

원소상 황에 의한 함티탄자철광의 황화반응

김원배 · 박용성 · 이철태* · 유영홍

고려대학교 공과대학 화학공학과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 6월 11일 접수, 1985년 8월 16일 채택)

Sulfidization of Titaniferous Magnetite with Elemental Sulfur

Won-Bae Kim, Yong-Sung Park, Chul-Tae Lee*, Young-Hong Ryoo

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering, DanKook University*

(Received 11 June 1985; accepted 16 August 1985)

요 약

원소상 황의 새로운 황화제로서의 사용가능성을 조사하고자 탄소존재하에서 원소상 황과 함티탄자철광의 반응을 시도하였다. 반응변수로서는 황분압, 반응온도, 함티탄자철광에 대한 탄소첨가량의 무게비, 반응시간, 함티탄자철광의 입도등이 선정되었으며 검토결과 본 황화반응의 적정 조건은 황분압 0.2 atm., 반응온도 800°C, 함티탄자철광에 대한 첨가탄소량의 무게비 0.7, 반응시간 90분, 함티탄자철광의 입도 -150 mesh였다.

위 조건에서 얻어진 황화반응생성물을 1M HCl로 침출한 후 얻은 잔사의 TiO_2 함량은 78.48%였다.

Abstract — The reactions in the carbon-elemental sulfur-titaniferous magnetite system were investigated in order to find the possibility of elemental sulfur being an alternative sulfidization agent. The study of this reaction included reaction variables such as partial pressure of sulfur, reaction temperature, weight ratio of added carbon to titaniferous magnetite, reaction time, and particle size of titaniferous magnetite.

The proper conditions for this sulfidization were that partial pressure of sulfur 0.2 atm., reaction temperature 800°C, weight ratio of added carbon to titaniferous magnetite 0.7, reaction time 90min., and particle size of titaniferous magnetite under 150 mesh.

The content of TiO_2 of residue obtained by leaching the sulfidized product with 1M HCl was 78.48%.

1. 서 론

금속티타늄 및 그 화합물의 새로운 제조공정으로 부각된 염소법에 가장 적합한 제조원료는 천연의

金紅石 (rutile, $\text{TiO}_2 > 90\%$)이다. 그러나 이 천연 rutile 광은 매장량의 부족과 편재로 인하여 공급이 수요를 충족치 못하는 까닭에 풍부한 부존량을 갖고 있는 티탄철광 (ilmenite, $\text{TiO}_2 = 40 \sim 60\%$)이나

함티탄자철광 (titaniferous magnetite, $\text{TiO}_2 = 10 \sim 20\%$) 으로부터 TiO_2 의 품위를 향상시켜 천연 rutile 광을 대체하려고 하는 연구가 세계적인 추세이다[1~3].

저자들도 이러한 연구의 일환으로서 국내의 미활용 자원인 소연평도산 함티탄자철광[4~6]을 대상으로 이산화황을 황화제로 사용한 황화반응에 의해 광물중의 Fe분과 Ti분을 선택분리시킬 수 있는 방법과 공업적으로 이용이 가능한 환원제의 선택 및 사용가능성을 조사한 바 있다[7, 8]. 그런데 이 연구에서 황화제로 사용된 이산화황은 거의 100% 순수한 SO_2 가스를 사용하였으며 이 SO_2 가스는 황으로부터 제조되어야 하였다.

본 연구는 이러한 관점에서 이산화황가스대신 원소상태의 황을 직접 황화제로 사용할 수 있다면 공정의 단순화는 물론 세계적으로 공급과잉상태에 있는 황의 새로운 용도개발이 될 수 있으므로 원소상태의 황을 직접 황화제로 사용하는 함티탄자철광의 황화반응을 시도한 것이다.

따라서 원소상 황에 의한 본 황화반응에서는 황의 분압, 반응온도, 환원제첨가량, 반응시간 그리고 시료의 입도가 반응에 미치는 영향을 조사하였으며 아울러 본 황화반응에 의한 Fe분과 Ti분의 선택분리 정도를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 실험에 사용된 광석시료 및 환원제로 사용한 황분말은 이산화황을 황화제로 사용한 황화반응[7, 8]의 경우와 동일한 것이며 황화제로 사용한 원소상황은 시판용(Merck사 제품) 시약이다.

2-2. 실험

2-2-1. 실험장치

본 실험에 앞서 예비실험으로서 원소상태의 황분말과 함티탄자철광 및 환원제탄소를 직접 혼합하여 반응을 시도한 바 있으며 이의 결과 여러 가능한 변수의 조건에서도 철분의 황화율이 최고 70%를 넘지 못하였다. 이는 황의 끓는점(약 410°C)과 반응적정온도($750 \sim 850^\circ\text{C}$)의 차이가 큰 까닭에 반

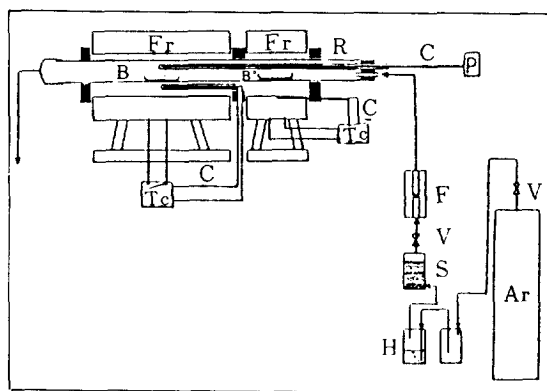


Fig. 1. Schematic flow diagram.

B : Quartz boat	B° : Pyrex boat
R : Quartz reactor	C : Thermocouple
F : Flow meter	H : Drying bottle (H_2SO_4)
V : Valve	Tc : Temperature controller
Fr : Tubular heater (P_2O_5)	P : Pyrometer
S : Drying bottle (P_2O_5)	Ar : Argon gas

응물이 적정반응온도에 이르기 전에 황이 먼저 기화되어 미처 반응하지 않고 반응관을 빠져나가므로 황의 분압은 크게 감소되고 반응이 평형에 도달할 때까지 황화반응에 필요한 황의 소정분압이 계속적으로 유지되지 못하기 때문으로 사료되었다. 그러므로 본 실험에서는 황의 기화장치와 시료 함티탄자철광의 황화반응장치의 분리가 필요함을 알수 있었으며 이에 따라 본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 설치하였다. 가열부로써 두개의 관상로를 사용하였으며 앞의 작은 炉는 황을 증발시키는 기화炉이고 뒤의 큰 炉가 황화반응을 행하는 반응炉로서 각각의 온도조절은 자동온도조절기를 사용하였으며 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 조절되게 하였다.

반응관은 내경 3.1cm, 길이 100cm인 투명한 quartz tube로서 관상로의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하였다.

Carrier gas는 시판용 Ar gas(순도 99% 이상)로서 H_2SO_4 와 P_2O_5 에 통과시켜 수분을 제거하고 사용하였다.

2-2-2. 실험방법 및 분석

황을 증발시키기 위해 원소상황 20g을 pyrex bo-

at에 담아 기화로의 중심부에 위치시키고 광석시료 2.0g과 일정량의 환원제탄소를 잘 혼합하여 담은 quartz boat는 반응로의 중심부에 위치시킨다. 그리고 일정온도에서 일정시간 동안 반응시킨 후 반응관을 움직여 광석시료가 담긴 quartz boat부분이로의 가열부밖으로 나가게 한다. 이 quartz boat를 실온까지 급냉시킨 다음 반응시료를 꺼내어 분석한다. 황분압은 반응이 끝난 후에 황 boat의 무게를 측정하여 일정한 반응시간동안에 기화된 황의 무게와 Ar gas의 유량으로부터 계산한 이론적인 평균 분압이다.

그 밖의 반응생성물의 분석 및 전화율은 이산화 황에 의한 황화반응[7,8]의 경우와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 철산화물의 황화에 필요한 이론적 황분압의 결정

Fig. 2는 800℃에서 Fe-Ti-O-S계에 대한 par-

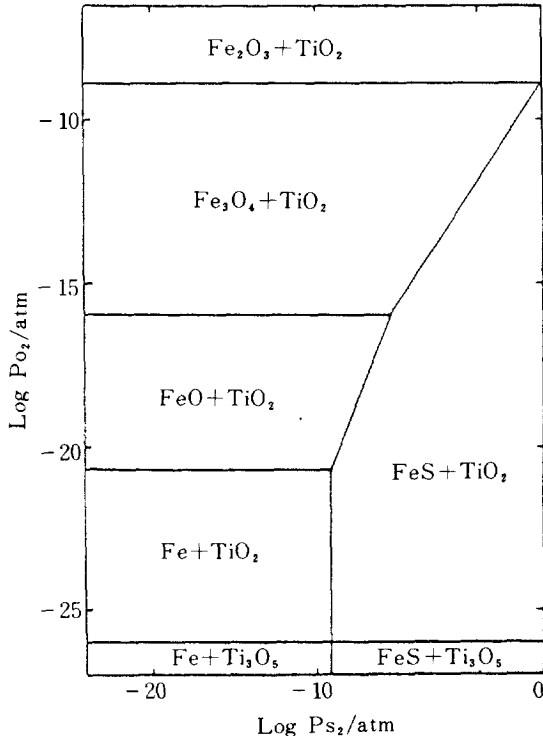


Fig. 2. Partial pressure diagram of Fe-Ti-S-O system at 800℃.

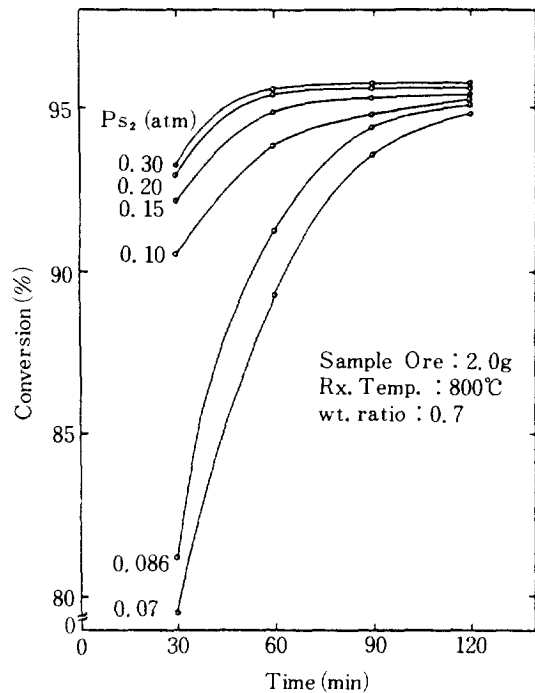


Fig. 3. Effect of sulfur pressure on the sulfidization.

tial pressure diagram[9]이다. Fe_2O_3 는 황분압 1 atm 이상에서도 황화철을 생성할 수 없으며 Fe_3O_4 는 황분압 10^{-5} atm 이상에서, FeO와 Fe의 경우는 황분압 10^{-9} atm 이상이면 황화철의 생성이 가능하다. 즉 철산화물들의 저급산화물로의 환원과 높은 황분압은 황화반응에 유리함을 알 수 있다.

3-2. 황분압의 영향

Fig. 3은 반응온도 800℃, 광석시료 2.0g에 대한 탄소의 무게비 0.7의 조건하에서 시간의 변화에 따라 황분압이 반응에 미치는 영향을 조사한 것이다. 앞의 검토에서도 예상할 수 있듯이 황분압이 증가함에 따라 전화율이 증가하여 황분압 0.20 atm에서 그 전화율은 96%에 이르며 그 이상에서는 거의 증가하지 않았다. 따라서 황분압은 0.20 atm이면 충분하다고 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 4의 반응시간 90분에서 황분압을 변화시키며 얻은 반응생성물의 X-선 회절분석도에서도 볼 수 있다. 황분압이 0.20 atm보다 작은 경우에는 X-선 회절분석 결과 반응생성물중의 ilmenite의 회절선이 나타나고

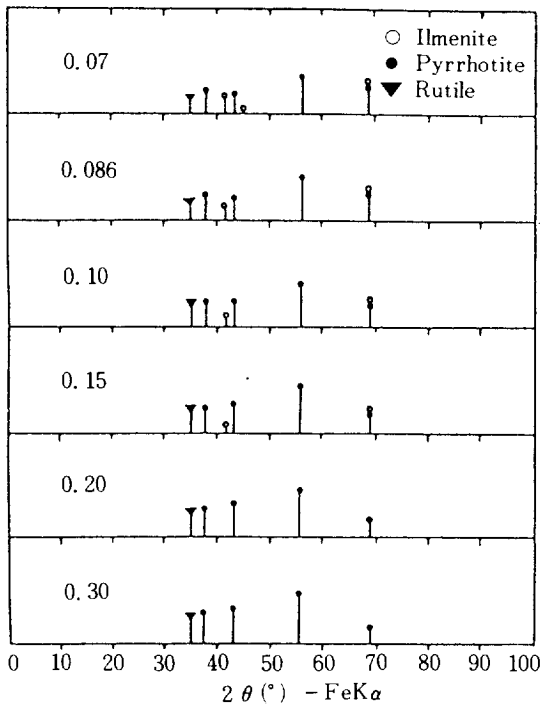


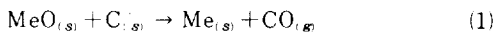
Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the products at various sulfur pressure.

있으나 0.20atm 이상에서는 rutile과 pyrrhotite의 회절선만이 확인되었다.

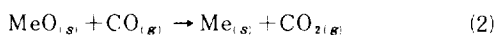
3 - 3. 반응온도의 영향

Fig. 5는 반응온도가 반응에 미치는 영향을 조사한 것으로 황분압 0.20 atm, 탄소첨가비 0.7의 조건하에서 얻은 결과이다. 반응온도가 증가함에 따라 전화율도 계속 증가하여 반응온도 800°C에서 최고전화율에 도달하고 그 이상의 온도에서는 오히려 전화율이 감소하였다.

이와 같은 현상은 금속산화물의 환원을 고려해 볼 때, 먼저 고체상태의 금속산화물과 고체상태의 탄소가 다음과 같은 반응을 한다.



생성된 CO는 다시 금속산화물을 환원시킨다.



CO₂는 탄소와 반응하여 다시 CO를 생성한다.



위의 반응들 중에서 (2)와 (3)은 (1)보다 반응속도가 훨씬 빠르기 때문에 금속산화물의 환원은 일

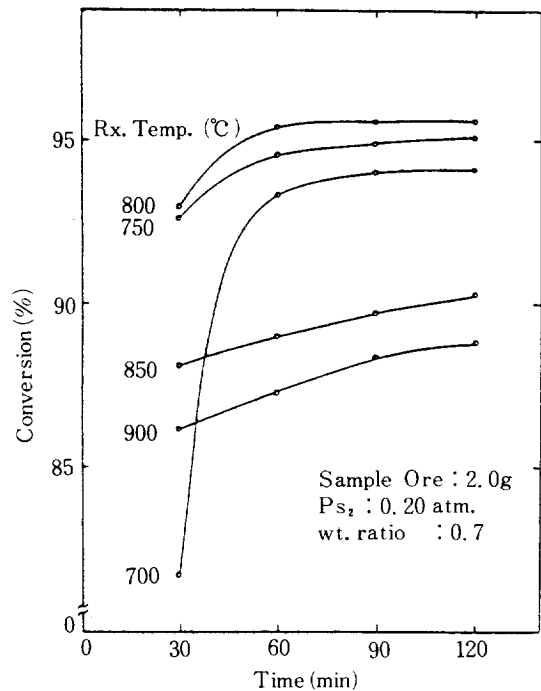


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the sulfidization.

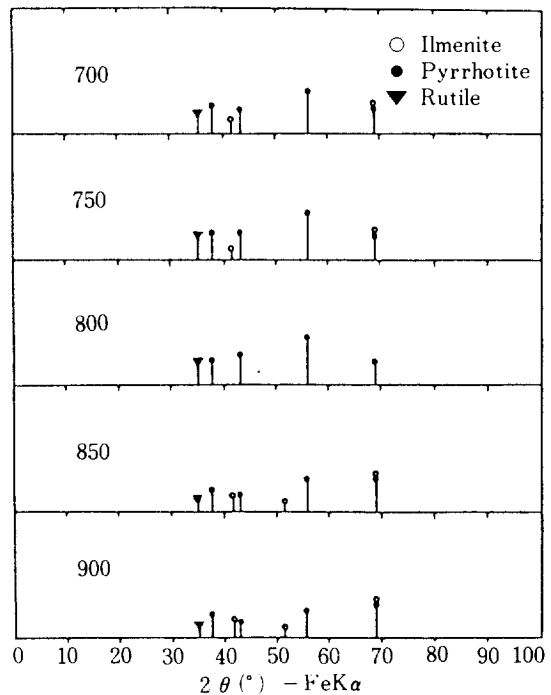


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the products at various reaction temperature.

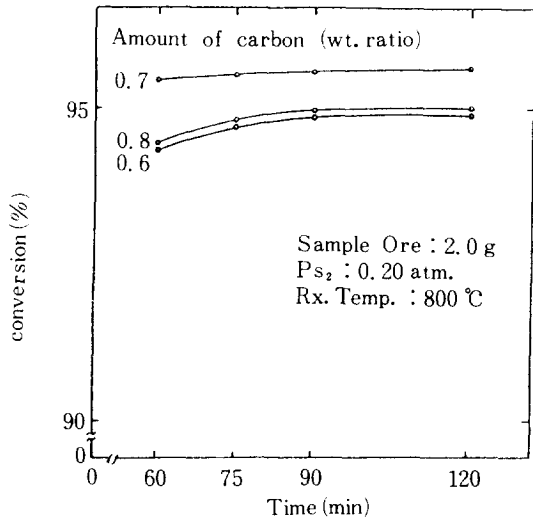


Fig. 7. Effect of amount of carbon on the sulfidization.

탄 CO의 생성후에 빨라질 것으로 보며 또한 Boudouard's Reaction[10]에 따르면 800 °C 이상의 고온에 이를수록 생성된 CO₂와 C의 반응은 그 평형이 CO의 생성쪽으로 치우치므로 CO의 생성도 많아지며 따라서 금속산화물의 환원은 더욱 용이해질 수 있다. 그러나 황분이 존재하는 반응계에서 CO는 금속산화물의 환원반응과 함께 황분과의 반응($\text{CO}_{(g)} + 1/2 \text{S}_{2(g)} \rightarrow \text{COS}_{(g)}$)이 가능하며 이 반응은 900 °C 이상의 고온에서는 더욱 잘 진행되기 때문에[11] 고온에 이를수록 반응분위기중의 CO와 황의 분압은 감소될 것이다. 따라서 금속산화물의 금속황화물로의 전환율은 일정온도 이상의 고온에서는 오히려 감소되는 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 6은 반응시간 90분에서 반응온도를 변화시키며 얻은 반응생성물의 X-선회절분석도로서 반응 온도 800 °C의 경우를 제외하고는 모두 ilmenite의 회절선이 나타나 있다. 따라서 황분압 0.20 atm의 조건에서 반응온도는 800 °C가 적당함을 알 수 있다.

3 - 4. 탄소첨가량의 영향

Fig. 7은 황분압 0.20 atm, 반응온도 800 °C에서 탄소첨가량을 변화시키며 전환율을 측정한 결과이다. 탄소량이 증가함에 따라 전환율도 증가하다가 함티탄자철광에 대한 중량비 0.7에서 최고 전환율

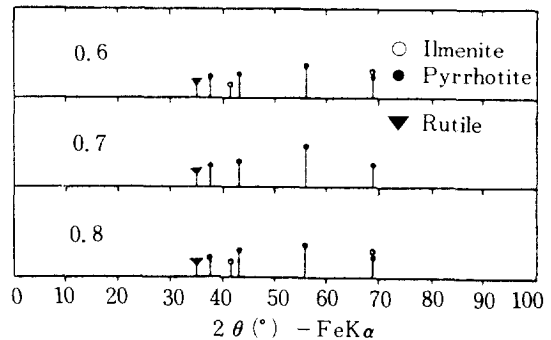


Fig. 8. X-ray diffraction diagrams of the products at various amount of carbon.

을 보이고 그 이상의 탄소량에서는 전환율이 오히려 감소하고 있다.

이와 같은 현상은 탄소량이 많아짐에 따라 시료 boat에 담긴 전체반응물(함티탄자철광+탄소)의 무게가 두꺼워지고 그 결과 황vapor의 반응물로의 확산과 생성 gas들의 외부로의 확산이 용이하지 못하기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 반응시간 90분에서 탄소첨가량을 변화시키며 얻은 생성물들의 X-선회절분석도이다. 중량비 0.7의 경우에는 ilmenite의 회절선이 나타나지 않았다.

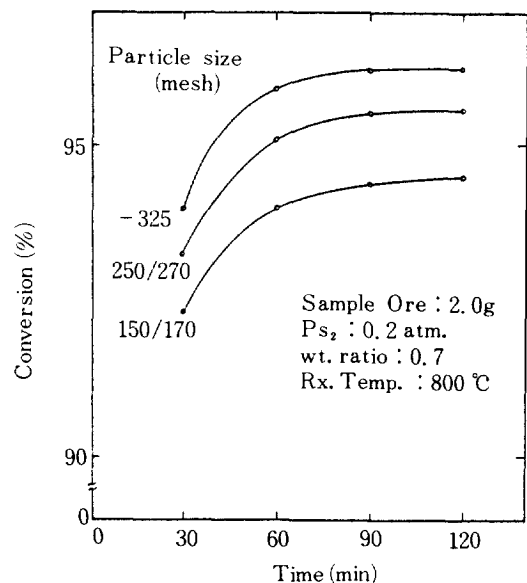


Fig. 9. Effect of particle size on the sulfidization.

3 - 5. 시료입도의 영향

Fig. 9는 황분압 0.20atm, 반응온도 800℃, 탄소첨가비 0.7에서 시료의 입도에 따른 전화율을 조사한 것이다. 예상할 수 있었던 바와 같이 시료의 입도가 작을수록 전화율이 더 높게 나타났으나 그 차이가 크지 않기 때문에 시료의 입도는 -150mesh이면 충분하다고 생각된다.

3 - 6. 함티탄자철광중의 Fe 및 Ti 분의 분리

이상의 실험결과로부터 원소상 황에 의한 함티탄자철광중의 철분의 황화에 적합한 반응조건은 황분압=0.20atm, 반응온도=800℃, 함티탄자철광의 무게에 대한 탄소첨가량의 비=0.7, 함티탄자철광의 입도=-150 mesh로 얻어졌다.

Table 1은 위의 적정반응조건에서 얻어진 반응생성물을 1M HCl로 침출하여 Fe분을 제거한 다음 최종잔사의 Fe분 및 Ti분의 함량이며 이의 X-선회절분석결과 잔사는 rutile 형태의 결정 구조를 갖고 있는 것으로 확인되었다.

Table 1. Analysis of residue obtained by leaching

Composition	TiO ₂	Fe
%	78.48	5.84

원광중의 TiO₂는 20.48%이었으나 78.48%로 몸위가 향상되었으며 침출시 Ti분은 전혀 용출되지 않았다.

4. 결 론

이상의 전 실험을 통하여,

1. 원소상 황도 함티탄자철광중 철의 황화제로

서의 사용이 충분히 가능하였으며,

2. 이 황화반응에 의해 함티탄자철광중의 Fe분과 Ti분의 선택분리가 이루어질 수 있었다.

3. 이 경우 반응의 적정조건은 황분압=0.2atm, 반응온도=800℃, 함티탄자철광에 대한 탄소첨가량의 무게비=0.7, 반응시간=90min., 함티탄자철광의 입도=-150mesh이었으며 이 조건에서 얻어진 최종침출후 잔사의 TiO₂ 함량은 78.48%이었다.

REFERENCES

1. Dooley, G.J.: *J. Metals*, **27**, 8 (1975).
2. Toshio Noda: *J. Metals*, **17**, 25 (1965).
3. Othmer, D.F. and Nowak, R.: *Chem. Eng. Prog.*, **69**, 6, 113 (1973).
4. Jean W. Pressler, Field Trip Report & Mine Examination of Soyongpyong-do Titaniferous Magnetite Deposit, **4** (1962).
5. Gallagher, Mineral Resources of Korea, **4** (1963).
6. 김종환: 지질조사소 소연평도 자철광석 현미경 관찰결과, (1962).
7. 이철태, 유영홍, 최한석: 佐伯雄造, 화학공학, **21** (3), 175 (1983).
8. 박용성, 이철태, 유영홍: 화학공학, **22**(4), 181 (1984).
9. Robert M. Garrels and Charles L. Christ: "Solutions, Minerals, and Equilibria," *Harper & Row*, 144 (1965).
10. Coudurier, L. and Hopkins, D.W.: "Fundamentals of metallurgical processes" Pergamon Press. (1978).
11. Blomster, K.: *Inst. Min. Metall.*, **86**, 147 (1977).