

탄산칼슘 침전계에서 PAA의 농도와 온도에 따른 형상변화

김진아, 한현각*, 김보미, 편유리
 순천향대학교 나노화학공학과
 (chemhan@sch.ac.kr*)

**Morphology change by concentration of PAA and Temperature in the Calcium
 Carbonate precipitation system**

Jin A Kim, Hyun Kak Han*, Bo Mi Kim, Yu Ri Pyun
 Soonchunhyang University
 (chemhan@sch.ac.kr*)

1. Introduction

한국의 석회산업은 석회석 및 생소석회의 단순제조에 의한 제강, 시멘트 등의 용도로 대부분 사용되고 있으며, 최근 용도의 고급화 및 새로운 요소(환경, 토양, 화학, 각종 촉진제 등)의 창출로 인해 다양한 분야에서 고품질의 제품이 요구되고 있고, 고기능성 제품은 기존의 석회 제품에 비해 수십에서 수백 배의 고부가가치를 가지고 있다. 침강성 탄산칼슘의 경우 각종 종이, 마그네틱 저장매체용 충전제, 플라스틱, 고무 등 고성능의 특성을 지닌 제품이 요구되고 있지만 양산화 기술의 부족으로 전량 미국 및 일본 등으로부터 수입에 의존하고 있다. 입자의 특성 제어 기술(입자크기, 형상, 정제, 분리 및 분산성의 제어)을 바탕으로 한 고품질의 탄산칼슘 제품의 최적 제조조건 도출 및 상용제품 응용 연구가 필요하다. 침강성 탄산칼슘은 산업의 다양화와 고급화에 따라 높은 순도, 독특한 결정모양, 작은 입자크기, 좁은 입도분포를 가진 분체의 특성을 요구하고 있다.

2. Experimental

2.1 Effect of PAA additive and Reaction temperature on morphology of Calcium Carbonate

0.5mol의 CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 만든다. 80ml의 증류수에 PAA를 첨가하여 항온조의 설정온도를 맞추어 준다. 항온조는 ENVISERVE사의 LOW TEMP. CIRCULATOR HB-205WL-2를 사용하였다. 80ml의 PAA수용액에 Na_2CO_3 수용액 1.28ml를 첨가한다. HCL 또는 NaOH를 사용하여 pH 10을 맞춘 후, CaCl_2 수용액 1.28ml를 재빨리 넣어준다. 1~2분 정도 교반시킨 후, 교반 온도에서 24시간 방치한다. 최초 반응에서 온도는 항온조를 이용하여 20℃로 일정하게 유지하였고, PAA수용액의 농도는 0g/l, 0.125g/l, 0.25g/l으로 변화를 주었다. 이때 교반 온도는 20℃, 40℃, 60℃, 80℃으로 변화를 주었다.

생성물은 PSA(Particle Size Analyzer)로 CSD(Crystal Size Distribution)를 측정하여 각각의 PAA수용액의 농도와 교반 온도에 따른 결정 크기를 관찰 한 후, Membrane Filter(0.5 μm)로 filtering한 후 증류수로 세척하여 80℃로 setting된 건조기에서 건조하였다. 이때에는 JOHNSAM사의 DRY OVEN을 사용하였다. 반응 후 얻어진 고체 결정은 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 결정형태를 확인하였다.

3. Result and Discussion

3.1 Effect of PAA additive and Reaction temperature on morphology of Calcium Carbonate

PAA 수용액의 농도에 따른 탄산칼슘 결정의 입도 분포를 CIS-SERIES(Computerized Inspection System)을 통하여 확인해 보았다.

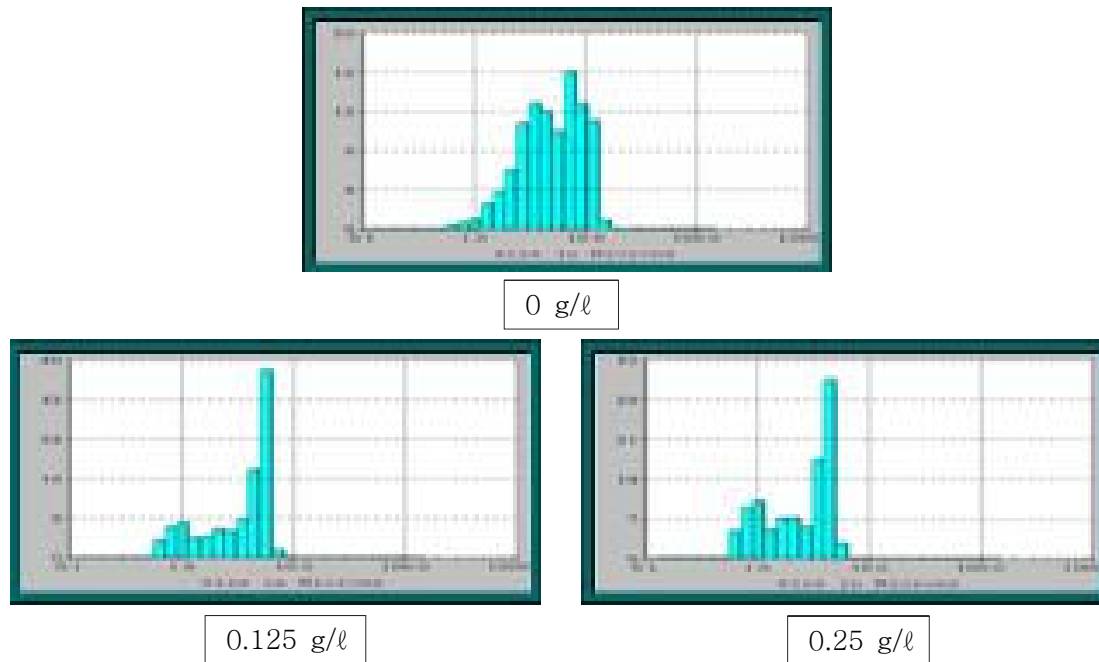


Fig 1. The final CSD of Calcium Carbonate particles at 40°C

Fig. 1에서 PAA 수용액의 농도가 증가할수록 작은 결정의 입도 분포가 안정화 된다.

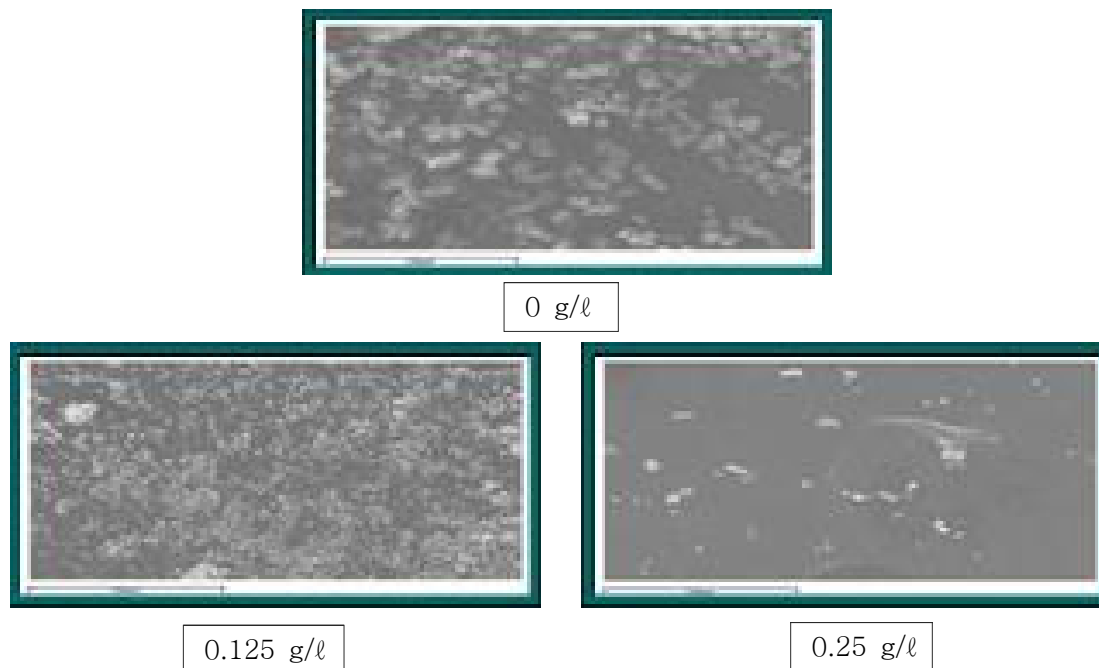


Fig 2. Scanning electron micrographs of Calcium Carbonate particles at 40°C

PAA 수용액의 농도에 따른 탄산칼슘 결정형태를 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 확인해 보았다.

Fig. 2에서 PAA 수용액의 농도가 증가할수록 결정 크기가 작아지고 안정화 된다. 또한 일정한 교반 온도에서 PAA 수용액의 농도와 상관없이 방해석 결정(calcite)형태의 탄산칼슘이 형성된다.

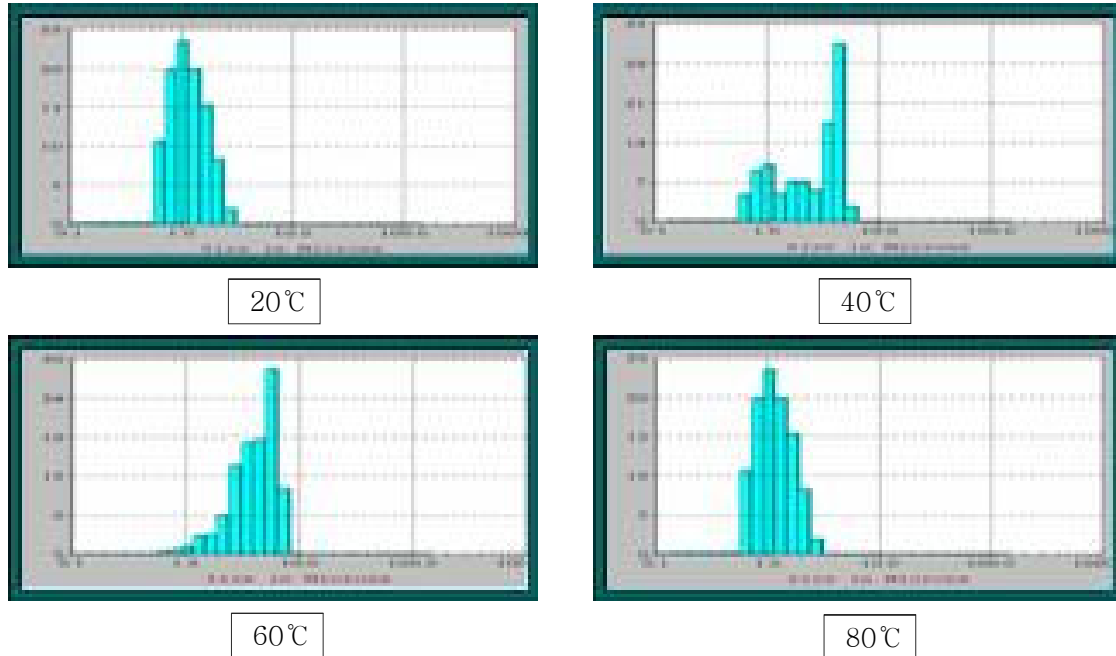


Fig 3. The final CSD of Calcium Carbonate particles at 0.25g/l.

교반 온도에 다른 탄산칼슘 결정의 입도 분포를 CIS-SCRIES(Computerized Inspection System)을 통하여 확인해 보았다. Fig. 3에서 교반 온도가 낮아질수록 작은 결정의 입도 분포가 안정화된다.

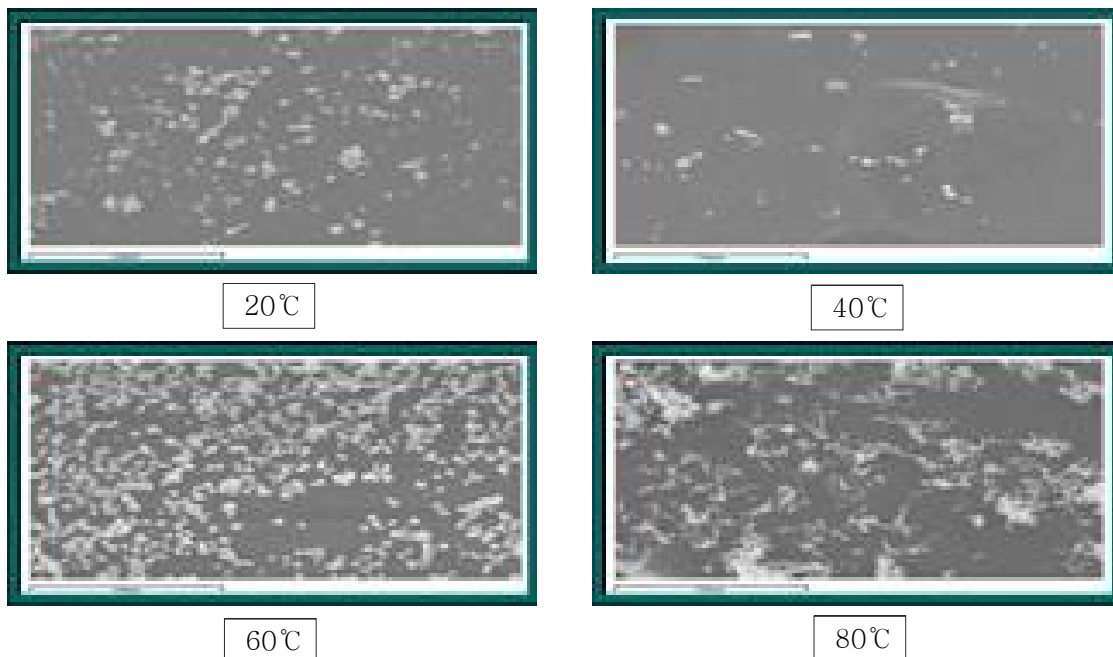


Fig 4. Scanning electron micrographs of Calcium Carbonate Particles at 0.25g/l.

교반 온도에 따른 탄산칼슘 결정형태를 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 확인해 보았다.

Fig. 4에서 교반 온도가 낮아질수록 작은 결정의 입도 분포가 안정화 된다. 또한 일정한 농도의 PAA 수용액에서 교반온도가 20℃, 40℃, 60℃일 때, 방해석 결정(calcite)형태의 탄산칼슘이 형성되고, 80℃일 때, 침상형 결정(aragonite)형태의 탄산칼슘이 형성된다.

4. Conclusions

CaCl₂수용액과 Na₂CO₃수용액을 연속 반응시켜 탄산칼슘을 합성하는 경우, 온도가 낮을수록 작은 결정의 입도 분포가 안정화하고, 온도에 상관없이 방해석 결정(calcite)과 침상형 결정(aragonite) 두 가지 결정 형태의 탄산칼슘이 모두 형성된다. 따라서 결정의 크기 제어는 가능하지만, 결정 형태 제어는 되지 않는다. 대량 생산에 유리한 장점이 있지만, 고품질의 탄산칼슘은 생산해 낼 수 없다는 단점의 전형적인 연속식 공정의 특징을 나타낸다.

결정의 형태제어를 위해 첨가제를 사용하였다. 많은 첨가제 중 PAA를 사용하여 탄산칼슘을 합성하였다. 연속식 공정에 적용시키기 전 PAA가 탄산칼슘의 결정크기와 형태에 미치는 영향을 알아보기 위해 PAA수용액 안에 CaCl₂수용액과 Na₂CO₃수용액을 batch반응시켜 탄산칼슘을 합성하였다. 그 결과, PAA수용액의 농도가 증가하고, 교반 온도가 낮을수록 결정 크기가 작아지고 안정화하고, 일정한 농도의 PAA수용액에서 교반온도가 20℃, 40℃, 60℃일 때, 방해석 결정(calcite)형태의 탄산칼슘이 형성되고, 80℃일 때, 침상형 결정(aragonite)형태의 탄산칼슘이 형성된다. 따라서 결정의 크기와 형태 모두 제어가 가능하다. 이를 바탕으로 연속식 공정에 적용하여 결정의 크기와 형태 모두 제어가 가능한 실험 조건을 찾아내고, 결정의 크기와 형태 모두 제어가 가능한 첨가제를 찾아내는 연구가 계속 되어야 할 것이다.

5. References

- (1) 한국지질자원연구원, “석회석을 원료로 한 침강성 탄산칼슘 filter의 다형제어 기술개발 보고서”, (2002)
- (2) 한국지질자원연구원, “석회석의 고부가가치 활용을 위한 에멀전화 기술개발보고서”,(2001)
- (3) Han. H. K, Lee. S. I. : “회분식 침전계에서 입도분포에 대한 유기 용매의 영향”, (2000)
- (4) Baskar Sen Gupta : Mixing and Crystallization
- (5) Narayan S. Tavare : INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION process Simulation Analysis and Design.
- (6) A. Mersmann : CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY HANDBOOK
- (7) Jaroslav Nyvlt : Design of Crystallizers