

에어로졸 반응기에서 효율적인 입자 성장 분석을 위한 2차원 구간 해석법

김동주, 김교선*

강원대학교 공과대학 화학공학과

(kkyoseon@kangwon.ac.kr*)

Two-Dimensional Sectional Method for the Efficient Analysis on the Particle Growth in Aerosol Reactors

Dong-Joo Kim, Kyo-Seon Kim*

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University

(kkyoseon@kangwon.ac.kr*)

서론

나노 크기의 입자들은 벌크 상태에서와 다른 광학적, 자기적 등과 같은 특성을 가지고 있어 나노입자를 사용 목적에 따라 제조할 수 있는 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되고 있다. 나노입자를 제조하기 위한 에어로졸 반응기에는 화염 반응기, 가열로 반응기, 플라즈마 반응기, 레이저 가열 에어로졸 반응기 등이 있으며 이들 반응기에서는 입자 충돌과 소결이 동시에 일어나 입자 성장에 영향을 미치게 된다[1-4]. 입자 크기, 분간도, 응집도 등과 같은 입자 특성은 에어로졸 반응기의 입자 제조 공정변수에 따라 변하게 된다[1,5,6]. 나노입자를 이용한 최종 생산품의 물리적, 화학적 특성은 나노입자들의 크기나 형태에 따라 결정된다. 비 aggregate 입자들은 안료나 화장품등에 사용될 수 있으며 aggregate 입자들은 높은 입자표면적이 요구되는 광촉매, 촉매 등에 사용될 수 있다.

에어로졸 동력학식을 사용하여 에어로졸 반응기에서의 나노입자 특성 (입자크기, 형태, 입자 크기분포) 예측을 위한 많은 연구가 진행돼 왔다[6-9]. 에어로졸 동력학식을 해석하기 위한 모델식으로서 1-dimensional (1-D) model [2,4], 2-dimensional (2-D) model [3,8,9] 등이 개발됐다. 1-D model은 짧은 계산 시간동안 입자크기분포를 성공적으로 예측할 수 있으나 soft agglomerate가 생성되는 영역 ((characteristic time of sintering)/ (characteristic time of coagulation) > 1)에서 입자크기분포를 예측하는데 한계가 있다[2,8]. 한편 2-D model를 사용할 경우, 1-D model에서와 같은 제한성 없이 입자 특성을 정확하게 예측할 수 있으나 수치해석해를 얻는데 매우 많은 계산 시간이 요구된다. 본 연구에서는 에어로졸 반응기에서 에어로졸의 특성 변화를 정확하고 효율적으로 예측할 수 있는 모델식을 개발하도록 하였다.

본론

고온의 에어로졸 반응기에서 입자 충돌에 의해 성장한 aggregate 입자들은 primary 입자들의 입자 소결에 의해 다양한 morphology를 가지게 된다. 입자 충돌과 소결을 고려한 two-dimensional population balance equation은 식 (1)과같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, a)}{\partial t} = & I(v_0)_p \delta(v - v_0) N_{av} + \frac{1}{2} \int_0^v \theta \left[a > a_0 \left(\frac{\bar{v}}{v_0} \right)^{2/3} + a_0 \left(\frac{v - \bar{v}}{v_0} \right)^{2/3} \right] \\ & \times \int_{a_0 (\bar{v}/v_0)^{2/3}}^{a_0 (\bar{v}/v_0)} \beta_{\bar{v}, v - \bar{v}}(\bar{a}, a - \bar{a}) n(\bar{v}, \bar{a}) n(v - \bar{v}, a - \bar{a}) d\bar{a} d\bar{v} \\ & - n(v, a) \int_0^\infty \int_{a_0 (\bar{v}/v_0)^{2/3}}^{a_0 (\bar{v}/v_0)} \beta_{v, \bar{v}}(a, \bar{a}) n(\bar{v}, \bar{a}) d\bar{a} d\bar{v} + \frac{1}{\tau_f} \frac{\partial}{\partial a} \left[\left[a - a_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} \right] n(v, a) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1)에서 $n(v, a)$ 은 입자부피와 입자표면적이 v 와 a 인 입자들의 크기분포함수를 나타낸다. 첫 번째 항은 화학반응에 의한 입자 생성의 영향을 나타내며 두 번째 항과 세 번째 항은 입자충돌에 의한 aggregate 입자 생성의 영향을 나타내고 네 번째 항은 aggregate를 구성하고 있는 primary들의 소결 영향을 나타낸다. 편미분 방정식인 식 (1)을 풀기위해 Xiong와 Pratsinis [3]는 구간해석방법을 사용하여 입자 특성을 정확하게 예측할 수 있었으나 수치해석해를 얻는데 매우 많은 계산 시간이 요구되었다. 본 연구에서는 에어로졸 반응기에서의 입자 성장을 정확하고 효율적으로 분석하기 위해 Xiong와 Pratsinis [3]가 개발한 2-dimensional sectional model식을 을 간략화 하였으며 section [1,1]에 있는 monomer에 대한 population balance 식은 다음과 같다.

$$\frac{dV_{1,1}}{dt} = kCv_1 N_{av} - V_{1,1} \sum_{j=2}^k \sum_{t=1}^{m_j} \left(\beta_{1,1,j,t} V_{j,t} \frac{1}{v_{a,j}} \right) - \frac{1}{2} \beta_{1,1,1} V_{1,1}^2 \quad (2)$$

식 (2)에서 오른쪽의 첫 번째 항은 화학 반응에 의한 monomer 생성의 영향을 나타내며, 두 번째 항과 세 번째 항은 monomer와 monomer보다 큰 입자들과의 충돌에 의한 monomer 소멸의 영향을 각각 나타낸다. section $[k,l]$ 에 있는 입자들에 대한 population balance 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{dV_{k,l}}{dt} = & \sum_{s=1}^{m_{k-1}} V_{k-1,s} \sum_{j=1}^{k-2} \sum_{t=1}^{m_j} \left[\theta(a_{k,l-1} < a + c < a_{k,l}) 2^{j-k+1} \beta_{k-1,s,j,t} V_{j,t} \cdot \frac{v_{a,k}}{v_{a,k-1} \cdot v_{a,j}} \right] \\ & + \sum_{s=2}^{m_{k-1}} \sum_{t=1}^{s-1} \left[\theta(a_{k,l-1} < a + c < a_{k,l}) \beta_{k-1,s,k-1,t} V_{k-1,s} V_{k-1,t} \cdot \frac{v_{a,k}}{v_{a,k-1}^2} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{m_{k-1}} \left[\theta(a_{k,l-1} < a + c < a_{k,l}) \beta_{k-1,s,k-1,s} V_{k-1,s}^2 \cdot \frac{v_{a,k}}{v_{a,k-1}^2} \right] \\ & - V_{k,l} \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{t=1}^{m_j} \left[2^{j-k} \beta_{k,l,j,t} V_{j,t} \frac{1}{v_{a,j}} \right] - V_{k,l} \sum_{j=k}^{\infty} \sum_{t=1}^{m_j} \left[\beta_{k,l,j,t} V_{j,t} \frac{1}{v_{a,j}} \right] \\ & + h_{k,l+1} V_{k,l+1} - h_{k,l} V_{k,l} \end{aligned} \quad (3)$$

식(3)에서 첫 번째 항은 section $[k-1,s]$ 에 입자들과 보다 작은 입자들간의 충돌에 의한 $V_{k,l}$ 생성의 영향을 나타낸다. 두 번째와 세 번째 항은 $(k-1)$ 번째 입자 부피 구간에 있는 입자들간의 충돌, section $[k-1,s]$ 에 있는 입자들간의 충돌에 의한 $V_{k,l}$ 생성의 영향을 각각 나타낸다. 네 번째와 다섯 번째 항은 section $[k,l]$ 에 있는 입자들과 보다 작은 입자들간의 충돌, section $[k,l]$ 에 있는 입자들과 보다 큰 입자들간의 충돌에 의한 $V_{k,l}$ 소멸의 영향을 각각 나타낸다. 나머지 두 항은 입자 소결에 의한 생성과 소멸의 영향을 각각 나타낸다. 나노입자 제조를 위한 고온 화염 반응기에서는 화염내의 온도 분포가 입자 소결에 중요한 영향을 미치며 입자 소결 속도에 따라 aggregate 입자들의 입자형태가 결정된다. 입자 충돌 속도는 입자크기와 입자형태에 따라 결정되므로 본 연구에서는 free molecule regime과 continuum regime에서 사용될 수 있는 Fuchs interpolation expression을 사용하였다 [2].

본 연구에서는 계산의 진행에 따른 mass balance를 만족시키기 위해 입자 부피에 대한 구간 (k_{max}) 으로 35를 사용하였으며 section spacing (v_{k+1}/v_k) 으로는 2를 사용하였다. 식 (2)-(4)는 상미분 방정식 solver인 VODPK subroutine을 사용하여 풀었으며 매 계산마다 aggregate과 primary 입자들의 입도 분포와 primary 입자 크기 및 aggregate 입자를 구성하는 primary 입자들의 개수를 계산하였다.

결론

나노입자 제조용 화염반응기에서 공정변수 변화에 따른 입자의 특성 변화를 본 연구에서 개발된 모델식을 사용하였다. 먼저 SiO_2 입자에 대해 화염반응기에서 SiO_2 입자 생성을 위한 화학반응속도가 매우 빠른 것으로 가정하였다. Fig.1은 동일 공정 조건하에서 모델식에 따라 예측된 aggregate들의 입도분포를 보여준다. 본 연구에서 개발된 모델식을 사용하여 예측된 입도분포가 1-D 모델과 2-D 모델에서 예측된 입도분포와 잘 일치하는 것을 보여주고 있다.

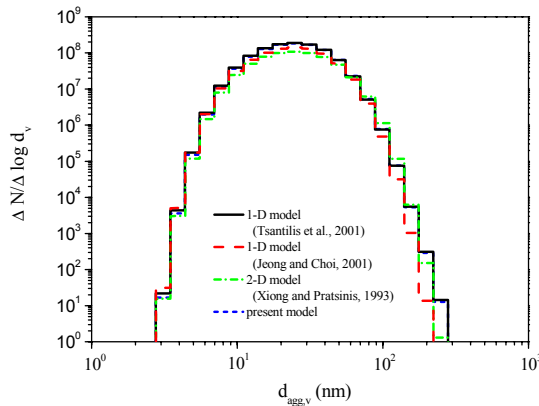


Figure 1. Evolutions of aggregate particle size distributions predicted by monodisperse [7], 1-D sectional [2,3,5], 2-D sectional [4] and present models.

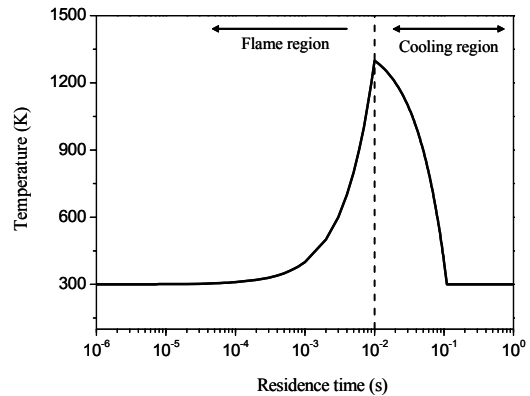


Figure 2. Temperature profile in the flame reactor. After residence time, $t=0.01$ s, the reactor temperature decreases rapidly by the effect of quenching.

본 연구에서는 화염반응기에서 TiO_2 입자 특성에 공정 변수 변화가 미치는 영향을 본 연구에서 개발한 simplified 2-D sectional model을 사용하여 조사하였다. 이를 위해 본 연구에서는 TiO_2 모노머가 매우 빠른 화학반응식에 의해 생성되며 초기 TiO_2 모노머의 농도는 10^{-5} mol%로 가정하였다. 화염반응기내의 기체 체류시간, 최대화염온도, 냉각온도는 0.01 s, 1300 K, 140 K/s를 각각 사용하였다. 화염반응기내의 온도분포는 Fig.2에 나타냈으며 체류시간이 0.01s까지 반응기 온도는 1300 K까지 선형으로 증가하였다가 0.01s이후 반응기 냉각의 영향으로 300 K까지 선형으로 감소하게 된다. Fig.3에 반응기 내 체류시간에 따른 primary 입자들의 크기(d_p)와 aggregate 입자들의 크기(d_c)를 나타냈다. 반응기 초기에는 반응기내 온도가 낮아 아직 primary 입자 성장을 위한 입자 응축의 영향은 작으므로 primary들이 성장하지 못하고 있고 입자 충돌에 의해 aggregate 입자들이 성장하여 크기는 d_c 가 증가한 것을 보이고 있다. 이 영역에서는 aggregate 입자를 구성하는 primary 입자들은 주로 물리적인 인력(van der Waals)에 의해 응집되어 있다. 반응기내 유체 체류시간이 0.005에서 0.01 s로 증가함에 따라 반응기 온도가 충분히 높게 증가하여 입자 응축의 영향으로 primary 입자들의 크기는 빠른 속도로 증가하며 aggregate 입자들은 더 밀집화되므로 aggregate 입자크기는 감소하고 있다. 반응기내 유체 체류시간이 0.01 s이후부터는 반응기 냉각의 영향으로 반응기내 온도는 빠르게 감소하고 primary 입자성장률에 대한 입자 응축의 영향도 빠르게 감소하게 된다. 따라서 반응기내 유체 체류시간이 0.01 s이후부터 primary들의 입자성장 속도는 감소하여 primary 입자크기가 느린 속도로 증가하였다가 정상상태에 도달하는 것을 보이고 있으며 aggregate들의 크기는 다시 증가하고 있다.

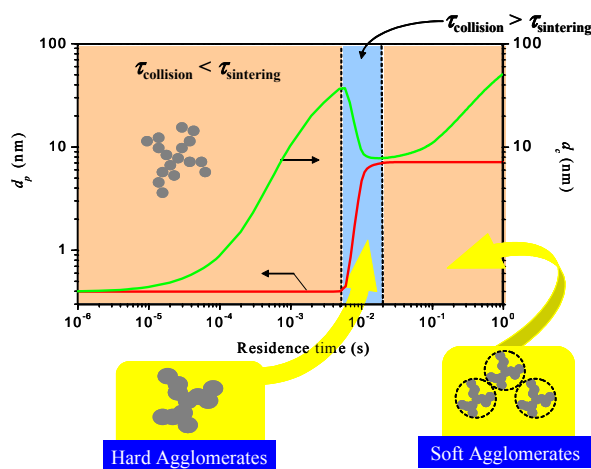


Figure 3. Profiles of primary particle diameter and collision diameter of aggregates in the flame reactor.

감사

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2004-002-D00119).

참고문헌

1. Pratsinis, S. E., "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders", *Progress in Energy Comb. Sci.*, **24**, 197(1998).
2. Tsantilis, S., H. K. Kammler, and S. E. Pratsinis, "Population Balance Modeling of Flame Synthesis of Titania Nanoparticles", *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2139(2002).
3. Xiong, Y. and S. E. Pratsinis, "Formation of Agglomerate Particles by Coagulation and Sintering-Part I. A Two-Dimensional Solution of the Population Balance Equation", *J. Aerosol Sci.*, **24(3)**, 283(1993).
4. Jeong, J. I. and M. Choi, "A Sectional Method for the Analysis of Growth of Polydisperse Non-Spherical Particles and Understanding Coagulation and Coalescence", *J. Aerosol Sci.*, **32**, 565(2001).
5. Gurav, A., T. Kodas, T. Pluym, and Y. Xiong, "Aerosol Processing of Materials", *Aerosol Sci. Tech.*, **19**, 411(1993).
6. Vemury, S., K. A. Kusters, and S. E. Pratsinis, "Modeling of Coagulation and Sintering of Particles", Preprints, AIChE, New York, *Proc. Int. Particle Technol. Forum*, Denver, **2**, 350(Aug. 17-19, 1994).
7. Kruijs, F. E., K. A. Kusters, B. Scarlett, and S. E. Pratsinis, "A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering", *Aerosol Sci. Tech.*, **19**, 514(1993).
8. Mhlenweg, H., A. Gutsch, A. Schild, and S. E. Pratsinis, "Process Simulation of Gas-to-Particle-Synthesis via Population Balances : Investigation of Three Models", *Chem., Eng. Sci.*, **57**, 2305(2002).
9. Nakaso, K., T. Fujimoto, T. Seto, M. Shimada, K. Okuyama, and M. M. Lunden, "Size Distribution Change of Titania Nano-Particle Agglomerates Generated by Gas Phase Reaction, Agglomeration and Sintering", *Aerosol Sci. Tech.*, **35**, 929(2001).