

기포탑 반응기에서 반응 속도에 따른 침강성 탄산칼슘의 모폴로지 변화

황정우 · 이 용* · 이동현†

성균관대학교 화학공학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
*단국대학교 화학공학과
448-701 경기도 용인시 수지구 죽전동 126
(2009년 8월 19일 접수, 2009년 9월 17일 채택)

Morphological Change of Precipitated Calcium Carbonate by Reaction Rate in Bubble Column Reactor

Jung Woo Hwang, Yoong Lee* and Dong Hyun Lee†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi 440-746, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi 448-701, Korea

(Received 19 August 2009; accepted 17 September 2009)

요 약

슬러리 기포탑에서 침강성 탄산칼슘의 평균입도와 모폴로지의 변화에 대한 수산화칼슘의 농도(0.16~0.64 wt%), 총 부피유량(3~6 L/min) 및 이산화탄소의 부피분율(0.3~0.6)의 영향을 나타내었다. 실험에 사용한 반응기는 높이가 1.0 m, 직경이 0.11 m이고 중앙에는 직경 4 cm인 튜브가 들어있는 슬러리 기포탑이다. 반응 시간에 따른 수산화칼슘의 전화율을 구하기 위해 FT-IR을 이용하여 수산화칼슘과 탄산칼슘 함량비에 따른 검량곡선을 구하였다. 수산화칼슘의 포화농도인 0.16 wt%에서 이산화탄소의 유량에 따른 침강성 탄산칼슘의 모폴로지를 살펴보면 반응 속도가 증가할수록 결정 크기는 증가하는 경향을 보이며 결정의 형태는 단일 결정으로 존재하는 입자들이 많아졌다. 또한 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 결정 크기는 감소하지만 입자들간의 응집에 의해 탄산칼슘의 평균 입도는 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract – Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration(0.16~0.64 wt%), total volumetric flow rate(3~6 L/min) and CO_2 volume fraction(0.3~0.6) on morphology of the precipitated CaCO_3 and the mean particle size of the precipitated CaCO_3 were investigated in the slurry bubble column reactor. Experiments were carried out in acrylic reactor(0.11 m-ID×1.0 m-high) with an internal tube(0.04 m-ID×1.0 m-high). The calibration curve on the mass ratio of CaCO_3 to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was obtained by FT-IR for the conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the reaction time. The reaction rate of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increased with increasing the volumetric flow rate of CO_2 . From SEM images, the crystal size of CaCO_3 increased with increasing the reaction rate in the saturated concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.16 wt%). In addition, the crystal size of precipitated CaCO_3 decreased with increasing the concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, but the mean particle size of precipitated CaCO_3 increased with increasing the concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Key words: Precipitated Calcium Carbonate, Slurry Bubble Column, Conversion, Morphology, Reaction Rate

1. 서 론

오늘날 탄산칼슘(CaCO_3)은 종이, 페인트, 충전재, 희석재, 살충제, 화장품, 플라스틱 그리고 제약 등 여러 산업 분야에 널리 사용되고 있다. 탄산칼슘의 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[1-7]. 탄산칼슘은 잘 알려진 바와 같이 결정 구조에 따라 calcite, aragonite, 그리고 vaterite로 구분되며 각각은 동질이상이다[8-10]. Calcite는 열역학적으로 가장 안정한 상태이지만 vaterite는 가장 불안정하여 calcite나 aragonite로 변형된다[11-13]. 일반적으로 침강성 탄산칼슘 합성은 액-액 반응법과 기-액 반응법이 있다[8,14]. 침강성 탄산칼슘의 제조 방법에서 액-액 반응법은 염화칼슘(CaCl_2) 용액과 탄산나트륨(Na_2CO_3)

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dhlee@skku.edu

‡ 이 논문은 KAIST 김삼돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

용액을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하고 기-액 반응법은 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 용액에 이산화탄소(CO_2)의 기체를 주입하여 탄산칼슘을 제조하고 있다. 기-액 반응법은 교반조 반응기(stirred tank reactor)와 슬러리 기포탑(slurry bubble column)을 주로 사용하고 있으며 본 실험에서는 슬러리 기포탑을 사용하였다. 슬러리 기포탑에서 기-액 반응은 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온의 빠른 반응에 의해 침강성 탄산칼슘으로 합성된다. 이러한 모든 반응에서는 핵의 생성(nucleation), 결정 성장(crystal growth), 그리고 응집(aggregation)이 포함된다[14]. 고체 입자들은 처음에 핵이 생성되고 그 다음 결정 성장과 응집에 의해 형성된다. 슬러리 기포탑에서 기-액 반응은 먼저 액상에 반응 기체의 이동과 관련된 전달공정과 기포후류에 의한 수력학적인 특성이 고려되어야 하는데 이러한 것들이 탄산칼슘의 형태나 입자 크기에 영향을 주기 때문이다[12]. Tsutsumi 등[14]은 기포후류운동에 의한 결정들의 충돌은 성장하고 있는 결정표면에서 작은 결정 조각들이 떨어져 나오며 이러한 결정 조각들은 2차 핵(secondary nucleation)의 생성메커니즘이 된다고 설명하고 있다. 또한 기포후류운동에 의한 결정의 분리는 입자크기분포의 결정에도 큰 영향을 준다[14].

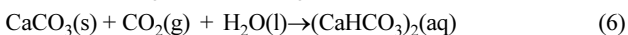
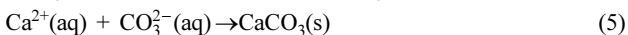
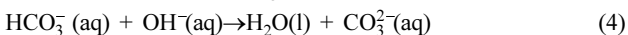
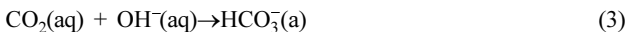
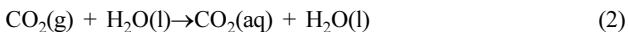
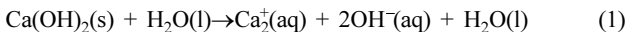
최근에 몇몇 문헌들을 보면 탄산칼슘의 정량적 분석에 FT-IR spectroscopy이나 Raman spectroscopy를 이용하고 있다[16-18]. Legodi 등[13]은 FT-IR spectroscopy를 이용하여 시멘트에 포함된 수산화칼슘과 탄산칼슘의 함량을 계산하였다. FT-IR spectroscopy의 결과에서 carbonate bands 피크(peak)의 세기(intensity) 차를 이용하여 수산화칼슘과 탄산칼슘의 함량비를 계산하였다.

본 연구에서는 슬러리 기포탑을 이용하여 탄산화반응에 의한 침강성 탄산칼슘을 합성하고, FT-IR spectroscopy를 이용하여 반응 시간에 따른 수산화칼슘의 전하율(conversion)과 반응 속도(reaction rate)에 따라 합성된 탄산칼슘의 모폴로지(morphology) 변화 및 평균 입도를 알아보기 위한 연구를 수행하였다.

2. 이론적 배경

석회유에 탄산가스를 주입하여 침강성 탄산칼슘을 제조하는 탄산화 반응은 기체, 액체 및 고체의 3상을 포함하는 불균일반응이다.

Juverkar 등[19]은 석회유의 탄산화반응과정이 식 (1)~(5)와 같은 기본반응들로 진행된다고 보고하였고, 이산화탄소를 과잉으로 함유한 용액에서는 합성된 탄산칼슘이 탄산수소칼슘으로 재용해된다[20].



이 반응들 중에서 식 (3)~(5)는 순간적인 반응이기 때문에 전 반응의 율속 단계는 식 (1)의 수산화칼슘의 용해반응과 식 (2)의 탄산가스가 물에 흡수되는 반응일 것이다.

수산화칼슘은 물에 한정된 용해도를 가지기 때문에 온도에 따라 pH 12~13 정도의 액상을 나타내며 이것에 탄산가스를 주입하면 중화반응이 일어나며 탄산칼슘의 침전이 생기게 된다. 석회유의 탄산

화반응이 진행되면 반응혼합물 속에는 OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CaHCO_3^+ 그리고 OH^+ 등의 6종의 전해질 이온이 존재할 수 있을 것이다[20].

3. 실험

Fig. 1은 침강성 탄산칼슘을 합성하기 위해 사용하고 있는 슬러리 기포탑의 개략도이다. 슬러리 기포탑의 높이는 1.0 m, 직경이 0.11 m이고 중앙에 직경 0.04 m인 튜브가 들어있는 원통형 아크릴로 제작되었다. 기포탑 하단부로부터 0.15 m까지 직경이 2 mm인 glass beads를 채워 넣어 버블에 의한 입자들의 유동이 균일하게 하였다. 그리고 반응 중에 온도를 25 °C로 유지하기 위해 반응기 중앙의 직경 0.04 m인 튜브 속에 가열기를 설치하여 온도를 일정하게 유지시켰다. 반응이 진행되는 동안에는 pH meter와 전기 전도도 장치를 이용하여 반응이 진행되는 상황을 연속적으로 측정하였으며, 측정된 데이터는 컴퓨터에 저장하였다.

수산화칼슘현탁액 5 L를 슬러리 기포탑에 채우고 이산화탄소기체와 공기의 유량을 조절한 다음 슬러리 기포탑에 주입시켜 탄산칼슘을 합성하였다. 합성된 탄산칼슘 수용액은 입도를 측정하기 위해 사용되며, 입도 측정이 끝난 후에는 거름종이를 사용하여 용액과 분리한 후 온도가 80 °C인 건조기 내에서 24시간 이상 건조하였다. 탄산칼슘의 반응 시간을 확인하기 위하여 pH meter(HANNA, HI221)와 전기 전도계(HACH, sension5)를 사용하였다. 합성된 탄산칼슘은 FT-IR(BRUKER, TENSOR27)을 사용하여 정성 및 정량 분석을 실시하였다. 또한 SEM(JEOL LTD, JSM 890)을 이용하여 탄산칼슘 입자의 형상을 확인하였으며, XRD(BRUKER, D8 FOCUS)를 이용하여 탄산칼슘의 결정구조를 확인하였다.

수산화칼슘과 탄산칼슘의 함량비는 탄산칼슘의 기준으로 0에서

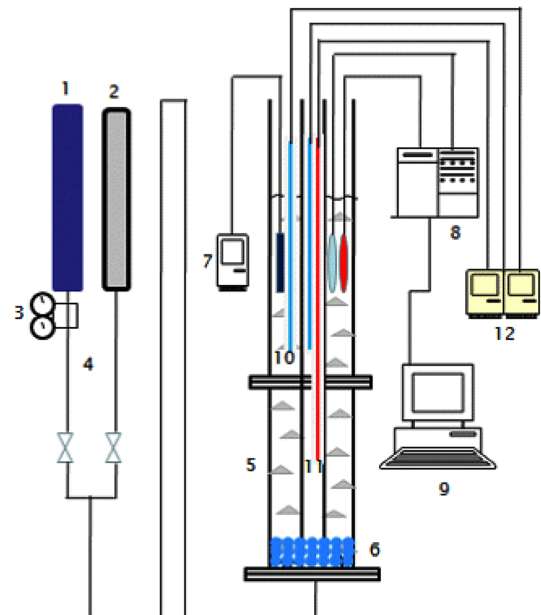


Fig. 1 Schematic diagram of slurry bubble column system.

- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1. CO_2 gas | 7. Conductivity meter |
| 2. Air | 8. pH meter and thermometer |
| 3. Regulator | 9. Personal computer |
| 4. Gas flowmeter | 10. Thermal couple |
| 5. Slurry bubble column | 11. Heater |
| 6. Glass beads | 12. Temperature controller |

100%까지 10% 간격으로 변화시켰다. FT-IR 측정에 사용된 펠렛들(pellets)은 KBr 0.5 g과 시료 0.005 g을 혼합하여 만들어졌다. 또한 carbonate bands peak 중에 $879\sim 711\text{ cm}^{-1}$ 범위의 peak를 적분하여 검량선을 그렸다.

탄산칼슘의 분산제로 음이온 계면활성제인 sodium hexametaphosphate(Junsei Chem. Co., Ltd.)를 사용하였으며, 0.21 wt%인 탄산칼슘 100 ml 용액에 분산제 0.1 g을 사용하였다. 또한 초음파 분산기(Branson, SONIFIER450)로 30분간 재분산시켰고, 초음파 분산기의 조사강도는 자체에 내장된 output controller 4로 조절하였고, duty cycle은 80%으로 고정시켰다.

합성된 입자의 평균입경은 레이저 입도분석기(OMEC, LS-POP (VI))를 사용하여 Debroucker의 평균 입경으로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

반응 온도가 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 CO_2 가스의 유량을 0.9 L/min 으로 고정하고 수산화칼슘의 농도를 0.16, 0.32, 0.48, 0.64 wt%로 변화시키며 탄산화반응을 시킨 결과 Fig. 2와 같이 반응 시간에 따른 pH 및 전기 전도도 변화 곡선이 얻어졌다. 수산화칼슘 용액 초기 pH 값은 수산화칼슘이 물에 용해되어 OH^- 이온이 증가함에 따라 12~13을 나타내지만 반응이 진행되는 동안 탄산화반응 기본 단계에 의해 OH^- 이온이 반응으로 소모되어 pH 값은 점차 떨어지게 되며, 반응이 끝난 후 pH 값은 6~7을 나타내었다[19]. Fig. 2의 전기 전

도도의 변화 과정으로부터 전기 전도도 변화 과정을 1차 하강구간, 1차 회복구간, 2차 하강구간, 2차 회복구간의 4단계로 나누어 생각을 하였다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 수산화칼슘의 농도가 0.16 wt%인 포화수용액 상태에서는 1차 하강구간만 나타나지만 수산화칼슘의 농도가 포화수용액이상일 때는 전기 전도도 곡선 상에서 1차 하강구간 이후 1차 회복구간이 나타나게 되고 1차 회복구간의 시간은 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 더 길어지게 된다. 이는 수산화칼슘의 용해도가 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 기준에서 $0.160\text{ g/100 ml-water}$ 이므로 아직 용해되지 않고 남아있던 수산화칼슘이 반응이 진행되면서 연속적으로 용해되기 때문이다. 1차 회복구간이 끝나면 2차 하강구간이 일어나게 되는데 이는 남아있던 수산화칼슘이 다 용해되어 더 이상 남아있지 않기 때문이다. 전기전도도 최저치 이후 2차적인 회복구간이 나타나게 되는데, 전기전도도 최저치 이후의 2차 회복구간이 나타나는 원인은 생성된 탄산칼슘이 용해도가 높은 탄산수소칼슘으로 재용해하기 때문이다[20]. 탄산화반응에서 pH meter와 전기 전도도 측정 장치로는 반응 시간에 따른 수산화칼슘의 전환율을 구할 수 없으므로 반응 시간에 따른 수산화칼슘의 전환율을 구하기 위해 FT-IR을 사용하였다.

Fig. 3은 수산화칼슘과 탄산칼슘의 함량비를 달리하여 FT-IR을 측정하여 얻은 피크를 보여주고 있다. 여기서 $930\sim 730\text{ cm}^{-1}$, $1,833\sim 1,782\text{ cm}^{-1}$ 그리고 $2,646\sim 2,423\text{ cm}^{-1}$ 에서 carbonate bands 피크가 측정되며 탄산칼슘의 함량이 많아질수록 피크의 세기가 크게 나타난다. 수산화칼슘 스펙트럼에서는 O-H 피크가 강하게 나타

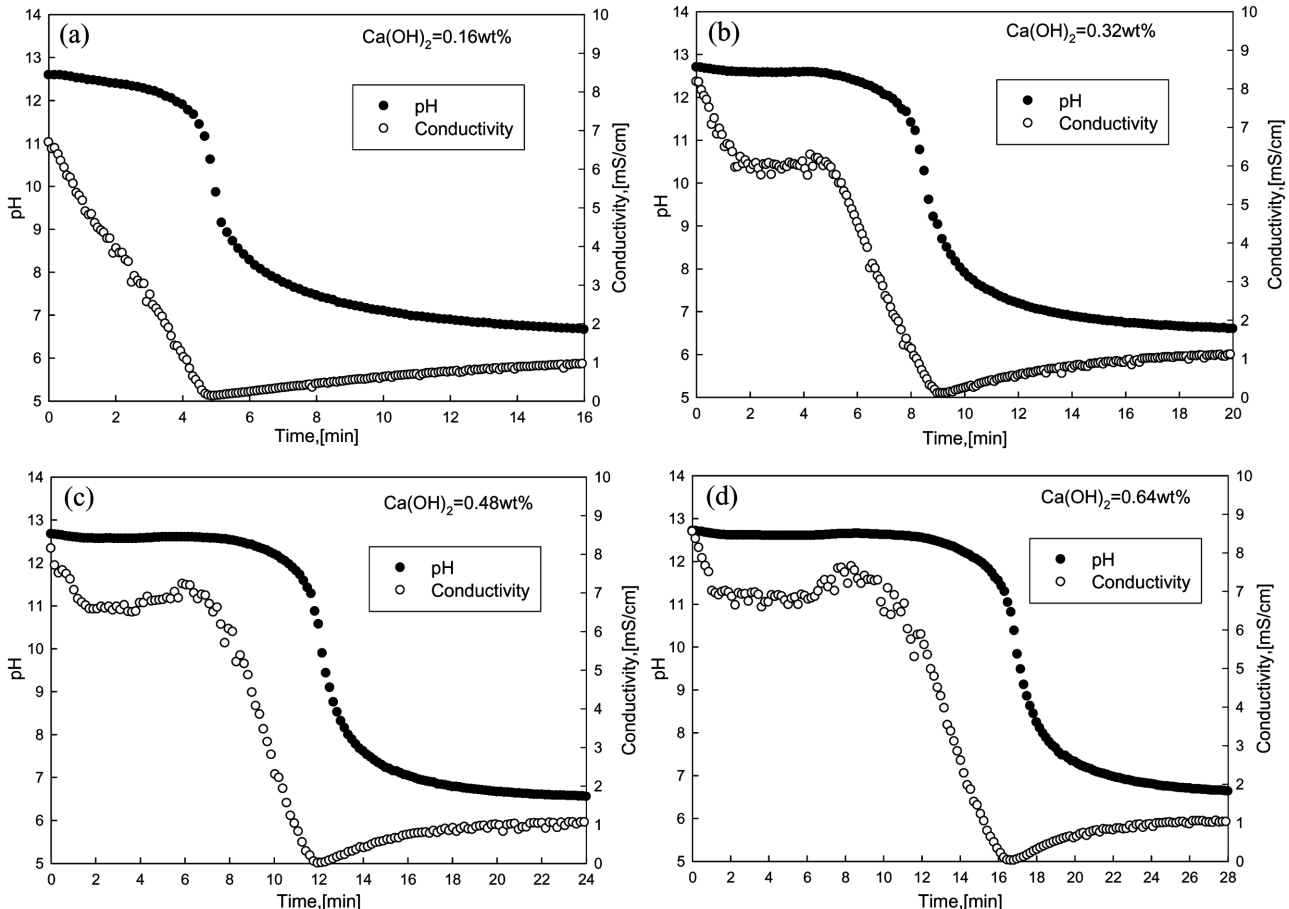


Fig. 2. Variation of pH and conductivity curve with the reaction time; $Q=3\text{ L/min}$, $\text{CO}_2=0.9\text{ L/min}$.

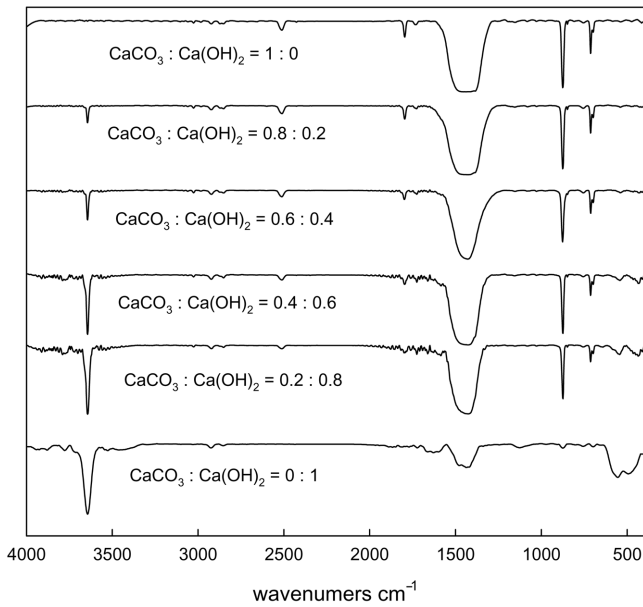


Fig. 3. FT-IR peak of percentage $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$ mixtures.

나며 탄산칼슘의 함량비가 커질수록 O-H 피크가 약해지다 100% 탄산칼슘에서는 O-H 피크가 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 탄산칼슘과 수산화칼슘의 함량비를 달리하여 3번의 FT-IR 측정을 통해 얻은 각각의 $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$ 혼합물과 CaCO_3 fraction에서 $879\text{--}711\text{ cm}^{-1}$ 범위에서의 피크를 적절한 평균값을 사용하여 검량선을 구하였고 이러한 검량선의 regression equation을 이용하여 각각의 샘플에서 탄산칼슘 및 수산화칼슘의 함량비를 계산하는데 활용되었다.

Fig. 4(a)는 이산화탄소의 유량이 0.2 L/min으로 일정할 때 수산화칼슘의 농도를 0.14~1.12 wt%로 증가시켜 얻은 수산화칼슘의 전화율을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 일정 전화율에 도달하는 시간은 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 길어졌다. 이러한 결과는 율속 단계가 이산화탄소와 수산화칼슘의 용해 속도이고 수산화칼슘의 용해도가 25 °C 기준에서 0.160 g/100 ml-water이므로 아직 용해되지 않고 남아있던 수산화칼슘이 반응이 진행되면서 연속적으로 용해되기 때문이다. Park[20]의 실험한 결과에서도 일정 전화율 도달 시간은 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 길어진다고 보고하였다. 그러나 같은 수산화칼슘의 농도에서 반응 시간에 따른 전화율이 본 연구 결과와 비교하여 Park[20]의 실험에서 일정 전화율 도달 시간이 더 짧은 이유는 실험에 사용한 증류수에 포함된 수산화칼슘의 양에 비하여 주입되는 이산화탄소의 유량이 상대적으로 커서 반응 속도가 빠르기 때문이다. Fig. 4(b)는 수산화칼슘의 농도가 1.12 wt%로 일정할 때 이산화탄소의 유량을 0.2~1.6 L/min으로 증가시켜 얻은 수산화칼슘의 전화율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전화율 도달시간은 이산화탄소의 유량이 증가할수록 짧아졌다. 이는 이산화탄소의 유량이 증가할수록 기포의 발생빈도와 기액 접촉면적이 증가하여 물에 용해되는 이산화탄소의 농도가 많아져서 반응 속도가 증가하였기 때문이다. 즉 이산화탄소의 유량이 증가하면 물에 용해되는 CO_3^{2-} 이온도 상대적으로 증가하게 되고 그에 따른 Ca^{2+} 이온과의 반응도 빨라지기 때문이다. Park[20]의 결과에서도 이산화탄소의

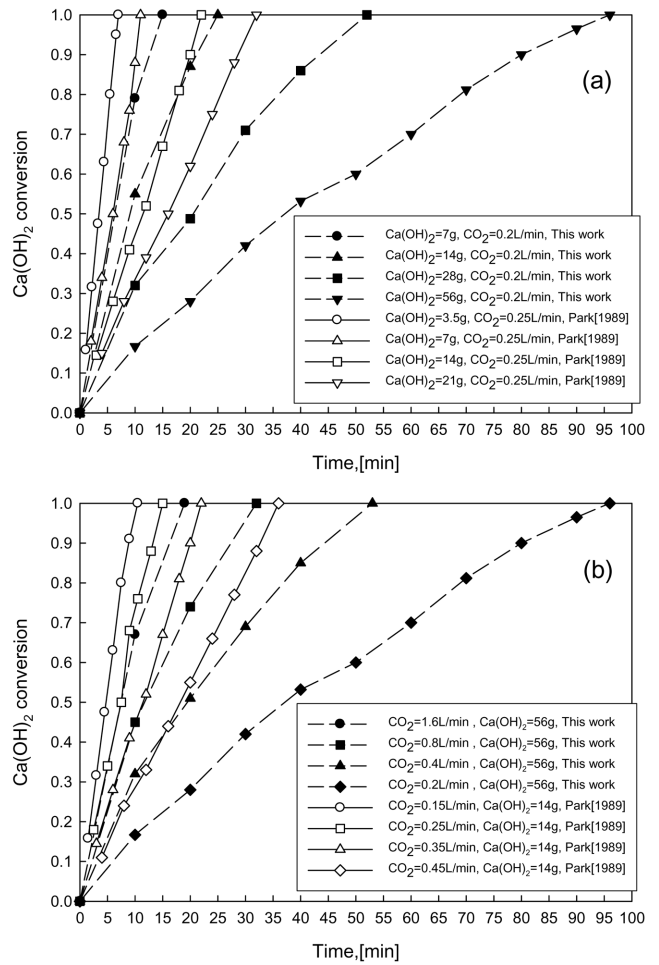


Fig. 4. Variation of Ca(OH)_2 conversion with the reaction time; (a) concentration of Ca(OH)_2 , (b) flow rate of CO_2 .

유량이 증가함에 따른 전화율을 살펴보면 이산화탄소의 유량이 증가할수록 반응 속도가 증가하여 전화율 도달 시간은 짧아진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 이산화탄소의 부피유량이 0.9 L/min이고 수산화칼슘 농도가 포화수용액 상태인 0.16 wt%에서 수산화칼슘의 전화율에 따른 모폴로지를 나타낸 것이다. Fig. 5에 나타난 입자들은 수산화칼슘의 농도가 포화상태에서 합성하였기 때문에 수산화칼슘의 입자는 존재하지 않는다. Fig 5(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 모폴로지를 살펴보면 수산화칼슘의 전화율이 0.6일 때까지는 결정의 형태가 뚜렷하지 않으나 0.6~0.8에서 어느 정도 결정 형태가 나타나기 시작하며 0.8~1.0 사이에서 결정 크기가 크게 성장하였고 결정 형태도 분명하게 나타났다. 결정 형태는 육면체 구조를 가지고 있으며 여러 결정들이 층모양으로 응집이 되어 성장한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 포화수용액인 0.16 wt% 수산화칼슘의 농도에서 0.9~3.6 L/min 이산화탄소의 유량에 따라 합성된 탄산칼슘의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 유량이 증가한다는 것은 용액 속에 CO_2 가 빨리 용해되어 반응 속도가 빨라진다는 의미로 볼 수 있으며 합성된 탄산칼슘의 모폴로지는 반응 속도에 따라서 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 예비실험을 통해 확인한 결과 총 유

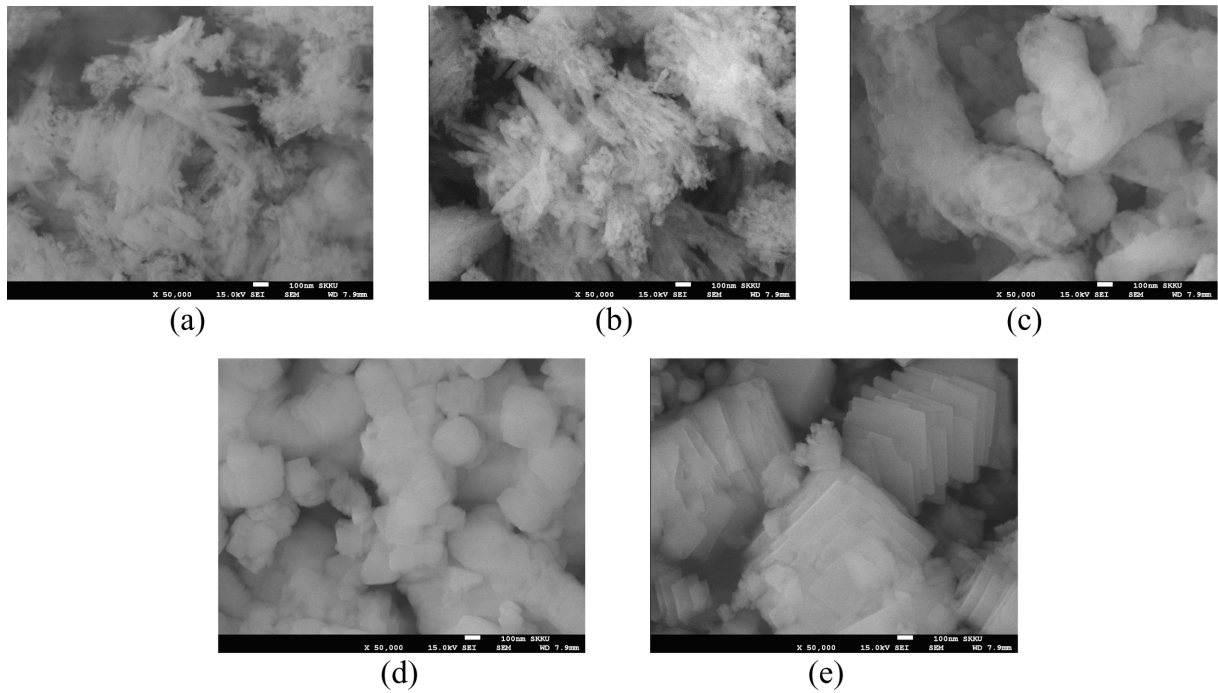


Fig. 5. Morphological changes of CaCO_3 with conversion of Ca(OH)_2 ; 0.9 L/min CO_2 , 0.16 wt% Ca(OH)_2 ; (a) conversion=0.2, (b) conversion=0.4, (c) conversion=0.6, (d) conversion=0.8, and (e) conversion=1.

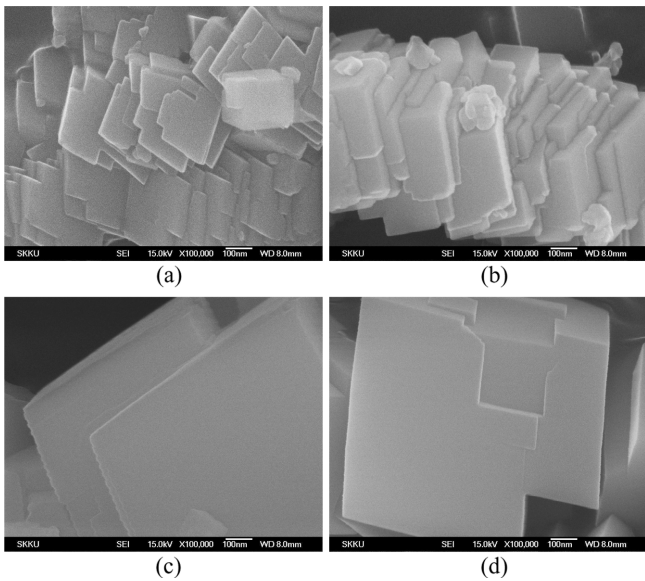


Fig. 6. Morphological changes of CaCO_3 with CO_2 flow rate; 0.16 wt% Ca(OH)_2 (a) 0.9 L/min CO_2 , (b) 1.5 L/min CO_2 , (c) 2.0 L/min CO_2 , (d) 3.6 L/min CO_2 .

량에 관계없이 같은 이산화탄소의 유량에서 합성된 탄산칼슘은 동일한 모폴로지를 얻었다. 즉 탄산칼슘의 모폴로지는 총 유량의 영향보다는 이산화탄소의 용해 속도에 따른 반응 속도에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Fig. 6(a)는 여러 결정들이 층 모양을 이루어 응집되어 있으며 Fig. 6(b)와 (c)는 Fig. 6(a)보다 결정의 크기가 더 크지만 여전히 결정들이 응집되어 성장한 것을 확인하였다. Fig. 6(d)에서는 층 모양을 이루어 응집된 결정보다 단일 결정으로 존재하는 입자들이 더 많았으며 결정의 크기도 커짐을 알 수 있다. 그러나 탄산칼슘의 결

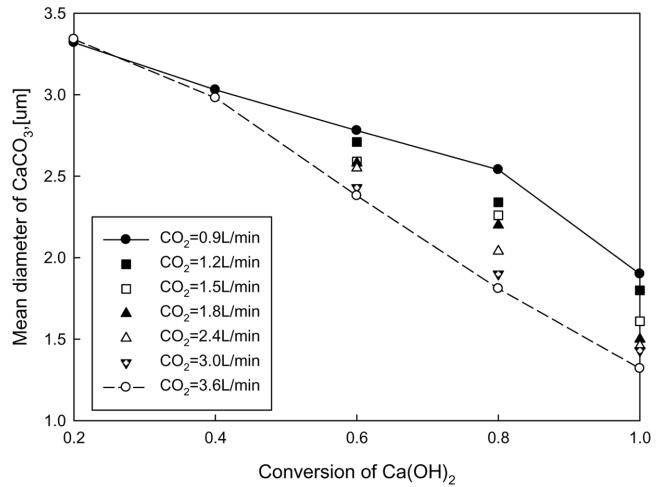


Fig. 7. Mean diameter of CaCO_3 with conversion of Ca(OH)_2 ; 0.16 wt% Ca(OH)_2 .

정 형태는 모두 육면체 구조를 지니고 있었다. 이러한 결과는 반응 속도가 증가할수록 결정의 크기는 증가하는 경향을 보이며 결정의 형태는 단일 결정으로 존재하는 입자들이 많아짐을 알 수 있다. Kang 등[1]은 반응 온도에 따라서 합성된 탄산칼슘의 모폴로지를 관찰하였다. 탄산화반응에서 반응 종결 시간은 반응 온도에 많은 영향을 받았으며 반응 온도가 증가할수록 반응 종결 시간은 짧아졌다. 반응 온도가 증가하게 되면 반응 속도가 빨라지며 결정 성장 속도가 빨라지게 되므로 그에 따른 결정의 크기도 증가하였다. 따라서 탄산칼슘의 모폴로지 및 결정 크기는 반응 속도와 연관이 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 포화수용액인 0.16 wt% 수산화칼슘의 농도에서 이산화탄소의 유량을 달리하여 전회율에 따른 합성된 탄산칼슘의 평균 입

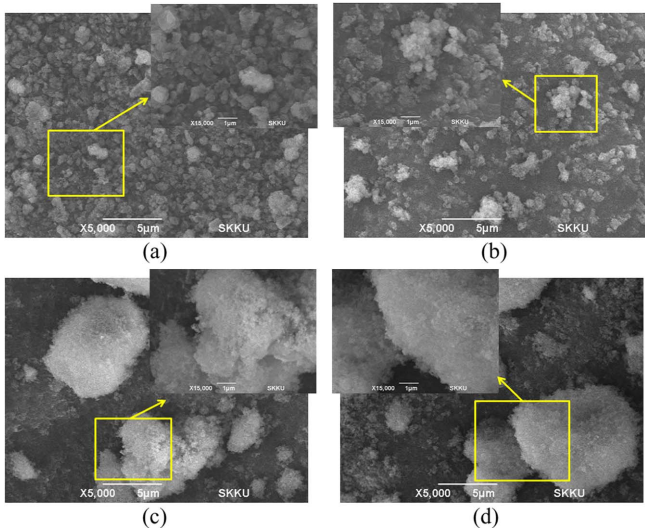


Fig. 8. SEM images of CaCO₃ with concentration of Ca(OH)₂; 0.9 L/min CO₂ (a) 0.16 wt% Ca(OH)₂, (b) 0.32 wt% Ca(OH)₂, (c) 0.48 wt% Ca(OH)₂, (d) 0.64 wt% Ca(OH)₂.

도를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 유량이 증가할수록 탄산칼슘의 평균 입도는 감소하는 경향을 보인다. Fig. 6에서 보여진 탄산칼슘의 SEM 이미지에서도 확인했듯이 반응 속도가 증가할수록 결정의 크기는 증가하지만 단일 결정 형태로 존재하는 입자들이 많아졌기 때문에 탄산칼슘의 평균 입도는 감소하였다. 또한 이산화탄소의 유량이 0.9과 3.6 L/min에서 전환율에 따른 탄산칼슘의 평균 입도를 살펴보면 전환율이 증가할수록 탄산칼슘의 평균 입도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 초기에 생성된 탄산칼슘의 결정들은 아주 미세하기 때문에 입자의 비표면적이 상대적으로 증가하게 되며 입자들간의 표면에너지가 증가하여 입자들간 응집이 일어나고 탄산칼슘의 평균 입도는 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은 이산화탄소의 부피가 0.9 L/min로 일정할 때 수산화칼슘의 농도를 0.16~0.64 wt%로 변화시켜 합성한 탄산칼슘의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 합성된 탄산칼슘의 초기 입자 크기를 비교해보면 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 초기 입자 크기는 감소하지만 입자들끼리 응집되는 현상으로 큰 덩어리들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Tsutsumi 등[14]은 기포후류운동에 의한 crystals의 충돌은 성장하는 결정 표면에서 작은 결정 조각들이 떨어져 나오며 이러한 결정 조각들은 2차 핵생성의 주요한 메커니즘 (mechanism)이라고 설명하고 있다. 즉 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 탄산칼슘을 생성하는 핵(nuclei)들의 수가 증가하여 결정의 크기는 감소하지만 입자들이 작아지면서 비표면적이 증가하게 되어 입자의 응집 현상이 일어나게 되는 것이다.

Fig. 9는 수산화칼슘의 농도에 따른 탄산칼슘의 입자 크기의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 입자 크기는 증가하는 경향을 보이며 Dasgupta 등[21]의 실험에서도 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 입자 사이는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞의 SEM이미지에서 확인했듯이 초기 입자 크기는 감소하지만 입자들끼리 응집되는 현상으로 평균 입도는 증가하는 것이다. 그러나 Wei 등[22]은 이산화탄소의 부피유량이 2.38 L/min으로 일정할 때 합성된 탄산칼슘의 입자 크기는 수산화칼슘의 농도가 증가할수

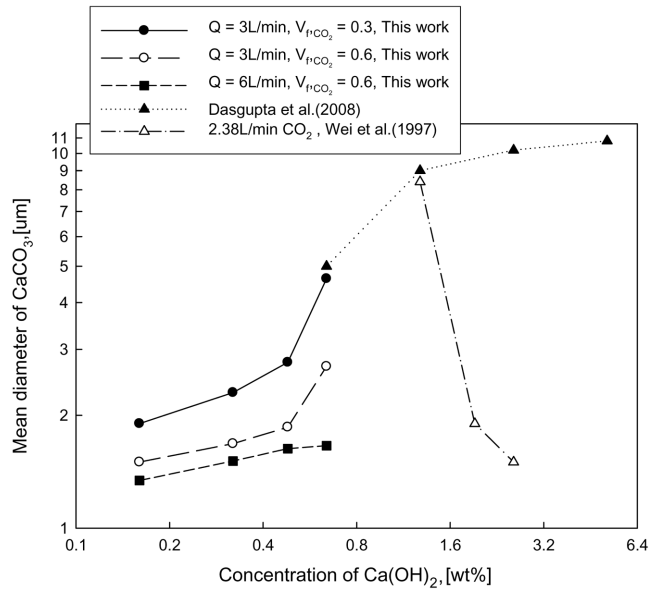


Fig. 9. Mean diameter of CaCO₃ with concentration of Ca(OH)₂.

록 감소하는 경향을 보였다. Wei 등[22]은 총 0.5 L 증류수를 사용하여 0.16~2.56 wt% 수산화칼슘 농도에 1.43~3.8 L/min 이산화탄소의 유량 범위에서 실험을 하였고, 수산화칼슘의 농도에 비해 이산화탄소의 유량이 상대적으로 커서 반응 속도가 증가하여 반응 종결 시간이 짧아졌기 때문이다. Wei 등[22]은 모든 실험 조건에서 5분 안에 모든 반응이 종결되었지만, Dasgupta 등[21]과 본 연구에서는 반응 시간이 최대 15분이 넘는다. 따라서 입자와 입자들의 응집되는 시간이 길어 응집에 의한 탄산칼슘의 평균 입도가 증가하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 10은 반응 종결 시간에 따른 합성된 탄산칼슘의 입도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 종결 시간에 따른 합성된 탄산칼슘의 입도 변화는 일정 시간 이상에서 입자 크기가 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 수산화칼슘의 농도와 이산화탄소의 유량의 변화는 반응 속도에 영향을 미치고 이러한 반응 속도의 차이는 탄산칼슘의 평균 입도에 영향을 주게 되는 것이다. 즉, 탄산칼슘 합성에 있어 반응 속도가 감소하면 반응 종결 시간이

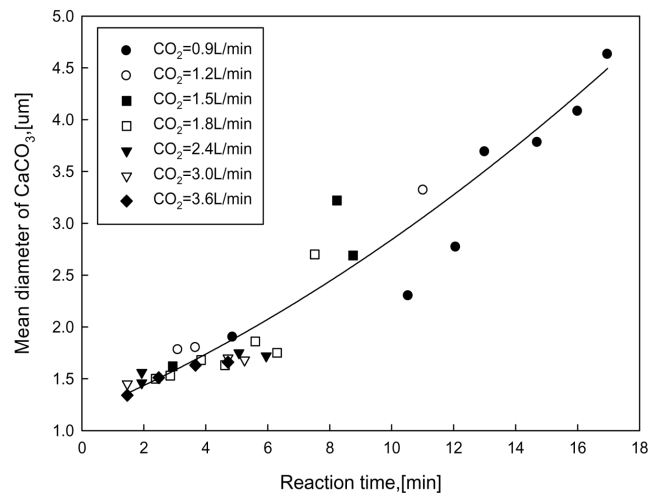


Fig. 10. Mean diameter of CaCO₃ with reaction time.

길어지게 되어 입자와 입자간의 응집하는 시간이 길어져서 탄산칼슘의 평균 입도에도 영향을 주게 된다.

5. 결 론

탄산화반응에 의한 침강성 탄산칼슘 합성에 있어 FT-IR spectroscopy를 이용하여 반응 시간에 따른 수산화칼슘의 전화율과 반응 속도에 따라 합성된 탄산칼슘의 모폴로지 변화를 알아보기 위한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수산화칼슘의 농도를 0.16 wt%로 유지시키고 이산화탄소의 부피유량을 0.9~3.6 L/min으로 변화시켜 합성된 탄산칼슘에서 반응 속도가 증가할수록 결정 크기는 증가하는 경향을 보였다. 결정의 형태는 반응 속도가 느릴 때는 여러 결정들이 층 모양으로 응집이 일어났으나 반응 속도가 증가할수록 단일 결정으로 존재하는 입자들이 많아졌다. 또한 0.9 L/min 이산화탄소의 유량에서 0.16~0.64 wt% 수산화칼슘의 농도를 달리하여 합성한 탄산칼슘을 살펴보면 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 결정들의 충돌에 의해 많은 핵의 생성으로 결정 크기는 감소하지만 입자들끼리 응집으로 평균 입도는 1에서 4 μm 까지 증가하였다.

참고문헌

- 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).
- Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Addition of Various Amino," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(2), 213-219(2009).
- Kang, Y. C. and Park, S. B., "Preparation of Cubic-type Calcium Carbonate Particles from High Concentration Calcium Hydroxide Suspension by Controlling Hydration Temperature of Calcium Oxide," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), 846-849(1997).
- Matahwa, H., Ramiah, V. and Sanderson, R. D., "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Modified Polysaccharides and Linear Polymeric Additives," *J. Cryst. Growth*, **310**, 4561-4569(2008).
- 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. Korean Ceram. Soc.*, **39**(4), 327-335(2002).
- Park, M. J., Ahn, J. H., Lee, H. L. and Kim, H., "Study of Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate," *J. Korean Ceram. Soc.*, **38**(4), 343-359(2001).
- Han, H. K., Kim, B. M. and Kim, J. A., "Influence of Temperature and PAA(PolyAcrylic Acid) Solution in the Formation of Calcium Carbonate Crystal," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1052-1056(2008).
- Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H., "A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(2), 186-191(1997).
- Park, J. W., Kim, J. S., Ahn, J. W. and Han, C., "A Study on Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate by the Nozzle Spouting Method," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(1), 67-72(2006).
- 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).
- Vagenas, N. V., Gatsouli, A. and Kontoyannis, C. G., "Quantitative Analysis of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy," *Talanta*, **59**, 831-836(2003).
- Xiao, J., Zhu, Y., Liu, Y., Liu, H., Zeng, Y., Xu, F. and Wang, L., "Vaterite Selection by Chitosan Gel: An Example of Polymorph Selection by Morphology of Biomacromolecules," *Crystal Growth & Design*, **8**(8), 2887-2891(2008).
- Tong, H., Ma, W., Wang, L., Wan, P., Hu, J. and Cao, L., "Control over the Crystal Phase, Shape, Size and Aggregation of Calcium Carbonate via a L-aspartic Acid inducing Process," *Biomaterials*, **25**, 3923-3929(2004).
- Tsutsumi, A., Nieh, J. Y. and Fan, L. S., "Role of the Bubble Wake in Fine Particle Production of Calcium Carbonate in Bubble Column Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2328-2333(1991).
- Agnihotri, R., Mahuli, S. K., Chauk, S. S. and Fan, L. S., "Influence of Surface Modifiers on the Structure of Precipitated Calcium Carbonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2283-2291(1999).
- Legodi, M. A., Waal, D. de, Potgieter, J. H. and Potgieter, S. S., "Technical Note Rapid Determination of CaCO₃ in Mixtures Utilising FT-IR Spectroscopy," *Miner. Eng.*, **14**(9), 1107-1111(2001).
- Legodi, M. A., Waal, D. de. and Potgieter, J. H., "Quantitative Determination of CaCO₃ in Cement Blends by FT-IR," *Society for applied spectroscopy*, **55**(3), 361-365(2001).
- Agarwal, P. and Berglund, Kris. A., "In Situ Monitoring of Calcium Carbonate Polymorphs during Batch Crystallization in the Presence of Polymeric Additives Using Raman Spectroscopy," *Crystal Growth & Design*, **3**(6), 941-946(2003).
- Juvekar, V. A. and Sharma, M. M., "Absorption of CO₂ in a Suspension of Lim," *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825(1973).
- Park, S. S., "A Study on the Formation Reaction of Colloidal Calcium Carbonate," Ph. D. Dissertation, Inha Univ., Incheon, Korea(1989).
- Dasgupta, D., Mondal, K. and Wiltowski, T., "Robust, High Reactivity and Enhanced Capacity Carbon Dioxide Removal Agents for Hydrogen Production Applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 303-311(2008).
- Wei, S. H., Mahuli, S. K., Agnihotri, R. and Fan, L. S., "High Surface Area Calcium Carbonate: Pore Structural Properties and Sulfation Characteristics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2141-2148(1997).