

## 유화상태에서 합성된 침강성 탄산칼슘의 결정형태에 관한 연구

류성규 · 서길수<sup>†</sup> · 강석호

영남대학교 화학공학과  
(1996년 4월 8일 접수, 1997년 1월 24일 채택)

### A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State

Sung-Gyu Lyu, Gil-Soo Sur<sup>†</sup> and Suk-Ho Kang

Dept. of Chem. Eng., Yeungnam University  
(Received 8 April 1996; accepted 24 January 1997)

#### 요 약

침강성 탄산칼슘을 유화상태에서 합성하였다. 염화칼슘과 탄산칼륨, 방향족 용매로서 벤젠과 크실렌, 그리고 유화제로서 Span 60과 Tween 80을 사용하였다. 반응온도, 시간, 용매의 종류, 그리고 반응물의 접촉방법 등을 변경하면서 탄산칼슘을 합성하고, 각각의 생성물에 대한 형태를 SEM으로, 결정구조를 XRD, 그리고 입자의 크기 분포를 광산란법으로 관찰하였다. 반응온도와 용매의 종류 그리고 반응물의 접촉방법이 탄산칼슘의 입자형태에 많은 영향이 있음을 관찰하였다.

**Abstract**—The precipitated calcium carbonate was synthesized in an emulsion of reaction mixture. The starting materials were calcium chloride, potassium carbonate. Benzene and xylene were used as aromatic solvents, and Span 60 and Tween 80, as non-ionic surfactants. Calcium carbonate was synthesized at various reaction conditions such as reaction temperature, reaction time, solvent and the reaction method. Shape and crystal structure of the reaction product, calcium carbonate, were identified by SEM and XRD. Particle size distribution of calcium carbonate was measured by the light scattering method. The reaction temperature, type of solvents and the reaction method were found to have large effect on the shape and crystal structure of calcium carbonate.

**Key words:** Calcium Carbonate, Calcite, Vaterite, Aragonite, Emulsion

#### 1. 서 론

석회석으로 불려지는 탄산칼슘에 관한 연구의 역사는 오래되고 특히 지질학적 및 광물학적 관점에서 많은 연구보고가 있다. 이와 같은 탄산칼슘은 그 공업적인 수요가 지난 수십년간에 계속 증가하는 추세에 있다. 그 이유는 각종 플라스틱 재료 등 복합재료로 쓰일 때 탄산칼슘의 물리적 화학적 특성이 우수하기 때문이다. 기타 각종 산업에서는 고무의 보강제, 치약, 광택제, 페인트, 가죽의 안료, 에나멜, 락카, 프린트 잉크, 화장품, 제지공업 등의 첨가제로서 사용범위가 아주 넓다[1,2] 그러나 이와 같은 많은 용도로서 사용되고 있는 탄산칼슘은 복합재료의 첨가제 등으로서 사용할 경우 유기물과 무기물간의 친화력이 좋지 않기 때문에 혼합하는 과정에 많은 어려움이 있다. 즉, 고분자의 matrix에 탄산칼슘의 분산성은 제품의 물성에 많은 영향을 줄 수가 있기 때문에, 유기물과 무기물 서로간의 친화력을 향상하고자 하는 노력이 많이 이루어졌다. 따라서 근래에는 coupling agent로 표면처리된 탄산칼슘이 시판되고 있다.

한편 탄산칼슘은 공업적으로는 형상, 입도, 제조방법에 따라서 편의상 보통 탄산칼슘(limestone powder), 중질 탄산칼슘(ground calcium

carbonate), 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 분류하고 있다[3]. 보통 탄산칼슘과 중질 탄산칼슘은 물리적으로 분쇄하는 것으로서 입자의 형태가 일정하지 않으며 입자의 크기에 한계가 있을 뿐만 아니라 입도의 분포도 매우 다양하다. 반면에 침강성 탄산칼슘은 칼슘이나 탄산기를 가진 화합물을 이용하여 합성하는 것으로서 입자의 크기가 아주 미세하며, 입자의 형태도 규칙적이기 때문에 고무, 제지, 그리고 플라스틱 등의 용도에 많이 이용되고 있다.

침강성 탄산칼슘의 제조방법에는 기상과 액상반응[4-6], 액체와 액체간 반응으로 구분된다[7-9]. 전자는 탄산가스 반응법으로서 수산화칼슘수용액에 이산화탄소를 흡수시키는 반응이고, 후자는 탄산염용액 반응법으로서 각종 칼슘염 수용액과 여러 가지 탄산염수용액에서 각각 탄산칼슘을 제조하는 방법으로서  $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ [10-12],  $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ [13-14] 등에서 탄산칼슘의 형태에 대하여 많은 보고가 있다.

이에 본 연구에서는 비이온 유화제인 span 60과 tween 80를 이용하여 benzene과 xylene을 용매로 한 유화상태에서 탄산칼슘 입자의 형태를 조절하고자 한다. 반응의 조건으로는 반응시간, 반응온도, 용매의 종류, 그리고 반응물의 접촉방법 등을 변화시켜 입자를 합성하고자 한다. 이렇게 여러 가지의 반응조건에서 합성한 탄산칼슘의 형

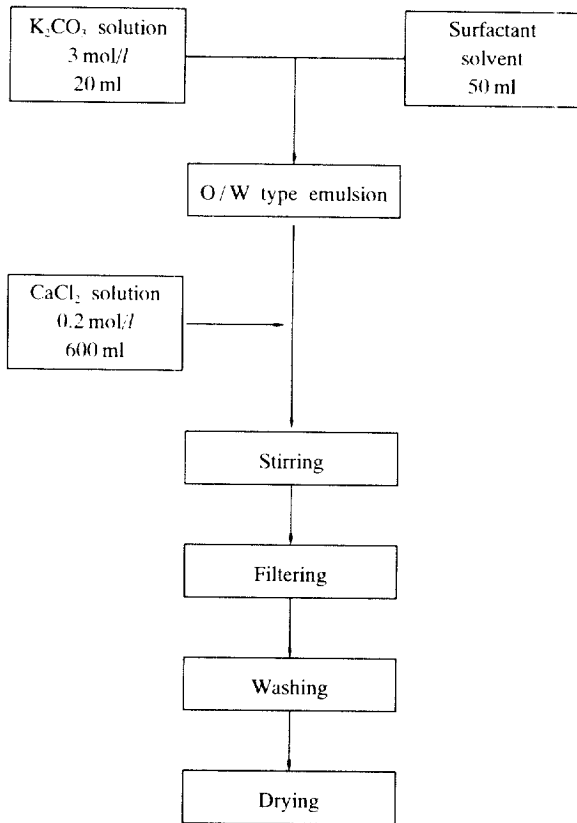


Fig. 1. Experimental procedure.

태를 주사전자현미경(이하 SEM)으로 관찰하였으며, 결정구조를 X-선 회절(이하 XRD)로 관찰하였으며, 입도분포는 광산란법으로 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 용매로 사용한 benzene과 xylene, 유화제로서 사용한 span 60과 tween 80, 그리고 염화칼슘과 탄산칼륨 등의 시약은 Junsei사의 일급시약이다. 그리고 물은 이온들이 제거된 1차 증류수를 사용하였다.

Fig. 1은 침강성 탄산칼슘을 제조하는 공정을 나타내고 있다. 즉, 유기용매(benzene, xylene) 50g에 유화제 span 60(용매에 대하여 2 wt%, HLB 4.7)과 tween 80(용매에 대하여 4 wt%, HLB 15.0)을 완전히 녹인 후, 염화칼슘 수용액(3 mol/l) 600 ml를 가하여 O/W형 유화상태로 만들었다. 유화된 용액에 탄산칼륨(0.2 mol/l) 20 ml를 일정한 온도(20, 50, 70 °C)에서 벌크혼합(bulk-mixing-reaction)과 적하혼합법(dropwise-mixing-reaction)으로 15분, 30분, 그리고 45분 동안 반응하였다. 이렇게 반응이 끝난 후 침전된 탄산칼슘을 여과하여 여러 번 물로 세척한 후 다시 아세톤으로 세척하여, 건조 후 상온에서 시료병에 보관하였다. 이렇게 합성된 입자의 형태를 관찰하기 위하여 SEM(HITACHI S-4100)을 사용하였으며, 입자의 결정형태를 5°/min의 속도로 하여 2θ의 값을 15-75°의 범위에서 XRD(RIGAKUO D-MAX 3C)로 측정하여 JCPDS[15]와 비교하였다. 그리고 입도분포를 광산란법(MALVERN M.S.X)으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 탄산칼슘의 입자의 결정형태

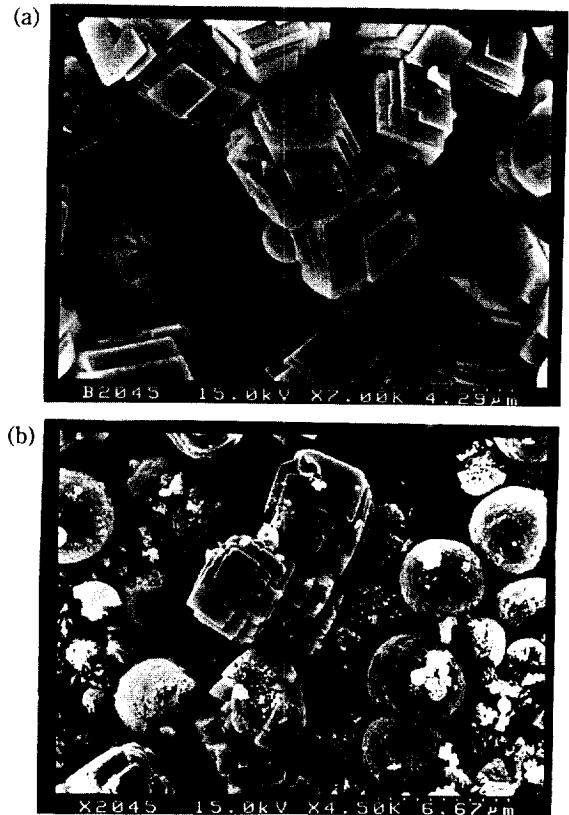


Fig. 2. Scanning electron microscopy of calcium carbonate in bulk-mixing-reaction.

Reaction temperature: 20 °C, Reaction time: 45 min. Solvent: (a) benzene, (b) xylene

#### 3-1-1. 용매의 종류에 따른 영향

탄산칼슘은 결정형태에 따라 calcite, aragonite 및 vaterite로 구분되며, 전자의 두 종류는 결정형태가 전혀 다른 등축정계와 사방정계이며, vaterite는 매우 불안정하여 자연상태에서의 존재가 어렵다. 또한 각각의 결정에 따른 입자의 형태를 비교하면 calcite는 cubic와 spindle 형태가 있으며, aragonite는 columnar 형태의 입자이며, vaterite는 spherical 형태를 나타내고 있다. 실제 공업적으로 널리 사용되고 있는 것은 calcite로서 일명 방해석이라 한다. 이와 같이 결정형태상으로 분류되고 있는 calcite, vaterite, 그리고 aragonite는 여러 가지의 반응조건으로부터 합성할 수가 있는데, 본 연구에서는 유화상태에서 합성한 탄산칼슘의 결정과 형태에 관하여 관찰하고자 한다.

우선 용매로서 benzene과 xylene을 사용하였을 경우의 입자 형태를 SEM으로 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때의 반응조건은 벌크혼합법으로 반응을 하였으며, 반응시간은 45분, 그리고 반응의 온도는 20 °C이었다. (a)는 용매로서 benzene을, (b)는 xylene을 사용하여 합성한 침강성 탄산칼슘의 형태를 나타내고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 (a)는 cubic형태의 calcite가 형성되었으나, (b)는 cubic 형태의 calcite와 spherical 형태의 vaterite가 혼합되어 있으나 vaterite가 훨씬 많음을 알 수가 있다. 이상의 결과로부터 유화상태에서 탄산칼슘을 합성할 경우 용매에 의하여 입자 형태와 결정에 많은 영향이 있음을 알 수가 있으며, 이렇게 합성된 입자는 유기 용매에 의하여 입자의 표면이 친유성을 나타내며 물에 분산이 되지 않았다. Fig. 3은 입도분포 결과를 나타낸 것으로서 그림에서 보는 것과 같이 용매로서 xylene을 사용하였을 경우 입자의 평균 크기가 작음을 알 수가 있는데, 이는 유화의 안정성에 많은 영향이 있는 것으로 사료

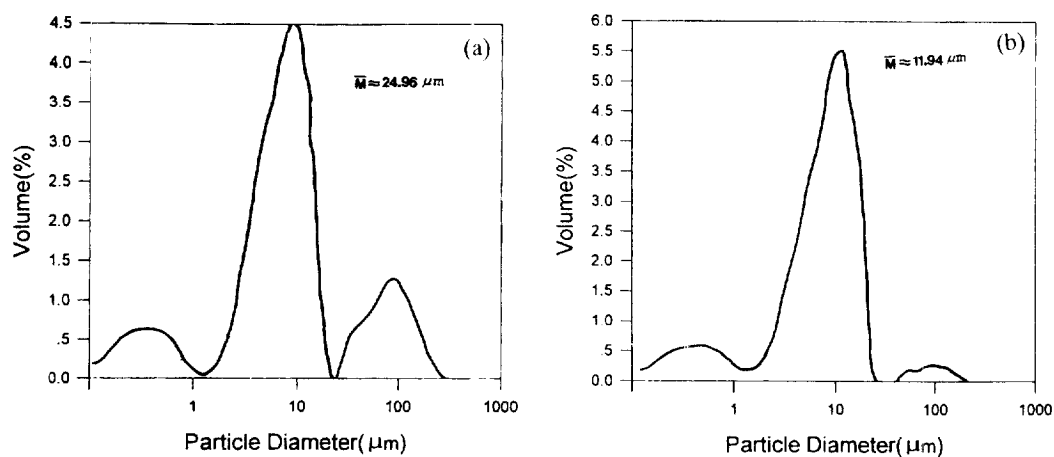


Fig. 3. Size distribution of calcium carbonate in bulk-mixing-reaction.

Reaction temperature: 20 °C. Reaction time: 45 min, Solvent: (a) benzene, (b) xylene



Fig. 4. Scanning electron microscopy of calcium carbonate in bulk-mixing-reaction.

Reaction time: 45 min, Solvent: (a)-(c) benzene, (d)-(f) xylene, Temperature: (a), (d) 20 °C, (b), (e) 50 °C, (c), (f) 70 °C

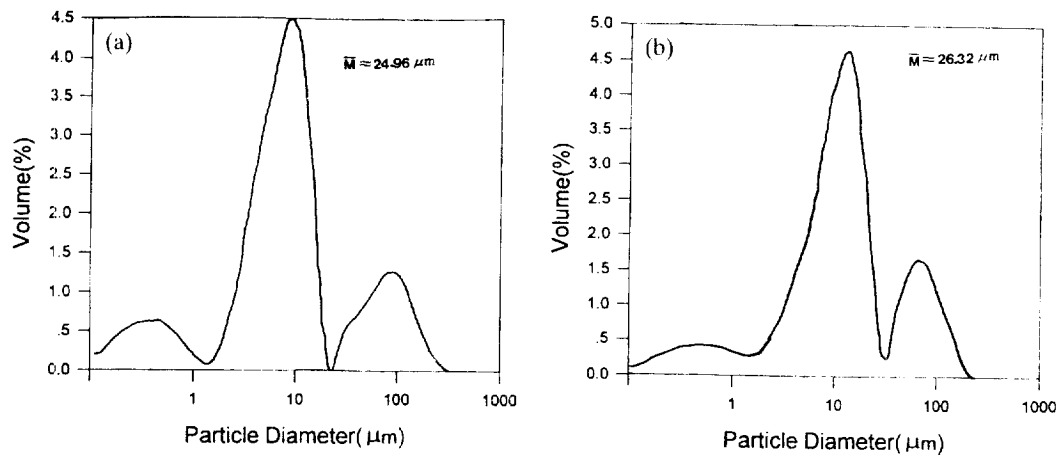


Fig. 5. Size distribution of calcium carbonate in bulk-mixing-reaction.

Solvent: benzene, Reaction time: 45 min, Reaction temperature: (a) 20 °C, (b) 50 °C

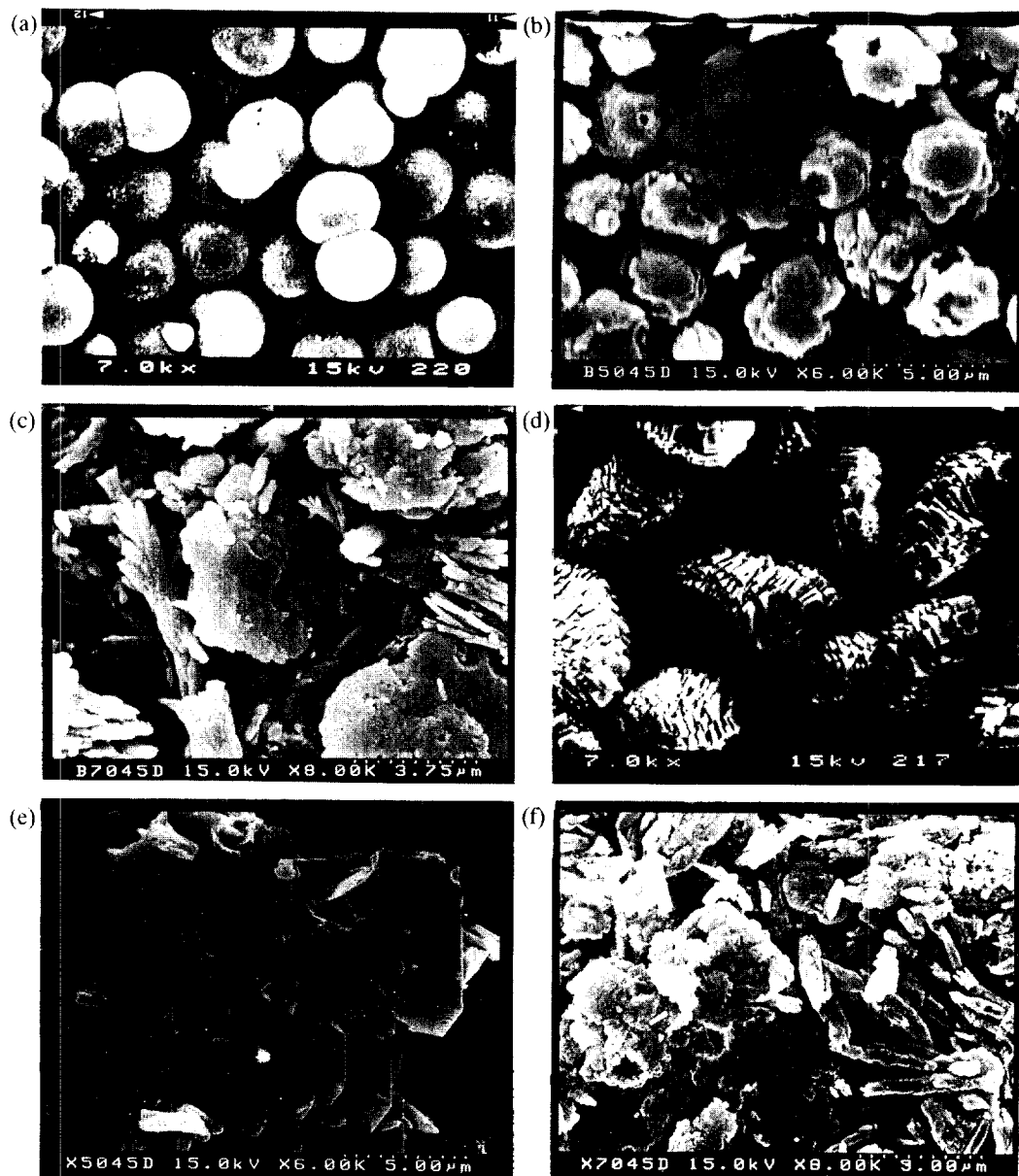


Fig. 6. Scanning electron microscopy of calcium carbonate in dropwise-mixing-reaction.

Reaction time: 45 min, Solvent: (a)-(c) Benzene, (d)-(f) Xylene, Reaction temperature: (a), (d) 20 °C, (b), (e) 50 °C, (c), (f) 70 °C

되며, xylene의 유화 안정성이 우수하였다. 그리고 SEM으로 관찰할 경우의 입자의 크기와 비교해 볼 때 입자의 크기가 매우 큼을 알 수가 있는데 이는 입자끼리 서로 응집되어 있기 때문인 것 같다.

### 3-1-2. 반응온도에 따른 영향

반응온도에 따른 탄산칼슘 입자 형태와 결정 영향을 관찰하기 위하여 반응시간을 45분, 그리고 반응온도를 20 °C, 50 °C, 70 °C에서 벌크혼합법으로 합성한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a)-(c)는 benzene을 용매로 하여 합성한 탄산칼슘 입자의 형태를 나타내는 것으로서 그림에서 보는 것과 같이 (a)는 반응온도가 20 °C인 경우로 cubic형태의 calcite가 형성되었으며, (b)는 반응온도가 50 °C인 경우로서 calcite와 vaterite가 혼합되어 있으며, 그리고 (c)는 70 °C인 경우로 columnar 형태의 aragonite가 형성됨을 알 수가 있다. 반면에 (d)-(f)는 xylene을 용매로 하여 합성한 탄산칼슘 입자 형태를 나타내는 것으로, (d)는 반응온도가 20 °C인 경우로서 cubic 형태의 calcite와 spherical 형태의 vaterite가 혼합되어 있음을 알 수가 있다. (e)는 50 °C인 경우로서 불규칙한 vaterite 형태의 탄산칼슘이 합성됨을 알 수가 있으며, 반응온도에 따라서 vaterite라도 입자의 형태가 다양함을 알 수가 있다. 그리고 xylene을 용매로 하여 유화법으로 벌크혼합법으로 합성할 경우 benzene보다 저온에서 vaterite가 합성된다는 것을 알 수가 있다. 그리고 (f)는 반응온도가 70 °C로서 columnar 형태의 aragonite가 합성됨을 알 수가 있는데, 이는 반응온도가 증가하면 용매의 종류에 상관없이 aragonite가 합성됨을 알 수가 있다. 이상의 결과로부터 반응의 온도에 따라서 탄산칼슘의 형태와 결정에 많은 영향이 있음을 알 수가 있으며, 반응의 조건으로부터 입자의 결정형태를 조절할 수가 있다. 일반적으로 유화상태가 아닌 경우라도 반응온도에 따른 탄산칼슘의 결정에는 많은 영향이 있는 것으로 보고하고 있다. 즉, Wray 등은 탄산나트륨 용액과 염화칼슘 용액과의 반응에서 반응온도에 따른 입자의 결정형태에 대하여 보고하고 있는데, 이들은 반응온도가 낮을수록 vaterite가 형성되며, 반응온도가 증가할수록 calcite와 aragonite가 합성되어진다고 보고하고 있다[16]. 이는 본 연구결과와 상이한 결과를 나타내고 있다. Fig. 5는 반응온도에 따른 입도 분포를 나타낸 것으로서 반응온도에 따른 입자의 크기에는 영향이 거의 없는 것으로 사료된다.

### 3-1-3. 반응물 접촉방법에 따른 영향

다음은 반응물의 접촉방법에 따른 입자의 형태와 결정형태의 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 2에서의 동일한 조건에서 다만 벌크혼합법 대신에 적하혼합법으로 합성하였다. 이의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. (a)-(c)는 benzene을 용매로 하였을 경우로서 (a)는 반응온도 20 °C인 경우인데 spherical 형태의 vaterite가 합성되어졌으며, (b)는 50 °C인 경우로서 불규칙한 vaterite가 합성되었으며, 그리고 (c)는 70 °C인 경우로서 vaterite와 aragonite가 혼합되어 있음을 알 수가 있다. 여기서는 vaterite가 많이 형성됨을 알 수가 있다. 그리고 (d)-(f)는 용매로서 xylene을 사용하여 합성한 결과를 나타내고 있다. 우선 (d)는 반응온도가 20 °C인 경우로서 입자의 형태는 일정하며 결정형태는 calcite가 합성됨을 알 수가 있으며, (e)는 50인 경우로서 calcite와 vaterite, 그리고 (f)는 70 °C인 경우로서 vaterite와 aragonite가 혼합된 상태로 합성됨을 알 수가 있었다. 벌크혼합법으로 반응시킨 결과와 달리 용매로서 benzene을 사용하였을 경우에 vaterite의 탄산칼슘이 쉽게 합성되어짐을 알 수가 있다. 따라서 가장 불안정하여 자연상태에서는 거의 존재하지 않는 vaterite를 합성하기 위해서는 반응물의 접촉방법에 따른 적절한 용매를 선택하는 것이 중요함을 알 수가 있다. 즉, 벌크혼합법으로 탄산칼슘을 합성할 경우 용매로서 xylene을, 그리고 적하혼합법으로 합성할 경우 용매로서 benzene을 사용하는 경우가 타당함을 밝혀냈다.

### 3-1-4. 반응시간에 따른 영향

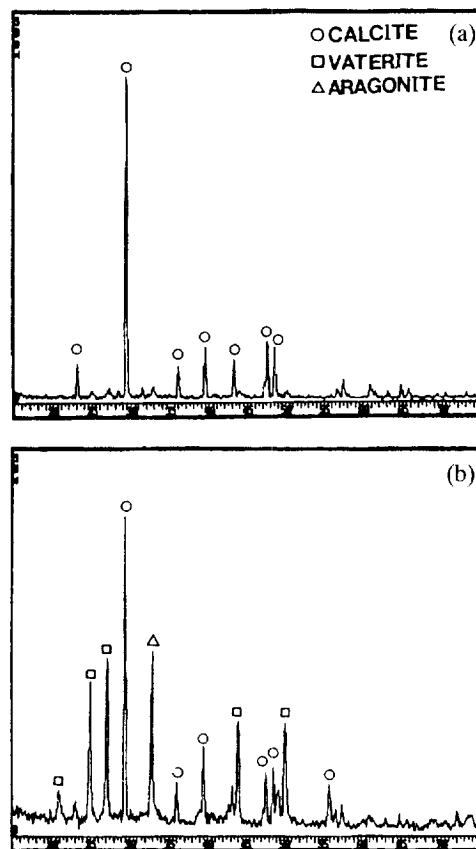


Fig. 7. X-ray diffraction of calcium carbonate in dropwise-mixing-reaction.

Solvent: benzene, Reaction temperature: 20 °C, Reaction time: (a) 15 min, (b) 45 min

다음은 반응시간에 따른 입자의 결정형태를 관찰하기 위하여 반응온도 20 °C에서 적하혼합법으로 각각 15분과 45분 동안 반응하였다. 이때의 생성물을 XRD로 입자 결정형태를 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. (a)는 15분 동안 반응한 결과를 나타내는 것으로서 입자의 결정형태가 calcite임을 알 수가 있으며, (b)는 45분 동안 반응한 결과를 나타내는 것으로서 결정형태가 calcite와 vaterite가 혼합되어 있음을 알 수가 있다. 이것으로부터 알 수 있는 것은 반응시간에 따른 입자의 결정형태에는 많은 영향이 있음을 알 수가 있는데, 일반적으로 위와 같은 반응에서는 핵생성 반응과 핵성장 반응이 경쟁적으로 일어나는데, 위의 결과로는 반응시간에 따라서 입자의 핵성장반응보다 핵생성 반응이 우세하기 때문에 반응초기에는 calcite가 생성되다가 반응시간이 증가함에 따라서 vaterite가 생성되는 것으로 사료된다. 지금까지의 본 실험의 결과에서는 위의 반응온도의 범위에서 용매의 종류와 반응물의 접촉방법, 그리고 반응시간 등과 같은 적절한 반응 조건에서는 vaterite와 aragonite의 결정형태가 열역학적으로 가장 안정하다는 calcite보다 많이 형성됨을 알 수가 있다. 따라서 탄산칼슘 입자 생성반응 기구에서 입자의 결정형태를 결정하는데에는 반응온도 외에 접촉방법, 용매의 종류 그리고 반응시간 등에 많은 영향이 있음을 알 수가 있었다.

## 4. 결 론

지금까지의 결과로서 다음과 같은 결론을 내릴 수가 있다. 유화상태에서 합성한 탄산칼슘의 결정형태와 입자의 형태는 반응온도와

용매의 종류에 많은 영향이 있음을 알 수가 있었다. 특히, 가장 불안정한 결정형태인 vaterite를 합성하기 위해서는 반응물의 접촉방법에 따른 적절한 용매를 선택하는 것이 중요함을 알 수가 있다. 즉, 벌크 혼합법으로 탄산칼슘을 합성할 경우 용매로서 xylene을, 그리고 적하혼합법으로 합성할 경우 용매로서 benzene을 사용하는 경우가 타당함을 확인하였다. 그리고 탄산칼슘 입도 분포는 용매의 종류에 따라서 차이가 있음을 알 수가 있었으며, 반응온도에는 영향이 없음을 알 수가 있었다.

## 참고문헌

1. Pezas, D. K.: U.S. Patent, 3,304,154(1967).
2. Harries, D. L.: U.S. Patent, 3,920,800(1975).
3. 오종기, 이화영, 김성규: 화학공업과 기술, **12**(5), 378(1994).
4. Morris, R. M.: *Analyst*, **90**, 657(1965).
5. Juvekar, V. A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825(1973).
6. Wachi, S. and Jones, A. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1027(1991).
7. Sohnel, O. and Mullin, J. W.: *J. Cryst. Growth*, **60**, 239(1982).
8. Swinney, L. D. and Stevens, J. D.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 31(1982).
9. Tsuge, H., Kotaki, Y. and Hibino, S.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **20**, 374(1987).
10. Kralj, D., Brecevic, L. and Nielsen, A. E.: *J. Cryst. Growth*, **104**, 793(1990).
11. 山口 喬, 村川和則: 材料, **30**, 856(1981).
12. Lucas, G.: *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **70**, 185(1947).
13. McConnel, J. D. C.: *Miner. Mag.*, **32**, 535(1960).
14. Kamhi, S. R.: *Acta Crystallogr.*, **16**, 770(1963).
15. JCPDS, "Powder Diffraction File, Inorganic", No. 5-0586, 24-30, 5-0453(1975).
16. Wray, J. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2031(1957).