

## 이중 반응기 조건 및 비균일계 조건에서의 초음파 에너지 및 화학적 효과 평가

이현재 · 손영규\*

국립금오공과대학교 환경공학과

## Estimation of Ultrasonic Energy and Sonochemical Effects in Double-Bath-Type Systems and Heterogeneous Systems

Hyeon Jae Lee · Younggyu Son\*

Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

### ABSTRACT

The effects of ultrasound in heterogeneous system were investigated in three kinds of ultrasonic systems including a bath-type system (System #1), a double-bath-type system (System #2), and a double-bath-type system partly filled with glass beads (System #3). The ultrasound energy and its attenuation were quantified using calorimetry and the sound pressure measurement method. The sonochemical effects mainly involved in radical oxidation reactions were quantified using KI dosimetry. It was found that ultrasound energy was significantly attenuated in System #2 and #3 due to the presence of solid materials such as a submerged stainless steel reactor and glass beads. However, in spite of low ultrasound energy status, sonochemical oxidation reactions occurred more violently due to the presence of glass beads in System #3. In addition, calorimetry was more adequate to estimate the total energy status of ultrasound in sonoreactors compared to the sound pressure measurement method.

**Key words :** Ultrasound, Sonoreactors, Calorimetry, Sound pressure, KI dosimetry

### 1. 서 론

최근 별도의 화학물질 첨가 없이 20 kHz 이상의 소리 에너지 적용만으로 다양한 물리·화학적 효과를 얻을 수 있는 초음파 기술이 다양한 분야에서 연구 및 실용화되고 있다. 초음파를 물 등의 액상에 일정 강도 이상으로 조사하면 버블의 생성, 성장, 폭발의 과정을 갖는 캐비테이션(Cavitation) 현상이 발생하게 되는데, 이 현상을 이용하여 물질의 혼합/분배, 물질의 세정/추출/탈착 등의 물리적 효과(Sonophysical effects)와 물질의 합성, 오염물질의 분해 등의 화학적 효과(Sonochemical effects) 등을 이용할 수 있다. 이러한 물리 및 화학적 효과들을 적용 분야에 적합하게 이용하기 위해서는 초음파 주파수 및 파워 조건 등의 변화를 통해 특정 효과를 극대화하게 된다. 일반적으로

로 20~40 kHz 등의 낮은 주파수 영역에서는 초음파 물리적 효과가 보다 압도적이며, 300~500 kHz 이상의 높은 주파수 영역에서는 라디칼 반응과 같은 초음파 화학적 효과가 보다 크게 일어나게 된다(Adeuwuyi, 2001; Muthupandian, 2011; Son et al., 2011; prier et al., 2007)

기존의 초음파 분야 연구 경향을 살펴보면 물 등의 단일 액상을 대상으로 연구가 주로 수행되었으며, 연구 분야에 따라 초음파를 대상 액상에 직접 조사 혹은 이중 반응기 형태 등을 이용한 간접적인 조사 방식을 적용하였다(Lim et al., 2011; Torres et al., 2006; Kobayashi et al., 2008). 이러한 연구가 공학적 목적이 아닌 주로 과학적 목적으로 진행되어 실제 유입되는 에너지 및 반응기 내부에 분포하는 초음파 에너지에 대한 분석이 적극적으로 이루어지지 않았으며, 에너지 측정 방법의 비교 및

\*Corresponding author : yson@kumoh.ac.kr

Received : 2017. 8. 22 Reviewed : 2017. 8. 30 Accepted : 2017. 9. 8

Discussion until : 2017. 12. 31

이중 반응기 형태에서의 에너지 감소 등에 대한 연구 역시 매우 부족한 것으로 확인되었다. 초음파 기술의 현장 적용성을 높이기 위해서는 다양한 추가 연구가 필요할 것이며, 앞의 내용과 같은 연구가 체계적으로 이루어져야 할 것이다.

그러므로 본 연구에서는 초음파 기술의 에너지 관점에서의 평가 및 다양한 적용 예에 대한 반응기의 초음파 효과에 대한 평가를 수행하였다. 초음파 반응기, 초음파 반응기 내 내부 반응기 설치, 초음파 반응기 내 내부 반응기 설치 및 글라스비드 적용 등의 세 가지 반응기 조건을 적용하여 내부 반응기로 인한 에너지 저감 현상 및 글라스비드 적용을 통한 비균질계(Heterogeneous system)에서의 에너지 저감 및 초음파 화학적 반응 등을 평가하였다. 이를 위해 열량분석법, 음압측정법, KI 측정법 등을 적용하였으며, 얻어진 결과를 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 초음파 반응기

고체상과 액체상이 같이 존재하는 혼합계 시스템에서 초음파 적용 시 초음파 에너지 분포 및 초음파 효과를 분석하기 위하여 Fig. 1과 같이 세 가지 종류의 초음파 반응기 시스템을 구성하였다. 기본적으로 하단에 28 kHz의 초음파 진동자가 설치된 스테인리스 반응기(200 × 200 × 200 mm<sup>3</sup>)를 이용하였고(Fig. 1(a)), 고체상 물질이 진동자에 직접적으로 접촉되지 않도록 글라스비드와 같은 고체상 물질이 적용되는 경우 스테인리스 재질의 내부 반응기(150 × 150 × 150 mm<sup>3</sup>)를 추가적으로 설치하도록 하였다(Fig. 1(c)). 이러한 이중 반응기의 적용은 고체상 물

질이 진동자에 접촉되어 초음파가 조사되는 경우 진동자가 오작동을 일으킬 수 있기 때문이다. Fig. 1(b)와 같은 시스템은 내부 반응기 설치로 인한 초음파 에너지의 감쇠 및 내부 반응기 내의 초음파 반응 효과 분석을 위해 적용하였다. 본 연구에서는 각각의 시스템을 System 1 (Fig. 1(a)), System 2(Fig. 1(b)), System 3(Fig. 1(c))로 구분하였다. 세 시스템 모두 내외부 반응기의 수위를 일정하게 맞추었는데, System 1의 전체 액상 부피는 5.72 L, System 2의 내부 반응기 액상 부피는 2.85 L, System 3의 경우 내부 반응기 액상 부피는 2.72 L 및 0.13 L의 글라스비드 (320 g, 직경 4 mm)로 유지하였다.

이상의 세 가지 초음파 반응기 시스템 조건에 대하여 하단의 초음파 모듈을 변경하였는데, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 3개, 5개, 7개 등 진동자 개수를 달리한 세 종류의 모듈을 적용하였다. 결과적으로 본 연구에서는 총 9 가지 반응기 조건(세 종류의 반응기 시스템 조건 × 세 종류의 진동자 모듈 조건)에 대한 다양한 실험이 수행되었다.

### 2.2. 초음파 에너지 분석

초음파 에너지 발생을 위해 소모되는 전기에너지는 파워미터(HPM-300A, AD Power)를 이용하여 측정하였고, 앞에서 언급한 9개 실험 조건에 대해 기본적으로 190~210 W를 적용하였다. 즉, 진동자 개수가 3개인 모듈의 경우 각 진동자가 약 70 W 수준의 에너지를 소모하여 초음파 에너지를 발생시키며, 진동자 개수가 7개인 모듈의 경우 각 진동자가 약 30 W 수준의 에너지를 소모하게 된다. 추가적으로 유입 전기에너지에 따른 효과를 알아보기 위하여 5개 진동자 포함 모듈을 이용하여 80, 120, 210 W로 변화시켜 그에 따른 에너지 변화 및 초음파 효과에

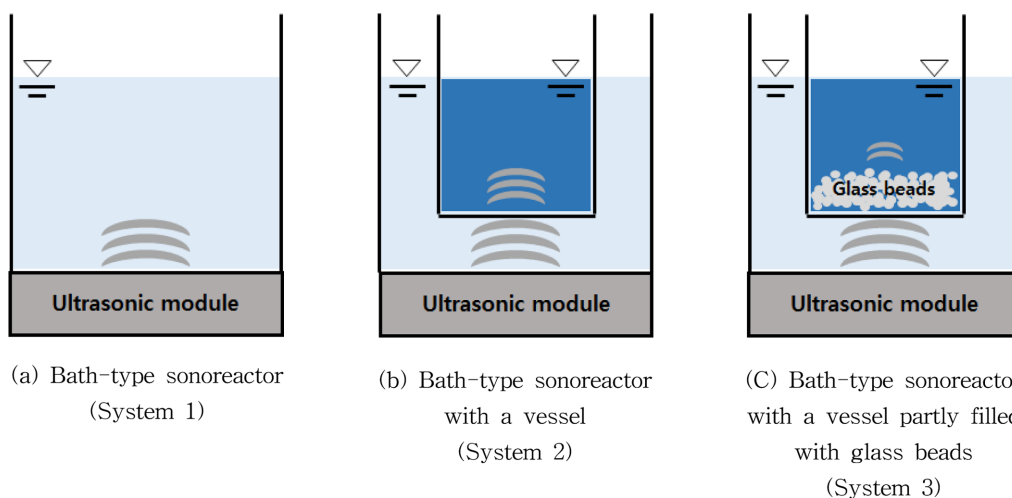


Fig. 1. Schematic of bath-type ultrasonic systems in this study.

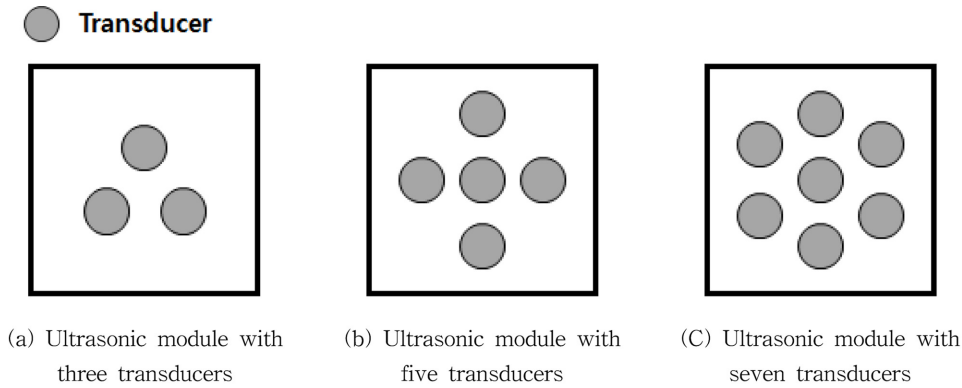


Fig. 2. Transducer array in an ultrasonic module (Bottom view).

대해 분석하였다.

일반적으로 반응기 내 초음파 에너지의 정량화에는 간접적인 방법으로 열량에너지 측정법(Calorimetry)이 사용되는데, 이는 초음파가 매질을 지나면서 매질과의 마찰에 의해 발생하는 열에너지 및 캐비테이션 현상에 의해 발생하는 열에너지를 정량적으로 산정하는 방법이다. 다음의 식 (1)에 열량에너지 산정식을 나타내었다(Son, 2017).

$$E_{cal} = \frac{dT}{dt} C_p M \quad (1)$$

여기서  $E_{cal}$ 은 열량에너지,  $dT/dt$ 는 초음파 조사시간에 대한 액상의 온도변화,  $C_p$ 는 대상 액체의 비열(물: 4.2 J/g·K),  $M$ 은 액상의 질량을 각각 의미한다.

### 2.3. 음압 측정

초음파 에너지를 분석하기 위하여 하이드로폰 및 스펙트럼 분석기를 이용하여 특정 지점의 소리에너지를 직접 측정할 수 있는데, 이는 해당 지점의 초음파 에너지에 대하여 원주파수(Fundamental frequency) 및 파생주파수(Harmonics와 ultraharmonics)의 에너지를 주파수에 따라 음압(Sound pressure)으로 표현하는 방법이다. 본 연구에서는 내부 반응기를 기준으로 수면을 9개의 구간으로 나눠 각각에 대해 하이드로폰(TC4034, Reson)을 수면 아래 5 cm에 동일하게 위치시킨 후 초음파 조사 동안 스펙트럼 분석기(N9320B, Keysight)를 이용하여 원주파수 및 파생주파수의 음압을 분석하였다. 주파수의 음압은 10초 동안 측정된 최대치를 기록하였으며, 하이드로폰의 선형적 측정범위인 1~250 kHz 영역을 대상으로 하였다. 이 때 원주파수는 28 kHz (f) 였으며, 파생 주파수는 harmonics (2f: 56 kHz, 3f: 84 kHz, 4f: 112 kHz, 5f: 140 kHz, 6f: 168 kHz, 7f: 196 kHz, 8f: 224 kHz) 및 ultraharmonics

(1.5f: 42 kHz, 2.5f: 70 kHz, 3.5f: 98 kHz, 4.5f: 126 kHz, 5.5f: 154 kHz, 6.5f: 182 kHz, 7.5f: 210 kHz, 8.5f: 238 kHz)로 구분하였다(Son et. al, 2012).

### 2.4. 초음파 화학적 효과 분석

초음파 화학적 효과를 정량적으로 분석하기 위해 기존 초음파 연구에서 라디칼 반응 정량화에 널리 사용되고 있는 KI 측정법(KI dosimetry)을 적용하였다. KI 용액에 초음파를 조사하여 캐비테이션 현상을 일으킬 경우, 이온화된  $\Gamma$  이온이 초음파 캐비테이션 현상에 의해 발생하는 OH 라디칼 등의 산화 라디칼에 의해  $I_2$ 로 전환되고, 다시 주변에 과량으로 존재하는  $\Gamma$ 와 반응 하여  $I_3$ 가 형성되는 반응이 다수 발생하게 된다. 이상의 반응에 대한 반응식을 다음에 정리하였다(Asakura et. al., 2008; Son, 2017).



초음파 조사시간은 30분으로 하였으며 KI용액의 농도는 1 g/L로 하였다. 발생된  $I_3^-$  이온은 분광광도계(Libra S60, Biochrom)로 350 nm 파장에서 측정하여 정량화하였다.

각 조건의 화학적 효과 분석 결과를 비교할 경우 대상 부피 및 유입 에너지 조건이 다를 수 있어 흡광도로 측정된  $I_3^-$  이온농도를 기준으로 비교 분석을 수행하는 것은 합리적이지 않은 것으로 판단되었다. 이를 보완하기 위해 각 조건에서 발생한  $I_3^-$  이온의 총 생성량과 이를 반응시간 및 유입에너지로 나눈 다음의 식 (6)과 같은 Cavitation yield 개념을 도입하였다.

$$\text{Cavitation yield} = \frac{CV_L}{P_E T_I} \quad (6)$$

여기서  $C$ 는 생성된  $I_3^-$  이온 농도 흡광도 값을 나타내며,  $V_L$ 은 액상의 부피,  $P_E$ 는 열량에너지 측정값,  $T_I$ 는 초음파 조사시간을 의미한다. 결과적으로 Cavitation yield는 단위 조사시간 및 단위 유입에너지 당 생성된 반응물의 총량을 의미한다(Son, 2017).

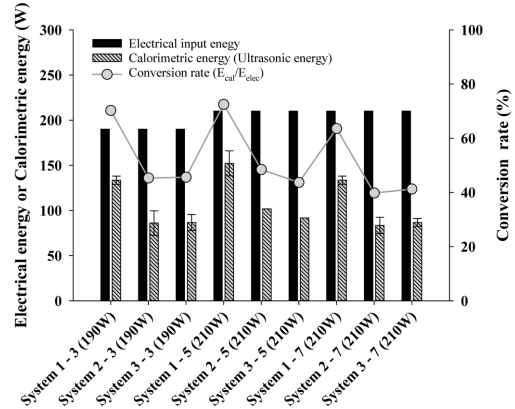
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 초음파 에너지 분석

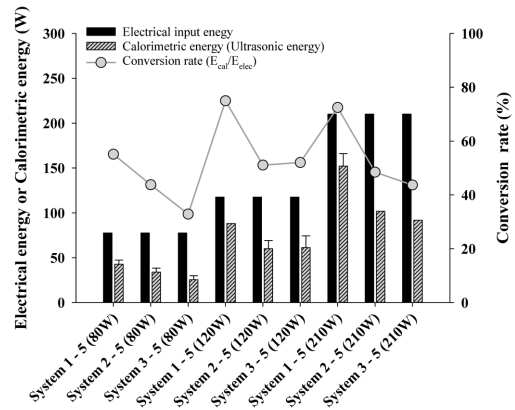
초음파는 유입 전기에너지를 이용하여 진동자를 진동시켜 발생되어 액상에 퍼져나가게 되는데, 이 때 액상의 총 초음파 에너지를 측정하는 방법으로 가장 보편적으로 사용되는 방법이 열량에너지 측정법이다(Koda et. al., 2003; Son, 2017). 이는 초음파가 액상을 통과할 때 발생하는 액상 내 물 분자 등과의 마찰로 인한 열에너지와 캐비테이션 현상에 따른 극한 조건의 버블이 갖고 있는 내부 에너지의 외부로의 분출로 인한 열에너지를 모두 고려한 것이다. 다음의 Fig. 3에 각 조건에서의 유입 전기 에너지와 그에 따라 형성된 열량에너지를 나타내었으며, 추가적으로 전기 에너지의 초음파 에너지로의 전환율을 산정하여 나타내었다. 열량에너지는 내부반응기 유무에 상관없이 전체 내외부반응기 전체 액상 부피에 대해 평가하여 조건 변화에 따른 전체적인 초음파 에너지 변화를 분석하였다. 적용 반응기 시스템 및 진동자 개수에 따른 모듈의 종류를 숫자로 나타내었는데, 예를 들어 “System 2 - 5”는 진동자 5개를 갖는 모듈을 이용한 System 2 반응기 구성을 의미한다.

System 2 및 3와 같이 내부 반응기가 설치된 모든 경우에 대해 초음파 에너지를 간접적으로 나타내는 열량에너지의 크기가 크게 감소되는 것으로 나타났다. 이는 스테인리스 재질의 내부 반응기가 초음파 진행 방향에 위치하여 많은 양의 초음파 에너지가 감쇠되었기 때문인 것으로 분석되었다. 동일한 수준(190~210 W)의 유입 전기 에너지가 적용되는 경우 Fig. 3(a)와 같이 진동자 개수에 상관없이 대략적으로 내부반응기가 없는 경우 초음파 에너지가 약 133~150 W 수준으로 측정되어 전환율이 65~76% 수준이었다. 내부반응기가 설치된 System 2와 3의 경우 내외부 반응기 전체 액상에 대한 초음파 에너지가 약 83~102 W 수준으로 전환율이 40~49% 정도로 확인되었다.

System 3의 경우 내부 반응기에 초음파 진행을 방해하



(a) For the same input electrical energy conditions (190~210W)



(b) For the different electrical energy conditions (80, 120, and 210 W)

**Fig. 3.** Electrical energy and calorimetric energy in System #1, #2, and #3 for various conditions.

고 감쇠현상을 일으킬 수 있는 글라스비드가 있음에도 불구하고, System 2에서의 열량에너지와 유사한 수준의 에너지가 확인되었다. 이는 내부 반응기로 인한 감쇠현상과는 다른 기작에 의한 것인데, 기존 연구를 살펴보면 액상에 입자성 물질이 있는 경우에 그로 인해 캐비테이션 현상이 보다 활발하게 일어나고, 그 결과로 입자성 물질이 없는 경우 보다 높은 열량에너지가 측정되는 사례가 보고되었다(Tuziuti et. al., 2005). 즉, 글라스비드로 인해 초음파가 감쇠되어 그로 인해 열량에너지가 감소될 수 있으나 글라스비드로 인해 캐비테이션 현상이 보다 활발하게 일어나 캐비테이션 내부의 높은 에너지가 외부로 방출되는 현상이 증가할 수 있게 되며, 그로 인해 열량에너지 증가가 발생할 수 있다. 결과적으로 두 가지 상반되는 현상에 의해 내부반응기에 글라스비드가 없는 경우와 유사한 수준의 열량에너지가 측정된 것으로 판단되었다.

유입 전기에너지의 크기가 다른 경우의 반응기 조건별 열량에너지 변화를 살펴보면, Fig. 3(b)와 같이 유입 전기

에너지가 증가할수록 비례하여 초음파 에너지도 증가하는 것으로 확인되었다. 유입에너지가 낮은 80 W의 경우, 내부반응기에 글라스비드가 있는 System 3에서 System 2에 비해 좀 더 낮은 수준의 전환율을 나타내었는데, 이는 내부반응기 내 글라스비드로 인한 캐비테이션 현상의 증진에 따른 온도 상승효과보다 글라스비드로 인한 초음파 에너지 전달의 저감에 의해 온도가 충분히 올라가지 못하기 때문인 것으로 판단되었다. 유사한 현상이 210 W 조건에서도 관찰되었는데, 유입 전기에너지가 너무 작거나 혹은 너무 큰 경우 내부 반응기 내 글라스비드와 같은 입자성 물질에 의한 에너지 저감 현상이 보다 크게 발생할 것으로 예상되었다.

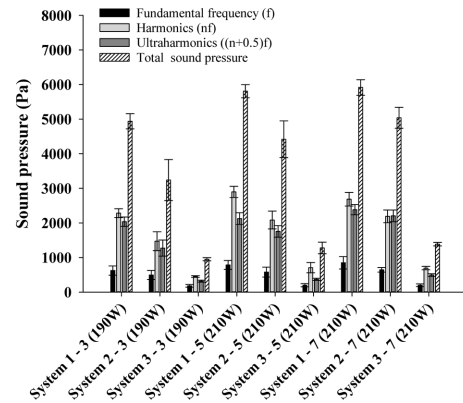
결과적으로 유입 전기에너지에 의한 반응기 내부의 열량에너지로 측정되는 초음파 에너지는 반응기 내부의 구조물 및 입자성 물질의 존재 유무에 따라 크게 변화되는 것이 확인되었다. 또한, 유입 전기에너지의 크기에 따라 내부 입자성 물질에 의한 초음파 에너지의 저감 및 증진 효과가 변화될 수 있음이 확인되었다. 이러한 열량에너지로 대표되는 초음파 에너지와 캐비테이션 현상의 화학적 효과가 어떻게 연관될 수 있는지 여부는 후에 논의할 것이다.

### 3.2. 음압 측정 및 분석

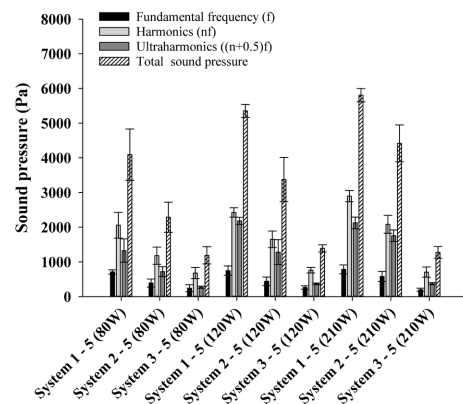
초음파 조사로 인한 반응기 내부에 분포되는 초음파 에너지의 크기를 직접적으로 측정하기 위하여 하이드로폰 및 스펙트럼 분석기 등을 이용하여 음압 측정을 수행하였다. 현재까지 음압분포와 초음파 캐비테이션 효과에 대한 구체적인 상관관계가 보고되지 않고 있으나, 정성적으로 보다 높은 음압 조건에서 보다 높은 초음파 효과가 확인될 것으로 판단할 수 있다.

앞서 논의한 열량에너지로 측정되는 초음파 에너지는 반응기 내부로 전달된 초음파 에너지를 전체 부피에 대한 평균 에너지 개념으로 고려한다면, 음압 측정법은 특정 위치에서의 초음파 에너지의 크기를 음압 단위인 Pa로 표현할 수 있다. 앞서 분석한 열량에너지 결과와 비교하기 위하여 내부 반응기의 수면을 기준으로 9개의 구역으로 나눠 각 구간에 하이드로폰을 위치시켜 음압을 측정하였고, 그 결과를 이용하여 9개 구역에 대한 평균값을 산정하였다. 이상의 음압 측정을 앞선 열량에너지 측정과 동일한 조건에서 수행하여 다음의 Fig. 4와 같이 각 조건에 대한 내부 반응기 영역에서의 평균 음압으로 나타내었다.

반응기 내 측정된 평균 음압은 열량에너지와는 다르게 내부반응기 및 글라스비드로 인해 크게 저감되는 것으로



(a) For the same input electrical energy conditions (190~210W)



(b) For the different electrical energy conditions (80, 120, and 210 W)

**Fig. 4.** Sound pressure analysis in System #1, #2, and #3 for various conditions.

확인되었다. Fundamental frequency, harmonics, ultraharmonics 각각에 대해 진동자 3개, 5개, 7개 조건에서 살펴보면, fundamental frequency에 해당하는 음압은 System 1 대비 System 2에서 73.7~79.6% 수준으로, System 3에서 23.5~29.1% 수준으로 확인되었다. 같은 식으로 harmonics에 해당하는 음압은 System 1 대비 System 2에서 64.5~81.5%, System 3에서 19.8~25.9% 수준이었으며, ultraharmonics에 해당하는 음압은 System 1 대비 System 2에서 62.6~92.5%, System 3에서 15.6~20.7% 수준이었다. 결과적으로 스테인리스 재질의 내부반응기로 인한 저감 보다 글라스비드로 인한 저감이 매우 큰 것으로 확인되었는데, 이는 초음파가 전달되는 물질의 밀도( $\rho$ )와 해당 물질 내 소리의 속도( $c$ )로 표현되는 음향 임피던스(Acoustic impedance,  $Z=\rho c$ )의 차이 때문일 것으로 판단되었다(Zagzebski, 1996). 소리 에너지가 다른 매질로 전달될 때, 매질의 음향 임피던스 차가 적을수록 해당 매질로의 전달이 많이 이루어지는 것으로 알려져 있다(물의 밀도 및 소리속도:  $1 \text{ g/cm}^3$ ,  $1,480 \text{ m/sec}$ ; 스테인리스 스

틸의 밀도 및 소리 속도: 8 g/cm<sup>3</sup>, 5,800 m/sec; 글라스비드의 밀도 및 소리 속도: 2.5 g/cm<sup>3</sup>, 5,300 m/sec). 또한, 이와 관련하여 기존 연구에서 물속에 글라스비드와 같은 고체 물질이 다양한 조건으로 존재할 때 그에 따른 음속 및 감쇠가 변화하는 양상을 보고하기도 하였다(Lee et al., 2009).

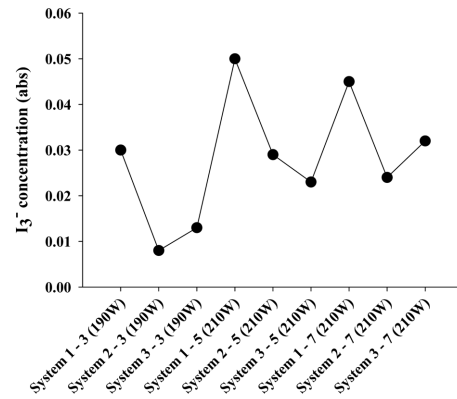
System 1에서 System 2 및 System 3로 반응기 조건이 변화되면 동일한 유입 전기에너지 조건에서 진동자 개수가 증가할수록 전체 음압의 저감 정도가 감소하여 보다 높은 수준의 음압이 측정되는 것으로 확인되었다. 이를 통해 동일한 에너지 조건의 이중 반응기 조건에서 보다 높은 음압의 형성을 위해서는 진동자 개수가 많을수록 유리할 것으로 예상하였다. 이는 진동자 개수가 적어 하나의 진동자에서 발생하는 초음파 에너지 수준이 높을 경우 과도한 캐비테이션 버블이 진동자 앞쪽에 생성되어 오히려 초음파의 전달이 저해되는 효과 때문일 것으로 고려되었다.

진동자가 5개인 모듈을 이용한 각 반응기 조건에 대해 유입 전기에너지를 80 W, 120 W, 210 W로 증가시켜 음압을 측정된 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 유입 전기에너지가 증가할수록 fundamental frequency, harmonics 및 ultraharmonics의 음압이 증가하였는데, 유입 에너지로 인한 증가가 fundamental frequency의 음압 증가보다 harmonics와 ultraharmonics 음압 증가에 더 많이 기여하는 것으로 확인되었다. 이는 유입 전기에너지의 증가가 fundamental frequency에 대한 효과 증진보다 fundamental frequency보다 높은 주파수대의 효과 증진에 직접적으로 연관되며, 유입 전기에너지 증가로 인한 초음파 캐비테이션 현상의 화학적 효과 증진이 fundamental frequency의 초음파 에너지 및 harmonics 및 ultraharmonics의 초음파 에너지의 복합적인 결과일 수 있음을 의미한다(Son et al., 2012).

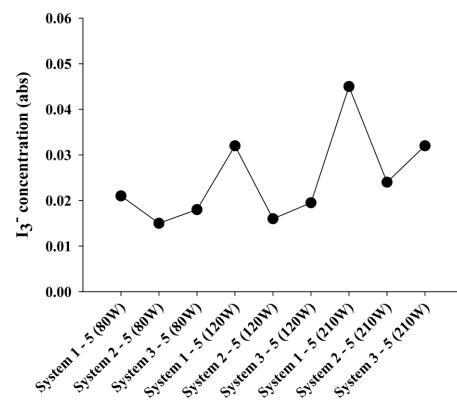
하이드로폰 등을 이용한 음압 측정 방법은 초음파 에너지의 크기를 직접 측정할 수 있다는 장점은 있지만 반응기 내 특정 위치에서의 에너지만을 측정하며, 경우에 따라 설치되는 하이드로폰 자체가 반응기 내부로 전달되는 초음파의 진행을 방해하는 방해물 역할을 할 수 있다는 단점을 내포하고 있다. 다음의 장에서 음압 측정 결과와 초음파 캐비테이션 현상의 화학적 효과 결과와의 상관관계에 대해 논의할 것이다.

### 3.3. 초음파 화학적 효과 분석

각 반응기 조건에서 초음파 캐비테이션 현상의 화학적 효과 중 라디칼 반응에 의한 산화반응을 정량적으로 분석



(a) For the same input electrical energy conditions (190~210W)



(b) For the different electrical energy conditions (80, 120, and 210 W)

**Fig. 5.** Sonochemical oxidation quantification in System #1, #2, and #3 for various conditions.

하기 위하여 KI 방법을 적용하였으며, 그 결과를 앞서 언급한 열량에너지 측정법 및 음압 측정법 등의 초음파 에너지 측정 방법 두 가지 결과와 비교 분석 하였다. 다음의 Fig. 5에 각 조건에서 라디칼 산화반응에 의한 결과물인 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 농도를 나타내었다. System 1의 경우에는 외부반응기 전체 부피를 대상으로 측정된 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 나타내었으며, System 2 및 3의 경우에는 내부반응기에서의 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 나타내었다. 이는 대상 부피가 다르다는 문제점이 제기될 수 있으나 System 1의 경우 초음파 반응 중 내부 액상이 균일하게 섞여 System 2 및 3에 해당되는 부피 영역과 그 외의 영역에서의 농도 차이는 없을 것으로 가정하였고, System 2와 3의 내부 반응기 액상 부피의 차이는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 고려하였기 때문에 System 1, 2 및 3에서의 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 비교 하였다.

유사한 유입 전기에너지 조건에서의 초음파 화학적 효과 결과는 앞선 에너지 측정 결과들과 유사하게 System 1에서보다 System 2 및 3에서 크게 감소하는 추세를 나

타내었다. 이는 내부반응기 및 글라스비드로 인한 초음파 에너지의 큰 감소 때문인 것으로 판단되었으며, 그 경향이 Fig. 3(a)의 열량에너지 측정에 의한 초음파 에너지 경향과 유사하였다. 그러나 System 2와 3에서의 열량에너지 측정 결과는 유사한 수준으로 확인되었으나, 화학적 효과 정량화에서는 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 이는 액상 내 고체 물질의 존재로 인한 초음파 에너지의 저감 및 캐비테이션 현상의 활성화는 상반된 효과의 조합으로 인한 결과 때문인 것으로 판단되었다. 대체적으로 고체 물질의 존재가 초음파 화학적 효과의 증진에 도움이 되는 것으로 확인되었다(Tuziuti et. al., 2005; Honma et. al., 2013; Kubo et. al., 2005).

진동자가 5개 모듈로 유입 전기에너지 조건 80 W, 120 W, 210 W를 적용한 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었는데, 유입에너지가 증가하면서 초음파 화학적 효과 역시 증가하는 것으로 나타나 이 역시 앞서 언급한 열량에너지 결과와 유사한 경향을 보여주었다. 또한 각 유입에너지 조건에서 System 2의 결과보다 System 3의 결과가 높게 나타나 액상 내 고체 물질로 인한 초음파 화학적 효과의 증진이 다시 한 번 확인되었다. 다만, 80 W에서 120 W로 증가하는 조건에서는 화학적 효과의 증가가 열량에너지 결과와 음압 측정 결과에서와 같이 뚜렷하게 확인되지 않아 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단하였다.

결과적으로 각 조건에 대한 초음파 화학적 효과의 경향은 음압 측정 결과보다 열량에너지 측정 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 음압 측정 결과가 여러 곳의 음압을 측정하여 평균 처리하였다 하더라도 특정 위치에서의 에너지 수준만을 측정할 수 있어 액상 부피 전체에 대한 대표성을 띄기에는 부족할 수 있기 때문일 것이다. 또한 아직까지 음압 분포와 초음파 화학적 효과의 명확한 상관관계가 규명되지 않아 이를 합리적으로 분석하는 방안이 마련되지 못한 실정이다. 그러므로 음압 측정법은 초음파가 해당 위치에서 어느 정도 크기의 에너지를 갖으며, 조사 거리 등에 따른 감쇠 정도 등을 평가할 때 사용하는 것이 보다 합리적일 것이다. 음압 측정과는 다르게 열량에너지 측정은 초음파 화학적 효과 경향과 정도의 차이는 다소 있을 수 있으나 상당히 유사한 경향을 나타내어 향후 두 가지 방법을 혼용하여 고도산화처리 공정으로서의 초음파 공정 설계를 고려할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 향후 본 연구에서 적용한 형태의 이중 반응기 형태 초음파 반응기를 설계제작하는 경우 내부 반응기로 인한 손실을 최소화할 수 있는 내부반응기의 구조 및 재질에 대한 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 28 kHz 진동자가 설치된 초음파 반응기를 이용하여 반응기 내부에 아무것도 없는 조건(System #1), 반응기 내부에 스테인리스 재질의 내부 반응기가 설치된 조건(System #2), 반응기 내부에 내부 반응기가 설치되고, 그 내부 반응기 안에 글라스비드가 있는 조건(System #3)의 세 가지 반응기 조건에 대해 초음파 에너지 및 초음파 화학적 효과를 정량적으로 분석하였다. 초음파 에너지 분석은 열량측정법(calorimetry)과 음압(Sound pressure)측정법을 적용하였는데, 내부의 고체 물질(스테인리스 반응기 및 글라스비드)로 인한 에너지 감쇠가 매우 크게 발생하는 것으로 확인되었다. 또한, 특정 위치의 초음파 에너지의 정도를 확인하는 방법으로는 음압측정법이 적합하나, 반응기 전체의 에너지 수준을 이해하기 위해서는 열량측정법이 보다 합리적인 것으로 확인되었다. 초음파 화학적 효과 분석은 KI dosimetry를 이용하였는데, 내부반응기 등으로 인하여 초음파 에너지가 감쇠되어 System #2 및 #3에서 상대적으로 낮은 수준의 화학적 효과가 확인되었다. 그러나 System #3에서는 글라스비드로 인한 초음파 에너지의 추가 감쇠에도 불구하고, System #2에서 보다 높은 수준으로 확인되었는데, 이는 글라스비드로 인해 캐비테이션 현상이 보다 활발하게 진행되었기 때문인 것으로 고려되었다. 결과적으로 비균일 시스템에서의 초음파 반응은 초음파 에너지 자체가 내부 고체 물질들로 인해 크게 감쇠될 수 있으나 캐비테이션 반응은 그 고체 물질들로 인해 증진될 수 있는 것으로 확인되었다.

## 사 사

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문입니다.

## References

- Adewuyi, Y.G., 2001, Sonochemistry: Environmental science and engineering applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681-4715.
- Asakura, Y., Nishida, T., Matsuoka, T., and Koda, S., 2008, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 244-250.

- Ashokkumar, M., 2011, The characterization of acoustic cavitation bubbles - An overview, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 864-872.
- Chiem, H., Daisuke, K., Hideyuki, M., Tomoki, T., Chiaki, K., Katsuto, O., and Atsushi, S., 2013, Effect of particle addition on degradation rate of methylene blue in an ultrasonic field, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 07HE11.
- Kobayashi, D., Matsumoto, H., and Kuroda, C., 2008, Effect of reactor's positions on polymerization and degradation in an ultrasonic field, *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 251-256.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., and Mitome, H., 2003, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 149-156.
- Kubo, M., Matsuoka, K., Takahashi, A., Shibasaki-Kitakawa, N., and Yonemoto, T., 2005, Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of TiO<sub>2</sub> particles, *Ultrason. Sonochem.*, **12**, 263-269.
- Lee, K., Park, E., and Seong, W., 2009, High frequency measurements of sound speed and attenuation in water-saturated glass-beads of varying size, *J. Acoust. Soc. Am.*, **126**, EL28-EL33.
- Lim, M., Son, Y., and Khim, J., 2011, Frequency effects on the sonochemical degradation of chlorinated compounds, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 460-465.
- Ptrier, C., Combet, E., and Mason, T., 2007, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds, *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 117-121.
- Son, Y., 2017, Simple design strategy for bath-type high-frequency sonoreactors, *Chem. Eng. J.*, **328**, 654-664.
- Son, Y., Lim, M., Ashokkumar, M., and Khim J., 2011, Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4096-4103.
- Son, Y., Lim, M., Khim, J., and Ashokkumar, M., 2012, Acoustic emission spectra and sonochemical activity in a 36 kHz sonoreactor, *Ultrason. Sonochem.*, **19**, 16-21.
- Torres, R.A., Pétrier, C., Combet, E., Moulet, F., and Pulgarin, C., 2006, Bisphenol A Mineralization by Integrated Ultrasound-UV-Iron (II) Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 297-302.
- Tuziuti, T., Yasui, K., Sivakumar, M., Iida, Y., and Miyoshi, N., 2005, Correlation between Acoustic Cavitation Noise and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4869-4872.
- Zagzebski, J.A., 1996, *Essentials of Ultrasound Physics*, Mosby, St. Louis, Missouri, 7 p.