

고분자 첨가에 의한 탄산칼슘 결정의 형태특성

권철선, 정형기, 강혜진, 한현각*
 순천향대학교 나노화학공학과
 (chemhan@nate.com*)

Morphological characteristics of Calcium Carbonate crystals by adding Polymer

Chil-Sun Kwon, Hyong-Ki Jung, Hye-jin Kang, Hyun-Kak Han*
 Department of Chemical engineering, Soonchunhyang University
 (chemhan@nate.com*)

1. 서론

결정화공정은 용액에서 유용한 물질을 고체형태로 얻고자 할 때 널리 쓰인다. 결정화 공정으로 제조된 결정은 크기, 입도분포, 습성(habit) 및 순도가 규격을 만족하여야 한다. 결정이 생성되는 과정에서 이들 인자는 서로 긴밀한 관계가 있다. 또한 결정화공정은 분리 및 단위조작기술로서 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.

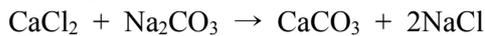
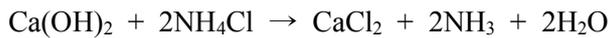
수용액상에서 화학 침전에 의해 탄산칼슘 결정을 석출시키는 방법은 이미 오래전에 연구되어 산업에 이용되었고 최근에는 양질의 미세입자 또는 초미세입자에 관심을 모으고 있으며 주로 결정의 모양과 크기에 영향을 미치는 반응 조건과 첨가제에 관한 연구가 진행되어 왔다. 탄산칼슘의 중요한 특성 중의 하나는 그 형태의 다양성이다. 일반적으로 방해석 결정(calcite), 침상 결정(aragonite), 구형 결정(vaterite) 등의 세 가지로 구분되며, 전자의 두 종류는 결정형태가 전혀 다른 등축정계와 사방정계이고, vaterite는 가장 불안정하여 자연 상태에서의 존재가 어렵다. 실제 공업적으로 널리 사용되는 것은 calcite로, 이는 합성방법에 따라 방추형, 입방형, 구형 등의 모양을 가지며, aragonite는 440 °C 이상에서는 안정성이 큰 방해석으로 전환되고 결정은 사방정계의 주상이다. 탄산칼슘은 제조방법에 따라 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(PCC, precipitated calcium carbonate)과 결정질의 석회석을 물리적으로 직접 파쇄 및 분쇄 등에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(GCC, ground calcium carbonate)으로 나눌 수 있다. 이전에는 충전제용으로 중질 탄산칼슘이 주로 사용되었으나 입자의 상과 형태 제어가 어렵고 입도가 균일하지 않으며 기능성을 부여하기 어렵다는 등의 단점 때문에 최근에는 침전성 탄산칼슘이 이의 수요를 점차 대체해 가고 있는 추세이다.

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

본 연구는 고분자인 Poly(acrylic acid)(PAA)를 첨가한 회분식 침강성 탄산칼슘 결정화공정에서 PAA수용액의 농도와 분자량 그리고 반응온도가 탄산칼슘의 결정형태에 미치는 영향에 관해 연구하였다.

2. 이론

침강성 탄산칼슘제조법 중 Soda Process or Solvay Process은 Ammonia soda process의 부산물인 염화칼슘 수용액을 소다회 또는 탄산암모늄 수용액과 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방법이다. 반응물의 농도와 온도를 조절함으로써 입도가 다른 제품을 만들 수 있으며, 고순도의 탄산칼슘을 만들 수 있어서 미국 약전 규격(USP grade)에 맞는 제품을 생산할 수 있다. 반응식은 다음과 같다.



본 연구에서는 Solvay Process에서 염화칼슘 용액과 탄산나트륨 용액을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다.

3. 실험

3.1 실험재료

본 실험에서는 염화칼슘($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN CHEMICAL, 71.0~77.5%), 탄산나트륨(Na_2CO_3 , DUKSAN, 99+%), 염화나트륨(NaOH , DUKSAN, 93.0~100%)이 사용되었다.

고분자 첨가제로 PAA(Poly(acrylic acid), ALDRICH, 50 wt% Solution in water) Mw 2,000과 PAA(Poly(acrylic acid), ALDRICH, 35 wt% Solution in water) Mw 100,000과 PAA(Poly(acrylic acid), ALDRICH, 35 wt% Solution in water), Mw 250,000 를 사용하였다.

3.2 실험장치

실험장치는 반응기, 항온 및 혼합기로 이루어져 있다. 반응기는 200 ml 삼각플라스크를 사용하였으며, 최초 반응에서 온도는 항온수조(DASOL, DS-21L)를 이용하여 유지 하였고 균일한 혼합과 항온을 위하여 온도조절과 혼합장치가 있는 SHAKING INCUBATOR (HANBAEK, HB-201SF)를 사용하였다.

3.3 실험방법

0.5M CaCl_2 수용액과 0.5M Na_2CO_3 수용액을 만든다. 상변화는 30 °C, 60 °C, 80 °C에서 실험 하였다. 항온수조에 1차증류수 80 ml이 담긴 삼각플라스크를 넣고 반응온도가 일정하게 유지되면 PAA수용액의 농도를 각 0g /L, 0.125 g/L, 0.25 g/L, 0.625 g/L로 변화하여 넣어준다. 여기에 Na_2CO_3 수용액 1.28 ml을 넣는다. 1M HCl 또는 1M NaOH를 사용하여 pH 10을 맞춘 후, CaCl_2 수용액 1.28 ml을 넣는다. 1분간 교반시킨 후, 24시간동안 SHAKING INCUBATOR에 방치한다. PAA(Poly(Acrylic acid)) 분자량은 Mw 2,000, Mw 100,000, Mw 250,000으로 PAA수용액의 농도는 각각 0 g/L, 0.125 g/L, 0.25 g/L, 0.625 g/L로 변화를 주어 실험하였다.

3.4 분석

입자의 형상은 Membrane filter(0.5 μm)로 결정과 모액을 분리한 후 1차 증류수로 세척하고 80 °C 건조기(Dry oven; JOHNSAM)에서 건조하였다. 건조된 결정은 SEM(Scanning Electron Microscopy; JEOL)과 XRD(X-ray diffraction, JEOL)를 사용하여 결정형태를 확인하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 결정상 변화

탄산칼슘에는 calcite와 vaterite, aragonite 세 종류의 결정 형태가 있는 것으로 알려져 있다. 그림 1은 온도별 탄산칼슘 결정의 XRD 자료이다. (a), (b), (c)는 30 °C, 60 °C, 80 °C에서 제조한 결정이고, (d)와 (e)는 Library에 있는 calcite, aragonite 결정 자료이다. 30 °C, 60 °C에서는 주로 calcite가 생성되지만, 80 °C에서는 aragonite가 생성됨을 알 수 있다. 그림 2는 60 °C에서 PAA 농도변화에 따른 탄산칼슘 결정의 XRD 자료로서 PAA 농도가 (a)는 0 g/L, (b)는 0.125 g/L, (c)는 0.25 g/L이고, (d)와 (e)는 Library에 있는 calcite, aragonite 결정 자료이다. PAA가 없을 때 calcite 결정이 생성되다가, PAA를 첨가함으로써 결정상의 변화가 일어나 aragonite가 생성됨을 보여주고 있다. 30 °C에서는 calcite의 변화가 없었으며, 80 °C에서도 aragonite의 변화가 없었다. 그림 3은 60 °C에서 생성된 결정의 SEM 사진으로 (a)는 PAA 농도가 0%, (b)은 PAA 0.125% (c) 0.25% 첨가한 것으로 PAA농도가 증가함으로써 탄산칼슘결정이 calcite에서 aragonite로 결정상 변화가 있음을 확실히 알 수 있다.

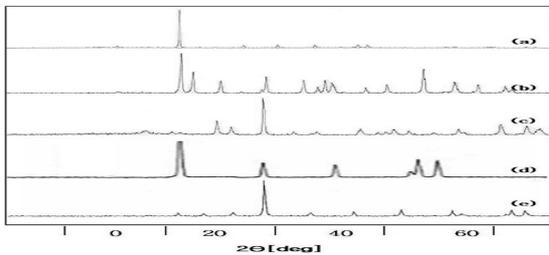


Fig.1. XRD patterns of CaCO_3 by temperature change. (a)30 °C (b)60 °C (c)80 °C (d)calcite library (e)aragonite library

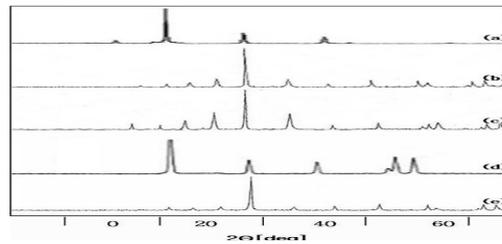


Fig.2 XRD patterns of CaCO_3 by PAA concentration at 60 °C. (a)0 g/L (b)0.125 g/L (c)0.25 g/L (d)Calcite library (e) Aragonite library.

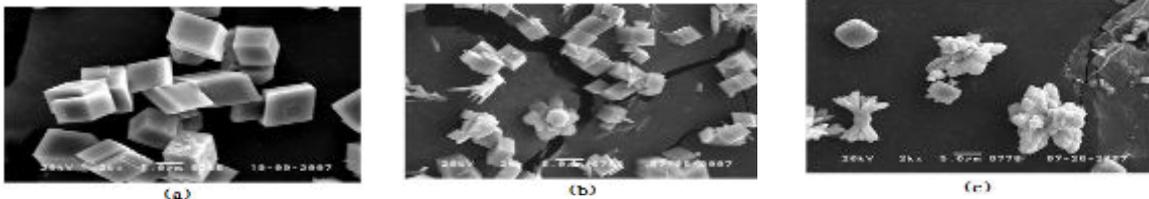


Fig. 3. SEM image of CaCO_3 by PAA concentration at 60 °C. (a) 0 g/L (b) 0.125 g/L (c) 0.25 g/L

5. 결론

탄산칼슘 결정화 공정에서 PAA(Poly(acrylic acid))를 첨가제로 사용하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) PAA 수용액을 첨가하지 않았을 때 방해석 형태(calcite)결정이 생성되다가 PAA를 첨가함으로써 결정상의 변화가 일어나 침상형 형태(aragonite)결정이 생성됨을 보여주었다.
- (2) PAA 수용액 농도가 증가함으로써 탄산칼슘 결정이 방해석 형태(calcite)에서 침상형 형태(aragonite)로 결정상 변화가 있음을 알 수 있었다.
- (3) 30 °C, 60 °C에서는 주로 방해석 형태(calcite)가 생성되지만, 80 °C에서는 침상형 형태(aragonite)가 생성됨을 알 수 있었다.

이를 바탕으로 하여 연속식 공정에 적용할 수 있는 최적조건을 찾아내는 것이 앞으로 필요하고 형상의 제어가 가능한 또 다른 고분자 첨가제를 찾아내는 연구가 계속되어야 할 것이다.

6. 참고문헌

1. 김기호, "Aragonite 합성에 미치는 첨가물의 영향", 석사학위논문, 서울대학교 (2003).
2. 박명재, 안지환, 김환, "침강성 탄산칼슘 현탁액의 분산 안정성에 관한 연구," J. of the Korean Ceramic Society, 38(4) (2001).
3. 안지환, 이재성, 주성민, 김형석, 김종국, 한춘, 김환, "Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate in Ca(OH)₂-CO₂-H₂O System by the Continuous Drop Method of Ca(OH)₂ Slurry", J. of the Korean Ceramic Society, 39(4) (2002).
4. 안지환, 주성민, 김형석, 박삼식, 김대현, 김환, "Effect of Reaction Temperature on the CaCO₃ Crystallizing Powder for the Synthesis of Basic Calcium Carbonate Process," 2nd Asian Conference in Crystal Growth and Crystal Technology, (2002).
5. 안지환, "아라고나이트 합성 제조기술," 제3회 산업광물 심포지움 (2002).
6. 주성민, 안지환, 김형석, 한기석, 김환, "석회석을 원료로 한 침강성 탄산칼슘의 에멀전 기술개발 현황," 제3회 산업광물 심포지움 (2002).
7. 주성민, 박삼식, 안지환, 강득주, 김호성, "침강성 탄산칼슘의 활용과 제지산업에서의 응용," 제3회 산업광물 심포지움 (2002).
8. 최경선, 안지환, 이흥림, 김환, "Preparation of Acicular Type Aragonite PCC Powders by Carbonation Process," PACRIM4(Ceramics in Novel Service Environments) An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses, Hawaii (2001).
9. 한현각, 정옥희, 임미희, 김진아, "연속식 탄산칼슘 결정화기에서 교반속도와 온도가 압도분포에 미치는 영향", Korean, Chem., Eng. Res., 44, 3, 289-293 (2005)
10. 한국지질자원연구원, "석회석을 원료로 한 침강성 탄산칼슘 filler의 다형제어 기술개발 보고서," (2002).
11. 한국지질자원연구원, "제지용 염기성 탄산칼슘 기술개발 보고서," (2002).
12. 한국지질자원연구원, "석회석의 고부가가치 활용을 위한 에멀전화 기술개발 보고서," (2001).
13. Baskar Sen Gupta : Mixing and Crystallization
14. Bramley, A. S., Hounslow, M. J. and Ryall, R. L.: *Chem. Eng. Sci.*, 52, 5 (1997).
15. Brecevic, L. and Nielsen, A.E., : Solubility of Amorphous Calcium Carbonate. *J. Crystal Growth*, 98, 504 (1989).
16. Chiu, F.C., Lai, S.M., Wong, C.M. and Chang, C.H.: *J. Applied Polymer Science*, 102 2276-2284 (2006).
17. Dalas, E., Klepetsanis, P.G. and Koutsoukos, P.G.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 224, 56-62 (2000).
18. Domingo, C., Garcia-Carmona, J., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J. and Comez-Morale, J.F.: *J. Crystal Growth*, 271, 268-273 (2004).
19. Garcia-Carmona J., Gomez-Morales, J., Fraile-Sainz, J. and Todriguez-Clemente, R., *Power Technology*, 130, 307-315, (2003).
20. Gu, w., Bousfield, D.W. and Tripp, C.P.: *J. Material Chemistry*, 16, 3312-3317 (2006).
21. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S.: *HWAHAK KONGHAK*, 28, 58 (1990).