

단 신

## 수산화칼슘 현탁액의 탄산화 반응에 의한 침상형 탄산칼슘 입자 제조

강윤찬 · 박 진 · 박승빈\*

한국과학기술원 화학공학과  
(1996년 10월 16일 접수, 1997년 1월 18일 채택)

## Preparation of Needle-Like Calcium Carbonate Particles from Calcium Hydroxide Suspension by Carbonation Process

Yun Chan Kang, Jin Park and Seung Bin Park\*

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 16 October 1996; accepted 18 January 1997)

### 요 약

탄산가스화법에 의해 수산화칼슘 현탁액으로부터 첨가제없이 침상형 입자를 제조하는 새로운 방법을 제안하였다. 또한 현탁액의 농도, 반응기 온도, 반응가스의 농도 및 유량 변화에 따른 침상형 입자들의 크기 변화를 관찰하였다. 수산화칼슘 기준으로 100 g/l 이상의 고농도 현탁액에서 침상형 입자들이 제조되었다. 침상형 입자의 장축의 길이는 반응조건에 따라 석브마이크론에서 3 마이크로까지 변화했으며 아스펙트비는 대략 10 정도의 값을 가졌다. 침상형 입자들은 안정상인 calcite와 불안정상인 aragonite 결정들이 동시에 존재하였다. 탄산가스와 공기의 혼합가스 농도에 관계없이 장축의 길이 및 아스펙트비는 일정하였다. 탄산화 반응온도가 22 °C 이상으로 유지시킨 경우에 침상형 입자들이 제조되었으며, 탄산화 반응 온도가 증가함에 따라 길이가 긴 침상형 입자들이 제조되었다. 반응가스의 유량이 증가함에 따라서는 장축의 길이가 짧은 침상형 입자들이 제조되었다.

**Abstract**—A new carbonation process to prepare needle-like calcium carbonate particles from calcium hydroxide suspension without additives was proposed, and the effect of reaction conditions such as suspension concentration, reaction temperature, gas concentration, gas flow rate on the size of needle-like particles were investigated. Needle-like calcium carbonate particles were dominantly prepared at concentrations above 100 g/l. The length of particles was varied from sub-micron to 3 micron depending on the reaction conditions, and the aspect ratio was 10. The needle-like particles consist of unstable aragonite and stable calcite crystals. The length of particles was not influenced by the CO<sub>2</sub> gas concentrations in the range of 20 to 35 %. Needle-like particles were prepared at temperatures above 22 °C, and the length of particles was increased with increasing the reaction temperatures. The length of particles were decreased with increasing the gas flow rate.

**Key words:** Calcium Carbonate, Carbonation Process, Aragonite, Needle-Like

### 1. 서 론

탄산칼슘은 방해석(calcite), aragonite 및 vaterite로 구분되며, 전자의 두 종류는 결정형태가 전혀 다른 동축정계와 사방정계이고, vaterite는 매우 불안정하여 자연상태에서의 존재가 어렵다. 실제 공업적으로 널리 사용되는 것은 방해석으로, 이는 합성방법에 따라 방추형, 입방형, 구형 등의 모양을 가지며, aragonite는 440 °C 이상에서는 안정성이 큰 방해석으로 전환되고 결정은 사방정계의 침상이다.

분체제품으로서의 탄산칼슘은 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 침강성 탄산칼슘(일명 경질성 또는 경미성 탄산칼슘, precipitated calcium carbonate)으로 분류되는데, 이 제품들은 석회석 관련제품으로서 가격이 높고 고기능성 재료로 활용되고 있어서 석회석 관련산업에서는 큰 관심의 대상이 되고 있다.

탄산칼슘 분말은 고무, 플라스틱, 종이공업 등에 다량으로 충전제, 중량제, 첨가제 및 보강제 등으로서 널리 사용되고 있으며, 잉크, 페인트, 식품, 화장품공업 등으로 그 응용 범위가 증가하고 있다. 탄산칼슘 입자는 크기, 크기분포 및 형태에 따라서 그 응용분야가 서로 다르고 입자의 특성이 최종 제품의 특성에 많은 영향을 미친다.

침강성 탄산칼슘은 일반적으로 석회석을 소성 및 수화시켜 Ca(OH)<sub>2</sub> 현탁액을 얻고 이를 석회석 소성 과정에서 생긴 CO<sub>2</sub> 가스와 반응시켜 입자를 제조하는 탄산가스화법이 많이 사용된다. 탄산가스화법에서는 현탁액의 농도, CO<sub>2</sub> 가스 농도, 가스 유량, 반응온도 등의 다양한 반응조건에 따라 무정형, 입방형, 방추형, 침상형, 구형 등과 같은 다양한 형태의 탄산칼슘 입자들이 제조된다. 방추형의 탄산칼슘은 가장 광범위한 제조 조건에서 안정적으로 제조되기 때문에 상업적으로 가장 많이 생산되고 있다. 그러나 탄산칼슘이 단순한

중량용 펠러로서의 역할뿐만 아니라 보강용 펠러로서의 역할도 수행하고 피복용이나 아트지와 같은 고급지 등에 사용하기 위해 침상형 입자 제조에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-7]. 특히 침상형 탄산칼슘은 방추형이나 입방형 입자와는 달리 불안정한 aragonite 결정을 가지고 있기 때문에 다른 형태의 탄산칼슘 입자와는 달리 순수한 침상형 입자의 제조가 어렵다.

일본의 Inui[5] 등은 calcium chloride, magnesium hydroxide 그리고 물의 삼성분계와 탄산가스를 60 °C 이상에서 반응시켜 aragonite 결정을 가지는 침상형 입자의 제조가 가능함을 보였다. 이 공정은 순수한 aragonite 결정을 가지고 장축의 길이가 10 마이크로 크기 이상의 침상형 입자 제조가 가능하나, 과량의 magnesium chloride를 사용하고 또한 첨가제의 recycling 공정이 들어가기 때문에 공정이 복잡해지는 단점이 있다.

Ota 등[6]은 첨가제를 사용하지 않고 탄산가스화법에 의해 침상형 탄산칼슘 입자 제조가 가능함을 보였다. 이들은 수산화칼슘의 질량비가 0.04에서 0.17 %인 수산화칼슘 수용액을 탄산가스를 불어주면서 조금씩 증류수에 투입함으로써 침상형 입자를 제조하였다. 이 방법은 첨가제 사용없이 aragonite 결정의 침상형 입자 제조가 가능하나 저농도의 수산화칼슘 상용액을 사용하기 때문에 생산성이 적어 상업적인 생산은 어려운 문제점이 있다.

본 연구에서는 기존의 간단한 탄산가스화법에 의해 첨가제를 사용하지 않고 광범위한 반응 조건에서 침상형 탄산칼슘 입자들을 다량으로 제조하였다[7]. 또한 Ca(OH)<sub>2</sub> 현탁액의 농도, 반응기 온도, CO<sub>2</sub> 가스의 농도, 가스의 유량 등에 따른 침상형 탄산칼슘 입자의 크기 및 아스펙트비의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

반응기는 높이가 30 cm이고 지름이 15 cm인 4 L 용량의 원통형 유리 반응기를 사용하였다. 탄산가스와 공기의 혼합가스를 용액 중에 골고루 분산시키기 위해 교반기를 사용하였으며 용액의 mixing 효과를 높이기 위해 반응기 안에 배플을 설치하였다.

반응 변수로는 수산화칼슘 현탁액의 농도, 반응가스의 농도, 반응 온도 및 반응가스 유량을 변화시켰다. 반응 용액은 산화칼슘 입자를 조질된 수화조건에서 수화시켜 얻은 수산화칼슘 현탁액을 사용하였다. 교반기는 500 rpm으로 일정하게 유지하였다. 수산화칼슘 현탁액의 탄산가스와의 반응 종결여부는 용액의 pH를 측정하여 결정하였다. 수산화칼슘은 물에 미량 용해되기 때문에 현탁액은 pH가 12-13 정도를 가진다. 현탁액을 탄산가스와 반응시키면 CaCO<sub>3</sub>가 형성되는 만큼 수산화칼슘이 계속하여 용해되기 때문에 현탁액의 pH는 반응 중에도 12-13의 일정한 값을 계속 가진다. 이때 수산화칼슘이 전부 탄산칼슘으로 전환되어 더 이상 용해될 수산화칼슘의 양이 없게 되면 용액의 pH는 중성의 값을 나타낸다.

수산화칼슘 현탁액의 농도가 입자의 형태에 미치는 영향을 보기 위해 혼합가스의 농도는 25 %, 가스의 유량은 4 l/min으로 일정하게 유지시키고 현탁액의 농도를 20 g/l에서 150 g/l까지 변화시키며 상온에서 반응시켰다. 또한 가스내의 CO<sub>2</sub> 농도 영향을 조사하기 위해 현탁액의 농도를 150 g/l, 혼합가스 유량을 4 l/min으로 유지하고 가스내의 CO<sub>2</sub> 농도를 20, 25, 35 %를 바꿔가며 입자들을 제조했다. 반응온도의 영향을 보기 위해 항온조를 사용하여 반응기 온도를 14, 22, 40, 60 °C로 변화시켰고, 가스유량도 4, 8, 12 l/min로 바꾸어가며 입자의 형태를 관찰하였다.

제조된 입자들은 X-ray diffraction(XRD)과 scanning electron microscopy(SEM) 및 transmission electron microscopy(TEM)으로 분석했다.

## 3. 결과 및 고찰

탄산가스화법에 의해 제조되는 탄산칼슘 입자의 형태는 수산화칼슘 현탁액의 농도에 많은 영향을 받는다. 수산화칼슘 현탁액의 농도가 낮으면 calcite 구조를 가지는 입방형 입자들이 주로 제조되고 어느 이상에서는 방추형이나 침상형 입자들이 제조된다. 혼합가스의 농도가 25 %이고 가스유량이 4 l/min인 반응 조건에서 본 연구에서는 현탁액의 농도가 수산화칼슘 기준으로 100 g/l 이상에서 침상형 입자들이 제조되었으며 농도가 이보다 낮은 경우에는 결정 성장이 덜 일어나 아스펙트비가 작은 침상형이 제조된 반면에 높은 경우에 장축의 길이가 긴 뚜렷한 형태의 침상형 입자들이 제조되었다. 현탁액의 농도가 80 g/l 정도에서는 방추형과 입방형이 공존하였으며, 그 이하 농도에서는 80 nm 이하 크기의 입방형의 입자들이 제조되었다.

Fig. 1은 22 °C에서 25 % CO<sub>2</sub>, 4 l/min의 혼합가스 유량에서 농도가 150 g/l인 현탁액으로부터 반응시간에 따라 제조된 입자들의 SEM 사진들이다. 이 반응 조건하에서 탄산화 반응 완결시간은 135분이었다. 반응이 완결되기 20분전인 110분에서도 뚜렷한 침상형 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있으며 반응이 완결된지 1시간 동안 계속 탄산화 반응을 시켜도 입자들이 침상형 형태를 그대로 유지하고 있음을 보여준다. TEM으로부터 구한 입자들의 장축의 길이는 약 1 μm이고 아스펙트비는 10이다. Fig. 2는 Fig. 1의 입자들의 XRD 패턴들이다. 입자들의 결정구조는 안정상인 calcite와 불안정상인 aragonite가 공존하고 있다. 반응시간에 무관하게 calcite와 aragonite의 비는 일정하게 유지되고 있다. SEM 및 XRD 결과로부터 반응이 종결된 후에도 아라곤나이트가 안정상인 calcite 상으로 변이가 일어나지 않고 입자들이 안정적으로 침상형의 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 혼합가스의 CO<sub>2</sub> 농도가 20과 35 %일 때 제조된 탄산칼슘 입자들의 SEM 사진들이다. 다른 반응조건은 동일하고 가스 농도가 25 %인 Fig. 1의 (b)와 비교할 때 입자들은 혼합가스의 농도에 관계없이 장축의 길이가 약 1 μm이고 아스펙트비가 10인 침상형을 가지고 있다. 이러한 결과는 반응가스로 희석식의 소성 공정에서 나오는 탄산가스를 포집하여 사용하는 탄산가스화법에 있어서, 시간별 및 계절별로 탄산가스의 농도가 20에서 35 % 사이에서 변화하는 조건에서도 안정적으로 침상형 탄산칼슘 입자의 제조가 가능함을 보여준다.

Fig. 4는 반응온도에 따라서 제조되는 입자들의 SEM 사진들이다. 탄산화 반응 완결시간은 반응기 온도에 많은 영향을 받았다. 본 연구에서는 중간 온도인 22 °C인 경우에 반응이 110분으로 가장 빨리 완결되었다. 온도가 22 °C보다 낮은 경우에는 CO<sub>2</sub> 가스의 용해속도는 증가하는 반면에 수산화칼슘의 용해속도가 감소하고, 반면에 고온에서는 CO<sub>2</sub>의 용해속도가 떨어지기 때문에 반응완결 시간이 증가한다. 탄산화 반응 동안에 항온조의 온도를 14 °C의 저온으로 유지시킨 경우에는 150 g/l의 고농도 현탁액 조건에서도 수십 나노미터 크기의 입방형 입자들이 제조되었다. 반면에 항온조의 온도를 22 °C 이상으로 유지시킨 경우에는 침상형 입자들이 제조되었다. Fig. 4에서 보듯이 반응기 온도가 22 °C 이상에서는 반응기 온도가 증가할수록 침상형 입자의 장축 및 단축의 길이가 모두 증가하였다. 장축의 길이는 온도가 증가함에 따라 서브마이크론에서 3 마이크로 이상으로 성장하였다. 이러한 현상은 위의 반응 완결시간에서 알 수 있듯이 22 °C 이상에서는 온도가 증가하면 CO<sub>2</sub>의 용해속도가 감소하여 전체적인 반응속도가 감소하여 seed가 적게 형성되고 또한 고온에서 결정 성장이 빨리 일어나기 때문에 보다 큰 침상형 입자들이 제조되었다. 그러나 60 °C에서 제조된 입자들에서는 끝이 뾰족한 방추형 입자들이 일부 보이고, 또한 침상의 길이가 증가하면서 용액의

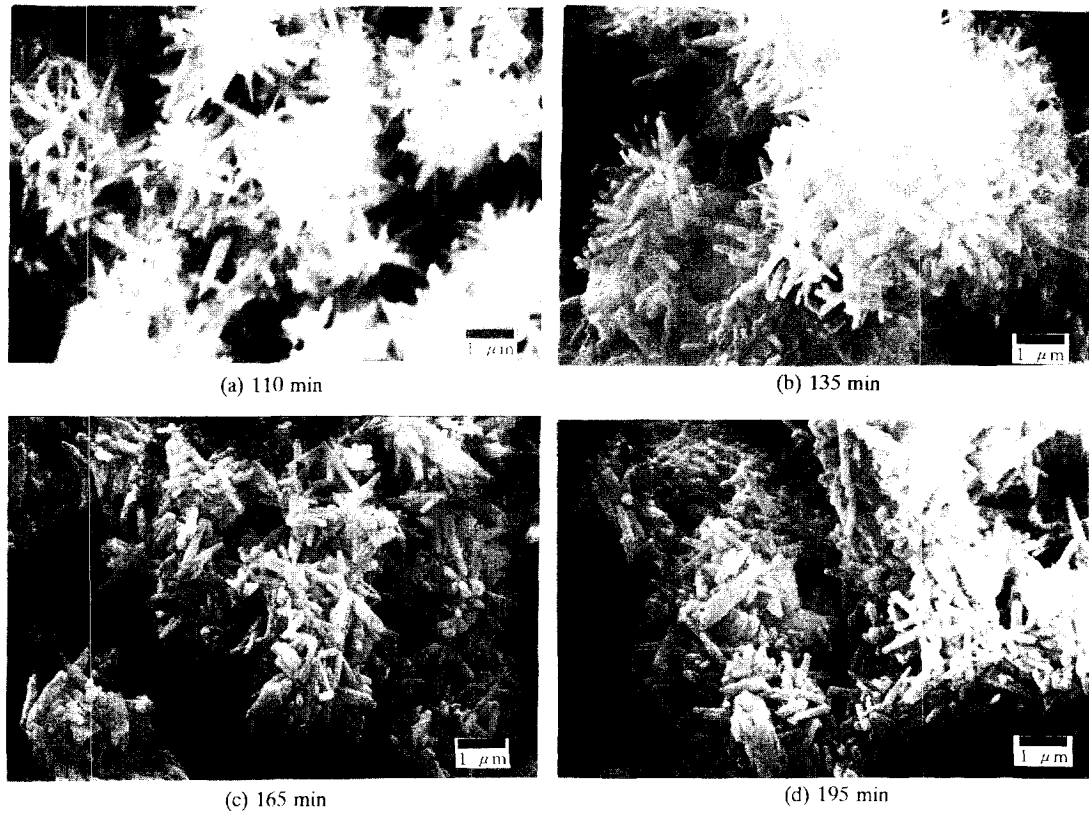


Fig. 1. SEM photographs of needle-like calcium carbonate particles prepared at different reaction times.

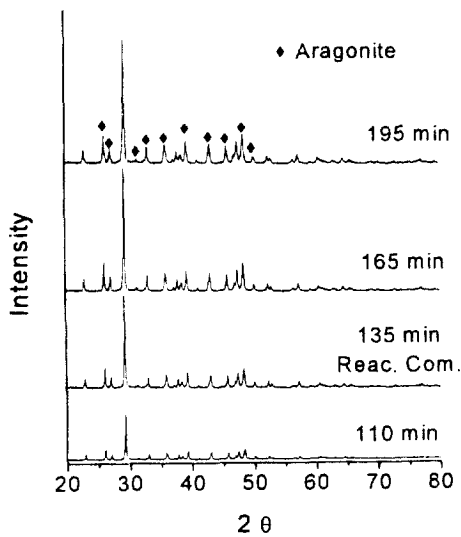
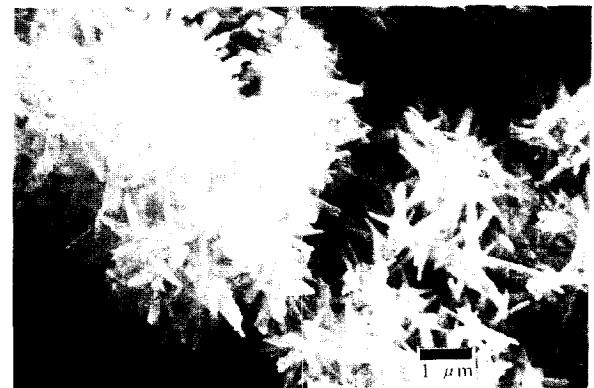


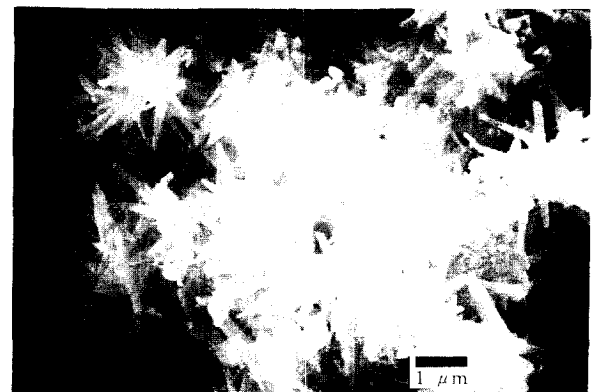
Fig. 2. XRD spectra of needle-like calcium carbonate particles prepared at different reaction times.

점도가 너무 증가하여 교반이 불가능하였다. 따라서 순수한 침상형 탄산칼슘을 제조하기 위해서는 반응기 온도를  $60^{\circ}\text{C}$  이하로 유지시켜야 한다.

Fig. 5는 혼합가스의 유량이 8과 12 l/min일 때 제조된 탄산칼슘 입자들의 SEM 사진들이다. Fig. 1의 (b)와 비교할 때 혼합가스의 유량이 8 l/min 이하에서는 장축의 길이가 1 마이크로 정도인 침상형 입자들이 제조된 반면에 12 l/min의 가스 유량에서는 장축의 길이가 서브마이크론 크기이고 아스펙트비가 3정도인 침상형 입자들이 제조되었다. 이러한 현상은 가스 유량이 4에서 12 l/min으로 증가할 때

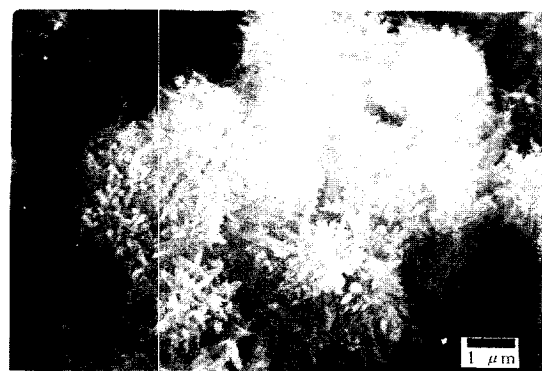


(a) 20 %  $\text{CO}_2$



(b) 35 %  $\text{CO}_2$

Fig. 3. SEM photographs of needle-like calcium carbonate particles prepared at different gas concentrations.



(a) 20 °C



(b) 40 °C



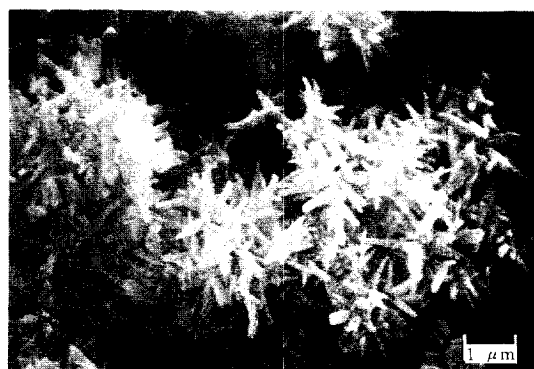
(c) 60 °C

Fig. 4. SEM photographs of needle-like calcium carbonate particles prepared at different reaction temperatures.

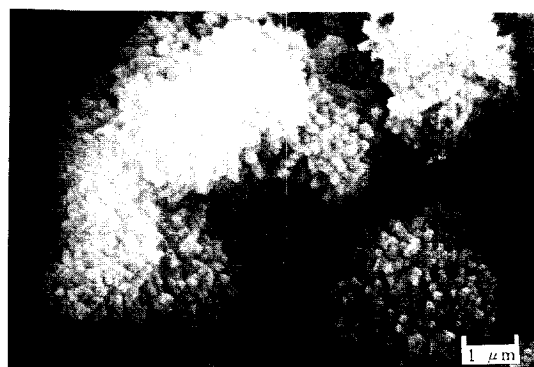
탄산화 반응 완결시간이 135에서 80분으로 감소함을 통해 추측할 수 있다. 반응가스의 유량이 증가하면 반응속도가 증가하면서 침상형 입자가 성장할 충분한 시간이 주어지지 않기 때문에 길이가 짧은 침상형 입자들이 제조된다.

#### 4. 결 론

수화조건이 동일한 수산화칼슘 현탁액을 탄산가스와 반응시켜 탄산칼슘 입자를 제조하는 탄산가스화법에 의해, 안정한 형태를 유지하는 침상형 입자를 다량으로 제조하였다. 이 공정은 기존의 첨가제를 사용하는 침상 제조 공정과는 달리 one-step으로 제조가 가능하기 때문에 기존의 방추형이나 입방형 탄산칼슘 제조 공정에서도 적용 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 기존의 침상형 탄산칼슘 입자 제조가 대부분이 첨가제를 사용하는데 집중되어져 왔는데 이 연구에서는 탄산화 반응 조건의 조절에 의해 첨가제를 사용하지 않고도



(a) 8 l/min



(b) 12 l/min

Fig. 5. SEM photographs of needle-like calcium carbonate particles prepared at different gas flow rates.

안정한 침상형 입자의 제조가 가능함을 보였다. 첨가제를 전혀 사용하지 않음으로서 첨가제가 입자의 표면 특성을 변화시키는 문제점도 동시에 해결될 수 있다. 탄산가스화법에서 상업적으로 제조되는 기존의 입방형이나 방추형의 제조와 마찬가지로, 넓은 범위의 현탁액 농도, 반응기 온도, 반응가스 농도 및 반응가스 유량에서 침상형 입자들을 안정적으로 생산이 가능함을 보였다. 특히 탄산화 반응 조건이 고농도의 현탁액을 사용하기 때문에 생산성이 높고, 반응가스 농도, 반응가스 유량, 반응기 온도 등이 공장에서 쉽게 조절이 가능한 범위에서 침상형 입자들의 제조가 가능함을 보였다. 본 연구에서는 수화조건을 일정하게 유지하였으나 침상형 탄산칼슘 입자 제조에는 산화칼슘의 수화조건이 침상형 입자 제조에 많은 영향을 미친다. 이러한 수화조건에 따른 탄산칼슘 입자의 형태 변화에 대한 연구결과는 이 연구에 이어서 발표할 예정이다.

#### 감 사

본 연구는 탄산칼슘 입자 제조 업체인 (주)동호의 자금지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Strutz, M. D., Pflieger, J. C. and Duncan, P. A.: *Pulp and Paper Canada*, **92**(8), 39(1991).
2. Ota, Y., Inui, S., Iwashita, T., Kasuga, T. and Abe, Y.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(7), 1983(1995).
3. Wray, J. L. and Daniels, F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**(9), 2031(1957).
4. Kojima, Y., Kawanobe, A., Yasue, T. and Arai, Y.: *J. Ceram.*

- Soc. Japan*, **102**(12), 1128(1994).
5. Inui, S., Iwashita, T. and Ota, Y.: EP 0, 581, 981, A1(1992).
6. Ota, Y., Goto, N., Motoyama, I., Iwashita, T. and Nomura, K.: U. S. Patent, 4, 824, 654(1989).
7. Park, S. B., Kang, Y. C., Park, J., Heo, J. Y., Lee, K. R. and Lee, H. K.: Korea Patent(submitted).