

Ca(OH)₂-C₂H₅OH-CO₂계에서의 비정질탄산칼슘 합성에 관한 연구서강석, 박윤석, 김용진, 김준석, 한 춘*, 박진구¹, 안지환¹

광운대학교 공과대학 화학공학과

¹한국지질자원연구원 자원활용연구부

(chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

**Synthesis of Amorphous Calcium Carbonate in the
Ca(OH)₂-C₂H₅OH-CO₂ system**K.S. Seo, Y.S. Park, Y.J. Kim, J.S. Kim, C. Han*, J.K. Park¹, J.H. Ahn¹

Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ.

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM)

(chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

1. 서론

탄산칼슘 분체는 가격이 낮으면서도 고백색도, 불활성, 불연성 등의 우수한 특성을 가지고 있는 재료로서 고무, 플라스틱, 도료, 접착제, 종이 등의 무기 충전제로 다량 사용되고 있으며, 중요한 오염원료로서 시멘트, 유리공업 등에서 이미 널리 사용되고 있다. 또한, 탄산칼슘은 형상, 입도, 제조방법에 따라서 보통탄산칼슘(limestone powder), 중질탄산칼슘(GCC, ground Calcium carbonate), 침강성탄산칼슘(PCC, precipitated calcium carbonate)으로 분류하고 있다. 보통탄산칼슘이나 중질탄산칼슘은 단순히 물리적으로 분쇄하는 것으로서 입자형태가 일정하지 않으며 입도분포도 매우 다양하다. 반면 침강성탄산칼슘은 화학적 합성에 의한 것으로 입자 크기가 매우 미세하며 형태도 규칙적이다. 침강성탄산칼슘은 수산화칼슘 현탁액에 탄산가스를 불어넣어 반응시키는 탄산화법이나 염화칼슘 수용액을 가성소다 및 탄산나트륨 수용액과 반응시키는 수용액법 그리고 탄산칼슘에 탄산가스를 불어넣어 만든 탄산수소칼슘용액을 침전시키는 방법 등에 의해서 합성되고 있다.

한편, 비정질탄산칼슘(ACC, amorphous calcium carbonate)은 표면적이 매우 큰 다공성 미립자의 형태로 활성이 매우 풍부하고 현탁액 상태의 유지시간이 길며 침전물 생성이 잘 일어나지 않아 고부가가치의 칼슘제, 흡착제, 식품첨가제 및 의약품 등으로의 응용이 증가하는 추세이다. 하지만 비정질탄산칼슘은 열역학적으로 매우 불안정하여 대기 중이나 수용액에서 쉽게 결정화되는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 수산화칼슘 현탁액에 CO₂가스를 반응시키는 탄산화법(carbonation process)을 이용하여, 현탁액의 농도, 반응온도, 교반속도 및 CO₂가스 유속 등의 조건변화에 따른 gel상태의 비정질탄산칼슘을 합성하고자 하였다.

2. 이론

비정질이란 단어의 일반적인 의미는 고체 내에서 이온들의 배열이 불규칙적으로 되는 것을 말하지만, 분체의 경우에 있어서는 이런 의미 이외에도 그 입자의 크기가 원자 수 개에서 수십 개 정도로 작고 결정면의 형성이 완전하지 않아 X선 분석을 통해 상을 확인하기 어려운 경우에도 적용된다. 이러한 비정질탄산칼슘은 실온에서 매우 불안정하여

그 결정이 쉽게 변하거나 대기 중이나 수용액상태에서 쉽게 결정화가 되는 단점이 있는데, 이러한 결정화를 최대한 억제시키기 위해 물 대신에 메탄올이나 에탄올을 용매로 사용한다. 이는 비정질탄산칼슘이 비교적 장시간 안정하고, 탄산칼슘의 용해도가 물에 비해 훨씬 낮다는 이유에 기인한다. 그러나 비정질탄산칼슘이 의약품, 식품첨가제와 같은 특수 용도에 사용 되므로 인체에 독성이 있는 메탄올을 사용하는 것은 심각한 문제를 유발시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 인체에 무해한 에탄올을 사용하였다. 그러나 에탄올을 사용하기 위해서는 에탄올에 대한 수산화칼슘의 낮은 용해도를 보완해야하며 이를 해결하기 위해 에탄올에 에틸렌글리콜을 첨가하였다.

3. 실험

본 실험에서는 탄산화법을 이용하였으며, 반응에 사용된 현탁액은 수산화칼슘(DC chemical CO., Ltd, Extra Pure)을 에탄올(DC chemical CO., Ltd, 99.9% Guaranteed Reagent)과 에틸렌글리콜(DUKSAN CO., Ltd, First Grade)을 부피비 9:1로 하여 혼합한 용매와 섞은 후 교반시켜 제조하였으며, 현탁액과의 반응을 위하여 순도 99.9%의 CO₂가스를 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 batch식 반응기의 개략도이다. 반응에 사용된 반응기는 pyrex유리로 제작하였으며, CO₂가스를 골고루 주입하기 위해 sparger를 사용하였다. 현탁액은 에탄올과 에틸렌글리콜을 부피비 9:1 이하로 하여 전체가 500ml가 되도록 한 후 수산화칼슘을 섞은 후 교반하여 제조하였으며, 이렇게 만들어진 현탁액을 교반속도 600rpm, CO₂가스 유속 1L/min으로 유지시키면서 반응시켰다. 반응이 진행되는 동안에 pH meter(HANNA instruments, pH 211)와 electric conductivity meter(HANNA instruments, EC 214)를 사용하여 현탁액 내부의 변화를 측정하였으며, 반응 후 채취한 시료는 80°C의 vacuum oven(JEIO TECH, OV-01)을 사용하여 진공·건조한 후 XRD와 SEM분석을 통해 시료의 입자형태, 크기 및 생성물을 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

수산화칼슘 농도변화에 따른 실험결과, 농도가 30g/500ml 이상일 경우 반응종료 후에도 미반응 수산화칼슘이 남아있기 때문에 그 이하의 농도에서 실험을 하였으며, 교반속도는 현탁액 속의 수산화칼슘 침전 없이 원활한 교반이 가능한 800rpm으로 고정하여 실험하였다. 에틸렌글리콜/에탄올 혼합 용매의 경우 에틸렌글리콜의 함유량이 증가하면 높은 점도로 인하여 반응 종료 전에 gel화가 진행되기 때문에 에틸렌글리콜의 적정 첨가량을 알아보기 위하여 시험을 한 결과 최적의 에틸렌글리콜/에탄올 함량비는 30/470ml로 나타났다.

Fig. 3과 Fig. 4는 반응조건을 교반속도 800rpm, CO₂가스 유속 1L/min, 수산화칼슘의 양은 30g, 에틸렌글리콜/에탄올 함량비 30/470ml로 고정하고 온도를 30, 40°C로 변화시켰을 때의 pH와 전기전도도의 값을 나타낸 것이다. 실험결과, Fig. 3에서 보는바와 같이 pH는 반응 초기 CO₂가스의 유입으로 반응이 시작됨과 동시에 급격하게 감소하였다가 다소 증가한 후 서서히 감소함을 보였다.

물계에서의 수산화칼슘의 용해도는 CO₂가스의 혼입과 관계없이 일정하지만 에탄올계에서는 용해도가 급격히 증가하기 때문에 Fig. 4에서와 같이 전기전도도 값은 반응초기 CO₂가스의 유입에 따라 급속히 증가함을 알 수 있었다. 하지만 점차 용해도 증가속도의 감소로 인하여 전기전도도는 서서히 감소한 후 반응 종료시점에서는 gel화가 진행되어 현탁액 속에서의 이온 간의 이동이 불가능하여 빠른 비율로 감소하였고, 실험 결과 고온에서의 반응일수록 전기전도도 값은 낮아지는 경향을 보였다. Fig. 2는 반응온도 및 시간대별로 측정된 XRD 변화를 나타낸 것으로 반응온도 40°C에서는 CaCO₃(aragonite)만이 생

성되었는데 반응온도 30℃, 50℃에서는 CaCO₃(aragonite)뿐만 아니라 C₂H₅CaO₄(calcium formate), CaCO₃·6H₂O(calcium carbonate hexahydrate)등이 생성되었다. 또한, 반응온도 40℃에서는 반응시작 30분 후 채취한 시료의 CaCO₃(aragonite) intensity가 가장 낮게 나타났다. 이는 줄어든 peak만큼 비정질탄산칼슘이 합성되었음을 의미한다. 또한 입자형태를 알아보기 위해 Fig. 5와 같은 일부 시료의 SEM 분석결과에서도 마찬가지로 반응온도 40℃에서 반응시작 30분 후 채취한 시료의 입자가 가장 작고 무정형의 형태가 나타난 것으로 확인되었다.

5. 결론

탄산화법 이용한 에탄올계에서의 비정질탄산칼슘을 제조하기 위한 일환으로 수산화칼슘 농도, 에틸렌글리콜/에탄올 함량비 변화 실험을 실시하였다. 실험결과, 수산화칼슘의 적정농도는 30g/500ml 이하이며, 에틸렌글리콜/에탄올 함량비는 30/470ml 일 때가 최적조건임을 알 수 있었다.

또한 반응온도에 따른 실험결과, 40℃에서 가장 좋은 결과가 나타났으며 비정질탄산칼슘은 겔화가 일어나기 전 주로 반응 전반부에서 생성되는 것으로 확인되었다. 그리고 반응 중의 전기전도도 변화는 탄산칼슘의 형상 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 확인하였다.

참고 문헌

- 1) Y. Ueda, K. Komatu, S. Shimizu, H. Nishioka, M. Hanazaki and S. Minayoshi, "Formation and Coagulation of Vaterite in the Reaction of the System Ca(OH)₂-CH₃OH-H₂O-CO₂", Gypsum & Lime, 249, 105~114(1994)
- 2) H. Yamada and N. Hara, "Transformation of Amorphous CaCO₃ in the System of Ca(OH)₂-H₂O-CO₂", Gypsum & Lime, 203, 25~32(1986)
- 3) T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima and Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Amorphous Calcium Carbonate in Ethanol", Gypsum & Lime, 198, 245~252(1985)
- 4) T. Yasue, A. Mamiya, Y. Takahashi, R. Tsukisaka and Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Amorphous Calcium Carbonate", Chem. Soc. Japan, 1145~1152(1993)
- 5) E. Dalas, J. Kallitsis and P. G. Koutsoukos, "The Crystallization of Calcium Carbonate on Polymeric Substrates", J. Crystal Growth, 89, 287~294(1988)

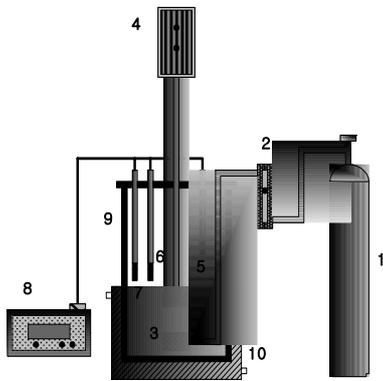


Fig 1. Schematic diagram of the carbonation system
 1:CO₂ gas, 2:Gas regulator, 3:Sparger, 4:Stirrer
 5:Thermometer, 6:pH meter, 7:Conductivity meter 8:Recorder, 9:Reactor 10:Water bath

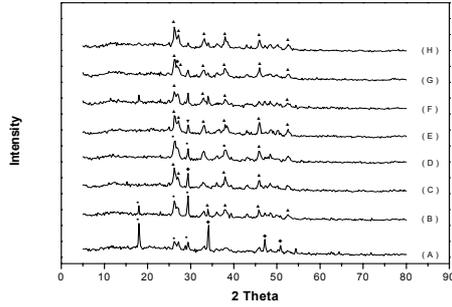


Fig. 2. XRD patterns of Ca(OH)₂-C₂H₅OH-CO₂ system
 (A) 50 °C, 28mi (B) 30 °C, 30min (C) 30 °C, 60min
 (D) 30 °C, 90min (E) 30 °C, 116.5min (F) 40 °C, 30min
 (G) 40 °C, 60min (H) 40 °C, 90min
 ● : C₂H₂CaO₄ Calcium Formate,
 ◆ : CaCO₃·6H₂O Calcium Carbonate Hexahydrate
 ■ : C₂H₂O₄·2H₂O Hydrogen Oxalate dihydrate
 ▲ : CaCO₃ Aragonite ▼ : C₂CaO₄ Calcium Oxalate

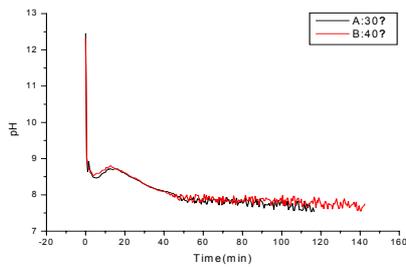


Fig. 3. Temperature effects on carbonate reaction in the Ca(OH)₂-C₂H₅OH-CO₂ system(pH change)

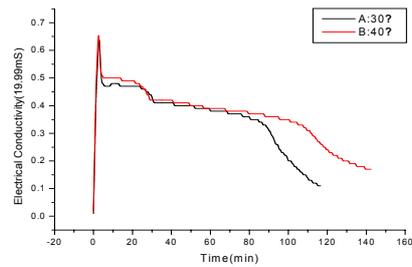


Fig. 4. Temperature effects on carbonate reaction in the Ca(OH)₂-C₂H₅OH-CO₂ system(E.C. change)

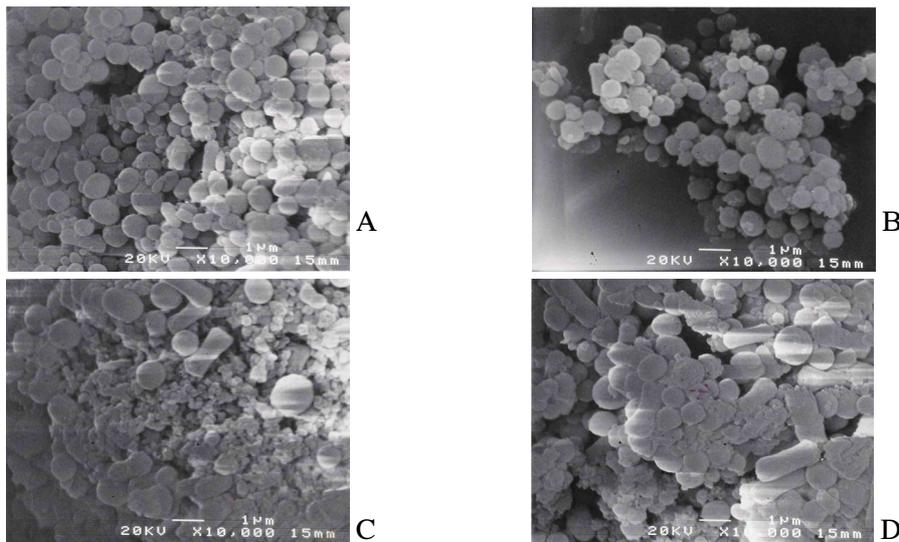


Fig. 5. Scanning electron micrographs of Ca(OH)₂-C₂H₅OH-CO₂ system.
 (A) 30 °C, 60min (B) 30 °C, 90min (C) 40 °C, 30min (D) 40 °C, 60min