

플라즈마열분해법에 의한 이산화지르코니움의 제조

장광남, 우영남

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《내화물공업을 발전시키는것은 금속공업, 건재공업, 화학공업, 기계공업을 비롯하여 나라의 전반적인 공업을 발전시키는데서 매우 중요한 의의를 가집니다.》(《김일성전집》 제75권 86페이지)

플라즈마열분해법은 2 000℃이상의 높은 플라즈마화염구역으로 지르콘알갱이들을 통과시켜 0.1s의 매우 짧은 시간동안에 지르콘을 열분해하여 이산화지르코니움을 생산하는 건식방법의 하나이다.[5] 이 방법은 다른 건식방법들에 비하여 전력소비가 적고 생산성이 높으며 공정이 비교적 간단하고 제품의 순도를 99%이상으로 쉽게 높일수 있는 방법이다.

우리는 내화물공업과 도자기공업을 비롯하여 여러 부문들에서 리용되고있는 이산화지르코니움을 플라즈마열분해법으로 제조하였다.

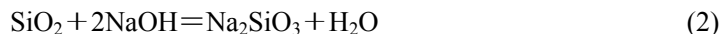
1. 기본원리와 방법

이산화지르코니움(ZrO_2)은 지르콘광($ZrSiO_4$)으로부터 얻는다.

ZrO_2-SiO_2 상태도에 의하면 지르콘광($ZrSiO_4$)은 1 775℃에서 ZrO_2 과 SiO_2 로 분해되며 2 700℃이상에서는 액체상태로 넘어간다.[2] 지르콘알갱이들을 1 775℃이상으로 가열하였다가 급랭시키면 무정형이산화규소의 피막으로 둘러싸인 0.1~0.2 μm 의 구형화된 단사정계의 이산화지르코니움이 형성된다.[4]



분해된 지르콘에서 SiO_2 은 130~145℃의 알카리수용액에 2h정도 침출시키면 규산나트륨으로 넘어가며 이것을 원심분리정제하여 순도높은 ZrO_2 을 얻을수 있다.



이와 같이 이산화지르코니움생산공정은 플라즈마고온분위기에서의 지르콘열분해공정과 분해된 지르콘의 알카리침출공정으로 이루어져있다.[1]

2. 플라즈마열분해로의 구조와 동작특성

플라즈마열분해로는 열분해로와 전원 및 조종부분으로 구성되어있다.

열분해로의 중심에는 직경이 35mm인 흑연음극이 수직으로 설치되어있고 음극아래 20mm 떨어진 위치에 직경이 35mm인 3개의 흑연양극이 수평으로 배치되어있으며 양극사이거리는 40mm이다.

직경이 100mm인 음극함과 직경이 300mm이고 길이가 400mm인 양극함, 음극으로부터 양극으로 플라즈마기체를 분사하는 분사노즐, 플라즈마고온화염으로부터 음극함과 양극함, 분사노즐을 보호하기 위한 냉각통로들이 장비되어있다.

플라즈마분사노즐에는 로의 중심축과 16~20°의 각을 이룬 3개의 원료주입구가 있고 열분해로의 옷부분에 원료통과 원료립자수송관들이 플라즈마분사노즐의 원료주입구들과 연결되어있다. 양극함밀에는 플라즈마화염속에 주입된 지르콘의 열분해반응이 진행되는 반응함이 설치되어있다. 양극함과 반응함은 다같이 펌프수를 통과시키기 위하여 벽을 2중으로 제작하였는데 내벽은 불수강으로, 외벽은 연강이나 불수강으로 할수 있다.

반응함의 내경은 500mm이고 길이는 1 500mm이다.

열분해반응거듭률을 높이려면 화염속에서의 립자체류시간이 될수록 길어야 하므로 화염의 길이가 길어야 한다. 반응함아래에 배풍통로를 설치하여 일정한 부압을 조성함으로써 플라즈마화염의 꼬리부분을 아래로 연장하였다.

알카리침출공정은 2단가열식교반장치로 구성하였는데 첫단에서는 두번째 단에서 리용한 가성소다(30~50%)를 침출액으로 리용하며 두번째 단에서는 새 가성소다용액으로 첫단에서 침출되지 않은 SiO₂을 규산나트륨으로 침출시킨다.

플라즈마열분해로의 분위기기체로는 아르곤, 메탄, 일산화탄소, 수소, 질소, 공기를 리용할수 있는데 우리는 운영이 편리한 공기를 분위기기체로, 원료립자들의 수송기체로 리용하였다.

열분해로의 최대출력은 65kW이며 전호전압은 130V(열린전압 320V), 전류는 500A이다.

플라즈마의 착화는 음극과 1~3mm정도 떨어진 보조전극에 3 000~6 000V의 고주파고압을 걸어주어 실현하였다.

플라즈마회리기체흐름속도는 회리실입구에서 23m/s이고 원료립자수송기체흐름속도는 플라즈마분사노즐의 원료주입구에서 약 6m/s이다.

지르콘광의 화학조성은 표 1과 같다.

표 1. 지르콘광의 화학조성(%)

ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
61.01	34.25	0.62	1.55	0.28	1.58	0.15

3. 지르콘립자들의 열분해률결정

지르콘립자들의 열분해률은 수송립자의 크기와 수송기체의 압력, 립자주입방법, 플라즈마출력 등 여러가지 인자들에 의존한다.

최적조건에서도 열분해과정에 일부 립자들은 해당한 온도까지 가열되지 못하며 따라서 완전분해되지 않는다. 부분적으로 분해된 지르콘에서는 SiO₂이 침출되지 않으며 제품속의 SiO₂량도 많아진다. 그러므로 제품의 순도는 열분해률에 의존한다.

열분해률결정방법에는 밀도측정법과 현미경관찰법, 화학적방법이 있다.

우리는 밀도측정법으로 열분해률을 결정하였다.

플라즈마화염속에서 지르콘은 열분해과정에 약 5%의 체적팽창이 일어나며 따라서 밀도가 변하게 된다. 지르콘의 밀도는 4.65~4.78g/cm³이며 완전분해된 지르콘의 밀도는 3.54g/cm³이다.[3]

만일 플라즈마열분해과정에 시료의 화학조성이 변하지 않고 다른 물질에 의한 오염이 없다면 열분해률(%)은 다음식으로 계산할수 있다.

$$\eta_{\text{분}} = \frac{\rho_{\text{ZrSiO}_4} - \rho_{\text{DZ}}}{\rho_{\text{ZrSiO}_4} - \rho_{\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2}} \times 100 \quad (3)$$

여기서 ρ_{ZrSiO_4} 은 지르콘광의 밀도, ρ_{DZ} 는 열분해물의 밀도, $\rho_{\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2}$ 은 열분해물중에서 완전열분해된 지르콘의 밀도이다.

지르콘립자의 크기가 $88 \sim 150 \mu\text{m}$ 이고 전호전압이 130V, 전호전류가 500A, 수송기체의 흐름속도가 6m/s일 때 열분해물의 밀도를 측정하여 열분해률을 결정하였다.(표 2)

표 2. 플라즈마화염속에서의 열분해률

$\rho_{\text{ZrSiO}_4} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{DZ}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta / \%$
4.65	3.54	3.68	87

2단가열교반기에서 30~50%의 NaOH로 침출시켜 제조한 이산화 지르코늄의 순도(ξ)를 다음식으로 결정하였다.

$$\xi = \frac{123.22/183.22}{(1-\eta)+123.22\eta/183.22} \quad (4)$$

계산된 이산화지르코늄의 순도는 94%이다.

맺 는 말

플라즈마열분해법에 의한 이산화지르코늄생산공정을 확립하고 65kW의 로출력에서 지르콘광의 열분해률과 제품의 순도를 결정하였다. 열분해률은 원료수송기체의 흐름속도가 6m/s일 때 약 87%로서 비교적 높으며 이때 제품의 순도는 약 94%로서 내화재료와 도자기재료로 리용할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 장광남 등; 조선민주주의인민공화국 과학원통보, 2, 57, 주체104(2015).
- [2] P. H. Wilks; Chem. Tech., 3, 7, 31, 1972.
- [3] W. Lowrence et al.; U.S. Patent 3661764, 1972.
- [4] Alexander Fridman; Plasma Chemistry, Oxford University, 477~479, 2008.
- [5] S. Devic et al.; Ironmaking and Steelmaking, 30, 1, 57, 2003.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

Manufacture of Zirconium Oxide by Plasma Thermal Dissociation Method

Jang Kwang Nam, U Yong Nam

In the manufacture of zirconium oxide by plasma thermal dissociation method, the yield of thermal dissociation is comparatively high as about 87% when the flow rate of carrier gas is 6m/s. Then the impurity of product is about 94%, so that zirconium oxide can be used as fireproof and ceramic materials.

Key words: plasma thermal dissociation, zirconium oxide