

## 국내 부존의 함티탄자철광으로 부터 합성 rutile 및 고순도 철산화물의 제조를 위한 순환 공정

이 철 태 · 유 영 홍\*

단국대학교 공과대학 화학공학과, \*고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1991년 8월 19일 접수)

### Cyclic process for the preparation of synthetic rutile and pure iron oxide from the domestic titaniferous magnetite ore

Chul-Tae Lee and Young-Hong Ryoo\*

Dept. of Chem. Eng. college of Eng. Dankook Univ.

\*Dept. of Chem. Eng. college of Eng. Korea Univ.

(Received August 19, 1991)

#### 요 약

국내 부존의 함티탄자철광으로 부터 천연 rutile 광의 대체를 위한 합성 rutile 의 제조 및 고순도 철산화물을 제조할 수 있는 새로운 공정개발과 아울러 황산암모늄을 황산화제로 사용할 수 있는 새로운 용도개발의 가능성을 조사키 위해 함티탄자철광과 황산암모늄의 반응을 시도하였다. 그 결과 적절한 황산화 반응조건은 반응온도 425 °C, 반응시간 2.5 h, 시료 함티탄자철광에 대한 황산암모늄의 무게비 11.0 그리고 시료 ilmenite 의 입도 -250 mesh 였다. 이 조건에서 얻어진 황산화된 함티탄자철광을 물로 침출시켜 90.4 % 의  $TiO_2$ 와 85.3 % 의 Fe 를 함티탄자철광으로 부터 추출하였다. 이 추출 용액으로 부터 제조된 합성 rutile 의  $TiO_2$  품위는 93.8 % 로서 rutile 과 anatase 의 혼합결정구조 였으며 철산화물은 순도 97.6 % 의  $\alpha-Fe_2O_3$  였다.

**Abstract :** The sulfation of the domestic titaniferous magnetite ore with ammonium sulfate was investigated to find a cyclic process for the production of synthetic rutile and high purity iron oxide and to test the feasibility of ammonium sulfate being an alternative sulfation agent. The proper sulfation conditions were determined to be a temperature of 425 °C, 2.5 hours of reaction time, the weight ratio of ammonium sulfate to titaniferous magnetite : 11, and particle size of titaniferous magnetite : -250 mesh. 90.4 % of  $TiO_2$  and 85.3 % of iron were extracted from the titaniferous magnetite sulfated under these conditions by the water leaching. From the leachate  $TiO_2$  of 93.8 % purity as a mixture of rutile and anatase and  $\alpha-Fe_2O_3$  of 97.6 % purity were obtained.

#### 1. 서 론

금속티타늄 및 철 그리고 이들의 고순도 산화물들은

현대산업에 있어 중요한 무기소재로서 그 수요는 계속 증가되고 있다. 이들 금속 및 그 화합물의 제조에 있어서 철의 경우는 커다란 문제점이 없으나 티타늄

및 그에 관련된 산업에 있어서는 많은 문제점을 안고 있다. 기존의 공업화된 금속티타늄 및 그 산화물의 제조 방법중 가장 획기적인 공정은 염소화법이며 이 염소법에 적절한 원료광물인 금홍석(rutile;  $TiO_2 > 90\%$ )은 세계적으로 그 매장량 부족과 편재로 인해 공급이 크게 부족한 상태에 있다. 그러므로 자원부족 상태에 있는 천연 rutile 광의 대체를 위해 풍부한 부존량을 갖는 티탄철광(ilmenite;  $FeO \cdot TiO_2 : TiO_2 = 40 \sim 60\%$ ) 또는 합티탄자철광(titaniferous magnetite;  $TiO_2 \cong 10 \sim 20\%$ , total Fe  $\sim 50\%$ ) 등의 합티탄자철광물을 대상으로  $TiO_2$  품위를 향상시켜 합성 rutile 을 제조하려는 연구가 세계적인 추세이다. 이에 따라 황산법[1,2], 선택염소법[3,4], 환원법[5,6], 황화법[7,8] 등의 많은 품위향상 공정이 제안되었으며, 우리 국내에서도 국내부존의 합티탄자철광을 대상으로 하는 일련의 연구[9,10]가 이루어진 바 있으나  $TiO_2$ 의 품위가 낮고 상대적으로 품위가 높은 철과의 단체분리가 어려워 아직도 부존자원의 활용을 위한 획기적인 공정이 제안되지 못한 상태에 있다.

현재까지 제안된 이들 공정들은 모두 공해발생 등 각각의 문제점이 많아 공해가 적은 새로운 공정개발이 요구되고 있다. 황산법의 경우에서도 폐산에 의한 심각한 수질오염을 유발시키는 까닭에, 황산을 사용하지 않고 황산염[11,12]이나  $SO_2$ 가스[13,14] 등을 이용한 새로운 황산화 방법의 시도가 이루어진 바 있다. 황산염 등을 이용하는 공정에서 황산암모늄은 그 분해온도가  $230^\circ C$ 로서 대부분의 황산염에 비해 월등히 낮기 때문에 특히 에너지 효율면에서 바람직한 황산화제로서의 사용 가능성을 갖고 있다. 그러나 종래 질소비료로 사용되어온 황산암모늄은 낮은 질소 함유율과 급속한 토양의 산성화를 초래하는 까닭에 비료로서의 사용이 기피되고 있다.

더우기 coke oven gas 중의  $NH_3$ 회수,  $SO_2$ 의 공해 제거, caprolactam 제조공정 등에서 부산물로 다량 생산되어 세계 시장은 공급과잉 상태이다. 그러므로 황산암모늄의 새로운 용도개발은 관련산업의 활성화를 위해 시급히 해결해야할 또 하나의 당면과제이며 이와 관련한 많은 연구[15~17]가 이루어진 바 있다.

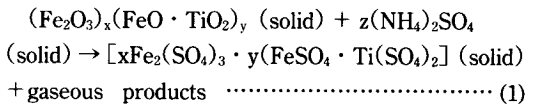
본 연구에서는 황산암모늄을 황산화제로 사용하는 황산암모늄의 새로운 용도개발과 미활용의 국내 부존자원 합티탄자철광의 새로운 활용방안을 찾고자 국내 부존의 소연평도산 합티탄자철광[18,19]을 대

상으로 이를  $(NH_4)_2SO_4$ 로 황산화 분해시키고 황산화된 합티탄자철광으로부터 Ti 및 Fe 분을 분리추출하여 합성 rutile 및 고순도의 철산화물을 제조할 수 있는 무공해의 순환공정을 조사코자 하였다.

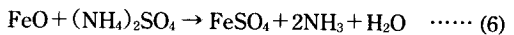
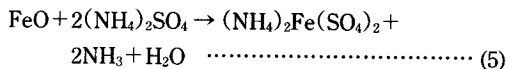
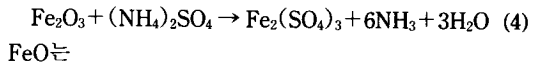
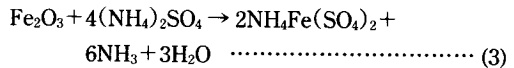
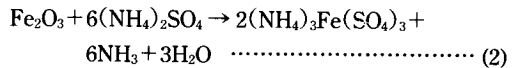
## 2. 이론적 고찰

본 연구에서 황산화 반응은  $(NH_4)_2SO_4$ 를 황산화제로 사용하여 합티탄자철광의 여러성분중 Fe 및 Ti 성분을 황산화시키는 것이다.

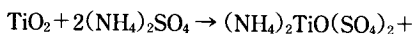
합티탄자철광[ $(Fe_2O_3)_x(FeO \cdot TiO_2)_y$ ] 자체의 열분해[8]에 의하면  $600^\circ C$  이하에서는 열에 의한 다른 성분의 화학적인 조성변화는 거의 기대할 수 없었다. 그리고 실제 광물중 Fe 성분 및 Ti 성분을 제외한 미량성분이 5%에 이르지 못함을 감안할 때  $500^\circ C$  이하에서 합티탄자철광과  $(NH_4)_2SO_4$ 의 총괄반응은 다음 반응으로 표현될 수 있을 것이다.

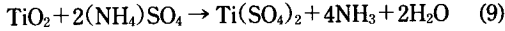
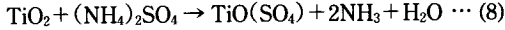
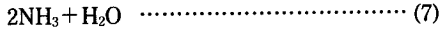


그러나 순수한 철산화물 및  $TiO_2$ 의  $(NH_4)_2SO_4$ 에 의한 황산화 반응을 조사한 연구결과[20,21]에 의하면 반응온도  $300 \sim 400^\circ C$ 의 온도범위에서 그 생성물의 형태는 총괄반응식으로 표현된 생성물의 형태인  $Fe_2(SO_4)_3$  및  $FeSO_4$  또는  $Ti(SO_4)_2$ 로 얻어지지 않았다. 얻어진 생성물의 형태인  $Fe_2O_3$ 의 경우  $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$ ,  $NH_4Fe(SO_4)_2$ 가 되며,  $TiO_2$ 의 경우는  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$  및  $TiOSO_4$  등이 얻어졌으며 그 외에도  $(NH_4)_2SO_4$ 의 자체분해 결과  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 도 얻어지는 것으로 확인되었다. 그러므로 inert 분위기에서  $(NH_4)_2SO_4$ 와 합티탄자철광의 반응에서  $Fe_2O_3$ 는

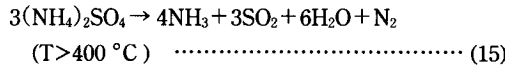
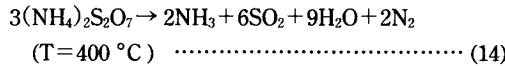
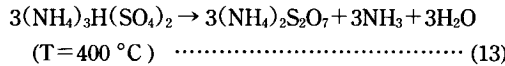
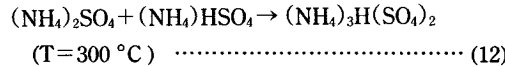
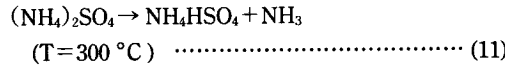
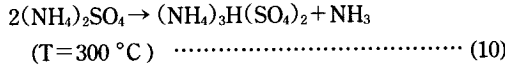


$TiO_2$ 는





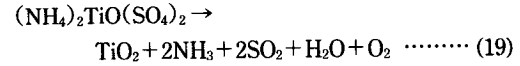
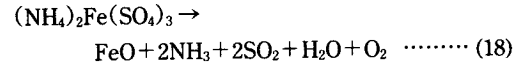
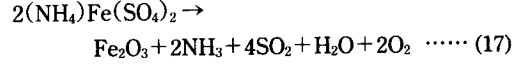
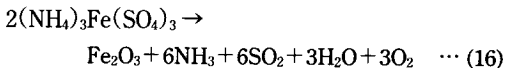
로 황산화되는 것으로 보아야 하며, 이 황산화 과정에서  $\text{SO}_4^{2-}$  및  $\text{NH}_4^+$  가 모두 황산화 과정에 참여하는 점으로 보아  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해가 황산화 반응에 직접적인 영향을 미칠 것이므로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체 열분해는 매우 중요하며, Halstead[22] 및 Nakamura의 연구[23] 결과를 종합하면 다음과 같다.



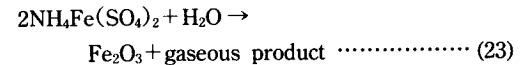
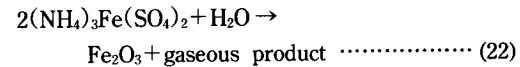
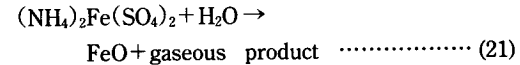
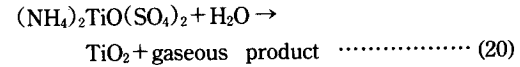
따라서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해과정을 이상의 반응단계로 가정하는 경우 합티탄자철광- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응계에서는 다음과 같은 고찰이 가능할 것으로 본다.

1) 300 °C~450 °C의 온도영역에서는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해에 중간 생성물인  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  등이 반응계에 존재하며, 이들 중간생성물의 형태와 비슷한  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  등이 같이 존재할 수 있을 것이며 이같은 가정에서 metal oxide의 황산화 반응은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분해되어 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 가장 활발할 때 가장 잘 이루어질 것으로 사료된다.

2) ammonium metal sulfate  $[(\text{NH}_4)_x\text{Me}(\text{SO}_4)_y]$ 의 형태로 전화되는 이들 생성물은  $\text{NH}_4^+$ 기가 많을 수록 열에 불안정하므로 반응온도가 높아지는 경우 황산화 생성물이 분해되어 황산화되기 전의 금속 산화물로 되돌아갈 수도 있어 전화율의 감소를 초래할 수 있다.



3)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해시 생성된  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 생성물의 가수분해 반응도 고려할 수 있다.



이들 반응 또한 생성된 ammonium metal sulfate를 metal oxide로 전환케 하므로 전화율 감소의 요인이 될 것이다.

4) 황산암모늄 자체의 열분해반응에서  $\text{NH}_3$ 는 300 °C~400 °C에서 생성 되지만  $\text{H}_2\text{O}$ 는 400 °C 이상에서만 생성된다. 그러므로  $\text{H}_2\text{O}$ 의 생성량이 많아지는 고온일수록 생성물의 가수분해가 용이해져 carrier gas가 없는 경우  $\text{H}_2\text{O}$ 의 분압이 높아져 일정온도 이상의 고온에서 전화율 감소현상이 더욱 커질 것으로 생각된다.

따라서 합티탄자철광을  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 황산화시켜 황산화된 합티탄자철광으로부터 Ti 및 Fe 성분의 효과적인 추출을 위해서는 그 생성물이 물에 용해되기 쉬운 상태인 ammonium metal sulfate로 전화되어야 하며 이를 위해서는 여러 반응조건에 따른 영향 및 적정 반응조건에 설정에 유의하여야 할 것이다.

### 3. 시료 및 실험

#### 3. 1. 시 료

본 실험에 사용한 합티탄자철광 시료는 국내 부존의 소연평도산 합티탄자철광으로 Table 1, Table 2는 이의 성분분석[24] 및 입도분포를 나타낸 것이며 Fig. 1은 이 광물의 X-선 회절분석도이다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Ti 성분은 ilmenite로서 Fe 성분은 he-

matite 와 magnetite 의 광물 형태로 존재하였다. 그리고 황산화제인  $(NH_4)_2SO_4$  는 순도 99.0 % 의 시판용 1 급시약을 사용하였다.

Table 1. Chemical analysis of the domestic titaniferous magnetite ore sample

Comp.	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	20.88	51.58	20.66	0.45	0.17	1.52	0.48	0.55	0.024

Table 2. Sieve analysis of the domestic titaniferous magnetite ore sample

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

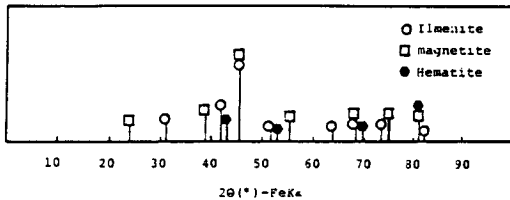


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of the domestic titaniferous magnetite ore sample.

### 3. 2. 실험 장치

본 연구는 황산암모늄의 활용을 위한 연구의 일환으로 이루어진 것으로 황산화 반응장치와 황산화 생성물로부터 Ti 및 Fe 성분의 추출을 위한 장치는 전보 [25]에 사용된 바와 같다.

### 3. 3. 실험 방법 및 분석

105 °C 에서 건조시켜 desiccator 에서 보관한 시료 함티탄자철광 일정량과  $(NH_4)_2SO_4$  를 잘 혼합하여 반응 capsule 에 담아 반응관내의 소정위치에 넣고 N<sub>2</sub> gas 로 inert 분위기를 유지하며 소정온도에서 소정 시간 반응시킨다.

반응이 종료되면 반응관을 밀어 capsule 이 놓여있는 반응관 중심부를 로의 바깥으로 나가게 한다음 실온까지 냉각시킨 후 capsule 속의 반응물을 침출시킨다.

전화율 결정을 위한 침출시 가열하는 경우 용해된 Ti 및 Fe 성분이 가수분해[20,21]되어 불용성이 되는 까닭에 황산화 전화율에 오차를 생기게 하므로 상온의

5 % 황산 용액 300 ml 로 2 시간 동안 침출하였다.

침출 후에 침출용액 전체를 glass filter 로 여과하여 여액과 잔사를 분리한다. 여액중의 Ti 및 Fe 분을 화학분석에 의해 정량하며 반응의 전화율은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{Ti 전화율 (\%)} = \frac{\text{여액중의 Ti 함량}}{\text{함티탄자철광중의 Ti 함량}} \times 100$$

$$\text{Fe 전화율 (\%)} = \frac{\text{여액중의 Fe 함량}}{\text{함티탄자철광중의 Fe 함량}} \times 100$$

## 4. 결과 및 고찰

### 4. 1. 함티탄자철광의 황산화

#### 4. 1. 1. 반응 생성물의 형태

먼저 황산암모늄과 함티탄자철광의 반응계에 생성 가능한 고체상태의 반응 생성물의 형태를 알기 위하여 순수한 철산화물 및 Ti 산화물의 황산화 반응결과[20, 21]를 참고하여  $(NH_4)_2SO_4$  의 양을 광물시료에 대한 무게비로 9.0, 반응시간은 2.0 h 로 고정하고 N<sub>2</sub> gas 의 유량 100 cm<sup>3</sup>/min 의 분위기하에서 반응온도를 300 °C 에서 450 °C 까지 변화시키면서 함티탄자철광과 황산암모늄을 반응시켰다.

각 조건에서 얻어진 반응 생성물을 X-선 회절분석한 결과는 Fig. 2 와 같다. Fig. 2 의 X-선 회절분석도에 나타난 바와 같이  $(NH_4)_2SO_4$  에 의한 함티탄자철광의 황산화 결과 얻어지는 반응생성물의 형태는 반응온도 300 °C 에서는 단지  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  이며 350 °C 에서는  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  와  $(NH_4)Fe_2(SO_4)_3$ , 375 °C 에서는  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  의 무수물 및  $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$  그리고 400 °C 에서는  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  및  $FeSO_4 \cdot Ti(SO_4)_2$  가 얻어져 400 °C 이상에서는 Ti 성분이 황산화된 결과를 나타내고 있다. 그리고 425 °C 이상의 반응온도에서는 400 °C 에서 얻어진  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  및  $FeSO_4 \cdot Ti(SO_4)_2$  외에도  $(Ti_2(SO_4)_2)_3 \cdot (H_2SO_4)_2$  가 생성됨이 확인되었다.

이러한 결과를 순수한 철산화물 및 TiO<sub>2</sub>의 황산화 반응[20,21]에서 나타난 결과와 비교해 보면 약간의 차이가 발견된다. 철분을 기준으로 하는 경우 함티탄자철광의 철분에서는  $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$  가 얻어지지 않았으며 Ti 성분의 경우는 순수한 TiO<sub>2</sub>의 경우 375 °C 에서 얻어지는  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$  가 나타나지 않았다. 이러한 차이점은 함티탄자철광중의 철 및 Ti

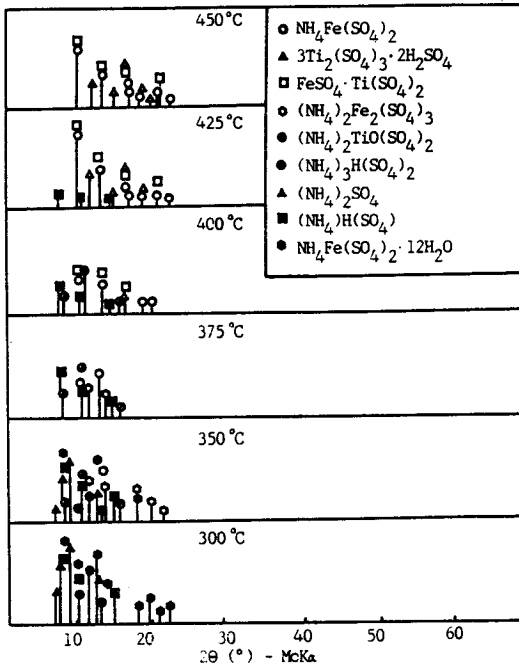
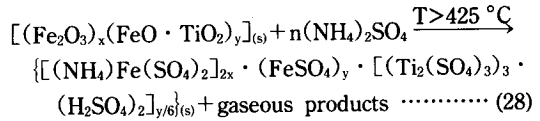
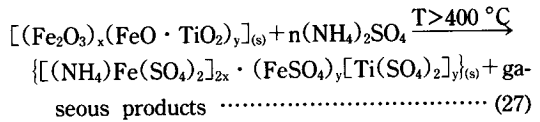
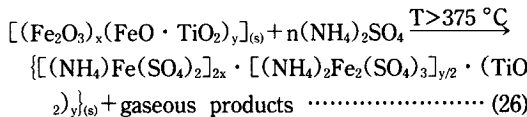
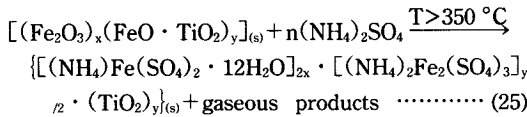
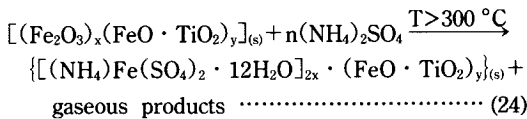


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of the sulfated titaniferous magnetite at various reaction temperatures.

성분이 황산화되기 위해서 광물자체의 분해를 동반해야 하므로 순수한 금속산화물의 경우보다 높은 반응온도가 요구되기 때문으로 생각된다.

따라서 합티탄자철광의 황산화 반응의 과정은 다음과 같이 정성적으로 나타낼 수 있다.



다음의 Table 3 은 반응생성가스를 확인하기 위하여 X-선 회절분석의 경우와 동일한 조건하에서 생성되는 gas 를 확인한 결과로서 이는 가스검지관 및 생성가스를 흡수시켜 화학분석한 결과이다.

Table 3. Analysis of the product gases in the sulfation of titaniferous magnetite with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

produced gases Temp.( °C)	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
300-375	Detected	Detected	-	Detected	Detected
375-400	Detected	Detected	trace	Detected	Detected
425-450	Detected	Detected	Detected	Detected	Detected

Table 3 의 결과에서 나타난 바와 같이 NH<sub>3</sub> gas 는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 의 분해결과 생성 가능한 것이며 X-선 회절분석 결과에서도 알 수 있는 바와 같이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 가 전부 분해되어 잔존하는 것이 없다고 하더라도 생성된 ammonium iron sulfate 의 분해로 인해 300~450 °C 의 전 온도영역에서 잔존 가능할 것이다. 아울러 SO<sub>2</sub> 의 경우도 마찬가지일 것이며 SO<sub>3</sub> 의 경우는 반응초기에는 검출되지 않고 375 °C 이상의 온도에서 존재하는 것으로 확인되었다. 그리고 O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O도 NH<sub>3</sub> 의 경우도 마찬가지로 전 반응온도 영역에서 확인되었다.

이러한 다양한 종류의 반응생성가스는 합티탄자철광과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 의 반응에 의해서도 생성될 수 있겠으나 이들 생성가스의 종류가 Halstead[20] 및 Nakamura[21]가 제시한 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 자체 열분해 과정의 각 온도조건에서 생성되는 가스의 형태와 잘 일치되는 점으로 보아 합티탄자철광의 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에 의한 황산화 반응은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 의 자체 열분해에 직접적인

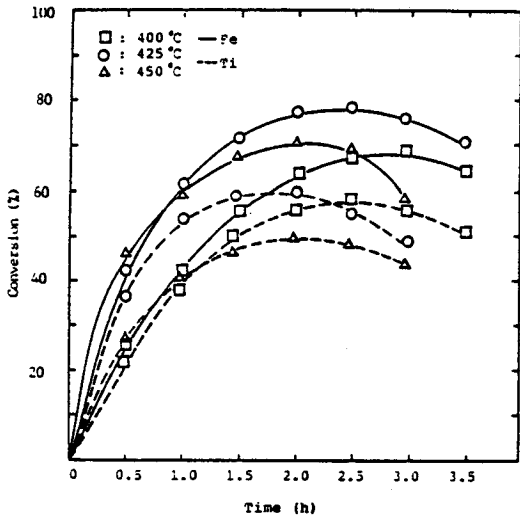


Fig. 3. Effect of reaction temperature and reaction time on the sulfation of titaniferous magnetite. (fixed sulfation conditions : sample ore=1.0 g ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -to-ore weight ratio=9.0 ;  $\text{N}_2$  flow rate=100  $\text{cm}^3/\text{min}$  ; particle size of ore = -140 mesh)

영향을 받는 것으로 사료된다.

#### 4. 1. 2. 반응온도가 전환율에 미치는 영향

Fig. 3 은 함티탄자철광에 대한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  의 무게비 9.0,  $\text{N}_2$  gas 유량 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  의 조건하에서 반응온도를 400°C, 425°C, 450°C 로 변화시키면서 반응시간에 따른 전환율을 조사한 것이다. 여기서 전환율의 결정을 위해 앞서 실험방법에서 언급한 바와 같이 황산화된 함티탄자철광을 물을 사용하여 침출치 않고 5%의 황산용액을 사용하였다. 순수한 물을 침출용매로 사용한 경우에 비해 5%의 황산용액을 사용함으로써 황산화반응 전환율이 2~7% 높게 나타나는데 5%의 황산용액을 침출용매로 사용한 까닭은 다음과 같다. Ti 및 Fe의 황산화 생성물 중에는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 물에 쉽게 용해되는 형태인  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  등이 있는 반면 물에 쉽게 용해되지 않으나 약산에는 잘 녹는  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  가 존재하며 이러한 생성물도 Ti 및 Fe가 황산화된 것이므로 전환율의 결정에 포함되어야 한다. 그리고 5%

황산용액을 사용하는 경우 산화제의 분해효과로 인해 황산화되지 않은 Fe 및 Ti 성분의 용출을 생각할 수 있으나 500°C에서 2시간 동안 가열한 함티탄자철광을 5%의 황산용액 300 ml로 침출시켜 본 결과 Ti 및 Fe 성분이 침출되지 않음을 바탕실험을 통해 확인하였다.

반응온도의 변화에 따른 반응전환율의 전반적인 경향은 Ti 성분 및 Fe 성분 모두 반응온도가 상승함에 따라서 그 전환율도 증가하는 경향을 나타내고 있으며 반응온도가 고온일수록 각각의 조건에서 최고점에 도달하는 시간이 두 성분에 약간의 차이는 있으나 함께 단축되고 있음을 알 수 있다.

그리고 이들의 전환율은 두 성분 다 같이 최고점에 이른 후 그 이상의 시간에서는 다시 전환율이 감소하는 경향을 나타내고 있으며 450°C에서 얻어지는 최고 전환율의 값이 425°C에서 얻어질 수 있는 최고 전환율에 이르지 못하고 있다. 그리고 전체적으로 각각의 동일 조건하에서 얻어지는 전환율은 Ti 성분이 Fe 성분의 전환율에 비해 낮게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

먼저, 반응온도가 높아짐에 따라 각 조건에서 얻어질 수 있는 최고점에 도달하는 시간이 짧아지는 현상은 일단  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해가 진행되어야 함티탄자철광의 황산화가 가능할 것이므로 반응온도가 고온이 될수록  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도가 빨라져 전체반응을 빠르게 진행시킨다. 그리고 고온에서 그 초기 반응속도는 빨라지지만 450°C에서의 최고 전환율이 425°C의 경우보다 낮게 얻어지는 까닭은 앞서 이룬적 고찰에서 언급한 바와 같이 반응온도가 매우 높은 경우 생성된 ammonium metal sulfate 나 metal sulfate의 일부가 황산화되기 전의 metal oxide로 전환되기 때문이다. 아울러 지나친 고온은 황산화를 유리하게 진행시킬 수 있을 것으로 사료되는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 중간 생성물 ammonium hydrogen sulfate 분해를 촉진시키며 이 ammonium hydrogen sulfate의 분해는 반응계에  $\text{H}_2\text{O}$ 의 생성으로 이어져 이  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 반응생성물의 가수분해 (반응식(20)~(24))가 일어나기 때문이다. 일정 반응시간 이후에서 전환율 감소의 원인은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해가 계속 진행되어 반응계에서 ammonium hydrogen sulfate의 양이 감소되는 반면  $\text{H}_2\text{O}$ 의 생성이 많아짐에 따른 가수분해의 가능성이 커질 뿐 아니라 황산화 생성물의 분

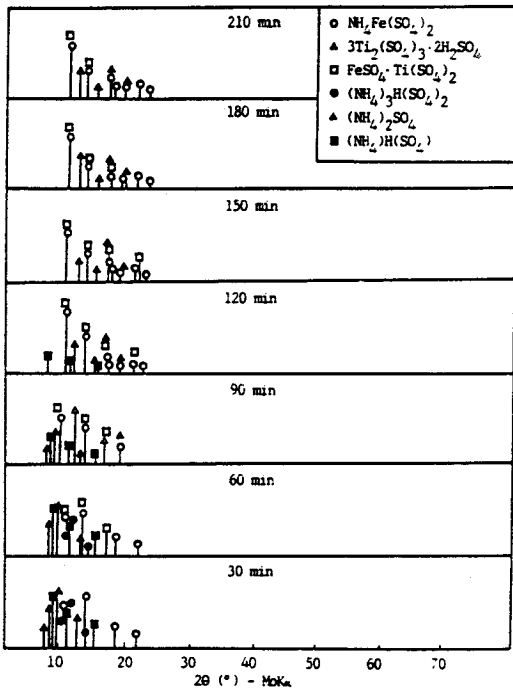


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the sulfated titaniferous magnetite at various reaction times.

해반응이 시간이 경과함에 따라 잔존하는  $(NH_4)_2SO_4$ 의 량이 없어지므로 반응식(16)~(19)에 나타난 바와 같이 반응의 평형상 분해반응이 유리해지기 때문이다.

Fig. 4는 일정 반응시간 이후의 시간경과에 따른 전화율 감소경향에 대해 반응 생성물과의 상관성을 조사하고자 반응온도 425 °C, 함탄자철광 시료 1.0 g에 대한 황산암모늄의 무게비 9.0,  $N_2$  gas의 유량 100 cm<sup>3</sup>/min의 조건하에서 각 시간변화에 따른 고체 생성물의 X-선 회절분석 결과이다.

X-선 회절분석도에서 보면 반응초기부터 반응시간 90 min까지는  $(NH_4)_2SO_4$ 가 충분히 잔존하고 있으며 시간경과에 따라  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  및  $FeSO_4 \cdot Ti(SO_4)_2$  회절선이 증가하여 반응시간 150~180 min에서 가장 많은 회절선이 나타났으나 210 min에서 이들의 회절선이 감소됨을 볼 수 있다. 이러한 사실은 일정시간 이후의 전화를 감소형량과 일치되는 결과라고 볼 수 있을 것이다.

따라서 반응온도의 영향에 대한 이상의 고찰로부터

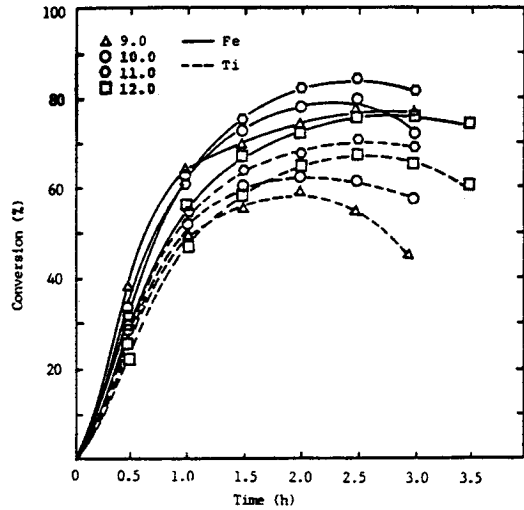


Fig. 5. Effect of  $(NH_4)_2SO_4$  weight ratio to the titaniferous magnetite on the sulfation of titaniferous magnetite.

(fixed sulfation conditions : sample ore = 1.0 g ; reaction temp. = 425 °C ;  $N_2$  flow rate = 100 cm<sup>3</sup>/min ; particle size of ore : - 140 mesh)

함탄자철광의 효율적인 황산화 반응을 위해서는  $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해결과 ammonium hydrogen sulfate의 생성을 용이하게 하여야 하며 아울러  $H_2O$ 가 형성되지 않게 해야 할 것이므로 너무 고온이나 또는 장기간의 반응은 적당하지 못한 것을 알 수 있다.

#### 4. 1. 3. 황산암모늄 무게비의 영향

Fig. 5는  $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 전화율에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도 425 °C,  $N_2$  gas 유량 100 cm<sup>3</sup>/min의 조건하에서 무게비를 9.0에서 12.0까지 변화시키면서 각 시간에 따른 반응전화율을 조사한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Fe 성분 및 Ti 성분 공히 무게비가 증가함에 따라 반응 전화율도 증가하여 무게비 11.0에서 두 성분 공히 가장 높은 전화율이 나타났으며 그 이상의 무게비 12.0에서는 오히려 전화율이 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 결과는 alunite의 황산화에 대한 연구[26]에서도 보여지는 동일한 현상으로서 이는  $(NH_4)_2SO_4$

와 합티탄자철광의 반응에 대한 화학적 평형에 관계된 것이 아니라 본 반응계의 실험장치상의 이유로 나타나는 현상이다.

즉, capsule 내에 황산암모늄의 량이 많아짐에 따라 반응물의 층이 두꺼워져 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 분해 중간 생성물인 ammonium hydrogen sulfate의 생성(반응식 (10), (11))시 생성되는 NH<sub>3</sub>가 capsule 바깥으로 잘 배출되지 못하게 된다. 그 결과 반응의 평형상 황산화 반응을 주도하는 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 용이하지 못하므로 반응의 전화율도 영향을 받게 되는 것이다.

따라서 이상의 실험결과로 부터 본 실험장치의 반응계에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 량은 합티탄자철광의 무게에 대한 무게비로서 11.0 이 적합할 것으로 사료된다.

4. 1. 4. N<sub>2</sub> gas 유량의 영향

Fig. 6 은 carrier gas 인 N<sub>2</sub> gas 유량이 반응 전화율에 미치는 영향을 조사한 것이다. Fig. 6 에 나타난 바와 같이 Fe 성분 및 Ti 성분 공히 N<sub>2</sub> gas 의 유량이 50 cm<sup>3</sup>/min 에서 100 cm<sup>3</sup>/min 으로 증가됨에 따라 반응의 전화율 및 반응의 속도가 증가되어지며, 반응온도 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 량에 대한 영향에서 검토한 바와 같이 일정 반응시간 이후에는 다시 전화율이 감소되는 경향을 나타내었다. 그러나 유량이 더욱 증가된 200~300 cm<sup>3</sup>/min 의 조건에서는 오히려 그 전화율이 100 cm<sup>3</sup>/min 에서의 경우보다 낮은 전화율을 나타낼 뿐 아니라 이조건 하에서는 앞서의 여러 실험에서 관찰되었던 일정시간 이후의 전화율 감소 경향이 나타나지 않았다. 이러한 결과들은 앞서 언급한 바와 같이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 분해 중간생성물 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 합티탄자철광의 황산화속도 및 그 전화율에 직접적인 영향을 주고 있음을 나타내는 것이다. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 자체분해에서 ammonium hydrogen sulfate의 생성은 반응식 (10), (11), (12)로 나타내어지며 이 반응의 평형은 생성되는 NH<sub>3</sub>가 계속 제거될 수 있다면 ammonium hydrogen sulfate의 생성쪽으로 진행되게 되는 것이다.

그러나 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 분해는 ammonium hydrogen sulfate의 생성으로 끝나지 않고 생성된 ammonium hydrogen sulfate는 NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등으로 분해되며

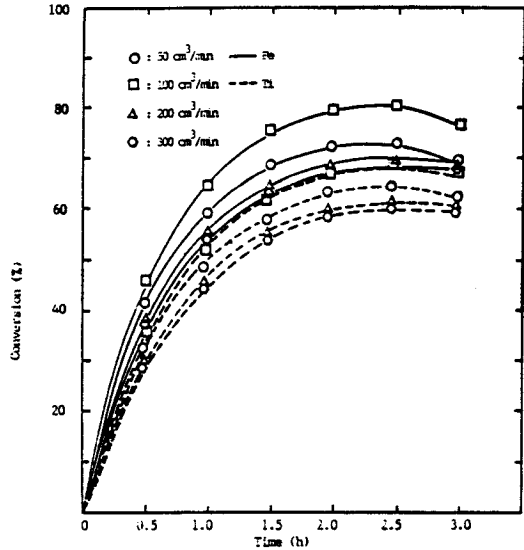
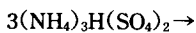
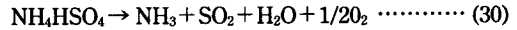
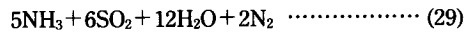


Fig. 6. Effect of N<sub>2</sub> gas flow rate on the sulfation of titaniferous magnetite. (fixed sulfation conditions : sample ore=1.0 g ; reaction temp. =425 °C ; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-to-ore weight ratio =11.0 ; particle size of ore : -140 mesh)



이 경우 NH<sub>3</sub> 및 SO<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 생성량이 많은 H<sub>2</sub>O는 생성물의 가수분해 반응 등으로 전화율 감소의 원인이 될 수 있다. 즉, N<sub>2</sub> gas 유량이 어느 범위내에서는 ammonium hydrogen sulfate 생성을 유리하게 하겠으나 지나치게 많은 유량은 생성가스를 빠르게 반응관 밖으로 배출함으로써 생성된 ammonium hydrogen sulfate의 분해를 촉진시키게 되는 것이다. 이러한 반응기구는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 분해를 다음과 같이 간단한 비가역 연속반응(irreversible reaction in series)으로 볼 수 있다.



Where, A ; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

R ; ammonium hydrogen sulfate, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 및 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>

S ; decomposition gases, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> etc.



이 경우 중간생성물인 R의 최대 농도는,

$$\frac{C_{R, \max}}{C_A} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) k_2 / (k_2 - k_1)$$

로 표현되며 중간생성물 R이 최대가 되는 것은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 ammonium hydrogen sulfate로 되는 속도 (속도상수 k<sub>1</sub>)와 ammonium hydrogen sulfate가 최종 분해생성가스로 되는 속도 (속도상수 k<sub>2</sub>)의 함수이며 N<sub>2</sub> gas의 유량은 생성가스를 밖으로 배출시키는 역할을 하므로 이들 속도에 영향을 미치게 되며 이 ammonium hydrogen sulfate가 최대가 되는 조건에서 함티탄자철광의 황산화가 가장 용이할 것이다. 그러므로 N<sub>2</sub> gas 유량의 영향에 있어서는 N<sub>2</sub> gas의 유량 50 cm<sup>3</sup>/min의 경우보다 증가된 100 cm<sup>3</sup>/min의 경우 그 유량이 그렇게 크지 않은 관계로 많은 량의 생성가스를 purge시키지 않아 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 유리하여 반응 전화율이 증가되었다. 그러나 유량이 200~300 cm<sup>3</sup>/min로 많아지면 반응계의 생성가스 배출효과가 너무 커서 ammonium hydrogen sulfate의 분해속도 (속도상수 k<sub>2</sub>)가 빨라져 반응계 내의 ammonium hydrogen sulfate 농도가 낮아지므로 전체 전화율은 N<sub>2</sub> gas의 유량이 100 cm<sup>3</sup>/min인 경우보다 낮아지게 된다. 그러나 N<sub>2</sub> gas의 유량이 200~300 cm<sup>3</sup>/min의 경우는 분해 생성가스의 배출효과가 큰 까닭에 NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> gas의 배출과 아울러 H<sub>2</sub>O도 purge시켜 버리므로 H<sub>2</sub>O에 의한 가수분해가 생길 수 없으며 최고전화율에 이르는 일정시간 이후의 전화율 감소현상은 나타나지 않는 것이다.

따라서 이상의 고찰로부터 carrier gas인 N<sub>2</sub> gas의 유량은 본 실험장치의 반응계에서는 중요한 반응변수였으며 본 반응계에서는 그 유량을 100 cm<sup>3</sup>/min으로 유지하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

4. 1. 5. 함티탄자철광의 입도의 영향

Fig. 7은 함티탄자철광의 입도가 반응 전화율에 미치는 영향을 조사한 것이다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 두 성분 공히 광물시료 입자크기가 작을수록 전화율은 증가하며 Ti 성분의 경우는 입도의 영향이 매우 큼을 알 수 있었다. 여기서 주목해야할 현상은 시료입도가 250/270 mesh보다 더 미세한 경우이다. 앞서 반응온도, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 양 및 N<sub>2</sub> gas 유량 등 실험전반에 걸쳐 동일 조건하에서 진행된 황산화 반

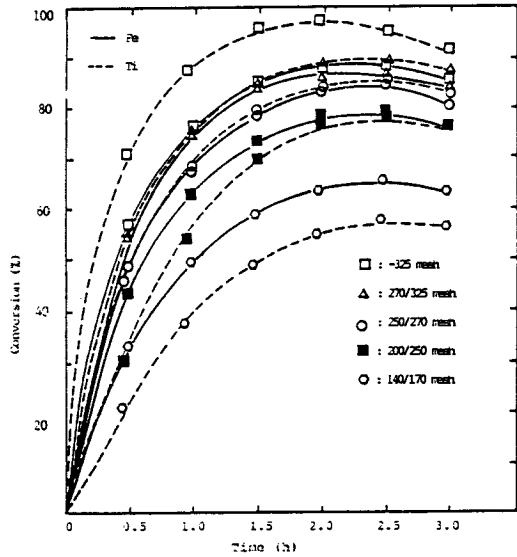


Fig. 7. Effect of particle size of sample ore on the sulfation of titaniferous magnetite. (fixed sulfation conditions : sample ore=1.0 g ; reaction temp.=425 °C ; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wt. ratio=11.0 ; N<sub>2</sub> flow rate=100 cm<sup>3</sup>/min)

응에서 결정된 Ti 성분의 황산화 전화율은 언제나 Fe의 전화율보다 낮은 값을 나타내었다. 그러나 시료 함티탄자철광의 입자크기가 250/270 mesh의 경우보다 작아진 조건하에서 Ti 성분의 전화율은 Fe 성분의 전화율보다 크며 이 광물시료의 입자가 작아질수록 이들 전화율의 그 차이는 더 크게 벌어져 -325 mesh의 크기에서는 반응시간 2.5 h를 기준으로 하는 경우 Fe 성분의 전화율 89.7%에 비하여 Ti 성분의 전화율은 96.3%에 이를 수 있었다.

함티탄자철광의 입자크기가 작은 경우 그 전화율이 Ti 성분의 경우가 Fe 성분에 비해 증가되는 현상은 함티탄자철광의 광물조직 자체에 기인한다.

즉 함티탄자철광에 있어 Ti 성분의 대부분이 TiO<sub>2</sub>의 형태로 철산화물의 하나인 FeO(wuestite)와 미세한 섬유조직으로 결합하여 ilmenite로 형성된 까닭에 이의 물리화학적 분해가 용이치 않은 반면에 FeO 외에 나머지 철분은 FeO<sub>3</sub>(hematite) 형태로서 ilmenite와는 분리된 상태로 황산화된다.

그러므로 광물시료의 입도가 +250 mesh의 조건

에서는 입도에 따른 -250 mesh 의 미세한 입자의 경우 ilmenite 입자의 분쇄효과로 인해 TiO<sub>2</sub> 의 황산 암모늄에 대한 접촉면적이 커지게 되므로 Ti 성분의 황산화효과는 크게 증대되는 것으로 사료된다.

그러므로 광물시료의 입도는 황산화 전화율에 비교적 큰 영향을 미치고 있으며 200/250 mesh 의 경우 그 전화율이 저조한 편이나 250/270 mesh 의 경우는 두 성분 공히 80% 이상의 전화율을 얻을 수 있었다.

따라서 본 실험은 함티탄자철광의 유효성분중 특히 Ti 성분의 추출이 목적하는 바이므로 광물시료의 입도는 최소한 -250 mesh 로 하여야 할 것으로 사료된다.

4. 1. 6. O<sub>2</sub> 의 영향

본 황산화 반응에서는 N<sub>2</sub> gas 를 carrier gas 로 사용하여 반응관을 inert 분위기로 하지 않아도 된다면 air 를 carrier gas 로 사용할 수 있으므로 그 가능성을 검토하기 위해 N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 의 유량을 각각 100 cm<sup>3</sup>/min 로 하여 전화율을 비교하였다. 그 결과 ilmenite 의 경우 [27]와 마찬가지로 N<sub>2</sub> 기류하에서나 O<sub>2</sub> 기류하에서나 양성분 모두 최고 전화율에 이르는 시간이 동일하였고 전화율에서도 큰 차가 없었다. 이러한 결과로부터 본 황산화 반응에서 산소의 존재는 반응에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 따라서 본 황산화 반응에서는 N<sub>2</sub> gas 로서 inert 분위기로 하여줄 필요가 없으므로 공기를 carrier gas 로 사용할 수 있을 것이며 이는 공업적으로 매우 중요한 결과이다. 이상의 실험결과로부터 황산화 반응의 최적 조건은 반응온도 425 °C, 반응시간 2.5 h, 무게비 11.0, 시료입도 -250 mesh 로 결정하였으며 이후 TiO<sub>2</sub> 와 Fe 산화물의 제조실험에 이 조건을 적용하였다.

4. 2. Ti 와 Fe 성분의 분리 및 합성 rutile 과 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 제조

국내 부존의 함티탄자철광이 티타늄 자원으로서의 활용 가능성은 황산화반응과 침출과정을 통해 얻어진 Ti 및 Fe 함유용액으로부터 이 두 성분을 어떻게 효과적으로 분리할 수 있는가에 달려 있다.

저자는 이러한 Ti 및 Fe 성분의 분리와 관련하여 두 성분 함유 수용액의 pH 를 조절함으로써 Fe 성분은 이온 상태로 Ti 성분은 수산화물의 상태로 만들어 분리할 수 있는 방법을 티탄철광(ilmenite)에 적용하

여 조사한 바 있다. ilmenite 에 적용한 전보[25]의 결과에 따르면 Ti-Fe-H<sub>2</sub>O 계에서 전위차(E)의 값에 따라 다르기는 하지만 E=O 를 기준으로 하는 경우 pH=1.2~pH=3.0 사이에서 Fe 성분은 Fe<sup>2+</sup> 이온 상태로 Ti 성분은 수산화물의 상태로서 안정하다. 그러므로 용액중 Fe<sup>3+</sup> 를 모두 Fe<sup>2+</sup> 로 환원시킨 다음 가열하여 Ti 성분의 가수분해를 유도하면 Ti 와 Fe 성분의 분리가 가능케 된다. 그러므로 본 연구의 함티탄자철광의 경우에도 이러한 방법을 적용하여 합성 rutile 및 철산화물을 제조코자 하였다.

다음의 Table 은 함티탄자철광의 황산화 및 침출과정을 통해 얻어진 Ti 및 Fe 함유용액을 성분 분석한 것이다.

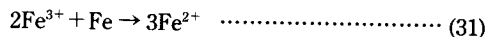
Table 4. Concentration of components in leachate

Comp.	Ti	Fe	Mg	Ca	V	Mn
mg/l	113.0	443.5	8.5	3.1	2.2	3.1

그러나 이 침출액은 5% 의 황산용액으로 침출시킨 까닭에 pH 값이 0.4 로서 Ti 및 Fe 성분의 분리에 적절한 pH 는 1.65 로서 적절할 것이다.

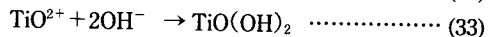
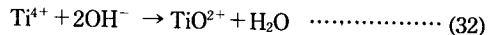
어느 경우를 선택하느냐 하는 것은 공정의 경제성의 문제이다. 여기서의 침출용액은 pH=0.4 이므로 이 용액에 황산화 반응에서 발생하는 NH<sub>3</sub> 를 흡수시켜 pH 를 1.5~1.7 로 조정하였다.

그리고 철조각을 이용하여 Fe<sup>3+</sup> 를 Fe<sup>2+</sup> 로 환원시킨다음



용액은 100 °C 로 가온하여 Ti 성분을 가수분해 함으로서 Ti 수산화물 침전을 얻을 수 있었다.

이 경우 반응기구는 아직 완전히 밝혀져 있지 않으나 Mironov[28]에 따르면 다음의 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.



이 침전물을 여과세척 건조시켜 900 °C 에서 소성시킨 결과 TiO<sub>2</sub> 함량 93.8% 의 인공 rutile 을 얻을 수 있었다. 그리고 이 Ti 수산화물 침전을 분리여과시킨후 남은 여액 중에는 Fe<sup>2+</sup> ion 이 다량 함유되어 있으므로 이 여액에 황산화 공정에서 발생하는 부산 가스 NH<sub>3</sub> 를 공기와 함께 도입함으로서 Fe(OH)<sub>3</sub> 형태의 수산화물 침전을 얻었다.

이 침전물을 여과 세척 한뒤 건조시켜 650 °C 에서 소성시켰다. 그 결과 순도 97.6 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 얻을 수 있었다.

### 5. 공정에 대한 검토

이상의 실험결과로부터 함티탄자철광은 황산암모늄에 의해 황산화 되어지며 물을 용매로하는 침출에 의해 90.4 % Ti와 85.3 %의 Fe가 광물로부터 추출되었다. 그리고 이 추출액으로부터 93.8 %의 TiO<sub>2</sub>와 97.6 %의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 얻을 수 있었다. 이러한 연구를 본 ilmenite를 대상으로 하는 기존의 공정과 비교해 보면 다음과 같다.

- 1) 황산법의 경우 고농도 황산(90% 이상)을 사용하여 산침출에 의해 유효성분을 추출하므로 폐산에 의한 심각한 공해문제를 야기하는 문제점을 안고 있으나 본 연구의 공정은 황산화 공정이 선행되기는 하나 유효성분의 침출에 사용되는 용매가 물이라는 점과 침출온도가 상온에서 이루어지며 아울러 황산화 공정에서 발생되는 NH<sub>3</sub> gas를 철

산화물의 제조에 사용할 수 있고 또한 황산화 반응의 분위기를 inert 분위기로 해줄 필요가 없으며 철산화물을 얻고난 최종여액은 황산화 생성물의 침출에 순환사용이 가능할 것이므로 무공해의 공정이며 경제성이 높은 공정이 될 수 있다.

- 2) 염소화 공정 및 황화 공정과 비교해 볼 때 두 공정은 환원제가 필요하며 그 반응온도 또한 750 °C 이상이어야 한다. 더구나 황화법의 경우 약산에 의한 침출과정이 필요하다. 그러나 본 공정은 400 °C의 비교적 저온에서 진행될 뿐 아니라 환원제가 소요되지 않으며 침출을 위한 산 또는 알카리가 필요없다. 이같은 비교와는 별도로 본 공정은 황산화제로서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 새로운 용도개발을 기대할 수 있으므로 이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 부가가치를 증대시켜 관련산업의 원가절감 및 활성화를 기대할 수 있다. Fig. 8은 이와 같은 이상의 결과를 바탕으로 제시해 볼 수 있는 국내 부존 함티탄자철광으로부터 인공 rutile 및 고순도 철산화물의 제조를 위한 가상적인 순환 공정도이다.

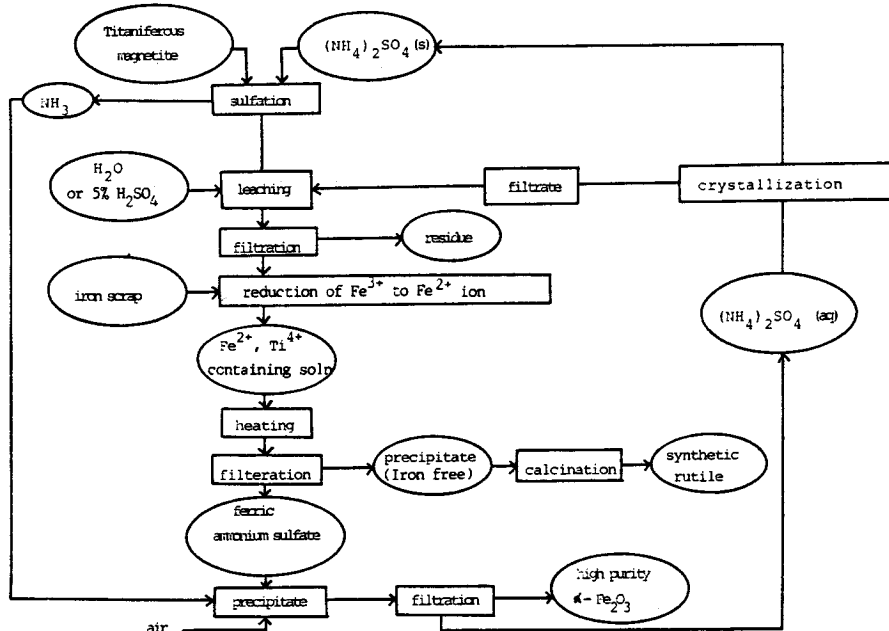


Fig. 8. Proposed cyclic process for the production of synthetic rutile and high purity iron oxide from the domestic titaniferous magnetite.

## 6. 결 론

1. 함티탄자철광의 황산화에 직접적인 영향을 미치는 것은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  의 분해 과정이며 중간 생성물 ammonium hydrogen sulfate 의 생성이 반응전화율에 가장 큰 영향을 미친다.
2. 생성물은  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  의 형태로 얻어진다
3. 본 황산화 반응의 적정조건은 반응온도  $425^\circ\text{C}$ , 반응시간 2.5 h,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  무게비 11.0, 시료입도 -250 mesh 이었으며  $\text{O}_2$  분위기에서나  $\text{N}_2$  분위기에서나 전화율에 큰 차이가 없다.
4. 위 조건에서 얻어진 황산화 생성물을 물로 침출함으로써 90.4% 의 Ti, 85.3% Fe 가 추출되었다.
5. carrier gas 의 유량은 반응에 영향을 주며, 반응 capsule 내부의 생성가스를 적절히 purge 시킬 수 있는 유량의 선택이 중요하다.
6. 황산화된 용액중의  $\text{Fe}^{3+}$  이온을  $\text{Fe}^{2+}$  이온으로 환원시키는 경우 pH=1.65 의 조건에서 Ti 를 가수분해시키는 경우 Fe 와 Ti 성분이 효과적으로 분리되었다.
7. 이상의 분리조건에서 얻어진 최종 생성물은 93.8%  $\text{TiO}_2$  이며 그 결정구조는 rutile 및 anatase 의 혼합형태였으며 철산화물은 순도 97.6% 인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  였다.

## 감사의 말

본 연구는 1989년 한국과학재단의 목적 기초 연구지원을 받아 이루어진 것입니다. 당 재단에 대해 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Barksdale, J. Titanium its occurrence, chemistry and Technology, Ronald press co., New York, 213 - 223 (1966).
2. Judd, B. P. and Palmer, E. R., Proc. Aust. Inst. Min. Metal, **247**, 23 (1973).
3. Doraiswamy, L. K., Bijawat, H. C. and Kunte, M. V., Chem. Eng. Progress, **55**(10), 80 (1959).
4. Neurgaonkar, V. G., Gorkan, A. N. and Joseph, K., J. Chem. Tech. Biotechnol, (36), 27 (1986).
5. Yamada, S., Ind. Minerals, **1**, 33 (1976).
6. Kahn, J. A., J. Met. **33** (July, 1984).
7. Heister, N. K., Liston, E. M. and Georz, D., Light Metals proc., 103rd AIME Annual Meeting, **2**, 401 (1974).
8. 이철태, 유영홍, 화학공학, **21**(3), 175(1983), **22** (4) 181 (1984).
9. 한국동력자원연구소 연구보고서 KR-86-12, I (1984), II(1984), III(1986).
10. 이철태, 유영홍, 화학공학, **24**(1), 73 (1986), **24** (2), 137 (1986).
11. Takimoto, Y. and Hattori, H., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. sect., **58**, 654 (1955).
12. Thomsen, A. M., U. S. Pat. 3042492, (July 3, 1962).
13. Elger, G. W., Wright, J. B., Tress, J. E., Bell, H. E. and Jordan, R. R., U. S. Bur. Min., R. I. 9002, 24 (1986).
14. Kim, D. S. and Im, S. J., AIME Meeting, New Orleans, L. A., March 15, (1986).
15. Chernov, R. V. and Kovzum, I. G., Zh. Prikl. Khim., **47**(9), 1910 (1974).
16. Veltman, H., Pellegrimi, S. and Mackiw, V. N., J. Metals, **19**(2), 21 (1967).
17. Scott, W. D. and Cattell, F. C. R., Atoms. Environ., **14**(2), 307 (1979).
18. 노해룡, 조정하, 황선국, 김준부, 김갑성, 국립지질조사소, 대전시험소, 광물시험보고 제 4 호 (1964).
19. Pressler, Jean W., Field Trip Report & Mine Examination of Soyonpyong-do Titaniferous Magnetite Deposit, 4 (1962).
20. Lee, C. T. and Ryoo, Y. H., J. Inst. Ind. Tech., Korea Univ., **21**, 95 (1985).
21. 홍성완, 이철태, 유영홍, 화학공학, **27**(2), 176 (1989).
22. Halstead, W. D., J. Appl. Chem., **20**, 129 (1970).
23. Nakamura, H., Hara, Y. and Osada, H. J., Chem. Soc. Japan, (5) 706 (1980).
24. J. I. S. M 8311 ; M 8312 ; M 8314 ; M 8315 ; M 8316 ; M 8317 ; M 8318 ; M 8319.
25. 이철태, 유영홍, 화학공학, **28**(4), 480 (1990).

26. 이철태, 남궁연, 유영홍, **26**(3), 295 (1988).  
27. Lee, C. T. and Sohn, H. Y., Ind. Eng. Chem. Res. **28**, 1802 (1989).  
28. Mironov, N. N., Tr. Po. Khim. i. Khim. Tekhnol., 85 (1963), Chem. Abs., **60**, 8870 (1964).