

산화칼슘의 저온수화에 의한 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 입방형 탄산칼슘 입자의 제조

강윤찬 · 박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1997년 2월 24일 접수, 1997년 9월 8일 채택)

Preparation of Cubic-type Calcium Carbonate Particles from High Concentration Calcium Hydroxide Suspension by Controlling Hydration Temperature of Calcium Oxide

Yun Chan Kang and Seung Bin Park[†]

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 24 February 1997; accepted 8 September 1997)

요 약

탄산가스화법에 의한 탄산칼슘 입자 제조 공정에 있어서, 산화칼슘의 수화공정에서 수화온도를 낮추어 주어 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 입방형 탄산칼슘 입자를 제조하였다. 산화칼슘의 수화온도를 조절하지 않은 경우에는 수산화칼슘 기준으로 물 1리터당 50 g 이상의 농도에서 방추형의 입자들이 제조되었으나, 저온수화공정을 도입한 경우에는 물 1리터당 150 g의 고농도에서도 입방형 입자들이 제조되었다. 수화온도를 30 °C 이하로 유지시킨 경우에 저온수화 효과가 나타나 고농도에서도 입방형 탄산칼슘 입자들이 제조되었다. 저온수화공정을 도입한 경우에 현탁액의 농도가 증가함에 따라 입방형 입자의 크기가 증가하였다.

Abstract—Cubic-type calcium carbonate particles were prepared from high concentration suspensions of calcium hydroxide by introducing low temperature hydration process of calcium oxide. Spindle-type calcium carbonate particles were obtained at higher concentrations than 50 g/l from the calcium hydroxide suspension obtained at high temperature hydration. From the calcium hydroxide suspensions obtained at low hydration temperatures, however, cubic-type calcium carbonate particles were prepared even at high concentration of 150 g/l of calcium hydroxide. The maximum temperature for the formation of cubic-type calcium carbonate particles from high suspension concentrations was 30 °C. The mean size of cubic-type calcium carbonate particles increased with increasing the suspension concentrations when the hydration temperature was low.

Key words: Calcium Carbonate, Carbonation Process, Cubic-type, Morphology Control

1. 서 론

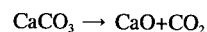
탄산칼슘(CaCO_3) 분체는 백색도가 높고 열적 및 화학적으로 안정하기 때문에 종이, 플라스틱 및 고무 등에 충전제나 증량제로 많이 쓰이고 있다. 최근에는 백색 안료, 의약품, 화공약품, 흡착제 등으로 그 이용 범위가 증가되고 있다[1-5].

탄산칼슘 분체는 그 제조 방법에 따라 중질탄산칼슘과 경질탄산칼슘으로 크게 나뉜다. 중질탄산칼슘은 천연의 석회석 덩어리를 기계적으로 분쇄하여 제조된다. 중질탄산칼슘은 입경이 크고 크기 분포가 넓으며 입자 표면이 거칠기 때문에 그 사용 범위가 한정되어 있다. 따라서 미세한 경질탄산칼슘 분체들이 기존의 중질탄산칼슘 시장으로 파고 들어가고 있는 현실이다.

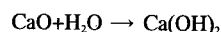
경질탄산칼슘 입자의 제조에는 여러 가지 방법들이 사용되고 있으나 경제성이나 환경적인 측면에서 현재는 탄산가스화법이 가장

널리 사용되고 있다. 탄산가스화법에 의해 탄산칼슘 입자를 제조하는 공정을 요약하면 다음과 같다.

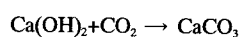
(1) 채광한 석회석을 900 °C 이상의 고온에서 소성시킨다.



(2) 소성공정에서 생긴 CaO를 과량의 물과 수화시켜 수산화칼슘 현탁액을 제조한다.



(3) (2)에서 얻은 수산화칼슘 현탁액을 (1)공정에서 생긴 CO_2 가스와 반응시킨다.



탄산가스화법에 의해 제조되는 탄산칼슘 입자의 특성은 (1), (2)

그리고 (3)의 공정 조건에 따라서 다양한 형태의 입자들이 제조된다.

경질탄산칼슘 중에서도 입자경이 $0.1\mu\text{m}$ 이하 크기의 입방형 입자들을 교질탄산칼슘이라고 한다. 교질탄산칼슘은 입자들간의 응집을 방지하기 위해 입자 표면을 코팅 처리하여 고무, 도료, 제지, 플라스틱, 접착제 및 실런트 등에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 교질탄산칼슘은 방추형의 경질탄산칼슘보다 대략 2배 정도의 비싼 가격에 팔리고 있다. 그러나 이러한 교질탄산칼슘은 방추형이 제조되는 석회유액의 농도보다 매우 낮은 농도 영역에서 제조된다. 또한 교질탄산칼슘은 입자 코팅 공정이 들어가고, 방추형은 원심분리기를 사용하여 쉽게 분리가 되는 반면에 $0.1\mu\text{m}$ 이하 크기의 입자들은 입자 회수가 어려워 복잡한 공정이 필요하다. 따라서 현재는 교질탄산칼슘이 방추형의 탄산칼슘보다 좋은 특성을 나타내더라도 제한된 범위에서 사용되고 있다. 만일 $0.1\mu\text{m}$ 이하 크기의 교질탄산칼슘 입자들을 방추형 입자 제조와 같이 고농도의 수산화칼슘 현탁액에서 제조가 가능하다면 보다 적은 비용으로 짧은 시간에 많은 양의 교질탄산칼슘 입자 제조가 가능하고, 기존의 방추형 탄산칼슘 입자들이 사용되는 분야에서 널리 사용이 가능할 것이다.

위와 같은 교질탄산칼슘의 문제점을 해결하기 위한 하나의 방법으로 연속 공정이 연구되어지고 있다. Shibasaki 등은 석회유액을 액적으로 분무시키고 이를 기상에서 탄산가스와 반응시키는 분무법을 개발하였다[6]. 분무법은 탄산화 반응조에서 나온 생성물을 직렬로 연결되어져 있는 다음 탄산화 반응조로 연속적으로 투입하여 결정을 성장시키기 때문에 반응조의 개수를 조절함으로써 원하는 크기의 입방형 탄산칼슘을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 이 공정은 복잡하고 제어가 어렵기 때문에 아직 상업적인 생산에는 적용되지 않고 있다. 분무식과는 달리 석회유액 중에 탄산가스를 미립화하여 분산시키는 방법으로 입방형 탄산칼슘을 제조하는 기술도 개발되었다[7]. 이 방법은 반응조에 탄산가스를 미분화하는 장치를 부착하여 석회유액 중에 탄산가스가 균질하게 분산되도록 하여 입방형 탄산칼슘이 합성되게 한다. 그러나 이러한 개선된 공정들에서도 입방형 탄산칼슘 입자들을 제조하기 위해서는 저농도의 석회유액을 사용해야 하는 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 기존에 교질탄산칼슘 입자를 제조하는데 널리 사용되는 탄산가스화법에 의해 산화칼슘의 수화온도를 조절함으로써 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 $0.1\mu\text{m}$ 이하 크기의 탄산칼슘 입자 제조가 가능함을 보였다[8].

2. 실험

본 연구에서 탄산화 반응에는 높이가 30cm이고 지름이 15cm인 4l 용량의 원통형 유리 반응기를 사용하였다. 농도를 균일하게 하기 위해 교반기를 사용하였으며 배플을 반응기 안쪽에 설치하였다. 교반기는 프로펠러형을 사용하였고, 교반기의 위치는 반응기 바닥에서 5cm 위에 위치하도록 하였다. 배플은 넓이가 1cm, 두께가 0.3cm, 길이가 20cm인 다리 4개로 구성되어 있다. 교반기의 회전속도는 500rpm으로 일정하게 유지시켰다. 반응가스는 공기와 이산화탄소 고압가스를 이용하여 이산화탄소의 농도를 25%로 유지시켜 사용하였고, 반응가스의 유량은 4l/min 으로 일정하게 유지시켰다. 반응물인 수산화칼슘 현탁액은 석회석을 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소성시켜 얻은 산화칼슘을 수화시켜 사용하였다. 탄산가스화법에서는 사용하는 석회석 원석의 특성이 제조되는 탄산칼슘 입자의 특성에 영향을 주기 때문에 본 연구에서는 한국산 원석(대곡산), 일본산 원석(주오산)을 사용하여 그 영향을 조사하였다. 반응 현탁액의 농도는 수산화칼슘 기준으로 물 1/당 30에서 200g까지 변화시켰다.

산화칼슘의 수화반응은 강렬한 발열반응이기 때문에 수화시에 많

은 열이 발생하여 현탁액의 온도가 순식간에 상승하며 수화가 종결된다. 본 연구에서는 산화칼슘의 수화온도가 입자의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 수화온도를 10°C 에서 60°C 까지 조절하였다. 수화온도를 낮추는 경우에는 얼음 bath를 사용하여 수화시 발생하는 열을 제거해 주었다.

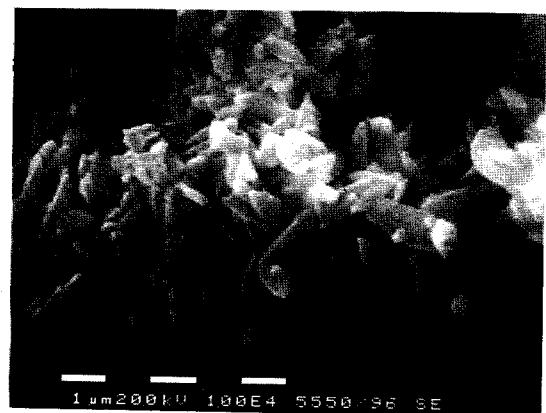
반응은 공기 중에서 실시하여 발열반응에 의해 반응용액의 온도가 그대로 상승하도록 하였다. 탄산화반응의 종결여부는 용액의 pH를 측정하여 결정하였다. 탄산화반응이 완결되면 입자를 걸러내고 100°C 에서 건조시켜 입자들의 크기 및 형태를 SEM을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

수산화칼슘 현탁액을 탄산화반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 탄산가스화법에 의해 제조되는 탄산칼슘은 반응기의 특성 및 반응기 외 부온도 등의 반응 조건에 따라 입방형과 방추형이 제조된다. 본 연구에서 사용된 반응기 및 반응 조건에서 위의 (2)번 공정을 조절하지 않고 수화온도가 발열반응에 의해 50°C 이상까지 상승하도록 방치해 얻어진 수산화칼슘 현탁액을 사용한 경우에는 수산화칼슘 기준으로 1/의 물당 50g 이하의 농도에서는 50nm 이하 크기의 입방형 입자들이 제조되었다. 반면에 물 1/당 50g 이상의 농도에서는 끝이 뾰족하고 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상인 방추형 입자들이 제조되었다. Fig. 1은 수화온도가 50°C 까지 상승한 수산화칼슘 현탁액으로부터 현탁액의 농도가 50 g/l과 125 g/l인 경우에 제조된 입자들의 SEM 사진이다.



(a) 50 g/l



(b) 125 g/l

Fig. 1. SEM photographs of calcium carbonate particles prepared from calcium hydroxide suspensions obtained at high hydration temperature(50°C).

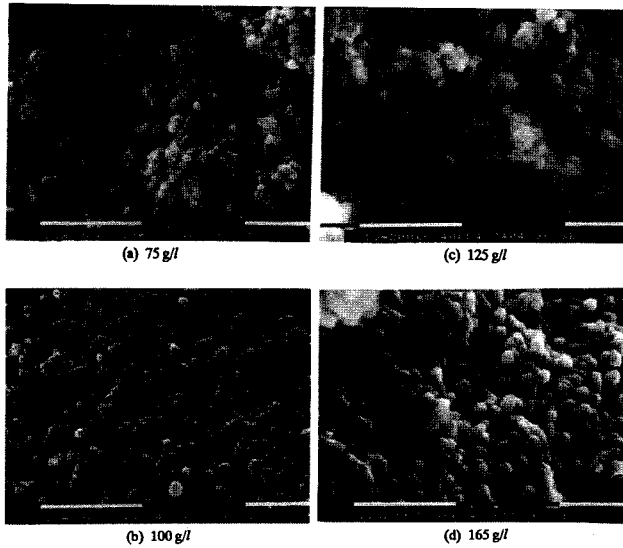


Fig. 2. SEM photographs of calcium carbonate particles prepared from calcium hydroxide suspensions obtained at low hydration temperature(20 °C, Japan limestone).

Fig. 2는 일본산 원석을 사용하여 저온수화공정을 도입하고 현탁액의 농도별로 제조된 탄산칼슘 입자들의 SEM 사진들이다. 산화칼슘의 수화온도는 얼음 bath를 사용하여 최고 온도가 20 °C를 초과하지 않도록 하였다. 수화온도를 조절하지 않은 경우에는 물 1/당 50 g 이상의 농도에서 방추형 입자들이 제조되었으나 수화온도를 낮게 유지시킨 수산화칼슘 현탁액을 사용한 경우에는 물 1/당 125 g까지도 완벽한 입방형 입자들이 제조되었다. 물 1/당 165 g의 농도에서 제조된 입자들은 125 g/l 이하의 농도에서와는 달리 타원형의 형태를 가지고 있다. 입자들의 크기는 현탁액의 농도가 증가함에 따라 40 nm에서 80 nm까지 상승하였다. 따라서 현탁액의 농도가 높은 경우에 생성되는 입자의 농도 상승에 의해 일어날 수 있는 입자들의 응집현상을 입자들의 크기가 증가하면서 보완할 수 있다.

Fig. 3은 한국산 원석을 1,000 °C에서 4시간 동안 소성시킨 후에 얻은 산화칼슘을 20 °C 이하의 온도에서 저온수화시켜 얻은 수산화칼

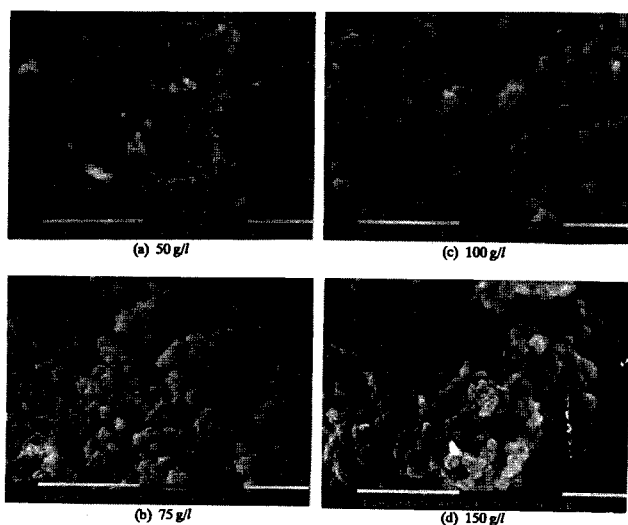


Fig. 3. SEM photographs of calcium carbonate particles prepared from calcium hydroxide suspensions obtained at low hydration temperature(20 °C, Korea limestone).

슘 현탁액으로부터 제조한 탄산칼슘 입자들의 SEM 사진들이다. 현탁액의 농도가 50 g/l인 경우에는 수화온도에 무관하게 40 nm 정도의 입방형 입자들이 제조되었다. 한국산 원석을 사용한 경우에도 일본산 원석을 원료로 사용한 경우와 같이 산화칼슘의 저온수화 공정을 도입했을 때 고농도의 현탁액에서 입방형 탄산칼슘 입자들이 제조되었다. 저온수화 공정을 도입한 경우에는 현탁액의 농도가 150 g/l로 저온수화를 하지 않은 현탁액을 사용할 때 입방형 탄산칼슘이 생성되는 최고 농도인 50 g/l의 3배에서도 입방형 입자들이 제조되었다. 한국산 원석은 조성면에서 일본산 원석에 비해 순도가 떨어진 것이다. 따라서 산화칼슘의 저온수화공정을 도입함으로써 사용하는 원석의 특성에 무관하게 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 입방형 탄산칼슘 입자의 대량 생산이 가능하다. 한국산 석회석을 원료로 사용한 경우도 일본산을 사용한 경우와 마찬가지로 현탁액의 농도가 증가하면 제조되는 입방형 탄산칼슘 입자의 크기는 증가하였다.

위에서 (2)번의 수화공정에서 발열반응에 의해 발생하는 열을 제거해주어 수화온도를 낮춰줌으로써 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 입방형 탄산칼슘 입자의 제조가 가능함을 보였다. 이러한 공정도 발열반응인 산화칼슘의 수화반응에서 발생하는 열을 제거해 주기 위해 복잡한 공정이 필요하면 경쟁력이 떨어질 수 있다. 본 연구에서는 고농도에서 입방형 탄산칼슘 입자를 제조하기 위해 어느 정도의 온도로 수화온도를 유지시켜주어야 하는지 조사하였다. 반응기 외부에 차가운 water bath를 사용함으로써 수화온도를 15 °C에서 30 °C까지 조절하였다. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 일본산과 한국산 석회석을 사용하여 산화칼슘의 수화시 발생하는 열을 일부만 제거해주어 수화온도를 30 °C로 유지시킨 수산화칼슘 현탁액을 사용한 경

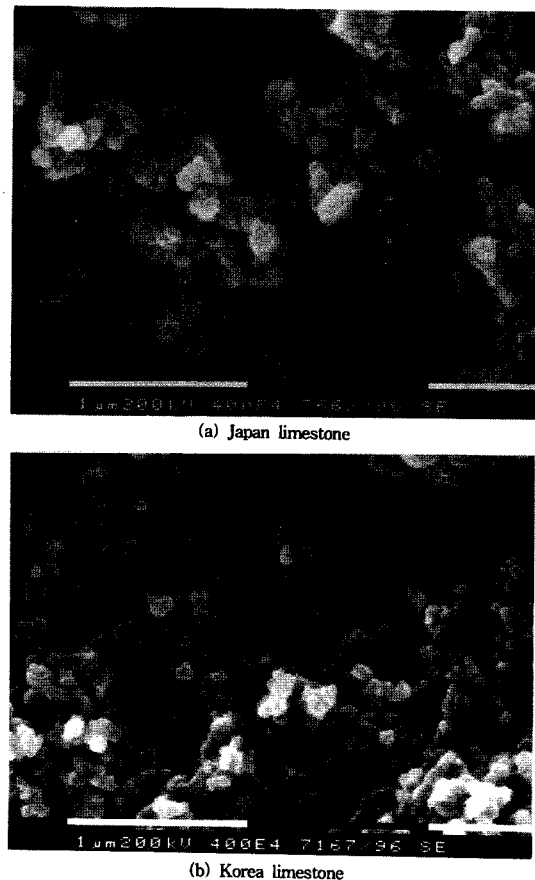


Fig. 4. SEM photographs of calcium carbonate particles prepared from calcium hydroxide suspensions obtained at 30 °C.

우에 제조된 탄산칼슘 입자들의 SEM 사진들이다. 현탁액의 농도는 100 g/l였다. 입자들은 nm 크기의 입방형을 가지고 있다. 이러한 결과는 산화칼슘의 수화공정에서 발생하는 열의 일부만을 제거해줌으로써 수화온도를 30 °C 정도까지만 유지시켜주면, 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 입방형 탄산칼슘 입자의 생산이 가능함을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄산가스화법에서 산화칼슘의 수화공정이 0.1 μm 이하 크기의 입방형 탄산칼슘 입자 제조에 있어서 매우 중요한 공정임을 발견했고, (2)번 공정의 수화온도 조절에 의해 기존의 공정보다 고농도의 수산화칼슘 현탁액으로부터 다량의 교질탄산칼슘 입자 제조가 가능함을 보였다. 이러한 고농도에서의 탄산칼슘 입자의 제조는 기존의 회분식 공정에서 같은 시간에 2배 이상의 교질탄산칼슘 생산량을 가지기 때문에 매우 경제적인 공정이다. 회분식 공정은 (3)번의 탄산화공정보다 반응준비 및 반응후 공정에 들어가는 시간이 많이 들기 때문에 저농도보다 고농도에서 탄산화 반응을 시켜 다량의 입자를 제조하는 것이 매우 유리하다.

감 사

본 연구는 탄산칼슘 입자 제조업체인 (주)동호의 자금지원으로 연

구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, S. S.: "Manufacture and Utilization Technology of the Precipitated Calcium Carbonate", 1st ed., Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon, Korea(1996).
2. Strutz, M. D., Pflieger, J. C. and Duncan, P. A.: *Pulp and Paper Canada*, 92(8), 39(1991).
3. 오종기, 이화영, 김성규: 화학공업과 기술, 12(5), 4(1994).
4. 신동욱: 화학공업과 기술, 2(1), 40(1984).
5. Osterhuber, E. J., McFadden, M. G. and Roman, N.: 1996 International Paper and Coating Chemistry Symposium, 47(1996).
6. Shibasaki, H., Edagawa, S., Hasegawa, H. and Kondo, S.: U.S. Patent, US4133894(1979).
7. 이동휘, 오종기, 이화영: 한국특허 31403(1990).
8. Park, S. B., Kang, Y. C., Park, J., Heo, J. Y. and Lee, K. R.: 한국특허(출원 중).