

연속식 탄산칼슘 결정화기에서 교반속도와 온도가 입도분포에 미치는 영향

한현각 · 정옥희[†] · 임미희 · 김진아

순천향대학교 화학공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
(2005년 12월 12일 접수, 2006년 4월 7일 채택)

Effect of RPM and Temperature on the CSD in the CMSMPR Calcium Carbonate Crystallizer

Hyun Kak Han, Ok Hee Jeong[†], Mi Hee Lim and Jin A Kim

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, 646, Eupnae-ri, Shinchang-myun, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
(Received 12 December 2005; accepted 7 April 2006)

요 약

탄산칼슘을 제조하는 연속식 결정화 공정에서 결정의 입도분포에 대한 온도와 교반속도 영향을 연구하였다. 연속식 조업에서 용액의 산도 변화는 적었다. 교반속도가 300 RPM 이하, 용액의 온도가 낮으면 탄산칼슘 결정의 부피 평균 크기는 안정하였고, 전자현미경 사진 관찰에서 calcite와 aragonite가 만들어졌음을 알 수 있었다

Abstracts – In the CMSMPR (continuous mixed suspension mixed product removal) system, the effect of temperature and RPM on the CSD (crystal size distribution) in the calcium carbonate process was investigated. In the steady state operation, the change of solution pH was small. At the low temperature and below 300 RPM, volume mean size change of calcium carbonate was stable and CSD was narrow. In the SEM view, calcite and aragonite was obtained.

Key words: Calcium Carbonate, Crystal Size Distribution, CMSMPR Crystallizer, RPM, Temperature

1. 서 론

화학공업에서 생산물을 입자형태로 얻고자 할 때 널리 쓰이는 공정에 결정화 공정이 있다. 결정화 공정을 통하여 제조되는 결정은 크기, 입도분포, 습성(habit) 및 순도가 제품의 규격을 만족하여야 한다. 결정이 생성되는 과정에서 이들 인자는 서로 긴밀한 관계가 있다.

석회석산업은 석회석 및 생소석회의 단순 제조에 의한 제강, 시멘트 등의 용도로 대부분 사용되고 있으나, 고급화 및 새로운 수요(환경, 토양, 화학, 각종 충전제 등) 창출로 인해 다양한 분야에서 고품질, 고기능성 제품 수요가 증대하고 있으며, 기존 석회석제품에 비해 수십 혹은 수백 배의 고부가가치를 지니고 있다.

침강성 탄산칼슘은 높은 순도, 결정 모양, 작은 입자 크기, 좁은 입도분포를 가진 분체를 요구하고 있다. 분체의 크기 및 모양이 중요한 이유는 혼합제로 사용되는 경우 혼합재의 점도는 유동체 내에 분산돼 있는 고체에 의해 점유된 부피에 의해 결정된다. 입자의 비표면적은 안료에 쓰이는 결합제로 요구되는 특성으로 흡유량의

경우에는 0.05 μm 의 솜털모양의 침상형을 사용하여 비표면적을 증가시키므로써 흡유량을 증대시킬 수 있다. 침상형의 복잡한 표면구조는 종이의 필러로 사용할 경우 빛을 더 많이 산란시켜 종이의 특성을 개선한다. 이와 같이 침강성 탄산칼슘은 제조 방법 및 조건에 따라 다양한 형태 및 크기의 분체를 제조할 수 있으므로, 입자의 특성제어 기술(입자크기, 형상, 정제분리 및 분산성의 제어)을 바탕으로 한 고품질의 탄산칼슘 제품의 최적 제조조건 도출 및 상용제품 응용 연구가 필요하다.

분체입자의 형상은 분체의 기본 물성, 다시 말해 입자의 충전성, 부착성, 흐름성 등에 크게 영향을 미친다. 따라서 분체입자의 형상을 정량적으로 평가하는 것은 매우 중요하며, 서로 다른 분쇄특성을 갖는 물질의 혼합체에서는 분쇄 시 보이는 이들의 형상차이에 의해 서로 분리, 회수하는 것도 가능하다.

입자의 형상을 정량적으로 표현하는 방법에는 형상계수(shape factor)와 형상지수(shape index)가 사용된다. 형상계수는 형상자체의 표현이 목적이 아니고, 입자군의 성질이나 현상을 표시하는 관련인자를 하나의 계수로서 취급할 때 사용한다. 이 중 부피형상계수, 표면적 형상계수 및 비표면적 형상계수가 가장 대표적인 형상계수이다. 형상지수는 형상을 수치로 표현하여 상호 비교에 사용하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jung820@sch.ac.kr

는 지수이다. 특히 석회석과 같이 충전제로 많이 사용되는 석회석의 경우는 공간충전도(space filling factor), 구형도(sphericity), 표면지수(surface index)등이 중요하며 이들의 표현방법에는 여러 가지가 있겠으나 그 중 일부를 소개하면 다음과 같다.

공간충전도: 입자의 최장경을 직경으로 하는 원의 면적/입자의 실제 면적 ≥ 1

Wadell의 구형도: 실제의 입자와 같은 부피를 가진 구의 표면적/실제 입자의 면적

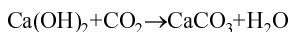
Hausner의 표면지수: (투영상의 윤곽의 길이) $^2/4\pi$

본 연구는 연속식 침강성 탄산결정화계에서 혼합받치의 교반속도와 온도가 탄산칼슘의 입도분포와 결정형태에 미치는 영향에 관해 연구하였다.

2. 이론적 고찰

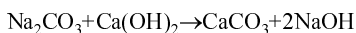
침강성 탄산칼슘 제조법으로는 다음 세 가지 방법이 있다.

① 탄산가스 화합법(carbonation process)은 소성공정에서 산출된 탄산가스와 석회유(milk of lime)를 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하는 공정이다.

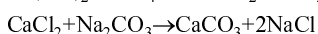
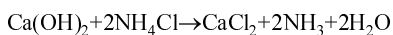


이때 석회유(milk of lime)의 농도, 순도, 반응 온도, 탄산가스 농도 등이 침강성 탄산칼슘의 특성을 결정하는 주요인이 된다. 또한, 이 반응은 기체-액체 접촉반응이므로 그 접촉 방법이 침강성 탄산칼슘의 입도 및 입자 모양에 큰 영향을 미치게 된다. 더불어 반응의 탄력성이 있고 또 가용성 부산물이 생기지 않는 것이 특징이다. 일반적으로 공업적 제조에서는 순도가 높은 비정질 석회석을 적당한 크기로 분쇄하여 석회로에 투입하여 소성시켜 생석회를 만든다. 이 공정에 의해 석회석 중량의 2/5는 탄산가스가 되어 소멸하지만 생석회는 원래 석회석과 같은 모양과 크기를 가진다. 이것을 수화하여 석회유로 하여 물의 함량 변화에 의해 제조하여 규산질이나 알루미늄분을 제거하고 소성하는 동안에 발생하는 CO_2 gas를 세정, 정제하여 다시 반응에 사용하여 탄산화하는 것이다. 이렇게 생성한 탄산칼슘을 물로 정제하여 다시 반응에 사용하여 탄산화하는 것이다. 이렇게 생성한 탄산칼슘을 물로 정제하여 그 후 농축하고 탈수하여 건조시킨다.

② 수산화칼슘과 탄산소다 반응(lime soda process)은 탄산나트륨(Na_2CO_3) 탄산소다 용액과 석회유(lime of milk)를 반응시켜 수산화나트륨(NaOH)과 탄산칼슘을 제조하는 공정으로 원래 NaOH 와 함께 부산물로 탄산칼슘이 생산된다.



③ 탄산칼슘과 탄산소다 용액으로 만드는 방법은 석회유(milk of lime)와 염화 암모니움이 반응하여 염화칼슘(CaCl_2)과 암모니아수가 얻어지며 염화칼슘은 탄산나트륨 수용액과 반응하여 탄산칼슘이 얻어진다.



이 경우 CO_2 gas를 갖고 재화합을 행할 때의 조건을 당연히 선택하는 것에 의해 calcite를 주로 함유하는 것이나 아라고나이트를

주로 함유하거나 또는 결정의 크기를 직경 1~3 μm 부터 0.03 μm 까지 제호할 수 있다.

본 연구에서는 CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액의 이온 반응으로 CaCO_3 가 생성되고, 성장하여 안정화된 결정으로 된다. 이 과정은 과포화 용액에서 핵이 생성되고, 생성된 핵이 성장하는 반응이다. 용액에서 결정이 석출되는 것은 용액이 과포화 상태이기 때문이다. 과포화 용액으로부터 탄산칼슘 석출과정은 다음 그림과 같다. Fig. 1에서 초기 농도 C_i 로부터 결정의 석출 농도 C_o 로 되고, 탄산칼슘의 안정상태인 용해도 C_s 로의 농도저하과정을 표시한 것이다.

3. 실험

3-1. 실험장치

실험 장치는 Fig. 1과 같으며 항온장치, 결정화장치, 측정 장치로 이루어져 있다.

항온장치는 cooling bath(DS-21L)와 순환펌프(PH-80)로 구성되어 있으며, isopropanol을 순환유체로 사용하였다.

결정화 반응기는 결정화기, 혼합장치, 결정과 용액 주입장치로 나눌 수 있다.

결정화기는 연속식 결정화기로 외부에 cooling jacket이 설치되어 있으며, 지름이 145 mm, 높이 250 mm이며 부피 3.1 l이다. 결정과 용액의 완전 혼합을 위하여 결정화기 안쪽에 가로세로 5 mm, 높이 185 mm인 baffle을 90° 간격으로 부착하였으며, 직경이 250 mm인 three blade marine propeller를 impeller로 사용하였고, 교반 속도 조절이 가능한 MS-280C의 stirrer를 사용하였다.

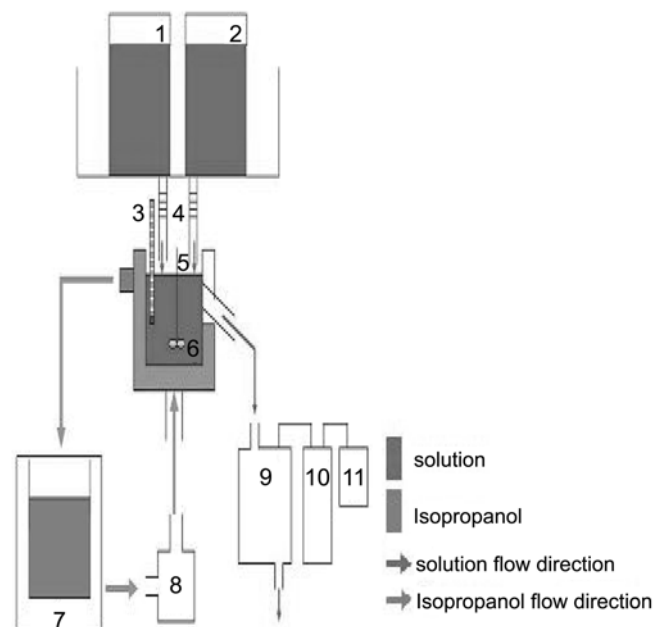


Fig. 1. Schematic diagram of experiment.

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------|
| 1. Na_2CO_3 solution | 7. Cooling water bath |
| 2. CaCl_2 solution | 8. Pump |
| 3. Thermometer | 9. Analyzer(Cis-50v) |
| 4. Flow meter | 10. PC |
| 5. Impeller | 11. Monlt |
| 6. Reactor | |

측정 장치는 입도분석기(practical size analyzer; GALAI 사 CIS-50 V)를 사용하였으며 on-line으로 입도분포를 측정하였다.

3-2. 실험방법

0.008 mol의 CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 만들어 각각 시료 탱크에 채운다. 각각의 용액은 70 ml/min의 일정한 유속으로 반응기로 공급하였으며, 생성물의 입도분포는 온라인으로 연결된 입도분석기를 이용하여 측정하였다. 최초 반응에서 온도는 항온조를 이용 20 °C로 일정하게 유지하였고, 교반기의 속도는 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 500 rpm으로 변화를 주었으며 교반온도는 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C로 변화를 주어 일정 농도에서 각각의 교반속도와 온도에 따른 결정크기의 변화를 관찰기록하였다.

생성물은 membrane filter(0.5 μm)로 filtering 한 후 증류수로 세척하여 80 °C로 setting된 건조기에서 건조하였다. 반응 후 얻어진 고체 결정은 SEM(scanning electron microscopy)을 사용하여 결정 형태를 확인하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4-1. 교반 속도에 따른 결정 크기, 입도분포, 결정의 형상 변화

CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 20 °C에서 공급 속도 70 ml/min, 농도 0.008 M로 교반 속도 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 500 rpm으로 변화를 주어 시간에 따른 결정크기 평균 입도의 변화이다. 또한 공간속도(space velocity)가 dir 23 l/min이며 연속식 반응기에서 공간속도의 5배 이상이면 정상상태에 도달한 것으로 간주할 수 있으므로 120분 이후에는 정상상태에 도달한 것으로 간주하였다.

Fig. 2에서 교반 속도가 낮을수록 생성되는 결정크기가 작아지고 안정화됨을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 반응시작 후 180분 일 때 결정의 입도분포이다. 100 rpm, 200 rpm에서 입자의 크기가 작고 입도 분포가 좁은 결과를 얻었으며, 300 rpm, 500 rpm에서 상대적으로 입도분포가 넓은 결과를 보여주고 있다. 이것은 임펠러의 회전속도 변화에 의한 secondary nuclear에 의해 미세입자 생성이 커져서 뭉침현상이 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 탄산칼슘 결정의 SEM 사진이다. 교반 속도가 낮을수록 결정크기가 작아지고 안정화되며, Fig. 4(d)는 500 rpm의 결과로 교반 속도가 높으면 2차 핵생성에 의해 생성된 미세입자로 인해 결

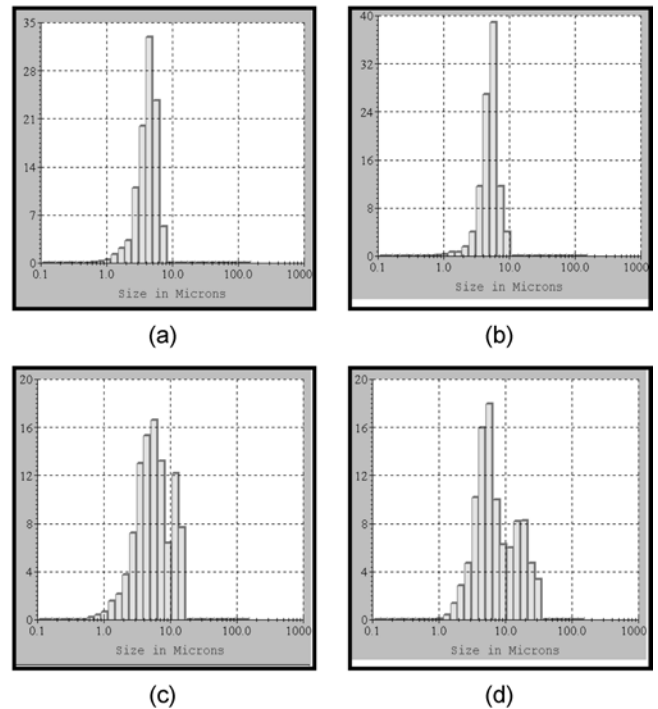


Fig. 3. The final CSD of calcium carbonate particles at 20 °C after startup 180 min by the rpm. (a) 100 rpm, (b) 200 rpm, (c) 300 rpm, (d) 500 rpm.

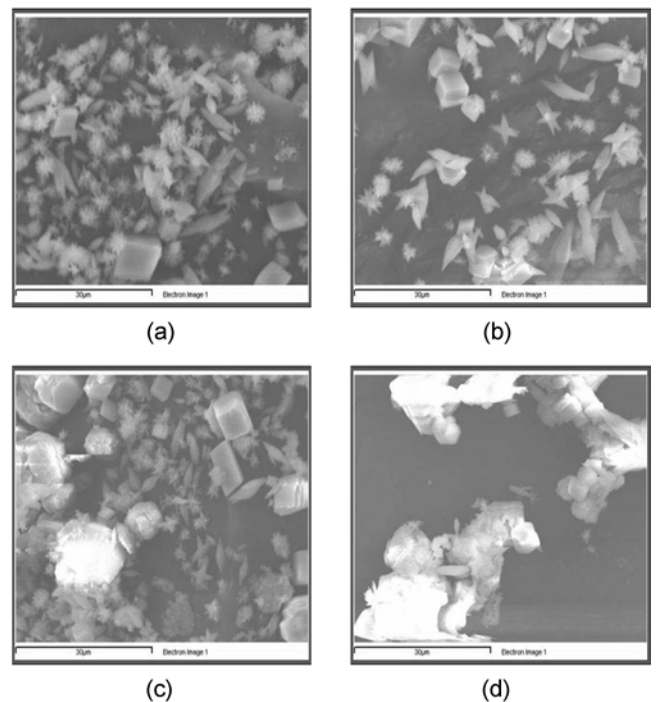


Fig. 4. SEM Picture of calcium carbonate particles at 20 °C. (a) 100 rpm, (b) 200 rpm, (c) 300 rpm, (d) 500 rpm.

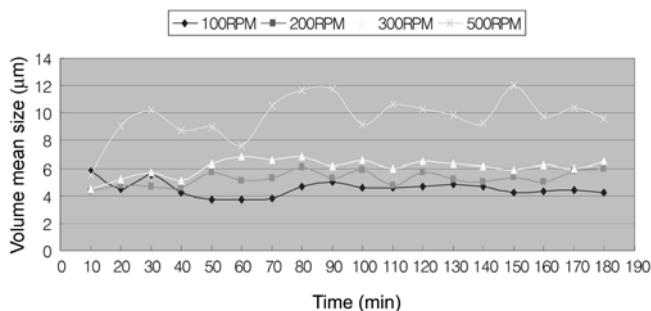


Fig. 2. Volume mean size change of calcium carbonate particles at 20 °C.

정의 뭉침현상이 커져 입도분포에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 또한, 일정한 교반 온도에서 교반 속도와 상관없이 방해석 결정(calcite)과 침상형 결정(aragonite)의 두 가지 결정형태가 모두 존재

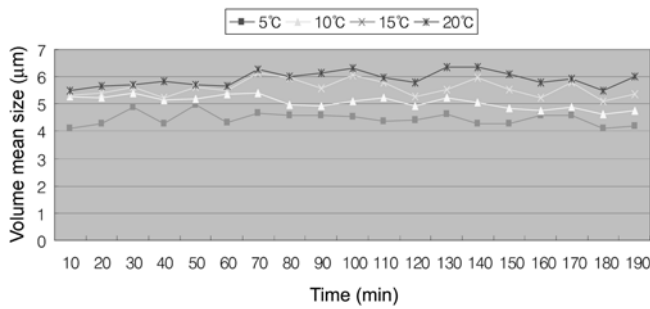


Fig. 5. Volume mean size change of calcium carbonate particles by the reaction temperature at 300 rpm.

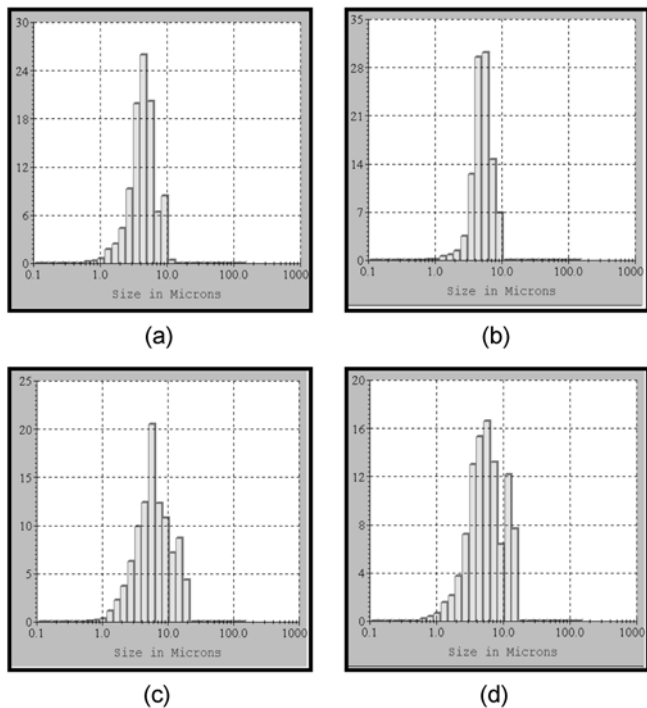


Fig. 6. The final CSD of calcium carbonate particles by the reaction temperature at 300 rpm. (a) 5 °C, (b) 10 °C, (c) 15 °C, (d) 20 °C.

한다. 자연상태에서 방해석 결정과 침상형 결정이 100% 분리되어 존재하지 않아서 XRD 정보를 확인할 수는 없었고 SEM 사진으로 확인하였다.

4.2. 교반 온도에 따른 결정 크기, 입도분포, 결정의 형상 변화

CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 300rpm에서 공급 속도 70 ml/min, 농도 0.008 M로 교반 온도 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C으로 변화를 주어 시간에 따른 결정크기 평균 입도의 변화이다.

Fig. 5에서 반응 온도가 낮을수록 결정크기가 작아지고 안정화됨을 알 수 있다.

Fig. 6에서 온도가 낮아질수록 입도가 좁은 결정을 얻었다.

Fig. 7에서 교반 온도가 낮을수록 결정크기가 작아지고 안정화된다. 또한, 일정한 교반 속도에서 교반 온도와 상관없이 방해석 결정(calcite)과 침상형 결정(aragonite)의 두 가지 결정형태가 모두 존재한다.

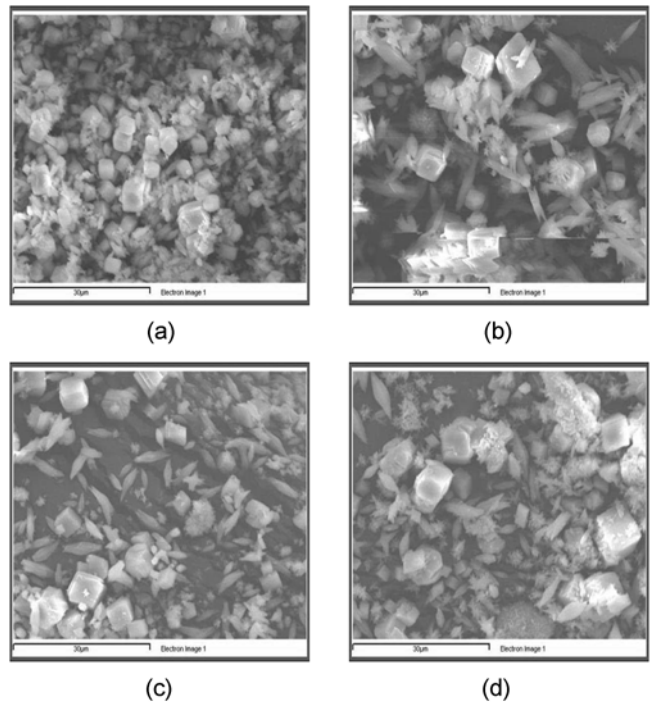


Fig. 7. SEM Picture of calcium carbonate particles by the reaction temperature at 300 rpm. (a) 5 °C, (b) 10 °C, (c) 15 °C, (d) 20 °C.

5. 결 론

- (1) 교반 온도와 교반속도가 낮아질수록 입도분포가 좁은 작은 결정이 생성된다.
- (2) 교반 속도와 온도에 상관없이 방해석 결정(calcite)과 침상형 결정(aragonite)의 두 가지 결정형태가 모두 존재한다.
- (3) 낮은 교반 속도, 온도에서 농도, 유속 등의 실험조건을 조절하여 5 μm이하의 일정한 크기와 형태, 안정된 입도 분포를 갖는 탄산칼슘 결정 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2004학년도 순천향대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구이며, 순천향대학교에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ahn, J. H., Kim, H. and Park, M. J., "Study on the Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions," *J. of the Korean Ceramic Society*, **38**(4), 343-350(2001).
2. Ahn, J. H., Lee, J. S., Joo, S. M., Kim, H. S., Kim, J. K., Han, C. and Kim, H., "Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate in $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System by the Continuous Drop Method of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Slurry," *J. of the Korean Ceramic Society*, **39**(4), 327-335(2002).
3. Ahn, J. H., Joo, S. M., Kim, H. S., Park, S. S., Kim, D. H. and Kim, H., "Effect of Reaction Temperature on the CaCO_3 Crystallizing Powder for the Synthesis of Basic Calcium Carbonate Process,"

- 2nd Asian Conference in Crystal Growth and Crystal Technology(2002).
4. Choi, K. S., Ahn, J. H., Lee, H. L. and Kim, H., "Preparation of Acicular Type Aragonite PCC Powders by Carbonation Process," PACRIM4 (Ceramics in Novel Service Environments) An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses, Hawaii (2001).
 5. Baskar Sen Gupta: Mixing and Crystallization.
 6. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "Calculation of Crystal Size Distribution for Batch and Continuons MSMPR Crystallizer," *HWAHAK KONGHAK*, **28**(1), 58-66(1990).
 7. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "A Transformation Kinetics and Discretized Population Balance for Calcium Carbonate," 4th Japan-Korea Symposium on Sepatation Technology, 961(1996).
 8. Lee, S. I., Han, H. K. and Lee, C. S., "A Kiscretized Population Balance for Batch Precipitation," 4th Japan-Korea Symposium on Sepatation Technology, 861(1996).
 9. Randolph, A. D. and Larson, M. A., "Theory of Particulated Processes, 2nd ed.," Academic Press, New York(1988).
 10. Ogino, S. K. and Suzuki, T., "The Distribution Coefficients of Mg_{2+} ion Between $CaCO_3$ Polymorphs and Solution and the Effects on Formation and Transformation of $CaCO_3$ in Water," *J. Crystal Growth*, **106**, 393(1990).
 11. Jang chun, bypum and lime, **122**, 33(1973).