

연속식 결정화기에서 온도와 교반속도에 의한 탄산칼슘 결정의 형상변화

신윤정 · 한현각*

순천향대학교 나노화학공학과
31538 충청남도 아산시 신창면 순천향로 22
(2019년 5월 30일 접수, 2019년 7월 8일 수정본 접수, 2019년 7월 11일 채택)

Phase Changes of Calcium Carbonate by Temperature and RPM in Continuous Crystallizer

Yujeong Shin and Hyunkak Han[†]

Department of chemical engineering Soonchunhyang University, 22, Soonchunhyang-ro, Sinchang-myeon, Asan-si, Chungcheongnam-do, 31538, Korea

(Received 30 May 2019; Received in revised form 8 July 2019; accepted 11 July 2019)

요 약

탄산칼슘은 칼사이트, 바테라이트, 아라고나이트 3개의 상이 있다. 칼사이트와 아라고나이트는 열역학적으로는 바테라이트 보다 안정하다. 연속식결정화기에서 탄산나트륨과 염화칼슘 용액반응으로 아라고나이트 결정 제조공정에서 온도와 혼합속도 영향에 대하여 연구하였다. 회분식결정화기에서 칼사이트는 상대적으로 낮은 온도(40 °C 아래)에서 생성되지만, 아라고나이트는 높은 온도에서 발견된다. 혼합속도가 100 rpm인 연속식결정화기에서, 아라고나이트는 어떤 반응온도에서도 발견할 수 없었다. 그러나 혼합속도가 300 rpm, 500 rpm으로 증가하면, 칼사이트와 아라고나이트의 비는 온도가 증가하면서 증가하였다.

Abstract – Calcium carbonate involves three phases such as calcite, vaterite, and aragonite. Calcite and aragonite were more thermodynamically stable than vaterite. The synthesis of aragonite crystals by the reaction with sodium carbonate and calcium chloride solutions was investigated focusing on the effect of temperature and rpm in continuous crystallizer. In the batch crystallization test, calcite was synthesized by a relatively low temperature (under 40 °C), but aragonite was formed at high temperature. In the continuous process with 100 rpm, no aragonite was found regardless of reaction temperature. But as increasing the stirring rate to 300 rpm and 500 rpm, the ratio of aragonite to calcite increased as increasing the temperature.

Key words: Calcite, Aragonite, Continuous crystallizer, Rpm, Temperature change

1. 서 론

미립자를 제조하는 방법에는 2가지 방법이 있다. 크기가 큰 입자를 분쇄 공정을 통하여 작은 입자인 미립자를 제조하는 분쇄와 용액으로부터 고체 결정을 만드는 결정화 공정이 있다[1,2].

석회석인 탄산칼슘(Calcium carbonate)은, 자연계에서 풍부하게 존재하는 광물자원자원으로 제지공장, 플라스틱 제조공정, 안료제조, 화장품공정 등 다양한 산업 분야에 널리 쓰이고 있다. 탄산칼슘은 석회석을 직접 분쇄하여 얻는 중질탄산칼슘(Ground calcium carbonate,

GCC)와 화학적 반응으로 제조하는 침강성탄산칼슘(Precipitated calcium carbonate, PCC)로 나뉜다. 침강성 탄산칼슘은 중질탄산칼슘과 비교하여 용액의 조성, 온도, 첨가제 등의 반응조건을 제어하여, 구매자가 원하는 입자의 크기와 분포, 형상 등을 갖춘 입자군을 제조할 수 있다[3-9].

탄산칼슘 결정은 열역학적으로 안정한 calcite와 aragonite, 준안정상인 vaterite의 세 가지의 동질이상체가 있다. calcite는 입방형 또는 방추형이고, aragonite는 주상 또는 침상형이며, vaterite는 구형이다. Ca⁺² 이온과 CO₃⁻² 이온이 결합한 이온 화합물인 탄산칼슘 결정구조는 양이온과 산소 이온의 반경비로 결정되는데, 양이온의 반경이 0.99Å을 경계로 그 이상 일 때는 calcite 구조, 그 이하 일 때는 aragonite 구조를 갖는다. Aragonite는 매우 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖는 침상형으로 공업 원료로 이용했을 때, 강도가 증진될 뿐만 아니라 복잡한 침상형의 표면구조로 인해 백색도가 향상되고,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chemhan@sch.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

불투명의 조절이 가능하여 기계적·광학적 기능을 갖는 새로운 무기 분체로 이용 가능하다고 보고되고 있다[10-13].

1-1. 침강성 탄산칼슘 생성에 영향을 미치는 변수

열역학적으로 calcite가 안정하지만, 반응 조건의 영향으로 다른 형상의 탄산칼슘이 생성된다. 침강성 탄산칼슘의 결정생성에 영향을 미치는 인자로는 온도, 교반속도, 첨가제 등이 있다[12].

1-1-1. 온도의 영향

침강성 탄산칼슘 연구에서, 상온에서는 calcite가 많이 석출되지만, 온도가 높은 영역에서는 aragonite의 생성이 증가한다는 경향이 확인되었다. Ogino 등[14]은 반응온도에 따른 탄산칼슘 형상의 존재 비율은 매우 다른 양상을 보인다는 것을 Fig. 1에 나타냈다.

Lippman 등[13]은 과포화 용액에서 calcite와 aragonite의 결정성장 속도와 핵생성 반응을 비교해 결정 성장 속도를 이용하여 온도가 aragonite의 생성에 미치는 영향에 대한 원인을 나타냈다. 과포화 용액에서 온도가 증가하면 aragonite 석출량이 증가하는 이유는, 온도가 높아지면 calcite보다 aragonite의 결정화 속도가 커서, 주로

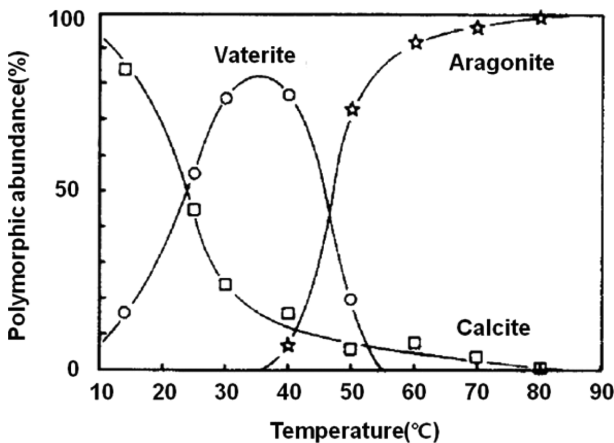


Fig. 1. Plot of abundance of crystalline calcium carbonate at warty metastable stage as a function of temperature [14].

생성된다고 보고하였다. Westin과 Rasmuson[18]은 회분식 결정화기에서 낮은 온도에서는 열역학적 평형상수가 낮은 calcite가 주로 생성되지만, 높은 온도에서는 평형상수가 큰 aragonite가 열역학적으로 안정하여 주로 생성된다고 보고하였다. Han 등[16]은 회분식 계에서 탄산칼슘결정 형상의 온도의 영향에 대한 실험에서, 30 °C, 60 °C에서는 주로 calcite가 생성되고, 80 °C에서는 주로 aragonite가 생성된다고 보고하였다.

1-1-2. 교반속도의 영향

염화칼슘수용액과 탄산나트륨 수용액의 액-액 반응에서 교반속도가 낮으면 크기가 작은 결정이 안정하고, 교반속도가 높으면 2차 핵생성으로 뭉침 현상이 증가하여 입도 분포에 영향을 준다. Han[16]은 교반속도가 증가하며 2차 핵생성의 속도 증가하여 작은 입자는 상대적으로 큰 입자와 충돌하여 결정성장이 발생하여 평균 입경이 커진다고 설명하였다.

1-1-3. 첨가제 영향

Westin과 Rasmuson[18]은 반회분식 결정화기에서 CIT (Citric acid), EDTA (EthyleneDiamineTetraaceticAcid), PMA (PyroMellitic amid)는 induction time을 증가시켰으며, 특히 EDTA를 첨가하였을 때 구형입자를 얻었다고 보고하였다.

Han 등[16]은 회분식 결정화계에서 상온에서는 calcite가 생성되고, 상대적으로 높은 온도(80 °C)에서는 aragonite가 생성되며, 첨가제인 EDTA와 DTPA를 사용하였을 때에는 40 °C, 60 °C에서도 aragonite 생성되었으며, CIT와 PMA 첨가에 의해서는 동일한 조건에서도 calcite 단일상이 나타났다고 보고하였다. 또한 PAA(PolyAcrylicAcid)의 농도가 증가하면 60 °C에서도 더 많은 Aragonite 결정을 얻었다고 보고하였다.

1-2. FT-IR을 이용한 결정형상 분석

FT-IR에서 Aragonite와 calcite의 결정구조는 Fig. 2와 같이 매우 유사한 스펙트럼을 생성한다. Aragonite는 1454 cm⁻¹에서 가장 강한 peak를 나타내고, 856 cm⁻¹에서 중간 크기의 peak, 711, 700 cm⁻¹에

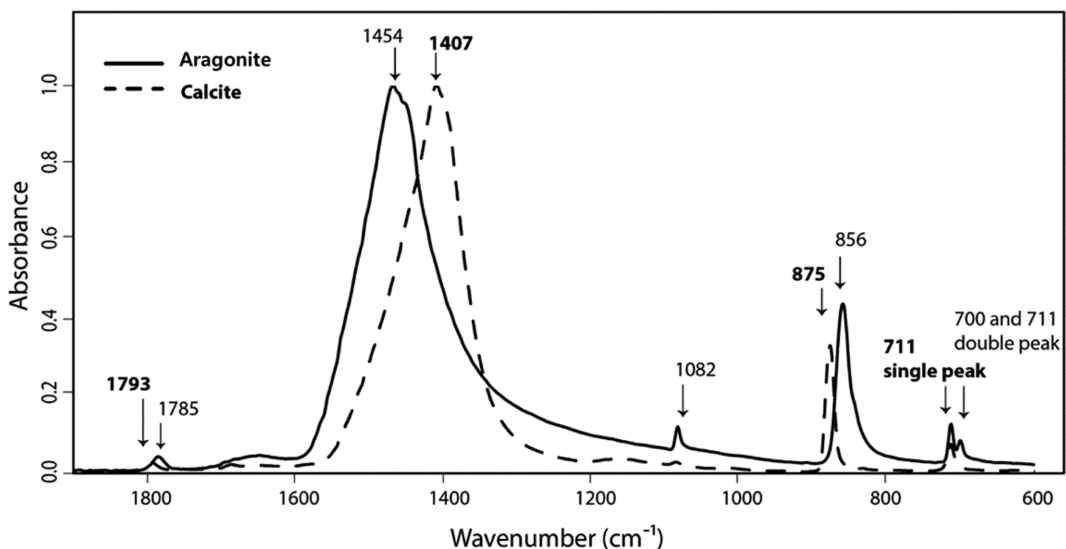


Fig. 2. FTIR spectra (400-2000 cm⁻¹) of aragonite (solid) and calcite (dashed) with peak positions labelled [21].

서 double peak를 보인다. Calcite는 1407 cm^{-1} 에서 가장 강한 peak, 875 cm^{-1} 에서 중간 peak, 711 cm^{-1} 에서 single peak만 보인다[21].

본 연구는 침강성 탄산칼슘 결정제조 공정에서, 상대적으로 저온 ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하)에서 생성되진 않는 aragonite 결정을 제조하기 위한 연속식 결정화 공정 조업변수를 연구하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

침강성 탄산칼슘의 제조방법으로는 By-product Process와 Carbonation Process, Calcium Chloride Process가 있다. 본 연구에서는 Calcium Chloride Process를 이용하여 염화칼슘 수용액을 소다회와 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 공정을 이용하였다.

2-1. 시료

시료는 CaCl_2 (Calcium chloride anhydrous, DAEJUNG), Na_2CO_3 (Sodium carbonate anhydrous, DAEJUNG)를 사용하였다.

2-2. 실험 장치

Fig. 3의 실험장치는 MSMPR (Mixed suspension mixed product removal crystallization)결정화기, 결정화기의 혼합을 위한 혼합장치, 결정화반응 동안 항온을 유지하기 위한 항온조(Refrigerated Bath Circulator, RBC-22, Korea), 시료를 반응기에 공급하는 공급장치로 구성되어 있다. 결정화기는 두께가 5T 직경 90 mm, 높이 250 mm의 아크릴로 제작하였으며, 150 mm 지점에 유출관을 설치하여 반응

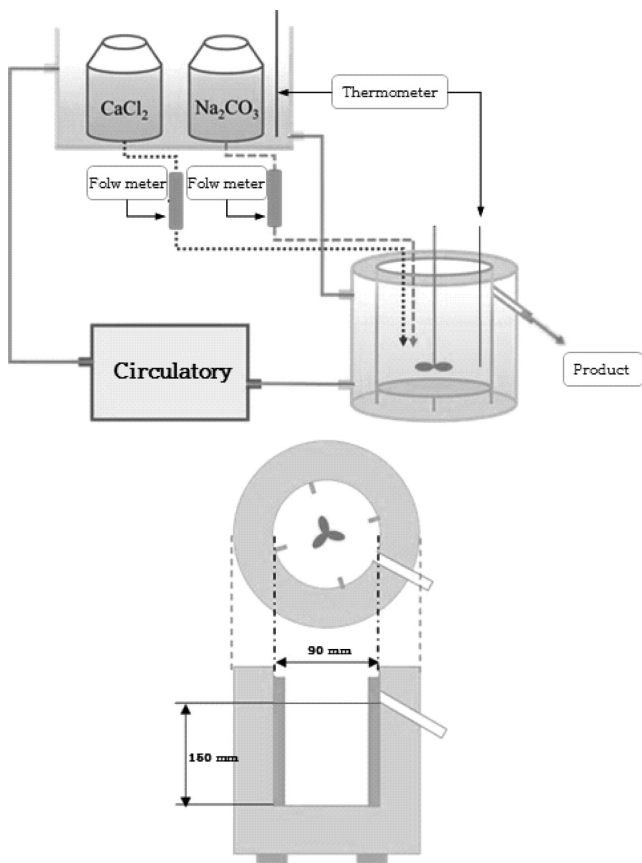


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

기의 용량이 1L를 유지하도록 하였다. 완전혼합을 위하여 두께 3T, 세로 15 mm, 높이 200 mm의 방패판을 90° 간격으로 설치하였다. 항온을 유지하기 위하여 반응기와 feed tank 외부에 water jacket을 설치하였으며, 두 water jacket은 항온조와 서로 연결하여 반응기 온도와 시료의 온도를 조절하였다. 교반장치는 길이가 30 mm인 3 날의 마린 임펠러와 속도 조절이 가능한 교반기(HEIDOLPH, RZR 2020, Germany)를 사용하였다. 공급장치는 20 L feed tank 두개와 직경 10 mm인 유리관과, 공급속도를 조절하는 유량계(Dwyer사 50 ml, Korea)로 구성하였다.

2-3. 실험 방법

20 L feed tank에 각각 0.1 M의 CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 채운다. 반응기에 CaCl_2 동일한 농도의 용액을 채우고, 항온에 도달하면, CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 1:1 비율로 반응기에 공급하였으며, 공급 속도는 25 mL/min로 유지하였다. 완전 혼합을 위하여, 교반 속도를 100, 300, 500 rpm 조정하면서 실험하였다. 생성된 결정은 매 10분마다, 20 ml 피펫으로 채취하여 무를 측정하였으며, 결정과 모액은 $5\text{ }\mu\text{m}$ 멤브레인필터로 분리하였으며, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에 24시간동안 건조시켰다. 건조된 결정은 SEM (Scanning Electron Microscope, Nanoeye사 SM-3000M, Korea)과 FI-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy, JASCO사 FT/IR-4600, Korea)를 사용하여 분석하였다. 분리 여과된 모액도 동일한 방법으로 건조하였다.

SEM 사진을 image analyzer (2Xware사 MeX, Korea)를 이용하여 calcite와 aragonite 비율을 구하였다.

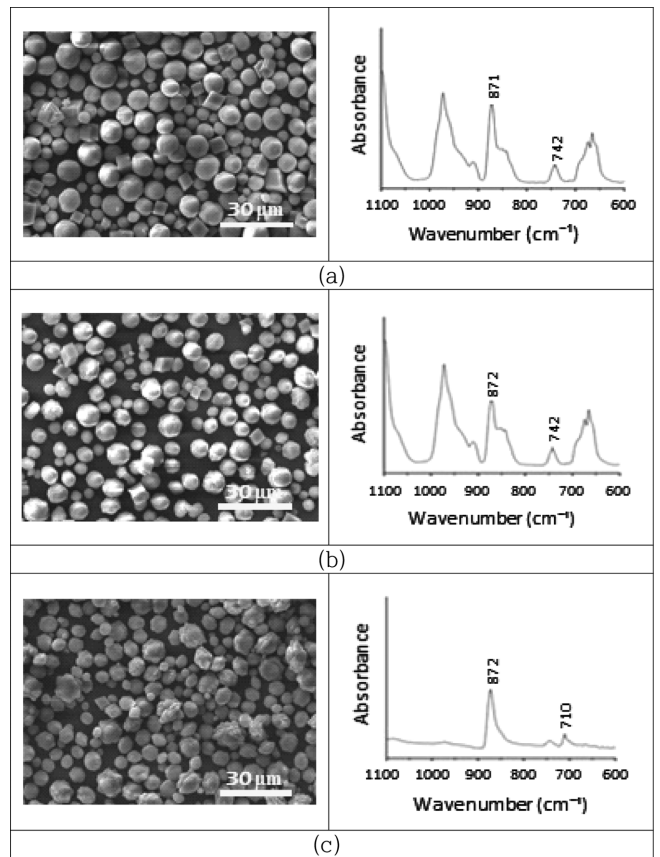


Fig. 4. SEM and FT-IR image of calcium carbonate by change of temperature at 100 rpm. (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 결정화기의 시간상수(τ =부피/유량)는 20 분이다, 5τ 100분 이상 이면 정상상태로 볼 수 있으며, 본 실험에서는 실험 시작 7.5 τ 인 150 분에 정상상태에 도달하였다고 생각하였다.

회분식 결정화기에서 상대적으로 낮은 온도(40 °C 이하)에서는 주로 calcite가 생성되었다.

3-1. 교반속도(100 rpm)에서의 반응온도에 변화에 의한 탄산칼슘 형상 변화

교반속도가 100 rpm 정상상태에서 온도변화에 따른 탄산칼슘 결정의 형상을 보면 Fig. 4의 SEM사진과 같이 형상은 구형과 입방체이고, FT-IR 차트를 보면 1407 cm^{-1} 과 700 cm^{-1} 에서 피크를 나타내 calcite가 생성됨을 알 수 있다. 교반속도가 낮은 100RPM에서는 25 °C, 30 °C, 35 °C 온도변화에도 탄산칼슘 가운데 calcite 결정상만 생성되고 aragonite 결정을 생성되지 않았다.

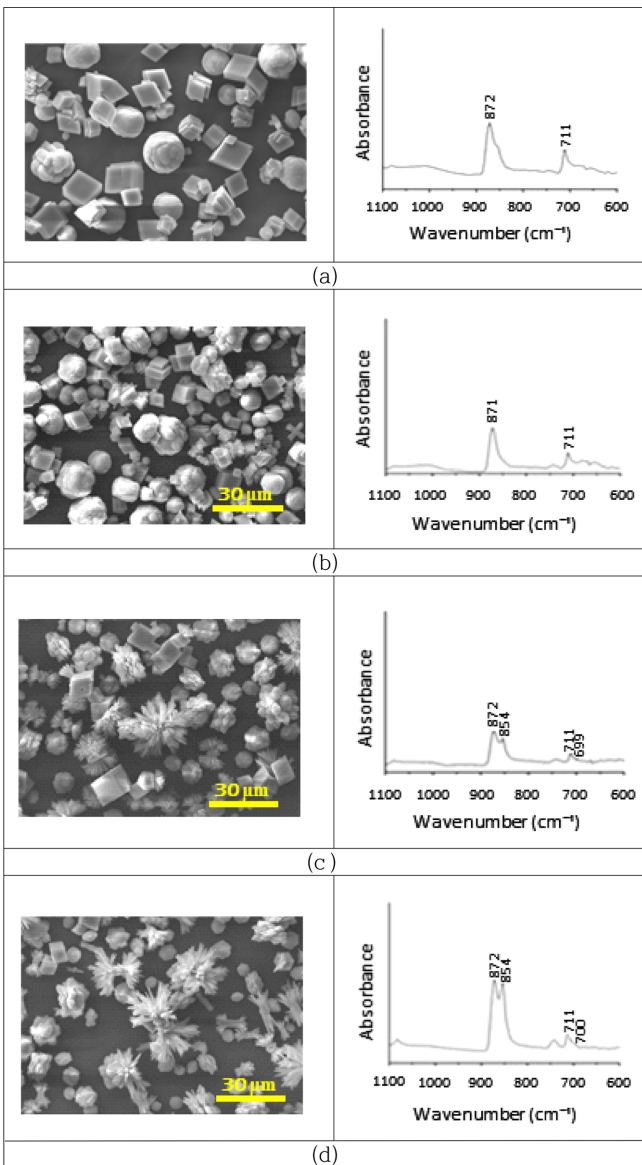


Fig. 5. SEM and FT-IR image of calcium carbonate by change of temperature at 300 rpm. (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C, (d) 40 °C.

3-2. 교반속도(300 rpm)에서의 반응온도에 탄산칼슘 형상 변화

교반속도가 300RPM 정상상태의 온도변화에 의한 결정입자상 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 25 °C와 30 °C에서는 SEM 사진을 보면 calcite 결정만 있고 aragonite 결정상은 보이지 않으며, FT-RT 차트에서도 872 cm^{-1} 과 711 cm^{-1} 에서 피크가 보여 calcite 결정상임을 알 수 있다. 35 °C SEM 사진을 보면 calcite 결정과 aragonite 결정을 볼 수 있으며, FT-IR 차트에서도 872 cm^{-1} , 854 cm^{-1} 에서 peak가 보이며 711 cm^{-1} , 699 cm^{-1} 에서 double peak가 나타나, calcite 결정상과 aragonite 결정상이 동시에 생성되었음을 알 수 있다. 40 °C SEM 사진에서 calcite 결정상과 aragonite 결정상이 보이며, FT-IR 차트에도 872 cm^{-1} , 854 cm^{-1} 에서 peak가 보이며 711 cm^{-1} , 700 cm^{-1} 에서 double peak가 나타나. calcite와 aragonite 두 개의 결정상이 생성되었음을 알 수 있다.

3-3. 교반속도(500 rpm)에서의 반응온도에 탄산칼슘 형상 변화

교반속도가 500 rpm 정상상태의 온도변화에 의한 결정입자상 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 25 °C와 30 °C에서는 calcite 결정상만 보이고 aragonite 결정상이 보이지 않았다. 30 °C에서는 calcite에서

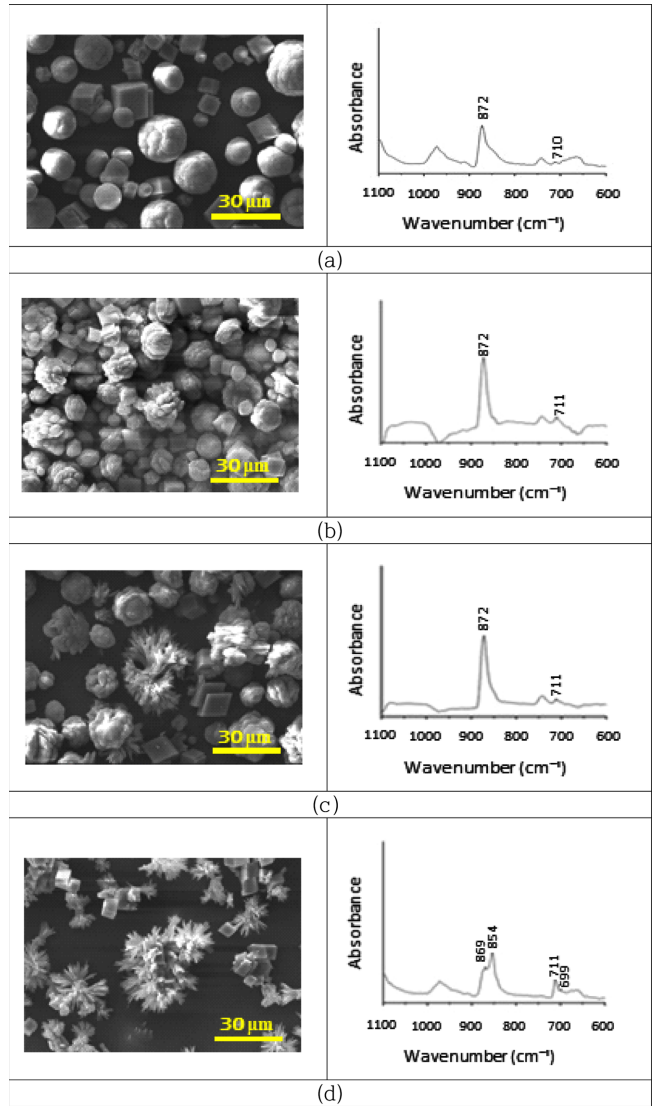


Fig. 6. SEM and FT-IR image of calcium carbonate by change of temperature at 500 rpm. (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C, (d) 40 °C.

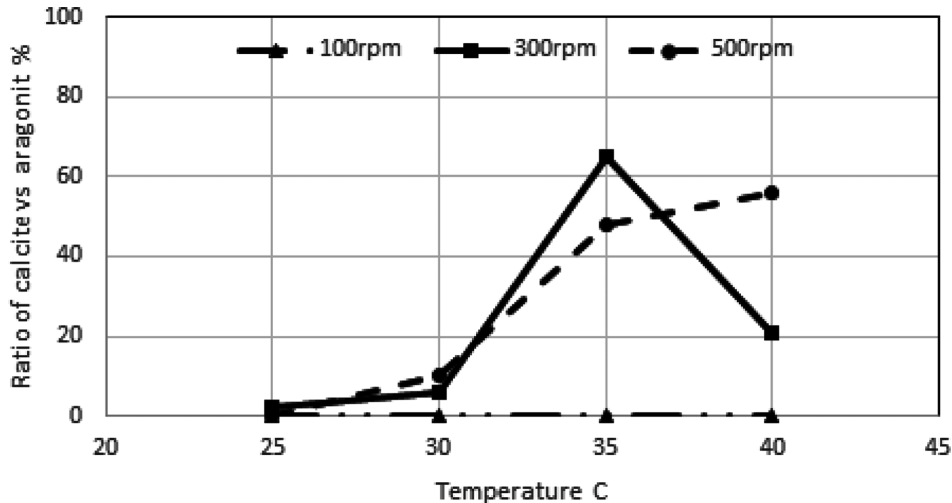


Fig. 7. Ratio of calcite vs aragonite % by temperature at 100 rpm, 300 rpm and 500 rpm in steady-state operations.

aragonite 결정으로 변화가 일어나는 보이고 있으나, FT-IR 차트를 보면 calcite 피크인 875 cm^{-1} 과 711 cm^{-1} 만 보이고 aragonite의 피크는 보이지 않는다. $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ SEM 사진을 보면 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다는 aragonite 결정상이 보인다. 그러나 FT-IR 차트를 보면 calcite 피크인 872 cm^{-1} 와 711 cm^{-1} 만 보인다. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 SEM 사진을 보면 calcite와 aragonite 결정상 둘 다 보이며, FT-IR 차트에도 calcite의 피크인 875 cm^{-1} 와 711 cm^{-1} , aragonite의 피크인 856 cm^{-1} 과 700 cm^{-1} 보이며, 두 개의 결정상이 생성되었음을 알 수 있다.

3-4. 교반속도와 온도에 따른 calcite와 aragonite 결정상 비율 변화

정상상태 결정화공정에서 교반속도가 100 rpm에서는 결정상 변화를 발견 할 수 없었으나, 300 rpm, 500 rpm에서는 관찰 할 수 있었다. 100 rpm과 300 rpm, 500 rpm에서 생성된 결정의 SEM 사진을 image analyzer 프로그램으로 calcite aragonite 비율을 비교하여 보았다. 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다.

100 rpm 실험에서는 calcite만 생성되었으며, calcite와 aragonite 결정비율을 비교할 수 없었지만, 교반속도가 300 rpm과 500 rpm에서는 두 결정이 생성되어 비교가 가능하였다. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 calcite 결정상 만 생성되고 aragonite 결정은 거의 생성되지 않아 비교 할 수 없었다. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 aragonite 결정이 생성되기 시작하였으며, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도에서도 aragonite 결정이 생성되었다. Westin 등 [18]과 Han 등 [16]은 회분식 공정에서 낮은 온도($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하)에서는 calcite가 생성되고 상대적으로 높은 온도($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상)에서 aragonite가 생성된다고 보고하였다. 연속식 결정화계에서는 회분식 결정화계와 다르게 혼합을 위하여 교반기로 용액에 혼합에너지를 공급함으로써 상대적으로 낮은 온도($35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서도 aragonite 결정이 생성됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

회분식 결정화 공정에서 상대적으로 낮은 온도($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하)에서는 열역학적 평형상수가 낮은 calcite 결정이 생성되고, 그 이상의 온도에서는 열역학적 평형상수가 높으면서 안정한 aragonite 결정이 생성된다.

연속식 결정화기공정에서는

(1) 낮은 교반속도(100 rpm)에서는 반응온도에 무관하게, 열역학적 평형상수가 낮은 calcite 결정이 생성되었다.

(2) 상대적으로 높은 교반속도(300 rpm, 500 rpm)에서는 상대적으로 낮은 온도인 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서도 열역학적 평형상수가 높은 aragonite 결정이 생성됨을 알 수 있었다. 혼합에 의한 에너지 공급으로 열역학적 평형상수가 높은 aragonite 결정이 생성되었다.

감 사

이 논문은 2018학년도 순천향대학교 교수 연구년제에 의하여 연구하였으며, 순천향대학교와 실험과 연구에 많은 도움을 준 (주)케이디 관계자 여러분께 감사드립니다.

Reference

- Kang, D. H., "Powder Technology," 2nd ed. Heejungdang, Seoul, (1995).
- Kang, D. H., Rhue, P. J., Park, J. Y. and Choi, H. G., "Powder Process Engineering," Hongreung science press, Seoul(2012).
- Randolph, A. D. and Larson, M. A., "Theory of Particulate Process," 2nd ed. academic press, N.Y.(1988).
- Nyvtl, J., "Industrial Crystallization from Solution," Butterworth & co. Ltd. London(1971).
- Taevare, N. S., "Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design," Plenum press, N.Y.(1995).
- Son, M. A., Kim, G. K., Han, K. W., Lee, M. W. and Lim, J. T., "Development Status and Research Direction in the Mineral Carbonation Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 141-155(2017).
- IHS Markit, Chemical Economics Handbook: Calcium Carbonate, Find-Ground and Precipitated(2014).
- Roskill Information Services, "Ground & Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry Markets & Outlook," 1st Ed.(2012).
- Kazuto, T., Kiyoshi, K., Yasunori, N., and Yasuhiro, O., "Process for Preparing Calcium Carbonate," US Patent 6, 190,633(2001).

10. Ota, Y., Goto, N., Motoyama, I., Iwashita, T. and Nomura, K., "Process of Producing Needle-shaped Calcium Carbonate Particles;" US Patent 4, **824**, 654(1989).
11. Shang, W. Y., Liu, Q. F., He, E. G. and Chen, S. T., "Study on Properties of Polymers Packed by Aragonite Whisker;" *Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, **1**, 431-434(2000).
12. Uebo, K., Yamazaki, O. R. and Yoshida, K., "Precipitation Mechanism of Calcium Carbonate Fine Particles in a Three Phase Reactor;" *Advanced Powder Technology*, **3**(7), 71-79(1992).
13. Lippmann, F., "Sedimentary Carbonate Minerals;" Springer-Verlag(1973).
14. Ogino, T., Suzuki, T. and Sawada, K., "The Formation and Transformation Mechanism of Calcium Carbonate in Water;" *Geochimica et Cosmochim. Acta*, **51**, 2757-2767(1987).
15. Suh, H. M., Keum, Y. H., Lee, M. Y., Jung, J. H. and Shon, B. H., "Review on the Effect of Parameters on Producing of Precipitated Calcium Carbonate;" *J. Environmental & Thermal Eng.*, **11**(1), 19-34(2014).
16. Han, H. K., Kwon, C. S., Jeon, J. S. and Choi, I. J., "Phase Change of Calcium Carbonate Crystals by Adding Additives;" *J. Korea Academia-industrial Cooperation Society*, **11**(10), 4069-4074 (2010).
17. Westin, K. J. and Rasmuson, A. C., "Crystal Growth of Aragonite and Calcite in the Presence of Citric Acid, DTPA, EDTA and Pyromellitic Acid;" *J. Colloid and Interface Sci.*, **282**, 359-369(2005).
18. Westin, K. J. and Rasmuson, A. C., "Precipitation of Calcium Carbonate in Presence of Citrate and EDTA;" *Desalination*, **159**, 107-118(2003).
19. Pyun, Y. R., Han, H. K. and Jeong, H. G., "Physical Property and Optimal Operation Condition in the Salting-out Dye Crystallization Systems;" *Korean Che. Eng. Res.*, **47**(2), 157-162(2009).
20. Han, H. K., "Change of Calcium Carbonate Crystal Size at Steady State in CMSMPR Crystallizer;" *J. Korea Academia-industrial Cooperation Society*, **18**(7), 714-719(2017).
21. Kim, J. H., Ahn, J. W., Park, H. S. and Park, C. H., "Synthesis Peculiarity of the Precipitated Calcium Carbonate Polymorphs Following Variation of Supersaturation in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 Reaction;" *J. Korea Society for Geosys. Eng.*, **7**(4), 95-102 (2004).
22. Loftus, E., *et al.* "A Simple Method to Establish Calcite : Aragonite Ratios in Archaeological Mollusc Shells;" *J. Quaternary Science*(2015).