

## 고농도 수산화칼슘 수용액으로부터 초미립 경질 탄산칼슘 분말의 합성

안지환, 박찬훈\*, 김정효\*\*, 이종국\*\*\*, 김 환\*\*

한국자원연구소 자원활용소재연구부, 대전, 305-350

\* 인하대학교 자원공학과, 인천, 402-751

\*\* 서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

\*\*\* 조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

## Synthesis of ultrafine calcium carbonate powders from high concentrated calcium hydroxide solution

Ji-Whan Ahn, Charn-Hoon Park\*, Jeong-Heo Kim\*\*, Jong-Kook Lee\*\*\* and Hwan Kim\*\*

*Mineral Utilization and Mater. Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea*

\* *Department of Mineral and Resources Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea*

\*\* *School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

\*\*\* *Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

요 약 탄산가스로 채워진 반응기에 현탁액을 분사시키는 방법(분사법)으로 탄산칼슘 분말을 제조한 결과, 현탁액의 pH 및 칼슘이온의 농도가 반응초기 일정기간 높게 유지되는 조건에서만 잘 분산된 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  크기의 초미립 칼사이트 상 탄산칼슘 분말이 제조되었다. 반응초기 현탁액의 pH 및 칼슘이온의 농도가 일정기간 높게 유지시키기 위하여 현탁액의 순환방식과 탄산가스 공급방식을 변환시켜 제어한 결과 그간 분사법으로 미립자의 탄산칼슘 분말 합성이 어려웠던 1 wt% 이하의 수산화칼슘 농도 영역과 고농도 현탁액 영역인 5 wt% 수산화칼슘 농도 영역에서 0.02  $\mu\text{m}$  크기의 초미립자 탄산칼슘 분말을 얻을 수 있었다.

Abstract Ultrafine calcim carbonate powders with the size of 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  and the calcite phase were synthesized by the nozzle spouting method, which could be only obtained when high

calcium ion concentration within slurry was maintained at the beginning of the reaction. But, in the regions of low  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration (0.5~1.0 wt%) or high  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration (< 3.0 wt%), synthesized calcium carbonate powder was shown the large particle size with agglomeration. To obtain ultrafine calcium carbonate powder in this region, the methods of slurry circulation and  $\text{CO}_2$  gas supply were changed during reaction. Resultly, it was possible to synthesize ultrafine particles ( $\approx 0.05 \mu\text{m}$ ) in the regions of low  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration ( $\approx 0.5$  wt%) and high  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration ( $\approx 5$  wt%), which can not be obtained the fine calcium carbonate powder still now.

## 1. 서 론

탄산칼슘은  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$  이온이 정전기적으로 결합한 이온결정으로  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 6개의 산소이온에 배워진 칼사이트(Calcite; rhombohedral계의 저온상)와 9개의 산소이온에 배워진 아라고나이트(Aragonite; monoclinic계의 고온상)의 두가지 다형이 존재한다[1].

일반적으로 초미립 경질탄산칼슘 분말이란 비중이 2.55~2.60, 평균입경이 0.03~0.04  $\mu\text{m}$ , 비표면적이 25~80  $\text{m}^2/\text{g}$ 을 갖는 입방체 칼사이트를 말하는데, 이러한 경질탄산칼슘 분말은 고급용지, 높은 충격강도가 요구되는 합성수지 등의 충전제로 사용되며, 비표면적이 크고, 희박한 산성액을 빨리 중화시키기 때문에 각종 발효액이 과도하게 산성화되지 않도록 하는 특수 첨가제용으로도 쓰이기 때문에 매우 고가이다[2-6].

탄산칼슘 분말의 제조방법으로는 염화칼슘액을 탄산소다 및 암모늄 용액과 반응시키는 방법[7], 탄산수소칼슘 용액을 승온시켜 탄산칼슘을 침전시키는 방법[4], 수산화 칼슘 현탁액에 탄산가스를 불어 넣는 탄산화법[8-10], 비정질 탄산칼슘을 결정화시키는 방법[11]등이 있는데, 초미립 경질탄산칼슘 분말은 공업적으로 탄산화법에 의해 제조되고 있

다[12-13]. 탄산화법에 의한 탄산칼슘 분말 제조법은 산화칼슘이나 수산화칼슘을 물, 에탄올, 메탄올 등에 혼합하여 현탁액을 제조한 후, 탄산가스를 불어넣어 다음의 반응에 의해 탄산칼슘을 합성하여 침전시키는 방법으로, 탄산화법에 의해 잘 분산된 초미립 경질탄산칼슘을 제조하기 위해서는 높은 과포화 상태에서 순간적으로 많은 핵을 생성시키는 동시에 핵성장을 억제해야만 하며, 높은 제타전위(zeta potential)를 갖는 상태에서 입자가 생성되어야 한다.

현재 탄산화법에 사용되는 반응온도는 10~25 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로서 주로 상온 이하에서 제조되고 있으며, 현탁액의 농도도 주로 1.5~3.5 wt% 정도의 농도영역에 한정되고 있는데, 현탁액의 농도를 증가시킬 경우 생산성 측면에서 크게 유리하나 반응 도중 현탁액의 점도가 현격히 증가하기 때문에 탄산가스의 공급이 제대로 이루어지지 않고 이에 따라 미립의 탄산칼슘 분말을 얻기가 어렵게 된다.

본 연구에서는 기존의 사용방법과 다른 분사법을 이용, 초미립 경질탄산칼슘 분말을 제조하기 위한 조건을 얻고, 현탁액의 순환 방식과 탄산가스 공급 방식을 변환시켜 넓은 수산화칼슘 농도 영역에서 이 조건을 얻으므로써 분사법으로 미립자의 탄산칼슘 분말 합

성이 어려웠던 수산화칼슘 농도 영역에서 초미립자 경질탄산칼슘 분말을 얻고자 하였으며, 특히 경제적인 측면에서는 유리하나 공정상의 문제점 때문에 그 동안 제조가 어려웠던 고농도 수산화칼슘 농도 영역(5 wt%)에서 초미립자 탄산칼슘 분말을 합성하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 반응기는 직경 17 cm, 길이 120 cm의 아크릴 원통으로 제작하였으며, 분사기는 직경 6 cm내에 구경 1 mm의 분사구가 48개인 것을 사용하였다. 현탁액의 온도를 조절하기 위하여 항온조(JEIO TECH, WB 04)를 설치하였으며 현탁액의 pH 변화와 온도를 측정하기 위해 pH meter(HAWKEYE-115)와 온도계를 현탁액 내부에 설치하였다[14].

현탁액은 증류수에 수산화칼슘(Shinyo Co.; chemical pure)을 분산시켜 제조하였으며, 충분히 교반이 이루어진 후 항온조에서 반응 온도를 유지한 후 사용하였다. 반응 중에는 교반하지 않았고 CO<sub>2</sub>가스는 99.9% 고순도가스를 사용하였다. 탄산칼슘 분말을 제조하는데 있어서 현탁액은 농도가 0.5, 1, 1.5, 2 wt%인 수산화칼슘 수용액을 각각 제조하여 사용하였으며, 반응은 30°C에서 진행시켰다. 현탁액은 3 l/min의 유량으로 분사하였으며, 탄산가스는 4 l/min의 유량으로 고정시켜 사용하였다.

반응이 종료될 때까지 마그네틱 펌프(금성사, PM-030PD)로 현탁액을 순환시켰으며, 현탁액 내부에서의 반응을 알아보기 위해 시간에 따른 현탁액의 pH 및 칼슘이온 농도를 측정하였다. 현탁액의 pH는 30초 간격으로

pH meter로 측정하였으며, 현탁액의 칼슘이온 농도는 반응 도중 현탁액을 수거하여 원심분리한 후 그 여액을 ICP 분석하여 측정하였다. 반응이 끝난 현탁액으로부터 침전물을 여과한 후, 80°C에서 건조하여 분말특성을 고찰하였다.

반응초기 현탁액의 pH 및 칼슘이온의 농도가 일정기간 높게 유지시키기 위하여 현탁액의 순환방식과 탄산가스 공급 방식을 변환시켜 기존의 분사법으로 제조한 분말과 특성을 비교하였는데, 현탁액의 순환방식으로는 연속적으로 순환하는 방식과 한번 반응한 것을 수거하여 10분간 경과시킨 뒤 다시 순환시키는 불연속적 순환방식을 채택하였다. 또한 탄산가스 공급방식으로는 탄산가스를 반응동안 계속 공급하는 연속적인 방식과 핵생성 기간을 증가시키기 위하여 탄산칼슘의 핵생성이 시작되는 시점(반응시작 후 약 40초 경과 후)에서 탄산가스를 중단하는 방식을 채택하였다. 그리고 위에서 실험한 결과를 토대로 현탁액의 순환방식과 탄산가스 공급 방식을 변환시켜 5 wt%의 고농도 수산화칼슘 수용액에서 경질탄산칼슘 분말을 합성하였다.

건조된 분말을 막자사발로 분쇄한 후, X-ray 회절분석으로 상분석을 하였으며, 투과전자 현미경으로 입자크기와 형상을 고찰하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1. Ca(OH)<sub>2</sub> 현탁액으로부터 탄산칼슘 분말의 제조

수산화칼슘으로부터 탄산칼슘이 석출하는 반응이 시작되면 pH와 수산화칼슘의 농도가

변화하는데, 30°C의 반응온도에서 현탁액 농도 및 시간에 따른 pH의 변화와 용액내 칼슘이온의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 현탁액의 pH는 농도에 상관없이 약 12.5의 높은 pH를 유지한 후 급속히 감소하였는데, 현탁액의 농도가 높을수록 반응 초기에서의 고 pH 영역이 장시간 유지되었으나 반응 후 4분이 경과된 후에는 농도에 상관없이 pH 6 전후로 포화되는 경향을 나타내었다.

반응이 시작되기 전 현탁액내에는 수산화칼슘 입자 및 용해도 만큼 녹아 있는 칼슘이

온과 OH<sup>-</sup> 이온이 존재하는데, 반응이 시작되면 탄산가스가 현탁액으로 녹아들어가 현탁액 속에 존재하는 칼슘이온 및 OH<sup>-</sup> 이온과 반응하게 된다. 칼슘이온과 OH<sup>-</sup> 이온이 소모됨과 동시에 현탁액은 평형농도보다 낮은 농도를 갖게 되므로 평형농도 유지를 위하여 현탁액내 수산화칼슘 입자들의 용해가 시작된다. 이러한 일련의 반응은 현탁액내 수산화칼슘 입자가 모두 용해될 때까지 일어나고, 동시에 탄산칼슘 입자는 계속적으로 석출된다. 수산화칼슘 입자가 모두 용해된 후에도 탄산칼슘의 석출은 계속되므로 OH<sup>-</sup> 이온이 급격히 감소되고, 이에 따라 현탁액의 pH는 급격히 감소되어 최종적으로는 pH가 약 6부근에서 포화되었다.

현탁액 속에 존재하는 칼슘이온의 농도는 Fig. 1에서 보듯이, 현탁액의 농도에 관계없이 초기에는 800 ppm을 유지하고, 반응이 시작되면서 감소하여 농도에 따라 0.1-100 ppm 정도의 최저치를 나타낸 후 서서히 증가하였으며, 5분이 지난 후에는 200~350 ppm 정도의 일정한 칼슘이온 농도를 나타내었다. 반응초기 현탁액 내 칼슘이온 농도의 감소는 pH 감소와 유사한 경향을 나타내었는데, 농도가 낮은 0.5-1 wt%의 현탁액에서는 반응초기에 칼슘농도가 급격히 감소한 반면에, 농도가 높은 1.5-2.0 wt%의 현탁액에서는 반응초기 칼슘농도가 일정시간 유지된 후 감소하였다.

이와 같은 이유는 앞에서 설명한 것처럼 수산화칼슘의 농도가 높을수록 현탁액 내에 분산된 수산화칼슘의 입자량이 증가하고, 이에 따라 반응시 이 입자들로부터 용출되어 나오는 수산화칼슘의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 탄산칼슘이 주로 합성되는 영역인 초기의 반응속도와 반응시간은 최종적으로 얻어지는 탄산칼슘 분말의 입자크기

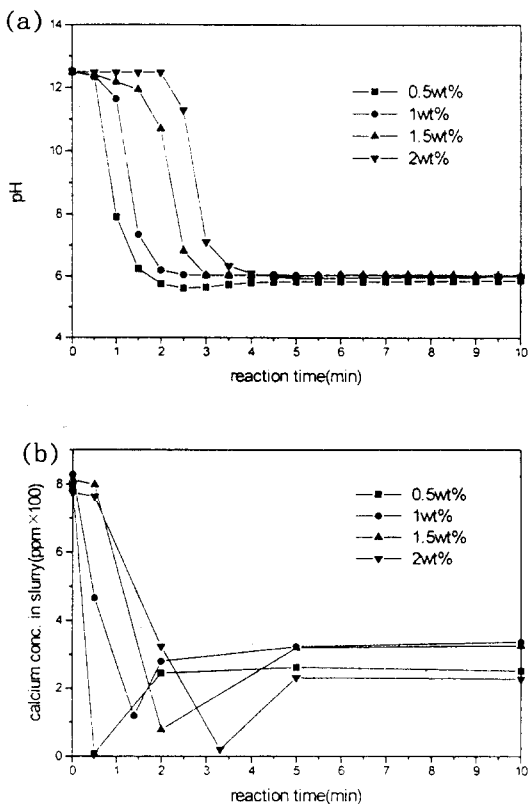


Fig. 1. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration in slurry at 30°C with reaction time and the starting concentration of Ca(OH)<sub>2</sub>.

나 형상에 큰 영향을 미치게 되는데, Fig. 2에 30°C에서 제조된 탄산칼슘 분말의 입자 형상을 수산화칼슘 농도에 따라 투과전자현미경으로 분석하여 나타내었다.

현탁액의 농도가 0.5 wt%, 1 wt%의 경우에는 약 0.5~1  $\mu\text{m}$ 의 큰 입자들이 주로 생성되었으며, 이들보다 작은 미세입자들이 큰 입자 주위에 달라붙어 있는 응집입자 형상을 나타내었다. 그러나 현탁액의 농도가 1.5 wt%, 2 wt%인 경우에는 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  크기의 초미립자 탄산칼슘 분말을 얻을 수 있었으며, 입자 간에는 부분적인 응집이 관찰되었으나 비교적 양호한 분산상태를 나타내었다. 위에서 관찰된 결과를 미루어 분사법으로 초미세 탄산칼슘 분말을 얻기 위해서는 반응초기 일정시간 동안 고농도의 칼슘농도 유지가 필요한 것으로 판단되었다.

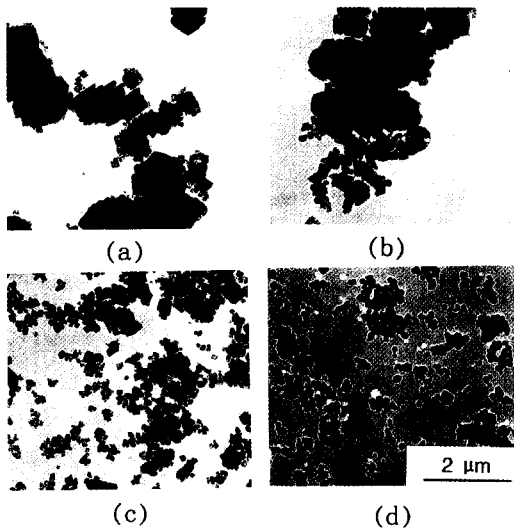
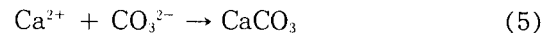
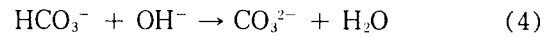
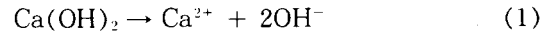


Fig. 2. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method at 30°C in starting  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration of (a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, (c) 1.5 wt%, and (d) 2 wt%.

### 3.2. 경질탄산칼슘의 생성기구

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  수용액 내에서 탄산가스의 흡수에 의해 탄산칼슘 입자가 합성되기 위해서는 다음과 같은 반응이 일어나는데[15],



위 반응에서 (1)과 (5)는 칼슘이온과 관계된 반응이고, (3)과 (4)는  $\text{OH}^-$  이온과 관계된 반응이다. 이전의 연구결과에 의하면[16], 물 속에 존재하는 각 탄산기는 pH 약 10.5 이상에서는  $\text{CO}_3^{2-}$ , pH 약 6.5~10.5까지는  $\text{HCO}_3^-$ , pH 6.5 이하에서는  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 가 주요 탄산기인 것으로 알려져 있다. 따라서 반응초기부터 pH 6까지는  $\text{CO}_2$ 가 용액 속으로 녹아들어가  $\text{OH}^-$ 와 반응하여  $\text{HCO}_3^-$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 생성시키면서 pH를 계속 떨어뜨리게 되고, pH 6에 도달하면서 부터는  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 가 주요 탄산기이므로  $\text{CO}_2$ 가  $\text{H}_2\text{O}$ 나  $\text{HCO}_3^-$ 가  $\text{H}^+$ 와 반응하기 때문에 pH가 더 이상 떨어지지 않게 된다. 이에 따라 현탁액의 pH는 Fig. 1에서 보듯이 반응 초기에는 pH 12.5를 나타내다가 반응이 진행될수록 감소하여 반응 후기에는 pH 6 정도로 포화된다.

현탁액 속에 존재하는 칼슘이온의 농도는 현탁액의 온도 및 농도에 관계없이 일정시간 높게 유지된 다음 급격히 감소하여 최저치를 나타내고, 그 후 서서히 증가하여 포화상태에 도달되는데, 일정시간 높은 농도가 유지되는 이유는 반응초기 높은 pH가 일정시간 유지되는 것과 같이 현탁액 내부에 존재하는 수산화칼슘이 모두 용출되어 나오는데 일정

한 시간이 걸리기 때문이다. 하지만 pH가 최소치를 갖지 않고 계속적으로 감소하는데 비해 칼슘이온 농도의 변화에는 최소치가 존재하였다. 그 후 pH가 10 이하로 감소하면 용액 내 주요 탄산기가  $\text{HCO}_3^-$ 로 바뀌기 때문에 더이상 탄산칼슘은 생성되지 않으며, 저 pH 영역에서는 탄산칼슘의 부분적인 용해가 나타나기 때문에 탄산칼슘의 농도는 약간 증가하게 된다. 보고된 바에 의하면[17], 저 pH 영역에서는 탄산칼슘이 녹아 탄산칼슘보다 물에 대한 용해도가 높은 탄산수소칼슘 ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ )이 생성되는데, 탄산수소칼슘의 용해도가 증가됨에 따라 현탁액의 칼슘이온 농도는 증가하다가, 탄산수소칼슘의 포화용해도에 이르면 칼슘이온의 농도는 일정하게 유지된다.

반응 초기에 현탁액의 pH 감소가 일어나기 전에 칼슘이온의 감소가 먼저 일어나는 것은 탄산칼슘 입자가 생성되면서 칼슘이온이 탄산칼슘 입자의 표면에 흡착되기 때문인 것으로 판단된다. Foxall 등의 보고서에 의하면[18], 탄산칼슘의 제타전위는 pH 변화보다는 칼슘이온 농도의 변화에 큰 영향을 받으며, 칼슘이온의 농도가 클수록 보다 높은 양의 제타전위를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 결과는 칼슘이온이 탄산칼슘의 표면전하를 결정하는 주요 인자라는 것을 의미하는데, 이는 탄산칼슘 입자의 성장과 관련된 칼슘수화물 ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ )의 표면흡착에 기인되는 것으로 추정된다. 즉, 탄산칼슘 입자는 ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ )이 탄산칼슘 표면에 흡착된 후 탄산기가 물분자와 치환되면서 성장이 이루어지는데[19], 칼슘이온의 농도가 높은 현탁액에서는 탄산칼슘 표면에 칼슘수화물의 흡착이 많게 되므로 탄산칼슘의 제타전위는 그 만큼 높아지게 된다. 따라서 현탁액의 pH 감소가 일어나기 전에 칼슘이온의 감

소가 먼저 일어나는 것은 칼슘이온이 탄산칼슘 입자의 표면에 흡착되어 현탁액 내부에는 그만큼 줄어들기 때문이며, 이때 칼슘이온 농도는 급격히 감소하게 된다.

반응초기 현탁액은 칼슘이온의 높은 용해도를 유지하면서 탄산가스와의 반응에 의해 많은 핵이 생성되는데, 핵생성 후 용액내 칼슘농도가 감소되면 핵생성은 감소되고 성장이 일어나게 된다. 입성장에 의해 현탁액내 칼슘이온은 지속적으로 소모되므로 칼슘이온의 농도는 계속 감소되는데, 결과적으로 먼저 생성된 핵들은 크게 성장하고 나중에 생성된 핵들은 성장을 하지 못하므로 이러한 현탁액에서는 크고 작은 입자가 공존하며, 응집된 입자를 형성하게 된다(Fig. 2의 (a)와 (b)). 반면에 수산화칼슘의 농도가 높은 현탁액에서는 탄산가스의 흡수에 의해 탄산칼슘의 핵생성이 이루어진 후 칼슘이온의 농도가 급격히 감소되나, 곧바로 현탁액내에 존재하던 수산화칼슘 입자의 용해에 의해 칼슘이온이 보충된다. 따라서 현탁액의 pH와 칼슘이온 농도가 높게 유지되는 일정한 유도기가 존재하는데, 이러한 유도기에서는 수많은 핵은 생성되나 핵성장은 느리게 일어난다.

칼슘이온의 과포화도에 따른 탄산칼슘의 핵성장 속도를 보면[19], 과포화도가 클수록 핵생성은 용이하고 핵생성은 느리게 일어나는데, 과포화도가 클수록 생성된 핵들 사이에는 높은 제타전위로 인해 반발력이 작용하게 되며, 핵생성도 표면에너지가 작은 면 뿐만 아니라 높은 면으로 동시에 일어나기 때문에 이방성이 높은 연쇄상이나 방추형으로 입자가 성장하게 된다. 현탁액내 수산화칼슘의 입자가 모두 용해되어 칼슘이온 농도 및 pH가 급격히 감소되기 시작하는 시점부터 탄산칼슘의 성장이 일어나지만 생성된 핵의 수

에 비하여 남아 있는 칼슘이온의 양이 상대적으로 부족하기 때문에 탄산칼슘 입자의 성장은 느리게 된다. 따라서 이러한 현탁액에서는 입자크기가 작고 비교적 잘 분산된 형태의 분말을 형성하게 된다(Fig. 2의 (c)와 (d)). 그러나 현탁액의 농도가 너무 높으면 반응도중에 현탁액의 점도가 급격히 높아져 탄산가스의 주입이 어려운 단점이 있다[8-10].

### 3.3. 현탁액의 순환방식 변화가 반응초기 칼슘이온 농도 및 합성된 분말의 입자형상에 미치는 영향

반응초기 높은 pH 및 칼슘이온 농도 유지가 탄산칼슘 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 앞서의 실험에서 미립의 탄산칼슘 입자가 합성되지 않았던 0.5-1.0 wt%의 저농도 현탁액을 CO<sub>2</sub> 가스 속으로 연속적으로 순환시키지 않고 불연속적으로 순환시키는 방법을 사용하였다. 반응기에서 1회 순환시켜 반응한 현탁액을 다른 용기에 수거한 후 10분을 경과시키고, 이 현탁액을 반응용기에 넣어 다시 순환시키는 방식을 반복한 후, 반응횟수에 따른 pH 변화와 칼슘이온 농도변화를 측정하였는데, 그 결과 Fig. 3에서 보듯이 pH 및 초기 칼슘이온 농도가 연속 순환방식에 비하여 대체로 장시간 유지되었다. 1회 순환시킨 현탁액의 경우 pH와 칼슘이온의 농도가 높았고, 이를 10분 가량 유지했으므로 반응초기 핵생성에 필요한 충분한 유도기를 가졌다고 할 수 있다.

Fig. 4에 0.5 wt%와 1.0 wt%의 현탁액을 각각 1회와 3회 순환시켜 합성한 탄산칼슘 분말의 형상을 투과전자현미경으로 분석한 사진을 나타내었다. 그 결과, 연속적으로 현탁액을 순환시킨 실험결과 (Fig. 2의 (a),

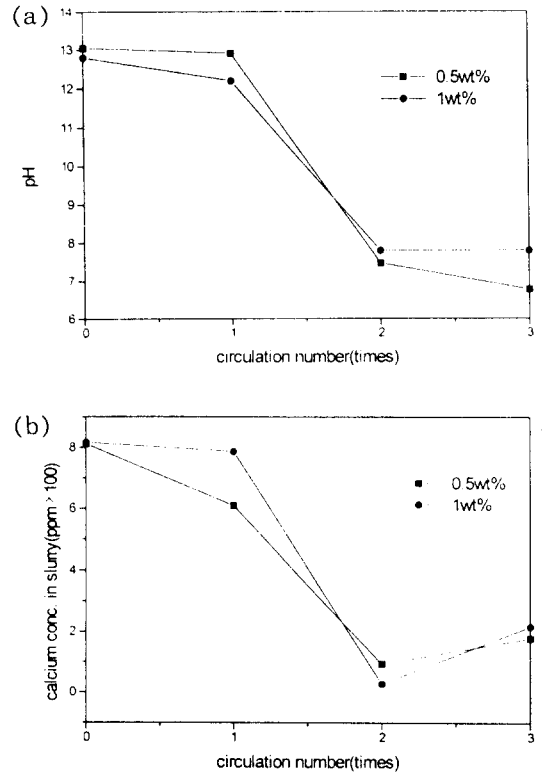


Fig. 3. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration in slurry at 30°C with circulation numbers and the starting concentration of Ca(OH)<sub>2</sub>.

(b))와는 달리 초미립자의 탄산칼슘 분말 합성이 가능하였는데, 이는 핵이 생성되는 시간을 늘려 생성되는 핵의 수를 증가시키면서 입성장을 억제하였기 때문에 가능했던 것으로 보인다. 현탁액의 1회 순환으로 합성된 분말의 형상은, Fig. 4의 (a)와 (c)에서 보듯이, 현탁액의 농도에 관계없이 두 경우 모두 0.01 μm 이하의 크기 및 침상의 형태를 가지면서 응집된 상태의 분말형상을 나타내었는데, Fig. 3에서 보면 이 경우 현탁액 내 pH나 칼슘이온 농도가 초기와 같은 상태를 유지하고 있으므로 투과전자현미경으로 관찰

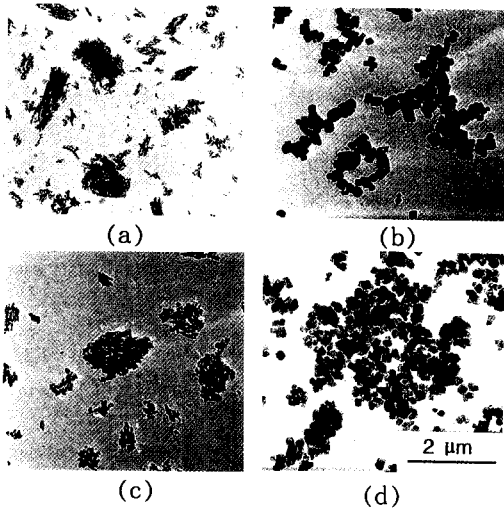


Fig. 4. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method with discontinuous circulation at 30°C. Starting  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentrations are (a), (b) 0.5 wt%, and (c), (d) 1 wt%, and photographs were taken from powders obtained after (a), (c) one circulation, and (b), (d) three circulations.

된 사진은 핵생성이 진행되고 있는 과정의 입자형상으로 보인다.

현탁액의 3회 순환으로 합성된 분말의 형상은 Fig. 4의 (b)와 (d)에서 보듯이,  $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$  크기 및 둥근형상을 가지면서 비교적 잘 분산된 형태를 분말형상을 나타내었는데, Fig. 3에서 보면 이 경우 현탁액 내 pH나 칼슘이온 농도가 초기에 비해 감소된 상태를 나타내는 것으로 미루어 이 반응구간에서는 입성장이 주로 일어나는 것으로 보인다. 3회 순환으로 생성된 분말의 경우 현탁액의 농도에 따라 분말의 형상이 약간 변화하였는데, 농도가 큰 1 wt% 현탁액으로부터 제조된 분말은 0.5 wt% 현탁액으로부터 제조된 분말에 비하여 입자크기가 작고 입자간

응집력이 적은 것으로 관찰되었는데, 이는 앞에서 언급하였듯이 용액의 과포화도 차이에 따른 핵생성 속도가 다르기 때문에 나타난 결과로 보인다. 따라서 현탁액의 순환방식을 불연속적으로 하는 방법은 탄산칼슘의 핵이 생성될 수 있는 유도기간을 증가시켜, 그동안 초미립 분말을 얻기가 어려웠던 저농도 영역에서도  $0.05 \mu\text{m}$  이하 크기의 초미립 탄산분말을 얻을 수 있는 유효한 방법임을 확인할 수 있었다.

#### 3.4. 반응초기 탄산가스의 공급방식 변화가 칼슘이온의 고농도 유지 및 합성된 분말의 입자형상에 미치는 영향

반응초기 칼슘이온의 고농도를 유지하기 위한 간단한 방법으로 반응 도중 pH의 급격한 감소가 시작되기 직전 (반응시작 약 40 초 경과 후)에 탄산가스 공급을 중단시키는 방법을 사용하여 실험을 행하였다. 1 wt% 수산화칼슘 농도를 갖는 현탁액을 30°C에서 반응시켰을 때, 반응시간 및 탄산가스 공급 방식에 따른 pH의 변화 및 칼슘농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 현탁액의 pH 변화 및 반응초기 칼슘이온 농도변화는 탄산가스의 공급방식에 따라 달리 나타났는데, 탄산가스 공급을 반응초기에 적절히 제어하면 연속적으로 공급하는 방식에 비하여 반응초기 고 pH와 고 칼슘이온 농도를 유지할 수 있었다. pH의 경우 연속적으로 탄산가스를 공급할 경우, 약 1분간만 고 pH 영역이 유지되었으나 탄산가스 공급을 반응 중간에 차단시킬 경우에는 고 pH 영역이 3분으로 증가하였다. 칼슘이온 농도의 경우에도 연속적인 탄산가스 공급 방식에서는 반응초기 800 ppm의 고농도에서 1.5분 안에 100 ppm의 저농도로 급격히 감소하였으나 탄산가스



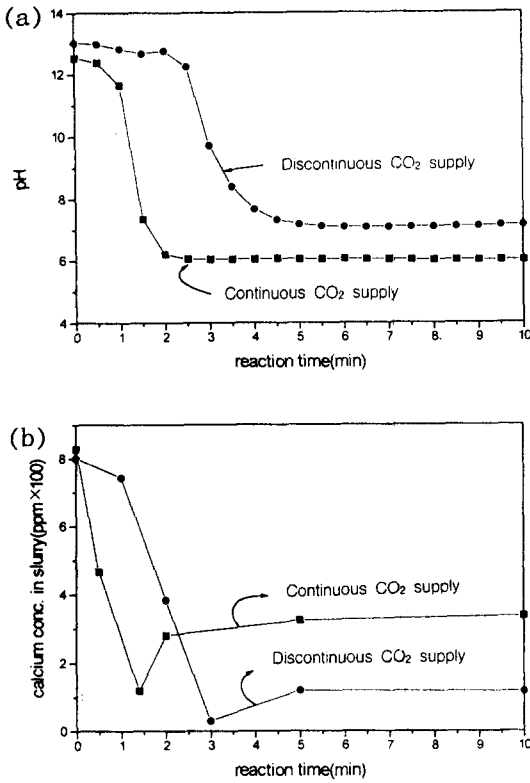


Fig. 5. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration in 0.5 wt% Ca(OH)<sub>2</sub> slurry at 30°C with reaction time and the supply methods of CO<sub>2</sub> gas.

공급을 반응 중간에 제어할 경우에는 고농도가 1.5분간 유지되다가 감소하여 3분 후 약 30 ppm의 농도로 감소하였다. 따라서 탄산가스 공급을 반응 중간에 적절히 제어하는 방법은 핵생성 유도기간을 간단하게 늘릴 수 있는 우수한 방법임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6에 탄산가스 공급의 제어에 의해 제조된 분말의 형상을 반응시간에 따라 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 1분 및 2분간 반응한 분말의 경우 Fig. 4의 (a)와 (b)에서 관찰된 것처럼 0.01 μm 이하의 침상의 형태를 가지면서 응집된 상태의

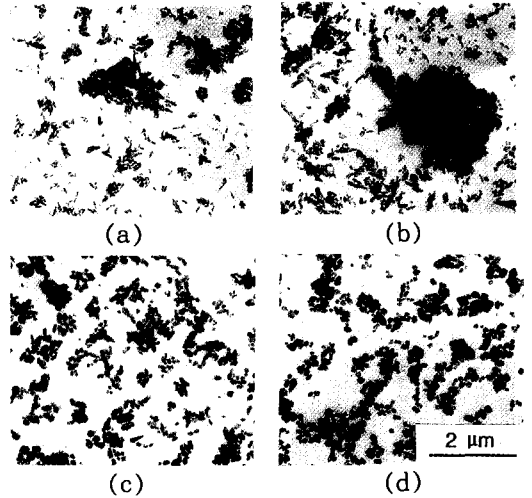


Fig. 6. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method from 1.0 wt% Ca(OH)<sub>2</sub> slurry at 30°C with discontinuous supply of CO<sub>2</sub> gas. Reaction was performed for (a) 1 min., (b) 2 min., (c) 3 min. and (d) 5 min. respectively.

분말형상을 나타내었는데, 이 역시 현탁액 내 pH나 칼슘이온 농도가 초기와 같은 상태를 유지하기 때문에 핵은 생성되었으나 입자가 성장하지 못하여 나타난 결과로 보인다. 그러나 3분과 5분간 반응시켜 얻은 분말의 경우 0.02 μm 정도의 둥근 입자들이 잘 분산된 상태로 존재하였다.

결과적으로 탄산칼슘 분말 합성시 핵생성은 반응초기 고 pH 및 고 칼슘농도 유지 구간에서 일어나고, 생성된 핵의 성장은 칼슘농도의 감소구간에서 진행되는데, 초미립자의 분말을 얻기 위해서는 핵생성이 한꺼번에 많이 일어나도록 반응초기 높은 칼슘농도를 장시간 유지해야 하며, 그 방법으로는 반응초기 현탁액 순환방식이나 탄산가스 공급 방식을 제어하는 방법이 유효한 것으로 확인되

었다.

### 3.5. 고농도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액으로부터 탄산칼슘 분말의 제조

위에서 얻어진 결과를 바탕으로 현탁액의 수산화칼슘 농도를 5 wt%로 높이고 탄산가스 공급방식을 제어하여 초미립자 탄산칼슘 분말을 합성하고자 하였다. 저농도의 현탁액으로부터 초미립 탄산칼슘을 얻는 방법은 기술적으로 용이하나, 한번의 실험으로 적은 양만을 얻을 수 있기 때문에 대량생산의 측면에서 볼 때 높은 농도의 현탁액을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 현탁액의 농도를 높이면 반응 중 현탁액의 점도가 증가하여 현탁액내 탄산가스의 공급이 골고루 이루어지지 않기 때문에 입도분포가 작고 분산이 양호한 초미립의 탄산칼슘 분말의 합성이 어려운 것으로 보고된 바 있다[8-10]. 그러나 본 연구에서는 분사법을 사용하여 현탁액과 탄산가스와의 접촉면적을 증가시키고, 반응온도를 높여 점도증가를 억제하며, 탄산가스의 공급방식을 제어하여 반응초기 다량의 핵을 생성시키는 방법을 통하여 고농도 수산화칼슘용액으로부터 초미립자 탄산칼슘 분말을 합성하였다.

Fig. 7은 5 wt% 수산화칼슘 농도를 갖는 현탁액을 24°C 및 30°C에서 반응시켰을 때 반응시간에 따른 pH의 변화 및 칼슘농도 변화를 나타내고 있다. pH의 경우 농도증가로 인하여 약 6~8분간 고 pH 영역이 유지되었으며, 칼슘이온 농도의 경우 800 ppm의 고농도가 약 6분간 유지되다가 감소하였다. 온도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라졌는데, 이는 반응온도가 증가하면 용액내 물질이동상수와 확산계수가 증가하기 때문이었다.

Fig. 8은 에탄산가스 공급의 제어에 의해

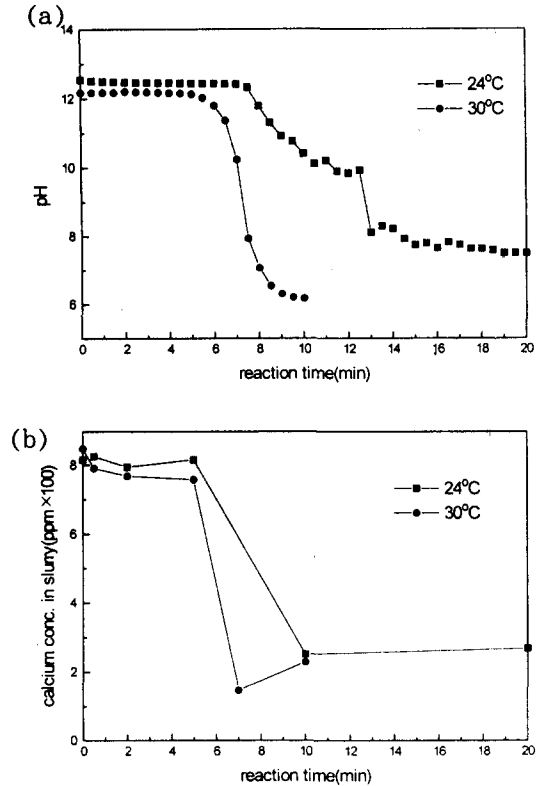


Fig. 7. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration with reaction time when calcium carbonate powder prepared by the nozzle spouting method from 5.0 wt %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry with discontinuous supply of  $\text{CO}_2$  gas.

제조된 분말의 형상을 반응시간에 따라 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 1분 및 2분간 반응한 분말의 경우 Fig. 4의 (a)와 (b)에서 관찰된 것처럼  $0.01 \mu\text{m}$  이하의 침상의 형태를 가지면서 응집된 상태의 분말형상을 나타내었는데, 이 역시 현탁액내 pH나 칼슘이온 농도가 초기와 같은 상태를 유지하기 때문에 핵은 생성되었으나, 입자가 성장하지 못하여 나타난 결과로 보인다. 그러나 3분과 5분간 반응시켜 얻은 분말

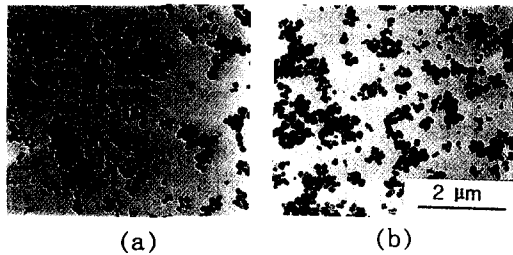


Fig. 8. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method from 5.0 wt%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry with discontinuous supply of  $\text{CO}_2$  gas. Reaction was performed at (a)  $24^\circ\text{C}$  and (b)  $30^\circ\text{C}$ , respectively.

의 경우  $0.02 \mu\text{m}$  정도의 둥근 입자들이 잘 분산된 상태로 존재하였다. 결과적으로 탄산칼슘 분말 합성시 핵생성은 반응초기 고 pH 및 고칼슘 농도 유지 구간에서 일어나고, 생성된 핵의 성장은 칼슘농도의 감소구간에서 진행되었는데, 초미립자의 분말을 얻기 위해서는 핵생성이 한꺼번에 많이 일어나도록 반응초기 높은 칼슘농도를 장시간 유지해야 하며, 그 방법으로는 반응 초기 현탁액 순환방식이나 탄산가스 공급 방식을 제어하는 방법이 유효한 것으로 확인되었다.

Fig. 8은 5 wt% 수산화칼슘 농도를 갖는 현탁액을  $24^\circ\text{C}$  및  $30^\circ\text{C}$ 에서 10분간 반응시켜 얻은 분말을 투과전자현미경으로 분석한 사진으로 두 온도에서 모두  $0.02 \mu\text{m}$  크기의 초미립자 탄산칼슘 분말을 합성이 가능하였으며, 이와같이 합성된 분말은 모두 칼사이트상으로 확인되었다.

#### 4. 결 론

분사법에 의한 탄산칼슘 분말 합성시, 현

탁액 순환방식과 탄산가스 공급 방식을 제어하여 초미립자 경질탄산칼슘 분말을 고농도 수산화 칼슘 현탁액으로부터 합성하였다. 초미립 입자크기의 탄산칼슘 분말의 제조는 현탁액내 pH 및 칼슘이온의 농도가 반응초기 일정기간 높게 유지되는 조건에서 합성되었는데, 현탁액의 순환방식과 탄산가스 공급방식을 반응도중 적절히 제어할 경우 현탁액의 pH 및 칼슘이온의 농도가 반응초기 일정기간 높게 유지되었으며, 이러한 조건에서 합성한 분말은 초기 현탁액의 수산화칼슘 농도에 관계없이 (0.5~5 wt%까지) 초미립의 탄산칼슘 분말이 합성되었다. 특히, 반응 중 점도 증가로 인하여 그동안 초미립자 탄산칼슘을 얻을 수 없었던 5 wt%의 고농도 수산화칼슘을 함유한 현탁액으로부터 위와같은 실험방법을 통하여  $24^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서 초미립자를 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Kamiya and S. Sakka, Gypsum & Lime 163 (1979) 23.
- [ 2 ] H. Tanaka, Gypsum & Lime 227 (1990) 41.
- [ 3 ] E. Dalas, J. Kallitsis and P.G. Koutsoukos, J. Crystal Growth 89 (1988) 287.
- [ 4 ] Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992) 1145.
- [ 5 ] J. Edenbaum, Plastics Additives and Modifiers Handbook, (Van Nostrand Reinhold, N.Y.)
- [ 6 ] H. Nagatani, Gypsum & Lime 122 (1973) 33.

- [ 7 ] D. Kralj, L. Brecevic and A.E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* 104 (1990) 793.
- [ 8 ] H. Yamada and N. Hara, *Gypsum & Lime* 194 (1985) 3.
- [ 9 ] H. Yamada and N. Hara, *Gypsum & Lime* 203 (1986) 25.
- [10] H. Yamada and N. Hara, *Gypsum & Lime* 196 (1985) 12.
- [11] Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue and Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101 (1993) 1145.
- [12] T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima and Y. Arai, *Gypsum & Lime* 198 (1985) 3.
- [13] Y. Ueda, K. Komatu, S. Shimizu, H. Nishioka, M. Hanazaki and S. Minayoshi, *Gypsum & Lime* 249 (1994) 13.
- [14] J.H. Kim, J.K. Lee, J.W. Ahn, C.H. Park and H. Kim, in press.
- [15] V.A. Juvekar and M.M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 825.
- [16] 猿橋勝子, *日本化學會誌* 76 (1955) 1294.
- [17] 城野和三郎, *工業化學會誌* 60 (1957) 515.
- [18] T. Foxall, G.C. Peterson, H.M. Rendall and A.L. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75 (1977) 1034.
- [19] Y. Arai and T. Yasue, *Gypsum & Lime* 228 (1990) 41.