

## Ca(OH)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>계에서 바테라이트의 생성에 미치는 반응온도의 영향

박종력<sup>†</sup> · 최상근 · 김병곤 · 이재장\*

한국지질자원연구원 자원활용연구부

\*강원대학교 지구환경시스템공학부

(2002년 9월 29일 접수; 2002년 11월 21일 승인)

### Effect of Temperature on the Formation of Vaterite in Ca(OH)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> System

Jong-Lyuck Park<sup>†</sup>, Sang-Kuen Choi, Byoung-Gon Kim and Jae-Jang Lee\*

Minerals & Meterals Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 350-305, Korea

\*Department of Geosystem Engineering, Kangwon National University, Kangwon-do 200-701, Korea

(Received September 29, 2002; Accepted November 21, 2002)

#### 초 록

침강성 탄산칼슘은 충전용으로 매우 유용하며 제지, 페인트, 플라스틱, 고무, 잉크 등 광범위한 공업분야에 사용되고 있다. 탄산칼슘은 켈사이트, 아라고나이트, 바테라이트의 세 가지 동질상이 존재하며 그중 바테라이트는 천연적으로 산출되지 않는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>계에서 바테라이트 분체를 합성하고자 하였으며, 이때 반응도중 슬러리의 전기전도도, pH, Ca<sup>2+</sup> 이온농도 등을 측정을 행하였다. 반응이 종료된후 최종생성물은 XRD 및 SEM을 이용하여 분석하였다. 실험결과 반응온도 50°C 이상에서는 바테라이트와 함께 켈사이트, 아라고나이트가 혼재하게 됨을 알 수 있었으며 순수한 바테라이트를 합성하기 위해서는 반응온도를 40-50°C의 범위로 유지해야 함을 알 수 있었다. 또한 반응온도가 40°C에서 50°C로 증가함에 따라 생성되는 입자의 평균입도를 0.5 μm에서 0.8 μm까지 성장시킬 수 있음을 확인하였다.

#### ABSTRACT

Precipitated calcium carbonate is one of the most versatile mineral fillers and is consumed in an wide range of products including paper, paint, plastics, rubber, textiles, sealants, adhesives and printing ink and can be produced by several methods. Calcium carbonate has three isomorphism; vaterite, aragonite and calcite, with numerous variations of morphology in the natural mineral or organism. Formation process of vaterite in the reaction of system Ca(OH)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> were investigated by measuring the electrical conductivity, Ca<sup>2+</sup> ion concentration, pH in the slurries and by means of X-ray diffraction and electron microscopic observation. It was clearly established that the reaction temperature is important variable in the carbonation process; in general over 50°C, the vaterite was precipitated with the calcite and aragonite. SEM and XRD observations revealed that the vaterite formation could be prepared the temperature range of 40 to 50°C and mean size of particles in this range is controlled from 0.5 to 0.8 μm.

**Key words :** *Vaterite, Calcite, Aragonite, Carbonation process, Calcium carbonate*

#### 1. 서 론

탄산칼슘의 동질이상으로는 켈사이트, 아라고나이트, 바테라이트의 3가지 결정형이<sup>1-3)</sup> 있으나 이중 공업적으로 제조되어 사용되고 있는 것은 입방체 또는 방추형의 켈사이트와 침상 혹은 주상형의 아라고나이트를 주로 사용하고 있는 실정이다. 바테라이트는 화학양론적인 CaCO<sub>3</sub>가 아니라 MaCauley<sup>4)</sup>도 있으나 RaO<sup>5)</sup>에 의해 바테

라이트는 480°C 부근에서 가열에 의해 격자 용적이 증가하여 calcite로 전이되는 것이 확인됨으로써 동질이상으로 분류되고 있다. 이러한 바테라이트는 그 형태적인 특징으로 켈사이트, 아라고나이트에 비하여 비교적 분산성이 양호하며 커다란 조대 응집체를 함유하지 않기 때문에 종이, 도료, 고무 또는 플라스틱용 안료 및 충전제로 사용시 도장의 개선, 충전성 향상 등의 효과뿐만 아니라 제품의 물리적 강도, 광택성, 백색도, 인쇄특성 등의 향상<sup>6)</sup>을 가져올 것으로 여겨지고 있다. 그러나 바테라이트는 자연 상태에서 준안정상에 속하며 쉽게 다른 결정형으로 전이하기 때문에 천연적으로 거의 존재하지 않는 것으로 알려져 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong-Lyuck Park

E-mail : bellpower@orgio.net

Tel : +82-42-868-3593 Fax : +82-42-861-0850

따라서 이러한 바테라이트의 특성을 활용하고자 일본 및 미국 등에서는 오래 전부터 바테라이트의 공업적 제조방법을 개발하기 위한 노력이 진행되고 있다. 현재까지 알려진 제조방법으로는 용해성 칼슘염과 탄산염에 암모니아를 첨가해 수용액상에서 침전시키는 수용액상에서의 탄산화법(aqueous carbonation process), 비수성 용매를 carboxylic acid와 동시에 첨가하여 침전시키는 비수성 탄산화법(nonaqueous carbonation process), Autoclave를 이용한 고압, 고온 하에서의 제조법 등이 개발되어 있다.<sup>7,11)</sup> 그러나 이러한 vaterite의 제조방법들은 calcite 및 aragonite 결정형의 탄산칼슘 제조공정에 비하여 매우 복잡할 뿐만 아니라 생성되는 vaterite 입자의 입도 및 분산성이 매우 불균일하며 그 입도를 조절하기는 더욱 어려운 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 calcite 및 aragonite 결정형 침강성 탄산칼슘의 공업적 제조방법으로 널리 알려진 탄산화법(carbonation process)의 반응계를  $\text{Ca(OH)}_2\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O-CO}_2$ 계로 변환시킨 탄산화법을 적용하여 바테라이트를 합성하고자 시도하였으며 분산성이 양호하며 입도가 균일한 바테라이트 입자를 합성하기 위한 반응온도의 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

실험에 사용한 CaO는 순도 99% 이상의  $\text{Ca(OH)}_2$  시약을 1,000°C에서 1시간 소성하여 제조한 후 데시게이터에 보관하여 사용하였다.

$\text{CH}_3\text{OH}$ 는 순도 95%의 공업용 메탄올을 사용하였으며,  $\text{CO}_2$  가스는 순도 99% 이상의 것을 사용하였다.  $\text{H}_2\text{O}$ 는 용존 이온을 최대한 제거한 후 전기전도도 값이  $10\ \mu\text{S/cm}$  이하인 탈이온수를 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에 사용된 탄산화반응 장치는 1.5l 용량의 유리제로 그 구조를 Fig. 1에 나타내었으며  $\text{CaO-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  현탁액을 일정 wt%로 1kg을 제조하여 실험온도에서 약 1시간 교반하며 조건부여를 한 후 반응기에 일시에 붓고  $\text{CO}_2$  가스를 일정유량 도입하여 탄산화반응을 행하였다.

탄산화반응이 진행되는 동안 현탁액의 pH 및 전기전도도의 변화를 1분 간격으로 측정하였으며 반응도중 일정 시간 간격으로 현탁액 10 ml를 피펫으로 채취하여 원심분리를 행한 후 위쪽의 여액을 분리하여 키레이트 적정법을 사용하여 탄산화 반응도중의  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도를 측정하였으며 아래쪽의 침전물은 105°C에서 완전 건조한 후 XRD 및 FE-SEM을 이용하여 반응중간 과정에 대한 분석 및 중간생성물의 형태에 대한 관찰을 행하였다.

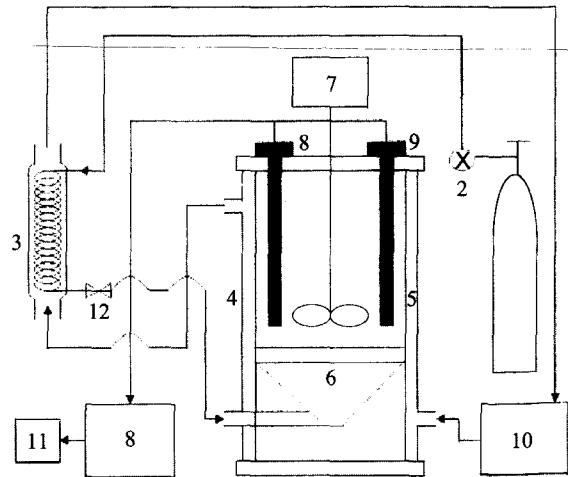


Fig. 1. Schematic diagram of reactor for carbonation process.  
 1. CO<sub>2</sub> gas Cylinder 2. Gas Regulator  
 3. Reflux Condenser 4. Reactor  
 5. Water Jacket 6. Dispersion Plate  
 7. Mechanical Stirrer 8. pH Meter  
 9. Conductivity Meter 10. Water Bath & Circulator  
 11. Voltage Stabilizer 12. Flow Meter

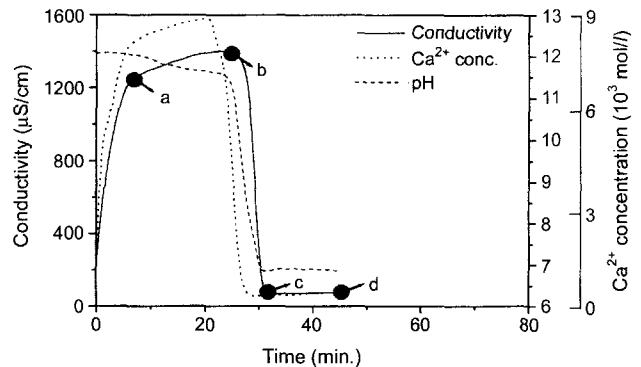


Fig. 2. Change of pH, conductivity and Ca<sup>2+</sup> concentration of lime slurry during carbonation reaction under the condition I.

최종반응생성물은 여과한 후 105°C의 진공항온기에서 건조시켜 그 성상을 XRD 및 FE-SEM을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Ca(OH)}_2\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O-CO}_2$ 계에서의 탄산화반응시 vaterite의 생성과정을 알아보고자  $\text{Ca(OH)}_2\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  현탁액 1kg을 40°C로 유지하면서  $\text{CO}_2$  가스를 500 ml/min의 유량으로 도입했을 때 pH, 전기전도도,  $\text{Ca}^{2+}$  이온농도의 변화를 1분 간격으로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 결과로부터 탄산화반응 초기부터 a점까지는 전

기전도도 및 용존 Ca<sup>2+</sup> 농도가 급격히 상승하였으며 pH는 일정한 값을 유지하였다. a점에서의 전기전도도는 1250 uS/cm, 용존 Ca<sup>2+</sup> 농도의 농도는 7.1×10<sup>-3</sup> mol, pH는 12.04이었으며 반응 진행시간은 5분이었다. a점을 지나면서 전기전도도 및 용존 Ca<sup>2+</sup> 농도는 다소 완만한 증가를 보이다 b점을 지나면서 급격히 감소함을 알 수 있다.

pH는 탄산화반응 초기부터 완만한 감소를 보이다 b점 부근에서 급격히 감소한다. b점 부근에서 급격히 감소하는 순서는 먼저 Ca<sup>2+</sup> 이온농도, pH, 전기전도도 순으로 감소가 시작되며 Ca<sup>2+</sup> 이온농도는 반응 진행시간 21분에서 8.9×10<sup>-3</sup> mol로 최대값을 나타내었고 전기전도도는 23분에서 1401 uS/cm로 최대값을 나타내었다. c점 부근에서 pH, Ca<sup>2+</sup> 이온농도, 전기전도도는 모두 최저값을 나타내었으며 이때 pH는 6.95, 전기전도도는 100 uS/cm, Ca<sup>2+</sup>

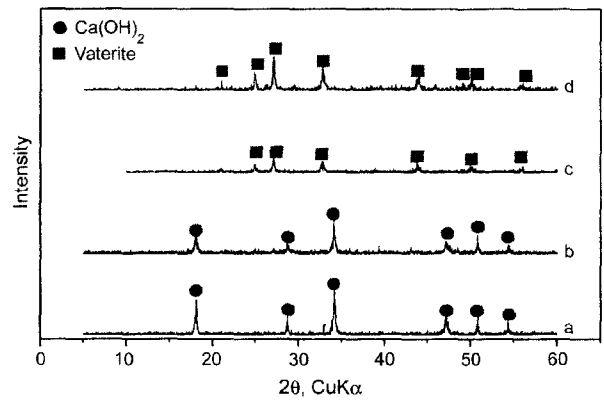


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the samples designated in Fig. 2.



Fig. 4. Scanning electron micrographs of the samples designated in Fig. 2.

이온농도는 거의 0을 나타내었다. c점 이후 d점까지는 pH, 전기전도도,  $Ca^{2+}$  이온농도 모두 거의 변화가 없었으나  $Ca^{2+}$  이온농도는 다소 증가하는 경향이 있다. 이는 탄산화 반응이 종결된 후 생성된 탄산칼슘이 다시 모액으로 용해되어 생기는 현상으로 판단되어진다.

따라서 탄산화반응의 종료는  $Ca^{2+}$  이온농도가 최저값을 나타내는 때로 판단되어지며 이때의 pH는 약 9.6이었다. 그러나  $Ca^{2+}$  이온농도를 연속적으로 측정하는 것은 불가능하기 때문에  $Ca^{2+}$  이온농도와 유사한 경향을 보이는 전기전도도 값을 측정하여 그 값이 100  $\mu S/cm$ 인 때를 탄산화반응의 종결점으로 판단하는 것이 적합하다고 여겨진다.

Fig. 3는 Fig. 2의 a, b, c, d의 각 지점에서 채취한 반응액을 105°C의 진공건조기로 완전 건조시켜 XRD를 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것으로 a, b점에서는  $Ca(OH)_2$  회절 피크만이 관찰되며 c, d점에는 vaterite의 회절 피크만이 관찰되는 것으로 보아 CaO는 a점에 도달하기 이전에 모두 수화되어  $Ca(OH)_2$ 로 전환되는 것으로 보이며, b점 부근에 이르러 과포화된 용액내에서 자발적 핵생성이 시작된 후, 결정핵이 성장하는 과정을 통하여 vaterite가 형성되는 것으로 보인다.

Fig. 4는 각 지점에서 채취한 반응액을 완전건조한 후 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. SEM 관찰결과로부터 탄산화반응이 Fig. 2의 b점에 도달할 때까지인 (a), (b) 및 (c)에서는 일정한 형태를 보이지 않고 있으나 입자성장단계로 여겨지는 b-c의 구간에서 채취한 (d)에서는 0.1  $\mu m$  이하 크기의 타원구형상 미세입자들이 관찰되었다. 탄산화반응이 종결된 이후인 c, d점에서 채취한 시료인 (e), (f)에서는 0.5  $\mu m$  정도의 입자 크기를 갖는 타원구형상의 입자들이 관찰되고 있으며 이 입자들은 Fig. 3의 XRD 분석결과로부터 모두 vaterite 입자임을 확인할 수 있었다.

탄산화반응시 계의 반응온도가 바테라이트 생성에 미치는 영향을 알아보기로 CaO 3.5 wt%,  $CH_3OH$  76.5 wt%,  $H_2O$  20 wt%을 혼합하여 제조한 현탁액을 실험하고자 하는 반응온도에서 1시간가량 교반한 후  $CO_2$  가스를 일정 유량 불어넣어 탄산화반응을 행하였으며 반응온도를 30°C에서 50°C까지 5°C 간격으로 변화시키면서 실험을 행하였다.

Fig. 5는 탄산화반응시 반응온도의 변화에 따른 pH와 반응시간의 관계를 나타낸 것으로 반응온도가 30°C에서 50°C로 증가함에 따라 pH가 최저값에 도달하는데 걸리는 반응시간이 45분에서 28분으로 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 Fig. 5와 동일한 조건에서 탄산화 반응시 반응온도의 변화에 따른 전기전도도와 반응시간의 관계를 나타낸 것으로 반응온도가 30°C에서 50°C로 증가함에 따라 전기전도도의 최대값이 2,840  $\mu S/cm$ 에서 783  $\mu S/cm$ 로 감소하며 최저값에 도달하는데 걸리는 반응시간 또한 44

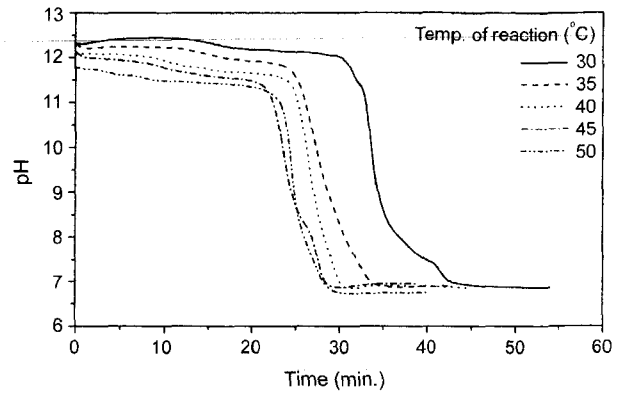


Fig. 5. Relationship between pH and reaction time during carbonation reaction of various temperature.

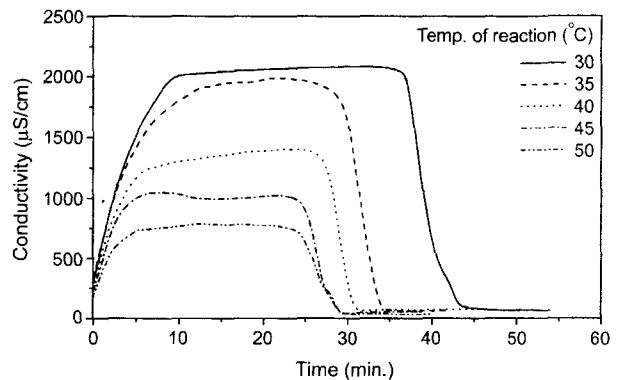


Fig. 6. Relationship between conductivity and reaction time during carbonation reaction of various temperature.

분에서 27분으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는  $CO_2$  가스의 용해도<sup>12)</sup>가 반응액의 온도가 상승함에 따라 저하되기 때문에 발생하는 현상으로 판단되어진다.

반응온도 30°C에서 실시한 탄산화반응 실험에서 반응종료시간이 30°C 이상에서의 실험들에 비해 상대적으로 증가하는 이유는 반응시간 29분부터 39분까지 약 10분간 반응액에 겔화가 발생하여 점도가 급격하게 상승함에 따라 반응액을 강력하게 교반한다 할지라도 반응기내로 도입되는  $CO_2$  가스와의 반응성이 저하되어 나타난 현상으로 여겨지며 겔화된 반응액은 서서히 탄산화가 진행되며 액화되기 시작하며 약 39분 이후에는 완전히 액화되었다.

Figs. 5, 6의 반응생성물에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 7에 나타내었으며 반응온도 30-45°C에서는 겔화여부 상관없이 모두 바테라이트 회절피크만이 관찰되었고, 50°C에서는 약간의 켈사이트와 아라고나이트의 회절피크가 관찰되었다.

Figs. 5, 6 및 7의 결과로부터 반응온도가 상승함에 따라 겔화 여부와 상관없이 탄산화반응 종결시간이 감소되는 것을 알 수 있다. 그러나 반응온도가 50°C 이상이 되면 켈사이트 및 아라고나이트가 혼재하게 되므로 높은 수

율의 바테라이트를 합성하기 위해서는 반응온도를 50°C 이하로 조절할 필요가 있다.

결국 높은 수율의 바테라이트를 빠른 시간안에 합성하기 위한 최적의 반응온도는 45°C로 판단되어진다.

Fig. 8은 반응온도를 변화해가며 탄산화반응을 행하여 얻어진 반응생성물들을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것으로 (a)-(e)는 모두 타원구형상의 바테라이트 입자이나 (e)의 반응온도 50°C에서의 생성물에서는 다

량의 입방형 켈사이트 입자 및 침상형 아라고나이트 입자가 혼재되어 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 7의 XRD 분석결과와도 일치하는 결과이다. 또한 생성된 바테라이트 입자의 크기는 반응온도를 30°C에서 50°C로 증가시키에 따라 그 장경이 약 0.5 μm에서 0.8 μm로 성장함을 Fig. 8의 SEM 관찰결과를 통하여 알 수 있으며, 입도 분포의 범위는 40°C와 45°C에서 가장 좁은 것으로 보여진다.

#### 4. 결 론

Ca(OH)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>계에서 바테라트의 생성에 미치는 반응온도의 영향을 알아보려고 Ca(OH)<sub>2</sub> 시약을 출발물질로 하여 수행한 탄산화반응 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 증가함에 따라 탄산화반응이 종결되는 시간은 감소되어진다.
2. 반응온도가 증가함에 따라 생성되는 바테라이트 입자의 크기는 다소 증가하는 경향을 보이나 그 입도는 점차 불균일 해진다.
3. 반응온도가 50°C 이상이 되면 바테라이트 입자외에 켈사이트 및 아라고나이트 입자가 혼재되기 시작한다.
4. 균일한 입도 분포를 갖는 순수한 타원구형상 바테라이트 입자를 합성하기 위한 반응온도는 40-45°C의 범위이다.

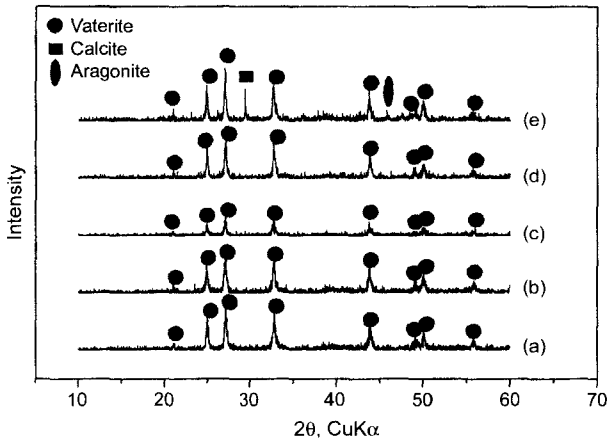


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of vaterite formed at various temperature. temperature of reaction; (a) : 30°C (b) : 35°C (c) : 40°C (d) : 45°C (e) : 50°C

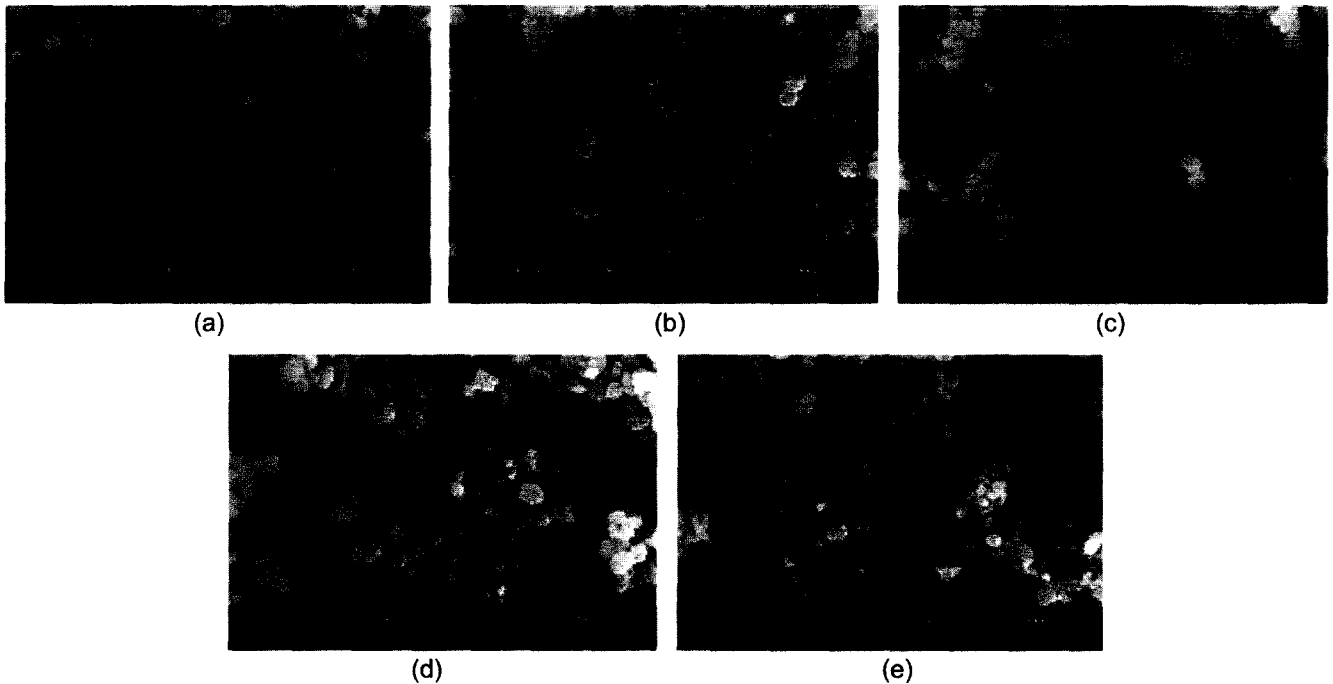


Fig. 8. FE-SEM of vaterite formed at various temperature. temperature of reaction; (a) : 30°C (b) : 35°C (c) : 40°C (d) : 45°C (e) : 50°C.

## REFERENCES

1. S. J. Kim, Mineral Technology, Paengsang Inc., 500-52, 1996.
2. H. Vater., Z. Krist., **21** 433 (1893).
3. E. W. G. meigen., *Verh. Ges. Deutsh Natur.*, **2** 124 (1911).
4. J. W. McCauley.; R. Ray., *Amer. Min.*, **59** 947 (1974).
5. M. S. RaO., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** 1414 (1973).
6. John C. W. Evans, Use of Neutral size CaCO<sub>3</sub> Filler Gaining Wider use in Papermaking, Pulp & Paper for may 1983, pp100-01, 1983.
7. Japan Patent Koukai Tokkyo Kouhou S61-77622.
8. Japan Patent Tokkyo Kouhou S38-18653.
9. Japan Patent Kpikai Tokkyo Kouhou H5-155613.
10. K. Nakamae, S. Nishiyama, J. Yamashiro, Y. Fujimura, A. Urano, Y. Tosaki and T. Matsumoto, Nippon Sechaku Kyi-jaishi, 1995.
11. Issao Matsushita *et al.*, Synthesis of Vaterite by Carbonation Process in Awueous System, *J. the Ceram. Soc. of Jpn.*, **104** 1081-84 (1996).
12. G. Tari and J. M. F. Frerreira, Collodial Processing of Calcium Carbonate, *Ceram. Inter.*, **24** 527-32 (1998).