

탄산화반응에서 계면활성제에 의한 침강성 탄산칼슘 morphology 변화

황정우, 김준환, 이동현*
 성균관대학교 화학공학과
 (dhlee@skku.edu*)

**Morphological Changes of Precipitated Calcium Carbonate by Surfactant
 in Calcium Carbonate Production**

Jung-Woo Hwang, Joon-Hwan Kim, Dong-Hyun Lee*
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (dhlee@skku.edu*)

서론

탄산칼슘(CaCO_3)은 자연에서 발생하는 가장 풍부한 광물 자원 중 하나이며 지질학적 및 광물학적 관점에서 많은 연구보고가 있다[1]. 탄산칼슘은 제조방법에 따라서 결정질의 석회석을 물리적으로 직접 파쇄 및 분쇄 등에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 나눌 수 있다. 중질 탄산칼슘은 입자의 형태 제어가 어렵고 입도가 균일하지 않기 때문에 침강성 탄산칼슘의 수요와 그 다양성이 증가되고 있는 추세이고 최근에는 양질의 미세입자 또는 초미세입자에 관심을 모으고 결정의 크기와 결정의 모양에 영향을 미치는 반응 조건과 첨가제에 관한 연구가 진행되어 왔다[2,3]. 석회석산업은 석회석 및 생소석회의 단순 제조에 의한 제강, 시멘트 등의 용도로 대부분 사용되고 있으나, 고급화 및 새로운 수요(환경, 식품첨가물, 충전제, 의약품 등) 창출로 인해 다양한 분야에서 고품질의 탄산칼슘(calcium carbonate)을 필요로 하게 되었다. 탄산칼슘은 결정형태에 따라 calcite, aragonite 그리고 vaterite로 구분된다. 자연에 존재하는 대부분의 석회석은 calcite로 가장 안정한 형태의 탄산칼슘이며, vaterite는 자연에는 거의 존재하지 않는 매우 불안정한 입자로 알려져 있다. 따라서 vaterite는 주로 합성에 의해 제조될 뿐만 아니라 제조된 vaterite는 안정한 결정형태인 calcite로 쉽게 결정화 반응이 일어난다[4].

탄산가스화법에서는 현탁액의 농도, CO_2 가스 농도, 가스 유량, 반응온도 등의 다양한 반응조건에 따라 무정형, 입방형, 방추형, 침상형, 구형 등과 같은 다양한 형태의 탄산칼슘 입자들이 제조된다[5].

본 연구에서는 슬러리 기포탑을 이용하여 탄산화반응에 의한 침강성 탄산칼슘 합성에 있어 계면활성제의 농도가 합성된 탄산칼슘의 morphology 변화, 평균 입도 및 비표면적에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위한 연구를 수행하였다.

실험

본 실험에서 사용한 반응기는 Fig. 1과 같이 높이가 100cm, 직경이 11cm이고 중앙에 직경 4cm인 튜브가 들어있는 8L 용량의 원통형 아크릴 반응기를 사용하였다. 반응기 밑에는 glass beads가 바닥에서 15cm 높이로 채워져 있으며 반응기 중앙에 직경 4cm인 튜브에는 온도를 25°C 로 유지하기 위해 온도컨트롤러가 설치되었다. 실험에 사용한 3차 증류수는 5L이며 gas의 유량은 air와 CO_2 가스를 합한 것으로 총 부피유량(3~6 L/min)을 기준으로 이산화탄소의 부피분율(0.3~0.6), 수산화칼슘의 농도 및 계면활성제의 농도의 영향을 나타내었다. 반응이 진행되는 동안 전도계와 pH meter는 computer와 연결되어 전기 전도도와 pH를 연속적으로 측정하여 데이터를 자동적으로 저장될 수 있게 하였다. 수산

화칼슘 현탁액에 이산화탄소를 주입하여 합성한 탄산칼슘은 80°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 FT-IR로 분석하였다. 합성된 입자의 평균입경은 레이저 입도분석기(OMEC, LS-POP(VI))를 사용하여 Debroucker의 평균 입경으로 측정하였다. 또한 SEM(JEOL LTD, JSM 890)을 이용하여 탄산칼슘 입자의 형상을 확인하였다.

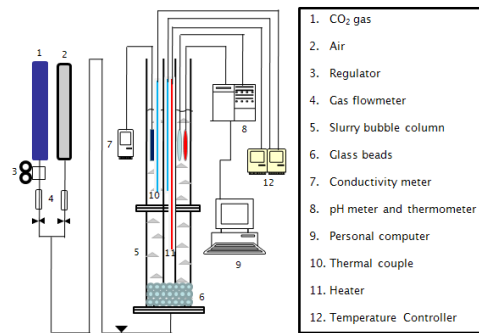


Fig.1. Schematic diagram of the slurry bubble column system.

결과 및 토론

Fig. 2는 이산화탄소의 부피유량이 3.6 L/min이고 수산화칼슘 농도가 포화수용액 상태인 0.16 wt%에서 수산화칼슘의 전화율에 따른 모포로지를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 나타난 입자들은 수산화칼슘의 농도가 포화상태에서 합성하였기 때문에 수산화칼슘의 입자는 존재하지 않는다. Fig 2 (a)에서 (e)는 전화율이 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 그리고 1.0에서 합성된 탄산칼슘의 SEM 이미지이다. 수산화칼슘 전화율에 따른 탄산칼슘의 모포리지를 살펴보면 수산화칼슘의 전화율이 0.6일 때 까지는 결정의 형태가 뚜렷하지 않으나 0.6~0.8에서 어느 정도 결정 형태가 나타나기 시작하며 0.8~1.0사이에서 결정 크기가 크게 성장하였고 결정 형태도 육면체로 분명하게 나타났다.

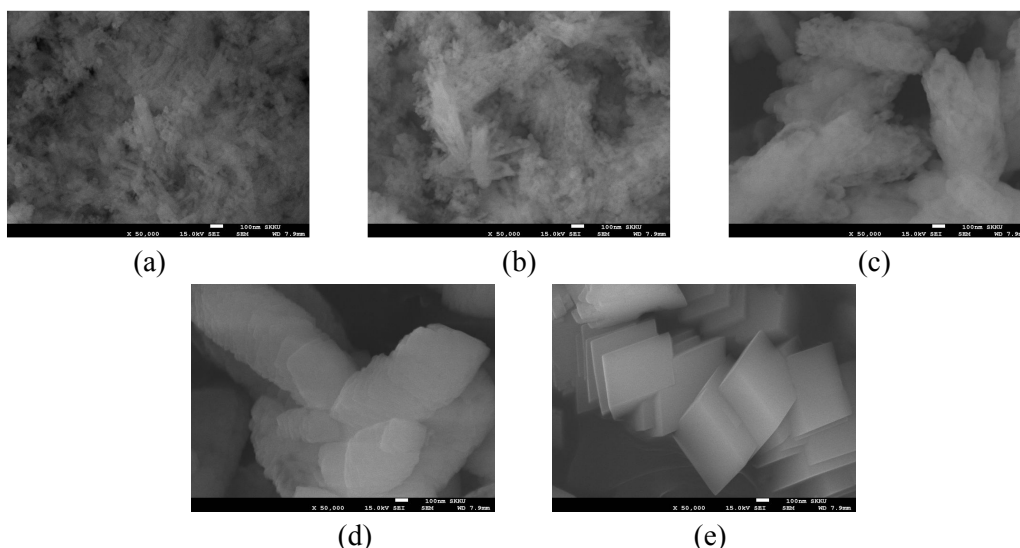


Fig. 2. Morphological changes of CaCO_3 with conversion of Ca(OH)_2 ; 3.6 L/min CO_2 , 0.16 wt% Ca(OH)_2 ; (a) conversion=0.2, (b) conversion=0.4, (c) conversion=0.6, (d) conversion=0.8, and (e) conversion=1.

Fig. 3은 3.6 L/min CO₂ 유량과 0.16 wt% 수산화칼슘의 농도에서 음이온 계면활성제인 Dispex N40(sodium polyacrylate)의 농도를 달리하여 합성한 탄산칼슘의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 계면활성제의 농도가 증가할수록 비결정질의 탄산칼슘의 생성되었다. Dispex N40의 특징은 물에 용해되어 친수성기가 음이온을 나타내게 되고 이러한 음이온의 계면활성제는 탄산칼슘 입자 표면에 흡착이 되어 탄산칼슘 morphology 형성에 영향을 주는 것으로 판단된다. 따라서 계면활성제의 농도가 증가할수록 합성된 탄산칼슘의 표면은 거칠어지는 것을 확인할 수 있다. 또한 계면활성제의 농도가 증가할수록 입자 사이즈도 증가하게 되었고 계면활성제의 첨가로 인해 crystal 성장에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

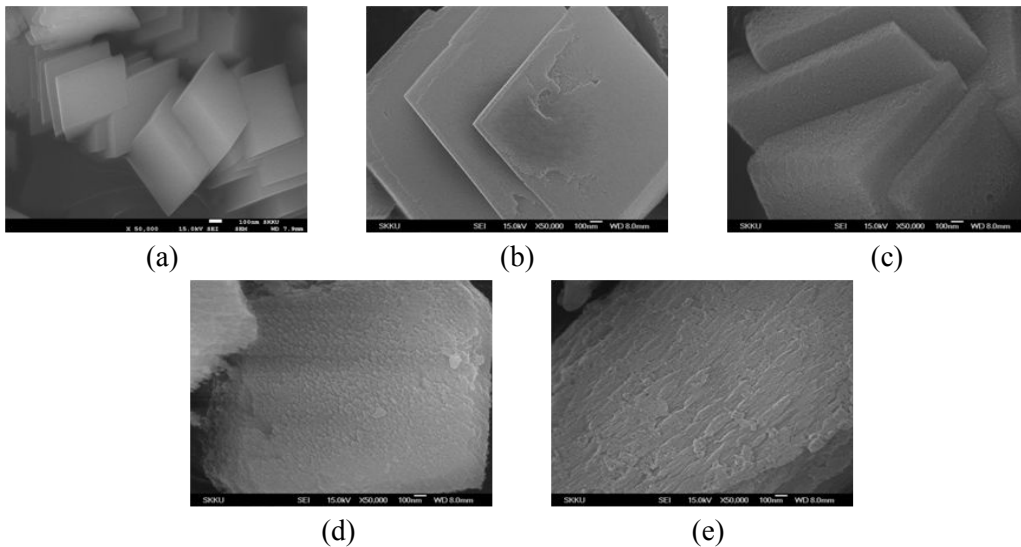


Fig. 3. SEM images of CaCO₃ ; 3.6 L/min CO₂, 0.16wt% Ca(OH)₂ (a) surfactant=0 wt%, (b) surfactant=2 wt%, (c) surfactant=4 wt%, (d) surfactant=8 wt%, (e) surfactant=16 wt%.

Fig. 4는 CO₂ 유량이 0.9 L/min으로 일정할 때 계면활성제의 농도에 따른 탄산칼슘의 입자 사이즈 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수산화칼슘의 농도가 0.16, 0.32, 0.48 wt% 구간에는 계면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘 입자 사이즈는 증가하는 경향을 보이며 0.64 wt%에서는 계면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘 입자 사이즈는 감소하는 경향을 보인다. 0.16, 0.32, 0.48 wt% 구간에서 계면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 입자 사이즈가 증가하는 이유는 계면활성제의 농도가 증가할수록 입자 표면에 더 많은 양의 계면활성제가 흡착이 되어 2차적인 핵의 생성보다 crystal의 성장을 더 촉진시키는 것으로 판단된다. 한편 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%에서는 초기 탄산칼슘 입자가 응집되어 있었으나 계면활성제를 첨가함으로써 탄산칼슘의 응집을 방해하게 되고 계면활성제의 농도가 증가할수록 이러한 응집은 줄어들어 입자 사이즈는 감소하였다고 판단된다.

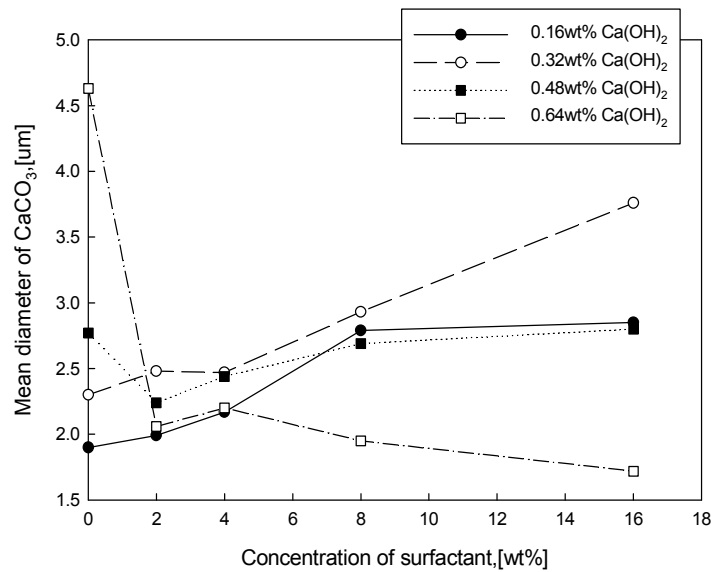


Fig. 4. Mean diameter of CaCO₃ with concentration of surfactant.

결론

탄산화반응에서 수산화칼슘의 전화율이 0.6일 때까지는 결정의 형태가 뚜렷하지 않으나 0.6~0.8에서 어느 정도 결정 형태가 나타나기 시작하며 0.8~1.0사이에서 결정 크기가 크게 성장하였고 결정 형태도 육면체로 분명하게 나타났다. 또한 계면활성제 첨가는 합성된 탄산칼슘의 morphology 형성에 영향을 주었고 계면활성제의 농도가 증가할수록 평균 입도는 증가하였다.

참고문헌

1. Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Silk Digested Amino Acid", *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1107-1112(2008).
2. Matahwa, H., Ramiah, V. and Sanderson, R. D., "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Modified Polysaccharides and Linear Polymeric additives", *Journal of Crystal Growth*, **310**, 4561-4569(2008).
3. Ahn, J. H., Lee, J. S., Joo, S. M., Kim, H. S., Kim, J. K., Han, C. and Kim, H., "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), 327-335(2002).
4. Lyu, S. G., Park, N. K., Sur, G. S. and Lee, T. J., "Influence of Polymorphs of Calcium Carbonate on Their Reactivity with H₂S", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 174-180(2000).
5. Kang, Y. C., Park J. and Park, S. B., "Preparation of Needle-Like Calcium Carbonate Particles from Calcium Hydroxide Suspension by Carbonation Process", *HWAHAK KONGHAK*, **35**(2), 319-323(1997).