

튜브형 가열로 반응기를 이용한 초미세 SiO₂ 입자의 제조 및 증착

유수중, 김교선*

강원대학교 공과대학 화학공학과

The Production and Deposition of Ultrafine SiO₂ Particles Using the Tube Furnace Reactor

Soo-Jong You, Kyo-Seon Kim*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Kangwon National University

서론

본 연구에서는 튜브형 가열로 반응기를 이용한 실험 장치를 통하여 SiO₂ 입자의 생성 및 성장과 증착과정을 실험 및 이론적으로 고찰하였다. 이론적 모델 연구를 위해 반응기 내에서의 SiCl₄ 산화 반응에 의한 SiO₂ 입자 생성, 충돌에 의한 입자 성장과 열영동에 의한 증착 및 입자의 확산 등의 현상을 고려하였다. 또한 실험적으로 튜브형 가열로 반응기에 증착구간을 연결하여 SiO₂ 입자의 증착현상을 고찰하여 이론적 예측 결과와 비교 검토하였다.

본 연구에서의 공정 변수로 반응기 온도, 반응물 농도, 기체 유량 등을 선정하였고 튜브형 가열로 반응기에서 생성되는 SiO₂ 미립자 분말의 특성 (크기, 농도) 및 증착에 관해 고찰하였다. 특히 증착구간내에서의 균일한 두께의 SiO₂ 입자의 증착을 위해 증착구간의 내부 벽온도를 농도, 유량, 반응 구간 온도에 따라 제어함으로써 균일한 두께의 코팅을 이루는 방법을 연구하였다.

이론

본 반응기의 모델식을 세우기 위해 튜브형 가열로 반응기에서의 열전달식, SiCl₄ 물질수지식, SiO₂ 입자의 0차, 1차, 2차 모멘트 수지식을 풀었다. 모델식에서는 축방향의 열전달, 물질전달 및 자연 대류의 영향은 무시하였고, 에어로졸의 동력학식에서는 화학 반응속도, 에어로졸 생성 속도, 에어로졸의 충돌, 확산, 열영동 현상 등을 고려하였다. 에어로졸 입도 분포에 대한 가정으로는 실험적으로 많이 입증된 log-normal의 분포식을 사용하였다. 반응기 모델식에서는 온도, 반응물 농도, 0차, 1차, 2차 모멘트 식을 'method of lines'을 이용하여 편미분방정식을 상미분방정식으로 변환시켰으며, 변환된 상미분방정식은 IMSL library중의 DGEAR subroutine을 이용하여 풀었다[1-7].

실험

본 실험에서 사용된 O₂ 기체를 silica-gel을 통과시켜 수분을 충분히 제거한 후 반응기 입구 및 SiCl₄ bubbler에 공급되도록 하였으며, SiCl₄는 bubbler를 이용하여 O₂ 기체 내에 포화시켜서 정량 공급하였다. SiCl₄ 증기가 공급 line상에서 응축되는 것을 막기 위해 heating tape을 사용하여 공급 line을 일정한 온도(30℃)로 유지시켰다. 공급된 반응 기체는 튜브형 가열로반응기에서 가열되며 고온 상태에서 SiCl₄가 산화되어 SiO₂ 입자로 생성되고, 생성된 SiO₂ 입자는 튜브형 가열로 반응기에 연결된 증착구간에서 열영동현상에 의해 튜브 내벽에 증착된다. 증착구간에서는 증착구간 거리에 따른 SiO₂ 입자의 증착효율을 측정할 수 있도록 분리가 가능한 여러 개의 단위관을 제작하여 증착구간 내부에 충전시켰다.

실험 초기에는 O₂ 기체만을 공급하여 반응기내 온도 분포가 정상 상태에 도달하게한 다음 bubbler에 O₂ 기체를 통과시켜 SiCl₄를 공급하였으며 반응 및 증착구간에서 SiCl₄ 산화 반응과 SiO₂ 입자의 증착현상이 시작되도록 하였다. SiO₂ 입자가 충분히 증착된 후 각 단위관을 외관과 분리하여 중량을 측정함으로써 반응기 길이에 따른 SiO₂ 증착량 및 증착효율을 측정하였다. 본 실험에서의 표준 조건은 [전체 기체 유량=4 l/min, SiCl₄ 농도=0.5 mol%, 반응 온도=1300℃]로 설정하여 공정 변수의 영향을 실험하였다[8].

결과 및 토론

본 연구에서의 수치 모사 및 실험에 이용된 반응 및 증착구간은 전체 길이 122cm 중에서 반응기 길이 방향으로 z≤62 일 때를 반응 구간, 62<z≤122 일 때를 증착구간으로 하였다. 증착구간은 Pyrex 튜브로 되어 있으며 튜브 벽의 온도를 제어함으로써 원하는 증착구배를 얻을 수 있도록 설계되었다. 모델식의 수치 모사와 실험 결과를 비교하기 위해 실험 장치 중의 반응 구간 및 증착구간의 튜브 벽온도를 측정하였으며 가열로 설정 온도가 1300℃일 경우 반응기 벽온도분포는 축거리에 따라 다음 식과 같이 측정되었다.

$$\begin{aligned}
 T &= -2.1391z^2 + 78.741z + 650.323 && \text{at } z \leq 20, r=R \\
 T &= T_w && \text{at } 20 < z \leq 40, r=R \\
 T &= -1.8931z^2 + 156.1034z - 2381.4094 && \text{at } 4 < z \leq 62, r=R
 \end{aligned}$$

Fig.1은 가열로 설정 온도 변화에 따른 SiO₂ 입자의 증착효율을 보이고 있다. 가열로 설정 온도가 1300℃ 이하일 때는 SiCl₄ 산화 반응이 충분치 않아(T_w=1200℃일 때 SiCl₄ 전환률=40%, T_w=1100℃일 때 SiCl₄ 전환률=7.4%) 설정 온도가 낮을수록 최종 증착효율은 낮게 나타났다. 가열로의 설정 온도가 1400℃일 경우는 1300℃일 때보다 기체 온도가 빨리 상승하므로 튜브 중앙 부근의 SiCl₄ 가 튜브 벽 쪽으로 확산되어 반응하지 못하고 튜브의 중앙 부근에서 산화 반응에 의해 SiO₂ 입자로 생성되므로 열영동에 의해 쉽게 증착되지 못한다. 따라서 설정 온도가 1300℃일 때보다 1400℃일 때가 증착효율이 낮게 나타났다.

Fig.2는 전체 기체 유량을 변화시킬 때의 증착효율 변화를 나타냈다. 전체 기체 유량이 증가할수록 전환률이 충분치 못하고(Q=2 l/min일 때 SiCl₄ 전환률=100%, Q=4 l/min일 때 SiCl₄ 전환률=93%, Q=5 l/min일 때 SiCl₄ 전환률=73%), 또한 반응기 전체 길이 내에서 기체의 냉각 및 증착현상이 종결되지 않으므로 최종 증착효율은 낮게 나타났다.

Fig.3은 가열로 설정 온도를 변화시켰을 때 증착구간에서의 증착효율을 수치 모사 결과와 실험 결과를 비교하여 나타냈다. 설정 온도가 1200℃일 경우 온도가 낮아서 전환률이 충분하지 못하므로 증착구간에서의 최종 증착효율은 낮게 나타났다. 실험 결과에서 증착효율은 설정 온도가 1300℃일 경우 약 40%, 1400℃일 때는 43%로 나타나고 있으며 설정 온도 증가에 따라 열영동에 의한 증착현상이 크게 나타나고 있음을 보이고 있다. 가열로 설정 온도 변화에 따른 증착구간에서의 증착효율은 수치 모사 결과와 실험 결과가 비교적 잘 부합되고 있으나 증착구간의 초기 부분에서 실험에 의해 측정된 증착량이 수치 모사 결과보다 작게 나타난 이유는 실험에서 반응 구간 내의 가열 과정에서 자연 대류 현상에 의해 생성된 SiO₂ 입자가 튜브 중앙 쪽으로 이동하여 증착구간 초기 부분에서는 증착되기 힘들기 때문이다. 튜브 중앙부에 이동한 입자가 증착구간 후기 부분에서 증착하게 되므로 증착구간 후반부의 증착 실험 결과가 수치 모사 결과보다 높게 나타났다.

Fig.4는 반응 구간 설정 온도를 변화시키면서 생성된 SiO₂ 입자를 열영동 현상을 이용하여 증착구간내에 균일한 두께로 증착시키기 위한 증착구간의 벽온도

분포를 보여주고 있다. 증착구간의 초기 온도는 실험에 의해 측정된 반응 구간의 최종 온도를 이용하였고 증착구간의 최종 온도는 25°C로 유지되는 것으로 가정하였다. 반응 구간의 설정된 온도가 높을수록 기체가 고온으로 가열되므로 증착구간의 온도를 높게 유지함으로써 열영동 현상에 의한 균일한 증착을 이룰 수 있음을 보이고 있다. 또한 증착구간내에 균일한 두께의 SiO₂ 입자 코팅을 위해서는 튜브벽 근처의 기체 중에 SiO₂ 입자가 다량으로 존재하고 있기 때문에 증착구간의 초기 온도는 가열할 필요가 있지만 그 이후에는 서서히 냉각시켜야 함을 보이고 있다.

참고문헌

1. Kim, K. S. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, 34, 912(1988).
2. Akita, M. K., Xiong, Y. and Pratsinis, S. E.: *AIChE J.*, 37, 1561(1991).
3. Friedlander, S. K.: 'Smoke, Dust and Haze', Wiley, New York (1977).
4. Seinfeld, J. H.: 'Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution', Wiley, New York (1986).
5. Friedlander, S. K.: *Aerosol Sci. and Technol.*, 1, 3(1982).
6. Brock, J. R.: 'Simulation of Aerosol Dynamics' in Theory of Disperse Multiflow', Mayer, R. E. ed., Academic Press, New York(1983).
7. Hyun, B. S. and Kim, K. S.: *Hwahak Konghak*, 33(2), 183 (1995).
8. Hyun, B. S. and Kim, K. S.: *Hwahak Konghak*, in press(1996).

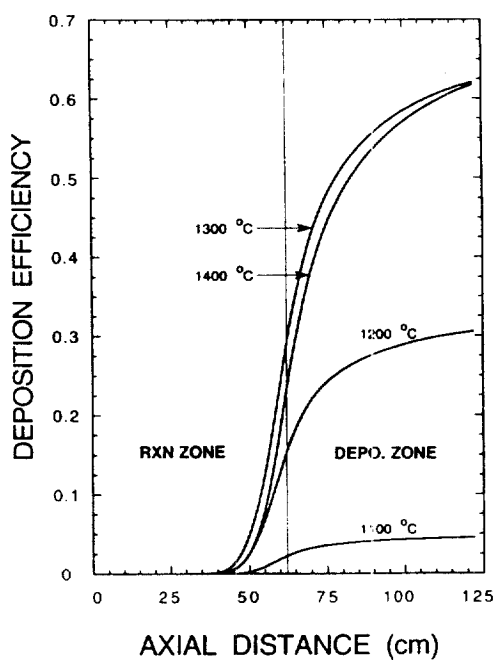


Fig.1 SiO₂ particle deposition efficiencies for various setting temperature of tube furnace (C_i=0.5mol%)

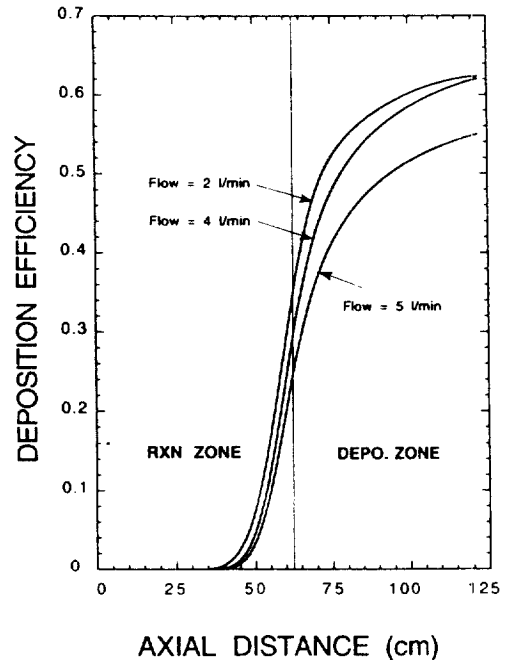


Fig.2 SiO₂ particle deposition efficiencies for various gas flow rate (T_w=1300 °C).

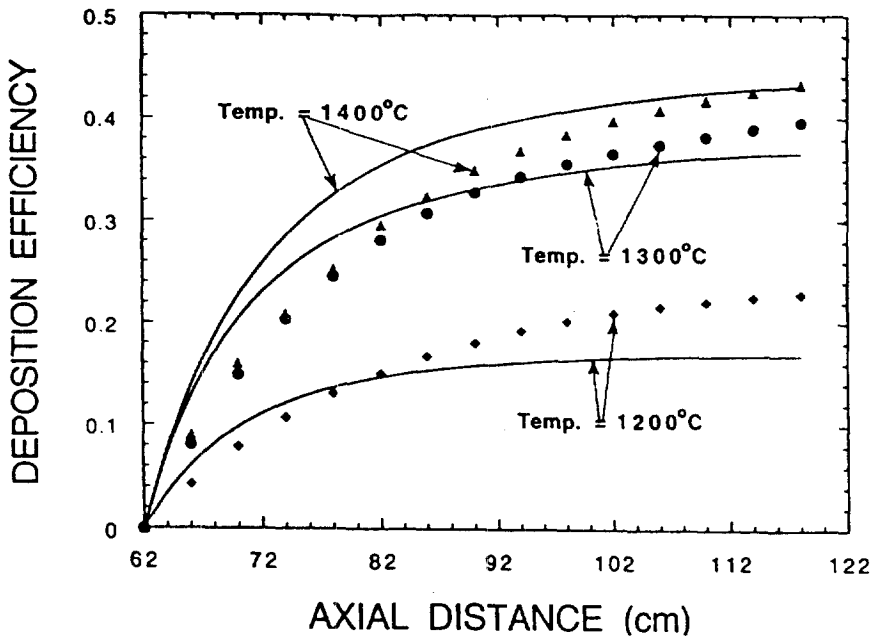


Fig.3 SiO₂ particles deposition efficiencies for various setting temperature of tube furnace in deposition zone.

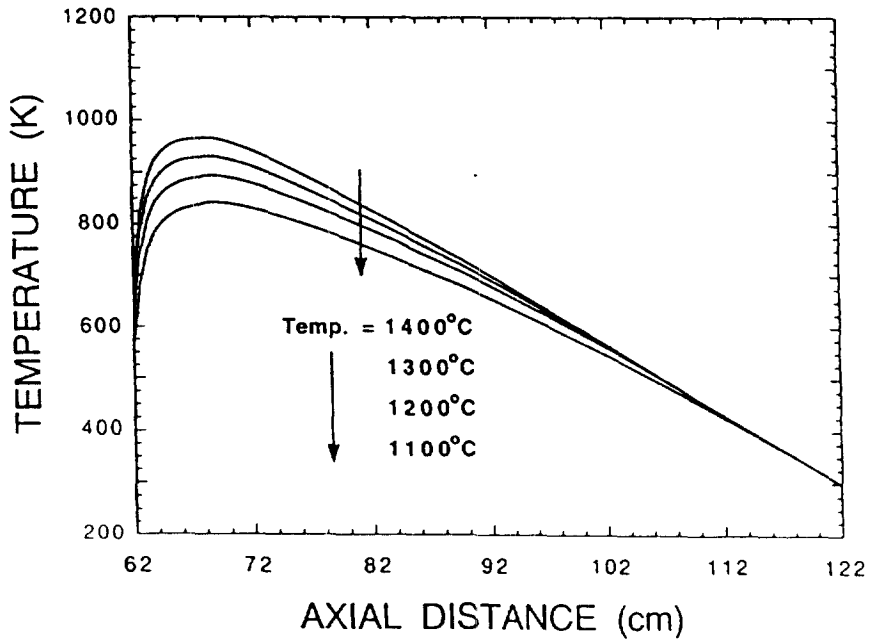


Fig.4 The predicted temperature profiles in deposition zone to deposit SiO₂ particles with uniform thickness for various setting temperature in reaction zone.