

$C_2H_5OH-CH_2OHCH_2OH-Ca(OH)_2-CO_2$ 계에서의 비정질 탄산칼슘의 결정화 연구

김 환, 안지환*

서울대학교 재료공학부

*한국자원연구소 자원활용소재연구부

Hwan Kim and Ji-Whan Ahn

Division of Materials Engineering, Seoul National University

Mineral Utilization and Mater. Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials
(KIGAM)

본체의 입자 배열이 불규칙한 경우뿐만 아니라 입자 크기가 극미세하여 X선회절분석이 불가능한 경우에도 비정질물질이라 한다. 수용액 속에서 이런 비정질 물질을 합성하기 위해서는 합성용액의 과포화도를 높여 계속 유지시킴에 따라 극미세 1차핵 생성의 지속적인 유도에 따른 입자 성장을 최대한 억제시켜야만 한다.

본 연구에서는 흡습제, 칼슘제 및 식품 첨가제 등으로 이용되는 비정질 탄산칼슘을 $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CH_2OHCH_2OH-CO_2$ 계에서 합성하고, 이 때 생성된 비정질 상태의 겔을 수용액 환경을 변화시켜가면서 따라 결정화를 유도하고 탄산칼슘의 동질이상을 관찰하였다.

CO_2 의 유속을 1l/min, 교반속도를 600rpm으로 고정시키고, $Ca(OH)_2$ 의 양을 10g에서 50g까지 변화시키면서 겔 상태의 비정질 탄산칼슘을 합성하였다. 이 때 전기전도도는 CO_2 의 용해와 더불어 $Ca(OH)_2$ 의 용해도가 증가함에 따라 변화하였으며, 반응중반부에는 겔화가 진행되면서 변화하였다. pH(OH⁻이온의 농도)는 반응초기에 급강하하였으며, 이후에는 겔화가 시작될 때까지 거의 일정하였다. 따라서, 이러한 사실들로부터 현탁액 내에서의 전기전도도의 변화는 Ca이온의 영향을 받는 것으로 사료된다.

비정질 탄산칼슘은 수용액에서 불안정하여 CO_2 가스를 방출하면서 급격히 결정화되는데, 본 연구에서는 $Ca(OH)_2$ 의 양을 20g으로 하여 위의 방법에 의해 얻어진 겔을 수용액의 종류와 농도 및 결정화 온도, 교반속도를 달리하면서 결정화시켰다.

교반속도를 100rpm으로 하여 물의 온도변화에 따라 결정화시킨 경우 전 온도범위에서 칼사이트상이었으며, 물의 온도가 5℃일 경우에는 미세한 입자들이 응집된 형태였으나, 그 외의 온도변화조건에서는 모두 평균입경 0.4 μ m 정도의 비교적 균일한 능면체 형태였다. 또한 교반속도를 500rpm으로 증가시켰을 경우에는 80℃에서 침상의 아라고나이트가 소량생성되었음을 SEM사진으로 관찰할 수 있었으며, 소량의 바테라이트도 혼재되어 결정화되었음을 XRD결과로 알 수 있었다.

교반속도를 100rpm으로 한 NH_4Cl 0.5mol/l 수용액에서는 입자의 형태와 크기가 불규칙한 칼사이트로 결정화되었으며, $MgCl_2$ 0.05mol/l 수용액의 경우에는 순수한 H_2O 의 경우에서와는 달리 20℃에서는 모서리가 무딘 매우 균일한 크기의 칼사이트 입자가 관찰되

있으며, 60℃부터는 아라고나이트가 생성됨을 관찰할 수 있었다. 따라서, 고온(80℃)의 고농도 MgCl₂ 수용액(0.1, 0.2mol/l)에서 교반속도를 높여(800rpm) 겔을 결정화시킨 결과 아라고나이트의 생성수율이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

Liquid Calc. Reaction Method에 의한 비정질
탄산칼슘의 압성 및 산성화

Synthesis of Amorphous Calcium Carbonate by Liquid Calc.
Reaction Method by Cationization

김원익, 안영환,
김영남, 채
기성, 이시영

!! 신 기술

- 종류(합성방법에 따라)

경질 탄산칼슘(PCC, precipitated calcium carbonate)

중질 탄산칼슘(GCC, ground calcium carbonate)

- 용도

종이, 플라스틱, 고무, 페인트 등의 충전제
복합재료의 물성개선용 무기 충전제

- 합성 방법

수용액법

탄산화법

CMSMPR(Continuous Mixed Suspension Mixed Product
Removal)법

비 성 신 탄 산 칼 숭

- $\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

- 입자가 매우 미세하며 다공성

- 용도 : 흡착제, 칼슘제 및 의약품, 식품 첨가제로 응용

- 열역학적으로 불안정하여 물 속에서 쉽게 결정화
이 때 물의 온도나 교반속도, 불순물의 첨가에 따라 결정체여가 용이

- 합성방법

탄산화법, 수용액법에 의해 특정 조건에서 합성

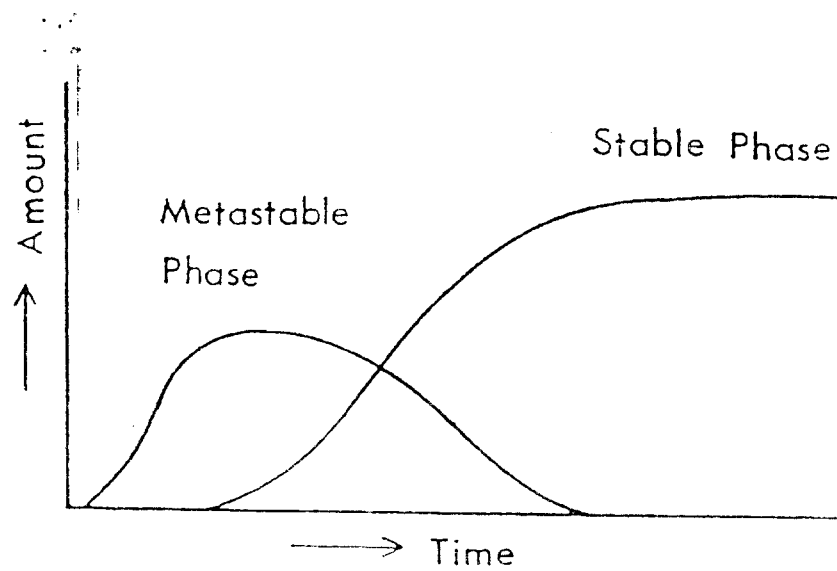
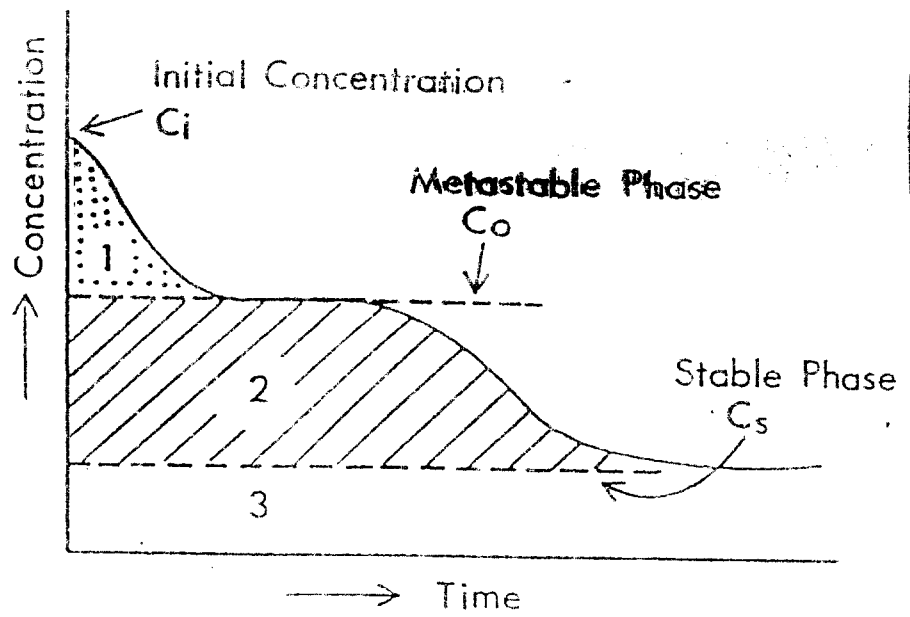


Fig. Crystal precipitation from CaCO_3 supersaturated solution

탄산회반 : 이용의 합성

- 산화칼슘(혹은 수산화칼슘)용액에 탄산가스를 불어넣어 합성



1. $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 계에서의 합성 (Yamada 등)

2. $\text{CaO}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 계에서의 합성 (Arai 등)

3. $\text{CaO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 계에서의 합성 (Arai 등)

에탄올에 대한 산화칼슘(수산화칼슘)의 용해도는 비정질 탄산칼슘의 생성이 불가능

→ 용해도를 높이기 위해 에틸렌 글리콜 등을 첨가한 후 합성

실업기배 및 고찰

1. 비정질 탄산칼슘의 합성

1.1. 반응중의 전기전도도, ρ , 온도외 변화

1.2. 반응중의 상(狀, phase) 및 다형(多形, polymorph)

2. 비정질 탄산칼슘의 결정화

2.1. 상압하에서의 결정화

2.2. 수중에서의 결정화 - 물의 온도가 다형에 미치는 영향

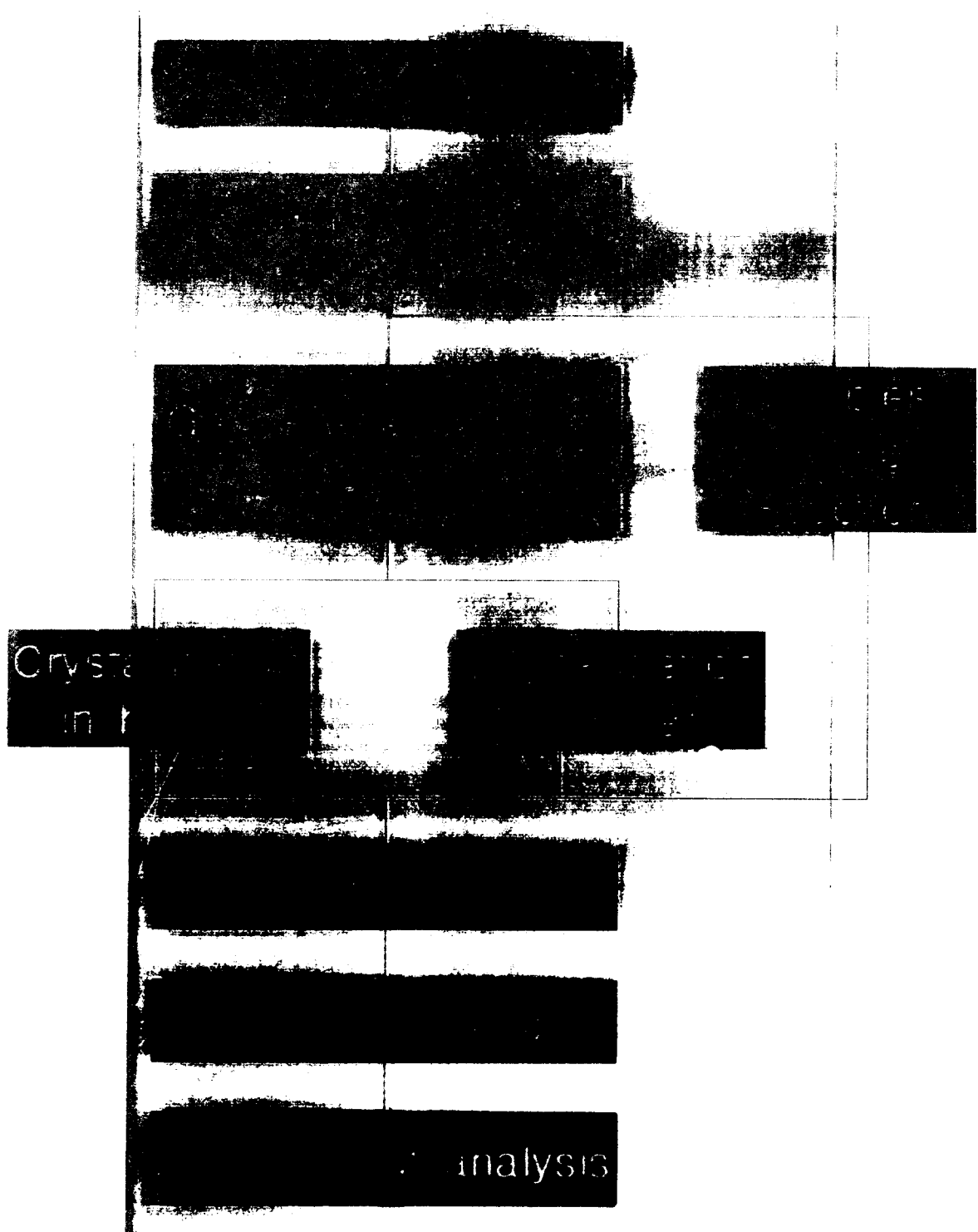
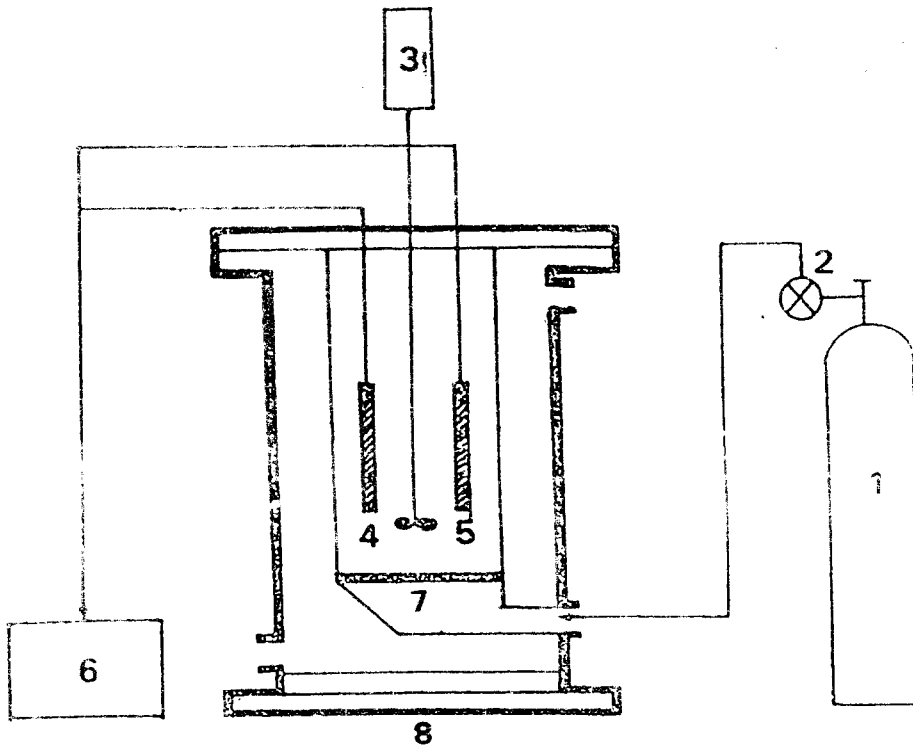


Fig. Flow Chart for the synthesis of amorphous calcium carbonate and its crystallization



**Fig. Schematic of experimental apparatus
in $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system**

- | | |
|-------------------------------|-----------------|
| 1. CO_2 gas cylinder | 6. recorder |
| 2. gas regulator | 7. bubble plate |
| 3. stirrer | 8. reactor |
| 4. conductivity meter | |
| 5. pH meter | |

실험 조건

- **현탁액의 용매**
에탄올 : 에틸렌 글리콜 = 9 : 1 (부피비) → 전체 500ml
- CO₂ flow rate = 1 l/min
- 교반속도 : 600 rpm
- Ca(OH)₂ 의 양 : 10g ~ 50g
- 상압 건조시의 온도 : 85℃
- 결정화시의 물의 온도 : 5, 25, 60, 80℃

전기전도도 및 pH의 변화

- 0~a 구간

- 1) 전기전도도 : 반응시작과 동시에 약간 감소했다가 급속히 증가
- 2) pH : 반응시작과 동시에 급격히 증가하여 일정해짐
- ← 녹아있는 OH⁻기가 CO₂와 반응하면서 CO₃²⁻ 이온 형성
- CO₂의 용해에 의해 수산화칼슘의 용해도가 급격히 증가

- a~c 구간

- 1) 전기전도도 : 급격히 감소하다가 거의 일정해짐
- 2) pH : 일정하거나 조금 증가
- ← 수산화칼슘의 용해도 증가속도가 탄산칼슘의 생성속도보다 커 전기전도도가 증가하지만 용해도의 증가속도가 점차 감소함에 따라 전기전도도는 감소

- c~d 구간

- 1) 전기전도도 : 조금 증가하다가 완전히 감소
- 2) pH : 일정하거나 감소
- ← 겔화가 완료되면 이온의 이동이 불가능해져 전기전도도는 완전히 감소되며, 더이상의 수산화칼슘의 용해가 없어 pH는 감소

■ OH⁻이온의 양은 급격히 감소한 후 반응내내 거의 일정

Methanol을 용매로 할 경우 전기전도도와 칼슘이온의 변화양상이 같다(Ueda 등).

→ 전기전도도의 변화는 칼슘이온의 변화와 더욱 밀접한 관련

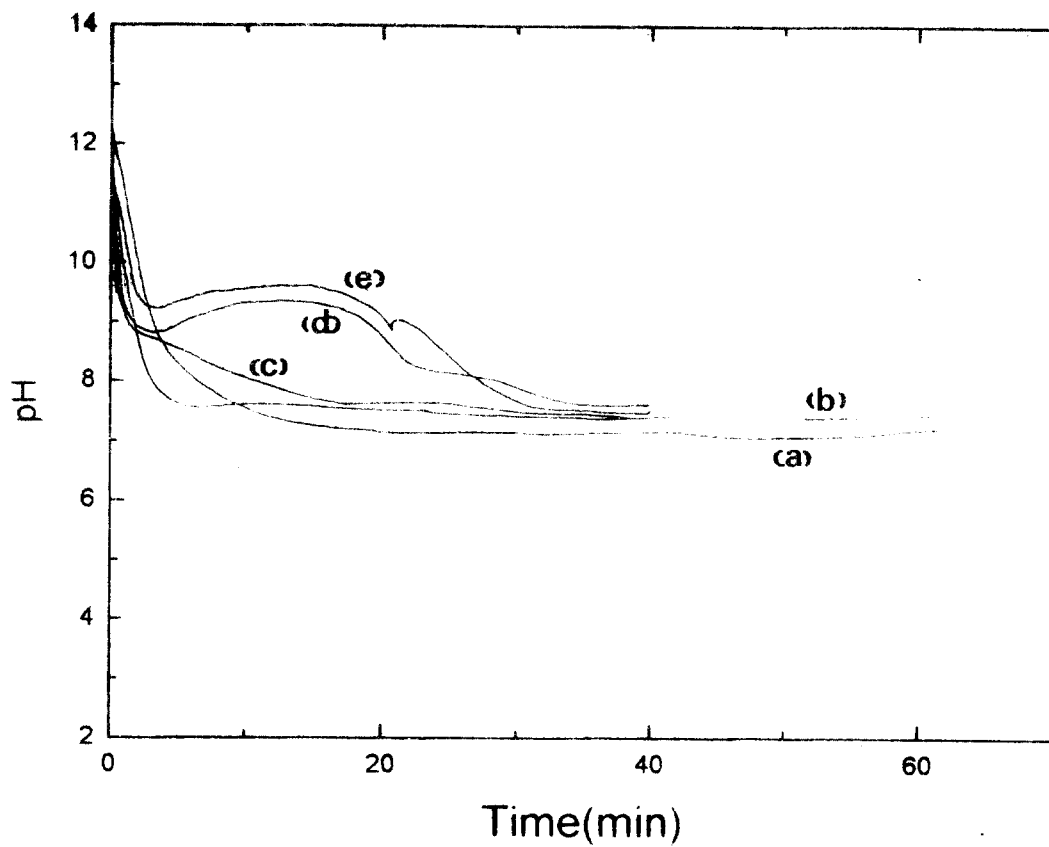


Fig. pH change during reaction
Ca(OH)₂ : (a) 10g, (b) 20g, (c) 30g,
(d) 40g, (e) 50g

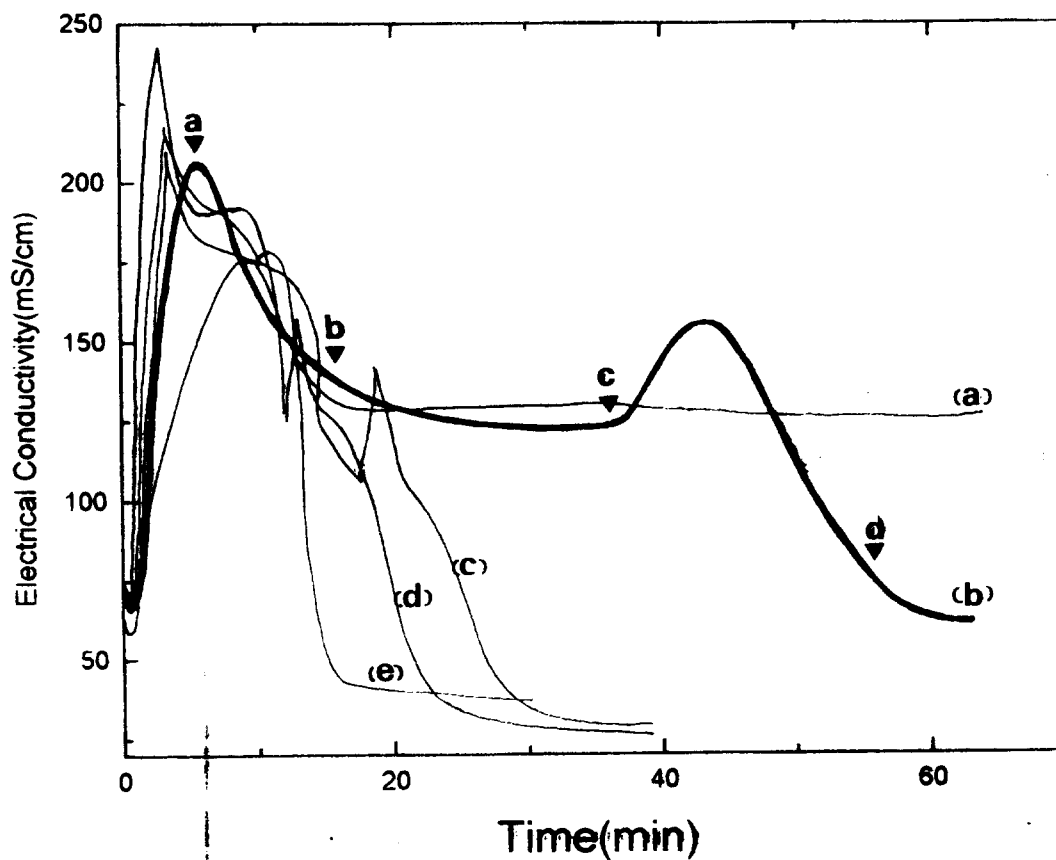


Fig. Electrical conductivity change during reaction

**Ca(OH)₂ : (a) 10g, (b) 20g, (c) 30g,
(d) 40g, (e) 50g**

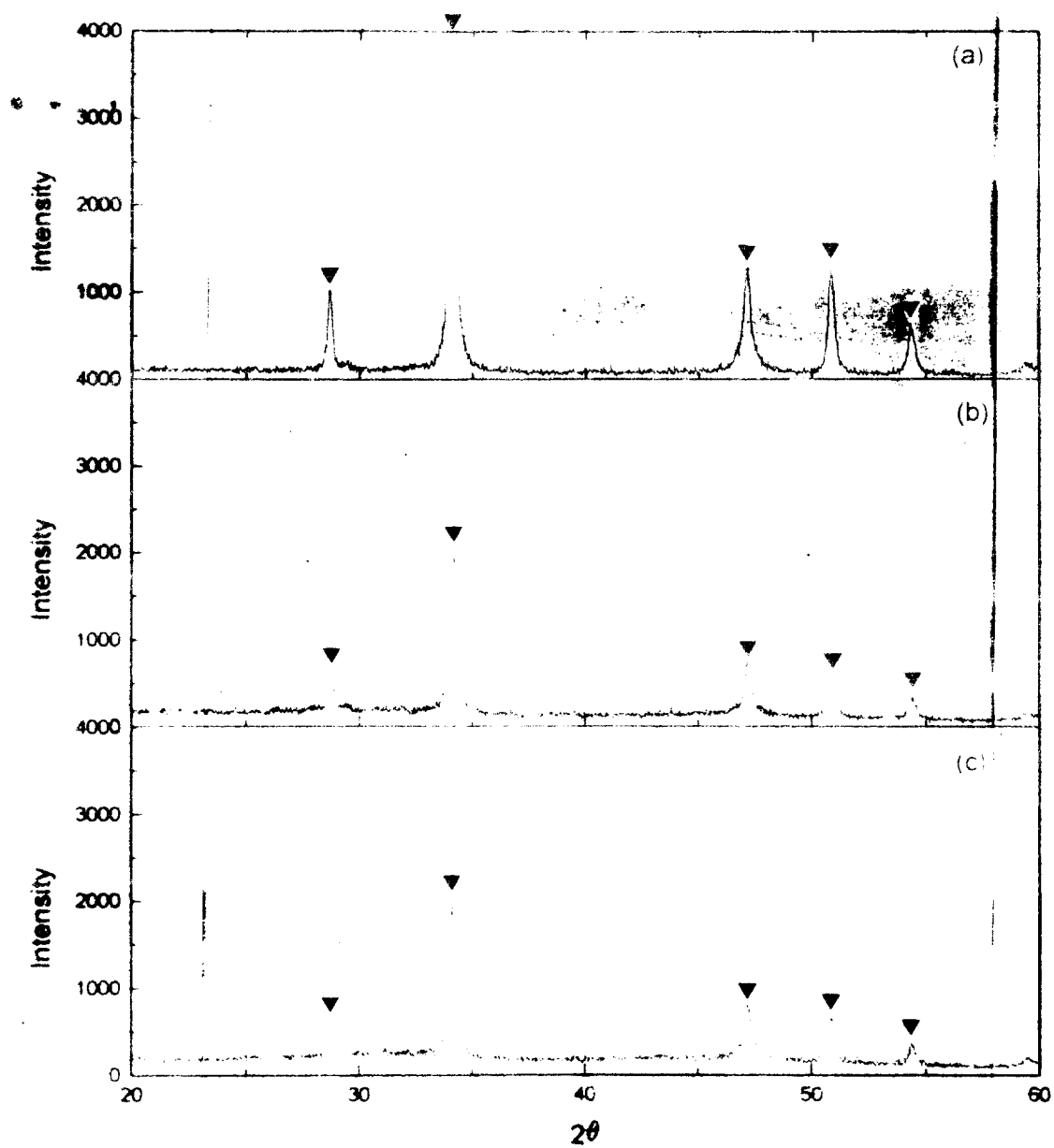


Fig. XRD results of the samples obtained during reaction in case of $\text{Ca(OH)}_2 = 20\text{g}$
 (a) 5min (b) 20min (c) 35min
 (▼ : Ca(OH)_2)

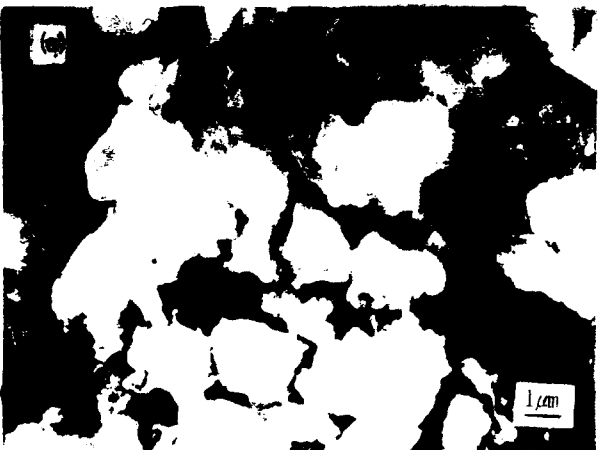
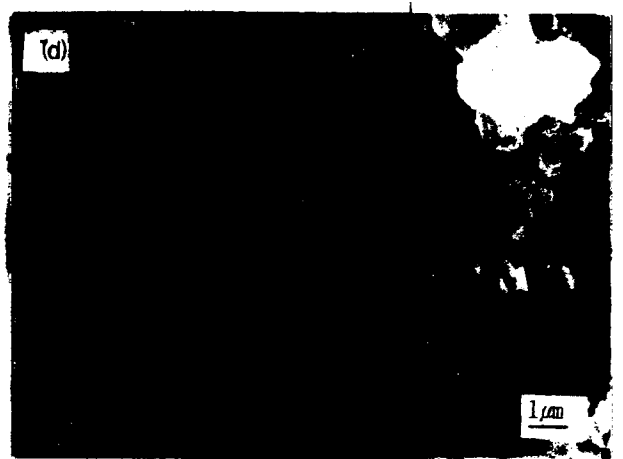


Fig. Electron Micrographs of the samples just before Gellation

Quantity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(a) 10g, (b) 20g, (c) 30g, (d) 40g, (e) 50g

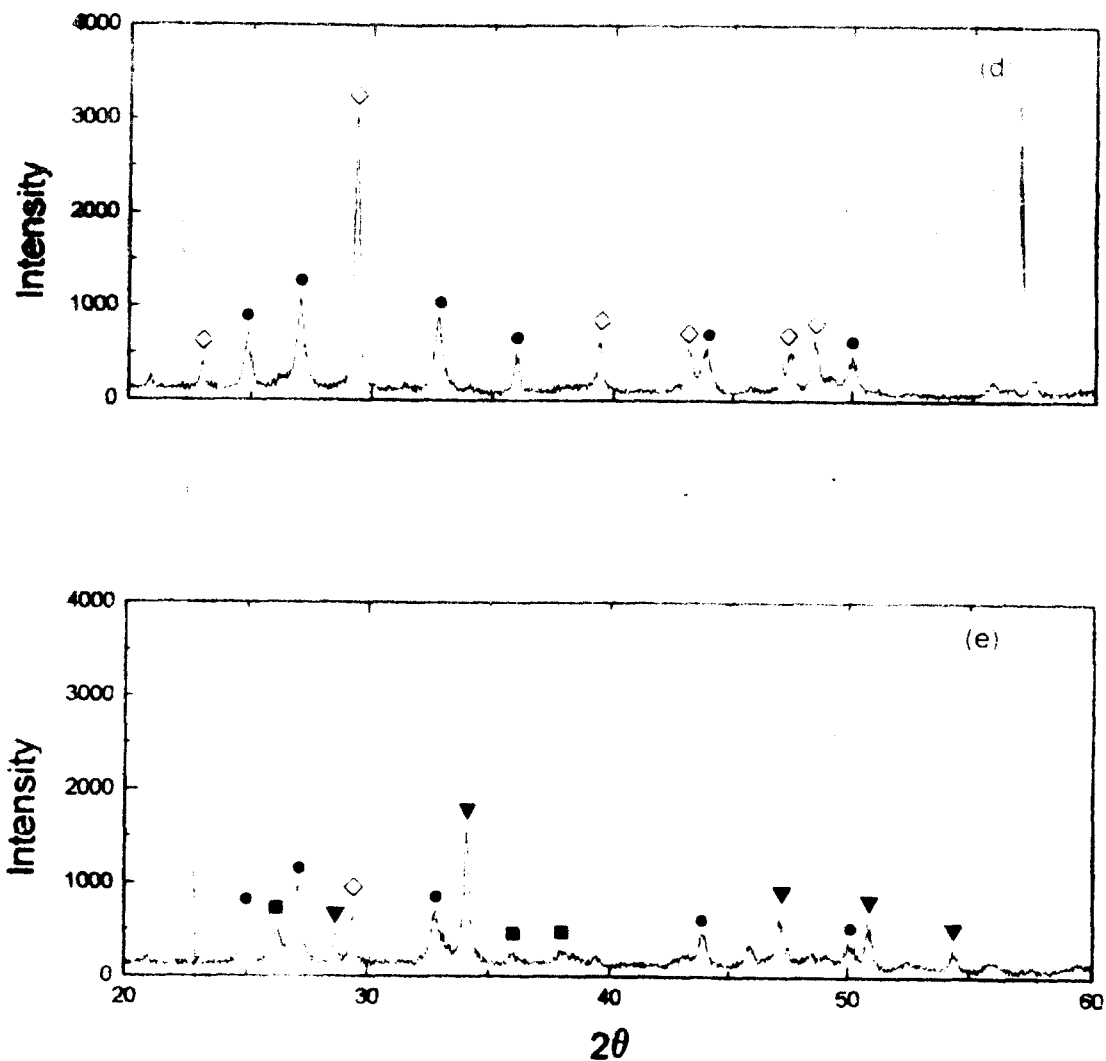


Fig. XRD results the samples crystallized in 85°C air in case of Ca(OH)_2 = (a) 10g, (b) 20g, (c) 30g (d) 40g, (e) 50g
 (\blacktriangledown : Ca(OH)_2 , \diamond : Calcite, \bullet : Vaterite, \blacksquare : Aragonite)

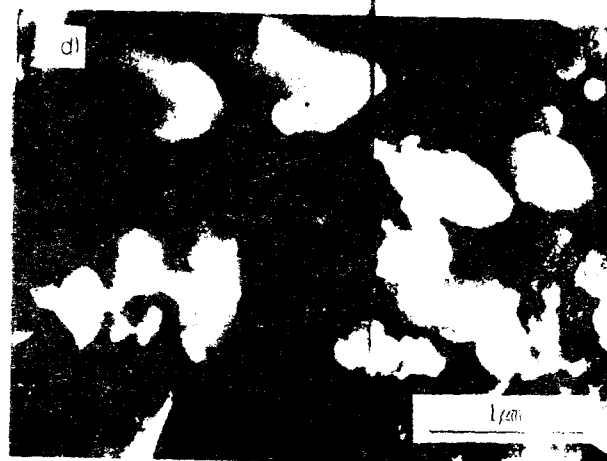
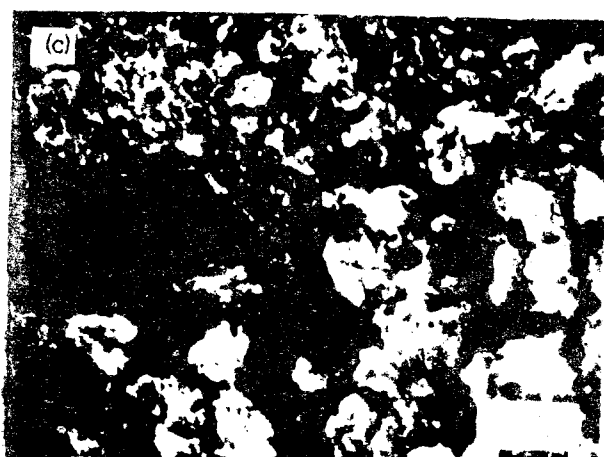
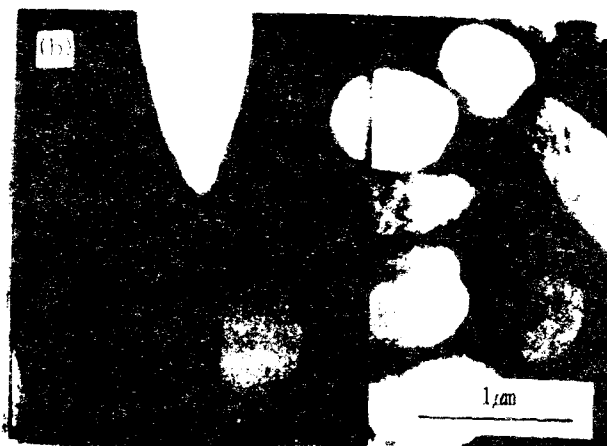
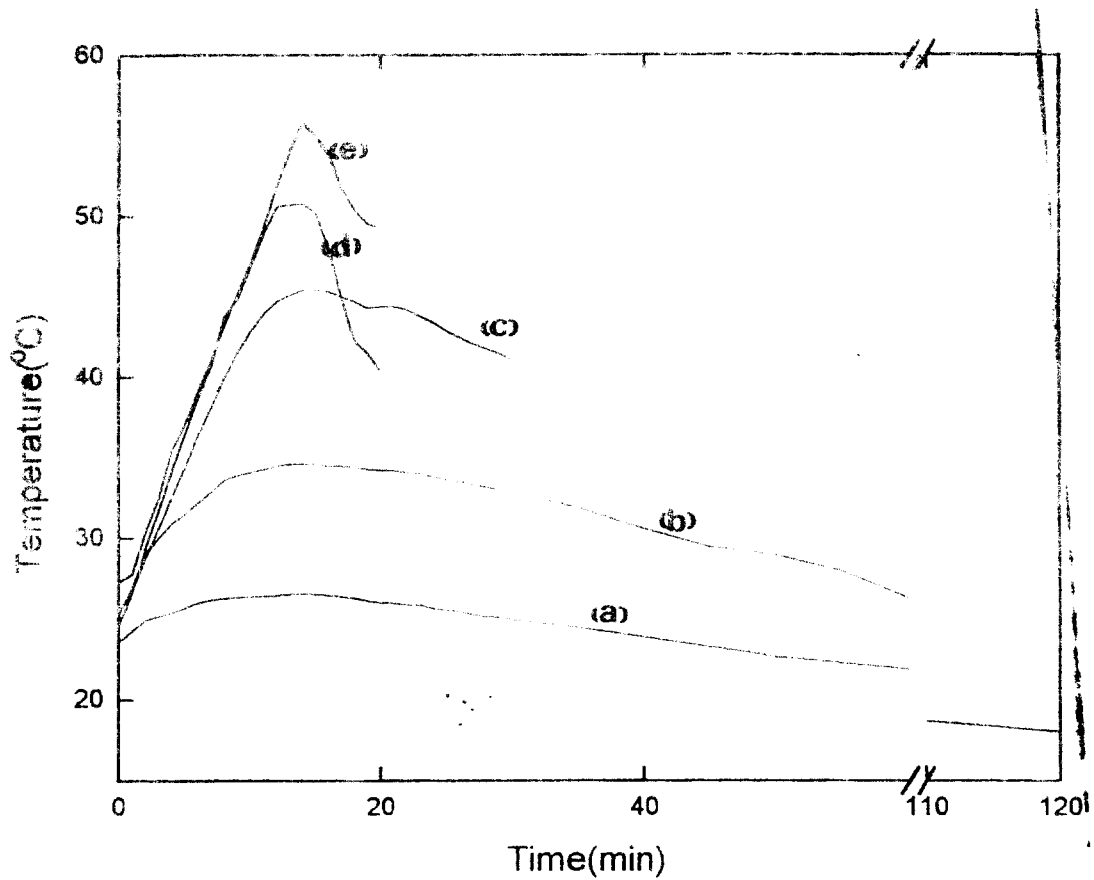


Fig. Electron micrographs of the crystallized powder from gel in 85% atmosphere

Quantity of powder (g) (a) 100, (b) 200, (c) 300,

(d) 400, (e) 500



**Fig. Temperature change during reaction
 Ca(OH)_2 : (a) 10g, (b) 20g, (c) 30g,
(d) 40g, (e) 50g**

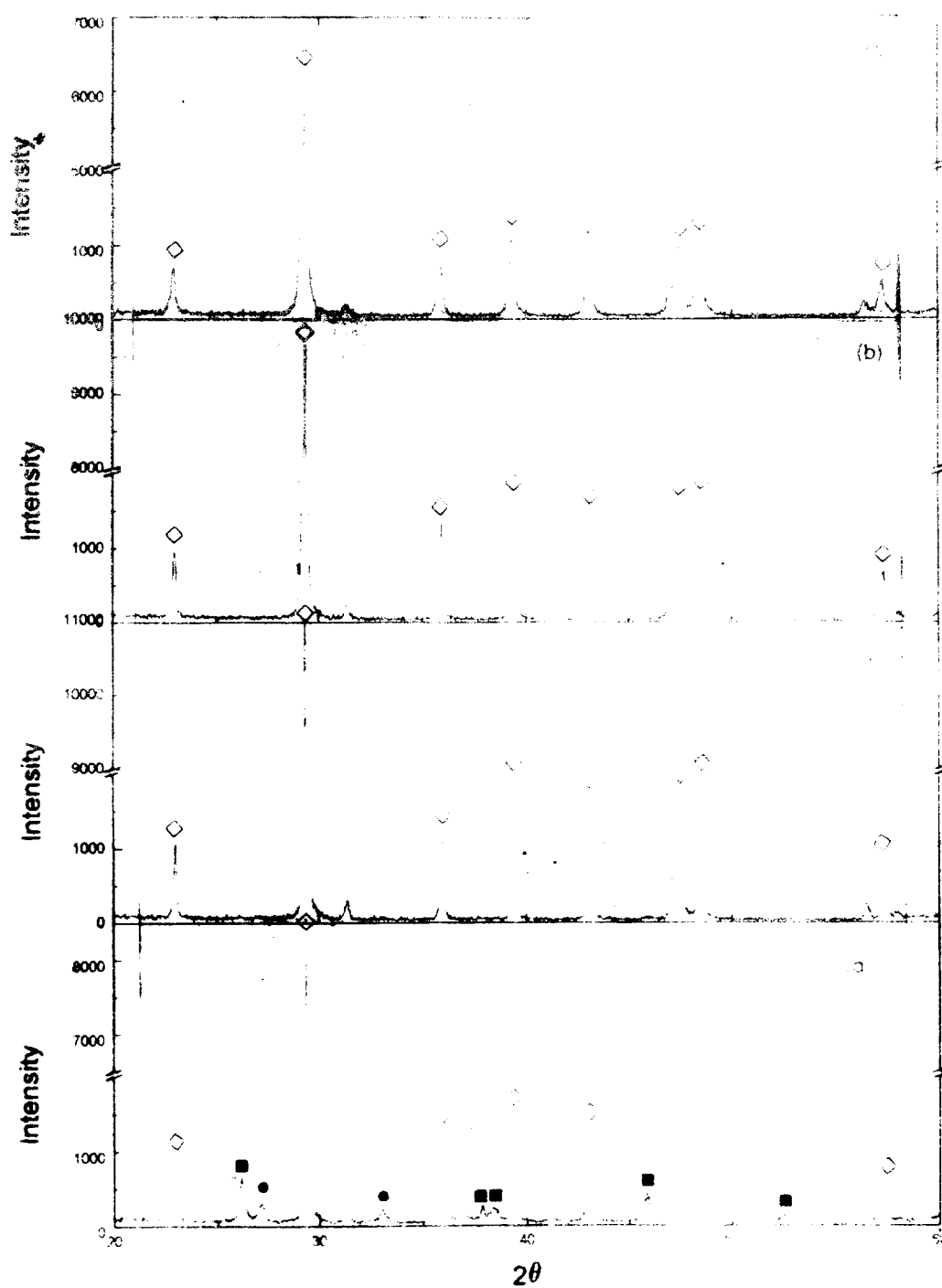


Fig. XRD results of the samples crystallized in water of which temperature is (a) 5°C, (b) 25°C, (c) 60°C, (d) 80°C (\blacktriangledown : Ca(OH)_2 , \diamond : Calcite \bullet Vaterite, \blacksquare : Aragonite)

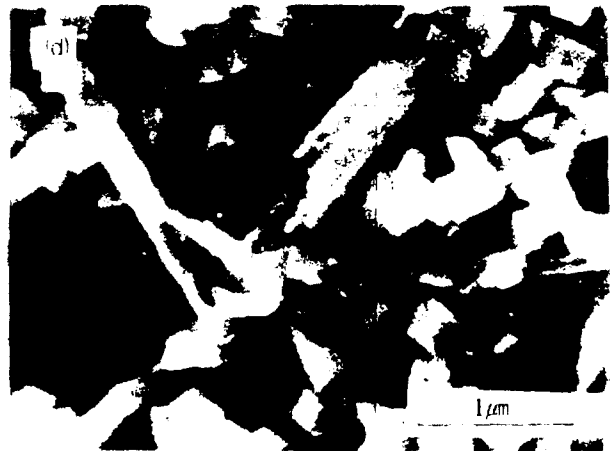
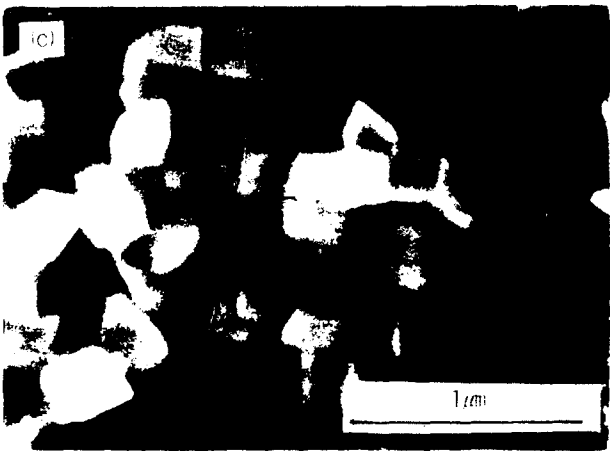
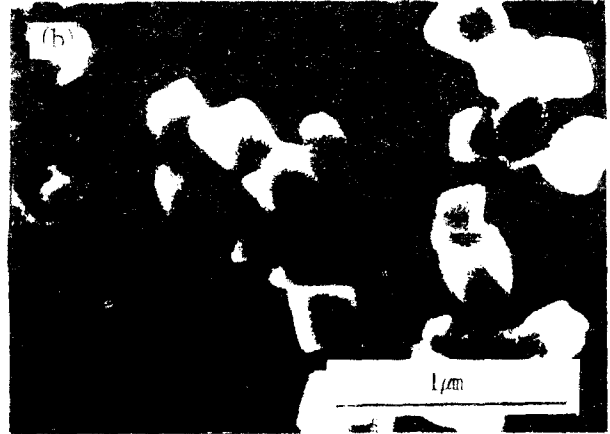


Fig. Electron micrographs of the crystallized powder by stirring gel in water ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20g)
Temp. of water : (a) 5°C, (b) 25°C, (c) 60°C, (d) 80°C

1. 전기전도도 및 pH의 변화

: CaO-H₂O-CO₂계와는 달리 입자의 형태 변화 없이
반응 초기에 전기전도도는 Ca(OH)₂의 용해속도와 CaCO₃의
생성 속도에 의해 변화.

반응 후반부에는 현탁액의 겔화에 의해 변화

2. Arai등은 동일한 실험에서 CaO(혹은 Ca(OH)₂)의 용해속도가 낮아졌을
때, Ca(OH)₂ + Calcite + Vaterite의 겔과를 보고

: 본 실험결과로는 Ca(OH)₂ + Amorphous CaCO₃의 겔과를 관찰됨

3. 85℃에서 건조시에는 바테라이트의 peak가 우세하였으나,
전체적으로 peak크기가 매우 작다.

: 비정질상이 결정화되어 가는 과정

4. 수중에서의 결정화

: 전반적으로 칼사이트의 침입상을 얻었으며, 80℃에서는 소량의 아라고나이트상도 얻을 수 있었다.

물의 온도는 결정화시의 다형 변화에 영향을 거의 미치지 않는다.