

합티탄자철광의 탄소환원에 의한 Rutile 대용체의 제조

이철태 · 김의성 · 이상순*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*동덕여자대학교 교양교직학부

(1992년 8월 24일 접수, 1992년 12월 15일 채택)

The Production of Rutile Substitute from Titaniferous Magnetite by the Carbothermal Reduction

Chul-Tae Lee, Euisung Kim and Sangsoon Lee*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul, Korea

*General Studies and Teaching Profession Division, Dongduk Womens University, Seoul, Korea

(Received 24 August 1992; accepted 15 December 1992)

요 약

국내산 합티탄자철광으로부터 rutile 대용품을 제조하기 위한 기초자료를 얻기 위해 탄소에 의한 합티탄자철광의 탄소열환원이 실험적으로 조사되었다. 합티탄자철광의 환원을 위한 최적조건은 반응온도 1150°C, 합티탄자철광 시료에 대한 환원제 탄소의 당량비 9.0, 반응시간 60 min이었다. 그리고 활성탄, pitch, 목탄 등이 이 환원반응에서 좋은 환원제로서 작용되었으며, 합티탄자철광과 탄소에 염화제이철의 첨가는 합티탄자철광의 환원속도를 상당히 증가시켰다. 그리고 1100-1150°C 범위의 두 등온조건하의 환원속도 data를 여러 속도식에 맞추어 본 결과 반응물의 생성물을 통한 확산을 속도결정단계로 볼 수 있는 $1-2x/3-(1-x)^{2/3}=kt$ 에 잘 맞았다. 상기의 조건하에서 합티탄자철광 속의 모든 철산화물이 금속철로 환원되었으며, 환원된 합티탄자철광을 자력분리함으로써 금홍석 대용품을 제조할 수 있었다.

Abstract—Carbothermal reduction of titaniferous magnetite with carbon was experimentally investigated in order to get fundamental data for the production of rutile substitute from domestic titaniferous magnetite ore. The proper condition for the reduction of titaniferous magnetite was as follows: reaction temperature was 1150°C, equivalent ratio of carbon to titaniferous magnetite was 9.0 and reaction time was 60 min. Activated carbon, pitch and charcoal acted as good reducing agent in this reduction. The addition of ferric chloride to titaniferous magnetite and carbon increased the rate of reduction of titaniferous magnetite significantly. Reduction rate data under isothermal condition from 1100°C to 1150°C were fitted to different rate equations and have been found to be well represented by the equation $1-2x/3-(1-x)^{2/3}=kt$, which is developed assuming diffusion of reactants through the product layer is the controlling step. Under above mentioned conditions, all Fe-oxide in the titaniferous magnetite was reduced to metal Fe. Rutile substitute was prepared from this reduced titaniferous magnetite by magnetic separation.

1. 서 론

금속티타늄의 제조원료인 $TiCl_4$ 는 염소화공정에 의해 제조되며 이 염소화공정에 가장 적합한 원료광물은 금홍석(rutile)이다. 그러나 이 천연 rutile 광은 자원의 부족과 편재로 인해 그 공급이 절대적으로 부족하여 세계광물 시장에서의 rutile 광의 가격은 ilmenite 광에 비해 매우 높으며 날로 상승되고 있다. 그러므로 rutile 자원이 없는 각 나라들이 풍부한 부존량을 갖는 ilmenite(TiO_2 , 50%, $Fe > 50\%$)나 티타늄 함유광물을 대상으로 TiO_2 의 품위를 향상시켜 synthetic rutile이나 rutile substitute를 제조하여 천연 rutile을 대체하려는 노력이 세계적인 추세이다 [1, 2].

우리 국내의 경우도 rutile 자원은 없으며 ilmenite 광역시 그 매장량 10여만톤이 고작이다. 그러나 TiO_2 함량 10-20% 정도인 저품위인 하지만 티타늄 함유광물인 합티탄자철광이 약 1300여만톤 매장되어 있다. 이에 따라 세계적으로 많은 종류의 품위향상법이 제안되었으며 그 대표적인 것으로서 황산법[3, 4], 황화법[5, 6], 황산화법[7, 8], 선택염소화법[9, 10] 등이 있다. 또한 이러한 일련의 품위향상법 외에도 티타늄 함유광물 중의 산화철을 금속철로 환원 제거하는 방법이 있으며 주로 ilmenite를 대상으로 하여 철산화물을 탄소환원하는 방법[11, 12]과 용제를 사용해서 arc-smelting하는 연구[13, 14]가 이루어진 바 있으며 이 arc-smelting 방법은 ilmenite나 합티탄자철광 중에서 철분만을 분리하는데 효과적이라고 할 수 있다. 그러나 arc-smelting 방법은 $1600^\circ C$ 이상의 고온을 필요로 하므로 다량의 에너지가 소요된다는 단점이 있어 탄소환원이 더 많은 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 국내에서는 arc-smelting에 의해 국내부존 합티탄자철광을 대상으로 금속철과 티타늄산화물의 분리에 대한 연구[15]가 수행되었을 뿐이다.

따라서 본 연구에서 국내 부존의 저품위 합티탄자철광의 티타늄자원으로서의 활용방안에 대한 연구의 일환으로서 소연평도산 합티탄자철광을 탄소환원에 의해 합티탄자철광 중의 철산화물만을 선택적으로 금속철로 환원시키므로써 티타늄산화물과 금속철을 분리하여 rutile 대용품과 철을 얻을 수 있는 공정의 기초자료를 얻고자 한다.

2. 열역학적 고찰

환원공정의 기본원리는 산소의 환원제에 대한 친화력을 이용한 것이며 본 연구에서 합티탄자철광의 주요 구성성분인 Fe산화물 및 Ti산화물 중 Fe산화물만을 Fe 로 환원시키고 이를 자력분리함으로써 다량의 TiO_2 를 함유

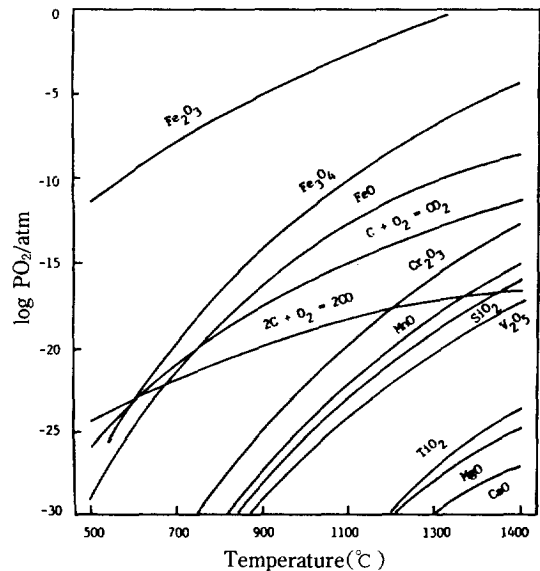


Fig. 1. Equilibrium dissociation pressure of various oxides according to temperature.

하는 rutile 대용체와 금속철을 얻고자 하는 것이다. 그러므로 이를 위해서는 Fe 산화물만이 선택적으로 환원되어야 하며 Ti 산화물은 환원이 이루어지지 않아야 하므로 본 고찰에서는 이들 두 산화물의 환원반응은 물론 기타 미량으로 존재하는 금속산화물들의 탄소에 의한 환원반응성도 함께 고찰하고자 한다.

Fig. 1은 합티탄자철광의 주요 대상성분인 Fe, Ti 및 미량함유의 금속산화물에 대한 저급 산화물의 평형산소분압 및 CO와 CO_2 의 평형산소분압을 각각의 표준자유에너지 변화량[16, 17]으로부터 계산하여 도시한 것이다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 CO 및 CO_2 의 평형산소분압선보다 왼쪽에 위치하고 있는 금속산화물들의 경우는 탄소에 의한 환원이 열역학적으로 가능한 것이다. 즉 철산화물의 경우 $700^\circ C$ 이상에서 MnO 는 $1400^\circ C$, SiO_2 의 경우는 $1450^\circ C$ 이상에서 환원이 가능하므로 본 실험의 온도범위인 $900-1200^\circ C$ 사이에서는 철산화물만이 그 환원이 가능하며 TiO_2 나 다른 산화물의 경우에 있어서는 그 환원이 열역학적으로 불가능하다고 볼 수 있다. 그러므로 $1200^\circ C$ 미만의 반응 온도조건에서 합티탄자철광 [$(Fe_2O_3)_x \cdot (FeO \cdot TiO_2)_y$]을 탄소와 반응시키는 경우 철산화물이 선택적으로 환원되고 합티탄자철광 중 TiO_2 자체는 환원되지 않을 것으로 보인다. 그러나 이것은 각각의 금속산화물만이 단독으로 존재할 때의 경우이며 다른 금속산화물이 존재하는 경우 다를 수 있다. 실제 본 실험의 온도범위에서 ilmenite($FeO \cdot TiO_2$)의 탄소에 의한 환원반응에서 중간생성물인 pseudobrookite(M_3O_5 ;

Table 1. Chemical analysis of various reducing agents

Comp. wt(%)	Red. agents	Anthracite	Charcoal	Coke	Activated carbon	Hard pitch
Vol. matter		4.33	28.5	4.42	6.23	40.20
Ash		26.83	3.12	22.13	3.85	0.30
Fix. carbon		68.41	77.88	70.97	89.61	59.00
Sulfur		0.43	0.51	2.48	0.32	0.50

Table 2. Sieve analysis of titaniferous magnetite ore sample

Mesh	170/200	200/270	270/325	- 325	Total
%	4.6	7.0	0.2	88.2	100

M=Fe, Ti)가 생성되어 Ti성분의 일부가 환원된다는 연구결과[18, 19]가 발표된 바 있다. 그러나 여전히 Ti 성분은 산화물상태로 존재해 되므로 본 연구의 목적하는 바 Fe산화물만의 선택적 환원반응에는 문제되지 않을 것으로 사료된다.

이와 같은 환원반응에 의해 철산화물만이 선택적으로 환원되고 Ti성분은 산화물상태로 존재하게 되므로 이 상태의 환원생성물에 자력분리공정을 적용하여 환원된 철분과 Ti산화물과의 분리가 가능하게 된다. 철분을 제거한 잔사는 Ti성분의 함량이 높은 상태로서 천연의 rutile광을 대체할 수 있는 rutile 대용체를 얻을 수 있을 것이다.

3. 시료 및 실험

3-1. 시료

본 실험에 사용한 광물시료는 소연평도산 합티탄자철광으로서 관련된 전보[6]에서 사용한 것과 동일한 시료로서 이의 화학분석치 및 X-선회절분석결과는 전보[6]에서 제시된 바와 같이 magnetite, hematite 그리고 ilmenite로 구성되어 있다. 그리고 본 환원반응에서 사용된 환원제는 공히 그 입도를 250/325 mesh의 것으로 그 종류 및 이들의 화학분석치는 Table 1과 같다.

여기서 무연탄은 국내의 장성산이며, charcoal은 참나무로서 제조된 시판용 숯이며, coke는 미국의 UNOCAL사의 제품이며, 활성탄은 일본의 후지탄소제품이고 pitch는 국내정유사의 제품이다. 또한 carrier gas인 Ar gas는 순도 99.99%의 시판용으로서 습식(H_2SO_4) 및 건식(P_2O_5) 세척병으로 수분을 제거하여 사용하였다.

시료로 사용될 합티탄자철광을 ball mill로 분쇄하였으며 이의 입도분포는 Table 2와 같다.

3-2. 실험

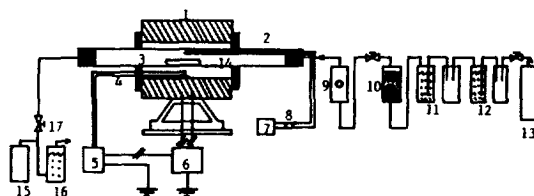


Fig. 2. Schematic flow diagram for the carbonothermal reduction of titaniferous magnetite.

1. Tubular heater
2. Quartz reactor
3. Alumina boat
4. Thermocouple
5. Temperature controller
6. Transformer
7. Pyrometer
8. Cold junction (Lead-acetate)
9. Flow meter
10. Drying bottle(P_2O_5)
11. Drying bottle (H_2SO_4)
12. O_2 Removing bottle (pyrogallous acid)
13. Ar Gas
14. Thermocouple
15. Gas collector
16. Absorption bottle
17. Three way valve

3-2-1. 환원반응 실험장치

Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응관은 내경 3.0 cm, 길이는 120 cm인 투명한 quartz tube로 관상로의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하고 반응관의 입구에는 gas 도입구와 반응의 온도를 읽을 수 있는 열전대를 설치한 silicon rubber로 막았다.

반응관의 가열은 silicon carbide를 발열체로 하는 관상로를 사용하고 로벽에 Pt-Rd 열전대를 설치하여 자동온도조절은 반응구역인 반응관의 중심부, 반응 boat가 위치한 부분의 중심에 열전대가 오도록 설치하여 cold junction을 거쳐 보정된 pyrometer에 연결하고 이 pyrometer의 온도를 기준으로 자동조절되게 함으로서 반응 온도를 조절하고, 그 오차는 $\pm 5^\circ C$ 였다. 반응시료는 반응 boat(H=1.5 cm, W=2 cm, L=10 cm)에 담고 반응관 내부의 열전대 바로 아래 위치하도록 하였다.

3-2-2. 실험방법 및 분석

$110^\circ C$ air bath 중에서 2시간 건조시키고 desicator 속에서 냉각시킨 합티탄자철광과 고체 환원제를 각각 일정량씩 취하여 잘 혼합하고 이것을 반응 boat에 담아

반응관속의 정해진 위치에 집어넣고 Ar gas로 공기를 충분히 치환시킨다. 시료가 담긴 boat 로의 가열부 밖에 위치하게 한 다음 로의 온도가 소정의 반응온도에 이르도록 한다. 이 때에도 중심부의 온도는 50°C 이하이다. 로가 소정의 반응온도를 유지하면 Ar gas의 유량을 일정하게 한 후 three way valve를 이용하여 gas 포집기에 발생 gas가 포집될 수 있게 한 다음 반응관을 움직여 일정온도로 유지된 관상로의 중심에 boat가 오도록 소정온도에서 소정시간 반응시킨다.

반응이 종료되면 재빨리 boat가 위치한 반응 중심부를 로의 중심부 밖으로 움직여 급냉하고 충분한 Ar gas로 반응관 내의 잔존하는 gas를 모두 배출되도록 한 후 포집된 전체부피를 측정하며, 또한 gas 100 ml를 취해 Orsat gas analyzer와 gas 검지기를 이용해 CO와 CO₂의 농도를 측정한다. 환원율은 반응동안 발생된 CO와 CO₂의 양으로 측정했다.

$$\text{환원율(reduction degree, \%)} = \frac{\text{제거된 O}_2 \text{의 양}}{\text{시료함티탄자철광 중 철과 결합한 O}_2 \text{의 양}} \times 100$$

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 탄소의 영향

4-1-1. 환원율에 미치는 영향

열역학적 고찰에서 논의된 바와 같이 1200°C 미만의 온도하에서 함티탄자철광의 환원반응에 대한 여러 가지 반응변수 중 환원제 탄소의 양이 함티탄자철광 중의 철분의 선택적 환원에 미치는 영향을 조사하기 위해 Ar기류(70 cm³/min) 분위기에서 반응온도 1100°C의 조건하에 환원제 탄소의 양을 탄소의 당량비로 3.0-12.0으로 변화시키면서 함티탄자철광 5g에 대해 시간변화에 따른 환원율을 조사하였다. 여기서의 환원제는 활성탄을 사용하였다. 이의 결과는 Fig. 3에 나타난 바와 같다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 주어진 모든 당량비에서 시간에 따른 환원율이 계속 증가를 보여 당량비 10.0, 반응시간 60 min에서 환원율은 최고점에 달하고 있음을 보여주고 있다. 또한 탄소의 당량비 3.0-9.0까지는 큰 폭으로 환원율이 증가하고 있으며 이것은 시료의 입자에 탄소의 입자들이 접촉할 수 있는 면적이 증가하기 때문이며, 그 이상의 당량비에서 환원율 증가의 폭이 작아지고 탄소의 당량비 12.0에서 환원율이 감소하고 있다. 이와 같이 일정량 이상의 탄소가 존재하는 것은 본 반응계의 장치가 boat batch system인 까닭에 야기되는 현상으로서 탄소의 양이 많아짐에 따라 boat 내에 담기는 반응 혼합물의 양이 많아지게 되고 아울러 시료층의 두께가 두꺼워져

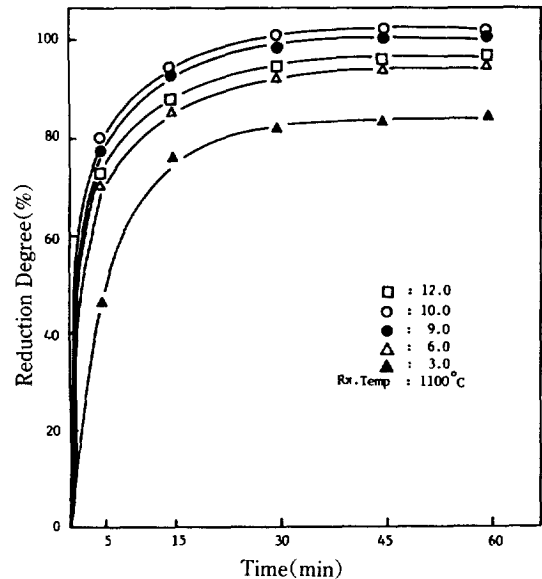


Fig. 3. Effect of equivalent ratio of carbon to titaniferrous magnetite ore on reduction of titaniferrous magnetite.

생성된 CO₂ gas가 boat 바깥쪽에서의 확산을 방해받기 때문이다. 다시 말해 이는 본 반응계의 평형에 관련된 문제로서 탄소에 의한 함티탄자철광의 환원반응은 CO₂ gas가 boat 내에, 또한 반응 분위기에 남아있는 경우 환원율에 좋지 못하며 반응을 촉진시키거나 반응평형이 금속철의 생성쪽에 유리한 방향으로 진행되기 위해서는 CO₂ gas가 boat 내 또는 반응분위기에서 계속적으로 제거되어야 함을 의미한다. 그러므로 batch 반응기에서는 너무 과량의 탄소의 첨가는 환원율에 좋은 영향을 주지 못하며 탄소량은 당량비 9.0이면 충분할 것으로 생각된다. 이러한 경향은 탄소의 당량비 변화에 따른 환원생성물의 X-선 회절분석 결과인 Fig. 4에서도 알 수 있다.

4-1-2. 환원생성물의 X-선 회절분석

Fig. 4는 함티탄자철광 5g, 반응온도 1100°C의 조건에서 활성탄의 당량비를 1.0-12.0까지 변화시키면서 60 min 동안 반응시킨 환원생성물의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 원료광물시료에 존재하는 hematite의 회절선은 나타나지 않았으며 탄소의 당량비가 증가할수록 ilmenite와 magnetite의 회절선이 감소되고 탄소의 당량비 9.0 이상에서는 단지 금속철의 회절선만이 나타나고 있다. 본 반응계에서 함티탄자철광 중의 탄소에 의한 철산화물의 환원에 대한 그 총괄반응은

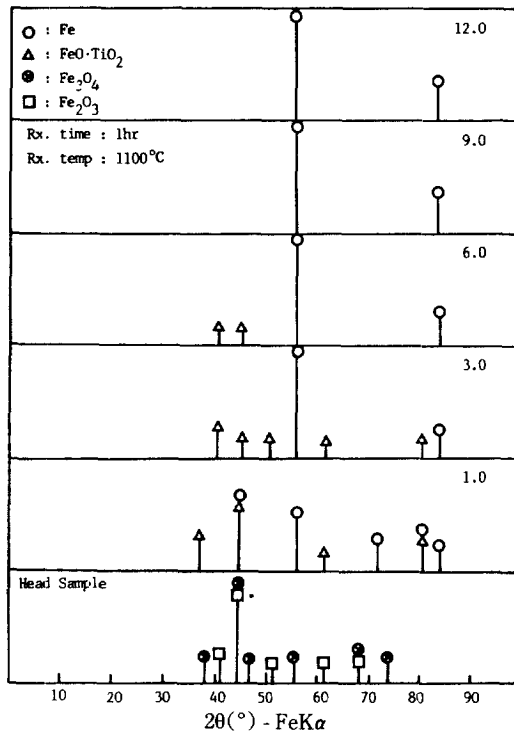
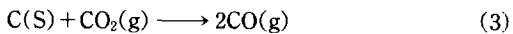
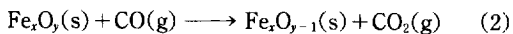
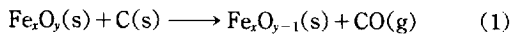


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the reduced titaniferous magnetite according to change of carbon ratio.



의 관계로 나누어 진다. 즉 철산화물의 환원은 먼저 (1) 식의 반응에 따라 탄소에 의한 환원으로 CO gas가 생성되고 이 생성된 CO gas에 의해 (2)식의 반응과 같이 환원이 이루어지며 이 때 이 (2)식의 반응평형은 생성된 CO₂의 분압을 낮추어 주는 것이 금속철의 생성에 유리할 것이다.

그러므로 전체의 총괄반응 결과에 따라 생성되어지는 반응분위기, 특히 시료 boat 내에 남게 되는 CO₂ gas를 제거시켜 주는 것은 전체 반응의 속도에 직접적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 매우 중요하리라고 사료되며 또한 일반적인 철산화물의 환원반응에 대한 연구[20, 21]에서 보고되는 바와 같이 합티탄자철광 중의 철산화물의 환원과정 또한 Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe 순으로 진행됨을 알 수 있다.

4-2. 반응온도의 영향

4-2-1. 환원율에 미치는 영향

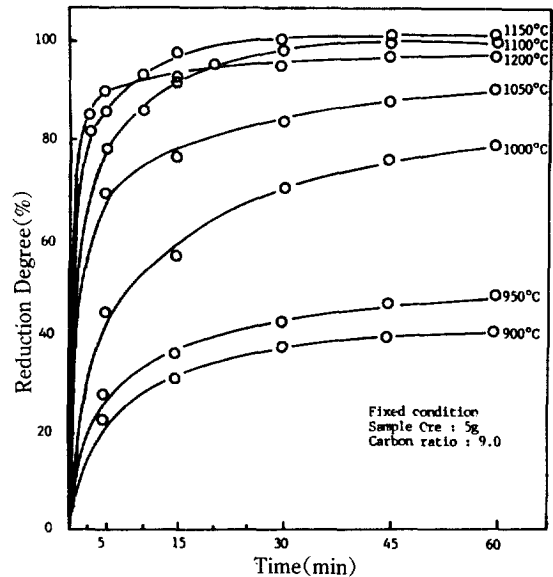


Fig. 5. Effect of temperature on the reduction of titaniferous magnetite.

Fig. 5는 반응온도가 합티탄자철광의 환원율에 미치는 영향을 조사하기 위해 합티탄자철광 5g에 대한 탄소의 당량비 9.0의 조건에서 반응온도를 900°C에서 1200°C까지 변화시키며 각각의 온도조건에서 반응시간에 따른 환원율을 조사한 것이다. 본 실험의 온도범위 내에서 반응온도의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 증가함에 따라 그 환원율도 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 그러나 이들의 경향성은 각각의 온도조건에서 서로 조금씩 다르게 나타나고 있음을 볼 수 있으며, 반응온도가 고온일수록 초기반응속도가 빨라져 일정 환원율에 도달하는 시간이 단축되고 있음을 볼 수 있다. 즉 900°C에서 1100°C 온도범위인 경우의 환원율은 반응시간이 경과함에 따라 계속 증가하고 있으며, 특히 1000°C 이상에서 환원율이 큰 폭으로 증가하고 있다. 이것은 1000°C 이상에서 Boudouard 반응이 진행됨에 따라 CO gas에 의한 환원반응이 활발히 일어나기 때문이다[22, 23].

1150°C인 경우 45 min에서 최고 환원율을 보이고 있으며 그 후 일정한 값을 나타내고 있다. 1200°C인 경우 초기환원속도는 빠르게 진행되나 일정시간 후 1100°C, 1150°C의 경우보다 낮은 환원율을 나타내고 있다. 이와 같이 일정반응온도 이상의 조건에서 그 환원율이 감소되어지는 원인은 sintering으로 인해 시료입자의 pore가 막혀 CO gas가 미량물질로의 확산을 방해받기 때문으로 생각되며, 따라서 본 반응계에서는 1150°C가 적절한 환원온도이며, 이의 결과는 다음 환원생성물의 X-선 회절

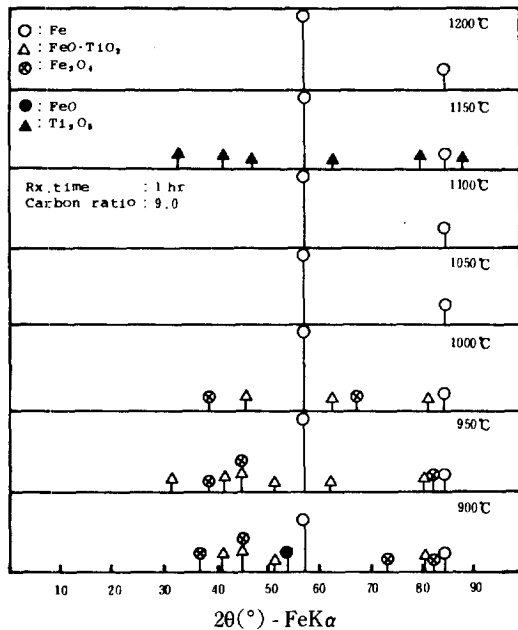


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the reduced titaniferous magnetite at various reaction temperature conditions.

분석결과에서도 알 수 있다.

4-2-2. 반응온도에 따른 환원생성물의 X-선 회절분석

Fig. 6은 반응온도에 따라 환원생성물의 형태를 조사하고자 함티탄자철광에 대한 탄소의 당량비 9.0, 반응 시간 60 min의 조건하에서 반응온도를 900°C에서 1200°C까지 변화시켜 얻은 환원생성물의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응온도 900°C부터 1200°C까지는 ilmenite와 magnetite의 회절선이 나타나고 있으나 1050°C와 1100°C에서는 단지 금속철의 회절선만 나타나고 있다. 이러한 사실은 철산화물이 모두 금속철로 환원되었음을 의미하는 것이며, 또한 TiO_2 성분은 나타나지 않았다. 이는 철의 결정화가 덜 이루어졌기 때문에 금속철과 TiO_2 상과의 분리가 이루어지지 않았음을 의미하는 것으로 생각되며, 반응온도 1150°C에서는 금속철과 Ti_3O_5 의 회절선이 나타나는 점은 다른 연구자들의 연구[13, 14]와 일치하는 결과로서 TiO_2 의 부분적인 환원이 이루어졌음을 나타내는 것이다. 한편 1200°C 온도에서는 금속철만의 회절선이 나타나고 있어 1150°C의 경우보다 환원 및 Ti산화물과 철의 분리효과가 좋지 않음을 알 수 있으며 이러한 사실은 앞서 1100°C나 1150°C보다 1200°C에서 환원율이 좋지 않았던 결과와 일치되는 결과를 볼 수 있다.

4-2-3. 반응온도에 따른 환원생성물의 현미경 분석



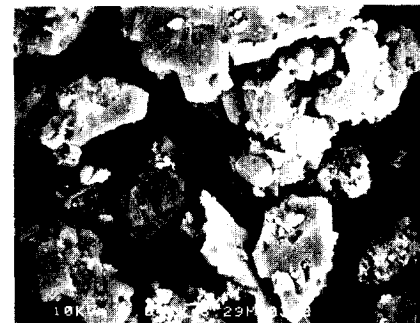
(a) 1000°C



(b) 1100°C



(c) 1150°C

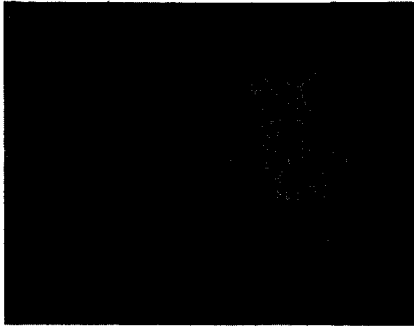


(d) 1200°C

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the reduced titaniferous magnetite at various temperature conditions.



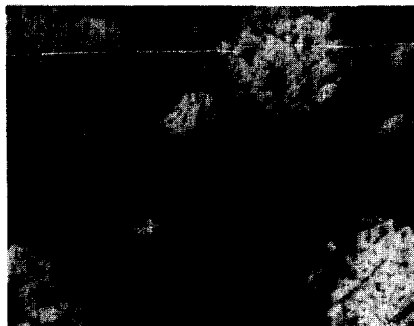
(a) 900°C 1hr



(b) 1000°C 1hr



(c) 1100°C 1hr



(d) 1150°C 1hr

Fig. 8. Optical micrographs of the reduced titaniferrous magnetite at various temperature conditions. Magnification 400 times.

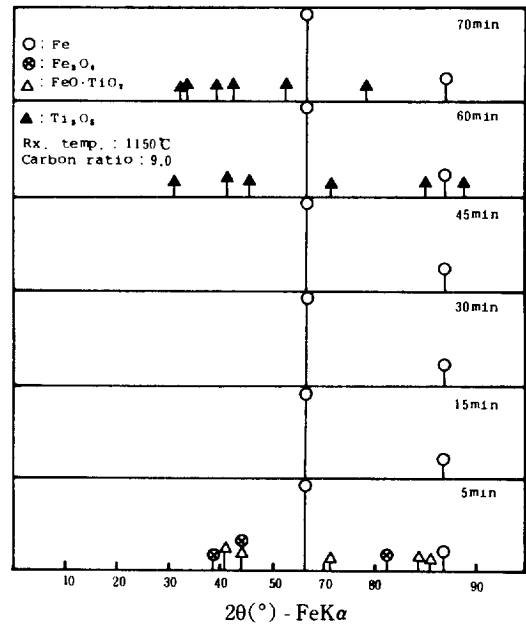


Fig. 9. X-ray diffraction diagrams of the reduced titaniferrous magnetite according to change of reaction time.

Fig. 7은 반응온도에 따라 생성되어지는 환원생성물 입자의 형상을 조사하기 위하여 먼저 합티탄자철광 5g, 탄소당량비 9.0, 반응시간 60 min, 반응온도 1000°C 부터 1200°C 까지의 온도범위에서 생성된 반응물을 3000배의 비율로 찍은 전자현미경 사진이다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 1100°C의 경우는 1000°C 보다 sintering으로 인한 입자의 뭉침현상이 더욱 뚜렷함을 볼 수 있으며, 또한 반응온도가 높아짐에 따라 sintering정도가 더욱 심하게 나타남을 보여 주고 있다. 이러한 sintering효과로 인하여 고체반응물의 기공도가 감소하여 CO gas가 미반응물의 확산을 방해받기 때문으로 앞서 Fig. 5에서 1200°C 온도범위에서 환원율이 감소되었던 원인으로 볼 수 있다. Fig. 8은 앞서 Fig. 6의 X-선 회절분석에서 티타늄산화물과 금속철이 나타났던 결과를 좀 더 확인하고자 합티탄자철광 5g에 대한 탄소의 당량비 9.0, 반응시간 60 min의 조건에서 반응온도를 900°C에서 1150°C까지 변화시켜 얻은 환원생성물의 광학현미경 사진을 나타낸 것이며, 이 때 배율은 400배이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 검은 색을 띄고 있는 부분은 환원되지 않은 합티탄자철광, 탄소분, 그리고 mounting재료인 epomide이고 흰 색의 입자들은 환원된 금속철로 반응온도가 증가함에 따라 이 금속철이 더욱 뚜렷히 나타나고 있음을 볼 수 있으며, 이와 같은 사실은 앞서 Fig. 6의 X-선 회절분석결과와 일치하고 있다.

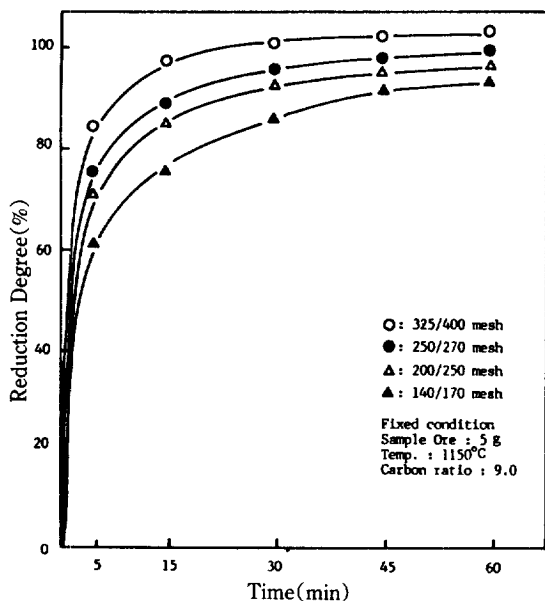


Fig. 10. The effect of particle size on the reduction of titaniferrous magnetite.

4-2-4. 반응시간에 따른 환원생성물의 X-선 회절분석

Fig. 9는 반응시간에 따른 환원생성물의 형태를 확인하고자 함티탄자철광 5g에 대한 탄소의 당량비 9.0, 반응온도 1150°C, 반응시간을 5 min에서 70 min까지 변화시켜 얻은 환원생성물의 X-선 회절분석 결과이다. 반응시간 15 min에서 45 min까지 단지 금속철의 회절선만이 나타나 철산화물이 모두 금속철로 환원되었으나 티타늄산화물과 금속철의 분리는 이루어지지 않았으나 반응시간 60 min에서는 티타늄산화물과 금속철의 분리가 이루어졌음을 볼 수 있으며, 그 이후의 시간에서도 같은 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 금속철과 티타늄산화물과의 분리는 반응시간 60 min이면 가능함을 알 수 있으며, 이와 같은 사실로 미루어 볼 때 함티탄자철광의 탄소에 의한 환원반응에서 금속철과 티타늄산화물과의 분리는 충분히 가능하리라 사료된다.

4-3. 함티탄자철광의 입도의 영향

시료 함티탄자철광의 입도가 환원율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 함티탄자철광 5g, 반응온도 1150°C, 탄소의 당량비 9.0의 조건에서 시료인 함티탄자철광의 입도를 140/170, 200/250, 250/270, 325/400 mesh로 선정하여 이들이 환원율에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과는 Fig. 10에 나타난 바와 같으며, Fig. 10에서 보는 바와 같이 시료의 입도가 미세할수록 환원율 및 환원속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 11은 Fig. 10

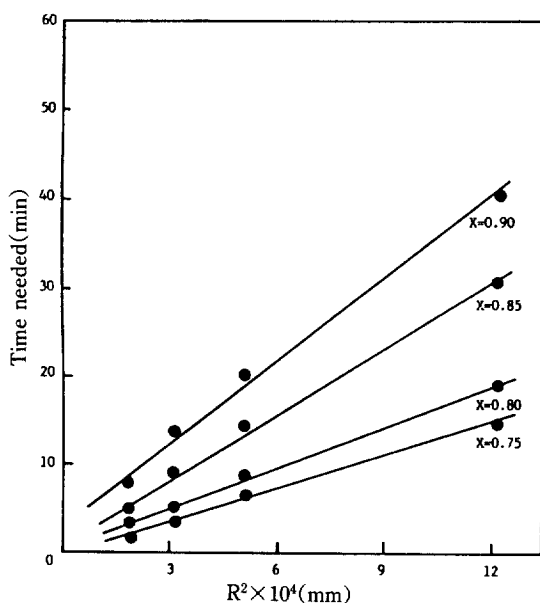


Fig. 11. Time needed to achieve the same reduction degree vs. particle size.

의 시료입도에 대한 영향의 결과로부터 얻어질 수 있는 일정 환원율에 도달하는데 걸리는 시간 대 시료입자의 평균반경의 제곱(R^2)과의 관계를 도식한 것이다. 여기서 X는 일정 환원율을 나타낸다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 두 관계는 직선적인 관계를 나타내고 있으며, 이는 함티탄자철광에 대한 탄소의 환원반응에서는 CO gas 및 반응물의 생성물을 통한 미환원 함티탄자철광으로의 확산과정이 속도결정단계임을 의미하는 것이다. 이러한 결과에 따라 다음의 Fig. 12는 등온하에서 진행된 실험 결과 1150°C 와 1100°C 의 두 온도조건하에서의 환원율을 가지고 이러한 형태의 환원반응에 대한 3가지 반응 model식에 따라 도식한 것이다. A식 $[1 - 2x/3 - (1-x)^{2/3}] = kt$ 은 속도결정단계로 반응물의 층(환원철 및 TiO_2)을 통한 미반응핵으로 반응물의 확산을 속도결정단계로 본 경우[20]이며, B식 $[1 - (1-x)^{1/3}] = kt$ 은 계면에서의 화학반응이 속도결정단계로 본 model식[21]이며 C식 $[-\ln(1-x)] = kt$ 은 active site에서 생성물의 핵생성 속도가 속도결정단계라고 본 경우[24]이다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 본 반응계에서 함티탄자철광의 탄소 환원반응의 결과는 1100°C 및 1150°C 의 두 온도조건에서 반응물의 생성물을 통한 미반응핵으로의 확산과정이 속도결정단계로 보는 A식에 월등히 잘 맞음을 볼 수 있다. 즉 이는 입자의 크기에 따른 환원전화율의 결과와 일치되는 결과로서 함티탄자철광의 환원반응의 속도결정 단계는 1000°C 이상에서 Boudouard 반응에 의해 생성된

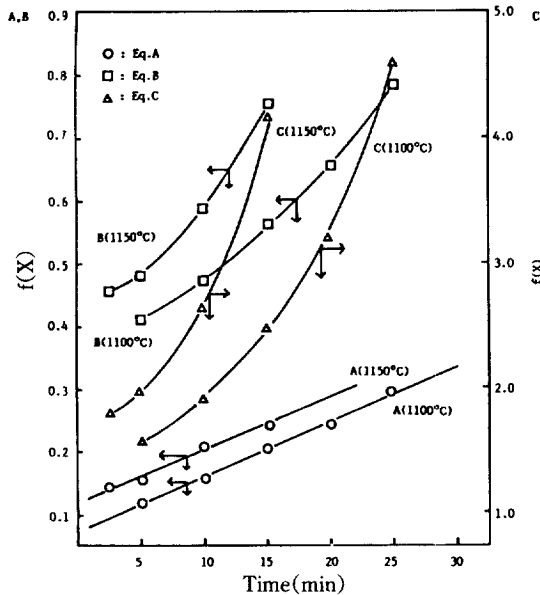


Fig. 12. Plot of isothermal reaction rate according to three rate equations.

CO 가스에 의해 환원이 주로 되며 이 CO가스가 생성물을 통한 미반응 합티탄자철광으로의 확산이 속도결정단계 일 것으로 추정할 수 있을 것이다. 그러므로 광물시료의 입자가 작을수록 전환율에 미치는 영향은 클 것으로 사료되나 공업적 측면에서 탄소환원을 위한 합티탄자철광의 입도는 -200 mesh이면 적절할 것으로 보이며, 이 광물시료 입자의 크기는 추후 자력분리를 위해서도 고려되어야 할 점으로 생각된다.

4-4. 환원제 종류의 영향

공정의 공업화를 위한 측면에서 환원제의 종류는 매우 큰 영향을 미칠 것이므로 환원제의 종류에 따른 환원 반응을 조사하였다. Fig. 13은 이를 위해 환원제로서 pitch, 활성탄, 목탄, petroleum coke, 무연탄 등을 선정하여 합티탄자철광 5g에 대해 탄소의 당량비 9.0, 반응온도 1100°C의 조건에서 반응시간의 변화에 따른 환원율을 조사하여 이의 결과를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 나타낸 바와 같이 초기 환원율은 pitch, 목탄, 활성탄, 무연탄, petroleum coke의 순서이나 반응시간 15 min 경과후부터는 목탄보다 활성탄이, 무연탄보다는 petroleum coke가 환원율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 pitch의 경우 고정탄소분이 다른 환원제보다 적음에도 불구하고 좋은 환원율을 나타내고 있다. 본 실험에 사용한 pitch는 중질유를 정제하고 남은 찌꺼기로서 70°C 부근에서 연화되기 시작해서 본 실험의 온도조건인 1100

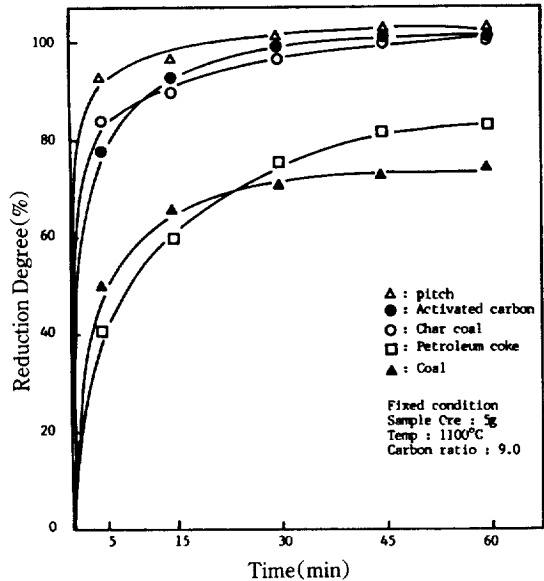
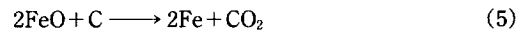


Fig. 13. Effect of reductant type on the reduction of titaniferous magnetite.

°C에서는 미세한 시료입자를 고정탄소분으로 피복하게 됨에 따라 CO gas에 의한 환원반응보다도 고체탄소에 의한 직접 환원이 더 지배적인 반응이 될 것[25, 26]이며, 그 반응식은 다음과 같이 표현될 수 있을 것이다.



이상의 결과로부터 환원제를 pitch로 사용할 경우 본 실험의 온도범위에서는 시료와 탄소분이 밀접하게 접촉되어 다른 여러 가지 환원제보다 환원속도 및 환원율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 공업적으로 많이 사용되고 있는 petroleum coke와 coal은 활성탄, charcoal 또는 pitch에 비해 상대적으로 낮은 환원율을 나타내었다. 그러므로 합티탄자철광의 효과적인 탄소환원을 위해서는 활성탄, charcoal 또는 pitch를 환원제로 선택함이 좋을 것으로 생각된다.

4-5. 첨가제의 영향

4-5-1. 환원율에 미치는 영향

첨가제가 환원율 및 철의 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위해서 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가제로 사용하여 이론적으로 Boudouard반응이 시작되는 반응온도 1000°C에서 합티탄자철광에 대해 탄소의 당량비 9.0, 합티탄자철광에 대한 무게비로 3%, 5%, 10%의 첨가제를 넣어 반응시간에 따른 환원율을 조사하였으며 이의 결과를

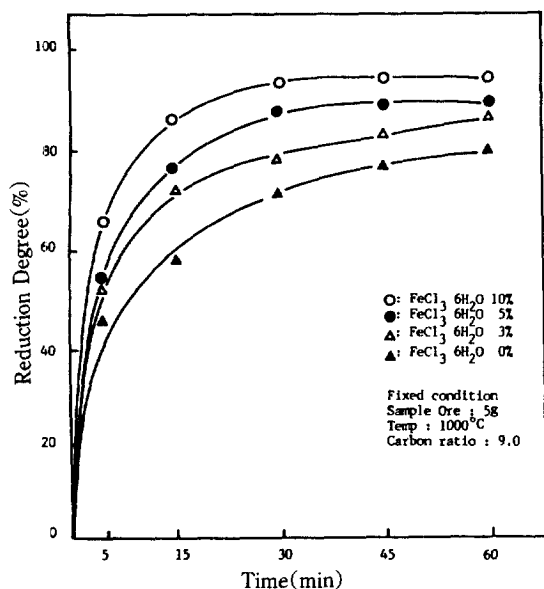


Fig. 14. The effect of ferric chloride addition on reduction of titaniferrous magnetite.

Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 나타낸 바와 같이 첨가제를 넣지 않은 경우 환원율은 서서히 증가하고 있으며 반응초기에 환원곡선의 굴곡이 있음을 볼 수 있다. 그러나 첨가제의 양이 증가할수록 환원율은 급증하고 있으며, 이것은 첨가제가 철의 핵생성을 촉진하는 seed역할을 하기 때문이다. 이와 같이 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가는 철의 핵생성을 증가시켜 환원속도와 환원율이 증가하는 것으로 볼 수 있으며, 이러한 결과는 합성 ilmenite를 대상으로 한 Gupta의 연구[27] 결과와도 일치되는 현상이다.

4-5-2. 환원생성물의 X-선 회절분석

Fig. 15는 함티탄자철광 5g에 대해 탄소의 당량비 9.0, 반응온도 1000°C, 함티탄자철광에 대한 무게비로 3%, 5%, 10%의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가해서 60 min 동안 반응시킨 환원생성물의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 15에서 나타낸 바와 같이 첨가제를 넣지 않은 경우는 magnetite와 ilmenite의 회절선이 나타났으나 첨가제의 양이 증가할수록 이들의 회절선이 차차 사라지고 10%의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 경우는 철산화물이 모두 환원되어 단지 금속철의 회절선만이 나타나는 경향을 보이고 있다. 이러한 사실은 첨가제를 넣지 않은 경우보다 첨가제를 넣은 경우가 환원반응을 촉진시킴을 입증하는 결과로 볼 수 있다.

4-6. 환원철의 자력분리

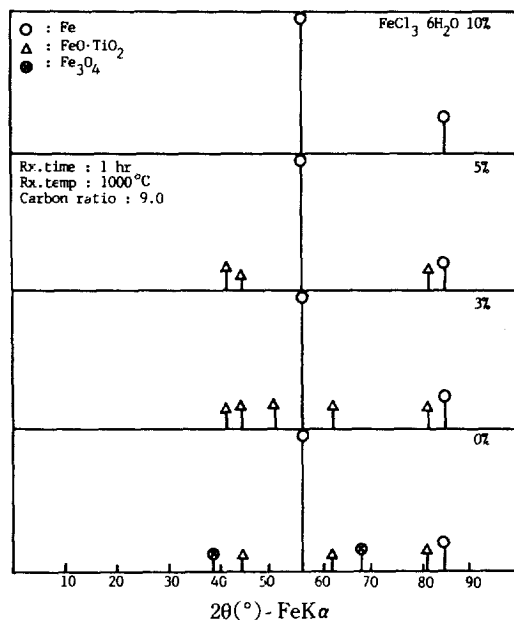


Fig. 15. X-ray diffraction diagrams of the reduced titaniferrous magnetite at various amount of the ferric chloride.

Table 3. Chemical analysis of residue from the magnetic separation of reduction product

Magnetic separation	Test 1*		Test 2**	
	Pig iron	Ti slag	Pig iron	Ti slag
Ti comp.(%)	2.7	67.9	3.2	72.4
Fe comp.(%)	78.8	7.6	73.8	8.1

*Magnetic field: 600-800 gauss

**Magnetic field: 800-1000 gauss

이상의 환원실험결과 함티탄자철광 중의 철산화물은 탄소에 대해 효과적으로 철로 환원되었으며, 이것이 효과적으로 이루어졌다면 환원된 철은 자력에 의해 Ti성분을 많이 함유하고 있는 부분과 분리될 수 있을 것이며, 그 결과 rutile 대용체를 얻을 수 있게 된다. 다음의 Table 3은 앞서의 환원실험결과에 따라 환원제는 활성탄으로 사용하고 광물시료 함티탄자철광에 대한 당량비(9.0), 반응온도 1150°C, 그리고 반응시간 2 hr, 시료의 입도 -200 mesh의 조건으로 환원실험하여 얻어진 반응생성물을 자장의 세기 800-1000 gauss의 조건하에 환원된 철분만을 분리하여 얻어진 결과이다. Table 3에서의 pig iron은 자력에 의해 분리되어 나온 환원철을 말하고 Ti slag는 철을 분리후 남은 잔사인 것이다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 Ti slag는 최초시료 중의

TiO₂함량 20.5%에 비해 Ti의 품위가 향상되었으며, 자력분리효과로 인한 결과를 볼 수 있다. 본 연구에서 시도된 자력분리의 범위는 비교적 좁은 범위에서 시도되었으며, 이에 비해서는 보다 구체적인 연구가 뒤따라야 할 것으로 보인다.

그러나 합티탄자철광 중의 철산화물을 분리시킬 때 이론적으로 얻을 수 있는 TiO₂의 함량을 생각하면 본 연구에서 검토된 600-1000 gaus 범위의 조건은 비교적 좋은 분리효과를 나타내었다고 볼 수 있으며, 또한 적절한 자력분리의 조건에 비교적 접근한 것으로 보인다. 따라서 이상의 실험결과들은 합티탄자철광의 탄소환원 및 자력분리에 의해 합티탄자철광으로부터 rutile 대용체의 제조에 대한 충분한 가능성을 나타낸 것이며, arc-smelting과 같은 1600°C의 고온을 요하지 않더라도 탄소환원에 의해 철분을 분리해 낼 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

(1) 합티탄자철광 중의 철산화물은 탄소에 의해 효과적으로 환원되었으며

(2) 환원된 철을 자력분리시킴으로서 TiO₂함량 72.4%의 rutile 대용체를 얻을 수 있었다.

(3) 합티탄자철광 중의 철산화물의 탄소환원을 위한 적절한 반응조건은 반응온도 1150°C, 반응시간 60 min, 합티탄자철광시료에 대한 환원제 탄소의 당량비 9.0이며

(4) 탄소환원제로서는 활성탄, 목탄, pitch 등이 효과적으로 작용하였다.

(5) FeCl₃·6H₂O의 첨가는 환원반응속도를 증가시킨다.

(6) 1100°C 및 1150°C의 두 등온조건하의 환원속도 data를 여러 속도식에 맞추어 본 결과 반응물의 생성물을 통한 확산을 속도결정단계로 볼 수 있는 $1-2x/3-(1-x)^{2/3}=kt$ 에 잘 맞았다.

참고문헌

1. 이철태, Sohn, H. Y., 유영홍: 화학공업과 기술, 8(3), 13(1990).
2. U. S. Bureau of Mines, U. S. Geological Survey: "Mineral Commodity Summaries", U. S. Bureau of Mines, Washington (1989).
3. Barksdale, J.: "Titanium its Occurrence, Chemistry and Technology", Ronald Press Co., New York (1966).
4. Judd, B. P. and Palmer, E. R.: *Proc. Aust. Inst., Me-*

tal, 247, 23(1973).

5. Heister, N. K., Liston, E. R. and Georz, D.: *Light Metals Proc., 103rd AIME Annual Meeting*, 2, 401 (1974).
6. 이철태, 유영홍: 화학공학, 21(3), 175(1983); 22(4), 181(1984).
7. Lee, C. T. and Sohn, H. Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28(12), 1802(1989).
8. Kamlet, J.: U. S. Pat. 3, 057, 685(1962).
9. Wright, J. B., Elger, G. W., Tress, J. E. and Bell, H. E.: *Mineral and Met. Proc.*, 198(1985).
10. Neurgankar, V. G., Gokarn, A. N. and Joseph, K.: *Chem. Tech. Biotechnol.*, 36, 27(1986).
11. Yamada, S.: *Ind. Minerals*, 1, 33(1976).
12. Kahn, J. A.: *J. Metal.*, 33(1984).
13. Elger, G. W., Kirby, D. E. and Stickney, W. A.: U.S. Bureau of Mine, RI 7985(1974).
14. Elger, G. W., Kirby, D. E. and Stickney, W. A.: U.S. Bureau of Mine, RI 8140(1976).
15. 박균영, 임석중 외: "국내 티탄철광에서 티탄소재 개발연구", 동력자원연구소, KR-86-1(1986); KR 87-33(1987).
16. Pankratz, L. B., Stuve, J. M. and Gokoen, N. A.: "Thermodynamic Data for Mineral Technology", U.S. Bureau of Mine, Washington(1984).
17. Barin, I.: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, New York(1989).
18. Grey, I. E. and Reid, A. F.: *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. c*, 84, 39(1974).
19. Jones, D. G.: *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. c*, 82, 186(1973).
20. Ginstling, A. M. and Brounshtein, B. I.: *J. Appl. Chem. USSR, English Trans.*, 23, 1327(1950).
21. Jack, J.: *Phys. Chem. Solids*, 24, 63(1963).
22. Rosenqvist, T.: "Principles of Extractive Metallurgy", pp. 227-229, McGraw-Hill Book Comp., New York (1974).
23. Othmer, D. F., Overberger, C. G. and Seaborg, G. T.: *Kirk-Othmer Ency. of Chem. Tech.*, vol. 9, p. 746, John Wiley & Sons, New York(1980).
24. Galway, A. K.: "Chemistry of Solids", Chapman and Hall Ltd., London(1967).
25. 윤동석, 양영훈: "철강제련공학", 새한문화사, 서울 (1976).
26. 김학령: 화학공학, 26(1), 1(1988).
27. Gupta, S. K., Rajakumar, V. and Grieveson, P.: *Metal. Trans.*, 18B, 713(1987).