

## Shape control of calcium carbonate prepared from shell resources

Pan-Chae Kim

Advanced Materials Engineering Division, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received February 25, 2000)

**Abstract** Amorphous calcium carbonate was prepared by wet chemical method and performed the control of their shape using crystalline calcium carbonate that prepared from oyster shell by the CO<sub>2</sub> gas blowing method. As a result, amorphous calcium carbonate was obtained by the dissolution process of crystalline calcium carbonate in the dil-HCl solution, mixing of sodium carbonate solution, precipitation and filtering with high speed. And using the amorphous calcium carbonate of mud type, crystalline calcium carbonates with cubic, needle, spindle, spherical and plate shape were obtained in the temperature rang of 2~85°C and reaction time range of 5~60 minute.

## 패각으로 제조한 탄산칼슘의 형상제어

김판채

동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(2000년 2월 25일 접수)

**요약** 굴 패각으로부터 탄산가스 화합법에 의해 제조된 결정질의 침강성 탄산칼슘을 출발원료로 하여, 습식법으로 비정질 탄산칼슘을 제조하였으며 그리고 형상제어를 행하였다. 그 결과 비정질 탄산칼슘은 결정질의 침강성 탄산칼슘을 묽은 염산용액으로 용해시킨 뒤 여기에 묽은 소다회 용액의 급속한 혼합, 침전 및 비속적인 여과과정에 따라 제조할 수 있었다. 그리고 니상 상태의 비정질 탄산칼슘을 이용하여 반응온도; 2~85°C, 반응시간; 5~60분의 범위에서 각각 결정화시켜 입방형, 침상형, 방추형, 구형 및 판상형의 결정질 탄산칼슘을 선택적으로 제조하였다.

### 1. 서 론

일반적으로 분말의 특성은 순도, 입자의 크기, 형상 등에 큰 영향을 미친다. 따라서 선택적인 기능성을 유도하기 위해서는 분말의 특성을 개질할 필요가 있다. 현재 시판되고 있는 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)의 경우 입방형은 식품첨가제용, 구형은 제지의 코팅제용, 침상형과 판상형은 제지의 충전제용으로 각각 형상에 따라 그 용도가 다를 뿐만 아니라 가격도 다르다. 여기서 입방형을 제외한 다른 형상은 전량 수입에 의존하고 있는 실정이며 국내기술은 아직 미비한 수준에 있다고 사료된다. 이상에서의 탄산칼슘은 대부분 탄산가스 화합법으로 제조되는 침강성 탄산칼슘이며, 사용원료는 석회석 광물이다[1-2]. 본 연구에서는 우리나라 남해안 일대의 연안지역에 대량 부존되어 있는 굴 패각을 원료로 사용하여 탄산가스 화합법에 의한 침강성 탄산칼슘을 제조하였다. 탄산가스 화합법은 Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>의 반응을 기본으로 한 것이지만 이 방법에 있어서 탄산칼슘의 형상제

어를 위해서는 최종적으로 탄산수소칼슘(Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)의 용액상태로 과포화시켜야 한다. 그리고 이를 소정의 가열반응 조건하에서 탈 탄산화시키면 입방형, 구형, 침상형 및 판상형으로 제어할 수 있다. 그러나 이 방법은 반응계 전체를 탄산수소칼슘으로 제조하기 위해서는 탄산가스의 흡입량이 많고 또 반응시간이 길다는 단점이 있다. 결정학적인 측면에서 calcite 상은 입방형, aragonite 상은 침상형, vaterite 상은 구형 또는 판상형으로 될 수 있다고 사료된다. 형상 제어에 있어서, 반응용액의 pH와 반응온도가 높을 경우 탈 탄산화의 속도가 빠르게 됨에 따라 탄산칼슘의 석출속도는 빨라지므로 이때는 준안정상의 aragonite와 vaterite 상이 우선적으로 생성하고, 이와 반대로 석출속도가 느릴 때에는 calcite 상으로 얻어진다. 특히 calcite 상은 상온 상압하에서 안정상이기 때문에 생성영역이 넓고 간단히 합성되므로 다른 상과 혼재되는 경우가 많다. 이와 같이 탄산가스 화합법에 의한 탄산칼슘의 형상제어에는 용액반응에서의 합성조건과 이에 따른 석출물의 생성상을 엄밀히 제어

할 필요가 있기 때문에 고도기술, 기계설비의 정밀화, 고비용 등이 요구된다. 이와 같은 이유에서 본 연구는 탄산가스 화학법 대신에 습식법을 채택하였으며 그리고 결정질보다 비정질의 탄산칼슘이 용해도가 큰 것에 착목하고, 출발원료를 비정질 탄산칼슘으로 하였다. 형상제어에 관한 종래연구는 결정질 탄산칼슘[3-6]이 대부분이었고 비정질 탄산칼슘[7]을 사용한 예는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 습식법에 의한 비정질 탄산칼슘을 얻을 수 있는 방법을 확립함과 동시에 다양한 형상으로 제어할 수 있는 제조조건을 찾아내고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 굴 껍각으로부터 탄산가스 화학법에 의해 얻어지는 결정질 탄산칼슘을 사용하여, 습식법으로 비정질 탄산칼슘의 제조 및 형상제어를 시도하였다. 생성물의 상분석은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD), 성분분석은 유도결합플라즈마분광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP)를 이용하여 조사하였으며 그리고 입자의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 비정질 탄산칼슘의 제조

비정질상의 탄산칼슘은 결정화 전의 불안정한 전구체이고 특정의 형상을 갖지 않는 부정형이며 그리고 물에 대한 용해도가 결정질의 탄산칼슘 보다 큰 것으로 알려져 있다[8-15]. 탄산가스 화학법으로 얻어지는 탄산칼슘은 입방형에 가까운 결정질의 침강성 탄산칼슘이며, 이를 형상제어하기 위해서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 의 반응을 2~5°C로 유지하면서 탄산가스를 흡입시켜 탄산수소칼슘의 용액상태로 만들어야 한다. 여기서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 물속에서 강알칼리성을 띠는 특성이 있기 때문에 이를 약산성인 탄산가스로 완전히 용해시키기 위해서는 그 흡입량이 대량 소요될 수 밖에 없다. 탄산칼슘은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  보다 용해성이 크고 또 탄산가스에 비교하여 염산을 사용하는 것이 용해력이 훨씬 뛰어나다. 따라서 수화공정, 탄산화공정에 의한 탄산가스 화학법 보다

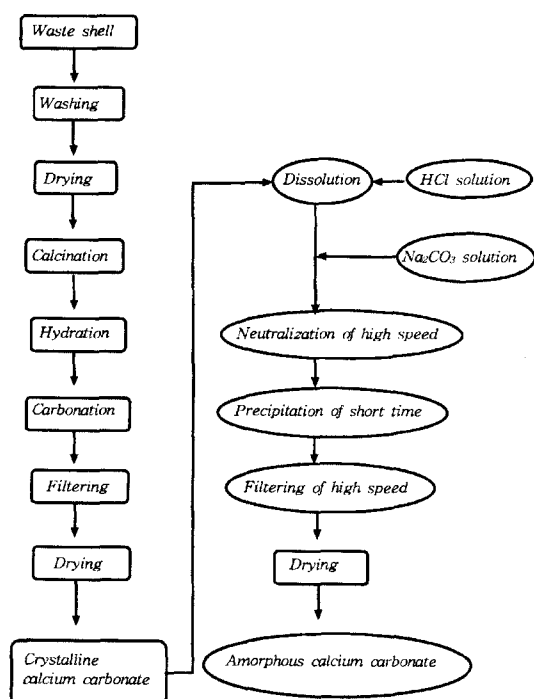
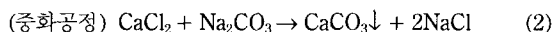
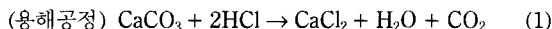


Fig. 1. The experimental procedure for preparation of amorphous calcium carbonate from waste shells.

용해공정, 중화공정을 기본으로 한 습식법이 효율적이며, 형상제어에 있어서도 부정형의 비정질 탄산칼슘을 사용하는 것이 용이하다고 판단된다. 본 연구에서는 용해-중화공정의 화학반응을 아래와 같이 검토하였다.



여기서 반응온도, 조작방법 등의 변화에 따라서 얻어지는 탄산칼슘의 생성상이 비정질화가 될 수 있음을 알았다. Fig. 1에는 상기의 화학반응을 토대로 하여 확립한 비정질 탄산칼슘의 제조공정도를 나타낸 것이다. 껍각으로부터 제조한 결정질 탄산칼슘을 용해조에 넣고 묽은 염산용액을 이용하여 교반하면서 용해시킨 뒤 반복 여과를 거쳐 투명한 용액으로 만든다. 이때 미용해물(침전물)에 대하여 ICP 분석한 결과 Table 1에서와 같은 불순물로 조사되었으며 이 공정에서는 정제효과도 있음을 알았다. 그리고 이 용액 ( $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )을 중화조에 투입하는 묽은 소다회( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$

Table 1  
The content of impurities included in the waste shells such as oyster, cockle and paphia.

| Compound    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO     | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|------------------|-------------------|
| Content (%) | 0.6~0.8                        | 1.4~1.7          | 0.1~0.2                        | 0.6~0.8 | 0.01~0.02        | 0.02~0.05         |

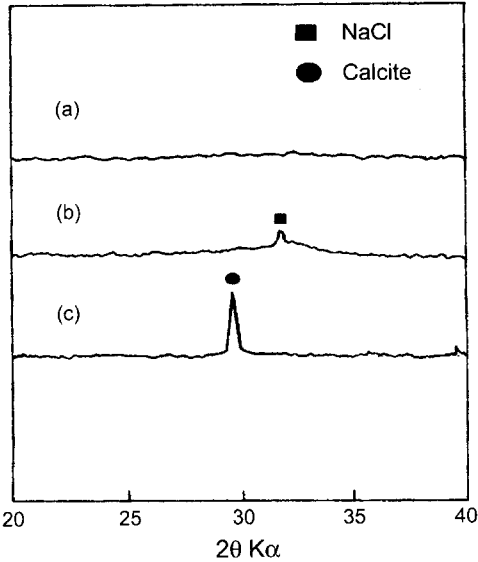


Fig. 2. XRD patterns of amorphous calcium carbonate prepared with different conditions; concentration of solution (a) 1Mol, (b) 3Mol, (c) 1Mol, temperature of reaction (a) 7°C, (b) 7°C, (c) 7°C and time of precipitation (a) 2 min, (b) 3 min, (c) 10 min, respectively.

$xH_2O$ ) 용액과 급속히 동시에 혼합한다. 이때의 반응온도는 약 6~7°C 부근이며 이후 약 1~3분 정도 침전시킨 뒤 비속여과를 행하고 건조하면 비정질 탄산칼슘이 얻어진다. SEM을 이용하여 관찰한 결과, 비정질 탄산칼슘은 구형의 미세입자가 집합한 응집체였다. 그러나 Fig. 2에서와 같이 침전시키는 시간이 길 경우에는 입방형의 calcite 상으로 결정화가 일어나며, 또 반응용액의 농도가 높을 경우에는 소금(NaCl)이 부분적으로 석출되는 경향이 있다. 따라서 고순도의 비정질 탄산칼슘을 얻기 위한 최적의 제조방법은 다음과 같다.

- ① 반응용액의 농도를 낮게 할 것
- ② 중화반응은 급속히 진행시킬 것
- ③ 중화반응의 온도는 10°C 이하의 저온일 것
- ④ 침전시간은 5분 이하의 단시간일 것
- ⑤ 여과는 신속적일 것

## 3.2. 탄산칼슘의 형상제어

### 3.2.1. 입방형

비정질 탄산칼슘은 용해도가 크기 때문에 소정의 조건하에 있는 수용액 중에서 용해-석출의 반응과정을 이용하여 결정화시키는 것은 용이하다. 따라서 본 연구에서는 제조공정에 있어서 여과과정을 마친 뒤 냉수로 반복 세척을 행하고 여기서 얻어지는 니상의 비정질 탄산칼슘을 40°C 부근

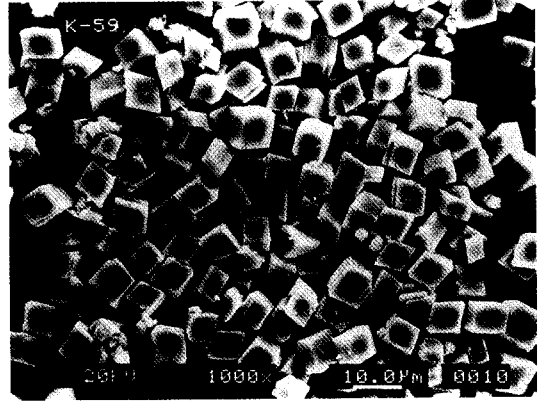


Fig. 3. SEM micrograph of calcium carbonate controlled to cubic shape.

의 물속에서 1시간 정도 교반, 반응시킨 결과 Fig. 3에서와 같은 입방형을 얻을 수 있었다. 한편 탄산가스 화합법에 있어서의  $Ca(OH)_2-H_2O-CO_2$  반응계를 탄산수소칼슘( $Ca(HCO_3)_2$ )의 용액상태로 과포화시킨 뒤 이 용액을 60°C의 물속에서 30분 동안 교반하고, 12시간 정도 숙성시키면 입방형의 결정질 탄산칼슘이 얻어진다.

### 3.2.2. 침상형 및 방추형

(3.2.1)에서와 동일하게 얻은 니상의 비정질 탄산칼슘을 80~85°C의 고온을 유지한 물속에 약 1시간 정도 교반없이 침적반응시킨 결과 Fig. 4에서와 같은 침상형을 얻을 수 있었다. 본 연구에 있어서 Fig. 5와 같은 방추형이 출현하는 것은  $HCO_3^-$  이온이  $H^+$ 와  $CO_3^{2-}$ 로 분해가 촉진되어 c축으로 평행하게 배열하고 있는  $Ca^{2+}$  이온과 반응하기 때문이라고 생각된다. 그러나 약 5~10분 정도의 단시간 침적반응시킴에 따라 완전한 침상형을 얻을 수 있었으

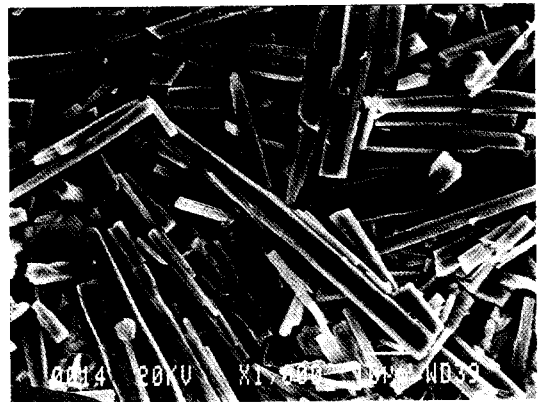


Fig. 4. SEM micrograph of calcium carbonate controlled to needle shape.

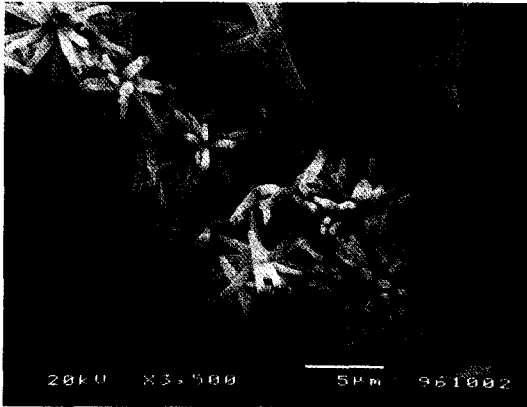


Fig. 5. SEM micrograph of calcium carbonate controlled to spindle shape.

나 수율이 낮았으며 반면에 침적반응을 12시간 이상의 장 시간일 때에는 c축 방향의 성장이 현저한 경향을 보였다. 한편 탄산가스 화합법으로 제조한 탄산수소칼슘 용액을 85~90°C 범위의 물속에서 30분 동안 교반하고, 24시간 정도 숙성시켰을 때 침상형의 결정질 탄산칼슘이 얻어졌다.

3.2.3. 구형

(3.2.1)에서와 동일하게 얻은 니상의 비정질 탄산칼슘을 35~40°C의 물 중에서 5분 정도로 단시간 동안 교반, 반응시키면 Fig. 6에서와 같은 구형이 얻어진다. 이 방법에 있어서 반응용액 즉, 물속의 내부 온도구배가 5°C 이상 형성될 경우에는 침상형과 혼상이 되어 석출하는 경향이 있으므로 온도제어가 매우 중요하다. 한편 탄산가스 화합법으로 제조한 탄산수소칼슘 용액을 90°C의 물속에서 30분 동안 교반하고, 12시간 정도 숙성시키면 구형의 결정질 탄산칼슘이 얻어진다.

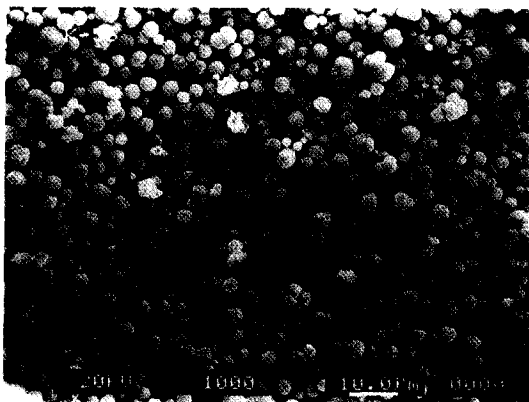


Fig. 6. SEM micrograph of calcium carbonate controlled to spherical shape.

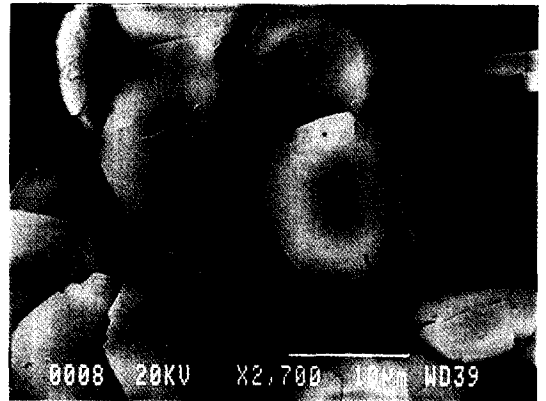


Fig. 7. SEM micrograph of calcium carbonate controlled to plate shape.

3.2.4. 판상형

(3.2.1)에서와 동일하게 얻은 니상의 비정질 탄산칼슘을 2~3°C로 유지한 물속에서 약 5분 정도로 단시간 동안 교반, 반응시키면 Fig. 7에서와 같은 판상형이 얻어지지만 확실한 형태의 육각판상은 반응시간이 1분 정도로 짧을수록 출현빈도가 높았다. 그러나 이러한 경우 수율이 떨어지는 경향이 있었으며, 이 방법에서는 특히 반응온도가 형상 제어에 크게 영향을 미쳤다. 한편 탄산가스 화합법으로 제조한 탄산수소칼슘 용액을 95°C 부근으로 유지된 물속에서 30분 동안 교반하고, 24시간 정도 숙성시켰을 때 판상형의 결정질 탄산칼슘이 얻어졌다.

Table 2에는 습식법 및 탄산가스 화합법에 있어서, 탄산칼슘의 형상제어에 따른 각각의 반응온도 및 시간을 비교하여 나타낸 것이다. 습식법에서의 출발원료는 비정질 탄산칼슘이며 이것은 결정화 전의 불안정한 전구체로서 용해도가 크기 때문에 석출속도는 빠르고, 또 약간의 반응조건 변화에도 결정화가 쉽게 일어난다. 이와 반면에 탄산가스 화합법에서의 탄산수소칼슘 용액은 과포화도의 구동력(driving force)에 의한 재석출 과정을 거쳐 결정화가 일어나므로 고온, 장시간의 반응조건이 필요한 것으로 생각된다. 이들 결과로부터 형상제어에는 탄산가스화합법 보다 습식법이 훨씬 효율적이란 것을 알았다.

Table 2

The shape control conditions of calcium carbonate by the synthesis method.

| Shape     | Wet chemical method | CO <sub>2</sub> gas blowing method |
|-----------|---------------------|------------------------------------|
| Cubic     | 40°C, 1 hr          | 60°C, 12 hr                        |
| Needle    | 80~85°C, 1 hr       | 85~90°C, 24 hr                     |
| Spherical | 35~40°C, 5 min      | 90°C, 12 hr                        |
| Plate     | 2~3°C, 5 min        | 95°C, 24 hr                        |

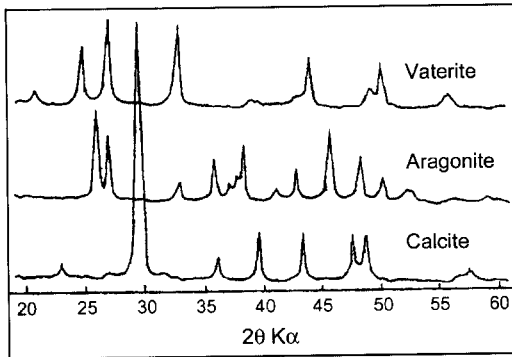


Fig. 8. XRD patterns for polymorphism of calcium carbonate.

결정학적인 측면에서 고찰해 보면, 탄산칼슘은 calcite, aragonite, vaterite와 같이 화학조성( $\text{CaCO}_3$ )은 동일하나 결정구조가 각각 다른 다형(polymorphism)이 있다. 여기서 calcite 상은 상온 상압하에서 안정상 그리고 aragonite 상은 준안정상(고압 조건하에서는 안정상으로 됨)으로서 천연에 존재하지만 vaterite 상은 단일상이 없고 calcite 또는 aragonite 상과 공존하여 산출되는 경우가 있다. 이들 상의 상대적인 비율은  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 존재, 기계적인 응력의 작용 등이 그 영향을 미친다. 탄산칼슘은 양이온  $\text{Ca}^{2+}$  와 음이온  $\text{CO}_3^{2-}$  와의 정전기적으로 결합한 이온결정이며 그 결정형은 양이온과 음이온의 반경비에 의해 결정된다. calcite 상의 결정형은 양이온이 6개의 산소이온에 배위되어 있고, aragonite 상의 결정형은 9개의 산소이온이 배위되어 있다. 즉, calcite는 능면체정(rhombohedral), aragonite는 사방정(orthorhombic) 그리고 vaterite는 육방정(hexagonal)의 결정구조를 갖고 있다. 여기서 calcite 상은 입방형, aragonite 상은 침상형, vaterite 상은 구형 또는 판상형으로 형상제어할 수 있다. Fig. 8에는 이들 동질상에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 한편 식품첨가제용, 제지의 코팅제용 및 충전제용 등으로 사용하는 탄산칼슘은 전부 형상제어된 상태에서 결정형은 calcite 상으로 이루어져 있다. 본 연구에서는 aragonite 상 및 vaterite 상을  $600^\circ\text{C}$ 에서 가열 반응시켰을 때 형상은 그대로 유지하면서 calcite 상으로 전이시킬 수 있음을 알았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 우리나라 남해안 일대의 연안지역에 대량

부존되어 있는 굴 패각을 사용하여 탄산가스 화학법에 의한 결정질의 침강성 탄산칼슘을 제조한 뒤, 이를 습식법으로 비정질 탄산칼슘의 제조 및 형상제어를 행하였다. 그 결과, 결정질의 침강성 탄산칼슘을 묽은 염산용액에 용해시킨 후 여기에 묽은 소다회 용액을 급속히 혼합시켜 중화반응을 유도하고 침전시킨 뒤 비속여과를 행하여 니상의 비정질 탄산칼슘을 제조하였다. 형상제어 연구에서는 니상 상태의 비정질 탄산칼슘을 소정의 온도를 유지하고 있는 물속에서 결정화시키는 과정을 이용하여 입방형, 침상형, 방추형, 구형 및 판상형의 결정질 탄산칼슘을 얻을 수 있는 방법을 확립하였다. 한편 탄산가스 화학법에 있어서는 탄산수소칼슘의 용액상태로 과포화시킨 뒤 이 용액을 이용하여 선택적인 형상으로 석출시킬 수 있는 제조조건을 보고하였다. 그리고 여기서의 형상제어된 탄산칼슘은  $600^\circ\text{C}$ 에서 가열 반응시켜 형상은 그대로 유지하면서 calcite 상으로 전이시켰다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 안지환, 박찬훈, 김경효, 이종국, 김 환, 한국요업학회지 33 (1996) 1276.
- [2] 유규제, 대한민국 특허공개 제93-9925호 (1993).
- [3] S.R. Kamhi, Acta Cryst 16 (1963) 770.
- [4] T. Yamaguchi and K. Murakawa, Material 30 (1981) 6.
- [5] Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn 100 (1992) 1145.
- [6] Y. Kojima, N. Endo, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn 103 (1995) 1282.
- [7] Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn 102 (1994) 1128.
- [8] Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue and Y. Arai, J. Ceram. Soc. Jpn 101 (1993) 1145.
- [9] 安江 任, 間宮 晶, 高橋裕久, 築板亭吾, 荒井康夫, 日本化學會誌 (1984) 1107.
- [10] 安江 任, 間宮 晶, 福島 貴, 荒井康夫, 石膏と石灰 198 (1985) 3.
- [11] 安江 任, 櫛田順子, 吉山明裕, 荒井康夫, 石膏と石灰 229 (1990) 3.
- [12] 安江 任, 小山島芳行, 荒井康夫, 日本化學會誌 (1988) 1556.
- [13] 安江 任, 小山島芳行, 荒井康夫, セラミックス論文誌 97 (1989) 728.
- [14] 安江 任, 小山島芳行, 井上浩明, 荒井康夫, セラミックス論文誌 98 (1990) 483.
- [15] 安江 任, 小山島芳行, 井上浩明, 荒井康夫, 石膏と石灰 228 (1990) 18.