

연속식결정화기 정상상태에서 탄산칼슘 결정크기 변화

한현각
순천향대학교 나노화학공학과

Change of Calcium Carbonate Crystal Size at steady state in CMSMPR(Continuous Mixed Suspension Mixed Produce Removal) Crystallizer

Hyun Kak Han

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

요약 입자의 크기와 형상을 제어할 수 있는 무기물질의 제한된 제조방법은 나노입자와, 의료, 전자부품, 반도체, 의약품, 화장품 등과 같은 다양한 산업영역에서 신물질을 개발하는데 중요한 요소이다. 탄산칼슘은 수많은 활용성 때문에 산업에서 가장 많이 주목받고 있는 물질중 하나이다. 용액결정화는 용액으로부터 녹아 있는 용질을 순수한 고체 형태로 추출하는 분리 공정으로, 화학공업과 제약공업 등에 널리 적용되어, 사용되고 있는 분리공정 중에 하나이다. 입자의 평균입경과 입도분포, 형상은 연속식 결정화기에서 중요한 요소이다. 본 연구에서는 연속식 결정화기에서 염화칼슘 공정으로 탄산칼슘 입자를 제조할 때, 정상상태에서 탄산칼슘 입자의 입도분포와 입경변화에 대하여 연구하였다. 입자의 평균입경과 입도분포는 입도분석기를 이용하여 측정하였으며, 입자의 형상과 크기는 전자현미경(SEM)을 이용하여 변화를 관찰하였다. 정상상태에서, 주입되는 시료의 농도와 혼합속도가 증가 할수록 입자의 평균입경은 증가하고, 제조되는 입자는 aragonite 보다는 calcite 입자가 주로 생성된다.

Abstract The controlled synthesis of inorganic materials with a specific size and morphology is an important factor in the development of new materials in many fields, such as nanoparticles, medicine, electronics, semiconductors, pharmaceuticals and cosmetics. Solution crystallization is one of the most widely used separation processes in the chemical and pharmaceutical industries. Calcium carbonate has attracted a great deal of attention in industry because of its numerous applications. The mean crystal size, crystal size distribution and morphology are important factors in the continuous crystallization process. In this study, the continuous crystallization of calcium carbonate by the calcium chloride process was investigated. The mean crystal size and crystal size distribution data were obtained by a particle size analyzer. The morphological imaging of the crystals was performed by SEM. Under steady state operation, the mean crystal size change was small, but increasing the input concentration and mixing rate increased the crystal size. In this operation, some aragonite was found, but the main crystal phase was calcite.

Keywords : calcium carbonate, crystal size distribution, morphology, calcite, CMSMPR crystallizer

1. 서론

결정화 공정은 응용분야가 대단히 넓으며, 최근 Nanotechnology 분야에서 나노입자의 제조에 크게 영향

을 미치고 있다. 결정화란 용액에서 용질을 고체 결정으로 분리하는 공정으로서, 액상의 용액에 녹아있는 용질의 과포화 상태를 변화시켜 용질이 고체입자로 생성되게 하는 분리정제공정이다. 결정화공정은 화학공업, 식품공

*Corresponding Author : Hyun Kak Han(Soonchunhyang University)

Tel: +82-41-530-1362 email: chemhan@sch.ac.kr

Received June 26, 2017

Revised (1st July 3, 2017, 2nd July 6, 2017)

Accepted July 7, 2017

Published July 31, 2017

업, 약품제조업 등 다양한 산업에서 널리 이용되고 있으며, 높은 순도의 화학물질을 고체 상태로 얻을 수 있는 장점이 있어 매우 중요한 공정 중 하나가 되었다.

결정화 생성물의 성질 중에서 결정의 습관(habit), 순도(impurity)등과 함께 입도분포가 중요하다. 탄산칼슘은 백색도가 높은 고순도의 결정질 석회석을 물리적으로 직접 분쇄 및 분급하여 제조하는 중질 탄산칼슘(Ground Calcium Carbonate)과 화학적으로 제조하는 침강성 탄산칼슘(Precipitated Calcium Carbonate)으로 나뉜다.[1-4] 침전 결정화법으로 탄산칼슘 미세 입자를 제조하는 침강성 탄산칼슘 제조 공정의 경우 미세입자들의 뭉침과 깨짐 현상이 많이 발생한다.

탄산칼슘은 방해석(Calcite), 침상형(Aragonite), 구형(Vaterite) 등 다양한 결정의 형태로 실험실에서 제조가 가능하다. 이 중에서 Calcite는 실온 및 대기압에서 열역학적으로 가장 안정한 형태이며 3가지 형태 중에서 가장 많이 발견된다. 뒤이어 Aragonite와 Vaterite 순으로 안정하며, 실질적으로 Vaterite는 불안정한 상태이다 보니 쉽게 발견되지 않으며, Aragonite나 Calcite로 상전이하려는 성질이 크다.[5]

침강성 탄산칼슘은 제법에 따라 기-액 반응과 액-액 반응으로 나뉘며, 액-액 반응으로 얻어진 침강성 탄산칼슘은 제조공정의 특성으로 인하여 순도가 매우 높다. 결정 입자의 표면을 지방산이나 수지산 등의 유기물로 처리한 미세 활성화 탄산칼슘은 유기화합물과의 친화성이 크기 때문에 제지 및 플라스틱, 고무, 페인트, 도료, 안료 등 다양한 용도의 충전제로 널리 이용되고 있다.[6-7]

기-액 반응인 탄산화법으로 생성된 탄산칼슘결정은 bimodal 형태의 입도분포와 뭉침현상을 관찰할 수 있다.[8] 회분식 및 연속식 결정화기에서 온도와 첨가물에 따라 탄산칼슘결정의 형상이 calcite, aragonite, vaterite로 변화하며, 형상변화에 따른 입경과, 입도분포도 변화함을 알 수 있다.[9-15]

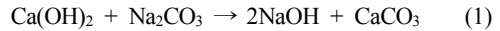
본 연구에서는 CMSMPR(Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal) 결정화기에서 calcium chloride process로 탄산칼슘 결정을 생성할 때, 결정화기로 주입되는 시료의 농도 및 교반속도 따라 탄산칼슘결정의 크기와 입도분포, 형상 변화에 대하여 연구하였다.

2. 본론

2.1 탄산칼슘 결정 제조방법

2.1.1 By Product Process

소다회를 가성화 할 때 생기는 부산물을 회수하여 정제하는 제조법으로 반응식은 다음과 같다.



반응 도중 Gaylusite($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)가 생기지 않도록 조작하여야 하며, 반응 후 가성소다를 제거해야하는 단점이 있다.

2.1.2 Carbonation Process

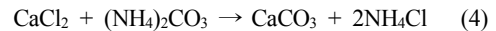
석회석을 소성하여 얻은 생석회에 물을 가해 소화하여 석회유를 만들고 여기에 석회석 소성시 배출되는 탄산가스를 직접 주입하여 제조하는 방법이다.



이때 석회유의 농도, 반응속도, 가스의 농도 등이 생성되는 탄산칼슘의 특성을 결정하는 주요인자로 다양한 제품을 얻을 수 있고, 경제적이기 때문에 현재 생산되는 경질 탄산칼슘의 대부분은 이 공정에 의해 생산되고 있다. 그러나 제조 방식의 특성상 석회유를 사용해야하는 부분에서 원석 자체가 가지고 있는 불순물을 제거해야 하는 큰 단점이 있다.

2.1.3 Calcium Chloride Process

Ammonia soda process의 부산물인 염화칼슘 수용액을 소다회 또는 탄산암모늄 수용액과 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방식이 있다.



이 반응은 반응물의 농도와 온도 및 다양한 요인을 조절함으로써 원하는 입도의 제어가 가능한 제품을 생산할 수 있으며, 고 순도의 탄산칼슘 생산이 가능하다.

2.2 실험장치 및 실험방법

2.2.1 실험장치

실험 장치는 결정화기, 항온조, 교반기, 측정장치로 구성되었다.

결정화기는 높이 180mm, 지름 90mm, 두께가 10T인 원통형 아크릴 재질로 제작하였으며, 바닥으로부터 140mm 지점에 유출관을 연결하여 결정화기의 부피를

일정하게 유지하였으며, 결정화기의 부피는 1L이다. 완전 혼합을 위하여 길이가 9mm, 높이가 180mm, 두께 1T 아크릴 방해판을 90° 간격으로 설치하였고, 항온을 위한 Water jacket을 결정화기 외부에 설치하였다.

혼합을 위하여 교반속도 조절이 가능한 교반기(RBC-22, Heidolph, Germany)와, 지름이 30mm인 3-blade marine propeller를 사용하였다. 결정화기와 시료의 온도를 항온으로 유지하기 위하여, 결정화기의 Water jacket과 시료의 항온조, 항온조(LAB House RBC-22, Korea)를 연결하여 항온의 물이 순환하도록 하였다.

시료는 유량계(Rotameter, Dwyer사, U.S.A.)를 이용하여 정량적으로 조절하여, 반응기로 공급하였다.

결정화기와 시료의 온도는 디지털온도계(TES-130, Korea)로 측정하였다. 입자의 형상 및 크기는 주사전자 현미경 SEM (Scanning electron microscopy, SNE-3000M, SEC Co, Korea)과 입자의 크기, 평균입경 및 입도분포는 입도분석기(Particle size analyzer, LS 13 320, Beckman Coulter, U.S.A.)를 이용하여 관찰하였다.

실험에 사용한 시약은 CaCl₂ (Calcium chloride anhydrous - DAEJUNG, Assay, 99%), Na₂CO₃ (Sodium carbonate anhydrous-DAEJUNG, Assay, 99%)이다.

2.2.2 실험방법

결정화기와 시료의 온도는 25℃를 유지하였다.

실험 시작 전에 CaCl₂ 수용액과 Na₂CO₃ 수용액을 시료탱크에 채운 뒤, 시료의 온도가 실험 온도에 도달하면 실험을 시작하였다. 시료의 농도는 각각 0.03M, 0.05M, 0.07M, 0.1M 로 하였으며, CaCl₂ 수용액과 Na₂CO₃ 수용액의 혼합비율은 1:1, 각각 25 ml/min의 속도로 결정화기에 주입하였다.

교반기의 교반속도는 각각 200 rpm과 500 rpm에서 실험하였다.

최초 CaCl₂ 수용액을 결정화기에 가득 채운 뒤, CaCl₂ 수용액과 Na₂CO₃ 수용액을 공급하였으며, 실험시작 후 10분 간격으로 시료를 30ml 피펫으로 시료를 2번 채취하고, 무게를 측정하였다. 첫 번째 채취한 시료는 입도분석기로 결정의 입도분포와 평균입경을 측정하였고, 두 번째 채취한 시료는 5μm 필터로 모액과 결정을 분리한 후 결정을 80℃ 진공오븐에서 24시간 건조 후 전자현

미경을 사용하여 형상과 크기를 관찰하였다.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 탄산칼슘의 형상

2.3.1.1 Calcite

Calcite는 석회석을 가열해 분말화 되는 것을 의미하는 뜻에서 유래된 것으로, 방해석이라고도 하며, 육방정계에 속하는 광물로 탄산무수염광물의 일종이다. 천연자원과 생물계에서 그 형태가 가장 다양하며 아름다운 결정형의 모양을 보인다. Calcite는 무색, 투명 또는 백색 반투명인 것이 많다

2.3.1.2 Aragonite

결정 구조는 사방정계에 속하는 광물로 스페인의 중북부에 있는 아라곤(Aragon)의 외각지명에서 유래 했으며, 한국어로는 선석이라고도 부른다. 일반적으로 침상·주상·설상의 결정이고 종종 쌍정이 되는 결과 위 6각주가 되기도 한다.

2.3.1.3 Vaterite

Vaterite는 매우 불안정해서 상대적으로 낮은 온도에서 Calcite로 전이하며, Biomineralization 과정에서 매우 중요한 상이다. Vaterite는 매우 불안정 하여 자연계에서 존재 자체가 어렵고 수용액상에서 급격한 침전 반응에 의해서만 생성되고 압력과 온도에서는 Vaterite가 안정하게 존재하는 영역을 표시할 수 없다.

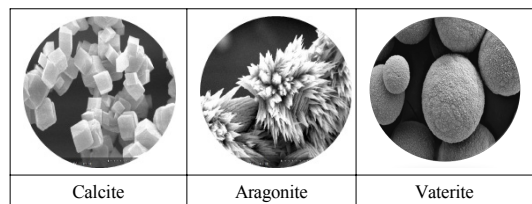


Fig. 1. Phase of calcium carbonates

2.3.2 정상상태에서 결정의 크기 변화

결정화기가 정상상태에 도달하는 시간은 평균체류시간의 5배인 100분으로 간주하여, 실험시작 후 100분부터 교반속도 200 rpm과 500 rpm평균입경변화를 그림 2와 그림 3에 나타내었다.

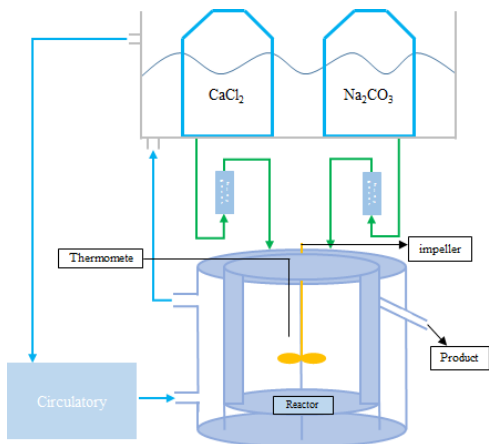


Fig. 2. Schematic Diagram of Crystallization system

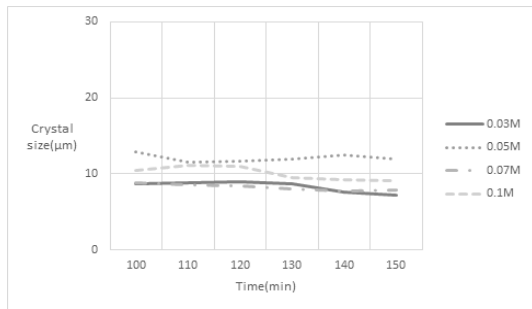


Fig. 3. Crystal size change with time at 200rpm in varying concentration

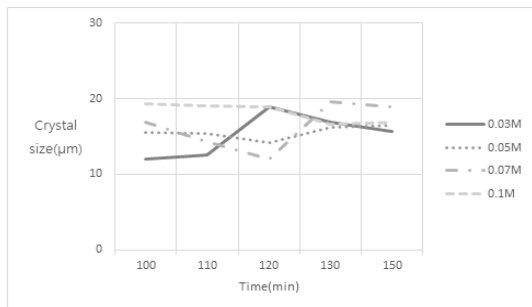


Fig. 4. Crystal size change with time at 500rpm in varying concentration

정상상태에 도달하면 주입되는 시료의 농도변화에 따른 입경의 변화가 많지 않지만 주입되는 시료의 농도가 증가하면 평균입경이 증대하며, 교반속도가 500 rpm 일 때가 200 rpm 보다 탄산칼슘 입자의 평균입경이 증가함을 알 수 있었다. 교반속도가 증가하면 2차 핵생성속도 증대로 인해 작은 입자가 생성되나, 생성된 작은 입자는

상대적으로 크기가 큰 입자의 표면에서 충돌하여 결정성장이 발생한다.[15, 16]

그림 5는 정상상태에서 교반속도가 200 rpm, 500 rpm 일 때 주입농도별 탄산칼슘 입도분포 시간 변화이다.

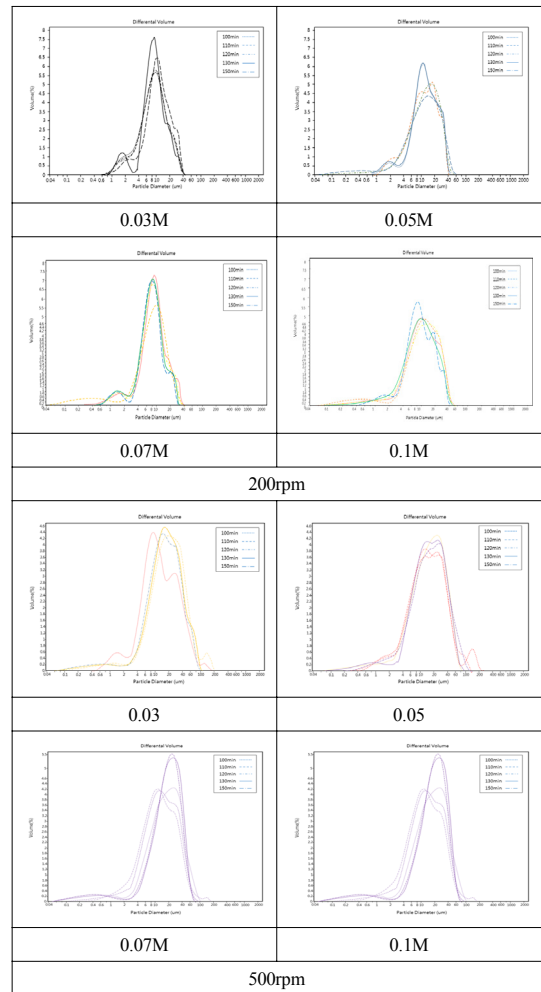


Fig. 5. Crystal size distribution with time at different concentration

그림 3, 4와 비슷한 결과인 입도분포와 평균입경이 시료의 농도가 증가할수록 증가하고 있고, 단일입도분포를 얻었다. Jung 등[9] 은 MSMQR 결정화기에서 carbonation process로 탄산칼슘을 제조할 때 bimodal 입도분포를 얻었다고 하였으나, calcium chloride process를 이용한 본 연구에서는 얻은 탄산칼슘결정의 입도는 단일입도분포임을 알 수 있다.

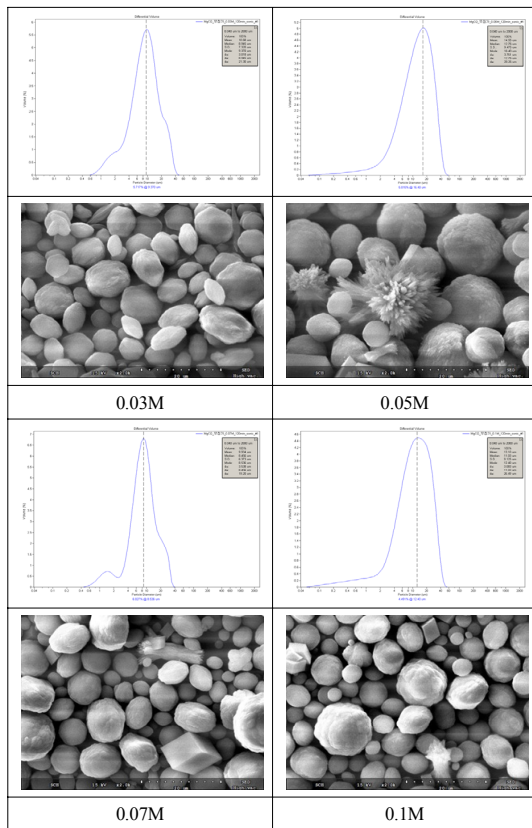


Fig. 6. Crystal size distribution and SEM image with different concentration at 200rpm

그림 6은 200 rpm, 그림 7은 500 rpm에서 실험시작 후 120분 일 때 주입농도 변화에 따른 입도분포와 전자현미경사진이다. 각각의 반응 전구체 농도별로 생성된 결정의 형상에서 볼 수 있듯이 농도차이에 따른 차이 없이 거의 구형에 가까운 결정형상이 얻어졌다. 결정입자들의 표면 또한 매끄러운 상태로서 교반상태가 우수한 것으로 추정할 수 있다. 일부 비정형적인 입상형이나 육각형의 입자가 눈에 띄며 이들에 대한 화학적 관찰을 통하여 정확한 정체를 파악할 수 있겠으나 부분적으로 파생될 수 있는 부생생물이나 이물질일 가능성이 있다.

25℃에서는 생성되지 않는 Aragonite가 일부 생성이 되었으나, 거의 모든 결정이 calcite임을 알 수 있으며, 200 rpm에서는 관찰되지 않았으나 500 rpm에서는 교반속도 증대로 인한 2차 핵생성으로 생성된 미세 입자가 크기가 큰 입자의 표면에 충돌하여 뭉침으로 인해 결정이 성장되는 현상을 전자현미경사진을 통하여 알 수 있었다.

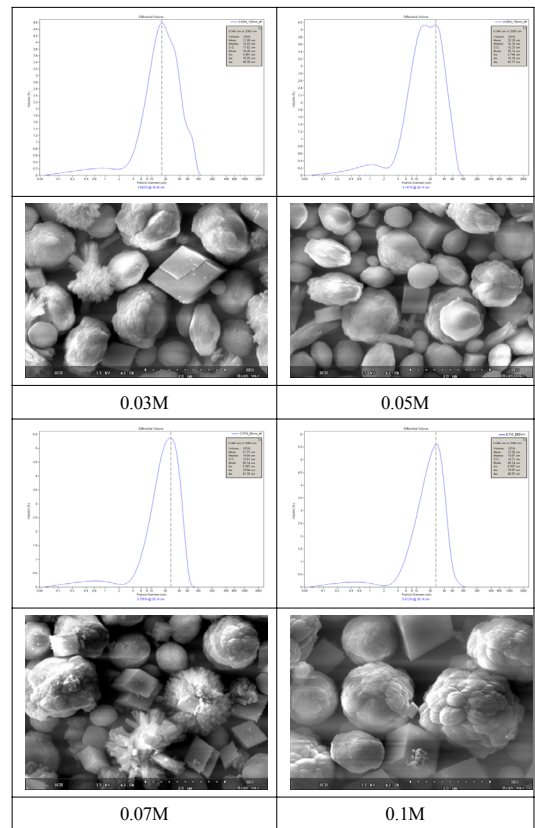


Fig. 7. Crystal size distribution and SEM image with different concentration at 500rpm

3. 결론

본 연구에서는 미세입자 탄산칼슘을 합성함에 있어서 원하는 화학종을 합성하고, 결정의 구조와 크기, 입도를 조절하고자 반응물의 농도와 반응교반속도를 변수로 연구하였다.

1. 연속식 결정화기, 정상상태에서 주입되는 시료의 농도가 증가하고, 교반속도가 증가 할수록 평균입경은 커진다.
2. 조업온도 25℃에서 Aragonite 결정이 생성되었다만, 주로 생성되는 탄산칼슘결정은 calcite이다.

감사의 글

본 연구를 수행하는데 많은 도움을 준, 전세영과 조승후 대학원생에게 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

References

- [1] Vacassy, R., J. Leaitre, H. Hofmann, J. H. Gerlings "Calcium Carbonate Precipitation Using New Segmented Flow Tubular Reactor," *AIChE Journal*, 46, 1241, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690460616>
- [2] Randolph, A. D., White, E. T. "Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution," *Chemical Engineering Science*, 32, 1067, 1977. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)80144-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80144-9)
- [3] Hyun-Kak Han, Je-Sung Jeon, Mi-sun Kim, "Phase Change of Calcium Carbonate by Adding Polymers," *Korean Chem. Eng. Res.*, 50, pp. 300-301, 2012. DOI: <https://doi.org/10.9713/keer.2012.50.2.300>
- [4] Hyun-Kak Han, Sae-ill Lee, "Influence of Organic Solvent for CSD in the Batch Precipitation," *Korean J. Chem. Eng.*, 6, 1121, 2000.
- [5] John L., Wray and Farrington D., "Precipitation of Calcite and Aragonite," *JACS.*, 79, 2031, 1957. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01566a001>
- [6] Tae-Sup So, Hee-Kyu Choi, Woo-Sik Choi, "Effect of Experiment Factors on the Particle Size Distribution and Particle Shape of Synthetic Precipitated Calcium Carbonate(1): Effect of Slurry Concentration," *Korean Chem. Eng.*, 5, 3097, 1999.
- [7] Joo-Won Park, Joon-Seok Kim, Choon Han., "A Study on Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate Prepared by the Nozzle Spouting Method," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 17, pp. 67-68, 2006.
- [8] Kang-Seok Seo, Choon Han, Jung-Ho Wee, Jin-Koo Park, Ji-Whan Ahn, "Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol aqueous ethanol solution as the solvent," *Crystal Growth.*, 276, pp. 680-681, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.416>
- [9] Wang-Mo Jung, Woo-Sik Kim, Tae-sung Jung, Chang-Kyun Choi, "Modeling on Bimodal Size Distribution of Calcium Carbonate Precipitated in MSMR Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, 7, 4761, 2001.
- [10] Hyun-Kak Han, Je-Sung Jeon, "Thermodynamic Analysis in Morphology control of Calcium Carbonate," Soonchunhyang University Department of chemical Engineering, Mater's Thesis, 2010.
- [11] Hyun-Kak Han, Seung-Hyun Juong, "Phase Change in Precipitated Calcium Carbonate by Mg²⁺ ion and K⁺ ion," Soonchunhyang University Department of chemical Engineering, Mater's Thesis, 2014.
- [12] M. Vucak, M. N. Pons, J. Peric, H. Vivier, "Effect of precipitation conditions on the morphology of calcium carbonate: quantification of crystal shapes using image analysis," *Powder Technology*, 97, 1-2, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(97\)03375-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(97)03375-5)
- [13] Ho Ha, Seung-Soo Park, Hee-Cheol Lee, "Studies on the Preparation of Precipitated Calcium Carbonate(1): Formation and Transformation of Amorphous Calcium Carbonate," *J. of Korean Ind. Eng.*, 3, pp. 522-526, 1992
- [14] Alex N. Kulak, Peter Iddon, Yuting Li, Steven P. Armes, Helmut Co" lfen, Oskar Paris, Rory M. Wilson, Fiona C. Meldrum., "Continuous Structural Evolution of Calcium Carbonate Particles: A Unifying Model of Copolymer-Mediated Crystallization," *J. AM. CHEM. SOC.* 129, pp. 3733-3734, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja067422e>
- [15] Bo-mi Kim, Jin-a Kim, Hyun-Kak Han, "Influence of Temperature and PAA(PolyAcrylic Acid) Solution in the Formation of Calcium Carbonate Crystal," *Korean Chem. Eng. Res.*, 46, pp. 1055-1056, 2008.
- [16] Clifford Y. Tai, Pao-Chi Chen, "Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate", *AIChE J.*, 41, 1, pp. 68-77, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690410108>
- [17] William A House, "Kinetics of crystallization of calcite from calcium bicarbonate solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77, pp. 341-359, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1039/f19817700341>

한 현 각(Hyun Kak HAN)

[정회원]



- 1985년 8월 : 고려대학교 일반대학원 화학공학과(공학석사)
- 1990년 2월 : 고려대학교 일반대학원 화학공학과(공학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 공과대학 나노화학공학과 교수
- 2012년 1월 ~ 2012년 12월 : ㈜케이이디 경영상무
- 2013년 2월 ~ 2016년 11월 : 순천향대학교신뢰성평가센터 센터장
- 2016년 1월 ~ 현재 : 한국화학공학회 부회장 겸 기획재정위원회 위원장

<관심분야>

결정화, 미립자제조 및 핸들링, 고분자 물성, 품질 및 신뢰성 공학