Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 2, April, 2012, pp. 300-303

고분자 첨가에 의한 탄산칼슘의 상 변화

한현각† · 전제성 · 김미선

순천향대학교 나노화학공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
(2011년 6월 24일 접수, 2011년 7월 26일 채택)

Phase Change of Calcium Carbonate by Adding Polymers

Hyun-Kak Han†, Je-Sung Jeon and Mi-Sun Kim

Department of chemical Engineering, Soonchunhyang University,
646 Eupnae-ri, Shinchang-myeon, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
(Received 24 June 2011; accepted 26 July 2011)

요 약

침전탄산칼슘 결정화계에서 첨가제인 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), diethylene triaminepentaacetic acid (DTPA), citric acid(CIT), pyromellitic amid(PMA) 첨가에 의한 탄산칼슘 결정의 형상 변화를 연구하였다. 첨가제를 넣지 않았을 때 낮은 온도 20 ºC에서는 calcite 결정이 생성되었고, 높은 온도 80 ºC에서는 aragonite 결정이 생성되었으며 EDTA와 DTPA 첨가에 의한 40, 60 ºC 중간온도에서는 aragonite 결정이 생성됨을 알 수 있었다. CIT와 PMA 첨가에 의해 aragonite의 성장이 지연되었으며 calcite 단일상이 나타났다. 첨가제가 단일상의 탄산칼슘을 만드는데 중요한 요소임이 발견되었다.

Abstract − Phase change of calcium carbontae crystals in crystallization of precipitated calcium carbonate was researched by adding additives such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), citric acid (CIT) and pyromellitic amid (PMA). At low temperature 20 ºC, calcite crystal was made. At high temperature 80 ºC, aragonite crystal was made without additives. At middle temperature 40 ºC and 60 ºC, Aragonite crystal also made by adding EDTA, DTPA. The crystal growth of Aragonite was retarded by the presence of CIT, PMA and the single phase of calcite was made. It was found that additives were important factors to make the single phase of calcium carbonate.

Key words: Calcium Carbonate, Calcite, Aragonite, Additive

1. 서 론

탄산칼슘은 제조방법에 따라 원석의 파, 분쇄에 의해 얻어지는 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate, GCC)과 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate, PCC)으로 나눌 수 있다. 그러나 중질 탄산칼슘의 경우 입자의 상과 형태의 제어가 어렵고 입도가 균일하지 않으며 고기능성을 부여하기가 어렵다는 등의 단점 때문에 최근에는 침강성 탄산칼슘이 이에 따른 수요를 대체해 나가고 있는 추세이다. 침강성 탄산칼슘은 칼슘기와 탄산기의 혼합에 의해서 또는 그들의 형태 및 구조의 변형에 의해서 합성된다. 침강성 탄산칼슘은 각종 플라스틱 재료 및 제지 등 복합재료로 쓰일 때 각종 산업에서는 고무의 보강제, 치약, 광택제, 페인트, 안료, 에나멜, 락카, 인쇄잉크, 화장품, 제지공업 등의 첨가제로서 사용범위가 아주 넓다. 또한 침강성 탄산칼슘은 산업의 다양화와 고급화에 따라 높은 순도, 독특한 결정모양, 작은 입자 크기, 좁은 입도분포를 가진 분체의 특성을 요구하고 있다[9,10].

분체의 크기 및 모양이 중요한 이유는 혼합제로 사용되는 경우 혼합제의 점도는 유동체 내에 분산되어져 있는 고체의 점유된 부피에 의해 결정되기 때문이다. 아라고나이트 침강성 탄산칼슘은 aspect ratio (결정의 크기에 대한 길이의 비, 장경비)가 매우 큰 침상형으로 공업원료로 이용했을 때, 강도 증진은 물론 침상형의 복잡한 표면구조로 인해 백색도 향상 및 불투명도 조절이 가능해져 기계적 · 광학적 기능성을 부여할 수 있는 새로운 기능성 무기 분체로서 대용 가능하다[8]. 이와 같이 침강성 탄산칼슘은 제조 방법 및 조건에 따라 다양한 형태 및 크기의 분체를 제조할 수 있으므로 다른 무기분체를 대용하는 고기능성 역할이 증대될 것이다.

Han 등[1-3]은 PAA 용액을 첨가한 회분식 탄산칼슘 결정화계 농도와 반응온도 연구에서 용액의 농도와 온도가 높을수록 더 많은 Aragonite 결정이 생성되었다고 보고하였다.

Kitamura와 Konno 등[5]은 causticizing 반응을 통해 PCC를 합성하는 경우 Na_2CO_3의 첨가속도, 교반속도, Scale-up, 반응용액의 pH, Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온의 비가 생성특성에 미치는 영향을 보고했다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chemhan@sch.ac.kr

Westin과 Rausmuson[4]은 citric acid, DTPA, EDTA, PMA가 탄산칼슘 결정에 성장에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Vucak과 Perik[6]은 SEM 영상에서 정성적 shape descriptor를 이용하여 결정상 분석법을 제시하였다. Lyu와 Ryu 등[7]은 X-선 회절을 이용하여 탄산칼슘 결정형태의 강도비로부터 정량적으로 calcite, vaterite, aragonite의 분석방법을 제시하였다.

본 연구에서는 수용액 법으로 침강성 탄산칼슘을 합성하여 화학적 침전반응에 의해 얻어지는 결정화계에서 유기화합물의 일종인 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), 3개 이상의 carboxylic group을 가지는 산 첨가제 diethylenetriaminepentaacetic acid(DTPA), critric acid(CIT), pyromellitic acid(PMA)를 각각 첨가하여 농도와 반응온도가 탄산칼슘의 결정형상 변화에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 이론적 고찰

침강성 탄산칼슘 제조법에는 다음의 3가지가 있다.

2-1. Carbonation Process

석회석을 소성하여 얻은 새 석회에 물을 가해 소화하여 석회유를 만들고 여기에 석회석 소성 시 배출되는 탄산가스를 직접 주입하여 제조하는 방법이다.

$$Ca(OH)_2+CO_2 \rightarrow CaCO_3+H_2O \quad (1)$$

이때 석회유의 농도, 반응속도, 가스의 농도 등이 생성되는 탄산칼슘의 특성을 결정하는 주요인자로 다양한 제품을 얻을 수 있고, 경제적이여서 지금 제조되고 있는 경질 탄산칼슘의 대부분이 이 공정에 의하여 생산되고 있다. 그러나 원석이 가지고 있는 불순물을 제거해야 하는 큰 단점이 있다.

2-2. Lime Soda Process

소다회를 가성화할 때 생기는 부산물을 회수하여 정제하는 것으로 반응식은 다음과 같다.

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3 \quad (2)$$

반응 도중 Gaylusite($Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$)가 생기지 않도록 조작하여야 하며, 반응 후 가성소다를 세척하여 제거해야 하는 결점이 있다.

2-3. Calcium Chloride Process

Ammonia soda process의 부산물인 염화칼슘 수용액을 소다회 또는 탄산암모늄 수용액과 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방법이다.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl \quad (3)$$

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl \quad (4)$$

이 반응은 반응물의 농도와 온도를 조절함으로써 입도가 다른 제품을 만들 수 있으며, 고 순도의 탄산칼슘을 만들 수 있어서 미국 약전 규격(USP grade)에 맞는 제품을 생산할 수 있다.

본 연구에서는 Calcium Chloride Process로 $CaCl_2$ 수용액과 Na_2CO_3 수용액에 의한 탄산칼슘의 결정화는 다음의 반응으로 진행된다.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3+2NaCl \quad (5)$$

수용액상에서

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+}(ag) + 2Cl^- (ag) \quad (6)$$

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+(ag) + CO_3^{2-} (ag)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$$

$$Ca^{2+}(ag) + 2Cl^-(ag) + 2Na^+(ag) + CO_3^{2-}(ag) \quad (7)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$$

$$CaCO_3(s)\downarrow + 2Na^+(ag) + 2Cl^-(ag) \quad (8)$$

3. 실험방법 및 실험장치

3-1. 실험방법

0.5 M의 $CaCl_2$ 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 제조한 후 반응온도는 20, 40, 60, 80 ºC에서 실험하였다. 80 ml 증류수가 담긴 비커에 온도가 일정하게 유지되면 첨가제를 각각의 농도로 첨가한 후 혼합하고 Na_2CO_3 수용액 1.28 ml을 넣는다. HCl 또는 NaOH를 사용하여 pH11을 맞춘 후 0.5 M $CaCl_2$ 수용액 1.28 ml을 넣는다. 1분간 200 rpm으로 교반 시킨 후, 24시간 동안 항온수조에 방치한다. 최초 반응에서 온도는 항온수조를 이용하여 20 ºC로 일정하게 유지하였고, 각각의 실험온도로 맞춰주며 실험하였다. 첨가제 수용액의 농도는 각각 0, 0.00125, 0.0025, 0.00625 g/L로 변화를 주었다.

생성물을 Membrane filter(0.45 μm)로 filtering한 후 증류수 100 ml로 세척하여 80 ºC 건조기(Dry oven; JOHNSAM)에서 24시간동안 건조하였다. 반응 후 얻어진 고체결정은 SEM(Scanning Electron Microscopy; JEOL)과 HR-XRD(High-resolutionx-ray diffractometer; RIGAKU)를 사용하여 결정형태를 확인하였다.

3-2. 실험장치

실험 장치는 반응기, 항온 및 혼합기, 측정 장치로 이루어져 있다. 반응기는 300 ml 비커를 사용하였으며, 균일한 혼합과 항온을 위하여 온도유지를 할 수 있는 교반기를 사용하였고 24시간 온도유지는 항온수조를 사용하였다. 측정 장치는 탄산칼슘의 결정형상은 SEM(Scanning Electron Microscopy: JEOL)과 탄산칼슘 결정형태의 강도비로부터 정량적으로 calcite, vaterite, aragonite을 분석해주는 HR-XRD(High- Resolution X-ray diffractometer: RIGAKU)로 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

화학적 침전반응은 반응물의 농도, 혼합, 조업조건 등이 서로 연관되어 있기 때문에 결정화에서 나타나는 현상들이 매우 복잡하고 해석이 난이하다. 하지만 조업변수들이 결정화에 미치는 영향을 연구하는 것은 결정의 품질을 조절하고 향상시킬 수 있으므로 매우 중요하다.

본 연구에서는 수용액 법을 이용하여 침강성 탄산칼슘을 합성할 때 고분자와 산의 첨가된 농도에 따른 탄산칼슘의 입도분포와 결정형태에 미치는 결과를 확인하였다.

Fig. 1은 첨가제를 넣지 않았을 때 20, 40, 60, 80 ºC 탄산칼슘 결정의 SEM 사진으로 20, 40, 60 ºC에서는 주로 Calcite 결정이 생성되지만 80 ºC에서는 Aragonite 침상 결정이 생성되었다. Westin과 Rasmuson[4]은 25 ºC에서 calcite와 aragonite의 평형상수를 각각 $K_{sp,calcite}=3.313\times10^{-9}$, $K_{sp,aragonite}=4.365\times10^{-9}$ 했으며, Vucak과 Perik[6]은 낮은 온도(30 ºC)에서는 탄산칼슘의 평형상수가 낮은

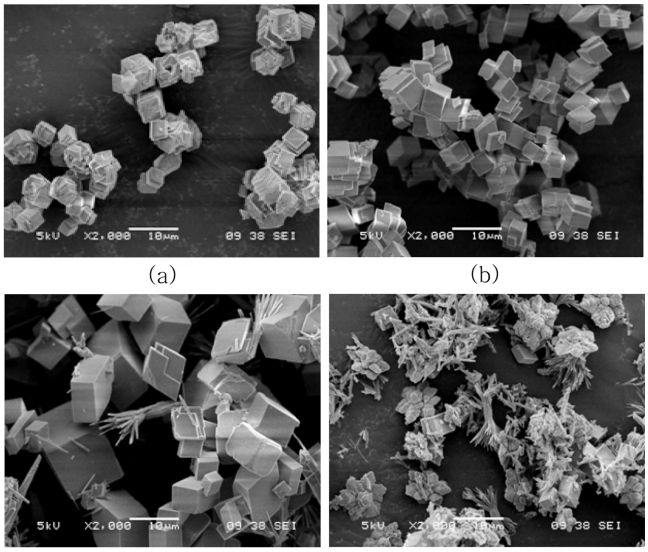

Fig. 1. SEM image of Calcium carbonate from 20 °C to 80 °C without additive: (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

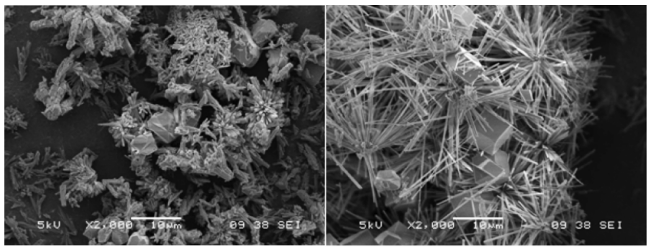

Fig. 2. SEM image of Calcium carbonate by adding EDTA 0.00625 g/L: (a) 40 °C, (b) 60 °C.

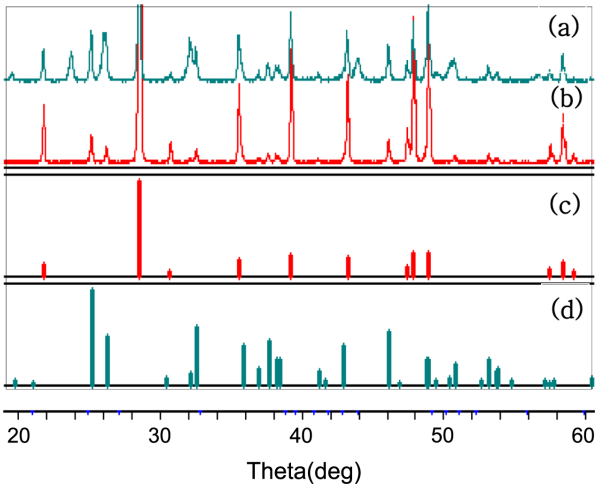

Fig. 3. XRD results of Calcium carbonate by adding EDTA 0.00625 g/L: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) calcite library, (d) aragonite library.

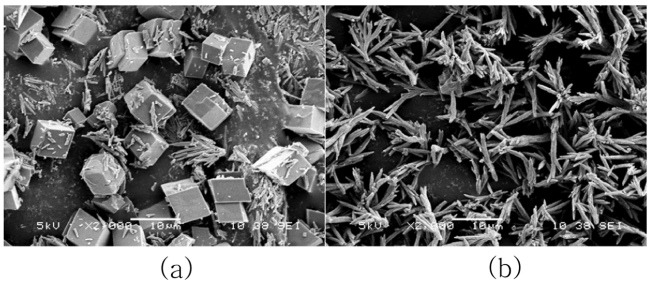

Fig. 4. SEM image of Calcium carbonate by adding DTPA 0.00625 g/L: (a) 40 °C, (b) 60 °C.

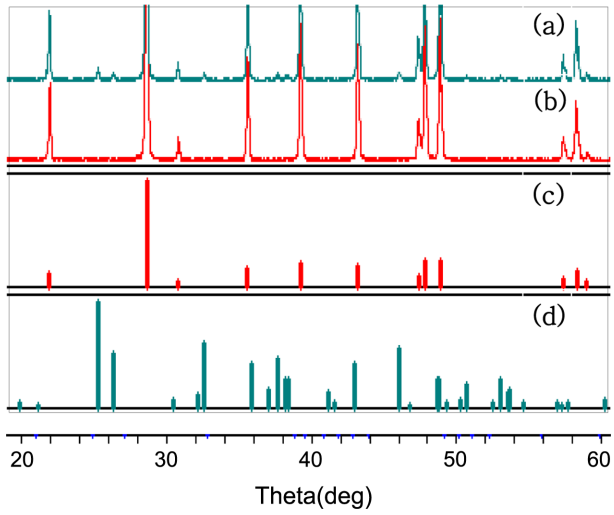

Fig. 5. XRD results of Calcium carbonate by adding DTPA 0.00625 g/L: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) calcite library, (d) aragonite library.

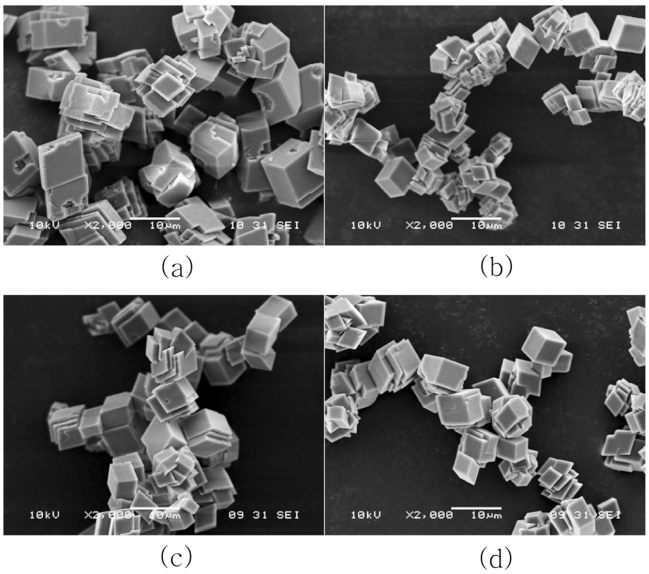

Fig. 6. SEM image of Calcium carbonate by adding CIT 0.00625 g/L: (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

calcite 결정이 생성되지만, 높은 온도(80 °C)에서는 평형상수가 큰 aragonite 결정이 생성되며 calcite 결정보다 열역학적으로 안정함을 알 수 있다.

Fig. 2,3은 EDTA 0.00625 g/L 첨가에 의한 탄산칼슘 결정의 SEM 사진과 XRD 결과이고 Fig. 4,5는 DTPA 0.00625 g/L 첨가에 의한 탄산칼슘 결정의 SEM 사진과 XRD 결과로서 중간 온도인 40, 60 °C에서도 aragonite 결정이 생성되었다. 첨가제에 의해 온도에 상관없이 탄산칼슘 결정상을 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

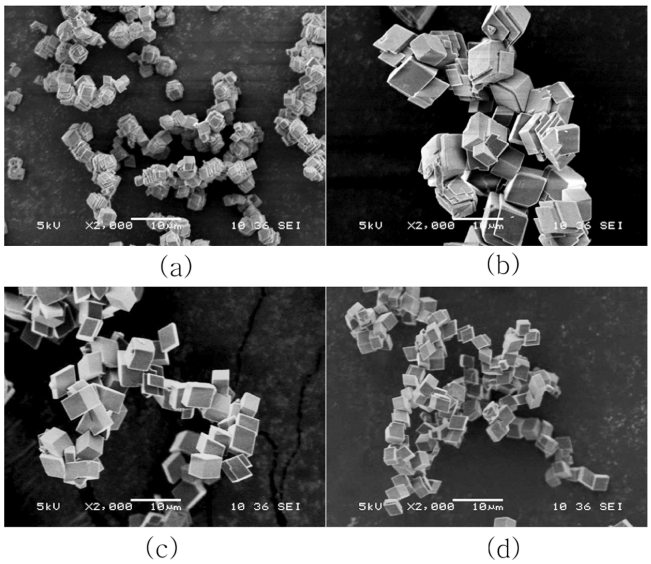

Fig. 7. SEM image of Calcium carbonate by adding PMA 0.00625 g/L: (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.

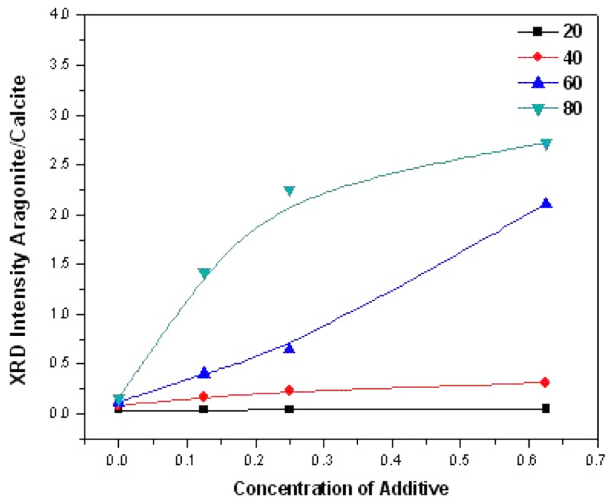

Fig. 8. XRD Intensity Aragonite/Calcite by concentration of additive.

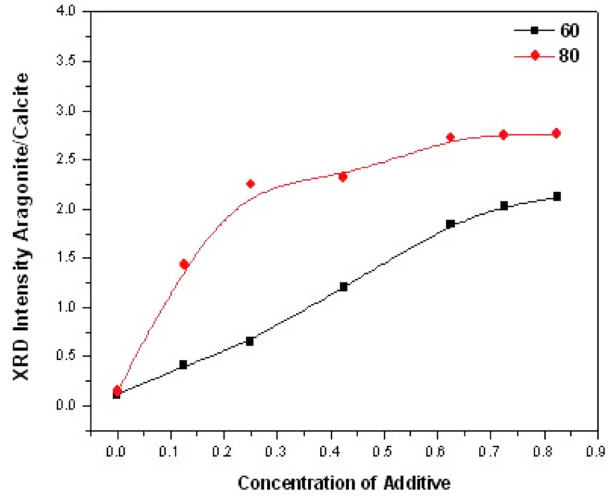

Fig. 9. XRD Intensity Aragonite/Calcite by concentration of additive at 60 °C and 80 °C.

Fig. 6,7은 CIT와 PMA 첨가에 의한 탄산칼슘 결정의 SEM 사진으로 온도와 농도에 상관없이 calcite 단일상이 나타났다. Aragonite의 성장은 근본적으로 억제됨을 알 수 있었다.

Fig. 8,9는 첨가제 농도 값과 온도변화의 XRD Intensity data에 따른 XRD intensity aragonite/calcite 그래프로 첨가제 농도가 높아짐에 따라 XRD Intensity Aragonite/Calcite가 증가하였으며 60 °C 이상 고온에서 많이 증가됨에 따라 Aragonite 결정이 Calcite 결정보다 많이 생성됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

(1) 첨가제를 넣지 않았을 때에 낮은 온도 20 °C에서는 탄산칼슘의 평형상수가 낮은 calcite가 생성되지만, 높은 온도 80 °C에서는 평형상수가 큰 aragonite 결정이 생성되었다.

(2) EDTA와 DTPA 첨가에 의해 40, 60 °C 중간 온도에서도 aragonite 결정이 생성됨을 알 수 있었다.

(3) Calcite와 aragonite 결정은 CIT와 PMA 첨가에 의해 성장이 지연되었다. 결정 성장 지연은 aragonite 결정 생성시 calcite 결정 생성보다 전반적으로 강하게 일어나 aragonite의 성장은 근본적으로 억제 되었으며 calcite 단일상이 나타났다.

참고문헌

1. Han, H. K. and Kwon, C. S., "Phase Change of Calcium Carbonate Crystals by Adding Additives," *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Soc.*, **11**(10) 4069-4074(2010).
2. Han, H. K. and Lee, J. H., "The Effect of Fine Particles on the Crystal Size Distribution in the Seeded Batch Crystallizer," *Korean J. Chem. Eng.*, **46**(6) 465-470(2004).
3. Kim, J. A., Han, H. K., Kim, B. M. and Pyun, Y. R., "Morpholygy Change by Concentration of PAA and Temperature in the Calcium Carbonate Precipitation System," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**(2) 1580-1583(2006).
4. Westin, K. J. and Rasmuson, A. C., "Crystal Growth of Aragonite and Calcite in Presence of Citric Acid, DTPA, EDTA and Pyromellitic Acid," *J. ColloidandInterface Science,* 359-369(2005).
5. Kitamura, M., "Crystallization of Aragonite in the Causticizing Reaction," *Powder Technol.*, 33-39(2002).
6. Vucak, M. and Perik, J., "The Examination of the Phase Transformation of Aragonite Into Calcite by Means of DSC Analysis," *Thermochim. Acta,* 245-254(1992).
7. Lyu, S. G., Ryu, S. O. and Park, Y. H., "Quantitative Analysis of Calcium Carbonate Polymorphs by X-Ray Diffraction," *Korean J. Chem. Eng.,* 543-547(1998).
8. Gutjahr, A., Dabringhaus, H. and Lacmann, R., "Effect of Organic Additives on the Morphology of Calcium Carbonate Particles in the Presence of CTAB," *J. Cryst. Growth,* 158-164(1996).
9. Ahn, J. H., Joo, S. M. and Kim, H. S., "Effect of Reaction Temperature on the $CaCO_3$ Crystalling Powder for the Synthesis of Basic Calcium Carbonate Process," *2nd Asian Conference in Crystal Growth and Crystal Technology*(2002).
10. Choi, K. S., Ahn, J. H. and Lee, H. L., "Preparation of Acicular Type Aragonite PCC Powders by Carbonation Process," *PACRIM4 (Ceramics in Novel Service Environments) An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses,* 417-425(2001).