

## Cubic型和 Colloid型 炭酸칼슘 合成에서의 粒徑制御 研究

安芝煥 · 朴贊勳\*

韓國資源研究所 資源活用素材研究部, \*仁荷大學校 資源工學科

### Controlling Factors of Particle Size Distribution during Formation of Cubic and Colloidal Calcium Carbonate Compounds

Ji Whan Ahn and Chan Hoon Park\*

Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM)

Minerals Utilization and Materials Division

\*Inha University, Mining and Mineral Engineering.

#### 요 약

탄산칼슘과 고분자 재료가 배합되면 서로의 계면에 대한 친화성이 결여되어 분산성이 저하하기 때문에 이를 위해 탄산칼슘을 표면처리를 하지만 이는 분체자신의 표면에너지를 저하시키는 역효과의 가능성도 있다." 따라서 표면처리를 하지 않아도 미세한 1차입자의 상태로 유지하는 초미립체(입경 0.02~0.09  $\mu\text{m}$ ) 입자의 콜로이드형 탄산칼슘 합성에 대한 기술이 절실히 요구되나 합성시 목적입도가 평균입도 범주에 속하고 또 그 분포가 좁아야 함이 핵심요소기술이 되는데 입경제어에 대한 인자 규명 및 최적 조건의 항구적인 합성조건에 대한 연구가 전혀 수행되지 못한 형편이다. 이에 본 연구에서는 수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 접촉시키는 기-액접촉방식의 CMSMPR(Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal)법을 이용하여 콜로이드형 탄산칼슘 합성을 목적으로 입방형 탄산칼슘과 함께 제어함으로 두 종류의 침강성 탄산칼슘을 최적 합성화 할 수 있었다. 수산화칼슘 현탁액 제조는 1100°C에서 수산화칼슘을 2시간 소성을 시켜 제조한 산화칼슘을 증류수에 600 rpm으로 30분간 수화시킨 반응현탁액 2l를 반응온도 15°C와 반응교반속도 600 rpm, 탄산가스 주입속도 1 l/min으로 모든 조건을 고정시키고 현탁액에 대한 산화칼슘의 농도변화만으로 입방형(0.2~0.9  $\mu\text{m}$ )과 콜로이드형(0.02~0.09  $\mu\text{m}$ )을 합성하였고 이에 대한 반응현탁액의 농도 최적 조건이 각각 5 wt%와 2.5 wt%임을 확인하였다. 결국 입경제어의 주요 인자가 현탁액의 농도임을 알았고 합성한 탄산칼슘은 Zeta sizer를 통해 측정하여 평균입도가 입방형은 223.4 nm(0.223  $\mu\text{m}$ )와 콜로이드형 93.6 nm(0.093  $\mu\text{m}$ )임을 확인하여 H<sub>2</sub>O 반응계에서 안정적인 균일입도제어를 할 수 있었다

#### ABSTRACT

Colloidal calcium carbonate(diameter 0.02~0.09  $\mu\text{m}$ ) was developed to maintain the moment of particle formation without surface treatment. The control factors of particle size and optimum conditions for compound formation has not been studied yet. This study was aimed at developing a method for compounding colloidal calcium carbonate to control cubic calcium carbonate, and then compounding the two types of precipitated calcium carbonate under optimum conditions. Calcium hydroxide was calcinated at 1,100°C for two hours, and then hydrated for 30 minutes at 600 rpm and ambient temperature. Two-liter suspension was subjected to the contact with carbon dioxide at 15°C, 600 rpm and CO<sub>2</sub> injection in the rate of 1 l/min. Two types of calcium carbonate(cubic calcium carbonate(0.2~0.9  $\mu\text{m}$ ) and colloidal calcium carbonate (0.02~0.09  $\mu\text{m}$ )) were compounded by varying the concentrations of calcium oxide and the suspension were compounded. It was found that the optimum concentrations of each suspensions were 5 wt % and 2.5 wt.% respectively. The key control factor of the particle size distribution was the concentration of the suspension. The size of compounded particles was measured by a Zeta Sizer. The average particle size of the cubic calcium carbonate was 223.4 nm(0.223  $\mu\text{m}$ ), and that of the colloidal calcium carbonate was 93.6 nm (0.093  $\mu\text{m}$ ). The particle size was evenly controlled on a stable basis in an H<sub>2</sub>O reaction system.

## 1. 서 론

콜로이드형 탄산칼슘은 평균입경 0.02~0.09  $\mu\text{m}$ 로 갖는 Calcite형 탄산칼슘을 말하며 일반적으로 입방형 탄산칼슘은 0.2~0.9  $\mu\text{m}$ 의 Calcite형 탄산칼슘을 칭한다. 합성 탄산칼슘의 연구는 그 제조기술이 산업에 기초를 두고 있어 관련연구 분야에서도 콜로이드 영역의 ultra fine 입자의 탄산칼슘을 콜로이드형 탄산칼슘이라 칭하여 사용되고 있으며 더욱이 동일한 Cubic형 Calcite의 합성 탄산칼슘이지만 상대적으로 입경차이를 갖고 있는 0.2~0.9  $\mu\text{m}$ 의 합성탄산칼슘을 입방형 탄산칼슘이라 칭하여 사용되고 있다.

칼슘 화합물은 자원이 풍부한 석회석을 원료로 하여 대량 생산, 대량 소비형인 제철, 시멘트, 화학공업에서 많이 이용되고 있다. 그러나 의약, 합성염료, 치약, 비디오 테이프, 화장품 등의 충전제로 칼슘 화합물의 용도가 다양해졌다.<sup>1)</sup>

최근 질병 가운데 많이 발생하는 골다공증 예방용 건강식품, 기능성 약제에서부터 성능의 다각화, 고도화가 요구된다. 구체적인 용도를 목표로 입자설계를 통해 소재를 제조하려면 그것을 규정하는 분체의 기능, 입경, 형상, 표면 등을 가능한 정밀하게 제어하는 것이 요구된다.<sup>2)</sup>

알칼리토류 금속화합물의 용해도는 이온의 크기에 의해 결정된다. 예를 들면 산화물, 수산화물, 염화물에 대한 물의 용해도는 동족의 원자번호가 커짐에 따라 증가하나 탄산염, 질산염, 황산염에서는 저하한다. 용해도를 결정하는 인자는 격자에너지와 수화에너지로서 음이온의 수화에너지의 총화에 대하여 결정의 격자에너지가 비교적 작을 때 결정의 용해열의 커지며 용존도가 증대한다

수산화물에서는 OH<sup>-</sup>의 외완성의 이온반경은 1.45Å로 작으나 동족수가 됨에 따라 양이온의 반경이 커지면 수화에너지에 비하여 격자에너지의 저하효과가 현저하기 때문에 용해도는 증대된다. 음이온인 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(1.85Å), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(1.98Å), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(2.30Å) 등에서는 격자에너지에 비하여 수화에너지의 저하가 현저하게 나타나기 때문이다. 칼슘 화합물의 용해도는 온도의 상승에 따라 수산화물, 탄산염, 황산염에서는 저하하고 염화물이나 질산염에서는 증대한다

칼슘화합물 용해도의 다양성은 수용액 반응에 의한 용해, 석출과정의 반응설계에도 유리하며 반응계의 조합, 과포화도 등을 다각적으로 제어할 수 있음 알 수 있다. 알칼리토류 금속탄산염의 구조는 양이온과 음이온이 1:1 패킹으로 구성되어 있는 이온결정으로서 양이온의 반경비에 의해 구조가 달라진다. Calcite형 결정은 양이온의 배위수가 6으로 Mg<sup>2+</sup> 등과 같이 양이온이 작을 때 Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>와 같이 Aragonite형 결정은 양이온의 배위가 9로서 양이온이 클 때에

생긴다. 그러나 Ca<sup>2+</sup>의 이온반경 0.99Å는 양구조의 중간경계에 위치하기 때문에 Calcite, Aragonite, Vaterite의 3가지 구조를 취할 수 있기 때문에 이들은 각각의 용해도도 상이하고 다른 형상을 나타내며 입경 및 형상제어도 용이해진다. 이러한 구조와 물성의 차이는 그것을 구성하는 원자나 이온간의 화학적 결합력에 좌우되나 그 크고 작음은 이온반경이나 공유결합반경에 의해 결정된다. 칼슘은 원자반경 1.97Å, 이온반경 0.99Å로서 비교적 크고 음이온을 끌어당기는 능력은 약하기 때문에 칼슘 화합물은 구조적으로도 불안정하다. 따라서 이들 칼슘화합물은 비교적 결정수를 탈수 및 분해하는 것이 많으며 열화학 반응제어도 용이하여 발열과 흡열의 가역반응의 반복도 가능해진다.

즉, 칼슘은 동족원소 중에서도 중간에 위치하며 화물의 구조와 물성도 아주 다양한 성질을 나타내기 때문에 입자설계나 반응설계를 실제로 구체화하고자 할 때 새로운 기능을 발현할 수 있는 가능성에 대해 최근 많이 논해지고 있다.<sup>3)</sup>

합성 탄산칼슘을 상온상압하에서 손쉽게 합성할 수 있으며 생성영역이 매우 넓기 때문에 실로 최고 보유기술국의 생산 제품 안정화 시간에 몇 십년이 소요되는 것이 현실이다. 결국 평균입경과 동일형상이 핵심요소기술 입에도 불구하고 동일조건하에 극미량의 조건 변화에도 결정화 경향이 상이하게 되어 항구적인 합성조건 확립이 매우 어렵다. 이에 본 연구에서는 최근 초미분체화 경향에 따라 콜로이드형 탄산칼슘의 최적조건 확립과 더불어 입방형 탄산칼슘과의 입경제어 인자를 확인하려 한다.

## 2. 시료 및 실험 장치

### 2.1. 출발 물질

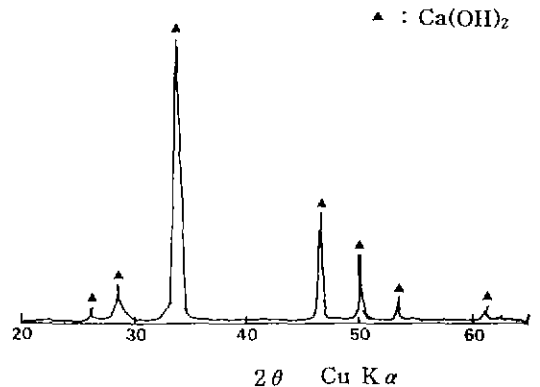


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of calcium hydroxide used for experiments.

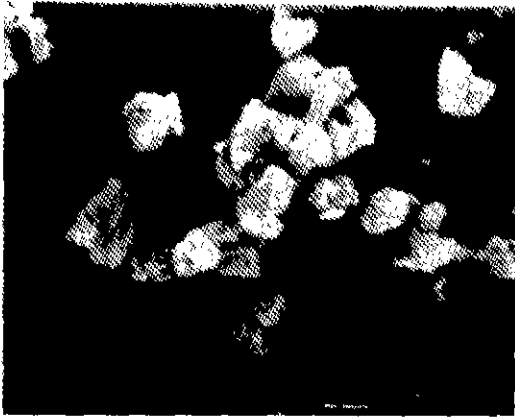


Fig. 2. SEM of calcium hydroxide.

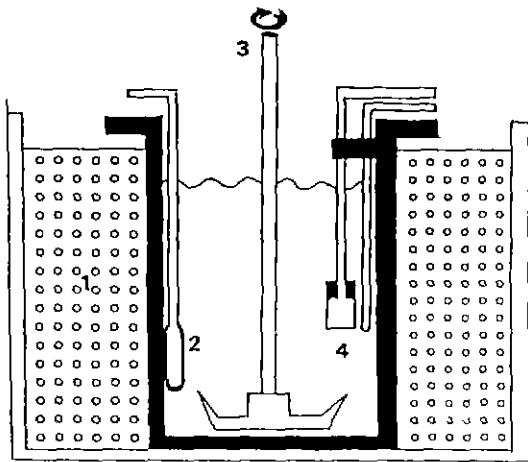


Fig. 3. Diagram of experimental apparatus.

- (1) water bath with thermo controller
- (2) gas injection pipe
- (3) stirrer
- (4) sensors (electrical conductivity, temperature, pH)

수산화칼슘 시약급(Sigma CO, Ltd, 99.99%, USA)은 특급 시약이며, Fig 1 및 Fig. 2에서 보는 바와 같이 전자현미경 관찰에 의하면 미립자가 응집한 정형이 아닌 2~8  $\mu\text{m}$ 의 괴상체이었고 X선 회절의 피크 강도비는 ASTM 카드와 거의 일치하고 있다. 탄산가스는 99.9% 순도의 것을 사용하였다.

## 2.2. 실험 장치

본 실험에서는 수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 주입시켜 기-액 접촉시키는 전통적인 탄산화법으로 알려져 있는 CMSMPR(Continuous Mixed Suspension Mixed Product

Removal)법을 사용하였다.

실험에 사용한 반응용기는 내경 13 cm, 용량 31인 원통형의 액상반응기를 제작하였으며 교반은 직경 6 cm인 터빈형 날개의 교반기를 사용하였고,  $\text{CO}_2$  가스 분사관으로는 폴리에틸렌재로 제작 내경이 약 1 mm의 구멍을 90개 뚫은 것을 액상 집축식 분사관으로 반응기에 부착하여 사용하였다. 반응장치는 Fig. 3에 도시하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 입방형과 콜로이드형 탄산칼슘 합성조건

순수시약급 수산화칼슘 현탁액을 대상으로 입방형(0.2~0.9  $\mu\text{m}$ )과 콜로이드형 (0.02~0.09  $\mu\text{m}$ )의 입자로 합성하기 위해 전기전도도 값이 0.14  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 증류수를 2l에 대하여 수산화칼슘을 650°C에서 현시간 소성시켜 제조한 시약급 산화칼슘과 100 g을 첨가하여 15°C 온도로 고정하고 용액에 기계적 교반 600 rpm을 유지시키며 탄산가스를 1 l/min으로 투입시킴에 따라 입방형(0.2~0.9  $\mu\text{m}$ ) 탄산칼슘을 할 수 있었다. 이 동일 조건에 산화칼슘 양을 50 g으로 변화시켜 줄에 따라 콜로이드형(0.02~0.09  $\mu\text{m}$ )탄산칼슘을 손쉽게 합성할 수 있었다

수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 주입하여 침강성 탄산칼슘을 제조하는 탄산화반응은  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  등의 기체, 액체 및 고체 등 3상을 포함하는 불균일 반응이다 Juvekara<sup>9)</sup> 등은 수산화칼슘 현탁액의 탄산화반응을 다음과 같이 5단계의 기본 반응들로 진행된다고 보고하였다.

- (1)  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}_2(\text{aq}) + 2\text{OH}(\text{aq})$
- (2)  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$
- (3)  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
- (4)  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
- (5)  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$

이 반응들 중에서 (3), (4), (5)는 순간적인 반응이기 때문에 전체반응의 속도결정단계는 (1)의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해반응이거나 (2)의 탄산가스의 물에 용해되는 반응일 것으로 생각된다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 물에 대해 한정된 용해도를 가지기 때문에 온도에 따라 pH 12~13 정도의 액성을 나타내며 이것에  $\text{CO}_2$  gas를 주입하면 중화반응이 일어나며 탄산칼슘의 침전이 생긴다. 그러나 탄산화 반응이 진행되면서 수산화칼슘 현탁액의 농도가 초기 농도의 1/10 정도로 감소할 때까지도 용액의 pH는 거의 변화하지 않다가 그 이후에 급격하게 감소하여 반응온도에 따라 일정치인 pH 6.2~7을 나타내게 된다. 그러므로 수산화칼슘 현탁액의 탄산화 반응에 대한 반응혼합물의 pH를 연속적으로 측정함으로써 반응의 진행을

알아낼 수 있다.

猿橋는 15°C에서의 각 탄산기의 몰비와 pH 관계를 Fig. 4와 같이 나타내었다.<sup>3)</sup> 탄산화 반응이 약 90% 정도가 진행되는 pH 10.4이상에서는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온, 10.4≥pH≥8.5에서는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 용액 중의 중요한 탄산기이다. 그러므로 CO<sub>2</sub> gas의 주입속도가 비교적 빠른 수산화칼슘 현탁액의 탄산화 반응에서 반응 온도 20°C 이하에서는 반응계면은 고액계면이고 20°C 이상의 경우에는 기-액계면이며 이 반응계면에서 Ca<sup>2+</sup> 이온과 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온이 결합하여 탄산칼슘이 생성된다고 하였다. 이러한 배경에서 본 실험은 최적의 온도 15°C에서 온도변화를 주지 않고 모든 실험조건을 고정하여 수행하였다.

침강성 탄산칼슘의 합성시 입경제어에 가장 중요한 인자는 반응현탁액의 농도임을 확실히 하였고 그 최적조건도

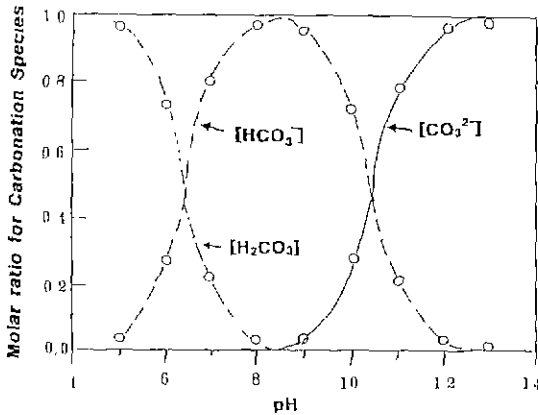


Fig. 4. Relation between molar ratio of carbonates species and pH at 15°C. (by 猿橋勝子, 口化, 76 (1955))

콜로이드형이 2.5 wt%이며 입방형은 5 wt%임을 확실히 하였다 결국 두 종류의 입경제어를 위해 반응현탁액의 농도 조건만은 변화시킴에 따라 쉽게 목적하는 입도를 갖는 두 가지 종류의 침강성 탄산칼슘은 합성할 수 있었다.

Table 1은 두 종류의 입경제어로 할 수 있었던 최적 조건이다.

### 3.2. 탄산화 반응과정과 전기전도도 변화

Fig. 5, 6은 특수 시약급을 사용하여 합성한 입방형과 콜로이드형 탄산칼슘의 전 탄산화 반응과정에 전기전도도를 연속 측정 한 결과이다. 두 종류의 전기전도도 패턴 모두 1차강하 및 회복, 2차강하와 회복구간으로 나누어짐을 확인할 수 있었다.

초기 전기전도도 값은 수산화칼슘 현탁액의 농도 2.5 wt%에서는 9.6 mS/cm이지만, 5 wt%에서는 6.9 mS/cm 였으며 전기전도도의 1차강하 피크는 농도가 높아짐에 따라 강하피크는 적어지는 경향이 있다.

두 종류의 합성시 사용한 전기전도도가 1차 강하에 대한

Table 1. Optimum condition of synthesis for cubic and colloidal calcium carbonates

	Colloidal Calcium Carbonate	Cubic Calcium Carbonate
H <sub>2</sub> O	2000 ml	2000 ml
Start Material (Calcium Oxide)	50 g	100 g
CO <sub>2</sub> gas flow rate	1 l/min	1 l/min
Temp.	15°C	15°C
rpm.	600	600

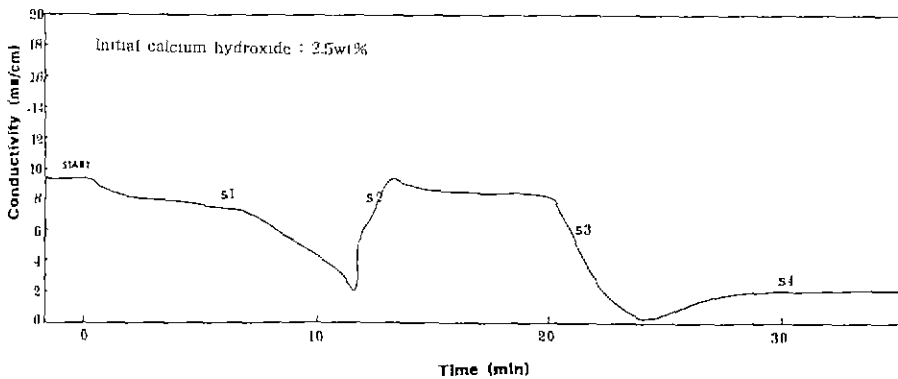


Fig. 5. Electrical conductivity curve of synthesis colloidal calcium carbonate at 15°C.

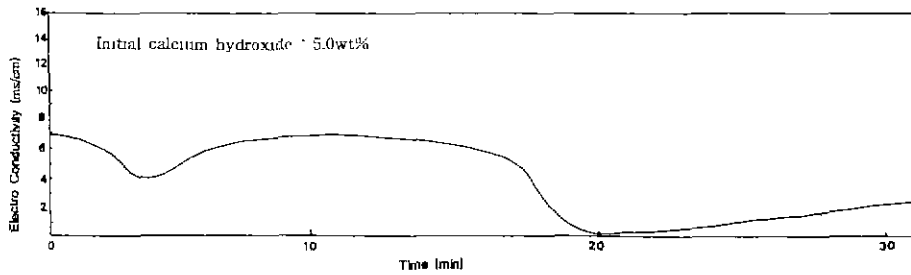


Fig. 6. Electrical conductivity curve of synthesis cubic calcium carbonate at 15°C.

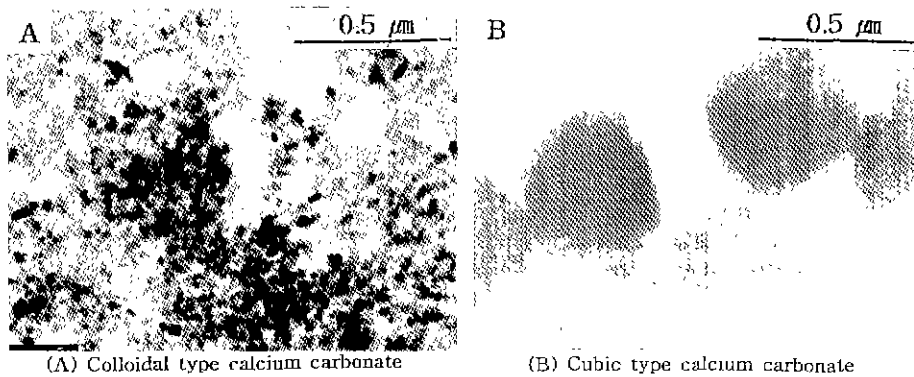


Fig. 7. Electron microscopy of synthesis cubic and colloidal calcium carbonates.

것은 필자들의 기발표 연구<sup>9)</sup>에서 비정질 탄산칼슘 영역임을 확인하였다. 본 실험 결과에서도 현탁액속에 용해되어 있는 수산화칼슘의 전기전도도의 도전종은  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaOH}^+$ 의 6종류의 이온인데 이중  $\text{OH}^-$  이온이 가장 당량 전기전도도가 높다는 것 그리고 수산화칼슘이 탄산칼슘보다 용해도가 높다는 것 등에서 적어도 탄산화반응 중간까지는 용존 수산화칼슘이 주요한 전기전도도 값을 나타내는 것으로 사료된다.

결국 본 실험에서도 전기전도도의 1차강하는 탄산화반응에 의한 용존 수산화칼슘 농도의 감소임을 확실하게 알 수 있었다. 이 반응계에서도 반응계면 위치는 수산화칼슘의 용해속도와 탄산가스의 흡수 속도의 차와 수산화칼슘 농도와 탄산가스 유량에 의존하는 용액속으로의 상대적 공급량의 차에 따라 달라지고 전자가 빨라지면 기액계면 측면내, 후자가 빠를 때는 고액계면 측 액경막내로 되어 결정의 석출은 그 반응계에서 일어난다고 사료된다.

반응계면이 고액계면 측 액경막내에 있고 반응생성물이 난용성일때 액속의 미량의 고체가 결정핵의 역할을 다하고 생성물이 그 고체 표면상에 침전, 부착하여 용해도를 방해하는 것이 탄산칼슘 현탁액의  $\text{SO}_2$  가스 흡수반응으로 사료된다.

이렇게 전기전도도의 1차 강하와 회복단계에서는 수산화칼슘 현탁액의 농도 의존성을 확인할 수 있지만 2차 강하와 회복 구간에서는 확인할 수 없다. 두 종류의 탄산칼슘 모두 2차강하 피크가 0.2 mS/cm로 일정하면 2차 회복도 약 1.2 mS/cm로 포화되는 것이 특징이다.

이렇게 합성한 두종류(입방형, 콜로이드형)의 탄산칼슘을 전자현미경 및 TEM (Fig. 7)을 통해 입자형태를 관찰하였으며, Zeta sizer (Malvern Ltd, 0008 Zeta sizer4)로 액상 합성한 것을 입도 분석하였다(Fig. 8).

Fig. 7을 살펴보면 콜로이드형의 탄산칼슘 입자는 거의 대부분 0.02  $\mu\text{m}$  범주에 속하는 것을 TEM을 통해 관찰할 수 있으나 Zeta Sizer로 입도분석결과는 평균입도가 0.093  $\mu\text{m}$ 로 TEM 관찰보다 입경이 크게 나온 것은 현탁액의 형태에서 기기분석을 통한 입도들의 응집현상에 따라 TEM 관찰보다 평균입도가 크게 나타났지만 이는 분산제의 무첨가 및 표면처리를 하지 않은 것에 대한 기기분석 결과이지만 입방형에 대한 합성조건도 분산제 및 표면처리를 수행하지 않은 것이므로 실험적 장해를 최소화 및 동일화함으로써 콜로이드형과 입방형과의 상대적 비교와 평균입도의 목적입도 범주에 속하는 것의 확인을 위해 수행하였다.

이 결과치를 살펴보면, Fig. 8 (B)의 분석치에서 입방형

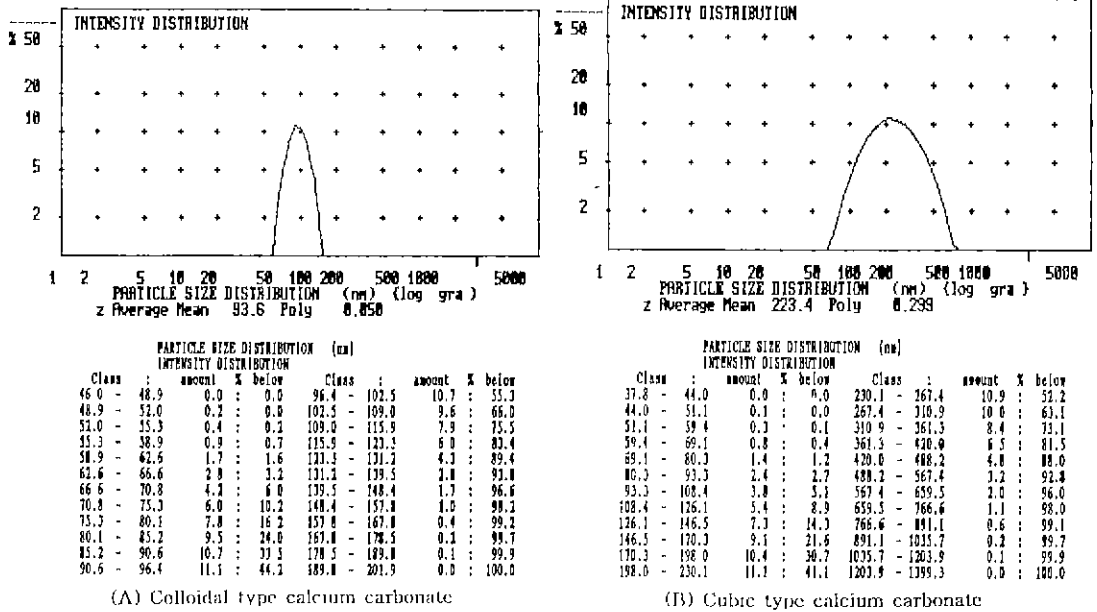


Fig. 8. Zeta size particle distribution of synthesis cubic and colloidal calcium carbonates

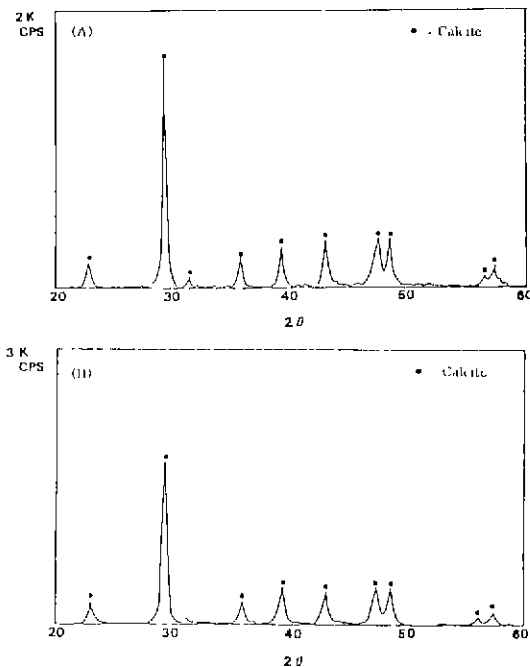


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of cubic and colloidal precipitated calcium carbonates.

탄산칼슘 (0.2~0.9 μm)을 목적으로 합성한 최종 결정화 평균입도는 223.4 nm (0.223 μm)로 대부분의 입도가 230.1~

267.4 nm의 범위에 52.2%가 속하며 659.5 nm 이상의 범위에 속하는 입도가 총 측정값이 2% 미만으로 상당히 입도분포가 좋은 입방형 탄산칼슘을 합성 할 수 있었음을 확인하였다.

또한 Fig 8 (A)의 분석치를 살펴보면, 콜로이드형 탄산칼슘(0.02~0.09 μm)의 합성결과도 평균입도가 93.6 nm(0.093 μm)로 콜로이드 영역의 평균입도를 얻었다. 그 결과치를 보면 96.4~102.5 nm의 범위에 55.3%가 이 입도범위에 속하고 148.4 nm 이상의 입도범위 1.85로 입도분포가 상당히 좁은 콜로이드형 탄산칼슘을 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이들은 모두 15°C에서 합성한 것으로 입경에만 차이가 있을 뿐 모두 calcite로 두 종류에서 얻은 최종 합성분말의 X 선회절 분석결과 Fig. 9에서 확인할 수 있었다.

### 3.3. 석회석 슬러지의 적용

슬러지 소석회 현탁액 제조는 1100°C에서 2시간 소성시켜 제조한 슬러지 생석회를 상온에서 600 rpm으로 30분간 수화시킨 슬러지 소석회 현탁액을 사용하였다 모든 조건 및 실험장치를 동일하게 한 후 상기에서 확립된 조건의 확인을 위해서 추가로 수행하였다

적용실험에 사용한 석회석 슬러지는 포항제철(주)의 제강 공정에서 발생하는 것을 사용하였다. 이 석회석슬러지는 화학분석치와 X선회절분석을 통해 calcite임을 확인하였고 슬러지 소석회 현탁액 제조는 분말화시킨 석회석 슬러지를

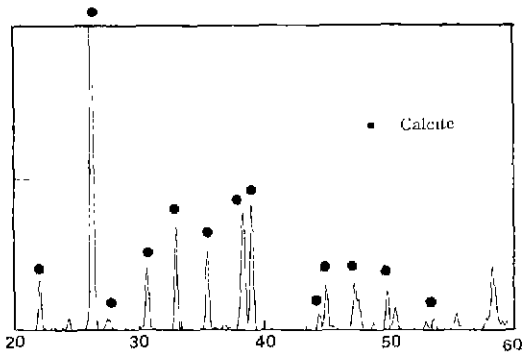
**Table 2.** Chemical element of limestone sludge

	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig.loss
Limestone sludge	51.13	1.26	2.66	0.80	1.32	41.55

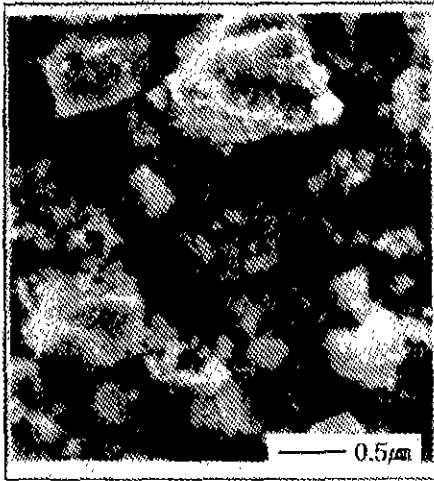
**Table 3.** Particle distribution of limestone sludge

Size (μm)	Passing (%)	Size (μm)	Passing (%)
1	7.2	16	50.2
1.15	9.4	24	61.4
2	14.6	32	71.7
3	16.3	48	83.4
4	20.2	64	87.4
6	26.5	96	95.2
8	33.6	128	98.9
12	41.3	192	100.0

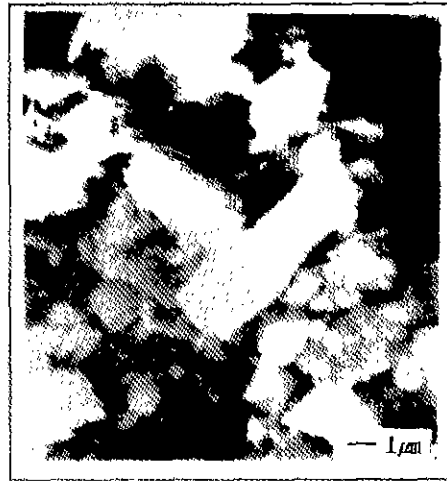
1100°C에서 2시간 소성시켜 제조한 생석회를 상온에서 600 rpm으로 30분간 수화시켜 제조된 슬러지 소석회 현탁액을



**Fig. 10.** X-ray diffraction pattern of limestone sludge

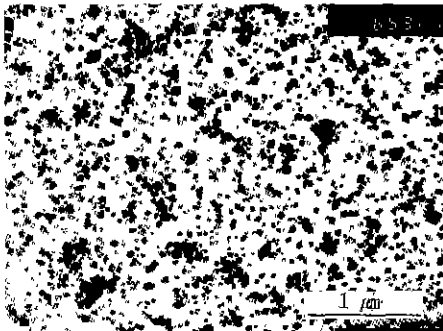


A) X 1000

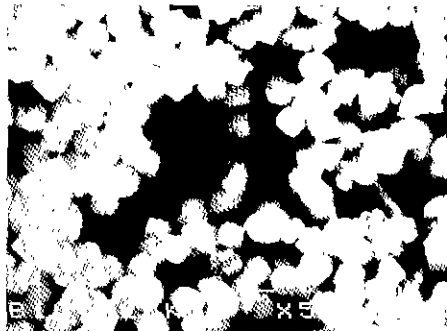


B) X 5000

**Fig. 11.** SEM of limestone sludge.



(A) Colloidal type calcium carbonate



(B) Cubic type calcium carbonate

**Fig. 12.** Electro microphotos of precipitated calcium carbonate made from limestone sludge.

사용하였다.

석회석 슬러지의 화학조성값과 입도 분포는 Table 2. 3에 있으며 슬러지의 X선회절 및 전자현미경 사진은 Fig. 10과 11에 있다. 석회석 슬러지를 대상으로 적용한 합성분말의 전자현미경 관찰 결과가 Fig 12이다.

#### 4. 결 론

수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 접촉시키는 기-액접촉 방식의 CMSMPR (Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal)을 이용하여 콜로이드형 탄산칼슘을 합성을 목적으로 입방형 탄산칼슘과 함께 제어하는 중요인자를 확인, 각각의 최적조건을 확립과 함께 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증류수 2l에 대하여 산화칼슘이나 슬러지 생석회 100 g을 첨가하고 15°C 온도로 고정하고 용액에 기계적 교반으로 600 rpm을 유지시키며 순수한 탄산가스를 1 l/min의 투입 속도로 탄산화 반응을 시킴으로 입방형 탄산칼슘이 합성되었고 이조건을 동일하게 하고 산화칼슘이나 슬러지 생석회를 50 g으로 변화시켰을 때 콜로이드형 탄산칼슘이 합성됨을 밝혔다.
2. 콜로이드형과 입방형 탄산칼슘 합성 제어에 가장 중요한 인자는 반응 현탁액의 최적 농도는 콜로이드형이

2.5 wt%와 입방형 5 wt% 임을 밝혔다.

3. 합성한 탄산칼슘은 Zeta sizer를 통해 평균입도가 입방형은 223.4 nm(0.233  $\mu$ m)와 콜로이드형 93.6 nm(0.093  $\mu$ m)임을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. Y. Toda, K. Hashimoto, Gypsum & Lime, No. 198, 55 (1985).
2. 猿橋勝子, 日化, 76(1955) 1294
3. W. G. 아-스토티, "鑛物·岩石學 入門", 工入出版 pp. 61 (1970).
4. T. Yasue and Y. Arai, 資源と素材, Vol. 111, p 439-448 (1995).
5. V. A. Juvekar and M. M. Sharma, Chem. Eng. Sci., Vol. 28, 825 (1973).
6. 安芝煥, 朴贊勳, 韓國資源리사이클링學會, Vol. 5, No. 1 (1996).
7. H. TANAKA, Gypsum & Lime, 227 (1990) 41.
8. E. Dalas, J. Kallitsis and P. G. Koutsoukos, J. Crystal Growth 89 (1988) 287.
9. Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram Soc Jpn., 100 (1992) 1145
10. J. Edenbaum, Plastics Additives and Modifiers Handbook, Van Nostrand Reinhold, N.Y.