

Rushton type 반회분식 반응기에서 염화은 반응성 결정화에 관한 연구

이종석, 김우식

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소, 수원, 449-701

Study on the reaction crystallization of silver chloride in Rushton type semi-batch reactor

Jong-Seok Lee and Woo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, Institute of Material Science and Technology, Kyunghee University, Suwon 449-701, Korea

요 약 Rushton type 반회분식 반응기에서 염화은의 반응성 결정화 과정에 미치는 인자들에 대해 실험적으로 연구하였다. 용액 교반속도, 반응물의 주입속도, 주입방법 및 반응물의 농도 등의 인자가 염화은 결정의 크기 및 크기 분포에 뚜렷한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 실험결과로부터 염화은 반응성 결정화에서 용액 내에서의 염화은 과포화 농도 및 과량 이온의 농도 그리고 결정입자 주위에서의 물질전달속도 등의 변화가 이와 같은 인자들과 상호 연관이 있으며 이것이 결정핵 생성 및 성장과정에 직접적으로 영향을 미친 것으로 추론하였다. 그러나, 본 연구에서 실험한 인자들에 의한 염화은의 형태 변화는 나타나지 않았다.

Abstract Experimental study on effects of factors on the reaction crystallization of silver chloride in Rushton type reactor. The size and size distributions of the silver chloride crystals were observed to be markedly affected by the agitation speed of solution, and feeding rate, feeding mode and concentration of reactants. From experimental data it was inferred that in the reaction crystallization of silver chloride the supersaturation level of silver chloride and concentration of excess ions in the solution, and mass transfer rate around the crystals were implicitly interrelated with factors and directly affected on the crystal nucleation and growth processes. However, the morphology of the silver chloride crystal was

not changed by factors.

1. 서 론

액상에서의 반응성 결정화 공정은 무기재료 결정 및 정밀화학 제품의 제조를 위해 많이 사용되어 오고 있는 기술이다. Silver halide (AgX)는 광민감성을 지니고 있는 무기 결정입자로서 사진의 감광재료 뿐만 아니라 holography 등의 recording materials로 응용되고 있는 고 부가가치의 정밀 무기재료이므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. Silver halide 결정은 Ag^+ 이온과 X^- 이온의 합성반응을 통해 제조되며 이때 생성된 결정의 크기, 모양, 크기분포 및 순도 등의 인자들이 photographic industry에서 이용되는 정밀 무기재료로서의 특성을 주로 결정하게 된다. 따라서, 반응성 결정화 공정을 통해 silver halide를 제조하는 과정에서 이들 인자들을 정밀히 제어하는 기술은 매우 주요한 사항이다.

반응성 결정화 과정은 반응기 내에 형성되는 불용성 생성물의 과포화 농도, 반응기 형태, 교반에 의한 용액의 유체역학적 조건 그리고 용액 중에 존재하는 과량의 이온(excess ions)의 특성에 따라 결정입자의 크기, 크기 분포 및 결정입자 모양 등이 영향을 받는 것으로 알려져 있다[2]. Wey[3]는 double-jet MSMPR 반응기를 이용하여 반응물의 농도 및 주입속도 등이 취화은(AgBr) 반응성 결정화에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 이 연구에서 낮은 반응물 농도 범위에서 반응물의 농도 및 주입속도의 증가는 결정핵 생성을 촉진하여 상대적으로 결정입자의 크기를 감소시키는 것을 관찰하였다. 그러나, 반응기 내의 용액의 교반속도를 고정

시킴으로서 용액의 유체역학적 조건이 취화는 결정화에 미치는 영향에 대해서는 연구되지 못하였다.

한편, Leubner[4]는 취화은의 결정화 연구에서 일반적으로 열역학적 이론을 바탕으로 유도된 Volmer의 결정핵 생성 모델과는 달리 반응조건의 영향을 묘사할 수 있는 결정핵 생성 모델식을 제안하였으며 이 모델식을 이용하여 반응물의 주입속도가 증가함에 따라 결정핵 생성속도가 증가한다고 예측하였다.

반응기 내에서 용액의 유체역학적 조건이 반응성 결정화에 미치는 영향에 대해서는 Fitchett and Tarbell[5]과 Kim and Tarbell [6,7] 등에 의해 자세히 연구된 바 있다. 이들은 barium sulfate 반응성 결정화 과정에서 낮은 교반속도 범위에서는 교반속도의 증가에 따라 물질전달 속도의 증가로 인하여 결정입자 크기가 증가하며 높은 교반속도에서는 반응물의 미세혼합의 향상으로 과포화도가 높아져 결정핵 생성이 증가하며 따라서 결정 크기는 감소한다고 하였다. 특히, 후자의 현상은 Pohorecki and Baldyga[8] 등도 유사한 결과를 관찰하였다.

이전에 행해진 silver halide 결정화에 관한 많은 연구는 주로 낮은 농도에서 double-jet 형태의 연속식 혹은 반회분식 반응기를 이용한 것이 대부분이었으며 교반의 영향 등에 대해서는 크게 관심을 가지지 못하였다. 그러나 barium sulfate 반응성 결정화 연구에서 보듯 반응기 내의 용액 교반은 결정화 과정에 뚜렷한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 single-jet 반응기를 이용하여 교반속도, 반응물의 농도,

주입속도 및 주입방법 등이 염화은(AgCl) 결정화 과정에 미치는 영향에 대해 실험하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 방법

염화은(AgCl) 결정을 합성하기 위하여 반응물로 질산은(AgNO₃, Showa, Japan, ACS grade)과 염화칼륨(KCl, Showa, Japan, ACS grade)이 사용되었다. 순수 질산은 용액을 증류수에 희석하여 여러가지 농도의 은이온(Ag⁺) 수용액을 제조하였으며 염소이온(Cl⁻) 용액은 고체 염화칼륨을 증류수에 녹여 제조하였다.

반응용액 중의 불순물이 염화은 결정화에 미치는 영향을 제거하기 위하여 반응용액 제조시에 용존 이온이 제거된 고순도의 증류수(1 MOhm 이상)를 사용하였으며, 또한 제조된 용액 내에 잔존하는 고형물질을 제거하기 위해 용액을 0.1 μm의 공극 크기를 갖는 membrane filter(Micro Filtration Systems, A010A047A)를 통과시켜 여과하였다.

제조된 반응용액 중 은이온 용액을 미리 Rushton type 결정화 반응기에 working volume (700 ml)의 절반 만큼 담고, feed reservoir에 담긴 염소이온 용액을 Fig. 1에서 보는 바와 같이 peristaltic pump (Master Flex, No. 7520-00)를 통해 일정한 유량으로 결정화 반응기에 주입함으로써 염화은 결정을 생성시켰다. 반응기에 주입되는 염소이온 용액의 유량은 floating flow meter (Gilmont, F-2265)를 이용하여 조절되었으며, flow fluctuation을 억제하기 위하여 by-pass line을 설치하였다. 반응물 주입은 반응

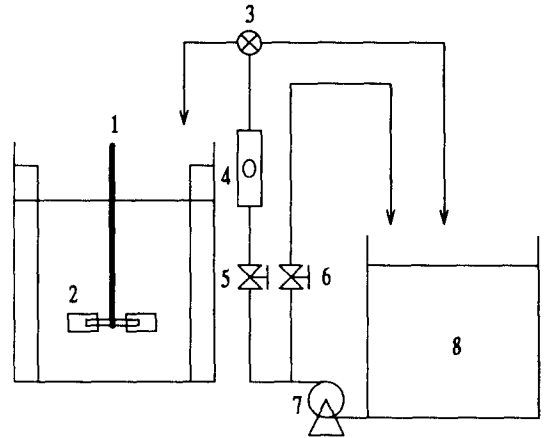


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (1. impeller, 2. Rushton type standard reactor, 3. 3-way valve, 4. flow meter, 5. control valve, 6. by-pass valve, 7. pump 8. feed reservoir).

기 내의 초기 용액 부피가 working volume에 도달할 때까지 이루어지며 이때 반응물 주입에 걸리는 총 시간을 feeding time이라고 한다. 이와 같은 형태의 반응물 주입에 의한 결정화를 single-jet 반회분식 반응성 결정화라 부른다.

본 실험에서는 반응물 주입이 완료되었을 때 반응에 참여한 반응물의 몰 수가 이론적 반응 양론식에 맞도록 주입 반응물의 농도와 부피를 결정하였다. 그러나 반응물이 주입되는 동안에는 주입된 염소이온과 초기 반응기 내에서 담겨져 있는 은이온 사이에는 이론적 양론관계가 이루어지지 않고 은이온이 과량(excess)으로 존재하게 된다. 따라서 반응하지 않고 남아 있는 과량의 이온이 결정화 현상에 미치는 영향을 알아보기 위해 위에서 설명한 반응물 주입방법과는 반대로 염소이온 용액을 먼저 반응기에 working volume의 절반 만큼 넣고 은이온 용액을 주입하는 식으로 주입방법(feeding mode)의 변화에 대

해서도 체계적으로 실험하였다.

본 실험에 사용된 반응기는 Rushton type의 반응기로 이의 구조 및 수력학적 특성에 대한 내용은 다음 절에서 자세히 설명하였다. 용액을 주입할 때 주입위치 변화에 의한 영향을 배제시키기 위하여 반응기벽에 설치된 baffle옆에 수직으로 위치시켰으며, 주입 튜브의 끝이 교반기와 수평하도록 위치시켰다. 그리고 반응기 내의 반응물의 혼합 및 결정입자의 균일한 suspension을 위하여 교반기(Caframo Ltd., BDC 1850)를 사용하여 반응기 내의 용액을 교반하여 주었다.

본 연구에서는 질산은 용액과 염화 칼륨 용액의 반응에 의해 합성되는 염화은의 반응성 결정화 현상을 체계적으로 연구하기 위하여 반응물 용액의 농도(concentration), 주입 속도(feed rate), 교반속도(impeller speed) 및 주입방법(feeding mode) 등을 변화시켜 주었다. 참고로 본 실험에서 변화시켜 준 실험조건의 변화 범위는 Table 1에 나타나 있다.

반응용액의 주입이 완료되면 결정화 실험을 종료하였으며 즉시 입자분석기(particle size analyzer ; Malvern Co., Mastersizer/E)를 이용하여 합성된 염화은 결정입자의 크

기 및 크기분포를 측정하였다. 결정화 실험 종료 후부터 입자 분석까지 걸리는 시간을 최소화하기 위하여 결정화 실험 전에 입자 분석기의 모든 조건을 미리 맞추어 대기 상태로 준비하고 실험을 수행하였다. 생성된 결정입자의 모양을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경(scanning electron microscope; Leica, Stereoscan 440)을 이용하였다.

2.2. 반응기 설계

반응성 결정화에 의해 고체 입자를 생성하기 위해 흔히 교반형 반응기가 많이 사용된다. 교반형 반응기는 구조가 간단하고 제작이 쉬워 결정화 공정에 널리 쓰이고 있지만 아직 반응기 내에서 일어나는 교반이 대부분 난류성 혼합을 나타내므로 교반이 결정화 공정에 미치는 영향등에 대해서는 많이 밝혀져 있지 않다. 본 연구에서는 교반이 결정화공정에 미치는 영향을 체계적으로 규명하기 위하여 Rushton type의 표준반응기를 이용하여 염화은 반응성 결정화 연구를 수행하였다.

Rushton type의 표준반응기는 교반에 의한 유체역학적 흐름 및 용액에 대한 동력투

Table 1

Experimental conditions for the reaction crystallization of silver chloride in single-jet semi-batch Rushton reactor

Feeding mode	Experimental conditions	Range
KCl feeding	Concentration (N)	0.01, 0.05, 0.1
	Impeller speed (RPM)	300, 700, 1200, 1500
	Feeding rate (ml/min)	1.46, 11.67, 35, 70
AgNO ₃ feeding	Concentration (N)	0.01, 0.05, 0.1, 0.2
	Impeller speed (RPM)	300, 700, 1200, 1500
	Feeding rate (ml/min)	1.46, 11.67, 35, 70

입량등이 비교적 잘 분석되어 있는 반응기로서 교반효과의 해석이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 본 실험에 사용한 Rushton type의 표준 반응기는 pyrex재질을 사용하여 만들었으며 700 ml의 working volume을 가지고 있으며, 교반시 용액의 swirling을 막고 혼합을 보다 효과적으로 해주기 위하여 아크릴로 된 4개의 baffle을 반응기 내벽에 90° 각도로 설치하였다. 교반기는 6-paddle turbine type으로 스테인레스 강관으로 제작하였으며 교반기의 표면에서 야기될 수 있는 불균일 핵생성을 최대한 억제하기 위하여 사포를 사용하여 매끄럽게 표면처리 하였다. Rushton type 반응기의 자세한 규격 및 교반기의 위치 등은 Fig. 2에 표시된 것과 같다.

결정화 반응기에서 교반속도가 결정화 공정 및 혼합 등에 미치는 영향은 흔히 반응기

내에 교반으로 인해 투입되는 동력량을 그 지표로 사용하고 있다. 이 동력 투입량(power input)은 동력지수(power number)로 나타내지며 두 물리량과의 관계식은 다음과 같다 [9].

$$N_p \equiv \frac{Pg_c}{n^3 D_a^5 \rho} \quad (1)$$

여기서 N_p 는 동력지수(power number)라 하며, P 는 동력투입량($\text{Kg m}^3/\text{s}^2$), n 은 교반속도(revolution per second), D_a 는 교반기의 직경(m), ρ 는 용액의 밀도(Kg/m^3)를 나타낸다.

동력지수 N_p 는 반응기의 형태와 Reynolds number(N_{RE})에 의존하며 반응기 내에서 교반에 의한 N_{RE} 는 다음과 같이 정의된다.

$$N_{RE} = \frac{nD_a^2 \rho}{\mu} \quad (2)$$

여기서 μ 는 용액의 점도를 나타낸다[9]. 식 (1)에서 Rushton type 반응기 내에서 N_{RE} 에 따른 동력지수가 구해질 수 있다면 교반에 의한 동력 투입량을 계산할 수 있으며 또한 반응기 내의 용액질량으로 나누어 줌으로써 단위 질량당의 동력투입량(m^3/s^2)도 최종적으로 구해질 수 있다. 이것은 본 연구에서 교반 속도가 염화는 결정화에 미치는 영향을 나타내주는 하나의 지표로 사용될 것이다.

3. 결 과

질산은(AgNO_3) 수용액과 염화칼륨(KCl) 수용액과의 반응에 의해 생성되는 염화은(AgCl)은 수용액 중에서 낮은 용해도($=1.0 \times 10^{-5} \text{ gmol}/\ell$)를 가지므로 높은 과포화 농도를 형성하며 과포화 상태의 용액내에서

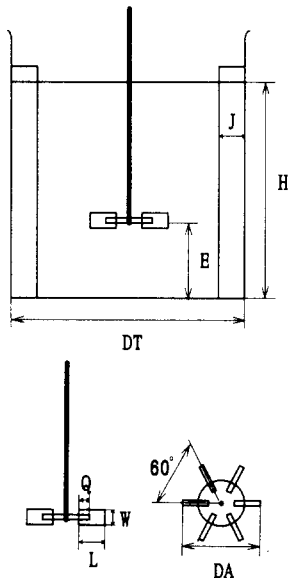


Fig. 2. Schematic designs of Rushton type standard reactor and six-paddle turbine impeller ($DT=H=10.0$ cm, $DA=E=3.3$ cm, $J=1.0$ cm, $Q=0.42$ cm, $L=0.825$ cm, $W=0.66$ cm and working volume=700 ml).

결정화 현상인 핵생성(crystal nucleation)과 결정성장(crystal growth) 과정을 거치게 된다. 본 연구에서는 질산은과 염화칼륨 등의 반응물 농도, 반응물의 주입속도(feed rate), 주입방법(feeding mode) 등의 액상 반응조건(aqueous reaction conditions)과 반응기 내의 교반속도 등의 유체역학적 조건(hydrodynamic condition)의 변화가 염화은 결정화 현상에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

Fig. 3에는 single-jet 반회분식 반응기 내에서 생성되는 염화은 결정입자의 대표적 크기분포를 나타내고 있다. Fig. 3 (a)에서 보는 바와 같이 반응기 내에 미리 염화칼륨 용액을 담고 여기에 질산은 용액을 주입하는 방식의 AgNO_3 feeding mode인 경우에는 생성된 염화은 결정입자의 크기분포는 peak가 한개 나타나는 monomodal의 형태를 나타내고 있으며 교반속도(impeller speed)가 700 rpm으로 일정할 때 주입속도(feeding rate)를 증가시키에 따라 분포의 peak가 왼쪽으로 이동함을 알 수 있다. 한편, KCl feeding mode인 경우에는 용액 중에 생성되는 염화

은 결정입자의 크기는 Fig. 3 (b)에서 보는 바와 같이 peak가 두개 나타나는 bimodal 형태의 distribution을 나타내고 있다. 여기서 주입속도가 증가함에 따라 bimodal의 두 peaks 중에 입자크기가 작은 쪽의 peak가 증가하고 반면 입자크기가 큰 쪽의 peak는 감소하는 현상이 뚜렷이 나타났다. 이와 같은 실험 결과로부터 액상 반응조건 가운데 하나인 주입속도, 주입방법 등이 염화은 결정화 과정에 크게 영향을 주고 있음을 알 수 있으며, 한편 반응물 농도와 반응기 내의 교반속도 등의 조건 변화도 염화은 결정화 과정에 유사한 형태로 영향을 미치는 것으로 나타났다.

이렇게 측정된 결정입자의 크기분포로부터 입자의 부피 평균크기를 계산하였으며 이것을 기준으로 여러가지 실험조건이 염화은 결정화에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

교반속도가 반응성 염화은 결정화 현상에 미치는 영향을 측정하기 위하여 교반속도를 300~1500 rpm까지 변화시켜 보았다. 이때 교반에 의한 Reynolds number는 식 (2)에

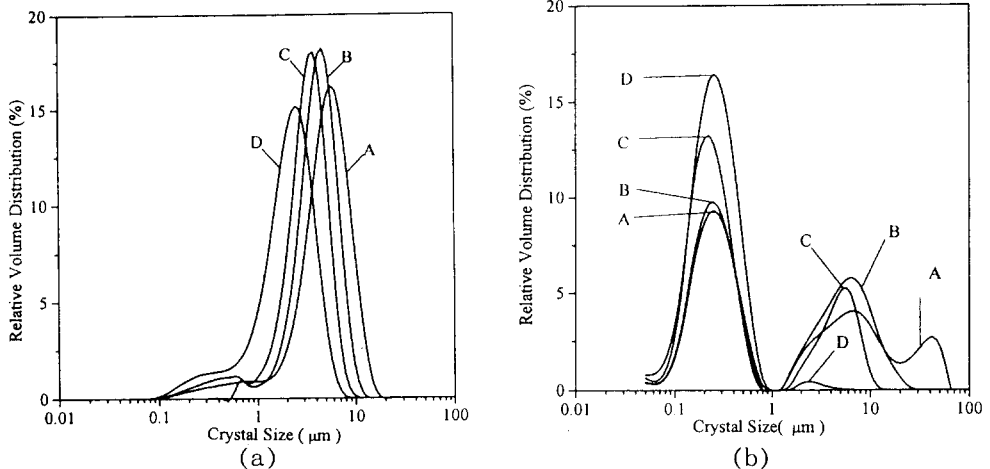


Fig. 3. Typical crystal size distribution of AgCl(A : 1.46 ml/min, B : 11.67 ml/min, C : 35 ml/min and D : 70 ml/min). (a) 0.05 N of reactant concentration, AgNO_3 feeding mode and 700 rpm and (b) 0.05 N of reactant concentration, KCl feeding mode and 700 rpm.

의해 5445~27225로 계산되었으며 이것은 Rushton type 반응기 내에서 교반에 의한 용액의 혼합이 완전한 난류 영역에 속하는 것을 나타내는 것이며 McCabe와 Smith[9]에 의하면 난류 혼합영역에서 Rushton type 반응기의 동력지수(power number)는 6으로 일정하다고 하였다. 따라서 식 (1)로부터 동력 투입량을 얻을 수 있으며 또한 단위 질량당 동력 투입량도 계산할 수 있다.

고·액 혼합 용액의 교반에서 동력 투입량은 고체 결정 주위에서의 물질전달 속도와 직접적 관련을 가지고 있다. Fossling equation[10]에 의하면 Sherwood number는 단위질량당 동력 투입량의 1/3 지수승으로 비례한다고 묘사하였으며 Fitchett and Tarbell[5]의 황산바륨 반응성 결정화에서는 물질전달 계수(mass transfer coefficient)가 단위질량당 동력 투입량의 1/4 지수승에 비례한다고 실험을 통한 경험식으로 유도하였다 (Table 2 참조).

한편, 반응성 염화은 결정화에서 결정화 과정을 크게 구분하면 반응물의 반응에 의해 염화은이 합성되는 반응과정과 합성된 과포화 염화은 용액에서 염화은 결정핵이 만들어지는 결정핵 생성과정 그리고 생성된 결정핵

이 과포화 용액에서 커가는 결정성장 과정으로 구분할 수 있다. 여기서 결정성장 과정은 Karpinski[11]의 two-step model에서 제시된 바와 같이 결정입자 주위의 물질전달 속도에 의존하며 Fitchett and Tarbell[5]의 경험식에서 보는 바와 같이 물질전달 속도는 동력 투입량에 지수승으로 비례하므로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 동력투입량이 증가할수록 합성된 염화은 결정의 평균 입자크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과에서 재미있는 현상은 염화칼륨 주입방식일 때 합성되는 염화은 결정입자의 평균 크기가 질산은을 주입하는 경우보다 작게 나타난다는 것이다.

Single-jet 반회분식 반응기에서 합성되는 염화은 결정은 주입되는 반응물에 따라 용액의 결정화 조건이 달라지게 된다. 즉, 질산은 용액을 주입하는 경우에는 주입 초기에 생성된 염화은은 과량의 염화칼륨의 영향 하에서 결정생성 및 성장과정을 거치게 되며 반대로 염화칼륨을 주입하는 경우에는 염화은 결정화 과정은 과량의 질산은의 영향을 받게 된다. Davies등[12]은 과량의 칼륨이온이 존재하는 경우 염화은 결정의 성장은 결정표면에 흡착되는 칼륨이온(K^+)으로 인해 저하된다

Table 2

Predictions of power input per unit mass of suspension and mass transfer coefficient around crystal particles in the Rushton type reactor

Impeller speed (RPM)	Reynolds number	Power number	Power input per unit mass (m^3/s^3)	Mass transfer coefficient ¹⁾ (m/s)
300	5445	6	0.0103	0.14
700	9071	6	0.155	0.27
1200	21780	6	0.426	0.85
1500	27225	6	2.15	1.14

¹⁾ It was calculated from empirical correlation between Sherwood number and power input which was suggested by Fitchett and Tarbell [5].

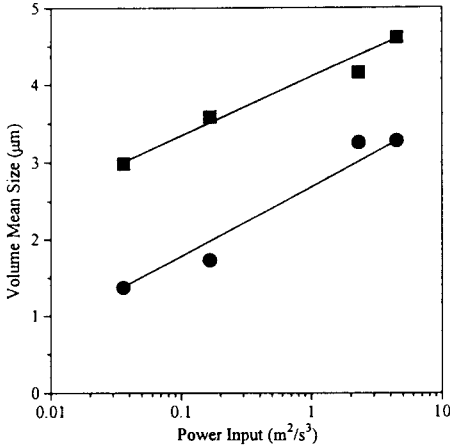


Fig. 4. Effect of impeller speed on the mean crystal size of AgCl at 0.05 N of reactant concentration and 35 ml/min of feed rate (■ $AgNO_3$ feeding mode and ● KCl feeding mode).

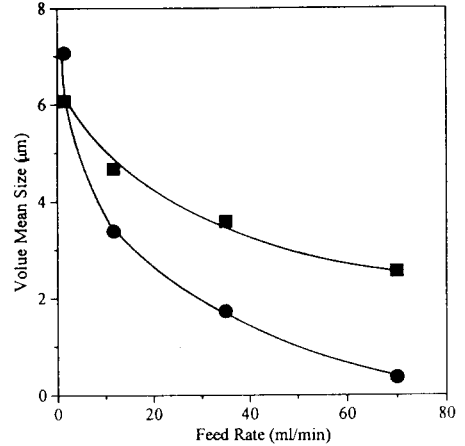


Fig. 5. Effect of feed rate on the mean crystal size of AgCl at $0.1554 m^2/s^3$ of power input and 0.05 N of reactant concentration (■ $AgNO_3$ feeding mode and ● KCl feeding mode).

고 하였다. 이것은 염화는 결정을 구성하고 있는 염소이온(Cl^-)이 용액 중에 과포화로 존재하고 있는 칼륨이온을 전기적 인력으로 당김으로서 결정표면에 많은 칼륨이온의 흡착이 이루어지게 되며 이것이 표면의 결정성장점(kink)를 막음으로서 결정성장을 방해하기 때문이다. 같은 맥락에서 볼 때 용액에 존재하는 과포의 질산이온(NO_3^-)도 염화는 결정의 은이온(Ag^+)과의 전기적 인력으로 인하여 결정표면에 흡착되어 염화는 결정의 성장을 저해하게 된다. 그러나 질산이온의 전기적 인력이 칼륨이온보다 강하며 이온반경도 더 커서 염화는 결정에 흡착되어 더 강하게 결정성장을 방해할 수 있다. 그러므로 염화칼륨을 주입하는 경우에 염화는 결정의 평균 입자크기가 작게 성장되었다고 생각할 수 있다.

Fig. 5에는 반응물 주입속도 변화가 염화는의 평균 입자크기에 미치는 영향이 나타내었다. 이것은 주입속도 증가에 따라 용액 내

에서 반응에 의해 생성되는 염화는의 생성속도가 증가하여 용액에서의 과포화 농도가 급격히 상승하여 결정핵 생성속도가 증가하여 많은 갯수의 입자가 생성되었기 때문이다. 특히, single-jet 반회분식 반응기는 이상적인 회분 반응기와는 반응조건 면에서 완전히 구별되어, 이상적 회분 반응기에서 처럼 용액의 완전 혼합상태를 가정하기 어렵다. 즉, 주입되는 반응물이 주입되는 즉시 용액과 완전 혼합된다고 가정하기 어렵다. 이것은 주입되는 반응물이 교반에 의해 용액에 혼합되어 희석되기 전에 부분적으로 다른 반응물과 높은 농도조건 하에서 반응하여 용액 내에 부분적으로 높은 염화는 과포화 농도를 형성할 수 있다. 이렇게 높은 과포화가 형성된 부분에서는 다른 부분에서 보다 훨씬 높은 결정핵 생성속도가 이루어지며 결과적으로 많은 갯수의 작은 입자를 생성하여 평균 입자크기가 작아지는 현상으로 나타난다. 따라서 반응물의 주입속도가 증가함에 따라 염화

은 결정 입자의 평균크기는 감소하게 된다.

반응물의 주입속도를 변화시켰을 때에도 주입방법의 차이에 따른 염화은 결정의 평균 입자 크기의 변화가 나타났으며 그 경향은 앞서 관찰된 것과 유사하게 나타났다. 모든 범위의 반응물 주입속도에서 질산은 주입의 경우가 염화칼륨 주입의 경우보다 항상 더 큰 평균크기의 염화은 결정입자를 생성하였으며 주입속도가 증가할수록 두 경우에 의해 생성된 결정입자의 평균 크기의 차이가 현저히 증가하였다.

Fig. 6에는 반응물의 농도 변화가 염화은 결정 입자크기에 미치는 영향에 대해 나타나 있다. 반응물의 주입속도를 일정하게 하고 반응기에 담긴 반응물과 주입하는 반응물을 반응 양론식에 의거하여 같이 농도를 증가시키면 따라 염화은 결정 입자의 평균 크기가 증가하다가 정점을 지난 후에는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 염화은의 과포화 농도가 증가함에 따라 결정핵 생성속도와 결정입자 성장속도 모두가 증가하게 된다. 결정핵 생성속도는 과포화 농도의

지수승에 비례하며 결정입자 성장속도는 과포화 농도에 1차 비례한다. 그 예로서, 취화은(AgBr) 결정화의 경우 결정핵 생성속도는 농도의 4.5 지수승에 비례한다[13]. 낮은 반응물 농도 범위에서는 생성되는 염화은의 과포화 농도도 낮으며 따라서 반응물의 농도 증가에 따라 결정핵 생성속도 보다 결정입자 성장 속도가 더 크게 증가하여 반응물 농도 증가의 영향이 결정입자 성장에 더 많은 영향을 미치게 되어 결국 결정입자의 평균 입자크기가 증가하게 된다. 그러나, 반응물의 농도가 어느 수준 이상으로 증가하면 생성된 염화은의 농도가 높아 결정핵 생성속도가 결정입자 성장속도를 능가하게 되어 이때부터는 반응물의 농도 증가에 따라 생성되는 입자의 수가 급격히 증가하여 평균 입자크기가 감소하게 된다.

이와 같은 현상은 질산은 주입방법 및 염화칼륨 주입방법 모두에서 유사하게 나타났으며 염화은 결정입자의 평균 크기가 최고점을 이루는 반응물의 농도는 다소 다르게 나타났다. 이것은 앞에서 언급한 것과 같이 주

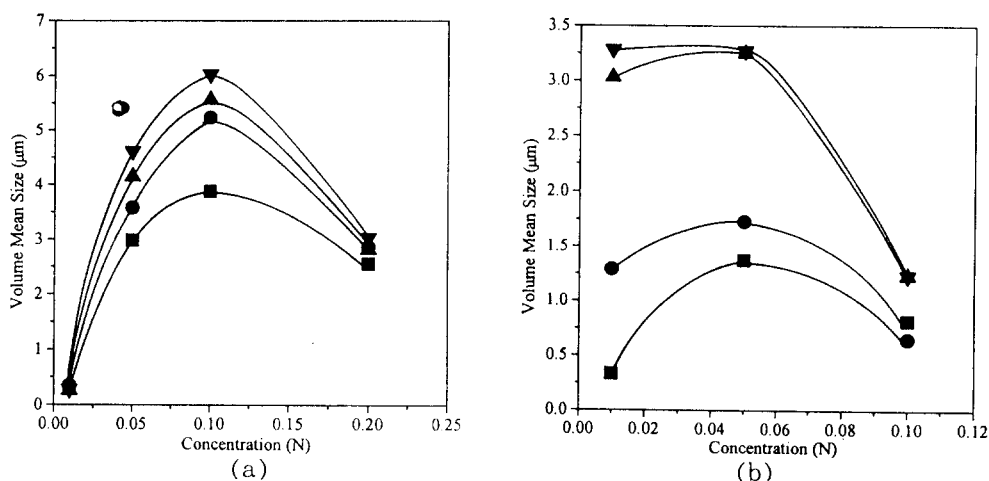


Fig. 6. Effect of reactant concentration on the mean crystal size of AgCl at 35 ml/min of feed rate. (■ 0.0103 m²/s³, ● 0.1554 m²/s³, ▲ 0.4264 m²/s³ and ▼ 2.14857 m²/s³). (a) AgNO₃ feeding mode and (b) KCl feeding mode.

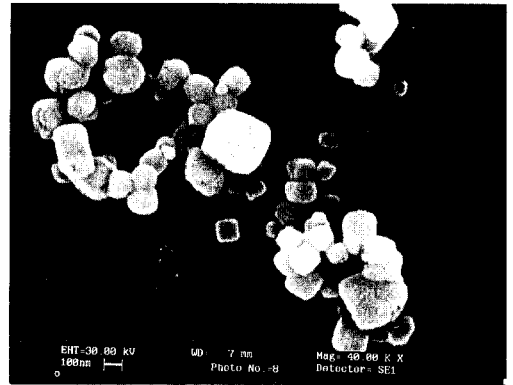
입방법의 차이에 따라 용액 중에 존재하는 과량의 이온(excess ion)의 차이에 기인한 것으로 간주된다.

결정입자의 morphology는 입자의 모든 crystallographic face의 성장속도에 크게 의존한다. 결정면의 성장속도 차이는 결정 자체의 결정계(crystal system)와 hydrodynamic condition과 같은 결정입자 주변의 조건에 의해 크게 영향 받는다. 본 실험에서 얻은 염화은 결정입자의 morphology는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 정방정계(cubic system)를 나타내었으며 본 실험의 반응조건인 반응물의 농도, 동력 투입량, 반응물 주입속도, 주입방법 등의 변화에도 불구하고 결정의 모양변화에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

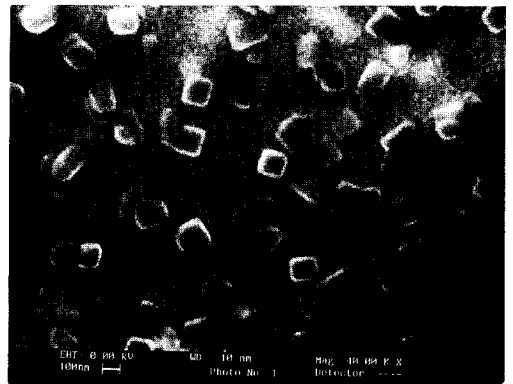
4. 결 론

염화은 반응성 결정화에서 교반속도, 반응물 주입속도 및 주입방법 그리고 반응물의 농도 등의 반응성 결정화 조건의 변화가 염화은 결정입자의 크기 및 모양에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 반응성 결정화의 조건이 결정화과정에서 반응속도 변화에 의한 염화은의 과포화 농도 변화와 이에 따른 결정핵 생성속도에 영향을 미쳤으며 또한, 결정입자 주위에서의 용액의 조건 변화에 의한 결정입자 성장속도에 영향을 미친 것으로 나타났다.

교반속도의 증가에 따라서 용액 중의 결정입자 주위의 물질전달 속도가 향상되어 결정의 평균 입자크기는 증가하였으며 이러한 현상은 반응물의 주입방법과 반응물의 농도를 변화시켰을 때에도 유사하게 나타났다. 이것은 본 실험에서 시행한 반응물 농도에서는 교반의 역할이 반응물의 미세 혼합에 의한



(a)



(b)

Fig. 7. Typical morphology of AgCl crystals. (a) AgNO_3 feeding mode, 35 ml/min of feed rate, $0.1554 \text{ m}^2/\text{s}^3$ of power input and 0.05 N of reactant concentration and (b) KCl feeding mode, 35 ml/min of feed rate, $0.1554 \text{ m}^2/\text{s}^3$ of power input and 0.05 N of reactant concentration.

반응속도에 기여하는 것보다 결정입자 주위의 물질전달 저항 감소에 더 많은 영향을 미치기 때문이다.

Single-jet 반회분식 반응기에서 반응물의 주입속도와 반응물의 농도 변화는 용액 내에서 염화은의 과포화 농도 및 농도 분포에 직접적 영향을 미친 것으로 나타났다. 주입속도가 증가할수록 용액 내의 염화은 과포화

농도 분포의 불균일성의 증가로 인해 국부적으로 높은 결정핵 생성이 유발되었으며 그로 인해 평균 입자크기는 뚜렷이 감소하였다. 반면, 반응물 농도 증가의 경우에는 용액 내에 형성되는 염화는 과포화 농도의 증가로 결정핵 생성속도와 성장속도 모두가 영향을 받았으나 반응물의 농도 범위에 따라 나타나는 현상은 서로 반대로 나타났다.

이와 같은 전반적 경향은 두가지 주입방법 모두에서 유사하게 나타났으나 주입방법에 따라 용액에 존재하는 과량의 이온 종류에 따른 영향으로 반응성 결정화 현상에 미치는 크기는 서로 차이가 있었다.

본 실험에서 행한 범위 내에서의 염화는 반응성 결정화 조건의 변화는 염화는 결정입자의 morphology에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

5. Nomenclature

D_i : impeller diameter
 g_c : Newton's law proportionality factor
 n : revolution per second
 N_p : power number
 P : power consumption
 N_{RE} : Reynolds number

Greek letter

μ : viscosity of solution
 ρ : density of solution

감사의 글

본 연구는 96년도 경희대학교 교비 연구소 지원 연구비의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H.I. Bjelkhagen, Silver-Halide Recording Materials, Springer Series in Optical Sci. 66 (1993) 1.
- [2] J.W. Mullin, Crystallization, Butterworth Heinemann, 3rd (1993) 172.
- [3] J.S. Wey, J.P. Terwilliger and A.D. Gingello, AIChE Symposium Series 76 (1980) 34.
- [4] I.H. Leubner, J. Imaging Sci. 29 (1985) 219.
- [5] D.E. Fitchett and J.M. Tarbell, AIChE. J. 36 (1990) 511.
- [6] W.S. Kim and J.M. Tarbell, Chem. Eng. Comm. 101 (1991) 115.
- [7] W.S. Kim and J.M. Tarbell, Chem. Eng. Comm. in Press (1996).
- [8] R. Pohorecki and J. Baldyga, Chem. Eng. Sci. 38 (1983) 79.
- [9] W.L. McCabe, J.C. Smith and P. Harriott, Unit Operations of Chem. Eng. 4th ed. (1993).
- [10] N. Frossling, Gerlands Beitr. Geophys. 52 (1938) 170.
- [11] P.H. Karpinski, Chem. Eng. Sci. 40 (1985) 641.
- [12] C.W. Davies and Nancollas, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 823.
- [13] J. Garside and M.B. Shah, Ind. Eng. Chem. Des. Dev. 19 (1980) 509.