

Aragonite의 제조에 관한 연구 (II) 소석회 현탁액의 탄산화반응에 의한 주상형 아라고나이트 생성

朴成植 · 李熙哲 · 全相文[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과

[†]대전산업대학교 공과대학 화학공학과

(1995. 2. 17 접수)

Studies on the Preparation of Aragonite (II): Formation of Pillar Aragonite by the Carbonation of Slake Lime Suspension

Seoung-Sik Park, Hee-Cheol Lee, and Sang-Moon Jun[†]

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

[†]Department of Chemical Engineering, Tae Jun Technology University, Daejeon, Korea

(Received February 17, 1995)

요 약. 정선산 소석회($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.053 \text{ wt\%}$) 현탁액을 사용하여 반응온도 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 에서 CO_2 가스를 흡수시키는 탄산화로 aragonite의 생성과정을 조사하였다. 반응온도 50°C 이상에서는 반응초기에 사방정형 SrCO_3 핵을 생성하고, 이 핵은 기-액 경계면의 액체경막에서 핵 성장에 유리한 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 이 작용하여 종결정 aragonite로 성장하고, 반응종료시 주상형 aragonite를 생성하였다. 반응온도 40°C 에서는 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 농도를 조절하여 반응초기에 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 성장시켜 aragonite를 생성하였다. 그리고 이리산 소석회($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.011 \text{ wt\%}$) 현탁액에 소량의 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 를 첨가하고, $\text{OH}^-(\text{aq})$ 와 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 농도를 조절한 탄산화 반응으로 단경 $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$, 장경 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 의 주상형 aragonite를 합성하였다.

ABSTRACT. Carbonation process of Jung sun slake lime($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.053 \text{ wt\%}$) suspension with CO_2 gas at $30\sim 80^\circ\text{C}$ has been studied to investigate the formation process of aragonite. The reaction temperature at above 50°C , rhombic nuclei of SrCO_3 has been grown with the interaction of $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ which is profitable to growth the nuclei at the liquid film of gas-liquid interface to form pillar aragonite crystal. At 40°C , the controlling of concentration of $\text{CO}_2(\text{aq})$ at the beginning of the reaction has been made the nuclei to growth to be an aragonite crystal. Addition of some $\text{Sr}(\text{OH})_2$ to Yi Lee slake lime ($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.011 \text{ wt\%}$) suspension and controlling the concentration of $\text{OH}^-(\text{aq})$ and $\text{CO}_2(\text{aq})$, the carbonation reaction produced pillar aragonite crystal with the short side of $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ and long side of $1\sim 2 \mu\text{m}$.

서 론

고무, 플라스틱, 종이, 의약품 등의 충전제 및 염료, 잉크 등의 채질 안료로 쓰이는 침강성 탄산 칼슘은 결정체로 calcite, aragonite 및 vaterite 등의 同質異狀(polymorphs)이 있다.^{1,2} 이 중에서 주상형 aragonite는 제지용 충전제 혹은 안료로서 많이 사용되고 있으며 방추형, 입방체형 calcite에 비해 종

이의 불투명도, 종이 광택도, 인쇄 적성도가 우수한 것으로 알려져 있다.³ Aragonite의 합성 방법으로는 액-액 반응에 의한 (i) $\text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}(\text{aq})$: 50°C 이상에서 $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3=2\sim 3$ 의 몰비로 반응,⁴ (ii) $\text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}(\text{aq})$: $18\sim 30^\circ\text{C}$ 에서 $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2=1\sim 5$ 의 몰비로 반응,⁵ (iii) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

(aq) + Na₂CO₃(aq) → CaCO₃ + 2NaNO₃(aq): 50 °C 이 상에서 Ca(NO₃)₂·Na₂CO₃=1의 몰비로 반응¹ 등이 알려져 있다. 그 외에도 (iv) 400 °C에서 12 kbar의 압력으로 calcite를 1시간 동안 가압하여 aragonite를 제조하는 방법⁶과 (v) 석회유에 종결정 탄산칼슘과 인산염을 첨가하여 aragonite의 합성하는 방법⁷이 알려져 있다.

본 연구에서는 전보의 수산화칼슘 수용액을 사용한 반응초기에 핵 생성과 성장에 의한 주상형 종결정 생성에 관한 연구 결과를 토대로 하였으며,⁸ 실제공업에서 사용하는 소석회 현탁액을 산지가 다른 석회석(lime stone) 원광을 소성, 소화하여 만들었다. 이 현탁액을 CO₂ 가스와 반응시켜 주상형 aragonite의 합성 조건을 조사하였다. 또한, 물에 대한 용해도가 Ca(OH)₂보다 크고 소석회내에 함유되어 있는 Sr(OH)₂를 첨가제로 사용하여 aragonite의 생성에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

이리산, 한주산, 정선산 석회석 원광을 1200 °C에서 4시간 소성한 각각의 생석회(CaO)를 상온에서 소화하여 소석회를 만든 후, 이 소석회 28 g을 취하여 전기전도도가 1.5 μS/cm의 탈이온수 700 mL가 들어 있는 1000 mL의 회분식 반응기에 넣고 4 wt%의 소석회 현탁액을 만들었다. 이 현탁액을 불활성 분위기에서 일정한 온도(30~80 °C)로 30분간 교반 후에 CO₂ 가스(시판용 99.9%)를 1000 mL/min로 주입하여 일정한 온도에서 탄산화시켰다. 이때 교반속도는 400

rpm으로 하였다. 반응첨가제로 Junsei사제(1급시약) Sr(OH)₂를 사용하여 반응온도 80 °C에서 소석회 현탁액에 소석회를 기준으로 0.5~5 wt%를 첨가하였다. 반응은 pH(HM-20E, TOA Co. Japan)를 측정하여 관찰하고, 반응종료 후 생성물은 흡인 여과하여 에탄올로 세척 탈수하고, 110 °C에서 1시간 동안 건조하였다. 소석회의 정량분석은 EDTA 적정과 ICP (Labman Co. Australia)로 분석하였고, TG/DTA (Thermoflex TG8110, Rigaku Co. Japan), SEM(X 650, Hitachi Co. Japan), XRD(PW-1710, Philips, Holland), FT-IR(IFS48, Bruker Co. Germany) 등을 이용하여 생성물을 분석하였다.

결과 및 고찰

탄산칼슘의 동질이상 중에서 사방정(rhombic) 구조의 aragonite는 석회석 원광 혹은 바다속의 퇴적물로 존재하며, Sr, Ba, Mn, Mg 원소를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다.⁹ 석회석 원광의 bulk density(측정법 KSM0004)와 원광을 소성, 소화하여 만든 소석회의 성분을 ICP와 EDTA 적정으로 분석하여 Table 1에 나타내었다.

전보⁸에서는 완전히 용해하여 이온화된 Sr(OH)₂(aq)와 Ca(OH)₂(aq)를 탄산가스로 반응시키는 기-액계의 반응이었지만, 본 실험은 소석회 현탁액의 탄산화반응으로 기-액-고체의 반응혼합물로 이루어지고, 다음과 같은 물질이동저항 즉, (1) 가스경막을 통과하는 저항, (2) 고-액 경계면의 액체경막을 통과하는 저항, (3) 기-액 경계면의 액체경막을 통과

Table 1. Elemental analysis of slake limes

Contents wt%	Yi Lee slake lime	Han Ju slake lime	Jung Sun slake lime	Japan slake lime	DTC (°C)
Ca	52.23	51.99	51.58	52.46	900 °C
Mg	0.33	0.16	0.21	0.23	402 °C
Mn	0.011	0.032	0.052	0.002	
Ba	0.001	0.0005	0.002	0.001	1360 °C
Sr	0.008	0.020	0.038	0.043	1189 °C
P	0.005	0.005	0.013	0.022	
S	0.0005	0.0005	0.001	0.001	
Bulk Density of lime stone	2.708	2.707	2.723		

*DTC: Decomposition temperature of carbonate salts¹⁰

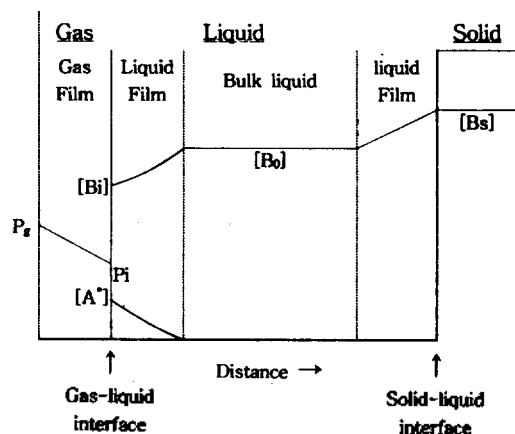


Fig. 1. Concentration profile for the carbonation of slake lime suspension. $[A^*]$: Solubility of CO_2 in an aqueous solution, g mole/cm³. $[B_0]$: Concentration of OH^- ions in the bulk liquid phase, g ion/cm³. $[B_i]$: Concentration of OH^- ions in the gas-liquid interface, g ion/cm³. $[B_s]$: Concentration of OH^- ions in aqueous solution in equilibrium with $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, g ion/cm³. $[P_i]$: Partial Pressure of CO_2 at the gas-liquid interface, atm. $[P_g]$: Partial Pressure of CO_2 in gas stream, atm.

하는 저항 등을 생각해야 한다. 이 계의 전형적인 농도 도식도를 Fig. 1에 나타내었다.¹¹

소석회의 용해속도는 고-액 경계면의 액체경막에서 교반속도와 온도에 따라서 반응에 참여하는 OH^- (aq) 양에 변화를 준다. 그리고, CO_2 가스의 용해속도는 기-액 경계면에서 CO_2 가스의 유속, 온도와 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해속도에 의존한다. 기-액 경계면에서 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 의 농도가 액체층에서의 농도와 같은 경우에는 반응은 완전히 기-액 경계면의 액체경막 내에서 일어나는 것으로 생각된다. 즉, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해속도가 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해속도보다 빠른 경우에는 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 가 고-액 경계면의 액체경막과 액체층을 통과하여 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 기-액 경계면의 액체경막 내에서만 반응이 진행되어 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 이 생성된다. $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해속도와 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해속도가 비슷한 경우에는 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 사이의 반응은 일부가 기-액 경계면의 액체경막 내에서 일어나고 나머지는 액체층 내에서 일어난다. 반면, $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해속도가 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해속도보다 매우 빠른 경우에는 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 가 기-액 경계면의 액체경막과 액체층을 통과

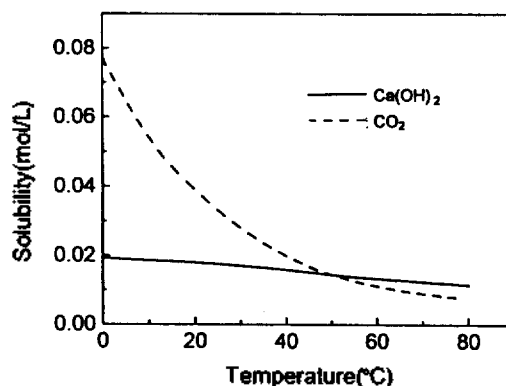


Fig. 2. Solubilities of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 at various temperatures.

Table 2. Solubilities of $\text{Sr}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in water at different temperatures (g/1000 mL)

°C	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
0	4.1	1.43
10	5.6	1.38
20	8.0	
30	10.0	1.29
40	11.7	1.21
50	17.4	1.07
60	25.0	0.97
70	35.6	0.92
80	51.1	0.80
90	77.0	
100	218.0	

하여 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 와 고-액 경계면의 액체경막에서 반응하여 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 와 일부 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 가 생성되는 것으로 알려져 있다.¹² 따라서 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해속도와 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해속도가 탄산칼슘의 생성속도 결정단계로 생각되고, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 와 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해도는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있다.

소석회 현탁액을 탄산화하면 반응초기에 현탁액 속에는 Sr^{2+} , Ca^{2+} , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} 등의 각종 이온과 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 등이 존재하며 이온의 반응에 의해 물에 불용해성인 SrCO_3 가 먼저 핵을 형성하고, 물 1000 mL에 대해 약 0.013 g 정도의 미량 용해되는 CaCO_3 가 핵을 형성하는 것으로 생각된다. Table 2에는 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도를 나타내었다.¹³

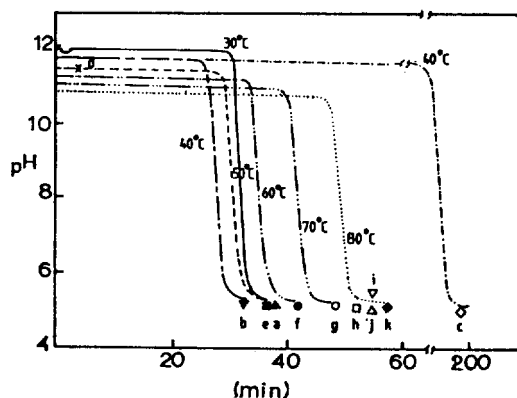


Fig. 3. pH changes during the carbonation process of slake lime suspension at 40~80 °C (400 rpm, 1000 mL/min CO_2 gas). a~h, Jung Sun; h, Yi Lee; i, Han Ju; j, Japan; c, 100 mL/min CO_2 gas.

정선산 소석회 현탁액을 반응온도 30~80 °C에서 그리고 산지에 따라 Sr의 함량이 다른 각각의 소석회 현탁액을 반응온도 80 °C에서 교반속도 400 rpm, CO_2 가스의 유속은 1000 mL/min으로 탄산화반응시켰을 때의 pH의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4는 Fig. 3에 표시된 각 점에서 채취한 시료를 XRD로 분석한 결과이다.

반응온도 30 °C. Fig. 2에서 알 수 있듯이 온도가 낮아질수록 $\text{CO}_2(\text{g})$ 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해도가 증가함으로 반응온도 30 °C에서는 반응온도 40~80 °C에 비해 과포화도가 크다. 따라서 핵 생성속도와 응집 속도의 증가로 비정질 탄산칼슘이 생성되기 쉽다.¹⁴ 반응온도 30 °C에서는 정선산 소석회($\text{Sr}(\text{OH})_2 = 0.053$ wt%) 현탁액을 탄산화하면 반응초기에 0.46×10^{-5} mol/l의 $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 가 기-액 경계면의 액체경막에서 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 탄산화된 일부 SrCO_3 핵을 형성한다. 그러나, $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해속도가 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해속도보다 빠르므로 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 가 기-액 경계면의 액체경막과 액체층을 통과하여 고-액 경계면의 액체경막에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 의 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 와 반응하여 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 와 일부 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 가 생성된다. 따라서 반응초기에 일부 HCO_3^- 를 포함한 gel 상의 비정질 탄산칼슘이 생성된다.¹² 생성된 비정질 탄산칼슘은 SrCO_3 의 핵과 소석회 주위를 감싸므로 핵 성장과 소석회의 용해를 억제하고, 계속되는 탄산화로 이 비정질 탄산칼슘이 결정질 탄산칼슘으로 전이함으로 나타나는 pH의

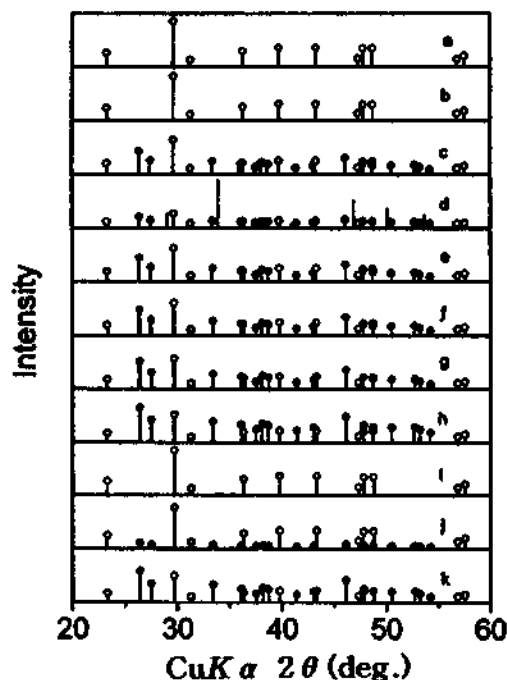


Fig. 4. XRD patterns of samples at points designated in Fig. 3, ○, Calcite; ●, Aragonite; No mark, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

강하와 회복을 Fig. 3에서 발견할 수 있다.¹⁵ 따라서 SrCO_3 는 종결정으로 성장하지 못하고 비정질에서 전이된 결정형 탄산칼슘이 종결정으로 작용하여 반응중반 이후는 비정질 탄산칼슘의 핵 생성보다는 생성된 종결정을 중심으로 탄산칼슘이 성장하여 a 지점에서 채취한 시료는 전형적인 calcite로 생성된 것으로 생각된다.

40 °C에서 탄산화반응. 반응온도 40 °C에서는 비정질 탄산칼슘의 생성으로 인한 pH의 변화를 반응초기에 발견할 수 없었다. 반응초기에 비정질 탄산칼슘이 생성되지 않고, 이로 인한 비정질 탄산칼슘이 결정질 탄산칼슘으로 전이되는 구간이 없기 때문에 반응온도 30 °C에 비해 반응종결 시간이 단축된 것을 Fig. 3에서 알 수 있다. 이것은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 반응온도 30 °C에서 보다 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 와 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해도는 감소하고, $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해도는 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 의 용해도에 비해 현저하게 감소한다. 따라서 기-액 경계면의 액체경막에서 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 이 반응하여 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 의 생성되고, 여분의 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 는 기-액 경계면의 액체경막을 통과하여 액체층에서

$\text{OH}^-(aq)$ 와 반응하여 $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ 을 생성하는 것으로 생각된다. 따라서 반응온도 40°C 에서 정선산 소석회 현탁액을 탄산화하면 반응초기에 $0.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 의 $\text{Sr}(\text{OH})_2(aq)$ 가 탄산화되어 SrCO_3 핵 생성 후에도 $1.605 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 $\text{Ca}(\text{OH})_2(aq)$ 가 탄산화되어 SrCO_3 핵보다 많은 CaCO_3 핵이 계속 생성되기 때문에 SrCO_3 핵이 종결정으로 성장하지 못하고 CaCO_3 핵을 중심으로 성장하여 반응종료 b점에서 채취한 시료는 calcite로 생성된 것으로 생각된다. 반면, 반응온도 40°C 에서 CO_2 가스의 유속을 1/10로 감소시켜 100 mL/min 으로 주입하여 반응에 참여하는 $\text{CO}_2(aq)$ 의 농도를 감소시켰다. 즉 상대적으로 현탁액 중에 $\text{OH}^-(aq)/\text{CO}_2(aq)$ 의 비를 증가시켜 핵 생성보다는 핵 성장을 증진시켰다. 그 결과 Fig. 3의 c점에서 채취한 시료는 반응초기에 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 적층성장(epitaxial growth)¹⁶하여 일부 calcite를 포함한 aragonite가 생성되는 것을 Fig. 4의 XRD 분석으로 알 수 있다.

50 °C에서 탄산화반응. 반응온도 50°C 에서는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ 와 $\text{CO}_2(g)$ 의 용해도가 감소함으로 핵 생성보다는 핵 성장에 유리하게 작용하고, $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ 용해도가 $\text{CO}_2(g)$ 의 용해도보다 크므로 $\text{OH}^-(aq)$ 이 $\text{CO}_2(aq)$ 보다도 지배적으로 작용하게 되어 기-액 경계면의 액체경막에서 $\text{CO}_2(aq)$ 와 $\text{OH}^-(aq)$ 의 반응에 의해 $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ 을 생성시키는 것으로 생각된다. 따라서 정선산 소석회 현탁액을 50°C 에서 탄산화시켜 Fig. 3의 d점에서 채취한 시료는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 aragonite와 calcite의 상대적인 intensity 비는 탄산화가 완결된 e점에서 채취한 시료의 aragonite와 calcite의 상대적인 intensity 비와 거의 같았다. 이러한 현상은 반응초기에 정선산 소석회 현탁액내에 $0.52 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 의 $\text{Sr}(\text{OH})_2(aq)$ 가 탄산화되어 사방정형 SrCO_3 핵을 생성하고, 일부 CaCO_3 의 핵을 생성한다. 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 핵과 종결정 성장에 유리한 $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ 이 작용하여 aragonite로 적층성장하고, 일부의 CaCO_3 핵은 calcite로 성장하는 것으로 생각된다.

60~80 °C에서 탄산화반응. 정선산 소석회 현탁액을 반응온도 60, 70, 80°C 에서 탄산화하여 각각의 f, g, h점에서 시료를 채취하였다. 반응온도가 높을

수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ 와 $\text{CO}_2(g)$ 의 용해도가 감소하여 반응초기에 SrCO_3 핵을 생성 후에 CaCO_3 핵 생성이 감소하고, 기-액 경계면의 액체경막에서 $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ 의 생성을 촉진시킨다. 따라서 Fig. 4에서 알 수 있듯이 반응온도가 높을 수록 반응초기에 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 적층성장이 증진되어 aragonite의 피크가 증가되는 것을 알 수 있었다.

수산화칼슘 수용액과 소석회 현탁액의 반응. 전보의 정선산 수산화칼슘(수산화스트론튬이 일부 포함됨) 수용액과 본 연구의 정선산 소석회 현탁액의 탄산화반응을 비교하여 보면 다음과 같다. 반응온도 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 에서 기-액체의 반응인 수산화칼슘 수용액의 탄산화반응은 $\text{Ca}(\text{OH})_2(aq)$ 의 농도가 탄산화되면서 감소되므로 인하여 $\text{HCO}_3^-(aq)$ 이 생성되고, $\text{HCO}_3^-(aq)$ 에 의해서 SrCO_3 핵 성장을 억제하고 calcite 핵 생성과 생성된 calcite 핵이 입방형으로 쉽게 성장되었다. 반면, 기-액-고체의 반응인 소석회 현탁액의 탄산화반응은 현탁액 중에 $\text{Ca}(\text{OH})_2(aq)$ 의 농도가 반응종료 전까지는 일정하게 유지되므로 핵과 종결정 성장에 유리한 $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ 이 작용하여 반응초기에 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 aragonite로 적층성장시킬 수가 있는 것으로 생각된다. 반응온도 80°C 에서는 수산화칼슘 수용액과 소석회 현탁액의 탄산화반응은 반응초기에 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ 이 작용하여 aragonite로 적층성장이 쉽게 되는 것으로 생각된다.

산지에 따른 영향. 반응온도 80°C 에서 이리산 소석회($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.011 \text{ wt\%}$) 현탁액을 탄산화하여 i점에서 채취한 시료는 전형적인 calcite만이 생성되었고, 한주산 소석회($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.028 \text{ wt\%}$) 현탁액을 탄산화하여 j점에서 채취한 시료는 소량의 aragonite가 생성되었다. 그리고 일본산 소석회($\text{Sr}(\text{OH})_2=0.060 \text{ wt\%}$) 현탁액을 탄산화하여 k점에서 채취한 시료는 aragonite가 생성되었다. 이러한 현상은 소석회내에 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 의 함량이 0.028 wt\% 이하이면 반응초기에 생성되는 SrCO_3 핵보다 CaCO_3 핵의 증가로 CaCO_3 핵을 중심으로 핵 성장과 결정 성장이 되어 calcite를 생성하는 것으로 생각된다.

교반속도에 따른 영향. Fig. 5는 반응온도 80°C 에서 정선산 소석회 현탁액을 교반속도 $100 \sim 500 \text{ rpm}$ 으로 탄산화하였을 때 aragonite/ CaCO_3 의 inte-

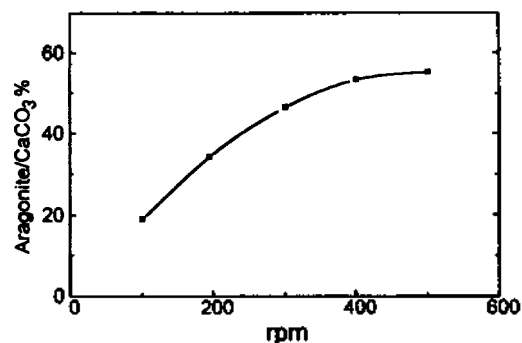


Fig. 5. The plot of aragonite/CaCO₃ intensity ratio vs. mixing velocity at 80 °C.

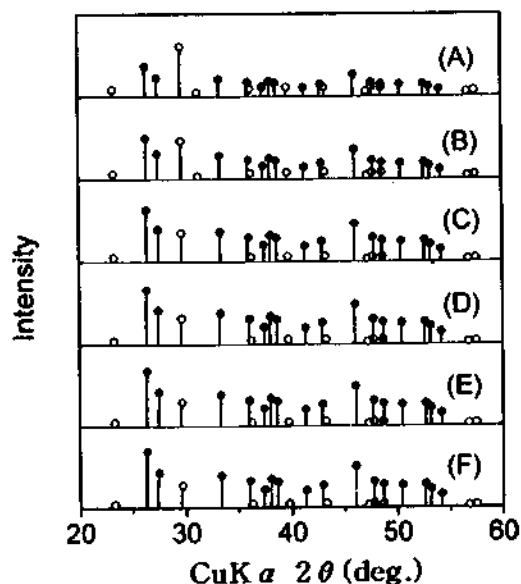


Fig. 6. XRD patterns of products obtained from the carbonation of Yi Lee slake lime suspension added with 0.5~5 wt% Sr(OH)₂ at 80 °C. (A) 0.5 wt%, (B) 1 wt%, (C) 2 wt%, (D) 3 wt%, (E) 4 wt%, (F) 5 wt%.

nsity 비율을 나타내었다. 교반속도가 증가할 수록 Ca(OH)₂의 용해속도가 증가되므로 반응에 참여하는 OH⁻(aq)이 증가하여 기-액 경계면의 액체경막에서 CO₃²⁻(aq)의 생성을 쉽게 한다. 따라서 반응초기에 생성된 SrCO₃ 핵을 중심으로 적층성장이 유리하게 작용한다. 그 결과 aragonite의 생성이 증가되는 것으로 생각된다.

Sr(OH)₂의 첨가량에 따른 영향. Fig. 6은 이리산 소석회 현탁액에 탄산화 반응초기에 사방정형 핵생

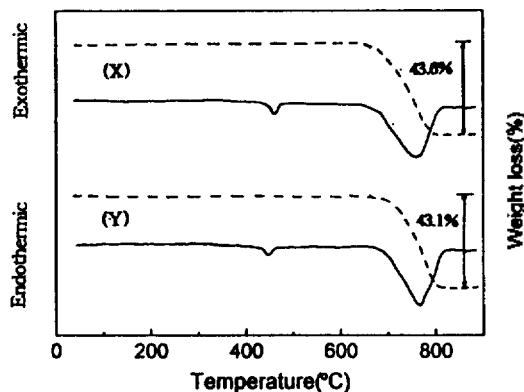


Fig. 7. DTA and TGA curves of CaCO₃ obtained from the carbonation of slake lime suspension at 80 °C. (X) Jung Sun slake lime; (Y) Yi Lee slake lime added with 2 wt% Sr(OH)₂.

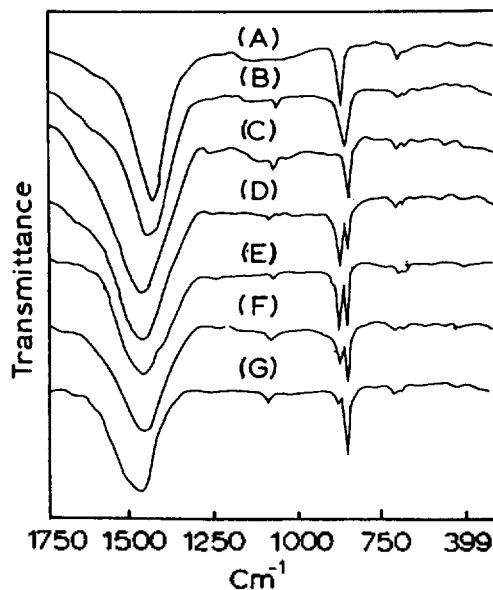


Fig. 8. FT-IR spectra of various powders obtained from the carbonation at 80 °C. (A) Calcite (Yi Lee), (B) Strontianite, (C) Aragonite (CaCl₂-Na₂CO₃ reaction), (D) Jung Sun, (E) Japan, (F) Yi Lee (added with 1 wt% Sr(OH)₂), (G) Yi Lee (added with 2 wt% Sr(OH)₂).

성에 영향을 미치는 Sr(OH)₂를 소석회를 기준으로 0.5~5 wt% 첨가하고, 핵과 결정 성장에 유리한 반응 조건인 80 °C에서 탄산화 반응을 행하여 생성된 생성물의 XRD 분석 결과이다. Fig. 6에서 2θ=26.4(d=

3.496 μm 의 strontianite 피크는 나타나지 않고, $2\theta = 27.3(d=3.395 \text{ } \mu\text{m})$ 의 aragonite 피크를 발견할 수 있었다. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 의 함량이 증가할 수록 aragonite의 생성량이 증가하지만, 2 wt% 이상에서는 aragonite의 생성에 큰 영향이 없음을 보여준다.

TG/DTA 분석. 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 만든 aragonite의 열적특성을 알아보기 위하여 TG/DTA 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 정선산 소석회 현탁액을 탄산화하여 만든 aragonite(X)는 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탈탄산화로 43.6%의 무게감량이 생긴 것을 알

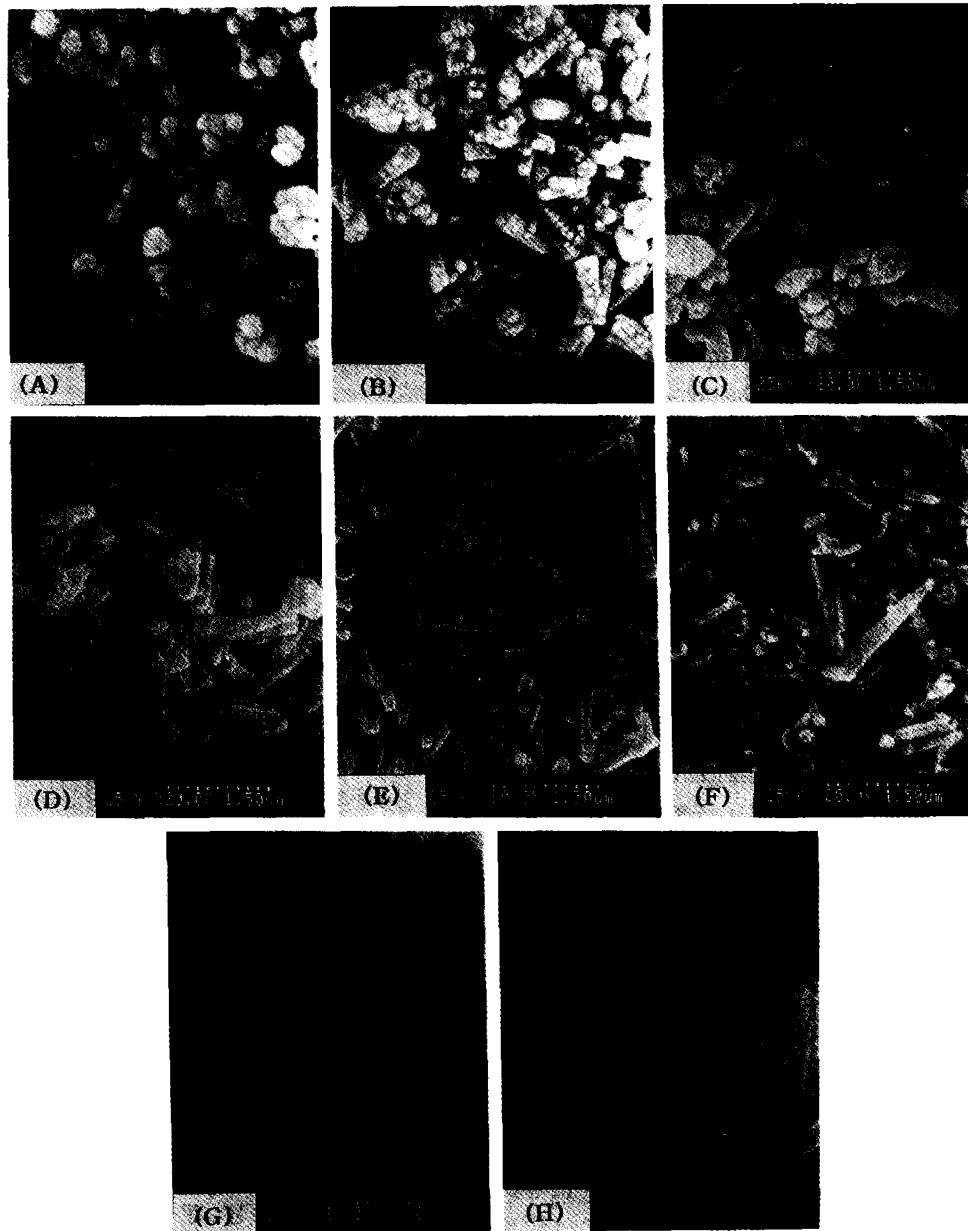


Fig. 9. SEM micrographs of CaCO_3 powders obtained from the carbonation of slake lime suspension at 80 $^{\circ}\text{C}$. (A) Yi Lee, (B) Jung Sun (100 mL/min at 40 $^{\circ}\text{C}$), (C) Han Ju, (D) Jung Sun, (E) Japan, (F) Yi Lee (added with 1 wt% $\text{Sr}(\text{OH})_2$), (G) Yi Lee (added with 2 wt% $\text{Sr}(\text{OH})_2$), (H) liquid-liquid reaction ($\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$).

수 있다. 이 것은 탈탄산화의 이론분해치인 44%에 가까운 것을 의미한다. 이리산 소석회 현탁액에 2 wt% $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 를 첨가하고 탄산화하여 만든 aragonite(Y)는 800℃에서 탈탄산화로 43.1%의 무게감량이 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같이 무게감량이 적게 일어나는 것은 Table 1의 탄산염 복분해 온도에서 보인 것과 같이 aragonite내에 소량의 SrCO_3 가 존재하기 때문인 것으로 생각된다. Aragonite의 DTA분석에서는 400~500℃에서 aragonite가 calcite로 전이되는 흡열 피크를 보이는 것으로 알려져 있다.^{17,18} Fig. 7의 DTA결과에서 aragonite(X)와 aragonite(Y)는 각각 450℃와 440℃ 부근에서 aragonite가 calcite로 전이하는데 따른 흡열 피크가 나타났고, 760℃ 부근에서는 CaO 과 CO_2 로 분해되는 흡열 피크가 나타났다.

FT-IR 분석. Fig. 8은 FT-IR 분석으로 CO_3^{2-} radical의 C=O planar bending 700~720 cm^{-1} , C-O planar bending 850~880 cm^{-1} , C=O asymmetric stretching 1450~1500 cm^{-1} 의 흡수 피크를 발견할 수 있으며, 능면체(rhombohedral) 형태의 calcite는 Ca^{2+} 에 6개의 O 이온(2배위 CO_3^{2-})을 가지며 1450~1470 cm^{-1} , 870~880 cm^{-1} , 710~720 cm^{-1} 의 피크를 보이고, 사방정(rhombic) 형태의 aragonite는 Ca^{2+} 에 9개의 O 이온(3배위 CO_3^{2-})을 가지므로 C와 O의 거리가 가까워져 1480~1500 cm^{-1} , 1080~1090 cm^{-1} , 850~860 cm^{-1} , 710~720 cm^{-1} 로 피크가 전위된다.^{19,20} 이리산으로 만든 calcite(A)는 1458 cm^{-1} , 873 cm^{-1} , 712 cm^{-1} 에서 피크를 보였다. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 만을 탄산화하여 만든 strontianite(B)는 Na_2CO_3 와 CaCl_2 의 액-액 반응²⁰으로 만든 aragonite(C)와 거의 같은 형태의 피크를 보이지만 712 cm^{-1} 에서 705 cm^{-1} , 854 cm^{-1} 에서 858 cm^{-1} 로 피크가 전위된 것을 알 수 있다. 정선산으로 만든 aragonite(D), 일본산으로 만든 aragonite(E), 이리산에 1 wt%, 2 wt% $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 만든 aragonite(F), (G)에서는 aragonite의 양이 증가할 수록 1458 cm^{-1} 의 피크는 1499 cm^{-1} 의 피크로 전위하고, 854 cm^{-1} 의 피크는 증가하지만 873 cm^{-1} 의 피크는 감소하는 것을 알 수 있다.

SEM 분석. Fig. 9은 탄산화 반응에 의하여 생성된 탄산칼슘의 SEM사진이다. 반응온도 30℃에서

정선산 소석회를 사용하여 만든 calcite(A)는 구형으로 생성되었고, 반응온도 40℃에서 CO_2 가스의 유속을 100 mL/min으로 주입하여 만든 aragonite(B)는 주상형으로 생성되었다. 반응온도 80℃에서 한 주산 소석회를 사용하여 만든 소량의 aragonite를 함유한 calcite(C)는 방추형이었고, 정선산과 일본산 소석회를 사용하여 만든 aragonite(D)와 aragonite(E)는 주상형이었다. 반응온도 80℃에서 이리산 소석회에 1 wt%, 2 wt% $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 를 각각 첨가하여 만든 aragonite(F), (G)도 주상형으로 생성되었다. 생성된 주상형 aragonite(D), (E), (F), (G)는 단경 0.1~0.2 μm , 장경 1~2 μm 로 CaCl_2 와 Na_2CO_3 의 액-액 반응²¹으로 만든 aragonite(H)와 비교하여 같은 결정형으로 생성되었다.

결론

소석회 현탁액에 CO_2 가스를 흡수시키는 탄산화 반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도 50℃ 이상에서는 소석회 현탁액의 탄산화 초기에 비정질 탄산칼슘이 생성되지 않고, 종결정형 탄산칼슘인 aragonite와 calcite가 생성되었다.
2. 반응온도 40℃에서 $\text{Sr}(\text{OH})_2=0.053$ wt%인 소석회 현탁액을 탄산화 반응할 때 반응에 참여하는 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 양을 적게하여 핵 생성보다 핵 성장을 유도하면 aragonite가 생성되었다.
3. 반응온도 50℃ 이상에서 $\text{Sr}(\text{OH})_2=0.053$ wt% 이상인 소석회 현탁액을 탄산화하면 사방정형 SrCO_3 핵을 생성하고, 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 기-액 경계면의 액체경막에서 핵과 종결정 성장에 유리한 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 이온에 의해 적층성장된 주상형 aragonite를 생성하였다.
4. 반응온도 80℃에서 $\text{Sr}(\text{OH})_2=0.011$ wt% 이하인 소석회 현탁액에 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 사방정형 SrCO_3 핵의 생성과 결정성장을 용이하게 하여 주상형 aragonite를 합성할 수 있다.

인용문헌

1. Kamiya, K.; Sakka, S. *Gypsum & Lime* 1979, 163, 243.

2. Yasue, T.; Mamiya, A.; Fukushima, T.; Arai Y. *Gypsum & Lime* **1985**, 198, 245.
3. Tanaka, H. *Gypsum & Lime* **1990**, 227, 229.
4. McCauley, J. W.; Roy, R. *Am. Mineral.* **1974**, 59, 947.
5. 神谷寛一; 作花濟夫; 奥田宋次; 寺田勝之 第20回人工礦物討論會講演要旨集, 1975; p 84.
6. Gordon, J. F.; MacDonald, *Am. Mineral.* **1956**, 41, 741.
7. Tanaka, K.; Horiuchi, H.; Ohkubo, T. *Gypsum & Lime* **1988**, 216, 314.
8. Park, S. S.; Ha, H.; Lee, H. C. *J. Korean. Chem. Soc.* **1995**, 39(7), 578.
9. Francis, J.; Stehlp, G.; Hower, J. J. *Sedi. Petro.* **1961**, 31(3), 358.
10. John A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed.; 4-1, McGraw-Hill, New York, 1985.
11. Juvekar, V. A.; Sharma, M. M. *Chem. Eng. Sci.* **1973**, 28, 825.
12. Yamada, H.; Hara, N. *Gypsum & Lime* **1985**, 194, 3.
13. Eto, H.; *Gypsum & Lime* **1989**, 219, 97.
14. Brecevic, L.; Nielsen, A. E. *J. Cryst. Growth* **1989**, 98, 504.
15. Yamada, H.; Hara, N. *Gypsum & Lime* **1985**, 196, 12.
16. 砂川一郎. 表面, **1982**, 20(12), 673.
17. 天中宏一. *Gypsum & Lime* **1984**, 193, 357.
18. George, T. Faust, *Am. Mineral.* **1950**, 35, 207.
19. Adler, Hans H.; Kerr, Paul F. *Am. Mineral.* **1962**, 47, 700.
20. Adler, Hans H.; Kerr, Paul F. *Am. Mineral.* **1963**, 48, 124.
21. Park, S. S.; Kim, J. H.; Lee, H. C. *J. Korean. Solid. Waste. Eng. Soci.* **1995**, 12, 199.