

반응성 결정화 및 열분해에 의한 세륨 산화물 제조에 관한 연구

김성돈¹⁾, 윤호성¹⁾, 김 칠주¹⁾, 이진영¹⁾, 김준수¹⁾, 김우식²⁾

1) 한국자원연구소 자원활용연구부

2) 경희대학교 화학공학과

Study on the manufacture of cerium dioxide by reaction crystallization and thermal decomposition

S.D. Kim, H.Y. Yoon, C.J. Kim, J.Y. Lee, J.S. Kim, W.S. Kim

Minerals and Materials processing research Division, KIGAM
Dept. of chemical engineering, Kyunghee Univ.

1. 서론

산업발전과 더불어 희토류 금속 및 산화물들은 전기, 전자, 촉매, 광학, 특수 합금 및 초전도체 재료 등 첨단 산업의 소재로서 그 용도가 매우 다양해지고 있다. 특히 세륨 산화물은 촉매, 광학유리 첨가제 및 연마제 등으로 이용되어 희토류 화합물중 가장 사용량이 많은 것으로 알려져 있다. 세륨은 monazite, bastnasite 등의 원광중에 함유되어 있으며, 이들 광물을 산 또는 알카리 등을 이용하여 침출하고 침출용액을 용매추출 또는 ion sieve법 등을 이용하여 세륨성분을 분리한다. 정제된 세륨용액은 적절한 침전제에 의해 반응성 결정화 과정을 거쳐 중간체를 제조하고 이를 열분해 과정 등을 거쳐 최종적으로 세륨 산화물을 제조하게 된다. 본 연구에서는 침전제로서 옥살산($C_2O_4H_2$)을 사용하여 세륨 옥살레이트($Ce_2(C_2O_4)_3$)를 제조하고, 이를 열분해하여 희토류 산화물을 얻는 방법을 이용하였다.

반응성 결정화에 의해 생성되는 세륨 옥살레이트의 결정화 과정은 염화 세륨 용액과 옥살산 용액과의 반응에 의한 과포화 농도 형성단계와 결정화 과정인 결정핵 생성과 응집에 의한 결정성장 단계를 거쳐 일어난다. 반응성 결정화의 추진력(driving force)은 과포화 농도에 좌우되며 과포화 농도는 반응 조건의 변화에 따라 달라지게 된다. 본 연구의 관심대상인 세륨 옥살레이트의 반응성 결정화 과정에서 과포화 농도에 영향을 미치는 변수로는 반응물 투입속도, 농도 및 투입방법 등 반응물의 투입 특성과 교반속도 등을 들 수 있다.

따라서 본 연구에서는 반응물 농도, 반응기내 교반속도, 반응온도, 반응물 투입속도(feed rate), 투입방법(feed mode)등을 변화시키며 세륨옥살레이트 결정화 과정을 고찰하였으며, 이러한 결정화 과정에 의해 얻어진 세륨 옥살레이트를 열분해하여 세륨 산화물을 얻기 위한 과정을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시약은 ACS급 염화세륨($CeCl_3 \cdot 6H_2O$ [Aldrich])과 옥살산($C_2O_4H_4 \cdot 2H_2O$ [Aldrich])을 이용하여 모델용액을 제조하여 사용하였다. 반응기는 교반에 대한 해석이 용이한 것으로 알려진 Rushton type의 표준반응기를 제작하여 사용하였다.

세륨 옥살레이트 반응성 결정화는 화학반응식에 따라 염화 세륨 용액과 옥살산 용액을 2:3의 비율로 반응하도록 조절하였다. 이때 결정화 반응은 하나의 반응물을 반응기내에 미리 담아두고 교반하며 다른 반응물을 일정 반응속도로 투입시키 반응시키는 single-jet 방식의 반회분식 방법으로 실시하였다. 결정화 반응 종료 후, 생성된 결정을 입자분석기(Malvern Co., Mastersizer)를 이용하여

여 결정입자의 크기 및 크기분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

반응성 결정화

교반속도의 영향

교반속도가 반응성 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 세륨농도 0.025M, 옥살산 농도 0.0375M, 반응온도 25°C, 반응물 투입속도 35ml/min의 조건에서 교반속도를 250, 500, 750, 1000, 1500 rpm으로 변화시키며 실험하였다. 실험결과, 교반속도가 증가할수록 평균 결정크기가 감소하여 교반속도 250rpm의 경우, 평균 입자크기 30 μ m에서 1500rpm으로 증가함에 따라 16.9 μ m로 감소하였다. 이러한 현상은 반응성 결정화 과정에서 교반이 반응물의 반응속도와 결정입자의 성장과정에 동시에 영향을 미친다는 것으로 설명할 수 있다. 즉 액상에서 일어나는 이 반응은 두 반응물이 분자 수준으로 얼마나 빨리 혼합되는가가 실질적 반응속도에 영향을 미친다. 따라서 교반속도가 빠를수록 반응물의 혼합도가 향상되며 이것은 세륨 옥살레이트의 반응속도 증가를 의미하며 이는 반응기 내에 형성되는 세륨 옥살레이트의 과포화농도의 증가를 의미한다. 과포화 농도의 증가는 결정화 과정에서 결정 핵 생성 속도와 결정 성장속도 모두에 영향을 미치는데 과포화 농도 증가에 따라 결정 핵 성장속도는 지수승으로 증가하는 반면 결정성장 속도는 일반적으로 1승에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 따라서 일정한 총 몰수에서 과포화농도 증가는 생성 핵의 개수를 증가시키고 따라서 입자의 평균크기가 감소하게 되는 것으로 해석할 수 있다.

반응물 투입시간의 영향

반응물 투입시간이 반응성 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 교반속도 실험조건과 동일한 조건에서 반응물 투입시간을 1, 5, 10, 30 min으로 변화시키며 실험하였다. 실험결과, 투입시간이 증가함에 따라 평균 결정크기가 증가하여 투입시간 1분의 경우 19 μ m에서 30분의 경우 22 μ m로 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 위에서 설명한 것과 같이 용액내에 세륨 옥살레이트의 과포화 농도 변화에 의한 영향으로 설명할 수 있다. 투입시간이 짧아진다는 것은 반응기내의 세륨 옥살레이트의 농도증가를 의미하며 생성물의 농도증가가 빠를수록 더 높은 과포화 농도에 도달하여 결정핵 생성속도가 증가하기 때문이다.

세륨 옥살레이트 열분해

세륨 옥살레이트의 열분해 특성을 파악하기 위하여 TGA를 이용하여 열분석을 시도하였다. 열분석 결과, 130°C까지 급격히 감소하다, 안정한 상태를 유지한 후, 375°C에서 410°C사이에서 매우 급격한 질량 변화를 나타내고 있다. 이러한 경향은 수분의 증발과 세륨 옥살레이트의 결정수의 탈수 현상 및 옥살산기의 열분해에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 600°C에서 시간별 열분해 실험을 수행한 결과, 6시간이상 열분해 한 경우 완전히 분해되어 세륨 산화물을 생성함을 알 수 있다.

4. 결론

- 반응성 결정화에 의한 세륨 옥살레이트 결정 생성실험 결과, 반응물의 교반속도가 빠를수록, 반응물 투입시간이 짧을수록 과포화 농도의 증가로 평균 결정크기가 감소함을 알 수 있다.
- 세륨 옥살레이트의 열분해 실험 결과, 130°C까지 수분증발, 375°C에서 410°C사이에서의 옥살산기 분해에 의해 급격한 질량감소를 확인하였다.

참고문헌

1. W.H. Leung and G.H. Nancollas, *J. Crystal Growth*, **44**, 163(1978)