

초음파 처리에 의한 수화제 현탁액의 분산 특성

Dispersion Characteristics of Wettable Powder Suspension by Ultrasonication

나우정	주은선	김영복	송민근	이경렬
정희원	정희원	정희원		정희원
W. J. La	E. S. Ju	Y. B. Kim	M. G. Song	K. Y. Lee

ABSTRACT

This study was carried out to settle the plugging problem which occurs frequently when agricultural wettable powder is used in pest control work using the crushing and the dispersing effects caused by irradiation of ultrasonic wave.

Sonication was applied to the wettable powder suspension in a beaker for 30 seconds using a 28 kHz, 200 W PZT BLT, and the image of suspension before and after sonication was observed using a microscope and a SEM.

The image of four commercial wettable powder suspensions in water observed using an optics microscope showed that the agglomerated particles were irregularly distributed over the whole observed region when stirred mechanically, while showing more uniform distribution composed of comparatively single particles in the whole observed region after sonication.

Concerning the above, the projected areas of particles in the four suspensions after sonication were decreased distinctively in the observed range of the microscope and the atomization of crystals was much developed. Over the measured range of 5.6 ~ 4,157 μm particle size, the overall projected area of particles was decreased to 58.3 ~ 89.6% on the average after sonication.

When the SEM images of sonicated wettable powder suspensions dissolved in water and CH_3OH were compared to the suspensions before sonication, such phenomena as the atomization of particles, the expansion of voids between particles, the reduction and the decrease of agglomerated particle groups, and the progress of crack developments on the surface of flake-shaped particles were observed.

It seemed possible that the plugging problem that occurs frequently in pest control machine when using wettable powder would be settled by the use of sonication.

Keywords : Pest control, Sonication, Wettable powder, Plugging problem.

This Study was supported by Technology Development Program for Agriculture and Forestry, Ministry of Agriculture and Forestry. The article was submitted for publication in July 2003; reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in August 2003. The authors are W. J. La and Y. B. Kim, Professor, Division of Agricultural Systems Engineering and Institute of Agriculture & Life Sciences, Gyeongsang National University, E. S. Ju, Professor, School of Mechanical & Aerospace Engineering and Engineering Research Institute, M. G. Song and K. Y. Lee, Graduate School, Gyeongsang National University. Corresponding author is E. S. Ju, Professor, School of Mechanical & Aerospace Engineering and Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongsangnam-Do, 660-701, Korea. E-mail: <esju@nongae.gsnu.ac.kr>.

1. 서 론

수화제 농약을 사용하여 방제작업을 할 경우, 분무장치의 관로가 막혀 방제 작업이 불가능하게 되는 경우가 자주 발생하여 농작업 현장에 큰 지장을 주고 있다. 현재 2-류체 노즐의 경우 수화제에 의한 막힘현상을 해결하기 위하여 노즐 안에 별도의 바늘을 내장하여 노즐 출구부분을 일부 통과시키는 방법을 쓰기도 하나, 보다 근본적인 방법으로 수화제에 초음파의 파쇄효과를 적용하는 방법을 생각해 볼 수 있다.

일반적으로 액체 또는 입자에 초음파를 투사하면 보다 미세하게 파쇄된 균일한 입자를 얻을 수 있다고 알려져 있다. 농약 수화제 용액에 초음파를 투사하면 상기 여러 가지 효과를 동시에 볼 수 있으므로 매우 효율적인 방제 작업이 가능해질 것이라고 판단된다.

최근 Sonication을 적용한 다양한 물질의 파쇄 특성의 분석에 관하여 다수의 연구결과들이 발표되고 있다. Lu 등(2002)은 실리카 입자들의 균질화를 위해 수력학적 교반법과 초음파 처리법(20 kHz, 460 W/L)을 적용하고 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.

Kass(2000)는 알루미늄 입자의 파쇄에 초음파 처리법(20 kHz, 88 W)을 적용하고 반응시간에 따른 입자크기의 분포를 SEM을 이용하여 측정하였다. Mukhopadhyay 등(2002), Jin 등(2002), Saito 등(2002), Delozier 등(2002), Chattopadhyay 등(2002)은 나노튜브 및 나노 필터의 제조에 초음파 처리를 이용하였으며, Feng 등(2000)은 초음파 처리된 수지의 이물질 제거 및 추출에 관한 실험에서, 그 원인으로서 초음파 처리에 따른 acoustic vortex micro streaming에 의한 이온의 확산결과에 기인한다고 추측하였다.

본 연구는 온실에서 사용되고 있는 상온연무기의 노즐막힘문제를 해결하기 위해 초음파에 의한 수화제의 입자군의 파쇄 효과를 구명하고자, 수화제 용액에 초음파 에너지를 부가한 후, 즉 초음파 처리된 상태에서의 수화제의 물리적인 파쇄특성을

광학현미경과 SEM을 이용하여 영상을 획득하고 그 결과를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

비이커에 20 ml 용액을 담고 28 kHz, 200 W PZT BLT를 용액속에 삽입하여 초음파를 30초 동안 투사하였다. 사용된 초음파 진동자는 시중에서 가장 많이 사용되므로 범용성 때문에 선정하였으며 그 사양을 Table 1에 나타내었다. 실제 응용 시 약액통에 담겨 있는 수화제 용액에 초음파를 가하는 방법을 고려하여 투사시간 약 30초 전후이면 적당할 것으로 판단되었다. 이 투사시간은 실용적으로 너무 길지 않고 여러 종류의 노즐에 따라 다를 것이나 노즐 안에서의 체류시간보다는 긴 시간일 것이라는 점을 고려하였다.

현재 상업용으로 출시된 원예용 농약 중에서 살균제, 살충제에 대해 각각 2종을 분석대상으로 선정하여 실험하였다. Table 2에는 본 실험에 사용된 수화제의 종류와 주성분을 기술하였다.

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

각각의 농약은 원장 희석 배수로 물에 희석하였으며, 초음파 처리 전과 처리 후의 영상을 획득하여 수화제의 용해나 분산에 대해 조사하였다. 이때 획득된 영상 640×480 pixel 중에서 수차가 나

Table 1 Specifications of the 200 W PZT BLT transducer used

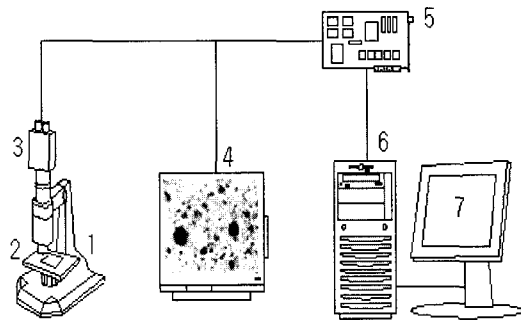
Item	Specifications
Normal Frequency	28 kHz
Admittance	0.050 S
Capacitance	25,000 pF
Max. Input Power	200 W
Diameter	30 mm
Length	92 mm
Ultrasonic generator	MOPA type, 300 W, KEUMSUNG Ultrasonic Co.

Table 2 Specification of wettable powder

Wettable powder	Active ingredient(%)	Formula/Chemical property	Adsorbent	Rest Composition(%)
WP ₁	Bitertanol(25)	C ₂₀ N ₃ O ₂ /color-less crystal	kaolin	Surfactant, Supplementary, diluent (75)
WP ₂	Mancozeb(75)	C ₃ H ₆ N ₂ S/yellow powder	lime stone	Surfactant, Flux (25)
WP ₃	Propineb(70)	(C ₅ H ₈ N ₂ S ₄ Zn)/x/yellowish powder	kaolin	Surfactant, Supplementary, diluent (30)
WP ₄	Spinosad(10)	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀ (85%) C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀ (15%)/light grey crystal	kaolin+diatomaceous earth	Surfactant, Supplementary, diluent (90)

Table 3 Specification of microscope

Item	Maker	Model	Spec.
Microscope	Dong Won	DSZ 45T-PT	Zoom : 7~45X
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



1. Microscope
2. Slide Glass
3. CCD with Adaptor
4. Display
5. Image Grabber
6. Host PC (Inspector)
7. Monitor

Fig. 1 Experimental setup for cluster measurement.

타나는 부분을 제외하고 400×400 pixel 영역만 선정하여 영상처리를 하였고, 이치화를 위한 문턱값은 120으로 하였다. 기준 길이의 측정을 위해 Eyepiece Micrometer (0.1 mm)와 기준 눈금자(0.01 mm)를 이용하여 길이를 측정하였고 A/D 변환된 원시영상의 640 pixel이 1.8 mm이며 1 pixel은 2.8125 μm에 해당되었다. Table 3에는 수화제의 초음파 처리 전·후의 파쇄측정을 위한 영상측정 장치들의 목록과 세부 사양을 기술하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 현미경을 이용한 수화제의 파쇄 영상 분석

20℃의 물에 수화제를 20 g/L 투여하여, 1분간 기계적 교반기로 한 후의 영상과 30초 초음파처리 후의 용액내의 수화제 입자영상을 획득하였다.

Fig. 2는 WP₁, 3은 WP₂, 4는 WP₃, 5는 WP₄ 수화제의 초음파 처리 전과 처리 후의 입자분포를 측정된 영상이다. 초음파 처리 전 상태는 물에 용해되지 않은 수화제 입자가 전체적으로 불균일하게 응집되어 있으며, 초음파 처리 후의 경우 입자가 전체적으로 고르게 단일 입자화되어 분포하였는 바 그 차이가 모두 확연하게 나타나 있다. 연무기의 노즐막힘의 직접적인 원인이 되는 수화제의 입자군 파쇄가 초음파에 의해 단일 입자화되고 균질하게 물에 용해되었다.

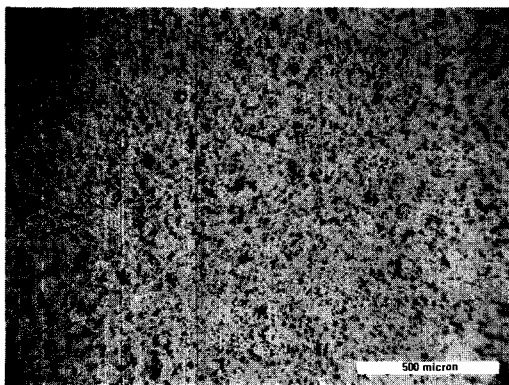
Fig. 6, 7, 8, 9 및 Table 4는 4종류의 수화제를 초음파 처리 전·후에 측정된 원시영상을 영상처리하여 분석한 결과이다. Table 4에는 영상처리의 결과로 입자의 평균투영면적, 최소투영면적, 최대투영면적, 입자의 수, 전체 입자의 면적 등을 나타내었다. Table 4에 나타난 값은 현미경의 측정 한계가 있

므로 처리된 수화제 용액 전체를 나타낸 것이 아니고 현미경의 동일한 배율조건 하에서 측정된 5.6 ~ 4,156.9 μm 범위의 입자크기에 대해서 파쇄 전과 파쇄 직후의 상태를 바로 측정, 분석한 결과를 보여 주고 있는 것인 바, 초음파 처리 후 평균입경과 최대입경의 값은 대폭 감소되었으며, 측정 영역에서의 고상입자가 차지하는 전체면적은 감소하여 확연한 차이를 보였다. 초음파 투사 후 입자크기는 전체적으로 평균값으로 보아 58.3% ~ 89.6%의 감소율을 보였다.

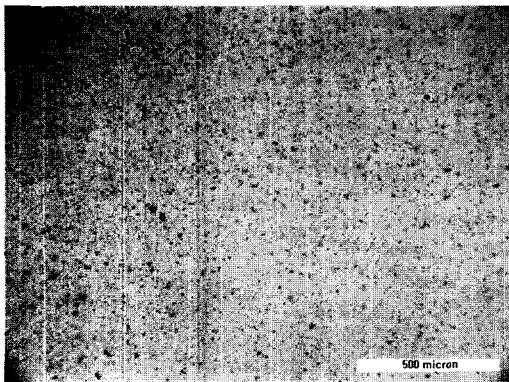
나. SEM을 이용한 수화제의 파쇄 영상 분석

(1) 수화제를 CH₃OH에 용해시킨 상태의 SEM 분석 결과

Fig. 10의 (a), (b)는 WP₁ 입자를 메탄올에 용해시킨 상태의 초음파 전·후의 SEM 측정 결과이다. 초음파 처리전의 입자 표면은 미세한 판 형상이고,

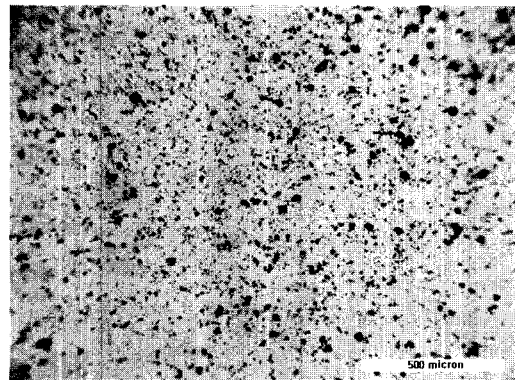


(a)

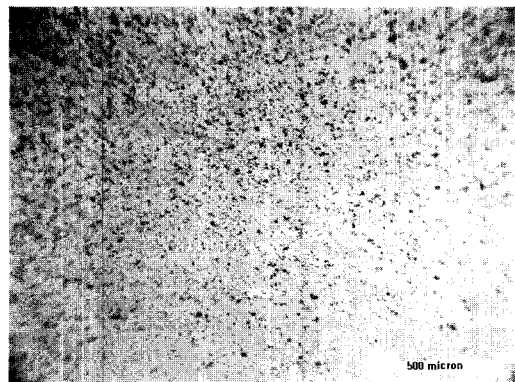


(b)

Fig. 2 WP₁ particles dissolved in water before (a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500 μm).



(a)



(b)

Fig. 3. WP₂ particles dissolved in water before (a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500 μm)

Table 4 The concentration of four wettable powders after dissolution in water and sonication(28 kHz, 200 W) for 30 sec.(20 g / L particle concentration, 1 pixel = 2.8125 μ m)

Particle	Mean Value	Min. Value	Max. Value	Num. of Points	25th Percentile	75th Percentile	Sum
	Pixel	Pixel	Pixel	ea	Pixel	Pixel	Pixel
WP ₁ _before sonication	11.1	2	170	1,682	3	12	18,587
WP ₁ _after sonication	4.1	2	46	468	2	5	1,926
WP ₂ _before sonication	13.2	2	355	1,197	3	13	15,758
WP ₂ _after sonication	5.5	2	60	832	2	6	4,562
WP ₃ _before sonication	22.1	2	1,478	1,453	3	15	32,177
WP ₃ _after sonication	7.6	2	140	1,936	2	8	14,690
WP ₄ _before sonication	38.0	2	1,001	704	4	33	26,752
WP ₄ _after sonication	4.0	2	28	294	2	5	1,163

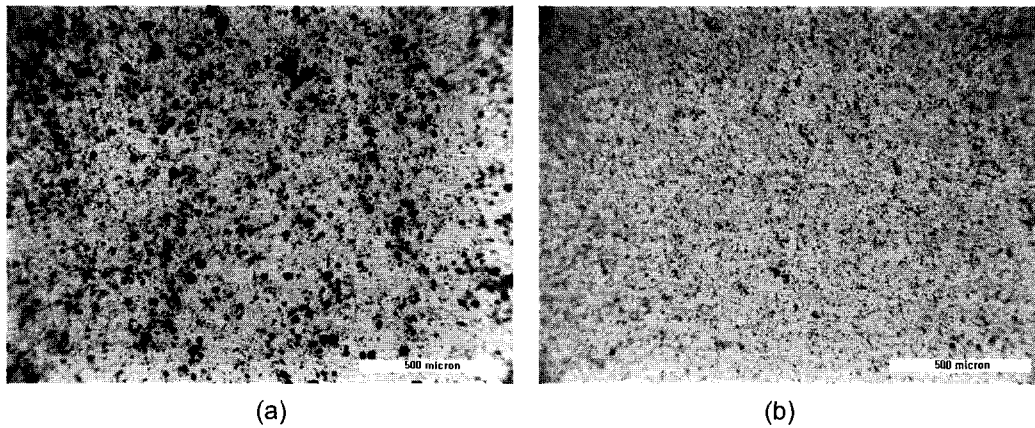


Fig. 4 WP₃ particles dissolved in water before(a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500 μ m).

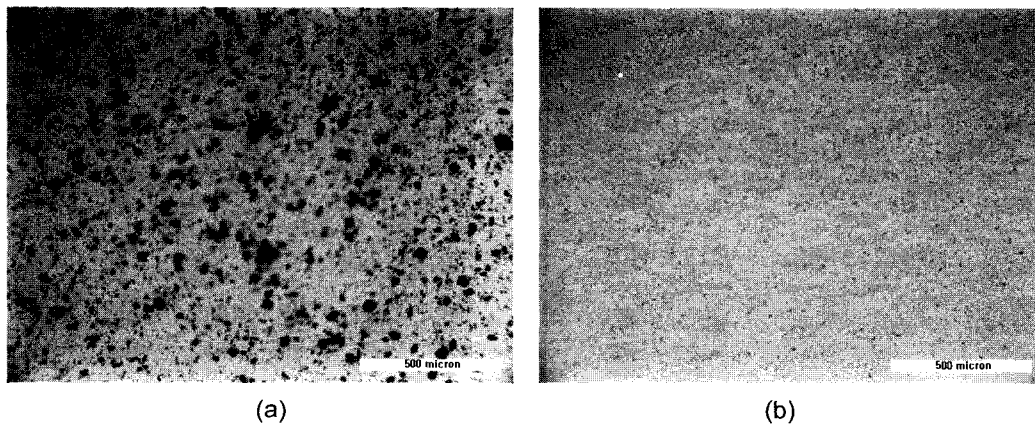


Fig. 5 WP₄ particles dissolved in water before(a) and after(b) 30 sec. sonication (Bar : 500 μ m).

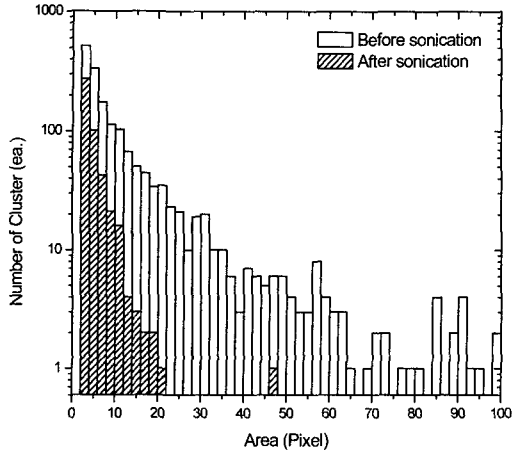


Fig. 6 WP₁ particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

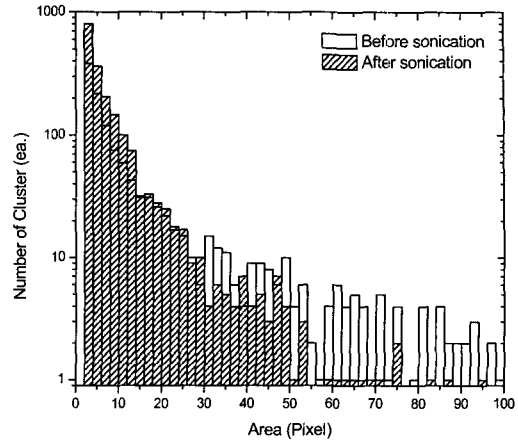


Fig. 8 WP₃ particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

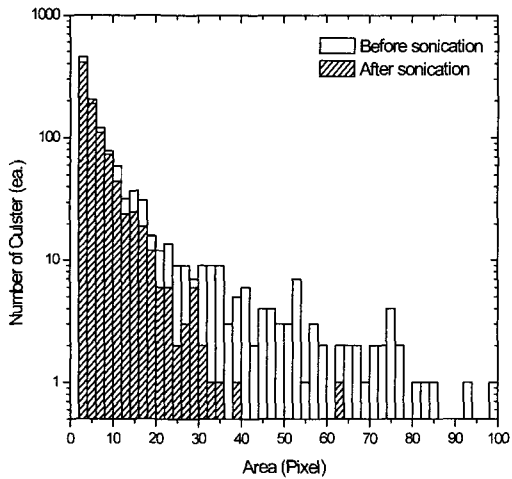


Fig. 7 WP₂ particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

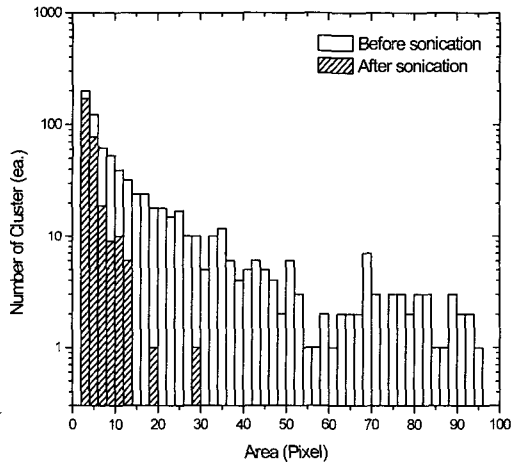


Fig. 9 WP₄ particle size distribution before and after 30 sec. of sonication.

30초 동안 초음파 처리 후에는 각 입자간에 공극이 확대되어 있음을 관찰할 수 있었다. Fig. 11의 (a), (b)는 WP₂ 입자를 메탄올에 용해시킨 후 상기와 동일한 실험방법으로 측정된 SEM 사진이다. 초음파 처리 후에는 큰 입자군이 상당수 감소함을 보여준다. Fig. 12의 (a), (b)는 WP₃ 입자의 SEM 사진이며, 초음파 처리 후의 공극의 면적이 처리전과 비교하여 확연하게 증대됨을 보여준다. Fig. 13의 (a), (b)는 WP₄ 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리전의 큰 입자들이 판 형태의 입자로 미세하게 파쇄, 분산되었음을 관찰할 수 있었다.

(2) 수화제를 H₂O에 용해시킨 상태의 SEM 분석 결과

Fig. 10의 (c), (d)는 WP₁ 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. Fig. 11은 (c), (d)는 WP₂ 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리 후 입자들의 표면에는 처리 전의 형상과는 상이하게 많은 크랙이 진전되고 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 그리고 작은 입자들은 초음파

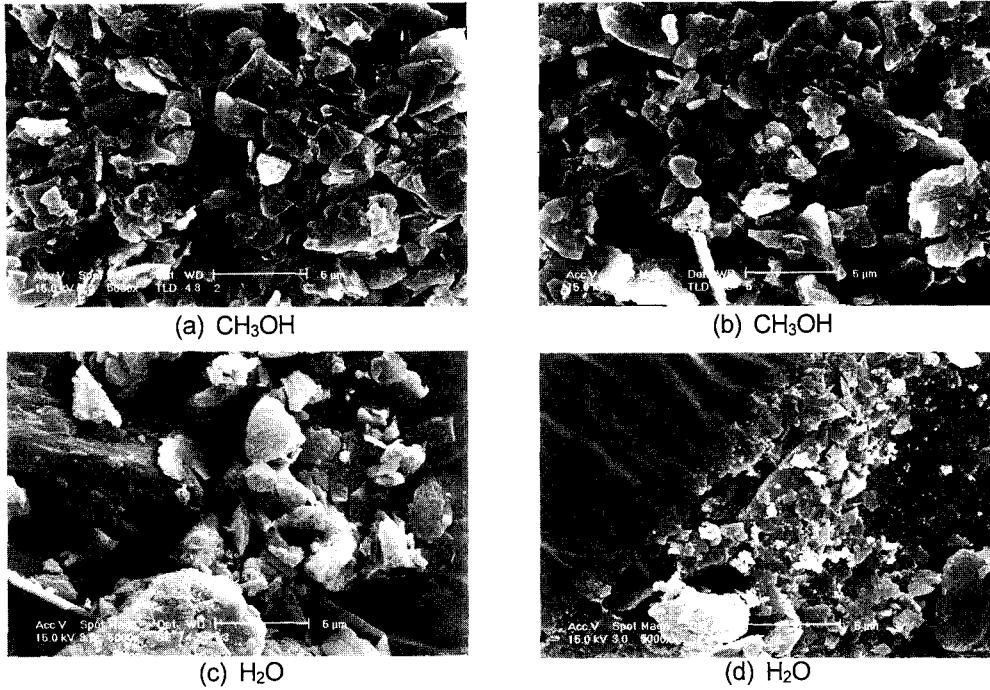


Fig. 10 SEM photographs of the dried-down WP₁ colloids formed before(a, c) and after(b, d) 30 sec. ultrasonication(a,b: dissolved in CH₃OH; c,d: dissolved in H₂O; 5,000× magnification).

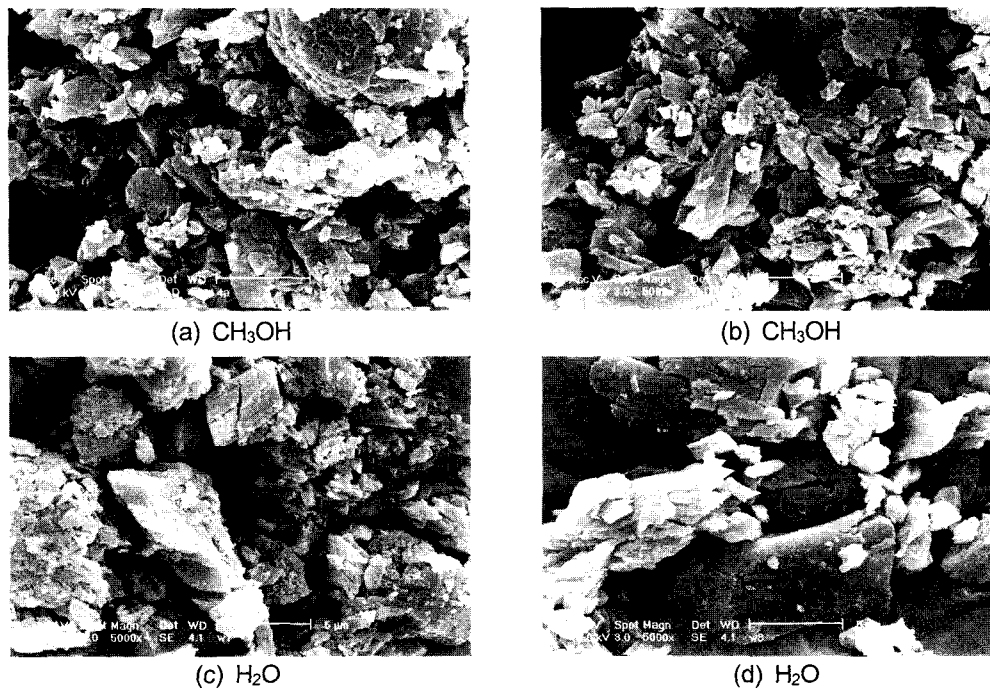


Fig. 11 SEM photographs of the dried-down WP₂ colloids formed before(a, c) and after(b, d) 30 sec. ultrasonication(a,b: dissolved in CH₃OH; c,d: dissolved in H₂O; 5,000× magnification).

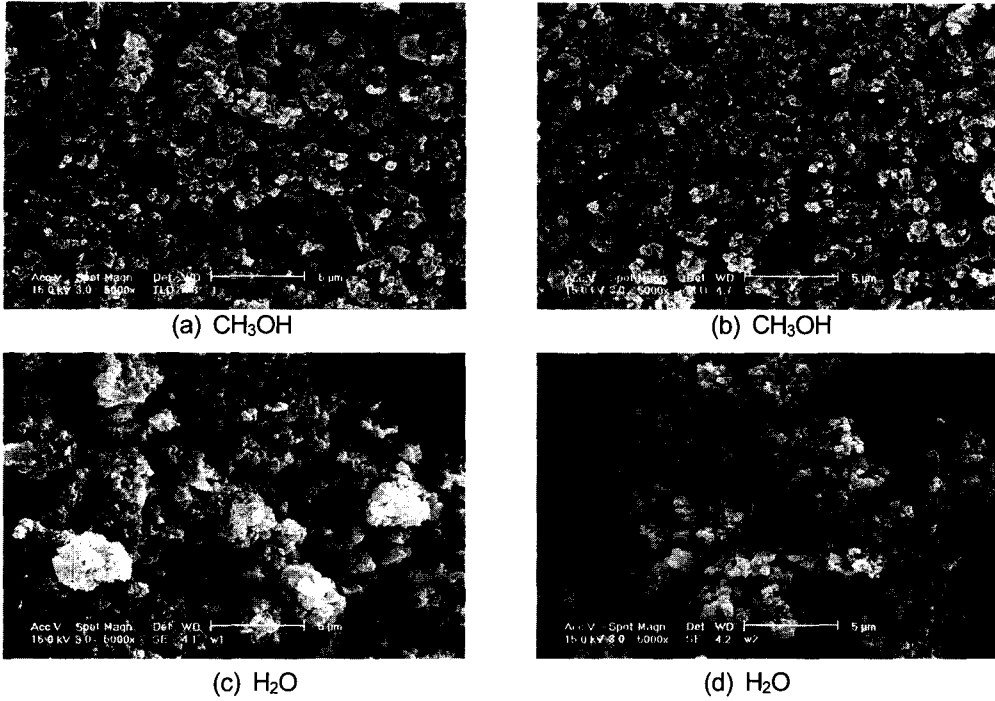


Fig. 12. SEM photographs of the dried-down WP₃ colloids formed before(a, c) and after(b, d) 30 sec. ultrasonication(a,b: dissolved in CH₃OH; c,d: dissolved in H₂O; 5,000× magnification).

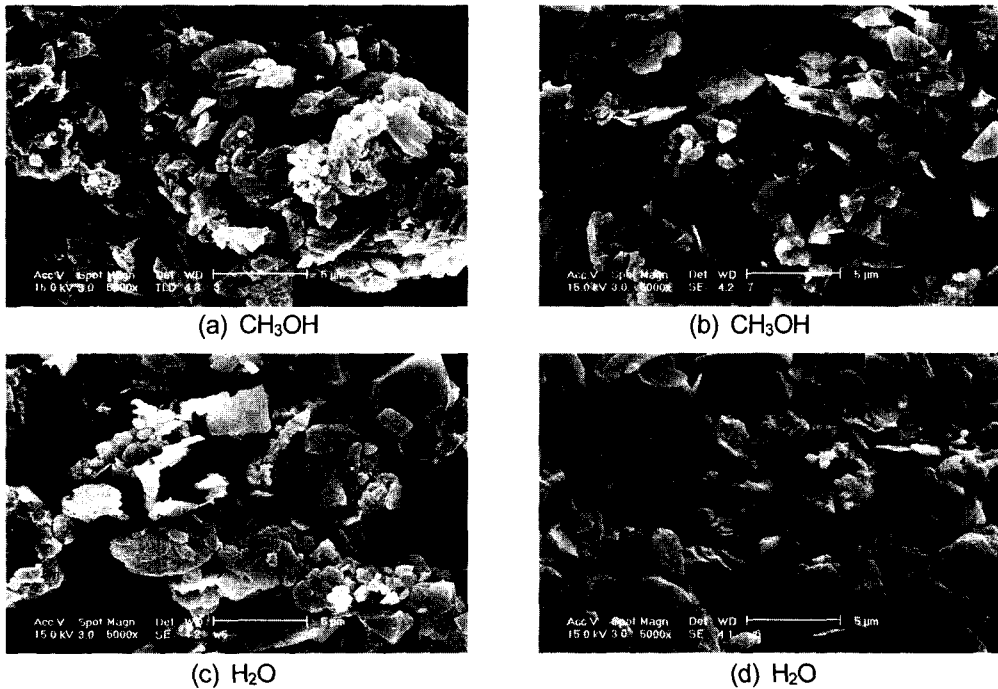


Fig. 13. SEM photographs of the dried-down WP₄ colloids formed before(a, c) and after(b, d) 30 sec. ultrasonication(a,b: dissolved in CH₃OH; c,d: dissolved in H₂O; 5,000× magnification).

처리 후에 그 비중이 감소하였는데 이는 초음파의 효과로 작은 입자들이 물에 용해되어진 것으로 사료된다. Fig. 12의 (c), (d)는 WP₃ 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리 전에는 입자군의 형태가 상당수 존재하며 초음파 처리 후에는 많은 감소를 보였다. Fig. 13의 (c), (d)는 WP₄ 입자의 SEM 사진이다. 초음파 처리 전에는 응집되어 있던 판형상의 입자 구조가 초음파 처리 후에는 많이 사라졌는데, 이는 초음파의 효과로 미세한 판형상의 고형물들이 물에 잘 용해된 것으로 사료된다. 상기의 실험결과에서 수화제를 메탄올에 용해하여 초음파 투사 후 처리된 영상과 물에 용해하여 초음파 투사 후 처리된 영상의 차이는 각각의 두 용매의 점도와 증발 특성의 차이에 기인된다고 사료된다.

이상으로 수화제 현탁액의 초음파에 의한 파쇄 및 분산효과가 현저함을 본 실험 조건 하에서 확인할 수 있었던 바, 또한 초음파 투사에 관한 본 실험에서의 조건은, TLC(thin layer chromatography)와 NMR(nuclear magnetic resonance)를 이용하여 초음파 처리 후의 분자 구조를 관찰한 결과 농약 자체의 변질은 전혀 가져오지 않는다는 연구보고(La, 2002)가 있으므로, 초음파 처리에 의한 방제작업에서 수화제 사용 시 큰 애로적인 분무장치의 노즐이 막히는 문제점을 상당부분 해결할 수 있는 가능성이 있을 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

수화제 용액을 사용하여 방제작업을 하는 경우 분무장치의 관로가 막혀 방제작업이 불가능하게 되는 경우가 자주 발생하는 바, 이를 해결하기 위한 방법으로 28 kHz, 200 W PZT BLT를 이용하여 초음파를 수화제 현탁액에 투사하여, 초음파에 의한 4종류의 상업용 수화제의 입자 파쇄 및 분산효과를 광학현미경과 SEM을 이용하여 실험적으로 규명하였던 바 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 초음파 처리된 수화제 현탁액을 현미경을 이용하여 입자 파쇄 및 분산효과를 분석한 결과, 물에 용해된 4종류의 수화제 입자가 기계적 교반 시에는 전 영역에서 불균일하게 응집되어 있으며, 초음파 처리 후의 경우 전 영역에서 보다 균질한 상태로 단일 입자화되어 분포하였다.

2) 상기 실험대상 4종의 수화제 모두에서 초음파 처리 시 입자의 투영면적이 확연하게 감소되었으며, 초음파의 영향으로 전 영역에서 결정의 미세화가 진전되었다. 측정범위 5.6 ~ 4,156.9 μm 범위의 입자크기에 대해서 초음파 투사 후 입자크기는 전체적으로 평균값으로 보아 58.3% ~ 89.6%의 감소율을 보였다.

3) 수화제를 CH₃OH 및 물에 용해시켜 초음파 처리 전·후의 상태를 SEM을 이용하여 측정된 결과, 수화제의 종류에 따라 약간의 차이가 있으나 전체적으로 초음파 처리 전의 입자형태와 비교하여 초음파 처리 후의 영상에서 입자의 미세화, 결정간의 공극 확대, 입자군의 축소 및 감소, 입자 표면에 많은 크랙이 진전되고 있는 모습 등을 관찰할 수 있었다.

4) 방제기용 2-류체 분무노즐에 수화제를 사용 시 발생하는 빈번한 노즐 막힘 현상에 대하여 초음파 처리 후 상당부분 개선될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Chattopadhyay, D., I. Galeska and F. Papadimitrakopoulos. 2002. Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. Carbon 40:985-988.
2. Delozier, D. M., 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.
3. Feng, D. and C. Aldrich. 2000. Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication. Hydrometallurgy 55(2):201-212.
4. Jin, Z., L. Huang, S. H. Goh, G. Xu and W. Ji. 2002. Size-dependent optical limiting behavior of multi-walled carbon nanotubes. Chemical Physics Letters 352:328-333.
5. Kass, M. D. 2000. Ultrasonically induced fragmentation and strain in alumina particles. Materials Letters 42(4):246-250.
6. La, W. J., E. S. Ju and J. D. Chung. 2002. Development of an ultrasonicated spray system for agricultural liquid atomization. Research Report. Ministry of Agriculture and Forestry.

7. Lu, Y., N. Riyanto and L. K. Weavers. 2002. Sonolysis of synthetic sediment particles : particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction.. *Ultrasonics Sonochemistry* 9(4):181-188.
8. Mukhopadhyay, K., C. D. Dwivedi and G. N. Mathur. 2002. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. *Carbon* 40(8):1373-1376.
9. Saito, T., K. Matsushige and K. Tanaka. 2002. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter* 323:280-283.