

초음파가 세륨카보네이트 입자유도에 미치는 영향

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

Induction time of cerium carbonate with ultrasound in reaction crystallization

Dong-min Shin, Woo-sik Kim, Joon-su Kim, Sung-don Kim, Ho-sung Yoon, Min-kyo Jung
Dept. of Chem. Eng., Kyunghee University
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

서론

입자유도시간(induction time)이란 반응물간의 상호 반응에 의하여 첫번째 입자가 생성되는 시간을 말하는데 이는 과포화도나 교반, 온도, 반응물의 투입량, 측정기준등에 의하여 영향을 받게 된다. 즉 두가지의 반응물이 투입되어 두가지 반응물이 반응기 내에서 과포화를 일으키고 첫 입자가 생성될 때 까지의 순간을 입자유도시간(induction time)이라고 한다.

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 layer를 감소시켜준다. 또한 교반속도의 증가는 일반적으로 입자유도시간을 앞당기는 것으로 밝혀져 있다. 이는 교반의 영향으로 인해 유체 내에서 turbulence를 발생시킴으로 인해서 입자간의 충돌빈도가 높아져 입자간의 반응이 촉진되는 것이다.

본 실험에서는 semi-batch 반응기에서 double-jet 방법을 이용한 세륨 카보네이트 반응성 결정화에 있어서 교반속도와 초음파 intensity가 입자유도시간에 미치는 영향을 알아보았다.

본론

본 연구에서는 Double-jet semi-batch reactor를 이용하였으며 반응물의 농도는 기초실험을 통하여 적정하다고 판단되는 염화세륨기준 0.03몰로 하였으며 암모늄하이드로카보네이트는 화학양론비에 맞게 0.045몰로 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.

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. 교반속도는 500rpm에서 1200rpm까지 증가시켰고 초음파는 교반 200rpm 전제하에 6W에서 60W까지 증가시켰다. 실험이 개시되면 정확한 입자유도시간의 측정을 위하여 스톱워치를 사용하였다.

결론

Fig. 1. 과 Fig. 2. 에 Agitation Speed와 Sonic Intensity에 따른 입자유도기간의 변화를 도시하였다. 각각의 그래프에서 알수 있듯이 Agitation Speed의 증가와 Sonic Intensity의 증가는 모두 입자유도기간을 단축했음을 알수 있다. 또한 초음파가 교반보다는 입자유도기간의 단축에 더 많은 영향을 주었음을 알수 있다.

교반은 고체 입자의 현탁, 또는 혼합성 액체의 균일 혼합이라는 목적에 일반적으로 사용되고 있으며 또한 이러한 교반은 입자유도기간에 영향을 준다는 사실이 알려져 있다. 결정화 반응에서 교반세기가 결정화 공정중에 미치는 영향은 impeller의 tip에서 반응기 내의 suspension에 전달되는 동력량을 표시한 동력 소비량(power consumption, Pc)으로부터 표시할수 있다. 먼저유체중의 입자의 N_{Re} (Reynolds number)는 다음과 같다.

$$N_{Re} = \frac{nD_a^2\rho}{\mu}$$

n : Agitation Speed (rps)
 D_a : impeller diameter
 ρ : density of suspension
 μ : absolute viscosity

또한 N_p (Power number)는 다음과 같이 주어진다.

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

P : turbulent Dissipation energy (power)
 g_c : Newton's-law proportionality factor
n : agitation speed (rps)
 D_a : impeller diameter
 ρ : density of suspension

Oldshue(1983)는 six-blade turbine인 경우에 N_{Re} 와 N_p 의 상관관계를 graph로 나타내었다. 먼저 유체중의 입자의 N_p 를 구하고 상관관계 graph를 통해 N_p 를 구할수 있다. 이렇게 구한 N_p 를 식(1)을 이용하여 P를 구하였다. 또한 P를 suspension의 질량으로 나누어서 이를 ϵ (dissipation energy)라고 정의하고 이것으로 교반을 통해 반응기 내의 suspension에 전달된 mixing의 intensity가 결정화 과정에 미치는 영향을 이해할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{P}{m} = \frac{N_p n^3 D_a^5 \rho}{g_c m}$$

P : turbulent Dissipation energy (power)
 N_p : Power number
n : agitation speed(rps)
 D_a : impeller diameter

ρ : density of suspension
 g_c : Newton's-law proportionality factor
 m : mass of suspension

위의 각종 수치들을 agitation speed를 기준으로 수치화 하여 ε 과 agitation speed와의 관계를 Fig.3.에 나타내었다.

초음파는 micro cavitation에 의한 molecular level에서의 mixing이 이루어 지는데 H.Monnier가 발표한 논문(H. Monnier, A.M. Wilhelm, H.Delmas(1999), The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor, Chemical Engineering Science 54 (1999) 2953-2961)을 참고하여 Sonic intensity와 ε 과의 관계를 Fig.4.에 나타내었다.

Fig.3. 과 Fig.4.에서 알수 있듯이 교반보다는 초음파가 ε (dissipation energy)값이 더 크게 나옴을 알수 있다. 즉 유체내에서 손실되는 에너지가 많다는 것은 molecular level에서 입자에 미치는 영향이 많다는 것을 의미하며 결국 이는 초음파가 micro cavitation에 의한 molecular level에서의 mixing으로 인하여 ε 값이 더 크게 나온다는 것을 의미한다 할수 있다.

그러므로 molecular level에서의 mixing 효과로 인하여 초음파가 교반보다는 입자유도에 많은 영향을 주어 입자유도기간이 단축됨을 알수 있고 이는 결국 반응시간의 단축을 가져온다고 할수 있겠다.

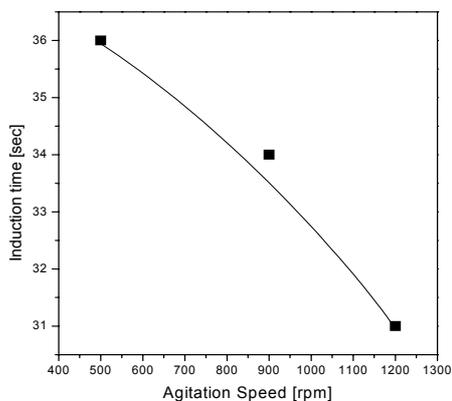


Fig.1. Effect of Agitation Speed on Induction Time

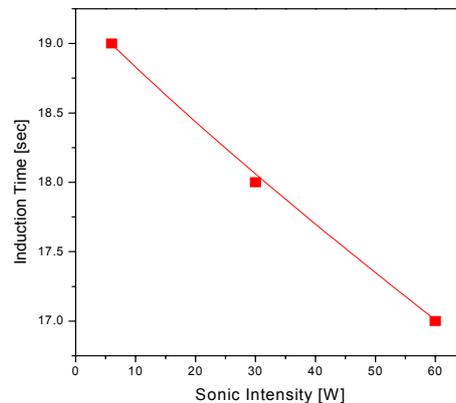


Fig.2. Effect of Sonic Intensity on Induction Time

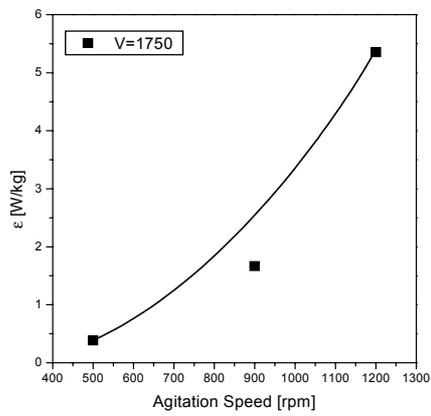


Fig.3. Agitation Speed versus dissipation energy

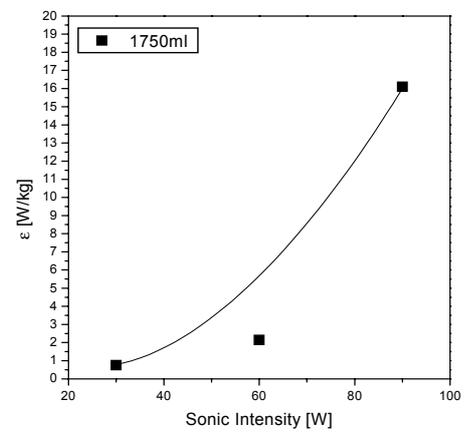


Fig.4. Sonic Intensity versus dissipation energy