

## Ceramic Bubble Plate를 이용한 $C_2H_5OH-Ca(OH)_2-CO_2$ 계의 炭酸칼슘 생성 및 結晶化 研究

安芝煥 · 朴贊勳\*

韓國資源研究所 資源活用素材研究部, \*仁荷大學教 資源工學科

### Formation and Crystallization of Calcium Carbonate in $C_2H_5OH-Ca(OH)_2-CO_2$ System by Ceramic Bubble Plate Reactor.

Ji Whan Ahn and Chan Hoon Park

\*Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM)  
Minerals Utilization and Materials Division

\*Inha University, Mining and Mineral Engineering.

#### 요 약

탄산칼슘의 다형 제어물 목적으로 합성 음료, 의약품 등으로서도 폭넓게 이용되고 있는  $C_2H_5OH$ 계에서 수산화칼슘을 현탁시키고 감미제, 의약품 등의 용도로서도 이용되고 있는 에틸렌글리콜을 첨가하면서 탄산칼슘 생성 및 탄산칼슘 다형결정화 특성에 대해 연구하였다. 세라믹 bubble plate를 부착 제작한 반응기를 사용하여  $CO_2$  gas와 반응 진행시 전기전도도의 연속 측정을 통해 변화시점에서 일부 현탁액을 분리 분말화하여 X선 회절 및 전자현미경을 통해 중간 생성물과 이들이 각각 Vaterite, Aragonite, Calcite로 전이됨을 확인하였다.  $C_2H_5OH$ 에 대한 에틸렌글리콜 첨가를 10 vol%로 하여 500 ml의 반응 현탁액에 10~50 g의 수산화칼슘 첨가 변화에 따른 생성물을 조사하였다. 결정화단계에서 수산화칼슘 10 g 첨가시를 제외하고는 모든 조건에서 겔화(gelation)가 일어나며 그 생성 유지시간은 수산화칼슘 양이 많아질수록 짧아짐을 관찰할 수 있었다. 상온 상압하에서 생성되기 어려웠던 Vaterite가  $Ca(OH)_2$ 의 30 g 첨가반응계에서 구형으로 생성됨을 확인할 수 있었다. 이는 칼슘계, 흡착제 등의 기능성을 부여한 복합재료로서의 Vaterite 합성을 상온 상압하에서  $C_2H_5OH$ 계에서 다형제어 할 수 있음을 보여주었다. 탄산칼슘의 동질이상중 Vaterite는 준안정상이고 분말화 과정에서 이미 Calcite로 전이되기 쉬우나 G5 glass filter와 vacuum drier를 사용하여 안정적인 구형의 Vaterite를 확인할 수 있었다.

#### ABSTRACT

$C_2H_5OH$  system is widely used for producing synthetic beverages and pharmaceuticals. Calcium hydroxide suspension was used to control the morphology of calcium carbonate, and the characteristics of the formation and crystallization of calcium carbonate by adding ethylene glycol were determined. A reactor was made with attaching a ceramic bubble plate, and the electrical conductivity was continuously monitored during the reaction with  $CO_2$  gas. A part of the suspension was separated and powdered at the transition point. XRD and electron microscopic observation showed that the intermediate and final products were vaterite, aragonite and calcite. In this study, the volume of the ethylene glycol added to  $C_2H_5OH$  was fixed at 10 vol%. The volume of the suspension was 500 ml, and the changes of characteristics were studied along with various contents(10~50 g) of calcium hydroxide. Except in the case of 10 g of calcium hydroxide at the crystallization stage, all of products showed gelation. The more the calcium hydroxide the shorter the formation time. Also, the formation of spherical vaterite was observed when 30 g  $Ca(OH)_2$  was added. The vaterite(a compound material) can be synthesised under ambient pressure and temperature in a  $C_2H_5OH$  system by morphology control. Even though the vaterite was meta-stable phase and could be changed to calcite easily, the stable and spherical vaterite was observed by using G5 glass filters and vacuum driers.

## 1. 서 언

탄산칼슘의 결정구조로서는 육방정계의 Calcite, 사방정계의 Aragonite, Vaterite의 3가지 종류의 동질다형으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 이중 공업적으로 제조되어 여러 가지 용도로 이용되고 있는 것은 입방체 내지는 방추형의 형상을 취하는 Calcite와 침상내지는 주상의 형상을 취하는 Aragonite가 대부분이다. 한편 Vaterite는 다른 2개의 결정형과는 달리 천연적으로 존재하지 않으며  $Na_2CO_3$ 와  $CaCl_2$  등의 수용성 탄산염과 칼슘염과의 반응<sup>2)</sup>, 물유리의 존재하에 Autoclave 안에서의  $Ca(OH)_2$  현탁액과 탄산염과의 반응<sup>3)</sup>,  $CH_3OH$ 를 75 vol% 이상 포함하는  $Ca(OH)_2$  현탁액과  $CO_2$  gas와의 반응 등의 합성법이 보고 되어 있다.<sup>4-6)</sup> 생성된 입자는 분산성이 뛰어나며 또 표면활성도 다른 결정형에 비하여 높아 탄산칼슘의 응용분야를 현저하게 확장시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다.

용액으로부터의 고체석출에 있어서의 과포화도와 용액으로부터의 고체석출은 핵생성과 그 성장의 2단계 과정으로 이루어진다. 핵생성에는 균일 핵생성(homogeneous nucleation)과 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)의 2 종류가 있다. 전자는 용액내의 모든 장소에서 같은 확률로 핵생성이 일어나는 경우이다. 후자는 고체표면 등 특이한 장소에서 선택적으로 핵생성이 일어나는 경우이다. 에너지적으로는 불균일 핵생성이 균일 핵생성보다 훨씬 일어나기 쉽다. 한편 생성된 핵의 성장은 과포화 상태의 전역에서 가능하다.<sup>9)</sup>

액상중에 의한 피복형 분체입자의 합성에서는 입자를 용액중에 분산시켜서 그 표면에 피복상을 석출하는 것이 일반적이다. 이 경우 피복상의 석출속도의 제어가 중요하다. 용액에 침전제를 외부로부터 한번에 첨가한 경우, 균일 핵생성에 대한 임계치를 순식간에 넘어서 다수의 균일핵생성이 일어난다. 이 때문에 석출물의 대부분은 분체입자 표면과는 무관한 미립자가 되고 입자표면에 피복층으로서 석출되는 비율은 낮다.

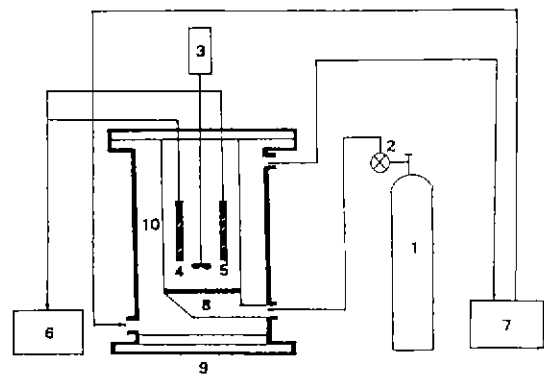
석출반응의 과포화도비가 서서히 증가하는 경우, 균일핵 생성영역에 도달하는 일 없이 불균일 핵생성 영역에서 분체입자 표면에서의 핵생성과 그 성장만이 일어나며 이 석출에서 반응층이 소비되기 때문에 과포화비는 1의 근처에서 석출반응이 계속된다. 과포화비의 상승속도가 큰 경우 불균일 핵생성 영역에서의 분체입자 표면에서의 석출반응에 의한 반응층의 소비속도가 낮으면 과포화비는 상승을 계속하여 균일핵 생성영역에 도달하여 분리된 입자가 생성된다. 이 경우 분체입자의 표면적이 크면 불균일 핵생성영

역에서의 반응층의 소비속도가 증가하여 과포화비가 균일 핵 생성영역에 도달하는 것을 방지할 수 있다. 액상중에 분리된 입자가 생성되면 이것이 피복층속에 침착하여 피복구조의 불균일화로 핵생성이 분체입자 표면에서 선택적으로 일어나 고른 피복을 얻을 수 없다.

이러한 배경에서 최근 도공지에 고풍택도와 광택도를 극단적으로 억제하는 저광택지 일명 매트코트지가 있다. 매트코트지용의 도공안료에는 지면의 평활성을 그다지 손상시키지 않고 저광택도를 요구하기 때문에 탄산칼슘 이외의 안료를 사용하는 것은 개발되지 않았다. 최근 2-3  $\mu m$ 의 구상에 응집한 탄산칼슘(즉 Vaterite) 안료의 연구가 주목받고 있다. 이는 입경 0.1-0.15  $\mu m$ 의 단일입자가 단단히 응집한 균일한 구상을 이루고 구상경은 0.5-5  $\mu m$ 의 범위에서 제어 생성하는 것이 가능하기 때문에 매트코트지 이외에도 특수지용의 안료로서도 기대되기 때문이다.

본 연구는 균일 핵생성의 유도를 위해 기존에 사용하였던 bubbler의 장입에 의한 불균일 핵생성유도 반응과는 상이하게 평균 4  $\mu m$ 의 다공질 세라믹 bubbler로 제작한 반응기를 사용하여  $C_2H_5OH$ 계의 상온상압하에서 Vaterite의 생성 가능성을 확인하였으며 세라믹 bubble plate를 이용한  $C_2H_5OH$ 계에서  $Ca(OH)_2$  첨가량 변화에 따른 탄산칼슘 중간생성물의 결정화 경향을 검토하였다.

## 2. 실험방법 및 장치



- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1 $CO_2$ gas cylinder | 6 recorder             |
| 2 gas regulator       | 7 water bath           |
| 3 stirrer             | 8 ceramic bubble plate |
| 4 conductivity meter  | 9 reactor              |
| 5 pH meter            | 10 jacket cooler       |

Fig. 1. Schematic of experimental apparatus in  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system.

## 2.1. 시료

출발물질로는 순도 99%의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였다. 이를 현탁액으로 만들기 위해 사용된 용매는 순도 99.8%의 에탄올(Merck사, Germany)이었으며, 현탁액과의 반응을 위해 사용된  $\text{CO}_2$  가스는 그 순도가 99.5%였다. 또한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도를 증가시키기 위해 순도 99.9% 에틸렌글리콜( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ , Arondale Co.)을 첨가제로 사용하였다.

## 2.2. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 표시하였다. 반응에 사용된 반응기는 pyrex유리로 제작되었으며 여기에 세라믹 bubble plate를 부착시켜  $\text{CO}_2$  가스와 반응시켰다. 에탄올과 에틸렌 글리콜을 vol% 9 : 1로 하여 전체 현탁액의 총용량을 500 ml가 되도록 한 후,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 10~40 g까지 변화시켜 가면서 현탁액을 제조하였다. 이렇게 만들어진 현탁액을 600 rpm의 고정된 속도로 교반시키면서, 평균 4  $\mu\text{m}$ 의 다공질 세라믹 bubble plate를 통해  $\text{CO}_2$  가스를 1 l/min의 주입속도로 고정시켜 반응시켰다.

반응이 진행되는 동안의 현탁액 내부에서 일어나는 변화를 관찰하기 위해서 실험장치내에 전기전도도 측정기(Electrical Conductivity Meter, TOA CO., Ltd)와 pH Meter(Corning CO., Ltd)를 장치하였고, 이들 장치로 측정값의 변화 현상이 일어나는 지점들에 대해 시료를 채취하여 분석을 행하였다. 채취한 시료중 겔화가 일어나지 않은 중간생성물의 경우에는 65°C에서 건조하였으며, 겔(gel)상태로 얻어진 최종생성물은 일부 결정화를 억제하기 위해 5°C이하에서 보관하였으며, 나머지 일부는 65°C에서 보관하여 겔이 풀어지면 액상을 분리시키고 다시 건조하였다. 이렇게 해서 얻어진 시료는 XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX IIA 2Kw RIGAKU)와 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL)을 통하여 그 형상 및 다형(Morphology)을 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CO}_2$ 계에서 반응시킨 결과 10 g의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 넣은 경우를 제외하고서는 모든 경우에 겔화

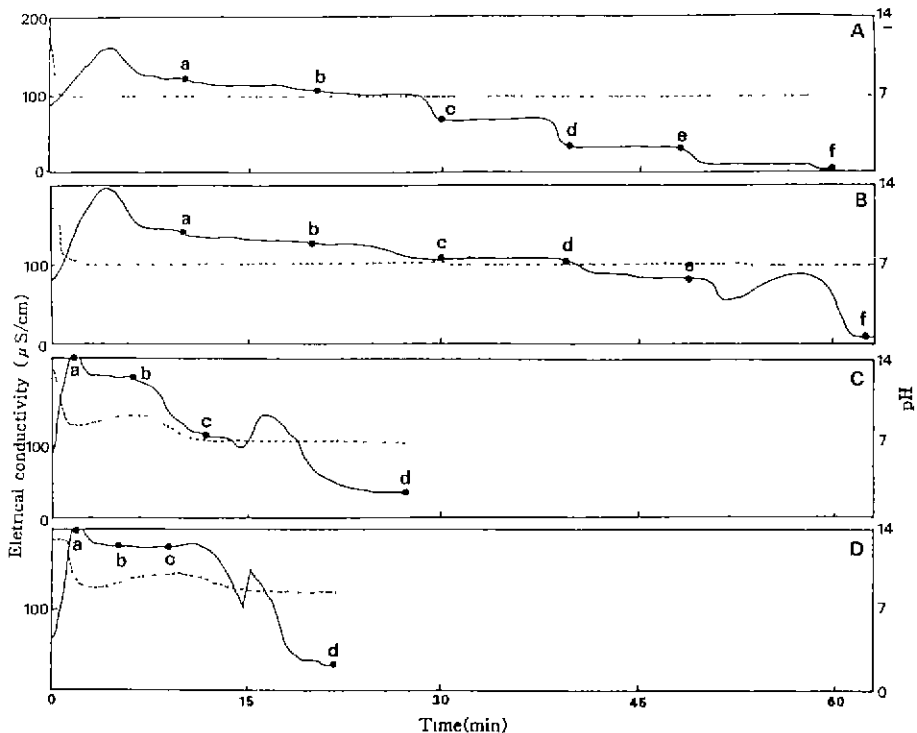


Fig. 2. Electrical conductivity and pH curve of  $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CO}_2$  system (A :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , B :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  20 g, C :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  30 g, D :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  40 g)

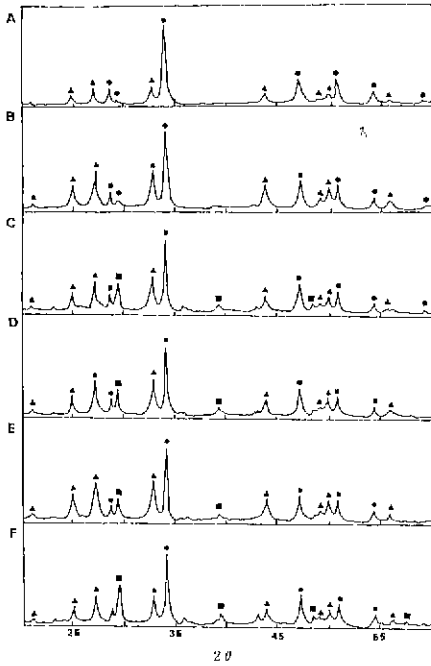


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system ( $Ca(OH)_2$ : 10 g, ● :  $Ca(OH)_2$ , ▲ : Vaterite, ■ : Calcite, ○ : Aragonite).

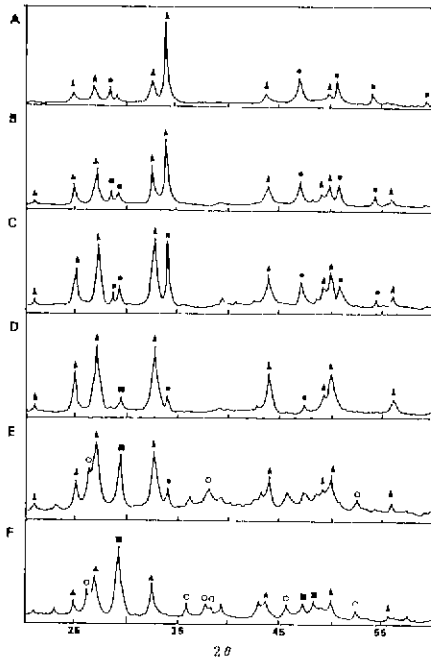


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system. ( $Ca(OH)_2$ : 20 g, ● :  $Ca(OH)_2$ , ▲ : Vaterite, ■ : Calcite, ○ : Aragonite)

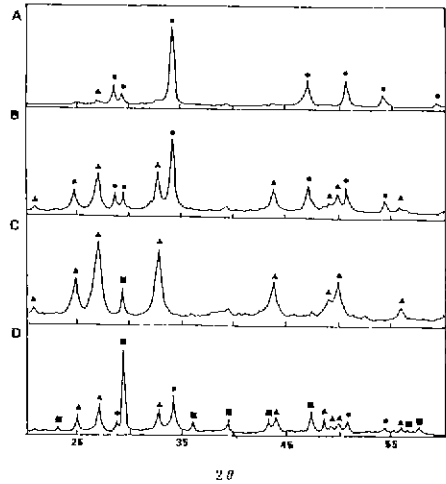


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system. ( $Ca(OH)_2$ : 30 g, ● :  $Ca(OH)_2$ , ▲ : Vaterite, ■ : Calcite, ○ : Aragonite)

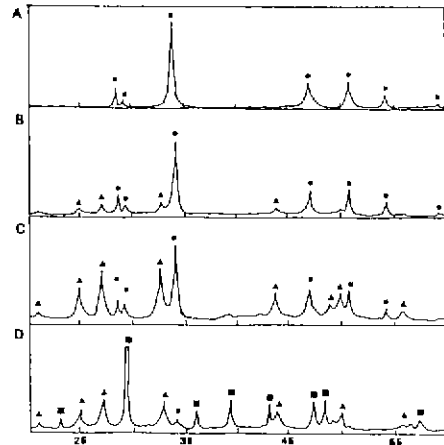


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system. ( $Ca(OH)_2$ : 40 g, ● :  $Ca(OH)_2$ , ▲ : Vaterite, ■ : Calcite, ○ : Aragonite)

(gelation)가 일어나는 것을 관찰할 수 있었으며, 겔의 발생 기간은  $Ca(OH)_2$ 의 첨가량이 많아질수록 짧아짐을 쉽게 관찰할 수 있었다.

### 3.1. pH 및 전기전도도의 변화

반응 용매로 물을 사용하는 경우에 pH의 변화는 탄산화 반응이 진행되면서 일정 반응시간후 pH 12~13에서 반응중 결점인 약 pH 6정도로 유지되나,  $C_2H_5OH$ 를 반응용매로 사용하는 경우에는 다른 양상을 보였다.  $Ca(OH)_2$ 의 양이 30 이하에서는 반응이 시작됨과 동시에 pH가 급격히 떨어져 약

pH 8에서 유지시간이 길었으나, 40 g 이상 첨가반응에서는 pH가 1차적으로 10정도까지 떨어진 후 다시 반응이 종료될 때 약 pH 8까지 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 에 불용인데 그 용해량은 에틸렌 글리콜 첨가량의 증가에 수반되어 증가되기 때문에,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CO}_2$ 계의 탄산화 반응을 진행하면서 비정질 탄산칼슘의 무정형을 확인할 수 있다. 탄산칼슘은  $\text{CO}_2$  가스를 과잉 포함하는 용액에서는 탄산수소 칼슘  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$  형태로 용해하며 그 용액에서  $\text{CO}_2$  가스를 방출하면 다시 탄산칼슘 침전에 의해 생성된다. 중간생성물의 응집물은  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  속의  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 의 과포화 용액에서 반응초기에 있어서

한꺼번에 침전하는 것에 의해 얻어지고 이 침전은  $\text{CO}_2$  가스를 더 투입하면 일단 용액으로 되고 그후  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 기화에 의해 급격히 용해도가 떨어지고 미세한 핵을 다수 생성하는 것에 의해 중간생성물이 생성하는 것으로 사료된다. 이때 온도는 지속적으로 상승하다가 켈화가 완전히 끝날 무렵부터 서서히 떨어지는 현상이 나타났다.

Fig. 2는 반응이 진행되는 동안의 전기전도도의 변화 곡선이다. 반응이 시작되면, 전기전도도는 급속히 상승하다가 동일한 변화패턴으로 떨어지며, 마지막 단계의 강하가 이루어지면서 완전한 켈화가 일어났다.

반응 현탁액의 pH는  $\text{CO}_2$  가스 도입 후에서 부터 반응종

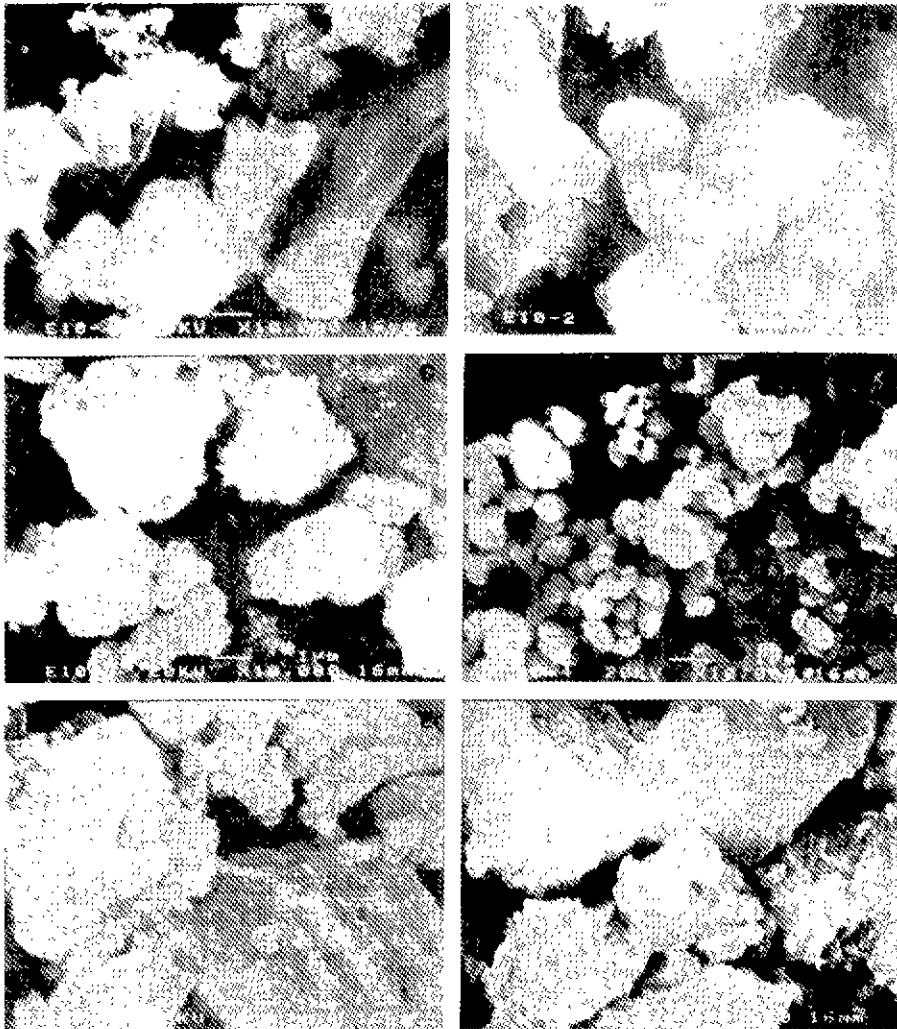


Fig. 7. SEM of  $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CO}_2$  system.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 10$  g, Conductivity change pattern A in Fig. 2

A : point a, B : point b, C : point c, D : point d, E : point e, F : point f

료후까지 거의 일정한 값을 나타내었다.  $CO_2$  gas 도입후 전기전도도의 상승은  $CO_2$ 와  $H_2O$ 와의 반응에 의한  $HCO_3^-$  및  $CO_3^{2-}$  이온의 생성과 나아가 이들 이온과  $Ca(OH)_2$ 와의 반응에 의한  $OH^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $CaOH^+$ 이온의 생성 때문으로 생각된다.

이중  $OH^-$  이온이 수산화칼슘이 탄산칼슘보다 용해도가 높은 점과 용액의 전기전도도와  $Ca^{2+}$  이온 농도의 변화양상이 유사한 점으로 보아 용존 수산화칼슘이 전기전도도의 중요한 영향을 미친 것으로 본다. 최대치에 도달했던 전기전도도 값이 반응시간이 경과됨에 따라 점차로 저하하여  $Ca^{2+}$  이온농도가 최저로 도달 하였으며, 탄산화 반응은 이 단계

에서 종료한 것으로 보여진다.

### 3.2. 다형 및 결정화

Fig. 3~6의 형상은 각각의  $Ca(OH)_2$  양의 첨가량 변화에 따른 전기전도도 변화단계에 따라 채취한 중간생성물 들의 XRD 결과이다. 전반응에서 공통적으로 시간경과에 따라 수산화칼슘의 피크는 작아졌다. 겔화가 일어난 최종 생성물의 경우 30 g 이하에서는 그 피크가 소멸되었으나, 40 g 이상에서는 남아 있는 것을 볼 수 있다 또한 Vaterite와 Calcite의 피크 모두 반응시간 경과에 따라 커지는 것을 관찰할 수 있었다.

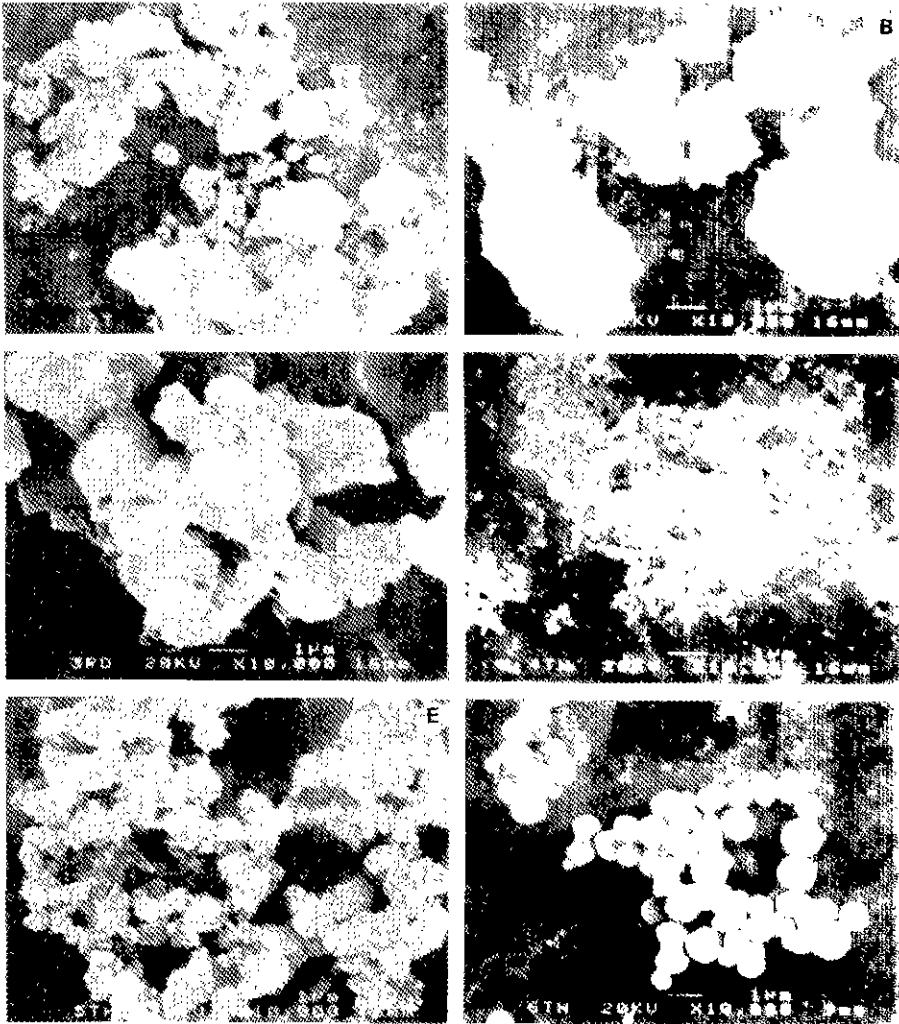


Fig. 8. SEM of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system.  $Ca(OH)_2$  20 g, Conductivity change pattern B in Fig. 2 A. point a, B. point b, C: point c, D: point d, E: point e, F: point f

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양이 30 g 이하에서는 겔화가 일어나기 전에 반응이 완전히 종료됨을 알 수 있으나, 40 g 이상에서는 반응이 완전히 끝나기 전에 겔화가 일어나  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 최종 생성물에 남게 되는 것을 알 수 있었다. 중간 생성물의 경우 반응 후에 60°C로 건조한 것을 시료로 사용하였으나, 겔화가 일어난 것의 경우에는 20°C의 것을 제외하고는 모두 5°C이하로 냉장시킨 것을 사용하였는데, 겔은 60°C로 보관한 것과 5°C이하로 보관한 것 모두 일정시간이 지난 후에 다시 현탁액 상태로 변했으나 그 시간은 60°C의 경우가 훨씬 빨랐다.

냉장상태의 겔이 풀린 용액상태로 보관한 것은 건조 상태에서 보관한 것에 비해 물질의 확산 속도 등이 상 변화에 훨씬 유리한 환경을 제공하므로 용액상태로 일정시간(XRD결과는 1주일이 지난 후 찍은 것임)이 지난 후에 건조 시킴에 따라 안정된 Calcite 형태로 변화되어 있는 것으로 고찰된다.

XRD 결과에서 주목할 만한 것은 생성된 Vaterite의 피크 크기가 표준 피크보다 상당히 작은 것은 반응 초기의 수산화칼슘의 피크 크기와 비교점토하면, 이는 우선 비정질의

탄산칼슘이 생긴 후 점점 Vaterite로 전이되어 결정화되는 것으로 고찰할 수 있다. 또한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 30 g 첨가반응계에서는 거의 대부분이 Vaterite 생성단계가 있음을 확인할 수 있으며, Vaterite 피크가 작은 초기 단계에서는 Calcite의 피크가 거의 발견되지 않는 것으로 일단 생성반응 결정화 단계는 Vaterite가 생성된 후 이 중간생성물이 변화하여 Calcite로 안정화됨을 유추할 수 있었다. 따라서 수산화칼슘이  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ 계에서 반응경과에 따른 생성물의 결정화 단계를 다음과 같은 경로로 전이됨을 확인하였다.

수산화칼슘 → 비정질 탄산칼슘 → Vaterite → Calcite

Fig. 7~12는 생성물들의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 겔 상태의 시료를 상온에서 보관한 것은 1주일이 지난 후에도 겔 상태가 안정하였다. 최종생성물과 중간생성물의 XRD결과와 SEM결과를 비교해 보았을 때 두 경우에 동일하게 Vaterite와 Calcite의 피크가 존재하지만, 그 크기는 최종생성물에서는 0.5  $\mu\text{m}$  정도로 균일하게 나온 반면에, 중간생성물의 경우 아주 작은 입자들의 응집체로 보인다. 또한 최종생성물에서의 Calcite 피크가 겔화가 일어나기 바로 전에 채취한 시료의 그것과 비교해 볼 때 매우

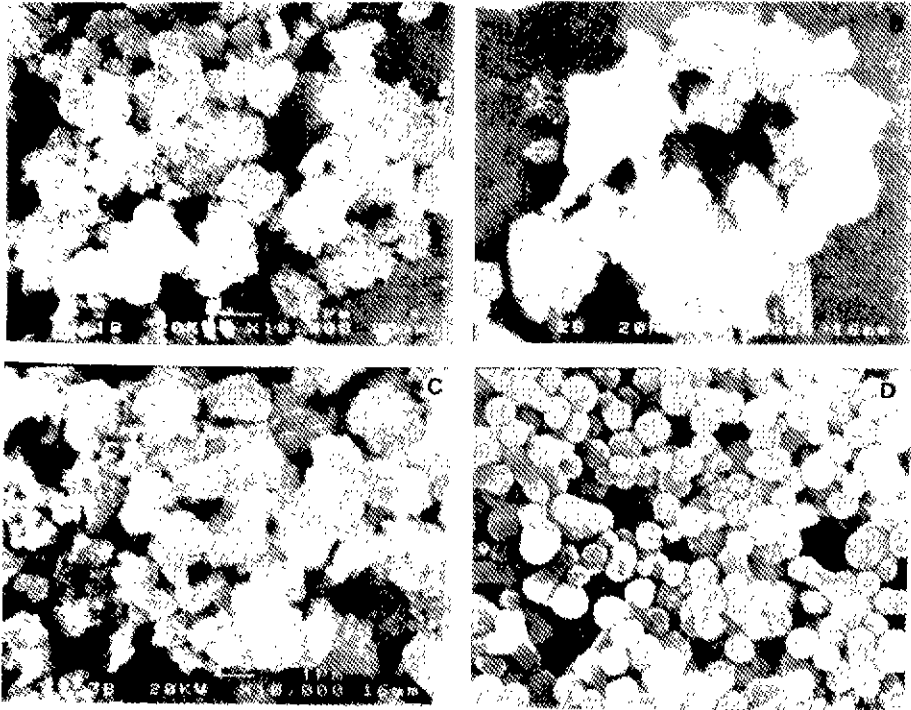


Fig. 9. SEM of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ - $\text{CO}_2$  system

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  30 g, Conductivity change pattern C in Fig. 2

A : point a, B : point b, C : point c, D : point d. E : point e, F : point f

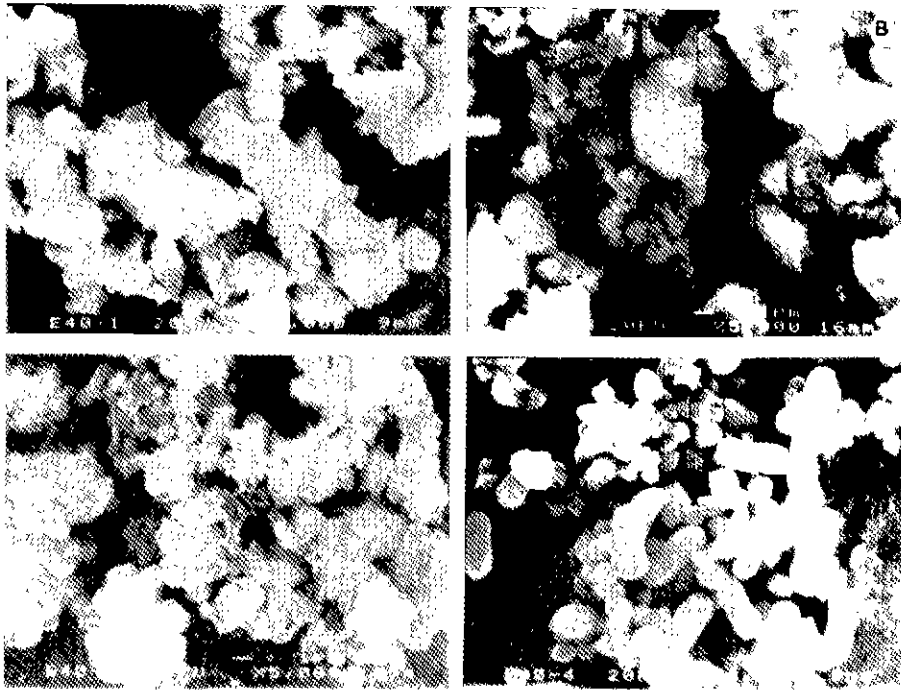


Fig. 10. SEM of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system.

$Ca(OH)_2$  : 40 g, Conductivity change pattern D in Fig. 2

A : point a, B : point b, C : point c, D : point d

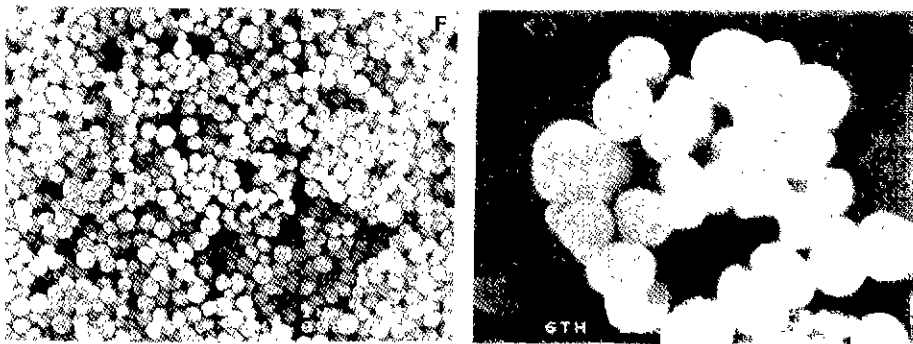


Fig. 11. SEM of  $Ca(OH)_2-C_2H_5OH-CO_2$  system.

$Ca(OH)_2$  : 20 g F : Conductivity change value point f Vaterite (spherical)

크게 상승한 것을 볼 수 있는데, 이러한 현상들은 반응 이후의 보관 및 건조 과정에서 차이 때문으로 생각되어진다.

젤화가 일어나기 전의 사진들은 무정형의 용집이 심한 형태를 나타내었으나, 젤화가 일어난 최종 생성물은 30 g의 경우에는 대부분이 완전한 구형의 입자이며, 아령형태의 입자도 일부 보이나 이는 구형의 입자 두께가 neck

을 이루고 있는 모습과 흡사하였다. 그러나 40 g이상의 경우에는 정육면체형과 방추형의 입자들이 구형의 입자들과 혼재되어 있음을 XRD 결과와 비교해 볼 때 알 수 있다. 결과적으로 XRD로 확인할 수 있었던 결정화 단계를 SEM에서도 구형의 Vaterite와 침상의 Aragonite 등을 확인할 수 있었다. 기존 연구에서 상온상압하에서 합성할 수 없었던 Vaterite의 합성에 대한 가능성을 확인할 수 있었



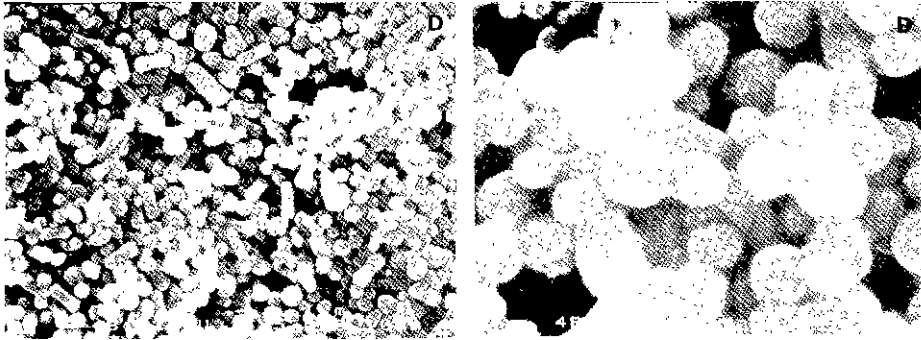


Fig. 12. SEM of  $\text{Ca(OH)}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-CO}_2$  system.

$\text{Ca(OH)}_2 \cdot 30 \text{ g D}$  : Conductivity change value point d Aragonite(rod-like or needle-like)+Vaterite(spherical)

고 준안정한 상태에서 분말화 확인이 어려웠던 것을 G5 glass filter로 흡인여과하고 Vacuum drier를 사용함에 따라 XRD 및 SEM에서 안정적으로 결정화된 것을 확인할 수 있다. 이를 기초로 차후 연구에서는 확인된 생성조건 중심으로 합성조건확립을 위한 연구가 수행될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1.  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 양이 30 g 이하에서는 겔화가 일어나기 전에 반응이 완전히 종료됨을 알 수 있으나, 40 g 이상에서는 반응이 완전히 끝나기 전에 겔화가 일어나  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 최종생성물에 남게 되는 것을 알 수 있었다
2. 전기전도도가 상승하는 단계는  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 용해도가  $\text{CO}_2$  가스의 도입에 의해 증가하여, 전체적인  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 증가하며, 여기서 나오는  $\text{OH}^-$  이온은  $\text{CO}_2$ 가스와 즉시 반응하여  $\text{HCO}_3^-$ 이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온을 생성하여 pH가 떨어지는 것으로 보여진다. 최고점에 도달한 후 감소되는 과정에서는 이러한 용해가 계속 일어나는 상황에서 탄산칼슘의 생성이 본격화되면서 전기전도도가 1차적으로 떨어지며, 이후 단계에서는 겔화가 일어나면서 점도가 증가해 이온의 용액내 이동 속도의 감소가 일어난 것으로 고찰된다.
3. 에탄올계에서의 반응 메커니즘은 반응이 일어나는 동안 전기전도도는 이 중  $\text{OH}^-$  이온이 당량 전기전도도가 가장 높으며,  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{OH}^-$  이온을 전기전도도 결정의 주요 이온이었다.

4.  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 30 g 첨가반응계에서는 거의 대부분이 Vaterite 생성단계가 있음을 확인할 수 있음에 따라 상온 상압하에서  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 에서 합성 가능성을 확인할 수 있었다
5. 수산화칼슘이  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  반응경과에 따른 생성물의 결정화 단계는 비정질 탄산칼슘이 생성되었다가 Vaterite로, 최종 결정화는 Calcite로 전이됨을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. 作花濟夫, 石膏の石灰. No. 163, 163 (1979).
2. 井上喜龜, 金治幸雄, 表面. 7. 665 (1969).
3. 日特公, 昭42-22543(東亞合成化學工業).
4. 松本恒隆, 日本接着劑協會誌, 21. 414 (1985).
5. 采原久夫, 大分縣工業試驗所, 昭和 60年度業務年報, 64 (1985).
6. K. Kamiya, S. Sakka, Gypsum & Lime, 163 (1979) 23.
7. A. Tsutsumi, J. Y. Nieh, L. S. Fan, Ind. Eng. Chem. Res. 30(1991) 2328
8. V. A. Juvekar, M. M. Sharma. Chem. Engng Sci., 28 (1973) 825.
9. 猿橋勝子, “天然水中の物質代謝の研究, 水中の炭酸物質の平衡濃度比について”, 日化. 76 (1955) 1294.
10. 城野和三郎, “炭酸カルシウムの結晶生成條件”, 工化, 60 (1957) 515.
11. T. Foxall, G. C. Peterson, H. M. Rendall, A. L. Smith. J. chem. Soc. Faraday Trans. 75, 1034-1039.