

## 탄산칼슘 제조 공정에서 FT-IR를 이용한 정량 분석 및 전화율

황정우, 이윤<sup>1</sup>, 이동현\*  
 성균관대학교 화학공학과  
<sup>1</sup>단국대학교 화학공학과  
 (dhlee@skku.edu\*)

**Quantitative analysis and conversion by FT-IR spectroscopy  
 in Calcium Carbonate Production**

Jung-Woo Hwang, Yoong Lee<sup>1</sup>, Dong-Hyun Lee\*  
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University  
<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Dankook University  
 (dhlee@skku.edu\*)

**서론**

석회석산업은 석회석 및 생소석회의 단순 제조에 의한 제강, 시멘트 등의 용도로 대부분 사용되고 있으나, 고급화 및 새로운 수요(환경, 식품첨가물, 충전제, 의약품 등) 창출로 인해 다양한 분야에서 고품질의 탄산칼슘(calcium carbonate)을 필요로 하게 되었다[1]. 탄산칼슘은 결정형태에 따라 calcite, aragonite 그리고 vaterite로 구분된다[2,3]. 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[4].

탄산칼슘은 공업적으로 형상, 입도 제조법에 따라 석회석을 분쇄하여 조제하는 중질 탄산칼슘과 화학반응에 의해 합성하는 침강성 탄산칼슘으로 분류하며 침강성 탄산칼슘은 조건에 따라 여러 가지 미세한 입자 크기로 제조 가능하면서 규칙적인 형태로 만들 수 있다. 또한 침강성 탄산칼슘은 세 가지 제조법(탄산가스화법, 석회-소다법, 소다법) 중에서도 탄산가스화법이 많이 활용되고 있다[5].

탄산가스화법에서는 현탁액의 농도, CO<sub>2</sub> 가스 농도, 가스 유량, 반응온도 등의 다양한 반응조건에 따라 무정형, 입방형, 방추형, 침상형, 구형 등과 같은 다양한 형태의 탄산칼슘 입자들이 제조된다[5].

본 연구에서는 탄산가스화법을 사용하여 탄산칼슘 제조 공정에서 시간에 따른 전도도의 변화를 통해 반응 종결점을 결정하여 반응 시간에 따른 FT-IR 측정으로 CaCO<sub>3</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 정량적 분석을 통해 수율과 그에 따른 전화율(conversion)을 계산해 보았다.

**이론**

탄산칼슘과 수산화칼슘의 함량비에 따른 FT-IR peak를 Fig. 1에서 보여주고 있다. 여기서 930-730cm<sup>-1</sup>, 1833-1782cm<sup>-1</sup> 그리고 2646-2423cm<sup>-1</sup> 에서 carbonate bands peak가 측정이 되며 탄산칼슘의 함량이 많아질수록 intensity가 크게 나타난다. 수산화칼슘 spectrum에서는 O-H peak가 강하게 나타나며 탄산칼슘의 함량비가 커질수록 O-H peak가 약해진다 100% 탄산칼슘에서는 O-H peak가 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 FT-IR를 이용하여 특정 peak의 integration을 통한 탄산칼슘의 fraction은 탄산칼슘과 수산화칼슘 혼합에서 탄산칼슘의 정량적인 분석을 가능하게 하였다. 또한 Fig. 2.를 보면 carbonate bands의 세 범위 중에서 930-730cm<sup>-1</sup> 범위에서 0.995의 가장 best한 correlation coefficient가 나타났다[7].

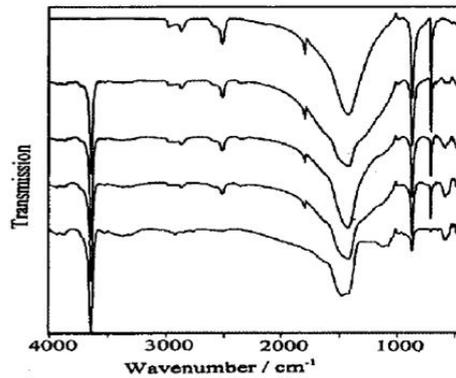


Fig.1. FT-IR peak(from top to bottom)  $\text{CaCO}_3$ ; 70%  $\text{CaCO}_3$  and 30%  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 50%  $\text{CaCO}_3$  and 50%  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 30%  $\text{CaCO}_3$  and 70%  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $\text{Ca(OH)}_2$ [Legodi et al(2001)].

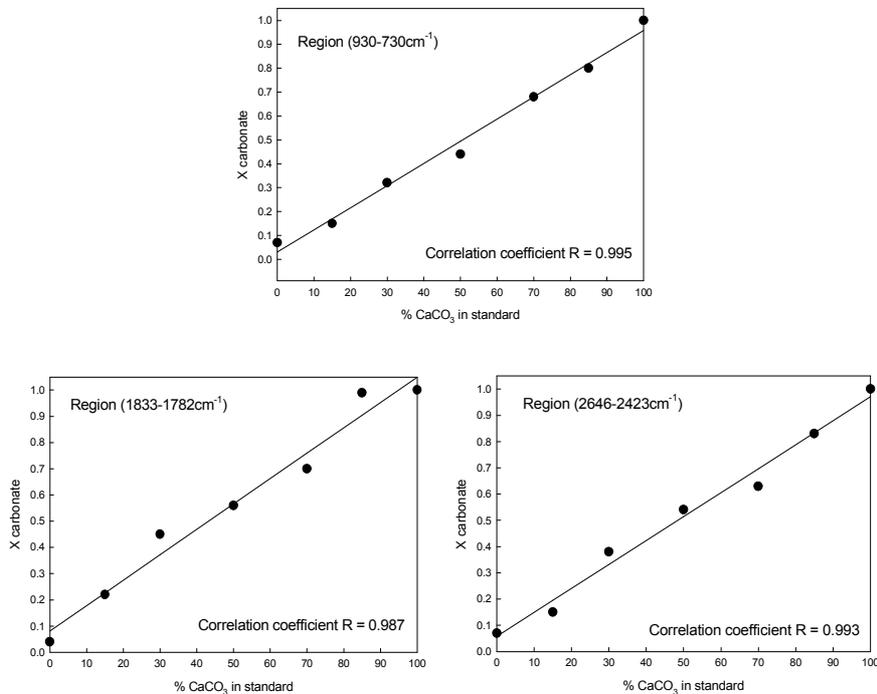


Fig.2. The analytical curves for percentage  $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$  mixtures vs fraction  $\text{CaCO}_3$  [Legodi et al(2001)].

### 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 glass beads가 바닥에서 15cm 높이로 채워져 있으며 반응기 중앙에 직경 4cm인 튜브에는 온도를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하기 위해 온도컨트롤러가 설치되었다. 실험에 사용한 3차 증류수는 5L이며 gas의 유량은 air와  $\text{CO}_2$  가스를 합하여 4.0 L/min으로 일정하게 유지하였다. 반응 변수는 수산화칼슘의 농도와  $\text{CO}_2$  가스이며 반응이 진행되는 동안 전도계와 pH meter는 computer와 연결되어 전기전도도와 pH를 연속적으로 측정하여 데이터를 자동적으로 저장될 수 있게 하였다. 수산화칼슘 현탁액에 이산화탄소를 주입하여 합성한 탄산칼슘은 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 이상 건조시킨 후 FT-IR로 분석하였다.

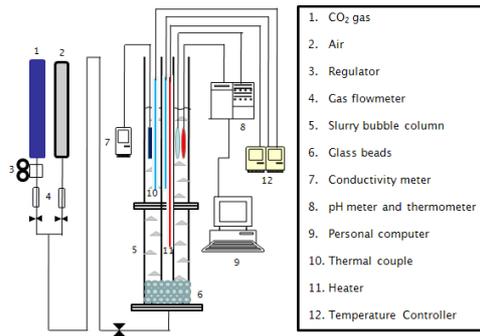
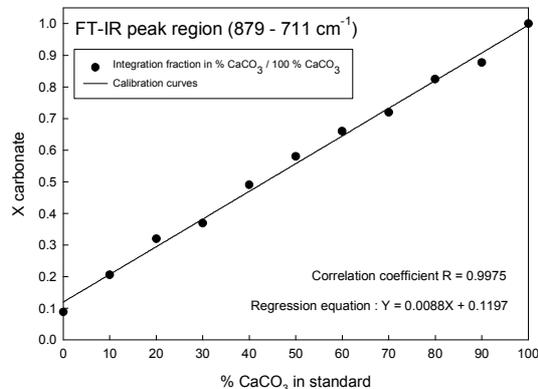


Fig.3. Schematic diagram of the slurry bubble column system.

### 결과 및 토론

탄산칼슘과 수산화칼슘의 함량비를 달리하여 FT-IR를 측정했으며, 879-711 $\text{cm}^{-1}$  범위에서  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$  mixtures vs  $\text{CaCO}_3$  fraction은 각각의 함량비에서 3번의 FT-IR 측정을 통해 얻은 peak를 intergration하여 그 평균값을 사용하였다. 또한 계산된 값들은 linear refression을 사용하여 calibration curves 및 correlation coefficient를 구하였다. Correlation coefficient의 값은 0.9975로 Legodi et al의 문헌과 비교하여 더 높게 나타났으며 이는 1번 측정하여 계산한 Legodi et al의 data보다는 3번 측정하여 그 평균값을 사용한 data가 더 correlation coefficient값이 높게 나왔으리라 판단된다. Calibration curves의 regression equation을 사용하여  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$  mixtures에서  $\text{CaCO}_3$  및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 정량을 계산하는데 이용하였다.

Fig.4. The calibration curves for percentage  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$  mixtures vs fraction  $\text{CaCO}_3$ .

0.2L/min  $\text{CO}_2$  유량과 0.56wt%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  농도에서의 전도도 곡선이며 탄산화반응에 대한 반응 종결점은 전기전도도 곡선상의 최저치에 대응한다[6]. FT-IR 측정은 반응 시간을 10분 간격으로 sample를 채치해 건조한 particle을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 또한 regression equation을 사용하여 각 포인트에서의 수산화칼슘의 양을 계산하였다. 그리고 계산한 값을 바탕으로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 conversion을 구하였으며 Fig. 6에서는 0.2L/min  $\text{CO}_2$  유량에서 수산화칼슘의 농도에 따른 conversion을 나타내었다.

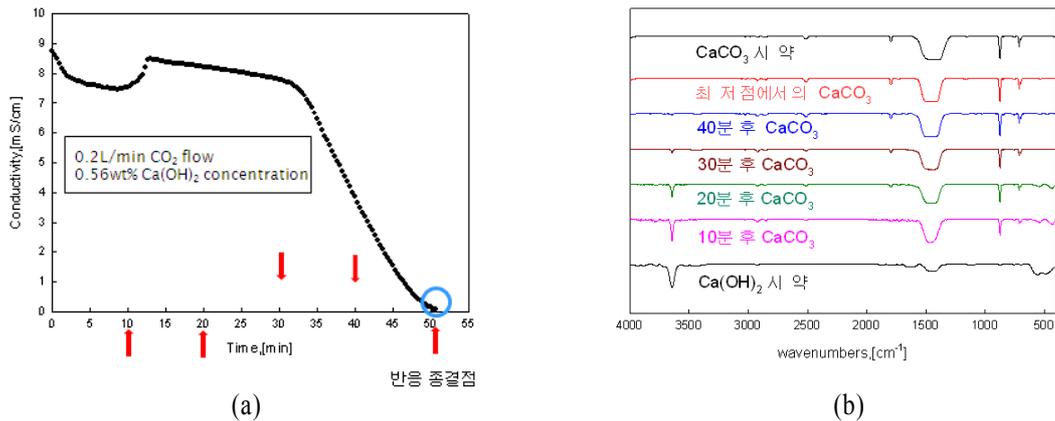


Fig.5. (a) Conductivity curves by reaction time (b) FT-IR peak by reaction time.

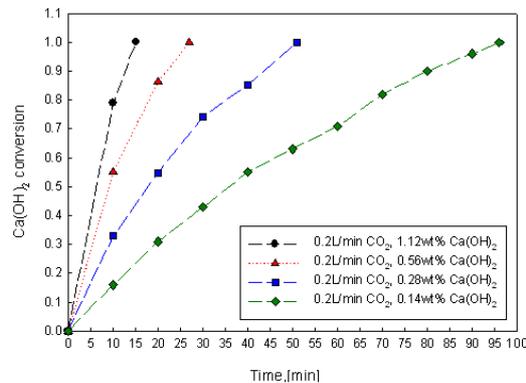


Fig.6. The Conversion curves by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration in 0.2L/min  $\text{CO}_2$  flow.

### 결론

탄산화반응에서 반응이 진행되는 동안 탄산칼슘과 수산화칼슘의 함량비에 따른 FT-IR calibration curve chart를 이용하여 탄산칼슘 및 수산화칼슘의 양을 계산하여 수율을 구할 수 있으며 그에 따른 전화율도 나타낼 수 있었다. 즉 FT-IR 측정은 정성 분석뿐만 아니라 정량 분석도 가능하다는 것을 확인하였다.

### 참고문헌

1. H.K. Han, O.H. Jeong, M.H. Lim and J.A. Kim, Korean Chem. Res., 44, 3, 289-293(2006).
2. W.D. Carlson and R.J. Reeder, Mineralogical Society of America, 11, 191(1975).
3. J.W. Park, J.S. Kim, J.W. Ahn and C. Han, J. Korean Ind. Eng. Chem., 17, 1, 67-72(2006).
4. S.G. Lyu, N.K. Park, G.S. Sur and T.J. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem., 12, 2, 174-180(2001).
5. Y.C. Kang, J.P. Park and S.B. Park, HWAHAK KONGHAK, 35, 2, 319-323(1997).
6. D.S. Yoo, S.W. Kang and K.R. Lee, 한국자원공학회지, 34, 60-73(1997).
7. M.A. Legodi, D. de Waal, J.H. Potgieter and S.S. Potgieter, Minerals Engineering, 14, 9, 1107-1111(2001).