

# PS31(IH) 연소과정에서 생성된 입자상 오염물질의 성장과정 모델 연구

## A Model Study on the Evolution of Particulate Pollutants in a Combustion Process

홍 호 연, 장 혁 상  
영남대학교 환경공학과

### 1. 서 론

연소를 통한 화염 내에서 발생한 미세한 입자들의 에어로졸 성장 메커니즘을 이해하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 연소에 의해서 생성되는 이들 미세 입자들은 인체에 아주 유해하고 호흡을 통해서 체내에 아주 흡수가 잘되는 크기 영역(1 $\mu$ m 이하)의 것들이다. 하지만 현재의 입자 집진 장치들은 이들 미세 크기 영역의 입자들을 효과적으로 제어할 수 없다. 그러므로 연소과정의 화염 내에서 에어로졸의 특성을 제어하는 것이 대기 중으로 방출되어서 인체에 유해한 에어로졸을 절감시킬 수 있는 방법이 될 것이다. 그러기에 앞서 이들 미세입자들을 제어하기 위해서 필수적인 것은 그것들의 구성과 크기의 상호관계를 이해함으로써 이들을 효과적으로 제어할 수 있게 될 것이다. 본 연구에서는 주어진 조건하에서, 프로판-공기 화염 내에서  $SiCl_4$ 와  $TiCl_4$ 의 산화반응으로 인해서 생성되는  $SiO_2$ 와  $TiO_2$  입자에 대해 화염 축방향으로 진행되어 감에 따른 입자 분포 및 크기 변화를 두 가지 이론적 모델을 이용하여 비교하였다. 화염 내에서 화학반응으로 인해서 발생된 미세 입자들은 크게 세 가지 즉, 응핵(Nucleation), 응집(Coagulation), 응축(Condensation)의 성장 메커니즘을 가진다고 말할 수 있다. 이들 메커니즘을 예측하기 위한 두 가지의 이론적 모델이 있는데 구간해석 모델(Sectional Model)과 모멘트 모델(Moment Model), 이 두 모델을 본 연구에 적용하였다. 구간해석 모델은 Gelbard 등(1980)과 Hounslow 등(1988)에 의해서 단 성분 입자들의 거동에 대한 에어로졸 동역학의 지배방정식(General Dynamic Equation)이 유도되었고, 모멘트 모델은 K.W. Lee 등(1984)에 의해서 이론적으로 정립되었다. 구간해석 모델은 입자 크기 영역을 특정 수의 구간으로 나누어서 계산하기 때문에 모멘트 모델에서 입자 분포가 정규대수분포를 따른다는 가정의 제약을 극복할 수 있다고 알려져 있다.

### 2. 연구 방법

#### 2.1 모델 이론

##### 2.1.1 구간 해석 모델(Sectional Model)

화학반응으로부터 입자상 물질이 발생되고 응집에 의해서 성장하는 에어로졸의 동역학적 거동은 이산(discrete) 역학 방정식에 의해서 설명될 수 있다(Friedlander, 1977과 Gelbard, 1980).

$$\frac{dn_i(t)}{dt} - I(v^*)\delta(v-v^*) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} n_j(t) n_{i-j}(t) - n_i \sum_{j=1}^m \beta_{i,j} n_j(t) \quad (1)$$

좌변의 첫 번째 항은  $i$ -크기 입자들의 수농도 변화율이고, 둘째 항은 응핵 및 화학반응에 의한  $i$ 입자들의 생성을 설명한다. 우변은 응집에 의한  $i$ 크기 입자들의 생성과 감소를 표현한 식이다. 여기서,  $SiCl_4$ 와  $TiCl_4$ 의  $O_2$ 와의 1차 화학반응(first-order reaction)으로 인해서  $SiO_2$ 와  $TiO_2$  입자가 생성된다고 할 때 그 생성률( $mole/cm^3 \cdot sec$ )은 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (2)$$

그러면 식 (2)는 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{dn_1}{dt} = kC - n_1 \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} n_j \quad (3)$$

그리고,  $i = 2, 3, 4, \dots, i_{max}$ 인 경우는,

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} n_j n_{i-j} - n_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} n_j \quad (4)$$

Sotiris E. Pratsinis (1988) Simultaneous Nucleation, Condensation, and Coagulation in Aerosol Reactors, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 124, No. 2, 416~427

Wen Y. Lin, Virendra Sethi, Pratim Biswas (1992) Multicomponent Aerosol Dynamics of the Pb-O<sub>2</sub> System in a Bench Scale Flame Incinerator, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 17, 119~133

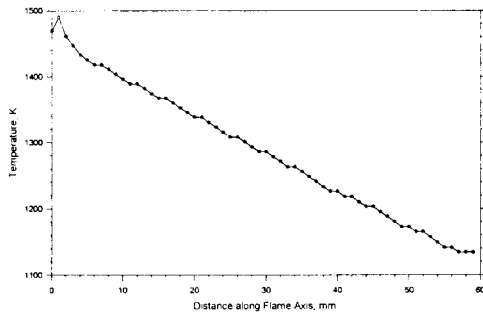


Fig. 1. Temperature profile used for the computation using sectional model and moment model.

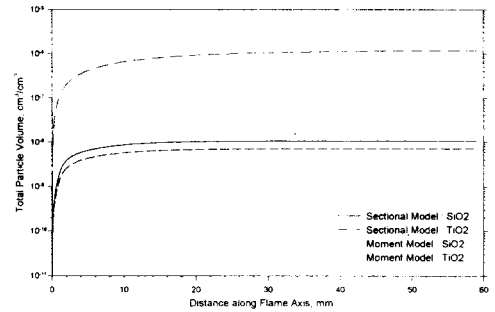


Fig. 2. Comparison of the sectional model and moment model of total particle volume concentration, for a SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particles.

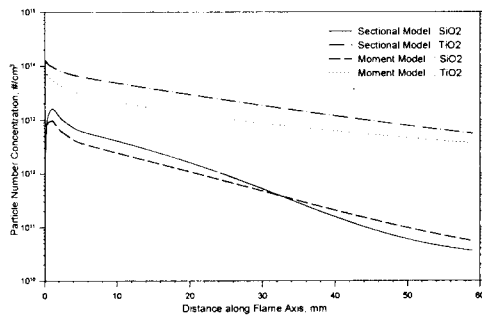


Fig. 3. Comparison of the sectional model and moment model of particle number concentration, for a SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particles.

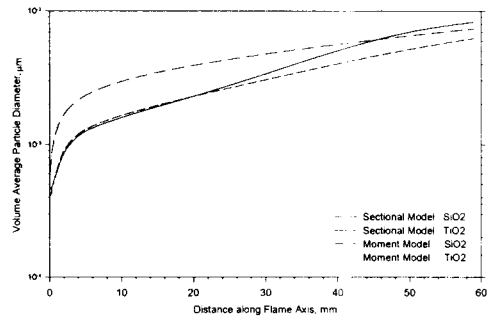


Fig. 4. Comparison of the sectional model and moment model of volume average particle diameter, for a SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particles.

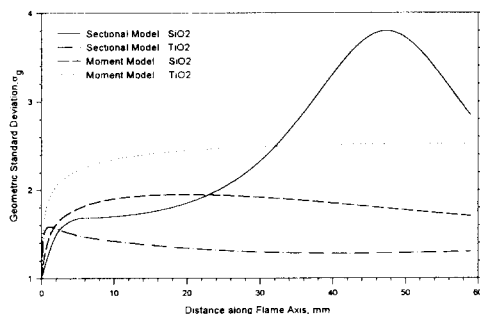


Fig. 5. Comparison of the sectional model and moment model of geometric standard deviation, for a SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particles.

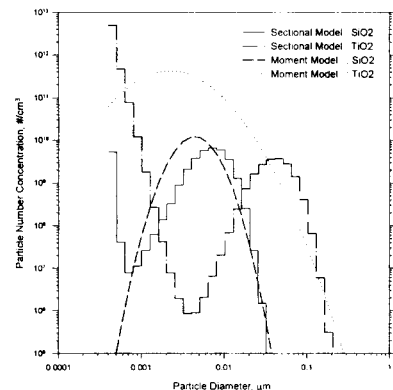


Fig. 6. Comparison of the sectional model and moment model of particle size distribution, for a SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> particles.

### 2.1.2 모멘트 모델(Moment Model)

에어로졸의 크기 분포가 정규-대수분포를 따른다고 가정한 모멘트 모델은 다음의 식들로 표현될 수 있다(Pratsinis, 1988).

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= kC - \xi M_0^2 \\ \frac{dM_1}{dt} &= kC v_1 \\ \frac{dM_2}{dt} &= kC v_1^2 + \zeta M_1^2 \end{aligned} \quad (5)$$

식 (5)에서  $dM_0/dt$ 와  $dM_1/dt$ 는 각각 입자와 수농도 변화율과 입자 부피 농도 변화율을 나타내고,  $dM_2/dt$ 는 2차 에어로졸 모멘트를 나타낸다.

### 2.2 계산 조건

모델을 이용한 에어로졸의 성장 메커니즘 예측은 Table 1의 화염조건과 Fig. 1의 온도 조건에서 구간해석 모델과 모멘트 모델을 이용하여 계산을 수행했다.

Table 1. Flame conditions used for the computation using sectional model and moment model.

연료(프로판) 주입량	141.0 cm <sup>3</sup> /min
공기 주입량	4243.3 cm <sup>3</sup> /min
운반가스(질소) 주입량	60.0 cm <sup>3</sup> /min
등가비	0.79
최고 화염 온도	1490.0 K
SiCl <sub>4</sub> / TiCl <sub>4</sub> 주입농도	4.634 × 10 <sup>-5</sup> mole/l

### 3. 결과 및 고찰

두 가지 이론적 모델을 이용하여 화학반응으로 인해서 생성된 입자들의 거동을 계산해 본 결과는 다음과 같다. 우선 입자들의 단위 부피 당 총 입자 부피 농도는 Fig. 2와 같다. 이 경우 두 모델이 유사한 경향으로 부피 농도가 변해 가는 것을 알 수 있었다. 단위 부피 당 입자들의 수 농도 변화는 Fig. 3에 나타난 바와 같으며 초기에 아주 짧은 시간에 입자 수가 증가하였다가 응집에 의해 수농도가 점점 감소함을 확인할 수 있다. Fig. 4에 나타난 부피 평균 입경은 입자 응집으로 인해 입자 성장해 감을 보여주고, 기하학적 표준 편차는 Fig. 5와 같고, Fig. 6에 나타난 화염의 축방향 59mm 지점에서 입자들의 크기 분포는 두 개의 모델에서 차이를 보였다. 연소 시스템에서 발생하는 1 $\mu$ m이하의 미세 입자를 제어하는데는 입자의 형성과 성장 메커니즘의 이해가 선행되어야만 한다. 본 연구에서는 단종 입자의 거동에 대해서 두 모델을 사용하여 계산되었지만, 향후에는 본 모델들을 확장시켜, 증발 온도가 낮은 화학물질을 사용하여 고온 영역에서 증발한 다음 그 증기가 새롭게 형성된 입자에 응축되면서 일어나는 다양한 물리화학적 현상과 에어로졸 동력학적 현상들의 예측과, 실험 자료와 이론적 모델링 결과를 비교 검토 할 것이다.

### 사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초사업(과제번호 : 98-0200-03-01-3)의 일부로 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

- Gelbard, F., Tambour, Y. and Seinfeld, J.H. (1980) Sectional Representations for Aerosol Dynamics, J. Colloid Interface Sci., Vol 76, No. 2, 541~556
- James D. Landgrebe and Sotris E. Pratsinis (1990) A Discrete-Sectional Model for Particulate Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime, J. Colloid Interface Sci., Vol. 139, No. 1, 63~86
- K.W. Lee, H. Chen and J.A. Gieseke (1984) Log-Normally Preserving Size Distribution for Brownian Coagulation in the Free-Molecular Regime, Aerosol Sci. Technol., Vol. 3, 53~62