

입자의 형상에 따른 열영동 영향에 대한 실험적 연구

최광열* · 윤진욱* · 안강호†

(2002년 9월 28일 접수, 2004년 5월 4일 심사완료)

Experimental Study on Thermophoretic Particle Deposition for an Agglomerated and Non-Agglomerated Particles

Gwang-Yul Choi, Jin-Uk Yoon and Kang-Ho Ahn

Key Words : Thermophoresis(열영동), Non-Agglomerated(비 응집), Particle Morphology(입자형상)

Abstract

Agglomerated and non-agglomerated SiO₂ particles are synthesized in a furnace by oxidation of TEOS vapor. These polydispersed particles are classified with DMA to extract particles. Then these particles are introduced into a thermal precipitator through the ESP(Electrostatic Precipitator) to investigate the thermophoretic particle deposition using CNCs(Condensation Nuclei Counter). The efficiency of thermophoretic particle deposition according to agglomerated and non-agglomerated particles in the thermal precipitator has been studied as a function of particle size and TEOS mole concentration using monodisperse particles classified by DMA. The results show that the particle deposition efficiency decreases as TEOS mole concentration increases and particle size increases. Therefore, it is concluded that the thermophoretic deposition efficiency is dependent of the particle morphology.

1. 서 론

보일러나 열교환기 등 온도구배가 존재하는 장치에서 여러 메커니즘에 의해 입자의 침착(fouling)이 일어나게 되는데 그 중 열영동 현상(thermophoresis)은 입자를 침착시키는 지배적인 힘 중의 하나이다.⁽¹⁾

일반적으로 열영동 현상은 유체내에 온도 구배가 발생되면 유체의 분자와 입자간의 상호 운동량 교환의 결과로 입자가 온도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 움직이는 현상을 말하며, 입자의 크기가 10 μm 이하일 때 나타나지만, Toda 등⁽²⁾은 1 ~ 30 μm 입자에 대한 열영동 속도를 측정하기도 하였다. 열영동에 의한 입자 운동은 18 세기 후반에 처음 발견된 후 Maxwell 에 의해 물리적으로 설명되었

고, Aitken 과 Lodge 등에 의해 실험적 연구가 진행되었다. 초기에는 주로 고온 물체 주위에 존재하는 무입자 공간에 대한 해석을 연구하였으며, Epstein 이후의 많은 학자들이 온도 구배가 발생될 때 구형 입자에 미치는 열영동력과 속도를 연구하여 많은 이론과 실험식을 내어 놓았다.⁽³⁻⁵⁾

이전의 연구들이 입자를 구형이라고 가정하여 행하여진 반면 최근에는 비구형 입자에 미치는 열영동력에 대한 연구가 활발히 진행되어 Garcia-Ybarra 등은 sphero-cylindrical particle 을 이용하여 비구형 입자에 미치는 열영동 영향을 연구하였으며, Zheng 등은 PSL(polystyrene latex) 입자를 이용하여 비교적 큰 입경을 가진(D_p>10 μm) 응집된 입자에 대한 열영동력을 계산하였다.^(6,7) 한편, 최근에는 초미세입자의 제어와 관련하여 반도체 제조 공정상에서 발생하는 입자의 제거에 관한 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 열영동 현상이 입자 운동에 지배적으로 작용하는 입자크기 30 ~ 80nm 범위에서 TEOS 의 불농도에 따라 응집 및 비응집 SiO₂ 입자를 합성하여 입자의 형상에 따른 열영동 효과를

* 한양대학교 대학원 기계공학과

† 책임저자, 회원, 한양대학교 기계공학과

E-mail : khahn@hanyang.ac.kr

TEL : (031)400-5284

FAX : (031)406-5550

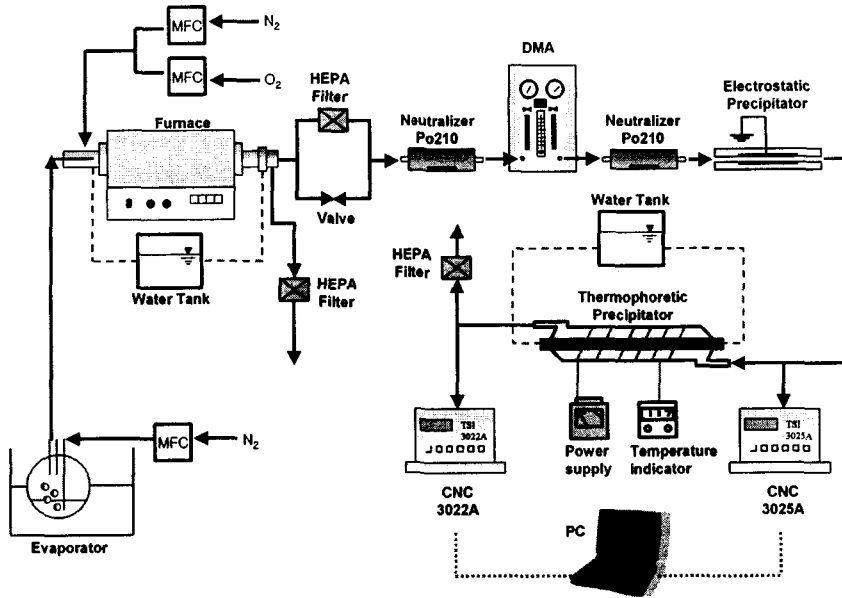


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

실험적으로 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 실험방법

본 연구를 위한 실험장치로는 Fig. 1 과 같이 액상의 전구체인 TEOS(Tetrathylorthosilicate, $C_8H_{20}O_4Si$; 98%, Aldrich Chemical Company)를 기화시키는 증발기(evaporator), TEOS 증기가 증발, 열적 분해 및 화학반응에 의해 실리카 입자가 생성되는 반응장치, 그리고 발생된 입자의 특성을 관찰하는 계측장비로 구성되어 있다.

먼저 전구체인 TEOS 를 기화시키기 위한 증발기로 bubbler 를 사용하였으며, bubbler 및 TEOS 기체의 이송관에 온도를 $60^{\circ}C$ 로 유지시켜 이송중의 응축손실을 최소화 하였다. 또한, N_2 를 bubbler 에 유입시켜 TEOS 증기를 이송하였고, 주입되는 N_2 의 유량과 증발기의 온도에 의해 TEOS 의 몰농도를 조절하여 입자의 형상을 제어하였다. 전구체를 반응시키기 위한 반응장치는 반응관과 전기로(furnace)로 구성하였으며, 반응관은 길이가 60 cm 이고, 내경이 40 mm인 스테인리스 튜브를 사용하였다. 반응관으로 유입되는 반응기체로는 O_2 , 그리

고 carrier 기체로는 N_2 를 사용하였고, N_2 와 O_2 의 혼합비는 공기의 조성과 유사하게 7:3(volume)으로 하였다. 전기로는 수평형 전기로로 $1000^{\circ}C$ 까지 작동되며, 반응영역이 약 50 cm이다. 반응관에서 생성된 실리카 입자중 일부는 by-pass 시키고, 나머지는 샘플링관(sampling tube)과 회석장치를 거쳐 DMA(differential mobility analyzer), 입자채집기 및 CNC(condensation nuclei counter)로 구성된 일련의 계측장비로 유입된다. 발생입자는 전기적으로 중화시키기 위해서 방사선 동위원소인 Po^{210} 으로 구성된 중화기(Neutralizer)에 통과시킨다. Po^{210} 은 α 선을 발생시켜 주위의 공기를 수많은 양이온과 음이온으로 전리시켜 하전된 입자가 통과할 때 전기적으로 중화 시킨다. 이 장치를 통과한 입자들은 이극성 등 하전 분포(bipolar equilibrium charge distribution)를 띠게 되며, 전기적으로 중화된 상태에 이른다. 전기적으로 중화된 입자는 DMA 의 외부 원통의 안쪽으로 유입되며 일정한 전압이 걸려있는 전기장내를 통과하게 된다. 본 실험에서는 외부원통은 접지되어 있으며 내부 원통은 '-전압을 인가하였다. 이 경우 '+'전하를 띤 입자는 내부 원통 방향으로 끌려가게 되며, 이때 입자는 유체에 의한 저항력과 전기력에 의한 힘이 균형을 이루며 하류쪽으로 흘러 내려가게 된다. 만약 입자

Table 1 Experimental conditions

Precursor	Precursor mole conc. (mol/L)	Furnace residence time (sec)
TEOS (Tetraethylorthosilicate)	1.62×10^{-7}	7.5
	1.19×10^{-6}	
Reacting gas and flow-rate (L/min)	Furnace Temperature, T_f (°C)	CNC sampling flow-rate (L/min)
$N_2 + O_2$ (V/V=7/3) 5.0 L/min	800	0.3
Temperature gradient (°C/cm)	Thermophoretic flow-rate (L/min)	ESP Voltage (V)
50	0.7	300
Temperature of thermophoretic precipitator (°C)	CNC particle concentration (#/cm ³)	Collector Voltage (V)
60 ~ 80	< 1000	150

의 하전량이 같다고 하면 큰 입자는 멀리 흘러 내려가 하류측에 포집되고 작은 입자는 상류측에 포집되게 된다. 이 때 내부원통의 적당한 위치에 슬릿을 만들어 놓으면 원하는 크기의 단분산 입자를 포집할 수 있다.⁽⁸⁾ 여기에서 분류된 단분산성 입자는 다시 중화기를 거쳐 전기 집진기(Electrostatic precipitator; ESP)를 통과한다. 중화기와 전기 집진기를 통과한 입자는 대전되지 않은 상태로 열영동 집진기(thermophoretic precipitator)를 통과하여 순수한 열영동 포집 효과만을 측정할 수 있게 되고, 열영동 집진기 통과 전과 후에 각각의 CNC 를 연결하여 통과 전의 입자농도와 통과 후의 입자농도를 실시간으로 비교하였다.

본 연구에 사용된 CNC 는 TSI 사의 CNC 3022A 와 3025A 이고, 관손실에 의한 영향을 최소화 시키기 위해 DMA 를 통과한 후부터 각각의 CNC 까지의 관의 총 길이를 동일하게 구성하였으며, CNC 에서 측정하는 개수를 열영동 포집기 통과 전의 농도를 기준으로 $1000\#/cm^3$ 개 미만으로 조정하여 농도가 높아졌을 때 발생할 수 있는 두 CNC 간의 개수측정

오차를 최소화 시켰다.

또한 입자의 형상(응집 또는 비응집 입자)에 따른 열영동 효과를 관찰하기 위해 반응로에서 발생하는 입자의 형상을 파악하는 것이 필수적이므로 입자 채집기를 이용하여 입자를 샘플링한 후, TEM 을 이용하여 입자의 형상을 관찰하였다. 입자 채집기는 임팩터와 비슷한 형태로써 노즐의 중앙에 TEM grid 가 위치하여 입자가 부착하도록 설계하였으며, TEM grid 에 손상을 주지 않으면서도 입자의 샘플링을 용이하게 하기 위해 약 -150V 의 전압을 인가시켜 주었다.

2.2 전기 집진기 (Electrostatic Precipitator)

DMA 와 중화기를 통과한 단분산성 입자는 이극성 등 하전 분포를 띠게 된다. 이는 열영동 집진기를 통과할 때 열영동 효과 외적인 요인에 의해 포집될 수 있으므로 전기 집진기를 설치하여 하전된 입자들을 미리 제거하였다. 전기 집진기는 내부의 양단에 알루미늄 재질의 집진판으로 구성되어 있고, 외부에서 고전압 전류를 집진판에 걸어주어 중성인 입자들만 통과하여 주게 한다.

2.3 열영동 집진기 (Thermophoretic Precipitator)

본 연구를 위해 사용된 열영동 집진기는 이중 동심관 구조로 길이가 400 mm, 외부원통과 내부원통의 직경이 각각 30 mm, 12 mm로 이루어진 동관을 사용하였다. 외부원통의 외벽은 전열선을 감아 온도를 고온의 상태로 유지하고, 내부원통은 물을 순환시킴으로써 온도를 저온으로 유지시켰다. DMA 와 중화기를 통해 분극된 입자는 하전을 띠고 있으므로 이로 인한 입자의 포집 현상이 나타날 수 있다. 따라서, 일차적으로 전기집진기를 사용하여 중성입자를 만들어 주었고, 열영동 집진기 자체에도 접지 시켜 주었다.

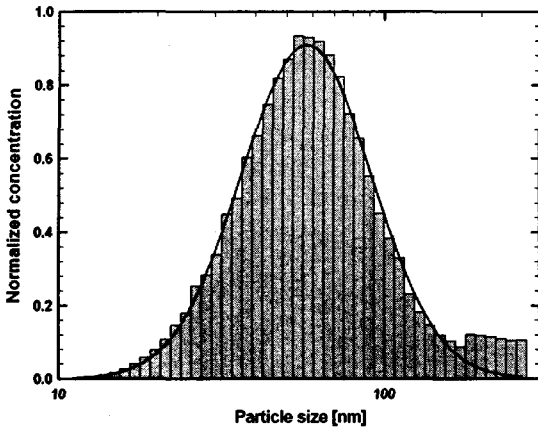
2.4 실험 조건

응집 또는 비응집 입자를 발생시키기 위해 Table 1 과 같은 조건에서 입자를 합성하였으며, 발생입자의 응집도는 TEOS 의 농도로 조절하였다. 또한, 단분산성 입자를 발생시키기 위해 사용된 DMA 의 sheath air 와 aerosol air 의 유량은 각각 10 L/min 과 1 L/min 으로 선정하였고, 전기 집진기 인가전압은 300 V, 열영동 집진기의 통과유량은 0.7 L/min, 온도구배는 $50^\circ C/cm$ 로 하였다.

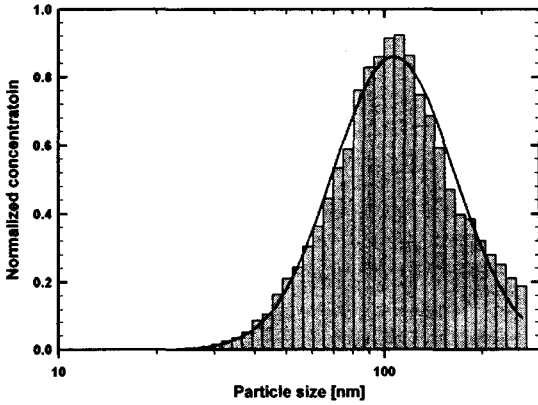
3. 실험 결과

3.1 발생입자의 크기분포

Fig. 2 는 TEOS 의 몰농도에 따른 발생입자의 크기분포를 나타내었다. 그림에서 보듯이 몰농도를



(a) TEOS mole conc. = 1.62×10^{-7} mol/L



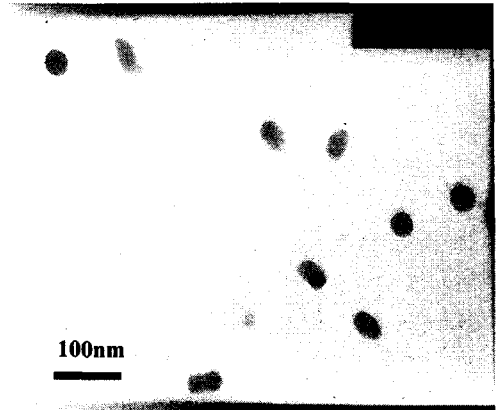
(b) TEOS mole conc. = 1.19×10^{-6} mol/L

Fig. 2 Particle size distribution

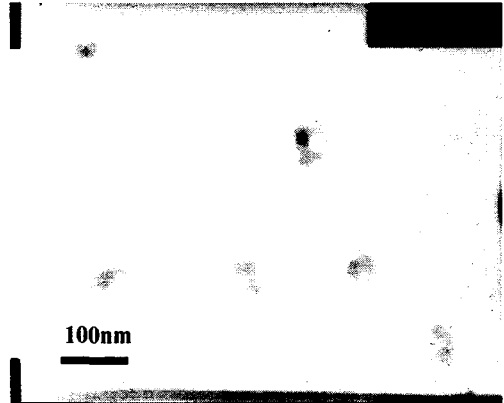
1.62×10^{-7} mol/L 에서 1.19×10^{-6} mol/L 로 증가시킴에 따라, 발생입자의 기하학적 평균직경이 43 nm 에서 106 nm로 증가함을 알 수 있었다.

3.2 발생입자의 형상

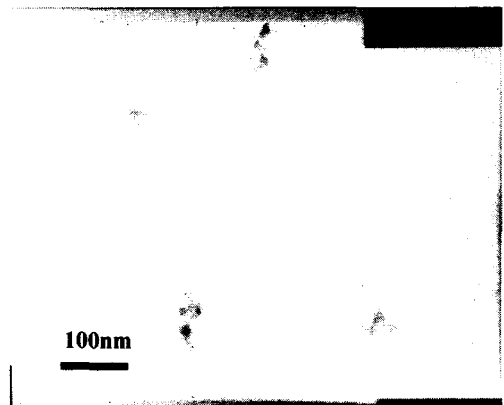
몰농도에 따른 발생입자의 형상을 관찰하기 위해, 반응로에서 발생시킨 실리카 입자를 DMA 를 통해 일정한 크기(80, 30 nm)로 분극하여 얻어진 TEM 이미지를 Fig. 3 과 4 에 나타내었다. 반응관내 입자의 체류시간과 반응기체의 유량은 모두 동일하고, 단지 TEOS 의 주입농도만을 변화시켰다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 TEOS 의 농도가 1.62×10^{-7} mol/L 인 경우, 발생입자는 구형의 비응집 형태를 띠는 반면, 농도가 2.3×10^{-7} mol/L 로 증가함에 따라 2~3 개의 입자가 서로 응집되어 있었으며, 농도가 1.19×10^{-6} mol/L 인 경우에는 완전한 비구형 입자가



(a) TEOS mole conc. = 1.62×10^{-7} mol/L



(b) TEOS mole conc. = 2.3×10^{-7} mol/L



(c) TEOS mole conc. = 1.19×10^{-6} mol/L

Fig. 3 Morphology of 80nm SiO₂ particles extracted by DMA

발생되었음을 볼 수 있었다. 마찬가지로 30nm 입

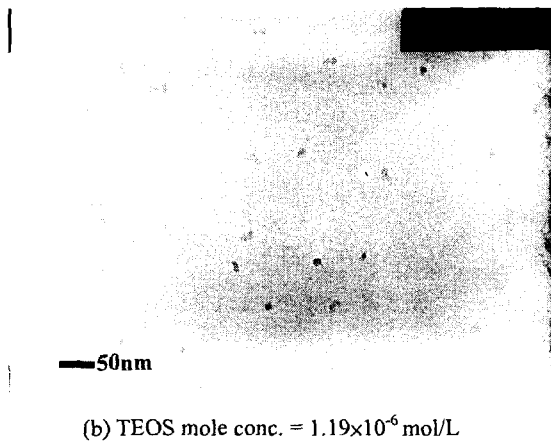
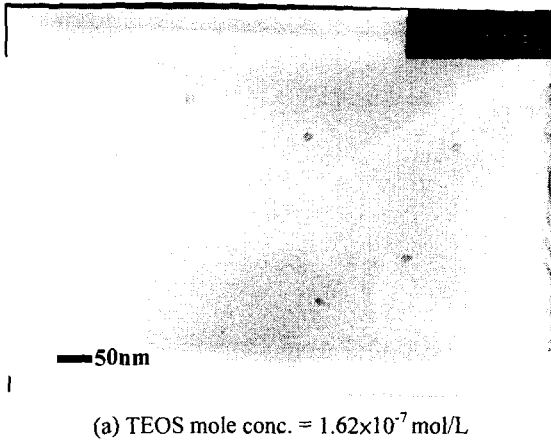


Fig. 4 Morphology of 30nm SiO₂ particles extracted by DMA

자의 형상도 Fig. 4 에서 볼 수 있듯이 TEOS 의 몰농도가 높을수록 낮은 몰농도에서의 발생입자보다 응집된 형상을 띠었지만 응집정도는 80nm 의 경우보다 작았다. Fig. 5 는 DMA 에 의한 분극직경이 80 nm 인 경우, TEM 이미지에서 획득한 입자의 실제둘레 (image perimeter)와 투영면적의 등가둘레(equivalent circumference)의 관계를 나타냈다. X, Y 축의 단위는 픽셀(pixel)수로 나타내었으며, DMA 를 통해 동일한 전기적 이동성을 가진 입자를 분류하였으므로, 구형에 비해 비구형 입자의 측정둘레가 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, Fig. 3~5 를 통해 TEOS 의 몰농도가 증가함에 따라 입자의 응집도가 커짐을 정량적, 정성적으로 파악하였다.

3.3 입자의 형상에 따른 열영동 효과

입자의 형상에 따른 열영동 효과를 Fig. 6 에 나타내었다. 발생입자의 크기가 80nm 인 경우, Fig. 3 과

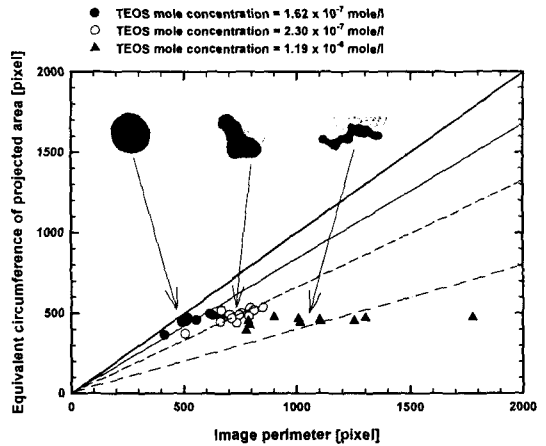


Fig. 5 Image perimeter of 80nm SiO₂ particles extracted by DMA

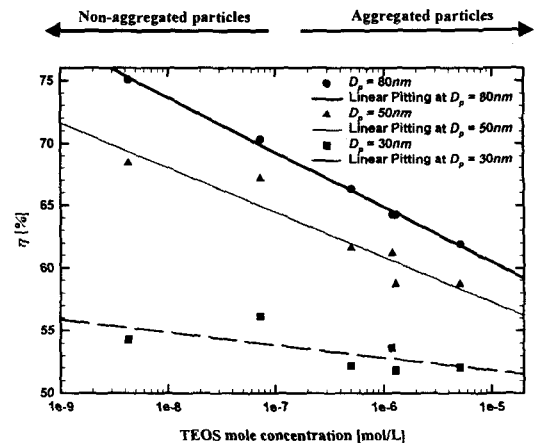


Fig. 6 Thermophoretic deposition efficiency at different concentration of TEOS vapor

비교하여 TEOS 의 몰농도가 낮을수록 입자가 더 잘 침착 되는 것을 알 수 있다. 즉 발생입자의 형상이 구형일 때가 비구형 입자보다 포집효율이 10% 가량 높게 나타났다. 또한, 발생입자의 크기가 30, 50 nm 인 경우에도 유사한 경향성을 보이며, 이는 동일한 입자크기 일 경우에 응집도가 작을수록 열영동 포집효율이 증가함을 알 수 있다. 반면 입자가 작아질수록 몰농도에 따른 포집효율의 차가 줄어드는 경향이 보였는데 이는 작은 입자의 경우 몰농도에 따른 입자의 응집도의 차이가, 큰 입자에 비해 작게 나타났기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결론

전구체인 TEOS 를 반응로 내에서 합성하여 발

생시킨 SiO₂ 입자의 형상에 따른 열영동 현상에 대한 연구의 결론은 다음과 같다.

(1) 입자의 응집 정도에 따른 열영동 효과를 연구하기 위해 TEOS의 몰농도를 조절하여 응집, 비응집 실리카 입자를 합성하였다.

(2) 몰농도가 높아질수록 입자의 응집 정도가 커졌다.

(3) 입자크기가 동일할 경우 비응집 입자가 응집입자에 비해 열영동 효율이 높게 나타났다.

(4) 열영동 효율은 온도구배, 유속, 입자크기 뿐 아니라 입자의 형상에 의해서도 영향을 받는다.

후 기

이 논문은 2001년도 과학기술부의 두뇌한국 21 사업에 의해 지원 받았음.

참고문헌

- (1) Kern, D. Q. and Seaton, R. E., 1959, "A Theretical Analysis of Thermal Surface Fouling," *Brit. Chem. Eng.*, Vol. 4, pp. 258~262.
- (2) Toda, A., Ohnishi, H., Dobashi, R. and Hirano, T., 1998, "Experimntal Study on the Relation Between Thermophoreses and Size of Aerosol Particles," *International Journal of Heat Mass Transfer*, Vol. 41, No. 17, pp. 2710~2711.
- (3) Whitmore, P. J. and Meisen, A., 1977, "Estimation of Thermo and Diffusionphoretic Particle Depositon," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 55, pp. 279~285.
- (4) Sasse, A. G. B. M., Nazaroff, W. W. and Gadgil, A. J., 1994, "Particle Filter Based on Thermophoretic Deposition from Natural Convection Flow," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 20, pp. 227~238.
- (5) Derjaguin, B. V. and Yalamov, Y., 1965, "Theory of Thermophoresis of Large Aerosol Particles," *Journal of Colloid Science*, Vol. 20, pp. 555~570.
- (6) Garcia-Ybarra, P. and Rosner, D. E., 1989, "Thermophoretic Properties of Nonspherical Particles and Large Molecules," *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 1, pp. 139~147.
- (7) Zheng, F. and Davis, E. J., 2001, "Thermophoretic Force Measurements of Aggregates of Micro-Spheres," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 32, pp. 1421~1435.
- (8) Ahn, K. H., Kim, N. H., Lee, J. H. and Bae, G. N., 1996, "Particle Path and Performance Evaluation of Differential Mobility Analyzer," *Trans. of KSME(B)*, Vol. 20, No. 6, pp. 2005~2013.
- (9) Ahn, K. H. and Liu, B. Y. H., 1990, "Particle Activation and Droplet Growth Processes in Condensation Particle Counter I. Theoretical Back Ground," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 21, pp. 249~261.
- (10) Yoon, J. U., Kim, Y. W. and Ahn, K. H., 2002, "Corona Ion Assisted Nano-Particle Morphology Control in an Atmospheric Pressure Furnace Reactor," *Trans. of KSME(B)*, Vol. 26, No. 5, pp. 710~715.