

2단 튜브형 가열로 반응기에 의한 초미세 SiO₂ 입자의 제조 및 증착 연구

유수종* · 김교선**

A Study on Ultrafine SiO₂ Particles Generation and Deposition by 2-Stage Tube Furnace Reactor

You, Soo-Jong* · Kim, Kyo-Seon**

ABSTRACT

The effects of preheating the gas stream on deposition characteristics of ultrafine SiO₂ particles were investigated theoretically. The model equations such as mass and energy balance equations and aerosol dynamic equations were solved to predict the particle growth and deposition. The gas temperatures, SiCl₄ concentrations, SiO₂ particle volumes, SiO₂ particle sizes and deposition efficiencies of SiO₂ particles were calculated for various preheating temperatures. As the preheater setting temperature increases, the SiO₂ particle size distribution becomes more uniform, because the effect of SiCl₄ diffusion decreases.

1. 서론

첨단 산업 기술의 각 분야에 걸쳐 과학 기술의 수준은 재료 분야를 기초로 하여 상당한 발전을 거듭하고 있다. 이렇게 혁신하는 재료 기술 분야에 있어서 특히 신소재 물질인 고기능성 파인 세라믹 제품의 수요가 급증함에 따라 원료 물질인 초미세 분말의 제조에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

이러한 세라믹 제품의 원료가 되는 세라믹 미립자를 제조하는 방법은 에어로졸 공정 반응을 통하여 원하는 완전한 물성을 갖는 미세한 입자를 얻을 수 있다.

에어로졸 공정 반응기에서는 기체 반응물을 이

용하여 에어로졸 미립자를 제조할 경우의 메카니즘은 일반적으로 기체 상태의 화학 물질이 물리적 공정이나 화학 반응에 의해 과포화 상태에 도달하게 되어 분말이 제조된다. 에어로졸 반응기의 초기에는 반응 생성물의 균질 핵화(homogeneous nucleation)에 의해 입자가 형성되는 반면에 에어로졸 입자의 성장은 monomer의 응축(condensation)과 에어로졸 입자끼리의 충돌(coagulation)에 의해 일어나게 되고 기체 상에서 제조된 에어로졸 초미분체를 증착에 의해 최종 생성물을 만들 수도 있다[1]. 본 연구에 사용된 에어로졸 공정 반응기는 초미분체 제조와 전달 현상 분석 및 세라믹 필터 제조에 널리 응용되고 있는 튜브형 가열로 반응기로서 반응 기체가 예열기(preheater)를 통하여 예열되어 고온의 가열로(furnace)에서 기상 반응으로 핵형성과 입자간의 충돌에 의해 초미세 SiO₂ 입자로 성장한 후 생성된 초미세 입자가 기체 흐름이 튜브벽에 의해 냉각되

* 강원대학교 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 부교수

는 구간에서 열영동(thermophoresis) 현상으로 증착 구간 튜브 내벽에 증착된다[2-4].

본 연구에서는 튜브형 가열로 반응기 앞에 예열기를 제작 설치하여 반응 기체의 예열 과정이 초미세 SiO₂ 입자의 증착에 미치는 영향을 효과적으로 분석하도록 고찰하였다. 이론적인 모델 연구로써 반응기 내의 전달 현상식과 에어로졸 동력학식을 고려하였으며, SiCl₄의 전환률과 생성된 SiO₂ 입자의 증착 효율을 계산하였다. 반응기내에서 예열기 설정 온도, 가열로 설정 온도, 전체 기체 유량 및 초기 SiCl₄ 농도 등의 공정 조건을 변화시키며 초미립 SiO₂ 입자의 증착 특성 실험을 하였으며, 수치 모사에 의해 예측된 증착 효율 결과와 비교하였다.

2. 이 론

수치 모사를 위한 모델식을 세우기 위해 튜브형 가열로 반응기에서의 열전달식, SiCl₄ 물질 수지식, SiO₂ 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식 등을 세웠다.

에어로졸 동력학식에서는 화학 반응 속도, 에어로졸 생성 속도, 에어로졸의 충돌, 확산, 열영동 현상 등을 고려하였다. 축방향의 열전달, 물질 전달 및 자연 대류의 영향을 무시하였고, 유체 전달 현상이나 열전달 속도에 에어로졸의 영향은 없으며, 전체 반응은 SiCl₄ 농도(C)에 대한 1차 반응으로 가정하였다[5,6,7].

반응기 내의 기체 흐름에 대한 에너지 수지식과 반응물(SiCl₄)에 대한 물질 수지식을 세우면 각각 식(1), 식(2)와 같다.

$$u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\Delta H \text{RXN}}{\rho C_p} \quad (1)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \text{RXN} \quad (2)$$

SiCl₄ 산화 반응에 의해 SiO₂ 입자로 생성되며 반응기 위치에 따라 SiO₂ 입자에 대한 에어로졸 동력학식을 세우면 식 (3)과 같이 표현된다[5,7].

$$u \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \left(D_p \frac{\partial n}{\partial r} + n K_V \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) \right\} + \frac{1}{2} \int_{v'}^v \beta(v, v - v') n(v, r, z) n(v - v', r, z) dv' - \int_{v'}^{\infty} \beta(v, v') n(v, r, z) n(v', r, z) dv' \quad (3)$$

에어로졸 동력학식[식(3)]은 lognormal 분포를 가정하여 q차 모멘트에 대하여 계산할 수 있으며 0차, 1차, 2차 모멘트는 각각 다음과 같이 표현된다 [5,7].

$$u \frac{\partial M_0}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} (M_{-1/3} + B_2 M_{-2/3}) \right] + \frac{K_V}{r} \frac{\partial}{\partial r} (M_0 r \frac{\partial \ln T}{\partial r}) - \zeta M_0 + \text{RXN} N_{av} \quad (4)$$

$$u \frac{\partial M_1}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} (M_{2/3} + B_2 M_{1/3}) \right] + \frac{K_V}{r} \frac{\partial}{\partial r} (M_1 r \frac{\partial \ln T}{\partial r}) + \text{RXN} N_{av} v^* \quad (5)$$

$$u \frac{\partial M_2}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial}{\partial r} (M_{5/3} + B_2 M_{1/3}) \right] + \frac{K_V}{r} \frac{\partial}{\partial r} (M_2 r \frac{\partial \ln T}{\partial r}) + 2\zeta M_1^2 + \text{RXN} N_{av} v^{*2} \quad (6)$$

식 (4)~(6)의 우변의 첫 번째 항은 확산의 영향을 보이고 있으며, 두 번째, 세 번째 항은 열영동 현상 및 SiCl₄ 산화 반응에 의한 SiO₂ 입자의 생성을 각각 나타낸다. 식 (4)와 식 (6)에서 우변의 마지막 항은 SiO₂ 입자간 충돌의 영향을 나타낸다. 모델식 (1), (2), (4)~(6)에서 r방향으로는 'finite difference method'를 각각 적용하고 z방향으로의 미분항은 그대로 유지시키는 'method of lines'에 의해 T, C, M₀, M₁, M₂에 대한 편미분 방정식(5개)을 상미분 방정식(5×P개)으로 변환시켰다. 변환된 5×P개의 상미분 방정식은 DGEAR subroutine을 이용하여 풀었다[5,6,7].

3. 수치 모사 결과 및 고찰

Fig.1은 본 연구에서 사용된 예열기와 튜브형 가열로 및 증착 구간을 도식적으로 묘사하고 있다.

반응 구간과 증착 구간 내벽의 온도 구배는 SiCl₄의 산화 반응 및 열영동에 의한 SiO₂ 입자 증착에 지배적인 영향을 끼치므로 각 구간에서의 튜브 내벽 온도를 공정 조건에 따라 측정된 후 curve fitting에 의해 반응기 거리에 따른 함수로 전화시켜 수치 모사를 위한 경계 조건(T_w(z))으로 이용하였다.

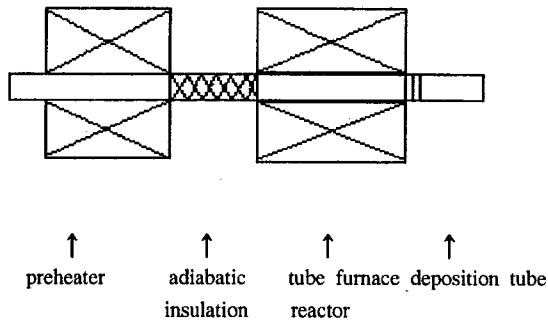


Fig.1 The Schematic of Reactor Arrangement.

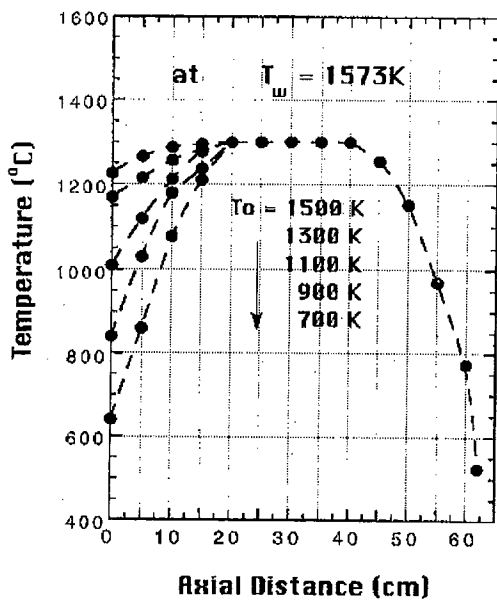


Fig.2 The measured temperature profiles in tube furnace reactor for various preheater temperatures.
(T_{ws}=1573K, Q=4 l/min, C_i=0.5mol%)

Fig.2는 예열기 설정 온도를 변화시켰을 때 반응기 길이에 따른 반응 구간의 벽온도 구배를 측정된 결과를 curve fitting한 결과를 각각 보여주고 있다. curve fitting한 결과, $0 \leq z \leq 20$ 일 때 튜브벽 온도는 반응기 길이(z)에 따라 2차 함수 형태로 증가하였고, $20 \leq z \leq 40$ 구간의 튜브벽 온도는 가열로의 설정 온도와 일치하였으며, $40 < z \leq 62$, $z > 62$ 에서는 2차 함수 형태로 튜브벽 온도가 각각 감소함을 보이고 있다.

Fig.3과 Fig.4는 예열기 설정 온도 변화에 따른 Fig.2의 반응기 길이(z)에 따른 벽온도를 경계 조건으로 이용하여 계산한 튜브 벽온도 분포를 보여주고 있다. 예열 온도가 700K일 때는 반응 전반부에서 가열이 시작되어 설정 온도에 도달하였으며 반응 후반부에서는 냉각이 시작되어 튜브벽과 튜브 중앙의 온도가 같아져 평형을 이루고 있다. 또한 예열 온도가 1500K 일 때는 반응 전반부인 $z=3$ 부터 가열이 시작되어 이미 설정 온도에 도달하고 있으며 반응 전반부에서 더욱 가열되며 반응기 길이가 증가함에 따라 기체의 온도가 가열로 설정 온도에 접근하여 온도 구배가 점점 작아 평형을 이루고 있음을 나타내고 있다.

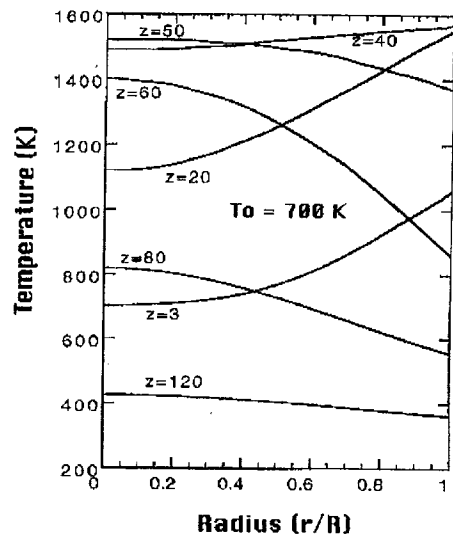


Fig.3 Gas temperature profiles inside reactor tube for preheater temperature of 700K for various axial distances(z)
(T_{ws}=1573K, Q=4 l/min, C_i=0.5mol%).

Fig.5는 반응기 길이 $z=40$ cm 일 때 예열기 설정 온도 변화에 따른 SiCl₄ 농도 구배를 보여주고 있다. 예열기 설정 온도가 증가할수록 산화 반응이 튜브 중앙에서도 일어나서 튜브벽에서의 농도 구배가 작게 나타나고 있음을 보여주고 있다.

Fig.6은 예열기 설정 온도를 다양하게 변화시켰을 때의 $z=50$ 일 때 반응기 내에서 SiO₂ 입자의 무차원 부피의 변화를 보이고 있다.

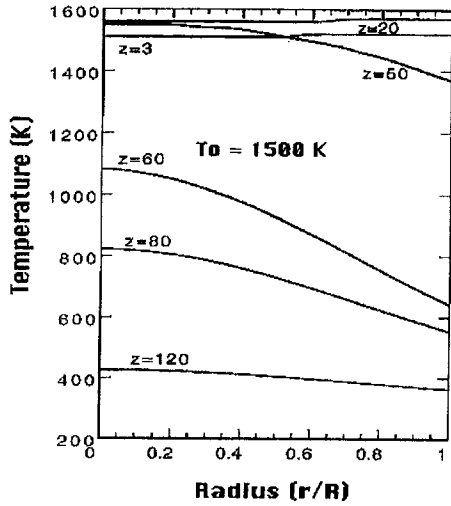


Fig.4 Gas temperature profiles inside reactor tube for preheater temperature of 1500K for various axial distances(z)

($T_{ws}=1573K$, $Q=4 \text{ l/min}$, $C_i=0.5\text{mol\%}$, $z=40\text{cm}$)

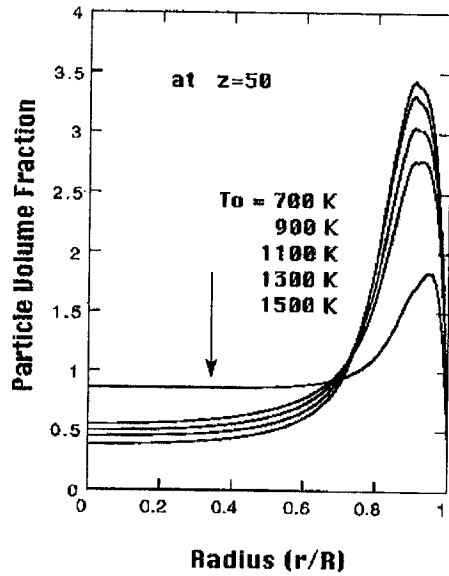


Fig.6 Dimensionless SiO₂ particle volume profiles at z=50cm for various preheater temperatures ($T_{ws}=1573K$, $Q=4 \text{ l/min}$, $C_i=0.5\text{mol\%}$)

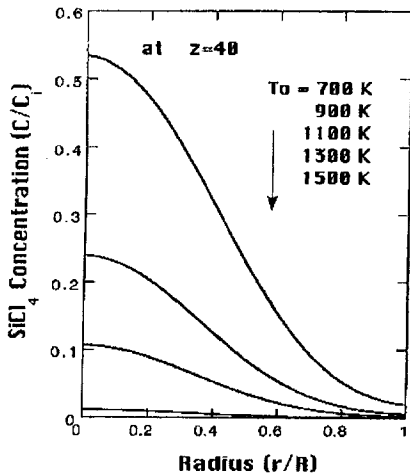


Fig.5 Dimensionless SiCl₄ concentration profiles at z=40cm for various preheater temperatures ($T_{ws}=1573K$, $Q=4 \text{ l/min}$, $C_i=0.5\text{mol\%}$)

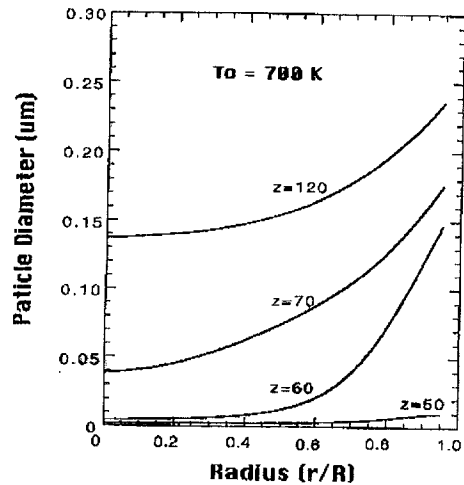


Fig.7 Dimensionless SiO₂ particle diameter profiles inside reactor tube for preheater temperatures of 700K for various axial distance(z) ($T_{ws}=1573K$, $Q=4 \text{ l/min}$, $C_i=0.5\text{mol\%}$)

예열 온도가 증가할수록 튜브 중앙과 튜브 벽과의 온도차가 적어 튜브 중앙에서도 반응하므로 예열 온도가 증가할수록 SiO₂ 입자 농도가 벽 쪽에서 감소하고 있음을 나타내고 있다.

Fig.8은 예열기 설정 온도가 1500K일 때 반응기 길이에 따른 반응기 내에서의 SiO₂ 입자 직경의 분포를 보이고 있다. 튜브 벽에서 생성된 입자가 크게 나타나고 있으며 길이가 증가함에 따라 입자 직경이 크게 나타나고 있다.

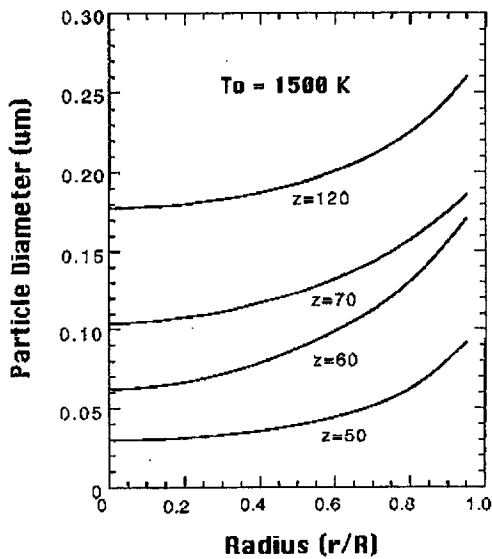


Fig.8 Dimensionless SiO₂ particle diameter profiles inside reactor tube for preheater temperatures of 1500K for various axial distance(z) (T_{ws}=1573K, Q=4 l/min, C_i=0.5mol%)

예열 온도가 증가할수록 입자 크기가 증가하고 점차 균일한 분포를 이루는 이유는 튜브벽에서만 반응하던 산화 반응이 튜브 중앙에서도 반응하므로 튜브 중앙과 튜브 벽에서 동시에 충돌 횟수와 충돌 기회를 가지므로 입자 크기 분포가 균일해짐을 나타내고 있다,

Fig.9는 예열기 설정 온도를 다양하게 변화시켰을 때 반응기 길이에 따른 SiCl₄ 전환율을 나타내고 있다. 예열기 설정 온도가 낮을수록 (T₀<900K) 산화 반응에 필요한 충분한 온도가 되지 않아 전환율은 감소하고 있으며 예열 온도가 증가할수록 산화 반응이 충분히 일어나므로 거의 100%의 전환율을 이루고 있음을 나타내고 있다.

Fig.10은 예열기 설정 온도를 다양하게 변화시켰을 때의 반응기 길이에 따른 SiO₂ 입자의 증착 효율을 나타내고 있다. 예열기 설정 온도가 낮을수록 산화 반응에 필요한 온도에 도달하는 시간이 감소하여 최종 전환율이 낮게 나타나지만 튜브 벽으로 확산의 영향이 증가하여 최종 증착 효율은 증가하고 있음을 보이고 있다. 예열기 설정 온도가 1500K로 높아질수록 반응 기체가 빨리 가열되어 산화 반응이 급격하게 일어나므로 100%의 전환율을 나타내고 있다. 또한 예열기 설정 온도가 증가할수록 튜브 중앙과 튜브 벽과의 온도차가 없어

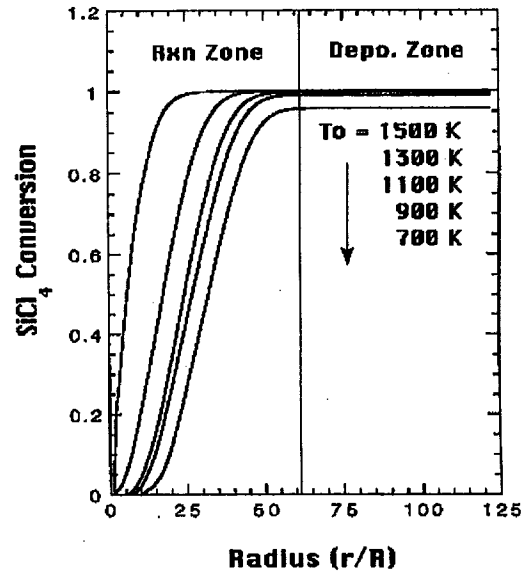


Fig.9 SiCl₄ conversion along the axial distance for various preheater temperatures (T_{ws}=1573K, Q=4 l/min, C_i=0.5mol%)

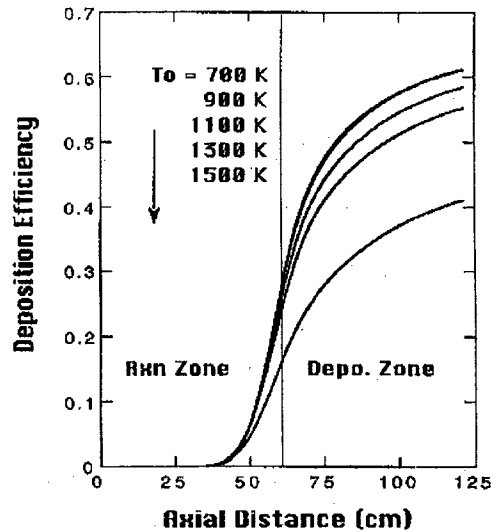


Fig.10 SiO₂ particle deposition efficiencies along the axial distance for various preheater temperatures. (T_{ws}=1573K, Q=4 l/min, C_i=0.5mol%)

튜브 중앙에서도 산화 반응이 일어나므로 튜브 벽으로 확산의 영향이 작아져서 최종 증착 효율이 예열 온도가 증가할수록 감소하고 있음을 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 튜브형 가열로 반응기에서 반응 기체를 예열함으로써 예열된 기체가 SiO₂ 입자의 입자 특성(크기, 농도)과 증착 특성(증착량, 증착 효율)등에 미치는 영향에 대하여 이론적으로 고찰하였다.

공정 변수의 영향을 고찰하기 위해 예열기 설정 온도와 가열로 설정 온도, SiCl₄ 초기 농도와 전체 기체 유량 등을 변화시키며 SiCl₄ 전환률과 생성되는 SiO₂ 입자의 증착 특성에 대한 수치 모사 결과와 실험 결과를 비교하였으며 본 연구의 주요 결론은 다음과 같다.

(1) 예열 온도가 700K에서는 설정 온도에 도달하는 시간이 많이 걸리지만 예열기 설정 온도가 1500K에서는 반응 전반부인 z=3에서 거의 설정 온도에 도달하여 예열된 반응 기체가 반응 온도에 도달하는 시간을 단축하였다.

(2) 예열기 설정 온도가 증가할수록 튜브 벽에서 주로 일어나던 산화 반응이 튜브 중앙에서도 일어나 튜브 벽으로의 SiCl₄ 확산의 영향이 작아지므로 튜브 벽에서의 입자 농도가 감소하였다.

(3) 예열기 설정 온도가 증가할수록 산화 반응에 필요한 온도에 도달하는 시간이 감소하여 SiCl₄ 농도가 급격히 감소하고 있으며 길이가 (z=40)에서부터 반응이 종결되었다.

(4) 예열기 설정 온도가 증가할수록 튜브 벽에서만 일어나던 산화 반응이 중앙에서도 동시에 일어나므로 생성된 입자가 똑같은 충돌에 의한 성장 기회를 가지므로 입자 크기가 균일한 분포를 갖게 되었다.

(5) 예열기 설정 온도가 높을수록(1500K) SiCl₄의 전환률이 높아지지만 튜브 중앙에서 튜브벽쪽으로 SiCl₄ 확산의 영향이 작아지므로 증착 구간의 증착 효율은 낮게 나타났다.

사용 기호

α : thermal diffusivity, [cm³/sec]

B₁ : particle diffusivity constant,

$$k_B T (162 \pi^2)^{-1/3} \mu^{-1}$$

B₂ : slip correction constant for diffusion,
 $3.314 \lambda (\pi/6)^{1/3}$

C : concentration of SiCl₄ [mol/cm³]

C_i : inlet concentration of SiCl₄ [mol/cm³]

C_p : heat capacity of O₂ [J/g K]

ρ : density of SiCl₄ [g/cm³]

D : diffusivity of SiCl₄ [cm²/sec]

D_p : diffusivity of SiO₂ [cm²/sec]

d_p : particle diameter [cm]

ΔH : heat of reaction for SiCl₄ oxidation
 [cal/mol], 251 kJ/mol

K : thermophoretic coefficient

k_B : Boltzmann's constant

n : particle size distribution function

N_{av} : Avogadro's number

r : radial distance of reactor [cm]

RXN : oxidation rate of SiCl₄ [mol/cm³],
 $k_0 \exp(-E/RT)C$

T : gas temperature in reaction zone and
 deposition zone [K]

T_w : tube wall temperature [K]

u : axial velocities of gas stream [cm/sec]

v, v' : particle volume [cm³]

v^{*} : volume of SiO₂ monomer [cm³]

z : axial distance of reactor [cm]

ξ : collision coefficient for zeroth moment

ν : kinematic viscosity [cm²/sec]

ζ : collision coefficient for second moment

5. 참고 문헌

[1]. Kim, K. S. : *the proceeding of 2nd SIChem*

Sympo, 229, Seoul, Korea, Apr. 25-28 (1990)

- [2]. Friendlander, S. K : "*Smoke, Dust and Haze*", Wiley, New York (1986)
- [3]. Walker, K. L., Geyling, F. T. and Nagel, S. R. : *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63, 552 (1980).
- [4]. Nagel, S. R., MacChesney, J. B. and Walker, K. R. : *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-18, 459 (1982).
- [5]. Kim, K. S. and Pratsinis, S. E. : *AIChE J.*, 34, 912 (1988).
- [6]. Pratsinis, S. E. and Kim, K. S. : *J. Aerosol Sci.*, 20, 101 (1988).
- [7]. Hyun, B. S. and Kim, K. S. : *Hwahak Konghak*, 33(2), 183 (1995).
- [8]. Kim, K. S : *the Proceeding of 5th World Congress of Chem. Eng.*, Vol. VI, p46 San Diego, CA, July 14-18 (1996)
- [9]. Powers, D. R. : *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 295 (1978).
- [10]. French, W. G., Pace, L. J. and Foertmeyer, V. A. : *J. Phys. Chem.*, 82, 2191, (1978)
- [11]. Kays, W. M. and Perkins, H. C. :
" Handbook of Heat Transfer (edited by Rohsenow, W. M., Hartnett, J P. and Ganic, E. N.)", 2nd ed., MacGraw-Hill, New York, Ch.7 (1985).