

Pink-C급 고령토의 탄소-염화반응(I) — 금속 염화물의 반응속도에 대한 촉매효과 —

양현수·김영호

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 8월 23일 접수, 1988년 11월 16일 채택)

Carbo-Chlorination of Korean Kaolinic Clay of Pink-C Grade (I) — Catalytic Effect of Metallic Chloride on Reaction Rate —

Hyun S. Yang and Young H. Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea
(Received 23 August 1988; accepted 16 November 1988)

요 약

국내 산청 및 하동지역에 폐자원으로 남아 있는 규산염 광물중 pink-C급 고령토(약 2%의 Fe_2O_3 함유)를 탄소-염화반응할 때 알칼리 금속(IA), 알칼리 토 금속(IIA) 및 기타 금속 계열의 염화물 첨가가 반응속도에 미치는 영향을 실험적으로 관찰하였다.

알칼리 금속계 염화물 즉, KCl, NaCl, LiCl은 알칼리 토 금속 및 기타 금속계 염화물에 비하여 고령토에 함유된 Si, Al, Fe 성분의 염화속도를 현저하게 증가시키는 촉매효과를 나타내었으며, 이 중에서 KCl이 가장 우수한 촉매효과가 있었다.

반응온도를 925 K로 유지할 때 촉매를 사용하지 않은 고령토만의 염화반응에서는 약 40%의 Al 성분이 전환되었음에 비하여 KCl을 사용할 때에는 거의 100%의 전환이 이루어졌다. 최대의 전환을 만드는 반응온도는 사용한 촉매에 따라 다르게 나타났으며 KCl을 사용할 때에 약 950 K에서 최대 전환을 보이고 있으며 NaCl인 경우에는 이보다 낮은 935 K로 나타났다.

반응시간에 따르는 Al 성분과 Si 성분의 염화 전환을 보면 KCl을 사용한 경우 반응시간이 증가함에 따라 Al/Si 비율은 반응이 완결할 때까지 거의 같은 비율로 증가하지만(Al 성분과 Si 성분의 선택적 염화화가 유사함), NaCl을 사용한 경우에는 Al/Si 비율은 매우 빠른 속도로 증가하였다(반응시간이 작을수록 Al 성분이 Si 성분에 비하여 선택성이 우수함).

Abstract—Carbo-chlorination of Korean kaolinic clay of pink-c grade deposited in Sanchung and Hadong areas was studied to examine the effect of alkali metallic-, alkaline earth metallic- and other metallic-chlorides on the reaction rate.

Alkali metallic-chloride like KCl, NaCl and LiCl enhanced the chlorination of silicon, aluminum and iron portions in clay significantly greater than alkaline earth metallic- and other metallic-chlorides. At a constant temperature of 925 K, the chlorination of the aluminum with KCl was completed when only 40% conversion was made in the chlorination of clay in the absence of catalyst. The temperature providing maximum conversion of aluminum was slightly different from catalyst.

The addition of KCl produced maximum conversion at 950K, whereas 935K with NaCl. During the reaction with KCl present, the Al/Si conversion ratio increased proportionally (selectivities of aluminum and silicon are similar), and the Al/Si conversion ratio in the presence of NaCl was very high at a shorter reaction time (selectivity of aluminum is greater than that of silicon).

1. 서 론

알루미늄의 전통적인 제조방법은 5% 미만의 규사를 포함한 bauxite를 가압 침출하여 알루미늄을 얻고 (Bayer 법), 알루미늄을 용융 전해하여 알루미늄을 제조한다 (Hall-Heroult 법).

그러나 bauxite의 저품위화와 bauxite에 포함된 반응성 규사의 함량이 증가함에 따라 저급 규산염 광물, 즉 점토, 명반성, 회장석 등을 산[1-6], 알칼리[7-9], 그리고 염류[10] 등의 다양한 침출 용매를 사용하여 알루미늄을 제조하는 기술이 부분적으로 확립되어 있으나 실용화는 되지 않고 있다.

또한, 알루미늄을 용융 전해하여 알루미늄을 제조하는 전통적인 Hall-Heroult 법은 높은 에너지를 필요로 하기 때문에, 보다 낮은 전해 에너지를 요구하는 염화알루미늄의 용융염 전해로부터 알루미늄을 개발하려는 연구가 과거 수십년동안 수행되어 왔으며, 근래에 와서 Alcoa 용융제련법[11], Alcan 법[11], Monochloride 법[12] 및 Toth 법[13] 등이 기술적으로 확립되었다.

그러나 이들 제조법은 경제성 면에서 기존 Bayer-Hall Heroult 법과 경쟁할 수 있으나 실용화는 유보되고 있다. 그 이유는 이들 공정들이 모두 고순도의 염화알루미늄(특히 소량의 철, 산소, 수소를 포함)의 직접 생산을 필수적으로 수반하기 때문이다.

따라서, 알루미늄을 염화알루미늄으로부터 제조하는 기술이 실용화되기 위해서는, 우선 저품위 고령토 혹은 저급 규산염 광물에 포함된 알루미늄의 염화화를 촉진시키고, 가능한 한 규사 혹은 철산화물의 염화화를 억제시켜 염소의 소비량을 줄일 수 있는 선택성을 지닌 촉매를 개발하여야 하며, 다음은 생성된 금속 염화물 혼합물에서 고순도의 염화알루미늄을 분리, 정제하는 기술이 개발되어야 한다.

규산염 광물의 염화반응에 있어서 촉매의 영향을 알기 위한 연구는 과거에 많은 연구가[14-18]들에 의하여 오랫동안 수행되어 왔으며 현재까지 보고된 바에 의하면[18], BCl_3 , NaCl 및 elemental sulfur 등이 염화화를 촉진시키는 우수한 촉매로 알려져 있다. 그러나 대부분의 연구는 주로 bauxite 혹은 kaolin을 반응시

료로 사용하였으며 촉매와 탄소의 혼합에 있어서도 pellet을 만들어 사용하거나, starch와 같은 접결제를 사용하여 시편을 만든 후 이를 약 1000 K에서 하소하여 사용하였다.

광물 조성에서 볼 때 bauxite 혹은 kaolin은 halloysite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 hydrated halloysite 및 quartz가 대부분 포함되어 있으나 국내산 고령토는 halloysite 외에 gibbsite, 철수산화물, quartz, 사장석, 운모 그리고 티탄 자철광이 상당량 포함되어 있다고 알려져 있다[19].

그리고, 반응시료로서 pellet나 소형 시편을 만들어 사용할 경우, 성형시 압력에 따라 반응의 속도가 변하기 때문에, 고유한 화학반응에 의한 반응속도를 규명하기에는 불확실한 점이 있다. 또한 광물시료, 촉매 그리고 탄소를 미세한 분말로 사용할 경우에도 그들의 혼합 방법에 따라 반응속도에 큰 영향을 줄 수 있다. Turkdogan과 Tien[20]이 지적한 바와 같이 탄소-염화반응시 광물의 입자들과 탄소입자들의 접촉 면적에 따라서 반응속도가 큰 영향을 받고 있다.

본 연구에서는 국내 산청 및 하동지역에 폐자원으로 남아 있는 점토질 고령토(약 4500만톤 추정)[19] 중에서 폐기 상태에 있는 철분 함량이 큰 pink-C급 고령토를 염화반응을 할 때 첨가한 염화물이 반응속도에 미치는 촉매효과를 규명하고자 한다.

금속 염화물의 체제적인 촉매효과 연구는 황화물의 촉매효과(part II)와의 비교를 통하여 국내의 저품위의 고령토에 포함된 알루미늄, 규사, 그리고 철산화물의 선택적 염화화를 촉진시키는 복합물 형태의 촉매(고령토에 있는 광물의 종류에 따라 염화반응 속도를 선택적으로 제어하는 촉매들의 혼합물 혹은 복합합물) 혹은 제 3의 물질(실제 촉매로서의 활성은 없으나 광물시료 혹은 첨가한 촉매의 활성에 영향을 주는 conditioner)를 발견하는데 크게 기여될 것으로 사려된다.

2. 실험

2-1. 시료

2-1-1. 고령토

본 실험에서 사용한 고령토는 경남 산청에 소재한 백

운 광업소에서 구한 pink-C급 고령토(SiO_2 : 43.5%, Al_2O_3 : 40.6%, Fe_2O_3 : 1.9%, MgO : 0.25%, Na_2O : 0.22%, K_2O : 0.08%, TiO_2 : 0.1%)이며 $-150 \sim +200$ mesh 크기의 분말을 1073 K에서 약 2시간 가량 하소하여 사용하였다.

2-1-2. 탄소

환원제로서의 탄소는 약 0.5% ash를 포함한 activated carbon을 약 373 K에서 1시간 가량 질소분위기 내에서 건조하여 사용하였다.

2-1-3. 촉매

본 실험에서 사용한 촉매는 시판되는 시약급의 무수 염화물이며 사용한 염화물은 NaCl , KCl , LiCl , BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , 그리고 PbCl_2 등이다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치의 배열은 Fig. 1과 같고 반응관은 두개의 등심 원통관을 설치하여 사용하였으며 바깥쪽 관은 내경 5.08 cm, 높이 90 cm이고, 안쪽관은 내경 3.81 cm, 높이 70 cm의 석영관이다. 이것은 Cl_2 를 두개의 원통관 사이를 통과시킴으로써 Cl_2 의 온도와 반응기의 온도를 일치시키기 위함이다. 반응 시료 집기는 내경 1.5 cm, 높이 1 cm의 원통형 석영관을 사용하였으며 그 안에 석영 섬유를 견고하게 넣고 그 위에 얇은 층의 시료를 놓았다. 가열을 위하여 siliconit 발열체를 내장한 고온로를 제작하여 사용하였고 반응기 내부의 온도를 나타내는 온도지시계를 부착한 온도조절기를 이용하여

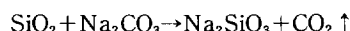
원하는 온도를 조절하였다. 모든 기체는 CaCl_2 흡수관을 통과하도록 하였으며 반응기 후단에는 20% NaOH 와 20% HCl 수용액 흡수탑을 설치하여 플라스크에서 비음측된 증기상의 염화물을 포집하였다. 반응기 상부는 알루미늄 섬유를 감싸서 단열토록 하였다. 실험 방법은 준비된 고령토 시료, 금속 염화물 촉매 그리고 활성탄을 원하는 비율로 혼합하여 전체 무게가 약 0.2 g이 되게 한 후 이들을 아크릴로 제작한 밀폐상자 안에 있는 mortar에 넣어 paste로 약 10분 동안 압착, 혼합하므로써 고체간의 접촉을 증가토록 하였다. 이 혼합 시료를 석영으로 만든 시료 집기에 넣은 상태에서 무게를 측정하였으며 이것을 반응기에 넣어 약 30분 동안 알곤을 주입하였고 온도가 정상상태를 유지하도록 하였다. 그 후 원하는 반응시간 동안 0.2 l/min 속도의 탈수된 염소를 주입하여 반응을 진행토록 하였다.

반응 후의 전환율의 계산은 다음 식을 이용하였다.

$$(\text{전환분율})_i = 1 - \frac{\text{반응 후 시료의 } i \text{ 성분의 무게}}{\text{반응 전 시료의 } i \text{ 성분의 무게}}$$

이때 i 는 Al, Si 그리고 Fe 등의 원소를 말한다.

반응 전, 후의 시료에 있는 각 원소의 조성은 다음과 같은 절차에 의하여 측정하였다. 즉, 시료 0.1g을 0.6g의 99% 순도의 시약급 Na_2CO_3 와 백금선으로 충분히 혼합한 후 이를 백금 도가니에 넣고 그 위에 조심스럽게 0.4g의 Na_2CO_3 를 덮었다(이는 Na_2CO_3 가 분해할 때 발생한 CO_2 에 의해 시료가 비산됨을 막기 위함). 다음 Na_2CO_3 와 혼합된 시료를 673 K(400°C) (이 온도에서 Na_2CO_3 의 분해가 시작됨)까지 급 가열하고 673 K에서 1073 K까지 0.2 K/min의 속도로 서서히 가열한 후 1073 K에서 약 2시간 동안 방치하였다. 이때 시료에 포함된 SiO_2 에 대해서 일어난 반응은 다음과 같다.



이와 같이 알카리 용융하여 얻은 시료를 35% HCl 과 증류수 1:1(부피비율)용액에 혼합하면 용융한 시료는 완전히 용해하게 된다. 용해된 시료를 증류수로 희석하여 100 ml를 만들어 AA(Atomic Absorption) Spectroscopy 분석용 시료로 하였다. AA 분석시 linear standard curve를 위하여 Si, Al 그리고 Fe 성분의 농도범위는 각각 5-50 ppm, 1-20 ppm 그리고 0.1-5.0 ppm을 이용하였다. Fe 성분의 조성을 위하여 AA 분석으로부터 얻은 Fe 성분의 값에서 첨가한 양의 Na_2CO_3 (0.004% Fe)을 제하였다.

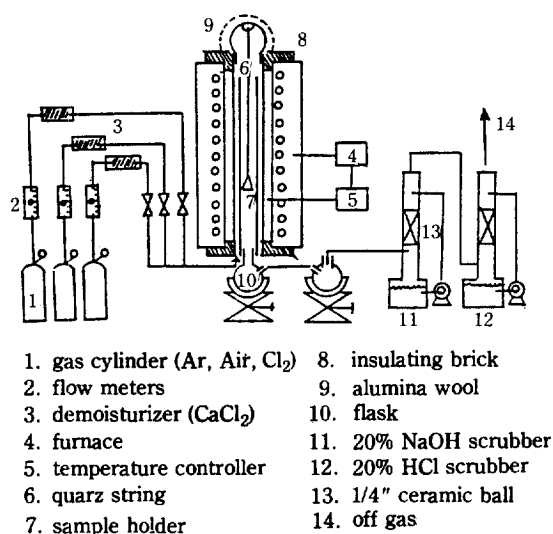


Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 결 과

3-1. Cl_2 의 유속과 촉매의 첨가량 결정

Gas-film에 의한 저항을 없애는데 필요한 Cl_2 의 유속을 찾기 위하여 다양한 Cl_2 의 유속(298 K, 1기압에서 보정하였음)에 따르는 pink-C급 고령토(이하 고령토로 칭함)에 포함된 Al 성분의 전환분율을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 이때의 반응은 촉매의 사용없이 900 K에서 약 30분간 진행시켰으며 탄소/고령토의 혼합비는 1/5가 되도록 하였다. Fig. 2에 의하면 Cl_2 의 유속이 약 0.1 l/min 이상일 때 Al 성분의 전환분율은 약 0.47로 거의 일정함을 알 수 있다. 그리고 반응에 첨가할 금속 염화물 촉매의 양을 결정하기 위하여 NaCl 첨가량에 따르는 Al 성분의 전환분율을 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 이때의 반응은 Cl_2 의 유속을 0.2 l/min으로 하여 900 K에서 약 10분간 진행시켰으며 탄소/고령토의 혼합비는 1/5가 되도록 하였다. Fig. 2에 의하면 NaCl/고령토의 혼합비가 1/5, 즉 0.2 이상일 때 Al 성분의 전환분율은 약 0.75로 거의 일정함을 알 수 있다. 따라서

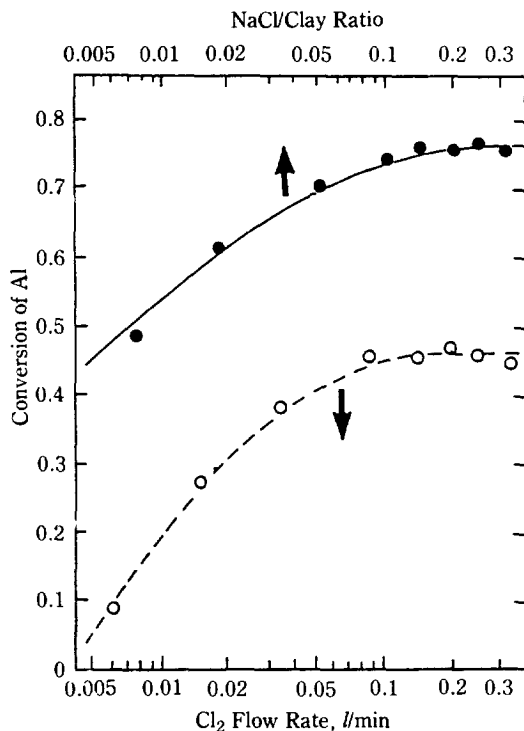


Fig. 2. Fractional conversion of Al as functions of flow rate of Cl_2 and weight ratio of NaCl/clay.

본 연구에서는 촉매의 종류에 관계없이 고령토/촉매/탄소의 혼합비가 5/1/1이 되게 하였으며 Cl_2 의 유속은 0.2 l/min(298 K, 1기압에서 보정)을 사용하였다.

3-2. 반응온도에 따르는 전환율

Table 1은 반응시간을 30분으로 일정하게 유지할 때 반응온도와 고령토에 포함된 Si, Al 그리고 Fe 성분의 전환분율을 나타낸 것이다.

3-2-1. Si 성분의 염화반응

Fig. 3은 Table 1에 나타난 자료 중에서 반응온도와 고령토의 Si 성분의 전환분율만을 도시한 것이다. 촉매가 없을시의 전환분율은 점선으로 표시되어 있다. Fig. 3에 의하면 알칼리 금속계(IA 족)염화물은 다른 염화물에 비하여 높은 Si 성분의 전환율을 보이고 있으며 촉매가 없는 경우와 비교하여 볼 때 큰 차이가 있음을 알 수 있다. LiCl, NaCl 그리고 KCl을 사용할 때 얻은 가장 큰 Si 성분의 전환분율은 각각 약 0.87, 0.98 그리고 1.0으로 나타나며 그때의 온도는 각각 약 870 K, 925 K 그리고 930 K이다.

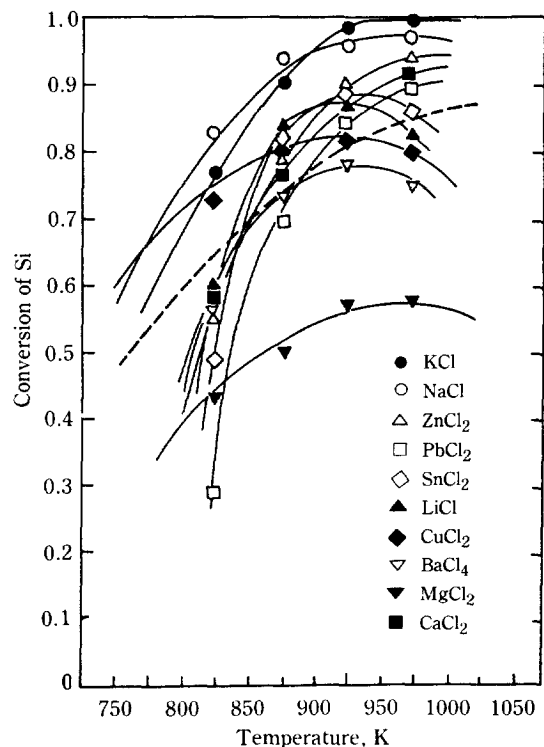


Fig. 3. Fractional conversion of Si in clay as a function of temperature in the presence of various catalysts.

Table 1. Fractional conversion data of Si, Al and Fe in clay at different temperature

Exp. No.	Catalyst	Temp., K		Rxn. Temp., K	Clay/Cat/C, wt.	Fractionl Conversion		
		m.p.	b.p.			Si	Al	Fe
1	Clay only	—	—	975	5/0/1	0.85	0.68	0.64
2				925		0.80	0.55	0.50
3				875		0.74	0.31	0.25
4				825		0.65	0.00	0.00
5	KCl	1043	1773	975	5/1/1	0.98	0.99	0.99
6				925		0.98	0.98	0.95
7				875		0.92	0.91	0.78
8				825		0.78	0.62	0.45
9	NaCl	1074	1686	975	5/1/1	0.98	0.96	0.97
10				925		0.98	0.97	0.94
11				875		0.93	0.92	0.81
12				825		0.83	0.72	0.50
13	LiCl	878	1598	975	5/1/1	0.82	0.95	0.98
14				925		0.87	0.95	0.83
15				875		0.84	0.83	0.50
16				825		0.60	0.06	0.01
17	CaCl ₂	1055	1873	975	5/1/1	0.80	0.62	0.09
18				925		0.82	0.53	0.07
19				875		0.81	0.30	0.04
20				825		0.75	0.01	0.02
21	BaCl ₂	1236	1833	975	5/1/1	0.75	0.70	0.61
22				925		0.80	0.70	0.56
23				875		0.76	0.62	0.43
24				825		0.57	0.01	0.00
25	MgCl ₂	987	1685	975	5/1/1	0.57	0.64	0.95
26				925		0.56	0.62	0.93
27				875		0.52	0.55	0.83
28				825		0.44	0.47	0.55
29	ZnCl ₂	556	1005	975	5/1/1	0.94	0.85	0.75
30				925		0.90	0.72	0.60
31				875		0.78	0.42	0.30
32				825		0.52	0.02	0.00
33	SnCl ₂	519	925	975	5/1/1	0.85	0.75	0.74
34				925		0.89	0.71	0.62
35				875		0.84	0.59	0.40
36				825		0.43	0.01	0.00
37	CuCl ₂	893	1266	975	5/1/1	0.80	0.50	0.55
38				925		0.82	0.48	0.43
39				875		0.81	0.41	0.27
40				825		0.76	0.23	0.15
41	PbCl ₂	774	1223	975	5/1/1	0.90	0.77	0.76
42				925		0.85	0.66	0.59
43				875		0.74	0.38	0.28
44				825		0.56	0.01	0.00

그리고 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 LiCl의 전환효과는 온도에 따라 최대값을 갖는 포물선 형태를 취하고 있으나 NaCl과 KCl은 그렇지 않다. 그러나 반응온도가 높

아질수록 LiCl과 유사한 경향을 취할 것으로 보여지며 이러한 현상은 사용한 금속 염화물의 융점과 비등점에 부분적으로 관계가 있음을 알 수 있다. 전환곡선의 포

물선 형태는 Fig. 3에 나타난 다른 촉매의 경우에서도 관찰할 수 있다.

알칼리 토 금속계 (II A 족)의 염화물인 CaCl_2 , BaCl_2 그리고 MgCl_2 은 Si 성분을 염화하는데 있어서 상당한 특징이 있다. 즉 MgCl_2 의 촉매효과는 촉매가 없는 경우와 비교할 때 Si 성분의 염화를 억제하는 방향으로 작용하고 있다. 900 K에서 MgCl_2 의 Si 성분의 전환분율은 촉매가 없는 경우를 기준으로 할 때 약 65%에 해당되며 온도가 증가할수록 그 차이는 증가하고 있다.

기타 금속의 염화물인 ZnCl_2 , PbCl_2 , SnCl_2 그리고 CuCl_2 등에 의한 Si 성분의 전환율은 알칼리 금속계 염화물에 비해서는 작으나 알칼리토 금속계 염화물 보다는 높게 관찰되었다.

3-2-2. Al 성분의 염화반응

Fig. 4는 Table 1에 나타난 자료 중에서 반응온도와 고령토의 Al 성분의 전환율만을 도시한 것이다. 촉매가 없을시의 전환율은 점선으로 표시되어 있다. Fig. 4에 의하면 알칼리 금속계 염화물은 Si 성분의 전환에서

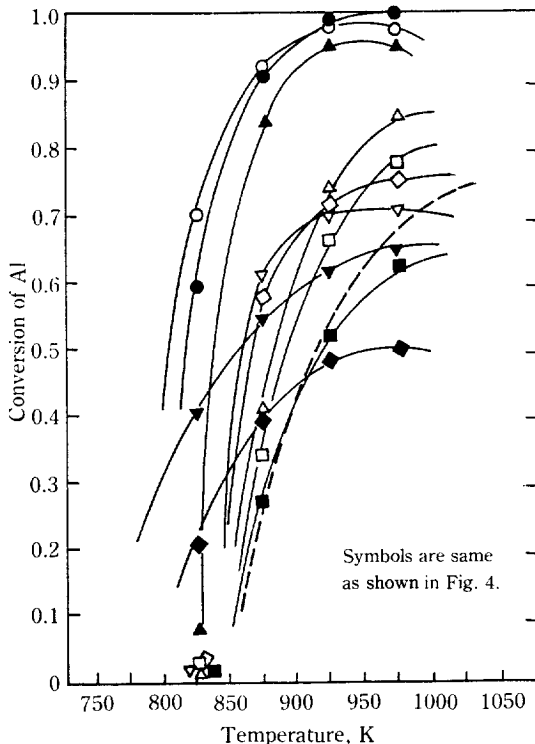


Fig. 4. Fractional conversion of Al in clay as a function of temperature in the presence of various catalysts.

와 같이 다른 염화물에 비하여 높은 Al 성분의 염화율을 보이고 있다. 즉 LiCl, NaCl 그리고 KCl을 사용할 때 얻은 최고의 전환분율은 각각 약 0.95, 0.98 그리고 1.0이며 이때의 온도는 각각 925 K, 935 K 그리고 950 K이다. NaCl 촉매를 사용할 경우 반응온도가 상승함에 따라 전환율이 증가하다가 다시 감소하는 이유를 Landsberg와 Wilson[14]은 다음과 같이 설명하고 있다. 즉 초기에 염화반응이 시작할 때 생성된 AlCl_3 기체는 NaCl 과 화합하여 휘발성이 AlCl_3 에 비하여 약간 낮은 NaAlCl_4 를 생성한다. 생성된 NaAlCl_4 는 Al_2O_3 를 용해 혹은 침전에 의하여 Al_2O_3 를 염화화할 수 있는 활성화된 상태로 변경시킴으로써 AlCl_3 의 생성을 촉진시킨다. 따라서 AlCl_3 의 생성이 증가함에 따라 NaAlCl_4 의 생성도 증가하게 됨으로 NaCl의 촉매효과는 일종의 autocatalytic reaction으로 볼 수 있다. 그러나 반응온도가 어느 온도 이상에서는 생성된 NaAlCl_4 의 증기압이 증가되어 Al_2O_3 와 접촉하여 화합할 수 있는 시간을 줄임으로써 Al 성분의 염화율을 감소시키는 결과가 된다. 그러므로 Al 성분의 염화화 곡선은 포물선 형태를 취한다고 설명할 수 있다. Fig. 3과 4를 비교할 때 LiCl의 Al 성분의 전환율은 Si 성분의 전환율보다 비교적 크게 나타났다.

알칼리 토 금속계 염화물의 Al 성분에 대한 염화효과는 촉매가 없는 경우와 비교할 때 낮은 온도에서는 전환율이 크게 나타났으나 온도가 증가함에 따라 작아지고 있음을 알 수 있다. 또한 기타 금속계 염화물의 Al 성분에 대한 염화효과는 Si 성분의 염화화와 같이 알칼리 금속계 염화물보다는 작으나 알칼리 토 금속계 염화물보다는 다소 크게 나타나 있다. 특히 Fig. 3과 4에서 볼 수 있듯이 Si 성분의 염화는 825 K 이하에서도 다소 관측될 수 있으나 Al 성분의 염화는 대개 825 K 이상에서 시작함을 알 수 있다.

3-2-3. Fe 성분의 염화반응

Fig. 5는 Table 1에 나타난 자료 중에서 반응온도와 고령토의 Fe 성분의 전환율만을 도시한 것이다. 촉매가 없을시의 전환율은 점선으로 표시되어 있다. Fig. 5에 의하면 Si와 Al 성분의 염화 경우와 같이 알칼리 금속계 염화물이 Fe 성분의 염화를 촉진시키는 우수한 촉매임을 알 수 있다. 특히 LiCl을 사용할 때 일어난 시간에 대한 전환율의 변화는 KCl 혹은 NaCl과 비교할 때 매우 크게 나타났다. 또한 Si와 Al 성분의 염화 경우와 같이 Fe 성분의 염화는 기타 금속계 염화물이 알칼리 금속계 염화물보다는 작으나 알칼리 토 금속계 염화물보다는 크게 나타나 있다. 특히 CaCl_2 의 촉매

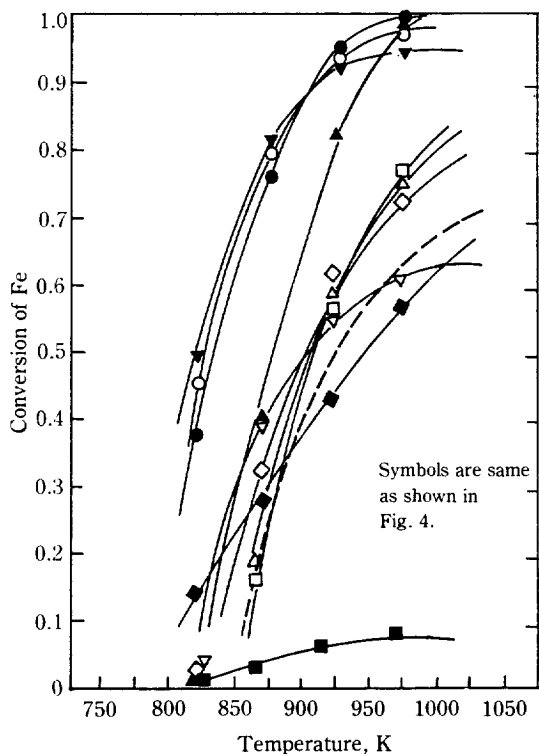


Fig. 5. Fractional conversion of Fe in clay as a function of temperature in the presence of various catalysts.

효과는 촉매가 없을 때와 비교할 때 Fe 성분의 염화를 억제하는 방향으로 작용하고 있다.

3-3. 반응시간에 따르는 전환율

Table 2는 반응온도를 925 K로 일정하게 유지하면

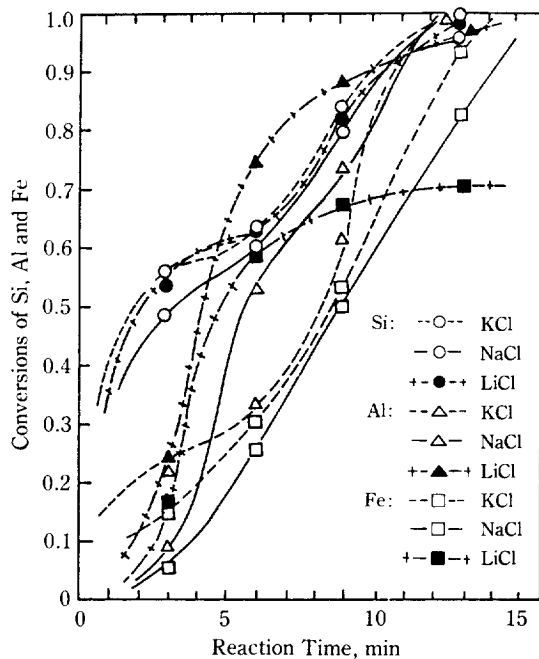


Fig. 6. Fractional conversions of Si, Al and Fe in clay as a function of reaction time at a constant temperature of 925 K.

서 반응시간을 변경했을 때 염화효과가 큰 촉매인 KCl, NaCl 그리고 LiCl에 대해서 고령토에 포함된 Si, Al 그리고 Fe의 전환율을 나타낸 것이며 Fig. 6은 이를 근거로 하여 도시한 것이다. Fig. 6에 의하면 반응시간에 따르는 Si 성분의 전환율은 촉매에 관계없이 유사한 경향을 취하고 있으나 Al 그리고 Fe 성분은 다소 차이를 보이고 있다. 즉 반응이 진행함에 따라 반응

Table 2. Fractional conversion data of Si, Al and Fe in clay at different reaction times

Exp. No.	Catalyst	rxn. Temp., K	rxn. time, min	Fractional Conversion			Al/Si
				Si	Al	Fe	
45	KCl	925	3	0.55	0.23	0.13	0.42
46			6	0.62	0.32	0.29	0.52
47			9	0.82	0.56	0.52	0.68
48			13	0.99	0.99	0.93	1.0
49	NaCl	925	3	0.47	0.06	0.05	0.13
50			6	0.59	0.51	0.24	0.86
51			9	0.78	0.71	0.49	0.91
52			13	0.98	0.99	0.81	1.0
53	LiCl	925	3	0.55	0.18	0.10	0.33
54			6	0.63	0.72	0.57	1.14
55			9	0.80	0.87	0.68	1.09
56			13	0.95	0.96	0.71	1.01

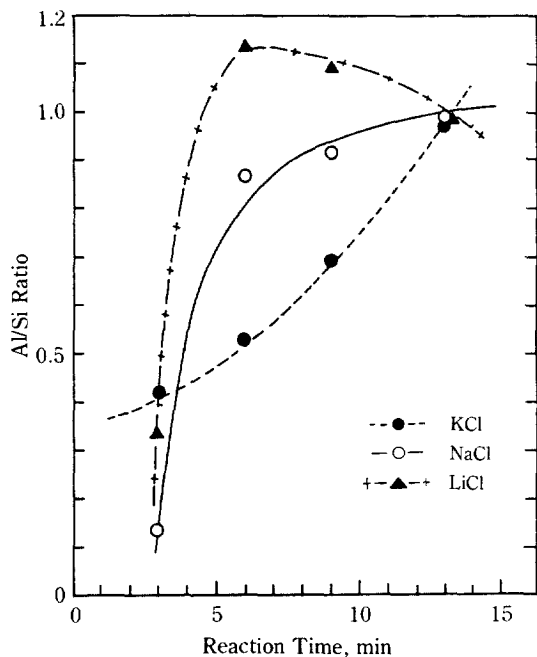


Fig. 7. Al/Si conversion ratio as a function of reaction time at a constant reaction temperature of 925 K.

시간에 의한 Al 성분의 전환율을 볼 때 KCl은 반응시간이 약 6-10분 사이에서 큰 변화가 일어나며 LiCl은 반응 초기에서부터 약 6분 사이에 큰 변화가 일어나고 있으나 NaCl은 반응시간 초기에서부터 완전 전환이 될 때까지 비교적 일정한 속도로 변화하고 있다. Fe 성분의 염화속도는 KCl과 NaCl은 거의 직선적으로 변화하고 있으나 LiCl은 반응시간 초기에는 그 변화량이 크게 나타나지만 어느 시간 후에는 매우 작게 나타나고 있다.

Fig. 7은 KCl, NaCl 그리고 LiCl 촉매를 사용할 경우 염화 반응시간에 따르는 Al 성분과 Si 성분의 상대적 전환율을 나타내고 있다. Fig. 7에 의하면 KCl을 사용한 경우 반응시간이 증가함에 따라 반응이 완결할 때까지 Al/Si 비율은 거의 비례적으로 증가하지만 (Al 성분과 Si 성분의 선택적 염화가 유사함), LiCl과 NaCl을 사용한 경우에는 Al/Si 비율은 매우 빠른 속도로 증가하였다 (반응시간이 직을수록 Al 성분이 Si 성분에 비하여 선택성이 우수함).

4. 고 찰

Pink-C급 고령토의 탄소-염화반응에 있어서 NaCl,

KCl 그리고 LiCl의 첨가는 반응속도와 전환율을 증가시키는 우수한 촉매효과를 나타내었으나 이들의 촉매로서의 특성은 다소 차이가 있었다.

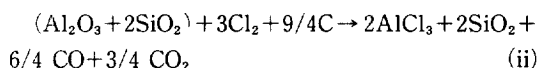
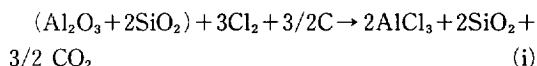
NaCl과 KCl의 첨가는 반응온도가 950 K일 때 가장 높은 전환율을 나타내며 이때 반응시간이 20분 내에 각 성분들의 전환은 거의 완결되었으나 LiCl의 경우는 보다 높은 온도와 반응시간을 요구하였다. 그러나 최대 전환을 이루는 온도 이상에서는 반응 수율은 오히려 감소하였다. 이러한 현상과 촉매효과는 금속 염화물의 촉매기능을 나타내는 반응구조를 통하여 설명할 수 있으나 현재까지 밝혀진 일반적인 이론은 없고 앞으로 많은 연구를 요하는 분야이다.

Landsberg[15]는 NaCl을 첨가할 때의 촉매효과를 다음과 같이 설명하였다. 즉 염화반응에 의하여 광물로부터 생성된 $AlCl_3$ 은 NaCl과 매우 빠른 속도로 반응하여 $NaAlCl_4$ [white-yellowish, m. p. 458 K (185°C)]를 형성하며 이것은 광물에 포함된 알루미늄 성분을 dissolution 혹은 sedimentation에 의하여 활성화하여 염화를 촉진시키며 더 많은 $AlCl_3$ 은 더 많은 $NaAlCl_4$ 를 형성함으로써 반응속도 및 수율을 증가하게 된다.

이러한 관점에서 볼 때 높은 온도에서는 $NaAlCl_4$ 의 증기화를 높이고 광물과 접촉할 수 있는 시간을 줄임으로써 오히려 반응 수율은 감소하게 됨을 알 수 있다. 본 실험결과에서 얻은 각 염화물의 반응속도 및 수율에 미치는 효과를 볼 때 NaCl은 국내산 pink-C급 고령토를 염화할 때 가격 및 촉매효과 면에서 공업적으로 가장 가능한 촉매임을 알 수 있다. 그러나 여기에서 고려해야 할 중요한 사실은 다음과 같다. 첫째는 시료가 pink-C급, 즉 다량의 철분을 함유하기 때문에 반응하여 생성된 $SiCl_4$, $AlCl_3$ (주로 Al_2Cl_6 로 존재), $FeCl_3$ (주로 Fe_2Cl_6 로 존재), 그리고 Al_2Cl_6 와 Fe_2Cl_6 의 dimerization 혹은 polymerization에 의하여 생성된 $(AlFeCl_6)_n$ 의 분리 문제이다. $SiCl_4$ 와 $FeCl_3$ 의 분리 문제는 그들이 $AlCl_3$ 과 비교할 때 현저한 비등점 차이가 있기 때문에 분별 증류에 의해서 가능하다. 문제는 $AlCl_3$ (혹은 NaCl을 첨가하는 경우 $NaAlCl_4$)와 $(AlFeCl_6)_n$ 은 매우 유사한 휘발도를 가지고 있다는 점이다. 여기에 관한 연구는 많은 연구가들에 의하여 이루어졌으며 주로 분별 승화법과 분별 증류법이 소개되었다. TAC (Toth Aluminum Corporation)[22]은 pilot-scale에서 가압 분별 증류법에 의하여 분리하는데 성공하였다. 따라서 생성된 염화물 중에서 Fe 성분의 염화물 분리는 공업적으로 가능하다고 사려된다.

다음에 고려할 사항은 첨가한 NaCl은 불순물로서 작용하지 않고 $AlCl_3$ 와 반응하여 $NaAlCl_4$ 를 형성함으로써 이것은 이대로 용융염 전해법에 의하여 금속 알루미늄을 제조하는데 사용된다는 것이다. Landsberg [15]는 NaCl을 첨가하여 염화반응을 한 후 얻은 잔유물 분석을 통하여 0.37% Na와 0.01% 이하의 Cl의 염의 조성을 얻었다. 이러한 사실은 첨가한 NaCl은 $AlCl_3$ 와 반응하여 대부분 $NaAlCl_4$ 형태로 전환되었다는 사실이다. 이것은 NaCl의 공업적인 용융을 더욱 증가시키고 있다. 왜냐하면 $NaAlCl_4$ 자체는 곧 용융염 전해를 통하여 금속 알루미늄을 얻을 수 있기 때문이다. 여기에 관한 기술은 이미 1854년 Bunsen과 Deville에 의하여 그 기초가 마련되었으며 Grjotheim 등[23]은 여기에 관하여 상세히 설명하였다. 이와 같은 방법에 의한 용융염 전해 방식은 Hall-Heroult 전해법에 비하여 운전 온도를 낮추고, 양극의 전류 밀도를 높여 비교적 높은 전류 밀도를 주며, 탄소극의 소모를 피할 수 있다.

그리고 본 실험에서 NaCl을 첨가한 염화반응의 결과를 볼 때 반응온도는 950 K 및 그 이하에서 진행될 필요가 있다. C-CO-CO₂ 계의 평형관계[21]에서 볼 때 950 K에서 고령토 및 탄소 그리고 염소와의 반응의 이론적인 CO/CO₂ 몰비는 1.0이며 발열반응이다. 해당되는 반응식을 나타내면 다음과 같다.



950 K에서의 반응 (i), (ii)의 ΔH° 는 각각 -27.4 Kcal와 +3.3 Kcal이다. 따라서 발열반응에 의한 시료의 온도 상승을 막고 균일한 온도분포를 위해서 반응 방식은 회분식 방법보다는 연속 유동화 방식이 좋다고 사려된다.

5. 결 론

1. 알칼리 금속계 염화물, 즉 KCl, NaCl, LiCl은 알칼리 토 금속 혹은 기타 금속계 염화물에 비하여 고령토에 함유된 Si, Al 그리고 Fe 성분의 염화속도를 현저하게 증가시키는 우수한 촉매효과를 지니고 있다. 특히 KCl은 이 중에서 가장 큰 촉매효과를 나타내고 있다. 즉, 반응온도를 925 K로 유지할 경우 KCl을 사용하면 약 13분의 반응시간 후에 Al 성분의 염화는 거의

종료되었으나 촉매를 사용하지 않을 때에는 약 40%의 전환이 이루어졌다.

2. 온도에 의한 염화 전환율은 최대값을 갖는 포물선 형태를 취한다. 즉, 반응온도가 증가함에 따라 염화 전환율은 증가하다가 어느 온도 이후에서는 감소하는 경향을 지니며 최대의 전환율을 갖는 온도는 사용한 촉매에 따라 차이가 있었다. 즉 KCl, NaCl 그리고 LiCl을 사용할 경우 최대의 Al 성분의 전환율 값은 각각 950 K, 935 K, 925 K에서 나타났으며 이때의 온도는 사용한 금속 염화물의 융점과 비등점에 관계가 있는 것으로 나타났다.

3. KCl, NaCl, LiCl을 사용할 때 반응시간에 따르는 Al 성분 및 Si 성분의 염화전환을 보면 KCl을 사용한 경우 반응시간이 증가함에 따라 반응이 완결될 때까지 Al/Si 비율은 거의 비례적으로 증가하지만 (Al 성분과 Si 성분의 선택적 염화가 유사함), LiCl과 NaCl을 사용한 경우에는 Al/Si 비율은 매우 빠른 속도로 증가하였다 (반응시간이 작을수록 Al 성분이 Si 성분에 비하여 선택성이 우수함).

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 일부분입니다. 연구비를 지원해 주신 재단에 사의를 표합니다.

REFERENCES

1. Peters, F.A.: RI 6290, U.S. Bureau of Mine (1963).
2. Peters, F.A.: RI 6229, U.S. Bureau of Mine (1963).
3. Gokcen, N.K.: RI 8456, U.S. Bureau of Mine (1980).
4. Brown, R.R.: RI 8379, U.S. Bureau of Mine (1979).
5. Messer: U.S. Patent, 3,959,438 (1976).
6. Hyde, R.W.: U.S. Patent, 3,586,481 (1971).
7. Nasyrov: U.S. Patent, 3,984,521 (1976).
8. Lundquest, R.V.: RI 6528, U.S. Bureau of Mine (1964).
9. Kuznestov, S.I.: *J. Appl. Chem. USSR*, 827 (1952).
10. Peters, F.A., Johnson P.W., Henn, J.J., and Kirby, R.C.: RI 6297, U.S. Bureau of Mine (1963).
11. Peacey, J.G. and Devenport, W.G.: *J. Metals*, July, 25 (1974).
12. Peacey, J.G. and Grimshaw, R.W.: 12th Annual CIM conference of Metallurgists, Quebec City, 26-29th August (1973).

13. Stephenson, R.L.: Proceedings of the Electric Furnace Conference, 93 (1968).
14. Landsberg, A. and Wilson, R.D.: *Met. Trans. B.*, **15B**, 695 (1984).
15. Landsberg, A.: *Met. Trans. B.*, **8B**, 435 (1977).
16. Titi-Manyaka and Iwasaki, I.: Soc. Mining Engineers, AIME, **252**, 307 (1972).
17. Rajesh, P.R. and Dixit, S.G.: *Transactions, J. Cheme. Tech. Biotech.*, **29**, 107 (1979).
18. Landsberg, A.: Information Circular 8923, U.S. Bureau of Mine (1981).
19. Kim, D.S., Sohn, Y.U., Im, S.J., Han, K.J., and Cho, M.S.: RI 14, KIER (1982).
20. Turkdogan, E. and Tien, R.: *Carbon*, **8**, 607 (1970).
21. Milne, K. J. and Wibberley, L.J.: *Light Metals*, **2**, 147 (1979).
22. "An Economical Evaluation of TAC Alumina-Aluminum Process", R&D Div., TAC, personal communication.
23. Grjotheim, K., Krohn, C., Malinovsky, M., Matiasovsky, K., and Thonstad, J.: Aluminum Verlag, Dusseldorf, 14 (1977).