 있다. Fig. 2와 같은 분해곡선의 형태는 비록 제거 대상물질이 1,4-D가 아닌 다른 유기물질에 대한 연구들이지만 본 연구와 유사한 주파수를(20, 40 kHz) 사용한 다른 연구들의 결과와 일치함을 보였다.^{13,14)}

1,4-D의 초음파 분해곡선의 모델 분석을 위해 실험 자료의 비선형 통계분석 결과로서 식 1에서 나타낸 sigmoidal 모형을 도출하였다. 식 (1)은 2개의 변곡점을 가지는 곡선으로서 Fig. 2에서 제시한 연속주사와 펄스주사방식의 분해 곡선은 각각 0.9828(±0.011)과 0.9891(±0.009)의 R²값을 가지면서 식 (1)에 부합하였다. 그러므로 Fig. 2에 나타낸 1,4-D의 초음파 분해곡선에서 2개의 변곡점(시간)을 산출할 수 있고 이것으로 각각의 반응의 특성을 세부분으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 반응시작 처음부터 각각 도입단계, 가속단계 그리고 안정화단계로 구분하였다. 각 단계의 반응시간은 식 (1)을 기준으로 trial and error 방식으로 각 반응시간을 대입하였을 때 급격한 분해효율을 보이는 시간을 변곡점으로 정하여 산출하였고 명확한 1,4-D의 분해가 나타난 부분인 도입단계와 가속단계의 분해특성 만을 설명하였다.

$$y = y_0 + \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^b} \quad (1)$$

여기서 y는 1,4-D의 분해 효율이고 y₀는 이 통계 모형에 의한 y 절편으로 초음파 처리 없이 분해되는 효율을 의미한다. x₀는 분해 곡선이 변화하는 반응 시간 즉, 변곡점을 나타내며 a와 b는 각 반응 조건에 따른 실험 상수 값을 나타낸다.

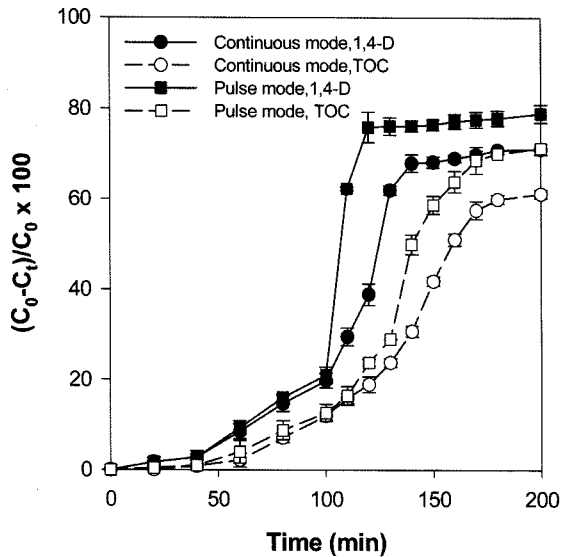


Fig. 2. Comparison of 1,4-D degradation and mineralization efficiencies between continuous and pulse sonication modes (Reaction volume : 1 L, without control of T_0).

Table 1. Zero order and pseudo first order rate constants (k_0 and k_1) and determination coefficients (R_0^2 and R_1^2) of the fittings for sono-degradation of 1,4-D by sonication injection mode

| Injection mode | Step (time, min) | k_0 [M · min ⁻¹] | R_0^2 for k_0 | k_1 [min ⁻¹] | R_1^2 for k_1 |
|----------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| | Overall | 4.65×10^{-1} | 0.891 | 8.10×10^{-3} | 0.855 |
| Continuous | Initiation (≤100) | 2.05×10^{-1} | 0.936 | 2.27×10^{-3} | 0.907 |
| | Acceleration (≤140) | 12.9×10^{-1} | 0.905 | 24.5×10^{-3} | 0.944 |
| | Overall | 5.26×10^{-1} | 0.843 | 10.4×10^{-3} | 0.805 |
| Pulse | Initiation (≤100) | 2.21×10^{-1} | 0.935 | 2.46×10^{-3} | 0.866 |
| | Acceleration (≤120) | 27.4×10^{-1} | 0.881 | 59.3×10^{-3} | 0.980 |

Fig. 2의 분해 곡선에 대한 반응 특성을 알아보기 위해 각 단계에서의 부합되는 반응속도모델의 변화를 조사하여 Table 1에 제시하였다. 반응속도모델에서 반응차수가 증가한다는 것은 반응속도가 농도 변화에 매우 민감하다는 것을 나타낸다. 또한 일반적으로 OH 라디칼 등이 관여되는 고급산화과정(AOP)은 유사일차 반응모델을 따른다고 보고되고 있다.^{2,14-16} 그러므로 본 연구에서는 농도변화가 적은 단계에서는 0차 반응(zero order)에 부합하고 농도 변화가 크게 일어난 단계에서는 유사일차 반응(pseudo first-order)에 부합할 것으로 가정하여 식 (1)에 의해 구해진 각 단계의 반응시간내에서 두 속도모델 즉, 0차 반응과 유사일차 반응의 부합여부를 R_0^2 와 R_1^2 값을 비교하여 고찰하였다.

Table 1에 의하면 연속주사방식과 펄스주사방식 모두에서 도입단계에서는 가속단계에서보다 매우 낮은 반응속도 상수를 보였으며 속도모델의 부합정도를 나타내는 R_0^2 와 R_1^2 값을 비교하면 도입단계에서는 0차 반응, 그리고 가속단계에서는 유사일차 반응에 부합하였다. 그러한 차이는 연속주사 방식

에서 보다는 펄스주사방식에서 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 도입단계와 가속단계에서 1,4-D를 분해시키는 반응기전이 차이가 있음을 의미한다.

Fig. 2와 Table 1의 결과에 의하면 초음파 반응에서 연속주사방식보다는 펄스주사방식이 유리하며 반응을 전체적으로 유사일차 모델에 부합하는 반응으로 개선하는 것이 반응의 효율을 증진시키는 면에서 중요하다고 할 수 있다.

3.2. 반응 온도의 효과

다음으로 초음파 반응에서 온도의 영향을 관찰하기 위한 실험의 결과로서 Fig. 3은 외부온도(T_0)를 20°C로 고정 했을 때와 고정하지 않았을 때의 1,4-D의 분해 경향을 나타낸 것으로 200분 동안의 반응에서 T_0 를 고정하지 않은 경우 79%의 1,4-D 분해효율을 보인 반면 T_0 를 고정한 경우는 84%의 분해효율을 보였다.

또한 Fig. 3에 초음파 반응 동안의 용액내의 온도(T_1)와 외부온도(T_0)의 비(ratio, T_1/T_0)를 제시하였다. T_0 를 고정한 경우는 전 반응시간(200분)의 T_1 는 20°C에서 36°C까지의 증가로 반응 초기부터 T_1/T_0 의 지속적인 증가를 보이고 최고점을 지난 후 매우 완만한 감소를 보인 반면 T_0 를 고정하지 않은 경우 T_1 는 20°C에서 73°C까지 증가하였고 T_0 는 20°C에서 67°C의 증가를 보여 중모양의 T_1/T_0 의 변화 경향을 보였다. 즉, 반응초기에는 완만한 증가를 보이다가 반응시간 약 80분부터 매우 급격한 증가를 보이고 약 100분을 기준으로 급격한 하락이 보였다. 또한 T_0 를 고정하지 않은 경우 급격한 T_1/T_0 의 증가와 함께 1,4-D의 분해 효율의 급격한 증가가 관찰되었다. 즉, 반응시간 80분에서 100분 사이 T_1 와 T_0 는 각각 59°C에서 73°C, 46°C에서 48°C까지의 증가로 인해 급격한 T_1/T_0 의 변화가 관찰되었고 90분 이후 110분까지, 20분 동안 1,4-D의 급격한 분해효율을 증가를 보였다.

반면에 100분 이후 T_1/T_0 의 급격한 감소는 용액의 내부온도인 T_1 는 약 73°C 이후의 증가가 관찰되지 않았는데 반해, 반응조 벽면의 온도는 반응시간 100분에 48°C에서 69°C까지 급격한 증가를 보였다. 즉, 용액 내의 온도증가가 바로 반응조 외부로 복사되지 않는다는 것을 의미한다. 이것은 온도 차이에 의한 열의 이동에 방해 요인이 존재한다는 것으로 그 요인이 용액 내에 존재하는 많은 분자들에 의한 열의 흡수에 의해 이루어진다고 할 수 있다. 그러나 Fig. 3(a) 그래프를 보면 100분을 기점으로 1,4-Dioxane의 분해 속도가 감소되었으며 약 120분을 지나면서 분해속도의 급격한 감소를 보였다. 이는 초음파에서 발생하는 에너지를 이용하는 분자들이 감소된 것으로 반응조 내의 열이 직접적으로 반응조 외부로 복사가 가능하다는 것을 의미한다. 그러므로 약 100분 이후에 T_1/T_0 의 비가 감소되었으며 이로 인해 반응조의 단열적 현상이 붕괴되었고, 이후에 초음파에 의한 분해 반응이 거의 일어나기 힘들어졌다. 이것은 T_0 가 고정되지 않은 실험에서도 어느 정도의 단열효과 즉, T_0 가 고정에 의해 나타나는 효과를 나타낸다고 할 수 있다. 그러므로 분해효율의 증가는 T_1/T_0 의 증가의 결과라고 할 수 있다. 즉, T_1/T_0 의 증가는 내

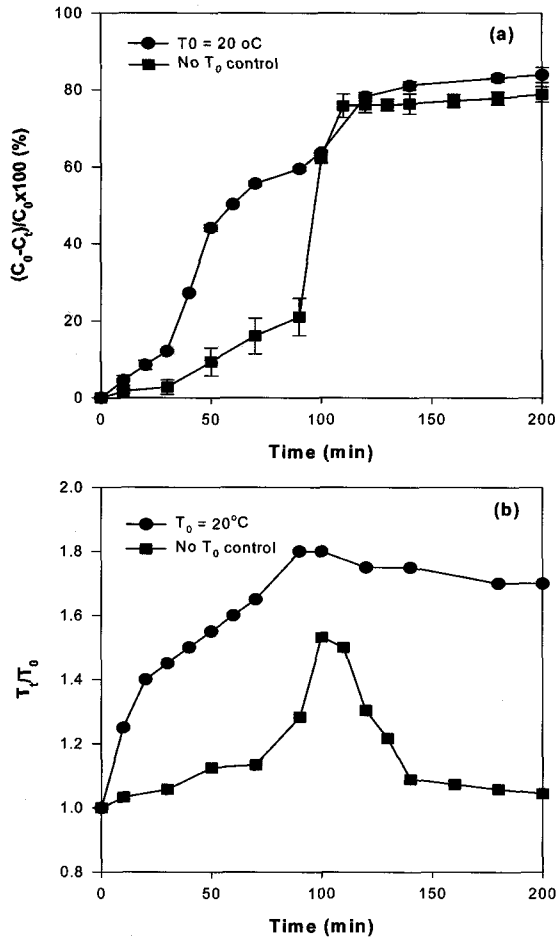


Fig. 3. (a) 1,4-D degradation efficiency and (b) the change of the temperature ratio (T_i/T_0) between the reactions with/without temperature control. (Reaction volume = 1 L, T_0 : temperature on the surface of reactor, T_i : temperature in solution for reacting).

부 온도의 외부 손실이 작고 이는 반응이 단일조건에서 진행 된다는 것을 의미한다. 다시 말하면 초음파에 의해 생성되는 열에너지가 물질 반응에 이용되기 위해서는 외부로의 열손실이 적절히 차단되어야 하고 이는 초음파 반응중 T_i/T_0 가 반응의 효율을 판단하는 적절한 지표가 된다는 것을 의미한다.

Adewuyi의 보고에 의하면 이 bubble에 의해 전달되는 에너지는 생성되는 bubble의 밀도와 관련이 있다고 한다.⁽¹¹⁾ Bubble의 밀도는 다음의 식 (2)와 (3)들에 의하여 나타낼 수 있다.

$$I = \frac{P_0^2}{2\rho c} \quad (2)$$

$$\frac{T_{\max}}{T_0} = \frac{P_0(\gamma - 1)}{P_v} \quad (3)$$

여기서 P_0 와 P_v 는 bubble의 붕괴 시 생성되는 최대 압력과 용액내의 압력이다. γ 는 polytropic index로서 정압비열과 정

적 비열의 열용량 비(C_p/C_v)를 나타낸다. I 는 bubble intensity 이고, ρ 는 물 등의 유체의 밀도, 그리고 c 는 유체의 속도(물의 경우 1500 m/s)를 나타낸다. T_{\max} 와 T_0 는 각각 반응 동안의 bubble의 붕괴 시 생성되는 즉, 초음파 반응 동안 공동에 의해 생성되는 최고 온도와 외부온도 즉, 반응조 표면에서의 온도를 나타낸다.

식 (2)와 (3)에서 T_{\max} , T_0 그리고 P_0 를 제외한 다른 변수들은 상수로 고려될 수 있으므로 bubble의 밀도는 P_0 의 증가에 의해 유도되고 P_0 의 증가는 T_{\max} 와 T_0 의 차이의 증가에 의해 일켜진다. 그러나 실제적으로 T_0 는 측정하기 매우 어려운 변수로서 Fig. 3의 결과에 의하면 실험 중 용액내의 온도(T_i)로의 치환이 가능하다. 즉, 외부온도(T_0)와 용액(T_i)의 온도의 차이가 클수록 초음파 반응의 효율은 증가한다고 할 수 있다. 이것은 본 실험의 결과와 동일한 결과로서 반응온도를 제어하는 것은 1,4-D의 초음파 분해 반응에서 중요한 운전조건이 된다.

3.3. 반응부피의 영향

Fig. 4는 T_0 를 20°C 로 고정시킨 상태에서 반응 부피를 300 mL와 1 L에서 각각 1,4-D의 분해효율과 T_i/T_0 의 변화를 나타내었다. 반응부피 300 mL인 경우 반응시간 90분 동안 80% 1,4-D 분해효율을 보인 반면 반응부피 1 L인 경우 반응시간 90분과 200분 동안 각각 60%와 84%의 1,4-D의 분해효율을 보였다. 또한 최고의 T_i/T_0 의 비까지 증가율은 1 L에서의 반응보다 300 mL에서 반응에서 현저하게 높았다. 이는 부피가 작을 때 외부로의 에너지 유출이 작다는 것을 의미한다. 즉, 반응부피가 작은 경우가 단일조건을 구비하기 위한 유리한 조건이라고 할 수 있다.

이러한 부피에 대한 경향은 T_0 를 고정하지 않은 상태에서 의 반응부피 영향을 관찰한 실험인 Fig. 5에 의해서도 동일한 결과를 유추할 수 있다. Fig. 5에 의하면 T_0 고정하지 않

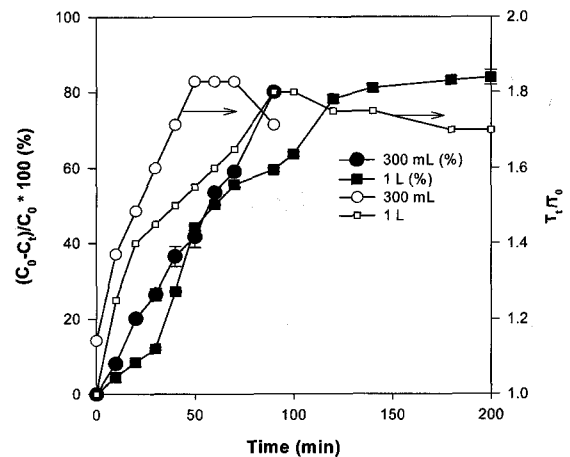


Fig. 4. Degradation efficiency of 1,4-D and the change of the temperature ratio (T_i/T_0) between the reactions by the alteration of reaction volume at $T_0 = 20^\circ\text{C}$. (T_0 : temperature on the surface of reactor, T_i : temperature in solution for reacting).

은 상태에서 반응부피 300 mL의 반응에서 반응시간 90분 동안 1,4-D를 60%의 분해효율을 보인 반면 1 L의 반응부피에서는 반응시간 90분과 200분 동안 각각 21%와 79%의 분해효율을 보였다. 반응부피 1 L에서 약 90분 까지는 매우 느린 1,4-D의 분해를 보이다가 이후 20분 동안 급격한 1,4-D 분해효율의 증가를 보였다. 또한 300 mL의 반응부피에서의 T_t/T_0 의 변화는 반응초반부터 지속적인 증가를 보인데 반해 반응 부피 1 L의 경우는 T_t/T_0 가 초반에는 증가율이 매우 낮다가 약 80분 이후 20분 동안 급속한 증가를 보였다. 이러한 T_t/T_0 의 변화는 약 10분 정도의 시간차이를 두고 1,4-D의 분해효율의 증가와 거의 비슷한 경향을 보였다. 이 결과는 반응부피가 작을수록 반응용액 내부의 온도(T_t)의 외부 확산을 최소화시키는데 유리하다고 할 수 있다.

3.4. 반응 온도변화에 따른 반응 속도모델의 변화

기존의 연구들에 의하면 초음파에 의한 유기화합물의 분해 반응은 유사일차반응모델을 따른다고 보고하고 있다.^{2,14-16} 그러나 Table 1에 나타낸 것과 같이 반응부피 1 L와 T_0 의 고정 없이 실행한 초음파 반응의 분해 곡선은 200분의 반응시간 중에 극히 일부만이 유사일차반응에 부합하고 대부분 반응시간에서는 유사일차반응 보다는 0차 반응에 부합하였다. 이러한 결과는 초음파 반응에 OH 라디칼의 기여 여부와 관계가 있다고 가정할 수 있다. 또한 OH 라디칼의 기여여부는 Fig. 3, 4 그리고 5에서 설명한 것과 같이 반응 온도의 변화 즉, T_t/T_0 의 변화에 의한 영향으로 간주할 수 있다. 그러므로 이러한 결과를 확인하기 위해 반응부피 300 mL의 조건에서 T_0 를 변화시킨 상태에서 1,4-D의 분해효율과 T_t/T_0 의 변화 그리고 부합되는 반응속도 모델의 변화를 Fig. 6(a)와 (b)와 그리고 Table 2에 나타내었다.

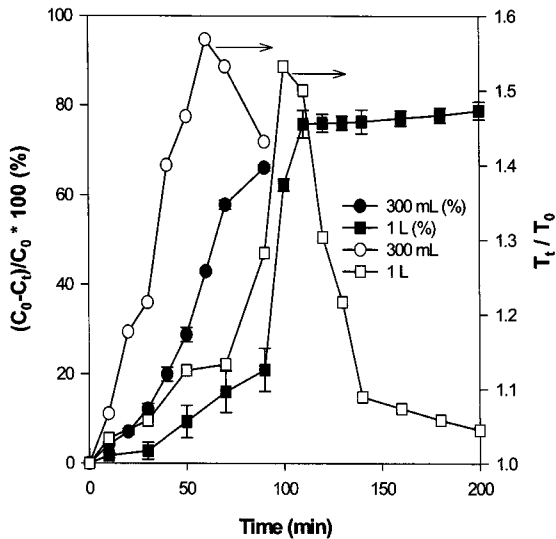


Fig. 5. Degradation efficiency of 1,4-D and the change of the temperature ratio (T_t/T_0) between the reactions by the alteration of reaction volume at without the control of T_0 . (T_0 : temperature on the surface of reactor, T_t : temperature in solution for reacting).

Fig. 6(a)에서는 T_0 를 5, 10, 20, 25, 30, 35, 그리고 40°C로 변화시킨 상태에서의 1,4-D의 분해효율을 나타낸 것으로 반응시간 90분 동안 각각 85, 84, 80, 76, 67, 67, 그리고 65%의 분해효율을 보였다. T_0 가 낮을수록 분해효율의 증가 효과를 나타내었고 T_0 가 30°C 이상에서는 거의 효율의 변화가 없었다. 이것은 온도가 증가될수록 반응 효율의 증가를 유발하는 일반적인 화학반응과는 대조되는 결과이다. 그러나 각 반응에서 T_t/T_0 변화를 나타내는 Fig. 6(b)에 의하면 T_0 가 낮을수록 T_t/T_0 가 매우 증가함을 알 수 있다. 즉, 이것은 T_0 가 감소함에 따라 반응조 내부의 열에 대한 단열효과의 증가로서 외부로 열에너지의 복사를 차단하는 효과가 일어나기 때문으로 생각할 수 있다.

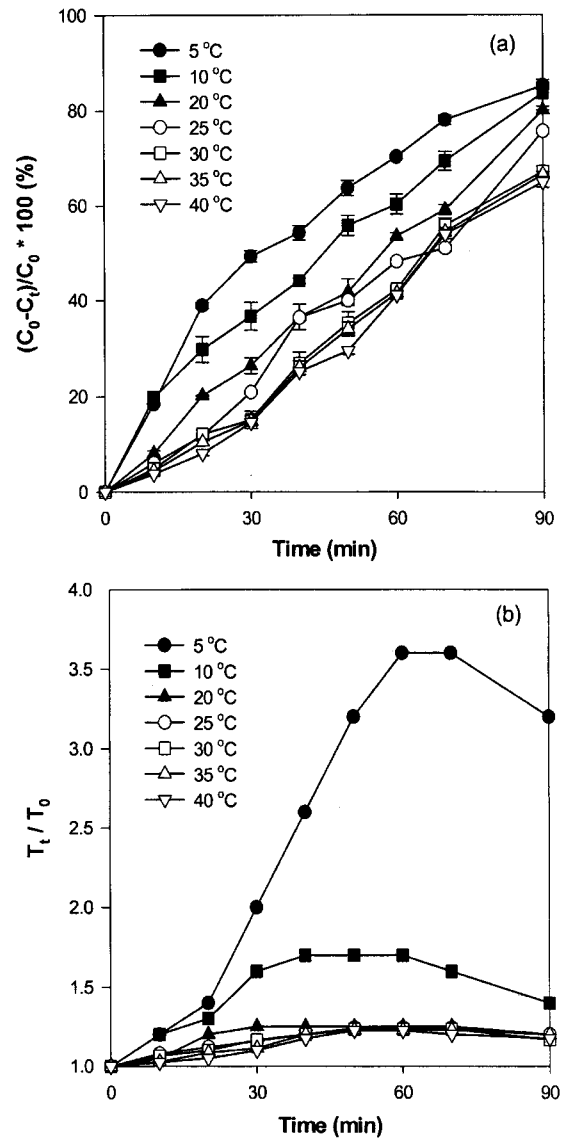


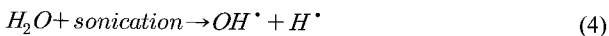
Fig. 6. (a) Degradation efficiency and (b) the change of the temperature ratio (T_t/T_0) between the reactions by the alteration of T_0 . (Reaction volume = 300 mL, T_0 : temperature on the surface of reactor, T_t : temperature in solution for reacting).

Table 2. Zero order and pseudo first order rate constants (k_0 and k_1) and determination coefficients (R_0^2 , R_1^2) of the fittings for sono-degradation of 1,4-D under different reaction volume and temperature conditions (Data in Fig. 3a and b)

| Reaction Volume (mL) | T_0 (°C) | k_0 [$M \cdot \text{min}^{-1}$] | R_0^2 for k_0 | k_1 [min^{-1}] | R_1^2 for k_1 |
|----------------------|------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| 300 | 5 | 8.34×10^{-1} | 0.806 | 20.9×10^{-3} | 0.999 |
| | 10 | 8.00×10^{-1} | 0.994 | 18.5×10^{-3} | 0.886 |
| | 20 | 7.94×10^{-1} | 0.983 | 16.3×10^{-3} | 0.870 |
| | 25 | 7.59×10^{-1} | 0.990 | 14.4×10^{-3} | 0.888 |
| | 30 | 7.16×10^{-1} | 0.989 | 12.5×10^{-3} | 0.897 |
| | 35 | 7.10×10^{-1} | 0.991 | 12.2×10^{-3} | 0.875 |
| | 40 | 7.02×10^{-1} | 0.990 | 11.9×10^{-3} | 0.866 |

또한 각 T_0 의 조건에 따른 1,4-D의 분해 곡선에 부합되는 반응속도 모델과 그때의 속도 상수를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 것처럼 T_0 가 5°C 일 때만 반응 속도가 유사일차 반응 모델을 따르는 반면 T_0 가 증가하면서 반응 속도는 유사일차반응 모델보다는 0차 반응 모델에 부합함을 보여준다. 이러한 결과는 기존의 연구와 유사한 결과로 반응 온도가 낮을수록 OH 라디칼의 생성이 용이하다는 것을 의미한다.^{2,17)} 즉, 반응온도를 낮게 고정 할수록 OH 라디칼 생성에 유리하고 1,4-D의 분해 효율이 증가된다.

Bubble의 파열시 bubble내에 포함하고 있는 에너지가 bubble과 수용액과의 계면에 존재하는 물질과의 반응에 사용된다.^{11,15,18~20)} 이 에너지의 정도에 따라 분해되는 물질이 차이가 날 것이다. 본 실험의 경우 반응용액은 H_2O 와 1,4-D 그리고 air로 구성되어 있고 용매로 사용된 H_2O 가 다른 물질에 비해 많이 함유되고 있으므로 확률 상 식 (4)와 같이 OH 라디칼의 생성 반응이 다른 반응에 비해 클 것이다.



그러나 H_2O 를 구성하는 O-H 결합에너지는 465 kJ/mol 즉, 약 615°C 이상의 열로서 다른 어떤 결합에너지보다 크다.²¹⁾ 그러므로 초음파 반응에서 OH 라디칼에 의한 1,4-D의 산화반응이 증가할수록 초음파 반응에서 bubble이 함유하고 있는 에너지가 높다는 것과 함께 bubble의 밀도가 최대 일 때 bubble의 파열이 이루어진다는 의미한다. 이것은 결국 식 (3)와 (3)에서 나타낸 것과 같이 내부온도(T_i)와 외부온도(T_0)의 비가 최적으로 이루어짐을 의미하는 것이다. 그러한 반응조건에서 속도식을 다음 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = k_2 [OH^\cdot] [1,4-D] \quad (5)$$

여기서 k_2 는 OH 라디칼과 1,4-D의 2차 반응상수이고 $[OH^\cdot]$ 와 $[1,4-D]$ 는 각각 OH 라디칼과 1,4-D의 농도를 나타낸다.

만일 초음파 반응에서 bubble과정이 최적 상태에서 이루어진다면 식 (5)에서 OH 라디칼의 농도는 1,4-D의 농도에 비해 매우 높을 것이므로 $[OH^\cdot]$ 을 상수로 간주할 수 있다. 즉, 식 (5)는 식 (6)과 같이 유사일차반응식으로 치환될 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = k_1 [1,4-D] \quad (6)$$

여기서 k_1 은 유사일차 반응상수이다.

이러한 유추로 반응이 유사일차 반응모델에 부합된다면 그 반응에서 1,4-D는 OH 라디칼에 의한 산화반응이라고 간주할 수 있다.

반대의 상황으로 bubble이 충분히 성장하지 못한 상태에서 파열된다면 파열시 유출되는 에너지는 상당히 감소될 것이므로 그때의 OH 라디칼 생성은 매우 작다. 즉, OH 라디칼의 생성속도가 반응속도 결정단계가 되므로 식 (5)는 식 (7)로 수정된다.

$$\frac{dC}{dt} = k_1' [OH^\cdot] = k_0 \quad (7)$$

여기서 k_1' 와 k_0 는 유사일차반응상수와 0차 반응상수이다.

그러나 OH 라디칼의 생성속도와 소멸속도는 매우 빠르므로 일정한 에너지 상태에서 OH 라디칼의 농도는 상수로 간주하여 결국에는 0차 반응모델로 치환된다. 이것은 Table 1에서 나타낸 것과 같이 1,4-D의 농도변화가 작은 반응 구간에서 0차 반응모델과 부합하는 것과 일치한다.

4. 결론

본 연구는 초음파 처리의 대상모델로서 1,4-D를 선정하여 초음파 반응에서 음파의 주사방식, 반응온도, 그리고 반응 부피 등의 각 물리적 변수와 반응특성의 관계를 고찰하여 초음파 반응 효율을 증가시키고 속도모델을 이용하여 구체적인 반응 기전을 규명하기 위하여 실시한 것으로서 다음과 같은 연구 결과를 보였다.

- 1) 초음파를 연속적으로 주사할 때 보다 2초의 주기를 주어 주사된 펄스형식으로 주사하였을 때 전체적인 1,4-D의 분해효율의 증가를 보였다.
- 2) T_0 즉, 외부온도의 고정 없이 반응부피 1 L에서 실시한 초음파에 의한 1,4-D의 분해 경향은 통계적으로 sigmoidal 모형과 부합하였다. 즉, 전체적 분해는 3단계의 분해 특성의 변화를 보였으며 본 연구에서 각 단계를 반응초기부터 도입 단계, 가속단계, 그리고 안정단계로 구분하였고 실제로 분명한 1,4-D의 분해는 도입단계와 가속단계에서 일어났다.
- 3) 각 단계에서는 명백한 효율과 속도의 차이를 보였는데 도입단계보다 가속단계에서의 1,4-D의 분해효율이 매우 증가하였고 각 단계는 각각 0차 반응, 유사일차 반응모델에 부

합하였다.

4) 초음파 반응 중 내부온도(T_i)와 외부온도(T_0)의 비가 클수록 1,4-D의 분해효율은 증가되었으며 T_0 를 일정한 온도로 고정한 경우가 고정하지 않은 경우보다 전체 반응 동안 T_i/T_0 의 편차가 작았다. 그러므로 T_0 를 고정한 경우에서 1,4-D의 분해효율은 직선적으로 증가하였다.

5) 반응부피의 감소는 전체 반응시간동안 T_i/T_0 의 값을 증가시킬 뿐만 아니라 전체 반응시간동안 T_i/T_0 의 편차를 감소시켰다. 이것은 결국 1,4-D의 분해효율을 증가시켰다.

6) T_0 가 낮을수록 T_i/T_0 의 값은 증가되었고 T_i/T_0 의 값은 T_0 가 5°C일 때가 10°C 이상 일 때보다 매우 높았다. 또한 T_0 가 5°C일 때만 유사일차 반응모델에 부합하였다.

본 연구에서와 같이 온도와 부피는 초음파 반응의 단열 조건을 결정하는 중요한 인자이며 작은 부피와 낮은 외부 온도는 단열조건을 강화시키고 bubble의 밀도를 증가하여 bubble의 파열 시 이용되는 에너지를 증가시키고, H_2O 의 분해물인 OH 라디칼의 증가를 유도하여 결국 1,4-D의 분해효율을 증가시킨다. 그러나 온도의 고정이나 반응부피의 감소는 초음파 방법의 현장 적용시 문제점으로 작용될 수 있으므로 T_0 를 고정하지 않고, 부피의 증가 시 나타난 분해곡선상의 특징과 같이 도입단계에서 OH 라디칼의 증가를 유도하기 위한 방안에 대한 연구가 계속적으로 진행되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 서울대학교에서 제공된 해외 연수 프로그램의 지원에 의해 미국 North Dakota State University의 수행되었다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Budavari, S., "Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals," 13th ed.; Merck and Co. Inc.: Rahway, NJ, 1204~1210(2001).
2. 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).
3. 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).
4. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations Home Page, <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol71/019-dioxane.html>(1999).
5. Gold, L. S. and Zeiger, E., "Handbook of carcinogenic potency and genotoxicity databases," CRC Press, Boca

- Raton, FL(1997).
6. 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).
7. Beckett, M. A. and Hua, I., "Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron," *Water Res.*, **37**, 2372~2376(2003).
8. Ratoarinoro, Contamine, F., Wilhelm, A. M., Berlan, J., and Delmas, H., "Power measurement in sonochemistry," *Ultrason. Sonochem.*, **2**, S43~S47(1995).
9. 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).
10. Wheat, P. E. and Tumeo, M. A., "Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity," *Ultrason. Sonochem.*, **4**, 55~59(1997).
11. Adewuyi, Y. G., "Sonochemistry: environmental science and engineering applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681~4715(2001).
12. 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).
13. Chitra, S., Paramasivan, K., Sinha, P. K., and Lal, K. B., "Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA," *Journal of Cleaner Production*, **12**, 429~435(2004).
14. Frim, J. A., Rathman, J. F., and Weavers, L. K., "Sonochemical destruction of free and metal-binding ethylenediaminetetraacetic acid," *Water Res.*, **37**, 3155~3163(2003).
15. Thompson, L. H. and Doraiswamy, L. K., "Sonochemistry: science and engineering," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1215~1249(1999).
16. Yusuf, G. A. and Collins, A., "Sonochemical oxidation of carbon disulfide in aqueous solutions: reaction kinetics and pathways," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4957~4964(2002).
17. Yim, B., Nagata, Y., and Maeda, Y., "Sonolytic degradation of phthalic esters in aqueous solutions: acceleration of hydrolysis by sonochemical action," *J. Phys. chem. A*, **106**, 104~107(2002).
18. Riesz, P., Kondo, T., and Krishna, C., "Sonochemistry of volatile and non-volatile solutes in aqueous solutions: e.p.r. and spin trapping studies," *Ultrasonics*, **28**, 295~303(1990).
19. Schramm, J. D. and Hua, I., "Ultrasonic irradiation of dichlorvos: decomposition mechanism," *Water Res.*, **35**, 665~674(2001).
20. Segebarth, N., Eulaerts, O., Kegelaers, Y., Vandercam-

men, J., and Reisse, J., "About the Janus double-horn sonicator and its use in quantitative homogenous sonochemistry," *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 113~119(2002).

21. Schwarzenbach, S. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M., "Environmental organic chemistry," John Wiley & Sons Inc., 438(1993).