

## Synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate by homogeneous precipitate reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Jin-Koo Park<sup>†</sup>, Hyun-Seo Park\*, Ji-Whan Ahn, Hwan Kim\*\* and Charn-Hoon Park\*

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Taejeon 305-350 Korea

\*Mineral and Energy Resources Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

\*\*School of Materials Science & Eng., Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea

(Received May 19, 2004)

(Accepted June 2, 2004)

**Abstract** Formation behavior of aragonite precipitated calcium carbonate was investigated with changed the concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution and addition method which added in the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry at 75°C. In this reaction, we found that  $\text{Na}^+$  ions were substituted into  $\text{Ca}^{2+}$  ion site then disturb the growth of calcite, and while proceed the crystal growth in a certain direction and promote the formation of aragonite. Also, a decrease of reaction rate by control the concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$  ion, induce the homogeneous precipitate reaction and increase substitution ability of  $\text{Na}^+$  ions, consequently it was promote the formation and growth of aragonite.

**Key words** Precipitated calcium carbonate, Aragonite, Homogeneous precipitate reaction

## $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 수용액의 균일침전 반응에 의한 아라고나이트 침강성 탄산칼슘의 합성

박진구<sup>†</sup>, 박현서\*, 안지환, 김환\*\*, 박찬훈\*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, 대전, 305-350

\*인하대학교 자원공학과, 인천, 402-751

\*\*서울대학교 신소재공동연구소, 서울, 151-742

(2004년 5월 19일 접수)

(2004년 6월 2일 심사완료)

**요약** 반응온도 75°C에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry 및  $\text{NaOH}$ 의 혼합용액에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 농도 및 첨가방법을 변화시키면서 아라고나이트 침강성 탄산칼슘의 생성거동을 관찰하였다. 이 반응에서  $\text{Na}^+$  이온은 탄산칼슘 격자내의  $\text{Ca}^{2+}$  이온 자리에 치환되어 칼사이트의 성장을 지연시키고, 특정방향으로의 결정성장이 진행되어 침상형 아라고나이트의 생성을 유리하게 하는 것을 알 수 있었다. 또한,  $\text{CO}_3^{2-}$  이온농도 조절에 의한 반응속도의 감소는 균일침전반응을 유도하고,  $\text{Na}^+$  이온의 치환능력을 증대시켜 아라고나이트의 생성 및 성장을 촉진하는 것으로 판단되었다.

### 1. 서론

침강성 탄산칼슘은 침전 형성 시 용액에서의 반응 조건 즉, 용액의 조성, pH, 온도, 과포화도, 교반 속도, 이온 및 seed의 첨가와 종류 등의 영향에 의해 석출되는 상(phase)과 형상(morphology) 및 입자크기가 달라진다 [1-2]. 탄산칼슘은 열역학적으로 상온-상압 하에서 안정

하여 자연계에서 석출되기 쉬운 calcite와 불안정상인 aragonite, vaterite의 동질이상형을 가지고 있다. 이들 중, 아라고나이트 침강성 탄산칼슘은 aspect ratio(결정의 크기에 대한 길이의 비, 장경비)가 매우 큰 침상형으로서 고무, 플라스틱, 도료의 충전제나 제지용의 안료 등 산업 원료로 이용했을 때, 강도 증진은 물론 침상형의 복잡한 표면구조로 인해 백색도 향상 및 불투명도 조절이 가능해져 기계적·광학적 기능성을 부여할 수 있는 새로운 기능성 무기 분체로서 대용 가능하다.

그러나 아라고나이트 침강성 탄산칼슘은 대기압 중에서 매우 불안정하여 칼사이트로의 전이 속도가 빨라 합

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-42-868-3487

Fax: +82-42-861-3990

E-mail: parkjk714@hanmir.com

성이 매우 어려운 것으로 알려져 있으며, 이를 극복하기 위한 연구들이 많이 진행되어 왔다. Wray 등은 과포화 용액에서 준안정상의 아라고나이트와 vaterite의  $\text{CaCO}_3$  polymorph의 연구에서 반응온도가 올라감에 따라 아라고나이트의 석출비율이 점차 증가한다고 보고하였으며 [2], Lippman, Kojima 등은 과포화 용액에서의 칼사이트와 아라고나이트의 핵 생성 속도 및 결정성장 속도의 비교를 통해 준안정상인 아라고나이트의 석출에 미치는 온도 영향을 고찰하였다[3].

최근 수용액법을 이용한 아라고나이트 합성에 대한 연구 결과를 보면 Kitamura 등이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 첨가속도, 반응용액의 pH, 교반속도 및 scale up 등이 침상형 아라고나이트 생성에 미치는 영향을 보고하였으며[4], Konno 등은  $[\text{Ca}^{2+}]$ 와  $[\text{CO}_3^{2-}]$  이온의 영향과 NaOH의 첨가가 모든 온도조건에서 아라고나이트 생성을 촉진시킨다고 보고하였다[5].

그러나 이러한 연구 결과들은 특정조건에만 적용이 가능하여 다소 제한적이며, 다양한 반응인자가 생성상에 미치는 영향에 대한 일관성 있는 해석과 특히 첨가이온 및 반응속도 변화에 의한 아라고나이트 생성 기구 규명에 대한 고찰이 부족하였다.

본 연구에서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 반응을 이용하여 균일하고 aspect ratio가 향상된 아라고나이트 침강성 탄산칼슘을 합성하고자 하였으며, 첨가되는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 농도변화 및 NaOH 수용액의 첨가가 생성상에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

시약으로는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (95 %, Junsei chemical Co., Ltd.),

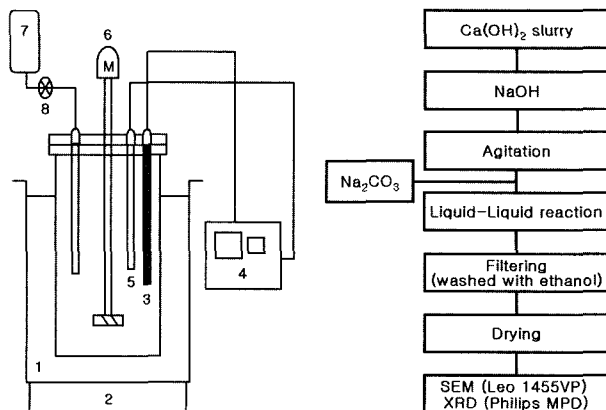


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus and experimental procedure. 1. Reactor 2. Water bath 3. pH electrode 4. pH Meter 5. Thermometer 6. Stirrer 7.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution 8. regulator.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (99 %, Junsei Chemical Co., Ltd.) 및 NaOH (98 %, DC Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. 반응에 사용된 반응기는 Pyrex 유리로 제작된 직경 10 cm, 높이 13 cm인 1.0l 용량의 원통형이며, 반응용액의 온도를 조절하기 위해 Water bath(Jeio Tech, WB02)를 사용하였다. 반응용액의 혼합과 균일한 반응을 유지시키기 위해 4 cm 길이의 impeller가 장착된 stirrer를 사용하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도와 탄산칼슘의 합성 및 분석과정을 순서도로 나타낸 것이다.

반응을 위해 먼저 1l 용기에 1.5 M의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry와 1 M의 NaOH의 혼합용액을 만든 후, 미리 제조한 1.5 M의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 3 ml/min의 속도로 첨가하면서 400 rpm의 속도로 교반하였다. 또한,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 농도( $7.50 \times 10^{-4} \sim 1.88 \times 10^{-4}$  M) 및 온도(40~75°C)를 변화시키면서 그 침전거동을 관찰하였다.

합성된 시료는 잔류하는 이온 성분들을 제거하기 위해 Ethanol로 2~3회 씻어주며 여과하고, 건조시킨 후 진공상태로 보관하였다. 생성된 분말의 상 분석을 위해 XRD (Philips MPD)를 사용했고, 생성상의 형상 및 aspect ratio는 SEM(Leo 1455VP) 분석을 통해 확인하였다.

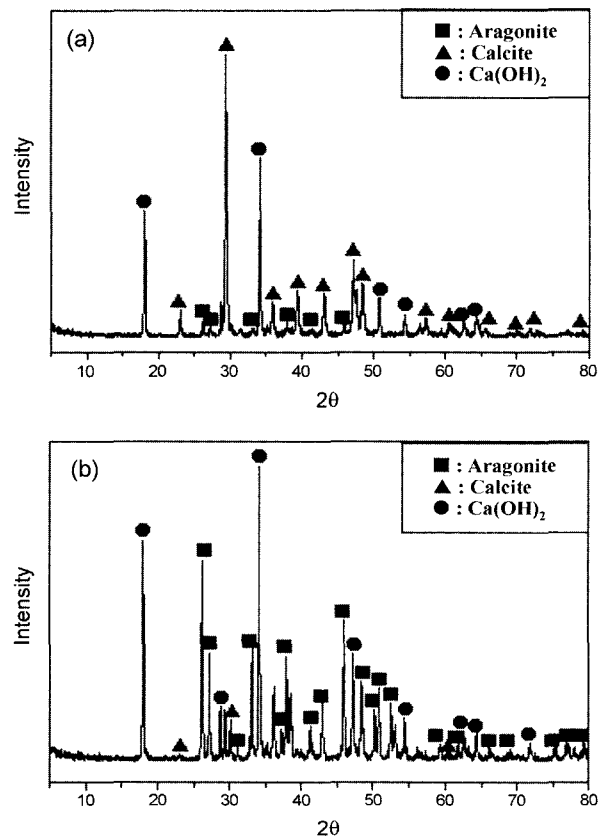


Fig. 2. XRD patterns for precipitated calcium carbonate prepared by 13.2 wt%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and 1.6 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (stirring rate : 400 rpm, reaction time : 2 hr, reaction temperature : 75°C).

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 13.2 wt%의  $\text{Ca(OH)}_2$  slurry와 1.6 M의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 400 rpm으로 교반하면서 2시간 반응시켜 얻은 침전물의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 아라고나이트는 고온 영역에서 합성되는 것으로 알려져 있지만 Fig. 2에 의하면 75°C 온도 조건에서도  $\text{Ca(OH)}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 혼합 방법에 따라 아라고나이트의 생성수율이 현저하게 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉,  $\text{Ca(OH)}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 동시에 반응시켰을 때(a)는 주로 칼사이트 peak가 관찰되었지만,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 3 ml/min의 속도로 천천히 떨어뜨리면서 반응시켰을 때(b)는 칼사이트 peak가 현저히 줄어들면서 아라고나이트 peak가 성장한 것을 알 수 있었다. 그러나 이와 같은 반응 시, 고온에서 용해도가 감소하는  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 반응하지 않고 잔류하는 것으로 관찰되어  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 용해도를 증가시키고 아라고나이트 생성수율을 높여야 할 필요성이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3에는  $\text{Ca(OH)}_2$  및 NaOH 혼합용액에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 3 ml/min의 속도로 첨가하면서 반응시켰을 때 생성된 침전물에 대한 XRD pattern을 나타내었다. Fig. 3에 의하면 NaOH 용액을 첨가했을 때, 아라고나이트의 생성수율이 미세하게나마 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 이온 반경이 작은  $\text{Na}^+$  이온이  $\text{Ca}^{2+}$  이온 자리에 치환되어 격자의 distortion을 일으키며, 입방형태인 칼사

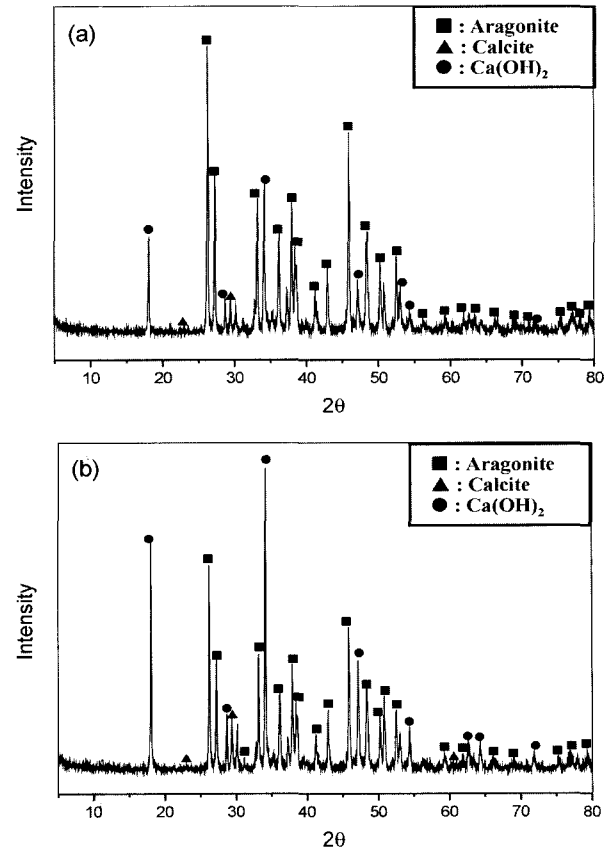


Fig. 3. XRD patterns for precipitated calcium carbonate prepared by  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  with addition of NaOH (a) or not (b).

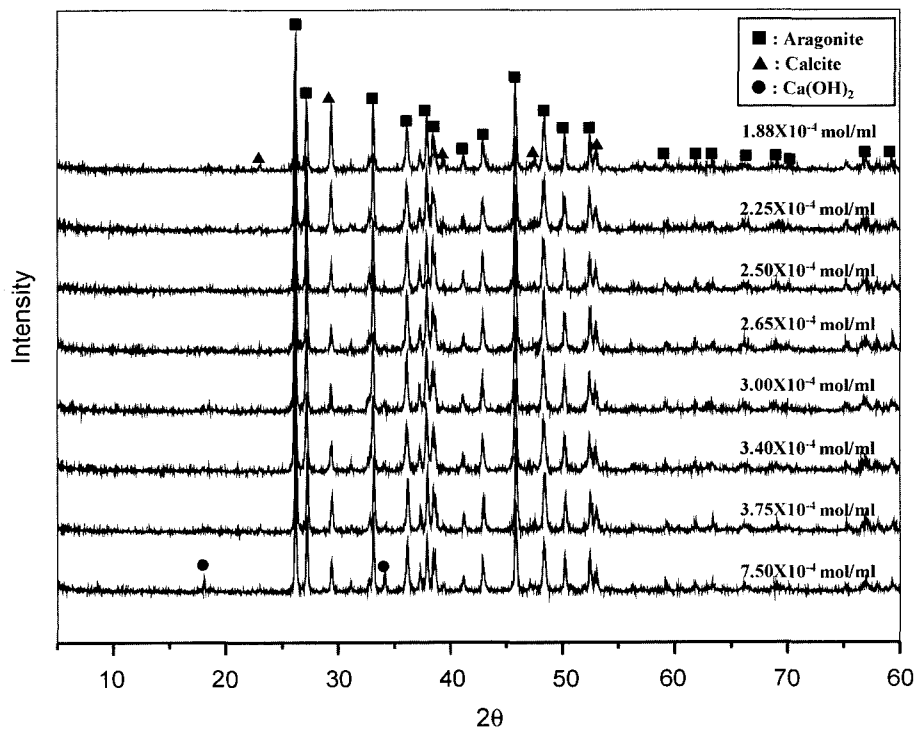


Fig. 4. XRD patterns for precipitated calcium carbonate prepared by  $\text{Ca(OH)}_2$  and various concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

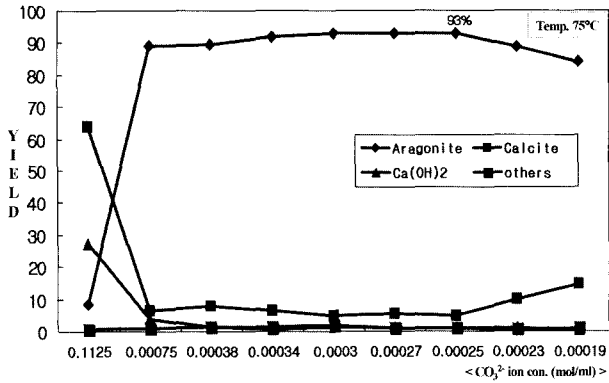


Fig. 5. Crystallinities of precipitated calcium carbonate prepared by various concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

이트 구조로의 성장을 억제하는 반면, 특정방향으로의 결정성장이 진행되는 침상형 아라고나이트의 생성이 촉진되는 것으로 판단된다.

Fig. 4에는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용액에 첨가되는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 농도를  $7.50 \times 10^{-4} \sim 1.88 \times 10^{-4} \text{ M}$ 까지 변화시키고 3 ml/min 속도로 떨어뜨리면서 아라고나이트 생성 거동을 관찰한 결과이다. Fig. 4의 XRD pattern에 나타난 것과 같이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도가 감소할수록 아라고나이트의 생성수율은 증가하는 반면, 칼사이트 및 미반응  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성수율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서, 낮은 농도의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  첨가는  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 반응속도를 감소시켜 반응용액 내에서 균일침전 반응을 유도시키며,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도를 지속적으로 증가시켜 미

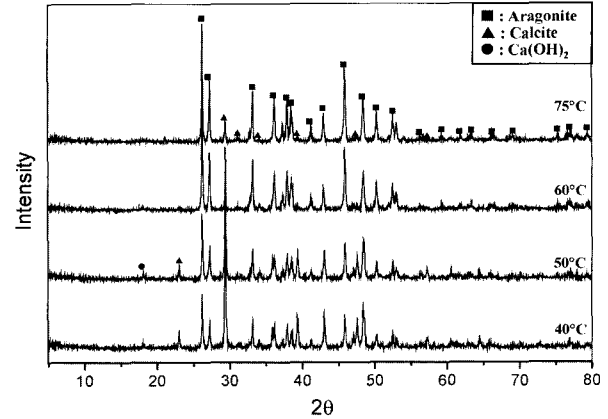


Fig. 6. XRD patterns and SEM photographs for precipitated calcium carbonate prepared by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $2.50 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at the various temperatures.

반응  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 없앨 수 있는 것으로 확인되었다. 또한, 반응속도가 감소하면서  $\text{Na}^+$  이온이  $\text{Ca}^{2+}$  이온 자리에 치환될 수 있는 확률이 증가하여 칼사이트 결정으로의 성장보다는 침상형 아라고나이트의 생성 및 성장에 이로운 것으로 생각된다. 그러나  $2.50 \times 10^{-4} \text{ M}$  보다 낮은 농도의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 첨가하면서 반응시켰을 경우에는 오히려 칼사이트 peak가 증가하는 것으로 관찰되어  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 농도변화에 따른 아라고나이트 생성수율 변화에는 한계점이 있는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 각 농도의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 반응시켰을 때 생성된 침전물에 대한 결정화도 분석결과로서  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도와  $\text{CO}_3^{2-}$  이온농도의 비( $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ )가  $10^4$  이상일

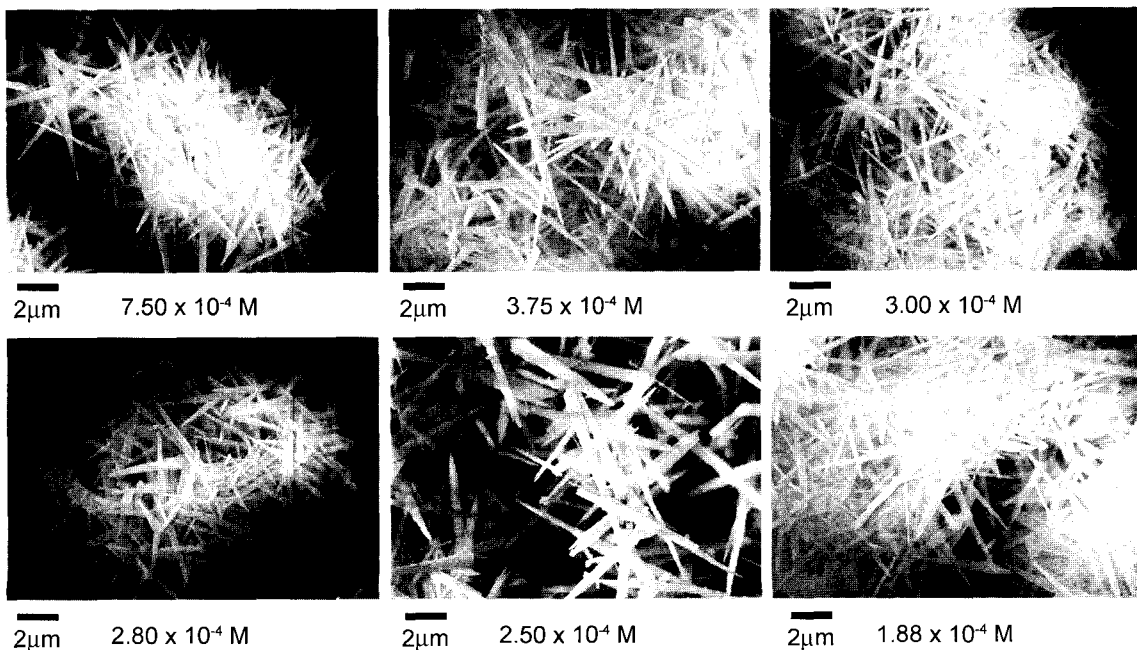


Fig. 7. SEM photographs of precipitated calcium carbonate by various concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

때, 90% 이상의 아라고나이트 생성수율을 얻을 수 있었으며, 특히  $2.50 \times 10^{-4}$  M의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 반응시켰을 때 가장 높은 아라고나이트 생성수율(93.0%)을 나타내었다. 그러나 Fig. 5의 XRD 분석 결과와 마찬가지로  $2.50 \times 10^{-4}$  M 보다 낮은 농도의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액과의 반응에서는 아라고나이트의 생성율이 감소하고 칼사이트 생성율이 증가하였다.

또한, 이러한 결과는 고온영역( $75^\circ\text{C}$ )에서 더욱 뚜렷하게 나타나는 것을 Fig. 6의 반응온도에 따른 침전물의 XRD 분석 결과로부터 확인할 수 있었으며, 이는 반응온도 상승에 따라 아라고나이트의 석출비율이 증가함을 나타내는 것이다[2, 5].

Fig. 7에는 각 농도의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 반응으로 생성된 침전물에 대한 SEM 분석 결과를 나타내었다. Fig. 7에 의하면 XRD 분석에서 나타난 것과 같이 침상형태의 아라고나이트가 생성된 것을 확인할 수 있으며,  $2.50 \times 10^{-4}$  M까지  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액의 농도가 감소함에 따라 아라고나이트의 생성수율(93%)과 함께 aspect ratio (~40)가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

13.2 w%의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry 및 1.0 M의 NaOH 혼합용액과 1.6 M의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액 반응을 통한 아라고나이트 침강성 탄산칼슘 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  slurry에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액을 3 ml/min의 속도로 떨어뜨리면서 반응시켰을 때, 칼사이트 생성이 현저히 감소하면서 아라고나이트 생성수율이 증가하였다.

2) 반응시 NaOH 수용액의 첨가는  $\text{Ca}^{2+}$  이온 자리에  $\text{Na}^+$  이온의 치환을 유도하여 특정방향으로의 결정 성장이 진행 되면서 침상형 아라고나이트의 생성이 촉진되는 것으로 판단되었다.

3)  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 반응 속도 감소에 의한 균일침전 반응은  $\text{Na}^+$  이온이 치환될 수 있는 확률을 증가시켜 아라고나이트의 생성을 촉진시켰지만  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  농도 감소에 따른 아라고나이트 생성수율 변화에는 한계점이 있는 것으로 나타났다.

4)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $2.50 \times 10^{-4}$  M의 농도에서 93%의 생성수율과 6~40의 aspect ratio(장경 :  $4.54\sim 9.28 \mu\text{m}$ , 단경 :  $0.25\sim 0.65 \mu\text{m}$ )를 갖는 침상형 아라고나이트가 생성되었으며, 온도 상승에 따라 생성수율 및 aspect ratio는 향상되었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] O. Sohnel and J.W. Mullin, "Precipitation of calcium carbonate", *J. Crystal Growth* 60 (1982) 239.
- [2] J.L. Wray and F. Daniels, "Precipitation of calcite and aragonite", *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2031.
- [3] F. Lippmann, "Sedimentary carbonate minerals", Springer-Verlag (1973).
- [4] M. Kitamura *et al.*, "Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions", *J. of Crystal Growth* 236 (2002) 323.
- [5] H. Konno *et al.*, "Effect of NaOH on aragonite precipitation in batch and continuous crystallization in causticizing reaction", *Powder Technology* 129 (2003) 15.