

황산칼슘의 결정화에 미치는 폴리아크릴산의 영향

이 동구 · 김 면섭

한양대학교 화공과

Effect of Polyacrylic Acid on Crystallization of Calcium Sulfate

Dong Koo Lee · Myun Sup Kim

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

The study was concerned with a quantitative study of effects of polyacrylic acid upon the kinetics of crystal growth of calcium sulfate from the supersaturated solution.

Complete inhibition of growth for certain specific periods was found in the supersaturated solution containing polyacrylic acid. However, after rather welldefined induction periods the crystals again began to grow and the crystallization rate followed an second order equation. The duration of induction periods was greatly influenced by changing the concentration of polyacrylic acid. The inhibition period and crystallization rate was due to adsorption of the molecules on the surface of calcium sulfate crystals.

1. 서 론

최근 국내의 공업발전과 더불어 냉각수가 공업용수 중에서 차지하는 비율은 상당히 크다. 냉각수가 주로 말뚝을 일으키는 부위는 열교환기로서 scale을 형성하는 것과 부식을 촉진하는 경향이다. scale 성분 중에서 특히 황산칼슘의 침전은 증발, 탈염 등의 공정에서도 심각한 문제를 야기시킨다(1, 2).

Scale을 방지하고 억제하는 방법으로는 물 자체의 성질 예를 들면 유속, 온도등을 변화시키는 방법, 수용성 고분자 물질을 첨가하여 콜로이드상 입자로 변화시킴으로써 상호 접촉현상을 억제시키는 분산제를 사용하는 방법, 미생물 또는 부식이 scale의 원인일 때에는 각각에 대한 억제제를 첨가하여 근원을 제거시키는 방법, 콜로이드 표면에 첨가제가 흡착되어 scale 성장을 억제하는 방법 등이 있다.

(3~7). 인산염은 무기염의 핵생성과 결정화를 방지하는데 매우 효과적이며, scale이 생기는 것을 조절하는데 phosphonate를 사용하면 비교적 고온에서도 우수한 안정성 때문에 잇점을 가지고 있다(8, 9) 그러나 다이온성 첨가제가 환경조건에 따라 scale형성에 주는 영향에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 황산칼슘 포화용액으로부터 다이온성 전해질인 polyacrylic acid를 첨가하여 온도, pH, 첨가제의 농도등을 변화시켜가면서 시간에 따른 황산칼슘의 결정성장속도에 대하여 연구하였다.

2. 실험

Polyacrylic acid의 합성은 다음과 같이 행하였다. 1g의 과황산칼륨을 180ml의 물에 용해하고 이 중에 18g의 acrylic acid와 10ml의 isopropyl alcohol를

서서히 첨가하여 100°C로 유지하면서 40분간 합성하였다. 이때 isopropyl alcohol은 transfer agent로 사용하였으며 과황산칼륨은 중합개시제로 사용하였다.

황산칼슘결정의 성장속도 측정은 1~50ppm의 polyacrylic acid를 함유하고 있는 0.15M 황산나트륨용액과 같은 양의 polyacrylic acid를 함유하고 있는 0.15M 염화칼슘용액을 항온조에서 30~70°C 범위의 일정한 온도에 도달할 때까지 정치한 후 합하여 다음과 같이 행하였다. 15분마다 일부를 채취하여 여과하여 여액 중의 칼슘농도를 EDTA적정법으로 측정하였다.

시약은 모두 화학용 1급이고 여과지는 일본 東洋(주) No. 5C이고 pH meter는 미국 Corning model 7, FTIR은 미국 Nicolet model 5DX를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 polyacrylic acid의 FTIR그림을 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림으로 polyacrylic acid가 합성되었음을 확인하였다. 이 그림에서 3,000~3,300cm⁻¹은 -C-H진동, 2,700cm⁻¹은 -O-H진동, 1,700cm⁻¹은 -C=O진동의 특성 peak이다.

Fig. 2는 50°C에서 polyacrylic acid를 넣지 않았을 때와 넣었을 때의 황산칼슘의 성장을 나타내는 곡선이다. 이 그림에서 결정이 성장하기 전에 결정핵이 생성되어 그 핵이 microcrystal로 성장되기까지의 induction period가 polyacrylic acid의 첨가량이 많아짐에 따라 길어짐을 알 수 있다. 일반적인 scale의 성분은 황산칼슘, 탄산칼슘, 황산바륨, 마그네슘염, 실리카, 산화철 등이다. 이들 중에서 황산칼슘이 대표적인 것으로 이는 다음 세단계로 형성된다[10]. 첫째단계는 칼슘이온이 황산이온과 결합하여 분자를 이루고 둘째단계는 이 분자들이 미결정핵을 형성하여 결정성장점으로 되고 셋째단계는 이 결정핵에서 결정이 성장한다. 결정이 성장하여 크게 되다가 서로 응결하면 용액중에서 침전된다. Fig. 2에 나타난 induction period는 둘째 단계까지로 여액 중의 칼슘이온 농도의 감소를 거의 감

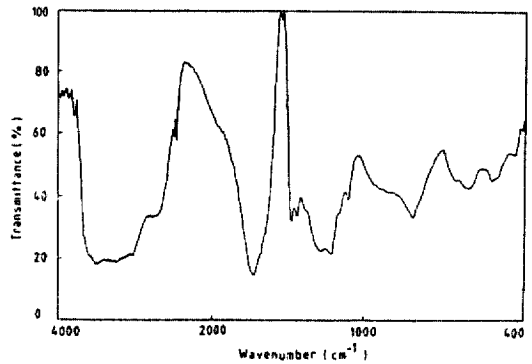


Fig. 1. Infrared spectrum of polyacrylic acid

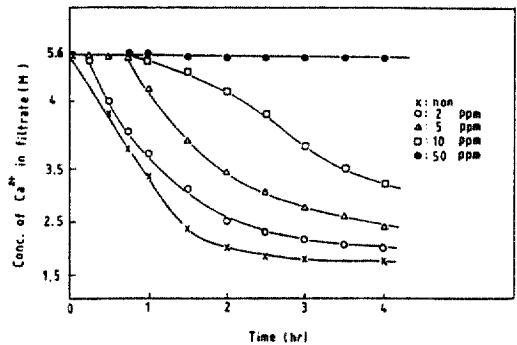


Fig. 2. Crystalline growth curves of calcium sulfate at various concentration of polyacrylic acid at 50°C and pH 3.5.

지할 수 없을 때까지의 시간을 induction period로 정하였다. Induction period 이후는 황산칼슘의 결정이 성장, 응집되어 침전이 생기나 polyacrylic acid를 가하면 많은 농도를 가할수록 황산칼슘의 침전속도가 감소됨을 알 수 있다. 이와 같이 induction period나 침전속도가 polyacrylic acid의 첨가 농도가 클수록 커지는 것은 황산칼슘 표면에 polyacrylic acid가 흡착되어 결정의 성장이 방해되어 induction period가 길어지고 induction period 이후의 결정성장과 결정응집이 방해되기 때문이라 생각된다. 그러나 일부 낮은 energy의 몇몇 결정성장점에서는 polyacrylic acid가 흡착되지 않아 결정성장이 이루어질 것이므로 결정성장은 매우 느린 속도로 진행된다.

Fig. 3에 polyacrylic acid를 2 ppm가했을 때의 온도에 따른 결정생성모양을 나타내었다. 이 그림

에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 칼슘농도가 매우 빨리 감소하는 것을 즉 황산칼슘의 결정성장속도가 빨라짐을 알 수 있다.

Fig. 4에 50°C에서 polyacrylic acid를 10ppm 넣었을 때의 황산칼슘의 성장에 미치는 pH의 영향을 그렸다. 이 그림에서 pH가 클 때가 황산칼슘의 침전을 더 효과적으로 방지할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같은 것은 polyacrylic acid의 해리도에 관계된다고 볼 수 있는데 Kagawa[15]와 Kerm[16]에 따르면 pH가 3에서 11로 되면 해리도가 10%에서 90%로 증가한다. polyacrylic acid의 이온화가 많을수록 흡착이 많을 것이므로 황산칼슘 침전 억제에 효과가 클 것이다. polyacrylic acid를 첨가하지 않았

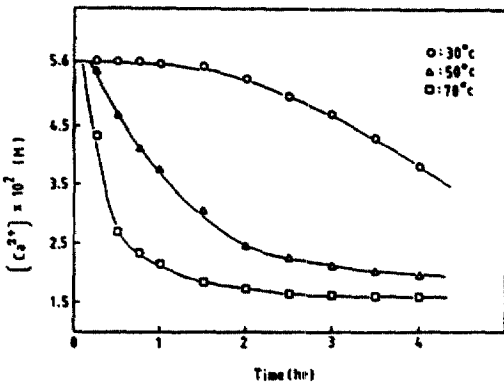


Fig. 3. The effect of temperature on the growth curves of calcium sulfate in the solution of 2 ppm polyacrylic acid at pH 3.5.

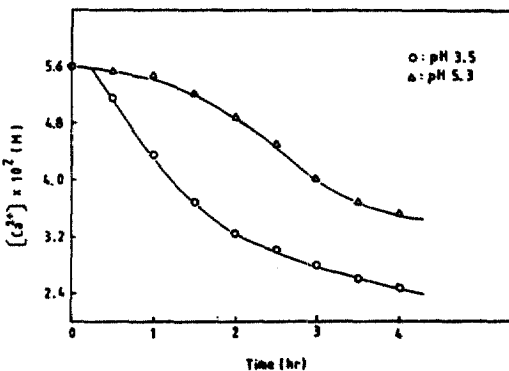


Fig. 4. The effect of the pH on the growth curves of calcium sulfate in the solution of 10 ppm polyacrylic acid at 50°C.

을 때에도 황산칼슘의 결정성장속도는 pH의 영향을 많이 받는다고 보고된 바 있다. [17]

Ca²⁺이온과 SO₄²⁻이온을 함유하고 있는 과포화용액으로부터 황산칼슘의 결정화는 (1)식과 같이 칼슘농도에 대하여 2차인 속도법칙에 따른다면 (11, 12)

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = K_S([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_e)^2 \dots\dots\dots(1)$$

(1)식을 적분하여 전분속도식을 구하면

$$([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_e)^{-1} - ([Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_e)^{-1} = K_S t \dots\dots\dots(2)$$

30°C에서의 실험결과를 (2)식에 의하여 그린 그림이 Fig. 5이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 induction period의 영향 때문에 반응 초기에는 2차 속도식에 잘 맞지 않았다. (13). 그러나 충분한 시간 경과후 부터는 거의 직선성을 나타내는 것으로 보아 황산칼슘의 결정 성장속도는 2차 속도기구를 따른다고 할 수 있다. 이들 직선을 외삽하여 얻은 시간을 induction period라 할 때 Fig. 2에서 구한 induction period와 잘 일치한다.

온도가 증가함에 따라 황산칼슘의 용해도가 감소하므로 induction period가 온도의 증가에 따라 감소할 가능성이 있는데 실제로 실험결과 온도의 증가에 따라 induction period는 현저히 감소하게 됨을 알았다. 주어진 과포화도에서 온도와 induction

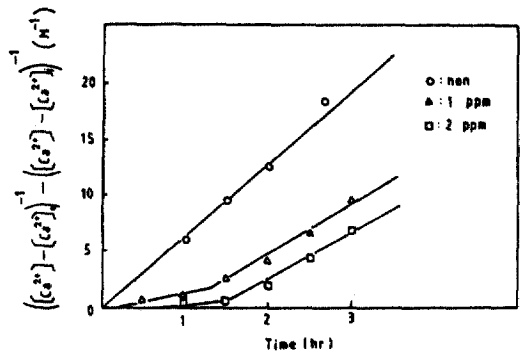


Fig. 5. Kinetics plots for the growth of calcium sulfate in the presence of polyacrylic acid at 30°C and pH 3.5.

period간의 관계는 다음과 같은 실험식에 의해 정량적으로 표현할 수 있다. (14)

$$\log \frac{1}{I} = \frac{a}{T} + b \dots \dots \dots (3)$$

Fig. 6에 표시된 그림으로 보아 본 연구의 실험법 위에서는 (3)식이 잘 적용된다고 할 수 있다.

70°C에서 속도상수 KS와 polyacrylic acid의 농도의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. polyacrylic acid의 농도가 2 ppm이하일때 KS값의 뚜렷한 감소를 볼 수 있었다. polyacrylic acid를 극히 소량 가하여도 황산칼슘에 흡착되어 결정화를 억제할 수 있었다. Polyacrylic acid를 가함으로서 황산칼슘의 결정속도가 지연되는 것은 polyacrylic acid의 농도가 칼슘이온의 농도에 비하여 훨씬 적으므로 칼슘이온이 착이온을 만들어 황산칼슘의 결정성장속도를 감소시킨다고는 생각되지 않으며 더우기 칼슘이온과 가장 안정한 착이온을 만드는 EDTA는 성장속도를 거의 감소시키지 않는 것으로 알 수 있다.

이와 같이 polyacrylic acid가 성장중인 결정표면에 있는 성장점에 흡착된다고 가정하면 그 분자들의 존재는 침전을 방지할 것이다. 억제효과를 Langmuir형 흡착으로 가정하면(18)

$$K_r[P]_e(1-\theta) = K_b\theta \dots \dots \dots (4)$$

$$\theta = \frac{K_r[P]_e}{K_r[P]_e + K_b} \dots \dots \dots (5)$$

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{K_b}{K_r[P]_e} \dots \dots \dots (6)$$

한편

$$1-\theta = \frac{KS}{(KS)_0} \dots \dots \dots (7)$$

따라서

$$\frac{1}{(KS)_0 - KS} = \frac{1}{(KS)_0} + \frac{k_r}{(KS)_0 k_b [P]_e} \dots \dots \dots (8)$$

70°C에서의 실험결과를 (8)식에 따라 그린 것이 Fig. 8이다. 이 그림에서 직선성을 보이므로 위의 가정들이 맞다고 할 수 있다.

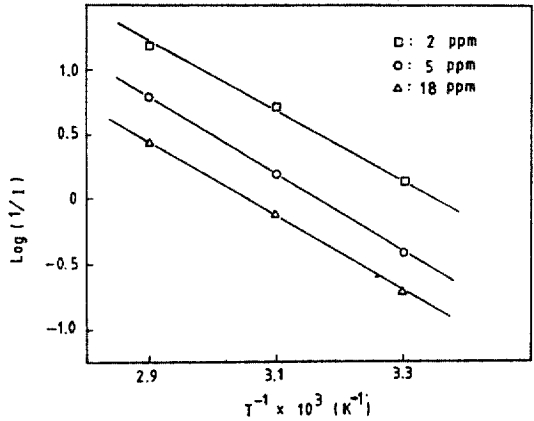


Fig. 6. Log (1/I) vs. 1/T at a variety of polyacrylic acid concentration at pH 3.5.

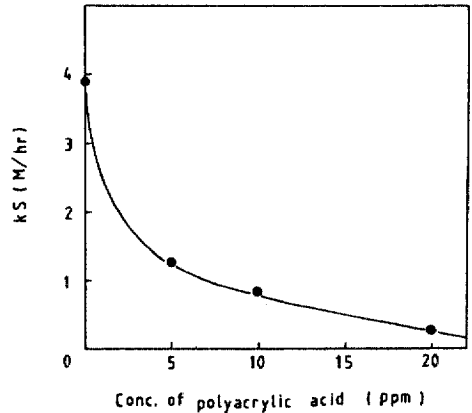


Fig. 7. Plots of the constant KS as a function of polyacrylic acid concentration at 70°C.

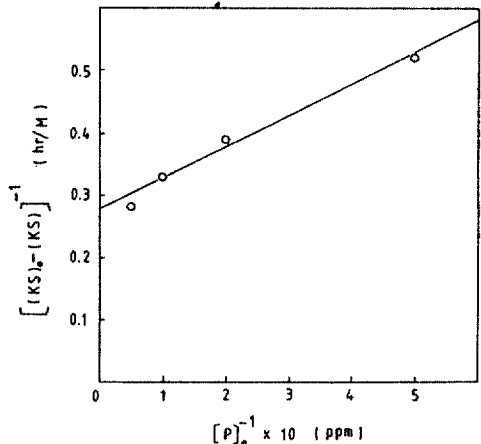


Fig. 8. Langmuir isotherm in the presence of polyacrylic acid at 70°C.

4. 결 론

황산칼슘의 과포화용액으로부터의 결정성장속도에 미치는 polyacrylic acid의 영향을 조사한 결과 다음 결론을 얻었다.

1. Polyacrylic acid의 농도가 클수록 황산칼슘 결정의 induction period는 길어지고 성장속도는 감소됨을 알았다.

2. pH가 클수록 polyacrylic acid의 첨가에 의한 황산칼슘결정성장억제에 효과가 컸다.

3. 황산칼슘 결정성장속도에 미치는 polyacrylic acid의 억제효과는 황산칼슘 표면의 결정성장점에 polyacrylic acid의 Langmuir 흡착에 기인된다고 할 수 있었다.

4. Induction period 이후의 황산칼슘결정 성장속도는 칼슘이온농도에 대해 2 차임을 알았다.

NOMENCLATURE

- a : Constant (K)
- b : Constant (-)
- I : Induction period(hr)
- K : Crystallization rate constant(M/m·hr)
- k : Rate constant of adsorption or desorption (1/ppm or -)
- P : Polyacrylic acid
- S : Function of crystal growing point(m')
- T : Temperature(K)
- t : Time(hr)
- θ : Fraction of adsorbed site(-)
- [] : Concentration of calcium ion or polyacrylic acid(M/ m' or ppm)
Subscript
- b : Backword
- e : Equilibrium state
- f : Forward
- i : Initial state
- O : State at $[P] = 0$

REFERENCES

1. Gill, J. S. and Nancollas, G. H. : J. Crystal Growth, **48**, 34(1980).
2. Nancollas, G. H. and Klima, W. F. : Materials Performance, **21**, 9(1982).
3. McCartney, E. R. and Alexander, A. E. : J. Colloid Interface Sci., **13**, 397(1958).
4. Flint, O. : Desalination, **6**, 319(1969).
5. Ralston, P. H. : J. Petrol. Technol., **21**, 1029(1969).
6. Smith, B. R. and Alexander, A. E. : J. Colloid Interfa Sci., **34**, 81(1970).
7. Liu, S. T. and Nancollas, G. H. : Ibid., **44**, 422(1973).
8. Vetter, O. J. : J. Petro. Technol., **23**, 997(1972).
9. Nancollas, G. H. and Gardner, G. L. : J. Crystal Growth, **21**, 267(1974).
10. Smith, C. F. and Nolan, T. J. : J. Petrol. Technol., **20**, 1249(1968).
11. Liu, S. T. and Nancollas, G. H. : J. Crystal, **6**, 281(1970).
12. Smith, B. R. and Sweet, F. : J. Colloid Interface Sci., **37**, 612(1971).
13. Liu, S. T. and Nancollas, G. H. : Ibid., **52**, 593(1975).
14. Leung, W. H. and Nancollas, G. H. : J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1871(1978).
15. Kagawa, I. and Katuura, K. : J. Polymer Sci., **7**, 89(1951).
16. Kein, W. : Biochem. Z., **301**, 338(1939).
17. Smith, B. R. : University of Sydney, N. S. W. Australia(1967).
18. Schmidt, W. and Eirich, F. K. : J. Phys. Chem., **66**, 1907(1962).