

# 초음파 처리에 의한 수화제 현탁액의 분산 특성

## Dispersion Characteristics of Wettable Powder Suspension by Ultrasonication

송민근*	나우정**	주은선***	강규영****	이경열*****
	정회원	정회원		정회원
M.G. Song	W.J. La	E.S. Ju	K.Y. Kang	K.Y. Lee

### 1. 서론

20세기 후반부에 이르러 초음파는 과학 및 산업분야 전반에 걸쳐 다각도로 활용 및 응용되고 있다. 본 연구는 초음파를 이용한 분무입경의 미세화 및 균일입경의 분무를 위한 초음파 응용기기의 설계를 위한 선행연구로서 초음파 에너지에 의한 고형성분의 파쇄여부를 측정하였다. 초음파 에너지를 부가한 후, 즉 초음파 처리된 상태에서의 수화제의 물리적인 파쇄특성을 광학현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였다. 은실에서 사용되고 있는 상온연무기의 노즐막힘에 직접적인 원인이 되는 수화제의 입자군을 초음파 파쇄에 의해 단일입자화 하여 균질한 상태로 물에 용해시켰으며, 이는 노즐막힘 현상에 대하여 초음파 가진 시가 보다 유리한 특징을 갖는다고 할 수 있다. 최근 Sonication을 적용한 다양한 물질의 파쇄 특성의 분석을 위해 다양한 연구결과들이 발표되고 있다. Yifang(2002)은 실리카 입자들의 균질화를 위해 수력학적 교반법과 초음파 처리법(20 kHz, 460 W l<sup>-1</sup>)을 적용하고 반응시간에 따른 입자크기 분포를 SEM을 이용하여 측정하였고, 수력학적 교반법에 비해 초음파 처리법의 특징은 초음파 처리 시간에 비례하는 입자크기의 미세화를 가져왔으며, 상기의 현상과 같은 입자 파쇄원리를 microstreaming, microjets, shock wave 등의 액체 중에 방사되는 초음파의 물리적 성질에 기인한다고 설명했다. Michael(2000)은 알루미늄 입자의 파쇄에 초음파 처리법(20 kHz, 88 W)을 적용하고 반응시간에 따른 입자크기의 분포를 SEM을 이용하여 측정하였다. Kingsuk(2002), Zhaoxia(2002), Saito(2002), Delozier(2002), Debjit(2002) 등은 나노 튜브 및 나노 필터의 제조에 초음파 처리를 이용하였으며, Feng 등(2000)은 초음파 처리된 수지의 이물질 제거 및 추출에 관한 실험에서, 그 원인으로 초음파 처리에 따른 acoustic vortex micro streaming에 의한 이온의 확산결과에 기인한다고 추측하였다.

### 2. 재료 및 방법

20 ml 용액을 28 kHz 200 W의 초음파에 30초 동안 처리하였다. 약액이 초음파 부가 2-유체 노즐

---

† 본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 연구비지원에 의해 수행되었음.

\* 경상대학교 대학원 기계설계학과

\*\* 경상대학교 농과대학 생물산업기계공학과 및 농업생명과학연구원

\*\*\* 경상대학교 기계항공공학부, 항공기부품기술연구센터, 공학원

\*\*\*\* 경상대학교 농과대학 응용화학식품공학부 및 농업생명과학연구원

\*\*\*\*\* 경상대학교 대학원 농업기계공학과

에 채류할 수 있는 최대 시간(10s)을 고려하여 초음파 에너지에 노출되는 시간을 30초로 하여 초음파 처리된 상태와 초음파 처리 이전의 상태를 비교·관찰하였다. 현재 상업용으로 출시된 원예용 농약 중에서 살균제, 살충제에 대해 각각 2종을 분석대상으로 선정하여 실험하였다. 표 1은 본 실험에 사용된 수화제의 종류와 주성분을 기술하였다.

Table 1. Specification of wettable powder

Brand	Notation	Maker	Efficiency Composition (%)	Rest Composition(%)
Bico	W <sub>1</sub>	DongBu Hannong	Bitertanol (25)	Surfactant, Supplementary, diluent (75)
Diecenam	W <sub>2</sub>	DongBu Hannong	Mancozeb (75)	Surfactant, Flux (25)
Antracol	W <sub>3</sub>	DongBu Hannong	Propineb (70)	Surfactant, Supplementary, diluent (30)
Bumerang	W <sub>4</sub>	DongBang Agro	Spinosad (10)	Surfactant, Supplementary, diluent (90)

초음파를 이용하여 콜로이드 상태로 물속에 용해된 수화제의 입자군을 초음파로 파쇄시킨 상태의 균질도를 측정하고자 그림 1과 같이 고배율 현미경, 이미지 그래버, 모니터와 PC로 구성된 영상측정 및 분석장치를 사용하였다.

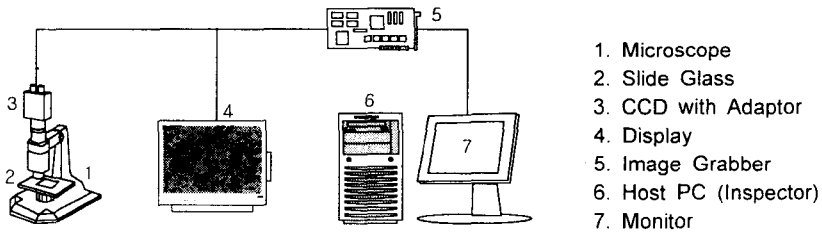


Fig. 1 Experimental setup for cluster measurement.

각각의 농약은 권장 희석 배수로 물에 희석하였으며, 초음파 처리전과 처리후의 영상을 획득하여 수화제의 용해나 분산에 대해 조사하였다. 이 때 획득된 영상 640×480 pixel 중에서 400×400 pixel 영역만 선정하여 영상처리를 하였고, 이치화를 위한 계조치는 120으로 하였다. 기준 길이비의 측정을 위해 Olympus社의 Eyepiece Micrometer(0.1 mm)와 기준 눈금자(0.01 mm)를 이용하여 길이를 측정하였고 A/D변환된 원시영상의 640pixel이 18 mm이며 1 pixel은 2.8125 μm에 해당되었다. 표 2는 수화제의 초음파 처리 전·후의 파쇄측정을 위한 영상측정 장치들의 목록과 세부 사양을 기술하였다.

Table 2. Specification of microscope

Item	Maker	Model	Spec.
Microscope	Dong Won	DSZ 45T-PT	Zoom : 7X~45X
CCD Camera	Sony	SC-ST70	768(H)×464(V)
Image Grabber	Data Translation	DT3155	640×480, 8bit, B/W
Post Processor	Matrox	Inspector	Image Processing Program

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 현미경을 이용한 수화제의 파쇄 측정

20℃의 물에 수화제를 20 g l<sup>-1</sup> 투입하여, 1분간 기계적 교반처리를 한 후의 영상과 30초 초음파처리 후의 용액내의 수화제 입자영상을 획득하였다. 그림 6은 바이코, 7은 다이센엠, 8은 안트라콜, 9는 부메랑 수화제의 초음파 처리전과 처리후의 입자분포를 측정한 영상이다. 초음파 처리전 상태는 물에 용해되지 않은 수화제 입자가 전체적으로 불균일하게 엉겨 있으며, 초음파 처리 후의 경우 입자가 전체적으로 고르게 단일 입자화되어 분포하였다. 연무기의 노즐막힘의 직접적인 원인이 되는 수화제의 입자군 파쇄가 초음파에 의해 단일 입자화되고 균질하게 물에 용해되었다. 그림 2, 3, 4, 5 및 표 3은 4종류의 수화제를 초음파 처리 전·후에 측정된 원시영상을 영상처리하여 분석한 결과이다. 영상처리의 결과로 입자의 평균면적, 최소면적, 최소면적, 입자의 수, 전체 입자의 면적을 나타낸다. 초음파 처리 후 평균입경과 최대입경의 값은 대폭 감소되었으며, 측정 영역에서의 고상입자가 차지하는 전체 면적은 감소하여 확연한 차이를 보였다.

#### 나. 수화제의 SEM 측정

##### 1) 수화제를 CH<sub>3</sub>OH에 용해시킨 상태의 SEM 측정 결과

그림 10의 (a), (b)는 바이코 입자를 메탄올에 용해시킨 상태의 초음파 전·후의 SEM 측정 결과이다. 초음파 처리전의 입자 표면은 미세한 판 형상이고, 30초 동안 초음파 처리 후에는 각 입자간에 공극이 확대되어 있음을 관찰할 수 있었다. 그림 11의 (a), (b)는 다이센엠 입자를 메탄올에 용해시킨 후 상기와 동일한 실험방법으로 측정된 SEM 사진이다. 초음파 처리 후에는 큰 입자군이 상당수 감소함을 보여준다. 그림 12의 (a), (b)는 안트라콜 입자의 SEM 사진이며, 초음파 처리 후의 공극의 면적이 처리전과 비교하여 확연하게 증대됨을 보여준다. 그림 13의 (a), (b)는 부메랑 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리전의 큰 입자들이 판 형태의 입자로 미세하게 파쇄되었음을 관찰할 수 있었다.

##### 2) 수화제를 H<sub>2</sub>O에 용해시킨 상태의 SEM 측정 결과

그림 10의 (c), (d)는 바이코 입자를 물에 용해시킨 후 초음파 처리 전·후의 SEM 측정결과이다. 초음파 처리 전에 존재하던 수화제 입자들은 대다수 용해되었으며 SEM 촬영을 위해 수분이 증발되면서 생성된 미세한 판 형상으로 존재하였다. 그림 11은 (c), (d)는 다이센엠 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리 후 입자들의 표면에는 처리전의 형상과는 상이하게 많은 크랙이 진전되고 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 그리고 작은 입자들은 초음파 처리 후에 그 비중이 감소하였는데 이는 초음파의 효과로 작은 입자들이 물에 용해되어진 것으로 사료된다. 그림 12의 (c), (d)는 안트라콜 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리 전에는 입자군의 형태가 상당수 존재하며 초음파 처리 후에는 많은 감소를 보였다. 그림 13의 (c), (d)는 부메랑 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리 전에는 판 형상의 입자 구조가 초음파 처리 후에는 사라졌는데, 이는 초음파의 효과로 미세한 판 형상의 고형물들이 물에 잘 용해된 것으로 사료된다. 상기의 실험결과에서 메탄올에 용해하여 초음파 처리된 영상과 물에 용해되어 초음파 처리된 영상의 차이는 각각의 두 용액에 용해되는 각 성분들의 특성에 기인된다고 사료된다.

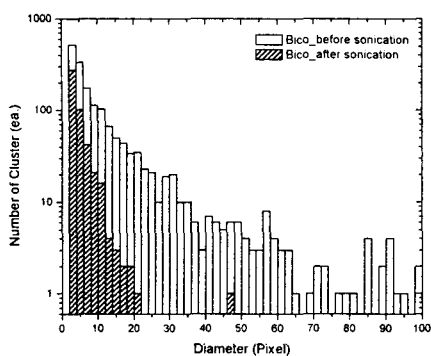


Fig. 2. Bico( $W_1$ ) particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

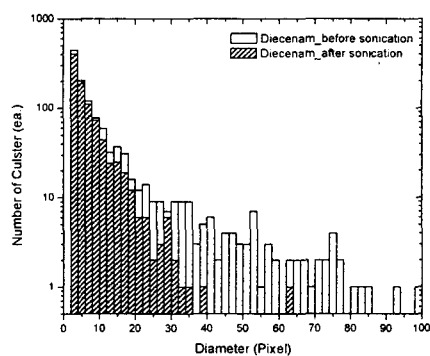


Fig. 3. Diecenam ( $W_2$ ) particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

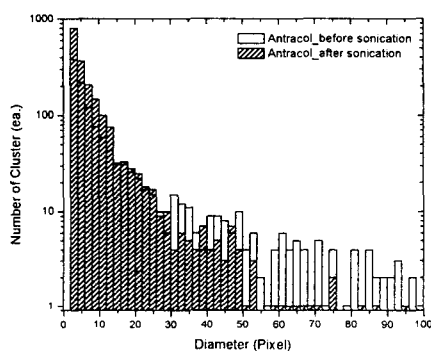


Fig. 4. Antracol ( $W_3$ ) particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

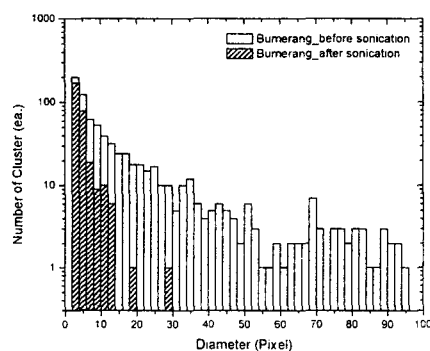
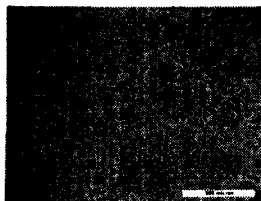


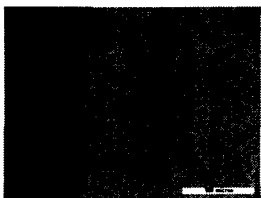
Fig. 5. Bumerang ( $W_4$ ) particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

Table 3. The concentration of Bico, Diecenam, Antracol and Bumerang in filtrate ( $<100\mu\text{m}$ ) after dissolution in water and sonication(28 kHz, 200 W) for 30 sec.( $20\text{ g l}^{-1}$  particle concentration, 1 pixel =  $2.8125\ \mu\text{m}$ )

Particle	Mean Value	Min. Value	Max. Value	Num. of Points	25th Percentile	75th Percentile	Sum.
	(Pixel)	(Pixel)	(Pixel)	(ea)			(Pixel)
Bico_before sonication	11.050	2	170	1682	3	12	18587
Bico_after sonication (30s)	4.115	2	46	468	2	5	1926
Diecenam_before sonication	13.164	2	355	1197	3	13	15758
Diecenam_after sonication (30s)	5.483	2	60	832	2	6	4562
Antracol_before sonication	22.145	2	1478	1453	3	15	32177
Antracol_after sonication (30s)	7.587	2	140	1936	2	8	14690
Bumerang_before sonication	38	2	1001	704	4	33	26752
Bumerang_after sonication (30s)	3.955	2	28	294	2	5	1163

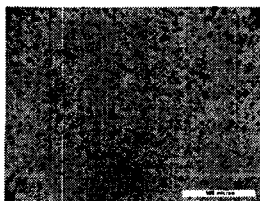


(a)



(b)

Fig. 6. Bico( $W_1$ ) Particles before(a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500  $\mu$ m).

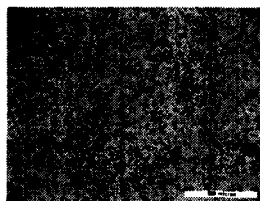


(a)



(b)

Fig. 7. Diecenam( $W_2$ ) Particles before(a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500  $\mu$ m)

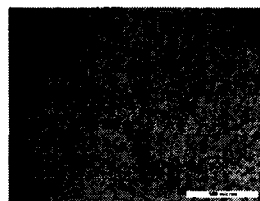


(a)

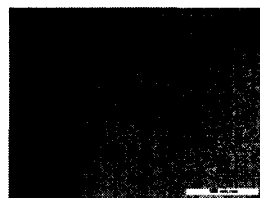


(b)

Fig. 8 Antracol ( $W_3$ ) Particles before(a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500  $\mu$ m).



(a)



(b)

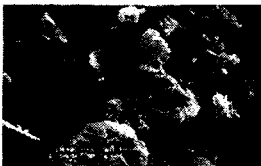
Fig. 9. Bumerang ( $W_4$ ) Particles before(a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500  $\mu$ m).



(a) CH<sub>3</sub>OH



(b) CH<sub>3</sub>OH

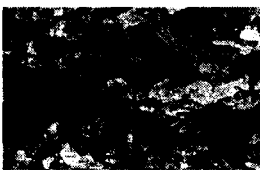


(c) H<sub>2</sub>O



(d) H<sub>2</sub>O

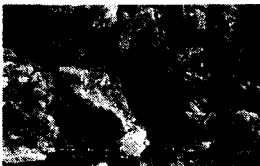
Fig. 10. SEM photographs of the dried-down Bico( $W_1$ ) colloids formed without(a, c) and with(b, d) 30 sec. ultrasonication(5,000 $\times$  magnification)



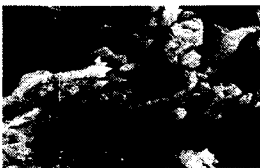
(a) CH<sub>3</sub>OH



(b) CH<sub>3</sub>OH

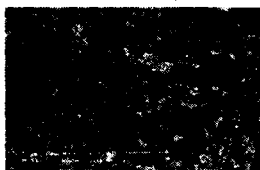


(c) H<sub>2</sub>O



(d) H<sub>2</sub>O

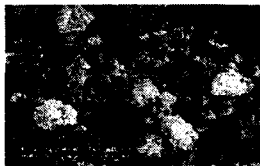
Fig. 11. SEM photographs of the dried-down diecenam( $W_2$ ) colloids formed without(a, c) and with(b, d) 30 sec. ultrasonication(5,000 $\times$  magnification)



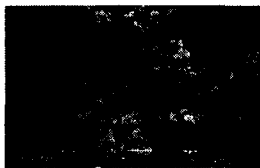
(a) CH<sub>3</sub>OH



(b) CH<sub>3</sub>OH

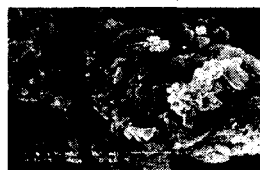


(c) H<sub>2</sub>O

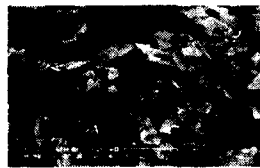


(d) H<sub>2</sub>O

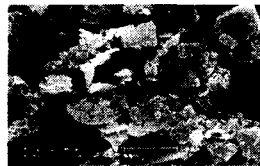
Fig. 12. SEM photographs of the dried-down antracol( $W_3$ ) colloids formed without(a, c) and with(b, d) 30 sec. ultrasonication(5,000 $\times$  magnification)



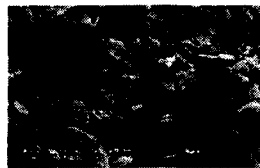
(a) CH<sub>3</sub>OH



(b) CH<sub>3</sub>OH



(c) H<sub>2</sub>O



(d) H<sub>2</sub>O

Fig. 13. SEM photographs of the dried-down bumerang( $W_4$ ) colloids formed without(a, c) and with(b, d) 30 sec. ultrasonication(5,000 $\times$  magnification)

#### 4. 요약 및 결론

초음파 처리된 수화제를 현미경과 SEM을 이용하여 초음파에 의한 입자파쇄를 분석한 결과는 다음과 같다.

- 가. 물에 용해된 4종류의 수화제 입자가 기계적 교반시에는 전 영역에서 불균일하게 엉켜 있으며, 초음파 처리 후의 경우 전 영역에서 균질한 상태의 단일 입자화되어 분포하였다.
- 나. 실험대상 4종의 수화제 모두에서 초음파 처리시 입자의 면적이 확연하게 감소되었으며, 초음파의 영향으로 전 영역에서 결정의 미세화가 진전되었다.
- 다. 2-유체 분무노즐에 수화제의 사용시 발생하는 빈번한 노즐 막힘 현상은 초음파 처리 후 상당부분 개선될 것으로 사료된다.
- 라. 초음파 처리 전의 입자형태와 비교하여 초음파 처리 후 입자의 미세화, 결정간의 공간 확대, 입자군의 축소 및 감소가 관찰되었다. 초음파 처리 전의 육방결정질의 수화제 입자들이 초음파 처리 후 얇은 박판 형태로 미세하게 파쇄됨이 관찰되었다.
- 마. 다이센엠 입자를 물에 용해시킨 후 초음파 처리하였을 경우 입자 표면에 많은 크랙이 진전되고 있는 모습을 관찰 할 수 있었다. 이는 초음파에 의한 입자표면의 액체매질에서 발생하는 케비테이션, microstreaming, microjets, 충격파 등의 액체 중에 방사되는 초음파의 물리적 성질에 기인한 것으로 사료된다.
- 바. 물에 용해시킨 부메랑 입자는 초음파 처리 전의 판 형상 입자구조가 초음파 처리 후 대부분 소멸하였는데, 이는 초음파의 효과로 인해 미세한 판 형상 고형물의 용해가 촉진된 것으로 사료된다.

#### 5. 참고 문헌

1. Yifang Lu, Nicolas Riyanto and Linda K. Weavers. 2002. Sonolysis of synthetic sediment particles : particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction : Ultrasonics Sonochemistry. 9(4) : 181-188.
2. Michael D. Kass. 2000. Ultrasonically induced fragmentation and strain in alumina particles : Materials Letters, 42(4) : 246-250.
3. Kingsuk Mukhopadhyay, Chandra Dhar Dwivedi and Gyanesh Narayan Mathur. 2002. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication : Carbon, 40(8) : 1373-1376.
4. Zhaoxia Jin, Lei Huang, Suat Hong Goh, Guoqin Xu and Wei Ji. 2002. Size-dependent optical limiting behavior of multi-walled carbon nanotubes : Chemical Physics Letters. 352 : 328-333.
5. T. Saito, K. Matsushige and K. Tanaka. 2002. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes : Physica B: Condensed Matter, 323 : 280-283.
6. D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, N. J. Johnston, J. G. Smith, Jr and J. W. Connell. 2002. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites : Polymer 43 : 813-822.
7. Debjit Chattopadhyay, Izabela Galeska and Fotios Papadimitrakopoulos. 2002. Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes : Carbon 40 : 985-988.
8. D. Feng and C. Aldrich. 2000. Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication : Hydrometallurgy 55(2) : 201-212.