

염화암모늄에 의한 함티탄磁鐵鑛의 염素化反應 (I)

李鐵泰* · 柳榮鴻

고려대학교 공과대학 화학공학과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 8월 24일 접수, 1985년 10월 18일 채택)

Chlorination of Titaniferous Magnetite with Ammonium Chloride (I)

Chul-Tae Lee*, Young Hong Yoo

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ.

**Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.*

(Received 24 August 1985; accepted 18 October 1985)

要 約

염화암모늄을 새로운 염소원으로서 사용할 수 있는 가능성을 조사하고자 함티탄자철광과 염화암모늄의 반응을 추구하였다.

이 반응에서 함티탄자철광의 성분중 철산화물만이 선택적으로 염소화되었으며 적정반응 조건은 함티탄자철광에 대한 염화암모늄의 무게비 3.5, 반응온도 325°C, 반응시간 50min., N₂가스의 유량 30cm³/min (반응관의 ID=2.8cm), 함티탄자철광의 입도 -140mesh였다. 이 조건하에서 함티탄자철광중의 철산화물은 Fe(III)산화물이 94.8%, Fe(II)산화물이 25.2% 철염화물로 전화되었으며 이 염소화된 철분을 물로 침출, 제거하므로써 얻어진 잔사는 X-선회절분석결과 TiO₂ 함량 45.18%의 ilmenite였다.

Abstract — The reaction between titaniferous magnetite and NH₄Cl was experimentally investigated in order to find the possibility of NH₄Cl being an alternative chlorine source.

Iron oxides among the components of titaniferous magnetite was selectively chlorinated in this reaction. The optimum conditions for this chlorination were that NH₄Cl weight ratio to the titaniferous magnetite 3.5, reaction temperature 350°C, reaction time 50min., N₂ gas flow rate 30 cm³/min (reactor size: ID=2.8 cm) and particle size of titaniferous magnetite -140mesh.

Under above mentioned conditions, the conversions of iron oxide to iron chloride were 94.8% for iron (III) oxide and 25.2% for iron (II) oxide, respectively. The analysis of the residues left after the water leaching of the chlorinated product at these reaction conditions showed that the content of TiO₂ was 45.18 % and the x-ray diffraction pattern showed ilmenite.

1. 序 論

티타늄을 함유하는 鑛物로서 풍부한 부존량을 갖고 있는 티탄철광(ilmenite, $\text{TiO}_2=40\sim60\%$)이나 함티탄자철광(titaniferous magnetite, $\text{TiO}_2=10\sim20\%$)을 대상으로 이들의 TiO_2 品位를 향상시켜 자원부족상태에 있는 rutile鑛을 대체하기 위한 연구는 세계적인 추세이며 이에 따라 여러가지의 品位向上工程이 제안되었다[1~4]. 그중 효과적인 공정의 하나가 選擇塩素化工程[5~7]이다. 그러나 이 공정을 티탄철광이나 함티탄자철광과 같은 다량의 철분을 함유하는 鑛物에 적용시키는 경우에는 많은량의 HCl 및 Cl_2 가스가 소모되기 때문에 이 공정의 실용화를 위해서는 값싸고 안정성있는 塩素源의 개발이 선결되어야 할 문제인 것이다.

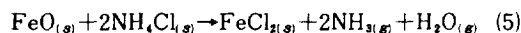
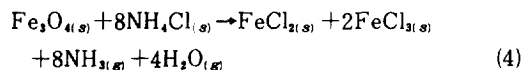
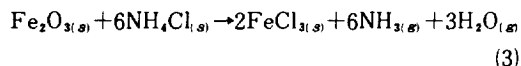
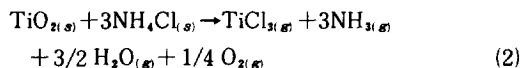
한편 塩化암모늄은 소다灰의 제조법인 염안소오다법에서 副産物로 다량 생산되나 그의 생리적 산성으로 인해 질소비료로서의 사용이 기피되고 있으며 그밖의 용도개발도 신통치 않아 重曹를 여과한 母液에서 一部만을 회수하고 나머지는 폐액으로 방류하고 있다. 이로인해 기존의 소다灰 제조공정은 NH_3 의 회수비용, 소금의 이용율, 공장폐수 및 유용한 塩素源의 손실 등의 고민을 안고있는 화학공업인 것이다[8,9]. 그러므로 이러한 상황에서 소다灰공업의 새로운 전기를 마련하기 위해서는 塩化암모늄으로부터 염화수소 및 암모니아의 분리회수에 관한 연구[10~12] 또는 塩化암모늄의 새로운 용도개발은 이 분야 산업의 당면과제인 것이다. 저자는 이러한 문제의 해결을 위해 鐵酸化合物과 塩化암모늄의 反應을 추구하여 그 기초자료를 얻은 바 있다[13,14].

本 研究에서는 위 기초연구[13,14]와 관련하여 塩化암모늄의 새로운 용도개발 및 미활용 국내자원의 활용방안이라는 점에서 소연평도産 함티탄자철광을 대상으로 塩化암모늄에 의한 塩素化反應을 시도하여 함티탄자철광의 성분중 철분만을 선택염소화시킴으로써 TiO_2 분의 품위향상을 기하고 이를 통해 塩化암모늄을 새로운 塩素源으로서의 사용가능성을 조사코자 하였다.

2. 熱力學的 檢討

塩化암모늄에 의한 함티탄자철광의 塩素化反應의

가능성 및 함티탄자철광의 성분중 Fe분만의 선택염소화 가능성을 먼저 열역학적으로 검토하고자 함티탄자철광의 주된 구성성분인 철산화물과 TiO_2 성분을 기준으로 이들과 塩化암모늄의 반응을 조사하였다. 이들의 주요 총괄반응은,



으로 표현될 수 있다. Fig. 1은 이들 반응들에 대한 표준자유에너지변화[15]를 온도에 따라 나타낸 것으로 鐵酸化合物과 $\text{NH}_4\text{Cl}_{(g)}$ 과의 반응들은 Fe_2O_3 가 약 410°C 이상에서, Fe_2O_4 가 약 400°C 이상에서, 그리고 FeO 가 약 260°C 이상의 온도에서 철염화물의 생성이 가능하며 TiO_2 는 약 550°C 이상의 온도

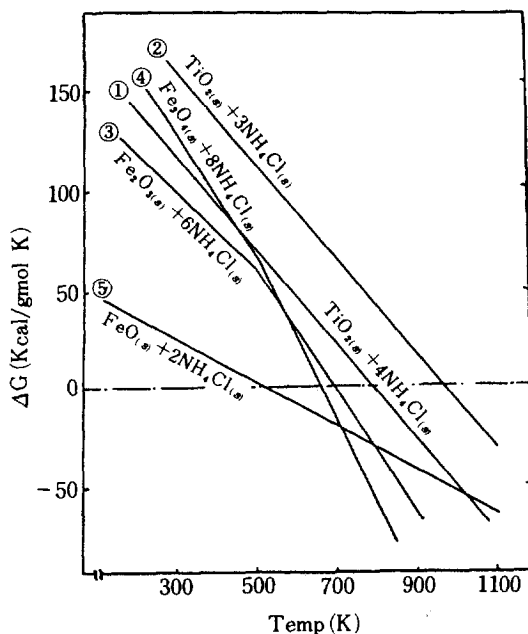


Fig. 1. Standard free energy changes for the reactions between titaniferous magnetite and NH_4Cl .

에서 티탄염화물의 생성이 가능함을 나타내고 있다. 그러므로 이 결과에 따라 본 실험의 反應溫度 범위를 500°C 미만으로 한다면 함티탄자철광의 성분중 철산화물만의 선택염소화가 가능할 것이며, 더욱 저자의 기초연구[13, 14]에서 염화암모늄에 의한 철산화물의 염소화는 300~350°C의 온도범위에서 매우 효과적으로 鹽素化가 이루어짐을 확인한바 있어 鐵氧化物만의 선택염소화는 충분히 가능할 것으로 보며 그결과 TiO_2 성분의 品位向上도 이루어 질 것으로 사료된다.

3. 試料 및 實驗

3-1. 試料

本 실험에 사용한 광석시료는 소연평도產 함티탄자철광으로서 원광을 ball mill 분쇄하여 -140mesh의 것을 110°C air bath속에서 1h 건조한 후 desiccator 속에서 냉각 보관한 것을 시료로 사용하였다. 그리고 鹽化암모늄은 시판용 특급시약을 사용하였다. Table 1, 2은 본 실험에 사용한 광석시료의 화학분석치[16] 및 입도분포를 나타낸 것이다.

3-2. 實驗

본 실험에 사용된 실험장치, 분석방법등은 저자의 기초연구[13, 14]인 鐵氧化物과 鹽化암모늄의 반응에서 사용한 것과 동일하며, 반응전화율은 본 鹽素化反應에서 철분만이 선택염소화되며 TiO_2 는 반응에 관여치 않음을 전체 실험조건영역에서 확인할 수 있어 다음과 같이 정하였다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{철염화물로 전화된 Fe量}}{\text{함티탄자철광중의 total Fe量}} \times 100$$

4. 實驗結果 및 考察

4-1. NH_4Cl 의 무게비와 반응온도의 영향

Fig. 2는 시료 함티탄자철광 1.0g에 대해 염화암모늄의 량을 무게비(= NH_4Cl 의 무게/함티탄자철광

Table 2. Sieve analysis of sample ore.

mesh	140/170	170/200	200/270	270/325	-325	total
%	36.8	35.2	20.7	5.6	1.7	100

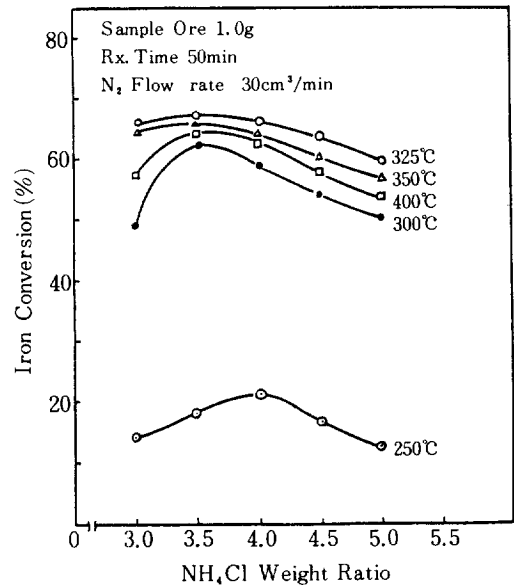


Fig. 2. Effect of NH_4Cl weight ratio and reaction temperature on the chlorination of titaniferous magnetite.

의 무게)로 3.0에서 5.0까지 변화시키고 또 반응온도를 250°C부터 400°C까지 변화시키면서 이들 두 변수가 반응전화율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이때 N_2 가스의 유량은 $30cm^3/min$, 반응시간은 50min으로 하였으며 이들 조건은 著者의 기초연구[13, 14]의 결과를 참고하여 설정한 것이다.

먼저 반응온도의 영향을 보면, 반응온도가 높을수록 반응전화율이 증가하는 경향을 나타내지만 반응온도 325°C에서 최고 전화율이 얻어지고 그 이상의 반응온도에서는 오히려 감소된 결과를 나타내었다. 여기서 일정온도 이상의 고온에서 전화율 감소 현상은 함티탄자철광중의 철산화물과 염화암모늄의 반응결과 생성된 철염화물이 또 하나의 생성물인

Table 1. Chemical analysis of sample ore.

Comp.	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	SiO_2	MgO	V_2O_5	CaO	Cr_2O_3
%	20.88	51.58	20.66	0.45	0.17	1.52	0.48	0.55	0.024

H_2O 와 반응하여 철산화물로 전환되는 역반응이 고온에서는 매우 용이하게 진행되기 때문에 이는 저자의 기초연구[13, 14]에서 밝힌 바 있다.

염화암모늄의 양이 전화율에 미치는 영향을 보면, 반응온도 $250^\circ C$ 를 제외한 전 온도조건에서 무게비의 증가에 따라 전화율도 증가하여 무게비 3.5에서 각각 최고전화율이 얻어지나 그 이상에서는 공히 전화율이 감소된 결과를 나타내었다. 일정량 이상의 무게비의 조건에서 이같이 반응전화율이 저하된 이유는, 염화암모늄이 일정량 이상이 되는 경우 시료용기(quartz boat)내에 담긴 반응시료의 두께가 두꺼워져서 반응생성물인 철염화물이 N_2 가스의 bulk flow 쪽으로 확산되는 것을 방해하기 때문인 것으로 이러한 현상은 鐵酸化合物과 염화암모늄의 反應[13, 14]에서의 현상과 일치되는 결과이다.

따라서 본 실험조건하에서 함티탄자철광중의 철산화물의 염소화에 적당한 염화암모늄의 량은 시료 함티탄자철광에 대한 무게비로서 3.5이며 반응온도는 $325^\circ C$ 가 적합할 것으로 사료된다.

4-2. 반응시간에 따른 반응온도의 영향

Fig. 3은 염화암모늄의 량을 무게비로 3.5, N_2 가스의 유량을 $30cm^3/min$ 으로 고정하고 반응온도를

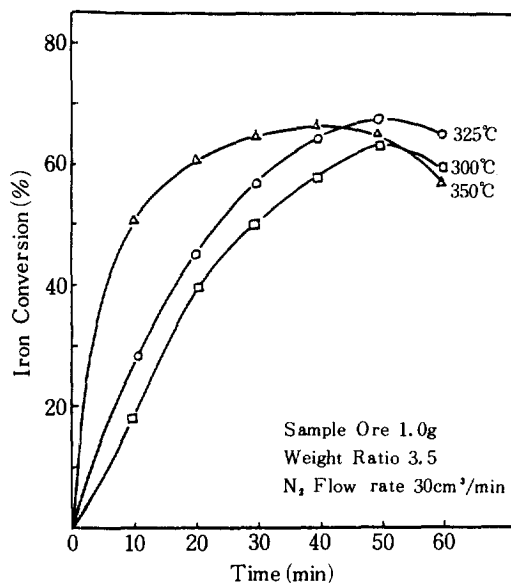


Fig. 3. Effect of reaction time on the chlorination of titaniferous magnetite.

$300\sim 350^\circ C$ 로 변화시키면서 반응시간에 따른 반응전화율을 조사한 것이다.

반응온도가 높을수록 초기반응속도 및 전화율이 증가되어 각각 조건에서의 최고전화율에 차이는 있으나 최고점에 이르는 시간이 빨라지며 공히 그 최고점에 도달한 후 다시 전화율이 감소되는 경향을 나타내었다. 이러한 경향성은 반응온도가 높을수록 염화암모늄의 분해속도가 빨라져 전체의 반응속도를 빠르게 하기 때문이며, 최고점이후의 전화율 감소현상은 앞서 설명한 바와 같이 생성된 철염화물이 H_2O 와 역반응을 일으키는데 기인한다.

따라서 본 염소화반응은 각각 소정온도에서 일정한 반응시간을 유지하는 것이 중요하며 반응온도 $325^\circ C$ 의 경우 반응시간은 50min이 적합할 것으로 사료된다.

4-3. Carrier gas N_2 유량의 영향

Fig. 4는 carrier gas인 N_2 가스가 반응전화율에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도 $325^\circ C$, 염화암모늄의 무게비 3.5로 고정하고 N_2 가스의 유량을 10, 30 및 $70cm^3/min$ 로 변화시키면서 반응시간에 따른 전화율을 나타낸 것이다.

각각의 조건에서 얻어지는 최고전화율들은 N_2 가

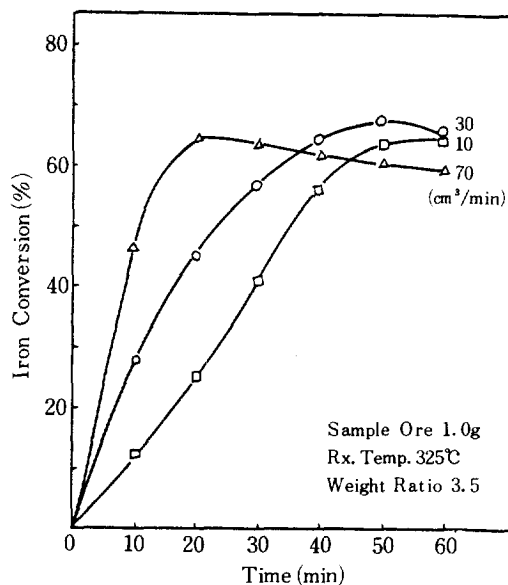


Fig. 4. Effect of N_2 flow rate on the chlorination of titaniferous magnetite.

스의 유량 변화에 큰 차이를 나타내지는 않으나 그 최고점에 도달하는 시간은 N_2 가스의 유량이 증가될수록 짧아짐을 알 수 있었다. 이러한 경향은 N_2 가스의 유량이 증가될수록 반응생성물인 철염화물의 기화가 용이해지는 데에 기인하는 것으로 著者들의 기초연구[13, 14]에서 자세히 언급한 바 있다.

따라서 본 실험에서의 이러한 경향성은 순수한 철산화물과 염화암모늄의 反應에서의 경향성과 일치되는 현상이며 본 실험에서와 같은 boat batch system의 반응기에서 carrier gas인 N_2 가스의 유량은 반응에 중요한 인자임을 알 수 있다.

4 - 4. 시료함티탄자철광의 입도의 영향

함티탄자철광의 입도가 전화율에 미치는 영향은 함티탄자철광으로 부터 유효성분인 TiO_2 를 분리해 내어야 하는 입장에 있기 때문에 경제적 조업이란 측면이 중요하다. 그러므로 높은 전화율을 얻기 위해서 광석 시료의 입자를 너무 작게 분쇄하는 것도 효과적이지 못하다. 이러한 관점에서 적당한 입도를 찾고자 반응온도=325℃, 염화암모늄의 무게비=3.5, N_2 가스의 유량=30cm³/min, 반응시간=50 min의 조건하에서 시료의 입도를 100/115, 140/170, 250/270 및 -325mesh의 것을 선정하여 각각의 경우에 대한 전화율을 조사하였다. Table 3은 이의 결과를 나타낸 것이다.

Table 3. Effect of particle size of titaniferous magnetite.

Particle size(mesh)	100/115	140/170	250/270	-325
Iron conversion(%)	59.41	67.04	68.68	69.79

반응전화율은 시료의 입도에 따라 큰 차이를 나타내지는 않았다. 100/115mesh의 60% 미만의 전화율에 비해 140/170mesh의 경우 67.04%까지 증가되었으며 그 이상의 입도에서는 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 반응의 전화율과 경제적조업이란 점을 감안할 때 시료 함티탄자철광의 입도는 -140mesh가 적당할 것으로 사료된다.

4 - 5. 반응생성물의 분석 및 공정의 검토

이상의 실험결과로부터 염화암모늄에 의한 함티

탄자철광중의 철산화물의 염소화는 시료 함티탄자철광 1.0g에 대해 염화암모늄의 량은 무게비로 3.5, 반응온도는 325℃, N_2 가스의 유량 30cm³/min, 반응시간 50min. 이 적당한 반응조건으로 사료된다.

Table 4는 이들 반응조건하에서 얻어진 반응생성물을 물로 침출하여 함티탄자철광중 염화된 철산화물을 제거한 잔사의 화학분석치이며 Fig. 5는 이 잔사의 X-선회절분석결과와 시료 함티탄자철광의 X-선회절분석결과를 비교한 것이다[17].

Table 4. Chemical analysis of residue.

Comp.	Head sample (%)	Residue (%)	Remarks
TiO_2	20.88	45.18	
total Fe	52.14	30.07	
Fe_2O_3	51.58	5.80	94.8% chlorinated
FeO	20.66	33.46	25.2% chlorinated
gangue	6.88	15.55	

이들 분석결과로부터 최종생성물인 침출잔사는 함티탄자철광으로 부터 TiO_2 의 품위가 향상되어 그 함량이 45.18%인 티탄철광(ilmenite)으로 되었음을 알 수 있으나 여전히 30.07%의 Fe분이 제거되지 않고 있음을 볼 수 있다. 그러나 이 철분을 산화철 형태로 볼 때 5.8%의 Fe_2O_3 , 33.46%의 FeO에 해당하는 것으로 이에 대해 반응전후 그 절대량의 변화가 없는 TiO_2 의 량을 기준으로 계산하면 Fe

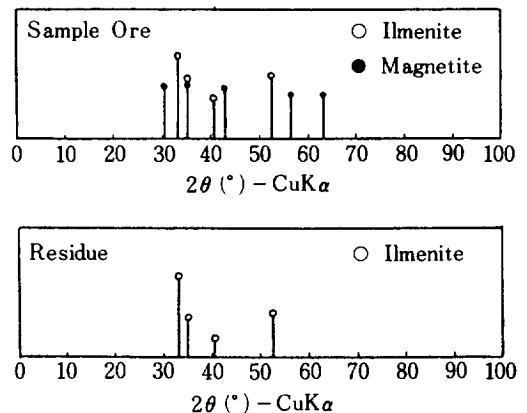


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of the sample ore and residue.

(Ⅲ) 형태의 산화철은 94.8%, Fe(Ⅱ)의 산화물은 25.2%가 각각 철염화물로 전산화되었음을 나타낸다. 즉 제거되지 못한 철분은 주로 Fe(Ⅱ)의 산화물로서 이는 염화암모늄에 의한 철산화물의 염소화가 Fe(Ⅲ) 산화물에 비하여 Fe(Ⅱ) 산화물의 경우가 용이하지 않은 것으로 나타난 순수한 철산화물의 염소화 반응[13, 14]의 경향성과 일치되는 것으로 그 이유는 저자들의 기초연구[13, 14]에서 언급한 바 있다.

따라서 합티탄자철광중의 철산화물도 한번의 처리공정으로 완전한 제거가 어려우며 2 단계의 처리공정이 필요할 것으로 사료된다. 그러나 이 염소화공정은 여태의 다른 선택염소화반응에서 환원제를 사용하였던 경우와는 달리 환원제 또는 촉매를 사용하지 않으므로 미반응의 염화암모늄 또는 생성된 NH_3 가스를 오염시키지 않기 때문에 이들의 분리회수가 용이할 것이며 다른 염소화반응의 온도가 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 이었던 점에 비하여 비교적 낮은 온도인 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 에서 가능하다고 하는 것은 에너지 절약의 관점에서 매우 매력적인 장점이 아닐수 없다. 더우기 본 염소화반응에서 얻어진 최종생성물의 TiO_2 품위가 45.18%이지만 국내의 티탄산업계에서 말레이시아, 호주등으로 부터 전량 수입하고 있는 티탄철광의 TiO_2 함량이 40~60%란 점을 생각하면 이의 연구는 계속되어야 할 것이며 Fig. 6

은 이에 대한 가상적인 공정도이다.

5. 結 論

1. 염화암모늄은 합티탄자철광중의 철산화물의 염소화에 있어 염소화제로서의 사용이 가능하며,

2. 반응의 적정조건은 반응온도 325°C , 염화암모늄의 량은 시료 합티탄자철광에 대한 무게비로 3.5, 반응시간 50 min., N_2 가스의 유량 $30\text{cm}^3/\text{min}$ (반응관의 ID=2.8cm) 였다.

3. 이 조건하에서 합티탄자철광중의 철산화물의 염소화전화율은 Fe(Ⅲ) 산화물이 94.8%, Fe(Ⅱ) 산화물이 25.2% 였으며,

4. 염소화된 철분을 물로 침출, 제거함으로써 얻어진 잔사의 TiO_2 함량은 45.18%이고 이의 X-선회절분석결과는 ilmenite 의 회절선만을 나타내었다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해준 한국과학재단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Hiester, N.K., Liston, E.M. and Goerz, D.: Light metals, Proc., 103rd AIME Annu Meet. paper No. A. 74-46 (1974).
2. Lee, C.T., Ryoo, Y.H. and Saeki, Y.: *Hwahak konghak*, 21(3), 175 (1983).
3. Noda, T.: *J. of Metals*, 25 (Jan. 1965).
4. Thomsen, A.M.: *U.S. Pat.* 3042492 (July 3, 1962).
5. Othmer, K.: *Chem. & Eng. News*, 31 (Nov. 29, 1971).
6. Athavale, A.S. and Altekar, V.A.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, 10, 4, 523 (1971).
7. Paik, Y.H. and Yun, T.S.: *J. Korean Inst. of Met.*, 12, 3, 261 (1974).
8. *Chem. & Eng. News*, 17 (July 20, 1970).
9. *Chem. & Eng. News*, 7 (May 31, 1971).
10. Araten, D.: *Isr. J. Chem.*, 11, 1, 37 (1973).
11. Mikhailov, F.K. and Fhomenko, A.Z.: *Chem. Abstr.* 5289n, 80, 2, 118 (1974).

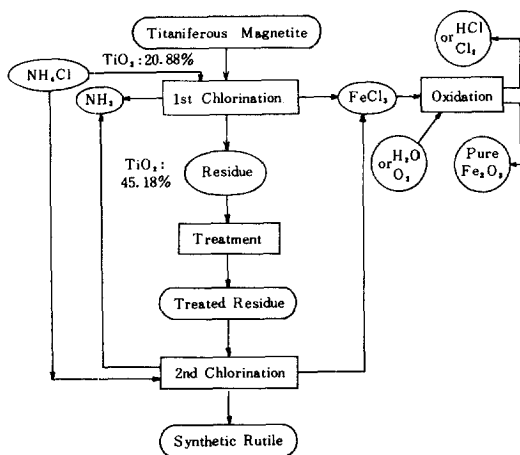


Fig. 6. A hypothetical flow diagram for the chlorination of titaniferous magnetite with ammonium chloride(NH_4Cl).

12. Lynn, S. and Forrester, R.C.: *U.S. Pat.* **3792**, 153 (Feb. 1974).
13. Lee, C.T., Choi, W.S. and Ryoo, Y.H.: *Hwahak konghak*, **22**(6), 323 (1984).
14. Lee, C.T., Kang, W.K. and Ryoo, Y.H.: *Hwahak konghak*, **23**(1), 1 (1985).
15. Stull, D.R. and Prophet, H.: *JANAF Thermochemical Tables* (1966).
16. JIS M8301, JIS M8311, JIS M8312, JIS M8314-JIS M8319 (1976).
17. ASTM Card 3-0781, 11-164.