

유동층 반응기에서 함티탄자철광의 선택염소화 반응

*李相淳·李鐵泰

*동덕여자대학교 교양교직학부
단국대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 4월 16일 접수, 1992년 6월 18일 채택)

Selective Chlorination of Iron from Titaniferrous Magnetite in a Fluidized Bed Reactor

*Sang-Soon Lee and Chul-Tae Lee

*General Studies and Teaching Profession Division,
Dongduok Women's University, Seoul 136-714, Korea
and

Department of Chemical Engineering,
Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received April 16, 1992, Accepted June 18, 1992)

요 약 : 유동층 반응기에서 함티탄자철광의 염소화 반응에 의해 함티탄자철광중의 철분만을 선택적으로 분리할 수 있는 염소화 조건과 아울러 rutile 대용품의 제조 가능성을 조사하였다. 염소화 반응의 적정조건은 반응온도 950°C, 반응시간 2 시간, 함티탄자철광에 대한 환원제 petroleum coke의 무게비 0.12 그리고 염소가스의 유속은 5cm/sec이었다. 이 반응조건 하에서 얻어진 반응잔사는 TiO₂ 함량 70%이며 X-선 회절분석 결과 rutile로 확인되는 rutile 대용품이었다.

Abstract: A selective chlorination of titaniferrous magnetite in a fluidized bed reactor was investigated to find the optimum condition for selective removal of Fe component from low grade titaniferrous magnetite ore and to produce a rutile substitute from titaniferrous magnetite ore. The optimum chlorination condition was determined to be a temperature of 950°C, 2hr of reaction time, reducing agent(petroleum coke) to titaniferrous magnetite weight ratio of 0.12, and Cl₂ gas velocity of 5cm/sec. Under the above mentioned condition, 99% of Fe in titaniferrous magnetite was removed and the reaction residue which became rutile substitute was identified as rutile by x-ray diffraction and was found to contain 70% TiO₂.

1. 서 론

금속티타늄의 제조를 위한 염소화 공정에 가장 적합한 원료광물은 금홍석(rutile : TiO₂ 함량 > 90%)이

다. 그러나 이 천연의 rutile광은 전세계적으로 다른 함티타늄광물에 비해 매우 적으며, 특정지역에 편재되어 있어 수요에 비해 공급이 절대적으로 부족한 상태에 있다[1-3].

그러므로 이러한 rutile광의 부족을 해결하기 위해서는 다른 티타늄함유광물인 티탄철광(ilmenite : TiO₂ 50%) 또는 함티탄자철광(TiO₂ : 10~20%)을 대상으로 이의 TiO₂ 품위를 높여 합성 rutile이나 rutile대용품을 만들려는 것이 세계적 추세이다. 이에 따라 황산법[4-5], 환원법[6-7], 황화법[8-9], 등 많은 품위향상공정이 제안되었으며, 그중 경제성이 있을 수 있는 것으로 기대되는 공정이 선택염소화에 의해 함티탄자철광물중의 철분만을 선택적으로 제거하여 TiO₂ 품위를 향상시키는 방법이다. 이에 대해서는 특히 ilmenite를 대상으로한 많은 연구가 이루어져 오고 있다[10-12].

우리나라의 경우에도 소연평도에 600만톤을 비롯하여 섬진강 유역 등 1,300여톤에 이르는 함티탄자철광이 부존되어 있으며, 다른 나라와 마찬가지로 TiO₂의 품위를 향상시켜 인공 rutile 또는 rutile대용품을 만들려는 노력이 이루어진 바 있으며, 그 연구들중 함티탄자철광의 염소화 반응을 시도한 바도 있다. 국내부존 함티탄자철광을 대상으로 하는 염소화공정과 관련하여 저자들의 경우 함티탄자철광을 염화암모늄에 의한 철분의 선택염소화[13]를 수행하여 철분의 분리제거에 효과적인 결과를 얻은 바가 있으며, 백등은 염소가스를 사용하여 선택염소화 반응을 수행한 결과[14-15]도 있다. 그러나 이 경우의 염소화공정들은 모두 batch system에서 이루어진 것이며 더욱이 염소가스를 사용한 염소화에서는 실제 염소화에 의해 얻어진 생성물중의 TiO₂ 함량의 결정 등 TiO₂ 성분의 품위향상에 대해서는 전혀 논의된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 국내부존 함티탄자철광을 대상으로 유동층 반응기에서 염소가스에 의한 염소화반응에 의해 Fe 성분만을 선택적으로 분리 제거할 수 있는 염소화 반응조건을 조사하고 아울러 rutile 대용품의 제조 가능성을 조사하고자 하였다.

2. 열역학적 고찰

본 연구의 목적은 함티탄자철광중의 Fe성분만을 선택염소화에 의해 분리 제거하여 TiO₂의 품위를 올리는 데 있다. 그러나 함티탄자철광중에는 Fe와 Ti의 산화물 이외도 다른 미량성분의 산화물이 존재하며 특히 유동층에서의 염소화에서는 Mg 및 Ca의 산화물이 존재하는 경우 이들 성분 역시 염소화가 이루어지며 이들의 염화물들은 비점이 높아 주 사용되는 반

응온도 850~1100°C 범위에서 액상으로 존재하므로 유동화에 심각한 영향을 미치게 된다. 그러나 본 연구에서 사용되는 함티탄자철광은 70% 이상이 철산화물이며 미량성분은 10%미만이어서 철분만의 염소화에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각되어 Fe와 Ti의 두 성분을 기준으로 검토하고자 한다.

철분만의 선택염소화에 의해 TiO₂ 성분과 철산화물의 분리는 두 성분의 염소화되는 조건이 달라야 할 것이며, 아울러 두 성분의 금속산화물의 증기압에 있어 큰 차이가 있어야 할 것이다. 그러므로 이 두 조건을 만족하면 두 성분의 분리는 매우 효과적으로 이루어지리라 생각된다. 함티탄자철광의 주된 성분은 Ti의 산화물인 TiO₂를 비롯하여 Fe의 산화물인 Fe₂O₃, FeO이므로 먼저 이들 성분의 염소가스에 의한 염소화반응을 고찰해 볼 수 있다.

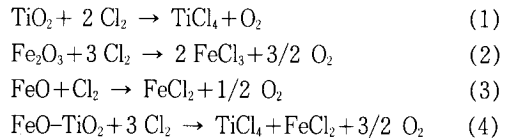


Fig. 1은 이들 반응에 대해 온도변화에 따른 표준 자유에너지 변화량을 도시한 것이다[16-17]. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 환원제가 존재하지 않은 상태에서 염소가스만에 의한 염소화반응은 철의 산화물만이 염소화가 가능할 뿐 Ti성분의 염소화는 불가능하다.

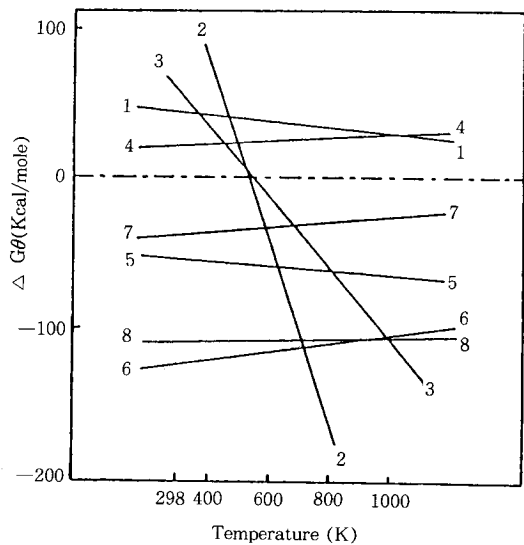


Fig. 1. Standard Gibbs free energy changes for the chlorination of some oxides.

그러므로 염소가스에 의해 함티탄자철광중의 Fe성분만이 선택적으로 염소화될 수 있을 것으로 예측되나 함티탄자철광의 구성광물인 ilmenite에 대한 염소화반응(반응식(4))은 탄소 부재하에서는 불가능한 것으로 계산되었다.

이 결과에 따라 함티탄자철광의 염소화반응에 의해 선택적으로 철분을 제거하기 위해서는 환원제가 필요한 것으로 예측될 수 있으며 실제 함티탄자철광물의 염소화반응에 대한 여러 연구에서도 환원제 존재하에서 염소화반응을 조사하였다.

그러므로 본 연구에서도 환원제 존재하에서의 선택 염소화를 시도하며 환원제로서는 고체탄소를 사용하고자 한다. 탄소 환원제 존재하에서 함티탄자철광의 구성성분들의 염소화반응은 다음과 같으며, 온도에 따른 이들 반응의 표준자유에너지 변화량은 Fig. 1에 표시한 바와 같다.

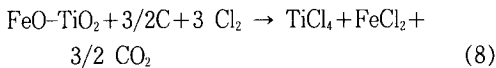
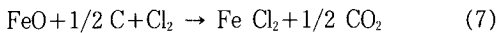
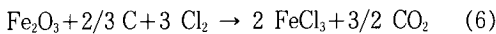
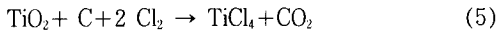


Fig. 1에 나타난 바와 같이 반응 (5), (6), (7), (8) 공히 열역학적으로 염소화가 가능한 것으로 나타났다. 환원제 부재하에서와는 달리 환원제의 존재하에서 TiO₂ 염소화의 표준자유에너지 변화량은 전 온도 영역에서 가능한 것으로 계산되었으며, 특히 함티탄

자철광중 다량 존재하는 광물형태인 ilmenite(FeO-TiO₂)의 환원제 존재하에서의 표준에너지 변화량은 환원제 부재하의 경우와는 달리 염소화의 높은 가능성을 보여 주고 있다.

그러므로 함티탄자철광중 철산화물의 염소화시 Ti 성분도 염소화되어 철성분의 선택염소화에 지장을 줄 것이므로 본 연구에서의 목적인 함티탄자철광중 철분만의 선택적 분리효과를 위해서는 Ti성분은 염소화되지 않고 Fe성분만 염소화가 일어나는 최적의 조건을 조사해야 할 것이다.

3. 시료 및 실험

3. 1. 시료

본 연구에 사용한 광물시료 함티탄자철광은 국내부존의 소연평도산으로서 이의 화학조성을 Table 1에 나타난 바와 같이 전체 철산화물의 양은 70%에 이르나 TiO₂ 함량은 20.88%로서 저품위의 티타늄 함유 광물인 썸이다. 이의 x-선 회절분석 결과는 이 광물이 ilmenite와 hematite로 구성되어 있음을 보여 주었다.

그리고 환원제로 사용한 petroleum coke는 calcinated coke와 uncalcinated coke의 두가지를 사용하였으며 이들의 화학분석치는 Table 2와 같다.

염소화제인 염소가스는 시판용 가스로서 순도 99%의 것을 사용하고 purge gas로서는 질소가스를 사용하였다.

Table 1. Chemical Analysis of Sample Titaniferrous Magnetite

Comp.	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	SiO ₂	MgO	CaO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
%	20.88	51.58	20.66	0.45	0.17	1.52	0.55	0.48	0.02

Table 2. Chemical Analysis of Petroleum Coke

cokes comp.	cokes	
	calcinated P. C	uncalcinated P. C
fixed C	98.5 %	90.2 %
Fe	0.03 %	-
P	0.002 %	-
S	0.8 %	1.15 %
ash	0.47 %	0.3 %
volatile matter	0.002 %	8.0 %

3. 2. 실험

3. 2. 1. 실험장치

본 실험에 사용된 전체적인 flow diagram은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 그리고 Fig. 3은 본 실험에 사용된 유동층반응기를 도시한 것이다. 유동층반응기는 투명한 quartz tube로 제작하였으며 유동층 부분은 내경이 2.5cm이며 freeboard zone은 입자의 유출을 줄이기 위해 내경이 5.0cm되게 하였다. 염소가스의 도입부에서부터 enlarge section까지로의 가열부 내

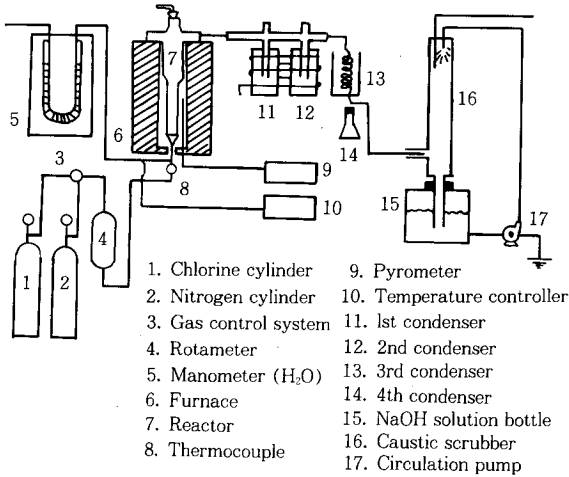


Fig. 2. Schematic flow diagram for the selective chlorination of titaniferous magnetite.

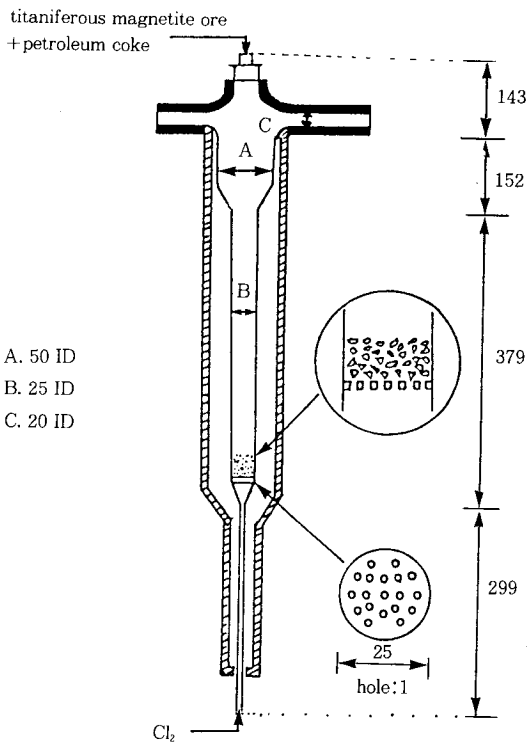


Fig. 3. Sketch of the fluidized bed reactor in this study (length unit : mm).

에 두어 유동층 반응기로 도입되는 염소가스의 예열 장치를 별도로 설치할 필요가 없도록 하였다. 특히

가스분산관은 고온의 염소화 분위기에 견딜수 있도록 17개의 구멍(구멍의 직경 : 1mm)으로 된 perforated quartz plate(내경 : 2.5cm)를 설치하였으며 그 위에 직경 5mm의 quartz 충전물을 약 15g(내경 3.5~4.5cm의 높이에 해당)을 packing하여 실질적인 가스 분산판 역할을 하도록 하여 유동층부분에서의 slugging현상과 choking 현상을 방지함과 아울러 시료의 도입시 아래로 빠져나가는 것을 방지하도록 하였다. 이러한 장치설계의 기준은 수차례의 예비 실험을 통하여 얻어진 결과를 바탕으로 하였다.

반응관 입구는 같은 재질의 quartz마개를 만들어 고정할 수 있도록 하였으며 출구부분은 pyrex adaptor를 사용하여 3개의 condenser를 연결하고 반응이 진행되는 동안 생성되어 유동층반응기 밖으로 배출되는 염소화생성물을 포집하였으며 또한 반응하고 남은 미반응의 Cl₂ gas와 condenser에 포집되지 않는 또다른 기상 생성물인 CO 및 CO₂ gas의 혼합가스를 25%의 NaOH용액을 사용한 흡수탑을 통해 중화 흡수하여 제거시킨 다음 배출되도록 하였다. 반응관의 가열은 수직로(爐)를 사용하고 로벽에 Pt-Rd 열전대를 설치하고 자동온도 조절기를 사용하여 로의 온도를 자동 조절하였다. 반응온도의 조절은 반응구역인 유동층 부분의 중심부에 열전대가 오도록 설치하여 cold-junction을 거쳐 보정된 pyrometer에 연결하고 이 pyrometer의 온도를 기준으로 로(爐)의 온도가 자동 조절되게 함으로써 반응온도를 조절하고 그 오차는 ±5°C 이내로 되게 하였다. 유동층 반응기 내의 압력강하는 분산판 아래에 연결되어 있는 manometer에 의해 그 값을 읽을 수 있었으며 이 압력강하의 변화로부터 유동화 상태를 간접적으로 관찰할 수 있게 하였다.

함티탄자철광시료와 환원제 petroleum coke는 일정비율로 조정하여 반응기의 상부로부터 공급되며 purge gas인 N₂ gas와 염소화제인 Cl₂ gas는 three way valve와 rotameter로 유량을 조절하여 반응관 하부에서 상부로 도입되도록 하였다.

3. 2. 2. 실험방법 및 분석

로의 온도가 일정한 반응온도에 이르면 N₂ gas로 반응관 내부를 충분히 purge시킨 후 함티탄자철광 50g과 일정량의 cokes를 잘 혼합한 후 반응관 상부에서 집어 넣는다. 이때 three way valve를 재빨리 조절하여 반응기의 하부로부터 염소가스를 주입하고

염소가스의 유속을 일정하게 유지하면서 소정시간 반응시킨다. 염소화 반응을 통해 생성되는 철염화물은 Fig. 2의 12, 13, 14의 condenser로 보내지며 여기서 금속염화물 특히 철염화물 및 dust가 석출되며, 생성될지도 모르는 $TiCl_4$ 를 4번째 condenser(Fig. 2의 15)에 채취되도록 하였다. 미반응 염소가스와 기상 생성물은 NaOH 용액의 흡수탑을 통하여 중화시킨 후 hood를 통하여 반응계 밖으로 배출시켰다.

반응시간이 종료되면 three way valve를 조절하여 질소가스로서 반응관내에 잔류하는 가스성분들은 purge 시킨 후 반응관을 로의 가열부 밖으로 빼내어 급냉시키고 반응관 내부를 증류수로 세척하면서 반응 잔사를 모두 담아내고 증류수로 수차례 세척하여 잔사에 남아있는 철염화물을 제거한 다음 건조한다. 얻어진 최종 잔사를 평량하며 잔사에서 Fe를 정량하여 전화물을 조사하였으며, 또한 이 최종 잔사에서 탄소분을 제거한 반응생성물 잔사에서 Ti 및 Fe성분을 정량하여 Fe성분의 선택염소화를 조사하였다.

이와 같이 함으로서 Ti 성분의 염소화상태도 확인할 수 있으며 여기서 선택 염소화반응의 전화률을 철분을 기준으로 다음과 같이 정하였다.

$$\text{염소화전화률}(X) = \frac{A - \text{전체 전사중의 Fe의 양}}{\text{함티탄자철광중의 Fe량}(=A)}$$

4. 결과 및 고찰

4. 1. 예비실험

4. 1. 1. 함티탄자철광 최소 유동화 속도 [u_{mf}]

최소 유동화 속도는 최적의 유동화 속도를 알기 위한 기초적인 과정이며, 이러한 최소 유동화 속도를 결정하는 대표적인 방법은 기체의 유속에 따른 압력차를 측정하여 대수 graph를 도시하여 얻을 수 있는 방법과 그렇지 않으면 Ergun equation[16]으로 구할 수 있다. 그러나 Ergun equation을 사용하기 위해서는 고체시료의 입자크기, 입자크기의 분포, 구형도, 공극률, aspect ratio(L/D), solid flow rate등 여러가지 인자의 결정이 선행되어야 한다. 또한 본 실험에 사용되는 염소가스의 취급이 용이하지 않을 뿐만 아니라 실제 사용온도는 800~1000°C의 온도 범위이므로 최소 유동화 속도의 결정이 용이하지 않다.

그러므로 본 연구에서는 질소가스를 사용하여 직접 실험적인 방법에 의해 u_{mf} 를 구하고 이때 질소가스의

유량으로 부터

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\rho_1 / \rho_2}$$

여기서, Q_2 : Cl_2 유량

Q_1 : N_2 유량

ρ_2 : Cl_2 비중

ρ_1 : N_2 비중

의 관계를 이용하여 염소가스의 유량을 환산하였다. 이와 같은 방식으로 질소가스를 사용하여 측정된 함티탄자철광의 최소 유동화 속도는 cold system에서 447cm³/min의 유량으로서 공압속도로 계산하는 경우 유속은 1.47 cm/sec이며 이것은 염소가스의 1.14cm/sec에 해당된다.

4. 1. 2. 고체시료의 입도결정 및 최적 유동화 속도

유동층 반응기의 반응에 있어 도입되는 고체반응물이 두가지 이상인 경우, 일관성있는 결과를 얻기 위해서는 그 상대적인 입자의 크기, 밀도 및 최적의 유동화 속도 등은 가장 중요한 인자이다. 즉 낮은 유동화 속도는 불충분한 혼합을 야기하며 이로인해 시료의 일부는 염소가스와 접촉하지 못하고 반응기내의 유동화 상태가 좋지 못하게 된다. 그러므로 최적의 유동화 가스속도는 반응기내의 고체시료들의 충분한 혼합과 아울러 미세한 고체 시료의 입자들이 반응기로부터 유출되지 않는 조건을 선택하여야 한다.

또한 두 고체입자의 크기 차이가 큰 경우 두 고체의 좋은 혼합효과를 기대할 수 없을 뿐 아니라 segregation 현상이 나타날 수 있으므로 이와 관련하여 유동층 내에서 그 성분의 혼합에 대한 연구는 수없이 많이 진행되었다. 그러나 대부분 이들의 이론적 결과들을 적용하는 경우 실제와는 큰 차이가 있어 적당한 유동화 속도의 선정은 매우 어려울 것이다.

이에 따라 본 실험에서는 각 온도에서 질소 가스의 여러가지 유량 조건하에 expanded bed로 부터 고체 혼합물을 채취하여 함티탄자철광과 petroleum coke를 분리하여 혼합되는 정도를 조사하여 보았으며 그 결과 고체혼합물을 초기에 장입한 혼합비율에 접근하도록 하기위한 기체의 유속과 시료의 입도분포 조건을 구하고자 하였다.

그 결과 함티탄자철광과 petroleum coke의 입도분포 Table 3 및 4 이었으며 이에 따른 평균 입경은 각각 44.573 μ m, 70.064 μ m로 계산될 수 있다. 그리고 이

Table 3. Sieve Analysis of Titanium Slag

Mesh	100/150	150/200	200/270	270/325	325/400	Total
%	3.0	5.9	10.7	15.8	64.6	100

Dp(mean) = 44.573 μ m

Table 4. Sieve Analysis of Petroleum Coke

Mesh	100/150	150/200	200/325	-325	Total
%	21.4	27.1	38.8	12.5	100

Dp(mean) = 70.064 μ m

때 반응온도는 900°C를 기준으로 하였으며 이때의 질소가스의 유량은 15.5 L/min였다. 이 결과에 따르면 petroleum coke의 평균 입경은 함티탄자철광의 평균 입경의 약 1.57배였음을 알 수 있었다. 한편 900°C에서 최적의 유동화를 위한 적절한 질소가스의 유량은 15.5L/min 였으며, 본 연구에서는 이러한 결과를 이용하여 다음과 같이 간략한 방법으로 적절한 유동화를 위한 염소가스의 유속을 정하도록 하였다.

유동화가 일어나기 직전의 반응기는 fixed bed이며 이 fixed bed 내의 압력강하는 Ergun Eq.[15]을 통해 주어진다. 즉 Ergun Eq.은 viscous term과 kinetic energy loss term으로 나타내며 본 반응기의 경우 turbulent term인 kinetic energy loss term은 viscous term에 비해 매우 적으므로 무시될 수 있으며 그 결과 압력강하는 점도와 유속의 곱($\mu \cdot u$)에 비례한다. 그러므로 이를 Cl₂ gas로 환산하면 실온에서의 N₂ gas의 점도는 0.018cp이며 900°C에서 Cl₂ gas의 점도는 0.048cp이므로

$$\text{Cl}_2 \text{ gas} = 15,500 \text{cm}^3/\text{min} \times 0.018/0.0484 = 5,765 \text{cm}^3/\text{min}$$

사용되는 이들 기체를 이상기체로 가정하여 이를 25°C로 환산하면

$$\text{Cl}_2 \text{ gas} = 5,765 \text{cm}^3/\text{min} \times 298/1,173 = 1,465 \text{cm}^3/\text{min}$$

으로서 반응시료를 채우지 않은 상태에서의 반응기를 기준으로 하는 경우 선속도로서 4.81 cm/sec에 해당되는 최소유동화 속도는 4.2배에 해당된다. 이는 900°C경우는 이보다 더 크게 될 것이므로 본 연구의 온도범위 800~1000°C의 전 온도 영역에서는 염소가스의 유속은 5.0cm/sec의 속도를 기준으로 유동층에서의 염소화반응을 시도하였다.

4.2. Petroleum Coke의 형태가 선택염소화에 미치는 영향.

Fig. 4-a, 4-b는 환원제인 petroleum coke의 종류가 선택염소화에 미치는 영향을 조사키 위해 반응온도 1,000°C, Cl₂ 유속 5cm/sec, 함티탄자철광 시료 50g을 기준으로 calcinated coke와 uncalcinated coke의 양을 광물시료에 대한 무게비 0.14에 해당하는 7g을 가해서 각각 반응시킨 후 탄소를 제거한 반응잔사물중의 Ti 및 Fe 량을 정량한 것이다. 여기서 무게비 0.14는 고정탄소함량을 기준으로 하는 경우 본 연구에 사용되는 시료 함티탄자철광의 철산화물만의 선택염소화에 필요한 이론적 필요량의 1.7~1.8에 해당하는 양이다. 이 과잉으로 들어간 탄소량은 반응 후 미반응상태로 남을 수 있으나 본 공정에서 얻어질

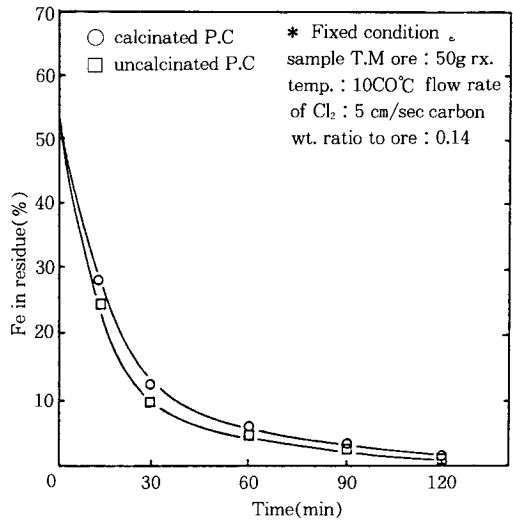


Fig. 4-a. Effect of carbon type on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

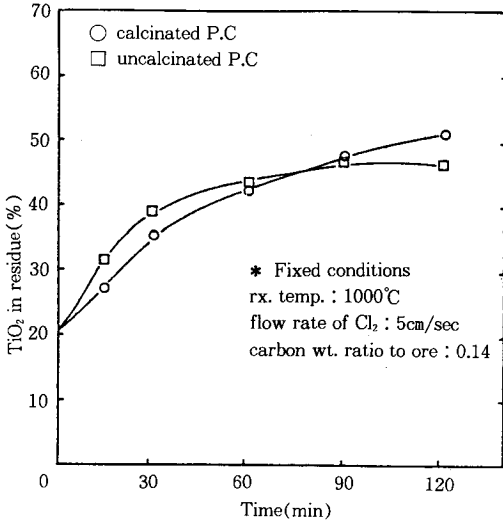


Fig. 4-b. Effect of carbon type on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

수 있는 대체 rutile은 $TiCl_4$ 제조에 사용될 것이며 $TiCl_4$ 의 제조시 탄소가 필요하므로 문제가 되지 않는다.

Fig. 4-a에 나타난 바와 같이 철산화물의 염소화에 있어 uncalcinated coke가 calcinated coke에 비해 조금 나은 결과를 나타내었다. 그러나 Fig. 4-b에 나타난 바와 같이 잔사중의 Ti함량은 uncalcinated coke의 경우보다 낮게 얻어졌으며 이는 uncalcinated coke를 환원제로 사용한 경우 calcinated coke에 비해 Ti성분이 더 많이 염소화되어 버린 것을 뜻한다. 이러한 까닭은 uncalcinated petroleum coke가 calcinated petroleum coke에는 존재하지 않는 8%의 휘발성분 때문인 것으로 보인다.

즉 고정탄소의 함량을 기준으로 하는 경우는 uncalcinated petroleum coke의 양이 calcinated petroleum coke보다 적으므로 환원에 더 큰 영향을 주었다고 볼 수 없으며 uncalcinated petroleum coke의 경우 휘발성분은 다량의 탄화수소성분을 포함하고 있을 것이므로 탄화수소성분의 환원효과가 탄소에 비해 좋은 탓으로 볼 수 있다.

그러므로 철 성분의 선택염소화를 목적으로 하는 본 연구에서는 Ti성분의 염소화는 Ti성분의 손실을 가져오므로 calcinated petroleum coke가 더 바람직하며 이후에 실험에서는 calcinated petroleum coke를 환원제로 사용하였다.

4. 3. 환원제 petroleum coke 첨가량의 영향

앞서 언급한 바와 같이 탄소의 양, calcinated petroleum coke 7g은 고정탄소량으로서 이론량의 1.8 배에 해당하는 충분한 과량이다. 탄소는 함티탄자철광중의 철분의 효과적인 염소화를 위해서는 필수적인 것이나 너무 과량의 탄소가 존재하는 경우 Ti성분의 염소화도 같이 진행되므로 문제가 될 수 있다. 그러나 ilmenite를 대상으로 하는 염소화공정에 대한 여러 연구 결과에서 알 수 있듯이 Fe성분의 염소화속도가 Ti성분의 염소화에 비해 훨씬 빠르므로 적절한 환원제 탄소의 양을 조정하므로써 선택염소화의 효과를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 5-a, 5-b는 철분만의 선택 염소화에 가장 적절한 환원제의 양을 결정키 위해서 반응온도 $1000^{\circ}C$, Cl_2 가스 유속 5cm/sec 조건하에 petroleum coke의 양을 함티탄자철광 50g에 대한 무게비 0.07(=이론적 필요량)부터 0.14까지 달리하여 반응시간 변화에 따라 반응시킨 후 탄소를 제거한 반응잔사중의 Ti 및 Fe 성분을 정량한 결과이다.

Fig. 5-a, 5-b에 나타난 바와 같이 환원제 petroleum coke의 무게비가 증가할수록 탄소분을 제거한 반응잔사중 Ti의 함량은 증가하며 철분의 양은 감소하고 있음을 나타낸다. 그러나 무게비 0.12이상의 무게비에서는 철분의 선택염소화에 더이상 영향을 미치지 않았다. 오히려 Fig. 5-b에 나타난 바와 같이 반

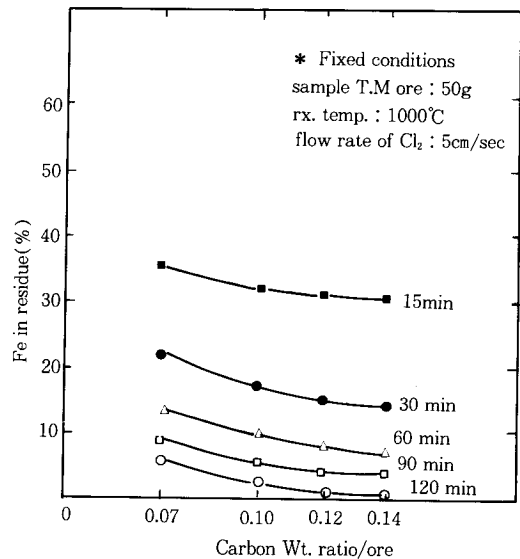


Fig. 5-a. Effect of carbon ratio on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

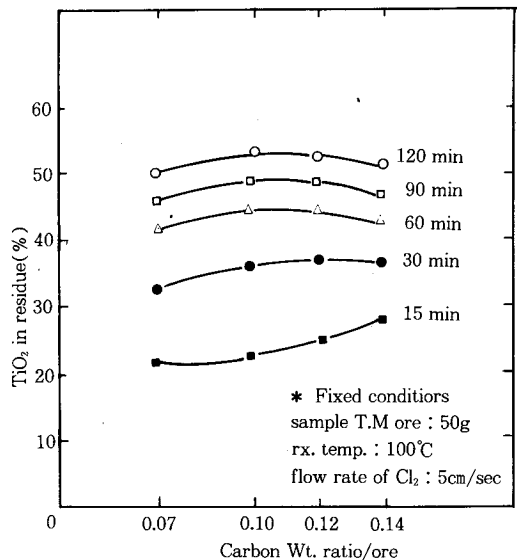


Fig. 5-b. Effect of carbon ratio on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

응시간 15분의 경우를 제외하고는 무게비 0.10~0.12에서 가장 높은 Ti함량 값을 나타내고 있으며 무게비 0.14에서는 오히려 잔사중 Ti 함량이 감소된 결과를 나타내고 있다.

따라서 무게비 0.10의 경우 Ti함량은 0.12와 비슷하나 Fe성분이 많이 남아 있으므로 철분의 선택염소화를 위해서는 환원제 petroleum coke의 양은 함티탄자철광에 대한 무게비로서 0.12가 가장 바람직함을 알 수 있다.

4. 4. 반응온도의 영향

반응온도가 철분의 선택염소화에 미치는 영향을 조사하기 위해서 Cl₂가스의 유속 5cm/sec, 함티탄자철광 50g 그리고 petroleum coke의 양을 광물에 대한 무게비 0.12의 고정조건하에서 반응온도 및 반응시간을 달리하면서 반응시켰다. Fig. 6-a, 6-b는 반응의 결과 얻어진 생성잔사중 탄소를 제거한 최종잔사중의 Ti 및 Fe성분을 정량한 것이다.

Fig. 6-a, 6-b에서 볼 수 있듯이 철분의 선택염소화 및 Ti성분의 염소화는 반응온도가 높아질수록 반응의 속도가 빨라짐을 알 수 있다. 그 결과 Fe의 함량의 최저점에 도달하는 시간이 고온일수록 짧아지고 있다. 그러나 이러한 전체적인 현상은 반응온도 950°C까지의 경우에서 잘 일치되지만 반응온도 1,000°C의 경우 Ti함량이 950°C 경우보다 낮으며 1,050°C 경

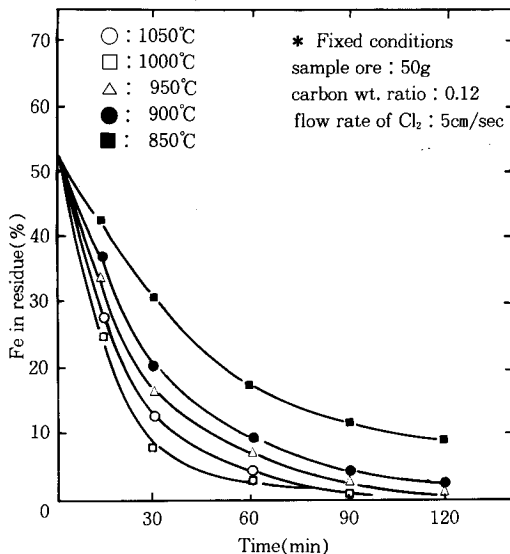


Fig. 6-a. Effect of reaction temperature on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

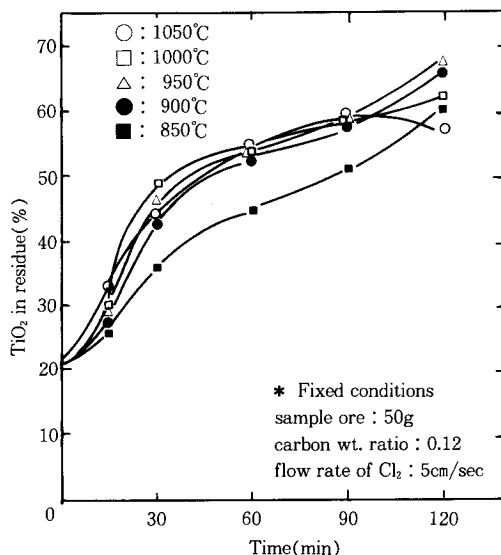


Fig. 6-b. Effect of reaction temperature on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

우는 더욱 낮을 뿐 아니라 반응시간 90분에서 최고 함량을 나타내었으며 오히려 반응시간 120분에서는 감소된 결과를 나타내고 있다. 즉 반응온도 1,000°C 이상의 온도조건을 Ti 성분의 염소화가 비교적 잘 진행되고 있음을 나타내며 함티탄자철광 중의 철분만의

선택염소화에 좋지 못한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

그러므로 반응온도도 950°C가 가장 바람직한 철분만의 선택염소화 온도이며 이때 얻어진 반응잔사의 TiO₂ 품위는 69.58%로서 본 염소화 반응에 의해 오로지 철분만이 선택염소화 되며 TiO₂를 비롯한 그 외의 어떤 성분도 염소화되지 않는다고 가정함으로써 얻어질 수 있는 반응생성물 중에서 최대 TiO₂ 품위가 75.2%라는 점을 생각할 때 어느정도 Ti성분이 염소화되고 있음을 나타낸다고 볼 수 있으나 이론적인 값과 크게 차이가 나지 않는다는 점에서 함티탄자철광의 선택염소화가 비교적 효과적으로 진행되었음을 의미하는 것이다. 그리고 이 조건하에서 얻어진 반응잔사는 x-선 회절분석 결과 rutile임이 확인되었다. Fig. 7은 반응시간이 경과됨에 따라 철분의 선택염소화 상태를 확인하기 위하여 반응온도 950°C의 조건에서 시간 경과에 따라 얻어진 반응잔사물을 x-선 회절분석한 결과이다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 함

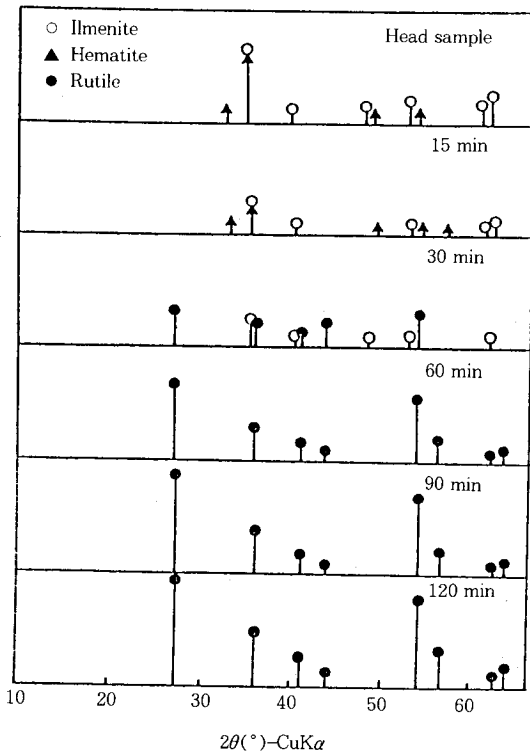


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the residue from the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

티탄자철광 head sample에 나타난 ilmenite와 hematite의 회절선이 시간이 경과됨에 따라 먼저 hematite의 회절선이 없어지고 이어 ilmenite의 회절선도 감소되어서 반응시간 60분의 조건에서는 이들 회절선이 사라지고 rutile의 회절선이 나타났으며 반응시간 120분에서는 rutile의 결정성장이 매우 잘 이루어졌음을 볼 수 있다. 그러므로 반응시간을 앞서의 결과와 함께 전체적인 결과를 검토해 볼 때 120분으로 정함이 적당하리라 생각된다.

4. 5. Cl₂가스의 유속의 영향

Fig. 8-a, 8-b는 Cl₂가스의 유속이 선택염소화에 미치는 영향을 조사키 위해 반응온도 950°C, 함티탄자철광의 무게 50g 그리고 petroleum coke의 량은 광물시료에 대해 무게비 0.12의 조건하에서 Cl₂가스의 유속을 3cm/sec의 경우와 7cm/sec의 경우를 적용하여 앞서 최적유동화 속도로서 조사된 5cm/sec의 경우와 비교하였다.

그 결과 Fig. 8-a, 8-b에 나타난 바와 같이 3cm/sec의 경우는 철분의 염소화반응속도 및 염소화반응생성물의 TiO₂ 품위가 5cm/sec의 경우보다 훨씬 낮았으며 7cm/sec의 경우는 5cm/sec의 경우와 큰 차이가 없었으나 7cm/sec의 경우 반응잔유물의 무게를 비교해 본 결과 7cm/sec 경우가 5cm/sec의 경우보다

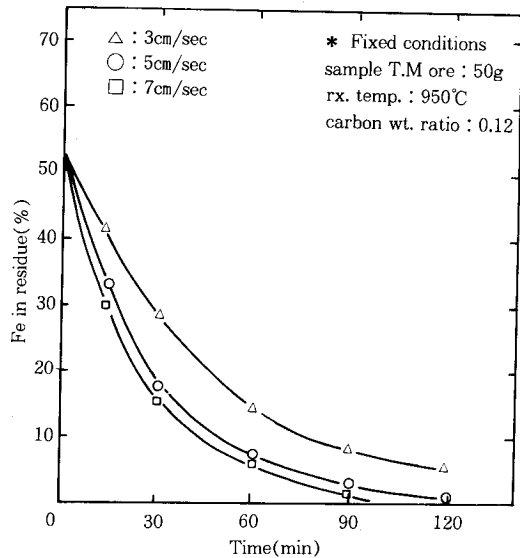


Fig. 8-a. Effect of Cl₂ gas flow rate on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

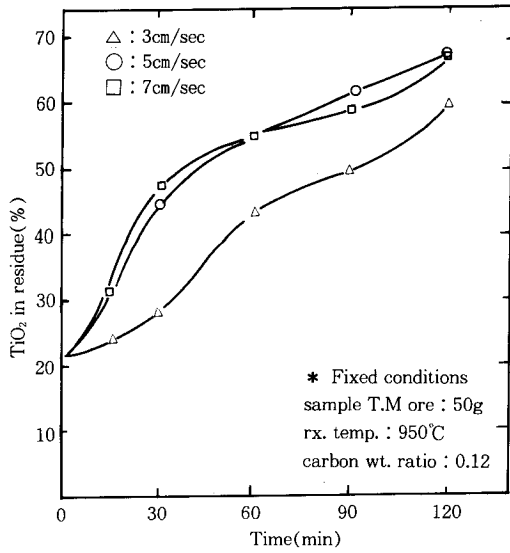


Fig. 8-b. Effect of Cl₂ gas flow rate on the selective chlorination of titaniferrous magnetite.

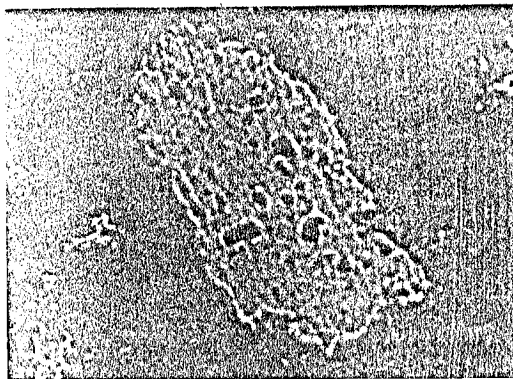
적음을 60~120분의 조건하에서 발견할 수가 있었다. 이러한 사실로부터 Cl₂가스의 유속이 7cm/sec에서는 미분의 광물 및 환원제가 비산하여 날아감으로서 Ti 성분의 손실의 초래할 수 있을 것으로 보인다. 그러므로 Cl₂가스의 유속을 함티탄자철광 시료 50g 기준으로 하는 본 반응계에서는 5cm/sec로 정함이 적당하다.

따라서 본 실험에서 조사된 최적조건에서 얻어진 반응잔사의 결정구조는 앞서 언급한 바와 같이 x-선 회절분석 결과는 단지 rutile의 회절선이 나타나며 이의 화학분석 결과 잔사중의 TiO₂ 함량이 약 70%로서 이는 TiCl₄ 제조를 위한 대체용 rutile로서 사용이 가능한 것으로 볼 수 있다.

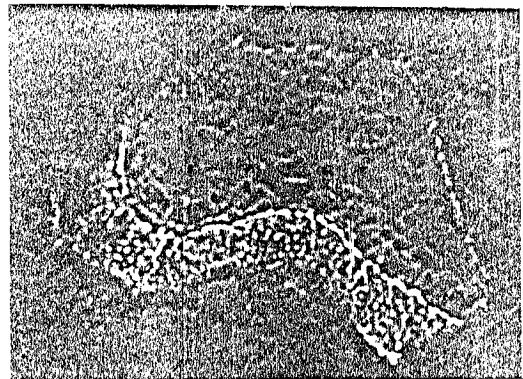
4.6. 속도론적 검토

4.6.1. 반응시료 입자의 형태

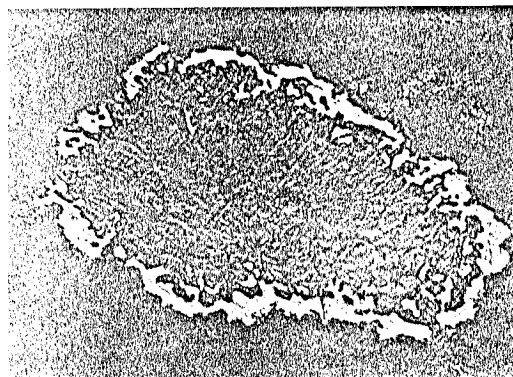
Fig. 9는 함티탄 자철광의 선택염소화 반응시 속도론적 고찰을 위해 먼저 반응시료의 반응형태를 조사하고자 앞서 구해진 최적의 반응조건인 반응온도 950°C 함티탄자철광에 대한 petroleum coke의 무게



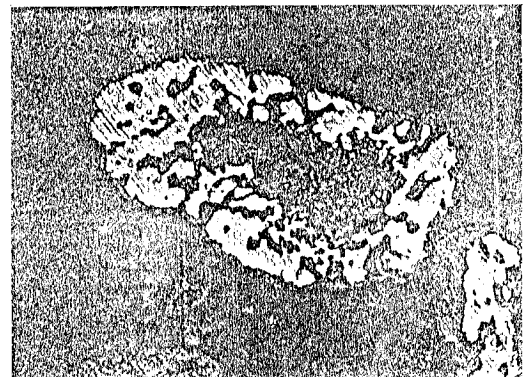
(a) Head sample



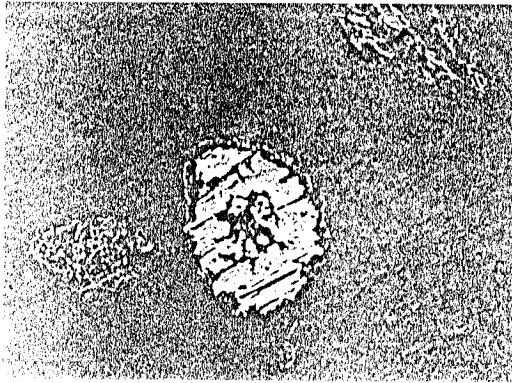
(b) Rx. time : 15 min



(c) Rx. time : 30 min



(d) Rx. time : 60 min



(e) Rx. time : 90 min



(f) Rx. time : 120 min

Fig. 9. Metallographic observation by SEM. (a) Head sample (b)~(f) The partially reacted ore at various reaction time.

비 0.12, Cl₂ 가스의 유속 5cm/sec의 조건하에서 반응시간 변화에 따라 얻어진 반응잔사를 전자현미경을 통해 관찰한 결과이다. 여기서 사용된 반응잔사는 Fig. 7의 x-선 회절분석에 사용된 것과 동일한 것이다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이 염소화되는 영역과 미반응핵(unreacted core)영역이 뚜렷이 관찰된다. 이 경계는 반응시간이 경과됨에 따라 입자의 중심으로 이동하여 반응시간 90분에서는 거의 사라진 상태에서 생성물만이 남아있는 모양을 보여 준다. 반응시간 경과에 따라 입자의 Fig. 9와같은 반응상태는 앞서 Fig. 7의 반응시간 경과에 대한 반응잔사의 x-선 회절분석 결과와도 잘 일치되고 있다.

이상의 실험에서 볼 때 본 선택염소화 반응은 unreacted shrinking model에 잘 맞을 것으로 이해되며 바깥쪽으로 남은 층은 반응생성물로서 결정상태가 rutile형의 TiO₂인 것이다.

4.6.2. 반응전환률

앞서의 모든 결과들은 반응후 전체잔사에서 탄소를 제거한 잔사중의 Fe 및 Ti 함량을 정량하였으며, 이 탄소의 분리과정에서 상당량의 잔사의 손실이 있기 때문에 정확한 철산화물의 염소화 전환율은 알 수 없다. 이에따라 Fig. 10은 함티탄자철광중의 철산화물의 전환율을 결정기 위해서 반응온도의 영향을 검토한 경우와 동일한 조건으로 반응시키고 반응 후 얻어지는 전체잔사를 대상으로 그 속의 철의 함량을 결정하여 앞서의 정의대로 철의 염소화 전환율을 결정하였다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 반응전환률의 전체적인 경향을 예측할 수 있는 바와 같이 철분함량이 감소되는 경향성과 거의 일치하며 반응온도가 높아 질수록 철분의 염소화 전환률이 증가되어 고온일수록 최고전환률에 도달하는 시간이 짧아지고 있다. 더욱이 이들 전환률의 변화는 반응온도 900°C 이하에 경우 앞서 검토되었던 반응온도의 영향에 따른 최종잔사중의 철분의 함량에 대해 원시료광물중의 철분을

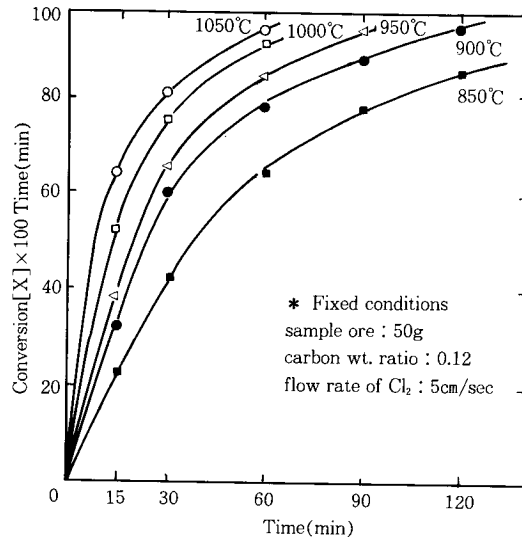


Fig. 10. Effect of reaction temperature on the conversion of Fe component in the titaniferous magnetite ore to Fe chlorides by the chlorination in the fluidized bed reactor.

기준으로 철분이 제거된 양을 계산하고 이 값으로 전화를 나타낸 값과 큰 차이가 없으며 특히 반응시간 90분 이전에는 더욱 비슷하였다. 이러한 결과는 900°C 이하의 온도조건과 반응초기에는 Ti 성분이 염소화가 잘 진행되지 않았음을 의미하는 것으로 해석할 수 있다.

그러므로 1,000°C 이상의 고온에서는 Ti 성분의 염소화도 같이 진행되므로 이 이상의 온도에서는 반응생성물의 크기가 반응시간이 경과됨에 따라 축소될 것이다. 이러한 해석에 따라 가스의 미반응핵으로의 확산이 율속단계로 보는 Valenci Eq. [19]에 Fig. 10의 전화를 결과를 적용하여 보았다. 그 결과는 Fig. 11과 같다. Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 950°C 이하의 경우는 Valenci Eq.에 매우 잘 맞으나 1,000°C 이상에서는 약간의 오차가 생겼다.

따라서 본 연구에서 합티탄자철광의 선택염소반응이 비교적 Valenci Eq.에 잘 맞는다는 사실로 부터 합티탄자철광중의 철분의 선택염소화 반응시 Cl₂ gas의 ash layer(rutile)를 통한 미반응 합티탄자철광쪽으로의 확산이 속도결정단계일 것으로 예측할 수 있다.

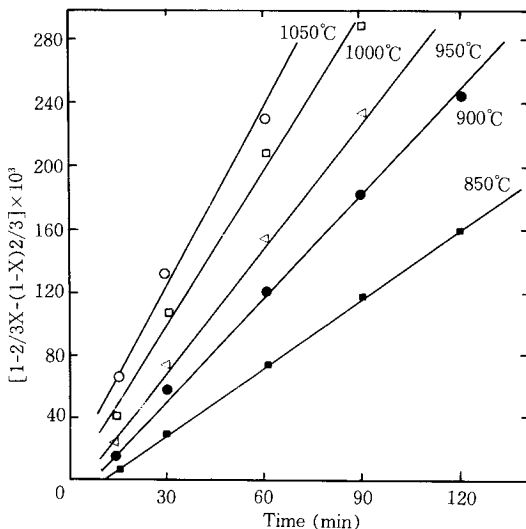


Fig. 11. Plotting the kinetics of the selective chlorination of titaniferrous magnetite according to Valenci's equation.

5. 결 론

- 1) 국내 부존 합티탄자철광중의 철분은 매우 효과적으로 선택염소화 되었으며

- 2) 이 선택염소화의 가장 적절한 반응조건은 반응온도 950°C, 반응시간 2시간, 환원제 petroleum coke양은 광물시료의 무게에 대한 무게비로서 0.12 그리고 Cl₂ gas의 유속은 5cm/sec였다.
- 3) 이 조건하에서 TiO₂ 품위 70%의 rutile 대용체를 얻을 수 있다.
- 4) 합티탄자철광중의 철산화물의 선택염소화 반응의 반응 Model은 unreacted shrinking core model로 보며 Cl₂의 미반응핵으로 확산이 반응율속단계로 볼 수 있다.

참 고 문 헌

1. 이철태, Sohn H. Y., 유영홍, 화학공업과 기술, **8**, 13(1990).
2. U. S. Bureau of Mines, U.S. Geological Survey, "Mineral Commodity Summaries 1989". U.S. Bureau of Mines, Washington(1989).
3. U. S. Bureau of Mines, "An Appraisal of Minerals Availability 34 Commodities" U. S. Bureau of Mines Bulletin 692, U. S. Bureau of Mines, Washington(1987).
4. J. Barkdale, "Titanium: Its Occurrence, Chemistry and Technology", Ronald Press Co., New York, 213(1966).
5. B. P. Judd and E. R. Palmer, *Proc. Aust. Inst. Min. Metal.*, **247**, 23(1973).
6. S. Yamada, *Ind. Minerals*, **1**, 33(1976).
7. J. A. Kahn, *J. Metal.*, 33(July 1984).
8. N. K. Heister, E. R. Liston, and D. Georz, *Light Metals Proc.*, 103rd AIME Annual Meeting, **2**, 401(1974).
9. 이철태, 유영홍, 화학공학, **21**, 175(1983), **22**, 181(1984).
10. V. A. Altekar and A. S. Athawale, *Trans. Ind. Inst. of Metal.*, 220(Dec. 1967).
11. J. B. Wright, G. L. W. Elger, J. E. Tress, and H. E. Bell, *Mineral & Met. Proc.*, 198(Nov. 1985).
12. V. G. Neurgaonkar, A.N. GoKarn, and K. Joseph, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 27(1986).
13. 이철태, 유영홍, 화학공학, **24**, 73(1986), **24**, 137(1986).
14. 백영현, 윤동석, 금속학회지, **12**, 261(1974).

15. 백영현, 윤동석, 금속학회지, **15**, 272(1977).
16. L. B. Pankratz, J. M. Stuve, and N. A. Gokcen, "Thermodynamic Data for Mineral Technology", U. S. Bureau of Mine, Washington, 1984.
17. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, New York, 1989.
18. D. Kuni and O. Levenspiel, "Fluidization Engineering.", John Wiley & Sons Inc., New York, 1969.