

기상반응에 의한 초미립 무기분말 제조시 입자성장 모델연구

— 초미립 철분말 제조에의 응용 —

박균영[†] · 오의경^{*} · 김선근^{*} · 장희동^{**}

공주대학교 공과대학 화학공학과

^{*}중앙대학교 공과대학 화학공학과

^{**}한국자원연구소 자원활용소재연구부

(1995년 11월 2일 접수, 1996년 2월 29일 채택)

Modeling of Particle Growth in the Manufacture of Ultrafine Inorganic Powders by the Gas-phase Reaction

— Application to the Manufacture of Ultrafine Iron Powders —

Kyun Young Park[†], Eui-Kyung Oh^{*}, Sun-Geon Kim^{*} and Hee Dong Jang^{**}

Dept. of Chem. Eng., Kongju National Univ., 182 Shinkwandong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

^{*}Dept. of Chem. Eng., Joongang Univ., 221 Heuksudong, Dongjakku, Seoul 156-756, Korea

^{**}Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, 30 Kajungdong, Yusongku, Taejon 305-350, Korea

(Received 2 November 1995; accepted 29 February 1996)

요 약

기상반응에 의해 금속 및 금속산화물들의 무기분말 제조시 입자의 크기를 예측하는 모델을 제시하였다. 이전의 단분자 1개가 핵을 이루기에 충분하다는 가정을 제거하고, 고전적 이론에 근거한 핵생성 속도 및 입계핵 구성 단분자 갯수 계산을 모델에 포함시켰다. 본 모델을 FeCl_2 의 수소 환원에 의한 철 분말 제조에 적용한 결과 평균입경은 실험값의 1/2-2/3로 나타났다. 문헌에 나와 있는 철 표면장력 값을 1.283배로 조정할 경우 반응온도 900°C에서의 실험값과 일치하였다. FeCl_2 의 공급량에 따라 입경이 증가하는 추세는 실험결과와 일치하나, 예비가열온도 및 반응온도의 영향에 있어서는 실험결과와 차이를 보이고 있다. 이러한 실험결과와의 차이점을 해소하기 위해서 계속적인 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

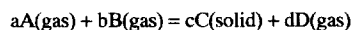
Abstract — Presented is a model for the prediction of the particle size distribution of inorganic powders made by the gas-phase reaction. The assumption used in previous models that a monomer forms a nucleus is eliminated; the model incorporates the determination of the number of monomers required to form a nucleus and the nucleation rate based on the classical theory. The present model was applied to a manufacture of ultrafine iron powders by hydrogen reduction of FeCl_2 vapor. The average particle size of the iron powder predicted by the model was one half to two thirds of the experimental value. For a reaction temperature of 900°C, the model could fit the experimental diameter by using the surface tension of iron 1.283 times as high as that in the literature. The model prediction agrees well with experimental observation in the trend of particle size increasing with the feed rate of FeCl_2 . The model, however, showed a deviation from experimental observations on the effects of the reaction temperature and of the preheating temperature on the particle size. Further investigation needs to be followed to correct the model.

Key words: Ultrafine, Inorganic Powders, Particle Growth

1. 서 론

기상반응에 의해 제조되는 초미립 무기분말의 대표적인 예는 이산화티타늄(TiO_2), fumed 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등의 금속산화물과 철, 코발트, 니켈, 텅스텐 등의 금속을 들 수 있다. 이러한 금속산화물 및 금속의 초미립 분말은 화학공업원료, 정밀요업원료, 신금속소재로서 앞으로 그 수요가 크게 늘어날 것으로 생각된다. 이러한 초미립 금속산화물 및 금속분말은 금속염화물

증기를 산소로 산화시키거나 수소로 환원함으로써 만들어지는데 그 대표적인 반응식은 다음과 같이 표시될 수 있다.



여기서 A는 금속염화물, B는 산소 또는 수소, C는 생성된 금속산화물 또는 금속 분말, D는 부산물로 생성되는 염소 또는 염화수소 가스이다. 생성물 C의 고체입자로서의 성장과정을 보면 처음에는 서로 떨어진 단분자(monomer)로 생성되며 단분자가 모여 cluster를 이

루고 cluster 중의 일부가 안정한 핵(nucleus)으로 자라난다. 일단 핵이 되면 입자로서 입문하게 된다. 그 후 입자 표면에 단분자와 cluster들이 응축(condensation)하거나 입자와 입자의 충돌에 의한 응집(coagulation)에 의해 입자의 성장이 이루어진다.

무기분말 제조에 대한 이전의 입자성장 모델[1-3]에서는 생성물의 분자 1개가 핵을 이루기에 충분하며 따라서 핵생성 속도는 생성물 단분자의 생성속도와 같다고 가정하였다. 그러나, 분자 하나가 핵을 형성한다는 가정은 의문이 제기되고 있으며, 관형반응기 입구에서 반응이 순간적으로 이루어지지 않고 출구쪽으로 나가면서 유한한 속도로 진행될 경우에는 그 타당성이 더욱 의심스럽다. 본 연구에서는 분자 1개가 핵이 된다는 가정을 제거하고, 고전적 핵생성 이론에 근거한 핵생성 속도계산을 모델에 포함시켰다. 고전적 핵생성 이론은 임계핵이 표면을 구성할 정도로 충분히 큰 경우에 적용되는 모델이다. 증기압이 매우 낮은 무기분말 제조의 경우 임계핵의 크기가 고전적 이론의 적용범위를 벗어날 수 있는데, 이러한 경우 핵생성 속도 계산에 사용되는 무기분말의 표면장력 값을 조정하였다. 본 모델은 반응기의 바깥부분이 전기로에 의해 가열되고, 반응기내 유체의 흐름이 층류(laminar flow)인 관형반응기를 대상으로 하였다.

2. 모 델

2-1. 기본식

관형반응기내에서 반응가스(금속염화물)의 물질 수지(balance), 생성물(금속 또는 금속산화물) 단분자의 물질 수지, 단분자로부터 만들어진 입자의 수지 및 에너지 수지를 세우면 다음과 같다. 반응기내 유체의 흐름은 층류(laminar flow)로 가정한다.

2-1-1. 반응가스 물질 수지

반응가스의 반응기 축방향 및 반경방향에 대한 미분 형태의 물질 수지를 세우면 다음과 같다.

$$2V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial C_A}{\partial Z} = D_{Am} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k_r C_A \quad (1)$$

$$\text{초기조건 : } Z = 0, C_A = C_{A0}$$

$$\text{경계조건 : } r = 0, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0.$$

$$r = R, \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0.$$

식 (1)의 좌변은 대류, 우변의 제 1항은 확산, 제 2항은 반응항이다. V_{avg} 는 반응기내 유체의 평균유속, R 은 반응기의 반경, r 은 반응기 중심으로부터 반경방향으로의 거리, D_{Am} 은 반응가스의 확산계수, C_A 는 반응가스의 몰 농도, Z 는 반응기 입구로부터 축방향으로의 거리, k_r 은 반응속도상수를 나타낸다.

2-1-2. 입자 수지

입자의 수 농도는 핵의 생성, 단분자의 입자표면에서의 응축, 입자 사이의 응집에 의해 변하게 되는데, 이를 고려한 입자 수 농도의 수지식을 세우면 다음과 같다[6].

$$2V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial n(v)}{\partial Z} = \frac{1}{2} \int_{v^*}^{\infty} \beta(v-u) n(v-u) n(u) du - n(v) \int_{v^*}^{\infty} \beta(v,u) n(u) du - \frac{\partial [Gn(v)]}{\partial v} + I(v^*) \delta(v-v^*) \quad (2)$$

$$\text{초기조건 : } Z = 0, n(v) = 0.$$

$$\text{경계조건 : } r = 0, \frac{\partial n(v)}{\partial r} = 0.$$

$$r = R, n(v) = 0.$$

$n(v)$ 는 주어진 위치(r, Z)에서 v 의 부피를 가지는 입자의 수 농도, (v, u) 는 v 의 부피를 가지는 입자와 u 의 부피를 가지는 입자의 충돌계수, G 는 응축에 의한 입자 부피 성장속도, v^* 는 임계핵의 부피, $\beta(v-v^*)$ 는 $v=v^*$ 일 때 1.0, $v \neq v^*$ 일 때 0인 함수이다. 식 (2) 오른쪽의 첫째항은 v 의 부피를 가지는 입자보다 작은 입자 2개가 모여 v 의 부피를 가지는 입자를 생성하는 속도, 둘째항은 v 의 부피를 가지는 입자가 다른 입자와 충돌하여 소멸되는 속도, 셋째항은 단분자의 응축에 의해 v 의 부피를 가지는 입자가 소멸되는 속도, 넷째항은 핵생성에 의해 v 의 부피를 가지는 입자의 생성속도를 나타낸다. 확산과 열영동에 의한 입자의 이동은 무시하였다.

식 (2)의 미적분 방정식을 직접 수치해석적으로 푸는 것은 거의 불가능하며, 이를 극복하기 위해 모멘트법[4] 또는 구간법[5]이 이용되고 있다. 본 연구에서는 모멘트법을 사용하기로 하였다. 모멘트법에서는 입자 각각의 수 농도는 계산할 수 없으나, 입자 전체의 수 농도, 표준편차, 평균입경 등 분체 평가에 사용되는 중요한 항목을 계산할 수 있다.

모멘트법을 적용하기 위해 입자 수 농도에 대한 k 차 모멘트를 다음과 같이 정의한다.

$$M_k = \int_{v^*}^{\infty} v^k n(v) dv \quad (3)$$

0차 모멘트(M_0)는 입자 전체의 수 농도, 1차 모멘트(M_1)는 입자의 전체부피(또는 질량)를 나타내고, 2차 모멘트(M_2)는 0차, 1차 모멘트와 함께 표준편차에 관한 정보를 제공한다. 입자의 크기 분포가 log-normal 분포를 가진다는 가정하에 식 (2)에 (3)을 적용함으로써 다음과 같은 3개의 모멘트식을 얻는다.

$$2V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial M_0}{\partial Z} = I - \theta M_0^2 \quad (4)$$

$$2V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial M_1}{\partial Z} = Iv^* + \eta(S-1)M_0 \quad (5)$$

$$2V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial M_2}{\partial Z} = I(v^*)^2 + \epsilon(S-1)M_1 + \zeta M_1^2 \quad (6)$$

$$\text{초기조건 : } Z = 0, M_0 = M_1 = M_2 = 0.$$

$$\text{경계조건 : } r = 0, \frac{\partial M_0}{\partial r} = \frac{\partial M_1}{\partial r} = \frac{\partial M_2}{\partial r} = 0.$$

$$r = R, M_0 = M_1 = M_2 = 0.$$

$\theta, \eta, \epsilon, \zeta$ 의 구체적 내용은 부록에 표시되어 있다.

2-1-3. 생성물 단분자의 물질 수지

반응에 의해 생성되는 단분자의 물질 수지는 다음과 같다.

$$2V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial n_1}{\partial Z} = D_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n_1}{\partial r} \right) + k_r C_A - Ik^* - \frac{\eta(S-1)}{v_1} M_0(7)$$

$$\text{초기조건 : } Z = 0, n_1 = 0.$$

$$\text{경계조건 : } r = 0, \frac{\partial n_1}{\partial r} = 0.$$

$$r = R, n_1 = n_s$$

n_i 는 단분자의 수 농도(number concentration), D_i 는 단분자의 확산 계수, I 는 핵 생성 속도, k' 는 핵을 구성하고 있는 단분자의 갯수, S 는 포화화도, v_i 는 단분자 1개의 부피, n_i 는 포화상태의 단분자 수 농도를 나타낸다. 식 (7)의 오른쪽 첫째 항은 단분자의 확산, 둘째 항은 반응에 의한 단분자의 생성, 셋째 항은 핵생성에 기인한 단분자의 소멸, 넷째 항은 응축에 의한 단분자 소멸을 각각 나타낸다. 반응기 벽에서 단분자 농도의 경계조건 $n_i=n_i$ 의 의미는 단분자가 반응기 벽에 응축하여 반응기 벽이 코팅되는 현상을 고려하기 위함이다.

2.1-4. 에너지 수지

반응기내의 온도 분포는 유체의 대류, 전도, 반응열을 포함하는 다음의 에너지 수지식에 의해 결정된다.

$$2\rho C_p V_{avg} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{k_r}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] - \Delta H_T k_r C_A \quad (8)$$

초기조건 : $Z=0$, $T=T_0$

경계조건 : $r=0$, $\frac{\partial T}{\partial r}=0$.

$r=R$, $T=T_w$

ρ 는 반응기내 유체의 밀도, C_p 는 유체의 비열, k_r 는 유체의 열전도도, ΔH_T 는 반응열, T 는 임의의 위치에서의 온도, T_0 는 반응기 입구에서의 온도, T_w 는 반응기 벽의 온도를 나타낸다.

식 (1), (4)-(8)을 연립하여 풀면 6개의 변수, C_A , n_i , M_0 , M_1 , M_2 , T 가 구해진다. 모멘트 값으로부터 평균 입자크기(d_w) 및 기하표준편차(σ_g)는 다음과 같이 계산된다.

$$d_w = \left(\frac{6M_1}{\pi M_0} \right)^{1/3} \quad (9)$$

$$\sigma_g = \exp \left[\frac{1}{3} \ln \left(\frac{M_0 M_2}{M_1^2} \right) \right] \quad (10)$$

2.2. 핵 생성속도 및 임계핵 크기 계산

상기 연립 미분 방정식에 포함되어 있는 핵 생성속도(I) 및 임계핵의 부피(v^*)는 다음과 같은 방법에 의해 계산되었다. 핵 생성속도 I 를 Arrhenius 형태의 식으로 표시하면,

$$I = A \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (11)$$

A 는 충돌빈도수와 관계가 있는 계수, ΔG 는 활성화에너지, k 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 고전적 이론에 의하면, ΔG 와 임계핵의 부피는 다음과 같은 식에 의해 계산된다[6].

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma^3 v_i}{3(kT)^2 (\ln S)^2} \quad (12)$$

$$v^* = \frac{\pi}{6} \left(\frac{4\gamma M}{\rho R_g T \ln S} \right)^3 \quad (13)$$

여기서 γ 는 표면장력을 나타낸다. 고전적 핵생성 이론은 핵이 분명한 표면을 가질 때에 한해 적용 가능하다. 금속 또는 금속산화물처럼 증기압이 낮아 핵을 이루는 분자의 수가 작아 분명한 표면이 존재하지 않을 경우에는 고전적 핵생성 이론을 곧바로 적용하는 것은 무리라고 생각된다. 이러한 한계성을 극복하는 하나의 방법으로서 본 모델에서는 표면장력을 조정하는 parameter b 를 도입하였으며,

이것이 입자의 크기에 미치는 영향을 검토하기로 하였다.

$$b = \frac{\gamma'}{\gamma} \quad (14)$$

γ' 은 조정된 표면장력을 나타낸다.

2-3. 무차원화

다음과 같은 무차원 변수를 도입한다.

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad S = \frac{n_i}{n_i}, \quad M_0^* = \frac{M_0}{C_{A0} N}, \quad Z^* = \frac{Z}{L}$$

$$M_1^* = \frac{M_1}{C_{A0} N v_1}, \quad M_2^* = \frac{M_2}{C_{A0} N v_1^2}, \quad T^* = \frac{T - T_0}{T_0}$$

여기서 N 은 Avogadro 수, C_{A0} 은 반응기 입구에서 반응가스의 몰 농도, L 은 반응기의 길이이다. 상기의 무차원 변수를 식 (1), (4)-(8)에 대입함으로써 다음과 같이 무차원화된 방정식이 얻어진다.

$$(1-r^{*2}) \frac{\partial C_A^*}{\partial Z^*} = E_A \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right) - k_r^* C_A^* \quad (15)$$

$$(1-r^{*2}) \frac{\partial M_0^*}{\partial Z^*} = \frac{I^*}{S_A} - \theta^* M_0^{*2} \quad (16)$$

$$(1-r^{*2}) \frac{\partial M_1^*}{\partial Z^*} = \frac{I^*}{S_A} k' + \eta^* (S-1) M_0^* \quad (17)$$

$$(1-r^{*2}) \frac{\partial M_2^*}{\partial Z^*} = \frac{I^*}{S_A} k'^2 + \varepsilon^* M_1^* + \zeta^* M_1^{*2} \quad (18)$$

$$(1-r^{*2}) \frac{\partial S}{\partial r^*} = E_1 \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial S}{\partial r^*} \right) + k_r^* S_A C_A^* - I^* k' - \eta^* S_A (S-1) M_0^* \quad (19)$$

$$(1-r^{*2}) \frac{\partial T^*}{\partial Z^*} = k_r^* \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) - \Delta H_T^* k_r^* C_A^* \quad (20)$$

초기조건 : $Z^*=0$, $C_A^*=T^*=1.0$

$$M_0^*=M_1^*=M_2^*=S=0.$$

경계조건 : $r^*=0$, $\frac{\partial C_A^*}{\partial Z^*} = \frac{\partial M_0^*}{\partial Z^*} = \frac{\partial M_1^*}{\partial Z^*} = \frac{\partial M_2^*}{\partial Z^*} = \frac{\partial S}{\partial Z^*} = \frac{\partial T^*}{\partial Z^*} = 0$.

$$r^*=1, 0 \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial Z^*} = 0, \quad S=1, 0 \quad T^*=T_w^*, \quad M_0^*=M_1^*=M_2^*=0.$$

Table 1. List of dimensionless variables

$E_A = \frac{D_{Am} L}{2R^2 V_{avg}}$	$k_r^* = \frac{k_r L}{2V_{avg}}$
$I^* = \frac{IL}{2V_{avg} n_i}$	$\theta^* = \frac{\theta L C_{A0} N}{2V_{avg}}$
$S_A = \frac{C_{A0} N}{n_i}$	$\eta^* = \frac{\eta L}{2V_{avg} v_1}$
$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon L}{2V_{avg} v_1}$	$\zeta^* = \frac{\zeta L C_{A0} N}{2V_{avg}}$
$E_1 = \frac{D_1 L}{2R^2 V_{avg}}$	$k_i^* = \frac{Lk}{2\rho C_p V_{avg} R^2}$
$\Delta H_T^* = \frac{L\Delta H_T k_r C_{A0}}{2\rho C_p V_{avg} T_0}$	

Table 2. Properties and data used in the calculation

Surface tension of iron: 1.45 N/m²[9]

Density of iron at the melting point: 7.15 g/cm³[10]

Vapor pressure of iron, mmHg: $\text{Log}(P) = -21080/T + 16.89 - 2.14\text{Log}(T)$ [11]

Thermal conductivity, cal/sec/cm²/°K[12]:

H ₂	: $80 \times 10^{-5} + 8.0 \times 10^{-7} \times (T - 773.)$
Ar	: $10 \times 10^{-5} + 0.8 \times 10^{-7} \times (T - 773.)$

Specific heat, J/mol²K [13]:

H ₂	: $27.14 + 9.274 \times 10^{-3} T - 1.381 \times 10^{-5} T^2 + 7.645 \times 10^{-9} T^3$
Ar	: 20.8

Lennard-Jones parameters(used for the calculation of diffusivity and viscosity):

	ϵ/k	σ
H ₂	59.7	2.827
Ar	93.3	3.542
FeCl ₂	1818.2	4.18
Fe	3475.2	2.42

Molecular diameter(used for the calculation of mean free path), m:

H ₂	: 2.76×10^{-10}
Ar	: 2.86×10^{-10}

무차원 계수 $E_a, k_r, \Gamma, \theta, S_a, \eta, \epsilon, \zeta, E_i, k_i, \Delta H_i$ 에 대한 설명은 Table 1에 나타내었다.

2-4. 수치해석

2개의 독립변수 r, Z 를 가지는 식 (15)-(20)의 편미분 방정식을 한 개의 독립변수만 갖는 상미분 방정식으로 바꾸기 위해 r 방향에 대하여 discretization하였고, 반응기의 중심($r=0$)에서의 부정은 L'Hopital 법칙을 적용하여 극복하였다. 연립 상미분 방정식으로 전환된 식들을 IMSL의 IVPAG subroutine[7]을 사용하여 풀었다.

3. 초미립 철분말 제조에의 응용

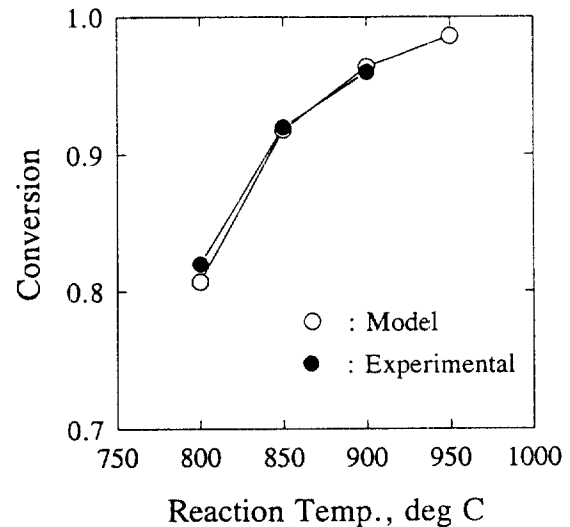
박 등[8]은 800-900°C, 1기압 하에서 환형반응기(직경 3.5 cm; 반응 zone의 길이 30 cm)를 이용하여 염화제 1철(FeCl₂) 증기를 수소로 환원함으로써 철 분말을 제조하는 실험을 수행하였다. 염화제 1철 증기의 반응기로의 수송을 위해 운반가스로 아르곤을 사용하였다. 상기의 모델을 박 등의 철분말 제조실험에 적용하여 보았다. 계산에 사용된 철의 증기압, 표면장력, 밀도, 반응가스의 열전도도, 비열 등의 데이터를 Table 2에 나타내었다. 박 등의 실험에서 사용된 염화제 1철의 농도에서는 반응열의 효과는 미미한 것으로 나타났으므로 이를 무시하였다.

3-1. 반응속도상수

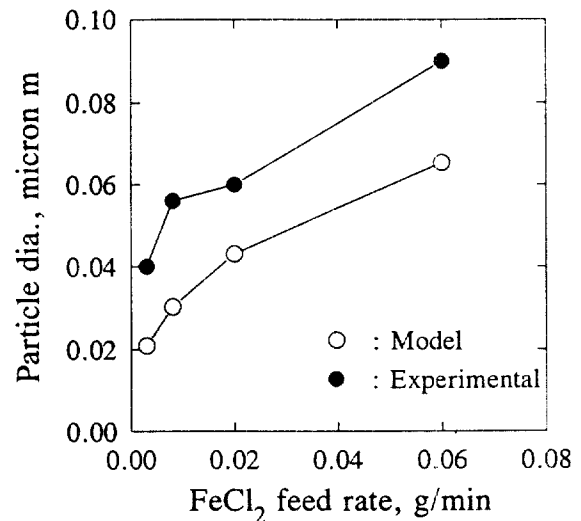
FeCl₂ 증기의 수소환원에 대한 반응속도상수는 문헌에서 찾을 수 없었다. 박 등은 반응온도를 800, 850, 900°C로 변화시키면서 FeCl₂의 전환율을 측정하였는데, 이러한 실험결과를 맞추도록 반응속도상수를 결정하였다. $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 로 표시되는 속도상수에서 $k_0 = 114,691 \text{ sec}^{-1}$, 활성화에너지 $E = 92,688.9 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ 의 값을 얻었다. 이와 같이 결정된 속도상수를 이용하여 모델로부터 FeCl₂의 전환율을 계산해 본 결과 실험결과와 잘 일치하였다(Fig. 1).

3-2. FeCl₂ 농도의 영향

반응기 입구온도 900°C, 반응 zone의 온도 900°C, 수소의 유량 5 l/min, 아르곤의 유량 5 l/min의 조건하에서 FeCl₂의 공급량을 0.003, 0.008, 0.02, 0.6 g/min로 변화시켰을 때 평균입경에 미치는 영향을

**Fig. 1. Conversion of FeCl₂ vs. reaction temperature.**

(FeCl₂ feed rate=0.02 g/min; Preheating temp.=900°C; H₂ feed rate=5 l/min; Ar feed rate=5 l/min).

**Fig. 2. Effect of FeCl₂ feed rate on particle diameter.**

(Reaction zone temp.=900°C; Preheating temp.=900°C; H₂ feed rate=5 l/min; Ar feed rate=5 l/min).

조사하였다. 실험에서는 FeCl₂의 공급량이 증가하면서 철 입자의 평균입경이 0.04 μm에서 0.088 μm까지 증가하였는데, 모델에서는 평균입경이 0.02 μm에서 0.06 μm까지 변화하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 증가 추세에 있어서는 모델과 실험결과가 잘 일치하고 있으나, 절대값에 있어서는 모델이 실험결과 보다 작게 나타났다. 입경이 작게 나온 것은 모델에서 핵생성 속도를 실제보다 크게 계산했거나, 응집속도를 낮게 계산한 결과로 해석할 수 있다. Adjustable parameter를 하나도 사용하지 않았음을 고려하면 실험결과를 비교적 잘 예측한다고 볼 수 있다.

3-3. 반응온도의 영향

반응기 입구온도 900°C, FeCl₂의 공급량 0.02 g/min, 수소 유량 5 l/min, 아르곤 유량 5 l/min 하에서 반응 zone의 온도를 800°C, 850°C, 900°C로 시켰을 때의 평균입경 변화를 조사하였다. Fig. 3에서 보는

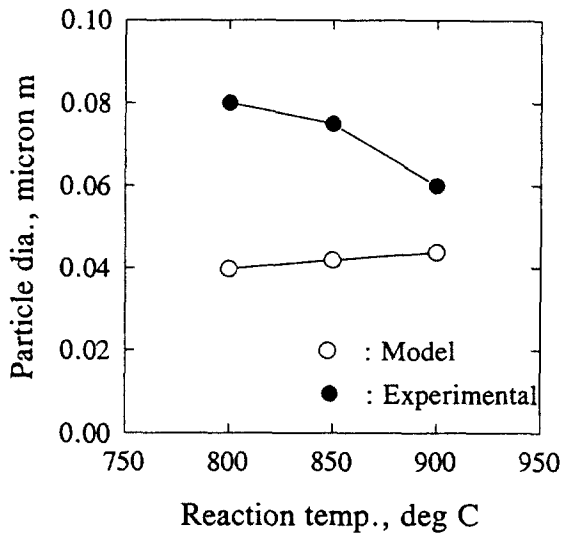


Fig. 3. Effect of reaction temperature on particle diameter.

(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Preheating temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

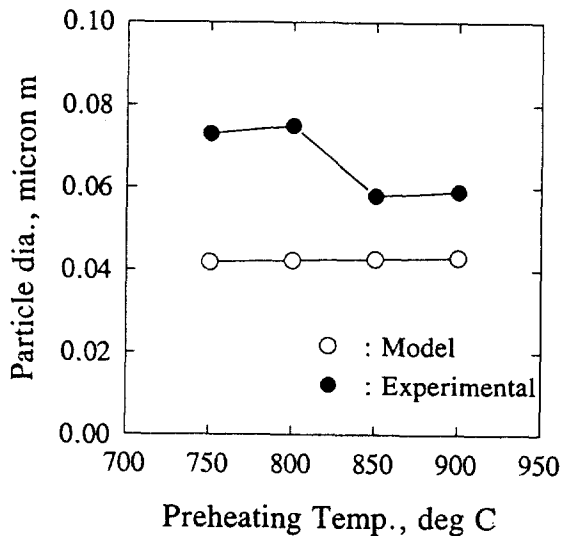


Fig. 4. Effect of preheating temperature on particle diameter.

(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

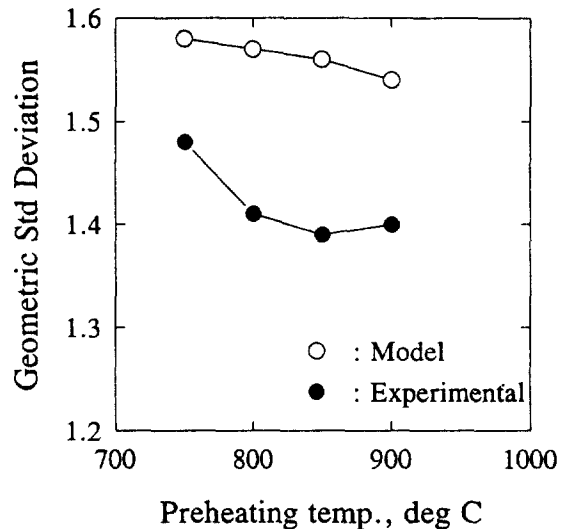


Fig. 5. Effect of preheating temperature on geometric standard deviation.

(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

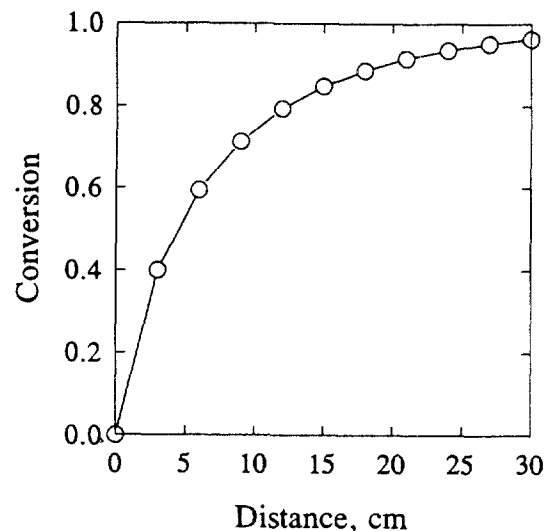


Fig. 6. Conversion profile in axial direction.

(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; Preheating temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

바와 같이 실험에서는 평균입경이 반응온도의 증가에 따라 작아지는 것으로 나타났는데 모델의 예측결과는 오히려 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이론적으로 반응온도가 증가할 경우, FeCl_2 의 전환율 증가에 기인한 입경증가 요인과 핵 생성속도 증가와 체류시간의 감소(다시 말하면 입자 응집기회의 감소)에 의한 입경 감소요인이 존재한다. 800°C에서의 FeCl_2 전환율이 0.82, 900°C에서의 전환율이 0.96이므로(Fig. 1), 전환율 증가에 의한 입경 증가효과를 무시할 수 없다. 체류시간에 의한 입경감소 효과는 이 정도의 온도변화에서는 그다지 크지 않은 것으로 나타났으며, 따라서 본 모델이 핵 생성속도를 제대로 예측하지 못하거나 그밖에 입경에 영향을 주는 중요한 인자를 간과하고 있다고 생각할 수 있다.

3-4. 예비가열 온도의 영향

반응 zone의 온도 900°C, FeCl_2 공급량 0.02 g/min, 수소 유량 5 l/min, 아르곤의 유량을 5 l/min로 고정하고 FeCl_2 와 운반가스의 반응

기내 주입온도(예비가열온도)를 750°C에서 900°C까지 50°C 간격으로 증가시켰다. 실험결과를 보면 예비가열온도가 증가하면서 입경이 감소하나, 모델의 예측결과는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다(Fig. 4). 예비가열온도의 증가에 따라 FeCl_2 전환율은 0.949에서 0.964로 약간 증가하였으며 이에 따라 약간의 입경증가 요인이 있고, 체류시간의 감소에 따라 약간의 입경감소 요인이 있다. 그러나, 이러한 요인은 실험에서 나타난 실험결과를 설명하기에는 충분하다고 할 수 없다. 예비가열온도가 증가하면 반응초기에 핵 생성속도의 증가에 의하여 많은 핵이 생성되어 입경이 작아질 것으로 생각되는데, 모델에서는 이러한 효과가 잘 나타나지 않고 있다. 이러한 모델예측 결과는 아마도 핵 생성속도가 증가되긴 하나 핵 생성 이후에 일어나는 입자의 응집이 입경의 결정을 주도하기 때문으로

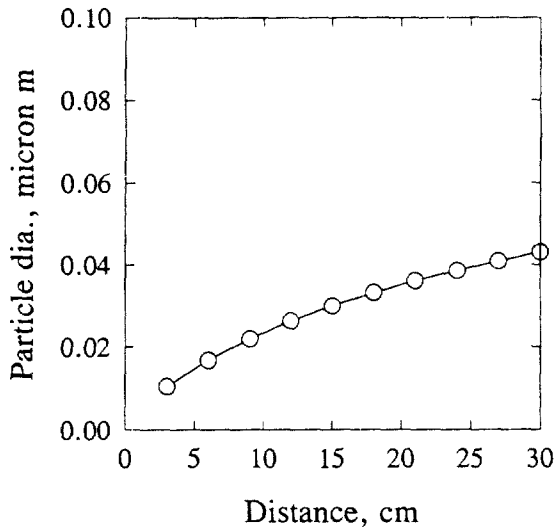


Fig. 7. Profile of average particle size in axial direction.
(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; Preheating temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

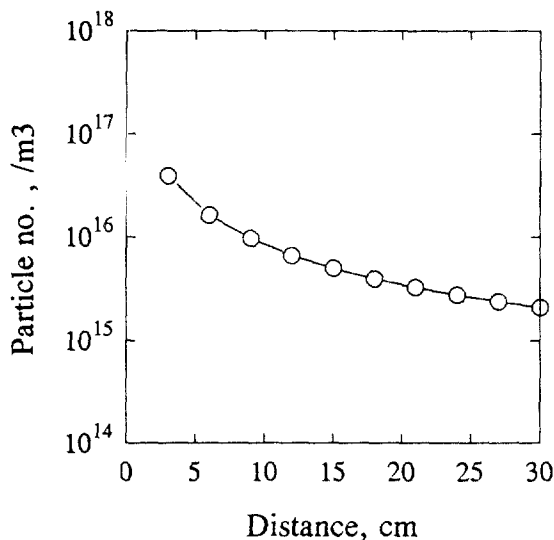


Fig. 8. Profile of particle number density in axial direction.
(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; Preheating temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

해석할 수 있다. Fig. 5는 기하표준편차에 대한 실험결과와 모델에 측정결과를 비교를 나타내고 있다. 실험결과는 예비가열온도의 증가에 의해 기하표준편차가 1.48에서 1.40으로 약간 감소하는 것으로 나타났으며, 모델예측 결과도 절대값에서는 차이가 있으나 감소하는 경향은 실험결과와 일치하였다.

3-5. 축방향, 반경방향 분포

반응온도 900°C, 예비가열온도 900°C, FeCl_2 공급량 0.02 g/min, 수소 유량 5 l/min, 아르곤 유량 5 l/min의 조건에서 모델을 이용하여 평균입경, FeCl_2 전환율, 입자 수 농도의 축 방향 분포와 파포화도, 핵 생성속도, 입계핵을 구성하는 단분자의 갯수에 대한 축방향 및 반경방향 분포를 조사하였다.

Fig. 6은 반응기 입구로부터 축방향으로 FeCl_2 의 전환율 변화를 보여주고 있다. 반경방향으로 전환율에 구배가 존재하는데 Fig. 6에는

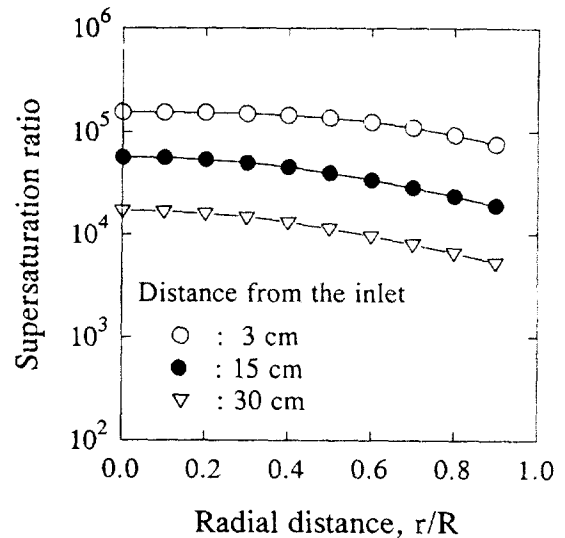


Fig. 9. Profile of supersaturation ratio in radial direction at three distances from the inlet.

(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; Preheating temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

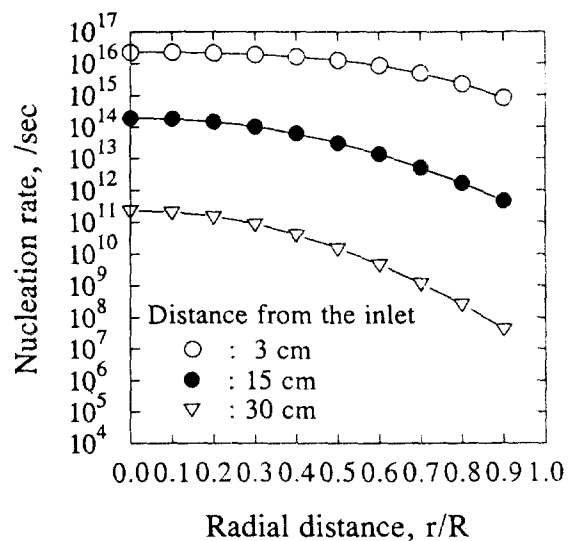


Fig. 10. Profile of nucleation rate in radial direction at three distances from the inlet.

(FeCl_2 feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; Preheating temp.=900°C; H_2 feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

평균값을 나타내었다. 반응기 입구에서 전환율의 증가가 크며 전환율이 증가될수록 전환율 증가폭은 감소하는데 이것은 본 모델에 사용한 1차 반응속도식의 특성상 당연한 결과이며, 반응기 출구에서의 전환율은 0.96이었다. Fig. 7에는 반응기 입구로부터의 거리에 따른 입자의 평균크기를 나타내었다. 반응기 입구로부터 3 cm되는 곳에서 0.01 μm이며 그 이후 계속적으로 증가하여 반응기 출구에서는 0.043 μm이 되었다. Fig. 8은 반응기 입구로부터의 거리에 따른 입자의 평균 수농도를 나타낸다. 반응기 입구로부터 3 cm 지점에서의 수농도는 $3.93 \times 10^{16}/\text{m}^3$ 이었으며 그 이후 응집에 의해 계속 줄어들어 반응기 출구에서는 그 값이 $2.1 \times 10^{15}/\text{m}^3$ 이었다.

Fig. 9는 반응기 입구로부터 3 cm, 15 cm, 30 cm 지점에서 반경방

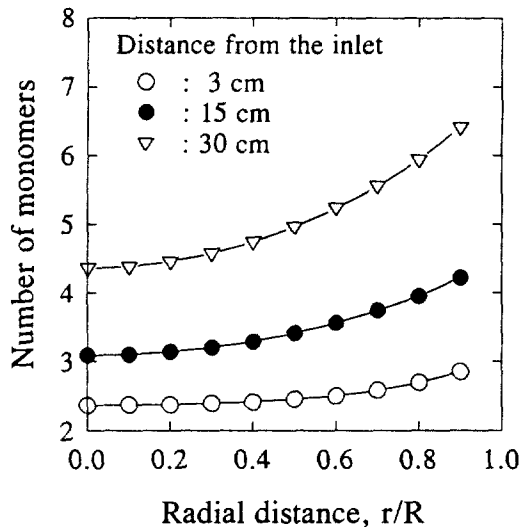


Fig. 11. Profile of the number of monomers forming a nucleus in the radial direction at three distances from the inlet.

(FeCl₂ feed rate=0.02 g/min; Reaction zone temp.=900°C; Pre-heating temp.=900°C; H₂ feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

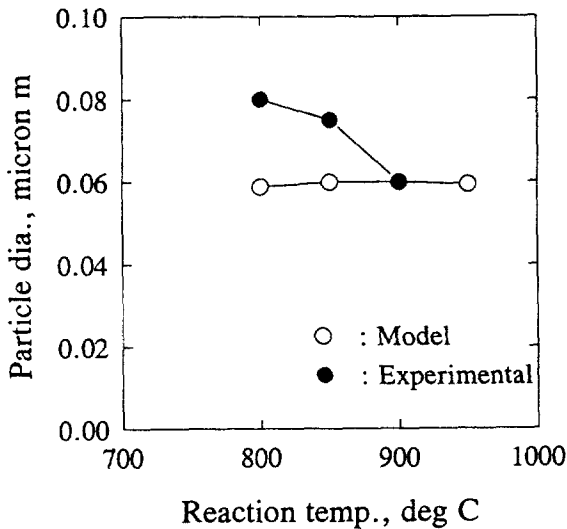


Fig. 12. Comparison of particle diameter calculated with an adjusted surface tension with experimental data.

(b in Eq. (14)=1.283; FeCl₂ feed rate=0.02 g/min; Preheating temp.=900°C; H₂ feed rate=5 L/min; Ar feed rate=5 L/min).

향으로의 과포화도 분포를 보여주고 있다. 과포화도는 반응기 중심에서 높고 반응기 벽으로 갈수록 감소하였다. 이러한 경향은 반응기 벽에서의 과포화도를 1로 두었기 때문이다. 3 cm 지점 반응기 중심에서의 과포화도는 1.55×10^5 이었고 이후 점점 감소하여 반응기 출구(30 cm 지점) 중심에서는 1.72×10^4 이 되었다. 과포화도의 변화에 따라 핵 생성속도는 매우 민감하게 변화하는데 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 반응기 입구로부터 3 cm 떨어진 지점의 반응기 중심에서 $2.29 \times 10^{16}/\text{m}^3\text{-sec}$, 반응기 출구에서는 $2.34 \times 10^{11}/\text{m}^3\text{-sec}$ 로 10^5 배의 차이가 있다. Fig. 11은 과포화도에 대응하는 임계핵을 구성하는 단분자의 갯수를 나타내고 있다. 과포화도가 가장 큰 3 cm 지점의 반응기 중심에서 단분자의 수는 2.37개이었으며, 30 cm 지점 반응기 중심부에서는 4.36개로 나타났다. 단분자의 수는 반응기 벽으로 갈

수록 과포화도의 감소에 기인하여 증가함을 볼 수 있다. 30 cm 지점 $r/R=0.9$ 인 곳에서 임계핵을 구성하는 단분자의 수가 6.41개이었다. 이러한 모델의 계산결과는 이전의 모델[1-3]들에서 사용한 분자 1개가 핵을 이룬다는 가정과는 상당한 차이를 보이고 있다.

3-6. 표면장력의 영향

상기 FeCl₂ 제조 조건에서 핵을 구성하는 단분자의 수는 대략 2에서 6개로 계산되었는데, 이는 핵이 하나의 완전한 표면을 가지기에는 부족하며, 따라서 고전적 핵생성 이론의 적용범위를 벗어난다. 이와 같이 고전적 이론의 적용범위 밖으로 고전적 이론을 확장하는 방법에 대해서는 아직 알려진 바가 없다. 본 연구에서는 고전적 핵생성속도식 (12)에 사용된 철의 표면장력 값을 조정하여 실험에서 얻어진 평균입경을 맞추도록 시도하였다. 식 (14)의 b값을 1.283(문헌에 나와 있는 철의 표면장력 값의 1.283배)으로 조정하면 Fig. 3의 반응온도 900°C에서의 실험값과 일치하였다(Fig. 12). 950°C에서는 실험 데이터가 없어서 비교할 수 없었다. 식 (12)에서 보는 바와 같이 핵 생성 활성화에너지가 표면장력의 3승에 비례하기 때문에 핵생성속도는 표면장력에 매우 민감할 것이다. 증가된 표면장력은 핵생성속도를 감소시켰으며, 결과적으로 입경의 증가로 나타난 것이다. 그러나, Fig. 12에서 보는 바와 같이 표면장력의 조정에 의해서도 반응온도의 증가에 따라 입경이 작아지는 경향을 제대로 예측할 수 없었다.

4. 결 론

기상반응에 의해 금속 및 금속산화물들의 무기분말 제조시 입자의 크기를 예측하는 모델을 제시하였다. 이전의 단분자 1개가 핵을 이루기에 충분하다는 가정을 제거하고, 고전적 이론에 근거한 핵생성속도 및 임계핵 구성 단분자 갯수 계산을 모델에 포함시켰다. 본 모델을 FeCl₂의 수소 환원에 의한 철 분말 제조에 적용한 결과 평균입경은 실험값의 1/2-2/3로 나타났다. 문헌에 나와있는 철 표면장력 값을 1.283배로 조정할 경우 반응온도 900°C에서의 실험값과 일치하였다. FeCl₂의 공급량에 따라 입경이 증가하는 추세는 실험결과와 일치하나, 예비가열온도 및 반응온도의 영향에 있어서는 실험결과와 차이를 보이고 있다. 예비가열온도의 증가에 의해 실험에서는 입경이 작아졌는데 모델에서는 거의 영향이 없는 것으로 나타났으며, 반응온도 증가에 의해 입경이 작아지는 실험결과와 달리 모델은 오히려 입경이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 실험결과와의 차이점을 해소하기 위해서 지속적인 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

부 록

식 (4)-(6)에 포함되어 있는 계수 θ , η , ϵ , ζ 는 다음과 같이 계산된다.

θ :

$$\theta_{FM} = Ab_0 v_g^{1/6} \left[\exp \left(\frac{1}{8} \ln^2 \sigma_g \right) + \exp \left(\frac{5}{8} \ln^2 \sigma_g \right) + \exp \left(\frac{25}{8} \ln^2 \sigma_g \right) \right]$$

$$A = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\frac{6kT}{\rho_p} \right)^{1/2}, \quad b_0 = 0.633 + 0.092\sigma_g^2 - 0.022\sigma_g^3$$

$$\theta_c = B_1 \left[1 + \exp(\ln^2 \sigma_g) + B_2 v_g^{-1/3} \left\{ \exp \left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g \right) + \exp \left(\frac{5}{2} \ln^2 \sigma_g \right) \right\} \right]$$

$$B_1 = \frac{2kT}{3\mu}, \quad B_2 = 1.257\lambda \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3}$$

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_{FM}} + \frac{1}{\theta_c}$$

η :

$$\eta_{FM} = (36\pi)^{1/3} \left(\frac{kT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} v_1 n_s v_g^{2/3} \exp(2\ln^2 \sigma_g)$$

$$\eta_c = (48\pi^2)^{1/3} \lambda v_1 \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} n_s v_g^{1/3} \exp\left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g\right)$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_{FM}} + \frac{1}{\eta_c}$$

ε :

$$\varepsilon_{FM} = 2Ab_2 v_g^{1/6} \left[\exp\left(\frac{13}{8} \ln^2 \sigma_g\right) + 2\exp\left(\frac{17}{8} \ln^2 \sigma_g\right) + \exp\left(\frac{37}{8} \ln^2 \sigma_g\right) \right]$$

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

$$\varepsilon_c = 2B_1 \left[1 + \exp(\ln^2 \sigma_g) + B_2 v_g^{-1/3} \left\{ \exp\left(-\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g\right) + \exp\left(-\frac{5}{2} \ln^2 \sigma_g\right) \right\} \right]$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_{FM}} + \frac{1}{\varepsilon_c}$$

ζ :

$$\zeta_{FM} = 2(36\pi)^{1/2} v_1 \left(\frac{kT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} n_s v_g^{2/3} \exp(8\ln^2 \sigma_g)$$

$$\zeta_c = 2(48\pi^2)^{1/2} \lambda v_1 \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} n_s v_g^{1/3} \exp\left(\frac{7}{2} \ln^2 \sigma_g\right)$$

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\zeta_{FM}} + \frac{1}{\zeta_c}$$

감 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 연구비 지원에 대하여 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

사용기호

- b : the ratio of adjusted surface tension to bulk surface tension as defined in Eq. (14)
- C_A : instantaneous molar concentration of reactant A
- C_{A0} : initial molar concentration of reactant A
- C_p : molar specific heat of the gas
- d_{av} : average particle diameter
- D_{Am} : effective diffusivity of reactant A
- D_i : diffusivity of monomer
- G : growth rate
- ΔG : Gibbs energy change for nucleation
- ΔH_r : enthalpy change with reaction
- I : nucleation rate

- k_r : thermal conductivity of the gas
- k_r : reaction rate constant
- k^* : number of monomers of a critical nucleus
- k : Boltzmann constant
- L : reactor length
- M : molecular weight of product solid
- M_k : k th moment defined by Eq. (3)
- m_1 : mass of monomer
- N : Avogadro number
- n : number density of a particle having volume v
- n_1 : number density of monomer
- n_s : number density of monomer at saturation
- R : reactor diameter
- r : radial distance from the center of a reactor
- R_g : the gas constant
- S : supersaturation ratio
- T : instantaneous temperature
- T_0 : feed temperature
- T_w : wall temperature
- V_{avg} : average linear velocity of the gas flowing through the reactor
- v : volume of a particle
- v_1 : volume of monomer
- v^* : volume of a critical nucleus
- Z : axial distance from the inlet of the reactor

그리스 문자

- β : collision frequency function
- γ : surface tension
- ε : condensation coefficient in Eq. (6)
- ζ : coagulation coefficient in Eq. (6)
- η : condensation coefficient in Eq. (5)
- θ : coagulation coefficient in Eq. (4)
- λ : mean freepath
- μ : viscosity of the gas
- ρ : molar density of the gas
- σ_p : density of particle
- σ_g : geometric standard deviation

참고문헌

- Landgrebe, J.D. and Pratsinis, S.E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1474(1989).
- Pratsinis, S.E.: *J. Aerosol Science*, **20**, 1461(1989).
- 현봉수, 김교선 : *화학공학*, **33**, 183(1995).
- Lee, K.W., Chen, H. and Gieseke, J.A.: *Aerosol Sci. and Technol.*, **3**, 53(1984).
- Wu, J.J. and Flagan, R.C.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **123**, 339(1989).
- Friedlander, S.K.: "Smoke, Dust and Haze", John Wiley and Sons, U.S.A.(1977).
- User's manual: IMSL, Inc., U.S.A.(1991).
- 박균영, 장희동, 김선근 : "기상반응법에 의한 초미립 금속분말 제조기술(III)", 한국자원연구소, KR-92(T)-17, 대전(1992).
- Kingery, W.D. and Hunenik, Jr., M.: *J. Phys. Chem.*, **57**, 359 (1953).

10. Carter, G. F.: "Metals Handbook", edited by Boyer, H. E. and Gall, T. L., U.S.A.(1985).
11. Shelton, R. A.: "Smithells Metals Reference Book", 6th edition, edited by Brandes, E. A., Butterworth and Co. Ltd.(1983).
12. Yaws, C. L.: "Physical Properties", McGraw Hill, N.Y.(1977).
13. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th edition, McGraw-Hill, Singapore (1988).