

알카리소결법에 의한 옥시염화지르코니움제조

리남진, 장광남

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《현시대는 과학기술의 시대이며 과학기술의 발전수준은 나라의 종합적국력과 지위를 규정하는 징표로 됩니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 38페이지)

옥시염화지르코니움은 지르칼로이 합금제조공정 즉 Zr/Hf분리공정에 공급하는 지르코니움중간화합물인것만큼 그것의 순도는 합금의 순도에 직접적인 영향을 미친다.[1, 2]

론문에서는 알카리소결법을 리용하여 지르콘광으로부터 순도가 높은 옥시염화지르코니움을 얻기 위한 합리적인 제조방법에 대하여 고찰하였다.

실 험 방 법

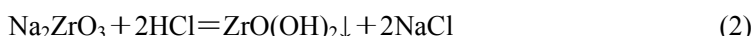
지르콘광의 알카리소결법에는 가성소다소결법과 탄산소다소결법이 있다.

론문에서는 가성소다소결법을 리용한 옥시염화지르코니움제조방법을 고찰하였다. 지르콘광의 알카리소결은 소결반응과정에 원료속의 Zr과 Si를 분리하자는데 그 목적을 두고있다.

가성소다소결법에서 반응식은 다음과 같다.[2]



지르콘광(60% ZrO_2) 400g을 일정한 량의 가성소다와 혼합하여 용융조에 넣고 반응온도를 올린 다음 용융물이 소결되어 굳어지는 온도까지 20~30r/min의 속도로 서서히 교반하고 온도를 650~750°C구간에서 변화시키면서 지르콘산나트륨의 최적형성온도를 확정하였다. 이때 온도는 약 700°C이고 이 온도에서 유지시간은 1.5~2h이다. 그다음 약 90~100°C의 물로 소결물을 침출하면 지르콘산나트륨은 고체잔사로 남고 용액상태의 물유리가 형성된다. 고액분리를 진행하고 고체잔사를 탈이온수로 충분히 세척한 다음 건조시킨 지르콘산나트륨을 산침출공정에서 다음의 반응들을 통하여 옥시염화지르코니움을 얻는다.



산침출은 반응온도 70~80°C에서, 교반속도 150r/min, 염산의 농도 23%에서 30min동안 진행하였다.

실험결과 및 해석

질량비의 영향 지르콘광의 알카리용융분해률에 미치는 가성소다/지르콘광의 질량비의 영향을 고찰하기 위하여 반응온도를 700°C로 고정하고 질량비를 0.4~1.4까지 변화시키면서 반응생성물에서 지르코니움의 거동률을 측정하였다. 측정은 X선형광분석기

(《ZSX-PrimusⅢ》)로 알카리용융반응에서 생성된 지르콘산나트륨에서 Zr의 함량을 결정하는 방법으로 진행하였다. 분석결과 반응온도 700℃에서 가장 합리적인 NaOH/ZrSiO₄의 질량비는 1.4이다.(그림)

반응온도의 영향 지르콘광의 알카리용융분해에 미치는 반응온도의 영향을 고찰하기 위하여 NaOH/ZrSiO₄의 질량비를 1.4로 고정하고 반응온도를 500~800℃구간에서 변화시키면서 반응생성물에서 지르코늄의 거둢률을 측정하였다.

측정은 우와 같은 분석방법을 리용하였다.

실험결과 지르코늄거둢률이 최대가 되는 온도는 700℃이며 그 이상의 온도에서는 거둢률변화가 없었다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 지르코늄 거둢률변화를 보면 반응초기에는 거둢률이 급격히 증가하였지만 1.5h이후에는 거둢률에서의 변화가 나타나지 않았다. 그러므로 최적반응시간은 1.5h이라는것을 알수 있다.

반응생성물로부터 Si의 물침출조건 지르콘광의 알카리소결물을 물로 침출하면 소결물속의 Si와 파잉의 알카리를 제거할수 있다. 이때 물유리는 액상으로, 지르콘산나트륨은 고체잔사로 남게 된다. 실험결과로부터 물의 침출온도는 90~100℃, 교액비는 1 : 5, 침출시간은 약 40min, 침출회수는 5회로 선정하는것이 합리적이였다. 알카리소결물을 물로 침출한 다음 려과하여 Na₂ZrO₃과 물유리용액을 분리하였다.

지르콘산나트륨으로부터 옥시염화지르코늄의 제조조건 반응식 (2)에 따르는 지르콘산나트륨의 최적산침출조건이 23% HCl인 경우 시료와 염산과의 질량비 1 : 4, 반응온도 70~80℃, 교반속도 150r/min이다.

표. 옥시염화지르코늄의 X선형광분석결과

성분	상대함량 /질량%	성분	상대함량 /질량%
ZrO ₂	96.768 3	Fe ₂ O ₃	0.047 5
CaO	0.036 8	Al ₂ O ₃	0.023 7
Na ₂ O	0.274 5	TiO ₂	0.012 4
HfO ₂	1.407 2	P ₂ O ₅	0.016 4
Cl	1.155 5	K ₂ O	0.062 9
SiO ₂	0.077 7	MnO	0.036 3
MgO	0.051 0	SrO	0.034 3

서 ZrO₂의 함량은 96.76질량%로서 Zr/Hf분리공정에 리용할수 있다.

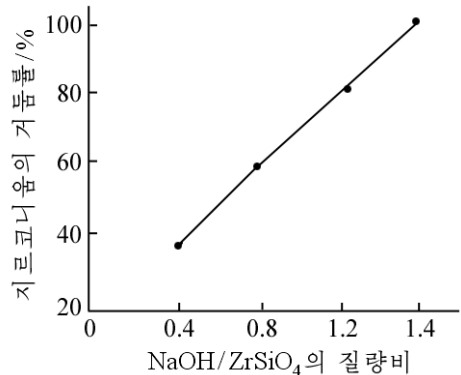


그림. NaOH/ZrSiO₄의 질량비에 따르는 지르코늄거둢률의 변화

맺 는 말

1) 지르콘광의 가성소다소결공정에서 가장 합리적인 반응온도는 700℃이며 NaOH/ZrSiO₄의 질량비는 1.4 그리고 반응시간은 1.5h이라는것을 밝혔다.

2) 23% HCl인 경우 지르콘산나트륨의 최적산침출조건은 시료와 염산과의 질량비 1 : 4, 반응온도 70~80℃, 교반속도 150r/min이다.

참 고 문 헌

[1] 김일성종합대학학보(자연과학), 56, 2, 96, 주체99(2010).

[2] Yoshikazu Kameshima et al.; J. Ceramics Society of Japan, 122, 1, 44, 2014.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Manufacture of Zirconium Oxychloride by Alkali-Sintering Method

Ri Nam Jin, Jang Kwang Nam

We established the main process for obtaining zirconium oxychloride from zircon by using sodium hydroxide-sintering method and found the optimal reaction conditions.

Key words : zirconium oxychloride, alkali-sintering method