

## 초미립 $\text{TiO}_2$ 입자 제조용 튜브형 가열로 반응기의 모델연구

현봉수 · 김교선<sup>†</sup>

강원대학교 공과대학 화학공학과  
(1994년 7월 30일 접수, 1994년 12월 12일 채택)

### A Study on Modeling of Tube Furnace Reactor for Manufacture of Ultrafine $\text{TiO}_2$ Powders

Bong-Su Hyun and Kyo-Seon Kim<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Kangwon National University  
(Received 30 July 1994; accepted 12 December 1994)

#### 요 약

튜브형 가열로 반응기에 의한  $\text{TiO}_2$  초미세 분말 제조공정의 수치모사 결과를 제시하였다. 반응기 내의 모델식으로는 연속식, 에너지식, 물질수지식, 에어로졸의 0차, 1차, 2차모멘트식을 고려하였고, 에어로졸의 동력학식에서는  $\text{TiCl}_4$ 의 반응속도,  $\text{TiO}_2$  핵화속도,  $\text{TiO}_2$  입자의 충돌, 확산과 열영동 현상을 포함하였다. 가열온도가 낮을수록, 초기  $\text{TiCl}_4$  농도가 높을수록 또는 전체 기체유량의 속도가 빠를수록 생성된  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 높게 나타났고, 반면에 반응온도,  $\text{TiCl}_4$  초기농도가 높을수록 또는 전체 기체유량의 유속이 느릴수록  $\text{TiO}_2$  입자의 직경은 크게 나타났다.

**Abstract**—The results of numerical model for a tube furnace reactor were proposed to manufacture ultrafine  $\text{TiO}_2$  powders. The model equations such as continuity, energy balance and mass balance equations, and the 0th, 1st, and 2nd moment equations of aerosols were considered. The phenomena such as  $\text{TiCl}_4$  reaction rate,  $\text{TiO}_2$  nucleation rate and the coagulation, diffusion and thermophoresis of  $\text{TiO}_2$  powders were included in the aerosol dynamic equations. It is found that the  $\text{TiO}_2$  particle concentration becomes higher, as the furnace temperature decreases and also as the inlet  $\text{TiCl}_4$  concentration and the total gas flow rate increase. On the other hand, the  $\text{TiO}_2$  particle size increases, as the furnace temperature and the inlet  $\text{TiCl}_4$  concentration increase and also as the total gas flow rate decreases.

#### 1. 서 론

현재 carbon black, pigments, ceramics, magnetic materials 등의 생산원료인 고기능성 초미세 분말 제조의 중요성이 크게 인식되어지고 있다. 고기능성 초미세 분말의 조건으로는 고순도이고 소결성이 좋고 충전밀도가 높아야 하며 입도분포가 비교적 균일한(상대표준 편차<10%)  $0.1\ \mu\text{m}$  이하인 입자이며, 소결온도가 낮아야

한다. 초미세 분말에서 요구되는 특성으로는 구형의 입자 형태로써 small agglomeration number를 갖으며 원하는 세라믹결정 구조를 유지하여야 한다[1, 2].

본 연구의 목적 물질인  $\text{TiO}_2$  미세 분말은 페인트, 플라스틱, 제지 고무 산업 등 도료 산업에서 백색안료로 주로 이용되고 있으며, 상용화된  $\text{TiO}_2$  제조 방법으로는 황산법과 염화법이 있으나 최근에는 황산법에 의한 제조시 발생하는 공해 물질 배출 문제와 중간생성물인

TiCl<sub>4</sub>를 마그네슘으로 환원시켜 Ti 금속을 제조할 수 있다는 장점을 갖은 열화법에 의해 TiO<sub>2</sub>를 주로 생산하는 추세에 있다. 정제된 TiCl<sub>4</sub>는 기체상에서 산소와 고온(600°C 이상)에서 반응하여 TiO<sub>2</sub> 분말로 제조되며 1000°C 정도의 반응온도에서 TiCl<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>의 산화 반응은 급격하게 증가하여 반응 생성물인 TiO<sub>2</sub>가 기체 상태에서 균일 핵형성(homogeneous nucleation) 및 입자 성장 과정을 거쳐서 TiO<sub>2</sub> 미립자로 제조된다. 또한 반응 기체의 가열 방법이나 반응기 온도, 반응 기체의 혼합 방법, 반응물의 농도 등에 따라서 생성된 TiO<sub>2</sub> 미립자의 순도 및 백색 안료로서의 품질이 크게 좌우된다[3].

본 연구에서는 기상 공정을 통하여 초미립의 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조하는 방법을 반응기 모델 연구에 의해 찾아내려 하였으며 튜브형 가열로를 모델 연구를 위한 반응기로 이용하였다. 튜브형 가열로 반응기의 모델 연구에 의해 TiO<sub>2</sub> 초미립자의 생성 및 성장 메커니즘을 이론적으로 규명하고 TiO<sub>2</sub> 초미립 분말을 제조할 수 있는 기상 반응법의 공정 변수 조건을 구하도록 하였다.

본 모델에서는 반응기 내의 열전달식, 반응물의 수지식, TiO<sub>2</sub> 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트에 대한 수지식을 풀었으며 에어로졸의 동력학식에서는 화학 반응속도, 에어로졸 생성속도, 에어로졸의 충돌, 확산, 열영동(thermophoresis) 현상 등을 고려하였다. 본 연구에서와 비슷한 모델 연구방법으로 SiO<sub>2</sub> 입자에 대한 생성, 성장 및 전달현상에 대한 연구결과가 보고되어 있으며[4, 5], TiO<sub>2</sub> 입자 제조를 위한 튜브형 가열로 반응기를 플러그 흐름으로 가정하고 확산을 무시한 상태에서의 상미분 방정식의 수치모사 결과가 발표되어 있다[6]. 본 모델 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 입자의 튜브 내 반경 및 축방향에 대한 편미분 방정식을 풀었으며 반응기체 및 에어로졸의 확산을 모델식에 고려하였다.

반응 변수로써 반응기 온도, 반응물 농도, 기체 유량 등을 변화시키며 튜브형 가열로 반응기에서 생성되는 TiO<sub>2</sub> 미립 분말의 크기와 농도를 계산하였다.

## 2. 반응기 수치 모사를 위한 기본식

본 반응기의 모델식을 세우기 위해 튜브형 가열로 반응기에서의 열전달식, TiCl<sub>4</sub> 물질수지식, TiO<sub>2</sub> 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식을 풀었다. 에어로졸의 동력학식에서는 화학 반응속도, 에어로졸 생성속도, 에어로졸의 충돌, 확산, 열영동 현상 등을 고려하였다. 모델식을 세우기 위한 가정은 다음과 같다[4, 5].

(1) 축방향의 열전달, 물질 전달 및 자연 대류의 영향을 무시한다.

(2) 기체 중의 에어로졸의 loading이 크지 않아서

유체 전달 현상이나 열전달 속도에 에어로졸의 영향은 없다.

(3) TiCl<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>가 각각 1분자씩 반응하여 Cl<sub>2</sub> 분자 2개를 형성하므로 전체 기체 유량은 일정하다.

(4) TiCl<sub>4</sub>의 산화 반응속도는 과량의 O<sub>2</sub>를 공급하고 있으므로 O<sub>2</sub> 농도에 무관하여 TiCl<sub>4</sub> 농도(C)에 대한 1차 반응이다.

위의 가정에 반응기 내의 기체 흐름에 대한 에너지 수지식을 세우면

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

으로 나타나며, 왼쪽의 오른쪽 항은 반경 방향 열전달 속도와 TiCl<sub>4</sub> 산화 반응에 의한 발열량을 각각 나타낸다 ( $\Delta H = 4.34 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ ). TiCl<sub>4</sub>의 반응속도식(RXN)으로  $-\text{RXN} = k_0 \exp(-E/RT)C$ 를 이용하였다( $k_0 = 8.29 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ,  $E = 8.88 \times 10^4 \text{ J/mol}$ )[6].

반응기 내의 TiCl<sub>4</sub>에 대한 물질 수지식을 세우면

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

이며 (2)식의 오른쪽 항들은 TiCl<sub>4</sub>의 반경 방향 확산 속도와 산화반응에 의한 소모속도를 각각 보여 주고 있다.

TiO<sub>2</sub> 입자는 화학반응, 확산, 열영동, 충돌 및 대류에 의하여 반응기 내에서 이동하거나 또는 TiO<sub>2</sub>의 입도 분포가 변화한다. 위의 현상을 반응기 내에서 고려하고 입자 크기가  $(v-v+dv)$  사이에 있는 TiO<sub>2</sub> 입자에 대한 에어로졸 동력학식을 세우면

$$\begin{aligned} u \frac{\partial n}{\partial z} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \left( D_p \frac{\partial n}{\partial r} + nK_v \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) \right\} \\ & + \frac{1}{2} \int_{v'}^v \beta(v, v-v') n(v, r, z) n(v-v', r, z) dv' \\ & - \int_{v'}^{\infty} \beta(v, v') n(v, r, z) n(v', r, z) dv' \\ & + \text{RXN} \delta(v-v^*) N_{ar} \end{aligned} \quad (3)$$

으로 표시된다[7-10]. 식 (3)에서 우변의 첫번째 항은 TiO<sub>2</sub> 입자의 확산에 의한 r방향의 전달 속도를 나타내며 에어로졸 입자의 확산계수,  $D_p$ 는 식 (4)로 표시된다.

$$D_p = \frac{k_B T}{3\pi\mu} \left\{ \frac{1}{d_p} + \frac{2\lambda}{d_p^2} \left[ A_1 + A_2 \exp\left(\frac{-A_3 d_p}{\lambda}\right) \right] \right\} \quad (4)$$

$A_1 = 1.246$ ,  $A_2 = 0.42$ ,  $A_3 = 0.435$ 이며 free-molecule regime과 continuum regime에서의 충돌빈도함수는[7, 8, 10-12]

$$\beta_{FM} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\frac{6k_B T}{\rho_p}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v'}\right)^{1/2} (v^{1/3} + v'^{1/3})^2 \quad (5)$$

$$\beta_c = \frac{2k_B T}{3\mu} \left[ \frac{B(v)}{v^{1/3}} + \frac{B(v')}{v'^{1/3}} \right] (v^{1/3} + v'^{1/3}) \quad (6)$$

이다. 여기서  $B(v)$ 는 Cunningham correction factor로써

$$B = 1 + \frac{2A_1 \lambda}{d_p} \text{ 이다.}$$

식 (3)의 우변 5번째 항은 TiCl<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub> 기체가 반응해서 TiO<sub>2</sub>를 만드는 반응 속도식이며  $v'$ 는 반응에 의해 처음 만들어진 TiO<sub>2</sub> 입자의 부피를 나타낸다. 열역학적으로 안정된 nuclei가 되기 위한 TiO<sub>2</sub> 입자의 최소 크기는 TiO<sub>2</sub> 단분자 크기보다 작게 계산되기 때문에[6] 화학반응에 의해 생성된 TiO<sub>2</sub> 단분자가 안정된 핵으로 생성되는 것으로 가정하였다.

식 (3)을 모멘트식으로 바꾸기 위하여 식 (4)의 입자의 확산계수식( $D_p$ )과 식 (5)의 free-molecule regime에서의 충돌 빈도 함수를 적분 가능한 형태로 변환시켜야 한다. Free-molecule regime에서의 충돌 빈도 함수는 식 (7)과 같이 간략화될 수 있다[13,14].

$$(1/v + 1/v')^{1/2} = b(1/v^{1/2} + 1/v'^{1/2}) \quad (7)$$

식 (7)에서  $b$ 는 에어로졸 입도 분포의 폭(width)의 함수로 주어져 있다. 에어로졸 입자의 확산 계수( $D_p$ )에 대한 식[식 (4)]은 식 (8)과 같이 간략화하였다[13, 14].

$$D_p = \frac{k_B T}{3\pi\mu} \left( \frac{1}{d_p} + \frac{3.314\lambda}{d_p^2} \right) \quad (8)$$

식 (3)에 제시한 에어로졸 모멘트식을 풀기 위하여 에어로졸 입도분포에 대한 가정이 필요하며 여기서는 고온 반응기에서의 입자 성장에 실험적으로 많이 입증된 log-normal의 분포식을 가정하였다.

$$n(v) = \frac{M_0}{3(2\pi)^{1/2} (\ln\sigma)v} \exp \left[ -\frac{\{\ln^2(v/v_g)\}}{18\ln^2\sigma} \right] \quad (9)$$

많은 실험에서 측정하는 에어로졸의 parameters로써 에어로졸 전체 농도( $M_0$ ), 평균 입자 부피( $v_g$ ) 및 표준편차( $\sigma$ )가 있으며 log-normal 분포식을 가정할 경우  $v_g$ 와  $\sigma$ 를 다음 식과 같이 0-2차 모멘트로 표시할 수 있다.

$$v_g = M_1^2 / (M_0^3 M_2)^{1/2} \quad (10)$$

$$\ln^2\sigma = \ln(M_0 M_2 / M_1^2) / 9 \quad (11)$$

그러므로 TiO<sub>2</sub> 입자에 대한 농도, 크기 및 편차에 대한

정보를 얻기 위하여는 0차, 1차, 2차 모멘트에 대한 에어로졸 동력학식을 이용할 수 있다. 또한 log-normal의 분포식에서는  $q$ 차 모멘트( $M_q$ )와  $M_0$ ,  $v_g$ ,  $\sigma$  사이에 다음과 같은 관계가 있다.

$$M_q = M_0 v_g^q \exp(4.5q^2 \ln^2\sigma) \quad (12)$$

식 (3)에 식 (6)-(12)의 관계를 대입하고 1,  $v$ ,  $v^2$ 를 곱한 다음 양변을 각각  $v'$ 에서  $\infty$ 까지 적분하면 각각의 모멘트에 대한 다음의 식이 얻어진다. 먼저 0차 모멘트에서는[5]

$$u \frac{\partial M_0}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial}{\partial r} (M_{-1/3} + B_2 M_{-2/3}) \right] + \frac{Kv}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( M_0 r \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) - \xi M_0^2 + RXN N_{av} \quad (13)$$

$$\xi = \xi_{FM} \xi_C / (\xi_{FM} + \xi_C) \quad (14)$$

으로 나타나며 충돌 계수( $\xi$ )는 free-molecule regime과 continuum regime 사이의 기하학적 평균으로 나타난다[5].

$$\xi_C = B_3 [1 + \exp(\ln^2\sigma) + B_4 v_g^{-1/3} \exp(0.5\ln^2\sigma) \{1 + \exp(2\ln^2\sigma)\}]$$

$$\xi_{FM} = B_5 b_0 v_g^{1/6} \left[ \exp\left(\frac{25}{8} \ln^2\sigma\right) + 2 \exp\left(\frac{5}{8} \ln^2\sigma\right) + \exp\left(\frac{1}{8} \ln^2\sigma\right) \right]$$

$$b_0 = 0.633 + 0.092\sigma^2 - 0.022\sigma^3$$

에어로졸의 1차 모멘트(에어로졸 부피)에 대한 수치식은 다음과 같이 쓸 수 있다[5].

$$u \frac{\partial M_1}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial}{\partial r} (M_{2/3} + B_2 M_{1/3}) \right] + \frac{Kv}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( M_1 r \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) + RXN N_{av} v' \quad (15)$$

에어로졸의 2차 모멘트에 대한 수치식을 세우면[5]

$$u \frac{\partial M_2}{\partial z} = \frac{B_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial}{\partial r} (M_{5/3} + B_2 M_{4/3}) \right] + \frac{Kv}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( M_2 r \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) + 2\xi M_1^2 + RXN N_{av} v'^2 \quad (16)$$

$$\xi = \xi_{FM} \xi_C / (\xi_{FM} + \xi_C) \quad (17)$$

으로 나타나며 에어로졸의 2차 모멘트에 대한 충돌계수( $\xi$ )를 free-molecule regime과 continuum regime에서

의 기하학적 평균으로 나타내면

$$\zeta_c = B_3 [1 + \exp(\ln^2 \sigma) + B_4 v_g^{-1/3} \exp(0.51 \ln^2 \sigma) \{1 + \exp(2 \ln^2 \sigma)\}]$$

$$\zeta_{FM} = B_5 b_2 v_g^{1/6} \exp\left(\frac{3}{2} \ln^2 \sigma\right) + \left[ \exp\left(\frac{25}{8} \ln^2 \sigma\right) + 2 \exp\left(\frac{5}{8} \ln^2 \sigma\right) + \exp\left(\frac{1}{8} \ln^2 \sigma\right) \right]$$

$$b_2 = 0.39 + 0.5\sigma - 0.214\sigma^2 + 0.029\sigma^3$$

으로 표시할 수 있다.

식 (1), (2), (11)-(17)을 풀기 위한 초기조건 및 경계조건을 나타내면 다음과 같다.

$$T = T_w, C = C_w, M_0 = M_1 = M_2 = 0 \quad \text{at } z = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial M_0}{\partial r} = \frac{\partial M_1}{\partial r} = \frac{\partial M_2}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (19)$$

$$T = T_w, \frac{\partial C}{\partial r} = 0, M_0 = M_1 = M_2 = 0 \quad \text{at } r = R \quad (20)$$

위에서 얻어진  $T, C, M_0, M_1, M_2$ 를 각각에 대한 모델식의  $r$ 방향에 대하여 'finite difference method'를 적용하였고  $z$ 방향으로의 미분항은 그대로 유지시키는 'method of lines'를 적용함으로써  $T, C, M_0, M_1, M_2$ 에 대한 편미분방정식을 길이에 대한 상미분방정식으로 변환시켜 stiff한 상미분방정식을 푸는데 효율적인 DGEAR subroutine(IMSL library)을 이용하여 얻어진 상미분방정식을 풀었다[4,15-17].

수치모사에 의하여 반응기 내에서의  $T, C, M_0, M_1, M_2$ 의 변화를 계산하였으며 튜브형 가열로 반응기에 의한  $\text{TiCl}_4$ 의 변환율,  $\text{TiO}_2$ 의 평균 입자크기, 입자의 분산도 등을 'mixing cup average properties'를 이용하여 계산하였고,  $\text{TiO}_2$ 의 평균 입자크기( $d_p$ )와 입자의 분산도(polydispersity index,  $W$ )는

$$d_p = \left( \frac{6M_1}{\pi M_0} \right)^{1/3} \quad (21)$$

$$W = \left( \frac{M_{2/3} M_0}{M^2_{1/3}} - 1 \right)^{1/2} = \{ \exp(\ln^2 \sigma) - 1 \}^{1/2} \quad (22)$$

으로 나타난다. 분산도는 에어로졸 입자의 크기 분포 정도를 나타내며  $W$ 가 0.3이하이면 단분산(monodisperse) 분포로 간주될 수 있다[4, 5].

### 3. 수치 모사 결과 및 분석

앞에 제시한 모델식을 공정변수[ $\text{TiCl}_4$  초기농도( $C_i$ ),

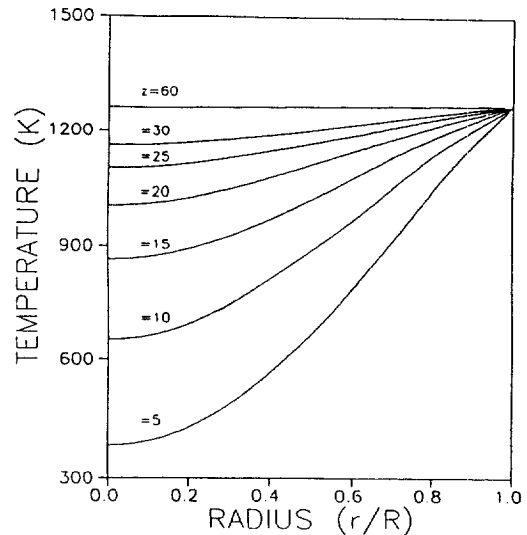


Fig. 1. Gas temperature profiles inside reactor tube.

( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

가열로 온도( $T_w$ ), 전체기체유량( $Q$ ) 등]를 변화시키면서 수치모사를 하였다. 공정변수의 영향을 살펴보기 위한 수치모사의 표준조건으로  $\text{TiCl}_4$  초기농도(0.1 mol%), 가열로 온도( $1000^\circ\text{C}$ ), 전체 기체유량[4 l/min( $20^\circ\text{C}$ , 1 기압)]을 설정하였고,  $\text{TiCl}_4$  초기농도(0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 mol%), 가열로 온도(800, 900, 1000,  $1100^\circ\text{C}$ ), 전체 기체유량(2.5, 3, 4, 5 l/min)에 대하여 수치모사 하였다. 모델에 이용한 가열로의 반경은 2.5 cm, 길이는 60 cm이다.

먼저 표준 조건하에서의 반응기 내 온도 분포를 Fig. 1에 나타냈다. 기체의 가열이 시작되는 반응기 입구 근처( $z = 5, 10 \text{ cm}$ )에서는 심한 온도 구배를 보이고 있으나 반응기의 축거리( $z$ )가 증가함에 따라서 기체의 온도가 가열로 벽온도에 접근하여 온도구배가 점점 작아짐을 보이고 있다.  $\text{TiCl}_4$  초기농도가 0.1 mol%일 경우에는  $\text{TiCl}_4$ 의 반응열이 온도증가에 큰 영향을 끼치지 못하고 있었다. Fig. 2는  $z$ 에 따른  $\text{TiCl}_4$ 의 농도구배를 보이고 있으며 반응기 초기에서는 가열로 벽 근처의 온도가 높아서  $\text{TiCl}_4$  산화반응 속도가 빠르므로  $\text{TiCl}_4$ 의 농도가 낮게 나타나고 있다. 반응기 길이가 증가함에 따라 튜브 안쪽의 온도도 상승하여  $\text{TiCl}_4$ 의 반응속도가 증가하므로  $\text{TiCl}_4$ 의 농도가 높아지고 있으며  $z > 40 \text{ cm}$  때에는  $\text{TiCl}_4$ 가 100% 소모되어 반응기 내에 나타나지 않고 있다. Fig. 3에서는 초기  $\text{TiCl}_4$  농도에 대한  $\text{TiO}_2$  입자의 무차원 부피( $M_1/C_i N_{av} v\%$ )를 나타냈다. 이론적으로 1 mole의  $\text{TiCl}_4$ 가 반응하여 1 mole의  $\text{TiO}_2$ 가 형성되므로 무차원 부피( $M_1/C_i N_{av} v\%$ )는 1로 계산된다. Fig. 3에서 튜브 벽 근

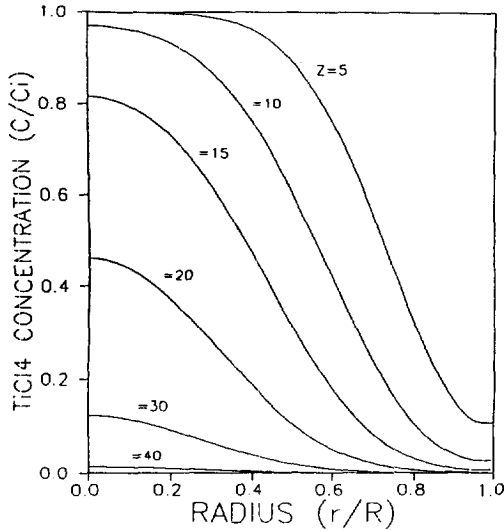


Fig. 2. Dimensionless  $\text{TiCl}_4$  concentration profiles inside reactor tube.  
( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

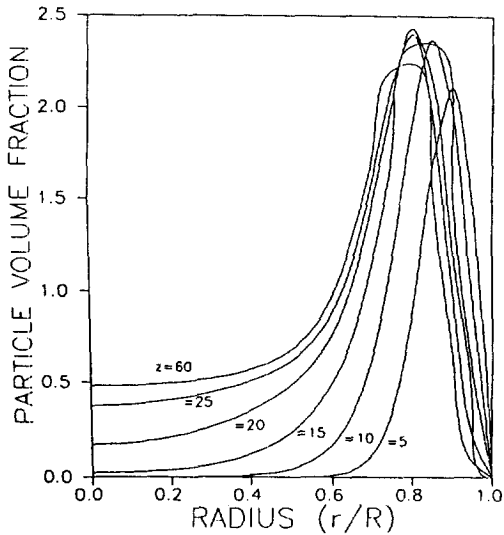


Fig. 3. Dimensionless  $\text{TiO}_2$  particle volume profiles inside reactor tube.  
( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

처에서  $\text{TiCl}_4$ 의 산화반응이 일어나기 시작하므로 가열로 벽 근처에서  $\text{TiO}_2$  입자의 무차원 부피가 증가하기 시작한다. Fig. 2에 보인 바와 같이 튜브 벽 근처의  $\text{TiCl}_4$  농도가 튜브 안쪽의 농도보다 낮으므로 튜브안쪽의  $\text{TiCl}_4$ 가 튜브 벽쪽으로 확산되어 반응한다. 따라서  $\text{TiO}_2$  입자의 무차원 부피가 튜브 벽근처( $r/R \approx 0.7$ )에서 peak를

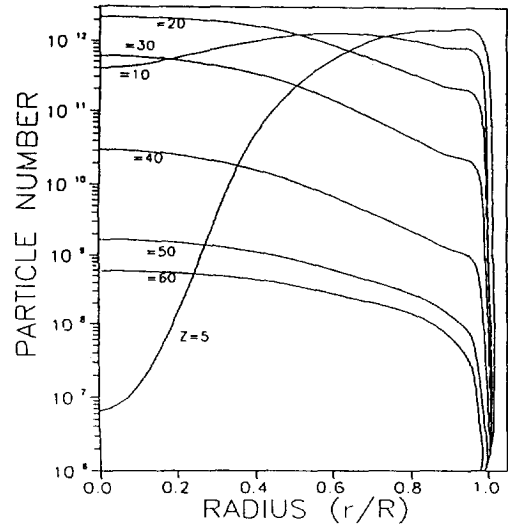


Fig. 4.  $\text{TiO}_2$  particle concentration profiles inside reactor tube.  
( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

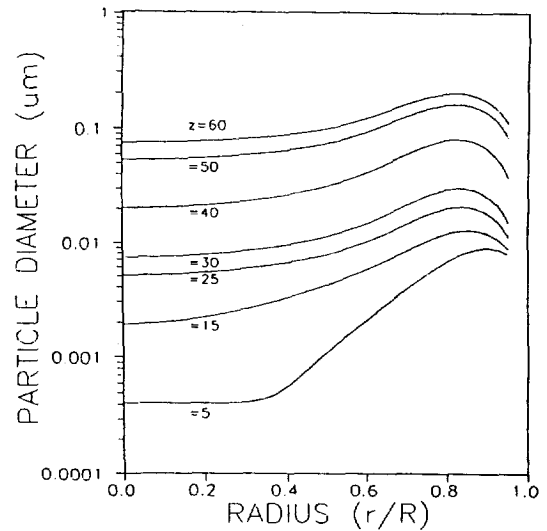


Fig. 5.  $\text{TiO}_2$  particle diameter profiles inside reactor tube.  
( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

보이고 있으며, 반응기 후반부의 ( $0.6 \leq (r/R) \leq 0.95$ )에서는  $\text{TiO}_2$ 의 무차원 부피가 1보다 크고 ( $0 \leq (r/R) < 0.6$ )에서는  $\text{TiO}_2$ 의 무차원 부피가 1보다 작게 나타나고 있다.  $\text{TiO}_2$  입자의 농도를 여러  $z$ 에 대하여 나타냈으며 (Fig. 4)  $\text{TiO}_2$  입자의 농도는 화학반응에 의하여 증가하고 에어로졸끼리의 충돌에 의하여 감소한다. 따라서 반응기 초기에서는 ( $z \leq 10$ ) 튜브 벽 근처에서 화학반응

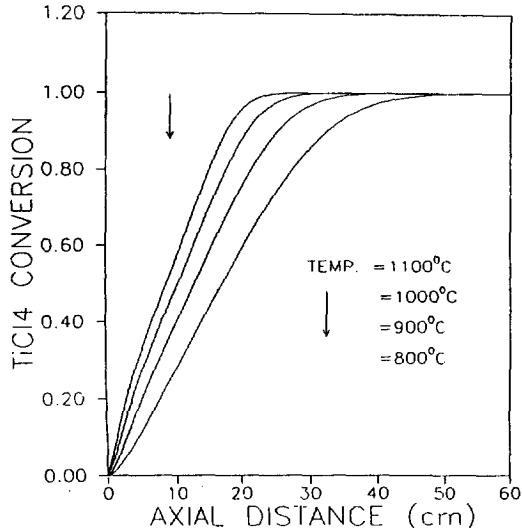


Fig. 6.  $\text{TiCl}_4$  conversion along reactor axis for reactor temperature.

( $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

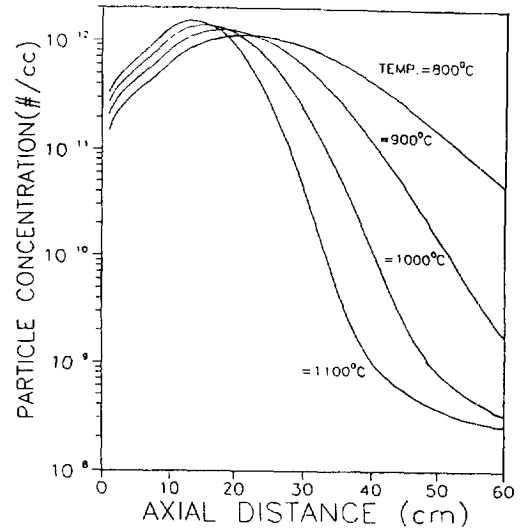


Fig. 8.  $\text{TiO}_2$  concentrations along reactor axis for various reactor temperatures.

( $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

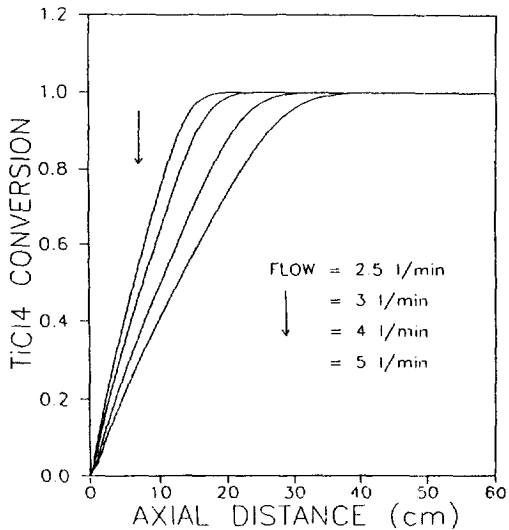


Fig. 7.  $\text{TiCl}_4$  conversion along reactor axis for various gas flow rates.

( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ )

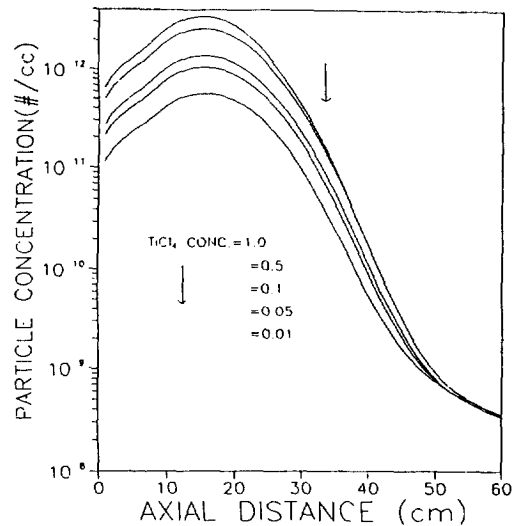


Fig. 9.  $\text{TiO}_2$  concentrations along reactor axis for various inlet  $\text{TiCl}_4$  concentrations.

( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

속도가 격렬하므로  $\text{TiO}_2$  농도가 높게 나타나고 있으나 반응기 중간부분( $z > 20$ ) 이후에서는 튜브 중앙에서 반응속도가 빠르므로 반응기 중앙부근( $(r/R) \approx 0$ )에서  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 높게 나타난다. 반응기의 후반부에서는 화학반응이 종결되어  $\text{TiO}_2$ 의 생성이 끝난 반면에  $\text{TiO}_2$  입자끼리의 충돌에 의하여  $\text{TiO}_2$  입자 농도가

감소하므로 반응기 길이가 증가함에 따라서  $\text{TiO}_2$  입자 농도가 감소하게 된다. 반응기 내  $\text{TiO}_2$  입자의 직경 변화를 Fig. 5에 나타냈으며 반응기 벽 근처에서는  $\text{TiO}_2$  입자가 반응기 초기에서 생성되어 입자끼리의 충돌에 의하여 큰 입자로 성장하고 있다. 반면에 반응기 중앙부근( $(r/R) \approx 0$ )에서는  $\text{TiO}_2$  입자의 생성이 나중에 이

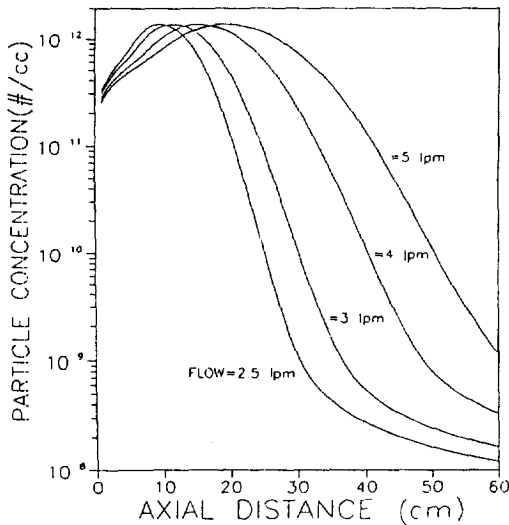


Fig. 10.  $\text{TiO}_2$  concentrations along reactor axis for various gas flow rates.

( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol}\%$ )

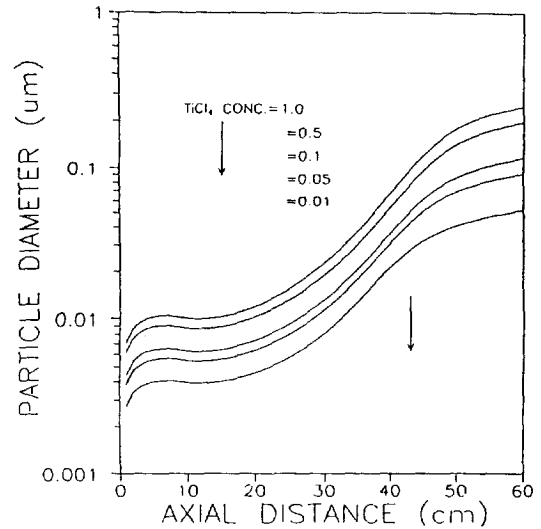


Fig. 12.  $\text{TiO}_2$  particle diameters along reactor axis for various inlet  $\text{TiCl}_4$  concentrations.

( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

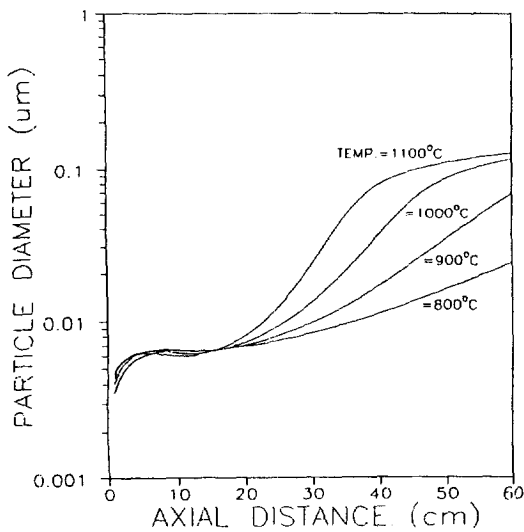


Fig. 11.  $\text{TiO}_2$  particle diameters along reactor axis for various reactor temperatures.

( $C_i = 0.1 \text{ mol}\%$ ,  $Q = 4 \text{ l/min}$ )

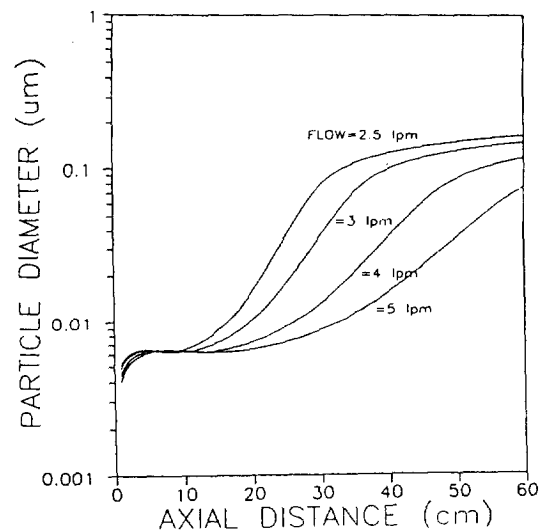


Fig. 13.  $\text{TiO}_2$  particle diameters along reactor axis for various gas flow rates.

( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol}\%$ )

루어졌고, 또한 반응기 체류시간이 벽 근처에 비하여 상대적으로 작으므로  $\text{TiO}_2$  입자의 크기가 작게 나타나고 있다.

Fig. 6과 7은 가열로 온도와 전체 기체 유량을 변화시킬 때의  $\text{TiCl}_4$  전환율을 각각 나타냈다. 가열로 온도가 증가할수록 기체 온도가 빨리 상승하므로  $\text{TiCl}_4$ 의 전

환율이 빨리 증가하고 있다(Fig. 6). 또한 기체 유량이 느릴수록 기체의 반응기 내 체류시간이 증가하므로 기체가 빨리 가열되어  $\text{TiCl}_4$ 의 전환율이 빠르게 증가한다(Fig. 7).

Fig. 8-10은 가열로 온도, 초기  $\text{TiCl}_4$  농도, 전체 기체 유량을 각각 변화시킬 때의 반응기 내  $\text{TiO}_2$  입자 농도를

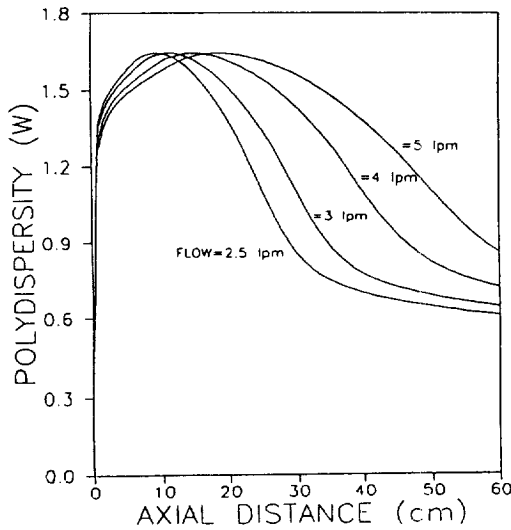


Fig. 14.  $\text{TiO}_2$  particle polydispersities along reactor axis for various gas flow rates.  
( $T_w = 1000^\circ\text{C}$ ,  $C_i = 0.1 \text{ mol\%}$ )

나타냈다. 가열로 온도가 증가할수록 화학 반응이 빨리 진행되므로  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 빨리 증가하지만 화학 반응이 일찍 소멸됨으로써  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 입자간 충돌에 의하여 빨리 감소한다(Fig. 8).

$\text{TiCl}_4$ 의 초기 농도가 증가할수록 화학 반응에 의한  $\text{TiO}_2$  입자의 생성량이 증가하므로  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 높게 나타나고 있다(Fig. 9). 또한 전체 기체 유량이 감소할수록 기체 온도가 빨리 상승하므로  $\text{TiO}_2$  입자가 반응기 초기에서 형성되지만 기체유량이 증가할수록  $\text{TiO}_2$  입자 농도가 서서히 증가하고 있다(Fig. 10).

반응기 후반부에서는 기체 유량이 느린 경우  $\text{TiO}_2$  입자끼리의 충돌에 필요한 체류시간이 길어지므로  $\text{TiO}_2$  입자 농도가 낮게 나타난다.

Fig. 11-13은 가열로 온도, 초기  $\text{TiCl}_4$  농도, 전체 기체 유량 변화에 따른  $\text{TiO}_2$  입자의 직경을 각각 나타냈다. 가열로 온도가 상승할수록 또는 전체 기체 유량이 감소할수록 기체 온도가 빨리 상승하므로  $\text{TiO}_2$  입자가 일찍 생성되어 오랜시간 동안 성장하므로  $\text{TiO}_2$  입자의 크기가 크게 나타난다(Fig. 11, 13). 또한 초기  $\text{TiCl}_4$  농도가 증가할수록 생성된  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 증가하므로 입자끼리의 격렬한 충돌에 의해  $\text{TiO}_2$  입자가 크게 성장한다(Fig. 12).

Fig. 14는 전체 기체 유량 변화에 따른 polydispersity ( $W$ )의 변화를 보이고 있다.  $W$ 는 화학반응에 의해 새로운 입자가 생성될 때에는 증가하지만 충돌에 의해 입자농도가 감소될 때에는  $W$ 가 감소하여 근사치에 접

근한다. 전체 기체 유량이 작으면 화학반응에 의해  $W$ 가 반응기 초기에서 일찍 상승하지만 반응기 후반부에서는 입자간 충돌에 의해 전체 기체 유량이 작을수록  $W$ 가 빨리 감소하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 가열로 반응기를 이용한  $\text{TiO}_2$  미립 분말 제조시의 반응기 모델연구를 수행하였다. 반응기의 모델식으로 반응기 내에서의 열전달식,  $\text{TiCl}_4$  수지식,  $\text{TiO}_2$  입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식을 풀었고, 에어로졸의 동력학식에서는  $\text{TiCl}_4$  반응속도,  $\text{TiO}_2$  생성속도,  $\text{TiO}_2$ 의 충돌, 확산, 열영동 현상을 고려하였다. 공정변수로써 가열로 온도,  $\text{TiCl}_4$  초기농도, 전체 기체 유량 등을 변화시키면서 반응기의 응답(온도분포,  $\text{TiCl}_4$  농도,  $\text{TiO}_2$  입자농도 및 크기,  $\text{TiO}_2$  입자 부피,  $\text{TiCl}_4$  전환율, polydispersity, 표준편차 등)을 예측하였다. 그 결과로써

(1) 반응기 초기에는 화학반응이 가열로 벽 근처에서  $[(r/R) \approx 1]$  주로 일어나므로 가열로 벽 근처에서의  $\text{TiCl}_4$  농도가 낮은 반면에  $\text{TiO}_2$  입자 부피,  $\text{TiO}_2$  입자 농도 및 입자 직경은 높게 나타났다. 반응기길이( $z$ )가 증가함에 따라 화학반응이 반응기 중앙부근  $[(r/R) \approx 0]$ 에서도 일어나므로  $\text{TiO}_2$  입자의 부피, 농도, 직경이 커지게 된다.

(2) 가열로 중앙부분에 있는  $\text{TiCl}_4$ 가 확산에 의해 가열로 벽 근처로 확산되어 가열로 벽 근처에서 반응하므로 가열로 벽 근처의  $\text{TiO}_2$  무차원부피는 1보다 크게 나타난다. 또한 가열로 벽 근처의  $\text{TiO}_2$  입자는 고농도이고 반응기 초기에 일찍이 형성되어 반응기 내에 오랜 시간 체류하므로 큰 입자로 성장하게 된다.

(3) 가열로 온도가 낮을수록,  $\text{TiCl}_4$  초기농도가 높을수록 또는 전체 기체유량이 빠를수록 생성된  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 높게 나타났다.

(4) 생성된  $\text{TiO}_2$  입자의 직경은 가열로 온도가 높을수록,  $\text{TiCl}_4$  초기농도가 높을수록, 또는 전체 기체유량이 느릴수록 크게 나타난다.

(5)  $\text{TiCl}_4$  초기농도가 낮을수록, 가열로 온도가 높을수록, 또는 전체 기체유량이 느릴수록 생성된  $\text{TiO}_2$  입자의 분산도( $\sigma$ ,  $w$ )는 낮아서 양호한 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 1993년도 한국자원연구소의 연구지원으로 수행한 연구결과(KIGAM Research Report, KR-93-3A-3)의 일부분으로 이에 감사를 포함한다.



## 사용기호

b	: constant
B <sub>1</sub>	: particle diffusivity constant, $k_B T (162 \pi^2)^{-1/3} \mu^{-1}$
B <sub>2</sub>	: slip correction constant for diffusion, $3.341 \lambda (\pi/6)^{1/3}$
B <sub>3</sub>	: coagulation constant(continuum), $2k_B T/3\mu$
B <sub>4</sub>	: slip correction constant for coagulation, $1.257 \lambda (4\pi/3)^{1/3}$
B <sub>5</sub>	: coagulation constant(free molecule), $(3/4\pi)^{1/6} (6k_B T/\rho_p)^{1/2}$
B <sub>(c)</sub>	: Cunningham correction factor
C	: concentration of TiCl <sub>4</sub> [mol/cm <sup>3</sup> ]
C <sub>i</sub>	: inlet concentration of TiCl <sub>4</sub> [mol/cm <sup>3</sup> ]
C <sub>p</sub>	: heat capacity of O <sub>2</sub> [J/gK]
D	: diffusivity of TiCl <sub>4</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]
D <sub>p</sub>	: diffusivity of TiO <sub>2</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]
d <sub>p</sub>	: particle diameter [cm]
E	: activation energy for oxidation of TiCl <sub>4</sub> [J/mol]
K	: thermophoretic coefficient
k <sub>0</sub>	: preexponential Arrhenius rate constant [1/sec]
k <sub>B</sub>	: Boltzmann's constant
M <sub>0</sub>	: total concentration of aerosol [mol/cm <sup>3</sup> ]
M <sub>q</sub>	: q-th order moment
n	: number of aerosols per one mole of carrier gas at the reactor inlet
N <sub>av</sub>	: Avogadro's number
r	: radial distance of preform tube [cm]
RXN	: oxidation rate of TiCl <sub>4</sub> [mol/cm <sup>3</sup> sec]
T	: gas temperature [K]
U	: average gas velocities at the inlet [cm/sec]
u	: axial velocities [cm/sec]
v, v'	: particle volume [cm <sup>3</sup> ]
v <sub>g</sub>	: geometric mean volume of TiO <sub>2</sub> particle [cm <sup>3</sup> ]
v*	: volume of TiO <sub>2</sub> monomer [cm <sup>3</sup> ]
W	: polydispersity index
z	: axial distance of reactor [cm]

## 그리스 문자

$\alpha$	: thermal diffusivity [cm <sup>2</sup> /sec]
$\beta$	: collision frequency function
$\Delta H$	: heat of reaction for TiCl <sub>4</sub> oxidation [cal/mol]
$\rho_p$	: density of TiO <sub>2</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]
$\mu$	: viscosity of gas stream [g/cm sec]

$\sigma$	: standard deviation
$\lambda$	: mean free pass [cm]
$\xi$	: collision coefficient for zeroth moment
$\nu$	: kinematic viscosity [cm <sup>2</sup> /sec]
$\zeta$	: collision coefficient for second moment

## 참고문헌

1. Okuyama, K., Ohshima, K. and Tsuto, K.: *KONA.*, **9**, 79(1991).
2. Kim, K. S.: *Hwahak Konghak*, **29**, 417(1991).
3. 손홍용, 박균영, 이강인: *화학공업과 기술*, **7**(3), 336 (1989).
4. Pratsinis, S. E. and Kim, K. S.: *J. Aerosol Sci.*, **20**, 101(1989).
5. Kim, K. S. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **34**, 912 (1988).
6. Akhtar, M. K., Xiong, Y. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **37**, 1561(1991).
7. Friedlander, S. K.: "Smoke, Dust and Haze", Wiley, New York(1977).
8. Seinfeld, J. H.: "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", Wiley, New York(1986).
9. Friedlander, S. K.: *Aerosol Sci. and Technol.*, **1**, 3 (1982).
10. Brock, J. R.: "Simulation of Aerosol Dynamics in Theory of Disperse Multiflow", Mayer, R. E. ed., Academic Press, New York(1983).
11. Fuchs, N. A.: "The Mechanics of Aerosol", Pergamon Press, New York(1964).
12. Hinds, W. C.: "Aerosol Technology", Wiley, New York(1982).
13. Lee, K. W.: *J. Colloid. Interface Sci.*, **92**, 315(1983).
14. Lee, K. W., Chen, H. and Gieske: *Aerosol Sci. Tech.*, **3**, 53(1984).
15. Gosman, A. D., Laubder, B. E. and Reece, G. J.: "Computer-Aided Engineering Heat Transfer and Fluid Flow", Wiley, New York(1985).
16. Anderson, D. A., Tannerhill, J. C. and Pletcher, R. H.: "Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer", McGraw-Hill, New York(1984).
17. Ferziger, J. H.: "Numerical Methods for Engineering Applications", Wiley, New York(1981).