

# 탄산칼슘 현탁액의 분산성에 미치는 Polyethyleneimine의 영향

이광희<sup>1)</sup>, 박재구<sup>1)</sup>, 안지환<sup>2)</sup>

## 1. 서론

탄산칼슘은 제지, 페인트, PVC 충전제, 고무공업 및 기타 의약품, 식품 등에 널리 이용된다. 1980년대 이후 국내 탄산칼슘 산업의 발전이 급속화되고 다양화되면서 품질의 고급화 추세와 더불어 각종 공업용 탄산칼슘이 대량 사용되고 있는 실정이다. 이러한 상황에서 분체업계에서는 탄산칼슘의 고부가가치화가 중요한 과제로 인식되고 있다. 특히 제지산업에서는 제지의 기본 원료인 섬유와 충전제로 많이 사용되는 탄산칼슘의 표면이 음전하(negative charge)로 하전되어 있어 그 둘 사이에 발생하는 척력으로 인하여 높은 보류율(retention rate)을 기대 할 수 없게 된다. 그리하여 본 연구에서는 양이온성 고분자 폴리머 Polyethyleneimine(이하 PEI)을 첨가하여 탄산칼슘 현탁액의 탁도, 점도, 흡착량을 측정 비교함으로써 탄산칼슘의 분산성에 미치는 PEI의 영향에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

시료는 평균입도  $2\mu\text{m}$ , pH 9.3인 경질탄산칼슘을 사용하였으며 입자의 표면개질 처리를 위한 흡착용 시약은 BASF사의 PEI(  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n$  )제품을 이용하였다. 탁도<sup>(1)</sup> 및 흡착량 측정시 탄산칼슘 현탁액의 농도는 1wt%로 하였으며, 점도 측정시에는 10wt%로 하였다. 실험변수로는 PEI의 첨가량으로서 탄산칼슘 대비 첨가한 PEI의 질량비로서  $0 \sim 10 \times 10^{-3}$ 까지 변화시켰다. 이때 PEI에 의한 pH의 변화를 보정해 주기 위해 염산을 첨가하여 실험하였다. 현탁액의 탁도는 첨가한 PEI의 양과 침강 시간에 따른 탁도변화를 Portable Datalogging Spectrophotometer(HACH PR/2010)를 이용하여 측정하였다. 또한 현탁액의 점도측정은 점도계(Brookfield)를 이용하였으며, 이때 PEI의 농도와 shear rate의 변화에 따른 점도를 측정하였다. 탄산칼슘에 대한 PEI의 흡착량 측정은 탄산칼슘 현탁액에 각기 다른 양의 PEI를 첨가하여 내부온도  $25^\circ\text{C}$ 인 인큐베이터 안에서 회전속도 100rpm으로 24시간동안 교반 시킨 후 3000rpm에서 30분간 원심분리하여 얻은 상등액을 총질소법<sup>(2)</sup>에 의하여 평가하였다. 총질소법은 UV-흡광도계 (Cecil 3041, Cecil co.)를 이용하여 시행하였으며 광원의 파장은 220nm이었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### (1) 현탁액의 탁도

Fig.1은 탄산칼슘 현탁액의 침강시간 변화에 따른 탄산칼슘 현탁액의 탁도 변화를 나타낸 것이다. Fig.1에 나타난 것처럼 현탁액중의 입자의 침강시간이 경과함에 따라 현탁액의 탁도가 점차 감소함을 알 수 있다. 그러나 현탁액에 첨가된 PEI의 양이 증가할수록 현탁액의 탁도 감소 경향은 완만하게 나타나고 있다. 이는 PEI의 흡착으로 인하여 입자들이안정된 분산계를 이루고 있음을 시사한다. 그러나 PEI의 첨가량이 극히 소량( $\text{CaCO}_3$  대한 질량비  $5.0 \times 10^{-6}$ )일 경우에는 오히려 현탁 분산계는 불안정하여 응집이 발생하고 있음을 알 수 있다. 이는 탄산칼슘 입자 표면이 최초 음전하(negative charge)를 띠다가 첨가된 PEI가 탄산칼슘 입자 표면에 흡착함에 따라 입자 표면의 중화로 인하여 응집되고, 점차 PEI의 첨가량이 증가함으로 인해 양전하(positive charge)로 반전(reverse)되어 다시 분

산성이 증가한 것으로 생각된다.

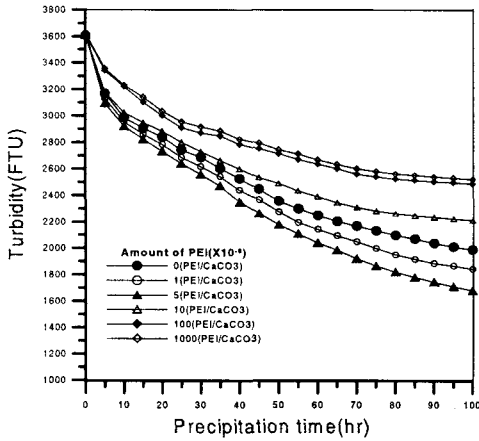


Fig.1 Turbidity of calcium carbonate suspension according to time of precipitation

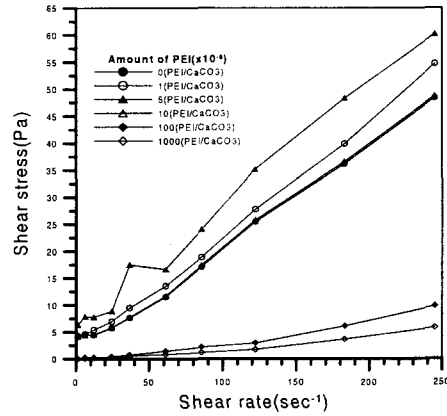


Fig.2 Shear stress of calcium carbonate suspension according to shear rate

(2) 현탁액의 점도

Fig.2는 PEI의 첨가량에 따른 탄산칼슘 현탁액의 전단속도  $\dot{\gamma}$  과 전단응력  $\tau$  과의 관계를 나타낸 것이다. 이때 현탁액의 점도  $\eta$  는 전단속도  $\dot{\gamma}$  과 전단응력  $\tau$  과의 비로 표현된다(Fig. 3 참조). 현탁액의 점도 측정결과 현탁액에 첨가된 PEI의 양이 탄산칼슘 대비 질량비가  $5.0 \times 10^{-6}$ 에 이를 때까지 점도는 증가하는 경향을 보이나, PEI의 양이 그 이상으로 증가함에 따라 현탁액의 점도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 첨가된 PEI의 양이 탄산칼슘 대비 질량비가  $5.0 \times 10^{-6}$ 인 범위내에서는 탄산칼슘 입자들의 응집이 발생하며, 질량비가  $5.0 \times 10^{-6}$ 이상인 경우에는 현탁액의 분산성이 양호해지기 때문인 것으로 생각된다.

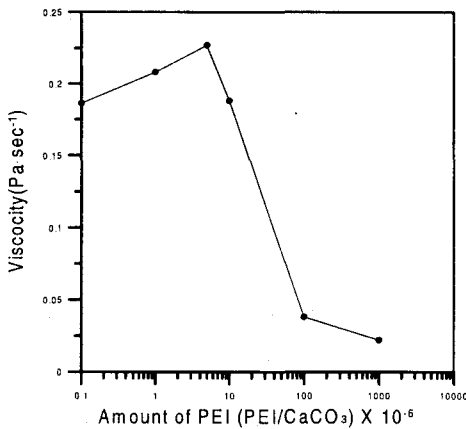


Fig.3 Viscosity of calcium carbonate suspension according to amount of PEI

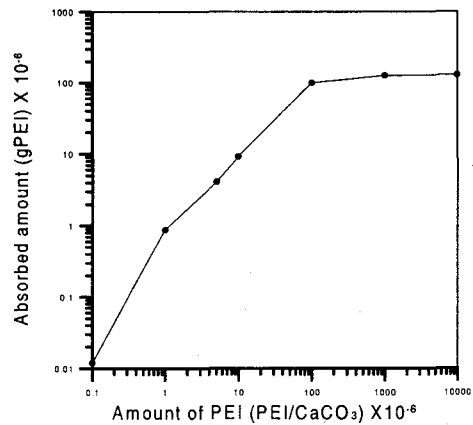


Fig.4 Adsorption amount of PEI of calcium carbonate particle

(3) PEI의 흡착량

Fig.4는 탄산칼슘 현탁액에 첨가된 PEI의 양에 따른 입자 표면의 흡착량<sup>(3)(4)</sup>을 나타낸 것이다. 초기 적은 양의 PEI 첨가에 흡착량은 빠르게 증가하다가 첨가된 PEI양이 탄산칼슘 대비 질량비  $1.0 \times 10^{-4}$  이상에서는 흡착량의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 흡착량의 변화가 일어나지 않는 영역에서는 입자 표면에 흡착된 PEI의 부피로 인해 탄산칼슘 입자들이 응집하지 못하는 입체적 방해(Steric hindrance)가 발생하는 영역으로 생각된다.

(4) 분산·응집거동

Fig.5는 상기한 일련의 분산실험으로부터 탄산칼슘 현탁액의 입자들의 분산, 응집거동을 도식으로 나타낸 것이다. (a),(b),(c),는 현탁액속의 PEI 흡착으로 인한 탄산칼슘 입자의 표면전하 변화와 입체적 방해(Steric hindrance)가 발생하여 일어나는 분산현상을 도식한 것이다.

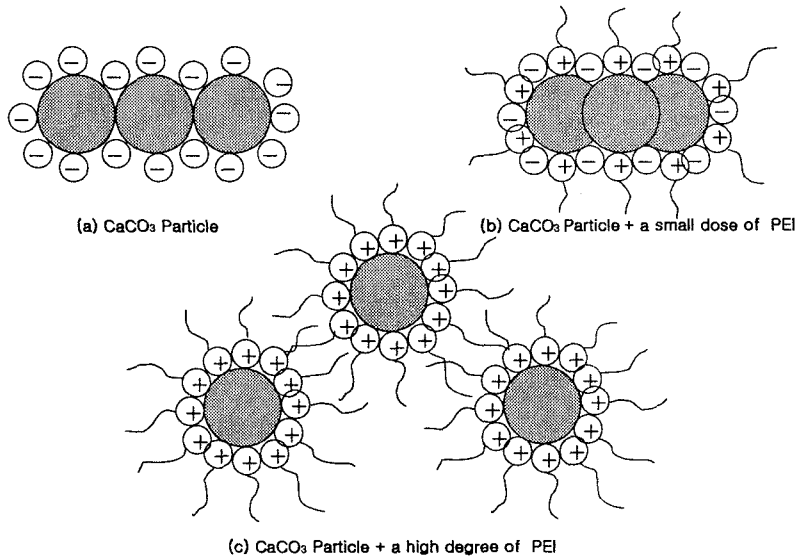


Fig.5 Schematic representation of stabilization behaviors of calcium carbonate with different amount of PEI

(a)는 탄산칼슘 현탁액속에 PEI를 첨가하지 않은 상태에서 입자들의 표면이 음전하를 띠며 자연스럽게 붙어 있는 상태를 나타낸 것이다. (b)는 PEI 흡착에 따른 탄산칼슘 입자 표면의 음전하가 중화된 상태를 나타낸 것이다. (c)는 현탁액속에 첨가된 PEI의 흡착량이 증가함에 따라 표면이 양전하로 반전하고 PEI가 차지하는 부피로 인하여 입체적 방해가 발생하여 입자들이 상호 분산되어 있는 것을 나타낸 것이다.

4. 결론

탄산칼슘 현탁액의 분산성에 미치는 PEI의 영향은 탄산칼슘 입자 표면전하의 반전과 PEI가 흡착한 입자들 사이의 입체적 방해 현상으로 평가할 수 있다.

(1) 표면이 음전하로 하전되어 있는 탄산칼슘 현탁액속의 입자들은 양이온성 폴리마인 PEI를 극히 소량(CaCO<sub>3</sub> 대한 질량비  $5.0 \times 10^{-6}$ ) 첨가하였을 때 PEI의 흡착으로 인해 입자 표면이 중화하여

입자끼리의 응집거동을 나타내고 PEI의 첨가량을 증가함으로서 입자 표면에 흡착하는 양도 점차 증가하여 표면은 양전하로 반전되어 양호하게 분산된다.

(2) 탄산칼슘 현탁액의 입자들 사이에 PEI 흡착이 없을 때에는 표면과 표면이 서로 붙어 입자들이 응집 거동을 나타내지만 입자 표면에 PEI를 흡착시키면 양이온성 고분자 폴리머인 PEI가 차지하는 부피로 인해 입자들 표면 사이에 공간이 생겨 입체적 방해(Steric hindrance)가 발생하고 그로 인해 탄산칼슘 현탁액의 분산성이 향상된다. 즉 양이온성 고분자 폴리머 PEI는 탄산칼슘에 흡착하여 입자의 표면전하를 반전시키고 입자들의 입체적 방해현상을 일으켜 현탁액의 분산성을 향상시킨다.

## 5. 참고문헌

- (1) Howard S. Peavy, "Environmental Engineering" McGraw-Hill, Inc, 17-18(1985)
- (2) 김복현, 오양환, 홍종순, 목동우, 김재건, 이경호, "수질환경오염시험법" 신평문화사, 247-251(1999)
- (3) B. Alince and T.G.M. Van De Ven "Stability of Clay Suspension - Effect of pH and Polyethylenimine" Journal of Colloid and Interface Science, 155, 465-470(1993)
- (4) S. Suty, B. Alince and T.G.M. Van De Ven "Stability of Ground and Precipitated CaCO<sub>3</sub> Suspensions in the Presence of Polyethylenimine and Salt" Journal of Pulp and Paper Science, vol22, No.9, 321-326(1996)

- 
- 1) 한양대학교 지구환경시스템공학과
  - 2) 한국지질자원연구원