

기체-액체 혼합조건에 따른 Engineered PCC의 형태학적 분석

이태주 · 서진호 · 김형진[†]
(2011년 9월 5일 접수: 2011년 9월 22일 채택)

Morphological Analysis of Engineered PCC by Gas-Liquid Mixing Conditions

Tai-Ju Lee, Jin-Ho Seo and Hyoung-Jin Kim[†]
(Received September 5, 2011: Accepted September 22, 2011)

ABSTRACT

Precipitated calcium carbonate(PCC), particularly calcite crystal, is extensively used as a pigment, filler or extender in various industries such as paper, paint, textile, detergents, adhesives, rubber and plastics, food, cosmetics, and biomaterials. PCC is conventionally produced through the gas-liquid carbonation process, which consists on bubbling gaseous CO₂ through a concentrated calcium hydroxide slurry. This study is aimed to find some factors for controlling the morphology of engineered PCC in lab-scaled mixing batch. The experimental designs were based on temperature variables, Ca(OH)₂ concentration, CO₂ flow rate, and electrical conductivity. The model of engineered PCC morphology was finally controlled by adjustment of electrical conductivity(6.0~7.0 mS/cm) and Ca(OH)₂ concentration(10 g/L). Orthorhombic calcite crystals were mostly created at high concentration and electrical conductivity conditions because the increased ratio of Ca²⁺ and CO₃²⁻ ions affects the growth rate of orthorhombic faces. Excess calcium species were contributed to the growth of faces in calcium carbonate crystal, and the non-stoichiometric reaction was occurred between Ca²⁺ and CO₃²⁻ ions during carbonation process.

Keywords: *engineered PCC, filler, gas-liquid mixing, electrical conductivity*

• 국민대학교 산림과학대학 임산생명공학과 (Dept. of Forest Products & Biotechnology, Kookmin University, Seoul, 136-702, Korea)

[†] 교신저자(Corresponding author) : E-mail : hyjikim@kookmin.ac.kr

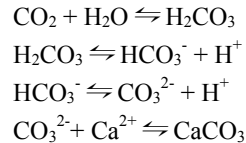
1. 서론

종이 제조의 주요 원료 조성으로는 펄프, 충전제 및 다수의 유기계 첨가제 등을 들 수 있다. 충전제(filler)는 종이의 불투명도(opacity), 백색도(brightness), 인쇄적성(printability) 및 평활도(smoothness) 등 종이의 품질을 향상시키기 위하여 첨가하는 무기물 또는 유기합성 분체로서¹⁻³⁾ 목재펄프에 비해 가격이 저렴하여 종이 제조원가 절감 효과를 기대할 수 있는 장점도 지니고 있다. 국내외 백상지 업계에서는 충전제의 효율적인 특성을 활용한 시장 경쟁력 확보뿐만 아니라 고기능성 종이 개발을 위해 충전제의 충전 비율을 높이고 종이의 벌크 특성을 부여하기 위한 연구를 진행하고 있다. 제지용 충전제로는 탈크, 클레이, 탄산칼슘, 이산화티탄, 황산바륨 등이 있으며, 이 중 탄산칼슘은 산성초지 시스템에서는 사용하지 못했으나 인쇄용지에서 포장용지 및 특수 기능지에 이르기까지 많은 지종이 중성초지 시스템으로 전환하면서 사용량 및 용도가 급격히 증가하고 있다.⁴⁾

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.⁵⁾ 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.^{4,5)} 탄산칼슘은 기본적으로 물리화학적 특성이 서로 다른 바트라이트(vaterite), 칼사이트(calcite), 아라고나이트(aragonite)의 3 가지 다형체로 존재한다. 이 중 칼사이트 형태의 탄산칼슘은 상온과 대기압 조건에서 열역학적으로 가장 안정적인 구조를 지니고 있다. 바트라이트는 육방정계 구조로서 주위 압력과 온도 변화에 매우 불안정하며, 아라고나이트는 사방정계 구조로서 1 기압, 75 K 이하에서 안정한 결정구조를 가지며 주로 침상형과 주상형으로 이루어져 있다. 칼사이트는 능면체정계 구조로서 Ca^{2+} 원자와 CO_3 가 교호로 배열하여 생성된 층을 이루고 있으며 자연계에서 약 600 종류 이상의 서로 다른 형

태로 존재한다. 칼사이트는 결정구조의 표면이 가장 안정적인 사방육면체(rhombohedral) 결정구조와 다양한 이형체들이 존재하는 방추형 모양의 편삼각면체(scalenohedral) 결정구조가 존재한다.^{8,9)}

일반적으로 침강 탄산칼슘을 제조하기 위한 방법에는 기체-액체 반응법, 액체-액체 반응법이 있다. 액체-액체 반응법(calcination reaction)은 주로 염화칼슘($CaCl_2$)용액과 탄산나트륨(Na_2CO_3) 용액을 반응시켜 제조하는 방법이고, 기체-액체 반응법은 수산화칼슘 수용액($Ca(OH)_2$)에 이산화탄소(CO_2)를 주입하여 탄산칼슘을 제조하는 방법이다. 최근 환경보호 및 온실효과 저감을 위해 이상의 침강 탄산칼슘 제조방법 중 산업 공정에서 배출되는 이산화탄소 발생량을 줄이고 재이용할 수 있는 기체-액체 반응을 이용한 침강 탄산칼슘 제조법이 주목을 받고 있다. 이산화탄소와 수산화칼슘을 이용한 침강 탄산칼슘의 기체-액체 반응식⁸⁾은 다음과 같다.



기체-액체 반응을 활용한 침강 탄산칼슘에 대한 연구 중 온도, 전기전도도, pH 등 반응공정에서의 변수를 제어함으로써 탄산칼슘의 morphology를 분석한 연구가 수행되어 졌다. Uebo¹¹⁾ 등은 단속식 공정에서 수산화칼슘 수용액에 이산화탄소를 주입하여 기체-액체 반응을 이용한 탄산칼슘을 합성하고 합성 과정에서 변화하는 전기전도도와 반응 온도에 따른 탄산칼슘의 형태와 크기를 분석한 연구결과를 보고한 바 있다. Carmona 등¹²⁾은 수산화칼슘과 이산화탄소를 이용하여 침강성 탄산칼슘을 제조할 때 반응 용액의 전기전도도를 조절함에 따른 칼사이트 결정형태의 변화를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였고, 전기전도도에 따른 칼슘이온의 농도와 탄산이온의 농도를 측정하여 두 이온이 칼사이트의 사방육면체 및 편삼각면체 형태의 결정 성장에 미치는 영향을 보고하였다. Domingo 등은⁶⁾ CO_2 와 $Ca(OH)_2$ 수용액을 이용한 반응 시 CO_2 를 주입할 때의 압력과 시간, 온도에 따라 칼사이트 형태가 변화하는 형상에 대하여 연구하였으며, Kitamura¹³⁾는 아미노산 첨가 및 변화 인자에 따른 탄산칼슘의 형태 변화를 연구하였다. 또한

Carmona 등은¹⁴⁾ 시트르산(citric acid), 수크로오스(sucrose), 리그닌산 칼슘(calcium lignosulfonate), 도데실 황산나트륨(sodium dodecyl sulfate), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 등의 첨가제를 투입하여 이산화탄소-수산화칼슘 반응 조건에 따라 침강 탄산칼슘을 합성하고 그에 따른 형태와 입자 크기의 변화를 조사하였다.

이에 본 연구는 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 제어하고자 하였으며 또한 형태 변화를 분석한 공정자료를 획득하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

제지용 Engineered PCC의 모델을 제어하기 위해 수도 95% 이상의 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 분말과 순도 99.5%의 이산화탄소(CO₂) 가스를 사용하였으며 수산화칼슘 수용액 제조 시 사용된 용매로는 증류수를 이용하였다.

2.2 Mixing batch model

Fig. 1에 실험실적 규모의 PCC 혼합용기의 모식도를 나타냈다. 일정온도로 조절한 항온수조에 파이렉스(pyrex) 재질로 구성된 2000 mL 용량의 비커를 위치시켜, 회전 속도를 조절할 수 있는 교반기를 이용하여 용액을 교반하였다. 이 때 불 유량계를 이용하여 CO₂ 탱크로부터 가스 주입구를 통하여 유입되는 CO₂의 유량을 측정하였다. 주입된 CO₂ 가스는 혼합 용기 내부에

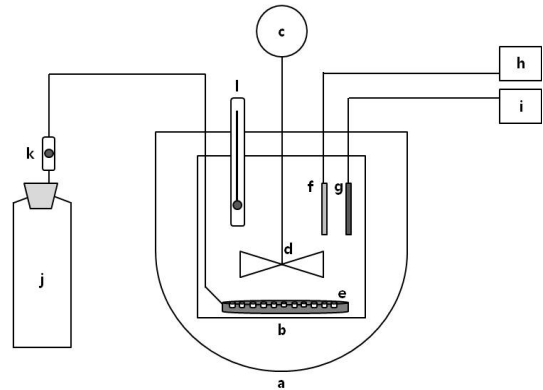


Fig. 1. Lab-scaled mixing batch model.

(a) water bath, (b) reactor, (c) speed controlled motor, (d) double-blade impeller, (e) gas blowing module, (f) pH probe, (g) electrical conductivity cell, (h) pH meter, (i) electrical conductivity meter, (j) CO₂ gas supply cylinder, (k) ball flow meter, (l) thermometer.

설치한 가스 분산기를 통하여 반응 용액 내부로 주입 하였다.

2.3 PCC의 형상 제어

Fig. 1의 실험실적 규모의 혼합 용기를 이용하여 수산화칼슘 용액과 이산화탄소를 이용한 침강 탄산칼슘의 형태를 제어하였다. 제어 조건 중 pH, 전기전도도의 특성을 관찰하였으며 수산화칼슘 농도, 이산화탄소 유량, 교반속도, 반응온도, 전기전도도에 따라 제어된 형태 특성을 관찰하고자 하였다. Table 1~5에 침강 탄산칼슘의 형태를 제어하기 위한 조건을 나타냈다.

2.4 PCC의 형태 특성 분석

105 °C에서 24시간 동안 건조시킨 분말상의 침강 탄산칼슘을 X선-분광기(X'Pert PRO MPD, PANalytical,

Table 1. Lab-scaled experimental models for PCC morphology design by Ca(OH)₂ concentration

Model No.	Ca(OH) ₂ (g/L)	CO ₂ (L/min)	Mixing speed (rpm)	Temp. (°C)	Electrical conductivity (mS/cm)
1	1.6	1	100~200	25	< 0.5
2	3.2	1	100~200	25	< 0.5
3	6.4	1	100~200	25	< 0.5

(Volume of Ca(OH)₂ solution : 1 L)

Table 2. Lab-scaled experimental models for PCC morphology design by temperature

Model No.	Ca(OH) ₂ (g/L)	CO ₂ (L/min)	Mixing speed (rpm)	Temp. (°C)	Electrical conductivity (mS/cm)
4	1.6	1	100~200	30	< 0.5
5	1.6	1	100~200	40	< 0.5
6	1.6	1	100~200	50	< 0.5

(Volume of Ca(OH)₂ solution : 1 L)**Table 3. Lab-scaled experimental models for PCC morphology design by temperature and CO₂ gas flow rate**

Model No.	Ca(OH) ₂ (g/L)	CO ₂ (L/min)	Mixing speed (rpm)	Temp. (°C)	Electrical conductivity (mS/cm)
7	1.6	2	100~200	20	< 0.5
8	1.6	3	100~200	20	< 0.5
9	1.6	4	100~200	20	< 0.5
10	1.6	1	100~200	80	< 0.5
11	1.6	2	100~200	80	< 0.5
12	1.6	3	100~200	80	< 0.5

(Volume of Ca(OH)₂ solution : 1 L)**Table 4. Lab-scaled experimental models for PCC morphology design by temperature and conductivity**

Model No.	Ca(OH) ₂ (g/L)	CO ₂ (L/min)	Mixing speed (rpm)	Temp. (°C)	Electrical conductivity (mS/cm)
13	1.6	0.5	100~200	25	7.5→6.8
14	1.6	0.5	100~200	60	7.0→6.5
15	1.6	0.5	100~200	25	7.5→5.5
16	1.6	0.5	100~200	25	7.5→3.5

(Volume of Ca(OH)₂ solution : 1 L)**Table 5. Lab-scaled experimental models for PCC morphology design by Ca(OH)₂ concentration and conductivity**

Model No.	Ca(OH) ₂ (g/L)	CO ₂ (L/min)	Mixing speed (rpm)	Temp. (°C)	Electrical conductivity (mS/cm)
17	10	0.5	100~200	35	7.0→6.0
18	5	0.5	100~200	35	7.0→6.0
19	10	0.5	100~200	35	7.0→0.5

Netherlands)를 이용하여 침강 탄산칼슘의 결정성을 분석하였으며, 주사전자현미경(S-4300, HITACHI, Japan)을 이용하여 침강 탄산칼슘의 결정 형상 이미지를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PCC 모델 제어 조건에 따른 XRD 분석

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 침강 탄산칼슘 모델 제어

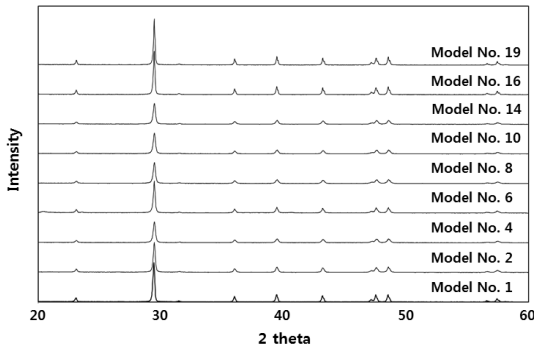


Fig. 2. XRD patterns of the engineered model of PCC.

디자인 1~16 및 19에서 2θ 값이 29.5° 인 전형적인 칼사이트의 형태가 관찰 되었으나, 디자인 17의 경우 Fig. 2와 다른 아라곤나이트 그래프를 나타냈다. 이러한 특성은 Fig. 3에서도 확인 할 수 있듯이 전기전도도를 6.0 mS/cm 로 조절함으로써 구형 및 정육면체의 탄산칼슘이 아닌 편평비가 상대적으로 큰 아라곤나이트 형태의 탄산칼슘이 생성된 것으로 사료된다.

3.2 PCC 모델 제어 조건에 따른 SEM 이미지 분석

3.2.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 농도, 온도 및 CO_2 조건에 따른 침강 탄산칼슘의 형태 특성 제어

Table 1-3에 나타난 바와 같이 저농도의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 조건하에서 온도 및 CO_2 유량을 변화시킨 PCC 모델 제어 디자인 No. 1~12 조건을 설정하고, 이에 따른 침강 탄산칼슘의 형태 특성 변화를 관찰하였다. 반응 종료 후의 전기전도도는 0.5 mS/cm 이하이고 pH는 7 ± 0.5 이었다. 반응 초기의 전기전도도는 8 mS/cm 이상을 나타냈으며, 이는 초기 반응 시 용액에 존재하는 Ca^{2+} , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CaOH^+ , CaHCO_3^- 형태의 이온이 용해되어 있기 때문으로 사료된다.¹⁰⁾ 이후 점차 반응이 진행 될수록 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온이 결합하여 결정으로 석출되고 내부의 이온들을 소비하여 전기전도도는 반응이 진행 될수록 0 mS/cm 에 가깝게 된다. 따라서 전기전도도의 변화에 따라 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-} 의 농도 특성은 하강곡선을 야기하게 되고, 이에 따라 일정한 격자상수를 가지고 배열하는 이온들의 결합 상태도 변화된다. Table 1-3의 모델 디자인에서 모든 실험조건은 전기전

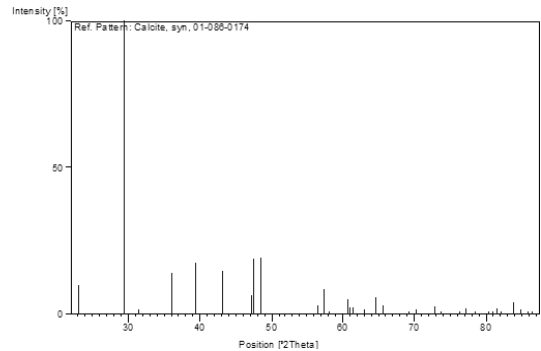


Fig. 3. XRD pattern of the engineered model of PCC.(No. 17).

도도가 0.5 mS/cm 이하가 되는 지점에서 반응을 종료하였다.

Fig. 4에 나타낸 SEM 이미지 관찰 결과는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 농도, CO_2 유량, 온도 등의 조건에 따른 PCC 모델을 제

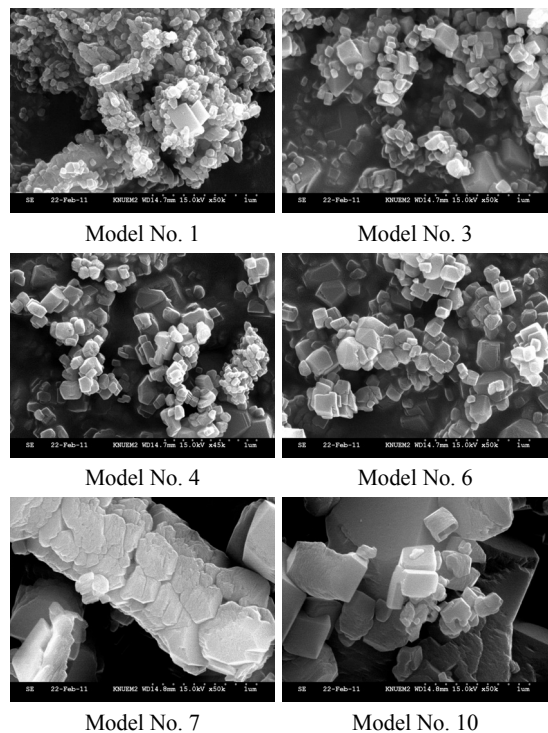


Fig. 4. SEM images of model controlled PCC according to temp., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration and CO_2 flow rate(Engineered model No. 1 ~ 10).

어한 결과 모든 조건에서 구형 및 정방형 형태의 사방육면체 결정의 탄산칼슘이 관찰되었다. 사방육면체 형태의 경우 1 당량의 Ca^{2+} 이온에 1 당량의 CO_3^{2-} 이온이 1:1의 비율로 결합하여 형성되는 stoichiometric 반응이며, 두 이온의 농도 비는 약 1.1-1.2 정도이다.¹³⁾ 결국 전기전도도가 거의 0 mS/cm에 가까울 경우 수용액 내부에 존재하는 이온 중 탄산칼슘의 결정 성장에 직접적으로 관여하는 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온의 결합비가 1:1에 가까워지고 이에 따라 형태가 불안정한 편삼각면체 형태 보다는 안정적인 사방육면체 형태의 결정 성장이 주도된다고 판단된다. 또한 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 탄산칼슘의 크기가 일정하지 않은 것은 PCC 제어용 실험실적 규모의 혼합 용기의 교반속도 및 CO_2 주입 시기의 크기 및 분산의 균일성이 양호하지 않았기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

3.2.2 저농도의 $Ca(OH)_2$ 및 전기전도도에 따른 침강 탄산 칼슘의 형태 특성 제어

Carmona¹⁴⁾ 및 Domingo 등⁸⁾은 탄산칼슘의 구조를 형성하는데 관여하는 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온의 농도에 따른 사방육면체 또는 편삼각면체 형태의 침강 탄산칼슘 형태 제어 및 전기전도도에 따른 침강 탄산칼슘의 형태에 대한 선택적 제어가 가능하다는 연구결과를 보고

한 바 있다. 선행 연구보고를 관점으로 일정한 $Ca(OH)_2$ 농도에서 전기전도도를 조절함에 따른 침강 탄산칼슘의 형태학적 특성을 분석하기 위하여 Table 4의 조건으로 침강 탄산칼슘의 형태를 제어하였으며, 이에 따른 침강 탄산칼슘의 SEM 이미지 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 침강 탄산칼슘 제어 모델 No. 13, 15, 16의 경우 $Ca(OH)_2$ 의 농도를 1.6 wt%로 고정시키고 CO_2 유량을 0.5 mL/min, 전기전도도를 각각 6.8, 5.5, 3.5 mS/cm로 조절하였다. 침강 탄산칼슘 제어 모델 No. 14는 13의 제어조건과 동일하나, 제어 온도를 60℃로 조절하였다. 제어공정 초기의 전기전도도는 7.5~8.0 mS/cm이었으나, 상온 조건에서 전기전도도를 각각 6.8, 5.5, 3.5 mS/cm로 조절한 침강 탄산칼슘 제어 모델 No. 13, 15, 16의 경우 사방육면체 형태의 탄산칼슘이 생성되었다. 또한 60℃로 온도를 조절하여 제어한 모델 No. 14의 경우 사방육면체 형태가 주로 관찰되었고 일부 사방정계 형태도 관찰되었다.

3.2.3 고농도의 $Ca(OH)_2$ 및 전기전도도에 따른 침강 탄산칼슘의 형태 특성 제어

Table 5에 나타낸 바와 같이 $Ca(OH)_2$ 수용액의 농도를 5, 10 wt% 로 상승시킨 다음 전기전도도를 6.0 mS/cm 및 0.5 mS/cm 이하로 제어하여 얻은 침강 탄산

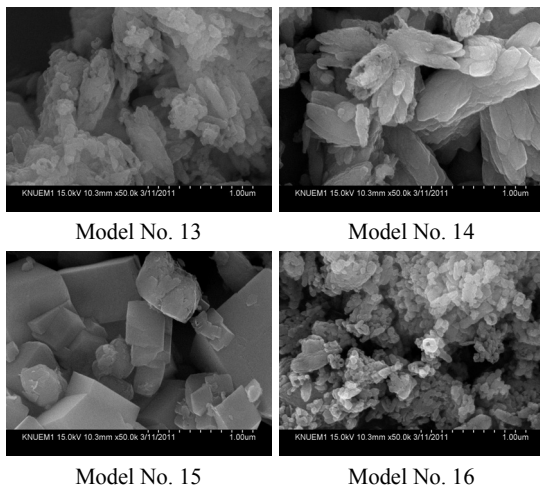


Fig. 5. SEM images of the controlled model of PCC according to electrical conductivity at relatively low concentration of $Ca(OH)_2$. (Engineered model No. 13~16)

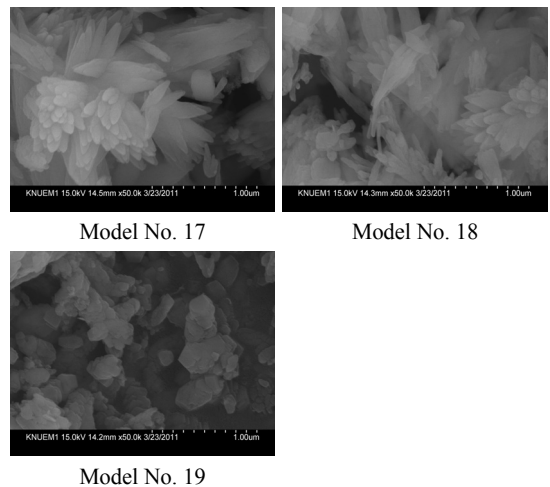


Fig. 6. SEM images of the controlled model of PCC according to electrical conductivity at relatively high concentration of $Ca(OH)_2$. (Engineered model No. 17~19)

칼슘 형태의 SEM 이미지를 Fig. 6에 나타냈다. 전기전도도를 6.0 mS/cm로 조절한 제어 모델 No. 16 및 17의 침강 탄산칼슘은 사방정계 형태가 형성되었으며, 전기전도도를 1 mS/cm 이하로 조절한 침강 탄산칼슘의 경우 사방육면체 형태가 생성되었다. 이러한 결과는 기체-액체 반응 과정에서 전기전도도에 따라 Ca^{2+} 과 CO_3^{2-} 의 농도는 변화하게 되며, 이에 따라 이온들의 배열이 다르게 나타나 탄산칼슘의 결정형태도 변화하였다. 전기전도도는 반응 초기에 7~8 mS/cm 사이에서 반응 종료 시 0.5 mS/cm 이하로 하강하게 되는데 고농도 조건에서 전기전도도를 약 6~7 mS/cm 정도로 조절하면 수용액 상에 Ca^{2+} 이온이 CO_3^{2-} 이온 보다 더 많이 존재하게 되고 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온이 일정하게 배열된 탄산칼슘의 격자면에 잉여 Ca^{2+} 이온이 결정성장에 관여하게 되고,³⁾ 이에 따라 편평비가 큰 사방정계 형태의 탄산칼슘 입자가 생성된 것으로 사료된다. 따라서 전기전도도 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 농도 조절을 통하여 사방육면체 형태보다 더욱 체적이 큰 사방정계 형태의 탄산칼슘 입자의 생성이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

실험실적 규모로 고안한 혼합 용기를 이용하여 수산화칼슘 수용액과 이산화탄소를 활용한 제지용 Engineered PCC의 특성을 제어하고자 하였으며, 그에 따른 침강 탄산칼슘의 형태 특성을 분석 하였다. 동일한 전기전도도 조건에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 농도, CO_2 유량, 온도 조건에 따른 침강 탄산칼슘의 형태는 사방육면체 형태로 큰 변화를 나타내지 않았으나, 전기전도도를 6.0 mS/cm 이상으로 조절한 모델 설계 조건에서는 사방정계 형태의 침강 탄산칼슘이 생성되었다. 따라서 배기가스와 수산화칼슘 수용액을 이용한 체적이 큰 특성을 지닌 제지용 PCC를 활용하기 위해서는 전기전도도 조절을 통한 결정형상의 제어가 요구된다.

사 사

본 연구는 지식경제부의 에너지·자원기술개발사업(과제번호 2010T100200471, 이산화탄소·섬유저감형로딩기술 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. Sainz, 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 6(6): 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 445-446: 170-179 (2007).
8. Domingo. C, Loste. E., Gómez-Morales. J., García-Carmina. J. and Fraile. J., Calcite precipitation by a high-pressure CO_2 carbonation route, J. of Supercritical Fluids 36: 202-215 (2006).
9. 강종석, 침강성 탄산칼슘의 제조 기술 동향, 기술동향분석 보고서, 한국과학기술정보연구원, pp. 3 (2003).
10. Martos. C., Coto. B., Pen~a. J. L., Rodríguez R., Merino-Garcia. D. and Pastor. G., Effect of precipitation procedure and detection technique on particle size distribution of CaCO_3 , J. of Crystal Growth 312: 2756-2763 (2010).
11. Uebo. K., Yamazakib. R., and Yoshidac. K., Precipitation mechanism of calcium carbonate fine particles in a three-phase reactor, Advanced Powder Technology 3(1): 71-79 (1992).

12. Carmona, J. G., Morales. H. G. and Clemente. R. R., Rhombohedral -scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *J. of Colloid and Interface Science* 261: 434-440 (2003).
13. Kitamura. M, Controlling factor of polymorphism in crystallization process, *J. of Crystal Growth*. 237-239: 2205-2214 (2002).
14. Carmona. J. G., Morales. J. G., Sainz. J. F. and Clement. R. R., Morphological characteristics and aggregation CO_2 through a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension in the presence of additives, *Powder Technology* 130: 3017-315 (2003).