

란타넘 옥살레이트 반응성 결정화에서 반응조건에 따른 결정입자 연구

김 홍 주 · 김 운 수 · 김 우 식[†]

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소
(1998년 5월 27일 접수, 1998년 9월 7일 채택)

Effect of Reaction Conditions on Crystals in the Reaction Crystallization of Lanthanum Oxalate

Hong-Ju Kim, Woon-Soo Kim, and Woo-Sik Kim[†]

Department of Chemical Engineering Kyung Hee University, Suwon 449-701, Korea
Institute of Materials Science & Technology, Kyung Hee University, Suwon 449-701, Korea
(Received May 27, 1998; accepted September 7, 1998)

요 약: Single-jet 반회분식 결정화 반응기에서 동력투입량, 반응물의 주입시간 및 주입방법등 반응조건에 변화가 란타넘 옥살레이트 결정입자의 반응성 결정화에 미치는 영향에 대해 실험적으로 조사하였다. 란타넘 옥살레이트 결정입자의 크기분포는 반응조건에 관계없이 monomodal 형태의 크기분포를 나타내었으나 평균결정크기는 반응조건에 크게 영향을 받았다. 동력투입량이 증가할수록, 반응물의 주입속도가 빠를수록, 란타넘 옥살레이트의 결정입자크기는 감소하였으나 상대적 유도시간은 증가하였다. 반응물의 주입방법에 있어서 옥살산 용액이 주입되는 경우보다 열화란타넘 용액이 주입되는 경우에 결정입자는 크게 나타났으며 상대적 유도시간은 감소하였다. 그리고 결정입자의 형태는 모두 침상형으로 반응조건에 변화에 크게 영향을 받지 않았다.

Abstract: Effects of reaction conditions such as power input and feeding time and feeding mode of reactants on the reaction crystallization of lanthanum oxalate in semi-batch reactor were investigated experimentally. Even though the crystal size distribution of lanthanum oxalate was always monomodal, its mean crystal size was significantly varied with the reaction conditions. As the power input and reactant feeding rate increased, the mean crystal size was reduced and the relative induction time was prolonged. The mean crystal size produced in oxalic acid feeding mode was smaller than that in lanthanum chloride feeding mode, but the trend of the relative induction time with the feeding mode was reverse to that of the mean crystal size. The crystal morphology of lanthanum oxalate, which was produced within the ranges of the reaction conditions in our experiment, was maintained as a needle shape.

Key words: Lanthanum Oxalate, Reaction Crystallization, Crystal Size, Reaction Conditions

1. 서 론

결정화(crystallization)란 액체 혹은 기체의 균일상(homogeneous phase)으로부터 고체가 석출되는 현상으로 제약, 정밀화학과 무기 재료 분야에서 물질분리 및 재료합성을 위한 중요한 단위공정으로 오랫동안 이용되고 있다. 이러한 결정화 현상이 일어나기 위해서는 균일한 용액내에서 과포화 농도가 만들어져야 하며 과포화 농도가 추진력이 되어 결정화에 의해 고체석출이 일어난다. 이 때문에 결정화는 용액내에 과포화 농도를 만들어 주는 방법에 따라 반응성 결정화, 냉각 결정화, 증발 결정화, 염첨가 결정화 등으로 분류된다 [1,2].

이중 반응성 결정화는 용해도가 높은 액체 반응물에서 화학반응을 통해 상대적으로 용해도가 낮은 생성물을 생성시켜 결정을 만드는 방법으로서 결정입자의 조성, 순도, 구조, 모양 및 크기분포 등 결정재료의 물성 조절이 용이하기 때문에 주로 첨단 무기재료를 합성하는데 많이 이용되고 있으며 그 응용범위를 넓혀가고 있다.

본 연구의 대상물질인 희토류 산화물은 광학산업에서 유리 표면

연마제, 접착제, TV 브라운관 및 특수 전구용 형광물질 등 여러 가지 분야에서 중요하게 이용되고 있다. 또한 희토류 산화물은 환원반응을 거쳐 희토류 금속을 얻는데 쓰이는데 이 물질은 오늘날 유전개발용 첨가제, 전자부품재료 및 희토류계 자성재료의 원료 등과 같이 여러 분야에서 특수 목적으로 중요하게 이용되고 있는 재료이기도 하다 [3,4].

희토류 산화물은 희토류 원광에 염산을 주입하여 용해도가 높은 염화 희토류 상태로 추출한 후, 이 추출된 용액에 새로운 반응물을 첨가하여 반응성 결정화로 용해도가 낮은 희토류 옥살레이트를 생성시키고, 최종적으로 이 물질을 소결하여 제조된다 [3,5]. 이때 고순도의 균일한 모양과 일정한 크기를 갖는 희토류 산화물 분말을 제조하기 위해서는 용액으로부터 고체를 석출하는 반응성 결정화 과정이 매우 중요한 역할을 하게 된다.

일반적으로 결정화 반응은 결정 핵생성과 결정성장 과정에 의해 좌우되는데 이 두 과정은 용액내의 과포화 농도에 크게 의존한다. 즉, 과포화 농도의 증가에 따라 결정 핵생성과 결정성장이 다르게 일어난다. 그러나 반응성 결정화의 경우에는 과포화 농도의 형성이 반응물의 반응에 의해 이루어지므로 보다 복잡한 현상을 나타내어 이에 대한 여러 연구들이 진행되었다.

Liu와 Nancollas [6], Leung와 Nancollas [7]는 반응성 결정화에

[†] 주 저자 (e-mail: wskim@nms.kyunghee.ac.kr)

의한 황산바륨결정의 제조과정에서 황산바륨의 결정성장 속도가 과포화 농도에 2차로 비례함을 실험적으로 관찰하였다. 또한 McCartney 등[8]도 황산칼슘의 반응성 결정화 연구에서 이와 유사한 결과를 관찰하였다. 그러나 이들은 공통적으로 반응물의 액상 반응을 위한 교반조건을 여러 가지로 변화시켜 주었으나 아무런 영향을 미치지 않는다고 보고하고 있다.

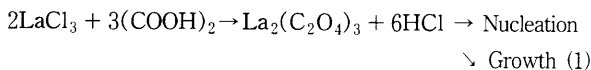
그러나 교반조건이 반응성 결정화에 영향을 미치는 주요 인자라는 것은 Marcant 등[9]에 의해 제시된 바 있다. Marcant 등은 반응성 결정화에서 반응물의 미세혼합(micromixing)이 과포화 농도 형성에 가장 중요한 영향을 주는 인자라고 보고하였다. 또한 과포화 농도가 매우 높은 영역에서 결정성장속도는 교반속도에 따라서도 증가하는 것으로 관찰되었다[10-12]. Karpinski[13]는 반응성 결정화에서 교반속도가 결정성장속도에 미치는 영향을 이단계 결정 성장모델(two-step growth model)을 이용하여 수학적으로 해석하였으며 이 모델을 근거로 Fitchett 등[14]과 Kim 등[15]은 높은 과포화 농도하에서 황산바륨의 결정성장속도가 교반속도에 따라 증가하는 것을 실험적으로 증명하였다. 그리고 Kim 등[16]은 MSMRP (mixed suspension and mixed product removal) 반응기에서 황산바륨 결정화 연구를 통해 교반속도가 결정성장속도뿐만 아니라 반응속도에도 많은 영향을 미치는 것을 보여 주었다.

그러나 지금까지의 연구에 있어서는 교반속도와 기타 다른 반응조건과의 연관성에 관한 체계적인 연구가 미비하고 회토류 결정화 역시 그 연구결과가 많이 알려지지 않는 물질로 이에 대한 연구가 매우 필요한 실정이다. 이에 본 연구에서는 반응성 결정화에 의한 란타넘 옥살레이트 결정화를 실시하여 회토류 결정화 현상에 대해 체계적으로 이해하고 결정화 과정중 반응기내의 동력투입량, 반응물의 주입시간 및 주입방법등 반응조건이 변화가 란타넘 옥살레이트 결정입자의 평균결정크기, 모양 및 상대적 결정화 유도시간에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 이 론

2.1. 란타넘 옥살레이트 반응성 결정화

염화란타넘 용액과 옥살산 용액이 반응성 결정화로 란타넘 옥살레이트 결정을 생성하는 화학반응식은 다음과 같다.



염화란타넘과 옥살산은 용액내에서 용해도가 높으며 서로 매우 빠르게 반응하여 란타넘 옥살레이트를 생성하는데, 생성된 란타넘 옥살레이트의 용해도는 8.25×10^{-5} gmol/L로 두 반응물에 비해 대단히 낮기 때문에 반응이 일어나는 동안 용액내에서 과포화 상태를 형성하여 결정화 과정을 통해 고체로 석출된다. 이때 과포화 용액내에서 란타넘 옥살레이트의 결정화 현상은 결정핵 생성과정과 결정 성장과정이라는 두 가지의 과정을 거쳐 나타나게 된다.

결정핵 생성과정은 용액내에 녹아 있는 고체물질의 분자들이 서로 뭉쳐 분자 집합체를 이으며 임계크기 이상의 집합체(핵)를 형성하는 과정을 말하는 것으로 크게 1차 핵생성(primary nucleation)과 2차 핵생성(secondary nucleation)으로 구분된다. 핵생성과정에서 단위부피당 단위시간당의 핵생성속도는 결정물질에 따라 고유한 값을 나타내는 과포화도에 지수승으로 비례한다[1,17].

그리고 결정 성장과정은 핵으로 생성된 분자집합체에 지속적으로 분자가 결합되어 결정입자가 커가는 과정으로 물질전달단계와 표면반응단계의 연속 과정을 거쳐 일어난다고 알려져 있다. 물질전달단계는 용액중의 분자가 농도차이에 의해 결정입자 표면까지 이

동해 가는 과정을, 표면반응단계는 결정입자 표면근처까지 이동해 온 분자가 표면의 격자에 최종적으로 고정되는 것을 의미하는데 결정입자의 성장속도도 과포화 농도에 비례한다[13,18].

결정 성장과정에서 표면반응단계가 속도조절단계인 경우 반응속도상수는 용액의 유체역학적 조건에 영향을 받지 않지만, 물질전달 단계가 속도조절단계인 경우에는 물질전달계수는 용액내에서 결정입자 주위의 유체역학적 상태에 의존하므로 교반등의 조건변화에 의해 속도변화가 가능하다[12,13].

2.2. 결정입자 크기분석

결정화 공정으로 만들어진 입자를 해석하는 가장 기초적인 분석 방법이 결정입자의 크기분포를 측정하는 것이다. 결정입자 크기분포는 결정의 모양, 순도, 공정의 확대 및 고-액 분리와 같은 거의 모든 결정화 문제와 밀접한 관계를 맺고 있기 때문에 결정화 계의 분석에 가장 중요한 요소이다. 결정입자 크기분포는 결정화 현상의 수학적 모델링을 위하여 개체군 수지식(population balance)과 물질 수지식 및 에너지 수지식과 연결되어 이용될 수 있으며 또한 다음과 같이 결정입자의 평균결정크기를 계산하는 데에도 이용된다[19].

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

여기서 $j=0$ 인 경우에는 갯수 평균 입자크기를 나타내며 $j=3$ 인 경우에는 부피 평균 결정 크기를 나타낸다.

2.3. 동력투입량

결정화 공정에서는 반응기내의 혼합효과를 높이기 위하여 교반형 결정화 반응기가 많이 사용되는데, Rushton type 표준반응기가 교반형 결정화 반응기로 많이 이용된다. Rushton type 표준반응기는 교반에 의한 유체역학적인 흐름 및 용액에 대한 동력투입량(power input) 등이 비교적 잘 분석되어 있는 반응기로서 교반효과와의 해석이 용이하기 때문에 교반이 결정화 공정에 미치는 영향을 체계적으로 규명하는데 많이 이용된다.

결정화 반응기에서 교반속도가 결정화 공정 및 혼합등에 미치는 영향은 교반으로 반응기내에 투입되는 동력소비량(power consumption)을 그 지표로 사용한다. 이 동력소비량은 식 (3)과 같이 동력수(power number)와의 관계식으로 표현된다[20,21].

$$P = \frac{N_p n^3 r D^3 a \rho}{g_c} \quad (3)$$

이때 동력수는 반응기의 형태와 레이놀즈수에 의존하며 Rushton type 표준반응기에서는 레이놀즈수에 따른 동력수를 구할 수 있기 때문에 교반에 의한 동력소비량을 쉽게 계산할 수 있다. 이 동력소비량을 반응기내의 용액질량으로 나누어줌으로서 용액 단위질량당의 동력투입량을 구할 수 있는데 동력소비량은 교반에 의해 용액이 유동되는 난류의 정도를 나타내는 지표로 사용된다.

3. 실험

본 연구에서 란타넘 옥살레이트 반응성 결정화를 위하여 사용된 반응물은 실제로 원광석으로부터 추출되어 나오는 용액의 성분을 고려해 ACS급의 염화란타넘($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [Aldrich])과 옥살산($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Aldrich])을 이용하여 모델용액으로 제조하였다[22].

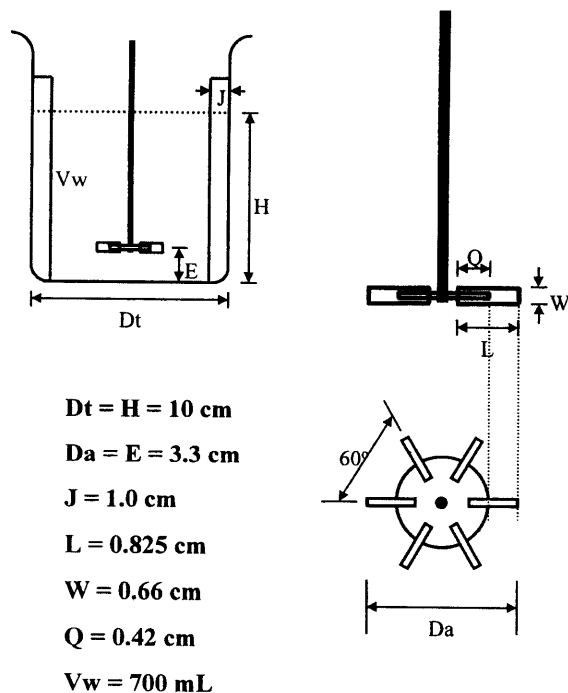


Figure 1. Designs of Rushton type standard reactor and six-paddle turbine impeller.

반응용액은 용매로 3차 증류수를 사용하여 제조하였으며, 용액내 잔류 고형물은 0.1 μm 의 기공 크기를 가진 membrane filter (Micro Filtration Systems)로 여과시켜 완전히 제거하였고, 모델 용액의 농도는 conductivity meter (Cole-Parmer, L-01481-60)를 사용하여 측정하였다. 그리고 결정화 반응기로 사용된 Rushton type 표준반응기는 pyrex 유리를 사용하여 자체 제작하였으며 교반시 용액의 swirling을 막고 용액의 혼합을 보다 효과적으로 해주기 위하여 아크릴로 된 4개의 방해판을 반응기 내벽에 90° 각도로 설치하였다. 교반기는 6-paddle turbine type으로 스테인레스 강판으로 제작하였으며 교반기의 표면에서 야기될 수 있는 불균일 핵생성을 최대한 억제하기 위하여 사포를 사용하여 매끄럽게 표면처리 하였다. 본 연구에서 사용된 Rushton type 반응기의 자세한 규격은 Figure 1에 표시된 것과 같다.

란타넘 옥살레이트 반응성 결정화는 화학반응식에 따라 염화란타넘 용액과 옥살산 용액을 2:3의 비로 반응이 되도록 조절하였고, 본 연구에서 두 용액의 농도비는 반응물의 주입이 완료된 후의 비로 정의하였다. 이때 결정화 반응은 하나의 반응물을 반응기내에 담아두고 다른 반응물을 주입시켜 반응시키는 single-jet 반회분식 방법으로 실시하였다. 즉, 이 두 용액 중 한가지를 반응기내에 반응기 부피(working volume) 700 mL의 절반인 350 mL를 먼저 주입하고 교반장치(Caframo Ltd., BDC 1850)를 이용하여 교반속도를 조절하였다. 그리고 나머지 용액 350 mL를 정량펌프(Master Flex, No. 7520-00)를 통해 일정한 유량으로 주입하여 두 용액이 같은 부피가 반응되도록 하여 이론적 반응비로 란타넘 옥살레이트를 생성시켰고 반응이 일어나는 동안 반응온도는 25 °C로 일정하게 유지시켰다. 본 연구에서 변화시킨 교반속도는 300, 700, 1200, 1500 rpm이었고, 이를 동력투입량으로 전환시키면 0.036, 0.166, 2.30, 4.50 m^2/s^3 이었다. 반응용액을 주입할 때는 주입위치 변화에 의한 영향을 배제시키기 위하여 주입튜브를 반응기 벽에 설치된

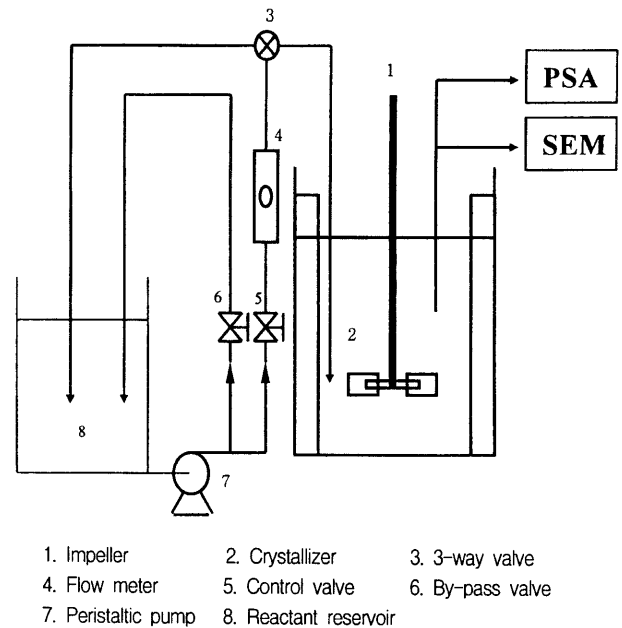


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

방해판 옆에 수직으로 위치시켰으며 주입튜브의 끝이 교반기와 수평하도록 위치시켰다. 또한 별도의 by-pass line을 설치하여 반응용액이 일정하게 반응기 내로 주입되도록 조정하였다.

결정화 반응은 350 mL의 반응용액이 반응기내에 모두 주입되면 실험을 종료하였으며 종료 즉시, 결정화 용액을 입자분석기 (Marvern Co., Mastersizer/E)를 이용하여 결정입자의 크기 및 크기분포를 측정하였다. 본 연구에서는 실험종료 후부터 입자분석에 까지 걸리는 시간을 최소화하기 위하여 실험 전에 입자분석기의 모든 조건을 미리 맞추어 대기 상태로 준비하고 실험을 수행하였으며 부피 평균입자크기를 기준으로 반응조건 변화가 결정화에 미치는 영향을 분석하였다. 그리고 생성된 결정입자는 SEM (scanning electron microscopy; Leica, Stereoscan 440)을 사용하여 입자모양을 측정하였다(Figure 2).

4. 결 과

반응성 결정화의 추진력인 과포화 농도는 반응조건 변화에 의한 결정화 반응의 차이에 따라 달라진다. 란타넘 옥살레이트 반응성 결정화가 일어나는 동안 과포화 농도의 변화를 일으킬 수 있는 반응조건으로는 반응물의 주입특성과 반응기내의 교반세기등을 들 수 있다. 이중 반응물의 주입시간, 주입방법, 주입농도와 같은 반응물의 주입특성이 용액내의 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도 및 결정입자의 크기에 크게 영향을 미친다.

본 연구에서는 먼저 0.05 M 염화란타넘 용액 350 mL가 들어있는 반응기내에 0.075 M 옥살산 용액 350 mL를 주입하였으며 주입시간을 5분 및 60분으로 변화시켜 주었다. 이때 반응물이 주입되는 동안 반응기내에서 생성되는 란타넘 옥살레이트 결정입자의 크기 변화를 총주입시간에 대한 반응시간의 경과비를 나타내는 상대적 반응시간(relative reaction time)에 따라 살펴보았다. 그리고 반응기내의 동력투입량은 2.30 m^2/s^3 (1200 rpm)으로 일정하게 유지하였다.

Figure 3에 먼저 옥살산 용액의 주입시간이 60분인 경우에 상대적 반응시간 동안 측정된 결정크기분포(crystal size distribution)를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 결정크기분포는 모두 peak

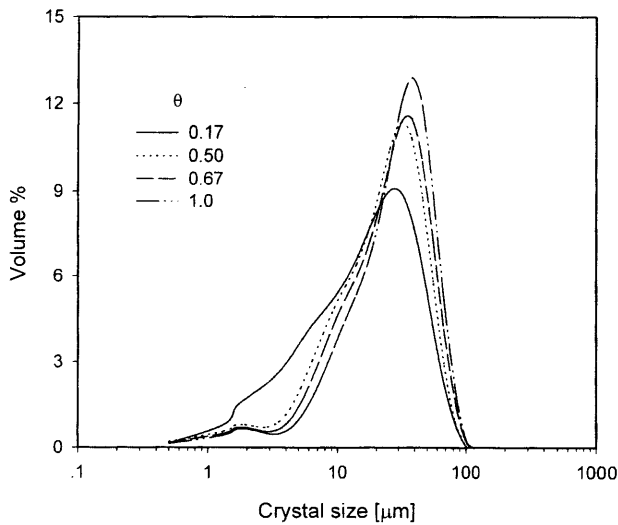


Figure 3. Typical crystal size distributions of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with relative transition time at feeding mode of $(\text{COOH})_2$.

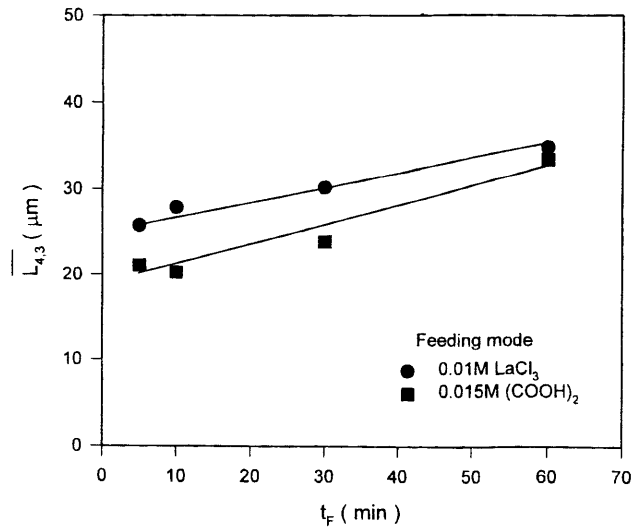


Figure 5. Effect of feeding time on the mean crystal size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with feeding modes of LaCl_3 and $(\text{COOH})_2$.

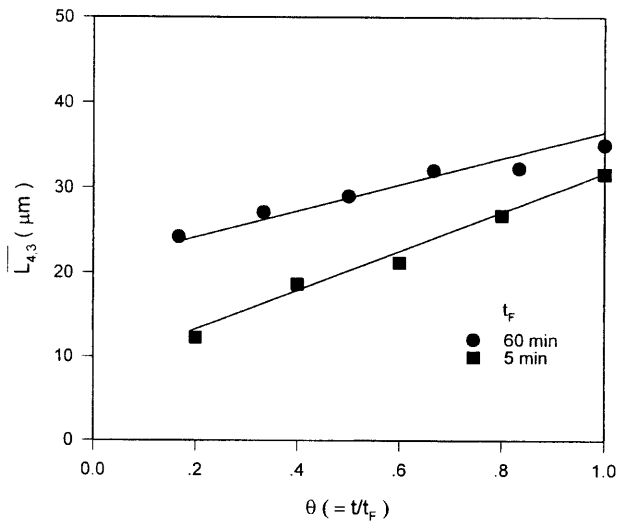


Figure 4. Variation of the mean crystal size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with relative transition time at feeding mode of $(\text{COOH})_2$.

가 1개 나타나는 monomodal 형태를 나타내었으며, 반응시간이 커짐에 따라 결정크기가 커지는 방향으로 이동하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 수행된 다른 모든 결정화 반응에서도 마찬가지로 monomodal 형태를 나타내었고 다만 반응조건에 따라 분포곡선이 좌우로 이동되었다.

이러한 현상은 반응조건 변화에 따라 란타넘 옥살레이트 결정의 크기 및 분포가 영향을 받음을 보여주는 것으로 이 영향의 정도를 정량화하기 위해 각 분포로부터 식 (2)에 의거하여 부피평균 결정크기를 계산하여 반응조건변화와 연결시켜 해석하였다.

Figure 4에 보는 것처럼 란타넘 옥살레이트의 평균결정크기는 상대적 반응시간에 비례하는 것으로 나타났다. 그러나 반응용액의 주입시간이 길수록 같은 상대적 반응시간에서도 평균결정크기는 크게 나타났다.

이와 같이 상대적 반응시간에 따라 란타넘 옥살레이트의 평균결정크기가 커지는 것은 옥살산 용액의 주입에 따라 반응초기에는 반응기내에 생성물인 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도가 급격히

증가하여 많은 개수의 핵이 생성되게 된다. 이러한 높은 핵생성에 의해 많은 개수의 결정입자가 존재하게 되면 이로 인해 결정의 총 표면적은 급격히 증가하게 된다. 이 때문에 용액내의 란타넘 옥살레이트가 결정성장 상충분히 소비됨으로써 용액내의 과포화 농도는 급격히 감소하여 안정적 수준을 유지하게 된다. 그로 인해 추가의 급격한 핵생성을 유발하지 않고 반응에 의해 지속적으로 생성되는 란타넘 옥살레이트는 결정입자 성장에 충분히 소비됨으로써 결정입자 성장에 기여하게 된다. 따라서 란타넘 옥살레이트의 평균 결정크기는 상대적 반응시간에 따라 주입되는 옥살산 용액의 양에 비례하는 것이다.

그리고 옥살산 용액의 주입시간이 60분인 경우가 5분인 경우에 비하여 평균결정크기가 더 크게 나타나는 이유는 반응기내의 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도가 주입시간의 변화에 따라 달라져 핵생성 속도와 결정성장 속도가 각각 다르게 영향을 미쳤기 때문이다. 즉, 반응용액의 주입시간을 길게 하면 반응기내에서 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도의 증가가 느리게 나타나며 이로 인해 상대적으로 낮은 과포화 농도에서 핵생성이 시작된다. 따라서 생성되는 입자의 개수는 적어지며 상대적으로 더 큰 결정입자생상이 이루어지게 된다[18].

본 연구에서는 이를 증명하기 위하여 반응용액의 주입시간을 5분에서부터 60분까지 변화시키며 란타넘 옥살레이트 결정의 평균 결정크기와 상대적 결정화 유도시간을 측정하였다. 여기서 상대적 유도시간(relative induction time)이란 반응기에 반응물을 주입하여 결정화 반응이 시작된 시점부터 처음 결정이 형성되어 반응기내의 투명한 용액이 혼탁해지기 시작한 시점까지의 시간, 즉 유도시간(induction time)을 총 주입시간(feeding time)으로 나누는 값으로 정의하였다. 이때 반응기내의 동력투입량은 $2.30 \text{ m}^2/\text{s}^3$ (1200 rpm)으로 일정하게 유지시켰으며 0.01 M 염화란타넘 용액과 0.015 M 옥살산 용액을 각각 반응용액으로 주입하여 반응물의 주입방법(feeding mode)에 따른 영향도 동시에 살펴보았다. 그 결과를 Figure 5와 6에 각각 나타내었다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 란타넘 옥살레이트의 평균결정크기는 반응용액의 주입방법에 관계없이 주입시간이 길어질수록 옥살산 용액을 주입하는 경우보다 염화란타넘 용액을 주입하는 경우에 더 크게 나타났다. 이러한 현상은 앞서 언급한 바와 같이 반응기내에서 란타넘 옥살레이트의 과포화 농도변화로 설명할 수 있다.

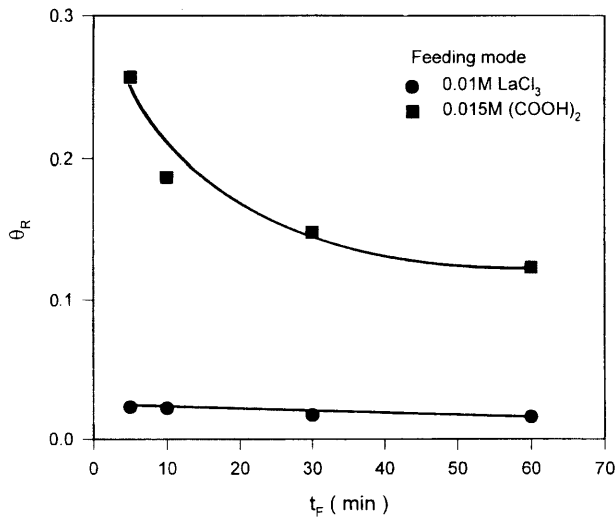


Figure 6. Effect of feeding time on the relative induction time of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with feeding modes of LaCl_3 and $(\text{COOH})_2$.

동일한 양의 반응물을 반응기내에 주입하는 시간이 짧다는 것은 반응기내에서 생성물인 란타늄 옥살레이트의 농도증가가 빨라짐을 의미하는 것이며, 생성물의 농도증가가 빠를수록 더 빨리 높은 과포화 농도 수준까지 도달할 수 있음을 예측할 수 있다. 더 높은 과포화 농도하에서 결정성장 속도보다는 결정핵생성이 상대적으로 우세해지므로 결정의 수는 많아지고 결정의 크기는 감소하는 결과가 나타난 것이다. 이러한 현상은 주입시간에 따른 상대적 유도시간의 변화에서도 알 수 있다.

Figure 6에서는 반응물의 주입시간과 주입방법에 따른 상대적 유도시간의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 상대적 유도시간은 평균결정크기의 경향과는 정반대로 반응용액의 주입시간이 길고 염화란타늄 용액을 주입하는 경우가 작게 나타났다.

일반적으로 용액내에서 결정이 생성되는데 필요한 시간, 즉 입자 유도시간은 과포화 농도에 반비례한다. 반응용액의 주입시간이 긴 경우 낮은 과포화 농도에서 용액내의 결정이 생성되기에 비교적 충분한 시간적 여유가 주어지는 반면, 주입시간이 짧은 경우에는 비록 높은 과포화 농도가 형성되긴 하였지만 결정화 과정에 필요한 충분한 시간적인 여유가 주어지지 않아 상대적으로 늦게 결정핵이 생성되는 것으로 설명될 수 있다. 또한 상대적 유도시간이 길다는 것은 그만큼 반응기내에서 결정입자가 처음 생성되는 데까지 걸리는 시간이 길다는 의미로서, 반응기내에서 란타늄 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.

이 때문에 주입시간이 긴 경우에는 낮은 과포화 농도에서 결정화가 시작되므로 평균결정크기가 커지고 상대적 유도시간은 작아지게 되는 것이다. 이러한 연구결과는 이 등[22]의 결과와도 일치하는 것이다.

또한 반응용액의 주입방법에 따른 평균결정크기와 상대적 유도시간의 변화는 용액내에 존재하는 과잉반응물의 영향으로 설명될 수 있다. 반응용액의 주입방법에 따라 용액내에서 란타늄 옥살레이트를 둘러싸고 있는 과잉의 란타늄 이온과 옥살산 이온의 영향이 다르게 나타나기 때문이다. 즉, 염화란타늄 용액을 옥살산 용액에 주입하는 경우 염화란타늄의 주입에 따라 용액내에 란타늄 옥살레이트가 생성되나 용액내에는 옥살산 이온이 과량으로 존재하므로

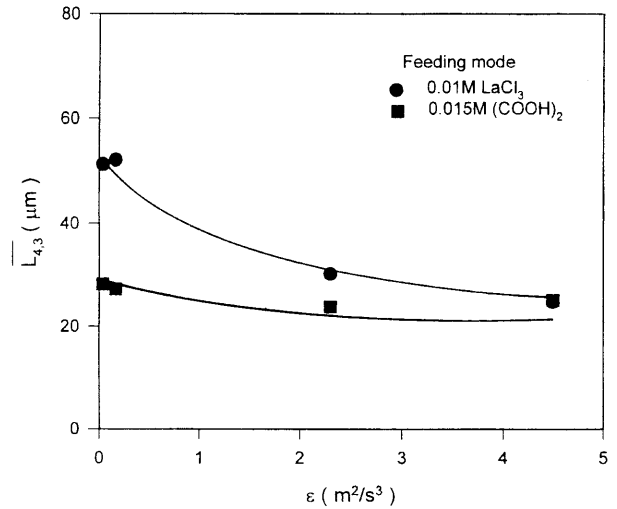


Figure 7. Effect of power input on the mean crystal size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ with feeding modes of LaCl_3 and $(\text{COOH})_2$.

란타늄 옥살레이트는 옥살산 이온과 정전기적으로 결합하게 된다. 따라서 이와 같은 상호작용은 용액내의 란타늄 옥살레이트 분자가 결정핵으로 전환되는 과정을 방해하며 나아가 생성된 란타늄 옥살레이트 결정의 표면에 흡착되어 결정성장도 방해하게 된다. 그러나 옥살산 용액을 염화란타늄 용액에 주입하는 경우 용액내에 란타늄 이온이 과량으로 존재하게 된다. 이 경우 란타늄 이온의 강도가 옥살산 이온강도보다 크기 때문에 란타늄 이온이 란타늄 옥살레이트에 미치는 영향이 더 크며 그로 인하여 란타늄 옥살레이트의 핵생성이 더 강하게 방해를 받으며 나아가 란타늄 옥살레이트 결정성장에서도 더 많은 방해로 인해 더 작은 결정입자가 생성된 것이다. 그리고 이와 같은 반응물의 주입방법에 따른 과량의 반응물 이온의 영향으로 인하여 옥살산이 주입되는 경우가 염화란타늄이 주입되는 경우보다 더 짧은 상대적 유도시간이 나타났다[23,24].

반응기내에 투입되는 동력투입량의 변화가 란타늄 옥살레이트의 과포화도에 미치는 영향을 설명하기 위하여 반응용액의 주입방법별로 300, 750, 1200, 1500 rpm의 교반속도로 결정화 반응을 실시하여 평균결정크기와 상대적 유도시간을 측정하였다. 그 결과를 Figure 7, 8에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 란타늄 옥살레이트의 평균결정크기는 반응기내에 투입되는 동력투입량에 반비례하였으며 염화란타늄 용액을 주입하는 경우에 더 크게 나타났다. 그리고 상대적 유도시간은 평균결정크기 변화의 경향과는 정반대로 나타났지만 동력투입량의 변화에 대해서는 그 차이가 반응물의 주입시간 변화보다는 적게 나타났다.

이러한 현상은 란타늄 옥살레이트 반응성 결정화 과정 중에서 교반이 반응물의 반응속도에 영향을 주기 때문이다. 란타늄 옥살레이트 반응성 결정화에서 염화란타늄 용액과 옥살산 용액간의 액상에서의 반응은 두 반응물이 분자 수준으로 얼마큼 빨리 혼합되느냐가 실질적 반응속도에 크게 영향을 미친다. 교반이 빠를수록 두 반응물의 혼합이 좋아지며 이것은 란타늄 옥살레이트의 실질적 반응속도 증가로 이어진다. 이와 같이 반응속도가 증가하게 되면 반응기내에 형성되는 란타늄 옥살레이트의 과포화 농도가 증가한다[2,22].

따라서 동력투입량의 증가가 용액내의 반응속도를 촉진시켜 과포화 농도를 증가시켜서 더 많은 개수의 핵이 생성되고 이로 인해 평균결정크기가 작은 결정들이 만들어지게 되고, 이 때문에 상대적

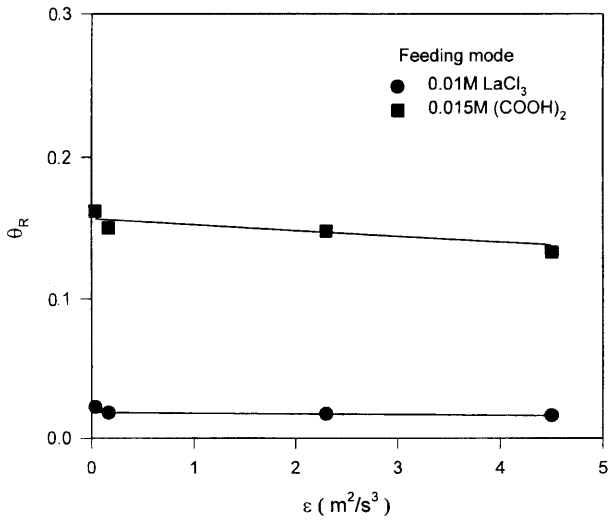


Figure 8. Effect of power input on the relative induction time of $La_2(C_2O_4)_3$ with feeding modes of $LaCl_3$ and $(COOH)_2$.

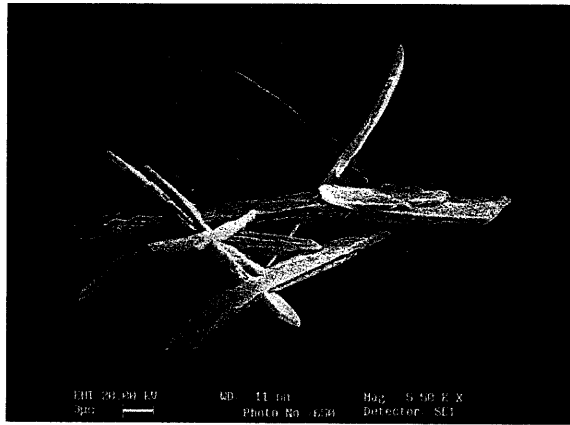


Figure 9. Typical morphology of $La_2(C_2O_4)_3$ at feeding mode of $LaCl_3$.

유도시간이 작아지는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 300 rpm을 제외하고는 두 반응물이 분자 수준으로 혼합되는 미세혼합에 걸리는 시간의 차이가 미미하기 때문에 동력투입량의 변화에 따른 상대적 유도시간의 차이가 작은 것이다.

Figure 9, 10은 반응성 결정화로 생성된 란타넘 옥살레이트 결정의 모양 및 결정구조를 관찰한 전자현미경 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 란타넘 옥살레이트 결정모양은 입자크기, 교반속도, 반응물의 농도, 주입시간 및 주입방법에 관계없이 모두 침상형 (needle shape)으로 나타나 반응조건에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이것은 이 등[22]의 연구결과와 일치하는 것으로 반응조건 변화가 핵생성 및 결정성장 속도에는 영향을 미쳐 평균결정크기, 상대적 유도시간의 차이로 나타나지만 란타넘 옥살레이트 결정이 커나가는 형태에는 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

Rushton type의 single-jet 반회분식 반응기에서 반응기내의 동

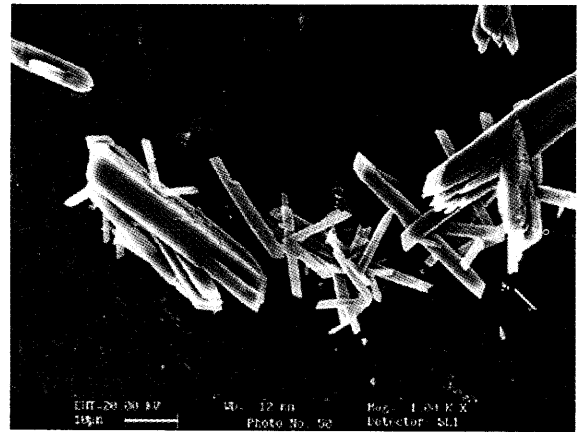


Figure 10. Typical morphology of $La_2(C_2O_4)_3$ at feeding mode of $(COOH)_2$.

력투입량, 반응물의 주입시간 및 주입방법등 반응조건 변화가 란타넘 옥살레이트 결정입자의 생성 및 성장에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

반응액의 주입시간은 란타넘 옥살레이트의 핵생성이 일어나는 과포화 농도의 변화를 일으켰다. 반응액의 주입시간이 짧은 경우가 긴 경우보다 더 높은 과포화 농도에서 핵생성이 일어나 결정의 수가 많아져서 결정성장보다 결정핵생성이 상대적으로 우세하였다. 이로 인해 란타넘 옥살레이트의 평균 결정크기는 반응물의 주입시간에 비례하였다. 핵생성이 일어나는 과포화 농도의 변화는 반응기내에 투입되는 동력투입량의 변화에서도 나타났다. 동력투입량의 증가는 반응물간의 반응속도를 촉진시켜 과포화 농도를 증가시켜 더 많은 개수의 핵을 생성하였고 이로 인해 평균결정크기는 동력투입량에 반비례하였다.

그리고 용액내에서 란타넘 이온이 옥살산 이온보다 란타넘 옥살레이트와의 결합력이 강하여 핵생성과 결정성장을 방해하기 때문에 옥살산 용액을 염화란타넘 용액에 주입하는 경우가 염화란타넘 용액을 옥살산 용액에 주입하는 경우보다 결정크기가 작게 나타났다.

상대적 결정화 유도시간은 핵생성보다 결정입자성장이 우세하게 일어나는 반응조건에서 감소하였지만 동력투입량에 의한 상대적 결정화 유도시간의 변화는 다른 반응조건에 비해 미미하게 나타났다. 란타넘 옥살레이트의 결정모양은 반응조건에 관계없이 모두 침상형으로 나타났다.

따라서 란타넘 옥살레이트 반응성 결정화에서 반응조건 변화는 란타넘 옥살레이트 결정의 핵생성 및 결정성장에는 영향을 미치지만 결정이 커지는 형태에는 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

사 용 기 호

- B^0 : Nucleation rate [$\#/m^3-s$]
- D_a : Diameter of impeller [m]
- G : Growth rate [m/s]
- g_c : Newton's-law proportionality factor
- k_G : Growth rate constant [m/s]
- k_N : Nucleation rate constant [$\#/m^3-s$]
- L : Characteristic crystal length [m]
- $L_{i-1,j}$: Mean crystal size [m]
- m : Order of growth reaction

n : Order of nucleation reaction
 n(L) : Population density [$\#/m^4\cdot s$]
 n_r : Rotational speed [$\#/sec$]
 N_p : Power number
 P : Power consumption [W]
 S : Supersaturation Ratio
 t : Time [min]
 t_F : Feeding time [min]
 V_w : Working volume of crystallizer [mL]

Greek letter

ϵ : Power input [m^2/s^3]
 θ : Relative reaction time($=t/t_F$)
 θ_R : Relative induction time($=t/t_F$)
 ρ : Solution density [kg/m^3]

참 고 문 헌

1. 김우식, *재료*, **9**, 58(1998).
2. 이상구, 정왕모, 김우식, 최창균, *화학공학*, **36**, 49(1998).
3. 박철秀, *제12회 자원활용·소재 workshop*, 119(1995).
4. S. Hamada, Y. Kudo and H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **66**, 2402(1993).
5. J. Cohen and Z. Priel, *Macromolecules*, **22**, 2356(1989).
6. S. T. Liu and G. H. Nancollas, *J. Colloid and Interface Sci.*, **52**, 582(1975).
7. W. H. Leung and G. H. Nancollas, *J. Crystal Growth*, **44**, 163(1978).
8. E. R. McCartney and A. E. Alexander, *J. Coll. Sci.*, **13**, 383(1958).
9. B. Marcant and R. David, *AIChE*, **37**, 1698(1991).
10. R. V. Mohanty and S. Bhandarkar, B. Zuromski, R. Brown and J. Estrin, *AIChE*, **34**, 2063(1988).
11. R. Pohorecki and J. Baldyga, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 79(1983).
12. N. Tavare, *Chem. Eng. Technol.*, **12**, 1(1989).
13. P. H. Karpinski, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 641(1985).
14. D. E. Fitchett and J. M. Tarbell, *AIChE*, **36**, 511(1990).
15. W. S. Kim and J. M. Tarbell, *Chem. Eng. Comm.*, **101**, 115(1991).
16. W. S. Kim and J. M. Tarbell, *Chem. Eng. Comm.*, **146**, 33(1996).
17. J. W. Mullin, "Crystallization", 3rd ed., Butterworth Heinemann, London(1993).
18. A. Mersman, "CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY HANDBOOK", Marcel Dekker, New York(1995).
19. A. D. Randolph and M. A. Larson, "Theory of Particular Processes", 2nd ed., Academic Press, New York(1988).
20. W. L. McCabe, J. C. Smith and P. Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill, New York(1993).
21. J. Villermaux, *Reviews in Chemical Engineering*, **7**, 51(1991).
22. 이종석, 김운수, 김우식, 김용욱, 김준수, 장희동, *한국결정성장학회지*, **6**, 449(1996).
23. T. L. Brown, H. E. LeMay, Jr. and B. E. Bursten, "CHEMISTRY", 6th ed., Prentice-Hall, New Jersey(1994).
24. D. C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", 3rd ed., Freeman Academy, New York(1993).