

린산이수소칼시움의 제조와 열분해특성

림영일, 정성룡, 윤준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

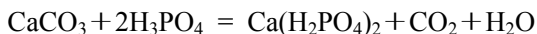
금속공업부문에서 생산을 정상화하고 더욱 확대하기 위하여서는 내화물을 우리 나라의 원료로 생산하는것이 중요한 문제로 나선다. 고온에서도 높은 결합세기를 가질수 있는 결합제에는 린산염계화합물이 있다.[1-3]

우리는 내화물고온결합제로서 린산이수소칼시움을 합성하고 열분해특성을 연구하였다.

실험 방법

출발물질로는 탄산칼시움(분석순)과 린산(30%)을 리용하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



항온자력교반기로 교반하면서 린산용액에 계산된 량의 탄산칼시움을 첨가하였다. 1h 동안 반응시킨 후 침전물을 흡인려과하였다. 얻어진 려액을 증발농축하여 흰 침전물을 얻었다. 미반응린산은 아세톤으로 세척하고 흡인려과하여 다시 리용하였다.

침전물을 600℃이상에서 소성하여 연분홍색의 고체를 얻었다.

칼시움함량은 원자흡광분광기(《Perkin Elmer 5100PC》)로, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 열분해특성은 열무게분석기(《TGA-50H》)로, 거둬들은 산염기적정법으로 결정하였다.

실험결과 및 고찰

린산이수소칼시움합성반응의 열력학적량들을 화학계산프로그램 HSC Chemistry 5.1로 계산한 결과 반응온도가 높아질수록 평형상수 K 가 작아지므로 거둬들이 떨어진다는것을 알수 있다. 그러나 반응온도가 너무 낮으면 반응물질인 린산의 점도가 커지므로 반응에 영향을 미친다. 따라서 반응온도를 30℃로 정하였다.

CaCO_3 과 H_3PO_4 의 물질량비의 영향 30% H_3PO_4 용액에 계산된 량의 CaCO_3 을 넣고 30℃에서 1h 동안 반응시켰다. 물질량비에 따르는 거둬들변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 CaCO_3 과 H_3PO_4 의 물질량비가 1.3 : 2일 때 즉 CaCO_3 을 리론량의 1.3배이상 넣어줄 때 충분히 반응하며 거둬들이 최대가 된다는것을 알수 있다.

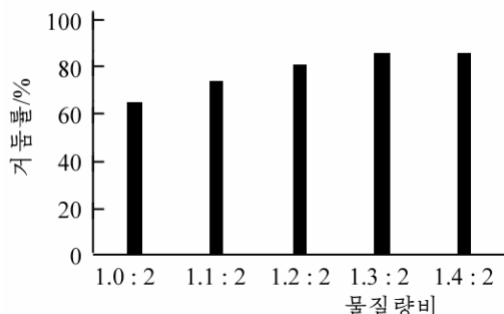


그림 1. CaCO_3 과 H_3PO_4 의 물질량비에 따르는 거둬들변화

H₃PO₄농도의 영향 H₃PO₄의 농도에 따르는 거름률변화는 그림 2와 같다.

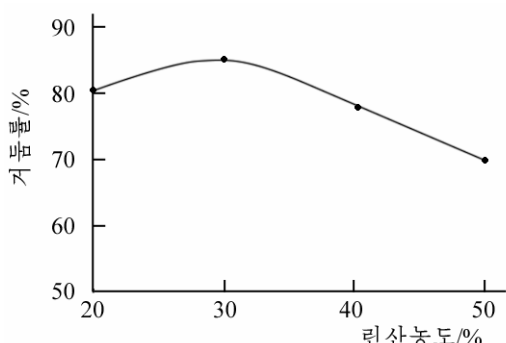


그림 2. H₃PO₄의 농도에 따르는 거름률변화

결정화된 물분자의 방출과 분자내에서 린산염축합과 관련된다. 물의 방출은 3개의 구역 즉 97~151, 151~278, 278~500°C에서 관측되었다. 세 단계에서 질량감소량은 각각 3.80, 2.10, 15.42%이며 이것은 Ca(H₂PO₄)₂·H₂O에 포함되어있는 물의 0.53, 0.29, 2.15mol과 일치한다.

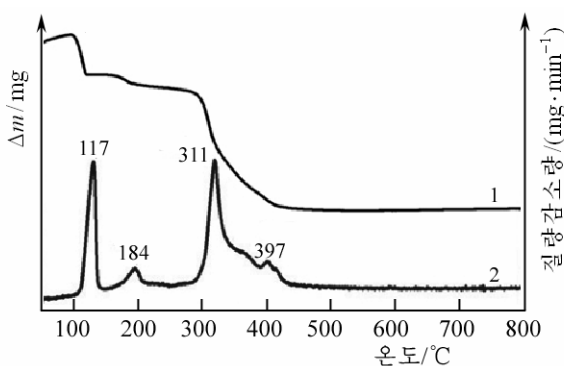
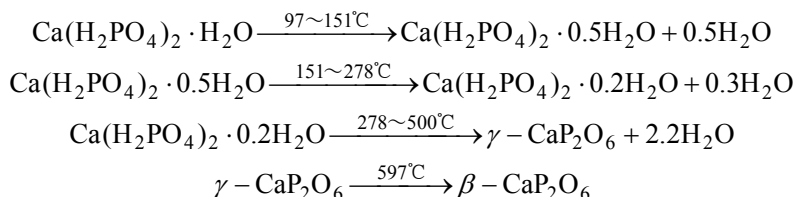


그림 3. Ca(H₂PO₄)₂·H₂O의 TG(1) 및 DTG(2)곡선



분석결과로부터 Ca(H₂PO₄)₂·nH₂O(n=0.2, 0.5)와 같은 중간생성물들이 생성된다는것을 알 수 있다.

또한 597°C에서 질량감소가 없는 작은 흡열효과가 나타났으며 이로부터 γ-CaP₂O₆이 β-CaP₂O₆으로 상전이된다는것을 알 수 있다. 이것은 상전이가 700°C이상에서 일어난다는 결과와 모순된다.

γ-CaP₂O₆은 500~597°C에서 열분해된다.

전체 질량감소는 CaCO₃-H₃PO₄계에서 21.32%(H₂O 2.98mol)이며 이것은 리론값인 21.48%(H₂O 3.00mol)와 근사하다.

이로부터 합성한 Ca(H₂PO₄)₂·H₂O를 600°C이상에서 3h동안 가열하면 탈수화된 생성물인 폴리린산염 CaP₂O₆(연분홍색)이 얻어진다는것을 알 수 있다.

맺 는 말

린산이수소칼시움을 CaCO_3 과 H_3PO_4 으로부터 제조하였다. 린산농도가 30%, 탄산칼시움과 린산의 물질량비가 1.3 : 2, 반응온도가 30°C일 때 거둠률은 86%이다. 린산이수소칼시움은 600°C이상에서 폴리린산염(CaP_2O_6)으로 넘어간다.

참 고 문 헌

- [1] Banjong Boonchom; Journal of Alloys and Compounds, 482, 199, 2009.
- [2] V. Z. Abdrakhimov; Refractories and Industrial Ceramics, 51, 3, 212, 2010.
- [3] S. Hoshii et al.; J. Mater. Sci. Lett., 19, 2, 169, 2010.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Preparation and Pyrolysis Characteristics of Calcium Dihydrogen Phosphate

Rim Yong Il, Jong Song Ryong and Yun Jun

We prepared calcium dihydrogen phosphate from CaCO_3 and H_3PO_4 . When the concentration of phosphoric acid is 30%, the molar ratio of calcium carbonate and phosphoric acid is 1.3 : 2 and the reaction temperature is 30°C, the yield of calcium dihydrogen phosphate is 86%. Calcium dihydrogen phosphate is converted to polyphosphate(CaP_2O_6) at over 600°C.

Keywords: calcium dihydrogen phosphate, phosphate, bonding agent