大韓環境工學會誌 論文 - Original Paper 706~713, 2010

주파수 변화 및 보조제 첨가에 따른 나프탈렌 및 페놀의 초음파 분해효율 비교

Comparison of the Sonodegradation of Naphthalene and Phenol by the Change of Frequencies and Addition of Oxidants or Catalysts

박종성 · 허남국†
Jong-Sung Park · Nam Guk Her†

육군3사관학교 화학환경과학과
Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy

(2010년 4월 28일 접수, 2010년 7월 20일 채택)

Abstract : The research seeks to find the optimal conditions for sonodegradation of naphthalene and phenol as exemplary organic pollutants to be subjected to ultrasound in varying frequencies (28 kHz, 580 kHz, and 1,000 kHz) and in the presence of different kinds of additive (TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, and Cu). In cases of both naphthalene and phenol, 580 kHz of ultrasound has proven to be the most effective among others at sonodegradation. Based on the observation that OH radicals are also produced in maximum under exposure of 580 kHz of ultrasound, we concluded that this frequency of ultrasound creates hospitable condition for the combined process of degradation by pyrolysis and oxidization. $FeSO_4$'s degradation rate and k1 value have increased by approximately 1.8 times compared with the results of the solutions without any additives. This seems to be the result of ultrasound reaction which, accompanied by Fenton's reaction, increased the oxidative degradation and the production of OH radicals. However, application of ultrasound and Fenton's reaction is limited to the batch type conditions, as its use in continuous system can cause loss of iron or decay of the cistern, thereby creating additional pollutants. When the additive is replaced with TiO_2, on the contrary, the rate of sonodegradation has increased up to 20% compared to when there was no additive. We therefore conclude that TiO_2 could prove to be an effective additive for ultrasound degradation in continuous treatment system.
Key Words : *Naphthalene, Phenol, Ultrasound, Frequency, Oxidants and Catalysts*

요약 : 최근 초음파를 이용한 유기오염물질의 분해 연구가 진행 중이며, 보다 향상된 초음파 조건을 찾는 연구가 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 초음파에 의한 분해 대상물질로 나프탈렌 및 페놀을 선정하여 다양한 주파수(28 kHz, 580 kHz, 1,000 kHz) 및 보조제(TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, Cu) 첨가 효과를 비교 · 분석하여 초음파 처리 시스템의 최적 분해효율 조건을 확인하였다. 주파수 변화에 따른 초음파 분해효율은 나프탈렌과 페놀 모두에서 580 kHz가 가장 우수한 효율을 보였으며, OH 라디칼 역시 동일 주파수에서 가장 많이 발생한 점을 미루어 볼 때, 580 kHz 근처의 초음파 영역에서 최적의 열분해 및 산화분해를 일으킬 수 있는 공동현상 조건이 형성된다는 것을 확인하였다. 100 mg/L의 다양한 보조제를 첨가하여 초음파 분해효율을 비교한 결과 $FeSO_4$의 분해효율 및 k_1값이 무첨가 초음파 반응에 비해 약 1.8배씩 우수하게 조사되었으며, 이것은 초음파와 펜톤 반응이 연계되어 OH 라디칼 생성을 촉진시켜 대상물질의 산화분해를 향상시킨 것으로 판단된다. 그러나 초음파와 펜톤 연계시스템은 배치식 조건에서만 제한적으로 적용 가능할 것이며, 연속식 초음파 시스템에서는 철의 손실, 반응조의 부식 및 새로운 오염물질을 발생시키는 문제를 야기할 수 있다. 이에 반해 TiO_2를 첨가한 초음파 분해속도가 무첨가 반응보다 약 20% 이상 향상된 점을 감안할 때, 초음파와 연계된 연속식 처리 공정에서는 TiO_2가 효과적인 보조제로 사용될 수 있을 것이다.
주제어 : 나프탈렌, 페놀, 초음파, 주파수, 보조제

1. 서 론

나프탈렌은 주로 방충제(mothball)로 사용되어 대기오염을 일으키지만 살충제와 폭죽제의 효과증진에 이용되어 토양오염을 유발하거나 폐기장과 매립지에서 물과 함께 토양 내부로 유입되어 지하수 오염을 일으킬 수 있다.[1~3] 또한 나프탈렌은 호흡기 독성물질로 알려져 있지만 오염된 음용수를 섭취할 경우 조혈기계 장애를 유발할 수 있고, 수생태계에도 심각한 영향을 줄 수 있다.[1] 이에 따라 미국 EPA (Environmental Protection Agency)와 IARC에서는 나프탈렌을 발암가능성 물질(possibly carcinogen to humans, Group C)로 분류하여 관리하고 있다.[4,5]

페놀은 미국 EPA에서 지정한 주요 오염물질(Priority pollutant)로서, 염료 · 제지 · 목재 · 플라스틱 · 정유 등 다양한 산업시설의 원료로 사용되고 있다.[6] 특히, 적은 농도의 페놀에 노출된다하여도 신경자극 · 마비 증상과 같은 중추 신경계 장애 혹은 복통 · 구토와 같은 소화기계 장애를 일으킬 수 있으며, 수생태계에도 심각한 영향을 줄 수 있다.[7] 또한 물 환경 중에 배출된 페놀은 일반적인 하 · 폐수 처리 시설에 의해 제거하기 힘든 실정이며, 이에 따라 페놀 처리를 위한 다양한 연구가 진행 중이다.[8~11]

최근 고급산화법(AOP: Advanced oxidation processes) 중 하나인 초음파 처리 기술이 유기오염물질 분해 기술로 주목받고 있으며, 초음파를 이용한 나프탈렌[12~14] 및 페놀[15~18]

† Corresponding author E-mail: namguk@hanmail.net Tel: 054-330-4763 Fax: 054-335-5790

의 분해에 관한 연구가 진행되고 있다. 초음파 분해는 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.[19] 첫째, 물로부터 산화력이 좋은 OH 라디칼을 생성하여 반응물질의 산화분해를 유도한다. 둘째, 반응물질이 기포 내에 직접 유입되어 고온·고압에 의한 열분해(pyrolysis)를 일으킨다. 이러한 기전은 오염물질이 기포 내부에 깊숙이 침투할수록 용이하게 일어나며, 따라서 휘발성을 가진 오염물질이 열분해 및 산화분해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.[20,32]

초음파 기술은 오염물질을 저감시키는데 매우 효율적이며 대부분 2차 오염물질을 생성하지 않는 장점이 있으나, 다른 AOP 공정에 비해 많은 에너지가 소모되기 때문에 상대적으로 비용 측면에서 경쟁력이 약한 기술로 알려져 있다.[21] 이에 따라 초음파 효율을 보다 향상시키기 위해 UV/H_2O_2나 O_3과 같은 기존 AOP 기술들과의 연계하거나[22,23] TiO_2나 Fe와 같은 보조제(산화제 및 촉매)를 첨가하거나[22,24~26] 혹은 초음파 주파수와 같은 물리적 인자의 최적 조건을 찾는 등의 연구가 주목을 받고 있다.[14,22,27,28] 초음파 분해시 대상물질에 따라 최적 주파수가 존재하는 것으로 알려져 있으며, 따라서 다양한 주파수 조건에 따른 초음파 분해 연구가 많이 필요한 실정이다. 더욱이 각각의 보조제 첨가에 따른 초음파 분해효율의 변화에 대한 연구는 있으나 어떠한 보조제가 가장 초음파 시스템에 효율적인 영향을 미치는지에 대한 연구는 부족한 실정이다.

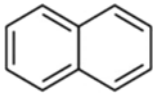
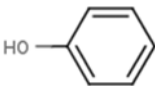
따라서 본 연구에서는 초음파에 의한 분해 대상물질로 나프탈렌 및 페놀을 선정하여 초음파 처리 시스템의 최적 분해효율 조건을 찾고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. 첫째, 초음파 주파수에 따른 OH 라디칼 발생량 및 대상물질의 분해효율 변화를 비교·분석하여 최적의 주파수를 확인하였다. 둘째, 보조제 투입 농도 및 종류에 따른 분해효율을 비교하여 최적의 보조제 및 분해기전을 파악하였다. 마지막으로 초음파 분해효율에 영향을 미치는 대상물질의 물리적 특성 인자들을 비교·분석하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 나프탈렌 및 페놀의 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. 페놀은 페닐기에 하이드록시기가 결합한 방향족 화합물로서 비휘발성(non-volatile) 성질을 가지며, 수용성이 강한 친수성 유기물질(Hydrophilic organic compound)이다. Table 1은 나프탈렌 및 페놀의 물리·화학적 특성을 정리한 것이다.

Table 1. Physical and chemical properties of naphthalene and phenol[29]

Name	Naphthalene	Phenol
Molecular Formula	$C_{10}H_8$	C_6H_6O
Molecular Weight	128.19	94.11
Structure Descriptors		
log K_{ow}[a]	3.29	1.46
Water Solubility (mg/L at 25℃)	31.7	82,800
Henry's Constant (atm-m^3/mole at 25℃)	4.60E-04	3.33E-07
Vapor Pressure (mmHg at 25℃)	0.087	0.35

[a] K_{ow}: Octanol-Water partition coefficient

2.2. 실험재료 및 장치

제거 대상물질로 선정된 나프탈렌 및 페놀과 보조제로 사용된 TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, Cu은 모두 Sigma-Aldrich사(U.S.A.)의 순도 99% 이상 제품을 사용하였다. OH 라디칼 측정을 위하여 Sigma-Aldrich사의 NaOH (98% purity), KI (99.5% purity), $(NH_4)_6Mo_7O_24H_2O$ (99% purity), $C_8H_5KO_4$ (99% purity)를 H_2O_2 측정을 위한 발색제로 사용하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 초음파 시스템을 나타낸 그림이다. 본 시스템은 초음파 발진부 SEE-SONIC (Ul-tech, Korea), 스테인리스 재질의 배스형(bath type) 반응조(가로 15 cm, 세로 10 cm, 높이 20 cm) 및 초음파 조사시 발생되는 열을 제어하기 위한 반응조 외벽 물 순환시스템(HAAKE, German)로 구성되었다. 초음파 발진부는 반응조 하단에 장착된 진

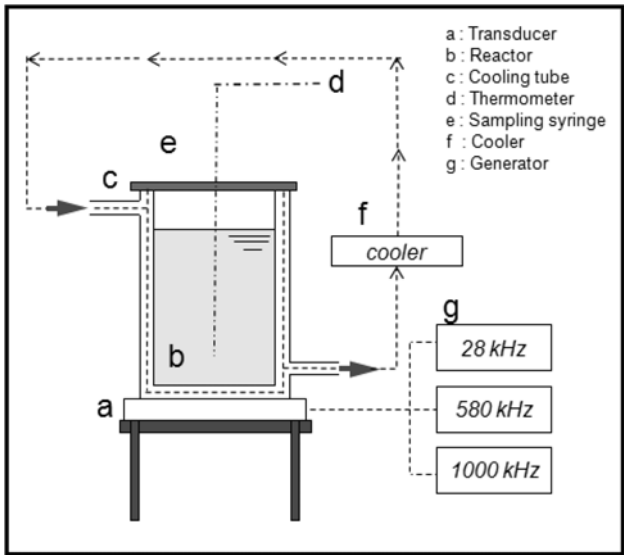


Fig. 1. Schematic diagrams of ultrasound system; bath-type ultrasound equipment and sonolytic reactor.

동자에 에너지를 전달하여 초음파를 발생시키는 형태로서, 28 kHz(최대출력: 300 W)와 580 kHz(최대출력: 400 W), 1,000 kHz(최대출력: 400 W)를 사용하였다. 반응조와 진동부는 Frame이 쉽게 분리 및 조립하기 위하여 각 단면의 모서리 부분에 적당한 길이의 볼트를 용접하여 진동판 부착 시 너트를 조임으로써 간편하게 탈부착이 될 수 있도록 제작하였다. 또한 반응조 내에 수용액을 채웠을 경우 수용액의 리킹(leaking)현상을 방지하기 위하여 반응조 주변에 실리콘 처리를 실시하였고, 반응조와 진동부 및 상부 덮개 사이에 각각 3 mm 두께의 실리콘 가스켓을 두었다. 상부 덮개에는 시료채취를 위한 긴 주사기와 수용액 온도를 측정할 수 있는 온도계를 부착하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 주파수 변화에 따른 초음파 분해효율 비교

고효율의 초음파 주파수를 선정하기 위하여 28 kHz, 580 kHz, 그리고 1,000 kHz의 초음파 시스템을 이용하여 두 가지 테스트를 실시하였다. 첫째, 각 주파수의 초음파 시스템을 초순수(M.Q. water)에 조사하여 매 10분마다(총 60분) H_2O_2 발생량을 비교 · 분석하였다. 이 때, 초음파 조사밀도는 0.2 W/mL (power: 200 W, volume: 1,000 mL), 온도는 20℃±1, pH는 6.8로 동일하게 실시하였다. 둘째, 각 초음파 시스템을 대상물질(나프탈렌 및 페놀)에 조사하여 매 10분마다(총 60분) 분해효율을 비교 · 분석하였다. 이 때, 대상물질의 초기농도는 2.5 mg/L이었고, 초음파 조사밀도, 온도, 그리고 pH의 조건은 첫 번째 실험과 동일하게 실시하였다.

2.3.2. 보조제 첨가에 따른 초음파 분해효율 비교

보조제의 최적 투입 농도를 결정하기 위하여 0, 10, 100, 1,000 mg/L의 H_2O_2와 $FeSO_4$를 초음파 시스템에 각각 첨가한 후 대상물질의 분해효율을 매 10분마다(총 60분) 비교 · 분석하였다. 또한 100 mg/L의 TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, Cu를 동일한 초음파 조건하에 첨가하여 보조제 첨가에 따른 대상물질의 분해효율을 비교 · 분석하였다. 이 때, 대상물질의 초기농도는 2.5 mg/L이었고, 초음파 주파수는 580 kHz, 초음파 조사밀도는 0.2 W/mL (power: 200 W, volume: 1,000 mL), 온도는 20℃±1, pH는 6.8로 동일하게 실시하였다.

결과의 신뢰도를 높이기 위하여 실시된 모든 초음파 반응실험은 동일조건에서 반복 실험하여 결과를 산출하였다.

2.4. 분석방법

HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Agilent 1200 series) 시스템에 의하여 나프탈렌과 페놀의 분석을 실시하였다. 나프탈렌의 분석을 위해 FLD (Fluorescence detector) 검출기가 사용되었고, 검출기의 조건은 Ex = 270 nm, Em = 330 nm이었다. 사용된 칼럼은 C-18 역상칼럼(15 cm × 4.6 mm i.d., 5 μm, Agilent)이며, 분석조건은 주입량 10 μL, flow rate 1 mL/min, 칼럼온도 46℃이었다. 페놀은 DAD (Diode Array Detector) 검출기를 이용하여 280 nm에서 측정하였다. 사용된 칼럼은 ODS column (250 mm × 4.6 mm, i.d., 5 μm, phenomenex)이며, 분석조건은 주입량 20 μL, flow rate 1 mL/min, 칼럼온도 40℃이었다. 두 물질의 HPLC 이동상(mobile phase)은 acetonitrile (HPLC grade, J.T. Baker)과 M.Q. water를 70 : 30 (%/%)으로 혼합하여 일정용매 조성법(isocratic mode)에서 측정하였다. 또한 두 물질의 6가지 농도(0.05, 0.1, 0.5, 1, 2.5 and 5 mg/L)의 표준용액을 측정하여 검량선(standard curve)을 산출하였다.

OH 라디칼 농도 측정은 초음파 조사시 OH 라디칼 생성량이 H_2O_2의 생성량과 같은 경향을 보인다는 가정 하에 Nomura[30]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 및 페놀의 분해는 대부분 유사일차반응에 부합하기 때문에[13,15] 초음파 조건에 따른 나프탈렌 분해속도를 비교하기 위해 유사일차반응 속도상수를 식 (1)에 의해 산출하였고, OH 라디칼의 생성 · 감소 속도를 비교하기 위해 영차반응 속도상수를 산출하였다.

$$\ln \frac{(Naphthalene\ \text{or}\ phenol)_t}{(Naphthalene\ \text{or}\ phenol)_0} = -kt \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 주파수 변화에 따른 나프탈렌 및 페놀 분해

3.1.1. 주파수별 OH 라디칼 발생량

일반적으로 수용액에 초음파 조사시 발생되는 H_2O_2는 OH 라디칼 발생의 간접적 정량지표로 사용되고 있으며, 다음 식 (2)~(4) 과정을 통해 생성된다. 식 (2)와 같이 물 분자는 초음파에 의해 열분해 되어 OH 라디칼과 H 라디칼을 발생시킨다. 이렇게 발생된 OH 라디칼은 식 (3)과 같이 오염물질과 결합하여 산화분해를 일으키거나 혹은 식 (4)와 같이 H_2O_2로 결합하게 된다. 그러나 공동현상 내부에서는 강력한 고온 · 고압의 불안정한 조건으로 인해 식 (4)와 같은 과정이 일어나기 어렵고, OH 라디칼보다 낮은 온도의 가스상과 일반 수용액 사이의 경계면으로 도달하였을 때 비로소 두 개의 OH 라디칼이 결합하여 H_2O_2를 발생하게 된다.

$$H_2O \rightarrow H\cdot + OH\cdot \quad (2)$$

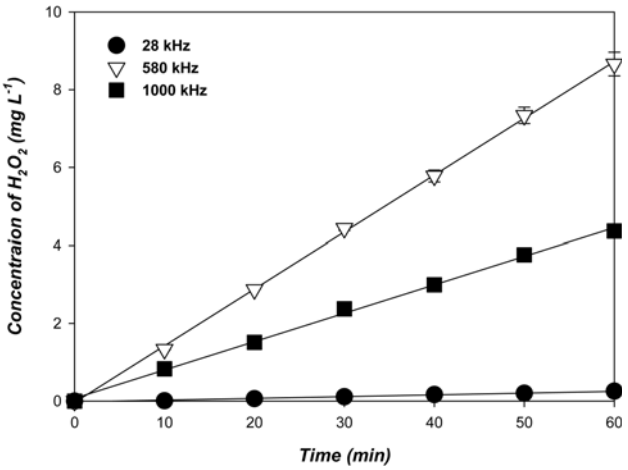


Fig. 2. Effect of ultrasound frequency (28 kHz, 580 kHz and 1,000 kHz) on the H_2O_2 production via the sonochemical reaction with M.Q. water at 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8.

Table 2. Zero order rate constant for H_2O_2 production of M.Q. as change of the different frequency at 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8

Frequency	H_2O_2 Production rate (M.Q. water)	
	k_0 (ppm^{-1} · min^{-1})	R^2 for k_0
28 kHz	0.45×10^{-2}	0.98
580 kHz	14.6×10^{-2}	0.999
1000 kHz	7.2×10^{-2}	0.998

$$\text{Contaminants} + OH\cdot \rightarrow \text{Degradation} \quad (3)$$

$$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2 \quad (4)$$

Fig. 2와 Table 2는 주파수 변화에 따른 M.Q water의 H_2O_2 발생량과 영차 반응 속도상수(k_0)를 조사한 것이다. 초음파 반응 60분 동안 조사된 모든 주파수(28 kHz, 580 kHz, 1,000 kHz)에서 H_2O_2는 일정한 직선의 증가 추세($R^2 = 0.99$ 이상)를 나타내었다. 그러나 세 주파수 반응 중 580 kHz의 H_2O_2 발생량과 k_0값이 약 8.6 mg/L(반응 60분)과 14.6×10^{-2} $ppm^{-1}\cdot min^{-1}$로 가장 높은 수치를 나타내었으며, 이는 1,000 kHz보다 약 2배, 28 kHz보다 무려 34배나 빠른 발생속도(k_0)였다. 이러한 결과는 580 kHz의 초음파 반응에서 가장 왕성한 OH 라디칼이 발생할 수 있음을 의미하며, 따라서 본 주파수 영역 근처에서 산화분해가 활발히 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

3.1.2. 주파수별 나프탈렌 및 페놀의 분해효율

Fig. 3과 Table 3은 주파수 변화에 따른 나프탈렌 및 페놀의 분해효율과 유사 일차반응 속도상수(k_1)의 결과를 나타낸 것이다. 초음파 반응 60분 동안 초기농도 2.5 mg/L의 나프탈렌은 580 kHz와 1,000 kHz에서 95% 이상 제거되었으나 28 kHz는 75%로 중·고주파 반응에 비해 저조한 제거율을 보여주었다(Fig. 3(a)). 마찬가지로 페놀의 경우에도

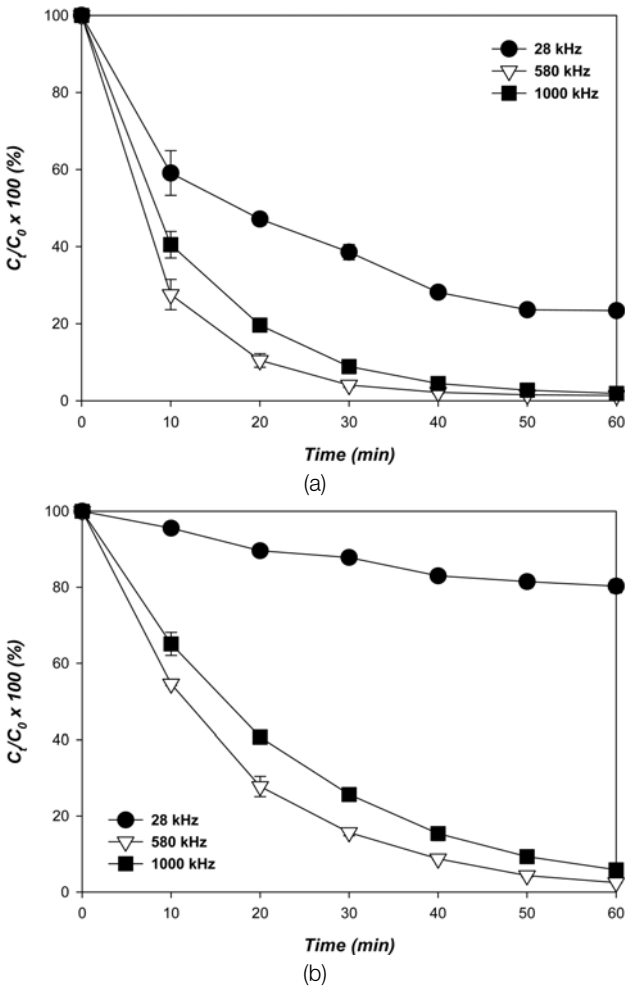


Fig. 3. Effect of ultrasound frequency (28 kHz, 580 kHz and 1,000 kHz) on the sonodegradation efficiency of (a) 2.5 mg/L naphthalene and (b) phenol at 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8.

Table 3. Pseudo first-order rate constant for the sonochemical degradation of naphthalene and phenol as change of the different frequency at 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8

Frequency	Naphthalene		Phenol	
	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1
28 kHz	2.7×10^{-2}	0.969	0.3×10^{-2}	0.962
580 kHz	9.5×10^{-2}	0.985	6.1×10^{-2}	0.999
1000 kHz	6.7×10^{-2}	0.983	4.7×10^{-2}	0.999

580 kHz 및 1,000 kHz에서는 반응 60분 이내에 95% 이상의 제거율을 나타내었으나, 28 kHz는 20%의 저조한 제거율을 보여주었다. 또한 나프탈렌의 k1값은 580 kHz가 9.5×10^{-2} min^{-1}로 1,000 kHz와 28 kHz보다 각각 1.4배와 3.5배씩 빠르게 나타났으며, 페놀의 경우도 580 kHz의 k_1값이 6.1×10^{-2}로 다른 주파수보다 각각 1.3배와 20.3배씩 빠른 것으로 조사되었다. 위 결과를 종합해 볼 때, 주파수에 변화에 따른 H_2O_2 발생량과 같이 대상물질의 초음파 반응에서도 다른 주파수에 비해 580 kHz 초음파 반응에서 가장 분

해효율이 좋은 것을 확인하였다.

기존 연구에서도 본 연구결과와 비슷한 경향의 결과가 보고되었다.[22,27] Chand 등[22]은 D.I. water에 초음파를 조사한 결과, 300~520 kHz의 H_2O_2 발생량이 28 kHz보다 우수한 것으로 보고하였고, 페놀의 분해효율도 동일한 주파수 경향으로 제거 순서를 나타내었다고 보고하였다. 이러한 현상은 고주파 영역일수록 기포의 붕괴가 빠르게 진행되어 공동현상의 기회가 많아지기 때문이라고 설명하였다. 그러나 Kang 등[27]은 618 kHz나 1,079 kHz의 초음파 반응은 580 kHz보다 H_2O_2 발생량과 분해효율이 저하된다고 보고하였고, 이것은 단위 부피당 초음파 출력의 손실(power dissipation)이 크기 때문이라고 설명하였다.

일반적으로 초음파의 주파수가 낮을수록 공동현상에 의해 발생되는 기포의 크기가 커지게 되는데, 이 때문에 저주파 조건일수록 기포의 결합으로 인한 분해 강도가 더욱 커질 수 있다. 반면 580 kHz의 조건에서는 초음파의 진폭이 작아져 기포의 크기는 줄어드나 음압주기가 빈번해져 공동현상이 증가한다. 즉, 기포 발생의 증가됨으로 인해 OH 라디칼이 더욱 많이 발생하게 되어 분해반응이 증대될 수 있다.[28] 더욱이 고주파 영역의 주파수 범위에서는 공동현상의 강도가 감소하더라도 물 분자가 열분해(pyrolysis) 될 만큼 충분한 강도를 지니고 있다면 더욱 많은 공동현상이 발생함으로써 더욱 많은 열분해와 OH 라디칼이 발생될 수 있게 되어 분해효율이 증대될 수 있을 것으로 판단된다.[32,33] 따라서 본 연구결과를 통해 나프탈렌 및 페놀의 초음파 반응은 580 kHz 근처의 초음파 영역에서 최적의 열분해 및 산화분해를 일으킬 수 있는 공동현상 조건이 형성된다는 것을 확인하였다.

3.2. 보조제 첨가에 따른 나프탈렌 및 페놀 분해

산화제 및 촉매가 초음파 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 보조제 첨가에 따른 나프탈렌 및 페놀의 분해효율을 조사하였다. 보조제는 기존 문헌고찰[23~26]을 통하여 초음파 반응시 많이 사용되었던 TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, Cu로 선정하였다. 이 때, 초음파 주파수는 가장 효율이 좋았던 580 kHz로 선정하였으며, 초음파 조사 밀도는 0.2 W/mL (power: 200 W, volume: 1,000 mL)로 동일하게 적용하였다. 이 외에도 초음파 반응 온도는 20℃±1, pH는 6.8로 동일하게 적용하였는데, 이것은 온도와 pH 변화가 초음파 분해효율에 거의 영향을 미치지 않기 때문에[14] 실온과 증류수 pH 조건과 비슷하게 설정한 것이다.

3.2.1. 보조제 첨가 농도별 나프탈렌 및 페놀의 분해효율

선정된 보조제의 적정한 투입농도를 결정하기 위하여 0, 10, 100, 1,000 mg/L의 H_2O_2와 $FeSO_4$를 초음파 시스템에 첨가한 후 나프탈렌(Fig. 4(a))과 페놀(Fig. 4(b))의 분해효율과 유사 일차반응 속도상수(k_1)를 비교하였다(Table 4). 두 보조제 모두 100 mg/L의 농도에서 대상물질의 분해효율이 가장 우수한 것으로 조사되었다(Fig. 4). 특히 $FeSO_4$를 첨가한 페놀의 k_1값은 100 mg/L까지 증가 추세를 보였으며 1,000 mg/L에서는 감소하였다. H_2O_2를 첨가한 나프탈렌의 k_1값은 100 mg/L을 제외한 다른 농도에서는 첨가제를 투입하지 않은 것보다 낮은 k_1값을 나타내었다(Table 4).

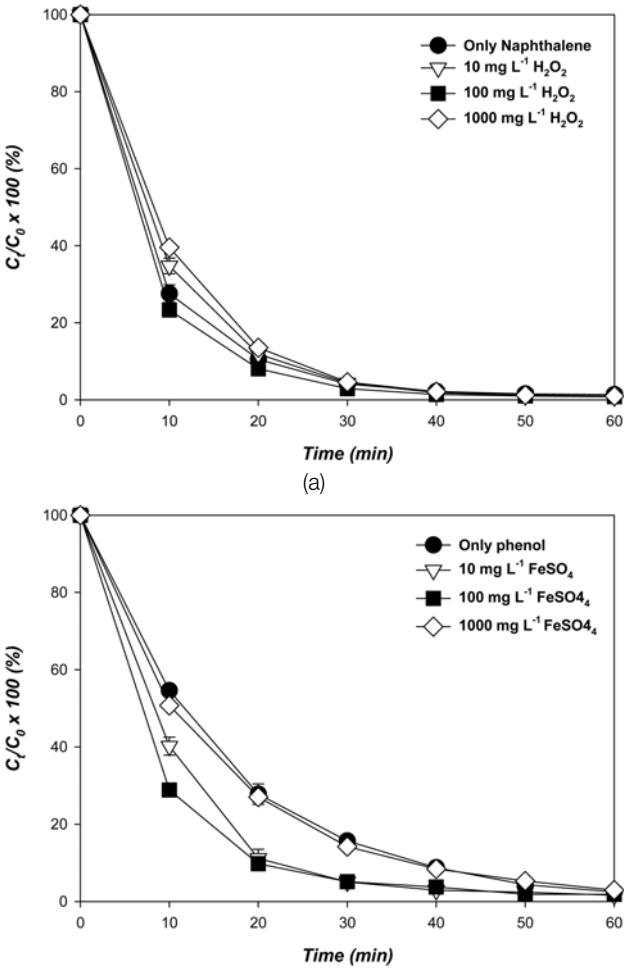


Fig. 4. Comparison of the sonodegradation efficiency of (a) 2.5 mg/L naphthalene on the change of the H_2O_2 concentration (b) 2.5 mg/L phenol on the change of the $FeSO_4$ concentration at 580 kHz ultrasound, 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8.

Table 4. Pseudo first-order rate constant at 20 minute for the sonochemical degradation of naphthalene with the different concentration of H_2O_2 and phenol with the different concentration of $FeSO_4$ at 580 kHz ultrasound, 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8

Concentration of addition (mg/L)	Naphthalene + H_2O_2		Phenol + $FeSO_4$	
	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1
No addition	11.2×10^{-2}	0.993	6.4×10^{-2}	0.999
10	10.6×10^{-2}	1	10.9×10^{-2}	0.99
100	12.6×10^{-2}	0.992	11.6×10^{-2}	0.998
1000	10.0×10^{-2}	0.998	5.8×10^{-2}	0.996

H_2O_2와 $FeSO_4$는 초음파 반응에 의해 OH 라디칼을 생성하여 대상물질의 산화분해를 촉진시킨다.[23] 하지만 대상물질의 초기농도에 따라 적정한 투입농도가 결정되어야 최적의 분해효율을 나타낼 수 있다. 만약 적정수준 이상의 보조제가 투입되면 초음파 반응에 의해 생성된 라디칼들이 중합반응(Polymerization)에 의해 원래 물질로 재결합함으로써 대상물질 조사될 초음파 에너지를 분산시킬 수 있다. 또한 나프탈렌과 같은 고분자 화합물들은 초음파 반응으로 생성된 부산물이 늘어나 초음파 에너지를 분산시키게 되어 대상물질의 분해효율을 떨어뜨릴 수 있을 것으로 판단된다. 결론적으로 본 연구결과를 통해 초기농도 2.5 mg/L의 나프탈렌 및 페놀에 초음파 반응에서는 100 mg/L이 가장 적절한 보조제 투입농도임을 확인하였다.

3.2.2. 보조제 종류별 나프탈렌 및 페놀의 분해효율

3.2.에서 언급한 초음파 조건하에 100 mg/L의 TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, Cu를 첨가하여 보조제 종류별 나프탈렌 및

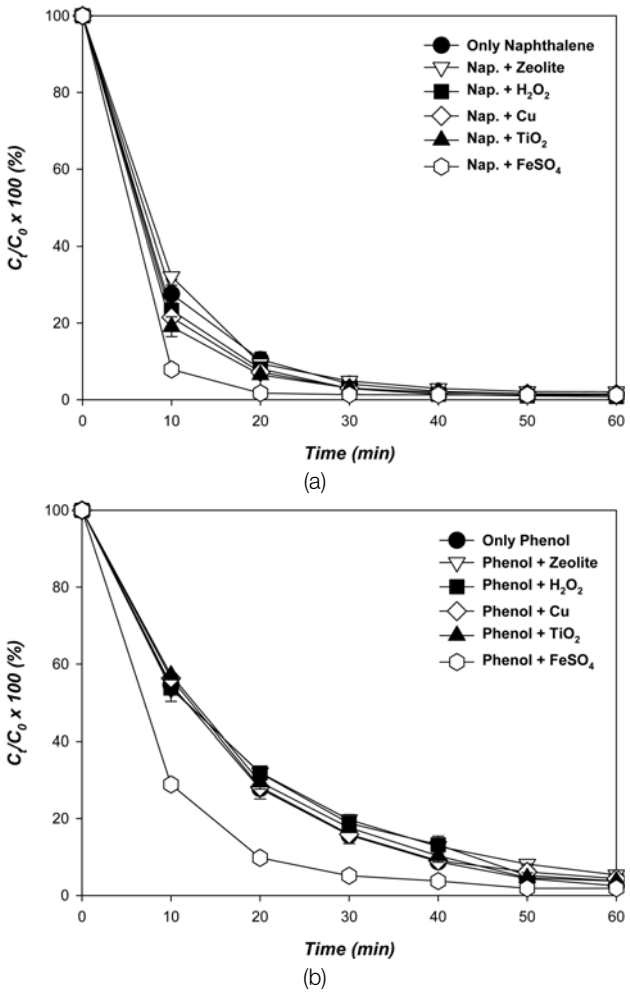


Fig. 5. Comparison of the sonodegradation efficiency of (a) 2.5 mg/L naphthalene and (b) phenol on the change of catalysts (100 mg/L of no addition, zeolite, H_2O_2, Cu, TiO_2 and $FeSO_4$) at 580 kHz ultrasound, 0.2 W mL^{-1}, 20℃±1, pH 6.8.

Table 5. Pseudo first-order rate constant at 20 minute for the sonochemical degradation of naphthalene and phenol with the different catalysts (100 mg/L of no addition, zeolite, H_2O_2, Cu, TiO_2 and $FeSO_4$) at 580 kHz ultrasound, 0.2 W/mL, 20℃±1, pH 6.8

Catalyst	Naphthalene		Phenol	
	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1	k_1 (min^{-1})	R^2 for k_1
No addition	11.2×10^{-2}	0.993	6.4×10^{-2}	0.999
Zeolite	11.3×10^{-2}	1	5.7×10^{-2}	0.997
H_2O_2	12.6×10^{-2}	0.992	5.7×10^{-2}	0.997
Cu	13.1×10^{-2}	0.99	6.3×10^{-2}	0.997
TiO_2	13.6×10^{-2}	0.985	6.1×10^{-2}	0.997
$FeSO_4$	20.3×10^{-2}	0.979	11.6×10^{-2}	0.998

페놀의 분해효율과 유사 일차반응 속도상수(k_1)을 비교하였고, 그 결과를 각각 Fig. 5와 Table 5에 나타내었다. 나프탈렌에 첨가된 H_2O_2, Cu, TiO_2, $FeSO_4$의 k_1값은 첨가하지 않은 순수 초음파보다 각각 1.12배, 1.16배, 1.21배, 1.8배씩 우수하게 조사되었고, Zeolite는 거의 비슷한 수준을 나타내었다. 페놀의 경우 $FeSO_4$의 k_1값만 1.8배 향상되었고, 그 외 모든 보조제의 k_1값은 첨가하지 않은 순수 초음파의 k_1값과 거의 동일하거나 혹은 약간씩 저하되었다(Table 5).

두 가지 모든 물질에서 $FeSO_4$가 첨가된 초음파 반응의 분해효율 및 k_1값이 무첨가(no addition) 반응에 비해 우수(약 1.8배)하게 나타난 것은 초음파와 연계된 펜톤 반응(Fenton reaction)으로 설명할 수 있다. 그 과정은 식 (5)~(8)에 나타내었다.[22]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OOH)^{2+} + H^+ \quad (6)$$

$$Fe(OOH)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot \quad (7)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (8)$$

식 (5)는 대표적인 펜톤 반응 중 하나의 과정이다. 이 과정은 Fe^{2+}가 H_2O_2와 결합하여 산화력이 강한 OH 라디칼을 생성하고, 식 (2)와 같이 오염물질의 산화분해를 유도하는 기전이다.[31] 그러나 기존 펜톤 반응에서는 철과 함께 H_2O_2의 첨가가 필수적으로 선행되어야 했다. 이에 반해 초음파 반응에서는 앞서 언급한 식 (3)과 같이 초음파 공동현상에 의해 생성된 OH 라디칼들이 서로 재결합하여 H_2O_2를 발생시키는 과정이 포함되어 있다. 또한 첨가된 Fe^{2+}가 식 (5)~(8)과정을 통해 계속적으로 재순환(recycle)하여 지속적인 펜톤 반응을 유도할 수 있다.[22] 결론적으로, 초음파와 펜톤 반응이 연계되어 OH 라디칼 생성을 증가시킴으로 대상물질의 분해효과를 증폭시킨 것으로 판단된다.

그러나 본 실험에서 실시한 초음파 조건은 배치식으로 수용액의 유동이 없어 지속적인 Fe^{2+}와 H_2O_2가 재순환 될 수 있었으나, 유량이 있는 연속식 초음파 시스템에는 펜톤 반

응을 적용하는데 문제점이 발생할 것이다. 예를 들면, 주입된 철이 수용액에 용해되어 흘러가면 계속적으로 철을 주입해야 하는 문제가 발생하며 혹은 반응조 주변에 부식을 유발할 수 있으며, 철이 녹은 수용액 그 자체가 또 다른 오염물질이 될 수 있는 것이다. 따라서 연속식 초음파 시스템에 적합한 보조제는 TiO_2와 같은 촉매가 적절할 것이다. 촉매는 그 자신이 변하지 않고 다른 물질을 활성화 시키는 특징을 가지고 있어 2차적인 오염물질을 발생하지 않고 투입된 촉매가 오랜 시간 잔류하여 용이한 시스템 유지 관리에 장점이 있다. 더욱이 TiO_2를 첨가한 초음파 반응에서 나프탈렌의 k_1값이 무첨가 반응보다 20% 상승한 결과는 초음파와 연계된 촉매반응을 충분히 고려할만한 결과이다.

3.3. 대상물질의 물리적 특성과 초음파 분해효율

대상물질의 물리적 특성이 초음파 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 보조제 첨가에 따른 나프탈렌 및 페놀의 k_1값을 비교해 보았다(Table 5). 나프탈렌의 log K_{ow}값은 3.29로 소수성 성질을 가졌으나 페놀은 1.46로 친수성으로 조사되었다(Table 1). 또한 나프탈렌의 헨리상수는 4.60×10^{-4}로 $3.33.\times10^{-7}$의 헨리상수를 가진 페놀보다 휘발성이 강한 특징을 가지고 있었다. 보조제를 첨가한 모든 결과에서 나프탈렌의 k_1값이 페놀보다 약 1.8배 높은 것으로 조사되었다(Table 5).

일반적으로 초음파의 공동현상은 소수성이며 휘발성이 강한 물질일수록 더욱 강열한 영향을 받을 수 있다.[20] 초음파 공동현상으로 일어나는 분해기전은 대표적으로 3가지로 요약할 수 있다. 첫째, 기포가 붕괴될 때 일어나는 고압과 같은 물리적 효과에 의해 물질이 분해되는 Microject 현상, 둘째, 기포 붕괴시 일어나는 고온으로 인한 물질의 열분해, 셋째, 기포 내부에 발생된 열로 인해 물 분자가 분해되어 생성된 OH 라디칼에 의한 산화분해이다. 이러한 현상의 기본적인 원리는 기포의 붕괴에서 시작이 된다. 즉, 대상물질이 기포 내부에 가까울수록 기포 붕괴시 일어나는 3가지 기전에 영향을 더욱 강력하게 받을 수 있는 것이다. 대상물질의 특성 중 소수성 혹은 휘발성이 강한 물질일수록 기포내부에 가까이 침투할 수 있다.[32] 따라서 나프탈렌의 소수성 및 휘발성 성질로 인해 페놀보다 분해효율이 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초음파에 의한 분해 대상물질로 나프탈렌 및 페놀을 선정하여 다양한 주파수(28 kHz, 580 kHz, 1,000 kHz) 및 보조제(TiO_2, H_2O_2, $FeSO_4$, Zeolite, Cu) 첨가 효과를 비교 · 분석하여 초음파 처리 시스템의 최적 분해효율 조건을 확인하였다. 주파수 변화에 따른 초음파 분해효율은 나프탈렌과 페놀 모두에서 580 kHz가 가장 우수한 효율을 보였으며, OH 라디칼 발생이 다른 주파수에 비해 580 kHz에서 가장 많이 발생한 점을 미루어, 580 kHz 근처의 주파수 영역에서 초음파 공동현상 및 분해효율이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 초음파 반응시 보조제 첨가량은 대상물질의 초기농도를 고려하여 최적량을 결정할 수 있는데, 최적량 이상 혹은 이하 농도의 보조제 첨가시 대상물질에 집중되어야할 초음파 에너지가 분산될 수 있어 분해효율의 저하현상을 일으킬 수 있다. 본 연구에서 실시한 2.5 mg/L의 나프탈렌 및 페놀의 보조제 첨가 조건에서는 100 mg/L의 H_2O_2와 $FeSO_4$가 적정한 첨가 농도임을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 100 mg/L의 다양한 보조제를 첨가하여 초음파 분해효율을 비교한 결과 $FeSO_4$의 분해효율 및 k_1값이 무첨가 초음파 반응에 비해 약 1.8배씩 우수하게 조사되었으며, 이것은 초음파와 펜톤 반응이 연계되어 OH 라디칼 생성을 촉진시켜 대상물질의 산화분해를 향상시킨 것으로 판단된다. 그러나 초음파와 펜톤 연계시스템은 배치식 조건에서만 제한적으로 적용 가능할 것이며, 연속식 초음파 시스템에서는 철의 손실 및 새로운 오염물질을 발생시키는 문제로 적절하지 않을 것이다. 이에 반해 분해속도는 펜톤 반응보다 느리나 TiO_2를 첨가한 초음파 분해속도가 무첨가 반응보다 약 20% 이상 향상된 점을 감안할 때, 초음파와 연계된 촉매반응을 충분히 고려할만한 결과이다.

KSEE

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: Chemistry*, **193**, 193~203(2008).
6. Uberoi, V. and Bhattacharya, S. K. “Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems,” *Water Environ. Res.*, **69**, 146～156(1997).

7. Wikipedia, http://ko.wikipedia.org(2008).
8. Namkung, K. C., Burgess, A. E., Bremner, D. H. and Staines, H., "Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effects," *Ultrason. Sonochem*, **15**, 171~176(2008).
9. Bremner, D. H., Burgess, A. E., Didier, H. and Namkung, K. C., "Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**, 15~19(2006).
10. Molina, R., Martínez, F., Melero, J. A., Bremner, D. H. and Chakinala, A. G., "Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H_2O_2 process: Multivariate study by factorial design of experiments," *Appl. Catal. B: Environ.*, **66**, 198~207(2006).
11. Gogate, P. R., Mujumdara, S., Thampib, J., Wilhelm, A. M. and Pandit, A. B., "Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors," *Sep. Purif. Technol.*, **34**, 25~34(2004).
12. 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).
13. Park, J. K., Hong, S. W. and Chang, W. S., "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation," *Environ. Technol.*, **21**, 1317~1323(2000).
14. 박종성, 박소영, 오재일, 정상조, 이민주, 허남국, "초음파 주파수 및 반응조건 변화에 따른 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼의 발생량 비교," 대한환경공학회지, **31**(2), 79~89(2009).
15. 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).
16. Entezari, M. H. and Pretrier, C., "A combination of ultrasound and oxidative enzyme: sono-biodegradation of substituted phenols," *Environ. Technol.*, **21**, 1317~1323(2000).
17. Park, J. K., Hong, S. W. and Chang, W. S., "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation," *Environ. Technol.*, **10**, 241~246(2003).
18. 임명희, 손영규, 양재근, 김지형, "초음파로 페놀 분해 시 염소계화합물의 첨가와 음향 강도의 영향," 한국물환경학회지, **24**(1), 118~122(2008).
19. Adewuyi, Y. G., "Sonochemistry: Environmental science and engineering applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681~4715(2001).
20. Nanzai, B., Okitsu, K., Takenaka, N., Bandow, H. and Maeda, Y., "Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates," *Ultrason. Sonochem*., **15**, 478~483(2008).
21. Adewuyi, Y. G., "Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water," *Environ Sci Technol*., **10**, 3409~20(2005).
22. Chand, R., Ince, N.H., Gogate, P.R., Bremner D.H., "Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals," *Sep. Purif. Technol*., **67**, 103~109(2009).
23. Chen, Y. and Smirniotis, P., "Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasound," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5958~5965(2002).
24. Qadir, L. R., Osburn-Atkinson, E. J., Swider-Lyons, K. E., Cepak, V. M. and Rolison, D. R., "Sonochemically induced decomposition of energetic materials in aqueous media," *Chemosphere*, **50**, 1107~1114(2003).
25. Entezari, M. H., Pretrier, C. and Devidal, P., "Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor," *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 103~108(2003).
26. Nalini Vijaya Laxmia, P., Sarithaa, P., Rambabua, N., Himabindua, V. and Anjaneyulub. Y., "Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by TiO_2 and H_2O_2," *J. Hazard. Mater.*, **174**, 151~155(2010).
27. Kang, J. W., Hung, H. M. and Lin, A., Hoffmann, 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).
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. NLM, United State National Library Medicine, http://www.toxnet.nlm.nih.gov.
30. 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).
31. Bremner, D. H., Burgess, A. E., Didier, H. and Namkung, K. C., "Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**, 15~19(2006).
32. Park, J., Her, N. and Yoon Y., "Sonochemical degradation of chlorinated phenolic compounds in water: physicochemical properties of compounds on degradation," *Water. Air. Soil Poll.*, in press(2010).
33. 이민주, 오재일, "다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해," 대한환경공학회지, **31**(10), 873~882(2009).