

## 슬러리 기포탑 반응기에서 침강성 탄산칼슘의 모폴로지에 대한 조업변수들의 영향

황정우, 이 용,<sup>†</sup> 이동현\*

성균관대학교 화학공학과  
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300

<sup>†</sup>단국대학교 화학공학과  
448-701 경기도 용인시 수지구 죽전동 126

(2010년 4월 12일 접수; 2010년 5월 17일 수정본 접수; 2010년 6월 15일 채택)

### Effect of Operating Variables on the Morphology of Precipitated Calcium Carbonate in a Slurry Bubble Reactor

Jung Woo Hwang, Yoong Lee,<sup>†</sup> and Dong Hyun Lee\*

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

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Dankook University,  
126 Jookjeon-dong, Sooji-gu, Yongin, Gyeonggi 448-701, Korea

(Received for review April 12, 2010; Revision received May 17, 2010; Accepted June 15, 2010)

#### 요 약

슬러리 기포탑을 이용하여 수산화칼슘 농도(0.16~0.64 wt%), 계면활성제 농도(2~16 wt%), 총 부피유량(3~6 L/min) 및 CO<sub>2</sub> 유량의 부피분율(0.3~0.6)이 탄산칼슘의 morphology, 결정구조, 입자의 크기, 입자간의 응집화, 비표면적에 미치는 영향을 알아보았다. 실험에 사용한 반응기는 높이가 1.0 m이고 직경이 0.11 m, 그리고 중앙에는 직경 4 cm인 튜브가 들어있는 슬러리 기포탑이다. 실험에 사용한 음이온 계면활성제 Dispex N40은 탄산칼슘 합성에 있어 반응 속도에 영향을 주어 반응 종결 시간을 감소시켰다. Dispex N40의 농도가 2 wt%일 때 수산화칼슘의 포화농도인 0.16 wt%에서 이산화탄소의 유량에 따른 침강성 탄산칼슘의 morphology를 살펴보면 반응 속도가 증가할수록 결정의 형태는 단일 결정으로 존재하는 입자들이 많아졌다. Dispex N40은 탄산칼슘의 crystal의 성장과 입자와 입자간의 응집 현상에 영향을 주어 탄산칼슘의 평균 입도를 변화시켰다. 또한 0.9 L/min CO<sub>2</sub> 유량에서 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%일 때 2 wt%의 계면활성제 첨가로 인해 비표면적을 35 m<sup>2</sup>/g에서 44 m<sup>2</sup>/g로 크게 증가시켰다.

주제어 : 침강성 탄산칼슘, 계면활성제, 비표면적, 모폴로지

**Abstract** : Effects of Ca(OH)<sub>2</sub> concentration (0.16~0.64 wt%), surfactant concentration (2~16 wt%), total volumetric flow rate (3~6 L/min) and CO<sub>2</sub> volume fraction (0.3~0.6) on morphology, crystal structure, mean particle diameter, aggregation and specific surface area of the precipitated CaCO<sub>3</sub> were investigated in the slurry bubble column reactor. Experiments were carried out in acrylic reactor (0.11 m-ID×1.0 m-high) with a internal tube (0.04 m-ID×1.0 m-high). The reaction time of CaCO<sub>3</sub> synthesis decreased with adding Dispex N40 of the anionic surfactant. The reaction rate of Ca(OH)<sub>2</sub> increased with increasing the volumetric flow rate of CO<sub>2</sub>. From SEM images, the single crystal of CaCO<sub>3</sub> increased with increasing the reaction rate in the saturated concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> (0.16 wt %) and the concentration of Dispex N40 (2 wt%). The mean particle size of CaCO<sub>3</sub> varied

\* To whom correspondence should be addressed.  
Email: dhlee@skku.edu

with adding Dispex N40. In addition, the specific surface area of  $\text{CaCO}_3$  increased with adding of surfactant (2 wt%) from  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  to  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  at the volumetric flow rate of  $\text{CO}_2$  (0.9 L/min) and the concentration of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0.64 wt %).

**Keywords :** Precipitated calcium carbonate, Surfactant, Specific surface area, Morphology

## 1. 서 론

석회석으로 알려진 탄산칼슘은 자연에 존재하는 풍부한 자원광물 중의 하나이고 오랜 세월에 걸쳐 많은 연구가 보고 되어져 왔다[1-7]. 오늘날 탄산칼슘은 종이, 페인트, 충전재, 희석재, 살충제, 화장품, 플라스틱 그리고 제약 등 여러 산업 분야에 널리 사용되고 있으며 특히 침강성 탄산칼슘의 수요와 그 다양성이 증가되고 있는 추세이다. 탄산칼슘은 제조 방법에 따라서 경질 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘으로 나뉘지며 경질 탄산칼슘과 중질 탄산칼슘은 석회석을 물리적 방법으로 분쇄하는 것으로 입자의 형태나 크기가 일정하지 않다. 반면에 침강성 탄산칼슘은 화학적 방법으로 제조되며 입자의 형태와 크기가 매우 규칙적이다. 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 변형되어진다[11-13]. 일반적으로 침강성 탄산칼슘 합성은 액-액 반응과 기-액 반응이 있다[10,14].

Gas-liquid reaction type은 stirred tank reactor와 slurry bubble column 반응기를 주로 사용하고 있다. Slurry bubble column에서 기-액 반응은  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 빠른 반응에 의해 침강성 탄산칼슘으로 합성되어진다. 이러한 모든 반응에서는 핵의 생성, 결정의 성장, 그리고 응집이 포함된다[14]. 고체 입자들은 처음에 핵이 생성되고 그 다음 결정의 성장과 응집에 의해 형성되어진다. Slurry bubble column에서 gas-liquid reaction은 먼저 liquid phase에 gas의 이동과 관련된 transport processes와 bubble wake에 의한 수력학적인 고려를 생각해야 되는데 이러한 것들은 탄산칼슘의 형태나 입자 크기에 영향을 주기 때문이다[12]. Tsutsumi et al.[14]은 bubble wake motion에 의한 crystal의 충돌은 성장하고 있는 crystal surface에서 작은 결정 조각들이 떨어져 나오며 이러한 결정 조각들은 secondary nucleation의 mechanism이 된다고 보고하고 있다. 더욱이 bubble wake motion에 의한 crystal의 분리는 particle size distribution 결정에도 큰 영향을 준다.

Hwang et al.[15]은  $\text{CO}_2$  유량이 0.9 L/min에서 수산화칼슘의 농도를 0.16, 0.32, 0.48, 0.64 wt%로 변화시키며 탄산칼슘을 합성하였다. 수산화칼슘의 농도가 0.16 wt%인 포화수용액 상태에서 합성된 탄산칼슘에서는 여러 결정들이 층을 이루어 길게 응집되어 있으나 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 일차 입자 크기는 작아지지만 일차 입자간의 응집으로 인해 이차 입자 크기는 오히려 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 초기에 생성된 탄산칼슘의

결정들은 아주 미세하기 때문에 입자의 비표면적이 상대적으로 증가하게 되며 입자들 간의 표면에너지가 증가하여 입자들 간 응집이 일어나고 큰 응집체가 생성된 것이다.

침강성 탄산칼슘의 합성은 많은 연구가 진행되어 왔으나 대부분의 연구는 수산화칼슘의 농도를 포화용액상태 또는 그보다 더 낮은 불포화상태에서 침강성 탄산칼슘의 평균 입도, 입자 크기 분포, 결정 형상 및 생성물의 순도 등에 관한 내용이 있다[14,16]. 그러나 최근에는 화석 연료의 사용이 증가함에 따라  $\text{SO}_x$ 나  $\text{CO}_2$ 가 대기 중으로 과다 배출이 되었고  $\text{SO}_x$ 나  $\text{CO}_2$ 의 포집에 사용될 탄산칼슘 합성에 관한 연구가 진행되어져 오고 있다[17-19].  $\text{CO}_2$  포집에 사용될 탄산칼슘 합성에 관한 연구가 진행되어 오면서 탄산칼슘의 기공이 microporous 구조보다는 mesoporous 구조가 기공 막힘에 관하여 영향을 덜 받는다는 보고가 나오면서 mesoporous한 탄산칼슘 합성에 초점을 두고 있다. 예전부터 계면활성제의 template를 이용하여 mesoporous한 silica를 합성하는 많은 연구가 진행되어져 왔다[20-25]. Cheng et al.[26]은 SDS (sodium dodecyl sulfate) template를 통해 mesoporous한 구형의 silica를 합성하였다. 최근에는 다른 무기물들도 template에 의해 합성되어져 오고 있다. 따라서 계면활성제를 이용한 template는 mesoporous한 탄산칼슘 합성에도 적용되고 있다. Yue et al.[27]은 PS-PAA (polymer of polystyrene and polyacrylic acid)의 template를 사용하여 구형의 mesoporous한 탄산칼슘을 합성하였다. 또한 계면활성제를 사용하여 침강성 탄산칼슘의 모폴로지, 결정구조 그리고 비표면적에 대한 연구도 진행되고 있다. 침강성 탄산칼슘의 합성에 있어 계면활성제는 탄산칼슘의 결정화 단계들 (핵생성, 결정 성장, 응집)과 결정 phase의 형성에 영향을 주기 때문이다[28].

본 연구에서는 슬러리 기포탑을 이용하여 수산화칼슘 농도,  $\text{CO}_2$  유량 및 계면활성제 농도가 탄산칼슘의 morphology, 결정구조, 입자의 크기, 입자간의 응집화, 비표면적에 미치는 영향을 알아보기 위한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

Figure 1은 침강성 탄산칼슘을 합성하기 위한 슬러리 기포탑의 개략도이다. 슬러리 기포탑의 높이는 1.0 m, 직경이 0.11 m이고 중앙에 직경 0.04 m인 튜브가 들어있는 원통형 아크릴로 제작하였다[15]. 기포탑 하단부로부터 0.15 m까지 직경이 2 mm인 glass beads를 채워 넣어 버블에 의한 입자들의 유동이 원활하게 하였다. 그리고 반응 중에 온도를  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하기 위해 반응기 중앙의 직경 0.04 m인 튜브 속에 가열기를 설

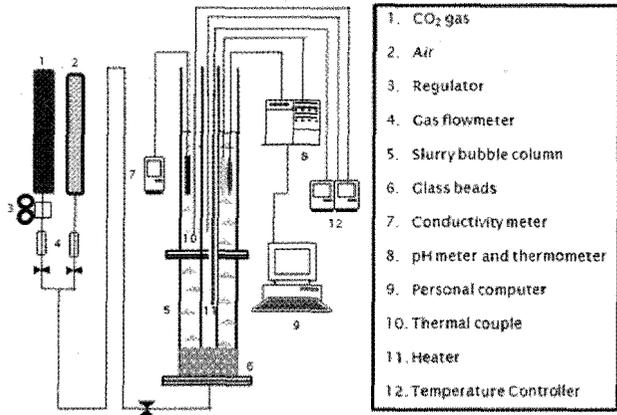


Figure 1. Schematic diagram of slurry bubble column system.

치하였다. 반응이 진행되는 동안에는 pH meter와 전기 전도도 장치를 이용하여 반응이 진행되는 상황을 연속적으로 측정하였으며, 측정된 데이터는 컴퓨터에 저장하였다.

수산화칼슘의 현탁액, 5 L를 슬러리 기포탑에 채우고 이산화탄소와 공기의 유량비를 조절한 다음 슬러리 기포탑에 주입시켜 탄산칼슘을 합성하였다. 실험에 사용된 음이온 계면활성제는 사용된 수산화칼슘의 무게비를 기준으로 하였고 Dispex N40 (sodium polyacrylate)의 농도는 0에서 16 wt%로 사용하였다. 합성된 탄산칼슘 현탁액의 입도를 측정하였으며, 입도 측정이 끝난 후에는 거름종이를 이용하여 고체입자를 얻은 후 온도가 80°C인 건조기 내에서 24시간 이상 건조하였다. 탄산칼슘의 반응 시간을 확인하기 위하여 pH meter (HANNA, HI221)와 전기 전도계 (HACH, sension5)를 사용하였고 탄산칼슘의 평균입경은 레이저 입도분석기 (OMEC, LS-POP(VI))를 사용하여 측정하였다. 평균입도를 측정하기 위해 탄산칼슘의 분산제로 음이온 계면활성제인 sodium hexametaphosphate (Junsei Chem. Co., Ltd.)를 사용하였으며, 0.21 wt%인 탄산칼슘 100 ml 용액에 분산제 0.1g을 사용하였다. 또한 초음파 분산기 (Branson, SONIFIER450)로 30분간 분산시켰고, 초음파 분산기의 조사장

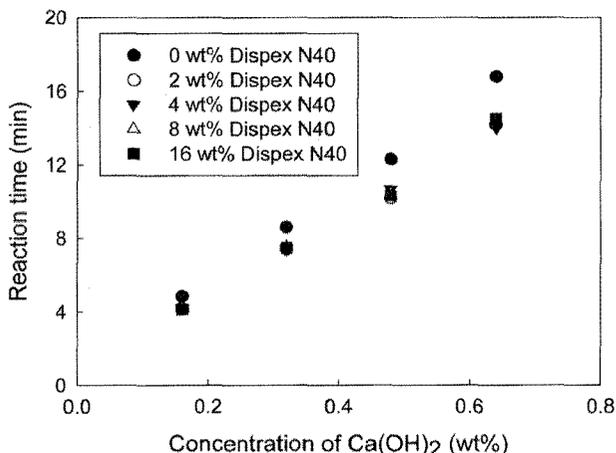


Figure 2. Effect of concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> on reaction time in the slurry bubble column.

도는 자체에 내장된 output controller, 4로 조절하였고, duty cycle은 80%으로 고정시켰다. 합성된 탄산칼슘은 FT-IR (BRUKER, TENSOR27)을 사용하여 정성 및 정량 분석을 실시하였고, SEM (JEOL LTD, JSM 890)을 이용하여 탄산칼슘 입자의 형상을 확인하였다.

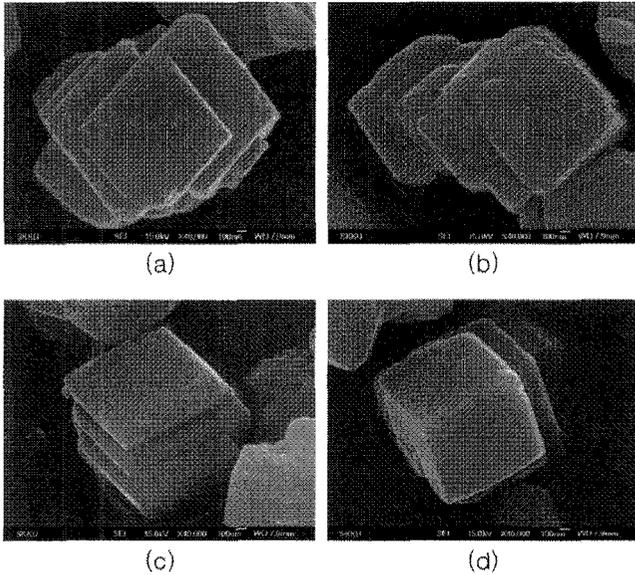
### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 수산화 칼슘 농도의 영향

Figure 2는 CO<sub>2</sub> 유량이 0.9 L/min일 때, 음이온 계면활성제인 Dispex N40의 첨가로 인해 수산화칼슘의 농도에 따른 반응 종결 시간을 나타낸 것이다. 반응 종결 시간은 pH 및 전기 전도도 측정에서 나온 결과를 바탕으로 그래프를 그린 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 계면활성제의 첨가로 인해 반응 종결 시간이 짧아진 것을 확인할 수 있었고 계면활성제는 탄산칼슘 합성에 있어 반응 속도에 영향을 주는 것으로 판단된다. 그러나 계면활성제의 농도가 증가하여도 반응 종결 시간에는 큰 차이를 보이지 않았다. Dasgupta et al.[29]에서도 계면활성제 종류에 따라 반응 종결 시간을 확인한 결과 계면활성제 종류에 따라서 반응 종결 시간이 조금의 차이는 보이고 있으나 전반적으로 계면활성제 첨가로 인해 반응 종결 시간은 짧아졌다. 이는 계면활성제로 인해 표면장력이 감소하여 분자 운동이 활발하게 되어 반응 속도가 빨라졌기 때문이다. Kang et al.[5]에서도 반응 종결 시간은 반응 온도에 많은 영향을 받았으며 반응 온도가 증가할수록 반응 종결 시간은 짧아졌다. 또한 Gupta and Fan[19]에서도 반응성의 차이는 탄산칼슘의 입자 크기나 기공의 분포에도 영향을 주며 양이온 계면활성제는 입자의 크기를 증가시키는 반면 음이온 계면활성제는 입자의 크기를 감소시킨다고 보고하였다.

#### 3.2 이산화탄소 유량의 영향

Figure 3은 Dispex N40의 농도가 2 wt%일 때 수산화칼슘의 포화농도인 0.16 wt%에서 0.9~3.6 L/min 이산화탄소의 유량에 따른 침강성 탄산칼슘의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 유량이 증가한다는 것은 용액 속에 CO<sub>2</sub>가 빨리 용해되어 반응 속도가 빨라진다는 의미로 볼 수 있으며, 합성된 탄산칼슘의 morphology는 반응 속도에 따라서 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Figure 3(a)에서는 여러 결정들이 층 모양을 이루어 응집되어 있으며, Figure 3(b), (c)에서 (d)로 갈수록 층 모양으로 응집된 결정들이 단일 결정으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. Hwang et al.[19]은 계면활성제를 첨가하지 않고 수산화칼슘의 농도가 0.16 wt%인 포화수용액에서 이산화탄소의 유량이 0.9에서 3.6 L/min로 변경하면서 합성된 탄산칼슘의 모폴로지를 확인하였다. 그들의 연구결과에서 이산화탄소의 유량이 0.9 L/min인 경우에 여러 결정들이 단층모양으로 이루어 응집되어 있던 탄산칼슘들이 이산화탄소의 유량이 증가함에 따라 단일 결정으로 존재하는 입자들이 더 많았으며 결정의 크기도

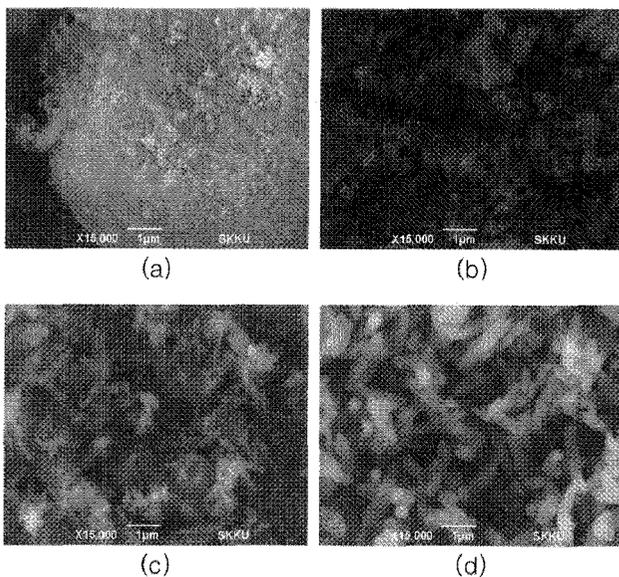


**Figure 3. Morphological changes of  $\text{CaCO}_3$  with  $\text{CO}_2$  flow rate; 0.16 wt%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2 wt% Dispex N40 (a) 0.9 L/min  $\text{CO}_2$ , (b) 1.5 L/min  $\text{CO}_2$ , (c) 2.0 L/min  $\text{CO}_2$ , (d) 3.6 L/min  $\text{CO}_2$ .**

커졌다. 그러므로 계면활성제의 사용유무에 관계없이 탄산칼슘의 morphology는 반응 속도와 연관이 있다는 것을 알 수 있다.

### 3.3 계면활성제 농도의 영향

Figure 4는 0.9 L/min인  $\text{CO}_2$  유량과 0.64 wt%인 수산화칼슘의 농도에서 음이온 계면활성제인 Dispex N40의 농도를 0에서 16 wt%로 변경하면서 합성한 탄산칼슘의 SEM 이미지를 나타내었다. 여기서 계면활성제의 농도는 사용된 수산화칼



**Figure 4. SEM images of  $\text{CaCO}_3$  with concentration of Dispex N40; 0.9 L/min  $\text{CO}_2$ , 0.64 wt%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (a) 0 wt% Dispex N40, (b) 2 wt% Dispex N40, (c) 8 wt% Dispex N40, (d) 16 wt% Dispex N40.**

슘의 무게를 기준으로 정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 입자들간 응집되어 있던 탄산칼슘이 계면활성제 첨가로 인해 입자들간의 응집이 줄어들었고 계면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 morphology가 변화되는 것을 확인할 수 있다.

계면활성제를 첨가하지 않았을 때는 육면체의 탄산칼슘 입자들이 생성되었지만 계면활성제의 농도가 증가할수록 침상형 탄산칼슘으로 변화되었으며 계면활성제 농도가 증가할수록 침상형 탄산칼슘 입자의 크기 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 변화된 탄산칼슘의 morphology는 입자의 크기, 결정구조, 비표면적 그리고 기공 형성에도 영향을 주게 되는 것이다. Wei et al.[28]의 실험에서도 음이온 계면활성제인 SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate)를 사용하여 합성된 탄산칼슘에서 육면체의 탄산칼슘의 형태가 계면활성제 농도가 증가할수록 구형의 탄산칼슘이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 탄산칼슘의 결정구조가 calcite에서 vaterite로 변화되었다. Wei et al.[28]에서 사용한 SDBS는 마이셀을 형성하는 음이온 계면활성제로 임계농도 이상에서 마이셀이 형성되어 탄산칼슘의 형태가 구형으로 형성되지만 본 실험에 사용한 Dispex N40은 마이셀을 형성하지 않는 음이온 계면활성제이기 때문에 합성된 탄산칼슘의 입자 형상이 Wei et al.[28]의 결과와 다른 것을 알 수 있다.

Figure 5는 계면활성제의 사용유무에 따른 탄산칼슘의 결정구조를 나타낸 그림이다. Figure 5(a)와 (b)는 계면활성제를 첨가하지 않고 합성된 탄산칼슘의 결정구조를 나타낸 것이고, Figure 5(c)와 (d)는 (a)와 (b)조건에서 계면활성제를 첨가하여 합성한 탄산칼슘의 결정구조를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 계면활성제를 첨가하여 합성한 탄산칼슘의 결정구조는 계면활성제를 첨가하지 않고 합성한 탄산칼슘과 마찬가지로 calcite구조를 갖는 것으로 확인되었다.  $\text{CO}_2$  유량이 0.9 L/min이고, 수산화칼슘의 농도가 0.16 wt%[Figure 5(c)]에서 계면활성제의 첨가로 인해 탄산칼슘의 결정성은 더 좋아진 것으로 확인되었다. 계면활성제의 첨가로 인해 다결정으로 존재하는 탄산칼슘보다 단결정으로 존재하는 탄산칼슘이 더 많이 존재하여 나타낸 결과라고 판단된다. 또한  $\text{CO}_2$  유량이 0.9 L/min이고, 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%[Figure 5(d)]에서 살펴보면 오히려 계면활성제의 첨가로 인해 탄산칼슘의 결정성이 더 나빠진 것으로 확인되었다. 결정구조는  $\text{Ca}^{2+}$ 이온에  $\text{CO}_3^{2-}$ 이온이 어떻게 배위되었느냐에 따라 달라지며 calcite는 일반적으로 결정 형태가 직육면체를 지닌다. 탄산칼슘 합성에 있어 계면활성제는 탄산칼슘의 결정 배향에 영향을 주어 결정 형태가 종횡비가 큰 침상형으로 변했기 때문에 탄산칼슘의 결정성이 나빠진 것으로 판단된다.

Figure 6은 계면활성제인 Dispex N40을 사용했을 경우  $\text{CO}_2$  유량이 0.9 L/min으로 일정할 때 수산화칼슘의 농도에 따른 탄산칼슘의 입자 크기 변화를 나타낸다. Figure 6에서 알 수 있는 바와 같이 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 입자 크기는 0.16과 32 wt% 구간에서는 증가하다 32과 64 wt% 구간에서는 다시 감소하는 경향을 보인다. 계면활성제에 의해 합성된 탄산칼슘은 단일 입자의 크기가 증가하는 동시에 입자와 입자간의 응집을 감소시킨다. 수산화칼슘

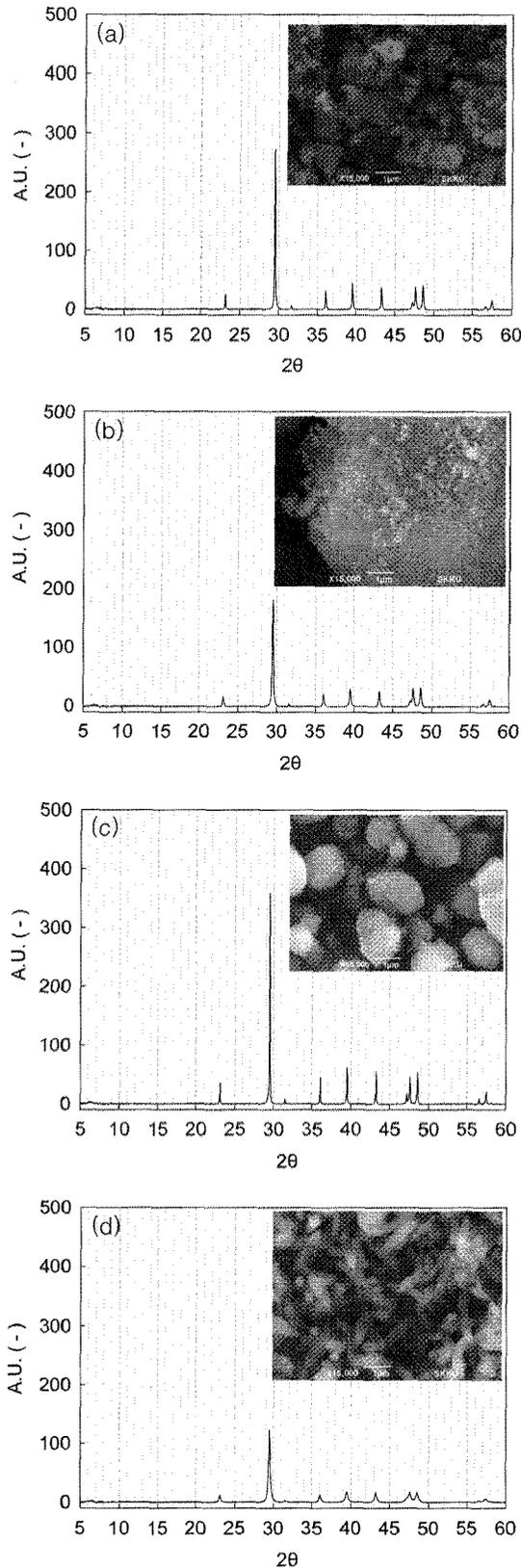


Figure 5. CaCO<sub>3</sub> crystal structures: (a) Q=3L/min, CO<sub>2</sub>=0.3L/min, Ca(OH)<sub>2</sub>=0.16wt%, (b) Q=3L/min, CO<sub>2</sub>=0.9L/min, Ca(OH)<sub>2</sub>=0.64wt%, (c) Q=3L/min, CO<sub>2</sub>=0.9L/min, Ca(OH)<sub>2</sub>=0.16wt%, Dispex N40=16wt%, (d) Q=3L/min, CO<sub>2</sub>=0.9L/min, Ca(OH)<sub>2</sub>=0.64wt%, Dispex N40=16wt%.

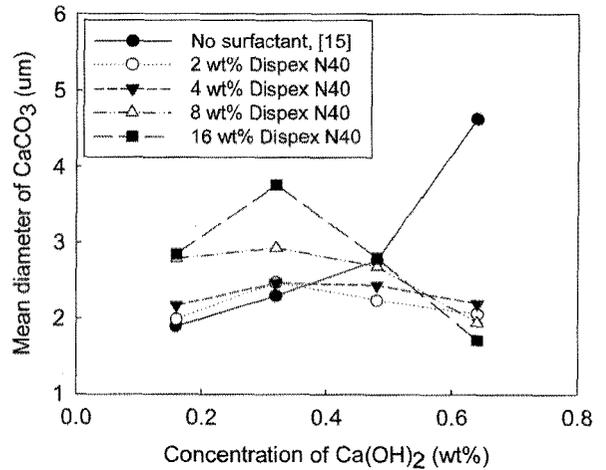


Figure 6. Variation of mean diameter of CaCO<sub>3</sub> with the concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> in the slurry bubble column.

농도가 0.16과 32 wt% 구간에서는 입자와 입자간의 응집이 감소하는 것 보다는 단일 입자의 크기가 증가하기 때문에 평균 입도가 증가하지만 32과 64 wt% 구간에서는 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 2차적인 핵의 생성이 많아져서 단일 결정이 많아지게 되고 그만큼 많은 응집이 생성된 상태에서 계면활성제에 의해 입자와 입자간의 응집이 줄어들어 탄산칼슘 평균 입도는 감소되었다. Agnihotri et al.[17]와 Wei et al.[18], Dasgupta et al.[29] 에서도 일정한 CO<sub>2</sub> 유량과 수산화칼슘 농도에서 계면활성제의 농도를 달리했을 때 합성된 탄산칼슘의 입자 크기는 감소하는 경향을 보이고 있다.

Figure 7은 CO<sub>2</sub> 유량이 0.9 L/min으로 일정할 때 계면활성제의 농도에 따른 탄산칼슘의 입자 크기 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수산화칼슘의 농도가 0.16과 0.32 wt% 구간에는 계면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘 입자 크기는 증가하는 경향을 보이며 0.48 wt%에서는 계

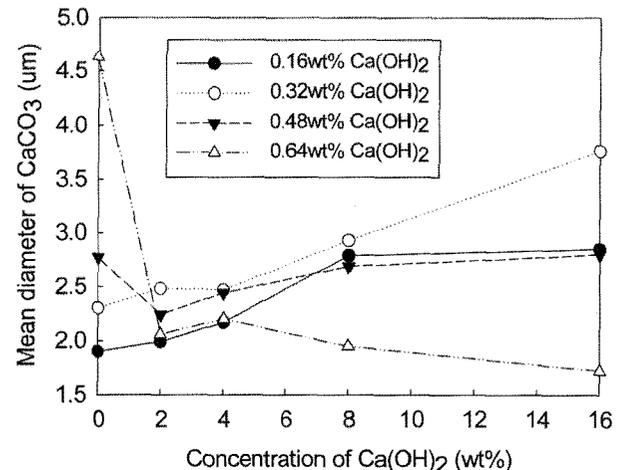


Figure 7. Variation of mean diameter of CaCO<sub>3</sub> with concentration of Dispex N40 in the slurry bubble column.

면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘 입자 크기는 감소하다 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%에서는 계면활성제의 농도가 증가할수록 탄산칼슘 입자 크기는 감소하는 경향을 보인다. 계면활성제의 농도에 따라서 탄산칼슘의 입자 크기의 변화가 다른 이유는 계면활성제의 첨가로 인해 탄산칼슘의 결정이 성장함과 동시에 입자와 입자간의 응집이 줄어들기 때문이다. 한편 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%에서는 계면활성제의 농도가 증가할수록 결정이 성장하지만 초기 탄산칼슘 입자의 많은 응집으로 계면활성제의 농도가 증가할수록 이러한 응집이 줄어들어 오히려 평균 입자 크기는 감소하였다고 판단된다.

### 3.4 탄산칼슘의 비표면적 변화

Figure 8은 CO<sub>2</sub> 유량이 일정할 때, 수산화칼슘의 농도에 따른 탄산칼슘의 비표면적을 나타낸 것이다. 수산화칼슘의 농도가 0.16에서 0.64 wt%까지 증가할수록 탄산칼슘의 비표면적은 증가하는 경향을 보이고 있으며, CO<sub>2</sub> 유량이 0.9 L/min 이고 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%에서 합성된 탄산칼슘의 비표면적이 35 m<sup>2</sup>/g로 가장 높게 나타났다. 그림에서 보듯이 Wei et al.[18]의 실험에서도 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 탄산칼슘의 비표면적이 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 비표면적의 증가는 입자의 크기 및 기공과 연관이 있으며 입자입자크기가 작아지게 되면 비표면적이 증가하게 되고 입자 내의 기공이 많이 생성될수록 비표면적이 증가하게 된다. 또한 입자간의 2차적인 응집으로 기공체적이 증가되는 경우도 있다. 앞서서도 언급했듯이 기포후류운동에 의한 결정들의 충돌은 성장하는 결정표면에서 작은 결정 조각들이 떨어져 나오며 이러한 결정 조각들은 이차핵으로 변해 수산화칼슘의 농도가 증가할수록 입자입자크기가 작아지게 되고 그에 따른 비표면적 차이도 발생하게 된다.

Figure 9는 0.9 L/min인 CO<sub>2</sub> 유량과 0.16과 0.64 wt%인 수산화칼슘의 농도에서 계면활성제 농도에 따른 비표면적을

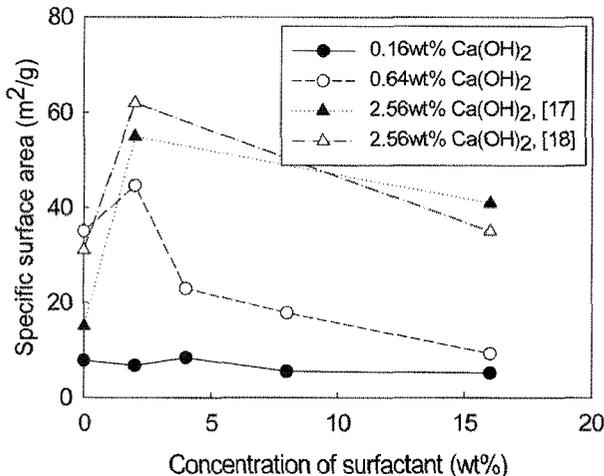


Figure 8. Variation of specific surface area of CaCO<sub>3</sub> with the concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> in the slurry bubble column.

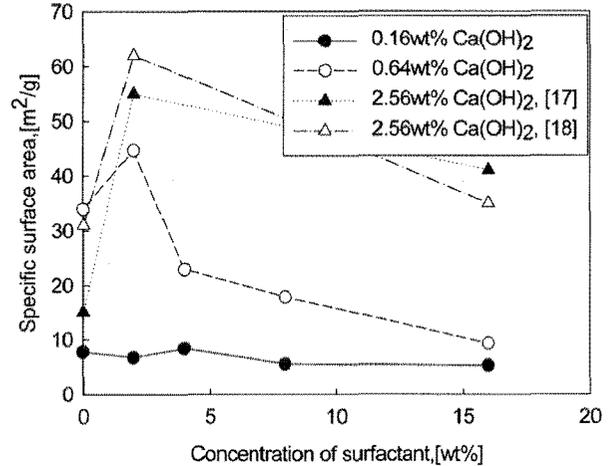


Figure 9. Variation of specific surface area of CaCO<sub>3</sub> with the concentration of Displex N40 in the slurry bubble column.

나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.16 wt%인 수산화칼슘의 농도에서는 계면활성제의 농도에 따라서 비표면적이 크게 변화하지는 않지만 계면활성제의 농도에 따라 비표면적이 약간 감소하는 경향을 보이고 있으며 이는 앞에서 언급했듯이 0.16 wt% 수산화칼슘의 농도에서 단일 입자 크기의 증가와 기공체적의 감소로 인한 것으로 판단된다. 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%에서 살펴보면 계면활성제 농도가 2 wt%일 때는 계면활성제를 첨가하지 않았을 때 보다 비표면적이 35 m<sup>2</sup>/g에서 44 m<sup>2</sup>/g로 증가하였지만 계면활성제의 농도가 4에서 16 wt%까지 증가하였을 때는 오히려 비표면적이 감소하였다. Figure 4에서 보여준 SEM 이미지를 확인해보면 계면활성제를 첨가하지 않았을 때와 2 wt%의 계면활성제를 첨가하여 얻은 탄산칼슘의 초기 입자 크기는 50에서 100 nm로 작으나 계면활성제 8에서 16 wt%까지의 농도에서는 탄산칼슘의 초기 입자 크기는 1 μm이상으로 차이가 크며 이러한 입자 크기의 변화로 인해 비표면적이 감소하였다고 판단된다. 또한 계면활성제 농도가 2 wt%일 때와 계면활성제를 첨가하지 않았을 때 비표면적의 차이가 생기는 이유는 계면활성제의 첨가로 인해 응집 현상이 줄어들어 단일 입자로 존재하는 입자들이 많아졌기 때문으로 판단된다. Agnihotri et al.[17]과 Wei et al.[18]에서도 일정한 CO<sub>2</sub> 유량과 수산화칼슘 농도에서 계면활성제의 농도를 달리했을 때 합성된 탄산칼슘의 비표면적은 증가하다 감소하는 경향을 보이고 있다. 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 합성된 탄산칼슘의 모폴로지 및 입자 크기가 변화함에 의해 비표면적이 변화된 것으로 판단된다.

### 4. 결론

슬러리 기포탑을 이용하여 수산화칼슘 농도, CO<sub>2</sub> 유량 및 계면활성제 농도가 탄산칼슘의 morphology, 결정구조, 입자의 크기, 입자간의 응집화, 비표면적에 미치는 영향을 알아보기 위한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Dispex N40의 음이온 계면활성제는 탄산칼슘 합성에 있어 반응 속도에 영향을 주어 반응 종결 시간이 짧아졌다. 또한 Dispex N40의 농도가 2 wt%일 때 수산화칼슘의 포화농도인 0.16 wt%에서 이산화탄소의 유량에 따른 침강성 탄산칼슘의 모폴로지를 살펴보면 반응 속도가 증가할수록 결정의 형태는 단일 결정으로 존재하는 입자들이 많아졌다.

일정 CO<sub>2</sub> 유량과 일정 수산화칼슘의 농도에서 음이온 계면활성제의 농도를 증가할수록 입자들간의 응집 현상이 줄어들었고 탄산칼슘의 morphology가 침상형으로 변화되었고 결정 구조는 계면활성제를 첨가하지 않고 합성한 탄산칼슘과 마찬가지로 calcite로 존재하였다.

Dispex N40의 첨가로 인해 탄산칼슘의 crystal의 성장과 동시에 입자와 입자간의 응집 현상이 줄어들기 때문에 수산화칼슘의 농도와 계면활성제의 농도에 따른 탄산칼슘의 평균 입도는 일정한 경향을 확인할 수 없었다.

일정 CO<sub>2</sub> 유량에서 수산화칼슘의 농도가 0.16에서 0.64 wt%로 증가할수록 탄산칼슘의 비표면적은 증가하는 경향을 보이고 있으며 수산화칼슘의 농도가 0.64 wt%에서 합성된 탄산칼슘의 비표면적이 35 m<sup>2</sup>/g로 나타났으며 계면활성제 농도를 2 wt% 첨가하였을 때 비표면적이 35 m<sup>2</sup>/g에서 44 m<sup>2</sup>/g로 크게 증가하였다.

## 감 사

본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[GRRC성균관2009 - B03].

## 참고문헌

- 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**(21), 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)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System by the Continuous Drop Method of Ca(OH)<sub>2</sub> 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).
- 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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(6), 846-849 (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., Park, J., and Park, S. B., "Preparation of Needle-Like Calcium Carbonate Particles from Calcium Hydroxide Suspension by Carbonation Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(2), 319-323 (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 H<sub>2</sub>S," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 174-180 (2000).
- 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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(2), 186-191 (1997).
- Vagenas, N. V., Gatsouli, A., and Kontoyannis, C. G., "Quantitative Analysis of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy," *Talanta*, **59**(4), 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," *Cryst. Growth Des.*, **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**(17), 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**(8), 2328-2333 (1991).
- 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), 727-733 (2009).
- Wachi, S., and Jones, A. G., "Effect of Gas-liquid Mass Transfer on Crystal Size Distribution during the Batch Precipitation of Calcium Carbonate," *Chem. Eng. Sci.*, **46**(12), 3289-3293 (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**(6), 2283-2291 (1999).
- 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**(6), 2141-2148 (1997).
19. Gupta, H., and Fan, L. S., "Carbonation-Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(16), 4035-4042 (2002).
20. Venkatathri, N., "Synthesis of Mesoporous Silica Nanosphere Using Different Templates," *Solid State Commun.*, **143**(10), 493-497 (2007).
21. Zukal, A., Thommes, M., and Čejka, J., "Synthesis of Highly Orderd MCM-41 Silica with Spherical Particles," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **104**(1-3), 52-58 (2007).
22. Huo, Q., Margolese, D. I., and Stucky, G. D., "Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-based Materials," *Chem. Mater.*, **8**(5), 1147-1160 (1996).
23. Khushalani, D., Kuperman, A., Coombs, N., and Ozin, G., "Mixed Surfactant Assemblies in the Synthesis of Mesoporous Silicas," *Chem. Mater.*, **8**(8), 2188-2193 (1996).
24. Ramam, N. K., Anderson, M. T., and Brinker, C. J., "Template-based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas," *Chem. Mater.*, **8**(8), 1682-1701 (1996).
25. Chen, F., Huang, L., and Li, Q., "Synthesis of MCM-48 Using Mixed Cationic-Anionic Surfactants as Templates," *Chem. Mater.*, **9**(12), 2685-2686 (1997).
26. Cheng, G., and Liu, C., "Preparation of Lamellar Mesoporous Silica Microspheres via SDS Templates," *Mater. Chem. Phys.*, **77**(2), 359-364 (2002).
27. Yue, L. Zheng, Y., and Jin, D., "Spherical Porous Framework of Calcium Carbonate Prepared in the Presence of Precursor PS-PAA as Template", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **113**(1-3), 538-541 (2008).
28. Wei, H., Shen, Q., Zhao, Y., Zhou, Y., Wang, D., and Xu, D., "On the Crystallization of Calcium Carbonate Modulated by Anionic Surfactants," *J. Cryst. Growth*, **79**(3-4), (2005).
29. Dasgupta, D., Mondal, K., and Wiltowski, T., "Robust, High Reactivity and Enhanced Capacity Carbon Dioxide Removal Agents for Hydrogen Production Applications," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **33**(1), 303-311 (2008).