

Synthesis of nano-crystalline slaked lime using design of experiment

Jin-Seong Kim, Jung-Woo Kim, Hee-Soo Lee, Yong-Nam Kim*, Hyun-Gyoo Shin^{**,†} and Hwan-Kim^{**}

School of Materials Science of Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

**Material Analysis Team, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-718, Korea*

***Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

(Received August 4, 2008)

(Accepted August 12, 2008)

Abstract Nano-crystalline slaked lime was synthesized using design of experiment. In order to synthesize slaked lime, calcium chloride (CaCl_2) and urea were used as starting materials. Calcium chloride solution and urea solution were mixed and heated in vessel that calcium carbonate was precipitated during heating. Precipitates were filtered, washed several times using D.I. water and ethanol and finally dried in oven. Slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) has been fabricated by the hydration of calcined CaCO_3 . Design of experiment (Taguchi method) was used to optimize parameter, to minimize noise factors of experiment and to statistically analyze the results. Slaked lime having about 50 nm in optimized crystallite size could be obtained by calcination of CaCO_3 at 1000°C for 0.5 h and hydration with D.I water containing ethanol and oxalic acid.

Key words Slaked lime, Homogeneous precipitation method, Calcination, Hydration, Crystallite size, Taguchi method

실험계획법을 이용한 나노 결정 소석회 합성

김진성, 김정우, 이희수, 김용남*, 신현규^{**,†}, 김환^{**}

부산대학교 재료공학과, 부산, 609-735

*한국산업기술시험원 재료평가팀, 서울, 152-718

**서울대학교 재료공학과, 서울, 151-742

(2008년 8월 4일 접수)

(2008년 8월 12일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 균일침전법으로 합성된 CaCO_3 를 하소한 후 수화시키는 방법을 이용하여 소석회를 제조하였다. 소석회를 제조하기 위하여, 염화칼슘(CaCl_2)과 우레아(Urea)가 출발 물질로 사용되었으며 염화칼슘 수용액과 우레아 수용액을 혼합하여 가열하는 동안 반응용기 내에서 탄산칼슘이 합성되었다. 침전물들을 여과하고 증류수와 에탄올로 수 차례 세척하였으며 건조시켰다. 소석회는 하소된 탄산칼슘의 수화과정을 통하여 합성되었다. 최적의 합성조건을 선정하는데 있어 실험의 잡음인자를 최소화하고 결과를 통계적으로 추론할 수 있는 실험계획법(다구치 실험계획법)을 이용하였다. 제조된 탄산칼슘을 1000°C 에서 30분 동안 하소시킨 후 에탄올 및 옥살산이 첨가된 증류수로 수화시킴으로써 결정입자 크기가 약 50 nm인 소석회를 제조할 수 있었다.

1. 서 론

석회석은 국내 최대 부존 광물자원으로서 석회제품(생석회, 소석회)은 석회석 원광을 주원료로 하여 소성 및 수화 공정을 거쳐 생산되며 시멘트, 제철, 제강산업 등에 주로 사용되고 있다. 현재 국내 채굴 가능한 매장량이 약 150억 톤에 이르고 있지만, 고품위 자원 부족 및 석회 제조기술 낙후로 인해 수요의 90% 이상을 저부가가

치 용도로 이용하고 있다[1, 2]. 이런 용도에 이용되는 석회제품의 일반적인 특성은 평균입경 40~100 μm , 순도 50~80% 수준이다. 최근 선진국에서 석회제품을 환경, 식의약, 건축 등의 분야에 적용하는 신기술이 개발되면서 고부가가치의 고기능, 고품질 석회에 대한 수요가 급증하고 있다[3-5]. 식의약품 분야에서는 순도, 평균입경 및 형상을 제어하여 식의약품 첨가제로, 환경 분야에서는 소각로에서 발생하는 배가스 중 SO_x , HCl 등과 같은 유해가스를 제거하는 환경치유제로, 건축 재료분야에서는 석회 수화시 발생하는 팽창압을 이용하여 건축구조물을 해체하는 비폭성 정적파쇄제로 이용되고 있다. 이와 같은 새로운 용도로 이용되는 고기능성 석회는 수 마

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-860-1641

Fax: +82-2-860-1649

E-mail: hgshin@ktl.re.kr

이크론 이하의 평균입경, 90 % 이상의 고순도 등과 같은 특성이 요구된다.

본 연구에서는 분말제조공정의 주요인자를 제어함으로써 결정크기가 100 nm 이하인 소석회를 제조하고자 하였다. 또한 고순도 CaCO₃를 제조하기 위해 CaCl₂와 Urea를 출발물질로 하여 균일침전법을 이용해 제조하였으며, 생성된 CaCO₃의 하소 및 수화반응을 제어함으로써 나노 결정의 소석회를 제조하고자 하였다. 이때 하소 및 수화반응을 제어하기 위하여 필요한 주요 인자들을 도출하고 그 인자들이 석회의 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 또한 각 실험의 최적조건을 선정하는데 있어서 실험의 잡음인자를 최소화하고 결과를 통계적으로 추론할 수 있는 다구치 실험계획법을 이용하였다[6].

2. 실험 방법

2.1. 소석회 제조

고순도 CaCO₃를 제조하기 위하여 CaCl₂(99.0 %, Junsei Chemical Co., Ltd) 및 Urea(99.0 %, Junsei Chemical Co., Ltd)를 증류수에 용해시키고 각각 농도가 2.0 M, 5.0 M, 10.0 M인 수용액을 제조하여 1:1의 비율로 혼합하였다. 또한 반응온도를 50, 70, 90°C로 하였으며, 교반시간을 12시간, 24시간, 48시간으로 하여 균일침전 시켰다.

제조된 CaCO₃를 하소하여 생석회(CaO)를 제조한 후 수화반응을 통하여 소석회를 제조하였다. 100 g의 CaCO₃를 알루미늄 도가니에 채운 후 전기로를 사용하여 900°C, 1000°C, 1100°C의 온도에서 0.5시간, 1시간, 2시간 동안 하소시켰다. 일정량의 CaO를 취하여 100 ml의 증류수와 수화반응을 시켰는데, 이때 수화반응 제어제로서 에탄올 및 oxalic acid를 첨가하였다. 에탄올(99.9 %, Carlo ERBA Reagent)의 첨가량은 10 ml, 30 ml, 50 ml로 하였고, oxalic acid의 첨가량은 생석회 중량 대비 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 하였다. 증류수-에탄올-oxalic acid 용액에 하소시킨 생석회를 투입시킨 후 마그네틱 교반기를 사용하여 1시간 동안 수화시켰다. 수화반응이 종료된 후 용액을 70°C의 건조기 내에서 24시간 동안 건조시켰다

Table 1
Experimental factors and levels for Ca(OH)₂ synthesis using CaCO₃

Factor	Level		
	0	1	2
A CaCO ₃ calcination temperature (°C)	900	1000	1100
B CaCO ₃ calcination time (hr)	0.5	1	2
C Content of ethanol (ml)	10	30	50
D Content of oxalic acid (wt%)	0.5	1.0	2.0

으로써 소석회를 제조하였다. Table 1에 실험인자 및 수준을 나타내었다.

2.2. 특성평가

탄산칼슘을 합성하기 위해 L₉(3⁴)형 직교배열표를 이용하여 각 실험인자 및 수준을 배치하였다. 실험인자는 Urea의 농도와 반응온도, 반응시간으로 하였으며 3수준의 실험계획법을 사용하였다. XRD(MI8XHF, MAC Science)를 이용하여 합성된 CaCO₃의 결정상을 분석하였고, 아래의 Scherrer's equation을 통해 결정 크기를 계산하였다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B}$$

여기서 t: crystallite size, λ: wavelength of X-ray (1.54056 Å for Cu target), B: FWHM(Full Width at Half Maximum), θ_B: angle of diffraction peak

그리고 Scanning Electron Microscope(hitachi, s-4700)으로 합성된 탄산칼슘의 입자형상을 관찰하였고, Particle Size Analyzer(ATI Accusizer, 780A)를 통하여 입도를 분석하여 가장 균일하고 미세한 CaCO₃의 조건을 도출하였으며 이를 하소 및 수화시켜 소석회를 제조하였다.

수화를 통한 소석회의 합성을 위해, 위 실험과 동일하게 L₉(3⁴)형 직교배열표를 이용하여 각 실험인자 및 수준을 배치하였다. 수용액의 농도 등과 같은 제어인자(A, B, C, D)들은 직교배열표의 내측에 배열하였고, 실험자(U) 및 실험일시(V) 등과 같은 비제어인자들은 외측에 배열하였다. 실험의 특성치는 다구치 실험계획법을 이용하여 분석하였고, 본 실험이 미세한 결정의 석회를 합성하는 실험이므로 망소특성으로 가정하고 분석을 진행하였다. 망소특성 실험인 경우 신호 대 잡음 비율(signal-to-noise ratio)을 의미하는 SN비는 다음의 식을 이용하여 계산된다[6].

$$SN = -10\log\left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n y_i^2\right]$$

여기서, y_i는 측정데이터, n은 데이터 개수, SN비의 단위는 데시벨

본 실험을 통하여 얻은 데이터(결정크기)에 대하여 SN비를 계산하였고, 분산분석 및 유의수준 5%의 F-검정을 실시하여 각각의 인자들이 최종의 물성에 미치는 영향 정도를 파악하였으며, 고기능 석회 제조를 위한 조건을 최적화할 수 있었다. 최종적으로 검증실험을 통해 실험계획법을 통해 도출된 최적 조건을 확인해 보았다. 또한 XRD를 이용하여 제조된 소석회의 결정상을 분석

하였으며, TEM(400KV, JEM-4010, JEOL)을 이용하여 입자형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CaCl₂와 Urea를 이용한 CaCO₃의 제조

균일 침전법을 통한 고순도 CaCO₃의 제조실험은, 9회의 실험조건을 랜덤한 순서에 의하여 실험하였으며 그 결과, Table 2(a)의 오른쪽 항과 같은 데이터를 얻었다.

첫 번째 실험에서의 변동은 다음과 같이 계산하였으며,

Table 2
Analysis for crystallite size of CaCO₃ using homogeneous precipitation method

(a) Experimental factors and data

No.	Factors and level				Line No.	Data		
	1	2	3	4		A (conc. of Urea)	B (Temp.)	C (Time)
1	0	0	0	0	2 M	50°C	12 h	80 μm
2	0	1	1	1	2 M	70°C	24 h	55 μm
3	0	2	2	2	2 M	90°C	48 h	95 μm
4	1	0	1	2	5 M	50°C	48 h	60 μm
5	1	1	2	0	5 M	70°C	12 h	40 μm
6	1	2	0	1	5 M	90°C	24 h	75 μm
7	2	0	2	1	10 M	50°C	24 h	75 μm
8	2	1	0	2	10 M	70°C	48 h	60 μm
9	2	2	1	0	10 M	90°C	12 h	90 μm

(b) Analysis of variance table

Factor	S	φ	V	F ₀	F(0.05)
A	616.67	2	308.36	36.97	6.94
B	1850.00	2	925	110.91	6.94
E'	33.34	4	8.34		
Total	2500.01	8			

$$S_A = \frac{1}{3}[(80 + 50 + 95)^2 + (60 + 40 + 75)^2 + (75 + 60 + 90)^2] - CT$$

(여기서 CT는 T²/9)

동일한 방법으로 각 인자의 변동을 구하였고 A인자의 F₀값은 다음과 같이 나타내었다.

$$A = F_0 \frac{V_A}{V_E} = \frac{308.36}{8.34} = 36.97$$

각 인자를 유의수준 5%에서 F-검정을 실시하면

$$F(\phi_1, \phi_2; \alpha) = F(2, 4; 0.05) = 6.94$$

(여기서, φ₁는 인자의 자유도, φ₂는 오차의 자유도 α는 유의수준)

이며, A인자, B인자의 F₀값들은 모두 6.94보다 크므로 유의수준 5%에서 유의하지만 C인자 F₀값은 6.94보다 작으므로 유의하지 못하다는 것을 알 수 있다. 이를 오

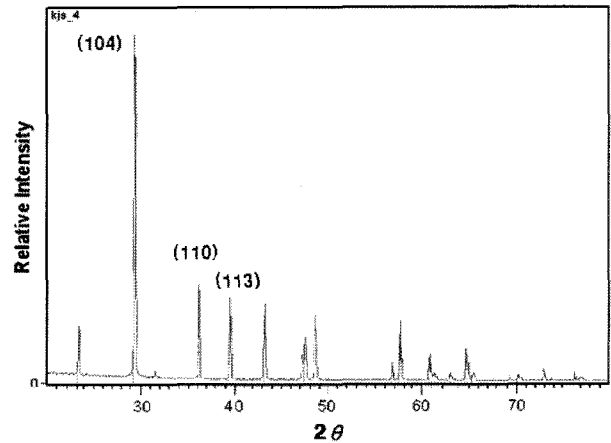
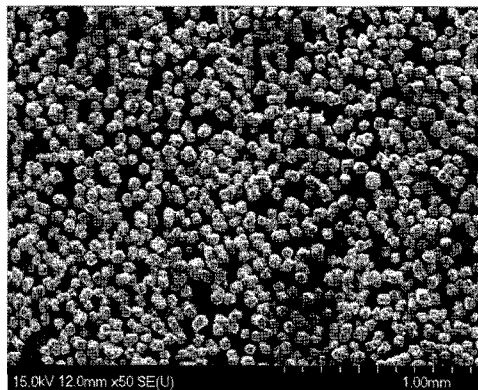
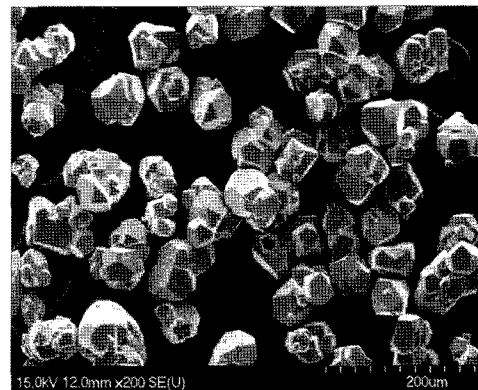


Fig. 1. XRD pattern of CaCO₃ synthesized using homogeneous precipitation method.



(A)



(B)

Fig. 2. SEM photographs of CaCO₃ synthesized using homogeneous precipitation method; (A) Low magnification, (B) High magnification.

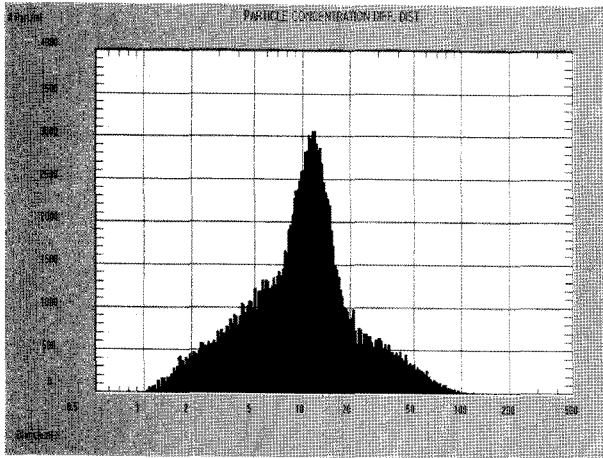


Fig. 3. Particle size distribution of CaCO₃ synthesized using homogeneous precipitation method.

차항에 대하여 풀링한 결과로 분산분석표를 작성하여 Table 2(b)에 나타내었다. 결론적으로 A, B인자가 유의하며 특성치(입자크기)를 최소로 하는 조건 A₁B₁ 즉, Urea의 농도 1.0 M, 반응온도 70°C로 할 때 가장 미세한 CaCO₃가 생성됨을 확인할 수 있었으며 반응 시간은 크게 영향을 주지 않는다는 사실을 확인할 수 있었다. 제조된 CaCO₃의 결정상을 XRD를 통해 분석하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 SEM과 PSA를 통해, 약 15 μm의 입자크기를 가지며 입도분포가 균일한 CaCO₃를 확인할 수 있었고 Fig. 2 및 3에 그 결과를 나타내었다.

3.2. CaCO₃ 하소 및 수화에 의한 Ca(OH)₂ 의 제조

CaCO₃ 하소 및 수화에 통해 제조한 Ca(OH)₂의 결정 크기를 측정하였고 그에 따른 SN비를 계산하였으며, 그 결과를 Table 3(a)에 나타내었다. 첫 번째 실험에서의 SN비는 아래와 같이 계산된다.

$$SN_1 = -10 \log \left[\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 y_{ij}^2 \right]$$

$$= -10 \log \left[\frac{70.8^2 + 85.4^2 + 65.7^2 + 71.9^2}{4} \right]$$

$$= -37.36 \text{ dB}$$

이 SN비들을 각 인자별 수준으로 합계를 구하고 각 인자들에 대한 SN비 변동을 구하여 분산분석을 실시하였다. 분산분석표를 작성하면 Table 3(b)가 되며 A인자의 F₀값은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$A = F_0 \frac{V_A}{V_E} = \frac{101.1257}{0.0312} = 3241.2083$$

B, D 인자의 값도 동일하게 구할 수 있으며, 이를 유의수준 5%에서 F-검정을 실시하면

Table 3 Analysis for crystallite size of slaked lime synthesized using CaCO₃

(a) Signal-to-noise ratio analysis

No.	Factors and levels				Crystallite size (nm)				SN ratio
	A	B	C	D	U ₀		U ₁		
					V ₀	V ₁	V ₀	V ₁	
1	0	0	0	0	70.8	85.4	65.7	71.9	-37.36
2	0	1	1	1	89.3	104.3	78.4	95.1	-39.30
3	0	2	2	2	114.4	132.7	126.7	106.4	-41.62
4	1	0	1	2	52.5	51.4	66.1	74.2	-35.82
5	1	1	2	0	64.9	81.9	76.2	62.7	-37.13
6	1	2	0	1	95.0	113.5	87.8	83.4	-39.61
7	2	0	2	1	204.2	236.1	193.6	216.1	-46.57
8	2	1	0	2	262.2	281.6	247.3	236.2	-48.21
9	2	2	1	0	333.4	298.1	339.1	351.0	-50.40

(b) Analysis of variance table for signal-to-noise ratio pooled by error

Factor	φ	S	V	Contribution ratio	F ₀
Calcination temperature (A)	2	202.2513	101.1257	89.4173	3241.4392*
Calcination time (B)	2	23.7422	11.8711	10.4723	380.5110*
Error	4	0.1248	0.0312	0.1104	
Total	8	226.1183		100	

$$F(\phi_1, \phi_2; \alpha) = F(2, 4; 0.05) = 6.94$$

(여기서, φ₁는 인자의 자유도, φ₂는 오차의 자유도 α는 유의수준)

이고, A인자, B인자의 F₀값들은 모두 6.94보다 크므로 유의수준 5%에서 유의하다. 따라서 CaCO₃의 하소온도(A) 및 하소시간(B)이 소석회의 결정크기에 영향을 미치고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 에탄올 함량(C) 및 oxalic acid 함량(D)은 소석회의 결정크기에 미치는 효과가 상대적으로 작게 나타났다. SN비의 추정

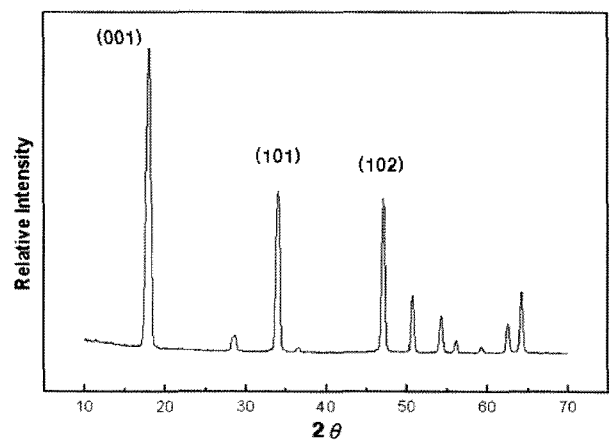


Fig. 4. XRD pattern of nano-crystalline slaked lime.

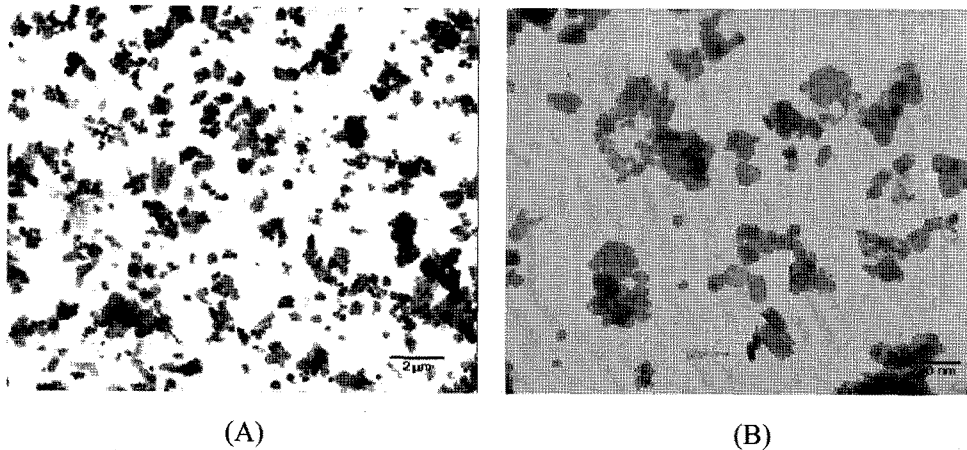


Fig. 5. TEM photographs of nano-crystalline slaked limes; (A) Low magnification, (B) High magnification.

치가 가장 높은 조건은 A인자에 대해서는 1수준이었고, B인자에 대해서는 0수준이었다. 즉, 결정크기가 가장 미세한 소석회 분말을 제조할 수 있는 조건은 1000°C (A₁)에서 0.5시간(B₀) 동안 하소한 생석회를 수화시키는 것이다. 에탄올 함량(C) 및 oxalic acid 함량(D)은 소석회의 결정크기에 큰 영향을 미치지 않았지만, 분산분석결과로부터 최적의 조건을 도출한다면 C인자 및 D인자 모두 0수준(10 ml, 0.5 wt%)이었다. 이 조건을 활용하여 미세한 결정의 소석회가 합성되는지 확인하기 위하여 합성을 4회 반복 실시하였으며 XRD 및 TEM을 이용하여 입자형상 및 결정성을 분석하였다.

Fig. 4에 나타낸 XRD 분석결과를 살펴보았을 때, 생석회 피크는 관찰되지 않았고 모두 소석회 피크인 것으로 보아 수화되지 않은 미반응 생석회는 잔존하지 않음을 확인할 수 있다. 그리고 18° 부근의 (001) 피크 강도가 가장 높은 것을 알 수 있는데, 이것은 소석회의 결정형상이 결정면들 중에서 특히 (001)면이 크게 발달한 형태의 판상구조이기 때문인 것으로 판단된다. 이는 수화용매인 증류수에 첨가된 에탄올이 소석회 표면의 OH기에 흡착하여 소석회가 c축 방향으로 성장하는 것이 억제되었기 때문이다. 소석회 결정구조에서 OH-OH 결합은 반데르발스 힘에 의한 약한 결합으로서 (001)면을 형성하고 있는데 (001)면의 표면 OH기에 알코올분자가 쉽게 흡착하여 c축 방향으로의 성장이 억제된다. c축으로 성장이 억제된 소석회 입자는 a, b축 방향으로 성장하게 되고, 따라서 다른 결정면들에 비하여 특히 (001)면이 크게 발달하게 되는 것이라고 생각할 수 있다. Fig. 5에 합성한 소석회의 TEM 측정결과를 나타내었으며, 입자 크기의 평균값이 약 50 nm인 것을 확인하였다.

4. 결 론

CaCl₂와 Urea의 균일침전을 통해 균일한 CaCO₃를 합성하였고, CaCO₃를 하소시킨 후 수화하는 방법으로 미세결정 소석회를 합성하고자 하였으며 다구치 실험계획법을 활용하여 최적의 합성조건을 도출함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

CaCO₃ 분말을 하소한 후 수화하여 소석회를 합성하였을 때 하소온도, 하소시간, 에탄올 함량 및 옥살산 함량을 제어인자로 하여 실험한 후 통계적으로 해석한 결과, 유의수준 5%에서 하소온도 및 시간이 유의인자임을 확인할 수 있었다. 에탄올 함량 및 옥살산 함량이 상대적으로 적게 영향을 미치는 인자였다. 통계적 분석으로 도출된 최적의 합성조건인 하소온도 1000°C , 하소시간 0.5 시간, 에탄올 함량 10 ml, 옥살산 함량 0.5 wt%로부터 결정크기가 약 50 nm인 소석회를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Y.B. Chae, "The present state and development course of lime industry", Lime 1 (1996) 9.
- [2] K.J. Lee, "Manufacture technology of lime (1) - Lime of raw material", Lime 1 (1996) 37.
- [3] H.K. Lee, "Properties and efficient applicants of lime for wet-desulfurization process" Lime 3 (1998) 6.
- [4] K.J. Lee, "Solidifying agent for ground improvement", Lime 2 (1997) 6.
- [5] Y.B. Chae and S.B. Chung, "Extension way for application of lime", Lime 6 (2001) 44.
- [6] S.H. Park, "Design of experiments", J.S. Kim, Ed., 1 (Minyoung-sa, Seoul, 2007) 563.