

# 기체-액체 반응을 통한 Engineered PCC 형상 제어 연구

이태주, 김형진

국민대학교 임산생명공학과

## Morphology Control of Engineered Precipitated Calcium Carbonate Mixed through Gas-Liquid Reaction

Tai Ju Lee and Hyoung Jin Kim

Department of Forest Product & Biotechnology, College of Forest Science, Kookmin University

### 1. 서 론

종이 제조의 주요 원료 조성으로는 펄프, 충전제 및 다수의 유기계 첨가제 등을 들 수 있다. 충전제는 종이의 불투명도, 백색도, 인쇄적성 및 평활도등 종이의 품질을 향상 시키기 위하여 첨가하는 무기물 또는 유기합성 분체로서 목재펄프에 비해 가격이 저렴 하여 종이 제조원가 절감 효과를 기대할 수 있는 장점도 지니고 있다. 탄산칼슘은 순수한 물에서는 잘 녹지 않고 일정한 비중을 나타내며 고백색도, 불연성의 특징을 나타내는 분체로서 제지 산업뿐만 아니라 고무, 플라스틱, 페인트, 화장품 등 다양한 산업에 응용되고 있다. 탄산칼슘은 제조법에 따라 석회석을 직접 분쇄하여 얻어지는 중질 탄산칼슘(Ground Calcium Carbonate, GCC)과 화학적 방법으로 제조되는 침강 탄산칼슘(Precipitated Calcium Carbonate)으로 구분된다. 중질 탄산칼슘은 형상, 크기 및 입도 분포의 조절이 어려운 반면, 침강 탄산칼슘은 제조공정 조건의 변수를 조절함에 따라 입도 및 형상제어가 가능한 장점이 있다. 일반적으로 침강 탄산칼슘을 제조하기 위한 방법에는 기체-액체 반응법, 액체-액체 반응법이 있다. 액체-액체 반응법(calcination reaction)은 주로 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )용액과 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 용액을 반응시켜 제조하는 방법이고, 기체-액체 반응법은 수산화칼슘 수용액( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )에 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )를 주입하여 탄산칼슘을 제조하는 방법이다. 최근 환경보호 및 온실효과 저감을 위해 이상

의 침강 탄산칼슘 제조방법 중 산업공정에서 배출되는 이산화탄소 발생량을 줄이고 재이용할 수 있는 기체-액체 반응을 이용한 침강 탄산칼슘 제조법이 주목을 받고 있다. 이에 본 연구에서는 제지공정에서의 이산화탄소 저감 및 원가 절감을 위한 고부가가치 충전제 활용에 관한 것으로서 실험실적 규모로 고안한 혼합용기를 이용하여 수산화칼슘 수용액과 공정에서 발생하는 이산화탄소를 이용한 제지용 Engineered 침강 탄산칼슘의 특성을 제어하기 위한 기초 연구로서 Engineered PCC 혼합을 위한 mixing batch를 제작하고 다양한 혼합 조건에 따른 Engineered PCC의 형상 변화를 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

제지용 Engineered PCC의 모델을 제어하기 위해 순도 95% 이상의 수산화칼슘 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 분말과 순도 99.5%의 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ) 가스를 사용하였으며 수산화칼슘 수용액 제조 시 사용된 용매로는 증류수를 이용하였다.

### 2.2 Engineered PCC mixing batch

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Engineered PCC 혼합 및 적용을 위한 Mixing batch를 제작하였다. 본 실험에 사용된 Mixing Batch는 Engineered PCC 혼합 적용 시 변수 인자로 작용할 수 있는 온도, double-blade impeller 교반속도,  $\text{CO}_2$  주입량 및 농도를 조절할 수 있고 혼합 과정에서 변화하는 pH 및 전기 전도도에 변화에 대한 모니터링을 실시할 수 있게 설계하였다.



Fig. 1. Engineered PCC mixing batch.

### 2.3 실험방법

Table 1-4에 나타난 바와 같이 Engineered PCC 적용 변화 인자에 따른 실험 조건을 설정하고 그에 따른 전기전도도와 pH 변화 분석 및 시료 채취 지점을 선정하여 SEM(Scanning Electronic Microscope)을 이용한 Engineered PCC의 형태를 분석하였다.

Table. 1 Experimental conditions for analysis pH and electronic conductivity by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration

Concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L)	$\text{CO}_2$ flow rate (L/min)	Mixing ratio $\text{CO}_2 : \text{N}_2$	Mixing rate (rpm)
10	3	100 : 0	700
30	3	100 : 0	700
50	3	100 : 0	700
100	3	100 : 0	700

Table. 2 Experimental conditions for analysis pH and electronic conductivity by  $\text{CO}_2$  flow rate

Concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L)	$\text{CO}_2$ flow rate (L/min)	Mixing ratio $\text{CO}_2 : \text{N}_2$	Mixing rate (rpm)
50	1	100 : 0	700
50	3	100 : 0	700
50	5	100 : 0	700

Table. 3 Experimental conditions for analysis pH and electronic conductivity by CO<sub>2</sub> concentration

Concentration of Ca(OH) <sub>2</sub> (g/L)	CO <sub>2</sub> flow rate (L/min)	Mixing ratio CO <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Mixing rate (rpm)
50	3	20 : 80	700
50	3	50 : 50	700
50	3	100 : 0	700

Table. 4 Experimental conditions for analysis pH and electronic conductivity by mixing rate

Concentration of Ca(OH) <sub>2</sub> (g/L)	CO <sub>2</sub> flow rate (L/min)	Mixing ratio CO <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Mixing rate (rpm)
50	3	100 : 0	700
50	3	100 : 0	700

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Engineered PCC 혼합 인자에 따른 pH 및 전기전도도 변화 분석

Fig. 2-3은 Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액의 농도에 따른 전기전도도와 pH의 변화 양상을 나타낸 그래프이다. 모든 시료에서 초기 전도도는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 농도에 관계없이 전기전도도 수치가 8.8~9.5 mS/cm을 나타냈다. 이는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 용해도는 25℃에서 0.16 g/L 이기 때문에 모든 조건이 과포화상태에서 진행되어 농도 증가에 따른 전기전도도의 변화가 발생하지 않은 것으로 판단된다. 용액의 과포화도가 높을수록 불안정상태의 수용액으로 존재하지만 침전성 결정 반응에서의 과포화도 조절을 통하여 형상 제어 및 결정 형성이 용이하므로 모든 실험 조건을 과포화상태에서 진행하였다. pH의 경우 초기 Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액의 과포화도가 높고 이에 따라 물속에 용존하게 되는 hydroxide group의 농도가 증가함으로써 14~15에서 시작 하며 Engineered PCC의 혼합이 진행됨에 따라 중성 영역으로 pH 값이 낮아지게 된다. 즉, 반응 초기에 수용액 내부에 존재하는 다양한 형태들의 이온이 이산화탄소가 주입되고 Engineered PCC의 결정이 생성되면서 점차 내부이온들을 소비하게 되고 이에 따라 전기전도도 및 pH의 변화 양상이 뚜렷하

게 나타난다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  의 농도가 증가할수록 1차 변곡점 즉, 임계점까지의 도달하는 데 까지 걸린 시간 및 종료 시간이 증가하였다. 즉 이산화탄소의 유량 및 농도가 일정 할 경우  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 농도가 증가할수록 반응물의 농도가 증가하기 때문에 많은 시간이 소모된 것으로 판단된다. Fig. 4-7에 이산화탄소의 유량 및 농도에 따른 pH 및 전기전도도의 변화 양상을 그래프로 나타냈다. 이산화탄소의 유량 및 농도가 증가함에 따라 반응 시간이 단축되었다. 이는 이산화탄소의 농도 및 유량이 증가하면서 수산화칼슘 수용액 내에 존재하는  $\text{Ca}^{2+}$  이온들과 결합할 수 있는 가능성이 높아졌기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 8-9는 교반속도에 따른 pH, 전기전도도 그래프이다. 교반속도를 700 rpm으로 조절한 실험 조건의 경우 2개의 변곡점을 지니는 전형적인 변화 그래프를 나타냈으나 200 rpm으로 조절한 시료의 경우는 pH 값은 초기에 하강하였으나 전기전도도의 경우는 약 35분 후에 하강하였다. 교반속도는 결정형성 시 2차 핵 생성에 있어 중요한 역할을 하는 인자이므로 Engineered PCC 형상이 교반속도에 따라 달라질 것으로 판단된다.

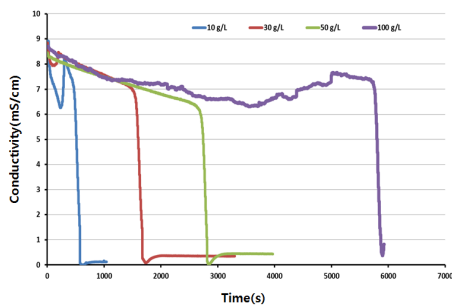


Fig. 2. Variation of electronic conductivity by different  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration. (Table 1 conditions)

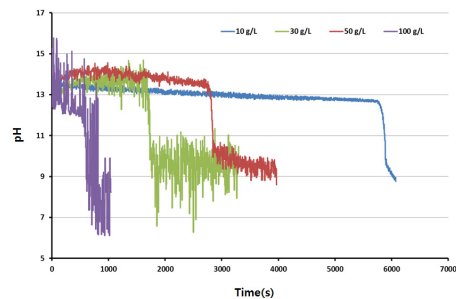


Fig. 3. Variation of pH value by different  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration (Table 1 conditions)

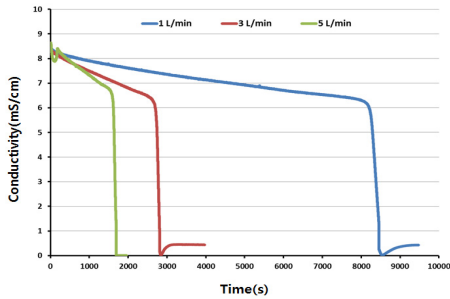


Fig. 4. Variation of electronic conductivity by different CO<sub>2</sub> flow rate. (Table 2 conditions)

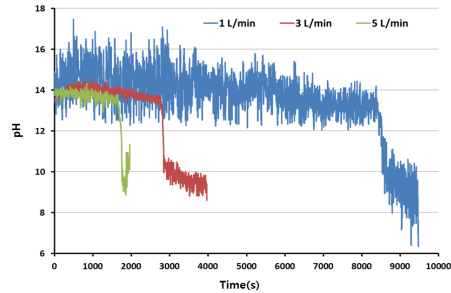


Fig. 5. Variation of pH value by different CO<sub>2</sub> flow rate. (Table 2 conditions)

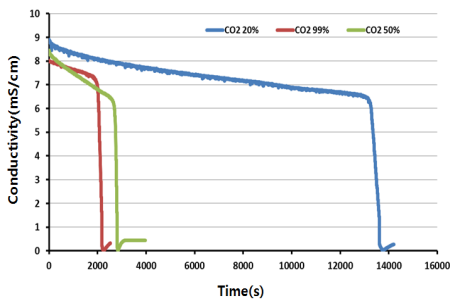


Fig. 6. Variation of electronic conductivity by different CO<sub>2</sub> concentration (Table 2 conditions)

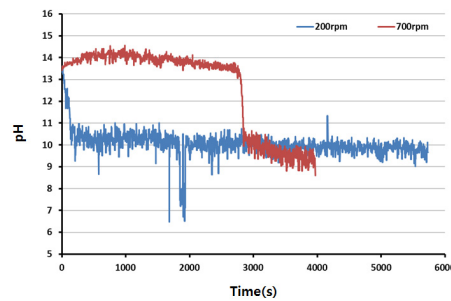


Fig. 7. Variation of pH value by different CO<sub>2</sub> concentration. (Table 2 conditions)

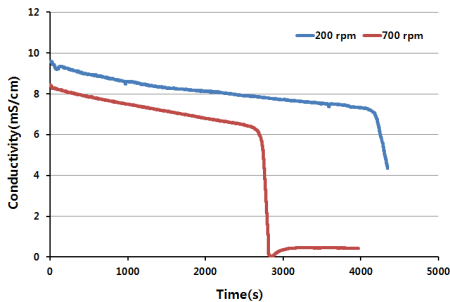


Fig. 8. Variation of electronic conductivity by different mixing rate. (Table 4 conditions)

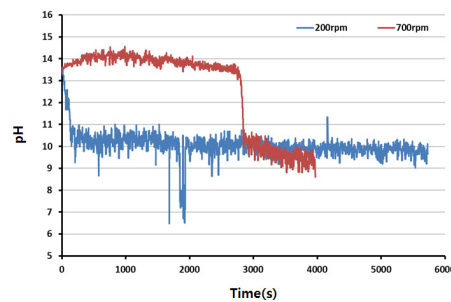


Fig. 9. Variation of pH value by different mixing rate. (Table 4 conditions)

### 3.2 Engineered PCC 시료 채취 및 SEM을 이용한 형태학 분석

Engineered PCC mixing batch에서 측정된 pH와 전기전도도 값을 매 초당 기록하고 전기전도도에 따라 형성된 Engineered PCC의 시료를 채취하여 SEM으로 형태를 분석하였다. Fig. 10은 수산화칼슘 농도 50 g/L, 이산화탄소 농도 99%, 이산화탄소 유량 3 L/min, 교반속도 700 rpm engineered PCC 혼합 조건의 전기전도도 및 pH 변화 곡선을 나타낸 그래프이며 이 조건에서 Fig. 11과 같이 시료 채취 부위를 선정하여 전기전도도 변화에 따른 engineered PCC의 형태학적 변화를 관찰하였다. Fig. 12에 전기전도도에 따른 SEM 측정 결과를 나타냈다. 전기전도도가 감소할수록 사방정계 형태의 aragonite 형태의 engineered PCC가 형성되었으며 전기전도도가 8.0~6.5 mS/cm에서 scalenohedral 형태의 engineered PCC가 형성되었다.

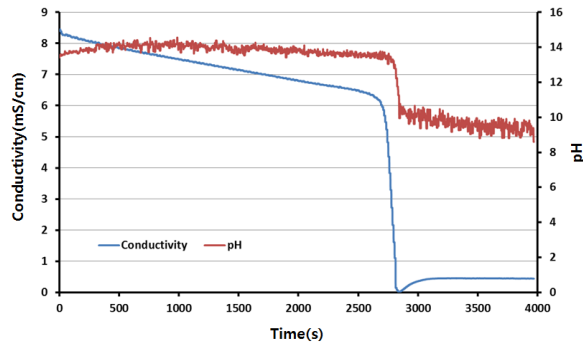


Fig. 10. Variation of pH and electrical conductivity during the carbonation process.  
( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration : 50 g/L,  $\text{CO}_2$  concentration : 3 L/min,  $\text{CO}_2$  concentration : 99 %, Mixing rate : 700 rpm)

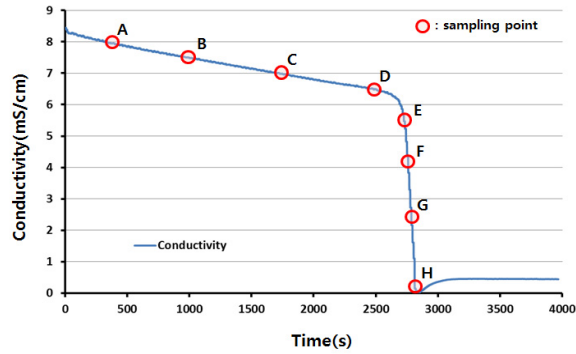


Fig. 11. Sampling points according to electrical conductivity of Fig. 10 condition. (A : 8.0 mS/cm, B : 7.0 mS/cm, C : 6.5 mS/cm, D : 5.5 mS/cm, E : 4.5 mS/cm, F : 2.5 mS/cm, G : <0.5 mS/cm)

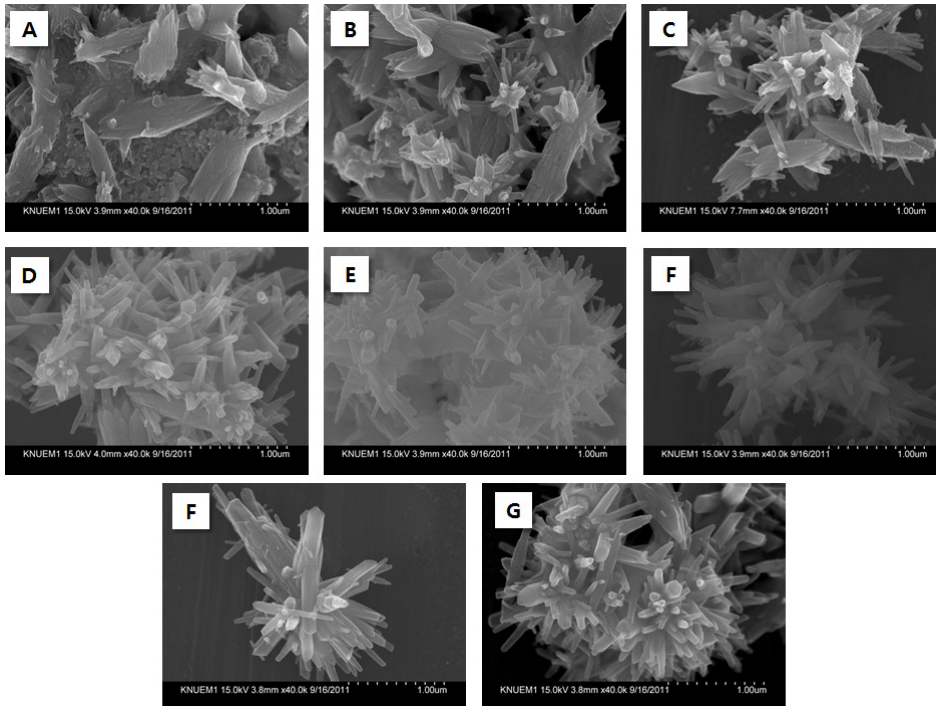


Fig. 12. SEM images of engineered PCC according to different electrical conductivity. (A : 8.0 mS/cm, B : 7.0 mS/cm, C : 6.5 mS/cm, D : 5.5 mS/cm, E : 4.5 mS/cm, F : 2.5 mS/cm, G : <0.5 mS/cm)



#### 4. 결 론

Engineered PCC의 적용을 위한 mixing batch를 제작하고 혼합 변화 인자에 따른 pH 및 전기전도도 변화를 측정 한 후 그에 따른 engineered PCC의 형상을 SEM을 이용하여 분석하였다. 그 결과 전기전도도의 경우 초기 8.8~9.5 mS/cm에서 0 mS/cm로 낮아졌으며 pH는 14~15에서 중성 및 약염기 pH 범위로 낮아졌다. Ca(OH)<sub>2</sub> 과포화도와 CO<sub>2</sub> 유량 및 농도에 따라 반응 시간 및 임계점에 도달하는 시간이 변화하였으며 Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액 내에 존재하는 이온들이 CO<sub>2</sub> 가스가 주입되면서 PCC 결정을 형성하게 되고 이에 따른 전기전도도 및 pH의 감소 양상이 관찰되었다. 전기전도도가 8.0 ~ 7.5 mS/cm 일 경우 scalenohedral 형태의 engineered PCC가 관찰되었으며 그 이하 조건에서는 aragonite 형태가 관찰되었다. 따라서 기체-액체 반응 과정에서 조절할 수 있는 Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액의 농도, 교반속도, pH, 전기전도도, CO<sub>2</sub> 유량 및 농도에 따라 engineered PCC의 형상 제어가 가능할 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업(과제번호 2010T100200471, 이산화탄소·섬유저감형 로딩기술 개발)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 인용문헌

1. Neimo. L., Stryker. J. J. and Paperi-insinörien S., Papermaking Chemistry, Vol. 4., TAPPI Press, Helsinki, Finland, pp. 117-121 (1999).
2. Lee. Y. K and Lee. H. M, The Effect of Precipitated Calcium Carbonate Having a Small Particle Size on the Print Quality of an Inkjet-Grade Paper, Journal of Korea TAPPI 37(2): 39-46 (2005).
3. Han. Y. R. and Seo. Y. B, Effect of particle shape and size calcium carbonate on physical properties of paper, Journal of Korea TAPPI 29(1): 7-12 (1997).
4. Hwang, J. W., Lee, Y. and Lee. D. H., Morphological change of precipitated

- calcium carbonate by reaction rate in bubble column reactor, Korean Chem. Eng. Res., 47(6): 272-733 (2009).
5. J. G. Carmona, J. G. Morales, J. F. Saínz, E. Loste, and R. R. Clememte, The mechanism of precipitation of chain-like calcite, H. of Crystal Growth 262: 479-489 (2004).
  6. Lee. J. W., and Kim. S. Y., Patent analysis for synthesis of precipitated calcium carbonate, Journal of Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Vol. 44, No. 6, pp. 562-571 (2007).
  7. Feng B., Andrew K., and An. H, Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process, Materials Science and Engineering A, Vol. 445-446, pp. 170-179 (2007).