

다양한 액상 수위/부피 조건에서의 300kHz 초음파 캐비테이션 산화반응 분석 연구

이성은^{1a,2a} · 손영규^{1b,2b,†}

¹금오공과대학교 환경공학과, ²금오공과대학교 에너지공학융합전공

Sonochemical Oxidation Reactions in 300 kHz Sonoreactor for Various Liquid Height/Volume Conditions

Seongeun Lee^{1a,2a} · Younggyu Son^{1b,2b,†}

¹Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

²Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology

(Received 21 July 2022, Revised 21 August 2022, Accepted 29 August 2022)

Abstract

In this study, the effect of liquid height/volume on sonochemical oxidation reactions was investigated in 300 kHz sonoreactors. The gas mixture of Ar/O₂ (50:50) was applied in two modes including saturation and sparging, and zero-order reaction (KI dosimetry) and first-order reaction (Bisphenol A (BPA) degradation) were used to quantitatively analyze sonochemical oxidation reactions. For the zero-order reaction, the highest sonochemical oxidation activity was obtained for the liquid height of 5λ, and the lowest height for both the gas saturation and sparging conditions. In addition, the sparging did not enhance the sonochemical oxidation activity for all height conditions except for 50λ, where very low activity was obtained. It was found that in sonochemiluminescence (SCL) images the sonochemical active zone was formed adjacent to the liquid surface for the gas sparging condition due to the formation of the standing wave field while the active zone was formed adjacent to the transducer at the bottom due to the blockage of ultrasound. For the first-order reaction, the highest activity was also obtained at 5λ and the comparison based on the reactant mass was not appropriate because the concentration of the reactant (BPA) decreased significantly as the reaction time elapsed. Consequently, it was revealed that the determination of optimal liquid height (ultrasound irradiation distance) based on the wavelength of the applied ultrasound frequency was very important for the optimal design of sonoreactors in terms of reaction efficiency and reactor size.

Key words : Bisphenol A (BPA), Cavitation, Gas sparging, Sonochemical oxidation, Reaction kinetics, Sonochemiluminescence (SCL)

^{1a,2a} 석사과정(MS Student), bs9457@kumoh.ac.kr, https://orcid.org/0000-0002-0160-5664

^{1b,2b} Corresponding author, 교수(Professor), yson@kumoh.ac.kr, https://orcid.org/0000-0002-7379-7300

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

최근 다양한 미량 난분해성오염물질이 수계에서 빈번하게 확인되고 있는데, 이를 처리하기 위해 여러 종류의 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)이 활발하게 연구되고 있다. 고도산화처리공정은 높은 산화력의 OH 라디칼을 지속적으로 생성시켜 오염물질을 분해하는 수처리기술로, 파에너지(태양광, 자외선, 초음파, 마이크로웨이브 등), 산화제(오존, 과산화수소 등), 촉매(TiO₂, Fe(0) 등) 등의 조합을 이용하고 있다. 최근에는 전기화학 기법 및 라디칼의 지속력이 높은 것으로 알려진 과황산염을 이용한 고도산화처리공정에 대한 연구가 관심을 받고 있다(Chaplin, 2014; Miklos et al., 2018; Rayaroth et al., 2022).

고도산화처리공정 중 초음파 캐비테이션 현상을 이용하는 기술 역시 최근 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 별도의 화학물질 사용 없이도 높은 산화력을 얻을 수 있다는 측면에서 높은 관심을 받고 있다(Mason, 2007; Son et al., 2011). 초음파 캐비테이션 현상은 초음파 조사로 인한 버블의 생성, 성장, 폭발 과정 및 그로 인한 다양한 물리/화학적 효과를 의미한다. 일반적으로 20~40kHz의 낮은 주파수 영역에서는 높은 캐비테이션 효과로 인하여 혼합, 세척 등의 물리적 효과에 적합하며, 300~500kHz의 높은 주파수 영역에서는 보다 빠른 버블의 수축/팽창으로 인하여 낮은 주파수 조건보다 많은 라디칼을 생성시킬 수 있어 산화반응을 일으키는 것에 적합하기 때문에 오염물질 분해, 물질 합성 등에 사용된다(Beckett and Hua, 2001; Son et al., 2011; Wood et al., 2017). 낮은 주파수 영역에서의 초음파를 이용한 세척, 추출 공정 등은 현장에서 적용할 수준의 충분한 규모로 적용하는 것이 가능할 정도로 발전된 것으로 판단된다. 그러나 높은 산화력의 라디칼 반응을 목적으로 주로 이용되는 높은 주파수 영역은 주파수 특성 상 큰 규모에서 충분한 효과를 내는 것이 어려워 실험실 규모의 소규모 반응기 중심으로 연구가 진행되고 있으며, 이를 극복하기 위한 Scale-up 연구가 활발하게 진행되고 실정이다(Johansson et al., 2016; Son et al., 2009).

초음파 캐비테이션 현상에 의한 산화반응은 다양한 방법에 의해 증진될 수 있는데, 캐비테이션 현상의 정도 및 빈도를 증진시키기 위한 목적으로 Ar, O₂ 등의 용존가스 주입, 미세 고체입자 주입, 액상 내 혼합 기술 적용 등에 대한 연구가 보고되었다(Chiemi et al., 2013; Rooze et al., 2013; Son et al., 2019; Wood et al., 2017). 또한, 오존, 자외선, 광촉매, 펜톤산화 등 기존 고도산화처리공정과의 혼합 적용을 통해 처리효율 및 시너지효과가 높은 최적의 조합 기술을 도출하는 연구 역시 활발하게 진행되었다(Muhamuni and Adewuyi, 2010; Rao et al., 2016). 이러한 캐비테이션 현상 증진 방안 중 액상에 용존가스를 주입하는 방법은 비교적 쉽게 적용할 수 있으며, 캐비테이션 현상 자체의 격렬함을 증진시키거나 OH 라디칼과 같은 산화 라디칼의 생성을 증진시키는 등 다양한 증진효과를 기대할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Rooze et al., 2013; Wood et al., 2017). 이러한 가스 주입은 라디칼 생성 효과 증진 이외에도 반응기 액상 내부를 격렬하

게 혼합시켜 캐비테이션 현상이 비활성화되는 지역의 반응을 활성화되는 지역으로 빠르게 이동시켜 반응을 증진시키는 효과 역시 기대할 수 있다(Choi et al., 2019; Choi et al., 2021).

기존 고주파 적용 연구에서는 실험실 규모의 반응기를 이용하여 수백 mL 수준 미만의 액상 부피에 높은 에너지 수준의 초음파를 적용하여 오염물질의 분해 등을 연구하였는데(Son, 2017; Son et al., 2009; Son et al., 2011; Sutkar and Gogate, 2009), 이로 인해 얻어진 연구결과를 상대적으로 큰 부피의 초음파 반응기 적용이 어려운 실정이다. 이는 초음파 반응기가 커질수록 초음파 에너지의 전달 및 분포에 대해 고려해야 하며, 이는 액상의 수위 및 부피 등의 반응기 기하학적 요소 등이 보다 적극적으로 고려되어야 함을 의미한다(Son et al., 2011). 또한, 캐비테이션 현상을 이용한 0차 반응과 1차 반응 연구를 각각의 분야에서 수행하고, 서로 비교 분석하는 연구 역시 매우 부족한 실정이다. 본 연구에서는 높은 산화력을 얻을 수 있는 300kHz 주파수 조건을 보다 다양한 수위/부피 조건에 적용하여 초음파 화학적 산화 반응을 정량적으로 비교 분석하였다. 또한, 캐비테이션 반응을 증진시키기 위해 용존가스를 Saturation 혹은 Sparging 조건으로 적용하여 고주파수 조건에서의 용존가스 최적 적용안을 연구하였다. 용존가스는 초음파 화학적 효과를 가장 높일 수 있는 용존가스 조합인 Ar/O₂ 조합을 이용하였으며, 25mm(5λ)에서 250mm(50λ)까지의 수위 조건을 적용하였다. 초음파 화학적 효과의 정량적 비교를 위하여 초음파 연구 분야에서 가장 널리 사용되는 0차 반응의 KI 산화반응과 실제 오염물질 분해반응을 고려하기 위한 1차 반응의 Bisphenol A (BPA) 분해반응을 반응속도론 측면에서 분석하였다. 추가적으로 내부의 초음파 화학적 효과의 정도 및 범위를 시각적으로 평가하기 위하여 Luminol 방법을 적용하였다. 이상의 연구 수행 내용을 바탕으로 고도산화처리공정에 초음파 기술 적용시 고려해야 할 사항에 대해 제시하였다.

2. Materials and Methods

2.1 초음파 반응기 및 가스 적용

본 연구에서 사용한 초음파 반응기는 아크릴 재질의 원통형 반응기로, 바닥면에 300kHz 초음파 진동자(MX-3S30, 미래초음파)를 설치하여 초음파가 상단 수면 쪽으로 조사되게 하였다. 다양한 수위/부피 조건에서의 실험 수행을 위해 수위를 초음파 파장(λ)으로 조절하였는데, 다음 식에 의해 300kHz에서의 1파장(λ)은 5mm로 계산되었다.

$$c = \lambda \times f \quad (1)$$

여기서 c 는 물속에서의 음속(1,500m/s), λ 는 파장, f 는 적용 주파수를 의미한다(Choi et al., 2019). 액상 내 가스의 포화 및 연속적으로 가스를 주입하기 위하여 진동자에서 1cm 떨어진 상부 지점에 실험실에서 일반적으로 사용되는 재질의 T자형 유리 산기관(가로: 5cm, 세로: 3.5cm)을 아크릴 관에 연결

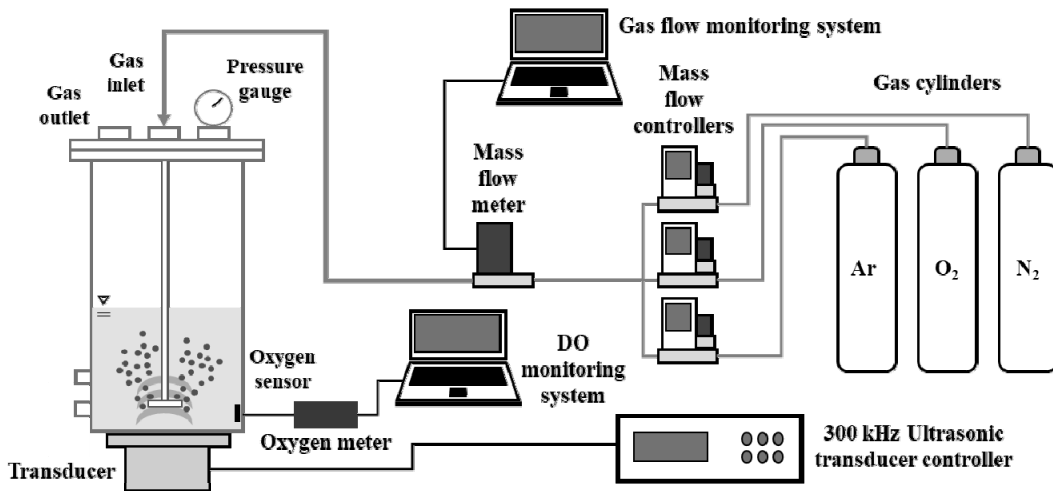


Fig. 1. A schematic of the 300 kHz ultrasonic system and gas supply system used in this study.

하여 설치·이용하였다. 주입 가스는 질량유량제어기(Mass flow controller, HFC-D-302B, Teledyne Hastings Instruments), 정적혼합기(Static mixer, Gasline, Seongnam), 질량유량측정기(Mass flow meter, HFM-D-300B; Teledyne Hastings Instruments) 등을 이용하여 혼합 비율 및 유량을 조절하였다. 가스 적용 방식은 특정 가스를 포화시킨 후 이후 초음파를 조사하는 Saturation 조건과 포화시킨 후 초음파 조사 동안에도 지속적으로 가스를 주입하는 Sparging 조건의 두 가지 조건을 적용하였다. Saturation 조건에서는 반응기를 밀봉하여 운영하였으며, Sparging 조건에서는 주입되는 가스만 작은 밸브를 통해 반응기 외부로 나갈 수 있도록 하였는데, 이는 반응기 내부의 액상이 대기와 접촉하여 가스 조성이 변화되는 것을 최소화하기 위함이다.

주입 가스로는 기존 연구에서 초음파 화학적 산화력을 가장 크게 증진시킬 수 있는 Ar과 O₂를 50:50으로 혼합하여 이용하였다(Rooze et al., 2013). 모든 가스 조건은 실험 전 10분 이상 가스를 포화시켜 적용 가스가 최대 용존될 수 있도록 하였으며, 이를 확인하기 위하여 용존 산소 농도를 DO meter (OXY-1 SMA, PreSens) 등을 이용하여 초음파 조사 전후로 측정하였다.

2.2 초음파 화학적 반응 평가

초음파 캐비테이션 현상으로 인해 발생하는 OH 라디칼 생성을 비교하기 위해 기존 연구에서 가장 많이 쓰인 KI 용액법(KI dosimetry)을 적용하였다. KI 용액법은 아래의 식과 같이 과량의 KI 용액에서 I⁻ 이온이 초음파 캐비테이션 현상에 의해 생성된 OH 라디칼에 의해 I₂ 및 I₃⁻ 이온으로 산화되는 반응을 이용하는 방법이다. 이론적으로 1개의 I₃⁻ 이온 발생을 위해서는 OH 라디칼이 2개 소모되는 것으로 알려져 있다(Son, 2017).



KI 용액의 농도는 10g/L로 하였으며, 분광광도계(Vibra S60, Biochrom Ltd.)를 이용하여 생성된 I₃⁻ 이온을 350nm 파장에서 분석하였다. 또한, 적용하는 수위 조건에 따라 액상의 부피가 크게 달라지기 때문에 각 조건에 따라 초음파화학적 산화력의 평가를 위하여 I₃⁻ 이온의 생성 농도가 아닌 액상 부피를 고려한 생성 I₃⁻ 이온의 질량을 바탕으로 비교 분석하였다(Asakura et al., 2008; Choi et al., 2019).

기존 초음파화학 분야의 연구에서 초음파화학적 산화반응의 정도를 평가하기 위하여 널리 사용되고 있는 KI 용액법 및 과산화수소 생성측정법은 반응물이 과량으로 존재하기 때문에 0차 반응으로 해석한다. 그러나 오염물질의 분해 실험의 경우 상대적으로 낮은 농도 조건으로 인하여 1차 반응으로 분해 수준을 해석하게 된다. 이러한 0차 반응과 1차 반응의 차이를 초음파 캐비테이션 공정에서 확인하기 위하여 Bisphenol-A (BPA)의 분해 정도를 HPLC(1260 Infinity II LC, Agilent)로 정량화하였다.

2.3 OH 라디칼 생성 시각화

다양한 조건에서의 반응기 내 OH 라디칼 생성을 시각화하기 위해 루미놀(Luminol, 3-aminophthal-hydrazide) 방법을 적용하였다. 루미놀 방법은 액상의 루미놀이 초음파 캐비테이션 현상에 의해 발생한 OH 라디칼과 반응하여 빛을 발생하는 원리로, 이미지 상에서 밝게 빛나는 부분을 라디칼 산화반응이 활발하게 일어나는 영역으로 판단한다. 루미놀 용액을 이용하는 방법은 초음파화학발광기법(Sonochemiluminescence, SCL)이라고도 하며, 루미놀 용액의 조성은 루미놀 0.1g/L 및 NaOH 1g/L로 구성된다(Choi et al., 2019; Son, 2017). 본 연구에서는 SCL 이미지를 얻기 위해 빛이 들어오지 않는 암실 조건을 조성한 후 노출 기능이 포함된 디지털 카메라(DSC-RX100M7, Sony)를 이용하였으며, 초음파 조사의 노출 시간은 10초로 하였다.

3. Results and Discussion

3.1 0차 반응 실험(KI 실험)

수위가 높아질수록 바닥에서 조사되는 초음파의 조사거리가 멀어지게 되는데, 이때 액상 부피가 증가하기 때문에 동일 유입에너지 조건에서 단위 부피당 생성되는 OH 라디칼의 양이 감소할 수 있다. 또한, 최적의 초음파 조사 및 반사의 조건이 변경되어 이로 인해 캐비테이션 현상의 정도가 변화될 수 있다(Asakura et al., 2008; Son, 2017). 본 연구에서는 이러한 변화 양상을 살펴보기 위해 두 가지의 가스 적용 조건(Saturation, Sparging)에 대해 수위를 5λ(25mm, 0.47L), 10λ(50mm, 0.90L), 20λ(100mm, 1.79L), 30λ(150mm, 2.65L), 40λ(200mm, 3.45L), 50λ(250mm, 4.3L) 등을 적용하여 OH 라디칼 생성을 KI 용액법을 이용하여 정량적으로 비교 분석하였다. KI 용액법은 과량의 I⁻를 이용하여 생성되는 OH 라디칼 등의 산화 라디칼 발생량을 최대한도로 측정하는 기법으로 0차 반응으로 해석한다. 조사 시간은 20분을 적용하였다. 모든 조건에서 산기관은 진동자에서 상부로 1cm 떨어진 곳에 위치하여 실험을 진행하였다. 주입 가스는 초음파 화학적 산화 반응을 증진시킨다고 알려진 Ar, O₂를 50:50 비율로 적용하였다(Rooze et al., 2013). Sparging의 경우 0.2~5L/min 범위의 유량을 적용한 예비 실험을 통해 가장 높은 산화반응 정도를 나타낸 3L/min을 적용하였다. 기존의 낮은 주파수 영역이 28 kHz 조건에 Sparging을 적용할 경우에도 3L/min을 최적 적용 유량으로 제시하였다(Choi et al., 2019). 두 가스의 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다.

가스의 물리화학적 특성은 캐비테이션 현상의 정도를 결정할 수 있다. Ar과 O₂는 초음파 캐비테이션 현상에 많은 영향을 미치는 가스로 보고되고 있는데, Ar는 단원자 가스로 비열용량(Specific heat ratio)이 높아 캐비테이션 버블 내부 온도를 증가시켜 보다 극한 조건을 조성하여 캐비테이션 현상의 격렬함을 증진시킨다(Merouani et al., 2015; Rooze et al., 2013; Wood et al., 2017). 또한 낮은 열전도율을 가지므로 캐비테이션 버블 내 더 큰 에너지를 집중시킬 수 있다(Merouani et al., 2015). O₂의 경우에는 OH 라디칼과 같은 산화 라디칼의 생성을 증진시키는 것으로 알려져 있다(Pétrier et al., 2007). 결과적으로 Ar과 O₂의 적정 조합을 통해 캐비테이션 현상을 보다 격렬하게 하고, 이를 통해 보다 많은 산화라디칼을 생성시킬

Table 1. Physico-chemical properties of Ar and O₂ (298~300K) (Haynes et al., 2016).

Physico-chemical properties	Ar	O ₂
Molecular weight (g/mol)	39.95	32.00
Density (kg/m ³)	1.603	1.284
Ratio of specific heat capacity (Cp/Cv)	1.67	1.40
Solubility in water (10 ⁻³ mol/L)	1.40	1.27
Thermal conductivity (mW/m/K)	17.7	26.5
Henry's law constant (10 ⁻³ mol/L/atm)	1.4	1.3
Composition in air (mole fraction, %)	0.9340	20.95

수 있다. 또한, 두 가스 모두 N₂ 등과 비교하여 상대적으로 용해도가 높아 캐비테이션 현상을 시작할 수 있는 핵 역할을 하게 되는 가스 입자가 액상에 더 많이 존재할 수 있어 공기와 같은 N₂ 가스 등이 과량으로 포함된 조건보다 더 많은 캐비테이션 현상이 일어날 수 있다(Merouani et al., 2015; Okitsu et al., 2006). 가스를 지속적으로 공급하는 Sparging 기법은 캐비테이션 현상에 유리한 가스를 지속적으로 공급하며, 이로 인해 액상 내부에 격렬한 혼합 효과를 유도할 수 있다는 측면에서 Saturation 기법보다 유리하며, 형성된 가스 버블에 의해 반응기 내부의 초음파 에너지 분포를 긍정적으로 변화시켜 보다 높은 초음파 화학적 효과를 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다(Choi et al., 2019; Choi et al., 2021).

다양한 수위 조건에서 Saturation 및 Sparging의 가스 주입 조건을 적용하여 초음파 화학적 산화반응의 정도를 평가한 결과를 농도와 질량 기준으로 Fig. 2에 나타내었다. Sparging 조건의 경우 가스 주입 산기관의 위치에 따른 영향을 알아보기 위하여 산기관이 진동자 중심에 위치한 경우와 벽면 쪽에 위치한 경우를 비교 분석하였다. 이상의 조건에서 반응기 내부 액상에서의 초음파 화학적 산화반응의 활성화 정도를 시각적으로 확인하기 위한 SCL 이미지를 촬영하여 Fig. 3에 정

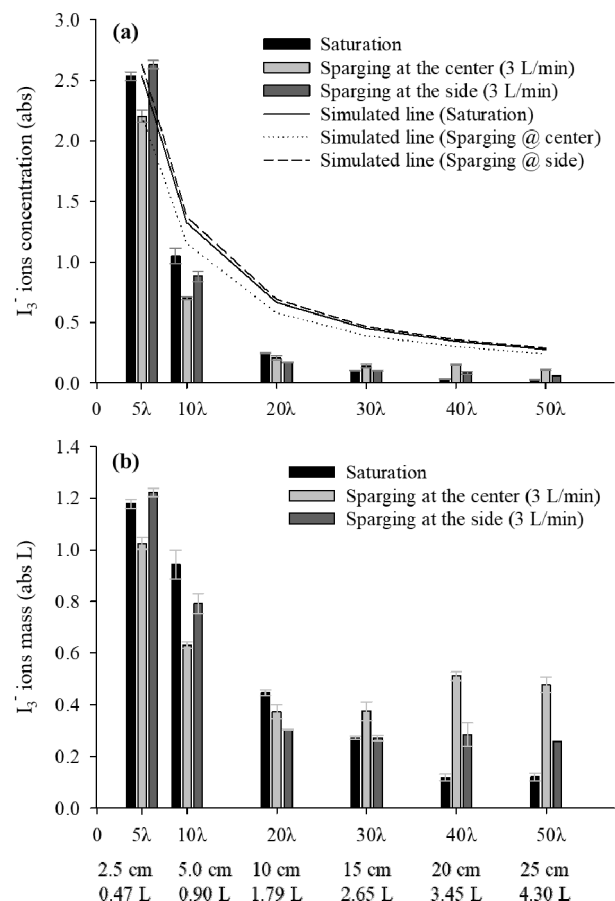


Fig. 2. Sonochemical oxidation activity in terms of the concentration and the mass of I₃⁻ ions for the liquid height of 5λ to 50λ under the gas saturation and sparging conditions.

리하였다. SCL 이미지는 과량의 루미놀을 초음파에 의해 발생하는 산화라디칼과 최대한도로 반응시켜 얻을 수 있는데, 산화라디칼의 생성의 영역 및 정도를 시각적으로 확인할 수 있다.

Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 수위(초음파 조사거리)가 증가하면서 액상의 부피가 증가하여 동일한 유입 에너지 조건에서 캐비테이션 현상에 의해 발생하는 I_3^- 이온의 농도는 크게 감소하는 것으로 나타났다. 일반적인 화학반응의 경우 동일한 조건에서 액상 부피가 증가할 경우 액상 부피의 증가에 반비례하여 농도가 감소하게 된다. 이를 반영한 것이 Fig. 2(a)의 Simulated line이며, 5λ 조건에서의 값을 기준으로 부피 증가에 따른 농도값 감소치를 나타낸 결과이다. I_3^- 이온이 형성되는 반응이 0차 반응이기 때문에 반응시간과 상관없이 이러한 접근은 보다 유효할 수 있다(Son et al., 2011). 본 연구에서는 10λ 이상의 수위 조건에서 Simulated line의 값 대비 낮은 실험값이 확인되었는데, 이는 액상 부피 증가에 반비례한 감소뿐만 아니라 내부 캐비테이션 현상의 정도가 수위 증가에 따라 추가적으로 감소하였기 때문인 것으로 판단되었다.

바닥면에서 조사된 초음파는 상부로 전달되고, 수면을 만나면 공기층으로 거의 전달되지 못하고 반대 방향인 바닥면 쪽으로 반사되게 된다. 이러한 현상으로 진행파와 반사파가 서로 만나 수면 근처에 초음파 에너지가 증폭되는 영역(Antinodes)과 상쇄되는 영역(Nodes)이 반복적으로 나타내게 된다. Fig. 3의 우측 이미지에 나타낸 바와 같이 SCL 이미지에서는 수면 근처에서 여러 개의 띠가 등간격으로 형성되는데, 이를 정상파(Standing wave field) 영역으로 고려하며, 해당 영역에서 높은 캐비테이션 활성도를 확인할 수 있다(Son

et al., 2011). 초음파가 액상에 전달되면서 감쇠(Attenuation) 현상이 일어나게 되어 수위 조건에 따라 내부의 초음파 에너지 분포 및 그에 따른 반사 정도가 달라질 수 있으며, 결과적으로 캐비테이션 반응의 정도도 크게 달라지게 된다. 수위 조건별로 보다 직관적인 비교 분석을 위하여 Fig. 2(a)의 농도 결과를 변환하여 초음파 반응 생성물의 질량 개념으로 Fig. 2(b)에 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이 부피 증가로 인한 감소만 고려할 경우, 각 수위 조건의 질량 값이 같은 값을 나타내어야 한다. 그러나 캐비테이션 현상의 정도가 10λ 이상의 수위 조건에서 5λ 조건에서의 값 대비 크게 낮은 값으로 확인되었다. 이는 기존 연구에서 제시한 바와 같이 본 연구의 Saturation 조건에서의 최적 수위가 5λ 수준임을 의미하며, 보다 높은 수위 조건을 적용할 경우 초음파 캐비테이션 현상의 정도가 크게 줄어들 수 있음을 의미한다(Asakura et al., 2008; Son, 2017).

높은 수위 조건에서 캐비테이션 현상의 정도가 감소하는 이유를 SCL 이미지 분석을 통하여 확인하였다. Fig. 3의 Saturation 조건을 살펴보면, 5λ 조건의 경우 매우 강한 빛의 영역이 전체 영역에 분포되어 있으며, 전체 수위 조건 중 빛의 밝기 및 영역의 크기 등을 고려하였을 때, 가장 강한 활성도를 나타내는 것으로 판단되었다. 10λ, 20λ 및 30λ 조건에서는 수면 바로 아래의 작은 영역에서 정상파 영역으로 판단되는 상대적으로 높은 빛의 영역이 확인되었고, 그 하부 지역에서 낮은 강도의 빛의 영역이 확인되었다. 수위가 증가할수록 수면까지 전달되는 초음파 에너지가 감소하여 정상파 영역이 축소되는 것 역시 관찰되었다. 40λ 및 50λ 조건에서는 수면 근처가 아닌 진동자 상부에서만 빛이 확인되었는데, 이는 조사거리가 길어져 초음파 에너지가 수면까지 전달되지 못하여

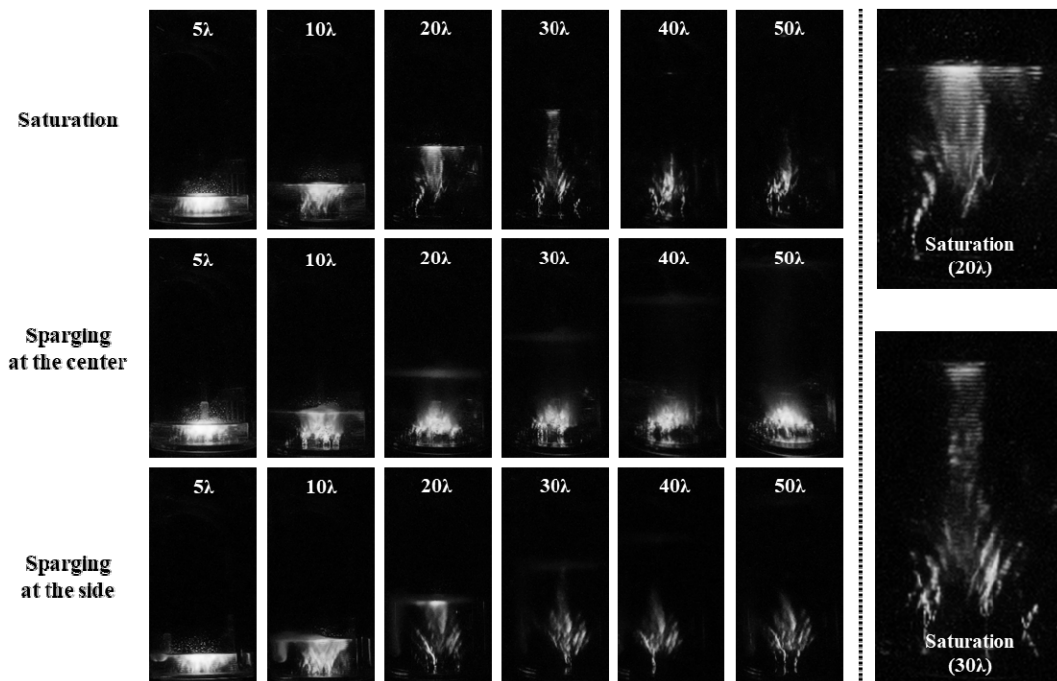


Fig. 3. Sonochemiluminescence (SCL) images for the liquid height of 5λ to 50λ under the gas saturation and sparging conditions. The formation of the standing wave field can be seen in the right-hand images.

수면에서의 반사가 충분히 일어나지 않았으며, 이로 인해 정상과 영역의 형성이 이루어지지 않았기 때문이다(Asakura et al., 2008; Son, 2017).

Fig. 2(b)에서 Sparging 조건과 Saturation 조건을 비교하여 살펴보면, Sparging을 적용할 경우 여전히 5 λ 조건에서의 값보다는 낮은 수준이지만 높은 수위 조건에서는 Saturation 조건보다 높은 수준의 결과 값을 확인할 수 있다. 특히 40 λ 및 50 λ 조건에서는 Saturation 조건 대비 약 4배 높은 수준의 결과를 얻어 고주파수 조건에서 보다 높은 수위의 조건 적용 시 Sparging 기법이 효과적일 수 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 SCL 이미지를 살펴보면, 진동자 중심에서의 가스 Sparging을 통해 바닥면에서 조사된 초음파가 상부로 전달되는 것이 효과적으로 차단되는 것으로 나타났는데, 결과적으로 수면 근처에서 정상과 영역은 형성되지 않았으며, 하부의 진동자 근처에서만 높은 활성화 영역이 형성되었다(Choi et al., 2019). 이러한 캐비테이션 활성화 영역이 전체 액상 부피 대비 제한적이지만, Sparging으로 인한 격렬한 액상 혼합 효과가 비활성화 영역의 반응물을 지속적으로 활성화 영역으로 이동시켜 제한적인 활성화 영역 형성을 보완하는 것으로 판단되었다. 그러므로 40 λ 및 50 λ 의 Saturation 조건에서는 높은 캐비테이션 활성도를 나타내는 정상과 영역이 형성되지 못해 상대적으로 낮은 초음파 화학적 산화 반응의 정도를 나타내었고, Sparging을 적용할 경우 캐비테이션 활성도가 하부에 집중되고 격렬한 혼합이 일어나 Saturation 조건보다 높은 산화 반응 정도를 나타낸 것이다.

20 λ 이상의 조건에서 Sparging을 적용할 경우의 SCL 이미지를 살펴보면, 활성화 영역의 크기 및 강도가 거의 유사한 것으로 확인되며, 이러한 이유로 Fig. 2(b)의 반응 생성물의 질량 값이 유사한 범위 내에 있게 되는 것으로 판단되었다. 기존 연구에서도 액상을 격렬하게 혼합하는 경우 교반 속도가 증가함에 따라 라디칼 산화반응이 증진되는 것으로 보고하였다(Choi et al., 2021; Kojima et al., 2010)

40 λ 및 50 λ 의 수위 조건에서 반응기 벽면 쪽에서 Sparging을 적용하는 경우에도 Saturation의 경우보다 높은 수준의 초음파 화학적 효과를 나타내었으나 중심부에서 Sparging을 하는 경우보다는 낮은 수준인 것으로 나타났다. 이러한 차이를 SCL 이미지에서 확인할 수 있는데, 측면에서 가스 Sparging을 적용할 경우 초음파가 상부로 전달되는 것을 효과적으로 막지 못하며, 이로 인해 초음파 에너지가 집중되는 정도가 크게 감소하는 것으로 나타났다(Choi et al., 2019). 결과적으로 초음파 반응기의 수위 조건 및 가스 주입 조건에 따라 내부의 초음파 에너지 분포 및 그로 인한 캐비테이션 활성화 영역의 특성이 크게 바뀌는 것으로 확인되었으며, 초음파 연구결과 비교를 위해서는 이러한 반응기의 기하학적 특성을 충분히 고려해야 할 것이다.

3.2 1차 반응 실험(BPA 분해)

다양한 수위/부피 조건에서의 초음파 캐비테이션 반응에 의한 1차 반응의 경향을 알아보기 위하여 앞의 0차 반응 실험과 동일하게 5~50 λ 의 수위 조건 및 Saturation과 Sparging(중앙)

의 조건을 적용하여 BPA 분해실험(초기농도 10mg/L)을 수행하였다. Fig. 4(a) 및 4(c)에 나타난 바와 같이 Saturation 및 Sparging 조건 모두에서 수위가 증가할수록 액상 부피가 증가하여 BPA 농도의 저감 정도가 크게 감소하였다. Saturation의 경우 적은 부피의 5 λ 및 10 λ 조건에서 최종 처리효율이 각각 97.4% 및 80.0%로 매우 높은 수준의 분해효율을 나타내었으나, 20 λ 에서 50 λ 까지의 조건에서는 액상 부피가 크게 증가하여 처리효율이 크게 감소하여 28.2~3.6% 수준의 매우 낮은 효율을 나타내었다. Sparging 조건에서 앞선 0차 반응 실험과 유사하게 Saturation 조건보다 낮은 수준의 처리효율이 확인되어, 5 λ 조건에서 93.3%가 확인되었고, 이후 10 λ 에서 30 λ 조건까지 48.7~6.7% 수준이었다. 50 λ 의 경우에서만 Saturation 조건보다 높은 8.3% 수준이 확인되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 Sparging으로 인한 혼합 효과 증진 때문인 것으로 판단되었다(Choi et al., 2019).

높은 수위 조건에서 분해효율은 낮으나 대상 부피가 크기 때문에 BPA의 분해량은 커질 수 있으므로 각 조건에서의 BPA 분해량을 산정하여 Fig. 4(b) 및 4(d)에 나타내었다. 분해량 측면에서 시간이 지날수록 분해효율이 가장 높은 5 λ 조건의 분해량 증가 수준이 크게 감소하였고, 다른 조건들은 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 0차 반응과는 다른 경향인데, 이러한 0차 반응과 1차 반응의 결과 차이는 대상 반응물의 적용 조건 차이 때문으로 판단되는데, 0차 반응의 경우 대상 반응물(I⁻ 이온, 초기농도: 10g/L)이 과량으로 존재하기 때문에 캐비테이션 현상에 의해 생성된 OH 라디칼 등의 산화 라디칼과의 반응 정도가 매우 높게 나타난다. 그러나 1차 반응의 경우 대상 반응물(BPA, 초기농도: 10mg/L)의 초기 농도가 상대적으로 낮아 OH 라디칼과의 반응 정도가 상대적으로 낮을 수 있으며, 시간이 지남에 따라 대상 반응물의 농도가 크게 감소하게 되어 산화 라디칼과의 반응 정도가 크게 줄어들게 된다. Fig. 3의 SCL 이미지는 과량의 루미놀이 존재하는 조건에서 촬영한 결과로 OH 라디칼이 활발하게 생성되는 영역을 시각적으로 확인하는 측면으로 사용할 수 있으나, BPA 분해와 같은 1차 반응이 일어나는 정도를 시간대별로 해석하는데 적용하는 것은 오염물질의 농도 조건에 따라 적용 합리성에 차이가 있을 것으로 판단되었다. 결과적으로 다른 수위/부피 조건에서의 1차 반응의 정도를 비교하기 위해 분해량 등의 반응물 질량을 기준으로 비교하는 것은 대상 반응물이 충분히 존재하는 반응 초기에는 가능하나, 반응 시간이 지날수록 합리적이지 않을 수 있다고 판단되었다.

3.3 반응속도상수 분석

이상의 결과를 통해 기존에 보고된 바와 같이 5 λ 의 낮은 수위 조건에서 가장 높은 초음파 산화 반응의 정도를 확인하였으며, 수위가 높아질수록 반응의 정도가 부피 증가에 반비례하는 정도보다 더 크게 감소하는 것으로 나타났다. 기존 연구에서 초음파 산화반응 증진에 도움이 된다고 보고된 가스 Sparging 기법 역시 50 λ 의 상대적으로 높은 수위 조건에서는 Saturation 조건보다 높은 반응 정도를 나타냈으나, 5 λ 조건과 비교하면 크게 낮은 수준이었기 때문에 300kHz 등의 고주파

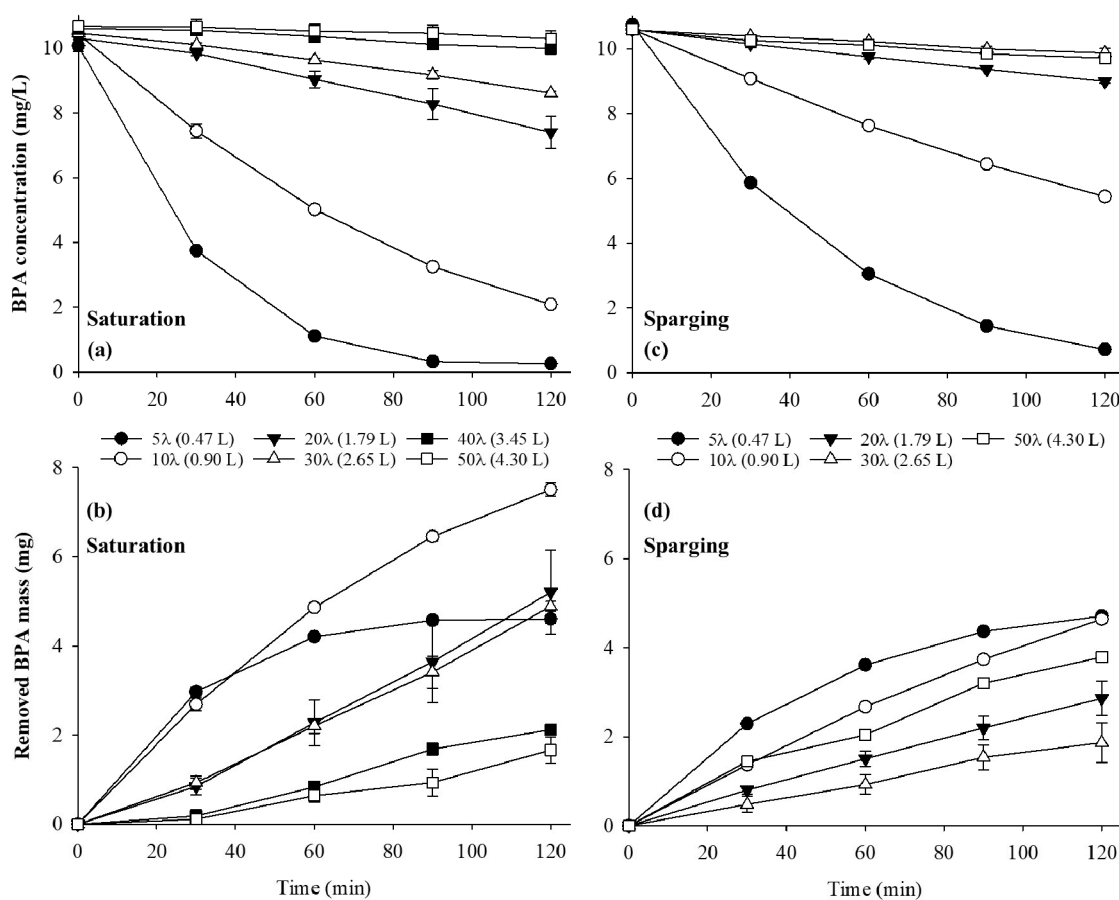


Fig. 4. Sonochemical degradation of BPA for the liquid height of 5λ to 50λ under the gas saturation and sparging conditions.

수 반응기에서 Sparging을 적용하는 것은 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다. 본 연구에서의 BPA 분해에 대한 다양한 가스주입 및 수위조건의 결과를 종합적으로 비교 분석하기 위하여 각 조건에서의 1차 반응속도상수를 산정하여 Table 2에 정리하였다. 또한, 산정된 반응속도상수를 이용하여 다양한 처리효율을 얻기 위해 소요되는 반응시간을 다음의 식 (6)을 이용하여 Table 3에 정리하였다.

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{C}{C_0} \quad (6)$$

여기서 t 는 반응시간이며, k 는 1차 반응속도상수, C 는 t 시간에서의 농도, C_0 는 초기 농도를 의미한다.

Table 3의 결과를 살펴보면, 5λ의 경우 특정 처리효율에 대한 반응시간이 보다 높은 수위 조건들 대비 매우 짧은 것으로 확인된다. 예를 들어 90% 처리효율을 목표로 Saturation 적용에 대한 5λ 조건과 20λ 조건을 비교해보면, 액상 부피가 3.8배 증가하나 반응시간은 11.6배 증가하게 된다. 이는 20λ 조건에서 90% 처리효율을 달성하기까지의 시간동안 5λ 조건을 반복적으로 적용할 경우 약 3배 더 많은 양의 액을 처리할 수 있음을 의미한다. 그러므로 초음파 기술을 이용하여 수처리 공정을 설계할 경우 적용 주파수의 파장을 기반으로 한 최적의 수위 혹은 조사거리의 선정이 매우 중요하며, 이를 고려하지 않을 시 전체 공정의 처리효율이 매우 낮아질 수 있다. 진동자를 여러 개 설치하여 공정을 운영할 경우, 진동자 설치/운영 비용, 조사거리 증가에 따른 처리효율 감소 등을 고려하

Table 2. First order reaction kinetics constants of the sonochemical degradation of BPA for the liquid height of 5λ to 50λ under the gas saturation and sparging conditions

Gas mode	Liquid height/volume					
	5λ (0.47L)	10λ (0.90L)	20λ (1.79L)	30λ (2.65L)	40λ (3.45L)	50λ (4.30L)
Saturation (min ⁻¹)	32.7×10 ⁻³ (R ² : 0.9657)	13.5×10 ⁻³ (R ² : 0.9962)	2.81×10 ⁻³ (R ² : 0.9776)	1.62×10 ⁻³ (R ² : 0.9858)	0.54×10 ⁻³ (R ² : 0.9575)	0.31×10 ⁻³ (R ² : 0.9249)
Sparging (min ⁻¹)	22.8×10 ⁻³ (R ² : 0.9982)	5.59×10 ⁻³ (R ² : 0.9990)	1.36×10 ⁻³ (R ² : 0.9995)	0.59×10 ⁻³ (R ² : 0.9885)	-	0.71×10 ⁻³ (R ² : 0.9808)

Table 3. Calculated reaction times for various BPA removal efficiencies using the kinetic constants obtained in this study

Gas mode	Removal efficiency	Liquid height					
		5λ	10λ	20λ	30λ	40λ	50λ
Saturation	50	21.2	51.3	246.7	427.9	1,283.6	2,236.0
	90	70.4	170.6	819.4	1,421.3	4,264.0	7,427.7
	99	140.8	341.1	1,638.9	2,842.7	8,528.1	14,855.4
Sparging	50	30.4	124.0	509.7	1,174.8	-	976.3
	90	101.0	411.9	1,693.1	3,902.7	-	3,243.1
	99	202.0	823.8	3,386.2	7,805.4	-	6,486.2

여 적정 진동자 개수, 반응기 크기, 조사거리 등을 경제적 측면을 고려하여 선택할 수 있을 것이다.

4. Conclusion

본 연구에서는 300kHz 초음파 반응기를 이용하여 다양한 액상 수위/부피 범위를 대상으로 0차 및 1차 초음파 산화반응을 비교분석하였다. 초음파 산화반응을 증진시키기 위하여 Ar/O₂ (50:50) 가스를 Saturation 및 Sparging 기법으로 이용하였으며, 초음파 산화반응의 정량적 분석을 위하여 0차 반응의 KI 용액법 및 1차 반응의 BPA 분해를 적용하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결론을 다음에 정리하였다.

1) 0차 반응의 경우, 5λ(25mm, 0.47L)에서 50λ(250mm, 4.30L)의 수위/부피를 적용한 결과 Saturation 및 Sparging 조건 모두에서 가장 낮은 5λ 조건이 가장 높은 초음파 산화반응을 나타내었다. 기존 연구에서 초음파 반응을 증진시킨다고 알려진 Sparging 기법은 본 연구에서는 일부 높은 수위 조건을 제외하고 초음파 산화 반응을 오히려 저해 시키는 것으로 나타났다.

2) SCL 이미지 분석결과, Saturation 조건의 경우 초음파 화학적 반응의 활성화 영역이 정상과가 형성되는 수면 근처로 확인되었는데, 40λ 및 50λ의 높은 수위 조건에서는 조사거리가 길어져 정상과가 형성되지 않았다. Sparging을 적용한 경우 활성화 영역이 주입되는 가스 버블에 막혀 반응기 하부의 진동자 근처에 집중되는 것으로 나타났으며, 액상 혼합 효과로 인하여 초음파 반응이 증진될 수 있는 것으로 판단되었다.

3) 1차 반응의 경우에도 가장 낮은 수위인 5λ 조건에서 가장 높은 초음파 화학적 산화 반응(BPA 분해)이 확인되었다. 1차 반응의 경우 대상 반응물의 농도가 시간에 따라 크게 감소하여 0차 반응과 같은 질량을 기준으로 비교하는 것이 합리적이지 않은 것으로 확인되었다.

4) 결과적으로 적용한 수위 조건 중 가장 낮은 수위인 5λ 조건에서 가장 우수한 산화반응을 얻을 수 있으며, 이 수위 조건에서는 Sparging에 의한 증진을 기대하기 어려운 것으로 확인되었다.

Acknowledgement

이 연구는 금오공과대학교 대학 학술연구비로 지원되었음 (2021년).

References

- 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, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 244-250.
- Beckett, M. A. and Hua, I. (2001). Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 3796-3802.
- Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1182-1203.
- Chiemi, 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, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, 07HE11.
- Choi, J., Khim, J., Neppolian, B., and Son, Y. (2019). Enhancement of sonochemical oxidation reactions using air sparging in a 36 kHz sonoreactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 412-418.
- Choi, J., Lee, H., and Son, Y. (2021). Effects of gas sparging and mechanical mixing on sonochemical oxidation activity, *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105334.
- Haynes, W. M., Lide, D. R., and Bruno, T. J. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 2016-2017, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Johansson, L., Singh, T., Leong, T., Mawson, R., McArthur, S., Manasseh, R., and Juliano, P. (2016). Cavitation and non-cavitation regime for large-scale ultrasonic standing wave particle separation systems - In situ gentle cavitation threshold determination and free radical related oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 346-356.
- Kojima, Y., Asakura, Y., Sugiyama, G., and Koda, S. (2010). The effects of acoustic flow and mechanical flow on the sonochemical efficiency in a rectangular sonochemical reactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 978-984.
- Mahamuni, N. N. and Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990-1003.
- Mason, T. J. (2007). Sonochemistry and the environment -

- Providing a “green” link between chemistry, physics and engineering, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 476-483.
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y., and Guemini, M. (2015). Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 41-50.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., and Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Research*, 139, 118-131.
- Okitsu, K., Suzuki, T., Takenaka, N., Bandow, H., Nishimura, R., and Maeda, Y. (2006). Acoustic multibubble cavitation in water; A new aspect of the effect of a rare gas atmosphere on bubble temperature and its relevance to sonochemistry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 20081-20084.
- Pétrier, C., Combet, E., and Mason, T. (2007). Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 117-121.
- Rao, Y., Yang, H., Xue, D., Guo, Y., Qi, F., and Ma, J. (2016). Sonolytic and sonophotolytic degradation of Carbamazepine: Kinetic and mechanisms, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 371-379.
- Rayaroth, M. P., Aravindakumar, C. T., Shah, N. S., and Boczkaj, G. (2022). Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review, *Chemical Engineering Journal*, 430, 133002.
- Rooze, J., Rebrov, E. V., Schouten, J. C., and Keurentjes, J. T. F. (2013). Dissolved gas and ultrasonic cavitation - A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1-11.
- Son, Y. (2017). Simple design strategy for bath-type high-frequency sonoreactors, *Chemical Engineering Journal*, 328, 654-664.
- Son, Y., Lee, D., Lee, W., Park, J., Hyoung Lee, W., and Ashokkumar, M. (2019). Cavitation activity in heterogeneous systems containing fine particles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104599.
- Son, Y., Lim, M., Ashokkumar, M., and Khim, J. (2011). Geometric optimization of sonoreactors for the enhancement of sonochemical activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 4096-4103.
- Son, Y., Lim, M., and Khim, J. (2009). Investigation of acoustic cavitation energy in a large-scale sonoreactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 552-556.
- Sutkar, V. S. and Gogate, P. R. (2009). Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters, *Chemical Engineering Journal*, 155, 26-36.
- Wood, R. J., Lee, J., and Bussemaker, M. J. (2017). A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 351-370.