다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해
Sonolysis of Trichloroethylene in the Multi Ultrasound Irradiation Reactor

이민주 · 오재일 †
Minju Lee · Jeill Oh †

중앙대학교 건설환경공학과
Department of civil & Environmental Engineering, Chung-Ang University

(2009년 5월 14일 접수, 2009년 9월 17일 채택)

ABSTRACT : Sonolysis of TCE (Trichloroethylene) was performed in 584 kHz rectangular reactor. At first, the effect of acoustic power and aqueous temperature which are both important factors to operate ultrasound system on sonolysis of TCE were examined under one side irradiation condition. First degradation rate constants of TCE and chloride yields were increased with increasing acoustic power from 100 to 300 W. And increasing the aqeuous temperature resulted in the increase of first degradation rate constants of TCE and the decrease of chloride yield. Sonolysis of TCE was performed under multi ultrasound irradiation conditions that total acoustic power of 300 W was distributed according to the number of irradiation sides. First degradation rate constants of TCE followed the order 4 sides > 3 sides > 1 side > 2 sides (parallel) > 2 sides (orthogonal). When comparing the experimental results under parallel and orthogonal irradiation conditions of 2 sides with 300 and 450 W, first degradation rate constants of TCE were similar, while production rate constants of hydrogen peroxide were more higher at parallel conditions compared to orthogonal conditions.

Key words : *Sonolysis, Multi-irradiation, Ultrasound, Pyrolysis, Trichloroethylene*

요약 : 584 kHz 정사각형 Batch형 초음파 반응조를 이용하여 TCE (Trichloroethylene)의 초음파 분해에 대한 연구를 수행하였다. 단면 조사 조건에서 초음파 시스템에서의 중요한 운전인자인 초음파 출력과 수용액 온도 조건의 영향에 대한 기초 연구를 수행하였으며, 다중 조사 조건에서의 초음파 출력 분배와 조사각에 따른 초음파 효과에 대해 고찰함으로써 제작된 반응조의 처리 효율을 검증하였다. 단면 조사 조건에서 초음파의 출력을 100에서 300 W로 단계적으로 증가시킬 때 TCE의 분해 속도 상수와 H_2O_2의 발생 속도 상수, 그리고 TCE의 무해화(mineralization) 정도의 판단 지표인 chloride의 발생 또한 모두 함께 증가하였다. 한편 초음파 출력 200 W 조건에서 수용액의 온도를 10에서 30℃로 증가시킴에 따라 TCE 저감 속도 상수와 H_2O_2 발생 속도 상수는 증가한 반면, chloride 발생은 오히려 감소하였다. 다중 조사 조건에 대한 실험 결과 300 W의 초음파 출력을 1, 2(직각), 2(정면), 3, 그리고 4면의 조사면에 따라 분배하였을 때 TCE의 분해 속도 상수는 4면 > 3면 > 단면 > 2면 정면 > 2면 직각의 순으로 조사면 수가 많아질수록 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 최대, 최소값의 큰 차이는 나타나지 않았다. 300 W와 450 W의 출력 조건에서 2면 정면과 직각 분배 조건에 대한 실험 결과를 비교한 결과 TCE의 분해 속도 상수는 거의 비슷하였으나 H_2O_2는 2면 정면 조건에서 더욱 많이 발생하는 것으로 나타났다.

주제어 : 초음파 분해, 다중 조사, 초음파, 열분해, 트리클로로에틸렌

1. 서 론

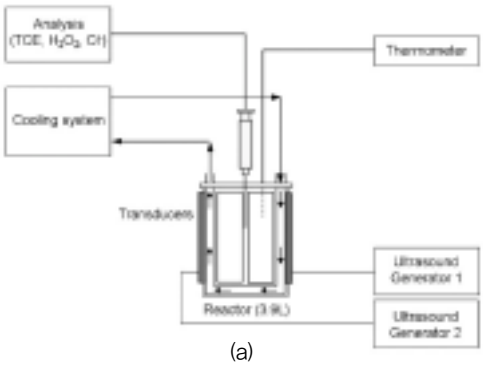
TCE (Trichloroethylene)는 염소계 화합물로서 주로 금속 부품 세정이나 드라이클리닝 용매로 널리 사용되고 있으며, 산업 현장에서 부적절한 취급과 폐기 과정으로 인근 지하수를 오염시키는 것으로 알려져 있다. 2008년 환경부에서 발행된 '2007년 지하수 측정망 운영 결과 보고' 에 따르면 수질 기준을 초과한 특정유해물질 중 TCE의 초과 빈도가 가장 높았으며, PCE (Tetrachloroethylene)과 함께 공단 지역을 중심으로 오염이 진행되고 있는 것으로 발표되었다.[1] TCE는 호흡기 또는 피부를 통해 체내에 흡수되어 중추신경계 억제작용, 간 손상, 두통, 어지러움, 구토 등의 증상을 일으킬 수 있으며, 미국 환경청(U.S. EPA)에서는 인체 발암 가능성이 있는 물질인 Group B2로 분류하여 관리하고 있다.[2]

최근 O_3/UV, O_3/H_2O_2, 초음파 기술 등과 같이 OH 라디칼을 이용하여 TCE, PCE와 같은 다양한 오염물질을 처리하는

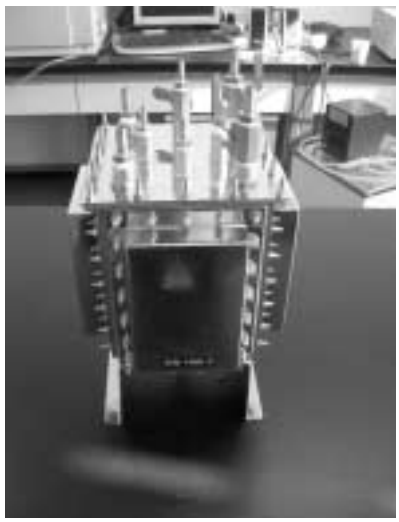
† Corresponding author : E-mail : ohjeill@cau.ac.kr Tel : 02-820-5339 Fax : 02-812-1834

고도 산화 처리(AOPs, Advanced Oxidation Processes) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 초음파 기술은 공동현상(Cavitation)을 이용하여 물분자를 열분해시켜 OH 라디칼을 발생시킨다.[3] 공동현상은 초음파를 수용액에 조사할 때, 수용액 내에 기포의 발생, 성장, 그리고 붕괴하는 일련의 과정을 말한다. 공동현상에 의해 기포가 붕괴하는 매우 짧은 시간에 기포 내부와 주변에서는 매우 높은 열(약 5,000 K)과 압력(약 1,000 atm) 조건이 형성되며[4], 이와 같은 고온의 조건으로 인해 오염물질이 열분해(pyrolysis)될 수 있으며, 물분자의 열분해로 인해 발생된 OH 라디칼에 의해 오염물질이 산화되는 반응이 진행된다. 지난 수 십년 동안 초음파를 이용한 오염물질 처리에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으며 비교적 최근들어 초음파 효과를 보다 향상시키기 위해 UV나 O_3과 같은 기존 AOP 기술들과의 연계 공정에 대한 연구와[5~8] 반응조의 형상과 다중 주파수 조합을 통해 최적 조건을 도출하여 초음파의 효과를 극대화시켜 이를 산업에 적용시키고자 하는 연구들이 주목을 받고 있다.[9~13]

Feng 등[9]은 직각반응조(Orthoreactor®)를 이용하여 28(horn)과 870 kHz, 28(horn)과 1,040 kHz, 750과 1,000 kHz, 그리고 1,060과 1,060 kHz의 이중 주파수 조합 조건과 28, 1,000, 그리고 1,060 kHz의 삼중 주파수 조합 조건에서 KI dosimetry 방법을 이용하여 Iodine을 측정하였으며, 각 단일 주파수 조건에서 실험결과의 합과 조합 실험 결과를 비교하였는데 대부분 1~2 W/cm^{2}의 낮은 출력 범위에서는 큰 변화가 없었으나 5~7 W/cm^{2}로 출력을 증가시킬수록 조합으로 인한 증대효과가 점점 커지는 경향을 나타내었다. Sivakumar 등[10]은 25 kHz, 40 kHz, 25+40 kHz의 주파수 조합 조건에서 p-nitrophenol을 초음파 처리하는 연구를 수행하였는데, p-Nitrophenol의 저감은 25+40 >> 40 > 25 kHz로 두 주파수를 조합하였을 때 저감 효율의 상당한 증대가 이뤄진 것으로 보고하였다. Gogate 등[11]은 22 kHz+22.7 kHz(Horn) 조합, 25+40 kHz의 정면 이중 조합, 그리고 20+30+50 kHz의 육각단면에서의 조합실험을 수행한 결과 formic acid의 저감에 육각 단면 형태의 20+30+50 kHz 삼중 조합 조건이 가장 뛰어난 결과를 나타내었다고 보고하였다. 기존의 다중 주파수 조사에 대한 연구는 조사하고자 하는 주파수에 맞는 각각의 초음파 진동자가 요구되지만 Liu and Hsieh[13]는 단일 진동자에 83 kHz와 241 kHz의 두 주파수를 조사할 수 있도록 하여 연구를 수행하였으며 83 kHz의 실험 결과에 비해 83+241 kHz 실험시 H_2O_2가 더욱 많이 발생한 것으로 보고하였다. 이와 같이 주파수 조합에 대한 선행 연구들은 20~300 kHz의 비교적 낮은 범위에서 주로 수행되었으며 단일 조건보다는 다중 주파수 조합에서 보다 뛰어난 초음파 효과가 나타난 것으로 확인되었다.



(a)



(b)

Fig. 1. The multi ultrasound irradiation reactor (a) The diagram of the experimental set-up (b) The photograph of the multi ultrasound irradiation reactor.

본 연구에서는 584 kHz의 비교적 고주파 영역에 해당되는 초음파를 이용하여 다중 초음파 조사 반응조에서의 초음파 효과에 대한 연구를 수행하고자 하였으며, 이를 수행하기 위해 TCE를 Target 물질로 선정하고 다중 초음파를 조사하기 위한 반응조 시스템을 설계, 제작하였다. 수처리에 초음파 기술을 적용하는데 있어 초음파의 출력과 수용액의 온도는 매우 중요한 인자이기 때문에 단면 초음파 조사 조건에서 초음파 출력과 수용액 온도 조건에 대한 TCE의 초음파 분해에 대한 기초 연구를 수행하였으며, 다중 조사 조건에서의 초음파 분배와 초음파 조사각 변화 대한 연구를 수행함으로써 제작된 반응조의 TCE 처리능을 파악하였다. 또한 본 연구는 다중 초음파 반응조 조건에서 TCE 수용액을 연속 처리하기 위한 선행연구로서 수행되었다.

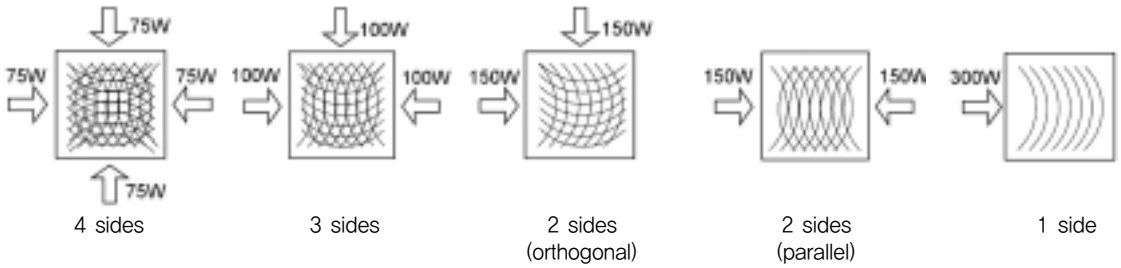


Fig. 2. The diagram for distribution of acoustic power of 300 W.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 다중 조사 초음파 시스템

다중 조사 초음파 시스템은 다양한 초음파 조사 조건 실험을 하나의 반응조로 수행할 수 있도록 진동부과 반응조 Frame이 분리 및 조립되는 형태로 설계 · 제작하였으며 Fig. 1a, b에 전체 반응조 모식도와 실물 사진을 나타내었다.

반응조 Frame은 정육면체 형태로 중앙 부분은 진동판을 부착하였을 때 수용액 매질에 초음파가 직접 조사 될 수 있도록 열린 형태로 구성하였다. 또한 각 단면의 모서리 부분에 적당한 길이의 볼트를 용접하여 진동판 부착시 너트를 조임으로써 간편하게 탈부착이 될 수 있도록 하였다. 반응조 내에 수용액을 채웠을 경우 수밀성을 확보하기 위해 반응조와 진동판 사이에 실리콘 gasket을 두었다.

진동부는 초음파 진동자가 부착되어 있는 진동판(Ultrasonic plate)과 진동판을 보호하기 위한 진동판 Cover로 구성되어 있다. 524 kHz의 고유주파수를 갖는 Ceramic 진동자(Fuji Ceramic, Japan)를 5 mm의 스테인리스 스틸판에 부착하였으며, 실제 수용액에 조사되는 동작 주파수는 584 kHz로 나타났다. 가장자리에 반응조 Frame의 볼트와 동일한 크기와 간격으로 천공하여 반응조에 부착할 수 있도록 하였다. 각각의 진동판에는 584 kHz 진동자를 두 개 부착하였으며, 총 옆면의 4면에 총 8개의 진동자를 사용하여 4개의 진동판을 제작하였다. 진동판을 보호하고 사용자의 안전을 확보하기 위해 진동판 Cover를 제작하였다. 또한 진동자가 부착되어 있지 않은 스테인리스 스틸판을 제작하여, 실험 수행시 진동판을 부착하지 않는 단면에 부착할 수 있도록 하였다.

초음파 진동부에 출력을 전달시키는 발진부는 최대출력 600 W의 발진부(Ultech, Korea) 2대를 이용하여 각 발진부마다 2개의 진동부를 연결하였으며, 수용액의 급격한 온도 상승을 방지하기 위해 U자 형태의 냉각 튜브를 제작하여 반응조에 투입하는 방식으로 반응조 상판과 일체가 되도록 구성하였다. 또한 수용액과의 열교환이 활발히 진행될 수 있도록 열전도율이 높은 구리 재질로 제작하였다. 또한 반응조에 2개의 냉각 튜브를 초음파의 진행을 방해하지 않는 위치인 각 면의 모서리 부분에 투입하여 각각 냉각수를 유입 시킬 수 있도록 하였다.

2.2. 실험방법

실험은 제작된 초음파 반응조의 기본 성능을 테스트하기 위해 초음파 시스템의 중요한 운전 조건인 초음파 출력과 수용액 온도 변화에 따른 TCE의 저감 연구를 단면 조사 조건에서 수행되었으며, 다중 초음파 조사 조건에서의 출력 분배와 조사 각도 변화에 대하여 수행되었다.

제작된 반응조에 10 ppm의 TCE 수용액을 반응조에 3.9 L를 채우고 냉각 튜브와 일체형으로 제작된 상부 Cover를 덮고 너트를 체결하여 밀폐상태가 되도록 하였다. 냉각 튜브를 통해 원하는 수용액 온도로 세팅된 냉각수를 흘려보내주어 반응조내 수용액의 온도를 조절하였으며, 상판으로부터 반응조 내부로 Thermocouple을 담가 반응조 내부의 수용액 온도를 확인하였다. 수행하고자 하는 초음파 출력을 발진부에 입력함으로써 일정한 출력이 조사되도록 하고 실험을 수행하였다. 정해진 시간 간격을 두고 반응조 상판의 샘플링 포트를 통해 syringe를 이용하여 약 5 mL의 샘플을 취하여 분석하였다. 초음파 출력변화에 대한 실험은 수용액의 온도를 20℃로 설정하고 초음파 출력을 100, 150, 200, 그리고 300 W로 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 수용액 온도 변화에 대한 실험은 초음파의 출력을 200 W로 설정하고 수용액의 온도를 10, 20, 그리고 30℃로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 다중 조사 조건에서 초음파 출력 분배에 따른 TCE의 저감 실험은 수용액의 온도를 20℃로 설정하고 300 W의 동일한 초음파 출력을 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 1, 2(정면, 직각), 3, 그리고 4면에 분배되어 조사되도록 하여 수행하였으며 수용액의 온도를 10℃로 설정하고 450 W 출력 조건에서 2면 분배 조사시 직각 배치와 정면 배치에 대한 실험을 수행함으로써 300 W의 실험 결과와 비교할 수 있도록 하였다.

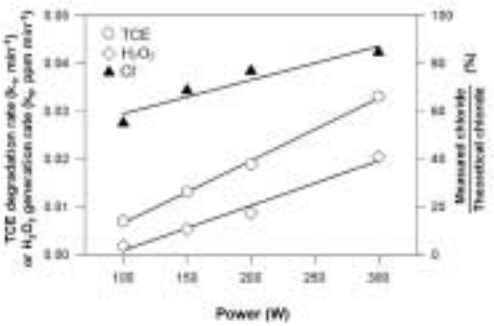


Fig. 3. Effect of acoustic power on TCE degradation, H_2O_2 generation, and chloride yield during sonication of TCE 10 ppm solution. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Aqueous temperature = 20℃

2.3. 분석방법

TCE의 정량 분석은 전자 포착 검출기(Electron capture detector, ECD)가 장착된 영린 gas chromatography (Acme 6000, South Korea)를 사용하였으며, DB-5 컬럼을 장착하고 운반 가스로 질소(N_2)를 사용하였으며 유량을 1.2 mL/min으로 설정하였다. 주입구 온도는 280℃, 오븐 온도는 35℃로 등온 조건으로 설정하였으며, 검출기는 320℃를 유지하였다. 보충기체로 질소 35 mL/min로 조절하여 사용했다. 수용액 내의 TCE는 액액 추출법(Liquid-liquid extraction, LLE)을 이용하여 수용액에서 hexane으로 추출한 후에 Gas chromatography에 주입하여 분석하였다.

H_2O_2 의 정량은 I_3^- 분석법[14]을 통해 실시하였으며, 시료 용액과 A용액 B용액을 2:1:1의 부피비로 혼합, 발색시킨 후 UV spectrophotometer (Sinco, Korea)를 이용하여 λ_{max} =351 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다. 여기서 A용액은 KI 33 g, NaOH 1 g, 그리고 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 1 g을 500 mL 증류수에 용해시켜 조제하였으며, molybdate를 완전히 용해시키기 위해 수용액을 10분 이상 교반시켜 주었다. A용액은 I^-의 산화를 막기 위해 은박지로 감싼 후에 빛을 차단하여 보관하였다. B용액은 버퍼 용액으로 500 mL 증류수에 KHP (potassium hydrogen phthalate) 10 g을 용해시켜 제조하였다. 염소 이온(Cl^-)은 Ion Chromatography (Model DX 80, Colume:IonPac AS14A-5 ㎛, Dionex)를 이용하여 측정하였다. 모든 실험 결과는 2회 실험 결과의 평균값으로 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단면 초음파 조사 조건에서 운전조건 변화에 따른 TCE 분해

3.1.1. 초음파 출력 변화에 따른 TCE의 초음파 분해

제작된 반응조에 초음파 진동판을 단면 설치하고 초음파의 출력 변화에 따른 TCE의 저감 변화에 대한 실험을 수행하였다. 실험 결과 TCE의 저감은 1차 반응, H_2O_2의 발생은 0차 반응을 따르는 것으로 나타났으며, 식 (1) $\ln(TCE_t/TCE_i)=-Rt$ 에 의해 계산된 TCE의 1차 저감 속도 상수와 H_2O_2의 0차 발생 속도 상수 값을 **Fig. 3**과 **Table 1**에 정리하여 나타내었다. **Fig. 3**에 나타낸 것과 같이 초음파의 출력을 100, 150, 200, 그리고 300 W로 증가시켰을 때, TCE의 1차 분해 속도 상수는 0.0070, 0.0131, 0.0189, 그리고 0.0331 min^{-1}로 증가하였으며 H_2O_2의 발생 속도 상수 또한 0.0019, 0.0053, 0.0087, 그리고 0.0205 min^{-1}로 함께 증가하였다.

초음파의 음향 강도(Intensity, I)의 단위는 초음파화학 분야에서 일반적으로 W/cm^2의 단위로 표시되며, 초음파의 출력을 증가시킬수록 음향 강도는 증가하게 된다. 음향 강도는 다음 식 (2)로 표현될 수 있는데 여기서 P_A는 음향 진폭(acoustic amplitude), p는 매질의 밀도(density), 그리고 c는 매질의 음파속도(velocity)이다. 식 (2) 에 나타난 것과 같이 I는 P_A의 제곱에 비례하는 관계를 가지고 있으며, P_A는 다음 기포의 붕괴시간(collapse time, τ)(식 (3)), 기포 붕괴시 기포 내부의 최대 온도(Maximum temperature, T_{max})(식 (4)), 그리고 최대 압력(Maximum pressure, P_{max})(식 (5))을 결정하는 인자가 된다.

Table 1. First-order degradation rate constants ($k_{1,TCE}$) of TCE and zero-order production rate constants (k_{0,H_2O_2}) of H_2O_2 for sonolysis of TCE 10 ppm solution under various acoustic power conditions

		Power (W)			
		100	150	200	300
TCE 10 ppm solution (Temp = 20℃)	$k_{1,TCE}$ (min^{-1}) (R^2)	0.0070 (0.9909)	0.0131 (0.9940)	0.0189 (0.9898)	0.0331 (0.9929)
	k_{0,H_2O_2} (ppm min^{-1}) (R^2)	0.0019 (0.9957)	0.0053 (0.9898)	0.0087 (0.9990)	0.0205 (0.9998)

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

$$\tau=0.915R_m(\frac{\rho}{P_m})^{1/2}(1+\frac{P_{vg}}{P_m}) \quad (3)$$

$$T_{\max}=T_0[\frac{P_m(K\text{-}1)}{P}] \quad (4)$$

$$P_{\max}=P[\frac{P_m(K\text{-}1)}{P}]^{K/(K-1)} \quad (5)$$

여기서 R_m은 붕괴 시작시 기포의 반경, P_m은 매질(액체) 내에서의 압력, P_{vg}는 붕괴 시작시 기포 내부의 압력, P는 기포 최대 크기에서 기포 내부의 압력(보통 기포 내부의 증기압(P_v)과 동일 한 것으로 간주된다.), 그리고 K는 기포 내부의 가스 혼합물의 폴리트로픽 지수(polytropic index)를 나타낸다. P_m은 다시 P_h와 P_A의 합으로 나타낼 수 있는데 여기서 P_h는 대기압, P_A는 위의 식 (2)의 동일한 음향 진폭을 나타낸다. 위의 식 (2)로부터 초음파의 출력을 증가시킬수록 P_A의 값이 증가하며 이로 인해 식 (4)와 (5)로부터 계산된 $T_{\max}$와 $P_{\max}$ 값이 증가하게 된다. 더 높은 온도와 압력 조건이 형성되는 공동현상의 강화로 인해 오염물질의 저감이 더 잘 일어날 수 있게 되는 것이다.[15] 많은 선행 연구 결과에서도 본 연구와 동일하게 초음파 출력을 증가시킴으로써 다양한 오염물질에 대한 저감 효과가 증대된 것으로 보고하였다.[16~24]

H_2O_2의 발생량은 OH 라디칼 발생의 간접적 정량적 지표로서 사용되고 있으며 다음 식 (6)~(11) 에 나타낸 반응을 통해 생성된다. 물분자는 초음파에 의해 열분해 되어 OH라디칼과 H 라디칼을 발생시킨다.(식 (6)) 생성된 OH 라디칼의 일부는 다음 식 (7)에 의해 H_2O_2로 결합하게 되는데, 공동 내부에서는 강력한 고온, 고압의 조건으로 인해 H_2O_2는 불안정하기 때문에 결합을 할 수 없다. 그러므로 OH 라디칼은 보다 낮은 온도의 가스 상과 일반 수용액 사이의 경계면으로 도달하였을 때, 두 개의 OH라디칼이 결합함으로써 H_2O_2가 발생하게 된다.[25] 만약 수용액 내에 O_2가 존재할 경우에 H_2O_2는 수소 분자의 열분해를 포함한 다음 반응식 (8)~(11)를 거쳐서도 발생될 수 있다.[26]

$$H_2O \rightarrow H\bullet + OH\bullet \quad (6)$$

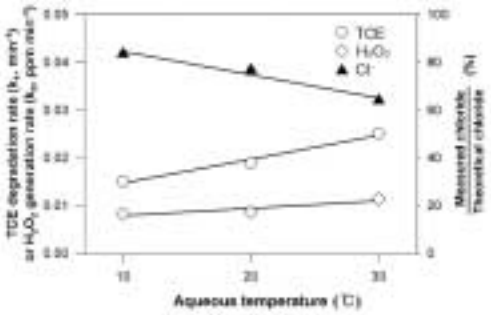


Fig. 4. Effect of aqueous temperature on TCE degradation, H_2O_2 generation, and chloride yield during sonication of TCE 10 ppm solution. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Acoustic power = 200 W.

$$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (7)$$

$$O_2 \rightarrow 2O\bullet \quad (8)$$

$$O\bullet + H_2O \rightarrow OH\bullet + OH\bullet \quad (9)$$

$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \quad (10)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (11)$$

Fig. 3에 나타낸 것과 같이 H_2O_2의 발생 속도 상수 값이 초음파의 출력이 증가함에 따라 함께 증가한 것을 확인할 수 있으며, 이 결과 또한 앞서 설명한 초음파 출력 증가에 의한 공동현상이 강화됨으로써 더욱 많은 물분자가 열분해 되어 더욱 많은 OH 라디칼이 발생되어 위의 식 (7) 반응이 더욱 많이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

한편 TCE가 약 90% 저감되었을 때 이론적으로 계산한 Chloride의 농도에 대한 실제 측정된 수용액 내의 Chloride 농도의 비율을 계산한 결과 300 W (84.66%) > 200 W (76.75%) > 150 W (68.72%) > 100 W (55.07%)의 순으로 나타났다. 이로써 동일한 TCE가 제거된 시점에 출력에 따라 중간생성물질의 비율이 다른 것을 확인할 수 있었으며, 이는 앞서 TCE 저감 효율의 증대에서 설명한 것과 같이 출력이 증가함에 따라 기포 붕괴시 기포 내부에 형성되는 최대 온도($T_{\max}$) 및 압력($P_{\max}$)이 높아지게 되어 TCE의 무해화(mineralization) 정도가 높아진 것으로 판단된다.

3.1.2. 수용액 온도 변화에 따른 TCE의 초음파 분해

단면 초음파 조사 조건에서 초음파의 출력을 200 W로 고정시킨 상태에서 cooling tube를 통해 반응조 내의 온도를

10, 20, 그리고 30℃로 변화시키면서 연구를 수행하였다. 실험 결과를 다음 Fig. 4과 Table 2에 요약하여 나타내었으며, TCE 10 ppm 수용액의 온도를 10, 20, 그리고 30℃로 증가시켰을 때 TCE의 저감 속도 상수는 0.0151, 0.0189, 그리고 0.0251 min^{-1}로 저감 속도도 함께 선형적으로 증가하였으며, H_2O_2의 발생 속도 또한 0.0083, 0.0087, 그리고 0.0114 ppm min^{-1}으로 증가하였다.

수용액 온도 변화에 따른 오염물질의 초음파 분해에 대한 선행 연구 결과들은 연구마다 차이가 있었으며, 각 연구자들의 실험 조건과 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다. 각 연구결과들을 초음파 주파수 범위를 기준으로 Group A와 B로 분류하였는데 Group A는 본 연구를 포함한 500 kHz 이상의 고주파 범위의 연구들이며 모두 수용액의 온도가 높은 조건에서 초음파 효과가 증대된 동일한 결과를 나타내었다. 반면 Group B는 20 kHz 부근의 비교적 저주파수 범위 연구들로 Group A의 연구결과와 반대로 수용액 온도가 낮을수록 초음파 효과가 증대되었다.

초음파가 조사되는 수용액 내에서 기포가 발생하기 위해서는 다음 식 (12)와 같은 관계를 만족하여야 한다.

$$P_v > (P_h - P_a) + 2\sigma/R_0 - P_g \quad (12)$$

여기서 P_v 는 증기압(vapor pressure), P_g는 가스압(gas pressure), P_h는 정수압(hydrostatic pressure), $2\sigma/P_0$는 표면장력 효과(surface tension effect), 그리고 P_a는 음압(sound pressure)이다. 그리고 표면장력 항과 가스압을 무시하면 다음과 같이 정리 된다.

$$P_v > (P_h - P_a) \quad (13)$$

수용액의 온도가 올라가게 되면 수용액의 증기압, 즉 P_v가 상승하게 되어 보다 낮은 음압(P_a) 조건에서 기포가 발생될 수 있게 되며, 이와 같은 이유로 내 공동현상에 의한 기포 발생의 증가를 기대할 수 있다.[15] 그러나 기포 내부에 더욱 많은 증기가 확산됨에 따라 증기에 의해 공동의 붕괴 강도가 완화되는, 소위 cavitation cushion 현상 또한 발생하게 된다.[26] 이것은 앞의 식 (4)와 (5)에 높은 수용액 온도 조건에서 높아진 증기압(P_v=P)을 대입함으로써 기포 붕괴시 최대 온도와 압력이 낮아지는 것을 수식으로도 확인할 수 있다. 이와 같이 수용액의 온도가 높아짐에 따라 공동현상 발생의 증가와 강도

Table 2. First-order degradation rate constants ($k_{1,TCE}$) of TCE and zero-order production rate constants (k_{0,H_2O_2}) of H_2O_2 for sonolysis of TCE 10 ppm solution under various aqueous temperature conditions

		Aqueous Temperature (℃)		
		10	20	30
TCE 10 ppm solution (Power = 200 W)	$k_{1,TCE}$ (min^{-1}) (R^2)	0.0151 (0.9927)	0.0189 (0.9898)	0.0251 (0.9673)
	$k_{0,H2O2}$ (ppm min^{-1}) (R^2)	0.0083 (0.9861)	0.0087 (0.9990)	0.0114 (0.9986)

Table 3. Comparison of experimental results of previous studies on effect of aqueous temperature

Group	Experimental conditions				Target substance				Results summary (℃)	Reference
	sonication type	Frequency (kHz)	Power (W)	Volume (L)	Name	Vapor pressure (mmHg at 25℃)	L_{og} K_{ow}	Initial conc. (ppm)		
A	Disc	584	200	3.9	Trichloroethylene	69	2.61	10	10 < 20 < **30**	*This study*
	Disc	500	50	0.65	Trichloroethylene	69	2.61	33	5 < 15 < 22 < **30**	*Destaillats et al.* [27]
	Disc	500	30	0.25	4-chlorophenol	$8.7x10^{-2}$	2.39	64	10 < 15 < 20 < 25 ≈ 30 < **35 ≈ 40** > 45 > 50 > 55 > 60	*Jiang et al.* [8]
B	Probe	20	30	0.25	4-chlorophenol	$8.7x10^{-2}$	2.39	64	45 < 40 < 35 < 30 < 25 < 20 < 15 < **10**	*Jiang et al.* [28]
	Probe	20	350	0.385	Trichloroethylene Carbon tetrachloride 1,2,3-trichloropropane	69 115 3.69	2.61 2.83 2.27	100	40 < 20 < **10**	*Lim et al.* [29]
	Probe	80	150	0.2	Sodium dodecylbenzene sulfonate	N/A	0.45	15	60 < 40 ≈ **20**	*Manousaki et al.* [30]
	Probe	25, 40, 25+40	120, 120, 240	1.5	*p* -nitrophenol	$9.79x10^{-5}$ at 20℃	1.91	10	50 < 40 < 30 < **20**	*Sivakumar et al.* [10]
	Probe	20	250	0.12	Triphenylphosphine oxide	< 0.75 at 50℃	N/A	100	70 < 50 < 20 ≈ **5**	*Emery et al.* [31]

의 감소의 두 가지 대립되는 현상이 동시에 진행되게 되는데, Group B의 Lim 등[29], Manousaki 등[30], Sivakumar 등[10], 그리고 Emery 등[31]의 연구자들은 실험 결과에 대해 수용액 온도 상승으로 인해 공동현상의 강도가 감소하였기 때문에 낮은 온도 조건이 저감에 보다 유리한 것으로 설명하였다. 그러나 이와 같은 설명은 결과가 정 반대인 Group A는 적용되지 않게 된다.

Jiang 등[28]은 20 kHz와 500 kHz의 조건에서 4-chlorophenol의 초음파 분해시 수용액 온도 조건에 대한 비교 연구를 수행하였는데, 20 kHz 조건에서는 온도가 올라갈수록 4-chlorophenol의 저감 속도가 꾸준히 낮아지는 반면 500 kHz 조건에서는 10~40℃까지는 저감 속도가 상승한 후 60℃까지 증가하면서 저감 속도가 오히려 감소하는 것으로 보고하였다. 20 kHz의 조건에서는 수용액 온도의 상승으로 인해 기포들이 많이 발생하게 되는데 이로 인해 기포들이 결합(coalescence)할 가능성이 높아질 수 있으며 그 결과 기포의 활성을 잃게 되어 효율의 감소를 가져올 수 있다고 설명하였다. 일반적으로 초음파의 주파수가 낮을수록 공동현상에 의해 발생되는 기포의 크기가 커지게 되는데 이 때문에 저주파 조건일수록 기포의 결합으로 인한 저해 효과가 더욱 커질 것으로 여겨진다. 반면 500 kHz의 조건에서는 기포 발생의 증가로 인해 OH 라디칼이 더욱 많이 발생하게 되어 반응이 증대될 수 있다고 설명하였다. 20 kHz 조건과 동일하게 기포 발생이 증가하지만 작은 기포들 간의 결합(coalescence)으로 저해 영향이 크지 않은 것으로 판단된다. 때문에 고주파 영역의 주파수 범위에서는 공동현상의 강도가 감소하더라도 물분자가 열분해(pyrolysis) 될 만큼 충분한 강도를 지니고 있다면 더욱 많은 공동현상이 발생함으로써 더욱 많은 열분해와 OH 라디칼이 발생될 수 있게 되어 저감이 증대될 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 4에 나타낸 H_2O_2 발생량이 온도 상승과 함께 증가하는 것으로부터 더욱 많은 OH 라디칼이 발생했음을 간접적으로 확인할 수 있다. 다만 Jiang 등[28]의 500 kHz 조건에서의 연구 결과 수용액의 온도가 40℃ 이상으로 높아지면서 효율이 감소한 결과로부터 일정 온도 이상의 조건에서는 공동현상의 강도가 약해져 물분자와 오염물질을 열분해가 감소되는 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 20 kHz의 저주파 영역에서는 수용액의 온도가 낮을수록 초음파 효과가 증대되며, 500 kHz 근처의 고주파 영역에서는 저온과 고온 사이에 초음파 효과가 최적이 되는 수용액 온도 조건이 존재하는 것으로 판단된다.

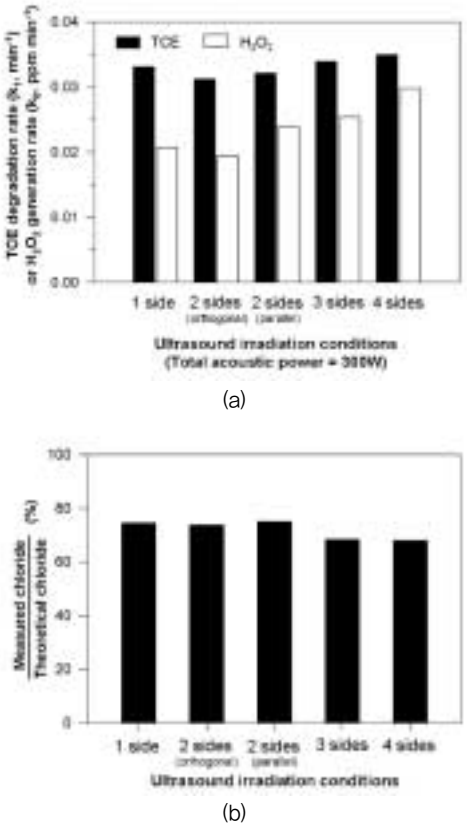


Fig. 5. Sonolytic degradation of TCE 10 ppm solution under multi ultrasound irradiation conditions of 300 W. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Total acoustic power = 300 W; Aqueous temperature = 20℃. (a) Variation of TCE degradation rate constants and H_2O_2 production rate constants; (b) Chloride yield at 90% removal of TCE.

한편 Fig. 4에 TCE로부터 초음파 분해되어 발생하게 되는 chloride의 농도를 측정하여 이론치에 대한 비율로 나타내었는데, 초음파 출력 변화 조건과 반대로 수용액의 온도가 높아질수록 수율이 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 앞서 설명한 것과 같이 수용액의 온도 상승으로 인해 공동현상 발생은 증

Table 4. First-order degradation rate constants ($k_{1,TCE}$) of TCE and zero-order production rate constants (k_{0,H_2O_2}) of H_2O_2 for sonolysis of TCE 10 ppm under multi ultrasound irradiation conditions of 300 W

	1 side	2 sides (orthogonal)	2 sides (parallel)	3 sides	4 sides
$k_{1,TCE}$ (min^{-1})	0.0331	0.0312	0.0321	0.0339	0.0349
(R^2)	(0.9929)	(0.9945)	(0.9965)	(0.9927)	(0.9976)
$k_{0,H2O2}$ (ppm min^{-1})	0.0207	0.0194	0.0239	0.0254	0.0298
(R^2)	(0.9994)	(0.9885)	(0.9663)	(0.9844)	(0.9826)

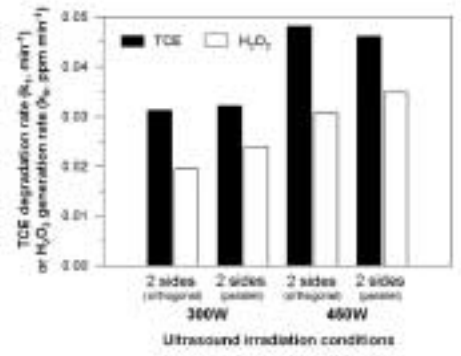


Fig. 6. Comparison of TCE degradation rate constants and H_2O_2 production rate constants for sonolysis of TCE under 2 sides irradiation conditions of 300 and 450 W. Experimental conditions: Volume = 3.9 L; Frequency = 584 kHz; Aqueous temperature = 20℃ for 300 W and 10℃ for 450 W.

가하지만 공동현상의 강도가 약해짐에 따라 TCE가 불완전 분해되어 중간생성물질로 존재하는 비율이 높아지기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 다중 초음파 반응조에서의 초음파 조사 조건 변화에 따른 TCE 분해

3.2.1. 초음파 출력 분배 변화에 따른 TCE 분해

300 W 조건에서의 실험 결과를 Fig. 5와 Table 4에 나타내었으며, 실험 결과 TCE의 분해 속도 상수는 4면(0.0349 min^{-1}) > 3면(0.0339 min^{-1}) > 단면(0.0331 min^{-1}) > 2면 정면(0.0321 min^{-1}) > 2면 직각(0.0312 min^{-1})의 순이었으며, H_2O_2의 발생 속도는 4면(0.0298 ppm min^{-1}) > 3면(0.0254 ppm min^{-1}) > 2면 정면(0.0239min^{-1}) > 단면(0.0207ppm min^{-1}) > 2면 직각(0.0194 ppm min^{-1})의 순으로 나타났다. TCE 분해 속도 상수의 최대, 최소 상수 값의 차이는 약 10%정도로 초음파 효과의 큰 변화는 관찰되지 않았으나 조사면이 많아질수록 증가하는 경향을 나타내었다. H_2O_2의 발생 또한 TCE 분해 속도 상수의 순서와 정확히 일치하지는 않았지만 3면과 4면의 다중 조사 조건에서 보다 많이 발생하였으며 최대값은 최소값의 약 1.5배 정도로 어느 정도 차이를 나타냈다. 이로써 동일한 584 kHz의 동일 초음파를 이용하여 초음파 출력을 조사면 수에 따라 분배할 경우 조사면의 수가 많아질수록 개별 진동판에서 조사되는 초음파의 출력이 낮아지게 되어 공동현상이 약화되지만 다중 조사면으로부터 보다 많은 공동현상이 발생됨으로써 TCE의 분해로 나타나는 초음파 효과는 거의 동일한 것으로 나타났다.

Table 5. First-order degradation rate constants ($k_{1,TCE}$) of TCE and zero-order production rate constants ($k_{0,H2O2}$) of H_2O_2 for sonolysis of TCE 10 ppm under multi ultrasound irradiation conditions of 450 W

	2 sides (orthogonal)	2 sides (parallel)
$k_{1,TCE}$ (min^{-1}) (R^2)	0.0481 (0.9967)	0.0461 (0.9958)
$k_{0,H2O2}$ (ppm min^{-1}) (R^2)	0.0306 (0.996)	0.0348 (0.9924)

한편 Fig. 5b에 나타난 것과 같이 300 W의 다중 조사 조건에서 TCE의 분해로 발생된 chloride의 이론치에 대한 측정치의 비율을 계산한 결과 3면과 4면 조건에서 각각 68.41, 67.98%였으며, 단면, 2면 직각, 2면 정면의 조건에서는 각각 74.49, 73.70, 75.06%로 단면과 2면 조건에 비해 3면과 4면 조건에서 비교적 낮은 수율을 나타내었다. 이와 같은 결과는 초음파 조사 단면이 늘어남에 따라 각 초음파 진동부에서 조사되는 초음파의 출력이 낮아지게 되어 앞서 초음파의 출력에서 고찰한 것과 마찬가지로 공동현상이 약화되었기 때문인 것으로 판단된다.

3.2.2. 초음파 조사각 변화에 따른 TCE 분해

450 W 조건의 초음파 출력을 2면 정면과 2면 직각 조건에서 실험한 결과를 Table 5에 나타내었으며, TCE의 저감 속도 상수는 각각 2면 직각(0.0481 min^{-1}) > 2면 정면(0.0461 min^{-1})로 2면 직각 조건이 2면 정면보다 다소 높게 나타났다. 그러나 그 차이는 5% 미만으로 매우 근소한 것으로 보인다. H_2O_2 발생 속도의 경우 2면 정면(0.0348 ppm min^{-1}) > 2면 직각 조건 (0.0306 min^{-1})으로 TCE 저감 속도 상수와는 반대로 2면 정면이 더 높았으며 그 차이는 2면 직각 조건에서의 값보다 약 17%정도 높은 것으로 나타났다.

앞서 수행한 300 W의 2면 직각과 정면 조사 실험 결과 값을 450 W 실험 결과 값과 함께 정리하여 Fig. 6에 나타내었는데 두 조건 모두 TCE의 저감 속도 상수의 변화는 크지 않았으나 H_2O_2의 발생 속도 상수의 경우 정면 조건에서 더욱 많이 발생한 것으로 나타났다. 2면 직각 조건에서 공동현상의 저해가 발생했는지 2면 정면 조건에서 공동현상의 강화가 일어났는지에 대해서는 추후 연구가 필요할 것으로 판단되며, H_2O_2의 발생량이 증가된 사실로부터 2면 정면 조사 조건은 주로 기포내부에서 열분해되는 TCE와 같은 휘발성 물질보다는 주로 OH 라디칼 산화 반응에 의해 저감되는 페놀과 같은 친수성 오염물질들을 처리할 경우보다 유리할 것으로 판단된다.

4. 결 론

584 kHz의 정사각형 단면 반응조를 통해 단면 조사 조건에서 초음파 출력, 수용액 온도 변화, 다중 조사 조건에서 초음파 출력 분배와 조사각에 대한 연구를 수행함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 초음파의 출력을 100, 150, 200, 그리고 300 W로 증가시킬수록 TCE의 분해 속도 상수는 0.0070, 0.0131, 0.0189, 그리고 0.0331 min^{-1}로 증가하였으며, OH 라디칼 발생량의 간접적 정량 측정 물질인 H_2O_2의 발생 또한 0.0019, 0.0053, 0.0087, 그리고 0.0205 min^{-1}로 출력을 증가시킬수록 더욱 많이 발생하였다. TCE의 무해화 정도를 나타내는 Chloride yield 또한 55.07, 68.72, 76.75, 그리고 84.66%로 증가하였다.
2) 초음파의 출력을 200 W로 고정시키고 반응조 내 수용액의 온도를 10, 20, 그리고 30℃로 증가시킬수록 TCE의 분해 속도 상수는 0.0151, 0.0189, 그리고 0.0251 min^{-1}로 선형적으로 증가하였으며 H_2O_2의 발생 또한 0.0083, 0.0084, 그리고 0.0114 min^{-1}로 함께 증가하였다. 반면 Chloride의 발생은 수용액의 온도가 증가할수록 83.5, 76,75, 그리고 64.05%로 감소하였다.
3) 300 W의 초음파 출력을 1, 2(직각), 2(정면), 3, 그리고 4면의 조사면에 따라 분배하였을 때 TCE의 분해 속도 상수는 4면(0.0349 min^{-1}) > 3면(0.0339 min^{-1}) > 단면(0.0331 min^{-1}) > 2면 정면(0.0321 min^{-1}) > 2면 직각(0.0312 min^{-1})의 순으로 저감 효율의 큰 차이는 나타나지 않았으나 조사면 수가 많아질수록 다소 증가하는 경향을 나타내었다. Chloride의 발생은 3면과 4면 조건에 비해 1면, 2면 정면, 그리고 2면 직각의 조건에서 더 많이 발생하였다.
4) 450 W의 조건에서 2면 정면과 직각 분배 조건에 대한 실험 결과와 300 W의 출력의 동일한 조건 실험 결과를 비교한 결과 TCE의 분해 속도 상수는 거의 비슷하였으나 H_2O_2는 2면 정면 조건에서 더욱 많이 발생하는 것으로 나타났다.

KSEE

사 사

본 연구는 환경부 "차세대 핵심환경기술개발사업"으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

1. 환경부, "2007년 지하수 측정망 운영 결과 보고", (2008).
2. U. S. Environmental Protection Agency, Technical Background Document to Support 308 Rulemaking Pursuant to the Clean Air ActCSection 112 (g). Ranking of Pollutants with 309 Respect to Hazard to Human Health, EPAB450/3-92-010, Emissions Standards Division, 310 Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, (1994).
3. Shemer, H., and Narkis, N., "Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation," *Water Res*. **39**, 2704~2710(2005).
4. Suslick, K. S., "Sonochemistry and Sonoluminescence in Encyclopedia of Physical Science and Technology," **17**, Academic Press, San Diego(2001).
5. Naffrechoux, E., and Chanoux, S., "Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter," *Ultrason. Sonochem*., **7**, 255~259(2000).
6. Peller, J., Wiest, O., and Kamat, P. V., "Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds," *Environ. Sci. Technol*, **37**, 1926~1932(2003).
7. Maezawa, A., Nakadoi, H., Suzuki, K., Furusawa, T., Suzuki, Y., and Uchida, S., "Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication," *Ultrason. Sonochem*. **14**, 615~620(2007).
8. Aarthi, T., M. S. Shaama, et al. "Degradation of Water Soluble Polymers under Combined Ultrasonic and Ultraviolet Radiation," *Ind. Eng. Chem. Res.,* **46**(19): 6204~6210(2007).
9. Feng, R., Zhao, Y., Zhu, C., and Mason, T. J., "Enhancement of ultrasonic cavitation yield by multi-frequency sonication," *Ultrason. Sonochem*., **9**, 231~236(2002).
10. Sivakumar, M., Tatake, P. A., and Pandit, A. B., "Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitational parameters for a multiple frequency system," *Chem. Eng. J*., **85**, 327~338(2002).
11. Gogate, P., Mujumdar, S., and Pandit, A. B., "Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction," *Adv. Env. Res*., **7**, 283~299 (2003).
12. Wang, S., Huang, B., Wang, Y., and Liao, L., "Comparison of enhancement of pentachlorophenol sonolysis at 20kHz by dual-frequency sonication," *Ultrason. Sonochem*., **13**, 506~510 (2006).

13. Liu, H.-L. and Hsieh, C. M., "Single-transducer dual-frequency ultrasound generation to enhance acoustic cavitation," *Ultrason. Sonochem*., **16**, 431~438(2009).
14. Kormann, C., Bahnemann, D. W., and Hoffman, M. R., "Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand," *Environ. Sci. Tech*., **22**, 798~806(1988).
15. Mason, T. J., and Lorimer, J. P., Applied sonochemistry, Wiley-VCH Weinheim.(2002).
16. Kang, J. W., Hung, H. M., Liin, A., and Hoffman, M. R., "Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O_3, H_2O_2, frequency, and power density," *Environ. Sci. Technol*., **33**, 3199~3205(1999).
17. Kubo, M., Onodera, R., Shibasaki-Kitakawa, N., Tsumoto, K., and Yonemoto, T., "Kinetics of ultrasonic disinfection of Escherichia coli in the presence of titanium dioxide particles," *Biochem. Prog*., **21**, 897~901(2005).
18. Appaw, C., and Adewuyi, Y. G., "Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation," *J. Hazard. Mater*., **90**, 237~249(2002).
19. Fınd ık, S., Gündüz, G., and Gündüz, E., "Direct sonication of acetic acid in aqueous solutions," *Ultrason. Sonochem*., **13**, 203~207(2006).
20. Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., Lee, J. H., and Kang, J., "Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion," *Water Res*., **36**, 4699~4708(2002).
21. Neppolian, B., Park, J. S., and Choi, H., "Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation," *Ultrason. Sonochem*., **11**, 273~279(2004).
22. Naddeo, V., Belgiorno, V., and Napoli, R. M. A., "Behaviour of natural organic mater during ultrasonic irradiation," *Desalination*, **210**, 175~182(2007).
23. Jiang, Y., Petrier, C., and Waite, T. D., "Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions," *Ultrason. Sonochem*., **9**, 317~323(2002).
24. Vassilakis, C., Pantidou, A., Psillakis, E., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D., "Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability," *Water Res*., **38**, 3110~3118(2004).
25. Fischer, C. H., Hart, E. J., and Henglein, A., "Ultrasonic irradiation of water in the presence of 18, $18O_2$: isotope exchange and isotopic distribution of H_2O_2," *J. Phys. Chem*., **90**, 1954~1956(1986).
26. Adewuyi, Y. G., "Sonochemistry: environmental science and engineering applications," *Ind. Eng. Chem. Res*., **40**, 4681~4715 (2001).
27. Destaillats, H., Li, T. W. A., and Hoffman, M. R., "Applications of ultrasound in NAPL remediation: sonochemical degradation of TCE in aqueous surfactant solutions," *Environ. Sci. Technol*., **35**, 3019~3024(2001).
28. Jiang, Y., Petrier, C., and Waite, T. D., "Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency," *Ultrason. Sonochem*., **13**, 415~422(2006).
29. Lim, M. H., Kim, S. H., Kim, Y. U., and Khim, J., "Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution," *Ultrason. Sonochem*., **14**, 93~98(2007).
30. Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D., "Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation," *Water Res*., **38**, 3751~3759(2004).
31. Emery, R. J., Papadaki, M., Freitas dos Santos, L. M., and Mantzavinos, D., "Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions," *Environ. Int*., **31**, 207~211(2005).