

침강성 탄산칼슘을 이용한 젖산칼슘 합성에 관한 연구

박주원 · 조계홍 · 박진구* · 안지환** · 한 춘[†]

광운대학교 화학공학과, *한국석회석신소재연구소, **한국지질자원연구원 자원활용연구부
(2007년 11월 23일 접수, 2008년 1월 16일 채택)

A Study on the Synthesis of Calcium Lactate Using Precipitated Calcium Carbonate

Joo-Won Park, Kye-Hong Cho, Jin-Koo Park*, Ji-Whan Ahn**, and Choon Han[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

*Korea Institute of Limestone & Advanced Materials, Danyang 395-903, Korea

**Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

(Received November 23, 2007; accepted January 16, 2008)

침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)과 젖산을 반응시켜 칼슘보강제, 조직강화제 등으로 사용되는 젖산칼슘을 제조하고자 하였다. 실험에 사용된 PCC는 탄산화법과 수용액법에 의하여 합성된 칼사이트와 아라고나이트를 사용하였으며, 이렇게 합성된 PCC를 batch 반응기 내에서 젖산용액과 반응시켜 젖산칼슘을 합성하였다. 생성된 젖산칼슘의 수율은 칼사이트를 사용한 경우가 초기반응속도가 느림에도 불구하고 최종수율은 더 높게 나타났으며, 칼사이트와 아라고나이트 모두 반응온도 60 °C까지 수율이 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이때의 최고수율은 아라고나이트 사용한 경우 85.0%, 칼사이트를 사용한 경우 88.7%를 나타내었다. 또한 젖산용액의 농도별 실험결과, 젖산용액의 농도가 2.0 mol% 이상으로 증가함에 따라 젖산 용액의 점도가 증가하여 물질전달이 이루어지지 않아 젖산칼슘의 수율은 감소하였다. 또한 생성된 젖산칼슘의 분석을 위해 SEM 및 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과 생성된 젖산칼슘은 반응조건에 상관없이 일정한 판상형의 결정임을 알 수 있었다.

Calcium lactate was prepared by reacting lactic acid with precipitated calcium carbonate (PCC) which was prepared by carbonation process (calcite) and solution process (aragonite). Effects of PCC morphology (calcite and aragonite) on calcium lactate by the solution process were investigated experimentally. Despite the slow forming rate at the initial stage, the final yield of calcium lactate appeared higher when calcite was used. Therefore, the maximum yield of calcium lactate using aragonite was 85.0% and that using calcite was 88.7%, respectively. For both cases, the optimum temperature for the preparation appeared at around 60 °C. Furthermore, the increase in lactic acid concentration over 2.0 mol% increased slurry viscosity and deteriorated mass transfer, which resulted in low yield of calcium lactate for both cases. SEM analyses showed that the prepared calcium lactate appeared as plate-like crystal form, irrespective of PCC morphologies, reaction temperatures, and concentrations of lactic acid.

Keywords: calcium lactate, precipitated calcium carbonate, lactic acid, calcite, aragonite

1. 서 론

탄산칼슘(CaCO₃)은 지표상에 존재하는 광물의 약 4% 정도를 차지하고 있으며 calcite, aragonite, vaterite 등과 같이 세 가지의 동질이상체(polymorphs)로 존재한다[1,2]. 일반적으로 탄산칼슘은 제조방법에 따라 원석의 파·분쇄에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)과 화학적인 침전 반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘으로 나눌 수 있다. 침강성 탄산칼슘의 제조 방법에는 기·액 반응[3,4], 액·액 반응[5,6]으로 구분된다. 전자는 탄산화법으로 수산화칼슘수용액에 이산화탄소를 흡수시키는 반응이고, 후자는 탄산염용액 반응법으로 각종 칼슘염 수용액과 다양한 탄산염 수용액에서 탄산칼슘을 제조하는 방법이다.

PCC는 불균일한 형태나 크기를 가진 다른 탄산칼슘보다 효과적인 성질을 가지고 있어 고무, 플라스틱, 제지, 페인트, 식품, 접착제 등에 다양하게 이용되고 있다[7]. 그러나 PCC는 인체에 대한 낮은 흡수율 때문에 식·의약 산업에 칼슘 공급원으로 사용되지 못하는 단점이 있다. 그러므로 PCC는 높은 흡수율을 위해 다양한 유기산들과의 반응을 통해 합성된 유기염의 형태로 식·의약 산업에 사용되어지고 있다. 이때 사용되는 유기산에는 젖산, 글루코산, 구연산, 판토텐산 등이 사용된다.

일반적으로 젖산칼슘은 높은 흡수율을 가지는 칼슘 보강제로서 식·의약 산업에서 널리 사용되고 있으며, 다양한 농작물과 절임식품들의 조직강화제로도 사용되고 있다[8]. 그러나 대부분의 젖산칼슘은 젖산과 GCC 및 각종 폐각 등과의 반응을 통해 제조되고 있으며 PCC를 사용하여 합성된 젖산칼슘에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 탄산화법과 수용액법에 의해 합성된 calcite와

[†] 교신저자(e-mail: chan@kw.ac.kr)

2. 실험

2.1. 실험시약 및 장치

본 연구에 사용된 반응기는 batch type으로서 내경 80 mm, 길이 95 mm의 Pyrex 재질의 유리로 제작되었다. 젖산용액은 증류수에 시약급 젖산을 용해하여 2.0~20.0 mol%의 젖산용액 100 mL를 제조하였고, 교반기로 30분 교반하면서 water bath를 이용하여 온도를 조정(20~80 °C)하여 실험에 사용하였다. 젖산용액과 PCC의 반응 시 pH 변화를 측정하기 위하여 pH meter (PH 211, Hanna)를 사용하였고, 반응에 사용된 PCC는 각각 탄산화법에 의해 합성된 calcite와 수용액법에 의해 합성된 aragonite를 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

액상반응법에 의한 젖산칼슘의 합성 실험은 Figure 1과 같은 공정개략도에 의해 이루어졌다. 최초의 실험조건은 젖산농도 2.0 mol%, 반응온도 20 °C로 각각 calcite와 aragonite로 실험하였으며 각 변수별로 수치를 변화하여 실험하였다. 반응이 종료될 때까지 stirrer로 교반시키면서 시간에 따른 젖산용액의 pH를 측정하였다. 젖산용액과 PCC의 반응은 발열반응이므로 온도에 민감한 pH는 측정시간에 따라 pH meter의 온도범위를 조절해 가며 pH를 측정하였다. 반응종료 시점은 PCC가 투입된 젖산용액의 pH가 6.5되는 시점으로 결정하였으며, 이 때 투입된 PCC의 양과 젖산용액의 농도를 계산하여 생성된 젖산칼슘의 수율을 계산하였다. 합성된 젖산칼슘용액은 먼저 반응시간별로 샘플링한 후 나머지는 여과, 건조, 분쇄하여 젖산칼슘 분말형태로 제조하였으며 생성된 젖산칼슘의 무게를 측

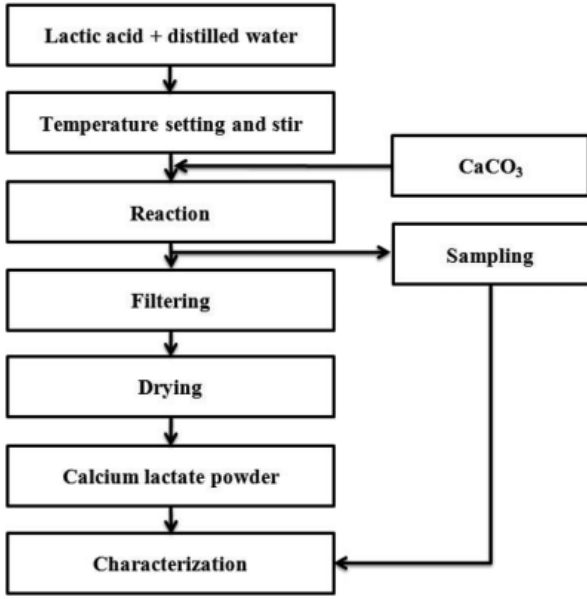


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedures.

aragonite를 사용하여 젖산용액과의 반응을 통해 젖산칼슘을 합성하고자 하였다. 이때 PCC의 동질이상체에 대한 영향과 반응온도 및 용액농도에 대한 반응특성을 평가하였으며, 생성된 젖산칼슘을 SEM과 FT-IR로 분석함으로써 반응특성을 고찰해 보았다.

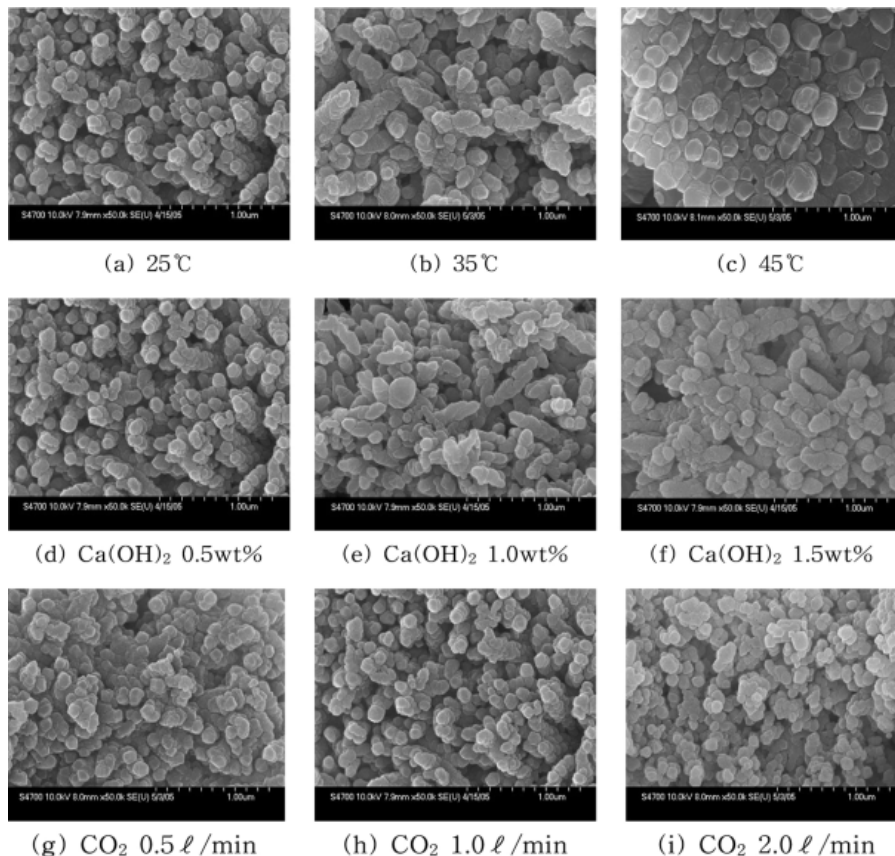
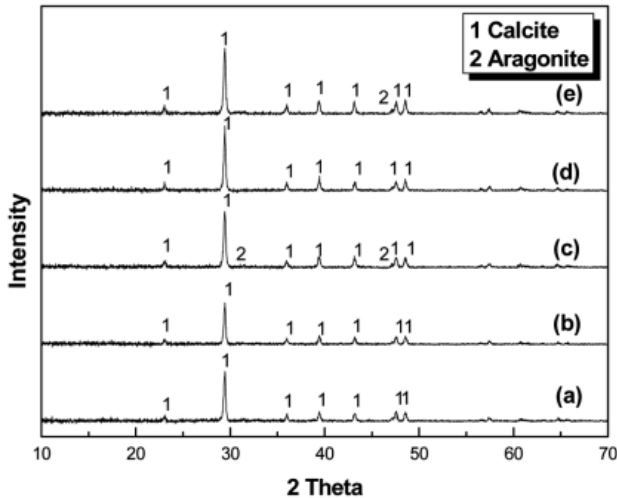


Figure 2. Scanning electron micrographs of precipitated calcium carbonate at various conditions.



(a) Ca(OH)₂ 0.5 wt%, CO₂ flow 1 L/min, Temp. 25 °C, Nozzle 1.0 mm
 (b) Ca(OH)₂ 0.5 wt%, CO₂ flow 3 L/min, Temp. 25 °C, Nozzle 1.0 mm
 (c) Ca(OH)₂ 2.0 wt%, CO₂ flow 1 L/min, Temp. 25 °C, Nozzle 1.0 mm
 (d) Ca(OH)₂ 0.5 wt%, CO₂ flow 1 L/min, Temp. 25 °C, Nozzle 0.2 mm
 (e) Ca(OH)₂ 0.5 wt%, CO₂ flow 1 L/min, Temp. 55 °C, Nozzle 1.0 mm

Figure 3. XRD patterns of prepared precipitated calcium carbonate.

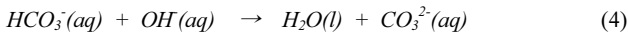
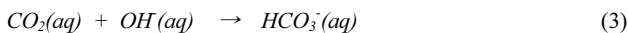
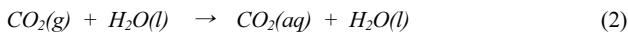
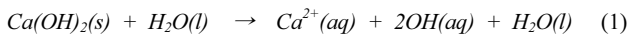
정하여 수율을 측정하였다. 분말상태의 시료는 SEM (S-470, Hitach) 및 FT-IR (Nicolet Magna 550 series II, Midac)로 분석하여 합성된 젯산칼슘의 상태를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Calcite 및 aragonite PCC 합성

젯산칼슘합성에 사용된 calcite와 aragonite는 각각 탄산화법과 수용액법에 의해 합성되었다.

수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 주입하여 PCC을 제조하는 탄산화반응은 CO₂(gas), H₂O(liquid), Ca(OH)₂(solid) 등의 기체, 액체 및 고체 등 3상을 포함하는 불균일 반응이다. Juvekar 등[3]은 수산화칼슘 현탁액의 탄산화반응을 다음과 같이 5단계의 기본반응들로 진행된다고 보고하였다.



이 반응은 기체-액체 접촉반응이므로 그 접촉방법이 PCC의 입도 및 형상에 큰 영향을 미치게 되며 현탁액의 농도, 온도 CO₂ 가스의 유량 등이 합성 변수로 작용된다. Figure 2와 3은 탄산화법에 의해 합성된 PCC의 SEM 및 XRD 결과를 도시한 것이다. 반응온도가 올라가면 Ca(OH)₂나 CO₂의 용해도는 감소하는 반면, 물질이동상수와 확산계수는 증가하게 된다. 따라서 반응온도가 증가할수록 용해도의 감소분보다 물질이동상수나 확산계수의 증가분이 커져야만 반응속도가 빨라지게 된다. 이러한 이

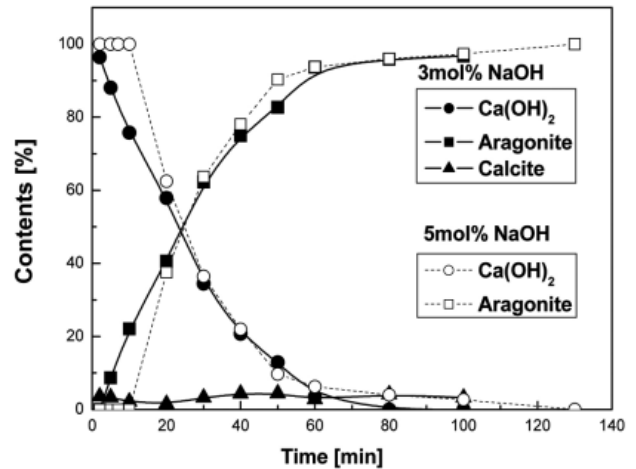
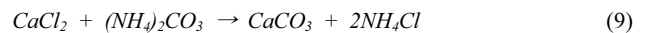
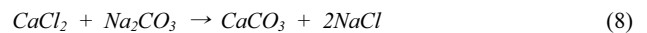
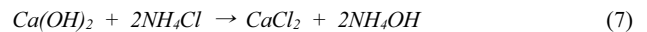
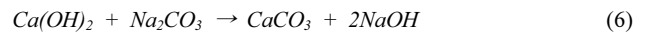


Figure 4. Effects of various NaOH concentrations on reactions.

유로 일정온도 이상에서는 낮은 Ca(OH)₂ 및 CO₂의 용해도에서 빠른 반응이 진행되므로 불균일, 불규칙적인 PCC 결정이 생성된다. 또한 현탁액의 농도가 증가 할수록 생성된 탄산칼슘의 입자는 밀집된 방추형의 형태로 나타나며, 이는 과포화도가 높을수록 에너지가 낮은 면뿐만 아니라 높은 면으로의 성장도 일어나기 때문에 이방성이 높은 연쇄상이나 방추형으로 성장한 것으로 사료된다. 그림에서와 같이 반응 조건에 따라 PCC의 입자 및 형상을 조절할 수 있었으며 본 연구에서는 최적조건에서 합성된 0.2 μm의 균일한 크기를 가지는 100% calcite를 사용하였다[9].

수용액법에 의해 제조되는 PCC는 일반적으로 고순도로서 의약품용으로 이용되고 있다. 수용액법은 식(6)~(9)와 같이 CaO을 수산화시켜 생성된 Ca(OH)₂나 암모니아 소다법의 부산물인 CaCl₂ 용액을 Na₂CO₃, NH₄Cl 또는 (NH₄)₂CO₃ 용액과 반응시켜 PCC를 얻는 방법으로 대별된다.



본 연구에서는 Ca(OH)₂과 Na₂CO₃과의 반응을 통해 PCC를 합성하였다. 또한 핵생성 속도를 조절하기 위하여 반응의 부산물로 생성되는 NaOH를 PCC 생성반응에 첨가하였으며, 그 결과 100%의 침상형 aragonite를 얻을 수 있었다. Figure 4와 5는 Ca(OH)₂/Na₂CO₃계에서 합성된 PCC의 NaOH의 농도에 따른 PCC의 형상과 결정 변화를 도시한 것이다. 그림에서와 같이 첨가된 NaOH의 농도가 3 mol%일 경우 최종 생성된 PCC는 일부 calcite가 존재하였으나 NaOH의 농도가 5 mol%일 때의 최종 생성된 PCC는 모두 aragonite임을 알 수 있었다. 또한 반응이 진행됨에 따라 생성되는 aragonite는 침상형의 형태로 결정화 되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 반응에 첨가된 NaOH의 공통이온 효과에 의해 Ca(OH)₂의 용해도가 감소하여 낮은 핵생성속도 영역에서 aragonite가 합성된 것으로 사료된다. 또한 NaOH의 농도가 3 mol%일 경우 반응 초기에 핵생성 속도가 높기 때문에 calcite가 생성된 것으로 판단된다.

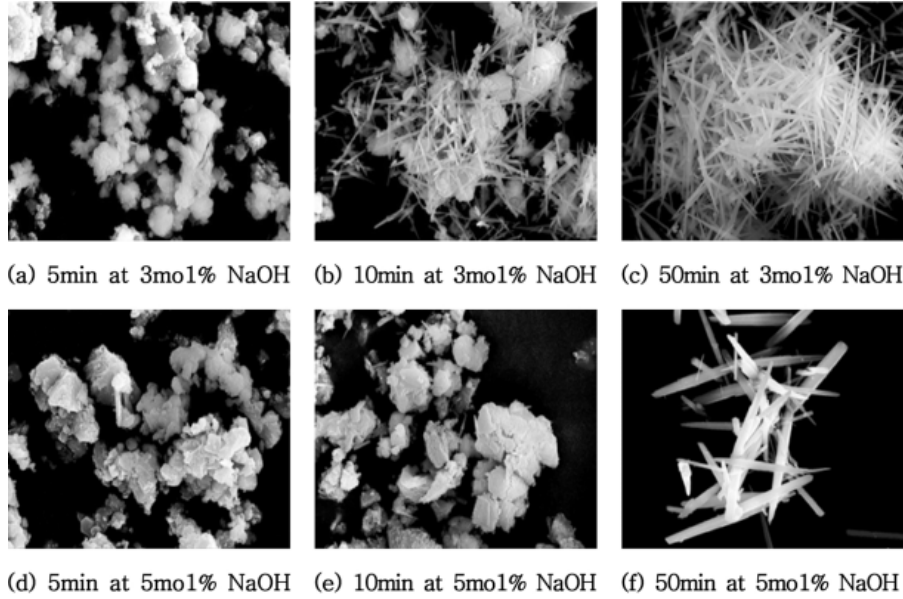


Figure 5. Scanning electron micrographs of precipitated calcium carbonate at various NaOH concentrations.

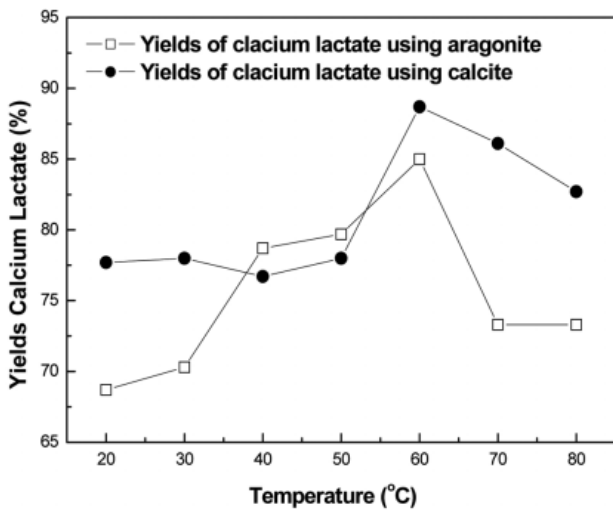


Figure 6. Effects of reaction temperatures on the calcium lactate yield using aragonite and calcite.

3.2. 반응온도 변화에 따른 calcite와 aragonite의 영향

먼저 반응온도 변화에 따른 젯산칼슘의 생성 변화를 알아보기 위하여 젯산용액 농도 2.0 mol%에서 온도범위 20~80 °C에서 각각 calcite와 aragonite를 사용하여 최종 생성된 젯산칼슘의 양을 고찰하였고 그 결과를 Figure 6에 도시하였다. 반응에 사용된 젯산 (L)과 PCC (Ca²⁺)는 다음의 반응에 따라 젯산칼슘(CaL₂)으로 합성된다[10].

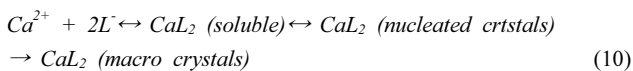


Figure 6에 나타난 바와 같이 젯산칼슘의 수율은 calcite와 aragonite를 사용한 경우 모두 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 70 °C 이상의 온도에서는 두 경우 모두 오히려 수율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

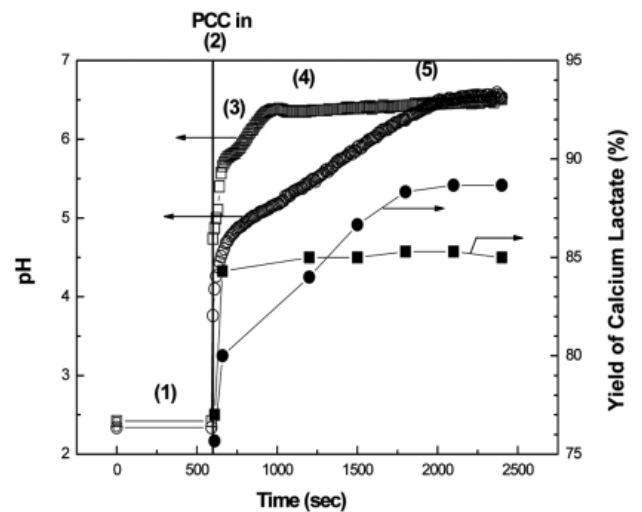


Figure 7. Variation of pH and yield of calcium lactate with reaction time in 2 mol% lactic acid solution by introducing PCC: (a) pH of lactic acid solution with aragonite (□); (b) pH of lactic acid solution with calcite (○); (c) Yield of calcium lactate using aragonite (■); (d) Yield of calcium lactate using calcite (●).

이때의 젯산칼슘의 최적 수율은 calcite를 사용한 경우 88.7%, aragonite를 사용한 경우 85.0%로 나타났으며, 두 경우 모두 최적 반응온도는 60 °C 부근에서 나타났다.

최적반응온도인 60 °C에서의 calcite와 aragonite의 반응특성 비교를 위해 반응시간대별 pH와 젯산칼슘의 수율을 측정하였으며 그 결과를 Figure 7에 도시하였다. 그림에서의 (1) 지점은 2.0 mol%의 젯산용액을 60 °C에서 20 min간 교반하는 구역으로 이때의 초기 pH는 2.38로 나타났다. 균일하게 교반된 젯산용액에 calcite와 aragonite를 투입하고 10 sec 후의 지점을 (2)로 표시하였다. PCC 투입과 동시에 반응이 급격하게 진행되었으며 이 지점에서의 젯산칼슘의 수율은 calcite를 사용한 경우

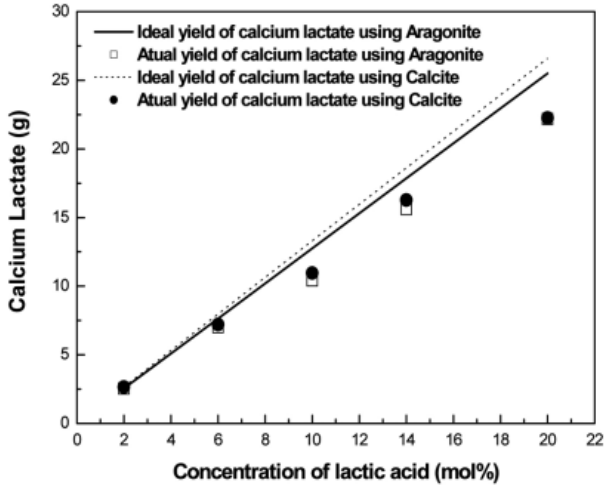


Figure 8. Yields of calcium lactate for various concentrations of lactic acid at 60 °C.

75.7%, aragonite를 사용한 경우 77.0%로 나타났다. 또한 (2) 지점에서는 pH도 급격하게 변화하여 초기 pH 2.38에서 4.10 (calcite 사용), 4.87 (aragonite 사용)로 증가하였다. Figure 7에서의 (3)과 (4)는 각각 PCC가 젯산용액에 투입된 시점에서 1 min 후, 20 min 후의 지점이다. (3)과

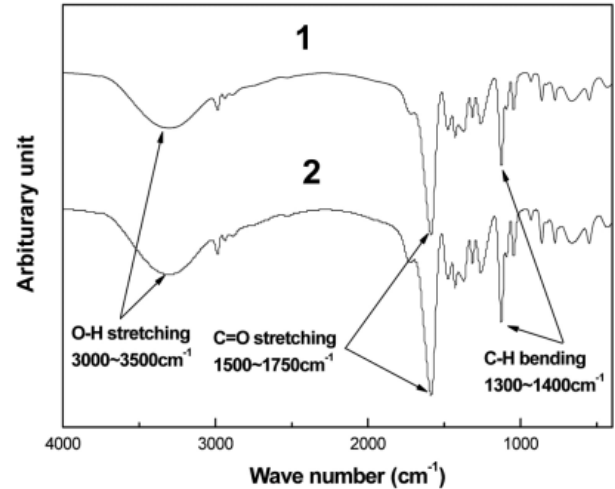


Figure 9. FT-IR spectra of calcium lactate using PCC: (1) Calcium lactate using aragonite; (2) Calcium lactate using calcite.

(4)지점에서의 pH 변화를 보면 초기반응속도가 빠른 aragonite의 경우 반응이 종결되어 (4)지점 이후에는 pH가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 반면 초기반응속도가 상대적으로 느린 calcite의 경우 (3)과 (4)지점에 걸쳐 pH가 증가하는 것을 볼 수 있으며 이와 함께 생성되는 젯산칼슘의

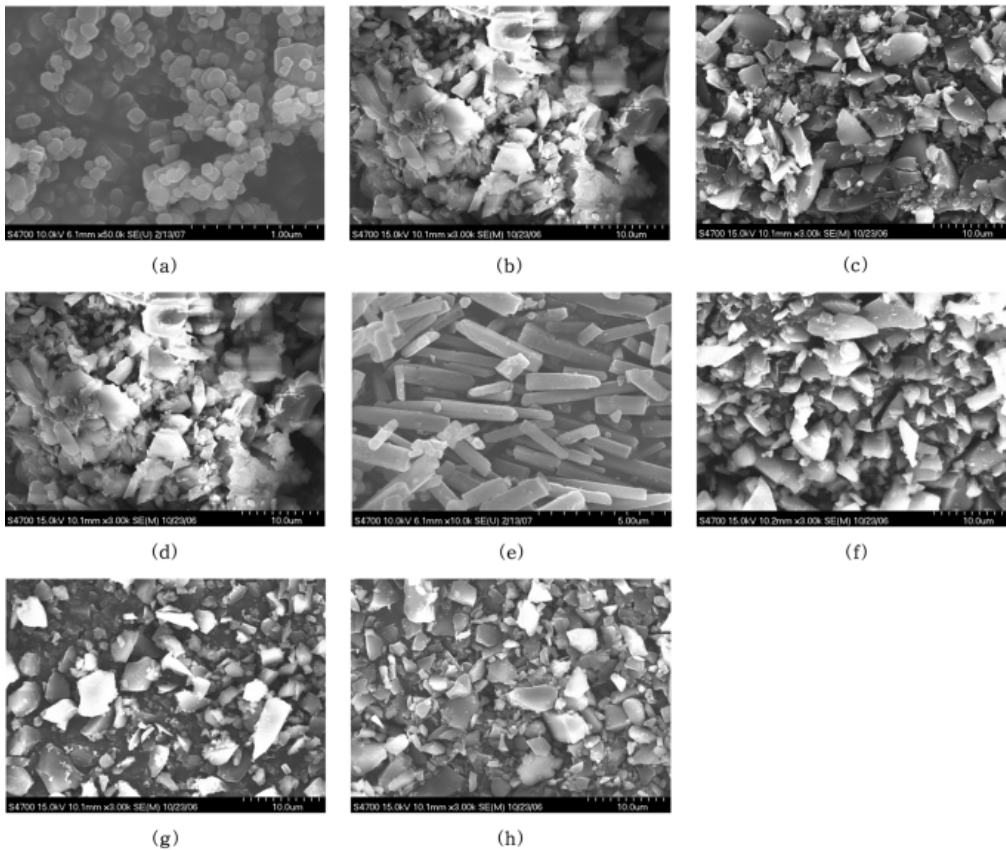


Figure 10. Scanning electron microscope of PCC and Calcium lactate: (a) Calcite, (b) Calcium lactate using calcite at 20 °C, 2 mol% lactic acid, (c) Calcium lactate using calcite at 60 °C, 2 mol% lactic acid, (d) Calcium lactate using calcite at 60 °C, 20 mol% lactic acid, (e) Aragonite, (f) Calcium lactate using aragonite at 20 °C, 2 mol% lactic acid, (g) Calcium lactate using aragonite at 60 °C, 2 mol% lactic acid, (h) Calcium lactate using aragonite at 60 °C, 20 mol% lactic acid.

수율도 증가하는 것을 알 수 있다. Calcite를 사용하여 젖산칼슘을 합성한 경우 PCC 투입 후 40 min 후인 (5)지점까지 pH와 생성되는 젖산칼슘의 수율이 증가함을 알 수 있었다. PCC는 그 결정 형태에 따라 각기 다른 용해도를 가지며(calcite : 1.4 mg/100 cm³ H₂O at 20 °C, aragonite : 1.5 mg/100 cm³ H₂O at 20 °C) 이러한 초기반응속도와 젖산칼슘 수율의 차이는 calcite와 aragonite의 용해도 차이에 의한 것으로 사료된다.

3.3. 젖산칼슘 합성 시 젖산용액 농도의 영향

수용액법을 이용한 젖산칼슘 합성 시 반응에 사용된 젖산용액의 농도 변화에 따른 젖산칼슘의 수율변화를 고찰하기 위하여 젖산용액의 농도를 2.0 mol%에서 20.0 mol%로 변화시키며 실험을 실시하였다. Figure 8은 반응온도 60 °C에서 젖산용액의 농도변화에 따라 calcite와 aragonite를 사용하여 생성된 젖산칼슘의 이론치 수율과 실제 수율을 비교한 것이다. Figure 8에서와 같이 젖산용액의 농도가 증가함에 따라 생성되는 젖산칼슘은 calcite와 aragonite를 사용한 경우 모두 이론치 수율보다 최대 17% 정도 감소하였다. 이는 반응에 사용된 젖산용액의 농도가 증가함에 따라 용액의 점도도 증가하여 젖산과 PCC간의 물질전달이 제대로 이루어지지 않아 젖산칼슘의 수율이 감소한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 PCC를 사용한 젖산칼슘 합성 시 낮은 젖산 농도에서 합성이 이루어져야 하는 것을 뜻하는 것이다.

3.4. 합성조건 변화에 따른 젖산칼슘의 FT-IR 및 SEM 분석

Calcite와 aragonite를 이용한 합성된 젖산칼슘의 특성을 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 분석하였다(Figure 9). 젖산칼슘의 FT-IR 스펙트럼 특징은 3000~3500 cm⁻¹ 범위에서 강한 O-H 결합과 1500~1750 cm⁻¹ 범위에서의 카르보닐 결합이다. Calcite와 aragonite를 이용해 본 연구에서 합성된 젖산칼슘의 FT-IR 스펙트럼 결과, Figure 9에서와 같이 일반적인 젖산칼슘의 특징인 O-H 결합, C = O 결합, C-H 결합이 각각 3000~3500 cm⁻¹, 1500~1750 cm⁻¹, 1300~1400 cm⁻¹ 범위에서 잘 나타난 것을 알 수 있었다. 또한 calcite와 aragonite를 사용한 경우 모두 동일한 FT-IR 스펙트럼 결과를 얻을 수 있었으며, 이에 PCC와 젖산과의 반응에서 생성되는 젖산칼슘은 PCC의 동질이상체에 상관없이 일정한 젖산칼슘이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

또한 합성조건 변화에 따른 젖산칼슘의 형상 및 입도를 관찰하기 위하여 반응전의 PCC와 생성된 젖산칼슘의 SEM 분석을 실시하였고 그 결과를 Figure 10에 도시하였다. Figure 10에서와 같이 반응에 사용된 PCC의 종류에 상관없이 생성된 젖산칼슘은 판상형의 결정상태를 나타내었다. 또한 반응온도 및 반응에 사용된 젖산용액의 농도 변화시에도 생성되는 젖산칼슘의 결정상태는 일정하였다. 이러한 결과는 PCC와 젖산과의 반응에 의해 합성된 젖산칼슘의 결정상태는 PCC의 종류, 반응온도 및 젖산용액의 농도에 상관없이 일정하다는 것을 확인시켜 주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 젖산용액과 PCC의 동질이상체인 calcite 및 aragonite를 이용하여 젖산칼슘을 합성하였다. 이 때 반응조건을 변화시키며 생성되는 젖산칼슘에 미치는 영향을 고찰하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1) 반응온도 변화에 따른 젖산칼슘 합성시 온도증가에 따라 젖산칼슘은 수율은 증가하였으나 70 °C 이상에서는 감소하였다. 최적반응온도는 60 °C이었으며, 이때의 젖산칼슘의 수율은 calcite를 사용한 경우 88.7%, aragonite를 사용한 경우 85.0%로 나타났다.

2) Calcite와 aragonite의 반응특성 비교결과 aragonite는 빠른 초기반응속도를 나타냈으며 calcite의 경우 초기반응속도는 느린 반면, 젖산칼슘의 최종 수율은 높게 나타났다. 이러한 결과는 calcite와 aragonite의 용해도 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

3) 반응에 사용된 젖산용액의 농도변화에 따른 실험 결과 젖산의 농도가 증가함에 따라 젖산용액의 점도도 증가하여 물질전달이 감소로 인해 젖산칼슘의 수율이 감소하였다.

4) 합성된 젖산칼슘의 FT-IR 분석 결과, 젖산칼슘의 특징인 O-H 결합, C = O 결합, C-H 결합이 PCC의 종류에 상관없이 일정하게 나타났으며, SEM 분석에서도 판상형의 젖산칼슘 결정이 확인되어 PCC의 종류, 반응온도, 젖산용액의 농도에 상관없이 일정한 젖산칼슘이 합성되는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 논문은 에너지관리공단의 연구비와 2007년도 광운대학교 교내 학술 연구비 지원하에 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Feng, A. K. Yong, and H. An, *Materials Science and Engineering*, **A445**, 170 (2007).
2. K. S. Seo, C. Han, J. H. Wee, J. K. Park, and J. W. Ahn, *J. Cryst. Growth*, **276**, 680 (2005).
3. V. A. Juvekar and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825 (1977).
4. S. Wachi and A. G. Jones, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1027 (1991).
5. O. Söhnel and J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth*, **60**, 239 (1982).
6. D. Kralj, L. BreeviArne, and E. Nielsen, *J. Cryst. Growth*, **104**, 793 (1990).
7. H. Konno and Y. Nanri, *Powder Technology*, **129**, 15 (2003).
8. L. Wang, I. Sondi, and E. Matijević, *J. Colloid & Interface Science*, **218**, 545 (1999).
9. J. W. Park, J. S. Kim, J. W. Ahn, and C. Han, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **17**, 67 (2006).
10. N. Kubantseva and R. W. Hartel, *J. Dairy Sci.*, **87**, 574 (2004).