

## 유동법에 의한 용융 ZnCl<sub>2</sub> 및 FeCl<sub>2</sub>의 증기압 측정

이우상 · 김원용\* · 정우광†

국민대학교 신소재공학부, \*한국생산기술연구원

## Measurement of Vapor Pressure of Molten ZnCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>2</sub> by the Transpiration Method

Woo-Sang Lee, Won-Yong Kim\* and Woo-Gwang Jung†

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

\*Korea Institute of Industrial Technology

(2010년 2월 3일 접수 : 2010년 2월 16일 최종수정 : 2010년 2월 17일 채택)

**Abstract** Chloride-based fluxes such as NaCl-KCl are used in the refining of Al melt. The vapor pressure of the chloride is one of the fundamental pieces of information required for such processes, and is generally high at elevated temperatures. In order to measure the vapor pressure for chlorides, the apparatus for the transpiration method was assembled in the present study. The vapor pressure of ZnCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>2</sub>, which is related with the process of aluminum refining and the recovery of useful elements from iron and steel industry by-products, was also measured. In the measurement of vapor pressure by the transpiration method, the powder of ZnCl<sub>2</sub> or FeCl<sub>2</sub> in a alumina boat was loaded in the uniform zone of the furnace with a stream of Ar. The weight loss of ZnCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>2</sub> after holding was measured by changing the flow rate of Ar gas (10 sccm -230 sccm), and the partial pressures of ZnCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>2</sub> were calculated. The partial pressures within a certain range were found to be independent of the flow rate of Ar at different temperatures. The vapor pressures were measured in the temperature range of 758-901K for ZnCl<sub>2</sub> and 963-983K for FeCl<sub>2</sub>. The measured results agreed well with those in the literature.

**Key words** vapor pressure, zinc chloride, iron chloride, transpiration method.

### 1. 서 론

최근 환경과 에너지 문제가 중요하게 인식되면서 자동차 등 수송기기의 경량화에 대한 요구 증가로, 알루미늄 수요가 확대증가하고 있으며, 그에 따라 알루미늄 스크랩의 발생도 증가하고 있다. 알루미늄 스크랩 재생에 필요한 에너지는 1차지금(virgin) 생산에 필요한 에너지의 3~5%에 지나지 않아 친환경적이며 소재의 저비용화에 매우 효과적이다. 알루미늄 스크랩의 고부가가치 활용을 위해서는 회수된 알루미늄의 예비처리에서부터 용해 및 주조공정을 거치게 되며 1차지금과 동등한 특성을 가지는 알루미늄 합금으로 재생하기 위한 용탕 청정화 및 용탕 가공기술이 필요하다. 알루미늄은 여러 가지 종류의 합금의 형태로 사용되기 때문에 여러 가지 불순성분이 함유될 수 있다. 이들 불순성분들은 합금의 기계적 또는 화학적 성질을 크게 저해하므로 스크랩의 재활용을 하

기 위해서 요구수준의 농도로 제거되어야 한다.<sup>1)</sup> 이러한 불순원소들이 충분히 제거되지 못하면 고순도의 알루미늄 소재를 첨가하여 불순물 농도를 희석하여야 하고, 이것은 제조원가의 상승을 유발하게 되며 재활용된 알루미늄 소재의 용도는 제한될 수 밖에 없다. 따라서 알루미늄 스크랩의 재활용시 용탕중의 불순원소를 제거하는 것은 매우 중요하며 필수적인 요소라 할 수 있다.

알루미늄 스크랩은 이물질을 제거하고 shredding과 같은 예비처리를 한 후 smelting 공정에서 용해하게 된다. 유도로 또는 전기로와 같은 적당한 용해로를 사용하여 용해한 후에는 염화물이나 불화물 등의 플럭스를 사용하여 정련작업을 하게 된다. 알루미늄 용탕중의 불순물을 제거하기 위해서 일반적으로 사용하는 플럭스는 염화물을 중심으로 하는 플럭스를 사용하게 된다.

한편, 철강산업에서 발생하는 더스트는 주로 고로, 전로 및 전기로공정에서 발생하며, 이들 더스트에는 아연이 다량 함유되어 있다. 제철 더스트는 소결공장에 재투입되어 재활용되거나 소결광중에 아연이 함유되면 고로

†Corresponding author

E-Mail : wgjung@kookmin.ac.kr (W. -G. Jung)

조업에 악영향을 미치게 되어 사용량이 제한된다.<sup>2)</sup> 제철 더스트의 효율적인 이용을 위하여는 아연의 분리가 필요하다. 또한 전기로 더스트는 조강톤당 약 15 kg이 발생되고 있으며, 아연, 철, 납 등을 많이 함유하고 있어 귀중한 자원이 될 수 있다.<sup>3)</sup> 전기로더스트 중 아연은  $ZnFe_2O_4$  또는  $ZnO$ 로 존재하고, 납은 염화물 또는 산화물로서 존재한다. 나트륨이나 칼륨은 불화물 또는 염화물로 존재하므로 전기로더스트는 상당량의 염소를 포함하고 있다. 전기로 더스트 중의 아연, 납 등의 원소는 염화처리 또는 환원회탈에 의해 더스트로부터 분리할 수 있다.<sup>4,6)</sup>

이러한 정련처리공정에서 염화물은 고온에서 증발에 의해 손실되기도 하고 열분해에 의한 손실 등이 중요한 문제가 될 수 있다. 따라서 여러 가지 염화물에 대한 열역학 및 속도론적인 기본 특성을 파악할 필요가 있다. 본 연구에서는 유동법 측정장비를 구성하고, 증기압이 비교적 높은 염화아연( $ZnCl_2$ ) 및 염화철( $FeCl_2$ )의 증기압을 기체유동법을 이용하여 측정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 유동법과 관련한 실험방법은 이전에 보고된 연구논문을 참고하였다. McPhail 등은 할로젠 복합화합물의 증기압의 측정을 보고한 바 있으며,<sup>7)</sup> Son과 Tsukihashi는 유동법을 이용하여 zinc oxychloride의 증기압을 측정하였다.<sup>8)</sup>

본 연구에서 유동법에 의한 증기압 측정을 위하여 구성한 실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타낸다. 실험로는 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 수평형의 실리콘(Siliconit)로를 사용하였다. 반응관은 뮤라이트(mullite) 및 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 재질로서 이중구조로 구성되어 있다. 외부 반응관(60 × 52 × 1000 mm)은 유동법에서  $ZnCl_2$ 를 포화상태로 유지하기에 너무 커서 내부에 더 작은 직경의 관(31 × 26 × 1000 mm)을 삽입하여 사용하였다. 반응관의 양쪽 끝은 실리콘 고무마개를 이용하여 밀폐가 유지되도록 하였다.

록 하였다.

실험순서는 먼저 로를 carrier gas와 purging gas를 반응관내에 유입하면서 승온하여 목표온도에서 일정한 온도로 유지한다. carrier gas와 purging gas로서는 고순도(99.9999%)의 Ar 가스를 사용하였으며, 가스 유량은 디지털유량계(Mas Flow Controller)로 측정, 제어하였다. 알루미늄 보트(W13 × H11 × L70 mm)에  $ZnCl_2$  및  $FeCl_2$  분말 약 2 g을 넣어 중량을 정확하게 측정후 반응관내에 서서히 장입한다. 알루미늄 보트가 로내의 균일온도에 장입되면 시료가 용융되며, 로내의 온도가 실험온도에 도달한 후 실험온도에서 일정유량의 carrier gas를 흘려 30분간 유지하였다. carrier 가스 및 purging 가스 유량은 10~230 sccm으로 유량을 변화시켜 실험하였다. 실험중에는 K type 열전대를 반응관내에 설치하여 알루미늄 보트의 온도를 측정하고 일정시간이 지나면 알루미늄 보트를 로에서 꺼내 급냉 후, 시료중량 감소량을 측정하였다.

$ZnCl_2$  및  $FeCl_2$  시료는 분말로서 순도 98.0%의 시약급을 사용하였다.  $ZnCl_2$ 는 습기를 흡수하므로 실험전에 진공로를 이용하여 170°C의 온도에서 3시간 이상 건조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기체유동법에 의한 증기압 측정 원리

본 연구에서는 유동법에 의해  $ZnCl_2$  및  $FeCl_2$ 의 증기압을 측정하였다. 이 방법에서 평형상태에 있을 때 기상중 각각의 증기종의 증기압  $p_i$ 는 다음 식의 Dalton의 분압법칙으로부터 계산할 수 있다.

$$p_i = P \frac{n_i}{n_i + n_{carrier}} \tag{1}$$

$P$ : 반응관내 전압

$n_i$ : Carrier gas에 의해 운반된  $i$ 의 몰수

$n_{carrier}$ : Carrier gas 몰수

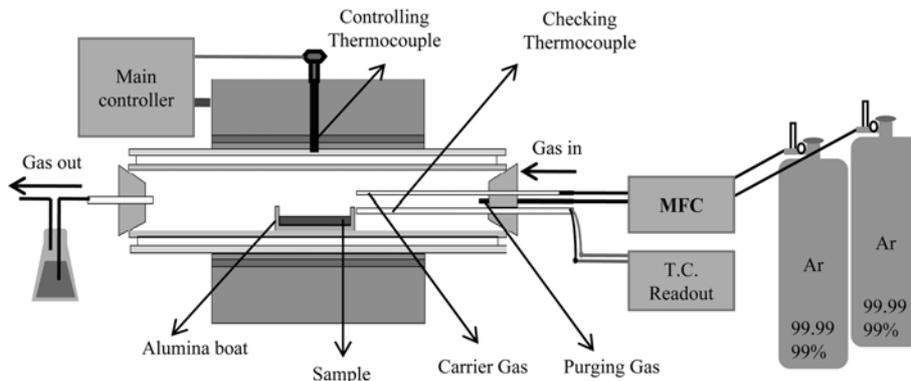
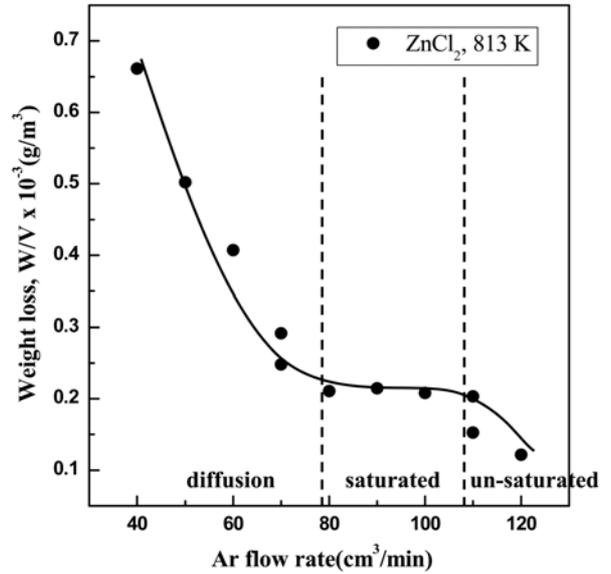


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

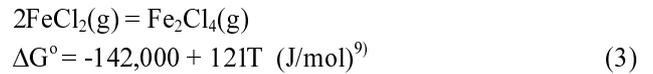
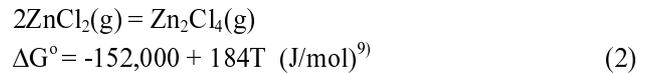
**Table 1.** Results of the vapor pressure measurement for ZnCl<sub>2</sub>.

Temp. (K)	Flow Rate (cm <sup>3</sup> /min.)	Time (min.)	W <sub>loss</sub> (g)	W/V × 10 <sup>-3</sup> (g/m <sup>3</sup> )	p <sub>ZnCl<sub>2</sub></sub> (atm)	
758	10	30	0.1793	0.5976	0.0881	
	10	30	0.1666	0.5553	0.0824	
	20	30	0.3354	0.5590	0.0818	
	20	30	0.2609	0.4348	0.0652	
	20	30	0.2580	0.4300	0.0645	
	30	30	0.2488	0.2764	0.0425	
	30	30	0.3426	0.3806	0.0572	
	40	30	0.3517	0.2930	0.0446	
	40	30	0.3303	0.2752	0.0420	
	40	30	0.3157	0.2630	0.0403	
	50	30	0.1864	0.1242	0.0196	
	50	30	0.1944	0.1296	0.0205	
	60	30	0.1672	0.0928	0.0148	
	70	30	0.1645	0.0783	0.0125	
	70	30	0.1677	0.0798	0.0127	
	80	30	0.1070	0.0445	0.0072	
	90	30	0.1266	0.0468	0.0075	
	100	30	0.1232	0.0410	0.0066	
120	30	0.1172	0.0325	0.0052		
813	40	30	0.7937	0.6614	0.0956	
	50	30	0.7534	0.5022	0.0744	
	60	30	0.7328	0.4071	0.0612	
	70	30	0.5206	0.2032	0.0385	
	70	30	0.6124	0.2916	0.0448	
	80	30	0.5060	0.2108	0.0329	
	100	30	0.6236	0.2078	0.0324	
	110	30	0.6705	0.2031	0.0316	
	110	30	0.5036	0.1526	0.0240	
	120	30	0.4376	0.1215	0.0193	
	856	20	30	0.6042	1.0070	0.1395
		30	30	0.7220	0.8022	0.1140
40		30	0.7979	0.6649	0.0962	
45		30	0.7344	0.5440	0.0803	
50		30	0.8409	0.5606	0.0822	
60		30	1.0089	0.5605	0.0818	
65		30	1.2236	0.6275	0.0902	
70		30	1.2656	0.6026	0.0868	
80		30	1.1501	0.4792	0.0705	
100		30	1.0133	0.3377	0.0510	
901		20	30	1.3796	2.2993	0.2647
		25	30	1.1980	1.5973	0.2014
	30	30	1.5689	1.7432	0.2137	
	35	30	1.6294	1.5518	0.1947	
	40	30	1.3220	1.1016	0.1478	



**Fig. 2.** Relationship between weight loss of ZnCl<sub>2</sub> and flowrate of Ar gas at 813K.

ZnCl<sub>2</sub> 및 FeCl<sub>2</sub>의 기상은 단량체(monomer)와 이량체(dimer)의 존재가 보고되어 있어 이들 사이에는 다음과 같은 평형관계가 성립되며 깁스자유에너지변화는 다음과 같은 식으로 나타내진다.<sup>9)</sup>



평형이 성립될 경우 ZnCl<sub>2</sub> (또는 FeCl<sub>2</sub>) 시료의 감소 몰수와 증기상의 ZnCl<sub>2</sub> (또는 FeCl<sub>2</sub>) 및 Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (또는 Fe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)의 몰수 사이의 관계는 다음과 같다.

$$n_{\text{ZnCl}_2(\text{loss})} = n_{\text{ZnCl}_2(\text{g})} + 2 \cdot n_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4(\text{g})} \quad (4)$$

$$n_{\text{FeCl}_2(\text{loss})} = n_{\text{FeCl}_2(\text{g})} + 2 \cdot n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})} \quad (5)$$

한편 본 측정법에서 시료중량 감소량과 가스중의 몰수의 관계는 ZnCl<sub>2</sub> 및 FeCl<sub>2</sub>의 경우 다음식의 관계로 나타내질 수 있다.

$$W_{\text{loss}} = W_{\text{ZnCl}_2} + W_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4} = M_{\text{ZnCl}_2}n_{\text{ZnCl}_2} + M_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4}n_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4} \quad (6)$$

$$W_{\text{loss}} = W_{\text{FeCl}_2} + W_{\text{Fe}_2\text{Cl}_4} = M_{\text{FeCl}_2}n_{\text{FeCl}_2} + M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_4}n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_4} \quad (7)$$

여기서  $W$ 는 시료의 중량감소량을 나타내며,  $M$ 은 분자량,  $n$ 은 몰수를 나타낸다. 실험에서 사용한 Ar의 몰수는 측정가능하며, 이들 관계식을 이용하면 ZnCl<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 증기상의 몰수 및 몰분율을 계산할 수 있으며, 이로부터 (1) 식으로부터 증기상의 평형분압을 계산할 수 있다.

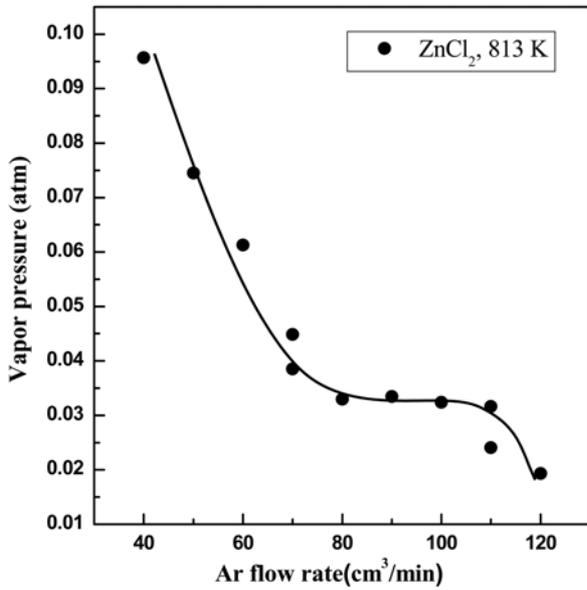


Fig. 3. Vapor pressure of ZnCl<sub>2</sub> as a function of Ar gas flowrate at 813K.

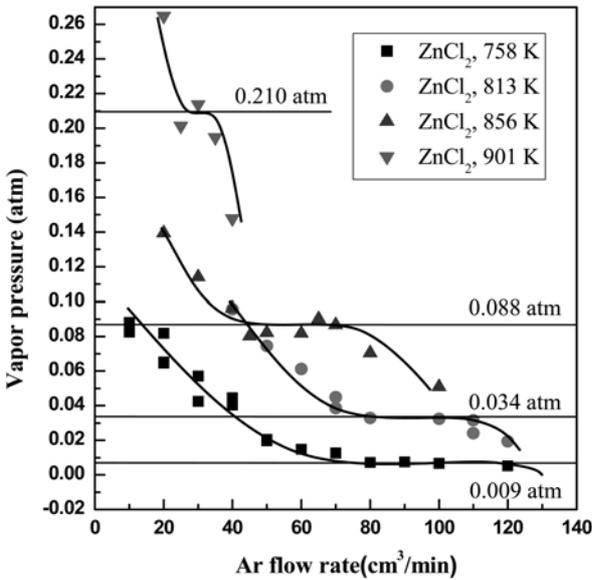


Fig. 4. Vapor pressure of ZnCl<sub>2</sub> as a function of Ar gas flowrate at different temperatures.

3.2 증기압 측정결과

ZnCl<sub>2</sub>의 융점은 586K이며, 본 연구에서 여러 가지 실험온도에서 유입 Ar 가스량을 변화시키면서 실험하여 일정시간동안 발생한 ZnCl<sub>2</sub> 시료의 중량 감소량 및 실험 결과로부터 계산한 증기압을 Table 1에 정리하여 나타내었다. Fig. 2는 813K의 온도에서 측정된 Ar 유량에 대한 ZnCl<sub>2</sub>의 중량감소량 변화를 나타낸다. 또한 Fig. 3은 Fig. 2의 시료의 중량감소량으로부터 식 (2), (4), (6)의 관계를 이용하여 계산한 Ar 유입가스량에 따른 증기압

Table 2. Results of the vapor pressure measurement for FeCl<sub>2</sub>.

Temp. (K)	Flow Rate (cm <sup>3</sup> /min.)	Time (min.)	W <sub>loss</sub> (g)	W/V × 10 <sup>-3</sup> (g/m <sup>3</sup> )	p <sub>FeCl<sub>2</sub></sub> (atm)
963	130	30	1.1844	0.3037	0.0322
	140	30	1.1757	0.2799	0.0299
	150	30	1.0509	0.2335	0.0251
	160	30	0.9334	0.1945	0.0210
	170	30	0.8691	0.1704	0.0186
	180	30	0.9350	0.1732	0.0188
	190	30	0.8776	0.1540	0.0168
	200	30	0.8861	0.1477	0.0161
	210	30	0.9696	0.1539	0.0168
	220	30	0.9862	0.1494	0.0163
983	230	30	0.8247	0.1195	0.0131
	80	30	0.9295	0.3873	0.0405
	90	30	0.9816	0.3636	0.0382
	100	30	0.9802	0.3267	0.0345
	110	30	0.8533	0.2586	0.0277
	120	30	0.8533	0.2370	0.0255
	130	30	0.7649	0.1961	0.0212
	130	30	0.931	0.2387	0.0256
	140	30	0.9054	0.2156	0.0233
	150	30	1.0453	0.2323	0.0250
160	30	0.9354	0.1949	0.0211	
170	30	0.9402	0.1844	0.0200	
180	30	0.8623	0.1597	0.0174	

의 변화를 나타낸다. 유동법에서는 carrier gas 중에 증기상을 포화시키는 것이 매우 중요하다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 Ar 가스유량이 80~100 cm<sup>3</sup>/min에서 시료의 중량감소량이 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이 구간의 Ar 가스유량에서 ZnCl<sub>2</sub>가 평형이 되어 있는 것으로 판단된다. 이 보다 적은 Ar 유량에서는 시료의 중량감소량이 크게 되는데, 이것은 carrier gas의 유량이 작기 때문에 시료로부터 발생하는 증기의 확산에 의해 유출되는 시료의 양이 증가하기 때문이다. 한편 carrier gas의 유량이 큰 경우에는 carrier gas가 포화되지 않은 상태에서 반응관 외부로 배출되기 때문에 시료의 감소량이 적으므로 걸보기의 증기압은 표준증기압보다 낮은 값으로 나타나게 된다. 따라서 온도에 따라서 시료의 증기가 포화되어 유량에 관계없이 일정한 값을 가지는 적당한 carrier gas 유량구간이 있으며, 이는 시료의 종류 및 측정장치의 특성에 따라서 달라지게 된다.

유사한 방법으로 758, 856 및 901K의 온도에서 ZnCl<sub>2</sub>의 증기압을 측정하였으며, Fig. 4에 각 온도에서의 결과를 함께 나타내었다. 그림을 보면, 온도가 증가함에 따라 기상중의 ZnCl<sub>2</sub>의 증기압이 증가하며, 또한 Ar 가스 유량의 변화에 관계없이 일정한 값을 나타내는 평형구간의 Ar 유량이 감소하고 있는 것을 볼 수 있었다. 한편,

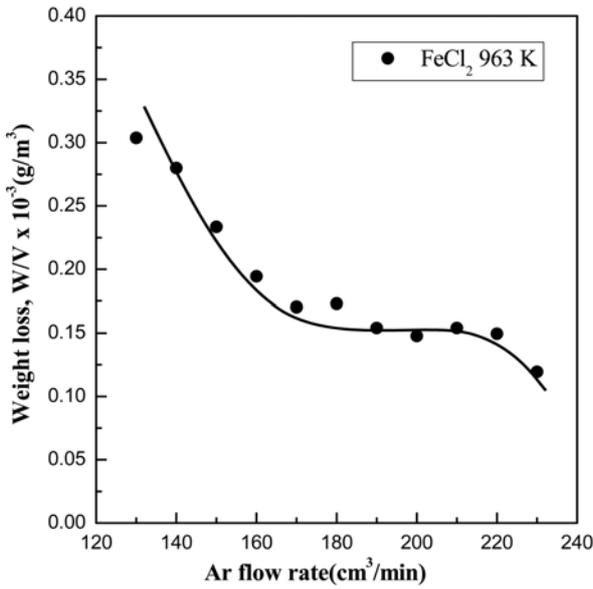


Fig. 5. Relationship between weight loss of FeCl<sub>2</sub> and flowrate of Ar gas at 963K.

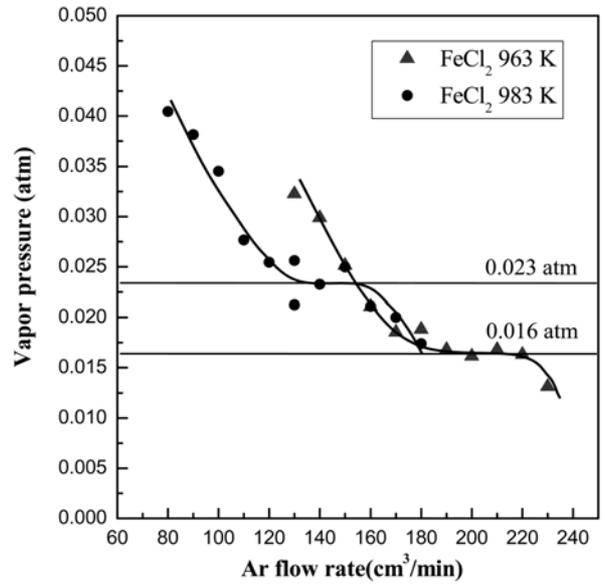


Fig. 7. Vapor pressure of FeCl<sub>2</sub> as a function of Ar gas flowrate at different temperatures.

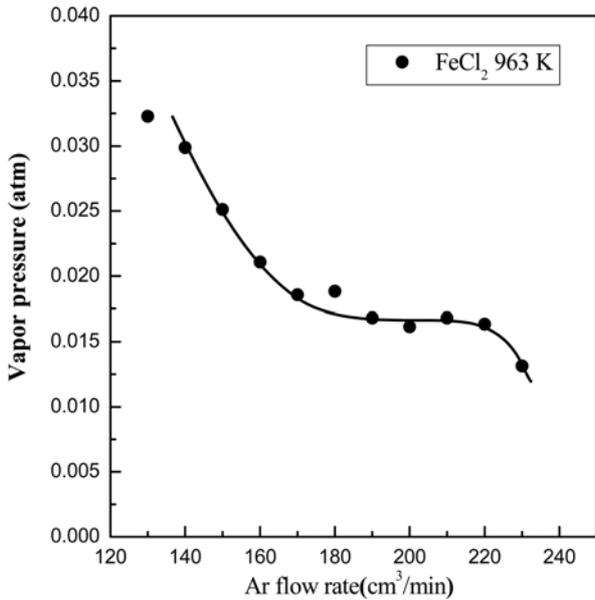


Fig. 6. Vapor pressure of FeCl<sub>2</sub> as a function of Ar gas flowrate at 963K.

Keneshea와 Cubicciotti는 단량체의 ZnCl<sub>2</sub>에 대하여 다음과 같은 증기압 측정 결과를 보고하였다.<sup>10)</sup>

$$\log p = -\frac{8,415}{T} - 5.034 \log T + 26.420 \quad (\text{mmHg}) \quad (8)$$

본 연구에서 측정한 ZnCl<sub>2</sub>의 증기압 측정 결과는 Keneshea와 Cubicciotti의 결과와 매우 잘 일치하였다.

FeCl<sub>2</sub>의 융점은 945K이며, 본 연구에서 측정한 용융 FeCl<sub>2</sub>의 증기압 측정 결과를 Table 2에 정리하여 나타내

었다. Fig. 5는 963K에서 Ar 가스 유량과 시료증량감소량과의 관계를 나타내며, Fig. 6은 본 연구에서 측정한 Ar 가스 유량과 FeCl<sub>2</sub>의 증기압을 나타낸다. 앞에서 기술한 ZnCl<sub>2</sub>의 경우와 유사하게 시료증량의 감소량이 일정한 Ar 가스 유량 구간은 180~220 cm<sup>3</sup>/min에서 나타나고 있으며, 이 구간에서의 FeCl<sub>2</sub>의 평형 증기압을 구할 수 있다. FeCl<sub>2</sub>의 경우 융점이 매우 높아, 실험 중 시료의 장입과정에서 반응관이 파손되는 경우가 자주 발생하였으며, 따라서 963K와 983K의 두 온도에서만 실험을 할 수 있었다. Fig. 7은 본 연구에서 측정한 FeCl<sub>2</sub>의 증기압 측정 결과를 나타내며, 963K에서는 0.016atm, 983K에서는 0.023atm으로 측정되었으며, 이들 측정 결과는 문헌치의 결과와 잘 일치하였다.<sup>11)</sup> 이상의 ZnCl<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub>에 대한 본 연구에서의 염화물의 증기압 측정 방법은 타당하며, 증발 거동을 측정할 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

염화물의 기본적인 물성 중의 하나인 증기압을 측정하기 위하여 유동법 장치를 구성하였다. 이 장치를 이용하여 알루미늄 정련이나 철강산업 부산물로부터의 유용 금속의 회수 등과 관련되는 ZnCl<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub>의 증기압을 측정하였다. 유동법에 의한 증기압 측정 시 염화물 시료의 증기압이 Ar 유량에 관계없이 일정한 유입 가스 유량 구간이 확인되었으며, 이로부터 758~901K의 온도에서 ZnCl<sub>2</sub> 증기압을 도출하였다. 또한 963와 983K에서의 FeCl<sub>2</sub>의 증기압을 측정하였으며, 이들 측정 결과는 문헌치와 잘 일치하였다.

## 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. E. Schlesinger, Aluminum Recycling, p. 44, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA (2007).
2. T. Imai, Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan, **4**(5), 271 (1999).
3. F. Pinakidou, M. Katsikini, E. C. Paloura, P. Kavouras, Th. Kehagias, Ph. Komninou, Th. Karakostas and A. Erko, J. Hazard. Mater., **142**, 297 (2007).
4. G. G. Richards, J. K. Brimacombe and G. W. Toop, Metall. Trans. B, **16B**, 513 (1985).
5. Y. Nishizeki and Y. Ogawa, Shigen to Sojai, **109**, 1109 (1993). (in Japanese)
6. M. Takewaki and Y. Ojima, Shigen to Sojai, **109**, 1112 (1993). (in Japanese)
7. D. S. McPhail, M. G. Hocking and J. H. E. Jeffes, J. Mater. Sci., **20**, 457 (1985).
8. S. H. Son and F. Tsukihashi, J. Phys. Chem. Solids, **66**, 392 (2005).
9. O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Heseelmenn, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, p. 673-675, 2340-2341, 2nd Ed., Spring-Verlag, New York (1991)
10. F. J. Keneshea and D. Cubicciotti, J. Chem. Phys., **40**, 191 (1964).
11. H. Schfer and Z. anorg. Allg. Chem., **278**, 300 (1955).