

## 沈降炭酸칼슘製造條件과 그 粒子度에 關한 研究

羅 雲 龍

(Received, Dec. 28, 1968)

### Woon Lyong Lah; Studies on the Relationship of the Preparation and the Particle Size of the Precipitated Calcium Carbonate.

The optimum reaction conditions for the preparation of the precipitated calcium carbonate of an average particle size of  $0.05\mu$  in diameter was set in which the Box-Wilson Plan was applied.

The reaction conditions are as follows:

1. concentration of milk of lime; 6.56% w/w
2. temperature; 14.24°C
3. velocity of carbon dioxide introducing; 1.95 l/min

The crystal form was found that of calcite in X-ray diffraction analysis. The particle size was determined by the sedimentation volume measurement.

The shape was identified by the electron micro-diffraction pattern and the electron microscopic photographs.

### 緒 論

一定한 輕微性沈降炭酸칼슘은 石灰乳에  $CO_2$  가스를 導入하여 얻어진다는 炭酸가스化合物에 대한 報告<sup>1), 2), 3), 4)</sup>가 있다.

城野<sup>5)</sup> 등은 消石灰飽和溶液에서의 炭酸칼슘結晶生成條件에 관한 報告를 한 바 있고, 榮枝<sup>6)</sup> 등이 活性消石灰에 의한 炭酸칼슘製造, 畑<sup>4)</sup> 등이 炭酸칼슘의 生成條件에 關하여 報告한 程度로서 定量的인 最適條件의 報告가 없으므로 著者は 여기에 着眼하여 輕微性沈降炭酸칼슘製造를 爲한 反應條件의 要因의 決定 및 그들의 相關性을 찾는 實驗을 하였다.

考慮되는 反應에 關聯하는 要因의 組合數는 큰 數字이며, 著者の 本報告에서는 Box-Wilson 計劃<sup>7), 8)</sup>에 의한 實驗結果를 綜合報告하는 바이며, 各要因과 平均粒徑間의 函數關係推定式을 最少自乘法으로 求하고, 다시 最大傾斜上昇法에 依하여 最適反應條件을 求하였으며 이와 같은 條件下에서 얻은 輕微性沈降炭酸칼슘의 X-線回折像에 依한 結晶形, 沈降體積法<sup>9)</sup>에 依한 平均粒子度, 電子顯微鏡 및 電子回折像<sup>10), 11), 12)</sup>에 依한 沈降粒子의 形狀等を 報告하는 바이다.

## 實 驗

本 實驗에 있어서 輕微性 沈降炭酸칼슘의 製造要因으로 採擇한것은, (1) 石灰乳의 濃度 ( $m$ ), (2) 反應溫度( $t$ ), (3) 炭酸가스의 導入速度( $l$ ), (4) 攪拌速度( $a$ ), (5) 反應終末 pH ( $h$ )의 5種이며, 各 要因을 다시 2 levels 으로 나누어 실험을 실시하였다.

이 境遇에 있어서 條件의 모든 組合은 2<sup>5</sup> 回를 要하나 實驗回數를 減少시키고 同等效果를 얻는 方法으로 直交配列表를 利用하여 製造 실험하였다.

要因,  $m$ ,  $t$ ,  $l$ ,  $a$ ,  $h$  levels 을 各各 ( $m_1, m_2$ ), ( $t_1, t_2$ ), ( $l_1, l_2$ ), ( $a_1, a_2$ ), ( $h_1, h_2$ )로 表示하고 直交配列表에 따라서 level 各 組合을 表示하던 Table I, II와 같다.

Table I. 要 因 및 Level

Factor	Level 1	Level 2	Symbol	Unit
Concentration of Milk of Lime	1	5	$m$	%
Reaction Temperature	10	25	$t$	°C
Velocity of CO <sub>2</sub> Gas	0.6	6	$l$	l/min
Agitation Velocity	180	1,800	$a$	rpm
pH at Reaction End-point	7	10	$h$	pH

Table II. 直交配列에 關한 實驗條件의 組合表

Exp No.	$m$		$t$	$l$	$a$	$h$
	Ca(OH) <sub>2</sub> (Gm)	H <sub>2</sub> O(Gm)	(°C)	(l/min)	(rpm)	(pH)
1	5	495	10	6.0	180	10
2	5	95	10	0.6	180	7
3	5	495	25	0.6	180	10
4	5	95	25	6.0	180	7
5	5	495	10	6.0	1,800	7
6	5	95	10	0.6	1,800	10
7	5	495	25	0.6	1,800	7
8	5	95	25	6.0	1,800	10
9	5	495	10	6.0	180	10
10	5	95	10	0.6	180	7
11	5	495	25	0.6	180	10
12	5	95	25	6.0	180	7
13	5	495	10	6.0	1,800	7
14	5	95	10	0.6	1,800	10
15	5	495	25	0.6	1,800	7
16	5	95	25	6.0	1,800	10

## (a) 製 法 :

炭酸가스化合物에 依한 製造過程에 있어, 反應溫度調節이 된 恒溫槽中에 石灰乳를 담은 容器를 놓고 攪拌하면서 炭酸가스鐵筒으로부터 一定한 速度로 炭酸가스를 도입하여 反應시

켰다.

使用한 石灰乳는 純粹한 消石灰를 藥典 7號篩를 通過시킨것에 所要量의 물을 加하여 만들었다.

炭酸가스의 도입속도는 氣體流速計를 裝치하여 이를 조절하여, 每分當 導入한 容積으로 換算하였다.

攪拌速度는 電氣調節攪拌器(國際理化學器機製作所 Model S-B)로 조절하였고, 反應液의 液性은 pH test paper로 檢査하였다.

### (b) 炭酸칼슘의 粒子度 :

反應終末直後 1.5%w/v로 조절된 炭酸칼슘懸濁液을 100 ml 메스씨린더에 넣고 25°C의 定溫에서 1시간 방치 後 沈降體積을 測定하여 電子현미경 寫眞上으로서의 Martin 測定法에 依하여 粒子徑을 測定하였다.

### (c) 炭酸칼슘의 形狀 :

輕微性 沈降炭酸칼슘의 結晶形은 X-線 回折分析에 依하여 이를 判定하였고, 粒子의 形狀 到하여는 電子현미경사진 및 電子回折像으로 이를 확인하였다.

## 實驗結果 및 考察

本 實驗에 있어서 反應成積體의 評價는 沈降體積에 의한 粒子度測定法으로 實施하였으며 其 結果는 表Ⅱ와 같다.

Table Ⅱ.

1次 實驗 結果

Exp. No.	M	T	L	A	H	Sedimentation volume (침강체적)
1	-1	-1	+1	-1	+1	2.5×4.52
2	+1	-1	-1	-1	-1	5.9×4.52
3	-1	+1	-1	-1	+1	2.2×4.52
4	+1	+1	+1	-1	-1	4.7×4.52
5	-1	-1	+1	+1	-1	1.2×4.52
6	+1	-1	-1	+1	+1	14.3×4.52
7	-1	+1	-1	+1	-1	1.8×4.52
8	+1	+1	+1	+1	+1	5.3×4.52

實驗計劃에 依하여 5要因과 沈降體積이 一次方程式의 函數關係를 滿足시키는 것으로 假定하면 다음 式이 成立된다.

$$\text{즉, } y = b_0 + b_1 m + b_2 t + b_3 l + b_4 a + b_5 h \dots \dots (1)$$

實驗結果에 따라  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ 를 구하는 것이 目的이며 實驗條件으로서는 各要因의 levels의 組合에 依하여 실험하였고 선정된 數值를 變換하여 다음과 같이 簡略化하였다. 變數轉換의 方針으로는 첫째, 原點을 level의 中央에 두고 이를 ○으로 표시하며 둘째 各 level과 原點間의 距離는 그 level間隙의  $\frac{1}{2}$ 을 尺度로 계산하였다.

이 方針에 따라 變換式은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$M = \frac{m-3}{2} \quad T = \frac{t-17.5}{7.5} \quad L = \frac{l-3.3}{2.7} \quad A = \frac{a-990}{810} \quad H = \frac{h-8.5}{1.5}$$

여기서 各 要因의 level은 낮은 편이 各各 -1, 높은 편이 各各 +1이라고 하여 變換을 하면, 다음과 같은 (2)식을 얻을 수 있다.

$$y = b'_0 + b'_1 M + b'_2 T + b'_3 L + b'_4 A + b'_5 H \dots \dots (2)$$

以上을 要約하면 Table IV와 같으며, 이를 Table V의 正規方程式에 依하여 聯立으로 풀어 (3)식을 얻었다.

$$y = 4.7375 + 2.8125M - 1.2375T - 1.3125L + 0.9125A + 0.0875H \dots \dots (3)$$

Table IV. 簡略化하기 위한 變換

變換前	要 因	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>l</i>	<i>a</i>	<i>h</i>
	水 準 1		1	10	0.6	180
" 2		5	25	6.0	1,800	10
變換方針	原 點	3	17.5	3.3	990	8.5
	尺 度	2	7.5	2.7	810	1.5
變換後	要 因	<i>M</i>	<i>T</i>	<i>L</i>	<i>A</i>	<i>H</i>
	水 準 1	-1	-1	-1	-1	-1
" 2	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Table V. 正規方程式

	$\overset{\cdot}{I}$ $b'_0$	$\overset{\cdot}{M}$ $b'_1$	$\overset{\cdot}{T}$ $b'_2$	$\overset{\cdot}{L}$ $b'_3$	$\overset{\cdot}{A}$ $b'_4$	$\overset{\cdot}{H}$ $b'_5$	$\overset{\cdot}{y}$
I	8	0	0	0	0	0	37.9
M	0	8	0	0	0	0	22.5
T	0	0	8	0	0	0	-9.9
L	0	0	0	8	0	0	-10.5
A	0	0	0	0	8	0	7.3
H	0	0	0	0	0	8	0.7

여기서 沈降體積 *y*에 가장 크게 영향을 미치는 要因은 石灰乳濃度, 反應溫度, 炭酸가스 導入速度의 順이고 攪拌速度 및 反應終末 pH는 無視할 수 있는 數值이다. 이 中에서 그 절대치가 커짐에 따라 沈降體積이 커지는 要因은 石灰乳濃度, 攪拌速度, 反應終末 pH이고 反應溫度 및 炭酸가스 導入速度는 그 絶對值가 적어질수록 沈降體積值가 增大함을 알 수 있다.

1次 實驗結果로 最適條件의 方向은 大略 定하였으므로 (3)식의 係數를 利用한 2次 經路實驗은 Table VI, VII과 같다.

Table VI. Step 의 單位

要 因	$m$	$t$	$l$	$a$	$h$
原 點	3	17.5	3.3	990	8.5
尺 度	2	7.5	2.7	810	1.5
係 數 $b'$	2.8125	-1.2375	-1.3125	0.9125	0.0875
尺度×係數 $b'$	5.625	-9.28125	-3.54375	739.125	0.13125
$m=1$ 에 대한 換算	1	-1.648	-0.6287	131.261	0.02326

Table VII. 經 路

tep	$m$	$t$	$l$	$a$	$h$	실험 결과
0	3.0	17.5	3.3	990	8.5	3.3×4.52
1	4.0	15.85	2.67	1,121	8.523	
2	5.0	14.2	2.04	1,252	8.546	3.5×4.52
3	6.0	12.55	1.41	1,383	8,569	
4	7.0	10.90	0.78	1,514	8,592	1.6×4.52
5	8.0	9.25	0.15	1,645	8.615	
6	9.0	7.60		1,776	8.638	
7	10.0	5.95		1,907	8.661	
8	11.0	4.30		2,038	8.684	
9	12.0	2.65		2,169	8.707	
10	13.0	1.0		2,300	8,730	
11	14.0			2,431	8,753	
12	15.0			2,565	8.776	
13	16.0			2,693	8.799	
14	17.0			2,824	8.822	
15	18.0			2,955	8.845	
16	19.0			3,086	8.868	

이 실험은 原點으로부터 最適條件으로 가는 것은 明確하나, 여기에서 條件의 推定이 곤란하여 二次式을 假定하여 실험을 하였다. 一次式의 要因은 水準이 2이었고, 이는 2點이 決

Table VII. 各 要 因 과 Level

要 因	$m$	$t$	$l$
原 點	5.0	14.2	2.0
尺 度	1.0	2.0	0.5
level	-2	3.0	10.2
"	-1	4.0	12.2
"	0	5.0	14.2
"	+1	6.0	16.2
"	+2	7.0	18.2

定되던 直線을 그릴 수 있으나 2次曲線의 推定에는 최소한 3點 또는 그 以上이 요구되므로 二次式의 假定에 必要한 要因의 level數는 3 以上이어야 한다. 따라서 5 要因中 影響을 크게 미치는 石灰乳濃度, 反應溫度, 炭酸가스導入速度의 3 要因을 擇하여 各 要因을 다시 3 level로 나누어 直交配列表에 따라 이를 有心複合計劃으로 組合하여 실험한 結果는 Table VII, VIII, X과 같다.

Table IX. 3 要因有心複合計劃에 依한 實驗結果

Exp. No.	M	T	L	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y
1	-1	-1	+1	0.9	1.6	1.3
2	+1	-1	-1	1.8	6.7	4.3
3	-1	+1	+1	11.8	6.6	9.2
4	+1	+1	-1	6.8	4.3	5.6
5	-1	-1	-1	4.2	7.3	5.8
6	+1	-1	+1	2.1	2.7	2.4
7	-1	+1	-1	11.3	7.6	9.5
8	+1	+1	+1	6.1	4.9	5.5
9	-2	0	0	3.2	7.5	5.4
10	+2	0	0	7.6	4.9	6.3
11	0	-2	0	0.9	1.4	1.2
12	0	+2	0	5.8	4.6	5.2
13	0	0	-2	7.9	4.4	6.2
14	0	0	+2	6.6	4.0	5.3
15	0	0	0	5.9	4.4	5.2
16	0	0	0	7.5	3.3	5.4

Table X. 正 規 方 程 式

	I	M	T	L	M <sup>2</sup>	T <sup>2</sup>	L <sup>2</sup>	MT	ML	TL	y
	b'₀	b'₁	b'₂	b'₃	b'₁₁	b'₂₂	b'₃₃	b'₁₂	b'₁₃	b'₂₃	I
I	16				16	16	16				= 83.8
M		16									= -6.2
T			16								= 24.0
L				16							= -8.6
M <sup>2</sup>	16				40	8	8				= 90.4
T <sup>2</sup>	16				8	40	8				= 69.2
L <sup>2</sup>	16				8	8	40				= 89.6
MT								8			= -7.2
ML									8		= 2.8
TL										8	= 6.0

上記 正規方程式을 聯立으로 풀어 다음의 (4)식을 얻었다.

$$y = 5.5125 - 0.3875M + 1.5T - 0.5375L + 0.1375M^2 - 0.525T^2 + 0.1125L^2 - 0.90MT + 0.35ML + 0.75TL \dots \dots \dots (4)$$

여기서 가장 큰  $y$  값을 구하기 위하여 各要因에 대해  $y$  값을 0으로 하여 偏微分하여

$$M=1.56 \quad T=0.02 \quad L=-0.10 \text{ 를 얻고 } m, t, l \text{ 로 逆變換하여}$$

$$M = \frac{m-5}{1.0} \quad 1.56 = \frac{m-5}{1.0} \quad \therefore m=6.56$$

$$T = \frac{t-14.2}{2.0} \quad 0.02 = \frac{t-14.2}{2.0} \quad \therefore t=14.24$$

$$L = \frac{l-2.0}{0.5} \quad -0.10 = \frac{l-2.0}{0.5} \quad \therefore l=1.95$$

위와 같은 數値를 얻었다.

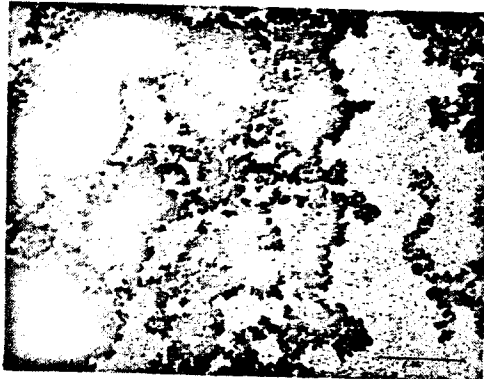
이는 石灰乳濃度; 6.56% 反應溫度; 14.24°C 炭酸가스導入速度; 1.95 l/min 로서 沈降體積이 最大가 될수 있는 輕微性인 沈降炭酸칼슘 제조에 있어서의 最適條件임을 확인할 수 있다. 그러나 이 以外에 表面活性劑 및 其他 添加劑의 作用이 粒子度 및 그 分布에 영향을 미칠 要因이 될수 있으리라고 思料된다.

以上과 같은 最適條件으로 제조된 輕質品과 重質品에 對한 粒子構造上的 差異點을 考察코져 電子顯微鏡 사진을 比較하여 본 結果는 Figure 1, 2, 3과 같다.

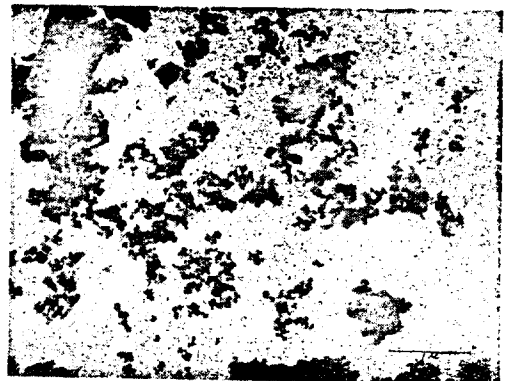
電子顯微鏡上으로 重質은 厚層의 結晶性粉末이며, 輕質은 粒徑이 0.05  $\mu$ 인 微細한 Colloid 狀結晶이다. 제조조건에 따라 粒子形態에 차이를 나타내고 特히 反應溫度가 높아질수록 (20~30°C) 凝集成長하여 紡錘狀 또는 針狀(Figure 3, No. 4)의 結晶이 된다.



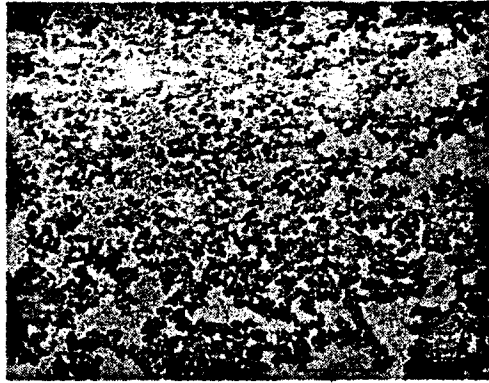
Figure 1. 輕質炭酸칼슘 ( $\times 5,000$ )



(No. 1)



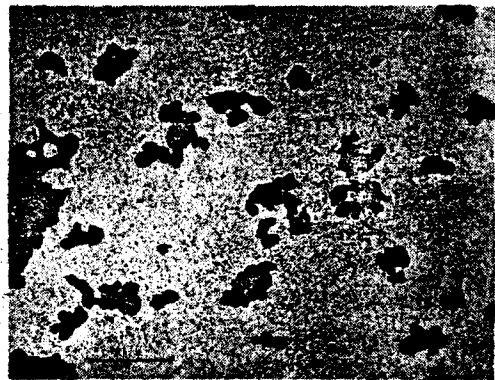
(No. 2)



(No. 3)

Figure 2. 輕微性沈降炭酸 칼슘 ( $\times 30,000$ )

(No. 4)



(No. 5)

Figure 3. 其他의 沈降炭酸 칼슘 (30,000)

그러나 炭酸가스의 導入速度를 크게 하여줌으로써 어느 程度 結晶成長을 防止할 수 있을  
을 알았다. 이에 反하여 反應溫度가 낮으면 ( $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ) 叢狀結晶(Figure 3, No. 5)이 생긴다.

攪拌速度는 클수록 反應速度가 빨라질 뿐 1,800 rpm 을 限界로 하여 그 以上에서는 영향  
력이 없으며 反應終末 pH 도 7~10 에서 별다른 영향을 미치지 못했다.

### 結 論

Box-Wilson 計劃에 따라, 炭酸가스 도입法에 依하는 一定한 輕微性 沈降炭酸칼슘의 最適  
條件은 다음과 같음

1. 石灰乳濃度; 6.56%w/w
2. 反應 온도;  $14.24^{\circ}\text{C}$
3. 炭酸가스 도입 속도; 1.95 l/min.

이와같이 얻어진 炭酸칼슘은, 電子현미경에 依한데 코로이드狀 結晶이고, 結晶形은 X-線



回折分析에 依하면 結晶面이 發達한 Calcite 임. 粒子의 크기는 沈降體積測定 및 電子현미경 사진上에서의 Martin徑 測定에 依할때  $0.05 \mu$  임.

끝으로 本 實驗을 始終指導하여 주신 國立保健研究院長 洪文和博士 서울大學校 藥學大學의 韓寬燮博士 그리고 電子顯微鏡寫眞撮影에 至大한 便宜를 베풀어 주신 建國大學校 理工大學 安永弼博士께 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

### REFERENCES

1. 長谷川, 日本特許 第 228, 198 號 (1956), 第 252, 653 號 (1956)
2. 長谷川, 日本特許 昭 33-1863 (1958)
3. 白石, 日本特許 第 26, 117 號 (1914)
4. 畑, 板谷, 新田 Gypsum & Lime, 74, 281 (1965)
5. 城野, 渡邊, 芦田 工化 60, 515 (1957)
6. 榮 枝, 高知縣工試報告. 昭和 31 年度 (1956)
7. 岡田壽太郎 化學의 領域, 15, 1. 16 (1961)
8. G.E.P. Box, K.B. Wilson; J. Roy. Stat. Soc. Ser. 1, 1313 (1951)
9. 荒川正文 J.S.P.M. 14, 2, 47-59 (1967)
10. 水渡, 瀧山, 高橋 日化 78, 12, 1732-1740 (1957)
11. 安 永 弼 化學과 工業의 進歩 101-109 (1968)
12. D. Kay Techniques for Electron Microscopy (1961)