

1. 결정화의 기본 개념

결정화(Crystallization)란 분리기술의 일종으로 액체 혹은 기체의 균일상으로부터 조작을 통하여 고체입자, 즉 결정(Crystal)을 얻는 것을 말한다. 우리주의의 실생활에서 자연발생적으로 결정화 현상을 볼 수 있는 데 이것이 바로 눈(snow)의 경우이며 또한 바닷물을 증발시켜 소금을 얻는 것 또한 결정화 조작의 하나이다 그러나 결정화란 것은 단지 얻고자 하는 고체입자를 얻는 데서 그치는 것이 아니라 목적으로 하는 고체 입자(결정)의 순도, 크기 및 모양을 제어함으로써 인하여 생산물의 용도 및 조작기술을 크게 향상시키는 것이 중요하다. 그러므로 결정화에서는 먼저 결정재료의 구조를 이해하고 결정의 핵생성 및 결정성장과정인 결정의 열역학과정을 이해하는 것이 중요하다.

2. 결정의 구조

1) 단위 셀(Unit Cell)

결정을 이루는 구조는 3차원적 구조의 공간적 배열을 이룬다. 결정 구조에서 결정질 구조와 비정질구조를 구분하는 원자 배열의 규칙성을 설명하기 위하여 단위 셀(Unit Cell)이라는 정의가 필요하다. 단위 셀이란 원자 배열의 규칙성을 나타낼 수 있는 최소 단위를 말한다. 단위 셀을 특성짓는 방법에는 두가지가 있는데 그 한가지는 모양에 따라서 구분이 되어 지고 그 모양을 구분하는 두가지 기준은 단위셀을 이루는 두 면이 만나서 이루는 각도와 3개의 변의 길이로서 구분한다. 이를 위해 x, y, z의 좌표계를 단위 셀의 한 모서리를 원점으로 만들고 이 원점과 접하고 있는 세 변은 오른나사 법칙에 따라 x, y, z축이 결정되며 각 변의 길이가 단위 길이가 된다. 이처럼 3개의 각도와 3개의 변의 길이로서 단위 셀의 모양을 결정한 결정구조를 결정계(Crystal System)라고 하며 7가지의 결정계가 존재한다. 이러한 3개의 각도와 3개의 변의 길이를 Fig 1.에 나타내었다. 이러한 방법으로 7개의 다른 가능한 a, b, c와 α , β , γ 의 조합을 갖는 결정으로 구분될 수 있으며 이것을 격자상수(lattice parameter)라고 한다. 그리고 각각은 다른 결정계(Crystal system)를 나타낸다.단위셀을 특성짓는 다른 한가지방법은 격자점들이 반복적으로 배열을 할 수 있는 결정격자로 14가지로 구분한다.(Fig 2) 여기서 격자점은 원자가 배열될 수 있는 위치를 말한다.

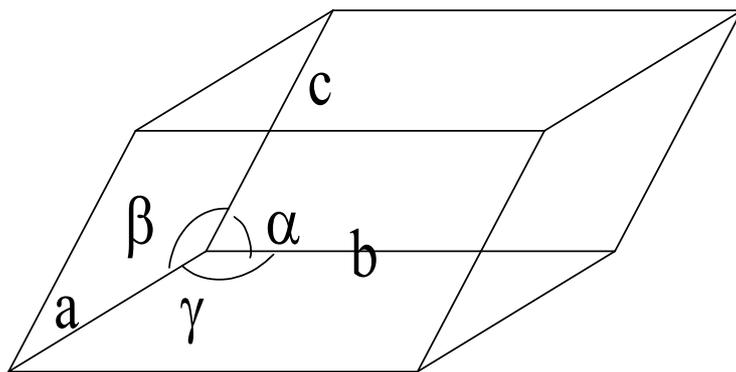


Fig 1. 단위 셀의 구조 (a, b, c : 변의 길이 α , β , γ : 축의 각도)

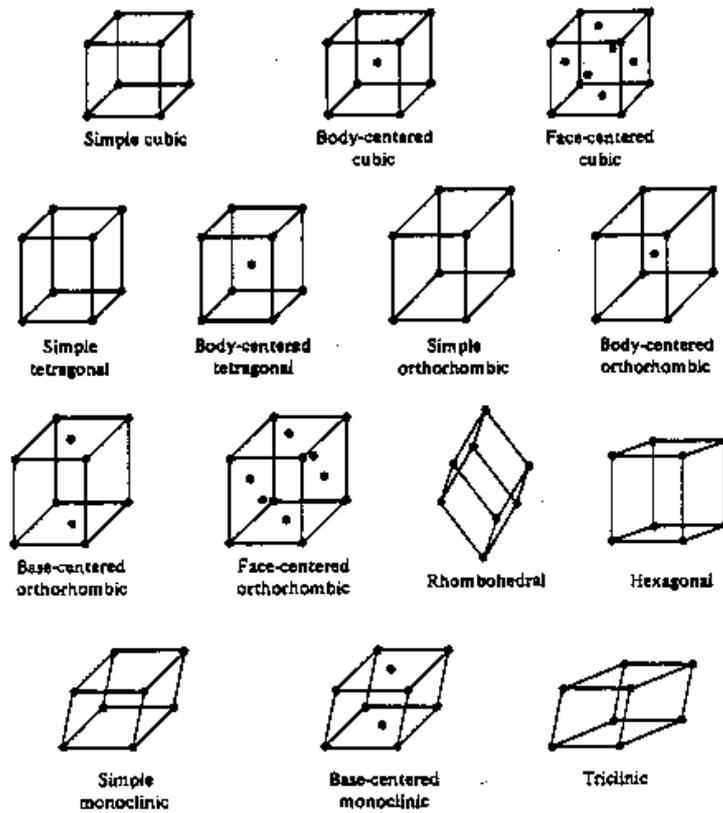


Fig 2. 14가지 결정격자(Bravais)

Table 1. 7가지 결정계

구분	각 변의 길이	축의 각도
등축정계(Cubic System)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
정방정계(Tetragonal System)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
사방정계(Orthorhombic System)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
육방정계(Hexagonal System)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
단사정계(Monoclinic System)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
삼사정계(Triclinic System)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
삼방정계(Trigonal System)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$

결정은 평면과 모서리를 가진 다면체이며, 같은 물질이라도 서로 다른 크기의 면이나 모서리를 가질 수 있으나 결정면 사이의 각은 동일한 특성을 가진다. 이러한 성질을 하위(Haüy)의 법칙이라고 한다. 또한 그 결정을 이루는 결합의 형태에서 분류해 보면 금속결합, 이온결합, 공유결합, 분자결합(반데르 발스 결합) 및 수소결합이 있으며 그외 반도체가 있는데 결정격자 사이에 불순물을 가지고 있어서 빈틈이 형성되어 전자가 여기서 빠져나가는 격자결합 현상 때문에 음전하 또는 양전하가 과잉이 되어 여러 가지 특수한 성질을 나타낸다.

2) 결정학적 방향과 면

(1) 결정학적 면

결정구조를 나타내기 위해 단위셀을 이용하였으며 결정격자는 단위셀의 특징을 결정하는데 매우 중요한 요인이 된다. 따라서 물질의 결정구조를 이해하는 데 있어 결정 격자의 위치, 방향 그리고 결정 격자면들은 가장 기본적인 정보가 된다. 이러한 결정면의 방향을 결정하는데 있어서 Miller 지수라는 격자 좌표 시스템이 사용된다. Miller 지수는 Fig 3.과 같이 3축 좌표계를 이용하는데 (hkl)의 세지수를 갖는다. 원점과 대각선의 방향에 있는 격자점의 위치는 1 1 1로 나타내며 체심의 위치h, k, l의 세지수는 다음과 같은 방법으로 결정한다.

1. 각 축의 면과 만나는 지점의 중심과의 거리를 격자상수 a, b, c단위로 표시한다.
2. 이들 세 값에 공통수를 곱하거나 나누어 최소의 정수로 바꾼다.
3. 정수 지수는 (hkl)과 같이 둥근 괄호 안에 콤마없이 표시한다.
4. 원점의 음의 방향은 바(bar)나 음의 부호를 지수에 붙여 표시한다.
5. 모든 지수값의 반대 부호는 평행하고 원점에서 반대 방향으로 같은 거리에 위치한 면을 의미한다. 결정면에서는 결정격자의 종류와 격자의 원점 위치에 따라 한 결정격자내에서도 서로 동일 결정 격자면이 존재할 수 있으며 이와 같이 동일한 격자면을 격자면군(Family of Planes)라 하고 중괄호를 사용한다.

예) $\{1\ 0\ 0\} = (1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (0\ 0\ 1), (\bar{1}\ 0\ 0), (0\ \bar{1}\ 0), (0\ 0\ \bar{1})$

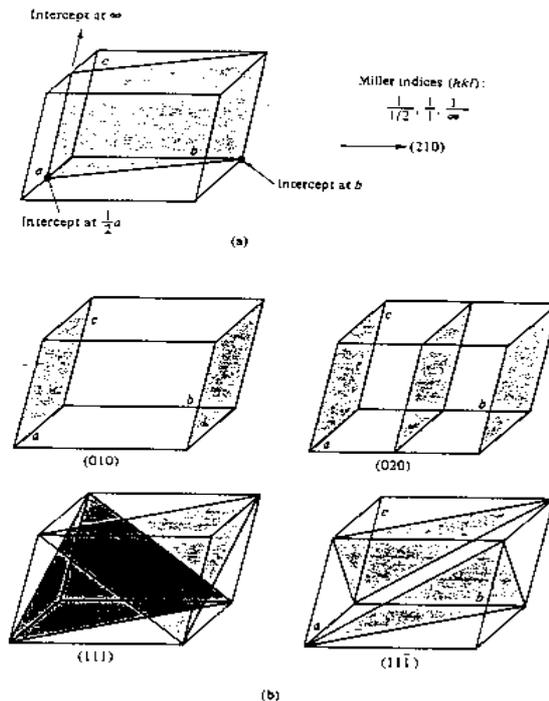


Fig 3. 결정면의 표시

(2). 결정학적 방향

결정학적 방향을 나타내기 위해서는 Fig 4.에서처럼 원점으로부터 시작된 직선이 통과하는 가장 작은 정수위치를 가진 격자점을 격자 방향으로 간주하며 격자 위치와 기호상의 혼동을 피하기 위하여 격자 방향은 대괄호를 사용하여 나타낸다. 원점으로부터 1 1 1 과 1 1 -1의 위치를 통과하는 격자 방향은 각각 [1 1 1]과 [1 1 -1]로 나타낸다. 여기서 두 격자 방향은 결정 격자의 종류 및 격자 좌표의 원점 위치에 따라 서로 호환될 수 있는 방향이다. 이와 같이 구조적으로 동일한 방향을 방향군(Family of Direction)이라 하며 각괄호(Angular Bracket)로 표시한다.

예) $\langle 1\ 1\ 1 \rangle = [1\ 1\ 1], [-1\ 1\ 1], [1\ -1\ 1], [1\ 1\ -1], [-1\ -1\ 1], [-1\ 1\ -1], [1\ -1\ -1], [-1\ -1\ -1]$

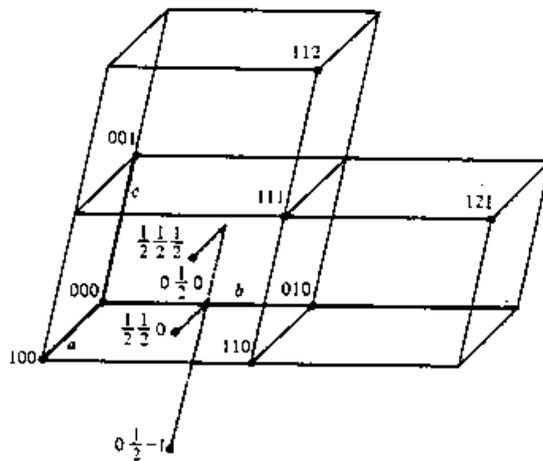


Fig 4. Lattice translation

3) 결정질재료와 비정질재료(Crystalline and Noncrystalline)

(1) 결정질(Crystalline) 재료

결정질 구조는 물질을 구성하는 기본단위인 원자가 그 물질을 이루는 데에 있어서 규칙적이고 반복적으로 배열되어 있는 구조를 말한다. 여기서 원자의 배열은 단주기(Short Range Order)와 장주기(Long Range Order)로 구분하는데 단주기라는 것은 일반적으로 금속이온에 비금속이온이 결합된 형태이며 장周기는 이런 단주기가 모여 있는 배열을 말한다. 배열구조의 규칙성은 그 물질의 구조가 장周기를 갖고 있느냐에 따라서 결정되는 것이다. 따라서 결정질 구조는 이러한 단주기와 장周기를 모두 가지고 있어서 구성 원자가 규칙적이고 반복적으로 배열되는 것이다. 이러한 결정질 재료의 성질은 결정구조에 의해 결정되는데 이러한 결정구조는 재료내에서의 원자, 이온, 분자의 배열방식으로 결정된다. 결정질 재료는 단결정과 다결정으로 분류할 수 있는데 단결정은 결정 고체에서 원자의 규칙성과 반복성이 일정하게 나타나는 것을 말하며 다결정은 한 조직내에 다양한 결정들이 모여있는 것을 말한다.

(2) 비정질(Noncrystalline) 재료

비정질 재료의 구조에서는 원자배열이 단주기는 있으나 장周기가 없어서 체계적이고 규칙적인 원자 배열이 존재하지 않는 구조로 결정질 구조와 달리 불규칙적인(random) 구조로 배열

되어 있다. 결정질 혹은 비정질의 고체의 형성은 무질서한 액상의 원자 구조가 응고 과정을 통해 얼마나 쉽게 규칙적인 원자 구조 상태로 변환될 수 있는가에 따라 결정된다. 따라서 비정질 재료는 원자나 분자구조가 결정질 재료에 비해 상대적으로 복잡하여 규칙적인 배열로 바꾸는데 어려워서 발생할 수 있다. 일반적으로 금속은 결정 고체를 형성하고 세라믹 재료의 일부와 무기 유리(inorganic glass)는 비정질 재료이다. 결정질 구조와 비정질 구조의 예가 Fig 5.에 예시되어 있다.

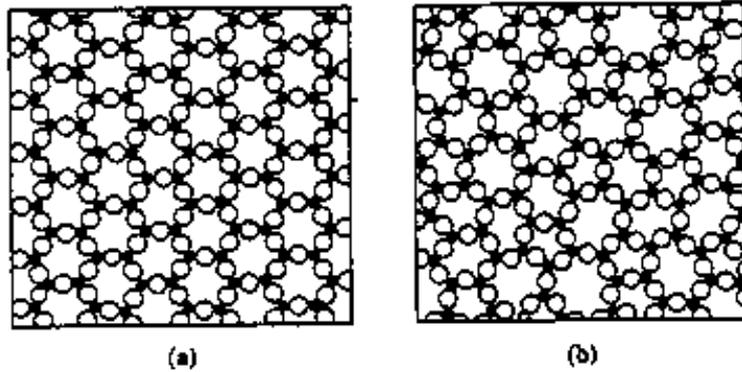


Fig 5. 산화물의 결정질 구조(a)와 비정질 구조(b)

4) 결정의 습성(crystal habit)

결정은 고유한 결정계를 가지나 외형은 조건에 따라 변한다. 이것을 결정의 습성(crystal habit)이라고 한다. 결정면의 성장속도는 용매의 종류, 용액의 pH, 불순물, 과포화도, 온도 및 교반속도 등에 영향을 받는데 같은 물질에서 대칭형, 침상(針狀), 판상(板狀) 및 프리즘상으로 다른 모양으로 결정화되는 습성은 각 결정면마다의 성장속도에 차이가 있기 때문에 나타나는 현상이며, 일반적으로 급격한 결정화를 일으키면 결정화염의 제거가 급격히 일어나기에 적합한 침상 또는 수지상(樹枝狀)이 생성된다. 습성(habit)변화에 가장 큰 영향을 주는 것은 Fe, Al 및 Cr 등의 다가 금속이온이나 중합인산염, 색소, 계면활성제 등과 같은 불순물이다. 결정의 형상은 여과시의 세정효율과도 관계가 있기 때문에 제품의 순도 뿐만 아니라 조작자체에도 영향을 미친다. 또한 저장 중에 고결(固結, caking)을 방지하는 것도 중요한 일로 미량의 매정제(媒晶劑)를 가해 분자 또는 이온이 결정면에 흡착되어 특정한 면을 성장시키는 등의 습성변화를 유도하여 결정의 형상을 조절한다.

2. 결정화 이론

1) 결정화 열역학

결정화조작은 대상물질이 용액 중에서 결정의 표면으로 이동하거나 과포화상태에서 입자가 생성되는 것에 중점을 둔다. 즉 결정화 공정은 먼저 결정핵이 라는 것이 생성되고 그 다음 결정핵이 성장하는 두 가지 단계로 크게 나눌 수 있다. 이러한 결정화 과정에서 결정핵이 먼저 생성되고 그 다음에 결정이 성장한다는 mechanism을 이해하는 것은 매우 중요하다. 핵생성(Nucleation)과 결정성장(Crystal growth)의 속도는 많은 결정으로 이루어진 생산물질(product)의 결정크기분포(crystal size distribution)를 결정하는 속도론의 변수이다. 유체상(fluid phase)에서의 원소단위(원자, 이온, 분자)의 충돌수는 유체상의 단위부피당 단위 개수로 결정된다.

$$\frac{\text{number of units}}{\text{volume of foudid phase}} = \frac{nN_A}{V} = cN_A$$

여기서 $c[\text{mol/L or kmol/m}^3]$ 는 몰농도이고 N_A 는 아보가드로의 수이며 실용적으로 쓰이기 위해 질량 농도(mass concentration) ρ 가 자주 쓰인다. 용액의 농도 표현에는 여러 가지가 있지만 가장 많이 사용되는 농도 단위는 몰농도와 질량농도이다.

$$\rho = cM \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \text{ 또는 } \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} = \frac{\text{g}}{\text{L}} \right]$$

농도의 다른 표현인 질량농도는 용액 단위 부피당 녹아있는 용질의 질량 수를 나타내는 것으로 다음 수식은 혼합 용액의 경우 질량농도를 표현한 것이다.

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1)$$

$$w_i = \frac{m_i}{(m_s + m_1 + m_2 + \dots + m_n)} \quad (2)$$

$$w_s + w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1 \quad (3)$$

몰농도 (Mole Concentration)는 용액 단위 부피당 포함되어 있는 용질(solute)의 몰 수를 나타내고 수식적으로 다음과 같이 표현되며 혼합용액에서의 i -성분의 몰 분율은 다음과 같다.

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4)$$

$$x_i = \frac{n_i}{(n_s + n_1 + n_2 + \dots + n_n)} \quad (5)$$

$$x_s + x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 \quad (6)$$

여기서 s 는 용매(solvent)를 의미하며 i 는 용액에 포함되어 있는 용질(solute)의 성분을 나타낸다.

고체 물질이 액체에 용해될 수 있는 최대량을 용해도라 하며 용해도는 용매의 종류, 온도, 압력, 용액의 조성에 따라 크게 변한다. 물질의 용해도는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다. T 와 P 는 각각 온도와 압력을 나타낸다.

$$C_i^s = C_i^s(T, P, x_j) \quad i \neq j \quad (7)$$

고체물질의 용해도는 대부분의 압력에 거의 무관하고 특히 용매가 물인 2성분계수용액인 경우 고체 물질의 용해도는 온도에만 의존한다. 고체 물질의 용해도가 온도에 의존하는 경향은 물질의 종류에 따라 다르다. Fig 6.에서보면 KNO_3 , K_2SO_4 , KCl 와 같은 대부분의 고체 물질은 용해

도가 온도에 따라 증가하나 NaCl의 경우는 온도에 별 영향이 없으며, CaSO₄와 같은 것은 온도에 따라 오히려 용해도가 감소한다

온도 감소에 의한 용해도 감소는 상대적으로 같은 농도의 용액에서 과포화 조건을 형성하게 된다. 이와 같은 경우 용액내에서의 온도에 대한 용액 농도의 변화를 나타내면 Fig 7.과 같다. 용해도 곡선 상에 위치한 용액을 포화용액(Saturated Solution)이라 하며 용해도 곡선 오른쪽에 위치한 용액을 불포화 용액(Unsaturated Solution)이라 하고 왼쪽에 위치한 용액을 과포화 용액(Supersaturated Solution)이라 한다. 불포화 용액의 경우 고체 석출과 같은 결정화 현상은 일어나지 않으며 온도의 변화가 없는 한 항상 같은 상태를 유지할 수 있으므로 Stable Solution이라 한다. 그러나 과포화 용액의 경우에는 고체 석출과 같은 결정화 현상이 일어날 수 있으므로 이와 같은 상태의 용액을 Unstable Solution이라고 한다. Fig 7.에서 A (온도 T₁)에 위치한 불포화 용액을 온도 T₂ (위치 B)까지 감소시키면 용액은 과포화 상태로 변하게 된다. 그러나 과포화 상태의 용액임에도 위치 B의 용액에서는 고체 생성 등의 아무런 변화가 일어나지 않는다. 이와 같이 과포화 용액이면서도 안정한 상태를 유지하는 용액을 Metastable Solution이라고 한다. Metastable Solution의 특징은 용액 내에서 스스로 결정화 현상을 유발하지는 않지만 외부에서 결정입자를 제공하였을 경우에는 결정입자가 성장하는 현상이 발생한다. 용액의 온도가 T₃ (위치 C)까지 더 낮아지면 용액은 완전한 Unstable Solution이 되어 용액내에서 결정 핵의 생성 및 성장이 모두 일어나게 된다.

용액의 과포화도는 포화 농도와 의 비로서 아래의 식으로 정의되며 그 비가 1보다 크면 과포화를 의미하고 1보다 작으면 불포화를 의미한다.

$$S = \frac{C_i}{C_i^s} \quad (8)$$

여기서 S가 크면 클수록 높은 과포화 농도를 나타내며 급속한 결정화 현상이 생긴다.

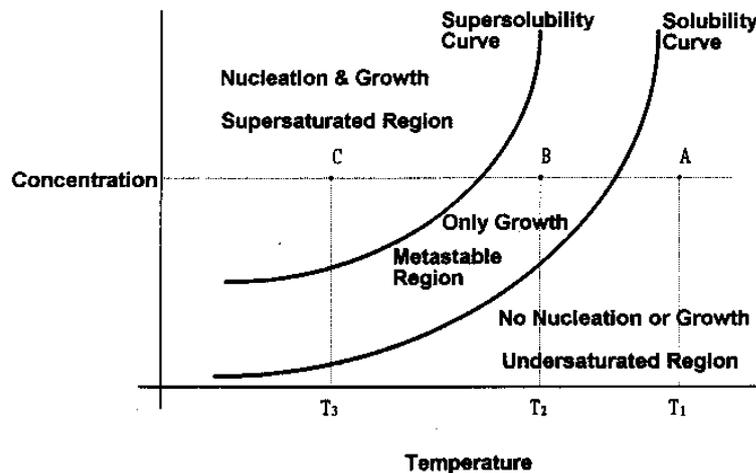


Fig 7. 용액의 과포화 농도 특성

과포화시키는 방법으로는 용질의 용해도가 온도에 의해 많은 영향을 받는다면 즉 온도가

증가함에 따라 용해도가 증가한다면 용액의 냉각이나 온도강하에 의해 과포화될 수 있다. 그러나 용해도가 보통 염과 같이 온도에 별 영향을 받지 않는다면 용매의 일정량을 증발시킴으로써 상대적으로 과포화를 만들 수 있다. 또한 과포화를 만드는 다른 하나의 방법으로는 제 3성분의 물질을 가함으로 만들 수 있다. 추가로 가해주는 제 3의 물질은 기존의 용매와 혼합용매를 형성하여 이 혼합용매가 용질의 용해도를 감소시켜 과포화를 만드는 것인데 이것을 염석(Salting)이라고 한다.

과포화 용액 내의 용존해 있는 많은 용질(Solute)분자는 자유로이 움직이면서 상호 충돌하게 된다. 두 분자의 충돌은 서로의 운동에너지로 인해 서로 튕겨져 나가기도 하지만 상호간의 인력으로 인해 두 분자가 서로 물리적으로 뭉쳐지기도 한다. 이와 같이 몇 개의 분자가 모여 있는 것을 분자 집합체(Molecular Aggregates)라 한다. 이 분자 집합체는 두 개 이상의 분자로 구성된 모든 집합체를 의미한다. 분자 집합체는 집합체 상호간 혹은 다른 분자와의 충돌에 의해 집합체의 크기가 늘어나거나 혹은 분해되어 다시 분자로 흩어지기도 한다. 용액 내에서의 이와 같은 현상을 열역학적으로 설명하면 다음과 같다. 분자의 충돌에 의해 분자 집합체의 크기가 변하면 여기에 따른 자유에너지의 변화가 발생하며 변화량은 분자 집합체의 부피 변화에 기인한 자유에너지 변화량과 분자 집합체의 표면적 변화에 기인한 자유에너지의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = V \Delta G_V + S_A \Delta G_S \quad (9)$$

여기서 V 는 분자 집합체의 부피, S_A 는 분자 집합체의 표면적을 나타내며 ΔG_V 와 ΔG_S 는 각각 분자 집합체의 단위 부피 및 단위 표면적 변화에 따른 자유에너지 변화량을 나타낸다. 고체-액체 사이의 표면 자유에너지는 계면 장력의 의미를 가지며 부피 자유에너지는 용액의 농도와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta G_S = \sigma \quad (10)$$

$$\Delta G_V = - (kT/V_M) \ln S \quad (11)$$

여기서 σ 는 계면 장력, k 는 Boltzmann constant, T 는 온도, S 는 과포화도, V 는 용질 분자 한 개의 부피를 나타낸다. 만일 분자 집합체가 구형의 모양을 가지고 있다면 총 자유 에너지 변화량은 다음과 같다.

$$\Delta G_V = - 4/3 \pi r^3 (kT/V_M) \ln S + 4 \pi r^2 \sigma \quad (12)$$

여기서 r 은 분자 집합체의 반지름을 나타낸다. 위식 (12)에서 분자 집합체의 부피와 표면적 그리고 계면 장력은 항상 양의 값을 갖는다. 따라서 과포화도 S 가 1보다 작으면 총 자유 에너지 ΔG 는 항상 양의 값을 가지게 된다. 이것은 분자 집합체의 크기 증가 (r 의 증가)는 열역학적으로 불안정한 방향으로 진행되는 과정이며 이와 같은 진행은 외부에서 에너지를 공급받지 않은 상태에서 자연 발생적으로 진행될 수 없다는 의미를 가진다. 즉, 불포화 용액 내에서는 분자 집합체가 증가하지 못하며 결국 결정화 현상이 일어날 수 없다는 의미이다. 그러나 과포화 용액에서는 ($S > 1$ 인 경우) 분자 집합체의 크기 증가(r 의 증가)에 따라 총 자유 에너지의 변화량은 음의 값을 가질 수 있다. 분자 집합체의 크기 증가에 따른 각각의 자유 에너지 변화량을 살펴보면 Fig 8.과 같다. $S > 1$ 인 경우 총 자유 에너지 변화량이 최대가 되는 분자 집합체의 크기를 구하기 위해 식 (12)을 반경 r 에 대해 미분하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G/dr = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \sigma = 0 \quad (13)$$

윗 식 (13)을 만족시키는 분자 집합체의 크기를 임계 반경(Critical Radius, r_c)라 하며 이때의 총 자유 에너지를 임계 자유 에너지(Critical Free Energy, ΔG_c)라 한다.

$$r_c = -2\sigma/\Delta G_V \quad (14)$$

$$\Delta G_c = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G_V)^2 \quad (15)$$

임계 반경 r 전까지는 자유 에너지 변화량이 증가하는 불안정한 방향으로의 과정이 진행되나 임계 반경 이상에서는 자유 에너지 변화량이 감소하는 안정한 과정을 나타내준다. 즉, 임계 반경보다 큰 분자 집합체의 경우 자연적으로 성장을 계속해 간다는 의미이며, 이때 임계 반경크기의 분자 집합체를 결정핵(Crystal Nucleus)라 하며 임계 반경 이전의 분자 집합체를 Embryo, 임계 반경 이후의 분자 집합체를 결정 입자라 한다. 또한 임계 반경이후의 분자 집합체를 고체로 간주한다.

물질의 계면 장력이 거의 일정하다고 하면, 용액의 과포화도(S)가 증가함에 따라 단위 부피당 부피 자유 에너지 변화량(ΔG_V)도 증가하며 따라서 결정 핵을 생성하기 위한 임계 반경과 임계 자유 에너지도 감소하게 된다. 즉, 과포화도가 높은 용액에서는 쉽게 결정화현상에 의해 입자가 생성된다.

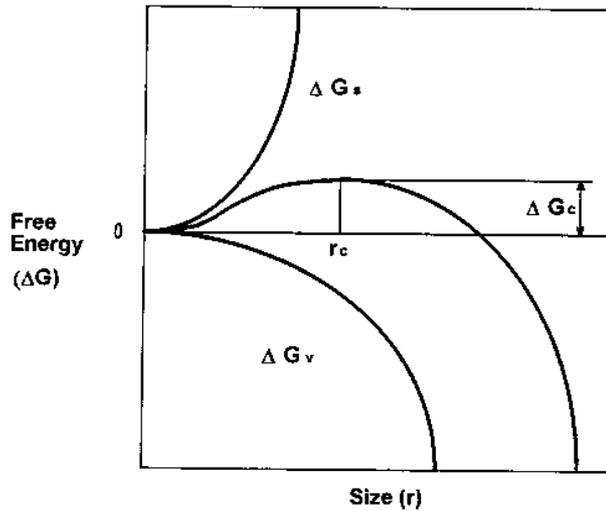


Fig 8. 결정핵생성 및 입자성장에 따른 자유에너지 변화

2) 결정화 물질수지 및 에너지 수지

결정화 공정은 보통 증발조작과 냉각에 의한 결정화 조작으로 구분되며 증발조작이나 냉각조작의 소요열량은 에너지 수지를 세운다. 결정화 공정에 대한 물질수지 및 에너지 수지 관계를 그림으로 나타내면 다음과 같다.

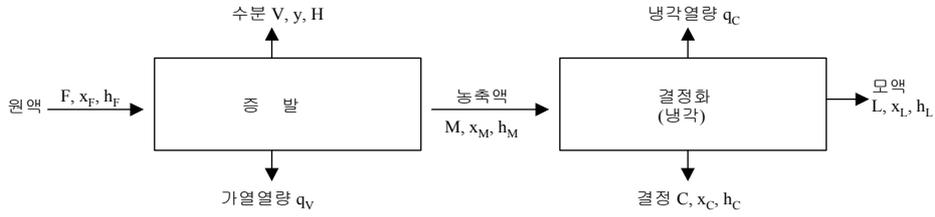


Fig 9. 결정화 공정의 물질수지 및 에너지 수지

물질수지는 증발과정과 결정화과정으로 나눌 수 있다.

▶ 증발과정

$$\text{총괄물질수지 } F = V + M \text{ [kg/h]} \quad (16)$$

$$\text{용 질 수 지 } F_{XF} = Vy + M_{XM} \text{ [kg/h]} \quad (17)$$

▶ 결정화 과정

$$\text{총괄 물질수지 } M = L + C \text{ [kg/h]} \quad (18)$$

$$\text{용 질 수 지 } M_{XM} = L_{XL} + C_{XC} \text{ [kg/h]} \quad (19)$$

에너지수지는 다음과 같이 세운다.

▶ 증발과정

$$F_{hF} + q_v = V H + M_{hM} \text{ [kcal/kg]} \quad (20)$$

▶ 결정화 과정

$$M_{hM} = L_{hL} + C_{hC} + q_c \text{ [kcal/kg]} \quad (21)$$

3. 결정화 속도론(Crystallization Kinetics)

1) 결정 핵생성

결정화는 균일한 혼합물 속에서 새로운 고체가 만들어지는 것이다. 결정화 과정에서 결정 핵이 먼저 생성되고 그 다음에 결정이 성장한다는 반응기구를 이해하는 것은 매우 중요하다. 결정화가 일어나는 용액이 결정화될 물질의 고체 입자나 그 밖의 다른 고체 입자를 함유하고 있지 않으면 먼저 핵이 생성되어야 한다. 또한 핵이 성장하는 동안 새로운 핵이 계속해서 생성되어야 한다.

결정핵생성 과정은 과포화용액 내의 용존 용질이 서로 결합하여 용액내에서 존재할 수 있는 최소 크기의 고체입자로 나타나는 과정을 말하는 것으로 이것을 야기시키는 mechanism에 따라 크게 1차 핵생성(primary nucleation)과 2차 핵생성(secondary nucleation)으로 구분한다. 1차 핵생성은 용액에 녹아 있는 용질 분자 자체만으로 서로 응집하여 결정 핵을 생성하는 것이며 2차 핵생성은 이미 고체화 되어 있는 결정으로 인해 결정핵이 생성되는 현상이다. 1차 핵생성은 다시 용액 내의 액체상에서 결정 핵이 생성되느냐 혹은 용액을 담고 있는 용기나 용액 내

의 다른 종류의 고체 표면에서 핵생성이 이루어지느냐에 따라 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)과 불균일 핵생성(Heterogeneous Nucleation)으로 구분된다.

Nucleation	Primary Nucleation	Homogeneous Nucleation
		Heterogeneous Nucleation
	Secondary Nucleation	Contact Nucleation
		Shear Nucleation
		Attrition Nucleation
		Fracture Nucleation

결정핵은 여러 종류의 입자, 즉 분자, 원자 또는 이온으로부터 형성될 수 있으며 수용액에서 이들은 수화될 수 있다. 이들의 무질서한 운동 때문에 어느 적은 용적에서 다소의 이들 입자는 군(cluster)이라 하는 것을 형성하기도 하는데, 이것은 보통 빨리 사라질 수 있는 아주 느슨한 응집이다. 그러나 때때로 많은 입자들은 유핵(embryo)으로 알려진 것으로 연합되는데, 이것에서 격자배열의 발단이 되어 새로운 상이 형성되게 된다. 대개 이 유핵은 수명이 짧아서 군 또는 개별 입자로 되돌아 간다. 그러나 과포화도가 아주 충분하면, 유핵은 용액과 열역학적으로 평형이 되어 일정한 크기(임계크기) 이상으로 자라게 되면 개별입자로 돌아가지 않고 고유한 입자로서 존재하게 된다. 이것을 핵이라 하고, 이것은 재 용해되지 않을 만한 입자의 최소집단 이므로 성장해서 결정을 얻을 수 있다. 핵들은 불안정 평형상태에 있게 된다. 즉, 한 핵이 그 단위를 잃게 되면 이것은 용해되고, 핵이 그 단위를 얻게 되면 이것은 성장하여 결정이 된다. 결정이 이루어지는 일련의 단계는 다음과 같다.

군(cluster)-유핵(embryo)-핵(nucleus)-결정(crystal)

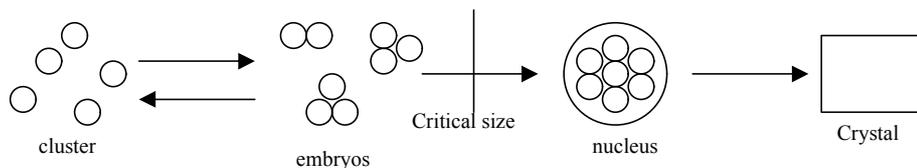


Fig 10. 결정의 생성과정

과학적 용도로서 핵생성은 현존 과포화된 균일상 내에서 새로운 상의 극소체를 탄생시킴을 말한다. 근본적으로 핵생성 현상은 용액으로부터 정출, 과냉각 증기에서 안개 방울의 응축, 과열액체내에서 기포의 생성과 동일하다. 모든 경우에서 핵생성은 준안정 평형상태(metastable equilibrium)에 있는 균일상 내에서 한 분자 규모의 급격한 국소 요동(local fluctuation)의 결과이다. 이 기본 현상을 앞에서 언급했듯이 균일상 핵생성(homogeneous nucleation)이라 하며, 이것은 어떤 종류의 고체에 의해 어떤 수단에도 영향을 받지 않는 한 상의 내부에서 새로운 입자의 형성을 뜻한다.

외부 물질 중 고체 입자가 주어진 과포화도에서 핵생성속도의 증가를 촉진시킴으로서, 또는

균일상 핵생성이 아주 오랜 시간이 지난 후에야만 일어나는 어떤 과포화도에서 유한한 속도를 주게 됨으로서 핵생성 과정에 영향을 줄 때, 균일상 핵생성의 변화가 일어난다. 이것을 불균일상 핵생성(heterogeneous nucleation)이라 한다.

안전하고 잘 형성된 결정 그 자체는 거의 순수하다. 그러나 이것은 최종마그마로부터 제거 될 때 그 모액이 묻어 나오게 되고, 그 생성물이 결정응집체(crystalline aggregate)를 포함한다면, 상당량의 모액이 그 고체덩이 사이에 끼워질 수 있다. 묻어있는 저 순도의 모액이 생성물 상에서 건조될 때 오염되는 결과가 되고, 그 오염 정도는 결정에 묻어 있는 모액의 양과 불순도 정도에 의존된다. 실제로 묻어있는 모액의 대부분은 여과 또는 원심분리에 의해 결정으로부터 분리되며, 나머지는 새로운 용매로 세척함으로써 제거된다. 이들 정제단계의 효능은 결정의 크기와 균일성에 의존된다.

결정핵 생성에 관한 이론 중 가장 대표적인 것이 마이어스의 과포화 이론이다. Fig 11.에서 곡선 AB는 용해도 곡선으로 고체 용질을 용매와 평형에 도달시킴으로써 얻을 수 있는 최대 농도 즉 포화농도를 나타낸다. 이것은 과포화용액에서 결정화가 일어날 때 도달하는 마지막 한계이기도 하다.

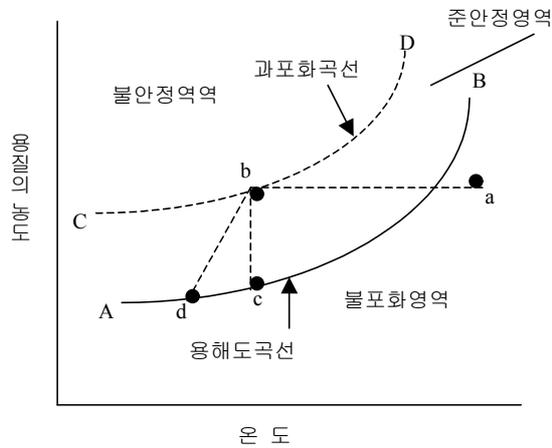


Fig 11. 마이어스의 과포화 이론

온도와 농도가 a점으로 표시되는 어떤 시료를 화살표 방향으로 냉각하면 용해도 곡선과 만나게 되며, 이 점에서 결정화가 시작된다고 볼 수 있다. 그런데 이 용액이 결정화할 고체나 그 밖의 물질의 고체 입자를 포함하지 않는 순수한 균일용액이라면 포화온도보다 낮은 어떤 범위까지는 과냉각되더라도 결정화를 일으키지 않는다. 이 범위를 준안정영역이라고 한다. 마이어스는 이 준안정영역을 넘어서 불안정영역이 시작되는점 즉 과포화곡선상의 점 b에 도달했을 때 결정핵이 생성된다고 하였다. 따라서 과포화 곡선 CD는 핵생성이 자발적으로 일어나기 시작하는 한계를 나타낸다. b점에서 용액의 농도는 더 이상의 냉각이 없을 경우에는 c점으로 떨어지며 냉각이 계속될 때는 bd를 따라 내려간다.

▶ Ostwald숙성(ripening)

열역학적으로, 동일 온도에서 작은 입자와 큰 입자 간의 차이는 작은 입자가 단위질량당 아주 큰 양의 표면에너지(surface energy)를 가진 반면, 큰 입자는 그렇지 못한 점이다. 이 차이

로 인한 결과로, μm 단위의 크기보다도 작은 소립자의 용해도는 큰 입자의 용해도보다 더 크다. 일반적인 용해도 자료는 중간정도 크기의 결정에만 적용된다. 소형결정은 어느 과포화용액과 평형에 있을 수 있으나, 이와 같은 평형은 불안정하다. 왜냐하면 만일 큰 결정이 용액내에 존재한다면, 이보다 작은 결정은 용해될 것이고 더 큰 것은 소형결정이 사라질 때까지 성장하기 때문이다. 이 현상을 Ostwald숙성(ripening)이라 한다. 입자크기의 용해도에 대한 영향은 핵생성에 있어서 주요한 인자이다.

2) 결정 핵생성 속도

균일한 액체 용액내에서 핵을 생성하는 과정은 매우 복잡하며 이것을 정확히 수학적으로 묘사한다는 것은 거의 불가능하다. 그러나 Vomer-Weber-Becker-Doring 등은 증기상에서 분자가 서로 응집하여 최소한의 물방울 입자를 형성하는 원리를 용액에서의 결정 핵생성에 적용하여 해석하려 시도하였다. 이들에 의하면 결정 핵 생성속도는 반응 속도론에서 아레니우스(Arrhenius) 형태의 속도식으로 나타낼 수 있다고 가정하였으며 여기에 관여되는 에너지 항은 활동에너지(Activation Energy)대신 임계 자유에너지가 사용된다고 하였다.

$$J = A \exp(-\Delta G_C/kT) \quad (22)$$

여기서 A는 고체 물질에 따라 고유한 값을 갖는 핵생성 속도 상수이다. 식 (22)에 식 (15)와 (11)을 대입하면 결정 핵생성 속도는 다음과 같이 용액 특성으로 나타내어질 수 있다.

$$J = A \exp(-16\pi\sigma_3 V_M^2 / 3k^2 T^2 (\ln S)^2) \quad (23)$$

식 (23)에서 나타난 바와 같이 결정 핵생성 속도는 용액의 과포화도가 증가함에 따라 지수적으로 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 속도식을 Volmer's Model이라고 한다. 그러나 이 모델을 사용하려면 임계 크기 입자의 계면 장력값등 실제적으로 측정이나 계산이 매우 어려운 물성치를 알아야만 하며 이 모델식이 적용되는 물질 및 농도범위가 매우 제한되어 있어 현장에서 많이 이용되는 모델은 아니다.

공학적 관점에서 보다 해석이 쉽고 실제에 적용하기 용이한 핵생성 모델식으로 제시된 것이 Power Law Model이다. 이 모델은 주어진 과포화 용액내에서 생성된 입자의 개수를 측정하여 다음과 같이 핵 생성속도를 과포화도의 지수승으로 표시한 일종의 경험식에 바탕을 둔 것이다.

$$J = k_N S^n \quad (24)$$

여기서 k_N 은 핵 생성속도 상수이며 n은 핵 생성속도 지수승으로서 결정 물질에 따라 고유한 값을 갖는다. 식 (24)는 균일 핵생성일 경우에 주로 적용되는 식이며 만일 불균일 핵생성이나 2차 핵생성의 경우에는 고체 표면이 핵생성에 미치는 영향을 고려해서 다음과 같이 개조한 경험식이 사용될 수 있다.

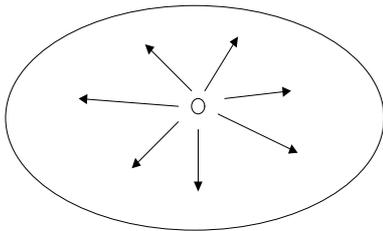
$$J = k_N S^n A^j \quad (25)$$

여기서 A는 고체 표면적을 나타낸다. 이와 같은 Power Law Model은 경험적 모델로서 이용이 간편하고 실제 결과와 잘 일치하여 공학적 디자인에 많이 이용되기 때문에 “엔지니어링 모델(Engineering Model)”이라고도 한다.

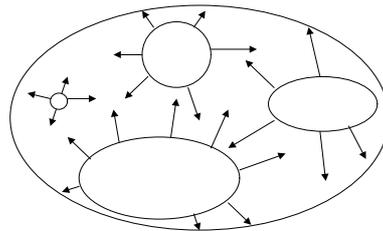
3) 결정성장속도

결정성장 속도는 그것을 나타내기 위해 여러 가지 모델들이 제시되어 있는데 크게 2차원 모델과 3차원 모델로 구분할 수 있다. Fig 12.에 보여진 것처럼 2차원 모델중 가장 대표적인 것이 Mononuclear Layer Growth Model, Polynuclear Layer Growth Model, Birth and Spread Layer Model, BCF Diffusion Growth Model등이 있다. Mononuclear Layer Growth Model은 매끄러운 결정 표면 위에 한 개의 핵이 생성되면 이 핵의 측면 성장 속도는 무한대이어서 순간적으로 결정 표면의 한 층(Layer)을 덮어버린다고 가정하여 세운 모델이다. 이 모델에 의하면 결정 표면의 한층이 성장하는 속도는 표면위에 한 개의 핵이 생성되는 확률과 비례한다고 하였다. Polynuclear Layer Growth Model에서는 결정 표면 위에 생성된 핵의 측면 성장속도가 제로여서 결정 표면이 생성되는 핵으로 모두 덮여야 한 층이 성장한다고 가정한 모델이어서 결정 표면 위의 핵생성 속도가 결정 성장속도와 비례한다고 주장하였다. Birth and Spread Layer Model에서는 위의 두 모델이 기본적 가정을 서로 혼합한 것으로 결정 표면에 생성된 핵이 유한한 속도의 측면성장을 하고 또한 여러개의 핵이 생성되어 이것들이 한 층을 형성한다고 가정한 식이다.

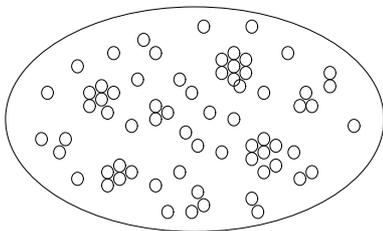
BCF Diffusion Growth Model은 앞의 모델들과는 달리 용액 내에 녹아 있는 고체분자의 물질이동에 의해 결정이 성장한다는 개념을 바탕으로 제시된 모델이다. 결정의 표면은 결함이 없는 완벽하게 매끄러운 것이 아니라 Fig 12.의 4에서 보는 바와 같이 여러 가지 모양의 결함으로 이루어져 있다고 생각하였으며 이 결함들이 결정 표면이 성장하는 원인을 제공한다고 가정하였다. 즉 용액 중의 분자들이 이동하여 결정 표면에 도착하면 확률적으로 가장 높은 결정면의 Step Space에 흡착된다. 용액 중에서는 3차원적으로 자유로이 움직이던 분자가 Step Space에 흡착됨으로서 이 분자가 움직일 수 있는 방향은 2차원적인 평면 운동으로 제한되게 되며 이것은 그만큼 자유에너지를 잃고 안정된 상태로 진행된 것을 의미하게 된다. 한편 Step Space에 흡착된 분자는 평면 위에서 움직이다가 Kink Space에 흡착이 되면 다시 1차원 선형 운동으로 움직임이 제한되게 되며 최종적으로 Kink라는 격자에 붙게되면 분자는 결정의 한 분자로서 최종 고정되게 된다. 이와 같은 모델의 기본 개념은 실제의 결정 성장 현상을 비교적 잘 묘사하는 것으로서 여러 엔지니어링 모델의 근간이 된다.



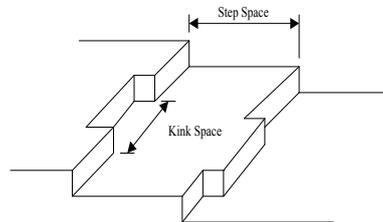
1. Mononuclear Two-Dimensional Model



2. Polynuclear Two-Dimensional Model



3. Birth and Spread Mode



4. BCF Diffusion Model

Fig 12. 2차원의 결정성장 모델

결정성장을 수학적으로 묘사하기 위하여 Karpinski가 제안한 일종의 3차원 모델인 Two Step Growth Model을 사용하는데 이것은 결정 입자가 성장하는 과정을 크게 두단계로 이루어진 것으로 가정한 것이다. 첫단계는 물질전달단계(Mass Transfer Step)로 용액내에 용존해 있는 분자가 농도 차이에 의해 결정 입자의 표면으로 이동되어 간다고 보는 것이다. 그다음은 입자 표면으로 이동한 분자가 표면의 격자에 최종적으로 고정되는 과정인 표면반응 단계(Surface Reaction Step)로 구성되어 있다. 두번째 단계인 표면반응 단계에서 Karpinski는 표면에서의 현상을 간단한 지수승의 반응식으로 묘사하였다.

$$dm/dt = k_C A_C (C - C^i) \quad (26)$$

$$dm/dt = k_r A_C (C^i - C^S)^n \quad (27)$$

여기서 m 은 결정 입자 한 개의 질량, k_C 는 결정 입자 주위에서의 물질전달 계수, k_r 은 표면 반응상수, n 은 표면 반응 차수, A_C 는 결정 입자의 표면적, C 는 용액의 농도, C^i 는 결정 표면 근처의 계면에서의 농도, C^S 는 용액의 포화농도를 나타낸다. 결정 입자의 질량과 표면적을 입자의 모양을 고려하여 나타내면 다음과 같다.

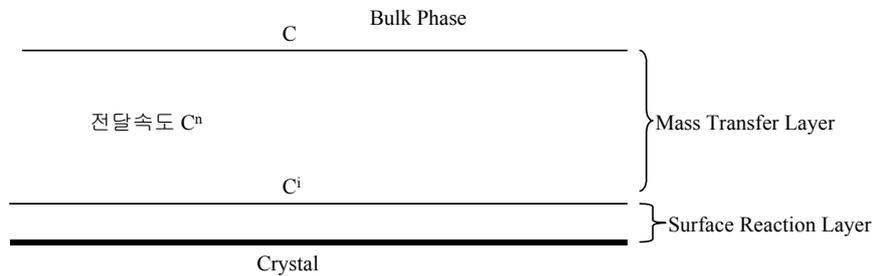


Fig 13. Two Step Growth Model

$$m = \rho k_V L^3 \quad (28)$$

$$A_C = k_A L^2 \quad (29)$$

여기서 ρ 는 결정입자의 밀도, L 은 입자의 크기(Characteristic Length), k_V 는 부피 보정 인자 (Volume shape Factor), k_A 는 면적 보정인자(Area Shape Factor)를 나타낸다. 식(28)과 (29)를 식(26)과 (27)에 대입하여 풀면 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$C - C^S = 3\rho k_V G / k_A k_C + (3\rho k_V G / k_A k_C)^{1/n} \quad (30)$$

여기서 G 는 선형 성장 속도(Linear Growth Rate)로 다음과 같다.

$$G = dL/dt \quad (31)$$

따라서, 용액의 과포화 농도 C 와 용액의 포화 농도 C^S 를 구하면 용액 내에서 결정입자의 선형 성장 속도 G 를 계산할 수 있다. 이 모델식은 실제 결정화 현상을 비교적 잘 설명해 주고 있으

며 실제 측정치와 많은 일치율을 보여주고 있다.

▶ ΔL 법칙

맥케이브는 동일한 용액에 존재하는 물질의 결정은 유사한 형상을 이루며 모든 결정은 처음 결정의 크기에 관계없이 기하학적으로 대응한 부분의 길이는 선성장속도에 비례한다고 하였다. 이것을 결정성장률에 관한 ΔL 법칙이라고 하며, 다음과 같이 표시한다.

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = G \quad [\text{mm/h}] \quad (32)$$

즉, 일정시간동안 성장한 결정의 길이에 해당하는 성장속도 G 는 결정의 크기에 관계없이 일정한 값을 갖는다. ΔL 법칙은 입경이 50 [mesh] (0.3[mm]) 이하에서는 잘 맞으나 그 이상이 되면 적용하기 어렵다.

▶ 결정의 입경 분포 (particle size distribution)

공업적인 결정화에서는 되도록 균일한 결정을 얻어야 하나 얻어지는 결정의 크기는 어느 정도의 분포를 가진다. 결정의 크기는 그 생성속도와 성장속도의 상대적 크기에 의해 좌우된다. 즉 성장속도는 과포화도에 거의 비례해서 증가한다. 또 핵의 생성속도는 준안정영역에서는 그리 크지 않으나 불안정영역에서 급격히 증가한다. 따라서 과포화도가 어떤 한계를 지나면 핵의 생성속도가 대단히 커져서 결정의 크기는 점선과 같이 급격히 감소한다. 이것은 미립자의 발생을 방지하지 않으면 결정이 성장하지 못함을 의미한다.

3. 결정화 방법의 분류

1) 반응기 내에서 과포화를 유도하는 방법에 의한 분류

(1) Evaporation

용매를 증발에 의해 과포화를 생성한다. 주로 무기염, 유기합성물, 염화나트륨, 암모니움 설페이트등을 결정할 때 사용하는 방법이다. 용해도가 온도에 거의 영향을 받지 않으므로 용매를 증발함으로써 과포화를 유도한다.

(2) Cooling

간접적인 열 교환을 통해서 용액을 냉각시켜 과포화를 생성한다. 벤조산, P-Xylene, 클로로벤젠등과 같은 유기 화합물 합성에 필요한 방법이다. 이 경우는 용해도가 온도와 비례하므로 용액의 온도를 낮추어서 과포화를 유도한다.

(3) Vaccum

낮은 온도에서 용액에 진공을 걸어 과포화를 유도시키는데 이것은 evaporation과 cooling을 모두 이용한 방법이다. 질산나트륨, 수산화바륨, 구리, 니켈, 철, 암모니움, 마그네슘등을 결정하는데 이용되며, 결정하고자 하는 물질이 부식성이 있어 낮은 온도에서 작업이 필요한 경우 사용하는 방법이다.

(4) Reation

화학적인 반응에 의해서 과포화를 생성한다. 주로 제올라이트를 결정화할 때 사용한다.

(5) Salting out

제 3의 물질을 주입시켜 용액의 상호 Solubility를 변화시켜 과포화를 생성한다. Reaction법의 일종이다.

2) 반응기내의 현탁액속에서 Crystal을 키워 가는 방법에 의한 분류

(1) Magma 순환법

대체로 큰 Crystal을 생성하기 위한 방법이며 순화되는 액체에 미세 결정들이 존재 이것을 다시 반응기 안으로 돌려보내 미세 결정들을 다시 키우는 방법이다.

(2) 액체 순환법

대체로 작거나 좀 더 일정한 크기 및 모양의 Crystal을 생성하기 위한 방법이며 액체 순환이란 순환액에서 원하지 않는 미세결정들을 물리적 혹은 화학적 방법으로 제거해서 원하는 결정들을 얻는 방법이다. 때문에 결정의 순도, 모양 및 크기가 일정한 것을 얻을 수 있다.

(3) Scraped Surface법

유기 합성물의 결정화 및 대량 생산이 요구되어질 때 사용하는 방법이며 점도가 높아 반응기 벽면에 결정들이 많이 달라붙는 경우 사용된다.

(4) Tank법

Batch Reactor에서의 반응에 의한 결정화 또는 Crystal이 주요 Product가 아니며 다른 물질을 얻고자 할 때 사용한다. 가장 재래적인 방법이며 반응기 안에서 핵생성 속도를 제어하기 힘들어 결정의 모양 및 크기를 제어하기 힘들다는 단점이 있으나 이용단가 및 노동비가 절감되는 효과를 볼 수 있다.

4. 결정화 장치

1) Force Circulation Crystallizer

Force Circulation Crystallizer는 증발에 의해 과포화를 유도하는 대표적인 Crystallizer이다. 이와 같은 Crystallizer는 MSMR 또는 Circulation Magma Crystallizer로 알려져 있다. 낮은 부위에서 흡수는 순환 pump와 열 교환기를 통해 결정화기 안으로 되돌아간다. 이 Crystallizer는 Material들이 Flat Solubility 혹은 Inverted Solubility를 가질 때 사용되는데 이 Crystallizer가 Material들이 Flat Solubility 혹은 Inverted Solubility를 가질 때 용매를 증발에 의해서 과포화를 유도할 수 있기 때문이다. FC Crystallizer는 Sodium Chloride, Sodium Sulfate, Sodium Carbonate Monohydrate, Citric Acid Urea, Sugar와 같은 유기, 무기 화합물들의 Crystallization에 널리 이용된다.

2) Fluidized Suspension Crystallizer

이 결정화기는 Coarse Materials의 결정화에 많이 이용되고 있다. Hot Concentrated Feed Solution과 액체의 순환증기와 함께 섞여있는 용매가 단열 하에서 증발되어 과포화 상태를 유도한다. 이 증발되는 지점에서 액체는 과포화되고 이 증기는 Downcomer를 통과해서 가장 낮은 부분의 현탁액 Chamber로 들어간다. 또 여기서 생성된 결정들은 Downcomer를 통해 들어온 포화용액과 충분히 반응시켜 2차 핵생성을 최대로 억제시킨다. 이곳에 들어온 유체는 Suspension Chamber속에 존재하는 큰 결정들과 섞여 과포화된 현탁액 속에서 반응기 안에 공기를 주입시켜 유동층을 유지시켜준다. Suspension Chamber의 가장 낮은 부분으로부터 공급된 Slurry는 공기에 의해서 Coarest Crystals는 지속적으로 제거된다. Suspension Chamber의 윗부분에서 형성된 Crystals들은 모액으로부터 분리되어 다시 순환되어 큰 결정들과 반응하게 만들어 준다. 원치 않는 미세결정들은 Separator에 의해서 분리된다. 이와 같은 장치는 Ammonium Sulfate와 같은 Coarse Material의 생성 및 니켈 결정화에 널리 이용된다.

3) Draft Tube Baffle(DTB) Crystallizer

이 결정화기의 특징은 원하지 않는 미세 결정들을 분리하지 않고 열교환기를 통해 제거하는 특징을 가지고 있다. 때문에 순도 및 원하는 크기의 결정을 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 수율이 떨어지는 단점이 있다.

4) Surfaced-Cooled Crystallizer

이 결정화기의 특징은 용해도가 온도에 비례해서 냉각에 의해 과포화를 유도한다. 일반적으로 Sodium Chloride, Sodium Carbonate, Sodium Chlorate에 적용된다.

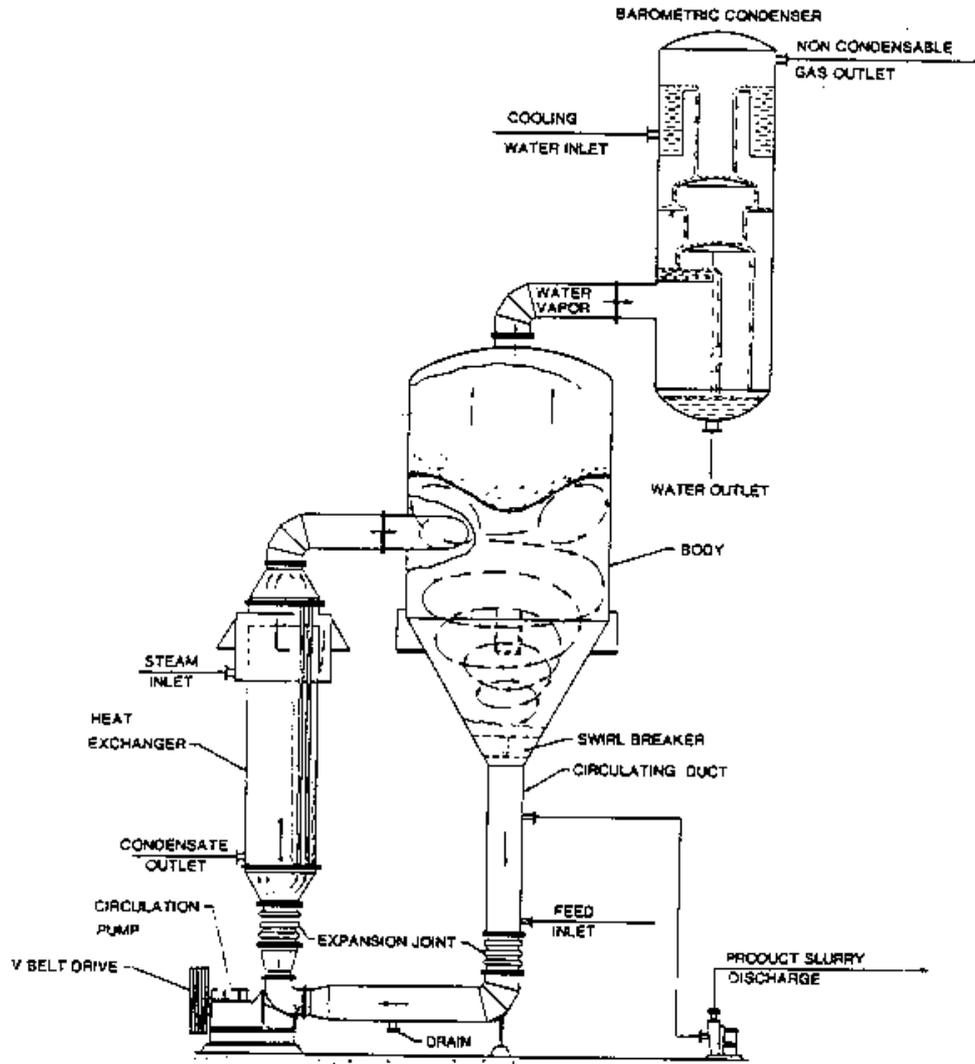


Fig 14. Swenson forced circulation crystallizer

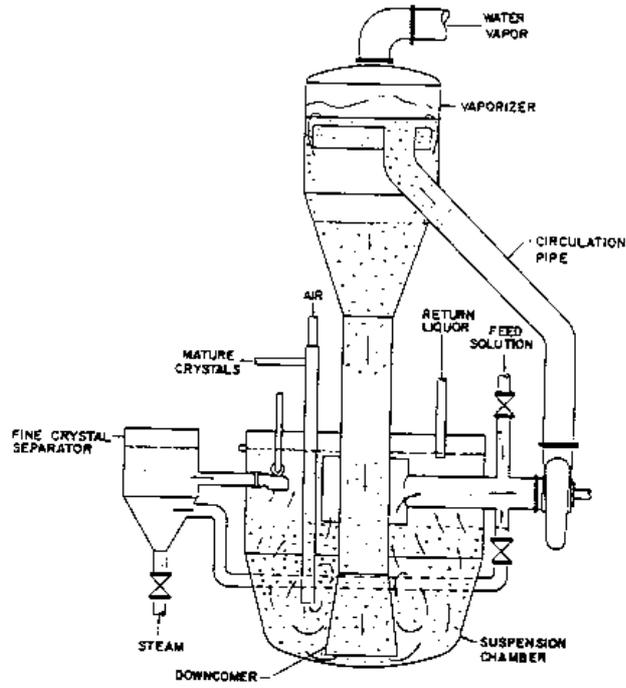


Fig 15. Oslo Crystallizer

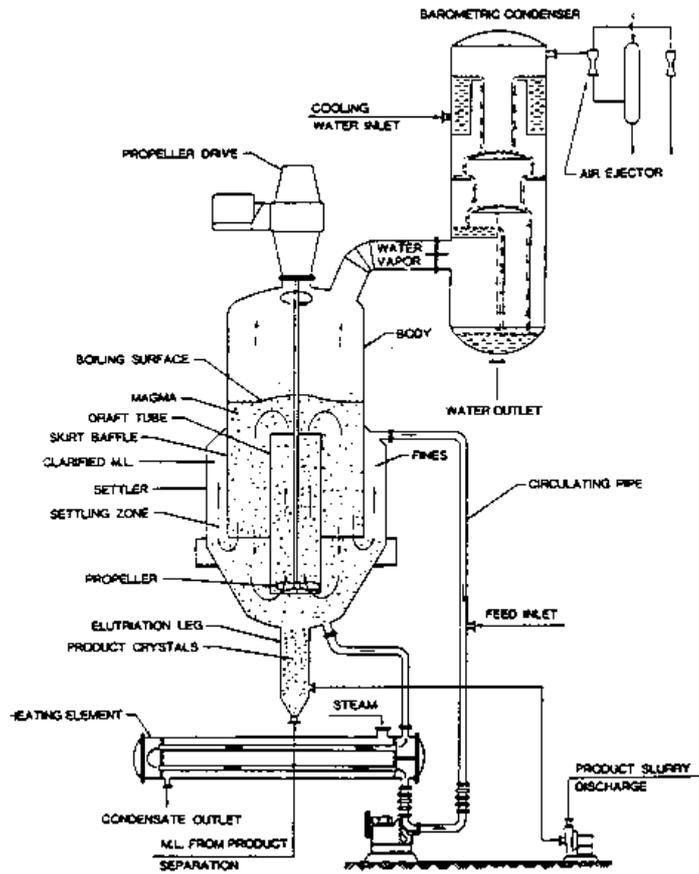


Fig 16. Swenson draft tube baffle Crystallizer

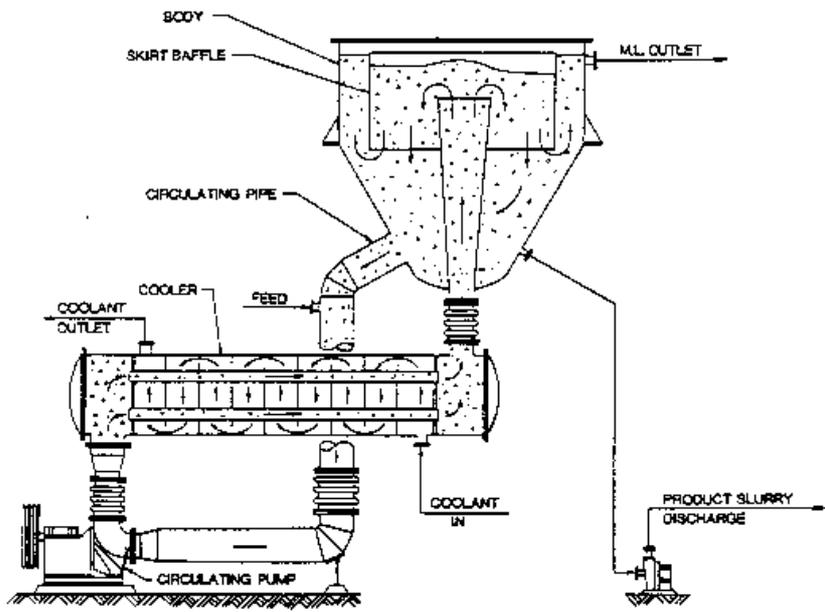


Fig 17. Swenson surface cooled Crystallizer