

ISSN 1738-8716(Print)

ISSN 2287-8130(Online)

Particle and Aerosol Research

Part. Aerosol Res. Vol. 13, No. 3: September 2017 pp. 127-132

<http://dx.doi.org/10.11629/jpaar.2017.9.30.127>

## 400 kHz 중주파 초음파에 의한 수용액의 산화특성 및 피톤치드 오일 분해특성에 대한 연구

황 보 선<sup>1),2)</sup> · 김 부 안<sup>1)</sup> · 문 창 권<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>부경대학교 재료공학과, <sup>2)</sup>한국표준과학연구원 신기능재료표준센터

(2017년 7월 19일 투고, 2017년 9월 1일 수정, 2017년 9월 1일 게재확정)

## A Study on Oxidation Characteristics and Phytoncide Oil Decomposition Characteristics of Aqueous Solution by 400 kHz Medium Frequency Ultrasound

Sunae Hwangbo<sup>1),2)</sup>, Buan Kim<sup>1)</sup>, Changkwan Moon<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University*

<sup>2)</sup>*Korea Research Institute of Standards and Science*

(Received 19 July 2017; Revised 1 September 2017; Accepted 1 September 2017)

### Abstract

In this paper, the effect of the irradiation of the median-frequency of ultrasonic wave on the aqueous solution have been investigated. In addition, the decomposition ability of radical species was observed using phytoncide oil of 0.1 wt %.

By observing the degree of decomposition while maintaining magnetic stirring, the unirradiated aqueous solution maintained turbid condition and the particle size of the oil was the same as the initial size. On the other hand, the irradiated aqueous solution presented that the transparency degree became good after 3 days and became to the same as the original purified water after one week. The particle size of the after 3 days was about 0.1 to 0.5  $\mu$  m. From these results it could be demonstrated that when a medium frequency (about 400 kHz) is applied to the aqueous solution, decomposition ability of radical species are formed and the medium frequency irradiation system can be possible to purify the turbid aqueous solution.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, AOPs, Ultrasound Wave, Water pH

\* Corresponding author.

Tel : +82-51-629-6356

E-mail : moonck@pknu.ac.kr

## 1. 서론

지난 수십년 동안 새로운 기술의 연구와 개발을 통해 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes : AOPs)이 슬러지나 위해성 고형물의 생성 없이 오염된 물과 폐수를 처리할 수 있는 유망한 기술로 자리 잡아 왔다. 고도산화기술은 수중 유기오염물질들을 비선택적으로 빠르게 산화분해시킬 수 있는 화학적 수처리 기술 중 하나이다(Kim et al, 2012). 고도산화공정의 유기물분해 및 무기화는 자유 라디칼, 특히 수산화라디칼(hydroxyl radicals)에 의한 산화 분해에 기초한다. 고도산화공정에서 자유 라디칼은 다양한 방법에 의해 생성되는데, 그 방법들로는 반도체나 강력한 산화제와 결합된 자외선 조사에 의한 방법, 펜톤 및 광펜톤 촉매 공정에 의한 방법, 전자선 조사에 의한 방법 등 다양한 방법에 의해 생성 된다. 그 중 다소 드물게 사용되지만 최적조건을 통해 자유라디칼 형성이 가능하다면 산화분해속진 뿐만이 아니라 열분해가 동시에 가능한 우수한 조건을 함께 제공할 수 있는 방법이 있는데 그것이 초음파에 의한 방법이다. 초음파(ultrasound)는 인간이 들을 수 없는 영역의 주파수로 정의된다. 실제 사용되는 초음파에는 저주파(20~100 kHz), 중주파(300-1000 kHz), 고주파(2~10 MHz) 세 가지의 범위로 나뉜다. 저주파는 초음파 세척기나 랩에서 사용하는 초음파 분산기로 bath type 이나 horn type 등이 사용되고 있다. 고주파수는 진단용으로 많이 사용되는 주파수 영역이다. 세가지 주파수 영역 중 중주파수의 영역은 초음파 화학 효과를 갖는 영역으로 공동(cavitation)의 형성, 성장, 붕괴에 의해 생성된 고온과 고압을 이용해서 화학반응을 촉진하는데 사용되는 초음파 영역이다(Algeria et al, 1989). 중주파에서 발생하는 이러한 현상들은 자유 라디칼을 형성하고 라디칼의 화학적 반응을 통해 오염물의 산화 분해를 촉진할 뿐만 아니라, cavitation 붕괴 시 발생하는 열을 이용해 기상에서 열 분해가 가능한 우수한 조건을 제공한다(Bhatnagar et al, 1994). 따라서 이 방법은 액상에서의 자유 라디칼 생성 외에, 초음파가 조사된 물에 형성된 공동(cavitation)의 형성과 붕괴에 기초해서 기상에서의 분해 작용까지 제공할 수 있다. 수용액 내 음파가 조사될 때, 소리 진동의 압력과 희박의 주기를 반복한다. 소리공동(acoustic

cavitation)이라고 불리는 이 현상은 핵생성(nucleation), 기포성장(bubble growth), 임계치에서 내파 붕괴(implosive collapse)의 연속적인 3단계로 이루어진다(Cheung et al, 1994). 핵은 액체 내의 부유한 입자들의 간격에 의해 생성되고 생성기포가 음파에 의해서 제한적 성장 및 팽창을 하게된다. 이때 높은 세기의 주파 조사로 인해 작은 공동은 관성효과를 통해 빠르게 성장하고 초음파 세기가 공동형성한계치(acoustic cavitation threshold)를 초과할 때 미세기포는 과대성장으로 더 이상 자신을 유지하지 못하고 붕괴를 통해 고온과 고압을 방출하며 붕괴한다. 이때, 방출되는 온도와 압력은 갇혀있던 기체들의 분자들이 쪼개질 정도로 엄청나게 상승하며, 압축된 기체들의 분해로부터 높은 에너지 중을 형성하는데 그것을 라디칼이라고 부른다(David et al, 1998).

본 논문에서는 초음파(중주파) 조사 시스템을 제시하고, 정제수에 중주파(약 400 kHz)를 조사했을 때의 변화를 관찰하였다. 중주파 조사 시 일어나는 현상들이 수용액 내의 오염물 분해 속진이 발생하는지에 대해 실험하여 라디칼에 의한 오염물의 산화분해속진이 일어나는 현상에 대해 관찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 제시하는 초음파 조사 시스템은 원통형 압전세라믹을 통해 전기에너지를 음향에너지로 바꿔 음향에너지를 중앙으로 집중하여 조사한다. 원통형 압전세라믹을 사용함으로써 에너지가 중앙으로 집중되기 때문에 초음파 에너지를 균일하게 받을 수 있으며 중주파에서 발생하는 현상들이 극대화 될 수 있는 조건을 갖춘다(Drijvers et al, 1999). Fig. 1은 초음파 조사 시스템의 모식도이다. 외부에서 전파되는 에너지가 압전세라믹을 거쳐 전달이 되는데, 이때 전달 매질은 물을 사용한다. 또한 물은 압전세라믹에서 발생하는 열을 제어해주는 냉각수 역할을 동시에 한다. 장비내에 냉각수를 순환함으로써 자체적으로 장비열을 제어할 수 있어 오랜시간 에너지 조사가 가능하여 상용화도 가능한 장비이다.

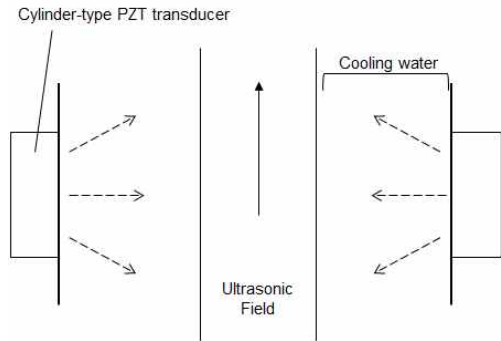


Fig. 1. Schematic Diagram of Ultrasonic Irradiation System

본 논문에서는 2가지의 실험을 통해 중주파 조사 시 라디칼 형성과 라디칼의 분해능력에 대해 검증하였다. 첫 번째 실험은 본 논문에서 제시한 초음파 조사 시스템을 이용하여 정제수에 중주파를 조사하고, 시간에 따른 pH(horiba, F-74)의 변화를 관찰하여 라디칼의 형성으로 인해 정제수의 고도산화를 증명하였다. Table 1은 실험에서 사용된 중주파수 영역대와 실험 조건을 나타낸다.

Table 1. Experimental Conditions for Advanced Oxidation Process of Aqueous Solution

	experiment 1-1	experiment 1-2
Material	DI water 1 L	DI water 1 L
Frequency	400 kHz	-
Time	10 hrs	-
Observation	pH in 30 days	pH in 30 days

두 번째 실험은 중주파 조사에 의한 수용액내의 오염물 분해실험이다. 수용액내의 오염물은 피톤치드 오일 0.1% 사용하였다. 피톤치드는 방부, 항염, 진정 효과가 강한 오일로 분해작용에 의한 반응성이 높아 라디칼종의 분해작용의 관찰에 유용한 오일이다. 피톤치드 오일 0.1%를 함유한 수용액을 준비하여, 하나의 수용액은 400 kHz로 30분 조사하였고, 다른 하나의 수용액은 초음파 조사 없이 변화를 관찰하였다. 일주일간의 입도변화와 투명도를 관찰하여 중주파 조사로 인해 생성된 라디칼의 분해능을 관찰하였다. 7일간 마그네틱교반을 유지하여 수용액이 상분리 되지않도록 하였다. Table 2은 실험에 사용된 재료와 실험 조건을 나타낸다.

Table 2. Experimental Conditions of Radical Resolution

	experiment 2-1	experiment 2-2
oil	Phytoncide oil of 0.1%	Phytoncide oil of 0.1%
solvent	DI water 1L	DI water 1L
frequency/t	400 kHz / 30 min	X
ime		
observation	particle size distribution	particle size distribution
	transparency	transparency

위 2가지의 실험을 통해 수용액 내 중주파 조사 시, 라디칼 형성으로 인한 수용액 고도 산화 현상에 대해서 관찰하고, 생성된 라디칼의 오염물 분해능에 대해서 연구를 진행하였다.

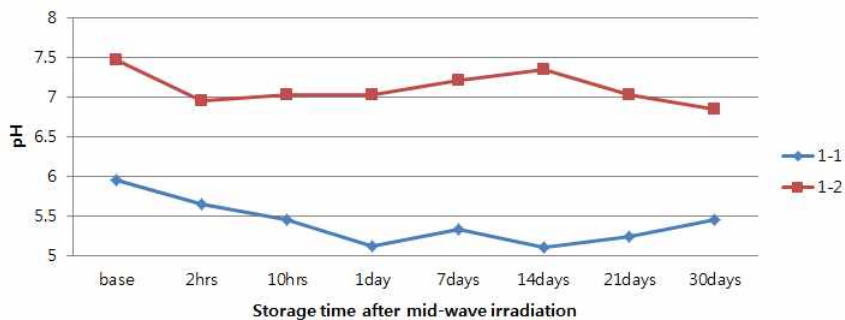


Fig. 2. Results of pH value by time

### 3. 결과 및 고찰

첫 번째 실험은 정제수(3차수)에 400 kHz의 중주파를 10시간 조사한 후, 시간이 지남에 따른 정제수의 pH의 변화를 관찰하였다. Fig. 2는 중주파를 조사한 정제수와 조사하지 않은 정제수의 pH 변화를 나타내는 그래프이다. 30일간 pH 변화를 관찰하였다. 1-1은 정제수에 중주파를 10시간동안 조사 한 물의 pH 변화이고, 1-2는 어떤 처리도 하지 않은 물의 pH 변화이다. 정제수는 3차수제조기에서 같은 시간에 추출하여 실험을 진행하였으므로 실험 전 정제수의 상태는 동일하였다. 그래프에서 base는 중주파를 조사한 직 후 pH측정값을 나타내고 이후 30일간의 pH 변화를 관찰하였다.

실험 결과, 중주파를 조사하지 않은 정제수는 pH 7.5에서 시작하여 30일 후에는 pH 7로 약 0.5정도의 변화가 발생하였다. 하지만 중주파 400 kHz를 10시

간 조사한 정제수의 경우, 초음파 조사 직 후 pH의 값은 약 5.8을 나타내었으며 시간이 지남에 따라 pH 5의 값을 나타내며 산화됨을 나타내었다. 30일간 측정 결과, 산화된 상태가 지속적으로 유지됨을 알 수 있었다. 실험결과를 통해, 정제수에 중주파를 조사하면 pH 5 정도의 산성을 나타내며 30일 이상 고도 산화가 유지되는데, 이는 중주파로 인해 수용액내에서 반응성이 높은 여러 라디칼종을 형성하고, 수산화 라디칼 및 산화력이 높은 라디칼들로 인해 수용액이 고도 산화가 이루어지며, 산화된 상태를 유지하는 것을 추측할 수 있었다.

라디칼종은 반응성이 높아 수용액 산화와 함께 수용액 내의 오염물의 분해 촉진 반응을 아주 강하게 일으킨다. 따라서 위 실험을 통해 중주파 조사 시 정제수가 산화되고 산화의 원인이 라디칼종의 생성때문이라면 수용액 내의 오염물의 분해가 이루어져야 한다. 두 번째 실험에서는 수용액 내의 오

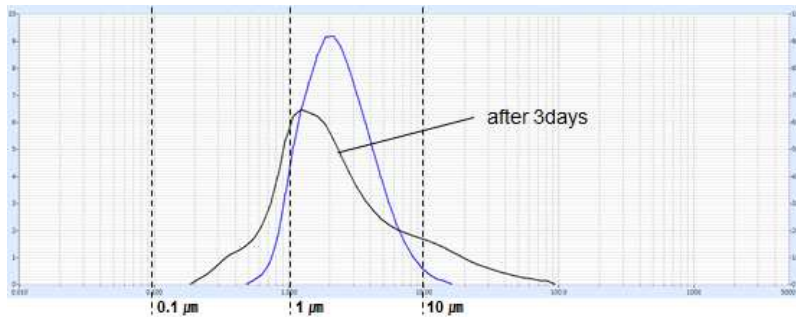


Fig. 3. Results of size distribution of Phytoncide Aqueous Solution (Do not Irradiated medium frequency)

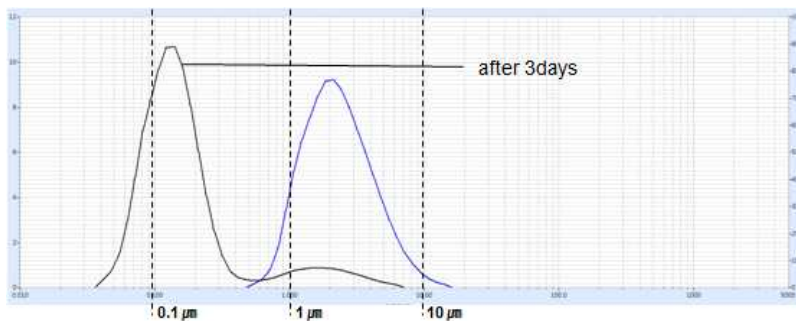


Fig. 4. Results of size distribution of Phytoncide Aqueous Solution (Mid-frequency Irradiation)

염물의 환경을 만들기 위하여 피톤치드 오일을 0.1%를 분산한 수용액에 중주파를 직접 조사한 것과 하지 않은 것의 변화를 관찰하였다. Figure 3은 피톤치드 오일을 분산한 직후 입도측정과 3일간 마그네틱 교반을 유지한 후 변화된 입도(horiba, LA-960)를 측정된 결과를 비교한 것이다.

오일의 분산 직후의 입도는 0.5~10.5  $\mu\text{m}$ 의 입도분포를 나타내었고, 3일간 교반을 유지한 후의 입도는 약 0.2~100  $\mu\text{m}$ 의 분포를 나타내어 일부 분해되어 입자가 작아진 부분도 생긴 반면 오일이 합일되어 큰 입도가 증가한 부분도 발생하였다.

Fig. 4는 피톤치드 오일을 분산한 후, 400 kHz의 중주파를 30분간 조사하였다. 오일을 분산한 직후의 입도는 Fig. 3과 유사한 분포를 나타내었다. 하지만 중주파를 조사하고 3일간 마그네틱 교반을 유지한 후의 입도분포는 0.05~8  $\mu\text{m}$ 의 분포를 나타내었다. 초음파를 조사하지 않은 수용액에서의 입도에 비해 입자들이 상당히 작아진 분포를 나타내었다.

두 수용액의 입도변화를 비교해보면, 중주파 조사를 한 수용액의 입도분포가 아주 작게 변한 것은 수용액 내에 중주파 조사로 인해 라디칼 형성이 되고, 라디칼들의 높은 반응성으로 인해 수용액 내의 피톤치드 오일의 분해가 촉진되었음을 짐작할 수 있다.


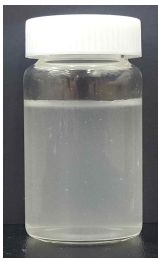

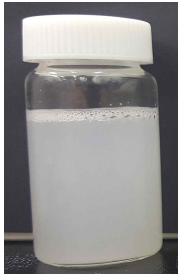


Table 3는 시간의 변화에 따른 피톤치드 수용액의 탁도 변화를 관찰한 사진이다. 초음파를 조사하지 않고 마그네틱 교반을 유지한 수용액의 경우 3일간의 탁도 관찰에서는 큰 변화를 보이지 않았고, 7일간 교반을 유지한 후에야 탁도가 조금 떨어짐을 알 수 있다. 하지만 초음파를 조사한 수용액의 경우, 3일 후의 탁도를 관찰해보면 탁도가 낮아지고 있음을 육안으로 확인할 수 있었고, 7일 경과 후에는 정제수와 같은 탁도를 나타냄으로써 수용액에 존재하던 오염물이 완전히 분해됨을 확인할 수 있었다.

위 실험에서 3일 후의 입도와 탁도를 비교해보면, 중주파를 조사한 수용액의 입자가 분해되어 입도분포가 현저히 작아짐을 확인할 수 있고 동시에 3일째 탁도도 눈에 띄게 투명해 짐을 확인함으로써 중주파 조사로 인해 생성된 라디칼의 분해능이 뛰어난 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 수용액에 중주파를 조사할 수 있는 초음파 조사 시스템을 제안하고, 제안된 시스템을 이용하여 수용액 내에 중주파를 조사하여 일어

Table 3. Turbidity change of Phytoncide Aqueous Solution

	after 10min	after 3days	after 7days
The aqueous solution irradiated with a medium frequency (400 kHz) for 30 minutes			
The unirradiated aqueous solution			

나는 화학적 변화를 실험을 통해 관찰하였다. 이온을 제거한 3차수(정제수)에 중주파수(400 kHz)를 조사하여 pH 변화를 관찰하였다. 초음파 조사 시, 다양한 종류의 라디칼종일 형성되고 이로 인해 수용액은 고도산화를 이루게 되는데, 실험결과 초음파가 조사된 정제수가 pH 5의 산도를 유지함으로써 중주파로 인해 라디칼을 형성하고 고도산화공정에 활용 가능한 성능을 입증하였다. 또한 본 논문에서 제안한 시스템을 활용하여 초음파를 조사하면 음파에너지가 중앙으로 집중되기 때문에 균일한 에너지를 지속적으로 받게 되고, 그로 인해 30일 이상 pH 5의 고도산화상태를 유지할 수 있게 되어 강력한 고도산화공정에 활용될 수 있음을 확인하였다. 또한 오염된 수용액 내에 중주파를 조사한 용액과 조사하지 않은 용액의 시간에 따른 입도분포변화와 탁도를 비교관찰한 결과, 초음파 조사로 인해 생성된 라디칼의 분해능으로 인해 중주파를 조사한 수용액의 입도분포가 0.5~10.5  $\mu\text{m}$ 에서 0.05~8  $\mu\text{m}$ 로 상당히 많은 입자들이 분해되어 작은 입도분포를 나타내었고 3일 경과 시 탁도가 흐려지기 시작하여 7일 후에는 완전히 투명해져 수용액 내 오염물이 완전히 분해됨을 확인하였다. 이로인해 중주파 조사 시, 수용액 내에서의 변화 및 라디칼의 오염물 분해 촉진반응을 실험을 통해 입증하고, 본 연구에서 제시한 초음파 조사 시스템이 고도산화공정에 탁월한 효능이 있음을 확인하였다.

## Reference

- Algeria, A.E., Lion, Y., Kondo, T. and Riesz, P. (1989). Sonolysis of Aqueous Surfactant Solutions. Probing the Interfacial Region of Cavitation Bubbles by Spin Trapping, *J. Phys. Chem.*, 93, 4908-4913.
- Bhatnagar, A. and Cheung, H.M., *Environ.* (1994). Sonochemical Destruction of Chlorinated C1 and C2 Volatile Organic Compounds in Dilute Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1481-1486.
- Cheung, H.M. and Kurup, S. (1994). Sonochemical Destruction of CFC 11 and CFC 113 in Dilute Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1619-1622.
- Dahlem, O., Demaiffe, V., Halloin, V. and Reisse. (1998). Direct sonication system suitable for medium-scale sonochemical reactors, *J. AIChE J.*, 44(12), 2724-2730.
- David, B., Lhote, M., Faure, V. and Boule, P. (1998). Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution, *Water Res.*, 32, 2451-2461.
- Drijvers, D., Langenhove, H.V. and Beckers, M. (1999). Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CuO process, *Water Res.*, 33, 1187-1194.
- Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y., Boldo, P. and Bernis, A. (1999). Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity, *Chem. Eng. J.*, 73, 93-100.
- Gutierrez, M. and Henglein, A. (1988), Sonolytic decomposition of poly (vinylpyrrolidone), ethanol and tetranitromethane in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 92, 2978-2981.
- Kim, J.S., Kim, M.J., J, M.S. and Chu, M.C. (2012). Effect of Focused Ultrasound on Residual Particles Size Distribution in Water, *Japaneses Journal of Applied Physics*, 51(7) 07GB11-1-2