

MSMPR 반응기와 쿠에트-테일러 반응기에서 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화

이상구 · 정왕모* · 김우식**† · 최창균*

(주)한화

*서울대학교 공과대학 응용화학부

**경희대학교 공과대학 화학공학과

(1999년 6월 14일 접수, 1999년 9월 14일 채택)

Gas-Liquid Reaction Precipitation of Calcium Carbonate in MSMPR and Couette-Taylor Reactors

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

Hanhwa Ltd., Inchon 405-310, Korea

*School 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 14 June 1999; accepted 14 September 1999)

요 약

Rushton형 MSMPR 반응기와 쿠에트-테일러 반응기에서 이산화탄소와 수산화칼슘의 기-액 반응에 의해 생성되는 탄산칼슘 결정화에 대해 체류시간, 교반속도, 계면활성제의 종류와 같은 조업변수가 미치는 영향에 대해 실험적으로 연구하였다. 온도와 농도가 일정한 MSMPR 반응기에서는 계면활성제의 종류가 평균 입자크기에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이를 평균 제타전위로 수치화하였다. 교반속도의 증가에 따른 평균 입자크기는 물질전달 저항의 감소로 인해 증가하였다. 쿠에트-테일러 반응기에서 와류 흐름의 효과는 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 대해 독특한 특성을 나타내었다. 쿠에트-테일러 반응기에서는 와류에 의해 균일한 혼합조건을 얻을 수 있었고, 이로 인해 MSMPR 반응기의 경우보다 입자의 크기분포가 매우 균일하게 나타났다.

Abstract – The effect of the operating variables such as mean residence time, agitational speed and surfactant type, on the precipitation of calcium carbonate was experimentally investigated in MSMPR and Couette-Taylor reactors. The precipitates was produced by the gas-liquid reaction of CO_2 gas and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution. Under fixed temperature and concentration in MSMPR reactor, it was founded that the surfactant type had the greatest influence on the mean particle size and this effect was represented numerically by the zeta potential. With increasing the impeller speed the mean particle size increased due to decrease of the resistance in mass transfer processes. The vortex flow in Couette-Taylor reactor affected the precipitation of calcium carbonate complicatedly. The homogeneous mixing owing to Taylor vortex in Couette-Taylor reactor led to the more uniform particle size distribution than that in MSMPR reactor.

Key words: Calcium Carbonate, Couette-Taylor Reactor, Gas-liquid Reaction Precipitation, MSMPR Reactor, Rhombohedral Calcite, Surfactant

1. 서 론

탄산칼슘은 플라스틱, 섬유, 고무, 접착제, 도료, 수처리 공정 등의 여러 분야에서 사용되고 있으므로 그 결정화에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다. 이러한 분야에서 생산되는 제품의 물성은 결정의 형태와 크기분포에 의해 결정된다[1,2]. 그러나 혼합조건, 체류시간, 첨가제, 반응기의 형태 등의 조업변수가 서로 연관되어 있기 때문에 탄산칼슘 결정화의 메카니즘은 매우 복잡하고 여전히 잘 알려져 있지 않다.

탄산칼슘 결정화에서 반응속도, 결정의 핵생성속도(nucleation rate), 성장속도(growth rate), 결정형태(crystal morphology) 등은 결정화 조건에 의해 결정된다. 따라서 각 조업변수와 결정화 공정의 연관성에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. Reddy와 Nancollas[3]는 회분식 반응기에서 seed 결정화를 통하여 calcite 결정의 성장 메카니즘에 대해 연구하였다. 이에 의하면 낮은 과포화도에서 결정의 성장속도는 과포화도의 2차승에 비례하고 교반속도 등에는 무관하다고 제시하였다. Jones 등[4]은 MSMPR(mixed suspension and mixed product removal) 반응기에서 교반속도의 증가는 입자의 크기를 증가시킨다고 보고하였다. Chakarabarty 등[5,6]은 MSPMPR 반응기에서 과포화도와 용액

†E-mail: wskim@nms.kyunghee.ac.kr

의 $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$ 이온비에 따라 *vaterite*와 *calcite* 결정이 동시에 생성 및 전이되는 것을 관찰하였고, 이를 균일 및 불균일 핵생성의 영향으로 설명하였다. 또한 수학적 모델을 통해 MSMPR 반응기에서 생성되는 탄산칼슘 결정의 크기분포를 해석하였다. Tai 등[7, 8]은 회분식 및 MSMPR 반응기에서 원료의 농도와 pH가 탄산칼슘 결정의 형태와 핵생성, 결정 성장에 미치는 영향에 대해 연구하였고, 탄산칼슘 결정의 형태 변화를 과포화도와 pH를 기준으로 분류하였다. 또한 원료의 농도, 체류시간, 투입 동력량, 주입구 위치 등의 조업 변수들이 탄산칼슘 결정화에 미치는 영향에 대해 Franke와 Mersmann[9]이 연구하였다.

극미세 탄산칼슘은 그 입자크기가 콜로이드 영역인 0.03-0.05 μm 에 해당하며, 반응물의 농도와 온도를 조절하거나 첨가제를 넣어 제조하고 있다. 그러나 액상에서는 미세한 입자로 존재하더라도 여과하여 건조하면 응집이 일어나 응집체가 되며 이것은 다시 분쇄하여도 쉽게 원래의 미세한 상태로 돌아가지 않는다. 이러한 고화 현상을 방지하기 위해 지방산이나 수지산의 계면활성제로 미립자 표면을 처리함으로써 매끄럽고 미세한 분체를 제조할 수 있다. Suhara 등[10]은 액-액계의 회분식 반응기에서 계면활성제가 입자의 형태에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 그들의 실험결과에 따르면 양이온성 계면활성제를 사용한 경우 방해석 형태의 결정이 생성되고, 음이온성 계면활성제의 농도가 증가하면서 방해석 형태에서 무정형으로 전이되었다. 또한 비이온성 계면활성제는 구형 입자의 생성비에 영향을 미친다고 보고하였다. 그러나 이전의 계면활성제의 영향에 대한 연구 결과는 오직 경험적인 결과만을 보여주고 있다.

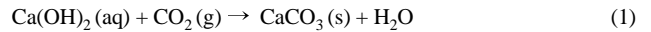
이와 같이 결정화 공정의 여러 조업변수가 탄산칼슘 결정의 형태, 핵생성, 결정 성장을 제어하는 중요한 인자임을 알 수 있다. 그러나 대부분의 반응성 탄산칼슘 결정화 연구는 액-액 반응을 이용하였다. 이 경우 반응물로서 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 염화칼슘($CaCl_2$) 혹은 질산칼슘($Ca(NO_3)_2$) 등을 사용하기 때문에 탄산칼슘 이외에 염 종류($NaCl$ 혹은 $NaNO_3$)의 부산물이 생성되는 것을 피할 수 없게 된다. 이러한 부산물은 전해성 물질로서 용액 중에서 이온으로 존재하므로 일종의 첨가제로 작용하여 결정화에 영향을 줄 수 있다. 따라서 이러한 경우에는 반응성 탄산칼슘 결정화에 대한 조업변수의 순수한 영향을 측정하기가 어렵다. 이를 위해 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 대한 연구가 이루어지고 있다. 탄산칼슘 결정화에 CO_2 가스와 수산화칼슘 용액을 사용한 기-액 반응은 Yagi 등[11]과 Jones 등[4]에 의해 연구되었다. 그들의 연구에서는 CO_2 가스를 수산화칼슘 용액 위로 흘려 보내서 평면적인 기-액 경계면을 통해 흡수되어 반응하도록 하였다. 이러한 연구는 부산물의 영향을 제거하였고, 모델링 면에서 결정화 계를 상당히 단순화할 수 있다는 이점을 지닌다. 또한 Chen 등[13]은 회분식 반응기에서 CO_2 가스를 노즐을 통해 수산화칼슘 용액으로 주입시켰고, 입자의 형태와 성장이 pH에 밀접하게 연관되어 있다고 보고하였다. 그러나 이들의 연구에서는 pH를 조절하기 위해 KOH를 사용하였으므로 첨가제의 영향이 완전히 제거되었다고 할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 실제 공정과 유사하게 교반을 통한 기포 형태의 기-액 접촉방식을 사용하였다. 본 연구의 주요 목적은 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에서 반응기의 형태, 교반속도, 평균 체류시간, 계면활성제 등의 조업변수가 결정화 메커니즘에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 기상의 반응물로는 이산화탄소를 이용하였고 액상의 반응물로는 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)을 사용하였다. 이 경우 반응의 부산물로서 물이 생성되므로, 탄산칼슘 결정화에 대한 조업변수의 순수한 영향을 측정할 수 있다. 생성된 입자크기에 대한 계면활성제의 영향을 수치화할 수 있도록 제타 전위를 측정하였다. 결정화 반응기는 MSMPR 반응기와 쿠에트-테일러 반응기를 사용하였고, 쿠에트-테일러 반응기에서는 난류의 테일러 와류 흐름을 생성하기 위해서 반응

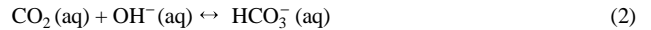
기의 내부 원통을 회전시켰다.

2. 이론적 배경

탄산칼슘 결정화의 전체 반응은 다음과 같이 잘 알려져 있다.



Juvekar와 Sharma[13]에 따르면 이 반응은 4개의 단계 반응으로 이루어져 있고, 율속 단계는 다음과 같이 CO_2 와 OH^- 이온 사이의 반응이다.



식 (2)에서 정반응은 2차이고 역반응은 1차 반응이다. 본 계에서는 흡수된 CO_2 가 OH^- 이온과 즉시 반응하여 탄산칼슘을 생성하므로, 전체 반응속도는 다음과 같이 CO_2 와 OH^- 의 2차 반응으로 간단히 표현할 수 있다[14].

$$r_A = kC_A C_B \quad (3)$$

여기서 C_A 와 C_B 는 각각 용액중의 CO_2 와 OH^- 이온의 농도를 나타낸다. 반응속도상수 k 는 20 $^{\circ}C$ 에서 12.4 $m^3/mol \cdot s$ 이다[15].

MSMPR 반응기에서 미시적인 혼합은 과포화의 분포에 영향을 미치므로 생성된 입자의 크기를 결정하는 중요한 인자이다[16-19]. 이러한 미시혼합에 대해서 Becker와 Larson[17]은 단위 혼합물에 대한 완전분리와 최대 혼합에 대한 극한 조건을 모델화하였다. 그러나 이들은 두 가지의 제한적 모델의 입자 크기분포를 비교하기 위하여 반응기의 도입부에서는 같은 성장속도식을 갖는다고 가정하였다. Pohorecki와 Baldyga[18]는 결정화 속도가 빠른 반응계에서 결정화에 미치는 혼합강도의 영향과 그에 따른 입자 크기분포를 연구하였다. Garside와 Tavare[19]는 MSMPR 반응기에서 반응성 결정화에 대한 미시흐름의 한계를 완전분리와 완전혼합의 두 모델로 연구하였다. 완전혼합 모델은 반응물들이 반응기에 유입과 동시에 완전히 균일하게 혼합되는 것이고, 완전분리 모델은 반응물들이 반응기내에서 분리된 상태로 경계면이나 고립된 소규모 계에서 제한적으로 반응하여 결정화가 일어나는 것이다. 여기서 MSMPR에서의 완전분리에 대한 연구는 회분식계의 해석뿐만 아니라 PFR의 해석에도 응용될 수 있다.

본 연구에서는 Garside와 Tavare[19]의 두 가지 미시혼합 모델을 검토하여 실험결과와 비교하고자 한다. 2개의 공급 흐름을 갖는 MSMPR 반응기에서 식 (2)와 같이 각 물질에 대해 1차인 비가역 반응이 일어나는 결정화 계에 대한 두 모델의 개념적인 설명을 Fig. 1에 나타내었다. 완전혼합의 경우는 같은 잔류시간 θ 를 갖는 모든 흐름 요소들이 공급 흐름에 관계없이 가능한 빠르게 혼합된다고 가정한다. 이것은 일정한 체류시간에서 한 반응기에 유입되는 2개의 공급 흐름이 가질 수 있는 최대의 혼합을 나타낸다. 이 경우 제한 반응물 A의 전환율 x 는 다음과 같이 얻어진다.

$$x = \frac{[1 + \gamma(1 + \beta)] - \{1 + \gamma(1 + \beta)^2 - 4\gamma^2\beta\}^{1/2}}{2\gamma} \quad (4)$$

여기서 γ 는 $kC_{A0}\tau$ 로서 Damköhler 수이고, β 는 C_{B0}/C_{A0} 이다. C_{A0} 와 C_{B0} 는 각각 A와 B 물질의 초기 농도이고, τ 는 평균 체류시간이다. 또한, 개체수 밀도 n 은 다음과 같이 MSMPR 반응기에서의 일반적인 식으로 나타낸다.

$$n = \left(\frac{B}{G}\right) \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (5)$$

여기서 B와 G는 각각 핵생성속도와 결정 성장속도이고, L은 결정의

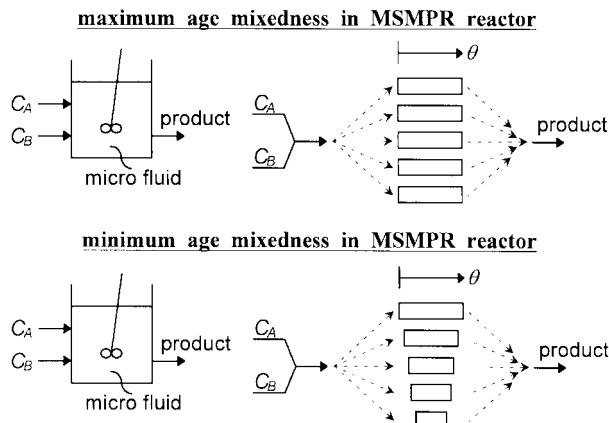


Fig. 1. Schematic representation of extremes of micromixing in MSMPR reactor.

크기이다.

한편 완전분리 모델에서는 같은 잔류시간과 운동량을 가지고 동시에 유입되는 각각의 공급흐름의 요소들이 즉시 혼합되지만 같은 잔류시간을 갖는 다른 요소들과는 반응기를 떠날 때까지 섞이지 않는다고 가정한다. 이 경우 반응 혼합물의 각 요소는 작은 회분식 반응기로 간주할 수 있으므로 알려진 RTD(residence time distribution)에서의 평균 전회율과 개체수 밀도는 다음과 같이 적분 형태로 나타난다.

$$\frac{dx}{d\theta} = x_{batch} \exp(-\theta) \quad (6)$$

$$\frac{dL}{d\theta} = G\tau \quad (7)$$

초기조건은 다음과 같다.

$$x = 0, L = 0 \quad \text{at} \quad \theta = 0 \quad (8)$$

이와 같은 MSMPR 반응기의 완전혼합과 완전분리 모델의 선행 연구 결과에서는 반응이 2차 이상인 경우, 완전분리 모델의 전회율이 완전 혼합 모델의 경우보다 2-3% 증가함으로 인하여 입자의 크기분포가 좁아지고 평균 입자크기가 작아진다고 알려져 있다. 또한 위의 모델식에서 개체수 밀도 n 을 결정하면, 이에 대한 3차 모멘트 m_3 로부터 누적 무게분율 W 를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$W(L) = \frac{\int_0^L n(L) L^3 dL}{\int_0^\infty n(L) L^3 dL} = \frac{\int_0^L n(L) L^3 dL}{m_3} \quad (9)$$

쿠테-테일러 반응기에서의 흐름은 원통 축을 따라 주기적으로 배열되는 와류 셀들로서 특성화할 수 있다. 두 개의 동심 원통 사이에 유체가 흐를 때 내부원통이 회전함에 따라 원심력에 의해 내부원통 부근의 유체들이 고정된 외부원통 방향으로 나가려는 경향이 있다. 이로 인해 유체층이 불안정하게 되어 테일러 와류가 형성되는데, 그 유동 형태를 Fig. 2에 개략적으로 나타내었다. 일정한 조업 조건에서 이러한 와류 영역은 내부원통의 회전 속도가 임계치 이상일 때 나타난다. 각 흐름요소는 서로 반대방향으로 회전하는 고리 모양의 와류쌍으로 이루어져 있고, 각 셀의 축방향 길이는 내부원통과 외부원통 사이의 거리와 거의 같다. 따라서, 쿠테-테일러 반응기는 각각 같은 부피와 체류 시간을 갖는 일련의 연속식 탱크 반응기(series-CSTRs)로 단순화할 수 있다[20, 21]. 또한 Kataoka 등[22-24]과 Pudjiono 등[25]은 각 와류쌍을 완전히 혼합된 회분식 반응기로 생각하고 쿠테-테

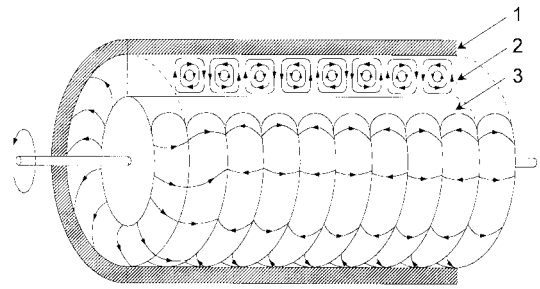


Fig. 2. Conceptual diagram of Taylor vortices in Couette-Taylor reactor.

1. Stationary outer cylinder
2. Taylor vortices
3. Rotating inner cylinder

일러 흐름을 이상적인 PFR(plug-flow reactor)로 고려하였다. 이와 같이 쿠테-테일러 반응기에서는 테일러 와류를 이용함으로써 유동이 매우 규칙적이고 균일한 혼합을 얻을 수 있다. 또한 보통 반응기의 교반기의 영향을 제외시킬 수 있고 전단응력을 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 따라서 상대적으로 균일한 결정의 크기분포를 얻을 수 있으며 생성된 결정의 크기나 형태의 제어가 용이할 것으로 예측된다.

3. 실험

본 실험에서는 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화를 위하여 Rushton 형태의 표준 MSMPR 반응기를 사용하였다. 반응기의 부피는 500 ml이며 투명한 아크릴로 제작하였다. 용액의 혼합을 위하여 6개의 날개가 달린 터빈형 교반기를 이용하였으며 교반효과를 향상시키기 위하여 4개의 방해판을 설치하였다. MSMPR 반응기의 채원은 Lee 등[27]의 연구와 동일하고 전체 실험계를 Fig. 3에 나타내었다.

쿠테-테일러 반응기는 Fig. 4(a)와 같이 2개의 동심 원통으로 이루어져 있다. 고정된 외부원통은 아크릴로 제작하였고, 회전하는 내부원통은 스테인레스 스틸로 제작하였다. 쿠테-테일러 반응기의 채원을 Table 1에 나타내었다. 내부원통의 회전속도가 200 rpm보다 큰 영역에서 균일한 입자의 현탁과 가스의 분산을 얻을 수 있었고 난류

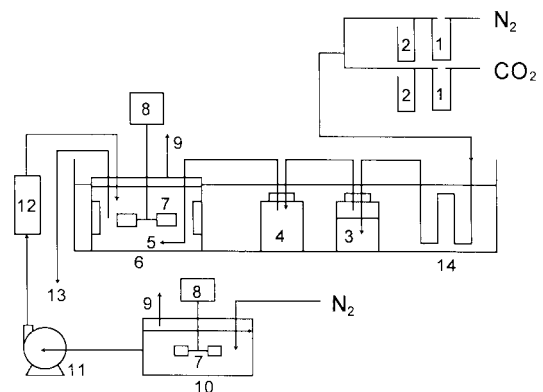


Fig. 3. Schematic diagram of experimental system with MSMPR reactor.

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

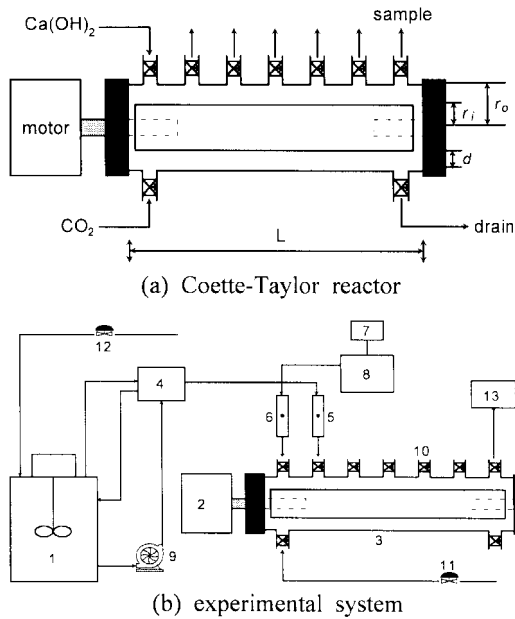


Fig. 4. Schematic diagram of experimental system with Couette-Taylor reactor.

- | | |
|----------------------------|------------------------------------|
| 1. Feed storage tank | 8. Peristaltic pump |
| 2. D. C. motor | 9. Pump |
| 3. Couette-Taylor reactor | 10. Sample port |
| 4. Head tank | 11. CO ₂ solenoid valve |
| 5. Floating flowmeter | 12. N ₂ solenoid valve |
| 6. Surfactant flowmeter | 13. pH meter |
| 7. Surfactant storage tank | |

Table 1. Dimensions of present Couette-Taylor reactor

Radius of inner cylinder, r_i	3.1 cm
Radius of outer cylinder, r_o	5.0 cm
Gap size, d	1.9 cm
Reactor length, L	70 cm

의 테일러 와류가 나타났다. 쿠테-테일러 반응기를 사용한 전체 실험계는 Fig. 4(b)에 나타내었다.

각 반응기에서 이산화탄소 기체와 수산화칼슘 수용액의 반응을 통하여 탄산칼슘 결정이 생성되었다. 고순도(99% 이상)의 이산화탄소와 질소 기체의 유량은 오리피스 유량계와 수은 마노미터를 이용하여 조절되었으며, 항온조와 기체 혼합기를 거치면서 일정한 온도로 완전 혼합되도록 하였다. 기체 체류장치를 설치하여 혼합 기체 유량의 요동을 억제하고 일정한 유량을 유지하면서 반응기로 주입하였다. 반응기에 주입되는 기체는 노즐을 이용하여 용액내에 분산시켜 미세한 기포를 형성하게 함으로써 기-액 접촉을 향상시켰다. 노즐을 반응기의 밑부분에 설치하여 기포가 효과적으로 분산되도록 하였다. 반응기에 주입되는 이산화탄소 혼합 기체의 유량은 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 로 일정하게 유지하였으며 혼합 기체의 조성은 질소와 이산화탄소의 부피비를 4:1로 고정하여 실험하였다. 탄산칼슘 결정화를 위하여 혼합기체를 사용한 이유는 결정화 과정에서 반응에 참여하는 이산화탄소로 인해 발생하는 반응기 내의 기체의 체류 부피 감소를 최소화하기 위한 것이다. 액상 반응물은 ACS급 수산화칼슘을 증류수에 용해시켜 제조하였고, 공급되는 수산화칼슘 수용액의 유량은 floating 유량계를 이용하여 측정하였다. 수산화칼슘 수용액의 농도는 16 mol/m^3 로 일정하게 유지하였다. CO₂ 기체의 용해도가 온도에 민감하므로 기상과 액

Table 2. Experimental conditions in MSMPR and Couette-Taylor reactors

		MSMPR / Couette-Taylor
Ca(OH) ₂ concentration		16 mol/m ³
CO ₂ gas flow rate		$1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
Mean residence time		600, 1200, 1800 s / 1800 s
Impeller speed		400, 700, 1000 rpm
Surfactants	anionic	sodium dioctyl sulfosuccinate
	cationic	polyethylene A-CR6
	nonionic	polyoxyethylene nonyl phenoether

상 원료의 온도는 20 °C로 유지하였다.

평균 체류시간은 MSMPR 반응기에서 10, 30, 50 min으로 변화시켰고, 쿠테-테일러 반응기에서는 30 min으로 고정시켰다. 교반속도는 각 반응기에서 400, 700, 1,000 rpm으로 변화시켰다. 음이온성, 양이온성, 비이온성 계면활성제를 사용하였고, 그 농도는 1.68 mol/m^3 으로 고정시켰다. 이상의 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

한 실험이 끝난 후 반응기내에 남아 있는 탄산칼슘 입자를 제거하기 위해 10% HCl 용액으로 반응기를 세척하였다. 반응 시작 후 정상상태에 도달하도록 평균 체류시간의 10배 정도의 시간적 간격을 주었으며, 정상상태의 도달 여부는 반응기내의 pH 변화를 pH-미터(Orion, EA 940)로 연속적으로 측정하여 확인하였다. 정상상태의 반응기에서 샘플을 취하여 용액내의 탄산칼슘 결정을 분석하였다. 각 샘플은 더 이상의 결정화를 막기 위하여 즉시 5배 정도로 희석하였다. 결정의 크기 및 분포는 입자크기 분석기(Malvern Co., Mastersizer/E)를 이용하여 측정하였으며 결정의 형태는 SEM(scanning electronic microscope; Joel Co., JSM-820)을 이용하여 관찰하였다. 또한, X-선 회절기(X-ray diffraction)를 이용하여 생성된 탄산칼슘의 결정구조를 측정하였다.

4. 결과 및 토론

4-1. MSMPR 반응기

MSMPR 반응기를 사용한 탄산칼슘 결정화 실험에서는 온도와 농도를 고정시키고 체류시간, 교반속도, 계면활성제의 종류 등의 조업 변수의 영향을 검토하였다. 무게 기준의 평균 입자크기는 조업변수에 따라 Fig. 3과 같이 변화하였고 0.2-6 μm 의 범위에 있었다. 위의 조업 변수 중 계면활성제가 평균 입자크기에 가장 큰 영향을 보이는 것을 알 수 있고, 계면활성제의 종류에 따라 각 실험군의 경향을 뚜렷이 구분할 수 있다. 비이온성 계면활성제를 사용한 경우 약 0.2 μm 의 가장 작은 결정이 생성되었고, 음이온성 계면활성제의 경우 생성된 결정의 평균 크기는 약 6 μm 로 가장 크게 나타났다. 또한 교반속도에 따라 입자크기가 증가함을 알 수 있고, 입자크기에 대한 체류시간의 영향은 매우 작게 나타났다. 단지 음이온성 계면활성제를 사용하고 교반속도가 큰 경우 체류시간에 따라 입자크기가 증가하였다.

교반속도의 변화에 따른 반응기의 혼합조건은 입자의 성장에 영향을 미친다. 결정의 성장은 크게 물질전달과 표면반응의 두 단계로 나눌 수 있다[27]. Kim과 Tarbell[28]에 따르면 균일한 혼합조건에서의 결정화는 주로 입자 주위의 물질전달 단계에 의해 제어된다. 따라서 교반속도가 증가할수록 입자 주위의 물질전달 저항은 감소하고 결과적으로 입자크기는 증가한다[4, 28]. 동일한 계면활성제를 사용한 경우 본 실험결과는 이러한 경향을 나타낸다. 그러나 Fig. 5에 나타난 바와 같이 평균 입자크기에 가장 큰 영향을 주는 것은 계면활성제의 종류이다. 계면활성제는 입자 표면의 성질을 결정한다. 따라서 본 실험의 영역에서는 입자 주위의 물질전달보다 표면반응의 단계가 결정

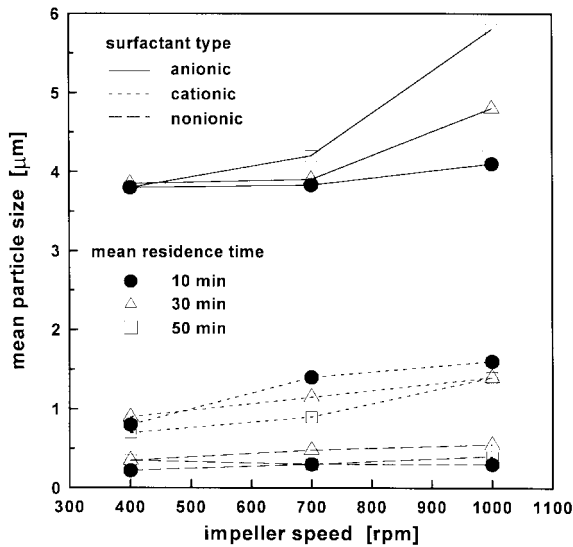


Fig. 5. Variation of mean particle size with impeller speed, residence time and surfactant type in MSMPR reactor.

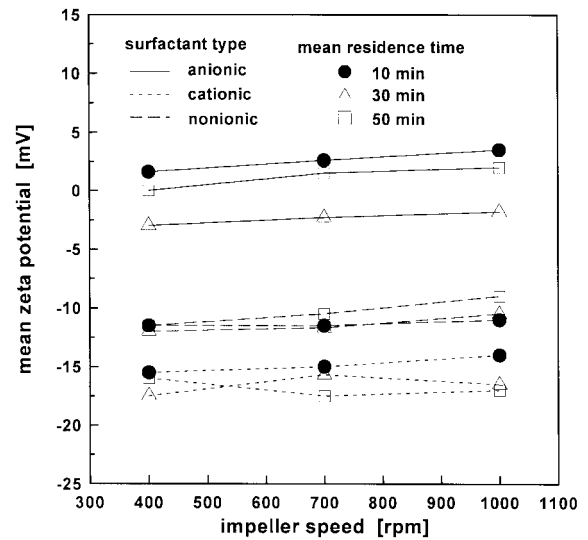


Fig. 7. Variation of mean zeta potential with impeller speed, residence time and surfactant type in MSMPR reactor.

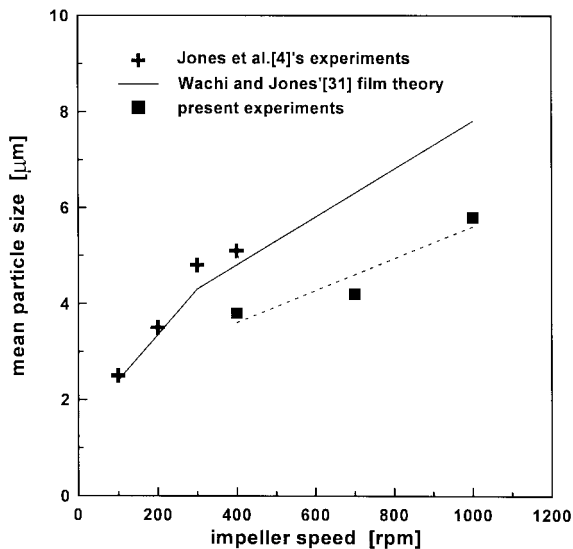


Fig. 6. Comparison of present experimental results with Jones et al.[4]'s experimental data and Wachi and Jones[31]' theory.

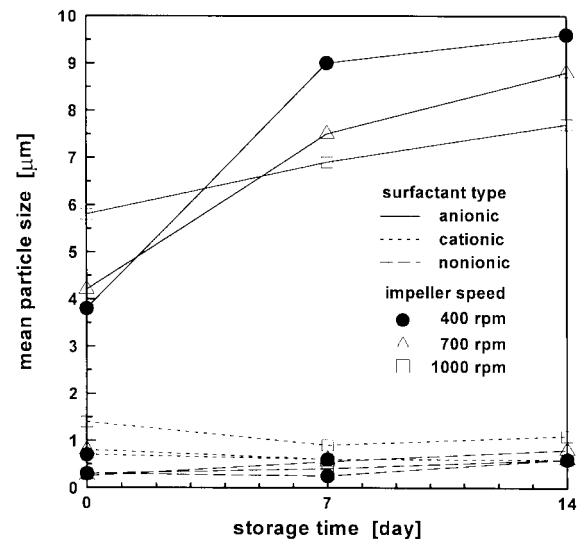


Fig. 8. Variation of mean particle size with storage time at 54 °C.

의 성장을 지배한다고 예측할 수 있고, 이는 Söhnel과 Mullin[30], Nielsen과 Toft[30]의 연구 결과와 일치한다.

또한 평균 체류시간이 50 min이고 음이온성 계면활성제를 사용한 경우의 실험의 결과를 Jones 등[4]의 실험결과 및 Wachi와 Jones [31]의 이론적 해석과 비교하여 Fig. 6에 나타내었는데, 위에 언급한 교반속도의 영향이 잘 나타나 있다. 평균 입자크기의 차이는 계면활성제의 사용에서 기인한 것으로 보인다.

계면활성제의 영향에 관한 대부분의 선행 연구는 경험적인 실험결과만을 보여주고 있다. 따라서 이를 수치화하기 위해 계면활성제의 종류에 따른 입자의 평균 제타전위의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 음이온성 계면활성제를 사용한 실험군의 평균 제타전위는 교반속도에 따라 0 mV 부근에서 변화를 보이고, 비이온성 계면활성제를 사용한 경우는 -10 mV, 양이온성 계면활성제의 경우는 -16 mV 부근에 위치한다. 같은 계면활성제를 사용한 실험군에서 평균 제타전위에 대한 체류시간과 교반속도의 영향은 미미하게 나타났다. 또한 시판용 탄산

칼슘은 현탁액 상태로도 많이 판매되고 있으므로, 본 실험을 통해 생성된 탄산칼슘을 액상 분산상태로 54 °C의 항온조에 7일, 14일 동안 보관하면서 평균 입자크기의 변화를 관찰하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이, 음이온성 계면활성제를 사용한 경우 평균 입자크기가 크게 증가하였다. 음이온성 계면활성제를 사용하여 생성된 입자들은 실험 직후 약 0 mV의 평균 제타전위를 나타내었다(Fig. 7). 이러한 입자들은 전하를 띠고 있는 입자들보다 상대적으로 작은 반발력을 가지기 때문에, 입자들간의 응집이 발생하여 보관기간 동안 계속 평균 입자크기가 증가했음을 예측할 수 있다. 평균 제타전위가 -10~-20 mV의 범위에 있었던 나머지 두 실험군에서는 평균 입자크기의 변화가 미세하게 나타났다. 이러한 결과는 탄산칼슘 제조 후 제타전위를 측정함으로써 시간에 따른 평균 입자크기의 변화를 예측하는 데에 이용될 수 있을 것이며, 도료나 제약 등의 분야와 같이 현탁액 상태로 사용되는 제품의 보관에도 응용될 수 있을 것이다.

MSMPR 반응기의 미시혼합에 대한 Garside와 Taware[19]의 두 모델을 정규화하여 본 실험결과와 비교하였고, 이를 Fig. 9에 나타내었다. 누적 무게분율은 식 (9)에 의해 계산하였다. 비극성 계면활성제를

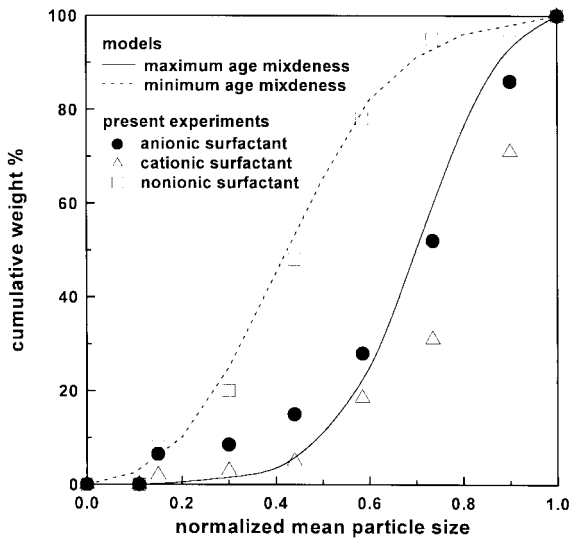


Fig. 9. Comparison of present experimental results with two models of micromixing in MSMPR reactor.

사용한 실험군은 완전혼합 모델과 일치하고 음이온성과 양이온성 계면활성제를 사용한 경우는 완전분리 모델을 대체로 만족시키는 것은 주목할 만한 결과이다. 그들의 모델에 따르면 완전혼합 모델의 경우 전환율이 0.864이고 완전분리 모델의 경우는 0.904이다. 이와 같이 미시혼합에 따른 전환율의 차이는 작게 나타나지만, 그로 인하여 입자의 크기분포가 현저히 다르게 나타남을 알 수 있다. 평균 입자크기는 완전분리 모델의 경우보다 완전혼합의 경우가 약 3배 정도 크고, 정규화된 입자크기가 0.5에서 누적 무게분율 값은 40% 정도의 큰 차이를 나타내고 있다. 이러한 입자 크기분포의 차이에 대해 미시혼합 모델은 적절한 해석을 하지 못한 반면, 본 실험결과와의 비교를 통해 평균 제타전위로 수치화함으로써 입자크기분포의 차이를 설명할 수 있다.

4-2. 쿠테-테일러 반응기

쿠테-테일러 반응기를 사용한 탄산칼슘 결정화 실험에서는 체류 시간을 30분으로 고정시키고 내부원통의 회전속도와 계면활성제의 종류가 결정화에 미치는 영향을 검토하였다. 쿠테-테일러 반응기에서 위의 두 조업변수의 변화에 따른 실험결과는 매우 복잡한 경향을 나타내었다. 내부원통의 회전속도에 따른 무게 기준의 평균 입자크기의 변화는 Fig. 10과 같이 파동성을 보이는데, 이는 MSMPR 반응기에서의 결과와 현저히 다르다. 이러한 파동성은 계면활성제의 영향뿐만 아니라 쿠테-테일러 흐름의 특성에 기인하는 것으로 예측된다. 쿠테-테일러 반응기에서는 MSMPR 반응기와는 다르게 작은 기포가 반응기내에 많이 존재하는 것을 육안으로도 쉽게 관찰할 수 있었으며, 이러한 기포의 크기와 체류량은 내부원통의 회전속도에 따라 변하였다. 따라서, 쿠테-테일러 흐름의 기-액 혼합의 특성이 평균 입자크기의 변화에 파동성을 일으키는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 5와 비교하면, 쿠테-테일러 반응기에서 생성된 결정의 평균 크기가 MSMPR 반응기에서의 평균 입자크기보다 대체적으로 작음을 알 수 있다.

동일한 교반속도의 두 반응기에서 시간에 따른 pH와 평균 입자크기의 변화를 비교하여 Fig. 11에 나타내었다. 쿠테-테일러 반응기에서 pH의 변화가 보다 급격히 일어나고, 이에 따라 MSMPR 반응기의 경우보다 대단히 좁은 입자 크기분포를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 균일한 입자크기는 쿠테-테일러 반응기의 유동적 특성에 의한

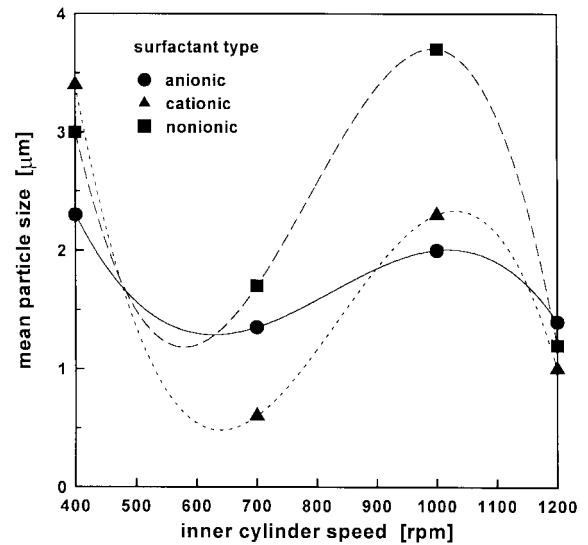


Fig. 10. Variation of mean particle size with inner cylinder speed and surfactant type in Couette-Taylor reactor.

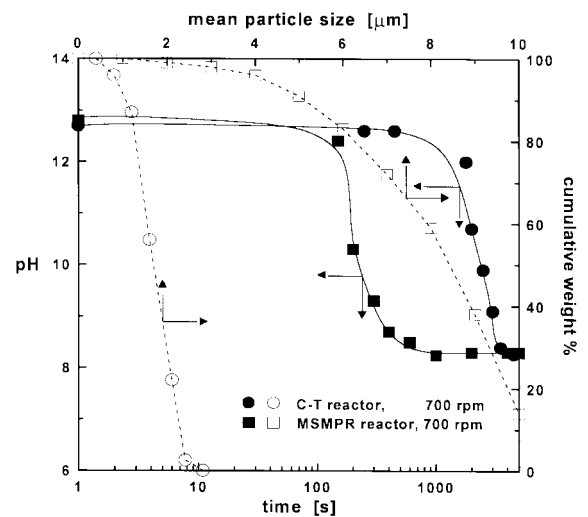


Fig. 11. Comparison of time courses of pH and particle size distribution in MSMPR and Couette-Taylor reactor.

결과이다. 수산화칼슘의 탄산화 반응은 복잡한 여러 단계의 기초반응을 포함하고 있어 pH 변화에 매우 민감하다. MSMPR 반응기에서는 교반기의 회전에 따라 용액내에서 수산화칼슘과 이산화탄소 기포의 접촉이 국지적으로 불균일하게 발생할 수 있고, 이로 인한 용액의 과포화도의 변화에 따라 입자의 크기분포가 상대적으로 넓게 나타나게 된다. 반면에 쿠테-테일러 반응기에서는 내부원통이 회전함에 따라 균일한 혼합조건을 얻을 수 있기 때문에 균일한 입자크기를 나타낸다고 할 수 있다.

내부원통의 회전속도가 400과 700 rpm인 쿠테-테일러 반응기에서 시간에 따른 pH와 평균 입자크기의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. pH가 10이하에서 입자의 성장이 급격히 증가하였으며, 특히 주목할 것은 대부분의 큰 입자들이 이때에 생성되었음을 이 분포로부터 알 수 있다는 것이다. 이러한 변화에 대하여 Wachi와 Jones[31]는 pH가 8에서 결정화 과정에 급격한 변화가 나타나고, 높은 pH에서는 임의의 화학반응이 중단되어 큰 입자들이 생성되지 않는다고 보고하였다. 또한 Ogino 등[32]과 Kazmierczak 등[33]도 이러한 현상을 실험적으로

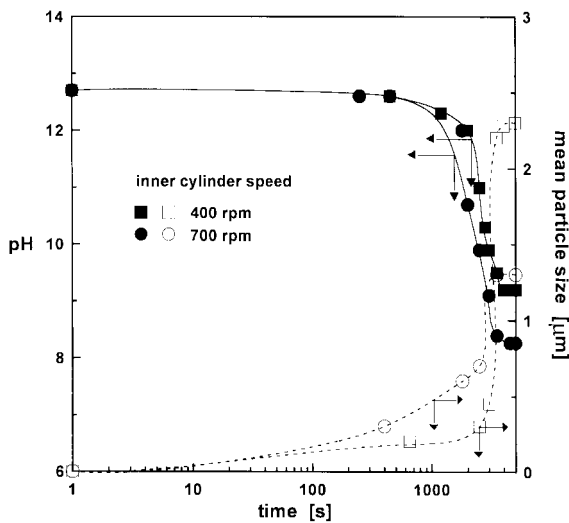


Fig. 12. Time courses of pH and mean particle size in Couette-Taylor reactor.

관찰하였고, 이로 인해 pH가 10이상에서는 결정 성장속도식이 잘 맞지 않는다고 보고하였다. 따라서, 결정의 성장속도와 핵생성속도는 pH 범위를 구분하여 고려해야 하며, 정상상태의 pH에 의존함을 알 수 있다. 또한 내부원통의 회전속도가 증가할수록 pH와 입자크기의 변화가 보다 빨리 발생함을 알 수 있다. 이는 내부원통의 회전속도에 따라 기-액 물질전달이 증가함을 의미한다. 또한 내부원통의 회전속도가 증가할수록 결정성장 단계 중 입자 주위의 물질전달 저항이 감소하여 입자크기가 증가한다고 할 수 있다.

용액의 pH는 Fig. 12에 나타난 바와 같이 정상상태에 도달하기 직전에 급격히 변화한다. 반응이 진행되어 pH가 12부근에 도달하면 그 변화가 매우 빠르게 일어나므로, 이때 결정화의 변화를 파악하기 위해 흡광도의 변화를 측정하여 Fig. 13에 나타내었다. 흡광도는 pH가 11 부근에서 최대값(0.82)을 나타내며 그 이후에는 감소하여 정상상태의 값(0.62)에 도달한다. 흡광도가 증가하는 것은 작은 입자들이 계속 생성되는 것을 의미하며, 반대로 감소하는 것은 성장 및 응집으로 인해 큰 입자의 생성이 많아지는 것을 의미한다. 따라서 이 실험결과로부터 반응의 초기에는 핵생성이 지배적으로 발생하고 정상상태에 도달하면

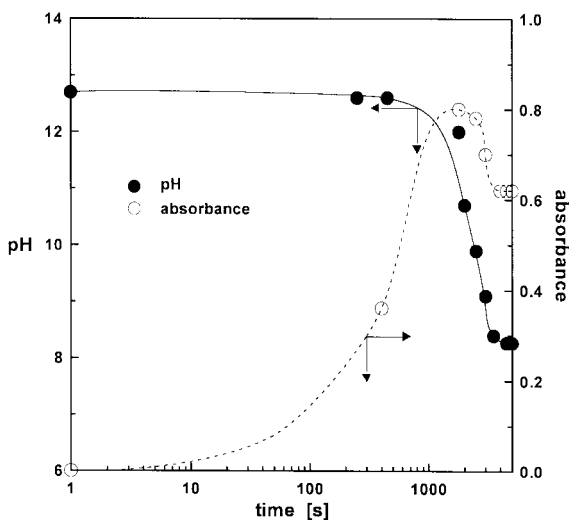


Fig. 13. Time courses of pH and absorbance in Couette-Taylor reactor.

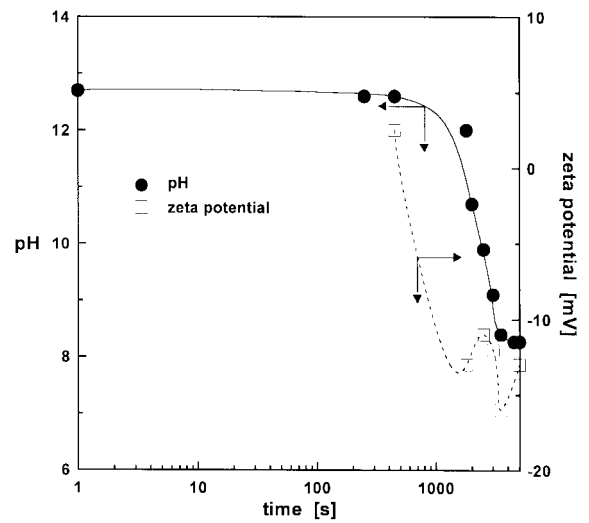


Fig. 14. Time courses of pH and zeta potential in Couette-Taylor reactor.

서 결정성장이 우세해진다고 예측할 수 있다. 이것은 쿠티트-테일러 반응기내에서 반응 및 핵생성 과정과 결정성장 및 응집 과정을 반응기의 길이에 따라 구분하여 관찰할 수 있는 가능성을 나타낸다. 또한 Fig. 14와 같이 시간에 따른 제타전위의 변화는 pH의 변화와 같은 경향을 나타내는데, pH의 변화보다 선행하여 그 변화가 나타남을 알 수 있다. 이것은 급격한 변화가 일어나는 영역에서 제타전위가 공정을 제어할 수 있는 변수로서 응용될 수 있는 가능성을 나타낸다.

일반적으로 첨가제나 계면활성제는 결정의 형태를 변화시키는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서 사용한 계면활성제의 농도 범위에서는 Fig. 15와 같이 모두 정방형 calcite가 생성되었음을 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다.

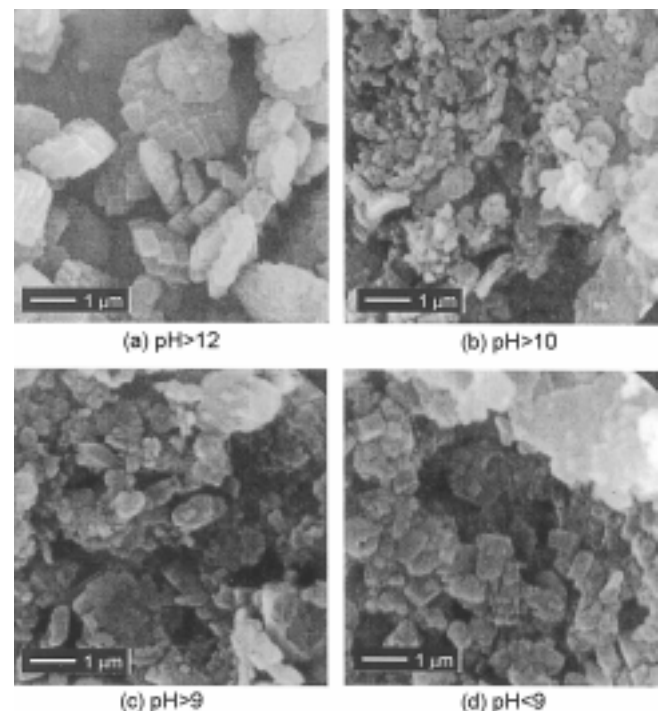


Fig. 15. Micrographs of calcium carbonate particles by SEM.

5. 결 론

온도와 농도가 고정된 MSMPR 반응기에서 $\text{CO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ 반응성 결정화에 의해 생성된 탄산칼슘 결정의 크기는 체류시간, 교반속도, 계면활성제의 종류와 같은 조업변수에 따라 변화하였다. 계면활성제의 종류가 평균 입자크기에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 계면활성제의 종류의 영향은 평균 제타전위로 수치화할 수 있었다. 교반속도의 증가에 따라 물질전달 저항의 감소로 인해 평균 입자크기는 증가하였다. 또한 평균 제타전위에 따른 누적 입자크기분포는 MSMPR 반응기의 완전혼합 모델과 완전분리 모델에 따른 이론적 분포와 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 계면활성제는 탄산칼슘 결정화의 속도론에 영향을 미치는 것으로 보인다.

계면활성제를 사용한 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화에 대해 쿠에트-테일러 반응기의 와류 흐름의 효과는 독특한 특성을 나타내었다. 또한 평균 입자크기는 용액의 pH에 민감하게 변화하였다. 쿠에트-테일러 반응기에서는 테일러 와류에 의해 균일한 혼합조건을 얻을 수 있었고, 이로 인해 MSMPR 반응기의 경우보다 입자의 크기분포가 매우 균일하게 나타났다.

사용기호

B	: nucleation rate [#s ⁻¹ kg]
C	: concentration of component in solution [mol/m ³]
d	: gap size between inner and outer cylinder [m]
G	: linear growth rate [m/s]
k	: rate constant of reaction [m ³ /mol-s]
L	: particle size [m] or Couette-Taylor reactor length [m]
n	: population density [#m ⁻¹ kg]
m ₃	: 3-rd moment of population density defined as $\int_0^\infty n(L)L^3 dL$ [dimensionless]
r _A	: rate of reaction [mol/m ³ -s]
r _i	: radius of inner cylinder [m]
r _o	: radius of outer cylinder [m]
x	: conversion of limiting reactant A [dimensionless]

그리이스 문자

β	: input concentration of reactant B defined as C_{B0}/C_{A0} [dimensionless]
γ	: Damköhler number defined as $kC_{A0}\tau$ [dimensionless]
θ	: age and residence time defined as τ/τ [dimensionless]
τ	: mean residence time [s]
ω_i	: rotating speed of inner cylinder [rad/s]

하첨자

A	: component of OH ⁻
B	: component of CO ₂
0	: input value

참고문헌

1. Chakraborty, D., Agarwal, V. K., Bhatia, S. K. and Bellare, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2187(1994).

2. Tai, C. Y. and Chen, F. B.: *AIChE J.*, **44**, 1790(1998).
3. Reddy, M. M. and Nancollas, G. H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 166(1971).
4. Jones, A. G., Hostomsky, J. and Li, Z.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3817(1992).
5. Chakraborty, D., Agarwal, V. K., Bhatia, S. K. and Bellare, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2187(1994).
6. Chakraborty, D. and Bhatia, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1995(1996).
7. Tai, C. Y., Chen, P. C. and Shih, S. M.: *AIChE J.*, **39**, 1472(1993).
8. Tai, C. Y. and Chen, P. C.: *AIChE J.*, **41**, 68(1995).
9. Franke, J. and Mersmann, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1737(1995).
10. Suhara, T., Esumi, K. and Meguro, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2932(1983).
11. Yagi, H., Iwazawa, A., Sonobe, R., Mateubara, T. and Kikita, H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 153(1984).
12. Chen, P. C., Tai, C. Y. and Lee, K. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4171(1997).
13. Juvekar, V. A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825(1973).
14. Danckwerts, P. V.: "Gas-liquid Reactions," McGraw-Hill, New York, 238(1970).
15. Astarita, G.: "Mass Transfer with Chemical Reaction," Elsevier, Amsterdam, 131(1967).
16. Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 93(1958).
17. Becker, G. E. and Larson, M. A.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **65**, 14(1969).
18. Pohorecki, R. and Baldyga, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 79(1983).
19. Garside, J. and Tavare, N. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1485(1985).
20. Campero, R. J. and Vigil, R. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 3303(1997).
21. Lee, S. G., Kim, M. C., Kim, W. S. and Choi, C. K.: *J. Korean Ins. Chem. Eng.*, **36**, 42(1998).
22. Kataoka, K., Doi, H. and Koai, T.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **20**, 57(1977).
23. Kataoka, K. and Takigawa, T.: *AIChE J.*, **27**, 504(1981).
24. Kataoka, K., Ohmura, N., Kouzu, M., Simamura Y. and Okubo, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1409(1995).
25. Pudjiono, P. I., Tavore, N. S., Garside, J. and Nigam, K. D. P.: *Chem. Eng. J.*, **48**, 101(1992).
26. Lee, S. G., Jung, W. M., Kim, W. S. and Choi, C. K.: *J. Korean Ins. Chem. Eng.*, **36**, 49(1998).
27. Karpinski, P. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 641(1985).
28. Kim, W. S. and Tarbell, J. M.: *Chem. Eng. Commun.*, **146**, 33(1996).
29. Söhnel, O. and Mullin, J. W.: *J. Crystal Growth*, **60**, 239(1982).
30. Nielsen, A. E. and Toft, J. M.: *J. Crystal Growth*, **67**, 278(1984).
31. Wachi, S. and Jones, A. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 3289(1991).
32. Ogino, T., Suzuki, T. and Sawada, K.: *J. Crystal Growth*, **100**, 159(1990).
33. Kazmierczak, T. F., Tomson, M. B. and Nancollas, G. H.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 103(1982).