

## 탄산칼슘 연속식 반응기에서 교반속도의 효과

정옥희, 한현각\*, 박천용, 임미희

순천향대학교

(chemhan@sch.ac.kr\*)

## Effect of RPM in the Calcium Carbonate Continuous Crystallizer

Ok Hee Jeong, Hyun Kak Han\*, Chen Young Park and Mi Hee Lim

soonchunhyang university

(chemhan@sch.ac.kr\*)

## 1. 서론

탄산칼슘은  $\text{CaCO}_3$ 의 화학식을 가지는 화합물로서 자연계에 존재하는 염 중에서 가장 많다. 자연산의 암석명은 보통 석회석(limestone)이라 불리운다. 그 형태도 여러 가지이며, 대리석·방해석·선석(霏石)·석회석·백악·빙주석(氷洲石)·조개껍질·달걀껍질·산호 등으로서 존재한다. 일반적으로 무색의 결정 또는 백색 고체로, 비중 2.93이며, 825 °C에서 분해한다. 가열하면 이산화탄소를 발생하고 생석회를 얻는다. 이 반응은 이산화탄소와 생석회를 공업적으로 얻기 위한 중요한 반응이다. 고대 그리스와 로마인들은 석회석 분말을 토질 개량제, 연마제 등으로 사용하였다<sup>1</sup>. 또한 석회석을 갈아서 만든 중질 탄산칼슘은 로마 시대 이전에 영국 Suffok 지방의 Brandon에서 청람염료의 충전제로 사용되었다. 20세기 초반부터 중질 탄산칼슘은 주택의 putty, 페인트, 백색 안료 및 화구용 도료 등으로 대량 사용되었다.

중질 탄산칼슘의 제조 방법에는 주로 물을 사용한 습식법이 이용되었으나, 1920년 이후에는 점차로 건식법으로 제조되어지고 있다.

플라스틱 공업이 발달되기 시작한 1950년대에 들어와서 플라스틱 충전제로 사용되는 중질 탄산칼슘의 품질 향상이 요구되어졌고, 그 규격도 엄격하여져 입경 20 $\mu\text{m}$  이하의 중질 탄산칼슘을 사용하고 있으나, 형태 조절이 어려운 것이 단점으로 되어있다. 침강성 탄산칼슘은 화학적 방법에 의해 제조된 탄산칼슘의 총칭으로 일반적으로 경질 탄산칼슘이라고도 부른다.

수용액상에서 화학 침전에 의해 탄산칼슘 결정을 석출시키는 방법은 이미 오래전에 연구되어 산업에 이용되었고 최근에는 양질의 미세입자 또는 초미세입자에 관심을 모으고 있으며 주로 결정의 모양과 크기에 영향을 미치는 반응 조건과 첨가제에 관한 연구가 진행되어 왔다<sup>2</sup>. Mullin 등은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{CaCl}_2$ 용액 반응의 유도기를 구하고 초기 과포화도의 함수로 표현하였으며  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{3+}$  및  $\text{F}^-$ 이온이 성장 속도와 습성 변화에 미치는 영향을 검토하였다. Nielson<sup>3</sup> 등은 탄산칼슘 침전시 과포화도가 크면 50~40 $\mu\text{m}$  정도의 구형 전구체가 생성된다고 하였다. 또한 여러 온도에서 용해도를 측정하였으며 결정성장의 속도 지배 단계는 칼슘이온이 격자로 접근해서 물분자를 제거한 후에 달라붙는 단계라고 하였다. 한편 vaterite의 열화학적 특성이 연구되어졌고, 마그네슘이 무정형의 탄산칼슘과 calcite에 석출되는 분배계수를 구하였다. 이때 상대적으로 빨리 침전시킨 calcite결정이 느린 경우보다 마그네슘이 2~3배정도 많이 공침된다고 발표 된바있다. 또한 침전 결정화기에서 액-액 혹은 기-액 탄산화 반응을 시킬 때 얻어진 침전물의 습성 및 입도 분포 변화에 미치는 영향이 여러 논문에서 검토되었다. 이와 같이 결정

의 표면 특성과 CSD(Crystal Size Distribution)에 미치는 영향을 검토하여 주어진 조건에서 양질의 입자들을 얻는 데 관심을 모으고 있다.

결정화란 액체 또는 기체의 균일 상으로부터 고체가 생성, 석출되는 현상을 말하는 것으로 석영이나 눈이 생성되는 것과 같은 자연적 결정화 현상과 해수를 증발시켜 식염을 석출하는 인위적 결정화 현상이 있다. 이와 같이 결정화는 오랜 세월동안 인간과 매우 밀접한 관계를 맺어온 분리 및 단위조작 기술로서 고분자, 무기재료, 전자부품, 유리, 반도체, 생명공학, 의약, 식품 및 정밀 화학 등의 분야에서 많은 제품들이 결정화 과정을 거쳐 생산되기 때문에 화학공업에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

결정화에서 가장 중요한 문제는 입도가 일정한 결정을 생산하는 것이다. 침전법으로 미세 결정을 생산하는 공정에서는 미세 입자들의 뭉침 현상에 의하여 결정의 입도 즉 CSD가 변하고 있다.<sup>4</sup>

화학공업에서 결정화가 응용되는 목적은 고-액 분리를 위한 것과 결정 생성에 의한 결정 입자의 제조를 위한 것이다. 고-액 분리를 위한 결정화에서는 분리의 용이성과 공정의 효율성을 위해 결정의 크기 및 분포, 모액으로부터의 회수율, 결정의 순도 등이 주요한 고려 사항이며 결정 입자 제조에서는 결정의 모양, 크기, 및 분포, 결정의 조성 등이 가장 중요한 고려사항이다.

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

0.008mol의  $\text{CaCl}_2$  수용액과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 만들어 각각 시료 탱크에 채운다. 각각의 용액은 50 ml/min의 일정한 유속으로 반응기로 공급하였으며, 반응물질은 온라인으로 연결된 PSA(Particle Size Analyzer)로 시간에 따라 CSD(Crystal Size Distribution)를 관찰하였다. 최초 반응에서 온도는 항온조를 이용 25°C로 일정하게 유지하였고, 교반기의 속도는 100 ~ 1200 rpm 으로 변형을 주었고 시간에 따라 온도 변화를 관찰하여 기록했으며, 반응 후 얻어진 고체 결정은 On-Line 으로 연결된 입도 분석기로 평균 크기를 구할 수 있었으며 CSD와 입자 형태 및 구조를 관찰하였다.

### 2.2 실험장치

반응기는 높이가 30cm이고, 지름이 15cm 인 3.1ℓ 용량의 원통형 철재 반응기를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 반응기는 연속식으로써 항온을 유지하기 위하여 water bath(DS-21L)을 사용하였고, 용액의 mixing 효과를 높이기 위해 반응기 안쪽에는 baffle을 90° 간격으로 설치하였고, 완전 혼합을 위하여 교반기(MS-280C)를 사용하였다. 항온을 유지하기 위하여 시료탱크에도 항온조를 설치하였고, 순환펌프(PH-80)를 이용하여 항온수를 연속적으로 공급하였다. 또한 반응기안에 온도계를 설치하여 온도 변화를 관찰하였다. 분석장비로는 입자의 입도 분포 CSD(crystal size distribution)을 알아보기 위해 PSA(practical size analyzer ; GALAI 사 CIS-50V)를 사용하였다.

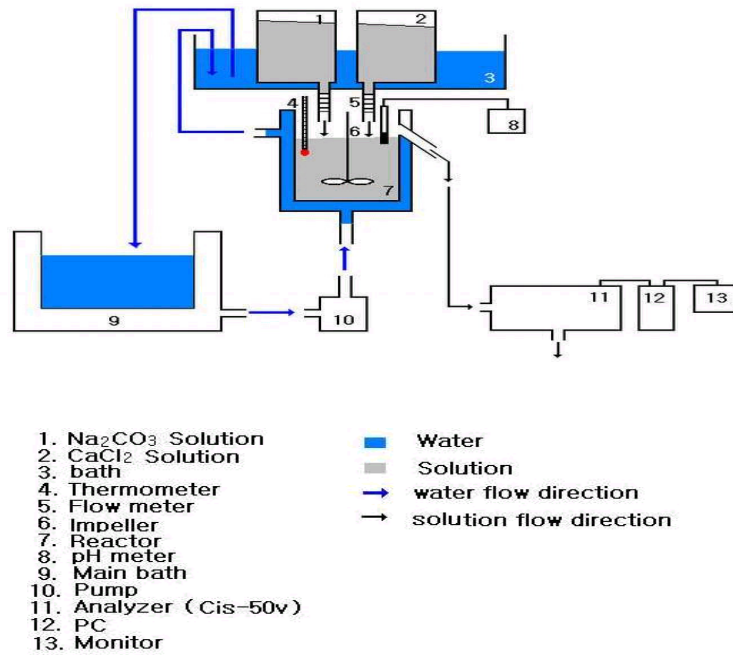


Fig. 1 schematic diagram of experiment

### 3. 실험 결과 및 고찰

교반 속도에 따른 결정에 크기를 분석해본결과 Fig 2 에서처럼 100rpm, 200rpm에서는 안정한 직선에 가까운 변화량이 거의 없는 곡선을 볼 수 있으며 중간 300rpm에서는 낮은 rpm보다 불안정한 약간에 변화량이 보이기 시작하고 있으며. 높은 500rpm, 600rpm에서는 변화량에 크기가 커지는 것을 볼 수 있다.

그럼으로 우리는 rpm이 낮아짐에 따라 결정에 뭉침 현상과 CSD가 안정화 되는 것을 알 수 있으며, 균일하고 작은 크기의 결정 이 생성된다는 사실을 알 수 있다.

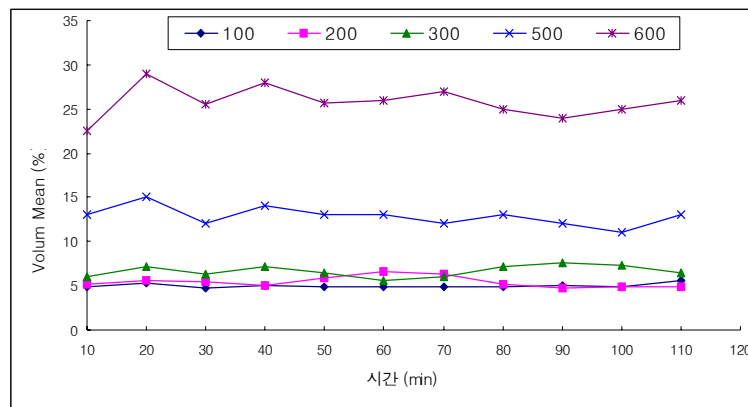


Fig. 2 시간에 따른 Volume Mean Size

#### 4. 결 론

본 연구에서는 입도가 균일한 탄산칼슘을 얻기 위하여서는 낮은 RPM, 즉 secondary nucleation을 억제하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었으며, 몽침현상을 억제하기 위하여서도 결정환경을 안정하게 유지하여야 함을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) 長川, Gypsum and Lime, 122, 33(1973).
- 2) K. Sawada, Ogino and T. Suzuki, : 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).
- 3) L. Brecevic and A. E. Nielsen, : Solubility of Amorphous Calcium Carbonate. J. Crystal Growth, 98, 504(1989)
- 4) Han. H. K, Lee. S. I : 회분식 침전계에서 입도분포에 대한 유기 용매의 영향, (2000).
- 5) Baskar Sen Gupta : Mixing and Crystallization
- 6) Narayan S. Tavare : INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION process Simulation Analysis and Design
- 7) A. Mersmann : CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY HANDBOOK
- 8) Jaroslav Nyvlt : Design of Crystallizers