

## 回分式 反應器內에서 副生石膏와 炭酸암모늄의 反應

崔鍾雲 · 申允卿 · 李鎬仁

서울대학교 工科大学 工業化學科  
(1984년 11월 12일 접수, 1985년 4월 30일 채택)

## The Reaction of By-product Gypsum with Ammonium Carbonate in a Batch Reactor

Jong-Woon Choi, Yoon-Kyung Shin, Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering  
Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received 12 November 1984; accepted 30 April 1985)

### 要 約

磷酸質 肥料 製造時 副生되는 石膏와 炭酸암모늄과의 反應에 對한 反應機構를 研究하였다. 石膏와 炭酸암모늄의 反應은  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃度에 一次로 正比例하는 一次反應速度式에 따라 進行하였고, 20~50°C 溫度範圍에서의 反應速度常數  $k(\text{sec}^{-1})$ 와 溫度  $T(\text{K})$ 와의 關係는  $\log k = -3630 \frac{1}{T} + 8.657$ 로 표시될 수 있었고, 그때의 活性化에너지는 16.61 kcal/mole이었다. 또한 50°C에서 15分間 反應시켜 얻어진 黃安結晶은 그 純度가 97.33%로 結晶性이 매우 좋았다.

**Abstract** — A chemical reaction mechanism has been studied on the reaction of by-product gypsum with ammonium carbonate. The reaction followed a first-order kinetics which was directly proportional to the concentration of carbonate ion. The rate constant,  $k(\text{sec}^{-1})$  was related to the reaction temperature,  $T(\text{K})$  over the range of 20 to 50°C by the equation,  $\log k = -3630 1/T + 8.657$ , and the energy of activation was 16.61 Kcal/mole. The ammonium sulfate which was obtained by the reaction at 50°C for 15 minutes was 97.33 wt% in purity, and showed a good crystallinity.

### 1. 緒 論

우리나라의 3, 4 및 7肥에서年間 約 200萬 MT에 달하는 石膏가 燐鎳石을 黃酸으로 酸處理 하여 磷酸質 肥料를 製造할 때 副生되고 있으나, 그 利用度는 시멘트의 凝結調節劑, 고무 또는 플라스틱 등의 充填材로 極히 制限되어 해마다 累積되고 있으며 이의 處理問題가 當面課題로 남아 있다.

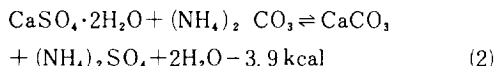
副生石膏를 使用하여 黃安을 製造할 境遇, 現在

버려지고 있는 石膏中の 黃酸基를 黃安의 形態로 再活用할 수 있다는 點에서 輸入에 依存하고 있는 黃資源을 節約할 수 있고[1] 또한 副生石膏를 處理하는 하나의 方便이 될 수 있다.

1846년에 I. Bumas에 의하여  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ 와의 反應에 의하여 石膏로 부터 黃安이 얻어진다는 것이 처음으로 알려진 以來로 그에 對하여 많은 研究가 行해져 왔으나, 지금까지 發表된 文獻에서는 工程開發에 置重되어 있고[2~6], 諸般 反應條件에 對

해서는 体系的으로 밝혀진 바가 없다.

石膏法에 의한 黄安 製造의 反應式(7)은 ;

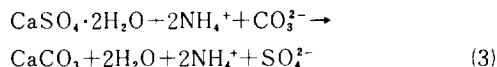


으로 炭酸암모늄 溶液의 製造와 石膏의 複分解反應으로 大別된다. 本 著者들은 優先 副生石膏를 原料로 하여 炭酸암모늄 溶液과의 反應에 의한 黄安 製造의 基礎資料를 얻는데 主力하였는데, 充填塔과 氣泡塔을 使用하여 石膏와의 反應에 使用되는 炭酸암모늄 溶液의 製造에 関한 實驗을 行한 結果와, 石膏와 炭酸암모늄과의 反應을 進行시켜 얻어진 結果를 이미 發表하였다(8).

本 研究에서는 副生石膏와 炭酸암모늄과의 反應에 對한 反應機構와 反應速度式의 糾明에 重點을 두었다.

## 2. 理論的 考察

石膏와 炭酸암모늄과의 反應은 難溶性 固相의 石膏와 強電解質인 炭酸암모늄 溶液이(9) 反應하여 難溶性 炭酸칼슘과 強電解質인 黃酸암모늄溶液(9) 그리고 물이 生成되는 反應이므로 反應이 進行됨에 따라 反應系의 부피는 變化한다. 反應(2)는 溶液內에서 다음과 같은 反應으로 進行될 것이다.



反應(3)에 對한 反應速度式은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = k' [\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^i [\text{NH}_4^+]^m [\text{CO}_3^{2-}]^n \quad (4)$$

式(3)에서 볼 수 있듯이  $\text{NH}_4^+$ 는 反應中 그 濃度는 變하지 않아 一定하고,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 難溶性 固体이므로 溶液中에 溶解되는 量이 一定하다면, 式(4)는 다음과 같은 式으로 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = k [\text{CO}_3^{2-}]^n \quad (5)$$

實驗에 의하여 式(5)가 妥當한지를 檢討하였다. 한편, 成分 A의 變化速度에 對한 一般的인 反應速度式은(10),

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{V dC_A + C_A dV}{dt} = \frac{dC_A}{dt} + \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} \quad (6)$$

反應系의 부피가 反應物의 轉化率에 따라서 比例한다면,

$$V = V_0 (1 + \epsilon_A X_A) \quad \dots$$

여기서  $\epsilon_A$ 는 反應이 始作되기 前과 完結된 後의 反應系의 부피變化率로서,

$$\epsilon_A = \frac{V X_{A=1} - V X_{A=0}}{V X_{A=0}} \quad (8)$$

轉化率로서 反應物의 物 數를 나타 내면

$$N_A = N_{A0} (1 - X_A) \quad (9)$$

式(7)과 式(9)로부터

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A}, \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \epsilon_A C_A/C_{A0}} \quad (10)$$

石膏와 炭酸암모늄과의 反應은 式(2)에서 볼 수 있는 바와 같이 反應生成物中の 하나로 물이 生成되므로 反應이 進行됨에 따라서 反應系의 부피는 變化한다. 따라서 式(6)中の 部項도 考慮해 주어야 한다.

### 2-1. 微分法에 의한 解析

反應이 反應物의 濃度에 n次로 比例하는 單分子 n次反應이라면 式(6)은,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} = k C_A^n \quad (11)$$

反應系의 部피變化가 式(7)과 같이 反應物의 轉化率에 比例하면 式(11)은,

$$-r_A = -\frac{C_{A0}}{C_{A0} + \epsilon_A C_A} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad (12)$$

式(12)로부터

$$\begin{aligned} \log(-r_A) &= \log\left(-\frac{C_{A0}}{C_{A0} + \epsilon_A C_A} \frac{dC_A}{dt}\right) \\ &= \log k + n \log C_A \end{aligned} \quad (13)$$

實驗에서 얻은 dt대  $dC_A$ 의 data로부터 式(12)를 使用하여  $-r_A$ 의 값을 얻고,  $\log(-r_A)$  대  $\log C_A$ 를 plot 하여 얻어진 直線의 기울기와 절편의 값으로부터 式(13)에서 볼 수 있는 바와 같이 反應次數(n)와 反應速度常數의 값( $\log k$ )을 求할 수 있다.

### 2-2. 積分法에 의한 解析

式(5)에서 볼 수 있는 바와 같이石膏와碳酸암모늄과의反應速度는  $\text{CO}_3^{2-}$ 의濃도에  $n$ 次로比例하리라予想된다. 單分子  $n$ 次反應에對한反應速度式은式(6)으로부터

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A^n \quad (14)$$

式(7)과(9)를式(6)에代入하면,

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} \quad (15)$$

式(10)과式(15)를式(14)에代入하면,

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^n \left( \frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \right)^n \quad (16)$$

式(16)을變數分離하고積分하면,

$$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \epsilon_A X_A)^{n-1}}{(1 - X_A)^n} dX_A = C_{A0}^{n-1} kt \quad (17)$$

反應이一次反應即  $n=1$  인境遇式(17)은,

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (18)$$

### 3. 實 驗

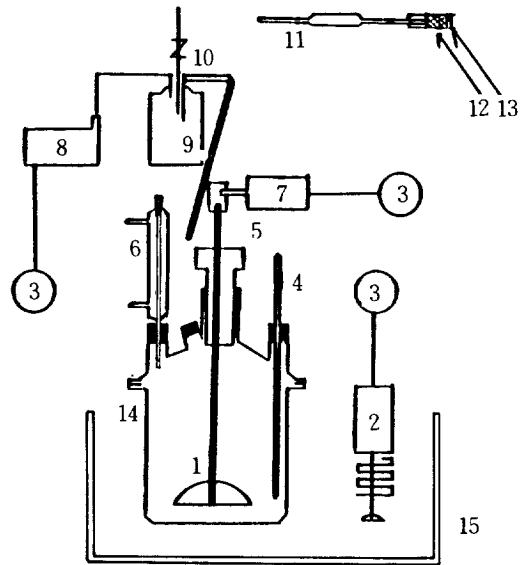
#### 3-1. 試料

本實驗에서原料로使用한石膏는鎭海化學에서Florida産 68~72% BPL(Bone Phosphate of Lime)의磷鑛石膏을黃酸으로酸處理할때副産되는石膏로서, 이石膏를濕式分析法과[11] ICAP(Inductively Coupled Argon Plasma)를使用하여分析한分析値는Table 1과같다.

碳酸암모늄과의反應을위한石膏는反應前에粉碎시키고45℃의乾燥器內에서2時間동안乾燥시

**Table 1. Analysis of by-product gypsum(The samples were dried at 45°C for 2 hours before analysis).**

test item	wet chemical analysis (wt %)	ICAP analysis (wt %)
CaO	31.22	31.54
SO <sub>3</sub>	44.21	44.70
SiO <sub>2</sub>	2.66	2.68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	0.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	1.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.08
MgO	N. D.	0.015



1. Stirrer 2. Temperature controller
3. Transformer 4. Thermometer
5. Stirrer seal 6. Condenser
7. Gear reduced motor 8. Vacuum pump
9. Trap 10. Valve 11. 2ml pipette
12. Glass wool 13. Filter paper
14. Reactor 15. Water bath

**Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for the production of ammonium sulfate.**

킨後, 100mesh체를 통과한 것만을試料로使用하였다. 또한,石膏와複分解反應에原料로使用한碳酸암모늄溶液은本著者들이이미發表한文獻에서[8] 볼 수 있는바와같은氣泡塔을使用하여製造되었는데, 이溶液 1 l 中에  $\text{CO}_2$ 가 3.94 mole,  $\text{NH}_3$ 가 7.88 mole이含有되어있어正確히  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의組成을가지고있었고그濃度는 34.1wt%이었다.

#### 3-2. 實驗裝置 및 方法

石膏의複分解反應에使用된實驗裝置는Fig. 1과같다.

實驗裝置中反應器는four-necked reactor로서1 l容량이며, 그中央은sealed stirrer assembly로密閉시켜攪拌을行하였고나머지3個의구멍中2個에는溫度計및冷却管을附着하였고, 세번

내 구멍은 試料採取口로서 反應時에는 고무마개로 막았다. 反應器는  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 維持되는 恒溫水槽內에 設置되어 있어 反應溫度를 一定하게 維持시킬 수 있었으며, 또한 攪拌速度는 gear reduced motor에 附着되어 있는 變壓機로 廻轉速度를 調節하였고 攪拌速度는 digital tachometer로 測定하였다. 石膏의 分解反應을 爲하여 炭酸암모늄 溶液 300ml를 反應器內에 넣고 密閉시켜 恒溫水槽中에 放置하여, 反應을 進行시키고자 하는 溫度에 到達하면, 乾燥機內에서 反應溫度보다  $1 \sim 2^\circ\text{C}$  더 높게 미리 予熱된 石膏 200gr을 一時에 反應器內에 넣고, 攪拌速度를  $270 \pm 20\text{rpm}$ 으로 調節하였다. 反應系內의 溫度가 反應시키고자 하는 溫度에 到達하는데는 約  $1 \sim 2$  분이 所要되었다. 反應系內의 溫度와 攪拌速度가 원하는 곳에 到達하면 反應時間에 따른 反應系內의 濃度變化를 測定하였다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 2 ml 피펫의 끝에 유리솜과 濾過紙로 充填된 고무관을 씌워 未反應石膏와 反應生成物인 微粒子的  $\text{CaCO}_3$ 가 피펫內로 流入되는 것을 防止하였다. 이러한 2 ml 피펫을 使用하여 一定한 時間 間隔마다 反應系內의 溶液을 眞空펌프에 依하여 瞬間적으로 採取하였고, 採取된 2 ml의 溶液은 그 무게를 달아서 密度를 測定한 後에 100ml로 묽혀 分析을 爲한 試料溶液으로 하였다.

또한 反應溫度  $20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$ 에서 各各 120, 90, 30, 15分間 反應을 進行시킨 後에, 反應生成物을 거름종이로 濾過하여 濾過液中 正確히 100ml를 取하여 그 무게를 달고, 冷凍乾燥시켜  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  結晶을 얻었다. 反應에 依하여 生成된 固相의  $\text{CaCO}_3$  및 未反應의 石膏로 構成된 濾過物을 蒸溜水로 8~10회에 걸쳐 洗滌하고  $45^\circ\text{C}$ 에서 恒量이 될 때까지 乾燥시킨 後에 그 全体의 무게를 달아 反應生成物을 分析하기 爲한 試料로 使用하였다. 그 中 一部를 四分法으로 約 2 gr을 分取하여 무게를 正確히 달고 300ml 비이커에 넣어 0.5N  $\text{BaCl}_2$  溶液을 若干 過剩으로 서서히 加하여  $\text{BaSO}_4$ 로 沈澱시키는 重量分析法에 依하여 未反應石膏의 量을 求하고, 으로부터 石膏의 轉化率을 計算하였다.

### 3-3. 分析方法

#### 3-3-1. 反應系內 溶液의 分析

##### 1) $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃度分析 [12~13]

反應時間 變化에 따른 反應物인  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃度變化를 測定하기 爲해 一定時間 間隔마다 反應系에서 採取한 2 ml의 溶液을 100ml로 묽히고, 그 中에서 피펫으로 分析試料溶液 25ml를 分取하여 여기에 0.1%브롬페놀블루溶液을 加한 後, 여기에 0.1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液을 理論量보다 過剩으로 서서히 加해 分析試料溶液內에서  $\text{CO}_2$ 를 完全히 抽出시킨 다음, 0.1N- $\text{NaOH}$  溶液으로 逆適定하여  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃度を 分析하였다.

##### 2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 濃度分析 [13~14]

앞에서 言及한 100ml 試料溶液에서 一部를 分取하여 蒸溜水로 묽힌 後에 加熱하여, 그 中에 含有되어 있는 炭酸암모늄을 氣相의  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CO}_2$ 로 分解시켜 試料液內에서  $\text{CO}_2$ 와  $\text{NH}_3$  氣를 完全히 抽出시킨 다음에 黃酸암모늄溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 完全히  $\text{BaSO}_4$ 로 沈澱시키는데 必要한 理論量보다 약간 過剩의 0.5N- $\text{BaCl}_2$  溶液을 試料液內에 加入한 後, 沈澱된  $\text{BaSO}_4$ 를 洗滌하고 強熱한 後, 그 무게를 달아  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 濃度を 分析하였고, 으로부터 反應에 依하여 生成된 強電解質인 黃酸암모늄의 總濃度を 計算하였다.

#### 3-3-2. 反應生成物의 分析

앞에서 言及한 濾過에 依하여 얻어지는 固相의

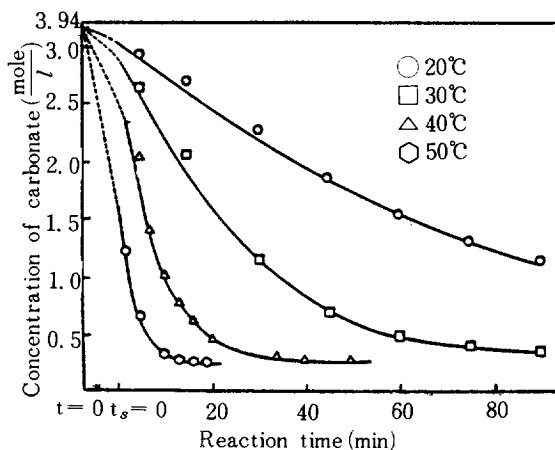


Fig. 2. Variation in concentration of carbonate along the reaction time at various reaction temperatures ( $t=0$ : initial reaction time,  $t_s=0$ : time when a timing watch was started after thermal equilibrium).

濾過物은 濕式分析法[15]과 ICAP 機器分析에 依하여, 또한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  結晶은 같은 ICAP를 使用하여 定量分析을 行하였다.

또한, Philips 社製인 X-線 回折分析機를 使用하여 粉末法에 依하여 反應生成物에 對한 X-線 回折分析을 行하였다.

#### 4. 結果 및 考察

##### 4-1. 反應溫도의 影響

申과 崔[8]에 依하면, 100 rpm 以上의 攪拌速度에서는 石膏의 複分解反應은 攪拌速度에 影響을 받지 않으며, 副生石膏中에 含有된 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같은 不純物이 反應에 미치는 影響은 微少하여 副生石膏와 純粹한 試藥級 化學石膏는 거의 같은 反應性을 가지고 있고, 反應溫도의 上昇이 反應을 急激히 促進시킨다.

Fig. 2는 反應溫도와 反應時間의 變化에 따른 反應에 依하여 消耗되는  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃度變化를 나타내고 있는데, 여기서 反應溫도가 上昇할수록 平衡에 到達하는 時間은 急히 짧아져, 20°C에서 120分 以上이 所要되지만 50°C에서는 約 15分 程度 所要됨을 알 수 있다.

反應溫度 20, 30, 40, 50°C에서 各各 120, 90, 30, 15分間 反應을 시킨 後에 얻어진  $\text{CaCO}_3$  結晶들을 分析한 結果가 Table 2에, 또한 50°C에서 15分間

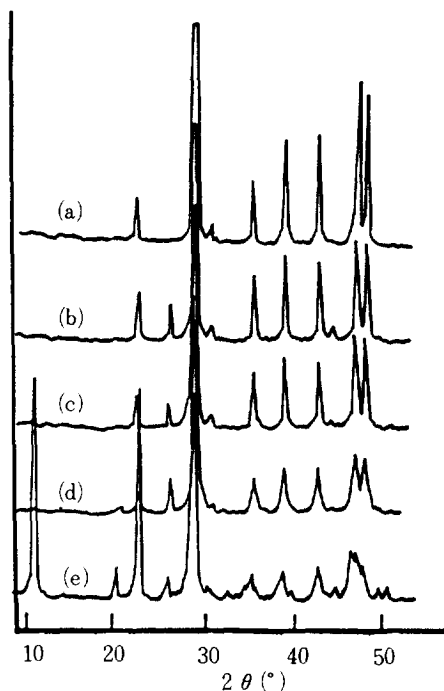


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcium carbonate.

((a) pure chemical reagent, (b) reaction temperature 50°C, (c) 40°C, (d) 30°C, and (e) 20°C).

反應시켜 얻어진  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  結晶을 分析한 結果가 Table 3에 나타나 있고, 이들에 對한 X-線 回折

Table 2. Analysis of  $\text{CaCO}_3$  produced in the reaction of by-product gypsum with ammonium carbonate at various reaction temperatures.

test item	wet chemical analysis (wt %)				ICAP analysis (wt %)			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
CaO	42.12	46.63	48.27	47.87	43.96	46.76	46.76	46.56
$\text{SO}_3$	12.56	2.83	3.25	3.00	12.56	2.83	3.75	3.45
$\text{SiO}_2$	3.48	4.58	4.40	5.18	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.86	2.14	1.77	1.70	1.79	2.04	1.97	1.85
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.14	0.15	0.10	1.11	0.12	0.18	0.14	0.14

Table 3. ICAP analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  produced in the reaction of by-product gypsum with ammonium carbonate at 50°C for 15min.

test item	CaO	$\text{SO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
wt %	0.11	58.96	0.051	0.009	0.008	0.08	0.05

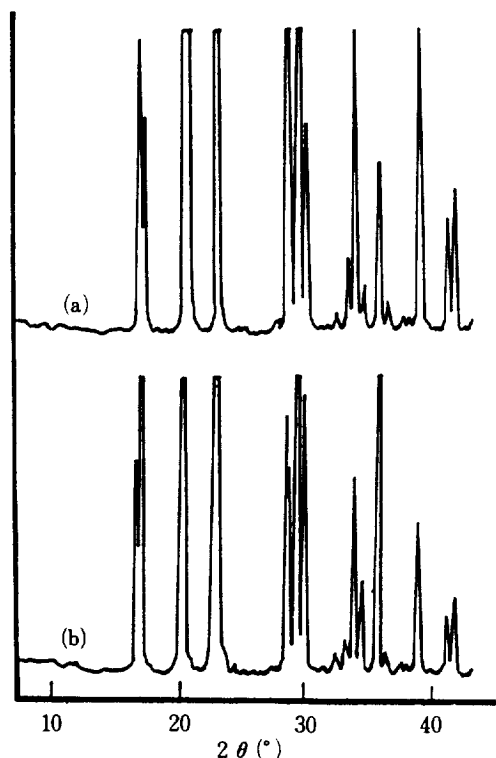


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ammonium sulfate.

((a) product obtained in this work, (b) pure chemical reagent).

분석의 결과가 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타나 있다.

Table 2의  $\text{SO}_3$ 량으로부터 환산한 未反應 石膏에 의하여 計算된 石膏의 轉化率은 20, 30, 40, 50℃에서 각각 81.53, 95.84, 95.22, 95.59%이며, Table 3의 分析值中  $\text{SO}_3$ 량으로부터 計算된 黃安의 純度는 97.33wt%이다. 이로부터 50℃에서 15分間의 反應으로도 高純度의 黃安을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 여러 反應溫度에서 얻은  $\text{CaCO}_3$ 와 純粹 一級 化學試藥인  $\text{CaCO}_3$ 에 대한 X-線 回折分析의 比較를 나타내고 있다. 反應溫度 30, 40, 50℃에서 얻은  $\text{CaCO}_3$ 結晶들과 hexagonal 結晶構造를 갖는 一級 化學試藥인  $\text{CaCO}_3$ 結晶의 X-線 回折線 사이에는 큰 差異를 볼 수 없는 反面, 이들 回折線과 反應溫度 20℃에서 얻어진 結晶의 回折線 사이에는 큰 差異를 볼 수 있다. 이는 Table 2에서 볼 수

있는 바와 같이 20℃의 境遇는 다른 것에 비해 未反應 石膏의 量이 많이 存在하므로 石膏結晶에 起因하는 回折線이 나타나기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는, 本 研究의 最適 反應條件인 50℃에서 15分間 反應시켜 얻은 黃安結晶과 純粹一級 化學試藥인 黃安結晶의 X-線 回折分析의 比較를 나타내고 있다. 50℃에서 15分間 反應시켜 얻어진 黃安結晶과 orthorhombic結晶構造를 갖는 一級 化學試藥인 黃安結晶의 X-線 回折線은 거의 一致하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 50℃에서 15分間 反應에 依하여 生成된 黃安의 純度가 97.33%로 比較的 높기 때문으로 생각된다.

#### 4-2. 反應速度 및 反應機構

##### 4-2-1. 微分法에 依한 解析

副生石膏와 炭酸암모늄과의 反應에 對한 反應次數(n)를 求하기 爲하여 實驗結果로 얻어진 Fig. 2로부터 正確한 기울기  $\frac{dc}{dt}$ 를 구하기 爲해 適當한 크기의 그래프 用紙를 使用하여 Fig. 5와 같은 方法에 依하여  $\frac{dc}{dt}$ 를 구하고 이값을 式(12)에 代入하여

$-r_A$ 의 값을 구한 結果를 Table 4에 나타내었다.

$-r_A$ 의 값을 計算하는데 使用된  $C_{A0}$ 의 값은 3.94 mole/l 濃度의 炭酸암모늄이 使用되었으므로  $C_{A0} = 3.94 \text{ mole/l}$ 이었고,  $\epsilon_A$ 의 境遇는 反應에 依하여 石

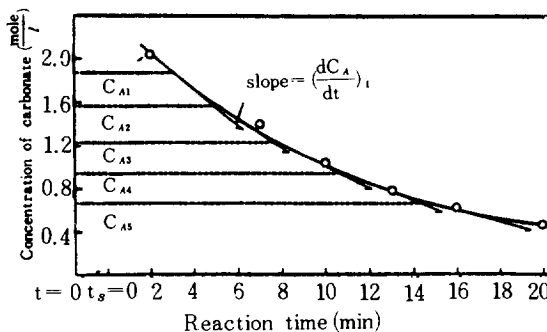


Fig. 5. Procedure for testing a rate equation of the type  $-r_A = kC^n$  by the differential method of analysis at 40°C ( $t=0$ : initial reaction time,  $t_s=0$ : time when a timing watch was started after thermal equilibrium).

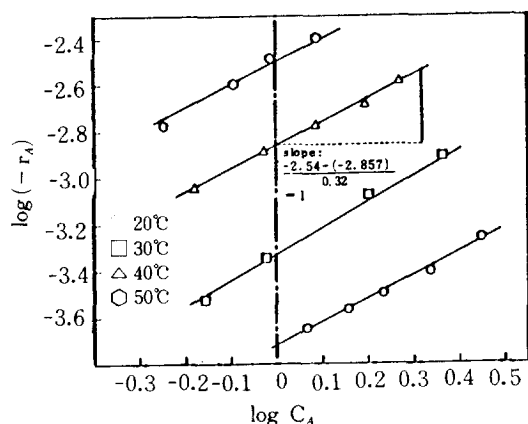
Table 4. Experimental data obtained by the differential method of analysis for the reaction of gypsum with ammonium carbonate at various reaction temperatures.

( $C_{A0}=3.94\text{mole/l}$ ,  $\epsilon_A=0.142$ )\*

Reaction temperature (°C)	$C_A$ (mole/l)	$\frac{dC_A}{dt}$ (mole/l · sec)	$-r_A = \frac{C_{A0}}{C_{A0} + \epsilon_A C_A} \frac{dC_A}{dt}$ (mole/l · sec)	$\log C_A$	$\log(-r_A)$
20	2.82	$-6.00 \times 10^{-4}$	$5.45 \times 10^{-4}$	0.450	-3.26
20	2.18	$-4.17 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-4}$	0.338	-3.41
20	1.72	$-3.33 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-4}$	0.235	-3.50
20	1.46	$-2.83 \times 10^{-4}$	$2.69 \times 10^{-4}$	0.161	-3.57
20	1.18	$-2.33 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	0.068	-3.65
30	2.31	$-1.33 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-3}$	0.364	-2.91
30	1.59	$-8.83 \times 10^{-4}$	$8.36 \times 10^{-4}$	0.201	-3.08
30	0.95	$-4.67 \times 10^{-4}$	$4.51 \times 10^{-4}$	-0.022	-3.35
30	0.70	$-3.00 \times 10^{-4}$	$2.93 \times 10^{-4}$	-0.155	-3.53
40	1.87	$-2.75 \times 10^{-3}$	$2.58 \times 10^{-3}$	0.272	-2.59
40	1.56	$-2.17 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-3}$	0.193	-2.69
40	1.22	$-1.75 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-3}$	0.086	-2.78
40	0.94	$-1.33 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10^{-3}$	-0.027	-2.89
40	0.66	$-9.17 \times 10^{-4}$	$8.95 \times 10^{-4}$	-0.180	-3.05
50	1.23	$-4.17 \times 10^{-3}$	$3.99 \times 10^{-3}$	0.090	-2.40
50	0.98	$-3.33 \times 10^{-3}$	$3.22 \times 10^{-3}$	-0.009	-2.49
50	0.81	$-2.50 \times 10^{-3}$	$2.43 \times 10^{-3}$	-0.092	-2.61
50	0.57	$-1.67 \times 10^{-3}$	$1.63 \times 10^{-3}$	-0.244	-2.79

\*반응전의 탄산암모늄의 농도는  $3.94\text{mole/l}$  이므로  $C_{A0}=3.94\text{mole/l}$  이고,

$$\epsilon_A = \frac{V_{X_A} - 1 - V_{X_A} = 0}{V_{X_A} = 0} = \frac{(300 + 3.94 \times \frac{300}{1000} \times 2 \times 18) - 300}{300} = 0.142 \text{ 이다.}$$

Fig. 6. A plot of  $\log(-r_A)$  as a function of  $\log C_A$  at various reaction temperatures.

膏 1 몰에 對해 2 몰의 물이 生成되므로, 反應物과 生成物의 molar volume의 變化에 起因하는 反應系의 부피變化는 물의 生成에 起因하는 부피變化에 比해 無示할 수 있고, 式(7)이 成立한다면, 式(8)에 依하여 計算된  $\epsilon_A$ 의 값은 0.142 이었다. Table 4에서 보여지는  $\log(-r_A)$ 와  $\log C_A$ 의 값으로부터  $\log(-r_A)$ 對  $\log C_A$ 를 plot한 것이 Fig. 6이다. 式(13)에 依하면 直線의 기울기는 反應次數(n)와 같고 또 한 절편의 값이  $\log k$ 이므로, Fig. 6에서 直線의 기울기로부터 求해진 反應次數의 값은 1이고, 절편의 값으로부터 求한 反應常數를 Arrhenius plot한 結果가 Fig. 8이다.

#### 4-2-2. 積分法에 依한 解析

Table 5. Experimental data for the reaction of gypsum with ammonium carbonate at various temperatures.

20°C		30°C		40°C		50°C	
$t_s$ (min)	$-\ln(1-X_A)$	$t_s$ (min)	$-\ln(1-X_A)$	$t_s$ (min)	$-\ln(1-X_A)$	$t_s$ (min)	$-\ln(1-X_A)$
5	0.261	5	0.359	2	0.596	2	1.075
15	0.338	15	0.587	7	0.951	5	1.663
30	0.493	30	1.148	10	1.236	10	2.329
45	0.678	45	1.620	13	1.502		
60	0.861	60	1.949	16	1.723		
75	1.015			20	2.010		
90	1.148						

微分法の結果에 依하면 石膏와 炭酸암모늄의 反應이 一次反應에 依해 進行되므로, 反應系의 부피가 反應이 進行됨에 따라 變化하는 境遇의 一次反應에 對한 積分結果式(18)에 實驗結果를 代入하여 石膏와 炭酸암모늄과의 反應이 一次反應인가를 再確認하였다.

實驗에서 얻어진 反應時間 變化에 따른 反應系內의 濃度分析值를 式(10)에 代入하여  $X_A$ 의 값을 計算하고, 이 값으로부터 計算된  $-\ln(1-X_A)$ 의 값이 Table 5에 나타나 있다. Table 5에서  $t_s$ 는 反應系內의 溫度가 定常狀態에 到達한 後, stopwatch로 反應時間을 測定하기 始作한 反應時間이다.

Table 5中  $t_s$ 와  $-\ln(1-X_A)$ 의 값으로  $-\ln(1-X_A)$

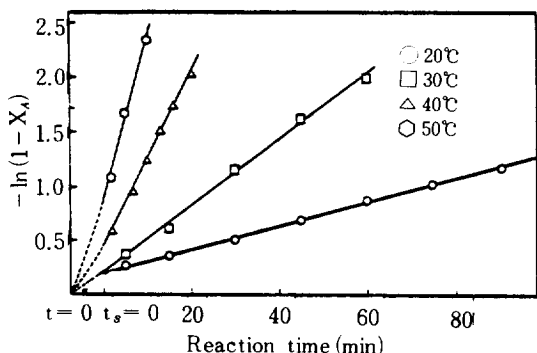


Fig. 7. First-order plot for the reaction of by-product gypsum with ammonium carbonate at various reaction temperatures ( $t=0$ : initial reaction time,  $t_s=0$ : time when a timing watch was started after thermal equilibrium).

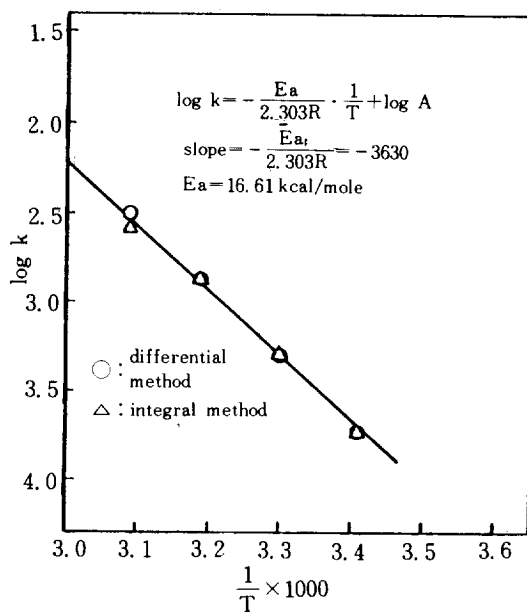


Fig. 8. Temperature dependency of the rate constant for the formation of ammonium sulfate from the reaction of by-product gypsum with ammonium carbonate.

$X_A$ 에 對  $t_s$ 를 plot한 것이 Fig. 7이다. 積分結果式(18)에 依하면 直線의 기울기가 反應速度常数( $k$ )이므로 Fig. 7의 直線의 기울기로부터 求한 反應速度常수를 Arrhenius plot한 結果가 Fig. 8이다.

一次反應에 對한 積分結果式(18)에서 볼 수 있는 바와 같이 反應開始 時間 即  $t=0$ 에서는  $X_A=0$ 이므로 直線은 原點을 通過하여야 하지만, 本 實驗에서는 反應溫度가 定常狀態에 到達한 後 反應時間

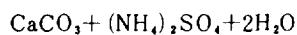
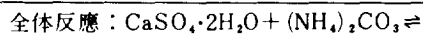
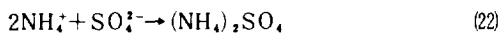
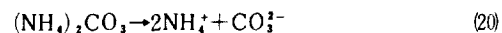
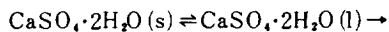
변화에 따른 농도변화를 측정하였으므로 Fig. 7에서  $-\ln(1-X_A)$  對  $t$ 의關係를  $t=0$ 와  $t_s=0$  사이에서 점線으로表示하였다. 30, 40, 50℃의境遇는反應溫度보다 약간 더 높게 予熱한 石膏를 使用하였으므로, 反應溫度가 定常狀態에 到達하는데 1~2分程度 所要된 反面, 20℃의境遇는 予熱하지 않은 15℃의 石膏를 使用하였으므로, 11분이 所要되었다. 따라서 反應初期의  $dt$  vs  $dc$ 가 測定되지는 못하였으나,  $t_s=0$ 以後에서는 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이,  $-\ln(1-X_A)$  對 反應時間 사이에 直線關係가 成立하고, 앞에서 言及된 微分法의 結果로 미루어 보아, 石膏와 炭酸암모늄과의 反應은 一次反應에 依하여 進行됨을 알 수가 있다.

Fig. 8에서 微分法과 積分法에 依하여 얻어진 反應速度常數의 값은 거의 一致함을 볼 수 있으며, 直線의 기울기로부터 計算된 活性化에너지는 16.61 kcal/mole 이었다.  $\frac{1}{T}$ 과  $\log k$ 에 對하여 最小自剩法 [16]에 依하여 얻어진 回歸方程式  $\log k = -3.630 \frac{1}{T} + 8.657$  으로부터 求한 頻度因子는  $4.54 \times 10^8 \text{sec}^{-1}$  이었다.

#### 4-2-3. 反應機構

實驗結果에 依하면 石膏와 炭酸암모늄과의 反應速度式이  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃도에 一次로 比例하는 即  $r = -\frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = k[\text{CO}_3^{2-}]$  임이 밝혀졌으므로 이러한 實

驗結果를 滿足시키는 反應機構의 모델을 찾아야 한다. 強電解質인 炭酸암모늄과 難溶性 石膏가 反應하여 反應生成物의 하나로 石膏보다 더 難溶性인 炭酸칼슘이 生成되므로 反應은 다음과 같은 過程을 거쳐 進行되리라 予想된다.



反應(19)는 難溶性 石膏의 解離反應이고, 反應(20)에서  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 는 強電解質이므로 溶液中에서 모두 解離되기 때문에  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 가 아닌  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 反應物이 되며 그리고 反應(22)는 反應生成物로 생기는

強電解質인  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 解離反應이므로 이 反應들은 모두 빨리 進行될 것이고 따라서 反應(21)이 律速段階가 될 것이 予想된다. 또한 全体反應의 反應速度는 生成物이 生成되는 速度와 같으므로 生成物中の 하나인  $\text{CaCO}_3$ 가 關與하는 反應(21)로 부터  $\text{CaCO}_3$ 의 生成速度를 쓰면 反應(21)의 反應速度,

$$r = -\frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = \frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = k'[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (23)$$

가 全体反應의 反應速度가 될 것이다.

反應이 어느 程度 進行된 後, 定常狀態近似法을  $\text{Ca}^{2+}$ 에 適用하면 固相의 石膏가 溶解되어 溶液內에  $\text{Ca}^{2+}$ 를 供給하는 速度는 溶液內에서  $\text{Ca}^{2+}$ 가 反應에 依해 消耗되는 速度와 같으므로 即,  $\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = 0$ 에 依하여  $[\text{Ca}^{2+}]$ 는 一定하다고 볼 수 있으므로 式(23)은 實驗에 依하여 求해진 反應速度式

$$r = -\frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = k[\text{CO}_3^{2-}] \text{와 一致하게 된다.}$$

따라서 石膏와 炭酸암모늄에 依하여 黃酸암모늄을 生成하는 反應은, 反應(21)이 律速段階가 될 것이며 위에 提案된 反應機構를 따라 進行되리라 생각된다.

## 5. 結 論

1. 副生石膏와 炭酸암모늄과의 反應速度는 反應溫度가 增加함에 따라 急激히 上昇하며, 50℃의境遇 15分間 反應시킬 때 石膏의 轉化率은 95.59 %에 達하며, 純度가 97.33%인 結晶性이 매우 좋은 黃安을 製造할 수 있다.

2. 石膏法 黃安工場에서는 3~4基의 多段 反應槽內에서 4~5時間 反應시켜 加入한 石膏의 95%以上이 轉化되어 32~33wt%의 黃安溶液을 生成하고 있으나, 本 實驗結果에 依하면 50℃에서 15分間 反應시킬 때 33.4wt%의 黃安溶液이 쉽게 얻어질 수 있으므로, 多段式 反應器보다는 回分式 또는 連續式 反應器內에서 反應을 行하는 것이 더 有利하리라 料된다.

3. 石膏와 炭酸암모늄의 反應은  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 濃도에 一次로 比例하는 一次反應速度式에 따라 進行되고, 이 反應의 活性化에너지는 16.61 kcal/mole 이었고,

頻度因子는  $4.54 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ 이었다.

또한 反應速度常수는 反應溫도와 다음과 같은 關係式으로 表示됨을 알았다.

$$\log k = -3,630 \frac{1}{T} + 8.657$$

## NOMENCLATURE

- $C_A$  : Concentration of A at reaction time  $t$ ,  $\text{mol/cm}^3$   
 $C_{Ao}$  : Concentration of A before reaction,  $\text{mol/cm}^3$   
 $E_a$  : Activation energy,  $\text{cal/mol}$   
 $k$  : Reaction rate constant,  $(\text{mol/cm}^3)^{1-n}/\text{sec}$   
 $K$  : Equilibrium constant  
 $n$  : Order of reaction  
 $N_A$  : Moles of reactant A remained at reaction time  $t$   
 $N_{Ao}$  : Moles of reactant A before reaction  
 $\gamma_A$  : Rate of reaction based on reactant A, moles A converted/ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$   
 $t$  : Reaction time,  $\text{sec}$   
 $T$  : Reaction temperature,  $\text{K}$   
 $V$  : Reaction system volume at reaction time  $t$   
 $V_o$  : Reaction system volume before reaction  
 $X_A$  : Fraction of reactant A converted into product at reaction time  $t$

$\epsilon_A$  : Fractional volume change on complete conversion of A

## REFERENCES

1. 韓國肥料工業協會, 肥料年鑑, 384 (1984).
2. U.S.S.R. Patent, 709, 533 (1980).
3. U.S. Patent, 2, 795, 486 (1957).
4. U.S. Patent, 2, 656, 247 (1953).
5. U.S. Patent, 3,004,827 (1961).
6. British Patent, 886, 748 (1962).
7. Douglas, M.C.: "Chemical and Process Technology Encyclopedia", McGraw-Hill Book Co., New York (1974).
8. 申允卿, 崔鍾雲: 서울大學校 工大研究報告, 16(1), 1(1984).
9. "International Critical Tables", McGraw-Hill Book Co., New York (1928).
10. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1972).
11. KS L 9003 (1968).
12. KS M 1106 (1974).
13. Pong, H.T.: "Manufacture of Soda", 2nd ed., Reinhold, New York (1942).
14. 申允卿: "定量分析," 東明社 (1976).
15. KS L 9004 (1982).
16. 李益春, 金時俊: "化學反應速度論," 探求堂 (1981).