大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 79～89. 2009.

초음파 주파수 및 반응조건 변화에 따른 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼의 발생량 비교

박종성・박소영・오재일*・정상조**・이민주*・허남국†

육군3사관학교 화학환경과학과・*중앙대학교 건설환경공학과・**육군사관학교 토목환경학과

(2009년 1월 8일 접수, 2009년 2월 11일 채택)

Comparison of Naphthalene Degradation Efficiency and OH Radical Production by the Change of Frequency and Reaction Conditions of Ultrasound

Jong-Sung Park・Soyoung Park・Jeill Oh*・Sangjo Jeong**・Minju Lee*・Nam Guk Her†

Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon
**Department of Civil and Environmental Engineering, Chung-Ang University*
***Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy*

ABSTRACT : Naphthalene is a volatile, hydrophobic, and possibly carcinogenic compound that is known to have a severe detrimental effect to aquatic ecosystem. Our research examined the effects of various operating conditions (temperature, pH, initial concentration, and frequency and type of ultrasound) on the sonochemical degradation of naphthalene and OH radical production. The MDL (Method detection limit) determined by LC/FLD (1200 series, Agilient) using C-18 reversed column is measured up to 0.01 ppm. Naphthalene vapor produced from ultrasound irradiation was detected under 0.05 ppm. Comparison of naphthalene sonodegradion efficiency tested under open and closed reactor cover fell within less than 1% of difference. Increasing the reaction temperature from 15℃ to 40℃ resulted in reduction of naphthalene degradation efficiency (15℃: 95% → 40℃: 85%), and altering pH from 12 to 3 increased the effect (pH 12: 84% → pH 3: 95.6%). Pseudo first-order constants (k_1) of sonodegradation of naphthalene decreased as initial concentration of naphthalene increased (2.5 ppm: 27.3×10^{-3} min^{-3} → 10 ppm : 19.0×10^{-3} min^{-3}). Degradation efficiency of 2.5 ppm of naphthalene subjected to 28 kHz of ultrasonic irradiation was found to be 1.46 times as much as when exposed under 132 kHz (132 kHz: 56%, 28 kHz: 82.7%). Additionally, its k_1 constant was increased by 2.3 times (132 kHz: 2.4×10^{-3} min^{-1}, 28 kHz: 5.0×10^{-3} min^{-1}). H_2O_2 concentration measured 10 minutes after the exposure to 132 kHz of ultrasound, when compared with the measurement under frequency of 28 kHz, was 7.2 times as much. The concentration measured after 90 minutes, however, showed the difference of only 10%. (concentration of H_2O_2 under 28 kHz being 1.1 times greater than that under 132 kHz.) The H_2O_2 concentration resulting from 2.5 ppm naphthalene after 90 minutes of sonication at 24 kHz and 132 kHz were lower by 0.05 and 0.1 ppm, respectively, than the concentration measured from the irradiated M.Q. water (no naphthalene added.) Degradation efficiency of horn type (24 kHz) and bath type (28 kHz) ultrasound was found to be 87% and 82.7%, respectively, and k_1 was calculated into 22.8×10^{-3} min^{-1} and 18.7×10^{-3} min^{-1}, respectively. Using the multi- frequency and mixed type of ultrasound system (28 kHz bath type + 24 kHz horn type) simultaneously resulted in combined efficiency of 88.1%, while H_2O_2 concentration increased 3.5 times (28 kHz + 24 kHz: 2.37 ppm, 24 kHz: 0.7 ppm.) Therefore, the multi-frequency and mixed type of ultrasound system procedure might be most effectively used for removing the substances that are easily oxidized by the OH radical.

Key Words : *Naphthalene, Ultrasound, OH Radical, Frequency, Temperature, pH*

요약 : 나프탈렌은 휘발성이 있는 소수성 물질로 발암유발 가능성이 있고, 수생태계에 심각한 영향을 미친다. 본 연구는 초음파의 주파수 및 반응조건별 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼 변화량을 조사하였다. C-18 역상칼럼을 이용한 LC/FLD (1200 series, Agilent)로 나프탈렌을 분석한 결과 MDL (Method detection limit)은 0.01 ppm이었다. 초음파 조사 동안 휘발된 나프탈렌은 거의 검출되지 않았고(0.05 ppm 이하), 반응조 덮개 개폐별 나프탈렌 분해효율은 거의 차이를 보이지 않았다(1% 이내). 초음파 반응온도가 증가할수록 나프탈렌 제거효율은 감소하는 경향(15℃: 95% → 40℃: 85%)을 보였고, pH가 낮을수록 나프탈렌 분해효율이 증가(pH 12: 84% → pH 3: 95.6%)하였다. 나프탈렌 초기농도의 감소에 따라 반응속도는 증가하는 경향을 보여주었다(2.5 ppm: 27.3×10^{-3} min^{-1}, 5 ppm: 22.7×10^{-3} min^{-1}, 10 ppm : 19.0×10^{-3} min^{-1}). 동일한 초음파 조건(2.5 ppm 나프탈렌, 0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8)에서 28 kHz의 분해효율이 132 kHz보다 약 1.46배 높았고(132 kHz: 56%, 28 kHz: 82.7%), 유사 일차반응 속도상수(k_1)도 약 2.3배 높게 나타났다(132 kHz: 2.4×10^{-3} min^{-1}, 28 kHz: 5.0×10^{-3} min^{-1}). 초음파 조사 10분 후 H_2O_2 농도는 132 kHz가 28 kHz보다 약 7.2배 높았지만(132 kHz: 0.36 ppm, 28 kHz: 0.05 ppm), 조사 90분 후에는 28 kHz가 132 kHz보다 1.1배 높았다(28 kHz: 0.45 ppm, 132 kHz: 0.4 ppm). 2.5 ppm 나프탈렌 용액에 132 kHz와 28 kHz 초음파 조사시 발생된 H_2O_2 농도는 초순수에 초음파 조사한 결과보다 각각 0.1 ppm과 0.05 ppm씩 낮게 나타났다. 혼형(24 kHz)과 배스형(28 kHz) 초음파의 나프탈렌 분해효율은 각각 87%와 82.7%였고, k1은 22.8×10^{-3} min^{-1}와 18.7×10^{-3} min^{-1}로 산출되었다. 다주파 복합형 초음파 시스템(28 kHz 배스형＋24 kHz 혼형 초음파)의 나

† Corresponding author
E-mail: namguk@daum.net
Tel: 054-330-4818 Fax: 053-964-2063

프탈렌 분해효율은 단일주파수 24 kHz(혼형)와 비슷한 제거효율을 보였으나(88%), H_2O_2의 농도는 약 3.5배 높게 조사되었다(28 kHz + 24 kHz: 2.37 ppm, 24 kHz: 0.7 ppm). 이와 같은 다주파 복합형 초음파 시스템은 OH 라디칼에 의해 산화가 잘 일어나는 물질의 분해에 매우 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

주제어 : 나프탈렌, 초음파, OH 라디칼, 주파수, 온도, pH

1. 서 론

나프탈렌은 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) 중 하나로 대부분 coal tar와 petrolum 공정 과정에서 발생되며, 유럽에서 연간 200,000 ton, 미국에서 연간 97,770 ton이 생산되고 있다.[1,2] 나프탈렌은 주로 방충제(mothball)로 사용되어 대기오염을 일으키지만 살충제와 폭죽제의 효과 증진에 이용되어 토양오염을 유발한다.[3] 또한 나프탈렌 폐기장과 매립지에서 물과 함께 토양 내부로 유입되어 지하수 오염을 유발하기도 한다.[2]

European Union Risk Assessment Report[2]에 의하면 영국의 지표수에서 나프탈렌의 농도가 6.85 ug/L까지 검출되었고, 나프탈렌으로 오염된 지역에서는 최대 15.3 mg/L까지 검출되었다.[2] 미국의 경우 1988～2003년까지 33개주의 상수원 20,449곳을 조사한 결과 116곳에서 오염이 확인되었고, 921,499명이 나프탈렌에 노출되었다.[4] 나프탈렌은 호흡기 독성물질로 알려져 있지만 오염된 음용수를 섭취할 경우 조혈기계 장애를 유발할 수 있고, 수생태계에도 심각한 영향을 줄 수 있다.[1] 이에 따라 U.S. EPA와 IARC에서는 나프탈렌을 발암가능성 물질(possibly carcinogen to humans)로 분류하여 관리하고 있다.[5]

나프탈렌 처리방법에는 식물환경복원법,[6] 펄스방사선분해법,[7] 전자 빔 조사법,[8] 전해 산화법,[9] 광촉매법[10,11] 등이 있다. 최근 연구에서는 고급산화법(AOP: Advanced oxidation processes) 중 초음파를 이용한 PAHs 분해와 부산물에 관한 연구가 활발하게 진행 중에 있으나[12～16] 초음파를 이용한 나프탈렌의 분해연구는 거의 이루어지지 않았다.

초음파에 의한 분해법은 기포(bubble)의 생성(nucleation), 성장(growth), 붕괴(collapse) 과정을 거치는 공동현상(cavitation)에 의해 음파에너지(sound energy)에서 화학적 에너지(chemical energy)로 전환되어 이루어진다. 이 과정에서 발생된 기포의 내부는 고온(<5,000 K) · 고압(<1,000 atm) 상태에 이르며 다음과 같은 초음파 분해기전을 일으킨다.[17] 첫째, 물로부터 산화력이 좋은 OH 라디칼을 생성하여 반응물질의 산화분해를 유도한다. 둘째, 반응물질이 기포 내에 직접 유입되어 고온 · 고압에 의한 열분해(pyrolysis)를 일으킨다. PAHs와 같이 휘발성이 있는 소수성 물질은 기포 내에 쉽게 유입되어 열분해와 OH 라디칼에 의한 산화분해가 동시에 발생한다.[6,12,15]

하지만 분해 대상물질에 따라 열분해가 우세한지 아니면 OH 라디칼에 의한 산화분해가 우세한지 명확히 밝혀지지 않았으며,[13] 또한 주파수, 온도, pH, 초기농도 등과 같은 초음파 반응조건이 분해반응속도에 어떠한 영향을 주는지에 대한 명확한 해석이 부족하여 이에 대한 추가연구의 필요성이 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 초음파에 의한 분해 대상물질로 나프탈렌을 선정하여 나프탈렌의 초음파 반응조건(온도, pH, 초기농도)에 따른 분해효율 변화를 비교/분석하였으며, 초음파의 주파수 및 초음파 장치의 혼합적용을 통해 분해효율을 비교하여 최적의 나프탈렌 분해공정을 확인하였다. 이와 동시에 초음파 조사시 발생되는 OH 라디칼의 산화분해 반응 기여도를 측정하기 위해 H_2O_2의 생성량과 감소량을 측정하여 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

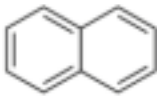
2.1. 나프탈렌의 물리 · 화학적 특성

나프탈렌은 휘발성(volatile)이 있는 하얀색 고체로서 소수성 유기물질(Hydrophobic organic compound)로 분류된다. 이것은 두 개의 벤젠 고리를 형성하며, 방향족탄화수소(PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 중에서 가장 간단한 구조를 가지고 있다. Table 1은 나프탈렌의 물리 · 화학적 특성을 정리한 것이다.

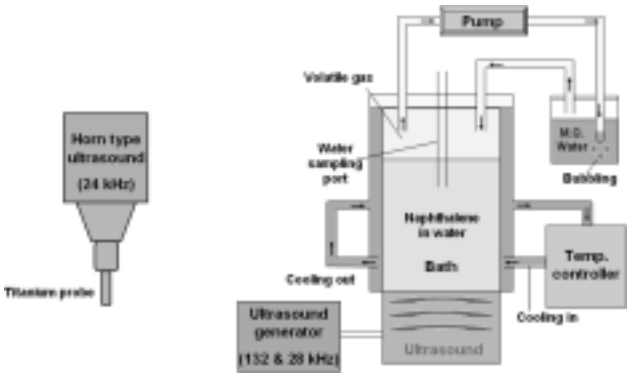
2.2. 실험재료 및 장치

실험에 사용된 나프탈렌은 순도 99%의 Sigma Aldrich (U.S.A.)를 사용하였고, pH 조절은 HCl (35～37% purity, Ducsan, Korea)과 NaOH (98% purity, DC chemical, Korea)를 이용하여 제조한 1 M 용액으로 실시하였다. OH 라디

Table 1. Physical and chemical properties of naphthalene[1]

Naphthalene			
CAS Number	91-20-3	Empirical Formula	$C_{10}H_8$
Molecular Weight	128.19	Melting Point (℃)	80.26
Boiling Point (℃)	218	Density (g/cm^3)	1.14
Flash point (℃, open cup)	79	Log Kowa	3.29
Water Solubility (mg/L, 25℃)	31.7	Log Kocb	2.97
Henry's law constant (atm · m^3/mole, 25℃)	4.6×10^{-4}	Vapor Pressure (mmHg, 25℃)	0.087
Structure			

[a] K_{ow}: Octanol-Water partition coefficient
[b] K_{oc}: Organic-Carbon partition coefficient



(a) (b)

Fig. 1. Schematic diagrams of ultrasound system: (a) horn-type ultrasound equipment, (b) bath-type ultrasound equipment and sonolytic reactor.

칼 측정을 위하여 구입한 H_2O_2 (37% purity, Kanto chemical, Japan)를 이용하여 검량선 작성을 위한 표준용액으로 사용하였고, NaOH (98% purity, DC chemical, Korea), KI (99.5% purity, Daejung chemical, Korea), $(NH_4)_6Mo_7O_24H_2O$ (81% purity, Wako pure chemical, Japan), $C_8H_5KO_4$ (99% purity, Junsei chemical, Japan)를 H_2O_2 측정을 위한 발색제로 사용하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 초음파 시스템을 나타낸 그림이다. 초음파 시스템은 stainless 재질의 배스형(bath type) 반응조(가로 15 cm, 세로 10 cm, 높이 20 cm), 초음파 조사시 발생되는 열을 제어하기 위한 외벽 물 순환시스템(HAAKE, German), 휘발되는 나프탈렌 기체를 포집하기 위한 기체포집 시스템(Cole-parmer 7553-70, German)으로 구성되었다. 초음파 장치는 배스형 SEE-SONIC (Ul-tech, Korea)과 혼형(horn type) UP 400S (hielcher, German)가 사용되었다(Fig. 1). 배스형 초음파 장치는 외부의 초음파 발진부에서 반응조 하단에 장착된 진동자에 에너지를 전달하여 초음파를 발생시키는 형태로서, 28 kHz(최대출력: 300 W)와 132 kHz(최대출력: 100 W)를 사용하였다. 혼형 초음파 장치는 직경 22 mm의 티타늄 팁이 장착된 형태로 24 kHz (최대출력: 400 W)를 사용하였다.

2.3. 실험방법

실험은 크게 예비실험(Pre-test)과 주요실험(Main test)로 나누어 실시하였다. 예비실험은 초음파 장치적용의 적합성 확인(초음파 조사시 휘발되는 나프탈렌 평가) 및 초음파 반응조건(온도, pH 및 나프탈렌 초기농도)별 최적분해조건을 확립하는 것이고, 이를 토대로 주요실험에서는 효과적인 나프탈렌 분해효율과 대량처리를 위한 실용화 공정을 개발하기 위해 최초로 초음파 주파수 및 장치별 혼합실험을 실시하였다.

2.3.1. 예비실험(Pre-test) 방법

초음파 조사시 휘발되는 나프탈렌의 양을 측정하기 위하여 Fig. 1(b)와 같이 기체포집 시스템을 구성하였다. 초음파 조사시간동안 반응조 내부 상단에 발생하는 나프탈렌 가스를 펌프(Flow rate: 1 mL/min)를 이용하여 40 mL의 초순수(M.Q. water)에 버블링(bubbling)시켜 용해되도록 하였으며, 반응조 덮개를 열었을 때와 밀폐시켰을 때의 나프탈렌 분해효율을 비교하였다. 초음파 반응 조건은 28 kHz 배스형 초음파 장치를 이용하였고, 나프탈렌 초기농도는 2.5 ppm, 초음파 조사밀도(irradiation density)는 0.208 W/mL (power: 250 W, volume: 1,200 mL), 반응온도는 20℃, pH는 6.8이었다.

초음파 반응조건(온도, pH 및 나프탈렌 초기농도)에 따른 나프탈렌의 분해효율 측정은 28 kHz 배스형 초음파 장치를 이용하였고, 초음파 조사밀도는 0.208 W/mL (power: 250 W, volume: 1,200 mL)이었다. 온도는 15℃, 20℃, 30℃, 40℃에서 실시하였고, 10분마다 반응조 내부 온도를 측정하였다. pH의 변화에 따른 분해효율 실험은 pH 3, pH 6.8, pH 12의 조건에서 실시되었고, 초기농도에 따른 분해효율 실험은 1.0 ppm, 2.5 ppm, 5.0 ppm, 10 ppm에서 실시되었다.

2.3.2. 주요실험(Main test) 방법

주파수 및 초음파 장치별 나프탈렌의 분해효율을 비교하기 위하여 단일주파수 실험과 혼합주파수 실험을 실시하였다. 단일주파수 실험은 132 kHz와 28 kHz 배스형, 그리고 24 kHz 혼형의 초음파 장치를 사용하였으며, 다주파 복합형 초음파(Multi-frequency and mixed type ultrasound) 실험은 배스형과 혼형의 초음파 장치를 동시에 조사하였다. 혼형 초음파 장치 사용은 배스형 반응시스템 상단에 부착하여 실행하였다. 이 때, 나프탈렌의 초기농도는 2.5 ppm, 초음파 조사밀도는 0.075 W/mL (power: 90 W, volume: 1,200 mL), 온도는 20℃, pH는 6.8이었다.

모든 초음파 반응실험은 90분간 진행되었으며, 10분마다 3 mL씩 시료를 채취하였다. 채취된 시료 중 1.5 mL는 OH 라디칼 발생량 측정에 사용되었고, 1.5 mL는 HPLC를 이용한 나프탈렌 분해량 측정에 사용되었다. 모든 실험은 동일조건에서 반복 실시하여 결과의 신뢰도를 높이고자 하였다.

2.4. 분석방법

나프탈렌의 농도는 HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Agilent 1200 series) 시스템에 의하여 측정되었으며, UV-DAD (Ultraviolet-Diode Array Detector)와 FLD (Fluorescence detector)가 동시에 사용되었다. 사용된 칼럼은 C-18 역상칼럼(15 cm × 4.6 mm i.d., 5 μm particles, Agilent)이며, 분석조건은 주입량 10 μL, flow rate 1 mL/min, 칼럼온도 46℃이었다. 검출기의 조건은 DAD의 경우 276 nm이고, FLD의 경우 Ex = 277 nm, Em = 388 nm이었다. LC의 이동상(mobile phase)은 acetonitrile (HPLC grade, J.T. Baker)과 M.Q. water를 70 : 30(%/%)으로 혼합하여 일정용매 조성법(isocratic mode)에서 측정하였다.

OH 라디칼 농도 측정은 초음파 조사시 OH 라디칼 생성량이 H_2O_2의 생성량과 같은 경향을 보인다는 가정 하에 Nomura[18]가 제시한 방법을 변형하여 H_2O_2 농도 측정을 실시하였다. 이 방법은 초음파에 조사된 시료를 용액 A(1 g NaOH + 33 g KI + 1 g $(NH_4)_6Mo_7O_24H_2O$ in 500 mL water)와 용액 B(10 g $C_8H_5KO_4$ in 500 mL water)에 2 : 1 : 1의 부피비율로 섞은 후 UV-spectrometer (Hewlett Packard, German)로 측정하는 것이다. 본 실험에서는 초음파에 조사된 시료 1.5 mL에 용액 A(0.75 mL)와 용액 B(0.75 mL)를 혼합하여, 2분의 반응대기후에 UV-spectrometer (λ_{max} = 350 nm)를 이용하여 분석하였다.

초음파에 의한 나프탈렌 분해는 대부분 유사일차반응에 부합하기 때문에[13,15] 초음파 조건에 따른 나프탈렌 분해 속도를 비교하기 위해 유사일차반응 속도상수를 산출하였고, OH 라디칼의 생성 · 감소 속도를 비교하기 위해 영차 반응 속도상수를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 예비(Pre-test)실험 결과

예비실험은 주요실험(main test)시 최적분해조건을 적용하기 위하여 나프탈렌 측정방법의 결정, 초음파 장치적용의 적합성 확인(초음파 조사시 휘발되는 나프탈렌 평가) 및 초음파 반응조건(온도, pH 및 나프탈렌 초기농도)별 나프탈렌의 분해효율을 비교 · 평가하였다. 이와 동시에 OH 라디칼 발생량을 측정하여 나프탈렌의 OH 라디칼에 의한 산화분해 기여도를 평가하였다.

3.1.1. 나프탈렌 측정방법의 결정

7가지 농도의 나프탈렌 표준용액(0.05 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm)을 HPLC에 주입하여 UV-DAD와 FLD로 검출한 후 농도와 peak 높이(height)를 이용하여 검량선을 작성하였다(Fig. 2). 나프탈렌 농도와 peak 높이 간의 상관관계를 보여주는 R^2 값은 0.9999 (DAD)와 1 (FLD)로 매우 높은 상관관계를 보여주었다. Fig. 2(a)에서 보여주듯이 FLD를 이용하여 작성된 검량선의 기울기가 21.4로 DAD를 이용하여 작성한 검량선의 기울기(2.27)보다 9.4배 커서 FLD에 의한 나프탈렌 검출이 보다 정밀하게 측정 가능하다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3(b)는 DAD와 FLD를 이용하여 나프탈렌 분해효율을 측정한 것으로 실험농도의 범위 내에서는 두 검출기 모두 사용 가능한 것을 보여주고 있다.

나프탈렌 분석시 기존의 선행연구에서는 주로 UV-spectrometer,[6,8] HPLC/UV[11] 및 GC/MS[9,15]가 사용되었다. UV-spectrometer와 HPLC/UV 분석은 검출한계(MDL, Method detection limit)가 약 1 mg/L로 높아 미량분석에 적합하지 않았고, GC/MS 분석은 시료의 전처리가 필요하여 분석방법에 번거로움이 있었다. 이에 반하여 본 연구결과 확인된 LC/FLD 분석방법은 전처리 과정이 없고, 분석방법이

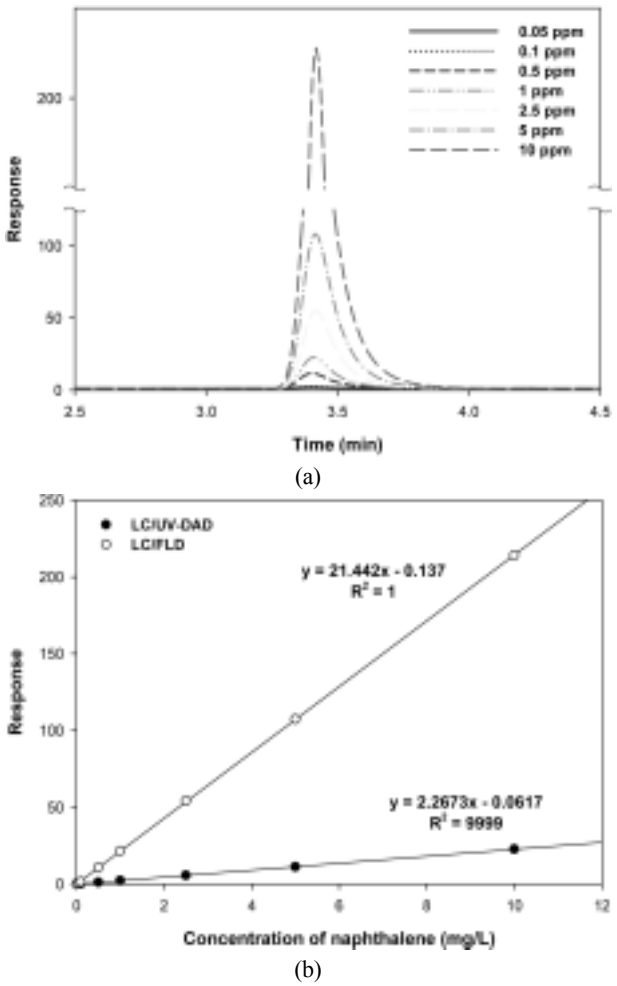


Fig. 2. (a) LC/FLD chromatograms of naphthalene, (b) Standard curves of naphthalene obtained by LC/UV-DAD & LC/FLD.

간단하며, 비교적 높은 감도로 낮은 MDL (0.01 ppm)를 보여주었다. 결론적으로 물속에 존재하는 나프탈렌의 미량분석에 LC/FLD가 매우 적합하다는 것을 확인하였다.

3.1.2. 초음파 조사시 휘발되는 나프탈렌 검출

Fig. 3은 초음파 조사(28 kHz 배스형, 0.208 W/mL, 20℃, pH 6.8) 시간 동안 반응조에서 휘발된 가스를 초순수에 용해하여 포집한 시료를 분석한 결과와 반응조 덮개를 개폐하여 측정한 나프탈렌의 분해효율을 비교한 것이다. 그 결과 휘발된 가스가 용해된 시료의 나프탈렌 peak 높이는 약 0.025로 매우 낮게 검출되었고(Fig. 3(a)), 반응조의 덮개가 열린 상태로 초음파에 조사된 나프탈렌 분해효율은 덮개가 닫힌 상태에서 측정된 값보다 약 1%의 차이를 보여주었다(Fig. 3(b)).

휘발성이 있는 소수성 물질인 나프탈렌은 초음파에 의한 분해효율 실험시 조사시간 동안 휘발되어 오차가 발생할 수 있다. David, B.의 연구결과[13]에 의하면 2시간 동안 초음파를 조사할 경우 나프탈렌 초기농도의 약 7%가 휘발에 의하여 손실된 것으로 나타나고 있다. 그러나 본 연구결과

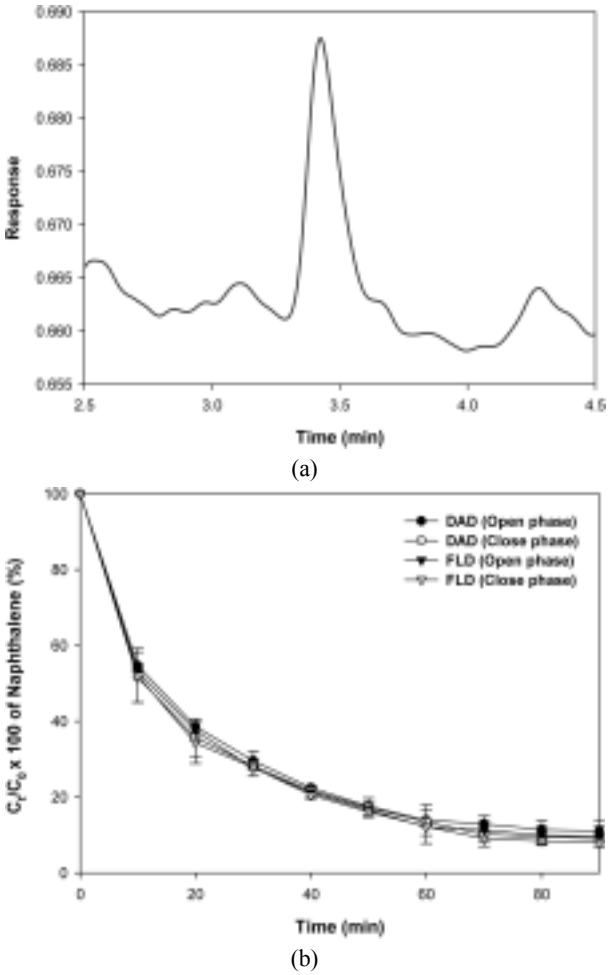


Fig. 3. Sonochemical degradation rates of naphthalene at 28 kHz, 0.208 W/mL (250 W/1200 mL), 20℃ and pH 6.8: (a) the response of re-dissolved naphthalene in M.Q. water (analyzed by LC/FLD) and (b) comparison of the sonodegradation efficiency at closed and open conditions of reactor (analyzed by LC/UV-DAD and FLD).

에서 확인된 휘발에 의한 나프탈렌 저감은 미미하여 초음파에 의한 나프탈렌 분해반응 실험결과에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 경향은 초음파 조사에 의해 제거된 나프탈렌은 초음파의 공동현상으로 발생된 기포 내부에서 고온·고압에 의해 열분해 되었거나, 공동현상에 의해 발생된 OH 라디칼에 의해 산화분해 된 것으로 예상된다. 추후 이러한 결과를 명확히 밝히기 위해 나프탈렌의 중간생성물 및 최종생성물의 정성·정량분석을 통해 분해메커니즘 및 분해경로를 조사하는 연구가 필요하다.

3.1.3. 온도변화에 따른 나프탈렌의 분해효율 비교

온도변화에 따른 나프탈렌의 분해효율 및 유사 일차반응 속도상수(k_1)를 산출하여 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. 2.5 ppm의 나프탈렌을 동일한 초음파 조건(28 kHz, 0.208 W/mL, pH 6.8)하에서 온도변화를 주어 반응시킨 결과 나프탈렌의 분해효율이 15℃, 20℃, 30℃, 40℃에서 각각 91.6%, 90.4%, 88.7%, 85.1%로 나타났으며, 유사 일차반응 속도상수(k_1)는 26.7×10^{-3} min^{-1}, 25.2×10^{-3} min^{-1}, 22.4×10^{-3} min^{-1}, 21.0×10^{-3} min^{-1}로 나타났다.

선행연구에서 본 실험결과와 같이 온도가 증가할수록 초음파의 분해효율이 감소하는 경향을 보여주었다.[15] 이러한 현상이 나타난 이유는 초음파의 반응온도가 기포의 생성과 붕괴에 영향을 미치기 때문이다.[18] 초음파의 반응온도가 증가할수록 증기압을 많이 내포한 기포가 형성된다. 이러한 증기압은 기포가 붕괴할 때 일어나는 고온·고압효과를 저해시키는 완충역할(cushioning effect)을 함으로써 열분해 효과를 떨어뜨린다. 그러나 온도증가에 따른 열분해 감소현상이 모든 물질의 초음파 반응에서 나타나진 않는다. 반응물질의 물리·화학적 특성과 초음파의 반응조건에 따라 물질의 온도별 제거효율은 달라질 수 있다.[18,19] 결론적으로 본 실험에서는 반응온도의 증가에 따라 기포 내 증기압의 완충역할로 열분해 효과가 낮아져 나프탈렌의 제거효율이 감소된 것으로 판단된다.[15]

15℃의 분해효율(91.6%)이 20℃의 분해효율(90.4%)에 비해 약간 좋은 효율을 보였지만 실온에 가까운 온도일수록 제어가 용이하기 때문에 주요실험(main test)에서는 초음파 조사시 반응조 온도를 20℃로 제어하였다.

Table 2. Pseudo first-order rate constant for the sonochemical degradation of naphthalene at different temperatures

Temperature	Naphthalene		Control condition
	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1	
15℃	26.7×10^{-3}	0.948	2.5 ppm nap. (initial conc.), 28 kHz (bath type), 0.208 W/mL, pH 6.8
20℃	25.2×10^{-3}	0.938	
30℃	22.4×10^{-3}	0.926	
40℃	21.0×10^{-3}	0.906	

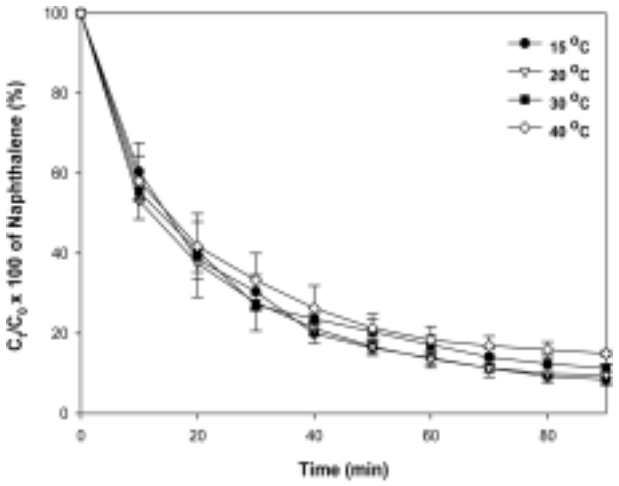


Fig. 4. Effect of temperature on the sonodegradation efficiency of naphthalene (initial concentration: 2.5 ppm, 28 kHz, 0.208 W/mL, pH 6.8).

3.1.4. pH 변화에 따른 나프탈렌의 분해효율 및 OH 라디칼 발생량 비교

pH 변화에 따른 나프탈렌의 분해효율 및 유사 일차반응 속도상수(k_1)와 H_2O_2의 농도 및 영차반응 속도상수(k_0)를 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. 2.5 ppm의 나프탈렌을 동일한 초음파 조건(28 kHz, 0.208 W/mL, 20℃)하에서 pH 변화를 주어 조사시킨 결과 나프탈렌의 분해효율은 pH 3, pH 6.8, pH 12에서 각각 95.6%, 90.4%, 84.0%로 나타났으며, 유사 일차반응 속도상수(k_1)는 28.8×10^{-3} min^{-1}, 25.7×10^{-3} min^{-1}, 21.0×10^{-3} min^{-1}로 계산되었다(Fig 5(a), Table 3). 또한 초음파 반응 90분 동안 최종적으로 발생한 H_2O_2의 농도를 측정한 결과 pH 3, pH 6.8, pH 12에서 각각 0.83 ppm, 0.87 ppm, 0.95 ppm으로 나타났고, 영차반응 속도상수(k_0)는 9.2×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$, 9.8×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$, 10.5×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$로 계산되었다(Fig 5(b), Table 3).

초음파 조사시 산성조건일수록 OH 라디칼 발생률이 증가하는 것으로 보고되었다.[21] 이것은 OH 라디칼의 전자 전위(one-electron potential)가 산성조건일 때 더 높기 때문이다.[22] 즉, 산성조건에서 많이 발생된 OH 라디칼은 산화분해를 촉진시키고 물질의 분해효율을 높이게 된다. 실제로 초음파 조사시 산성조건에서 4-nitrophenol,[21] 1-methylnaphthalene,[16] azo dyes[23]의 분해효율이 가장 좋았고, 알칼리성으로 갈수록 분해효율이 떨어지는 것으로 조사되었다. 본 연구결과에서도 차이는 약 5%로 크지 않았지만 산성에서 알칼리조건으로 갈수록 나프탈렌의 분해효율이 낮아지는 경향을 보였다. 분해효율에 큰 차이가 없는 이유는 앞서 언급하였듯 초음파의 의한 나프탈렌의 분해는 주로 열분해에 의해 발생하기 때문으로 추측된다. 그러나 H_2O_2의 농도가 pH가 높아질수록 미량 증가하는 경향을 보였다는 것은 OH 라디칼이 산화분해에 소모된 것을 의미한다(Fig 5(b), Table 3). 즉 OH 라디칼에 의한 산화분해도 열분해와 더불어 발생하는 것을 알 수 있다.

산성조건의 pH 조절을 위해 사용된 HCl의 Cl^-는 OH 라디칼의 scavenger로서 나프탈렌 분해효율에 영향을 줄 수 있다. 그러나 선행연구 및 본 연구결과에서 나프탈렌의 주된 분해기전은 열분해로 조사되었기 때문에 본 연구에서 사용된 HCl은 나프탈렌의 분해효율에 거의 영향을 미치지 않는다고 가정하였다.

Table 3. Pseudo first-order rate constant and zero order rate constant for the sonochemical degradation of naphthalene and H_2O_2 production at different pH

pH	Naphthalene		H_2O_2		Control condition
	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1	k_0 ($ppm^{-1}\cdot min^{-1}$)	R_2 for k_0	
pH 3	28.8×10^{-3}	0.972	9.20×10^{-3}	0.981	2.5 ppm nap. (initial conc.), 28 kHz (bath type), 0.208 W/mL, 20℃
pH 6.8	25.0×10^{-3}	0.938	9.80×10^{-3}	0.986	
pH 12	21.0×10^{-3}	0.928	10.5×10^{-3}	0.987	

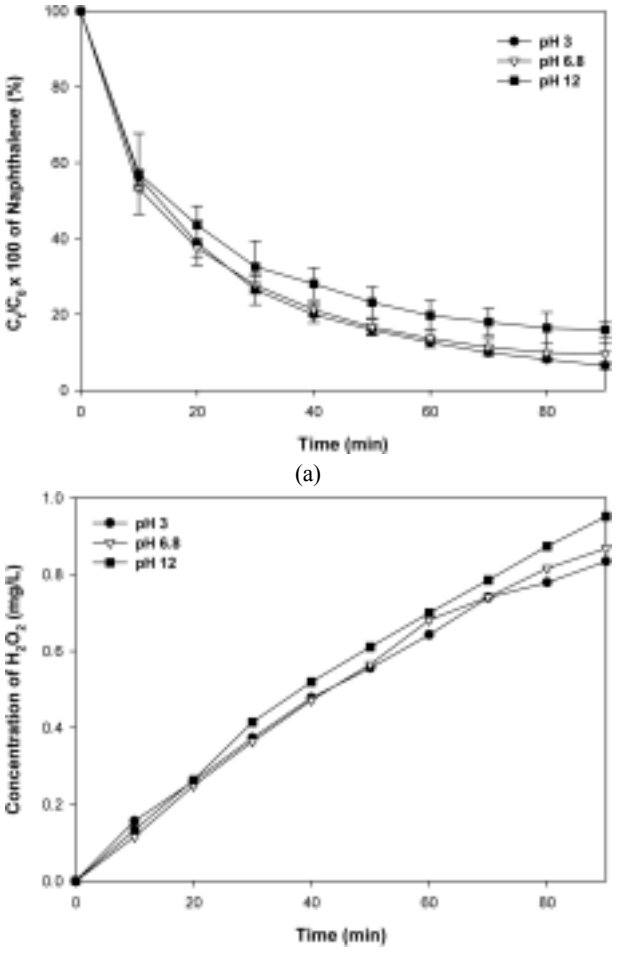


Fig. 5. Effect of pH on (a) the sonodegradation efficiency of naphthalene (initial concentration: 2.5 ppm, 28 kHz, 0.208 W/mL, 20℃) and (b) the concentration of produced H_2O_2.

pH 3의 분해효율(95.6%)이 pH 6.8의 분해효율(90.4%)에 비해 좋은 효율을 보였지만 그 차이가 크지 않고(5% 이내), 지하수의 pH를 고려하여 주요실험(main test)에서는 pH를 6.8에서 실험을 실시하였다.

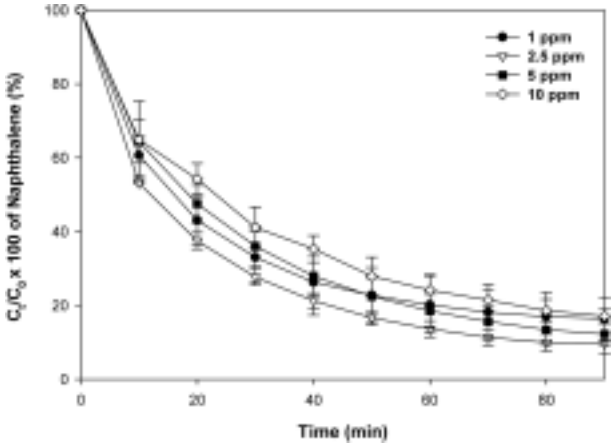
3.1.5. 나프탈렌의 초기농도 변화에 따른 분해효율 및 OH 라디칼 발생량 비교

동일한 초음파 조건(28 kHz, 0.208 W/mL, 20℃, pH 6.8)하에서 나프탈렌의 초기농도에 따른 분해효율변화 및 유사 일차반응 속도상수(k_1)를 Fig. 6과 Table 4에 나타내었다. 실험결과 1 ppm을 제외한 나머지 초기농도(2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm)에서 초기농도의 증가에 따라 나프탈렌 분해효율과 k_1은 감소하였다. 그러나 초기농도 1.0 ppm의 분해효율(16.4%)과 k_1(18.5×10^{-3} min^{-1})은 다른 초기농도에 비해 현저하게 낮았다.

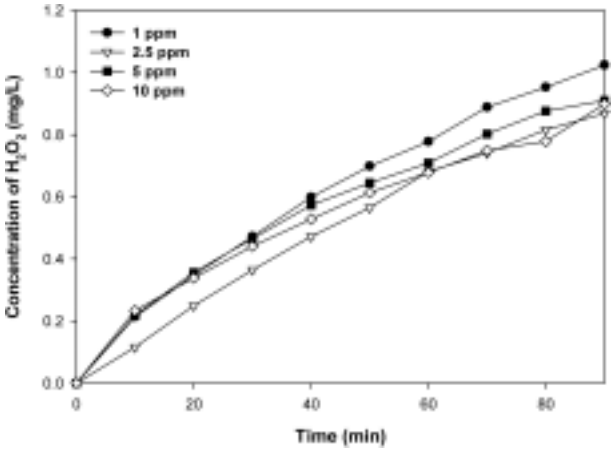
초기농도 1 ppm의 나프탈렌 분해추이를 보면 반응 40분 이후 약 0.2 ppm의 농도수준을 유지하였다. 또한 초기농도 2.5 ppm에서도 반응 80분 이후 같은 현상(약 0.2 ppm

Table 4. Pseudo first-order rate constant and zero order rate constant for the sonochemical degradation of naphthalene and H_2O_2 production at different initial concentrations of naphthalene

Initial concentration	Naphthalene		H_2O_2		Control condition
	k_1 (min^{-1})	R_2 for k_1	k_0 ($ppm^{-1}\cdot min^{-1}$)	R_2 for k_0	
1 ppm	18.5×10^{-3}	0.976	11.0×10^{-3}	0.977	28 kHz (bath type), 0.208 W/mL, 20℃, pH 6.8
2.5 ppm	27.3×10^{-3}	0.957	9.80×10^{-3}	0.986	
5 ppm	22.7×10^{-3}	0.969	9.60×10^{-3}	0.959	
10 ppm	19.0×10^{-3}	0.961	8.90×10^{-3}	0.959	



(a)



(b)

Fig. 6. Effect of initial concentration of naphthalene on (a) the sonodegradation efficiency of naphthalene (28 kHz, 0.208 W/mL, 20℃, pH 6.8) and (b) the concentration of produced H_2O_2.

유지)이 나타났다. 이것은 본 연구조건(28 kHz, 0.208 W/mL, 20℃, pH 6.8)으로 초음파 조사시 분해될 수 있는 나프탈렌의 최저농도가 0.2 ppm이라는 것을 의미한다. 이를 고려하여 초기농도 1.0 ppm의 k_1을 초음파 조사 시작부터 40분까지만 고려하여 산출한 결과 31.9×10^{-3} min^{-1}로 다른 초기농도에 비해 가장 빠른 반응속도를 보였다. 본 연구와 동일하게 선행연구에서도 나프탈렌의 초기농도 증가에 따라 k_1이 감소하는 결과를 보였다.[15)]

나프탈렌의 초기농도 변화에 따른 H_2O_2의 농도 및 영차반응 속도상수(k_0)를 Fig. 6(b)와 Table 4에 나타내었다. 그 결과 1.0 ppm, 2.5 ppm, 5.0 ppm, 10 ppm의 영차반응 속도상수(k_0)가 11.0×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$, 9.80×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$, 9.60×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$, 8.90×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$로 계산되었다. 이것은 초음파 조사시 초기 나프탈렌의 농도가 높을수록 OH 라디칼이 산화반응에 의해 많이 소모된 것으로 평가된다.

초기 나프탈렌 농도 2.5 ppm에서 가장 좋은 나프탈렌 분해효율과 분해속도를 보였기 때문에 주요실험(main test)에서는 초음파 조사시 초기 나프탈렌 농도를 2.5 ppm으로 실험하였다.

3.2. 주요(Main test)실험 결과

주요(main test)실험은 예비실험(Pre-test)에서 평가된 초음파 반응조건별 최적분해조건을 바탕(초기 나프탈렌 2.5 ppm, 20℃, pH 6.8, 0.075 W/mL)으로 효과적인 나프탈렌 분해효율과 대량처리를 위한 실용화 공정을 개발하기 위해 최초로 초음파 주파수 및 장치별 혼합실험(다주파 복합형 초음파 실험)을 실시하였다. 이와 동시에 OH 라디칼 발생량을 측정하여 나프탈렌의 OH 라디칼에 의한 산화분해 기여도를 평가하였다.

3.2.1. 단일 주파수 및 초음파 장치별 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼 발생량 비교

단일 주파수 및 초음파 장치별 변화에 따른 나프탈렌 분해효율과 H_2O_2 발생량을 Fig. 7과 Table 5에 나타내었다. 2.5 ppm의 나프탈렌을 동일조건(0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8)에서 90분간 초음파 조사시킨 결과 나프탈렌 분해효율과 k_1은 24 kHz(혼형)에서 87%와 $22.8.\times10^{-3}$ min^{-1}로 가장 높았으며, 132 kHz(배스형)에서 56%와 8.20×10^{-3} min^{-1}로 가장 낮게 나타났다(Fig. 7(a), Table 5). 동일조건에서 H_2O_2의 최종발생량과 k_0은 24 kHz(혼형)에서 가장 높았으며(0.7 ppm, 7.40×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$), 132 kHz(배스형)에서 가장 낮게 나타났다(0.4 ppm, 2.40×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$).

일반적으로 고주파의 초음파가 저주파에 비해 기포의 크기가 작고 생성 및 소멸 주기가 짧으며 생성되는 기포의 수가 많다. 따라서 기포의 붕괴로 인해 생성되는 OH 라디칼은 저주파에서보다 고주파에서 더 많이 생성된다.[19)] 즉 OH 라디칼에 의해 산화분해가 잘되는 물질은 저주파에 비해 고주파에서 분해효율이 좋은 것으로 보고되고 있다.[15,20)] 그러나 본 실험결과(Fig. 7(a), Table 5)에서는 28 kHz (82.7 %)가 132 kHz (56%)에 비해 나프탈렌의 분해효율이 약 1.46배 높게 나타났으며 k_1도 약 2.3배 높게 나타났다(132 kHz: 2.4×10^{-3} min^{-1}, 28 kHz: 5.0×10^{-3} min^{-1}). 이 결과는 OH 라디칼에 의한 산화반응보다 저주파에서 더욱 효과적으로 발생되는 고온·고압 조건에서의 열분해[19)]가 훨씬 크게

작용했기 때문으로 판단된다. 최근 선행연구에서도 나프탈렌과 같은 PAHs에 초음파 조사시 OH 라디칼에 의한 산화분해보다 열분해가 주로 일어난다고 보고되었다.[13)]

OH 라디칼이 나프탈렌 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 서로 다른 주파수의 초음파를 초순수와 나프탈렌을 용해한 용액(2.5 ppm)에 동일조건(0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8)하에 90분간 반응시켰다(Fig. 8). 그 결과 132 kHz와 28 kHz에서 발생된 H_2O_2의 농도가 증류수에서 발생한 H_2O_2보다 각각 0.1 ppm과 0.05 ppm 낮게 나타났다. 이러한 차이는 OH 라디칼이 나프탈렌의 산화반응에 소모된 것으로 추측된다. 즉 나프탈렌의 분해반응은 대부분 열분해에 의해 일어나지만 OH 라디칼에 의한 산화분해도 약하게 발생하는 것을 알 수 있었다.[13)]

초음파 조사시 발생된 H_2O_2를 시간대별로 측정한 결과 초음파 조사 후 10분까지는 132 kHz가 28 kHz보다 약 7.2배 높은 농도의 H_2O_2를 발생시켰으나(132 kHz: 0.36 ppm, 28 kHz: 0.05 ppm), 조사 10분 이후부터는 132 kHz 초음파의 경우 H_2O_2의 농도(0.4 ppm)가 거의 일정하게 유지된 반면 28 kHz는 약 0.04 ppm씩 지속적으로 증가하였다. 그리고 조사 후 90분에는 28 kHz에서 발생한 H_2O_2의 농도가 132 kHz보다 약 1.1배 높게 나타났다(132 kHz: 0.4 ppm, 28 kHz: 0.45 ppm). 이러한 경향은 저주파에 비해 고주파에서 OH 라디칼이 많이 생성된다는 기존 보고[19)]와 초음파 조사초기 결과는 일치하나 초음파 조사말기(90분)는 상반된 결과를 보여주었다. 저주파에서 발생된 기포는 생성주기가 길고 기포의 크기가 크며 기포 붕괴시 더 강한 에너지를 방출한다. 이러한 에너지가 비가역적 OH 라디칼을 발생시켜 농도를 축적해가는 것으로 보인다. 반면에 고주파의 초음파는 조사초기에 많은 양의 OH 라디칼을 발생시키나 곧 평형상태(발생되는 OH 라디칼과 다시 결합하여 물로 변환되는 OH 라디칼이 동일함)에 도달하여 농도가 일정하게 유지되는 것으로 보인다.

2.5 ppm의 나프탈렌을 동일한 초음파 조건(0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8)하에서 혼형 초음파(24 kHz)와 배스형(28 kHz) 초음파 장치에 조사시켰을 때 나프탈렌 분해효율과 k_1은 혼형 초음파(87%와 22.8×10^{-3} min^{-1})가 배스형 초음파(82.7%와 18.7×10^{-3} min^{-1})보다 약간 높게 나타났다(Fig 7(a), Table 5). 또한 90분 동안 최종적으로 발생한 H_2O_2의 농도와 k_0에서도 혼형(0.7 ppm, 7.4×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$)이 배스형(0.45 ppm, 5.0×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$)보다 약간 높은 경향을 보여주었다. 기존의 초음파 연구는 높은 출력과 파워를 발생하는 혼형 초음파 장치를 많이 이용하였다.[6,12,15)] 그러나 혼형 초음파는 반응시킬 수 있는 용량이 제한적이어서(10~300 mL) 대량처리가 요구되는 현장에 적용시키기 어려움이 있다. 반면, 배스형 초음파 장치는 진동자가 반응조 하단에 부착되어 반응용량을 증가시키기에 훨씬 유리하다. 본 실험결과 속도상수는 혼형이 약간 우수하였지만 나프탈렌의 제거효율은 거의 비슷하게 나타났다. 또한 초음파에 의해 발생된 H_2O_2의 농도와 속도상수가 혼형 초음파에서 약 1.5배 높게 나타났지만, 앞서 언급했듯이 나프탈렌은 OH 라디칼에 의한 산화분해에 영향을 거의 받지 않기 때문에[13)] 배스형 초음파를 이용한 나프탈렌 분해는 실용화를 위하여 더욱 적합할 것으로 판단된다.

3.2.2. 다주파수 복합형 초음파에 의한 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼 발생량 비교

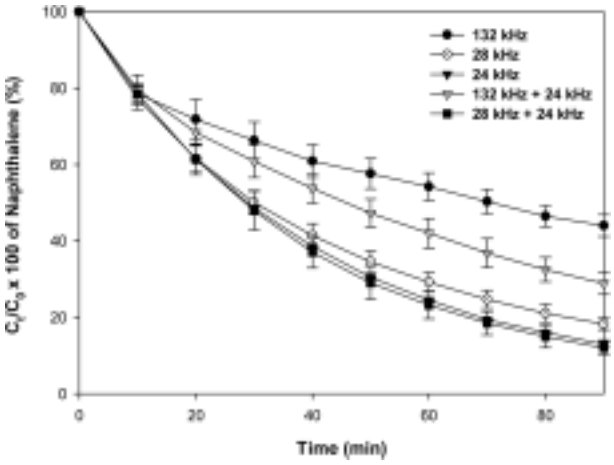
효과적인 나프탈렌 분해효율과 대량처리를 위한 실용화 공정을 개발하기 위해 최초로 초음파 주파수 및 장치를 혼합한 실험을 실시하였다. Fig. 7은 주파수 및 복합형 초음파 장치별 변화에 따른 나프탈렌 분해효율 및 H_2O_2 발생량을 나타낸 것이다.

2.5 ppm의 나프탈렌을 동일한 초음파 조건(0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8)하에서 132 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)과 28 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)에 복합하여 조사시켰을 때 나프탈렌 분해효율은 각각 72%, 88%로 관찰되었고, k_1은 13.2×10^{-3} min^{-1}, 23.6×10^{-3} min^{-1}로 나타났다(Fig. 7(a), Table 5). 또한 90분 동안 최종적으로 발생한 H_2O_2의 농도와 k_0을 측정한 결과 132 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)에서 0.66 ppm, 6.20×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$를 나타났고, 28 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)에서 2.37 ppm, 26.0×10^{-3} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$의 결과를 보였다.

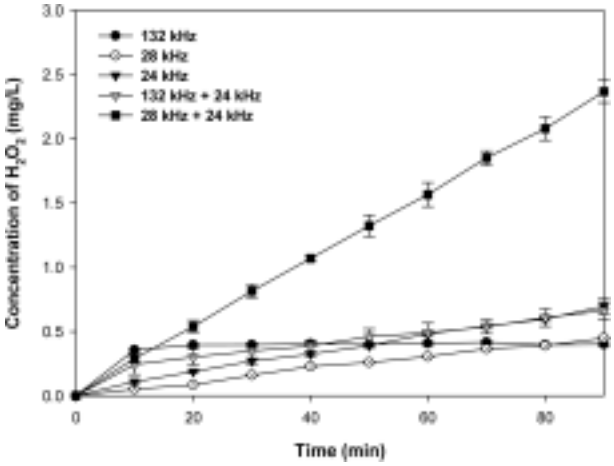
예상했던 결과와는 다르게 혼합실험에서 탁월한 나프탈렌의 분해효율이 나타나진 않았다. 특히 132 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)에 조사된 나프탈렌 분해효율은 72%로 24 kHz(혼형)에 단일 조사된 분해효율(87%)보다 오히려 떨어지게 나타났다. 이것은 동시에 조사된 초음파 파장의 충돌현상에 의해 초음파 조사시 일어나는 공동현상이 저하된 것으로 추측된다.

Table 5. Pseudo first-order rate constant and zero order rate constant for the sonochemical degradation of naphthalene and H_2O_2 production at different frequencies and types of ultrasound

Ultrasound type	Frequency	Naphthalene		H_2O_2		Control condition
		k_1 (min^{-1})	R_2 for k_1	k_0 ($ppm^{-1}\cdot min^{-1}$)	R_2 for k_0	
Bath	132 kHz (bath type)	8.20×10^{-3}	0.956	2.40×10^{-3}	0.337	2.5 ppm nap. (initial conc.), 0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8
	28 kHz (bath type)	18.7×10^{-3}	0.993	5.00×10^{-3}	0.994	
Horn	24 kHz (horn type)	22.8×10^{-3}	0.999	7.40×10^{-3}	0.995	
Mixed bath & horn	132 kHz (bath) + 24 kHz (horn)	13.2×10^{-3}	0.993	6.20×10^{-3}	0.927	
	28 kHz (bath) + 24 kHz (horn)	23.6×10^{-3}	0.999	26.0×10^{-3}	0.999	



(a)



(b)

Fig. 7. Effect of frequency and type of ultrasound (28 kHz bath type, 132 kHz bath type, and 24 kHz horn type) on (a) the sonodegradation efficiency of naphthalene (initial concentration: 2.5 ppm, 0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8) and (b) the concentration of produced H_2O_2.

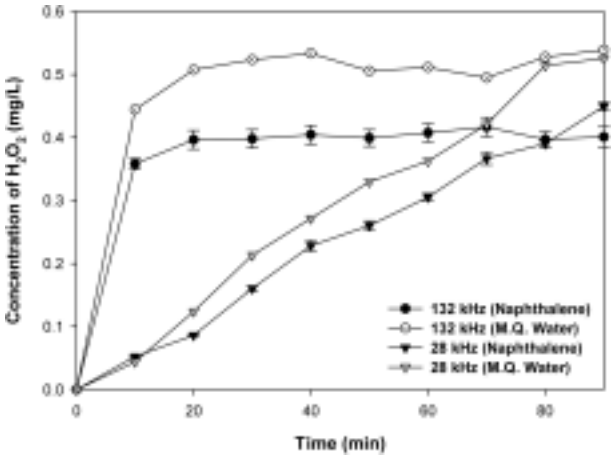


Fig. 8. Comparison of produced H_2O_2 concentration on the sonochemical degradation for naphthalene solution (2.5 ppm) and M.Q. water using 28 kHz and 132 kHz ultrasound at 0.075 W/mL, 20℃, pH 6.8.

그러나 28 kHz(배스형)+24 kHz(혼형) 공정의 나프탈렌 분해효율이 88%로 단일주파수에서 가장 좋은 분해효율을 보인 24 kHz(혼형)와 거의 비슷하게 나타났다. 더욱이 동일조건에서 측정된 H_2O_2의 농도와 속도상수는 28 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)이 24 kHz(혼형)에 비해 약 3.5배 높게 나타났다(28+24 kHz: 2.37 ppm, 24 kHz: 0.7 ppm). 이와 같은 결과는 나프탈렌이 OH 라디칼에 의한 산화분해가 아닌 열분해에 의해 제거된다는 사실을 뒷받침한다. 또한 28 kHz(배스형)+24 kHz(혼형)의 초음파 복합공정은 OH 라디칼에 의해 산화가 잘 일어나는 물질의 분해에 매우 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 나프탈렌의 초음파 반응조건(온도, pH, 초기농도)에 따른 분해효율 변화를 비교/분석하였으며, 초음파의 주파수 및 초음파 장치별 분해효율을 비교하여 최적의 나프탈렌 분해공정을 확인하였다. 이와 동시에 초음파 조사시 발생되는 OH 라디칼의 산화분해 반응 기여도를 측정하기 위하여 H_2O_2의 생성량과 감소량을 측정하여 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LC/FLD 분석방법은 전처리 과정이 없고 분석방법이 간단하며, LC/UV-DAD에 비해 9.4배 높은 감도로 낮은 MDL (0.01 mg/L)를 보여주어 물속에 존재하는 나프탈렌의 미량분석에 적합하다는 것을 확인하였다.

2) 휘발된 가스가 용해된 시료의 나프탈렌 peak 높이는 약 0.025로 매우 낮게 검출되었고, 반응조의 덮개가 열린 상태로 초음파 조사된 나프탈렌 분해효율은 덮개가 닫힌 상태에서 측정된 값보다 약 1% 정도의 차이를 보여주었다. 따라서 휘발에 의한 나프탈렌 저감은 초음파에 의한 나프탈렌 분해반응 실험결과에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

3) 초음파 반응온도가 증가할수록 나프탈렌 분해효율은 감소하는 경향을 보였다(15℃: 95% → 40℃: 85%). 이것은 온도가 증가할수록 증기압을 많이 내포한 기포가 형성되고 이 기포의 붕괴시 고온·고압효과를 저해시키는 완충역할(cushioning effect)이 일어나 열분해 효과를 저해시킨 것으로 판단된다.

4) pH가 산성일수록 나프탈렌 분해효율이 증가하였고(pH 12: 84% → pH 3: 95.6%), H_2O_2 농도는 감소하였다(pH 12: 0.95 ppm → pH 3: 0.83 ppm). 이것은 산성조건일 때 OH 라디칼의 전자 전위(ono-electron potential)가 높아 OH 라디칼을 많이 발생시키고 산화분해를 촉진시킨 것으로 판단된다. pH별 나프탈렌 분해효율이 약 5%로 큰 차이를 보이지 않은 것은 나프탈렌의 분해는 주로 열분에 의해 발생하기 때문으로 추측된다.

5) 나프탈렌의 초기농도 증가에 따라 분해속도는 느리게 일어났고(2.5 ppm: 27.3×10^{-3} min^{-1}, → 10 ppm : 19.0×10^{-3}

min^{-1}), H_2O_2 발생속도도 느리게 나타났다(2.5 ppm: 9.80×10^{-3} ppm^{-1}. min^{-1}, → 10 ppm : 8.90×10^{-3} ppm^{-1}. min^{-1}). 이것은 초음파 조사시 초기 나프탈렌의 농도가 높을수록 OH 라디칼이 산화반응에 의해 많이 소모된 것을 의미한다.

6) 28 kHz의 분해효율과 속도상수(k_1)가 132 kHz보다 각각 1.46배와 2.3배 높게 나타났다(132 kHz: 56%, 2.4×10^{-3} min^{-1}, 28 kHz: 82.7%, 5.0×10^{-3} min^{-1}). 초음파 조사 10분 후의 H_2O_2 농도는 132 kHz가 28 kHz에서보다 약 7.2배 높았지만(132 kHz: 0.36 ppm, 28 kHz: 0.05 ppm) 조사 90분 후에는 28 kHz가 132 kHz보다 1.1배 높았다(28 kHz: 0.45 ppm, 132 kHz: 0.4 ppm). 132 kHz와 28 kHz에서 발생된 H_2O_2 농도는 초순수만 초음파 조사한 결과보다 각각 0.1 ppm, 0.05 ppm씩 낮게 나타났다. 혼형(24 kHz)과 배스형(28 kHz) 초음파의 나프탈렌 분해효율은 각각 87%와 82.7%로 큰 차이를 보이지 않았다.

7) 복합형 초음파(28 kHz 배스형 + 24 kHz 혼형) 공정은 24 kHz(혼형)와 거의 비슷한 나프탈렌 분해효율(88%)을 보였지만 동일조건에서 측정된 H_2O_2의 농도와 속도상수는 24 kHz (혼형)에 비해 약 3.5배 높게 나타났다(28 kHz + 24 kHz: 2.37 ppm, 24 kHz: 0.7 ppm). 이와 같은 다주파 복합형 초음파 공정은 OH 라디칼에 의해 산화가 잘 일어나는 물질의 분해에 매우 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 환경부 환경기술개발사업(GAIA Project, 과제번호 02-141-081-021)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. ATSDR, “Toxicological profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene,” U.S. Department of Health And Human Services Public Health Service (2005).
2. EC-JRC, “European Chemicals Bureau. European Union Risk Assessment Report, naphthalene,” European Commission Joint Research Centre, EUR 20763 EN, 1st priority List, vol. 33(2003).
3. Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Naphthalene(2008).
4. National Tap Water Quality Database, http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/contaminant.php?contamcode=2248 (2008).
5. Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., and Herrmann, J. M., “Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **193**, 193～203(2008).
6. Maillacheruvu, K. and Safaai S., “Naphthalene removal from aqueous systems by sagittarius sp.,” *J. Environ. Sci. Health*, **37**(5), 845～861(2002).
7. Roder, M., Wojnarovits, L., and Foldiak, G., “Pulse Radiolysis of aqueous solutions of aromatic hydrocarbons in the presence of oxygen,” *Radiat. Phys. Chem.*, **36**(2), 175～176(1990).
8. Coopera, W. J., Nickelsena, M. G., Greenb, R. V., and Mezykc, S. P., “The removal of naphthalene from aqueous solutions using high-energy electron beam irradiation,” *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 571～577(2002).
9. Goela, R. K., Floraa, J. R. V., and Ferryb, J. “Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration,” *Water Res.*, **37**, 891～901(2003).
10. Pramauro, E., Prevot, A. B., Vincenti, M., and Gamberini, R., “Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO_2 dispersions: effect of nonionic surfactants,” *Chemosphere*, **36**(7), 1523～1542(1998).
11. Hykrdová, L., Jirkovský, J., Mailhot, G., and Bolte, M., “Fe(III) photoinduced and Q-TiO_2 photocatalysed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **151**, 181～193(2002).
12. Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R., and Tarr, M. A., “Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved spesies,” *Ultrason. Sonochem.*, **8**, 353～357(2001).
13. David, B., “Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part Ⅰ: Monocomponent PAH solution,” *Ultrason. Sonochem.*, **16**, 260～265(2009).
14. Gianotti, V., Gosetti, F., Polati, S., and Gennaro M. C., “HPLC-MSn and GC-MS methods to study sunlight and UV-lamp degradations of 1-amino-5-naphthalene sulfonate,” *Chemosphere*, **67**, 1993～1999(2007).
15. Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D., “Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation,” *J. Hazard. Mater.*, **108**, 95～102(2004).
16. Park, J. K., Hong, S. W., and Chang, W. S., “Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation,” *Environ. Technol.*, **21**, 1317～1323(2000).
17. Adewuyi, Y. G., “Sonochemistry: Environmental science and engineering applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681～4715(2001).
18. Nomura, H., Koda, S., Yasuda, K., and Kojima, Y., “Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reaction of porphyrin,” *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S153～S156(1996).
19. Thompson, L. H., and Doraiswamy, L. K., “Sonochemistry: science and engineering,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1215～1249(1999).

20. Petrier, C. and Francony, A., "Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation," *Ultrason. Sonochem.*, **4**, 395～300(1997).
21. Jiang, Y., Petrier, C., and Waite, T. D., "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution," *Ultrason. Sonochem*., **9**, 163～168 (2002).
22. Klaning, U. K., Sehested, K., and Holcman, J., "Standard Gibbs energy of formation of the hydroxyl radicals in aqueous solution. Rate constant for the reaction ClO_2+ O_3 ↔ O_3+ClO_2," *J. Phys. Chem.*, **89**, 760(1985).
23. Ince, N. H., Tezcanli-Guyer, G., "Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes," *Ultrason. Sonochem*., **42**, 591～596(2004).