

Aragonite의 제조에 관한 연구 (I). 주상형 아라고나이트의 생성

朴成植·河 鎭·李熙哲

인하대학교 화학공학과

(1995. 1. 13 접수)

Studies on the Preparation of Aragonite (I). Formation of Aragonite of Pillar Shape

Seoung-Sik Park, Ho Ha, and Hee-Cheol Lee

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

(Received January 13, 1995)

요 약. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 가 소량 첨가된 수산화칼슘 수용액에 CO_2 가스를 흡수시켜 탄산화반응을 행하였으며, 이 반응에서 반응온도와 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 가 탄산화반응에 미치는 영향을 조사하였다. 주상형의 aragonite는 반응온도가 높을 수록, $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})/\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 의 비가 클 수록, 즉 $\text{OH}^-/\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 비가 클 수록, 잘 생성되었다. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 는 탄산화반응 초기에 aragonite와 유사한 사방정형의 SrCO_3 를 쉽게 형성하고, 물에 대한 용해도가 높기 때문에 OH^- 이온을 증가시켜 용액내에 결정성장에 유리한 CO_3^{2-} 이온을 보다 쉽게 형성시키므로 주상형 aragonite 생성에 유리한 역할을 하였다.

ABSTRACT. An aqueous solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ containing a small amount of dissolved $\text{Sr}(\text{OH})_2$ was carbonated with CO_2 gas, and the effects of the reaction temperature and $\text{Sr}(\text{OH})_2$ on the carbonation were investigated. The higher the reaction temperature and the larger the ratio of $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$ to $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$, which amounts to the larger the ratio of OH^- to $\text{CO}_2(\text{aq})$, the better pillar aragonite was formed. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ played an important role in the formation of pillar aragonite, because it is easily formed itself into rhombic SrCO_3 during the initial period of carbonation process and acting as a seed for the pillar aragonite of similar morphology. In addition, due to its substantially higher solubility compared with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, OH^- concentration in the carbonation mixture and subsequently CO_3^{2-} necessary for the crystal growth are increased.

서 론

탄산칼슘, CaCO_3 는 calcite, aragonite, vaterite 등의 세 종류의 동질이상(polymorphs)이 있으며, 이 중 calcite가 가장 안정한 것으로 알려져 있다.¹ 칩강성 탄산칼슘의 제조방법에는 여러가지가 있으나, 석회석을 소성하여 생석회(CaO)를 만들고 이를 수화(hydration)한 석회유($\text{Ca}(\text{OH})_2$, lime milk)에 소성할 때 발생하는 CO_2 가스를 흡수시키는 방법(Carbonation Process)이 있으며, 반응온도, CO_2 가스의 유속, 교반속도의 조건에 따라 입도나 입자의 형상 및 결

정형태 등이 다르게 되기 때문에 반응조건들을 적절하게 제어함으로써 용도에 맞는 칩강성 탄산칼슘의 제조가 가능하다.²

특히, 탄산칼슘 중에서 주상형 aragonite는 방추형, 입방형, 구형의 calcite에 비해 종이의 불투명도, 종이 광택도, 인쇄 적성도가 우수하여 제지용 무기물 충전제로서 많이 사용되고 있다.³ 주상형 aragonite 합성 방법에는 CaCl_2 수용액을 탄산염과 반응시키는 방법이 있으며 이에 대한 연구는 많이 이루어졌다.^{4,5} 그러나, Carbonation Process에 의한 주상형 arago-

nite의 합성에 대한 반응기구는 아직 정확하게 규명되어 있지 않다.

본 연구에서는 정선산 석회석(lime stone) 원광을 소성한 생석회(CaO)를 상온에서 소화하여 소석회(Ca(OH)₂)를 만들고, 이 소석회를 사용하여 여러온도(40, 50, 80℃)에서 수산화칼슘 수용액을 만들어 CO₂ 가스와 반응시켜 주상형 aragonite의 생성에 대하여 검토하였고, Sr(OH)₂를 첨가제로 하였을 때 탄산화 반응에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

실 험

원료 및 시약. 본 실험에 사용한 정선산 석회석 원광을 소성, 소화하여 만든 소석회의 성분을 ICP와 EDTA 적정으로 분석하여 Table 1에 나타내었다.

탄산가스는 시판용 고순도 액화 탄산가스를 기화하여 사용하였고, 첨가제인 Sr(OH)₂는 Junsei사, 1급 시약을 사용하였으며, 물은 전 실험을 통하여 전도도가 1.5 μS/cm 이하인 탈이온수를 사용하였다.

실험방법. 본 실험에서는 정선산 석회석 원광을 1200℃에서 4시간 소성하고, 소화하여 소석회를 만들고, 이 소석회 28g을 취하여 탈이온수 700mL가 들어 있는 1000mL 삼각플라스틱속에 투입하여 4wt%의 소석회 현탁액을 만들었다. 이 현탁액이 공기중의 CO₂ 가스와 반응하는 것을 방지하기 위하여 불활성 기체인 Ar 가스 분위기에서 일정온도(40, 50, 80℃)로 30분간 교반시켰다. 교반 후 용해되지 않은 소석회를 여과, 제거시켜 수산화칼슘 수용액(A-40, A-50, A-80)을 만들었다. 이 수용액을 일정온도(40, 50, 80℃)로 유지된 반응기에서 CO₂ 가스를 1000 mL/min으로 주입시키면서 탄산화반응하였다. 또한 소석회내에 소량 존재하는 Sr(OH)₂가 탄산화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 4wt%의 소석회 현탁액에 첨가제로 0.014g Sr(OH)₂를 첨가하여 만든 수산화칼슘 수용액(B-40, B-50, B-80)을 탄산화반응하였다. 그리고 Ca(OH)₂(aq)와 Sr(OH)₂(aq)의 농도를 변화하여 만든 수용액(C-80, D-80, E-80, F-80)

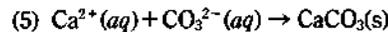
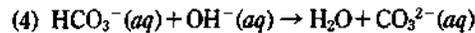
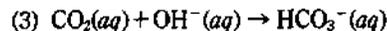
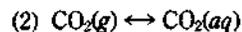
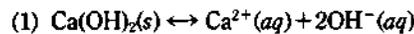
을 80℃에서 탄산화반응하였다. 교반속도는 전반응에서 300 rpm으로 고정시켰다. 반응의 변화는 pH meter(HM-20E, TOA Co. Japan)로 측정하였고, 생성물은 흡인 여과하여 에탄올로 세척 탈수하고, 110℃에서 1시간 동안 건조하였다. 소석회와 수산화칼슘 수용액의 정량분석은 EDTA 적정과 ICP(Labman Co. Australia)로 분석하였고, 주사전자현미경(SEM, X650, Hitachi Co. Japan), X-ray diffractometer(XRD, PW-1710, Philips, Holland) 등을 이용하여 생성물의 성분과 형상을 알아보았다.

결과 및 고찰

석회석을 1200℃에서 소성하여 만든 생석회는 산화물(CaO, MgO, MnO, SrO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ 등)로 구성되어 있다. 이 생석회를 물로 소화하여 소석회를 제조하면 산화물 중에서 CaO와 SrO는 수산화물로 되며 다른 산화물은 소석회에 산화물의 형태로 존재하며 물에 대하여 불용성이다. 따라서 소석회 현탁액을 교반하여 만든 수산화칼슘 수용액은 Ca²⁺, Sr²⁺, OH⁻ 등의 상태로 이온화되어 있다.

Table 2는 앞의 실험방법으로 만든 수산화칼슘 수용액과 수산화스트론튬 수용액을 ICP 분석한 결과이다.

Juvekar 등⁶은 석회유(lime milk)의 탄산화반응이 다음과 같은 기본반응들로 진행된다고 하였다.



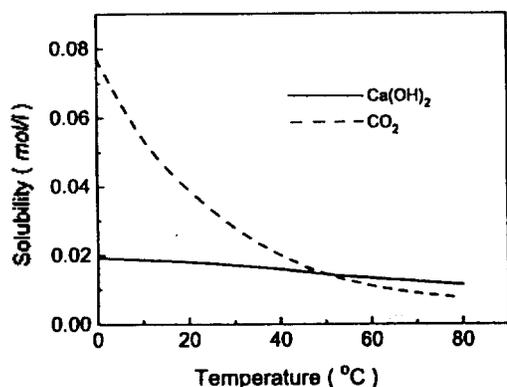
본 실험에서는 수산화칼슘 수용액을 사용함으로써 반응속도의 율속단계는 반응 2)로 생각되고, 반응은 기-액 경계면의 액체경막과 액체층에서 일어나는 것으로 생각된다. Fig. 1은 Ca(OH)₂와 CO₂ 가스의 용해도⁷를 나타낸 것이며, Fig. 2는 Table 2에 나타낸 각각의 수용액을 탄산화반응시키는 동안 반응시간에

Table 1. Chemical analysis of Jung sun slake lime

Comp.	Ca	Mg	Mn	Ba	Sr	Fe	Al	P	S
Content (wt.%)	51.58	0.21	0.052	0.002	0.038	0.024	0.008	0.013	0.001

Table 2. Solubilities of Sr(OH)₂ and Ca(OH)₂ in an aqueous solution at different temperatures (mol/L)

Samples	Temperature (°C)	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	$\frac{\text{Sr(OH)}_2}{\text{Ca(OH)}_2} \times 100$
A-40	40	1.605×10^{-3}	0.50×10^{-5}	0.31
A-50	50	1.428×10^{-3}	0.52×10^{-5}	0.36
A-80	80	1.055×10^{-3}	0.71×10^{-5}	0.67
B-40	40	1.597×10^{-3}	2.15×10^{-5}	1.35
B-50	50	1.419×10^{-3}	2.17×10^{-5}	1.53
B-80	80	1.050×10^{-3}	2.35×10^{-5}	2.24
C-80	80	1.070×10^{-3}	—	—
D-80	80	1.048×10^{-3}	0.0838×10^{-3}	8.0
E-80	80	1.037×10^{-3}	0.2084×10^{-3}	20.1
F-80	80	—	1.1098×10^{-3}	—

Fig. 1. Solubility of Ca(OH)₂ and CO₂ at various temperatures.

따른 pH의 변화를 나타낸 것이다. 반응초기에 온도가 높을 수록 Fig. 1에서 알 수 있듯이 Ca(OH)₂의 용해도는 감소됨으로 반응온도가 높을 수록 pH는 낮아지고, 계속되는 탄산화로 인하여 용액내의 OH⁻ 이온이 감소되어 pH가 서서히 감소한다. 반응종료에서 온도가 높을 수록 pH가 높은 것은 온도가 높을 수록 Henry의 법칙에 의해 CO₂ 가스의 용해도가 감소되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3과 4는 Fig. 2의 각 구간(a~l)에서 채취한 생성물들의 주사전자현미경과 XRD 분석한 결과이다.

40 °C에서 탄산화반응. 40 °C에서 B-40을 탄산화반응시켜 Fig. 2의 a(반응초기)에서 채취한 생성물은 구형의 콜로이드상 탄산칼슘(Colloidal CaCO₃)이 생성되었으나, Fig. 2의 b(반응종료)에서 채취한 생

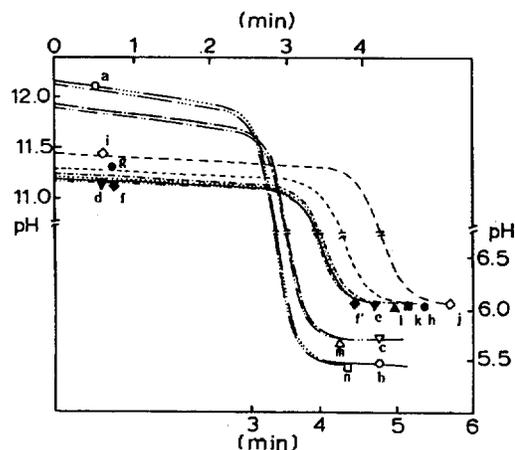


Fig. 2. pH changes during the carbonation process at 40, 50, 80 °C. a, b: B-40, c: B-50, d, e: A-80, f, f': C-80, g, h: D-80, i, j: E-80, k: F-80, l: B-80, m: A-50, n: A-40.

성물은 대부분 입방형 calcite로 생성되었다. Fig. 1과 Table 2에서 보는 바와같이 40 °C에서는 OH⁻/CO₂ (aq)의 몰비가 1.61이므로 OH⁻ 이온이 CO₂(aq)와 반응하여 HCO₃⁻ 이온을 형성하는 반응 3)이 지배적으로 일어나게 되어 반응초기에 구형의 calcite가 생성되고, 이 calcite는 용액내에서 HCO₃⁻ 이온에 의해 입방형의 calcite로 전이된 것으로 생각된다. 이와같은 사실은 온도가 비교적 낮은(30 °C 이하) 탄산화반응에서는 용액내에 HCO₃⁻ 이온이 지배적으로 작용하게 되면 반응초기에 구형의 비정질 탄산칼슘이 생성되고, 이 비정질 탄산칼슘이 용해되어 입방형의 calcite로 전이된다는 전보⁸⁾의 내용과 잘



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Fig. 3. Continued

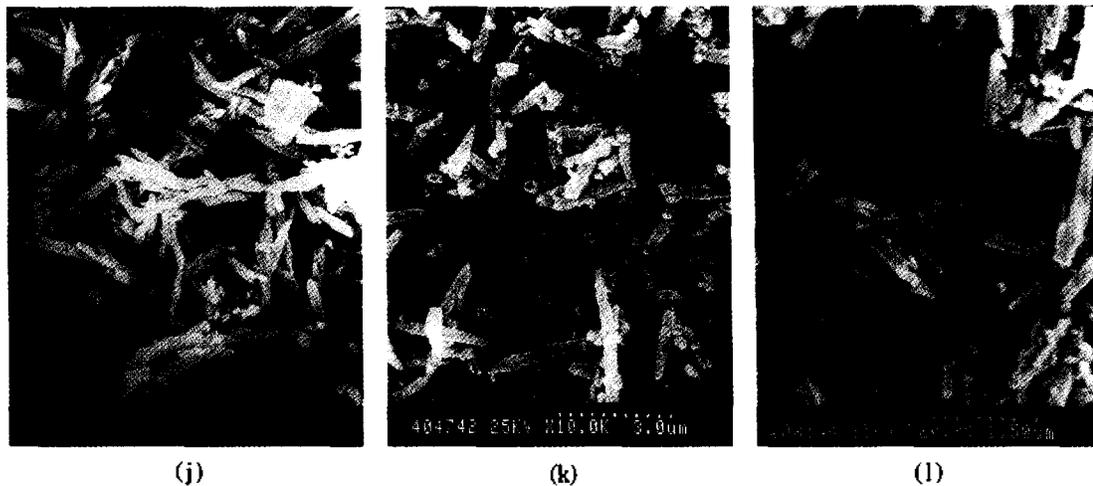


Fig. 3. SEM micrographs of powders obtained from samples of Fig. 2.

일치한다.

50 °C에서 탄산화반응. 50 °C에서 B-50을 탄산화반응하여 Fig. 2의 c(반응종료)에서 채취한 생성물은 입방형 calcite와 작은 침상형 aragonite가 같이 생성되었다. 이와같은 사실은 Fig. 1과 Table 2에서 알 수 있듯이 $\text{OH}^-/\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 물비가 2.01이므로 반응초기에 SrCO_3 가 생성되고, 이어서 침상형으로 성장하지만 계속되는 탄산화반응과 OH^- 이온의 감소로 인해 반응 3), 4)에 의해 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 이온과 CO_3^{2-} 이온이 같이 작용하게 된다. 따라서 탄산화반응에 HCO_3^- 이온이 작용하여 생성된 CaCO_3 핵을 중심으로 성장하여 aragonite보다 안정한 형태인 입방형 calcite로 성장하게 되어 침상형 aragonite가 주상형으로 결정성장하지 못한 것으로 생각된다.

80 °C에서 탄산화반응. 80 °C에서 A-80 수용액을 탄산화반응하여 Fig. 2의 d(반응초기)에서 채취한 생성물은 작은 침상형과 주상형 aragonite가 생성되었고, e(반응종료)에서 채취한 생성물은 주상형 aragonite가 생성되었다. 이러한 현상은 반응초기에 용액중의 $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 가 탄산화되어 사방정형 결정인 $\text{SrCO}_3(a=5.107, b=8.414, c=6.029)$ 핵을 생성하고,¹⁴ 생성된 SrCO_3 핵을 중심으로 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-} 가 결정성장하여 침상형 aragonite($a=4.956, b=7.968, c=5.741$)가 생성되는 것으로 생각된다. 그리고, 계속되는 탄산화반응으로 침상형 aragonite가 성장하여 e와 같은 주상형 aragonite로 생성되는 것

으로 생각된다. 또한, Fig. 1과 Table 2에서 알 수 있듯이 80 °C에서 수용액속에 용해된 수산화물($\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Sr}(\text{OH})_2$)과 CO_2 가스의 몰비, 즉 $\text{OH}^-/\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 비가 약 2.85이므로 상기 기본 반응에서 반응초기의 핵 생성 후에도 OH^- 이온이 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 보다 지배적으로 존재하기 때문에 반응 4)에 의해 결정 성장에 유리한 CO_3^{2-} 이온의 생성을 촉진시키게 된다. 따라서 계속되는 탄산화반응으로 침상형 aragonite가 쉽게 결정성장하여 주상형의 aragonite가 형성된 것으로 생각된다.

Aragonite와 strontianite의 생성반응. 80 °C에서 순수한 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 인 C-80을 탄산화반응하여 Fig. 2의 f와 f'에서 채취한 생성물은 입방형 calcite로 생성되었다. D-80을 탄산화반응하여 g(반응초기)에서 채취한 생성물은 작은 침상형 aragonite가 생성되었고, h(반응종료)에서 채취한 생성물은 주상형 aragonite가 생성되었다. 그러나, $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 의 양이 증가된 E-80을 탄산화반응하여 i(반응초기)에서 채취한 생성물은 작은 침상형 strontianite가 생성되었고, j(반응종료)에서 채취한 생성물은 strontianite와 calcite가 함께 성장한 큰 주상형 결정이 생성되었다. 이것은 $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 의 양이 증가되어 반응초기 SrCO_3 핵이 생성되고, 이 핵을 중심으로 Sr^{2+} 와 CO_3^{2-} 에 의해 침상형 strontianite로 성장하기 때문에 aragonite가 생성되지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 순수한 $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 인 F-80을 탄산화반응시켜

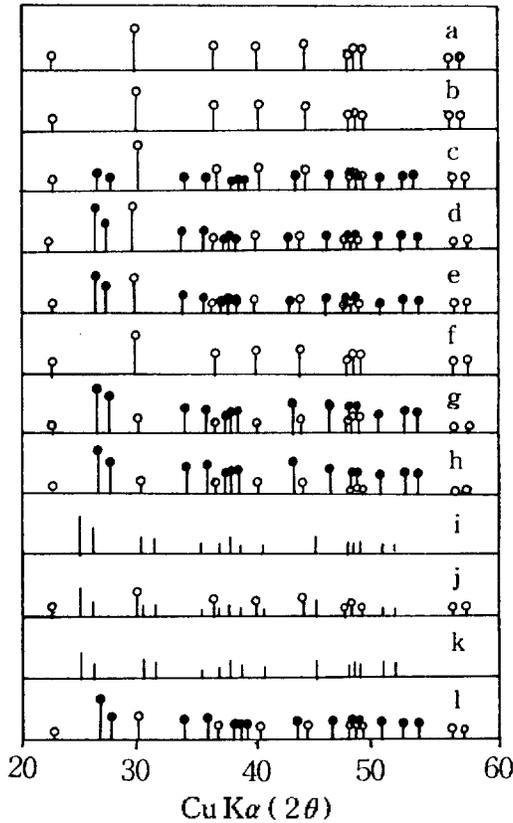


Fig. 4. XRD patterns of samples at points designated in Fig. 2, ○: Calcite, ●: Aragonite, No mark: Strontianite.

*k*에서 채취한 생성물은 *j*와 유사한 주상형 strontianite가 생성되었다.

기 타, 그리고 80 °C에서 B-80을 탄산화반응하여 Fig. 2의 *l*(반응종료)에서 채취한 생성물은 A-80의 생성물 *e*(반응종료)와 같은 결정형태를 보인다. 50 °C에서 A-50을 탄산화반응하여 *m*에서 채취한 생성물은 큰 입방형 calcite인 생성물 *b*와 같은 형태를 취하였다. 이것은 Sr(OH)₂의 함량이 적어 즉, SrCO₃ 핵이 생성된 후에도 CaCO₃ 핵이 생성되고, SrCO₃ 핵보다 CaCO₃ 핵을 중심으로 성장하여 큰 입방형 calcite가 생성되는 것으로 생각된다. 40 °C에서 A-40을 탄산화반응하여 *n*에서 채취한 생성물은 반응온도에 의한 OH⁻/CO₂(aq)의 몰비가 1.59이므로 B-40의 큰 입방형 calcite인 생성물 *b*와 같은 형태를 취한다. 상기의 결과로부터 수산화칼슘 수용액 중의

Sr(OH)₂(aq)는 반응초기에 탄산화되어 aragonite와 결정구조가 유사한 사방정형의 SrCO₃를 형성하여 aragonite의 생성에 유리한 작용을 하는 것으로 생각된다. 그리고, 계속되는 탄산화반응으로 반응이 종료될 때까지 aragonite형 탄산칼슘으로 결정성장하기 위해서는 반응 4)에 의해 결정 성장에 유리한 CO₃²⁻ 이온이 용액중에서 지배적으로 작용하여야 하는 것으로 생각된다.

Fig. 4의 XRD 분석 결과에서 생성물(*c, d, e, g, h, l*)에서는 2θ=27.3(*d*=3.395)의 aragonite 피크를 확인할 수 있었으며, 탄산화반응 온도가 높고, OH⁻/CO₂(aq)의 몰비가 큰 생성물(*g, h, l*)은 (*c, d, e*)보다 intensity가 크게 나타났다. 반면에 생성물(*a, b, f*)에서는 2θ=30.3(*d*=3.035)의 전형적인 calcite 피크만이 나타났다. 그리고 생성물(*i, j, k*)에서는 2θ=26.4(*d*=3.496)의 strontianite 피크가 나타났으며 다른 생성물에서는 나타나지 않았다.

결 론

Sr(OH)₂가 소량 용해되어 있는 수산화칼슘 수용액에 CO₂ 가스를 흡수시켜 탄산화반응을 행한 결과 Sr(OH)₂(aq)가 많을 수록, 탄산화반응 온도가 높을 수록 aragonite가 잘 생성되었다.

1. 80 °C에서 A-80[Sr(OH)₂(aq)/Ca(OH)₂(aq)=0.67 mol%]인 반응에서는 반응초기에 침상형과 주상형의 aragonite가 생성되었고, 반응종료 후에는 주상형의 aragonite가 생성되었다. 50 °C에서 B-50 [Sr(OH)₂(aq)/Ca(OH)₂(aq)=1.53 mol%]인 반응에서는 침상형 aragonite와 입방형 calcite가 생성되었다. 40 °C에서 B-40[Sr(OH)₂(aq)/Ca(OH)₂(aq)=1.35 mol%]인 반응에서는 반응초기에 구형의 콜로이드상 탄산칼슘이 생성되었고, 반응종료 후에는 입방형 calcite가 생성되었다.

2. 용액내에서 결정 성장에 유리한 CO₃²⁻ 이온이 지배적일 경우에는 aragonite가 주로 생성되었으며, HCO₃⁻ 이온이 지배적일 경우에는 calcite가 형성되었다.

3. Sr(OH)₂는 aragonite와 유사한 사방정형의 SrCO₃를 쉽게 형성하고, 물에 대한 용해도가 높기 때문에 OH⁻ 이온을 증가시켜 용액중에 결정 성장에

유리한 CO_3^{2-} 이온을 지배적으로 형성하게 하여 침상형 aragonite 생성에 유리한 역할을 하였다.

본 연구는 1994년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 깊이 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Kamiya, K.; Sakka, S. *Gypsum & Lime* 1979, 163, 243.
2. Arai, Y.; Yasue, T. *Gypsum & Lime* 1990, 228, 291.
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 人工鑛物討論會講演要旨集 1975; p 84.
6. Juvekar, V. A.; Sharma, M. M. *Chem. Eng. Sci.* 1973, 28, 825.
7. Tanaka, K.; Horiuchi, H.; Ohkubo, T. *Gypsum & Lime* 1988, 216, 314.
8. 하 호; 박승수; 이희철 *공업화학* 1992, 3(3), 522.