

일메나이트광의 유동층 염화반응에 대한 수치적 예측

정동규^{1,*}, 정은진², 이미선², 김진영², 송덕용³

¹부경대학교 공학연구원 청정생산기술연구소
부산시 남구 신선로 365

²포항산업과학연구원 금속재료연구그룹
경상북도 포항시 남구 청암로 67

³한국금속재료연구조합
서울시 송파구 중대로 135

(2019년 2월 12일 접수; 2019년 3월 26일 수정본 접수; 2019년 3월 26일 채택)

Numerical Prediction for Fluidized Bed Chlorination Reaction of Ilmenite Ore

Dong-Kyu Chung^{1,*}, Eun-Jin Jung², Mi Sun Lee², Jinyoung Kim², and Duk-Yong Song³

¹Clean Manufacturing Technology Research Center, Pukyong National University
365, Sinseon-Ro, Nam-Gu, Busan, 48547, Korea

²Metallic Materials Research Group, Research Institute of Industrial Science & Technology
67, Cheongam-Ro, Nam-Gu, Pohang, Gyeongsangbuk-Do, 37673, Korea

³Korea Metal Material Research Association
135, Jungdae-Ro, Songpa-Gu, Seoul, 05717, Korea

(Received for review February 12, 2019; Revision received March 26, 2019; Accepted March 26, 2019)

요 약

2단 유동층 염화로에서 일메나이트광의 선택염화반응과 이산화티탄의 탄소염화반응의 염화도를 예측하기 위해서 shrinking core 모델과 유출물 및 입자파손을 고려한 수치 모델을 개발하였다. 입자분포를 고려하여 입자별 물질 수지와 염화반응을 반영할 수 있는 유동층 염화 반응 해석이 가능하다. 유동층 염화로의 실험값과 비교하여 약 6% 오차율의 정확성을 보였다. 입자 크기에 따라서는 입자 크기가 작을수록 염화도의 변화가 더 크게 나타났으며 염화도 1의 값에 도달하는 반응시간 차이가 약 100 min 정도로 나타났다. 온도의 변화(800 ~ 1000 °C)에 대한 염화도의 변화는 염화도 0.9에 도달하는 반응시간이 약 10 min 차이로 크게 나타나지 않았다. 1단계 선택염화공정에서 일메나이트광의 질량감소율은 180 min 경과 시에 이론값인 0.4735 값에 근접하고, Fe 성분의 염화도는 FeCl₂ 또는 FeCl₃로 변환되어 180 min 경과 시에는 거의 1의 값을 보인다. 2단계 탄소염화공정에서 TiO₂의 염화도는 180 min 경과 시 0.98에 근접하고, 질량분율은 0.02에 도달하여 TiCl₄로 변환되는 것으로 나타났다. 1단계 선택염화공정에서 TiO₂는 180 min 경과 시에 98%까지 생성되었다가 연속적인 2단계 탄소염화공정에서 추가로 90 min 경과 시(총 경과 시간 270 min)에 99% TiCl₄로 전환되는 것으로 나타나고, 질량감소율도 99% 이상 감소하였다.

주제어 : 일메나이트광, 선택염화반응, Shrinking core 모델, 염화도

Abstract : Numerical model that considered the shrinking core model and elutriation and degradation of particles was developed to predict selective chlorination of ilmenite and carbo-chlorination of TiO₂ in a two stage fluidized bed chlorination furnace. It is possible to analyze the fluidized bed chlorination reaction to be able to reflect particle distribution for mass balances and the chlorination reaction. The numerical model showed an accuracy with error less than 6% compared with fluidized bed experiments. The chlorination degree with particle size change was greater with a smaller particle size, and there was a 100 min difference to obtain a chlorination degree of 1 between 75 μm and 275 μm. This was not shown to such a great extent with variation of temperature (800 ~ 1000 °C), and there was only a 10 min difference to obtain a chlorination degree of 0.9.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dkchung22@naver.com; Tel: +82-51-629-7645 ; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2019.25.2.105 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

In the first selective chlorination process, the mass reduction rate approached to the theoretical value of 0.4735 after 180 min, and chlorination changed the Fe component into FeCl₂ or FeCl₃ and showed nearly 1. In the second carbo-chlorination process, the chlorination degree of TiO₂ approached 0.98 and the mass fraction reached 0.02 with conversion into TiCl₄. In the first selective chlorination process, 98% of TiO₂ was produced at 180 min, and this was changed into 99% of TiCl₄ after an additional 90 min. Also the mass reduction rate of TiO₂ was reduced to 99% in the second continuous carbo-chlorination process.

Keywords : Ilmenite ore, Selective chlorination reaction, Shrinking core model, Chlorination degree

1. 서론

최근의 이산화티탄(TiO₂)은 금속재료, 페인트, 환경 촉매 등으로 폭넓게 사용되고 있으며, 그 수요가 점점 늘어나고 있다. 자연 루타일광(TiO₂)의 불순물(Mn, V, Ca, Mg 산화물 등)을 제거하여 중간 생산물인 사염화타이타늄(TiCl₄)으로 변환하여 안정적으로 보관하거나 이동하고 최종적으로 TiO₂로 제조한다. 그러나, 루타일광의 수량이 한정적이고 가격이 비싸므로, 철 성분이 함유되어 있으나 자원이 풍부하고 가격이 저렴한 일메나이트(FeTiO₃)광으로부터 TiCl₄를 제조하기 시작했다.

일메나이트(FeTiO₃)광으로부터 사염화타이타늄(TiCl₄)을 제조하는 제조방법 중 유동층 염화 반응공정(fluidized bed chlorination reaction process)이 많은 연구자에 의해 개발되어 있고[1-4], 선택염화반응(selective chlorination reaction)과 탄소염화반응(carbon chlorination reaction)의 화학반응 모델(chemical kinetics model)에 관한 연구도 많이 진행됐다[5-8].

그러나 선택염화반응과 탄소염화반응으로 나누어진 2단 유동층 염화 반응공정에 관한 실험적 연구는 많으나 수치적 연구에 대한 사례는 아직 찾아볼 수 없다. 가장 최근의 연구 중에 Niu [9]는 열역학과 화학반응 모델을 이용하여 Kenya산 루타일(rutile)광에 대해서 TiCl₄를 제조하는 공정에 대한 수치적 모델을 제시하였다. Morris and Jensen [10]은 호주산 루타일광에 대해서 coke나 CO를 환원제로 사용하여 Cl₂ 가스에 의한 염화반응률을 유동층 반응로에서 수치 모델링과 실험적으로 연구하였다.

Hahn and Chang [11]에 의해 적철광(Fe₂O₃)의 환원 유동 공정에 대한 수학 모형화가 제시되었는데, 2단 트윈유동층(twin fluidization bed)에 대해서 유동층 내의 물질 평형과 유출률(elutriation rate) 및 입자파손율(degradation rate)을 고려하여 철광 입자의 유출률과 체류 시간 및 환원율을 시간별로 예측하였다.

본 논문에서는 Hahn and Chang [11]의 수학적 모델방정식을 이용하여 입자 크기별 체류 시간과 유출률을 고려하고, 입자 내부의 shrinking core 모델을 적용하여 일메나이트로부터 FeCl₂와 TiCl₄를 생성하는 선택염화반응과 TiO₂에서 TiCl₄를 생성하는 탄소염화반응을 하는 2단 유동층 염화로에 대해서 반응온도별 기존 실험연구의 염화도와 비교하여 수학적 모형화의 정확성을 검증한 뒤, 입자 크기별, 온도별, 체류 시간별 염화도와 질량분율을 예측하였다.

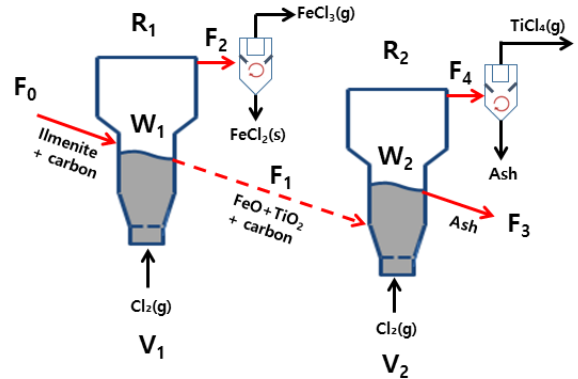


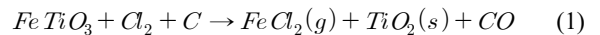
Figure 1. Schematic illustration of 2 stage fluidized bed Chlorination reactors.

2. 수치 모델

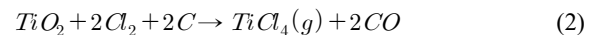
2단 유동층 염화 반응공정이 Figure 1에 나타나 있다. 일메나이트와 카본 입자가 1단 선택 염화 유동로에 장입되고(F₀) 하부 분산판을 통해 염화 가스(V₁)인 Cl₂ 가스가 입자들을 부상시켜 유동층을 형성하면서 철 성분이 먼저 선택염화반응을 하여 FeCl₃(g)와 FeCl₂(s)로 상부로 배출되고(F₂) 일정한 반응 시간 이후에는 반응로 내부에서 TiO₂와 FeO가 생성된다. 이렇게 생성된 TiO₂는 다시 카본과 섞어 2단 탄소 염화 유동로로 장입된다(F₁). 이후 같은 방식으로 탄소와 Cl₂에 의해 염화반응을 거치면 바닥으로 재(ash)가 배출되고(F₃) 상부로 생성된 TiCl₄(g)가 배출된다(F₄).

이러한 2단 유동염화공정에 대한 화학반응식은 다음과 같다.

(선택염화반응)



(탄소염화반응)



Equation (1)은 800 ~ 1000 °C 온도에서 일메나이트(FeTiO₃)의 철성분은 선택적으로 FeCl₂(g) 또는 FeCl₃(g)로 염화되어 배출되고 TiO₂(s)만 남게 되는 선택염화반응을 나타낸다. Equation (2)는 TiO₂(s)가 600 ~ 900 °C의 온도 범위에서 탄소 염화반응을 통해 최종 TiCl₄(g)로 배출되는 반응을 나타낸다.

2단 유동층 염화 공정에 대한 수치 모델은 다음과 같은 가정을 고려한다.

- (1) 일메나이트 및 TiO₂ 입자는 연속적으로 공급되며 시스템은 정상(steady) 단열상태이다.
- (2) 입자의 파손은 주로 반응로 R₁에서 유동화와 열화반응시에 발생한다.
- (3) 배출 입자의 크기분포는 유동층 내부와 같다.

2.1. 물질질량수지(material mass balance)

Figure 1의 반응로 R₁에서 구형 입자에 대한 물질질량평형식은 다음 Equation (3)과 같이 쓸 수 있다[12].

$$F_0 P_0(d_p) - F_1 P_1(d_p) - W_1 K(d_p) P_1(d_p) - W_1 \frac{d}{dd_p} [R(d_p) P_1(d_p)] + 3 \frac{W_1}{d_p} P_1(d_p) R(d_p) = 0 \quad (3)$$

여기서 F, P, W, K, R은 각각 고체 입자 질량유량(F, kg s⁻¹), 입자분포(P, wt%), 유동층 내부 입자 질량(W, kg), 입자의 유출률(K, wt% s⁻¹)과 입자의 수축 또는 팽창률(R, m s⁻¹)을 의미하고, (d_p) 는 특정 입자직경에서의 변수값을 의미한다. 하첨자 0, 1, 2는 각각 1단 유동로의 원료 장입구, 중간생성물의 측면배출구와 비산입자의 상부 배출구의 위치를 의미한다. 반응로 R₁에서 모든 입자 크기에 대한 질량의 생성향과 소멸향을 모두 고려한 총질량 평형 식은 다음 Equation (4)로 나타낼 수 있다.

$$F_1 + F_2 - F_0 = \int_{all d_p} \frac{3 W_1 P_b(d_p) R(d_p)}{d_p} dd_p \quad (4)$$

Equation (3)과 Equation (4)에 대한 차분화방정식은 다음 Equation (5)~(6)과 같이 재정리 될 수 있다.

$$P_1(d_{p_i}) = \frac{F_1(d_{p_i})}{F_1} = \frac{W_1(d_{p_i})}{W_1} = \frac{F_0(d_{p_i}) - W_1 \frac{F(d_{p_{i+1}})}{F_1} \frac{R(d_{p_{i+1}})}{\Delta d_{p_i}}}{R(d_{p_i})} = \frac{R(d_{p_i})}{F_1 + W_1 K(d_{p_i}) - W_1 \frac{R(d_{p_i})}{\Delta d_{p_i}} - 3 W_1 \frac{R(d_{p_i})}{d_{p_i}}} \quad (5)$$

$$F_1 + F_2 - F_0 = 3 W_1 \sum_i \frac{F_1(d_{p_i}) R(d_{p_i})}{F_1 d_{p_i}} \quad (6)$$

R₁에서 유출 질유량(F_2)과 R₂에서의 질유량평형은 각각 Equation (7)과 (8)과 같다.

$$F_2(d_{p_i}) = W_1(d_{p_i}) K(d_{p_i}) = W_1 \frac{F_1(d_{p_i})}{F_1} K(d_{p_i}) \quad (7)$$

$$F_1 = F_3 + F_4 \approx F_3 \quad (8)$$

여기서, 하첨자 3과 4는 각각 2단 유동로의 생산물 배출구와 비산입자 배출구의 위치를 나타낸다.

2.2. 입자 파손(degradation of particles)

유동층 내부의 입자들은 고온 열화에 의한 균열과 충돌에 의한 파손 등에 의해 일정한 입경의 감소가 발생 된다. 이러한 입경의 감소는 유출률과 반응에 영향을 미치는 주요한 인자가 될 수 있다. 따라서 적절한 수치적 모델을 다음과 같이 적용하였다.

$$R(d_{p_i}) = \frac{d(d_{p_i})}{dt} = -k(d_{p_i} - d_{p_{i,j}}) \quad (9)$$

Equation (9) 식을 적분하면 다음과 같은 Equation (10)과 같은 식이 된다.

$$d_{p_{i,t}} = d_{p_{i,f}} - e^{-kt} (d_{p_{i,0}} - d_{p_{i,f}}) \quad (10)$$

이때, 파손지수 k는 시간대별로 입경의 변화를 통계적으로 처리하여 평균값을 실험적으로 구할 수 있다. 본 연구에서는 경험치로 10을 적용하였다[14].

2.3. 입자유출(particle elutriation)

입자직경이 작으면 유동층 반응로를 벗어나 유출되어 반응 체류 시간이 감소하게 되고 열화도가 감소하게 되어 반응로의 성능에도 영향을 미친다. 이러한 유출률은 Kuni and Levenspie [12]에 의해 실험적으로 유출계수(K_i^*)에 의해 다음 Equation (11)~(12)로 나타낼 수 있다.

$$K(d_{p_i}) = K_i^* A_i / W_1 \quad (11)$$

$$\frac{K_i^*}{\rho_g u_0} = 23.7 \exp(-5.4 \frac{u_{t_i}}{u_0}) \quad (12)$$

여기서, A_i 는 유동로의 단면적, u_0 는 유동 평균속도, u_{t_i} 는 i 입자의 종말속도를 나타낸다.

2.4. 체류 시간 분포

주어진 유동층 내 입자 질량(W)과 입자의 질량유량(F)에 대해서 입경 d_{p_i} 의 평균 체류 시간(\bar{t})은 다음과 같이 된다.

$$\bar{t}(d_{p_i}) = \frac{1}{F_1/W_1 + K(d_{p_i})} \text{ in R1} \quad (13)$$

$$\bar{t}(d_{p_i}) = \frac{W_2}{F_1} \text{ in R2} \quad (14)$$

특정 시간 t에서의 입자직경 d_{p_i} 별 체류시간 분포는 Kuni and Levenspiel [12]에 의해 다음 Equation (15)와 같이 구해진다.

$$E(t, d_{p_i}) = \frac{1}{\bar{t}(d_{p_i})} \exp(-\frac{t}{\bar{t}(d_{p_i})}) \quad (15)$$

2.5. 염화반응모델(kinetic model of chlorination)

선택염화반응은 염소(Cl_2)의 분압(P_{Cl_2})과 일메나이트의 입경(d) 및 온도(T)에 영향을 받는 화학반응식을 적용한다. 본 연구에서는 Niu [9]의 실험결과로 유도된 TiO_2 의 염화 반응식을 수정하여 Equation (16)과 같이 사용하였다.

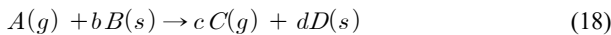
$$k_{As} = 2.548 \exp\left(-\frac{10.569}{RT}\right) p_{Cl_2}^{0.9062} d_p^{-0.9556} c_1 \quad (16)$$

여기서, k_{As} 는 화학반응 속도상수로 $kg\ m^2\ s^{-1}$ 의 단위를 가지고, R 은 기체상수 [$kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$]이고, T [K]는 반응온도이며, p_{Cl_2} 는 염소가스의 분압으로 Pa 단위이고, d_p 는 입자의 직경 [m]이며, $c_1 = \rho r_0$ 은 입자밀도와 초기 반경값의 곱으로 0.125 값을 적용하였다. 또한, 탄소염화반응은 coke/ore 비가 추가로 반영된 Morris and Jensen [10]의 화학반응식을 적용하였다.

$$k_{As} = 0.294 \exp\left(-\frac{10.820}{RT}\right) p_{Cl_2}^{0.692} d_p^{-0.55} \left(\frac{coke}{ore}\right)^{0.376} \quad (17)$$

2.6. 수축핵모델(shrinking core model)

고체 입자 주변의 고온의 염소가스와 coke의 반응생성물인 CO 가스는 입자 표면층(film 층)에서 고체분자와 반응을 하여 Ash 층을 형성하고 계속 중심부의 미반응 고체분자와 표면반응을 진행한다. Equation (1)과 Equation (2)의 염화반응을 일반화학 반응 방정식으로 표현하면 다음과 같은 Equation (18)과 같이 된다.



여기서, $A(g)$ 는 반응 가스, $bB(s)$ 는 b 몰의 고체 입자, $cC(g)$ 는 c 몰의 생성 가스이며, $dD(s)$ 는 d 몰의 생성고체를 나타낸다.

Figure 2에서는 $FeTiO_3 \rightarrow TiO_2 \rightarrow TiCl_4$ 로 반응이 진행되는 과정을 나타내는데, 중간반응물인 TiO_2 가 생성되는 영역에서는 다공성 물질(D)로 변성되어 있어 coke 생성 가스인 CO나 Cl_2 가스(A)가 물질전달의 저항 없이 중심부 미반응물질인 $FeTiO_3$ (B)와 반응을 하고 반대 방향으로도 생성된 $FeCl_3$ 나 $FeCl_2$ 가스가 외부로 빠져나갈 수 있게 된다.

고체 입자와 주변 기체 간의 화학반응은 입자 크기의 변화가 있는 경우와 없는 경우로 크게 나누는데, 전자는 coal 입자와 같이 연소반응 시 고체 물질을 생성하지 않고 바로 가스화되어 입경이 줄어드는 경우이고, 후자는 일반적인 금속화합 물질이나 광물의 고온환원이나 염화반응에서 나타나는 것과 같이 화학반응 후의 고체생성물이 다공체를 유지한 채 원래 입자의 직경을 유지하면서 중앙의 미반응고체 표면의 직경만이 감소하는 경우를 말한다. 본 연구에서의 일메나이트의 염화반응은 일정한 직경을 유지하면서 반응된 중간 생성물질은 TiO_2 고체 물질이고 미반응 고체인 일메나이트는 중심부에서 표면반응을 하면서 직경이 감소하여 최종적으로 염화반응이

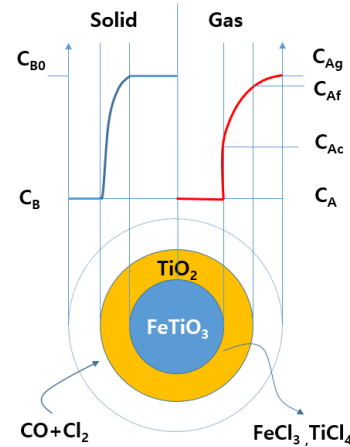


Figure 2. Shrinking core model description for chlorination of Ilmenite.

완료되는 반응에 해당한다.

고체 입자와 주변의 반응 가스 간의 화학반응과 물질이동에 의한 변환 정도에 걸리는 시간을 구하는 식은 Equation (19)와 같이 유도된다[13].

$$t = \frac{\rho_{Bm} r_p}{bc_{Ag}} \left\{ \frac{X_s}{3k_{Ag}} + \frac{r_p}{6D_c} [1 - 3(1 - X_s)^{2/3} + 2(1 - X_s)] + \frac{1}{k_{As}} [1 - (1 - X_s)^{1/3}] \right\} \quad (19)$$

여기서, t 는 시간, ρ_{Bm} 은 유동층 고체 입자의 밀도, r_p 는 입자 표면 반지름, c_{Ag} 는 반응 가스의 농도이고, X_s 는 변환율, D_c 는 다공체로 형성된 반응생성물 내부의 가스 확산도, k_{Ag} 와 k_{As} 는 각각 입자 외부 경계면(film 층)에서의 화학반응율과 입자 내부의 미반응 고체표면에서의 화학반응율을 나타낸다.

고체 입자 외부경계면에서의 화학반응 속도와 중간생성물을 통과하는 기체확산속도가 미반응 고체 입자의 화학반응 속도보다 매우 큰 경우(즉, $k_{Ag}, D_c/r_p \gg k_{As}$)에는 Equation (19)는 Equation (20)과 같은 식으로 단순하게 된다.

$$t = \frac{\rho_{Bm} r_p}{bc_{Ag}} \left\{ \frac{1}{k_{As}} [1 - (1 - X_s)^{1/3}] \right\} \quad (20)$$

총변환 소요시간을 $\tau = \frac{\rho_{Bm} r_p}{bc_{Ag} k_{As}}$ 라고 하고, 변환율 X_s 를 반응시간 t 에 관한 식으로 정리하면 다음 Equation (21)과 같이 된다.

$$X_s = 1 - (1 - t/\tau)^3 \quad (21)$$

전체 입자들에 대한 평균 변환율 \bar{X}_s 는 Equation (15)와 Equation (20)을 이용하여 시간에 대해 적분을 한 뒤, 다시 입경 분포 $P_b(d_p)$ 를 적용하여 입경에 대해 이중적분을 취하면 Equation (22)와 같이 정리된다.

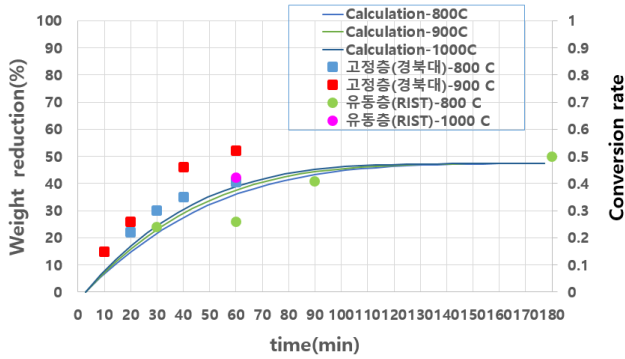


Figure 3. Weight reduction rate of ilmenite Carbo-Chlorination.

$$\begin{aligned}
 1 - \bar{X}_s &= \int_{d_p} [\int_t \{1 - X_s(d_p, t)\} E(t, d_p) dt] P_b(d_p) dd_p \quad (22) \\
 &= \int_0^{d_{p,f}} [\int_{t=0}^{\tau} (1 - \frac{t}{\tau})^3 \frac{1}{t} e^{-t/\tau} dt] P_b(d_p) dd_p \\
 &\approx \sum_{i=1}^n [1 - 3y_i + 6y_i^2 - 6y_i^3 (1 - e^{-1/y_i})] \frac{F_1(d_{p_i})}{F_1}
 \end{aligned}$$

여기서, $y_i = \bar{t}(d_{p_i})/\tau(d_{p_i})$ 이고, n 은 입자크기 군의 개수이며, $\tau(d_{p_i})$ 는 d_{p_i} 입자의 총변환 소요시간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험값과 비교

Figure 3에는 일메나이트의 카본 염화반응 실험치와 본 수치 모형화 결과값을 비교한 그래프를 보여준다. 실험치는 본 연구과제의 참여기관인 포항산업과학연구원(RIST)의 유동층과 경북대의 고정층 반응로에서 800~1000 °C에서 실험한 결과이고, 실선은 본 연구의 계산값을 나타낸다.

RIST의 실험조건은 유동층 반응로에서 Ilmenite : coke = 1:3.5 몰비, Ilmenite wt. = 27 g, Cl₂ flow rate = 800 mL min⁻¹이고, 경북대의 실험조건은 고정층 반응로에서 Cl₂ : CO = 1:1 몰비, Ilmenite wt. = 10 g, Cl₂ flow rate = 5 cm³ s⁻¹이다. 입자의 크기분포는 50~300 μm 사이의 5개 구간 평균 질량분포가 각각 10, 25, 30, 25, 10%이다.

유동층 실험값은 800 °C 조건에서 반응시간이 각각 30, 60, 90, 180 min일 때의 값이고, 60 min일 때 값이 26%로 나타나 실험 오차일 가능성이 있으며, 1000 °C에서는 60 min일 때 42.2%의 질량감소율을 나타낸다. 고정층 실험값은 800 °C에서 20, 30, 40, 60 min일 때의 값이고, 900 °C에서는 10, 20, 40, 60 min일 때의 값을 나타내고 있다.

계산값은 800, 900, 1000 °C에서 유동층 실험값과 매우 잘 일치함을 보이며, 특히 180 min에서 최대 이론 질량감소율 0.4735에 근접한 값을 보인다. 30 min에서 120 min 사이 경과 시간대에서 800 °C와 1000 °C 온도 간에 같은 질량감소율을 얻는 데는 약 5 min에서 15 min 정도의 차이가 나타난다. 실험치와 계산치의 오차는 Table 1에 나타난 것과 같이 60 min

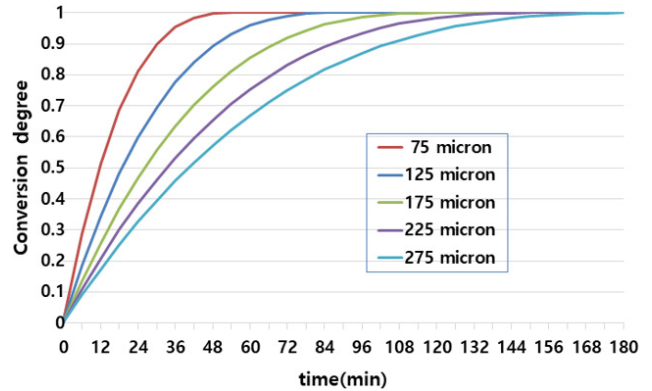


Figure 4. Chlorination degree vs. time with particle size variation.

Table 1. Comparison of weight reduction rate in experiment and calculation for Ilmenite carbon-Chlorination fluidized bed reaction

temperature	800 °C				1000 °C
time (min)	30	60	90	180	60
experiment	24%	26%	40.7%	50%	42.2%
calculation	23%	36%	43%	47%	39.3%
error	4.9%	39.7%	6.4%	5.3%	7.0%

일 때 실험 오차로 보이는 값을 제외하면 평균적으로 약 6% 정도로 나타나고 있어 공정예측에 적용할 수 있을 것으로 보인다.

3.2. 입자 크기별 염화도

Figure 4는 800 °C의 반응온도에서 입자의 크기별로 일메나이트의 염화도를 계산한 결과를 나타내고 있는데, 입자 크기가 75 μm일 때 약 50 min 경과 시간에 염화도 값이 1에 가까이 나타나고, 275 μm인 경우는 약 170 min 경과 시간에 1에 가까운 값을 보여, 입자가 작을수록 염화도가 더 높게 나타난다는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 입자가 작을수록 유동층의 유출률도 더 높아지고 입자파손 등으로 입자 크기가 작아지므로 적절한 입자 크기를 설정할 필요가 있다. 입자파손과 입자 유동성을 고려한 후속 실험에서 더 자세한 연구를 할 계획이다.

3.3. 온도별 염화도와 질량분율

일메나이트의 선택염화반응과 루타일의 탄소염화반응의 적절 온도는 많은 연구가에 의해 800~1000 °C의 범위에 있다고 알려져 있다[15, 16]. 본 연구에서도 이 범위에서 온도별 염화도와 질량분율의 변화를 수치로 모사하였다.

Figure 5는 일메나이트의 선택염화반응에서 온도가 800, 900, 1000 °C일 때의 염화도의 시간에 대한 변화를 나타내고 있다. 온도와 무관하게 160 min 경과 시간에 염화도는 거의 1에 가까운 값을 보여주고 있다. 또한, 온도의 변화에 따른 염화도의 차이는 60 min 경과 시간에 가장 큰 차이가 있으며,

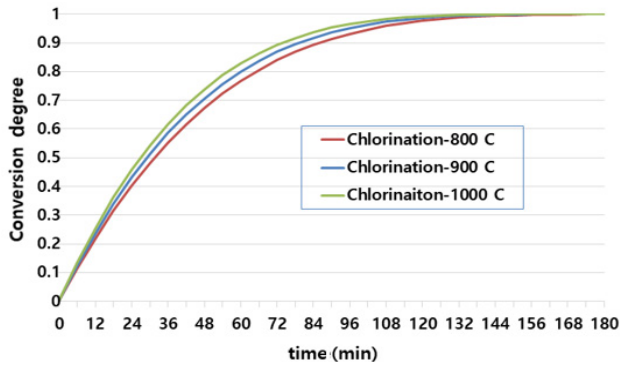


Figure 5. Chlorination degree vs. time with variation of temperature.

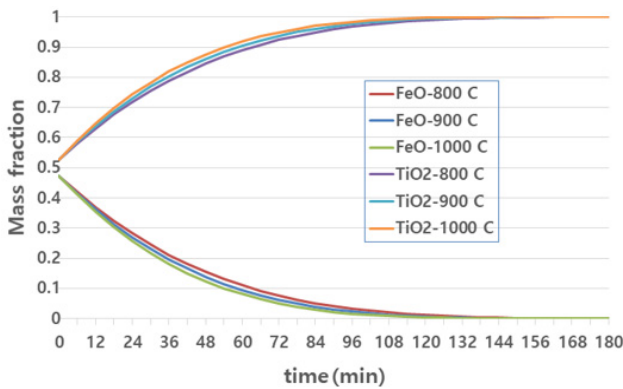


Figure 6. FeO and TiO₂ mass fraction vs. time with temperature variation.

염화도 0.9에 도달하는 시간도 약 10 min 정도의 차이만 보일 뿐 전체적으로 비슷한 양상을 보인다. 이러한 이유는 활성화 에너지가 작아서 온도의 변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단한다.

Figure 6은 일메나이트의 염화반응에서 중간생성물인 TiO₂와 FeO의 질량분율의 온도별 추세를 나타내고 있다. 초기 일메나이트의 FeTiO₃에서 TiO₂와 FeO의 질량분율은 각각 0.526과 0.474이고 120 min 경과 시에 FeO는 FeCl₂ 또는 FeCl₃로 모두 염화되어 배출되고 TiO₂만 남게 되는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 온도별 질량분율의 차이는 60 min 경과 시간에 최대로 약 0.05로 나타나 전체 반응시간 별로 크지 않은 것으로 나타난다.

3.4. 공정단계별 염화도 및 질량감소율

Figure 7은 1단계 유동염화로에서 일메나이트의 선택염화 반응 시에 중간생성물인 TiO₂와 FeO의 질량분율과 염화도 및 질량감소율의 시간별 추세 그래프를 나타낸다. 계산조건은 Ilmenite : coke = 1:3.5 몰비, Ilmenite wt. = 27 g, Cl₂ flow rate = 800 mL min⁻¹이고, 반응온도는 800 °C이며, 입자직경 분포는 75 ~ 275 μm 사이의 Rosin-Ramler 분포를 가정하였다.

TiO₂와 FeO의 질량분율은 각각 초기값에서 증가하여 1로 접근하거나 0으로 접근하고 있으며 질량감소율은 180 min 경과 시에 이론값인 0.4735 값에 근접하는 것을 나타내고 있다.

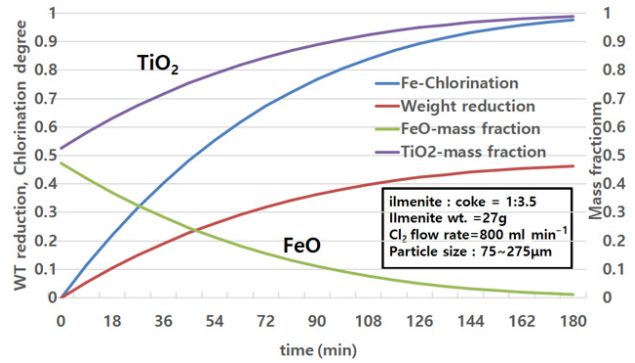


Figure 7. Weight reduction and mass fraction of TiO₂ and FeO in the 1st stage ilmenite selective chlorination at 800 °C.

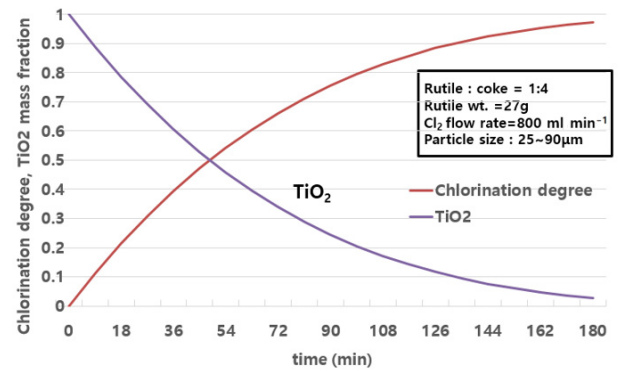


Figure 8. Chlorination degree and mass fraction of TiO₂ in the 2nd stage rutile carbo-chlorination at 1000 °C.

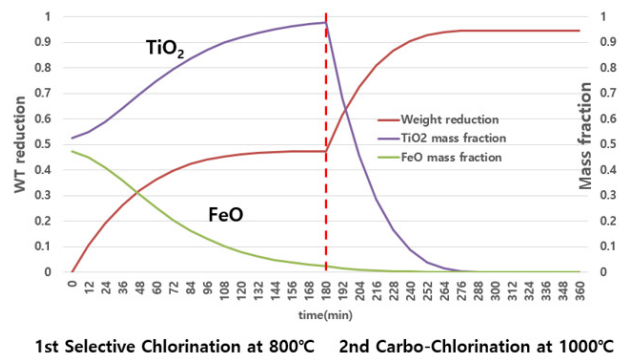


Figure 9. Weight reduction and mass fraction of TiO₂ and FeO in the 1st and 2nd stage ilmenite chlorination.

Fe 성분의 염화도는 선택염화반응을 통해 FeCl₂ 또는 FeCl₃로 변환되어 180 min 경과 시에는 거의 1의 값을 보인다.

Figure 8은 2단계 탄소염화로에서 TiO₂ 성분이 염화반응을 하면서 염화도와 질량분율의 변화를 시간별로 나타내고 있는 그래프이다. 계산조건은 Rutile : coke = 1:4 몰비, Rutile wt. = 27 g, Cl₂ flow rate = 800 mL min⁻¹, particle size 25 ~ 90 μm 이고, 반응온도는 1000 °C이다.

TiO₂의 염화도는 180 min 경과 시 0.98에 근접하고, 질량분율은 0.02에 도달하여 TiCl₄로 변환되는 것으로 나타났다.

Figure 9는 1 ~ 2단 연속 염화반응 단계에서 TiO₂와 FeO의 질량분율과 염화도를 나타내고 있다. 계산조건은 위와 같으

나 2단계 루타일(TiO_2)의 초기 질량은 1단계의 일메나이트 염화반응으로 생성된 양인 12.25 g으로 설정한다.

1단계 선택염화공정에서 TiO_2 는 180 min 경과 시에 98%까지 생성되었다가 2단계 탄소염화공정에서 추가로 90 min 경과 시(총 경과 시간 270 min)에 99% TiCl_4 로 전환되어 없어지는 것으로 나타난다. 질량감소율도 같은 시간대에 99% 이상 감소하는 것으로 나타난다.

4. 결론

2단 유동층염화로에서 일메나이트(FeTiO_3)광의 선택염화반응과 정련된 루타일(TiO_2)의 탄소염화반응을 수치로 모사하는 수학 모형을 개발하고 실험값과 비교하여 6% 이내의 오차율을 보이는 정확성을 확인하였다.

일메나이트 선택염화반응에서 입자의 크기가 작을수록 염화도가 더 높게 나타났으며 염화도 1의 값에 도달하는 반응 시간 차이가 약 100 min 정도로 나타났다.

온도의 변화(800, 900, 1000 °C)에 대한 염화도의 변화는 염화도 0.9에 도달하는 반응시간이 약 10 min 정도로 나타나서 전체 공정시간에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 온도별 질량분율의 차이도 60 min 경과 시간에 최대로 약 0.05로 나타나 전체 반응시간 동안 크지 않은 것으로 나타났다.

1단계 선택염화공정에서 일메나이트광의 질량감소율은 180 min 경과 시에 이론값인 0.4735 값에 근접하고, Fe 성분의 염화도는 FeCl_2 또는 FeCl_3 로 변환되어 180 min 경과 시에는 거의 1의 값을 보인다.

2단계 탄소염화공정에서 TiO_2 의 염화도는 180 min 경과 시 0.98에 근접하고, 질량분율은 0.02에 도달하여 TiCl_4 로 변환되는 것으로 나타났다.

1단계 선택염화공정에서 TiO_2 는 180 min 경과 시에 98%까지 생성되었다가 연속적으로 2단계 탄소염화공정으로 넘어온 TiO_2 는 추가로 90 min 경과 시(총 경과 시간 270 min)에 99% TiCl_4 로 전환되어 없어지는 것으로 나타나고 질량감소율도 같은 시간대에 99% 이상 감소하는 것으로 나타난다.

감사

본 논문은 한국산업기술평가원의 산업핵심개발사업(과제명 : 55-60% TiO_2 함량의 저원가 일메나이트광을 활용한 티클4 연속제조기술 개발, 과제번호 10052751)의 연구개발 결과임을 밝힙니다. 참여기관 포항산업과학연구원과 경북대학의 실험자료 제공에 감사를 표합니다.

References

- Harris, H. M., Henderson, A. W., and Cambel, T. T., "Fluidized Coke Bed Chlorination of Ilmenite," Report, Bureau of mine, USA (1976).
- Chughtai, A. R., Harris, H. M., and Riter, J. R., "High-Temperature Heterogeneous Equilibria in the Unit

- Activity Approximation: III. The Chlorination of Idealized Ilmenite in the Presence of Excess Carbon," *Metallurgical Transactions B* **8**(2), 507-509 (1977).
- Neurgaonkar, V. G., Gokarn, A. N., and Joseph, K., "Beneficiation of Ilmenite to Rutile by Selective Chlorination in a Fluidised Bed," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 27-30 (1986).
- Luckos, A., and den Hoed, P., "Fluidization and Flow Regimes of Titaniferous Solids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 5645-5652 (2004).
- Moodley, S., Eric, R. H., Kucukkaragoz, C., and Kale, A., "Chlorination of Titania feedstocks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 5645-5652 (2004).
- Fouga, G. G., Pasquevich, D. M., and Bohe, A. E., "The Kinetics and Mechanism of Selective Iron Chlorination of an Ilmenite Ore" Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. min. Metall. C), **116**(4), 230-238 (2007).
- Sohn, H. Y., and Zhou, L., "The Chlorination Kinetics of Beneficiated Ilmenite Particles by $\text{CO}+\text{Cl}_2$ Mixtures," *Chemical Engineering Journal*, **72**, 37-42 (1999).
- Rhee, K. I., and Sohn, H. Y., "The Selective Chlorination of Iron from Ilmenite Ore by $\text{CO}-\text{Cl}_2$ Mixtures: Part I. Intrinsic Kinetics," *Metallurgical Transactions B*, **21**(2), 321-330 (1990).
- Niu, L. P., Zhang, T. A., Ni, P. Y., and Ouyang, K., "Fluidized-Bed Chlorination Thermodynamics and Kinetics of Kenya Natural Rutile ore," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **23**(11), 3448-3455 (2013).
- Morris, A. J., and Jensen, F., "Fluidized Bed Chlorination Rates of Australian Rutile," *Metallurgical Transactions B*, **7**(1), 89-93 (1976).
- Hahn, Y. B., and Chang, K. S., "Mathematical Modeling of the Reduction Process of Iron Ore Particles in Two Stages of Twin-Fluidized Beds Connected in Series," *Metallurgical Transactions B*, **29**(5), 1107-1114 (1998).
- Kunii, D., Levenspiel, O.: in Fluidization Engineering, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, pp. 337-56 (1991).
- Homma, S., Ogat, S., Koga, J., and Matsumoto, S., "Gas-Solid Reaction Model for a Shrinking Spherical Particle with Unreacted Shrinking Core", *Chemical Engineering Science*, **60**, 4971-4980 (2005).
- Jung, E. J., RIST (Research Institute of Industrial Science & Technology, Metallic Material Research Group, Pohang, Korea, personal communication, Jun (2018).
- Van Deventer, J. S. J., "Kinetics of Selective Chlorination of Ilmenite", *Thermochimica Acta*, **124**, 205-215 (1988).
- Fouga et al., "The Kinetics and Mechanism of Selective Iron Chlorination of an Ilmenite Ore", Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metal. C), **116**(4), 230-238 (2007).