

탄산칼슘 침전결정화계에서 반응온도와 입도분포

한현각, 정옥희*

순천향대학교 화학공학과

(jung820@hanmail.net*)

Relationship between Reaction Temperature and CSD in the Calcium Carbonate Precipitation Crystallization

Hyun Kak Han, Ok Hee Jeong*

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

(jung820@hanmail.net*)

1. 서론

탄산칼슘은 고대 그리스 로마인들이 석회석 분말을 토질 개량제, 연마제 등으로 사용한 이래로, 현재는 석회석 및 생소석회의 단순 제조에 의한 제강, 시멘트 등의 용도로 대부분 사용되고 있으며, 최근 용도의 고급화 및 새로운 소요(환경, 토양, 화학, 각종 촉진제 등)의 창출로 인해 다양한 분야에서 고품질의 제품이 요구되고 있고, 고기능성 제품은 기존의 석회제품에 비해 수십에서 수백 배의 고부가가치를 가지고 있다. 침강성 탄산칼슘의 경우 각종 종이, 마그네틱 저장매체용 충전제, 플라스틱, 고무 등 고성능의 특성을 지닌 제품이 요구되고 있지만 양산화 기술의 부족으로 전량 미국 및 일본 등으로부터 수입에 의존하고 있다. 입자의 특성제어 기술(입자크기, 형상, 정제·분리 및 분산성의 제어)을 바탕으로 한 고품질의 탄산칼슘 제품의 최적 제조조건 도출 및 상용제품 응용 연구가 필요하다. 침강성 탄산칼슘은 산업의 다양화와 고급화에 따라 높은 순도, 독특한 결정 모양, 작은 입자 크기, 좁은 입도분포를 가진 분체의 특성을 요구하고 있다. 분체의 크기 및 모양이 중요한 이유는 혼합제로 사용되는 경우 혼합재의 점도는 유동체 내에 분산되어져 있는 고체에 의해 점유된 부피에 의해 결정된다. 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 제조 할 수 있으므로 다른 무기분체를 대용하는 고기능성의 역할이 증대될 것이다.

본 연구는 침강 탄산칼슘 결정화계에서 탄산칼슘의 입도분포와 혼합장치의 교반속도와 반응온도와 의 상관관계를 연구하였다.

2. 이론적 배경

$CaCl_2$ 수용액과 Na_2CO_3 수용액의 이온 반응으로 $CaCO_3$ 이 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 석출 과정은 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.

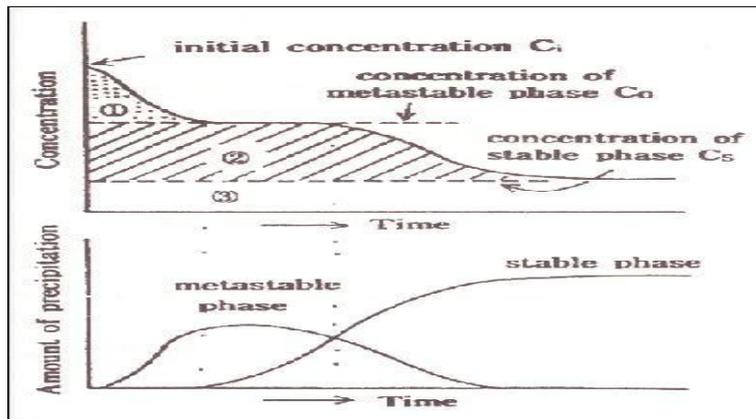


Fig. 1 과포화 용액으로부터 탄산칼슘 석출 과정

3. 실험

3.1 실험장치

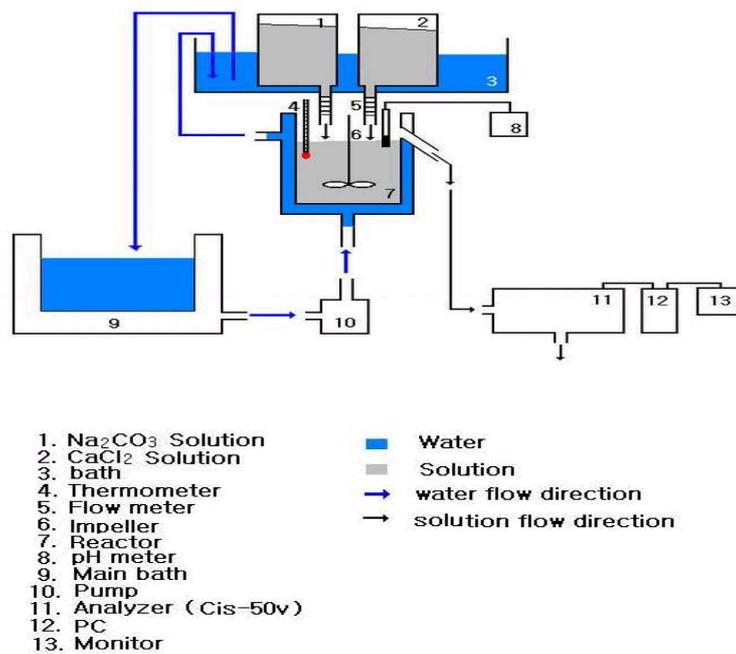


Fig. 2 schematic diagram of experimental apparatus.

반응기는 높이가 30cm이고, 지름이 15cm 인 3.1ℓ용량의 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 위해PSA(practical size analyzer ; GALAI 사 CIS-50V)를 사용하였다.

3.2 실험방법

0.008mol의 CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 제조하여 반응장치 상부의 시료 탱크에 채운다. 유량 조절기를 이용하여 각각의 용액은 50 ml/ min의 일정한 유속으로 반응기로 공급하였다. 반응기 내부의 온도는 항온조를 이용하여 일정하게 유지하였고, 결정화기내에서 시료 용액의 완전 혼합을 위하여 교반기의 속도는 100 ~ 1200 rpm 으로 변화시키면서 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결정은 On-Line 으로 연결된 입도 분석기로 CSD와 평균 크기를 구하였으며, 입자 형태 등은 고·액 분리한 후 SEM과 XRD를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

교반 속도에 따른 결정에 크기를 분석해보면 Fig. 3 에서처럼 100RPM, 200RPM에서는 안정한 직선에 가까운 변화량이 거의 없는 곡선을 볼 수 있으며 중간 300RPM에서는 낮은 RPM보다 불안정한 약간에 변화량이 보이기 시작하고 있으며. 500RPM, 600RPM에서는 불안정해 짐을 보여주고 있다.

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

결정화 초기에 결정화기에 탄산나트륨과 염화칼슘을 각각 증진하여 입도분포 변화를 Fig. 4 에 나타내었다. 입도분포에는 큰 영향을 미치지 않을 알 수 있었다.

Fig. 5 에는 시작 후 180분이 경과 되었을 때 입도분포이다. 좁은 영역을 가진 탄산칼슘결정의 입도분포를 얻을 수 있었다.

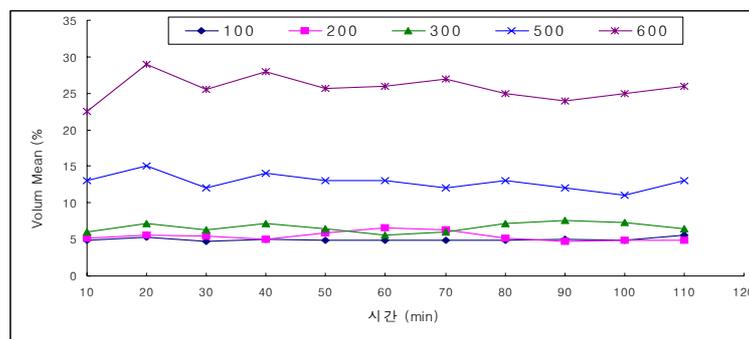


Fig. 3 Volume mean size change by the RPM.

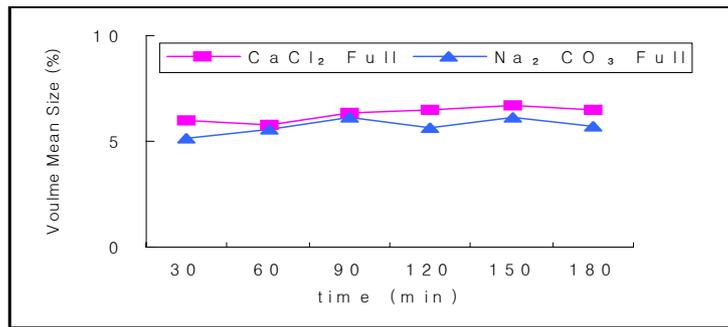


Fig. 4 Volume mean size change by the initial fully filled materials.

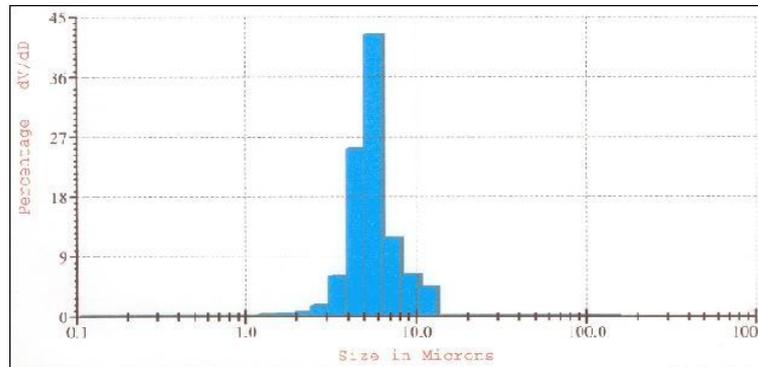


Fig. 5 CSD of the calcium carbonate crystals after startup 180 min.

5. 결 론

- 1) 침강성 탄산칼슘 계에서는 낮은 RPM에서 입도분포가 좁은 결정을 얻을 수 있으며, 결정의 평균입경의 변화도 적다.
- 2) 탄산나트륨과 염화칼슘의 반응에 의한 탄산칼슘 결정을 만드는 반응 결정화계에서는 좁은 분포의 결정 입도분포 얻었다.

6. 참고문헌

- 1) 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).
- 2) L. Brecevic and A. E. Nielsen, : Solubility of Amorphous Calcium Carbonate. J. Crystal Growth, 98, 504(1989).
- 3) Han. H. K, Lee. S. I : 회분식 침전계에서 입도분포에 대한 유기 용매의 영향,(2000).
- 4) Narayan S. Tavaré : INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION process Simulation Analysis and Design
- 5) A. Mersmann : CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY HANDBOOK
- 6) Jaroslav Nyvlt : Design of Crystallizers