

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년11월14일
<i>C22B 34/12</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0645618
<i>C01G 23/04</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년11월06일

(21) 출원번호	10-2004-7008782	(65) 공개번호	10-2004-0064730
(22) 출원일자	2004년06월07일	(43) 공개일자	2004년07월19일
번역문 제출일자	2004년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/011003	(87) 국제공개번호	WO 2004/033730
국제출원일자	2003년08월29일	국제공개일자	2004년04월22일

(30) 우선권주장      JP-P-2002-00294830      2002년10월08일      일본(JP)

(73) 특허권자      가부시키가이샤 고베 세이코쇼  
일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키노하마쵸 2쵸메 10반26고

(72) 발명자      다나카히데토시  
일본 효고켄 651-2271 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1쵸메 5반 5고 가  
부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 고포레이트 리썬치 래보래토리즈내

    미야하라이즈오  
일본 효고켄 651-2271 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1쵸메 5반 5고 가  
부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 고포레이트 리썬치 래보래토리즈내

    우에무라히로시  
일본 효고켄 651-2271 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1쵸메 5반 5고 가  
부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 고포레이트 리썬치 래보래토리즈내

    하라다다카오  
일본 효고켄 651-2271 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1쵸메 5반 5고 가  
부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 고포레이트 리썬치 래보래토리즈내

    고바야시이사오  
일본 효고켄 651-2271 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1쵸메 5반 5고 가  
부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 고포레이트 리썬치 래보래토리즈내

    스기타츠히로시  
일본 효고켄 651-2271 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1쵸메 5반 5고 가  
부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 고포레이트 리썬치 래보래토리즈내

(74) 대리인      김창세

(56) 선행기술조사문헌      미국특허 제5997606호      1020010032730

\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

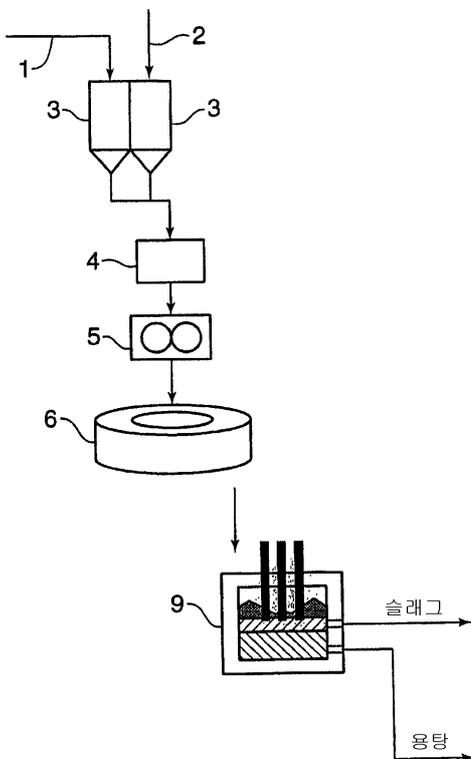
심사관 : 이성렬

(54) 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법

요약

산화티탄과 산화철을 포함한 물질로부터 산화티탄 함유 슬래그를 제조할 때, 이산화티탄의 환원을 억제함과 동시에 전력 소비량을 최소한으로 억제하면서 효율적으로 산화티탄 함유 슬래그를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 발명으로서, 산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 포함한 원료 혼합물 또는 산화 칼슘원을 추가로 포함한 원료 혼합물을 환원로에서 가열하여 상기 혼합물 중의 산화철을 환원하여 환원철로 수득한 후, 가열식 용융로에 공급하여, 상기 용융로에서 가열하여 상기 환원철을 용융시켜 산화티탄 함유 슬래그와 분리시켜, 수득된 산화티탄 함유 슬래그를 노 밖으로 배출하여 회수하는 것을 요지로 하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 원료 광석 등에 포함된 산화철을 미리 환원시켜 산화티탄 함유 슬래그를 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

일루미나이트 광 등의 산화티탄과 산화철을 함유한 물질로부터 철분을 분리하여 산화티탄 함유 슬래그를 제조하는 방법으로서, 도 4에 예시한 바와 같이 일루미나이트 광(1)과 함께 탄소질 환원제(예: 코크스 및 갈변화 석탄)(2)를 각각 공급량 조정 수단(3)으로 공급량을 조정하면서 전기로(Submerged Arc Furnace, 이하 SAF라고 약기함)(9)에 공급하고, 산화철을 환원·용융하여 용융철을 취출함과 동시에 산화티탄 함유 슬래그를 노벽의 취출구로부터 꺼내는 방법이 알려져 있다.

이러한 양태의 기술로서, 일루미나이트 광을 코크스 등의 탄소질 환원제 및 소량의 산화 칼슘과 함께 혼합하여 조립(造粒)한 물질을 전기로에 장입하여 가열함으로써 용융철과 용융 산화티탄 함유 슬래그를 분리하는 방법이 알려져 있다(예: 미국 특허 제 3996332 호).

또한, 용해로에 상당량의 용융철을 쌓아두고, 이 용융철 욕조 중에 석탄, 코크스, 피치, 중유 등의 탄소질 물질을 산소와 함께 불어 넣어 가스화함과 동시에 사질(砂鉄), 티탄 철광 등의 티탄 원료를 철욕 중에 투입하여, 이 티탄 원료에 포함된 Fe, Cr 등의 금속 산화물 등을 선택적으로 환원함으로써 슬래그 중의 산화티탄의 함유율을 상승시켜 산화티탄을 농축하는 방법이 알려져 있다(예: 일본 특허 공개공보 제 1983-49622 호).

전기로(SAF) 등의 용융로를 이용하여 원료 중의 산화철의 환원·용융을 실시하여 철분과 산화티탄 함유 슬래그를 분리하는 종래의 방법에서는 흡열 반응인 산화철의 환원 반응의 진행에 의해 노 내 온도가 저하되기 때문에 노 내 온도를 유지하는데 많은 전력이 사용된다. 또한, 처리 공정에서 대량의 용융 FeO가 발생하여 상기 용융 FeO에 의한 노 내 내화물의 손상이 커지는 문제도 있어, 전기로에서는 효율적인 산화티탄 함유 슬래그의 제조가 어렵다. 또한, 산화철을 환원하기 위해서는 노 내를 고 환원성 분위기로 유지해야 하므로, 상기 환원성 분위기에 의해 산화티탄도 환원되어 버리는 문제가 발생하기도 하였다.

본 발명은 상기 종래 기술에 비추어 이루어진 것으로, 그 목적은 산화티탄과 산화철을 포함한 물질로부터 산화티탄 함유 슬래그를 제조하는데 있어서, 이산화티탄의 환원을 억제함과 동시에 전력 소비량을 최소한으로 줄이면서 효율적으로 산화티탄 함유 슬래그를 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

#### 발명의 요약

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 포함한 원료 혼합물, 또는 산화 칼슘원을 추가로 포함한 원료 혼합물을 환원로에서 가열하고, 상기 혼합물 중의 산화철을 환원하여 환원철로 만든 후, 가열식 용융로에 공급하고, 상기 용융로에서 가열하여 상기 환원철을 용융시켜 산화티탄 함유 슬래그와 분리시켜, 수득된 산화티탄 함유 슬래그를 노 밖으로 배출하여 회수하는데 요지를 갖는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법이다.

상기 방법을 실시하는데 있어서, 산화철을 환원하여 환원로로부터 배출한 후, 혼합물을 실질적으로 냉각하지 않고 가열식 용융로에 공급하는 것이 바람직하다. 한편, 실질적으로 냉각하지 않는다는 것은 혼합물을 적극적으로 냉각하지 않는다는 의미이지만, 구체적으로는 환원 후의 혼합물의 온도를 350℃ 이하, 바람직하게는 650℃ 이하, 보다 바람직하게는 900℃ 이하로 하지 않는 것을 의미한다.

또한, 환원로로서 회전 노상형 노를 이용하면 노 내 온도의 조절이 용이하기 때문에, 저가의 산화물로의 이산화티탄의 환원을 억제하면서 효율적인 산화철의 환원을 실시할 수 있기 때문에 바람직하다.

또한, 본 발명은 산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 포함한 원료 혼합물, 또는 산화 칼슘원을 추가로 포함한 원료 혼합물을 환원 용융로 내에서 가열하여 상기 혼합물 중의 산화철을 환원하여 환원철을 수득하고, 계속해서 이를 추가로 가열하여 상기 환원철을 용융시켜 산화티탄 함유 슬래그로부터 분리시켜, 수득된 산화티탄 함유 슬래그를 노 밖으로 배출하여 회수하는 산화티탄 함유 슬래그의 제법으로서, 상기 환원 용융로로서 이동 바닥식 환원 용융로를 이용하는데 요지를 갖는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법이다.

본 발명에서는 이동 바닥식 환원 용융로로서 회전 노상형 노를 사용하는 것이 주장된다.

또한, 상기 본 발명을 실시하는데 있어서, 상기 노는 노상의 이동 방향으로 적어도 2개 이상의 칸막이로 되어 있고, 칸막이로 된 상기 구획 중 노상 이동 방향 상류측은 환원 구획으로 하고, 노상 이동 방향 하류측은 가열 용융 구획으로 하고, 이들 각 구획마다 온도를 조정하는 것이 바람직하다.

그렇게 하여, 이때의 온도는 환원 구획을 1200 내지 1500℃, 가열 용융 구획을 1300 내지 1500℃로 하고, 상기 환원 구획의 온도보다 상기 가열 용융 구획의 온도를 100 내지 300℃ 고온으로 하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 원료 혼합물을 괴성상의 성형체를 이용하는 것이 취급성의 관점에서 주장된다. 또한, 괴성화된 성형체를 이용함으로써 환원 용융로 또는 환원로 내의 전열 효율이 향상되어 높은 생산성을 수득할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- 도 1은 본 발명의 실시 양태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시 양태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시 양태의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 종래의 실시 양태를 나타내는 개략도이다.

**발명의 상세한 설명**

본 발명자들은 산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 포함한 원료 혼합물, 또는 산화 칼슘원을 추가로 포함한 원료 혼합물로부터 산화티탄 함유 슬래그(이하, 티탄 슬래그라 함)를 제조할 때 이동 바닥식 환원 용융로를 이용하거나, 상기 원료를 환원로에 장입하여 산화철을 가열 환원한 후 가열식 용융로에 장입하여 용융시키는 방식을 채용함으로써 상기 과제를 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.

즉, 본 발명은, 종래와 같이 원료 혼합물을 용융로에 장입하여 산화철의 환원과 용융을 거의 동시에 진행시키는 것이 아니라, 상기와 같이 원료 혼합물에 포함된 산화철을 미리 충분히 환원한 후 가열 용융함으로써 노 내 온도를 유지하기 위한 전력 소비량을 대폭 삭감할 수 있고, 전극의 소모량도 삭감할 수 있으며, 용융 FeO의 발생량도 저감하여 노벽 내화물의 손실도 가급적 억제할 수 있고, 산화철의 환원시 이산화티탄이 환원되어 버리는 문제도 해소할 수 있음을 발견했다.

본 발명에서 이용하는 원료 혼합물이란, 산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 혼합한 것, 또는 산화 칼슘원을 추가로 포함한 것이다. 산화티탄과 산화철의 종류에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 티탄 철광(일루미나이트 광), 티탄 자철광, 위판 티탄석 등의 천연 광석 이외에, 황산법에 의한 산화티탄 제조 공정의 원심 분리기에서의 잔사 및 필터 후의 잔사, 또는 염소법에서 염소화 노 뒤에서 분리된 잔사 등 산화티탄 또는 티탄 제조시의 부산물을 사용할 수 있다. 또한, 이들 원료는 필요에 따라 조합하면 바람직한데, 예컨대 철광석 또는 제철 더스트 등을 첨가하여 산화철 양을 조정하거나, 루틸, 아나타제, 합성 루틸 등을 첨가하여 산화티탄 양을 조정할 수 있다. 또한, 고로습(高爐濕) 더스트 등의 탄소분과 산화 철분을 포함한 제철 더스트를 사용하면 탄소질 환원제도 동시에 첨가할 수 있기 때문에 바람직하다. 이하, 일루미나이트 광과 탄소질 환원제를 혼합한 원료 혼합물을 대표예로서 설명했지만 일루미나이트 광은 천연으로 존재하는 것이면 바람직하고, 티탄이나 철분 등의 비율에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.

한편, 일반적으로 일루미나이트 광은 40 내지 60질량%의 산화티탄, 30 내지 50질량%의 산화철을 함유한다. 티탄 슬래그를 효율적으로 제조하기 위해서는 원료 혼합물 중의 산화철 성분이 산화티탄 성분의 1/20 이상, 보다 바람직하게는 3/20 이상인 것이 바람직하다. 이에 따라 용해로에서의 산화티탄의 용해 에너지를 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 30% 이상 감소시킬 수 있다.

또한, 천연 일루미나이트 광에는 맥석 성분으로서 상당량의 SiO<sub>2</sub> 등이 포함되어 있지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO 등을 포함한 맥석 성분은 티탄 슬래그에 혼입되어 티탄 순도를 저감시키는 요인이 되기 때문에 원료 혼합물 중의 함유량이 적은 것이 바람직하다.

탄소질 환원제로서는 탄소를 포함한 것이면 특별히 한정되지 않고, 석탄, 갈변화 석탄, 코크스, 오일 코크스, 목탄, 유기물의 탄화물, 폐 플라스틱 등을 들 수 있다. 또한, 탄소질 환원제의 배합량도 특별히 한정되지 않지만, 상기 탄소질 환원제가 산화철의 환원시 충분한 양이 되도록 배합량을 적절히 바꾸는 것이 바람직하고, 예컨대 원료 혼합물 중의 고정 탄소의 몰수가 산화철과 결합한 산소의 몰 수 이상이 되도록 배합하는 것이 바람직하다. 탄소의 이용율은 원료 또는 탄소마다 다르기 때문에 적절히 조정하는 것이 바람직하다. 환원 반응에서 나머지 탄소는 환원철에 침탄하여 무쇠 중의 탄소가 되거나 용융로에서 연소되어 열원으로서 이용할 수도 있다. 물론, 상기 혼합물과 함께 탄소질 환원제를 노에 장입하거나 미리 노상에 깔아 둘 수도 있지만, 다른 원료와 함께 충분한 양의 탄소질 환원제를 혼합물 중에 혼련해 두면, 환원시 산화철 주변을 높은 환원성 분위기로 유지할 수 있기 때문에 환원철의 재산화를 억제할 수 있어 바람직하다.

원료 혼합물은 상기 원료를 분말 형상으로 한 것을 믹서 등의 임의의 혼합 수단을 이용하여 혼련하면 바람직하고, 혼련 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 수득된 혼합물은 분말상 그대로 이용할 수 있지만, 취급성을 향상시키기 위해서는

브리켓 프레스, 전동 조립, 압출 성형 등의 임의의 성형법을 이용하여 원료 혼합물을 브리켓상, 펠렛상, 관상 등의 괴성상의 성형체로 하는 것이 바람직하다. 한편, 본 발명에서는 브리켓상의 성형체(이하, 「원료 성형체」로 지칭함)를 대표예로서 설명한다.

원료 성형체를 제조할 때, 상기 원료 성형체 중에 적정량의 산화 칼슘원(예: 소석회, 석회석)을 배합하여, 원료 성형체 중에 포함된 티탄 슬래그 형성 성분(산화티탄 및 원료로서 이용한 광석 중의 맥석 성분이나 탄재 중의 회분으로서 포함된  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  등의 슬래그 성분)의 조성을 조정하면, 환원철의 용융시 생성되는 티탄 슬래그의 용점이 저하됨과 동시에, 상기 티탄 슬래그의 유동성도 높아져 티탄 슬래그와 용융철의 분리성이 높아지기 때문에 바람직하다. 산화 칼슘원은 용융 처리시에 존재하면 바람직하고, 예컨대 산화 칼슘을 배합하여 원료 성형체를 조립하거나, 원료 성형체에 산화 칼슘원을 외장하여 산화 처리할 수도 있고, 또는 산화 칼슘원을 용융시에 별도로 장입할 수도 있다.

한편, 용융 처리시 산화 칼슘원을 배합하지 않는 경우에는 맥석 성분이 적기 때문에 티탄 순도가 높은 티탄 슬래그가 수득될 수 있는데, 노 내 온도를 고온의 슬래그 용융 온도(예: 1650 내지 1750℃)까지 높여야 하고, 에너지 소비량이 증대함과 동시에 내화물의 손상 및 전극의 소모가 증가하여 제조 비용이 높아진다. 따라서, 산화 칼슘원은 제품의 품질과 제조 비용을 감안하여 필요에 따라 사용하는 것이 바람직하다.

상기 원료 성형체의 조립에 있어서 필요에 따라 벤토나이트, 전분, 소석회, 유기 점결제 등의 바인더를 사용할 수 있다.

본 발명에 사용된 환원 용융로 또는 환원로로서는 이동 바닥식 환원 용융로(또는 이동 바닥식 환원로)를 이용하는 것이 주장된다. 이동 노상형 노로서는 이동식 노상을 포함하는 것이면 한정되지 않고, 예컨대 스트레이트 그레이트 타입 또는 회전 노상형 노(Rotary Hearth Furnace) 등의 모든 구조의 이동 바닥식 환원 용융로(또는 이동 바닥식 환원로)를 활용할 수 있다.

이동 노상형 노는 온도 제어가 용이하고, 종래의 용융로 및 환원로에 비해 저온, 즉 산화티탄의 환원이 개시되는 온도 이하의 온도를 유지하면서, 산화철을 선택적으로 단시간에 효율적으로 환원처리할 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 회전 노상형 노는 설치에 필요한 공간이 비교적 적고, 노 내의 분위기 조정도 용이하여 이산화티탄의 환원을 억제하면서 산화철의 환원율을 높일 수 있기 때문에 바람직하다.

이하, 환원 용융로 또는 환원로로서 회전 노상형 노를 이용한 경우를 대표예로서 설명하지만, 본 발명의 방법을 회전 노상형 노로 한정하려는 취지는 아니다.

회전 노상형 노를 가동하는데 있어서, 회전 노상을 소정의 속도로 회전시키고, 상기 회전 노상 위로 원료 성형체를 장입 수단으로부터 적당한 두께가 되도록 공급하는 것이 바람직하다. 노상 위에 장입된 원료 성형체는, 노 내를 이동하는 과정에서 노체의 벽면 적소에 설치한 연소 버너 등의 연소 수단에 의해 연소열 및 복사열을 받아 가열 환원되고, 노 내는 연소열 및 복사열에 의한 원료 성형체 중의 탄소질 환원제의 연소에 의해 발생하는 다량의 CO 가스에 의해 고도의 환원성 분위기가 유지되어, 산화철이 환원되기 때문에 노 내 분위기 가스의 조정이 용이하다. 또한, 상기 탄소질 환원제는 원료 성형체 주변의 환원 포텐셜을 높인 후 노 내에서 연소함으로써 연료로서도 기여하기 때문에, 천연 가스 등의 버너 연료 소비량을 저감시킬 수 있다.

회전 노상형 노를 환원로로서 이용하는 경우, 원료 성형체 중의 산화철은 노 내의 환원성 분위기에서 거의 완전히 환원된 후, 노상 이동 방향 하류측에 마련된 스크레이퍼 방식 또는 스크류 방식 등의 배출 장치에 의해 순차적으로 긁어내는 것이 바람직하다.

한편, 상기와 같이 원료 성형체 중의 산화철을 환원하여 환원철로 만든 후, 추가로 가열하여 용융시켰지만, 환원이 불충분하여 상기 용융시에 산화철이 다량 잔존한다면, 용융 FeO가 발생하거나, 상기 산화철의 환원(용융 환원 또는 고체 환원)에 따라 흡열 반응에 의해 노 내 온도가 저하되는 경우가 있다. 한편, 용융 처리시 흡열 반응이 생기면 노 내 온도를 유지하기 위해 전력 소비량이 증대한다. 이에 따라 전극의 소모량도 증대한다. 또한, 용융 FeO의 생성에 의해 노 내화물의 손상도 심해진다. 따라서, 용융 처리하기 전에 산화철을 가능한 한 환원시키는 것이 바람직하다. 특히, 산화철의 환원을 30% 미만의 환원율로 억제한 후 가열 용융을 실시하면, 흡열 반응에 의해 상기 문제가 발생하는 경우가 있다. 그러나, 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상의 환원율을 확보한 후에 다음 공정인 가열 용융을 실시하면, 흡열 반응에 의한 온도 저하가 억제되어, 전력 소비량을 증대시키지 않고 안정적으로 연속 조업을 실시할 수 있다. 물론, 산화철의 총량을 감소시킴으로써 발생하는 용융 FeO 양도 감소시킬 수 있기 때문에 노 내화물의 손상도 가급적 억제된다.

산화철의 환원을 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상까지 진행시키기 위해서는 노 내 온도를 1200 내지 1500℃, 보다 바람직하게는 1200 내지 1400℃의 범위로 유지하여 환원을 실시하는 것이 바람직하다. 1200 내지 1500℃의 범위에서는 산화티탄을 환원하지 않고 산화철만을 선택적으로 효율적으로 환원할 수 있기 때문이다.

즉, 가열 온도가 1200℃ 미만인 경우에는 산화철의 환원 반응의 진행이 느려져 노 내 체류 시간이 길어지기 때문에 생산성이 나빠진다. 한편, 노 내 온도가 1500℃를 초과하면, 이산화티탄의 환원 반응이 진행되어 티탄 슬래그로서의 회수율이 낮아진다. 또한, 1500℃를 초과하면 환원 공정에서 FeO를 포함한 저융점 슬래그가 스며들어, 노상 내화물의 용융 손실이 현저해져 연속 조업이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 원료 성형체의 조성 및 배합량에 따라 1400 내지 1500℃의 온도 영역에서 스며드는 현상이 일어나기도 하지만 그 빈도와 가능성은 비교적 적다. 따라서, 환원기의 바람직한 온도로서는 1200 내지 1500℃, 보다 바람직하게는 1200 내지 1400℃의 범위를 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 실제 조업에 있어서는 환원기의 초기에는 노 내 온도를 1200℃ 이하로 설정하고, 그 후에 1200 내지 1500℃로 온도를 높여 환원을 진행시키는 것도 물론 가능하다.

원료 성형체를 구성하는 산화철 및 산화티탄의 비율, 탄재의 종류 등에 따라 약간의 차이는 있지만, 통상 5분 내지 20분 정도에서 산화철의 환원을 완료시킬 수 있다.

상기와 같이 원료 혼합물을 환원 처리하면, 산화철의 대부분은 환원되어 있지만 산화티탄은 거의 환원되지 않은 혼합물(티탄 슬래그 제조용 원료라 지칭함)을 수득할 수 있다. 한편, 티탄 슬래그 제조용 원료의 형상은 반드시 이동 노상형 노 장입전의 형상을 유지한 것으로 한정되지 않고, 슬래그 등 일부 성분이 분리된 형상이나 환원철의 일부가 분리된 형상 등의 여러가지 형상을 나타내고 있어 원료 혼합물의 조성이나 환원 조건 등에 따라 달라지게 된다.

환원 처리하여 수득된 본 발명의 티탄 슬래그 제조용 원료는 산화철 함유량이 적기 때문에, 용융 처리시 산화철에 기인한 상기 문제를 억제하여 전력 소비량의 삭감, 전극 소모량의 삭감, 노 내 내화물의 손상 저감 및 이산화티탄의 환원을 억제할 수 있다. 또한, 단시간에 환원철의 용융이 진행되기 때문에 장시간 체류에 의한 이산화티탄의 환원의 문제가 발생하지 않고, 효율적으로 산화티탄 슬래그를 제조할 수 있다.

상술한 바와 같이 본 발명에서는, 원료 중의 산화철이 가열 용융 처리에 앞서 충분히 환원 처리되어 그 대부분이 환원되어 가열 용융 처리는 비교적 단시간에 환원철의 용융이 진행되기 때문에 이산화티탄의 환원을 억제할 수 있다.

또한, 원료 성형체 중에 배합한 탄소질 환원제가 산화철의 환원 처리시 거의 소비된 경우, 용융 처리시 CO 가스의 방출량이 적어져 환원철이 산화성 가스에 의해 재산화될 우려가 있다. 따라서, 이러한 우려를 없애기 위해, 용융 처리시에 탄소질 환원제를 추가 장입하여 노 내 분위기를 제어할 수도 있다. 노 내 분위기를 환원성으로 유지하면, 잔존하는 산화철의 환원이 촉진됨과 동시에 환원철의 침탄도 가미되어 용점이 내려가기 때문에, 비교적 저온에서 환원철을 용융할 수 있다. 즉, 탄소량이 부족하면 환원철의 용점이 충분히 강하되지 않아 가열 용융을 위한 온도를 1500℃ 이상 높여야 하는 경우도 있지만, 실제 사용하는 노에 있어서는 노상 내화물에 이러한 열 부하를 경감시키기 위해 조업 온도를 될 수 있는 한 저온으로 억제하는 것이 바람직하고, 또한 부생하는 슬래그의 용점을 고려하면 조업 온도를 1500℃ 정도 이하로 억제하는 것이 바람직하다.

따라서, 1300 내지 1500℃의 온도 범위에서 환원철을 빠르게 용융시킬 수 있도록 용융 처리시 적절한 분위기 가스 조성의 조정을 실시하는 것이 바람직하다.

상기와 같은 가열 용융 처리를 실시하는데 있어서, 환원로에서 제조된 티탄 슬래그 제조용 원료를 전기로 등의 종래 공지된 티탄 슬래그의 제조에 사용하는 가열식 용융로에 장입하여 침탄·용융 처리할 수도 있고, 원료 성형체를 이동 바닥식 환원 용융로에 장입하여, 상기 노 내에서 환원 처리에 이어 가열 용융 처리를 실시할 수도 있다.

원료 혼합물을 환원로에서 가열하고, 상기 혼합물 중의 산화철을 환원하여 환원철로 한 후 가열식 용융로로 공급하는 경우, 산화철을 환원한 후 수득되는 티탄 슬래그 제조용 원료는, 그 후 연속해서 실질적으로 냉각하지 않고 가열식 용융로로 공급하는 것이 바람직하다.

환원로부터 배출된 티탄 슬래그 제조용 원료는 용점 이하의 온도로 냉각되어 있어도 여전히 900 내지 1300℃ 정도의 열을 보유하고 있어, 이것을 상온까지 냉각한 후에 가열식 용융로에 공급하는 것은 열 에너지 면에서 낭비이다. 따라서, 이 고온 상태를 유지한 채로 가열식 용융로에 공급하면, 열 손실 저감 면에서도 매우 실용적이다. 이 열은 실질적으로 그대로 상기 용융로의 열원으로서 이용되기 때문에, 용융로의 가열을 위한 소비 에너지 저감에 기여할 수 있다. 이 때 환원로와 가

열식 용융로는 슈트 등으로 직결할 수도 있고, 내화물 인장 용기에 일단 이송한 후 가열식 용융로에 투입할 수도 있다. 이 때, 실질적으로 냉각하지 않는다는 것은 적극적으로 냉각하지 않는다는 것을 의미하고, 예컨대 슈트 등의 장치 구성부를 냉각함으로써 부차적으로 냉각하는 경우는 제외된다.

가열식 용융로로서는, 예컨대 전기로나 화석 연료를 사용하는 용해로가 있지만, 티탄 슬래그의 제조에 사용되는 것이면 어떤 것도 채용할 수 있다.

가열식 용융로로서, 예컨대 아크 가열식 용융로를 사용하면, 용융철을 강제로 교반하지 않고도 아크열로 효율적으로 가열할 수 있어, 내측 인장 내화물의 용융 손실을 가급적 억제하면서 환원과 용융을 효율적으로 진행시킬 수 있어 바람직하다. 이 아크에는, 용융로 내의 용철에 부상하는 티탄 슬래그 내에 전극을 장입하여 통전함으로써 생성되는 서브 머지 아크가 포함된다. 또한, 아크 가열식 용융로에 장입되는 티탄 슬래그 제조용 원료가 아크열을 받아 빠르게 환원 및 용융되도록, 아크 가열부(즉, 전극의 삽입부) 부근에 원료 장입부를 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 탄소질 환원제를 추가 장입하는 경우에는, 티탄 슬래그 제조용 원료의 장입 위치를 향해 장입 수단을 설치하는 것이 바람직하다.

아크 가열식 용융로에는 장입된 티탄 슬래그 제조용 원료의 용융에 의해 용융철이 생성되고, 이는 그 전에 이미 생성되어 채류되어 있던 용융 철에 순차적으로 포획되어 상기 성형체 중에 공존하는 맥석 성분이나 산화티탄이 용융 티탄 슬래그가 되어 탕 면상에 부유하는 용융 슬래그로 합류된다. 따라서, 상기 아크 가열식 용융로 내에 용융철이나 용융 티탄 슬래그가 소정량 고인 시점에, 상기 용융로의 측벽 하방 위치로부터 용융철을 순차적으로 빼내고, 용융 티탄 슬래그와 용융철의 계면 위치보다 약간 상방으로부터 용융 티탄 슬래그를 적절히 빼내는 것이 바람직하다. 용융 티탄 슬래그 및/또는 용융철은 노를 기울여 배출할 수도 있다.

수득된 용융 티탄 슬래그는 냉각 후 그대로 사용하거나, 과쇄한 후 스크리닝 등에 의해 산화티탄을 다른 슬래그 성분으로부터 분리할 수도 있다. 또한, 수득된 용융 금속철은 제철 원료로서 이용할 수 있다.

한편, 이동 노상형 노(예: 회전 노상형 노) 내에서 상기 환원 처리와 용융 처리를 일련의 처리 공정으로 실시하는 경우, 용융 처리는 회전 노상형 노에서 환원 처리한 후, 계속해서 상기 노 내 온도를 1300 내지 1500℃로 높여, 일부 남겨진 산화철을 환원함과 동시에 생성된 환원철을 용융시키는 2단 가열 방식을 채용하면, 환원철과 함께 산화티탄을 안정적이고 효율적으로 제조할 수 있다. 따라서, 이러한 2단 가열 방식을 채용하는 경우에는, 예컨대 회전 노상형 노 내를 격벽에 의해 노상의 이동 방향으로 적어도 2개 이상 칸막이로 분리하고, 칸막이로 분리된 구획 중 상류측은 환원 구획으로 하고, 하류측은 가열 용융 구획으로 하고, 각각의 구획에서 온도 및 분위기 가스 조성을 개별적으로 제어할 수 있는 구조로 하는 것이 바람직하다. 한편, 노 내를 3개 이상의 격벽에 의해 4구획 이상으로 칸막이로 분리하여, 보다 엄격한 온도 및 분위기 가스 조성의 제어가 실시될 있도록 할 수도 있고, 이러한 분할 구획수는 이동 바닥식 환원 용융로의 규모 및 구조 등에 따라 임의로 증감시킬 수 있다. 또한, 상기 노 내에 임의의 냉각 수단을 마련한 냉각부를 설치하여 용융철을 냉각·고화하면, 그 하류측에 설치한 배출 장치에 의해 용이하게 긁어 낼 수 있다. 이 때, 부생된 슬래그도 티탄 슬래그로서 배출되지만, 이들을 임의의 분리 수단(과쇄 및 스크리닝)에 의해 분리하는 것이 바람직하다.

이 때, 노 내의 온도는 환원과 용융을 보다 원활하고 효율적으로 진행시키기 위해 상기 용융시의 온도를 환원시의 온도보다 100 내지 300℃, 보다 바람직하게는 120 내지 250℃ 정도 고온으로 설정하는 것이 바람직하다.

한편, 환원 용융로를 이용하는 경우, 티탄 슬래그는 용융하지 않을 수도 있다. 배출물을 입상철과 슬래그 립의 혼합물로서 회수하는 경우에는 노 외 배출후에 과쇄한 후 자선(磁選) 등의 임의의 수단으로 선별함으로써 고 티탄 함유 슬래그를 수득할 수 있다.

또한, 본 발명의 상기 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법은, 산화 바나듐 함유 슬래그나 산화 니오븀 함유 슬래그의 제조 방법에도 적용할 수 있다. 산화 바나듐 함유 물질로서 티탄 바나듐 함유 자철광이나 보일러 등의 연회(煙灰), 폐촉매를 들 수 있다. 예컨대, 산화 바나듐 및 산화철을 포함한 원료에 탄소질 환원제를 첨가한 것을 환원로에 장입하여 산화철의 환원을 실시하고, 계속해서 용융로에서 이를 용융시킴으로써 산화 바나듐 함유 슬래그를 수득할 수 있다. 또한, 산화니오븀 함유 물질로서는 파이크로아나 코론바이트 등의 니오븀 광석을 들 수 있다. 예컨대, 산화 니오븀 및 산화철을 포함한, 탄소질 환원제를 감량으로 첨가한 것을 환원로에 장입하여 산화철의 환원을 실시하고, 계속해서 용융로에서 이를 용융시킴으로써 산화니오븀 함유 슬래그를 수득할 수 있다. 물론, 이 환원과 용융에 환원 용융로를 채용할 수도 있다.

## 실시예

### 실시예 1

도 1에 나타난 바와 같이, 미리 분쇄된 탄소질 환원제(석탄, 고정 탄소분 74.0%, 휘발분 15.5%, 재분 10.5%)와 일루미나이트 광( $TiO_2$ :44.4%, 총 Fe:31.3%(FeO:36.7%),  $SiO_2$  등의 기타 성분: 잔부)을 각각 라인(1) 및 라인(2)을 통해 각 공급량 조정 수단(3)에 공급한 후, 혼합 수단(4)(믹서)으로 혼합(혼합비 석탄 10.2질량부:일루미나이트 광 89.8질량부)하고, 또한 바인더로서 당밀을 약 3% 외장으로 첨가함과 동시에 산화 칼슘원 및 바인더로서 소석회를 약 1% 외장으로 첨가하여, 조립기(5)(브리켓 프레스)에서 브리켓 상(크기  $5.5cm^3$ )의 성형체로 만들었다. 상기 성형체를 회전 노상형 노(6)에 장입하고, 노벽에 설치한 버너에서 노 내가 1200 내지 1500°C가 되도록 가열함과 동시에 노 내에서 평균 5 내지 12분의 체류시간동안 산화철의 가열 환원을 실시하여, 산화철의 금속화율이 약 85%가 되도록 가열 환원 조건을 조정했다. 수득된 티탄 슬래그 제조용 원료의 조성을 조사한 결과,  $TiO_2$ 는 46.03%, FeO는 6.34%, 총 Fe는 32.45%, 기타는 잔부였다. 또한, 배출된 티탄 슬래그 제조용 원료의 형상은 브리켓상이었다.

### 실시예 2

상기 실시예 1의 회전 노상형 노로부터 배출된 티탄 슬래그 제조용 원료를, 가능한 한 대기와 접촉하지 않도록, 고온을 유지한 상태(900°C)로 도 1에 나타난 바와 같이 회전 노상형 노에 근접하게 설치된 가열식 용융로(9)(아크 가열식 용융로)에 연속적으로 장입하여 가열 용융을 실시했다. 이 때, 용융로 내에 일정량의 용융철을 유지시켜 놓음과 동시에, 아크 가열을 위해 전극을 상기 용융 슬래그층 내에 돌입한 상태로 통전하여 서브 머지 아크 가열 방식을 채용했다. 또한, 티탄 슬래그 제조용 원료를 상기 아크 가열부 부근을 향해 투입하여 아크 가열에 의한 용융을 진행시켰다. 본 실시예에서는 필요한 탄소분 및 산화 칼슘분이 환원제로부터 배출된 티탄 슬래그 제조용 원료에 내장되어 있으므로 탄소질 환원제나 용융제의 추가 장입은 불필요했다. 상기 노 내에 소정량의 용융철이 고인 시점에서 출탕 구멍으로부터 취출 슬에 용탕(Molten Iron)을 누출함과 동시에 노측벽에 설치한 슬래그 배출 구멍으로부터 적절히 용융 티탄 슬래그(Slag)를 누출하여, 노 내에 잔류하는 용융 티탄 슬래그 양을 조정했다. 수득된 용융철의 조성은 C가 4.0%인 용선(溶銑)이었다. 또한, 티탄 슬래그의 조성은  $TiO_2$ 가 70.0%였다. 이 실시예에서 아크 가열 전극으로의 전력원 단위는 약 1340KWh/tmi(mi: 제조되는 용융철)이었다.

### 실시예 3

상기 실시예 1에서 수득된 티탄 슬래그 제조용 원료를 도 2에 나타난 냉각 설비(7)로 상온까지 방냉한 점 외에는 실시예 2와 동일하게 아크 가열식 용융로(9)에서 용융을 실시하고, 용융 티탄 슬래그와 용융철을 제조했다.

수득된 용융철의 조성 및 티탄 슬래그의 조성은 실시예 2와 동일하지만, 이 실시예에서 아크 가열 전극으로의 전력원 단위는 약 2020KWh/tmi(mi: 제조되는 용융철)이었다.

### 비교예 1

실시예 1에서 사용한 브리켓상의 성형체를 회전 노상형 노에 장입하지 않고(미리 산화철의 환원을 실시하지 않았음), 실시예 2에서 사용한 가열식 전기로(9)에 장입하여 실시예 2와 동일한 조건으로 상기 성형체로부터 용융 티탄 슬래그와 용융철을 제조했다. 수득된 용융철의 조성은 C가 4.0%인 용선이었다. 또한, 티탄 슬래그의 조성은  $TiO_2$ 가 69.0%였다. 또한, 노 내를 조사한 결과, 노벽 내화물의 일부에서 손상이 발견되었다. 이 실시예에서 아크 가열 전극으로의 전력원 단위는 약 3430KWh/tmi(mi: 제조되는 용융철)이었다.

### 실시예 4

실시예 1에서 사용한 브리켓상 성형체를 도 3에 나타난 바와 같이 회전 노상형 노(8) 내에서 환원 처리를 실시한 후 용융 처리를 실시했다. 한편, 상기 회전 노상형 노(8)는 노 내가 칸막이 판에 의해 2개(환원 구획 및 용융 구획)로 분리되어 있다. 환원 구획에서는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 산화철을 환원시킨 후, 용융 구획(분위기 온도 1300 내지 1500°C)에서 용융을 실시하고, 생성된 용융철과 티탄 슬래그를 약 1000°C까지 냉각하여 응고시킨 후, 배출 장치에 의해 노 밖으로 배출했다(원료 장입에서 배출까지 약 8 내지 15분이 소요됨). 수득된 환원철은 높은 철 품위(철분 약 96%)를 가졌다. 또한, 티탄 슬래그도 높은 티탄 함유율( $TiO_2$ : 70%)을 가졌다.

### 실시예 5

황산법을 이용하여 산화티탄을 제조할 때 원심 분리 공정에서 수득된 분리 잔사를 산화티탄과 산화철의 원료로서 이용했다. 한편, 상기 잔사의 주된 조성은, 총 Fe가 15 내지 20%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 10 내지 15%, Mg가 1 내지 2%, TiO<sub>2</sub>가 4 내지 7%, 기타 잔부였다. 상기 잔사를 연소하여 수분이나 휘발분을 제거한 후에 잔사 중에 철분, 마그네슘분이 산화되었다. 이 연소 후의 잔사 80질량부에 대해서 탄소질 환원제로서 석탄을 20질량부 혼합하여, 조립기로 브리켓 형상으로 성형한 것에 염기도가 CaO/SiO<sub>2</sub>=1.1이 되도록 소석회 0.6질량부를 첨가하여, 100.6질량부의 원료 성형체를 형성했다. 상기 원료 성형체를 일정한 속도로 노상이 이동하는 회전 노상형 노에 두께가 균일해지도록 장입하여, 노 내를 1200 내지 1500℃로 유지하여 원료 성형체 중의 산화철의 환원을 실시한 후, 노 밖으로 배출하여 65질량부의 티탄 슬래그 제조용 원료를 수득했다. 수득된 티탄 슬래그 제조용 원료의 조성을 조사한 결과, 총 Fe가 70%, C가 6%, TiO<sub>2</sub>가 10%, MgO가 4%, CaO가 1%, SiO<sub>2</sub>가 1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1%였다. 이 티탄 슬래그 제조용 원료 65질량부를 실시예 2와 동일하게 아크 가열식 용융로(9)에서 용융처리를 실시했다.

용융 후, 용융로부터 용선 45질량부와 티탄 슬래그 13질량부가 수득되었다. 한편, 상기 용선 중 철분은 96%였다. 또한, 상기 티탄 슬래그 중 산화티탄은 51%였다.

### 산업상 이용 가능성

이상과 같이, 본 발명의 방법을 채용하면, 단시간에 산화철의 환원 처리를 실시할 수 있기 때문에 이산화티탄의 환원을 억제하면서 산화철의 환원율을 높일 수 있다. 이렇게 수득된 본 발명의 티탄 슬래그 제조용 원료는 산화철 함유량이 적고 산화철의 환원 반응에 의한 노 내 온도의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 노 내 온도의 유지에 필요한 전력 소비량도 삭감할 수 있다. 또한, 용융 FeO 발생량도 저감시킨 결과, 노 내 내화물의 손상도 억제할 수 있다. 또한, 종래와 같이 노 내를 고 환원성 분위기로 유지할 필요도 없기 때문에 산화티탄의 환원을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 티탄 슬래그 제조용 원료를 가열하면 단시간에 용융이 개시되기 때문에, 장시간 체류에 의한 산화티탄의 환원이라는 문제를 발생시키지 않고 효율적으로 산화티탄 슬래그를 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명의 방법을 채용하면 일루미나이트 광 등과 같이 산화티탄과 산화철을 포함한 물질로부터 티탄 슬래그를 효율적으로 제조할 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 포함한 원료 혼합물을 이동 바닥식 환원로에서 가열하여 상기 혼합물 중의 산화철을 환원하여 환원철로 만든 후, 상기 혼합물을 실질적으로 냉각하지 않고 가열식 용융로에 공급하고, 상기 용융로에서 가열하여 상기 환원철을 용융시켜 티탄 슬래그와 분리시켜, 수득된 산화티탄 함유 슬래그를 노 밖으로 배출하여 회수하는 것을 특징으로 하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 2.

삭제

#### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 이동 바닥식 환원로가 회전 노상형 노인 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 원료 혼합물로서 괴성상의 성형체를 사용하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 원료 혼합물이 산화 칼슘원을 추가로 포함하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 6.

산화티탄, 산화철, 탄소질 환원제를 포함한 원료 혼합물을 이동 바닥식 환원 용융로 내에서 1200 내지 1400℃로 가열하여 상기 혼합물 중의 산화철을 환원하여 환원철을 수득하고, 계속해서 이를 추가로 가열하여 상기 환원철을 용융시켜 산화티탄 함유 슬래그로부터 분리시켜, 수득된 산화티탄 함유 슬래그를 노 밖으로 배출하여 회수하는 것을 특징으로 하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 이동 바닥식 환원 용융로가 회전 노상형 노인 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 8.

제 6 항에 있어서,

상기 노가 노상의 이동 방향으로 적어도 2개 이상의 칸막이로 되어 있고, 칸막이로 되어 있는 상기 구획 중 노상 이동 방향 상류측을 환원 구획으로 함과 동시에 노상 이동 방향 하류측을 가열 용융 구획으로 하고, 이들 각 구획마다 온도를 조정하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 환원 구획의 온도를 1200 내지 1400℃, 상기 가열 용융 구획의 온도를 1300 내지 1500℃로 하고, 상기 환원 구획의 온도보다 상기 가열 용융 구획의 온도를 100 내지 300℃ 고온으로 하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

#### 청구항 10.

제 6 항에 있어서,

상기 원료 혼합물로서 괴성상의 성형체를 사용하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

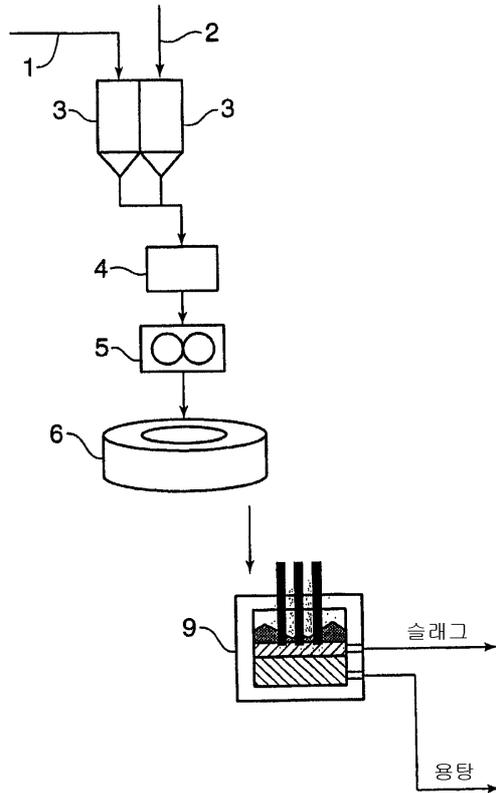
#### 청구항 11.

제 6 항에 있어서,

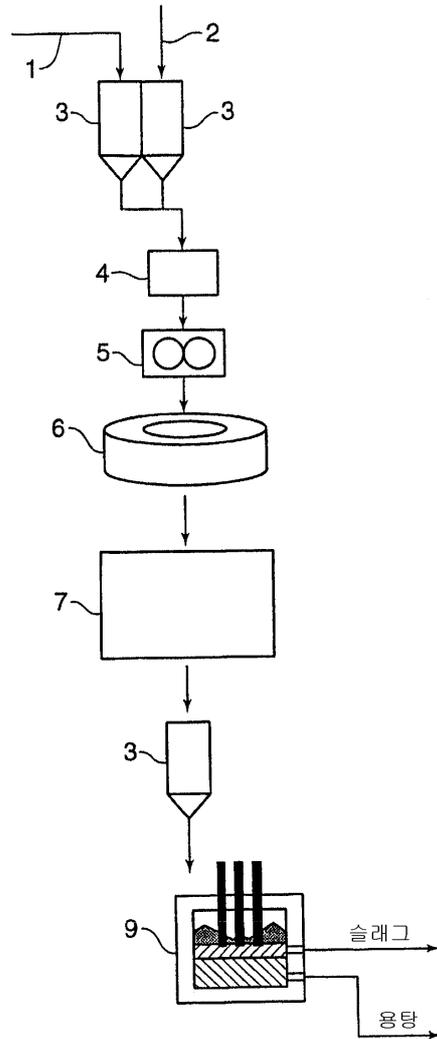
상기 원료 혼합물이 산화 칼슘원을 추가로 포함하는 산화티탄 함유 슬래그의 제조 방법.

도면

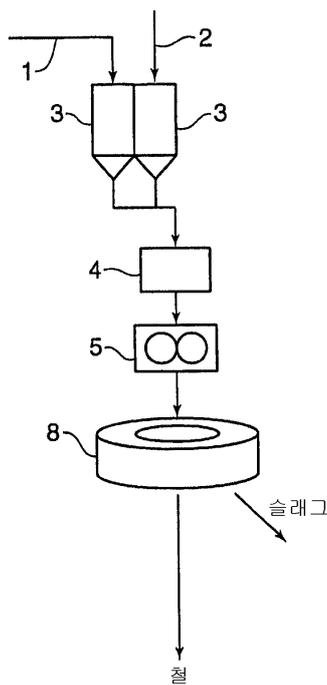
도면1



도면2



도면3



도면4

