

NH₄Cl 존재하에서 탄산가스반응법에 의한 구형 Vaterite 합성

유성구 · 류시옥 · 박영해* · 서길수†

영남대학교 화학공학및공업화학부

*영남전문대학 화학공업과

(1997년 10월 17일 접수, 1997년 12월 9일 채택)

The Preparation of Spherical Vaterite in the Presence of NH₄Cl by Carbonation Process

Sung-Gyu Lyu, Si Ok Ryu, Young-Hae Park* and Gil-Soo Sur†

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Yeungnam Junior College, Taegu 705-037, Korea

(Received 17 October 1997; accepted 9 December 1997)

요 약

수산화 칼슘 수용액에 NH₄Cl을 첨가하여 탄산가스 반응법으로 탄산칼슘을 합성하였다. 반응시간, 반응온도, NH₄Cl의 양 그리고 pH에 따른 탄산칼슘 결정형태에 미치는 영향을 연구하였는데, 반응시간에 따라서 탄산칼슘 결정형태에는 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. 즉, 2.5 wt%의 NH₄Cl 용액에 Ca(OH)₂를 용해하여 반응온도 20 °C에서 탄산가스반응법으로 입자를 합성시, 반응초기에는 구형의 vaterite가 합성되었으나, 반응시간이 30분을 경과하면 vaterite에서 안정한 calcite로 전환됨을 관찰하였다. 그리고 용액의 pH에도 많은 영향이 있었으나, 반응온도에는 영향이 거의 없었다. 따라서 구형의 vaterite를 합성하는 최적조건으로서 반응온도 20 °C, 반응시간 10분 그리고 NH₄Cl의 양은 5.0 wt%/H₂O에서 pH의 범위는 9.9-10.5이었다.

Abstract— Calcium carbonate was precipitated by carbonation in the aqueous solution of Ca(OH)₂ and NH₄Cl as additive. The effect of reaction time, reaction temperature, concentrations of NH₄Cl and pH on the particle shape and polymorphs of calcium carbonate was investigated. The reaction time were found to have a significant effect on the shape and polymorphs of calcium carbonate. In these reaction conditions such as 2.5 wt% NH₄Cl at 20 °C, the early stage of reaction, the precipitated calcium carbonate was vaterite, but after 30 minutes, vaterite was transformed to calcite. And pH has effect on the polymorphs, but reaction temperature has no effect on the polymorphs. From these results, we found that spherical vaterites were prepared in the presence of 5 wt%/H₂O NH₄Cl solution for 10 mins at 20 °C and pH range was 9.9-10.5.

Key words : Calcium Carbonate, Vaterite, Calcite, Polymorphs

1. 서 론

탄산칼슘은 크게 calcite, vaterite 그리고 aragonite 등의 polymorphs로 구분되며 제지, 고무, 플라스틱의 무기 첨가체로서 널리 사용되고 있다. 특히, 자연에 존재하는 대부분의 석회석은 calcite로 일명 방해석으로 알려져 있는 가장 안정한 형태의 탄산칼슘이며, vaterite는 자연에는 거의 존재하지 않는 매우 불안정한 입자로 알려져 있다.

탄산칼슘의 제조방법에는 크게 탄산가스 반응법으로서 수산화칼슘 수용액에 이산화탄소를 흡수시키는 반응[1, 2]과 탄산염 용액 반응법으로서 각종 칼슘염 수용액과 여러 가지 탄산염 수용액에서 탄산칼슘을 제조하는 방법[3-6] 등으로 나누어진다. 입자의 크기와 형태에 따라 탄산칼슘의 용도가 매우 다양하기 때문에 최근에는 입자

크기조절과 형태조절에 관한 연구도 많이 이루어지고 있다. Kojima [7, 8] 등은 탄산수소칼슘 용액으로부터 여러 형태의 탄산칼슘의 합성과 육수화물 탄산칼슘으로부터 입자형태 조절에 관한 연구를 보고하고 있다. 또한, 유기고분자를 첨가제로 사용하여 첨가제에 의한 탄산칼슘 입자 형태에 미치는 영향도 보고하고 있다[9-11]. 본 연구실에서도 탄산칼슘을 유화상태에서 합성하여 입자의 형태 조절과 표면처리 등에 관하여 보고하였으며[12], 이와 같이 표면 처리된 탄산칼슘 입자 존재 하에서 styrene을 분산중합하여 얻어진 polystyrene의 물성에 관한 연구, 그리고 서로 다른 형태의 탄산칼슘을 polypropylene(이하 PP)에 혼합하여 제조된 복합재료의 열적 성질과 기계적 성질에 관한 연구 등을 발표하였다[13, 14].

Vaterite는 다른 형태의 탄산칼슘에 비하여 표면적이 크며, 플라스틱에 첨가제로 사용할 경우 분산성이 우수하여, 고분자의 결정화도를 증가시킬 뿐만 아니라 결정화도를 증가시킨다는 보고가 있다

†E-mail : gssur@ynuucc.yeungnam.ac.kr

[15]. 그러나 vaterite는 매우 불안정하여 자연상태에서는 거의 존재하지 않기 때문에 단지 합성에 의해서만 얻을 수가 있기 때문에 이를 합성하려는 연구가 많이 이루어지고 있다. Kawaguchi[16] 등은 sodium polystyrenesulfonate 용액 속에서 탄산칼슘을 합성하면 구형의 탄산칼슘이 합성된다는 사실을 보고하였으며, Nakamae 등은 메탄올 속에서 탄산칼슘을 합성하면 구형의 탄산칼슘이 합성된다고 보고하고 있다[17]. 그러나 아직 첨가제에 의한 연구는 거의 없는 편이며, 순수한 vaterite를 합성하기는 어렵다.

이에 본 연구에서는 새로운 순수한 구형 vaterite 합성법에 관한 것으로서, 즉, NH_4Cl 용액으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용해하여 이 용액에 carbonation 반응시켜 탄산칼슘 입자를 합성하는 것으로서, 여러 반응의 조건에 따른 입자의 형태를 관찰하여 순수한 구형의 vaterite 합성법을 제시하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2-1. 시약

본 실험에 사용한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 석산화학의 1급시약을, NH_4Cl 과 NH_4OH 은 동양화학의 1급시약을 사용하였다. 그리고 99%의 CO_2 가스(이득산소)와 1차증류수를 사용하였다.

2-2. 실험방법

일정량(2.5와 5 wt%/H₂O)의 NH_4Cl 를 증류수에 녹인 후, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.5 wt%/H₂O를 넣고 상온에서 24시간 교반하였다. 이 용액을 거름종이로 분리하여 고형분을 완전히 제거한 수용액을 4구 플라스크에 넣고, 각각의 입구에 pH 미터와 온도계를 장치한 후, 교반속도 400 rpm으로 하여, 일정한 온도 하에서 CO_2 를 1 l/min으로 투입하여 반응하였다. 반응시간은 CO_2 가 투입되는 시간을 초기 시간으로 하여 반응시간에 따른 pH의 변화를 측정하였다. 합성한 입자를 거름종이로 분리하여 데시케이트속에 진공 하에서 24시간 동안 건조한 후, 입자의 결정형태를 X-ray diffraction(이하 XRD, RIGAKU D-MAX 3C)로 5°/min의 속도로 하여 측정하였으며, 입자의 형태를 Scanning electron microscopy(이하 SEM, HITACHI S-4100)으로 관찰하였다. 그리고 calcite와 vaterite의 정량분석은 순수한 vaterite와 calcite의 무게비로 각각 0, 20, 40, 60, 80 그리고 100 wt%의 시료를 만든 후, 이것을 XRD로 측정하여 calcite의 (104) 피크와 vaterite의 (101), (102) 그리고 (100)의 피크의 높이로부터 보정곡선을 작성하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

2.5 wt%/H₂O의 NH_4Cl 수용액으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용해하여 여과한 후, 반응온도 20 °C에서 반응시간에 따라 합성한 입자 형태를 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)-(c)에서 보는 것과 같이 반응시간 10분까지는 구형의 입자가 합성됨을 알 수 있으며, 반응시간이 30분이 지나면 Fig. 1의 (d)에서 보듯이 입자의 형태가 구형과 입방형이 혼재되어 있으며, 반응시간이 160분이 경과하면 Fig. 1의 (f)에서 보는 것과 같이 구형입자는 관찰할 수가 없으며 입방형의 입자만 관찰할 수 있었다. 그리고 반응시간에 따른 입자의 크기변화는 Fig. 1의 (a)-(c)에서 보는 바와 같이 반응시간이 1분일 경우 입자의 크기는 약 3 μm에서 5분일 경우 입자의 크기는 약 5 μm, 그리고 10분에서는 약 7.5 μm으로서 입자의 크기가 증가하다가 반응시간이 30분 후에는 반응시간에 따른 입자의 크기 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 즉 10분까지는 반응시간이 증가함에 따라 입자는 계속 증가하지만 그 이상에서는 입자의 크기의 변화는 없었다. 그리고 반응시간에 따른 pH의 변화를 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 반응시

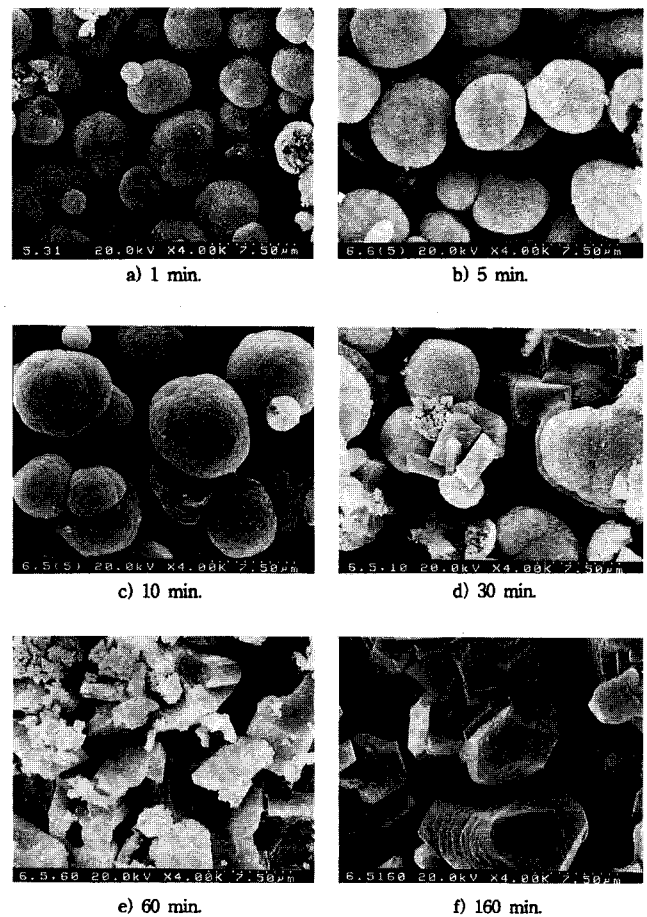


Fig. 1. Effect of reaction time on the crystal shape of calcium carbonate formed in 2.5 wt% NH_4Cl aqueous solution at 20 °C.

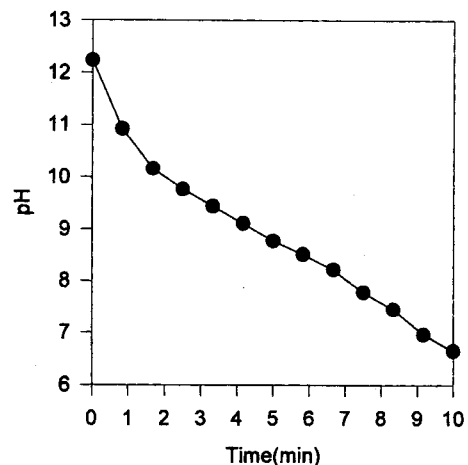


Fig. 2. Relation between pH value and reaction time in 2.5 wt% NH_4Cl aqueous solution at 20 °C.

간 약 1분까지 용액의 pH는 급격히 감소하다가 그 이후에서는 서서히 감소함을 알 수가 있었다. 그리고 위의 생성물을 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 탄산칼슘 결정을 입자의 형태에 따라 분류할 수가 있는데, 일반적으로 Calcite는 cubic과 spindle 형태가 있으며, aragonite는 columnar 형태이며, 그리고 vaterite는 spherical 형태로서 나타내고 있다[12]. 따라서 전자현미경으로 관찰한 입자의 형태는 대부분 구형으로서 vaterite로 보였지만 XRD의 결과에서는 반응

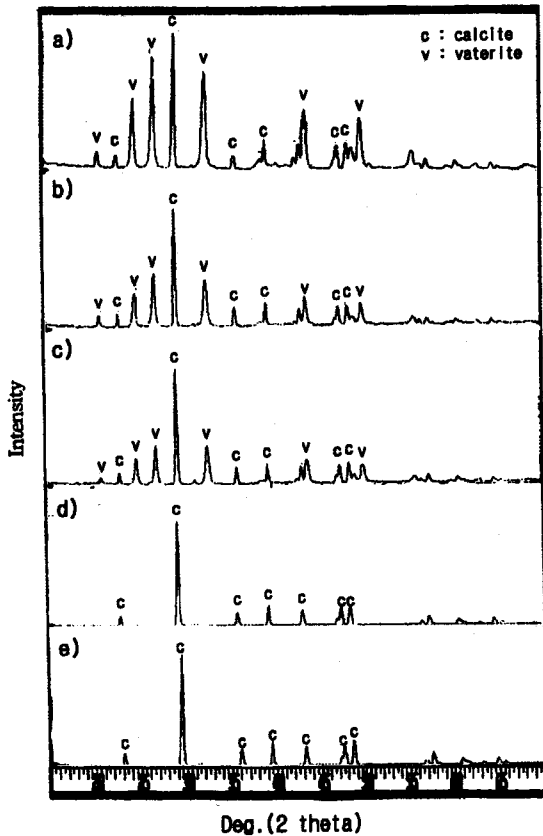


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of calcium carbonate formed with various reaction time in 2.5 wt% NH_4Cl aqueous solution at 20 °C.

(a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 60 min, (e) 160 min

초기에서도 calcite와 섞여져 있음을 알 수 있으며, 반응시간이 60분 이후에서는 Fig. 3의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이 calcite만 존재함을 알 수 있다. 일반적으로 탄산칼슘 입자 생성과정은 핵생성반응과 핵성장반응이 경쟁적으로 일어나는데, 위의 결과로부터 반응시간 초기에는 용액 pH가 급격히 감소하는 것으로 보아 입자의 핵생성반응, 구형의 vaterite가 생성된 후, 반응시간 10분까지는 핵성장반응으로서 입자의 크기가 증가하며, 반응시간이 30분이 지나면 안정한 형태의 calcite로 전환되는 vaterite(s) \rightarrow calcite(s)의 반응이 진행되며, 반응시간 60분 후에는 calcite만 존재함을 알 수 있었다. 이것은 vaterite는 매우 불안정하기 때문에 안정한 calcite로 전환된다는 보고[18, 19]와 잘 일치함을 알 수 있다. Hakanen[20] 등은 calcite와 aragonite 혼합물에서 결정형태의 정량분석을 XRD의 특성 피크의 높이로 계산하였다. 본 연구에서도 calcite와 vaterite의 혼합물을 성분을 정량분석하기 위하여 calcite의 (104) 피크와 vaterite의 (101), (102) 그리고 (100)의 피크의 높이를 이용하여 보정곡선을 작성하여 아래의 식을 유도하였다.

$$f_v = \frac{(I_{100} + I_{101} + I_{102})}{[I_{100} + I_{101} + I_{102} + 0.43 \times I_{104}]} \quad (1)$$

$$f_c = 1 - f_v \quad (2)$$

여기서, I 는 피크의 높이이며, f_v 는 vaterite의 분율(wt%) 그리고 f_c 는 calcite의 분율(wt%)이다. Fig. 4는 실험치와 (1)의 식으로부터 계산한 계산치를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있으며, 따라서 반응시간에 따른 vaterite의 무

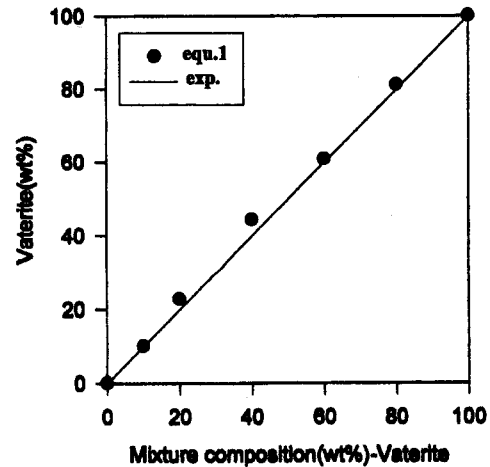


Fig. 4. Standard curve for the XRD analysis of calcite-vaterite.

Table 1. The composition of vaterite with various reaction time

Time	1 min	5 min	10 min	30 min	60 min	160 min
Polymorphs						
Calcite(%)	20.28	29.64	32.4	62.8	100	100
Vaterite(%)	79.	70.36	67.60	37.20	0	0

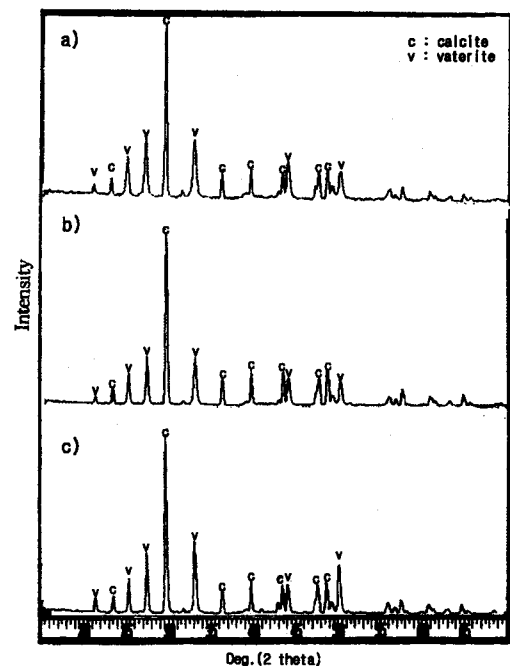


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of calcium carbonate formed with various reaction temperature in 2.5 wt% NH_4Cl aqueous solution for 10 min.

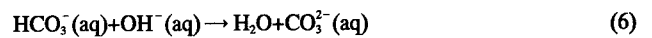
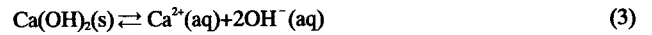
(a) 20 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C

계비를 위의 식으로부터 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 반응시간이 1분, 5분 그리고 10분에서 vaterite의 분율이 각각 79.72, 70.36 그리고 67.6 wt%로 반응시간이 증가함에 따라 vaterite의 분율이 감소하다가 반응시간 60분이 경과하면 모두 calcite로 전환됨을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 반응초기에는 구형의 입자가 형성된 후 반응시간이 증가함에 따라서 입자의 형태가 안정한 형태의 입자인 calcite로 전환되기 때문에 구형의 vaterite를 합성하기 위해서는 반응시

간을 10분 이하로 하여야 함을 알 수 있었다.

유화상태에서 합성한 탄산칼슘 형태에 대한 연구에 의하면 반응 온도에 따라서 입자의 결정형태에 많은 영향이 있다고 보고된 바 있다[13]. 따라서 반응시간을 10분으로 하여 반응온도에 따른 입자의 결정형태를 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유화상태에서 반응온도에 의한 입자형태 영향은 반응온도 20 °C에서는 calcite, 50 °C에서는 calcite와 vaterite가 혼재되어 있으며 그리고 70 °C에서는 aragonite가 합성되는 등 입자의 형태에 많은 영향이 있었으나, 이번 실험에서는 vaterite의 무게비율이 20 °C의 경우 67.6%이며, 50과 70 °C의 경우 각각 61.0 %와 66.9 %로서 반응온도에 의한 입자 결정형태의 영향은 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서 입자의 결정형태를 결정하는데는 온도 외에 다른 변수가 있는 것으로 사료되어, NH₄Cl의 양에 따라 입자의 결정형태와 pH 변화를 관찰하였다.

Fig. 6은 반응시간을 10분 그리고 반응온도를 20 °C에서 NH₄Cl의 양에 따라 합성된 입자의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 NH₄Cl의 양이 2.5 wt%에서 5.0 wt%로 증가함에 따라서 입자의 크기가 약 7.5 μm에서 약 2.0 μm으로 적어짐을 알 수 있었다. 그리고 결정형태를 XRD로 관찰한 결과 Fig. 7에서 보는 것과 같이 순수한 vaterite만 존재함을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 8에서 보는 것과 같이 반응시간에 따른 pH의 변화는 NH₄Cl의 양이 2.5 wt%/H₂O의 경우 반응초기에 급격히 감소하다가 서서히 감소하는 반면에 NH₄Cl의 양이 5.0 wt%/H₂O의 경우 전반적으로 서서히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 NH₄Cl의 양이 증가함에 따라서 탄산칼슘 핵생성 반응에 많은 영향이 있음을 알 수 있으며, 이때 용액의 초기 pH는 각각 12.2와 9.9이었다. 일반적으로 탄산가스화 반응에 의한 탄산칼슘 입자 생성 반응기구는 다음과 같이 보고되고 있다[21].



위의 반응에서 (6)과 (7)식의 반응은 매우 빠르나, (3)의 반응에서

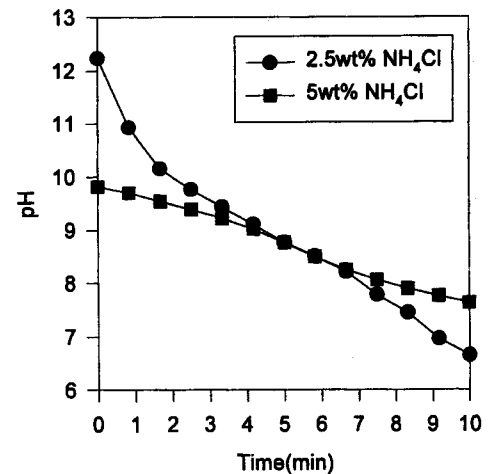


Fig. 8. Relation between pH value and reaction time on the concentrations of NH₄Cl aqueous solution at 20 °C.

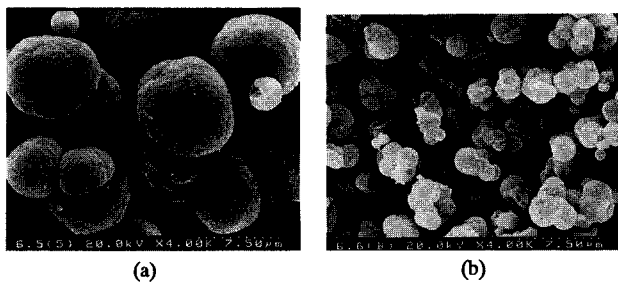


Fig. 6. Effect of the amount of NH₄Cl on the crystal shape of calcium carbonate formed for 10 min at 20 °C.

(a) 2.5 wt% NH₄Cl, (b) 5.0 wt% NH₄Cl

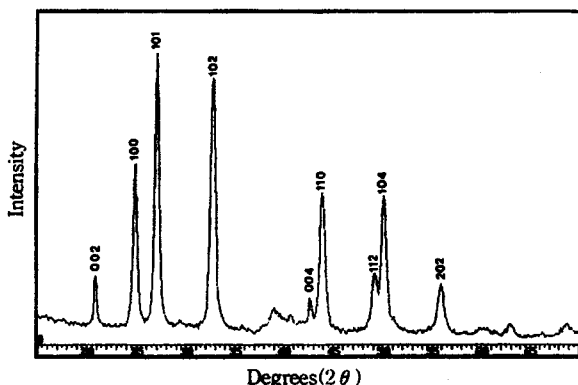


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of calcium carbonate(vaterite) formed in 5.0 wt% NH₄Cl aqueous solution for 10 min at 20 °C.

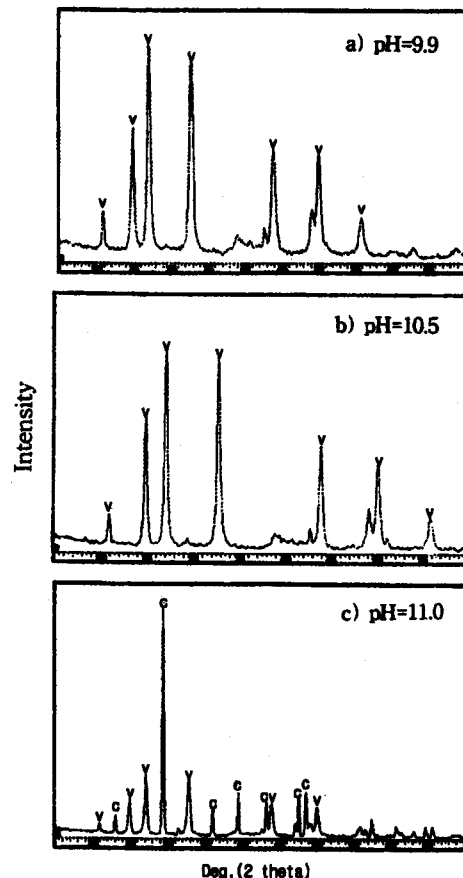


Fig. 9. Effect of pH on the polymorphs of calcium carbonate formed in 5.0 wt% NH₄Cl aqueous solution with NH₄OH solution for 10 min at 20 °C.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해과정이 반응속단계로 알려져 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 수용액 보다 NH_4Cl 의 용액에서 용해도가 증가한다[22]. 따라서 입자의 결정형태는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도와 용액의 pH에 의한 영향을 고려할 수가 있는데, 이를 관찰하기 위하여 5.0 wt%의 NH_4Cl 수용액으로부터 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용해하여 여과한 후 NH_4OH 를 가하여 용액의 pH를 각각 10.5와 11.0으로 조절한 다음 반응온도 20 °C와 반응시간 10분에서 생성된 입자를 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 용액의 pH가 10.5일 경우는 순수한 vaterite만 존재하지만 pH가 11.0으로 증가함에 따라 calcite와 vaterite가 혼재되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도 보다는 용액의 pH가 입자의 결정형태에 많은 영향이 있으며, 이상의 결과로부터 순수한 vaterite를 합성하기 위해서는 반응온도에는 거의 영향이 없으나 반응시간은 10분이며 NH_4Cl 의 양은 5.0 wt%/H₂O에서 용액의 pH의 범위는 9.9-10.5의 조건임을 알 수 있다.

4. 결 론

NH_4Cl 용액 속에서 carbonation으로 생성된 탄산칼슘 입자의 형태는 반응시간과 용액의 pH에는 많은 영향이 있으나, 반응온도에는 영향이 거의 없었다. 특히, 반응 초기에는 구형의 vaterite가 생성되거나 반응시간이 증가함에 따라서 안정한 형태의 calcite 형태의 입자로 전환됨을 알 수 있었다. 그리고 첨가제인 NH_4Cl 의 양이 증가함에 따라서 용액의 pH가 감소하였으며, 입자의 결정형태에 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. 따라서 이상의 결과로부터 반응온도 20 °C, 반응시간 10분 이하 그리고 NH_4Cl 의 양은 5 wt%/H₂O의 조건에서 구형의 vaterite가 합성됨을 알 수 있었으며, 용액의 pH는 입자의 결정형태에 중요한 변수임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Juvekar, V.A. and Sharma, M.M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825 (1973).
2. Wachi, S. and Jones, A.G.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1027(1991).
3. Sohnel, O. and Mullin, J.W.: *J. Cryst. Growth*, **60**, 239(1982).

4. Swinney, L. D. and Stevens, J. D.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 31(1982).
5. Tsuge, H., Kotaki, Y. and Hibino, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 374(1987).
6. Kralj, D., Brecevic, L. and Nielsen, A. E.: *J. Cryst. Growth*, **104**, 793(1990).
7. Kojima, Y., Sadotomo, A., Yasue, T. and Arai, T.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1145(1992).
8. Kojima, Y., Endo, N., Yasue, T. and Arai, T.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1282(1995).
9. Xyla, A. and Koutsoukos, P.: *J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1*, **83**, 1477(1987).
10. Giannimaras, E. and Koutsoukos, P.: *Langmuir*, **4**, 855(1988).
11. Mann, S., Heywood, B. R., Rajain, S. and Birchall, J. D.: *Nature*, **334**, 692(1988).
12. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 186(1997).
13. Lyu, S. G. and Sur, G. S.: *Polymer(Korea)*, **20**, 870(1996).
14. Lyu, S. G., Park, Y. H. and Sur, G. S.: *Polymer(Korea)*, **21**, 296, (1997).
15. Lyu, S. G. and Sur, G. S.: *Asia Polymer Symposium*, 39(1997).
16. Kawaguchi, H., Hirai, H., Sakai, K., Sera, S., Nakajima, T., Ebisawa, Y. and Koyama, K.: *Colloid & Polymer Science*, **270**, 1176 (1992).
17. Nakamae, K., Nishiyama, S., Yamashiro, J., Fujimura, Y., Urano, A., Tozaki, Y. and Matsumoto, T.: *Nihon-settyakukyoukaishi*, **21**, 414(1985).
18. Ogino, T., Susuki, T. and Sawada, K.: *J. Cryst. Growth*, **100**, 159 (1990).
19. Yasue, T., Kojima, Y. and Arai, Y.: *Gypsum Lime*, **247**, 471(1994).
20. Hakanen, E. and Koskikallio, J.: *J. Finn. Chem. Lett.*, **3**, 34(1982).
21. Juvekar, V.A. and Sharma, M.M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825(1972).
22. Suan, B., Maryadele J. O'Neil, Ann, S. and Patricia, E. H.: "The Merk Index", MERCK & CO., Inc., Rahway, N. J., U.S.A., p. 254(1989).