

에탄올 첨가에 의한 침강성탄산칼슘의 생성입도 및 형상제어에 관한 연구

서강석, 박윤석, 고상진, 위정호, 한 춘*, 박진구¹, 안지환¹

광운대학교 공과대학 화학공학과

¹한국지질자원연구원 자원활용연구부

(chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

Controls of Particle Size and Crystal Shapes of Precipitated Calcium Carbonate in the Ethanol System

K.S. Seo, Y.S. Park, S.J. Ko, J.H. Wee, C. Han*,

J.K. Park¹, J.H. Ahn¹

Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ.

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM)

(chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

1. 서론

탄산칼슘, CaCO₃는 calcite, aragonite, vaterite 등 세 종류의 동질이상(polymorphs)이 있으며 이중 calcite가 가장 안정한 것으로 알려져 있다. 분체로서의 탄산칼슘은 가격이 저렴하고, 고색색도, 불연성, 불활성 등의 우수한 특성을 가지고 있으므로 고무, 플라스틱, 도료, 제지, 인쇄잉크 등에 충전제로 사용되고 있으며 최근에는 복합재료의 물성을 개선하기 위하여 기능성을 부여한 무기 filler의 개발이 요구되고 있다. 또한 탄산칼슘은 제조방법에 따라서 보통탄산칼슘(limestone powder), 중질탄산칼슘(GCC, ground Calcium carbonate), 침강성탄산칼슘(PCC, precipitated calcium carbonate)으로 분류하고 있다. 보통탄산칼슘이나 중질탄산칼슘은 단순히 물리적으로 분쇄하는 것으로서 입자형태가 일정하지 않으며 입도 분포도 매우 다양하다. 반면 침강성탄산칼슘은 화학적 합성에 의한 것으로 입자 크기가 매우 미세하며 형태도 규칙적이다. 침강성탄산칼슘은 수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 불어넣어 반응시키는 탄산화법이나 염화칼슘 수용액을 가성소다 및 탄산나트륨 수용액과 반응시키는 수용액법 그리고 탄산칼슘에 탄산가스를 불어넣어 만든 탄산수소칼슘용액을 침전시키는 방법 등에 의해서 합성되고 있다.

본 연구에서는 수산화칼슘 현탁액에 CO₂가스를 반응시키는 탄산화법(carbonation process)을 이용하여, 현탁액의 농도, 반응온도, 교반속도 및 CO₂가스 유속 등의 조건 등을 고정시킨 후 에탄올의 첨가량에 따른 침강성탄산칼슘의 입도 및 형상제어를 시도하였다.

2. 이론

침강성탄산칼슘은 원석의 결정을 변형 하던가 또는 칼슘이나 탄산기를 가진 이용하여 합성한 것으로 중질탄산칼슘과는 달리 방추형이나 입방형 혹은 침상형의 규칙적인 입자 모양을 가지고 있어서 여러 종류의 무기 충전제나 고부가가치의 칼슘제, 흡착제, 식품첨가제 및 의약품과 같은 특수 용도에 사용하기에 유리하다. 상온·상압 하에서 안정한 결정상인 침강성탄산칼슘 분체 제조의 핵심 기술은 안정적인 형태 및 입도제어에 있다. 본 연구는 용액 농도(Ca²⁺, CO₃²⁻), pH, 온도, 모액속의 화학조성 및 첨가물 등을 변화시키는

여러 다형제어 방법 중에서 의약품, 식품첨가제와 같은 특수 용도에 사용 될 수 있도록 인체에 무해한 에탄올을 첨가제로 이용하여 그 함량에 따른 반응 생성물인 침강성탄산칼슘의 입도 및 형상제어를 시도하였다.

3. 실험

본 실험에서는 탄산화법을 이용하였으며, 반응에 사용된 현탁액은 에탄올(DC chemical CO., Ltd, 99.9% Guaranteed Reagent)을 0, 20, 40, 60, 80, 100% mol비로 증류수와 혼합하여 수산화칼슘(DC chemical CO., Ltd, Extra Pure) 30g을 첨가시켜 제조하였으며, 현탁액과의 반응을 위하여 순도 99.9%의 CO₂가스를 사용하였다. 반응에 사용된 반응기는 pyrex 유리로 제작하였으며, CO₂가스를 골고루 주입하기 위해 sparger를 사용하였다. 또한 반응 중 일정한 온도(25℃)를 유지하기 위해 반응기 외부에 water jacket을 설치하였다. 현탁액은 에탄올과 증류수를 전체가 500ml가 되도록 한 후에 수산화칼슘을 섞은 후 교반하여 제조하였으며, 이렇게 만들어진 현탁액을 교반속도 800rpm, CO₂가스 유속 1L/min으로 유지시키면서 반응시켰다. 반응이 진행되는 동안에 pH meter(HANNA instruments, pH 211)와 electric conductivity meter(HANNA instruments, EC 214)를 사용하여 현탁액 내부의 변화를 측정하였으며, 반응 후 채취한 시료는 80℃의 vacuum oven(JEIO TECH, OV-01)을 사용하여 진공·건조한 후 XRD와 SEM분석을 통해 시료의 입자형태, 크기 및 생성물을 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

수산화칼슘 농도변화에 따른 실험결과, 농도가 30g/500ml 초과일 경우 반응종료 후에도 미 반응 수산화칼슘이 남아있기 때문에 그 이하의 농도에서 실험을 하였으며, 모든 수산화칼슘의 반응을 위하여 CO₂ gas 주입 후 세 시간 동안 반응시켰다. 교반속도는 현탁액 속의 수산화칼슘 침전 없이 원활한 교반이 가능한 600rpm으로 고정하여 실험하였다.

물에 대한 에탄올의 첨가량을 각각 0, 20, 40, 60, 80, 100%(mol%)씩 으로 조절하여 반응시켰다. 실험 결과 pH 값은 에탄올의 첨가량에 관계없이 초기에 12.5 ~ 12.7을 유지하였고, CO₂ gas가 주입되기 시작하면서 급격히 감소하였다. 이에 따라 에탄올의 첨가는 전체적인 반응의 pH에 별다른 영향을 주지 않는다고 확인 되었다. Fig. 1은 에탄올의 첨가량에 따른 전기전도도를 비교한 그래프이다. 에탄올이 첨가되지 않은 순수 물계에서는 carbonation이 시작 후 pH와 전기전도도가 급격히 감소하는데 이는 Ca(OH)₂의 분해속도가 CO₂ gas의 유입속도 보다 빨라지다가 더 이상 Ca²⁺, OH⁻가 더 이상 분해되지 않기 때문이다. 그 후 한정되어 있는 Ca²⁺의 소비량보다 CO₂의 용해속도가 더 빠르기 때문에 HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺ 등의 이온들의 축적으로 인하여 전기전도도가 다소 상승한다고 사료되어진다. 한편, 에탄올 첨가실험에서는 에탄올의 첨가량이 많을 수록 전기전도도 수치가 낮아짐을 알 수 있다. 이는 에탄올에 대한 Ca(OH)₂의 용해도가 낮음에 기인한다. 또한 에탄올의 첨가량이 적을 수록 Ca²⁺, CO₃²⁻ 이온의 생성량이 증가하고 첨가량이 20%(mol%)씩 증가 할 수록 protruding peak에서 CaCO₃가 생성되기 시작하는 initial carbonation period가 약 15분씩 길어짐을 알 수 있었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 XRD 분석결과 순수 물계에서와 에탄올 첨가량이 40% 이하 에서는 calcite인 탄산칼슘이 생성되었고 에탄올 첨가량이 60% 이상인 반응 생성물에서는 aragonite와 calcite가 공존하였다. 또한 반응 시 에탄올의 첨가량이 적을 수록 intensity의 노이즈가 감소하였고 그 크기가 커 완전한 결정체를 형성 하는 것을 알 수 있었다. 한편, Fig. 3에 SEM 분석결과를 나타내었는데 순수 물계에서의 반응 생성물은 대부분 작은 구형이 관찰되었고, 에탄올의 첨가량이 증가 할 수록 입방형의 탄산칼슘이 생성되었고 그 결정의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.

5. 결론

탄산화법을 이용한 에탄올의 첨가량에 따른 침강성탄산칼슘의 입도 및 형상제어를 시도하였다. 실험결과, 순수 물계에서와 에탄올 첨가량이 40% 이하 에서는 calcite인 탄산칼슘이 생성되었고 에탄올 첨가량이 60% 이상인 반응 생성물에서는 aragonite와 calcite가 공존하였다.

또한 순수 물계에서의 반응 생성물은 대부분 작은 구형이 관찰되었고, 에탄올의 첨가량이 증가 할 수 록 그 결정의 크기가 커지고 입방형의 탄산칼슘이 생성되는 것을 알 수 있었다.

6. 참고 문헌

- 1) E. Dalas, J. Kallitsis and P. G. Koutsoukos, "The Crystallization of Calcium Carbonate on Polymeric Substrates", J. Crystal Growth, 89, 287~294(1988)
- 2) D. Kralj, L. Brecevic, A. E. Nielsen. "Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution I. Kinetics of Crystal Growth", J. Crystal Growth, 104, 793~800(1990)
- 3) T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima and Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Amorphous Calcium Carbonate in Ethanol", Gypsum & Lime, 198, 245~252(1985)
- 4) T. Yasue, A. Mamiya, Y. Takahashi, R. Tsukisaka and Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Amorphous Calcium Carbonate", Chem. Soc. Japan, 1145~1152(1993)
- 5) Y. Ueda, K. Komatu, S. Shimizu, H. Nishioka, M. Hanazaki and S. Minayoshi, "Formation and Coagulation of Vaterite in the Reaction of the System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O-CO}_2$ ", Gypsum & Lime, 249, 105~114(1994)

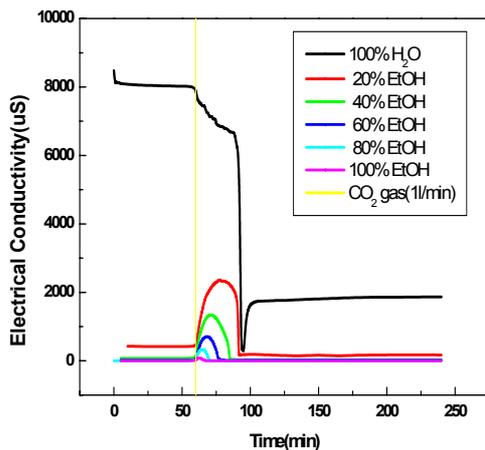


Fig. 1 Electrical conductivity changes during the carbonation process in the presence of Ethanol and H₂O (mol%)

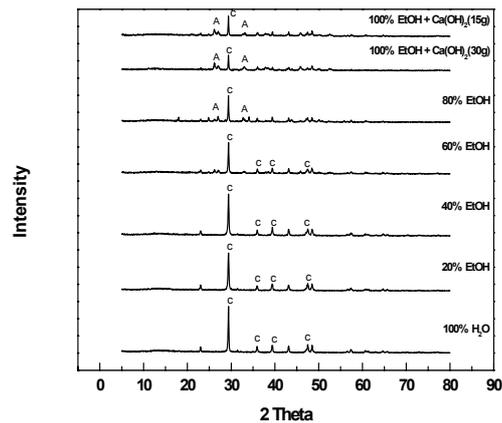


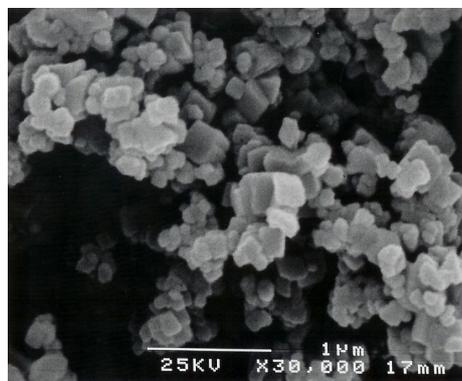
Fig. 2 XRD patterns of CaCO₃ in the presence of Ethanol and H₂O (mol%)
C : calcite (CaCO₃), A : aragonite (CaCO₃)



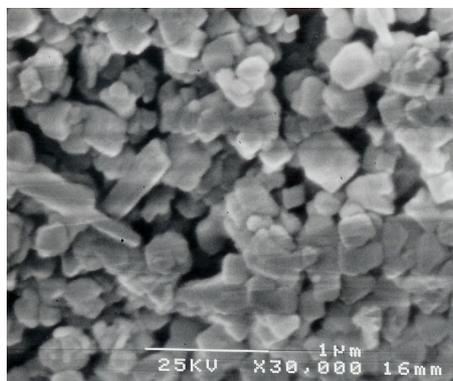
100% H₂O(500ml) + Ca(OH)₂(30g) +CO₂ gas(1l/min)



20% EtOH(186.8g) + Ca(OH)₂(30g) +CO₂ gas(1l/min)



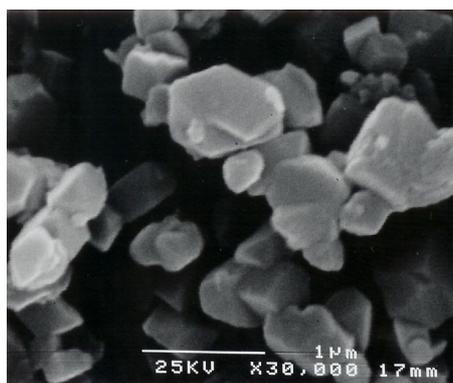
40% EtOH(288.61g) + Ca(OH)₂(30g) +CO₂ gas(1l/min)



60% EtOH(346.59g) + Ca(OH)₂(30g) +CO₂ gas(1l/min)



80% EtOH(378.93g) + Ca(OH)₂(30g) +CO₂ gas(1l/min)



100% EtOH(395g) + Ca(OH)₂(30g) +CO₂ gas(1l/min)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of CaCO₃ in the presence of Ethanol and H₂O (mol%)