

침강성탄산칼슘의 제조에 관한 연구(I) : 비정질탄산칼슘의 생성과 전이

하 호 · 박 승 수 · 이 희 철

인하대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 6월 18일 접수, 1992년 7월 22일 채택)

Studies on the Preparation of Precipitated Calcium Carbonate(I) : Formation and Transformation of Amorphous Calcium Carbonate

Ho Ha, Seung-Soo Park, and Hee-Cheol Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received June 18, 1992, Accepted July 22, 1992)

요 약 : 반응온도 10°C 하에서 수산화칼슘 수용액에 CO₂ 가스를 흡수시켜 탄산화반응을 행하였으며 비정질탄산칼슘의 생성과 전이과정을 조사하였다. 생성된 비정질탄산칼슘은 입경 약 0.02~0.05 μ m 정도인 구형의 초미립자로서 소량의 부착수를 포함하고, HCO₃⁻ 이온이 일부 치환된 비화학양론적인 물질이었다. 이 물질은 매우 불안정하여 반응액 내에서 쉽게 안정한 calcite로 전이하게 되는데 반응액 내의 탄산기가 CO₃²⁻ 이온 지배적인 경우에는 연쇄상 calcite로 전이하였고, HCO₃⁻ 이온 지배적인 경우에는 능면체 calcite로 전이하였다. 그러므로 비정질탄산칼슘의 전이과정을 적절히 제어함으로써 탄산칼슘 입자의 형태와 크기를 조절하는 것이 가능할 것으로 생각된다.

Abstract: Carbonation process of an aqueous solution of Ca(OH)₂ with CO₂ gas at 10°C has been studied to investigate the formation and transformation processes of amorphous calcium carbonate. It was suggested that the amorphous calcium carbonate consisting of spherical particles with the diameter in the range of 0.02~0.05 μ m be a non-stoichiometric CaCO₃ phase containing small amounts of H₂O and small incorporations of HCO₃⁻. Amorphous CaCO₃ is unstable in the aqueous solution and converts to calcite, and its morphology depends on the carbonate species present in the slurry such that with [CO₃²⁻] prevailing, chain-like calcite composed of ultrafine colloidal particles and with [HCO₃⁻] prevailing, rhombohedral particles of calcite are formed respectively. Therefore, morphological control of calcium carbonate crystals could be expected by the adequate controls of transformation process of the amorphous calcium carbonate.

1. 서 론

탄산칼슘, CaCO₃는 calcite, aragonite, vaterite 등 세 종류의 동질이상(polymorphs)이 있으며 이중 cal-

cite가 가장 안정한 것으로 알려져 있다[1]. 침강성탄산칼슘(화학적 방법으로 제조하는 탄산칼슘)의 제조 방법에는 여러가지가 있으나 석회석을 소성하여 생석회(CaO)를 만들고 이를 수화(hydration)한 석회

유(Ca(OH)₂, lime milk)에 석회석을 소성할 때 발생하는 CO₂가스를 흡수시키는 방법이 일반적으로 행해지고 있으며 반응조건에 따라 입도나 입자의 형상 및 결정형태 등이 다르게 되기 때문에 반응조건들을 적절하게 제어함으로써 용도에 맞는 입자 설계가 가능하다[2].

분체로서의 탄산칼슘은 고무, 플라스틱, 도료, 제지, 인쇄잉크 등에 충전제와 채질안료로서 대량으로 사용되고 있고 최근에는 복합재료의 물성을 개선하기 위하여 기능성을 부여한 무기 filler의 개발이 요구되고 있으며 그 일환으로 비정질탄산칼슘의 합성에 대한 연구가 이루어지고 있다[3, 4].

본 연구에서는 비교적 저온인 10°C에서 수산화칼슘 수용액에 CO₂가스를 흡수시켜 이 반응의 기구를 검토하였으며 비정질탄산칼슘의 생성과 전이과정에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

본 실험의 출발물질인 수산화칼슘은 Shinyo 화학재 1급시약(순도93%)을 사용하였으며, CO₂가스는 시판용 고순도 가스, 물은 전기전도도 1.5 μS/cm이하의 탈 이온수를 사용하였다.

용량 1 l의 삼각 flask에 물 700ml를 취하여 일정량의 Ca(OH)₂를 넣고, 10°C로 유지된 항온조 내에서 Mechanical Stirrer를 이용하여 30분간 교반하였다. 교반 후 불용의 고체 수산화칼슘을 제거하기 위하여 즉시 여과하고 10°C로 유지된 반응기로 옮긴 다음, 여기에 물 100ml를 더 첨가하여 전체 반응액의 양을 800ml로 하였다. 이때 반응액인 수산화칼슘 수용액의 농도는 2.21 × 10⁻² mol/l 였다. 탄산화반응은 교반속도 500 rpm, CO₂가스 유입속도 500 cm³/min의 조건에서 행하였다. 반응진행중 반응액의 전기전도도(CM-20S, TOA Co. Japan)와 pH(HM-20E, TOA Co. Japan)변화를 연속적으로 측정하였으며 각각 Recorder에 연결하여 기록하였다. 반응종료 후 또는 반응중단 후 생성물은 즉시 흡인 여과한 뒤 에탄올로 세척, 탈수하여 110°C에서 1시간 건조하였으며 DTA/TGA(Thermoflex TG 8110, Rigaku Co. Japan), SEM(X650, Hitachi Co. Japan), XRD(PW-1710, Philips, Holland), GC(263-30, Hitachi Co. Japan)등을 이용하여 생성물을 분석·검토하였다.

3. 결과 및 고찰

Juvekar 등[5]은 석회유(lime milk)의 탄산화반응이 다음과 같은 기본반응들로 진행된다고 보고하였다.

- 1) Ca(OH)₂(s) ⇌ Ca²⁺(aq) + 2OH⁻(aq)
- 2) CO₂(g) ⇌ CO₂(aq)
- 3) CO₂(aq) + OH⁻(aq) → HCO₃⁻(aq)
- 4) HCO₃⁻(aq) + OH⁻(aq) → H₂O + CO₃²⁻(aq)
- 5) Ca²⁺(aq) + CO₃²⁻ → CaCO₃(s)

상기 반응에서 3), 4), 5)는 순간반응이기 때문에 이 반응의 속도결정 단계는 1) 또는 2)의 반응이 될 것이나 본 실험에서는 수산화칼슘 수용액의 사용하였기 때문에 2)의 반응이 반응속도를 지배하게 될 것으로 생각된다.

일반적으로 물에 대한 기체의 용해도는 온도가 낮을수록 증가하기 때문에 상기의 탄산화반응은 반응온도에 크게 영향을 받을 것으로 생각되며[6] 반응이 진행된다면 반응혼합물속에는 Ca²⁺, OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₂(g), CO₂(aq), CaCO₃(s) 등의 화학종들이 존재하게 될 것이므로 반응과정의 pH와 전기전도도 변화를 동시에 측정하는 것이 이 반응의 기구를 규명하는데 보다 유효한 수단이 될 것으로 생각된다[7]. Fig. 1은 탄산화반응시 반응시간에 따른 반응액의 pH와 전기전도도 변화곡선을 나타낸 것이다.

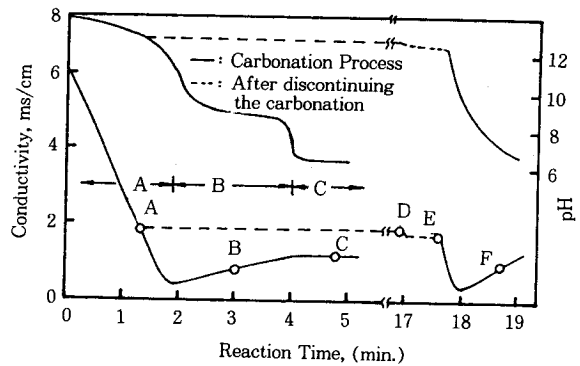


Fig. 1. Electrical conductivity and pH changes during the carbonation process at 10 °C.

그림으로부터 탄산화과정 중의 pH와 전기전도도 변화곡선은 서로 대응하며 변화하는데, 즉 pH와 전기전도도가 동시에 감소하는 구간(A구간), pH는 감소하나 전기전도도는 증가하는 구간(B구간), pH와

전기전도도가 모두 일정한 값으로 유지되는 구간(C구간)의 세 단계로 뚜렷이 구분된다. 그림에서 점선은 반응중단(CO₂ 가스의 도입 중단) 후 pH와 전기전도도 변화를 나타낸 것으로 반응중단 후 일정시간이 경과하면 반응액의 pH와 전기전도도는 모두 갑자기 약간 감소하였으며 이후에는 일정한 값을 나타내었다.

Fig. 2는 猿橋[8]의 방법으로 계산한 각 탄산기의 몰비와 pH와의 관계를 나타낸 것이다. 따라서 반응액 내의 탄산기는, A구간과 반응중단 이후에는 CO₃²⁻ 이온, B구간 이후에는 HCO₃⁻ 이온이 지배적인 것으로 생각된다.

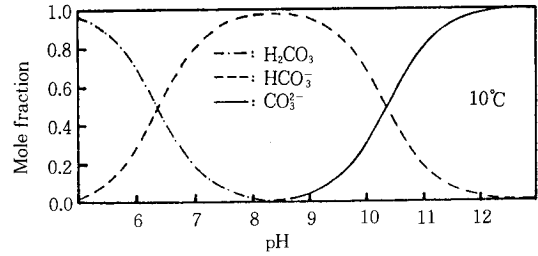
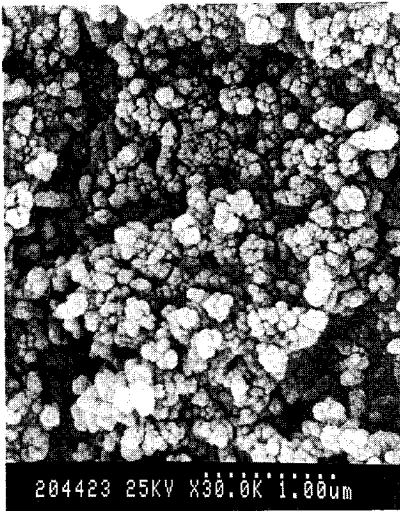
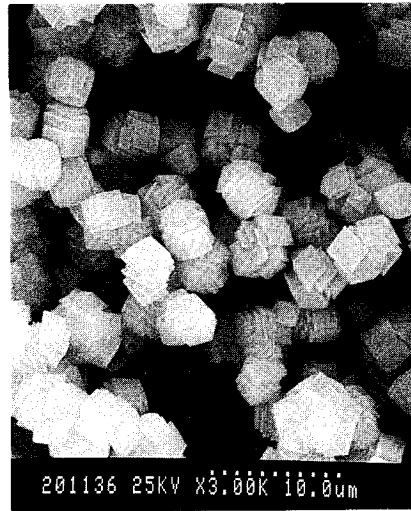


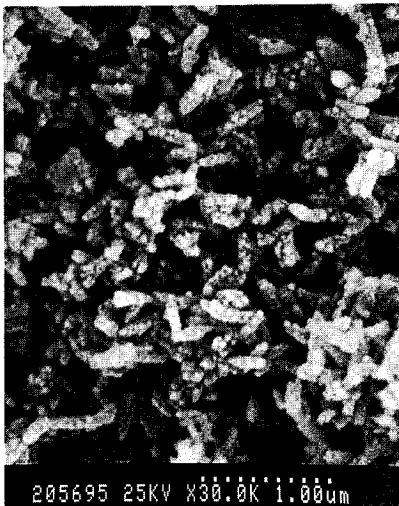
Fig. 2. Molar distribution of carbonate species at 10 °C.



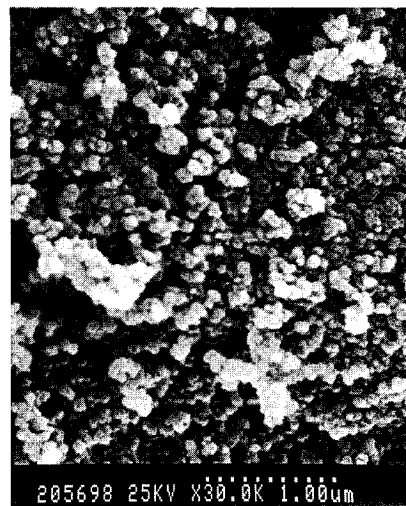
(A)



(B), (C)



(E)



(F)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the specimens sampled at the points designated in Fig. 1.

반응생성물의 XRD, DTA, SEM 분석결과 A구간에서 생성된 물질은 직경 0.02~0.05 μm 정도인 구형의 초미립자로서 비정질탄산칼슘(amorphous CaCO_3) 이었고, B구간에서 생성된 물질은 비정질탄산칼슘과 직경 약 3 μm 정도의 능면체탄산칼슘(rhombohedral calcite)의 혼합물이었으며, C구간에서는 직경 약 3 μm 정도의 능면체 calcite만이 생성되었다. 또한 A점에서 반응중단 후 전기전도도가 약간 감소하기 직전의 D점까지는 비정질탄산칼슘만이 확인되었으며, 전기전도도가 감소한 이후의 E점까지는 연쇄상탄산칼슘(chain-like calcite)이 생성되었고, 재탄산화 이후의 F점에서는 연쇄상을 구성하고 있던 미세입자들이 개개로 분리되어 직경 0.03 μm 정도의 콜로이드상 탄산칼슘(colloidal CaCO_3)이 생성되었다. 이상의 SEM 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다.

본 실험 조건하에서의 CO_2 가스 유입속도는 500 cm^3/min 으로 비교적 빨랐고 CO_2 가스의 물에 대한 용해도는 10 $^\circ\text{C}$ 에서 0.2318 g/100g H_2O [9]로 상당히 높다. 따라서 A구간에서는 반응액중의 OH^- 이온의 소실속도 즉 CaCO_3 핵생성 속도가 빠르기 때문에 aggregation velocity가 증가하여 생성물이 비정질화된 것으로 추측된다. 비정질탄산칼슘은 준안정상(meta-stable phase)으로 수용액내에서 상당히 불안정하여 안정한 결정상으로 전이하기 쉽고 미세한 입자이기 때문에 용해도가 일반탄산칼슘에 비해서 매우 높다 [10].

B구간에서 pH가 감소하는 이유는 반응액중의 미반응 OH^- 이온이 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 반응하여 HCO_3^- 이온을 형성하기 때문이며 비정질탄산칼슘은 점차 용해하여 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ 을 생성하고 일부는 결정화하여 안정한 calcite로 전이하기 때문에 반응액의 전기전도도는 증가하는 것으로 생각된다. C구간에서는 반응액내에 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ 이 용해도만큼 포화되어 pH 및 전기전도도가 일정한 값을 유지하고 있는 것으로 생각된다. 따라서 이상의 결과로부터, 생성된 비정질탄산칼슘은 반응액중의 탄산기가 CO_3^{2-} 이온 지배적일 경우에는 일정한 유두기간을 거쳐 연쇄상탄산칼슘으로 전이하고 HCO_3^- 이온 지배적인 경우에는 능면체탄산칼슘으로 전이하게 되는 것으로 추측된다.

비정질탄산칼슘과 반응중단 후 일정시간이 경과한 E점에서 생성된 연쇄상 calcite의 열적 특성을 알아보기 위하여 TG/DTA 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

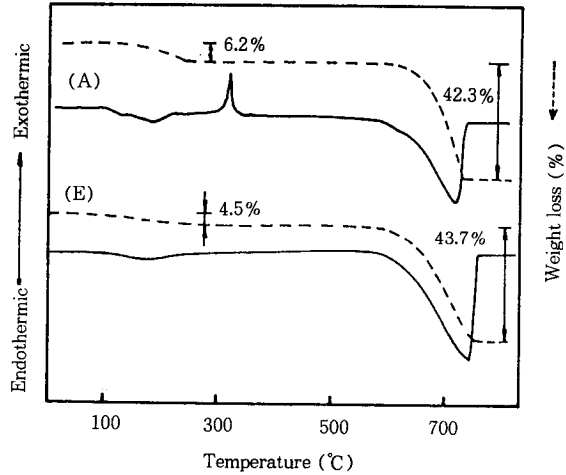


Fig. 4 DTA and TGA of the specimens sampled at the points of A and E in Fig. 1.

그림의 (A)로부터 약 200 $^\circ\text{C}$ 부근에서 무게감량을 동반한 넓은 흡열 피크가 나타났고 약 300 $^\circ\text{C}$ 부근에서는 비정질탄산칼슘이 calcite로 전이하는데 따른 날카로운 발열 피크[11]가 나타났으며, 약 700 $^\circ\text{C}$ 부근에서는 CaCO_3 의 탈탄산에 의한 흡열 피크가 나타났는데 이는 일반탄산칼슘의 분해온도보다 낮은 온도이다. GC 분석결과 110~250 $^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 H_2O 와 CO_2 가스의 방출을 확인하였으므로 200 $^\circ\text{C}$ 부근의 흡열 피크는 비정질탄산칼슘으로부터 H_2O 와 CO_2 가스의 탈착에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또한 TG 결과는 CaCO_3 중의 CO_2 이론분해치인 44%보다 적은 42.3%를 나타내었다. 따라서 A구간에서 생성된 비정질탄산칼슘은 일부 흡착수를 포함하고 CO_3^{2-} 이온 대신에 HCO_3^- 이온이 일부 치환되어 있는 비화학양론적인 탄산칼슘으로 추측된다. 이러한 결과는 메탄올중에서 비정질탄산칼슘을 합성한 Yasue등[4]의 결과와 매우 유사하다.

그림의 (B)로부터 반응중단 후 일정시간이 경과한 E점에서 생성된 연쇄상 탄산칼슘의 열분석결과 310 $^\circ\text{C}$ 부근의 발열피크는 완전히 소멸되어 있으며 CO_2 의 분해치도 이론치에 가까운 43.7%를 나타내었다. 또한 X-선회절분석결과 이 물질은 완전한 calcite 결정이었다. 따라서 Fig. 1로부터 반응중단 후 일정시간이 경과한 D점 바로 직후에 전기전도도와 pH가 약간 감소한 이유는 비정질탄산칼슘중에 CO_3^{2-} 이온 대신 일부 치환되어 있던 HCO_3^- 이온이 반응액 중의

미반응 OH^- 이온과 반응하여 CO_3^{2-} 이온을 형성하고 이후 안정한 calcite로 전이했기 때문으로 추측된다. 따라서 반응중단 후 전기전도도가 감소하기 직전인 D점까지의 시간은 비정질탄산칼슘이 calcite로 전이 하는데 따른 핵생성을 위한 유도기간일 것으로 생각된다. 또한 비정질탄산칼슘의 생성과 전이과정을 적절하게 제어함으로써 용도에 맞는 탄산칼슘 입자의 설계가 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

비교적 저온인 반응온도 10°C 하에서 수산화칼슘 수용액에 CO_2 가스를 흡수시켜 탄산화반응을 행한 결과를 요약하면 다음과 같다.

생성된 비정질탄산칼슘은 직경 약 $0.02\sim 0.05\mu\text{m}$ 정도인 구형의 초미립자로서 일부 흡착수를 포함하고 CO_3^{2-} 이온 대신에 HCO_3^- 이온이 일부 치환되어 있는 비화학양론적인 탄산칼슘이었으며, 반응액내의 탄산기가 CO_3^{2-} 이온 지배적인 경우에는 연쇄상탄산칼슘으로 전이하지만 HCO_3^- 이온 지배적인 경우에는 능면체탄산칼슘으로 전이하는 것으로 추측된다. 또한 연쇄상탄산칼슘을 재탄산화한 결과 평균 입경 $0.03\mu\text{m}$ 정도의 콜로이드상 탄산칼슘이 얻어졌다. 따라서 비정질탄산칼슘의 생성과 전이과정을 적절히 제어하면 용도에 맞는 탄산칼슘 입자의 형태와 크기 조절이 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. K. Kamiya and S. Sakka, *Gypsum & Lime*, No. 163, 243(1979).
2. Y. Arai and T. Yasue, *Gypsum & Lime*, No. 228, 291(1990).
3. T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima, and Y. Arai, *Gypsum & Lime*, No. 198(1985).
4. T. Yasue *et. al.*, *Chem. Soc. Japan*, No. 7, 1107 (1984).
5. V. A. Juvekar and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 825(1973)
6. S. S. Park, Ph. D. Dissertation, Inha Univ., Incheon, Korea(1989).
7. H. Yamada and N. Hara, *Gypsum & Lime*, No. 194(1985).
8. 猿橋勝子, 日化, 76, 100(1955).
9. John A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry" 13th ed., 10-4, McGraw-Hill, New York (1985).
10. L. Brecevic and A. E. Nielsen. *J. Cryst. Growth*, 98, 504(1989).
11. J. E. Gillott, *J. Appl. Chem.*, 17, 185(1967).