

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2016.40.6.365>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

테일러 반응기 내의 입자응집과 분해에 관한 수치 연구

이 승 훈* · 전 동 협**†

* 서울대학교 기계항공공학부, ** 동국대학교 기계부품시스템공학과

Numerical Study of Aggregation and Breakage of Particles in Taylor Reactor

Seung Hun Lee* and Dong Hyup Jeon**†

* School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ.,

** Dept. of Mechanical System Engineering, Dongguk Univ.

(Received September 15, 2015 ; Revised February 29, 2016 ; Accepted March 8, 2016)

Key Words: CFD(전산유체역학), Aggregation(응집), Breakage(분해), Taylor Reactor(테일러 반응기), QMOM(모멘트 적분법)

초록: 전산유체역학(CFD)을 이용하여 테일러 반응기 내 입자간 응집과 분해반응을 고려한 유동해석을 수행하였다. 입자크기분포를 파악하기 위하여 모멘트 적분법(QMOM)을 이용하여 집합체 균형방정식(Population Balance Equation)을 계산하였다. 초기 여섯 개의 모멘트를 이용하였으며, 응집커널은 Brownian kernel 과 turbulent kernel의 합을, 그리고 분해커널은 멱법칙 커널(power-law kernel)을 사용하였다. 입자의 초기 부피분율에 따른 최종 입자크기를 예측하였다. 그 결과, 초기 부피분율이 증가할수록 입자의 크기와 초기 성장속도가 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract: Using the computational fluid dynamics (CFD) technique, we simulated the fluid flow in a Taylor reactor considering the aggregation and breakage of particles. We calculated the population balance equation (PBE) to determine the particle-size distribution by implementing the quadrature method-of-moment (QMOM). It was used that six moments for an initial moments, the sum of Brownian kernel and turbulent kernel for aggregation kernel, and power-law kernel for breakage kernel. We predicted the final mean particle size when the particle had various initial volume fraction values. The result showed that the mean particle size and initial growth rate increased as the initial volume fraction of the particle increased.

- 기호설명 -

1. 서론

d : 무차원화된 평균 입자 크기 ($=L_{43}/L_0$)
 D : 반응기 간극 [mm]
 L : 입자의 크기 [m]
 L_0 : 초기 입자의 크기 [m]
 r_1 : 외부 실린더의 반지름 [mm]
 r_2 : 내부 실린더의 반지름 [mm]
 t : 시간 [s]
 λ : 입자의 크기 [m]
 ω_2 : 내부 실린더의 각속도 [rad/s]
 ε : 난류 에너지 소산율 [m^2/s^3]
 Φ_v : 입자의 초기 부피분율

테일러 반응기(Taylor reactor)는 Fig. 1과 같이 동심의 두 실린더로 구성되며, 외부 실린더는 고정된 상태로 내부 실린더의 회전에 의해 유동이 발생한다. 축 방향의 유동이 없을 때, 테일러 반응기내의 유동은 반경방향의 레이놀즈 수(Reynolds number, Re)에 의해 결정되며 다음과 같이 정의된다.

$$Re = \frac{r_2 \omega_2 D}{\nu} \quad (1)$$

여기서, r_2 는 내부 실린더의 반지름, ω_2 는 내부 실린더의 각속도, D 는 반응기의 간극, 그리고 ν 는 유체의 동점성 계수를 나타낸다. 내부 실린더의 각속도가 느릴 경우, 반응기내 유동은 쿠테트 유동

† Corresponding Author, jeondh@dongguk.ac.kr

(Couette flow)으로 유지되지만, 회전 속도가 특정 임계수를 초과하게 되면 유동이 불안정해져 테일러 와류(Taylor vortex)가 형성된다. 유동 영역의 기준이 되는 임계 레이놀즈 수(Re_{cr})는 반응기 형상에 따라 다르며 임계 레이놀즈 수와 반경방향 레이놀즈 수의 비($R=Re/Re_{cr}$)로 반응기의 유동 영역을 결정 지을 수 있다. 내부 실린더의 회전만을 다룰 경우, 일반적으로 반응기의 내부 유동은 실린더의 회전수에 따라 라미나 쿠테트 유동(Laminar Couette flow), 라미나 와류 유동(Laminar Vortex flow), 웨이비 와류 유동(Wavy Vortex flow), 그리고 난류 와류 유동(Turbulent Vortex flow)로 구분된다.⁽¹⁾

테일러 반응기는 테일러 와류의 유동특성으로 인해 연속적으로 화학반응을 지속할 수 있는 이점이 있어, 최근 리튬이차전지의 양극재 제조에 사용되고 있다.^(2,3) 양극재 입자는 1차 핵반응인 핵생성과 입자성장 과정, 그리고 2차 핵반응인 입자간 응집과 분해 과정을 통해 얻어지며, 핵반응을 통해 얻어진 입자의 전기화학적 성능은 입자의 크기는 작을수록 그 분포는 좁을수록 좋아진다고 알려져 있다.⁽⁴⁻⁶⁾ 따라서 양극재 입자의 크기는 전지의 용량과 방출전율을 결정하는 중요한 요소이다. 하지만 1차 반응인 핵생성과 입자성장 반응은 복잡한 화학반응으로, 정확한 매커니즘은 알려진 바가 없으며 1차 반응을 고려한 양극재 입자의 크기와 분포를 예측하는 것은 쉽지 않다. 따라서, 본 연구는 화학반응속도가 비교적 빠른 1차 반응을 통하여 일정크기의 입자가 형성되었다는 가정하에, 반응기내의 입자간 응집과 분해만을 다룬다.

양극재 제조시, 테일러 반응기는 난류 와류 유동에 해당하는 높은 회전수(rpm)로 작동한다.⁽⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 산업현장에서 응용되고 있는 난류 영역만을 다루었다. 유동 해석을 위하여 난류 모델을 적용한 연속방정식과 Navier-Stokes 방정식이 사용되었고, 입자해석을 위하여 집합체 균형방정식(Population Balance Equation, PBE)이 사용되었다. PBE는 입자의 핵생성과 성장, 그리고 입자간의 응집과 분해를 해석하기 위해 입자 크기분포 항으로 이루어진 연속방정식이다. Smoluchowski⁽⁸⁾가 수학적 형식(Mathematical formalism)을 제시한 이후, Ramkrishna & Mahoney⁽⁹⁾에 의해 수식의 정립이 이루어졌고 이에 따라 수치해석이 가능해졌다. 주로 사용되는 해석방법으로는 Discretized Population Balance(DPB), Monte Carlo algorithm, 그리고 Moment Method(MM) 등이 있다. DPB는 내부 좌표

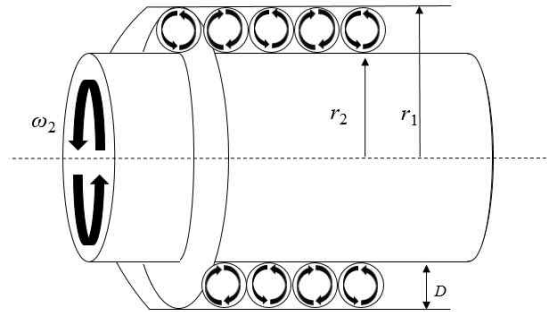


Fig. 1 Laminar vortex flow

계(입자의 물질 특성을 나타내는 벡터)의 이산화에 바탕을 둔 방법으로, 입자 크기 분포를 직접적으로 계산하는 장점이 있다. 하지만 정확한 계산을 위해서는 입자 크기 분류를 많이 해야 하기 때문에 계산 양이 많아진다는 단점이 있다. Monte Carlo 방법은 통계학적 유사성을 접목시킨 방법으로 질량 보존과 함께 질량 축적에 의해 발생하는 요동을 해석하는데 이점이 있지만, DPB와 마찬가지로 많은 양의 계산을 필요로 한다. 앞의 두 가지 방법과는 달리 MM는 4~6개의 모멘트로 격자점을 계산할 수 있다. 이 방법은 Hulbert and Katz⁽¹⁰⁾에 의해 제안되었으나 주어진 모멘트만으로는 모멘트 수송 방정식을 표현하기에 많은 어려움이 있어 널리 적용되지는 못하였다. MM의 문제점을 해결하기 위해 적분 근사(Quadrature Approximation)를 이용한 모멘트 적분법(QMOM)이 McGraw⁽¹¹⁾에 의해 처음으로 제시되었다. 이 방법은 Gordon⁽¹²⁾이 제시한 상관 오차(Product Difference, PD) 알고리즘을 이용하여, 입자의 길이 또는 부피로 표현된 PBE를 해석하는 방법이다. 이후 QMOM이 갖는 계산의 용이성을 이용한 CFD 해석이 다수 보고 되었다. Marchisio 등⁽¹³⁾은 테일러 반응기 내에서의 입자 응집과 분해를 고려하기 위해 다양한 조합의 커널(kernel)과 경험적 상수를 이용하였다. 이와 비슷하게 Lemanowicz 등⁽¹⁴⁾은 다양한 커널 조합을 이용하여 모멘트 변화를 분석하고 이를 실험데이터와 비교하였다. Jerzy Baldyga 등⁽¹⁵⁾은 강한 압력과 전단응력이 작용하는 로터 내의 나노 입자간의 분해와 재응집에 대해서 연구하였다. Wright 등⁽¹⁶⁾은 에어로졸(aerosol) 역학에 적용하여 입자의 부피와 표면적으로 표현된 PBE를 해석한 바 있다. 이들 결과로부터 QMOM을 이용한 입자의 응집 및 분해 해석이 실험 결과와 일치한다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구의 목적은 위의 내용을 바탕으로 응집

과 분해 커널을 적용한 QMOM 기법을 이용하여 테일러 반응기내의 입자 응집과 분해 반응을 해석하고, 실험 결과와의 비교를 통해 그 타당성을 알아보는 데 있다. 또한 입자 형상 및 크기 분포에 영향을 미치는 초기 반응물의 농도에 대한 경향성을 알아보기 위해, 입자의 초기 부피분율과 같은 초기 해석 조건에 따른 반응기 내의 최종 입자 크기를 비교하여 초기 공정 조건과 입자의 초기 부피분율의 관계를 이용한 최적 공정 조건을 예측하고자 한다.⁽¹⁷⁾

2. 수치 해석

2.1 다상모델

다상 유동을 해석하기 위하여, Eulerian-Eulerian 방법 중 하나인 Mixture model를 이용하였다. Mixture model에서 첫 번째 상은 연속체로 인식하며, 두 번째 상은 분산되는 상으로 인식한다.⁽¹⁸⁾ 따라서, 유체 내에서 분산되어 퍼져나가는 고체입자의 거동을 해석하기에 적합한 모델이다. Mixture model의 해석을 위한 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m) = 0 \quad (2)$$

$$\vec{v}_m = \frac{\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_k}{\rho_m} \quad (3)$$

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \quad (4)$$

여기서, \vec{v}_m 는 질량 평균 속도, ρ_m 는 mixture의 밀도, 그리고 α_k 는 k번째 상의 부피분율이다. 첫 번째 상(phase 1)과 두 번째 상(phase 2)이 같은 속도로 움직인다고 가정하였으며, 각 상(phase)간의 slip-velocity는 계산에 포함하지 않았다.

2.2 Population balance equation (PBE)

입자 개체군(particle population) 해석을 위해 입자의 부피로 표현된 수밀도함수(number density function)를 적용하였고, 입자의 응집과 분해만을 다룰 경우 PBE는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}[n(V, t)] + \nabla \cdot [\vec{u}n(V, t)] \\ &= \frac{1}{2} \int_0^V a(V - V', V')n(V - V', t)n(V', t)dV' - \\ & \int_0^\infty a(V, V')n(V, t)n(V', t)dV' + \\ & \int_{\Omega_v} pg(V')\beta(V|V')n(V', t)dV' - g(V)n(V, t) \end{aligned} \quad (5)$$

우측 첫 번째 항과 두 번째 항은 입자의 응집에 의한 생성율과 소멸율을 나타내며, 세 번째 항과

네 번째 항은 입자의 분해에 의한 생성율과 소멸율을 의미한다.

2.3 모멘트 적분법 (QMOM)

QMOM은 MM 기법의 하나로서, MM의 입자 크기 분포에서 k번째 모멘트는 다음과 같이 정의한다.

$$m_k(\vec{x}, t) = \int_0^\infty n(L; \vec{x}, t)L^k dL \quad k = 0, 1, \dots, S-1 \quad (6)$$

여기서 L 은 입자의 크기이며, $V = K_v L^3$ 의 관계를 이용하여 부피로 표현된 PBE를 길이의 함수로 나타낼 수 있다. K_v 는 입자의 shape factor로 구형의 입자의 경우 K_v 는 $\pi/6$ 이다. S 는 구체적으로 명시된 모멘트 개수를 나타낸다. 위의 정의를 이용하면 모멘트 수송 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s m_k) + \nabla \cdot (\rho_s \vec{u} m_k) = \rho_s (\bar{B}_{ag, k} - \bar{D}_{ag, k} + \bar{B}_{br, k} - \bar{D}_{br, k}) \quad (7)$$

식 (7)의 우측항은 입자간의 응집과 분해에 의한 생성율과 소멸율의 모멘트를 의미하며 각각 다음과 같다.

$$\bar{B}_{ag, k} = \frac{1}{2} \int_0^\infty n(\lambda) \int_0^\infty a(u, \lambda)(u^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} n(u) du d\lambda \quad (8)$$

$$\bar{D}_{ag, k} = \int_0^\infty L^k n(L) \int_0^\infty a(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda dL \quad (9)$$

$$\bar{B}_{br, k} = \int_0^\infty L^k \int_0^\infty g(\lambda) \beta(L|\lambda) n(\lambda) d\lambda dL \quad (10)$$

$$\bar{D}_{br, k} = \int_0^\infty L^k g(L) n(L) dL \quad (11)$$

여기서 $u^3 = L^3 - \lambda^3$ 의 관계를 가진다. $a(L, \lambda)$ 는 응집 커널을 의미하고 길이가 L 과 λ 인 두 개의 입자 간의 응집 반응 상수를 나타낸다. $g(L)$ 은 분해 커널이며 길이가 L 인 입자에 대한 분해 반응 상수를 나타낸다. $\beta(L|\lambda)$ 는 분해 후 발생하는 입자의 분포 형태를 나타내는 확률밀도함수 (Probability Density Function, PDF)이다.

모멘트 수송방정식을 계산하기 위한 QMOM은 다음의 적분 근사(quadrature approximation)를 기반으로 한다.

$$\int_0^\infty f(L)n(L)dL \approx \sum_{i=1}^N f(L_i)w_i \quad (12)$$

$$m_k = \sum_{i=1}^N w_i L_i^k \quad (13)$$

여기서 w_i 와 L_i 는 각각 가중계수(weights)와 입자 길이(abscissas)를 의미하며, N 개의 가중계수와 입자 길이를 갖는 적분 근사는 입자 크기 분포의 초기

$2N$ 개의 모멘트로 계산된다. 예를 들어, $N=3$ 인 경우 초기 6개의 모멘트(m_0, \dots, m_5)가 계산되며, 그때의 적분 근사는 다음과 같이 주어진다.

$$m_k = \sum_{i=1}^{N=3} w_i L_i^k = w_1 L_1^k + w_2 L_2^k + w_3 L_3^k \quad (14)$$

식 (12)와 식 (13)를 식 (7)에 대입하면 생성항과 소멸항은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\bar{B}_{ag,k} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{j=1}^N w_j (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} a(L_i, L_j) \quad (15)$$

$$\bar{D}_{ag,k} = \sum_{i=1}^N L_i^k w_i \sum_{j=1}^N w_j a(L_i, L_j) \quad (16)$$

$$\bar{B}_{br,k} = \sum_{i=1}^N w_i \int_0^\infty L_k g(L_i) \beta(L|L_i) dL \quad (17)$$

$$\bar{D}_{br,k} = \sum_{i=1}^N w_i L_i^k g(L_i) \quad (18)$$

위와 같은 적분 근사를 통하여 입자 크기 분포를 구할 수 있다.⁽¹⁹⁾

2.3.1 응집(Aggregation)

유체내의 고체입자의 응집은 매우 복잡한 현상으로, 입자-입자와 입자-유체의 상호작용, 입자의 형태, 그리고 유동에 의한 혼합 등 여러 요소의 영향을 받는다. 응집 과정의 메커니즘은 크게 두 가지로 나눌 수가 있는데, 입자-입자의 충돌에 의한 응집과 입자들의 점착 또는 융합에 의한 응집이다. 이러한 입자의 충돌과 점착 정도를 응집 커널로 표현할 수 있으며, 본 연구에서는 두 가지 커널의 합을 이용하였다.

입자의 크기가 매우 작아 입자간의 영향과 유동에 의한 응집보다는 입자 자체의 브라운 운동(Brownian motion)에 의해 응집이 발생할 때 응집 커널은 Brownian kernel로 표현되며, 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a(L, \lambda) = \frac{2k_B T (L+\lambda)^2}{3\mu L \lambda} \quad (19)$$

여기서, k_B 는 볼츠만 상수이며, T 는 절대온도, μ 는 유체의 점도, 그리고 L 과 λ 는 입자의 크기를 의미한다.⁽¹³⁾

또한 입자의 크기가 전단 변화도(shear gradients)에 비해 충분히 커졌을 때, 입자-입자의 충돌은 유체의 흐름에 많은 영향을 받게 되고, 입자의 Brownian 운동은 무시하게 된다. 그리고 난류 영역에 대해선 입자의 크기와 Kolmogorov 길이척도가 주요한데, 입자의 크기가 Kolmogorov 길이보다 작다면, 그때의 입자 응집 커널은 turbulent kernel로 표현되며, 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a(L, \lambda) = \frac{4}{3} \left(\frac{3\pi}{10} \right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} (L + \lambda)^3 \quad (20)$$

여기서, ε 는 난류 에너지 소산율이고, ν 는 유체의 동점성계수를 나타낸다.⁽¹³⁾

2.3.2 분해(Breakage)

입자의 분해를 결정짓는 요소는 두 부분으로 나눌 수 있다. 하나는 크기가 L 인 입자의 분해 커널을 나타내는 $g(L)$ 이며, 나머지 하나는 크기가 L 인 입자로부터 크기가 λ 인 입자가 어떻게 분해될 것인지를 결정짓는 확률밀도함수, $\beta(L|\lambda)$ 이다. 분해 현상을 표현하기 위해 여러 저자들이 다양한 형태의 분해 커널을 유도하였으며, 본 연구에 사용된 분해 커널은 멱법칙 커널(power-law kernel)로 다음과 같다.

$$g(L) = c_1 \nu^\alpha \varepsilon^\beta L^\gamma \quad (21)$$

멱법칙 커널은 고체 입자의 응집을 표현하기 위한 수력학적 분해 모델이며, 난류 에너지 소산율과 유체의 동점성계수, 그리고 고체 입자의 크기로 구성되어 있다. 이 세 변수를 통해 유동 특성에 의한 분해와 입자의 크기에 종속적인 분해 현상을 나타낼 수 있다. 여기서 c_1 은 경험상수이며, 본 연구에서는 0.6×10^{-3} 을 사용하였다.⁽¹³⁾ 멱법칙 커널의 급수는 차원 해석을 통해 정할 수 있으며, 입자의 크기에 대하여 선형적인 관계를 갖는 경우 ($\gamma=1$)에 대해선 난류 에너지 소산율의 계수 β 가 3/4일 때 실험결과와 가장 일치하였다.⁽¹³⁾

PDF는 분해과정에서 입자가 어떤 분포로 형성될 것인지에 대한 확률 정보를 품고 있으며, 분해에 의한 입자의 수와 가능한 크기 분포를 제공한다. 본 연구에는 parabolic PDF가 사용되었으며 다음과 같다.

$$\beta(V|V') = 0.5 \left[\frac{C}{V'} + \frac{1-C/2}{V'} \left\{ 24 \left(\frac{V}{V'} \right)^2 - 24 \left(\frac{V}{V'} \right) + 6 \right\} \right] \quad (22)$$

여기서 V 와 V' 는 각각 분해 전후의 입자 부피이며, $V/V'=0.5$ 이므로 대칭을 의미한다. 형상 요소인 C 값에 따라 입자 분해 거동이 달라지게 되며, 본 연구에서는 $C = 2$ 로 두어 균일한 입자 분포를 형성하게 하였다.⁽¹⁹⁾

3. 해석 모델 및 격자

해석에 사용된 반응기의 외부 실린더와 내부 실린더의 반지름은 각각 $r_1 = 96.5$ mm, $r_2 = 80$ mm이며, 축 방향 길이(H)는 360 mm이다. 동심의 원형 실린

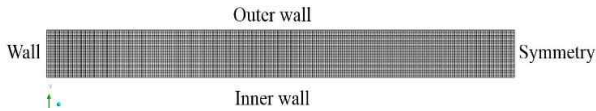


Fig. 2 Computational mesh and boundary conditions

더이므로 축 대칭의 2D모델링을 하였으며, 난류 해석을 위해 Reynolds stress 모델과 Standard wall function을 적용하였다. 입자의 침전 현상을 방지하기 위해 입자와 용액의 밀도($\rho=1055 \text{ kg/m}^3$)를 같게 하였다.

Fig. 2는 계산격자와 경계조건을 나타낸다. 계산의 용이를 위해 우측에는 대칭 조건을 설정하였으며, 왼쪽 벽면과 외부 실린더 벽면은 stationary wall조건을 부여하였고, 내부 실린더는 moving wall 조건을 적용하여 회전속도에 변화를 주었다.

해석은 다음과 같이 진행되었다. 먼저, 유동장 해석을 통하여 속도 분포와 난류성이 정상상태에 도달할 때까지 계산되었다. 이후, 초기 모멘트 값을 설정하여 시간 간격을 10 s으로 일정하게 하여 PBE 해석을 수행하였다. 초기 모멘트 값은 입자의 초기 부피분율($\Phi_v = 2.5 \times 10^{-5}$)과 크기($L_0 = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$)에 의해 계산되었다. 상용해석도구인 ANSYS FLUENT를 사용하였고, 집합체 균형 모듈을 통해 모멘트 적분법을 적용하였다. 또한 집합체 균형 방정식에 사용된 응집과 분해 커널은 사용자 정의 함수(User Defined Function)를 이용하여 계산하였다.⁽¹⁹⁾

3.1 격자 의존성(Grid Independency)

계산 격자의 독립성을 파악하기 위해 해석은 두 case로 나누어 수행하였다. case 1은 반경 방향으로 18개, 그리고 반응기 길이방향으로는 181개의 node를 만들어 총 3,060 개의 격자(coarse mesh)를 적용하였고, case 2는 반경 및 길이방향으로 각각 두 배씩 증가시켜 총 12,600개의 격자(fine mesh)를 적용하였다. Fig. 3은 각 case에 대해 내부 실린더의 각속도가 165 rpm일 때 계산한 결과로, Fig. 3(a)는 case 1과 case 2의 유선(streamline)을 나타내고 Fig. 3(b)는 속도 벡터를 나타낸다.

Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이, 두 case의 계산된 속도의 크기 차이는 없지만, 해석 영역의 속도 분포 차이는 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)에서는 반응기 내의 유동 특성을 나타내는 테일러 와류(Taylor vortex)의 개수와 크기의 차이를 확인할 수 있는데, case 1보다 case 2에서 상대적으로 짧은 테일러 와류가 형성되었으며 테일러 와류가 짧아진 만큼 더

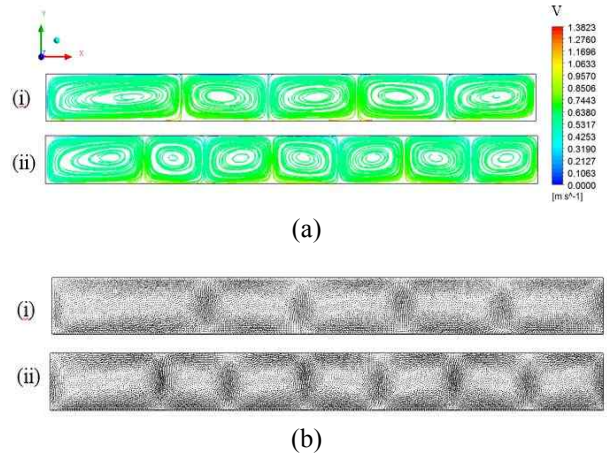


Fig. 3 Grid independency test. (i: case 1, ii: case 2) (a) Streamline of velocity, (b) Velocity vector

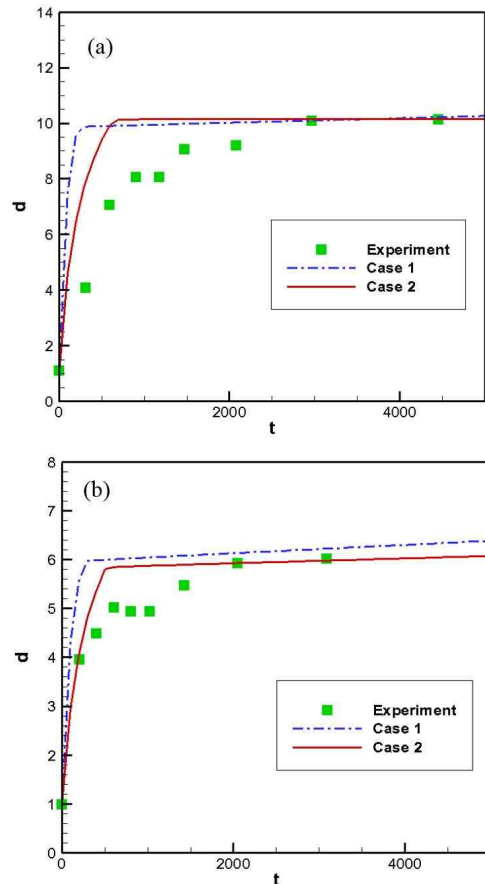


Fig. 4 Time evolution of normalized mean particle size at (a) 165 rpm and (b) 211 rpm

많은 개수의 와류가 형성되었다. 이는 case 1보다 case 2에서 반응기 길이방향으로 더 많은 계산 격자가 분포되어있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3(a)와 3(b)의 결과를 통하여 반응기 내 테일러 와류가 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 형

성된 테일러 와류로 인해 반응기 내에서 입자간 응집과 분해 과정이 충분히 발생할 수 있을 것으로 예측된다. 각 case별로 속도 분포가 다르므로 이에 따른 PBE 계산 또한 차이를 보일 것이라 예상된다.

Fig. 4는 각 case의 PBE 계산결과와 실험결과를 비교한 것이며, Fig. 4(a)와 4(b)는 내부 실린더의 각속도가 각각 165 rpm과 211 rpm일 때 시간에 따른 평균입자크기의 변화를 나타낸다. Fig. 4(a)와 4(b)에서 알 수 있듯이, case 1보다는 case 2가 실험결과와 더 유사한 것으로 나타났다. 이는 Fig. 3에서 확인한 바와 같이 속도 분포와 유동 특성의 차이로 발생한 결과라 판단된다. 따라서, 이 후 수치 해석은 12,600개의 격자로 구성된 case 2를 적용하였다.

4. 결 과

4.1 모델의 검증(Validation)

해석 모델의 타당성을 알아보기 위하여 내부 실린더의 각속도가 각각 165 rpm과 211 rpm일 때의 실험결과와 해석결과를 비교하였으며, 결과는 Fig. 4와 같다. Serra 등⁽²⁰⁾과 Serra & Casamitjana^(21,22)의 실험 데이터를 사용하였으며, 실험과 동일한 조건으로 수치해석을 수행하였다. Fig. 4의 세로 축, d 는 무차원화된 평균 입자크기를 나타내며, 평균 입자 크기인 L_{43} 과 초기 입자 크기인 L_0 의 비를 의미한다. 여기서 L_{43} 은 부피 평균된 입자 크기를 의미하며 수치해석을 통하여 얻어진 값이다. 평균 입자 크기는 초기에 가파른 성장을 보이며 일정 시간 이후에 일정한 크기로 수렴하였다. 초기 2000 s까지는 실험 결과와 약간의 오차를 보이는데, 이것은 화학반응을 고려하지 않고 일정 크기의 입자가 형성되었다는 가정하에 해석을 수행한 것에 기인한다. 하지만, 이 후 평균 입자는 일정한 크기로 수렴하며 최종 입자 크기가 실험결과와 유사하게 나온 것을 확인할 수 있다.

내부 실린더의 각속도 별로 실험결과와 비교하였을 때, 165 rpm의 결과보다 211 rpm의 결과가 초기 기울기 및 시간에 따른 입자 성장 분포가 실험결과와 좀 더 유사하게 나왔다. 이는 본 연구의 해석영역이 난류영역으로 제한되어 있으므로, rpm의 증가에 따라 적용된 kernel의 조합 중 Brownian kernel의 영향보다는 turbulent kernel의 영향이 증가하여 초기 2000 s 내의 실험 결과와 유사하게 나온 것으로 판단된다.

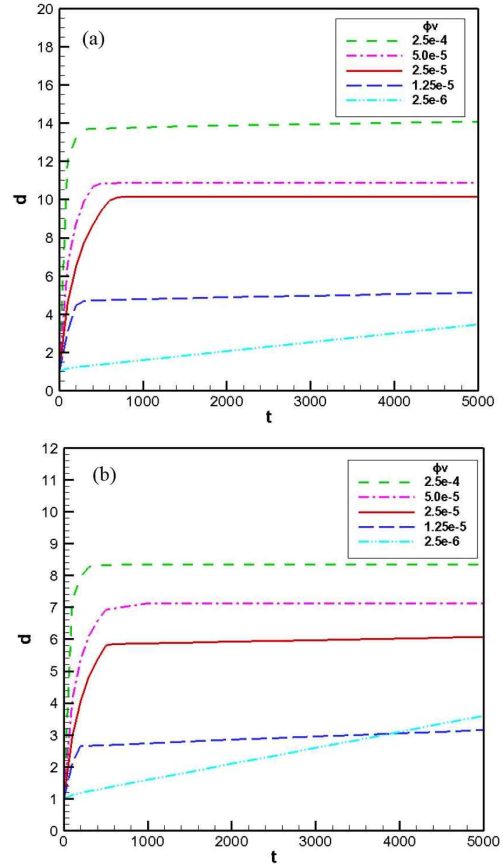


Fig. 5 Time evolution of normalized mean particle size at various initial volume fractions. (a) 165 rpm (b) 211 rpm

4.2 초기 부피분율의 영향

입자의 크기와 분포에 영향을 주는 주요 공정변수 중 하나인 초기 반응물의 농도의 영향을 알아보았다. 일반적으로 화학반응시 생성물의 반응 속도는 초기 반응물의 농도에 따라 달라진다. 초기 반응물의 농도가 증가할수록 그 속도는 빨라지며, 생성물의 몰 분율 또한 증가한다.⁽²³⁾ 본 연구에서는 화학반응을 고려하지 않았으므로 반응물의 농도 변화에 따른 생성물의 몰 분율 변화를 나타내기 위해, 전체 반응기 부피에 대한 생성물의 몰 분율 증가 또는 감소로써 입자의 초기 부피분율의 변화를 적용하였다. 실험에 적용된 부피분율 2.5×10^{-5} 을 기준으로 10, 2, 0.5, 0.1배에 대해 계산하였으며, 각각의 부피분율에 대해 동일한 초기 입자크기를 적용하였다.

Fig. 5는 초기 부피분율 변화에 따른 평균 입자 크기 변화를 나타내며, Fig. 5(a)와 5(b)는 내부 실린더의 각속도가 각각 165 rpm과 211 rpm일 때의 결과를 나타낸다. Fig. 5로부터 입자의 초기 부피분율이 증가할수록 수렴한 최종 입자의 크기가 증가하는

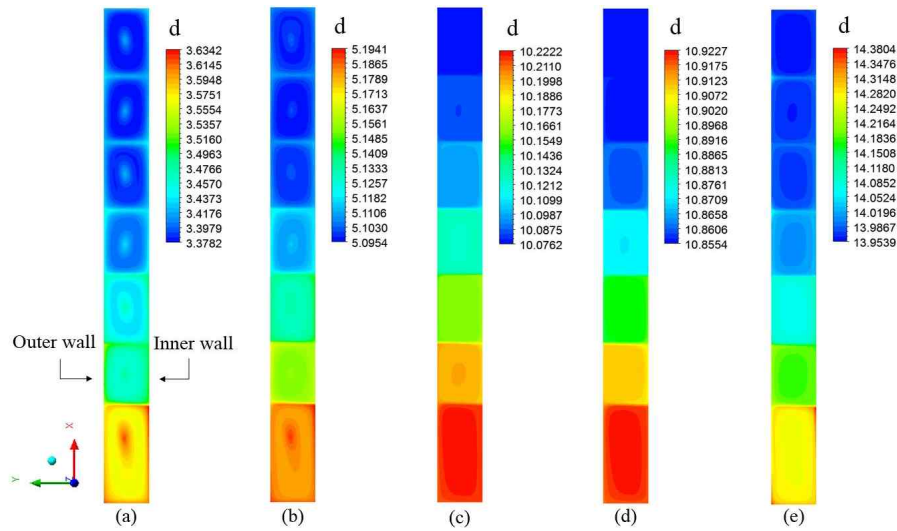


Fig. 6 Contour of normalized mean particle size at $t = 5000$ s. (a) $\varphi_v = 2.5 \times 10^{-6}$, (b) $\varphi_v = 1.25 \times 10^{-5}$, (c) $\varphi_v = 2.5 \times 10^{-5}$, (d) $\varphi_v = 5.0 \times 10^{-5}$, (e) $\varphi_v = 2.5 \times 10^{-4}$.

것을 알 수 있다. 또한 1000 s 이전의 초기 그래프의 기울기가 증가하는 것을 토대로 초기 입자 성장 속도 또한 빨라질 거라는 것을 예측할 수 있다. 이는 초기 반응물의 농도와 생성물의 반응 속도 관계와 잘 부합되며, 반응물의 농도를 대신하여 입자의 초기 부피분율을 적용한 점이 타당한 것으로 분석된다. 그러나 초기 부피분율이 2.5×10^{-6} 에 대해서는 나머지 결과와 상이한 결과가 나왔는데, 이는 부피분율이 현저히 줄어들어 따라 Turbulent kernel에 의한 응집보다 유체의 흐름이 느림에 따라 응집되는 Brownian kernel의 영향이 더 커져서 계속해서 증가하는 경향이 나온 것이라 판단된다.

Fig. 6은 $t = 5000$ s일 때, 내부 실린더의 각속도가 165 rpm에 대한 각각의 초기 부피분율에서의 부피 평균된 입자크기분포를 나타낸다. Fig. 3의 결과와 비교하였을 때, 테일러 와류에 의해 입자군이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 반응기 입구에서 중심부로 들어갈수록 입자 크기는 작아지며, 초기 부피분율이 증가할수록 테일러 와류내의 입자 크기변화가 줄어들어 가는 경향을 보인다. 이는 입자의 초기 부피분율이 증가할수록 반응기 전체에 걸쳐 입자 크기 분포가 고르게 형성된다는 것을 의미한다. 결과적으로 입자의 초기 부피분율의 증가는 수렴한 최종 입자 크기를 증가시키므로 전기 화학적 성능에는 부정적인 영향을 미치지만(입자가 작을수록 전기 화학적 성능은 좋은 결과를 나타냄), 균일한 입자 분포를 보이므로 입자 크기 분포 측면에선 긍정적인 효과를 얻을 수 있을 것이라 예상된다.

5. 결론

PBE 해석 방법 중 하나인 QMOM을 이용하여 테일러 반응기내의 입자응집 및 분해반응을 해석하였다. 해석 결과와 실험 데이터와의 비교를 통해 모델 타당성을 논의하였고, 이를 바탕으로 입자의 초기 부피분율 변화에 따른 결과를 분석하였다. 또한 계산격자의 독립성을 알아보기 위해 두 case로 나누어 내부 실린더의 각속도가 각각 165 rpm과 211 rpm에 대해 계산하였다. 계산 격자가 많은 경우, 실험 결과와 유사한 경향을 나타냈으며 165 rpm보다 211 rpm에 대한 결과가 실험과 유사하게 나왔다. 본 연구의 해석영역이 난류라는 점을 고려했을 때, 회전수 증가에 따른 난류계산과 속도 분포계산이 case 1보다 case 2에서 더 정확하며, 적용한 kernel 조합이 난류성이 강한 영역에 더 잘 부합한다는 결론을 얻을 수 있었다.

입자의 초기 부피분율이 클수록 초기 입자 성장 속도가 빨라지고, 최종 입자의 크기 또한 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 주로 원하는 크기의 입자생성을 위하여 반응기의 회전속도를 조절하는 방법을 택하고 있지만, 본 연구결과를 통해 반응기내의 입자의 초기 부피분율과 화학반응간의 관계를 이용하여 높은 회전속도로 운전하지 않아도 입자크기의 조절이 가능함을 알 수 있다. 또한 입자의 초기 부피분율의 증가는 입자의 크기를 증가시키고 입자의 분포를 균일하게 함을 알 수 있었다.

내부 실린더의 각속도 변화에 따른 최종 입자 크기는 165 rpm보다 211 rpm에서 더 작은 크기로 수렴하는 것을 확인하였다. 반응기의 회전속도와 입자의 초기 부피분율에 따른 입자 성장 경향을 고려하면, 초기 부피분율의 증가로 인한 최종 입자의 크기 증가는 내부 실린더의 회전속도 조절로 원하는 크기의 입자의 생성이 가능하리라 생각되며, 초기 부피분율의 증가에 따라 반응기 전체에 걸쳐 형성된 균일한 입자분포는 전기화학적 성능향상에 도움이 될 것으로 판단된다. 추후 화학반응을 고려한 상(phase)간의 물질 전달과 1차 핵반응을 포함한다면, 모델 타당성에서 보였던 초기 실험 데이터와의 오차를 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 2013년 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A2057761)과 2013년 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20132020101750) 및 2015년 동국대학교 DG선진연구강화사업 지원으로 이루어졌음.

참고문헌

(References)

- (1) Wang, L., Marchisio, D. L., Vigil, R. D. and Fox, R.O., 2005, "CFD Simulation of Aggregation and Breakage Processes in Laminar Taylor-Couette Flow," *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 282, pp. 380~396.
- (2) Kataoka, K., Ohmura, N., Kouzu, M., Simamura, Y. and Okubo, M., 1995, "Emulsion Polymerization of Styrene in a Continuous Taylor Vortex Flow Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 50, No. 9, pp. 1409~1416.
- (3) Dluska, E., Wolinski, J. and Wronski, S., 2005, "Toward Understanding of Two-Phase Eccentric Helical Reactor Performance," *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 28, No. 9, pp. 1016~1021.
- (4) Yamada, A., Chung, S. C. and Hinokuma, K., 2001, "Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 3, pp. A224~A229.
- (5) Prosini, P. P., Carewska, M., Wisniewski, P. and Pasquali, M., 2003, "Long-term Cyclability of Nanostructured LiFePO₄," *Electrochim. Acta.*, Vol. 48, No. 28, pp. 4205~4211.
- (6) Marchisio, D. L., Soos, M., Sefcik, J., Morbidelli, M., Barresi, A. A. and Baldi, G., 2006, "Effect of Fluid Dynamics on Particle Size Distribution in Particulate Processes," *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 29, No. 2, pp. 191~199.
- (7) Nguyen, A. T., Kim, J. M., Chang, S. M. and Kim, W. S., 2010, "Taylor Vortex Effect on Phase Transformation of Guanosine 5-monophosphate in Drowning-out Crystallization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, No. 10, pp. 4865~4872.
- (8) Smoluchowski, M. V., 1917, "Versuch Einer Mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Losungen," *Zeitschrift f. Physik. Chemie.*, Vol. 92, pp. 129~142.
- (9) Ramkrishna, D. and Mahoney, A. W., 2002, "Population Balance Modeling. Promise for the Future," *Chem. Eng. Sci.* Vol. 57, pp. 595~606.
- (10) Hulburt, H. M. and Katz, S., 1964, "Some Problems in Particle Technology," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 19, pp. 555~574.
- (11) McGraw, R., 1997, "Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments," *Aerosol Sci. Tech.*, Vol. 27, pp. 255~265.
- (12) Gordon, R. G., 1968, "Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics," *J. Math. Phys.*, Vol. 9, pp. 655~672.
- (13) Marchisio, D. L., Vigil, R. D. and Fox, R. O., 2003, "Implementation of the Quadrature Method of Moments in CFD Codes for Aggregation-breakage Problems," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 58, pp. 3337~3351.
- (14) Lemanowicz, a, M., Al-Rashed, M. H., Gierczycki, A. T. and Kocureka, J., 2009, "Application of the QMOM in Research on the Behavior of Solid-liquid Suspensions," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, Vol. 23, No. 2, pp. 143~151.
- (15) Jerzy, B., Wojciech, O., Łukasz, M., Maciej, M. and Katarzyna, M., 2007, "Break up of Nano-particle Clusters in High-shear Devices," *Chem. Eng. Process.*, Vol. 46, pp. 851~861.
- (16) Wright, D. L., McGraw, R. and Rosner, D. E., 2002, "Bivariate Extension of the Quadrature Method of Moments for Modeling Simultaneous Coagulation and Sintering of Particle Populations," *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 236, pp. 242~251.
- (17) Jung, W. M., Kang, S. H., Kim, K. S., Kim, W. S. and Choi, C. K., 2010, "Precipitation of Calcium Carbonate Particles by Gas-liquid Reaction: Morphology and Size Distribution of Particles in Couette-Taylor and Stirred Tank Reactors," *J. Cryst. Growth*, Vol. 312, pp. 3331~3339.
- (18) ANSYS, Inc., Fluent 15.0 Theory Manual, 2013.
- (19) ANSYS, Inc., Fluent 15.0 Population Balance Module Manual, 2013.
- (20) Serra, T., Colomer, J. and Casamitjana, X., 1997, "Aggregation and Breakup of Particles in Shear Flows," *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 187, pp. 466~473.
- (21) Serra, T. and Casamitjana, X., 1998a, "Structure of the Aggregates During the Process of Aggregation and Breakup Under Shear Flow," *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 206, pp. 505~511.
- (22) Serra, T. and Casamitjana, X., 1998b. "Effect of the Shear and Volume Fraction on the Aggregation and Breakup of Particles," *A.I.Ch.E. J.*, Vol. 44, pp. 1724~1730.
- (23) Binder, K. and Stauffer, D., 1976, "Statistical Theory of Nucleation, Condensation and Coagulation," *Adv. Phys.* Vol. 25, No. 4, pp. 343~396.