

합티탄자철광 Slag의 유동층 염소화에 의한 $TiCl_4$ 의 제조

송 기 영 · 이 상 순* · 이 철 태

단국대학교 공과대학 화학공학과

*동덕여자대학교 교양교직학부

(1992년 8월 11일 접수, 1992년 12월 23일 채택)

The Production of $TiCl_4$ from Titaniferrous Magnetite Slag by the Chlorination in a Fluidized Bed Reactor

Ki-Young Song, Sang-Soon Lee,* and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*General Studies and Teaching Profession Division Dongduck Womens University, Seoul 136-130, Korea

(Received August 11, 1992, Accepted December 23, 1992)

요 약 : 국내 부존 합티탄자철광으로부터 염화티타늄($TiCl_4$)을 제조하기 위해 합티탄자철광의 arc-smelting으로부터 얻어지는 titanium slag의 유동층 염소화 반응을 조사하였다. Titanium slag의 유동층 염소화반응에 적절한 반응조건은 반응온도 950°C , 반응시간 90분, 염소가스의 유속 3.0cm/sec , titanium slag에 대한 petroleum coke의 무게비 0.18, 그리고 titanium slag 및 petroleum coke의 입자의 평균직경은 각각 $44.6\mu\text{m}$, $67.9\mu\text{m}$ 였다. 위 조건하에서 titanium slag 중의 97.07%의 티타늄이 염소화되었으며 제조된 염화티타늄($TiCl_4$)의 순도는 96.2%였다.

Abstract: The chlorination of the titanium slag from titaniferrous magnetite by the arc-smelting in a fluidized bed reactor was investigated to produce $TiCl_4$ from domestic titaniferrous magnetite. The optimum conditions are as follows : reaction temperature ; 950°C , reaction time ; 90min., Cl_2 gas velocity ; 3 cm/sec , and petroleum coke-to-titanium slag weight ratio ; 0.18. Also the mean diameter of titanium slag and petroleum coke was $44.6\mu\text{m}$ and $67.9\mu\text{m}$ respectively. Under these conditions, 97.07% of Ti component in the titanium slag was chlorinated and the purity of $TiCl_4$ from this chlorination was 96.2%.

1. 서 론

금속 티타늄의 경우 그 밀도가 철의 60%임에도 불구하고 합금의 조성에 따라 약간의 차이는 있으나 $-180^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 에서 강력한 구조재료로서 기능을 갖고 있으며 내식성이 우수하고 경량인 까닭에 항공기, 미사일, 우주선용 부품, 선박용 기관 부품, 초전도재료, 형상기억합금 등의 제조 등, 전략산업에 이용되

고 나머지는 열교환기, 화학반응기, 펌프, 배관 등의 화학공정산업 등 다양한 용도를 가지며 그 수요는 날로 증가하고 있다[1-2].

현재 금속 티타늄은 미국외에 소련, 일본 등이 생산을 독점하고 있으며 그 정련기술을 보유하고 기술이전을 엄격히 통제하고 있는 까닭에 티타늄의 상업적 생산국은 영국과 중국을 포함 5개국에 불과하다. 그러나 금속 티타늄이 갖는 물리 화학적 특성과 지각

의 구성원소로 볼 때 티타늄은 알루미늄을 대체할 수 있는 새로운 구조재료인 것이다[3-4]. 이 금속티타늄을 제조할 수 있는 공정은 현재까지 염화티타늄($TiCl_4$)을 금속환원하거나 전해하여 제조하는 것이 유일한 공정이다. 그러므로 금속티타늄을 제조하기 위해서는 반드시 제조되어야 할 물질은 염화티타늄이며, 이 염화티타늄의 제조를 위한 가장 바람직한 원료광물은 rutile($TiO_2 > 90\%$)이다[5].

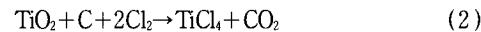
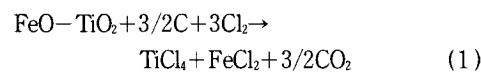
그러나 이 rutile광은 세계적으로 그 매장량의 부족과 편재로 인해 공급이 크게 부족한 상태에 있다. 그러므로 풍부한 부존량을 갖는 ilmenite($FeO-TiO_2$; $TiO_2=40\sim60\%$) 또는 합티탄자철광($TiO_2=10\sim20\%$, total Fe 약 50%) 등의 합티타늄광물을 대상으로 산화티타늄(TiO_2)의 품위를 향상시켜 대체용 rutile 또는 합성 rutile 등을 만든 다음 이를 염소화시켜 염화티타늄($TiCl_4$)을 제조하고 있는 것이 세계적인 추세이며 현재 그 방향의 연구가 진행되고 있다[6-8].

국내의 경우 합티타늄광물의 자원은 거의 모두 합티탄자철광으로 부존되어 있고, 현재까지 이를 대상으로 이루어진 연구는 주로 rutile 대용체를 제조하기 위한 연구였으며 조사된 주요공정들은 황화법[9-10], 염화암모늄(NH_4Cl)을 이용한 염소법[11], 염소(Cl_2)가스를 이용한 염소법[12], 그리고 arc-smelting법[13] 등이 있다. 그러나 아직도 이 국내부존의 합티탄자철광을 대상으로 염화티타늄($TiCl_4$)의 제조를 위한 연구는 전혀 이루어진 바 없는 상태이며 또한 이 국내 부존의 합티탄자철광은 칼슘 및 마그네슘의 높은 함량으로 인해 유동층에서의 염소화는 매우 비효과적이며 거의 불가능하다고 생각되어 오고 있다. 그러나 궁극적으로 국내 부존 합티탄자철광을 이용하여 금속티타늄의 제조가 목적이라면 염화티타늄의 제조는 필연적이며, 이를 위해 현재로서는 유동층 염소화만이 최상의 방법이다.

따라서 본 연구에서 국내 부존재원인 소연평도산 합티탄자철광으로부터 염화티타늄($TiCl_4$) 제조의 가능성을 타진하기 위해서 유동층 반응기에서 소연평도산 합티탄자철광을 arc-smelting시켜 얻어진 titanium slag의 염소화를 통한 염화티타늄($TiCl_4$)의 제조 및 유동화 가능성 여부를 조사하였다.

2. 이론적 검토

Titanium slag의 염소화는 산화티타늄(TiO_2)의 염소화가 주된 목적이며 산화티타늄의 염소화가 가능한 조건은 철 산화물은 물론 titanium slag 속에 함께 존재하는 다른 미량성분인 Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , MgO , CaO , V_2O_5 등도 염소화가 가능하므로[14-15] 철 산화물만을 선택적으로 염소화시키는 전보[16]의 경우와는 반응계에 차이가 있을 것으로 생각된다. 그러나 탄소 존재하에서 이 titanium slag의 염소화에 대한 총괄반응은 그 구성성분으로 볼 때



로 표현하기 때문에 전보[16]에서 검토한 바와 같이 열역학적으로 상온에서도 titanium slag의 염소화는 가능할 것으로 계산된다. 그러나 이 산화티타늄의 염소화는 궁극적으로 염화티타늄을 제조하고자 하는 것이며 이 염화티타늄의 생성시 다른 금속산화물의 염소화 생성물이 생성되므로 산화티타늄의 염소화보다는 생성염화물중 염화티타늄의 분리추출이 더욱 중요하다. 이러한 분리추출 문제는 염화티타늄의 비점이 낮다는 점을 이용하여 분별증류가 가능할 것으로 사료되나 염화티타늄과 비점이 비슷한 $VOCl_3$ 의 분리문제는 용이치 못하다. 그러나 원료광물중의 오산화바나듐(V_2O_5) 함량이 낮아 다행스럽긴 하지만 이의 분리를 위해서는 mineral oil을 사용하는 등 침가 물질을 넣어 분별증류하는 방법을 사용하는 것이 바람직 할 것으로 생각된다.

Fig. 1은 titanium slag의 염소화반응계에서 생성 가능할 것으로 보이는 금속염화물들의 증기압 대수치를 $1/T$ 에 대해 도시한 것이다[17]. Fig. 1에 도시한 바와 같이 염화티타늄의 분리에 있어서 철염화물 등 다른 금속염화물과의 분리는 용이할 것으로 보이나 규소염화물과 앞서 언급한 바와 같이 바나듐염화물의 경우 증기압이 비슷하여 염화티타늄의 분리 추출에 있어서 문제점을 야기할 것으로 보인다. 그러나 어느 수준에 있어서는 단순한 증류 조작에 의해서도 가능할 것으로 생각된다.

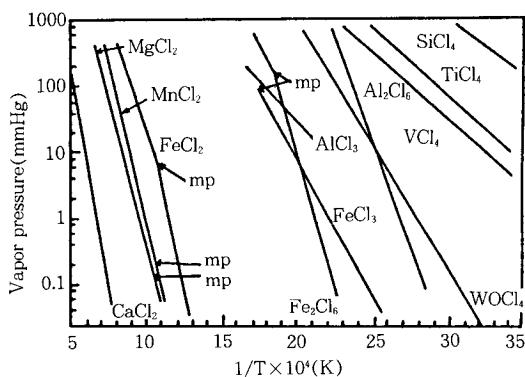


Fig. 1. Vapor pressure of various metal chlorides according to temperature[17].

3. 시료 및 실험

3.1. 시료

본 실험에서 사용된 광물시료는 소연평도산 함티탄자철광을 arc-smelting시킨 후 얻어지는 titanium slag를 시료로 하였으며 이의 화학분석치는 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 주성분인 산화티타늄 성분이 53.73%이며 불순물로서 산화나트륨 (Na_2O)과 산화알루미늄 (Al_2O_3)을 상당량 함유하고 있으며 특히 함티탄자철광을 arc-smelting시키는 동안 과량으로 혼합된 탄산나트륨 (Na_3CO_3)에 의해 산화나트륨 (Na_2O)의 함량이 높게 나타났으며 유동화에 방해를 주는 것으로 여겨지는 산화마그네슘 (MgO)의 함량 또한 7.12%으로 나타났다. 그리고 이러한 조성의 함티탄자철광 slag는 X-선 회절분석 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 ilmenite와 산화티타늄으로 되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 실험

실험장치 및 방법은 전보[16]와 동일하다. 단지 전보[16]의 경우 광물시료 함티탄자철광을 선택염소화시켜 rutile 대용체를 만드는 것이 목적이었으나 본 실험에서는 티타늄으로부터 염화티타늄을 제조하는 것이 목적이며 이에 따라 티타늄 성분의 염소화가 반드시 이루어져야 하므로 전보[16]의 반응장치도 (Fig. 2)에서 14의 product bottle에 생성된 염화티타늄이 채취되도록 하기 위해 장치 13의 3차 응축기를 ice bath로 하였다. 그리고 본 염소화에서의 염소

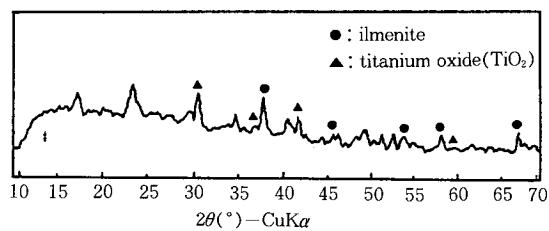


Fig. 2. X-ray diffraction diagram of titanium slag sample from arc-smelting of the domestic titaniferrous magnetite.

Table 1. Chemical Analysis of Titanium Salg from Arc-smelting of Titaniferrous Magnetite

Comp.	Ti	Fe	Na	Mg	Al	Si	Mn	Ca
%	33.56	4.98	5.80	4.29	2.91	2.21	1.08	0.02

화 전화율은 티타늄 성분을 기준으로 다음과 같이 정하였다.

$$\text{티타늄성분의 염소화 전화율 (\%)} =$$

$$\frac{\text{titanium slag 중의 Ti량} - \text{잔사 중의 Ti량}}{\text{titanium slag 중의 Ti량}} \times 100$$

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 예비실험

titanium slag의 최소유동화속도, 고체시료인 titanium slag의 입도 및 이들에 대한 최적의 유동화속도 등 일련의 예비조건들은 전보[16]에서 사용한 방법과 동일한 방식으로 조사하였다.

그러나 본 실험에 사용된 titanium slag는 그 비중이 3.17로서 함티탄자철광의 비중 4.31보다 낮아 고체시료의 입도, 염소가스의 유속 등 조건에 있어 약간의 차이가 존재하였다. 그러나 전보의 조건을 기준으로 먼저 titanium slag의 입도는 함티탄자철광과 동일하게 정하였다. 이 입도조건 하에서 titanium slag의 최소 유동화 속도는 cold system에서 질소가스로서 0.92cm/sec였으며 염소가스로서 0.71cm/sec에 해당된다.

또한 이 titanium slag의 입도를 기준으로 조사된 petroleum coke의 입자 크기는 titanium slag의 비중이 함티탄자철광보다 낮으므로 함티탄자철광의 선택염소화에서 사용한 경우보다 평균직경이 조금 작아지

Table 2. Particle Size Distribution of Titanium Slag Sample

Mesh	100/150	150/200	200/325	-325	total
%	19.3	27.6	40.2	12.8	100

도록 조정하였으며 그 결과는 Table 2와 같다.

이 경우 petroleum coke의 평균 입경은 $67.87\mu m$ 로서 titanium slag의 평균 입경의 약 1.52배에 해당하는 크기로서 실제 혈장에서 두 입도의 상대적인 적정 입도 조건인 “petroleum coke의 평균 입경 = 광물의 평균 입경 $\times (1.5 \sim 2.0)$ ”를 만족하는 범위에 든다고 볼 수 있다.

이들 두 고체의 입도 크기에서 이들의 최적 유동화 속도는 반응 온도는 $900^{\circ}C$ 를 기준으로 염소가스의 유입 속도는 $2.8 \sim 3.3 cm/sec$ 로 얻어졌다. 따라서 본 연구의 반응 온도 범위 $700 \sim 1000^{\circ}C$ 의 영역에서 염소가스의 도입 유속은 일단 $3.0 cm/sec$ 로 정하고 titanium slag 중의 티타늄 성분의 염소화 반응을 시도하였다.

4. 2. 유동화 가능성 검토

유동층 반응에서 티타늄 함유 광물 중 칼슘 및 마그네슘 성분이 많은 경우 유동화가 어려운 것으로 보고 [18] 되고 있다. 따라서 Fig. 3은 염소화 반응 시 반응계의 유동화 상태를 조사하기 위해서 반응 온도를 $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $950^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ 로 변화시키면서 반응 시간의 변화에 따른 반응관 내부의 압력변화를 측정하여 도시한 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 반응 온도 $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $950^{\circ}C$ 의 경우 반응 시간이 경과함에 따라 압력차의 변화 및 진동이 각 온도에서 일정한 범위를 유지하고 있으나 반응 온도 $1000^{\circ}C$ 의 경우 압력차의 변화가 매우 큰 폭으로 진동하고 있음을 볼 수 있다. 이는 산화 마그네슘 (MgO) 또는 산화 칼슘 (CaO)의 염소화가 진행되어 높은 염화 마그네슘 ($MgCl_2$)이나 염화 칼슘 ($CaCl_2$) 등이 생성되거나 기상으로 배출되지 않고 액상으로 남아있기 때문에 다른 시료들과의 agglomeration을 유발하거나 반응기의 벽에 달라붙는 등의 현상이 나타나 유동화의 지장을 주는 것으로 보인다. 이러한 현상은 반응 후 입자들의 크기를 조사한 결과에서 확실히 알 수 있었다. Fig. 4는 이에 따라 반응 온도를 $500^{\circ}C$, $700^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ 로 변화시키면서 반응 시간 1.5시간 동안

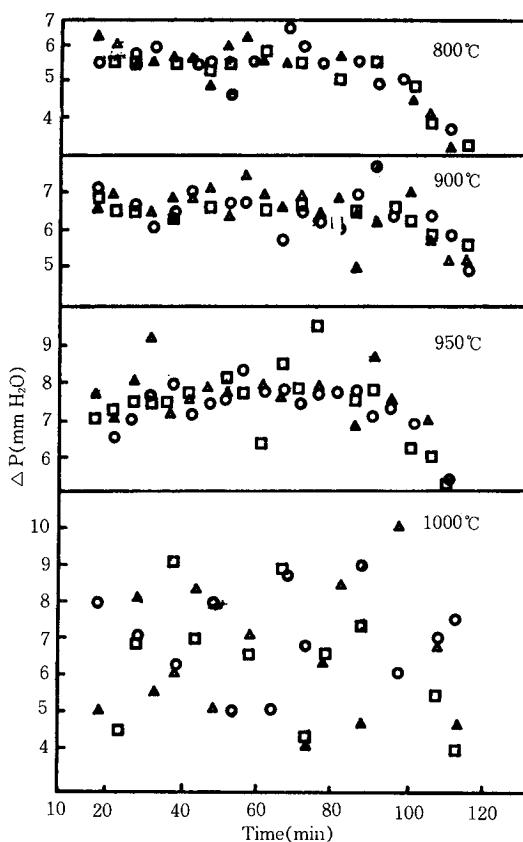


Fig. 3. Behavior of pressure difference between the inner and outer of the fluidized bed reactor according to reaction temperatures.

반응 시켜 얻은 잔사의 광학현미경 사진이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 반응 온도가 증가할수록 입자의 agglomeration 등으로 인해 입자의 크기가 증가하고 있음을 볼 수 있으며 특히 반응 온도 $950^{\circ}C$ 의 경우 입자의 크기가 $150\mu m$ 로 원시료의 최대 크기인 100mesh의 $147\mu m$ 와 큰 차이가 없어 유동화에 지장을 주지 않고 있음을 볼 수 있으나 $1000^{\circ}C$ 의 경우 agglomeration 등으로 인해 입자의 크기가 $250\mu m$ 까지 커져 유동화에 방해를 주는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 이들 잔사의 표면을 조사한 전자현미경 사진에서도 확인될 수 있었다.

Fig. 5은 앞서의 반응 온도 변화에 따른 잔사의 표면을 확인하고자 반응 온도 $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ 로 변화시키며 얻은 잔사의 전자현미경 사진이다. Fig. 5-a는 titanium slag의 head sample로서 침상구조를

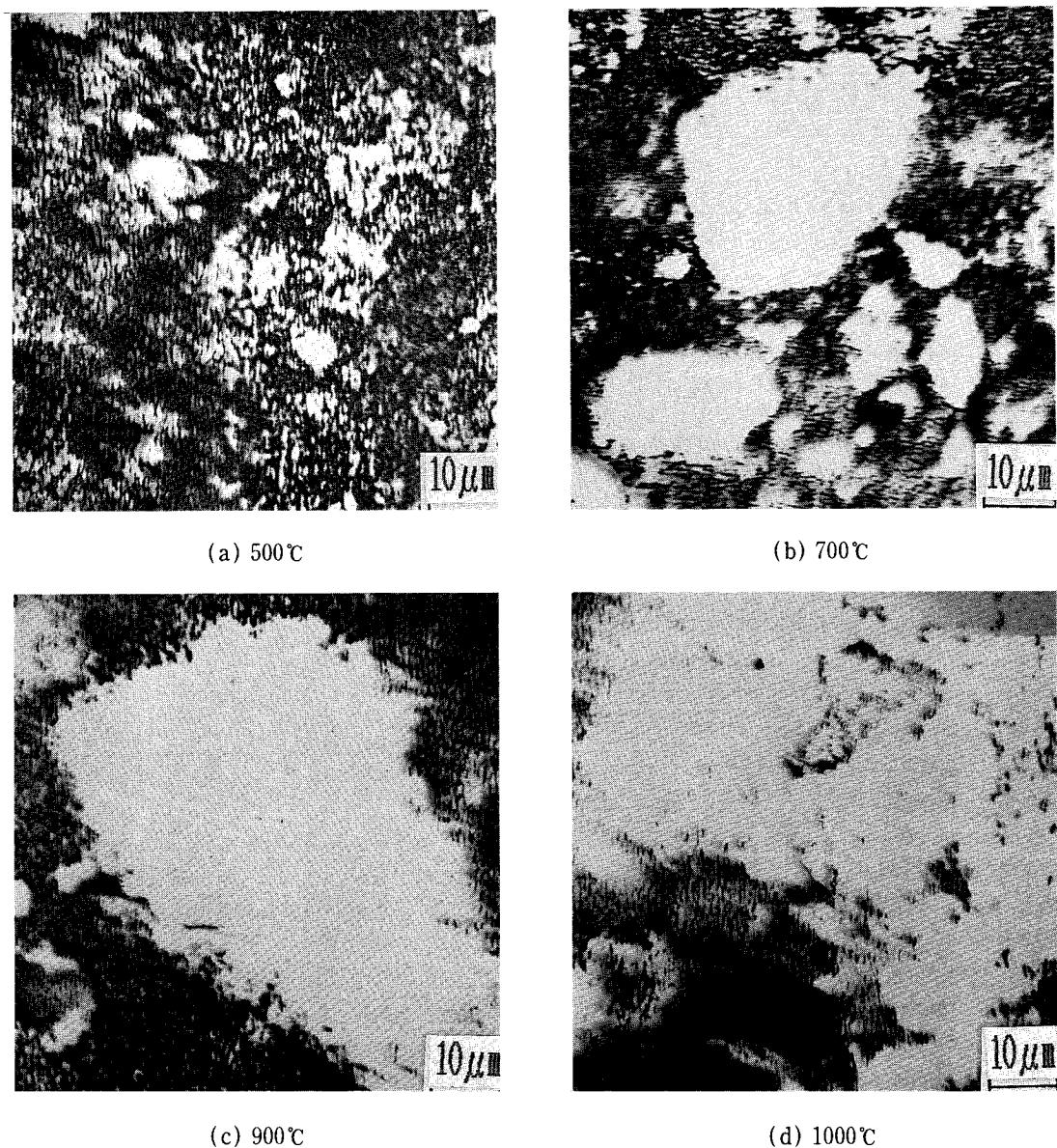


Fig. 4. Optical micrographs of the residue at various temperatures.

가지고 있었다. Fig. 5-b, c, d에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 침상구조가 사라지고 뭉쳐지는 것을 볼 수 있으며 특히 반응온도 1000°C의 경우 그 정도가 심하여 흐름 현상과 융기된 것을 볼 수 있다. 이는 염화마그네슘($MgCl_2$)이나 염화칼슘($CaCl_2$) 등의 금속염화물이 반응기내에서 액상으로 존재하여 반응물의 뭉침가능성을 보여 주는 또 하나의 결과로

볼 수 있다. 따라서 이상의 결과를 통해서 볼 때 산화마그네슘(MgO)을 비롯하여 8%에 가까운 유동층 염소화에 방해를 주는 물질이 있다고 하더라도 반응온도 950°C 이하에서는 염소화가 충분히 가능한 것으로 사료된다.

4.3. 반응온도가 전화율에 미치는 영향

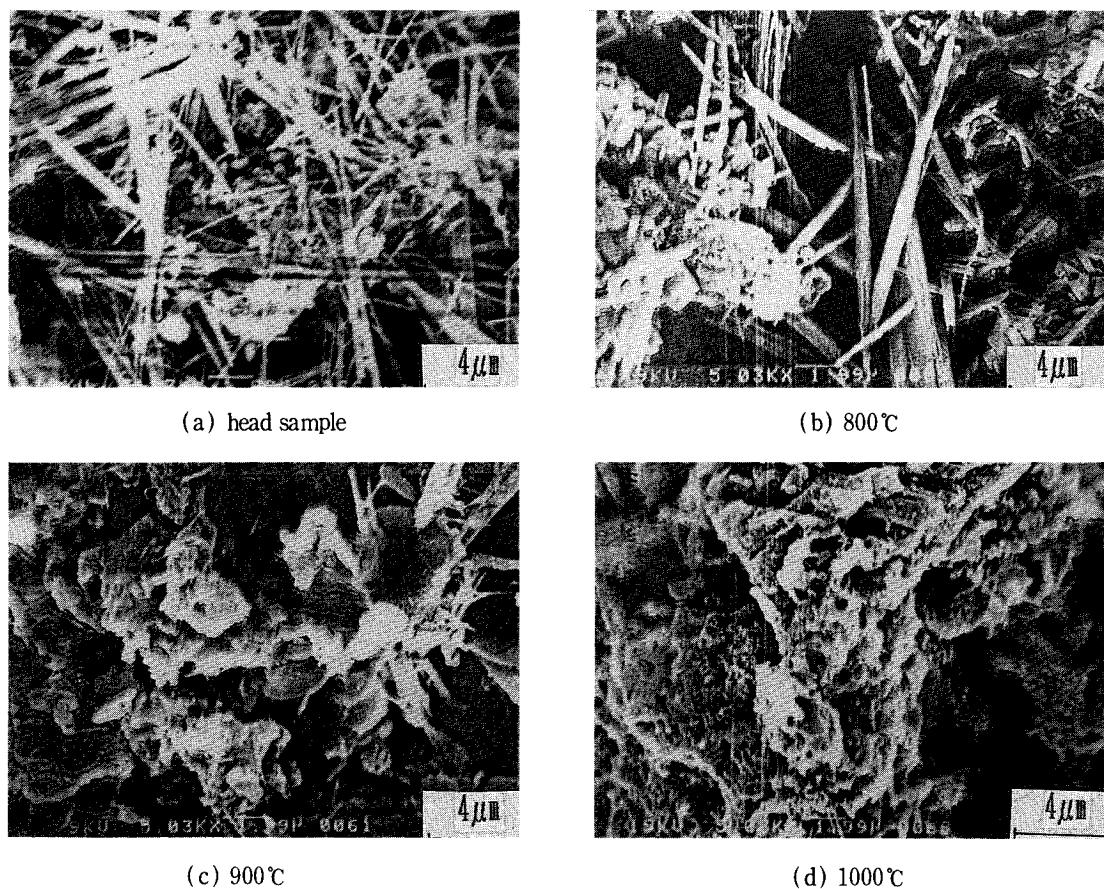


Fig. 5. Scanning electronic micrographs of the residue at various temperatures.

Fig. 6은 반응온도가 티타늄 성분의 염소화 반응 전화율에 미치는 영향을 조사하고자 titanium slag 50g에 대한 petroleum coke의 무게비 0.18, 염소 (Cl_2) 가스 유속 3.0cm/sec의 조건하에서 반응온도를 700°C부터 1000°C까지 변화시키면서 각각의 온도범위에서 반응시간에 따른 반응 전화율을 조사하였다. Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 반응 전화율이 증가하고 있는 것을 볼 수 있으며 또한 반응시간이 증가함에 따라 반응전화율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 반응시간 90분 후부터는 반응온도 950°C 및 1000°C 조건에서 뚜렷한 차이를 볼 수 없었으며 이는 반응온도 950°C, 반응시간 90분에서 반응평형에 도달한 것으로 사료되며 이 조건에서 티타늄 성분이 97.07% 전화되었다. 그러나 앞서 검토한 바와 같이 반응온도 1000°C의 경우 반

응계의 압력은 매우 불안정한 상태를 유지한 가운데 진행되어 반응 중 chocking 현상으로 반응을 중단시켜야 할 경우가 반응시간이 긴 경우 생기곤 하였다.

Fig. 7은 titanium slag에 대한 petroleum coke의 무게비 0.18, 염소가스 유속 3.0cm/sec, 반응시간 90분, 반응온도 700~1000°C의 조건하에서 얻어진 반응잔사의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 반응온도가 높아질수록 rutile의 회절선이 상대적으로 감소하고 있으며 1000°C의 잔사에서는 rutile의 회절선은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 온도에 따른 반응 전화율의 결과와 잘 일치되는 결과로 볼 수 있다.

Table 3 및 4는 티타늄의 미량성분들의 거동이 염소화 적정조건의 결정에 미치는 영향 등을 조사하기 위해 반응온도 및 반응시간 변화에 따라 얻어진 잔사

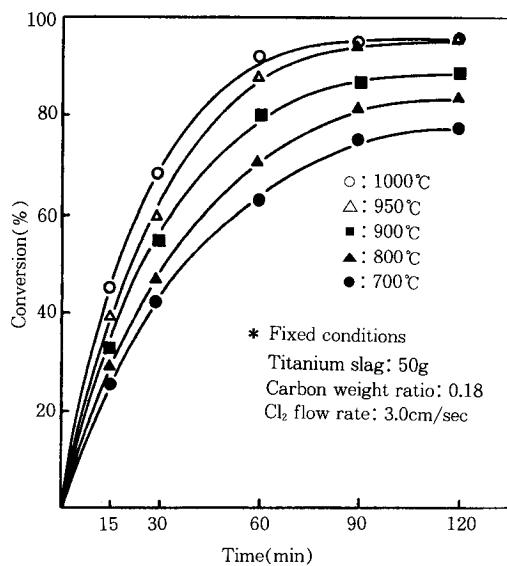


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the chlorination of titanium slag.

들의 화학분석치이다. Table 3의 결과를 통하여 볼 때 반응온도 950°C와 반응온도 1000°C의 경우 산화 티타늄의 양은 비슷하나 잔사중의 불순물 함량이 반응온도 950°C인 경우 더 많은 양을 포함하고 있으므로 이는 불순물의 염소화가 진행되었음을 의미한다. 그러므로 티타늄성분의 염소화 조건은 반응온도 950°C가 더 바람직할 것으로 보이며 이 온도에서 titanium slag의 염소화에 의한 티타늄성분의 분리 추출은 효과적으로 이루어질 것으로 보인다.

Table 4는 반응시간의 변화에 따라 얻어진 잔사의 화학분석치이다. 위의 결과로부터 반응시간이 증가함에 따라 산화티타늄(TiO_2)의 양이 뚜렷이 감소됨을 볼 수 있으나 반응시간 90분과 120분은 큰 차이를 나타내고 있지 않음을 볼 수 있으며 이는 반응시간 90분이면 충분할 것으로 사료된다.

4.4. Petroleum coke의 무게비에 따른 영향

Fig. 8은 petroleum coke의 무게비가 titanium slag의 염소화에 미치는 영향을 조사하고자 titanium slag 50g에 대해 반응온도 950°C, 염소가스 유속 3.0cm/sec의 조건하에서 반응시간을 30분에서 120분, petroleum coke의 무게비 0.14~0.2까지 변화시키면서 각각의 반응 전화율을 조사한 것이다.

Petroleum coke의 무게비가 증가할수록 반응 전화

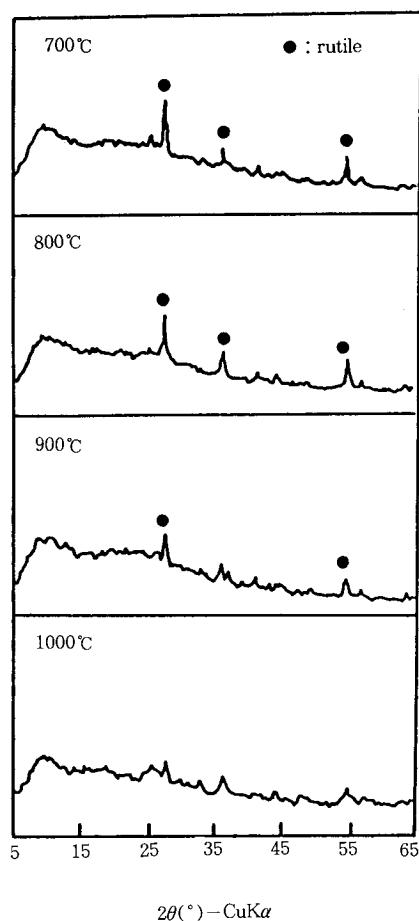


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of the residue at various reaction temperatures.

Table 3. Chemical Analysis of the Residue at Various Reaction Temperatures

Temp.(°C) Comp. (%)	600	700	800	900	950	1000
Ti	25.67	22.49	13.05	9.06	6.13	6.08
Mg	2.48	6.01	7.20	8.53	17.39	10.71
Al	1.77	4.29	5.79	6.53	9.16	8.26
Si	1.02	6.17	8.29	9.30	10.17	9.43
Fe	12.55	11.15	7.27	6.73	3.51	3.70
Mn	2.56	.	0.43	0.65	1.20	0.79

율도 증가하고 있으나 petroleum coke의 무게비 0.18과 0.2에서 큰 차이를 나타내지 않고 있음을 볼 수 있다. 여기서 이론적 필요 탄소량을 생각해 보면

Table 4. Chemical Analysis of the Residue at Various Reaction Time

Temp. (°C)	30	60	90	120
Comp. (%)				
Ti	30.15	19.90	6.13	6.23
Mg	1.20	4.71	17.45	17.57
Al	8.96	8.66	9.16	8.75
Si	6.70	6.44	10.17	9.67
Fe	0.60	10.07	3.51	3.68
Mn	—	—	1.18	—

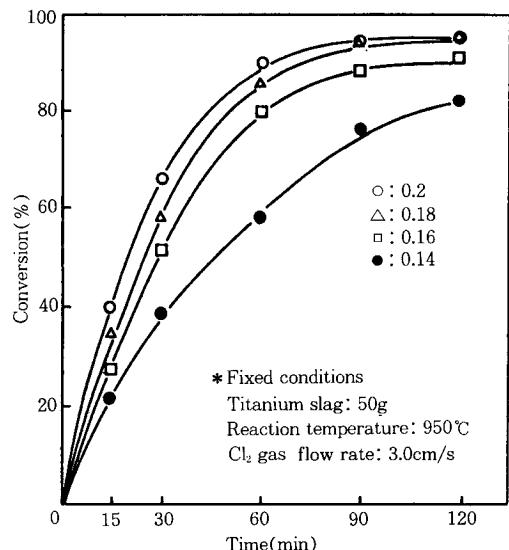


Fig. 8. Effect of petroleum coke weight ratio to the titanium slag on the chlorination of titanium slag.

X-선 화질분석의 결과에 따라 티타늄이 산화티타늄 (TiO_2)의 형태로 철이 산화제일철(FeO)의 형태로 존재한다고 하는 경우 이들을 모두 염소화시키는데 필요한 양이므로 앞서 반응식 (1) (2)를 기준으로 할 때 titanium slag 50g에 대해 petroleum coke의 이론적 필요량은 4.57g으로서 무게비 0.09에 해당한다. 그러므로 titanium slag에 대한 petroleum coke의 무게비 0.18이면 충분할 것으로 사료된다.

또한 반응온도 950°C, petroleum coke의 무게비 0.18에서 반응시간 90분과 120분의 경우 반응 전화율에 큰 차이를 나타내고 있지 않으므로 반응시간은 90분이면 바람직할 것이다.

Table 5은 반응온도 950°C, 반응시간 90분, 염소

Table 5. Chemical Analysis of the Residue at Various Reaction Time

Temp. (°C)	0.14	0.16	0.18	0.2
Comp. (%)				
Ti	21.26	14.46	6.13	6.02
Mg	4.98	12.52	17.45	17.14
Al	7.40	7.42	9.16	10.55
Si	7.10	10.46	10.17	10.47
Fe	5.55	4.15	3.51	3.61
Mn	—	—	1.20	—

가스 유속 3.0cm/sec의 조건하에서 petroleum coke의 무게비를 변화시켜 얻은 잔사의 화학분석치이다. petroleum coke의 무게비가 증가할수록 잔사의 산화티타늄 (TiO_2) 함량이 뚜렷이 감소하는 추세를 보이며 이는 petroleum coke의 무게비가 증가할수록 염소와 전화율이 증가하고 있음을 나타내고 있으나 petroleum coke의 무게비 0.18과 0.2에서 큰 차이를 보이지 않고 있으며 이는 petroleum coke의 무게비 0.18이면 충분하리라 사료된다.

4. 5. 염소가스 유속이 반응 전화율에 미치는 영향

Fig. 9는 염소가스 유속이 반응 전화율에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 titanium slag 50g, petroleum coke의 무게비 0.18, 반응온도 950°C의 조건하에서 염소가스 유속을 최소 유동화 속도인 1.0cm/sec에서 3.25cm/sec까지 변화시키면서 시간에 따른 반응 전화율을 조사한 것이다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 염소가스 유속이 증가함에 따라 반응 전화율 및 반응속도가 증가하고 있으며 시간의 증가에 따라 반응 전화율이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 염소가스 유속 3.0cm/sec와 3.25cm/sec에서 반응 전화율에 큰 차이를 나타내지 않고 있음을 볼 수 있다. 또한 반응시간 90분과 반응시간 120분에서 큰 차이를 보이지 않고 있다.

Table 6은 염소가스 유속을 변화시키면서 반응 후 얻어진 반응잔사의 화학 분석치이다. Table 6에서 볼 수 있듯이 염소가스 유속이 증가할수록 산화티타늄 (TiO_2)의 함량이 감소함을 볼 수 있으나 염소가스 유속 3.0cm/sec와 3.25cm/sec에서 큰 차이를 나타내고 있지 않으며 이로 부터 염소가스 유속은 3.0cm/sec 가 적절한 것으로 사료된다.

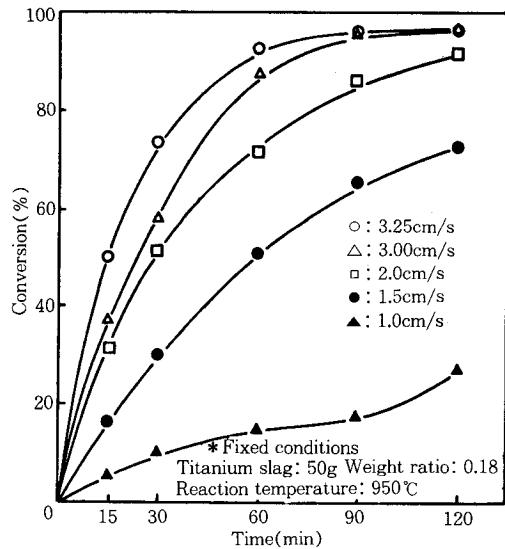


Fig. 9. Effect of Cl_2 gas velocity on the chlorination of titanium slag.

Table 6. Chemical Analysis of the Residue at Various Cl_2 gas Velocity

Cl_2 velocity Comp. (%)	1.5 cm/sec	2.0 cm/sec	3.0 cm/sec	3.25 cm/sec
Ti	28.63	20.66	6.13	6.04
Mg	8.94	13.42	17.45	14.52
Al	8.61	5.56	9.16	9.27
Si	6.42	8.84	10.17	8.60
Fe	3.87	3.60	3.51	3.27
Mn	1.25	1.34	1.20	—

4. 6. Titanium slag의 입도가 반응 전화율에 미치는 영향

Fig. 10은 시료의 입도가 반응 전화율에 미치는 영향을 검토하기 위해 반응온도 950°C , petroleum coke의 무게비 0.18, 염소가스 유속 3.0cm/sec 의 조건하에서 titanium slag의 입도를 $100/150\text{mesh}$, $150/200\text{mesh}$, $200/270\text{mesh}$, $270/325\text{mesh}$, $325/400\text{mesh}$ 로 선정하여 각 시간에 따른 반응 전화율을 조사한 것이다.

Fig. 10에 나타낸 바와 같이 시료의 입도가 미세할수록 반응 전화율 및 반응속도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 titanium slag의 입도가 -270mesh 인 경우 90% 이상의 높은 전화율을 얻을 수 있으나 시

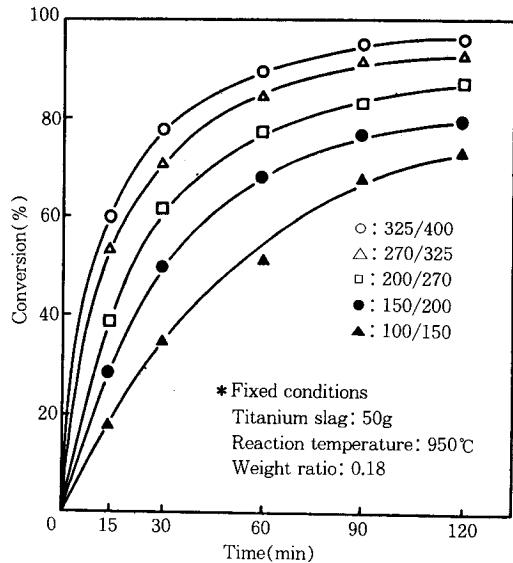


Fig. 10. Effect of particle size of titanium slag on the chlorination of titanium alsg.

료의 입도가 너무 미세한 경우 entrainment 현상이 발생할 수 있으며 petroleum coke와의 혼합효과를 고려하여 전체 titanium slag의 공급량도 미세한 입자의 분율을 높히는 것이 바람직할 것이며 그 측면에서 입자의 크기는 -270mesh 이하로 조절하면 높은 전화율을 얻을 수 있다.

Fig. 11은 Fig. 10의 결과로부터 얻어질 수 있는 일정 전화율에 도달하는데 걸리는 시간(τ)대 시료의 평균직경(R)의 관계를 도시한 것이다. 여기서 x 는 일정 전화율을 나타낸다.

Fig. 11에 나타낸 바와 같이 시간(τ)대 시료의 평균 직경(R)과의 두 관계가 거의 R 에 직선관계를 나타내고 있으며 이는 반응온도 950°C 의 경우로 반응온도 950°C 의 조건에서 titanium slag에 대한 염소화 반응은 염소가스와 titanium slag의 화학반응이 반응 속도 결정단계임을 보여 주는 것이다. 이러한 결과는 본 염소화 반응을 일차반응으로 가정하여 Fig. 8의 결과로부터 Arrhenius 도시를 해본 결과 900°C 이하의 온도에서 활성화에너지 4.26kcal/mol 로서 학산 과정이 반응속도 결정단계이나 900°C 이상의 경우 활성화 에너지값이 14.41kcal/mol 로서 화학반응이 속도결정단계가 되는 계산과 잘 일치되는 것으로 볼 수 있다.

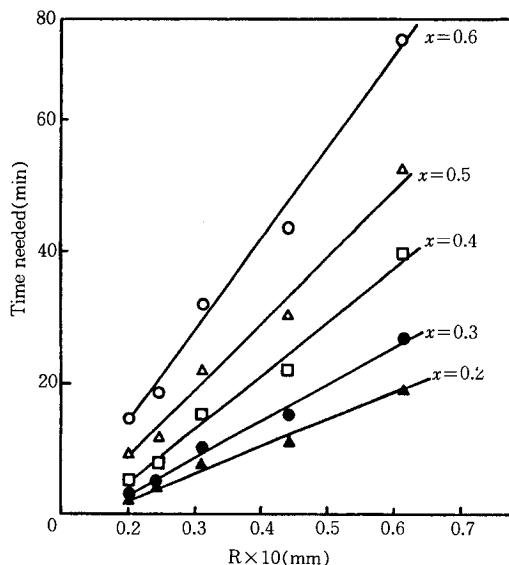


Fig. 11. Plot of time needed to achieve the same conversion against particle size of titanium slag.
(Rx. temp. : 950°C)

4. 7. $TiCl_4$ 의 제조

이상의 실험결과들로부터 적정조건은 반응온도 950°C, 반응시간 90분, petroleum coke의 무게비 0.18, 염소가스 유속 3.0cm/sec임을 알 수 있으며 이 조건하에서 염화티타늄($TiCl_4$)를 직접 제조하고자 하였다.

유동층 염소화시 생성되는 반응생성물은 백색의 기상생성물이 주류를 이루고 있으며 그 외에도 진한 색깔과 검은색의 고형물을 얻을 수 있었다. 기상의 백색 생성물이 염화티타늄($TiCl_4$)이었으며 반응이 진행됨에 따라 유동층 반응기를 통해 염화티타늄 생성이 이루어짐을 육안으로도 확인할 수 있으며 물론 화학분석 결과 액상의 성분이 염화티타늄임이 확인되었다. 또한 진한 갈색과 검은색의 고형물들이 응축기바닥에 포집되므로 티타늄 성분외에 철성분 등 다른 성분도 같이 염소화되며 이를 다른 성분들의 염소화는 앞서 여러 성분들의 분석결과를 기준으로 그 염소화에 따른 개략적인 계산에 의해서도 확인될 수 있다.

염소화 반응을 통해 생성된 생성물은 1차 응축기로 보내지며 1차 응축기로 보내진 생성물의 온도를 측정한 결과 180°C 정도를 유지하였으며 1차 응축기를 거치는 동안 철염화물과 dust가 1차 응축기내에

포집되며 2차 응축기로 기상의 염화티타늄을 배출시켰다. 2차 응축기내에 온도는 약 80°C로 유지하여 철 염화물들이 석출되게 하였으며 그리고 coil형의 응축기인 3차 응축기에서 0~10°C까지 냉각시켜 액상의 염화티타늄을 얻어내었다. 이 과정에서 반응관과 1차 응축기 사이에서 얻어지는 염화티타늄은 기상의 염화물 및 dust로 인해 그 순도는 84.92% 밖에 이르지 못하였다. 그러나 이 순도는 3차 응축기에서 얻어지는 경우 91.17%가 되었으며 좀 더 정교한 처리과정을 거쳐 더 높은 순도를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

본 연구에서는 이 91.17%의 염화티타늄을 1차 분별 중류함으로서 순도 96.2%의 염화티타늄을 얻을 수 있었다.

5. 결 론

1. 본 반응계에서 함티탄자철광 slag의 유동층 염소화는 반응온도는 950°C 이하에서는 효과적으로 진행되었다.

2. 함티탄자철광 slag와 petroleum coke의 효과적인 혼합효과를 위해서 이들의 적절한 평균 입경은 각각 44.6 μm 와 67.9 μm 였다.

3. 반응온도는 950°C를 유지하는 것이 바람직하며 반응시간은 90분, 함티탄자철광 slag에 대한 petroleum coke의 무게비는 0.18, 염소가스의 유속은 상온에서의 도입속도 3.0cm/sec가 적당하였다.

4. 위의 반응조건에서 함티탄자철광 slag 중 97.07%의 티타늄 성분이 염화티타늄으로 염소화되었으며 이 조건하에서 제조된 염화티타늄의 순도는 91.17%이나 한 단계의 단순한 분별증류에 의해 96.2%의 염화티타늄을 제조할 수 있었다.

5. 적정반응 온도영역에서 화학반응이 반응속도 결정단계였으며 이때의 활성화에너지값은 1차 반응으로 가정하는 경우 14.41kal/mol이었다.

참 고 문 헌

- F. H. Froes, D. Eylon & H. B. Bomberger, "Titanium Technology ; Present status & Future Trends", The Titanium Development Association, (1985).
- R. C. Horton, "Mineral Facts & Problems" ;

- Bureau of Mines Bull, 675, U. S. Bureau of Mines, (1985).
3. U. S. Geological Survey, U. S. Bureau of Mines, "Mineral Commodity Summaries 1989", U. S. Bureau of Mines, Washington(1989).
 4. F. H. Froes, J. of Metals, **41**(3), 27(1989).
 5. 이철태, H. Y. Sohn, 유영홍, 화학공업과 기술, **8**(3), 13(1990).
 6. J. B. Wright, G. W. Elger, J. E. Tress & H. E. Bell, SME-AIME Fall Meeting, Denver, Colorado Print # 84-379(1984).
 7. V. G. Neurgaonkar, A. N. GoKarn & K. H. Joseph, Chem. Tech. Biotechnol, **36**, 27(1986).
 8. K. Swaminathan & Sridhar Rao, Ch., Metal. Trans B, **15B**, 259(1984).
 9. 이철태, 佐伯 雄造, 유영홍, 화학공학, **21**(3), 175(1983); **22**(4), 181(1984).
 10. 이철태, 김원배, 유영홍, 화학공학, **23**(6), 425(1985).
 11. 이철태, 유영홍, 화학공학, **24**(1), 73(1986); **24**(2), 137(1986).
 12. 백영현, 윤동석, 금속학회지, **12**(3), 261(1974); **15**(3), 272(1977).
 13. 임석중, 박균영 외, "국내 티탄자철광에서 티탄소재 개발 연구" 동력자원연구소, KR-86-1(1986); KR-87-33(1987).
 14. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances" VCH, New York(1989).
 15. C. C. Patel & G. V. Jere, Trans. Metal. Soc. AIME **218**, 219(1960).
 16. 이상순, 이철태, J. of the Korean Ind. & Eng. Chem., **3**(3), 451(1992).
 17. J. F. Elliott & M. Gleiser "Thermochemistry of Steelmaking", Pergamon. Vol. 1, 277(1960).
 18. J. K. Tien & J. F. Elliott, "Metallurgical Treatises", The Met. Soc. of AIME, Warrendale Pa(1981).