

炭素存在下에서 二酸化황에 의한 함티탄磁鉄鉱의 黄化反応(Ⅱ)

朴容成 · 李鉄泰 · 柳榮鴻

高麗大学校 化学工学科

(1984년 4월 6일 접수, 1984년 5월 7일 채택)

Sulfidization of Titaniferous Magnetite with Sulfur Dioxide in the Presence of Carbon(Ⅱ)

Yong-Sung Park, Chul-Tae Lee, Young-Hong Ryoo

Department of Chemical Engineering, Korea University

(Received 6 April 1984; accepted 7 May 1984)

요 약

이산화황을 환원제로 한 함티탄자철광의 황화반응에 있어서 공업적으로 이용 가능한 환원제의 선택 및 그 사용가능 여부를 조사하고자 무연탄, 목탄, 코크스, 활성탄을 선택하여 C-SO₂ 계의 반응을 조사하고 이의 결과를 함티탄자철광의 황화반응에 적용, 조사하였다.

본 황화반응에서는 무연탄이나 코크스보다는 목탄과 활성탄이 훨씬 좋은 결과를 나타내었다. 목탄을 사용하였을 때의 최적반응온도는 700°C였고, 활성탄을 사용하였을 때의 최적반응온도는 750°C였다. 이때의 반응조건은 반응시간: 1시간, 함티탄자철광에 첨가되는 환원제의 무게비: 0.7, SO₂ 유량: 100cm³/min(반응관크기: 내경=2.8cm, 길이=100cm)였다.

Abstract—The reactions in C-SO₂ system and in titaniferous magnetite-C-SO₂ system were examined to select a reducing agent that is practicable for industrialization of the sulfidization process of titaniferous magnetite with sulfur dioxide.

Anthracite, charcoal, coke and activated carbon were used as a reducing agent in this study.

As a result, charcoal and activated carbon were preferred reducing agent to anthracite and coke.

The optimum reaction temperature was 700°C when charcoal was used as a reducing agent and was 750°C when activated carbon was used as a reducing agent under the conditions of reaction time 1h, weight ratio of added reducing agent to titaniferous magnetite 0.7 and SO₂ flow rate 100 cm³/min (reactor size: ID=2.8 cm, length=100 cm).

1. 서 론

천연 rutile광은 염소법에 의한 티타늄 및 그 화합물의 적합한 원료이나 세계 매장량의 부족 및 편재로 인하여 풍부한 부존량을 갖는 티탄철광(ilmenite)이나 함티탄자철광(titaniferous magnetite)으

로부터 TiO₂의 품위를 향상시켜 인공rutile을 만들려는 것이 세계적 추세이다[1~6]. 저자들은 이러한 연구의 일환으로서 미활용 자원으로 우리의 관심사가 되어온 소연평도산 함티탄자철광[7~12]을 대상으로 황화반응에 의해 광물중 Fe분과 Ti분을 선택 분리시킬 수 있는 방법을 연구한 바 있다 [13]. 전보

의 연구에서 환원제 탄소는 포도당의 열분해에 의한 것으로 이의 공업적 사용은 부적합하므로 본 연구에서는 공업적으로 이용가능한 환원제의 선택 및 그 사용 가능 여부를 조사하고자 무연탄, 목탄, 코크스, 활성탄을 환원제로 선택하여 C-SO₂계의 반응을 조사하고 이의 결과를 합티탄자철광의 황화반응에 적용, 조사하였다.

2. 열역학적 고찰

합티탄자철광의 구성성분은 Fe, Ti, Mn, Cr, V, Zr등의 산화물이며 본 고찰에서는 이들 금속산화물이 금속산화물-C-SO₂계에서 철분만의 선택적 황화여부 및 황화철(Fe_{1-x}S)의 생성에 대한 환원제 및 이산화황의 영향등을 검토하고자 한다. Fig. 1은 전보[13]에서 얻어진 황화반응의 최적반응온도 800°C를 기준으로 Fe-Ti-O-S계의 상평형도를 나타낸 것이다[14, 15]. 이에 따르면 철산화물로 부터 철황화물의 생성은 산소의 분압 및 황의 분압에 모두 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉, 철산화물

로 부터 철황화물의 생성은 철산화물이 Fe₂O₃의 경우 황의 분압이 1기압이 되어도 불가능함을 알 수 있다. 그러므로 Fe₂O₃로 부터 FeS의 생성은 철산화물이 일단 환원되어야 함을 의미하며 이의 환원이 많이 진행될수록 FeS의 생성이 유리하다. 그러나 철산화물이 원소상태의 철까지 환원된다고 하더라도 황의 분압이 10⁻⁹atm이상 되지 않으면 이 또한 FeS의 생성이 불가능함을 나타내고 있다. 따라서 철산화물로 부터 철황화물의 생성은 철산화물의 환원정도와 황의 분압, 즉 이산화황으로 부터 원소상태의 생성정도에 좌우된다. 이산화황에 의한 금속황화물의 생성은 대체로 다음의 단계에 의해 이루어지는 것으로 보고[16, 17] 본 황화반응을

- i) 이산화황의 탄소에 의한 환원
- ii) 금속산화물의 탄소에 의한 환원
- iii) 금속과 황의 반응으로 나누어 고찰하였다.

2-1. 이산화황의 탄소에 의한 환원

Fig. 2는 탄소를 이산화황기류중에서 가열한 결과 일어날 수 있는 주요반응(①~⑨)을 대상으로

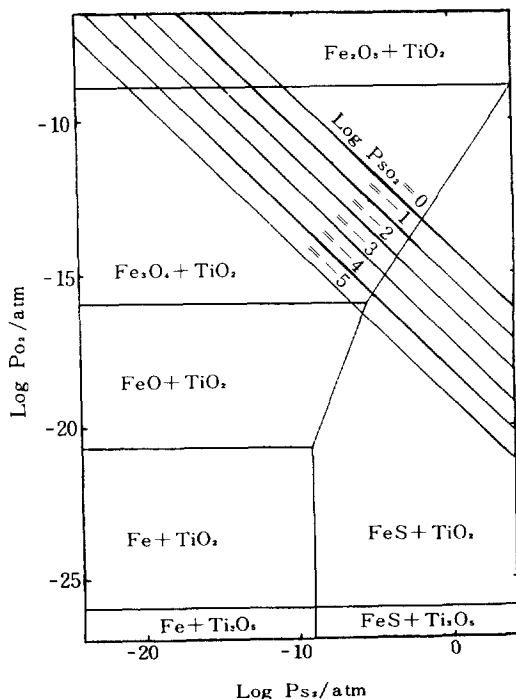


Fig. 1. Phase Diagram of the System: Fe-Ti-S-O at 800°C

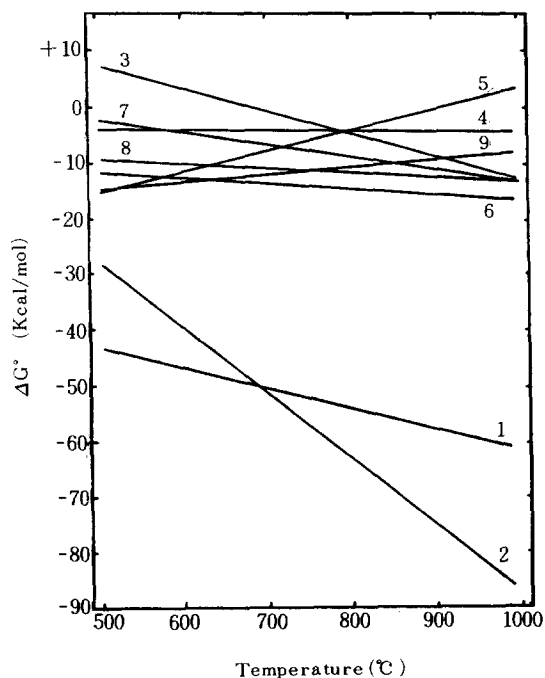
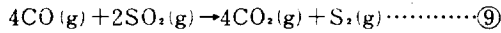
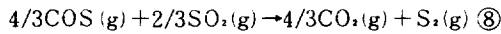
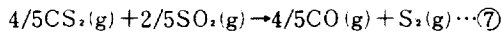
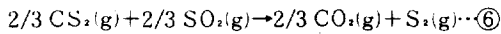
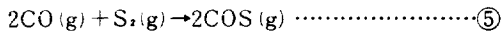
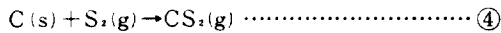
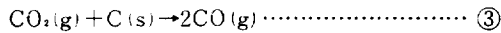
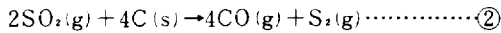
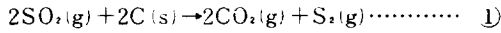


Fig. 2. Standard Free Energy Changes of Reactions

이들의 온도에 따른 표준 자유에너지값을 나타낸 것이다.



이에 따르면 이산화황은 탄소에 의해 환원되어 황을 생성하는 것이 열역학적으로 가능하며(반응 ①, ②) 이는 CO의 생성이 유리한 고온일수록 더욱 잘 진행된다(반응 ②). 한편 생성된 황은 탄소 또는 CO 가스와 반응하여 CS₂나 COS로 전환이 온도가 낮을수록 유리하게 나타나나(반응 ④, ⑤) 고온부에서 이들은 ⑥, ⑦, ⑧ 반응에 의해 다시 황의 생성이 가능하다.

2-2. 금속산화물의 탄소에 의한 환원

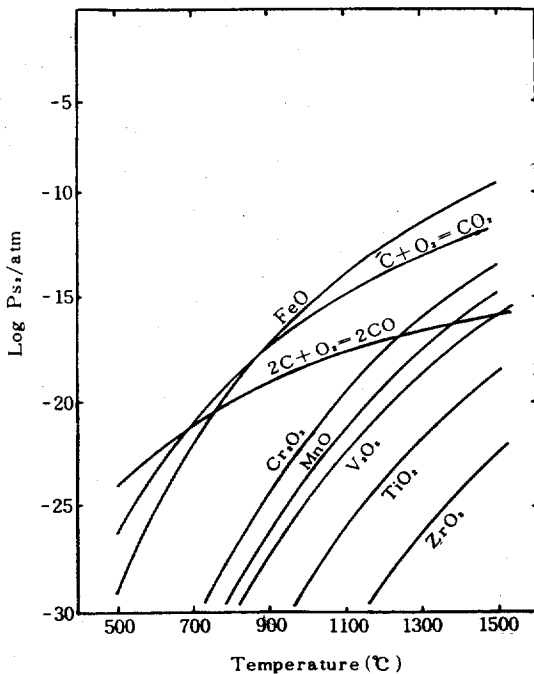


Fig. 3. Dissociation Pressures of Oxides

Fig. 3은 합티탄자철광의 구성성분인 Fe, Ti, Mn, Cr, V 및 Zr등의 산화물에 대한 온도변화에 따른 평형산소분압과 CO 및 CO₂의 평형산소분압을 각각의 표준 자유에너지값에서 계산한 것이다. Fig.3에서 보는 바와 같이 본 황화반응의 온도조건을 900℃ 이하로 하는 경우, 단지 철산화물만이 선택적으로 환원가능하고 TiO₂를 비롯한 다른 산화물은 환원이 불가능하다.

2-3. 금속과 황의 반응

Fig. 4는 금속황화물의 평형황분압과 탄소와 이산화황의 반응에 의해 생성된 실세황의 황분압[16]을 나타낸 것이다. 이 결과는 구성금속산화물이 각각의 해당금속으로 환원된다면 이 모두 해당 황화물로 전화가 가능함을 나타내고 있다. 이상의 고찰을 종합하면 탄소존재하, 이산화황기류 중에서 합티탄자철광의 황화반응은 반응온도를 900℃ 미만으로 하는 경우 단지 철산화물만이 선택적으로 황화가 가능하며, 이 황화반응에 있어서 환원제 및 이산화황으로부터 생성된 황의 분압은 중요한 변수임을 알 수 있다.

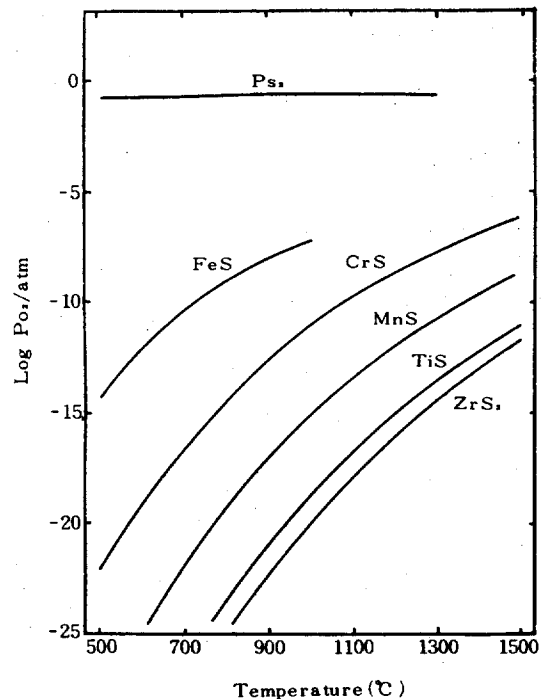


Fig. 4. Dissociation Pressure of Sulfides

3. 시료 및 실험

3-1. 시 료

본 실험에 사용된 광석시료는 전보[13]에 사용된 것과 동일한 것이며 환원제탄소 시료에 있어서는 무연탄은 국내 장성에서 산출된 것이고, 목탄은 라왕을 구워서 만든 것이며 코크스는 시판공업용이고, 활성탄은 시판제품(Merk사)을 사용하였다. 이상의 시료를 공히 -150mesh의 입도로 한 다음 110℃ air bath속에서 수분을 제거한 후 desiccator속에 보관하며 이후의 실험에서 이것을 환원제탄소로 사용하였다. 이 시료들의 화학분석[18] 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Analyses of Reducing Agents

	Anthracite	Charcoal	Coke	Activated Carbon
Vol. Matt.	4.33	18.51	4.42	6.23
Ash	26.83	3.12	22.13	3.85
Fix. Carbon	68.41	77.88	70.97	89.61
Sulfur	0.43	0.51	2.48	0.32

3-2. 실험

실험에 사용한 실험장치, 실험방법 및 분석은 전보[13]와 동일하다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 환원제탄소와 이산화황의 반응

환원제의 종류에 따른 함티탄사철광의 황화반응에 대한 최적반응온도를 조사하기 위해 우선 각 온도에서 환원제탄소와 이산화황의 반응을 조사하였다. 전보[13]에서 밝힌 바와 같이 함티탄사철광의 이산화황에 의한 황화반응의 최적조건은 함티탄사철광 3.0g에 대해 환원제탄소=2.1g(무게비=0.7), SO_2 유속=100cm³/min, 반응시간=1 hr, 였다. 그러므로 SO_2 유량, 환원제의 량, 반응시간은 전보[13]와 동일 조건을 유지하며 온도변화에 따른 환원제탄소와 이산화황의 반응을 우선 조사하였다.

4-1-1. 무연탄과 이산화황의 반응

Fig. 5는 무연탄과 이산화황의 반응결과이다. 온도전반에 걸쳐 무연탄의 중량감소율과 황의 생성량은 온도의 증가에 따라 증가되며 반응온도 800℃ 이상에서 그 변화율은 급격히 증가하였다. 그러나 반응온도 700℃에서 중량증가현상 및 황의 생성량

이 850℃에서 최고점에 이르고 반응온도 900℃ 부터는 황의 생성량의 감소현상을 볼 수 있다. 700℃에서의 중량증가현상은 이산화황의 환원에 의해 생성된 황이 보우트(boat) 내의 미반응 무연탄에 흡착되었기 때문이다. 그리고 900℃에서 중량감소율이 증가함에도 불구하고 황의 생성량이 감소되는 것은 고온일수록 이산화황의 탄소에 의한 환원이 CO가스생성이 유리한 반응②의 형태로 진행되기 때문에 고온일수록 CO의 생성량이 급격히 증가하게 되고, 이렇게 생성된 CO가스가 관외로 배출되면서 냉각되어, 이미 생성된 황분과 반응하여 COS(g) 상태로 배출되기 때문으로 사료된다. 이러한 현상은 Blomster등[19] 및 Lepsoe[20, 21]의 연구결과에서도 볼 수 있다. 따라서 앞서의 열역학적고찰 및 Ryoo등의 연구결과[17]에 따라 황화반응에서 무연탄을 환원제탄소로 사용하는 경우는 황의 생성량 및 중량감소율이 급격히 증가하기 시작하는 800℃ 이상의 반응온도가 요구되리라 사료된다.

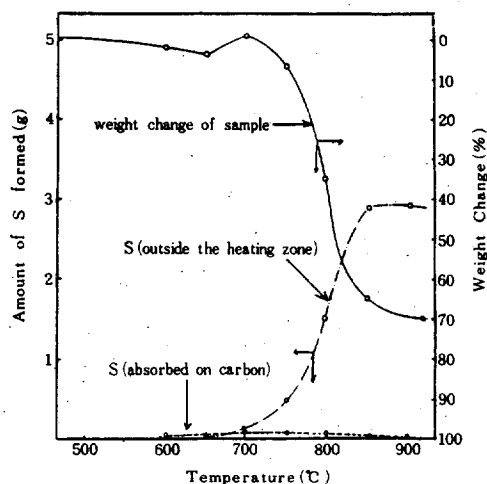


Fig. 5. Experimental Results for the Reaction between Anthracite and SO_2 .

4-1-2. 목탄과 이산화황의 반응

온도변화에 따른 목탄과 이산화황의 반응을 조사하였으며 이의 결과는 Fig. 6과 같다. 무연탄의 경우와 마찬가지로 온도증가에 따라 중량감소율 및 황의 생성량은 증가하지만, 반응온도 500℃에서 중량증가현상과 750℃에서 황의 생성량이 최고점에 이르고 800℃에서 생성황의 량이 감소하는 것은 앞서 설명한 바와 같다. 그러므로 앞으로의 함티탄사철광의 황화반응에서 목탄을 환원제로 사용하는 경

우, 황의 생성량과 중량감소율이 급격히 증가하기 시작하는 650°C 이상의 온도가 요구될 것으로 사료된다.

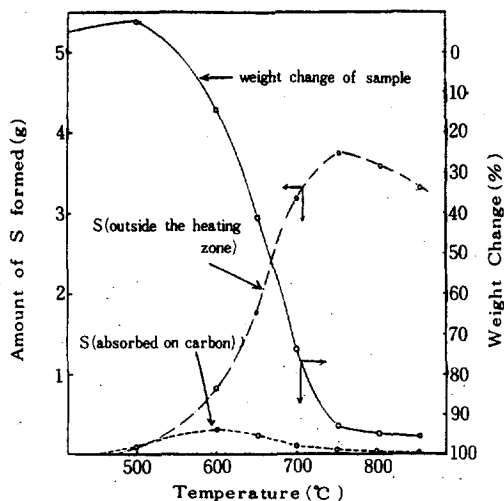


Fig. 6. Experimental Results for the Reaction between Charcoal and SO_2 .

4-1-3. 코크스와 이산화황의 반응

Fig. 7은 온도변화에 따른 코크스와 이산화황의 반응을 조사한 것이다. 반응의 경향은 앞서의 경우와 동일하며 여기에서도 650°C에서 중량증가현상 및 950°C에서 황의 생성량이 최고점에 이르코 1000°C에서 생성황의 양이 감소하는 현상은 앞서 설명한 바와 같다. 그러므로 앞으로의 함티탄자철광의

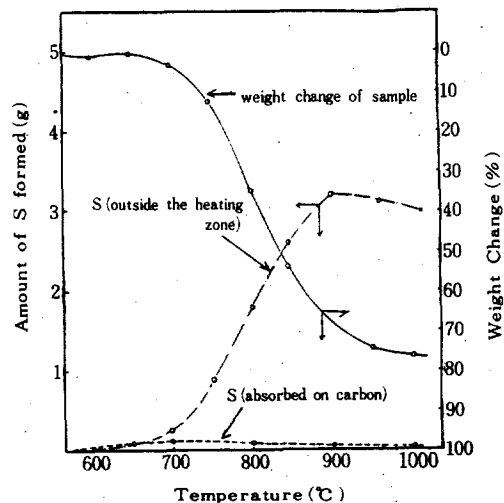


Fig. 7. Experimental Results for the Reaction between Coke and SO_2 .

황화반응에서 코크스를 환원제로 사용하는 경우 황의 생성량과 중량감소율이 급격히 증가하기 시작하는 750°C 이상의 온도가 요구되리라 사료된다.

4-1-4. 활성탄과 이산화황의 반응

Fig. 8은 온도변화에 따른 활성탄과 이산화황의 반응을 조사한 것이다. 역시 반응의 경향은 다른 환원제의 경우와 같으며 600°C에서의 중량증가현상과 850°C에서 황의 생성량이 최고점에 이른 후 다시 900°C에서 생성황의 양이 감소하는 현상은 앞서 설명한 바와 같다. 그러므로 앞으로의 함티탄자철광의 황화반응에서 활성탄을 환원제로 사용하는 경우도 마찬가지로 할 것으로 사료된다.

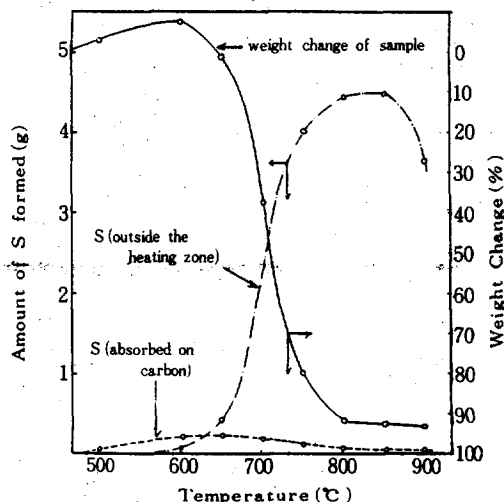


Fig. 8. Experimental Results for the Reaction between Activated Carbon and SO_2 .

4-2. 환원제 존재하에서 함티탄자철광과 이산화황의 반응

본 실험에서의 반응조건은 전보(13)에서 얻어진 최적조건으로 하며 단지 반응온도에 따른 그 전

화율($= \frac{\text{황화된 Fe분}}{\text{시료중의 total Fe분}} \times 100$)을 조사하고 아

울러 각조건에서의 생성물에 대한 X-선회절분석을 실시하였다. 이의 결과는 Fig. 9. 10. 11. 12. 13과 같다. Fig. 9는 반응온도에 따른, 각각의 환원제에 대한 전화율을 나타낸 것이다. 반응의 전화율은 공히 온도가 증가함에 따라 증가하여 무연탄의 경우

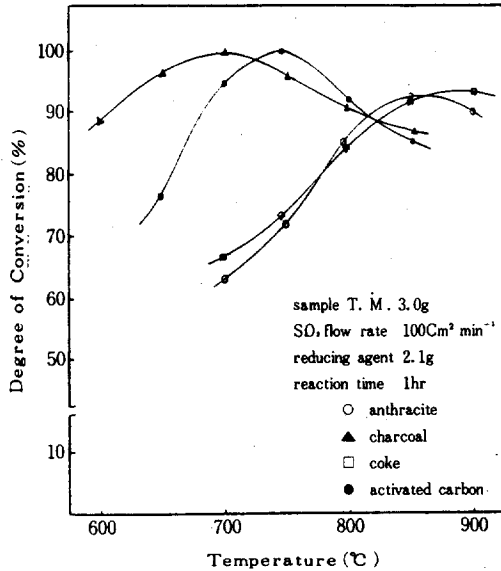


Fig. 9. Effect of Temperature on the Sulfidization of Titaniferous Magnetite at various reducing agents

850°C에서 92.4%, 목탄의 경우 700°C에서 99.9%, 코크스의 경우 900°C에서 94.7%, 활성탄의 경우 750°C에서 99.9%로 각각의 최고점을 나타내고 그 이상의 온도에서는 공히 감소하였다. 모든 경우 이 같은 최고전화율에 도달한 후의 전화율 감소현상은 전보[13]에서 이미 밝힌 바와 같이 이산화황의 산화-환원의 양면적 기능때문으로 이는 Montiloo 등[22] 및 Diev[23]의 연구결과와 일치하고 있다. 여기서 각각의 최고전화율이 나타나는 온도는 무연탄과 코크스의 경우 황의 생성량이 최고점에 이르는 온도와 일치하고 있으며, 목탄과 활성탄의 경우는 황생성량이 최고점에 이르는 온도이전에 나타나고 있다. 그 이유는 황의 생성량이 최고점에 이르는 온도이전에 생성된 황의 양만으로도 반응의 전화에 필요한 황의 양을 공급할 수 있기 때문에 이미 100%가까이 전화되지만, 이산화황의 양면적 기능으로 인해 다시 감소하는 까닭에 온도가 일치되지 않는 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 현상에서 전화율은 황의 생성량에 직접적 영향을 받고 있으며, 이 황의 생성량은 그 환원제의 종류에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 한편 무연탄과 코크스의 경우 얻어진 최고전화율은 활성탄 및 목탄에서 얻을 수 있는 최고 전화율에 이르지 못함을 알 수 있으며 이는

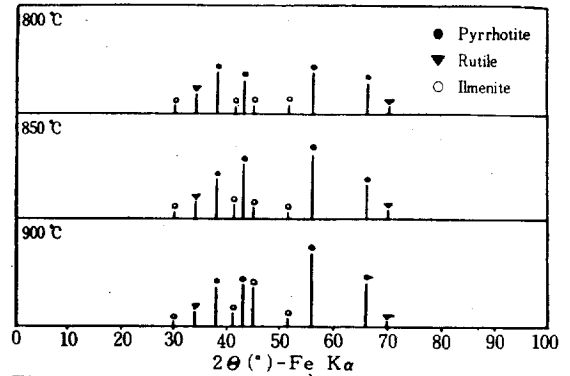


Fig. 10. X-Ray diffraction pattern of the products in Titaniferous Magnetite- SO_2 -Anthracite System

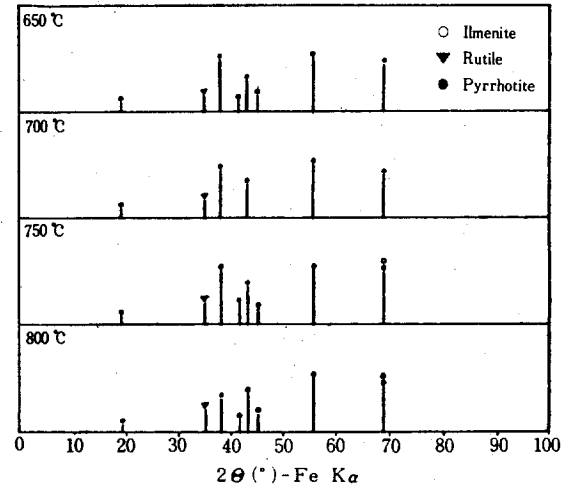


Fig. 11. X-Ray diffraction pattern of the products in Titaniferous Magnetite- SO_2 -Charcoal System

각각의 조건에서 얻어진 X-선회절분석 결과와 일치한다. 즉 Fig. 10, 11, 12, 13에서 볼 수 있는 바와 같이 목탄 및 활성탄의 최고전화율의 온도조건인 700°C와 750°C에서는 단지 rutile과 pyrrhotite의 회절선만이 나타나지만 무연탄과 코크스의 경우는 최고전화온도인 850°C 및 900°C에서도 ilmenite의 회절선을 볼 수 있는 것이다. 이같이 무연탄 및 코크스가 목탄 및 활성탄에 비해 그 전화율이 저조한 까닭은 앞서의 환원제 탄소의 분석결과(Table. 1)에서 볼 수 있는 바와 같이 fixed carbon의 양은 목탄이나 활성탄이 무연탄이나 코크스보다 많은 반면에 회분의 함량은 무연탄이나 코크스가 목탄이나 활성탄보다 6~7 배나 많아 기체-고체반응의 경우 회

분증이 두꺼워짐으로 그 반응속도 및 전화율이 떨어지기 때문이며 또한 Blomster등 [19]이 이산화황과 탄소의 반응에서 언급한 것처럼 각 환원제탄소의 활동도의 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있을 것이다. 따라서 함티탄자철광의 황화반응에서 환원제탄소는 최고전화율에 이르는 온도 및 X-선 회절 분석 결과에 따라서 무연탄이나 코크스보다 목탄 및 활성탄이 훨씬 더 적합할 것으로 결론지을 수 있으며, 목탄과 활성탄을 사용하여 그 최적반응조건

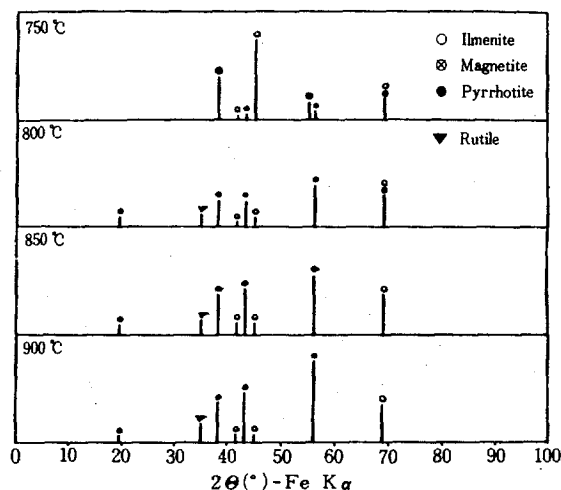


Fig. 12 X-Ray diffraction pattern of the products in Titaniferous Magnetite-SO₂-Coke System

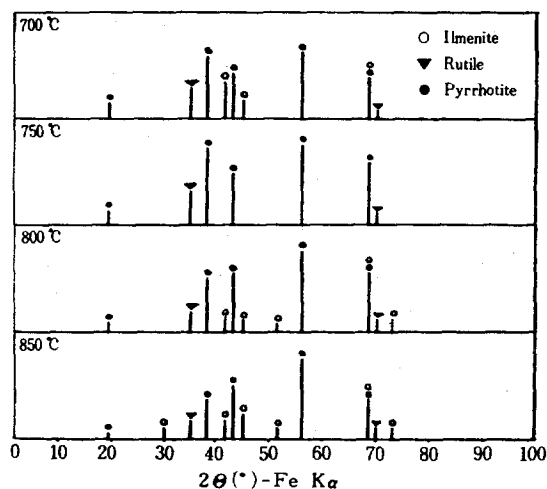


Fig. 13. X-Ray diffraction pattern of the products in Titaniferous Magnetite-SO₂-Activated Carbon System

에서 얻어진 생성물을 1M. HCl로 침출하여 얻어진 산사의 TiO₂ 품위는 81.5~82.5%였다.

5. 결 론

이상의 전 실험을 통해

1) 이산화황에 의한 함티탄자철광의 황화반응에 대한 환원제로서는 무연탄이나 코크스 보다는 회분이 훨씬 적은 목탄이나 활성탄이 더욱 적합하며 이 회분의량은 반응의 전화율에 직접적인 영향을 미친다.

2) 목탄을 환원제로 사용할 때의 최적조건은 함티탄자철광의 무게에 대한 환원제의 무게비 = 0.7, 반응시간 = 1시간, SO₂ 유속 = 100cm³/min, 반응온도 = 700°C였다.

3) 활성탄을 환원제로 사용할 때의 최적조건은 함티탄자철광의 무게에 대한 환원제의 무게비 = 0.7, 반응시간 = 1시간, SO₂ 유속 = 100cm³/min, 반응온도 = 750°C였다.

4) 이때 얻은 인공rutile의 TiO₂의 품위는 81.5~82.5%였다.

Reference

1. Conser, B. W. : J. Metals, 1, 6 (1949)
2. Dooley, G. J. : J. Metals, 27, 8 (1975).
3. Armant, D. L. & Cole, S. S. : Metals Trans., 185, 909 (1949).
4. Toshio Noda, : J. Metals, 17, 25 (1965).
5. O'brien, W. J. : Chem. Eng. Prog., 44, 11, 809 (1948).
6. Othmer, D. F. & Nowak, R. : Chem. Eng. Prog., 69, 6, 113 (1973)
7. Gallagher, : Mineral Resources of Korea, 4, 4 (1963).
8. Pressler, Jean W. : Field Trip Report & Mine Examination of Soyonpyong-do Titaniferous Magnetite Deposit, 4 (1962).
9. 김종환, 지질조사소 소연평도산 함티탄자철광 석 현미경 관찰결과, (1962).
10. 노해룡, 조경하, 황선국, 김준부, 김갑성, 국립 지질조사소, 대전시험소, 광물시험보고, 제 4 호 (1964).

11. 백영현, 윤동석, 금속학회지, **12**, 3, 261 (1974).
12. 백영현, 윤동석, 금속학회지, **15**, 3, 272 (1977).
13. 이철태, 유영홍, 최한석, 佐伯雄造, 화학공학, **21**, 3, 175 (1983).
14. Stull, D. R. & Prophet, H.: "JANAF Thermochemical Tables," NBSP, 37.
15. Gasrels, R. M. & Christ, C. L.: "Solutios, Minerals and Equililerip" Harper & Row, New York.
16. Pechkovskii, V. V. et al.: J. Appl, Chem. USSR, **38**, 1190 (1965)
17. Ryoo, Y.H., Araki, H., Equch, M., Matsuzaki, R., Saeki, Y. Bull.:Chem.Soc.Japan, **53**, 8, 2271 (1980).
18. "Commercial Method of Analysis," McGraw - Hill, (1944).
19. Blomster, K. et al.: Inst. Min. Metall., **86**, 147 (1977)
20. Lepsoe, R.: Ind. Eng. Chem., **30**, 1, 92 (1983).
21. Lepsoe, R.: Ind. Eng. Chem., **32**, 7, 910 (1940).
22. Montiloo, I. A. et al.: J. Appl. Chem. USSR, **42**,
23. Diev, N. P. et al.: Trudy Inst. Met., Akad, Nauk USSR, **2**, 95 (1958).