

## 塩化암모늄에 의한 함티탄磁鐵鑛의 塩素化反応(Ⅱ)

李鐵泰\* · 朴容成 · 柳榮鴻

\*단국대학교 공과대학 화학공학과

고려대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 8월 24일 접수, 1985년 10월 18일 채택)

## Chlorination of Titaniferous Magnetite with Ammonium Chloride(Ⅱ)

Chul-Tae Lee\*, Yong-Sung Park, Young-Hong Yoo

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

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

(Received 24 August 1985; accepted 18 October 1985)

### 要 約

이 연구는 염화암모늄을 새로운 염소원으로서의 사용가능여부를 조사함과 아울러 함티탄자철광으로 부터 인공 rutile의 제조를 위한 것으로서 이를 위해 NaOH에 의한 인공 ilmenite의 alkalifritting 반응과 alkalifritting된 인공 ilmenite와 염화암모늄의 반응을 조사하였다.

alkalifritting의 적당한 조건은 인공 ilmenite 1.0g에 대해 NaOH의 무게비 1.0, fritting 온도 800°C, fritting 시간 1h였으며 alkalifritting된 인공 ilmenite의 염소화의 적정조건은 인공 ilmenite에 대한 염화암모늄의 무게비 5.0, 반응온도 325°C, 반응시간 60min., N<sub>2</sub>가스의 유량 30cm<sup>3</sup>/min(반응관의 ID=2.8cm)였다. 이 조건하에서 얻어진 최종잔사의 TiO<sub>2</sub>품위는 85.11%이며 X-선회절분석결과는 rutile의 회절선만을 나타내었다.

**Abstract**—This study was carried out to find the possibility of NH<sub>4</sub>Cl being an alternative chlorine source and to produce synthetic rutile from titaniferous magnetite. The alkalifritting of synthetic ilmenite with NaOH and the chlorination of alkalifritted synthetic ilmenite with NH<sub>4</sub>Cl were experimentally investigated.

The proper conditions for the alkalifritting were NaOH weight ratio to synthetic ilmenite 1.0, fritting temperature 800°C and fritting time 60 min. The optimum conditions for the chlorination of alkalifritted synthetic ilmenite were NH<sub>4</sub>Cl weight ratio to alkalifritted synthetic ilmenite 5.0, reaction temperature 325°C, reaction time 60 min. and N<sub>2</sub> flow rate 30cm<sup>3</sup>/min (reactor size: ID=2.8cm).

Under above mentioned conditions, content of TiO<sub>2</sub> increased from 45.18% to 85.11% and the x-ray diffraction pattern of the residue left after water leaching showed only rutile.

### 1. 序 論

저품위의 티타늄광물인 티탄철광(ilmenite; TiO<sub>2</sub>=40~60%, FeO=40~60%) 또는 함티탄자철광

(titaniferous magnetite; TiO<sub>2</sub>=10~20%, total Fe≈50%)을 대상으로 하는 TiO<sub>2</sub>품위향상공정중 염소화공정은 비교적 효과적인 선택분리공정이다. 그러나 Cl<sub>2</sub> 및 HCl 가스를 염소화제로 사용하는 기준

의 염소화공정은 이들 티타늄광물이 많은 량의 철분을 함유하고 있기 때문에 다량의  $Cl_2$  및  $HCl$  가스가 소모되므로 경제성 및 안정성의 문제를 갖고 있어 새로운 염소원의 개발이 요구되고 있다[1~3].

이러한 여건하에 소다공업에서 부산물로 다량 생산되고 있으나 그 부가가치가 없는 염화암모늄을 새로운 염소원으로 사용하는 염소화공정에 의해 고품위의 인공 티타늄광물을 만들수 있다면 이는 매우 흥미로운 일일 것이며 한편으로는 기존의 소다공업에서 앓고 있는  $NH_3$ 의 회수, 소금의 이용율, 공장폐수 등의 문제를 해결할 수 있는 염화암모늄의 새로운 용도개발이라는 점에서도 매우 바람직한 일이 될 것이다[4, 5].

저자들은 이러한 관점에서 前報[6]의 연구를 수행한 바 있다. 前報에서는 합티탄자철광으로 부터 염화암모늄을 염소화제로 사용한 염소화반응에 의해  $TiO_2$  품위를 향상시켜 인공 ilmenite를 얻을 수 있었으나 ilmenite 중의 Fe분과 Ti분의 강한 결합조직으로 인해 염화암모늄에 의한 한번의 염소화로는 합티탄자철광중의 모든 철분의 제거가 어려웠다.

본 연구는 前報연구의 일환으로서 일차 염소화에 의해 얻어진 인공 ilmenite를 대상으로 이를 alkali-fritting하는 예비처리를 하여 Fe분과 Ti분의 결합력을 약화시킨 후 다시 염화암모늄에 의한 염소화를 시도하여  $TiO_2$ 의 품위를 재차 향상시킴으로써 가장 고품위의 티타늄광물이나 매장량의 결핍과 편재로 공급부족 상태에 있는 천연 rutile의 대체를 위한 인공의 rutile를 제조코자 하였다.

## 2. 实 験

### 2-1. 試料

#### 2-1-1. alkali-fritting

alkali-fritting한 시료는 합티탄자철광을 염화암모늄에 의해 염소화시키고 염소화된 합티탄자철광중의 철분을 물로 침출시켜 얻어진 잔사(이하 인공 ilmenite로 칭함)로서 이의  $TiO_2$  및 Fe분의 성분분석치는 Table 1과 같으며 또한 이의 X-선 회절분석 결과는 ilmenite의 회절선만을 나타내었다[6].

사용한 alkali는 NaOH로서 시약특급의 것이다.

Table 1. Chemical analysis of synthetic ilmenite.

Components	$TiO_2$	total Fe	$Fe_2O_3$	FeO	gangue
%	45.18	30.07	5.80	33.46	15.55

#### 2-1-2. alkali-fritting된 인공 ilmenite의 염소화반응

alkali-fritting시킨 인공 ilmenite를 물로 세척하여 남아있는 NaOH를 제거한 것을 시료로 사용하였으며 NaOH의 제거시 Ti분 및 철분은 전혀 용출되지 않았다. 그리고 염소화제로 사용한 염화암모늄은 前報[6]에서 사용한 것과 동일한 특급시약이다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

#### 2-2-1. alkali-fritting

이는 alkali-fritting의 적정조건을 찾기 위한 실험이다. 인공 ilmenite 및 NaOH를 각각 일정량씩 Nickel 도가니에 담아 잘 섞은 다음 이것을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 온도조절되는 muffle 炉에 넣고 일정온도에서 일정시간 반응시킨다. 반응후 남아있는 NaOH를 증류수로 세척 제거하고  $110^\circ C$  airbath 속에서 건조시킨것에 합티탄자철광의 염소화반응에서의 적정조건[6]을 적용하여 염소화시킨다. 그리고 이때 염소화된 전화율을 조사하여 alkali-fritting의 적정조건을 결정하였다. 이 경우 염소화반응에서의 장치 및 분석방법 등은 前報[6]의 경우와 동일하며 전화율은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{철염화물로 전화된 Fe량}}{\text{인공 ilmenite 중의 total Fe량}} \times 100$$

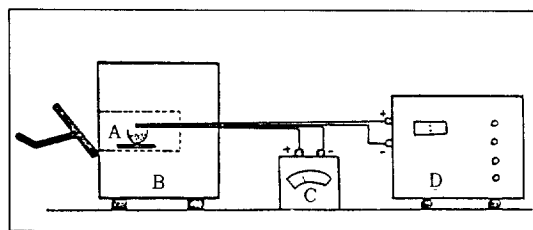


Fig. 1. Apparatus for the alkali fritting of synthetic ilmenite.

A : Sample crucible    B : Muffle Furnace  
C : Pyrometer        D : Controller

### 2-2-2. Fritting된 인공 ilmenite의 염소화반응

alkalifritting시킨 인공 ilmenite를 시료로 사용하는 것외에는 실험장치 및 방법, 전화율등은 alkali-fritting의 실험에서와 동일하다.

## 3. 實驗結果 및 考察

### 3-1. alkalifritting

#### 3-1-1. fritting 온도의 영향

Fig. 2는 fritting 온도가 염소화전화율에 미치는 영향을 조사하고자 NaOH의 량을 인공 ilmenite의 무게에 대한 비율(이하 caustic ratio로 칭함)로서 1.0, fritting 시간 60min.으로 고정하고 fritting 온도를 500℃에서 900℃까지 변화시키며 fritting시켜 얻어진 잔사에 前報[6]에서 얻어진 합티탄자철광의 염소화적정조건인 염화암모늄의 무게비 3.5, 반응온도 325℃, N<sub>2</sub>가스의 유량 30 cm<sup>3</sup>/min, 반응시간 50min.의 조건하에서 염소화시켜 그 전화율을 나타낸 것이다.

염소화전화율은 fritting 온도에 큰 영향을 받았다. fritting 온도가 높아질수록 전화율도 증가하여 fritting 온도 800℃에서 최고점에 이르렀으며 그 이상

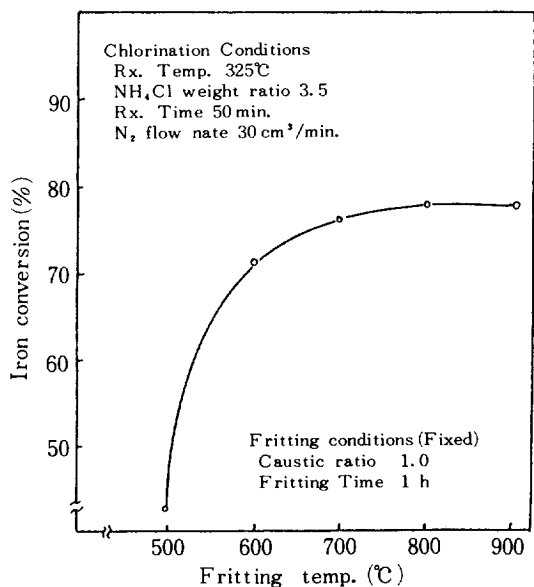


Fig. 2. Effect of fritting temp. on the fritting of synthetic ilmenite with NaOH.

의 온도에서는 비슷한 결과를 나타내었다.

#### 3-1-2. NaOH의 량에 대한 영향

Fig. 3은 alkalifritting에서 NaOH의 량이 염소화전화율에 미치는 영향을 조사하고자 fritting 온도 800℃, fritting 시간 60min.의 조건하에서 NaOH의 량을 caustic ratio로서 0.4에서 1.2까지 변화시키며 alkalifritting시켜 얻어진 잔사에 합티탄자철광의 염소화시의 적정조건[6]을 적용하여 염소화시킨 그 전화율을 조사한 것이다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 NaOH의 량이 증가됨에 따라 염소화전화율도 증가하여 caustic ratio 1.0 이상에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 NaOH의 량은 caustic ratio로서 1.0이면 충분하리라 사료된다.

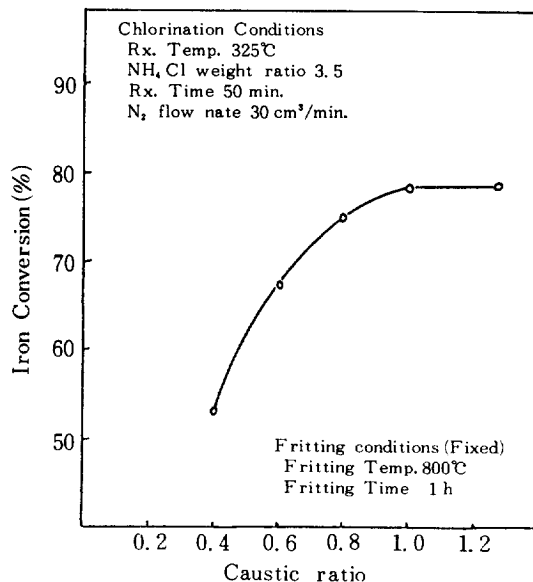


Fig. 3. Effect of caustic ratio on the fritting of synthetic ilmenite with NaOH.

#### 3-1-3. fritting 시간의 영향

Fig. 4는 fritting 시간이 염소화전화율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 fritting 온도 800℃, NaOH의 량은 caustic ratio로서 1.0의 조건하에 fritting 시간을 15min.에서 90min.까지 변화시키면서 alkalifritting시켜 얻어진 잔사에 합티탄자철광의 염소화시 적정조건[6]을 적용하여 염소화시킨 전화율은 나타낸 것이다.

염소화전화율은 alkalifritting시키는 시간이 증가됨에 따라 fritting 시간 60min.까지 계속 증가하였

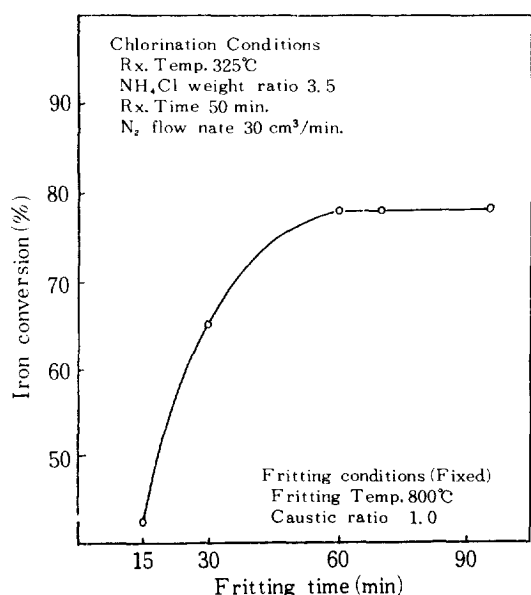


Fig. 4. Effect of fritting time on the fritting of synthetic ilmenite with NaOH.

으나 그 이상의 fritting 시간에서는 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 fritting 시간은 fritting 온도 800°C, NaOH의량은 caustic ratio로 1.0의 조건하에서는 60 min. 이면 충분하리라 사료되었다.

### 3-2. Fritting된 인공 ilmenite의 염소화반응

본 실험은 alkali-fritting된 인공 ilmenite의 염소화반응시 적정조건을 구하며 함티탄자철광의 염소화반응의 경향성과 비교해 보고자 하였다.

#### 3-2-1. 염화암모늄의 량의 영향

Fig. 5는 alkali-fritting된 인공 ilmenite의 염소화시 염화암모늄의 량이 전화율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 함티탄자철광의 염소화반응시 적정반응조건을 고려하여 반응온도 325°C 반응시간 50min., N<sub>2</sub>가스의 유량 30 cm<sup>3</sup>/min의 조건하에서 염화암모늄의 량을 무게비로 3.0에서 5.5까지 변화시키면서 각각 조건에서의 염소화전화율을 조사한 것이다.

반응의 전화율은 염화암모늄의 무게비가 증가함에 따라 증가하여 염화암모늄의 무게비 5.0에서 최고점에 도달하나 그 이상에서는 감소하였다. 일정량 이상의 염화암모늄을 가하면 전화율이 감소하는 경향은 철산화물[7,8] 및 함티탄자철광의 경우[6]와 동일한 경향성이며 그 이유 또한 같을 것으

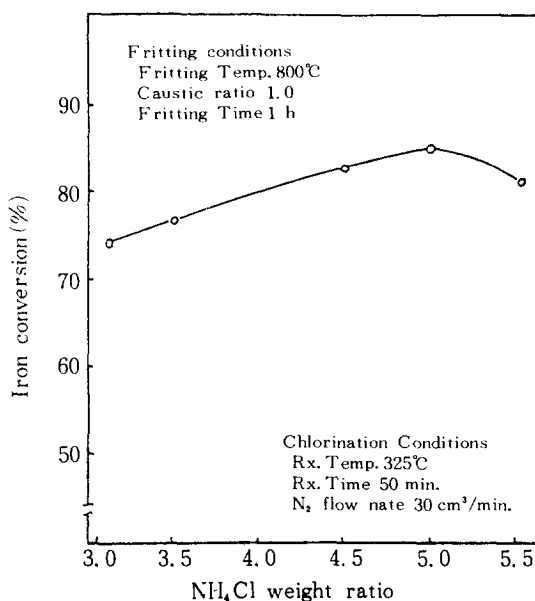


Fig. 5. Effect of NH<sub>4</sub>Cl weight ratio on the iron conversion of fritted synthetic ilmenite.

로 본다. 그런데 이 인공 ilmenite의 염소화반응에서의 최고전화율이 얻어지는 조건은 염화암모늄의 무게비 5.0으로서 함티탄자철광의 경우 무게비 3.5에 비해 증가된 결과를 나타내었다. 이는 함티탄자철광의 염소화반응의 경우 철산화물중 주로 Fe(III)의 산화물이 염소화되어진데 반하여 인공 ilmenite의 염소화반응은 주로 Fe(II)의 산화물이 염소화되어지는 것에 기인하는 것으로 著者들의 기초연구[7,8]에서 FeO의 염소화가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 염소화보다 많은 량의 염소암모늄이 필요하다는 사실과 일치되는 결과로 사료된다.

#### 3-2-2. 반응시간의 영향

著者들의 기초연구[7,8]에서 염화암모늄에 의한 철산화물의 경우 일정온도에서 일정시간 이상을 경과하는 경우 H<sub>2</sub>O에 의한 역반응으로 생성된 철염화물이 다시 철산화물로 전화되는 점을 감안하여 반응시간에 대한 영향을 먼저 검토하였다.

Fig. 6은 이를 위해서 염화암모늄의 무게비 5.0, 반응온도 325°C, N<sub>2</sub>가스의 유량 30 cm<sup>3</sup>/min.의 고정조건하에서 반응시간을 30min.에서 70min.까지 변화시키며 alkali-fritting된 인공 ilmenite의 염소화반응을 시도하고 각각 조건에서의 전화율을 조사한 것이다.

반응의 전화율은 시간이 경과함에 따라 증가하여 반응시간 60 min. 에 최고전화율에 도달하며 그 이후의 시간에서는 예상한 바와 같이 다시 전화율이 감소되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 함티탄자철광의 경우와 동일한 경향성으로 볼 수 있으나 Fe(III) 산화물의 염소화가 이루어졌던 함티탄자철광의 경우에 비하여 인공 ilmenite의 염소화는 동일 온도조건인 325°C 에서 최고전화율이 10 min. 정도 늦게 얻어지는 점이 다르다. 이는 함티탄자철광의 경우 염화암모늄의 무게비 3.5에 비하여 인공 ilmenite의 경우 무게비 5.0으로 반응종료시까지 염화암모늄이 많이 잔존할 수 있기 때문에 H<sub>2</sub>O의 역반응을 억제하는 것으로도 볼 수 있으나 Fe(II) 산화물의 염소화가 Fe(III) 산화물의 염소화보다 평형점에 도달하기 어려운 까닭으로 사료된다.

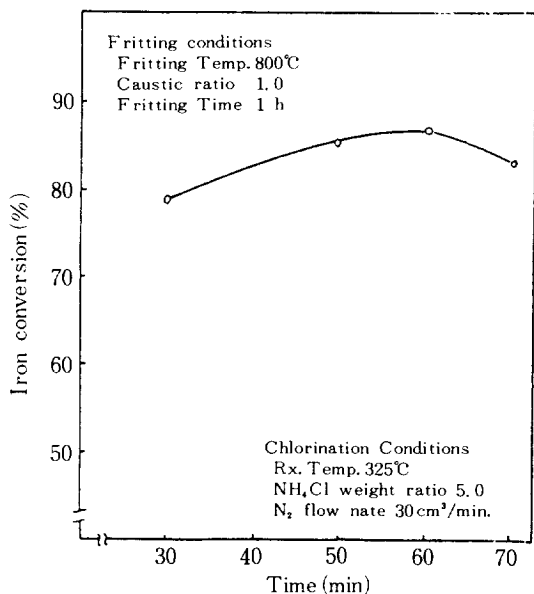


Fig. 6. Effect of reaction time on the iron conversion of fritted synthetic ilmenite.

### 3-2-3. 반응온도의 영향

Fig. 7은 alkalfritting된 인공 ilmenite의 염소화시 반응온도가 전화율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 염화암모늄의 무게비 5.0, 반응시간 60 min, N<sub>2</sub> 가스의 유량 30 cm<sup>3</sup>/min으로 고정시키고 반응온도를 275°C에서 350°C까지 변화시키면서 인공 ilmenite의 염소화전화율을 조사한 것이다.

반응전화율은 반응온도가 증가함에 따라 증가되

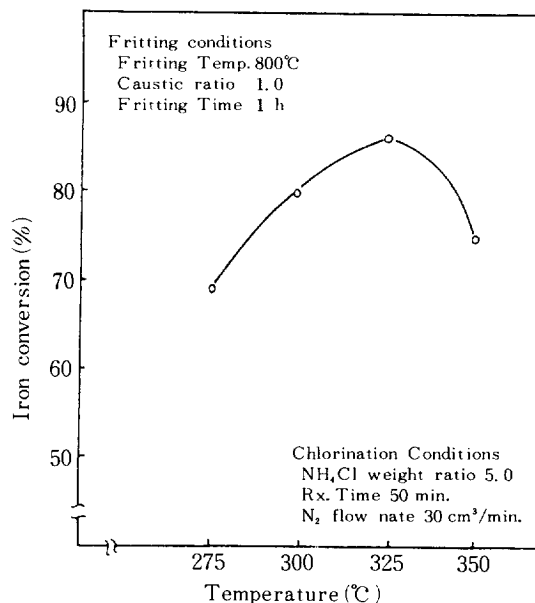


Fig. 7. Effect of reaction temp. on the iron conversion of fritted synthetic ilmenite.

어 반응온도 325°C에서 최고전화율이 얻어지나 그 이상의 온도에서는 크게 감소된 결과를 나타내었다. 350°C에서의 낮은 전화율은 H<sub>2</sub>O와 철염화물의 역반응에 기인하는 것으로 함티탄자철광의 경우와 동일한 경향을 나타내고 있다. 따라서 철산화물 또는 함티탄자철광의 경우와 마찬가지로 alkalfritting된 인공 ilmenite의 염화암모늄에 의한 염소화 반응도 반응온도와 반응시간은 서로 상관된 관계에 있으며 반응시간 60 min.의 조건에서는 함티탄자철광의 경우와 마찬가지로 반응온도는 325°C가 적당한 것으로 사료된다.

### 3-3. 최종생성물의 분석 및 공정에 대한 고찰

인공 ilmenite의 alkalfritting 적정조건인 fritting 온도 800°C, NaOH의량은 caustic ratio 1.0, fritting시간 60 min.의 조건하에서 fritting시킨 인공 ilmenite를 염화암모늄의 무게비 1.0, 반응온도 325°C, 반응시간 60 min., N<sub>2</sub> 가스의 유량 30 cm<sup>3</sup>/min의 조건으로 염소화시킨 다음, 염화된 철분을 물로 침출, 제거하여 얻어진 최종 생성물에 대하여 화학분석 및 X-선회절분석을 시도하였다. 그 결과 제거되지 않고 잔존하고 있는 total Fe의량은 2.14%였으며 TiO<sub>2</sub>의 함량은 85.11%로서 최초의 출발물

질인 함티탄자철광의  $\text{TiO}_2$  함량 20.88%에 비해 그 품위는 크게 증가되었다. 그리고 이의 X-선회절분석 결과는 단지 rutile의 회절선만을 나타내었다.

따라서 이상의 결과로부터 염화암모늄은 함티탄자철광의 염소화반응에서 효과적인 염소화제로 작용하였으며 새로운 염소원으로서의 사용이 가능할 것으로 사료된다. Fig. 8은 이에 따라 염화암모늄을 염소화제로 하는 함티탄자철광의 염소화 반응에 의해 인공 rutile을 얻을 수 있으며 또한 이 염소화 반응에서는 염화암모늄의 성분중 HCl만이 반응에 관여하므로  $\text{NH}_3$ 를 분리회수할 수 있는 전체공정을 나타낸 것이다. 이 공정도에서 볼 수 있는 바와 같이 염소화된 철분으로부터 고순도 철산화물의 제조 또는  $\text{NH}_3$ 의 회수에 대한 부분은 계속적인 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

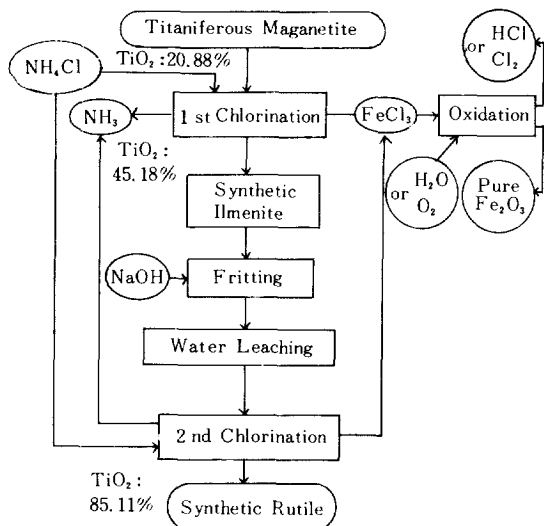


Fig. 8. Flow diagram for upgrading of titaniferous magnetite by chlorination with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

## 4. 結 論

1. alkalifritting시킨 인공 ilmenite의 염소화에서도 염화암모늄은 효과적인 염소화제로서 작용하였다.

2. alkalifritting의 적당한 조건은 인공 ilmenite 1.0g에 대해 NaOH의 caustic ratio 1.0, fritting 온도 800°C, fritting 시간 60 min.이었다.

3. alkalifritting된 인공 ilmenite의 염소화의 적정조건은 인공 ilmenite에 대한 염화암모늄의 무게비 5.0, 반응온도 325°C, 반응시간 60 min,  $\text{N}_2$  가스의 유량 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ (반응관의 ID=2.8cm)였다.

4. 적정의 alkalifritting조건과 염소화조건하에서 염소화된 인공 ilmenite를 물로 침출하여 얻어진 잔사는  $\text{TiO}_2$  품위 85.11%이며 이의 X-선회절분석 결과는 rutile의 회절선만을 나타내었다.

## 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해준 한국과학재단에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Othmer, K.: *Chem. & Eng. News*, 31 (Nov. 29, 1971).
2. Athavale, A.S. and Altekar, V.A.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, 10, 4, 523 (1971).
3. Paik, Y.H. and Yun, T.S.: *J. Korean Inst. of Met.*, 12, 3, 261 (1974).
4. *Chem. & Eng. News*, 17 (July 20, 1970).
5. *Chem. & Eng. News*, 7 (May 31, 1971).
6. Lee, C.T. and Ryoo, Y.H.: this paper was submitted to *Hwahak konghak*.
7. Lee, C.T., Choi, W.S., and Ryoo, Y.H.: *Hwahak konghak*, 22 (6), 323 (1984).
8. Lee, C.T., Kang, W.K., and Ryoo, Y.H.: *Hwahak konghak*, 23 (1), 1 (1985).