

몽침과 깨어짐 현상을 동반한 탄산칼슘 침전계의 입도분포 추정

이세일[†] · 한현각^{*} · 이철수^{**}

서남대학교 환경화학공학부

^{*}순천향대학교 공과대학 화학공학과

^{**}고려대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 2월 25일 접수, 2002년 8월 16일 채택)

Population Density in Calcium Carbonate Precipitation with Agglomeration and Breakage

Sae-Il Lee[†], Hyun-Kak Han^{*} and Chul Soo Lee^{**}

College of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 25 February 2002; accepted 16 August 2002)

요 약

몽침과 깨어짐 현상을 동반한 탄산칼슘 침전반응에서 입도분포변화를 실험적으로 연구하고 입자군 수지를 이용해 입도분포 변화를 계산하였다. 이 방법에 따라 계산한 결과는 두 현상이 일어나면서 결정화 과정이 진행되는 실험적 결과를 잘 설명하였다.

Abstract – Changes of particle size distribution with agglomeration and breakage were experimentally studied in calcium carbonate precipitation. The particle size distribution using population balance equation were calculated. The calculated population density agrees with the experimental data which are agglomerative and breakable.

Key words: Particle Size Distribution, Population Balance, Agglomeration, Breakage

1. 서 론

침전 결정화는 화학공업에서 생산물을 분말상태로 얻고자 할 때 널리 이용되고 있다. 결정화 과정을 통해 얻어진 입자들은 입도분포, 습성 및 순도가 제품의 요구조건에 만족되어야 한다. 입자가 형성되는 과정에서 이 세 인자는 서로 긴밀히 연관되어 있다. 요구되는 형상의 입자를 만들기 위해서는 이 중에서 입자의 평균크기 또는 입도분포를 조절하는 것이 중요한 조건으로 알려져 있다. 따라서 입도분포 자체의 중요성 뿐만 아니라 입자의 습성을 조절하고 순도를 높이기 위해서는 결정화기내에서 일어나는 입도분포의 변화과정을 이해하는 것이 필요하다.

일반적으로 결정화 공정으로 얻은 생성물의 입도를 해석하기 위해 결정화 계에 대한 입자군 수지(population balance)가 사용되고 있다[1]. 주로 결정화 반응기에서 얻어지는 입자들의 입도분포를 반 정량적으로 예측하기 위해 연속식이면서 정상상태 또는 전이 상태의 MSMPR(Mixed Suspension Mixed Product Removal) 결정화기에 대한 입자군 수지를 풀어 해석하였다[2, 3]. 정밀화학 분야의 응용에 적합한 회분식 결정화기에 대한 연구는 주로 작고 크기가 균일한 입자를 제조하는 것에 관심

이 모아지고 있다. 입자군 수지를 이용한 회분식 계의 입도분포 해석은 이러한 요구에 보편적인 수단으로 일부 사용되었다[4-6]. 침전 결정화계의 입도분포 변화를 설명하기 위해 침전물이 얻어지는 과정을 입자 개수에 대한 수지식을 이용해 취급하기에는 아직 어려움이 있다. 그러나 요즘에는 몽침이나 깨어짐 등 복잡한 현상이 일어나는 침전계도 입자군 수지를 적용해서 해석하려는 연구 결과들이 있다[7, 8]. 결정 입자들의 몽침이나 깨어짐이 없는 정상 상태에서는 해석해가 존재하지만 이는 일부 제한된 실험계에서나 일어나는 현상이다[9]. 결정화가 진행되는 동안 입자들 간의 몽침과 깨어짐 현상 등 복잡한 현상이 일어나는 계에 대한 입도분포를 예측계산하고 한계성을 진단하는 것은 유용한 일이다.

입자들간의 충돌에 의한 몽침 속도는 전체 입자 크기 영역에 대한 충돌적분을 계산하면 된다. 이때 충돌적분 앞에 붙는 계수들은 결정화기내의 여러 인자들에 의해 좌우되지만 수력학적 특성, 즉 입자들 주위의 유체 흐름 형태와 전단력 및 점도에 영향을 받는다. 결정화기내의 입도분포 변화를 보다 정확히 예측하고 해석하기 위해서는 충돌계수 값을 정확히 측정하여 상관식을 얻는 것이 필수적이다. 그러나 모든 조건에서 잘 일치하는 상관식을 구하는 것은 거의 불가능하고 식을 구성하더라도 매개변수의 수가 많아지는 것이 보통이다. 그래서 제한된 침전계에서 단순화된 식들이 제안되고 있다[10, 11].

본 연구에서는 이러한 사실에 근거해서 몽침 이외에 깨어짐 속도를

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: silee@tiger.seonam.ac.kr

도입하여 비정상상태 입자군 수지의 수치해를 실험데이터 한계내에서 구하는 방법을 제안하였다. 후술하지만 충돌과 깨어짐 계수를 구하기 위해 입도분포 수치해와 실험치의 오차를 계산하고 반복 계산을 통하여 이것을 최소화하는 두 인자에 대한 최적 계수 값을 찾았다. 이렇게 구한 몽침과 깨어짐 계수를 이용하여 보다 긴 시간 후의 입도분포를 수치 계산하였고 실험치와 비교하였으며 입도분포 계산의 한계를 검토하였다.

2. 이 론

부피가 일정하고 혼합이 균일한 상태일 때 회분식 계에 대한 잘 알려진 진 입자군 수치식은 다음과 같다[1].

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial G n}{\partial L} = (B-D)_A + (B-D)_R + B^0 \quad (1)$$

여기서 입도 분포함수 n 은 $ndL=dN$ 을 만족하도록 정의되고 dN 은 단위 슬러리 부피 당 $L-L+dL$ 범위에 있는 입자의 개수이다. 또한 G 와 B 및 D 는 각각 성장, 생성 및 소멸속도를 나타내며 하첨자 A 와 R 은 각각 몽침과 깨어짐에 의한 영향을 표시한다. B^0 는 크기가 영인 핵의 생성 속도이다.

두 입자의 몽침에 의해 유한한 크기를 가진 입자의 순(net) 생성 속도는 다음과 같이 표시된다.

$$(B-D)_A = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta(\gamma, \lambda) n(\gamma) n(\lambda)}{\gamma^2} d\lambda - n(L) \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

여기에서 $\gamma=(L^3-\lambda^3)^{1/3}$ 이고 $\beta(\gamma, \lambda)$ 는 각각의 크기가 γ 와 λ 인 입자의 응집커널이다. 입자와 결정 입자 한 개가 동일한 부피의 두 개로 깨어지면 유한한 크기를 가진 입자의 순 생성속도는

$$(B-D)_R = \chi[2(2L^3)^a n(2^{1/3}L) - L^{3a} n(L)] \quad (3)$$

이고 χ 는 식 (2)의 β 에 대응하는 깨어짐 상수이고 a 는 실험적으로 결정되는 상수이다.

결국 식 (1)에서 핵 생성과 성장이 일어나지 않고 몽침 및 깨어짐 현상을 고려한 차분(discretized) 형태의 개체군 수치식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & kN_{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} 3 \cdot 2^{j-i} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - kN_i \sum_{j=1}^{i-1} 3 \cdot 2^{j-1-i} \beta_{i,j} N_j \\ & - N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_j + \chi[2(2L^3)^a N_{i+1} - L^{3a} N_i], (i=1, 2 \sim, N) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 k 는 결정의 부피상관계수(crystal volume coefficient factor)이고 위의 식은 N 개의 상미분방정식에 대한 초기치 문제이므로 수치해를 구할 수 있다[8].

3. 실 험

본 연구에서는 회분식 결정화기를 사용하였다. 결정화기는 내경이 140 mm 이고 높이가 200 mm 이며 방해판을 달았다. CO_2 와 N_2 의 혼합 가스를 결정화기 상부로 주입시켰다. 결정화기 내부 및 주입되는 기체의 온도를 25 °C로 유지하기 위해 결정화기 외부 재킷과 예열기를 통해 항온의 물을 항온조로 계속 순환시켰다. 결정화기내에 0.011M 수산화칼슘 용액 1.5l를 채워 넣은 다음, 질소(200 ml/min)와 이산화탄소(282 ml/min)를 주입시켜 탄산화 반응이 진행되었다. 일정 시간이 경과한 후 현탁액 400 ml를 채취하였고 EDTA적정 용액을 사용하여 칼슘의 농도를 측정하였다. 여과된 침전물은 60 °C에서 충분히 건조시켰고 입도분석기(Model SKA-5000 Micron Photo Sizer)를 사용하여 미세 입자의 입도 분포를 구하였다.

4. 결과 및 검토

몽침 현상이 일어나는 침전 결정화기는 입자군 수지를 이산화하여 수치해를 구하는 방법이 사용되고 있다[8]. 이렇게 하는 데는 몇 가지 장점이 있다. 우선 크기 좌표를 $L_{i+1}/L_i=2^{1/3}$ 로 이산화 하면 결정의 크기 범위를 넓게 잡을 수 있다. 또한 결정의 부피로 환산하면 $v_{i+1}/v_i=2$ 이므로 몽침이나 깨어짐 현상에 대한 새로운 모델을 개발하기가 용이하고 계산 시간이 훨씬 줄어든다. 일반적으로 입도 분석기에서 얻어지는 결과는 이산 형태이므로 수치해와 비교가 쉬운 장점이 있다. 본 연구에서는 입도분포 계산을 위해 앞에서 설명한 방법을 사용하였고 계산 범위내에서 안정된 수치해를 구하였다.

침전 시작 후 일정 시간이 경과한 후의 SEM 사진을 Fig. 1에 예시하였다. Lee 등[7]의 연구에서는 동일한 탄산칼슘 입자를 얻기 위해 탄산나트륨과 염화칼슘을 액-액 반응시켜 vaterite와 calcite의 두 결정형을 얻었다. vaterite 결정이 용해되어 calcite로 재침전되는 과정의 용해속도와 입도분포변화를 계산하여 실험치와 비교하였다. 본 연구의 기액 탄산화 반응에서는 calcite 입자만 얻었고 시간이 지나면서 작은 입자들이 응집되었으며 입자의 크기가 증가함을 확인할 수 있다. 이 계에 대한 또 다른 연구결과에 의하면 탄산화 반응에서 기포자국(bubble wake)의 회오리 운동(vortical motion)에 의해 약하게 뭉쳐진 큰 뭉침물(agglomerate)로

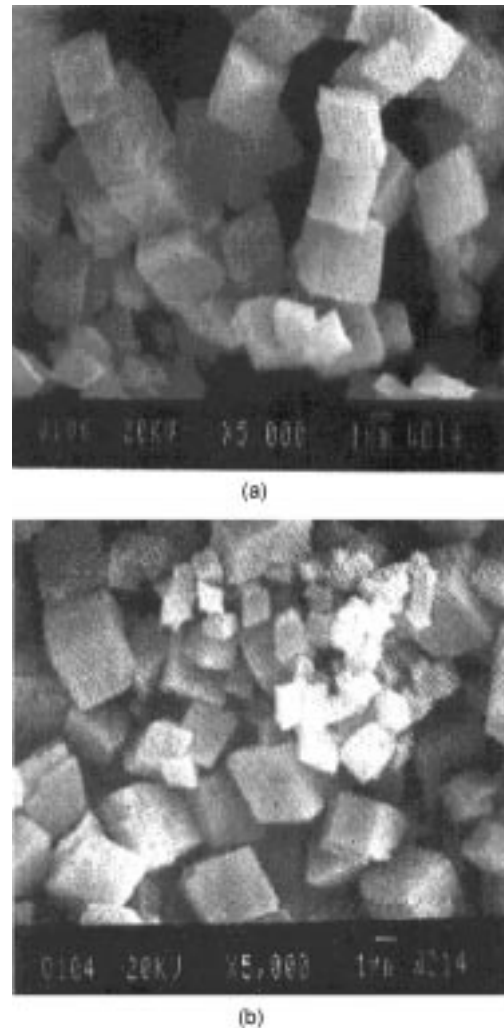


Fig. 1. Scanning electron micrographs of calcium carbonate particles. (a) 100 sec, (b) 200 sec.

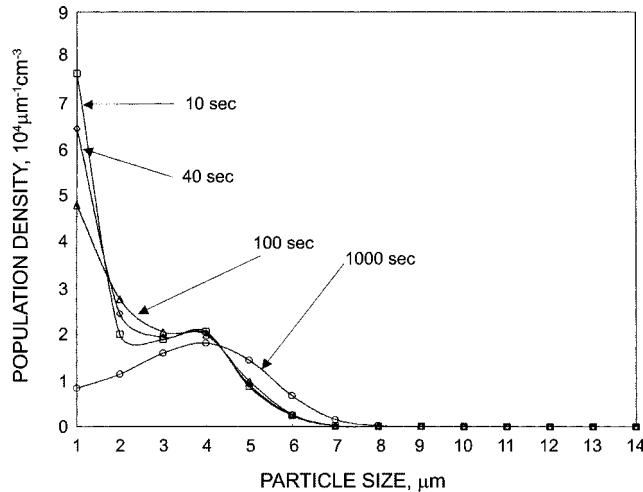


Fig. 2. Experimental PSD variations in calcium carbonate precipitation.

부터 작은 입자들이 떨어져 나온다고 확인하였다[17]. 또한 실험이 진행되는 동안 입자 전체의 무게는 오차범위내에서 일정하게 유지되었기 때문에 결정화기 내에서 입자의 생성과 생성된 입자의 성장은 무시하였다. 입자군 수지를 풀기 위해 이러한 현상을 고려하였고 입도분포 변화과정에 대한 계산을 위해 이 현상들을 개체군 수지에 반영시켰다.

실험결과 입도 분포는 시간이 경과하면서 Fig. 2와 같이 변하였다. 입자의 숙성과정에서 나타나는 전형적인 입도분포 형태를 보이고 있다. 전술하였듯이 결정으로 성장하는 핵은 생성되지 않고 주로 결정들 간의 뭉침과 깨어짐 현상이 일어났다. 응집현상에 대한 입도분포 모델링은 여러 문헌에서 꾸준히 발표되고 있다. Randolph 등[10]은 응집과 깨어짐 현상이 일어날 때 실험 데이터와 모델계산을 비교하였다. 칼슘옥사라이드의 농도가 증가하면서 깨어짐 속도가 감소하고 과포화도를 증가시키에 따라 빠른 속도로 응집이 일어났다.

입자의 숙성과정에서 입도분포 변화는 시간이 경과하면서 상대적으로 큰 입자의 수는 증가하고 작은 입자는 감소한다. 따라서 입자의 응집 현상만을 고려하여 입자군 수지를 해석하는 것이 일반적이다. 그러나 기-액 탄산화 반응에서는 입자의 응집 뿐 아니라 일단 응집된 입자들이 이산화탄소의 주입과 교반에 의해 생긴 소위 '기포자국(bubble wake)'의 회오리운동에 의해 약하게 응집된 응집물로부터 작은 입자들이 떨어져 나오는 것으로 알려져 있다[11]. 본 연구에서는 동일한 계에 수지식에 깨어짐 항을 도입하여 회분식 침전 결정화계에 대한 population 수지를 구하고 해석하였다.

응집현상이 일어나는 결정화 계의 입도분포는 개체군 수지를 이산화(discretization)하여 수치해를 구하는 방법이 사용되고 있다[8]. 최근 연구결과에서 개체군 수지를 차별화하여 수치해를 보다 안정성 있게 구하고자 노력하고 있다. 이 중 Ramkrishna 등[12, 13]은 개체군 수지의 수치해를 구할 때 입자의 크기가 큰 영역에서 개수가 과잉 계산되는 오류를 개선하는 방법을 제시하고 있다. 입자군 수지의 수치해를 구하면서 해의 정밀성을 향상시키는 방향의 연구는 있지만 실제의 결정화계로부터 입도분포를 좌우하는 인자를 정량화해서 개체군 수지를 풀어 해석하는 연구는 시도되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 주어진 침전계의 전 범위에 걸친 예측성은 보이지 않지만 그래도 어느 정도 관심 있는 영역에서 입도분포를 예측할 수 있는 틀을 제시하였다. 이 방법으로 주어진 입도분포 실험 데이터로부터 계의 응집과 깨어짐 현상을 지배하는 변수를 최적화 기법을 통해 결정하는 방법을 처음으로 사용하였다. 응집과 깨어짐 속도상수에 해당하는 두 미지수를 적절히 가정하고, 개체군 수지를 풀어 목적함수를 계

산해 격자형으로 최적치를 찾아가는 동적 계산을 수행하였다. 물론 이렇게 결정된 값들은 주어진 실험치와 계산치의 최소 값을 구하는 과정이므로 어느 정도 입도분포 실험 데이터에 의존하는 것은 사실이다. 그러나 일반적으로 침전 결정화기를 조업하기 전 벤치규모의 반응기로 규모를 확대하여 적용하는 것이 필수적인 과정이다. 따라서 신빙성 있게 얻은 실험 데이터를 일부 확장하여 개체군 수지를 푸는데 사용하는 이러한 방법은 결정화기를 설계하는데 매우 유용하고 보편적인 수단으로 이용될 수 있다.

식 (4)에서 이 식에 존재하는 뭉침과 깨어짐 속도계수 β 와 κ 는 정해지지 않은 미지수이다. 이 상수 들은 여러 형태의 반 경험적인 식으로 소개되어 있다[14, 16]. 이들 대부분은 결정화기내의 교반정도와 입자들과 모액의 수력학적 거동을 정성적으로 해석하여 입자의 크기 또는 지수함수에 의존하는 형태를 갖는다. 제시된 식들은 식의 형태에 따라 한 두 개의 미정 상수를 갖는다. 본 연구에서는 뭉침과 깨어짐 두 계수를 상수로 가정하고 각각을 다음과 같이 결정하였다. Fig. 2에 표시한 입도 분포 실험치 중에서 10초, 40초 및 100초 데이터를 이용하였다. 우선 두 계수 값을 가정하고 10초를 시작으로 식 (4)의 수치해를 구하였다. 40초, 100초 경과한 후의 입도분포 계산 값으로부터 세 점의 입도분포 실험치와의 차를 구하고 이의 총합을 계산하였다. 그 다음 grid search 방법으로 β 와 κ 값을 변화시켜 가면서 같은 과정을 반복계산 하였다. 이런 과정을 거쳐 오차의 총합이 최소가 되는 β 와 κ 를 구한 결과 $\beta=0.60 \times 10^{-9}$, $\kappa=1.20 \times 10^{-3}$ 를 얻었다. 서술한 계산과정을 정리하면 다음과 같다. 뭉침과 깨어짐이 동시에 일어나는 침전 결정화계의 입도분포는 다음과 같이 4변수 함수로 생각할 수 있다.

$$n=n(t, L, \beta, \chi) \quad (5)$$

β 와 χ 가 상수로 가정 하고 식 (4)의 수치해와 실험에서 얻은 입도분포 데이터 $n^{exp}(t, L)$ 로 부터 아래의 목적함수가 최소가 되는 β 와 κ 를 구하였다.

$$f = \sum_{j=1}^n (n_j^{calc} - n_j^{expt})^2 \quad (6)$$

여기서 n 은 데이터의 개수이다. 목적함수의 최소치를 찾아가는 과정은 Fig. 3에 나타내었듯이 격자형(grid search)을 사용하였다.

이렇게 구한 β 와 κ 를 식 (4)에 대입하여 입도분포 수치해를 계산하였고 Fig. 4에 침전 시작 후 10초 후의 입도분포를 기준으로 100초 후의 계산된 입도분포를 실험치와 비교하였다. 위에서 언급한 바와 같이 기준 시간

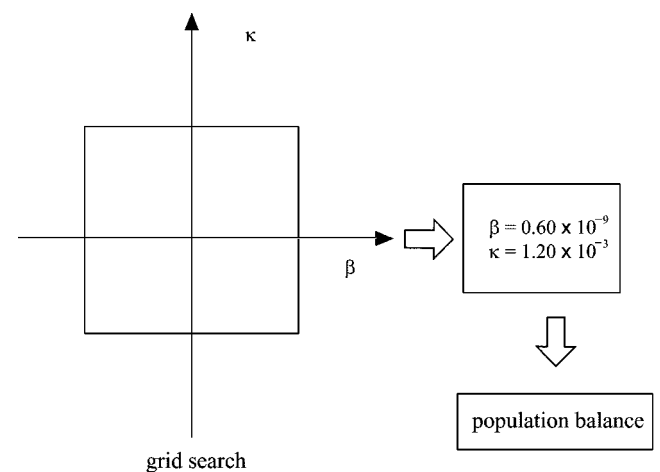


Fig. 3. Determination of aggregation and rupture kernels by dynamic optimization.

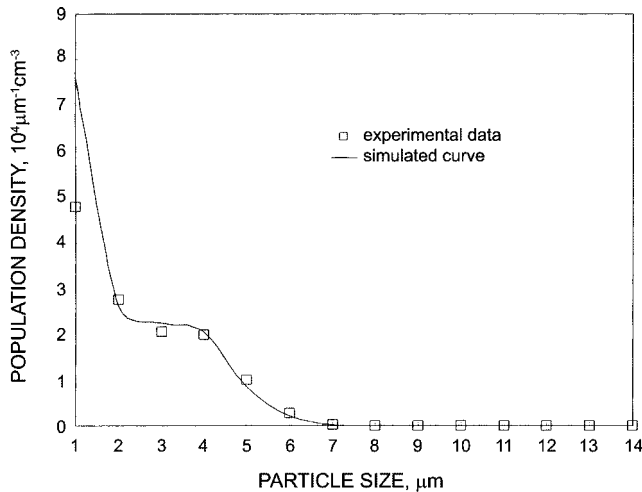


Fig. 4. Comparison of experimental and simulated PSDs at 100 sec.

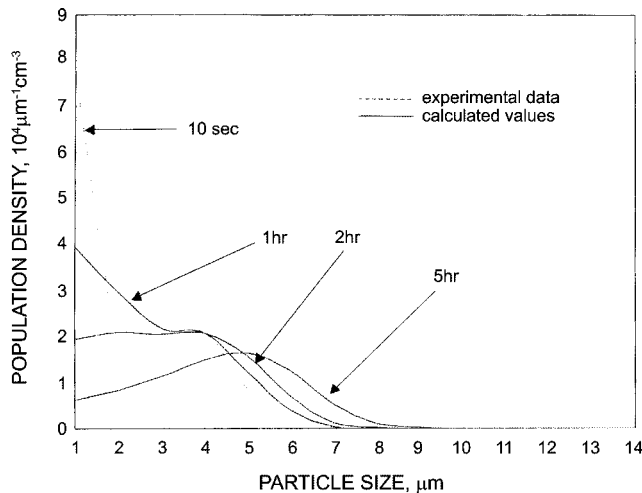


Fig. 5. Experimental PSD variations in calcium carbonate precipitation.

에서의 입도분포를 초기치로 놓고 이 후의 변화를 계산하였다. 실선으로 표시된 계산 결과는 실험치와 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

물론 Fig. 4의 입도분포 계산에 사용된 β 와 κ 는 세 입도분포 실험치와의 차이가 작게 되도록 결정된 값이다. 따라서 실험 데이터가 사용되지 않은 보다 긴 시간에 걸친 계산에는 개체군 수지에 두 값을 사용하기가 부적합한 것으로 판단된다. 그러나 물침이나 깨어짐 현상에 대한 입자크기나 다른 변수의 영향이 적절히 고려되면 보다 넓은 범위의 계산결과를 보일 수 있다.

Fig. 5에는 앞에서 기술한 동적 최적화 과정을 거쳐 계산된 β 와 κ 값을 이용해 보다 긴 시간 경과한 후의 계산결과를 도시하였다. 물론 실험조건에 근거를 두고 입자군 수지를 풀었기 때문에 실험범위를 크게 벗어난 영역에서는 충분히 현상을 설명했다고 볼 수 없다. 그러나 이 계산 방법이 결정화기를 설계해서 실험실 혹은 bench-scale로 운전할 때 입도분포 실험데이터를 진단하고 보완하는 유용한 도구로 사용될 수 있다. 실험치와 비교하지는 않았지만 시간 경과에 따른 입자의 물침이 일어나는 과정을 나타내고 있다. 계산에 의한 그래프의 형태만을 볼 때 물침만 일어나고 약하게 물쳐진 입자들의 깨어짐 현상이 없는 계는 둘 다 일어나는 계에 비해 작은 입자의 감소와 큰 입자의 증가가 두드러졌다. 일반적으로 기체와 액체 반응에서는 교반효과와 함께 기포의 발생으로 약하게 물쳐진 입자의 깨어짐 현상이 흔히 발생하는 것으로 알려져 있기 때문에 여기서 제시한 모델계산은 본 실험 계의 입도분포 변화과정

을 적절히 설명하였다.

5. 결 론

입자의 물침과 깨어짐 현상이 동시에 일어나는 계의 입도분포를 예측하기 위해 개체군 수치 접근방법을 사용하였다. 수치해를 구하기 위해 결정의 크기 영역을 $v_{i+1}/v_i=2$ 가 되도록 이산화하고 한 개의 편미분 방정식을 여러 개의 상미분 방정식으로 변환하였다.

입도분포를 보다 정확히 계산하기 위해 물침과 깨어짐 계수를 최적화하였다. 최적화기법을 통해 계산한 입도분포와 실험치의 차가 최소가 되는 목적함수를 설정하고 계수 값의 초기 가정치에서 시작하여 계수의 최적 값을 구하였다. 보다 긴 시간이 경과한 후의 입도분포를 실험과 비교하였다. 이런 방법으로 구한 입도분포 계산은 응집과 깨어짐 현상이 일어나는 침전결정화기를 설계할 때 실험 데이터에 대한 보완적인 수단으로 사용될 수 있다.

사용기호

- B(L) : Particle birth function at size L, $\#/\text{cm}^3\mu\text{m sec}$
- B^o : Nucleation rate, $\#/\text{cm}^3\text{sec}$
- D : Particle death function at size L, $\#/\text{cm}^3\mu\text{m sec}$
- L : Particle size, μm
- G : Linear particle growth rate, $\mu\text{m}/\text{sec}$
- $n(L)$: Population density distribution function, $\#/\text{cm}^3\mu\text{m}$
- $\beta(\gamma, \lambda)$: Coagulation kernel for particles of volumes γ, λ
- κ : Rupture kernel

참고문헌

1. Randolph, A. D. and Larson, M. A.: "Theory of Particulated Processes, 2nd ed.," Academic Press, New York(1988).
2. Shin, Y. J., Yun, C. H. and Lee, C. S.: *Int. Chem. Eng.*, **26**, 348(1986).
3. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 58 (1990).
4. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S.: *J. Institute of Ind. Tech., Korea Univ.*, **27**, 33(1991).
5. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **10**, 100(1993).
6. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S.: 3rd Korea-Japan Symposium on Separation Technology, 719(1993).
7. Lee, S. I., Lee, C. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 600(1994).
8. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S.: 4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology, 961(1996).
9. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S.: 4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology, 861(1996).
10. Hartel, R. W. and Randolph, A. D.: *AIChE J.*, **32**, 1136(1986).
11. Tsutsumi, A., Nieh, J. Y. and Fan, L. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2328(1991).
12. Kumar, S. and Ramkrishna, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 8, 1333(1996).
13. Kumar, S. and Ramkrishna, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 8, 1996(1996).
14. James, R. B. and Robert, W. F.: *AIChE Symp. Ser.*, **253**, 83, 85(1987).
15. Kusters, K. A., J. G. and Thoenes, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1(1997).
16. Bramley, A. S., Hounsflow, M. J. and Ryall, R. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 5(1997).
17. Wachi, S. and Jones, A. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1207(1991).