

## 회분식 결정화에서 인산 결정화 메카니즘의 *in situ* 분석

김수연, 김광주, 유승곤\*

한국화학연구원 화학공정연구센터 결정화공정연구실, 충남대학교\*

### *In situ* analysis of growth mechanism in batch crystallization of phosphoric acid

Su-Yeon Kim, Kwang-Joo Kim, Seung-Kon Ryu\*

National Research Lab. for Crystallization Process & Engineering,  
Chemical Process Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology  
Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University\*

#### 서론

인산은 화학비료, 식료품, 공업용 인산염 제조, 반도체 에칭용액 등 광범위하게 응용이 되는 무기산이지만, 지금까지 제조되어왔던 인산은 대부분 식품용이나 공업용으로 사용하기 위한 단순정제를 거친 것이었다. 기존의 인산 제조공정을 살펴보면, 인광석을 처리하는 방식에 따라 wet 공정과 thermal 공정으로 나누어지는데, Cr, V, Fe, Mn, Mg와 같은 인광석의 구성성분이 다량 함유되어 있으며 국내 인산제조기업체 대부분은 이 방식으로 인산을 제조하고 있다. 반면에 인광석을 고온(>1000°C)에서 환원시켜 인산을 제조하는 thermal 공정은 높은 순도의 인산을 얻을 수 있지만, 과도한 에너지 소모가 문제시되는 기술이다. 현재, 대부분의 초고순도 인산은 thermal 공정에서 제조된 인산에서 제조되고 있다. 반면에, wet 공정에서 얻어지는 인산에 대한 정제기술은 지금까지 많은 연구가 이루어져 있지 않았다. 또한, 기존 정제기술은 전처리로서 침전제, 산화제를 필요로 하므로, 추가적인 비용상승 요인이 있지만 본 연구에서는 전처리 공정과 부가적인 화학물질을 사용하지 않는 저에너지 소모형 청정생산공정으로 용융 결정화만으로도 ppb수준으로 불순물을 정제할 수 있다. [2,3,4]

본 연구에서는 용융결정화에서 결정이 생성되는 조건인 과포화도를 좁혀 생기는 결정들의 모양과 크기 및 입도분포를 *in situ* 분석하여 결정생성 메카니즘을 고찰하였다. [1]

#### 이론

##### 핵 생성 메카니즘

일반적으로 용융 결정화에서 핵 생성의 분류에 대한 조건은 용융물 내에 고체상의 존재 유무이다.

1차 핵생성(primary nucleation)의 경우 용융물 내에 결정화된 용질의 고체상이 없을 때 일어나는 반면 2차 핵생성(secondary nucleation)은 용질 입자가 용융물 내에 존재할 때 일어난다. 다시 1차 핵생성은 용융물에 용질 고체상이 없이 용액의 순수한 과포화에 의해 일어나는 균일 핵생성(homogeneous nucleation)과 결정화되는 물질 이외의 다른 물질(먼지나 불순물 등) 또는 다른 외부인자(결정화기 벽과 임펠러 날개와의 마찰 등)에 의하여 발생되는 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)으로 세분화 할 수 있다.

핵생성속도는 결정성장속도와 함께 결정의 크기와 순도를 조절하는 중요한 변수이다. 핵

생성속도는 과포화도에 의존한다. 특히 핵생성속도를 나타내는 핵생성 변수는 고액 상평형에서 준안정영역(metastable zone)에 의해서 결정될 수 있다. 핵생성속도는 단위 시간당 용매의 단위 질량당 생성된 핵의 질량으로써 다음 식과 같이 과포화에 의존하는 power 함수로 표현될 수 있다.

$$N_m = k'_n \Delta c^n \quad (1)$$

여기서  $k'_n$ 은  $k_n/a\rho_c L_n^3$ ,  $n$ 은 핵생성 속도의 차수,  $\Delta c$ 는 과포화도,  $k'_n$ 은 핵생성 특성을 결정하는 핵생성 상수이다. 이 파라미터는 Nyvlt에 의해 제시된 준안정영역(metastable zone)의 측정에 의하여 실험적으로 결정될 수 있다.

### 결정성장

용융 결정화에서 결정성장속도는 과포화의 power 함수로 다음과 같이 일반화되어 있다

$$G = k_G \Delta c^g \quad (2)$$

여기서  $k_G$ 는 총괄결정성장 계수로 정의되며  $g$ 는 결정성장 차수이다. 결정성장속도는 조업 온도, 결정의 크기, 계의 수력학적 특성, 그리고 불순물 등에 의해 영향을 받게 된다. 과포화  $\Delta c$ 는 식 (3)과 같이 정의된다.

$$\Delta c = c - c^* \quad (3)$$

여기서  $c$ 와  $c^*$ 는 임의 시간에서 용액의 농도 및 포화농도를 각각 의미한다. 과포화도의 지수항 차수는 결정성장 메카니즘과 관련된다. Two-step model에 따르면 과포화의 1차 의존성은 결정성장이 확산(diffusion)에 의해 조절됨을 나타내지만 2차 의존성은 표면반응(integration)에 의해 조절된다. 용액 결정화에서 결정성장은 핵생성 후 급격한 과포화의 감소와 함께 이루어진다. 총괄결정성장속도,  $G$ 는 시간변화에 의한 결정크기 변화로 표현할 수 있다.

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (4)$$

여기서  $dL$ 은 미분시간  $dt$ 에 성장된 결정의 크기를 나타낸다. [5,6]

### 실험

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 Pyrex 재질의 이중자켓 결정화기, 용융물의 온도를 일정하게 유지하기 위한 circulator, 결정화기 내부의 인산 용액은 속도 조절기가 장착된 turbine-type impeller로 교반 시켰다. 결정화기의 이중자켓 내부를 순환하는 냉매로는 에틸렌 글리콜과 물을 1:3으로 혼합하여 사용하였다. 그리고 결정화기내 입자의 분포 및 입자 크기를 측정하기위하여 on - line crystal analyzer ( M400L, Lasentec )를 이용하였다. 실험 후 얻어진 결정은 디지털 카메라로 찍어 모양을 살펴보았다.

본 연구에서 사용한 인산은 85w% 공업용 인산을 더 이상의 정제없이 사용하였다. 공업

용 인산(85wt%)을 포화 온도에서 결정화하여 얻어진 용융물을 일정한 온도에서 교반 실험하였다. 실험 중 용융물을 주입함으로써 초기 결정생성 온도를 상온에 가까운 온도에서 시작 온도를 변화시키고, 용융물의 농도에 따라 인산 결정의 입도분포와 결정크기를 측정하였다. 실험이 끝나고 얻어진 결정은 무게를 측정하여 수율을 계산하였다. 얻어진 결정들은 디지털 카메라로 찍어 결정의 모양을 살펴보았다.

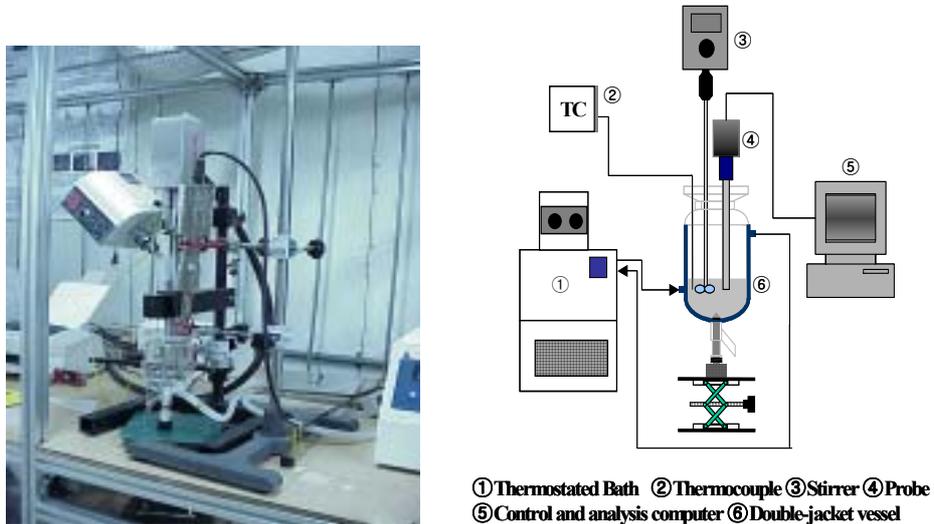


Fig. 1. Experimental apparatus for the batch crystallization of phosphoric acid.

**결과 및 고찰**

Fig. 2.은 전체 들어간 인산용액에 대한 얻어진 결정 수율과 평균크기, 결정 총갯수에 대해 플롯된 그래프이다. 얻어진 결정의 수율이 높을수록 결정의 총갯수는 많아지고, 평균 입자 크기는 작아진다. 여기서 평균입자 크기가 작아지는 것은 수율이 커지면서 결정들의 수가 많아진 것은 입자간 충돌이 잦아 결정들이 부숴졌거나, seed에 인산이 자라는 것보다 2차 핵생성이 많이 일어나 작은 입자들이 많이 생겼기 때문이다.

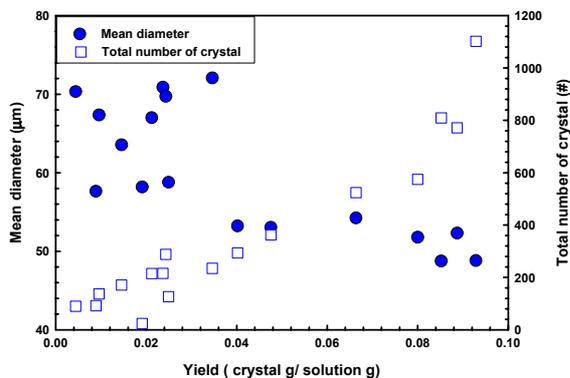


Fig. 2. Variation of mean diameter & total number of crystal according to the change of yield.

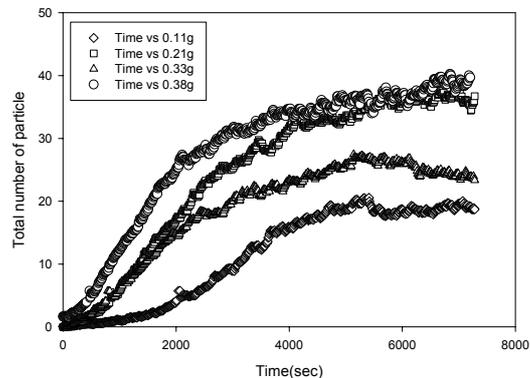


Fig. 3. Variation of total number of particle according to the elapsed time.

Fig. 3은 일정 온도에서 seed의 양을 변화시켰을 때 시간에 따른 입자 수에 대한 그래프이다. seed를 넣자마자 핵이 생성되어 결정들의 입자 수가 증가한다. seed의 양이 많을수록 입자의 수는 많다.

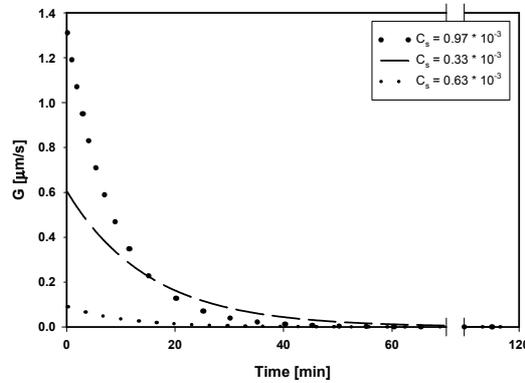


Fig. 4. Variation of growth rate according to the crystallization time.

Cs 농도가  $0.63 \times 10^{-3}$  정도까지는 2차 핵생성 없이 결정이 자란 것으로 보여 농도가 높아질수록 결정성장 속도가 작아지다가  $0.97 \times 10^{-3}$  데이터로 살펴보았을 때 결정성장 속도가 커진 것은 용융물 내 결정들이 성장한 것 보다는 2차 핵생성이 일어나 결정성장 속도가 증가한 것으로 사료된다. 초기에 결정성장이 급격히 일어나다가 시간이 지날수록 성장이 점점 멈춰지기 시작한다.

### 참고문헌

1. Ross, W., et al, " The Purification of Phosphoric Acid by Crystallization ", *Industrial and Engineering Chemistry*, 1081(1925).
2. Mollere, P.D., *United States Patent*, No. 4,657,559.
3. Yamazaki, Y., Tabei, S., Negishi, K., *Japanese Patent* 2000-26111.
4. Tadeusz, K., Wiewiorowski, *United States Patent*, No. 4,655,790.
5. J.W.Kim, M.S thesis, Chungnam National University, 2000.
6. *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Elsevier, 1985.