

탄산칼슘 제조 공정에서 전도도를 이용한 반응 특성 연구

황정우, 이윤, 류호정¹, 이동현*
 성균관대학교 화학공학과
¹한국에너지기술연구원
 (dhlee@skku.edu*)

**A Study on Characteristics of Reaction by Measuring the Conductivity
 in Calcium Carbonate Production**

Jung-Woo Hwang, Yoong Lee, Ho-Jung Ryu¹, Dong-Hyun Lee*
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
¹Korea Institute of Energy Research
 (dhlee@skku.edu*)

서론

탄산칼슘(calcium carbonate)은 자연에서 존재하는 풍부한 자원광물 중의 하나이고, 결정 형태에 따라 calcite, aragonite 그리고 vaterite로 구분된다[1,2]. 자연에 존재하는 대부분의 석회석은 calcite로 가장 안정한 형태의 탄산칼슘이며, vaterite는 자연에는 거의 존재하지 않는 매우 불안정한 입자로 알려져 있다. 따라서 vaterite는 주로 합성에 의해 제조될 뿐만 아니라 제조된 vaterite는 안정한 결정형태인 calcite로 쉽게 결정화 반응이 일어난다[3].

탄산칼슘은 공업적으로 형상, 입도 제조법에 따라 보통 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘으로 분류하며 침강성 탄산칼슘은 조건에 따라 여러 가지 미세한 입자 크기로 제조 가능하면서 규칙적인 형태로 만들 수 있기 때문에 고무, 제지 그리고 플라스틱 등의 용도에 많이 이용되고 있다. 또한 침강성 탄산칼슘은 세 가지 제조법(탄산가스화법, 석회-소다법, 소다법) 중에서도 탄산가스화법이 많이 활용되고 있다[4].

탄산가스화법에서는 현탁액의 농도, CO₂ 가스 농도, 가스 유량, 반응온도 등의 다양한 반응조건에 따라 무정형, 입방형, 방추형, 침상형, 구형 등과 같은 다양한 형태의 탄산칼슘 입자들이 제조된다[4].

본 연구에서는 탄산가스화법을 사용하여 탄산칼슘 제조 공정에서 시간에 따른 전도도의 변화를 통해 반응속도와 반응 종결점을 결정하고자 했으며 반응속도는 전도도 측정에 의한 Ca²⁺ 이온의 변화를 분석했으며 변화하는 각 전도도의 정해진 point에서 시료를 채취한 후 IR를 분석해 탄산칼슘의 반응 종결점을 결정하였다.

실험

본 실험에서 사용한 반응기는 Fig. 1과 같이 높이가 100cm, 직경이 11cm이고 중앙에 직경 4cm인 튜브가 들어있는 8L 용량의 원통형 아크릴 반응기를 사용하였다. 반응기 밑에는 4개의 gas distributor가 들어있으며 각각의 gas distributor에는 1mm의 홀이 4개가 있다. 실험에 사용한 3차 증류수는 5L이며 gas의 유량은 air와 CO₂ 가스를 합하여 4.2 L/min으로 일정하게 유지하였다. 반응 변수는 3차 증류수 1L당 수산화칼슘 사용량을 1.11 ~ 5.55g로 변화시켰다. 반응이 진행되는 동안 전도계와 pH meter를 사용하여 전기전도도와 pH를 연속적으로 측정하였으며 pH meter는 computer와 연결되어 데이터를 자동적으로 저장될 수 있게 하였다. 수산화칼슘 현탁액에 이산화탄소를 주입하여 합성한 탄산칼슘은 거름종이를 사용하여 용액과 분리한 후 80°C에서 24시간 건조시켜 후 FT-IR를 분석하였다.

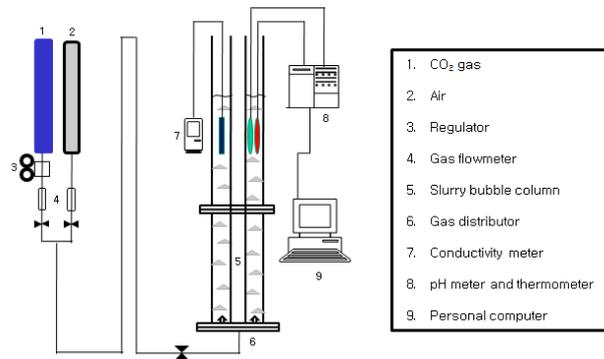


Fig.1. Slurry bubble column system 개략도.

결과 및 토론

수산화칼슘의 사용량은 반응 시간에 영향을 주며 수산화칼슘의 사용량이 증가할수록 반응 시간은 길어진다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 수산화칼슘의 사용량을 달리하여 pH를 측정해 본 결과 반응 시간이 수산화칼슘의 사용량이 증가함에 따라 반응 시간도 길어진다는 사실을 확인할 수 있었다(Fig. 2).

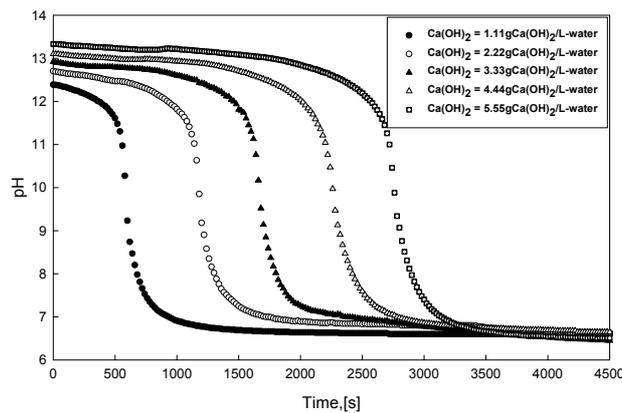
Fig.2. CO₂ 유량이 0.2 L/min으로 일정할 때, Ca(OH)₂ 사용량에 따른 pH 변화.

Fig. 3은 수산화칼슘 현탁액이 탄산화반응 시의 pH와 전기전도도의 변화곡선을 나타낸 그림으로 초기 pH는 12 ~ 13정도를 나타내며 반응이 진행되면서 pH는 거의 변화하지 않다가 그 이후 급격하게 감소하는 경향을 보이며 반응 종결점에서 pH는 6 ~ 7정도를 나타낸다. 그러나 전기전도도 곡선을 살펴보면 수산화칼슘의 사용량이 1.11g Ca(OH)₂/L-water에서는 전기전도도 곡선상의 최저치 이후 1차적인 회복구간이 나타나지만 수산화칼슘의 사용량이 5.55g Ca(OH)₂/L-water에서는 전기전도도 최저치 이전 1차적인 회복구간과 전기전도도 최저치 이후 2차적인 회복구간이 나타나게 된다. 먼저 전기전도도 최저치 이전의 회복구간이 나타나는 원인은 5.55g Ca(OH)₂/L-water에서는, 수산화칼슘의 용해도가 25°C 기준으로 0.159g Ca(OH)₂/100ml-water이므로, 아직 용해되지 않고 남아있던 수산화칼슘이 반응이 진행되면서 연속적으로 녹아들어가기 때문이며 전기전도도 최저치 이후의 회복구간이 나타나는 원인은 생성된 탄산칼슘이 용해도가 높은 탄산수소칼슘으로 재용해하기 때문이다[5].

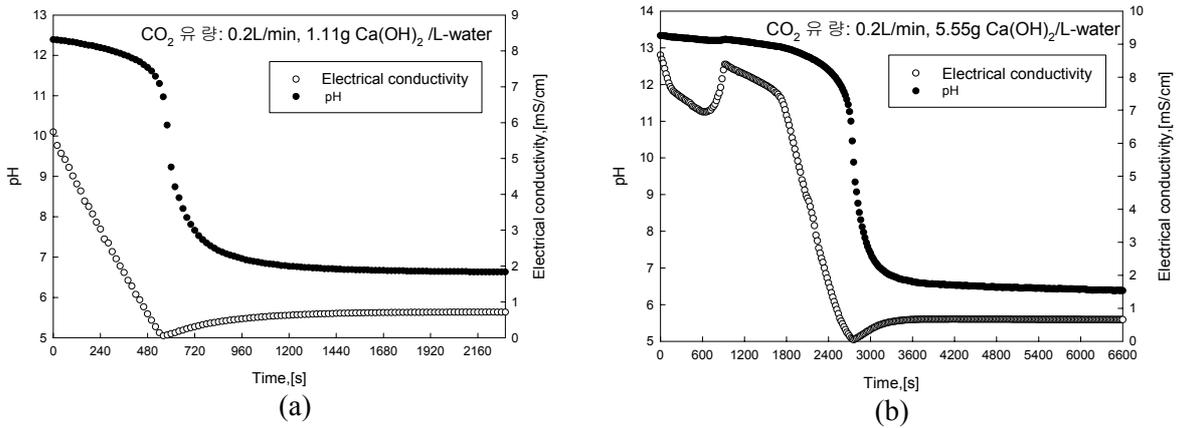


Fig.3. pH와 전기전도도 변화곡선 (a) 1.11g Ca(OH)₂/L-water (b) 5.55g Ca(OH)₂/L-water

종래의 연구에서는 탄산화반응에 대한 반응 종결점은 전기전도도 곡선상의 최저치에 대응한다고 보고하였다 [5]. 그러나 본 실험에서는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 곡선상에서 최저치 이후 다시 전도도가 증가하는 곡선을 나타내고 있으며 최저치의 전도도 값 또한 0이 아닌 약 0.1 mS/cm가 나타나므로 반응 종결점에 대해서 확인할 필요가 있다. 따라서 Fig. 4에서 탄산화반응이 진행되는 동안 정해진 point에서 IR를 측정하여 분석하여, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

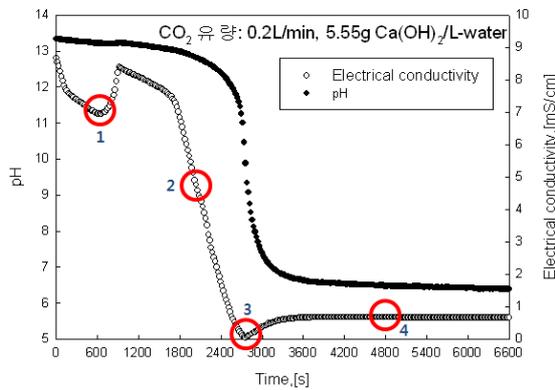


Fig.4. 전기전도도 변화 곡선에서 구간별 point.

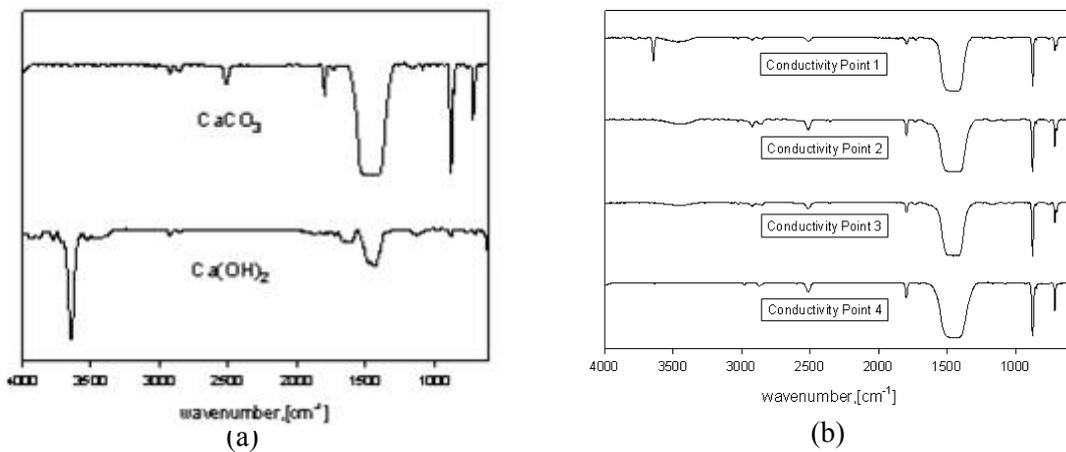


Fig.5. (a)CaCO₃와 Ca(OH)₂ 의 FT-IR, (b)Conductivity point에서의 FT-IR.

Fig. 5 (a)는 CaCO_3 와 Ca(OH)_2 의 FT-IR를 나타낸 그림으로 Fig. 5 (a)와 (b)를 비교하여 분석해 보면 point 1에서는 용액 내 고체 상태로 존재하는 수산화칼슘이 계속적으로 녹아 들어가는 상태이기 때문에 OH기의 세기가 크고 반응이 진행될수록 OH기가 사라진다는 것을 확인할 수 있었다. 전도도 곡선의 최저치인 point 3에서도 OH기 완전히 사라진 상태는 아니었으며 그 이후의 회복구간인 point 4에서 OH기가 완전히 사라진 상태를 확인할 수 있었다.

수산화칼슘의 사용량이 5.55g Ca(OH)_2 /L-water에서는 전기전도도가 최저값을 나타내기 이전에 1차적인 회복곡선이 나타나는데 이는 용액 내 고체 상태로 존재하는 수산화칼슘의 용해속도와 반응에서 소모되는 Ca^{2+} 이온의 balance차에 의하여 나타나는 것으로 판단된다.

따라서 수산화칼슘 사용량이 5.55g Ca(OH)_2 /L-water에서의 전기전도도 곡선을 살펴보면 초기에 Ca^{2+} 이온이 탄산칼슘으로 반응하는 속도가 물에 용해되는 Ca^{2+} 이온의 속도보다 빨라 전기전도도 수치가 떨어지지만 1차적인 회복 구간에서는 탄산칼슘으로 반응하는 Ca^{2+} 이온보다 물에 용해되는 이온의 속도가 더 빠르기 때문에 Fig. 3의 (b)와 같은 결과가 나타난 것이다.

결론

탄산화반응에서 반응이 진행되는 동안 pH는 거의 변화하지 않다가 급격하게 감소하는 경향을 보여 pH측정은 반응 진행 상태를 확인하는데 있어 유효한 방법으로는 생각되지 않는다. 그러나 전기전도도 측정에서는 반응 진행상황을 어느 정도 예측할 수 있다는 점에서 보다 유효한 수단이라 판단된다. 또한 반응 종결점에 있어서 전도도의 최저치가 아닌 그 이후 거의 변화가 없는 구간에서 반응이 종결되었음을 FT-IR peak로 확인하였다.

참고문헌

1. W.D. Carlson and R.J. Reeder, Mineralogical Society of America, 11, 191(1975).
2. J.W. Park, J.S. Kim, J.W. Ahn and C. Han, J. Korean Ind. Eng. Chem., 17, 1, 67-72(2006).
3. S.G. Lyu, N.K. Park, G.S. Sur and T.J. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem., 12, 2, 174-180(2001).
4. Y.C. Kang, J.P. Park and S.B. Park, HWAHAK KONGHAK, 35, 2, 319-323(1997).
5. D.S. Yoo, S.W. Kang and K.R. Lee, 한국자원공학회지, 34, 60-73(1997).