

## 새로운 비구형 입자 성장 해석 모델

정재인 · 최만수\*\*

(2000년 3월 15일 접수)

### A New Model for the Analysis of Non-Spherical Particle Growth

Jae In Jeong and Mansoo Choi

**Key Words :** Sintering(소결), Sectional Method(구간 해석 방법), Surface Fractal Dimension(표면적 프랙탈 차원)

#### Abstract

A simple model for describing the non-spherical particle growth phenomena has been developed. In this model, we solve simultaneously particle volume and surface area conservation sectional equations that consider particles' non-sphericity. From the correlation between two conserved properties of sections, we can predict the evolution of the aggregates' morphology. This model was compared with a simple monodisperse-assumed model and more rigorous two-dimensional sectional model. For comparison, formation and growth of silica particles have been simulated in a constant temperature reactor environment. This new model showed good agreement with the detailed two-dimensional sectional model in total number concentration and primary particle size. The present model successfully predicted particle size distribution and morphology without costing very heavy computation load and memory needed for the analysis of two dimensional aerosol dynamics.

#### 기호설명

$a$  : 입자의 표면적  
 $a_{final}$  : 완전 소결된 입자의 표면적  
 $a_0$  : 단위 입자의 표면적  
 $D, D_s$  : 표면적 프랙탈 차원  
 $d_g$  : 표면적 증가 지름  
 $k_b$  : 볼츠만 상수  
 $m_i, m_j$  : 입자의 질량  
 $n(v), n(v, a)$  : 입자 크기 분포함수  
 $s_i, s_j$  : 입자의 표면적 접근도  
 $Q_l$  :  $l$  번째 부피구간에서의 적분량  
 $Q_{k,l}$  :  $k$  번째 부피,  $l$  번째 표면적 구간에서의 적분량  
 $u, v$  : 입자의 부피

$v_0$  : 단위 입자의 부피  
 $rx$  : 부피 구간의 간격 비  
 $S$  : 생성항  
 $t$  : 시간

#### 그리스문자

$\beta(v, \bar{v}), \beta(v, \bar{v}, a, \bar{a}), \beta(v, \bar{v}, D_s, D_j)$   
 : 충돌빈도함수  
 $\tau_s$  : 특성 소결 시간  
 $\theta$  : 참이면 1 거짓이면 0 인 명제함수

#### 1. 서론

기상 반응에 의한 입자의 생성은 매우 중요한 생산 공정중의 하나이며, 이를 위해 화염이나 고온의 노(furnace), 플라즈마 반응기, 레이저 가열 반응기 등과 같은 장치들이 이용된다. 이런 반응기 중에서의 입자의 형태는 구형뿐만 아니라 여러 가지 불규칙적인 형태와 크기를 가지는 집합체의 모양을 가지게 된다. 화학반응을 통해 핵 생성으

\* 회원, 서울대학교 대학원 기계공학과  
 \*\* 회원, 서울대학교 기계항공공학부, 서울대학교 정밀기계설계 공동연구소, 나노 입자제어기술 연구단  
 E-mail : mchoi@plaza.snu.ac.kr  
 TEL : (02)880-7128 FAX : (02)883-0179

로 발생된 입자들은 표면성장과 응집을 통해 크기가 성장하여 사슬 모양과 같은 집합체를 이루며 높은 온도에서는 소결을 통해 표면적을 줄여가며 점차 구형으로 변해간다. 입자의 크기와 형태는 입자의 거동에 큰 영향을 미치며 최종 생산물의 품질과도 직접적인 관계를 가지게 된다.

입자의 거동을 해석한 기존의 대부분의 이론적 연구는 실제 입자의 형상이 비구형 형태라고 할지라도 해석의 편의를 위해 입자의 형태가 구형이라는 가정을 도입하였다. 그러나 비구형의 입자들의 거동은 구형의 입자의 그것과는 다르게 되며 이를 해석하기 위해서 입자의 비구형성을 고려한 새로운 모델이 필요하게 된다. Koch 와 Friedlander<sup>(1)</sup>는 표면적의 감소가 집합체의 전체 크기에 의해 제한된다고 하였고 응집과 소결의 영향을 고려한 기본 입자의 크기 변화를 모델링 하였다. Xiong 과 Pratsinis<sup>(2)</sup>는 입자의 부피와 표면적을 함께 고려한 이차원 에어로졸 역학 구간해석방법을 개발하였다. 각각의 부피와 표면적에 대해 구간을 나누어 구간 사이에 입자들의 충돌과 소결로 인한 이동을 해석하였고, 이 방법을 통해 비구형 입자의 형태 변화 등을 더 정확히 고려할 수가 있었다. 몇몇의 연구들이<sup>(2-4)</sup> 이 방법을 이용해 비구형 입자 성장 해석을 수행하였으나 해석에 소요되는 많은 계산시간과 메모리 용량때문에 복잡한 입자의 성장 현상을 해석하는 경우에 어려움이 많아 그 사용이 제한적이었다. Kruis 등<sup>(5)</sup>은 집합체 부피와 기본입자를 단분산 분포로 가정하여 입자의 소결을 고려한 새로운 해석방법을 제시하였다. 이 방법은 간단한 계산으로 비구형 입자 거동을 효율적으로 해석할 수 있다는 큰 장점이 있으나, 입자들의 분포를 단분산으로 가정하기 때문에 화학반응 등으로 인한 입자 생성이 있는 다중 모드 분포를 가지는 상황에서는 오차가 많이 발생하며 입자들의 실제 다분산 도를 파악할 수 없다는 단점이 있다.

본 연구에서는 기존의 구형가정 일차원 구간해석방법을 새롭게 변형, 발전시켜 이차원 에어로졸 역학 구간해석방법에 비해 계산량을 크게 줄이면서도 입자의 비구형적인 형태를 해석하고 다중 분포까지도 정확하게 고려할 수 있는 새로운 모델을 개발하였다. 또 이 해석모델을 기존의 다른 해석방법의 결과들과 비교하여 그 정확도와 유용성을 살펴보았다.

## 2. 이론

### 2.1 구형 가정의 입자 역학 방정식

연속적인 크기분포를 가지는 구형가정의 입자들에 대한 일반적인 역학 방정식은 다음과 같다.<sup>(6)</sup>

$$\frac{\partial n(v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(\bar{v}, v - \bar{v}) n(\bar{v}) n(v - \bar{v}) d\bar{v} - \int_0^\infty \beta(v, \bar{v}) n(\bar{v}) n(v) d\bar{v} + S \quad (1)$$

여기에서, 좌변의 항은 입자 크기 분포함수의 시간에 따른 변화를 나타내고 있고, 우변의 첫째 항과 둘째 항은 응집에 의한 영향을, 마지막 항은 화학반응이나 핵생성들로 인한 생성 및 소멸의 영향을 각각 나타내고 있다.  $n(v)$ 는 입자의 크기분포함수이며,  $n(v)dv$ 는  $v$ 와  $v+dv$  사이의 부피를 가지는 입자의 수농도를 의미한다.

### 2.2 비구형 입자 역학 방정식

지금까지의 구형가정의 입자 역학방정식에서는 입자의 부피만으로 입자의 특성을 결정지을 수 있었다. 입자의 비구형성을 나타낼 수 있는 수학적인 모델에서는 입자의 부피와 표면적을 이용하여 비구형 정도를 나타내는 방법이 주로 사용되어왔다.

입자의 비구형적 형태를 고려한 입자 역학 방정식은 식(2)와 같이 표현될 수 있다.<sup>(1,2)</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, a)}{\partial t} - \frac{1}{\tau_f} \frac{\partial}{\partial a} \left[ a - \left(\frac{v}{v_0}\right)^{2/3} a_0 \right] n(v, a) = & \\ \frac{1}{2} \int_0^v \theta \left( a \left(\frac{\bar{v}}{v_0}\right)^{2/3} a_0 + \left(\frac{v-\bar{v}}{v_0}\right)^{2/3} a_0 \right) & \\ \int_{\left(\frac{v}{v_0}\right)^{2/3} a_0}^{\frac{\bar{v}}{v_0} a_0} \beta(\bar{v}, v - \bar{v}, \bar{a}, a - \bar{a}) n(\bar{v}, \bar{a}) n(v - \bar{v}, a - \bar{a}) d\bar{a} d\bar{v} & \\ - n(v, a) \int_0^\infty \int_{\left(\frac{v}{v_0}\right)^{2/3} a_0}^{\frac{\bar{v}}{v_0} a_0} \beta(v, \bar{v}, a, \bar{a}) n(\bar{v}, \bar{a}) d\bar{a} d\bar{v} + S & \end{aligned} \quad (2)$$

$n(v, a)$ 는 비구형 입자들에 대한 입자크기분포함수이며, 마찬가지로  $n(v, a)dadv$ 는  $v$ 와  $v+dv$  사이의 부피와  $a$ 와  $a+da$  사이의 표면적을 가지는 입자의 수농도를 나타내는 것으로 정의된다. 위 식에서도 식(1)과 동일하게 우변의 첫 번째와 두 번째 항은 입자들 간의 충돌에 의해 생성되고 소멸되는 영향을 나타내며 마지막 항은 화학반응 등에 의한 입자의 발생을 나타낸다. 좌변의 두 번째 항은 구형 가정의 역학 방정식에는 나타나지 않았던 항으로 입자의 소결로 인한 표면적 변화를 나타낸다. 온도가 충분히 높아서 소결이 계속 발생한다면 입자는 같은 부피의 구형의 입자가 가지는 표면적까지 변화되리라는 것

을 예상할 수 있고, 이항을 통해 입자의 비구형성을 고려하게 된다.  $a_0$ 와  $v_0$ 는 고려되는 가장 작은 입자의 표면적과 부피를 나타낸다.

단분산 분포가정의 비구형 입자 해석 모델은 주어진 시간에서는 같은 부피를 가지는 입자의 전체 수농도, 표면적 변화를 각각 구하며, 표면적 변화에 관한 식에서는 소결항을 고려한다. 입자의 크기 분포를 단순히 단분산이라 가정하였기 때문에 해석을 위해서는 단순히 세 개의 미분방정식만 해석하면 되고, 이차원 에어로졸 역학 구간해석방법에 비해 매우 적은 계산 시간이 소요되지만 그와 유사한 경향을 모사할 수 있음을 보였다.

입자들을 크기 구간에 따라 나누어 그 구간의 입자 크기 분포 함수를 가정하는 것이 구간 해석 방법인데, 이는 Gelbard 등<sup>(7)</sup> 의해 도입되었다. 이 구간 해석 방법은 그 구간의 크기가 작아지고 구간의 개수가 늘어날수록 더 정확한 해가 얻어지며, 입자들의 분포가 화학 반응과 응집의 경쟁에 의해 다중 모드로 나타나는 것까지 모사할 수 있다는 장점이 있다. 이차원 에어로졸 역학 구간해석방법은 기존의 구간해석방법을 비구형 입자를 다룰 수 있게 확장한 것으로, 입자의 부피와 표면적을 독립변수로 하는 크기분포함수  $n(v, a)$ 에 대한 다음과 같은 적분량을 정의하여 위의 입자 역학방정식에 적용한다.

$$Q_{k,l} = \int_{v_{k-1}}^{v_k} \int_{a_{k,l-1}}^{a_{k,l}} v n(v, a) da dv \quad (3)$$

$$k = 1, 2, \dots, r, l = 1, 2, \dots, m_k$$

여기서  $k$ 는 부피구간에 대한 값이며,  $l$ 은  $k$  번째 부피 구간에서의 표면적 구간의 번호이다. 부피에 대해서 구간을 나눈 다음 한 부피 구간 내에서 표면적에 대하여 다시 구간을 세분화하며 각각의 구간에 대해 보존 방정식을 푸는 과정을 통해 입자 거동을 해석하게 된다.

그러나 이차원 구간해석방법은 정확한 입자의 크기 분포와 형상에 관한 정보를 얻을 수 있는 장점에도 불구하고, 부피와 표면적별로 많이 나누어진 구간의 개수로 인해 각 구간의 입자들 사이의 충돌 함수를 계산하는 시간과 그 값을 저장하는 메모리 용량이 상당히 많이 요구된다. 이러한 이유로 화염 중에서의 공정과 같은 현상을 모사하는 경우 온도변화와 입자의 크기 변화에 따라 달라지는 충돌함수를 계산하여 방정식을 푸는 것은 컴퓨

터의 계산 능력이 증가된 지금도 현실적으로 어려운 일이 된다. 단분산 분포가정의 해석방법은 그 간단함에 있어 큰 장점을 가지는 것이 사실이나, 화학반응 등이 동시에 발생하는 경우 입자들의 크기 분포는 단분산 분포로는 가정하기 어려운 다중 모드를 가지게 되며 다분산된 입자의 크기 분포 자체가 중요한 정보이기 때문에 모든 입자가 같은 크기 분포를 가진다는 가정은 무리가 있게 된다. 그리하여 이차원 구간해석 방법보다는 계산량이 적으면서 입자의 다분산된 분포변화를 고려할 수 있는 해석방법이 필요하게 된다.

### 2.3 일차원 구간해석방법을 확장한 새로운 모델

비구형 입자의 거동해석을 위해 입자의 부피와 표면적을 함께 고려하여 입자의 형상을 결정 지을 수 있다는 개념을 본 연구에서도 택하였다. 그러나 이차원 구간해석 방법에서 사용하였던, 하나의 부피구간에 대해 다시 표면적 구간을 미리 나누어 각 구간사이의 이동을 고려한 방법대신, 일차원 구간해석 방법을 확장하여, 부피에 대해서만 구간을 미리 나눈 뒤, 입자의 부피농도와 표면적 농도에 관한 두 개의 적분량 변화를 각각 계산하여 이것으로부터 입자의 분포와 형태에 대한 정보를 얻는 방법을 새롭게 고안하였다.

또 이 연구에서는 Xiong 등<sup>(2)</sup>의 연구에서와 같이 표면적 프랙탈 차원( $D_s$ )이라는 개념을 도입함을 통해 입자의 비구형성을 나타내는 지표로 사용하기로 한다.  $D_s=2$ 인 경우는 완전히 융합되어 구가 된 상태이며  $D_s=3$ 은 소결이 일어나지 않고 입자들이 접촉만 하여 사슬과 같은 모양으로 붙어 있는 상태를 의미하게 된다. 고온의 공정 중에 있는 입자들은 응집과 함께 항상 소결이 일어나게 되므로 그 값이 2와 3 사이에 있게 됨을 알 수 있다. 그리고 계산의 편의를 위해 새로이  $D$ 를 도입하기로 한다.

$$D_s / 3 = D$$

$$a = a_0 (v/v_0)^D \quad (4)$$

새로운 해석방법에서는 하나의 부피구간에 대해 입자의 표면적이 여러 분포를 가지는 것이 아니라 각 부피구간은 하나의 표면적 프랙탈 차원의 값을 가진다고 가정을 하게 된다. 그러나 이 표면적 프랙탈은 고정된 값이 아니라 시간의 경과로 인한 입자의 소결 정도의 변화에 따라 계속 달라지게 되며, 부피 구간내의 평균적인 표면적 프랙탈 차

원을 나타내게 된다. 주어진 입자의 부피와 표면적을 각각 구한 뒤 둘의 상관 관계를 이용하여 이 구간의 표면적 프랙탈 차원을 계속하여 결정해 준다는 것이 기본적인 아이디어가 된다.

2.3.1 입자들의 부피에 관한 구간해석방정식

먼저 입자들의 부피를 계산하는 과정에서 보존되는 적분량은 다음과 같이 정의되며 구간 내에서의 분포가정( $n(v)v=$ 일정) 도입을 통해서

$$Q_{i,v} = \int_{v_{i-1}}^{v_i} [n(v)v]dv = n(v)v(v_i - v_{i-1}) \quad (5)$$

와 같이 된다. 또 크기분포함수  $n(v)$  는 부피에 대해서 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$n(v) = \frac{Q_{i,v}}{(v_i - v_{i-1})v} \quad (6)$$

여기서  $Q_{i,v}$  는  $i$  번째 구간 내에서의 입자의 총 부피농도가 된다.

비구형 입자의 거동을 해석할 때 소결을 고려해야 하지만, 소결현상은 입자의 부피를 변화시키지 않는다. 입자들 사이의 응집과 새로운 입자생성의 영향만이 부피변화를 가져오게 되므로 구간해석방법으로 비구형 입자들의 구간내의 부피보존을 해석할 때는 기존의 구간해석방법에서처럼 식 (5)에 위에서 정의한 적분량을 적용시키면 다음과 같이 된다.<sup>(7)</sup>

$$\frac{dQ_{i,v}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{l=1}^{i-1} \beta_{i,j,l}^{i,v} Q_{i,v} Q_{j,v} - Q_{i,v} \sum_{l=1}^{i-1} \beta_{i,l}^{2,v} Q_{i,v} - \frac{1}{2} \beta_{i,i}^{3,v} Q_{i,v}^2 - Q_{i,v} \sum_{l=1}^m \beta_{i,l}^{4,v} Q_{i,v} \quad (7)$$

이 방정식의 형태는 구형을 가정한 구간해석방정식의 부피보존에 관한 식과 동일하지만 우변의 첫번째부터 네번째 항까지에 포함된 충돌빈도함수는 입자의 비구형성이 고려되며, 비구형 입자의 자유분자 영역에서 충돌 빈도 함수는 분자 운동론을 통해 구할 수 있으며 다음과 같이 정의된다.<sup>(2)</sup>

$$\beta(u, v, D_i, D_j) = \frac{1}{4} \left( \frac{8k_b T}{\pi m_i} + \frac{8k_b T}{\pi m_j} \right)^{1/2} \left[ (s_i a_i)^{1/2} + (s_j a_j)^{1/2} \right] \quad (8)$$

위 식에서  $s_b, s_j$  는 표면적 접근도이며<sup>(2)</sup> 다른 입자와의 충돌에서 접근할 수 있는 분율을 의미한다. 표면적 프랙탈 차원이 클수록 그 값이 커진다. 부피에 기초한 일차원 입자 방정식의 충돌함수는 입자를 단순히 구형으로 가정하여 충돌 면적이 구형입자의 표면적이 되는 반면에 비구형 입자인 경우에는 비구형 표면적이 고려되어 구형의 입자보다 충돌이 더 빈번하게 발생함을 보여준다. 본 연구에서는 여러 해석 모델들 사이의 비교에 목적이 있으므로 자유 분자영역에서 입자의 충돌이 일어나는 경우를 해석하였다. 이차원 비구형 입자역학 방정식에 포함된 입자의 소결에 관한 영향은 입자의 표면적을 보존하는 또 다른 구간해석방정식을 통해 고려된다.

2.3.2 표면적에 관한 구간해석방정식

표면적에 대한 구간해석방정식도 다음과 같은 적분량을 정의하여 유도한다.

$$Q_{i,s} = \int_{v_{i-1}}^{v_i} (na)dv \quad (9)$$

여기서  $Q_{i,s}$  은 구간 내에서의 표면적 농도를 나타내게 된다. 입자의 표면적을 보존하는 일반적인 구간해석방법의 경우  $na$  가 일정하다는 분포가정을 한다.<sup>(8)</sup> 그런데 부피와 표면적에 관한 식을 동시에 풀어 상관관계를 구하는 본 연구방법의 경우 각각 구간해석 방정식에 사용되는 가정이 다르기 때문에 계산이 진행되는 동안 오차가 누적되어, 시간이 경과할수록 서로 다른 크기분포함수를 가질 수 있게 된다. 이런 불일치를 피하기 위해 이 연구에서는 부피를 구하는 식에서 사용된 크기분포함수를 표면적에 대한 식에서도 사용하는 방법을 택하였다. 부피에 관한 구간해석방정식에서 사용된 식 (6)의  $n(v)$ 를 위 식 (9)에 적용하면 다음과 같은 관계를 얻게 된다.

Table 1 Definition of the coagulation and sintering coefficients

$\beta_{i,j,l}^{1,s} = \int_{v_{j-1}}^{v_j} \int_{v_{l-1}}^{v_l} \frac{\theta(v_{i-1}(u+v(v_i))) [a_0(u/v_0)^{D_i} + a_0(v/v_0)^{D_i}] \beta(u, v, D_i, D_j) D_i D_j v_0^{(D_i+D_j)}}{a_0^2 uv (v_i^{D_i} - v_{i-1}^{D_i})(v_j^{D_j} - v_{j-1}^{D_j})} dudv$
$\beta_{i,l}^{2,s} = \int_{v_{j-1}}^{v_j} \int_{v_{l-1}}^{v_l} \frac{[\theta(u+v(v_i)) a_0(u/v_0)^{D_i} - \theta(u+v(v_i)) a_0(v/v_0)^{D_i}] \beta(u, v, D_i, D_l) D_i D_l v_0^{(D_i+D_l)}}{a_0^2 uv (v_i^{D_i} - v_{i-1}^{D_i})(v_l^{D_l} - v_{l-1}^{D_l})} dudv$
$\beta_{i,l}^{3,s} = \int_{v_{j-1}}^{v_j} \int_{v_{l-1}}^{v_l} \frac{\{\theta(u+v(v_i)) [a_0(u/v_0)^{D_i} + a_0(v/v_0)^{D_i}]\} \beta(u, v, D_i, D_l) D_i^2 v_0^{(D_i+D_l)}}{a_0^2 uv (v_i^{D_i} - v_{i-1}^{D_i})^2} dudv$
$\beta_{i,l}^{4,s} = \int_{v_{j-1}}^{v_j} \int_{v_{l-1}}^{v_l} \frac{a_0(u/v_0)^{D_i} \beta(u, v, D_i, D_l) D_i D_l v_0^{(D_i+D_l)}}{a_0^2 uv (v_i^{D_i} - v_{i-1}^{D_i})(v_l^{D_l} - v_{l-1}^{D_l})} dudv$
$H_l = \int_{v_{l-1}}^{v_l} \frac{1}{\tau_f} \frac{v_0^{D_l} D_l (a_0(v/v_0)^{D_l} - a_0(v/v_0)^{2/3})}{a_0(v_l^{D_l} - v_{l-1}^{D_l}) v} dv$

$$Q_{i,s} = \int_{v_{j-1}}^{v_j} \left[ \frac{Q_{i,v}}{(v_l - v_{l-1})v} a_0 \left( \frac{v}{v_0} \right)^D \right] dv \quad (10)$$

$$= \frac{a_0}{v_0^D} \frac{Q_{i,v}}{D} \frac{(v_l^D - v_{l-1}^D)}{(v_l - v_{l-1})}$$

$$\frac{dQ_{i,s}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{l-1} \beta_{i,j,l}^{1,s} Q_{i,s} Q_{j,s} - Q_{i,s} \sum_{i=1}^{l-1} \beta_{i,l}^{2,s} Q_{i,s} \quad (13)$$

$$- \frac{1}{2} \beta_{i,l}^{3,s} Q_{i,s}^2 - Q_{i,s} \sum_{i=1}^m \beta_{i,l}^{4,s} Q_{i,s} - Q_{i,s} H_l$$

비구형 에어로졸 역학에서는 입자끼리의 충돌에 의해서 부피는 두 입자의 부피 합이 되지만 표면적의 경우는 단순한 충돌만으로는 변화하지 아니하고 소결에 의해서 면적 감소가 발생한다고 생각한다. 소결에 관해서는 Koch 와 Friedlander<sup>(1)</sup>의 연구에서 사용된 가정을 따르기로 한다.

$$\frac{da}{dt} = -\frac{1}{\tau_f} (a - a_{final}) \quad (11)$$

$\tau_f$  는 특성 소결 시간이며 집합체의  $a_{final}$  에 대한 초과 표면적이 63% 줄어드는 시간으로 정의한다. 우리는 이 연구에서 실리카에 대해 Kingery 등<sup>(9)</sup>의 소결 모델을 사용하였다.

구간해석방법에는 다음과 같이 적용이 가능하다.<sup>(2)</sup>

$$\frac{dQ_{i,s}}{dt} \Big|_{\text{sint}} = - \int_{v_{i-1}}^{v_i} \frac{1}{\tau_f} (a - a_{final}) n dv \quad (12)$$

따라서 입자의 발생, 응집, 소결등을 고려한 구간내의 표면적 농도인  $Q_{i,s}$  의 보존을 지배하는 구간해석방정식은 아래와 같이 된다.

여기서 사용된 문자들의 정의를 Table 1에 나타내었다. 우변의 마지막 항은 소결로 인한 입자의 표면적 감소를 고려하게 된다. 위 식에서 충돌합수는 식 (8)을 사용하며 표면적 프랙탈 차원  $D$ 가 포함되게 된다.

프랙탈 차원  $D$ 는 시간에 따라 계속 변하게 되며 우리는 입자의 부피농도와 표면적 농도에 관한 두개의 방정식을 각각 동시에 풀어 그 순간의 프랙탈 차원의 값을 결정해주게 된다. 주어진 시간에서의 구간내 부피 농도  $Q_{i,v}$  와 표면적 농도  $Q_{i,s}$  의 비는 표면적 프랙탈 차원에 관한 식으로 식 (10)을 이용하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{Q_{i,s}}{Q_{i,v}} = \frac{a_0}{v_0^D} \frac{(v_l^D - v_{l-1}^D)}{D(v_l - v_{l-1})} \quad (14)$$

위 식의 좌변은  $D$ 의 변화에 따라 지수적인 변화를 보이며 여기에 로그를 취한 경향은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 거의 선형적인 변화를 보이게 된다. 우리는  $D=2/3$ 인 경우와  $D=1$ 인 경우에 대해서는 그 비의 값을 알고 있으므로 이 두 값을 끝값으로 정하고 보간을 통하여  $D$ 를 구할 수 있다. 여기서 구한 표면적 프랙탈 차원의 값을 충돌합수

에 다시 대입하여 비구형 입자의 총돌을 고려하게 된다. 이때 몇 번의 반복계산이 요구되며 이러한 과정들을 통해 단지 두 개의 일차원 구간해석방정식을 통해 비구형의 입자 역학 방정식을 해석할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

이 연구에서 개발한 새로운 모델을 이용하여 계산된 결과를 기존의 단분산 분포 가정의 비구형 입자 해석방법과 이차원 구간해석방법으로 구한 결과와 비교하였다. 비교를 위해 공간적으로 균일한 정적 반응기와 같은 환경에서 일정 온도를 유지시켰을 때의 실리카 입자들의 성장을 모사하였다. 모든 경우 이차원 구간해석방법에서는 부피구간을 나눌 때 등비는  $rx=2.0$ 으로 하였고 가장 작은 부피구간은 모노머 실리카 입자의 부피를 포함한다. 특별한 언급이 없는 경우 새로운 모델에서도 부피구간의 등비를 2.0으로 설정하였다. 서로의 비교를 위해 구간 해석방법의 결과들은 기하평균의 값들로 나타내었다. 각각의 모사 조건은 Table 2에 정리되어 있다. Fig. 2,3는 1800K에서 초기에 모노머 단위의 작은 실리카 입자들이 시간에 경과함에 따라 응집과 소결로 인해 성장하며 형상이

변화되는 경우에 대한 해석 결과이다. Fig. 2에서는 초기 전체 수농도에 대한 시간에 따른 전체 수농도의 비와 표면적 등가 지름 ( $d_g = \sqrt{a/\pi}$ )의 변화를 비교하였다. Kruis<sup>(5)</sup> 등의 연구에서와 같이 전체 수농도는 이차원 구간해석 방법에 의한 결과가 단분산 가정의 방법 결과보다 더 빨리 감소하는 경향을 보인다. 이는 입자 사이의 충돌에서 같은 크기의 입자의 경우 가장 작은 충돌 확률을 가지기 때문이라 생각할 수 있다. 새로운 모델의 결과는 이차원 해석결과와 비교적 적은 차이를 보이며 따라가는 것을 볼 수 있다. 표면적 등가 지름의 경우 시간이 지날수록 이차원 구간해석결과와 차이를 나타내지만 0.1초 이전에서는 거의 유사한 경향을 나타내며 단분산 모델에 비해 서는 훨씬 향상된 결과를 보여주고 있다. Fig. 3에서 기본 입자(primary particle)의 지름과 개수를 표시하였다 기본 입자란 응집체를 구성하고 있는 작은 입자들을 말한다. 이 결과 역시 새로운 모델의 해석 결과는 이차원 구간 해석방법의 결과와 유사하게 예측을 하고 있다.

단분산 가정의 해석방법은 화학반응으로 인한 새로운 입자 생성이 있을 경우 다중 모드가 되는 분포를 제대로 고려하지 못한다.<sup>(5,10)</sup> Fig. 4~7은 1750K에서  $SiCl_4$  기체가 산화반응을 통해 실리카 입자를 생성시키는 경우를 모사한 결과이다. 입자의 생성이 어느 시간까지 계속 생기며 동시에 응집과 소결이 일어난다. 이러한 환경을 모사하는 경우 Fig. 4,5에서 볼 수 있듯이 단분산 가정의 해

Table 2 Conditions for the simulations

Case	Temperature	Particle	Chemical Reaction	Initial Monomers
1	1800K	Silica	NO	Yes
2	1750K	Silica	Yes	NO

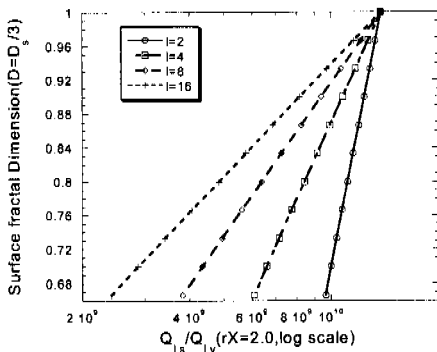


Fig. 1 Surface fractal dimension vs ratio of two integrated properties

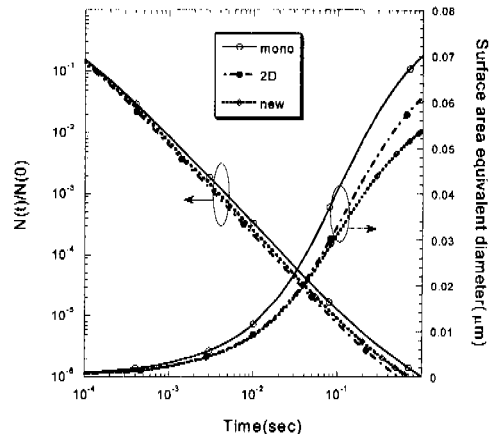


Fig. 2 Normalized total number concentration and diameter (case 1)

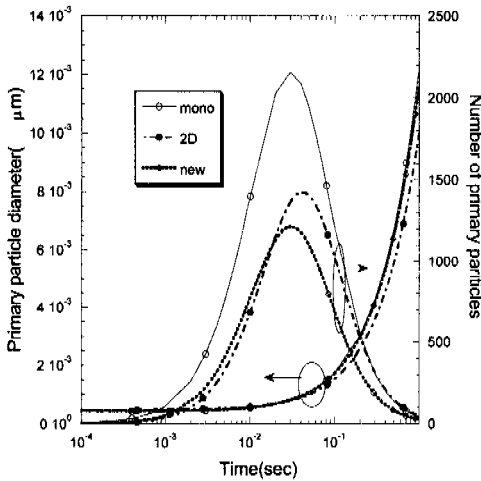


Fig. 3 Diameter and number of primary particles (case 1)

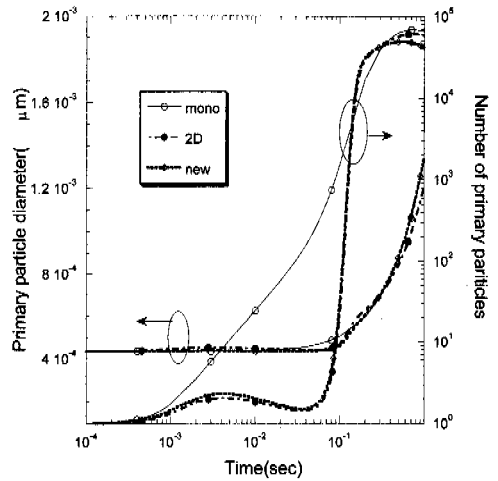


Fig. 5 Diameter and number of primary particles (case 2)

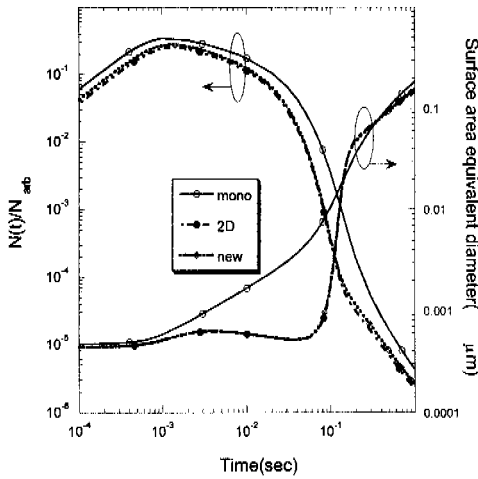


Fig. 4 Normalized total number concentration and diameter (case 2)

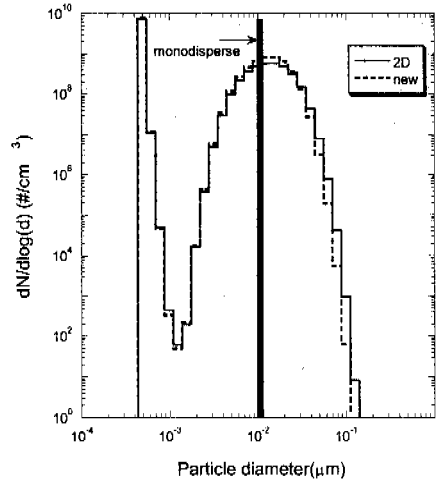


Fig. 6 Particle size distributions (case 2, 0.3 sec)

석 방법의 경우는 전체 수농도, 표면적 등가지름, 기본입자의 개수 등에서 많은 차이를 나타내지만, 새로운 모델의 경우 네가지 양에 대해 이차원 구간해석방법의 결과와 매우 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수가 있다.

Fig. 6 에서는 시간이 0.1초 지났을 때의 입자 크기 분포를 나타내었다. 이 시간에서 입자들의 분포는 아직도 화학반응으로 작은 입자의 생성이 일어나고 있으며 이전에 발생된 작은 입자들은 응집에 의해 성장한 상태로 동시에 존재하고 있는 이중 모드이다. 그림에서 알 수 있듯이 이차원 구간

해석 결과와 새로운 모델에 의한 해석 결과는 전체적으로 잘 일치하지만, 검은 막대로 그려진 단분산 가정의 방법의 해석 결과는 실제분포를 대표하기에는 무리가 있다. Fig. 7 에서는 0.3초가 지난 후 부피구간의 간격에 따른 입자 크기 분포를 나타내었다. 앞에서 언급했듯이 이차원 구간해석방법의 경우 등비를 2.0으로 고정시켰고, 새로운 모델의 경우 부피구간의 등비를  $\alpha=1.3, 1.7, 2.0$  세 가지로 나누어 결과를 비교하였다. 그림에서는 이차원 구간해석 결과와 새로운 모델의 등비가 2.0인 경우가 가장 유사하며 간격이 줄어들수록 큰 입자구간에서의 입자들이 줄어들고 중간정도에서

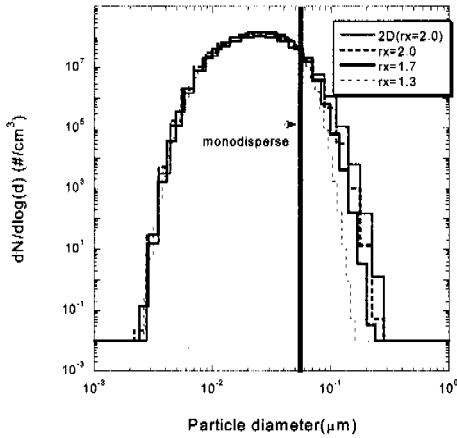


Fig. 7 Particle size distributions (case 1, 0.3 sec)

그 수가 증가하는 경향을 보여 차이가 커지게 된다. 새로운 모델이 이차원 구간해석방법에서처럼 표면적 구간의 분포를 자세하게 고려하지는 않지만 부피 구간의 간격이 훨씬 정확도에 미치는 영향이 큰 것을 생각하면 부피 간격을 작게할 수 있는 새로운 모델이 더 정확한 결과를 얻을 수 있다고 볼 수 있다. 부피구간의 동비가 2.0보다 작게 되면 계산량과 메모리 용량이 매우 크게 증가하는 이차원 해석방법의 적용상의 어려움을 이 모델을 통해서 해결할 수 있다고 생각이 되며, 입자의 표면적이 중요하고 구간의 간격이 큰 경우 수치적인 오차가 많이 발생하는 입자의 응축(Condensation)을 해석하는 경우에 있어서도 이 모델은 유용하게 사용될 수 있다고 생각된다.

#### 4. 결론

기존의 구형가정의 일차원 구간해석방법을 확장하여 부피와 표면적에 대한 두개의 구간해석 방정식을 해석하고 상관관계를 통해 입자의 비구형 정도를 결정함으로써 비구형 입자역학 방정식을 해석하는 방법을 제시하였다. 실리카 입자의 생성과 성장을 일정 온도 조건 하에서 모사하였고, 간단한 단분산 분포 가정의 비구형 입자 해석방법과 상세한 식으로부터 유도된 이차원 에어로졸 역학 구간해석방법의 결과와 비교하였다.

새로운 모델은 이차원 구간해석방법에 비해서 계산량은 상당히 줄이면서도, 입자의 분포와 각

부피 구간내의 입자의 비구형 정도까지 해석할 수 있었고, 단분산 가정의 방법에 비해 이차원 구간 해석방법의 결과와 더 근사한 결과를 예측하였고 다중 모드 분포에 대해서도 정확한 결과를 얻을 수 있었다.

#### 후 기

이 연구는 과학기술부의 창의적 연구진흥사업 (나노 입자제어 기술연구단)에 의해 지원을 받아 수행된 연구임.

#### 참고문헌

- (1) Koch, W., and Friedlander, S. K., 1990, "The Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol," *J. of Colloid and Interface Sci.*, Vol. 140, No.2, pp. 419~427.
- (2) Xiong, Y., and Pratsinis, S. E. 1993, "Formation of Agglomerate Particles by Coagulation and Sintering Part 1: A Two-dimensional Solution of the Population Balance Equation," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 24, pp. 283~300.
- (3) Seto, T., Hirota, A., Fujimoto, T., Shimada, M., and Okuyama, K., 1997, "Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates," *Aerosol Sci. and Tech.*, Vol. 27, No. 3, pp. 422~438.
- (4) 정재인, 황준영, 이방원, 최만수, 정성호, 1999, "대항류 확산 화염 중에서 비구형 입자 성장에 관한 해석," *대한기계학회논문집 B 권*, 제 23 권, 제 8 호, pp. 997~1009.
- (5) Kruijs, R. E., Kusters, K. A., Pratsinis, S. E., 1993, "A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering," *Aerosol Sci. and Tech.*, Vol. 19, pp. 514~526.
- (6) Friedlander, S. K., 1977, 'Smoke, Dust and Haze : Fundamentals of Aerosol Behavior,' Wiley, New York
- (7) Gelbard, F., Y. Tambour, and Seinfeld, J. H., 1980, "Sectional Representations for Simulating Aerosol Dynamics," *J. of Colloid and Interface Sci.*, Vol. 76, No. 2, pp. 541~556.
- (8) Wu, C. Y., and Biswas, P., 1998, "Study of Numerical Diffusion in a Discrete-Sectional Model and Its Application to Aerosol Dynamics Simulation," *Aerosol Sci. and Tech.*, Vol. 29, pp. 359~378.
- (9) Kingry, W. D., H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, 1976, 'Introduction to Ceramics,' Wiley, New York.
- (10) Landgrebe, J. D., Pratsinis, S. E., 1990, "A Discrete-Sectional Model for Particulate Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime," *J. of Colloid and Interface Sci.*, vol. 139, No. 1, pp. 63~86.