

反應溫度가 沈降性탄산칼슘의 粒度 및 形狀에 미치는 影響

宋泳俊 · 朴贊勳 · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科

Effect of reaction temperature on the particle size and crystal shape of precipitated calcium carbonate

Young Jun Song, Charn Hoon Park and Dong Sung Cho

Dept. of Mining & Mineral Eng., Inha Univ.

요 약

본 연구는 2.0°C~85.3°C, 2×10^{-2} M의 상압에서 탄산칼슘의 동질이상인 calcite, aragonite, vaterite의 생성과 그 형상에 미치는 온도의 영향을 조사한 것이다.

실험된 반응은 ① $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Air bubble, ② $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CO_2 , ③ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_2CO_3 , ④ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3 , ⑤ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - K_2CO_3 , ⑥ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ⑦ CaCl_2 - Na_2CO_3 , ⑧ CaCl_2 - K_2CO_3 , ⑨ CaCl_2 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ⑩ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Na_2CO_3 , ⑪ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - K_2CO_3 , ⑫ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 등 12가지이며, 얻어진 실험결과는 아래와 같다.

calcite는 반응 종류에 상관없이 실험된 거의 모든 온도범위(2.0°C~80.0°C)에서 생성하며 그 생성수율은 30°C정도 일때가 가장높았다.

aragonite는 반응에 따라 약간씩 차이는 있지만 주로 41.0°C~53.0°C 사이에서 생성하기 시작하며 온도가 높을수록 그 수율은 높아진다. pH 또한 aragonite의 생성수율에 영향을 미치며 반응후 모액의 pH가 10.0~11.0 사이일 경우 생성수율이 최대가 되며 12.3 이상인 경우는 aragonite가 거의 생성되지 않았다.

vaterite는 40°C 이하에서만 생성하며 상당히 불안정하기 때문에 생성후 모액속에 방치할 경우 Cl^- 를 포함하지않는 반응계에서는 10~60분 경과후 완전히 calcite로 전이하고 Cl^- 를 포함하는 제에서는 약 140시간만에 완전히 calcite로 전이한다.

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the effect of temperature on the formation of CaCO_3 polymorphs(i.e., calcite, aragonite, vaterite) and on the crystal shape of CaCO_3 .

The reaction systems were investigated at the temperature range of 2.0°C~85.3°C, at the fixed conditions of concentration and pressure, 2×10^{-2} M, atmospheric pressure, respectively.

The reaction systems studied include ① $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Air bubble, ② $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CO_2 , ③ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_2CO_3 , ④ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3 , ⑤ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - K_2CO_3 , ⑥ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ⑦ CaCl_2 - Na_2CO_3 , ⑧ CaCl_2 - K_2CO_3 , ⑨ CaCl_2 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ⑩ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Na_2CO_3 , ⑪ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - K_2CO_3 , ⑫ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. The results obtained are summarized as follows;

Calcite is formed at the temperature range of 2°C~80°C and the highest calcite yield was obtained at 30°C.

Aragonite begins to be formed at the temperature range of 41.0°C~53.0°C, and the higher temperature is the higher yield is obtained. pH of the reaction system affect the yield of aragonite, and the yield reaches the highest percentage at the pH range of 10.0~11.0, and at the conditions of pH 12.3 or over, aragonite is scarcely formed.

Vaterite is formed at the temperature range of 40.0°C or less, and transites utterly to calcite within 10~60 minutes in the case of being resided in mother liquid which Cl^- is not contained, and within 140hours in the case of containing Cl^- .

1. 서 론

탄산칼슘은 일반적으로 보통탄산칼슘과 중질탄산칼슘 그리고 경질탄산칼슘(일명 침강탄산칼슘)으로 구분하여 명명되고 있으며 이들중 보통탄산칼슘과 중질탄산칼슘이란 단순히 석회석을 미분쇄하고 사분한 것으로 이와같은 구분은 일반적으로 입도에 의한다. 즉, 석회석 파쇄산물의 입도가 -28mesh~+400mesh인 것을 보통탄산칼슘, 5 μ m 이하인 것을 중질탄산칼슘이라한다¹⁾. 이와같은 보통탄산칼슘이나 중질탄산칼슘은 그 제법이 간단하고 제조비용 또한 저렴하지만 품질이 원석의 품위나 분쇄기술에 절대적으로 의존되기 때문에 고급의 제품은 제조가 곤란하며, 고품위의 원석으로 제조한 중탄입지라도 그 입도분포까지의 제어가 거의 불가능하기 때문에 입포분포를 중요시하는 용도에는 사용이 불가능하다. 한편 경질탄산칼슘은 화학적인 방법으로 제조되기 때문에 입도 및 형상제어가 용이하여 여러종류의 제품이 생산되고 있으며, 대표적인 것으로는 교질탄산칼슘, 방추상탄산칼슘, 주상탄산칼슘, 침상탄산칼슘등이 있다²⁾.

이와같은 탄산칼슘은 그 물리화학적 특성이나 경제성에 따라 용도가 다르다. 보통탄산칼슘은 주로 사료, 비료, 배연탈류용, 도로포장용 필러, 유리공업용, 산중화용 등으로 사용되고, 중질탄산칼슘은 고무, 플라스틱, 도료, 제지용 충전제등 30여가지 용도에, 경질탄산칼슘은 고무용, 플라스틱용, 의약품, 제지용 코팅제등 주로 값이 비싼 제품에 사용되어 왔다³⁻¹⁰⁾. 그러나 산업의 발달은 재료의 용도와 품질요건을 다양화하고, 고급화시키는 추세이므로 탄산칼슘의 경우도 고급인 경질탄산칼슘 수요가 더욱 증가하는 추세에 있다. 한편, 국내에서 생산되는 경질탄산칼슘은 그 품질이 외국산에 비교될수 없어서 고급의 경탄은 주로 수입에 의존되고 있다.

경질탄산칼슘의 품질을 결정하는 인자로는 불순물의 함유량, 백색도, 입도, 입도분포, 결정형상등이 있다. 이중 결정형상 제어에 관한 본 연구의 기초가 되는 탄산칼슘의 결정구조에 관한 이론을 살펴보면 다음과 같다. 즉, 탄산칼슘은 이온결합성 물질이므로 그 결정

구조는 다른 일반적인 이온결합성 물질들의 결정구조와 같이 양이온과 음이온의 반경비에 의하여 결정되며, 특히 탄산염물질의 경우 음이온인 CO₃²⁻를 구성하는 O²⁻이온에 대한 양이온의 반경비가 그 결정구조를 결정하는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 그런데 탄산염 결정은 모두 O²⁻을 소유하고 그 이온반경은 상당히 큰 140 \AA 이므로 결국 이를 둘러싸게 되는 양이온의 반경이 결정구조를 결정하게 된다. 즉, 표 1에 보인 양이온들을 갖는 탄산염물질 중에서 이온반경비(M²⁺/O²⁻)가 0.707 이하인 Mg~Ca(이온반경 0.65 \AA ~0.99 \AA)의 경우에는 한개의 양이온이 6개의 서로다른 CO₃²⁻에 속해있는 6개의 산소이온에 의해서 배위되기 때문에 능면체정계(calcite형)를 이룰수 있게 되고, 0.707 이상인 Ca~Ba(이온반경 0.99 \AA ~1.35 \AA)의 경우에는 9개의 서로다른 CO₃²⁻에 속해있는 9개의 산소이온에 의해 배위되는 사방정계(aragonite형)에 속하게 된다¹²⁾고 한다.

그러나 Ca²⁺의 이온반경은 0.99 \AA 이므로 이들 두 결정계의 경계가 되어 Ca²⁺를 양이온으로 갖는 탄산염물질, 즉 CaCO₃는 생성환경에 따라 calcite와 aragonite 2가지의 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있으나 vaterite(일명 μ -탄산칼슘)의 성인에 대해서는 아직 잘 알려지지 않고 있다. Saylor는 이들 세 종류의 동질이상중 calcite가 가장 안정한 형태이고, aragonite가 그 다음이며, vaterite가 가장 불안정하다고 하였다¹³⁾. 또한, 상온상압하에서 건조상태의 vaterite와 aragonite는 calcite로 전이할 수 없지만 가열에 의하여 aragonite는 500 $^{\circ}$ C부근에서 vaterite는 470 $^{\circ}$ C부근에서 calcite로 전이한다¹⁷⁾고 한다. 이와같이 CaCO₃는 동질이상으로서 calcite, aragonite, vaterite등 3종이 존재하며 제품들도 많이 사용되고 있지만 이들의 생성과 형상제어에 대한 국내의 연구보고는 거의 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 CaCO₃를 생성시킬 수 있는 12종류의 반응을 택하여 각 반응에서 생성물의 형상에 미치는 온도의 영향을 중점적으로 조사하였으며, 비정질 CaCO₃의 결정화 과정, 동질이상들의 생성수율에 영향을 주는 인자들을 알아보려고 노력하였다.

2. 실험방법

Table 1. Relationship between crystal structure and ion radius of carbonates

Calcite form	Ion	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺		
	Ion radius(\AA)	0.65	0.74	0.83	0.91	0.97	0.99		
Aragonite form	Ion					Ca ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺
	Ion radius(\AA)					0.99	1.13	1.21	1.35

Table 2. Relationship between reaction temperature and crystal shape of CaCO₃ precipitated at various reaction system

Polymorphs of CaCO ₃ Crystal shape Reaction system	Calcite		Aragonite		Vaterite
	fibrous	rhombohedral	needle-like	bar-like	spherical
① Ca(HCO ₃) ₂ -H ₂ O-Air bubbled	-	2°C~80°C	50°C~80°C	-	(2°C~15°C)
② Ca(OH) ₂ -CO ₂ -H ₂ O	5°C~30°C	2°C~80°C	50°C~80°C	-	(2°C~20°C)
③ Ca(OH) ₂ -H ₂ CO ₃ -H ₂ O	5°C~30°C	2°C~80°C	-	53°C~80°C	(2°C~20°C)
④ Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	75°C~80°C	(2°C~30°C)
⑤ Ca(OH) ₂ -K ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	-	(2°C~30°C)
⑥ Ca(OH) ₂ -(NH ₄) ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	-	(2°C~25°C)
⑦ CaCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	47°C~80°C	5°C~30°C
⑧ CaCl ₂ -K ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	44°C~80°C	5°C~40°C
⑨ CaCl ₂ -(NH ₄) ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	45°C~80°C	5°C~35°C
⑩ Ca(NO ₃) ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	44°C~80°C	(2°C~30°C)
⑪ Ca(NO ₃) ₂ -K ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	41°C~80°C	(2°C~35°C)
⑫ Ca(NO ₃) ₂ -(NH ₄) ₂ CO ₃ -H ₂ O	-	2°C~80°C	-	47°C~80°C	(2°C~30°C)

**vaterite의 생성온도 범위중 ()안에 기재된 온도범위는 반응직후에만 생성하였다가 시간의 경과와 함께 calcite화 하여 1시간 이후에는 XRD에서 그 peak를 관찰할 수 없었던 경우임.

본 실험에 사용된 시약들은 모두 고순도의 특급시약이며 증류수는 2차 증류후 90cm 길이의 이온교환수지관을 역류 방식으로 통과시켜 용존이온들을 최대한 제거하고 밀폐된 폴리에틸렌제 용기에 보관하여 사용하였다. pH측정은 일본동양제약사제 PT-5D형 pHmeter를 사용하였으며, CO₂ gas의 유량측정은 Fisher Low flow purgemaster meter 10A6132L형을 사용하였다. 각종 이온의 농도는 주로 EDTA적정법으로 측정하였으며, 온도의 조절은 사용 온도범위가 -20°C~150°C인 Haake제 항온조를 사용하였다. 반응조 내의 온도와 순환수의 온도와는 주변환경에 따라 0.5°C~2°C의 차이가 발생하므로 반응온도는 반응조 내부에 장착된 Digital pyrometer로부터 출력되는 온도를 반응온도로 하였다. 실험결과 분석을 위하여 EDTA정량분석, 증량분석, XRD분석, SEM 관찰, 현미경 관찰 등을 하였다. 실험방법은 크게 3가지로 구분하여 설명할 수 있으며 그 내용은 다음과 같다.

1) CaCO₃ 현탁액을 과량의 CO₂ gas로 용해시켜 Ca(HCO₃)₂의 수용액으로 만들고 항온조에서 Conditioning 한 다음 여과하고 그 여액을 Denver Sub-A type flotator의 소정온도에서 폭기시켜 CaCO₃의 결정을 생성시킨다. 이 때 Ca(HCO₃)₂ 용액의 초기 Ca²⁺ 농도는 80.0°C에서는 0.2×10⁻²M이며, 2.0°C에서는 1×10⁻²M로 온도에 따라

차이가 있다.(①번 실험)

2) 소정의 온도로 유지된 증류수에 과량의 Ca(OH)₂ 분말을 현탁시켜 1시간 교반용해 시키고 여과하여 Ca(OH)₂의 포화용액을 만들어 1000 rpm으로 조정된 Denver Sub-A type flotator로 300ml/min의 CO₂ gas를 주입하여 반응시키며 반응조내부에 장착된 pH meter로 반응과정을 판단한다. 액의 pH가 9.6이 되었을 때를 반응종료시점으로 보아 CO₂ gas의 공급과 agitation을 중단하고, 생성된 결정의 육성을 위하여 1시간 정치한다. 다음 생성물을 여과하여 여액과 침전을 분석한다. 이때 출발물질로 사용된 Ca(OH)₂ 포화용액의 농도는 온도에 따라 Ca²⁺로 1.3×10⁻²M/(80.0°C)~2.3×10⁻²M/(2.0°C)의 변화를 보였다.(②번 실험)

3) ③~⑫ 반응은 Ca²⁺의 공급원으로서 Ca(OH)₂, CaCl₂, Ca(NO₃)₂를, CO₃²⁻의 공급원으로는 H₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃를 각각 증류수에 녹인 수용액을 사용한 액-액 반응이며 농도는 모두 2×10⁻²M이다.

먼저 반응시키고자 하는 칼슘염과 탄산염의 수용액을 각각 500ml씩 취하여 반응 온도로 조정된 항온조 내에서 1시간 밀봉정치하여 액온을 conditioning 시킨 다음 반응온도로 예열된 반응조 내에 무교반으로 한번에 따루어 붓고 1시간 정치시킨 후 반응액을 여과하고 생성물들을 회수 건조하여 증량, XRD, SEM, 현미경 분

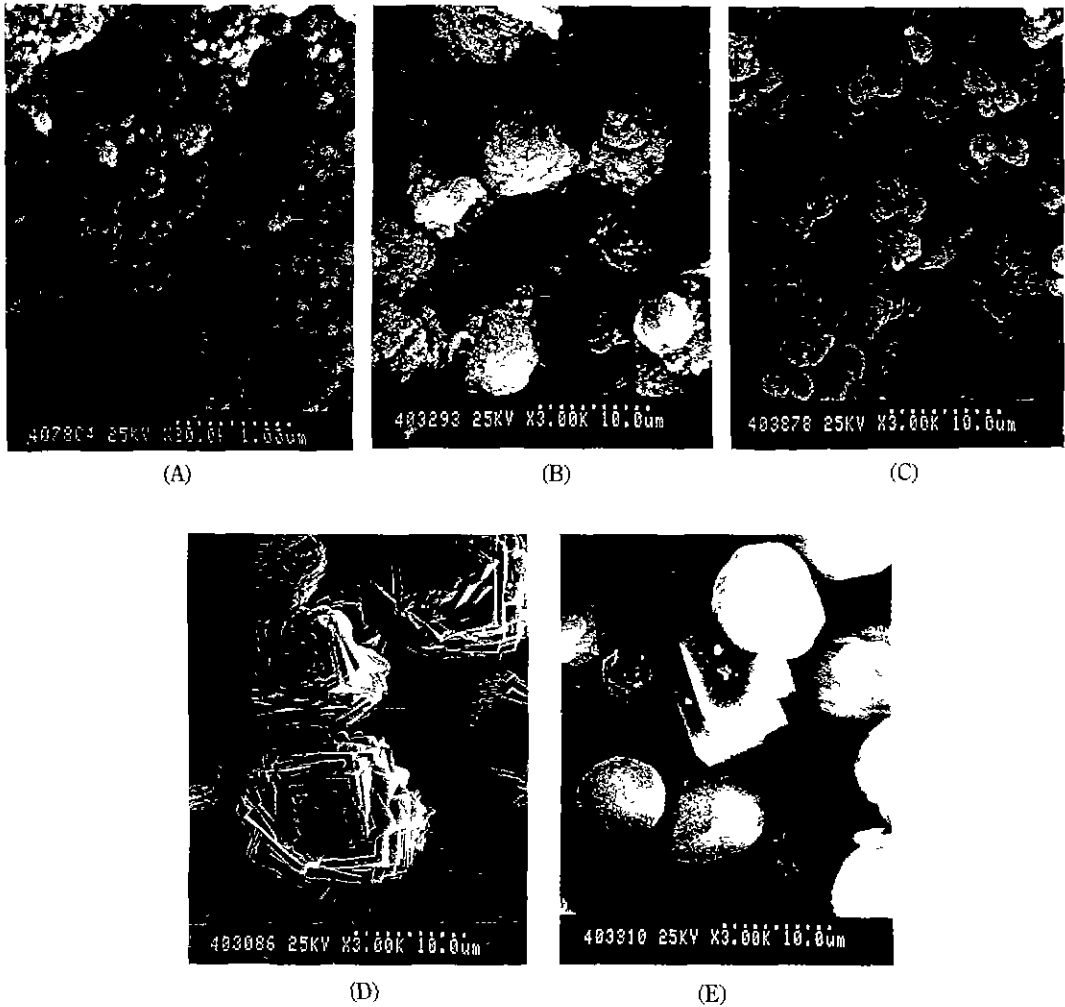


Fig. 1. Scanning electron micrographs of CaCO₃ precipitated at various reaction system

석을 행하고, 여액은 잔류 Ca²⁺의 농도와 pH를 측정한다.

3. 실험결과 및 고찰

상기한 12종의 반응에서 농도는 2×10^{-2} M로 고정하고 상압의 조건에서 온도만을 변화시킴으로써 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 5가지의 결정형상을 얻었으며 그 결과를 요약하면 Table 2와 같다.

Calcite는 격자상수 $a=4.990$, $c=17.002$ 인 능면체의 결정구조로 특정 결정면의 발달정도 및 그 발달비율에 따라 지금까지 알려져 있는 형상은 300여종에 이르며 대표적인 모양으로는 판상, 육면체상, 방추상, 주상등이 있다¹⁶⁾고 한다.

그러나 본 연구 과정에서 관찰된 것중 그 형상이 뚜렷이 구분되는 것은 섬유상(Fig.1-A), 능면체형(Fig. 1-B)등이었다.

Table 2의 12개의 반응중에서 ①을 제외한 11개 반응의 저온(2.0°C~20.0°C)에서 결정이 생성될 때에 관찰할 수 있었던 공통적인 현상은 반응초기에 gel화 현상이 나타나는 것이었다. 이러한 gel화 현상은 반응액의 농도가 10×10^{-2} M/l 이상인 고농도의 경우에 더욱 뚜렷하였으며 11개의 모든 반응계에서 그 생성물의 상태는 비슷하여 육안으로는 동일한 것으로 생각되었으나, 반응액의 농도를 2×10^{-2} M/l로 낮추어 실험하고 SEM 관찰을 행한 결과 크게 2가지 종류의 형상을 가지는 것을 알게 되었다. 즉, ②, ③반응에서는 0.04μm 이하의

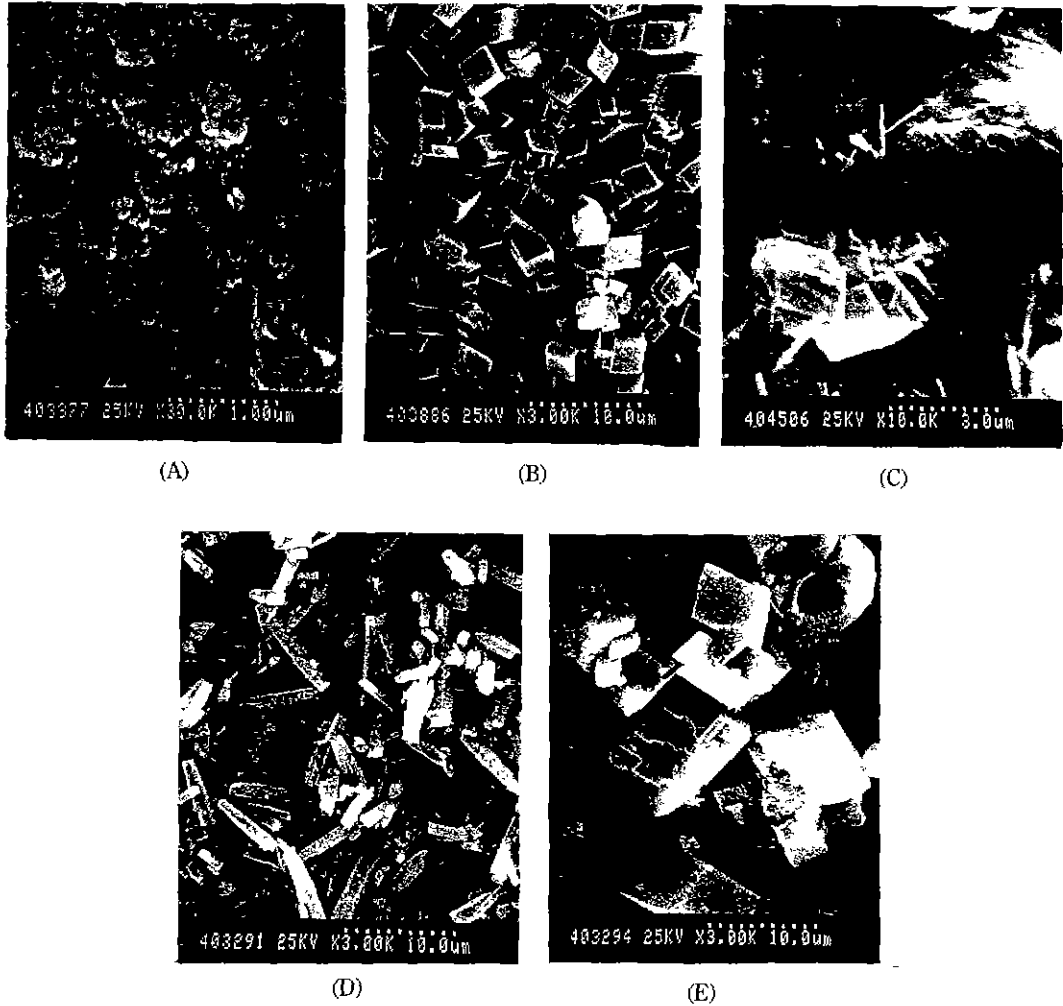


Fig. 2. Scanning electron micrographs of calcite type CaCO_3 and intermediates precipitated at various reaction system

precursor들이 섬유상 응집을 보였고(Fig.2-A) 나머지 9개의 반응에서는 구상응집을 보였다(Fig.2-B).

山田英夫는 이 섬유상 응집물을 섬유상 비정질 CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)TM라 하였으며, 이 섬유상의 불완전 결정은 섬유상 calcite로 전이하는가(Fig.1-A), 독립된 입자로 분리되면 개개의 입자들이 결정핵으로 작용하여 능면체형 Calcite(Fig.1-B)로 전이하는것이 관찰되었으며, 반응조건에 따라서는 구형으로 수축응집(Fig.2-C)한 다음 그대로 결정성장하여 구형 calcite(Fig.2-D)로 전이하는 것도 관찰되었다. 이 경우 섬유상으로 결정화한 calcite는 주로 Ca^{2+} 와 OH^- 의 농도가 CO_3^{2-} 농도에 비하여 높으며(이때의 pH는 11.5이상) 반응온도가 $5.0^\circ\text{C} \sim 30.0^\circ\text{C}$ 인 경우에만 생성되는 것으로 관찰되었다. 한편

나머지 9개의 반응계에서 반응초기에만 관찰되는 구상 응집물들은 결정화되는 과정에서 완전히 재배열하여 큰입도의 능면체형 calcite(Fig. 2-E)로 전이하는 것이 관찰되었다. 결국 이러한 섬유상 혹은 구상 응집물들은 시간이 경과와 함께 calcite로 전이되는 것으로 보아 상당히 불안정한 상태일 것으로 판단된다. Fig. 3은 물을 함유하는 모액속에서 이들 비정질의 CaCO_3 들이 시간의 경과에 따라 결정(calcite)으로 전이하는 현상을 보인 그림이다. Fig. 3의 결과는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 Na_2CO_3 의 $2 \times 10^{-2}\text{M}$ 수용액을 15°C 에서 순간적으로 반응시킨후 정지하고 1분, 5분, 10분, 1시간, 3시간 및 14시간이 경과된후 반응생성물의 일부를 채취하여 XRD분석을 행한 결과이다. 1시간 이하의 시간에서는 시간의 경과와 함께

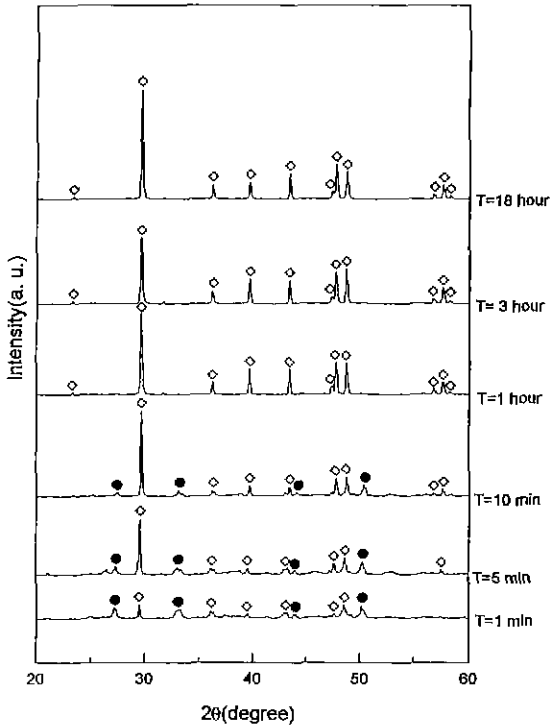


Fig. 3. Transition of amorphous CaCO_3 to calcite according to the residence time at $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system, 15°C .
 ◇ : calcite ● : vaterite

calcite peak들이 급격히 성장하며 1시간 경과후에는 완전한 성장을 보인다. 여기서 1시간 동안에 급격히 성장하는 현상은 결정이라고는 볼수 없는 입자들이 응집-재배열에 의하여 결정화되는 형태라고 판단되고 1시간 이후의 완전한 증가는 복합효과(이온의 이동)에 의한 성장이라고 생각된다. 반응으로 결정이 만들어지는 초기에, 불안정하며 결정입자라고 볼수 없는 CaCO_3 가 생성하는 것은 액중에서 거의 모든 이온결합성 물질의 결정핵이 생성할때 나타나는 현상이라 할 수 있으며, 불안정한 vaterite에 관하여는 후술한 별도의 실험결과와 함께 논의하겠다.

Fig. 1-B에 보인 능면체형 결정은 calcite중 가장 안정한 형태의 것으로 판단되며 실험된 12개의 모든 반응에서 실험된 온도범위($2.0^\circ\text{C}\sim 85.3^\circ\text{C}$)중 거의 모든 영역에서 생성하였다. 그러나 그 생성수율은 온도에 따라 차이가 있었으며 30°C 부근에서 수율이 가장 높았다.

Fig. 4는 $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 반응에서 농도를 $2\times 10^{-2}\text{M}$ 로 고정시키고 반응온도만을 변화시켜 실험한 후

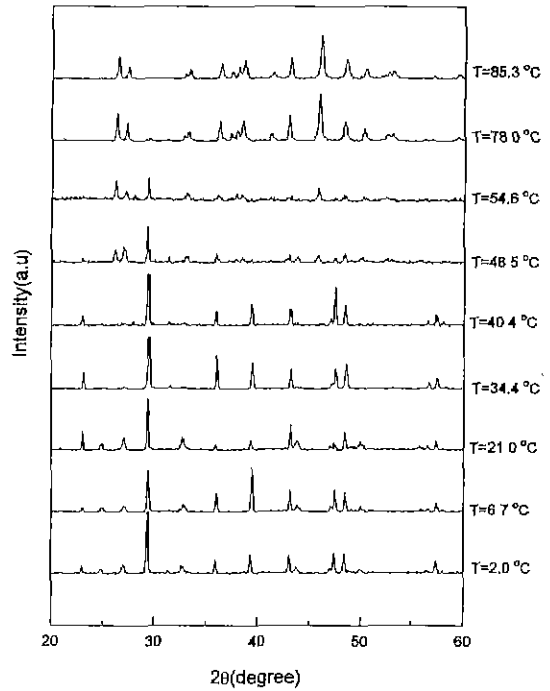


Fig. 4. The effect of reaction temperature on the crystal forms of CaCO_3 precipitated at $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$: calcite : aragonite : vaterite

XRD분석을 행한 결과이다. 저온측에서는 vaterite peak들이 다수 발견하고 고온측에서는 aragonite peak들이 대부분인 반면 calcite peak들은 거의 모든 온도 범위에서 나타나긴 하지만 34.4°C 와 40.4°C 인 경우 가장 그 수율이 높고 80.0°C 이상인 85.3°C 에서는 거의 그 피크를 찾아볼 수 없다.

천연의 aragonite는 사방정계에 속하며 결정형상은 긴 침상이 보통이지만 판상, 육각주상, 구상의 것들도 있으며, 생물체를 구성하는 aragonite의 형상은 그 생성기구가 복잡하여 설명이 곤란하지만 수중에서 침전에 의하여 생성될 때는 주로 그 석출속도에 의하여 지배되는 것으로 알려져 있다. 즉, 온도가 낮은 환경에서 생성될 때는 석출 속도가 느려 {110}면의 발달이 우세하게 되고 온도가 높은 환경에서는 석출속도가 빨라 {101}면의 발달이 우세한¹⁵⁾ 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 관찰된 aragonite는 침상과 주상이며 핵생성 기간에 비하여 결정성장 기간이 긴 ①, ② 반응계에서는 침상aragonite(Fig.1-C)가, 결정성장 기간이 비교적 짧은 ③, ④, ⑤, ⑧, ⑨, ⑩, ⑪, ⑫반응에서는 주상 aragonite(Fig.1-D)가 생성되었다. 생성온도는 침

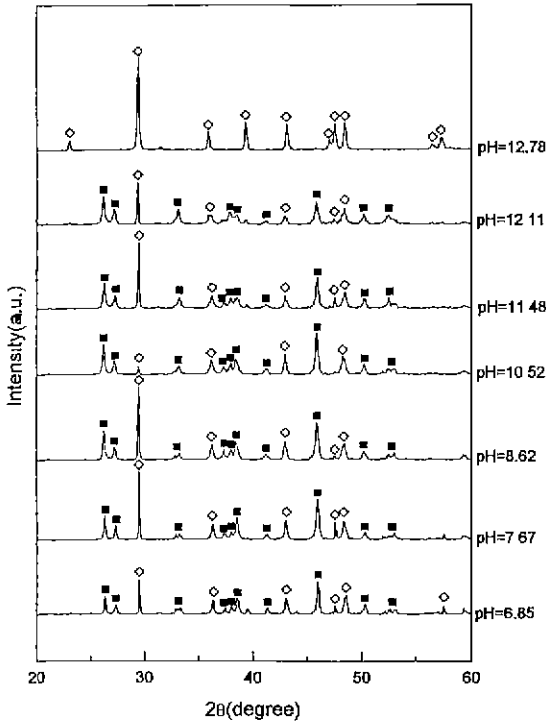


Fig. 5. The effect of pH on the yield of aragonite, at CaCl₂-K₂CO₃-H₂O system, 70°C
◇ : calcite ■ : aragonite

상의 경우 50.0°C에서 부터 생성되기 시작하여 온도가 높을수록 그 수율이 증가하였으며, 주상의 경우는 반응계에 따라 약간씩의 차이를 보였으나 주로 41.0°C~53.0°C에서 생성하기 시작하여 온도가 높을수록 그 수율이 증가하였다. 예외적으로 반응액의 pH가 12.0 이상이 되는 Ca(OH)₂-Na₂CO₃ 반응계에서는 75°C정도에서 부터 생성하기 시작하였으며 알칼리 끼리의 반응인 ⑤, ⑥반응계에서는 aragonite의 생성을 확인할 수 없었다. 이 사실로 부터 aragonite생성 반응에 있어서 온도뿐만 아니라 pH 도 중요한자임을 추측할 수 있었으므로 아래와 같은 확인실험을 행하였다. 즉 반응계중 pH조절이 용이한 Ca(NO₃)₂-(NH₄)₂CO₃-H₂O와 CaCl₂-K₂CO₃-H₂O 반응을 선택하여 반응온도를 65.0°C와 70.0°C로 각각 고정하고 암모니아수 와 KOH, HCl로 pH를 조정하여 실험을 행한 결과 두 반응에서는 pH가 10.0~11.0 사이일때 공통적으로 aragonite 생성수율이 최대가 되고 그 이상의 pH가 되면 급격히 감소하며, 10.0 이하의 pH에서도 다소 감소하는 현상이 관찰되었다. Fig.5 는 CaCl₂-K₂CO₃-H₂O 반응계에서 반응온도를 70.0°C로 고

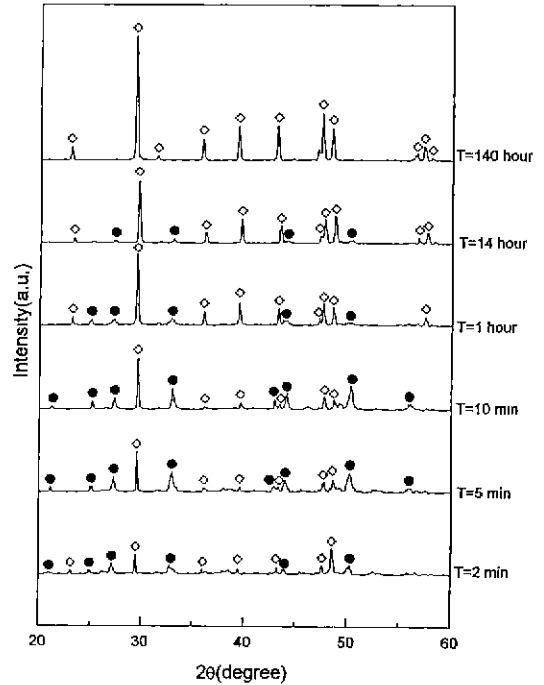


Fig. 6. Transition of vaterite to calcite according to the residence time at CaCl₂-K₂CO₃-H₂O system, at 15°C.
◇ : calcite ● : vaterite

정하고 pH만을 6.85~12.78로 변화시켜 실험한후 그 생성물을 XRD분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 pH가 10.52인 경우 calcite peak가 최저이고 aragonite peak가 최대로 되어 aragonite 생성수율이 최대임을 알 수 있으며 pH 12.78의 경우는 aragonite peak를 전혀 찾아 볼 수 없다.

본 실험에서 관찰되었으며, 분석결과 vaterite로 추정된 CaCO₃는 모두 구형(Fig.1-E)이었으며, 생성 온도 범위는 2.0°C~40.0°C 였다. 그러나 생성된 vaterite는 상당히 불안정하여 모액속에 방치할 경우 시간의 경과에 따라 calcite로 전이하는 것이 관찰되었으며 전이하는데 소요되는 시간은 반응계에 따라 차이가 있었다. 즉 Cl⁻를 함유하지 않는 반응계에서는 생성된 vaterite가 모액속에 방치될 경우 10~60분 사이에 완전히 calcite로 전이하는 반면 Cl⁻를 함유하는 반응계에서는 20~140시간이 경과후에야 완전히 calcite로 전이하는 것이 관찰되었다. Fig. 6은 15°C에서 CaCl₂-K₂CO₃-H₂O 반응으로 vaterite를 생성시킨후 그대로 정지하고 1분, 5분, 10분, 1시간, 14시간, 140시간 경과할 때마다 생성물의 일부를 채취하여 XRD분석을 행한

결과이다. 그림에서 보면 약 10분 경에 vaterite의 회절선 강도가 가장 크게 나타나며 그 이후는 점점 줄어들어 140시간 경과시는 vaterite peak를 전혀 찾아볼 수 없고 전부 calcite화 되어있음을 알 수 있다. 정지시간이 10분 미만인 경우 vaterite peak가 낮게 나타나는 것은 비정질 CaCO_3 가 vaterite로 전이하는데 약 10분 정도가 소요됨을 의미하는 것으로 생각된다. 또한 Cl^- 의 존재 유무에 따라 vaterite가 calcite로 완전 전이하는데 걸리는 시간이 상당히 달라지는 것으로 부터 Cl^- 가 vaterite의 안정성에 큰 영향을 미친다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결론

상압하에서 탄산칼슘의 동질이상인 calcite, aragonite, vaterite의 생성임도와 그 형상에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위하여 12개의 반응계에 대해 실험한 결과는 다음과 같다.

1. calcite는 CaCO_3 의 동질이상 중 가장 안정한 형태의 것이며, 반응계에 상관없이 실험된 거의 모든 온도범위($2.0^\circ\text{C} \sim 80.0^\circ\text{C}$)에서 생성하고 그 생성수율은 30°C 정도 일때가 가장높다.

2. aragonite는 반응계에 따라 약간씩 차이는 있지만 주로 $41.0^\circ\text{C} \sim 53.0^\circ\text{C}$ 사이에서 생성하기 시작하며 온도가 높을수록 그 수율은 높아진다. pH또한 aragonite의 생성수율에 영향을 미치며 반응후 반응계의 pH가 10.0 ~ 11.0 사이일 경우 생성수율이 최대가 되며 12.3이상인 경우는 aragonite가 거의 생성되지 않는다.

3. vaterite는 40.0°C 이하에서만 생성하며 상당히 불안정하기 때문에 생성후 모액속에 방치할 경우 Cl^- 를 포함하지 않는 반응계에서는 10~60분 경과후 완전히 calcite로 전이하고 Cl^- 를 포함하는 계에서는 약 140시간이 경과후에야 완전히 calcite로 전이한다.

5. 參 考 文 獻

1. 日本 石灰石 鑛業協會 : “石灰石의 用途 および 特性”,

- 84~111 (1986)
2. 瀬戸山克巳 : “石灰資源의 有效利用”, 石膏と石灰, No. 178, 113~114 (1982)
 3. 신동욱 : “석회·석회석 공업”, 화학과 공업기술, 제2권 제1호, 40~48 (1984)
 4. 笠井順一 : “無機 フィラ-としての炭酸カルシウム”, 石膏と石灰, No.198,1~10 (1985)
 5. 荒井康夫·“粉體 表面 の 構造 と 性質”, 石膏と石灰, No.198, 11~21 (1985)
 6. 平田好顯 : “プラスチック, ゴム用 フィラ-”, 石膏と石灰, No.198, 22~35 (1985)
 7. 網田佳代子, 松井 博, 尾野凱生, 橋詰源藏 : “紙 用 フィラ-”, 石膏と石灰, No.198, 36~46 (1985)
 8. 小澤利之 : “齒みがき用 基材”, 石膏と石灰, No.198, 47~54 (1985)
 9. 戸田善朝, 橋本甲四郎 : “顔料 と フィラ- ”, 石膏と石灰, No.198,55~61 (1985)
 10. 田中宏一 : “製紙 塗工用 顔料としての炭酸カルシウムの 應用”, 石膏と石灰, No.227,41~48 (1990)
 11. 貫井徳藏 : “炭酸カルシウムフィラ- の進歩”, 石膏と石灰, No.228, 53~59 (1990)
 12. 桂徹 : “製紙用 填料”, 石膏と石灰, No.228, 60~66 (1990)
 13. 이철우 : “국내 석회석의 활용”, 광물 과 산업, Vol.5, No.2, 7~10 (1992)
 14. 中田幸次郎 : “製紙用白色粉體의 效用について”, 石膏と石灰, No.242, 39 ~ 49 (1993)
 15. R.C.Evans : “結晶學 入門”, 森本神男, 小川華 譯, 培風館, 48 (1972)
 16. Saylor : Journal of Physics & Chemistry. Vol.32, 1441 (1928)
 17. 田中宏一 : “アラゴナイト型柱狀炭酸カルシウムの 性質”, 石膏と石灰, No. 193, 357 (1984)
 18. 荒井康夫, 安江任 : “液相 反應による 粉體의 合成と形態制御”, 粉體と工業, Vol. 21, No.4, 62 (1989)
 19. 山田 英夫, 原 尚道 : “ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系 反應によるコロイド狀 炭酸カルシウムの 生成過程”, 石膏と石灰, No 194, 3 (1985)