

H₂/O₂ 확산화염에서 전기수력학적 방법과 증발기에 의해 발생된 입자의 성장 비교에 관한 실험적 연구

손성혁* , 육세진* , 안강호** , 최만수***

Experimental study on the Formation and Growth of Silica Particles in H₂/O₂ Diffusion Flame by Electro-Spraying Method and Evaporation

S. H. Sohn*, S.J. Yook*, K. H. Ahn** and M. S. Choi***

Key Words: flame aerosol synthesis, coagulation, TEOS, Electro-spraying

Abstract

Flame aerosol synthesis technology refers to the formation of fine particles from gases in flame and is widely used in practical materials processing. In this paper, an experimental investigation was performed on growth of the silica particles that were generated in H₂/O₂ Diffusion Flame by the direct injection of TEOS using Electro-Spraying method. In this flame aerosol synthesis, four main parameters of TEOS interaction (flame temperature, residence time of particle in flame, TEOS flow rate, applied voltage) for particle generation and growth was investigated along the axial direction above the burner. A fairly monodisperse non-aggregated particles were successfully obtained.

1. 서론

본 연구는 전기-수력학적 입자 발생기를 이용하여 TEOS를 확산화염 내에 직접 주입함으로써 생성되는 입자의 특성에 관하여 연구하였다. 전기-수력학적 입자 발생기는 단분산성이 뛰어난 매우 작은 입자를 만들어 낼 수 있으며 발생하는 입자의 크기는 공급되는 물질의 양과 작용 전기장의 세기, 표면장력 등의 지배를 받는 것으로

알려져 있다. 이 실험에서는 실리카 입자를 발생시키기 위하여 표면장력의 세기가 약한 alkoxide 계열의 TEOS를 사용하였다. 또한 이 실험에서 화염에서 입자를 측정하는 방법으로 열영동을 이용한 입자 포집기를 이용하여 얻어진 입자의 SEM image분석과 흡입과 동시에 입자들을 회석시키고 화학반응을 동결시키는 흡입 프로브를 통한 입자들을 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer)로 크기분포와 농도를 측정하였다. 반응 물질의 량과 화염의 온도의 변화에 따른 현상을 파악하고자 화염의 축 방향의 입자 크기 분포와 농도, 기하 표준편차 등을 측정하였다. 본 연구에서는 전기-수력학적 입자 발생 방법이 적절한지를 증명하기 위하여 버블링에 의해 증발된 TEOS를 화염에 공급하여 입자의 형성을 비교하고자

* 한양대학교 기계공학과 대학원
** 한양대학교 기계공학과
*** 서울대학교 기계항공우주공학

한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

2.1.1 버너 및 반응물질 공급장치

버너의 형상은 화염의 온도 분포와 반응물질의 농도분포 등에 많은 영향을 준다. 본 실험에 사용된 버너는 고온에서 견딜 수 있는 스테인레스 스틸(SS316)로 제작되었다. 중심부에 Electro-spraying 방법에 의해 TEOS가 분사되고 그 주위에 차단가스, 수소, 산소 순으로 분사된다. 분사노즐에서 TEOS의 화학적인 반응이 발생하는 것을 방지하기 위하여 분사노즐을 버너의 상단면으로부터 25mm 낮게 위치하도록 하고 주위에 질소를 주입하여 노즐의 온도상승을 억제하였고 화염 주위에서 화염으로 유입되는 유동에 의해 화염이 불안정하게 되는 것을 막기 위해 화염 주위로 깨끗한 압축공기를 공급한다. 또한 Electro-spraying을 위하여 버너 내에서 전압차를 발생시켜야하는데 이를 위해 분사노즐과 버너의 몸체와 화염안정기 외곽면 사이에 각각 아크릴로 전류의 흐름을 차단시키고 이들 사이에 고저항을 연결하고 분사노즐에 고전압발생기를 연결하여 전압차를 발생시켰다. 버너에 들어가는 가스들은 MFC(Mass Flow Controller, MKS)를 사용하여 조절하였으며 TEOS의 유량은 Syringe Pump에 의해 버너로 공급되고 샘플링 프로브와 버너의 정확한 위치를 유지하기 위하여 2축 이송장치를 사용하였다.

2.1.2 화염온도 측정

화염의 온도분포는 세라믹 인술레이터로 보호된 B Type(Pt/Rh 6% - Pt/Rh 30%) 열전대를 사용하였다. 또 온도에 따른 열전대의 전위차는 Elettrometer(Keithley, 6517A)로 측정된 뒤 GPIB를 통해 PC에서 온도로 환산하였다. 또 화염온도 측정시 발생된 입자들이 비드에 부착되어 발생되

는 오차를 줄이고자 반응물질을 주입하지 않고 온도를 측정하였다. 또 화염 온도 측정시 열전대의 온도는 비드의 복사열에 의한 열손실에 의하여 실제 온도보다 작게 나타낸다. 주변의 고온기체에 의한 비드로의 대류열전달량은 비드에서 대기로의 복사열전달량과 평형을 이루게 되며 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\overline{h}(T_f - T_b) = \sigma \epsilon (T_b^4 - T_s^4) \quad (2.1)$$

\overline{h} 는 대류열전달 계수, T_f 는 구하고자 하는 온도, T_b 는 비드의 온도, T_s 는 주위온도,

σ 는 Stefan-Boltzmann상수($5.669 \times 10^{-8} \text{ (W/m}^2 \cdot \text{K}^4)$), ϵ 은 비드의 표면 방사율이다.

ϵ 은 1400~2400K의 온도범위에서 선형적으로 0.17~0.22의 값을 갖는다고 가정한다.(Perry, 1975) 열전대 비드를 구로 가정하면 대류열전달 계수는 구의 강제 대류열전달에서 구하여진 Nusselt 수 관계식에서 구할 수 있다.(Imcropera and Dewitt, 1985).

$$\overline{Nu}_{D_b} = \frac{\overline{h} D_b}{k_f} = 2 + (0.4 Re_{D_b}^{1/2} + 0.06 Re_{D_b}^{2/3}) Pr^{0.4} \left(\frac{\mu_f}{\mu_b} \right) \quad (2.2)$$

$$Re_{D_b} = \frac{U_z D_b}{\nu_f} \quad (2.3)$$

D_b 는 비드의 직경, μ_j , μ_b 는 각각 화염의 온도와 비드 표면온도에서 구한 점성계수, ν 는 동점성계수, U_z 는 화염의 축방향 속도를 나타낸다.

U_z 는 부력의 효과가 지배적인 층류확산 화염으로 가정하면 속도는 가스의 종류 및 유량에 관계없이 다음과 같은 속도를 가진다.(Roper, 1977)

$$U_z = \sqrt{2az} \quad (2.4)$$

a 는 부력의 지배를 받는 가속도(25m/s^2), z 는 화염면에서의 높이를 나타낸다. Fig. 1(a)와 (b)는 수소가 각각 1.0slm일 때와 1.5slm일 때에 화염의 분포를 측정한 값이다.

2.1.3 샘플링 프로브의 회석비

화염의 조건에 따른 입자의 특성을 정확히 이해하기 위해서는 고온의 화염에서 입자를 측정하

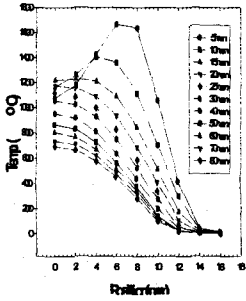


Fig. 1 (a)

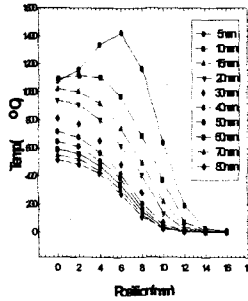


Fig. 1 (b)

는 기술이 필요하다. 본 연구에서는 고온의 화염 속에서 직접 입자를 포집해야 하므로 고온에서 견딜 수 있어야 하고 화염에서는 고농도의 입자가 발생되는데 입자측정장치의 개수 측정범위 내로 희석과 포집 후에 반응물질이 화학반응과 성장을 억제해야 하고 또 화염의 유동장에 영향이 적도록 하기 위하여 Fig. 2와 같은 프로브를 사용하였다. 이 프로브는 두 개의 동심축 관을 중심으로 외관과 내관 사이로 압축공기를 공급하여 화염에 의해 가열된 프로브를 냉각시켜 고온에서 오래 견딜 수 있게 하였다. 프로브의 입구는 벤츄리관을 응용한 형태로 단면적의 급격한 감소에 의한 희석기체의 가속시에 발생하는 압력강하로 인하여 흡입하게 되어 있다. 이것은 기존에 행하여진 진공펌프를 이용한 흡입프로브보다 맥동이 없는 일정한 값의 희석비를 얻을 수 있다.

또 프로브에 의해 화염에서 발생된 고농도의 입자들은 흡입시 상온의 압축공기에 의하여 냉각되고 필터링된 압축공기와 혼합되어 희석이 된다. 본 연구에서는 입자측정장치의 특성상 2차에 걸친 희석을 하고 있다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는

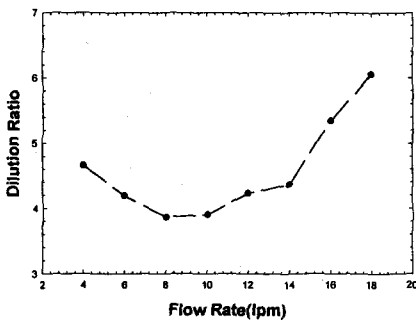


Fig. 3(a). 1차 흡입 프로브의 희석비

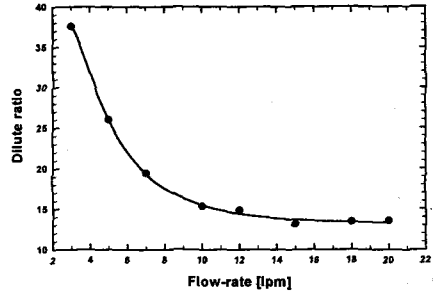


Fig. 3(b) 2차 흡입프로브 희석비

실제 상온에서 입자발생기를 이용하여 1차 희석장치와 2차 희석장치에 대한 희석비에 관한 실험결과이다

2. 1. 4 열영동 포집장치

미세 입자들이 있는 유동 내에 온도 구배가 있을 경우 입자들은 기체 분자들의 운동량 차이에 의하여 온도가 낮은 곳으로 이동하는 현상을 이용한 장치이다. TEM Grid를 장착한 프로브와 TEM Grid를 보호하는 Shield, 프로브와 Shield를 부착한 공압 실린더와 솔레노이드 밸브, 그리고 솔레노이드 작동시간을 조절하는 Timer로 구성되어 있다. TEM Grid를 장착한 프로브에 원하지 않는 입자가 부착되지 않도록 Shield로 보호하여 원하는 위치로 이동하여 일정 시간동안 Shield를 제거 입자를 포집하는 방법이다. 이때 TEM Grid의 노출시간은 TEM 이미지를 파악할 수 있는 적절한 시간이어야 하며 또 수소산화화염에서 발생된 수증기의 응축이 포집된 입자들의 형상에 영향을 주지 않도록 주의가 필요하다. 입자포집에 쓰인 TEM Grid는 200개의 구리 mesh 위에 탄소막으로 코팅한 원형Grid를 사용하였다.

2. 1. 4 입자측정장치

프로브에 의해 포집된 입자들은 크기측정 장치인 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer)로 보내어 지게 된다. SMPS는 입자를 평형대전상태로 만들어 주는 Neutralizer, 전압에 따라 같은 전기 유동율의 입자들을 분리하는 DMA(Differential Mobility Analyzer), 입자의 개수를

측정하는 CPC(Condensation Particle Counter)로 구성되어 있다. Neutralizer는 내부에 방사능 물질(Po210)을 함유하고 있어 이것을 거치게 되면 입자들은 수많은 이온들과 충돌을 일으켜 평형화 전상태가 되어 Boltzmann 분포를 갖는다. DMA는 다분산(Polydisperse) 입자들 중에서 필요크기의 단분산(Monodisperse) 입자만을 골라낼 수 있는 장치로 작동범위는 8nm에서 550nm의 입자를 분류할 수 있다. 응축입자계수기(Condensation Particle Counter)의 원리는 포집된 입자는 35℃의 알콜로 포화된 포화기로 들어와서 포화된 알콜과 함께 10℃로 유지되는 응축기로 유입된다. 이때 알콜은 온도저하로 입자를 중심으로 응축현상이 발생한다. 응축현상에 의해 입자는 일정한 크기로 성장하여 광학적인 방법에 의하여 계측할 수 있게 된다.

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 화염조건과 반응물질의 양에 따른 입자의 생성 과정을 Electro-spraying 방법과 Evaporator를 이용한 방법을 비교하였다. Evaporator에 의하여 공급되는 TEOS의 양은 실험에 의하여 구하였고 이를 바탕으로 Electro-spray로 공급될 TEOS의 양을 정하였다. 화염조건은 $O_2=1.5slm$, $N_2=0.5slm$ 로 고정하고 수소의 양만을 바꾸어 화염의 온도를 변화하였다. Fig. 4~7는 각각 $H_2=1.5slm$ 와 $H_2=1.0slm$ 일 때 열영동포집기를 이용하여 화염 면에서의 거리에 따른 입자들의 형태를 보여주고 있다. Evaporator를 이용하여 발생된 입자들의 경우 응집의 형태를 보이고 있는 반면 Electro-spraying 방법을 이용한 경우에 발생된 입자의 형태는 응집형태가 많이 억제된 모습을 보이고 있다. 이는 발생된 입자는 높게 하전되어 있어 입자간의 응집효과를 억제하여 응집체를 이루지 않는 것으로 보여진다 또한 Electro-spraying 방법을 이용한 경우에 발생된 기본입자의 크기가 일정하지 않음을 보이는데 이는 액적의 상태에 의하여 발생된 입자가 일부는 기화상태에서 또 일부는 액적상태에서 화염 합성에 기인한 것으로 보여진다. 화염의 온도가 낮은 경우 입자들이 작은 응집체 형태를 보이는

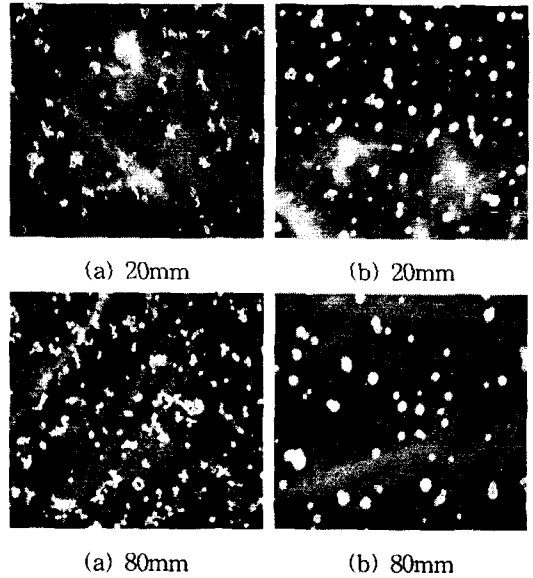


Fig.4 SEM micrographs of silica particles ($H_2=1.5slm$, $O_2=1.5slm$, $N_2=0.5slm$)
(a) Evaporator ($N_2=100sccm$)
(b) Electro-Spray (TEOS=0.6cc/hr)

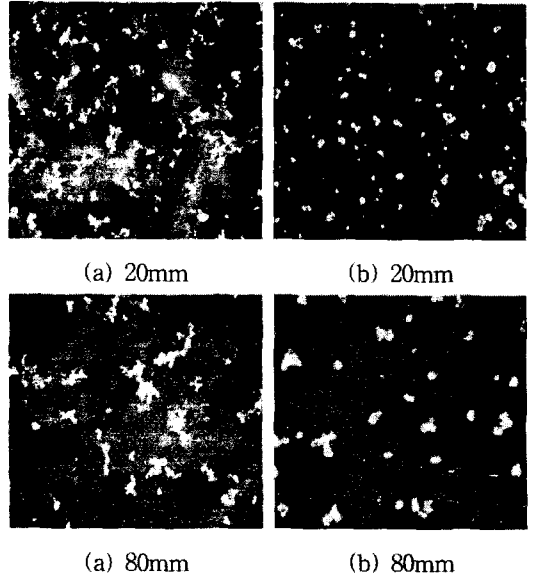
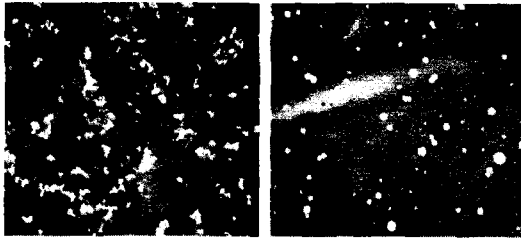
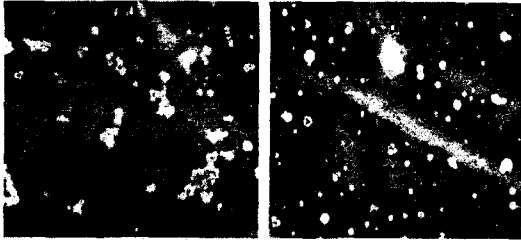


Fig.5 SEM micrographs of silica particles ($H_2=1.0slm$, $O_2=1.5slm$, $N_2=0.5slm$)
(a) Evaporator ($N_2=100sccm$)
(b) Electro-Spray (TEOS=0.6cc/hr)



(a)20mm

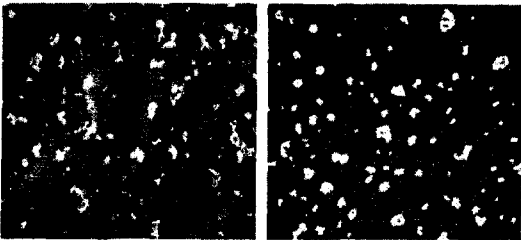
(b)20mm



(a)80mm

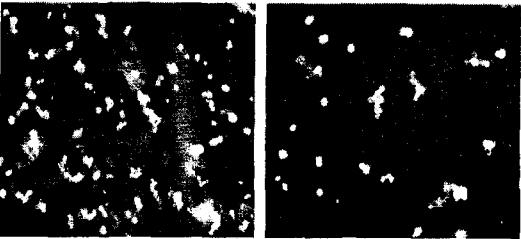
(b)80mm

Fig.6 SEM micrographs of silica particles
 ($H_2=1.5\text{slm}$, $O_2=1.5\text{slm}$, $N_2=0.5\text{slm}$)
 (a) Evaporator ($N_2=300\text{sccm}$)
 (b) Electro-Spray (TEOS=2.2cc/hr)



(a)20mm

(b)20mm



(a)80mm

(b)80mm

Fig.7 SEM micrographs of silica particles
 ($H_2=1.0\text{slm}$, $O_2=1.5\text{slm}$, $N_2=0.5\text{slm}$)
 (a) Evaporator ($N_2=300\text{sccm}$)
 (b) Electro-Spray (TEOS=2.2cc/hr)

데 이는 Electro-spray에 의하여 발생된 액적들이 기화와 화학반응이 충분히 일어나지 않은 상태에서 충돌에 의해 액적의 크기가 커지고 증발과 화학반응이 일어나 SiO_2 입자의 응집체로 커지는 것으로 보여진다. 반면 수소의 유량이 많은 경우에는 비교적 수소 유량이 적을 때보다 입자의 크기가 작음을 알 수 있다. 이는 액적의 TEOS가 낮은 위치에서 고온에 의해 빨리 기화하고 SiO_2 를 형성함에 기인한 것으로 고려된다. Fig. 8은 Fig. 5와 6의 높이에 따른 평균 입자의 크기분포를 나타내었고 Fig.9는 높이에 따른 기하표준편차를 나타내었다. 또한 Fig. 10과 11은 Fig. 9와 10의 높이에 따른 평균 입자의 크기분포와 기하표준편차를 나타내었다. 그러나 수소의 유량이 많으면 화염의 크기가 커지고 그만큼 입자가 화염 내 잔류시간이 길어져 높이가 증가함에 따라 온도에 따른 입자의 농도와 운동량에 의해 충돌의 가능성이 증가하여 입자의 응집이 일어나며 입자의 크기가 증가함을 보인다. 용합과 소결에 의해 입자의 평균직경이 다시 작아짐을 보인다. 그리고 TEOS의 유량이 증가함에 따라 또 수소의 유량이 작을수록 기하표준편차가 크게 증가하는 것을 보인다. 이는 앞에서 언급하였듯이 유량이 증가함에 따라 발생된 입자의 농도가 커지고 또 온도가 낮으면 발생된 입자의 화학 반응이 불완전하게 발생하여 입자간의 척력이 감소하여 충돌이 일어나 비 균일하게 입자가 성장하기 때문으로 생각된다.

Fig. 11과 Fig. 12는 TEOS의 양과 화염 조건에 따른 화염높이별 입자의 평균입경을 나타내었다. Electro-spraying 방법에 의해 발생된 입자의 크기변화는 초기에 크게 변화하고 어느 정도의 거리 이후에는 거의 일정한 값을 보인다. Fig. 13과 Fig.14는 입자의 기하 표준편차를 나타내는데 Electro-spraying 방법에 의해 발생된 입자의 기하표준편차는 발생초기에는 매우 균일한 값을 가지나 20~40mm사이에서 급격하게 입자의 크기분포가 커지고 그 이후에는 거의 일정한 기하표준편차를 보이는 것을 보인다. 이는 앞에서 언급하였듯이 초기의 액적들이 화염에 반응시에 발생하는 carbon soot와 이온들에 의하여 입자간의 척력의 감소와 액적으로 주입된 입자들의 부분적인 기화로 인하여 입자의 크기분포가 크게 발생

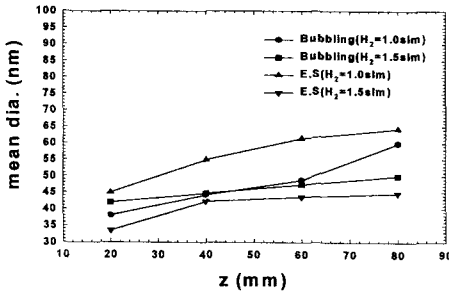


Fig.11

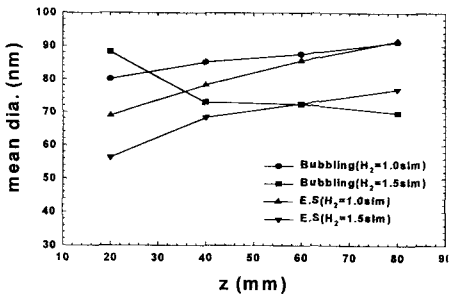


Fig.12

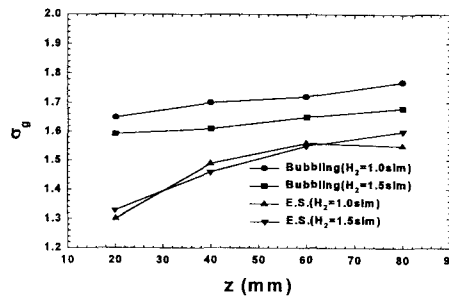


Fig.13

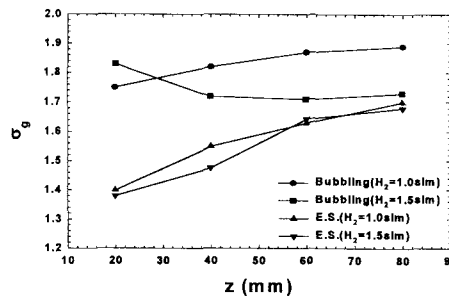


Fig.14

Fig. 11 Axial distribution of particle mean dia.

E.S.(TEOS=0.6cc/hr, Bubbling(N₂=100scm)

Fig. 12 Axial distribution of particle mean dia.

E.S.(TEOS=2.2cc/hr, Bubbling(N₂=300scm)

Fig. 13 Axial distribution of σ_g

E.S.(TEOS=0.6cc/hr, Bubbling(N₂=100scm)

Fig. 14 Axial distribution of σ_g

E.S.(TEOS=2.2cc/hr, Bubbling(N₂=300scm)

하는 것으로 생각된다.

4. 결론

(1). Electro-spray에 의해 발생한 입자는 많이 하전되어 있어 응집현상을 억제하여 입자성장을 둔화시킨다.

(2). 화염의 위치가 증가함에 따라 높은 입자의 농도와 주위의 이온농도가 증가하여 입자의 응집이 보인다.

(3). 화염의 온도가 낮으면 불완전한 열분해 반응에 의하여 입자간의 반발력이 감소하여 응집형태를 보이고 온도가 높은 경우 열분해 반응이 완전히 일어나 구형의 single 형태를 보인다.

(4). Electro-spray에 의해 발생된 입자들은 초기 발생된 입자의 크기에 크게 영향을 받으며 노즐의 Tip 등의 변화를 주어 입자의 크기를 줄일 수 있을 것이다

후 기

이 논문은 2000년도 한국과학기술부에 의해 지원받는 나노입자제어 기술연구단의 창의적 연구 과제사업과 두뇌한국21 사업에 의해 지원받았음

참고문헌

(1) Pratsinis, S. E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, pp.197-219.

(2) Vermury, S., and Pratsinis, S. E., 1996, "Charging and Coagulation during Flame Synthesis of Silica," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 27, No. 6, pp. 951-966.

(3) Burtscher, H., 1992, "Measurement and Characteristics of Combustion Aerosols with Special Consideration of Photoelectric Charging and Charging by Flame Ions," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 23, pp. 549-595.