

전기가열 튜브로를 이용한 나노/서브마이크론 입자의 발생

지준호*·배양일**·황정호†·배귀남***
(2003년 6월 4일 접수, 2003년 11월 17일 심사완료)

Generation of Nano/Submicron Particles Using an Electrically Heated Tube Furnace

Jun-Ho Ji, Yang-Il Pae, Jungho Hwang and Gwi-Nam Bae

Key Words: Tube Furnace(튜브로), Size Distribution(크기분포), Nano Particle(나노 입자),
Electrical Mobility Diameter(전기적 이동도 입경)

Abstract

Aerosol generator using an electrically heated tube furnace is a stable apparatus to supply nanometer sized aerosols by using the evaporation and condensation processes. Using this method, we can generate highly concentrated polydisperse aerosols with relatively narrow size distribution. In this work, characteristics of particle size distribution, generated from a tube furnace, were experimentally investigated. We evaluated effects of several operation parameters on particle generation: temperature in the tube furnace, air flow rates through the tube, size of boat containing solid sodium chloride(NaCl). As the temperature increased, the geometric mean diameter increased and the total number concentration also increased. Dilution with air affected the size distribution of the particles due to coagulation. A smaller sized boat, which has small surface area to contact with air, brings smaller particles of narrow size distribution in comparison of that of a larger boat. Finally, we changed the electrical mobility diameter of aggregate sodium chloride particles by varying relative humidity of dilution air, and obtained non-aggregate sodium chloride particles, which are easy to generate exact monodisperse particles.

1. 서론

나노와 서브마이크론 크기의 입자는 최근 물질 제조, 유해 입자상 물질 제거 및 오염 제어 등의 분야에서 관심이 높아지고 있다. 보통 0.1 μm 이하의 나노 입자는 분말 촉매, 세라믹, 전기 소자 등의 다양한 용도로 사용된다.⁽¹⁾ 환경 입자상 물질로 불리는 0.1~1 μm 범위의 서브마이크론

입자는 자동차, 공장, 발전소, 소각로 등의 연소 과정에서 발생되어 상당량이 대기로 배출되는데, 인체에 유입되면 호흡기 장애나 암을 유발하는 등의 나쁜 영향을 미친다. 특히, 관성력과 확산력에 의한 영향이 적고 하전 입자의 전기적인 이동도도 낮기 때문에 백필터나 전기집진기 등의 후처리 설비에서 집진효율이 가장 낮은 크기 범위이다.

전기가열 튜브로는 나노미터 크기(0.1 μm 이하)와 서브마이크론 크기(0.1~1 μm)의 미세 입자를 발생시키는 장치로 사용할 수 있다. 즉, 기화, 핵화, 응축, 응집 등의 입자 발생 및 성장 메커니즘을 이용하여 수 나노미터 크기에서 마이크로미터 크기까지의 입자를 안정적으로 발생시킬 수 있는 방법이다. 튜브로 내에서 입자의 발생 및 성장 과정의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다.

* 회원, 연세나노과학기술연구원

** 연세대학교 대학원 기계공학과

† 책임저자, 회원, 연세대학교 기계공학과

E-mail : hwangjh@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-2821 FAX : (02)312-2159

*** 회원, 한국과학기술연구원 지구환경연구센터

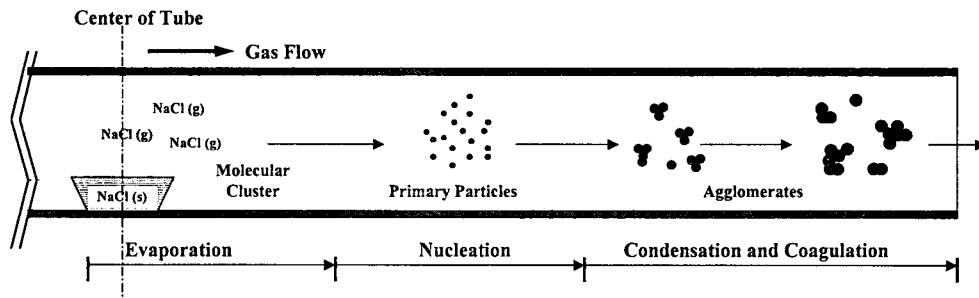


Fig. 1 Aerosol generation processes in a tube furnace

먼저 고체 분말상태의 소금을 채운 세라믹 용기를 튜브로의 중앙에 위치시킨다. 튜브로의 온도가 상승하면 용기에 담긴 소금 표면에서 기화되고, 기화된 분자 클러스터의 균질 핵화(homogeneous nucleation)에 의해 소금 증기로부터 입자가 생성된다. 튜브로의 가열 부분을 지나면 온도가 낮아지므로, 소금 증기 분자는 과포화상태가 되어 응축에 의해 입자를 성장시켜 비교적 크기가 균일한 소금 입자들이 발생된다.

보통 전기가열 튜브로에서 발생하는 입자의 크기분포 및 농도는 튜브로 내 튜브의 내경, 공기의 체류시간, 튜브로 내 온도, 고체 분말이 담긴 용기의 크기, 위치 등의 영향을 받으므로, 튜브로의 기하학적 구조나 운전 조건이 다르면 발생된 입자의 크기분포도 달라진다. Scheibel과 Porstendoerfer⁽²⁾는 튜브로 내 온도, 통과유량, 고체 분말이 담긴 용기의 튜브로 내 위치를 변수로 소금과 은의 크기분포 특성을 실험적으로 연구하였는데, 발생된 입자의 기하 표준편차는 1.3~2.0이고, 수농도는 10^7 개/cm³ 이상이었다. Barret,⁽³⁾ Barret과 Baldwin⁽⁴⁾의 연구에 의하면, 튜브로를 통과하여 발생된 입자는 기화, 핵화, 응축 등의 영향을 받는데, 기화된 분자 클러스터의 포화비는 공기의 온도와 관계되므로 냉각조건은 입자의 핵화와 응축에 영향을 미친다. 전기가열 튜브로는 물리적 증기 응축(physical vapor condensation)이나 화학적 증기 응축(chemical vapor condensation)과 같은 방법으로 나노물질을 제조하는데 많이 사용되고 있다.^(1,5,6) 또한, 나노DMA(differential mobility analyzer) 등의 에어로졸 계측장비의 성능평가⁽⁷⁾나 균질 핵화에 대한 이론적 연구⁽⁵⁾ 등에도 전기가열 튜브로가 사용된다.

나노/서브마이크론 크기의 입자를 다루는 측정

장치나 집진장치의 성능을 평가하려면 고농도의 단분산(monodisperse)인 구형 입자를 발생시켜야 한다. 그렇지만 보통 표준입자로 사용되는 PSL(polystyrene latex) 입자는 발생농도가 낮고, 발생 과정에서 크기가 비슷한 불순물이 섞여 발생되기 때문에 입경이 작아질수록 정량적인 평가에 사용하기 어렵다. 서브마이크론 에어로졸은 보통 분무형 입자 발생기를 사용하여 발생시킬 수 있지만, 용액을 분무하는 과정에서 용매에 초미량의 비휘발성 불순물이 포함되더라도 발생된 입자의 특성에 큰 영향을 미치므로 나노 입자의 발생에는 적당하지 않고, 발생입자의 크기분포가 넓게 분포하므로 DMA를 이용하여 정확한 단분산 입자를 분류하기 어렵다.

본 연구의 목적은 정밀한 측정장비나 고효율의 집진장치의 성능을 평가할 수 있도록, 전기가열 튜브로를 이용하여 구형인 나노/서브마이크론 크기의 단분산 입자를 고농도로 분류할 수 있는 방법을 제안하는 것이다. 본 연구에서는 전기가열 튜브로를 사용하여 운전조건에 따라 발생하는 서브마이크론 및 나노미터 크기의 소금 입자의 크기분포 특성을 알아보았다. 튜브로의 온도가 500~800℃, 튜브로의 통과유량을 2~5 sL/min, 소금이 담긴 용기의 크기를 변화시켜 발생된 입자의 크기분포를 고찰하였다. 여기서 s는 25℃, 1기압의 표준상태를 의미한다. 또한, 두 개의 회석 시스템을 사용하여 발생하는 입자의 크기분포를 살펴보았다. 마지막으로 소금 입자의 흡습특성을 이용하여 응집된 입자와 구형의 입자의 DMA의 분류 특성에 대해 고찰하였고, 전기가열 튜브로를 이용하여 구형에 가까운 단분산 입자를 발생시킬 수 있었다.

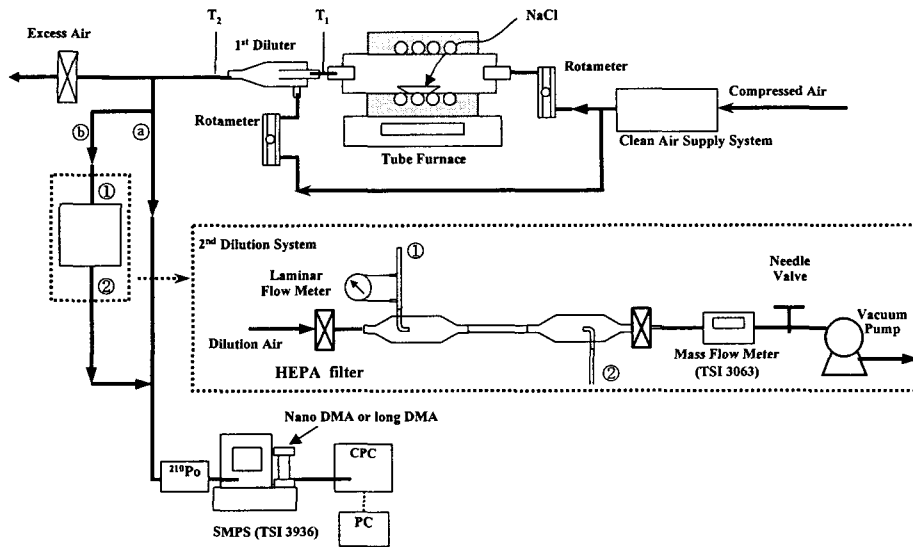


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental system

2. 실험

Fig. 2는 전기가열 튜브로(electrically heated tube furnace, Lenton Furnaces GTF 12/25/364)를 포함한 입자 발생부와 SMPS (scanning mobility particle sizer, TSI3936) 시스템으로 구성된 입자 측정부를 포함한 전체 실험장치의 구성도를 나타낸 것이다.

본 실험에서는 최대 온도 1200℃, 최대 소비전력 3 kW인 전기가열 튜브로를 사용하여 시험 입자를 발생시켰다. 튜브의 재질은 알루미늄(Al_2O_3)과 실리카(SiO_2)가 주 성분인 세라믹(mullite)이고, 튜브의 내경과 가열 부분의 길이는 각각 25.4, 364 mm이다. 소금이 담긴 용기는 튜브와 같은 세라믹을 사용했고, 튜브로의 중심에 위치하였다.

튜브로를 빠져나온 고농도의 입자는 1차 회석관을 거치면서 농도가 감소되고 온도가 떨어진다. Table 1은 튜브로 내 온도가 650, 800℃인 경우 1차 회석관의 입구와 출구에서 K형 열전대를 이용하여 측정된 온도를 나타낸 것이다. 튜브로 내 온도가 650℃인 경우 통과유량이 2-5 sL/min일 때, 1차 회석관 입구 온도는 237-361℃이지만 출구의 온도는 34-45℃였다. 튜브로 내 온도가 가장 높은 실험조건인 800℃인 경우 튜브로에 유입되는 공기 유량이 5 sL/min일 때, 1차

Table 1 Inlet and outlet temperatures of the 1st diluter

| Furnace temperature (°C) | Air flow rate (sL/min) | Air temperature (°C) | |
|--------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | upstream (T ₁) | downstream (T ₂) |
| 650 | 2 | 237 | 34 |
| | 3 | 290 | 39 |
| | 5 | 361 | 45 |
| 800 | 2 | 290 | 34 |
| | 3 | 351 | 39 |
| | 5 | 428 | 53 |

회석관 입구의 온도는 428℃였지만 출구의 온도는 53℃로 상온에 가깝게 낮아졌다.

SMPS 시스템은 ^{85}Kr 로 구성된 중화기(TSI 3077), 유량 제어부 및 고전압 공급부를 포함한 본체(TSI 3080), 중화기를 거쳐 양극성으로 하전된 입자를 전기 이동도에 따라 분리하는 DMA 및 입자의 수농도를 측정하는 응축핵 계수기(CPC; condensation particle counter)로 구성된다. 발생된 입자의 크기가 수 나노미터에서 수 백 나노미터까지 넓은 범위이므로, 대부분의 실험은 long-DMA(TSI 3081)와 CPC(TSI 3022A)를 사용하여 크기분포를 측정하였고, 기하 평균 입경이 20 nm 이하인 조건에서는 nano-DMA (TSI 3085)와 UCPC(ultrafine condensation particle counter, TSI

3025)를 사용하였다. 튜브로에서 발생된 입자는 중화기를 통과하면서 입자 크기에 따라 평형 대전량 분포에 이르는데, 발생 농도가 매우 높으므로 SMPS의 입구에 방사능원으로 ^{210}Po 을 포함한 중화기를 추가로 설치하여 중화기 내 체류시간을 증가시켰다.

튜브로 내 소금 용기의 크기를 변경하여 발생 입자의 크기분포 특성을 알아보았다. 튜브로의 통과유량을 2, 3, 5 sL/min으로 변경하여 실험하였는데, 튜브로 내 유속은 온도에 따라 달라지므로 온도에 의한 부피 증가를 고려하면 800°C인 경우 튜브 내 평균 유속은 각각 0.26, 0.37, 0.59 m/sec이다. 또한, 용기에 담긴 소금과 공기가 접촉하는 표면적이 4.8 cm²(6.0 cm × 0.8 cm)와 14.7 cm²(9.2 cm × 1.6 cm)인 경우 입자 발생 특성을 조사하였다. Table 2는 튜브로의 운전 관련 실험조건을 나타낸 것이다.

1차 회석관의 회석비를 3, 6, 11로 변경하여 튜브로에서 발생한 입자의 초기 회석 조건이 입경분포에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험시 1차 회석관을 통과한 입자의 수농도는 10⁷개/cm³ 이상으로 높으므로, Fig. 2의 ㉑ 경로를 거쳐 측정장비인 SMPS 시스템에 이르는 과정에서 응집의 영향으로 크기분포가 변할 수 있다. 그러므로, 2차 회석관을 장착하여 1차 회석관을 빠져나온 입자가 단시간에 Fig. 2의 ㉒ 경로를 거쳐 2차 회석관에서 회석되도록 만들어 샘플링 튜브 내 응집이 입자 측정에 미치는 영향을 알아보았다. 이 때, 2차 회석관의 회석비는 약 8이었다. Fig. 2의 ㉓ 경로를 따라 2차 회석관에 유입되어 회석된 입자는 Fig. 2의 ㉔ 경로를 따라 SMPS로 측정된다. 입자를 포함한 공기의 유량은 층류 유량계(laminar flow meter)로 측정하였고, 2차 회석관의 회석 공기는 진공펌프로 흡인하였으며, 질량 유량계(mass flow meter, TSI 3063)와 유량조절 밸브를 사용하여 조절하였다. 이 때, 2차 회석관에 유입되는 회석 공기는 HEPA(high efficiency particulate air) 필터를 통과하였고, 질량 유량계의 입구에도 HEPA 필터를 장착하였다.

상대습도가 다른 회석공기의 영향을 실험하기 위해 Fig. 2의 ㉕ 위치에 응집관을 설치하였다. 응집관을 지나 경로 ㉖로 2차 회석시스템으로 유입된 응집된 소금 입자는 상대습도가 0%나 50%인 공기와 회석되었다. 2차 회석관에서 입자의 크기

Table 2 Experimental conditions for particle generation using a tube furnace

| Particle | NaCl |
|--------------------------------------|------------------------------|
| Boat surface area (cm ²) | small(4.8), large(14.7) |
| Furnace temperature (°C) | 550, 600, 650, 700, 750, 800 |
| Air flow rate (sL/min) | 2, 3, 5 |

분포를 SMPS 시스템을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

튜브로 내에서 기화된 소금 증기가 에어로졸로 성장하는 과정은 튜브로의 운전조건인 튜브로 내 온도, 공기의 통과유량, 기화되는 고체의 표면적 등에 영향을 받는다. 또한, 튜브로 출구의 회석 조건에 따라 측정된 입자의 크기분포가 달라질 수 있다. 본 연구에서는 튜브로에서 발생된 입자의 특성을 살펴보기 위하여 튜브로의 운전조건과 회석비의 영향을 알아보았다. 측정된 입자는 발생 단계의 크기분포 조건을 나타내기 위해 튜브로 출구의 농도로 환산하거나, 회석비로 비교하는 경우 입자의 발생률(F)을 의미하는 단위 시간당 입자수(개/sec)로 나타내었다.

3.1 전기가열 튜브로 운전조건의 영향

전기가열 튜브로에 유입되는 공기의 유량이 5 sL/min, 용기의 표면적이 4.8 cm²이고, 1차 회석관의 회석비가 6인 경우 튜브로의 온도에 따라 발생된 소금 입자의 크기분포의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 튜브로 내 온도가 높아지면 발생하는 입자의 기하 평균 입경이 커지고, 발생한 소금입자의 수농도가 증가한다. 튜브로에 공급되는 공기의 유량이 2, 3 sL/min인 경우에도 비슷한 경향의 크기분포를 나타냈다.

Fig. 4는 튜브로의 온도에 따라 발생된 소금입자의 총 수농도의 변화를 나타낸 것이다. 튜브로의 온도가 500°C일 때부터 입자가 발생되기 시작했지만 SMPS로 측정하면 피크 입경이 측정영역보다 작은 3 nm 이하에서 형성되어 발생입자의 일부분만을 측정할 수 있었기 때문에 550°C 결과

부터 나타내었다. 입자유량이 동일할 때 1차 회석비를 고려하여 튜브로 출구의 값으로 환산한 총 수농도는 온도가 증가함에 따라 10^7 개/cm³에서 1.3×10^8 개/cm³으로 증가하는데, 이것은 튜브로의 온도가 증가함에 따라 소금 증기의 기화율과 핵화율이 높아지기 때문이다. 튜브로를 통과하는 공기유량이 2, 3 sL/min인 경우에 비해 5 sL/min인 경우 입자의 수농도가 높는데, 이것은 튜브로를 통과하는 공기의 유동 형태가 달라져 소금 증기의 기화율이 증가하여 나타난 결과로

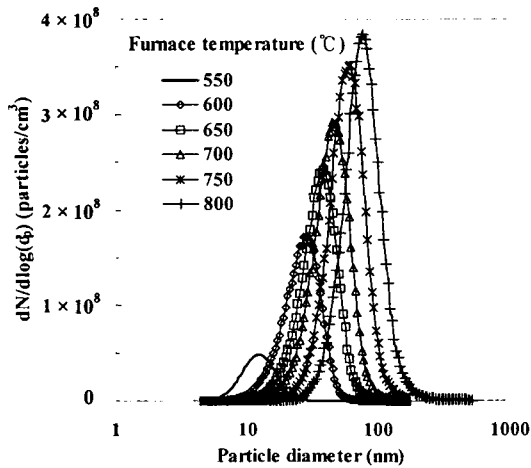


Fig. 3 Dependency of particle size distribution on the temperature in a tube furnace at a flow rate of 5 sL/min

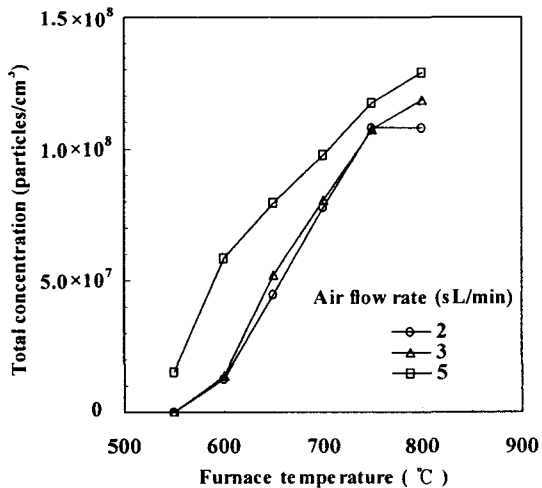


Fig. 4 Change of total number concentration with the temperature in a tube furnace

추정된다. Singh 등⁽⁹⁾에 의하면, 튜브로 내 고체 분말 용기 주위의 유동 형태에 따라 발생하는 입자의 크기분포가 달라진다. 즉, 소금 분말 주위의 속도가 상대적으로 빠른 경우 기화되는 소금 증기의 양이 증가한다. 따라서, 본 실험에서도 기화되는 소금 증기의 양이 소금 표면의 유동 패턴에 영향을 받았을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 튜브로에 유입되는 공기의 유량이 2, 3, 5 sL/min인 경우 튜브로 내 온도에 따른 기하 평균 입경의 변화를 비교하여 나타낸 것이다. 튜브로에 유입되는 공기의 유량이 같을 때, 튜브로 내 온도가 높아지면 발생하는 입자의 기하 평균 입경은 약 10 nm에서 100 nm로 증가한다. 이것은 튜브로 내 소금의 표면 온도가 높아지면 기화되는 소금 증기의 양이 증가하여 응축에 의해 발생된 입자의 크기가 커지기 때문이다. 튜브로의 통과유량이 5 sL/min인 경우 튜브로 내 온도가 700°C 이하에서 기하 평균 입경은 2, 3 sL/min에 비해서 크지만, 700°C 이상에서는 작다. 이것으로부터 응축이나 응집에 의한 입자의 성장이 온도와 체류시간에 영향을 받는것으로 추정된다. 튜브로의 온도가 800°C로 높고 튜브 내 체류시간이 짧은 5 sL/min의 경우 응축이 활발하게 일어나는 고온에서 입자의 체류시간이 감소하기 때문에 상대적으로 입경이 작고, 반면에 650°C 이하인 경우 회석관에 도달하기 이전에 응축이 활발한 온도 영역을 거치기 때문에 입경이 커진다고 생각된다.

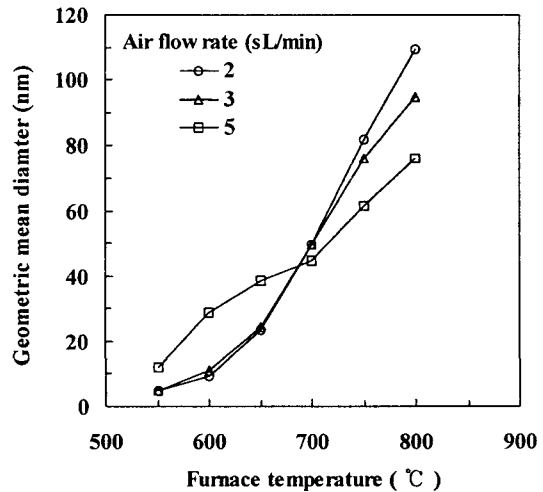


Fig. 5 Change of geometric mean diameter with the temperature in a tube furnace

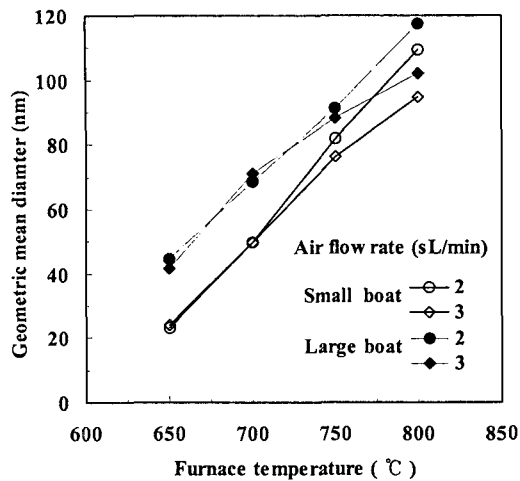


Fig. 6 Effect of boat size on the geometric mean diameter

Fig. 6은 튜브로 내 소금이 공기와 접촉하는 용기의 표면적에 따른 입자의 기하 평균 입경을 비교하여 나타낸 것이다. 튜브로 내 온도가 700°C 이하인 경우 유량에 무관하게 용기가 크면 기하 평균 입경도 크지만, 온도가 750°C 이상으로 높아지면 유량이 적을수록 기하 평균 입경이 커진다. 튜브로 내 온도가 700°C이고 큰 용기(14.7 cm²)인 경우 기하 평균 입경이 70 nm인 반면 작은 용기(4.8 cm²)를 사용한 경우 약 50 nm로 작았다. 용기 표면에서 소금 분말이 공기와 접촉하는 표면적이 넓으면 상대적으로 발생된 입자가 커지는데, 이것은 소금 분말이 공기와 접촉하는 면적이 넓으면 기화되는 소금 증기의 양이 증가하기 때문이다.

Fig. 7은 튜브로의 온도가 700°C이고, 튜브로의 통과유량이 2, 3 sL/min인 경우 회석비에 따른 기하 표준편차의 변화를 나타낸 것이다. 용기의 소금이 공기와 접촉하는 표면적이 작은 경우 기하 표준편차는 상대적으로 작다. 길이가 짧은 용기에서 기화된 소금은 상대적으로 핵화가 비슷한 시기에 일어나기 때문에 응축에 의해 성장한 입자의 편차가 크지 않은 것으로 생각된다. 그러나, 튜브로의 온도가 800°C로 증가하면 기하 표준편차는 소금 표면적에 관계없이 1.45 정도로 비슷했다. 분무형 입자 발생기로 발생된 입자의 기하 표준편차는 보통 1.7~2.0 범위이지만, 기화-응축에 의해 튜브로에서 발생된 입자의 기하 표준편차는 대부분 1.4~1.5 정도로 작았다. 이

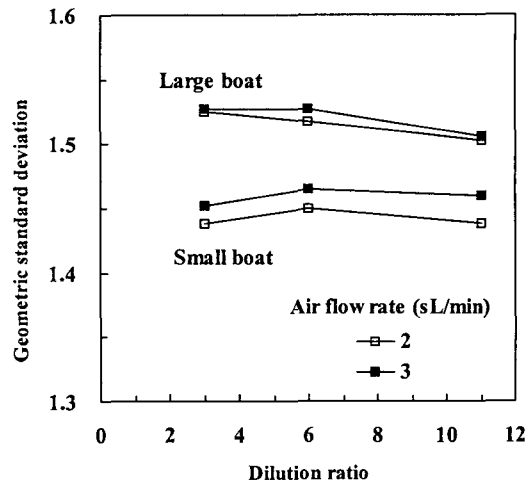


Fig. 7 Effect of boat size on the geometric standard deviation at 700°C

와 같이 상대적으로 작은 기하 표준편차는 DMA로 발생된 입자의 다중하전의 영향을 최소화할 수 있으므로, 분무형 입자 발생기로 소금 입자를 발생시키는 경우에 비해 정확한 단분산 입자를 발생시킬 수 있다.⁽⁸⁾

3.2 회석의 영향

본 연구에서는 튜브로의 출구에 공기 냉각과 회석이 동시에 이루어질 수 있도록 1차 회석관을 설치했다. 튜브로를 통과한 뜨거운 공기는 상온의 깨끗한 공기와 섞이면서 짧은 시간에 온도가 떨어진다. Fig. 8은 소금 용기의 표면적이 4.8 cm², 통과유량이 3 sL/min, 튜브로 내 온도가 700°C인 경우 1차 회석관의 회석비를 3, 6, 11로 변경하였을 때 입경별 튜브로의 입자 발생율로 나타낸 것이다. 회석비가 3으로 작으면 소금 입자가 1차 회석관에서 회석된 후의 초기 농도가 가장 높지만, 회석 유량이 적으므로 SMPS까지 연결된 튜브 내 체류시간이 길어진다. 체류시간 동안 응집이 활발하게 일어나므로, 기하평균입경은 증가하고 입자의 수농도는 감소한다.

Fig. 9는 온도가 600, 700°C인 경우 1차 회석관의 회석비에 따른 기하 평균 입경의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 2차 회석관은 사용하지 않았고, 1차 회석관에서 회석된 소금 입자의 일부를 SMPS로 측정하였다. 온도가 일정한 경우 기하 평균 입경은 회석비가 낮을수록 커진다. 즉, 회석비가 3인 경우 회석비가 6과 11인 경우보다 기

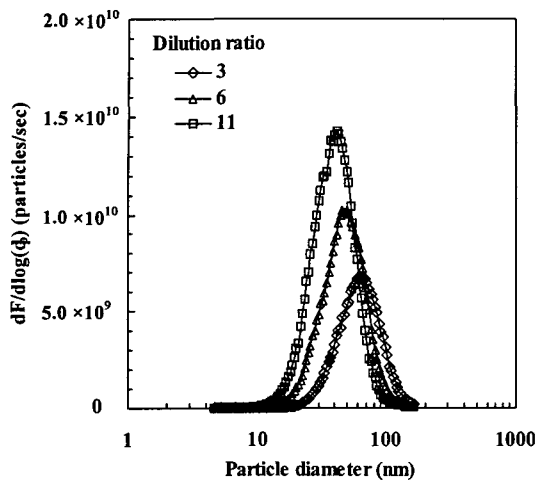


Fig. 8 Effect of dilution ratio of the first dilutor on the particle size distribution at 700°C

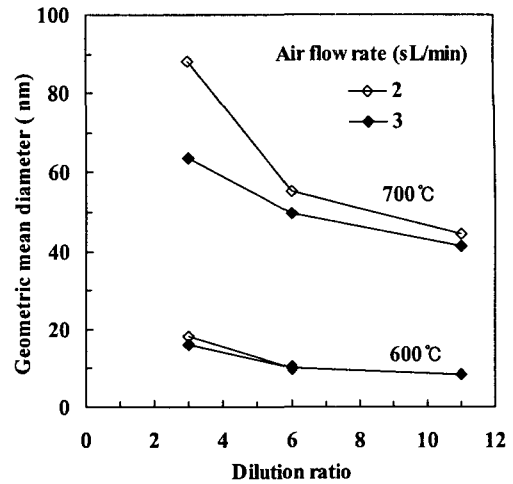


Fig. 9 Effect of dilution ratio of the first dilutor on the geometric mean diameter

Table 3 Effect of dilution ratio of the first dilutor on the particle condensation at 700°C

| Air flow rate (sL/min) | Dilution ratio | Concentration ratio | |
|------------------------|----------------|---------------------|--------|
| | | Number | Volume |
| 2 | 3 | 0.6 | 3.4 |
| | 6 | 0.8 | 1.3 |
| | 11 | 1.0 | 1.0 |
| 3 | 3 | 0.5 | 1.8 |
| | 6 | 0.7 | 1.2 |
| | 11 | 1.0 | 1.0 |

하 평균 입경이 크게 나타났는데, 이것은 낮은 회석비로 1차 회석관을 빠져나오는 입자의 초기 수농도가 높아서 응집에 의해 입자가 크기가 커졌기 때문이다. 튜브로 온도가 700°C이고 튜브로의 통과유량이 2 sL/min와 3 sL/min인 경우 회석비가 11이면 기하 평균 직경이 41 nm와 44 nm로 비슷했지만 회석비가 3이면 66 nm와 88 nm로 차이가 크게 나타났다.

튜브로의 온도가 700°C이고, 공기유량이 2, 3, sL/min일 때 1차 회석관의 회석비가 입자의 수농도와 체적농도에 미치는 영향을 비교하여 Table 3에 나타났다. 이 때 회석비가 11일 때 입자의 수농도를 기준으로 회석비가 3과 6일 때 농도비를 계산하였다. 회석비가 작을수록 응집에 의해 총 수농도가 감소한다. SMPS로 측정된 입경분포를 부피로 환산하여 총 수농도와 부피농도를 비

교하였다. 만약 응집만 발생했다면 발생 입자의 부피농도가 비슷하게 나타나야 하지만, Table 3에서 보는 바와 같이 회석비가 작을수록 총 부피농도가 증가하는 경향을 보였다. 튜브로 내 온도가 700°C이고 유입되는 공기 유량이 3 sL/min일 때 회석비가 3인 경우 총 입자의 부피는 회석비가 11인 경우에 비해 약 1.8배 큰 것으로 추정된다. 이와 같은 부피의 추정은 SMPS의 측정원리에 기인한 결과이다. DMA는 전기적 이동도에 따라 입자를 분리하는데, 응집체의 경우 전기적 이동도는 입자 표면적의 등가 직경(surface equivalent diameter)에 비례하므로,⁽¹⁰⁾ SMPS에 의해 분리된 응집된 입자의 전기적 이동도 직경은 구형인 입자에 비해 크게 측정된다.⁽¹¹⁾ 이것은 응집된 입자의 경우 DMA에 의해 전기적 이동도로 분류된 전기적 이동도 직경이 입자를 구형으로 가정하는 부피 등가 입경(volume equivalent diameter)과 다르기 때문이다. 그렇지만 SMPS는 수농도를 부피나 무게농도로 환산하는 과정에서 입자의 크기를 구형이라고 가정하므로, SMPS는 응집된 입자의 부피농도를 실제보다 크게 계산한다.

앞에서 살펴보았던 것처럼 1차 회석관을 사용하더라도 입자의 수농도는 10⁷개/cm³ 이상으로 높으므로, Fig. 1과 같이 회석관에서 DMA에 이르는 샘플링 튜브 내에서의 체류 시간이 달라지면 응집의 영향으로 측정 지점의 입경분포가 달라질 수 있다. 예를 들어, 기하 평균 입경이 20

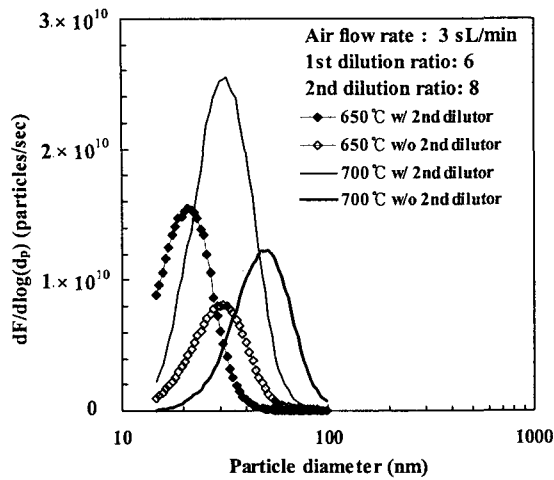


Fig. 10 Effect of the 2nd dilution system on the particle size distribution

nm, 기하 표준편차가 1.5, 수농도가 10^8 개/cm³인 다분산 입자는 샘플링 튜브에서 10초를 체류하면 기하 평균 입경이 30% 증가하고, 입자 수농도는 약 48% 감소한다.⁽¹²⁾ 반면에 초기 기하 평균 입경과 기하 표준편차가 같지만 수농도가 10^7 개/cm³인 입자의 경우 기하 평균 입경은 약 4% 증가하고 입자의 수농도는 단지 8%만 감소한다.⁽¹²⁾

Fig. 10은 2차 회석관을 사용하여 입자의 초기 농도를 감소시켜 응집을 지연시킨 경우와 2차 회석관을 사용하지 않고 응집에 의해 입자가 성장한 경우의 크기분포를 비교하여 나타낸 것이다. 측정된 크기분포는 응집의 효과로 큰 차이를 보이는데, 튜브로 온도가 700°C이고 2차 회석관을 사용하지 않은 경우 2차 회석관을 사용한 경우에 비해 총 수농도는 약 48% 감소했고 기하 평균 입경은 약 60% 증가했다. 특히, 1차 회석관을 사용한 경우와 마찬가지로 SMPS 소프트웨어를 사용하여 환산한 입자의 총 부피가 약 70% 증가하였다.

3.3 상대습도 변화를 이용한 응집체의 전기적 이동도 직경의 변화

전기가열 튜브에서 발생하는 입자는 응집체로 나타나기 때문에 같은 부피의 구형인 입자보다 동일한 외력이 작용하는 공간에서 더 많은 항력을 받는다. 이 때문에 DMA로 응집된 입자와 같은 부피의 구형 입자를 분리할 때, 전기적 이동도 직경이 달라진다. Kraemer 등⁽¹³⁾에 의하면,

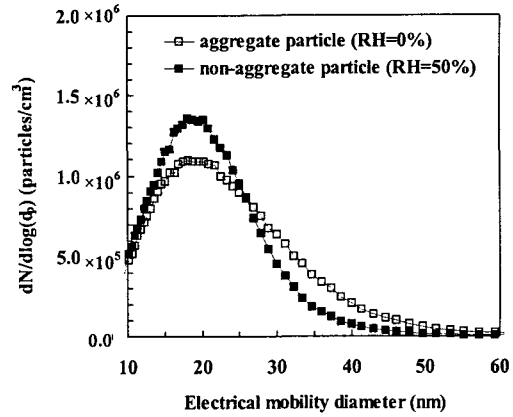


Fig. 11 Effect of relative humidity on the measurement of particle size distribution

전기가열 튜브를 사용하여 기화-응축 방법으로 발생된 소금 입자는 상대습도(30~70%)인 공기에 노출되면 응집체의 구조가 오그라들기 때문에 응집 입자가 구형에 가깝게 변한다. 이와 같이 응집된 소금 입자를 건조한 공기와 습한 공기로 희석시키면 부피가 같은 응집 입자와 비응집 입자를 발생시킬 수 있다.

Fig. 11은 응집관을 통과하여 희석시스템으로 유입된 응집된 소금 입자가(Fig. 2 참조) 상대습도가 0%와 50%인 공기와 희석된 경우 소금 입자의 크기분포를 나타낸다. 응집관에서 응집된 입자는 희석관에 유입될 때까지는 같은 경로로 이동하므로 크기분포가 같고, 입자의 형상 또한 같다. 그렇지만 상대습도가 50%인 희석 공기를 사용한 경우 측정된 입자는 소금의 흡습특성으로 인해 구형에 가깝게 오그라든다. 입자의 전기적 이동도 직경은 건조한 공기와 희석된 응집된 입자와 비교하여 감소하므로, 그림과 같이 큰 입자는 농도가 감소하고 기하평균 입경 부근의 상대적으로 크기가 작은 입자의 농도가 증가하였다. 이 때 기하표준편차는 상대습도가 50%인 희석 공기와 섞인 후 1.47에서 1.39로 감소하였다. 입자의 수는 변하지 않으므로 총 수농도는 비슷하게 나타났지만, 응집 입자의 경우 SMPS 소프트웨어로 환산된 무게농도가 30% 높게 나타났다.

일반적으로 계측기의 교정이나 집진 시스템의 성능평가를 수행하는 경우 DMA를 이용하여 정확한 나노미터나 서브마이크로미터 크기의 단분산 입자를 발생시키기 쉽지는 않다. 이것은

DMA의 예비하전장치인 에어로졸 중화기(aerosol charge neutralizer)의 특성에 기인한 것이고,⁽¹⁴⁾ 근본적인 해결책은 DMA로 유입되는 다분산 입자의 기하표준편차를 줄일 수 있도록 입자를 발생시키는 것이다. 전기가열 튜브를 사용하여 입자를 발생시키는 경우 필연적으로 입자가 응집체를 형성하기 때문에, 측정 장치의 교정이나 성능평가에 사용하는 구형 입자를 모사하기는 불가능하다. 그렇지만 소금의 흡습특성을 이용한다면 발생된 다분산 입자의 기하표준편차가 1.4 정도이고, 구형에 가까운 입자를 얻을 수 있다.

Fig. 2의 ⑤ 위치에서 응집관을 통과한 다분산 입자는 DMA를 통과하여 경로 ①로 단분산 입자를 2차 회석시스템으로 유입시켰다. Fig. 12는 단분산 입자가 건조한 공기로 회석된 경우와 상대습도가 50%인 습한 공기와 섞인 경우에 측정된 입자의 크기 분포의 차이를 나타낸 것이다. 기하평균입경이 43 nm와 29.5 nm였던 응집된 단분산 입자는 각각 36 nm와 27 nm로 감소하였다. 상대 습도가 50%인 회석공기와 섞인 입자가 구형으로 오그라들었다고 가정하면, 질량 등가 직경(mass equivalent diameter)과 전기적 이동도 직경에 대한 입자 형상의 영향은 다음과 같이 형상계수를 사용하여 나타낼 수 있다.⁽¹³⁾

$$\chi = \frac{d_B}{d_m} \frac{C_c(d_m)}{C_c(d_B)} \quad (1)$$

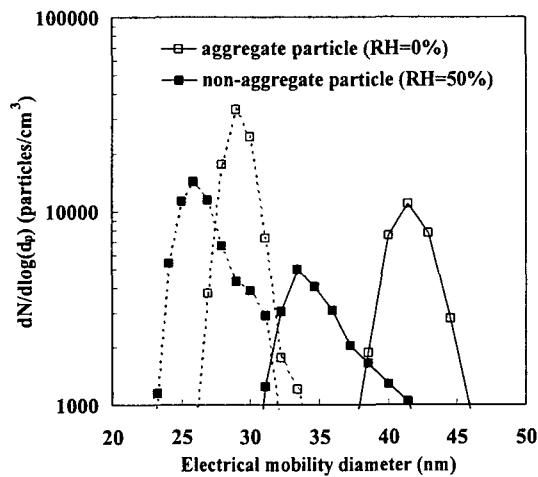


Fig. 12 Effect of relative humidity on the measurement of particle size distribution

여기서 χ 는 형상계수, d_B 는 전기적 이동도 직경, d_m 은 질량 등가 직경, C_c 는 미끄럼 보정 상수로 다음과 같다.⁽¹³⁾

$$C_c = 1 + \frac{133}{d} \left[1.142 + 0.558 \exp\left(-\frac{0.999d}{133}\right) \right] \quad (2)$$

두 대의 DMA를 직렬로 연결한 TDMA(tandem differential mobility analyzer) 방법으로 얻은 형상계수는 20 nm 이하에서는 거의 1이었는데, 이것은 응집의 영향이 크지 않음을 나타낸다. 응집된 입자가 커지면 전기적 이동도 직경이 30 nm 이상인 응집체를 형성하게 되고, 같은 부피의 구형 입자보다도 공기의 항력을 더 받게 된다. 전기적 이동도 직경이 30, 40, 50 nm인 입자의 형상계수는 각각 1.23, 1.41, 1.53이었다. 이와 같이 소금 입자를 흡습특성을 이용하면 구형에 가까운 단분산 시험 입자를 발생시킬 수 있을 뿐 아니라, 입자의 응집정도를 형상계수의 향으로 나타낼 수 있기 때문에 응집 정도를 정량화하여 응집체의 하전특성이나 집진특성 등의 기초연구를 수행할 수 있다.

4. 결론

본 연구의 목적은 정밀한 측정장비나 고효율의 집진장치의 성능을 평가할 수 있도록, 전기가열 튜브를 이용하여 구형인 나노/서브마이크론 크기의 단분산 입자를 고농도로 분류할 수 있는 방법을 제안하는 것이었다. 본 연구에서는 전기 튜브로의 운전 조건과 회석 조건에 따른 마이크로와 나노미터 크기의 소금 입자의 발생 특성을 살펴 보았고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 튜브로의 온도가 500°C이면 기화된 소금으로부터 수 나노미터 크기의 입자가 발생되기 시작하였다. 튜브로의 온도가 550°C에서 800°C로 높아짐에 따라 입자의 기하 평균 입경은 5 nm에서 120 nm로 증가하였고, 입자의 수농도는 약 1×10^7 개/cm³에서 2×10^8 개/cm³으로 온도가 높아짐에 따라 증가했다. 이 때, 기하 표준편차는 온도와 관계없이 1.4~1.5로 비슷했다.

(2) 튜브로의 출구에서 회석 공기의 유량이 중

가하면 기하 평균 입경이 감소하는데, 이것은 회석비가 클수록 입자의 초기 농도가 감소하여 응집의 영향이 줄어들기 때문이다.

(3) SMPS는 수농도를 부피나 무게농도로 환산하는 과정에서 입자의 크기를 구형이라고 가정하므로, SMPS는 응집된 입자의 부피 농도를 실제보다 크게 측정한다.

(4) 전기가열 튜브로에서 발생된 소금 입자를 건조한 공기와 습한 공기로 회석시키면 응집체의 응집 정도를 정량적으로 나타낼 수 있고 응집된 입자의 특성 연구에 응용할 수 있다. 또한 구형에 가까운 기하표준편차가 1.4 정도의 입자를 발생시킬 수 있으므로, DMA를 이용하면 정확한 단분산 입자를 발생시킬 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단지정 정보저장기기연구센터(과제번호:2001G0201)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Okuyama, K., Kousaka, Y., Noboru, T., Yamamoto, S., Wu, J., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., 1986, "Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors," *AIChE Journal*, Vol. 32, pp. 2010~2019.
- (2) Scheibel, H. G. and Porstendoerfer, J., 1983, "Generation of Monodisperse Ag- and NaCl Aerosols with Particle Diameters between 2 and 300 nm," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 14, pp. 113~126.
- (3) Barrett, J. C., 2000, "Timescales for Nucleation and Growth in Supersaturated Vapour-Gas Mixtures," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31, pp. 51~64.
- (4) Barrett, J. C. and Baldwin, T. J., 2001, "Aerosol Nucleation and Growth during Laminar Tube Flow. II: Quenching Effects and Wall Condensation," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 32, pp. 957~974.
- (5) Yoon, J. U., Yang, T. H., Ahn, K. H., and M. S. Choi, 2001, "Characteristics of Ultrafine SiO₂ Particle Synthesized by Electro-Hydrodynamic Spray Injection in a Furnace," *KSME Journal B*, Vol. 25, No. 5, pp. 660~665.
- (6) Kousaka, Y., Nomura, T., Alonso, M., Nishio, M., and Tenjiku, E., 2000, "Experimental Studies on the Effect of Seed Particles on Homogeneous Nucleation Suppression," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31, pp. 519~530.
- (7) Seto, T., Nakamoto, T., Okuyama, K., Adachi, M., Kuga, Y., and Takeuchi, K., 1997, "Size Distribution Measurement of Nanometer-sized Aerosol Particles Using DMA under Low-pressure Conditions," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 28, pp. 193~206.
- (8) Ji, J. H., Bae, G. N., and Hwang, J., 2002, "Effect of Particle Clogging in Orifices on the Particle Collection Efficiency of a Micro-Orifice Impactor," *KSME Journal B*, Vol. 27, No. 2, pp. 197~205.
- (9) Singh, Y., Javier, J., Ehrman, S. H., Magnusson, M. H., and Deppert, K., 2002, "Approaches to Increasing Yield in Evaporation-Condensation Nanoparticle Generation," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 33, pp. 1309~1325.
- (10) Rogak S. N., Flagan, R. C., and Nguyen, H. V., 1993, "The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates," *Aerosol Sci. and Technol.*, Vol. 18, pp. 25~47.
- (11) Nakaso, K., Shimada, M., Okuyama, K., and Deppert, K., 2002, "Evaluation of the Change in the Morphology of Gold Nanoparticles during Sintering," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 33, pp. 1061~1074.
- (12) Ji, J. H., Hwang, J., and Lee, K. W., 1999, "Analysis of Coagulation Between Charged Particles Using Moment Method," *KSME Journal B*, Vol. 23, No. 4, pp. 431~442.
- (13) Kraemer, L., Poeschl, U., and Niessner, R., 2000, "Microstructural Rearrangement of Sodium Chloride Condensation Aerosol Particles on Interaction with Water Vapor," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31, pp. 673~685.
- (14) Ji, J. H., Bae, G. N., and Hwang, J., 2003, "Effect of Performance of Aerosol Charge Neutralizers on the Measurement of Highly Charged Particles Using a SMPS," *KSME Journal B*, Vol. 27, No. 10, pp. 1498~1507.