

반회분식 반응기에서 Lanthanum Oxalate 반응성 결정화에 관한 연구

이종석(학), 김운수(학), 김우식(정), 김용욱(정), 장희동(정)*, 김준수(정)*
경희대학교 화학공학과
*한국자원연구소

Study on Reaction Crystallization of Lanthanum Oxalate in Semi-Batch Reactor

Jong-Seok Lee, Woon-Soo Kim, Woo-Sik Kim, Yong-Wook Kim,
Hee-Dong Chang* and Jun-Soo Kim*
Dept. of Chem. Eng., Kyung Hee University
*KIGAM

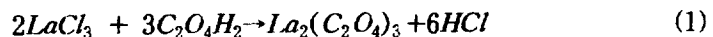
서 론

1960년대 이후 fine ceramic으로 각광 받은 희토류산화물(Re_2O_3)은 신소재의 첨가제로서 뿐만 아니라 석유산업의 촉매, 유리의 연마제, light conductor, metallurgy 등에 널리 이용되고 있다. 이중 Lanthanum Oxide(La_2O_3)는 TV브라운관이나 특수형광등의 형광체로 중요하게 사용되고 있는 물질로서 Lanthanum Oxalate($La_2(C_2O_4)_3$)로 부터 열분해에 의해 제조될 수 있다. Lanthanum Oxalate는 Lanthanum Chloride용액과 Oxalic Acid용액을 반응시켜 결정입자형태로 얻어질 수 있다. 이와같은 액상 반응성 결정화 현상은 반응기내에서의 혼합(mixing), 반응물의 농도, 반응 온도, 반응형태등 여러가지 조업조건들에 의해 크게 영향을 받는것으로 알려져 있다.¹⁾

Lanthanum Oxide가 신소재의 첨가물 혹은 형광물질로 사용되기 위해서는 일정 크기 및 모양의 결정 입자로 제조되어야 한다. 따라서 결정화 과정 중 에서 Lanthanum Oxalate 결정입자의 크기, 모양등의 제어가 매우 중요하다. 본 연구에서는 Rushton type표준반응기를 이용하여 혼합강도, 반응물의 농도, 반응 온도등이 Lanthanum Oxalate결정화에 미치는 영향에 대해 체계적으로 연구를 수행하고자 한다.

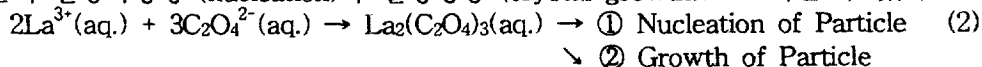
이 론

란타넘산화물(La_2O_3) 제조는 우선 란타넘을 포함하는 원광에 염산을 추출제로 이용하여 원광으로 부터 란타넘염화물($LaCl_3$)을 추출하고, 이 추출된 용액에 침전제로 옥살산용액($C_2O_4H_2$)을 첨가하여 란타넘 옥살레이트 화합물을 침전시킨다. 그리고 이 화합물을 소결하면 란타넘산화물을 얻을 수 있는데, 이 반응식은 다음과 같다.



식(1)에서 생성물인 란타넘 옥살레이트는 용해도가 매우 낮아 용액중에서 결정핵생성과 결정성장의 과정을 거쳐 결정으로 석출되게 된다. 이와 같은 과정을 반응성 결정화(reaction precipitation)라 하며 그 메카니즘은 크게 식(2)와

같이 결정핵생성 (nucleation)과 결정성장 (crystal growth)으로 나눌 수 있다.



윗 반응식에서 결정핵생성과 결정성장속도들은 반응에 의해 생성되는 Lanthanium Oxalate의 농도에 민감하게 의존한다. 여기서 Lanthanium Oxalate를 생성하는 반응은 매우 빠른 반응속도를 갖는 것이어서 두 반응물의 혼합이 실제 반응속도에 크게 영향을 미치게 된다. 또한 반응기내의 혼합도 결정입자의 유체역학적 조건을 변화시켜 줌으로서 결정성장에도 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 혼합강도가 결정화에 미치는 영향을 나타내기 위해 교반속도와 동력 투입량과의 관계식을 이용하여 나타내면, 임펠라의 종류가 6-paddle turbine이며 4개의 baffle을 가진 N_{RE} 가 충분히 큰 경우 Rushton type의 반응기에서 난류 혼합 영역에서의 동력투입량은 다음 식으로 계산 되어질 수 있다.

$$P = \frac{K_T n^3 D_a^5 \rho}{g_c} \quad (3)$$

여기서 K_T 값은 6.30, n 은 교반속도, D_a 는 impeller의 diameter, ρ 는 밀도이다. 식 (3)은 본 연구에서 교반 속도가 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 결정화에 미치는 영향을 나타내 주는 하나의 지표로 사용될 수 있다.^{2),3)}

실험

본 연구에서 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 의 결정화 반응을 위하여 사용된 반응물은 원광석으로부터 추출되어 나온 용액의 성분을 고려하여 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, ACS grade) 용액과 $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, ACS grade) 용액으로 제조하였다. 용액들은 3차 증류수를 사용하여 제조하였으며 용액내에 잔류 고형물을 완전히 제거하기 위하여 $0.1 \mu\text{m}$ 의 membrane filter(MFS, cellulose nitrate)를 이용하였다.

결정화 반응기는 700ml 용량의 Rushton type의 표준 반응기로써 4개의 방해판(baffle)을 설치하였다. 반응기의 재질은 pyrex유리이며 4개의 baffle은 투명 아크릴 판으로 제작하였다. 교반을 위한 impeller는 6-paddle turbine 형태로 stainless steel로 제작하였다.

결정화반응은 반응기내에 먼저 0.1 N 염화란타넘 용액 350ml를 넣고, Fig 1.에서 보는바와 같이 peristaltic pump(Master Flex, No. 7520-00)을 통해 일정한 유량으로 0.15 N 옥살산 용액 350ml를 주입함으로써 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 를 생성시켰다. 또한 반응기내로 유입되는 옥살산은 floating flow meter(Gilmont, F-2265)를 이용하여 조절되었으며 flow fluctuation을 억제하기 위하여 by-pass line을 설치하였다.

본 연구에서는 조업조건이 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 의 결정화에 미치는 영향을 체계적으로 측정하기 위하여 반응물의 농도를 각각 0.1 N (LaCl_3)과 0.15 N ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$)로 고정하였고, 반응온도는 room temperature로 하였다. 또한 반응물의 첨가 속도는 $5.83 \sim 70 \text{ml/min}$, 그리고 반응기 교반 속도는 $300 \sim 1500 \text{rpm}$ 까지 변화시켰다.

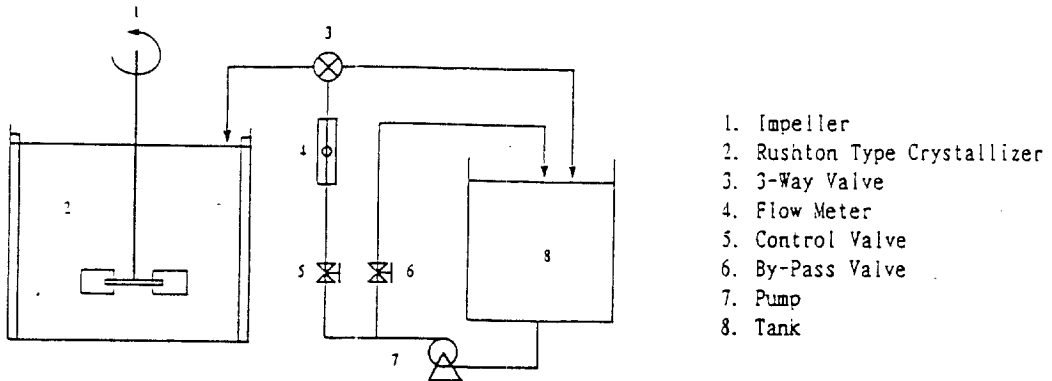


Fig 1. Schematic diagram of experimental apparatus

위의 실험조건이 반응성 결정화 현상에 미치는 영향을 측정하기 위하여 scanning electron microscopy(Leica, stereoscan 440)를 이용하여 입자의 형태(Morphology)를 관찰하였으며, Particle Size Analyzer(Marvern Co., Mastersizer/E)를 이용하여 입자의 크기 및 분포를 측정하였다.

결과 및 토론

농도변화가 없는 범위내에서 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 결정화는 교반속도와 주입속도에 좌우되며, 이러한 교반속도와 주입속도는 crystal이 형성되는 시간으로 정의되는 induction time에도 영향을 미친다. $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 결정화공정에 미치는 조업조건에의 영향은 주로 결정핵생성과 결정성장 두가지 공정에 나타나는데, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 입자의 평균크기는 조업조건이 이 두 공정중 어디에 더 큰 영향을 미치는가에 따라 달라지게 된다.

대체로 교반속도의 증가는 같은 과포화 농도에서 물질전달속도상수(k_g)를 증가시켜 결정의 물질전달속도 즉 결정성장속도를 증가시켜 결정을 크게 만드는 경향이 있다. 그러나 본 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 결정화 연구결과에서는 volume-based particle mean size의 경우 Fig 2.에서 보는 바와 같이 교반속도 즉 동력 투입량이 증가함에 따라서 평균입자크기가 감소하였다. 이와 같은 교반속도에 관한 평균입자크기의 영향은 SEM결과와 연관지어 다음과 같이 생각할 수 있다. 조업조건에 따른 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 입자형태는 SEM 결과에서 needle-shaped crystal(acicular habit)으로 일정하였다. 이와 같은 형태는 rapid crystallization에서 일어나는 것으로 알려져 있으며, dendritic growth라 한다. 이와 같은 경우 agitation은 dendritic growth를 억제하는 경향이 있다. 또한 agitation은 성장한 crystal에 imperfection한 부분을 깨뜨리기도 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 위의 조업조건에서는 물질전달속도보다 agitation growth를 억제하는 역할이 더 큰것으로 사료된다. 그리고 형태 변화에 대한 영향이 없는것 같으나, 결과적으로 agitation rate이 증가함에 따라 crystal의 크기는 작아지는 경향을 나타내는 것으로 사료된다.

반응물의 주입속도의 증가에 의하여 평균입자 크기가 감소하는 결과를 나타내었다. 이것은 결정의 성장 보다 결정의 생성이 상대적으로 더 많이 일어남

을 의미한다. 그 이유는 주입속도의 증가가 반응기내의 과포화도의 증가를 초래하며, 이 것은 과포화도가 높아짐에 따라 결정핵생성이 결정성장 보다 훨씬 잘 일어남을 의미하기 때문에, 따라서 Particle의 개수가 많아지고 Particle의 평균 크기는 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 일반적인 결정화 거동으로 설명되어질 수 있다. 핵생성속도식은 과포화농도의 어떤 n 승에 비례하는 것으로 경험적으로 나타낼 수 있으며, 결정성장속도식은 과포화농도의 1승에 비례하는 것으로 나타낼 수 있다. 따라서 핵생성속도가 결정성장속도보다 과포화도에 더 크게 영향을 받는 것을 알수 있다. 이것으로 부터 주입속도가 증가함은 반응기내의 과포화도의 증가를 뜻하며, 이에 따라 결정성장속도보다는 핵생성속도가 더 크게 영향을 받음을 의미한다. 따라서 주입속도가 증가하면 핵생성이 많이 일어나, 많은 갯수의 crystal이 생기며, 평균입자크기는 작아지게 된다.

본 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 결정화 연구에서는 crystal이 형성되는 시간 즉 induction time에 관한 조사도 함께 수행하였다. induction time의 경우 교반속도가 증가함에 따라 그리고 주입속도가 증가함에 따라 induction time이 짧아지는 것을 관찰하였다. 이것은 교반속도의 증가와 주입속도의 증가가 결정화를 빨리 일어나게 한다는 것을 의미한다.

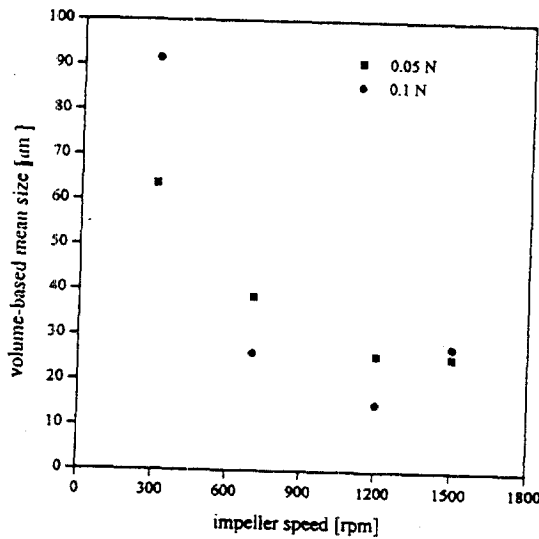


Fig 2. Effect of impeller speed on the mean particle size of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.
 (0.1 N = La^{3+} conc. = 0.1 N, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ conc. = 0.15 N
 0.05 N = La^{3+} conc. = 0.05 N, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ conc. = 0.075 N)

참고문헌

1. Shuichi Hamada, Yoshiyuki Kudo and Hiroaki Matsuda : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 66, 2402 (1993)
2. H. Muhr, R. David and J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.* : 50, 345 (1995)
3. N. S. Tavaré, *Chem. Eng. Sci.* : 49, 5193 (1994)