

Pink-C 급 고령토의 탄소 - 염화반응(II) — 황 및 황화합물의 첨가가 반응에 미치는 영향 —

양현수·김영호·양지원*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술대학 화학공학과

(1988년 10월 19일 접수, 1989년 2월 25일 채택)

Carbo-chlorination of Korean Kaolinic Clay of Pink-C Grade (II) —Effect of Addition of Elemental Sulfur and Sulfur Compounds—

Hyun S. Yang, Young H. Kim, and Ji W. Yang*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University

*Dept. of Chemical Engineering, Korea Inst. of Technology

(Received 19 October 1988; accepted 25 February 1989)

요 약

황과 알칼리금속계(IA) 황화합물 특히 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와 K_2S 는 국내의 Pink-C 급 고령토(약 1.9% Fe_2O_3 함유)를 염화반응할 때 반응속도 및 전환율을 현저히 증가시키는 우수한 촉진효과를 나타내었다.

황과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우 950K에서 20분간 반응할 때 고령토에 포함된 Si, Al 그리고 Fe 성분은 유사한 전환율을 나타내었으며 고령토만의 탄소 - 염화반응에 비하여 각각 $20 \pm 1.2\%$, $60 \pm 2.0\%$ 그리고 $79 \pm 1.5\%$ 의 증가를 보였고 K_2S 를 첨가할 때에는 각각 $27 \pm 1.5\%$, $68 \pm 1.8\%$ 그리고 $80 \pm 0.6\%$ 의 비율로 증가하였다. 본 실험에서 사용한 황 및 황화합물은 반응 온도가 높아질수록 Al 성분의 전환율은 Si 성분에 비하여 크게 나타났다. 그러나 일정한 온도에서 반응 시간에 따르는 염화속도를 볼 때 반응 초기단계에서는 Al 성분의 염화속도는 Si 성분에 비하여 매우 크게 나타났으며 반응 시간이 증가함에 따라 Si 성분의 염화속도가 더 크게 나타났다.

Abstract—Elemental sulfur and alkali metal sulfur compounds, especially $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and K_2S , enhanced to a greater extent the rate of carbo-chlorination and conversions of Si, Al and Fe portions in pink-C grade of kaolinic clay (about 1.9% Fe_2O_3). In carbo-chlorination of kaolinic clay at 950 K for 20 minutes, the addition of elemental sulfur and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ increased to the similar ratio the conversions of Si, Al and Fe portions in clay by $20 \pm 1.2\%$, $60 \pm 2.0\%$ and $79 \pm 1.5\%$, respectively, more than those in carbo-chlorination of clay in the absence of additives. The addition of K_2S increased the chlorination of Si, Al and Fe portions by $27 \pm 1.5\%$, $68 \pm 1.8\%$ and $80 \pm 0.6\%$, respectively.

Elemental sulfur and sulfur compounds produced a higher conversion of Al portion than that of Si portion as the reaction temperature increases. However, the rate of chlorination of Al portion, in the early stage, increased to be much faster than that of Si portion, whereas the Si portion was chlorinated at a higher rate in the later stage of reaction.

1. 서 론

반응성 규사와 철산화물 등의 불순물을 다량 포함한 저급 규산염 광물로부터 알루미늄을 제조하는 연구는 오랫동안 수행되어 왔으며 근래에 기존 Bayer-Hall Heroult 법에 비하여 경제적으로 우수한 염화법이 개발되었으나[1-3] 아직 실용화는 되지 않고 있다.

염화법은 Bayer-Hall Heroult 법과 비교할 때 알루미늄 제조시에 염화알루미늄을 전기 분해하기 때문에 낮은 전해에너지지를 필요로 하고 또한 사용하는 원료의 품위도 다양화할 수 있는 장점이 있으나 반응속도가 느리고 낮은 회수율의 단점을 지니고 있다. 따라서 염화법이 고순도의 염화알루미늄을 경제적으로 생산하기 위해서 우선 광물에 포함된 금속산화물의 염화반응이 열역학적으로 낮은 산소전위 (oxygen potential)에서 진행하도록 하여야 한다. 이것은 탄소 혹은 일산화탄소를 첨가하거나 HCl, CCl₄, COCl₂, SCl₂ 등의 염화매체를 사용하므로써 가능하다. 고체탄소에 의한 반응속도의 영향에 대해서 Seryakov 등[4]은 탄소가 염화반응이 일어나기 전에 산화물을 환원시키거나 phosgene을 형성하기 때문이라고 설명하고 있으나 대부분의 다른 연구자들[5-7]은 탄소는 C-O-Cl 계에서 Cl, COCl 혹은 다른 radical을 형성하기 때문이라고 지적하고 있다.

다음은 광물에 포함된 불순물(SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 등)의 염화를 억제시키고 알루미늄의 염화를 촉진시킴으로써 염소의 소비량을 감소시키고 동시에 염화반응속도를 증가시키는 적절한 첨가제의 개발이 필요하다. 규산염광물의 염화반응에 있어서 첨가제의 반응효과에 관한 연구는 많은 연구자들[8-12]에 의하여 오랫동안 수행되어 왔으나 대부분 염화물의 촉진효과에 관한 것이었다.

본 연구는 본 연구실에서 최근에 발표한 Pink-C 급 고령토의 염화반응에 있어서 금속염화물의 첨가가 반응속도 및 전환율에 미치는 촉진효과(Part I)[13]의 후속 실험결과로서 황 및 황화합물이 염화반응에 미치는 영향을 관찰하고자 한다. 현재까지 염화반응에 황 또는 황화합물을 사용한 연구는 소수의 연구자들에 의하여 수행되어 왔으며 그 연구결과는 기술논문[14]이나 특허에 보고되어 있다.

U.S. 특허 1,858,272, 1,422,568 및 1,405,115 등은 황 그리고 황염화물을 점토질 규산염광물과 알루미늄의 염화반응에 사용하였으며, U.S. 특허 1,851,272와 1,325,203은 이황화탄소 그리고 다양한 황-탄소

화합물을 사용하여 실험한 결과 황 및 황화합물은 염화반응의 속도 뿐 아니라 수율을 증가시키는 촉진효과가 있음을 밝혔다.

그후 1978년 Wyndham 등[15]은 bauxite를 염화할 때 황, 황화수소 그리고 다른 황화합물 즉, sulfides, sulfates, sulfur halides, sulfur oxides, sulfur oxyhalides 그리고 sulfuryl halide를 사용하여 실험한 결과 이 중에서 원소상태의 황이 가장 우수한 촉진효과가 있었음을 보고하고 있다. 또한 Wyndham 등은 황 또는 황화합물의 촉진효과 정도는 사용하는 광물의 종류, 하소의 방법 및 조건, 증기상의 조성, 하소시간 그리고 염화반응의 조건에 의하여 달라진다고 지적하였다.

본 연구에서는 이미 밝혀진 황 혹은 황화물의 반응특성을 이용하여 국내의 폐자원인 Pink-C 급 고령토에 황 또는 황화합물을 첨가하여 염소와 반응할 때 광물의 하소조건, 염화반응 시간 및 반응 온도가 염화전환에 미치는 영향을 실험적으로 밝히고자 한다. 본 실험에서 사용하고자 하는 황화합물은 주로 Part I에서 촉진효과가 강한 알칼리금속계(IA)의 sulfide, sulfate 그리고 sulfite 등이다.

2. 실험 방법

2-1. 시료

2-1-1. 고령토

본 실험에서 사용한 고령토는 경남 산청에 소재한 백운광업소에서 구한 Pink-C 급 고령토(SiO₂: 43.5%, Al₂O₃: 40.6%, Fe₂O₃: 1.9%, MgO: 0.25%, Na₂O: 0.22%, K₂O: 0.08%, TiO₂: 0.1%)이며 -150~+200 mesh 크기의 분말을 373 K에서 약 1 시간 건조하여 사용하였다.

2-1-2. 탄소

환원제로서의 탄소는 약 0.5% ash를 포함한 활성탄을 약 373K에서 약 1시간가량 불활성 기체내에서 건조하여 사용하였다.

2-1-4. 첨가제

본 실험에서 사용한 첨가제는 시판되는 시약급의 황 및 화합물을 사용하였다. 사용한 황화합물로서는 K₂S, Na₂S, ZnS 등의 황화물과 K₂SO₄, Na₂SO₄, K₂S₂O₅, Na₂S₂O₃, BaSO₄, CuSO₄, Ag₂SO₄ 등의 산소 음이온의 황화합물(oxo-anion of sulfur compound)이다.

2-2. 실험방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 본 연구 실험실에서 최근에 발표한 논문[13]에 나타나 있다. 즉 반응관은 두개의 동심원통관을 설치하여 사용하였으며 바깥쪽 관은 내경 5.08 cm, 높이 90 cm 이고 안쪽 관은 내경 3.81 cm, 높이 70 cm 의 석영관이다. 이것은 Cl_2 를 두개의 원통형 석영관 사이를 통과시키므로써 Cl_2 의 온도와 반응기의 온도를 일치시키기 위함이다.

반응시료 집기는 내경 1.5 cm, 높이 1.0 cm 의 원통형 석영관을 사용하였으며 그 안에 석영섬유를 견고하게 넣고 그 위에 얇은 층의 시료를 놓았다. 가열을 위하여 siliconit 발열체를 내장한 고온로를 제작하여 사용하였고 반응기 내부의 온도를 나타내는 온도 지시계를 부착한 온도조절기를 사용하여 원하는 온도를 유지하였다.

모든 기체는 CaCl_2 흡수관을 통과하도록 하였으며 반응기 후단에는 20% NaOH 와 20% HCl 수용액 흡수탑을 설치하여 플라스크에서 비음측된 증기상의 염화물을 포집하였다. 반응기 상부는 알루미늄이 섬유를 감싸므로써 단열토록 하였다.

실험방법은 건조한 고령토, 황 또는 황화합물 그리고 탄소를 원하는 비율로 혼합하여 아크릴로 제작한 밀폐 상자안에 있는 mortar 에 넣어 약 10분간 압착, 분쇄, 혼합하였다.

혼합시료를 973K 의 반응로에서 약 2시간 동안 하소하였으며 하소전에 황을 첨가할 때에는 약 5%의 starch solution 을 점결제로 사용하였으나 황화합물을 첨가할 때에는 점결제를 사용하지 않았다.

또한 광물시료를 하소하기 전에 혼합하는 방법에 있어서 다음과 같은 세가지 방법을 고려할 수 있다. 즉,

- 1) 광물과 탄소, 그리고 황 또는 황화합물을 혼합하여 하소한 후 염소와 반응시키는 경우,
- 2) 광물과 황 또는 황화합물을 혼합하여 하소한 후 이것과 탄소를 혼합하여 염소와 반응시키는 경우,
- 3) 광물시료와 탄소를 혼합하여 하소한 후 이것과 황 또는 황화합물과 혼합하여 염소와 반응시키는 경우이다.

Wyndham 등[15]은 상기의 세가지 경우에 따라 동일한 반응조건에서 실험한 결과 방법 1)이 가장 높은 염화전환율을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 방법 1)과 같이 하소시료를 조제하였다. 그 후 하소된 시료를 약 0.2 채취하여 시료집기에 넣은 후 원하는 온도를 유지하고 있는 반응로에 넣어 원하는 반응 시간 동안 0.2 l/min 의 탈수된 염소를 통과시켰다.

반응 후의 염화전환율의 계산은 다음 식을 이용하였

다.

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

이때, i 는 Si, Al 그리고 Fe 등의 원소성분을 말한다. 반응 전, 후의 시료에 포함된 각 성분의 원소조성은 원자흡수분광기 (Atomic Absorption Spectrometer) 를 이용하여 측정하였다[13].

3. 결 과

3-1. 하소시간과 황의 첨가량에 따르는 염화전환

시료의 조제시 첨가제인 황의 혼합방식과 하소시간이 고령토의 염화반응에 미치는 영향을 알기 위하여 다음과 같은 반응조건에서 실험하였다. 첨가제의 혼합방식은 황을 고령토 및 탄소와 함께 shaker 에서 혼합하는 경우와 이들 혼합물을 5% starch solution 에 넣어 충분히 섞은 후 건조, 하소, 분쇄하는 경우 등의 2가지 방식을 사용하였다. 하소시간은 973K 에서 30, 60, 90, 120 그리고 150분 동안 처리하여 얻은 시료를 2가지의 혼합방식에 따라 조제한 후 염소와 반응(반응조건: 973K, 20mins, 0.2 l/min Cl_2) 시켰으며 이때 고령토 성분의 전환율은 Table 1에 나타나 있다. Table 1에서 알 수 있듯이 5% starch solution 을 사용하여 하소한 시료를 염소와 반응시킨 경우, 단순히 shaker 에서 혼합한 시료를 사용한 경우에 비하여 상당히 큰 전환율을 보이고 있다. 이때 starch 는 황 혹은 탄소입자들이 광물의 입자표면 혹은 입자내부에 공고히 부착하도록 도우므로써 반응시 고체반응물 사이에 접촉 효율을 증가시키는 binder로서의 역할로 볼 수 있다.

Table 1. Fractional conversions obtained from the carbo-chlorination of clays calcined for various period of times

calcination time, min	fractional conversions			comments
	Si	Al	Fe	
30	0.62	0.75	0.60	simple mixing in shaker
60	0.68	0.73	0.62	
90	0.78	0.75	0.69	
120	0.79	0.76	0.70	
150	0.78	0.76	0.70	treated with 5% starch solution
30	0.68	0.72	0.61	
60	0.76	0.80	0.81	
90	0.91	0.93	0.96	
120	0.94	0.95	1.00	
150	0.93	0.93	1.00	

또한 Table 1에서 보여주는 중요한 사실은 황의 역할이다. 일반적으로 첨가제의 역할은 반응과정에 직접 참여하므로써 반응의 속도 및 전환율에 영향을 미치고 있으나 본 실험의 경우에는 염화반응을 수행하기 전에 하소단계에 첨가시켰을 때의 반응효과를 보여주고 있다.

따라서 첨가된 황은 하소과정에서 증기화되어 광물과 접촉하므로써 광물에 포함된 금속산화물이 쉽게 염화될 수 있는 활성화상태로 조화(conditioning)시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

다음에는 황의 첨가량이 염화전환에 미치는 영향을 찾기 위하여 고령토 무게를 기준으로 5, 10, 15%에 해당하는 황을 고령토 무게의 약 40%에 해당하는 탄소와 혼합(5% starch solution 사용)하여 하소(975K, 2hrs)한 후 염화반응(975K, 20mins, 0.2l/min Cl_2)의 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 하소과정에 약 10% 황을 첨가할 때 전환율은 최대가 되며 황의 첨가가 없을 때의 염화반응에 비하여 Si, Al 그리고 Fe 성분의 염화전환율은 각각 $20 \pm 1.2\%$, $60 \pm 2.0\%$ 그리고 $79 \pm 1.5\%$ 가량 증가되었다.

3-2. 반응 온도가 염화전환에 미치는 영향

전조시킨 고령토, 탄소 그리고 황 혹은 황화합물을 혼합하여 950K에서 약 2시간 하소한 후 850-1100K에서 20분간 염소와 반응시킨 후 고령토에 포함된 각 성분의 전환율을 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이때 고령토/황/탄소의 혼합 무게비율은 100/10/40으로 일정하게 하였으며 전체시료의 무게가 약 0.2g 되도록 하였고 황화합물을 사용한 경우 원소 황의 무게가 고령토의 10%에 해당하는 황화합물의 무게를 계산하여 사용하였다. 황은 binder(5% starch solution)를 사용하거나 사용치 않은 두 경우에 사용하였으며 황화합물을 사용할 때에는 binder를 사용하지 않고 고체시료 혼합물을 압착, 분쇄, 혼합하여 사용하

였다.

탄소의 첨가량은 본 연구의 Part I[13]에서 실험적으로 결정한 적정 탄소량(이 경우 탄소는 고령토에 포함된 금속산화물의 환원제로 작용)의 약 2배인 고령토 무게를 기준으로 약 40% 첨가하였다. 그 이유는 탄소는 산화물의 환원제로서 뿐 아니라 첨가한 황 혹은 황화합물에서 생성된 원소상태의 황이 광물의 산화물과 반응하여 생성된 이산화황을 원소상태의 황으로 환원시키기 위한 것이다.

Fig. 1은 산소 음이온 황화합물을 첨가했을 때 고령토에 포함된 각 성분 원소의 염화전환율을 나타낸 것이며 여기에서 다음과 같은 중요한 사실을 알 수 있다. 알칼리금속계의 황화합물 혹은 황의 첨가는 각 성분의 염화전환율을 증가시키는 우수한 촉진효과를 보여주고 있으며 다른 금속의 sulfate인 BaSO_4 , CuSO_4 , AgSO_4 에 비하여 높은 촉진효과를 보여주고 있다. 이 중에서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와 황은 낮은 온도에서도 매우 높은 촉진작용을 보이고 있다. 황(○)을 사용하여 최대의 염화전환이 이루어지는 950K에서 약 20분간 반응하였을 때 Si, Al 그리고 Fe 성분의 전환율은 단순한 탄소-염화반응의 경우에 비하여 각각 $20 \pm 1.2\%$, $60 \pm 2.0\%$ 그리고 $79 \pm 1.5\%$ 를 증가하고 있다.

Fig. 2는 황화물(sulfide)을 광물 및 탄소와 혼합하여 하소한 시료를 염소와 반응시켰을 때 결과를 도시한 것이다. 이 경우에도 알칼리금속계 황화물의 첨가는 염화반응을 촉진시키는 우수한 효과가 있었다. K_2S (○)를 사용할 때 얻은 최대의 전환율은 Na_2S (□)를 사용할 때 비하여 비교적 큰 값을 보이고 있으나 황(●, binder 사용)에 의한 값과는 별로 차이가 없다. K_2S (○)를 첨가하여 하소한 시료를 950K에서 약 20분간 염화반응시켰을 때 거의 반응이 완결되었으나 고령토만의 탄소-염화반응에서는 Si, Al 그리고 Fe 성분의 전환율이 각각 $77 \pm 2.5\%$, $59 \pm 1.3\%$ 그리고 $55 \pm 1.2\%$ 에 지나지 않았다. Fig. 3은 황(binder 사용)과 다양한 황화합물을 혼합하여 하소한 광물을 염화할 때 반응 온도에 따르는 전환된 Al 성분과 Si 성분의 비(Al/Si)를 도시한 것이다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 대부분의 황화합물은 반응시간이 증가함에 따라 Al 성분의 염화를 Si 성분에 비하여 증가시키고 있으나 황의 경우(○)는 측정된 온도 범위내에서 일정하게 나타났다. 또한 이 온도의 범위내에서 고령토만의 탄소-염화반응은 Al 성분의 전환율이 Si 성분에 비하여 작게 나타났으나, 촉진효과가 큰 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (●)와 K_2S 의 첨가(○)는 낮은 온도범위

Table 2. Fractional conversions obtained from the carbo-chlorination of calcined clays initially mixed with different ratio of sulfur to clay in starch solution

sulfur added, wt %	fractional conversions		
	Si	Al	Fe
0	0.74	0.59	0.55
5	0.90	0.92	0.97
10	0.94	0.95	1.00
15	0.91	0.92	0.98

Table 3. Fractional conversions of Si, Al and Fe in clay at different temperatures (chlorination time: 20 mins)

sulfur compounds	reaction temp., °K	mixing ratio (wt), clay/compnd/carbon	fractional conversions		
			Si	Al	Fe
clay only	1000	100/ 0/40	0.78	0.66	0.60
	950		0.77	0.59	0.55
	900		0.65	0.48	0.45
	850		0.41	0.15	0.20
elemental sulfur (w/o binder)	1150	100/10/40	0.80	0.83	0.79
	1050		0.81	0.82	0.77
	950		0.79	0.76	0.70
	850		0.43	0.25	0.25
elemental sulfur (w/ binder)	1025	100/10/40	0.83	0.85	1.00
	975		0.94	0.95	1.00
	925		0.92	0.95	0.97
	875		0.90	0.92	0.97
	825		0.84	0.83	0.82
K ₂ SO ₄	1000	100/54/40	0.87	0.94	0.96
	950		0.90	0.95	0.95
	900		0.85	0.78	0.80
	850		0.73	0.53	0.37
K ₂ S ₂ O ₅	1000	100/35/40	0.87	0.93	0.90
	950		0.88	0.91	0.91
	900		0.89	0.84	0.83
	850		0.82	0.72	0.65
Na ₂ SO ₃	1000	100/40/40	0.87	0.96	0.96
	950		0.88	0.96	0.96
	900		0.80	0.74	0.80
	850		0.68	0.45	0.50
Na ₂ S ₂ O ₃	1000	100/25/40	0.81	0.94	0.96
	950		0.93	0.97	0.97
	900		0.92	0.95	0.93
	850		0.86	0.87	0.80
Ag ₂ SO ₄	1000	100/90/40	0.76	0.53	0.61
	950		0.78	0.80	0.72
	900		0.77	0.53	0.47
	850		0.71	—	—
BaSO ₄	1000	100/70/40	0.72	0.71	0.68
	950		0.68	0.68	0.63
	900		0.65	0.64	0.59
	850		0.58	0.56	0.49
CuSO ₄	1000	100/50/40	0.53	0.43	0.51
	950		0.75	0.69	0.67
	900		0.71	0.62	0.60
	850		0.62	0.42	0.36
ZnS	1150	100/30/40	0.83	0.85	0.92
	1050		0.82	0.80	0.83
	950		0.79	0.73	0.68
	850		0.63	0.60	0.48
K ₂ S	1150	100/35/40	0.81	0.91	0.94
	1050		0.93	0.97	0.97
	950		0.98	0.99	0.99
	850		0.85	0.84	0.71
Na ₂ S	1150	100/25/40	0.85	0.91	0.95
	1050		0.89	0.96	0.96
	950		0.90	0.95	0.96
	850		0.75	0.85	0.83

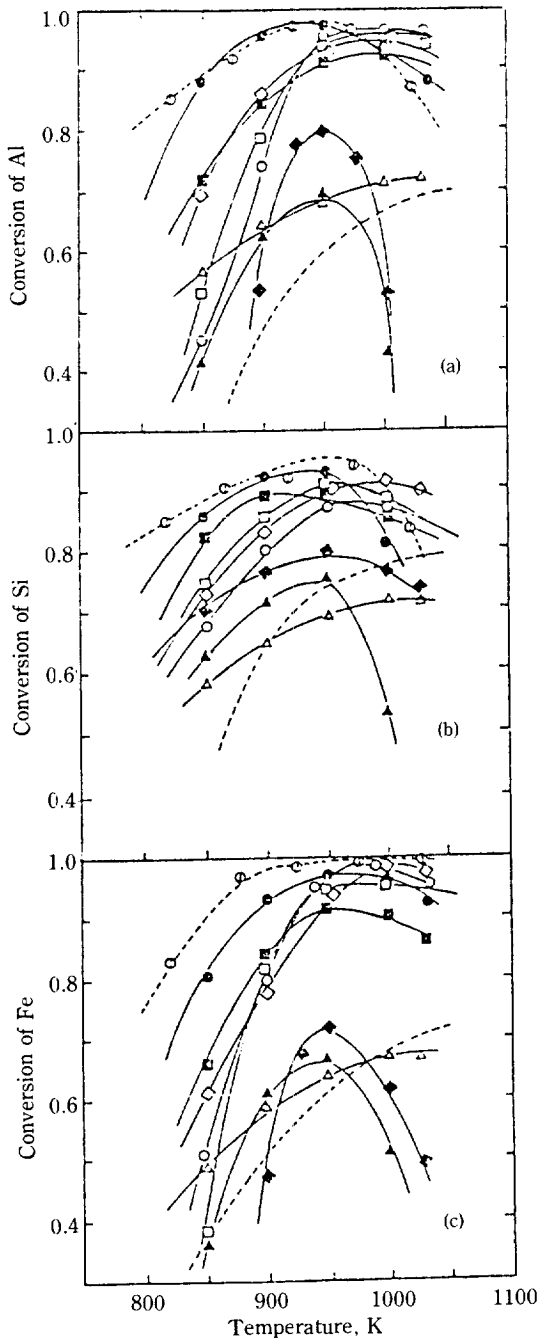


Fig. 1. Fractional conversions of Al(a), Si(b), and Fe(c) in clay as a function of temperature in the presence of elemental sulfur (binder added) and various oxo anions of sulfur compounds at a constant reaction time of 20 min.

symbols: S(\diamond), clay only (----), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (\bullet), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (\blacksquare), Na_2SO_4 (\diamond), K_2SO_4 (\square), Na_2SO_3 (\circ), BaSO_4 (\triangle), Ag_2SO_4 (\blacklozenge), CuSO_4 (\blacktriangle).

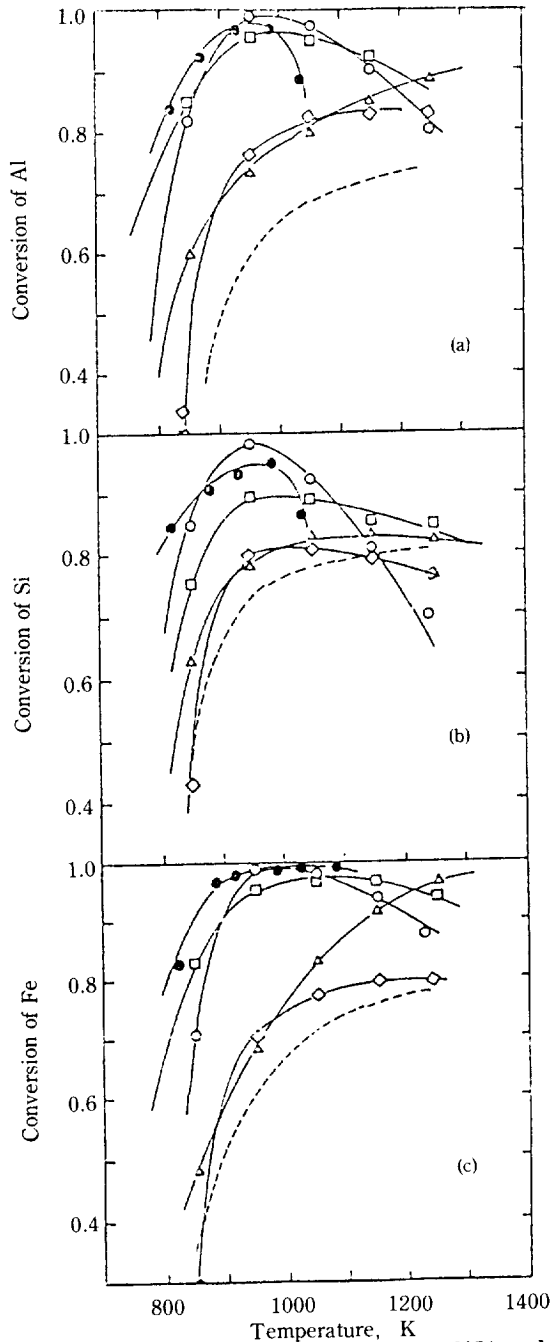


Fig. 2. Fractional conversions of Al(a), Si(b) and Fe(c) in clay as a function of temperature in the presence of elemental sulfur (S^* : binder added, S : no binder added) and various sulfides at a constant reaction time of 20 min.

symbols: S(\diamond), S^* (\bullet), Na_2S (\square), K_2S (\circ), ZnS (\triangle), clay only (----).

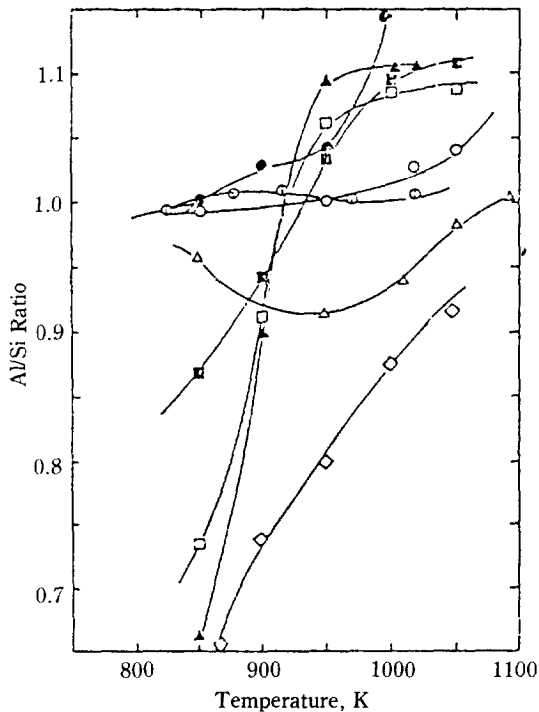


Fig. 3. Al-Si conversion ratios at different temperatures in the presence of elemental sulfur(binder added) and various sulfur compounds at a constant reaction time of 20 min.

symbols: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (●), K_2S (○), K_2SO_4 (□), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (■), Na_2SO_3 (▲), ZnS (△), S (◇), clay only(◇).

(950 K 이하)에서 Al 성분과 Si 성분의 전환율이 거의 같고 높은 온도에서 Al 성분의 전환율이 다소 크게 나타났다. 그러나 황의 첨가는 전체의 온도범위내에서 두 성분의 전환율이 거의 같게 나타났다.

원소상태의 황과 sulfate 혹은 sulfide 등을 첨가하여 하소한 광물시료를 염화시킬 때 고령토 성분의 염화 전환율은 첨가제의 종류에 따라 차이는 있으나 첨가제 사용이 없는 경우와 비교할 때 크게 증가하고 있다.

결국 첨가제의 역할은 광물에 포함된 금속산화물이 쉽게 염화될 수 있도록 도와주는 광물조화제(conditioner)로서 작용하고 있음은 사실이나 반응 mechanism에 대해서는 불확실하다. 그러나 실험결과에서 볼 때 첨가한 황 및 황화합물은 염소, 탄소 혹은 광물에 포함된 금속성분에 의하여 열적 혹은 화학적으로 분해되고 생성된 원소상태의 황 및 이온들이 염화반응에 참여하는 것으로 사려된다. 또한 고령토에 포함된 금속성분의 염화전환율의 차이는 첨가한 황 및 황화합물의

oxidation state 변화에 대한 금속이온의 역할에 의존하고 있다고 볼 수 있다.

3-3. 반응 시간이 염화전환에 미치는 영향

Table 4는 하소된 시료의 혼합물을 950K의 염화반응 온도에서 5분, 10분, 15분 그리고 20분간 염소와 반응시켰을 때 측정한 Al, Si 그리고 Fe 성분의 염화 전환율을 나타낸 것이다. 이때 첨가한 황화합물의 선정은 반응 온도의 영향(3-2절)에서 촉진효과가 크게 나타

Table 4. Fractional conversions of Si, Al and Fe in clay at different reaction times (chlorination temp.: 950 °K)

sulfur compounds	reaction time, min	fractional conversions		
		Si	Al	Fe
elemental sulfur (w/o binder)	5	0.50	0.28	0.34
	10	0.53	0.37	0.36
	15	0.65	0.52	0.50
	20	0.79	0.74	0.68
elemental sulfur (w/ binder)	5	0.55	0.45	0.52
	10	0.80	0.79	0.68
	15	0.92	0.92	0.80
	20	0.94	0.95	1.00
K_2SO_4	5	0.23	0.18	0.27
	10	0.45	0.62	0.74
	15	0.71	0.78	0.88
	20	0.90	0.95	0.95
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	5	0.49	0.53	0.61
	10	0.61	0.75	0.77
	15	0.76	0.86	0.86
	20	0.88	0.91	0.91
Na_2SO_3	5	0.36	0.53	0.68
	10	0.55	0.79	0.88
	15	0.86	0.94	0.92
	20	0.88	0.96	0.96
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5	0.36	0.59	0.76
	10	0.51	0.82	0.88
	15	0.76	0.92	0.94
	20	0.93	0.97	0.97
K_2S	5	0.41	0.65	0.74
	10	0.76	0.82	0.86
	15	0.82	0.89	0.89
	20	0.98	0.99	0.99
Na_2S	5	0.48	0.66	0.75
	10	0.68	0.87	0.87
	15	0.81	0.93	0.89
	20	0.87	0.95	0.95

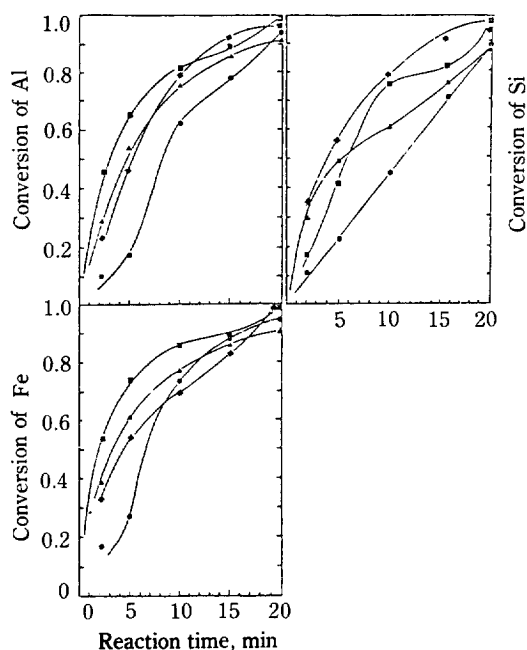


Fig. 4. Fractional conversions of Al(a), Si(b) and Fe(c) in clay as a function of reaction time in the presence of elemental sulfur and K_2S , K_2SO_4 , $K_2S_2O_5$ at a constant temperature of 950K.

symbols: S(\blacklozenge), K_2S (\blacksquare), $K_2S_2O_5$ (\blacktriangle), K_2SO_4 (\bullet).

난 알칼리금속계의 황화합물을 사용하였다.

Fig. 4는 Table 4에 나타난 황화합물중에서 potassium 계 황화합물과 황의 첨가에 의하여 하소한 광물의 염화결과를 도식한 것이다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 대부분의 황화합물의 촉진 효과는 반응이 시작하여 10분이 경과할 때까지 염화반응이 매우 빠른 속도를 증가하여 각 성분의 염화전환율은 거의 80% 혹은 그 이상을 나타내었으며 그 이후의 속도는 비교적 완만하게 증가하였다.

Fig. 5는 황(binder를 사용)과 다양한 황화합물을 혼합하여 하소한 광물을 염화할 때 반응 시간에 따르는 Al 성분의 전환율과 Si 성분의 전환율의 비를 도식한 것이다.

Fig. 5에 의하면 황 및 황화합물을 첨가할 때 반응 초기에는 대개 Al 성분의 전환은 Si 성분에 비하여 매우 빠른 속도로 증가하다가 그 이후 Si 성분의 염화속도가 Al 성분에 비하여 증가하는 경향을 취하고 있다. 그러나 촉진효과가 크게 나타난 황의 경우는 10분이 경과할 때까지 Al 성분의 전환율이 Si 성분에 비하여 다

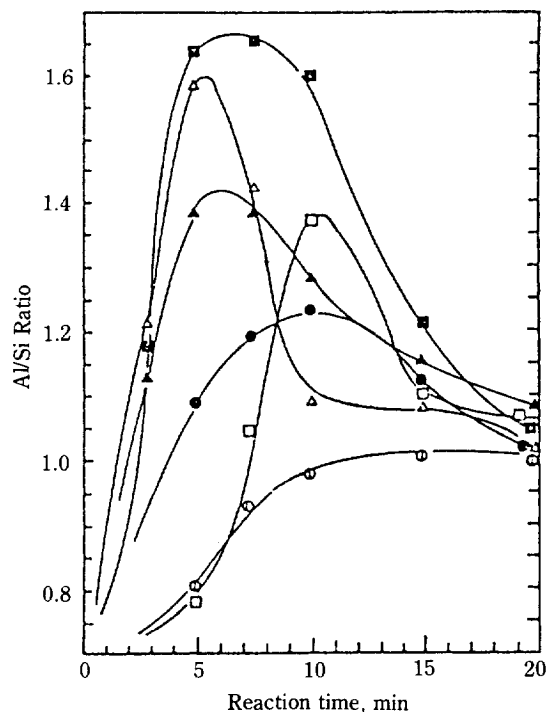


Fig. 5. Al-Si conversion ratios at different reaction times in the presence of elemental sulfur(binder added) and various sulfur compounds at a constant temperature of 950K.

symbols: $Na_2S_2O_3$ (\blacksquare), Na_2S (\blacktriangle), $K_2S_2O_5$ (\bullet), K_2S (\triangle), S(\circ), K_2SO_4 (\square).

소 빠른 속도로 증가하다가 그 이후 반응이 완결될 때까지 두 성분의 염화속도는 비교적 일정하였다.

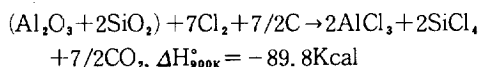
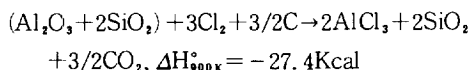
4. 고 찰

Pink-C급 고령토를 탄소-염화반응시 황 혹은 황화합물 특히 $Na_2S_2O_3$ 와 K_2S 의 첨가는 반응속도와 전환율을 현저히 증가시키는 촉진효과를 나타내었다. 황 및 대부분의 황화합물 첨가는 반응 온도가 증가함에 따라 고령토에 포함된 성분들의 전환율을 증가하였으며 대개 950K에서 최대의 전환율을 나타내었다. 반응속도면에서 볼 때 황 및 사용한 모든 황화합물은 대개 반응 초기에는 Al 성분의 염화를 Si 성분에 비하여 더 빠르게 반응시켰으나 반응 후기에서는 Si 성분의 염화속도를 더 빠르게 증가시켰다.

반응 온도 및 반응 시간에 따르는 전환율의 변화는 금속염화물을 첨가제로 사용했을 때의 결과[13]와 거의

일치되었다. 고령토에 포함된 성분의 반응 시간에 따르는 염화전환율의 차이는 첨가제로 사용한 황 및 황화합물들이 열적 혹은 화학적으로 분해하는 과정에서 이들의 oxidation state의 변화와 금속이온의 역할에 의해서 변화가 생기는 것으로 볼 수 있으나 여기에 관한 규명을 위해서 체계적인 연구가 필요하다고 본다.

황 혹은 황화합물을 사용한 염화반응 방식은 고정식 혹은 유동화 방식을 사용할 수 있는데 유동화 방식이 보다 효율적이라고 볼 수 있다. 그 이유는 다음과 같다. 즉 고령토의 탄소-염화반응은 매우 복잡하나 반응이 이루어지는 온도에서의 주된 반응식을 보면



등의 발열반응임을 알 수 있다[16].

그러나 본 연구의 실험결과에서 알 수 있듯이 고령토 성분의 최대전환율은 약 950K에서 이루어지며 그 이후 감소하고 있다. 결국 950K 이상의 온도에서는 반응효과는 감소되므로 반응 온도의 상승을 막고 균일한 온도 분포를 유지하기 위해서는 유동화 방식이 효율적이라고 본다.

본 연구의 Part I [13]에서 보고한 금속염화물(KCl, NaCl 등)에 의한 반응결과와 황 및 황화합물을 사용한 염화반응 결과를 비교하여 보면 염화전환율이 최대가 되는 반응 온도, 반응 시간 그리고 생성되는 염화물 형태에서 차이를 발견할 수 있다. 금속염화물 중에서 가장 반응 효과가 좋은 NaCl를 사용한 경우 최대 전환을 나타내는 반응 온도는 황 및 황화합물의 경우에 비하여 낮고 또한 생성물은 $NaAlCl_4$ 의 형태로 얻을 수 있기 때문에 고순도의 염화알루미늄을 얻을 수 있기 보다는 용융염 전해를 통하여 금속알루미늄을 얻기가 더 용이한 반면에 황 및 황화합물을 사용할 경우는 염화알루미늄을 얻기가 보다 용이하다. 왜냐하면 $NaAlCl_4$ 로부터 NaCl을 분리하여 $AlCl_3$ 를 제조하기는 열역학적으로 매우 어려우며 용융염 전해방식을 취하면 높은 전류밀도에서 금속알루미늄을 얻을 수 있다. 그러나 황 및 황화합물을 사용할 때에는 생성물로서 $AlCl_3$, $SiCl_4$ 그리고 $FeCl_3$ 등의 혼합 염화물을 얻을 수 있기 때문에 이 중에서 $AlCl_3$ 만을 선택적으로 분리할 수 있는 기술적인 면만 해결되면 고순도의 염화알루미늄을 얻을 수 있다. 이때 $AlCl_3$ 의 분리에서 어려운 점은 생성된 $AlCl_3$, $FeCl_3$ 가 반응하여 $(FeAlCl_6)_n$ 가 생성되

는데 이것은 원하는 $AlCl_3$ 의 비등점과 매우 유사하기 때문에 분별증류에 의한 어려움이 존재하나 여기에 관한 기술적인 가능성은 이미 밝혀져 있으며 pilot-scale 규모의 운전에서도 가능하다[13].

5. 결 론

1. 황 혹은 알칼리금속계(IA) 황화합물의 첨가는 Pink-C 급 고령토의 탄소-염화반응의 반응속도 및 염화전환율을 현저히 증가시키는 촉진효과가 있었다.

2. 황, $Na_2S_2O_3$ 그리고 K_2S 를 첨가하여 하소한 광물을 염화반응시킬 때 약 950K에서 최대의 전환율을 나타내었다. 황을 첨가한 경우 950K에서 약 20분간 반응할 때 고령토에 포함된 Si, Al 그리고 Fe 성분의 전환율은 고령토만의 탄소 염화반응에 비하여 각각 $20 \pm 1.2\%$, $60 \pm 2.0\%$ 그리고 $79 \pm 1.5\%$ 의 증가를 보였으며 $Na_2S_2O_3$ 의 사용은 황에 의한 증가율과 유사하였으나 K_2S 는 각각 $27 \pm 1.5\%$, $68 \pm 1.8\%$ 그리고 $80 \pm 0.6\%$ 의 증가를 가져왔다.

3. 황 및 황화합물을 첨가하여 하소한 광물을 염소와 반응시킬 때 반응 초기에는 Al 성분의 염화는 Si 성분에 비하여 매우 빠른 속도로 증가하다가 그 이후 Si 성분의 염화속도가 Al 성분에 비하여 증가하는 경향을 취하고 있다. 그러나 반응 온도가 증가함에 따라 Al 성분의 전환율이 Si 성분에 비하여 더욱 크게 나타났다.

감 사

본 연구는 과학재단의 1986년도 후반기 기초연구비에 의해서 수행된 일부입니다. 연구비를 지원한 한국과학재단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Peacey, J.G. and Devenport, W.G.: *J. Metals*, July, 25 (1974).
2. Peacey, J.G. and Grimshaw, R.W.: 12 the Annual CIM Conference of Metallurgists, Quebec City, 26-29th August (1973).
3. Stephenson, R.L.: *Proceedings of the Electrical Furnace Conference*, 93 (1968).
4. Seryakov, G.V., Vaks, S.A., Zheltova, V.V., and Strashun, E.P.: *Zh. Norg. Khim.*, **12**, 8 (1967).
5. Bergholm, A.: *Trans. TMS-AIME*, **221**, 1121

- (1961).
6. Ketov, A.N., Mat'tsev, N.A., and Shligerskii, A.S.: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvedn. Metal*, **13**, 94 (1970).
 7. Ivashentsev, Y. and Akimov, V.P.: Chemical Abstracts, **77**, Abstr. no. 79952 (1972).
 8. Landsberg, A. and Wilson, R.D.: *Met. Trans. B.*, **15B**, 695 (1984).
 9. Landsberg, A.: *Met. Trans. B.*, **8B**, 435 (1977).
 10. Rajesh, P.R. and Dixit, S.G.: *Trans. J. Chem. Tech. Biotech.*, **29**, 107 (1979).
 11. Landsberg, A.: Information Circular 8923, U.S. Bureau of Mine (1981).
 12. Titi-Mayaka and Iwasaki, I.: Soc. Mining Engineers, AIME, 307 (1972).
 13. Yang, H.S. and Kim, Y.H.: *Hwahak Konghak*, **27**(1), 94(1989).
 14. Russel, A.S.: *J. Metals*, June, 132 (1981).
 15. Wyndham, R., Christopher, J., and Metairie: U.S. Patent, 4,082,833 (1978).
 16. Miline, K.J. and Wibberley, L.E.: *Light Metals*, **2**, 147 (1979).