

탄소가 첨가된 지르콘광의 염화반응에 대한 열역학적해석

장명수, 장광남

지르콘광을 분해시켜 금속지르코늄의 원료인 사염화지르코늄을 제조하는 기본방법은 염화법이다.[1 2] 이 방법을 리용하는데서 중요한것은 염화반응들을 열역학적으로 해석하여 그 물림새를 명확히 밝히는것이다.

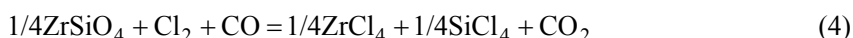
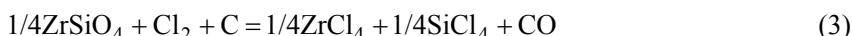
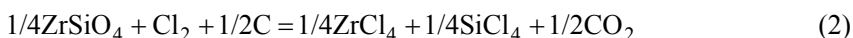
우리는 화학열역학계산프로그램(《HSC 6.0》)을 리용하여 탄소가 첨가된 지르콘광($ZrSiO_4$)에서 일어나는 염화반응에 대한 열역학적해석을 하였다.

1. 탄소가 첨가된 지르콘광에서의 염화반응

지르콘광의 염화반응은 다음과 같이 쓸수 있다.



탄소를 환원제로 첨가한 경우에는 지르콘광의 염화반응이 다음과 같이 일어난다.



반응 (1)–(5)에서 온도에 따르는 Cl_2 의 표준깁즈에너르기변화($\Delta G_{Cl_2}^0$)는 그림 1과 같다.

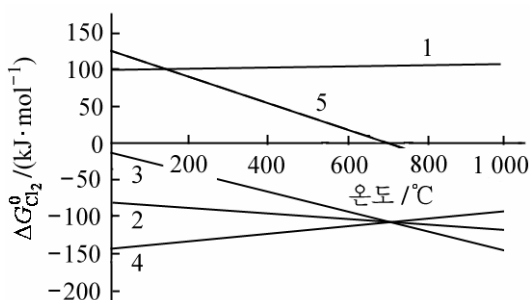


그림 1. 반응 (1)–(5)에서 온도에 따르는
 Cl_2 의 표준깁즈에너르기변화
1–5는 각각 반응 (1)–(5)에 해당됨.

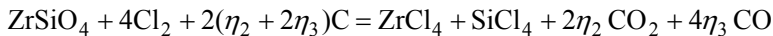
그림 1에서 보는바와 같이 고찰하는 온도범위에서 반응 (1)의 $\Delta G_{Cl_2}^0$ 은 모두 정의 값을 가진다. 이로부터 탄소를 첨가하지 않은 경우에는 지르콘광의 염화반응이 일어나지 않는다는것을 알수 있다. 한편 그림 1로부터 반응 (2)와 (3)이 모두 사염화지르코늄을 생성시키는 방향으로 일어난다는것 즉 탄소를 환원제로 첨가하면 지르콘광을 직접 염화시켜 사염화지르코늄을 얻을수 있다는것을 알수 있다.

또한 그림 1로부터 온도가 700℃이하일 때에는 반응 (2)와 (4)가 반응 (3)보다 더 잘 일어나고 700℃이상일 때에는 반응 (3)이 반응 (2)와 (4)보다 더 우세하게 일어난다는 것을 알 수 있으며 따라서 반응온도에 따라 생성물에는 CO₂ 과 CO가 각이한 함량으로 포함된다고 추정할 수 있다.

2. 탄소가 첨가된 지르콘광의 염화반응계에서 평형조성의 변화

탄소가 첨가된 지르콘광의 염화반응계에서 평형조성의 변화를 고찰하는 것은 반응온도에 따르는 CO₂ 과 CO의 생성률을 확정하고 그에 따르는 이론적인 탄소소비량을 결정하는데서 필수적이다.

탄소가 첨가된 지르콘광의 염화과정에 반응 (2)와 (3)은 동시에 일어나지만 온도에 따라 각이한 정도로 진행된다. 그러므로 평형상태에서 총반응식은 다음과 같이 표시할 수 있다.



여기서 η_2 와 η_3 은 각각 평형상태에서 반응 (2)와 (3)이 차지하는 몫이다.

탄소가 첨가된 지르콘광의 염화반응계(표준압력조건)에서 온도에 따르는 평형조성의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2로부터 온도에 따르는 η_2 와 η_3 을 결정하고 그 값들에 기초하여 지르콘광 1mol당 이론적인 탄소소비량을 계산한 결과는 표와 같다.

표로부터 각이한 온도에서 탄소가 첨가된 지르콘광을 염화시키는데 필요한 이론적인 탄소소비량을 알 수 있다.

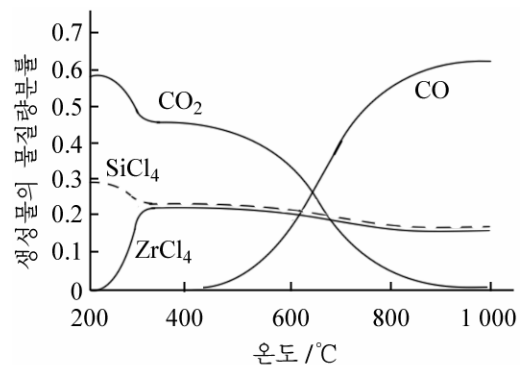


그림 2. 탄소가 첨가된 지르콘광의 염화반응계(표준압력조건)에서 온도에 따르는 평형조성의 변화

표. 지르콘광 1mol당 이론적인 탄소소비량계산결과

온도/℃	400	500	600	700	800	900	960	1 000
η_2	0.987	0.910	0.659	0.286	0.073	0.017	0.007	0.004
η_3	0.013	0.090	0.341	0.714	0.927	0.983	0.993	0.996
지르콘광 1mol당 이론적인 탄소소비량/mol	2.02	2.18	2.68	3.42	3.86	3.96	3.98	4.00

맺 는 말

1) 탄소를 환원제로 첨가하면 지르콘광을 직접 염화시켜 사염화지르코늄을 얻을 수 있다.

2) 각이한 온도에서 지르콘광을 염화시키는데 필요한 이론적인 탄소소비량을 결정하였다.

참 고 문 헌

- [1] M. H. Jazini; Metall. Mater. Trans. B, 41, 248, 2009.
- [2] 熊炳昆; 锆铅冶金, 冶金工业出版社, 215~256, 2002.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Thermodynamic Analysis on the Chlorination Reaction of Zircon Added Carbon

Jang Myong Su, Jang Kwang Nam

If carbon is added as the reducer, zircon can be chlorinated directly and therefore zirconium tetrachloride can be obtained.

We determined the amounts of carbon for the chlorination of zircon at the different temperatures theoretically.

Keywords: zircon, carbon, chlorination