

폐 굴껍질 이용 침강성 탄산칼슘 제조에서 교반속도와 첨가제가 Vaterite 함유량에 미치는 영향

박영철*

경상국립대학교 화학공학과
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2023년 5월 4일 접수; 2023년 5월 23일 수정본 접수; 2023년 5월 23일 채택)

Effect of Agitation and Additive on the Vaterite Contents of Precipitated Calcium Carbonate from Oyster Shell Waste

Young-Cheol Bak*

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University
501 Jinju-daero Jinju, 52828, Korea

(Received for review May 4, 2023; Revision received May 23, 2023; Accepted May 23, 2023)

요 약

폐굴껍질을 원료로 vaterite 형 침강성 탄산칼슘 제조 실험을 하였다. 굴껍질을 800°C의 온도에서 산화칼슘이 주성분인 소성 굴껍질을 제조하였다. 이 굴껍질을 질산이나 염산 용액에 녹여 0.1 M 질산칼슘이나 염화칼슘 수용액을 만들고, 여러 실험 조건에서 0.1 M 탄산나트륨 수용액과 탄산화 반응을 시켰다. 실험 조건은 aspatic acid 첨가량, 반응온도, 교반속도, NH₄OH 첨가량, 반응시간, 용해 산 종류 등이다. XRD, SEM, Size 분석을 하고 vaterite 함유량을 계산하였다. 25°C, 600 rpm, aspatic acid 0.1몰/ 1몰 CaO과 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한 최적 조건에서 1시간 반응에서 vaterite 함유량 95.9%의 구형의 침강성 탄산칼슘을 합성하였다. 평균 입경은 12.11 μm이었다. 고 vaterite 함유 탄산칼슘은 의료용, 식용, 잉크첨가제 등 고부가가치 탄산칼슘으로 활용된다.

주제어 : 굴 껍질, 아스파틱산, 침강성 탄산칼슘, 바테라이트, CaCO₃

Abstract : An experiment was conducted to produce vaterite-type precipitated calcium carbonate from waste oyster shells in order to use them as recyclable resources. Calcined oyster shells containing calcium oxide as their main component were prepared at a temperature of 800°C for 24 h. The oyster shells were dissolved in nitric acid or hydrochloric acid solution to make 0.1 M calcium nitrate or calcium chloride aqueous solution, and a carbonation reaction was performed using a 0.1 M sodium carbonate aqueous solution under various experimental conditions, which included varying the amount of aspatic acid additive, the amount of NH₄OH added, the reaction time, the reaction temperature, the stirring speed, and the type of dissolved acid. The XRD, SEM, and size distributions were analyzed and the vaterite content was calculated. Spherical precipitated calcium carbonate with a vaterite content of 95.9% was synthesized by adding 0.1 mol aspatic acid/1 mol CaO and 2 cm³ of NH₄OH, and reacting for 1 h at 25°C while stirring at 600 rpm. The average particle diameter was found to be 12.11 μm. Calcium carbonate containing high vaterite is used as high value added calcium carbonate for medical, food, inke additiver, etc.

Keywords : Oyster shell, Aspatic acid, Precipitated calcium carbonate, Vaterite, CaCO₃

1. 서 론

폐 굴껍질은 매년 약 30 만톤 이상이 발생되나, 해양배출 해

역 투기, 사료, 비료 원료 등으로 활용되고, 연간 약 12 만톤이 처리 되지 못하면서 현재는 약 100 만톤이 적재 방치 되어 있다[1]. 2021년 ‘수산부산물 재활용 촉진에 관한 법률’이 제정되

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1786; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2023.29.2.95 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

면서 폐각은 종래에 폐기물관리법에 따른 사업장폐기물에서 수산물 부산물로 변경되고 규제가 완화되었다. 굴 폐각은 석회석 대체재로 제철소, 발전소 등에 사용 가능하고 탄산칼슘 제조에도 사용된다. 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[2]. 따라서 종래에는 저가의 calcite 위주로 활용되었으나 결정 구조에 따른 탄산칼슘의 특성 변화가 연구됨에 따라 새로운 수요처가 개발되고, 단일 결정 구조 탄산칼슘 제조 필요성이 높아지고 있다. 가장 불안정한 결정인 vaterite형 결정의 경우 입경이 작고 원형으로 비표면적이 크고 친수성이 우수하므로 고가의 잉크젯 첨가제, 약 전달 시스템의 매개체, 단백질 외부 코팅제, 의료용 탄산칼슘제 등 고가 제품으로 판매가 가능하다[3].

Ramakrishna 등[4]은 폐 굴껍질을 소성하여 80°C에서 CO₂와 기-액 반응 과정을 거쳐 aragonite 형 탄산칼슘 제조에 관한 연구를 하였다. Kang 등[5]은 소성 굴껍질을 NH₄Cl과 반응시켜 CaCl₂를 생성하고, 이를 10~70°C 반응온도 구간에서 (NH₄)₂CO₃와 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하고 생성 결정 구조를 정성적으로 분석하였다. Park[6]은 굴껍질을 NH₄Cl이나, NH₄NO₃과 반응시켜 칼슘 화합물을 생성하고, 10~50°C 반응온도 구간에서 (NH₄)₂CO₃와 반응시켜 탄산칼슘을 제조하고 생성 결정 구조를 정성적으로 분석 하였다. Bak[3]은 소성 굴껍질을 질산 용액에 녹여 질산칼슘 수용액을 만들고, 라이신이 첨가된 탄산나트륨 수용액과 반응시켜 vaterite 84.5%, calcite 15.5% 함유한 구형 탄산칼슘을 제조하였다.

Kang and Park[7]은 온도 변화에 따른 결정 형태 변화에 대하여 연구하였고, Lee 등[8]은 교반속도에 따른 결정 입자 분포 변화에 대하여 연구하였다. Lyu 등[9]은 NH₄Cl과 Ca(OH)₂를 반응시킨 후 CO₂ gas를 주입하는 방법을 사용하여 vaterite형 탄산칼슘을 제조하였으나 반응시간이 30분 경과하면 calcite형으로 변화되었다. Kanakis and Dalas[10]는 fibrin 첨가 실험에서 vaterite 형성의 최적 조건은 pH 8.5와 반응온도 25°C이었다. Kai 등[11]은 12종류의 다양한 아미노산 존재하에 CaCl₂ 용액과 탄산나트륨을 사용한 탄산칼슘 합성 실험에서 aspartic acid 첨가 시 가장 높은 vaterite 함유량 84%를 얻었다. Manoli 등[12]은 alanine, glycine, lysine 등의 아미노산 존재 하에서 생성 탄산칼슘 결정 변화를 살펴보았다. Naka 등[13]은 CaCl₂ 용액과 탄산암모늄을 사용한 25°C 조건에서 vaterite 생성 실험에서 poly amidoamine 첨가제의 영향을 살펴보았다. Andreassen and Hounslow[14]는 질산칼슘과 탄산나트륨 반응에서 초기 seed 첨가의 영향을 살펴보았는데, 먼저 미결정의 탄산칼슘이 생성된 후 vaterite 형 결정으로 변화되는 결과를 얻었다. Xie 등[15]은 질산칼슘과 탄산나트륨을 사용하고 다양한 아미노산 첨가 조건에서 탄산칼슘 합성 실험을 하고 XRD와 FT-IR을 이용하여 calcite와 vaterite의 정량분석을 하였다. Shivkumara 등[16]은 CaCl₂ 용액과 탄산나트륨의 반응에서 glycine과 L-alanine의 영향을 살펴보았다. Kim 등[17]은 아미노산이 복합된 silk

fibroin을 첨가한 조건에서 탄산칼슘 결정 생성에 관하여 연구 하였다. 기타 여러 연구자들[18,19]이 아스파라긴, 아스파틱산, 글루탐산, 글리신과 같은 아미노산 첨가 조건에서 실험하였다. Song 등[20]은 aspartic acid와 lysine이 첨가된 CaCl₂ 용액과 NH₄HCO₃ 용액의 용기를 접촉시켜 안정한 상태에서 기액 반응을 한 후, 생성된 탄산칼슘의 결정 구조를 연구하였다. Song and Kim[21]은 CaCl₂ 용액과 탄산나트륨을 사용한 탄산칼슘 생성반응에서 aspartic acid와 lysozyme 첨가의 영향을 살펴보았고, aspartic acid 첨가 시 vaterite 함유량 60%인 결과를 얻었다. Han 등[22]은 20~80°C 온도 구간에서 EDTA, DTPA, CIT, PMA 첨가에 의한 탄산칼슘 합성 실험을 하고 XRD를 이용하여 calcite와 aragonite를 정량분석하였다. Shin and Han[23]은 CaCl₂ 용액과 탄산나트륨을 사용한 탄산칼슘 생성반응에서 온도와 교반 속도가 입자 형상에 미치는 영향을 살펴보았다.

본 연구에서는 aspartic acid 첨가량, 반응온도, 교반속도, NH₄OH 첨가량, 반응시간, 용해 산 종류 등의 변화 조건에서 vaterite 형 침강성 탄산칼슘 제조 실험을 하고, XRD 전체 피크 면적을 기준으로 한 vaterite 함유량을 비교하여, 폐 굴껍질을 이용한 vaterite 형 탄산칼슘 제조 최적 조건을 찾고자 한다.

2. 실험

굴껍질은 고성 지역의 굴 양식장에서 수집한 폐 굴껍질이 사용되었다. 화학성분은 Al₂O₃ 0.26%, CaO 50.93%, MgO 1.13%, Na₂O 0.15%, Loss of ignition 47.53%이다. Samchun 시약급 60% 질산과 탄산나트륨이 사용되었다. Duksan 시약급 30% NH₄OH, 35% HCl과 Samchun 시약급 aspartic acid가 사용되었다. 실험은 교반기와 온도계, pH meter가 설치된 1,000 cm³ 비이커가 반응기로 사용되었다. 반응기는 항온수조에 담가 항온을 유지하였다.

굴껍질을 800°C의 온도에서 항량이 되도록 가열하여 산화칼슘이 주성분인 소성 굴껍질을 제조한다. 소성 굴껍질 1.4 g을 질산용액(60%) 4 cm³와 반응하여 완전히 녹이고 증류수로 묽힌다. 이 용액을 거름종이로 걸러 미용해 입자를 제거한 후 전체 용액이 250 cm³ 되도록 희석하여 0.1 M 질산칼슘 수용액을 만든다. 탄산나트륨 2.65 g을 증류수에 녹여 전체 용액이 250 cm³ 되도록 희석하여 0.1 M 탄산나트륨 수용액을 만든다. 여러가지 몰수의 aspartic acid를 증류수 100 cm³에 녹여 aspartic acid 수용액을 만든 후 0.1 M 탄산나트륨 수용액과 혼합한다. 항온조에 담겨 있는 1000 cm³ 비이커에 aspartic acid 첨가 0.1 M 탄산나트륨 수용액을 옮긴다. 회전교반기를 사용하여 내부를 일정한 회전수로 교반한다. 정해진 양의 NH₄OH를 첨가한다. 용액 온도가 정해진 온도에 도달하면 항온조에 담가 탄산나트륨 수용액과 같은 온도가 유지된 굴껍질 0.1 M 질산 용액 250 cm³을 혼합한다. 탄산칼슘 입자의 생성을 확인하면서 반응을 1시간 동안 유지한다. 탄산칼슘 결정이 포함된 모액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한다. 2차로 증류수로 세척한 후 60°C 건조로에서 48 시간 건조한다. 건조한 결정은 데시케이터에 보관한다. 용해 산 변화 조건에 사용되는 0.1 M 염화칼슘 수용액은

소성 굴껍질 1.4 g을 염산용액(35%) 6 cm³와 반응하여 완전히 녹이고 증류수로 묽힌다. 이 용액을 거름종이로 걸러 미용해 입자를 제거한 후 전체 용액이 250 cm³ 되도록 희석하여 0.1 M 염화칼슘 수용액을 만든다.

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.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄산칼슘 결정 정량 분석

소성 굴껍질을 질산 수용액에 녹여 0.1 M CaNO₃ 250 cm³를 만들고, 25°C에서 600 rpm 교반 조건에서 aspartic acid 0.1 몰/1몰 CaO와 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한 0.1 M Na₂CO₃ 250 cm³와 1시간 반응시켜 침강형 탄산칼슘을 제조하였다. 이 시료의 SEM 분석 결과 Figure 1과 같은 구형 형상을 나타내었다.

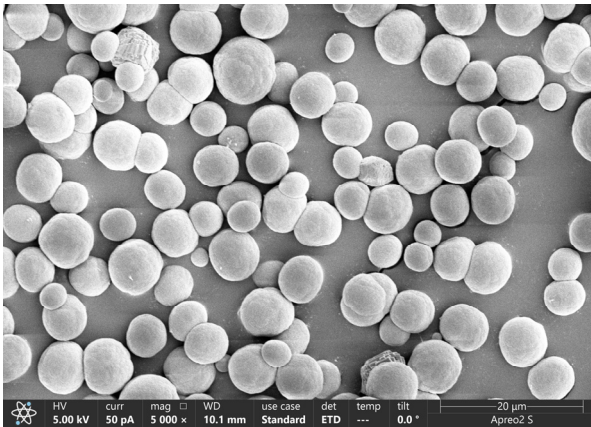


Figure 1. SEM image of precipitated calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol aspartic acid(A_s)/1 mol CaO).

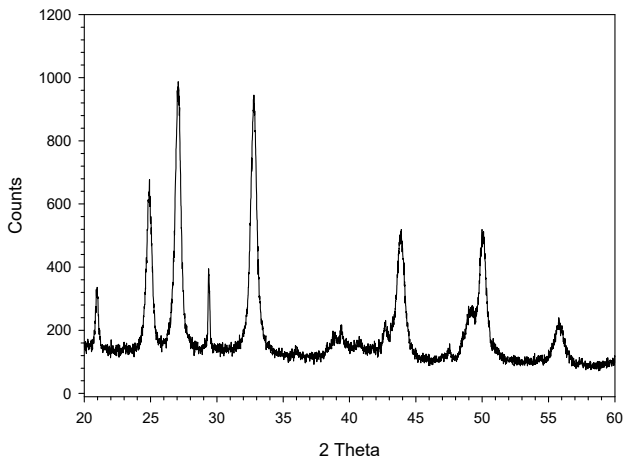


Figure 2. XRD pattern of precipitated calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol aspartic acid/1 mol CaO).

Figure 2에는 이 시료에 대한 XRD 분석이 있다. 이들 피크에 대한 면적 구성을 Table 1에 나타내었다. Calcite 구간 면적 합계는 19,969, vaterite 구간 면적 합계는 302,741이었다. Bak[24]이 제안한 각 성분 전체 피크 면적 기준식을 적용하여 vaterite 성분 함량을 구하였다.

$$X_V = \frac{S_V}{S_V + 0.654S_C} \quad (1)$$

$$X_{CV} = 1 - X_V \quad (2)$$

$$S_V = \text{sum of peak area of vaterite} \quad (3)$$

$$S_C = \text{sum of peak area of calcite} \quad (4)$$

$$X_A = \frac{S_A}{S_A + 0.6713S_C} \quad (5)$$

$$X_{CA} = 1 - X_A \quad (6)$$

$$S_A = \text{sum of peak area of aragonite} \quad (7)$$

$$S_C = \text{sum of peak area of calcite} \quad (8)$$

Table 1. XRD pattern analysis of precipitated calcium carbonate

Calcite diffraction angle (deg.)	Interval intensity sum	Vaterite diffraction angle (deg.)	Interval intensity sum
		20.85-21.1	10,638
23.07-23.31			
		24.47-25.32	41,512
		26.52-27.16	67,916
29.17-29.92	6,785		
31.49-31.68			
		32.11-33.5	68,272
35.58-35.64			
35.97-36.3			
		38.8-39.15	
39.37-39.75	3,319		
43.01-43.3	7,269		
		43.69-44.4	45,211
47.1-47.92			
48.5-48.90	2,596		
		48.91-50.03	57,867
		55.38-56.29	11,323
56.60-56.87			
57.39-57.76			
Total	19,969	total	302,741

$$N_{sV} = \frac{X_V}{X_{CV}} \quad (9)$$

$$N_{sA} = \frac{X_A}{X_{CA}} \quad (10)$$

$$X_{sC} = \frac{1}{1 + N_{sV} + N_{sA}} \quad (11)$$

$$X_{sV} = \frac{N_{sV}}{1 + N_{sV} + N_{sA}} \quad (12)$$

$$X_{sA} = \frac{N_{sA}}{1 + N_{sV} + N_{sA}} \quad (13)$$

X_{sC} = the fraction of calcite based on the peak area (14)

X_{sV} = the fraction of vaterite based on the peak area (15)

X_{sA} = the fraction of aragonite based on the peak area (16)

여기서 $X_{sC}=0.041$, $X_{sV}=0.959$, $X_{sA}=0.0$ 으로 계산되었다.

3.2 암모니아 첨가량의 영향

25°C에서 600 rpm 교반 조건에서 aspartic acid 0.1몰/1몰 CaO 가 첨가된 0.1 M Na₂CO₃ 250 cm³에 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한

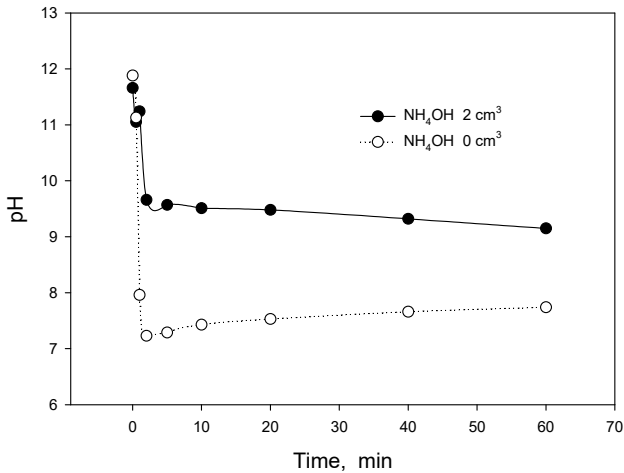


Figure 3. The change of pH with reaction time by adding NH₄OH reagents.

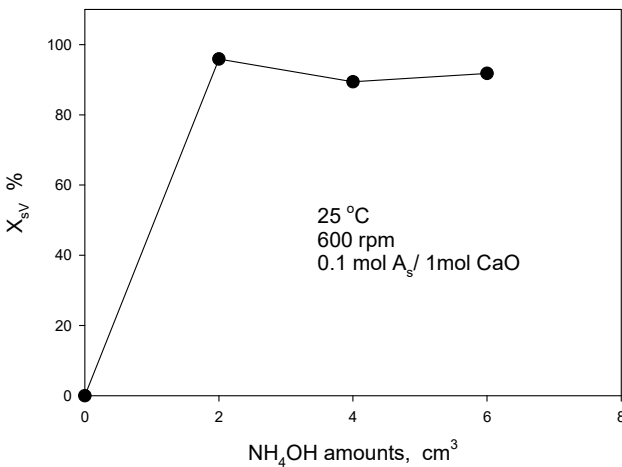


Figure 4. The change of vaterite contents (X_{sV}) by adding NH₄OH.

조건과 암모니아를 무첨가한 조건에서 0.1 M CaNO₃ 250 cm³와 1시간 동안 반응시켰을 때의 용액의 pH 변화를 살펴보면 Figure 3과 같다. 0.1 M Na₂CO₃는 pH 11.80이고, 0.1 M aspartic acid는 pH 3.0이며 이들을 혼합 시 초기 용액은 pH 11.3을 유지하였다. 0.1 M 굴껍질 CaNO₃ 수용액은 pH 0.3을 나타내었다. NH₄OH 2 cm³ 첨가없이 굴껍질 수용액을 첨가 시 초기에 백탁이 생성되나 곧 소멸되어 전체 용액의 pH도 7.1까지 낮아졌다. NH₄OH 2 cm³ 첨가 시 초기 용액은 pH 11.38을 나타내었다. 굴껍질 수용액을 첨가 시 백탁이 생성되며 pH 9.14까지 낮아진 상태를 유지하며 안정된 탄산칼슘 형태를 1시간 내내 유지하였다. Figure 4에 암모니아 첨가량에 따른 vaterite 결정량 변화를 살펴보았다. NH₄OH 첨가를 하지 않는 경우 탄산칼슘은 생성되지 않았다. NH₄OH 2 cm³ 첨가 시 초기 용액 농도 pH 11.38을 나타내었고 1시간 동안 합성 후 생성된 침강성 탄산칼슘 내의 vaterite 결정은 95.9%를 차지하였다. NH₄OH 4 cm³ 첨가 시 초기 용액 농도 pH 11.50, vaterite 결정 함유량 89.4%로 나타났고, NH₄OH 6 cm³ 첨가 시 초기 용액 농도 pH 11.50, vaterite 결정 함유량 91.8%이었다. NH₄OH 첨가량에 따라 용액 전체의 pH 변화는 크지 않았고, 생성 탄산칼슘에서의 vaterite 결정 함유량도 90% 내외로 큰 변화는 보이지 않았다. Lyu 등 [9]은 NH₄Cl과 Ca(OH)₂를 반응시켜 CaCl₂를 생성시킨 후 여기에 CO₂ 가스를 주입하는 반연속적인 조건에서 vaterite를 제조하였는데 5% NH₄Cl 사용 시 10분 동안에 pH 10~8로 변화되며 안정적인 vaterite 생성이 가능하였다.

3.3 Aspartic acid 첨가량의 영향

앞의 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한 조건과 동일하지만 aspartic acid를 굴껍질 물수의 0~0.1 배 첨가한 0.1 M Na₂CO₃ 250 cm³에 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액을 혼합하여 1시간 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하였다. XRD 분석 결과를 사용하여 vaterite 함량을 구한 결과가 Figure 5와 같다. Aspartic acid를 첨가하지 않은 경우 vaterite 함량은 65.3%였으나, aspartic acid 첨가량이 높아질수록 vaterite 함량은 증가하는 경향을 보여 0.1 M aspartic acid/ 1 M CaO 조건에서는 95.9%이었다. Aspartic acid는

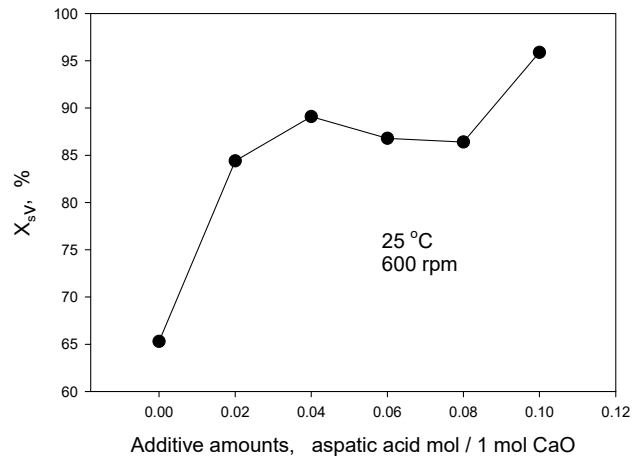


Figure 5. The change of vaterite contents (X_{sV}) by additive amounts.

물용해도가 0.42 g/100 g H₂O (20℃)로 물에 비교적 난용이다. Song 등[2]은 0.1 M aspartic acid를 CaCl₂ 용액에 첨가하고 NH₄HCO₃을 사용하여 탄산칼슘 결정화 실험을 하였다. 다양한 농도 변화 조건에서 실험을 하였으나 기체 확산에 의한 기-액 반응으로 1일 반응 후 vaterite가 생성되었다가 다시 2일째 calcite로 변화 된 후 3일째 다시 vaterite가 생성되었다. Kai 등 [11]은 여러 농도(0~0.25 mol%)의 aspartic acid를 첨가하는, 1 M CaCl₂ 용액과 0.1 M 탄산나트륨을 사용한 실온에서의 24시간 탄산칼슘 합성 실험에서 aspartic acid 농도 0.05 mol % 이상에서는 vaterite 함유량 90%가 유지되었다.

3.4 반응 시간의 영향

25℃에서 600 rpm 교반 조건에서, aspartic acid를 굴껍질 물수의 0.1 배 첨가하고 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한 0.1 M Na₂CO₃ 250 cm³에 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액을 혼합하여 정해진 시간 동안 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하였다. XRD 분석 결과를 사용하여 vaterite 함유량을 계산한 결과가 Figure 6과 같다. 질산칼슘 수용액을 Na₂CO₃ 수용액에 일시에 부어 혼합하면 백탁이 생성되며 침강성 탄산칼슘이 생성되었고 이때의 vaterite 함유량은 82.9%이었다. 반응시간이 증가될수록 vaterite 함유량은 증가되는 경향성을 보였다. Kim 등[18]은 1 g aspartic acid/1 L 첨가한 조건에서 염화칼슘과 탄산나트륨용액의 액-액 반응에서 탄산칼슘 결정 생성에 관하여 연구하였다. 반응 2분 후 vaterite 함유량은 80%이었고 5분 후 50%였다가 10분 후 55%를 유지한 뒤 100분 경과 시 40%로 낮아졌다.

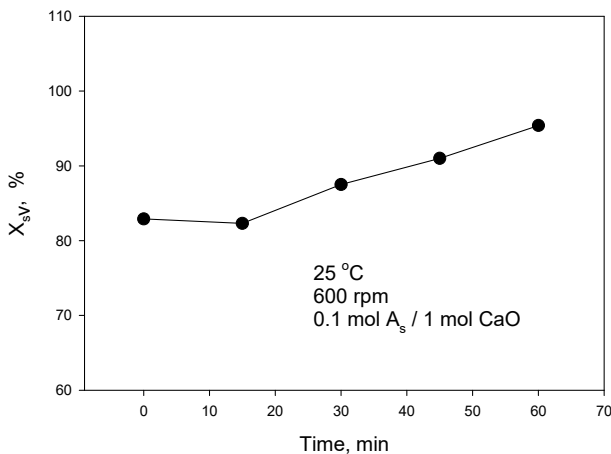


Figure 6. The change of vaterite contents (X_{sv}) by reaction time.

Kim 등[19]은 염화칼슘 수용액에 aspartic acid 2 mL/min, Na₂CO₃ 6 mL/min 속도로 첨가하는 조건에서 탄산칼슘 결정 생성에 관하여 연구하였다. 반응 초기에 vaterite 함유량은 30%이었고 50분 후 80%였다가 180분 후 70%를 유지한 뒤 300분 경과 시 80%를 유지하였다.

3.5 혼합 속도의 영향

다양한 교반속도가 주어진 25℃ 반응기에서 aspartic acid를

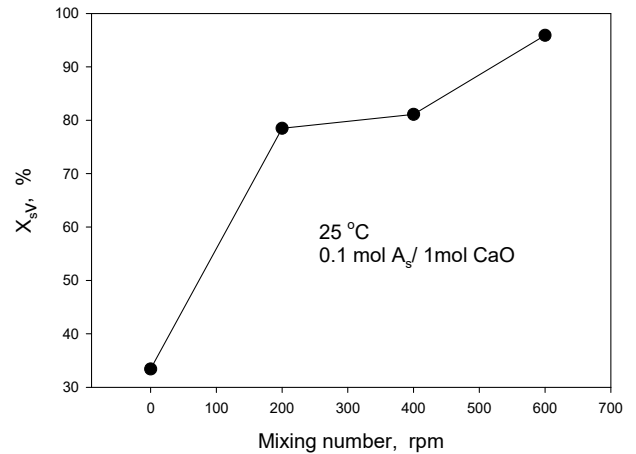


Figure 7. The change of vaterite contents (X_{sv}) by mixing number.

굴껍질 물수의 0.1 배 첨가하고 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한 0.1 M Na₂CO₃ 250 cm³에 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액을 혼합하여 1 시간 동안 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하였다. XRD 분석 결과를 사용하여 vaterite 함유량을 구한 결과가 Figure 7과 같다. 교반이 되지않는 경우 질산칼슘 수용액을 Na₂CO₃ 수용액에 일시에 부어 혼합하면 백탁층이 생성되었다. Vaterite 함유량도 33.49%이었다. 교반속도 100 rpm에서 vaterite 함유량도 78.5%로 증가되고 600 rpm에서 95.9%로 나타났다. Andreassen and Hounslow[14]는 초기 seed(입자분포 0.3~2 μm)가 첨가된 조건에서 400~1,200 rpm 교반속도 변화에서 질산칼슘과 탄산나트륨 반응에서 탄산칼슘 생성을 연구하였다. 시간 경과와 함께 입경 크기는 증가되어 반응시간 20분후에는 5~30 μm의 입자 분포를 나타내었다. Andreassen[25]은 500~1,200 rpm 교반속도 변화에서 동일 물수의 질산칼슘과 탄산나트륨(0.1, 0.2 M) 반응에서 탄산칼슘 생성 메카니즘을 연구하였다. 초기에 무정형의 탄산칼슘이 만들어진 후 시간 경과에 따라 입자가 성장하여 구형의 4~13 μm의 입자 분포를 가진 vaterite형 탄산칼슘이 생성되었다. 또한 vaterite의 단면을 SEM으로 관찰하여 초기 핵의 성장에 의하여 구형이 생성됨을 밝혔다. Lee 등[8]은 MSMRP 반응기에서 이산화탄소와 수산화칼슘 수용액의 반응성 탄산칼슘 합성실험에서 입자분포 1~100 μm를 가진 calcite를 생성하였다. 교반속도가 증가할수록 결정성장 속도가 증가하는 경향을 보였다.

3.6 반응 온도의 영향

600 rpm으로 교반되고 정해진 여러 온도 조건에서, aspartic acid를 굴껍질 물수의 0.1 배 첨가하고 2 cm³의 NH₄OH를 첨가한 0.1 M Na₂CO₃ 250 cm³에 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액을 혼합하여 1 시간 동안 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하였다. 반응 온도 20, 25, 30℃에서 얻은 시료에 대한 XRD 분석 결과를 사용하여 vaterite 함유량을 구하여보면 Figure 8과 같다. Vaterite 함유량도 20℃ 시료 92.3%, 25℃ 시료 95.9%, 30℃ 시료 93.7%로 90% 이상의 양호한 결과를 얻었다. 25℃ 시료에 대한 입경 분포는 Figure 9와 같다. 입경분포는 0.3~2 μm과 2.8~20 μm

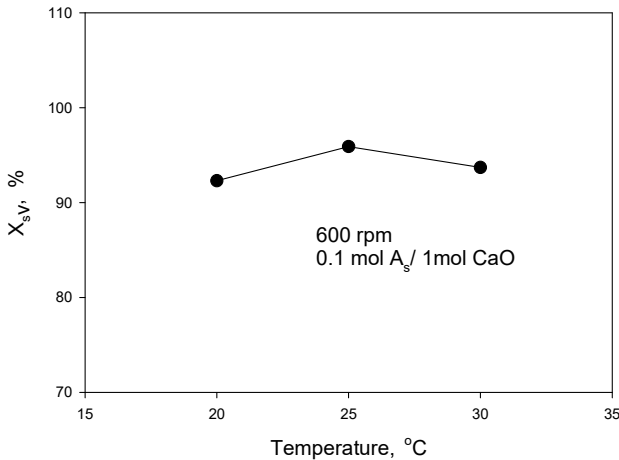


Figure 8. The change of vaterite contents (X_{sv}) by reaction temperature.

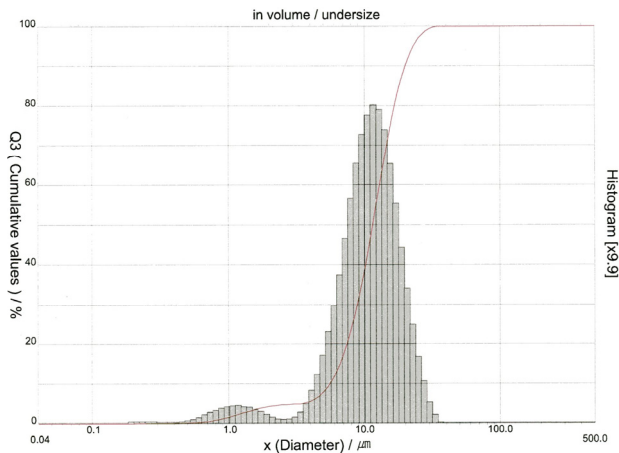


Figure 9. Size distribution of precipitated calcium carbonate formed from oyster shell (with 0.1 mol aspartic acid/1 mol CaO).

의 2개 구간으로 구성 되어 있는 것을 볼 수 있다. 10% 이하 입경이 5.52 μm , 50% 누적 입경 11.40 μm , 90% 누적 입경 19.93 μm 이고 평균 입경은 12.11 μm 로 나타났다. 20 $^{\circ}\text{C}$ 시료 평균 입경은 12.31 μm , 30 $^{\circ}\text{C}$ 시료 평균 입경은 13.30 μm 로 온도에 따른 입경 변화도 크게 나타나지 않았다. Shin and Han[23]은 연속식결정화기에서 CaCl_2 용액과 탄산나트륨을 사용한 25~40 $^{\circ}\text{C}$ 탄산칼슘 생성반응에서 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 calcite가 생성되고 혼합속도가 높은 조건에서 30 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 aragonite 함유량이 증가하는 것으로 나타났다. Kang and Park[7]은 탄산가스화법에 의한 탄산칼슘 제조 공정에서 수화온도를 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지한 경우 calcite 형태의 결정이 생성되었다.

3.7 굴껍질 용해 산의 영향

25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 600 rpm으로 교반되고, aspartic acid를 굴껍질 물수의 0.1 배 첨가하고 2 cm^3 의 NH_4OH 를 첨가한 0.1 M Na_2CO_3 250 cm^3 에 0.1 M 굴껍질 염화칼슘 수용액을 혼합하여 1 시간 동안 반응시켜 침강성 탄산칼슘을 제조하였다. 이를 0.1 M 굴껍질 질산칼슘 수용액을 사용한 경우 생성된 침강성 탄산칼슘

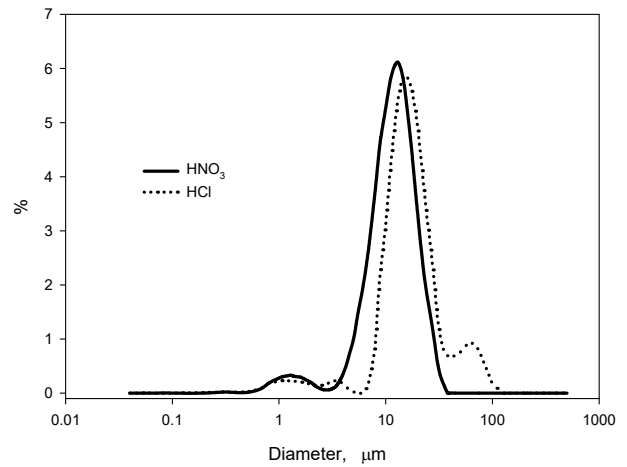


Figure 10. The change of size distribution by acid.

과 입경크기 분포를 비교하면 Figure 10과 같다. 여기서 평균 입경은 질산 용해 시가 12.11 μm , 염산 용해 시는 20.03 μm 로 나타나, 염산 사용 시 다소 큰 입자가 생성되었다. Vaterite 함량은 질산 용해 시 95.9%이었고 염산 용해 시는 76.5%이었다. 굴껍질을 용해하기 위하여는 굴껍질에 용해 산을 첨가하는 방법[26]과 소성 굴껍질에 용해 산을 첨가하는 방법이 있다. 굴껍질에 용해 산을 첨가 하는 경우 별도의 소성 장치가 필요하지 않다는 장점이 있으나 굴껍질의 미세 파쇄 설비가 필요하고 반응시간도 오래 걸리는 단점이 있다. 소성 굴껍질의 경우 별도의 소성 설비가 필요하다는 단점이 있으나 vaterite형 침강성 탄산칼슘의 경우 식용이나, 화장품 기초 원료, 잉크젯 잉크 조제 원료 등 고가의 제품화가 가능하다. 발전소 등에 사용되는 굴껍질 이용 소석회 제조 시는 대량의 소성 설비가 필요하므로 경제적으로 소성 굴껍질 원료를 확보할 수 있다. 용해에 사용되는 산으로는 질산, 염산 등이 사용된다. 질산의 경우 탄산나트륨과 반응 시 질산나트륨이 부산물로 생성되므로 추가적인 처리 공정이 필요하나, 염산을 사용할 경우 염화나트륨이 생성되므로 공정에 유리하게 된다.

4. 결 론

폐기물로 대량 발생되는 굴껍질을 활용한 vaterite 형 침강성 탄산칼슘 제조 실험을 하였다. Aspartic acid 첨가량, 반응온도, 교반속도, NH_4OH 첨가량, 반응시간, 용해 산 종류 등의 변화 조건에서 생성된 침강성 탄산칼슘에 대한 XRD 전체 피크 면적을 기준으로 한 vaterite 함유량을 정량분석하고 이를 비교하였다.

pH 9 정도를 유지할 경우 NH_4OH 첨가량에 따라 생성 탄산칼슘에서의 vaterite 결정 함유량도 90% 내외로 큰 변화는 보이지 않았다. 20~30 $^{\circ}\text{C}$ 반응온도에서 vaterite 함량 90% 이상의 양호한 결과를 얻었다. 평균입경은 12.11~13.30 μm 로 온도에 따른 입경 변화도 크게 나타나지 않았다. Aspartic acid를 첨가하지 않은 경우 vaterite 함량은 65.3%였으나 aspartic acid 첨가량이 높아질수록 vaterite 함량은 증가하는 경향을 보여 0.1 M

aspartic acid/ 1 M CaO 조건에서는 95.9%이었다. 교반속도에 대한 영향은 교반속도가 증가할수록 vaterite 함량도 증가되었다. 염산을 사용한 경우보다 질산 용해 시 vaterite 함량이 높고 입자분포가 낮은 구형의 침강성 탄산칼슘이 생성되었다.

References

- Baek, E. Y. and Lee, W. G., "A Study on the Rational Recycling of Oyster-Shell," *J. Fish. Bus. Adm.*, **51**(2), 71-87 (2020).
- 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).
- Bak, Y. C., "Production of Vaterite Type Calcium Carbonate by using Oyster Shell Waste," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 118-126 (2021).
- Ramakrishna, C., Thenepalli, T., and Ahn, J. W., "Synthesis of Aragonite-Precipitated Calcium Carbonate from Oyster Shell Waste via a Carbonation Process and its Application," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(1), 225-230 (2017).
- Kang, J. H., Kim, J. H., and Lee, H. C., "A Study on the Development of Manufacturing Process of High Grade Precipitated Calcium Carbonate from Oyster Shell," *J. Korean Solid Waste Eng. Soc.*, **13**(2), 320-327 (1996).
- Park, S. S., "A Study on the Manufacture, Control of form and Crystal Size of Precipitated Calcium Carbonate from Oyster Shell," *J. Korean Solid Waste Eng. Soc.*, **14**(8), 871-882 (1997).
- 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).
- 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 MSMPR Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**(1), 49-55 (1998).
- 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).
- Kanakis, J. and Dalas, E., "The Crystallization of Vaterite on Fibrin," *J. Crystal growth*, **219**, 277-282 (2000).
- Kai, A., Fujikawa, K., and Miki, T., "Vaterite Stabilization in CaCO_3 Crystal Growth by Amino Acid," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 439-444 (2002).
- Manoli, F., Kanakis, J., Malkaj, P., and Dalas, E., "The effect of Aminoacids on the Crystal Growth of Calcium Carbonate," *J. Crystal growth*, **236**, 363-370 (2002).
- Naka, K., Tanaka, Y., and Chujo, Y., "Effect of Anionic Starburst Dendrimers on the Crystallization of CaCO_3 in Aqueous Solution: Size Control of Spherical Vaterite Particles," *Langmuir*, **18**, 3655-3658 (2002).
- Andreassen, J. and Hounslow, M. J., "Growth and Aggregation of Vaterite in Seeded-Batch Experiments," *AIChE Journal*, **50**(11), 2772-2782 (2004).
- Xie, A. J., Shen, Y. H., Zheng, C. Y., Yuan, Z. W., Zhu, X. M., and Yang, Y. M., "Crystal Growth of Calcium Carbonate with various Morphologies in different Amino Acid System," *J. Crystal growth*, **285**, 436-443 (2005).
- Shivkumara, C., Singh, P., Gupta, A., and Hegde, M. S., "Synthesis of Vaterite CaCO_3 by direct Precipitation using Glycine and L-Alanine as directing Agents," *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1455-1460 (2006).
- 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).
- 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).
- Kim, J. H., Song, S. M., Kim, J. M., Kim, W. S., and Kim, I. H., " CaCO_3 Crystallization with feeding of Aspartic Acid," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(5), 1532-1537 (2010).
- 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).
- Song, S. M. and Kim, I. H., "Biomineralization of Calcium by adding Aspartic Acid and Lysozyme," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(8), 1749-1753 (2011).
- Han, H. K., Jeon, J. S., and Kim, M. S., "Phase Change of Calcium Carbonate by Adding Polymers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 300-303 (2012).
- Shin, Y. J. and Han, H. K., "Phase Change of Calcium Carbonate by Temperature and RPM in Continuous Crystallizer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(5), 666-671 (2019).
- Bak, Y. C., "Quantitative Analysis of Calcium Carbonate by Peak Area of XRD," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(4), 564-573 (2022).
- Andreassen, J., "Formation Mechanism and Morphology in Precipitation of Vaterite-nano-aggregation or Crystal Growth?," *J. Crystal growth*, **274**, 256-264 (2005).
- KRICT, "Manufacturing Method of mono Calcium Citrate using Shell and its Application," Korea Patent No 10-2411350 (2022).