

분사법에 의한 초미립 경질 탄산 칼슘 분말의 합성

안지환 · 박찬훈* · 김정효** · 이종국*** · 김 환**

한국자원연구소 자원활용소재연구부

*인하대학교 자원공학과

**서울대학교 재료공학부

***조선대학교 재료공학과

(1996년 9월 5일 접수)

Synthesis of Ultrafine Calcium Carbonate Powders by Nozzle Spouting Method

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

Mineral Utilization and Mater. Div., Korea Institute of Geology, Mining and Mater. (KIKAM)

*Dept. of Mineral and Resources Eng., Inha Univ.

**School of Material Science and Eng., Seoul Nat'l Univ.

***Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.

(Received September 5, 1996)

요 약

탄산가스로서 채워진 반응기에 현탁액을 분사시키는 방법(분사법)으로 탄산칼슘 분말을 제조한 결과, 수산화 칼슘의 농도가 높은 현탁액($\approx 1\sim 2$ wt%)에서는 잘 분산된 $0.05\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 크기의 초미립 칼사이트 상 탄산칼슘 분말이 제조되었으나, 수산화칼슘의 농도가 낮은 현탁액(≈ 0.5 wt%)에서는 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 크기의 큰 입자에 작은 미립자가 응집된 분말이 제조되었다. 초미립의 탄산칼슘 분말이 제조되는 현탁액 내 수산화칼슘의 농도는 반응온도에 따라 달리 나타났으며, 현탁액의 pH 및 칼슘이온의 농도가 반응초기 일정기간 높게 유지되는 조건에서만 잘 분산된 초미립자 분말이 합성되었다.

ABSTRACT

Ultrafine calcium carbonate powders with the size of $0.05\sim 0.1\ \mu\text{m}$ and the calcite phase were prepared by the nozzle spouting method which was conducted by spouting calcium hydroxide slurry in reactor filled with CO_2 gas. Well dispersed ultra-fine particles were synthesized in condition of high $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration of the slurry ($\approx 1.5\sim 2.0$ wt%) and the temperature range of 24 to 40°C . Ultrafine particles were only synthesized when high calcium ion concentration within slurry was maintained at the beginning of the reaction. But, when the calcium ion concentration in slurry was rapidly reduced at the beginning of reaction due to low $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration (≈ 0.5 wt%), synthesized calcium carbonate powder was shown the large particle size with agglomeration.

Key words: Calcium carbonate powder, Nozzle spouting method, Ultrafine powder, pH of suspension, Calcium ion concentration

1. 서 론

탄산칼슘은 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-} 이온이 정전기적으로 결합한 이온결정으로 Ca^{2+} 이온이 6개의 산소이온에 배위된 칼사이트(Calcite; rhombohedral계의 저온상)와 9개의 산소이온에 배위된 아라곤나이트(Aragonite; monocli-

nic계의 고온상)의 두가지 다형이 존재한다¹⁾. 액상법에 의해 제조되는 경질탄산칼슘 분말은 백색도가 뛰어나고 제조방법에 의해 형상과 크기를 제어할 수 있기 때문에 다양한 용도의 제지충진제 및 플라스틱, 고무, 페인트의 충진제로 사용되고 있다^{2,4)}. 특히, 입자크기가 작은 경질 탄산칼슘 분말은 고급종이나 충격강도가 큰 플라스틱

제조에 사용되고 있어 고가이며, 그 중에서도 입경이 약 0.05 μm 이하를 갖는 초미립자의 경질탄산칼슘 분말은 제지, 플라스틱 뿐만 아니라 의약품, 약한 산성액의 중화제 등의 제조에도 사용될 수 있어 그 활용범위가 매우 넓은 것으로 알려져 있다^{5,6)}.

탄산칼슘 분말의 제조방법으로는 염화칼슘액을 탄산소다 및 암모늄 용액과 반응시키는 방법⁷⁾, 탄산수소칼슘 용액을 승온시켜 탄산칼슘을 침전시키는 방법⁸⁾, 수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 불어 넣는 탄산화법⁹⁻¹⁰⁾, 비정질 탄산칼슘을 결정화시키는 방법¹¹⁾ 등이 있는데, 공업적으로 탄산화법의 일종인 CMSMPR(continuous mixed suspension mixed product removal)법에 의해 제조되고 있다^{12,13)}. 탄산화법은 산화칼슘이나 수산화칼슘을 물, 에탄올, 메탄올 등에 혼합하여 현탁액을 제조한 후, 탄산가스를 불어넣어 탄산칼슘을 침전시키는 방법으로 현탁액의 농도, 온도, 탄산가스 유량, 교반속도 등의 변수에 따라 입자크기나 형상이 변화한다⁸⁻¹⁰⁾.

현재 CMSMPR법에 사용되는 반응온도는 10~25°C의 범위로서 주로 상온 이하에서 제조되고 있으며, 현탁액의 농도도 주로 0.5~3.5 wt% 정도의 저농도영역에 한정되고 있는데, 이는 현탁액의 농도를 증가시킬 경우 반응도중 현탁액의 점도가 현격히 증가하여 탄산가스의 공급이 제대로 이루어지지 않아 미립의 탄산칼슘 분말을 얻기가 어렵기 때문인 것으로 보인다.

본 연구에서는 기존의 사용방법과 다른 분사법으로 탄산가스를 공급하여 초미립 경질탄산칼슘 분말을 제조하고자 하였다. 이러한 방법은 탄산가스로 채워진 반응기에 수산화칼슘 현탁액을 순환시키면서 분사하는 방법으로서 반응 중 현탁액과 탄산가스와의 접촉면적을 증가시키고, 짧은 시간 내에 다수의 핵을 생성시킬 수 있어 초미립 경질탄산 칼슘 분말의 제조에 적합할 것으로 예상되었다. 아울러 본 연구에서는 분사법에 있어서 칼슘이온의 농도와 온도에 따른 입자의 크기를 고찰하였고, 반응시간에 따른 현탁액의 pH 및 칼슘이온 농도의 변화를 측정함으로써 초미립 입자생성 조건을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 장치 및 출발원료

본 연구에서 사용한 실험 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 직경 17 cm, 길이 120 cm의 아크릴 원통으로 제작하여 사용하였다. 분사기는 직경 6 cm 내에 구경 1 mm의 분사구가 48개인 것을 사용하였다. 현탁액의 온도를 조절하기 위하여 항온조(JEIO TECH, WB04)

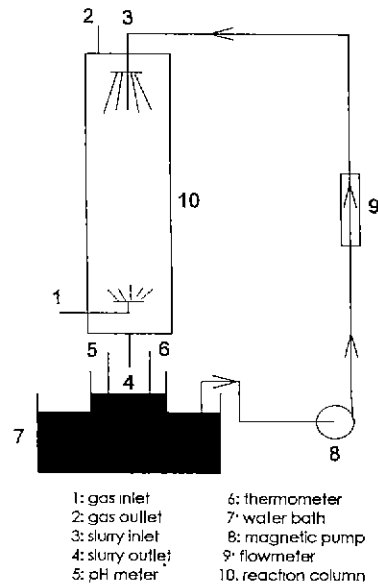


Fig. 1. Experimental Apparatus of the nozzle spouting method for the synthesis of ultrafine calcium carbonate powder.

를 설치하였으며 현탁액의 pH 변화와 온도를 측정하기 위해 pH meter(HAWKEYE-115)와 온도계를 현탁액 내부에 설치하였다.

현탁액은 증류수에 수산화칼슘(Shinyo Co.; chemical pure)을 분산시켜 제조하였으며, 충분히 교반이 이루어진 후 항온조에서 반응온도를 유지한 후 사용하였다. 반응 중에는 교반하지 않았고 CO₂ 가스는 99.9% 고순도 가스를 사용하였다.

2.2. 탄산칼슘 분말의 제조

탄산칼슘 분말을 제조하는데 있어서 현탁액은 농도가 0.5, 1, 1.5, 2 wt%인 수산화칼슘 수용액을 각각 제조하여 사용하였으며, 반응은 24, 30, 40°C에서 각각 진행시켰다. 현탁액은 3 ml/min의 유량으로 분사하였으며, 탄산가스는 4 ml/min의 유량으로 고정시켜 사용하였다.

반응이 종료될 때까지 마그네틱 펌프(금성사, PM-030 PD)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 반응도중 현탁액을 수거하여 원심분리한 후 그 여액을 ICP(Shimadzu ICPQ-1000)분석하여 측정하였다. 반응이 끝난 현탁액으로 부터 침전물을 여과한 후, 80°C에서 건

조하여 분말특성을 고찰하였다.

2.3. 분말의 특성분석

진조된 분말을 탁자사말로 분쇄한 후, X-ray 회절(D/MAX II 2 Kw RIGAKU)분석으로 상분석을 하였으며, 투과전자 현미경(JEOL TEM-200 CX)으로 입자크기와 형상을 고찰하였다.

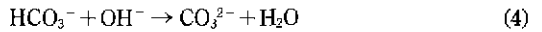
3. 실험결과

3.1. 반응시간에 따른 현탁액의 pH 및 칼슘이온 농도의 변화

수산화 칼슘으로부터 탄산칼슘이 석출하는 반응이 시작되면 pH와 수산화칼슘의 농도가 변화하는데, 0.5 wt %의 현탁액 농도에서 현탁액 온도 및 시간에 따른 pH의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 현탁액의 pH 변화는 온도에 상관없이 12.5 정도의 높은 pH를 유지한 후 급속히 감소하고, 그 후로는 포화되는 경향을 나타내었다. 반응이 시작되기 전 현탁액 내에는 수산화칼슘 입자 및 용해도 만큼 녹아 있는 칼슘이온과 OH⁻ 이온이 존재하는데, 반응이 시작되면 탄산가스가 현탁액으로 녹아들어가 현탁액 속에 존재하는 칼슘이온 및 OH⁻ 이온과 반응하게 된다. 칼슘이온과 OH⁻ 이온이 소모됨과 동시에 현탁액은 평형농도보다 낮은 농도를 갖게 되므로 평형농도 유지를 위하여 현탁액 내 수산화칼슘 입자들의 용해가 시작된다. 이러한 일련의 반응은 현탁액 내 수산화칼슘 입자가 모두 용해될 때까지 일어나고, 동시에 탄산칼슘 입자는 계속적으로 석출된다. 수산화칼슘 입자가 모두 용해된 후에도 탄산칼슘의 석출은 계속되므로 OH⁻ 이온이 급격히 감

소되고, 이에 따라 현탁액의 pH는 급격히 감소되어 최종적으로는 pH가 약 6 부근에서 포화되었다.

탄산화법으로 탄산칼슘을 제조하는 경우 용액 내에서는 다음과 같은 반응이 일어난다¹⁴⁾.



이전의 연구결과에 의하면¹⁵⁾, 물 속에 존재하는 각 탄산기는 pH 약 10.5 이상에서는 CO₃²⁻, pH 약 6.5~10.5 까지는 HCO₃⁻, pH 6.5 이하에서는 H₂CO₃(aq)가 주요 탄산기인 것으로 알려져 있다. 따라서 반응초기부터 pH 6 까지는 CO₂가 용액 속으로 녹아들어가 OH⁻와 반응하여 HCO₃⁻와 CO₃²⁻를 생성시키면서 pH를 계속 떨어뜨리게 되고, pH 6에 도달하면서 부터는 H₂CO₃(aq)가 주요 탄산기이므로 CO₂가 H₂O나 HCO₃⁻가 H⁺와 반응하기 때문에 pH가 더 이상 떨어지지 않게 된다. 이에 따라 현탁액의 pH는 Fig. 2에서 보듯이 반응 초기에는 pH 12.5를 나타내다가 반응이 진행될수록 감소하여 반응 후기에는 pH 6 정도로 포화되었다.

현탁액 속에 존재하는 칼슘이온의 농도는 Fig. 2에서 보듯이 현탁액의 온도에 관계없이 초기에는 800 ppm 정도의 높은 수치를 나타냈으나 반응이 시작되면서 급격히 감소하여 30초 정도가 경과한 후에는 150 ppm 이하의 최저치를 나타내었다. 이러한 최저치는 용액의 반응온도에 따라 다르게 나타났는데, 온도가 높은 40℃의 경우 최저치가 0 ppm에 가까운 칼슘이온 농도를 나타냈으나 온도가 낮은 24℃인 경우에는 최저치의 칼슘이온 농도가 150 ppm으로 다른 온도에 비하여 비교적 높은 칼슘이온 농도를 나타내었다. 칼슘이온 농도는 최저치를 나타낸 후 서서히 증가하여 2분이 지난 후에는 250~300 ppm 정도의 칼슘이온 농도를 나타내며 포화 상태에 도달하였다. 반응 초기에 높은 칼슘이온 농도를 갖는 것은, 앞에서 언급한 것처럼, 현탁액 내에 존재하는 수산화칼슘 입자가 반응과 함께 용출되기 때문인데 pH의 경우 최소치를 갖지 않고 계속적으로 감소하는데 비해 칼슘이온 농도의 경우 최소점이 존재하는 것은 위에 서술된 반응식 (1)~(5)에서 pH 변화에 대한 반응속도가 각각 다르기 때문인 것으로 보인다. 즉, 위 반응식 중 (4), (5)와 관련된 CO₃²⁻ 이온의 경우에는 pH 약 10.5

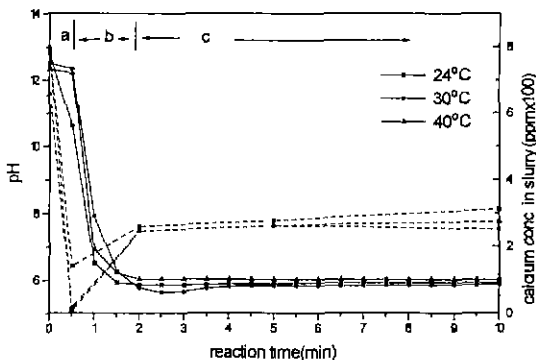


Fig. 2. Variation of pH and calcium ion concentration in slurry with reaction time and temperature when the starting concentration of Ca(OH)₂ in slurry is 0.5 wt%.

이상에서 용액 내 주요한 탄산기이나 그 이하의 pH에서는 점차 감소하여 pH 7 이하에서는 거의 존재하지 않는다. (2), (3), (4) 반응과 관련된 HCO_3^- 이온의 경우 pH 약 6.5~10.5에서는 용액 내 주요 탄산기이나 그 이외의 반응영역에서는 소수의 탄산기로 존재한다. 반면에 (4) 반응식과 관련된 용존 H_2CO_3 의 경우 pH 9 이상에서는 거의 존재하지 않지만 pH 9 이하에서는 점차 증가하여 pH 6 이하에서는 용액 내 주요 탄산기가 된다. 그러므로 약 pH 10까지는 위 반응식에서 (4), (5) 반응이 주 반응으로 일어나며 결과적으로 현탁액 속의 칼슘이온이 소모하면서 탄산칼슘의 합성이 이루어지게 된다. 그러나 수산화칼슘 입자가 현탁액 속에 존재하는 반응 초기에는 수산화칼슘 입자의 용출로 인하여 칼슘이온이 용액 내에 보충되나 수산화칼슘이 다 소모되면 pH와 칼슘이온 농도가 감소하게 된다. pH가 10 이하로 감소하면 용액 내 주요 탄산기가 HCO_3^- 로 바뀌기 때문에 더 이상 탄산칼슘은 생성되지 않는다. 그러나 탄산가스는 계속 녹아 들어와 현탁액에 존재하는 OH^- 이온과 결합하여 HCO_3^- 이온을 형성하고 저 pH 영역에서는 탄산칼슘의 부분적인 용해도 나타나게 된다. 보고된 바에 의하면¹⁰⁾, 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.

현탁액의 pH와 칼슘이온 농도의 변화는 서로 간에 밀접한 연관을 갖는데, Fig. 2에서 보듯이 반응시간에 따라 칼슘이온의 농도 변화 경향은 제영역으로 나눌 수 있으며, 각 구간에서 일어나는 반응은 다음과 같은 화학반응식으로 요약될 수 있다.

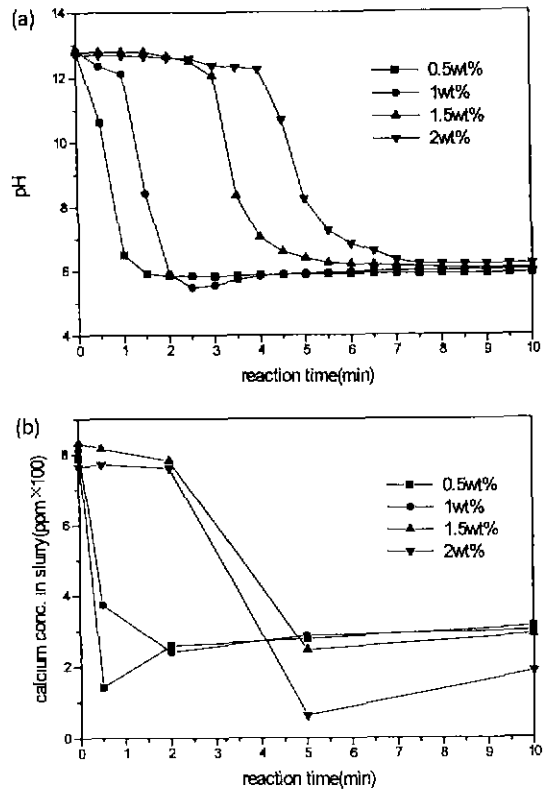
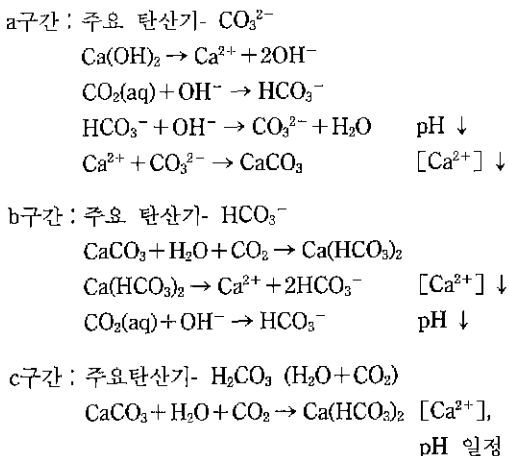


Fig. 3. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration in slurry at 24°C with reaction time and the starting concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.2. 현탁액의 농도 및 반응온도가 반응 중 pH, 칼슘농도 변화 및 탄산칼슘 입자특성에 미치는 영향

Fig. 3은 반응온도 24°C에서 현탁액의 농도에 따른 현탁액의 pH와 칼슘이온농도를 반응시간의 변화에 따라 나타내었다. 현탁액의 농도가 높을수록 반응 초기에 유지되는 고 pH 영역이 장시간 유지되고 반응시간에 따른 현탁액 내 칼슘이온 농도의 감소도 서서히 일어남을 알 수 있었다. 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 입자크기나 형상에 큰 영향을 미치게 되는데, Fig. 4에 24°C에서 제조된 탄산칼슘 분말의 입자형상을 수산화칼슘 농도에 따라 투과전자현미경으로 분석하여 나타내었다.

현탁액의 농도가 0.5 wt%, 1 wt%의 경우에는 약 0.5~1

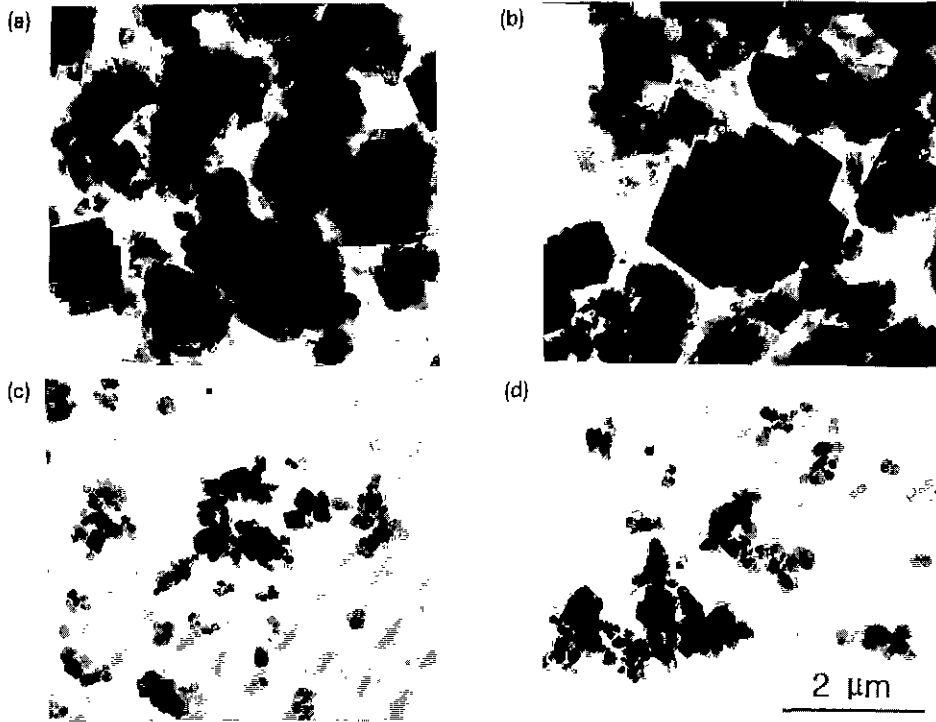


Fig. 4. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method at 24°C in starting Ca(OH)_2 concentration of (a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, (c) 1.5 wt%, and (d) 2 wt%.

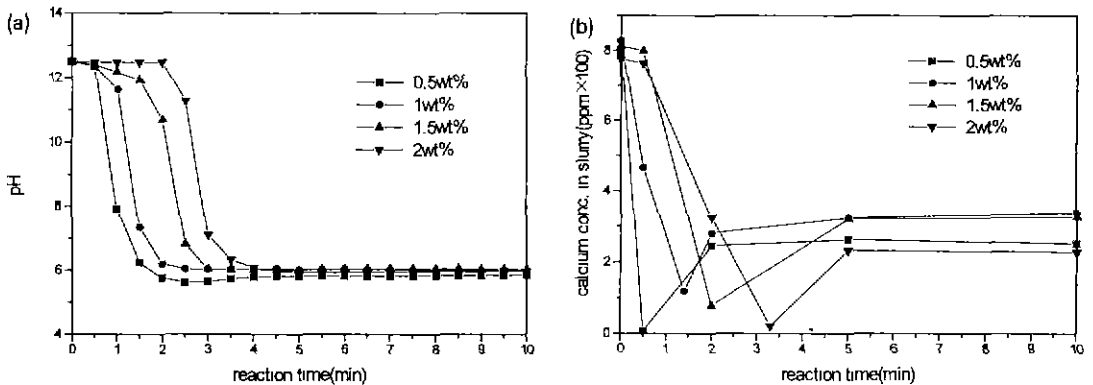


Fig. 5. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration in slurry at 30°C with reaction time and the starting concentration of Ca(OH)_2 .

μm의 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 μm 크기의 초미립자 탄산칼슘 분말을 얻을 수 있었으며, 입자 간에는 부분적인 응집이 관찰되었으나 비교적 양호한 분산상태를 나타내었다.

Fig. 5와 6에는 30°C의 반응온도에서 현탁액의 농도에 따른 pH, 칼슘이온 농도의 변화 및 입자형상을 나타내었다. 현탁액의 농도가 0.5, 1 wt%인 경우에는 24°C에서 반응된 경우와 비슷한 양상을 보였으나 현탁액의 농도가 1.5, 2 wt%인 경우에는 반응초기 일정시간 동안 pH 및 칼슘이온 농도가 유지된 후 더 빨리 감소하였으며, 이로 미루어 탄산칼슘의 생성에 대한 반응시간이 온도

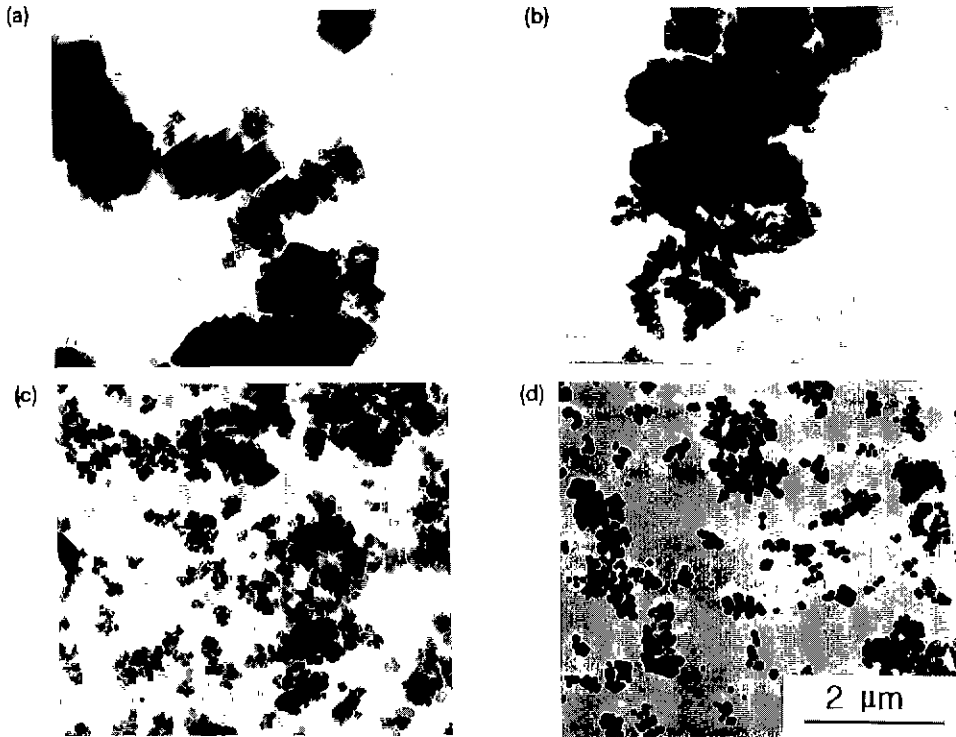


Fig. 6. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method at 30°C in starting Ca(OH)_2 concentration of (a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, (c) 1.5 wt%, and (d) 2 wt%.

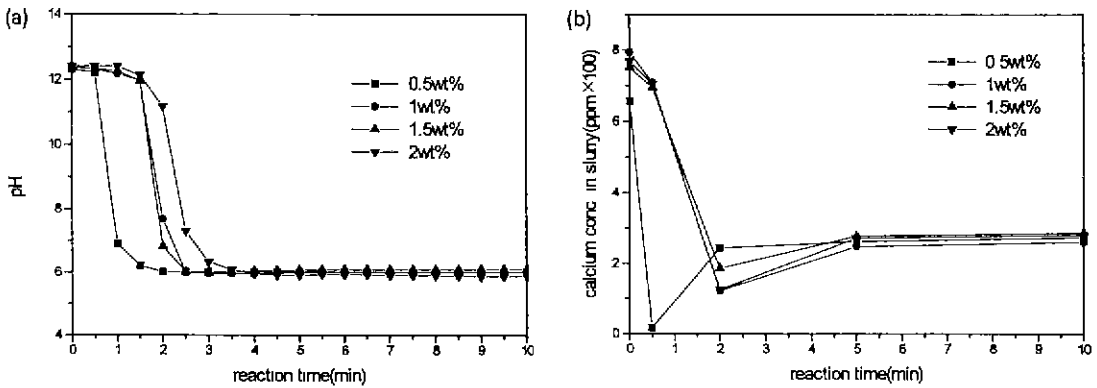


Fig. 7. Variation of (a) pH and (b) calcium ion concentration in slurry at 40°C with reaction time and the starting concentration of Ca(OH)_2 .

증가로 인해 감소한 것을 알 수 있었다. 입자형상도 현탁액의 농도가 0.5, 1 wt%인 경우에는 24°C에 반응된 경우와 마찬가지로 입자가 크고 응집된 형태의 분말이 얻어졌으나 현탁액의 농도가 1.5, 2 wt%인 경우에는 입자가 미세하고 잘 분산된 형태의 분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 7과 8에는 40°C의 반응온도에서 현탁액의 농도에 따른 pH, 칼슘이온 농도의 변화 및 입자형상을 나타내었다. 40°C에서 반응한 경우에는 현탁액의 농도가 0.5 wt%인 조건에서만 칼슘이온 농도가 급격히 감소하였고, 현탁액의 농도가 1~2 wt%인 경우에는 반응초기 칼슘이온의 농도가 일정시간 높게 유지된 후 감소하였다.

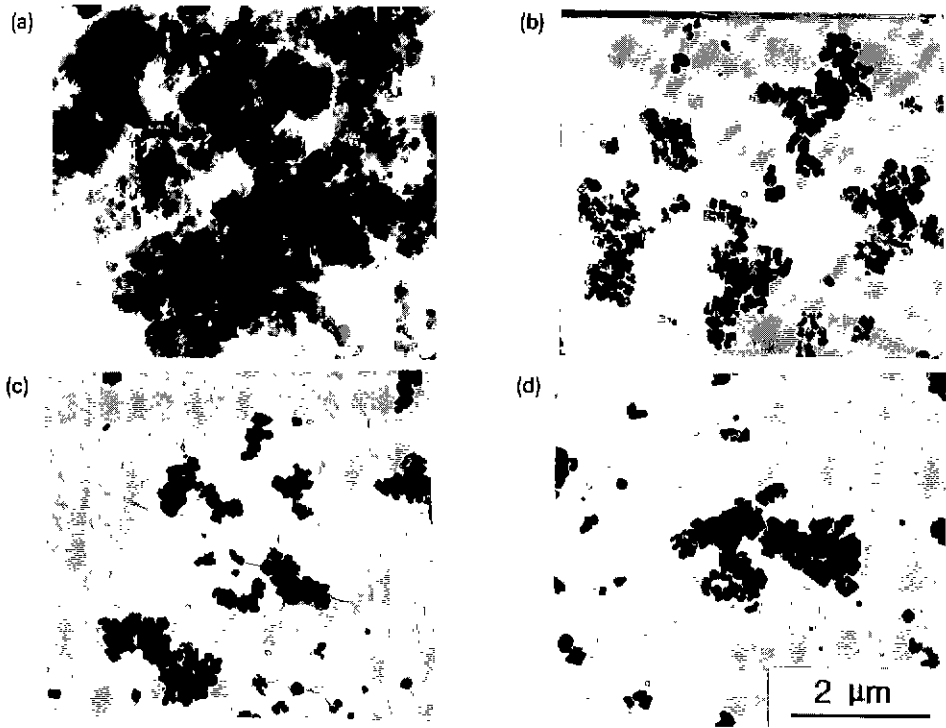


Fig. 8. TEM photographs of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method at 40°C in starting Ca(OH)_2 concentration of (a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, (c) 1.5 wt%, and (d) 2 wt%.

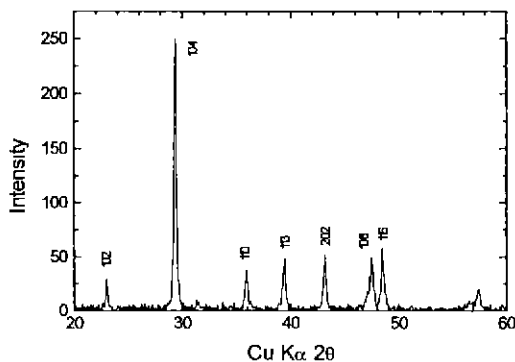


Fig. 9. The XRD pattern of calcium carbonate powder synthesized by the nozzle spouting method at 40°C in starting Ca(OH)_2 concentration of 1.5 wt%.

얻어진 분말의 입자형상은 현탁액의 농도가 0.5 wt%인 경우에는 크고 응집된 입자를, 현탁액의 농도가 1~2 wt%인 경우에는 Fig. 8에서 보듯이 0.05 μm 크기의 초미립자를 갖는 탄산칼슘 분말이 생성되었다.

위에서 관찰된 실험 결과를 종합하여 볼 때, 분사법

으로 초미세 탄산칼슘 분말을 얻기 위해서는 반응초기 일정시간 동안 고농도의 칼슘농도 유지가 필요한 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 현탁액의 농도가 0.5~1 wt%인 경우에서도 현탁액의 순환방식과 반응초기 탄산가스 공급방식의 제어에 의해 반응초기 일정시간 동안 고농도의 칼슘농도를 유지하는 공정조건을 얻은 다음, 이 조건에서도 초미립의 탄산칼슘 분말을 제조하므로써 확인될 수 있었다¹⁷⁾. 얻어진 분말을 가지고 X-ray로 회절 분석한 결과 각 조건에서 제조된 분말의 상은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 모두 칼사이트였다.

4. 고 찰

4.1. 탄산칼슘 입자의 생성기구 및 입자형상

현탁액은 반응전에 충분히 교반을 한 상태이므로 현탁액 내에는 수산화칼슘이 포화 용해도 만큼 녹아 있을 것으로 추측되는데, 현탁액 내에 탄산가스가 흡수되면서 용액 내 칼슘이온과 탄산가스와의 반응이 시작되고 이에 따라 탄산칼슘의 수많은 핵들이 생성되는 것으로 보인다. 탄산칼슘 핵생성의 시작은 기체-액체의 계면에서만

일어나지만, 탄산가스의 흡수속도가 빠를 경우에는 수산화칼슘 입자의 표면에서도 일어날 것이다. 반응시간에 따른 현탁액의 pH와 칼슘이온 농도의 감소 경향을 보면 (Fig. 2, 3, 5, 7), 반응 초기의 경우 현탁액의 pH가 높게 유지됨에도 불구하고 칼슘이온 농도는 급격히 감소되는데, 현탁액의 pH 감소가 일어나기 전에 칼슘이온의 감소가 먼저 일어나는 것은 탄산칼슘 입자가 생성되면서 칼슘이온이 탄산칼슘 입자의 표면에 흡착되기 때문인 것으로 판단된다.

Foxall 등의 보고서에 의하면¹⁸⁾, 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 이루어지는데¹⁹⁾, 칼슘이온의 농도가 높은 현탁액에서는 탄산칼슘 표면에 칼슘 수화물의 흡착이 많게 되므로 탄산칼슘의 제타전위는 그 만큼 높아지게 된다. 따라서 현탁액의 pH 감소가 일어나기 전에 칼슘이온의 감소가 먼저 일어나는 것은 칼슘이온이 탄산칼슘 입자의 표면에 흡착되어 현탁액 내부에는 그만큼 줄어들게 되므로 칼슘이온 농도는 급격히 감소하기 때문이라고 생각된다.

반응초기 현탁액은 칼슘이온의 높은 용해도를 유지하고 있는 상태이므로 탄산가스와의 반응에 의해 많은 핵이 생성되어 성장한다. 수산화칼슘의 농도가 낮은 현탁액의 경우에는 핵생성 후 수산화칼슘의 용해에 의한 보충이 이루어지지 않으므로 핵생성과 동시에 현탁액의 pH와 칼슘이온의 농도가 급격히 감소되고 동시에 입성장도 일어나게 된다. 입성장에 의해 현탁액 내 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(Figs. 4, 6의 (a)와 (b)). 반면에 수산화칼슘의 농도가 높은 현탁액에서는 탄산가스의 흡수에 의해 탄산칼슘의 핵생성이 이루어진 후 칼슘이온의 농도가 급격히 감소되나, 곧바로 현탁액 내에 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 보면¹⁹⁾, 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. 현탁액 내 수산화칼슘의 입자가 모두 용해되어 칼슘이온 농도 및 pH가 급격히 감소되기 시작하는 시점부터 탄산칼슘의 성장이 일어나지만 생성된 핵의 수에 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(Figs. 4, 6의 (c)와 (d)). 그러나 현탁액의 농도가 너무 높으면 현탁액의 점도가 높아지므로 탄산가스의 주입이 어려운 단점이 있어 적정농도의 현탁액을 선택하는 것이 중요하다.

4.2. 반응온도에 따른 현탁액의 pH 변화

온도에 따른 pH 변화 양상을 보면, 온도가 높을수록 전반적으로 pH의 감소가 빠르게 진행되는데, 이는 탄산칼슘 합성에서 일어나는 반응 중 수산화칼슘의 용해 반응 및 탄산가스의 흡수반응이 온도에 대한 의존성이 크기 때문에 일어나는 것으로 판단된다. 탄산칼슘 합성시 일어나는 반응식 중에서 상기에 서술한 반응식 중 (1), (2)의 두반응이 나머지 (3), (4), (5)의 반응보다 훨씬 느리게 일어나므로 결과적으로 전체의 반응속도는 수산화칼슘의 용해반응 및 탄산가스의 흡수반응에 의해 결정된다.

Juvekar 등에 의하면¹⁴⁾, 수산화칼슘의 용해속도와 탄산가스의 흡수속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{의 용해속도,} \\ R_a = (k_3 a_p v / z v_a) ([B_s] - [B_o]) \quad (6)$$

$$\text{탄산가스의 흡수속도,} \\ A_a = [A] a \sqrt{(D a k_2 [B_o])} \quad (7)$$

여기서 k_3 는 고상-액상간 계면의 물질이동 상수, a_p 는 고상-액상간 계면의 면적, v 는 액체의 부피, v_a 는 입자의 부피, z 는 화학양론적 상수, $[B_s]$ 는 Ca(OH)_2 의 용해도, 그리고 $[B_o]$ 는 수용액 내부의 Ca(OH)_2 농도를 각각 나타내며, $[A]$ 는 CO_2 의 용해속도, a 는 기상-액상간 계면의 면적, D 는 CO_2 의 용액 내에서의 확산계수, 그리고 k_2 는

탄산가스와 OH⁻의 반응상수를 각각 나타낸다.

이 두식에서 온도와 관계된 변수는 Ca(OH)₂ 및 CO₂의 용해도([B_s], [A])와 고상-액상간 및 기상-액상간의 물질이동상수(k_s, k_g), 그리고 CO₂의 용액 내 확산 계수(D_A)이다. 반응온도가 증가하면 수산화칼슘이나 탄산가스의 용해도는 줄어들게 되지만, 반면에 물질이동상수와 확산계수는 증가하게 된다. 따라서 온도가 올라갈수록 반응속도가 빨라지는 것으로 미루어 수산화칼슘 및 탄산가스의 용해도 감소분보다 물질이동상수나 확산계수의 증가분이 크기 때문인 것으로 판단된다.

5. 결 론

분사법을 이용하여 경질탄산칼슘을 합성한 결과, 수산화칼슘의 농도가 높은 현탁액에서 잘 분산된 0.05~0.1 μm 크기의 초미립 칼사이트상 탄산칼슘 분말이 제조되었으며, 반면에 수산화칼슘의 농도가 낮은 현탁액에서는 0.5~1 μm 크기의 큰 입자에 작은 미립자가 응집된 분말이 제조되었다. 초미립 입자크기의 탄산칼슘 분말이 제조되는 현탁액 내 수산화칼슘의 농도는 반응온도에 따라 달리 나타났는데, 결과적으로 현탁액 내 pH 및 칼슘이온의 농도가 반응초기 일정기간 높게 유지되는 조건에서 잘 분산된 초미립자 분말을 합성할 수 있었다. 반응온도가 높을수록 초미립자 분말이 합성되는 현탁액의 농도범위가 커지고 탄산칼슘의 합성이 빨리 진행되었는데, 이는 탄산칼슘 합성에서 일어나는 반응 중 수산화칼슘의 용해반응 및 탄산가스의 흡수반응이 높은 반응온도에서 빨리 일어나기 때문인 것으로 판단되었다.

REFERENCES

1. K. Kamiya, and S. Sakka, "Formation of CaCO₃ Polymorphs," *Gypsum and Lime*, **163**, 23-33 (1979).
2. H. Tanaka, "Application of Carbonate as a Pigment for Coated Paper," *Gypsum and Lime*, **227**, 41-48 (1990).
3. E. Dalas, J. Kallitsis and P.G. Koutsoukos, "The Crystallization of Calcium Carbonate on Polymeric Substrates," *J. Crystall Growth*, **89**, 287-294 (1988).
4. Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue and Y. Arai, "Control of Crystal Shape and Modification of Calcium Carbonate Prepared by Precipitation from Calcium Hydrogencarbonate Solution," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1145-1153 (1992).
5. J. Edenbaum, *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 107.
6. 長谷川博, "輕質 および??極微細炭酸カルシウム工業の現況," *Gypsum and Lime*, **122**, 33-41 (1973).
7. D. Kralj, L. Brecevic and A.E. Nielsen, "Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution I. Kinetics of Crystal Growth," *J. Cryst Growth*, **104**, 793-800 (1990).
8. H. Yamada, and N. Hara, "Formation Process of Colloidal Calcium Carbonate in the Reaction of the System Ca(OH)₂-H₂O-CO₂," *Gypsum and Lime*, **194**, 3-12 (1985).
9. H. Yamada, and N. Hara, "Transformation of Amorphous CaCO₃ in the System of Ca(OH)₂-H₂O-CO₂," *Gypsum and Lime*, **203**, 25-32 (1986).
10. H. Yamada, and N. Hara, "Synthesis of Basic CaCO₃ from the Reaction of the System Ca(OH)₂-H₂O-CO₂," *Gypsum and Lime*, **196**, 12-22 (1985).
11. Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue and Y. Arai, "Synthesis of Amorphous Calcium Carbonate and Its Crystallization," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1145-1152 (1993).
12. T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima and Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Amorphous Calcium Carbonate in Ethanol," *Gypsum and Lime*, **198**, 3-10 (1985).
13. Y. Ueda, K. Komatu, S. Shimizu, H. Nishioka, M. Hanazaki and S. Minayoshi, "Formation and Coagulation Processes of Vaterite in the Reaction of the System Ca(OH)₂-CH₃OH-H₂O-CO₂," *Gypsum and Lime*, **249**, 13-22 (1994).
14. V.A. Juvekar, and M.M. Sharma, "Absorption of CO₂ in a Suspension of Lime," *Chem. Engng. Sci.*, **28**, 825-837 (1973).
15. 猿橋勝子, "天然水中の物質代謝の研究, 水中の炭酸物質の平衡濃度比について," *日化*, **76**, 1294-1307 (1955).
16. 城野和三郎, "炭酸カルシウムの結晶生成條件," *工化*, **60**, 515-518 (1957).
17. J.H. Kim, J.K. Lee, S.B. Lee and H. Kim, unpublished work.
18. T. Foxall, G.C. Peterson, H.M. Rendall, and A.L. Smith, "Charge Determination at Calcium Salt/Aqueous Solution Interface," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**, 1034-1039.
19. Y. Arai, and T. Yasue, "Controls of Crystal Shape and Modification in Preparation of Calcium Carbonate," *Gypsum and Lime*, **228**, 41-52 (1990).