

석탄회의 탄소가 첨가된 질화반응과 AlN, SiC 그리고 Si₃N₄의 생성분포

양현수 · 홍원표 · 노재성 · 서동수* · 손응권**

충남대학교 공과대학 화학공학과

*충남대학교 공과대학 재료공학과

**한국동력자원 연구소 석탄용융 연구실

(1990년 8월 6일 접수)

Nitrogenation of Coal Ash in the Presence of Carbon and Product Distributions of AlN, SiC and Si₃N₄

Hyun S. Yang, Won P. Hong, Jae S. Rho, Dong S. Suhr* and Eung K. Sohn*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University

*Dept. of Material Science and Engineering, Chungnam National University

**Korea Institute of Energy and Resources

(Received August 6, 1990)

요 약

석탄회의 탄소가 첨가된 질화반응시에 생성된 AlN, SiC 그리고 Si₃N₄ 등의 생성물 분포를 반응온도, 시간 그리고 탄소의 첨가량에 따라 검토하였다.

AlN의 조성은 시료입자가 작을수록 증가하였으며 반응온도 1450~1500°C와 약 2시간의 반응시간 그리고 약 30%의 탄소첨가량(시료무게 기준)에서 최대값을 나타내었다. SiC와 Si₃N₄ 조성변화는 서로 상반된 경향을 보였으며 반응온도가 낮고 반응시간이 작으며 그리고 탄소첨가량이 증가할 수록 SiC의 조성은 Si₃N₄에 비하여 크게 나타났다.

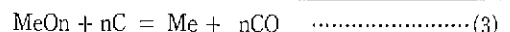
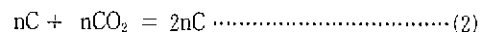
ABSTRACT

A nitrogenation of coal ash in the presence of carbon was carried out to examine the effects of reaction temperature, reaction time and carbon composition on the formation of AlN, SiC and Si₃N₄.

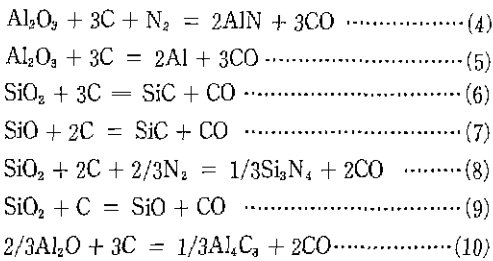
Decreasing the particle size increased the formation of AlN and its maximum composition in the product was obtained under 1450~1500°C, 2 hours of reaction time and about 30% of carbon addition (on the basis of sample weight). Compositions of SiC and Si₃N₄ were distributed to the opposite so that SiC showed a higher composition compared with Si₃N₄ at a lower temperature, a shorter reaction time and a greater carbon addition.

1. 서 론

금속산화물-탄소계에서 금속산화물의 직접 치환 반응은 다음과 같이 기체상태의 중간생성물을 경유하여 일어난다.



위와 같은 반응은 기체상에 있는 P_{CO_2}/P_{CO} 의 값이 평형 상태의 값보다 작을때 가능하다⁽¹⁾. 특히 안정도가 낮은 Cu_2O , PbO 및 Fe_2O_3 등은 단지 낮은 농도의 CO 농도에 서도 쉽게 환원될 수 있다. 그러나 매우 안정한 산화물인 Al_2O_3 혹은 SiO_2 를 환원할 경우에는 매우 높은 온도 이외에 CO_2 가 거의 없는 높은 CO 분압을 요구하므로 공정상의 어려움이 있다. 더욱이 CO 대신에 고체탄소를 사용한 경우 첨가한 고체탄소는 반응(1)에 의하여 금속산화물이 환원될 때 발생한 CO_2 와 함께 반응(2)에 의하여 금속으로 환원시키고 동시에 CO를 생성하며 이 CO는 반응(1)과 같이 다시 금속환원에 사용되지만 반응기 안에는 상당한 CO_2 분압이 존재하므로써 실질적으로 반응에 어려움이 있다. 따라서, 이러한 안정한 산화물로 부터 금속을 얻을 경우에는 CO 혹은 고체탄소 등을 사용하여 직접 환원하는 방법보다 산화물을 고체탄소와 함께 질소와 반응시킴으로써 일단 금속 산화물보다 쉽게 환원될 수 있는 금속 질화물을 얻고 이로 부터 원하는 금속으로 환원시켜 얻는 방법이 가능하다. 알루미늄이나 혹은 실리카의 탄소 질화반응관계를 화학반응식으로 나타내면 다음과 같다.



본 연구는 알루미늄과 실리카를 주성분으로 함유하고 있는 석탄회를 탄소질화반응을 통하여 반응조건에 변화에 따라 AlN(반응 4), SiC(반응 7) 그리고 Si_3N_4 (반응 8) 등의 생성이 어떻게 변화하는가를 고찰하고자 한다.

역사적으로 탄소 질화반응은 Haber 에 의한 암모니아 합성법이 개발되기 전인 1908년 Serpek⁽²⁾에 의해 bauxite 및 Coke 를 질소분위기에서 전기로에 가열하므로써 암모니아를 합성하는 데 사용된 이후 여기에 관한 공정개선 혹은 반응 특성에 관하여 많은 특허와 연구결과가 나타났다.

1962년에 Clair⁽³⁾는 AlN 을 반응 (1)에 의하여 연속적으로 제조하기 위한 반응온도는 1750°C 이하임을 주장하였으며 그 이상의 온도에서는 Al_4C_3 가 생성된다고 보고하였다. 또한 1977년에 Kost 등⁽⁴⁾은 폐기 석탄으로 부터 AlN 과 Si_3N_4 를 제조할수 있음을 보고하였다. 1978년에

Bechtold⁽⁵⁾는 점토광물로 부터 탄소질화반응을 통하여 AlN 을 얻을수 있음을 실험적으로 밝혔다.

2. 실험

2.1. 시 료

2.1.1. 석탄회

본 실험에서 사용한 석탄회는 국내의 태백장성에 산출한 3급 무연탄을 실험실에서 연소후 잔류된 부분(Al_2O_3 . 30.85%, SiO_2 . 53.28%, Fe_2O_3 . 5.59%, MgO . 0.27%, CaO . 1.98%, Na_2O . 0.07%)을 -150~ +200 mesh 크기의 분말을 100°C에서 약 1시간 건조하여 사용하였다.

2.1.2. 탄 소

환원제로서의 탄소는 약 0.5% ash를 포함한 활성탄을 약 100°C에서 약 1시간 가량 불활성 기체내에서 건조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 탄소질화반응

Fig.1 은 본 실험에서 사용한 실험장치를 나타낸 것이다. 즉, 반응관은 두 개의 동심원통을 성치하여 사용하였으며 마갈쪽 관은 내경 5.08cm, 높이 90cm 이고 안쪽관

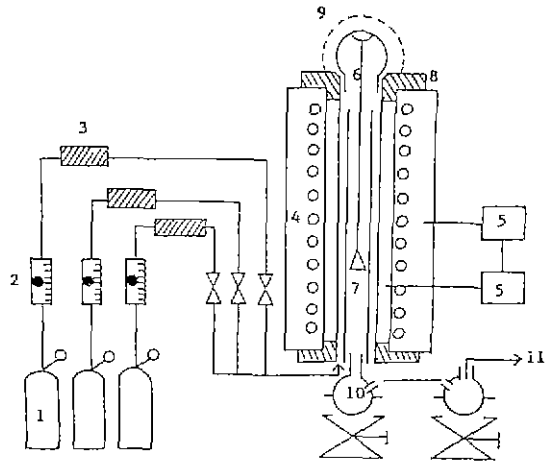


Fig.1. Apparatus for Carbothermal Nitrogenation.
 1. gas cylinder (N_2), 2. flow meter, 3. $CaCl_2$ tube, 4. furnace, 5. temp. controller, 6. quartz string, 7. sample holder, 8. insulating brick, 9. alumina wool, 10. two-neck flask, 11. off gas.

은 내경 3.81cm, 높이 70cm의 석영판이다. 이것은 질소를 두개의 원통형 판을 통과시킴으로써 질소의 온도와 반응기의 온도를 일치시키기 위함이다.

반응시료 집기는 내경 1.5cm, 높이 1.0cm의 석영 재질의 원통형을 사용하였으며 이 집기는 kanthal 선으로 반응기 상부에 매달려 있으며 그 안에 석영섬유를 견고하게 넣고 그 위에 얇은 층의 시료를 놓았다. 가열을 위하여 silicnit 발열체를 내장한 고온로를 제작하여 사용하였고 반응기 내부의 온도를 나타내는 온도저지계를 부착한 온도조절기를 사용하여 원하는 온도를 유지하였다.

실험절차는 건조한 시료와 탄소를 원하는 비율로 혼합하여 약 10분동안 혼합한 후 집기에 넣고 원하는 반응온도로 유지된 반응로 안에 설치한 후 원하는 반응 시간동안 질소를 공급하였다. 이때 공급되는 질소는 CaCl₂ 흡수판을 통과하도록 하였다.

2.2.2. AlN, SiC 그리고 Si₃N₄ 분석

반응후의 시료집기에 있는 물질을 분석하기 위하여 CuK- α X-선 회절분석기를 이용하였으며, 각 성분의 피크 강도는 그 성분의 조성 비율에 비례하기 때문에 이를 이용하여 반응후의 생성물의 정량적인 분포를 확인하였다. 생성된 각 물질은 흡수계수에 차이가 있으므로 표준 시료 즉, AlN, SiC 그리고 Si₃N₄의 혼합 비율과 이렇게 얻은 시료의 스펙트럼 피크의 강도에 따라 얻은 표준 보정선을 이용하여 각 생성물의 조성 비율을 결정하였다. 일반적으로 X-선 회절 피크를 사용할 때 가장 높은 피크가 나타나는 회절각에서 시료 상호간에 중복이 일어나기 때문에 중복이 일어나지 않으며 각 시료의 고유성이 인정되는 회절각을 이용하였다. 즉, AlN = 33.14°, SiC = 60.02°, 그리고 Si₃N₄ = 26.92°를 이용하였다.

Hoggard¹⁰도 생성된 sialon에서의 알루미늄의 조성을 알기 위하여 동일한 방법을 사용하여 방법의 신뢰성을 확인하였으며, Dickson¹¹도 석탄폐기물로 부터 알루미늄을 얻는 실험에서 이와같은 방법을 이용하여 각생성물의 조성을 확인한 바 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료입도에 의한 영향과 질소 유량의 결정

기체-고체 반응에서 화학 반응에 의하여 제어되는 본래적인 반응속도를 구하기 위해서는 여러가지의 이동현상의 특성을 고려하여야 하겠으나, 그중에서도 가장 크게 영

향을 주는 고체 입자와 입자 사이, 단일 입자 내부 그리고 입자의 표면에서 발생하는 반응 기체의 물질전달 저항요인을 제거하여야 한다. 고체 입자-입자사이의 저항을 없애기 위하여 알 질의 실험방법에서 언급한 바와 같이 시료집기 표면에 매우 얇은 층의 시료를 이용하여 실험하였으며 입자 내부의 물질 저항을 없애는 최대의 시료 입도를 구하기 위하여 -250~+200, -200~+150, -150~+100, -100~+50mesh 등의 서로 다른 입도를 선정하여 실험하였다. 또한, 고체 입자 표면의 gas-film에 의한 물질저항을 없애는 데 필요한 충분한 최소의 질소유량을 찾기위하여 다양한 질소의 유량에 따라 반응을 시켰으며, 반응 후 시료에 포함된 알루미늄 성분의 전환율의 변화를 이용하여 시료 입도와 질소유량을 결정하였다.

탄소의 첨가량을 약 20%로 하고 반응온도를 약 1450°C로 유지할때 질소의 유량에 따라 알루미늄성분의 전환율은 증가하였으며 질소의 유량이 약 0.1ml/min 이상에서 거의 일정하였다. 따라서 본 실험의 질소 유량은 0.1ml/

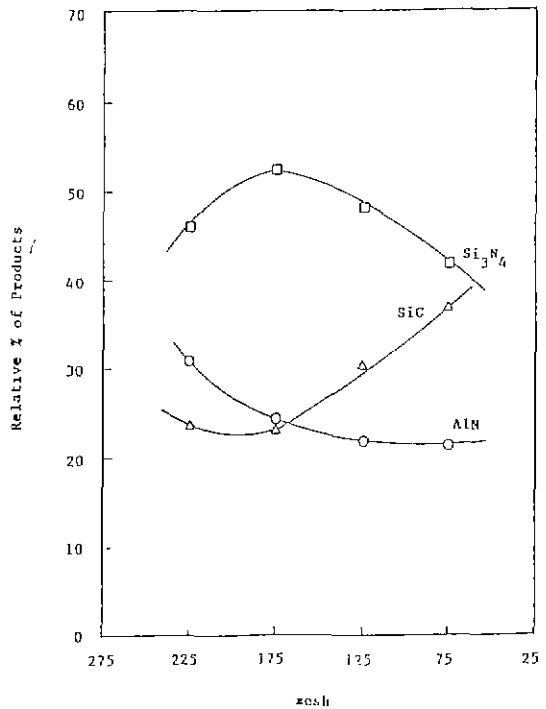
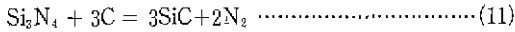


Fig. 2. Effect of partiole size on relative composition of products N₂ flow rate : 0.15ml/min, Temp. : 1450°C, Time : 2 hr., Carbon addition : 20%

min(25°C와 상압에서 보정하였음)을 사용하였다.

Fig. 2는 시료 입자 크기에 따른 생성물의 상대적 조성을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 입자 크기가 증가할수록 AlN과 Si₃N₄의 조성은 감소하였으나 SiC의 조성은 증가하였다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 생성물에 포함된 AlN의 조성은 입자의 크기가 약 150mesh 때까지 감소하였으며, 그 이상에서는 비교적 일정하였다. 이러한 이유는 입자의 크기가 증가할수록 표면적이 감소하여 반응 기체와 접촉할 수 있는 표면적이 감소되며 반응기체인 질소의 물질전달 저항이 증가하기 때문이다. SiC의 생성의 증가현상은 이와 같은 수력학적 영향보다는 오히려 반응온도(반응온도의 영향에서 고찰)와 Si₃N₄에서 SiC으로 전화(반응 11)되는 열역학적 영향에 더 크게 지배되는 것으로 사려된다.



즉, 반응(11)은 1400°C 이상에서 일어나며 질소의 분압이 감소될 수록 SiC의 수율은 증가한다.

3.2. 반응온도에 의한 영향

반응 후 생성된 AlN, SiC 그리고 Si₃N₄의 상대적 조성이 반응온도에 따라서 어떻게 변화하고 있는가를 알아보기 위하여 1300°C와 1600°C 사이의 온도에서 1, 2 혹은 4 시간 동안 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가할수록 AlN의 조성은 증가하였으나 반응온도가 매우 높거나 혹은 반응시간이 길어질수록 그의 조성은 감소하였다. 따라서 AlN의 최대의 조성은 온도가 1450~1500°C 사이에서 그리고 반응시간이 약 2시간일때 나타났다. 이러한 결과는 Sohn과 Dickson²⁾의 실험결과와 상당히 일치하고 있다.

매우 높은 반응온도에서 AlN의 생성속도가 낮은 이유를 Serpek²⁾은 이 온도에서 반응물질의 표면적이 감소하기 때문이라고 설명하고 있다.

Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 SiC와 Si₃N₄는 서로 상반된 경향을 갖고 있음을 알 수 있다. 여기에 관한 이유는 몇 연구자들의 결과를 통하여 설명될 수 있다. Lee⁹⁾는 실리콘의 탄소열반응을 통하여 SiC는 주로 전환율이 약 30%에 이를 때까지 매우 빠른 속도로 생성이 되며 그 이후에는 급속도로 감소함을 관찰하였다. 이와 같은 SiC의 감소 현상을 Blumenthal¹⁰⁾은 생성된 SiC가 반응물인 실리콘과 다시 반응하여 SiO와 CO로 전환되기 때문으로 SiC의 전환율이 감소한다고 설명하였다.

이와 같은 사실을 근거로 하여 Miller¹¹⁾는 SiC는 실리콘을 SiO로 환원시키는 환원제이며 이렇게 해서 발생된 SiO는 공급된 질소와 탄소에 의하여 Si₃N₄를 생성시킨다

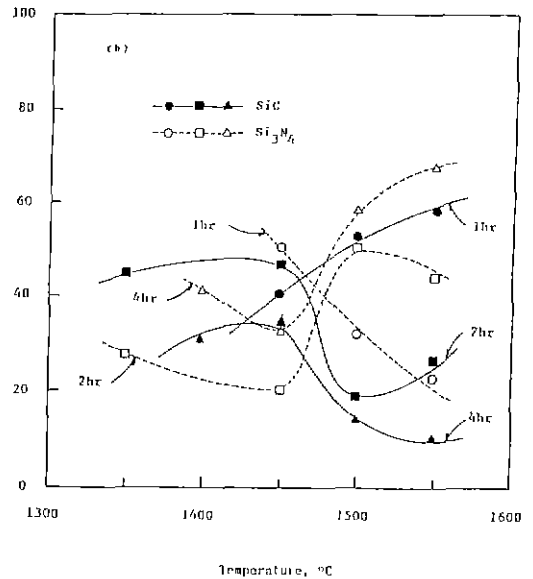
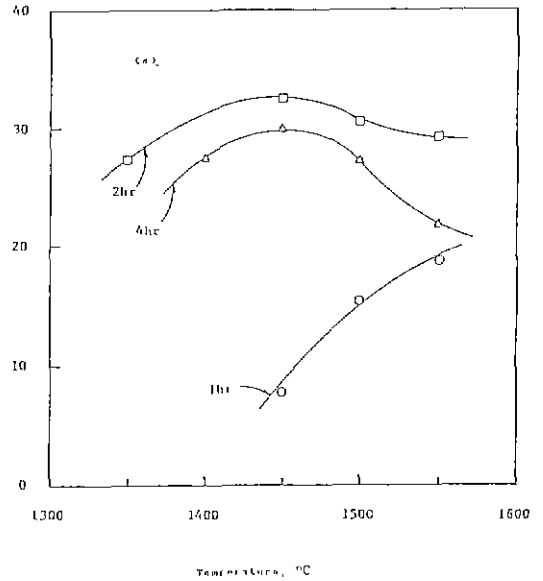


Fig. 3. Effect of temperature on relative composition of products at different reaction times, N₂ flow rate : 0.15ml/min, Particle size : 150-200 mesh, Carbon addition : 20% (a) : for AlN, (b) : for SiC and Si₃N₄

는 새로운 반응기구를 발표한 바 있다. 그의 반응기구에 의하여 Fig.3(b)의 SiC와 Si₃N₄의 상반적 현상을 설명하면 다음과 같다. 즉, 반응기체인 질소가 외부로부터 고체 입자의 표면으로 확산되어 유입된다. 한편, 이미 입자 내부에서 생성된 SiO는 확산되어 밖으로 유출되는 과정에서 일부는 Miller의 반응기구에 의하여 Si₃N₄를 생성시키며 일부는 탄소와 반응하여 SiC로 전환되며 이렇게 하여 전환된 SiC는 실리카와 반응하여 SiO를 생성시키며 이 기체는 또다시 Si₃N₄를 생성시킨다.

또한 반응(11)에서와 같이 1400°C 이상에서 SiC이 Si₃N₄로부터 전환되며 이것은 질소 분압에 의해서도 영향이 있음을 알 수 있다.

본 실험결과에 의하여 비교적 반응시간이 길때 SiC와 Si₃N₄의 조성은 반응온도가 약 1450°C에서 증가와 감소가 교차되었으며, SiC는 그 이하의 온도에서 상대조성이 크게 나타났으나 그 이상의 온도에서는 작았다. 그러나 Si₃N₄

는 SiC의 경우와 반대였다.

3.3. 반응시간에 의한 영향

Fig 4는 1500°C에서 1~4시간 동안 실험한 결과를 나타낸 것이다. 그림에 의하면 반응시간이 약 2시간일때를 전후하여 SiC와 Si₃N₄가 교차함을 알 수 있다. 앞에서 언급하였는 바 Miller의 반응기구를 들어 설명하면 Si₃N₄의 생성을 돕는 SiO의 발생이 반응시간이 약 2시간이 지나면서 점점 활발하며 그 반응시간 이전에는 오히려 Lee가 주장한 바와 같이 SiC의 생성이 비교적 크게 나타남을 알 수 있다.

3.4. 탄소 첨가에 의한 영향

첨가된 탄소의 양이 탄소질화반응의 생성물의 분포에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 시료를 기준으로 5, 10, 20, 40, 50%의 탄소를 첨가하여 실험(질소유량 0.15ml/min, 온도: 1500°C, 시간 2시간, 입도: -15~+200 mesh)하였으며 그 결과를 Fig.5에 나타내었다. 그림에서

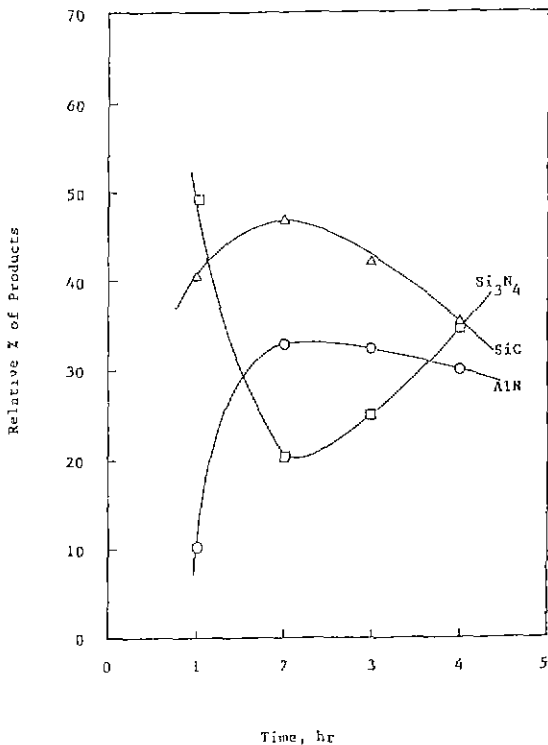


Fig.4. Effect of reaction time on relative composition of products, N₂ flow rate: 0.15ml/min, temp.: 1500°C, Particle size: 150-200 mesh, Carbon addition: 20%

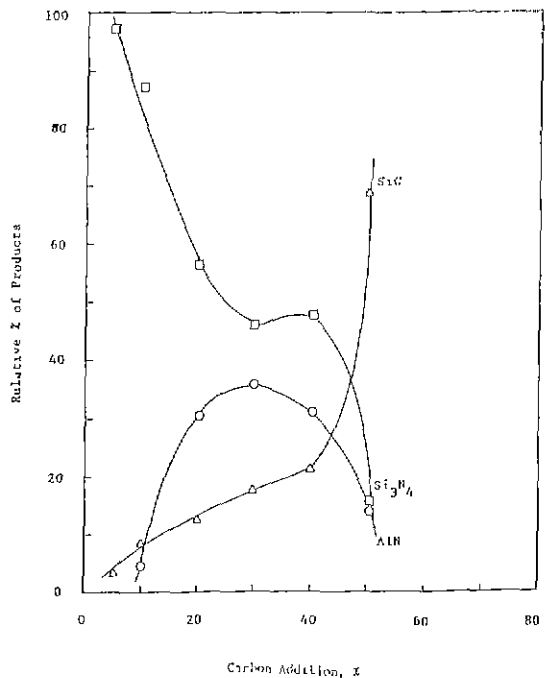


Fig.5. Effect of carbon addition on relative composition of products, N₂ flow rate: 0.15ml/min, Temp.: 1500°C, Particle size: 150-200mesh, Reaction time: 2hr.)

알 수 있듯이 탄소의 첨가비율이 증가할수록 SiC의 조성은 증가한 반면에 Si₃N₄는 감소하였으며, AlN의 조성은 탄소의 첨가비율이 약 30%까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하였다.

AlN의 조성이 탄소의 첨가에 따라 증감을 나타낸 것은 약 30%가 탄소질화반응에 필요한 적정한 양이며 그이상의 조성에서는 질소가 입자의 표면에 도달하는 데 오히려 반작용을 미침으로써 시료에 포함된 알루미늄 성분의 전환율이 저하된 것으로 보인다.

탄소 첨가량의 증가가 SiC에 대해서 증가효과를 보이고 이러한 경향은 탄소의 첨가량이 증가할수록 커진다. 그러나 Si₃N₄의 생성은 탄소의 첨가량이 작을수록 크게 나타난다. 이와 같은 현상에 대해서 Bechtold⁹⁾는 탄소의 첨가량이 증가할수록 실리카로부터 SiC의 생성이 증가하며, 그러나 탄소가 시료에 많이 포함되어 있을수록 질소 및 탄소의 반응하여 Si₃N₄로 반응을 전환하는 데 필요로 하는 SiC의 양은 증가한다고 설명하였다. 이때 Si₃N₄의 생성이 탄소의 첨가량이 증가함에 따라 감소한 이유는 Miller¹¹⁾가 제안한 SiC로부터 Si₃N₄가 생성되는 반응기구에 의하여 볼 때 Bechtold⁹⁾가 제시한대로 탄소의 양이 증가함으로써 SiO의 생성이 제한되었으며 또한 반응기체인 질소가 입자사이에 확산해 들어갈 수 있는 기회를 상실했다고 볼 수 있다. 탄소의 첨가량이 매우 작을 때에 Si₃N₄의 생성이 다른 생성물에 비하여 매우 높은 것은 이 반응이 다른 반응에 비하여 쉽게 일어남을 알 수 있다(반응시간에 의한 영향 참고).

4. 결 론

석탄회를 탄소 질화반응할 때 생성물에 포함된 AlN, SiC 그리고 Si₃N₄의 상대 조성이 시료의 입도, 반응온도와 시간, 첨가된 탄소의 양에 따라 어떻게 변화하는지를 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 생성물에 포함된 AlN의 조성은 시료입자가 작을수록 증가하였다. 반응온도, 시간 그리고 탄소첨가량에 의한 조성의 변화는 극점을 나타내는 경향을 보였으며 이때 최대 조성비를 나타내는 조건은 다음과 같다: 반응온도; 1450~1500°C, 반응시간; 약 2시간, 탄소의 첨가량; 약 30%(시료기준) 등이다.

2) 생성물에 포함된 SiC와 Si₃N₄조성의 변화는 서로 상반된 경향을 나타내었다. 즉 비교적으로 볼 때 반응온도가

낮고 반응시간이 작으며, 그리고 탄소의 첨가량이 증가할수록 SiC의 조성은 Si₃N₄에 비하여 크게 나타났다

〔감사의 글〕

본 연구를 지원하여 주신 학술진흥재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Rosenqvist, "Principles of Extractive Metallurgy," McGraw-Hill, New York, (1974).
2. O. Serpek, U.S. Patent 867, 615 (1907).
3. J. Clair, U.S. Patent 3, 032, 398 (1962).
4. L.A. Kost, N. Novikove, L. Sin'kova and M. Shpirt, "The Possibility of Obtaining Nitro-Containing Materials from Coal Wastes," *Khimiya Tverdogo Topliva*, '1 (5), 33-36 (1977).
5. B. Bechtold, "Carbothermal Reduction of Kaolin Clay and Resulting Silicon Carbide Formation," Ph.D. Thesis, U. of Utah, SLC, UTAH (1978).
6. D. Hoggard, "Minimization of Impurities in Sialon from Carbon," M.S. Thesis, U. of Utah, SLC, UTAH (1981).
7. D.M. Dickson, "Alumina from Coal Wastes Through the Formation of Aluminum Nitride," M.S. Thesis, U. of Utah, SLC, UTAH (1982) and personal communication with Prof. Sohn in U. of Utah in (1988).
8. J. Edwards, F. Frary and Z. Jeffries, "The Aluminum Industry," McGraw Hill, New York, NY (1930).
9. J. Lee, "Carbide and Nitride Ceramics by Carbothermal reduction of Silica," Ph.D. Dissertation, U. of Utah, SLC, UTAH (1976).
10. J. Blumenthal, M. Santy and E. Burns, "Kinetic Studies of High Temperature Carbon-Silica Reactions in Charred Silica-Reinforced Phenolic Resins," *AIAA Journal*, 4 (6), 1053-1057 (1966).
11. D. Miller, "Silicon Monoxide Formation via the Carbothermal Reduction of Silica," M.S. Thesis, U. of Utah, SLC, UTAH (1977).