

초음파와 전기분해를 이용한 수중의 난분해성 유기물질의 분해 특성

정재백* · 이성호[†] · 배준웅[‡]

울산대학교 건설환경공학부

[†]계명문화대학 식품영양조리과

[‡]경북대학교 화학과

(2006. 10. 11 접수)

Characteristics of Decomposition for Refractory Organic Compounds in Aqueous Solution by Sonolysis and Electrolysis

Jae-Baek Jung*, Sung-Ho Lee[†], and Zun-Ung Bae[‡]

School of Civil and Environmental Engineering, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea

[†]Department of Food Science and Cookery, College of Keimyung, Daegu 704-703, Korea

[‡]Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received October 11, 2006)

요약. 기존 폐수처리방법으로는 분해가 어려운 유해화합물을 효과적으로 정화처리 할 수 있는 방법 개발을 위해, 최근 주목받고 있는 새로운 AOP(advanced oxidation process, 고급산화법) 공법인 초음파분해와 전기분해를 함께 이용하여 연구하였다. 대상 물질은 TCE(trichloroethylene)와 2,4-DCP(2,4-dichlorophenol)이며, 각 공정의 분해효율과 특성을 구하기 위해 각 시료물질들에 대해 초기농도, 초기 pH, 초음파 power 그리고 전류밀도 등을 변화시키며 최적 분해 조건을 조사하였다. 또한 시료물질에 대한 라디칼 포착제로 알려진 NaHCO₃의 영향을 조사하여 각 시료물질의 분해반응 경로를 간접적으로 확인한 결과는 다음과 같다. TCE는 열분해반응이 지배적이며, 2,4-DCP 경우는 열분해반응 못지않게 라디칼 분해반응도 경쟁적으로 일어난다는 것을 알 수 있었다. 초음파와 전기분해를 동시에 적용시켰을 때, 두 시료 모두에서 120분 이내, 65% 이상 제거율을 보였으며, 제거율은 초기농도가 높을 때 그리고 초음파 power와 전류밀도가 증가할수록 향상되었다. 그리고 초기 수용액의 pH 영향 실험에서는 TCE는 산성수용액에서 제거율이 높지만 2,4-DCP의 경우에는 알칼리성 수용액에서 제거율이 높은 것으로 나타났다.

주제어: 삼염화에틸렌, 2,4-이염화페놀, 초음파분해, 전기분해

ABSTRACT. The refractory organic compounds in aqueous solution are not readily removed by the existing conventional wastewater treatment process. In recent years, the sonolysis and electrochemical oxidation process had been shown to be promising for wastewater treatment due to the effectiveness and easiness in operation. This study was performed to investigate the characteristics of sonolytic and electrolytic decomposition as the basic data for development of the wastewater treatment process. Trichloroethylene(TCE) and 2,4- dichlorophenol(2,4-DCP) were used as the samples, and their destruction efficiency were measured with various operating parameters, such as initial solution concentration, initial solution pH, reaction temperature, sonic power and current density. Also, the decomposition mechanism conformed indirectly with the effect of NaHCO₃ as a radical scavenger on the decomposition reaction. Thermal decomposition reaction is predominant for TCE but thermal and radical decomposition reactions were dominant for 2,4-DCP. Results showed that the destruction efficiencies of all samples were above 65% within 120 minutes by sonol-

ysis and electrolysis at the same time, and were increased with increasing initial concentration, sonic power and current density. Destruction efficiency of TCE was high in the acidic solution, but 2,4-DCP showed high destruction efficiency in basic solution.

Keywords: TCE, 2,4-DCP, Sonolysis, Electrolysis

서 론

과학기술의 발달은 오늘날 인류에게 많은 분명의 혜택을 제공함은 주지의 사실이고, 인류의 다양한 소비문화와 더불어 여러 가지 세계, 유기화합물 등의 화학물질들이 상업적으로 생산 판매 되고 있다. 우리 주변에서 볼 수 있는 TCE(trichloroethylene)는 대표적 용매로서 금속의 탈지세정제, 건조제 및 드라이크리닝 용제 등 용도로 쓰이며, 이와 같은 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds; VOCs)의 종류는 점점 다양해지고 양적으로 증가되어 우리의 생활환경에 많은 영향을 주고 있다.¹ 참고로 2004년 동안 우리나라 환경에 배출된 트리클로로에틸렌 양이 1,395,446 kg이며, 2,4-다이클로로페놀이 13,792 kg인 것으로 알려져 있다.²

더구나 이러한 화학물질들 대부분은 화학적으로 안정하여 생물학적으로 분해가 잘 되지 않는 난분해성 물질들이다. 이와 같이 생물학적으로 잘 분해되지 않는 난분해성 물질들을 처리하기 위하여 개발된 공정 중의 하나가 고급산화법(advanced oxidation process; AOP)³이다. 고급산화법이란 Carey의 정의에 의하면 산화반응을 개시시키기 위하여 HO·라디칼을 발생시키는 것에 근간을 둔 오염처리방법을 통칭하며, 반응성이 높은 라디칼 중간생성물, 특히 HO·라디칼의 생성과 관련된 상온에서의 처리공정을 AOP로 정의 하였다.

최근에는 초음파를 이용한 고급산화법과 전기분해를 이용한 폐수의 산화 처리 방안이 주목을 받고 있다.

난분해성 유기화합물질을 효율적으로 제거 할 수 있는 새로운 폐수처리 공정기술로서, 본 연구에서 검토할 초음파에 대해서는 수 십 년 전부터 활발하게 연구되어졌다. 그 결과 여러 분야에 응용되어 인간의 생활에 도움을 주고 있다.⁴ 특히 초음파를 이용하여 세척할 수 있다는 사실은 그것이 수용성 세제 속에서 불용성인 용매를 파괴시킬 수 있는 기능이 있음을 의미한다. 따라서 이것을 화학 반응성을 높이는

매체로 사용할 경우 매우 효과가 있을 것으로 생각된다. 즉, 초음파가 매질을 통과할 때 발생하는 공동화(cavitation) 현상이 화학반응에 영향을 미침으로써 화학반응을 촉진시키게 되는 것이다.⁵

이러한 사실과 관련하여 초음파를 각종 화학반응에 활용하는 연구가 진행되기 시작하였으며, 특히 공동화 현상의 원인이 보다 확실하게 규명된 1945년 이후 급격하게 초음파를 화학공정에 적용하게 되며, 음화학(sonochemistry)이 확립되었다.

초음파 화학반응을 이용한 응용기술은 재래식 처리공정으로는 쉽게 처리되지 않는 난분해성 유기물질들을 짧은 반응시간 동안 높은 제거 효율로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.⁶

Henglein 등⁷은 CCl₄와 CCl₃Br 등의 유기염소계의 초음파 반응연구에서 첫 번째 단계로 Cl·이 생성되고 그것이 Cl₂로 변환됨을 확인하였고, chloroform으로부터 현저한 양의 HCl과, CCl₄, CH₂Cl₂, C₂Cl₄H, C₂Cl₆, 그리고 C₂HCl₃ 등 다수의 유기염소계 생성물들을 확인하였다. 또한 Cheung 등⁸은 methylene chloride, carbon tetrachloride, 1,1,1-trichloroethane 그리고 trichloroethylene 등의 chlorinated hydrocarbon 수용액에 초음파를 조사한 후, pH측정과 HCl생성을 확인한 결과에 의하여 HCl생성에 소모된 수소가 물의 해리로 인해 생성된 것임을 제시한 바 있다. 임 등⁹도 trichloroethylene 등에 대한 음향공동화 현상의 물리적, 화학적 효과에 의한 유기염소화합물의 분해에 대한 연구를 하였으며, 손 등¹⁰도 초음파에 의한 수중의 2,4-DCP(2,4-dichlorophenol)의 분해에 대한 연구를 하였다.

이상과 같이 초음파 반응에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으며, 특히 1990년 이후에는 각종 산업체에서 발생하는 폐수, 폐기물 그리고 폐가스 중의 유해물질 등의 분해처리에 대한 연구가 새로운 연구과제로 개발되어 발표되고 있다. 최근에는 초음파와 오존산화¹¹ 혹은 펜톤산화¹²와 같은 다른 AOP와의 결합을 이용한 난분해성물질 처리 효율 증진에 대한 연구에 관심이 모아지고 있다.

본 연구에서 초음파와 함께 사용될 전기 화학적 처리는 처리하고자 하는 물질을 함유한 전해질용액에 양극과 음극을 담구어 전기 화학적 반응을 일으킴으로써 유해 물질을 제거하거나 무해한 성분으로 변화시키는 공정을 말한다. 특히 유기물 처리에 있어서의 전기 화학적 방법은 기존의 활성탄 흡착, 열적 또는 화학적 산화 처리 및 생물학적 처리에 비하여 저온 조작, 빠른 반응속도와 고가 및 유해한 산화제가 필요 없다는 장점을 가진다.¹³ 이와 같은 유기물 처리에 대한 방법 중 전기 화학적 처리 방법은 양극을 철이나 알루미늄을 사용한 전기 응집과 양극으로 불용성 전극을 사용한 전기분해로 구분할 수 있다.¹³⁻¹⁵

Franklin 등¹⁶은 양극으로 graphite 전극을 사용하여 chloroform, 1,2,4-trichlorobenzene, hexachlorobenzene 그리고 hexafluorobenzene 등을 분해하는 실험을 수행하였다. Comninellis 등¹⁷은 페놀 등과 같은 유기화합물은 두 가지의 분해 경로 즉, 수용액의 전기분해시 발생하는 HO·라디칼에 의한 간접적인 화학적 산화와 직접분해에 의해 제거됨을 보고하였으며, 전기분해시 가능한 2가지의 분해 경로를 확인하였다. Johnson 등¹⁸은 4-chlorophenol의 전기화학적 분해 실험에서, 26가지의 중간생성물을 확인하였으며, 24시간의 전기분해동안 농도가 108 mg/L에서 1 mg/L로 떨어짐을 확인하였다. 또한 길 등¹⁹은 합성폐수 속의 유기물질들을 전기분해시, 전류밀도, 체류시간, 전극간격 및 Cl^-/COD_0 비에 대한 제거 특성을 조사하기 위한 실험을 수행하였다.

또한 본 연구에서와 유사한 방법을 이용한 경우로서는, J. P. Lorimer 등¹⁹은 Sandolan Yellow 산성 염료용액의 탈색을 위해 초음파 단독으로는 분해가 불가능하였으나, 전기 화학적 분해 방법을 함께 적용시켜 실험한 결과 탈색이 가능함을 보였다.

이와 같이 본 연구에서는 최근 고급산화법으로 많이 연구되어지고 있는 초음파와 전기분해를 적용하였으며, 각 방법의 분해효율과, 함께 적용했을 때 기대되는 분해 효율 향상에 대해서 조사하였다. 본 연구에 사용한 연구대상물질로는 일반적으로 생물학적 처리가 어려운 2,4-DCP와 VOCs의 대표적인 물질인 TCE를 선정하였으며, 이들의 최적 분해 조건을 찾기 위해 시료를 함유한 인공시료에 초음파의 power, 초기 pH, 초기농도, 전류밀도 등을 변화시키면서 이들의 최적 분해 공정을 조사하였으며, 중탄산염(bicarbonate)

과 같은 radical scavenger를 첨가하여 각각 시료의 분해 경로를 간접적으로 확인하였다.

실 험

시 약

본 실험에서 대상물질로 사용한 TCE와 2,4-DCP는 각각 Junsei(Tokyo, Japan)사와 Acros Organics(New Jersey, USA)사에서 구입하였으며, 지지전해질 제조시 사용한 KCl은 Junsei(Tokyo, Japan)사의 특급제품을 사용하였다. 용액 제조에 이용한 탈이온수($\geq 18M\Omega \cdot cm$)는 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 MILLI-Q Water System으로 제조하였고, 시료용액의 pH 조절용 시약은 Junsei(Tokyo, Japan)사에서 구입한 특급 $HClO_4$ 와 NaOH를 사용하였다. 라디칼 소거제로는 특급 sodium bicarbonate($NaHCO_3$)인 Hayashi(Osaka, Japan)사 시약을 사용하였다. 또한, 추출용매로는 Merck(Darmstadt, Germany)사에서 구입한 특급 CH_2Cl_2 를 사용하였으며, 추출용매에 첨가해 사용한 내부표준물질은 Junsei(Tokyo, Japan)사의 특급 toluene을 사용하였다.

장치 및 기기

초음파 발생장치인 Sonosmasher(Model; ULH 700S, 태원과학상사)의 구성은 다음과 같다. 화학반응용으로 가장 널리 응용되는 압전형 변환기(Piezoelectric Transducer, PZT) 형이며, horn은 직경 10 mm로 끝에 titanium tip을 부착시킨 것이다. horn은 직접 초음파전달매체(물)에 담그는(direct immersion ultrasonic horn) probe형이며, 주파수는 20 kHz로 고정되어 있고 power는 최대 700 W까지 변화시킬 수 있으며, 반응용기는 pyrex 재질로서 용량 200 mL의 원통형으로 외벽은 설정 반응온도를 일정하게 유지할 수 있도록 냉각수 순환식으로 제작하였다.

전기분해에 사용되어지는 power supply장치는 EG & G(Potentiostat/Galvanostat, Model: 273, USA)사의 제품을 사용하였으며, 양극은 $7.189 cm^2$ 의 전극면적을 가지는 graphite 전극을, 음극은 0.1 cm의 두께를 가지는 1 cm·4 cm의 Cu판을 사용하였다.

시료분석 시에는 Agilent(Model: 5973, USA)사의 Mass 검출기가 장착된 Agilent(Model: 6890, USA)사의 GC-MS를 사용하였으며, pH 측정을 위해서는 Orion(Model: EA 940, USA)사의 Ion analyzer를 사용하였

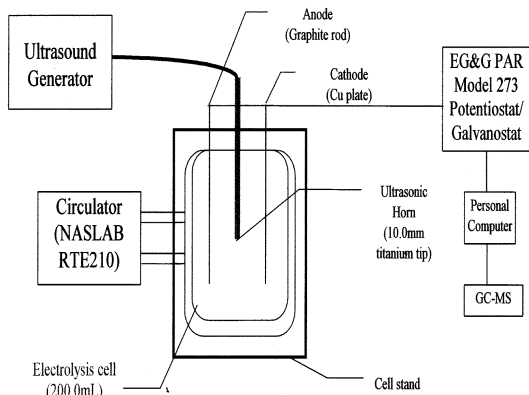


Fig. 1. Schematic diagram of the sono-electrochemical measurement system.

다. 개략적인 실험장치도를 Fig. 1에 나타내었다.

시료용액 조제 및 분석방법

시료물질인 TCE, 2,4-DCP 수용액의 농도는 5 ppm, 25 ppm, 50 ppm의 3가지로 하였으며, 실험용 수용액은 실험 당일 탈이온수로 0.1 M KCl 전해질 용액을 먼저 만든 다음, 플라스크에 시약용 원액을 첨가하고, 미리 만들어 놓은 전해질 용액으로 희석시켜 원하는 농도로 조제하였다.

시료물질 수용액의 pH는 산성, 중성 그리고 알칼리성의 모든 경우에 대해 측정하기 위하여 pH 2, pH 7 그리고 pH 11의 3가지 pH값을 실험하였으며, 전해질 용액 조제 시 HClO₄, NaOH를 사용하여 알맞게 조절하였다. 이렇게 만들어진 시료물질 수용액 200 mL를 반응용기에 넣고 실험하였다.

각 반응조건에서, 반응은 120분 동안 진행하였으며

매 20분마다 시료를 반응용기에서 직접 취하였다. 취해진 시료는 toluene(3 µL/100 mL CH₂Cl₂)을 내부표준물질로 첨가하여 제조한 CH₂Cl₂ 추출용매로 추출하여 GC-MS로 분석하였으며, 즉시 분석할 수 없는 경우에는 추출용매가 첨가된 시료를 유리제 바이알에 담아 완전히 밀폐하여 분석 시 까지 냉소에 보관한 후 측정하고자 내부표준물을 이용하여 보정된 값을 구하였으며, 분석기기인 GC-MS의 분석조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

초음파, 전기분해 각각 및 동시 적용시의 제거 특성

초음파와 전기분해 공정을 각각 적용한 경우와 두 공정을 동시에 적용했을 때, 수중의 난분해성 유기물질들의 제거율 결과, TCE는 반응시간 120분 동안 전기분해의 경우 56.4%, 초음파분해는 75.4%, 동시 적용시는 79.8%의 제거율을 보였으며 2,4-DCP는 각각 25.0%, 52.1%, 65.0%의 제거율을 보였으며, 결과에 대한 그래프는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. 결과에 따르면 TCE, 2,4-DCP 모두 전기분해보다는 초음파분해에 의한 제거율이 월등한 것으로 나타났으며, 두 공정을 동시에 적용했을 때는 2,4-DCP가 TCE보다 제거 효율면에서 훨씬 더 증가함을 보였다.

수중에 초음파가 조사되면서 발생하는 cavitation현상은 난분해성 유기물질을 고온, 고압에 의해 직접적으로 열분해하거나 이때 생성된 라디칼들에 의해 분해하기 때문에²⁾, 간접적인 라디칼 분해반응이 주를 이루는 전기분해보다는 초음파에 의한 분해과정에서 제거율이 훨씬 월등한 것으로 생각한다.

Table 1. GC-MS operating conditions for TCE and 2,4-DCP analysis

	TCE	2,4-DCP
Column	capillary HP-5(30 m × 0.25 mm)	capillary HP-5(30 m × 0.25 mm)
Injection Mode	splitless	splitless
Injection Temp.	180 °C	180 °C
Detector Temp.	200 °C	200 °C
Oven Temp.	35 °C, hold time 5 min 35~37 °C, rate 1 °C/min 37~120 °C, rate 20 °C/min	40 °C, hold time 4 min 40~200 °C, rate 20 °C/min
Carrier gas flow	0.5 mL/min	0.5 mL/min
Injection Volume	2 µL	2 µL
Detector	MSD	MSD

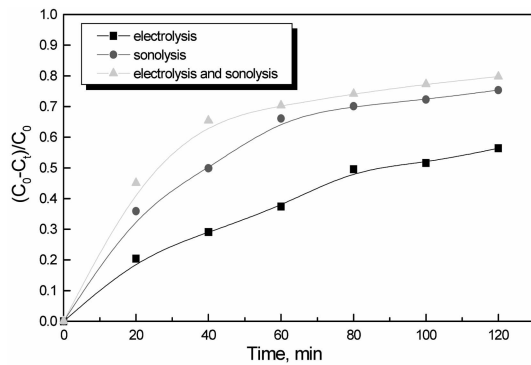


Fig. 2. Variation of destruction rates vs. time for a aqueous TCE solution by sonolysis and electrolysis. Electrolyte; 0.1 M KCl solution, initial concentration; 50 ppm, initial pH; 7, temperature; 20 °C, current density; 0.13 A/cm², power; 385 W, frequency; 20 kHz.

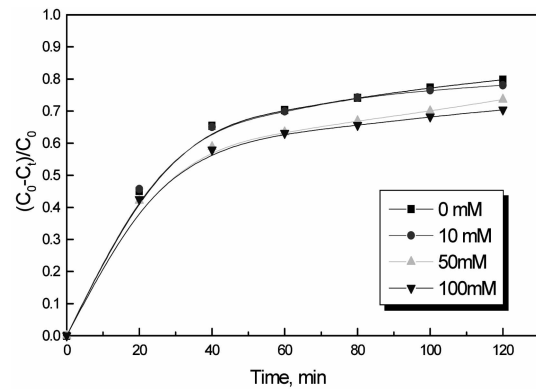


Fig. 4. Effect of radical scavenger for a aqueous TCE solution by sonolysis and electrolysis at the same time. Electrolyte; 0.1 M KCl solution, initial concentration; 50 ppm, initial pH; 7, temperature; 20 °C, current density; 0.13 A/cm², power; 385 W, frequency; 20 kHz.

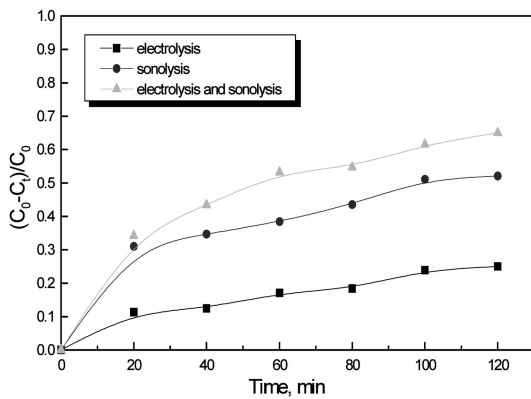


Fig. 3. Variation of destruction rates vs. time for a aqueous 2,4-DCP solution by sonolysis and electrolysis, in the same experimental conditions at Fig. 2.

두 공정을 함께 적용 시 제거 효율면에서 2,4-DCP 가 TCE보다 높은 것은 두 물질의 분해반응 경로와 관계가 있을 것으로 생각된다. 즉, 상대적으로 열분해 반응이 우세한 TCE의 경우는 초음파분해에 전기분해 기능이 첨가되어도 제거 효율면에서 큰 변화가 없지만 열분해반응 못지않게 라디칼 분해반응이 많이 일어나는 2,4-DCP의 경우는 전기분해반응이 첨가됨으로서 상대적으로 제거효율이 증가하게 되는 것으로 여겨진다.²¹

Radical scavenger 첨가에 따른 제거특성

난분해성 물질들은 효율적이고 경제적으로 처리함

에 있어 각 물질들의 분해반응경로를 제대로 파악하는 것은 매우 중요하다. 따라서 TCE와 2,4-DCP의 분해반응경로를 간접적으로 확인하기 위하여 HO·라디칼 포착제로 잘 알려진 중탄산염(Bicarbonate)²²을 사용하여 그 효과를 다음과 같이 조사하였다. 중탄산염으로 NaHCO₃를 사용하여 농도를 10 mM, 50 mM, 100 mM로 변화시켜가며 두 공정을 동시에 적용시켰다. 주파수와 power는 각각 20 kHz, 385 W이며, 전류 밀도는 0.13 A/cm²로 고정시켰다. 반응온도는 20 °C로 하고 초기농도는 0.1 M KCl 용액으로 50 ppm을 제조하여 사용하였으며, 초기 pH는 7로 조절하였다. 반응개시 후 120분 동안 20분 간격으로 측정하고 시간에 따른 제거율을 나타낸 것이 Fig. 4와 Fig. 5이며, NaHCO₃의 각 농도에 따른 120분 동안의 TCE와 2,4-DCP의 제거율을 표시한 것이 Fig. 6이다.

TCE와 2,4-DCP는 반응시간 120분 동안 NaHCO₃의 농도가 0 mM일 때, 제거율이 각각 79.8%, 65.0%이며, 농도가 10 mM, 50 mM, 100 mM로 증가함에 따라 제거율이 TCE는 78.1%, 73.6%, 70.4%로, 2,4-DCP는 59.4%, 43.6%, 38.5%로 감소하였다.

Fig. 6에서 보면, TCE의 경우에는 중탄산염의 농도를 증가하여도 제거율에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있으며, 2,4-DCP의 경우는 중탄산염의 농도가 증가할수록 제거율이 감소되는 것으로 나타났다.

이 결과는 두 물질의 분해반응경로를 직접적으로

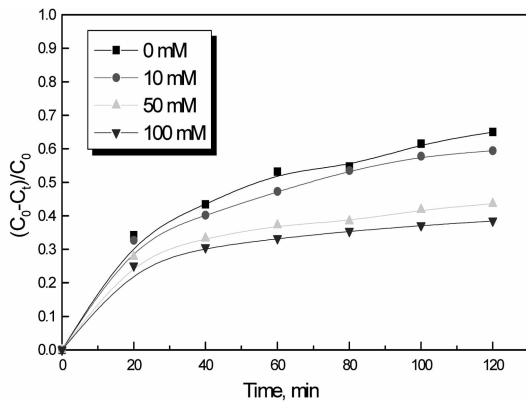


Fig. 5. Effect of radical scavenger for a aqueous 2,4-DCP solution by sonolysis and electrolysis at the same time, in the same experimental conditions at Fig. 4.

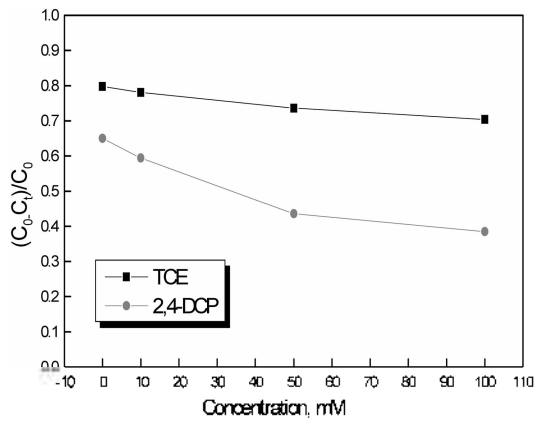


Fig. 6. Variation of destruction rates vs. radical scavenger concentration for a aqueous TCE and 2,4-DCP solution by sonolysis and electrolysis at the same time, in the same experimental conditions at Fig. 4.

발해 주고 있다. 즉, TCE의 분해는 HO·라디칼에 의해 분해되는 양이 상당히 적으며, 주로 열분해반응이 지배적으로 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 2,4-DCP의 경우에는 열분해반응도 일어나지만 상당한 양은 HO·라디칼 분해반응에 의해 제거됨을 알 수 있다. 이에 대한 최근의 연구에서 Huang 등²¹⁾은 TCE와 같이 휘발성이 강한 물질의 경우 cavity내부로 이동하는 양이 많아 열분해 과정이 쉽게 일어나지만, 비휘발성인 물질의 경우 cavity내부로 이동하는 양이 적어 열분해과정 보다는 HO·라디칼에 의한 분해반응이 우세하다는 연구결과가 있다.

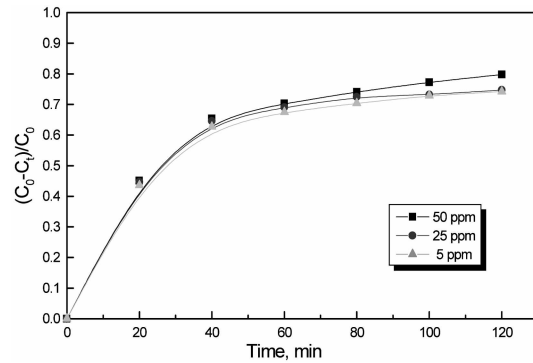


Fig. 7. Effect of TCE initial concentration by sonolysis and electrolysis at the same time. Electrolyte; 0.1 M KCl solution, initial pH; 7, temperature; 20 °C, current density; 0.13 A/cm², power; 385 W, frequency; 20 kHz.

초기농도에 따른 제거특성

초음파분해와 전기분해를 동시에 적용시킬 때 반응액 초기농도가 제거특성에 미치는 영향을 다음과 같이 조사하였다. 0.1 M KCl 지지 전해질 안에서 반응온도를 20 °C로 하고, 유황주파수와 유황강도, 전류밀도 그리고 초기 pH를 각각 20 kHz, 385 W, 0.13 A/cm², pH 7로 하여 초기농도를 5 ppm, 25 ppm, 50 ppm으로 변화시켜가며 각각의 농도에 대해 120분 동안 반응시켰다. 매 20분마다 시료를 취하여 측정하였으며 각 농도별로 시간에 따른 제거율을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

반응액의 초기 농도가 5 ppm, 25 ppm, 50 ppm으로 증가함에 따라 제거율이 TCE는 74.2%, 74.7%, 79.8%

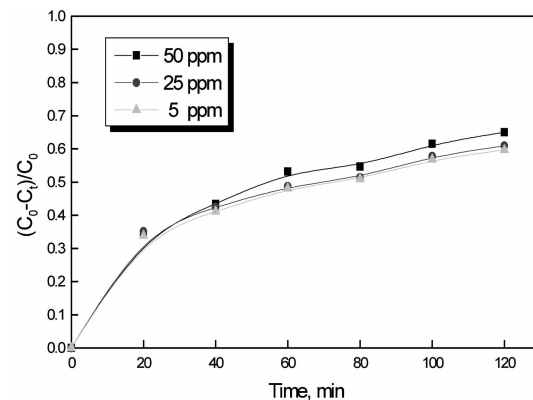


Fig. 8. Effect of 2,4-DCP initial concentration by sonolysis and electrolysis at the same time, in the same experimental conditions at Fig. 7.

었으며, 2,4-DCP는 59.7%, 60.9%, 65.0%로 나타났다.

결과에 의하면 TCE와 2,4-DCP 모두 50 ppm인 시료용액에서의 제거율은 25 ppm과 5 ppm인 시료용액보다 크지만, 25 ppm과 5 ppm인 수용액 간에는 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 초기 농도가 높을수록 제거율이 높음을 알 수 있었다.

이러한 결과는 반응속도를 지배하는 요인이 반응물질간의 충돌이라는 일반적인 반응속도론과 일치하는 것으로서 초음파반응이나 전기분해 역시 반응속도가 기본적으로는 분자간의 충돌에 의해 지배되어짐을 의미한다.

초기 pH에 따른 제거특성

본 실험에서는 초음파와 전기분해 동시 적용시 초기 시료용액의 pH영향을 조사하기 위해 다음과 같이 실험을 수행하였다.

TCE와 2,4-DCP 각각에 대해 초기농도가 50 ppm인 시료용액에 NaOH, HClO₄를 가하여 pH 2, pH 7, pH 11 등 3가지 pH값의 용액으로 조제하고 초기농도의 영향을 검토하기 위한 실험에서와 동일한 방법과 조건으로 3가지 pH의 시료용액별로 초음파 및 전기분해반응에 의한 제거율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

시료용액의 초기 pH가 2, 7, 11로 증가함에 따라 제거율이 TCE의 경우는 80.3%, 79.8%, 79.5%로 변

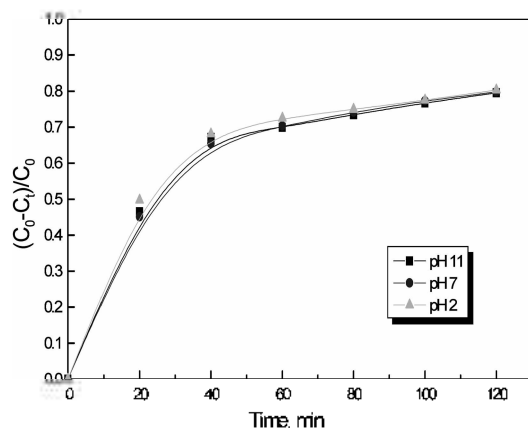


Fig. 9. Effect of initial pH for an aqueous TCE solution by sonolysis and electrolysis at the same time. Electrolyte; 0.1 M KCl solution, initial concentration; 50 ppm, temperature; 20 °C, current density; 0.13 A/cm², power; 385 W, frequency; 20 kHz.

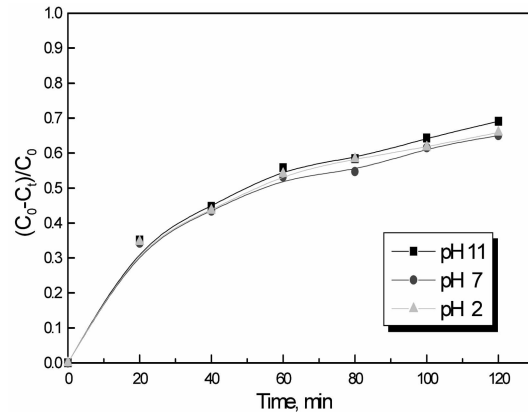


Fig. 10. Effect of initial pH for an aqueous 2,4-DCP solution by sonolysis and electrolysis at the same time, in the same experimental conditions at Fig. 9.

화하였으며, 2,4-DCP의 경우에는 65.9%, 65.0%, 69.1%로 나타났다.

결과에 의하면 TCE의 경우에 초기 분해율은 pH 2에서 pH 7, pH 11보다 높게 나타나지만, 120분 반응 시간 후에는 그 차이가 적음을 알 수 있다.

이와 같이 산성용액에서 TCE의 분해율이 높은 것은 1991년에 발표된 Cheung 등⁸⁾의 실험결과와 유사하다. 즉 이들은 methylene chloride, carbon tetrachloride, TCE 그리고 1,1,1-trichloroethane 등을 시료로 택하여 그것들의 농도가 120 또는 100 ppm인 수용액으로 조제하여 그 일부를 15 °C~20 °C로 유지되는 반응기에 넣어 250 W의 초음파를 조사하고 실험시간동안 일정시간 간격으로 시료물질의 농도와 pH를 측정하였는데, 그 결과 모든 시료물질들의 농도가 감소하고 pH가 급격하게 낮아지는 것으로 측정되었다. 이와 같은 사실에 대해 그들은 이들 염화물들로부터 HCl이 생성되었기 때문일 것으로 판단하고 HCl의 생성물을 측정하였으며, 그 결과 pH 4인 산성용액에서 HCl의 생성율이 현저하게 높음을 확인하고 그 이유를 pH가 높을수록 HCl의 생성에 대한 유도력이 크기 때문일 것이라는 결론을 내렸다. 그러나 pH가 분해율에 미치는 원인 규명에는 좀더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

2,4-DCP의 경우는 알칼리성인 pH 11에서 pH 7, pH 2보다 제거율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Hashimoto 등³⁾ 실험, 즉 염화페놀을 광분해시키면 HO·라디칼이 para-위치에 결합되어 염화하이드로퀴논으로 변화되고, 그것이 또 다른 HO·라디칼이 결

합되어 하이드록시 하이드로 퀴논이 생성되며, 결국 이것들이 카복실산과 카보닐 화합물로 변화된다는 결과를 고려할 때 이해되어 질 수 있다. 즉, 초음파분해나 전기분해 역시 열분해반응과 라디칼 반응이 주된 반응이기 때문에 알칼리성 수용액에서는 OH⁻ 이온이 풍부하여 이와 같은 반응이 보다 효과적으로 일어날 수 있기 때문으로 판단된다.

초음파 power 에 따른 제거특성

난분해성 유기 물질들을 초음파 및 전기분해 공정으로 처리함에 있어 초음파의 power가 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

TCE와 2,4-DCP수용액의 초기 pH를 7로 조절한 다음, 초기 pH의 영향을 검토하기 위한 실험에서와 동일한 방법과 조건 하에서 초음파 power를 175 W, 385 W 및 595 W 등 3가지의 경우로 변화시켰다. 각각의 power에 대해 시간에 따른 제거율을 조사하여 그 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다.

초음파의 power가 175 W, 385 W, 595 W로 증가함에 따라 제거율이 TCE는 67.4%, 79.8%, 96.4%로, 2,4-DCP는 42.7%, 65.0%, 76.2%로 증가함을 나타내었다.

실험결과에 의하면 TCE, 2,4-DCP 모두 초음파의 power가 증가할수록 제거율이 높게 나타났으며 각각의 초음파 power간의 제거율도 현저한 차이를 보이는 것으로 나타났다.

이러한 결과는 Suslick, Lorima 등^{3,6)}이 밝힌 마와 같이 초음파의 음화학 반응에서 공동화 현상을 일으키

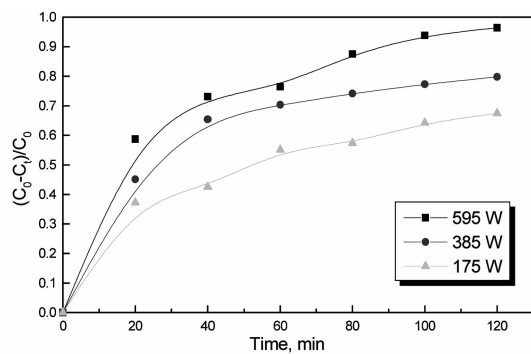


Fig. 11. Effect of sonic power for a aqueous TCE solution by sonolysis and electrolysis at the same time. Electrolyte; 0.1 M KCl solution, initial concentration; 50 ppm, initial pH; 7, temperature; 20 °C, current density; 0.13 A/cm², frequency; 20 kHz.

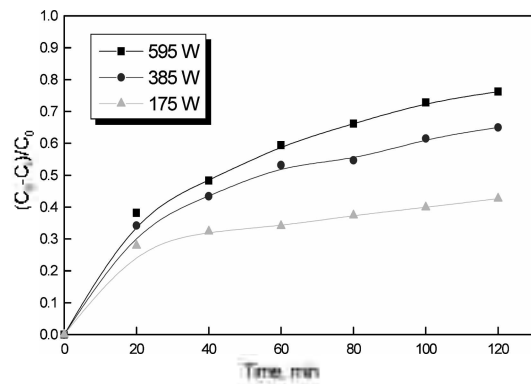


Fig. 12. Effect of sonic power for a aqueous 2,4-DCP solution by sonolysis and electrolysis at the same time, in the same experimental conditions at Fig. 11.

기 위해서는 최소한도의 초음파 세기가 필요하고, 초음파 세기가 커지면 반응이 활발히 진행되어 반응도가 증가함이 원인인 것으로 판단된다.

전류밀도에 따른 제거특성

본 실험에서는 난분해성 유기물질들의 초음파 및 전기분해 처리공정에 있어 전류밀도가 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.

초음파 power를 385 W로 고정시킨 다음 초음파 power의 영향을 검토하기 위한 실험에서와 동일한 방법과 조건 하에서 전류밀도를 3가지의 경우, 즉 0.013 A/cm², 0.064 A/cm², 0.128 A/cm²등으로 변화시켰고, 각각의 전류밀도에 대해 시간에 따른 난분해성 유기

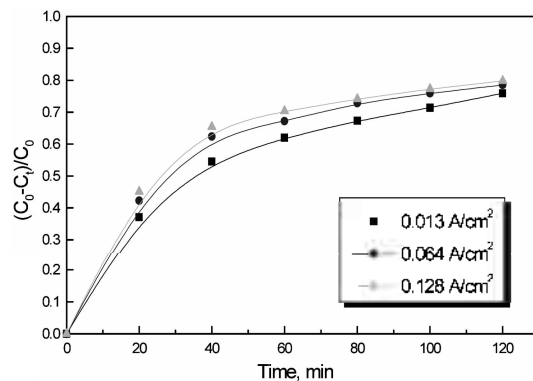


Fig. 13. Effect of current density for a aqueous TCE solution by sonolysis and electrolysis at the same time. Electrolyte; 0.1 M KCl solution, initial concentration; 50 ppm, initial pH; 7, temperature; 20 °C, power; 385 W, frequency; 20 kHz.

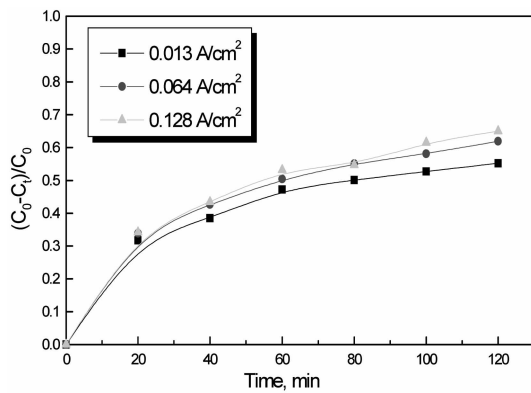


Fig. 14. Effect of current density for a aqueous 2,4-DCP solution by sonolysis and electrolysis at the same time, in the same experimental conditions at Fig. 13.

물질들의 제거율을 조사하여 그 결과를 Fig. 13와 Fig. 14에 나타내었다.

전류밀도를 0.013 A/cm², 0.064 A/cm², 0.128 A/cm²로 증가시키에 따라 제거율이 TCE의 경우에는 75.9%, 78.5%, 79.8%로, 2,4-DCP의 경우에는 55.2%, 61.9%, 65.0%로 나타남을 보였다.

실험결과에 의하면 TCE, 2,4-DCP 모두 전류밀도가 높을수록 제거율이 증가하는 것을 볼 수 있다. TCE의 경우 초기 제거율은 전류밀도의 변화에 따라 차이가 나지만 120분 반응시간 후에는 그 차이가 작게 나타나며, 2,4-DCP의 경우에는 120분 반응시간 후에도 전류밀도의 변화에 따른 제거율 차이가 TCE보다는 뚜렷히 나타나는 것을 볼 수 있다.

이러한 결과는 Chiang 등¹⁾이 침출수를 전기분해한 실험과 Naumczyk 등²⁾이 선유폐수를 전기분해한 실험에서 전류밀도가 증가함에 따라 HO· 라디칼과 H· 라디칼이 증가하고 이에 따라 염소와 하이포아염소산의 증가로 COD의 제거율이 증가하였다고 보고한 문헌과 일치하는 것으로 나타났다.

또한 2,4-DCP가 TCE보다 전류밀도의 변화에 더욱 민감하게 반응하는 것은 이들의 분해과정에 있어 2,4-DCP가 TCE보다 라디칼 분해반응 의존도가 높기 때문인 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 기존 폐수처리방법으로는 분해가 어려운 유해화합물을 효과적으로 소화처리 할 수 있는

방법개발을 위해 최근 주목받고 있는 새로운 AOP (advanced oxidation process, 고급산화법)공정인 초음파 분해와 전기분해를 함께 이용하여 연구하였다. 대상 물질로는 TCE(trichloroethylene)와 2,4-DCP(2,4-dichlorophenol)를 사용하였고, 각 공정의 분해효율과 특성을 조사한 다음, 각 시료물질들에 대해 초기농도, 초기 pH, 초음파 power 그리고 전류밀도 등을 변화시키며 최적 분해 조건을 조사하였다. 또한 시료물질에 대한 radical scavenger(NaHCO₃)의 영향을 조사하여 각 시료물질의 분해반응 경로를 간접적으로 확인하였으며, 결과는 다음과 같다.

초음파분해와 전기분해공정을 각각 수행했을 때는 초음파분해가 전기분해보다 월등한 제거율을 보였으며, 두 공정을 함께 적용시켰을 때는 TCE, 2,4-DCP 모두 제거율이 향상되었지만 제거효율 면에서는 2,4-DCP가 TCE보다 큰 것으로 나타났다.

라디칼 scavenger로 알려진 NaHCO₃를 첨가 실험에서, TCE는 제거율의 변화가 거의 없었으나, 2,4-DCP는 첨가량이 증가할수록 제거율이 떨어지는 것으로 나타났다는데, 이러한 결과로부터 TCE의 분해과정은 열분해반응이 지배적이며, 2,4-DCP의 경우에는 열분해반응 못지않게 라디칼 분해반응도 경쟁적으로 일어난다는 것을 알 수 있다.

초음파와 전기분해를 동시에 적용시켰을 때, 제거율에 미치는 초기수용액의 농도, 초음파 power, 전류밀도의 영향은 다음과 같다.

제거율은 초기농도가 높을 때 그리고 초음파 power와 전류밀도가 증가할수록 향상되었다. 그리고 초기수용액의 pH 영향 실험에서는 TCE는 산성수용액에서 제거율이 높지만 2,4-DCP의 경우에는 알칼리성수용액에서 제거율이 높은 것으로 나타났다.

인 용 문 헌

1. 환경부, 난분해성 폐수의 종합처리시스템 개발(G-7 연구 보고서), 1999.
2. 환경부, 2004년도 배출량조사 세부통계 자료, 2006.
3. Carey, J. H., *J. Canada*, **1997**, 27(1), 22.
4. 鳥川正憲, *超音波工学理論と實際*, 工業調査會, 東京, 1971.
5. Suslick, K. S. *Ultrasound: Its Chemical, physical and Biological Effects*. VCH Inc., 1988.
6. Mason, T. J.; Lorima, J. P. *SONOCHEMISTRY: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*,

- Ellis Horwood Ltd, 1988.
7. Henglein, A.; Fischer, C. H. *Ber. Bun-Ges. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1196.
 8. Cheung, H. M.; Bhatnagar, A.; Jansen, G. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25*(8), 15.
 9. 임봉덕; 김선태 *대한환경공학회지*, **2002**, *24*(4), 581.
 10. 손종렬; 문경환; 김영환; 우완기 *대한위생학회지*, **1999**, *14*(3), 54.
 11. Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *Journal of photochemistry and photobiology*, **1995**, *85*(3), 247.
 12. 심인식, *인하대학교 산업기술대학원 석사학위논문*, 1991.
 13. 길대수; 이병현; 이제근 *J. of KSEE*, **2000**, *22*(2), 251.
 14. Bringman, J.; Ebert, K.; Galla, V.; Schmieder, H. *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, *25*, 846.
 15. Chiang, L. C.; Chang, J. E.; Wen, T. C. *Water Reseresh*, **1995**, *29*(2), 671.
 16. Franklin, T. C.; Darlington, J.; Solonki, T.; Tran, N. J. *Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*(8), 2285.
 17. Comninellis, C.; Pulgarin, C. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, *21*, 703.
 18. Johnson, S. K.; Houk, L. L.; Feng, J.; Houk, R. S.; Johnson, D. C. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 2638.
 19. Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Plattes, M.; Phull, S. S. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2000**, *7*(4), 237.
 20. 손종렬, *충북대학교 대학원 박사학위 논문*, 1997.
 21. Huang, C. P.; Huang, Y. C. *The third international conference on Advanced Oxidation Technologies*. Cincinnati, Ohio, USA, p125, 1996.
 22. 강준원; 최희철; 정승우; 최승일 *대한환경공학회지*, **1993**, *15*(3), 537.
 23. Hashimoto, K.; Kawai, T.; Sakata, T. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4083.
 24. Naumczyk, J.; Szpyrkowicz, L.; Ziliograndi, F. *Water Science & Technology*, **1996**, *34*(11), 17.