

CaCO₃결정변종들의 생성에 미치는 수용액의 과포화도도달속도의 영향

김창덕, 량홍모

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

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

CaCO₃의 변종의 하나인 산석은 자연계에 널리 분포되어있다. 자연계에서 산석은 온천들과 천성저온열수광상, 분출암들(주로 현무암)의 공동, 균열, 석회암공동들에서 형성되며 많은 유기체들의 골격형성의 구성성분으로 된다.

선행연구들[1, 2]에서는 산석의 형성에서 중요한 역할을 하는것이 Mg²⁺, Sr²⁺ 등의 원소들과 미세한 유기물립자들과라고 보고있다. 또한 CaCO₃수용액에 Mg²⁺, Sr²⁺과 같은 혼입물이 없으면 산석이 형성되지 않는다고 보고있다.

최근년간 제지공업, 수지제조 등에서 충전제로 방해석을 쓸 때에 비하여 산석을 쓰면 제품의 질이 훨씬 개선된다는데로부터 산석을 쉽게 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일부 연구자들[3]은 CaCO₃수용액에 Mg²⁺이 들어있는 물질을 첨가하여 침상산석을 얻기 위한 실험적연구도 진행하였다. 높은 온도(200℃이상)에서 Mg함량이 적은 대리암으로부터 산석이 형성되는 연구를 진행한 연구자[4]는 출발물질에 Mg함량이 0.36질량%이상일 때에 산석이 형성되는데 이때 형성된 산석에는 Mg가 들어있지 않았다고 보았다.

본문에서는 CaCO₃수용액으로부터 형성되는 방해석과 산석형성에 미치는 과포화도도달속도의 영향을 고찰하였다.

1. 산석과 방해석의 풀림도결정

수용액에서 방해석과 산석결정의 형성은 과포화도에 의존하므로 순도가 높은 방해석과 산석수용액을 시료로 선택하였다.

선택한 시료들에서 산석형성에 영향을 줄수 있는 Mg²⁺과 Sr²⁺함량은 방해석수용액에서 MgO 1.05, SrO₂ 0.70질량%, 산석수용액에서 MgO 1.71, SrO₂ 0.81질량%였다. 시료로는 방해석과 산석밖에 그것들의 배태암인 석회암을 리용하였다.

시료들을 100g정도씩 취하여 200메쉬로 가루내었다. 가루낸 시료들을 500mL가 들어갈수 있는 아구리가 좁은 12개의 용기중 4개 용기에는 방해석을, 4개 용기에는 산석을 각각 20g씩 넣고 증류수를 용기의 4/5정도씩 부어넣었다.

시료들의 풀림성실험은 8, 13, 18, 22℃에서 진행하였다. 시료들이 들어있는 용기에 25℃

의 NaHCO_3 용액을 통과하여 나온 CO_2 을 넣었다. 이때 CO_2 수송관 끝을 시료가 들어있는 용기의 거의 바닥가까이까지 설치하였다.

CO_2 을 내보내면서 해당 온도에서 용기를 흔들어서 CO_2 의 풀림작용이 빨리 진행되도록 하였다.

용기속의 수용액에서 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 반응평형도달정도를 알기 위하여 용기속의 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 용액을 5일 간격으로 50 mL씩 퍼내어 8, 13, 18, 22°C에서 원심분리(2 500r/s)한 상등액들을 직경 10cm, 높이 2cm인 샤페에 20 mL씩 넣고 30°C에서 증발시킨 후 결정화된 침전물들의 질량을 10^{-4}g 의 정확도로 재었다. 얻어진 결과는 시료들의 풀림평형이 15일이면 이루어진다는 것을 보여준다.

각이한 온도에서 방해석과 산석 및 석회암의 풀림량은 표와 같다.

표. 각이한 온도에서 방해석과 산석 및 석회암의 풀림량(g/L)

시료	방치 온도/°C			
	8	13	18	22
방해석	1.04	0.58	0.32	0.25
산석	1.49	1.04	0.76	0.72
석회암	0.76	0.34	0.12	0.08

2. 합탄산 CaCO_3 수용액으로부터 바늘모양 산석 결정 생성

표 1에서 보는바와 같이 각이한 종류의 합탄산 CaCO_3 수용액으로부터 산석이 형성되면 어떤 주어진 온도에서 포화된 합탄산 CaCO_3 수용액의 온도를 높여주어 산석의 포화도에 이르게 하여야 한다는 것을 알 수 있다.

실례로 8°C에서 포화된 방해석 수용액은 적어도 14°C 이상, 석회암 수용액은 20°C 이상으로 올려야 산석이 형성된다는 것을 알 수 있다. 그러나 이 경우에 해당 수용액으로부터 산석이 반드시 형성된다고 볼 수 없다. 왜냐하면 산석의 포화도에 해당하는 수용액이 방해석이나 석회암에 대하여서는 과포화 상태이기 때문이다.

그러므로 이런 경우에는 용액으로부터 방해석만 형성되거나 방해석과 산석이 공생할 수 있다.

실험에 의하면 임의의 온도에서 포화된 산석과 방해석 그리고 석회암 용액의 온도를 산석의 과포화 온도까지 서서히 올리는 경우에 방해석만 거의 형성되었다. 그것은 용액에서 방해석의 형성으로 하여 산석이 형성될 수 있는 과포화가 조성되지 못한 것과 관련된다.

이로부터 방해석 생성 속도를 억제하고 산석의 생성에 유리하도록 하기 위하여 매우 짧은 시간 동안에 합탄산 CaCO_3 수용액이 산석의 과포화도에 도달되도록 하였다.

1) 실험설비의 준비

① 가열로

이 가열로는 80°C까지 가열할 수 있는 로인데 결정이 빨리 생성되도록 하는데 이용된다. 가열로는 내경 5~6cm, 외경 5.2~6.2cm, 길이 17cm인 몰리브덴 또는 석영관에 니크롬가열선을 감은 것인데 관안의 중간 위치에 열전대나 100°C까지 켤 수 있는 온도계가 설치되어 있다.

가열로내부에는 4cm×10cm의 직4각형유리판을 설치한다.

변압기를 리용하여 로안의 온도를 임의로 조절하게 만든다.

② 분무기

함탄산CaCO₃수용액을 직경 0.1mm이상의 방울크기로 분무할수 있는 분무기를 준비한다.

분무기로 용액을 미세한 방울로 만들어 가열로내부에 분무하여 짧은 시간에 용액의 온도를 요구하는 온도까지 올려 과포화가 순간적으로 조성되도록 한다.

2) 시료의 준비

앞에서 리용한 방해석과 산석분말시료를 각각 30g씩 8℃에서 포화시킨 용액을 준비한다. 이 용액을 분무기에 넣어 8℃에서 보관한다.

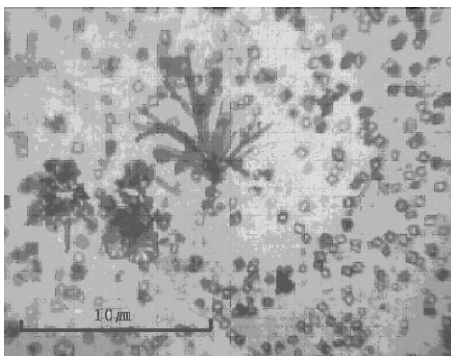
3) 결정생성실험

① 분무한 함탄산CaCO₃수용액으로부터 형성된 방해석, 산석의 결정화

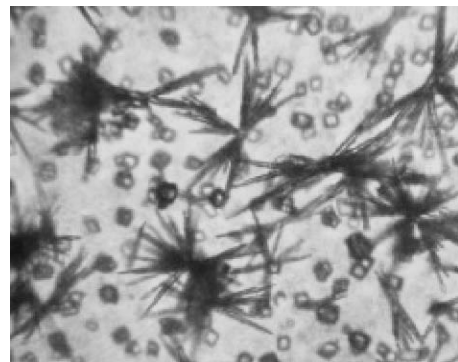
가열로의 온도를 올려 직4각형유리판의 온도가 50℃ 되도록 한다. 8℃에서 포화시킨 산석과 방해석용액을 따로따로 가열로내부에 분무한다.

먼저 산석용액을 1min 간격으로 4회 분무한 다음 10min후에 결정이 생성된 직4각형유리판을 꺼내고 새 유리판을 넣은 다음 방해석포화용액에 대하여서도 위에서와 같은 조작을 한다.

얻어진 결과들은 그림 1과 같다.



ㄱ)



ㄴ)

그림 1. 8℃의 함탄산수용액에서 포화된 방해석과 산석수용액을 50℃에서 분무하였을 때에 생긴 방해석과 산석결정들의 공생

ㄱ) 방해석수용액으로부터 형성된 방해석+산석공생,

ㄴ) 산석수용액으로부터 형성된 산석+방해석공생

② 분무하지 않은 함탄산CaCO₃수용액으로부터 형성된 방해석의 결정화

앞의 실험에서처럼 용액의 분무로 인한 결정화와 빨리 증발하는 경우의 결정화를 대비하기 위하여 앞에서 리용한 같은 용액들을 4cm×10cm의 직4각형유리판에 1mL 떨어뜨려 얇게 펴놓고 50℃로 설정한 가열로의 중간부에 설치하였다가 30min후에 유리판을 꺼내어 생성된 결정들을 관찰하였다.(그림 2)

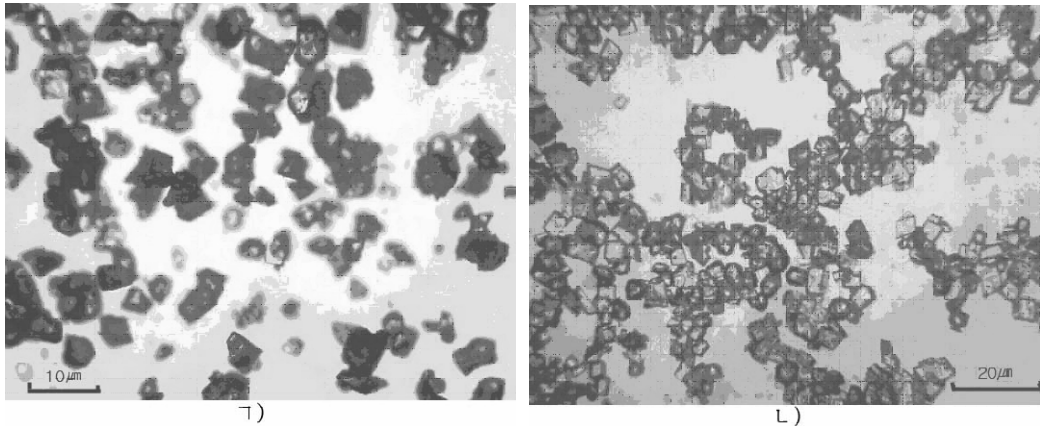


그림 2. 용액을 분무하지 않은 함탄산 CaCO_3 수용액으로부터의 방해석결정화

- ㄱ) 방해석수용액으로부터 형성된 방해석,
ㄴ) 산석수용액으로부터 형성된 방해석

맺 는 말

- 1) CaCO_3 동질다상변종들의 풀림도의 온도의존성은 서로 다르다. 8°C 부터 22°C 까지의 구간에서 산석의 풀림도는 방해석의 풀림도보다 높다.
- 2) 방해석과 산석수용액으로부터 생성되는 광물공생조합은 수용액의 종류에 관계없이 과포화도 도달속도에 관계된다.

참 고 문 헌

- [1] I. Lee et al.; Ade. Mater, 13, 1017, 2001.
- [2] A. Sugawara et al.; Chem. Commun, 487, 2000.
- [3] Zeshan Hu et al.; Journal of Materials Processing Technology, 209, 1607, 2009.
- [4] R. Bradler et al.; Journal of Geophysical Research, 2, 110, 2005.

주체106(2017)년 11월 5일 원고접수

Effect of Supersaturation Coefficient Reaching Velocity in Aqueous Solution on Growth of Variety of CaCO_3 Crystals

Kim Chang Dok , Ryang Hung Mo

The mineral paragenesis formed from the calcite and aragonite solution is related to supersaturation coefficient reaching velocity regardless of variety of aqueous solution.

Key words: CaCO_3 , calcite, aragonite