

반응성 염료(RB-8, RB-49, RR-218)의 결정화 및 입도분포 특성

한현각[†] · 이종훈 · 인대영

순천향대학교 나노화학공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
(2011년 7월 19일 접수, 2011년 9월 28일 채택)

Reactive Dye(RB-8, RB-49, RR-218) in Crystallization and Characteristic of Population Density

Hyunkak Han[†], Jonghoon Lee and Daeyoung In

Department of chemical Engineering, Soonchunhyang University, 646 Eupnae-ri, Shinchang-myeon, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
(Received 19 July 2011; accepted 28 September 2011)

요 약

염석결정화 방법으로 염료용액으로부터 염료를 결정화하였다. 이번 연구에서 반응성 염료(RB-8, RB-49, RR-218)의 모액의 용해도와 결정화 속도를 연구하였다. 그 결과 연속식 결정화기에서 반응성 염료(RB-8, RB-49, RR-218)에 대한 결정화 속도식 RB-8에서 결정성장 속도 $G=7.1 \times 10^{-4} \Delta C^{0.67}$ 와 핵생성 속도 $B^0=3.1 \times 10^{15} \Delta C [1.2 \times 10^{-8} + \Delta C^{0.7} M_T^{-2}]$ 이고 RB-49는 결정성장 속도 $G=5.2 \times 10^{-4} \Delta C^{0.3441}$ 와 핵생성 속도 $B^0=7.2 \times 10^{15} \Delta C [3.3 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}]$, RR-218의 결정성장 속도 $G=4.4 \times 10^{-4} \Delta C^{0.2361}$ 와 핵생성 속도 $B^0=6.3 \times 10^{15} \Delta C [7.9 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}]$ 의 실험식으로 표현할 수 있다. 또한 특성 곡선 법을 적용하여 입도분포를 계산한 결과 실험식과 일치하는 결과를 확인할 수 있었다.

Abstract – Salting-out technique was adopted to crystallize dye crystals from dye solution. In this research solubility of dye solution and crystallization kinetics of Reactive dye (RB-8, RB-49, RR-218) was investigated. The empirical expressions of salting-out crystallization kinetics for Reactive dye (RB-8, RB-49, RR-218) in continuous MSMPR crystallizer was RB-8 in crystal growth kinetics $G=7.1 \times 10^{-4} \Delta C^{0.67}$ and nucleation kinetics $B^0=3.1 \times 10^{15} \Delta C [1.2 \times 10^{-8} + \Delta C^{0.7} M_T^{-2}]$, RB-49 in crystal growth kinetics $G=5.2 \times 10^{-4} \Delta C^{0.3441}$ and nucleation kinetics $B^0=7.2 \times 10^{15} \Delta C [3.3 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}]$, RR-218 in crystal growth kinetics $G=4.4 \times 10^{-4} \Delta C^{0.2361}$ and nucleation kinetics $B^0=6.3 \times 10^{15} \Delta C [7.9 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}]$. Also, comparison of calculated crystal size distribution applying to characteristic curve method with experimental crystal size showed good agreement.

Key words: Crystallization, Population Density

1. 서 론

결정화에서는 결정재료의 구조를 이해하고 결정의 핵생성 및 결정성장 과정인 결정의 열역학 과정을 이해하는 것이 중요하다.

결정화 방법으로 얻은 생성물의 경우 중요한 것은 결정의 습관(Habit), 순도(Impurity) 입도분포(Population density)이며, 입도분포의 해석에는 population equation이 널리 쓰인다.

Population equation은 해를 구함에 있어 핵생성 속도와 결정의 성장속도에 관한 정보가 필요하기 때문에 결정화 속도 연구가 선행되어야 한다. 결정화에 대한 이론 연구는 많이 진행되어 왔으며 연구 결과[1-6]도 속속 발표되고 있다.

연속식 MSMPR(Mixed Suspension Mixed Product Removal) 결정화기에서 입도분포에 대한 분석으로 결정화 속도 해석은 오래전

부터 이어져 왔는데 Randolph와 Larson[1]은 결정화분야에 population density 개념을 도입시켰다. 연속식 결정화기에서 결정화 속도는 population density를 이용한 정상상태의 입도 분포를 이용하여 구하고 있고 많은 연구자들에 의해 여러 물질과, 물질들의 계에 대하여 연구되었다[9-11].

이 연구에서 결정성장 속도는 과포화도 혹은 과포화도 및 결정 입자의 크기의 함수로서 나타내고 있는데 핵생성 속도는 과포화도나 과포화도 및 현탁액의 단위 부피당 결정질량 함수로서 경험식으로 나타내고 있다. 정상상태의 입도 분포에서 얻어진 결정화 속도 값과 결정화기 내의 과포화 상태의 용질은 핵생성과 결정성장을 동시에 진행시킴으로써 핵생성 속도와 결정성장 속도는 경쟁적으로 진행되고 결정화기의 형태 및 임펠러의 회전수 등 조업조건에 따라 결정화 속도식의 비례상수 값들이 서로 다를 가능성이 있으므로 결정화 속도식을 표현할 때에는 결정화기의 형태 및 운전조건을 명확히 나타내어야 한다. 결정의 형상변화에 대한 연구

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

로 Han 등[20-23]은 고분자를 첨가한 회분식 탄산칼슘 결정화계 농도와 반응온도 연구에서 탄산칼슘 결정의 형상변화를 연구하였다. 현재 염색 결정화계의 조업 조건[19] 및 반응성 염료에 대하여 연구되고 있다[16-18].

본 연구에서는 제 3의 물질을 가하는 염색결정 결정화계에서 반응성 염료의 결정화기에 특성곡선법 의한 입도분포를 계산하였다.

2. 이론적 고찰

용액이 결정화될 물질의 고체 입자나 그 밖의 다른 고체 입자를 포함하고 있지 않으면 먼저 핵이 생성되어야 하고 핵이 성장하는 동안 새로운 핵이 계속해서 생성되어야 한다.

용액의 단위 당 핵생성 속도는 다음과 같은 실험식으로 표현된다 [3].

$$B^0 = k_b \Delta C^b \quad (1)$$

여기서 핵생성 속도 상수 k_b 는 온도, 순도 등에 영향을 받는다. 식 (1)은 1차 핵생성을 위한 실험식이고 2차 핵생성에 대한 실험식은 다음과 같이 표현된다.

$$B^0 = k'_n \Delta C^i M_T^j \quad (2)$$

결정성장 속도를 나타내기 위해 여러가지 모델들이 제시되어 있는데 결정성장 속도의 실험식은 다음과 같이 표현된다.

$$G = k_g \Delta C^g \quad (3)$$

여기서 결정성장 속도 상수 k_g 는 온도, 결정 크기 등에 영향을 받고, 지수 g 는 일반적으로 0~2.5의 값을 가진다. 정상상태의 MSMPR 결정화기에서 얻은 입도 분포 실험치를 이용한 population density는 다음과 같이 표현된다[2].

$$\frac{d(nG)}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (4)$$

결정 성장 속도가 결정의 크기에 독립적이면 McCabe ΔL 법칙과 경계조건 $L=0$ 일 때, $n=n_0$ 를 적용하면 population equation의 해는 다음과 같이 표현된다.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (5)$$

이 식에서 n_0 는 결정의 크기인 L 이 0에 근접하는 핵의 population density이다.

이 그래프의 절편에서 핵의 population density가 결정되고 다음의 식과 같은 관계로부터 핵생성 속도가 구해진다.

$$B^0 = n_0 G \quad (6)$$

종이 유입되지 않는 경우에 결정이 생기기 시작하기 위해서는 1차 핵생성을 표시하는 항을 B^0 에 더하여야 한다. 1차 핵생성과 2차 핵생성을 모두 나타내는 식은 다음과 같이 표현된다[9].

$$B^0 = k_b \Delta C [\alpha + (\Delta C)^{i-1} M_T^j] \quad (7)$$

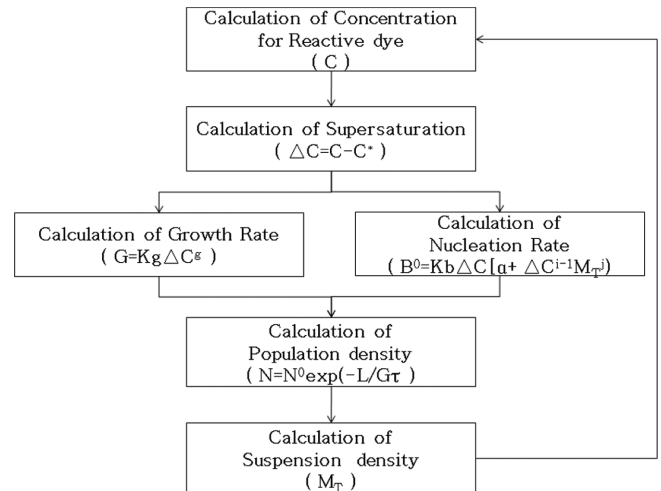


Fig 1. Flow chart for calculation of population density.

식 (7)에서 α 는 1차, 2차 핵생성속도 상수들의 비를 나타낸다. 위 식들에서 ΔC 는 다음과 같이 정의되는 과포화도이다.

$$\Delta C = C - C_{sat} \quad (8)$$

C 는 용액중의 석출될 수 있는 성분의 농도이고, 포화농도 C_{sat} 는 용매 조성의 함수이다. 결정물의 밀도(suspension density)인 M_T 는 다음과 같다.

$$M_T = \rho_c k_v m_3 \quad (9)$$

여기서 m_3 는 3차 모멘트이다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 시약

3-1-1. 반응성 염료

Reactive dye(RB-8, RB-49, RR-218)를 사용하였으며 RB-8은 가장 많이 사용되는 반응성 염료 중 하나이며 구조적으로 아조타입 염료이며 크롬으로 연결된 다이머 이다. 염색 공정 동안 클로로 기가 섬유와 공유결합 한다.

RB-49는 염료들 중 가장 대표적인 푸른색 염료로 안트라 퀴논계 염료이다. 염료 산업현장에서 염색 결정화나 spray dry 법으로 결정화된다. 염색하는 공정에서 클로로그룹이 섬유와 공유결합을 하고 착색이 이루어진다.

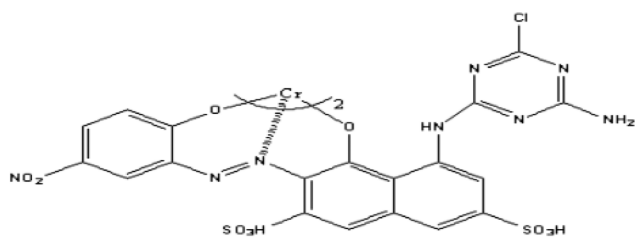
RR-218은 RED P6B라는 염료로 상용화되어 있으며, 구조적으로 아조계 염료이다. 고온에서 염색과정이 진행되고 다른 염료에 비해 용해도가 낮은 물리적 특성을 가지고 있다. RB-49와 같이 염색하는 공정에서 클로로그룹이 섬유와 공유결합을 하고 착색이 이루어진다.

3-1-2. 무기염

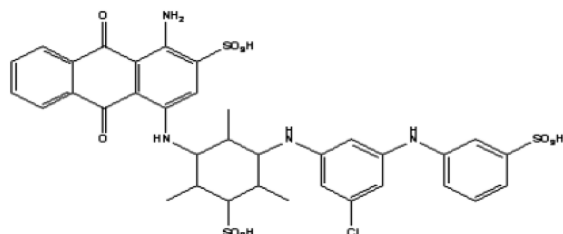
Potassium chloride(KCl)로 Ducksan의 99.0% 순도제품을 이용하였다.

기초 물성은 분자량은 74.511 g/mol, 밀도 1.987 g/cm³이고 녹는점은 776 °C이다.

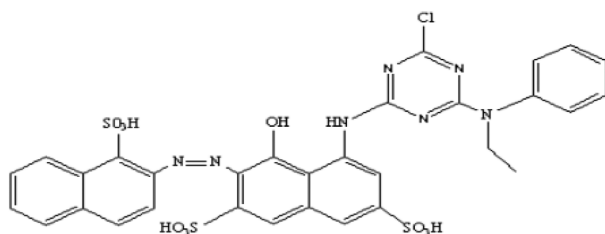
본 연구에서는 용액에서의 염료의 상호 solubility를 변화시켜 과포화를 생성하는 제 3의 물질로 사용하였다.



Structure of Reactive Black-8



Structure of Reactive Blue-49



Structure of Reactive Red-218

Fig 2. Structure of Reactive dye.

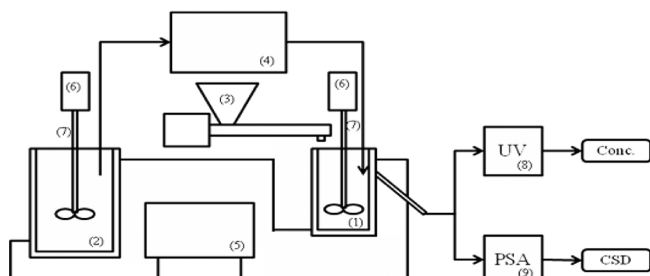


Fig 3. Experimental apparatus of MSMPR crystallization.

1. 300 ml Vessel
2. 1000 ml Vessel
3. Feeder
4. Micro tubing pump (EYELA MO-1001)
5. Constant temperature bath (BROOKFIELD TC-101D-230)
6. Mechanical motor stirrer (Heidolph RZR 2020)
7. Three blade impeller

3-2. 실험장치

사용된 장치는 Fig 3.와 같으며 결정화기는 300 ml double jacket, 자동 온도조절 장치가 부착된 항온조(BROOKFIELD TC-101D-230), RPM을 조절할 수 있는 Mechanical motor(Heidolph RZR 2020), Micro Tubing Pump(EYELAMP-1001), 염을 일정하게 주입하기 위해 속도 조절이 가능한 feeder 등으로 구성되어 있다.

반응기는 내경이 70 mm, 높이 120 mm인 double jacket이고, 내경이 7 mm, 길이 50 mm인 일류관을 반응기 바닥으로부터 위로 약 90 mm 부분에 기울기 약 45°로 설치하여 결정화기의 부피가 일정하도록 하였다. 현탁액을 혼합시키기 위하여 직경이 50 mm인

standard three-blade marine 프로펠러를 바닥에서 30 mm 떨어진 곳에 설치하여 100 RPM으로 회전시켰다.

반응 후 측정은 UV-VIS Spectrometer(Jasco V-550)와 입도 분석기(Galai cis-50)로 하였다.

3-3. 실험방법

염료 용액을 20 wt%의 수용액으로 만든 후 Micro tubing pump를 이용하여 15 ml/min의 유속으로 주입하고, KCl은 2.25 g/min으로 반응기 안에 주입한다.

실험 시작 후 시간이 120, 140, 160, 180분 때마다 모액을 10 ml 채취하고 여과 장치와 진공 펌프 그리고 Membrane 필터(0.45 μm)를 사용하여 결정과 여액을 분리하였다. 분리된 결정은 오븐(Johnsam)에 넣어 80 °C에서 24시간 이상 건조를 한다.

결정은 초음파 세척기를 이용하여 분산 후 입도 분석기를 이용하여 입도 분포를 얻고, 여액은 UV-VIS-Spectrometer를 이용하여 모액의 농도를 구하였고 FORTRAN Program을 이용하여 특성 곡선법으로 결과 값을 구할 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 연속식 결정화

연속식 결정화를 통하여 얻어진 입도 분포 실험치에서 G와 B⁰ 경험식을 구하기 위하여 우선 population density 그래프로부터 G 값과 n⁰ 값을 구하고 식 (6)으로부터 B 값을 계산하였다. 반응 과정에서 일어나는 모액의 농도 변화는 Fig 4.에 나타내었다.

실험을 통한 population density 그래프들로부터 구한 염료 Reactive Black-8의 결정성장 속도 G 값은 $6.4 \times 10^{-5} \sim 7.2 \times 10^{-5}$ [m/s]의 범위에 있다.

MSMPR 결정화기에서 Ca(NO₃)₂의 경우 G는 $6.19 \times 10^{-8} \sim 9.2 \times 10^{-8}$ [m/s]의 범위[7]이고, potassium nitrate의 경우 G는 $3.7 \times 10^{-4} \sim 4.8 \times 10^{-4}$ [m/s] 정도[8]이다.

염료 RB-8의 경우 potassium nitrate보다 작고 Ca(NO₃)₂보다 큰 결정성장 속도를 가지고 있음을 알 수 있다.

Population density로부터 얻은 G 값을 이용하여 Fig 5.와 같은 관계를 얻었고, 그래프로부터 $K_g = 7.1 \times 10^{-4}$, $g = 0.67$ 의 k_g 와 g 값을 결정하였다. 결정성장속도식 G는 식 (10)과 같은 값을 구할 수 있었다. 이 그래프의 correlation coefficient는 0.7369이다.

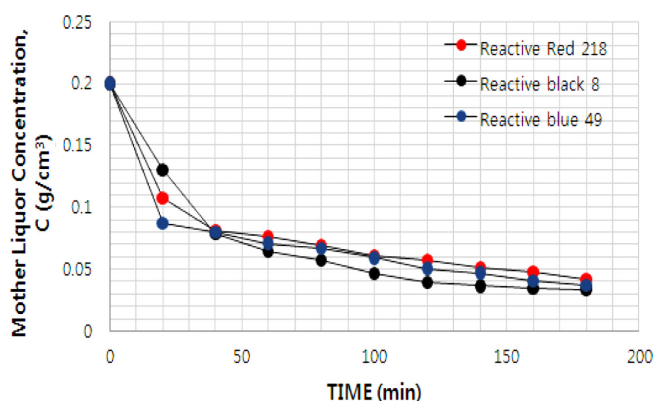


Fig 4. Reactive dye concentration in the mother liquor at operating time.

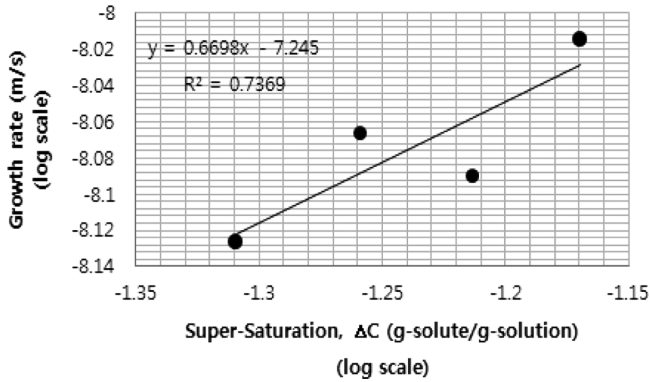


Fig 5. Log-Log plot correlation between growth rate and supersaturation.

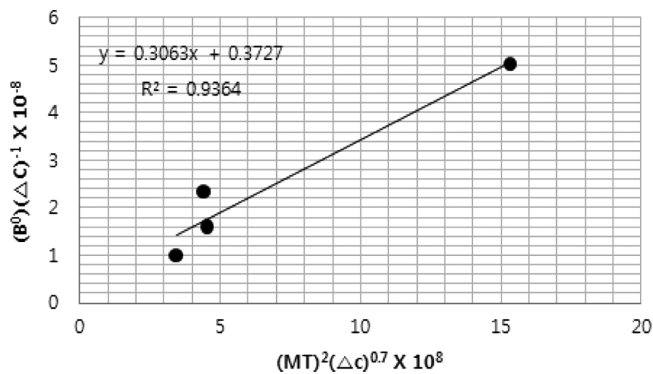


Fig 6. Correlation of experimental nucleation rate with suspension density.

$$G = 7.1 \times 10^{-4} \Delta C^{0.6} \quad (10)$$

식 (7)에서 RB-8에 대한 i, j 값은 알려져 있지 않지만 다른 계에서 일반적으로 $i=1.7\sim 2.4$, $j=1, 1.5, 2$ 값으로 알려져 있다[12-14].

본 연구에서는 i 값은 이 범위인 1.7로 택하였고, j 값은 2로 택하

여 계산하였다.

Fig 6의 절편과 기울기인 α 와 k_b 를 구한 그래프를 나타내었다.

이 그래프를 통하여 $K_b=3.1 \times 10^{15}$, $\alpha=1.2 \times 10^{-8}$ 의 값을 얻을 수 있으며 핵생성 속도식은 식 (11)과 같은 값을 얻을 수 있었다. 이 그래프의 correlation coefficient는 0.9364이다.

$$B^0 = 3.1 \times 10^{15} \Delta C [1.2 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_7^2] \quad (11)$$

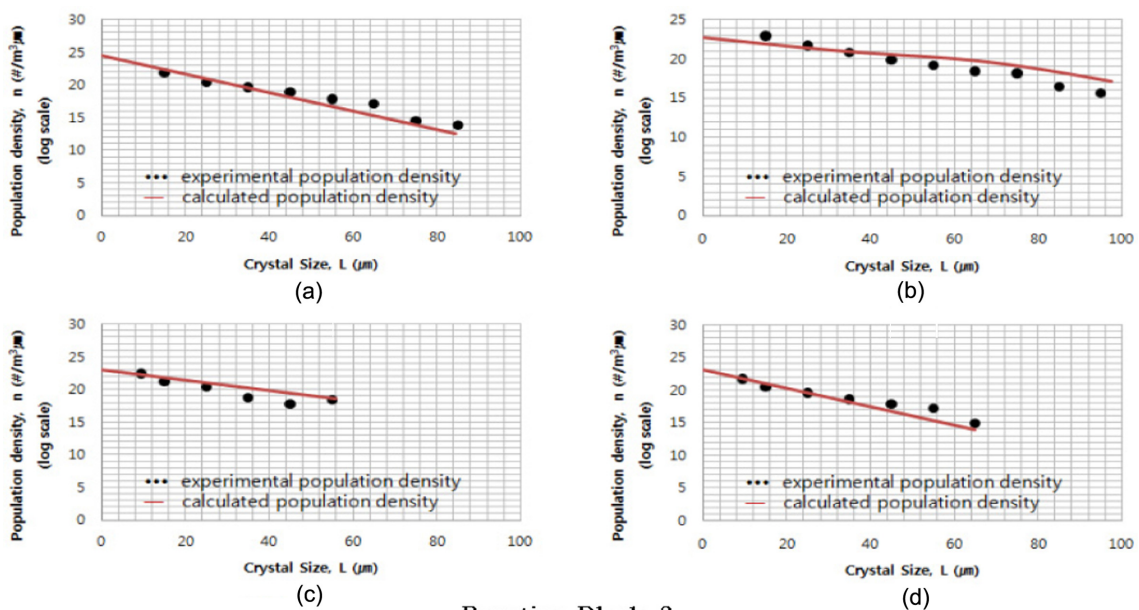
결정 성장 속도 상수인 k_g 와 g 값과 핵 생성 속도 상수인 k_b 와 α 를 특성 곡선법에 적용하여 population density의 경험식과 이론식의 그래프를 Fig 7에 비교하였다.

그 밖의 반응성 염료인 Reactive Blue-49와 Reactive Red-218의 k_g 값과 g 값의 비교[16]을 보면 Blue-49의 경우 $k_g=5.2 \times 10^{-4}$, $g=0.34$ 이고, Reactive Red-218의 경우 $k_g=4.4 \times 10^{-4}$, $g=0.24$ 이다. 여기서 결정된 Reactive Black-8의 k_g 값과 g 값은 다른 염료들의 값에 비해 큰 것을 확인할 수 있었으면 Reactive Blue-49는 $K_b=7.2 \times 10^{15}$, $\alpha=3.3 \times 10^{-8}$ 이고 Reactive Red-218은 $K_b=6.3 \times 10^{15}$, $\alpha=7.9 \times 10^{-8}$ 의 값을 구할 수 있었다.

여기서 구한 k_b 와 α 의 값을 가지고 결정 성장 속도 상수인 k_g 와 g 값과 핵 생성 속도 상수인 k_b 와 α 를 특성 곡선법에 적용하여 population density의 경험식과 이론식의 그래프 Fig 8~9를 위와 같이 얻을 수 있었다. 연속식에서 결정된 실험값에 대해 적합성 여부 확인을 위해서는 수치해석법에 의한 이론값과 실험값의 비교 연구를 통해 입도분포를 제어하는 연구가 진행되어야 하겠다.

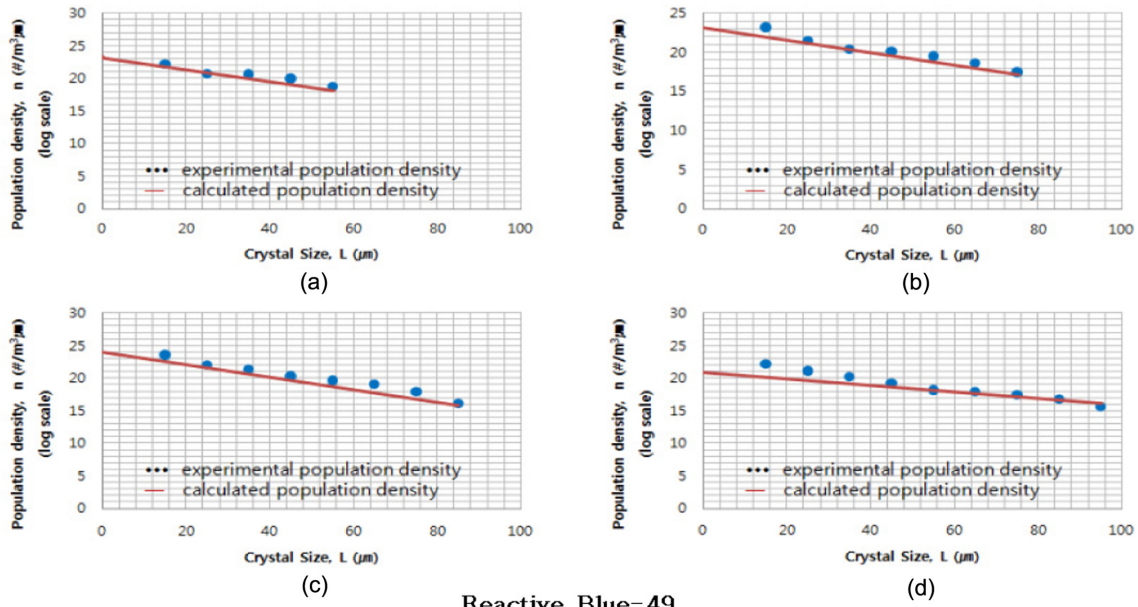
5. 결 론

(1) 연속식 결정화계에서 Reactive Black-8의 결정성장 속도는 $K_g=7.1 \times 10^{-4}$, $g=0.67$ 값을 얻을 수 있었으며, 결정성장 속도 G 는 식 (10)의 값을 구하였고, 핵생성 속도식에서 $K_b=3.1 \times 10^{15}$, $\alpha=1.2 \times 10^{-8}$ 의 값을 얻을 수 있으며 핵생성 속도식인 B^0 는 식 (11)의 값을 얻었다.

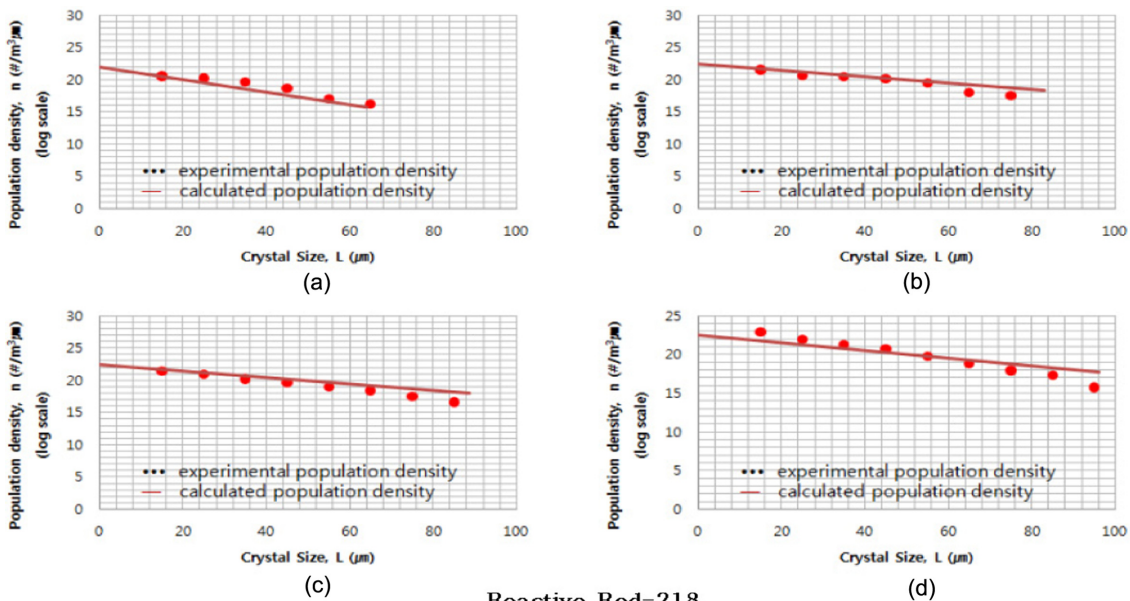


Reactive Black-8

Fig 7. Semi-Log plot population density as a function of crystal size at. (a) 120 min (6τ), (b) 140 min (7τ), (c) 160 min (8τ), (d) 180 min (9τ).



Reactive Blue-49

Fig 8. Semi-Log plot population density as a function of crystal size at. (a) 120 min (6τ), (b) 140 min (7τ), (c) 160 min (8τ), (d) 180 min (9τ).

Reactive Red-218

Fig 9. Semi-Log plot population density as a function of crystal size at. (a) 120 min (6τ), (b) 140 min (7τ), (c) 160 min (8τ), (d) 180 min (9τ).

(2) Reactive Blue-49 결정성장 속도는 $K_g=5.2 \times 10^{-4}$, $g=0.34$ 값을 얻을 수 있었으며, 결정성장 속도 G 는 $5.2 \times 10^{-4} \Delta C^{0.3441}$ 값을 구하였고, 핵생성 속도식에서 $K_b=7.2 \times 10^{15}$, $\alpha=3.3 \times 10^{-8}$ 의 값을 얻을 수 있으며 핵생성 속도식인 B^0 는 $7.2 \times 10^{15} \Delta C [3.3 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_T^2]$ 값을 얻었다.

(3) Reactive Red-218 결정성장 속도는 $K_g=4.4 \times 10^{-4}$, $g=0.24$ 값을 얻을 수 있었으며, 결정성장 속도 G 는 $4.4 \times 10^{-4} \Delta C^{0.2361}$ 값을 구하였고, 핵생성 속도식에서 $K_b=6.3 \times 10^{15}$, $\alpha=7.9 \times 10^{-8}$ 의 값을 얻을 수 있으며 핵생성 속도식인 B^0 는 $6.3 \times 10^{15} \Delta C [7.9 \times 10^{-8} + (\Delta C)^{0.7} M_T^2]$ 값을 얻었다.

(4) 연속식 MSMPR 결정화기에서 반응성 염료의 과포화도는 0.05~0.07의 범위에 있고 결정물의 밀도 M_T 는 $8.0 \times 10^{-7} \sim 3.1 \times 10^{-6}$

범위에 있는 것을 실험을 통해 확인하였다.

(5) 과포화도가 비교적 크고 결정물의 밀도 M_T 값이 작을 때에는 일반적으로 결정의 부피변화를 1로 무시할 수 있다. 본 연구에서 부피변화를 고려하지 않는 특성 곡선법을 적용하여 population density를 계산하여 실험값과 비교하였다.

(6) 반응 시간에 따른 population density 그래프로 확인한 결과 계산값과 실험값이 일치하는 결과를 확인할 수 있었다.

사용기호

B^0 : nucleation rate [$\text{min}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]

b : order of nucleation [supersaturation]

C	: solute concentration [g solute (cm ³ slurry) ⁻¹]
C _{sat}	: saturated concentration of solute [g solute (cm ³ solution) ⁻¹]
ΔC	: supersaturation [g solute (cm ³ solution) ⁻¹]
G	: crystal growth rate [cm min ⁻¹]
g	: order of growth rate [supersaturation]
k _b	: nucleation rate constant [(cm ³ solution) min ⁻¹ (g solute) ⁻²]
k _g	: growth rate constant [cm (cm ³ solution) min ⁻¹ (g solute) ⁻¹]
k _v	: volumetric shape factor
L	: crystal size [micro meter] [cm]
M _T	: suspension density [g solute (cm ³ slurry) ⁻¹]
n	: population density of crystal [cm ⁻¹ (cm ³ slurry) ⁻¹]
n ₀	: nuclei population density [cm ⁻¹ (cm ³ slurry) ⁻¹]
α	: primary nucleation coefficient [g solute (cm ³ slurry) ⁻¹]
τ	: mean residence time [min]

참고문헌

- Randolph, A. D. and Larson, M. A., *Theory of Particulate Processes*, 2nd ed., Academic Press, New York(1988).
- Nyvt, J., "Industrial Crystallization from Solution," Butterworth & Co. Ltd., London(1971).
- Mullin, J. W., "Crystallization," 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London(1993).
- Pamplin, B. R., "Crystal Growth," 2nd ed., Pergamon Press, London(1980).
- Tavare, N. S., "Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design," Plenum Press New York and London(1995).
- Mersmann, A., *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker x, Inc. New York-Basel-Hong Kong(1995).
- Chen, M. R. and Larson, M. A., "Crystallization Kinetics of Calcium Nitrate Tetrahydrate from MSMPR Crystallizer," *Chem. Eng. Science*, **40**(7) 1287-1294(1985).
- Juzaszek, P. and Larson, M. A., "Influence of Fines Dissolving on Crystal Size Distribution in an MSMPR Crystallizer," *AIChE Journal* **23**(4), 460(1977).
- Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "Calculation of Crystal Size Distribution for Batch and Continuous MSMPR Crystallizer," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1) 58-66(1989).
- Kim, H. D., Park, H. S., Shin, Y. J. and Lee, C. S., "Kinetics of Sodium Chloride-Ethanol-Water System in CMSMPR Crystallizer," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(3) 145-151(1985).
- Shin, Y. J., Yun, C. H. and Lee, C. S., "A Study of the Start-up Dynamics of a CMSMPR(continuous mixed-suspension mixed-product-removal)Crystallizer. I. Approximate Solution using the Population-balance Equation," *Int. Chem. Eng.*, **26**(2), 348-355(1986).
- Jones, A. G. and Mullin, J. W., "Programmed Cooling Crystallization of Potassium Sulphate Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **29**(1) 105-118(1974).
- Mullin, J. W. and Nyvt, J., "Programmed Cooling of Batch Crystallizers," *Chem. Eng. Sci.*, **26**(3) 369-377(1971).
- Garside, J., Gaska, C. and Mullin, J. W., "Crystal Growth Rate Studies with Potassium Sulphate in a Fluidized bed Crystallizer," *J. Cryst. Growth*, 13-14, 510-516(1972).
- Nyvt, J., "The Kinetics of Industrial Crystallization," Elsevier, Amsterdam-Oxford-NewYork-Tokyo(1985).
- Han, H. K. and Jung, H. K., "Solubility and Growth Rate of Reactive blue49 and black8 Dyes in Salting-out System," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1), 246-249(2009).
- Jung, H. K., Han, H. K., Kwun, C. S. and Kang, H. J., "Physical Property of Reactive Dye (Reactive Black-8)," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**(1) 426-429(2008).
- Jung, H. K., Han, H. K., Kwun, C. S. and Kang, H. J., "Crystal Growth rate of Reactive Dye (RB8) in the Batch Crystallizer," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**(2) 2632-2635(2008).
- Pyun, Y. R., Han, H. K., Jung, H. K. and Kim, B. M., "CSD Change by RPM and Salt Addition Method in the Salting-out Batch Crystallization," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **13**(2) 1620-1623(2007).
- Han, H. K., Jeong, O. H., Lim, M. H. and Kim, J. A., "Effects of PAA Additive and Temperature on Morphology of Calcium Carbonate Particles," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **11**(1), 329-332(2005).
- Kim, J. A., Han, H. K., Kim, B. M. and Pyun, Y. R., "Morphology Change by Concentration of PAA and Temperature in the Calcium Carbonate precipitation System," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**(2), 1580-1583(2006).
- Kim, B. M., Han, H. K., Jung, H. K. and Pyun, Y. R., "Morphology Change of Calcium Carbonate by Polymer Concentration," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **13**(2), 1376-1379(2007).
- Kwon, C. S., Jung, H. K., Kang, H. J. and Han, H. K., "Morphological Characteristics of Calcium Carbonate Crystals by Adding Polymer," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**(1), 286-289(2008).