

확산 화염반응기에 의한 TiO_2 초미분체 제조시의 공정변수의 영향

채범산* · 김교선†

강원대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 12월 1일 접수, 1999년 6월 11일 채택)

The Effects of Process Variables in Preparing Ultrafine TiO_2 Particles by a Diffusion Flame Reactor

Bum-San Chae* and Kyo-Seon Kim†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kangwon National University
(Received 1 December 1998; accepted 11 June 1999)

요 약

본 연구에서는 확산 화염반응기에 의한 초미립 TiO_2 분말 입자 제조공정을 이론적/실험적으로 분석하였다. 모델식에서는 TiCl_4 반응물 수지식, 에어로졸 동력학식을 고려하였으며 TiCl_4 반응속도, TiO_2 입자의 생성 및 충돌현상을 에어로졸 동력학식에 포함시켰다. 반응기 화염온도가 증가할수록, 초기 TiCl_4 농도가 증가할수록 또는 전체 기체유량이 감소할수록 생성된 TiO_2 입자 크기는 증가하였다. 실험을 통해 제조된 TiO_2 분말의 구조는 주로 anatase 형태로 나타났으며 전체기체 유량이 감소하거나 또는 반응기 화염온도가 증가할수록 TiO_2 분말 내의 rutile 함유량은 증가하였으나, 초기 TiCl_4 농도와는 무관하였다. 반응기 최대 화염온도가 감소할수록 TiO_2 입자의 비표면적은 증가하였다.

Abstract – We have studied the process to prepare the ultrafine TiO_2 powders by a diffusion flame reactor, theoretically/experimentally. In model equations, the mass balance of TiCl_4 and the aerosol dynamic equation were considered. The effects of TiCl_4 chemical reaction, generation and coagulation of TiO_2 particles were included in the aerosol dynamic equation. The TiO_2 particle size increases, as the flame temperature and the inlet TiCl_4 concentration increase or as the total gas flow rate decreases. The structure of TiO_2 particles in experiments was basically in anatase phase and the amount of rutile phase in TiO_2 particles increases as the maximum flame temperature increases, or as the total gas flow rate decreases. However, the amount of rutile phase in TiO_2 particles was almost independent of the inlet TiCl_4 concentration. The specific surface area of TiO_2 particles increases, as the flame temperature decreases.

Key words: Ultrafine TiO_2 Particles, Diffusion Flame Reactor, Photocatalysts, Aerosol Dynamic Equation, Particle Characteristics

1. 서 론

초미세 분말 제조기술은 화학공업 뿐만 아니라 첨단 산업기술의 각 분야에 걸쳐 중요한 기술로 대두되고 있으며 일반적으로 초미세 분말에서 요구되는 특성으로는 구형의 입자형태로써 agglomeration 숫자가 작으며 원하는 세라믹 결정구조를 유지해야 한다. 이러한 초미립자를 제조하는 공정 중에는 기상반응을 이용하는 에어로졸 공정이 있으며 무기 산화물계(SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 등), 질화물계(Si_3N_4 , TiN 등), 탄화물계(카본 블랙, SiC , TiC , WC , Mo_2C 등) 등의 다양한 종류의 초미세 분말을 에어로졸 공정에 의해 용이하게 제조할 수 있다. 에어로졸 공정을 이용하여 미분체를 제조할 경우 입자의 입도 분포 제어가 용이하여 반응기체, 반응온도 및 다른 조건들의 조절에 의해 미세한 입자크기 조절이 가능한 장점이 있다. 또한 에어로졸 공

정을 이용하면 고순도 분말제조, 표면적이 넓은 분말제조, 다공성 분말의 다양한 크기변화 등이 가능하다. 에어로졸 공정 반응기의 종류로는 화염반응기, 가열로 반응기, 레이저 에어로졸 반응기, 플라즈마 에어로졸 반응기 등이 있으며 이 중에서 가장 일반적인 화염반응기는 TiO_2 , TiC , SiO_2 , UO_2 초미분체, 광섬유 모재 등의 제조분야에 널리 사용되고 있다[1-4].

본 연구의 대상 물질인 TiO_2 는 페인트, 플라스틱, 제지, 고무산업 등 도료산업에서 백색 안료로서 널리 사용되고 있으며 특히 입자크기가 0.1 미크론 이하의 초미분 TiO_2 는 자외선 차폐제로서 화장품, 의약품 등에 사용되고 있다. TiO_2 는 굴절률이 높고 백색도, 은폐력, 착색력 등의 과학적 성질이 우수할 뿐만 아니라 뛰어난 화학적 안정성과 자외선에 대한 저항력이 크기 때문에 현재 세계적으로 쓰이는 백색안료의 약 80%를 TiO_2 가 차지하고 있다. 최근에는 유독한 오염원을 손쉽게 광분해할 수 있는 광촉매로 환경 산업부문에서 널리 연구되어지고 있으며 특히 TiO_2 를 이용한 유기물 오염원의 효과적 제거방법 및 TiO_2 분말의 광촉매 성능향상에 관하여 많이 연구중이다[4-6].

†E-mail: kkyoseon@cc.kangwon.ac.kr

*Current address: 삼성전기 적층박막사업부 Chip inductor 팀

상용화된 TiO_2 분말의 제조방법으로는 크게 기상법과 액상법으로 분류할 수 있으나 액상법에서의 공해 배출량이 많은 문제점 등으로 인하여 점차 기상법(염화법)을 이용한 TiO_2 제조방법이 주류를 이루어 가고 있다. 기상법을 이용한 TiO_2 제조방법 중 가장 일반적인 것은 TiCl_4 증기를 고온에서 산화시켜 고체의 TiO_2 분말을 얻는 것으로 산화반응은 600-700 °C에서 서서히 시작되어 1,000 °C 이상에서 1 초 이내에 완결된다. 기상법을 이용한 TiO_2 제조의 또 다른 방법으로서 유기금속 화합물의 일종인 titanium tetraisopropoxide 증기를 300-400 °C의 낮은 온도에서 열분해시키는 방법이 있으며 이 방법을 이용하면 구형입자를 낮은 온도에서 제조할 수 있으나 원료 가격이 높고 생성물이 무정형이라는 단점이 있다[2, 4, 5, 7].

본 연구에서는 기상반응을 이용하여 확산 화염반응기에서의 초미립 TiO_2 입자의 생성과 성장 및 전달현상을 고려한 반응식 모델을 세워 수치모사하였으며 TiO_2 입자의 농도, 크기, 표준편차 등을 계산하였다. 또한 확산 화염반응기의 실험에 의해 생성된 TiO_2 입자의 크기, 형태, 구조 및 표면적 등을 측정하였다. 공정변수 변화에 따른 TiO_2 입자특성을 수치모사 및 실험에 의해 비교 검토하였으며 공정변수로서 반응기 축 중앙부의 최대 화염온도(T_{max}), 전체 기체유량(Q), 초기 반응물의 농도(C_i)를 변화시켰다.

2. 이 론

본 연구에서는 확산 화염반응기 내에서 TiO_2 입자 제조 특성을 예측하기 위해 간략화된 모델을 세우고 반응기 내 TiCl_4 물질수지식, TiO_2 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수치식을 풀었다. 화학반응속도, 에어로졸 생성속도, 에어로졸의 충돌현상 등을 고려한 확산 화염반응기 내 에어로졸의 동력학식을 세웠으며, 모델식을 세우기 위한 가정은 다음과 같다[4, 8, 9].

- (1) 화염반응기 내 기체흐름을 1차원의 플러그 흐름으로 산소와 연료가 혼합상태로 공급되는 것으로 가정하였다.
- (2) 기체 중의 에어로졸의 loading이 크지 않아 유체 전달현상이나 열전달 속도에 에어로졸의 영향이 없다.
- (3) 화염반응기 내 과잉 공급되는 O_2 로 인해 TiCl_4 의 산화반응 속도는 O_2 농도에 무관하며 반응물인 TiCl_4 농도(C)에 대하여 1차 반응으로 가정하였다.
- (4) 반응기 내 기체의 물성은 평균온도에서 계산된 값을 이용하였고 온도변화에 따른 자연대류의 영향을 무시하였다.

위의 가정 하에서 화염반응기 내의 TiCl_4 에 대한 물질 수치식을 세우면 다음과 같다.

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

TiCl_4 의 반응속도식(RXN)으로는

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

를 이용하였다[10].

화염반응기 내에서 반응물인 TiCl_4 의 산화반응에 의해 TiO_2 입자가 생성되며 반응기 위치에 따른 TiO_2 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[11-13]. 식 (3)에서 우변의 첫 번째 항과 두 번째 항은 반응기 내 생성된 TiO_2 입자의 충돌에 의한 에어로졸의 생성, 소멸속도를 나타낸다. 세 번째 항은 TiCl_4 와 O_2 기체가 반응해서 TiO_2 입자를 만드는 반응속도식이며 v^* 는 반응에 의해 처음 만들어진 TiO_2 입자의 부피를 나타낸다. 열역학적으로 안정된 nuclei가 되기 위한 TiO_2 입자의 최소크기는 TiO_2 단분자 크기보다 작게 계산되기 때문에 화학반응에 의해 생성된 TiO_2 단분자가 안정된 핵으로 생성되는 것으로 가정하였다[10]. 단분자 TiO_2 의 열역학적 물성을 얻을 수 없으므로 수치모사에는 TiO_2 의 bulk 상태에서 얻어진 물성치를 사용하여 계산하였다[10, 14].

위의 에어로졸 동력학식을 효율적으로 계산하기 위해 에어로졸 입자의 입도분포에 대한 가정으로 log-normal 분포식을 가정하였으며 에어로졸의 0차, 1차, 2차 모멘트(M_j)로부터 에어로졸 전체농도(M_0), 평균입자 부피(v_g) 및 표준편차(σ)를 계산할 수 있다[4, 9].

식 (3)을 이용하여 TiO_2 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수치식을 각각 다음과 같이 표현하였으며 0차, 2차 모멘트 내 충돌계수(ζ , ζ^*)는 각각 free-molecule size regime과 continuum-slip regime 사이의 기하학적 평균으로 나타내었다[4, 9].

$$u \frac{dM_0}{dz} = -\xi M_0^2 + RXN N_{av} \quad (7)$$

$$u \frac{dM_1}{dz} = RXN N_{av} v^* \quad (8)$$

$$u \frac{dM_2}{dz} = 2\zeta M_1^2 + RXN N_{av} v^{*2} \quad (9)$$

위에서 얻어진 C , M_0 , M_1 , M_2 를 각각에 대한 모델식의 z 방향에 대한 상미분 방정식을 DGEAR subroutine을 이용하여 풀었다[8, 15-17]. 수치모사에 필요한 반응기의 온도구배는 화염 중앙부의 수직방향(z)으로 실험을 통해 측정하였으며 반응기 내 가장 높은 온도(T_{max})를 공정조건의 반응기 온도로 하였다. 각각의 공정조건 변화에 따라 얻어진 온도구배는 curve fitting하여 다항식으로 표현하였으며 TiCl_4 반응속도식[식 (2)]의 필요한 온도항에 함수로서 대입하였다[14]. 수치모사에 의하여 화염반응기 내에서의 C , M_0 , M_1 , M_2 의 변화를 계산하여 TiCl_4 의 전환율, TiO_2 입자농도를 얻었으며 TiO_2 의 평균 입자 크기와 표준편차는 모멘트식으로부터 계산하였다.

3. 실험

Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도이다. 실험에 사용된 반응기는 확산형 화염반응기로서 광섬유 모재 제조 및 fumed silica 합성에 이용되는 토치와 비슷한 디자인으로 설계되었다[18-20]. 5개의 동심원 구조로 이루어진 본 화염반응기는 최외경이 직경 2.5 cm로서 중앙으로 반응물인 TiCl_4 가 운반 기체인 N_2 와 함께 투입되며 두 번째와 세 번째 동심원에는 연소반응에 필요한 산소와 도시가스가 각각 들어가게 된다. 도시가스의 주요 연료 성분은 프로판(약 60%)과 부탄(약 1.5%)이며 발열량은 약 15,000 kcal/m³이다. 네 번째 동심원에는 N_2 를 sheath gas로서 투입하여 반응기 내 화염 모양을 안정화시키고 화염반응기 내 유체의 흐름을 plug flow에 가까운 형태로 유지하도록 하였다[14]. 표준조건에서의 Reynolds number(N_{Re})는 약 40 정도(전체 기체유량=1,400 ml/min, 기체 평균온도=820 K)로 계산되어지며 laminar flow로 간주할 수 있다. 버너 바깥쪽에서 연료인 도시가스와 산소가 확산에 의해 혼합되어 연소반응이 일어나며 다량의 연소열에 의해 반응기체가 가열되어 고온에서의 TiCl_4 산화반응에 의해 TiO_2 입자가 생성되도록 하였다.

TiCl_4 를 일정한 농도로 공급하기 위한 반응물 공급장치로 bubbler를

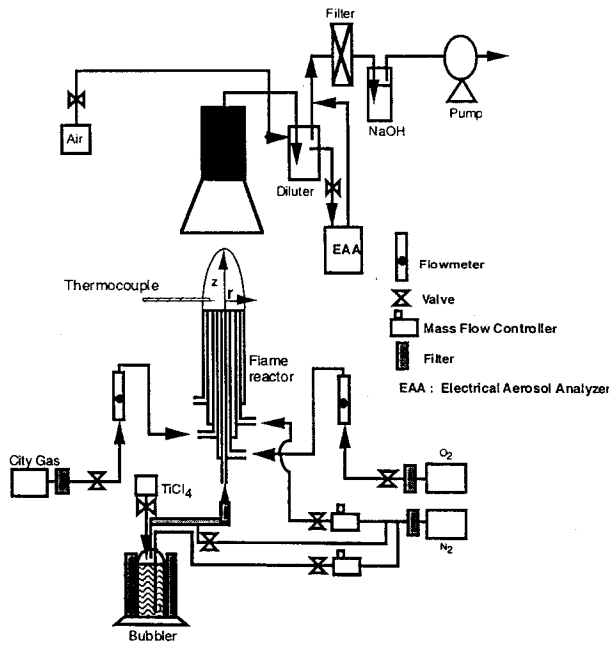


Fig. 1. The schematic of experimental apparatus.

사용하였으며 액상의 TiCl_4 는 건조된 N_2 기체 내에 포화되어 기체상태로 반응기 내 화염 속으로 공급되도록 하였다. 실험에 사용된 모든 기체는 silica-gel이 충전된 튜브를 통과시켜 수분을 제거한 후 사용하였으며 온도에 따른 TiCl_4 의 포화 증기압 변화를 이용하여 TiCl_4 의 공급량을 조절하였다. 반응물의 정량공급을 위해 bubbler의 상부에는 반응물인 액체 TiCl_4 의 저장장치와 밸브를 달아 소모된 TiCl_4 를 보충하여 bubbler 내 TiCl_4 의 액면을 일정하게 유지하도록 하였다. 공급되는 TiCl_4 의 운반 기체 및 반응에 필요한 도시가스, 산소의 유량은 MFC (Mass Flow Controller, MKS)를 사용하여 일정하게 조절하였다. 포화된 TiCl_4 가 반응기까지 공급되는 동안 공급 line 상에서 액상으로 응축되는 현상을 방지하기 위해 bubbler 출구에서부터 반응기 입구까지 TiCl_4 공급 line을 열선을 사용하여 bubbler의 온도($35\text{--}50^\circ\text{C}$)보다 높은 온도(55°C)로 유지하였다.

실험에 사용된 O_2 의 양은 $500\text{--}1,450\text{ ml/min}$ 으로 하였고 매 조건마다 질소를 sheath gas로 사용하여 반응기 화염을 안정화시켰다. Sheath gas로 사용된 질소는 $500\text{--}1,450\text{ ml/min}$ 로서 질소의 출구속도가 내부의 연료/산소 출구속도와 일치하게 함으로써 기체흐름이 플러그 흐름에 가깝도록 하였다. 실험에 사용된 도시가스의 유량은 $150\text{--}260\text{ ml/min}$ 로 공급하였으며 도시가스의 공급유량에 따라 온도가 민감하게 변하므로 산소와 도시가스의 비율을 조절하여 화염의 온도를 조절하였다. 화염온도의 정밀한 측정을 위해 1.5 mm 두께의 R type 열전대를 이용하여 온도를 측정하였다. 이때 반응기 중앙부에서 z 방향 및 r 방향으로 각각 열전대를 이동하며 반응기 상부 위치별 온도를 측정하였다.

생성된 TiO_2 입자는 반응기를 지나는 동안 입자들끼리 서로 충돌하면서 성장한다. 본 실험에서는 생성된 TiO_2 입자를 화염반응기의 출구 약 30 cm 에서 포집용 필터를 이용하여 포집하였으며 반응기를 가동한 후 화염이 안정된 모양을 유지한 상태에서 생성된 TiO_2 분말을 포집하였다. 또한 버너 출구로부터의 거리(z)에 따른 생성 TiO_2 입자 크기 변화를 측정하기 위하여 가는 스테인레스 봉을 짧은 시간 동안 화염 속에 투입하였으며 TiO_2 입자가 열영동 현상에 의해 스테인레스 봉에 부착되면 부착된 TiO_2 입자를 채집하여 물성변화를 측정하였다.

Table 1. The conditions of process variables investigated

Experiment number	Reaction temp.(K)	Total gas flow (ml/min)	TiCl_4 concentration (%)
1	1235	850	0.68
2	1235	1400	0.68
3	1235	1900	0.68
4	1170	1400	0.68
5	1330	1400	0.68
6	1235	1400	0.31
7	1235	1400	0.86
Standard condition	1235	1400	0.68

4. 결과 및 토의

본 연구에서 공정변수의 영향을 고찰하기 위한 수치모사 및 실험조건을 Table 1에 나타냈으며 반응기 내의 공정변수 변화의 영향을 고찰하기 위한 표준조건으로 반응기 최대 화염온도(T_{max}) $1,235\text{ K}$, 전체 기체유량 $1,400\text{ ml/min}$, TiCl_4 초기농도 0.68 mol\% 로 하였다. 각각의 공정조건에 따라 모델식을 이용하여 수치모사하였으며 실험을 통해 제조된 TiO_2 입자의 특성과 비교하였다. 각각의 공정변수로서 반응기 최대 화염온도는 $1,170\text{--}1,330\text{ K}$, 전체 기체유량은 $850\text{--}1,900\text{ ml/min}$, TiCl_4 초기농도는 $0.31\text{--}0.86\text{ mol\%}$ 로 변화시켜가며 공정변수 변화에 따른 TiO_2 생성입자 특성(형태, 크기, 조성, 표면적)과 비교 검토하였다.

4-1. 확산 화염반응기 내 온도분포

Fig. 2, 3은 T_{max} 가 $1,235\text{ K}$, $1,330\text{ K}$ 일 때 중앙에서 반경 방향으로의 거리(r) 변화에 따른 화염반응기 내 온도분포 측정된 결과를 여러 가지 z에서 각각 나타냈다. Fig. 2는 전체 기체유량(Q)이 $1,400\text{ ml/min}$ 이면서 연료/산소의 유량비가 0.15 일 때의 온도측정 결과로써 z가 약 $0.6\text{--}1.2\text{ cm}$ 에서 반경(r)이 0.6 cm 부근에서 화염반응기로 유입되는 산소와 연료가 혼합되면서 상당량의 연소열을 발생하므로 기체온도가 높게 나타나고 있다. z가 약 2.2 cm , 5.0 cm 일 때는 연소반응이 종결되고 열전달에 의해 주위로 열이 방출되므로 기체온도가 점차로 감소하고 있음을 보이고 있다. 따라서 반응기 상부 약 1.2 cm 까지는 화

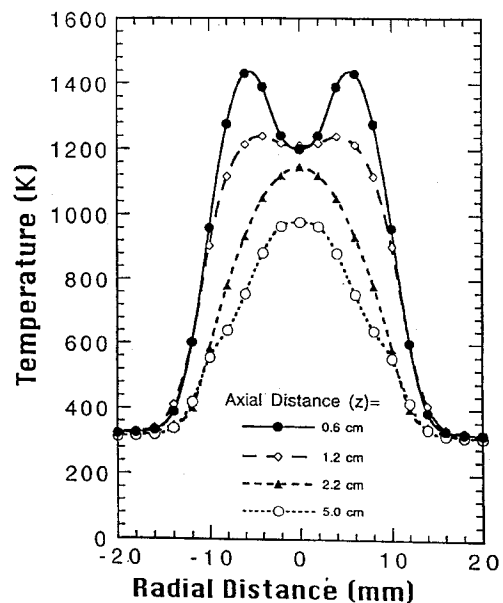


Fig. 2. The temperature profiles of gas stream for $T_{max}=1,235\text{ K}$ as a function of radial distance($Q=1,400\text{ ml/min}$).

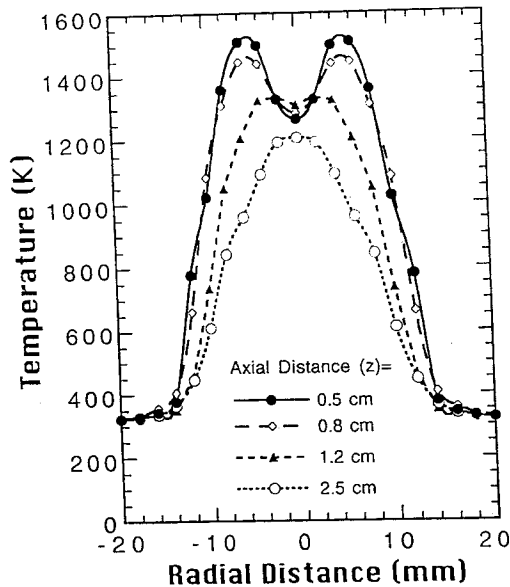


Fig. 3. The temperature profiles of gas stream for $T_{max}=1,330$ K as a function of radial distance ($Q=1,400$ ml/min).

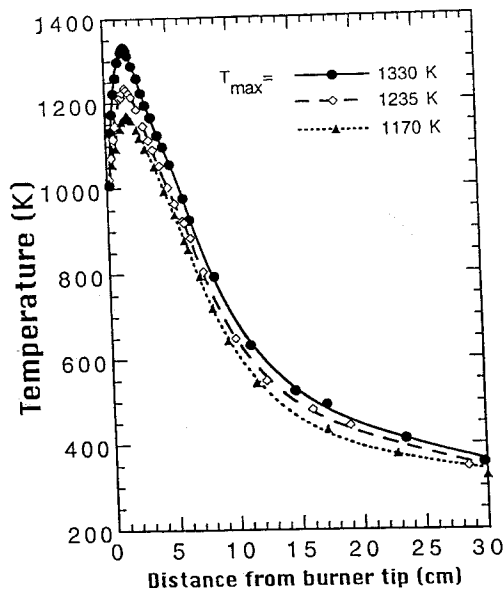


Fig. 4. The temperature profiles of gas stream along the axial distance for various maximum flame temperatures ($Q=1,400$ ml/min, marks=exp., lines=curve fitting).

염 중앙부 온도가 바깥쪽 보다 낮게 나타나고 있으며 연료의 연소가 끝나는 약 1.5 cm 이상부터는 화염 중앙부의 온도가 바깥쪽보다 높게 나타나고 있다. 반응기 바깥쪽에 질소를 sheath gas로 첨가했을 때 화염이 안쪽으로 모이게 되어 질소 유량이 낮을 때 ($<1,500$ ml/min)는 약간의 온도상승 효과 (20-100 K)를 관찰할 수 있었으나, 질소 유량이 너무 높아지면 ($>3,000$ ml/min) 질소에 의한 냉각효과에 의해 오히려 화염의 온도가 낮아짐을 관찰할 수 있었다. Fig. 3은 연료/산소의 유량비가 0.22일 때의 결과로서 연료/산소의 유량비가 높아지면서 전체적인 온도구배는 Fig. 2와 동일했지만 화염의 온도는 Fig. 2에 비해서 높게 나타남을 보이고 있다 (z 가 0.6 cm에서 약 100 K 높게 나타남).

Fig. 4, 5는 버너 끝으로부터의 거리 (z) 변화에 따른 화염반응기 중앙부의 온도 (T_{max})와 전체 기체유량 (Q)을 변화시켜가며 측정된 결과

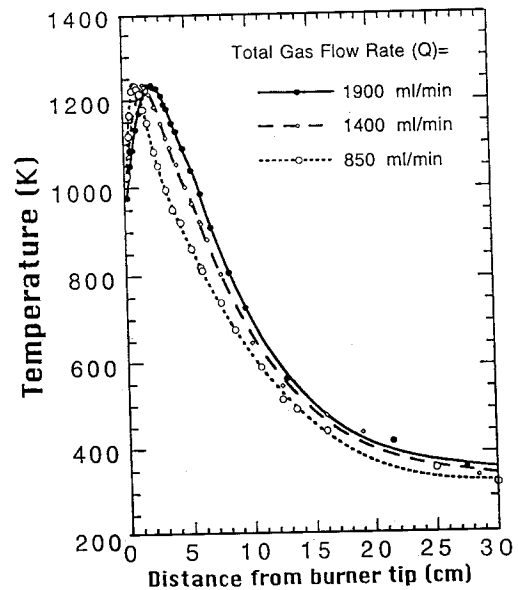
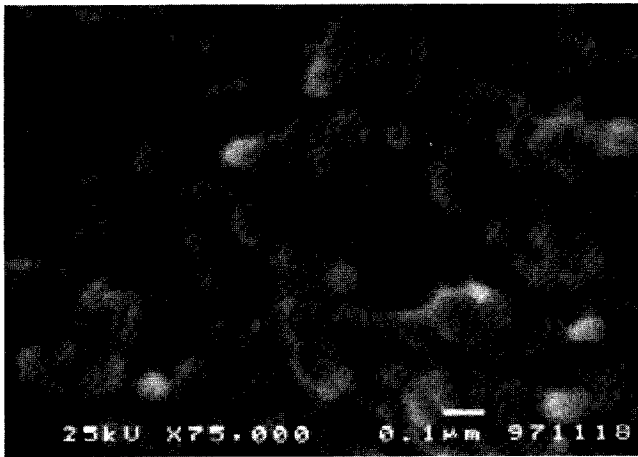


Fig. 5. The temperature profiles of gas stream along the axial distance for various total gas flow rates ($T_{max}=1,235$ K, marks=exp., lines=curve fitting).

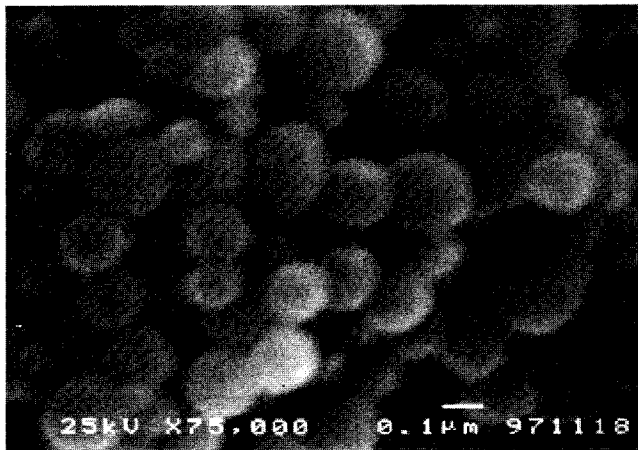
를 각각 나타냈다. Fig. 4는 전체 기체유량을 1,400 ml/min으로 고정시키고 산소와 도시가스의 비율을 조절하여 T_{max} 를 변화시켰을 때 측정된 온도분포이다. z 가 약 2 cm가 될 때까지는 연소반응으로 온도가 급격히 증가하여 약 2 cm 부근에서 T_{max} 로 나타나고 있으며, 약 2 cm 이후 반응이 종결되고 열전달에 의해 기체온도가 점차 감소함을 보여주고 있다. Fig. 5에서는 T_{max} 를 일정하게 하고 전체 기체유량을 850 ml/min에서 1,900 ml/min로 증가시키면서 기체온도를 측정하였으며 전체 기체유량이 증가함에 따라 연료와 산소가 혼합되는데 필요한 거리가 증가하므로 T_{max} 에 도달하는 거리가 버너 끝으로부터 약 1.5 cm에서 약 5 cm 거리로 증가하는 것을 보여주고 있다. 식 (1)에서 z 에 따른 C 분포를 구하기 위해서는 z 에 따른 T분포가 필요하다[식 (2)]. 본 연구에서 z 에 따른 T분포는 Fig. 4, 5와 같이 실험에 의해 측정된 값을 이용하여 식 (1)을 풀어 z 에 따른 C분포를 구하였다. Fig. 4, 5의 온도측정 결과는 z 에 따라 다항식으로 curve fitting하여 수치모사에서 기체온도를 이용하였다.

4.2. 반응기 화염온도의 영향

Fig. 6(a), (b)는 반응기 온도가 각각 1,170 K, 1,330 K일 때의 화염 반응기 내에서 제조된 TiO_2 분말의 SEM 사진으로 구형의 TiO_2 입자 형태를 보이고 있다. 반응기 상부에 위치한 입자 포집장치에서 포집된 primary TiO_2 생성입자의 평균 크기는 반응기 온도가 1,170 K와 1,330 K일 때 약 0.12 μm 과 0.17 μm 로 측정되었다. Fig. 7은 반응기 내 화염온도 변화에 따른 TiO_2 입자의 크기변화를 z 의 함수로 보여주고 있다. 반응기 온도 (T_{max})가 증가할수록 화염반응기 내 TiO_2 입자는 빨리 생성되어 입자 충돌에 의해 빨리 성장하므로 TiO_2 입자 크기는 크게 나타났다. 수치모사에서 반응기 온도가 1,170 K일 때 화염반응기 상부 약 15 cm 부근에서 생성되는 TiO_2 입자의 크기는 약 0.12 μm 이었으며 온도가 증가하여 1,330 K일 때는 약 0.16 μm 로 증가함을 보이고 있다. 반응기 상부 약 15 cm 이상에서는 반응기 내의 온도가 약 500 K 이하로 감소하므로(Fig. 4, 5) primary TiO_2 입자가 응집에 의해 더 이상 큰 primary 입자로 성장하지 못하고 aggregate 형태로 존재하게 된다. 실험에서 SEM으로 측정된 TiO_2 입자크기는 primary 입자크기이지만 이론적으로 계산된 TiO_2 입자크기는



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of TiO_2 particles.

(a) $T_{\max}=1,170$ K, $Q=1,400$ ml/min, $C_f=0.68$ mol%, (b) $T_{\max}=1,330$ K, $Q=1,400$ ml/min, $C_f=0.68$ mol%.

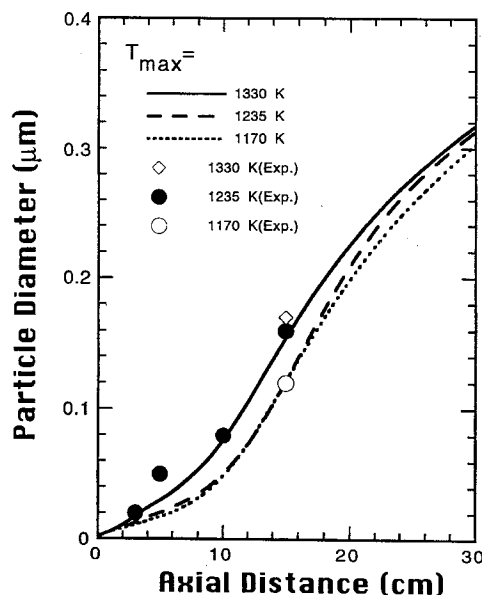


Fig. 7. The averaged TiO_2 particle diameters along the axial distance for various maximum flame temperatures ($Q=1,400$ ml/min, $C_f=0.68$ mol%).

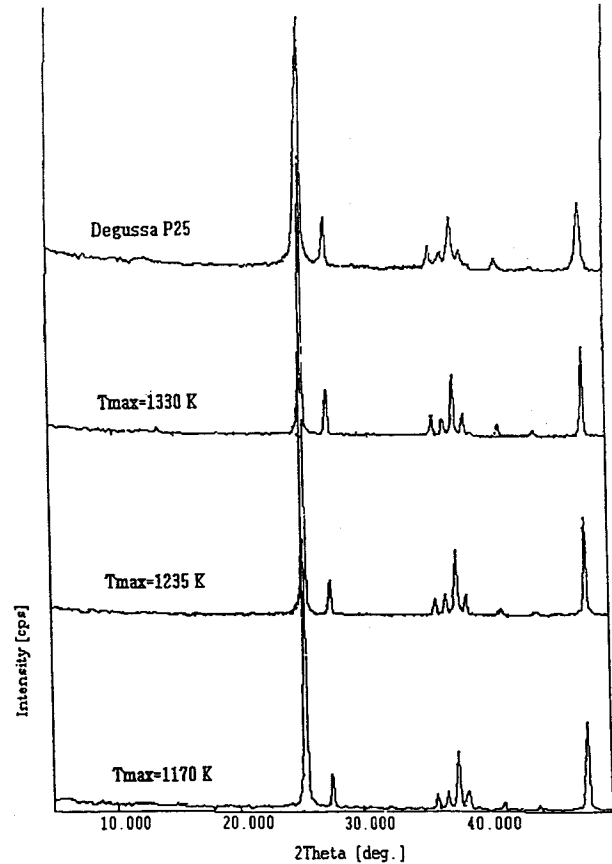


Fig. 8. The XRD patterns of TiO_2 particles for various maximum flame temperatures.

aggregate 형태가 아니라 구형입자를 가정했을 경우이다. 따라서 이론 결과와 실험결과를 비교하기 위하여 구형의 primary 입자가 반응기 상부 15 cm 위치에서부터는 기체온도가 낮아서 더 이상 성장하지 못한다는 가정 하에 반응기 상부 15 cm에서 이론적으로 예측된 입자크기와 실험에서 filter에 의해 포집된 입자크기를 비교하였으며 이론결과와 비교적 잘 일치하였다. 화염반응기 내에서 위치에 따라 성장하는 TiO_2 입자를 관찰하기 위해 표준조건에서 TiO_2 입자를 스테인레스 봉을 이용하여 z 에 따라 포집하였으며 $z=3, 5, 10$ cm에서 TiO_2 입자의 크기가 각각 0.02, 0.05, 0.08 μm 로 측정되어 TiO_2 입자 크기는 z 가 증가함에 따라 증가하고 있음을 보이고 있다. Fig. 8은 반응기 온도가 각각 1,170 K, 1,235 K, 1,330 K일 때 생성된 TiO_2 분말의 XRD 분석 결과를 rutile 조성이 25%인 Degussa P25의 XRD 결과와 함께 나타냈다. 화염반응기 내에서 기상반응으로 생성되는 TiO_2 분말의 anatase/rutile 조성비는 일반적으로 반응기 온도가 높고 체류시간이 길수록 rutile의 조성(2 $\theta=27.5^\circ$ 일 때)이 증가하게 된다. 본 실험에서 반응기 온도가 1,170 K에서 1,330 K로 증가함에 따라 생성된 TiO_2 분말의 rutile 조성비는 Degussa P25와 비교할 때 약 15%에서 20%로 증가하고 있으며 반응기 화염온도 상승에 의해 rutile 조성비가 상승함을 보여주고 있다.

4-3. 전체 기체유량의 영향

Fig. 9는 전체 기체유량(Q) 변화에 따른 화염반응기 내 TiO_2 입자의 크기 변화를 보이고 있다. 전체 기체유량이 감소할수록 반응기 내 체류시간이 증가하고 반응기 내 화염을 지나는 기체의 온도가 빨리 증가하여 TiO_2 입자가 일찍 생성되어 충돌 성장하므로 입자크기가 크게 나타남을 보여주고 있다. 수치모사에서 $z=15$ cm에서 전체 기체유

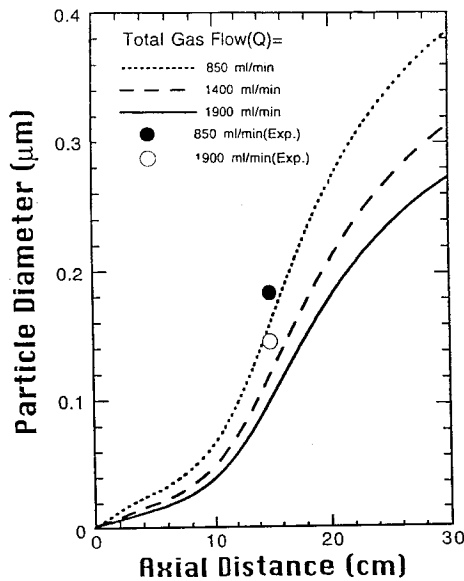


Fig. 9. The averaged TiO_2 particle diameters along the axial distance for various total gas flow rates ($T_{\max}=1,235\text{ K}$, $C_i=0.68\text{ mol\%}$).

량이 1,900 ml/min에서 850 ml/min으로 감소할 때 화염반응기 내 TiO_2 입자의 크기는 각각 $0.11\text{ }\mu\text{m}$ 에서 $0.17\text{ }\mu\text{m}$ 로 증가하고 있었다. 실험을 통해 제조된 TiO_2 입자의 실제 크기는 전체 기체유량이 1,900 ml/min와 850 ml/min일 때 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 와 $0.19\text{ }\mu\text{m}$ 로 나타났으며 $z=15\text{ cm}$ 정도에서 primary 입자의 성장이 끝났다는 가정 하에 실험결과가 이론 결과와 비교적 잘 일치함을 보여주고 있다. Fig. 10은 기체유량

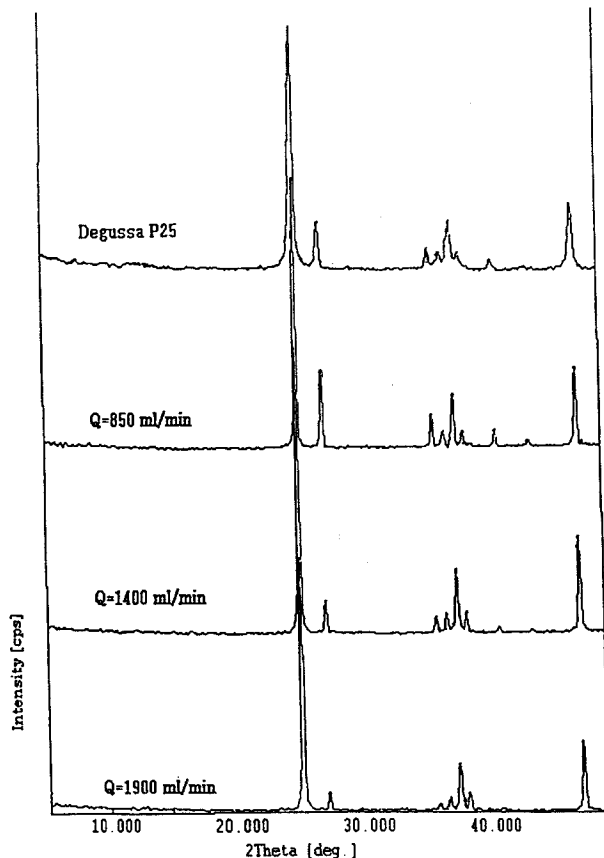


Fig. 10. The XRD patterns of TiO_2 particles for various total gas flow rates.

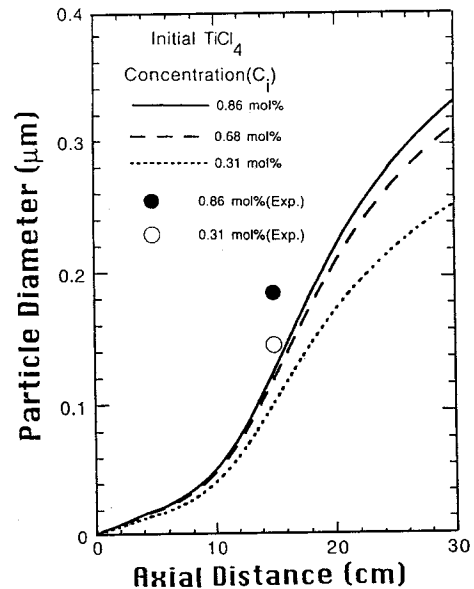


Fig. 11. The averaged TiO_2 particle diameters along the axial distance for various inlet TiCl_4 concentrations ($T_{\max}=1,235\text{ K}$, $Q=1,400\text{ ml/min}$).

변화에 따른 생성 TiO_2 분말의 XRD 분석에 의한 상전이 변화를 보여주고 있으며 rutile 조성이 25%인 Degussa P25의 XRD 결과와 함께 나타났다. 화염반응기 내 고온 상태에서 TiO_2 입자의 체류시간이 증가할수록 anatase 상에서 rutile 상으로 상전이가 많이 일어남을 보이고 있다. 화염반응기에서 제조된 TiO_2 분말의 rutile 상은 전체 기체유량이 1,900 ml/min일 때는 약 8%로 나타났으나 전체 기체유량이 850 ml/min로 감소하여 고온에서의 체류시간이 증가하면 rutile 상은 약 35%로 증가함을 보였다.

4-4. 초기 TiCl_4 농도의 영향

Fig. 11은 초기 TiCl_4 농도(C_i)변화에 따라 반응기 내 생성된 TiO_2 입자크기를 z 에 따라 나타냈다. 초기 TiCl_4 농도가 증가할수록 산화반응에 의해 생성되는 TiO_2 입자농도가 증가하므로 입자간 충돌에 의해 TiO_2 입자크기는 빨리 증가하게 된다. 수치모사에서 초기 TiCl_4 농도가 각각 0.31 mol%일 때 화염반응기 상부 15 cm 부근에서 생성되는 TiO_2 입자의 크기는 약 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 였으나 농도가 증가하여 0.86 mol%일 때는 약 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ 로 증가함을 보이고 있다. 실험을 통해 생성된 TiO_2 입자의 실제 크기는 초기 TiCl_4 농도가 0.31 mol%, 0.86 mol%일 때 약 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 와 $0.19\text{ }\mu\text{m}$ 로 각각 나타났다. 초기 TiCl_4 농도변화에 따른 생성된 TiO_2 분말의 XRD 분석에서는 초기 TiCl_4 농도변화가 생성 TiO_2 입자구조 변화에 별로 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

4-5. 생성 TiO_2 입자의 비표면적 측정

확산 화염반응기의 공정조건으로 온도, 초기 TiCl_4 농도가 증가할수록, 전체 기체유량이 감소할수록 생성된 TiO_2 입자의 크기가 증가하므로 TiO_2 분말의 비표면적은 감소할 것으로 예측된다. 상용화된 Degussa P25 TiO_2 분말의 비표면적은 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 였으며 본 실험에서 T_{\max} 가 1,170 K, 1,235 K, 1,330 K로 증가할 때 primary 입자의 크기가 증가하므로(4-2절 참조) 제조된 TiO_2 분말의 비표면적은 $185.6\text{ m}^2/\text{g}$, $52.15\text{ m}^2/\text{g}$, $21.36\text{ m}^2/\text{g}$ 로 각각 감소함을 보여주었다.

5. 결 론

본 연구에서는 확산 화염반응기를 이용한 기상반응에 의해 초미세

TiO_2 입자 제조시의 입자특성을 이론 및 실험을 통해 체계적으로 분석하였다. 이론적인 모델 연구로써 TiCl_4 산화반응에 의한 TiO_2 입자의 생성 및 충돌에 의한 입자성장 등의 현상을 고려하여 TiO_2 입자 특성을 반응기 위치에 따라 계산하였다. 공정변수로써 반응기 온도, 전체 기체유량, TiCl_4 초기농도 등을 변화시키며 각각의 공정 조건에서 실험에 의해 제조된 TiO_2 입자의 형태, 크기, 구조 및 표면적 등을 SEM, XRD, BET 분석 등을 통해 측정하였다.

본 연구에서 확산 화염반응기에서의 모델식을 이용한 수치모사 및 실험을 통해 분석한 결과의 주요 결론은 다음과 같다.

(1) 확산 화염반응기 내 온도분포는 반응기 상부 약 1.2 cm까지는 화염 중앙부 온도가 연소반응이 활발히 일어나는 바깥쪽 지역보다 낮게 나타났으며 연소반응이 종결된 약 1.5 cm 이상부터는 화염 중앙부의 온도가 바깥쪽 보다 높게 나타났다.

(2) 생성된 TiO_2 입자의 크기는 반응기 온도가 높을수록, TiCl_4 초기농도가 높을수록, 또는 전체 기체유량이 느릴수록 크게 나타났으며 수치모사 예측과 경향성이 잘 부합하였다.

(3) 생성된 TiO_2 입자의 rutile 조성 비율은 반응기 온도가 높을수록, 전체 기체유량이 낮을수록 높게 나타났으나 TiCl_4 초기농도 변화에는 무관하였다.

(4) 반응기 온도가 높을수록 primary TiO_2 입자크기가 증가하므로 TiO_2 입자의 비표면적은 감소하였다.

참고문헌

감 사

본 연구는 중소기업청 지원 산·학·연 공동기술개발지역 컨소시엄 사업(과제번호: 97-C-13)의 일환으로 수행되었으며 본 연구를 위해 많은 조언을 해주신 인성파우더테크(주) 김원배 박사님과 XRD 분석에 협조해 주신 요업기술원의 이승호 박사님께 감사드립니다.

사용기호

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 8.88×10^4 [J/mol]
k_o	: preexponential Arrhenius rate constant 8.29×10^4 [1/sec]
M_0	: total concentration of aerosol [mol/cm ³]
M_q	: q-th order moment of aerosol
n	: particle size distribution function
N_{av}	: Avogadro's number
Q	: total gas flow rate [liter/min]
RXN	: oxidation rate of TiCl_4 [mol/cm ³ sec]
T	: gas temperature [K]
T_{max}	: maximum flame temperature in the center line of flame

reactor [K]	
u	: average gas velocities [cm/sec]
v, v'	: particle volume [cm ³]
v*	: volume of TiO_2 monomer [cm ³]
z	: axial distance from the flame reactor [cm]

그리스 문자

β	: collision frequency function
δ	: Dirac delta function
ξ	: collision coefficient for zeroth moment
ζ	: collision coefficient for second moment

참고문헌

- Kim, K. S.: 2nd SICHEM Symp. Seoul, Korea, 229(1990).
- Okuyama, K.: *J. Aerosol Sci.*, Sup. S7(1991).
- Pierson, H. O.: "Handbook of Chemical Vapor Deposition," Noyes Publications(1992).
- Hyun, B. S. and Kim, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 183(1995).
- Sohn, H. Y., Park, K. H. and Lee, K. I.: *Chem. Industry and Technol.*, **7**, 336(1989).
- Sclafani, A., Palmisano, L. and Schiavello, M.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 829(1990).
- Suyama, Y. and Kato, A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 146(1976).
- Pratsinis, S. E. and Kim, K. S.: *J. Aerosol Sci.*, **20**, 101(1989).
- Kim, K. S. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **34**, 912(1988).
- Akhtar, M. K., Xiong, Y. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **37**, 1561(1991).
- Seinfeld, J. H.: "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution," Wiley, New York(1986).
- Friedlander, S. K.: "Smoke, Dust and Haze," Wiley, New York(1977).
- Hinds, W. C.: "Aerosol Technology," Wiley, New York(1982).
- Chae, B. S. and Kim, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 1(1999).
- Gosman, A. D., Laubder, B. E. and Reece, G. J., "Computer-Aided Engineering Heat Transfer and Fluid Flow," Wiley, New York(1985).
- Anderson, D. A., Tannerhill, J. C. and Pletcher, R. H.: "Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer," McGraw-Hill, New York(1984).
- Ferzinger, J. H.: "Numerical Methods for Engineering Applications," Wiley, New York(1981).
- Fotou, G. P., Vemury, S. and Pratsinis, S. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4939(1994).
- Fotou, G. P., Pratsinis, S. E. and Baron, P. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1651(1994).
- Zhu, W. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, **43**, 2657(1997).