

다양한 형태의 Pilot Scale 초음파 시스템 개발 및 나프탈렌 분해효율 검증 Development of Various Pilot Scale's Ultrasound Systems and Sonodegradation of Naphthalene in Water

박종성 · 이하윤 · 한종훈 · 허남국[†]
Jong-Sung Park · Hayun Lee · Jonghun Han · Namguk Her[†]

육군3사관학교 화학환경과학과
Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon

(2011년 1월 3일 접수, 2011년 4월 27일 채택)

Abstract : Recently, researches that a variety of contaminants in water are removed by sonolysis technology with oxidation and pyrolysis process from cavitation were conducted. However, there are few studies for sonochemical treatment by a pilot-scale ultrasound system. This research focused on developing pilot-scale ultrasound systems, which could be an continuously effective treatment for a large volumes of contaminants, and demonstrating the feasibility of utilizing these systems to remove naphthalene from groundwater. V-120 type reactor was found to be 1.4~2.2 times higher effective than the normal type. A total of three different pilot scale's systems consisted of installing effluent and irrigation water in order to be a continuous system, including supplemental additives, and applying a V-120 type reactor and an external cooling cycle system. Naphthalene levels treated by three systems were lower than a recommended guideline of naphthalene for drinking water in EPA. Especially, the naphthalene removal efficiencies of PS1 and PS2 systems were over 97%. The pilot-scale continuous ultrasound clean-up system delivered over 84~95% naphthalene removal efficiency for treatment of 10~20 liter of groundwater. In addition, the ultrasound system could be successfully applied to the conditions of artificial and genuine groundwater contaminated with naphthalene.

Key Words : Pilot Scale's Ultrasound System, Naphthalene, Sonodegradation Rate

요약 : 초음파 기술은 공동현상(cavitation)에 의한 산화분해 및 열분해 과정을 이용해 오염물질을 저감시키는 활발한 연구가 진행되고 있으나 대부분 저용량·소규모(Lab scale) 실험에 그치고 있다. 본 연구에서는 대용량·연속식 처리가 가능한 Pilot Scale의 초음파 시스템을 개발하고, 분해 대상물질로 나프탈렌을 선정하여 개발된 시스템의 처리효율을 비교·검증하였다. 전 반사가 유도된 최적의 다주파 조사 조건으로 V-120° 형태가 일반형에 비해 약 1.4~2.2배 우수한 효율을 나타내었다. V-120° 초음파 조사 형태, 연속식 처리가 가능하기 위한 유입·유출수 설치, 보조제 첨가부 및 외곽 냉각 순환시스템을 적용하여 총 3가지 형태의 pilot scale(20~40 L) 반응조를 제작하였다. 세 반응조의 나프탈렌 처리 결과는 모두 EPA의 나프탈렌 음용수 권고기준을 만족하였으며, 특히, 전반사 조건이 유도된 PS1과 PS2 type이 약 97% 이상의 우수한 분해효율을 보였다. 연속식(CSTR형) 처리 방식에서도 2.5~10 mg/L의 나프탈렌을 시간당 10~20 L를 처리한 결과 약 84~96%의 우수한 분해효율을 나타내었다. 인공·현장 지하수 조건에서의 초음파 적용시 초음파 효율의 큰 차이를 보이지 않아 개발된 본 시스템의 현장 적용 가능성을 확인하였다.

주제어 : Pilot Scale 초음파 시스템, 나프탈렌, 초음파 제거 효율

1. 서론

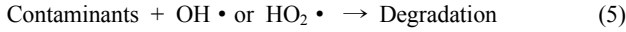
나프탈렌은 주로 방충제(mothball)로 사용되어 대기오염을 일으키지만 살충제와 폭죽제의 효과증진 및 아스팔트 제조에 이용되어 토양오염을 유발하거나 폐기장과 매립지에서 물과 함께 토양 내부로 유입되어 지하수 오염을 일으킬 수 있다.¹⁻³⁾ 또한 나프탈렌은 호흡기 독성물질로 알려져 있지만 오염된 음용수를 섭취할 경우 조혈기계 장애를 유발할 수 있고, 수생태계에도 심각한 영향을 줄 수 있다.¹⁾ 이에 따라 미국 EPA (Environmental Protection Agency)와 IARC (International Agency for Research on Cancer)에서는 나프탈렌을 발암가능성 물질(possibly carcinogen to humans, Group C)로 분류하여 관리하고 있다.^{4,5)}

나프탈렌의 위해성과 더불어 나프탈렌으로 오염된 물을

어떻게 처리할 것인지에 대한 관심이 높아지고 있다. 최근 고급산화법(AOP: Advanced oxidation processes) 중 하나인 초음파 처리 기술이 유기오염물질 분해 기술로 주목받고 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. 이러한 과정 중 기포 붕괴시 발생하는 기포의 내·외부 조건은 고온(<2,000~5,000 K)·고압(<500~1,000 atm) 상태에 이르며 다음과 같은 초음파 분해 기전을 일으킨다.⁶⁾ 첫째, 식 (1)~(6)과 같이 물로부터 산화력이 좋은 OH 혹은 HO₂ 라디칼을 생성하여 반응물질의 산화분해를 유도한다.



[†] Corresponding author E-mail: namguk@hanmail.net Tel: 054-330-4760 Fax: 054-335-5790



둘째, 반응물질이 기포 내에 직접 유입되어 고온·고압에 의한 열분해(pyrolysis)를 일으킨다. 위 두 기전이 일어나는 영역은 크게 기포 내부 영역(Gaseous region), 기포 내·외부 계면(Gas-liquid interface region), 기포 외부 영역(bulk liquid region)으로 분류할 수 있는데, 산화력이 좋은 라디칼들은 기포 외부 영역에서 주로 발생되고, 기포 내부로 이동할수록 열분해 효과가 커질 수 있다.⁷⁾

초음파의 반사율은 초음파의 강도(intensity) 증대 및 보강간섭(constructive interference)을 일으킬 수 있는 중요한 요소로 알려져 있다. 따라서 전반사(total reflection)에 가까운 조건을 형성할수록 초음파 효과를 극대화 할 수 있을 것이다. 일반적으로 음파의 반사율은 매질간의 음향 저항(acoustic impedance) 차이에 의해 결정된다. 물속에서 발생된 초음파가 공기층으로 수직입사 될 때의 반사율은 식 (7)과 같이 계산할 수 있다.²³⁾ 식 (7)을 통해 물속에 발생된 초음파가 물과 공기층 사이의 경계면에 도달할 경우 입사된 초음파의 약 99.999% 이상이 반사됨을 알 수 있다.

$$Reflectivity(\%) = \frac{Z_{water} - Z_{air}}{Z_{water} + Z_{air}} \times 100 \quad (7)$$

Z_{air} : acoustic impedance of air; 0.412 MPa/(m/s) at 20°C

Z_{water} : acoustic impedance of water; 1483 MPa/(m/s) at 20°C

초음파 공동현상으로부터 유도된 산화분해 및 열분해 과정을 통한 오염물질의 처리는 매우 효율적인 것으로 알려져 있으며, 다양한 오염물질별 초음파 분해 적용 실험,⁸⁻¹²⁾ 초음파 효율 향상을 위한 보조제(산화제 및 촉매) 첨가 실험,¹³⁻¹⁸⁾ 다중 주파수 조합에 따른 분해효율 비교 실험 등 초음파 처리에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.¹⁹⁻²¹⁾ 그러나 이러한 연구의 대부분은 저용량·소규모(Lab scale) 실험에 그치고 있으며, 실제 현장 적용을 위한 중·대규모 시스템 개발 및 적용에 대한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 물과 공기층 경계면에서의 전반사 조건을 유도한 다양한 형태의 반응조를 제작하여 최적의 다중 초음파 조건을 조사하였으며, 이를 바탕으로 대용량·연속식 처리가 가능한 Pilot Scale 초음파 시스템을 개발하였다. 또한 분해 대상물질로 나프탈렌을 선정하여 개발된 연속식 시스템의 처리효율을 검증하였고, 인공/현장 지하수 조건

에서의 처리 효율을 비교하여 현장 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

제거 대상물질로 선정된 나프탈렌 시료는 Sigma Aldrich (U.S.A.)사의 순도 99.9%를 사용하였으며, 시료 전처리 및 분석용매로 사용된 Acetonitrile은 J.T Baker사의 HPLC grade 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 초순수는 Milli-Q (M.Q.) water를 사용하였다. 나프탈렌 분해를 위한 초음파 시스템 중 초음파 발전기는 울텍사(Korea)의 Hyper sonic이 사용되었고, 온도조절 순환시스템은 HAAKE사(German)의 PK-101이 사용되었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 최적의 다중 초음파 조건 결정

전반사 조건을 유도한 최적의 다중 초음파 조건을 결정하기 위하여 3가지 타입(Fig. 1)에서의 나프탈렌 분해효율을 비교하였다. A type(기본형)은 단일 진동자를 바닥에서 수직으로 조사하였고, B type (11자형)와 C type (V자형)은 2개의 다중 초음파를 조사한 것으로 진동자가 서로 마주보는 형태(B type)와 진동자 사이각을 120°로 겹쳐서 조사(C type)하는 형태이다. 모든 형태에서 반응조 상부에 공기층을 두어 물과 공기층 사이의 경계면에서 일어나는 전반사 조건을 유도하였다. 각각의 초음파 반응시 0.3 W/mL의 동일한 초음파 조사밀도로 비교하였으며, 이때 나프탈렌 수용액의 초기농도는 2.5 mg/L, pH는 6.8, 온도는 20°C±1이었다. 초음파 반응은 총 30분 동안 실시하였고, 매 5분마다 1.5 mL의 시료를 채취하여 분석시까지 냉장보관을 실시하였다.

2.2.2. Pilot Scale 초음파 시스템의 효율 검증

최적의 다중 초음파 조사 조건을 적용시켜 3가지 형태의 pilot scale 초음파 시스템을 제작하였고, 나프탈렌 분해효율을 측정하여 비교·분석하였다. 이 때, 나프탈렌의 초기농도(C_0)는 2.5 mg/L, 초음파 조사밀도는 0.075 W/mL, 온도는 20±1°C, pH는 6.8이었으며, flow rate는 200 mL/min의 내부 순환 구조(Circulation type, Fig. 2(a))로 실험하였다.

연속형 시스템(Continuous stirred-tank reactor)의 효율을 평가하기 위하여 Fig. 2(b)의 구조로 실험을 실시하였으며,

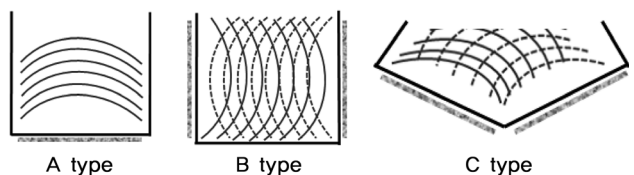


Fig. 1. The schematic diagrams of different reactor types.

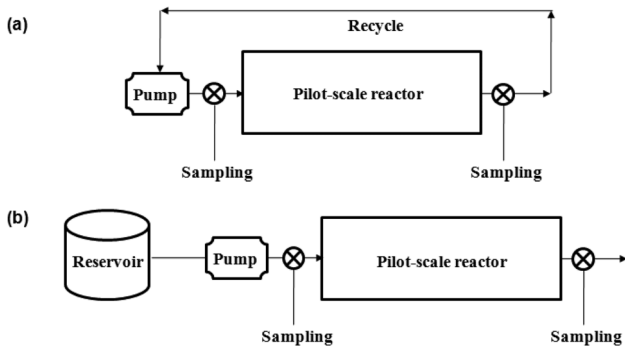


Fig. 2. The schematic diagrams of pilot-scale system: (a) Circulation type (b) CSTR-type.

Table 1. Average concentrations of ions on groundwater near the basins of four rivers in Korea²²⁾ (unit: mg/L)

Basin	Salt					
	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Nakdong river	41,5	25,7	10,7	16,5	47,3	-
Geum river	28,1	15,7	6,4	27,5	13,8	26,5
Somjin river	22,3	15,6	5,3	17,3	8,2	16,8
Yeongsan river	30,3	17,8	5,5	11,4	14,4	24,8
Average	30,6	18,7	7,0	18,2	20,9	22,7

나프탈렌 수용액의 초기농도 및 유량 변화 등의 운전조건을 변경하여 나프탈렌 분해효율을 평가하였다.

개발된 시스템의 현장 적용성 평가를 위하여 인공·현장 지하수 조건에서의 나프탈렌 분해효율을 비교·분석하였다. 인공 지하수 조건(Table 1)은 국내 지하수 평균 이온농도의 10배까지 적용하였으며, 현장 지하수는 경북 영천시 소재의 사격장 지하수를 적용하였다. Pilot scale 시스템은 PS1 type으로 실시하였고, 실험조건은 위와 동일하게 실험하였다.

결과의 신뢰도를 높이기 위하여 실시된 모든 초음파 반응실험은 동일조건에서 반복 실험하여 결과를 산출하였다. 초음파 처리 반응은 대부분 유사일차반응에 부합하기 때문

에^{9,18)} 초음파 조건에 따른 나프탈렌 분해속도를 비교하기 위해 유사일차반응 속도상수를 식 (8)에 의해 산출하여 비교하였다.

$$\ln \frac{Naphthalene_t}{Naphthalene_0} = -kt \tag{8}$$

2.3. 분석방법

HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Agilent 1200 series) 시스템에 의하여 나프탈렌 농도를 측정하였다.³⁰⁾ 분석을 위하여 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 °C이었다. HPLC 이동상(mobile phase)은 acetonitrile과 M.Q. water를 70 : 30(%/%)으로 혼합하여 일정용매 조성법(isocratic mode)에서 측정하였다. 또한 나프탈렌 표준용액으로 6가지 농도(0.05, 0.1, 0.5, 1, 2.5 and 5 mg L⁻¹)를 설정하여 검량선(standard curve)을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적의 다중 초음파 조건 결정

Fig. 3은 전반사 조건이 유도된 다양한 다중 초음파 조건별 나프탈렌의 분해효율과 유사 일차반응 속도상수(k₁)의 결과를 나타낸 것이다. 초음파 반응 30분 동안 초기농도 2.5 mg/L의 나프탈렌은 모든 반응조건에서 95% 이상 제거되었다. 그러나 A type (95%)에 비해 B (96%)와 C type (99%)이 약간씩 우수한 분해효율을 나타내었다. 특히 C type의 나프탈렌 반응초기(5분) 및 후기(30분)의 k₁값은 27.3 × 10⁻² min⁻¹과 14.4 × 10⁻² min⁻¹로 A type 반응조건에 비해 약

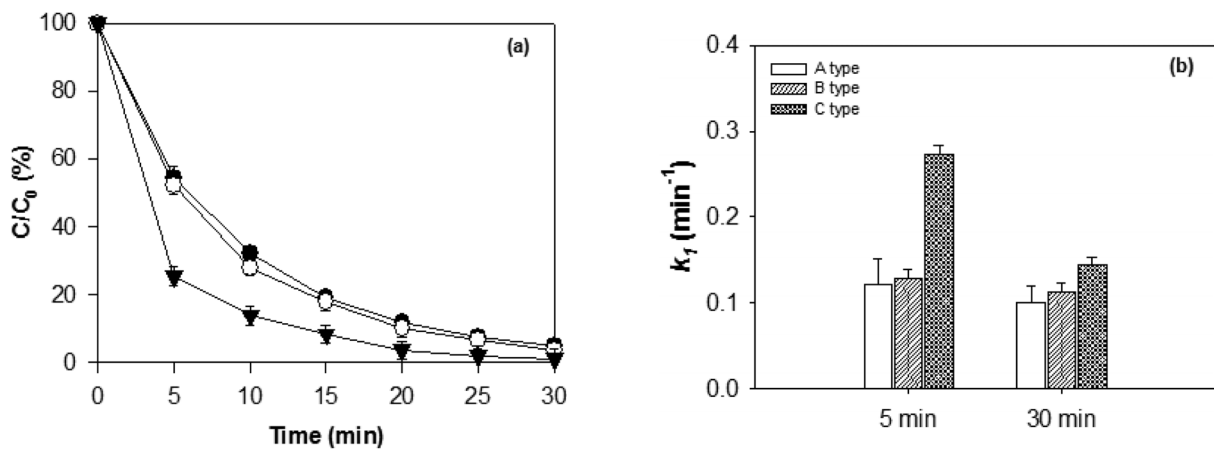


Fig. 3. Comparison of sonodegradation rate for naphthalene depends on the different irradiation types of reactors; (a) sonodegradation percent of naphthalene and (b) pseudo-first order rate constants. Sonication conditions: 2.5 mg/L naphthalene; 0.3 W/mL; 20 ± 1 °C; pH 6.8; 580 kHz (●, A type; ○, B type; ▼, C type).

1.4~2.2배 빠른 분해속도를 나타내었다.

위 결과를 통해 다중 초음파 조사(B and C type) 조건이 단일 초음파 조사(A type) 조건보다 효과적임을 알 수 있었다. 기존 선행연구 결과²⁴⁻²⁷⁾에서도 20 kHz 부근의 저주파와 300 kHz 이상의 고주파 초음파의 이중 조사시 오염물질의 저감이나 과산화수소의 발생 등과 같은 초음파 시너지 효과가 발생한 것으로 보고되었다. Minju et al. 연구결과²⁸⁾에 의하면 580 kHz의 단일 초음파 조사 조건에서는 과산화수소의 발광현상이 진동판 반대편인 반사판 부근에 집중되어 발생하였지만 580 kHz/580 kHz의 이중 조사 결과는 반응조 전체에서 집중된 발광현상이 고르게 나타났다. 이러한 현상은 초음파의 이중 조사에 따른 입사파와 반사파가 중첩(superposition)되어 파장의 보강간섭이 일어나게 되고, 보강된 파의 강도는 공동현상의 문턱치(threshold)를 넘어서 활발한 공동현상을 일으켜 열분해 혹은 산화분해의 효과가 증대되었을 것으로 판단된다.

C type이 가장 우수한 효율을 보인 것은 초음파 이동거리 증진에 따른 중첩현상의 증대 때문으로 판단된다. 일반적으로 파동이 다른 매질을 만나 반사되는 각도는 평면의 법선(normal)과 입사되는 사이의 각도인 입사각(incidence angle)과 동일한 반사각(reflection angle)을 갖는다. 따라서 두 개의 진동판 사이의 각도가 커질수록 입사각과 반사각은 줄어든다. 수중에서 발생된 초음파가 공기와의 경계면에서 전반사가 된다고 가정할 때, 이러한 현상은 초음파의 이동거리를 증진시킬 수 있으며, 결국 다른 매질(진동판) 등에 재반사되어 중첩현상을 증진시킬 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 공기와의 경계면에서 반사된 초음파는 다시 진동판에서 재반사되어 중첩현상을 가중시키고, 이에 따라 초음파의 분해효율이 증가된 것으로 추론된다.

3.2. Pilot scale 초음파 시스템 제작

Fig. 3 결과를 바탕으로 최적의 다중 초음파 조건인 C type (V-120°)을 적용시켜 다양한 형태의 Pilot scale 초음파

시스템을 제작하였다(Fig. 4). 개발된 시스템은 초음파 진동자가 연결된 발전기, pilot scale 반응조 및 온도조절 순환시스템 등 크게 3 가지로 구성되어 있다. 초음파 발전기는 반응조 하단에 장착된 진동자에 에너지를 전달하여 초음파를 발생시키는 형태로서 1대당 2개의 580 kHz 진동부를 동시에 작동할 수 있으며, 최대 700 W의 출력이 가능하다. 반응조와 진동부는 Frame이 쉽게 분리 및 조립하기 위하여 각 단면의 모서리 부분에 적당한 길이의 볼트를 용접하여 진동판 부착시 너트를 조임으로써 간편하게 탈부착이 될 수 있도록 제작하였다. 또한 반응조 내에 수용액을 채웠을 경우 수용액의 리킹(leaking)현상 방지를 위하여 반응조 주변을 실리콘 처리하였고, 반응조와 진동부 및 상부 덮개 사이에 각각 3 mm 두께의 실리콘 가스켓을 두었다. 반응조의 재질은 초음파 반응시 발생하는 열을 효과적으로 제어하기 위하여 스테인리스 재질로 제작하였고, 냉각기와 연결된 냉각수가 흐를 수 있는 외벽 공간을 확보하여 반응조 외곽 냉각 순환 시스템이 가능하도록 제작하였다.

Pilot scale 반응조는 V-120° 진동부가 총 3세트씩 부착 가능하도록 제작하였는데, 이를 다양하게 적용시켜 3가지 형태(PS1, PS2 and PS3 type)로 제작하였다. PS1과 PS2 type 반응조의 경우 V-120° 진동부가 가로와 세로 방향으로 순차적 배열된 구조이며, PS3 type은 V-120° 진동부가 지그재그 형태로 배열된 구조이다(Fig. 4). PS1과 PS2 type은 반응조 상단에 공기층을 둘 수 있어 전반사를 유도한 구조이며, 진동부 사이에 촉매가 투입될 수 있는 2개의 보조제 첨가부를 설치하였다. 두 반응조의 크기는 가로 100 cm, 세로 50 cm, 높이 30 cm로 약 10~20 L의 용량을 처리할 수 있다. PS3 type은 가로 100 cm, 세로 50 cm, 높이 30 cm로 약 40 L의 용량을 처리할 수 있으며, 반응조 전체가 밀폐된 특징이 있다. 모든 Pilot scale 반응조는 연속식 처리가 가능하도록 높이에 따라 각각 3개의 유입구와 유출구를 제작하였다.

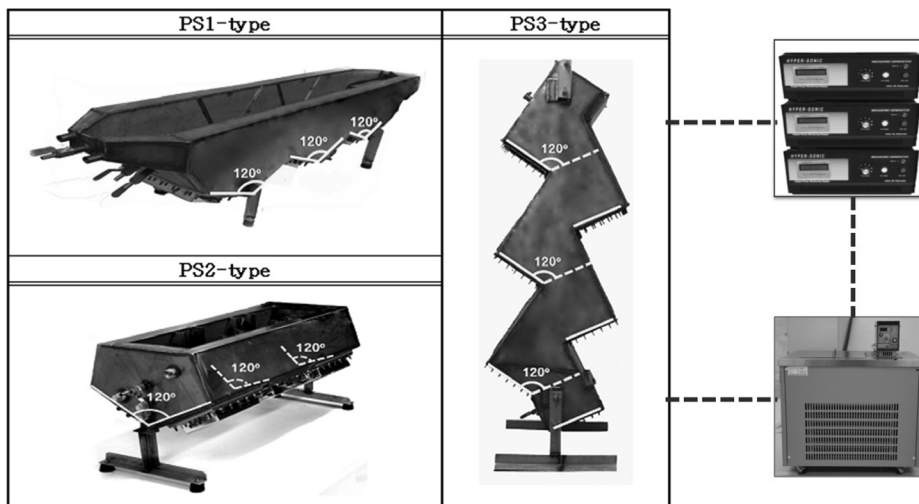


Fig. 4. Actual picture of pilot scale 's ultrasound systems.

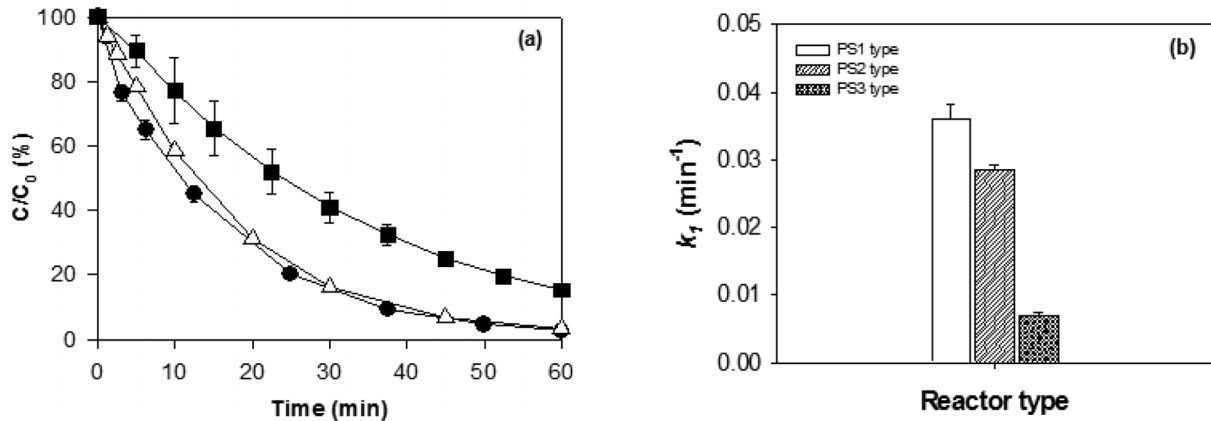


Fig. 5. Comparison of sonodegradation rate for naphthalene depends on the different types of pilot scale reactor; (a) sonodegradation percent of naphthalene and (b) pseudo-first order rate constants. Sonication conditions: 2.5 mg/L naphthalene (10 L); 0.075 W/mL; 20±1°C; pH 6.8; 580 kHz (●, A type; △, B type; ■, C type).

3.3 Pilot scale 반응조별 나프탈렌 분해효율 비교

개발된 Pilot scale 초음파 반응조에 따른 나프탈렌 분해효율을 비교·분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 초기농도 2.5 mg/L의 나프탈렌 수용액(10 L)을 60분간 동일한 초음파 밀도(0.075 W/mL)로 반응시켰을 때, 세 반응조의 나프탈렌 분해효율은 PS1(97.4%) > PS2(96.6%) > PS3(83.2%)의 순서로 조사되었다. 나프탈렌 분해속도(k₁)를 비교해 볼 때, PS1 type의 k₁값은 3.5 × 10⁻² min⁻¹로 PS2와 PS3 type보다 약 1.2~5.0배 우수하였다.

나프탈렌은 발암유발 가능성 물질이기 때문에 U.S. EPA는 나프탈렌 음용수 권고기준을 700 µg/L로 설정하고 있다.²⁹⁾ 이를 감안할 때, 세 반응조의 반응 결과는 모두 나프탈렌 음용수 권고기준을 만족하였다. 특히, 전반사 조건이 유도된 PS1과 PS2 type이 약 97% 이상의 우수한 나프탈렌 분해효율을 보였다. 이외에도 선행연구에서 증명된^{17,18)} 초음파와 다양한 보조제의 효과를 유도할 수 있도록 초음파 진동부 사이에 보조제 첨가부가 설치되어 있다는 장점이 있어 응용 범위가 다양하다. 또한 PS1과 PS2 반응조 상단의 개방에 따른 나프탈렌의 휘발 가능성은 선행 연구 결과 미비한 것으로 조사되었다.⁹⁾

이에 반해 PS3 type은 PS1과 PS2에 비해 분해효율은 약간 저조하나 스탠드 형태의 반응조로서 설치 공간이 좁은 곳에도 설치가 용이하며, 대용량(약 40 L) 처리가 가능하다는 특징이 있다. 또한 휘발성이 강하며 호흡기 독성을 일으킬 수 있는 대상물질 처리에 적합한 밀폐형으로 제작되어 다양한 오염물질 처리에 응용될 수 있다. 결론적으로 개발된 3가지 반응조는 나프탈렌 수용액 처리에 적합함을 확인하였으며, 대상물질의 물리·화학적 특성과 현장조건을 고려하여 다양하게 적용·응용 될 수 있음을 확인하였다.

3.4. 연속식 조건(CSTR형)에서의 Pilot scale 초음파 시스템 검증

개발된 Pilot scale 초음파 시스템을 대상으로 연속식 조

건(CSTR형)에서의 처리효율을 평가하기 위하여 가상의 운전 조건을 설정한 뒤 나프탈렌의 분해효율을 조사하였다. 운전 조건의 변수는 나프탈렌의 유입 농도와 시스템의 유량 변화였으며, 운전 변화조건(A~D) 및 안정화 상태(Steady state)에서의 나프탈렌 농도결과를 Table 2와 Fig. 6에 나타내었다. A 조건에서 안정화 상태에 이른 나프탈렌 농도는 0.10 mg/L로 약 96%의 제거율을 보였고, B 조건은 0.21 mg/L(약 92% 제거), C 조건은 0.41 mg/L(약 84% 제거), D 조건은 0.21 mg/L(약 92% 제거), E 조건은 0.44 mg/L(약 82% 제거), F 조건은 0.11 mg/L(약 96% 제거)로 각각 조사되었다.

연속식 처리 시스템의 현장 적용시 처리 효율을 결정하는 대표적인 변수는 오염물질의 초기농도와 유입 유량일 것이다. 특히, 현장 오염수 처리시 유입되는 오염물질의 초기농도는 매우 다양할 것이며, 이에 따라 처리 목표 수준을 유지하기 위해 적절한 시스템의 유량을 적용시켜야 한다. 본 시스템은 2.5~10 mg/L의 나프탈렌을 시간당 10~20 L를 적용한 결과 약 84~96%의 우수한 분해효율을 나타내었으며, 조사된 범위 내에서 발생된 모든 처리수는 나프탈렌 음용수 권고기준을 만족하였다. 결론적으로 개발된 본 시스템은 연속식(CSTR형) 처리에도 우수함을 확인하였다.

Table 2. Operating condition of pilot scale ultrasound system at CSTR type and the naphthalene concentration at steady state

Operating Condition	Naphthalene conc. (mg/L)	Flow rate (L/Hr)	Naphthalene conc. at steady state (mg/L)
A	2.5	10	0.10
B	5	10	0.21
C	5	20	0.41
D	2.5	20	0.21
E	10	10	0.44
F	2.5	10	0.11

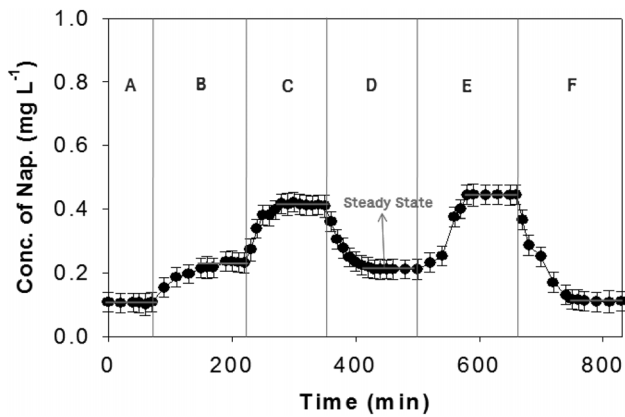


Fig. 6. Comparison of naphthalene concentration at steady state after ultrasound treatment depends on the different operating conditions (A, B, C, D, E and F). Sonication conditions: 0.112 W/mL; $20 \pm 1^\circ\text{C}$; pH 6.8; 580 kHz; PS1 type system at CSTR type.

3.5. 인공/현장 지하수 조건에서의 나프탈렌 분해효율 비교

Fig. 7은 초순수와 인공지하수(지하수 평균 이온 농도 및

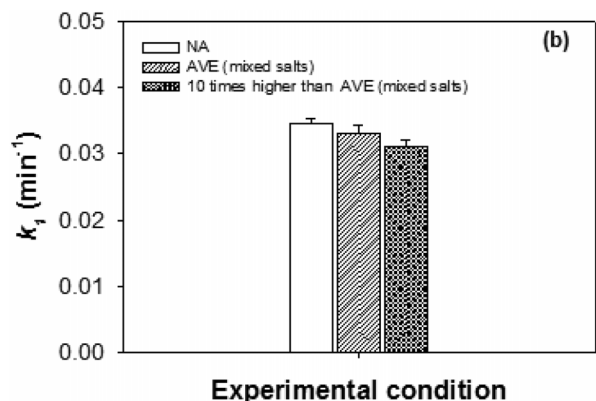
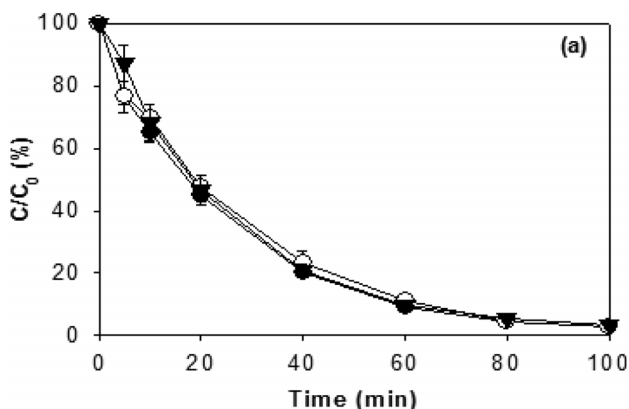


Fig. 7. Comparison of sonodegradation rate for naphthalene in the addition of mixed salts; (a) sonodegradation percent of naphthalene and (b) pseudo-first order rate constants. Sonication conditions: 2.5 mg/L naphthalene (16 L); 0.075 W/mL; $20 \pm 1^\circ\text{C}$; pH 6.8; 580 kHz; PS1 type system (●, NA; ○, AVE mixed salts; ▼, 10 times higher than AVE mixed salts).

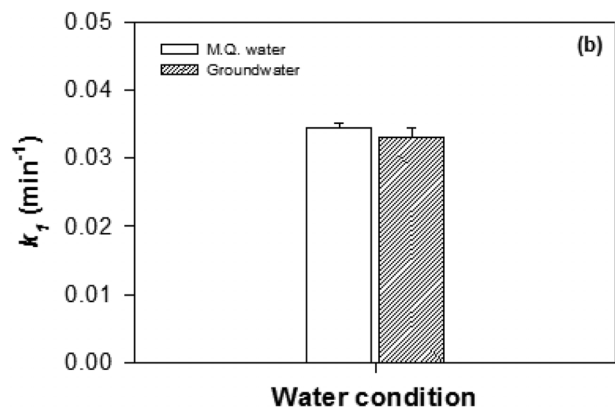
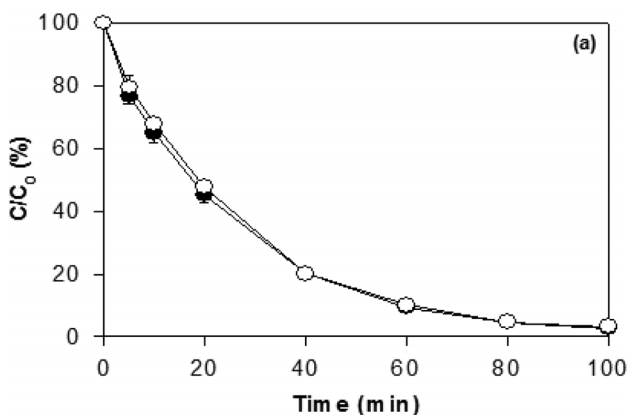


Fig. 8. Comparison of sonodegradation rate for naphthalene depends on the water conditions; (a) sonodegradation percent of naphthalene and (b) pseudo-first order rate constants. Sonication conditions: 2.5 mg/L naphthalene (16 L); 0.075 W/mL; $20 \pm 1^\circ\text{C}$; pH 6.8; 580 kHz; PS1 type system (●, M.Q. water; ○, Groundwater).

10배의 지하수 평균 이온 농도) 조건하에 나프탈렌의 초음파 분해효율을 비교한 결과이다. 초음파 반응 100분 이내에 조사된 나프탈렌(16 L)은 95% 이상 제거되었는데, 초순수와 인공지하수 모두에서 거의 비슷한 분해효율을 나타내었다. 나프탈렌 분해속도(k_1)는 이온 농도가 증가할수록 약간씩 감소하는 경향을 보였으나 그 차이는 10% 미만으로 크지 않았다. 결론적으로 수용액 내 이온(Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)들의 존재는 초음파 반응에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

Fig. 8은 초순수와 현장 지하수 조건하에 나프탈렌의 초음파 분해효율을 비교한 것이다. 그 결과 초음파 반응 100분 이내에 나프탈렌의 95% 이상이 제거되었으며, 초순수와 현장 지하수 조건 모두 거의 비슷한 분해효율을 나타내었다.

인공/현장 지하수 조건에서의 나프탈렌 분해효율 비교를 통해 초음파 기술의 현장 적용 가능성을 확인하였다. 특히 국내 평균 지하수 농도의 10배 범위 조건과 현장 지하수 조건이 초음파 반응에 큰 영향을 미치지 않은 것은 초음파 기술의 현장 지하수 적용 가능성이 긍정적임을 의미한다. 선행 연구에서도 MTBE를 대상으로 인공/현장 지하수 조

건에서 초음파 처리를 실시한 결과 본 연구결과와 비슷한 경향을 나타내었다.³¹⁾ 그러나 지하수는 장소 및 주변 환경 요소에 의해 구성 성분 및 성상의 차이가 크며, 대상물질 외에 기타 오염물질 및 유기물 등의 함유 가능성을 배제할 수 없기 때문에 본 시스템이 항상 적용 가능한지에 대해서는 보다 다양한 연구를 통해 확인 되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 전반사 조건이 유도된 최적의 다중 초음파 조건을 조사하였으며, 이를 바탕으로 대용량·연속식 처리가 가능한 Pilot Scale 초음파 시스템을 개발하여 나프탈렌의 연속식 처리 효율을 검증하였고, 현장 적용성 평가를 실시하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 전반사 조건이 유도된 다양한 다중 초음파 조건별 나프탈렌의 초음파 효율을 비교한 결과 C type의 k_1 값이 A type 반응조건에 비해 약 1.4~2.2배 빠르게 조사되었다. C type이 가장 우수한 효율을 보인 것은 초음파 이동거리 증진에 따른 증점현상의 증대 때문으로 판단된다.

2) 개발된 초음파 시스템은 V-120°을 적용하여 3가지 형태(PS1, PS2 and PS3 type)의 스테인리스 재질로 제작하였다. 다양한 주파수의 초음파 진동부 6개가 탈부착 가능한 형태로 제작하였고, 반응조 내부에 보조제 적용이 용이한 촉매부를 설치하였다. 반응조 내부에 다양한 수위 조절이 가능하도록 높이별 유입·유출수를 만들었고, 초음파 반응시 발생하는 열을 제어하기 위하여 반응조 외곽에 냉각수가 순환할 수 있도록 제작하였다.

3) 초기농도 2.5 mg/L의 나프탈렌 수용액(10 L)을 60분간 동일한 초음파 밀도(0.075 W/mL)로 반응시켰을 때, 세 반응조의 나프탈렌 분해효율은 PS1 (97.4%) > PS2 (96.6%) > PS3 (83.2%)의 순서로 조사되었다. 특히, 전반사 조건이 유도된 PS1과 PS2 type이 약 97% 이상의 우수한 나프탈렌 분해효율을 보였다. 세 반응조의 반응 결과는 모두 EPA의 나프탈렌 음용수 권고기준(0.7 mg/L)을 만족하였으며, 대상물질의 물리·화학적 특성과 현장조건을 고려하여 다양하게 적용·응용 될 수 있음을 확인하였다.

4) 개발된 시스템에 2.5~10 mg/L의 나프탈렌을 시간당 10~20 L를 적용한 결과 약 84~96%의 우수한 분해효율을 나타내었다. 더욱이 조사된 범위 내에서 처리된 나프탈렌 농도는 모두 나프탈렌의 음용수 권고기준을 만족하여 개발된 본 시스템은 연속식(CSTR형) 처리에도 우수함을 확인하였다.

5) 인공/현장 지하수 조건에서의 나프탈렌 분해효율 비교를 통해 초음파 기술의 현장 적용 가능성을 확인하였다. 특히 국내 평균 지하수 농도의 10배 범위 조건과 현장 지하수 조건이 초음파 반응에 큰 영향을 미치지 않은 것은 초음파 기술의 현장 지하수 적용 가능성이 긍정적인 것으로 나

타났으나 향후 다양한 대상물질 및 환경 조건에서의 현장 적용성 연구가 실시되어야 할 것이다.

사 사

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

KSEE

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, **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. 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).
7. Park, J. K., Hong, S. W. and Chang, W. S., "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation," *Environ. Technol.*, **21**, 1317~1323(2000).
8. Park, J., Her, N. and Yoon Y., "Sonochemical degradation of chlorinated phenolic compounds in water: physicochemical properties of compounds on degradation," *Water, Air, Soil Pollut.*, in press(DOI 10.1007/s11270-010-0501-2)(2010).
9. 박종성, 박소영, 오재일, 정상조, 이민주, 허남국, "초음파 주파수 및 반응조건 변화에 따른 나프탈렌 분해효율과 OH 라디칼의 발생량 비교," *대한환경공학회지*, **31**(2), 79~89 (2009).
10. 박종성, 윤여민, 허남국, "HPLC-MS/MS를 이용한 Bisphenol A 분석 및 초음파에 의한 분해 특성 조사," *대한환경공학회지*, **32**(6), 639~648(2010).
11. 임명희, 손영규, 양재근, 김지형, "초음파로 페놀 분해 시 염소계화합물의 첨가와 음향 강도의 영향," *한국물환경학회지*, **24**(1), 118~122(2008).
12. 김성근, 손현석, 임종권, 김지형, 조경덕, "초음파와 UV에 의한 페놀 분해 특성에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **32**(7), 649~655(2010).

13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. Nalini Vijaya Laxmia, P., Sarithaa, P., Rambabua, N., Himabindua, V. and Anjaneyulub. Y., "Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by TiO₂ and H₂O₂," *J. Hazard. Mater.*, **174**, 151~155(2010).
17. Her, N., Park, J. and Yoon Y., "Sonochemical enhancement of hydrogen peroxide production by inert glass beads and TiO₂-coated glass beads in water," *Chemical Engineering J.*, in press(DOI 10.1016/j.cej.2010.10.059)(2010).
18. 박종성, 허남국, "주파수 변화 및 보조제 첨가에 따른 나프탈렌 및 페놀의 초음파 분해효율 비교," *대한환경공학회지*, **32**(7), 706~713(2010).
19. 이민주, 오재일, "다중 초음파 조사 반응조에서의 TCE의 초음파 분해," *대한환경공학회지*, **31**(10), 873~882(2009).
20. 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 O₃, H₂O₂, frequency, and power density," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3199~3205(1999).
21. 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).
22. 국가지하수정보센터, <http://www.gims.go.kr>(1999~2006).
23. 김승대, 초음파비파괴 탐상검사, 일진사(2011).
24. Barati, A. H., Mokhtari-Dizaji, M., Mozdarani, H., Bathaie, Z. and Hassan, Z. M., "Effect of exposure parameters on cavitation induced by low-level dual-frequency ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 783~789(2007).
25. Brotchie, A., Ashokkumar, M. and Grieser, F., "Sonochemistry and Sonoluminescence under Simultaneous High-and Low-Frequency Irradiation," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8343~8348(2008).
26. Feng, R., Zhao, Y., Zhu, C. and Mason, T. J., "Enhancement of ultrasonic cavitation yield by multi-frequency sonication," *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 231(2002).
27. Wang, S., Huang, B., Wang, Y. and Liao, L., "Comparison of enhancement of pentachlorophenol sonolysis at 20 kHz by dual-frequency sonication," *Ultrason. Sonochem.*, **13**, 506~510(2006).
28. Lee, M. J. and Oh, J., "Synergistic effect for hydrogen peroxide production and sonochemiluminescence under dual frequency ultrasound irradiation," *Ultrason. Sonochem.*, in press (2010).
29. U.S. EPA, 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 822-R-04-005, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC(2004).
30. 박종성, 오재일, 정상조, 최윤대, 허남국, "HPLC-FLD와 MSD를 이용한 지하수 중 나프탈렌 및 TNT의 미량 분석법 개발," *한국지하수토양환경학회지*, **14**(6), 35~44(2009).
31. 김희석, 양인호, 조현조, 허남국, 정상조, "Methyl tert-Butyl Ether 오염 지하수 처리를 위한 실험실 규모 초음파 분해 시스템 연구," *한국물환경학회지*, **26**(5), 747~753(2010).