

단 신

## 기상반응에 의한 철분말 제조시 임계핵 크기 계산

박 군 영

공주대학교 화학공학과  
(1995년 6월 9일 접수, 1995년 10월 24일 채택)

### Calculation of Critical Size of Nucleus in the Production of Iron Powders Using the Gas Phase Reaction

Kyun Young Park

Dept. of Chem. Eng., Kongju National University, 182  
Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea  
(Received 9 June 1995; accepted 24 October 1995)

#### 요 약

기상에서 염화제1철을 수소로 환원하여 철미립자를 제조할 경우 기존의 고전적 모델에 의하면 철 원자 1-2개가 임계핵을 이루는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 atomistic 모델을 이용하여 철의 임계핵 크기를 계산하였으며, 고전적 모델에 의한 계산결과와 비교하였다. 과포화도 500,000에서 고전적 모델에 의하면 1.32개의 원자가 하나의 임계핵을 이루는 반면, atomistic 모델에 의할 경우 48.1개의 원자가 필요한 것으로 계산되었다. Atomistic 모델을 사용할 경우 임계핵 크기에 미치는 과포화도의 영향이 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 철과 같이 증기압이 매우 낮은 물질의 임계핵 크기 계산에는 고전적 모델 보다는 atomistic 모델을 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

**Abstract**—According to the classical model, one or two iron atoms may be enough to form a critical nucleus in the production of iron powders by reducing ferrous chloride with hydrogen. In the present work, the nucleus size was calculated using the atomistic model and compared with that by the classical model. For a supersaturation ratio of 500,000, the number of iron atoms constituting a critical nucleus was calculated to be 1.32 with the classical model and 48.1 with the atomistic model. The dependency of the nucleus size on the supersaturation ratio was relatively less with the atomistic model. In the calculation of critical nucleus size of materials like iron, the vapor pressure of which is very low, it would be desirable to use the atomistic model, rather than the classical model.

**Key words:** Nucleation, Critical Size, Atomistic Model, Gas Phase Reaction

#### 1. 서 론

화학공업원료, 정밀요업원료, 신금속 소재로서 사용되고 있는 이산화티타늄, fumed 실리카, 알루미늄, 지르코니아 등의 금속산화물과 철, 코발트, 니켈, 텅스텐 등의 금속분말은 각각의 금속염화물 증기를 기상에서 산소로 산화시키거나 수소로 환원함으로써 제조되고 있다. 이러한 금속산화물과 금속분말의 생성과정을 보면, 먼저 금속산화물 또는 금속의 단분자(monomer)가 만들어지고 단분자가 모여 클러스터(cluster)를 이루며 클러스터 중 일부가 안정한 핵으로 자라난다. 일단 핵이 생성되면 응축(condensation), 응집(coagulation) 과정을 거쳐 성장한다. 입자의 생성에는 핵생성이 하나의 중요한 부분이며 임계핵의 크기는 핵생성 속도, 입자크기 및 분포를 결정하는 주요인자의 하나이다. 임계핵의 크기를 결정하는 고전적 이론식[1]에는 핵을 구성하는 물질의 표면장력을 변수로 포함하고

있다. 고전적 이론을 상기의 금속산화물 또는 금속분말 제조에 적용할 경우 단분자 1개 내지 2개가 안정한 핵을 이루는 것으로 보고되었다[2]. 그러나, 고전적 이론은 핵이 하나의 입자로서 완전한 표면을 가지고 있다는 가정을 전제로 하기 때문에 핵을 구성하는 단분자의 수가 적어서 표면의 형성이 사실상 불가능할 경우에는 의미가 없는 것으로 생각된다. 한편, McGinty[3], Hoare와 Pal[4]은 단분자로부터 클러스터 생성에 따른 자유에너지 변화를 통계열역학적 접근방법을 사용하여 계산하고 자유에너지 변화를 극대화하는 클러스터의 크기를 임계핵의 크기로 하는 atomistic model을 제안하였다. Kulmala 등[5]은 수증기, 황산, 질산 증기로부터 각각의 액체방울이 형성되는 경우에 atomistic model을 적용하여 고전적 이론과 비교한 바 있다. 본 연구에서는 기상반응에 의한 무기분말 생성계에 atomistic model의 적용을 시도하였다. 하나의 구체적인 예로서, 박 등[6]이 수행한 염화제1철 수소환원에 대하여 atomistic

model을 적용, 임계핵의 크기를 계산하고 그 결과를 고전적 이론에 의한 계산결과와 비교 분석하였다.

## 2. 이 론

염화제1철의 수소환원에 의한 철 분말 생성의 화학반응식은 다음과 같다.



반응식 (1)의 우변 첫항은 철이 고체상태로 존재하는 것을 말하며, 이것은 기체상태의 철원자와 평형을 이루고 있다. 평형을 이루고 있는 철원자의 농도보다 실제 존재하는 철원자의 농도가 높을 경우 과포화되었다고 하며 과포화도(S)는 다음과 같이 나타낼 수 있다 [7].

$$S = K_p \frac{P_{\text{FeCl}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HCl}}^2} \quad (2)$$

과포화도는 임계핵의 크기 및 핵생성에 따른 자유에너지 변화를 계산하는데 중요한 인자이다. 고전적 이론과 atomistic model의 경우 임계핵 크기와 핵생성에 따른 자유에너지는 각각 다음과 같이 계산된다.

### 2-1. 고전적 이론

고전적 이론에 의하면 임계핵의 직경은 다음과 같이 표면장력과 과포화도의 함수로서 나타낼 수 있다[1].

$$d^* = \frac{4\gamma M}{\rho R T \ln S} \quad (3)$$

$d^*$ 는 임계핵의 직경,  $\gamma$ 는 표면장력,  $M$ 은 분자량,  $\rho$ 는 고체의 밀도를 나타낸다. 질량과 부피의 관계로부터 임계핵을 구성하고 있는 원자의 수는 다음과 같이 계산된다.

$$n^* = \frac{4\pi}{3v_m} \left( \frac{d^*}{2} \right)^3 \quad (4)$$

$v_m$ 은 단분자의 부피를 나타낸다. 한편, 고전적 이론에 의한 임계핵 생성에 따른 자유에너지의 변화는

$$\frac{\Delta G}{kT} = 4\pi \left( \frac{\gamma r_1^2}{kT} \right) (n^*)^{2/3} - n^* \ln S \quad (5)$$

$r_1$ 은 단분자의 반경,  $k$ 는 Boltzmann 상수를 나타낸다.

### 2-2. Atomistic model

단분자와 클러스터가 공존하는 계에서  $i$ 개의 단분자로 구성되어 있는 클러스터의 농도는 단분자의 농도와 다음과 같은 관계가 있는 것으로 알려져 있다[8].

$$n_i = n_1 \frac{q_i}{q_1^i} \quad (6)$$

여기서  $n_1$ 과  $n_i$ 는 단분자와  $i$ 개의 단분자로 구성된 클러스터의 갯수를 나타내고,  $q_1$ 과  $q_i$ 는 각각의 partition function을 나타낸다. 식 (6)을 자유에너지 변화( $\Delta G$ )를 포함하는 식 (7)과 같은 형태로 변형하면  $\Delta G$ 는  $q_1$ 과  $q_i$ 의 함수가 되며  $\Delta G$ 를 극대화하는  $i$ 값이 임계핵을 구성하는 단분자의 갯수가 된다.

$$n_i = n_1 \exp(-\Delta G/kT) \quad (7)$$

Atomistic 모델로 불리우는 이 방법은 임계핵 크기 계산에 있어 고전적 모델과 달리 표면장력을 필요로 하지 않기 때문에 철 분말 생성과 같이 과포화도가 커서 임계핵의 크기가 표면을 형성하지 못할 정도로 작은 경우에 적절한 것으로 평가된다. Atomistic 모델의 정확성은 클러스터의 partition function( $q_i$ )을 얼마나 정확하게 계산할 수 있는냐에 달려있는데 클러스터가 커질수록 다시말하면 클러스터를 구성하고 있는 단분자의 수가 늘어날수록 그 계산이 어려워진다.

Kulmala 등[5]은 몇 가지 가정을 도입하여  $i$ 개의 단분자가 모여 클러스터를 형성하는데 대하여 다음과 같은  $\Delta G$  계산식을 제안하였다.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{kT} = & -\ln S - \ln \left[ \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p_s S} \right] \\ & - \ln \left[ \frac{64\pi^2}{\eta} \left( \frac{\pi}{5} \right)^{3/2} \left( \frac{kT}{h^2} \right)^{3/2} (i)^{5/2} m_i^{3/2} r_1^3 \right] \\ & + \frac{E_{vib} - \epsilon}{kT} [0.043217(i)^2 + 2.6975i - 5.4814] \\ & + i \ln \left[ \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p_s} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

여기서,  $m_i$ 은 단분자 1개의 질량,  $h$ 는 Planck 상수,  $p_s$ 는 포화증기압,  $\eta$ 는 symmetry factor,  $E_{vib}$ 는 vibration energy,  $\epsilon$ 는 Lennard-Jones parameter를 나타낸다.  $E_{vib}$ 의 계산방법은 Huang과 Seinfeld[9]에 기술되어 있다.

임계핵의 크기를 구하기 위해서는 식 (8)로 표시되는 자유에너지 변화를 극대소 하는  $i$ 를 찾으면 된다. 이를 위해 본 연구에서는 식 (8)을  $i$ 에 대해 미분하여 영으로 둬으로써  $i$ 에 관한 다음의 2차식을 얻었다.

$$a_1 i^2 + a_2 i + a_3 = 0 \quad (9)$$

$$a_1 = 0.086434 \left( \frac{E_{vib} - \epsilon}{kT} \right)$$

$$a_2 = -\ln S + \ln \left[ \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p_s} \right] + \frac{E_{vib} - \epsilon}{kT}$$

$$a_3 = -4$$

식 (9)로부터 임계핵을 구성하는 단분자의 수  $i$ 를 구할 수 있고 이것을 식 (8)에 대입하면 핵 생성에 따른 자유에너지 변화를 계산할 수 있다.

## 3. 계산 결과

박 등[6]이 수행한 철분말 제조실험 조건에서 과포화도는 관형 반응기 입구에서 최대가 되고 출구쪽으로 갈수록 낮아진다. 박 등의 실험조건 하에서 과포화도는 최대 650,000 정도의 값을 갖는 것으로 계산되었다. Table 1은 고전적 모델과 atomistic model을 이용하여 과포화도  $10^{-10}$  범위에서 임계핵 크기 계산 결과를 보여주고 있다. 계산에 사용된 parameter 값을 Table 2에 표시하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 고전적 모델은 atomistic model에 비해 과포화도가 임계핵의 크기에 미치는 영향이 훨씬 큰 것으로 나타났다. Atomistic model에 의하면 과포화도 500,000에서 임계핵을 구성하는 철원자의

**Table 1. Comparison of critical nucleus size between the classical model and the atomistic model**

Supersaturation ratio	Number of monomers in a critical nucleus	
	Classical model	Atomistic model
10	244.3	75.8
100	30.5	69.9
1000	9.0	64.0
10000	3.8	58.1
100000	1.95	52.2
500000	1.32	48.1
1000000	1.13	46.3

**Table 2. Parameters used for the calculation of critical nucleus size**

Temperature : 1173°K

Molar volume of liquid Fe : 7.98 cm<sup>3</sup>/gmol

Melting point of Fe : 1802°K

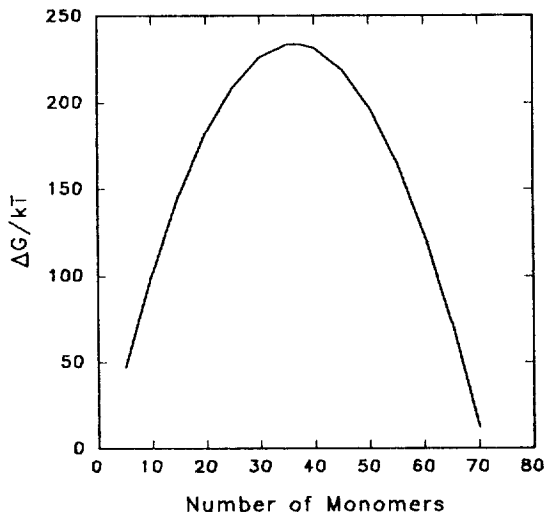
Surface tension of Fe : 1.45 N/m

Vapor pressure of Fe :  $2.24 \times 10^{-8}$  mmHgSymmetry factor( $\eta$ ) in Eq. (8) : 1

Lennard-Jones parameter[11] :

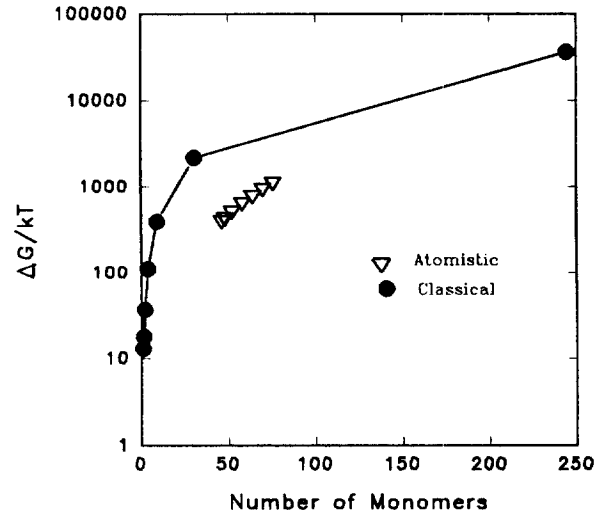
$$\frac{\epsilon}{k} = 1.92T_m \quad (T_m : \text{melting point, } ^\circ\text{K})$$

$$\sigma = 1.222V_m^{1/3} \quad (V_m : \text{molar volume, cm}^3/\text{gmol})$$

**Fig. 1. The Gibbs energy change vs. number of monomers constituting a cluster based on the atomistic model (supersaturation ratio = 500,000).**

수가 48.1개인데 반해 고전적 모델은 1.32의 값을 나타내었다. 그러나, 과포화도가 낮은 영역에서는 고전적 모델이 오히려 큰 값을 나타내었다(과포화도 10에서 임계핵을 구성하는 철원자의 개수는 고전적 모델의 경우 244.3, atomistic model의 경우 75.8).

Fig. 1은 과포화도 500,000에서 입자를 구성하고 있는 철원자의 개수에 따른 무차원 자유에너지 변화량( $\Delta G/kT$ )을 atomistic model에 의해 계산한 결과를 보여주고 있다. 자유에너지 변화량은 임계핵의 크기에서 최대값을 가짐을 볼 수 있다. Fig. 2는 임계핵의 크기와 임계핵 생성에 필요한  $\Delta G/kT$ 의 관계를 보여주고 있다. 임계핵을 구성하는 철원자의 개수가 늘어날수록  $\Delta G/kT$ 의 값이

**Fig. 2. Comparison of the Gibbs energy change with nucleation between the classical model and the atomistic model.**

증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 당연한 결과로 생각된다. Atomistic 모델은 고전적 모델에 비해 완만한 변화를 나타내었다. Atomistic 모델의 경우 임계핵 크기의 변화가 좁은 범위에 국한되어 있는데, 그 이유는 Fig. 2가 Table 1의 임계핵 크기에 대응하는  $\Delta G/kT$ 를 나타내고 있기 때문이다.

상기의 계산에는 Table 2에 표시된 바와 같이 식 (8)의 rotation 에너지 계산에 사용되는 symmetry factor를 1로 가정하였다. Reed [10]에 의하면 임계핵을 구성하는 단분자의 수가 2, 3, 4, 5, 6, 8로 변함에 따라 symmetry factor는 각각 2, 6, 12, 6, 24, 12로 변한다. 핵을 구성하는 단분자의 수가 많아지면 symmetry factor를 구하기가 어려워지기 때문에 통상 1로 가정하는 예가 많다[9]. Symmetry factor가 핵생성에 따른 자유에너지 변화( $\Delta G/kT$ )에 미치는 영향을 보기 위하여 과포화도 500,000의 경우에 symmetry factor를 100으로 하였다. 그 결과  $\Delta G/kT$ 의 값이 423.0에서 428.0으로 증가하였다. 그러나, symmetry factor의 변화는 임계핵의 크기에는 영향을 주지 않는다. 이는 임계핵의 크기를 결정하는 식 (9)에 symmetry factor가 포함되어 있지 않기 때문이다.

#### 4. 결 론

염화제1철 증기를 수소로 환원하여 철미립자를 생성하는 계에 대하여 atomistic 모델을 적용, 임계핵의 크기 및 임계핵 생성에 따른 자유에너지 변화를 계산하였으며, 이를 고전적 모델에 의한 계산 결과와 비교하였다. 임계핵 크기와 자유에너지 변화량에 있어 두 모델 사이에 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다. 고전적 모델은 표면장력을 필요로 하기 때문에 핵을 구성하는 단분자의 수가 표면을 형성할 수 있을 정도로 많아야 된다는 전제조건을 가지고 있다. 따라서, 본 연구의 예제와 같이 생성하는 고체입자의 증기압이 매우 낮아서 과포화도가 매우 클 경우에는 고전적 모델에 의해 계산되는 임계핵의 크기는 고전적 모델 적용가능 영역을 벗어난다. Atomistic 모델은 표면장력을 필요로 하지 않기 때문에 임계핵의 크기가 작은 경우에도 적용에 문제가 없다. Atomistic 모델의 단점은 임계핵의 크기가 커질수록 partition function의 계산이 어려워진다는 점이다. 본 연구에서 사용된 Kulmala 등의 partition function 계산법이 어느 정도의 타당성을 갖는지는 앞으로 계속적인 연구를 통하여 검

토되어야 할 것으로 생각된다.

## 감 사

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단 공모과제 연구비에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원하여 주신 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

## 사용기호

$d^*$	: diameter of a critical nucleus
$E_{vib}$	: vibration energy
$G$	: Gibbs energy
$h$	: Planck constant
$i$	: number of monomers constituting a nucleus
$k$	: Boltzmann constant
$K_p$	: equilibrium constant
$M$	: molecular weight
$m_1$	: monomer mass
$n_1$	: number of monomers
$n_i$	: number of i-mers
$P_i$	: partial pressure of component i
$p_s$	: saturation pressure
$q_1$	: partition function of monomer
$q_i$	: partition function of i-mer
$r_1$	: monomer radius
$S$	: supersaturation ratio
$T$	: temperature

## 그리스 문자

$\gamma$	: surface tension
$\epsilon$	: Lennard-Jones parameter
$\eta$	: symmetry factor
$\rho$	: density

## 참고문헌

1. Friedlander, S. K.: "Smoke, Dust and Haze", John Wiley & Sons, U.S.A.(1977).
2. Akhtar, M. K., Xiong, Y. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **37**, 1561(1991).
3. McGinty, D. J.: *J. Chem. Phys.*, **55**, 580(1971).
4. Hoare, M. R. and Pal, P.: *Adv. Phys.*, **20**, 161(1971).
5. Kulmala, M., Markus, O. and Raunemaa, T.: *J. Aerosol Sci.*, **18**, 615(1987).
6. 박균영, 장희동, 김선근: "기상반응법에 의한 초미립 금속분말 제조기술", 한국동력자원연구소, KR-92(T)-17, 1992.
7. Otsuka, K., Yamamoto, H. and Yoshizawa, A.: *일본화학회지*, **6**, 869(1984).
8. Dunning, W. J.: "Nucleation" (A. C. Zettlemoyer, Ed.), Dekker, New York(1969).
9. Huang, D. D. and Seinfeld, J. H.: *J. of Colloid and Interface Science*, **151**, 258(1992).
10. Reed, Jr., S. G.: *J. of Chemical Physics*, **20**, 208(1952).
11. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, U.S.A.(1960).