

다양한 고분자 농도에 따른 탄산칼슘의 형상변화

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

Morphology change of Calcium Carbonate by Polymer concentration

Bo Mi Kim, Hyun Kak Han*, Hyung ki Jung, 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 충전제 등)의 창출로 인해 다양한 분야에서 고품질의 제품이 요구되고 있고, 고기능성 제품은 기존의 석회 제품에 비해 수십에서 수백 배의 고부가가치를 가지고 있다. 또한 침강성 탄산칼슘은 제조 방법 및 조건에 따라 다양한 형태와 크기를 가진 분체를 생성해 낼 수 있으므로 다른 무기분체를 대용하는 고기능성 역할이 증대되어 지고 있는 상황이다. 본 연구에서는 이러한 고기능성을 가진 탄산칼슘 제조를 위해 다양한 고분자를 첨가하여 실험을 수행하였다. 특히 PAA(Poly(acrylic acid)와 PMMA.(Poly(methyl methacrylate)를 이용하여 농도에 변화를 주어 그에 따른 탄산칼슘의 입도분포와 결정화의 정도를 측정하여 고분자 첨가제가 탄산칼슘에 미치는 영향을 연구 하였다.

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 30℃로 일정하게 유지하였고, PAA수용액의 농도는 0g/l, 0.125g/l, 0.25g/l으로 변화를 주었다. 이때 교반 온도는 30℃, 60℃, 80℃으로 다양한 변화를 주었다. (이 실험에서는 PAA을 사용한 실험을 수행하였다)

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. 반응 후 얻어진 고체 결정은 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 XRD(X-ray Diffraction) 을 사용하여 결정형태 및 성분 상태를 확인하였다.

3. Result and Discussion

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

PAA수용액의 농도에 따른 탄산칼슘 결정의 입도 분포를 CIS-SERIES(Computerized Inspection

System)을 통하여 확인해 보았다.

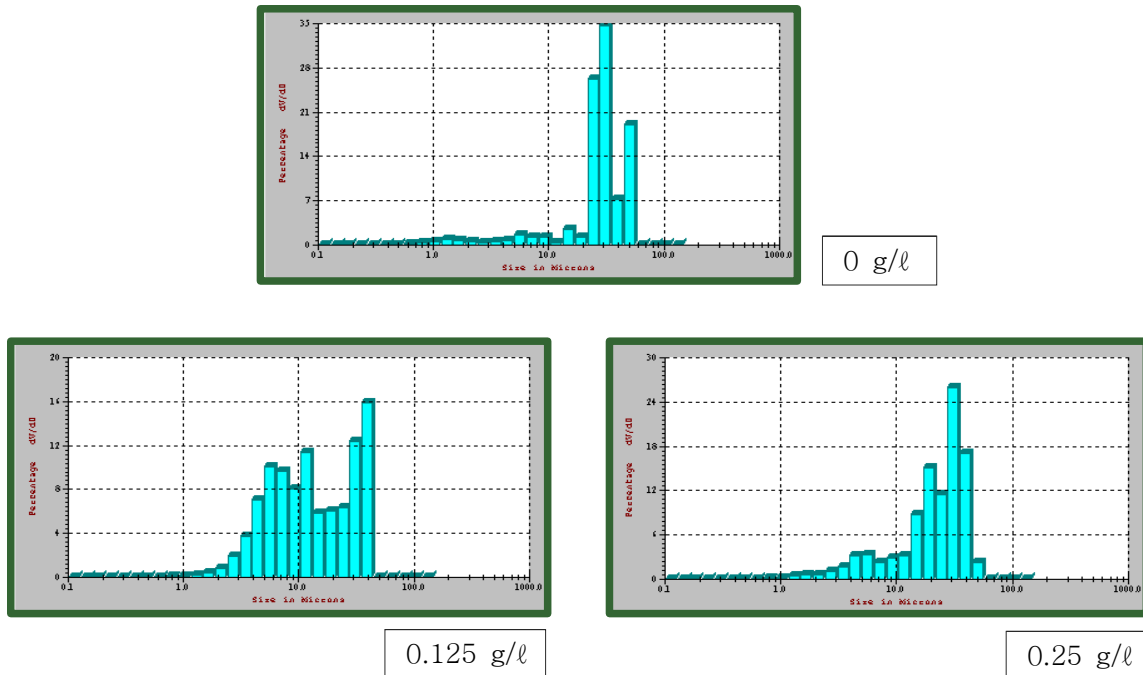


Fig 1. The final CSD of Calcium Carbonate particles at 60°C

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

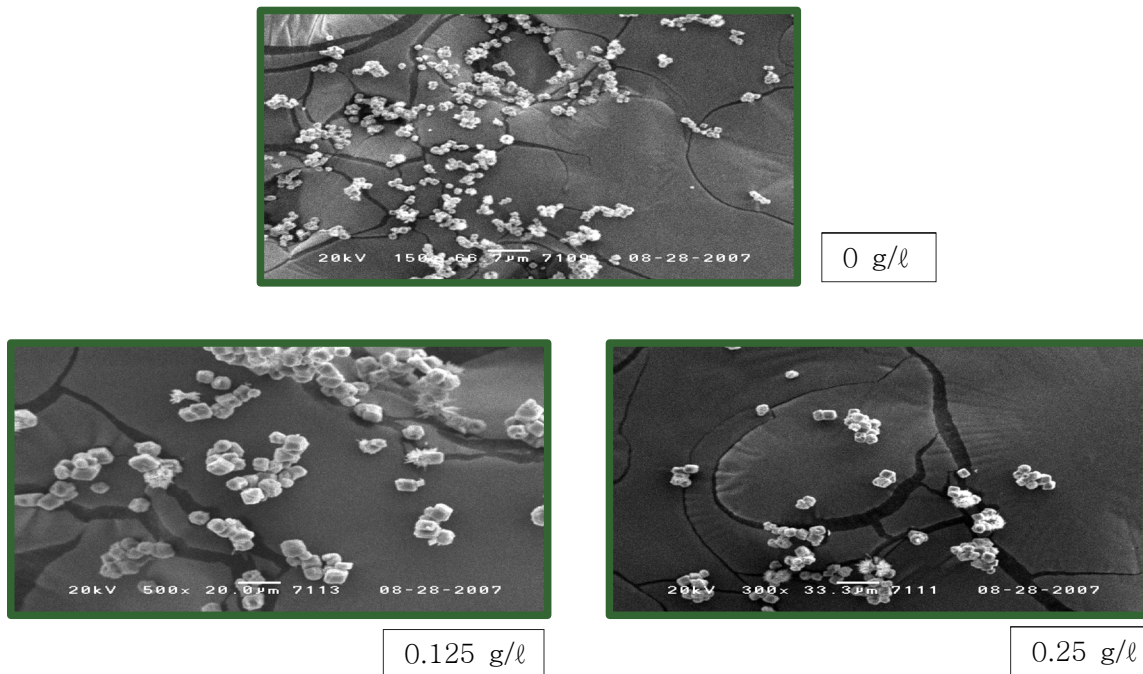


Fig 2. Scanning electron micrographs of Calcium Carbonate particles at 40°C

PAA수용액의 농도에 따른 탄산칼슘 결정형태를 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 확인해 보았다. Fig. 2에서 PAA수용액의 농도가 증가할수록 결정의 형상이 기존의 Calcite에서 Aragonite로 더 안정화되어 지는 것을 볼 수 있다. 또한 일정한 교반온도 보다는 고분자의 농

도에 따라 탄산칼슘의 형상이 더 좋아지는 것을 확인 할 수 있다.

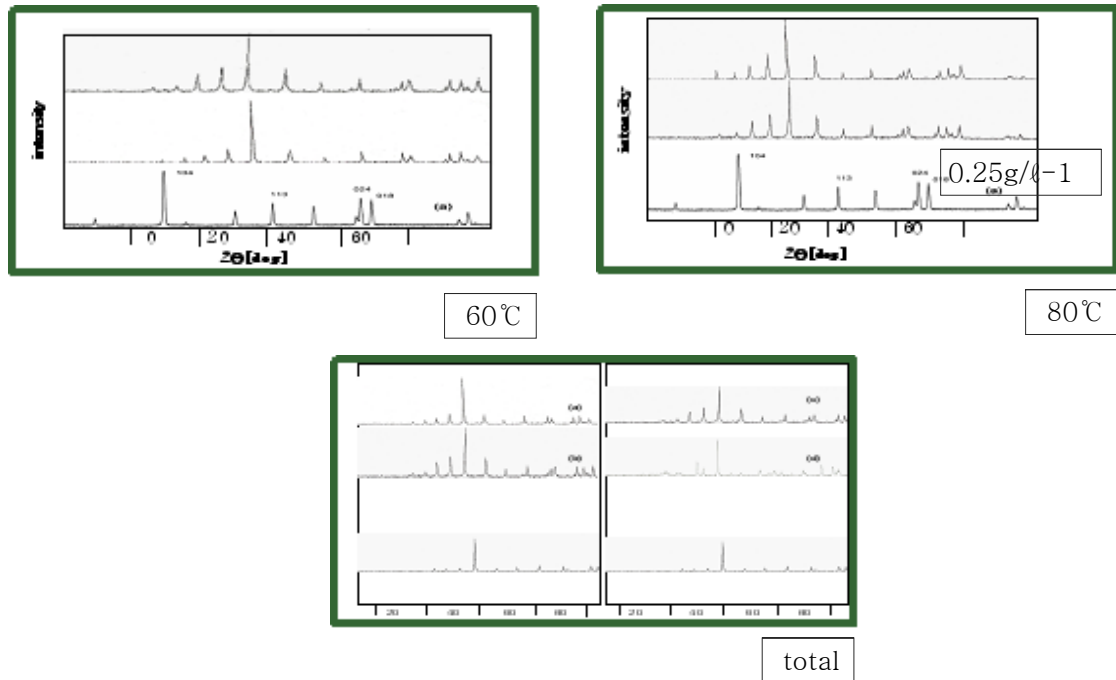
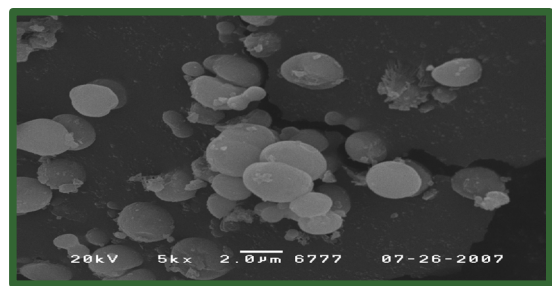


Fig 3. The final XRD of Calcium Carbonate particles at Concretion

첨가제 농도에 따른 탄산칼슘 결정의 입도 분포를 XRD(X-Ray Diffraction) 을 통하여 확인해 보았다. Fig. 3에서 온도변화에 따른 차이는 없었으며 농도에 따라 형상이 변화되는 걸 알 수 있었다.



0g/l



0.125g/l

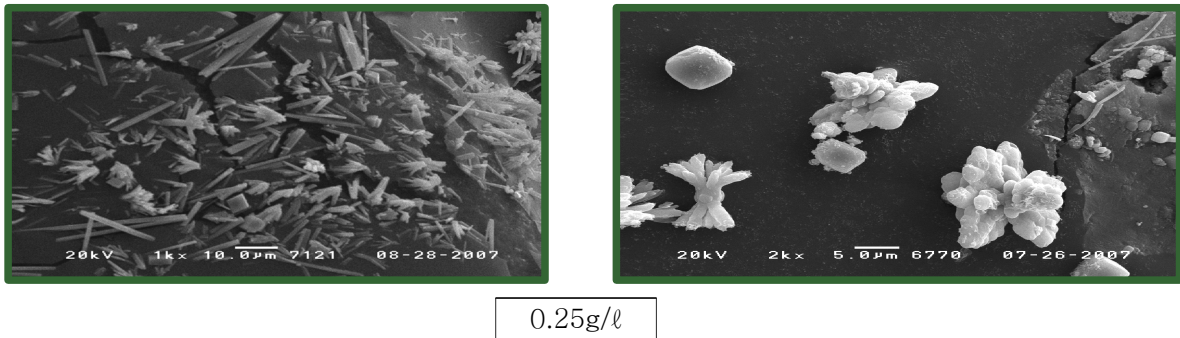


Fig 4. Scanning electron micrographs of Calcium Carbonate Particles of Morphology

농도에 따른 탄산칼슘 결정형태를 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 확인해 보았다. 온도의 영향은 크지 않으나 비교를 위해 온도를 처음그림부터 각각 30,60,80℃로 정하여 다르게 하였다. Fig. 4에서 농도가 높아질수록 탄산칼슘의 형상이 비교적 안정적으로 나타났다. 또한 일정한 농도에서 제조 상태가 용이하고 가장 많이 이용되어지는 Aragonite가 잘 생성되는 것을 알 수 있었다. Fig. 3 XRD patterns of CaCO₃ (a) 60 ℃ (b) 80 ℃- addition of PAA (c) 60 ℃ (d) 80 ℃ -normal (e) Aragonite sample

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 PAA와 PMMA를 사용하여 탄산칼슘을 합성하였다. 그 중 이번실험은 PAA를 가지고 탄산칼슘을 합성하였다. 기존 공정에 적용시키기 전 PAA가 탄산칼슘의 결정크기와 형태에 미치는 영향을 알아보기 위해 PAA수용액 안에 CaCl₂수용액과 Na₂CO₃수용액을 batch반응시켜 실험을 진행 하였다. 그 결과, PAA수용액의 농도를 증가시키면 결정 크기가 작아지고 안정화 되어지는 것을 볼 수 있었으며 일정한 농도의 PAA수용액 상태에서 생성에 영향이 크지 않으나 조건을 맞추기 위해 교반온도를 30℃, 60℃, 80℃로 정하고 실험 하였을 때, 탄산칼슘의 기본 형태인 방해석 (Calcite)이 적은 농도에서부터 생성되어지며 가장 안정적인 형태로 가장 많이 이용되어지는 Aragonite가 적정 농도에서 생성되는 것을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 하여 결정형태를 제어할 수 있는 첨가제의 실험조건을 찾아내고 그에 응용할 수 있는 첨가제를 발견하는 연구가 계속 되어야 할 것이다.

5. References

- (1) 한국지질자원연구원, “석회석의 고부가가치 활용을 위한 에멀전화 기술개발보고서”,(2001)
- (2) Baskar Sen Gupta : Mixing and Crystallization
- (3) Narayan S. Tavare : INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION process Simulation Analysis and Design.
- (4) A. Mersmann : CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY HANDBOOK
- (5) Jaroslav Nyvlt : Design of Crystallizers
- (6) 한국지질자원연구원, “석회석을 원료로 한 침강성 탄산칼슘 filter의 다형제어 기술개발 보고서”, (2002)