

라이신 첨가에 의한 폐 굴껍질 이용 vaterite형 탄산칼슘 제조

박영철[†]

경상대학교 화학공학과 공학연구원
52828 경상남도 진주시 진주대로 501
(2020년 8월 7일 접수, 2020년 9월 3일 수정본 접수, 2020년 9월 9일 채택)

Production of Vaterite Type Calcium Carbonate by using Oyster Shell Waste with Lysine

Young-Cheol Bak[†]

Department of Chemical Engineering Gyeongsang National University, Engineering Research Institute,
501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828, Korea
(Received 7 August 2020; Received in revised from 3 September 2020; accepted 9 September 2020)

요 약

폐기물로 대량 발생하는 굴껍질을 활용한 vaterite 형 탄산칼슘 제조 실험을 하였다. 굴껍질을 800 °C의 온도에서 항량이 되도록 가열하여 산화칼슘이 주성분인 소성 굴껍질을 제조하였다. 이 굴껍질을 질산 용액에 녹여 0.1 M 질산칼슘 수용액을 만들고, 0.1 몰 라이신/1 몰 생석회가 첨가된 0.1 M 탄산나트륨 수용액과 20 °C, 600 rpm 교반 조건에서 1시간동안 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. XRD, SEM, Size 분석을 하고 vaterite 84.5%, calcite 15.5% 함유한 구형 탄산칼슘을 확인하였다. 평균 입경 범위는 6.87 μm 이었고, 아미노산 분석에서 탄산칼슘 내의 라이신 함유량은 0.1% 이었다.

Abstract – The experiments to produce the vaterite type calcium carbonate were conducted for using the waste oyster shell as the recycling resources. Firstly, the oyster shell were calcinated at 800 °C for 24 h. Calcinated oyster shell were reacted with the nitric acid solution, and were diluted to 0.1 M Ca(NO₃)₂ solution. This solution was mixed with 0.1 M Na₂CO₃ contained 0.1 mol lysine/1 mol CaO at 20 °C and 600 rpm mixing condition for 1 h. The reaction products were identified to vaterite type calcium carbonate (84.5% vaterite, 15.5% calcite) by XRD and SEM analysis. Mean particle diameter was 6.87 μm, and the lysine content in calcium carbonate was analyzed to 0.1%.

Key words: Oyster shell, Lysine, Calcium carbonate, Vaterite, CaCO₃

1. 서 론

국내에서 생산되는 폐 굴껍질량은 연간 28만톤 이상이 발생되고 있다[1]. 이중 일부는 굴 종·채묘용과 비료 원료 등으로 재활용되고, 일부는 매립장에 매립되고 있다. 나머지는 그대로 야적되어 방치되고 있다. 따라서, 굴 폐각의 자원화 기술 개발은 처리 비용을 감소시킬 수 있고 폐자원을 유용한 자원으로 재활용 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 굴 폐각을 이용한 자원화 기술은 폐각을 비료나 사료, 건설 재료, 탄산칼슘 제조용으로 활용하는 것이다[2].

탄산칼슘은 연간 15만톤 규모의 국내 시장을 확보하고 있고 고무, 플라스틱용 충전제, 페인트 용 혼합제, 제지용 충전제 등

으로 사용 범위가 넓은 무기 화합물이다[2]. 탄산칼슘은 반응 초기 무정형의 탄산칼슘 ACC(amorphous calcium carbonate)에서 calcite, aragonite, vaterite의 세가지 결정 형태로 변한다. calcite의 결정은 직육각형 모양이며, aragonite 결정은 바늘모양, vaterite는 구형 모양의 결정을 가지고 있다[3]. 이들 중 calcite가 가장 안정된 결정 구조이고 aragonite와 vaterite는 불안정한 결정 구조를 가지고 있어 대기 중 장시간 노출되면 calcite형으로 변환된다.

그러나 결정구조의 차이에 따라 활용도가 달라진다. 프로필렌 제조 시의 충전제로써 calcite형이 많이 사용되나 aragonite형을 사용할 경우 굴절률이 증가하고, 침상 결정에 따른 굴곡강도와 충격강도를 증가시키는 장점이 있다[4]. 가장 불안정한 결정인 vaterite 형 결정의 경우 결정 크기가 1~25 μm로 가장 작고 원형이므로 분산성이 양호하며 조대 응집체를 함유하지 않기 때문에 종이, 도료 혹은 고무, 플라스틱용 충전제로써 사용하면 도장성의 개선, 충전성의 향상 등 효과가 기대되고, 제품의 물리 강도, 광택성, 발색도 혹은 인쇄 특성을 향상시킬 수 있다[5]. 또한 vaterite는 비표면적이 크

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고 친수성이 우수하므로 고가의 잉크젯 염료의 첨가제로 사용된다 [2]. 아울러 뛰어난 용해성, 작은 비중과 우수한 생체 안정성을 가지므로, 약 전달 시스템의 매개체, 단백질 외부 코팅제 등 의료용으로도 사용 가능하다[6].

Lyu 등[7]은 NH_4Cl 과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 반응시킨 후 CO_2 gas를 주입하는 방법을 사용하여 vaterite형 탄산칼슘을 제조하였으나 반응시간이 30분 경과하면 calcite형으로 변화되었다. Kang과 Park[8]은 온도 변화에 따른 결정 형태 변화에 대하여 연구하였고, Lee 등[9]은 교반속도에 따른 결정 입자 분포 변화에 대하여 연구하였다. Saksono 등[10]은 자력이 부가된 조건에서 이온적인 방법으로 CaCl_2 용액과 Na_2CO_3 용액을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. 또한 Poly Acrylic Acid(PAA)용액을 첨가한 조건에서 CaCl_2 용액과 Na_2CO_3 를 첨가하여 탄산칼슘 제조 시의 평균 입경과 형상 변화도 실험하였다[11]. Kim 등[12]은 아미노산이 복합된 Silk fibroin을 첨가한 경우에 탄산칼슘 결정에 미치는 영향을 살폈다. 아스파라긴, 아스파티산, 글루탐산, 글리신과 같은 아미노산 첨가 조건에서도 실험하였다[13],[14]. Son 등[15]은 단백질 기반 탄산칼슘에 대하여 CaCl_2 용액과 Na_2CO_3 용액 조건에서 실험하였다. Song 등[16]은 aspartic acid와 lysine이 첨가된 CaCl_2 용액과 NH_4HCO_3 용액의 용기를 접촉시켜 안정한 상태에서 기액 반응에서 생성된 탄산칼슘의 결정 구조를 연구하였다. Kralj와 Brecevic[17]은 10~45 °C 온도 구간에서 CaCl_2 와 Na_2CO_3 를 사용하여 vaterite 생성과 용해의 결정 성장 Kinetics에 대하여 연구하였다. Albeck 등[18]은 Vitro 실험에서 glyco-protein이 calcite 성장에 미치는 영향을 규명하였다. Zhang과 Gonsalves[19]는 키토산 필름에서의 CaCl_2 성질에 대하여 실험하였다. Ogino 등[20]은 vaterite형에서 calcite형으로 변화되는 속도를 측정하고 반응기구를 해석하였다.

기존 연구[2,3]는 연속적으로 pH를 조절하거나, 반응시간을 3일로 하는 것과 같이 장시간 안정화 조건에서 확산 과정을 통하여 vaterite를 형성하는 것으로 산업적인 응용이 용이하지 않다. 따라서 본 연구에서는 폐 굴껍질을 이용하여 산업적으로 적용 가능한 라이신 첨가에 의한 vaterite 형 탄산칼슘 제조 최적 공정을 구하기 위한 기초실험을 수행하였다.

2. 실험

굴껍질은 고성 지역의 굴 양식장에서 수집한 폐 굴껍질이 사용되었다. 화학성분은 Al_2O_3 0.26%, CaO 50.93%, MgO 1.13%, Na_2O 0.15%, 강열 감량(Loss of ignition)은 47.53%이다. Sam chun 시약급 60% 질산과 탄산나트륨, 염산 라이신이 사용되었다. TCI 시약급 라이신이 사용되었고, Junsei 시약급 탄산칼슘이 표준 시료로 사용되었다. 실험은 교반기와 온도계, pH meter가 설치된 1000 cm^3 비이커가 반응기로 사용되었다. 반응기는 항온수조에 담가 항온을 유지하였다.

전체 실험 방법은 Fig. 1과 같다. 굴껍질을 800 °C의 온도에서 항량이 되도록 가열하여 산화칼슘이 주성분인 소성 굴껍질을 제조한다. 소성 굴껍질 1.4 g을 질산용액(60%) 5 cm^3 와 반응하여 완전히 녹이고 증류수로 묽힌다. 이 용액을 거름종이로 걸러 미용해 입자를 제거한 후 전체 용액이 250 cm^3 되도록 희석하여 0.1 M 질산칼슘 수용액을 만든다. 탄산나트륨 2.65 g을 증류수에 녹여 전체 용액이 250 cm^3 되도록 희석하여 0.1 M 탄산나트륨 수용액을 만든다. 라

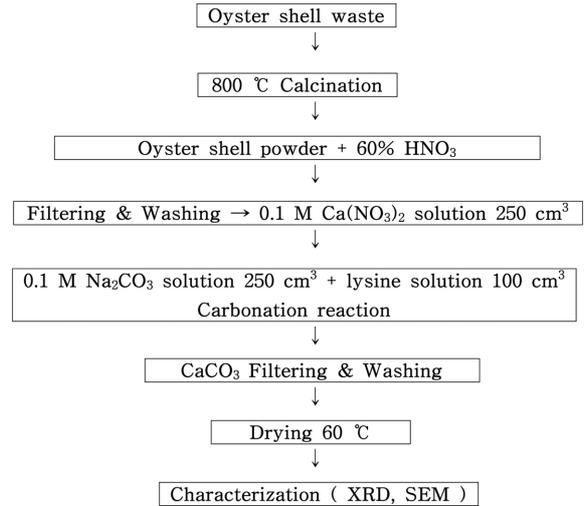


Fig. 1. Experimental procedure.

이신 0.37 g(소성 굴껍질 물수의 0.1배)을 증류수 100 cm^3 에 녹여 라이신 수용액을 만든 후 0.1 M 탄산나트륨 수용액과 혼합한다. 항온조에 담겨 있는 1000 cm^3 비이커에 라이신 첨가 0.1 M 탄산나트륨 수용액을 옮긴다. 회전교반기를 사용하여 내부를 600 rpm으로 교반한다. 용액 온도가 20 °C에 도달하면 항온조에 담가 탄산나트륨 수용액과 같은 온도로 유지된 굴껍질 0.1 M 질산 용액 250 cm^3 을 혼합한다. 탄산칼슘 입자의 생성을 확인하면서 반응을 1시간 동안 유지한다. 탄산칼슘 결정이 포함된 모액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한다. 2차례 증류수로 세척한 후 60 °C 건조로에서 48 시간 건조한다. 건조한 결정은 데시케이터에 보관한다.

결정의 형상 분석을 위하여는 Field-Emission SEM (JEOL사, JSM-7610F)이 사용되었다. 결정 형태를 분석하기 위하여는 XRD (Bruker, D8 Advance A25)가 사용되었고 Cu X-Ray tube(60 kV, 2.2 kW), scan speed 0.5/min, step size는 0.01이었다. 입자 크기 분포를 분석하기 위하여는 Particle Size Analyzer (CILAS 사, 1090LB)가 사용되었다. 생성 탄산칼슘 내의 잔존 라이신 분석을 위하여는 Amino Acid Analyzer (Biochrome사, Biochrom30)가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄산칼슘 시약 결정 분석

탄산칼슘 시약에 대한 SEM 사진이 Fig. 2에 있다. 여기서 시판

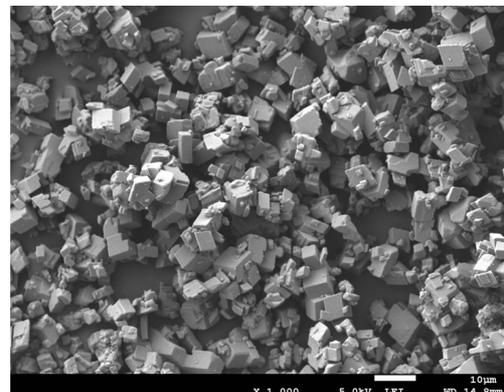


Fig. 2. SEM image of calcium carbonate reagents.

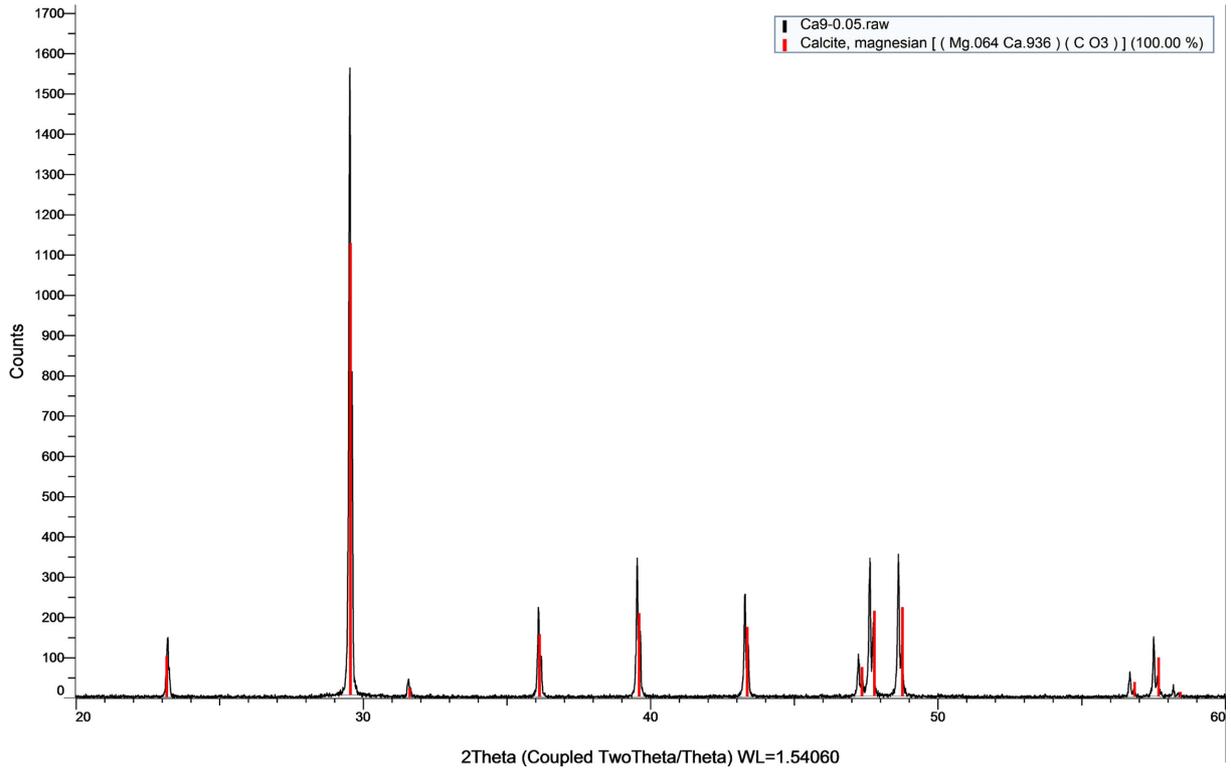


Fig. 3. XRD pattern of calcium carbonate reagents.

탄산칼슘은 사각기둥 모양인 것을 알 수 있다. Fig. 3의 XRD 사진에서 calcite 100%인 것을 확인 할 수 있다. 여기서 calcite형 탄산칼슘의 전형적인 XRD 형상은 전체 면적 분율 1% 이상인 피크가 11개 있다. 이들 중 면적 분율이 높은 2θ 29.2°~29.9° 구간에서의 형상을 자세히 살펴보면 Fig. 4와 같이 나타나 최대 피크 높이는 2θ 29.54°일 때 15291이었다. 다음으로 면적 분율이 높은 2θ 47.1°~47.9° 구간에서의 피크 형상은 Fig. 5와 같이 2θ 47.24°(피크 높이 1009), 2θ 47.37°(피크 높이 578), 2θ 47.63°(피크 높이 3246), 2θ 47.75°(피크 높이 1693)으로 피크가 광범위하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서는 2θ 48.5°~48.9° 사이의 피크 형상을 상세히

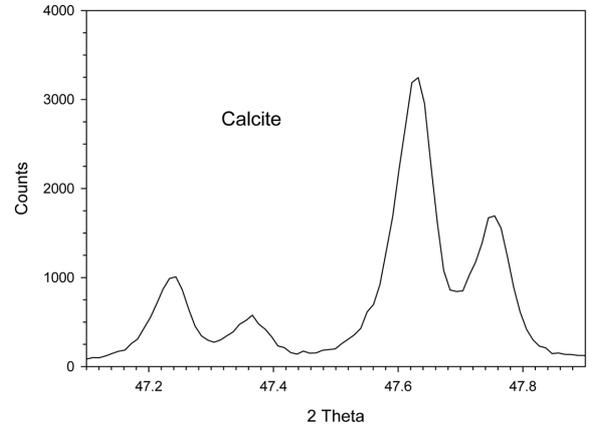


Fig. 5. Detailed XRD pattern of calcium carbonate reagents (2θ: 47.1° ~ 47.9°).

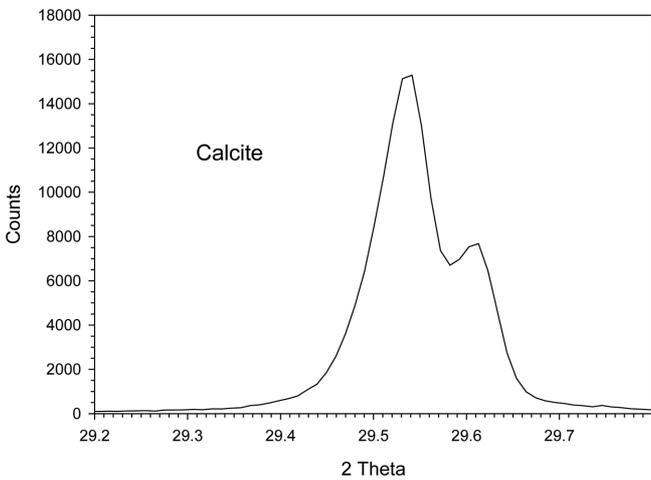


Fig. 4. Detailed XRD pattern of calcium carbonate reagents (2θ: 29.2° ~ 29.9°).

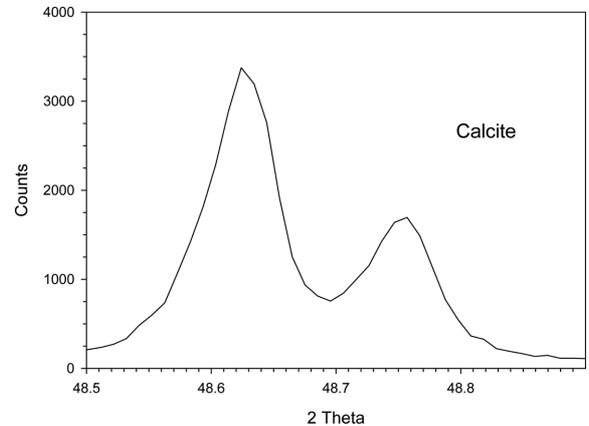


Fig. 6. Detailed XRD pattern of calcium carbonate reagents (2θ: 48.5° ~ 48.9°).

Table 1. XRD pattern analysis of calcium carbonate reagents

Diffraction angle (deg.)	2 Theta of max. interval intensity (deg.)	Max. interval intensity	Interval intensity sum	%
23.068-23.3134	23.2	1342	14407	3.45
26.5552-26.7086			5130	1.23
28.2221-28.3346			2346	0.56
29.1732-29.9197	29.54	15291	172,258	41.33
31.4946-31.6787			4,586	1.10
35.5852-35.6364			783	0.19
35.9738-36.2909	36.09	2087	23,266	5.58
38.9293-38.960			465	0.11
39.3691-39.7474	39.54	3005	35788	8.59
42.7847-42.8461			1009	0.24
43.1426-43.5006	43.29	2569	28,794	6.90
43.654-43.7358			1,309	0.31
47.1105-47.9184	47.63	3246	56,289	13.50
48.4093-48.9002	48.62	3375	42,083	10.09
56.6008-56.8769			7,043	1.69
57.378-57.7564	57.52	1388	18,946	4.55
58.145-58.237			1,567	0.38
58.3188-58.3802			767	0.18
			416,836	100

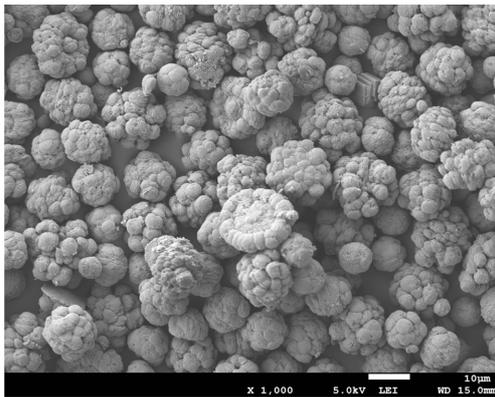


Fig. 7. SEM image of calcium carbonate formed from oyster shell (without lysine).

나타내었는데 2θ 48.62°(피크 높이 3375), 2θ 48.75°(피크 높이 1695)로 2개의 최대 피크점을 가졌다. 이들 전체 피크를 Table 1에 정리하였다. Rao[21], Kontoyannis와 Vagenas[22]는 탄산칼슘 내의 vaterite의 정량분석을 위하여 2θ 29.54°에서의 강도를 기준으로 계산하였으나 Table 1에서처럼 이 구간의 면적 비율은 전체 면적의 41.3% 정도만을 차지하므로 오차가 발생할 염려가 있다. 본 실험에서의 정량 분석은 XRD 장비 자체의 calcite, vaterite, aragonite의 data base를 기준으로 계산되어 이를 보완 한 것이다.

3-2. 라이신 무첨가 시 생성 탄산칼슘

소성 굴껍질을 질산 수용액에 녹여 0.1 M Ca(NO₃)₂ 250 cm³를 만들고, 20 °C에서 600 rpm 교반 조건에서 라이신이 들어 있지 않은

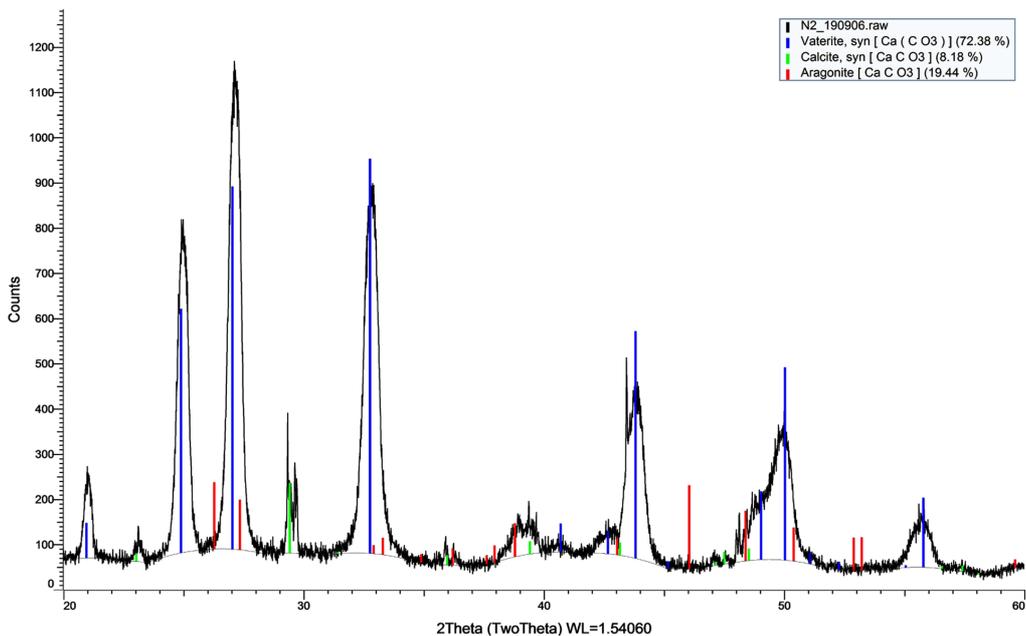


Fig. 8. XRD pattern of calcium carbonate formed from oyster shell (without lysine).

0.1 M Na_2CO_3 250 cm^3 와 1시간 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. 이 시료의 SEM 분석 결과 Fig. 7과 같은 작은 알갱이가 뭉쳐 있는 형상을 나타내었다. Fig. 8과 같은 XRD 분석에서 vaterite 함량이 72.4%, aragonite 19.4%, calcite 함량 8.2%를 가진 탄산칼슘 결정이었다.

3-3. 라이신 첨가 시 생성 탄산칼슘

앞의 조건과 동일하지만 라이신을 굴껍질 물수의 0.1 배 첨가한 0.1 M Na_2CO_3 250 cm^3 에 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액을 혼합하여 1시간 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. 전체 pH 변화는 0.1 M

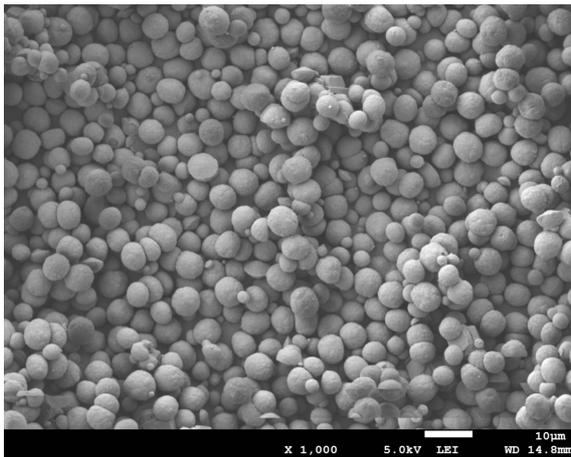


Fig. 9. SEM image of calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol lysine/1 mol CaO).

Na_2CO_3 (pH 11.12)에 100 cm^3 라이신 (pH 10.13) 첨가 시 pH 10.81로 변화되고 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액 (pH 0.75) 첨가 직후 pH 7.10을 나타내었다. 반응이 지속되는 1시간 동안 pH 7.10~pH 6.51로 변화의 폭이 좁았다. 이 결정에 대한 SEM 사진은 Fig. 9와 같은 구형 입자를 형성하였다. XRD 분석은 Fig. 10과 같다. 여기서 vaterite 함량이 84.5%, calcite 함량이 15.5%로 나타났다. Lyu 등[7]은 NH_4Cl 과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 반응시켜 CaCl_2 를 생성시킨 후 여기에 CO_2 가스를 주입하는 반연속적인 조건에서 vaterite를 제조하였는데 5% NH_4Cl 사용 시 10분 동안에 pH 10~8로 변화되며 안정적인 vaterite 생성이 가능하였다.

전체 입경 분포는 Fig. 11과 같다. 입경분포는 0.3~2 μm 과 2.8~20 μm 의 2개 구간으로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. 여기서 초기 라이신이 시드 역할을 하여 초기 입자 생성에 관여하고 이것을 중심으로 입경이 성장하는 것으로 설명할 수 있다. 10% 이하 입경이 1.74 μm , 50% 누적 입경 6.48 μm , 90% 누적 입경 11.52 μm 이고 평균 입경은 6.87 μm 로 나타났다. Lyu 등[23]은 방향족 용매에 염화칼슘 수용액을 혼합하여 유화 상태로 만들고 탄산칼슘을 벌크 혼합한 20 $^\circ\text{C}$ 온도 조건에서 탄산칼슘을 생성하고 입경 분포를 관찰하였다. 여기서 입경 구간은 0~1 μm , 1~20 μm , 20~200 μm 의 3개 구간을 나타내고 평균 입경은 벤젠 용매 조건에서는 25 μm , 크실렌 용매 조건에서는 12 μm 이었고 온도가 낮을수록 평균 입경은 작게 나타났다. Han 등[24]은 연속식 공정을 사용하여 교반속도 100~500 rpm으로 변화시켰을 때 교반 속도가 낮을수록 결정 크기가 작고 입자 크기 분포도 좁아지는 안정한 결과를 얻었다. 연속식 공정이므로 입자 분포는 1~20 μm 의 1개의 구간만을 가졌다. 평균 입경은 교반 속도 100 rpm의 경우 4 μm 이고, 교반 속도 500 rpm의 경

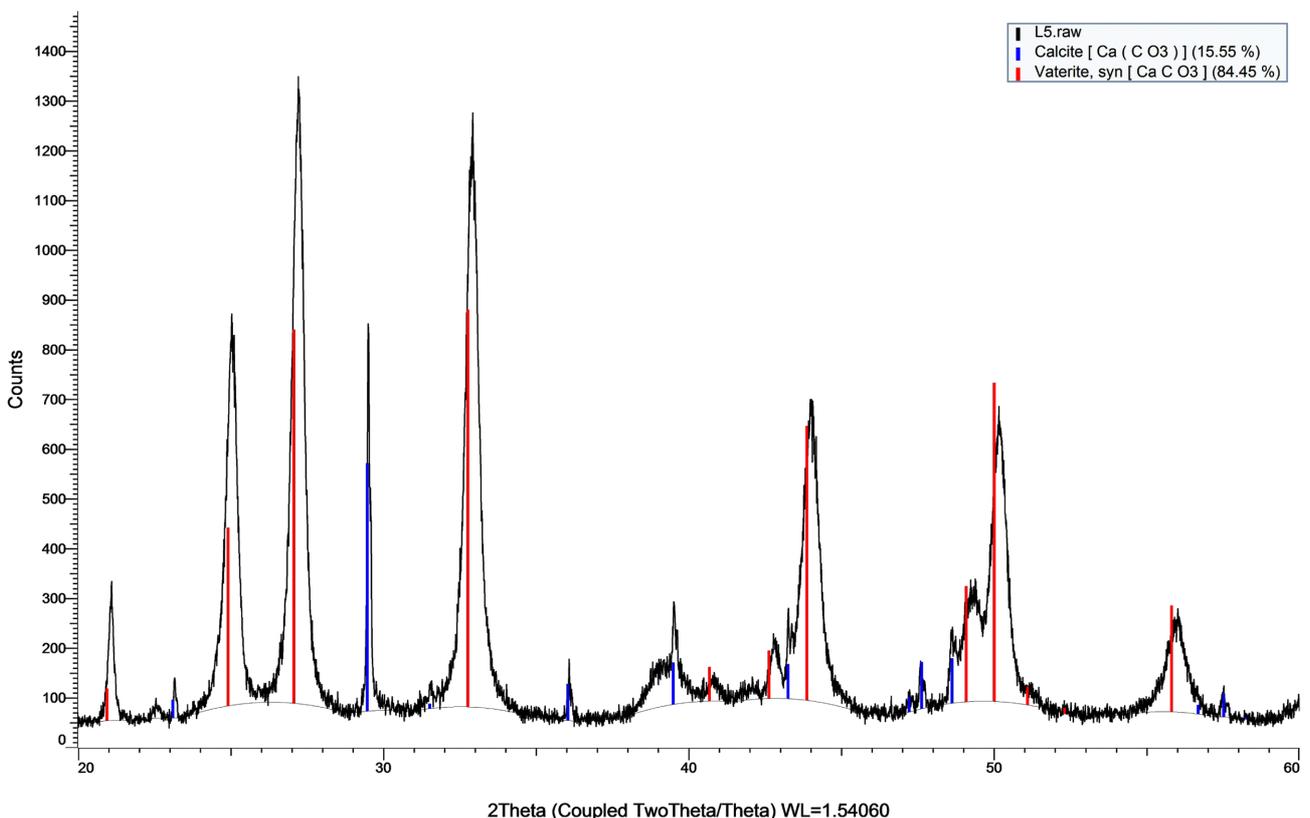


Fig. 10. XRD pattern of calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol lysine/1 mol CaO).

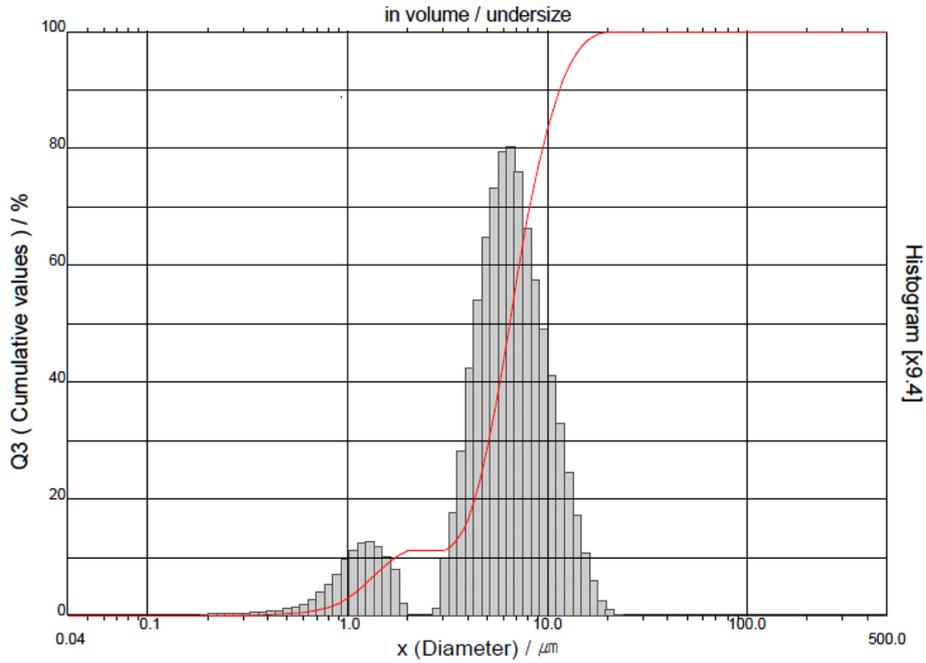


Fig. 11. Size distribution of calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol lysine/1 mol CaO).

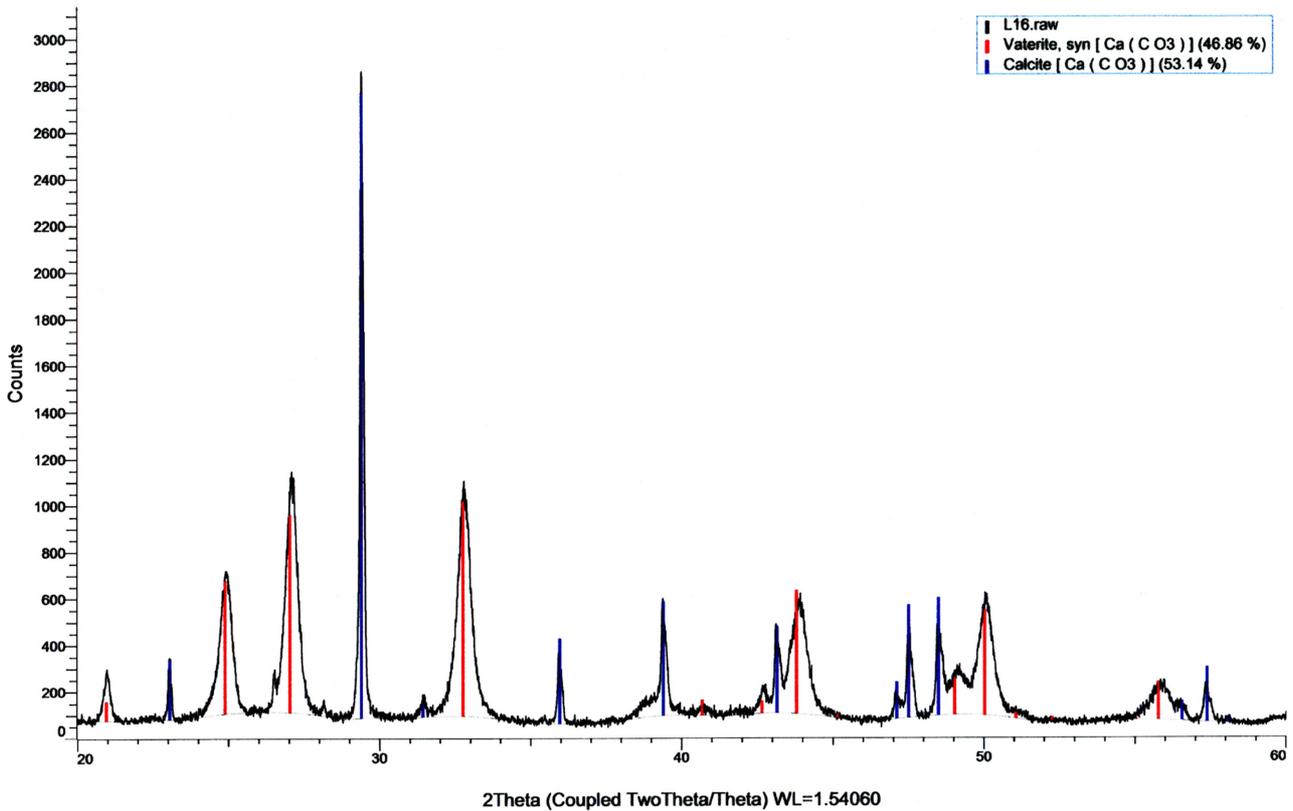


Fig. 12. XRD pattern of calcium carbonate formed from oyster shell (with 1 mol lysine/1 mol CaO).

우 8~12 μm 범위로 변화가 크게 나타났다. 500 rpm으로 교반 시에는 2차 핵 생성에 의하여 결정의 뭉침 현상이 커져 입도 분포에 큰 영향을 미치는 결과를 얻었고 calcite와 aragonite 형 결정이 생성되었다. 본 실험에서는 600 rpm이지만 평균 입경 6.87 μm 의 vaterite 형

탄산칼슘을 얻을 수 있었다.

라이신 첨가량의 영향을 알아보기 위하여 라이신 첨가량을 굴껍질 몰수와 동일 몰수인 3.65 g을 첨가하여 실험한 후 생성된 탄산칼슘을 XRD 분석한 결과 Fig. 12와 같은 결과를 얻었다. 여기서

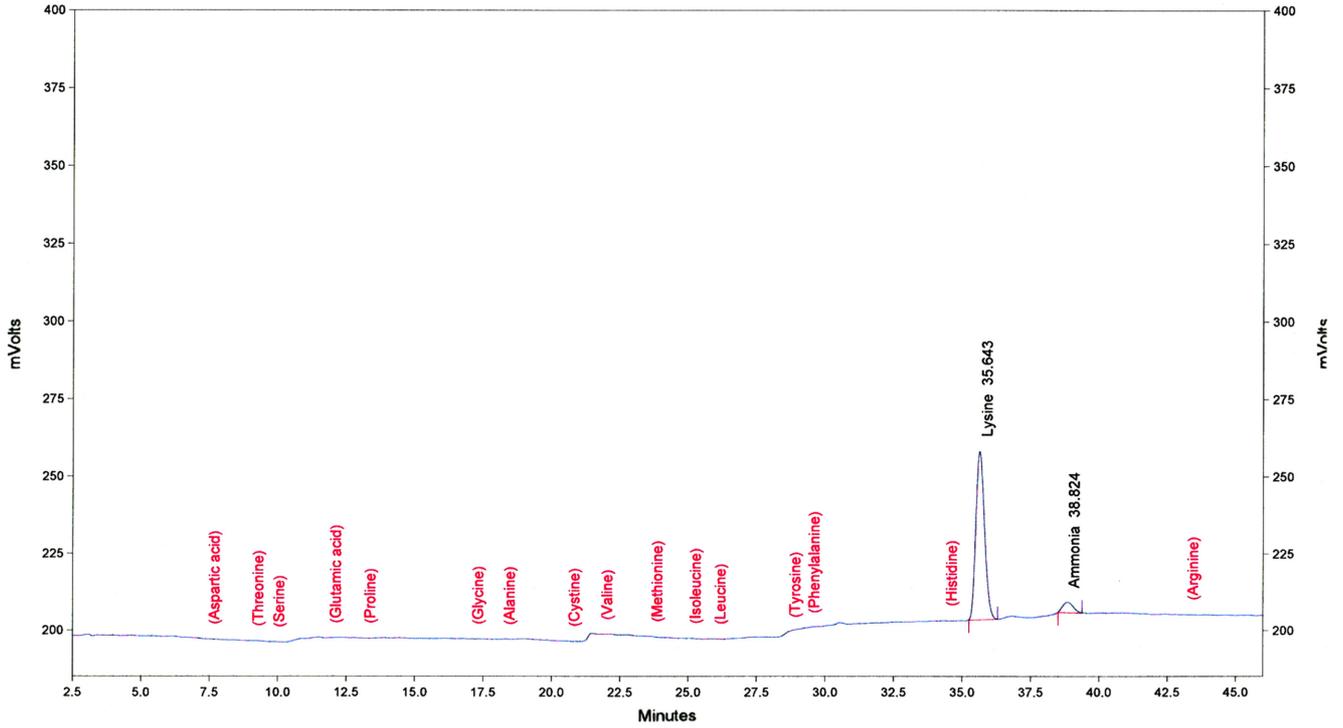


Fig. 13. Amino acid analysis of calcium carbonate formed from oyster shell (with 1 mol lysine/1 mol CaO).

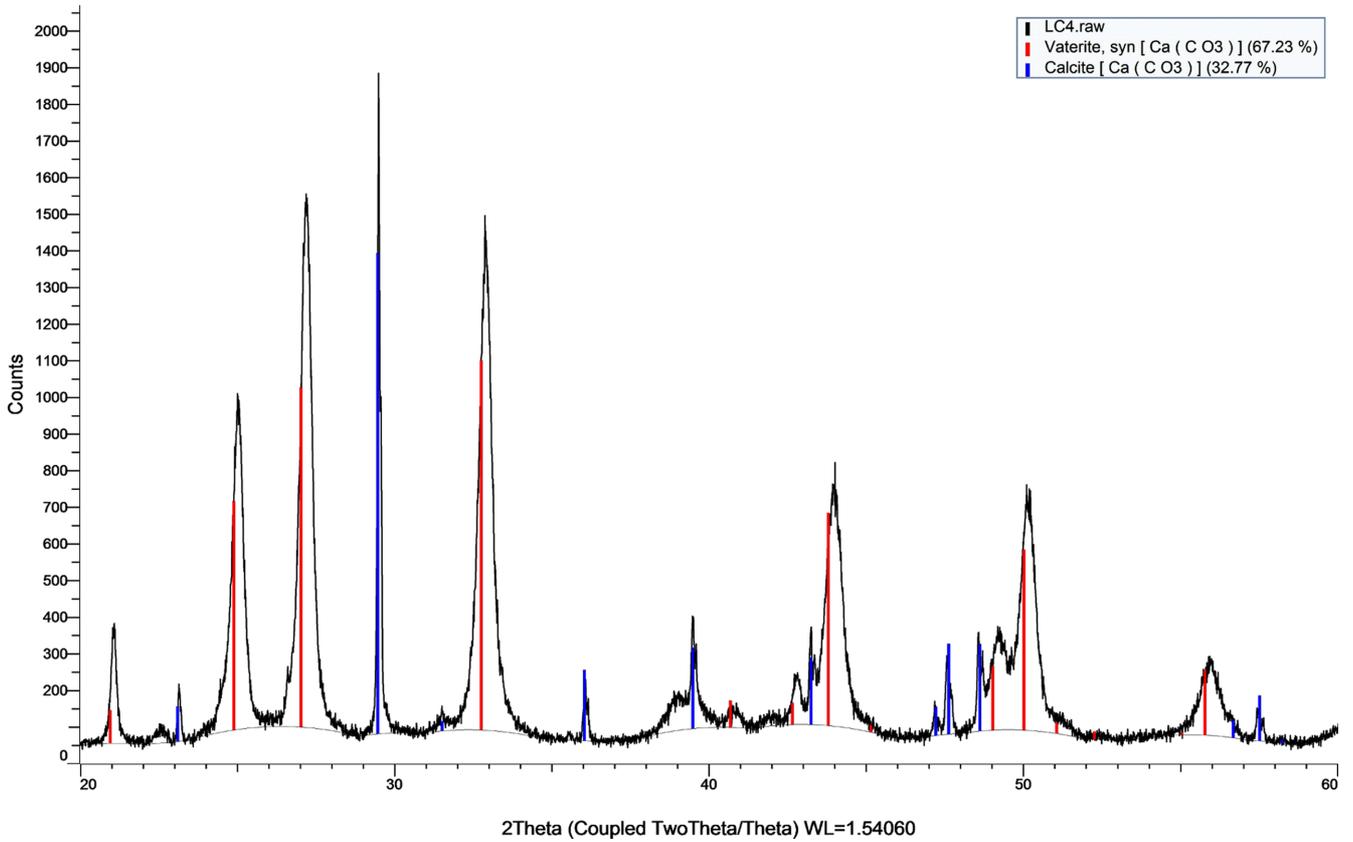


Fig. 14. XRD pattern of calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol lysine-mono hydrochloride/1 mol CaO).

vaterite 함량이 46.9%, calcite 함량이 53.1%로 나타났다. 탄산칼슘 결정 내의 라이신 함량을 분석하기 위하여 0.5 g의 탄산칼슘을 5

cm³ 염산에 녹이고 용액 전체가 30 cm³ 되도록 물로 희석하였다. 이 용액 40 μl를 취하여 아미노산 분석기를 사용하여 분석한 결과

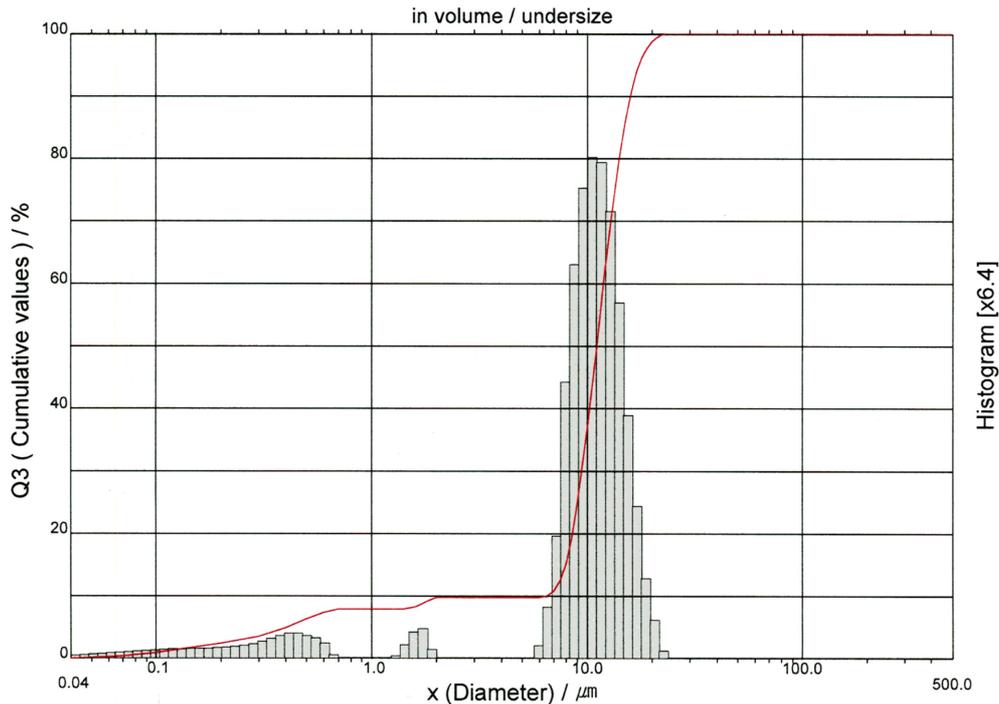


Fig. 15. Size distribution of calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol lysine-mono hydrochloride/1 mol CaO).

Fig. 13과 같은 라이신의 존재를 확인 할수 있었고, 용액 내의 라이신 농도는 4.768 nmol/40 μ l 이었다. 여기서 탄산칼슘 내의 라이신 함량은 0.1%로 계산되었다.

라이신은 필수아미노산으로 쌀을 주식으로 하는 경우 결핍될 우려가 있으므로 추가적인 섭취가 필요하다. 그러나 라이신 자체로는 다소 불쾌한 냄새가 나므로 이를 염산 라이신 형태로 만들어 사용한다. vaterite 형 탄산칼슘은 구형으로 용해성이 우수하여 식용 칼슘제제로 활용성이 크므로 이 경우 라이신이 첨가된 식용 칼슘제제로 활용이 가능하다. 이를 위하여 라이신 0.37 g을 첨가하는 대신 염산 라이신 0.5 g을 첨가한 실험을 하였고 여기서 얻은 탄산칼슘의 결정을 XRD 분석한 결과 Fig. 14와 같이 vaterite 67.2%, calcite 함량 32.8%이었다. SEM 분석에서는 Fig. 9의 라이신 첨가에서와 유사한 형태를 나타내었으나 입경 크기가 다소 큰 형태를 보였다. 전체 입경 분포는 Fig. 15와 같이 10% 이하 입경이 6.35 μ m, 50% 누적 입경 11.06 μ m, 90% 누적 입경 15.88 μ m이고 평균 입경은 10.82 μ m로 나타났다.

4. 결 론

폐기물로 대량 발생하는 굴껍질을 활용한 vaterite 형 탄산칼슘 제조 실험을 하였다. 0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액과 라이신이 함유된 0.1 M Na_2CO_3 수용액을 벌크 혼합하여 20 $^\circ\text{C}$, 600 rpm 교반 조건에서 1시간 이내에 구형 vaterite 형 탄산칼슘의 제조가 가능하였다. calcite 정량 분석 시 전체 피크 강도를 고려한 정량분석이 유효하였다. 생성 탄산칼슘 입경 범위는 0.3~2 μ m과 2.8~20 μ m의 2개 구간으로 구성되어 있어 라이신 첨가에 의한 핵 형성과 입자 성장 현상이 나타났다. 평균 입경은 6.87 μ m이었다. XRD, SEM 분석을 하고 vaterite 84.5%, calcite 15.5% 함유한 구형 탄산칼슘을 제조하였다.

Reference

1. https://www.kmi.re.kr/web/contents_View.do?rbsidx=224, Korea Maritime Institute, Marine ocean statics(2018).
2. Park, S. C., Cho, H. S. and Chung, J. D., "Feasibility Study of Paper Filler Recycling using Oyster Shell," *Journal of Korea Society of Waste Management*, **33**(5), 513-520(2016).
3. Song, S. M., Seong, B. I., Koo, J. H. and Kim, I. H., "Effect of Aspartic Acid and Lysine on Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal formed by Gas-liquid Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 109-113(2011).
4. Thenepalli, T., Jun, A. Y., Han, C., Ramakrishna, C., Ahn, J. W., "A Strategy of Precipitated Calcium Carbonate (CaCO_3) Fillers for Enhancing the Mechanical Properties of Polypropylene Polymers," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(6), 1009-1022(2015).
5. Maruo Calcium, "Monodispersed Vaterite type Calcium Carbonate, and Shape Control Method," Korea Patent No 10-0176250(1998).
6. KAIST, "Method for preparing Hydroxyapatite from Vaterite containing Catechol Amine," Korea Patent No 10-1318348(2013).
7. Lyu, S. G., Ryu, S. O., Park, Y. H. and Sur, G. S., "The preparation of Spherical Vaterite in the presence of NH_4Cl by Carbonation Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**(2), 262-266(1998).
8. Kang, Y. C. and Park, S. B., "Preparation of Cubic-type Calcium Carbonate particles from High Concentration Calcium Hydroxide Suspension by Controlling Hydration Temperature of Calcium Oxide," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(6), 846-849(1997).
9. Lee, S. G., Jung, W. M., Kim, W. S. and Choi, C. K., "Effect of Agitation on Gas-Liquid Reaction Crystallization of Calcium Carbonate in an MSMR Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**(1), 49-55(1998).
10. Saksono, N., Gozan, M., Bismo, S., Krisanti, E., Widaningrum, R. and Song, S. K., "Effects of Magnetic Field on Calcium Carbon-

- ate Precipitation : Ionic and Particle Mechanism,' *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(5), 1145-1150(2008).
11. Han, H. K., Kim, B. M. and Kim, J. A., "Influence of Temperatures and PAA Solution in the Formation of Calcium Carbonate Crystal,' *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1052-1056(2008).
 12. Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Silk Digested Amino Acid,' *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1107-1112(2008).
 13. Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by addition of various Amino,' *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(2), 213-219(2009).
 14. Kim, J. H., Song, S. M., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "CaCO₃ Crystallization with feeding of Aspartic Acid,' *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(5), 1532-1537(2010).
 15. Son, C., Song, W., Hwang D. S., Hong, Y. K., Joo, J. and Choi, Y. S., "Recombinant Production and Biochemical Characterization of a Hypothetical Acidic Shell Matrix Protein in Escherichia Coli for the preparation of Protein-based CaCO₃ Biominerals,' *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(8), 2406-2410(2016).
 16. Song, S. M., Seong, B. I., Koo, J. H. and Kim, I. H., "Effect of Aspartic Acid and Lysine on Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal Formed by Gas-Liquid Reaction,' *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 109-113(2011).
 17. Kralj, D. and Brecevic, L., "Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution 1. Kinetics of Crystal growth,' *J. Crystal Growth*, **104**, 793-800(1990).
 18. Albeck, S., Weiner, S. and Addadi, L., "Polysaccharides of Intracrystalline Glycoproteins Modulate Calcite Crystal Growth In vitro,' *Chem. Eur. J.*, **2**(3), 278-284(1996).
 19. Zhang, S. and Gonsalves, K. E., "Influence of the Chitosan Surface Profile on the Nucleation and Growth of Calcium Carbonate Films,' *Langmuir*, **14**, 6761-6766(1998).
 20. Ogino, T., Suzuki, T. and Sawada, K., "The Rate and Mechanism of Polymorphic Transformation of Calcium Carbonate in Water,' *Journal of Crystal Growth*, **100**, 159-167(1990).
 21. Rao, M. S., "Kinetics and Mechanism of the Transformation of Vaterite to Calcite,' *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **46**, 1414-1417(1973).
 22. Kontoyannis, C. and Vagenas, N. V., "Calcium Carbonate Phase Analysis using XRD and FT-Raman Spectroscopy,' *Analyst*, **125**, 251-255(2000).
 23. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H., "A Study of Crystal Shape of the precipitated Calcium Carbonate formed in the Emulsion State,' *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(2), 186-191(1997).
 24. Han, H. K., Jeong, O. H., Lim, M. H. and Kim, J. A., "Effect of RPM and Temperature on the CSD in the CMSMPR Calcium Carbonate Crystallization,' *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(3), 289-293(2006).