

CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 반응계에서 沈降性탄산칼슘의 性狀에 影響을 주는 因子에 關하여

宋泳俊 · 朴贊勳 · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科

Factors Affecting the Property of CaCO₃ Precipitated from CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O System

Young Jun Song, Charn Hoon Park and Dong Sung Cho

Dept. of Mining & Mineral Eng., Inha University

요 약

본 연구는 CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 반응계의 생성물인 침강성탄산칼슘의 성상에 영향을 주는 인자들을 조사할 목적으로 수행되었으며, 탄산칼슘 동질 이상의 생성수율, 입도, 백색도 등에 미치는 반응 용액 농도의 영향, 불순물의 영향, pH의 영향, 종결정의 영향, 반응용액 적하속도의 영향등을 검토하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 주요 실험결과들은 아래와 같다. 1. 반응염의 농도가 크거나 그 적하속도가 빠를수록 반응생성물중 불안정한 aragonite과 vaterite의 생성수율이 증가하며 생성물의 입도는 미세해지는 경향을 보였다. 본 연구의 실험조건에서는 반응농도가 0.1~1.0 mol/l 일 때 aragonite 와 vaterite의 생성수율이 각각 80~90%, 75~82%로 가장 높았다. 2. 국내에서 산출되는 석회석 중에 주로 존재하는 6종의 불순성분(Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, SiO₂, Na₂O, K₂O)을 구성하는 양이온을 반응용액속에 이온상태(SiO₂는 500 mesh이하의 고체 상태)로 첨가할 경우 Fe³⁺의 첨가량이 많을수록 생성물의 백색도가 저하하고 (Fe³⁺/CaCO₃, 몰분율이 0%일 경우 백색도 99.8에서 Fe³⁺/CaCO₃ 몰분율이 10%일 경우 백색도 29.8), Mg²⁺의 첨가량이 많을수록 aragonite의 생성수율을 증가시키는 경향을 나타내었다. 3. pH 8~11영역에서는 aragonite과 vaterite의 생성수율이 높고 pH 6~8과 11~13영역에서는 calcite의 생성수율이 높았으나 pH 6~8에서 생성되는 calcite는 크기가 1 μm이상인 조립의 능면체였으며 pH 11~13에서 생성되는 calcite는 미립의 능면체였다. 4. 종결정으로 calcite, aragonite, vaterite를 각각 생성 CaCO₃에 대한 중량백분율로 0~10% 첨가할 경우 calcite과 aragonite 종결정은 자신의 결정구조와 같은 CaCO₃ 동질 이상의 생성수율을 증가시키나, vaterite은 불안정하여 종결정으로서의 역할을 하지 못하였다. 본 연구의 실험 조건중 47°C에서 calcite Seed를 첨가하지 않을 경우 calcite의 생성수율은 50% 정도이나 calcite Seed를 6% 이상 첨가하면 calcite의 생성수율이 거의 100%에 가깝게 증가하며, 동일조건에서 aragonite Seed를 첨가할 경우는 무첨가시 약 50%였던 aragonite의 생성수율이 2%이상 첨가하면 85%이상으로 증가하였다.

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the factors affecting the property of CaCO₃ formed from CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O system. The effect of the concentration of reactants, impurity, the pH of reaction, the addition of seed crystal, and injecting velocity of reactant solution on the yield of CaCO₃ polymorphs, particle size and whiteness of CaCO₃ were investigated. The major results are as follows; 1. The optimum concentration of reactants for forming vaterite and aragonite is the range of 0.1~1.0 mol/l, when the yield of vaterite and aragonite showed 75~82% and 80~90%, respectively. 2. Among the composition of impurities contained in limestone, Fe³⁺ decrease the whiteness of CaCO₃, and Mg²⁺ increase the yield of aragonite. 3. The pH range of vaterite and aragonite are formed with high yield is 8~11, and Calcite is formed in pH 6~8 with big particle size of 1 μm over and in pH 11~13 with small particle size of 1 μm under. 4. The yield of calcite and aragonite was increased by adding the seed crystal of itself.

I. 서 론

침강성탄산칼슘을 제조하는 방법중 현재 공업화되어 있는 것으로는 탄산가스화합법(Carbonation Process), 석회-소다법(Lime-Soda Process), 소다법(Soda Process)¹⁾ 등이 있다. 이중 탄산가스화합법은 석회석을 소성하여 CaO 와 CO₂로 분해한 다음 CaO에 적당한 량의 물을 가하여 Ca(OH)₂ 슬러리로 만들고 여기에 석회석 소성시 발생하는 CO₂ 가스를 불어넣어 탄산칼슘을 생성시키는 방법으로, 현재 침강성탄산칼슘 제조 공업에 가장 널리 이용되고 있다. 이 방법은 현재 가장 값이 싼 공정으로 평가되고 있으며 입방형, 방추형, 침상등 여러 가지 모양과 크기가 제어된 제품들이 생산되고 있으나 아직 까지도 그 화학적순도와 백색도가 원료로 사용된 석회석의 품위에 의해 결정되는 문제점을 가지고 있다. 석회-소다법은 Ca(OH)₂와 Na₂CO₃를 반응시켜 NaOH와 CaCO₃를 생성시키는 공정으로서 주로 NaOH의 제조, NaOH에 불순물로 존재하는 Na₂CO₃의 제거를 목적으로 하며 따라서 부산물인 CaCO₃는 NaOH와 수산화물 형태의 불순물을 다량 함유하여 그 품질은 오악한 편이다. 소다법은 Na₂CO₃를 제조하는 Solvay process²⁾에서 반응 중간생성물인 NH₄Cl로부터 암모니아 가스를 회수하기 위하여 염안용액과 Ca(OH)₂를 반응시킬 때 (2NH₄Cl + Ca(OH)₂ → CaCl₂ + NH₃ + 2H₂O) 부산물로 생성하는 CaCl₂용액에 Ca(OH)₂를 과과화 상태가 되도록 첨가하여 불순물들을 수산화물 상태로 침전시켜 제거한 다음 Na₂CO₃ 용액을 반응시켜 CaCO₃와 NaCl용액을 얻는 방법이다. 이 방법은 제조단가가 비싸지는 단점이 있으나 CaCO₃의 화학적 순도를 중요시하는 의약품이나 식용 첨가제로 사용되는 탄산칼슘 제조에 이용되고 있다. 본 연구자 등은 CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 반응계에 있어서 탄산칼슘의 동질이상인 vaterite, calcite, aragonite은 각각 5°C~30°C, 30°C~47°C, 47°C~80°C의 범위에서 주로 생성하는 것으로 보고한 바 있다.³⁾

따라서, 본 연구에서는 탄산칼슘 결정의 성상에 미치는 인자들의 영향을 보다 정량적으로 검토하고자 반응온도를 vaterite과 calcite의 생성온도 영역의 경계인 30°C, 주로 calcite만이 생성하는 온도인 40°C, 그리고 calcite과 aragonite의 생성온도영역의 경계인 47°C로 고정된 다음, 반응용액 농도, 불순물, 수소이온 농도, 종결정, 반응용액 적하속도 등이 CaCO₃ 동질이상의 생성수율 및 그 성상에 미치는 영향 등을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시약들은 모두 고순도의 특급 시약이

며 실험용수는 2차 증류한 증류수를 90 cm 길이의 이온교환수지관에 역류 방식으로 통과시킨 다음 밀폐된 폴리에틸렌제 용기에 보관하고 사용하였다. pH의 측정은 Fisher제 accumet model 25 pH/ion meter를 사용하였으며 이온농도의 측정은 EDTA 적정법을 병행하였다.

탄산칼슘의 동질이상들에 대한 생성수율의 측정은 XRD 정량분석 방법중 Internal Standard method⁴⁾를 이용하였으며, 기타 SEM 관찰, 현미경 관찰, XRD 정성분석, 중량분석 등을 행하였다. 입도측정은 SEM 관찰에 의하였으며, 입도는 Feret 입도를 기준으로 측정하였다.

반응장치는 온도 조절이 용이하도록 제작한 회분식반응장치⁵⁾를 사용하였으며, 특히 반응조 내벽의 손상에 의한 2차핵으로의 작용을 방지하기 위하여 반응조의 세척은 주로 묽은 염산과 물세척으로만 행하였다. 본 실험에 사용된 교반기의 임펠러는 직경 3.2 cm, 날개의 활각도 20°인 스테인레스제이며 교반속도는 모든실험에서 1,000 rpm으로 고정하였다. 반응생성물은 반응을 끝낸 후 30분 동안 모액내에 정치시킨 다음 여과건조하여 분석하였다. CaCO₃ 생성반응에서 반응수용액인 CaCl₂와 Na₂CO₃의 농도는 언제나 같도록 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 반응용액 농도의 영향

본 실험에서는 반응용액의 적하속도를 100 ml/min, 교반속도는 1,000 rpm, 온도는 30°C, 40°C, 47°C로 고정하고,

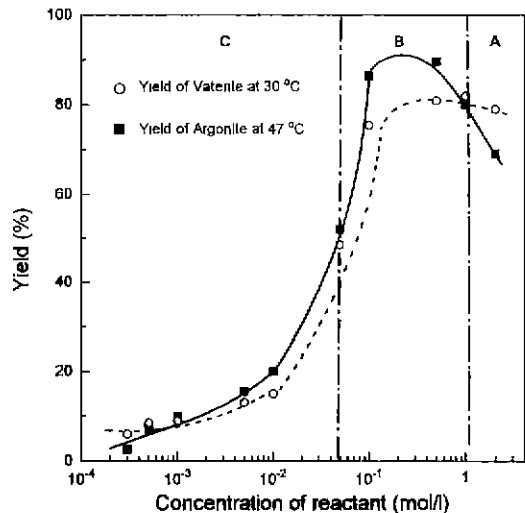


Fig. 1. The effect of concentration of reactant solution on the yield of CaCO₃ polymorphs in CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O system.

CaCl₂와 Na₂CO₃ 수용액의 농도를 3×10⁻⁴ mol/l 부터 2 mol/l 까지로 변화시켜 생성물의 생성수율, 입도 및 형상에 미치는 반응용액 농도의 영향을 조사하였다.

반응용액의 농도와 CaCO₃ 동질이상 생성수율과의 관계를 조사한 Fig. 1로부터, 반응온도가 30°C 일때 vaterite의 생성수율(Fig 1의 점선)은 0.1~1.0 mol/l의 농도 범위에서 75%~82%로 가장 높고, 0.01 mol/l 이하의 농도에서는 15%이하(calcite이 85%이상)로 감소하며, 1 mol/l보다 높은 농도에서 78%이하를 나타냄을 알 수 있다. photo 1-A, 1-B, 1-C에는 Fig 1의 A, B, C로 구분된 각 농도영역에서 생성되는 CaCO₃의 특징적인 외형을 나타내었다. photo 1-A는 반응농도가 2 mol/l일때 생성된 생성물의 SEM사진으로 비정질 CaCO₃와 vaterite로 이루어진 것으로 생각되는 타원체형 CaCO₃의 응집물과 이들이 calcite로 전이하여 생성된 능면체형 calcite(그림의 중앙 부분)들을 관찰할 수 있다. photo 1-B는 반응농도가 0.5 mol/l일때 생성된 생성물의 SEM사진으로 구형 vaterite 독립입자가 대부분이나 약간의 calcite입자들도 관찰 할 수 있다. photo 1-C는 반응농도가 0.05 mol/l 일때 생성된 생성물로 능면체형 calcite의 생성수율이 높아졌을 뿐만아니라(vaterite의 생성수율이 감소) 그 입자의 크기도 증가하였음을 관찰할 수 있다.

또한 calcite과 aragonite의 생성온도 영역의 경계선인 47°C에서의 경우도(Fig. 1의 실선) 0.1~1.0 mol/l 사이의 농도 범위에서 aragonite의 생성수율이 80%~90%로 가장 높게 나타나며, 0.01 mol/l 이하가 되면 aragonite의 생성수율

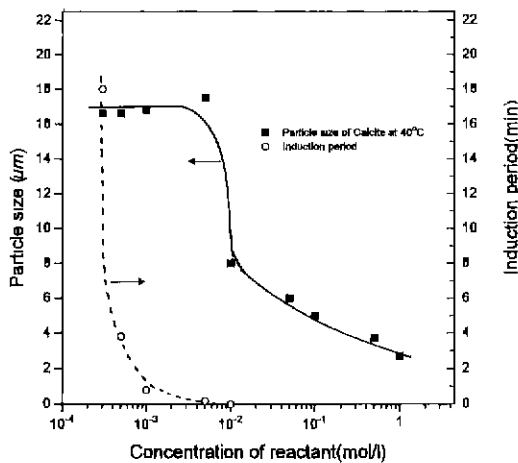


Fig. 2. The effect of concentration of reactant solution on the particle size of calcite in CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O system.

은 20% 이하로 급격히 떨어져 calcite의 생성수율이 상대적으로 높아짐을 알 수 있다. photo 1-D는 반응농도가 2 mol/l 일때 생성된 생성물의 SEM사진으로 미세한 침상 aragonite들이 응집체를 생성하는 상태를 관찰할 수 있다. photo 1-E는 농도가 0.5 mol/l 일때 생성된 생성물의 SEM사진으로 주성 aragonite 독립입자가 대부분이나 약간의 calcite입자들도 관찰 할 수 있다. photo 1-F는 반응농도가 0.05 mol/l 일때 생성된 생성물로 능면체형 calcite의 생성수율이 높아졌을 뿐만아니라(aragonite의 생성수율이 감소) 그 입자의 크기도 증가하였음을 관찰할 수 있다

이와 같이 반응농도가 높을수록 준안정상인 aragonite 와 vaterite의 생성수율이 증가하는 이유는 CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 반응계에 있어서 탄산칼슘이 생성하는 반응속도가 농도가 커질수록 빨라지며, 따라서 일정농도 이상에서는 반응속도가 성분이온들이 결정격자내의 안정한 위치로 배열하는 속도 보다 빨라지기 때문으로 생각된다.

또한, 1 mol/l 이상의 농도에서 aragonite, vaterite 공히 생성수율이 다소 낮아지는 것은 생성된 aragonite나 vaterite 결정이 너무 미세하면 비표면적이 증가(표면에너지가 증가)하기 때문에 결정의 상태는 불안정하게 되어 안정한 calcite로의 전이속도가 빨라지기 때문인 것으로 생각되며, 응집현상 또한 같은 이유 때문에 발생하는 것으로 판단된다.

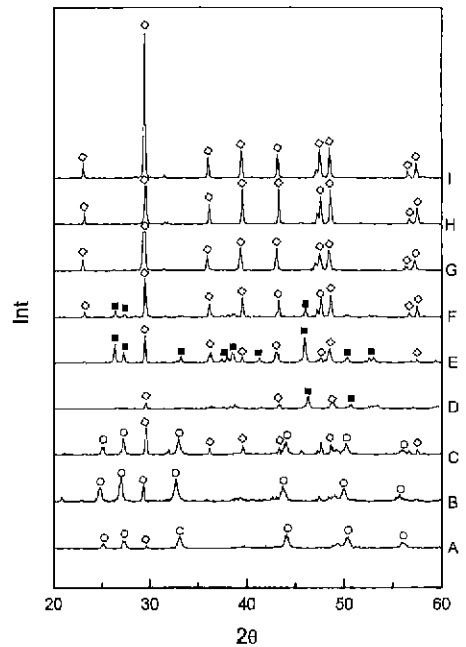


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcium carbonate represented in photo. 1.

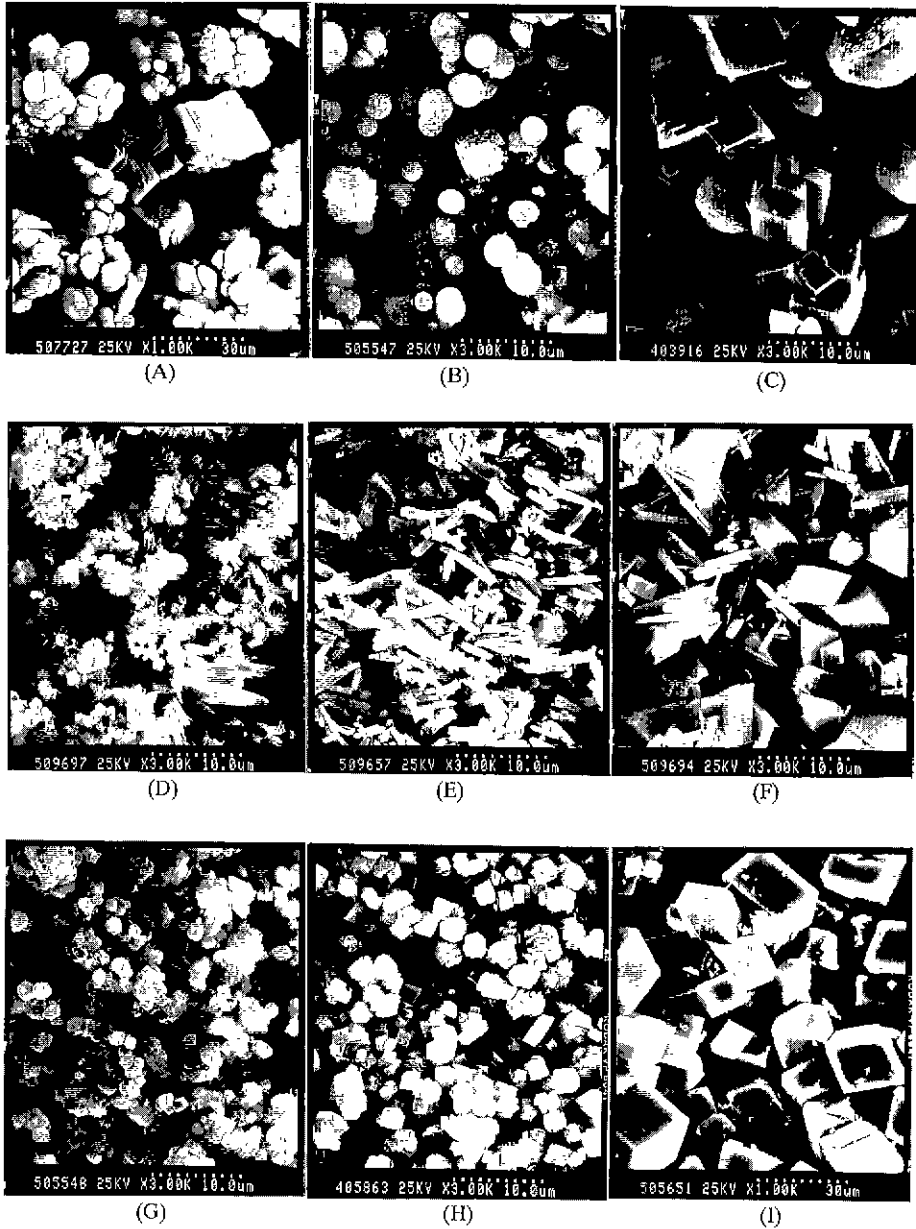


Photo 1. Scanning electron micrographs of CaCO₃ formed from various concentration of reactant solution in CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O system.

한편, 온도를 calcite의 생성수율이 가장 높은 40°C로 고정하고 3×10⁻⁴-2 mol/l의 농도 범위에서 농도와 calcite 생성입도와의 관계를 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2와 photo. 1로부터 알 수 있는 바와 같이 40°C에서 생성하는 calcite은 농도가 1 mol/l을 초과하면 1μm이하의 calcite입

자들이 응집한 다결정체를 생성하고 (photo 1-G), 1 mol/l의 농도에서는 1-3 μm (평균입경 약 2.8 μm, photo 1-H)의 균일한 단일입자로 생성하며, 5×10⁻³ mol/l의 농도에서는 15 μm-25 μm(평균입경 약 17.5 μm, photo 1-I)의 단일입자로 생성하여, 농도의 감소와 함께 그 입도가 증가함을 알 수

있다. 그러나 농도가 5×10^{-3} mol/l 이하가 되면 이러한 농도에 따른 입도변화 현상은 거의 없고, 결정핵이 성장하여 반응액을 백탁화하는데 다소의 시간이 소요되는 유도기간이 나타난다. Fig. 2의 점선은 농도에 따른 유도기간의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 3에는 Photo. 1에 나타난 탄산칼슘들에 대한 XRD분석 결과를 나타내었다.

이와 같이 반응농도가 클수록 생성물의 입도가 작아지는 이유는 농도가 높아질수록 결정핵의 생성 속도(결정핵의 생성속도= $k_1(Q-S)^n$)와 결정성장속도 둘다 증가하지만 결정핵의 생성은 반응성 이온(여기서는 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-})끼리의 random한 충돌에 기인하며, 결정의 성장은 이들 이온들이 결정격자의 위치로 재배열함으로써 이루어지기 때문에 결정핵생성이 결정성장보다 우선하게 되어 생성물의 입도는 미세해지는 것이라 생각하며 입도가 미세할 경우 공통적으로 나타나는 응집현상은 비표면적의 증가에 기인하는 것으로 생각된다

본 실험의 결과로부터 반응농도가 커지면 vaterite와 aragonite의 생성수율이 높아지고, 그 입도는 작아지는 경향이 있음을 알 수 있으나 농도가 과도하게 높아지면 생성된 vaterite나 aragonite의 입도가 너무 미세해지기 때문에 calcite로의 전이 속도가 빨라질 뿐만 아니라 응집 현상도 나타나므로 독립된 입자인 vaterite나 aragonite을 높은 생성수율로 얻기 위해서는 반응농도를 0.1~1.0 mol/l의 범위로 조정하는 것이 적당 할 것으로 판단된다.

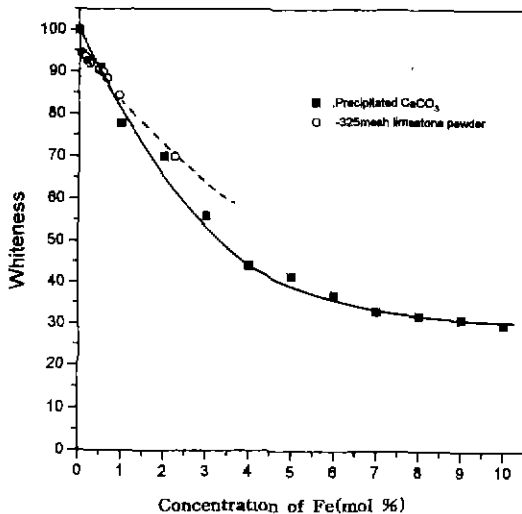


Fig. 4. Relationship between Fe content and whiteness of CaCO₃

3.2. 불순성분의 영향

한국산 석회석 내에 불순성분으로 주로 존재하는 Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, SiO₂, Na₂O, K₂O 등이 CaCl₂-Na₂CO₃-H₂O 반응계에서 생성하는 탄산칼슘입자의 성상에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 반응용액 적하속도를 100 ml/min, 교반속도를 1,000 rpm, Na₂CO₃과 CaCl₂ 수용액의 농도를 0.05 mol/l로 고정한 상태에서 불순물성분의 농도만을 생성하는 CaCO₃에 대하여 0~10 mol% 범위에서 변화시켜 실험하였다. 반응온도는 calcite와 vaterite의 생성온도 영역의 경계인 30°C와 calcite와 aragonite의 생성온도영역의 경계인 47°C로 하여 실험하였다

Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO를 Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺ 형태로 존재하게 하기 위하여 FeCl₃, AlCl₃, MgCl₂를 증류수에 용해시켜 사용하였고, SiO₂는 시판되는 특급시약을 -500#로 분쇄하여 Slurry 상태로 사용하였으며, 이들 4가지 성분은 모두 conditioning 단계에서 CaCl₂수용액에 첨가하였다. Na₂O와 K₂O는 물과 접촉할 경우 가수분해반응에 의하여 각각 NaOH와 KOH가 되므로 NaOH와 KOH를 증류수에 용해시켜 0.1 mol/l로 만든 다음 소정 량을 Na₂CO₃ 용액에 Conditioning 단계에서 첨가하였다. 실험결과 Al³⁺, SiO₂, Na₂O, K₂O는 탄산칼슘의 성상에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으나, Fe³⁺는 생성된 탄산칼슘 입자의 백색도를 떨어뜨렸고 Mg²⁺는 탄산칼슘 동질이상중 준안정상인 aragonite과 vaterite의 생성수율을 증가시켰다.

Fig 4 및 Fig. 5에 그 결과를 나타내었다 Fig. 4는 탄산칼

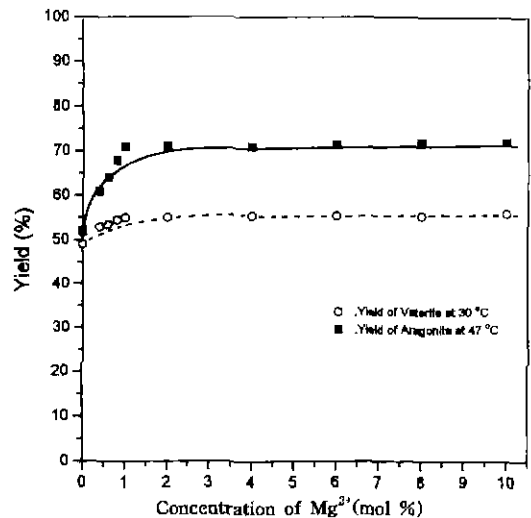


Fig. 5. The effect of Mg²⁺ on the yield of CaCO₃ polymorphs.

Table 1. Chemical composition of domestic limestone

Content No.	CaO (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)	MgO (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	Fe ₂ O ₃ (wt.%)	Whiteness (%)	Remarks
1	55.2	0.02	0.10	0.45	0.04(0.05)	94.5	재천 갑산층 A1
2	54.2	0.53	0.56	0.55	0.07(0.09)	94.1	정선 풍촌층 A1
3	53.9	0.21	0.67	0.02	0.11(0.14)	93.6	정선 풍촌층 B1
4	50.3	1.66	5.10	0.08	0.19(0.24)	92.3	단양 홍월리층 A1
5	50.9	1.56	4.87	0.06	0.21(0.26)	92.0	단양 홍월리층 A2
6	53.3	0.98	0.47	0.83	0.27(0.34)	90.4	증산 풍촌층 C1
7	50.0	1.83	3.56	0.53	0.35(0.44)	89.9	증산 화절층 A1
8	51.9	1.16	5.86	0.56	0.50(0.63)	88.6	정선 풍촌층 B2
9	50.97	0.44	3.13	0.85	0.76(0.95)	84.5	정선 풍촌층 A2
10	49.68	1.72	3.01	0.35	1.79(2.24)	70.1	증산 풍촌층 C2

*Fe₂O₃함량중 ()안의 숫자는 CaCO₃에 대한 Fe의 몰비임

습의 백색도와 Fe성분 함량과의 관계를 보인 것이다. 그림중 실선은 CaCl₂수용액에 FeCl₃수용액을 Fe³⁺/CaCO₃ 몰분율이 0~10%가 되도록 첨가하고 40°C에서 40°C의 Na₂CO₃ 수용액을 적가하여 생성된 탄산칼슘의 백색도를 측정된 결과이다.

그림에서 보는 바와 같이 탄산칼슘의 백색도는 Fe함량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 특히 Fe³⁺/CaCO₃ 몰분율이 0~1%사이 일 때 가장 급격한 감소 현상을 나타낸다. 이는 용존하는 Fe³⁺가 Na₂CO₃으로부터 공급되는 OH⁻에 의해 적갈색의 Fe(OH)₃ 미립자로 변하여 탄산칼슘과 공침하거나 탄산칼슘 입자에 내포되기 때문인 것으로 판단된다.

그림중 점선은 Table 1과 같은 조성을 갖는 국산 석회석을 -325 mesh로 분쇄한 다음 백색도를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 중질탄산칼슘의 백색도도 경질탄산칼슘의 경우와 같이 Fe량이 증가에 따라 감소되지만, Fe농도 약 0.5%를 기준으로하여 Fe량이 많아지면 동일 Fe농도에서는 중탄의 백색도가 경탄의 백색도보다 전체적으로 높은 경향을 나타낸다. 이는 경탄의 경우 Fe성분이 대부분 미세한 적갈색의 미립 Fe(OH)₃로 존재(Fe(OH)₃의 비표면적이 큼)하는데 반하여 중탄의 경우는 분쇄에 의하여 새로 생성되는 결정면이 불완전하여 산란되는 빛이 많이 많을 뿐만 아니라 Fe성분도 백색도에 악영향을 크게 미치지 않는 Siderite, Actinolite, Muscovite 혹은 다른 광물과의 고용체 형태로 존재하는 양이 많으며, 이러한 Fe를 함유하는 물질의 입도 또한 경탄의 경우에 비해 크기 때문인 것으로 생각된다.

한편, Mg²⁺의 영향을 나타낸 Fig. 5는 calcite과 vaterite의 생성온도 영역의 경계선인 30°C에서 Mg²⁺의 첨가량을 0 mol%에서 10 mol%까지 증가시킴에 따라 vaterite의 생성수

율이 약 5%정도 증가하고, calcite과 aragonite의 경계선인 47°C에서는 aragonite의 생성수율이 약 25%정도 증가함을 나타낸다. 이와 같이 Mg²⁺이 calcite 와 aragonite의 생성수율을 증가시키는 이유를 原田¹⁰⁾ 등은 "탄산염 수용액과 칼슘염 수용액을 반응시켜 CaCO₃를 생성시키는 반응계에서 반응용액속에 Mg²⁺이 존재하면 Mg²⁺의 강전장에 의해 물분자가 Mg²⁺에 강하게 흡착되고 결국 물분자의 배향이 자유롭지 못하게 되어 준안정상인 aragonite 와 vaterite의 생성수율이 높아지는 것이라고 설명하였으며, Roy⁷⁾ 등은 반응용액속에 Mg²⁺이 존재하면 공급되는 탄산기와의 반응에 의해 가장 먼저 MgCO₃·3H₂O가 생성하고 이 MgCO₃·3H₂O를 핵으로 하는 CaCO₃의 적층성장(epitaxial growth)이 일어나면 생성되는 CaCO₃는 aragonite이 된다고 설명하였다.

3.3. 수소이온 농도의 영향

pH가 탄산칼슘 등질 이상의 생성수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 반응용액 적하속도를 100 ml/min, 교반속도를 1,000 rpm, Na₂CO₃과 CaCl₂ 수용액의 농도를 0.05 mol/l로 고정된 상태에서 반응액의 pH를 6~13범위에서 변화시켜 보았다. 반응온도는 calcite과 vaterite의 생성온도 영역의 경계인 30°C와 calcite과 aragonite의 생성온도영역의 경계인 47°C로 하여 실험하였다. pH조절을 위하여 산성 영역에서는 CaCl₂용액에 HCl을 일정량 첨가하였고 알칼리성 영역에서는 Na₂CO₃용액에 NaOH를 첨가하였다. pH 조절제를 첨가하지 않을 경우 CaCl₂ 0.05 mol/l 용액의 pH는 5.85 이었고 Na₂CO₃ 0.05 mol/l 용액의 pH는 11.21이었으며, 이 두 용액을 同量으로 반응시킬 경우의 pH는 7.54였다

실험결과를 도시한 Fig. 6에서 보는 바와 같이 30°C의 경우는 pH 8~11사이에서 vaterite의 생성수율이 60~81%로 가

장 높고, 나머지 pH영역에서는 vaterite의 생성수율이 50% 이하가 되어 calcite이 주로 생성함을 알 수 있다. 47°C의 경우도 이와 비슷하게 pH 8~11 사이에서 aragonite의 생성수율이 62~71%로 가장 높고 나머지 영역에서는 calcite이 주로 생성하고 있다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유로는 pH에 따른 용존 탄산기(H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻)의 농도의 영향으로 생각된다. 즉, Fig. 7에 나타난 탄산기의 몰비와 pH와의 관계도⁹⁾로부터 pH 6~8에서는 H₂CO₃와 HCO₃⁻가 주로 존재하고 pH 8~11사이에서는 HCO₃⁻와 CO₃²⁻가 존재하며 pH 11이상의 영역에서는 거의 CO₃²⁻만이 존재함을 알 수 있으며 따라서 HCO₃⁻가 aragonite 나 vaterite의 생성과 깊은 관계가 있을 것으로 생각된다.

아울러 본 실험의 결과로부터 다음과 같은 가정을 할 수

있다.

1) CO₃²⁻는 결정핵의 생성을 촉진시키며 따라서 CO₃²⁻의 존재비가 클수록 생성 CaCO₃의 입도는 미세해지며, 이 미세 CaCO₃는 높은 표면에너지 때문에 순간적으로 calcite로 결정화하여 미세 calcite 단결정 또는 그 응집물로 석출한다

2) HCO₃⁻는 OH가 풍부한 환경에서는 HCO₃⁻ + OH⁻ → CO₃²⁻ + H₂O로 되지만, OH가 부족한 환경에서는 HCO₃⁻가 Ca²⁺와 직접 결합하여 중간생성물인 CaHCO₃⁺가 생성하고 이 CaHCO₃⁺ CaCO₃ 격자사이에 분포하므로써 생성하는 CaCO₃가 안정한 calcite로 성장하는 것을 방해하기 때문에 CaCO₃의 동질이상중 불안정한 aragonite과 vaterite의 생성수율이 증가한다.

3) H₂CO₃는 CaCO₃ + H₂CO₃ → Ca(HCO₃)₂ 반응과 Ca(HCO₃)₂ → CaCO₃ + CO₂ + H₂O 반응으로 나타내어지는 용해-석출 과정을 반복시킴으로써 탄산칼슘의 결정격자를 안정한 상태로 재배열시켜 탄산칼슘의 동질이상중 안정한 calcite의 생성수율을 증가시킨다

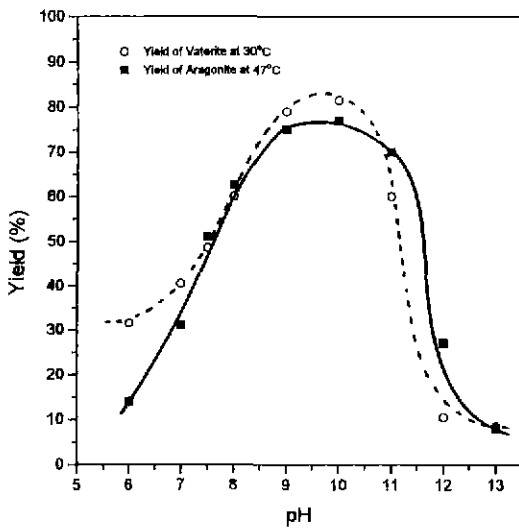


Fig. 6. The effect of pH on the yield of CaCO₃ polymorphs.

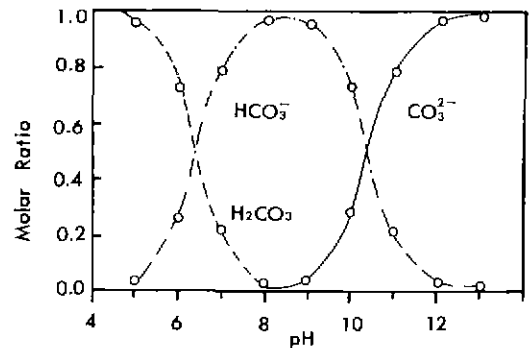


Fig. 7. Molar distribution of carbonate species at 15°C.

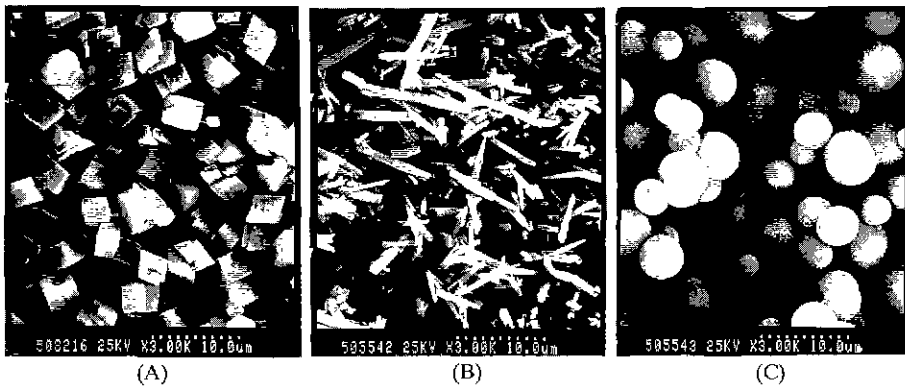


Photo 2. Scanning electron micrographs of CaCO₃ seed crystal.

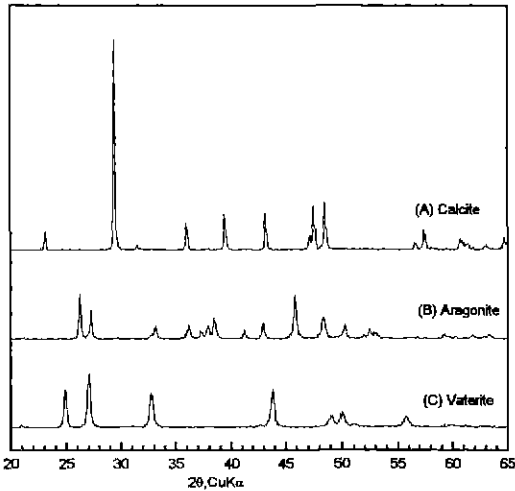


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of calcium carbonate represented in photo 2.

3.4. 종결정 첨가의 영향

종결정이 탄산칼슘 동질이상의 생성수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 반응용액 적하속도를 100 ml/min, 교반속도를 1,000 rpm, Na₂CO₃과 CaCl₂ 수용액의 농도를 0.05 mol/l로 고정한 상태에서 종결정인 calcite(photo. 2-A), aragonite(photo. 2-B), vaterite(photo. 2-C)의 첨가량을 생성 CaCO₃에 대한 중량비분율로 0~10%범위에서 변화시켜 실험하였다. Seed는 0.05 mol/l의 CaCl₂수용액에 첨가하였다. 따라서 생성물의 생성수율을 계산할 때는 첨가된 Seed 만큼의 생성율을 감하여 계산하였다. 반응온도는 calcite과 vaterite의 생성온도 영역의 경계인 30°C와 calcite과 aragonite의 생성온도영역의 경계인 47°C로 하여 실험하였다. Photo. 2-A,B,C에 대한 XRD분석 결과를 Fig. 8에 나타내었으며 종결정 첨가의 영향을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9의 결과로부터 calcite와 vaterite의 생성온도 경계인 30°C에서 calcite seed를 0~10%의 농도로 첨가할 경우 seed 첨가량이 많아질 수록 vaterite의 생성수율이 급격히 감소함으로써 calcite의 생성수율이 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 특히 이러한 현상은 0~2% 범위에서 현저하게 나타나고 있으며 이 때 calcite의 생성수율은 50% 정도에서 94% 정도로 증가함을 알 수 있다. 47°C에서는 calcite과 aragonite seed의 첨가 영향이 현저하게 나타나고 있으며, calcite seed의 첨가량을 0~10%범위로 증가시킬 경우 첨가량이 약 6% 일 때 calcite의 생성수율이 거의 100%에 달함을 알 수 있다. aragonite 종결정을 첨가할 경우는 첨가량 0~1%범위에서 급격한 aragonite 생성수율 증가 현상이 나타나고 있다. 따라서

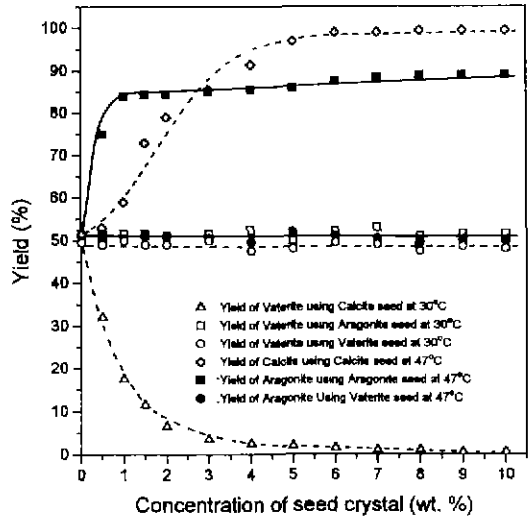


Fig. 9. The effect of seed crystal on the yield of CaCO₃ polymorphs.

calcite나 aragonite을 생성시킬 때 종결정을 사전에 첨가하는 것이 다른 동질이상의 혼입을 방지하는 유효한 수단이 될 수 있을 것으로 판단된다. 한편, 이와 같이 calcite 종결정이 calcite의 생성수율을 증가시키고 aragonite 종결정이 aragonite의 생성수율을 증가시키는 이유는 첨가된 종결정들이 핵으로 작용하여 그 표면에 결정을 석출시킬 때 자신의 결정구조와 같은 구조로 성분이온들의 위치를 재배열시키는 적층성장(epitaxial growth)을 하기 때문이라 생각되며, vaterite은 수용액에서 불안정하여 calcite로 전이하기 때문에 이와같은 현상이 나타나지 않는 것으로 생각된다.

3.5. 반응용액 적하속도의 영향

반응용액 적하속도의 영향을 조사하기 위하여, 교반속도를 1,000 rpm, Na₂CO₃과 CaCl₂ 수용액의 농도를 0.05 mol/l로 고정한 상태에서 반응용액인 CaCl₂와 Na₂CO₃ 0.05 mol/l 수용액의 적하속도를 10 ml/min~10000 ml/min의 유속으로 변화시켜 그 영향을 조사하였으며, 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응온도는 calcite과 vaterite의 생성온도 영역의 경계인 30°C와 calcite과 aragonite의 생성온도영역의 경계인 47°C로 하여 실험하였다.

Fig. 10의 결과로부터 반응용액의 적하속도를 10 ml/min에서부터 10000 ml/min으로 증가시키에 따라 aragonite과 vaterite의 생성수율이 약 2~3배 증가함을 알 수 있으며 생성물의 입도 또한 다소 미세하고 균일해짐을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 반응용액 적하속도의 증가에 따라 aragonite과 vaterite의 생성수율이 증가하며 그 입도가 미세하고

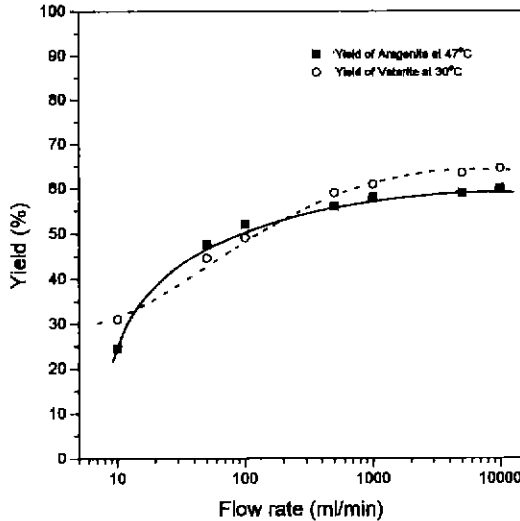


Fig. 10. The effect of injecting velocity of reactant solution on the yield of CaCO_3 polymorphs.

균일해지는 이유는 적하속도가 빠를 경우 결정핵의 생성이 단시간에 균일하게 이루어지고 결정성장 속도도 커지게 되어 성분 이온들이 안정한 결정격자의 위치로 배열될 틈도 없이 반응은 끝나 버려 결국 반응생성물의 입도는 다소 미세하고 균일해 지지만 그 결정구조는 높은 표면에너지를 갖는 불안정한 상태인 aragonite나 vaterite로 되는 것이라 생각된다. 한편 느린 적하속도의 경우는 위와 반대의 현상 및 aragonite과 vaterite의 불안정성 때문에 안정한 calcite의 생성수율이 증가하는 것으로 생각된다. 즉, 결정핵의 생성과 결정성장은 반응용액을 적하하기 시작할 때부터 적하를 완료할 때까지 계속하여 이루어지게 되는데, 적하속도가 느리면 생성물과 물과의 접촉시간이 길어지므로 반응초기에 생성된 aragonite나 vaterite의 결정핵은 부분적으로 calcite로 전이하게 되고, 전이에 의해 생성된 calcite입자도 그 이후의 반응에 결정핵으로 작용하게 되므로 결국 반응생성물의 calcite화가 촉진되며 입도는 불균일하게 되는 것으로 보인다

4. 결 론

$\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 침강성탄산칼슘의 생성수율, 입도, 백색도 등에 미치는 농도의 영향, 불순성분의 영향, pH의 영향, 종결정의 영향, 반응용액 적하속도의 영향 등을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 반응염의 농도가 크거나 그 적하속도가 빠를수록 반응 생성물중 불안정한 aragonite과 vaterite의 생성수율이

증가하며 생성물의 입도는 미세해진다. 특히 본 연구의 실험조건에서는 반응농도가 0.1~1.0 mol/l 일 때 aragonite 와 vaterite의 생성수율이 가장 높았다.

2. 국내에서 산출되는 석회석 중에 주로 존재하는 6종의 불순성분(Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Na_2O , K_2O)이 반응용액속에 이온상태(SiO_2 는 500 mesh이하의 고체상태)로 존재할 경우 Fe^{3+} 는 그 농도가 증가할수록 생성물의 백색도를 떨어뜨리고 ($\text{Fe}^{3+}/\text{CaCO}_3$ 몰분율이 0%일 경우 백색도 99.8에서 $\text{Fe}^{3+}/\text{CaCO}_3$ 몰분율이 10%일 경우 백색도 29.8), Mg^{2+} 는 aragonite의 생성수율을 증가시키나 다른 4가지 성분은 생성물의 성장에 별다른 영향을 주지 않는다.
3. pH 8~11영역에서는 aragonite나 vaterite의 생성수율이 높고 pH 6~8과 11~13영역에서는 calcite의 생성수율이 높다
4. 종결정으로 calcite, aragonite, vaterite를 각각 생성 CaCO_3 에 대한 중량백분율로 0~10% 첨가할 경우 calcite과 aragonite 종결정은 자신의 결정구조와 같은 CaCO_3 동질이상의 생성수율을 증가시키나, vaterite은 불안정하여 종결정으로서의 역할을 하지 못한다. 특히 본 연구의 실험 조건중 47°C에서 calcite Seed를 첨가하지 않을 경우 calcite의 생성수율은 50% 정도이나 calcite Seed를 6%이상 첨가하면 calcite의 생성수율이 거의 100%에 가깝게 증가하며, 동일조건에서 aragonite Seed를 첨가할 경우는 무첨가시 약 50%였던 aragonite의 생성수율이 2%이상 첨가하면 85%이상으로 증가한다

참고문헌

1. 日本石灰石鑛業協會：“石灰石의 용도와 특성”, 日本石灰石鑛業協會編, 103. 세스키印刷所, 日本 (1986)
2. 金炳熙의：“理化學辭典”, 成文理化學辭典 編輯委員會編, 771, 교육서관 (1993).
3. 宋泳俊, 朴贊勳, 趙東星：“反應溫度가 沈降性 탄산칼슘의 粒度 및 形狀에 미치는 影響”, 자원리싸이클링학회지, 4권 1호, 38~45 (1995).
4. B.D. CULLITY：“X線回折”, 韓鳳熙 譯, 半島出版社, 508~521 (1990).
5. 宋泳俊, 朴贊勳：“沈降性輕質碳酸칼슘의 生成反應과 結晶形狀에 關한 研究”, 한국자원공학학회지. 32권 5호, 425 (1995).
6. 原田, 後藤：日本鑛物學雜誌, 第3卷, 137 (1957).
7. James W. McCauley, Rustum Roy：“Controlled nucleation and crystal growth of various CaCO_3 phase by the silica

gel technique". American Mineralogist, Vol. 59, 947-963 (1974).

8. 猿橋勝子: "天然水中の物質代謝の研究", 日本化學雜誌, Vol 76, No. 11, 100-114 (1955).

* 1995년도 추계정기총회 및 제6회 학술발표회에서 발표함

* 자원리사이클링 학회지 4권1호 38~45 page에 수록된 "반응온도가 침강성탄산칼슘의 입도 및 형상에 미치는 영향"의 내용 중 41 page의 Fig. 1-A,B,C,D,E SEM 사진과 42 page의 Fig. 2-A,B,C,D,E가 인쇄과정에서 서로 바뀌었음을 알립니다.

International Symposium on Global Environment and Iron and Steel Industry (ISES '98)

April 14-16, 1996 Beijing, China

Scope

1. Assessment on Global Environmental Situation
2. Global Environment Protection Strategy
3. Iron & Steel Industry Environment Protection Policy
4. Iron & Steel Industry Environment Protection Technology :
 - 4-1 Ironmaking and steelmaking technology of energy saving and friendly environment
 - 4-2 New processes and technology of non-pollution and moderate pollution
 - 4-3 Control and treatment of air, water, solid waste and scrap
 - 4-4 Recycling of secondary resources in iron and steel industry

Schedule

Deadline for abstracts	June 30, 1997
Paper acceptance	July 31, 1997
Camera-ready manuscript	September 30, 1997
Final Circular	November 30, 1997

본 국제 심포지움에 관심있으신 분은 본 학회 사무국으로 연락바랍니다.