

탄산칼슘의 비등온 열적거동

손용운* · 임재원 · 최국선
한국지질자원연구원 광물자원연구본부

Non-isothermal Behavior of Calcium Carbonate

Yong-Un Sohn*, Jae-Won Lim and Good-Sun Choi

Minerals Resource Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,
92 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received February 4, 2009; Revised March 6, 2009; Accepted April 6, 2009)

Abstract This study has been carried out to investigate the non-isothermal behaviors and kinetic parameter of calcium carbonate by different thermal analysis methods. At the heating rate of 10°C/min, the onset calcination temperature, the peak and final temperatures of calcium carbonate were 612°C, 748°C, and 890°C respectively. As the heating rate of the calcium carbonate increased from 5°C/min to 20°C/min, the peak temperature increased from 719°C to 782°C. The activation energies of the calcium carbonate calculated by the methods of Kissinger and Freeman-Carroll were 40.15 kcal/mol and 43.47 kcal/mol, respectively.

Keywords : Calcium carbonate, Calcination, Non-isothermal behavior, Thermal decomposition, Activation energy

1. 서 론

탄산칼슘은 일반적으로 석회석(limestone)으로 알려져 있으며, 칼사이트(Calcite), 아라고나이트(Aragonite) 및 바테라이트(Vaterite)의 3가지 동질다상이 존재한다[1-3]. 이러한 탄산칼슘은 시멘트 및 제철·제강용 플럭스(flux)에 대부분 대량 사용되고 있으며, 산업 용도로 토목, 건축, 제당, 유리공업 등에 이용되어 왔다. 그리고 탄산칼슘의 하소반응에 의해 생성되는 CaO를 주성분으로 하는 칼시아 내화물(Calcia refractories)는 티타늄과 같은 활성 금속의 용해 및 정련에 주로 이용되고 있다.

탄산칼슘의 하소반응은 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 로 각각 고상(CaO) 및 기상(CO_2)으로 분해한다. 이 불균일 반응계가 평형을 유지하는 것은 일정한 온도 및 압력에서 가능하지만, 만약 온도가 변하면 기상(CO_2)의 압력 및 농도가 변화한다. 이때의 하소반응은 온도의 증가에 따라 증가하며, 1기압에 도달 시의 온도는 약 895°C가 되며, 이 온도 이상으로 가열하면

CO_2 를 방출하는 하소반응은 급속하게 진행하게 된다[4]. 또한 SiO_2 , Fe_2O_3 및 Al_2O_3 등의 공존 하에서, 예를 들면, 포틀랜드 시멘트 원료의 소성과정에서는 CaCO_3 의 하소온도는 약 810°C로 낮다. 그리고 CaCO_3 를 CaO와 CO_2 로 하소시키기 위해서는 일정한 열을 가해야 한다. 이 열량을 구하기 위해서는 표준 생성 엔탈피의 수치를 이용하여 계산하면 아래식과 같다.



탄산칼슘에 대한 열분해 거동에 대한 연구는 다양한 열분해장치에 의하여 온도, 시료의 크기, 결정구조 및 CO_2 압력 등의 변수에 의하여 실험결과가 보고되어 왔다[5-10]. 비등온 열적거동 및 속도론적인 관점에서 보면 지금까지 결과들은 반응열에 따른 반응기구(reaction mechanism)로부터 구한 활성화에너지 값들이 상당한 편차를 보이고 있는데, 이것은 하소반응의 반응열이 승온속도의 제어 및 측정온도에 좌우되기 때문으로 판단된다. 따라서 향후 고기능성

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3594; E-mail : syu@kigam.re.kr]

및 고부가가치의 산화칼슘 제조시 열적거동 및 동역학(kinetics)에 대한 기초자료로써 본 연구에서는 탄산칼슘 분말로부터 대기 중에서 열중량 분석기를 이용한 비등온 실험을 통하여 열적인 거동과 속도론적인 고찰을 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시료는 CaO 함량이 55.54 wt.%인 고품위 탄산칼슘을 사용하였으며, 평균 입자크기는 약 8.05 μm 인 시료를 사용하였다. 시료의 열적거동을 위하여 시간과 온도변화에 따른 시료의 중량변화를 연속적으로 측정하기 위하여 열중량 분석기를 사용하였다.

그림 1은 본 실험에 사용한 실험장치(Cahn 1000, USA)의 개략적인 모식도이며, 측정가능한 정밀도는 10 μg , 최대중량은 약 100 μg 까지 측정할 수 있으며, 사용온도는 20-1500°C이고, 레코더와 컴퓨터로 동시에 실험 데이터를 처리할 수 있도록 구성하였다. 반응로는 수직관상로서 PID 온도조절기를 사용하여 실험온도를 $\pm 3^\circ\text{C}$ 이내로 유지시켰으며, 반응로의 반응관은 플라이트관($\phi 30\text{ mm}$)을 사용하였다. 또한 반응관의 하단에 고진공 밸브, 고압밸브 및 진공펌프를 부착하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다. 탄산칼슘 분말시료에 대한 열적거동을 조사하

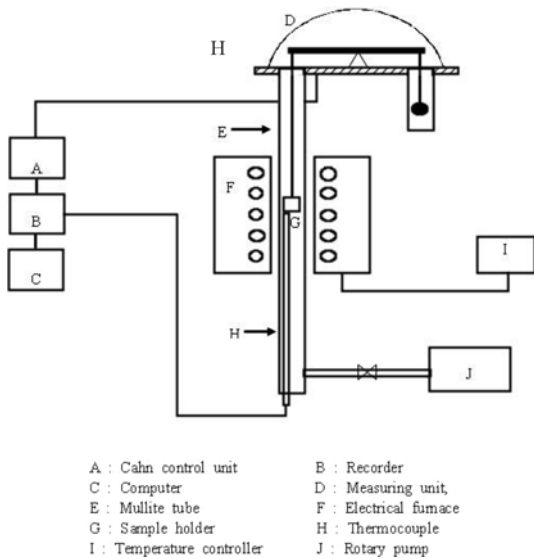


Fig. 1. Experimental apparatus of Cahn balance.

기 위하여, 열중량 분석의 측정조건은 0.3 ml 용량의 알루미늄 도가니에 시료를 소정량(약 50 mg) 장입한 후, 백금제의 도가니에 넣어 대기 중에서 실시하였다. 그리고 DTA-TG 분석은 Shimadzu(일본)를 사용하였다.

또한 탄산칼슘 분말시료 및 하소반응 시의 생성물을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku, Japan)기를 사용하였으며, X-선 회절분석은 타겟트는 CuK α , 가속전압 30 kV, 가속전류 40 mA의 동일조건 하에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열중량 및 X-선 회절 분석

그림 2는 탄산칼슘 분말시료를 10°C/min의 승온속도로 DTA-TG를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 열중량 분석결과에 의하면 약 700°C 부근이 하소반응이 일어나는 초기온도로 관찰되었고, 약 800°C에서 하소반응이 가장 활발히 일어나는 즉 반응속도가 가장 빠른 반응최대온도(피크온도)를 나타내며, 약 900°C에서는 하소반응이 종료됨을 알 수 있었다. 또한 시차열분석결과를 보면 하소반응으로 인한 반응열인 탄산칼슘이 생성물인 산화칼슘(CaO) 및 이산화탄소(CO₂)의 방출에 따른 약 780°C에서 흡열피크가 생성됨을 알 수 있었다.

고체 물질의 반응속도론적인 고찰 및 변수를 결정하는 몇몇의 연구들이 보고되고 있으나[11-12], 탄산칼슘에 대한 비등온 열적거동 및 반응 속도론적인 연구는 거의 보고되고 있지 않다. 탄산칼슘에 대한 속도론적인 고찰은 $\alpha(0 \leq \alpha \leq 1, \text{변환율})$ 로 표현되며 다음 식으로 나타낼 수 있다.

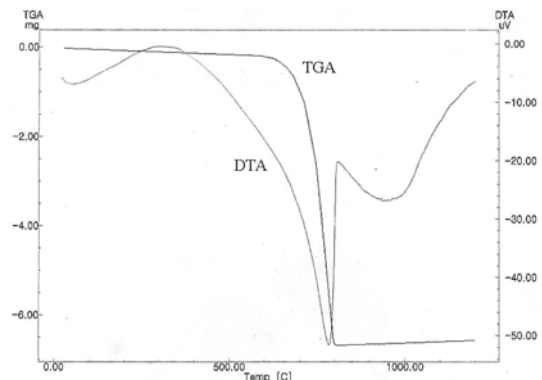


Fig. 2. TG-DTA analysis of calcium carbonate.

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = k(T) \int_0^t dt = k(T)t \quad (2)$$

$$\therefore k = E_a/RT \quad (3)$$

k : 속도상수
 E_a : 활성화에너지
 T : 절대온도
 R : 기체상수

위 식을 기초로 하여 탄산칼슘 분말의 열적거동을 조사하기 위하여, 대기 중에서 열중량분석기를 사용하여 알루미늄 도가니에 시료를 장입한 후 10°C/min의 승온 속도로 중량변화율(TG)을 측정하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 (b)의 TG 곡선을 1 차 미분한 DTG 곡선, 즉 $d\alpha/dt$ 와 온도와의 관계를 나타낸 곡선이며, TG 곡선보다 중량변화에 따른 반응시작온도, 반응최대온도 및 반응종료온도 등을 보다 명확하게 구할 수 있으므로, 매우 미소한 중량변화의 검출과 근접한 영역에서의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용된다. 위 그림의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 탄산칼슘 분말의 반응시작온도는 약 612°C였고 이 후 약 748°C에서 반응최대온도를 나타냈으며 약 890°C에서 반응이 종료되는 것으로 확인되었다.

그림 4는 탄산칼슘 분말 시료에 대한 하소 전후의 X선 회절분석결과를 나타낸 것으로, 하소 전에는 전

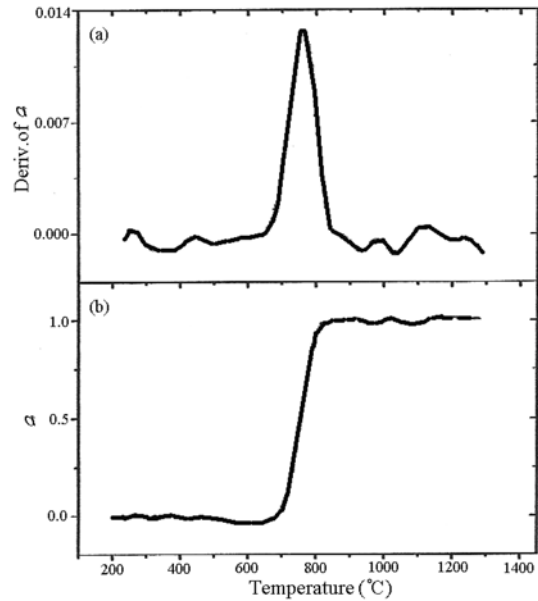


Fig. 3. TG-DTG curve of calcium carbonate : (a) DTG and (b) TG

형적인 탄산칼슘의 피크를 확인 할 수 있었고 하소 후에는 CaCO_3 가 분해되어 CaO 피크만이 관찰됨을 알 수 있었다.

3.2. 활성화에너지

반응에 대한 속도론적인 접근방법은 등온방법이

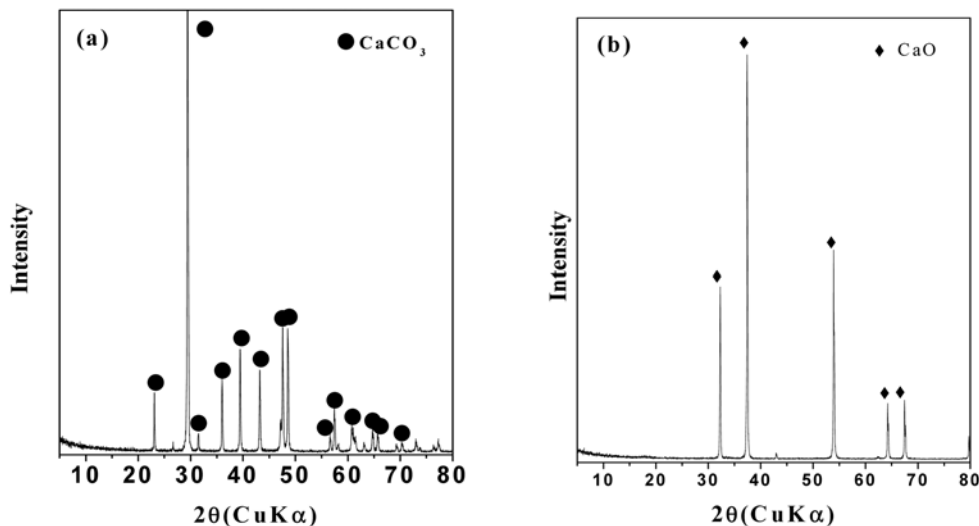


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the calcium carbonate used in this study : (a) Before calcination and (b) After calcination.

일반적이지만 측정에 많은 시간이 소요되므로 등온법에 비하여 측정시간을 단축시킬 수 있는 비등온법이 넓은 범위에 걸쳐 검토되어지고 있다. 이 비등온법으로 하소반응 시에 승온속도를 3회 이상 변화시켜 측정한 후 각각의 TG 곡선의 자료로부터 승온속도를 변수로 하여 활성화에너지의 값을 구하는 방법이다.

그림 5는 탄산칼슘 분말인 시료를 장입하여 대기 중에서 승온속도를 5, 10, 15 및 20°C/min으로 변화 하였을 때의 비등온법의 열분석결과 및 이것을 시간으로 미분한 곡선(TG-DTG)을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 승온속도가 증가할수록 반응최대온도가 각각 719, 748, 773 및 782°C로 증가됨을 알 수 있는데, 이는 승온속도가 증가됨에 따라 탄산칼슘의 분말시료의 하소반응이 느려짐을 의미한다.

한편, Kissinger[13]는 여러 가지 승온속도를 변화시켜 얻은 DTA 곡선의 반응최대온도는 승온속도에 의존하므로 다음 식 (4)에 의하여 활성화에너지를 구할 수 있으며, 이러한 활성화에너지 값은 등온실험으로부터 구해진 활성화에너지 값과 거의 동일하다고

보고하였다. 또한, Criado 및 Ortega[14]는 DTG 곡선의 반응최대온도로부터 Kissinger의 식을 적용하여 활성화에너지 값을 구할 수 있다고 보고하였다.

$$\therefore \ln(\phi/T^2) = -E_a/RT + constant \quad (4)$$

- ϕ : 승온속도
- T : 반응최대온도
- E_a : 활성화에너지
- R : 기체상수

따라서 $\ln(\phi/T^2)$ 와 $1/T$ 의 관계를 plot하면 그 기울기로부터 활성화에너지 값을 구할 수 있다. 그림 6은 승온속도를 변화시켜 DTG 결과로부터 얻어진 반응최대온도와 식 (4)에 의한 결과를 나타낸 것이다. 이 탄산칼슘 분말시료의 비등온 열적거동에 대한 활성화에너지 값은 Kissinger 방법에 의하면 약 40.15 kcal/mol임을 알 수 있었다.

또한 Freeman-Carroll의 방법을 이용하여 활성화에너지 값을 구하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. Freeman-Carroll의 방법은 그림 3의 TG 곡선상 634°C에서 726°C를 634-657°C, 657-680°C, 680-703°C 및 703-726°C와 같이 등간격(23°C)으로 구간을 나누어 식 (5)에 의하여 활성화에너지 값을 구하는 것이다.

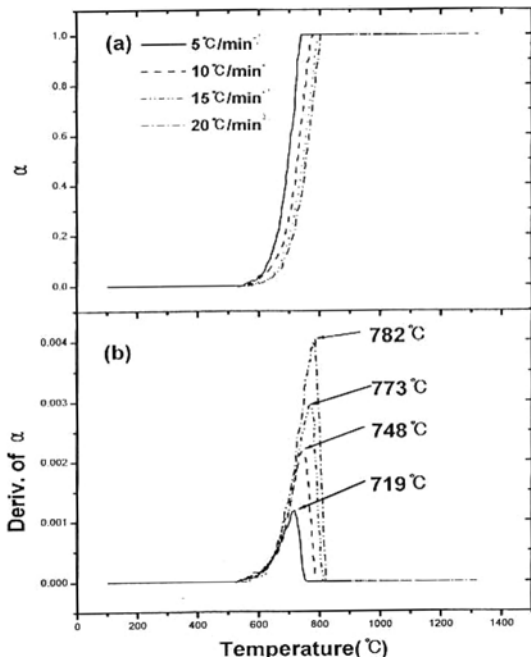


Fig. 5. TG and DTG curves for the calcination of calcium carbonate.

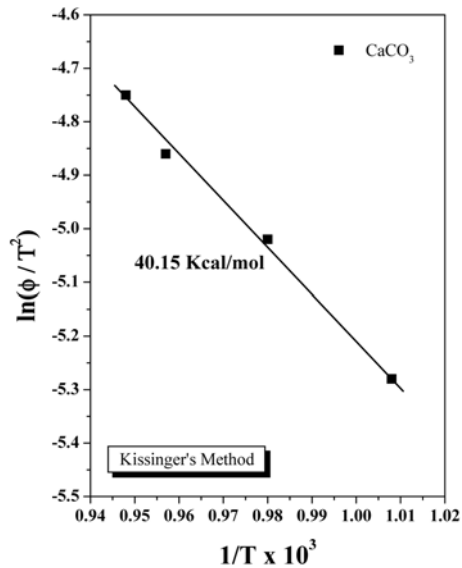


Fig. 6. Arrhenius plot for the calcination of calcium carbonate by Kissinger method.

Table 1. Temperature range vs various weight for Arrhenius plot of the calcination of calcium carbonate powder

Temperature Range (°C)	$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^5$	$\Delta \log W_r$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^4}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r}$
634~657	-2.727	-0.042	0.243	6.493	-5.786
657~680	-2.595	-0.085	0.185	3.053	-2.176
680~703	-2.472	-0.197	0.142	1.255	-0.721
703~726	-2.359	-0.63	-0.03	0.374	0.048

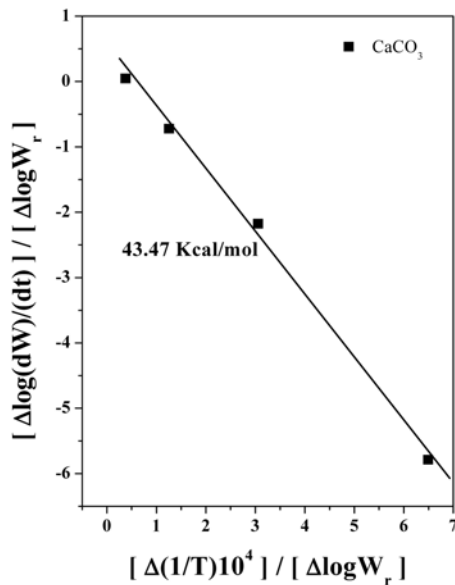


Fig. 7. Arrhenius plot for the calcination of calcium carbonate by Freeman method.

$$\therefore \frac{E}{2.3R} \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r} - n \quad (5)$$

$W_r = W_c - W$, 여기에서 W_c 는 반응종료의 총 중량변화, W 는 시간 t 에서의 중량변화를 나타낸다.

따라서 $[\Delta \log(dW/dt)]/[\Delta \log W_r]$ 및 $[\Delta(1/T) \cdot 10^4]/[\Delta \log W_r]$ 의 관계를 도시하면 그 기울기로부터 활성화에너지 값을 구할 수 있는데 이 결과를 표 1 및 그림 7에 나타내었다. 그림과 같이 Freeman방법에 의해 구해진 탄산칼슘 분말시료의 활성화에너지 값은 약 43.47 kcal/mol 이었다. 이 결과는 DTG실험으로부터 얻은 반응최대온도에서 구한 Kissinger 방법에 의한 활성화에너지 값과 거의 유사한 값을 알 수 있었다. 그리고 이 두 방법에 따른 활성화에너지

값의 평균치는 약 41.8 kcal/mol 이었으며 오차는 약 8% 미만으로 이는 열중량 분석시에 반응열에 다른 반응온도의 해석법에 따른 편차라고 추정된다.

4. 결 론

본 연구는 탄산칼슘 분말시료의 하소반응에 관한 기초자료를 얻기 위하여, 열중량 분석기를 사용하여 비등온 시의 열적거동 및 반응속도에 대하여 고찰하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 승온속도 10°C/min, 시료 10 mg의 조건에서, 탄산칼슘 분말의 하소반응의 시작온도는 약 612°C이였으며, 이 후 약 748°C에서 하소반응이 가장 활발히 일어나는 최대반응온도를 보였다. 그리고 약 890°C 이상에서 탄산칼슘의 하소반응이 완료되어 반응 생성물은 X선 회절분석결과 CaO로 확인되었다.

2. 하소반응 시에 탄산칼슘 분말시료의 승온속도가 5°C/min부터 20°C/min까지 증가되면 반응최대온도는 719°C에서 782°C로 상승하였다. 승온속도에 따라 반응최대온도가 상승되는 점으로 보아 하소반응의 속도는 현저히 감소됨을 알 수 있었다.

3. 634-726°C 온도범위에서 탄산칼슘 분말의 하소반응에 대하여 Kissinger 방법을 이용한 활성화에너지 값은 약 40.15 kcal/mol이였으며, Freeman-Carroll방법에 의한 활성화 에너지 값은 약 43.47 kcal/mol이었다. 이 두 방법에 따른 활성화에너지 값의 평균치는 약 41.8 kcal/mol로 오차는 약 8% 미만으로 추정되었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 2009년도 기본사업인 “전략금속 산업원료화 기술개발”과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] G. T. Zhou and Y. F. Zheng: J. Mater. Sci. Lett., **17** (1998) 905.
- [2] C. S. Gopinath, S. G. Hegde, A. V. Ramaswamy and S. Mahapatra: Mater. Res. Bull., **37** (2002) 1323.
- [3] M. Kitamura, H. Jonno, A. Yasui and H. Masuoka: J. Crystal Growth, **236** (2002) 323.
- [4] A. B. Fuertes, G. Velasco, T. Alvarez and M. J. Fernandez: Thermochim. Acta, **254** (1995) 63.
- [5] S. V. Krishnan and S. V. Sotirchos: Chem. Eng. Sci., **49** (1994) 1195.
- [6] S. K. Mahulia, R. Agnihotra, R. Jadhava, S. Chauka and L. S. Fana: AlChE J., **45** (1999) 367.
- [7] Q. Zhong and I. Bjerle: Thermochim. Acta, **223** (1993) 109.
- [8] Y. T. Zhao, T. S. Sun and B. Sun: Chinese Chemical Lett., **12** (2001) 745.
- [9] S. Maitra, N. Bandyopadhyay and S. Das: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1299.
- [10] J. M. Criado, M. González, J. Málek and A. Ortega: Thermochim. Acta, **254** (1995) 121.
- [11] F. Baitalow, G. Wolf and H. G. Schmidt: J. Thermal Anal., **52** (1998) 7.
- [12] M. E. Brown: J. Thermal Anal., **49** (1997) 17.
- [13] H. E. Kissinger: Analyt. Chem., **29** (1957) 1702.
- [14] J. M. Criado and A. Ortega: Acta Metall., **35** (1987) 1715.