

Ilmenite의 炭素還元에 의한 TiO₂ 品位 向上 研究

金俊秀 · 金聖敦* · 朴馨圭* · Hong Yong Sohn**

*韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

**Dept. of Metallurgy & Metallurgical Eng., Univ. of Utah

Upgrade of TiO₂ by Carbon Reduction of Ilmenite

Joon-Soo Kim, Sung-Don Kim*, Hyung-Kyu Park* and Hong Yong Sohn**

*Minerals & Materials Processing Division, KIGAM

**Dept. of Metallurgy & Metallurgical Eng., Univ. of Utah

요 약

본 연구는 탄소 환원반응을 이용하여 ilmenite 중 TiO₂의 품위 향상을 목적으로 ilmenite 중에 존재하는 철산화물의 탄소환원에 가장 효과적인 첨가물과 최적조건을 검토하였다. Ilmenite 중 철산화물의 환원에 가장 적절한 환원제의 종류 및 첨가량은 FeCl₃로서 ilmenite 시료무게의 2 wt.%이었고, 또한 최적의 탄소환원제 양은 당량비로 2배였다. 그리고 적절한 환원온도 및 시간은 1100°C 부근으로서 대부분 철산화물의 환원반응이 종료되는 30분 정도로 조사되었다. 이와 같은 조건하에서 얻어진 환원반응 생성물은 자력선별 공정을 거치면 rutile의 대체 자원으로 사용이 가능함을 확인하였다.

주제어: 일메나이트, 탄소환원, 첨가제, 자력선별, 품위향상

Abstract

It has been carried out for establishing the methodology to upgrade TiO₂ by carbothermal reduction of iron oxide in ilmenite. Based on present experimental results, the possibility for substitution with rutile has been investigated. It could be proposed that the 2 wt.% FeCl₃ of sample and carbon of 2 equivalents are optimum conditions as a feeding materials. And also appropriate reducing temperature and reduction time were about 1100°C and 30 minutes. The product obtained by the processes of carbon reduction and magnetic separation may be used the substitute mineral of rutile.

Key words: ilmenite, carbon reduction, additives, magnetic separation, upgrade

1. 서 론

Ilmenite는 지구상에 풍부하게 존재하는 중요한 광물의 하나로서, TiO₂ 도료 및 티타늄 금속제조에 사용되는 rutile을 대체 할 수 있는 원료의 하나로 알려져 있다. 이와같은 ilmenite 또는 티탄자철광의 환원에 관한 연구결과들은 몇몇 연구자들에 의해 보고되었다.¹⁻⁶⁾ 대부분의 연구는 환원제로 H₂ 및 CO 가스를 사용한 경우로서, 일반적인 결과는 CO 가스보다는 H₂ 가스의 환

원속도가 더 빠르다는 결론을 제시하고 있다. 강태욱, 윤종규 등의 연구결과에 의하면, 탄소에 의한 환원반응은 1000°C 이상의 온도에서 가스 중간생성물인 CO에 의해 진행되며 ilmenite의 환원반응 속도는 화학반응, 가스확산 및 혼합반응 등 다양한 율속단계가 제안되었으나, 시료의 다양한 광물화학적 특성 차이 때문에 반응의 율속 단계가 아직은 확실하지 않다.⁷⁻⁸⁾

따라서 본 연구에서는 ilmenite의 탄소 환원에 의한 ilmenite 중의 TiO₂ 품위 향상을 목적으로 탄소 환원시, ilmenite 중에 존재하는 철 산화물의 환원에 가장 효과적인 첨가물과 환원의 최적조건을 도출함으로써 rutile

* 2004년 6월 3일 접수, 2004년 9월 4일 수리

* E-mail: jskim@kigam.re.kr

의 대체 자원으로 활용 가능성 여부를 검토하는 것을 연구목표로 선정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 시료에 사용한 ilmenite 시료는 미국산으로서 화학조성은 Table 1과 같다. 이들에서 보는 바와 같이 시료로 사용된 ilmenite는 대부분 티타늄 및 철 산화물로 구성된 광물임을 알 수 있다.

Table 1. Chemical composition of ilmenite sample.

Components	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Igloss
Content(%)	57.5	36.9	1.24	2.14	0.04	0.03	2.15

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 실험장치는 관상형 수평 전기환원 로로서 알루미늄 반응관 속에 탄소지지대를 설치한 다음, 알루미늄 도가니를 장착하고 불활성가스의 속도를 정량적으로 조절할 수 있는 유량계를 설치하였다. Ilmenite 10gr을 정확히 평광하고 일정량의 탄소와 첨가제를 가하여 알루미늄 도가니에 장입하고 잘 혼합하여 관상로에 장입하였다. 관상로에 장입 후 알콘가스로 분위기를 바꾸고, 설정 온도까지 가열하여 환원반응을 진행시켰다. 이때 ilmenite의 탄소 열환원 반응에 미치는 온도, 시간, 시료의 입자크기, 알콘가스의 유량 및 첨가제의 양이 미치는 영향을 반응 생성물의 무게 감소를 측정함으로써 조사 검토 하였다. 환원율은 다음에 나타낸 식에 의해서 측정되었으며, 이때 첨가제로 사용한 탄소 및 염화철의 첨가량과 반응 중 변화량을 고려하여 계산하였다.

환원율(R)

$$= \frac{\text{일정반응시간 후 환원반응시료의 무게 감소 변화량 } (W_0 - W_t)}{\text{반응시료중의 철산화물 환원시 이론적인 총 무게 감소량 } (W)} \times 100 \quad (1)$$

여기서 R은 환원 반응율(%), W₀는 환원반응전 시료의 무게량 및 W_t는 환원반응시 t 시간후 생성물의 무게량을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 전술한 실험방법에 의해서 행한 입도

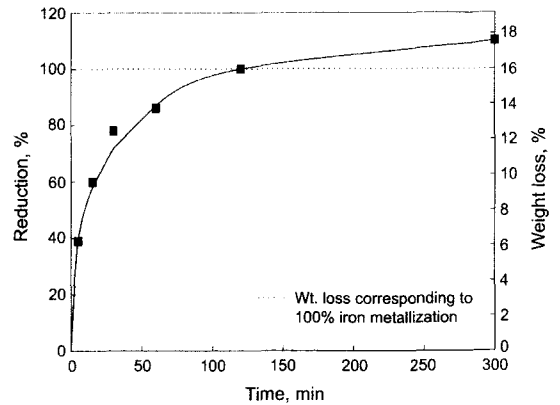


Fig. 1. The effect of time on the reduction of ilmenite with graphite (temp. 1100°C, graphite 2 equi., particle size -74 μm, Ar gas 200 ml/min)

별 실험을 제외하고는 분쇄 분급이 비교적 용이한 74 μm 이하의 ilmenite를 사용하였다. 그리고 탄소의 첨가량의 영향을 알아보는 실험을 제외하고는 대부분 화학양론적인 이론치의 2배에 해당하는 탄소를 가하여 실험하였다.

3.1. 반응시간의 영향

전술한 실험방법에 의한 탄소 열환원시 Fig. 1의 결과에서 보는 바와 같이 ilmenite 중의 FeO 및 TiO₂가 가열시간에 따라 환원되어 점점 무게가 감소하고 있다. 이때 ilmenite 중의 FeO가 이론적으로 환원이 완료되는 반응시간은 120분임을 알 수 있다. 열역학적으로 TiO₂보다 먼저 환원되는 FeO의 환원(산화물 Ellingham diagram 참조)이 종료되는 120분 이후의 환원 거동은 일부 TiO₂가 환원되어 suboxide(Ti_xO_{2x-1})의 생성에 기인함을 X-ray 회절분석에 의해서 확인하였다.

3.2. 입자크기의 영향

Ilmenite의 탄소에 의한 환원반응시 입자크기의 영향은 Fig. 2의 결과에서 보는 바와 같이 ilmenite의 입자크기가 작을수록 환원반응이 효과적으로 이루어짐을 확인할 수 있다. 이때 반응시간 2시간에서 ilmenite 중의 FeO가 이론적으로 환원 종료되는 것은 입자크기가 가장 작은 74 μm 이하의 시료로서 가장 빠른 반응속도를 나타냄을 알 수 있다.

3.3. 가스 유량의 영향

전술한 실험방법에 의한 ilmenite 탄소환원 시 알콘

가스 유량의 영향은 Fig. 3의 결과에서 보는 바와 같이 환원반응율이 일정가스 유량까지는 증가하다가 그 이상에서는 둔화되는 경향을 보이고 있다. 즉 분위기 조절용 알곤가스를 흘려주면 반응생성가스의 방출을 원활히 할 수 있어 지속적으로 환원율이 증가할 것으로 예상되었으나, 가스유량 200 ml/min 까지는 환원율이 증가하는 경향을 보였고 그 이상의 가스 유량에서는 오히려 감소하는 결과를 나타내었다. 이와같은 현상은 본 실험 조건하에서 환원반응시 일정가스 유량까지는 반응 생성가스의 구축에 의한 환원율의 증가를 가져오나, 그 이상에서는 오히려 Boudouard reaction(CO₂ + C → 2CO)에 의해 생성된 환원가스의 희석효과를 가져와 환원율이 점점 감소하는 것으로 생각된다.

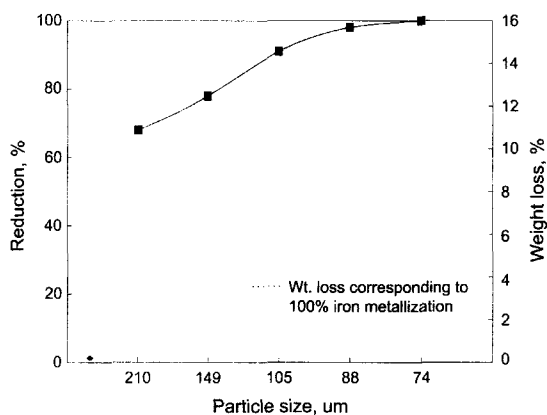


Fig. 2. The effect of particle size on the reduction of ilmenite with graphite (temp. 1100°C, graphite 2 equi., time 2 hrs).

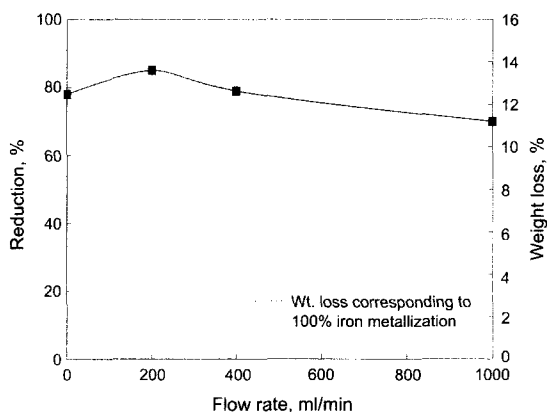


Fig. 3. The effect of argon flow rate on the reduction of ilmenite with graphite (temp. 1100°C, graphite 2 equi., Time 1 hrs).

3.4. 온도의 영향

위에 기술한 실험방법에 의한 ilmenite의 탄소 환원시 온도의 영향은 Fig. 4의 결과에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 환원율이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이때 반응시간 2시간에서 ilmenite 중의 FeO가 100% 환원이 이루어지는 온도는 1100°C임을 알 수 있고, 특히 환원반응이 온도에 크게 의존함을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 1020°C 이상에서 탄소에 의한 고상반응이 감소하고, 다음 식에 의한 반응이 온도 증가에 따라 매우 활발히 진행되기 때문이라는 연구자들의 실험 결과^{3,8)}와도 잘 일치한다.

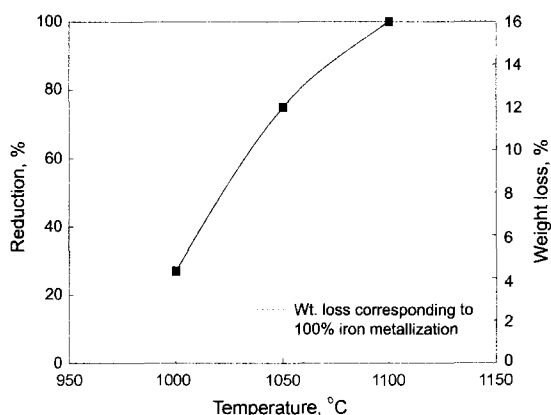
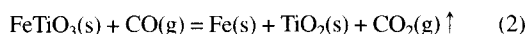


Fig. 4. The effect of temperature on the reduction of ilmenite with graphite (time 2 hrs, graphite 2 equi., particle size -74 μm).

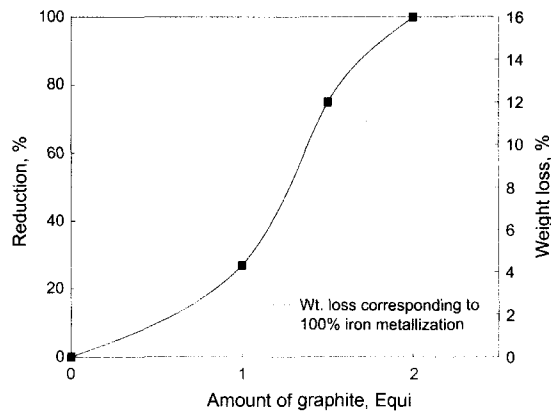


Fig. 5. The effect of amount of graphite on the reduction of ilmenite (time 2 hrs, particle size -74 μm).

3.5. 탄소 첨가량의 영향

상기 실험에 의한 ilmenite의 탄소 환원시 탄소 첨가량의 영향은 Fig. 5의 결과에서 보는 바와 같이 탄소 첨가량이 증가함에 따라 환원 반응이 급격히 일어남을 알 수 있다. 이때 반응시간 2시간에서 ilmenite 중 FeO 환원이 100%가 되는 것은 탄소 첨가량이 화학당량치의 2배임을 알 수 있다. 그리고 탄소의 첨가량이 증가함에 따라 환원속도가 커지는 것은 온도의 영향에서 기술한 이유와 탄소의 양이 많아짐에 따라 더욱 증대되기 때문이라고 사료된다.

3.6. 첨가제 종류의 영향

위에 기술한 실험방법에 의한 ilmenite의 탄소 환원시 반응속도를 증가시키기 위하여 첨가제로 NaCl, CaCl₂, KCl 및 FeCl₃를 각각 ilmenite 시료량의 10 wt.% 가하여 환원반응의 무게 감소를 조사하였다.

Table 2에서 보는 바와 같이 반응시간 30분의 경우 첨가제를 가하지 않으면 68%의 환원율을 보였으나, 첨가제를 가하면 그 이상의 높은 환원율을 나타냄을 알 수 있다. 특히 FeCl₃ 첨가제가 반응시간 30분 동안에 FeO 및 일부 TiO₂의 환원반응을 촉진시켜 환원율 100% 이상으로서 가장 효과적이고, 짧은 반응시간에 FeO의 환원뿐만 아니라 TiO₂까지 일부 환원되는 즉 과잉 환원반응이 일어남을 알 수 있다. 이와 같은 환원반응 속도의 급격한 증가현상은 첨가제의 산화철 계면에서의 염소이온에 의한 촉매작용 및 염화물에 의한 철성분의 Boudouard 반응의 촉진현상에 기인하는 것으로 사료된다.⁸⁾

Table 2. The effect of variable additives on reduction of ilmenite with graphite [temperature 1100°C, graphite 2 equi., time 0.5 hrs, particle size -74 μm, amount of additive 2 wt.%]

Additives	Amount of reduction				
	None	NaCl	CaCl ₂	KCl	FeCl ₃
Weight loss(gr)	1.259	2.326	2.484	2.650	3.509

3.7. FeCl₃ 첨가제 사용시 반응시간의 영향

위에 기술한 실험방법에 의한 ilmenite의 탄소환원시 첨가제인 FeCl₃의 양을 0%부터 10%까지 변화시키면서 1100°C에서 조사한 반응시간의 영향은 Fig. 6에서 보는 바와 같다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 FeCl₃를 첨가하면 급격한 환원반응이 일어나, 2% FeCl₃를 가할

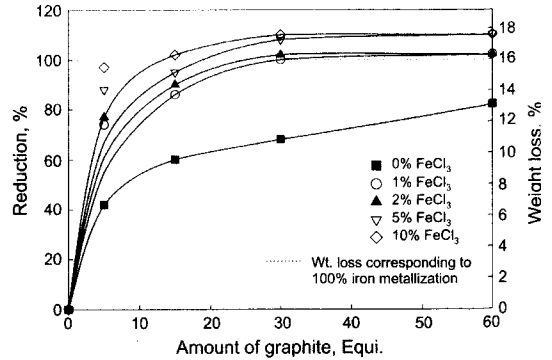


Fig. 6. The effect of time and amount of FeCl₃ on the additive reduction of ilmenite with graphite(temp. 1100°C, graphite 2 equi., particle size -74 μm).

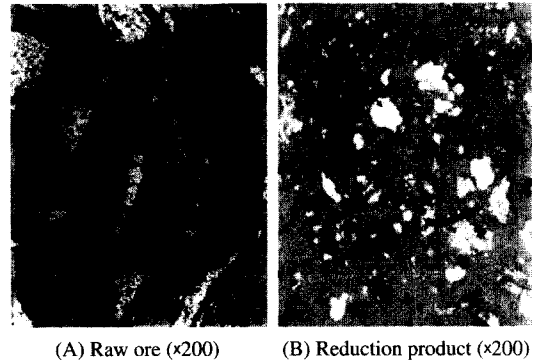


Photo 1. Photograph of raw ore and reduction product (white: Fe, slightly darker gray: TiO₂, black: Carbon).

경우 반응시간 30분에서 이미 100% 이상의 환원율을 나타내고 있다. Ilmenite에 적은양의 FeCl₃를 가하여도 매우 효과적인 반응촉진을 가능하게 할 수 있다는 현상은 첨가한 FeCl₃가 ilmenite의 탄소환원에서 초기 반응 단계에 매우 중요한 영향을 미쳐 전체 환원속도를 결정하는데 결정적인 역할을 한다는 Gupta, Rajakumar 및 Grievesson의 연구 결과와 일치한다.⁸⁾

Photo 1은 -74 μm ilmenite의 원료 시료와 최적조건 (1100°C, 30 min., FeCl₃ 첨가량 2%)하에서 반응 후 얻어진 반응생성물을 광학현미경에 의해 200배 배율로 찍은 사진이다. Photo 1에서 보는 바와 같이 원료시료의 경우(A)는 lighter gray 색깔을 띠는 주상의 ilmenite가 각이 진 형태로 존재함을 알 수 있었다. 반응 후 얻어진 산물의 경우(B)는 흰색은 철 성분이고, 회색은 이산화티탄이며 검정색은 환원제인 탄소 성분임을 알 수 있었다.

또한 환원반응이 일어난 시료는 ilmenite의 입자크기에 비해 입자크기가 매우 작고 둥그런 형태를 가진 환색의 환원된 Fe 성분과 회색의 TiO₂ 산물임을 관찰할 수 있었다.

3.8. 자력선별에 의한 TiO₂ 품위 향상

자력선별은 ilmenite에 환원제로 탄소 2C, 첨가제로 FeCl₃를 2% 가하고, 1100°C에서 30분동안 환원하여 얻은 시료를 대상으로 하였다. 분리방법은 먼저 환원하여 얻은 시료를 분쇄하여 환원된 Fe와 TiO₂로 단체분리 시켜, 자력선별기(belt type)로 선별하였다.⁹⁾ 이 결과 얻어진 시료의 무게 분포는 자화된 부분이 90%이었고 나머지 비자화된 부분은 10%정도였다. 또한 이와 같은 공정을 거쳐서 얻어진 시료의 X-ray diffraction 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 자성시료는 거의 Fe이었고 일부 미분리된 TiO₂가 존재하였으며, 비자성 시료는 대부분 TiO₂라는 사실도 확인 하였다.

이상과 같은 결과로 미루어 보아, ilmenite의 탄소환원에 의해 얻은 시료는 자력선별 과정을 거치면 Fe가 분리 제거되어 TiO₂ 품위를 88%이상으로 향상시킬 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

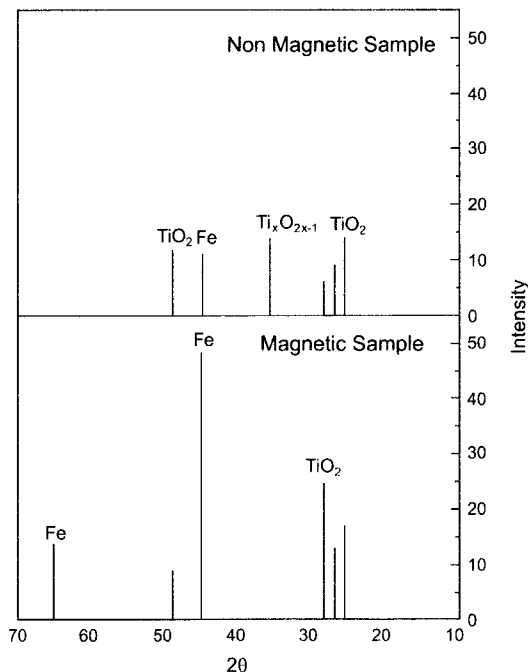


Fig. 7. X-ray diffraction of the reduced ilmenite after being treated by the magnetic separation.

4. 결 론

본 연구는 ilmenite의 탄소환원에 의한 ilmenite중 TiO₂의 품위 향상 시험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탄소에 의한 ilmenite 환원 시 시료입자 크기는 작을수록 효과적이었으나 -74 μm 이하이면 적절하였다.
- 2) 탄소에 의한 ilmenite의 환원은 1000°C부터 1100°C까지의 온도범위 내에서 반응온도에 매우 민감하다. 그리고 측정 가능한 환원반응은 1000°C에서부터 시작되었고, 1100°C에서 환원이 매우 급격히 이루어진다.
- 3) 탄소에 의한 ilmenite 환원 시 반응속도를 증가시키기 위한 첨가제로 FeCl₃가 효과적 이었으며, 첨가량은 2 wt.%가 적절하였다.
- 4) 반응촉진제로 2 wt.% FeCl₃를 첨가하여 ilmenite를 탄소환원한 경우, 적절한 반응시간과 탄소첨가량은 30분 및 화학양론 2당량이었다.
- 5) Ilmenite의 환원생성물은 자력선별에 의해서 Fe를 분리제거 함으로서 TiO₂의 품위 향상이 가능하다. 또한 ilmenite와 탄소가 함께 부존하는 광물에 첨가제인 FeCl₃만 가하여 환원시키면 저품위 광물의 활용이 가능하다는 사실도 알 수 있었다.

참고문헌

1. Kim, D. S., Choi, Y. Y, Kim, J. S. and Im, S. J., 1986: Electric arc smelting of domestic titaniferrous magnetite ore, J.Korean. Inst. Met., **24**(6), pp. 44-52.
2. Henn, J. J., and Barclay, J. A., 1970: A review of proposed processes for making rutile substitutes, U.S. Bur. Min. Inf. Circ. 8450, pp. 27-37.
3. 강태욱, 윤종규, 1978: 합성 Ilmenite의 흑연에 의한 환원 속도론, 대한금속학회지, **16**(2), pp. 80-89.
4. Jones, D. G., 1973: Reaction sequences in the reduction of ilmenite: 2-gaseous reduction by carbon monoxide. Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C, **82**, C186-192.
5. Reid, A. F. and Jones D. G., 1974: Reaction sequences in the reduction of ilmenite: 4-interpretation in terms of the Fe-Ti-O and Fe-Mn-Ti-O phase diagrams, Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C **82**, C105-111.
6. Grey, I. E. and Reid, A. F., 1974: Reaction sequences in the reduction of ilmenite: 3-reduction in a commercial rotary kiln.; an X-ray diffraction study, Trans. Inst. Min. Metall. Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C**84**, C39-46.
7. Wouterlood, H. J., 1979: The reduction of ilmenite with carbon, J. Chem. Tech. Biotechnol., **29**, pp. 603-618.

8. Gupta S. K., Rajakumar V. and Grieveson P., 1987: Kinetics of reduction of ilmenite with graphite at 1000 to 1100°C, Met. Trans. B, 18B, pp. 713-718.

9. Bronkala, W. J., 1969: Magnetic separators and their application in the Mineral industry AIME/SME Preprint 69-B364.

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金 聖 敦

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

朴 馨 圭

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 5호 참조

Hong Yong Sohn

- Professor, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah.

학회지 광고게재 안내

격월 년간 6회로 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※ Film을 주시는 것을 기준으로 책정된 금액입니다.