

## Semi-Batch Reactor에서의 초음파를 이용한 세륨카보네이트 결정화의 Agglomeration현상 연구

신동민, 김우식, 김준수, 김성돈, 윤호성, 이진영  
경희대학교 화학공학과, 한국지질자원연구원

### Agglomeration of Cerium Carbonate relative to Crystallization conditions in Semi-Batch Reactor under an ultrasound

Dong-Min Shin, Woo-Sik Kim, Joon-Su Kim, Sung-Don Kim, Ho-Sung Yoon, Jin-Young Lee  
Dept. of Chem. Eng., Kyung-Hee University  
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

#### 서론

반응성 결정화란 용해도가 큰 두 반응물을 적절한 침전제를 사용하여 용해도가 아주 작은 생성물을 생성함으로써 용해도 차에 의해서 다량의 결정들이 발생하게 하는 것이다. 또한 반응 조건에 따라 결정화특성이 크게 변하는 특징이 있어 조건 변화에 따라 결정입자의 크기, 크기분포, 모양 등을 제어할 수 있다.

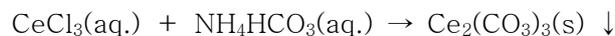
화학적 반응에 있어 초음파는 액상 내에서 cavity를 생성하여 shake wave를 유발시키고 turbulence를 발생시키는데 이를 acoustic streaming이라고 한다. acoustic streaming은 mass transfer를 촉진시켜 반응성을 향상시키며 계면들 사이에 diffusion layer을 감소시켜준다. 한편 무기화합물 입자에서는 초음파로 인해 입자의 크기가 작아지는 현상이 나타난다. [1] 초음파로 발생한 hydrodynamic force는 응집된 입자들 사이에 작용하는 van der waals force를 깨뜨릴 만큼 충분하며 [2] 초음파의 intensity가 증가할수록 입자의 크기는 점점 작아진다. [3]

또한 반응물의 농도가 증가할수록 과포화도는 증가하여 많은 입자가 생성되며 그에 따라 생성되는 aggregate와 agglomerate입자의 개수는 증가하게 된다. 이 과정에서 aggregate입자는 반응물의 농도가 증가할수록 agglomerate입자로의 변화가 많아지게 된다.

본 실험에서는 Semi-batch 반응기에서 double-jet 방법을 이용한 세륨카보네이트 반응성 결정화에 있어, 교반속도, 초음파 intensity, 반응물 농도의 변화를 각각, 또는 동시에 주어 그 영향을 알아보았다. 또한 반응이 끝난 후에 교반속도와 초음파가 결정입자에 미치는 영향도 알아보았다.

#### 본론

세륨 카보네이트의 반응과정은 다음과 같다.



과포화상태의 용액내에서 세륨카보네이트의 결정화과정은 먼저 결정핵생성(crystal nucleation)이 되고 그 다음, 생성된 결정핵이 성장하는 결정성장(crystal growth)의 두가지 단계로 구분할 수 있다. [4]

결정화과정 중에 입자의 크기가 커지는 것은 입자와 입자간의 고착에 의한 aggregation과 aggregation표면의 분자성장(molecular growth)에 의한다. 고착된 입자-입자의 집합체는 약한 결합으로 연결된 aggregate를 형성한다. 이렇게 형성된 aggregate는 분자생장에 의해 강하게 결합된 agglomerate가 된다. 이렇게 형성된 agglomerate은 강한 교반에 의한 난류(turbulent)에도 깨지지 않고 그 크기를 유지하게 된다. [5]

ultrasonicator에 의해 초음파를 방사하였을 때 액체중에서 두가지 특징적인 물리적인 현상을 보이는데 이는 acoustic cavitation과 acoustic streaming이다. 이러한 초음파에 의해서 고체-액체 상에서 chemical reactivity를 향상시킨다는 보고[6-8]가 있는데 이는 고체 입자에 묻어있는 화학반응을 방해하는 더러운 표면을 초음파의 cleaning 효과에 의해 향상되거나 초음파를 통해 고체입자의 표면적이 증가하게 되고 이는 액체와의 chemical reaction을 향상시키기도 하고 또한 acoustic streaming에 의해 물질전달(mass transfer)을 향상시켜 chemical reaction을 향상

시킨 결과라고 추론하였다. Acoustic wave가 액체를 통과할 때 난류(turbulence)를 발생시키는데 이를 acoustic streaming이라고 한다. 이러한 acoustic streaming은 액체상에서 mass transfer를 향상시켜 주고 계면들 사이에 확산층(diffusion layer)을 감소시켜 준다.

### 실험

본 연구에서는 Double-jet semi-batch reactor를 이용하였으며 반응물의 농도는 기초실험을 통하여 적정하다고 판단되는 염화세륨 기준 0.01, 0.03, 0.05, 0.1몰로 하였으며 암모늄하이드로카보네이트는 화학양론비에 맞게 0.015, 0.045, 0.15몰로 하였다.

두 반응물의 주입은 peristaltic pump(Cole-Parmer Instrument Co., Master Flex No.7520-00)를 통해 일정한 유량으로 주입하였으며 Floating flow meter(Gilmont, F-2265)를 이용하여 주입속도를 조절하였다.

미리 3차 증류수 900ml를 반응기에 넣은 상태에서 두 개의 feed line을 통해 염화세륨과 암모늄하이드로카보네이트를 각각 400ml씩 동시에 주입하여 반응이 진행되도록 하여 working volume이 1700ml가 되도록 하였다. 반응물이 주입되는 각각의 feed line은 서로 180°로 정반대쪽에 설치하고 feed tube를 baffle에 고정함으로써 feed line의 위치 변화에 따른 영향이 없게 하였다. 반응용액을 주입하는데 걸리는 시간을 주입시간(feeding time,  $t_f$ )이라고 정의하고 30분으로 고정하였고 반응중에 교반속도와 초음파가 세륨카보네이트 결정화에 미치는 영향을 알아보았다. 반응중에는 교반속도 200rpm에 초음파를 6W, 30W, 60W로 변화를 주었다.

또한, 세륨카보네이트 반응성 결정화의 응집현상(aggregation과 agglomeration)을 알아보기 위해 반응이 끝난 후 20분간 교반속도 200rpm, 초음파의 intensity 30W로 하여 그 결과를 알아보았다. 반응이 끝난후 20분간 교반속도 200rpm과 초음파 30W를 가한 이유는 염화세륨 기준 0.03몰의 실험에서 aggregate를 제거하고 agglomerate를 얻을수 있는 기준이 반응이 끝난후 20분간 교반속도 200rpm, 초음파 30W라는 결론을 얻었기 때문이다. 교반속도의 정확한 제어를 위해서 Caframo 교반기(모델 BDC 1850)를 이용하였으며 초음파의 intensity제어를 위해서 ultrasonicator(High Intensity Ultrasonic Processor, Cole-Parmer Instruments, 모델 CPX 600)를 사용하였다.

반응성 결정화법에 의해 생성된 세륨카보네이트 입자는 평균입자크기와 입자크기분포의 측정을 위하여 반응종료 후 곧바로 입자분석기(particle size analyzer, Marvern co., Mastersizer/E)를 사용하여 분석을 하였다. 또한 반응조건의 변화에 따른 세륨카보네이트 입자의 morphology의 관찰을 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, Leica, Stereoscan 440)을 이용하였다.

### 결론

Fig. 1.과 Fig. 2.를 보면 각각의 농도와 초음파의 intensity에 따른 부피평균입자크기가 나타나 있는데 Fig. 1.에서는 반응중 농도변화와 초음파 intensity의 영향을, Fig. 2.에서는 반응후 초음파의 영향을 좀 더 쉽게 알아볼 수 있게 정리하였다.

Fig. 1.과 Fig. 2.에서 모두 알수 있듯이 초음파 intensity가 증가할수록 평균입자크기는 같은 농도에서 감소함을 알수 있다. 특히 Fig. 2.에서 0.03몰에서 0.05몰 까지의 농도에서는 그래프의 기울기가 급격히 증가하는 것을 볼수 있는데 이는 농도가 증가할수록 많은 입자가 생성되어 더 많은 Aggregate가 생성되었고 이는 결국 더 많은 Agglomerate가 생성되었음을 보여준다. 다시말해서 농도가 증가할수록 Agitation과 Sonic intensity가 생성된 입자의 파쇄보다는 응집(Aggregate와 Agglomerate)에 더 많은 영향을 주었다고 할수 있다.

Fig. 3.부터 Fig. 6.까지는 세륨기준 0.01몰부터 0.1몰까지의 후처리후 SEM사진을 나타내었는데 각각의 SEM사진에서도 알수 있듯이 생성된 입자의 형태는 농도가 증가할수록 더 많은 응집을 나타냄을 알수 있다.

결국 반응물의 농도 증가는 반응으로 인한 생성입자의 증가를 가져오고 또한 agitation speed와 sonic intensity 증가는 일정 농도까지 입자의 파쇄에 영향을 주지만 그 일정농도가 지나면 결국 농도 증가의 영향에 의해 파쇄보다는 응집에 더 많은 영향을 주게 됨을 알수 있다.

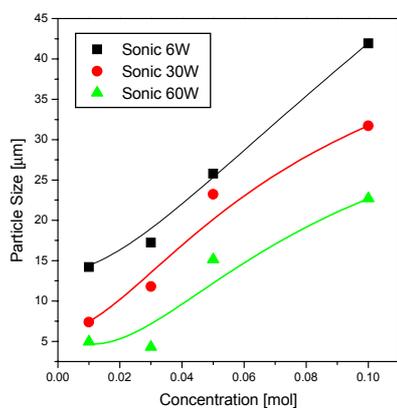


Fig.1 Effect of Sonicator Intensity and Agitation Speed on Volume mean particle size at 30min feeding time.

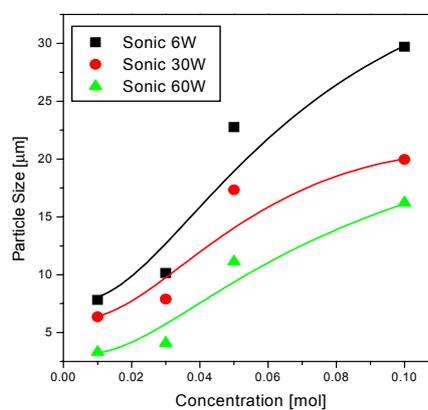


Fig.2 Effect of Sonicator Intensity and Agitation Speed on Volume mean particle size at 30min feeding time, after 20min Agitation Speed 200rpm Sonicator Intensity 30W.

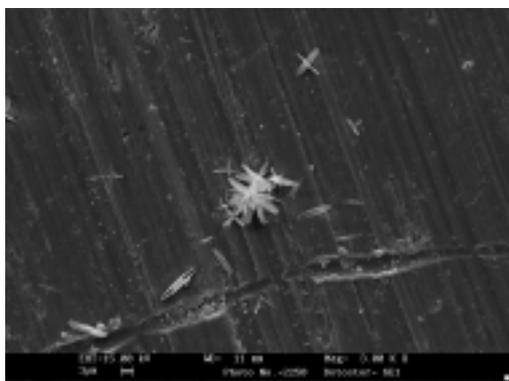


Fig. 3. Morphology of cerium carbonate crystals with agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W at 30min feeding time, after 20min agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W, 0.01mol/l of cerium chloride.

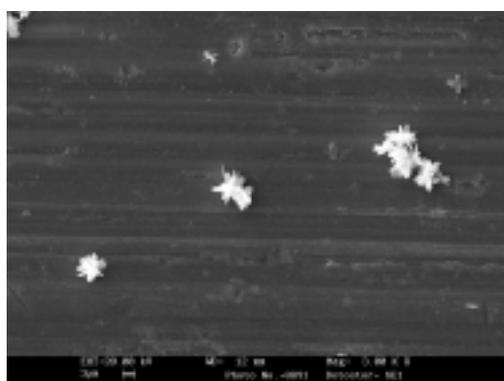


Fig. 4. Morphology of cerium carbonate crystals with agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W at 30min feeding time, after 20min agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W, 0.03mol/l of cerium chloride.

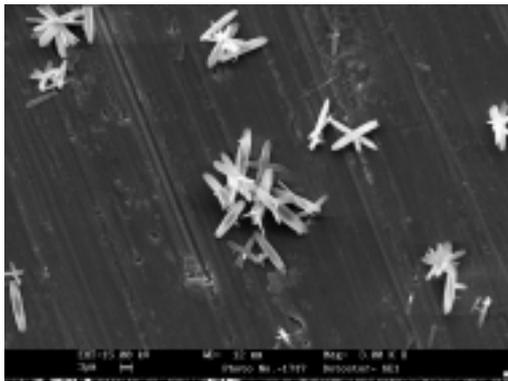


Fig. 5. Morphology of cerium carbonate crystals with agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W at 30min feeding time, after 20min agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W, 0.05mol/l of cerium chloride.

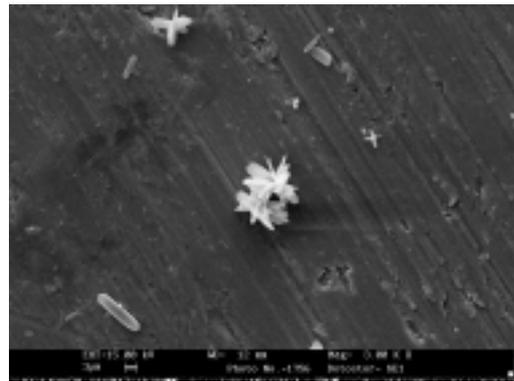


Fig. 6. Morphology of cerium carbonate crystals with agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W at 30min feeding time, after 20min agitation speed 200rpm ultrasound intensity 60W, 0.1mol/l of cerium chloride.