

회분식 반응기에서의 공정변수 변화에 의한 침강성 탄산칼슘 제조

Preparation of colloidal calcium carbonate by change of experimental condition at batch reactor

신보철* 한상오* 김주호* 송지훈* 송근호** 이광래***
Shin, Bo-Chul Han, Sang-Oh Kim, Ju-Ho Song, Jee-Hoon
Song, Kun-Ho Lee, Kwang-Rae

Abstract

For the preparation of calcium carbonate particles from aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry, carbonation reaction of aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry was carried out by batch method the CO_2 into reactor filled with aqueous slurry of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varies from 1.00 to 7.00wt%, reactor temperature at 20 and 40°C, and reactor pressure from atmospheric pressure to 6.0kg/cm². Crystal structure of calcium carbonate was of calcite, the particle size were about 0.05 ~ 2.0 μm , and the particle shape was cubic and spindle. When reactor temperature was higher, particle size of calcium carbonate was bigger and particle shape was varied, but reaction rate was increased. When reactor pressure was higher, particle size of calcium carbonate was smaller, particle shape was cubic, and reaction rate was increased.

키워드 : 탄산칼슘, 전도도, 반응속도, 반응기 온도, 반응기의 압력

Keywords : calcium carbonate, conductivity, reaction rate, reactor temperature, reactor pressure

1. 서론

탄산칼슘(CaCO_3)은 정밀화학공업의 기반을 이루는 귀중한 자원으로 공업적 수요가 계속적으로 증가하는 추세에 있으며, 국외에서는 기능성 탄산칼슘 제조에 관한 연구가 계속되어져 왔다. 미국과 일본등 선진국에서는 여러 가지 입도와 형상의 고

급 침강성 탄산칼슘을 제조 판매하고 있음에도 불구하고 그 제조 방법에 관하여 발표한 연구 문헌은 입수가 어렵고 거의 전무한 실정이다. 이러한 여건 속에서 국내의 연구자들은 1980년대 후반부터 침강성 탄산칼슘 제조에 관한 연구를 시작하여 왔으나, 국내에서의 연구보고는 아직도 많지 않은 형편이다[1,2].

탄산칼슘(CaCO_3)은 백색도가 높고 열적 및 화학적으로 안정한 분체로서, 제조방법에 따라 석회석을 물리적 방법에 의해 분쇄하여 제조되는 중질 탄산칼슘(heavy calcium carbonate)과 화학적 방법에 의해 제조되는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 구분된다. 중질 탄산칼슘

* 강원대학교 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

은 그 제법이 간단하고 제조 비용 또한 저렴하지만 품질이 원석의 품위나 분쇄 기술에 절대적으로 의존되기 때문에 고품위 석회석 매장량이 빈약한 우리나라에서는 고급의 중질 탄산칼슘을 제조하는데 어려움이 많다. 또한 고품위의 원석으로 제조한 중질 탄산칼슘일지라도 그 입도 분포와 형상은 제어가 곤란하기 때문에 입경이 크고, 크기 분포가 넓으며 입자 표면이 거칠어 그 사용 범위가 한정돼 있다. 따라서 입도 및 형상 제어가 용이하여 입도와 형상이 다른 여러 종류의 제품들이 생산이 가능한 침강성 탄산칼슘 분체들이 기존의 중질 탄산칼슘 시장으로 파고 들어가고 있는 현실이다 [3-5].

탄산칼슘은 그 물리화학적 특성이나 경제성에 따라 용도가 결정되며, 품질은 주로 입도, 입도의 균일성, 결정형상, 백색도, 순도(산 불용분의 농도) 등에 의해 결정된다. 탄산칼슘(CaCO₃)은 각종 플라스틱 재료등 복합재료로 쓰일 때 물리적·화학적 특성이 우수하기 때문에 종이·플라스틱·도료·인쇄잉크 및 고무 등에 충전제와 체질안료, 증량제로 대량으로 사용되어지고 있다. 최근에는 백색안료·의약품·화공약품·흡착제 및 수처리 공정 등으로 여러 분야에서 이용범위가 증가되고 있다 [6-8].

침강성 탄산칼슘의 제조 방법에는 여러 가지가 있으나 공업화되어 있는 제법에는 소다법(soda process), 석회-소다법(lime-Soda process), 탄산화법(carbonation process) 등이 있으며 일본과 우리나라에서는 경제성이나 환경적인 측면에서 탄산화법이 가장 널리 사용되고 있다 [9-12]. 1909년에 일본의 시라이시에 의해 처음 개발된 탄산화법은 석회석을 소성하여 생석회(CaO)를 만들고 이를 수화(hydration)한 석회유(Ca(OH)₂, lime milk)에 석회석을 소성할 때 발생하는 CO₂가스를 흡수시키는 방법으로 반응조건에 따라 입도나 입자의 형상 및 결정형태 등이 다르게 되기 때문에 반응조건들을 적절하게 제어함으로써 용도에 맞는 입자 설계가 가능하다는 장점을 가지고 있다 [13,14].

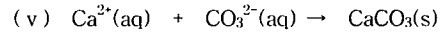
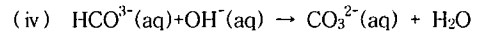
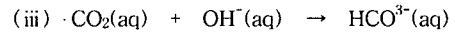
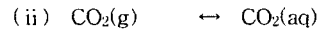
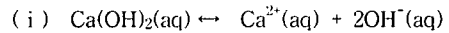
탄산화법을 이용한 탄산칼슘제조에 관한 연구에서는 여러 공정변수를 변화시켜 탄산칼슘을 제조해 왔다 [15,16]. 하지만 공정변수 중에 압력을 변화시켜 실험한 연구는 아직 발표된 바 없었으며, 이에 본 연구에서는 탄산화법을 이용하여 침강성 탄산칼슘을 제조시 압력의 변화에 대한 반응속도 및 생성된 탄산칼슘 입자의 형상과 크기에 대하여 연구하였다. 탄산칼슘 생성에 영향을 미치는 변수로는 수산화 칼슘의 농도, 반응기의 온도, 그리고 반응기의 압력을 변화시켜 반응물을 시간에 따른 전도도(Conductivity)의 변화를 측정함으로써 반응여부를 판단하였고, 반응 생성물인 탄산칼슘 입자 크기, 형상 및 결정형태를 전자현미경(SEM)과 X-선

분말회절기(XRD)를 이용하여 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2.1 수산화 칼슘 수용액의 탄산화반응

수산화 칼슘(Ca(OH)₂)수용액에 탄산가스(CO₂)를 주입하여 침강성 탄산칼슘을 생성시키는 탄산화반응은 CO₂(g), H₂O(l), Ca(OH)₂(s) 등의 3상을 포함하는 불균일 반응이다. Juvekar 와 Sharma 등은 수산화 칼슘 수용액의 해리반응과 탄산가스의 수화반응 그리고 탄산칼슘(CaCO₃)의 생성반응 등을 포함하는 다음과 같은 5단계의 기본 반응들로 진행된다고 보고하였다 [17].



이 반응들 중에서 (iii)~(v)는 순간적인 반응이므로 율속반응의 속도식은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$-r = k_2 [\text{CO}_2]^m [\text{OH}^{-}]^n \quad (1)$$

여기서, 이산화탄소(CO₂)의 용해도는 식 (2)와 같이 표현된다.

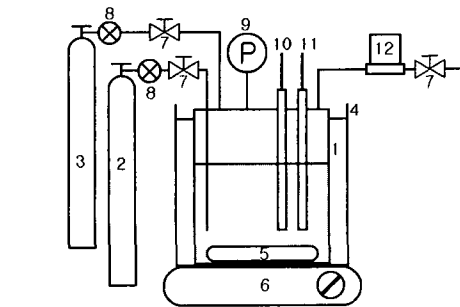
$$[\text{CO}_2] = H \cdot p \quad (2)$$

탄산화반응의 속도 결정 단계는 (i)의 수산화칼슘의 용해 반응이거나 (ii)의 탄산가스가 물에 용해되는 반응이 된다. 이러한 탄산화반응에서 물질전달저항으로는 탄산가스의 전달속도, 수산화칼슘의 해리속도, 그리고 액상으로의 탄산가스의 전달속도 및 CO₂와 OH⁻의 반응속도와 관련된 다음의 3가지를 고려할 수 있다 ; (a) 기체측 경막을 통한 CO₂의 물질전달저항, (b) 고-액 경막을 통한 OH⁻의 물질전달저항, (c) 액체측 경막을 통한 물질전달저항. 이상에서 알 수 있는 바와 같이 수산화 칼슘 수용액의 탄산화반응에서는 출발물질과 생성물의 용해도가 반응속도를 지배하는 중요한 자이다.

3. 실험

3.1 시약 및 실험장치

본 실험에서 사용된 수산화 칼슘(Ca(OH)₂)시약은 순도 95% 이상인 Aldrich Chem. Co. 제품을 사용하여 1차 증류수를 이용하여 각 농도별로 슬러리 용액을 제조하여 사용하였다. 질소(N₂)와 이산화탄소(CO₂)는 시판용 고순도 액화가스를 사용하였다. 실험에 사용된 반응기는 직경 8.0cm, 길이 12.0cm의 아크릴 원통으로 제작하였고, 반응기의 상단과 하단부분은 1.0cm두께의 아크릴 판을 이용하여 반응기 내를 밀폐시켰다. 반응기 내의 압력을 측정하기 위해 반응기 상단에 압력계를 설치하였으며, 반응 중 반응기내의 수산화 칼슘의 온도와 전도도를 측정하기 위해 온도계(TPS, Australia)와 전도도계(TPS, Australia)를 장착하였다. 반응기 내의 온도 조절을 위해 water bath를 사용하였으며, CO₂ 가스는 1/8" 스테인리스 관(sus tube)을 이용하여 반응기 바닥으로부터 1.5cm 높이의 위치에서 반응물에 공급하였다. 수산화 칼슘 슬러리의 침전 방지를 위해 교반기를 사용하였으며, 미량조절 밸브와 gas flow meter(Sierra Instruments, INC.)를 이용하여 일정량의 가스가 반응기에서 방출되도록 하였다. 실험장치의 연결부위는 Swagelok Co.의 stainless 제품을 사용하였으며, 본 실험에 이용된 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.



- 1. reactor
- 2. CO₂ gas cylinder
- 3. N₂ gas cylinder
- 4. water bath
- 5. magnetic bar
- 6. magnetic stirrer
- 7. valve
- 8. gas regulator
- 9. pressure gauge
- 10. conductivity meter
- 11. thermometer
- 12. gas flow meter

Fig. 1. Experimental apparatus of the batch method for the preparation of ultrafine calcium carbonate powder

3.2 실험방법

수산화 칼슘(Ca(OH)₂)의 슬러리 용액은 1.00~7.00wt%의 농도로 제조하였고, water bath를 이용

하여 반응기 내의 수산화 칼슘 슬러리의 온도를 일정하게 유지하였다. Ca(OH)₂ 슬러리 용액의 침전을 방지하기 위하여 실험 중 교반기를 사용하여 교반하였다. 질소(N₂)가스를 이용하여 반응기내의 압력을 일정하게 유지한 후, 이산화탄소(CO₂)를 공급하여 반응완료까지 반응기 내의 압력이 일정하도록 유입하였다. 이산화탄소(CO₂)의 충분한 공급을 위해 미량조절 밸브와 gas flow meter를 이용하여 반응기 내의 압력을 일정하게 유지하였다.

Table 1. Experimental conditions of the batch method

No.	Concentration of Ca(OH) ₂ (wt%)	Pressure of Reactor (kg/cm ²)	Temperature of Reactor	
1	1.00	atmospheric pressure	20°C	
2	3.00			
3	5.00			
4	7.00			
5	1.00	2.0		
6	3.00			
7	5.00			
8	7.00	4.0		
9	1.00			
10	3.00			
11	5.00	6.0		
12	7.00			
13	1.00			
14	3.00	atmospheric pressure		40°C
15	5.00			
16	7.00			
17	1.00		2.0	
18	3.00			
19	5.00			
20	7.00		4.0	
21	1.00			
22	3.00			
23	5.00	6.0		
24	7.00			
25	1.00			
26	3.00	atmospheric pressure	40°C	
27	5.00			
28	7.00			
29	1.00			2.0
30	3.00			
31	5.00			
32	7.00			

침강성 탄산칼슘의 생성에 영향을 미치는 변수로서 원료인 반응기 내의 압력, 온도 및 수산화 칼슘 슬러리의 농도를 고려하여 Table 1과 같이 실험을 실시하였다. 탄산화반응의 완결여부를 판단하

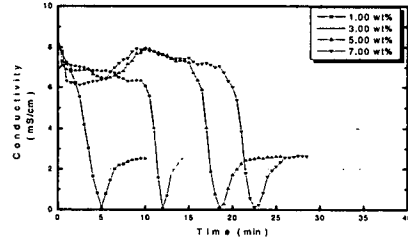
기 위하여, 반응기내에 전도도계를 장착하여 전도도를 30초 간격으로 측정하였다. 또한 반응물의 온도 측정을 위해 온도계를 사용하여 30초 간격으로 측정하였다.

반응 생성물인 탄산칼슘은 전자현미경(SEM, Jeol Model JMS-5410)과 X-선 분말회절기(Podwer X-RAY Diffractometer, Model D5005 Diffractometer)로 분석하였다.

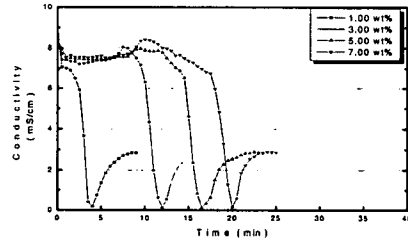
4. 실험결과 및 고찰

4.1 반응물의 전도도 변화

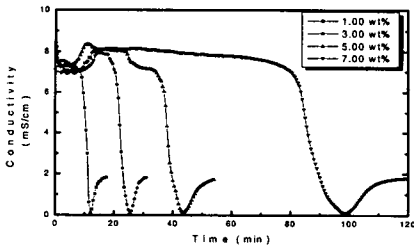
반응물인 수산화 칼슘 슬러리 용액의 pH는 13.01, 전도도는 8.35mS/cm 이었다. 반응기의 초기 압력으로 질소를 사용하였으며, 질소에 의한 수산화 칼슘 슬러리 용액의 전도도는 변화가 없었다. 반응물인 수산화 칼슘 슬러리 용액의 탄산화반응에 의한 반응물의 전도도 변화를 30초 간격으로 측정하였으며, 온도를 기준으로 압력과 농도에 따른 전도도의 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타냈다.



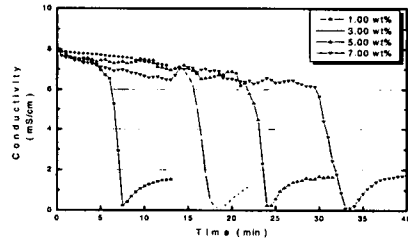
(c) 20°C , 4.0 kgf/cm² of pressure



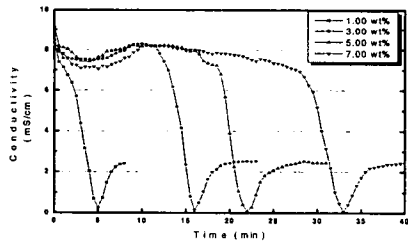
(d) 20°C , 6.0 kgf/cm² of pressure



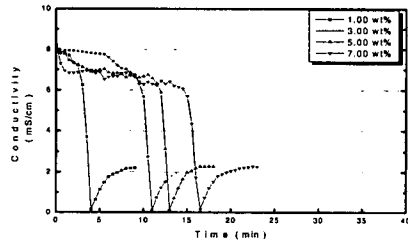
(a) 20°C , atmospheric pressure



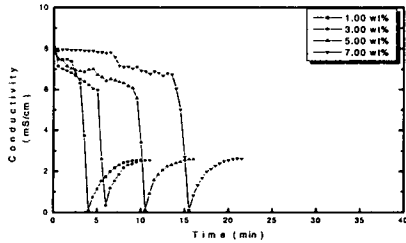
(e) 40°C , atmospheric pressure



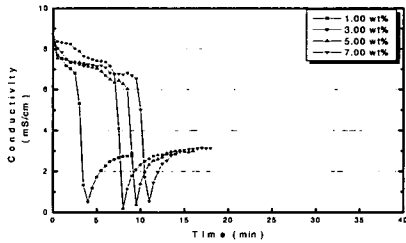
(b) 20°C , 2.0 kgf/cm² of pressure



(f) 40°C , 2.0 kgf/cm² of pressure



(g) 40°C , 4.0 kgf/cm² of pressure



(h) 40°C , 6.0 kgf/cm² of pressure

Fig. 2. Changes of conductivity during carbonation reaction under various conditions of pressure, concentration, and temperature

4.1.1 농도에 따른 전도도의 변화

본 실험에서 수산화 칼슘 슬러리의 농도에 따른 전도도의 변화는 나타나지 않았으며, 전체적인 전도도의 그래프형태가 동일한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

반응 초기 반응물인 수산화 칼슘에 의해 전도도의 값이 약 8.35mS/cm에서 시작하여, 초기에는 완만하게 떨어지다가 중간 생성물에 의하여 전도도의 값이 다시 상승한 것으로 판단된다. 상승후 다시 완만한 기울기로 떨어지다 어느 순간 급격하게 하강하여 반응 종결점인 0에 가까운 수치까지 떨어진 후, 1.8에서 3.0사이의 값으로 전도도의 값이 상승함을 알 수 있다. 전도도의 값이 급격하게 하강하는 것은 수산화 칼슘과 탄산칼슘의 물에 대한 용해도의 차에 의한 것이다. 탄산칼슘은 수산화 칼슘의 용해도에 비해 약 130배 정도로 매우 작은 용해도를 가지므로, 반응물이 탄산칼슘으로 생성이 완료될수록 물 속에 녹아있는 칼슘이온(Ca²⁺)이 급격하게 감소함에 의해 전도도의 급격한 하강이 나타났다. 전도도의 값이 0에 가까운 수치에서 다시 상승하는 이유로는 물 속에 녹아있는 이산화탄소(CO₂)가 H₂CO₃로 되면서, 생성된 탄산칼슘(CaCO₃)을 용해하여 탄산칼슘의 칼슘이온(Ca²⁺)의 농도를 증가시켜 전도도의 값이 상승되는 것으로 판단된

다. 이러한 전도도의 변화는 전도도의 값을 측정함으로써 반응 종결여부를 판단할 수 있음을 나타낸다. 이는 이전의 논문에서 나온 탄산화법을 통한 탄산칼슘의 제조시 반응물의 전도도 변화와 동일함을 알 수 있다[2].

4.1.2 압력에 따른 전도도의 변화

본 실험에서는 압력을 상압에서 6.0kgf/cm²까지 2.0kgf/cm²간격으로 증가시켰다. 압력 상승을 통한 전도도의 변화로는 반응 종결시간이 짧아짐을 알 수 있고, 전도도의 최종 안정된 값이 증가되는 것을 알 수 있다.

4.1.3 반응온도에 따른 전도도의 변화

Fig. 2를 보면 반응종결시간이 20°C보다 40°C에서 단축된 것을 알 수 있다. 일반적으로 이산화탄소(CO₂)와 수산화 칼슘(Ca(OH)₂)의 용해도는 온도가 높아질수록 감소하고, 온도가 낮을수록 증가하므로 반응온도가 낮을수록 반응 종결시간이 단축되어야 한다. 하지만 반응온도가 높은 40°C에서 반응 종결시간이 더 짧게 나타난 이유는 물질전달계수와 확산계수가 증가하여 반응종결시간이 단축된 것으로 판단된다.

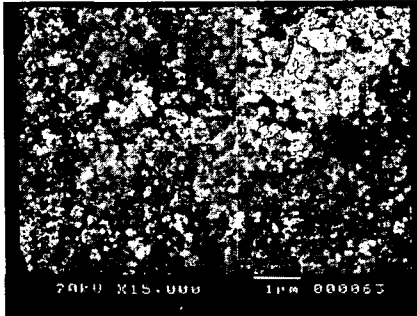
4.2 탄산화 반응에 의한 생성물 변화의

SEM관찰

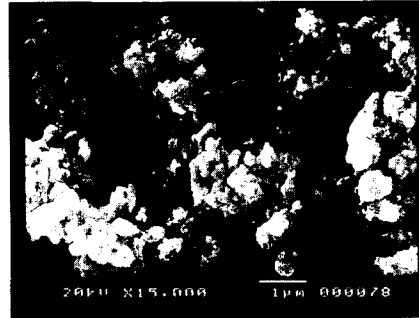
수산화 칼슘 슬러리 용액의 탄산화반응에 의한 생성물을 전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 가속전압은 20kV를 사용하였으며, 배율은 각각 ×15,000와 ×35,000로 생성물의 입도 및 형상 변화 등을 분석하였다. 생성물의 SEM 사진은 Fig. 3에 나타내었다.

20°C에서 생성물의 입자인 경우 SEM 사진을 통해 알 듯이 전반적으로 0.05µm이하의 미세한 입자를 가진 입방형의 calcite 탄산칼슘이 생성된 것을 알 수 있었으며, 압력에 의한 변화는 나타나지 않았다.

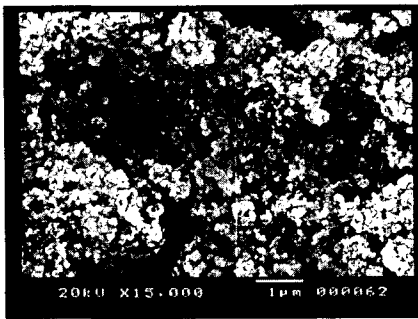
40°C에서 생성물의 입자인 경우 SEM 사진을 통해 알 듯이 0.2µm이하의 입방형 입자와 0.5~2.0 µm 크기의 방추형 입자가 혼합되어 생성된 것을 알 수 있다. 생성물은 calcite 탄산칼슘임을 알 수 있었으며, 압력이 증가함에 따라 생성된 탄산칼슘의 형태가 방추형이 적어지고 입방형 입자가 많아지며, 0.1µm 크기의 판상형 입자가 생성된 것을 알 수 있었다.



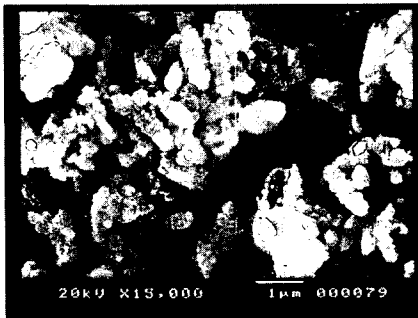
(a) 20°C , atmospheric pressure , 1.00wt%



(d) 40°C , 6.0 kg/cm² of pressure , 7.00wt%



(b) 20°C , 6.0 kg/cm² of pressure , 7.00wt%

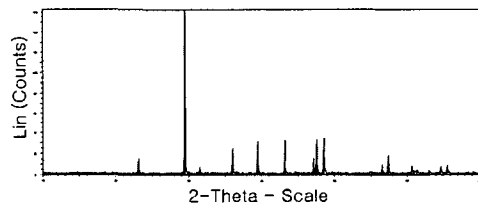


(c) 40°C , atmospheric pressure , 1.00wt%

Fig. 3. SEM photographs of calcium carbonate synthesized by the batch reactor method at various conditions of temperature, pressure, and concentration

4.3 탄산화반응에 따른 생성물의 XRD관찰

수산화 칼슘 슬러리 용액의 탄산화반응에 의한 생성물을 X-선 분말회절기(Podwer X-RAY Diffractometer, Model D5005 Diffractometer)로 분석하였다. 회분식 형태의 반응기를 이용하여 생성한 탄산칼슘(CaCO₃)의 결정구조는 칼사이트(calcite)임을 알 수 있었다. Fig. 4는 생성물의 X-선 분말회절기로 분석한 결과를 나타내었다.



40°C , 6.0 kg/cm² of pressure , 7.00 wt%

Fig. 4. The XRD pattern of calcium carbonate synthesized by the batch reactor method at various conditions of temperature, pressure, and concentration

5. 결론

본 실험에서 반응온도에 의한 영향으로는 먼저 입자의 크기와 형태에서 나타났다. 20°C에서는 0.05µm이하 크기의 미세한 입자를 가진 입방형의 calcite 탄산칼슘이 생성된 것을 알 수 있었으며

높은 온도인 40℃에서는 0.2 μ m이하 크기의 입방형과 0.5~2.0 μ m 크기의 방추형, 그리고 0.1 μ m 정도 크기의 판상형의 calcite 탄산칼슘이 복합적으로 생성된 것을 알 수 있었다. 반응온도가 높아질수록 생성입자의 크기는 커지고, 형태는 다양하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 온도에 의한 전도도의 변화를 살펴보면 온도가 높은 40℃에서는 반응종결시간이 약 1.6배정도 단축되었지만, 반응속도는 20℃에 비해 느린 것을 알 수 있었다.

생성된 탄산칼슘 입자의 크기와 형태는 수산화칼슘의 농도에 영향을 받지 않았다.

반응기 압력에 의해 생성된 입자의 크기와 형태에 20℃의 실험에서는 변화는 나타나지 않았다. 하지만 40℃의 실험에서는 압력이 증가할수록 생성된 입자의 형태가 방추형이 적어지고 입방형이 많아지며 약간의 판상형이 생성되는 것을 볼 수 있었다. 또한 입자의 크기는 상압에서 생성된 입방형의 크기가 0.2 μ m내외이었고, 방추형은 1~2 μ m이었으며, 입방형보다는 방추형이 더 많이 생성되었다. 반면 압력이 증가한 6.0kg/cm²에서 생성된 입방형은 크기가 0.1~0.05 μ m이었고, 방추형은 0.5~1 μ m이었으며, 방추형보다는 입방형의 생성이 더 많았다. 소량 생성된 판상형은 약 0.1 μ m의 크기를 나타내었다.

사 용 기 호

- k_1 : pseudo first order rate constant [1/sec]
- k_2 : second order rate constant
[cm³/gmole · sec]
- H : Henry's coefficient of solubility
[gmole/cm³ · atm]
- p : partial pressure of CO₂ at the gas-liquid interface [atm]
- r : reaction rate [gmole/sec · cm³]
- m : order of the chemical reaction with respect to the concentration of CO₂ [-]
- n : order of the chemical reaction with respect to the concentration of OH⁻ [-]

참 고 문 헌

[1] 유동석, 강석원, 이광래, "회분식 침전결정화 반응기에서의 수산화칼슘 슬러리 용액의 탄산화반응", *한국자원공학회지*, Vol. 34 No.1, pp.60~73, 1997.

[2] 송영준, "탄산화법에 의해 생성되는 침강성탄산칼슘의 입도와 형상제어", *인하대 자원공학과 박사학위 논문*, 1997.

[3] Kirk, R.E., Othmer, D.F., Overberger, C.G., Seaborg, G.T., Grayson, M. and Eckroth, D., "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, NY, v.4, 1978.

[4] Strutz, M.D., Pflieger, J.C. and Duncan, P.A., "Pulp and paper", Vol. 92 No. 8, pp. 39, Canada, 1991.

[5] Osterhuber, E.J., McFadden, M.G. and Roman, N., 1996 International Paper and Coating Chemistry Symposium, 47, 1996.

[6] 貫井徳藏, "炭酸カルシウムフィラーの進歩", *石筈と石灰*, No. 228, pp.53~59, 1990.

[7] J. Edenbaum, "Plastics Additives and Modifiers Handbook", Van Nostrand Reinhold, N.Y.

[8] Chakraborty, D., Agarwal, V. K., Bhatia, S. K. and Bellare, J., "Ind. Eng. Chem. Res.", Vol. 33, pp.2187, 1994.

[9] 이동휘, 공개특허공보 87-5861, 특허청, pp.35, 1987.

[10] 한춘 외3, KR-87-4 연구보고서, *한국동력자원연구소*, pp.85~127, 1988.

[11] 이희철, 박성식, "침강성탄산칼슘의 형태와 입도 제어", *인하대 박사학위논문*, 1996.

[12] 박찬훈, 안지환, "증산지역 석회석으로부터 경질탄산칼슘 제조에 관한 연구", *인하대학교 석사학위논문*, 1988.

[13] 신동욱, "무기공업의 현황과 전망 : 석회 · 석회석 공업", *화학공업과 기술*, 제2권, 제1호, pp.40~48, 1984.

[14] 日本石筈石灰學會, "石筈 石灰 핸드ブック", pp.278~281, 1972.

[15] 강윤찬, 박승빈, "산화칼슘의 저온수화에 의한 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 입방형 탄산칼슘 입자의 제조", *화학공학*, Vol. 35, No. 6, pp.846~849, 1997.

[16] 이상구, 정왕모, 김우식, 최창균, "MSMPR 반응기와 쿠에트-테일러 반응기에서 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화", *화학공학*, Vol. 38, No. 1, pp.67~74, 2000.

[17] V.A. Juvekar & M.M. Sharma, "Adsorption of CO₂ in a suspension of lime", *Chemical Engineering Science*, Vol.28, pp.825~837, 1973.