예혼합 평면화염에서 비구형 실리카 입자의 성장에 관한 수치해석적 연구

오세백*· 이방원**· 최만수***

(2000년 3월 10일 접수)

A Numerical Analysis of Growth of Non-spherical Silica Particles in a Premixed Flat Flame

Sebaek Oh, Bang Weon Lee and Mansoo Choi

Key Words: Non-Spherical Particle(비구형 입자), Premixed Flat Flame(예혼합 평면화염)

Abstract

Two dimensional aerosol dynamics considering the effects of particle generation, coagulation, thermophoresis, sintering and convection has been studied to obtain the growth of non-spherical silica particles in conjunction with determining flame temperature by performing combustion analysis of premixed flat flame. Heat and mass transfer analysis includes 16 species, 29 chemical reaction steps together with oxidation and hydrolysis of SiCl4. The effect of radiation heat loss has also been included. The predictions of flame temperatures and the evolution of particle size distributions were in a reasonable agreement with the existing experimental data.

기호설명

a_o : 단위입자의 표면적
D_k : k번째 화학종의 확산계수
D_s : 표면적 프랙탈 차원
h_k : k번째 화학종의 엔탈피
$\overline{H_{k,l}}$: 구간 k,l에서의 소결계수
K : 열영동계수
k_c^j : 평형상수
$n_{v,a}$: 부피, 면적의 입자크기분포함수
N_{av} : 아보가드로 수
p : 압력
$Q_{k,l}$: 구간 k,l에서의 입자 부피 농도
V_k : k번째 화학조의 확산속도
v_0 : 단위 입자의 부피
X_k : k번째 화학종의 몰분율
Y_k : k번째 화학종의 질량분율

그리스문자

$\beta_{i,j}$: 부피 i와 j 사이의 충돌빈도함수
$\overline{\beta^n}_{ijk,stl}$: 구간 k,l의 충돌계수
δ : dirac delta 함수
ε_k : k번째 화학종의 유입 질량분율
λ : 열확산계수
ν : 혼합물의 동점성계수
θ : 스텝 함수
ρ : 기체의 밀도
σ_{rad} : 스테판 볼쯔만 상수
τ_f : 소결특성시간
$\dot{\omega}_k$: k번째 화학종의 생성률

* 서울대학교 대학원 기계공학과
** 서울대학교 정밀기계설계공동연구소 나노입자제어 기술연구단
*** 회원, 서울대학교 기계항공공학부, 정밀기계설계 공동연구소 나노입자제어기술연구단
E-mail : mchoi@plaza.snu.ac.kr
TEL : (02)880-7128 FAX : (02)883-0179

1. 서 론

화염에서의 입자생성은 고순도와 대량생산의

이점으로 인하여 산업적으로 많이 이용되고 있다. 생산된 나노크기 입자들의 재료학적 특성을 결정짓는 입자들의 크기, 다분산도(polydispersity), 형태(morphology) 등을 제어하기 위하여서는 화염중 입자의 생성 및 성장 메커니즘의 이해가 필요하고 입자 생성과 성장에 대한 수치적 모델링이 필요하다. 화염중에서는 nucleation, 응집, 유합 등이 동시에 발생하고 화염구조 또한 복잡하기 때문에 실험 및 이론적 모델링이 용이하지 않다. 여러 가지 화염의 형태 중 예혼합 평면 화염은 비교적 단순한 화염구조를 가지기 때문에 입자의 생성 및 성장에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

Ulrich[1~3] 등은 예혼합 평면화염에서의 실험과 모델링을 통하여 응집과 유합이 화염중 입자의 성장을 지배하게 되는 중요한 메커니즘임을 기술하였다. Hurd와 Flower[4]는 메탄 예혼합 평면화염에서 발생하는 집합체 형태의 실리카 입자의 프랙탈 차원을 광산란기법으로 측정하고 투과전자현미경(TEM)으로 프랙탈 집합체 형태를 가지는 실리카 입자의 성장을 관찰하여 화염내의 체류시간이 증가할수록 기본입자의 크기가 감소함을 보였다. Chang과 Biswas[5]는 메탄 예혼합 평면화염에서 생성되는 SiO_2 입자들의 크기분포를 Mie 이론에 의한 각비대칭산란기법(angular dissymetry scattering)을 사용하여 구하였다. Yang과 Biswas[6]는 예혼합 평면화염에서 광산란 기법과 투과전자현미경으로 TiO_2 입자의 소결 특성 시간을 측정하였다. Ehrman 등[7]은 예혼합 평면화염에서 생성되는 집합체 형태의 SiO_2와 TiO_2의 기본 입자 크기를 측정하여 해석결과와 비교하였다. 이러한 실험결과로부터 예혼합 평면화염에서 생성되고 성장하는 실리카 입자는 대부분 비구형 입자의 형상을 지니고 있음이 밝혀졌다. 화염 중에서 생성되는 실리카 입자의 단입자(monomer)는 불론 구형이지만 브라운 응집의 결과로 사슬 모양의 집합체가 버너 표면 근처에서 생성된다. 이 집합체 형태의 실리카 입자는 화염 내를 지나면서 융합이 일어나서 보다 구형에 가까운 형태로 성장하게 된다. 따라서 화염 중 비구형 입자의 성장과 형상 변화를 연구하는 것이 중요하게 된다. 입자의 형태(morphology)는 생성된 입자의 브라운 응집과 융합 속도에 의해 결정된다.[8~10] 예를 들면, 입자의 응집 속도가 융합 속도보다 크게 되면 사슬 모양의 집합체가 형성되고 반대로 융합 속도가 빠르면 구형의 입자가 만들어진다.[9] 따라서 기존에 많이 사용되어 오던 구형을 가정한 에어로졸 역학 방정식을 해석하는 경우에는 실제 입자의 비구형 성장을 모델링할 수 없다.

Koch와 Friedlander[11]는 입자의 융합 혹은 소결 효과를 고려하여 입자의 부피와 표면적의 변화를 예측할 수 있는 식을 유도하였다. Xiong과 Pratsinis[12]는 입자의 부피와 면적을 독립변수로 하는 2차원 에어로졸 역학 방정식을 이용하여 비구형 입자의 성장을 모델링할 수 있음을 보였다. Kruis 등[13]은 입자의 부피와 표면적의 변화를 고려할 수 있는 단분산 분포를 가정한 단순 모델을 제안하여 성공적으로 적용한 바 있다. 최근 Okuyama 등[14]은 CVD 반응기 안에서 TTIP와 $TiCl_4$의 산화반응으로 인한 TiO_2 입자의 생성과 성장을 2차원 에어로졸 역학 방정식을 해석함으로써 기본 입자의 성장과 집합체 입자의 성장을 예측하였으며 실험결과와 비교하였다.

입자의 부피와 표면적의 성장 과정을 예측하는 데에 있어서 중요한 인자는 입자의 융합 혹은 소결 특성 시간이다. 실리카 입자의 소결은 점성유동(viscous flow) 메커니즘으로 설명되어 왔다.[15,16] 하지만 기본 입자의 크기가 나노미터 정도로 작은 경우에는 이러한 점성유동 메커니즘을 이용한 모델링이 기본 입자의 성장을 제대로 예측하지 못함이 밝혀졌다.[7,12] 현재까지 실리카 나노 입자의 경우에는 완성된 소결 이론은 없으며 이 분야에 대한 연구와 관심이 활발하다. Ulrich와 Subramanian[2]은 초기 단계의 약 1000개까지의 분자로 구성된 실리카 입자는 충돌하는 순간에 융합될 것으로 추정하고 fast sintering 모델을 제시하였다. 최근 Ehrman[17]은 나노미터 크기의 실리카 입자의 소결을 원자확산 메커니즘으로 설명하고 입자 내의 압력을 고려한 새로운 소결 특성 시간을 제안하였다.

본 연구에서는 예혼합 평면화염 중 성장하는 비구형 실리카 입자의 생성, 성장을 해석하였다. 메탄 예혼합 화염 중 발생하는 다단계의 연소 화학 반응과 $SiCl_4$의 산화반응과 가수분해 반응을 고려하여 화염의 온도와 비구형 SiO_2 입자의 성장을 모델링한 연구는 찾을 수 없었으며 본 연구에서 수행하였다. 예혼합 평면화염 해석에서 복사 열손실을 고려하여 화염 온도를 예측하였으며

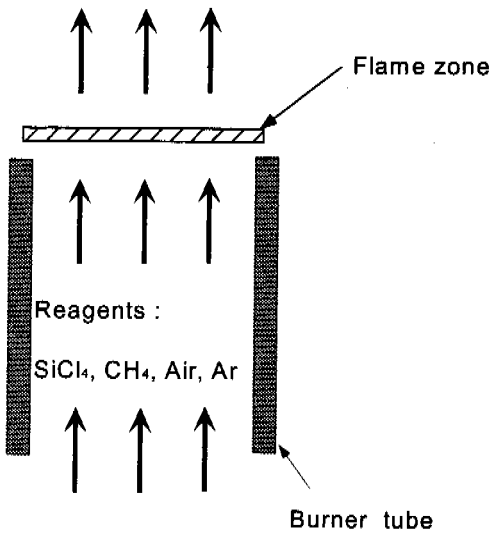

Fig. 1 Schematic of premixed laminar flame

기존 실험결과와 비교하였다. 현재 논란이 되고 있는 나노 실리카 입자의 소결 모델링으로는 fast sintering 모델 그리고 최근의 원자확산 소결모델을 적용하여 보았으며 이것들의 조합을 근거로 하는 혼합 모델(hybrid model)도 제안·사용하여 비구형 입자의 성장을 해석하였다. 계산된 비구형 입자의 크기 분포를 기존의 실험결과와 비교하였다.

2. 지배방정식 및 수치해석

2.1 평면 화염 구조 해석

본 연구에서는 메탄과 공기가 혼합된 예혼합 평면화염을 고려하였다. Fig. 1과 같이 연료인 메탄과 산화제인 공기, 입자생성의 전구체인 SiCl4를 이송기체인 Ar과 함께 공급한다. 혼합된 기체는 버너출구 바로 위 부분에서 연소반응을 일으키게 되어 화염을 형성하게 되고 연소된 기체는 위쪽으로 빠져나가게 된다. 평면화염을 해석하는데 사용한 가정은 다음과 같다.[18]

(1) 유동은 일차원이며 층류이다.

(2) 점성소산효과는 무시할 수 있다.

(3) 부력은 무시한다.

(4) 농도구배로 인하여 발생하는 열의 확산효과(Dufour effect)는 무시한다.

이와 같은 가정들을 도입할 때 정상, 일차원 등압 화염의 구조를 지배하는 방정식은 다음과 같다.[18]

Table 1 Inlet conditions

Inlet temperature, T_b	400 K
CH_4 flow rate	2500 cc/min
Total Flow rate	3.5 lpm
Equivalence ratio	0.75
$SiCl_4$ feeding rate	2.87×10^{-4} mol/l
Argon flow rate	45 cc/min

연속방정식

$$\dot{M}=\rho uA \tag{1}$$

에너지 보존

$$\dot{M}\frac{dT}{dx}=\frac{1}{c_p}\frac{d}{dx}\left(\lambda A\frac{dT}{dx}\right)-\dot{Q}_{rad}A-\frac{A}{c_p}\sum_{k=1}^{K}\rho Y_k V_k c_{pk}\frac{dT}{dx}-\frac{A}{c_p}\sum_{k=1}^{K}\dot{w}_k h_k W_k \tag{2}$$

화학종 보존

$$\dot{M}\frac{dY_k}{dx}+\frac{d}{dx}(\rho A Y_k V_k)-A\dot{w}_k W_k=0 \tag{3}$$

상태방정식

$$\rho=\frac{pW}{RT} \tag{4}$$

여기에서 $A=\pi d_i^2$이고 d_i는 버너의 내부직경으로 2.54cm를 사용하였다. $\dot{\omega}_k$는 k-화학종의 생성률이며 $\dot{Q}_{rad}$는 주위와의 복사 열전달로 인한 복사 열손실이다. 실리카 입자의 복사 열손실은 고려하지 않았으며 화염 중 생성되는 CO_2와 H_2O의 복사 열손실은 다음과 같이 주어진다.[19]

$$\dot{Q}_{rad}=2k_p(2\sigma_{rad}T^4-\varepsilon_w\sigma_{rad}T_w^4-\varepsilon_e\sigma_{rad}T_e^4) \tag{5}$$

$$k_p=p[X_{CO_2}k_{p,CO_2}(T)+X_{H_2O}\,k_{p,H_2O}(T)] \tag{6}$$

위에서 k_{P,CO_2}와 k_{P,H_2O}는 각각 CO_2와 H_2O의 평균 흡수계수(mean absorption coefficient)이며 온도의 함수로 주어진다.[20]

에너지 방정식과 화학종 방정식을 해석하는데 사용된 경계조건은 다음과 같다.[18]

$$x=0 \quad T(0)=T_b,\ Y_k+\frac{\rho Y_k V_k A}{\dot{M}}=\varepsilon_k$$
$$x\to\infty \quad \frac{dT}{dx}=\frac{dY_k}{dx}=0 \tag{7}$$

여기에서 T_w는 버너 표면에서 주어진 온도이며, ε_k는 k-화학종의 유입 질량분율이다.

식 (2)와 (3)에서 사용된 V_k는 화학종의 확산속도이며 다음과 같다.[21]

$$V_k = v_k + w_k + v_c$$
$$= -\frac{D_k}{X_k}\nabla X_k + \frac{D_k t_{D_k}}{X_k}\frac{1}{T}\frac{dT}{dx} - \sum_{k=1}^{K} Y_k(w_k+v_k) \tag{8}$$

여기에서 v_k는 몰분율의 기울기에 의한 확산속도이며, w_k는 열확산(thermal diffusion)속도이고 v_c는 화학종에 상관없이 일정한 확산속도이다. 또한 X_k는 몰분율, Y_k는 질량분율, t_{D_k}는 열확산 계수이다.[18]

화학종의 생성률은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{w}_k = \sum_{j=1}^{M}(\nu_{jk}^{P}-\nu_{jk}^{R}) \times\left[k_j^f(T)\prod_{n=1}^{N}\left(\frac{\rho Y_n}{W_n}\right)^{\nu_{jn}^{R}} - k_j^r(T)\prod_{n=1}^{N}\left(\frac{\rho Y_n}{W_n}\right)^{\nu_{jn}^{P}}\right] \tag{9}$$

위 식에서 k_j^f와 k_j^r는 각각 정반응 및 역반응 상수이며 다음과 같다.[18]

$$k_j^f = A_j^f T^{\beta_j^f} e^{-(E_j^f/RT)}$$
$$k_j^r = k_j^f/k_j^c \tag{10}$$

본 연구에서는 메탄과 공기의 연소 메커니즘으로 Tsatsaronis[22]가 제안한 29개의 화학반응단계를 포함하는 반응 메커니즘을 사용하였으며 16개의 화학종을 고려하였다. 본 연구에서는 $SiCl_4$의 산화반응과 가수분해반응으로 인한 효과를 메탄과 공기의 연소와 함께 고려하였다. 산화반응과 가수분해 반응으로 인한 SiO_2의 생성률은 준정상상태 근사를 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.[23,24]

$$\dot{w}_{SiO_2} \approx \dot{w}_{SiCl_4} = (k_{oxi}+k_{hyd}[H_2O])[SiCl_4])$$
$$k_{oxi} = 1.7\times10^{14}\exp\left(-\frac{402(kJ/mol)}{RT}\right)\ s^{-1}$$
$$k_{hyd} = 10^{12.0\pm0.3}\exp\left(-\frac{121.4\pm2.1(kJ/mol)}{RT}\right)\ s^{-1} \tag{11}$$

$[SiCl_4]$과 $[H_2O]$는 각각 $SiCl_4$와 H_2O의 몰분율을 의미한다. 화학반응을 통해 생성되는 SiO_2를 특성반지름 해석을 통해 볼 때 열역학적으로 안정한 입자로 볼 수 있다.[9] 따라서 입자의 생성률은 화학 반응률과 같다. 열유동 지배방정식은 유한체적법을 이용하여 해석되었으며, 급격한 온도변화를 보이는 버너 출구부분에 격자를 조밀하게 배치하였다. 격자의 수를 101개, 151개, 201개 등으로 변화시키면서 결과를 비교하였을 때 그 차이가 미미하였다.

2.2 비구형 입자의 생성과 성장, 이동 해석

본 연구에서는 자유 분자 영역에 해당하는 작은 크기의 비구형 입자의 성장을 해석하였다. 대류, 확산, 생성, 응집, 유합 등을 고려한 비구형 입자 역학 방정식은 다음과 같다.[11, 12]

$$u\frac{\partial n_{v,a}(x)}{\partial x} - \frac{1}{\tau_f}\frac{\partial}{\partial a}\left([a-(\frac{v}{v_0})^{2/3}a_0]n_{v,a}(x)\right)$$
$$= -\frac{\partial}{\partial x}\left(n_{v,a}(x)K\nu\frac{\partial}{\partial x}\ln T\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial n_{v,a}(x)}{\partial x}\right)$$
$$+\frac{1}{2}\int_0^v \theta\left(a>(\frac{\bar{v}}{v})^{2/3}a_0+(\frac{v-\bar{v}}{v_0})^{2/3}a_0\right)$$
$$\times\int_{(\frac{v}{v_0})^{2/3}a_0}^{\frac{\bar{v}}{b_0}a_0}\beta_{\bar{v},v-\bar{v}}(\bar{a},a-\bar{a})n_{\bar{v},\bar{a}}(x)n_{v-\bar{v},a-\bar{a}}(x)\,d\bar{a}d\bar{v}$$
$$-n_{v,a}(x)\int_0^{\infty}\int_{(\frac{v}{v_0})^{2/3}a_0}^{\frac{\bar{v}}{b_0}a_0}\beta_{v,\bar{v}}(a,\bar{a})n_{\bar{v},\bar{a}}(x)\,d\bar{a}d\bar{v} \tag{12}$$
$$+S_{v,a}(x)$$

τ_f는 소결특성시간을 나타낸다. 실리카 소결 모델로는 점성유동(viscous flow) 소결 메커니즘,[7,15,16] fast sintering 모델,[2] 원자확산 소결 메커니즘,[17] 그리고 원자확산과 점성유동을 함께 고려하는 혼합모델을 적용하였다.

점성유동 메커니즘을 사용하는 경우의 소결 특성시간은 다음과 같이 쓸 수 있다.[7]

$$\tau_f = 6.3\times10^{-10}d_p\exp(\frac{6.1\times10^4}{T}) \tag{13}$$

fast sintering model은 실리카 분자가 1024개까지는 구형 입자를 가정하고 그 이후부터는 점성유동 모델을 사용한다. 최근에 Ehrman[17]에 의해 제안된 원자확산 메커니즘은 다음과 같은 소결 특성 시간을 사용한다.

$$\tau_f = \frac{d_p^3 RT}{128 D_0 \sigma v_0} \exp\left[\frac{E_d + v_a\left(P_a + \frac{4\sigma}{d_p}\right)}{RT}\right] \quad (14)$$

대략 10 nm 이상의 큰 입자의 경우에 점성유동 메커니즘은 실리카 입자의 소결모델로써 잘 적용될 수 있다고 알려져 있다.[17] 따라서 대략 10 nm 보다 작은 입자의 경우에는 원자확산 메커니즘, 그리고 큰 입자의 경우에는 점성유동 메커니즘을 사용하는 것이 합당할 것이다. 따라서 본 연구에서는 식 (13)의 소결 특성 시간과 식 (14)의 소결 특성 시간 중에서 작은 쪽을 선택하는 혼합 모델을 제안하여 적용하여 보았다. 예를 들어 혼합 모델에서는 화염 온도가 1700 K일 경우에 d_p가 21 nm 보다 작을 때는 원자확산 메커니즘이, 21 nm 보다 클때에는 점성유동 메커니즘이 사용된다. 각 소결 모델을 적용하여 계산한 결과들은 '결과 및 토의'에서 비교하였다.

입자의 확산과 응집 효과가 고려되었으며 비구형 입자의 응집계수는 Xiong과 Pratsinis[12]가 사용한 다음의 관계식을 사용하였다.

$$\beta = \frac{1}{4}\left(\frac{8k_BT}{\pi m_1} + \frac{8k_BT}{\pi m_2}\right)^{1/2}\left[(s_1 a_1)^{1/2} + (s_2 a_2)^{1/2}\right]^2 \quad (15)$$

여기에서 k_B는 볼쯔만 상수이며 m_1, m_2는 입자의 질량이며 s_1, s_2는 표면적 접근도(surface area accessibility)이다. 또한 확산계수는 자유분자 영역에 국한되며, 이 경우 확산계수는 입자의 표면적에 비례하게 되므로[25] 아래와 같은 식을 사용하였다.

$$D_p(d_{eq}) = \frac{k_BT}{3\pi\mu d_{eq}} \times \left[1 + \frac{2\lambda}{d_{eq}}\left(1.257 + 0.4\exp\left(-\frac{0.55 d_{eq}}{\lambda}\right)\right)\right] \quad (16)$$

여기에서 $d_{eq} = \sqrt{\frac{s_i a_i}{\pi}}$ 이다.

구간해석방법을 사용하였으며 식 (12)의 미적분 방정식을 미분방정식으로 변형시켜 해석하였다.[12,26] 구간을 나누는데 있어서 구간폭을 등비급수적으로 증가시키게 된다. 그런데 비구형입자방정식을 해석할 때에는 계산 용량과 시간 상의 문제로 등비를 2로 사용하였다.[12,14,26] 구간폭에 따른 오차를 파악하기 위하여 구형입자방정식의 경우에 등비가 1.5일때와 2.0일 경우를 해석하여 diameter of average volume, total number density, total volume density를 비교하였다. 그 오차가 각각 2.2%, 6.7%, 0.5%이었으며 전체적인 오차는 그리 크지 않음을 알 수 있다. 또한 공간 격자크기의 영향을 파악하기 위하여 격자갯수를 101개로 하였을때와 201개로 하였을 때에 1%보다 작은 차이를 보였으므로 이후의 해석에서는 101개의 공간격자와 2.0의 등비를 사용하였다.

3. 결과와 토의

Fig. 2는 예혼합평면화염에서의 온도분포를 나타낸 것이다. 버너표면으로부터 2 mm 정도 떨어진 부근에서 최고온도를 가지게 되므로 그 부분에 화염면이 형성됨을 알 수 있다. 복사열손실을 고려한 해석결과는 화염면을 지난 이후에 버너출구로부터 멀어질수록 온도가 떨어지는 것을 잘 예측할 수 있음을 볼 수 있다. 실험결과는 온도측정시 $SiCl_4$를 주입하면 열전대의 표면에 입자들이 달라붙기 때문에 $SiCl_4$의 주입없이 측정한 결과이다.[5] 그림에서 점선이 $SiCl_4$의 주입이 없는 경우인데 실험결과와 비교적 일치된 결과를 나타

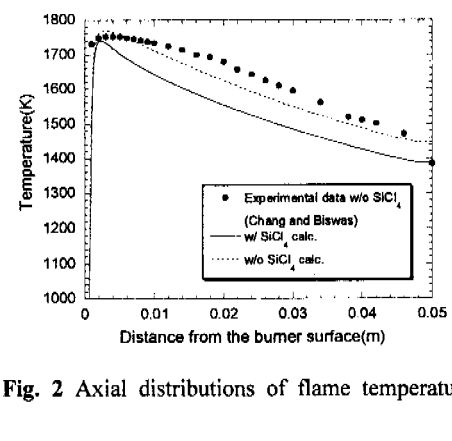

Fig. 2 Axial distributions of flame temperature

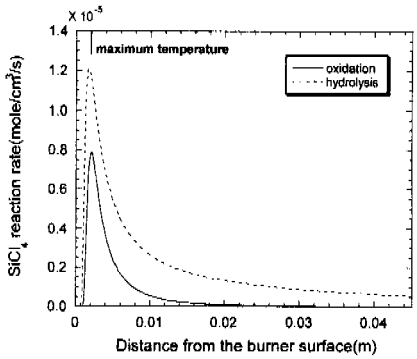

Fig. 3 Comparison of SiCl4 formation rate by oxidation and hydrolysis

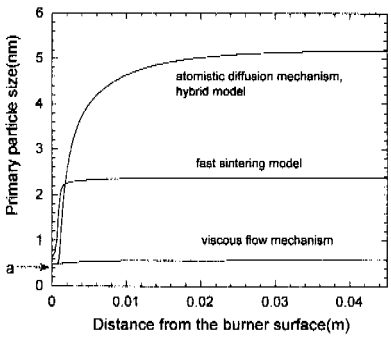

Fig. 4 Comparison of primary particle diameters estimated by several models

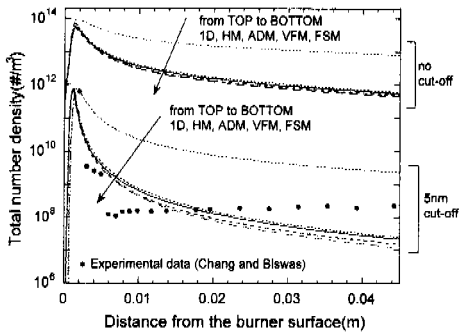

Fig. 5 Comparison of total number concentrations with experimental data

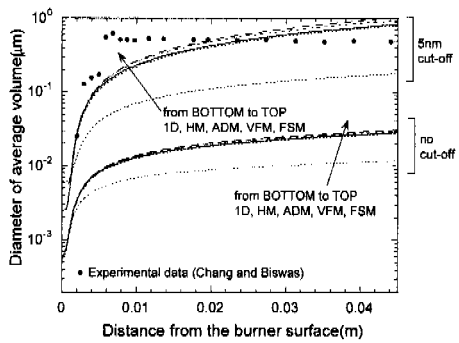

Fig. 6 Comparison of diameters of average volume with experimental data

내고 있음을 볼 수 있다. 한편 $SiCl_4$의 주입이 있는 경우는 없는 경우와 비교해 보았을 때에 온도가 감소하게 되는 것을 볼 수 있는데 이는 $SiCl_4$의 열용량이 다른 기체에 비해서 큰 값을 가지기 때문이다. 이러한 결과는 Allendorf 등[27]의 결과와 일치한다.

Fig. 3에서는 $SiCl_4$의 산화반응과 가수분해반응으로 인한 반응률을 비교하여 보았다. 모두 최고온도부근에서 반응률이 가장 큼을 알 수 있다. 또한 화염 중에는 H_2O가 생성물로 풍부하기 때문에 전영역에서 가수분해반응이 산화반응보다 우세함을 알수 있다. 이는 화염중에서 실리카 입자 제조시 가수분해반응의 중요성을 말해준다.

Fig. 4는 각각 점성유동 소결모델(VFM)과 원자확산 소결모델(ADM) 그리고 fast sintering 모델(FSM)을 사용하여 구한 기본입자(primary particle)의 크기를 나타낸 것이다. 점성유동 소결모델을 사용할 때에는 기본입자가 거의 커지지 않는 반면 원자확산 소결모델을 사용할 때에는 약 4.5 nm까지 커지는 것을 볼 수 있다. 또한 작은 입자의 소결모델로는 원자확산 소결모델을, 큰 입자의 소결모델로는 점성유동 소결모델을 사용하는 혼합모델(hybrid model)을 적용하여 입자의 성장해석을 시도하였다. 혼합모델의 해석결과는 원자확산 소결모델의 결과와 미미한 차이를 보였다. 이는 예혼합 평면화염의 경우, 대향류 확산화염과 달리 화염온도가 낮아 원자확산 소결률이 점성유동 소결률보다 전체 유동영역에서 높게 나타났기 때문이다.

Fig. 5, 6에서는 각각 원자확산 소결모델, 점성유동 소결모델, 혼합 모델, fast sintering 모델 그리고 구형입자모델(1D)로 구한 집합체의 총입자갯수, 평균부피의 지름과 실험결과[5]를 비교하여 보았다. 본 연구에서 비교한 Chang과 Biswas[5]의 실험결과는 각비대칭 광산란 기법을 사용하였으므로 일정크기 이하의 입자들은 측정하지 못하게 된다. 따라서 총입자갯수, 평균부피의 지름을 비

교하는데 있어서 일정크기 이하의 입자들은 포함시키지 않고 실험결과와 비교하는 것이 타당하다.

Fig. 5, 6에서 5 nm cut-off라 함은 5 nm 이하의 크기를 가진 입자들을 총수농도와 평균크기를 계산하는 과정에 포함시키지 않았음을 의미한다. cut-off를 하였을 때에는 입자의 개수는 작아지게 되고 당연히 입자의 평균지름은 커지게 된다. 20 nm cut-off를 한 경우에도 5 nm cut-off의 결과와 미미한 차이를 보였다. 입자의 수농도는 구형모델일 때 가장 많고 VFM과 FSM일 때 가장 적게 되고 입자의 크기는 반대로 된다. 이는 자유분자영역의 입자는 구형에 가까울수록 충돌시 필요한 면적이 작아지게 되어 충돌할 확률이 작아지므로 응집이 덜 일어나게 됨을 의미한다. 사용된 조건에서 점성유동 소결모델, 원자확산 소결모델, 혼합 모델을 2차원 에어로졸 역학 해석에 사용한 경우는 실험결과와 잘 일치하고 있으나 구형을 가정한 1차원 에어로졸 역학 해석의 결과는 실험결과와 차이를 보이고 있다.

4. 결 론

메탄 예혼합 평면화염에서 SiCl4의 산화반응과 가수분해반응을 고려하는 비구형 실리카 입자의 생성 및 성장을 파악하기 위하여 부피와 면적을 독립변수로 하는 이차원 에어로졸 역학 방정식을 수치 해석하였다. 해석을 통하여 구하여진 입자의 총수농도, 평균지름 등을 기존의 광산란 방법을 이용한 실험결과와 비교하여 보았을 때 비교적 비슷한 결과를 나타내었다. 부피와 면적을 독립변수로 하는 이차원 에어로졸 역학 해석이 부피만을 독립변수로 하는 일차원 해석보다 실험과 좀 더 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

후 기

이 연구는 과학기술부의 창의적 연구진흥사업(나노입자제어기술연구단)에 의해 지원을 받아 수행된 결과임.

참고문헌

(1) Ulrich, G. D., Milnes. B. A., and Subramanian, N.S., 1976, "Particle Growth in Flames II. Experimental Results for Silica Particles," *Combust. Sci. Technol*, Vol. 14, pp. 243~249.

(2) Ulrich. G. D. and Subramanian, N. S., 1977, "Particle Growth in Flames III. Coalescence as a Rate-Controlling Process," *Combust. Sci. Technol*, Vol. 17, pp. 119~126.

(3) Ulrich. G. D., and Riehl. J. W., 1982, "Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 87, pp. 257~265.

(4) Hurd. A. J. and Flower. W. L., 1988, "In Situ Growth and Structure of Fractal Silica Aggregates in a Flame," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 122, pp. 178~192.

(5) Chang, H and Biswas, P., 1992, "In Situ Light Scattering Dissymmetry Measurements of The Evolution of the Aerosol Size Distribution in Flames," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 153, pp. 157~165.

(6) Yang, G. and Biswas, P., 1997, "Study of the Sintering of Nanosized Titania Agglomerates in Flames Using In Situ Light Scattering Measurements," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 507~521.

(7) Erhman, S. H., Friedlander, S. K. and Zachariah, M. R., 1998, "Characteristics of SiO_2 / TiO_2 Nanocomposite Particle Formed in a Premixed Flat Flame," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 687~706.

(8) Windeler, R. S., Lehtinen, K. E. J. and Friedlander, S. K, 1997, "Production of Nanometer-Sized Metal Oxide Particles by Gas Reaction in a Free Jet. II: Particle Size and Neck Formation-Comparison with Theory," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 191~205.

(9) Pratsinis, S.E., 1998, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Engery Combust. Sci*, Vol. 24, pp. 197~219.

(10) 조재걸, 이정훈, 김현우, 최만수, 1999, "광산란과 입자포집을 이용한 동축류 확산화염 내의 실리카 입자의 성장 측정 (I) ;화염온도의 영향," 대한기계학회논문집 B권, 제23호 제9호, pp. 1139~1150.

(11) Koch, W. and Friedlander, S. K., 1990, "The

Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulation Aerosol," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 140, pp. 419~422.

(12) Xiong, Y., and Pratsinis, S. E., 1993, "Formation of Agglomerate Particles by Coagulation and Sintering: Part I. A Two Dimensional Solution of the Population Balance Equation," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 24, pp. 371~378.

(13) Kruis, F. E., Kusters, K. A. and Pratsinis, S. E., 1993, "A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 19, pp. 514~526.

(14) Okuyama, K., Shimada, T., Fujimoto, T., Maekawa, T., Nakaso, K. and Seto, T., 1998, "Effects of Preparation Conditions on the Characteristics of Titanium Dioxide Particles Produced by a CVD Method," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. S907~S908.

(15) Frenkel, J., 1945, "Viscous Flow of Crystalline Bodies Under the Action of Surface Tension," *J. Phys.*, Vol. 9, pp. 385~391.

(16) Kingery, W. D., 1976, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York.

(17) Ehrman, S.H. 1999, "Effect of Particle Size on Rate of Coalescence of Silica Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 213, pp. 158~261.

(18) Smooke, M. D. 1982, "Solution of Burner-Stabilized Premixed Laminar Flames by Boundary Value Methods," *J. Compu. Phys*, Vol. 48, pp. 72~105.

(19) Liu, Y. and Rogg, B., 1991, "Modelling of Thermally Radiating Diffusion Flames with Detailed Chemistry and Transport," *Heat Transfer in Radiating and Combusting Systems* (Edited by Carvalho, M. G., Lockwood, F. and Taine, J.), pp. 114~127.

(20) Abu-romia, M. M. and Tien, C. L., 1967, "Appropriate Mean Absorption Coefficient for Infrared Radiation of Gases," *J. Heat Transfer*, pp. 321~327.

(21) Curtiss, C. F. and Hirschfelder, J. O., 1949, "Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures," *J. Chem. Phys.*, Vol. 17 pp. 550~555.

(22) Tsatsaronis, G., 1978, "Prediction of Propagating Laminar Flames in Methane, Oxygen, Nitrogen Mixtures," *Combust. Flame*, Vol. 33, pp. 217~239.

(23) Powers, D. R., 1978, "Kinetics of $SiCl_4$ Oxidation," *J. Ame. Ceram. Soc.*, Vol 61, pp. 295~297.

(24) Kochubei, V.F., 1997, "Kinetics of the Gas-Phase Hydrolysis of Silicon Tetrachloride," Kinetics and Catalysis," Vol. 38, pp. 212~214.

(25) Rogak, S. N. and Flagan, R. C., 1992, "Coagulation of Aerosol Agglomerates in the Transition Regime," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 151, pp. 203~224.

(26) 정재인, 황준영, 이방원, 최만수, 정석호, 1999, "대향류 확산 화염 중에서 비구형 입자 성장에 관한 해석," 대한기계학회논문집 B권, 제23권, 제8호, pp. 997~1009.

(27) Allendorf, M. D., Bautista, J. R. and Potkay, E. 1989, "Temperature Measurements in a Vapor Axial Deposition Flame by Spontaneous Raman Spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, pp. 5046~5051.