

TiCl₄의 산화반응에 대한 파이롯트 규모 실험

박균영 · 이익형 · 양현수*

한국동력자원연구소

*충남대학교 공업화학과

(1990년 4월 4일 접수)

Pilot Scale Experiments on the Oxidation of TiCl₄

Kyun Young Park, Ik Hyung Lee and Hyun Soo Yang*

Korea Institute of Energy and Resources

*Department of Chemical Engineering, Chung-Nam National University

(Received April 4, 1990)

요 약

직경 20cm, 길이 140cm의 수직 반응기에서 LPG를 연소시켜 반응온도를 유지하는 방법을 사용한 파이롯트 규모의 TiCl₄ 산화 실험을 수행하였다. 반응온도, 과잉 산소량이 반응율 및 생성된 TiO₂의 입경분포에 미치는 영향을 관찰하였다. 실험변수의 변화범위는 반응온도 900-1400°C, 과잉 산소량 21-82% 이다. 본 실험에서 생성된 TiO₂의 입경은 0.45-0.57μm, TiCl₄의 전환율은 82-96%, 결정구조는 루틸(rutile)형이 33-57%, 불순물의 함량은 철 0.03%, 알루미늄 0.03%, SiO₂ 0.02%, Cl 62ppm으로 나타났다. 본 연구의 결과와 타 연구자들의 실험결과를 비교 분석하였다.

ABSTRACT

Pilot-scale experiments on the oxidation of TiCl₄ to produce TiO₂ were carried out in a vertical reactor of 20cm in inside diameter and 140cm in length; LPG burning was used as a heating means to maintain the reaction temperature. The effects of reaction temperature and excess oxygen content on the conversion of TiCl₄ and on the particle size of produced TiO₂ were investigated. The ranges of operating conditions varied were 900 to 1400°C for the reaction temperature and 21 to 82% for the excess oxygen content. The particle size of produced TiO₂ was 0.45-0.57μm, TiCl₄ conversion was 82-96%, the rutile content was 33-57% and the contents of impurities were 0.03% of Fe, 0.03% of SiO₂ and 62ppm of Cl. These experimental results were compared with those of other investigators

1. 서 론

TiO₂는 요즈음 사용되고 있는 백색 안료(顔料)의 주종

을 이루고 있으며 페인트, 제지, 플라스틱, 고무 등에 널리 사용되고 있다. TiO₂의 백색 안료로서의 우수성은 은페력이 대단히 높고 화학적, 열적 안정성 및 자외선에 대

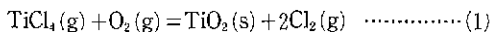
한 저항성이 크다는 점에 있다.

TiO₂의 제조방법에는 황산법(sulfate process)과 염화법(chloride process)의 두가지가 있다. 먼저 개발된 방법은 황산법이며, 염화법은 1958년 미국의 듀퐁(DuPont)사에 의해 개발된 방법이다. 염화법은 황산법에 비해 공해물질 배출량이 상대적으로 매우 적은 장점을 가지고 있으나, 기술이 상대적으로 더 어렵고 광석의 품위가 상대적으로 높아야 한다는 단점을 지니고 있다. 그러나, 현재의 세계적인 추세는 염화법이 우세한 쪽으로 흘러가고 있다¹⁾ 국내에는 황산법에 의한 TiO₂제조 공장은 있으나 염화법에 의한 TiO₂공장은 아직 없다.

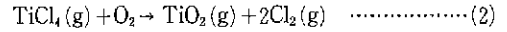
염화법에 의한 TiO₂의 제조는 TiCl₄를 산소로 산화시키는 것인데 이미 상연화 되어있다. 그러나, 이에 대한 연구 발표논문은 많지 않으며 대부분이 특허로 되어 있다²⁾. 현재까지 발표 논문은 Iqbal 과 Dadape³⁾, Suyama 와 Kato⁴⁾, Matsumoto⁵⁾ 등, Suyama⁶⁾ 등, George⁷⁾ 등인데 이들 대부분이 반응기의 직경이 3에서 5cm 정도이고 전기로에 의해 가열하는 실험실 규모이며, Iqbal 과 Dadape에 의한 실험만이 반응기의 직경이 10cm 이며 가열수단으로 연료가스를 연소시키는 상업적 방법을 사용하고 있다.

본 논문에서는 직경 20cm, 길이 140cm의 반응기에서 LPG를 연소시키는 가열수단을 사용한 파이롯트 규모의 실험 결과를 발표하고자 한다. 이와같은 규모에서의 실험 결과는 아직 발표된 적이 없는 것으로 알고 있다. 파이롯트 규모 실험은 실험실 규모 실험결과를 공업화에 도달시키는 중간과정으로서 실험실 규모에서는 나타나지 않았던 물질 및 열전달 문제가 발생하며 또한 기계적 및 재질상의 문제점이 발생하게 된다. 실험실 규모 실험에서와는 달리 파이롯트 규모 실험에서는 노력과 시간의 제약으로 인해서 많은 수의 변수를 변화시키기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 이미 실험실 규모 연구에서 밝혀진 타 연구자들의 실험결과를 토대로 가장 중요하다고 생각되는 반응온도와 산소의 공급량이 입경 및 반응물에 미치는 영향을 관찰하였다. 본 실험과 타 연구자들의 실험조건에 대한 비교가 Table 1에 나타나 있다.

TiCl₄의 산화반응은 전체적으로는 식(1)과 같이 나타낼 수 있으나 세부적으로는 균일 핵생성(homogeneous nucleation)과 핵성장(nuclei growth)의 2단계로 나누어 진행된다.



균일 핵 생성



핵 성장 :

핵이 일단 생성되면 핵의 표면으로 기스상의 TiO₂ 분자가 확산되어 와서 응축(condensation)하여 핵이 성장하기도 하고 TiCl₄가 이미 생성된 핵 표면에 흡착되어 그곳에서 산소와 반응 함으로써 핵성장이 이루어진다. 또한 생성된 핵 상호간의 충돌 합체(coagulation)에 의해 핵이 성장하기도 하는 등 핵 성장은 상당히 복잡한 인자에 의해 지배된다.

핵 생성속도(R_N)와 핵 성장속도(R_G)는 다음과 같이 반응온도, 반응물 농도의 함수로 표시될 수 있는 것으로 보고 되었다¹⁾

$$R_N = K_N \exp(-E_N/RT) P^n_{\text{TiCl}_4} P^m_{\text{O}_2} \dots\dots\dots(4)$$

$$R_G = K_G \exp(-E_G/RT) P^p_{\text{TiCl}_4} P^q_{\text{O}_2} \dots\dots\dots(5)$$

결국 반응 후의 입자크기 분포는 핵 생성속도(R_N)와 핵 성장속도(R_G)의 상대적 크기인 R_N/R_G에 의해 결정된다. R_N/R_G는 식(4), (5)로 부터 식(6)과 같이 표시된다.

$$R_N/R_G = K_N/K_G \exp(-(E_N - E_G)/RT) P^{n-p}_{\text{TiCl}_4} P^{m-q}_{\text{O}_2} \dots\dots(6)$$

식(6)에서 보면 E_N과 E_G, n과 p, m과 q의 상대적 크기에 따라 입자의 크기와 반응온도, 반응물 농도와와 상관관계가 결정된다. Suyama 와 Kato⁴⁾에 의하면 TiO₂의 입경은 온도가 증가할수록, 산소의 공급량이 많을수록, TiCl₄의 농도가 감소할수록 감소하는 것으로 되어 있다.

2. 실험

2.1 반응장치 설명

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 반응기의 내경은 20cm 이며 길이는 140cm로서 수직으로 설치되어 있다. 본 반응기는 시간당 4.8킬로그램의 TiO₂ 분말을 만들 수 있도록 설계되었다. TiCl₄의 산화반응은 1100-1200℃ 정도에서 0.01-0.1초만에 반응이 완료되는 것으로 보고¹⁰⁾되고 있는데 본 연구에서는 반응기 내 체류시간을 0.2초로 하였다. 반응기 벽은 10cm 두께의 내화물로 되어 있으며 바깥은 철판으로 둘러싸여 있다. 반응기 벽의 두께가 보온 효과면에서 다소 얇지만 두께가 증가되

TiCl₄의 산화반응에 대한 파이롯트 규모 실험

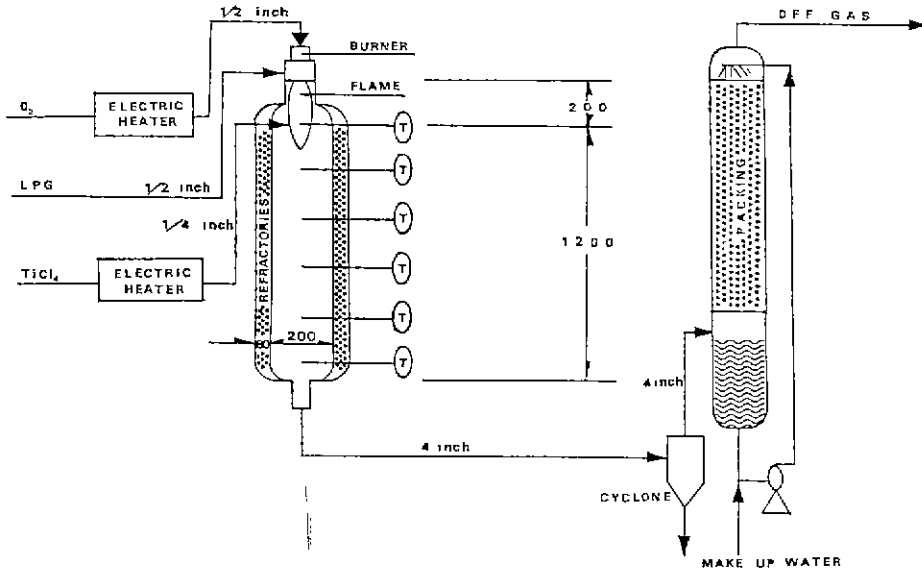


Fig.1. Schematic drawing of experimental apparatus.

면 반응기 전체 무게가 증가되어 취급이 불편하여 이렇게 했다. 실제 공장 설계시는 두께를 최적화해야 할 것으로 생각된다. 반응기내의 온도분포를 측정하기 위하여 6개의 Pt/Pt-Rh(13%) 재질의 온도계를 반응기 축방향을 따라 20cm 간격으로 설치하였다. 독성이 있는 반응가스 유출을 방지하기 위해 반응기는 약간 부압(negative pressure)으로 유지되도록 한다. 반응기 상부에 LPG 버너가 설치되어 있다. 버너 노즐의 중심으로 산소를 집어넣고 그 바깥으로 LPG를, 그리고 LPG 바깥으로 다시 산소가 주입되도록 되어 있다. TiCl₄는 전기히터에 의해 가열 기화되어 버너 노즐끝으로 부터 약 15cm 되는 곳에서 불꽃의 방향과 직각으로 분석되도록 하였다.

2.2 반응가스

본 실험에 사용된 TiCl₄의 순도는 99.9% 이상이다. 불순물로는 철이 10ppm, 알루미늄이 199ppm, 실리콘이 78ppm 포함되어 있다. 산소는 순도가 99.5%이며 불순물로는 질소와 알콘을 포함하고 있다. 질소와 알콘은 반응에 참여하지 않기 때문에 별 문제가 없을 것으로 생각된다. TiCl₄ 파이프는 1/4 인치 인코넬 파이프이며 가열에 소요되는 길이는 300cm이다. LPG와 산소 파이프는 각각 1/2 인치 철 파이프로 되어 있다. 산소는 전기히터에 의해 300°C 까지 가열되어 공급된다.

2.3 반응실험

실험은 먼저 blower에 의해 반응기 내부의 압력을 -2 cm H₂O 정도로 만든 후 LPG와 산소를 버너에 공급하여 화염을 형성시킨다. LPG와 산소의 양을 점점 증가시켜 반응기 상부에서 2번째 온도계가 정해진 반응온도에 도달하면 TiCl₄ 주입을 시작한다. TiCl₄는 가열기에서 미리 400-500°C로 가열시킨다. 실험장치 및 실험방법에 대한 보다 자세한 내용은 박¹⁾에 실려있다.

2.4 생성물 포집 및 분석방법

반응기 출구는 4인치 인코넬 파이프로 되어 있으며 생성된 TiO₂입자의 포집을 위해 사이클론을 통과시킨다. 사이클론에서 잡히지 않은 미세입자는 충전탑에서 상부로부터 물을 살포시키는 직접 접촉방식에 의해 회수된다. 충전탑은 반응생성 가스 내의 HCl, 미반응 TiCl₄를 잡는 역할도 한다. 충전탑의 상부로 나오는 가스는 NaOH scrubber를 통과시킨 후 대기로 방출된다. 반응생성 가스 내의 미반응 TiCl₄의 양은 일정량의 가스를 물에 녹여 가스 중에 TiCl₄가 용해되면서 생성되는 HCl을 NaOH로 적정하여 결정한다. LPG 연소의 완전 연소 여부는 가스 크로마토 그래프에 의해 CO양을 측정함으로써 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.2에는 반응기 축방향으로의 온도 분포가 나타나 있

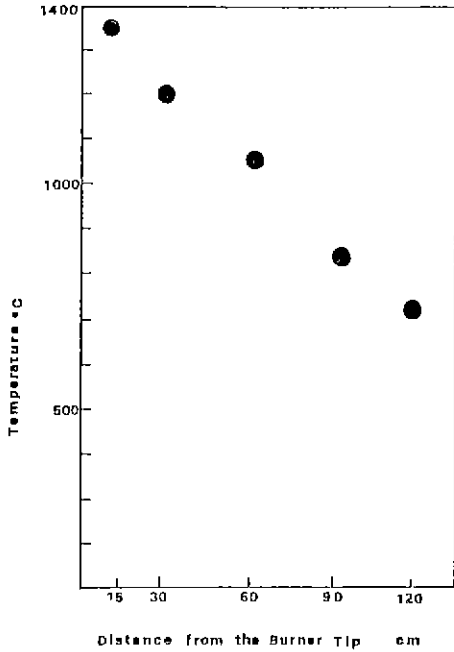


Fig. 2. Axial temperature profile in the reactor.

다 $TiCl_4$ 주입점으로부터 반응이 활발하게 일어날 것으로 생각되는 $900^\circ C$ 이상의 온도가 유지되는 반응구간은 60 cm 정도이며 그 이후에서는 반응온도가 $900^\circ C$ 이하로 떨어져 반응을 크게 기대할 수 없다. 실험실 규모의 실험장치에서는 반응기 외부에 진기히타 등을 설치하여 반응기내 온도를 전체적으로 상당히 일정하게 유지시킬 수 있으나 본 실험에서와 같이 외부가열이 없는 반응장치에서는 반응기 벽을 통한 외부로의 열손실에 의해 반응기 축방향 온도 구배(勾配)가 생기는 것을 막을 수 없다.

3.1 $TiCl_4$ 전환율

Fig. 3과 Fig. 4는 반응온도와 과잉 산소량이 $TiCl_4$ 의 전환율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 반응온도가 $900^\circ C$ ($TiCl_4$ 가 주입되는 점의 온도)일 때는 전환율이 82% 정도이나 $1000^\circ C$ 에서는 92%로 큰 폭으로 증가하고 그 이상에서는 온도 증가에 따라 전환율이 조금씩 증가하여 $1400^\circ C$ 에서는 96%에 도달했다. 본 실험장치로는 $1400^\circ C$ 이상으로 온도를 올릴 수 없었다. 전환율에 미치는 영향은 $TiCl_4$ 가 주입되는 점의 온도도 중요하지만 반응기 축방향의 온도분포도 중요한데 본 실험장치에서는 온도분포를 임의로 조절할 수 없고 반응기 벽을 통한 외부로의 열손실에 의해 자동적으로 결정되어 진다. 반응기 내 온도가 축방향

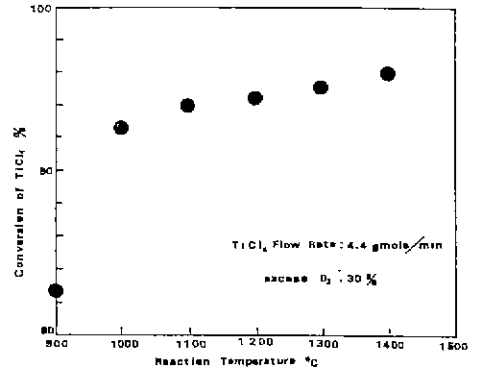


Fig. 3. Effect of reaction temperature on $TiCl_4$ conversion

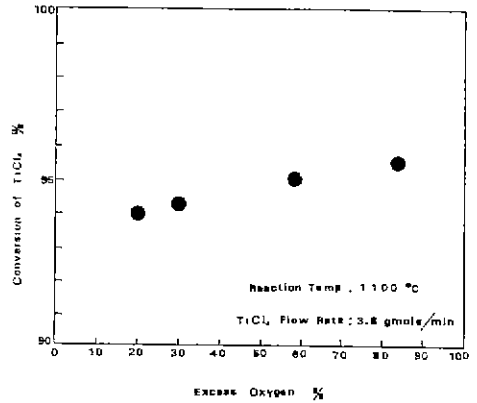


Fig. 4. Effect of excess O_2 content on $TiCl_4$ conversion

으로 일정하지 않고 구배를 가지므로 전환율 비교의 기준점을 주입점의 온도로 잡았을 뿐 반응은 그 이후에서도 일어난다. 과잉 산소량이 증가함에 따라 $TiCl_4$ 의 전환율이 증가하는데 이러한 결과는 타 연구자들에 의해서는 발표된 것이 없다. 과잉 산소량을 변화시키면 반응온도도 변하기 때문에 이것은 LPG 공급량을 조절하여 반응온도를 일정하게 유지시켰다 식(1)에서 보면 산소의 증가는 반응을 오른쪽으로 이동시켜 반응이 증가하는 쪽으로 작용할 것으로 예측된다. 반응온도 조절을 위해 LPG 공급량을 변화시키면 전체가스 유량에 영향이 있으므로 따라서 유체흐름 특성이 약간 변화할 것이기 때문에 반응물에 어느 정도 영향을 줄 것으로 생각되나 이것이 어느 정도의 영향을 주는지는 현재로서는 알 수 없다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 전체적으로 나타나는 산소 공급량의 영향은 산소

공급량의 증가에 따라 반응율이 증가하되 그 정도는 온도에 의한 것보다는 덜 민감한 것으로 나타났다.

3.2 입경분포

TiO₂ 연구중 가장 핵심이 되는 부분의 하나는 입경을 조절하는 문제이다. TiO₂ 입경을 좌우하는 중요한 변수로는 반응온도, 과잉 산소량, TiCl₄의 농도를 들 수 있는데 본 실험에서는 이 중에서 반응온도와 과잉 산소량의 영향을 관찰하였다. Fig.5는 반응온도에 따른 입경분포를 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 입경이 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 언급된 Suyama와 Kato⁹⁾의 예측과 일치하며 실제로 타 연구자들의 실험결과와도 일치한다. 이것은 식(6)에서 핵 생성의 활성화 에너지(E_N)가 핵

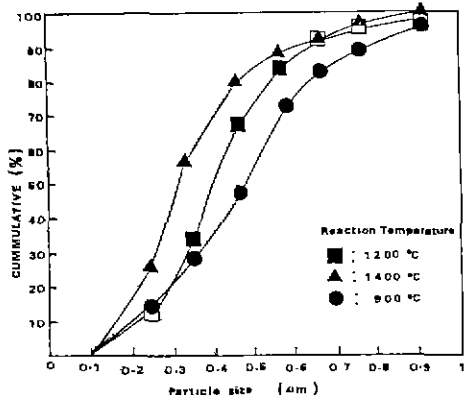


Fig.5. Effect of reaction temperature on particle size distribution.

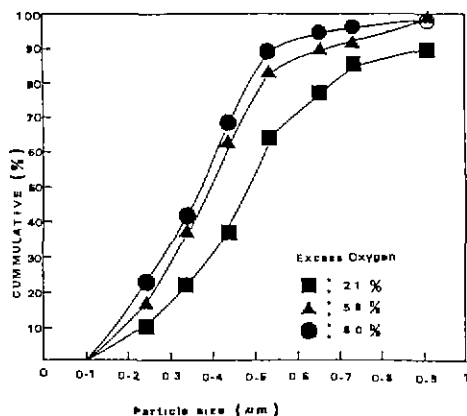


Fig.6. Effect of excess O₂ content on particle size distribution.

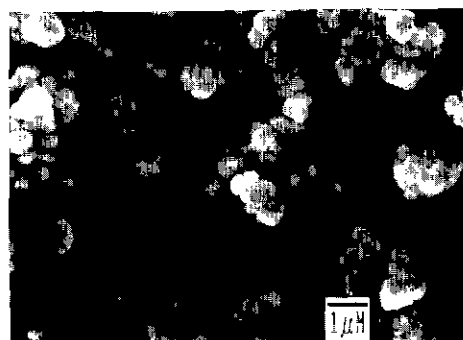


Fig.7. Scanning electron microscopic image of produced TiO₂.

생장의 활성화에너지(E_c)보다 작다는 것을 말해준다. Fig.6은 과잉 산소량에 따른 입경 분포 변화를 나타내고 있다. 과잉 산소량이 증가할 수록 입경이 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Morooka⁹⁾ 등, Suyama와 Kato⁴⁾의 실험결과와 일치한다. Fig.7에 본실험에서 생성된 대표적인 TiO₂분말에 대한 전자현미경 사진이 나타나 있다. 입자의 형태는 구형이며 Fig.6에서 보는 바와 같이 어느정도 넓은 입경분포를 가지고 있고 몇개의 입자들이 뭉쳐져 있는 것도 발견할 수 있다. 그러나, 입자의 응집이 그렇게 심하지 않은 것으로 보아 높은 온도에 영역에서의 체류시간이 너무 길지 않고 적당한 것으로 생각된다.

3.3 결정형태 및 순도

본 실험에서 생성된 TiO₂의 결정형태는 루틸(rutile)이 33-57% 값을 나타냈는데 이것은 Morooka⁹⁾ 등의 실험에서 얻어진 30-40%에 비해서 높은 값을 나타내고 있다. 그 이유로는 본 실험에서는 900°C 이상의 온도가 유지되는 구간이 60cm 정도로 Morooka 등의 실험에서의 10-20cm에 비해 길기 때문에 루틸형으로 될 가능성이 그만큼 큰 것으로 생각된다. 아나타제(anatase)형은 약 900°C 온도에서 1시간 가열하면 루틸형으로 변화되는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 생성된 루틸과 아나타제의 혼합물을 900°C에서 1시간 동안 가열한 결과 98%의 루틸형으로 만들 수 있었다.

본 실험에서 생성된 TiO₂내의 불순물은 철이 0.03%, Cl이 62ppm, 알루미늄이 0.03%, SiO₂가 0.02%로 나타났다. 특급시약으로 판매되고 있는 Junsei Chemical Co.의 TiO₂내 철함량 0.005%, Cl 함량 100ppm과 비교할 때 철의 함량은 6배 가량 높고 염소의 함량은 더 낮다. 철의 함량이 원료로 사용된 TiCl₄에는 10ppm인데 생성된 TiO₂

Table 1. Comparison of Present Experimental Results with Those of Other Investigators.

Investigator Content	Iqbal and Dadape ³⁾	Suyama and Kato ⁴⁾	Matsumoto et al. ⁵⁾	Morooka et al. ⁶⁾	Present Work
Experimental Condition					
1. reactor dia., cm	10	2.8	4.6	3	20
2. reactor length, cm	90	—	100	60	140
3. heating method	Fuel gas	electric heating	electric heating	electric heating	LPG
4. TiCl ₄ flow rate, cc/sec.	18.84	0.034-0.136	0.187-2.528	0.073-0.169	1418-1642
5. TiCl ₄ mole fraction	—	0.01-0.041	0.076-0.38	0.011-0.014	0.0418-0.0537
6. O ₂ mole fraction	—	0.12-0.98	0.62-0.924	0.1-0.8	excess O ₂ 20-82%
7. reaction temp., °C	1300-1700	850-1150	900-1100	850-1100	900-1400
Experimental Results					
1. TiCl ₄ conversion	—	100% at >750°C	91-95% at 900-1100°C	100% at >850°C	82-96%
2. particle size, μm	0.1-1.0	0.2-0.4	0.1-0.5	0.05-0.2	0.45-0.57
3. rutile content, %	—	—	8.3-70.3	30-40	33-57
4. impurities in TiO ₂	—	—	Al ₂ O ₃ . 0-0.09% SiO ₂ . 0-0.02%	—	Fe : 0.03% Al : 0.03% SiO ₂ : 0.02% Cl : 62ppm

에는 300ppm 으로 높은 것은 TiCl₄ 가열 파이프를 인코넬로 하였기 때문으로 생각된다. TiCl₄를 500°C 정도로 가열해서 주입하기 때문에 이러한 온도에서는 인코넬도 어느 정도 부식이 되기 때문에 철 함량이 증가된 것이나 석영관으로 바꾸면 이러한 철의 오염문제는 해결될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나, 본 연구에서 사용된 규모의 실험장치를 석영으로 만들 경우 비용이 매우 많이 들기 때문에 불순물에 의한 오염을 어느정도 감수하고 인코넬을 사용하였다.

3.4 타 실험결과와의 비교

Table 1에 본 연구에서의 실험결과와 타 연구자들의 실험결과가 비교되어 있다. 입자의 크기, TiCl₄ 전환율, 결정형태에 있어서 각 연구자 별로 상당한 차이를 보이고 있다. 예를 들면 Morooka 등과 Suyama 와 Kato 의 경우 750-850°C 이상에서 TiCl₄의 전환율이 100%가 되는 반면 Matsumoto 등의 실험에서는 900°C에서 TiCl₄ 전환율이 91%, 1000°C에서 96%가 되는 것으로 보고 되었다. Matsumoto 등의 실험결과와는 본 실험에서 얻어진 TiCl₄ 전환율(900°C에서 82%, 1000°C에서 92%)과 어느정도 일치한다. 입자의 크기, 결정형태 등에서도 상당한 차이가 있

음을 알 수 있다. Morooka 등과 Suyama와 Kato의 실험에서 얻어진 TiO₂의 입자크기가 본 실험에서 얻어진 것보다도 작은 이유는 TiCl₄의 농도가 작은 것이 중요한 원인으로 생각된다. 그 밖에도 반응기의 직경 및 길이, TiCl₄ 주입량 등의 실험조건 차이에 오는 원인이 있다고 생각된다. 본 실험결과와 타 연구자들의 실험결과가 다르게 나타나는 데는 규모의 차이에서 오는 원인이 무시할 수 없을 것으로 생각된다. 왜냐하면 규모가 커질수록 열 및 물질전달의 영향이 상대적으로 커지기 때문이다.

4. 결 론

파이롯트 규모의 TiCl₄ 산화반응 실험을 통하여 TiO₂ 제조시 중요한 변수인 반응온도 및 과잉 산소량이 반응물 및 TiO₂ 입자크기에 미치는 영향을 관찰하였다. 본 실험에서 생성된 TiO₂ 입경은 0.45-0.57μm, TiCl₄의 전환율은 82-96%, 결정형태는 루틸형이 33-57% 범위로 나타났다. 온도와 과잉 산소량의 증가는 각각 반응물은 증가시키고 입경은 감소시키는 경향을 보였다. 이러한 경향은 타 연구자들의 결과와 대체적으로 일치하지만 정량적으로는

상당한 차이가 있다. 반응기가 커질 경우 반응기 내의 온도 및 유체흐름 분포에 변화가 올 것이고 이러한 변화는 입경 및 반응물에 상당한 영향을 미치는 것으로 생각된다. 반응온도, 과잉 산소량의 영향 이외에도 파이롯트 규모 실험에서는 TiCl₄의 주입파이프 개질 선택, 생성된 염소의 회수방법 등에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. 손홍용, 박균영, 이강인, 양현수, "염화법에 의한 TiO₂의 제조," 화학공업과 기술, 7(3) 78-88 (1989).
2. G.E. Haddeland and S. Morikawa, "Titanium Dioxide Pigment," pp. 101-104, SRI International, Menlo Park, (1978).
3. S.H. Iqbal and V.V. Dadape, "Vapor Phase Oxidation of Titanium Tetrachloride to Produce Titanium Dioxide," *Indian Journal of Technology*, 12, 560-568 (1974)
4. Y. Suyama and A. Kato, "TiO₂ Produced by Vapor-Phase Oxygenolysis of TiCl₄," *J. of Am. Ceram Soc.*, 59 (3) 146-149 (1976).
5. A. Matsumoto, S Sakamoto, J. Shiokawa, H. Tamura, and T. Ishino, "Production of Rutile-TiO₂ by Vapor Phase Oxidation of TiCl₄," *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70 (11) 2115-2120 (1967)
6. Y. Suyama, K. Ohmura and A. Kato, "Formation of Rutile - TiO₂ Powders by Vapor Phase Reaction," *Nippon Kagaku Kaishi*, 584-590 (1976).
7. A.P. George, R.D. Murley and E.R. Place, "Formation of TiO₂ Aerosol from the Combustion Supported Reaction of TiCl₄ and O₂," *Farad. Symp Chem Soc*, 7, 63-71 (1973).
8. K.Y. Park, "Process Development for Production of Titanium Metals from Domestic Titaniferous Magnetite Ores (II)," KR-87-33, pp.45-60, Korea Institute of Energy and Resources, Daejeon, (1987).
9. S. Morooka, Y. Yasutake, A. Kobata, K. Ikemizu and Y. Kato, "Production Mechanism of TiO₂ Fine Particles by Gas-Phase Reaction," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 13 (2), 159-165 (1987)
10. J Barksdale, "Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology," pp.483, The Ronald Press Company, New York (1966).