

MSMPR 반응기에서 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 미치는 교반속도 영향

이상구 · 정왕모* · 김우식**† · 최창균*

(주)한화

*서울대학교 공과대학 화학공학과

**경희대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 5월 30일 접수, 1997년 11월 26일 채택)

Effect of Agitation on Gas-Liquid Reaction Crystallization of Calcium Carbonate in an MSMPR Reactor

Sang Goo Lee, Wang Mo Jung*, Woo-Sik Kim**† and Chang Kyun Choi*

Hanhwa Ltd., Incheon 405-310, Korea

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Department of Chemical Engineering, Institute of Materials Science & Technology,
Kyunghee University, Suwon 449-701, Korea

(Received 30 May 1997; accepted 26 November 1997)

요 약

Rushton형 MSMPR 반응기내에서 이산화탄소와 수산화칼슘의 기-액 반응에 의해 생성되는 탄산칼슘 결정화에 교반이 미치는 영향에 관해 실험적으로 연구하였다. 생성된 탄산칼슘 결정의 부피분율분포는 이중분포 형태를 나타내었으며 결정입도분포는 반로그 그래프 상에서 두 개의 직선으로 나타났다. 이와 같은 현상은 탄산칼슘결정이 크기에 의존하는 성장과정을 거치기 때문이며 이것은 반응기내의 용액교반과 밀접한 관계가 있다. 교반속도가 증가함에 따라 결정성장속도는 증가하였으나 핵생성속도는 감소하는 결과를 나타내었다. X-선 회절 및 전자현미경 관찰에 의해, 본 연구에서 생성된 탄산칼슘 결정의 결정계 및 모양은 정방형 calcite로 나타났다.

Abstract—Experimental investigation of the agitation effect on crystallization of calcium carbonate, which was produced by gas-liquid reaction of CO_2 and Ca(OH)_2 in a Rushton-type MSMPR reactor, was carried out. The volume fraction distribution of calcium carbonate produced was bimodal and the crystal population distribution showed two straight lines on a semi-log plot. These phenomena on distributions of crystal volume fraction and crystal population were supposed to be due to size-dependent growth process of calcium carbonate crystals. With increasing the agitation speed, the crystal growth rate of calcium carbonate increased, but the crystal birth rate of calcium carbonate decreased. From XRD and microscopic studies, the present calcium carbonate crystals were revealed as cubic calcite.

Key words: Calcium Carbonate, Crystal Population Distribution, Cubic Calcite, MSMPR Reactor, Size-Dependent Growth

1. 서 론

결정화는 제약, 정밀화학 및 무기재료 분야에서 물질분리 및 재료 합성을 위한 중요한 단위공정으로 오랫동안 이용되어 왔다. 그러나 실제 산업공정에서 결정화 현상의 복잡성 때문에 결정화 공정의 설계 및 운전은 대부분 경험적 방법에 의존해 오고 있다.

Randolph와 Larson[1], Mullin[2] 등은 결정화 과정에서 반응기의 형태, 혼합속도, 반응조건 등의 조업변수가 반응속도, 결정 핵생성속

도(crystal nucleation rate), 결정 성장속도(crystal growth rate) 및 결정 모양(crystal morphology) 등의 결정화 내부 공정에 복합적으로 영향을 미친다고 제시하였으며, 이에 따라 각 조업변수가 각 결정화 과정에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 수행되었다[3-5].

반응성 탄산칼슘(CaCO_3) 결정화의 경우 Nancollas와 Reddy[6]는 calcite 결정의 성장 메커니즘에 대해 회분식 반응기에서 seed 결정화를 이용하여 연구하였다. 이 연구에 의하면 낮은 과포화 농도에서 결정의 성장속도는 과포화 농도의 2차승에 비례하고 교반속도 등에는 무관하다고 제시하였으며 이 결과는 Karpinski[7]의 2단계 결정성장 모델(two-step growth model)과도 상통한 것이다. Chakarabarty 등[8-

†E-mail : wskim@nms.kyunghee.ac.kr

10]은 MSMPR(mixed suspension and mixed product removal) 반응기에서 반응성 탄산칼슘 결정화가 일어날 때 탄산칼슘의 농도나 탄산이온과 칼슘이온의 비율에 따라 calcite와 vaterite 등의 여러 모양의 결정이 생성 및 성장되는 것을 보여주었으며 이와 같은 현상을 3가지 영역으로 구분하여 설명하였다. 또한 수학적 모델을 통해 MSMPR 반응기에서 합성되는 탄산칼슘 결정의 입도 분석 등을 해석하였다. Tai 등[11, 12]은 회분식 반응기와 MSMPR 반응기에서의 반응성 탄산칼슘 결정화 메커니즘 연구를 통해 탄산칼슘 결정의 성장 메커니즘이 결정크기에 따라 변하며 결정의 모양도 용액의 pH에 따라 변하는 것을 보여주었다.

그러나 대부분의 반응성 탄산칼슘 결정화 연구는 액-액 반응을 이용하여 수행되었다. 액-액 반응성 탄산칼슘 결정화의 경우, 반응물로서 탄산나트륨과 염화칼슘 혹은 질산칼슘 등이 사용되며 이때 생성물로서 탄산칼슘 이외에 염 계통의 부산물(NaCl 혹은 NaNO_3)이 생성된다. 부산물 역시 전해성 물질로서 용액 중에서 해리되어 강한 이온 강도를 가지며 결정 핵생성 및 성장과정에 영향을 주게 된다. 따라서 이 경우 반응성 탄산칼슘 결정화에 대한 조업변수, 반응조건, 혼합속도 등 조업조건에 순수한 영향을 측정하기가 어렵다. 그 예로서 Chakraborty와 Argawal[9], Tai와 Chen[11] 등의 주장과는 달리 Yoshio[13]는 반응성 탄산칼슘 결정화에서 부산물인 NaNO_3 의 존재에 의해 탄산칼슘 결정의 모양이 변화한다고 주장하였다.

따라서 본 연구에서는 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화를 통해 교반 속도 및 반응기 평균 체류시간 등의 조업변수가 결정화 메커니즘에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화는 기상의 반응물로서 이산화탄소를 이용하며 액상의 반응물로서 수산화칼슘[$\text{Ca}(\text{OH})_2$]을 이용하게 된다. 이 경우 반응의 부산물로서 물이 생성되므로 탄산칼슘 결정화에는 아무런 영향을 주지 않게 된다. 이와 같은 장점으로 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 대한 연구가 수행되고 있다[14-17]. 그러나, 이들의 연구는 대부분 회분식에 국한되었으며 기-액의 접촉 방식도 교반에 의한 적극적 접촉 보다는 액상 반응물 위로 기상 반응물이 흘러가는 평면 기-액 접촉 방식을 이용하였다. 이 경우 결정화 계는 상당히 단순화될 수 있어 결정화 과정의 모델링에 이점은 있으나 실제 산업 공정과는 매우 거리가 멀다는 단점이 있다. 그러므로 실제 공정에서와 유사한 기포 방식의 기-액 접촉 및 교반 혼합에 의한 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 대한 메커니즘 연구가 필요하다.

2. 이 론

기-액 반응을 통해 탄산칼슘 결정이 형성되는 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 기상 반응물인 이산화탄소가 용액에 용해되어 탄산이온으로 전환되어 액상 반응물인 수산화칼슘과 반응하여 탄산칼슘이 생성되게 된다. 생성된 탄산칼슘의 용해도가 반응물의 농도에 비해 낮으므로 용액내에는 탄산칼슘의 과포화가 형성되어 결정 핵생성과 결정 성장이 일어나게 된다.

연속식 MSMPR 반응기에서 결정화가 일어나는 경우 정상 상태에서 결정입자의 입도분포(crystal population distribution)는 다음과 같이 이론적으로 유도될 수 있다[1].

$$n = n^0 \exp \left(-\frac{L}{G\tau} \right) \quad (1)$$

여기서 n^0 는 결정핵의 갯수, L 은 결정의 크기(characteristic length), G 는 결정 성장속도, 그리고 τ 는 MSMPR 반응기의 평균 체류시간을 나타낸다. 식 (1)을 반로그 그래프에 도시하면 Fig. 2에서 보는 바와 같이 입도분포는 직선으로 나타나는데 이때 직선의 절편으로부터

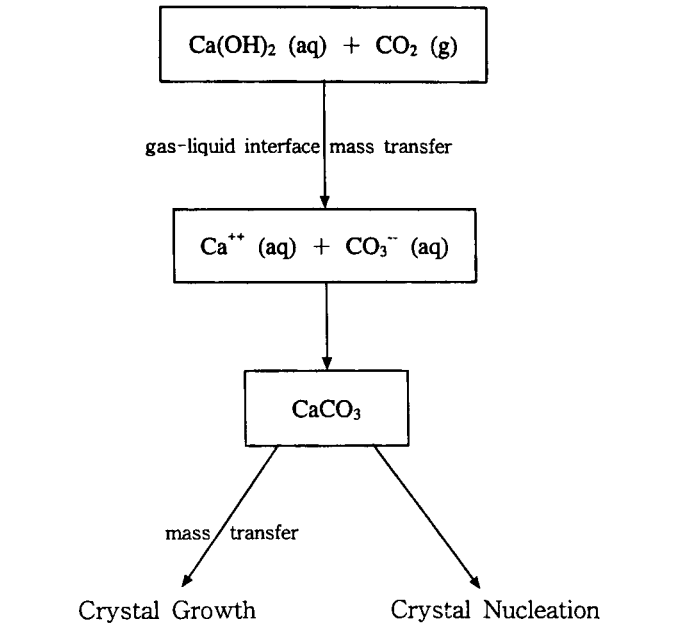


Fig. 1. Mechanism of gas-liquid reaction crystallization of calcium carbonate.

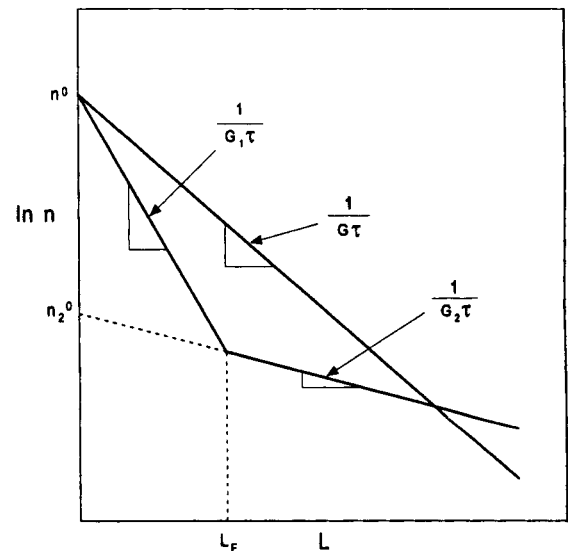


Fig. 2. Typical semi-log population density plots from the MSMPR crystallizer.

결정핵의 갯수를, 그리고 직선의 기울기로부터 결정 성장속도에 대한 정보를 얻을 수 있다.

결정입자의 평균 크기는 다음과 같이 정의되며 식 (1)의 결정 입도분포를 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\bar{L} = \frac{\int_0^{\infty} n(L) L dL}{\int_0^{\infty} n(L) dL} = G\tau \quad (2)$$

여기서 정의된 평균 결정입자 크기(\bar{L})는 입자의 갯수를 기준으로 한 것이다. 식 (2)에서 보듯이 정상상태의 연속식 MSMPR 반응기에서의 결정 입도분포[$n(L)$]를 측정하면 평균 입자크기(\bar{L})를 얻을 수 있으며 결과적으로 결정성장속도(G)를 계산할 수 있게 된다.

그러나, 결정성장인 McCabe의 ΔL 법칙에서 벗어나거나 DDO(Double Draw-Off) 반응기에서는 생성된 결정입자의 입도분포가 두 가지 기술기의 직선으로 나타나는 경우가 있다(Fig. 2 참조). 여기서 McCabe의 ΔL 법칙이란 용액내에서 결정입자가 성장하는 속도는 입자 크기와 관계없이 일정하다는 가정으로서 실제로 많은 정상 상태의 MSMPR 결정화 실험결과와 잘 일치하는 것으로 알려져 있다[1, 18, 19]. 이런 경우 결정입자의 평균 크기는 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$\bar{L} \equiv \frac{\int_0^{L_r} n_1(L) L dL + \int_{L_r}^{\infty} n_2(L) L dL}{\int_0^{L_r} n_1(L) dL + \int_{L_r}^{\infty} n_2(L) dL} \quad (3a)$$

$$n_1 = n_1^0 \left(-\frac{L}{G_1 \tau} \right) \quad (3b)$$

$$n_2 = n_2^0 \left(-\frac{L}{G_2 \tau} \right) \quad (3c)$$

여기서 L_r 는 두 개의 직선이 만나는 결정 크기를 나타내며 n_1^0 , n_2^0 는 두 직선의 절편을, G_1 , G_2 는 두 직선의 기울기를 각각 나타낸다.

식 (3)으로부터 두 가지 직선으로 나타난 결정 입도의 평균 크기를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\bar{L} = \frac{n_2^0 G_2 \tau \exp \left(-\frac{L_r}{G_2 \tau} \right) \{L_r + G_2 \tau\} - n_1^0 G_1 \tau \exp \left(-\frac{L_r}{G_1 \tau} \right) \{L_r + G_1 \tau\} + n_1^0 G_1 \tau^2}{n_2^0 G_2 \tau \exp \left(-\frac{L_r}{G_2 \tau} \right) - n_1^0 G_1 \tau \exp \left(-\frac{L_r}{G_1 \tau} \right) + n_1^0 G_1 \tau} \quad (4)$$

식 (4)의 평균 입자크기로부터 결정입자의 평균 성장속도는 다음과 같이 얻어질 수 있다.

$$\bar{G} = \frac{\bar{L}}{\tau} \quad (5)$$

과포화 용액이 형성되면 용액 중에 고체 입자로서 존재할 수 있는 가장 작은 크기의 결정 핵이 생성되며 이것의 생성속도는 다음과 같이 정의된다.

$$B^0 \equiv \lim_{L \rightarrow 0} \frac{dN}{dt} = n^0 G \quad (6)$$

여기서 N 은 용액의 단위당 총 결정입자 갯수를 의미하며 t 는 시간을 나타낸다. 식 (6)에서 보듯이 용액 중의 결정입도 분포로부터 절편(n^0)과 초기기울기(G_1)를 측정하면 결정 핵생성속도(B^0)를 계산할 수 있게 된다.

결정입자가 크기에 관계없이 일정한 모양을 유지한다면 결정입자가 차지하는 부피는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_r = k_v \int_0^{\infty} n(L) L^3 dL \quad (7)$$

여기서 k_v 는 결정입자의 부피형태인자(volumetric shape factor)를 나타내며 적분항은 모멘트 전환(moment transformation)의 3차 모멘트(m_3)에 해당된다.

한편 결정입자의 부피 분포는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$V_f(L) = \frac{k_v L^3 n(L)}{V_r} = \frac{\rho k_v L^3 n(L)}{\rho V_r} \quad (8)$$

식 (8)에서 우변의 분모 항은 용액내의 결정입자의 총 질량이 되며 이것을 마그마 밀도(magma density, M_T)라 한다. 식 (8)에서 부피 분포 분포가 주어지면 결정입도분포식을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$n(L) = \frac{V_f(L) M_T}{k_v \rho L^3} \quad (9)$$

여기서 ρ 는 결정입자의 밀도를 나타낸다.

실험을 통해 부피 분포와 마그마 밀도가 측정될 수 있으며 전자현미경 사진을 통해 결정입자의 형태인자를 구할 수 있으므로 식 (9)로부터 결정입도분포를 얻을 수 있게 된다. 따라서 식 (9)의 결과를 식 (4)-(6)에 대입하면 결정입자의 평균 크기, 평균 성장속도, 평균 핵생성속도 등이 계산될 수 있다. 이와 같은 계산절차는 이[20]의 논문에서 상세히 설명되어 있다.

3. 실험방법

MSMPR 반응기에서 이산화탄소 기체와 수산화칼슘 수용액의 반응성 탄산칼슘 결정화 실험을 수행하기 위하여 Fig. 3의 실험장치가 이용되었다. 고순도의 이산화탄소와 질소가스의 유량은 오리피스 유량계와 수은 마노미터를 이용하여 조절되었으며 이 기체들은 항온조와 기체 혼합기를 거치면서 일정한 온도로 완전 혼합되도록 하였다. 기체 채류장치를 설치하여 혼합 기체 유량의 요동을 억제하고 일정한 유속이 유지되도록 하여 결정화 반응기로 주입하였다. 반응기에 주입되는 기체는 노즐을 이용하여 용액내에 분산시켜 미세한 기포를 형성하게 함으로써 기-액 접촉을 좋게 하여 주었다. 반응기 내에서 노즐을 교반기 밑 바닥에 설치하여 줌으로써 교반에 의해 기포가 효과적으로 분산 및 미세화가 되도록 하였다. 반응기에 주입되는 이산화탄소 혼합 기체의 유량은 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 으로 일정하게 유지하였으며 혼합 기체의 조성은 질소와 이산화탄소의 부피비를 4:1로 고정하여 실험하였다. 여기서 탄산칼슘 결정화를 위하여 혼합기체를 사용한 이유는 결정화 과정에서 반응에 참여하는 이산화탄소

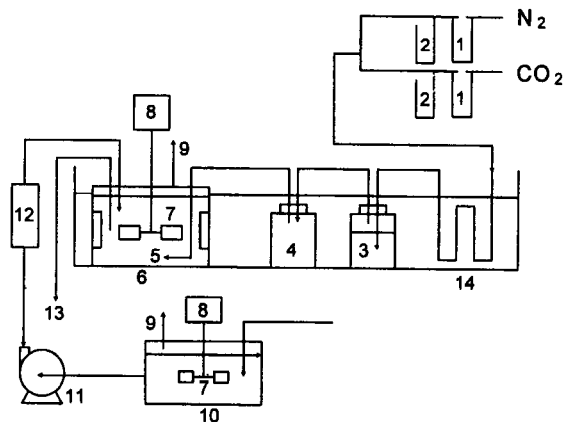
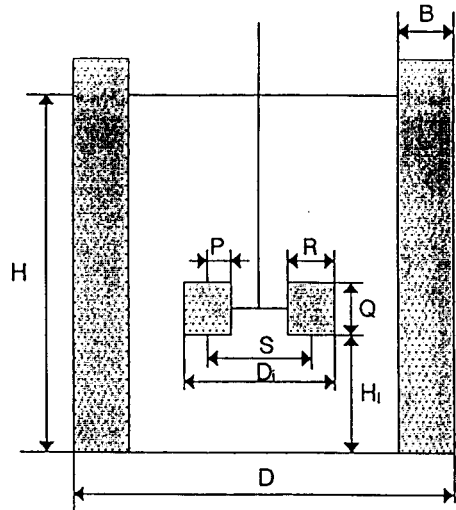


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | | |
|----------------------|---------------------|----------------------|
| 1. Orifice flowmeter | 2. Hg manometer | 3. Gas mixer |
| 4. Gas chamber | 5. Nozzle | 6. Crystallizer |
| 7. Impeller | 8. Motor | 9. Gas exit |
| 10. Feed tank | 11. Pump | 12. Liquid flowmeter |
| 13. Liquid exit | 14. Isothermal bath | |



standard design value

$$H = D \quad D_i = D/3$$

$$S = (3/4) D_i \quad R = D_i/4$$

$$Q = (1/3) D_i \quad P = R/2$$

$$B = (1/10) D$$

6 blades turbine

4 baffles

Fig. 4. Schematic diagram of the standard Rushton-type reactor.

로 인해 발생하는 반응기내의 기체의 체류 부피 감소를 최소화하기 위해서이다.

액상 반응물은 E.P.급 수산화칼슘(Shinyo Co.)을 이용하여 제조하였다. 1차 증류수에 수산화칼슘을 용해시킨 후에 백 필터를 이용하여 용액 중에 존재하는 고형 불순물을 제거하였다. 제조된 수산화칼슘 용액은 공기 중의 이산화탄소 등의 용존을 억제하기 위하여 질소 기체로 purge시켜 주었으며 펌프를 이용하여 결정화 반응기로 주입되었다. 주입되는 수산화칼슘 수용액의 유량은 floating 유량계를 이용하여 측정하였다. 수산화칼슘 수용액의 주입은 주입튜브가 반응기 벽면에 설치된 방해판에 평행하게 부착하였으며 주입튜브의 끝이 교반기와 수평을 이루도록 일정하게 위치시켜 줌으로써 반응물 주입 위치 변화가 결정화에 미치는 영향을 최소화하였다. 본 실험에서 수산화칼슘 용액의 농도는 16 mol/m^3 으로 일정하게 유지하였으며 용액의 유량은 $0.0167\text{--}0.05 \text{ l/min}$ 으로 변화시켜 주었다.

기-액 반응성 탄산칼슘 결정화를 위하여 Fig. 4와 같은 표준 Rushton형 반응기를 이용하였다. 반응기의 부피(working volume)는 500 ml이며 재질은 투명 아크릴로 제작되었다. 반응기 상단의 높이 H 되는 곳에 유출구를 만들어 반응기내의 부피 및 수면이 일정하게 유지되게 하였다. 용액의 교반을 위하여 6-날개 터빈 교반기를 이용하였으며 교반효과를 향상시키기 위하여 4개의 방해판을 설치하였다. 교반기는 반응기 좌우 중앙과 높이의 H/3 지점에 위치시켜 교반에 의해 효과적으로 용액 혼합이 이루어지도록 하였다. 반응기내의 용액 온도는 25°C 로 일정하게 유지되었으며 교반이 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 교반속도는 0-1,000 rpm까지 변화시켜 주었다.

처음에 반응기내에 수산화칼슘 용액을 채운 후에 이산화탄소 혼합기체와 수산화칼슘 용액을 주입함으로써 결정화 반응을 시작하였다. MSMR 반응기가 정상상태에 도달하기까지 반응기 평균 체류 시간의 약 10배 정도의 시간적 간격을 주었으며 정상상태 도달 여부는 반응기내의 pH 변화 측정과 입자 크기 분포의 측정으로서 확인

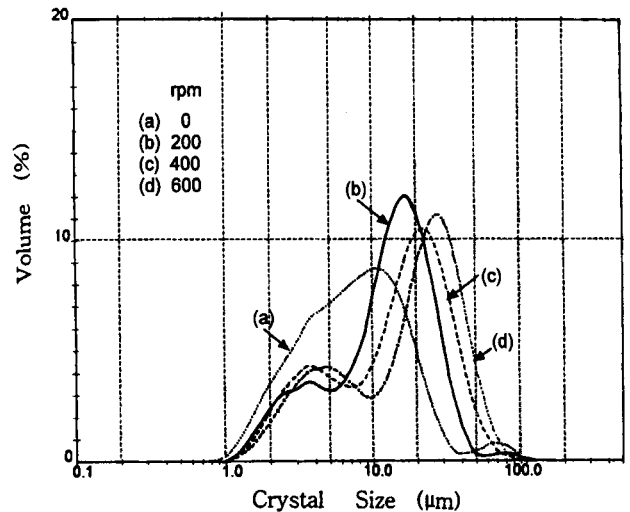


Fig. 5. Volume fraction distributions of calcium carbonate crystals in the MSMR crystallizer.

하였다.

정상상태의 MSMR 반응기에서 샘플을 취하여 용액내의 탄산칼슘 결정의 크기 및 분포는 입자크기 분석기(Malvern Co. Mastersizer/E)를 이용하여 측정하였으며 입자의 모양은 SEM(scanning electronic microscope; Joel Co. JSM-820)을 이용하여 관찰하였다. 또한, X-선 회절기(X-ray diffraction)를 이용하여 합성된 탄산칼슘 결정의 결정구조를 측정하였다.

4. 결과 및 토의

기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에서 용액의 교반은 결정화 공정 전반에 걸쳐 영향을 미치리라 예상될 수 있다. 탄산칼슘 반응의 경우 수용성 기체인 이산화탄소가 기-액 접촉에 의해 용액으로 용해되게 된다. 이 과정에서 용액의 교반은 기-액 경계면에서 이산화탄소의 물질전달에 직접적인 영향을 미치리라 예상된다. 또한 용액 교반에 의한 유체역학적 영향으로 인하여 탄산칼슘 결정입자 주위의 물질 전달도 변화된다고 알려져 있다. Fig. 5에는 교반이 반응성 탄산칼슘 결정화에 미치는 영향을 측정하기 위해 교반속도 변화에 따른 결정입자의 부피 분포 변화를 나타내었다. 0rpm인 경우에는 주입되는 수산화칼슘 수용액의 유속이 가진 동력원과 기포의 bubbling에 의해 용액의 균일한 혼합이 이루어지며 이러한 조건하에서 합성된 탄산칼슘 결정입자의 부피 분포는 매우 약한 이중 분포 형태를 나타내었다. 그러나 교반속도가 증가하면서 탄산칼슘 결정입자는 이중 분포의 형태가 더욱 강하게 나타나는 것으로 관찰되었으며 주피크의 분포도 결정크기가 큰 방향으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이중분포 형태의 탄산칼슘 결정입자 부피 분포는 Hostomsky와 Jones[21]가 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에서 얻은 결과와 유사하게 나타난 것이다. 그들은 결정 입자의 이중 부피 분포를 입자의 응집(agglomeration)에 의한 현상이라고 해석하였다. 그러나 본 실험에서는 탄산칼슘 결정 입자를 분산시키기 위하여 입자 분석 시에 현탁 용액을 조음과 처리를 하였음에도 탄산칼슘 결정입자의 이중 부피 분포는 그대로 유지되었으며, 또한 전자현미경을 통해 관찰된 입자들의 모양에서도 탄산칼슘 결정입자가 결정화 과정 중에 응집된 뚜렷한 증거를 찾지 못하였다. 이와 같은 실험결과로부터 본 실험에서 얻은 탄산칼슘 결정입자의 이중 부피 분포는 위의 사람들이 주장한 입자 응집에 기인한 것이 아니고 용



Fig. 6. Morphology of calcium carbonate crystals produced in the MSMPR crystallizer.

Sample Name : NO-5

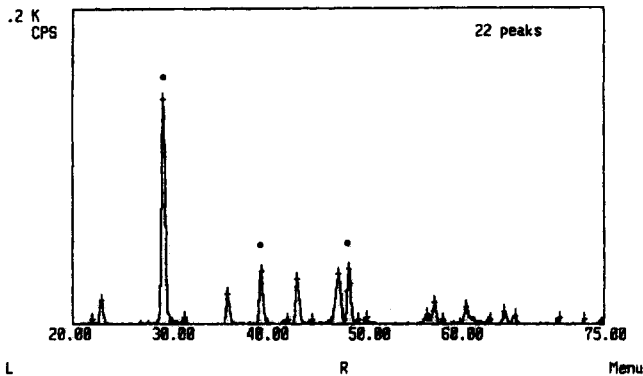


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of calcium carbonate crystals produced in the MSMPR crystallizer.

액내에서 결정입자의 성장과정에 영향을 받아 나타난 현상이라고 가정하였다. 즉, 탄산칼슘 결정화에서 교반용액내에서 성장하는 결정입자의 성장속도는 입자크기에 무관하다는 McCabe의 ΔL 법칙과는 달리 입자크기에 따라 결정입자의 성장속도가 변하기 때문에 나타난 현상이라고 생각할 수 있으며 이것은 Tai와 Chen[11] 등에 의해 실험적으로 입증된 바 있다. 이에 대한 자세한 설명은 뒤의 결정 입도 분포에서 언급하였다.

Fig. 6과 7에는 기-액 반응성 결정화에 의해 합성된 탄산칼슘 결정의 모양 및 결정구조를 관찰한 전자현미경 및 X-선 회절 분석 결과가 나타나 있다. 생성된 탄산칼슘 결정입자는 입자크기에 관계없이 rhombohedral 형태의 모양(Fig. 6 참조)을 나타내었으며 calcite의 결정구조(Fig. 7 참조)를 가지는 것으로 나타났다. 탄산칼슘 결정 가운데서 calcite는 가장 안정한 구조이다. 액-액 반응성 탄산칼슘 결정화의 경우에는 반응에 의해 생성되는 탄산칼슘 이외에 부산물로 인하여 탄산칼슘의 결정화 현상이 영향을 받게 되며 그로 인하여 aragonite 형태의 결정구조를 가진 입자가 생성된다고 보고된 바 있다 [13]. 그러나, 본 실험에서와 같이 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에서는 생성되는 부산물이 물로서 탄산칼슘의 결정화 현상에 거의 영향을 주지 않으므로 안정된 결정형태인 calcite가 쉽게 얻어질 수 있다고 생각된다. 아울러, 본 실험에서 실시한 교반속도 및 수산화칼

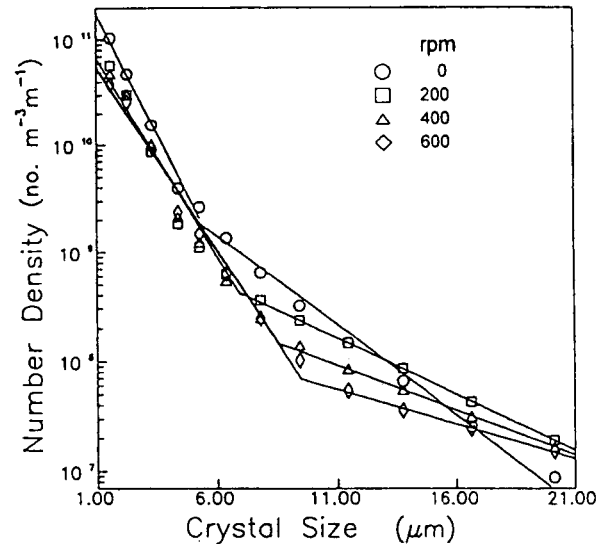


Fig. 8. Crystal population distributions of calcium carbonate in the MSMPR crystallizer. The calcium ion concentration in the feed solution was 32 mol/m^3 and the flow rate of CO_2 gas mixture was $1 \times 10 \text{ m}^3/\text{s}$.

슘 주입속도의 변화 범위내에서는 탄산칼슘 결정입자의 모양 및 결정구조의 변화는 나타나지 않았다.

기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 의해 얻어진 결정입자의 경우 모두 rhombohedral 형태로 일정한 모양을 가지고 있으므로 모든 결정입자에 대해 일정한 형태 보정인자를 적용할 수 있다. 따라서 식 (9)를 이용하여 입자크기 분석기에 의해 얻어진 부피 분포 분포(Fig. 5)로부터 Fig. 8과 같은 결정입도분포를 계산할 수 있다. 이중분포 형태의 부피 분포 분포가 입도분포로 전환되었을 때 반로그식 그래프 상에서 기울기가 다른 두 개의 직선분포로 나타남을 알 수 있다.

일반적으로 정상 상태의 MSMPR 반응기에서 생산되는 결정입자의 입도분포는 식 (1)과 같이 이론적으로 묘사할 수 있으며 결정입자는 반로그식 그래프 상에서 직선의 분포를 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 그러나, 식 (1)의 유도를 위하여 MSMPR 반응기내에서 성장하는 결정 입자에 대해 McCabe의 ΔL 법칙을 가정하여 일반적 입도 수식식을 간략화하였다. 그러나 Tai와 Chen[11]이 보여준 바와 같이 정상상태 MSMPR 반응기에서의 탄산칼슘 결정의 입도분포가 반회분식 그래프 상에서 직선식으로부터 많이 벗어남을 알 수 있으며 이와 같은 현상은 다른 물질의 결정화 실험에서도 자주 나타나는 것으로 보고되고 있다[22, 23]. 그들은 탄산칼슘 결정화에서 나타나는 이와 같은 현상을 교반 용액내에서 결정입자의 성장과정이 결정 입자의 크기에 의존하며 큰 결정입자의 성장속도가 작은 결정입자의 성장속도보다 빠르기 때문이라고 설명하였다.

용액내에서 결정입자의 성장속도는 용질이 입자표면으로 이동하는 물질전달에 의해 직접적으로 의존하며 물질전달 속도는 결정입자 주위의 유체역학적 조건에 크게 영향을 받는다. 교반에 의해 용액이 난류 혼합을 하는 경우 에디가 생성되며 에디의 크기는 난류 혼합에 투입된 동력량에 비례하여 작아지게 된다. 결정입자 주위의 물질전달 경계층은 에디에 의해 영향을 받게 되는데 이때 결정입자의 크기가 작은 경우에는 큰 결정입자에 비해 에디의 영향을 상대적으로 적게 받게 된다. 따라서 큰 결정입자 주위의 물질전달 경계층은 에디에 의해 작아져 물질전달이 촉진된다. 그러므로 큰 결정입자의 성장속도가 작은 결정입자의 성장속도 보다 빨라지게 되어 결정입도분포가 이론적으로 유도된 직선식으로부터 벗어나게 된다. 따라서 Fig. 8에서 보는 바와 같이 결정의 입도분포는 교반속도 변화에

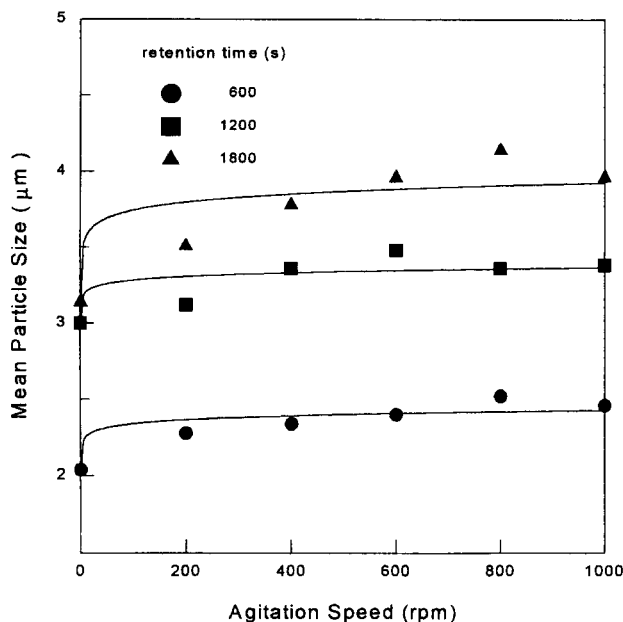


Fig. 9. Effect of the impeller speed on mean particle size in the MSMPR crystallizer. The calcium ion concentration in the feed solution was 16 mol/m^3 and the flow rate of CO_2 gas mixture was $1 \times 10 \text{ m}^3/\text{s}$.

따라 크게 변화하였으며 교반속도가 증가할수록 큰 결정입자의 성장이 증가하여 결정의 입도분포가 이론적 직선식으로부터 더욱 뚜렷이 벗어나는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결정 입도분포를 최소 자승오차법을 이용하여 두 개의 직선식으로 근사할 수 있었다.

두 개의 직선식으로 표시된 결정입도분포로부터 식 (4)를 이용하여 탄산칼슘 결정입자의 평균 입자크기를 구하였고 식 (6)을 이용하여 탄산칼슘 결정 핵생성속도를 계산하였으며 그 결과가 Fig. 9와 10에 나타나 있다. 여기서 결정 핵생성속도를 계산할 때 본 연구에

서는 결정입자의 초기 성장속도(G_i)를 사용하였다.

기-액 탄산칼슘 반응성 결정화 과정은 교반에 의해 복합적으로 영향을 받는다. 교반의 영향은 주입된 이산화탄소 기체의 기-액 전달 속도, 액상 반응물들의 미세 혼합(micromixing)에 의한 탄산칼슘의 반응속도 그리고 결정 성장과정에서 용질의 물질전달 속도 등 탄산칼슘 결정화의 여러 과정에 영향을 미치며 이것은 궁극적으로 결정 핵 생성 및 결정입자 크기의 변화로 나타나게 된다. 그러므로 Fig. 9와 10에서 보는 바와 같이 탄산칼슘의 평균 결정크기와 결정 핵 생성 속도가 교반에 의해 뚜렷이 영향을 받는 것으로 나타났다.

탄산칼슘 반응성 결정화 과정에서 교반에 의해 결정입자 크기가 변화하는 것은 결정 주위에서의 물질전달 과정에 미치는 영향에 기인한 것으로 설명할 수 있다. Karpinski[7]는 용액내에서 결정이 성장하는 현상을 수학적으로 묘사하기 위하여 2단계 성장 모델을 제시하였다. 이 모델에 의하면 결정의 성장과정은 표면반응단계와 물질전달단계로 크게 구분되어 묘사될 수 있다고 하였다. 여기서 물질전달단계는 용액내의 과포화 용질이 결정표면으로 전달되는 과정을 묘사한 것으로 전달속도는 농도차와 결정입자 주위의 물질전달 계수에 의존한다. 교반에 의한 용액의 유체역학적 상태 변화는 결정입자 주위의 물질전달 경계층을 감소시켜 물질전달을 촉진하여 궁극적으로 결정의 성장속도가 증가하게 된다. 따라서 교반 속도가 증가할수록 탄산칼슘의 평균 결정크기는 증가하게 된다(Fig. 9 참조). 또한 평균 체류시간이 증가할수록 결정입자들이 용액내에서 성장할 수 있는 기간이 길어지므로 탄산칼슘의 평균 결정크기가 증가하는 것으로 나타났다.

한편, 일반적으로 1차 결정 핵생성 과정은 교반에 의해 직접적으로 영향을 받지는 않으며 용액의 과포화 농도에만 의존한다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에서 결정 핵생성과정과 결정 성장과정은 생성물의 과포화 농도에 의존하며, 두 과정은 평행과정(parallel processes)으로서 상호 경쟁적 관계가 있다. 여기서, Schierholz와 Stevens[24]에 의하면 같은 결정화 조건하에서 탄산칼슘의 결정 핵생성속도는 결정 성장속도보다 2 제곱배 높게 과포화 농도에 의존하는 것으로 알려져 있다. 이것은 결정 핵생성 과정이 결정 성장과정보다 과포화 농도에 더욱 민감하게 의존하는 것을 나타내는 것이다. 그러므로 결정입자 주위의 물질전달속도의 향상에 의해 결정 성장속도가 촉진되면 반응에 의해 생성된 탄산칼슘이 결정성장을 위해 더 많이 소모되므로 용액내의 탄산칼슘의 과포화 농도는 낮아지게 되며 상대적으로 과포화 농도에 더 민감한 결정 핵생성속도는 더 크게 감소하게 된다. 따라서 교반속도의 증가는 결정 성장속도 향상과 아울러 결정 핵생성속도의 감소를 초래하였다(Fig. 10 참조). 또한, 반응기내의 평균 체류시간이 증가할수록 생성된 탄산칼슘이 결정성장에 더 많이 소비되어 과포화 농도가 낮아져 결정 핵생성속도가 감소하였다.

이와 같이 교반이 반응성 탄산칼슘 결정화에 미치는 영향은 Fitchett와 Tarbell[19], Kim과 Tarbell[25] 등이 MSMPR 반응기에서 황산바륨 반응성 결정화에서 보여준 결과와 그 경향이 잘 일치하였다.

5. 결 론

기-액 탄산칼슘 반응성 결정화는 여러 가지 과정들이 복합적으로 구성되어 있으므로 한 가지 결정화 조건의 변화는 여러 가지 과정들에 직·간접적으로 영향을 미치게 된다. 본 실험에서와 같이 교반의 조건을 변화시켰을 경우 용액의 유체역학적 난류 상태, 난류에 의한 반응물들의 혼합 및 반응, 기-액 물질전달, 결정입자의 성장 등이 교반에 의해 직접적으로 영향을 받게 될 수 있으며 이 가운데에 결정성장 과정이 가장 직접적 영향을 받은 것으로 판단되었다. 결정성장

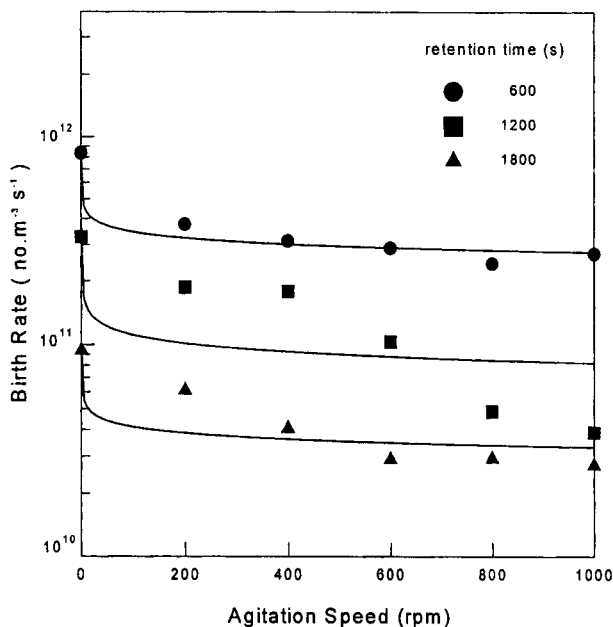


Fig. 10. Effect of the impeller speed on mean crystal size in the MSMPR crystallizer. The calcium ion concentration in the feed solution was 16 mol/m^3 and the flow rate of CO_2 gas mixture was $1 \times 10 \text{ m}^3/\text{s}$.

과정은 결정입자 주위에서의 용질의 물질전달 속도에 직접적으로 의존하므로 교반에 의해 결정입자 주위의 물질전달이 촉진됨에 따라 결정성장속도가 증가하였다. 결정성장속도의 증가로 인해 결정의 평균입자 크기는 증가하였으며 결정핵 생성속도는 감소하는 결과를 나타내었다. 그러나 탄산칼슘 결정의 모양은 교반에 의해 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

교반에 의해 용액내에 형성되는 난류 에디의 크기는 수 μm 부터 수백 μm 까지 이르며 교반속도의 증가에 따라 작아진다. 용액내에서 생성되는 탄산칼슘 결정입자는 와류 크기에 따라 결정입자 주위에서의 물질전달이 서로 다른 정도의 영향을 받을 수 있으며 이로 인하여 최종적으로 생산된 결정입자 크기는 이중 부피 분율 분포로 나타났다고 이것은 두 개의 서로 다른 기틀기를 가진 입도분포를 의미하는 것이었다.

교반이 기-액 물질전달의 촉진에 의해 이산화탄소의 용해속도 증가나 반응물의 미세혼합의 향상에 의한 실질적 반응속도의 증가에도 직접적 영향을 미치리라 예상될 수 있다. 그러나 이들 과정에 대한 교반의 영향이 우세한 경우 나타나는 결정화의 결과는 본 실험에서 얻어진 경험과는 반대의 경향을 나타나는 것이 일반적 현상이다. 그러므로 MSMPR 반응기에서 기-액 탄산칼슘 반응성 결정화에서 교반에 의해 결정성장과정이 가장 우세하게 영향을 받은 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 주식회사 유공의 연구비 지원하에 이루어진 것입니다. 주식회사 유공에 깊은 감사의 뜻을 표합니다.

사용기호

- B^0 : birth rate [$\#/m^3s$]
 G : linear growth rate [m/s]
 k_v : volume shape factor [-]
 L : characteristic length of crystal [m]
 M_r : magma density [mol/m^3]
 N : total number of crystals in unit volume of solution [$\#/m^3$]
 n : population density of particles [$\#/m^3m$]
 n^0 : nucleation ($=B^0/G$) [$\#/m^3m$]
 t : time [s]
 V_f : volume fraction distribution of crystal [-]
 V_T : total volume of crystals [m^3]

그리스 문자

- ρ : density of crystal [kg/m^3]
 τ : mean residence time of MSMPR reactor [s]

상첨자

- : mean value

참고문헌

1. Randolph, A. D. and Larson, M. A.: "Theory of Particulate Processes", 2nd ed., Academic Press, New York(1988).
2. Mullin, J. W.: "Crystallization", 2nd ed., Butterworths, London (1972).
3. Tavaré, N. S.: *AIChE J.*, **32**, 705(1986).
4. Tosun, G.: "Sixth European Conference on Mixing", Pavia, Italy, 161(1988).
5. Kim, W.-S. and Tarbell, J. M.: *Chem. Eng. Commun.*, **120**, 119 (1993).
6. Nancollas, G. H. and Reddy, M. M.: *J. of Colloids and Interface Sci.*, **37**, 824(1971).
7. Karpinski, P. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 641(1985).
8. Chakraborty, D., Agarwal, V. K., Bhatia, S. K. and Bellare, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2187(1994).
9. Chakraborty, D. and Bhatia, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1985 (1996).
10. Chakraborty, D. and Bhatia, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1995 (1996).
11. Tai, C. Y. and Chen, P.-C.: *AIChE J.*, **41**, 68(1995).
12. Tai, C. Y., Chen, P.-C. and Shih, S.-M.: *AIChE J.*, **39**, 1472(1993).
13. Yoshio, O.: "1st Workshop on Manufacture and Utilization Technology of Precipitated Calcium Carbonate", Taejeon, Korea, 33(1996).
14. Yagi, H., Iwazawa, A., Sonobe, R., Matsubara, T. and Hikita, H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 153(1984).
15. Wachi, S. and Jones, A. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 3289(1991).
16. Juvekar, V. A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825(1973).
17. Sada, E., Kumazawa, H., Lee, C. and Fujiwara, N.: *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 255(1985).
18. Becker, Jr., G. W. and Larson, M. A.: *Chem Eng. Prog. Symp. Ser.*, **65**(95), 14(1969).
19. Fitchett, D. and Tarbell, J. M.: *AIChE J.*, **35**, 511(1990).
20. 이상구: 서울대학교 공학박사학위논문(1995).
21. Hostomsky, J. and Jones, A. G.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 165 (1991).
22. Tavaré, N. S., Shah, M. B. and Garside, J.: *Powder Technol.*, **44**, 13(1985).
23. Garside, J. and Jancic, S. J.: *AIChE J.*, **25**, 948(1979).
24. Schierholz, P. M. and Stevens, J. D.: *AIChE Symp. Ser. No. 151*, **71**, 248(1975).
25. Kim, W.-S. and Tarbell, J. M.: *Chem. Eng. Commun.*, **146**, 33 (1996).