

연소반응을 이용한 TiO_2 초미립자 제조 공정에 대한 이론적 연구

채 범 산* · 김 교 선**

Theoretical Analysis on the Synthesis of Ultrafine TiO_2 Particles by Combustion Reaction

Chae, Bum-San* · Kim, Kyo-Seon**

ABSTRACT

A numerical model has been proposed for a diffusion flame reactor to manufacture ultrafine TiO_2 powders. The model equations such as mass balance equation, the 0th, 1st, and 2nd moment equations of aerosols were considered. The phenomena such as $TiCl_4$ reaction rate, TiO_2 nucleation rate and the coagulation of TiO_2 powders were included in the aerosol dynamic equation. It is found that the TiO_2 particle concentration becomes higher, as the inlet $TiCl_4$ concentration and the total gas flow rate increase, and also as the flame temperature decreases. The TiO_2 particle size increases, as the flame temperature and the inlet $TiCl_4$ concentration increase and the total gas flow rate decreases.

1. 서 론

고기능성 초미세 분말의 조건으로는 고순도이며 소결성이 좋고 충전밀도가 높아야 하는 조건 외에 입도분포가 비교적 균일한 $0.1 \mu m$ 이하인 입자이며, 소결온도가 낮아야 한다. 초미세 분말에서 요구되는 특성으로는 구형의 입자 형태로써 small agglomeration number를 갖으며, 원하는 세라믹 결정구조를 유지해야 한다[1].

첨단 산업기술의 각 분야에 걸쳐 과학기술의 수준은 재료분야를 기초로 하여 상당한 발전을 거듭하고 있다. 이렇게 혁신하는 재료 기술분야에

있어서 특히 신소재 물질인 고기능성 파인 세라믹 제품의 수요가 급증함에 따라 원료물질인 초미세 분말의 제조에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 이러한 초미립자는 에어로졸 공정을 통해 원하는 완전한 물성을 갖는 미세한 입자를 얻을 수 있으며 보통 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 의 크기의 무기 산화물, 질화물, 탄화물 등의 분말을 제조할 수 있으며, 고순도 분말 제조, 표면적이 넓은 분말 제조, 다공성 분말의 다양한 크기변화 등을 가능하게 한다. 이러한 에어로졸 공정 반응기의 종류로는 불꽃 반응기, 가열로 반응기, 레이저 에어로졸 반응기, 플라즈마 에어로졸 반응기 등이 있으며 에어로졸 공정에 의해 금속 산화물, 반도체용 및 태양광용, 초전도체용, 구조물용 신소재 세라믹 분말 등을 제조할 수 있으며 카아본 블랙이나 안료용 분

* 강원대학교 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 부교수

말 등을 제조할 수 있다. 반면에 에어로졸 공정에 의한 세라믹 분말 제조의 단점으로는 원료물질이 비교적 고가이고, 기상으로부터의 입자의 분리문제와 반응 생성물 처리, 실험실 규모의 반응기에서 대규모 반응기로 대형화시의 기술적 지식부족 등이 문제시되고 있다[2].

실제로 사용되는 반응기 중 화염 반응기는 오래된 역사뿐만 아니라 실제 산업분야에 널리 사용되며 그 응용분야도 매우 다양하다. 불꽃 반응기에 의한 에어로졸 분말의 제조는 선사 시대부터 Soot의 제조에 이용되었으며 최근에는 많은 종류의 분말이 이 반응기로 생산되고 있다. 대표적인 예로 카본블랙, Fumed Silica, 이산화티타늄, 이산화우라늄 분말 및 광섬유 모재 제조에 이용되고 있다. 상용으로부터 생산된 분말의 크기가 6 nm ~ 600 nm 범위의 분말을 생산하며 실험실적으로는 더 작은 크기의 분말도 가능하며 비교적 넓은 범위의 분말 크기로 조절이 가능하다. 또한 불꽃 반응기에 의해 순도가 높고 균일한 분말을 생산할 수 있고 여러 종류의 반응물에 이용할 수 있다[2].

본 연구에서는 실제 공업화된 반응기 중 가장 일반적인 확산 화염반응기를 이용하여 기상공정에서의 초미립 TiO₂ 입자 제조공정을 반응기 공정조건 향상 및 모델 연구의 기초자료에 기여하도록 하였다. 확산 화염반응기의 모델 연구에 의해 TiO₂ 초미립자의 생성 및 성장 메커니즘을 이론적으로 규명하였으며 고기능성 TiO₂ 초미립 분말을 제조할 수 있는 공정 변수 조건을 구하도록 하였다. 본 모델식에서는 반응기 내의 산화반응에 의한 TiCl₄ 소모속도를 물질 수지식에 적용하였다. 또한 TiO₂ 입자의 에어로졸 동력학식을 세워 0차, 1차, 2차 모멘트에 대한 수지식을 풀었으며 에어로졸 입도분포의 가정으로는 log-normal 분포식을 가정하였다.

2. 수치 모사를 위한 이론적 고찰

본 반응기의 모델식을 세우기 위해 확산 화염 반응기에서의 TiCl₄ 물질수지식, TiO₂ 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식을 풀었다. 에어로졸의 동력학식에서는 화학 반응 속도, 에어로졸 생성 속도, 에어로졸의 충돌 현상 등을 고려하였다. 모델식을 세우기 위한 가정으로 r방향의 물질 전달 및 자연 대류의 영향을 무시하였으며 또한 기체 중의 에어로졸의 loading이 크지 않아서 유체 전달 현상이나 열전달 속도에 에어로졸의 영향이 없다고 가정하였다. 반응기 내 위치에 따른 기체의 평균온도를 가정하였으며 TiCl₄의 산화 반응 속도는 과

량의 O₂를 공급하고 있음으로 O₂ 농도에 무관하여 TiCl₄ 농도(C)에 대하여 1차 반응으로 가정하였다. 또한 기체의 물성이 온도에 대하여 일정하다고 가정하고 평균 온도에서 구한 기체 물성을 계산에 이용하였다[3,4].

반응기 내의 TiCl₄에 대한 물질 수지식을 세우면

$$u \frac{dC}{dz} = -RXN \quad (1)$$

이며 (1)식의 오른쪽 항은 TiCl₄의 산화반응에 의한 소모속도를 보여 주고 있다. TiCl₄의 반응속도식 (RXN)으로

$$-RXN = k_0 \exp(-E/RT)C \quad (2)$$

$$(k_0 = 8.29 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}, E = 8.88 \times 10^4 \text{ J/mol}) [5]$$

를 이용하였다.

TiO₂ 입자는 화학반응, 확산, 열영동, 충돌 및 대류에 의하여 반응기 내에서 이동하거나 또는 TiO₂의 입도 분포가 변화한다. 위의 현상을 반응기 내에서 고려하고 입자 크기가 v-v+dv 사이에 있는 TiO₂ 입자에 대한 에어로졸 동력학식을 세우면

$$u \frac{dn}{dz} = \frac{1}{2} \int_{v^*}^v \beta(v, v-v')n(v, z)n(v-v', z)dv' - \int_{v^*}^{\infty} \beta(v, v')n(v, z)n(v', z)dv' + RXN\delta(v-v')N_{av} \quad (3)$$

으로 표시된다[5~9]. 식 (3)에서 우변의 첫번째 항은 TiO₂ 입자의 충돌에 의한 에어로졸의 생성속도를 나타내며, 두 번째 항은 반응기 내 생성된 TiO₂ 입자의 충돌에 의한 소멸속도를 나타낸다. 우변의 세번째 항은 TiCl₄와 O₂ 기체가 반응해서 TiO₂ 입자를 만드는 반응 속도식이며 v*는 반응에 의해 처음 만들어진 TiO₂ 입자의 부피를 나타낸다.

TiO₂ 입자에 대한 농도, 크기 및 편차에 대한 정보를 얻기 위하여는 log-normal 분포가정에 기초를 둔 0차, 1차, 2차 모멘트에 대한 에어로졸 동력학식을 이용할 수 있으며 0차, 1차, 2차 모멘트식은 다음과 같다[3~6].

$$u \frac{dM_0}{dz} = -\xi M_0 + \text{RXN } N_{av} \quad (4)$$

$$u \frac{dM_1}{dz} = \text{RXN } N_{av} v^* \quad (5)$$

$$u \frac{dM_2}{dz} = 2\xi M_1^2 + \text{RXN } N_{av} v^{*2} \quad (6)$$

위에서 제시된 수식들을 풀기 위한 초기조건 및 경계조건을 나타내면 다음과 같다.

$$C = C_i, M_0 = M_1 = M_2 = 0 \quad \text{at } z = 0 \quad (7)$$

$$T = T_f(z) \quad (8)$$

위에서 얻어진 C , M_0 , M_1 , M_2 을 각각에 대한 모델식의 z 방향에 대한 상미분 방정식을 stiff한 상미분 방정식을 푸는데 효율적인 DGEAR subroutine(IMSL library)을 이용하여 얻어진 방정식들을 풀었다[3,9~11].

수치모사에 의하여 반응기 내에서의 C , M_0 , M_1 , M_2 의 변화를 계산하였으며, 확산 불꽃반응기에서의 온도에 의한 TiCl_4 의 전환율, TiO_2 의 평균 입자크기, 입자의 표준편차 등을 계산하였고, TiO_2 의 평균 입자크기와 입자의 농도, 표준편차는 log-normal 분포의 에어로졸의 모멘트를 이용하여 계산하였다.

3. 수치 모사 결과

확산 불꽃반응기에서 생성되는 TiO_2 입자의 제조특성을 수치모사를 통하여 예측하였다. 수치모사를 위한 모델식으로 물질 수지식, 에어로졸의 0차, 1차, 2차 모멘트식을 고려하였고, TiO_2 입자의 에어로졸 동력학식에서는 TiCl_4 반응 속도, TiO_2 생성속도, TiO_2 입자의 충돌현상을 고려하였으며 반응기의 불꽃온도, 전체 기체유량 및 초기 TiCl_4 농도 등의 공정조건을 변화시키며 산화반응에 의해 생성되는 반응기 내 TiO_2 입자의 특성(전환율, 입자의 크기 및 크기분포)을 계산하였다.

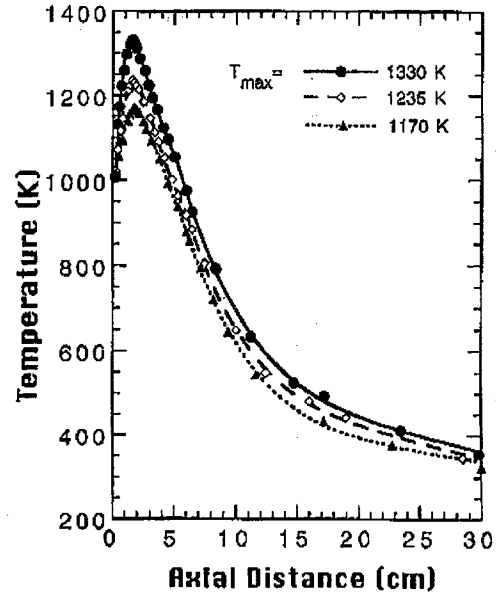


Fig.1. The measured temperature profiles of reactor along the axial distance for various T_{max} 's ($Q=1400\text{ml/min}$, marks=exp., lines=curve fitting).

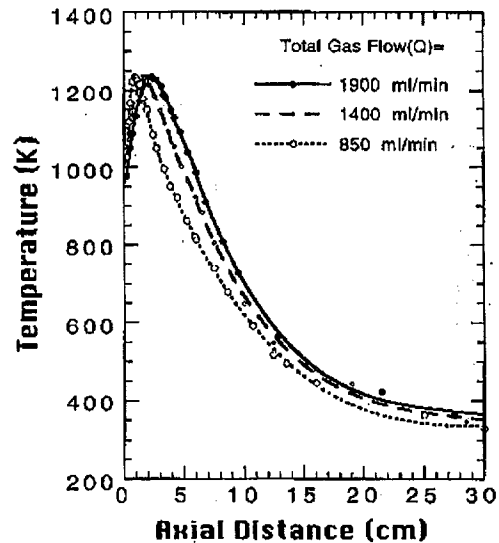


Fig.2. The measured temperature profiles of reactor along the axial distance for various total gas flow rates ($T_{max}=1235\text{ K}$, marks=exp., lines=curve fitting).

각각의 조건하에서의 반응기 내 온도 분포는 Figs.1, 2와 같다. 온도 분포는 실험을 통해 얻은 온도값을 curve fitting 하여 그 수식을 수치모사 (T)에 이용하였다. 기체의 가열과 반응이 시작되는 반응기 입구 근처까지에서는 ($z \leq 10$ cm) 심한 온도구배를 보이고 있으며 반응기 길이(z)가 증가함에 따라서 기체의 온도가 외부 공기와 섞이며 온도가 점차 낮아짐을 보이고 있다.

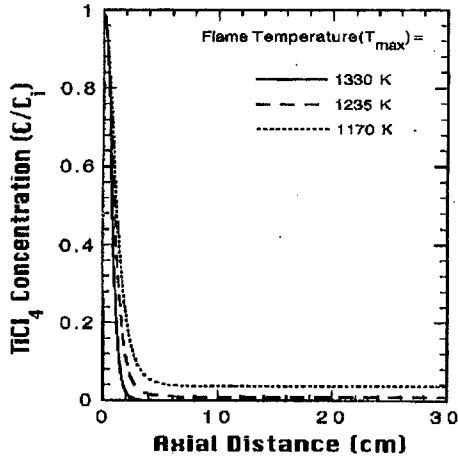


Fig.3. Dimensionless $TiCl_4$ concentration profiles along the axial distance for various T_{max} 's ($Q=1400$ ml/min, $C_i=0.68$ mol%).

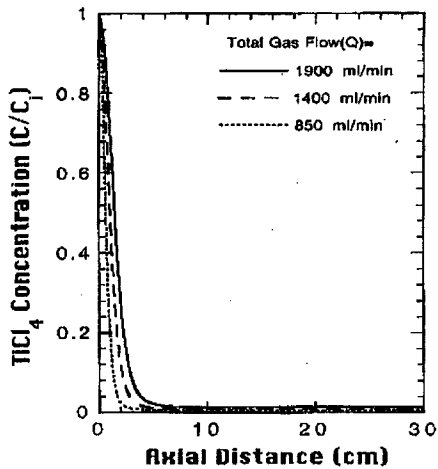


Fig.4. Dimensionless $TiCl_4$ concentration profiles along the axial distance for various total gas flow rates ($T_{max}=1235$ K, $C_i=0.68$ mol%).

Figs.1, 2에 따른 온도구배에 의한 z 에 대한 $TiCl_4$ 의 농도구배는 Fig.3, 4와 같다. 반응기 초기에서는 불꽃 내의 높은 온도로 인해 $TiCl_4$ 전환율은 $0 \leq z \leq 4$ cm 구간에서 급격히 증가하고 있으며 표준조건에서의 최종 전환율은 99%, 1330 K에서 99.9 %, 1170 K에서 97 % 였고, 약 $z \geq 15$ 구간에서는 온도가 감소하여 반응이 종결되고 있다. Fig.3에서는 반응기 온도가 증가할수록, $TiCl_4$ 산화 반응 속도가 빨라 반응 초기 $TiCl_4$ 의 농도가 더욱 급격하게 감소하고 있다. Fig.4에서는 기체유량이 감소하여 반응물의 유속이 느릴수록 기체의 반응기 내 체류시간이 증가하므로 오랜시간 반응하므로 $TiCl_4$ 의 농도가 급격하게 감소함을 알 수 있다.

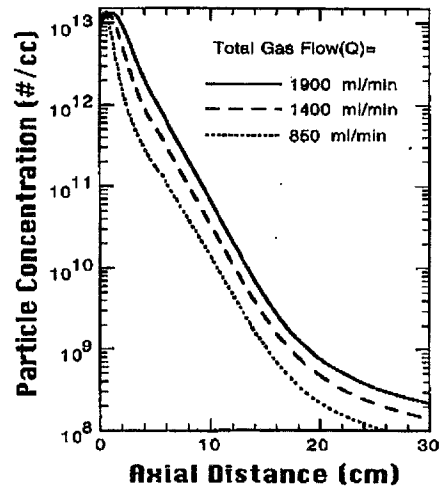


Fig.5. TiO_2 particle concentration profiles along the axial distance for various T_{max} 's ($T_{max}=1235$ K, $C_i=0.68$ mol%).

Figs.5, 6은 전체 기체유량, 초기 $TiCl_4$ 농도 공정조건 변화에 따른 TiO_2 입자의 농도를 반응기 길이(z)에 따라 나타냈다. TiO_2 입자의 농도는 화학반응에 의하여 증가한 후 입자간 충돌에 의하여 감소한다. 일반적으로 반응기 온도가 증가할수록, $TiCl_4$ 의 초기 농도가 증가 할 수록, 전체 기체유량이 적을수록 반응기 전반부에서 급격하게 생성된 TiO_2 입자가 충돌에 의해 감소하여 반응기 후반부에서는 적게 나타나고 있다. Fig.5에서는 반응물 유량이 감소할수록 반응기 내 체류시간이 증가하여 TiO_2 입자가 일찍 성장하고 생성 TiO_2 입자의 농도는 일찍 감소함을 보여주고 있다. Fig.6에서

는 초기 $TiCl_4$ 의 농도가 증가할수록 반응기 내 전 반부에 더 많은 TiO_2 입자가 급격하게 생성된다. 생성된 TiO_2 입자농도는 충돌에 의해 반응기 후반에서 감소하는 것을 보여주고 있다.

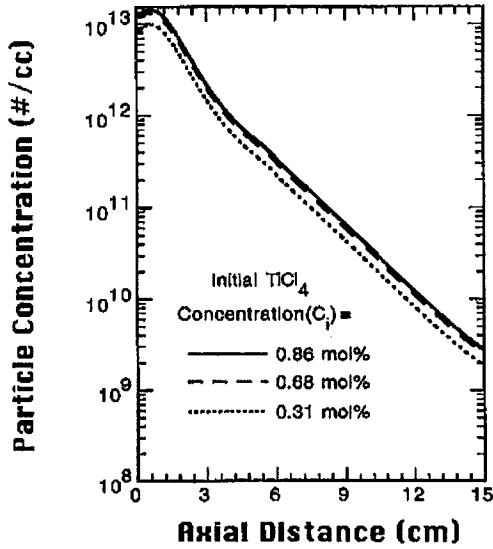


Fig.6. TiO_2 particle concentration profiles along the axial distance for various inlet $TiCl_4$ concentrations ($T_{max}=1235$ K, $Q=1400$ ml/min).

Figs.7, 8, 9는 반응기 내의 초기 $TiCl_4$ 농도, 전체 기체유량, 반응기 온도변화에 따른 TiO_2 입자의 크기를 보여주고 있다. Fig.7은 온도증가에 따른 TiO_2 생성입자의 크기를 보여주고 있다. 온도가 증가할수록 반응기 내 기체온도가 빨리 상승하여, 일찍 생성된 TiO_2 입자가 반응기 내에서 충돌하여 성장하므로 생성입자의 크기는 크게 나타난다. Fig.8은 전체 기체유량 증가에 따른 TiO_2 생성입자의 크기를 보여주고 있다. 전체기체 유량이 증가할수록 반응기내에 기체의 체류시간이 감소한다. 생성된 TiO_2 입자는 충돌하여 성장하므로 체류시간이 감소하면 입자의 크기는 감소하게된다. Fig.9은 초기 $TiCl_4$ 농도 증가에 따른 TiO_2 생성입자의 크기를 보여주고 있다. 반응물인 $TiCl_4$ 농도가 증가할수록 반응기내 생성되는 TiO_2 입자의 양이 증가하게되고 충돌에 의해 입자의 크기가 크게 나타난다.

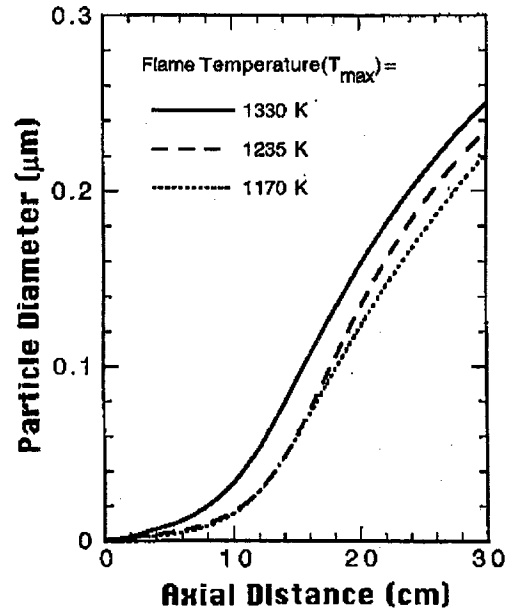


Fig.7. Volume average particle diameter along the axial distance for various T_{max} 's ($Q=1400$ ml/min, $C_i=0.68$ mol%).

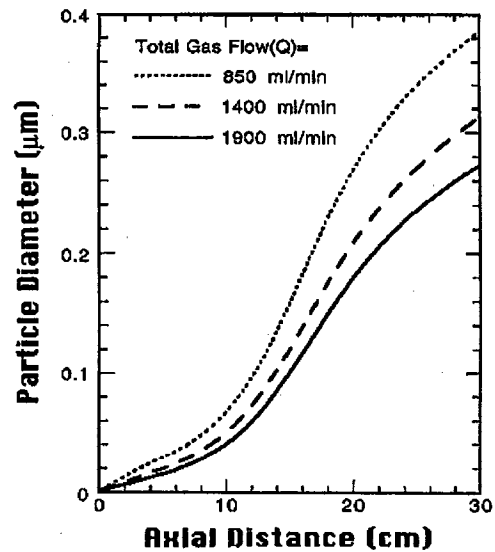


Fig.8. Volume average particle diameter along the axial distance for various total gas flow rates ($T_{max}=1235$ K, $C_i=0.68$ mol%).

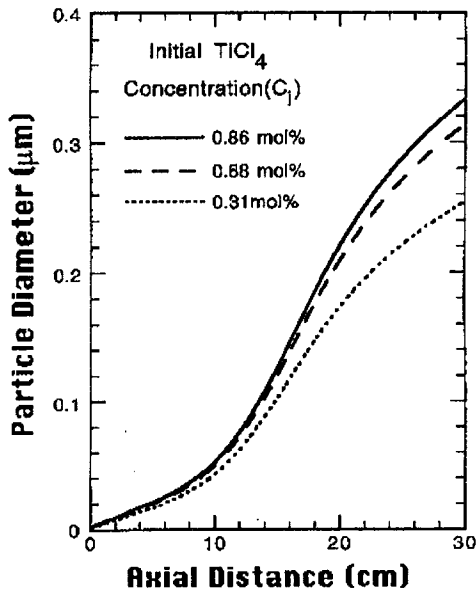


Fig.9. Volume average particle diameter along the axial distance for various inlet TiCl_4 concentrations ($Q=1400$ ml/min, $T_{\text{max}}=1235$ K).

4. 결론

본 연구에서는 확산 화염반응기를 이용한 기상 반응에서의 초미세 TiO_2 입자의 제조공정 및 입자 특성을 이론적으로 고찰하였다. TiO_2 입자의 제조공정을 연구하기 위해 에어로졸 공정 중 실제 공업화된 제조방법 중 가장 일반적인 확산 화염반응기를 수치모사에 이용하였다. TiCl_4 산화반응에 의한 TiO_2 입자의 생성, TiO_2 의 충돌에 의한 입자 성장 등의 현상을 고려하여 반응물의 전환률 및 입자의 크기를 반응기 위치에 따라 계산하였다. 공정변수로서 반응기 온도, 전체 기체유량, TiCl_4 초기농도 등을 변화시키며 생성되는 TiO_2 입자의 특성(크기, 농도, 크기분포)에 대해 수치모사하였으며 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) 반응기 초기 불꽃의 온도가 충분하여 화학반응이 반응기 초기 5.5 cm 까지 95 % 이상 반응이 일어나고 z 가 증가함에 따라 충돌에 의해 입자가 성장한다.
- (2) 반응기 온도(T_{max})가 낮을수록, TiCl_4 초기농도

(C_i)가 높을수록 또는 전체 기체유량(Q)이 많을수록 생성된 반응기내 위치에 따른 TiCl_4 농도는 높게 나타났다.

- (3) 반응기 온도(T_{max})가 낮을수록, TiCl_4 초기농도(C_i)가 높을수록 또는 전체 기체유량(Q)이 많을수록 생성된 TiO_2 입자의 농도가 높게 나타났다.
- (4) 생성된 TiO_2 입자의 직경은 반응기 온도가 높을수록, TiCl_4 초기농도가 높을수록, 또는 전체 기체유량이 느릴수록 크게 나타난다.

사 용 기 호

- C : concentration of TiCl_4 [mol/cm^3]
 C_i : inlet concentration of TiCl_4 [mol/cm^3]
 E : activation energy for oxidation of TiCl_4 [J/mol]
 ΔH : heat of reaction for TiCl_4 oxidation [cal/mol]
 k_0 : preexponential Arrhenius rate constant [$1/\text{sec}$]
 M_0 : total concentration of aerosol [mol/cm^3]
 M_q : q -th order moment
 n : number of aerosols per one mole of carrier gas at the reactor inlet
 N_w : Avogadro's number
 Q : total gas flow rate [liter/min]
 RXN : oxidation rate of TiCl_4 [$\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ sec}$]
 T : gas temperature [K]
 T_f : flame temperature [K]
 u : axial velocity [cm/sec]
 v, v' : particle volume [cm^3]
 v^* : volume of TiO_2 monomer [cm^3]
 z : axial distance of reactor [cm]

Greek letters

- β : collision frequency function
 ξ : collision coefficient for zeroth moment
 ζ : collision coefficient for second moment

참 고 문 헌

- [1] 박균영, "CVD 법에 의한 미분체 제조 및 응용", 화학공업과 기술, 11, 5, 14, 1993.

- [2] Kim, K. S., "기상공정(에어로졸 공정)에 의한 미세 세라믹 분말의 제조", 2nd SICHEM Symp., 229, Seoul, Korea, Apr.25-28, 1990.
- [3] Pratsinis, S. E. and Kim, K. S., "Particle Coagulation, Diffusion, and Thermophoresis in Laminar Tube Flow", *J. Aerosol Sci.*, 20, 101, 1988.
- [4] Kim, K. S. and Pratsinis, S. E., "Manufacture of Optical Waveguide Preforms by Modified Chemical Vapor Deposition", *AIChE J.*, 34, 912, 1988.
- [5] Seinfeld, J. H., "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", Wiley, New York, 1986.
- [6] Friedlander, S. K., "Smoke, Dust and Haze", Wiley, New York, 1977.
- [7] Kotas T. T., Friedlander, S. K., "Design of Tubular Flow Reactors for Monodisperse Aerosol Production, *AIChE J.*, 34, 4, 1982.
- [8] Brock, J. R., "Simulation of Aerosol Dynamics in Theory of Disperse Multiflow", Mayer, R. E. ed., Academic Press, New York, 1983.
- [9] Gosman, A. D., Laubder, B. E. and Reece, G. J., "Computer-Aided Engineering Heat Transfer and Fluid Flow", Wiley, New York, 1985.
- [10] Anderson, D. A., J. C. Tannerhill and R. H. Pletcher, "Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer", McGraw-Hill, New York, 1984.
- [11] Ferziger, J. H., "Numerical Methods for Engineering Applications", Wiley, New York, 1981.