

Dolomite와 NH_4Cl 의 반응

이건직 · 김원배* · 김재용** · 유영홍

고려대학교 공과대학 화학공학과

*경기화학연구소

**충북대학교 공과대학 환경공학과

(1992년 3월 11일 접수, 1993년 1월 30일 채택)

The Reaction of Dolomite with NH_4Cl

Gun Jik Lee, Won Bae Kim*, Jae Young Kim** and Young Hong Yoo

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

**Kyunggi Chemical Research Institute*

***Dept. of Envir. Eng., Chungbuk Univ., Cheungju, Chungbuk*

(Received 11 March 1992; accepted 30 January 1993)

요 약

칼슘과 마그네슘은 세계적으로 폭넓게 분포되어 있는 광물로서 그 사용이 점차 증가되어 오고 있다. 이와 같은 상황에서, 칼슘과 마그네슘의 추출에 대한 새로운 공정개발과 반응생성물로부터 반응메카니즘에 대한 기본적인 데이터 조사를 위해 dolomite와 NH_4Cl 의 반응을 실행하였다. 여기서 dolomite와 NH_4Cl 의 총괄 반응메카니즘은 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ 와 같다. 이 때 dolomite와 NH_4Cl 반응의 최적조건은 반응온도 450°C , 반응시간 30분, 무게비(NH_4Cl /Dolomite) 8.0, N_2 유량 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, 평균입경 $69 \mu\text{m}$ 에서 마그네슘과 칼슘추출율은 각각 85.48%, 99.63%이었다.

Abstract—Calcium and magnesium were widely distributed over the world and the use have been increased gradually. Under these circumstances, the reaction of dolomite with NH_4Cl was carried out to develop a new process for the extraction of calcium and magnesium and to find the fundamental data for the reaction mechanisms from the reaction products. The overall reaction mechanism was as follows : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$. And the optimum condition for the reaction of dolomite with NH_4Cl was as follows; reaction temp. : 450°C , reaction time : 30 min, weight ratio(NH_4Cl /Dolomite) : 8.0, N_2 gas flow rate : $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, particle size(av.) : $69 \mu\text{m}$. Under the above condition, dissolved magnesium and calcium was 85.48%, 99.63% respectively.

1. 서 론

칼슘과 마그네슘은 주기율표의 IIA족에 속한 원소로서 전세계적으로 폭넓게 분포되어 있는 광물속에 풍부하게 존재하며, 해수 중에도 소량 포함되어 있다. 칼슘과

마그네슘을 함유한 광물로는 magnesite(MgCO_3), carnallite($\text{MgCO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), brucite($[\text{Mg}(\text{OH})_2]$), kieserite($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), epsomite($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calcite(CaCO_3), aragonite(CaCO_3), fluorite(CaF_2), pigeonite($[(\text{CaMgFe})\text{-SiO}_3]$), dolomite($[\text{Mg} \cdot \text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$) 등[1]이 있으며, 국내의

경우 강원도 영월의 dolomite, 강원 금화 원동광산의ankerite[$\text{CaCO}_3(\text{MgFeMn})\text{CO}_3$]의 여러 곳에 풍부하게 매장되어 있다[2].

이 중 국내에는 dolomite가 8.8억톤의 부존량이 있으며 석회석 매장량은 약 400억톤에 달하고 있다[3]. 금속 마그네슘의 경우 항공기 부품, 연장, 자동차, 선박부품 등의 합금재료로 쓰이며, 또한 마그네슘화합물의 경우 내식성, 열 강도 등이 강한 특성으로 고온용 내화물 등 여러 방면에 사용되고 있으며, 또한 염기성 마그네시아 brick 및 clinker는 노재로서 다양하게 사용되어지고 있다.

금속 마그네슘 제조공정은 electrolysis process, carbothermic process 및 ferro silicon process[4]가 있다. 이들 중에서 electrolysis process는 경제적인 잇점과 낮은 온도 및 풍부한 해수로부터 쉽게 얻을 수 있는 관계로 널리 사용되고 있는 공정이다.

칼슘화합물의 경우 제철소제, 시멘트용, 요업, 토목, 건축, 식품 방충제, 충전제, 첨가제 등 여러 방면으로 광범위하게 사용되고 있다. 특히 탄산칼슘은 시멘트용으로 주로 쓰였으나 품질의 고급화로 고무충진제, plastic 충전제, paint 첨가제, 제지용 충전제 등으로 널리 쓰이고 있다[5].

탄산칼슘은 그 형태에 따라 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 교질 탄산칼슘으로 분류되며, 중질 탄산칼슘은 공기에 의해 분급하는 건식법과 물에 의해 분급하는 습식법이 있으며, 침강성 탄산칼슘은 반응방법에 따라 by product process, carbonation process, calcium chloride process 등이 있다. 한편 본 연구에서 염화암모늄으로 사용한 염화암모늄은 solvay process의 개량법인 염안소오다법에서 다량 부산되고 있다. 그러나 염화암모늄은 질소비료로서 그의 생리적 산성으로 인해 토양의 산성화를 유발하므로 오늘날 점차 그 사용이 기피되고 있으며 낮은 부가가치로 인해 soda ash 제조공정의 생산원가 절감에 도움을 주지 못하고 있는 실정이다. 그러므로 일부 공장에서는 중조를 여과한 모액 중 일부만 염화암모늄으로 회수하고 나머지는 암모니아를 회수한 후 CaCl_2 폐액으로 버리고 있다. 한국이나 일본과 같은 임해공업지역에 건설된 공장에서는 이 공장폐수를 바다에 방류함으로써 해수오염은 크게 문제시 되고 있지 않으나 구미와 같이 지하 간수를 원료로 쓰는 내륙에 건설된 공장에서는 공해 문제를 해결하지 못하고 조업을 중단한 예도 적지 않다[6, 7].

따라서 본 연구에서는 염화암모늄의 용도개발 및 마그네슘과 칼슘화합물의 제조방안으로서 dolomite와 NH_4Cl 의 반응을 시도하여 이 반응기구에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

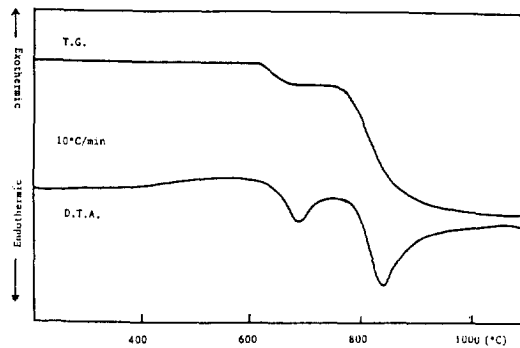


Fig. 1. T.G. and D.T.A. curves of dolomite.

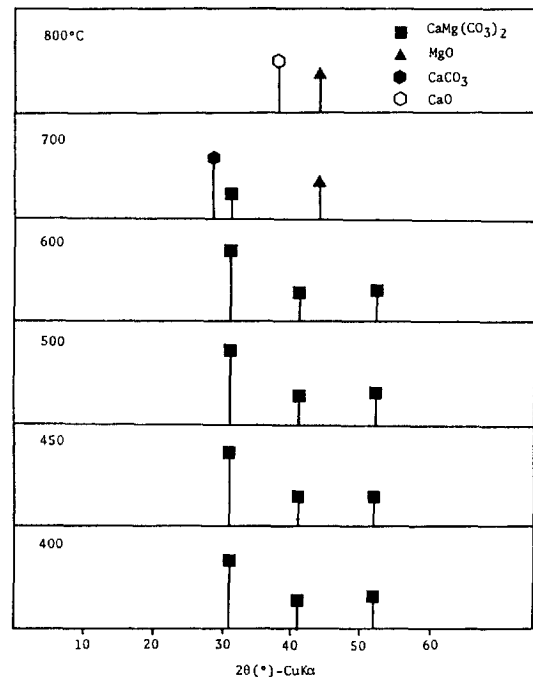
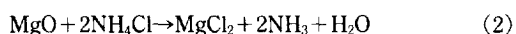
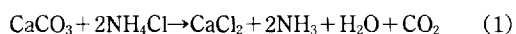


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of dolomite at various temperature.

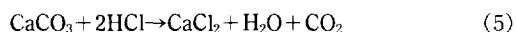
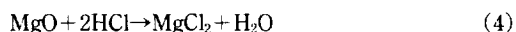
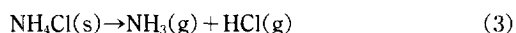
2. 이론적 고찰

Fig. 1, 2는 dolomite의 T.G./D.T.A.와 300°C 부터 800 °C 까지 열처리한 dolomite의 X-선회절 분석도로서 Fig. 1의 T.G./D.T.A.에서 보면 700°C 부근의 작은 흡열 peak와 800°C 이후의 큰 흡열 peak를 볼 수 있는데 700°C 부근의 작은 흡열 peak는 dolomite의 국소적 탈탄산이 진행되는 것으로 볼 수 있으며, 800°C 이후의 큰 흡열 peak는 완전 탈탄산이 일어나는 것으로 볼 수 있다. 또한 Fig. 2의 X-선회절 분석도에서 보면 300°C 에서 600°C 까지는 CaMg -

$(\text{CO}_2)_2$ 의 회절선이 나타나며 700°C 이상에서는 CaCO_3 와 MgO 의 회절선을 볼 수 있으며, 800°C 이상에서는 CaO 와 MgO 의 회절선이 나타나고 있다. Dolomite의 열분해에는 먼저 dolomite가 MgCO_3 , CaCO_3 로 분해된 후 MgO , CaO 를 형성한다는 탄산염분리설, dolomite가 MgO , CaO 로 분해된 후 CaO 는 CO_2 와 결합하여 CaCO_3 를 형성하고 다시 이 형성된 CaCO_3 가 CaO 로 분해된다는 산화물생성설, 또는 MgO 로 일부 분해되고 나머지가 고용체를 형성하고 이 고용체가 분해되어 MgO , CaCO_3 를 경유하여 MgO , CaO 를 형성한다는 고용체생성설 등[8]이 있다. 따라서 Fig. 1, 2의 결과에서 볼 때 고용체생성설이 타당할 것으로 사료된다. 그러므로 dolomite를 정량적으로 나누어 볼 때 MgCO_3 와 CaCO_3 로 볼 수 있으나 Fig. 2의 결과에서 볼 때 MgCO_3 의 peak는 확인할 수 없어 dolomite와 NH_4Cl 의 반응은 CaCO_3 , MgO 와 NH_4Cl 의 반응으로 생각해 볼 수 있다. 따라서 dolomite와 NH_4Cl 의 반응은



로 나누어 표현할 수 있다. NH_4Cl 의 분해온도는 200°C [9]이므로 본 실험의 온도조건에서 볼 때 고상의 NH_4Cl 의 반응은 기대하기 어렵고 이들 반응은 모두 NH_4Cl (s)이 가열분해되어 NH_3 (g)와 HCl (g)로 된 후 반응할 것으로 사료되며, 만약 HCl (g)만이 CaCO_3 , MgO 와 반응하고 NH_3 (g)는 반응하지 않고 남는 것으로 가정한다면 위의 반응은 다음과 같은 단계반응으로 나누어 볼 수 있다.



그러나 HCl (g)만에 의해 염소화반응이 진행되는 경우 (4), (5)의 경우로 고려될 수 있겠으나 NH_4Cl 의 분해에 의한 NH_3 (g)의 존재하에서의 염소화반응은 HCl (g)만에 의한 염소화반응과 비교하여 다른 반응도 수반할 것으로 사료되며 따라서 다음과 같은 반응도 일어날 수 있다. 이 반응은 마그네슘의 경우 (6)-(11)식으로 표현할 수 있으나, 칼슘의 경우는 마그네슘의 경우와 다르게 (5)식의 역반응인 (12)식으로 표현될 수 있다[10-13].

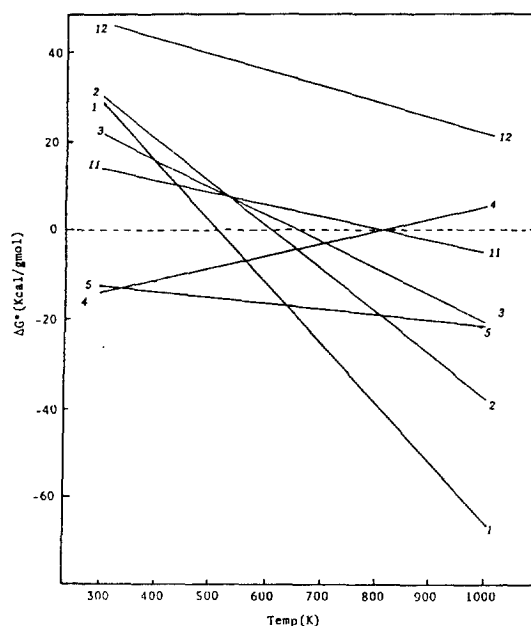
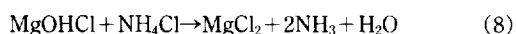
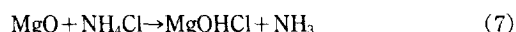
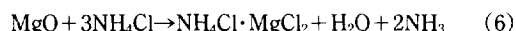
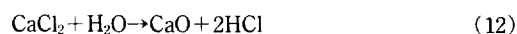
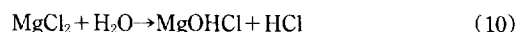


Fig. 3. Standard free energy changes for the reaction[14, 15].



반응생성물들은 반응온도가 높아지거나 반응시간이 증가함에 따라 마그네슘의 경우는 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgO}$ 로 되고 칼슘의 경우는 $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaO}$ 의 형태로 변해갈 것으로 예상할 수 있다. 따라서 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2$, MgOHCl 은 저온이나 짧은 반응시간의 경우에 주로 생성될 것이며 MgCl_2 는 보다 높은 온도에서 생성되며 MgO 는 MgOHCl 및 MgCl_2 의 분해에 의해 생긴다. 그러나 CaCl_2 는 거의 모든 온도에서 생기는 것으로 볼 수 있으며 CaO 는 CaCl_2 의 분해에 의해 생김을 예상할 수 있다. 이상의 반응 중 (9)의 열분해반응 및 (10)-(12)의 가수분해반응은 원하는 생성물인 칼슘과 마그네슘 염화물의 생성을 저하시키는 반응들이다.

Fig. 3은 (1)-(5), (11), (12)의 반응들에 따른 표준 자유에너지 변화량[14-16]을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 MgO 와 NH_4Cl 의 반응 (2)에서 MgO 는 약 325°C 이상에서나 염화암모늄에 의해 염소화되어 마그네슘 염화물의 생성이 가능한 것으로 나타나고, CaCO_3 와 NH_4Cl 의 반응 (1)에서 CaCO_3 는 약 50°C 이상에서 염화암

Table 1. Chemical analysis of dolomite

Comp.	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ig. loss
(%)	29.54	21.62	1.02	0.25	0.56	47.01

모늄에 의해 염소화되어 칼슘염화물의 생성이 가능한 것으로 나타난다. 따라서 NH₄Cl이 분해되어 NH₃(g)와 HCl(g)이 생성되면 반응(4)와 (5) 같이 CaCO₃와 MgO는 HCl(g)에 의해 염소화가 진행될 수 있으므로 325℃ 이상의 조건이 아니더라도 칼슘과 마그네슘 염화물의 생성이 가능함을 알 수 있다.

3. 시료 및 실험

3-1. 시료

본 실험에 사용한 시료인 dolomite는 충청북도 제천군 산이며 ball mill에서 1시간 단위로 분쇄한 후, sieve를 이용하여 각 입도별로 분리하였다. 이것을 110℃ air bath에서 2시간 동안 수분을 제거한 뒤 desiccator에 보관하여 사용하였다. 또한 carrier gas인 N₂ gas는 시판용으로 순도 99.9%의 것이며 습식 및 건식 세척병으로 수분을 제거한 뒤 사용하였다. 염소화제로 사용한 NH₄-Cl은 일본 Crown사의 특급시약이었으며, 이것도 또한 같은 desiccator에 보관하여 사용하였다.

Table 1은 정량분석화합 및 KS에 준하는 방법[18, 19]에 따라 분석한 dolomite의 화학분석치이다.

3-2. 실험장치

본 실험에 사용한 반응장치는 내경이 2.8 cm, 길이가 100 cm인 quartz tube로 관상로의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하였으며 참고문헌[17]에 발표된 것과 동일하다.

3-3. 실험방법

실험방법도 참고문헌[17]에서와 같고 다만 시료만이 dolomite와 NH₄Cl로 대체되었다. 반응종료 후 반응 boat 중의 반응생성물을 물로써 용출시켜 filter paper로 되도록 빠르게 여과하고 여액을 500 ml volumetric flask에 담아 표시까지 묽힌다. 그 중 100 ml를 분취하여 EDTA를 사용하는 화학분석에 의해 Mg와 Ca분의 추출율을 측정하였다[18, 19]. 여기서 dolomite 중의 불순물인 Fe₂O₃는 반응동안 volatile한 FeCl₃로서 제거되어지며 또한 Al₂O₃와 SiO₂는 NH₄Cl과의 반응성이 없어 미반응상태로 filter과정에서 불용물질로서 제거되어졌다. 여기서 추출율은 다음과 같이 정의한다.

$$\text{Mg 추출율}(\%) = \frac{\text{반응생성물 중에서 물에 용해된 Mg량}}{\text{시료 dolomite 중의 Mg량}} \times 100$$

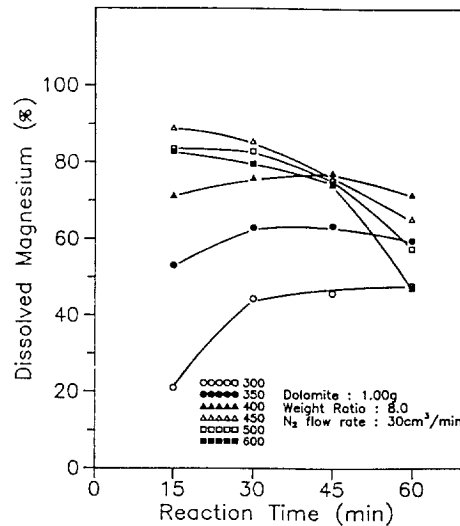


Fig. 4. Effect of temperature and time on the reaction of dolomite with NH₄Cl.

$$\text{Ca 추출율}(\%) = \frac{\text{반응생성물 중에서 물에 용해된 Ca량}}{\text{시료 dolomite 중의 Ca량}} \times 100$$

$$\text{Ca 추출율}(\%) = \frac{\text{반응생성물 중에서 물에 용해된 Ca량}}{\text{시료 dolomite 중의 Ca량}} \times 100$$

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응온도와 반응시간이 추출율에 미치는 영향

반응 변수들 중 반응온도와 시간이 반응에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 예비실험으로부터 확인하였는 바 먼저 이 두 가지 변수를 변화시키면서 dolomite의 염소화반응에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 4 및 5는 예비실험 및 T.G./D.T.A. 결과로부터 dolomite 대비 NH₄Cl의 무게비를 8.0으로 고정하고 반응온도를 300℃에서 600℃까지 변화시키면서 반응시간에 따른 마그네슘추출율과 칼슘추출율을 조사한 것이다. 먼저 Fig. 4에서 보면 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 마그네슘추출율은 반응시간이 경과함에 따라 300℃에선 반응시간 1시간 이후에도 계속된 증가를 보이고 있음을 볼 수 있다. 비록 이 온도가 염화암모늄이 모두 분해될 수 있는 온도이긴 하지만 본 시료의 이론적인 무게비가 1.14정도임을 감안할 때 과량의 염화암모늄으로 인해 그 분해 및 분해생성물의 확산속도의 지연으로 말미암아 dolomite와 NH₄Cl의 분해생성물들 간의 반응이 늦게 일어나기 때문에 반응 초기의 추출율이

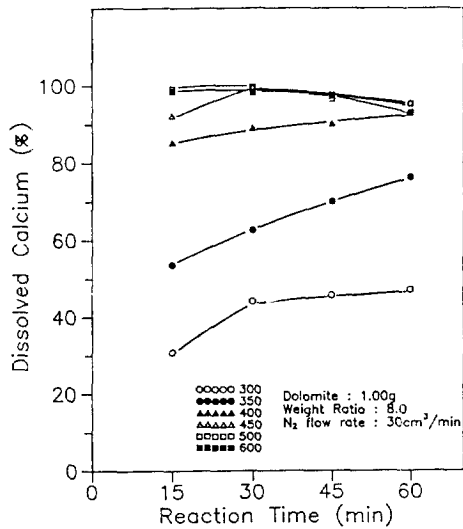


Fig. 5. Effect of temperature and time on the reaction of dolomite with NH_4Cl .

낮고 1시간 까지도 지속적으로 추출율이 증가하고 있다고 볼 수 있다.

300°C 이상의 온도에서는 일정시간 경과 후 마그네슘추출율이 감소하고 있음을 볼 수 있으며, 반응온도가 증가할수록 최고점에 도달하는 시간이 단축되어짐을 볼 수 있다. 350°C와 400°C의 경우는 반응시간 45분에서 최고 추출율을 나타낸 후 그 이상의 시간에서는 점차 감소함을 보이고 있으며, 450°C, 500°C와 600°C의 경우는 반응시간 15분에서 최고 추출율에 도달한 후 감소하는 경향을 보이고 있으며 이의 감소폭은 350°C와 400°C에 비해 상당히 커짐을 볼 수 있다.

또한 450°C의 경우 500°C와 600°C 보다 전 반응시간에 걸쳐 높은 마그네슘추출율을 보이고 있으며 반응시간 45분 이후에 400°C 보다 낮은 마그네슘추출율을 보이고 있는 것은 반응도중 생성된 반응생성물이 반응시간이 경과하거나 고온으로 갈수록 앞서 이론적 고찰에서 살펴본 반응생성물의 열분해(9) 및 가수분해반응(11)에 의한 것으로 사료된다.

먼저 반응온도가 높아짐에 따라 최고점에 도달하는 시간이 짧아지는 현상은 dolomite와 NH_4Cl 의 반응은 일단 NH_4Cl 의 분해가 진행되어야 촉진될 수 있는 것이므로 반응온도가 고온이 될수록 NH_4Cl 의 분해속도가 빨라지고, 이러한 NH_4Cl 의 분해속도 증가는 전체 반응을 빠르게 진행시키기 때문이다. 또한 고온에서 그 초기속도는 빨라지지만 500°C, 600°C의 경우 최고 추출율이 450°C 보다 적게 얻어지는 까닭은 앞서 이론적 고찰에서 보인 (11)의 가수분해반응을 촉진시키고 또한

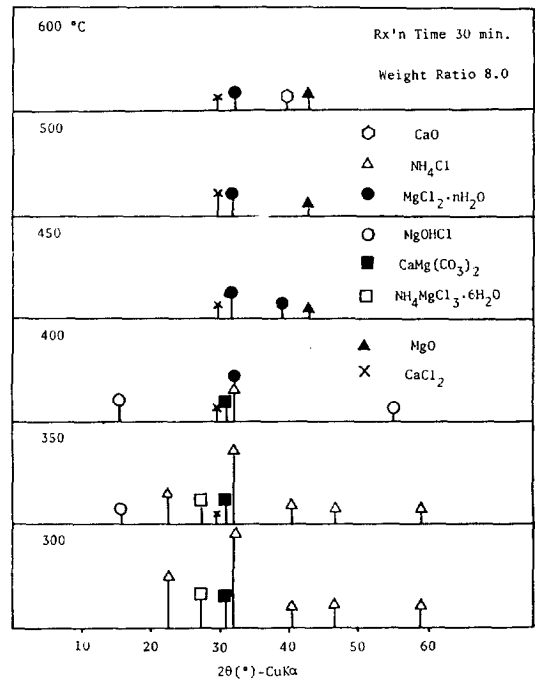


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the reaction products by the reaction of dolomite with NH_4Cl at various temperature.

(9)의 열분해반응을 촉진시키기 때문으로 사료된다.

또한 칼슘추출율에 있어서는 Fig. 5에서 보듯이 반응온도가 증가함에 따라 계속된 칼슘추출율의 증가를 보이고 있으며 300°C부터 400°C까지는 반응시간이 경과함에 따라서 칼슘추출율이 계속 증가함을 보이고 있으나 450°C부터 600°C까지는 마그네슘추출율과는 달리 일정 추출율에 도달한 후 반응시간이 경과해도 추출율 감소가 거의 일어나지 않음을 볼 수 있다.

먼저 반응온도가 증가할수록 계속된 칼슘추출율 증가를 보이고 있는 것은 반응온도가 증가함에 따라 염화암모늄의 분해가 활발해지며 이와 더불어 반응생성물의 생성이 촉진되기 때문으로 사료되며 반응시간이 경과함에 따라 마그네슘추출율과 같은 추출율 감소현상을 보이지 않는 것은 CaCl_2 의 가수분해반응이 MgCl_2 의 열분해 및 가수분해반응에 비하여 거의 일어나지 않기 때문으로 사료된다.

반응시 생성되었던 H_2O 에 의한 CaCl_2 의 가수분해 영향을 살펴보기 위해 CaCl_2 에 H_2O 를 붙여 넣으며 열처리한 결과 CaO 로의 가수분해는 MgCl_2 보다는 훨씬 적게 일어남을 확인하였다.

Fig. 6은 이러한 반응 경향성에 대해 마그네슘추출율, 칼슘추출 및 반응생성물 형태와의 상관성을 조사하

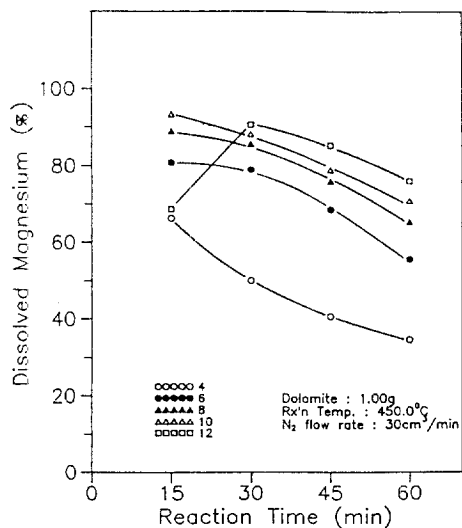


Fig. 7. Effect of weight ratio(NH_4Cl /dolomite) and time on the reaction of dolomite with NH_4Cl .

고자 각 조건하에서 얻은 생성물의 X-선 회절분석 결과이다.

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 반응온도 300°C 와 350°C , 400°C 의 주 생성물은 NH_4MgCl_3 , MgOHCl , MgCl_2 이며, 반응온도 450°C , 500°C 에서의 주생성물은 MgCl_2 , MgO , CaCl_2 이고 600°C 에서는 CaO 의 생성을 나타내고 있다. 이와 같은 사실로 앞서 이론적 고찰에서의 (4)-(12)의 반응이 진행될 것으로 사료된다. 따라서 이상의 고찰에서 볼 때 NH_4Cl 에 의한 dolomite의 염소화반응에서 지나친 고온의 반응조건이나 장시간의 반응조건은 추출율 감소의 원인인 (9)-(11) 반응을 가속화하므로 본 실험의 범위에서는 반응온도 450°C , 반응시간 30분의 조건이 적당하다.

4-2. 무게비 [NH_4Cl /Dolomite]가 추출율에 미치는 영향

앞서 4-1의 결과로부터 마그네슘추출율은 반응온도 450°C , 반응시간 15분, 무게비 8.0에서 최고 추출율을 보였으며, 칼슘추출율은 반응온도가 증가할수록 증가하였으나, 본 실험에선 칼슘추출율의 차이가 450°C , 500°C , 600°C 에서 거의 없어 반응온도를 450°C 로 고정시키고 무게비를 4.0에서 12.0까지 변화시키며 반응시간에 따른 마그네슘추출율과 칼슘추출율의 변화를 조사하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 무게비 4부터 10까지는 무게비 증가에 따라 마그네슘추출율은 증가하고 있음을 보이고 있다. 그러나 모두 공히 반응시간이 증가함에 따라 점차 그 추출율이 감소하는 동일경향성을 보이고 있다. 무게비

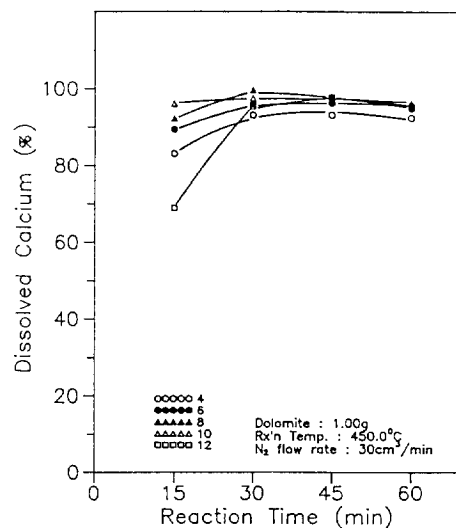


Fig. 8. Effect of weight ratio(NH_4Cl /dolomite) and time on the reaction of dolomite with NH_4Cl .

증가에 따른 마그네슘추출율 증가는 염화암모늄의 분해온도와 비교해 볼 때 반응온도 450°C 는 염화암모늄의 분해가 활발하여 무게비 증가에 따라 마그네슘추출율이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 반응시간이 경과함에 따라 공히 감소하는 경향을 보이는 것은 앞서 이론적 고찰에서 살펴본 바와 같이 반응온도 450°C 는 반응생성물의 열분해반응(9)과 가수분해반응(11)이 진행되기에 충분한 온도로서 반응시간이 경과함에 따라 추출율 감소가 일어남을 알 수 있다. 그러나 무게비 12의 경우 반응시간 15분에서 다른 무게비보다 낮은 추출율을 보이는 것은 본 실험장치상에 있어 NH_4Cl 및 dolomite의 분해압 문제로 생각되나 아직 명확한 규명은 하지 못하였다. 그러나 반응시간 30분까지 급격히 증가하여 다른 무게비보다 높은 추출율을 보이며 반응시간 30분 이후에는 다른 무게비의 경우와 마찬가지로 열분해반응(9)과 가수분해반응(11)으로 인해 무게비 4, 6, 8, 10의 경우와 동일한 경향을 보이는데 것으로 사료된다.

한편 칼슘의 추출율에 있어서는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 무게비 12를 제외하고 반응시간 15분에서는 마그네슘추출율의 경우와 유사하게 무게비 증가에 따라 칼슘추출율의 증가를 보이고 있으나 반응시간 30분 이후에서는 마그네슘추출율의 경우와는 달리 반응시간 경과에 따라 추출율 감소가 거의 없으며 무게비 변화에 따라 서로 큰 차이가 없음을 보이고 있다. 이는 앞서 이론적 고찰 및 4-1에서 살펴본 마그네슘추출율의 열분해반응과 가수분해반응에 비해 칼슘생성물의 가수분해반응(12)이 거의 일어나지 않기 때문으로 사료된다.

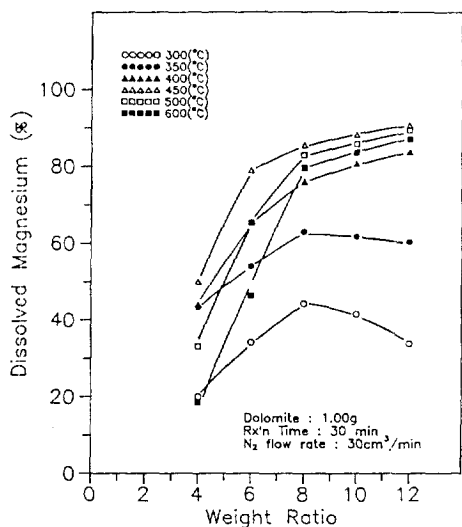


Fig. 9. Effect of weight ratio(NH_4Cl /dolomite) and temperature on the reaction of dolomite with NH_4Cl .

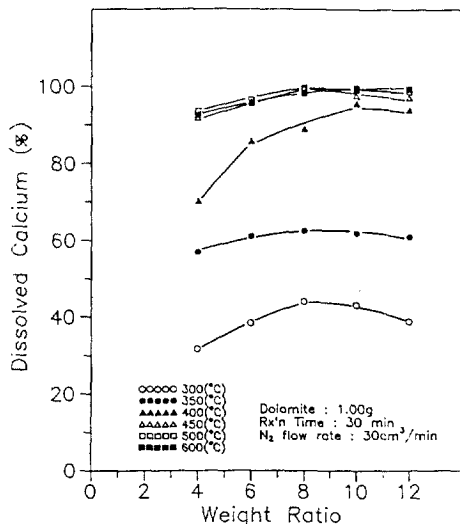


Fig. 10. Effect of weight ratio(NH_4Cl /dolomite) and temperature on the reaction of dolomite with NH_4Cl .

4-3. 무게비와 반응온도가 추출율에 미치는 영향

Fig. 9 및 10은 반응온도와 무게비변화에 따른 마그네슘추출율 및 칼슘추출율을 조사한 것이다. Fig. 9에서 보이는 바와 같이 낮은 무게비인 4.0에서 볼 때 300°C에서는 dolomite의 분해가 거의 없어 낮은 추출율을 보이나 그 이상의 온도인 350°C와 400°C는 500°C와 600°C보다 높은 마그네슘추출율을 보이고 있는 것은 500°C와 600°C에서는 반응생성물의 역반응인 가수분해반응

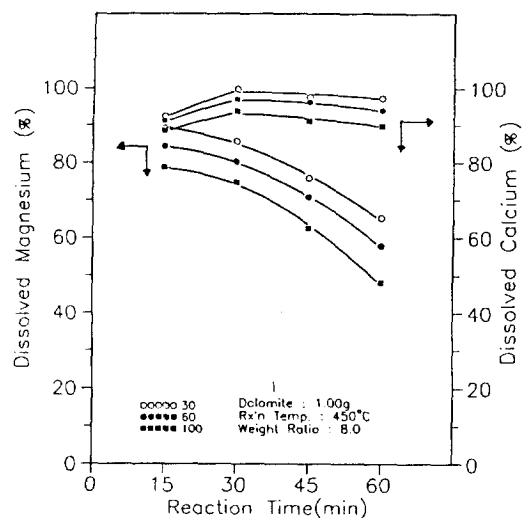


Fig. 11. Effect of flow rate on the reaction of the dolomite with NH_4Cl .

및 열분해반응이 가속화되기 때문이다. 그러나 무게비가 증가할수록 300°C와 350°C를 제외한 모든 온도에서 마그네슘추출율은 증가되어짐을 볼 수 있다. 반응온도 300°C와 350°C는 반응온도 450°C에 대한 4.2의 무게비 12의 경우와 동일한 형태로 무게비 10 이상에서 NH_4Cl 및 dolomite의 분해압의 영향으로 사료되나 명확한 규명은 하지 못하였다. 그러나 반응온도 500°C와 600°C가 450°C와 비교해 낮은 추출율을 보이는 것은 앞서의 이론적 고찰에서의 가수분해반응 및 열분해반응이 보다 빨리 진행되기 때문으로 사료된다.

한편 칼슘추출율에 있어서는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 300°C와 350°C에서는 낮은 추출율을 보이고 있으며, 무게비가 증가할수록 증가하다가 무게비 8 이상에서는 감소하는 현상을 보이고 있다. 또한 반응온도 400°C에선 300°C와 350°C보다 높은 온도이긴 하나 가수분해반응(12)이 일어나기에는 낮은 온도로서 무게비 10 까지도 계속 증가하다 무게비 12에서는 감소함을 보이는 것은 앞서 300°C의 마그네슘추출율과 동일한 결과로 사료된다.

그러나 그 이상의 온도인 반응온도 450°C, 500°C와 600°C에서는 일정 추출율에 도달한 후 추출율의 차이 및 감소현상을 보이지 않는 것은 앞서 이론적 고찰에서의 CaCl_2 의 가수분해반응이 거의 일어나지 않기 때문으로 사료된다. 따라서 본 실험조건에서는 시료 1.00g에 대해 염화암모늄의 무게비가 8.0이 적당할 것으로 사료된다.

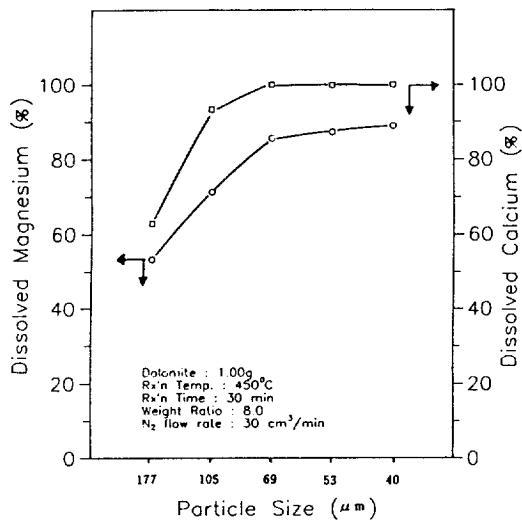


Fig. 12. Effect of particle size on the reaction of dolomite with NH_4Cl .

4-4. 유량변화가 추출율에 미치는 영향

Fig. 11은 유량변화가 마그네슘추출율 및 칼슘추출율에 미치는 영향을 조사한 것으로서 Fig. 11에 나타난 바와 같이 마그네슘추출율은 각 반응시간에서 유량증가에 따라서 약간씩 감소하는 경향을 보이는 것은 유량증가에 따라서 NH_4Cl 분해생성물의 빠른 배출로 인하여 시간이 경과함에 따라 앞서 이론적 고찰에서의 (9), (11)의 열분해반응 및 가수분해반응을 수행함으로 사료된다.

그러나 칼슘추출율은 유량증가와 시간증가에 따라서 거의 추출율의 감소를 보이지 않는다. 이와 같은 현상은 앞서 예상한 바와 마찬가지로 마그네슘의 열분해 및 가수분해반응에 비하여 칼슘의 가수분해반응이 거의 일어나지 않은 것으로 사료되며 칼슘추출율에 있어서 유량의 영향은 거의 없는 것으로 생각되며 따라서 본 실험의 조건에서는 유량 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이 적합하다.

4-5. Dolomite 입자 크기가 추출율에 미치는 영향

Fig. 12는 dolomite 입도의 영향을 반응온도 450°C , 반응시간 30분, N_2 gas 유량 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, dolomite에 대한 NH_4Cl 의 무게비를 8.0으로 고정시키고 입도변화에 따른 마그네슘추출율 및 칼슘추출율을 조사한 것이다.

Fig. 13의 마그네슘추출율에서 보면 추출율은 입도의 변화에 따라서 매우 크게 변하고 있으며 입자의 크기가 작을수록 높은 추출율을 보이고 있는데 평균입경 $177 \mu\text{m}$ 의 경우는 추출율이 50% 정도로 매우 낮고 $69 \mu\text{m}$ 의 경우도 85% 정도로 높다. 그러나 칼슘추출율에서 보면 평균입경 $177 \mu\text{m}$ 의 경우는 62% 정도로 낮으나 $69 \mu\text{m}$ 의

경우는 거의 100% 가까우므로 $69 \mu\text{m}$ 입도면 충분할 것으로 사료된다. 본 실험의 반응적정조건인 반응온도 450°C , 반응시간 30분, N_2 gas 유량 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, dolomite에 대한 NH_4Cl 의 무게비 8.0 및 평균입경 $69 \mu\text{m}$ 에서 마그네슘추출율은 85.48%이고, 칼슘추출율은 99.63%이었다.

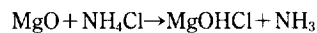
5. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 요약할 수 있다.

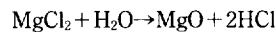
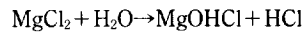
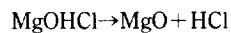
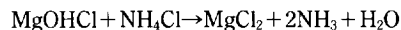
(1) Dolomite와 NH_4Cl 의 반응기구는 다음과 같이 제시될 수 있다.

(a) MgO 의 경우

$300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$

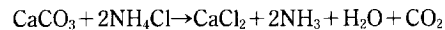


350°C 이상

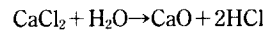


(b) CaO 의 경우

$300^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$



500°C 이상



(2) Dolomite와 NH_4Cl 의 반응에서 최적조건은 반응온도 450°C , 반응시간 30분, 무게비 8.0, N_2 gas flow rate $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, 평균입경 $69 \mu\text{m}$ 이었으며, 이 때 Mg 추출율은 85.48%이고 Ca 추출율은 99.63%이었다.

참고문헌

- Othmer, Kirk: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 12, 3rd ed. (1984).
- 상기남, 김동학, 이동진: 한국의 광물, 자원개발연구소, 158, 160, 212(1977).
- 이철우: 한국자원공학회(1990).
- Shreve, R. N.: "Chemical Process Industries", 2nd ed., McGraw Hill Book Company, 320-322(1958).
- Yonemasa, F. and Torao, F.: *Gypsum & Lime*, No. 94(1968).
- Chem. Eng. News*, 17(July, 1970).
- Chem. Eng. News*, 7(May, 1971).
- Hidehisa, H.: *Gypsum & Lime*, No. 146(1977).
- John, A. D.: "Lange's Handbook of Chemistry" (1985).

10. Lynn, S. and Forrester, R. C.: U.S.Pat., 3792153 (1974).
11. Araten, D. and Korob, F.: *Isr. J. Chem.*, **11**(5), 661 (1973).
12. Isihi, T., Shimada, S. and Furuichi, R.: 공업화학 잡지, **74**(10), 46(1971).
13. 이건직: 석사학위논문, 고려대학교 화학공학과(1988).
14. Kubaschewski, O., Evans, E. L. and Alcock, C. B.: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press (1967).
15. Stull, D. R. and Prophet, H.: "Janaf Thermochemical Tables", Washington(1971).
16. Wicks, C. E. and Block, F. E.: "Thermodynamic Properties of 65 Elements Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides", Bulletin 605, Bureau of Mines, Washington(1963).
17. Park, Y. S., Lee, C. T. and Yoo, Y. H.: *Hwahak Konghak*, **24**, 291(1986).
18. 박기채: 정량분석화학, 탐구당(1985).
19. KS E.3072.