



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월18일
(11) 등록번호 10-1728287
(24) 등록일자 2017년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 7/06 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 7/066 (2013.01)
C01G 23/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7003208
(22) 출원일자(국제) 2013년07월05일
심사청구일자 2016년02월04일
(85) 번역문제출일자 2016년02월04일
(65) 공개번호 10-2016-0022933
(43) 공개일자 2016년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/064325
(87) 국제공개번호 WO 2015/000535
국제공개일자 2015년01월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040111000 A
KR1020090037568 A
JP04639029 B

(73) 특허권자
오토텍 (핀랜드) 오와이
핀랜드 에프아이-02230 에스벤 라우하란뵽스토 9
(72) 발명자
아디푸리 앤드류
독일 60388 프랑크푸르트 폴크스하우스슈트라쎄 11-13
가자피 에드가르
독일76137 카를스루에 로젠백 13
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이진홍

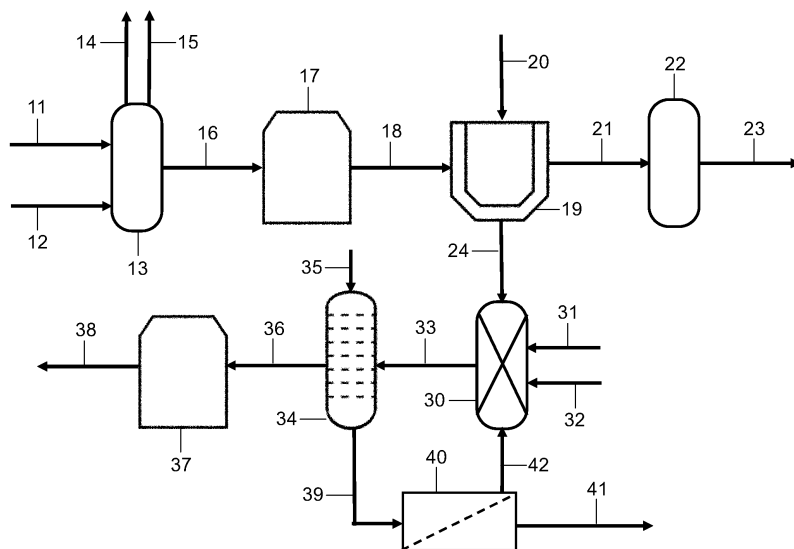
(54) 발명의 명칭 적토 정화 방법 및 플랜트

(57) 요약

적토 정화 방법은,

1. 적토를 환원된 재료로 환원시키는 단계, 및
2. 상기 환원된 재료를 철 산화에 적합한 촉매의 존재하에서 산소-함유 가스에 의해 횡단시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 49/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적토 정화 방법으로서,

1. 적토를 800 내지 1500℃의 온도에서 환원된 재료로 환원시키는 단계, 및
2. 상기 환원된 재료를, 철 산화에 적합한 촉매의 존재하에서 산소-함유 가스에 의해 횡단시키는 (traversing) 단계

를 포함하는, 적토 정화 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

단계 1 은 수소, 적어도 하나의 탄화수소, 일산화탄소 및/또는 석탄을 함유하는 환원제의 연속 또는 불연속 첨가 하에서 발생하는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 2 에서 촉매로서 아민 화합물이 사용되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

단계 2 에서 상기 아민 화합물의 함량은 환원된 재료와 촉매의 혼합물의 전체 질량에 기초하여 0.5 내지 3 중량 % 인 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

산소-함유 가스로서 공기가 사용되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 2 는 75 내지 95℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 2 에서 상기 산소-함유 가스가 2 내지 20 Nl/분의 유동 속도로 상기 환원된 재료에 유입하는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 1 이전에 상기 적토는 세척수로 세척되어서, 세척된 진흙이 얻어지는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

세척수로서 음료수 또는 해수가 사용되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 세척수는 30 내지 60℃의 온도를 가지는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 세척수는 0.01 내지 0.1 l(H₂O)/kg(적토)의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

세척은 1 내지 5 시간(들)의 기간 동안에 실시되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 2 이전에 적토가 건조 단계를 거치는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 건조 단계는 80 내지 130 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 건조 단계에 이어서, 산화 철이 생성물의 혼합물로부터 침출되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

침출된 상기 산화 철이 고체-액체 분리에 의해서 수상(aqueous phase)으로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 고체-액체 분리에 의해서 얻어진 액체가 단계 2 로 공급되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 2 이후에 생성물의 혼합물이 건조되는 것을 특징으로 하는 적토 정화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적토(red mud) 정화 방법 및 그러한 방법을 수행하기 위한 플랜트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 적토는 알루미늄 광석인 보크사이트(bauxite)로부터 알루미늄 생산시의 폐기물이며, 상기 알루미늄 광석은 주로, 알루미늄 광물 깁사이트(gibbsite)(하이드라질라이트(hydrargillite), γ -Al(OH)₃), 베마이트(boehmite) (γ -AlO(OH)), 다이어스포어(diaspore)(α -AlO(OH)) 그리고 또한 산화 철들인 적철석(赤鐵石, hematite(Fe₂O₃))과 침철석(針鐵石, goethite), 점토 광물 카올리나이트(kaolinite) 및 소량의 아나타제(anatase)형 산화 티타늄(TiO₂)으로 구성된다. 가장 중요한 생산 국가로는 호주, 중국, 브라질, 기니, 자메이카 및 인도가 포함된다. 추출된 보크사이트의 약 95%로부터 알루미늄이 생산된다.

[0003] 보크사이트로부터 알루미늄의 생산은 칼 요셉 베이어(Carl Josef Bayer)에 의해 개발된 베이어 공정에 따라서 실시된다. 이러한 공정은 미세하게 분쇄된 보크사이트 내에 함유된 수산화 알루미늄이 상승된 온도에서 수산화 나트륨 용액 내에서 쉽게 용해될 수 있다는 사실을 이용한다. 그러므로, 미세하게 분쇄된 보크사이트는 상승된 압력(5 내지 8 바(bar)) 및 160 내지 200℃의 온도에서 농축된 수산화 나트륨 용액과 혼합된다. 다음 반응이 일어난다:

[0004] $\text{보크사이트} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{Fe}_2\text{O}_3$

[0005] 여기서 미용해 잔류물을 함유하는 알루미늄산 나트륨 용액이 얻어진다. 이들 잔류물, 소위 적토가 예를 들어 여과에 의해 분리된다. 그 후, 희석 알루미늄산염 가성소다(lye)로부터 수산화 알루미늄이 침전될 수 있고 알루미늄을 얻기 위해서 1000℃ 초과 온도에서 소성화(fired)될 수 있다.

[0006] 적토는 주로, 산화 철 및 산화 티타늄뿐만 아니라 다양한 규산 화합물로 구성되며, 함유된 수산화 철(III)에 의해 그의 특징적인 적색 컬러를 받아들인다. 사용된 보크사이트의 품질에 따라서, 고가의, 예를 들어 열대지방의 보크사이트의 경우에는 생산된 알루미늄의 톤당, 1 내지 1.6 톤의 적토가 얻어지며, 유럽산 보크사이트의 경우에는 심지어 3.2 내지 3.7 톤의 습성(moist) 적토가 얻어진다. 결과적인 매립 비용은 전체 알루미늄 생산 비용의 약 5%에 달한다.

[0007] 적토의 조성물에 대한 세심한 검토로 그 조성물이 20 내지 65 중량%의 Fe₂O₃, 10 내지 27 중량%의 Al₂O₃, 5 내지 25 중량%의 TiO₂, 8 내지 10 중량%의 CaO, 4 내지 20 중량%의 SiO₂, 1 내지 2 중량%의 MgO 및 2 내지 8 중량%의 Na₂O로 구성되며 보크사이트의 광물학적 조성뿐만 아니라 베이어 공정의 개별적인 공정 매개변수에 의존한다는 것이 드러났다.

[0008] 고 알칼리성 진흙(mud)은 추가의 예방조치 없이 폐기되거나 강으로 배출되었으며, 이는 환경에 상당한 부담을 초래했다. 오늘날, 진흙은 일반적으로 분산체(dispersion)로서 제공되는 수산화물 및 규산염이 대부분 안정화될 때까지 밀봉된 매립지에 저장된다. 누출된 수산화 나트륨 용액은 재사용되며, 매립지는 모래와 흙으로 덮여지고 재경작된다(recultivated). 적토 폐기시 단기 위험성은 주로, 가성 수산화 나트륨 용액의 높은 함량에 기초한다. 장기 유해성은 독성의 중금속 함량으로부터 초래되며, 이는 보크사이트의 근원 및 형태에 의존하며, 특히 불화물, 비산염, 크롬산염 및 바나듐산염과 같은 음이온으로서 제공되는 독성 성분은 진흙으로부터 세척되어 없어진다.

[0009] 알루미늄의 생산시 대량 적토의 문제점은 소위, 코론타르 재앙(Kolontar catastrophe)의 예에서 특히 명백하게 드러났다. 2009년 10월 4일에, 코론타르 근처의 댐 붕괴의 결과로써 700,000 내지 1,000,000 m³의 적토가 아이카(Ayka) 소재의 헝가리 마을에 있는 알루미늄 공장의 저장소로부터 이탈하여 다른 여러 마을 중에서도 40 km²의 구역을 범람했다. 진흙 유출의 결과로써 10명이 사망했고 150명이 부상당했다.

[0010] 적토가 생태학적으로 의심스럽지만, 적토는 또한, 유용한 생성물, 특히 티타늄 조성물을 함유한다. 현재 관행적인 적토의 폐기물 투기로 인해서, 이러한 유용한 생성물이 어떠한 추가 활용이 쉽지 않다.

[0011] 그러므로 지금까지, 적토로부터 유용한 재료를 얻기 위해서 다양한 기술들이 시험되어왔다. 그와 같은 기술은 자기 분리기에 의한 철의 후속 회수와 함께 건조된 적토를 환원하는 것이다(참조. S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyasy, *Review innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and*

allied industries resources, Conservation and Recycling, 48, 2006, pages 301 to 314).

- [0012] 또한, 상기 문헌으로부터 공지된 것은 예비-환원 없이 적합한 노(예를 들어, 고로(blast-furnace shaft)) 내에서 적토를 용융시키는 것이며, 그에 의해서 선철과 시멘트 산업용 알루미늄 클링커(clinker)가 1600 내지 1700 °C에서 얻어진다(참조. F.P. Piga, L. Stoppa *Recovering metals from red mud generated during alumina production*. JOM, 45(11), 1993, pages 55 to 59; R. Kumar, S. Srikanth, P. Ramachandrarao, L. I. Leontiev, A. I. Kholkin, V.V. Belove, editors. *Phase stability in the Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂CO₃-C system and its implications in the processing of red mud*. Metallurgy of nonferrous and rare metals, 2002, pages 137 to 53; R. Kumar, J. P. Srivastava, J.P. Premchand. *Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications*, in: Bandopadhyay A, Goswami NG, Ramachandrarao P, editors. *Proceedings of the environmental and waste management in nonferrous metallurgical industries*, 1198, pages 108 to 119).
- [0013] 그러나, 이들 두 공정은 마치 용융물처럼 고체 상태로 함유된 금속 성분의 완전한 환원이 단지 1500°C 초과 초고온에서 실시되며 따라서 얻어진 대량의 적토로 인해 초고량의 에너지가 소모되는 단점을 가진다. 이는 또한, 이들 온도에서 적토로부터 유발되는 나트륨 증기로 인해서 환원로가 손상될 수 있다는 것이 문제점이다.
- [0014] CN 102 174 664 A는 석탄이 환원제로서 사용되며 1000 내지 1550°C의 더 낮은 공정 온도가 존재하는 로터리 킬른(rotary kiln) 내에서 적토의 환원을 설명한다. 낮은 환원 온도로 인해서, 실제로 충분한 정도의 환원이 달성되는 것을 보장받을 수 없다. 이는 장기 보유 시간에 의해 보상될 수 있지만, 이는 결국 공정의 경제성을 낮추며 또한 로터리 킬른의 손상 위험을 수반한다.

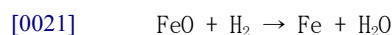
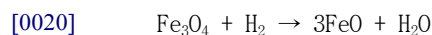
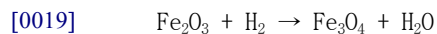
발명의 내용

해결하려는 과제

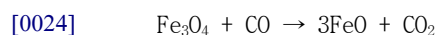
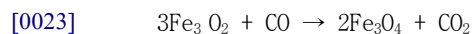
- [0015] 그러므로, 본 발명의 목적은 알루미늄 생산에서 얻어지는 폐기물의 양이 경제적으로 편리한 방식으로 감소될 수 있으며 적토의 적어도 일부가 유용한 생성물로서 회수될 수 있는 공정 및 그러한 공정을 실행하기 위한 플랜트를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명에 따라서, 이러한 목적은 제 1항의 특징을 갖춘 방법에 의해 해결된다. 제 1 단계에서, 적토가 적어도 부분적으로 환원되며, 그에 의해서 환원된 재료가 얻어진다. 이어서 제 2 단계에서, 산소-함유 가스가 적합한 촉매의 존재하에서 이러한 환원된 재료를 통해(황단하여) 유동한다.
- [0017] 1 단계의 환원은 800 내지 1500°C, 바람직하게 1000 내지 1450°C의 온도에서 수행되며, 그에 의해서 환원로의 부하가 감소될 수 있다. 환원 단계의 목적은 얻어진 산화 철을 금속성 철(metallic iron)로 환원시켜서 이를 제 2 단계에서 추가로 반응시킬 수 있게 하는 것이다.
- [0018] 수소, 탄화수소(여기서, 바람직하게는 메탄), 일산화탄소 및/또는 석탄은 환원제로서 동등하게 적합하다. 환원제의 혼합물은 특히, 가스 환원제가 사용될 때 고려될 수 있다. 무엇보다도 적합한 환원제의 선택은 사용되는 반응로의 형태에 의해 결정된다. 환원제의 예가 수소 및 CO인 경우에, 환원 단계에서 일어나는 반응이 아래에 표현될 것이며, 그 반응에 의해서 산화 철은 각각 3 단계로 원소 철(elemental iron)로 환원된다:



[0022] 또는,



- [0025] $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
- [0026] 대량으로 여전히 함유되는 산화물인 산화 실리콘, 산화 알루미늄 및 산화 마그네슘이 1000 내지 1450℃의 적용된 반응 온도에서 안정화된다. 함유된 산화 티타늄이 마그넬리 상(Magneli phase)으로 환원되며, 결과적인 아노소바이트(anosovite; Ti_3O_5)는 산에 용해되며 황산염 공정(sulfate process)에 의해 이산화 티타늄(TiO_2)로 변환될 수 있으며, 그에 의해서 여기서 유용한 생성물이 안료 시장(pigment market)용으로 생산된다.
- [0027] 제 2 공정 단계에서, 환원된 재료가 철 산화에 적합한 촉매의 존재하에서 산소-함유 매체에 의해 횡단된다. 반응이 일어나므로 인해서, 이전에 환원된 철이 산소에 의해 산화되며, 그에 의해서 녹(rust)이 다음 반응식에 따라서 형성된다:
- [0028] $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
- [0029] 이어서, 이러한 산화 철이 세척(washing out)에 의해 쉽게 제거될 수 있다.
- [0030] 촉매와의 완전한 혼합을 달성하기 위해서, 촉매를 고체 상태로 첨가하고 이를 횡단 이전에 환원된 재료와 혼합하는 것이 유리하다는 것을 발견했다.
- [0031] 바람직하게, 촉매는 할로젠화 암모늄 화합물이며, 염화 암모늄이 그의 낮은 가격으로 인해 특히 적합하다. 또한, 염화 에틸렌다이암모늄과 같은 다른 아민 화합물이 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0032] 촉매, 이 경우에 순수 염화 암모늄(NH_4Cl)이 액체 매체, 바람직하게 물(H_2O)에서 용해된다.
- [0033] 바람직하게, 환원된 재료와 촉매의 혼합물 내의 염화 암모늄 함량은 바람직하게 0.5 내지 3 중량%, 더 바람직하게 0.5 내지 1 중량%, 특히 바람직하게 약 1 중량%이며, 그에 의해서 특히 높은 변환율(conversion)이 동일한 시간에 높은 선택비로 달성된다.
- [0034] 산소-함유 매체로서 공기가 바람직하게 사용되며, 이는 공기가 환경으로부터 직접적으로 얻어질 수 있으며, 산소 함량이 반응에 충분하며, 동시에 산소의 함유량이 플랜트에 과도한 부식을 유도하지 않는 장점을 가진다.
- [0035] 75 내지 95℃, 바람직하게 80 내지 90℃, 특히 바람직하게 약 85℃의 온도에서 제 2 공정 단계를 수행하는 것이 특히 선호됨을 발견했으며, 이때 산소-함유 매체가 2 내지 20 Nl/분, 바람직하게 5 내지 10 Nl/분의 유동 속도로 환원된 재료 내로 유동한다. 제 2 단계는 공기가 NH_4Cl 의 촉매 용액을 통해 송풍되는 폭기 장치를 특징으로 한다. 그 후에 환원된 적토가 폭기 장치 내로 도입된다.
- [0036] 또한, 제 1 공정 단계(환원) 이전에 적토가 세척수로 세척되며, 그에 의해서 세척된 진흙이 얻어질 때 양호하다는 것이 발견되었다. 그에 의해서 조악한 불순물들이 제거될 수 있으며, 따라서 특히 산화 칼슘과 산화 나트륨이 제거될 수 있는데, 이는 이들의 수용성 수산화물이 형성되었기 때문이다:
- [0037] $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaOH}_2 \quad \Delta G^\circ_{50\text{deg.c}} = -50.826\text{kJ}$
- [0038] $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} \quad \Delta G^\circ_{50\text{deg.c}} = -135.272\text{kJ}$
- [0039] 이는 함유된 알칼리들이 이 시점에서 이미 제거되었고 나중에 후속 공정 단계를 부담하지 않게 된다는 장점을 가진다.
- [0040] 바람직하게, 사용된 세척수는 추가의 예비처리 없이 수원으로부터 받게 된다. 이는 보통의 음료수 품질을 갖는 물과 해수일 수 있는데, 이는 내부의 용해된 염분이 발생할 반응에 영향을 끼치지 않기 때문이다. 그러므로, 고가의 수 처리가 불필요하다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 세척수는 30 내지 60℃, 바람직하게 40 내지 50℃의 온도로 사용되는데, 이는 약간의 상승 온도로 인해서 세척 작업이 더 높은 변환율로 진행될 수 있기 때문이다.
- [0042] 세척수의 첨가는 0.01 내지 0.1 l(H_2O)/kg(적토), 바람직하게 0.05 내지 0.07 l(H_2O)/kg(적토), 그리고 특히 바람직하게 0.06 l(H_2O)/kg(적토)의 양으로 실시되는데, 이는 이러한 물의 양이 거의 완전한 세척 작업을 보장하는데 충분한 동시에, 커다란 수류로 인한 플랜트의 과도한-치수화(over-dimensioning)가 예방되기 때문이다.
- [0043] 세척 작업 자체는 1 내지 5시간, 특히 지시된 세척수 온도 및 품질에서는 바람직하게 3 내지 4시간이 걸린다.

- [0044] 무엇보다도 적토가 미리 세척되었다면, 환원 이전에 재료를 건조시키는 것과 따라서 재료의 스트림을 감소시키는 것이 편리해진다. 이는 환원 기간 내에 함유된 물을 증발시키기 위한 추가 양의 에너지와 너무 많은 스트림 양의 배출을 실제로 가능하게 하는 장치의 설계가 절약될 수 있는 추가의 장점을 가진다.
- [0045] 건조는 80 내지 130℃, 바람직하게 95 내지 110℃, 그리고 특히 바람직하게 100℃의 온도에서 특히 효과적으로 발생한다.
- [0046] 또한, 이미 언급한 바와 같이, 2 단계(산소-함유 가스로 횡단)에서 얻어진 산화 철의 제거가 가능한데, 이는 산화 철이 온수로 침출, 즉 세척 제거되기 때문이다. 그러나, 원칙적으로 자기 분리기에 의한 것과 같은 다른 분리가 또한 비교적 쉽게 가능해지는데, 이는 본 발명에 따른 공정에 의해서 금속 산화물이 적토 내에 함유되어 있음을 나타내는 생성물 스펙트럼(product spectrum)을 현저히 감소시키는 장점을 제공한다.
- [0047] 수상(aqueous phase)으로부터 산화 철의 침출은 차후에 산화 철이 고액 분리에 의해 사용된 세척수로부터 분리될 수 있으며 유용한 생성물이나 또한 폐기물로서 고체 형태로 배출될 수 있는 장점을 가진다. 고액 분리로부터 얻어진 액체는 80 내지 90℃의 작업 온도로 특정 용적 레벨을 유지하기 위해서 공정의 2 단계(산소-함유 가스로 횡단)로 공급될 수 있다. 신선한 물을 첨가하는 것도 또한 가능하나, 이용된 재순환 스트림을 사용함으로써 전체 물 소모량이 감소된다.
- [0048] 최종 건조 단계에서, 산화 철의 침출 이후에 남아 있는 고체가 여전히 함유되어 있는 물 잔류물로부터 유리되어서 바람직한 생성물 혼합물이 얻어진다. 생성물 혼합물은 실질적으로 산화 실리콘(SiO_2), 산화 마그네슘(MgO), 산화 알루미늄(Al_2O_3), 산화 티타늄(TiO_2) 및 미량의 Ti_3O_5 를 함유한다. 상기 혼합물의 40 내지 60 중량%의 비교적 높은 알루미늄 함량으로 인해 이러한 분말 재료는 베이어 공정의 공급물에 혼합될 수 있다.
- [0049] 유사하게 20 내지 40 중량%의 매우 높은 이산화 실리콘 함량과 일반적으로 불활성 재료 특성으로 인해 얻어진 고체는 하지만 고체 열 운송체로서 또한 사용될 수 있다. 고체 열 운송체는 1000℃까지 안정하게 거동하는 재료이며 따라서 갈탄, 토탄 및 오일 샌드 또는 오일 셰일(oil shale)의 열분해를 위한 열 운송체로서 적합하다.
- [0050] 마지막으로, 유사하게 10 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 TiO_2 의 회수는 금홍석 상(rutile phase)으로 가능한데, 이는 이러한 산화물이 추가로 환원되기 때문이다. 여기서 Ti^{3+} 가 얻어지는데, 이는 황산에 용해되고 소위 황산염 공정에 의해 TiO_2 안료로 가공될 수 있다. 산화 티타늄을 저 산화 단계로 이송시킴으로써, 산에서의 용해도가 개선된다(참조. Fisher J, Egerton TA, Titanium Compounds Inorganic, Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2001; Sahu K.K, Alex C.T, Agrawal A.M.D, *An overview on the production of pigment grade titania from titania-rich slag Waste Manage Res* 24, 2006, pages 74 to 79). 이들 산화 티타늄의 더 높은 용해도로 인해서, 요구되는 황산의 양이 소위 황산염 공정에서 감소되며, 그에 의해서 베이어 공정에서만 아니라 산화 티타늄 안료 생산에서의 폐기물의 양이 줄어들 수 있다.
- [0051] 따라서, 본 발명에 의해서 알칼리 적토로부터 불활성, 저 독성 그리고 더 환경 친화적인 재료를 생산하는 것이 가능하며, 이는 또한 고체 열 운송체로서 그리고 백색 안료 생산에도 적합하다.
- [0052] 본 발명은 게다가 또한, 청구항 20의 특징을 갖는 적토 정화용 플랜트를 포함한다. 이러한 플랜트는 청구항 1 내지 19에 따른 방법을 수행하는데 특히 적합하다. 상기 플랜트는 적토를 환원된 재료로 환원하기 위한 장치 및 환원된 재료를 적합한 촉매의 존재하에서 산소-함유 가스로 횡단시키기 위한 하류 장치를 포함한다.
- [0053] 특히 바람직하게, 환원을 위한 장치 및 환원된 재료를 횡단시키기 위한 장치는 유동층 반응로 또는 로터리 킬른이다. 이들 두 형태의 반응로는 고체가 여기서 특히 잘 처리될 수 있는 장점을 가진다.
- [0054] 유동층 반응로가 환원에 사용될 때, 예를 들어 유동화 가스와 함께 도입되거나 상기 유동화 가스를 적어도 부분적으로 대체하는 가스 환원제를 도입하여, 유동층 내의 모든 입자들이 환원제와 접촉이 보장되게 하는 것이 추천된다.
- [0055] 로터리 킬른의 사용은 환원 이전에 건조나 단지 부분 건조가 제공되지 않을 때 특히 편리한데, 이는 여기서의 습기 함량이 반응로 내의 물질 이송에 영향을 끼치지 않기 때문이다. 환원제와의 충분한 접촉을 보장하기 위해서, 고체 환원제, 예를 들어 석탄의 사용이 이러한 형태의 반응로에서 추천될 수 있다.
- [0056] 통기 공정에서, 환원된 적토는 공기가 슬롯형 스파지 파이프(slotted sparge pipe)를 통해 통기 탱크의 바닥으

로 송풍되어 회전 임펠러에 의해 분산되는 동안에, 6 내지 7의 초기 pH 값에서 1.0 내지 1.5% w/w NH_4Cl 용액에서 교반된다. 환원된 적토 내의 철은 용해되고 기공 네트워크를 통해서 입자 표면으로 확산된다. 용액 내의 NH_4Cl 의 존재는 용액의 전도율을 증가시킨다.

[0057] 수산화 철의 침전이 대부분의 통기 용액에서 발생한다. 반응의 발열 및 열교환으로 인한 NH_4Cl 용액의 예열은 최대 100℃, 바람직하게 85℃ 미만으로 펄프 온도의 증가를 초래한다.

[0058] 통기 단계는 배치 작업(batch operation)이다. 각각의 배치는 40톤의 환원된 적토로 만들어진다. 고체 대 액체의 비율은 1:2의 범위이다. 금속 철 산화의 완성을 위한 통기 시간은 환원된 적토 중의 금속 철 함량에 따라서 보통 5 내지 20 시간, 바람직하게 10 내지 13 시간이 걸린다.

[0059] 통기 탱크 내측으로 도입되는 풍량은 금속 철($\text{Fe}(\text{met})$)을 Fe_2O_3 로 산화하는데 요구되는 화학양론적 양의 대략 3 배이다. 용액으로부터의 증발 손실은 공정 요액의 첨가로 보상된다. 각각의 통기 배치는 3 개의 순서, 충전, 통기, 배출로 이루어진다.

[0060] 본 발명의 추가의 개선, 장점 및 가능한 적용은 예시적인 실시예와 도면에 대한 다음의 설명으로부터 또한 취해질 수 있다. 설명된 모든 특징은 청구범위내의 이들의 포함 또는 이들의 후-참조(back-reference)와 무관하게, 그 자체로 또는 임의의 조합으로 본 발명의 요지를 형성한다.

도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 본 발명에 따른 플랜트의 개략적인 구조를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 도 1에 따른 플랜트에서, 적토가 도관(11)을 통해서 세척 장치(13)의 내측으로 도입된다. 바람직하게는 음료수 품질의 물 또는 해수인 세척제가 도관(12)을 통해 세척 장치(13)의 내측으로 도입된다. 도관(14) 및 도관(15)을 통해서, 세척로 인해 얻어진 수산화물($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 NaOH)이 세척수와 함께 배출된다.

[0063] 세척된 적토는 도관(16)을 통해 세척 장치(13)로부터 제거되고 거기로부터 건조 장치(17)의 내측으로 들어간다. 거기에서 바람직하게는 재료가 분말 형태로 존재할 때까지 95 내지 105℃의 온도에서 건조된다.

[0064] 도관(18)을 통해서, 이러한 분말 재료는 계속해서 환원 장치(19)의 내측으로 도입된다. 도관(20)을 통해서, 환원 장치(19)에는 수소, 탄화수소, 일산화탄소 또는 석탄일 수 있는 환원제가 장입된다. 환원제의 물질의 상태는 사용된 반응로의 형태에 의존한다. 바람직한 양태에서, 고체 환원제를 갖는 로터리 킬른 또는 가스 환원제를 갖는 유동층 환원로가 사용된다.

[0065] 환원의 결과로써 도관(21)을 통해 폐가스 처리부(22)로 안내될 수 있고 이들의 처리 이후에 거기로부터 도관(23)을 통해 주변으로 송풍될 수 있는 폐가스가 얻어진다.

[0066] 이들 예비처리 단계를 통과한 이후에, 환원된 재료는 도관(24)을 통해 실제적인 화학 처리부로 공급된다. 상기 화학 처리는 반응로(30)에서 실시되며, 반응로의 내측으로는 한편으로 적합한 촉매, 특히 바람직하게 염화암모늄(NH_4Cl)이 도관(31)을 통해 도입되며 산소-함유 매체, 바람직하게 공기가 도관(32)을 통해 도입된다. 환원된 재료가 산소-함유 가스에 의해 횡단된다는 점에서, 함유된 철의 Fe_2O_3 로의 선택적인 산화가 촉매의 존재 하에서 발생한다.

[0067] 이런 방식으로 처리된 재료(33)는 계속해서 습식 분리기(34)로 공급된다. 도관(35)을 통해서, 세척제, 바람직하게 물이 습식 분리기의 내측으로 도입된다. 이는 함유된 녹의 침출을 유도하며, 그 녹은 액상으로 도관(39)을 통해 고체-액체 분리기(40)의 내측으로 이송된다. 거기서 분리된 고체 산화 철은 도관(41)을 통해 공정으로부터 배출되며 추가의 가치 사슬(value chain)로 공급되거나 환경적으로 무해한 쓰레기로서 폐기될 수 있다. 도관(42)을 통해서, 얻어진 액체가 통기 반응로(30)로 다시 공급된다.

[0068] 도관(36)을 통해서, 나머지 고체 생성물이 습식 분리기(34)로부터 배출된다. 이들 생성물은 마무리된 생성물이 도관(38)을 통해 배출되기 이전에 마찬가지로 바람직한 90 내지 110℃의 온도에서 건조 장치(37) 내에서 건조된다. 마무리된 생성물은 산화 티타늄 안료를 생산하기 위한 베이어 공정용 공급물로서 또는 고체 열운송체(SHC)로서 사용될 수 있다.

- [0069] 예:
- [0070] 예비처리
- [0071] 50 중량%의 Fe_2O_3 , 11 중량%의 CaO , 10 중량%의 SiO_2 , 16 중량%의 Al_2O_3 , 2 중량%의 MgO , 5 중량%의 Na_2O 및 6 중량%의 TiO_2 의 조성을 갖는 적토가 40 내지 50℃에서 3 시간 동안 물 또는 해수로 세척되었으며, 산화 칼슘(CaO) 및 산화 나트륨(Na_2O)이 반응에 의해 수성 수산화물($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 NaOH 로 변환되고 세척수와 함께 적토로부터 제거된다. 세척 중에, 알칼리성 적토가 중화되는데, 이는 여전히 함유된 OH^- 이온도 마찬가지로 제거되기 때문이다.
- [0072] 함유된 고체 재료는 계속해서 95 내지 105℃의 온도에서 6 시간 동안 건조된다.
- [0073] 그 후 건조된 재료가 환원되는데, 그 환원은 수소(H_2), 메탄(CH_4) 또는 일산화탄소에 의해 유동층 반응로에서, 또는 환원제로서의 석탄(C)에 의해 로터리 킬른에서 수행된다. 반응 온도는 1000 내지 1450℃ 내에 놓이며, 그 평균 유지 시간은 3 시간이다.
- [0074] 함유된 산화물들인 산화 실리콘(SiO_2), 산화 알루미늄(Al_2O_3) 및 산화 망간(MgO)은 안정하며 이들 온도에서 환원되지 않는다. 1200℃ 초과 온도에서, 함유된 산화 티타늄은 Ti_3O_5 및 Ti_2O_3 로 환원된다. 적토 내에 함유된 대략 6 중량%의 TiO_2 는 환원된 산 용해 산화물(Ti_3O_5 및 Ti_2O_3)을 Ti_3O_5 로 변환시킨다.
- [0075] 화학 처리
- [0076] 실제의 화학 처리에서, 재료는 그 후에 촉매와 혼합되며, 그 촉매의 양은 환원된 재료와 촉매의 전체 혼합물의 대략 1 중량%이다. 촉매로서, 염화 알루미늄이 사용된다.
- [0077] 이 혼합물은 그 후에 약 85℃의 온도에서 공기로 통기되며, 공기가 반응로의 내측으로 들어가는 유동 속도는 5 내지 10 $\text{Nl}/\text{분}$ 내에 놓인다. 그에 의해서 환원에서 얻어진 철은 산화되고, 즉, 철은 녹슬게 된다.
- [0078] 이러한 녹은 계속해서 얻어진 용액으로부터 쉽게 분리될 수 있다. 분리는 세척 액체, 바람직하게는 물로 침출시킴으로써 달성된다. 그 생성물은 고체로서 얻어진다. 주어진 예에서, 생성물은 29.4 중량%의 SiO_2 , 47.1 중량%의 Al_2O_3 , 5.9 중량%의 MgO , 17.6 중량%의 TiO_2 및 미량의 Ti_3O_5 를 함유한다. 원칙적으로, 침출된 산화 철을 추가로 처리하고 따라서 이를 유용한 생성물로서 얻는 것이 또한 가능하다.
- [0079] 나머지 고체들, 즉 SiO_2 , Al_2O_3 , 및 MgO 의 일부는 여전히 안정하며 1000 내지 1450℃의 온도에서 환원될 수 없다. 추가의 환원으로, 함유된 산화 티타늄은 마그네티 상으로 부분적으로 변환될 수 있으며, 그에 의해서 산에서 아주 쉽게 용해되는 Ti_3O_5 가 얻어진다. 이는 이러한 생성물이 추가로 환원되게 하는데 특히 적합하며, 그에 의해서 티타늄 화합물이 황산염 공정에서 TiO_2 안료로 아주 쉽게 처리될 수 있다는 것을 의미한다.

부호의 설명

- [0080] 11-12 : 도관
- 13 : 세척 장치
- 14 : 베딩 (bedding)
- 17 : 건조 장치
- 18 : 환원 장치
- 20, 21 : 도관
- 22 : 폐 가스 후처리
- 23, 24 : 도관
- 30 : 통기 반응로

31-33 : 도관
 34 : 세척 장치
 35, 36 : 도관
 37 : 건조 장치
 38, 39 : 도관
 40 : 고체-액체 분리기
 41, 42 : 도관

도면

도면1

