

일메나이트 광의 Fe 선택염화 거동에 미치는 환원제의 영향에 관한 연구

손용익* · §²손호상*** · §¹정재영*

*경북대학교 자동차부품소재연구소, **경북대학교 공과대학 신소재공학부

The Effects of Reductants on the Behaviors of Fe Selective Chlorination using an Ilmenite Ore

Yongik Son*, §²Ho-Sang Sohn*** and §¹Jae-Young Jung*

*Automobile Parts & Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

요 약

본 연구는 1173 K에서 60분 동안 유지하는 조건하에 PVC 또는 CO-Cl₂ 혼합가스를 각각 사용하여 환원제에 따른 ilmenite ore의 Fe 선택염화 거동에 대해 조사하였다. 환원제로 PVC를 사용한 경우, 무게 감소율은 28%로 관찰되었다. 그리고 반응관 출구부위에 생성된 응축물은 X선 회절 분석결과 FeCl₂로 확인되었다. 이러한 결과로부터 ilmenite ore 내의 철은 HCl 가스와 반응하였고 FeCl₂ 형태로 Fe만 선택적으로 제거된 것으로 관찰하였다. 그러나 환원제로 CO-Cl₂ 혼합가스를 사용한 경우, 무게 감소 비율은 54%로 관찰되었으며, 실험 종료 후 반응관 출구부위에 생성된 응축물은 FeCl₃로 추측할 수 있었다. 이를 통해 ilmenite ore는 CO-Cl₂ 혼합가스와 반응하여 FeCl₃ 및 TiCl₄ 반응물 형태로 동시에 제거되는 것으로 관찰되었다. 다만 반응후 ilmenite ore의 X선 회절 결과에서 Fe는 대부분 제거되었음을 보여주었다.

주제어 : Ilmenite Ore, CO-Cl₂ 혼합가스, HCl, 선택염화, PVC

Abstract

In this study, the behaviors of Fe selective chlorination in ilmenite ore by using PVC or CO-Cl₂ gas mixture as reducing agents under the condition of 1173 K, for 60 minutes were investigated. The weight loss ratio was 28% when PVC was applied as the reducing agent. The condensate formed at the outlet of reaction tube was identified as FeCl₂ by X-ray diffraction analysis. From these results, it was observed that iron in ilmenite ore reacted with HCl gas and Fe was selectively removed in the form FeCl₂. However, when CO-Cl₂ gas mixture was used as a reducing agent, the weight reduction ratio was 54%, and the condensate formed at the outlet of reaction tube after the experiment was estimated to be FeCl₃. It was observed that the ilmenite ore reacted with the CO-Cl₂ gas mixture and was simultaneously removed in the form of FeCl₃ and TiCl₄. However, the results of X-ray diffraction of ilmenite ore after the reaction showed that Fe was almost removed.

Key words : Ilmenite Ore, Selective Chlorination, CO-Cl₂ gas mixture, HCl, PVC

· Received : March 7, 2018 · Revised : April 16, 2018 · Accepted : April 19, 2018

§ Corresponding Author : 1. Jae-Young Jung (E-mail : jaeyjung7@gmail.com), 2. Ho-Sang Sohn (E-mail : sohn@knu.ac.kr)

Automobile Parts & Materials Research Center, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

타이타늄 소재는 고성능 TiO_2 안료는 물론이고 금속과 화학소재도 고품위 타이타늄 광석인 rutile (TiO_2 함유량 92~98%)이나 Ti-slag를 사용하여 타이타늄의 염화공정을 통해 만들어진 사염화타이타늄($TiCl_4$)에 의해 제조된다¹⁻³). 사염화타이타늄 제조에 사용되는 광석 rutile은 TiO_2 함유량이 92~98%로 높기 때문에 별도의 공정 없이 바로 사용 될 수 있다. 그러나 특정 지역(호주, 중국 그리고 시에라리온 등)에만 주로 매장되어 있어, 타이타늄 산업의 성장으로 인해 매장량이 점차 고갈되고 있는 실정이다. 그래서 연구계에서는 rutile의 대체용으로 ilmenite (TiO_2 함유량 50~60%)를 활용하려는 연구개발에 대한 시도가 증가하고 있다⁴⁻⁶).

Ilmenite 광은 rutile 광에 비해 가격이 매우 싸고, 호주, 이집트 그리고 중국 등의 전 세계에서 발견되고 있을 정도로 매우 풍부한 광석이다⁷). 그러나 rutile과 달리 ilmenite는 Fe 등과 같은 불순물이 많이 존재하기 때문에 TiO_2 안료나 금속 타이타늄 제조에 사용되는 $TiCl_4$ 를 직접 만드는 것은 어려우며, 현재는 대부분 하기와 같이 고농축 합성 TiO_2 나 고품위 타이타늄 슬래그를 제조하는 공정에 원료로 사용하고 있다.

Ilmenite에서 Fe 등을 제거하여 고농축 TiO_2 를 만드는 공정은 크게 습식과 건식방법이 있다. 습식방법으로는 황산 및 염산 침출법이 주로 활용되고 있으며⁸), 건식법으로는 탄소에 의한 환원과 수소나 CO가스에 의한 환원을 거친 후 자력선별에 의해서 Fe를 제거하는 방법도 연구되고 있다⁹⁻¹¹). 그러나 상업적인 건식법은 전기로에서 환원하여 선철과 TiO_2 가 함유된 슬래그로 분리하는 방법이 있다¹²). 상기의 방법들은 단순히 저농도의 일메나이트광을 상대적으로 고농축의 TiO_2 함유광을 만드는데 주로 상업적으로 잘 사용되는 공정이나 모두 배치방식이고 연속적으로 선택염화하거나 고농축의 TiO_2 함유광을 만들지는 못한다.

반면에 염화제로 $CO-Cl_2$, $C-Cl_2$, HCl, 그리고 $MeCl_2$ 화합물을 사용하여 이산화타이타늄과 산화철의 열역학적 안정성 차이를 이용하여 타이타늄 광석 내의 산화철을 염화철($FeCl_3$)로 선택적으로 제거하는 여러가지 시도가 있었다¹³⁻²²). 최근 ilmenite 광석의 품위 향상 공정을 개선하기 위한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되고 있으며, 그 중에서 선택 염화법은 ilmenite 내에 Fe만을 선택적으로 제거하여 고품위의 TiO_2 를 얻을 수 있으므로 많은 관심을 받고 있다. 현재까지 수행된 선

택염화법은 ilmenite를 HCl¹³) 또는 탄소의 존재하에 Cl_2 가스와 반응시키거나¹⁴⁻¹⁷), $CO-Cl_2$ 혼합 가스를 사용하는 연구^{18,19})가 대부분이고, 금속염화물을 환원제로 사용하는 연구²⁰⁻²²)도 진행되고 있다. 그러나 대부분의 연구결과는 열역학 등에 근거한 예상 반응식에 의한 생성 Fe 염화물 종류를 일반적으로 설명하는 경향이 있었다. 상기 연구에서는 HCl을 환원제를 사용하는 경우¹³)에는 $FeCl_3$ 이 생성된다고 주장하고 있다. 반면에 $C-Cl_2$ 를 환원제로 사용하는 경우¹⁴⁻¹⁷)에는 $FeCl_3$ 또는 $FeCl_2$ 가 생성된다고 예상하고 있다. 그리고 $CO-Cl_2$ 혼합 가스를 사용하는 연구^{18,19})의 경우에는 $FeCl_3$ 형성이 예상된다고 주장하고 있다. 이와 같이 이론적으로 철염화물 생성이 달라진다고 주장하고 있으나, 현재까지 환원제에 따른 Fe 제거에 대한 비교 분석에 관한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 동일한 일메나이트 광물을 활용하여 환원제가 달라짐에 따라 철계 염화물의 생성기구를 보다 자세하게 조사하였다. 환원제는 PVC (HCl) 및 $CO-Cl_2$ 혼합가스를 사용하여 ilmenite 내의 Fe 성분이 어떤 철염화물로 만들어지는지를 확인할 필요가 있었다. 이는 철염화물이 $FeCl_2$ 이나 $FeCl_3$ 이냐에 따라 일메나이트내 철잔존물을 연속적으로 제거할 수 있는지를 결정하는데 중요한 역할을 담당한다. 그 이유는 $FeCl_2$ (b.p.=1023°C)이 생기는 경우, 비점이 $FeCl_3$ (b.p.=315°C)에 비해 월등히 낮아서 반응 후에 고상으로 남기 때문에 철잔존물을 연속적이고 선택적으로 제거하기 어렵기 때문이다.

2. 실험 방법

2.1. PVC에 의한 선택염화 시험

본 실험에 사용된 시료는 베트남산의 일메나이트 광석으로 Table 1에 ilmenite광의 원소별 성분 함량, Table 2에 산화물 상태의 구성 비율을 나타내었다. 그리고 본 실험에서는 폐 PVC를 활용한 재활용 가능성을 평가하기 위하여 환원제로 시약급의 PVC (Polyvinyl chloride, Junsei Chem)를 사용하였다. 일반적으로 PVC는 300°C 부근에서 탈염화수소 반응에 의해 염화수소 가스가 생성된다고 알려져 있다²³).

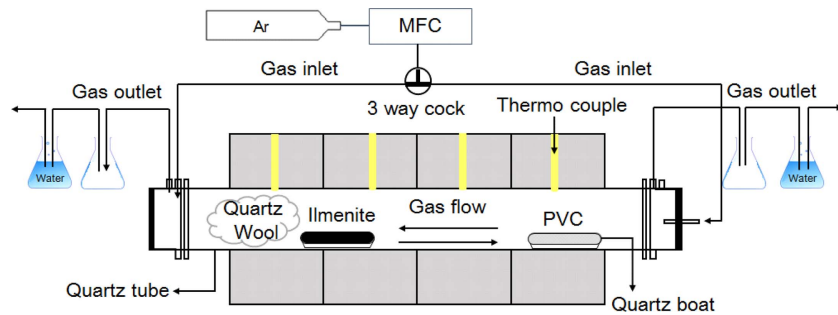
본 실험에 사용된 장치 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 승온 장치로써 4 zone 수평관상로를 사용하였다. 여기에서 반응관으로 석영관(60 mm ID, 1200 mm length)을 사용하였고, PVC에서 생성된 염화수소가스의

Table 1. Chemical composition of ilmenite ore

| Element | Ti | Fe | Si | Mn | Al | Mg | Cr | Ca | O | 기타 |
|--------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Cont. (wt.%) | 32.15 | 26.99 | 1.15 | 0.99 | 0.77 | 0.50 | 0.42 | 0.20 | 36.42 | 0.41 |

Table 2. Chemical composition of oxide in ilmenite ore

| Element | TiO ₂ | FeO _x | SiO ₂ | MnO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Cr ₂ O ₃ | CaO |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| Cont. (wt.%) | 53.58 | 39.16 | 2.46 | 1.28 | 1.46 | 0.83 | 0.62 | 0.28 |

**Fig. 1.** A schematic diagram of the experiment apparatus for selective chlorination using PVC.

손실을 줄이기 위해 시료 뒤편의 가스 출입구에 quartz wool을 설치하였다. 캐리어 가스는 Ar을 사용하였으며, 가스 유량은 MFC (Mass Flow Controller : MKS type 247)로 제어하였다. 반응장치는 고온부(~900°C)와 저온부(~300°C)로 구성되어졌다. 고온부에는 반응대상인 ilmenite 10g을 한 쪽이 open된 quartz boat (100 mm length, 40 mm width, 20 mm height)에 1 mm 두께로 넓게 깔아서 장입하였다. 특히 환원제인 PVC는 quartz boat (150 mm length, 30 mm width, 37 mm height)에 넣고, 승온 시 미리 가열되는 것을 방지하기 위해 발열부 밖에 위치시켜 상온을 유지할 수 있게 하였다. 승온이 완료된 후, PVC를 밀어 넣어 300°C 부근의 저온부에 위치시켰다.

그리고 목표 반응 시간이 경과하면 3방향 가스 밸브를 이용하여 반응가스의 유입을 신속히 차단하기 위해 역방향으로 Ar 가스를 유입되도록 하였다. 실험 종료 후, 회수한 반응물(Ilmenite)의 무게를 측정하여 무게 감소율을 계산하였고, 반응 후에 잔류하는 광석 시편과 반응가스가 배출되는 저온 부위에 응축된 생성물은 X-선

회절 분석기를 이용하여 분석 하였다.

2.2. 혼합 가스(CO-Cl₂)에 의한 선택염화 시험

본 실험에 사용된 장치 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 승온 장치는 수평관상 전기로(10 kW)를 사용하였다. 반응관으로 석영관(60 mm ID, 1200 mm length)을 사용하였고, 반응관의 양쪽 입구를 실리콘 고무로 밀봉하였다. Ar, CO 가스는 MFC(Mass flow controller, MKS type 247)를 통하여 제어하였고, Cl₂ 가스는 유량계(PA-40)를 통하여 제어하였다.

반응관의 중심부위에 ilmenite 10g을 한 쪽이 열린 quartz boat (100 mm length, 40 mm width, 20 mm height)에 1 mm 두께로 넓게 깔아서 장입하였고, 승온 시 Ar가스를 300 cm³/s의 유량으로 투입하여 불활성 분위기를 조성하였다. 승온이 완료되면, Ar 가스 주입을 멈추고, CO-Cl₂ 혼합 가스를 주입하였다. 본 연구에서는 CO 가스내에 미량 잔류해 있는 CO₂를 제거하기 위해 soda lime을 통과시켰고, CO-Cl₂ 혼합 가스를 균일하게 혼합되도록 하기 위해, 알루미늄나 불(직경 10

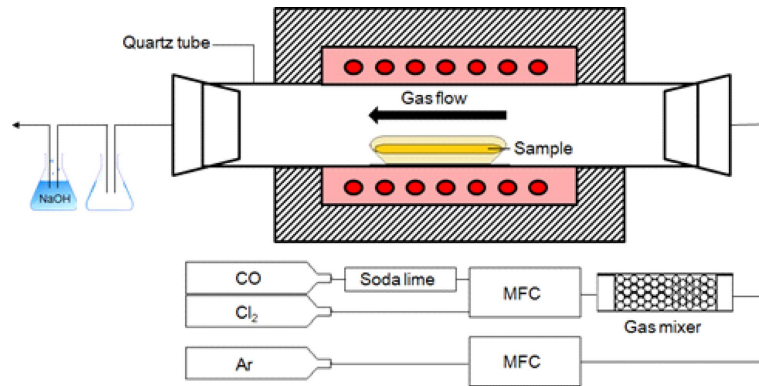


Fig. 2. A schematic diagram of the experiment apparatus for selective chlorination using CO-Cl₂ gas mixture.

mm)로 채워진 glass tube (외경 35 mm, 내경 32 mm, 길이 145 mm)로 통과시켰다. 목표한 반응 시간이 경과하면 CO-Cl₂ 혼합 가스 주입을 멈추고, Ar 가스를 주입하여, 상온까지 냉각하였다. 미반응 CO-Cl₂ 혼합 가스는 30% NaOH 용액을 통해 중화시켜, 밖으로 배출하였다. 실험 종료 후, 회수한 반응물(Ilmenite)의 무게를 측정하여 무게 감소율을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. PVC (HCl)에 의한 선택염화

식 (1), (2), (3)에 PVC의 열분해에서 생성된 염화수소 가스와 일메나이트내의 FeO와 TiO₂의 반응식과 깁스 자유에너지를 나타내었으며, Fig. 3에 온도에 따른 깁스

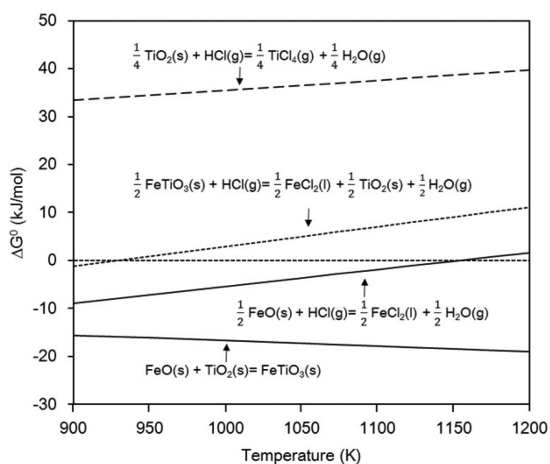
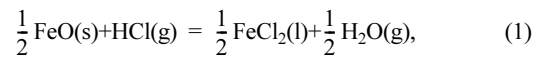
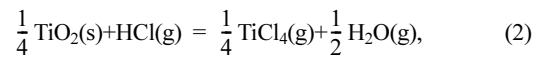


Fig. 3. The change of Gibbs free energy (ΔG_i^0) for the selective chlorination reaction in Ti and/or Fe oxides.

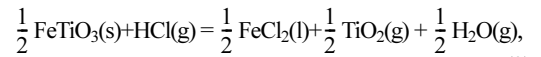
자유 에너지 변화를 계산한 결과를 나타내었다^{16,24}.



$$\Delta G^0 = -40,738 + 35.32T \text{ (J/mol), (950~1293 K)}$$



$$\Delta G^0 = 14,480 + 20.09T \text{ (J/mol), (409~1939 K)}$$



$$\Delta G^0 = -38,017 + 40.945T \text{ (J/mol), (950~1293 K)}$$

식 (1)과 Fig. 3으로부터 본 실험의 온도인 1173 K에서는 ΔG^0 값이 양의 값을 가지므로 염화반응이 일어나지 않을 것으로 추정된다.

$$K = \frac{a_{\text{FeCl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{a_{\text{FeO}}^{1/2} \cdot p_{\text{HCl}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{p_{\text{HCl}}} \quad (4)$$

그러나 식 (4)의 평형상수로부터 FeO가 고체이므로 활동도를 1로 가정하고, 생성물인 FeCl₂는 단일 액상이므로 역시 활동도를 1로 가정할 수 있으므로 $K = p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} / p_{\text{HCl}}$ 로 나타낼 수 있다. Fig. 4에 온도에 따른 $p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} / p_{\text{HCl}}$ 평형비를 나타내었다. HCl 분압이 낮으면 위쪽 영역에 해당하는 자발적인 반응이 일어날 것이고, HCl 분압이 상대적으로 높다면 아래 영역의 역반응이 일어날 것이다. 따라서 1173 K에서 HCl 분압이 낮은 조건에서 HCl 가스에 의한 FeO의 염화반응은 일어날 가능성이 있는 것으로 생각된다.

또한 식 (5)에 FeCl₂의 온도에 따른 증기압을 나타내

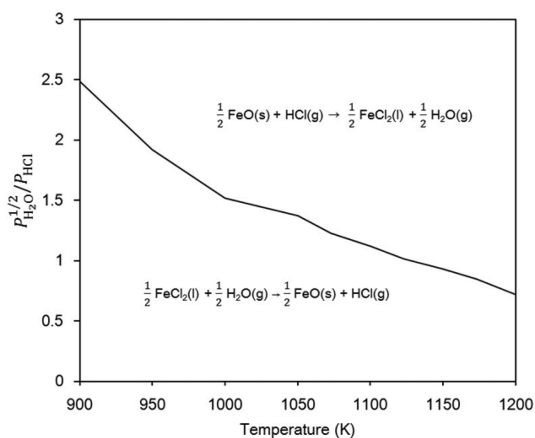


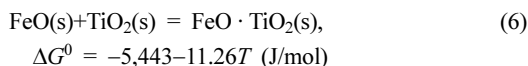
Fig. 4. The plot of the equilibrium constants, $K(p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}/p_{\text{HCl}})$ versus Temperature calculated from the selective chlorination reaction in eq. (1).

었다²⁵⁾.

$$\text{FeCl}_2 : \log P(\text{mmHg}) = -7,062/T + 8.330, \quad (973 \sim 1203 \text{ K}) \quad (5)$$

1173 K에서 FeCl_2 의 증기압은 0.268 atm이므로, 일메나이트 내의 산화철과 염화수소가스와의 반응으로 생성된 액상의 FeCl_2 는 비교적 쉽게 가스상으로 제거될 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 식 (2)로부터 실험의 온도에서 계산한 ΔG^0 는 양의 값을 가지므로 마찬가지로 TiO_2 와 HCl 의 상호 반응은 열역학적으로 일어나기 어려운 것으로 생각된다.

환원 일메나이트는 950 K 이상의 온도에서는 ΔG^0 이 양의 값을 가지므로 염화수소가스의 반응은 열역학적으로 일어나기 어려운 것으로 생각되나, 본 실험 범위 내에서 일메나이트의 ΔG^0 값이 매우 적은 음의 값을 가지므로 열역학적 관점에서 FeO 와 TiO_2 의 혼합물로 가정할 수 있다고 보고되어 있으므로, 식 (3)의 반응에 의해 Fe의 선택 염화 반응이 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 식 (6)은 ilmenite 화합물 형성에 대한 깁스 자유에너지 변화를 나타내었다¹⁶⁾.



환원제에 따른 무게 감소율을 비교하기 위해 Fig. 5에는 일메나이트를 1173 K에서 PVC 50 g을 투입하여 60분 동안 반응시켰을 때 무게감소 결과를 나타내었고 무게 감소율은 다음 식으로 계산하였다.

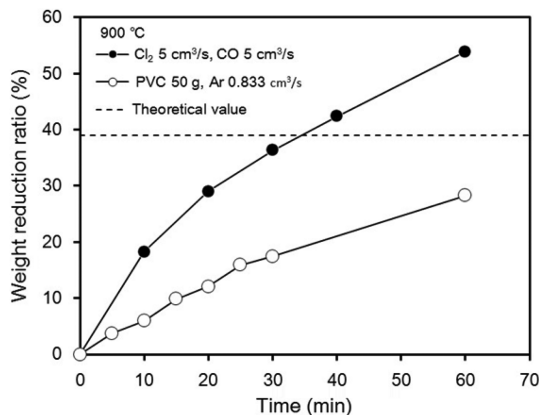


Fig. 5. Variations of the weight reduction ratio with reducing agents in ilmenite ore at 1173 K. The theoretical value (dotted line) was calculated when assuming the Fe element existed in the form of FeO and was removed completely.

$$[\text{Weight reduction ratio}(\%)] = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 \quad (7)$$

여기서 W_t 는 일정시간 후 시료의 무게(g)이며, W_0 은 시료의 초기 무게(g)를 나타낸다. 그리고 TiO_2 의 열역학적 조사대로 HCl 가스와의 반응이 일어나지 않으므로 무게 감소에 영향을 주지 않는 것으로 가정하였다. 반응초기에는 직선적으로 무게가 감소되었으며, 10분 이후부터는 반응속도가 점차 감소하여 60분이 경과하였을 때 무게 감소율은 28%였다.

Fig. 6(a)에는 PVC 50 g을 사용하여 1173 K에서 60분 동안 반응시켰을 때, 잔류물의 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. Ilmenite와 TiO_2 피크가 관찰된 것으로 보아 여전히 Ilmenite 내에 Fe가 다수 잔류함을 알 수 있다. 실험 종료 후 반응관 저온 부위에 갈색의 응축물이 생성되었고, 응축물의 사진과 X-선 회절 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 이 생성된 것을 확인할 수 있으며, 열역학적 분석대로 식 (1)에 의해 일메나이트 내의 Fe만 선택적으로 염화되어 FeCl_2 형태로 제거된 것을 확인할 수 있었다. 상기 결과를 종합해보면 녹색의 무수 FeCl_2 가 주요 응축물이지만, 대기중의 수분과 만나서 갈색을 띠는 FeCl_2 계 수화물이 형성되는 것으로 판단된다.

특히 무수 FeCl_2 의 열분해 가능성은 거의 없는 것으로 확인된다. 그 이유는 FeCl_2 가 비점까지 매우 안정하다고 알려져 있기 때문이다²⁶⁾. 열분해 생성물로 예상되

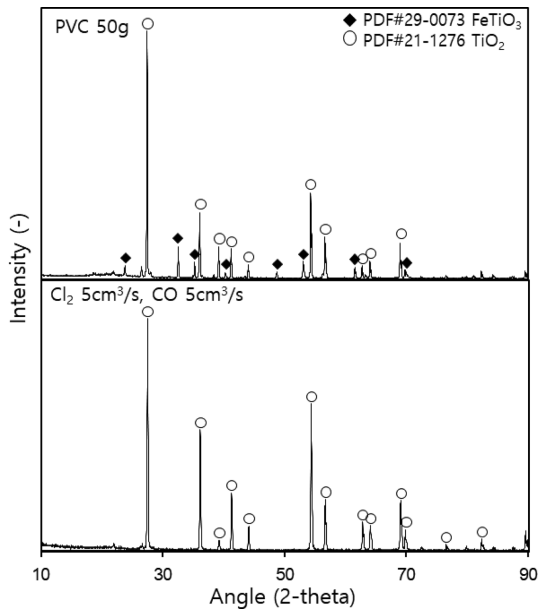
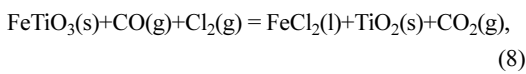


Fig. 6. XRD patterns of ore residues obtained after experiments using various reducing agents at 1173 K: (a) PVC 50 g, (b) Cl₂ 5 cm³/s, CO 5 cm³/s.

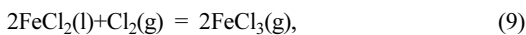
는 FeCl은 분광학적으로만 알려져 표준 열·화학적 참조 자료집에 나와 있지만, 불균등화에 대해 불안정하며 묶은 기체 상태에서에서만 존재하기 때문이다.

3.2. 혼합 가스(CO-Cl₂)에 의한 선택염화

식 (8)~(10)에 CO-Cl₂ 혼합가스와 일메나이트의 염화 반응식과 깁스 자유에너지를 나타내었으며, Fig. 8에 온도에 따른 깁스 자유 에너지 변화를 계산한 결과를 나타내었다^{16,24}.



$$\Delta G^0 = -300,347 + 100.88T \text{ (J/mol)}, \text{ (950~1297 K)}$$

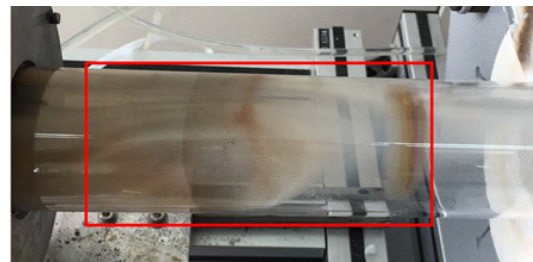


$$\Delta G^0 = -90,347 + 48.53T \text{ (J/mol)}, \text{ (409~1939 K)}$$



$$\Delta G^0 = -1,326,859 + 118.3T \text{ (J/mol)}, \text{ (298~1939 K)}$$

Fig. 8로부터 본 실험의 온도 범위인 1173 K에서 ΔG⁰ 값이 음의 값을 가지므로 염화반응이 일어날 수 있는 것으로 판단되며, 식 (8)의 반응에 의해 생성된 FeCl₂(l)은 식 (9)의 염소가스에 의해 FeCl₃(g)로 산화



(a)

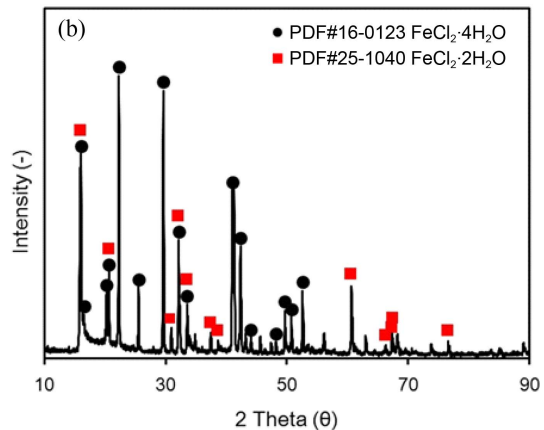


Fig. 7. Encrusted deposits on the low temperature part of the quartz tube after the experiment using PVC: (a) photograph, (b) XRD patterns.

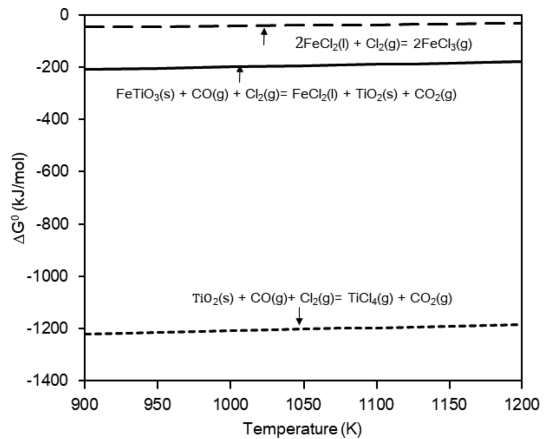


Fig. 8. The change of Gibbs free energy (ΔG_i^0) for the selective chlorination reaction in FeTiO₃.

되어 제거될 것으로 판단된다. Fig. 9에 일메나이트를 1173 K에서 CO-Cl₂ 혼합가스를 사용하여 60분 동안 반응시켰을 때 무게감소 결과를 나타내었다.

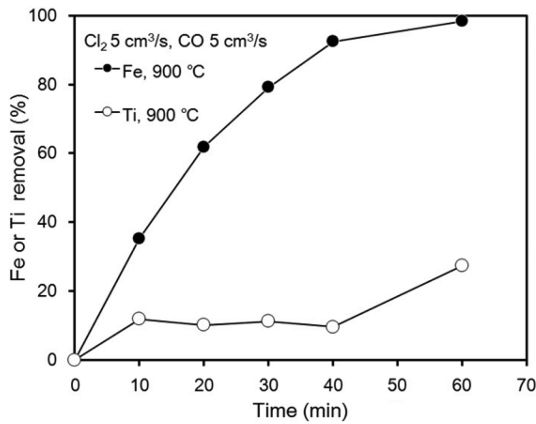


Fig. 9. The removal behaviors of Fe and Ti elements in selective chlorination of ilmenite ore using CO-Cl₂ gas mixture with reaction time at 1173 K.

반응초기에는 급격하게 무게 감소가 일어났으나, 시간이 지남에 따라 반응 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Fe 선택제거시 최대 무게 감소율은 이론치인 39%로 추정되지만, 실제 무게 감소율은 60분을 경과하였을 때 54% 정도로 측정되었다. Fig. 9에 CO-Cl₂ 혼합가스를 사용한 경우에 Fe와 Ti의 제거율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간이 60분 경과했을 때, Fe와 Ti의 제거율은 각각 98.4, 22.4%로 나타났다. 따라서 Fe만 제거되는 경우의 이론적인 최대 무게 감소량인 39%를 초과하는 54%로 나타난 것으로 판단된다. 그 이유는 Fe와 Ti이 함께 염화되기 때문이다. 그러나 고무적인 사실은 Fe가 거의 대부분 제거되었다는 점이다.

그리고 PVC를 사용한 경우와 비교해 보면, 반응 속도와 최종 무게 감소율이 현저하게 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과에 대해 Kubaschewski 등은 생성물의 차이로 기인한다고 보고하였다. FeCl₂가 FeCl₃에 비해 상대적으로 저 휘발성이므로 염화반응에 지장을 준다고 보고하였다²⁴⁾. Fig. 6(b)에는 CO-Cl₂ 혼합가스를 사용하여 1173 K에서 60분 동안 반응시켰을 때, 잔류물의 X선 회절 분석결과를 나타내었다. Ilmenite 피크는 관찰되지 않았으며, TiO₂ 피크만 관찰된 것으로 보아 일메나이트 내의 철은 대부분 제거된 것으로 판단된다.

특히 CO-Cl₂ 혼합가스를 사용한 경우 실험 종료 후 반응관 저온 부위에 짙은 황색의 응축물이 생성되었고, 응축물의 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 그리고 이 응축물에 대한 X선 회절 분석을 진행하였으나, 공기중에



Fig. 10. A photograph showing the encrusted deposits on the low temperature part of the quartz tube after the experiment using CO-Cl₂ gas mixture.

노출되자 녹는 현상이 발생하여 진행할 수 없었다. 따라서 무수 FeCl₃는 검은색에서 FeCl₃계 수화물에서는 황색으로 변하고 FeCl₃임을 간접적으로 추정할 수 있었다. 그리고 최근 서강대에서 연구한 결과에 의하면 본 반응 부산물을 이용하여 만들어진 수용액의 X선 회절 실험결과에서 모두 FeCl₃임을 확인하였다²⁷⁾. 특히 FeCl₃의 융점(m.p.=304°C) 근처에서 FeCl₂와 Cl로 열분해되는 것으로 알려져 있지만, 본 실험의 X선 검출능력 범위내에서는 발생하지 않는 것으로 확인되었다.

그러므로 본 연구의 CO-Cl₂ 혼합가스를 사용한 경우에 TiCl₄로 제거되는 양을 충분히 작게 할 수 있다면, 우리가 원하는 일메나이트 광에서 Fe만 빠른 속도로 제거되고 TiO₂ 성분만 남는 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 향후 관련연구는 이에 대한 방향에 대한 이론적인 검토를 중심으로 진행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 환원제로 PVC 및 CO-Cl₂ 혼합가스를 각각 사용하여 환원제 변화에 따른 일메나이트 광의 Fe 선택염화 거동의 변화에 대하여 조사하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 환원제로 PVC (for 60 min at 1173 K)를 사용한 경우, 무게 감소율은 28%로 관찰되었다. 실험 종료

후 반응관 출구 부위에 생성된 응축물의 X선 회절 분석결과 FeCl_2 로 확인되었다. 이러한 결과로부터 일메나이트 내의 철은 HCl gas와 반응하여 대부분 FeCl_2 로 선택적으로 Fe만 제거된 것으로 관찰되었다.

2) 또한 환원제로 CO-Cl_2 혼합가스(for 60 min at 1173 K)를 사용한 경우, 실제 무게 감소율은 Fe 선택 제거시 이론치(~39%)보다 높은 54%로 관찰되었으며, 실험 종료 후 반응관 출구 부위에 생성된 응축물은 FeCl_3 로 추측할 수 있었다. 이를 통해 illmenite ore는 CO-Cl_2 혼합가스와 반응하여 FeCl_3 및 TiCl_4 형태로 동시에 제거되는 것으로 관찰되었다. 다만 반응 완료된 illmenite ore의 X선 회절결과는 대부분의 Fe 성분이 제거된 것으로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(과제번호 10063143) 과제 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

References

- Guo-Hua Zhang, Kuo-Chin Chou, and Hai-Lei Zhao, 2012 : "Reduction Kinetics of FeTiO_3 Powder by Hydrogen", ISIJ International 52, pp.1986-1989.
- Ho-Sang Sohn and Jae-Young Jung, 2016 : "Current Status of Titanium Smelting Technology", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 25(4), pp.68-79.
- Ho-Sang Sohn and Jae-Young Jung, 2016 : "Current Status of Ilmenite Beneficiation Technology for Production of TiO_2 ", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 25(5), pp.64-74.
- M. Mozammel, S. K. Sadrnezhad, A. Khoshnevisan, and H. Youzbashizadeh, 2013 : "Kinetics and reaction mechanism of isothermal oxidation of Iranian ilmenite concentrate powder", J. Therm. Anal. Calorim., 112, pp.781-789.
- Sang-Soon Lee, 1994 : "Beneficiation of titaniferous magnetite by the chlorination in a fluidized bed reactor", M.S.Thesis, Dankook University, (1994).
- Yongik Son, Rie Ring, and Ho-Sang Sohn, 2016 : "Removal of Iron from Ilmenite through Selective Chlorination Using PVC", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 25(3), pp.74-81.
- Vasquez, R. and Molina, A. 2008 : "Leaching of ilmenite and pre-oxidized ilmenite in hydrochloric acid to obtain high grade titanium dioxide", 17th Int'l Conference on Metallurgy and Materials, Metal 2008 Hradec nad Moravici, Czech Republic, 13-15 May 2008.
- Thomas S. Mackey, 1974 : "Acid Leaching of Ilmenite into Synthetic Rutile, Ind. Eng. Chem.", Prod. Res. Develop., 13(1), pp.9-18.
- Tai Ouk Kang and Jong Kyu Yoon, 1978 : "Reduction Kinetics of Synthetic Ilmenite by Graphite", J. Kor. Inst. Metals, 16(2), pp.80-89.
- Eungyeul Park and Oleg Ostrovski, 2003 : "Reduction of Titania-Ferrous Ore by Carbon Monoxide", ISIJ International, 43(9), pp.1316-1325.
- Eungyeul Park and Oleg Ostrovski, 2004 : "Reduction of Titania-Ferrous Ore by Hydrogen", ISIJ International 44(6), pp.999-1005.
- K. Borowice, A. E. Grau, M. Gueguin, and J. F. Turgeon, 1998 : "Method to upgrade titania slag and resulting product", US Patent 5,830,420.
- Arun S. Athavale and Vishwanath A. Altekar, 1971 : "Kinetics of Selective Chlorination of Ilmenite Using Hydrogen Chloride in a Fluidized Bed", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10(4), pp.523-530.
- A. Fuwa, E. Kimura, and S. Fukushima, 1978 : "Kinetics of Iron Chlorination of Roasted Ilmenite Ore, Fe_2TiO_5 in a Fluidized-Bed Reactor", Metall. Trans. B, 9B, pp.643-652.
- James P. Bonsack, 1992 : "Entrained-Flow Chlorination of Ilmenite to Produce Titanium Tetrachloride and Metallic Iron", Metall. Trans. B, 23B, pp.261-266.
- J. S. J. Van Deventer, 1988 : "Kinetics of the Selective Chlorination of Ilmenite", Thermochemica Acta, 124, pp.205-215.
- T. S. Yun and Y. Paik, 1976 : Kinetics of Chlorination of Titaniferous Magnetite-Selective Chlorination Rate of Ilmenite, J. Kor. Inst. Metals, 14(3), pp.74-80.
- K. I. Rhee and H. Y. Sohn, 1990 : "The Selective Chlorination of Iron from Ilmenite Ore by CO-Cl_2 Mixtures: Part I. Intrinsic Kinetics", Metall. Trans. B, 21B, pp.321-330.
- C. M. Lakshmanan, H. E. Hoelscher, and B. Chennakesavan, 1965 : "The kinetics of ilmenite beneficiation in a fluidized chlorinator", Chem. Eng. Sci., 20, pp.1107-1113.
- J. S. Kang and T. H. Okabe, 2013 : "Removal of Iron from Titanium Ore through Selective Chlorination Using Magnesium Chloride", Materials Transactions, 54(8), pp.1444-1453.
- J. S. Kang and T. H. Okabe, 2013 : "Upgrading Titanium Ore Through Selective Chlorination Using Calcium Chloride", Metall. Trans. B, 44B, pp.516-527.
- J. S. Kang and T. H. Okabe, 2014 : "Production of Titanium Dioxide Directly from Titanium Ore through Selective Chlorination Using Titanium Tetrachloride",

- Materials Trans., 55(3), pp.591-598.
23. GyeSeung Lee and YoungJun Song, 2003 : "Study on the Synchronous Recycling of EAF Dust and Waste PVC", J. Kor. Inst. of Resources Recycling, 12(6), pp.47-56.
24. Ho-Sang Sohn, 2012 : Thermodynamics of metallurgy, pp.251-266, Kyungpook National University Press, Daegu, S.Korea.
25. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, 1979 : Metallurgical Thermochemistry, 5rd Edition, Pergamon Press, Oxford, UK.
26. Robert D. Bach, David S. Shobe, H. Bernhard Schlegel, and Christopher J. Nagel, 1996 : "Thermochemistry of Iron Chlorides and Their Positive and Negative Ions", J. Phys. Chem., 100, pp.8770-8776.
27. Nam Hwi Hur, 2017 : Private Communication, Sogang University, Seoul, S.Korea.

손 용 익

- 현재 경북대학교 자동차부품소재연구소 연구원
- 당 학회지 제25권 3호 참조

손 호 상

- 현재 경북대학교 신소재공학부 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

정 재 영

- 현재 경북대학교 자동차부품소재연구소 초빙교수
- 당 학회지 제25권 4호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 년간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기업에서는 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 | 180 만원 | 140 만원 | 130 만원 | 100 만원 |
| 뒷표지 안 쪽 | 50 만원 | 30 만원 | 180 만원 | 140 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 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.