

산화철과 탄산수소나트륨으로부터 가성소다의 제조

리설영, 윤명

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《앞으로 회망초를 가지고 가성소다를 더 많이 생산하여야 합니다. 가성소다는 화학공업의 기초원료라고 말할수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제25권 160~161페이지)

가성소다는 회망초로부터 석고를 분리한 망초용액을 전기분해하거나 Na_2SO_4 으로부터 Na_2S 또는 탄산소다를 얻고 그것을 다시 가성화하는 방법으로 얻을수 있다. 현재 세계적으로는 망초로부터 류안소다법에 의하여 탄산소다를 제조하며 석탄가스에 의하여 망초를 환원시켜 탄산소다를 얻고[1-4] 탄산소다와 산화철을 리용하여 가성소다를 제조하기 위한 연구[5-7]가 진행되고있다.

우리는 망초로부터 탄산소다를 생산하는 과정에 얻어지는 탄산수소나트륨을 산화철과 반응시켜 철산소다를 얻고 그것을 물작용분해시키는 방법으로 가성소다를 제조하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 망초로부터 탄산소다를 얻는 과정에 생긴 탄산수소나트륨(99%)을 리용하였다.

철을 질산에 작용시켜 질산철을 얻고 질산철에 가성소다를 넣어 수산화철을 얻은 다음 려과하고 300°C 에서 탈수시켜 산화철(III)을 제조하였다.

산화철(III)을 탄산수소나트륨(NaHCO_3)과 일정한 물질량비로 혼합하고 분쇄한 다음 적은 량의 물을 넣고 성형하였다. 다음 시료를 건조시켜 알루미늄도가니에 넣고 마플로(《SXL-1208》)에서 일정한 시간동안 소성하여 철산소다를 합성하였다. 시료를 식히고 분쇄한 다음 항온자력교반기(《81-2》)로 교반하면서 일정한 온도에서 일정한 시간동안 물로 침출하였다. 침출액을 수류뿔프(《SHB-III》)로 려과분리하여 가성소다용액을 얻었다. 가성소다용액을 분리하고 남은 산화철은 재리용하였다.

합성한 철산소다시료의 구조는 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 분석하였다.

얻어진 가성소다의 량은 산염기적정법으로 결정하였다. 적정용액은 분석순의 0.1mol/L HCl용액을 리용하였으며 알림약으로 페놀프탈레인과 메틸오렌지를 리용하였다.

실험결과 및 고찰

탄산수소나트륨과 산화철로부터 가성소다를 제조하는 과정은 두단계로 이루어진다. 1단계는 탄산수소나트륨과 산화철로부터 철산소다가 얻어지는 반응이다.



이 반응은 350°C 이상에서 $\Delta G < 0$ 이며 따라서 열력학적으로 가능하다.

얻어진 철산소다시료의 X선회절도형은 그림 1과 같다.

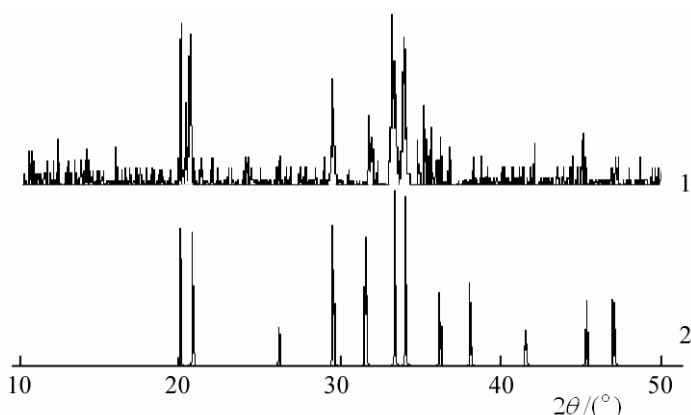
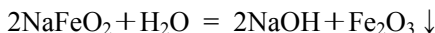


그림 1. 철산소다시료의 X선회절도형

1-시료, 2-표준도형, [Fe]/[Na] 1.5, 소성온도 800℃, 소성시간 1h

그림 1에서 보는바와 같이 합성한 철산소다의 XRD도형은 β -NaFeO₂의 표준도형(《JCPDF No. 13-521》)과 일치하였다.

2단계는 합성한 철산소다를 물과 반응시켜 가성소다와 산화철을 얻는 과정이다.



0~100℃에서 이 반응의 ΔG 값은 부이며 온도가 높아짐에 따라 절대값이 작아진다. 즉 이 반응은 방온도에서 진행될수 있으며 산화철은 다시 리용할수 있다.

소성온도의 영향 원료배합비([Fe]/[Na]) 1.5, 소성시간 1h, 철산소다 : 물=1 : 10, 침출온도 80℃, 침출시간 1h인 조건에서 소성온도에 따르는 거둢률변화는 그림 2와 같다.

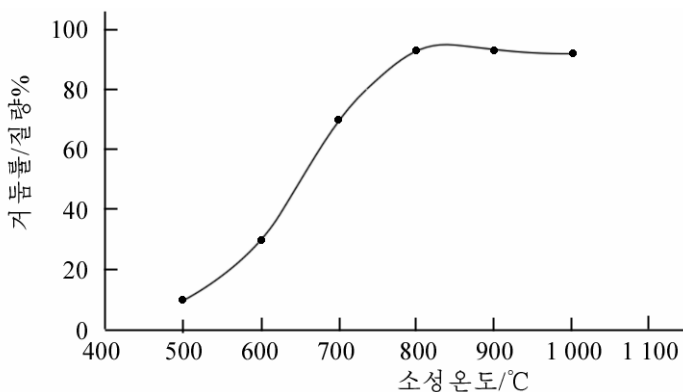


그림 2. 소성온도에 따르는 거둢률변화

그림 2에서 보는바와 같이 거둢률은 소성온도가 700℃일 때 70질량%정도이며 온도가 높아짐에 따라 급격히 높아지다가 800℃일 때 93질량%로서 최대로 되며 1 000℃일 때에는 약간 낮아진다. 철산소다의 녹음점은 1 300℃이며 원료배합비가 1.4일 때 형성된 철산소다와 미반응산화철혼합물의 녹음점은 1 100℃이다. 따라서 1 100℃이상에서는 철산소다의 물작용분해반응이 힘들게 진행되면서 가성소다의 거둢률이 낮아지게 된다. 이로부터 합리적인 소성온도는 800℃이다.

소성시간의 영향 원료배합비([Fe]/[Na]) 1.5, 소성온도 800℃, 철산소다 : 물=1 : 10, 침출온도 80℃, 침출시간 1h인 조건에서 소성시간에 따르는 거둢률변화는 그림 3과 같다.

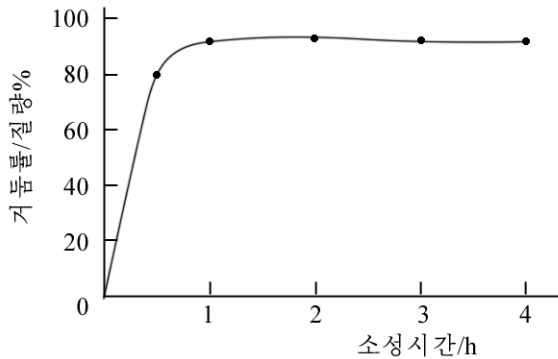


그림 3. 소성시간에 따르는 거뭇물변화

그림 3에서 보는바와 같이 소성반응은 1h정도이면 기본적으로 끝난다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 소성시간은 1h이다.

원료배합비의 영향 소성시간 1h, 소성온도 800℃, 철산소다 : 물=1 : 10, 침출온도 80℃, 침출시간 1h인 조건에서 원료배합비에 따르는 거뭇물변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 원료배합비가 증가함에 따라 거뭇물이 높아지다가 1.5이상에서는 변화가 거의 없다. 이론적으로는 배합비가 1이지만 고상반응에서는 반응물분자들의 류동성이 없으므로 반응이 정량적으로 진행되지 않으므로 배합비를 증가시켜야 거뭇물을 높일수 있다. 그러나 배합비가 너무 크면 원료량이 많아지고 에너지소비가 커지게 된다. 따라서 합리적인 원료배합비([Fe]/[Na])를 1.5로 정하였다.

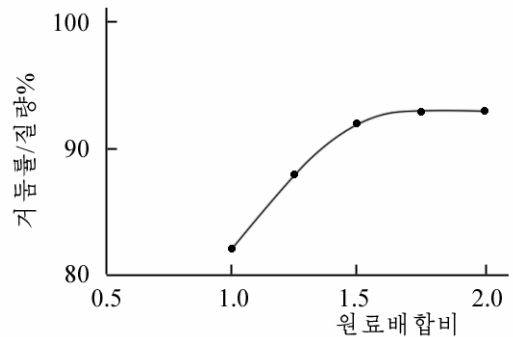


그림 4. 원료배합비에 따르는 거뭇물변화

침출온도의 영향 원료배합비([Fe]/[Na]) 1.5, 소성시간 1h, 소성온도 800℃, 철산소다 : 물=1 : 10, 침출시간 1h인 조건에서 침출온도에 따르는 거뭇물변화는 그림 5와 같다.

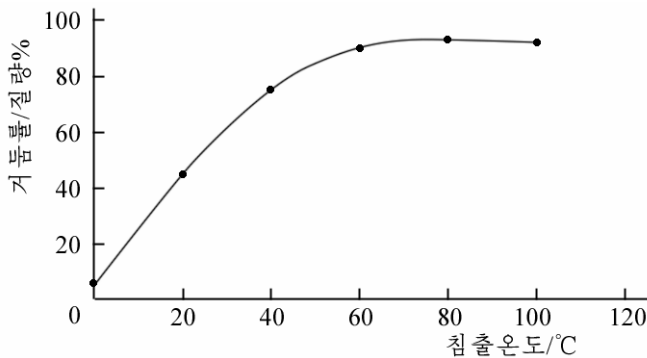


그림 5. 침출온도에 따르는 거뭇물변화

그림 5에서 보는바와 같이 침출온도가 높아짐에 따라 거뭇물이 높아지다가 80℃에서 최대가 되며 그이상에서는 변화가 거의 없다. 침출온도가 100℃에 달하면 침출액이 끓으면서 탄산화반응이 일어나 가성소다의 거뭇물에 영향을 주게 된다. 따라서 합리적인 침출온도는 80℃이다.

침출시간의 영향 원료배합비([Fe]/[Na]) 1.5, 소성시간 1h, 소성온도 800℃, 철산소다 : 물=1 : 10, 침출온도 80℃인 조건에서 침출시간에 따르는 거뭇물변화는 그림 6과 같다.

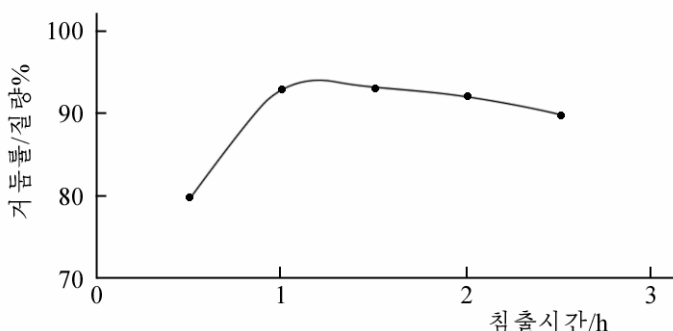


그림 6. 침출시간에 따르는 거뭇물변화

그림 6에서 보는바와 같이 침출시간이 길어짐에 따라 거뭇물이 높아지다가 1h후에 최대로 되며 그 이후에는 약간 낮아진다. 이것은 침출시간을 너무 길게 하면 대기중의 탄산가스와 반응하여 가성소다의 일부가 탄산소다로 넘어가기때문이다. 따라서 합리적인 침출시간은 1h이다.

침출회수에 따르는 거뭇물변화 생성된 가성소다의 농도를 높이기 위하여 철산소다를 1 : 2의 고액비로 침출하여 가성소다용액을 얻고 이 용액으로 철산소다를 다시 1 : 2의 고액비로 침출한다. 이와 같은 조작을 반복하면서 침출회수에 따르는 거뭇물변화를 고찰한 결과는 표와 같다.

표. 침출회수에 따르는 거뭇물변화

침출회수	침출액농도/(g·L ⁻¹)	거뭇물/질량%
1	0	93
2	120	73
3	215	61
4	295	50
5	360	40
6	370	16

표에서 보는바와 같이 침출액의 농도가 길어짐에 따라 거뭇물이 감소하다가 360g/L 이상에서 급격히 낮아진다. 따라서 침출회수를 4회로 하면 360g/L이상의 짙은 가성소다 용액을 얻을수 있다.

맺 는 말

탄산수소나트륨과 산화철로부터 가성소다를 제조하는 과정에서 가성소다거뭇물에 미치는 소성 및 침출조건의 영향을 밝혔다.

소성 및 침출조건은 원료배합비([Fe]/[Na]) 1.5, 소성온도 800℃, 소성시간 1h, 침출온도 80℃, 침출시간 1h이며 이때 가성소다의 거뭇물은 93질량%이다. 침출회수를 4회로 하면 가성소다의 농도를 360g/L(27질량%)이상으로 높일수 있다.

원료로 리용한 산화철을 재리용하여도 거뭇물에 영향을 미치지 않는다.

참 고 문 헌

- [1] R. Zevenhoven et al.; Fuel Processing Technology, 85, 293, 2004.
- [2] Atuman S. Joel et al.; International Journal of Greenhouse Gas Control, 21, 91, 2014.
- [3] Hiroki Takasu et al.; ISIJ International, 59, 715, 2019.
- [4] Ikuo Yanase et al.; Journal of CO₂ Utilization, 24, 200, 2018.
- [5] Xiao Bin Li et al.; Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 26, 1419, 2016.
- [6] 王銀川; CN 1069547A C01D 1/20, 1993.
- [7] 町田収; 昭-63-225519 C01D 1/04, 1998.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

Preparation of Caustic Soda from Sodium Bicarbonate and Iron Oxide

Ri Sol Yong, Yun Myong

The optimum conditions for preparing caustic soda from sodium bicarbonate and iron oxide are as follows: the calcination temperature is 800°C, the mixing ratio of [Fe] and [Na] is 1.5, the calcination time is 1h, the leaching temperature is 80°C and the leaching time is 1h. Then the yield of caustic soda is 93wt%. Reusing iron oxide doesn't also exert an influence upon the yield.

Keywords: caustic soda, sodium bicarbonate