

액체/초임계 이산화탄소내 QCM을 이용한 초음파 영향에 따른
반응효율연구

The Effect of Ultrasonics on Reaction Efficiency
in Liquid/Supercritical CO₂

윤정현, 고문성, 박광현, 김홍두, 김학원
경희대학교 청정제염연구실
경기도 용인시 기흥읍 서천1

요 약

액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 반응은 환경친화적인 특성으로 인해 다양하게 연구되어지고 있다. 제한적인 이산화탄소의 반응효율을 향상시키기 위해 초음파 기술 등이 요구되어진다. 이산화탄소내에서의 초음파 효율을 측정하기 위해 5 MHz의 Quartz Crystal Resonator(QCR)이 사용되었다. QCR의 질량, 압력, 유체에 따른 관계식은 다음과 같다.

$$f_{qc} = f_0 + \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_f$$

고압용기내에 초음파 혼이 설계·제작되었다. 그리고 QCR이 고압내 전기접촉이 되어 용기내에 장착되었다. QCR의 거칠기에 따른 진동수의 변화가 확인되었다. Static 시스템에 Cu(AcAc)₂의 용해도 향상이 측정되었다. 측정결과 액체 및 초임계 CO₂에서 초음파의 효과가 3~4배 높게 측정되었다. Dynamic 시스템에서는 Co 이온의 용해도를 측정하였다. 100 atm, 45 °C의 조건하에서 대략 2.45 μg-Co/g-Cyanex의 용해도 결과를 얻었다. 초음파의 효과가 초기에는 향상됨이 나타났으나 시간이 지남에 따라 명확하게 나타나지 않았다.

Abstract

The use of liquid/supercritical CO₂ in reaction is expanding due to its environmentally favorable properties. To increase the efficiency of CO₂ reaction, ultrasonic technique is needed. Quartz Crystal Resonator (QCR) which has the frequency of 5 MHz is used for the measurement of ultrasonic wave effects on CO₂ reaction, and the relations of mass, pressure and fluid are as follows.

$$f_{qc} = f_0 + \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_f$$

A horn was designed and installed into the high-pressure reactor, and the QCR was

inserted inside the reactor with electrical connection. The roughness in QCR surface effects of CO₂ on the frequency change of a clean QCR are clarified. Static process measured the enhancement of dissolution for Cu(AcAc)₂. Ultrasonic effect was measured about 3-4 times enhancement in liquid/supercritical CO₂. Solubility of Co ion was measured in dynamic system using Cyanex272. The solubility was obtained about 2.45 μg-Co/g-Cyanex at 100 atm, 45 °C. Ultrasonic wave enhances solubility initially, however enhancement is not clear with time.

1. 서 론

액체 및 초임계 이산화탄소내 극성물질이나 고체형태의 대상물질에 박혀 있는 물질을 추출하는 것은 불충분하다. 이러한 제한적 용해도를 해결하기 위해 소량의 첨가제를 사용하거나 기계적 힘을 첨가하는 연구가 요구된다. 기계적 힘의 첨가는 초음파, 회전력, 노즐 등이 있다. 그 중 초음파는 1921년 초음파 측정기가 개발된 이후에 초음파 이용기술은 비약적으로 발전하여 현재 통신용(소나 탐지기, 어군 탐지기), 의료용(초음파 진단기, 태아 진단기), 산업용(정밀 세척기, 플라스틱 용착기, 금속 용착기, 유량계, 용량계, 거리측정기, 결합탐지 등)으로 공업 전반에 다양하게 사용중이다.[1] 초음파에 의한 공정반응속도 개선은 환경 친화적 기술인 CO₂ 제염, CO₂를 이용한 화학물질 합성 등에 있어 핵심 기술이 되는 고효율화에 기여할 수 있다. 고효율화로 인한 기술의 개선은 경제적으로 해당기술의 산업화에 절대적인 기준이 되는 중요 항목이다. 또한 초음파의 효율을 정량적으로 측정하기 위해 QCR(Quartz Crystal Resonator)을 이용하였다. QCR은 극미량의 질량 변화도 측정할수 있으며 In-situ로 추출율을 관찰할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 초음파를 사용하여 CO₂용매 하에서 오염물을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 방안을 마련하려 한다.

2. 본 론

가. Quartz Crystal Resonator(QCR)

얇은 수정결정의 양면에 전극을 만들고, 전극 양단에 적당한 교류전압을 걸어주면 수정진동자의 특성에 따른 고유 발진주파수로 진동을 하는데, 이것은 물리적 특성의 하나인 압전현상에서 비롯된 것이다. 압전현상은 압전소자에 외부에서 압력을 가하면 전하가 편극화 되어 전장(electric field)을 발생시키고, 반대로 외부에서 전기장을 가하면 그 모양이 변형되어 기계적 응력을 갖는 것을 말한다. 그림-1은 QCR의 형태를 보여주고 있는데, 얇은 수정판 양쪽에 금판의 전극이 붙어있는 형태이다.

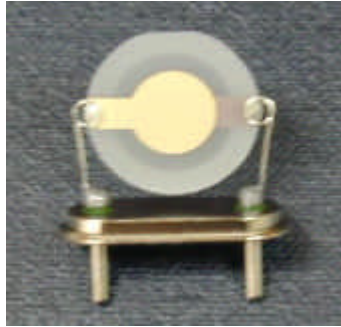


그림-1. QCR의 형태

AT형태의 절단으로 만들어진 수정진동자에서 비틀림 형태의 진동은 수정판에 수직한 방향으로 음파의 진행과 같다(그림-2). 수정진동자 전극 표면에서의 질량변화를 발진주파수 변화로 정량적으로 얻어내려면 전극 표면에서의 질량변화를 수정진동자의 두께 변화나 수정진동자에 입혀진 박막에 의한 두께 변화로 생각할 수 있으며, 이들 경우에 두께 변화를 발진주파수 변화에 대한 식으로 풀어야한다.

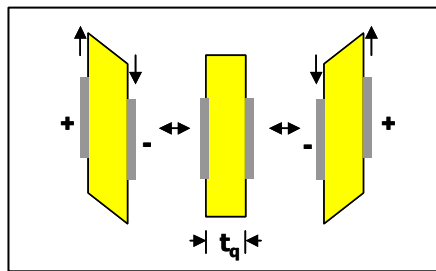


그림-2. Quartz Crystal Oscillation

박막의 두께 변화에 따른 수정진동자의 발진주파수 변화를 질량변화와 연관시켜 식을 전개하면 식(1) - (3)을 얻을 수 있으며, 식(3)을 Sauerbrey식이라 부르고, QCM에 일반적으로 적용된다.

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2 t_q} = \sqrt{\mu_q / \rho_q} / 2 t_q \quad (1)$$

$$\Delta f / f_0 = -\Delta t / t_q = \frac{-2 f_0 \Delta t}{v_{tr}} \quad (2)$$

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

여기서, f_0 는 수정진동자의 고유진동수(Hz), ρ_q 는 수정의 밀도(2.648 g/cm^3), μ_q 는 전단 탄성계수($2.947 \times 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$), 그리고 $\frac{\Delta m}{A}$ 는 단위면적당 질량변화(g/cm^2)이다.

본 연구에서 사용된 QCM의 고유진동수는 대략 5.00 MHz로 측정되었으므로, 진동수 (Δf)와 질량변화($\frac{\Delta m}{A}$)와의 관계는 아래와 같다.

$$\frac{\Delta m}{A} (\text{ng/cm}^2) = -17.7 \cdot \Delta f (\text{Hz}) \quad (4)$$

여기서 $1 \text{ ng} = 1 \times 10^{-9} \text{ g}$ 이다[2].

나. Quartz Crystal Resonator(QCR)의 진동수 변화요인

QCR의 진동수 변화는 3가지의 요인에 따른다.: (1) 질량변화, (2) 압력변화, (3) 유체의 밀도 및 점도. 이러한 요인들을 종합하여 QCR의 진동수변화 요인을 나타낼 수 있다.

$$f_{qc} = f_0 + \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_f \quad (5)$$

여기서, f_0 = QCR의 초기값

Δf_m = 질량에 따른 진동수의 변화

Δf_p = 압력에 따른 진동수의 변화

Δf_f = 유체의 밀도와 점도에 따른 진동수의 변화

질량에 의한 QCR의 진동수 변화(Δf_m)는 Quartz Crystal Microbalance(QCM)의 작동 원리이다. 질량관계를 식으로 표현하기 위해 여러 식들이 도출되었다. 그 중 위에서도 밝혔듯이 Sauerbrey[3]에 의해 제안된 식이 가장 잘 표현되었다.

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (6)$$

위 식은 QCR의 특성과 초기 진동수에 지배적이다. 그러나 흡착된 물질에 대해서는 관여하지 않는다[4].

압력에 의한 QCR의 진동수 변화(Δf_p)는 밀도가 0인 가상의 기체에 의해 QCR에 가해지는 유체정역학적 압력에 의한 변화를 의미한다. Δf_p 는 압력이 가해지는 기체의 종류에 지배적이다. 이 식은 Stockbridge[5]에 의해 표현되었다.

$$\Delta f_p = f_0 aP \quad (7)$$

여기서, Stockbridge는 절단방향이 다른 QCR에 대해 a 값을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 AT-cut의 경우 $1.04 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ 이다.

유체의 특성에 따른 진동수의 변화는 Otake[6]에 의해 표현되었다.

$$\Delta f_f = -\frac{f_0}{2 \rho_{qc} t_{qc}} \left(\frac{\rho \mu}{\pi f_0} \right)^{1/2} \quad (8)$$

여기서, 본 연구에서는 표면의 거칠기의 요인을 첨가시켰다. QCR의 표면가공방법에 따라 진동수의 변화는 다르게 변할 수 있기 때문이다. 따라서, 식을 다시 표현하면,

$$\Delta f_f = -\frac{f_0}{2 \rho_{qc} t_{qc}} \left(\frac{\rho \mu}{\pi f_0} \right)^{1/2} (1+R) \quad (9)$$

이다. 여기서, R은 표면의 거칠기를 의미한다.

다. 실험장치

초음파는 밀도, 용매 등에 따라 민감하게 작용한다. 특히 이산화탄소의 경우 압력과 온도에 따라 상이 변화하므로 설계시 복합적인 요소들을 고려해야 한다. 본 연구에서, 지수함수혼에 단을 달은 형태로 혼을 설계, 제작하였다. 절의 위치에 막을 설치하여 내부의 고압 이산화탄소가 방출되지 않도록 하였다. 제작된 초음파 장치는 20 kHz의 진동수를 나타내고 최고 1400 W까지 낼 수 있도록 제작하였으며 혼의 재질은 압력에 잘 견딜 수 있도록 티타늄(Titanium)을 사용하였다.

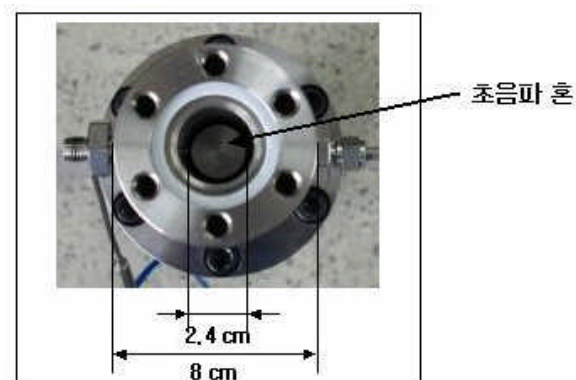


그림-3. 제작된 초음파 Horn

그림-3은 설계, 제작된 혼을 반응로 내부로 삽입한 사진이다. 혼의 직경은 2.4 cm 이며, 내부에 5.4 cm 깊이의 반응공간이 존재한다.

제작된 초음파 Horn을 고압 반응용기에 부착하였고, 초음파에 의한 세척효율을 알기 위해 QCM을 연결할 수 있도록 Electrical connector를 연결하였다.

그림-4는 connector에 QCM이 연결된 것을 보여주는 사진이다. 이 QCM이 반응용기 내부에 위치하게 된다. 그림-5는 완성된 초음파 세척장치이다. 왼쪽에(12cm) 반응로가 위치하며, 오른쪽에 초음파 발생기가 있다. 반응로 내부의 온도를 측정할 수 있도록 Thermocouple을 반응로 내부로 삽입하였다.



그림-4. 반응용기 COVER

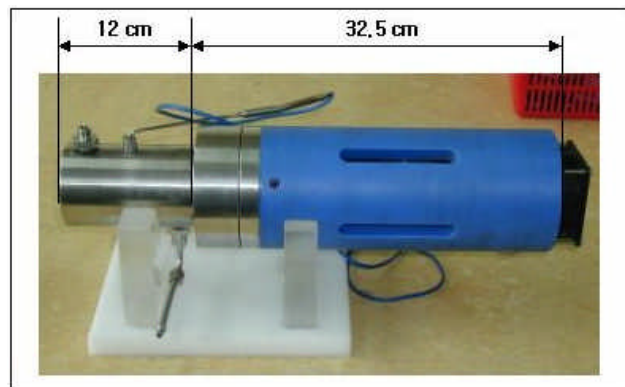


그림-5. 초음파 세척장치

그림-6은 본 연구에서 제작한 액체 및 초임계 이산화탄소내 In-situ 초음파 세척장치를 나타내고 있다.

사진 제일 왼쪽에 있는 것이 Syringe Pump(ISCO, model 260D, Lincoln, NB)로서 정확한 압력을 설정하여 가압 및 조절 할 수 있으며 정밀한 유량을 읽을 수 있다. 펌프를 이용해서 고압 초음파 장치를 가압하고 초음파 발생기 콘트롤러를 이용해서 초음파를 조절하고 회로를 이용해서 QCR의 신호를 받아 진동수 카운터를 이용해 전기적 신호를 수치로 나타내고 컴퓨터를 이용해서 실시간으로 데이터를 저장한다.



그림-6. 액체 및 초임계 이산화탄소내 초음파 세척장치

3. 실험결과

가. Static 시스템에서의 초음파 영향

이산화탄소의 비극성 성질 때문에 제한적으로 용해가 되는 물질들이 있다. 이러한 물질들의 용해도를 정확히 측정할 수 있는 방법이 거의 없는 실정이다. 이러한 극미량의 용해도를 측정하는데 있어 QCR은 많은 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ 물질이 이산화탄소내에서 제한된 용해도($\sim 4 \times 10^{-6}$ mol/mol CO_2)를 갖고 있어 QCR을 이용하여 용해율을 측정하였다.

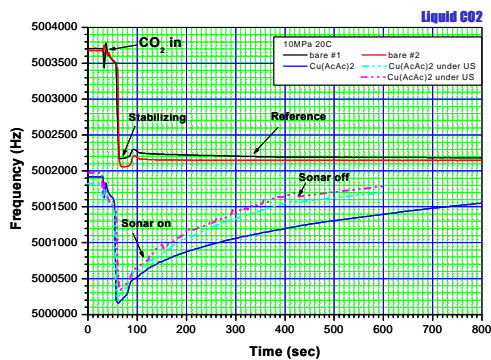


그림-7. 액체 CO_2 내 $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ 의 용해도 측정

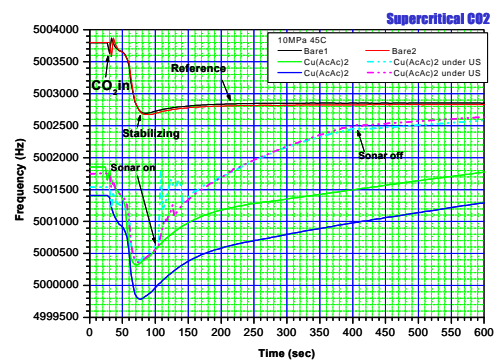


그림-8. 초임계 CO_2 내 $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ 의 용해도 측정

Cu(AcAc)₂는 Aldrich(99.99 %)의 제품을 사용하였고, QCR 표면에 약 35~45 μg/cm²을 떨어뜨려 건조시켜 시편을 준비하였다. 실험은 액체와 초임계 영역에 대해 각각 수행하였으며 초음파를 사용하여 실시간으로 측정하였다(그림-7, 8). Cu(AcAc)₂의 용해도 변화율을 해석하기 위해 Diffusion Equation을 도입하였다. Cu(AcAc)₂이 액체 및 초임계 이산화탄소에서 확산에 의해 용해가 된다고 가정하고 확산에 있어서는 제한적 비율로 확산이 된다고 가정한다. 또한, 일차원 확산 방정식을 적용한다. 기본식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

여기서, C=0 (time = t)

C=Φ(t) (x=0)

C=0 (x=∞)

그러면,

$$C(x, t) = \int_0^t \Phi(\lambda) \frac{\partial F(x, t-\lambda)}{\partial t} d\lambda \quad (11)$$

$$\text{여기서, } F(x, t-\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{D(t-\lambda)}}}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

시간 t까지의 방출된 질량은,

$$M(t) = \int_0^t -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \left[\int_0^{t^*} \Phi(\lambda) \frac{1}{(t-\lambda)^{3/2}} d\lambda \right] dt^* \quad (12)$$

만약 Φ(t)=Φ₀ 라면,

$$M(t) = \sqrt{\frac{2D}{\pi}} \Phi_0 \sqrt{t} \quad (13)$$

으로 나타낼 수 있다.

따라서, 그림-13, 14를 식 (13)에 따라 다시 나타내 보면 다음과 같다.

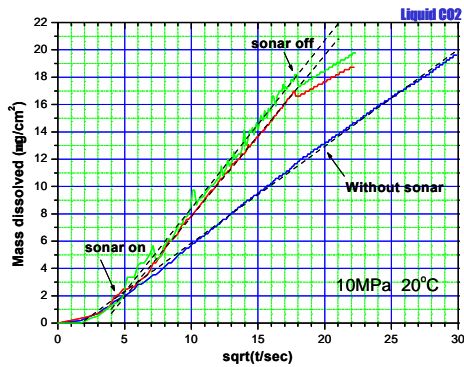


그림-9. 액체 CO₂내 Cu(AcAc)₂의 시간에 따른 질량변화

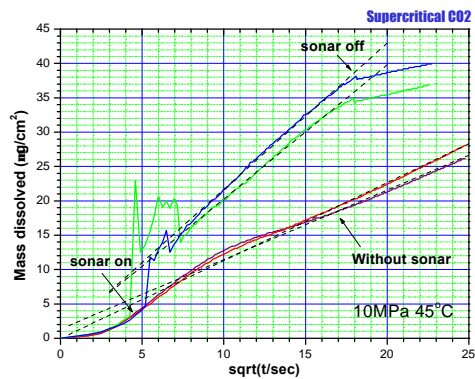


그림-10. 초임계 CO₂내 Cu(AcAc)₂의 시간에 따른 질량변화

그림-9, 10의 결과를 정리해 보면,

P (MPa)	T (°C)	CO ₂ Density (g/cm ³)	Solubility (mol/mol CO ₂)	Slope w/o sonar (µg/cm ² √sec)	Slope under sonar (µg/cm ² √sec)
10	45	0.498	~3.8×10 ⁻⁶	1.01~1.13	1.95~2.13
10	10	0.920	~13(?)	0.71	1.2~1.22

표-1. 액체 및 초임계 CO₂내에서의 용해율 측정계산 $Slope = \sqrt{\frac{2D}{\pi}} \Phi_0$ (Φ:용해도)

표-1과 같다.

초임계의 경우 초음파를 사용하지 않았을 때 확산계수(D) = 1.3×10⁻² cm²이고 사용하였을 때는 5.0×10⁻² cm²을 나타낸다. 액체의 경우에는 사용하지 않았을 때 1.6×10⁻² cm²이고 사용하였을 때는 4.5×10⁻² cm²이다. 결과에서 알 수 있듯이 초음파를 사용하였을 때 약 3~4배의 빠른 확산계수를 갖음을 알 수 있다.

나. Dynamic 시스템에서의 초음파 영향

액체 및 초임계 이산화탄소내 추출연구는 이미 많이 이루어졌다. 하지만 실시간으로 추출효율에 대해 나타낸 적은 거의 없다. 또한 실제 추출법을 적용시 시간은 경제성을 반영하므로 중요한 요인이 된다. Dynamic 추출에 QCR과 초음파를 사용하여 효율을 측정하였다. Cyanex272 첨가제를 사용하여 Cobalt를 추출하는 실험을 수행하였다. 실험 장치는 그림-11에 나타내었다.

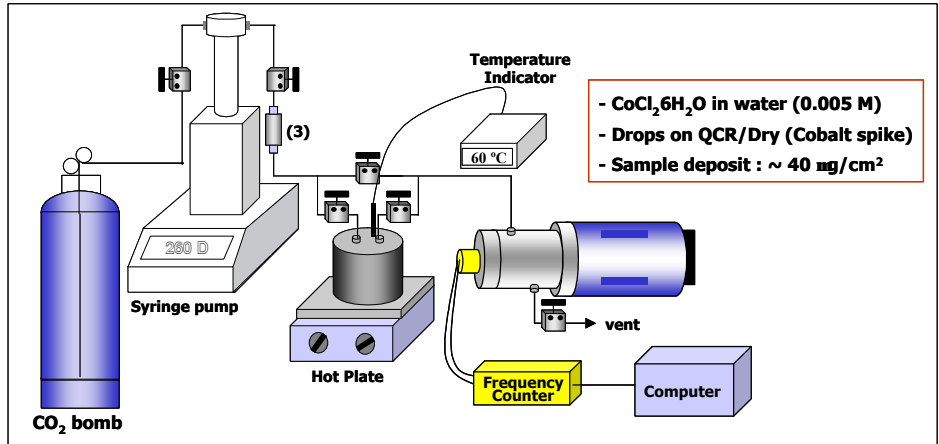


그림-11. Dynamic 시스템에서의 초음파 효율 측정 장치

실험은 Static과 비슷하나 이산화탄소를 일정한 유량으로 흘리면서 실험을 하는 것이 다른 점이다. 실험은 (1) 순수한 CO₂, (2) 순수한 CO₂ + Cyanex272, (3) 순수한 CO₂ + Cyanex272 + Sonar로 실험을 하여 비교 분석하였다(그림-12, 13).

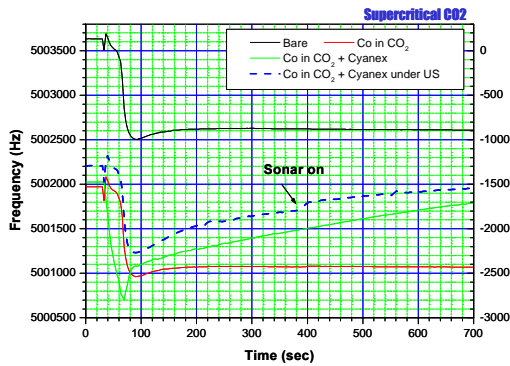


그림-12. Dynamic 시스템에서의 Co ion 초음파 효율 측정

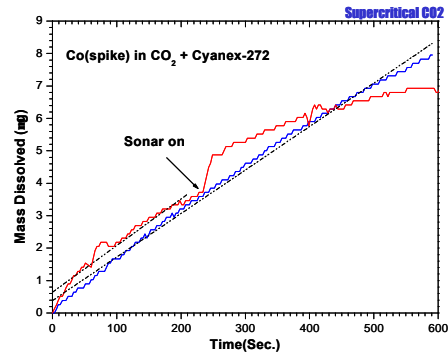


그림 13 Dynamic 시스템에서의 Co ion의 시간에 따른 질량 변화

그림에서 보는 바와 같이 순수한 CO₂의 경우 거의 변화가 없었고, Cyanex를 사용하였을 때는 선형적으로 진동수가 증가하였다. 초음파를 사용하였을 경우에는 좀더 나은 진동수의 증가를 나타내었다. 이산화탄소내 Cyanex272의 용해도는 0.022 g-Cyanex/g-CO₂ (100 atm, 45 °C)이다. 실험시 유량은 대략 3 ml/min으로 설정하였고 이산화탄소내 Cyanex가 용해되어 Co ion을 녹여내는 용해율이 13.4 ng/sec로 나타낼 수 있다. 결국 Cyanex에 대

한 Co 이온의 용해도는 $2.54 \mu\text{g-Co/g-Cyanex}$ 이다.

4. 결 론

본 연구는 이산화탄소내 QCM을 이용한 초음파 세척효과를 정량화하는 자료를 생산하고, QCM을 사용하여 고압조건에서 In-situ로 직접 그 세척효과를 측정하여 자료도 확보할 수 있는 처음 시도되는 실험방법이다. QCM 기술은 대상물질의 극미량 용해도를 측정할 수 있는 효과적인 방법이다. QCM의 표면 거칠기에 따른 이산화탄소내 진동수의 변화를 살펴보았다. 액체와 초임계를 비교해본 결과 대략 3~4배의 진동수 차이가 나타남을 알 수 있었다. 따라서 QCM의 진동수변화를 나타낼 때 표면의 거칠기는 중요한 요인이 된다. Static 시스템에서는 $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ 의 용해도를 측정하는 실험을 수행하였다. 액체의 경우 초음파를 사용하였을 때 약 3배의 효과를 얻었고 초음파의 경우는 약 4배의 효과를 얻었다. 초음파를 연속적으로 사용하면서도 신뢰할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다. Dynamic 시스템에서는 Cyanex272를 사용하여 Co ion을 용해시키는 실험을 수행하였다. 실험결과 100 atm, 45°C ~3 ml/min의 조건하에서 약 $2.45 \mu\text{g-Co/g-Cyanex}$ 의 용해도를 얻을 수 있었다. 본 연구에 의해 체계화되면 고압과 초음파 영역에서의 연구를 보다 활성화시킬 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 본 연구에서 나타난 주요 자료는 초음파 세척의 기본 자료로 사용되어 여러 산업현장에 직접 적용되어 사용 될 수 있다.

5. 참고문헌

- [1] 한인환, 전자기술연구회, '초음파 응용', 기문사, 2001
- [2] C.K. O'Sullivan, G.G. Guilbault, 'Commercial quartz crystal microbalances - Theory and applications, Biosensors & Bioelectronics, 14, (1999) 663-670
- [3] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206-222
- [4] C. Lu, in : C.A. Eckert, ACS Symp. Series 670 (1997) 37-50
- [5] C.D. Stockbridge, Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 5, Plenum Press, New York, USA, 1996, p. 179
- [6] K. Otake, S. Kurosawa, T. Sako, T. Sugeta, M. Hongo, M. Sato, J. Supercrit. Fluids 7 (1994) 289-292