

반회분식 반응기에서 란타늄 옥살레이트 결정화에 미치는 조업 조건의 영향

이종석, 김운수, 김우식, 김용욱, 김준수*, 장희동*

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소, 용인, 449-701

*한국자원연구소, 대전, 305-350

Effects of operating conditions on the crystallization of lanthanum oxalate in semi-batch reactor

Jong-Seok Lee, Woon-Soo Kim, Woo-Sik Kim, Yong-Wook Kim, Jun-Soo Kim* and Hee-Dong Chang*

Department Chemical Engineering, Institute of Material Science and Technology, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

** Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeun 305-350, Korea*

요 약 란타늄 옥살레이트 반응성 결정화에서 교반속도, 반응물의 농도 및 주입속도 그리고 반응온도 등이 결정입자의 생성 및 성장에 미치는 영향에 대해 실험적으로 조사하였다. 일반적으로 낮은 과포화 농도에서 결정화 연구를 수행하면 현상의 분석이 비교적 분명하나 실제 결정화 공정에서와 같이 높은 과포화 농도에서는 결정화 현상이 매우 복잡하게 나타난다. 본 실험에서는 높은 농도의 염화 란타늄과 옥살산 반응물을 single-jet 반회분식 반응기에서 반응시켜 란타늄 옥살레이트의 결정화를 유도하였다. 교반속도의 증가는 란타늄 옥살레이트의 결정화 과정에서 반응물의 반응속도와 결정의 입자 성장을 촉진하는 방향으로 영향을 미치게 된다. 서로 상반되는 효과를 나타내는 두 과정 중에서 교반속도가 반응물의 반응속도에 더 많은 영향을 미침으로서 교반속도의 증가에 따라 용액의 과포화가 증가되며 따라서 결정의 평균입자 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 반응물의 농도 및 주입속도의 증가에서도 이와 같은 효과에 의해 결정 입자 크기가 감소하는 경향을 보여주었다. 반응온도를 증가시키는 경우에는 결정 평균 입자 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 본 실험에서 행한 조업 조건의 변화 범위내에서는 결정의 모양 변화가 나타나지 않았다.

Abstract On the reaction crystallization of lanthanum oxalate effects of operation conditions of impeller speed, concentration and feed rate of reactant, and reaction temperature on the nucleation and growth of crystals were investigated experimentally. In general, at low supersaturation the analysis of crystallization processes is relatively clear. However, at high supersaturation, which is usually applied in industrial crystallization, the processes are exhibited in much complication. In this study the lanthanum oxalate was crystallized by the reaction crystallization of high concentration of lanthanum chloride and oxalic acid in single-jet semi batch reactor. Agitation of solution and suspension in the reactor influenced to enhance the reaction process and crystal growth process which gave opposite effect on the crystallization of lanthanum oxalate. In our experiment since increase of impeller speed gave more influence on the reaction process rather than on the crystal growth process, the supersaturation concentration increased with increase of impeller speed, then resulted in decrease of mean crystal size. By the same effect of reactant concentration and feed rate, the decrease of mean crystal size of lanthanum oxalate was observed with increasing the reactant concentration and feed rate. In case of increasing reaction temperature, the mean crystal size increased. The morphology of lanthanum oxalate crystal was not changed within the variation ranges of the operation conditions which were applied in our experiment.

1. 서 론

결정화란 균일상의 액체 혹은 기체로부터 고체 물질을 생성하는 현상으로서 화학공학 분야에서 오래 전부터 물질 제조 및 분리를 위한 중요한 공정으로 이용되어 왔다. 결정화 현상이 일어나는 원인은 균일상 내에 과포화의 용질이 형성되기 때문이며 이 과포화가 형성되는 방법에 따라 반응성 결정화, 냉각 결정화, 증발 결정화 등 여러 가지로 구분될 수 있다.

반응성 결정화는 용해도가 높은 반응물이 반응을 통해 상대적으로 용해도가 낮은 생성물을 생성함으로써 결정을 만드는 방법으로 황산 바륨(BaSO_4), 탄산 칼슘(CaCO_3), 황산 칼슘(CaSO_4) 등 무기염과 수산화 알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 희토류 산화물(Re_2O_3) 등 무기

재료를 제조하는데 많이 이용되고 있다.

희토류 산화물은 광학산업에서 유리 표면 연마제 및 접착제, TV 브라운관 및 특수 전구용 형광물질 등 여러 가지 분야에서 중요하게 이용되고 있으며 그 응용 분야를 널리 확장하여 가고 있다[1]. 또한 희토류 산화물은 환원반응을 거쳐 희토류 금속을 얻는데 쓰이는데 이것은 현대 산업에서 유전개발용 첨가제, 특수 합금원료, 전자부품재료 및 희토류계 자성재료의 원료 등과 같이 여러 분야에서 특수 목적으로 중요하게 이용되고 있는 재료이다[2].

희토류 산화물을 천연 원료로부터 제조하는 방법은 다음과 같은 공정을 거치게 된다. 희토류 원광에 염산(chloric acid)을 이용하여 염화 희토류 상태로 추출하고, 이 추출된 용액에 염기나 옥살산 같은 반응물을 첨가하

여 반응성 결정화 과정을 통해 수산화 희토류 혹은 희토류 옥살레이트를 만든 후, 이 물질을 소결하여 최종적으로 희토류 산화물을 얻는다[1,3]. 이 제조과정에서 보듯이 고순도의 균일한 모양과 일정한 크기의 희토류 산화물 분말을 제조하기 위해서는 용액으로부터 고체를 석출하는 결정화 과정이 매우 중요한 역할을 하게 된다.

일반적으로 결정화 과정은 결정 핵 생성과 결정성장 과정에 의해 좌우되며 이 두 과정은 용액 내의 과포화 농도에 크게 의존한다. 즉, 과포화 농도의 증가에 따라 결정 핵 생성의 증가와 결정성장의 증가가 일어난다고 알려져 있다. 그러나, 반응성 결정화의 경우에는 과포화 농도의 형성이 반응물의 반응에 의해 이루어지므로 보다 복잡한 현상을 나타내며 이에 대한 여러 연구들이 진행되었다. Liu와 Nancollas[4], Leung과 Nancollas[5, 6] 등은 황산바륨을 반응성 결정화에 의해 결정을 만드는 과정에서 낮은 과포화 농도에서 황산바륨 결정성장 속도가 과포화 농도에 2차로 비례함을 실험적으로 관찰하였다. 또한 McCartney and Alexander[7] 등도 황산칼슘의 반응성 결정화 연구에서 이와 유사한 결과를 관찰하였다. 이들은 공통적으로 반응물의 액상 반응을 위한 교반조건을 여러 가지로 변화시켜 주었으나 아무런 영향을 미치지 않는다고 보고하고 있다.

한편, Marcant등은 반응성 결정화의 경우에는 반응물의 교반정도가 결정화 현상에 많은 영향을 미치며 특히 반응속도가 빠른 경우에는 반응물의 미세혼합(micromixing)이 과포화 농도 형성에 가장 중요한 영향을 주는 인자라고 보고하고 있다[8-12]. 특히 과포화 농도가 매우 높은 영역에서 결정성장 속도는 과포화 농도에 1차적으로 비례하며 교반속도에 따라라도 증가하는 것으로 관찰

되었다[8-12]. 반응성 결정화에서 교반속도가 결정성장 속도에 미치는 영향을 수학적으로 해석하기 위해 Karpinski[13]에 의해 two-step growth model이 제시되었으며 이 모델을 근거로 Fitchett와 Tarbell[14]과 Kim과 Tarbell[15]은 높은 과포화 농도 하에서 황산바륨의 결정성장 속도가 교반속도에 따라 증가하는 것을 실험적으로 증명하였다.

Kim과 Tarbell[16]은 MSMPR(mixed suspension and mixed product removal) 반응기에서 황산바륨 결정화 연구를 통해 교반속도가 결정성장 속도뿐만 아니라 황산바륨 생성을 위한 반응속도에도 많은 영향을 미치는 것을 보여 주었다. 이들 연구에서 교반속도를 정량적으로 나타내기 위해 교반에 의해 용액이 유동되는 정도를 동력 투입량으로 나타내었으며 이 동력 투입량이 반응속도에 미치는 영향에 대해서 Dutta and Tarbell[17]은 3-E closure model을 이용하여 수학적으로 예측하였다. 그 외 교반속도가 반응성 결정화에서 반응속도에 미치는 영향에 대해 실험적으로 혹은 수치해석적으로 예측한 연구는 여러 곳에서 보고된 바 있다[18,19].

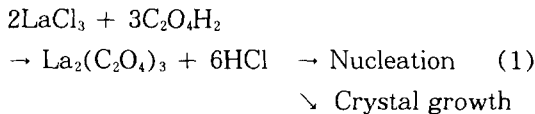
본 연구에서는 란타늄 옥살레이트를 반응성 결정화를 통해 얻는 과정에서 반응물의 농도, 교반속도, 반응물 주입속도 및 반응온도 등과 같은 조업조건이 란타늄 옥살레이트 결정화에 미치는 영향에 대해 연구하고자 한다. 희토류 원광으로부터 추출된 염화 란타늄에 옥살산을 첨가시켜 반응성 결정화를 유도하는 이유는 여러 가지 불순물이 혼합되어 있는 염화 란타늄 추출액으로부터 란타늄 성분에 대한 선택적 결정화에 의해 고순도의 결정분리가 이루어질 수 있기 때문이며 또한 생성된 결정입자들 간에 응집이 적게 발생하기 때문이다. 또한 희토류 결정화는 아직 연

구 보고가 매우 적은 대상물질로서 결정화 연구에 많은 기여가 예상된다.

2. 이 론

2.1. 반응성 결정화

희토류 원석으로부터 염산에 의해 추출된 염화 희토류 용액을 묘사하기 위해 염화 란타넘 용액을 이용하였으며 란타넘 성분의 결정화를 일으키기 위한 반응물로서는 옥살산을 이용하였다. 염화 란타넘 용액과 옥살산 용액이 반응하여 란타넘 옥살레이트를 생성하여 결정화 현상이 일어나는 것을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 염화 란타넘과 옥살산은 수용액에서 용해도가 높으며 서로 매우 빠르게 반응하여 란타넘 옥살레이트를 생성한다. 생성된 란타넘 옥살레이트의 용해도는 반응물의 농도에 비해 낮기 때문에 반응에 의해 생성된 란타넘 옥살레이트는 용액 내에서 과포화 상태를 형성하여 결정화 과정을 통해 고체를 석출하게 된다.

과포화 용액 내에서 란타넘 옥살레이트의 결정화 현상은 결정 핵 생성과정(crystal nucleation process)과 결정 성장과정(crystal growth process)이라는 두 가지의 과정을 거쳐 나타나게 된다. 결정 핵 생성과정은 과포화 용액 내의 용존 용질이 서로 결합하여 용액 내에서 존재할 수 있는 최소 크기의 고체 입자로 나타나는 과정을 말하는 것으로 이것

을 야기시키는 mechanism에 따라 크게 1차 핵 생성(primary nucleation)과 2차 핵 생성(secondary nucleation)으로 구분한다. 이 과정에서 1차 핵 생성과정은 용액의 과포화 농도나 온도에 의존하지만 교반속도와 같은 조업조건에는 영향을 받지 않은 것으로 알려져 있다. 또한, 용액의 과포화 농도 수준이 높은 경우 혹은 결정의 물리적 강도가 강한 경우에는 결정 핵 생성과정은 주로 1차 핵 생성 과정에 의해 주도된다[20].

결정 성장과정(crystal growth process)은 용액 중의 용질 분자가 결정격자(crystal lattice)에 결합하여 결정입자가 커가는 과정을 말하는 것으로 이것을 묘사하기 위한 여러 가지 모델이 있으나 공학적으로 가장 널리 이용되고 있는 것은 Karpinski가 제시한 two-step growth model이다[13]. 이 모델에서 결정성장(crystal growth)은 물질 전달 단계(mass transfer step)와 표면반응 단계(surface reaction step)의 연속 과정을 거쳐 일어난다고 가정하였다. 물질 전달 단계는 용액 중의 분자가 농도구배(concentration gradient)에 의해 결정입자 표면까지 물질이동을 해가는 과정을 나타내는 것이며 표면반응 단계는 표면근처까지 이동해 온 분자가 결정격자에 결합하는 과정을 묘사한 것이다. 이 모델에서 재미있는 사실은 만일 표면반응이 매우 빠르다면 결정성장 속도는 물질 전달 단계에 의해 속도조절(rate controlling)이 되게 되며 물질 전달속도가 표면반응 속도에 비해 빠른 경우 결정성장 속도는 표면반응식에 의해 결정되는 형태로 나타난다는 것이다. 여기서 한가지 언급할 것은 물질 전달 단계가 속도 조절 단계인 경우 물질 전달 계수는 용액 내에서 결정입자 주위의 유체역학적 상태에 의존하므로 교반 등의 조건변화에 의해 속도 변화가 있을 수 있으나 표면반

응 단계가 속도 조절 단계인 경우에는 반응 속도 상수가 용액의 교반등의 유체역학적 조건에 영향을 받지 않는다는 것이다[6]. 또한, 일반적으로 과포화 농도가 낮은 경우에는 결정 성장과정에서 표면반응 단계가, 과포화 농도가 높은 경우에는 물질 전달 단계가 속도 조절 단계(rate controlling step)가 된다고 알려져 있다[4-7, 13,14].

위에서 언급한 결정화 과정에서 보듯이 반응물의 농도, 주입속도, 교반속도, 반응온도 등과 같은 결정화 조업조건은 결정 핵 생성 과정, 결정 성장과정 등에 직접적 영향을 미치는 것으로 예측할 수 있으며 이들과의 상관관계를 밝히는 것이 결정화 현상을 공학적으로 해석하기 위한 중요한 연구 가운데 하나이다.

2.2. 결정 입자 크기 분석

결정화 계의 분석에 가장 중요한 요소는 결정크기분포(crystal size distribution)이다. 이것은 결정의 모양, 순도, 공정의 scale-up, stability 및 고·액 분리와 같은 모든 결정화 문제와 밀접한 관계를 맺고 있기 때문이다.

결정화 공정에서의 만들어진 입자를 해석하는 가장 기초적인 분석방법이 결정의 크기분포를 측정하는 것이다. 결정 입자크기분포는 결정화 현상의 수학적 modeling을 위하여 개체군수지식(population balance)과 물질수지식 및 에너지 수지식과 연결되어 이용될 수 있으며 또한 다음과 같이 결정 입자의 평균 입자를 계산하는 데에 이용될 수 있다.

$$L_{j+1, j} = \frac{\int_0^{\infty} L^{j+1} n(L) dL}{\int_0^{\infty} L^j n(L) dL} \quad (2)$$

여기서 n 은 결정 입자분포를 나타내며 $j=0$ 인 경우 식 (2)는 결정의 개수 평균 크기를 나타내며 $j=3$ 인 경우는 부피 평균 크기를 나타낸다. 본 연구에서는 부피 평균 입자크기를 기준으로 조업조건의 변화가 결정화에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

3. 실험

본 연구에서는 란타늄 옥살레이트($\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)의 결정화 반응을 위하여 사용된 반응물은 원광석으로부터 추출되어 나온 용액의 성분을 고려하여 염화 란타늄($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, ACS grade))과 옥살산($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, ACS grade))을 이용하여 여러 가지 농도로 모델 용액을 제조하였다. 반응용액들은 3차 증류수를 사용하여 제조되었으며 용액 내에 잔류 고형물을 완전히 제거하기 위하여 $0.1 \mu\text{m}$ 의 기공 크기를 가진 membrane filter(Micro Filtration Systems, cellulose nitrate)를 통과시켜 여과하였다. 모델 용액의 정확한 농도 측정을 위하여 conductivity meter(Cole-Parmer, L-01481-60)을 사용하였다.

란타늄 옥살레이트의 반응성 결정화를 유도하기 위하여 두 반응물을 stoichiometric condition에 의해 반응시켰다. 반응식에 의하면 염화 란타늄 용액은 옥살산 용액과 2:3의 비로 반응이 되므로 반응에 들어가는 두 용액의 농도비도 2:3으로 맞추었으며, 대신 두 용액은 같은 부피가 반응하도록 하였다. 따라서 반응 기내에 먼저 0.1 mol/l 의 염화 란타늄 용액 350 ml(반응기 working volume의 절반)를 넣고, Fig. 1에서 보는바와 같이 peristaltic pump(Master Flex, No. 7520-00)을 통해 일정한 유량으로 0.15

mol/l의 옥살산 용액 350 ml를 주입함으로써 이론적 반응비로 란타넘 옥살레이트를 생성시켰다. 이와 같이 하나의 반응물을 반응기 내에 담아두고 다른 반응물을 주입시켜 반응시키는 방법을 single-jet 반회분식 방법으로 본 실험에서는 실제공정을 묘사하기 위해 항상 염화 란타넘 용액을 반응기에 담고 옥살산 용액을 주입하는 식으로 란타넘 옥살레이트 결정화 실험을 수행하였다. 옥살산 용액을 주입할 때 주입위치 변화에 의한 영향을 배제시키기 위하여 반응기 벽에 설치된 baffle 옆에 수직으로 위치시켰으며 주입튜브의 끝이 교반기와 수평하도록 위치시켰다. 또한 반응기 내로 유입되는 옥살산 용액은 floating flow meter(Gilmont, F-2265)를 이용하여 측정되었으며 flow fluctuation을 억제하기 위하여 by-pass line을 설치하였다.

본 연구에서는 반응물의 농도가 란타넘 옥살레이트의 결정화에 미치는 영향을 측정하

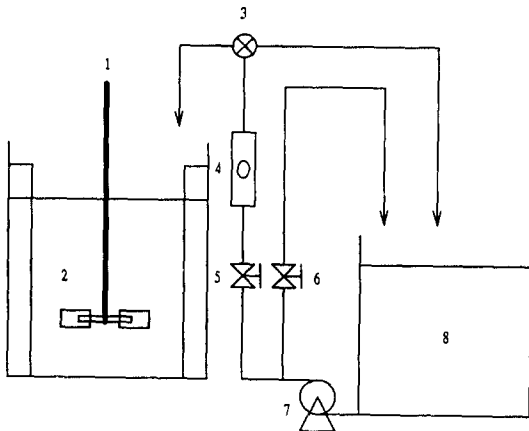


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. (1) impeller speed, (2) Rushton type standard reactor, (3) 3-way valve, (4) flow meter, (5) control valve, (6) by-pass line, (7) pump and (8) feed reservoir.

기 위하여 염화 란타넘의 농도를 각각 0.05와 0.1 mol/l로 변화시켰으며 이에 따라 옥살산의 농도도 이론 반응비로 변화시켰다. 또한, 옥살산의 주입속도는 5.83~70 ml/min로 변화시켜 주었으며, 그리고 반응기 내의 반응물의 혼합 및 결정입자의 균일한 suspension을 위하여 교반기(Caframo Ltd., BDC 1850)를 사용하여 교반속도는 300~1500 rpm까지 변화시켰다. 반응온도는 항온조를 이용하여 25~60°C로 변화시키면서 반응온도가 반응성 결정화에 미치는 영향에 대해 실험하였다.

교반이 결정화 공정에 미치는 영향을 체계적으로 규명하기 위하여 Rushton type의 표준반응기를 이용하여 란타넘 옥살레이트 결정화 연구를 수행하였다. Rushton type의 표준반응기는 교반에 의한 유체역학적 흐름 및 용액에 대한 동력투입량등이 비교적 잘 분석되어 있는 반응기로서 교반효과의 해석이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 본 실험에 사용한 Rushton type의 표준반응기는 pyrex재질을 사용하여 만들었으며 700 ml의 working volume을 가지고 있으며, 교반시 용액의 swirling을 막고 혼합을 보다 효과적으로 해주기 위하여 아크릴로 된 4개의 baffle을 반응기 내벽에 90° 각도로 설치하였다. 교반기는 6-paddle turbine type으로 스테인레스강관으로 제작하였으며 교반기의 표면에서 야기될 수 있는 불균일 핵 생성을 최대한 억제하기 위하여 사포를 사용하여 매끄럽게 표면 처리하였다. Rushton type 반응기의 자세한 규격 및 교반기의 위치 등은 Fig. 2에 표시된 것과 같다.

옥살산 용액 350 ml가 반응기에 모두 주입이 되면 실험을 종료하였으며 즉시 결정화 용액을 입자분석기(particle size analyzer; Malvern Co., Mastersizer/E)를 이용하여 결

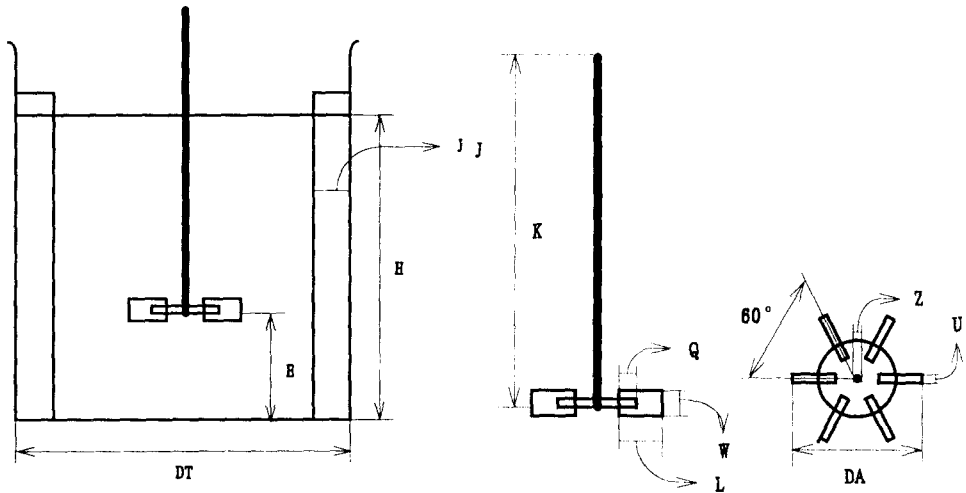


Fig. 2. Schematic designs of Rushton type standard reactor and six-paddle turbine impeller. ($DT=H=10.0$ cm, $U=0.1$ cm, $DA=E=3.3$ cm, $Z=26$ cm, $J=1.0$ cm, $Q=0.42$ cm, $L=0.825$ cm, $K=26$ cm, $W=0.66$ cm, working volume=700 ml).

정입자의 크기 및 크기분포를 측정하였다. 실험종료 후부터 입자분석에까지 걸리는 시간을 최소화하기 위하여 실험전에 입자분석기의 모든 조건을 미리 맞추어 대기 상태로 준비하고 실험을 수행하였다. 생성된 결정입자의 모양을 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(scanning electron microscopy; Leica, Stereoscan 440)을 이용하였다.

4. 결 과

란타늄 옥살레이트는 염화 란타늄 용액과 옥살산 용액이 반응하여 생성되는 반응성 결정화이다. 본 연구에서는 반응물의 농도, 반응기 내의 교반속도, 반응온도, 반응물의 주입속도(feed rate) 등의 변화가 란타늄 옥살레이트 결정화에 미치는 영향에 대해 조사하기 위하여 란타늄 옥살레이트 결정의 모양

(morphology), 평균 입자 크기, 상대적 결정화 유도시간(relative induction time) 등을 측정하였다.

Fig. 3에는 본 연구에서 수행한 여러 가지 실험조건에서 측정한 대표적인 결정크기분포(crystal size distribution)을 나타내고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 결정크기분포는 모두 peak가 1개 나타나는 monomodal의 형태를 나타내고 있으며, 실험조건에 따라 분포곡선이 좌우로 변화됨을 알 수 있다. 이것은 실험조건 변화에 따라 란타늄 옥살레이트 결정의 크기 및 분포가 영향을 받음을 보여주는 것이며 이 영향의 정도를 정량화하기 위해 각 분포로부터 식 (2)에 의거하여 부피평균결정크기(volume mean crystal size)를 계산하여 실험조건 변화와 연결시켜 해석하였다.

Fig. 4는 결정화 반응기에서 교반속도의 변화가 평균 결정크기에 미치는 영향을 나타

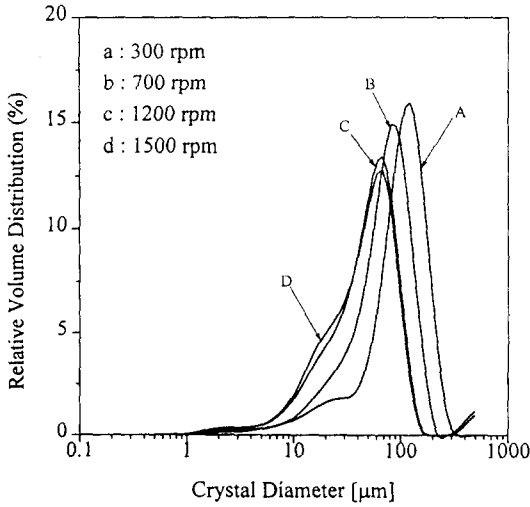


Fig. 3. Typical crystal size distributions of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ at LaCl_3 of 0.05 N, feed rate of 11.67 ml/min and temperature of 25°C.

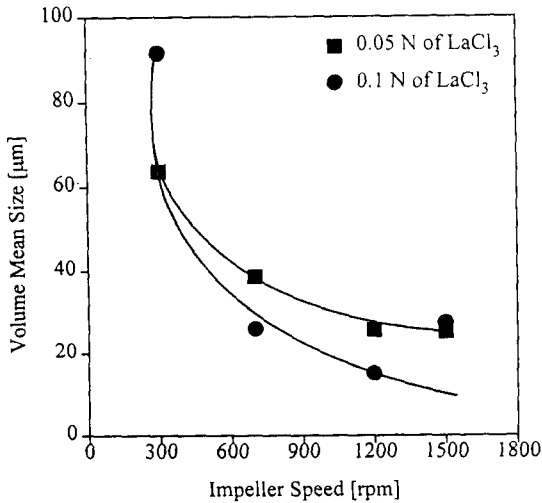


Fig. 4. Effect of impeller speed on the mean crystal size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ at feed rate of 11.67 ml/min and temperature of 25°C.

낸 것이다. 본 실험에서 변화시킨 교반속도는 300, 700, 1200, 1500 rpm이었다. 교반속도가 증가하면서 란타넘 옥살레이트 평균 결정크기가 감소함을 알 수 있으며, 또한 반응물의 농도가 높을수록 그 크기는 더욱 작아지는 경향을 보여 주고 있다. 이것은 앞서 언급한 것과 같이 란타넘 옥살레이트와 같은 반응성 결정화 과정 중에서 교반이 반응물의 반응속도와 결정입자의 성장과정에 동시에 영향을 줌으로서 생기는 현상으로 설명된다. 즉, 란타넘 옥살레이트의 경우 염화 란타넘 용액과 옥살산 용액이 서로 반응하여 생성된다. 액상에서 일어나는 이 반응은 두 반응물이 분자 수준으로 얼마만큼 빨리 혼합되느냐가 실질적 반응속도에 크게 영향을 미친다. 따라서 교반이 빠를수록 반응물의 혼합이 좋아지며 이것은 란타넘 옥살레이트의 실질적 반응속도 증가를 의미하게 된다. 반응속도가

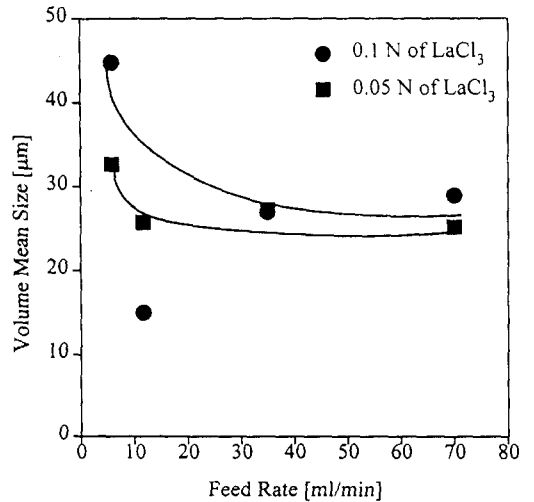


Fig. 5. Effect of feed rate on the mean crystal size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ at 1200 rpm and temperature of 25°C.

증가함에 따라 반응기 내에 형성되는 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도도 같이 증가한다고 추측할 수 있다. 과포화 농도 증가가 결정화 과정에서 결정 핵 생성속도와 결정 성장 속도 모두에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 알려져 있는 결정 핵 생성 및 결정 성장 이론에서 보는바와 같이 과포화 농도 증가에 따라 결정 핵 생성속도는 지수승(n)으로 증가하는 반면 결정성장 속도는 일반적으로 1승에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 따라서 일정한 총 몰수에서 과포화 농도 증가로 인하여 더 많은 개수의 핵이 생성되고 따라서 평균크기가 작은 결정입자가 만들어지

게 된다는 것으로 해석할 수 있다. 반응물의 농도가 증가함에 따라 평균 결정입자가 감소된 경향을 나타내는 것도 이와 같은 관점에서 해석할 수 있다. 즉 반응물의 농도가 증가함에 따라 란타넘 옥살레이트 생성물의 농도가 증가하며 따라서 높은 과포화 농도의 유도도 핵 생성이 촉진되어 많은 개수의 작은 결정들이 생성되게 되는 것이다.

Fig. 5에는 feed rate가 증가함에 따라 평균 결정크기가 감소하는 경향을 나타내다가 점점 변화가 없어짐을 보여주고 있다. 이와 같은 경향은 위에서 설명한 것과 같이 용액 내에 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도 변화

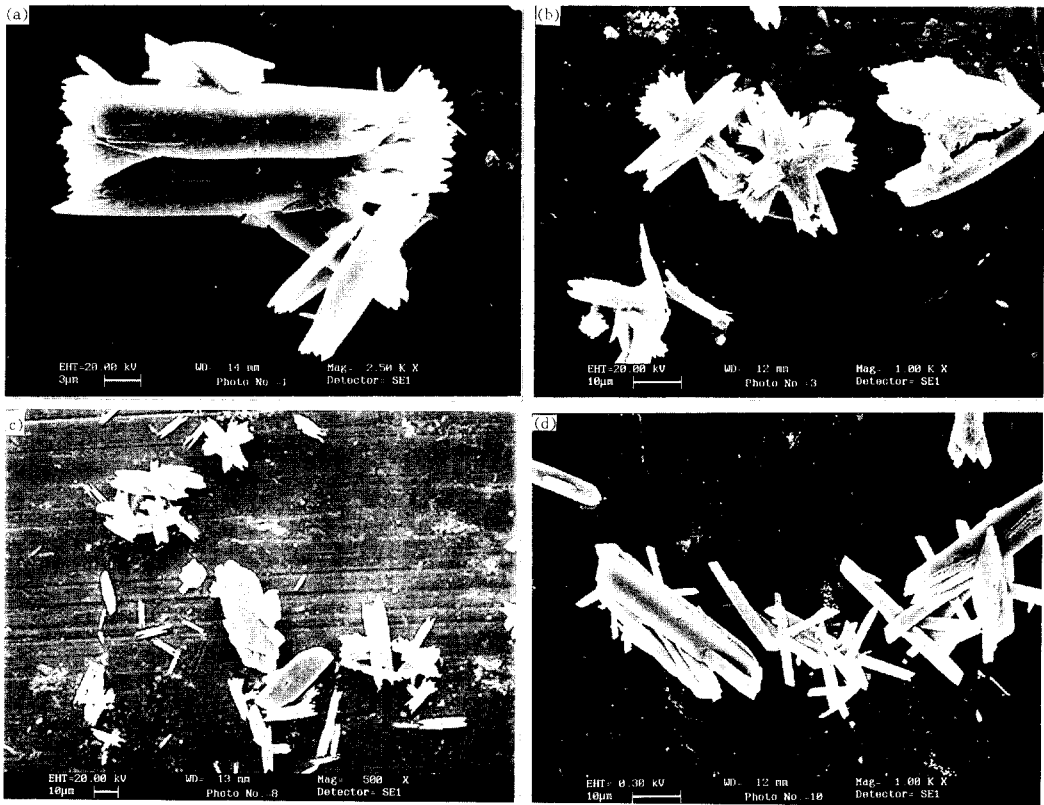


Fig. 6. Typical morphology of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. (a) LaCl_3 of 0.05 N, 1200 rpm, 11.67 ml/min, 25°C, (b) LaCl_3 of 0.1 N, 1200 rpm, 11.67 ml/min, 25°C, (c) LaCl_3 of 0.05 N, 300 rpm, 11.67 ml/min, 25°C and (d) LaCl_3 of 0.05 N, 1200 rpm, 70 ml/min, 25°C.

에 의한 영향으로 설명할 수 있다. Feed rate가 빨라진다는 것은 반응기 내에서 생성물인 란타늄 옥살레이트의 농도증가가 빨라짐을 의미하는 것이며, 생성물의 농도증가가 빠를수록 더 높은 과포화 농도 수준까지 도달할 수 있음을 예측할 수 있다. 더 높은 과포화 농도하에서 결정성장 속도보다는 결정핵 생성이 상대적으로 더 큰 영향을 받으므로 반응물의 농도를 높일 때와 같이 결정의 수는 많아지고 결정의 크기는 감소하는 결과를 나타내게 된다. 그리고 feed rate 35 ml/min 이상에서는 결정입자 크기가 거의 변화가 없는데, 그것은 feed rate가 증가함에 따라 반응기 내의 생성물의 과포화 농도가 높아져 많은 개수의 결정들이 생성되지만 어느 수준 이상의 feed rate에서는 반응기 내의 생성된 결정입자가 충분히 많아 계속적으로 생성되는 생성물을 결정성장으로 모두 소비시킴으로서 추가적인 과포화 농도의 증가를 더이상 발생시키지 않기 때문이다.

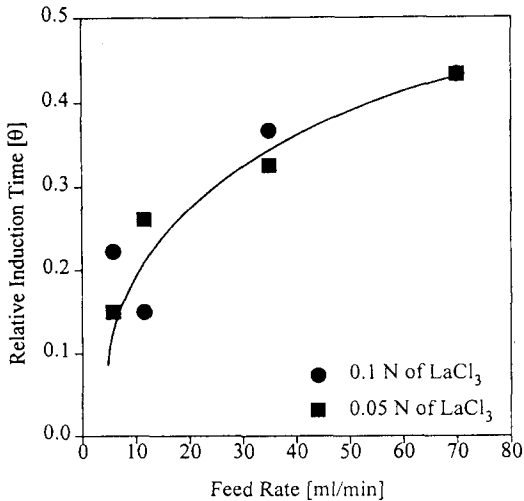


Fig. 7. Effect of feed rate on the relative induction time of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ at 1200 rpm, and temperature of 25°C.

반응물의 농도, 교반속도, feed rate 등의 변화가 결정 모양에 미치는 영향에 대한 주사전자현미경 결과는 Fig. 6에 나타나 있다. 전자현미경 결과에서 보는 바와 같이 결정입자의 모양은 침상형(needle shape)으로서 실험조건의 변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 7과 8에서는 각각 feed rate와 교반속도의 변화에 따른 상대적 유도시간(relative induction time, θ)의 변화를 나타내고 있다. 여기서 상대적 유도시간이란 반응기에 반응물을 주입하기 시작한 시점부터 처음 결정이 형성되어 반응기 내의 투명한 용액이 혼탁해지기 시작한 시점까지의 경과시간을 총 feeding 시간으로 나눈 값으로 정의하였다. Feed rate가 증가함에 따라 란타늄 옥살레이트의 상대적 유도시간이 증가하였으며, 이러한 경향은 반응물의 농도를 0.05 N에서 0.1 N으로 변화시켜도 거의 유사한 경향을 나타내는 것으로 나타났다. 이것은 앞에서 설명

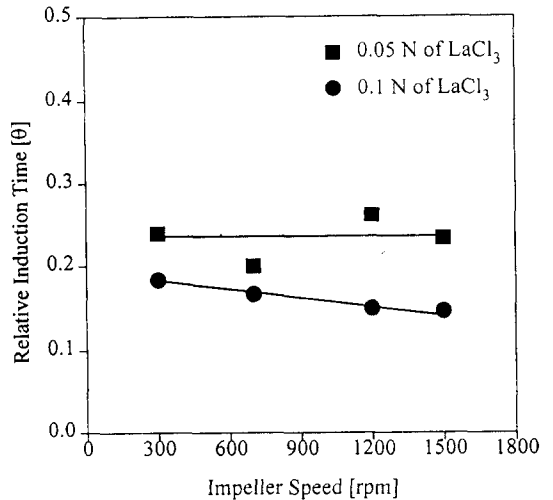


Fig. 8. Effect of impeller speed on the relative time of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ at feed rate of 11.67 ml/min and temperature of 25°C.

한 바와 같이 feed rate가 높을수록 용액 내에는 란타넘 옥살레이트의 높은 과포화 농도가 형성된다. 그러나 반응기 내에 담겨져 있는 염화 란타넘 용액에 옥살산 용액이 투입되어 란타넘 옥살레이트를 생성하지만 생성물이 곧바로 결정화로 이어지지는 않는다. 생성된 란타넘 옥살레이트는 반응기 내에서 포화용액이 될 때까지는 고체 형성없이 용액에 재용해 된다. 또한 용액이 과포화 농도에 도달한다고 해도 결정이 곧바로 생성되는 것은 아니다. 일반적으로 용액 내에서 결정이 생성되는데 필요한 시간은 과포화 농도에 반비례한다. 란타넘 옥살레이트의 경우 느린 feed rate에서는 낮은 과포화 농도에서도 용액 내의 결정이 생성되기에 비교적 충분한 시간적 여유가 주어지는 반면 빠른 feed rate에서는 비록 높은 과포화 농도가 형성되긴 하였지만 결정화 과정에 필요한 충분한 시간적인 여유가 주어지지 않아 상대적으로

늦게 결정 핵이 생성되는 것으로 설명될 수 있다. 또한 상대적 유도시간이 길다는 것은 그만큼 반응기 내에서 결정입자가 처음 생성될 때까지 걸리는 시간이 길다는 의미로서, 그만큼 반응기 내에서 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도가 상대적으로 높은 상태에서 결정화 현상이 시작된다는 것을 나타내며 따라서 많은 개수의 핵을 생성하여 최종적으로 작은 크기의 결정을 생성하게 된다는 것도 예측할 수 있게 해준다. 이와 같은 설명은 Fig. 5에서 나타난 바와같이 feed rate 증가에 따른 평균 결정입자 크기의 감소와도 일치하는 것이다.

Fig. 8에서 나타난 결과에서 보듯이 반응물의 농도가 증가하면 용액 내의 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도가 증가하여서 상대적 유도시간이 감소하는 결과를 보였으며, 교반속도의 증가로 인하여 용액 내의 반응속도를 촉진시켜 과포화 농도를 증가시켰기 때

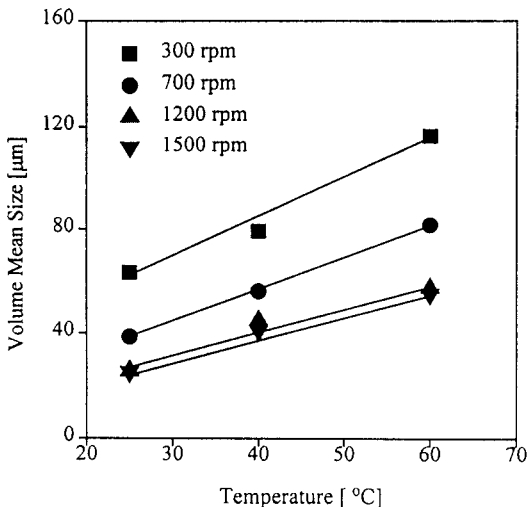


Fig. 9. Effect of temperature on the mean size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with variation of impeller speed at LaCl_3 of 0.05 N and feed rate of 11.67 ml/min.

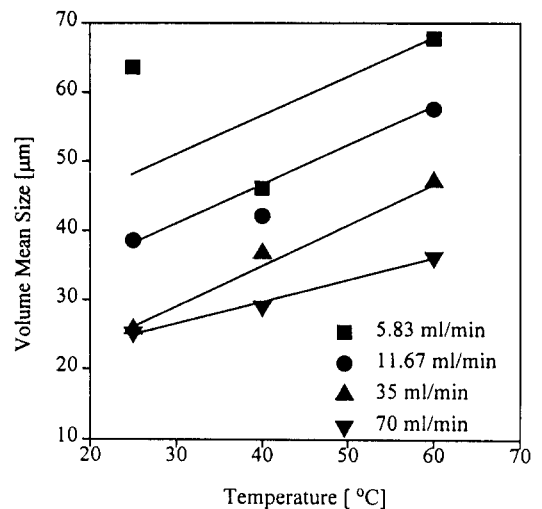


Fig. 10. Effect of temperature on the mean crystal size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with variation of feed rate at LaCl_3 of 0.05 N and impeller speed of 1200 rpm.

문에 상대적 유도시간이 감소되는 결과를 초래하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Fig. 4에서 나타난 평균 결정입자 크기의 변화와 잘 일치되는 것이다.

Fig. 9와 10은 온도 변화에 따른 란타늄 옥살레이트 결정화 거동을 보여 주고 있다. 온도가 증가함에 따라 평균입자크기가 증가하였으며, 모든 온도 범위 내에서 교반속도와 feed rate가 결정입자크기에 미치는 영향은 유사하게 나타났다. 이와 같은 결과는 다음의 두 가지 경우를 가지고 생각할 수 있다. 첫째, 용해도에 대한 온도의 관계이다.

대부분 물질들의 경우는 온도가 올라가면 용해도도 올라가게 된다. 온도 증가에 따라 올라간 용해도는 상대적으로 반응기 내의 과포화 농도의 수준($S=C/C_s$)을 낮추는 효과를 나타내게 된다. 따라서 낮은 과포화 농도 수준에서는 반응기 내에서 핵 생성보다 결정성장이 상대적으로 우세하게 되어 궁극적으로 적은 개수의 큰 입자를 생성하게 된다. 둘째, 반응열과의 관계이다. 대부분의 반응은 발열 반응으로 반응온도를 높여주면 반응속도가 느려지게 된다. 반응속도가 느려짐으로서 반응기 내의 생성물의 과포화 농도가 상대적으로 낮아짐으로서 결정 핵 생성보다 결정 성장과정이 우세해짐으로 평균입자크기를 증가시키는 결과를 나타낸 것으로 생각할 수 있다.

온도 변화가 란타늄 옥살레이트의 결정 모양에 미치는 영향을 살펴보기 위해 전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 45°C와 60°C에서의 결정 모양이 Fig. 6에서 나타난 25°C에서의 결정모양과 유사한 것으로 미루어 온도 변화는 란타늄 옥살레이트의 결정모양 변화에 영향을 미치지 않는 것으로 추론할 수 있다.

5. 결 론

반응성 결정화의 일종인 란타늄 옥살레이트 결정화를 single-jet 반회분식 Rushton type 반응기에서 수행하였을 때 교반속도, 반응물의 농도, 반응물의 주입속도, 반응온도 등의 조업조건 변화가 결정화 현상에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 일반적으로 반응성 결정화 과정에서 교반속도가 영향을 미치는 곳은 반응물의 반응속도와 생성물이 고체 결정으로 되어 성장해 가는 과정에 영

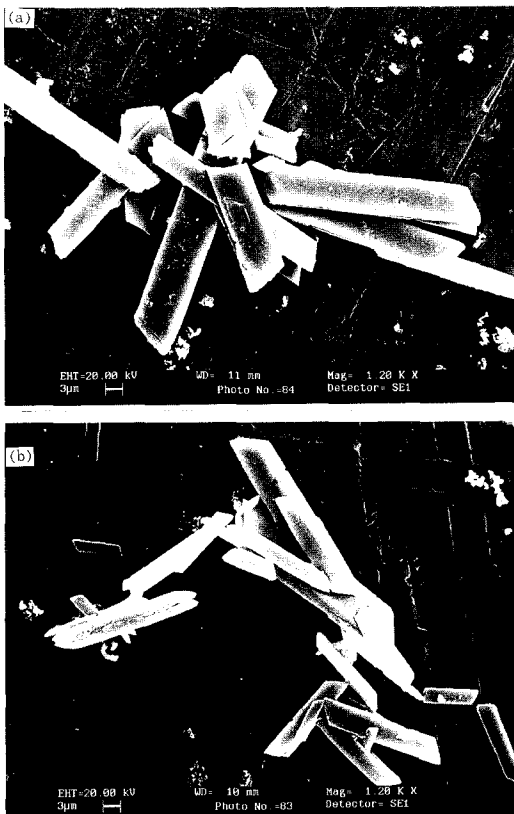


Fig. 11. Effect of temperature on the morphology of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. (a) LaCl_3 of 0.05 N, 1200 rpm, 11.67 ml/min, 40°C and (b) LaCl_3 of 0.05 N, 1200 rpm, 11.67 ml/min, 60°C.

향을 미친다고 알려져 있다. 교반속도가 증가하면 반응물의 혼합을 좋게하여 실질적인 액상 반응속도를 향상시키며 향상된 반응속도는 용액의 과포화 농도의 증가를 초래하게 된다. 또한 교반속도의 증가는 용액 내에서 고체 결정 주위의 유체 움직임을 활발히 하여 물질전달 저항을 감소시키며 따라서 결정 성장 속도를 증가시키게 된다.

본 실험에서는 교반속도가 두 과정 모두에 영향을 미쳤으리라고 생각되나 반응물의 반응속도에 더 많은 영향을 미쳤다고 판단되어진다. 즉 교반속도의 증가에 따라 용액의 과포화 농도가 증가되어 결정 핵 생성속도를 증가시켜 줌으로서 더 많은 개수의 작은 결정입자가 생성되었다고 생각된다. 이와 같은 설명은 반응물의 농도를 증가시켰을 때 나타나는 결정화 현상의 변화와도 잘 일치됨을 보여 주었다. 조업조건의 변화는 결정입자의 크기 변화 뿐만 아니라 반응기 내의 결정화 현상이 일어나기까지 걸리는 시간, 상대적 유도시간에도 영향을 미쳤다. 일반적으로 상대적 유도시간은 용액의 과포화 농도에 주로 의존하며 과포화 농도가 높을수록 상대적 유도시간은 짧아지는 것으로 알려져 있다. 이러한 사실에 비추어볼 때 본 실험에서의 조업조건 변화가 반응기 내의 과포화 농도를 변화시켜 궁극적으로는 결정 평균입자크기의 변화로 나타났음을 추론할 수 있다. 그러나 결정입자의 모양은 조업조건 변화에 거의 영향을 받지 않은 것으로 주사전자현미경 결과로부터 알 수 있었다.

6. Nomenclature

C : Bulk concentration

Cs : Saturate concentration

L : Characteristic crystal length

$L_{j+1,j}$: Mean crystal size

n : Population density

S : Supersaturation ratio greek letter

θ : Relative induction time superscript

n : Order of surface reaction

감사의 글

본 연구는 한국자원연구소의 연구비 지원(위탁과제 : E62501)로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 朴哲秀, 제12회 자원활용·소재 workshop (1995) 119.
- [2] S. Hamada, Y. Kudo and H. Matsuda, Jpn. Bull. Chem. Soc. 66(8) (1993) 2402.
- [3] J. Cohen and Z. Priel, Macromolecules 22 (1989) 2356.
- [4] S.T. Liu and G.H. Nancollas, J. Colloid and Interface Sci. 52(3) (1975) 582.
- [5] W.H. Leung and G.H. Nancollas, J. Inorg. Nucl. Chem. 40 (1978a) 1871.
- [6] W.H. Leung and G.H. Nancollas, J. Crystal Growth 44 (1978b) 163.
- [7] E.R. McCartney and A.E. Alexander, J. Coll. Sci. 13 (1958) 383.
- [8] B. Marcant and R. David, AICHE. J. 37(11) (1991) 1698.
- [9] R.V. Mohanty and S. Bhandarkar, B. Zuromski, R. Brown and J. Estrin,

- AICHE. J. 34(12) (1988) 2063.
- [10] H.A. O'Hern and F.E. Rush, *Ind. & Eng. Chem. Fundamentals* 2(4) (1963) 267.
- [11] R. Pohorecki and J. Baldyga, *Chem. Eng. Sci.* 38(1) (1983) 79.
- [12] N. Tavares, *Chem. Eng. Technol.* 12 (1989) 1.
- [13] P.H. Karpinski, *Chem. Eng. Sci.* 40 (4) (1985) 641.
- [14] D.E. Fitchett and J.M. Tarbell, *AICHE. J.* 36(511) (1990).
- [15] W.S. Kim and J.M. Tarbell, *Chem. Eng. Comm.* 101 (1991) 115.
- [16] W.S. Kim and J.M. Tarbell, *Chem. Eng. Comm.*, in Press (1996).
- [17] A. Dutta and J.M. Tarbell, *AICHE. J.* 35 (1989) 201.
- [18] C. Detrez, R. David and J. Villermaux, *Sixth European Conference on Mixing, Pavia, Italy, (1988)* 153.
- [19] G. Tosun, *Sixth European Conference on Mixing, Pavia, Italy, (1988)* 161.
- [20] J.W. Mullin, *Crystallization*, 3rd ed. (Butterworth Heinemann, London, Great Britain 1993).