

확산 화염 반응기에서의 TiO_2 입자생성 및 전달현상

Characteristics of TiO_2 Particle Generation and Transport in Diffusion Flame Reactor

최 상 근* 김 동 주** 김 교 선***

Choi, Sang-Keun Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon

Abstract

We prepared the nano-sized TiO_2 particles by the diffusion flame reactor and investigated the effects of several process variables on the generation and transport properties of TiO_2 particle. As the length from the tip of diffusion flame reactor increases, the size of TiO_2 particle increases by the coagulation between particles. The structure of TiO_2 particles prepared is almost found to be anatase. It was found that the TiO_2 particle size depends more largely on the change of reactor temperature than on the change of inlet $TiCl_4$ concentration.

키워드 : nano-sized TiO_2 입자, 확산 화염 반응기, 입자생성 및 전달현상

KeyWord : nano-sized TiO_2 particle, diffusion flame reactor, particle generation and transport phenomena

1. 서론

나노 사이즈의 TiO_2 광촉매는 안료, 화장품, 탈취제 등의 재료로서 널리 이용되고 있으며, 나노 사이즈의 TiO_2 광촉매의 합성은 출발상의 종류에 따라 고상, 액상 그리고 기상합성법으로 구분되어진다. 최근에는 다양한 재료의 응용분야에서 고순도, 무응집 결정상의 나노 사이즈 재료가 강하게 요구되므로, 이들 재료를 합성하는 최적의 공정으로 원자 또는 분자단위에서 클러스터 혹은 입자로 성장하는 기상합성법이 가장 이상적인 차세대 기술로 부각되고 있다 [1,2]

기상합성 공정의 특징은 1) 생성조건에 따라 입도 분포가 좁은 입자를 쉽게 제조할 수 있으며 2) 기상의 물질농도가 낮으므로 생성되는 입자의 응집이

적고 3) 개입되는 화학물질의 수가 적고, 4) 액상법에 비해 공정이 간단하고 5) 범용성이 있으며, 6) 분위기의 조절이 쉽고 7) 산화물 이외의 인기 힘든 질화물, 탄화물, 붕화물, 금속 등의 비산화물을 얻을 수 있다. 그리고 휘발성 원료는 정제가 용이하므로 고순도의 생성물을 얻을 수 있으며, 고온 공정이 많아 소성이 불필요한 경우가 많다.[3-6]

본 연구에서는 확산화염 반응기를 사용하여 나노 사이즈 TiO_2 입자를 제조하였으며 공정변수가 제조된 TiO_2 입자들의 크기 및 조성 변화, 전달현상 등에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였다

2. TiO_2 광촉매 제조실험방법

본 연구에서는 나노 사이즈 TiO_2 광촉매를 제조하기 위하여 확산 화염 반응기를 사용하였으며, TiO_2 광촉매 제조를 위한 전체적인 실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타냈다. 확산 화염 반응기는 5개의 동심원으로 구성되어 있으며, 연소반응을 일으키기 위해 도시가스(프로판 59.25%, 질소 30.45%, 산소

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 박사후과정, 공학박사

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

8.09%, 부탄 1.47%, 열량 15000 kcal/m³)를 연료로 사용하였다[7]. 본 연구에서 사용한 모든 기체(도시가스, 산소, 질소)는 silica-gel에 통과시켜 수분을 제거한 후 유량계를 사용하여 반응기에 정량 공급

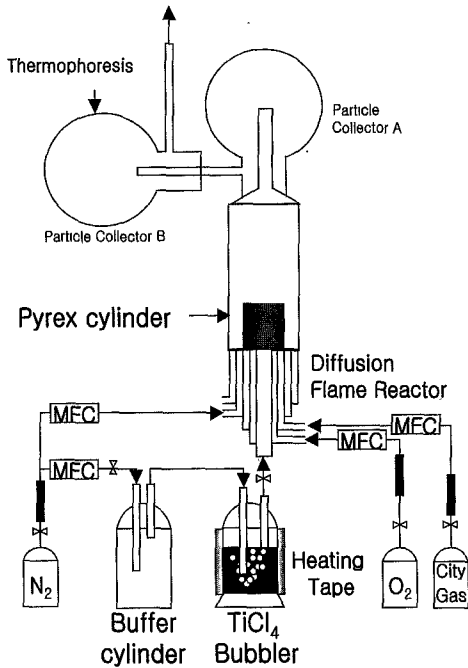


Fig.1. Schematic of experimental setup to prepare nano-sized TiO₂ particles.

Table 1. Average particle sizes for various experimental conditions.

N ₂ (ml/min)	Fuel(ml/min)	O ₂ (ml/min)	TiCl ₄ (mol%)
3000	200	1000	0.3
			0.6
			0.9
	150	1050	0.3
			0.6
			0.9

되도록 하였다. 액상의 TiCl₄를 반응기로 공급하기 위해 N₂ 기체를 TiCl₄ Bubbler에 통과시켜 일정량의 TiCl₄가 N₂ 기체에 포화된 후 확산 화염 반응기의 첫 번째 동심원에 공급되도록 하였다.

불꽃 모양과 유체의 흐름을 plug 흐름으로 안정화시키기 위해 네 번째 동심원 입구를 통해 sheath 기체(N₂)를 주입하였다. 확산 화염 반응기의 화염온도는 R-type 열전대를 이용하여 측정하였다[8].

또한 입자들의 제조를 위한 공정변수로는 Table.1에 나타냈으며 화염상부로부터 약 50 cm 떨어진 부근에 둥근 플라스크를 설치하여 열영동 현상에 의해 TiO₂ 입자를 포집하였다. Pyrex cylinder관의 길이(z)에 따른 입자들의 사이즈 변화를 측정하기 위해 Pyrex cylinder에 증착된 입자들을 Fig.2 와 같이 5cm 간격으로 총 9개의 구간에서 나누어 포집하였다. 포집된 입자들의 크기와 특성을 SEM(JSM 5410)과 XRD(Bruker, D5005), LPAS(laser particle analyzer system)를 사용하여 측정하였다.

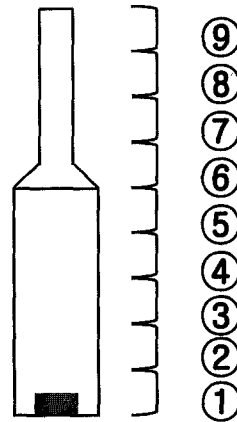


Fig.2. Numbers of collection positions in pyrex cylinder.

3. 실험결과

3.1. 확산화염 반응기의 온도분포

본 연구에서 사용한 inverted diffusion flame의 화염내 온도 분포는 Fig.3과 4와 같다. Fig.3은 연료/산소의 공급비율이 0.2일 경우의 화염내 온도분포이다. 확산 화염 반응기의 반경방향으로 약 5mm부근에서 연료와 산소가 확산하여 반응하므로

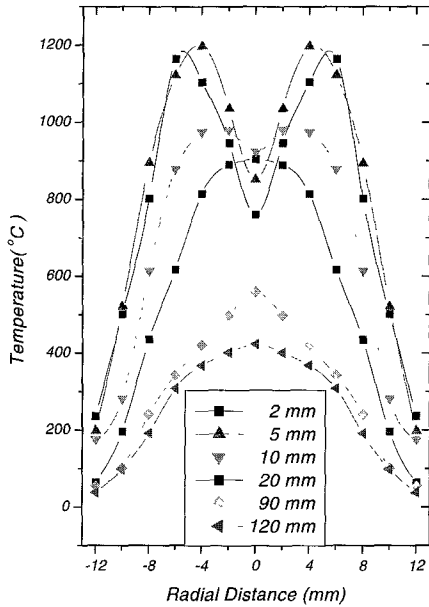


Fig.3. Temperature profiles inside the diffusion flame reactor for various axial distance for the burner tip (fuel/O₂=0.2).

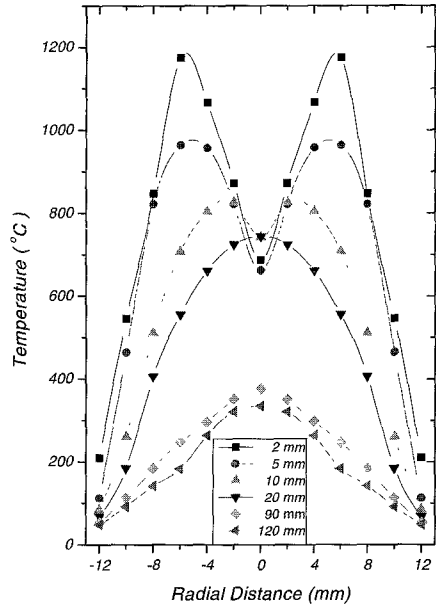


Fig.4. Temperature profiles inside the diffusion flame reactor for various axial distance for the burner tip (fuel/O₂=0.14).

화염의 온도가 중앙보다 높게 나타나고 있다. 축거리(z)가 증가함에 따라서 주위로의 열전달로 인하여 중앙부의 화염의 온도가 가장 높게 나타나고 있다. 연료/산소의 공급비율이 0.14 일때의 온도 분포는 Fig.4와 같이 측정되었다. 연료/산소 공급비가 0.2에서 0.14로 감소함에 따라 화염 내의 온도분포는 연료/산소의 공급비가 0.2일 경우와 동일한 형태를 나타내고 있으나 공급되어지는 연료의 감소에 따른 열량의 감소로 화염의 최대 온도 및 전체적인 온도가 낮아짐을 알 수 있다.

3.2. 포집 위치에 따른 입자 특성

Table.1에서의 길이 각각의 공정조건에 따라 제조된 TiO₂ 입자 중 ⑤ 위치에 축착된 TiO₂ 입자의 크기변화를 laser light scattering법을 이용한 particle analyzer를 사용하여 측정한 결과를 Fig.5에 나타냈다. 연료/산소 공급비가 0.14에서 0.2로 증가함에 따라 초기 TiCl₄ 공급농도가 0.3mol%일 때 TiO₂ 입자 사이즈는 168.3nm에서 184.7nm로 증가하고 있다. 이는 연료/산소 공급비가 증가함에 따라 TiO₂ 입자는 빨리 생성되며, 일찍 생성된 TiO₂ 입자는 충돌에 의해 더욱 빨리 성장하기 때

문이다. 연료/산소 공급비가 0.14일때 초기에 공급되어지는 TiCl₄ 농도가 0.3mol%에서 0.9mol%로 증가할수록 반응기 내에 생성되는 TiO₂ 입자의 농도가 증가하여 입자간 충돌 회수가 증가하게 되므로 입자의 사이즈 168.3nm에서 172.5nm로 증가한 것을 보여주고 있다.

Fig.6은 연료/산소의 공급비 = 0.2, 초기 TiCl₄ 공급농도 = 0.6mol% 일 때 포집위치에 따른 TiO₂ 미립자의 SEM image이다. Primary 입자의 사이즈가 화염으로부터 멀어질수록 입자충돌에 의해 증가하고 있다.

Fig.7은 연료/산소 공급비 = 0.2, 초기 TiCl₄ 공급농도 = 0.6mol%일 때 제조한 TiO₂ 입자들의 조성을 XRD를 통해 분석한 것으로 제조된 TiO₂ 입자들의 anatase/rutile 조성비의 변화는 포집 위치에 따라 변화는 거의 없었다.

Fig.8과 Fig.9는 초기 TiCl₄ 공급농도를 변화시켜 가면서 입자 포집위치에 따른 입자들의 사이즈를 연료/산소 공급비에 따라 나타냈다. 초기 TiCl₄의 공급농도가 0.3mol%일 때 연료/산소 공급비가 0.2에서 0.14로 감소함에 따라 화염의 온도가 낮아져 입자 생성량은 감소하므로 TiO₂ 입자의 크기는

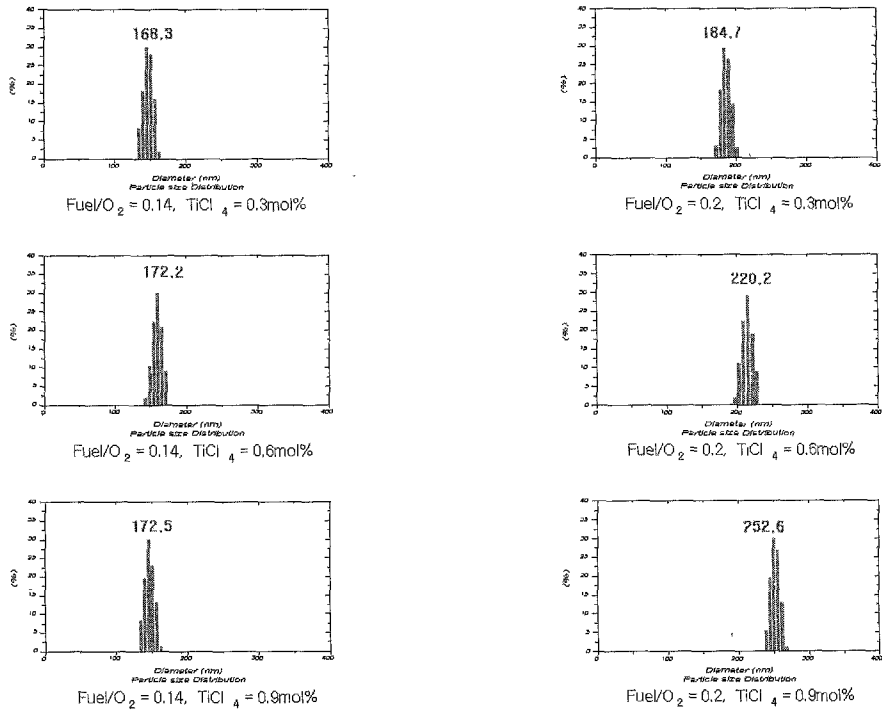


Fig.5. Particle size distribution of samples collected at position ⑤.

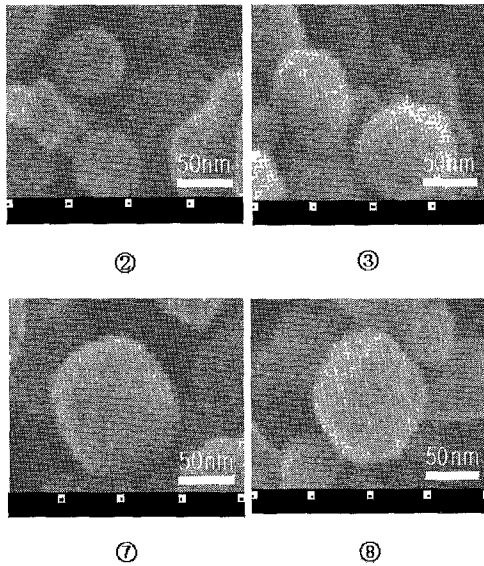


Fig.6. SEM image of TiO₂ particles collected at various positions (Fuel/O₂=0.2, TiCl₄=0.6mol%).

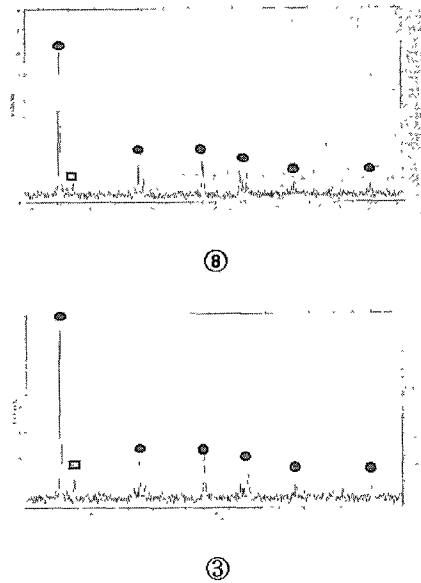


Fig.7. XRD pattern of TiO₂ particles collected at position ③ and ⑥(○anatase, □rutile).

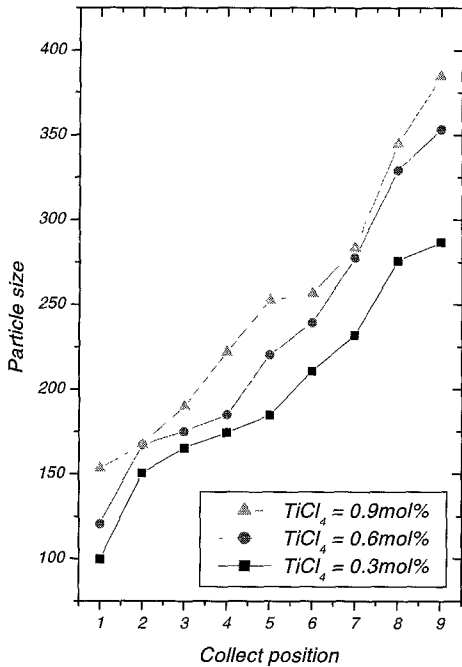


Fig.8. Average Particle sizes for various inlet TiCl₄ conc'ns as a function of collection position (ratio of fuel/O₂=0.2).

99.8nm에서 19.4nm로 감소하였다. 연료/산소 공급비가 0.2일 때 초기 TiCl₄의 공급농도를 0.3%에서 0.9%로 증가시켰을 경우 생성된 TiO₂ 입자의량이 증가함으로 TiO₂ 입자들의 충돌 기회가 많아져 입자들의 사이즈가 99.8nm에서 286.6nm로 증가하는 것을 보이고 있다. Fig 8과 9로부터 제조된 TiO₂ 입자들의 사이즈 변화는 초기 TiCl₄의 농도변화 보다는 확산 화염반응기의 온도 변화에 더 민감하게 변화하였다.

4. 결론

본 연구에서는 확산 화염 반응기를 이용하여 초미세 TiO₂ 입자를 제조하였으며, 공정변수에 따라 입자 성장 및 전달현상에 대한 특성을 실험적으로 고찰하였다.

(1) 생성된 TiO₂ 입자의 크기는 연료/산소의 유량비가 증가할수록, 초기 TiCl₄ 공급농도가 높을수록 크게 나타났다.

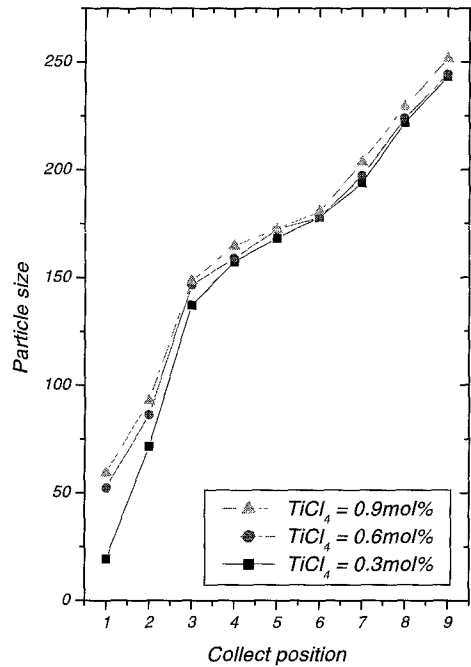


Fig.9. Average Particle sizes for various inlet TiCl₄ conc'ns as a function of collection position (ratio of fuel/O₂=0.14).

(2) 동일한 조건에서의 위치에 따른 TiO₂ 입자들의 anatase/rutile의 조성비는 거의 변화하지 않았다.

(3) 생성된 TiO₂ 입자 크기는 초기 TiCl₄ 공급농도 보다는 연료/산소 공급비에 따른 온도변화에 더 많은 영향을 받았다.

참고 문헌

- [1] Pratsinis S.E., "Vapor Synthesis of Ceramic Powders", *Ceramic Transactions, Vol 12, Ceramic Powder Science*, pp.227-238, 1990
- [2] Kim, K.S., "기상공정(에어로졸 공정)에 의한 미세 세라믹 분말의 제조", 2nd SICHEM Symp., 229, Seoul, Korea, Apr., pp25-28, 1990
- [3] Aghish K., Panagiotis D. C, "Modeling and Control of a Titania Aerosol Reactor", *Aerosol Science and Technology*, 32, pp 36

- 9~391, 2000
- [4] Matteazzi, P, D.Basset, F. Miani, G.L.Caer, "Mechanosynthesis of Nanophase Materials" *Nanostructured Materials*, 2, pp.217~229, 1993
- [5] Bakers, G.J. and L.A.Correia, "Attrition-Milling of Alumina to Submicron Sizes", *Ceramic Transactions, Vol. 12, Ceramic Powder Science III*, pp.191~199, The American Ceramic Society, Inc., 1990
- [6] Anpo, M., T.Shima, S.Kodama and Y.Kubo Kawa, "Photocatalytic Hydrogenation of CH_3CCH with H_2O on Small-Particle TiO_2 : Size Quantization Effects and Reaction Intermediates", *J. of Physical Chemistry*, 91, 16, pp.4305~4310, 1987
- [7] Chae, B-S and Kim, K.-S. , "The Effects of Process Variables in Preparing Ultrafine TiO_2 Particles by a Diffusion Flame Reactor", *HWAHAK KONGHAK*, Vol.37, No.6, pp.821~827, 1999
- [8] Choi, S.-K. and Kim, K.-S. "Preparation of nano-size TiO_2 particles and photo - degradation of phenol by photocatalysts", *HWAHAK KONGHAK*, accepted, 2002