

회중석 정광의 염소화에 의한 텅스텐 성분의 추출

엄 명 현 · 이 철 태*

천안공업전문대학 공업화학과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 8월 29일 접수, 1992년 12월 28일 채택)

Extraction of tungsten component from the scheelite concentrate by the chlorination

Myeong-Heon Um and Chul-Tae Lee*

Dept. of Ind. Chem., Cheon An Nat'l Junior Tech. College, Cheonan 330-180, Korea

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

(Received August 29, 1992, Accepted December 28, 1992)

요 약 : 염소화 공정을 통해 batch-boat system에서 회중석으로부터 텅스텐 성분을 추출하기 위해, 환원제인 탄소의 무게비, 반응온도, 반응시간, Cl_2 gas의 유량 그리고 시료입도와 같은 주요 반응 변수들에 대한 영향을 조사하였다. 이 염소화 공정들에 대한 적정조건들은 반응온도 700°C 이상, 광물시료에 대한 탄소의 무게비 0.08, 반응시간 20분, Cl_2 gas의 유량 $0.6 \ell/\text{min}$, 광물시료의 입도 -200mesh 였으며 위 조건하에서 광물중 99%의 tungsten성분이 추출되었다. 반응속도는 고온에서는 Cl_2 gas의 확산단계가, 저온에서는 화학반응단계가 속도결정단계로 보이며 각각의 단계에서 활성화 에너지는 고온 부분에서는 7.98kcal/mol 이며 저온 부분에서는 31.2kcal/mol 이었다.

Abstract: To extract the tungsten component from the scheelite by the chlorination process, effects of major variables such as the reducing agent, reaction temperature, reaction time, flow rate of the Cl_2 gas, and the particle size of the sample, were examined in the batch-boat system. The optimum conditions for this chlorination process were as follows; reaction temperature above 700°C , carbon weight ratio to the scheelite 0.08, reaction time 20 min, flow rate of the Cl_2 gas $0.6 \ell/\text{min}$, particle size of scheelite ore -200 mesh. Under the above conditions, 99% of tungsten component was extracted from scheelite ore. The diffusion step and chemical reaction step were the rate-determining steps at high and low temperature, respectively. Activation energy was 7.98kcal/mol at high temperature region and 31.2kcal/mol at low temperature one.

1. 서 론

금속 텅스텐은 고용점, 좋은 복사범위(radiation range), 낮은 증기압, 내충격성 등 그들이 갖고 있는 물리·화학적 특성으로 인해 고온 용광로의 가열재료, X-ray tube, 광상용 비트, 반도체 제조시 이온증

착, 스파타링 타겟용 등 그 용도가 다양하여 tungsten의 수요는 급격히 증대되고 있다.[1-3]

이러한 텅스텐을 함유하고 있는 주요광물로는 scheelite(CaWO_4), wolframite($(\text{Fe} \cdot \text{Mn})\text{WO}_4$), antonite[$\text{Al}(\text{WO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$], ferberite(FeWO_4), 등 20여 종의 광물이 있으나 그 중 scheelite와 wolfram-

ite가 상업성 있는 텅스텐 원료광물인 것이다.[4]

이들 광물들로부터 텅스텐 성분의 추출공정은 텅스텐 금속의 높은 용점 때문에 대부분 습식공정을 채택하고 있으며 그 중 현재 채택되고 있는 기준의 주요 공정으로는 Na₂CO₃을 이용하는 autoclave-soda process, [5-6] HCl을 이용하는 acid leaching process [7] 및 NaOH를 이용한 caustic leaching process [8] 등이 있다. 그러나 이들 기존 공정들은 광물의 분해를 위해 강산 및 강알카리를 사용함에 따른 폐수처리 및 환경오염의 문제와 아울러 autoclave-soda process의 경우는 회수율을 높이기 위해 많은 양의 Na₂CO₃을 사용함에 따른 경제성 문제 등을 안고 있으며 더욱이 이들 추출공정들은 공통적으로 그 과정이 매우 복잡하다는 문제점을 지니고 있다. 따라서 이러한 기존 공정의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 대체 공정의 제안은 관련 산업의 높은 관심의 대상이 되고 있으며 특히 양질의 회중석이 다량 매장되어 있는 세계적인 tungsten광산인 상동광산을 갖고 있는 우리로서는 시급히 해결되어야 할 당면과제인 것이다. 현재까지 이 대체공정을 위한 일련의 연구들이 이루어진 바 있으며 그 중 획기적인 공정으로 제안된 바 있는 것이 염소화 공정[9-10]이다. 그러나 현재까지 이 염소화 공정의 공업화를 위한 연구 및 시도는 거의 이루어지지 못하고 있으며 큰 광산을 가지고 있는 우리로서도 이 분야에 대한 연구는 전혀 없는 상태이다.

따라서 본 연구는 이 염소화 공정의 공업화를 위한 일련의 연구로서 tungsten 함유광물인 scheelite를 대상으로 batch system에서 염소화반응을 통해 염소화 공정의 공업화를 위한 기초자료를 얻고자 한다.

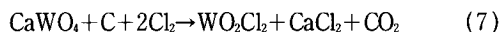
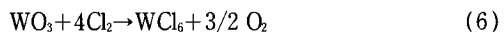
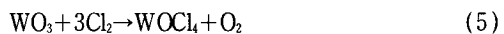
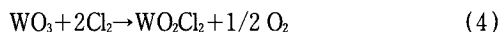
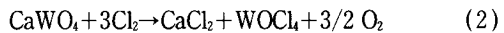
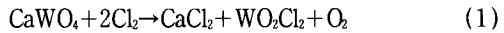
2. 열역학적 고찰

Scheelite는 광물의 구성형태로 보아 산화광으로 분류되며 아울러 주된 구성성분인 CaO와 WO₃ 외의 다른 불순 성분도 MoS₂를 제외하고는 거의 모두 산화물 형태로 구성되어 있다. Scheelite 정광의 일반적인 분석결과에 따르면 CaO와 WO₃ 외에 MoS₂, CuO, As₂O₃, SiO₂, PbO, Bi₂O₃, SiO, SbO, MnO, ZnO, Fe₂O₃ 등으로 구성되어 있으며 산지에 따라 다른 형태의 산화물이 불순물로 존재할 수도 있다.

그러므로 scheelite의 Cl₂가스에 의한 염소화 과정에서는 이들 성분들의 염소화도 이루어질 수 있으며 아울러 얻고자 하는 tungsten염화물과 함께 기화되

어 분리된다면 이는 불순물로 존재해 되어 정제과정이 필요하게 된다. 그러나 본 연구에서는 주된 목적이 scheelite중의 tungsten 성분의 염소화 및 추출에 있으며 scheelite 정광을 대상으로 하므로 scheelite의 주된 구성성분인 WO₃와 CaO를 중심으로 염소화 반응을 고려해 보고자 한다.

다음 반응식들은 환원제가 존재하지 않는 경우와 존재하는 경우에서의 회중석의 반응에 대해 고려해 볼 수 있는 반응들이다.



그러나 이들 반응은 이들 반응들의 온도에 따라 도시한 표준자유에너지 변화량[11-14]을 나타낸 Fig. 1

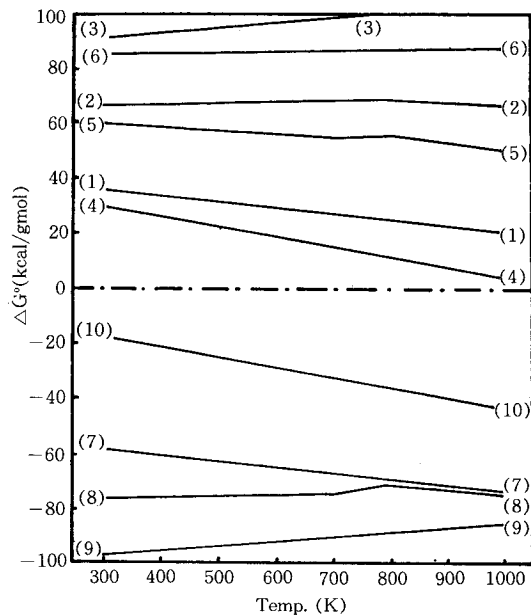


Fig. 1. Standard gibbs free energy of reaction at various temperature.

에서 알 수 있듯이 반응 (1), (2), (3), (4), (5), (6)은 모두 $\Delta G^\circ > 0$ 인 상태이므로 scheelite의 염소화 반응은 환원제 부재하에서 불가능한 것으로 볼 수 있으나 반응 (7), (8), (9), (10)은 $\Delta G^\circ < 0$ 인 경우로 환원제 존재하에서는 충분히 가능함을 알 수 있다.

3. 실험

3.1. 시료

본 실험에 사용된 광물시료인 회중석은 국내의 상동광산의 것이며 이의 화학분석[15] 및 X-선 회절분석[16]결과는 Table 1 및 Fig. 2와 같다. 사용한 회중석 시료는 Table 1에서 보는 바와 같이 WO_3 분율이 75.81%, CaO 분율이 19.70%로서 이의 조성식은 $(CaO)_{1.70}(WO_3)$ 로 표현되므로 Fig. 3의 상평형도에 도시된 바와 같이 $CaWO_4$ 로 존재하며 scheelite의 화학식과 일치된다. 또한 실험에 사용한 이 광물 시료의 입도분포는 Table 2에 나타낸 바와 같이 -200mesh의 것을 사용하였다.

환원제로서는 주로 공업용 환원제인 petroleum coke(이후 이를 P. C로 약함)를 사용하였고 그외에

도 활성탄, charcoal, pitch 및 무연탄 등을 비교 사용하였으며 그 성분 분석은 Table 3에 나타낸 바와 같다. 그리고 염소화제인 염소가스는 순도 99%인 시판용 가스이며 purge gas인 N_2 가스도 시판용으로 그 순도는 99%였다.

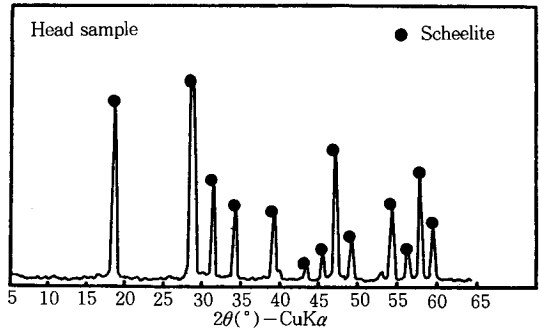


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of sample scheelite from Sang-Dong deposit.

Table 1. Chemical Analysis of Scheelite from Sang-Dong Deposit

Comp.	WO_3	CaO	Mo	Cu	As	SiO_2	Pb
%	75.81	19.70	1.77	0.002	0.01	0.71	0.04
Comp.	Bi	S	Sn	Sb	Mn	Zn	Fe
%	0.01	0.017	Trace	Trace	0.019	0.002	0.33

Table 2. Sieve Analysis of Scheelite from Sang-Dong Deposit

Mesh	200/270	270/325	-325	total
%	18.3	17.6	64.1	100

Table 3. Chemical Analysis of Reducing Agents

Composition	P. C	Charcoal	A. C	Pitch	Anthracite
Fixed Carbon	98.5	77.88	89.61	59.00	68.41
Vol. Matt.	-	18.15	6.23	40.20	4.33
Ash	3.12	3.12	3.85	0.30	26.83
Sulfur	1.15	0.51	0.32	0.50	0.43

P. C: petroleum coke, A. C: activated carbon
Vol. Matt.: volatile matter

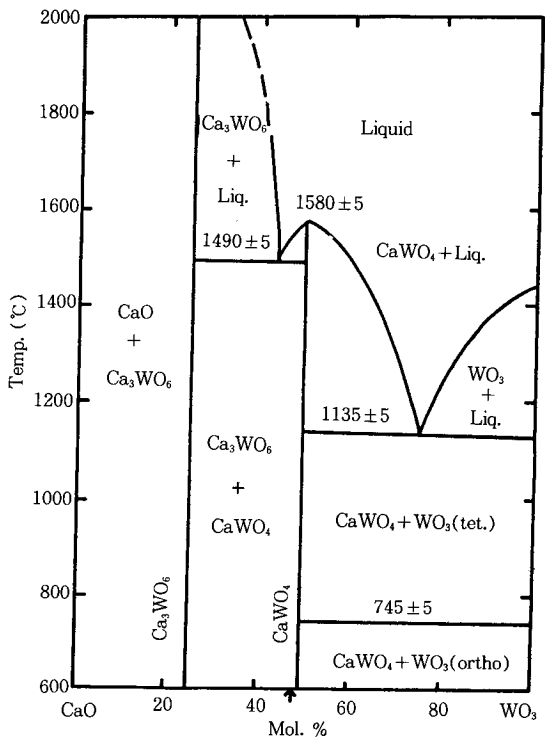


Fig. 3. Phase diagram for CaO- WO_3 system (Tet.= tetragonal phase, Ortho.= orthorhombic phase).

3.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 batch형의 염소화 반응장치는 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 반응관은 투명한 quartz tube(I. D=3.0cm, L=150cm)를 사용하여 관상로의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하고, 반응관 입구는 고무마개에 gas 도입구를 만들어 고정한 것으로 막았으며, 출구는 adaptor를 사용 50% NaOH 용액이 담겨있는 두 개의 흡수병(300ml)에 연결하여 반응이 진행되는 동안 관 밖으로 나오는 미반응 Cl₂ gas, 생성된 CO(g), CO₂(g) 및 tungsten oxychloride 등이 대기중으로 방출되는 것을 방지하였다. 반응관의 출구부분은 glass wool로 packing시켜 생성된 생성물(tungsten oxychloride)이 흡수병으로 흘러 들어가지 못하게 하였다.

반응로의 가열은 관상로를 사용하고 반응온도의 조절은 반응 구역인 반응관의 중심부, 즉 반응 boat 중심에 열전대가 오도록 설치하여 cold-junction을 거쳐 보정된 pyrometer에 연결하고 이 pyrometer의 온도를 기준으로 로의 온도가 자동 조절되게 함으로써 반응 온도를 조절하고 그 오차는 ±1℃ 이내였다.

반응시료는 quartz boat(가로 10.9cm, 세로 2.5cm, 높이 1.3cm)에 담아 반응관의 출구부분의 adaptor를 떼어내고 관내로 boat를 넣어 열전대 바로 아래에 오게한 다음 adaptor를 연결하였다. 이 반응장치에서의 모든 연결은 polyethylene tube(O. D=0.7cm)를 사용하였다.

purge gas인 N₂ gas는 산소제거병(pyrogallic acid solution)을 통과시켜 산소분을 제거한 다음 습식 세척병(액체 건조제: H₂SO₄)과 건식 세척병(고체 건조제: P₂O₅)을 통과시켜 수분을 제거하고 three way valve와 보정된 flow meter로 유량을 조절하여 반응관에 도입되도록 하였다.

한편 반응시료는 105℃ air bath중에서 8시간 건조시키고 desiccator 속에서 냉각시킨 후 시료병에 담아 desiccator에 보관한 시료 scheelite와 desiccator에 보관해 온 P. C를 각각 일정량씩 취하여 잘 혼합하고 이것을 quartz boat에 담아 반응관속의 정해진 위치에 집어넣고 N₂ gas로 충분히 공기를 치환시킨다. 시료가 담긴 boat를 로의 가열부 밖에 위치하게 한 다음 로의 온도가 소정 반응온도에 이르도록 한다. 이때에도 boat 중심부의 온도는 50℃ 이하이다.

로가 소정 반응온도를 유지하면 반응관을 움직여 일정온도로 유지된 관상로의 중심부에 boat가 오도록

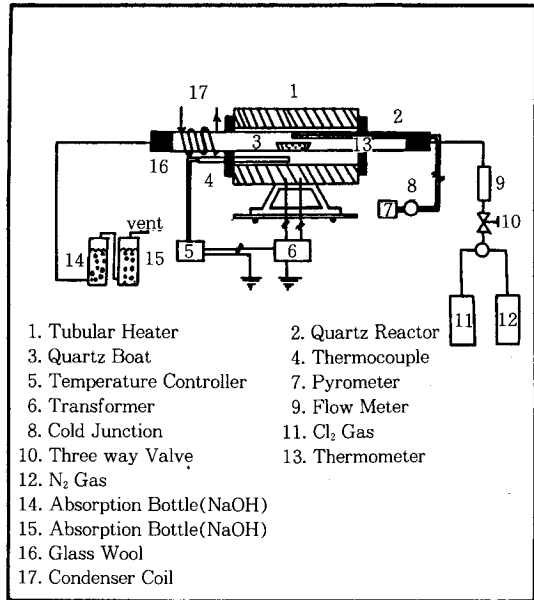


Fig. 4. Schematic flow diagram for the chlorination of scheelite in a batch-boat system.

한 다음 N₂ gas로 반응관 내의 공기를 충분히 purge시킨 다음 재빨리 three way valve를 작동하여 Cl₂ gas의 flow rate를 일정하게 유지시키면서 소정 온도에서 소정시간 반응시킨다.

이어서 반응이 종료되면 three way valve를 작동하여 질소가스로 반응관속에 남아 있는 염소가스를 치환시킨 다음 boat가 위치한 반응관 중심부를 로의 가열부 밖으로 움직여 급냉시키고 N₂ gas의 flow rate를 증가시켜 반응이 진행되는 동안 생성되어지는 CO 및 CO₂가스 그리고 여분의 Cl₂가스를 반응관 밖으로 배출시킨다. boat 부분의 온도가 실온까지 냉각된 다음 반응관 내부로부터 boat를 끄집어 낸 후 boat에 남아 있는 잔사량을 칭량병에 옮겨 평량한 후 이 잔사량중 1g을 분취하여 K. S에 준하는 방법[15]에 따라 cinchonine으로 화학분석하여 그에 따르는 W 성분의 염소화 전환율을 구하였다.

여기서 W 성분의 염소화 전환율(%)은 다음과 같이 정하였다.

$$W \text{의 염소화 전환율}(\%) = \frac{\text{Scheelite중의 total WO}_3 \text{의 량} - \text{잔사중의 WO}_3 \text{의 량}}{\text{Scheelite중의 total WO}_3 \text{의 량}} \times 100$$

4. 결과 및 고찰

4.1. Scheelite의 염소화

Fig. 5는 scheelite의 염소화를 시도하기에 앞서 먼저 반응시료인 scheelite의 열분해 가능성을 알아보기 위해 승온율 10°C/min의 조건에서 조사된 T. G. A (Thermal Gravitational Analysis) curve이다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 T. G. A 곡선은 400°C 부근에서 중량이 감소하기 시작하여 700°C 이상에서 거의 중량변화가 없음을 나타내고 있으나 실제 무게 감량에 따른 변화량은 약 2% 정도로서 이는 광물중에 함유된 수분의 증발로 인한 강열 감량에 해당되며 광물의 분해로 인한 결과로는 보여지지 않는다. 이러한 사실은 Fig. 3의 CaO-WO₃계의 상평형도[17]에서도 예측 가능하다. 앞서 scheelite의 조성 분석 결과에서 본 연구에 사용된 scheelite는 (CaO)_{1.70}(WO₃)로 표현되므로 이것을 순수한 것으로 본다면 CaO의 mole %는 52%, WO₃의 경우 48%로 표현되며 이는 Fig. 3에서 화살표(↑)로 표시된 조성에 해당된다. 따라서 이 상평형도에 따르면 본 반응에서 사용되는 scheelite 시료는 1500°C의 온도까지 아무런 분해 및 다른 상으로의 변화를 기대할 수 없음을 알 수 있다. 따라서 scheelite는 열적인 충격에 의한 조성의 변화는 기대할 수 없을 것으로 보이며 높은 온도로 인한 물질의 분해가 염소화에 좋은 효과를 주는 것 등의 이점은 기대할 수 없으므로 구태여 염소화하기전 반응시료를 calcination 시킨다든가 하는 예비처리는 필요없는 것으로 보인다. 따라서 본 염소화반응에서는 광물시료인 scheelite정광을 아무런 예비처리하지 않고 직접 염소화의 원료광물로 사용하였다.

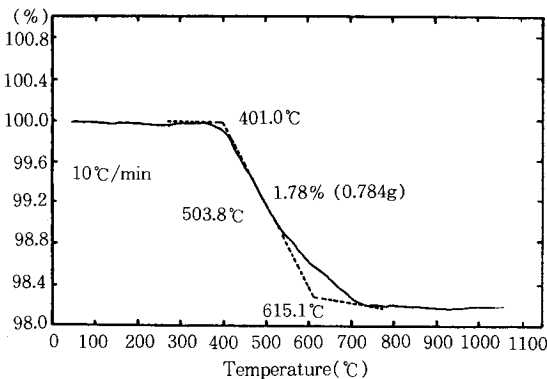


Fig. 5. T. G. A. curve of the sample scheelite from Sang-Dong deposit.

4.2. Scheelite의 염소화에 대한 전체적인 경향성

먼저 scheelite-C-Cl₂의 염소화 반응계에서 목적하는 성분인 scheelite중 tungsten 성분의 추출 가능성 여부를 조사하였다.

4.2.1. 염소화의 가능성

Fig. 6은 탄소존재하에 반응시간 15min, Cl₂가스의 flow rate 0.8 l/min의 고정조건하에서 tungsten 성분의 염소화에 대한 전체적인 경향성을 타진하기 위하여 반응온도와 환원제인 탄소의 량의 두 변수를 변화시키면서 이에 따른 tungsten 성분의 염소화 전환율을 조사한 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 전체적으로 P. C의 무게비 및 반응온도가 증가함에 따라 반응 전환율이 증가하는 경향을 보이고 있으며 각각의 반응온도 조건에 따라 달라지기는 하나 일정 무게비에서 최고 전환율에 도달한 후 그 이상의 무게비에서는 거의 일정한 상태를 보이고 있으며, 또한 반응 온도 650°C와 700°C 이상의 조건에서 염소화 전환율은 현격한 차이를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 650°C 이하의 반응온도는 scheelite의 효과적인 염소화를 위해서는 낮은 온도일 것으로 보이며 일정 무게비 이상의 탄소환원제는 scheelite의 염소화에 더 이상의 효과를 나타내지 않는 것으로 보인다. 따라서

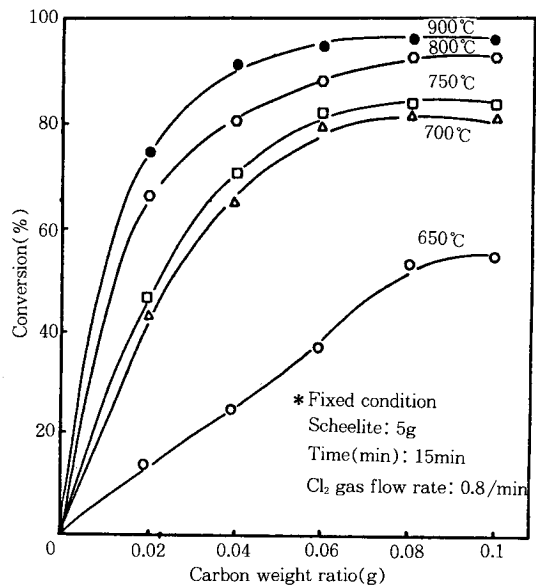


Fig. 6. Effect of weight ratio(carbon/scheelite) and reaction temperature on the chlorination of scheelite.

본 실험에서의 scheelite의 염소화 반응조건으로는 P. C량의 경우 각 반응 온도에 따른 차이는 있지만 scheelite에 대한 P. C의 무게비로 0.06 이상, 반응온도는 700℃ 이상을 유지해야 높은 염소화 전환율을 기대할 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 7은 이러한 결과에 따라 scheelite중 tungsten 성분의 추출을 확인키 위해 scheelite 5.00g, Cl₂ gas flow rate 0.8 l/min, reaction time 15min, P. C의 무게비를 0.1의 고정조건하에서 반응온도를 600℃부터 900℃까지 달리한 반응 잔사물을 X-선 회절분석한 결과이다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 온도의 증가에 따라 scheelite의 회절선이 감소되고 있다. 750℃까지는 scheelite의 회절선이 남아 있어 전환율의 결과와 일치되며, 반면 900℃에서는 scheelite의 회절선이 거의 사라진 상태이다. 이러한 결과는 scheelite중의 tungsten 성분이 염소화되어 추출된 것을 의미하며 따라서 scheelite의 염소화에 의한 tungsten 성분

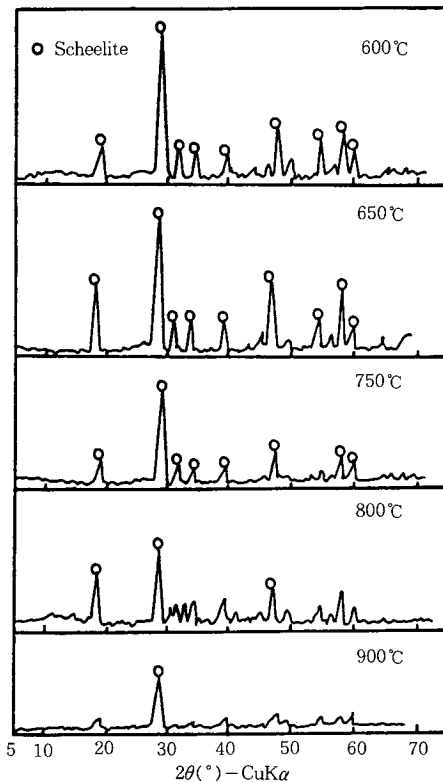


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the residue at various reaction temperatures(Fixed time : 15min).

의 분리 추출은 효과적으로 이루어질 것으로 본다.

4. 2. 2. 염소화 반응 생성물의 형태

Fig. 8은 염소화 반응의 반응생성물 형태를 확인하기 위하여 반응시료가 담긴 boat 바깥쪽으로 기화되어 반응관의 가열부 외에 석출된 염소화 반응생성물을 각각의 온도별로 모아 이를 X-선 회절분석을 실시한 것이다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 각 온도별로 얻어지는 X-선 회절도는 각각 다르며 각 온도에서 얻어지는 생성물이 조금씩 달라지는 것을 알 수 있

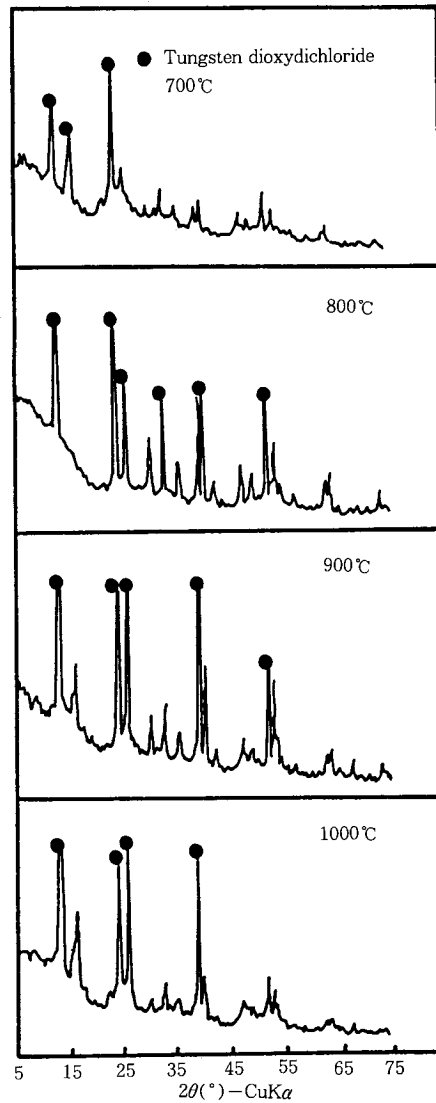


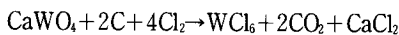
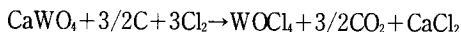
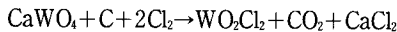
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the product at various temperatures.

Table 4. Product of Chlorination

P. C wt. ratio		0.05	0.07	0.09	0.1	0.2	0.3
600℃	color	y.	y.	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.
700℃	color	y.	y.	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.
800℃	color	y.	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.
900℃	color	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.	y.>r.
1000℃	color	y>r>d. b.	y>r>d. b.	y>r>d. b.	y>r>d. b.	y>r>d. b.	y>r>d. b.

y. : yellow, r. : red, d. b. : dark brown

있다. Table 4는 이들 각 온도별로 얻어지는 반응생성물의 색상을 조사하여 나타낸 것이다. Table 4에 나타난 바와 같이 염소화 반응생성물은 반응온도와 탄소양에 따라 생성물이 달라지게 얻어졌다. 즉 탄소의 함량이 적고 온도가 낮은 경우 노란색의 반응생성물이 얻어졌으나 탄소의 양이 많아지는 경우 황색의 반응생성물이 생겼으며 온도의 변화에 따라서도 700℃ 이하의 경우 노란색의 생성물이 많이 생겼으나 800℃ 이상의 경우 주황색의 생성물이 생겼으며 1000℃의 경우 짙은 갈색의 생성물도 그 양은 적으나 생성됨을 뚜렷이 확인할 수 이 있었으나 X-선 분석 결과로는 단지 WO_2Cl_2 의 회절선 [18]만이 확인될 뿐 $WOCl_4$ 및 WCl_6 는 생성되는 물질의 양이 적은 관계로 회석되어 확인되지 않았다. 그러므로 이상의 결과를 통하여 볼때 scheelite-C- Cl_2 의 반응계에서는 다음의 반응이 진행되는 것이 확인되는 셈이다.



이상의 이러한 결과는 미국의 광산청의 연구 결과 [9-10]와도 일치되는 결과이다. 그러므로 본 연구의 scheelite-C- Cl_2 의 반응계의 결과에서 주로 생성되는 tungsten 염화물은 WO_2Cl_2 로 볼 수 있으며, $WOCl_4$ 및 WCl_6 의 생성은 매우 소량인 것으로 생각된다.

4. 2. 3. 고체환원제의 선정

고체환원제를 선정키 위해 Charcoal, P. C, Activated Carbon, Pitch, Coal 등을 환원제로 사용하여 scheelite 5g에 대해 탄소의 무게비 0.06, 반응온도 750℃의 조건에서 반응시간의 변화에 따른 반응 전환율을 조사하였다.

Fig. 9에 나타낸 바와 같이 환원제의 종류에 따른 전반적인 경향은 반응시간이 경과함에 따라 반응전환

율 및 반응속도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 각각의 환원제 종류에 따라 얻어지는 최고 전환율은 달라 Pitch와 Coal의 경우 Charcoal, P. C, Activated Carbon에 비해 현격한 차이를 보이고 있다. 이와 같이 환원제의 종류에 따라 반응 전환율에 차이를 보이고 있는 것은 앞서 환원제의 화학 분석치인 Table 3에 나타낸 바와 같이 고정 탄소분의 차이에 따른 것이라 볼 수 있으며 탄소분이 약 80% 이상인 환원제의 경우 일정시간후 최고 전환율에는 커다란 차이를 보이고 있지 않다. 따라서 본 scheelite의 염소화에 있어 환원제로서 목탄, P. C, 활성탄의 어느 것을 사용하여도 무방하리라 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 공업적으로 쉽게 사용될 수 있는 petroleum coke를 환원제로 선정하였으며 이후의 실험에서는 P. C를 환원제로 사용하였다.

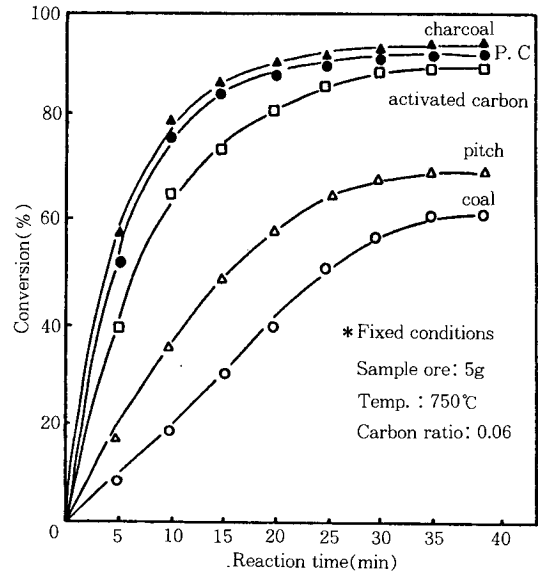


Fig. 9. Effect of reducing agent on the chlorination of scheelite.

4. 3. Petroleum coke의 무게비가 전화율에 미치는 영향

Fig. 10은 P. C의 무게비가 scheelite의 염소화에 미치는 영향을 조사하기 위해 scheelite 5g에 대해 반응온도 800°C, Cl₂ gas flow rate 0.8 l/min의 조건 하에서 반응시간을 5min-30min, P. C의 무게비는 0.02~0.1까지 변화시키며 각각의 염소화 전화율을 조사한 것이다. Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 탄소의 양은 염소화에 매우 큰 영향을 미치는 반응변수임을 알 수 있었다. 주어진 온도조건이 800°C이므로 앞서 검토된 바와 같이 scheelite-Cl₂의 반응계에서 생성 가능한 tungsten 염화물은 WO₂Cl₂ 및 WOCl₄가 될 것이므로 이들 tungsten oxychloride가 생성되는 것으로 보는 경우 이론적 탄소 필요량은 scheelite 5.0g에 대해 WO₂Cl₂ 만으로 생성되는 경우는 0.204g, WOCl₄가 생성되는 경우는 0.306g으로서 Fig. 10에 나타난 탄소의 무게비 0.02는 이 이론적 필요량에 못미치고 있다. 그러므로 무게비 0.02의 경우 그 전화율은 무게비 0.04에 비해서 크게 저조하다. 이러한 결과는 염소화 전화율을 높이기 위해서는 일정량 이상의 탄소 환원제가 존재하여야 함을 의미한다. 더구나 P. C의 무게비 0.08인 경우 과량의 탄소가 존재하는 까닭에 시간이 경과됨에 따라 계속적인 전화율의 증가가 기대될 수 있으나 반응시간 15min-20min

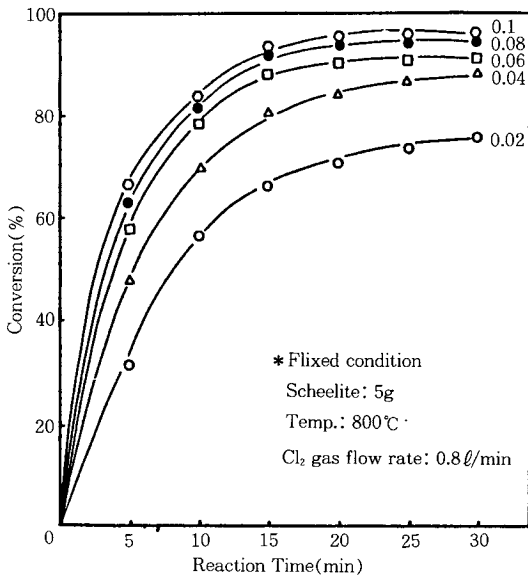


Fig. 10. Effect of carbon weight ratio and reaction time on the chlorination of scheelite.

에서 일정 전화율 값에 이른 후 전화율의 증가 추세는 크게 둔화됨을 보여 주었다. 이러한 결과는 물론 다른 무게비의 조건에서도 같은 경향성을 나타내고 있다. 즉 탄소 환원제는 scheelite의 염소화에 있어 반응초기에 주도적인 역할을 할 수 있는 것으로 사료된다. 그 이유는 회중석의 염소화가 진행됨에 따라 tungsten 염화물의 생성과 아울러 생성되는 CaCl₂의 b. p가 1940°C이므로 기화되지 못하고 1800°C 이하에서는 액상상태로 미반응핵을 둘러싼 반응물의 fresh site를 덮어 싸게 되어 미반응핵으로의 Cl₂가스의 확산을 방해하므로 염소화 속도를 떨어 뜨리게 되는 것으로 보인다. 그러므로 높은 염소화 전화율을 얻기 위해서는 일정 이상의 탄소가 필요하나 너무 과량의 탄소는 필요치 않으며 오히려 반응의 온도를 높여 Cl₂가스의 확산과 생성된 액상인 CaCl₂의 점성을 낮추어 주는 것이 효과적인 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구의 batch-boat system에서 광물시료 회중석에 대한 환원제 탄소의 무게비는 0.08이 적당할 것으로 보인다.

4. 4. 반응온도와 반응시간의 영향

Fig. 11은 반응온도가 반응전화율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 scheelite 5.0g에 대해 P. C의 weight ratio 0.08, Cl₂ gas flow rate 0.8 l/min의 조건하

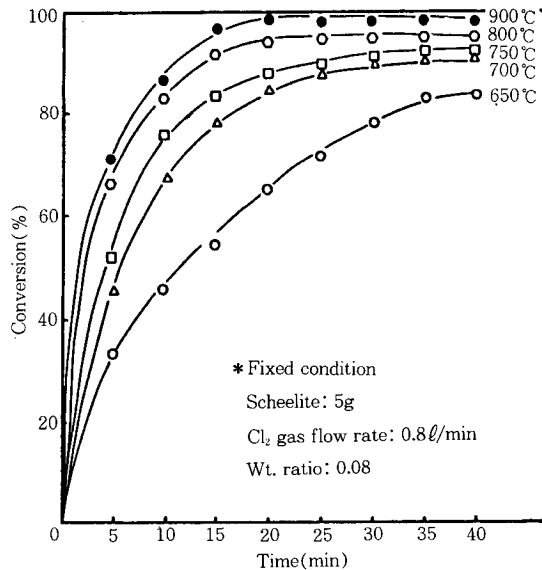
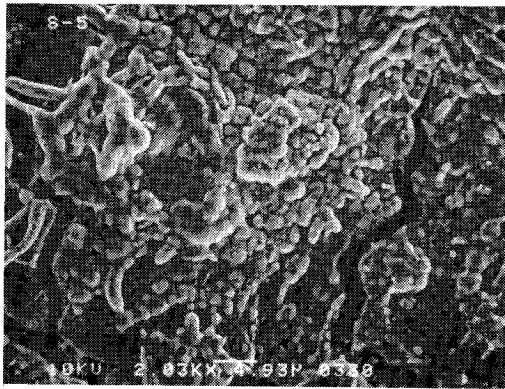


Fig. 11. Effect of reaction time and temperature on the chlorination of scheelite.

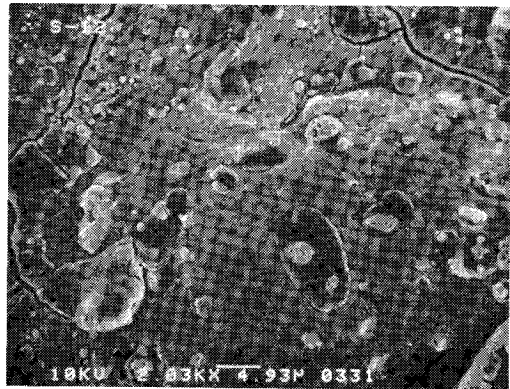
에서 반응온도를 650℃에서부터 900℃까지 변화시키며 각각의 온도범위에서 반응시간에 따른 tungsten 성분의 염소화 전환율을 조사한 것이다.

Fig. 11에 나타난 바와 같이 반응온도의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 증가함에 따라 반응 전환율 및 반응속도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 반응온도 650℃, 700℃의 경우는 반응시간이 경과됨에 따라 그 전환율이 계속적으로 증가 추세를 보이고 있으나 800℃ 이상의 온도조건에서의 염소화 전환율은 공히 반응초기인 15min-20min 경에 일정한 전환율에 이른 후에는 반응시간이 더 길어져도 더 이상의 전환율 증가도 나타내지 않을 뿐만 아니라 전환율의 증가속도도 크게 저하됨을 보여주고 있다. 반

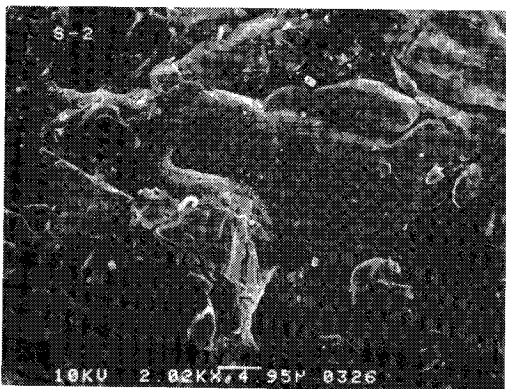
응온도가 높아짐에 따라 반응의 속도 및 그 전환율이 높아지는 것은 충분히 예측할 수 있는 경향성이다. 그러나 650℃의 경우 반응시간이 경과함에 따라 계속적으로 전환율이 증가하는 경향성과는 달리 800℃의 경우 및 그 이상의 온도에서는 공히 반응시간 15~20분 후에는 전환율의 증가 추세가 크게 둔화되는 것은 앞서 언급한 바와 같이 tungsten 성분의 염소화와 함께 생성되는 CaCl₂의 생성 때문으로 보인다. 즉, CaCl₂의 생성은 650℃의 경우도 진행되는 것으로 볼 수 있으나 이 CaCl₂의 융점이 782℃이므로 650℃의 경우 생성된 CaCl₂는 고상의 CaCl₂로서 존재하는 까닭에 scheelite의 fresh site 또는 시료의 기공을 막는 등 Cl₂가스의 미반응 핵으로의 확산에 심



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 12. SEM photographs of the residue at various temperatures(Fixed condition; a: 600℃, b: 700℃, c: 800℃, d: 900℃).

각한 방해물 하지 않는 것으로 보이나 800℃ 이상의 온도에서는 CaCl₂는 액상의 형태로 존재하게 되며 이 액상의 CaCl₂는 scheelite의 시료 기공을 막거나 또는 미반응의 fresh site를 덮음으로서 Cl₂가스가 미반응물로 확산되는 것을 막는 결과를 초래하게 되는 것이다. 그러므로 앞서와 마찬가지로 일단 염소화가 진행되어 CaCl₂의 생성이 어느 정도 진행되면 반응 시간이 경과하더라도 더 이상의 염소화가 진행되기 어렵게 되는 것이다. 이에 따라 Fig. 12는 앞서 설명한 반응 전화율의 경향성들과 관련하여 각 반응 온도 조건에 따른 반응잔사물을 전자현미경을 통해 관찰한 결과이다.

Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 반응 온도 600℃ 경우는 표면에 특별한 현상이 관찰되지 않으나 반응 온도 700℃, 800℃ 등에서는 시료 표면에 액체의 유동 현상이 뚜렷이 관찰된다. 이것은 생성된 CaCl₂가 반응계에 액상으로 존재한 증거이다.

4. 5. Cl₂ gas flow rate가 반응 전화율에 미치는 영향

Fig. 13은 Cl₂ gas flow rate의 변화가 반응 전화율에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 scheelite 5.00g, 반응 온도 700℃, scheelite에 대한 P. C의 무게비 0.08인 조건하에서 Cl₂가스의 유량을 0.2 l/min에서 1.0 l/min까지 변화시키며 이들에 대한 반응 전화율을 조사한 것이다.

Fig. 13에 나타난 바와 같이 Cl₂가스의 유량이 증가함에 따라 반응 시간이 경과됨에 따라 반응 전화율이 증가하고 있으나 대체로 Cl₂가스 유량 0.6 l/min 이상의 조건에서는 전화율에는 큰 영향이 미치지 않는 것으로 보인다.

그러나 이 Cl₂가스의 유량 변화에 따른 염소화 전화율은 앞서 탄소의 경우 반응 초기 일정 전화율에 이른 후 탄소가 계속 잔존하고 있음에도 반응 시간의 경과에 따라 더 많은 초과량이 탄소 존재 하에서 얻을 수 있는 전화율에 이르지 못하였던 점과 달리 염소 가스의 유량이 상대적으로 적은 조건이라도 반응 시간이 경과됨에 따라 더 큰 Cl₂가스의 유량의 조건에서 얻어지는 전화율에 이를 수 있을 것이다. 즉, 주어진 반응 온도가 700℃이고 탄소 무게비가 0.08이므로 생성되는 tungsten 염화물의 형태를 WO₂Cl₂로 보는 다음 반응식의 경우 이에 대한 Cl₂가스의 양론적 필요량은

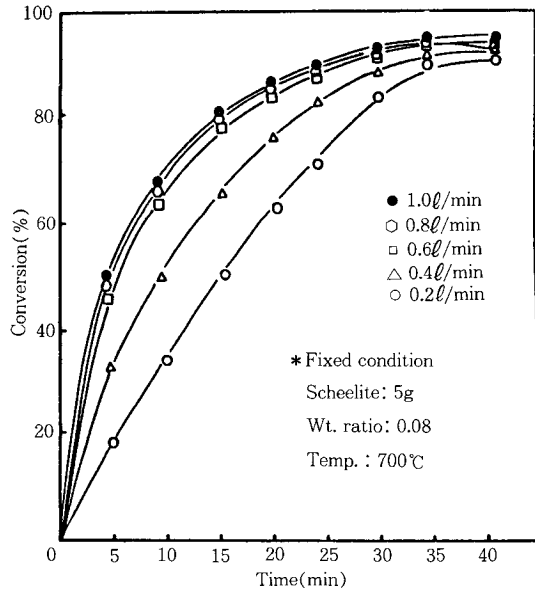
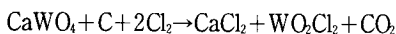


Fig. 13. Effect of Cl₂ gas flow rate on the chlorination of scheelite.

반응 시간 20분을 기준으로 하는 경우 Cl₂가스의 유량은 0.021 l/min에 해당되므로 주어진 전체 조건은 모두 Cl₂가스가 충분히 공급되고 있는 셈이다. 단지 각각의 유량이 다름에 따라 반응 분위기에서 Cl₂가스의 분압은 다를 것이다. 이 Cl₂가스의 유량의 변화에 따른 전화율이 탄소의 영향에서 나타난 경향성과 다른 이러한 결과는 Cl₂가스의 유속이 증가함에 따라 생성된 tungsten oxychloride의 휘발을 가속시켜 줄음으로서 염소가스의 미반응액으로의 확산 및 기-고점 촉을 용이하게 해 줄 수 있기 때문으로 사료된다. 그러므로 이러한 측면에서 Cl₂가스의 유량은 0.6 l/min 정도면 적당하리라 본다.

4. 6. Scheelite의 입도가 반응 전화율에 미치는 영향

Fig. 14는 광물시료의 입도가 반응 전화율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 반응 온도 750℃, Cl₂가스의 유량 0.8 l/min, scheelite 5.00g에 대한 P. C의 무게비 0.08의 조건하에서 scheelite의 입도를 140/170, 170/200, 200/325 mesh로 선정하여 각 시간에 따른 반응 전화율을 조사한 것이다.

Fig. 14에 나타난 바와 같이 시료의 입도가 미세할수록 전화율 및 반응 속도가 증가하고 있음을 알 수 있다. Scheelite의 입도가 140/170, 170/200인 경우 전화율이 90%에 이르고 있으나 170/200 mesh보다

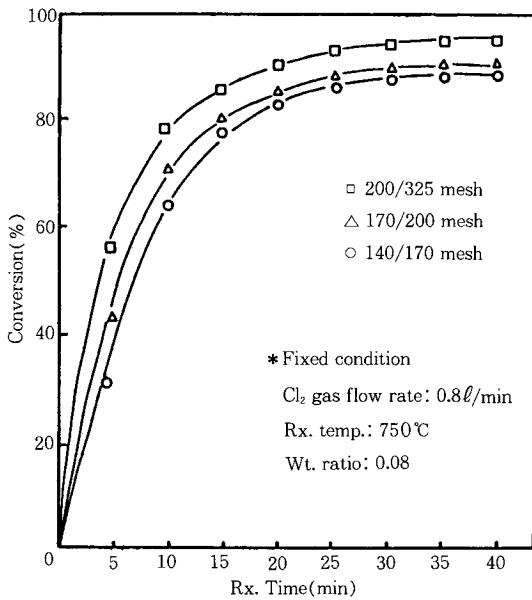


Fig. 14. Effect of scheelite particle size on the chlorination of scheelite.

작은 입도에서는 전환율이 90% 이상에 도달하고 있음을 나타내고 있다.

한편 시료 scheelite의 입도가 미세할수록 각각의 조건에서 최고 전환율에 도달하는 시간이 단축되거나 혹은 전환율이 증가하고 있는 경향은 충분히 예측할 수 있으며, 앞서 실험의 전반적인 추세와 이러한 결과를 비추어볼 때 실제 공업적인 견지에서 scheelite 입도는 대체로 -200mesh 이상을 유지해야 할 것으로 사료된다.

Fig. 15는 Fig. 14의 시료입도에 대한 영향의 결과로부터 얻어질 수 있는 일정 전환율에 도달하는데 걸리는 시간(t)대 시료입도의 평균직경(R)과의 관계를 도식한 것이다. 여기서 X는 일정 전환율을 나타낸다.

Fig. 15에 나타난 바와 같이 시간(t)대 시료입도의 평균직경(R)과의 두 관계가 거의 R²에 직선관계를 나타내고 있으며, 이는 scheelite에 대한 염소화 반응은 주어진 반응온도 750°C의 조건에서는 확산과정이 속도결정단계임을 나타내는 것이다.

한편, Fig. 16는 반응온도와 반응시간에 대한 전환율 결과를 Valenci eq에 따라 plot한 것이다. 초기의 반응시간 5분과 20분 사이에서는 Valenci eq에 잘 맞고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 사실은 Cl₂가스가 scheelite로의 확산과정이 속도 결정단계임을 의미하는 것으로 앞서 설명한 전반적인 반응의 경향성과 일

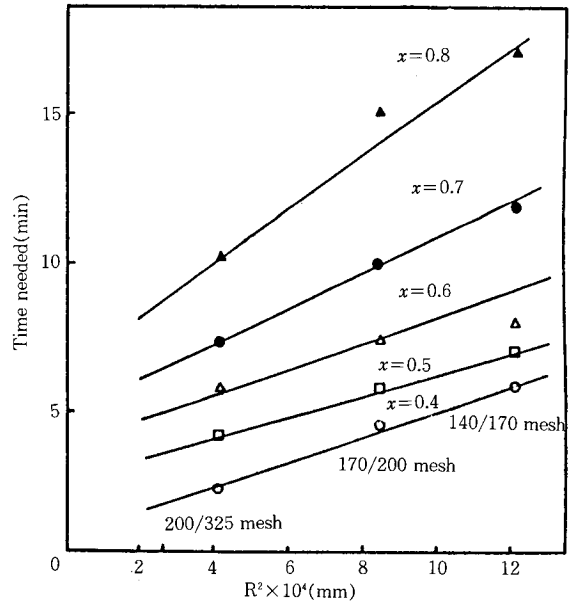


Fig. 15. Time needed to achieve the same conversion at various particle size.

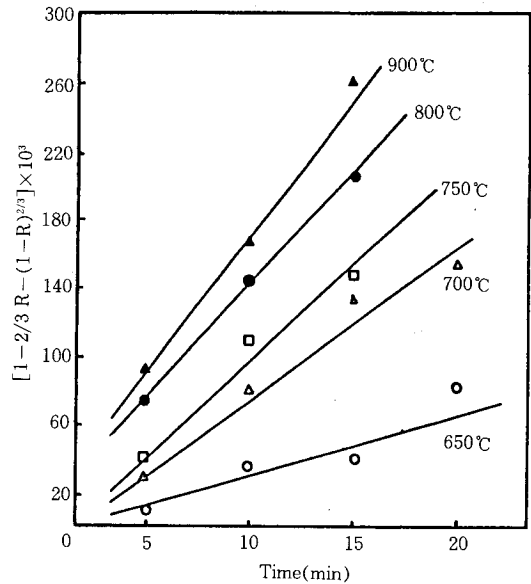


Fig. 16. Kinetic plot on the chlorination of scheelite at various temperatures.

치되는 것으로 볼 수 있다. Fig. 17은 앞서 반응온도 조건에서 얻어진 결과들을 Arrhenius eq에 적용하여 plot한 것이다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 반응온도 700°C 이상의 고온에서의 활성화 에너지 값은 약 7.98kcal/mol이며 저온부분인 700°C 이하인 경우 활성

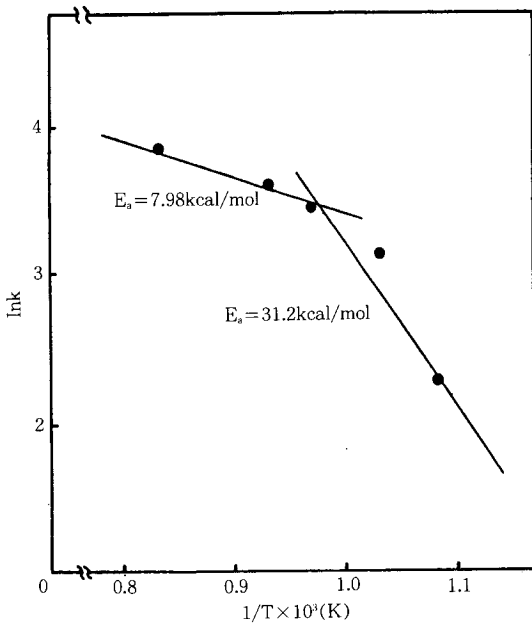


Fig. 17. Arrhenius plot on the chlorination of scheelite.

화 에너지 값이 약 31.2kcal/mol이었다. 이와 같은 활성화 에너지의 값은 염소화 반응시 반응온도가 고온인 부분에서는 확산이 속도 결정 단계이며, 저온부분에서는 화학반응이 속도 결정 단계임을 의미하는 것으로 이는 앞서 검토된 650℃의 경우와 700℃ 이상의 경우 반응 전환율의 경향성 차이와 일치되는 결과로 볼 수 있을 것이다.

5. 결 론

회중석 정광을 염소가스로 염소화하여 텅스텐성분을 추출할 경우 나타난 결과들을 요약하면 다음과 같다.

1. 회중석 정광의 염소화에 따른 텅스텐 성분의 추출은 충분히 가능하며 Cl₂ gas는 효과적인 염소화제이다.
2. 염소화의 적정조건은 회중석 5.0g에 대해 환원제인 탄소의 무게비 0.08, 반응온도 700℃ 이상, 반응시간 20min, Cl₂ gas flow rate 0.6 l/min(반응관 ID=3.0cm), 광물시료의 입도 -200mesh였으며 이 조건 하에서 광물중 99%의 텅스텐 성분이 추출되었다.

3. 반응속도는 고온에서는 Cl₂ gas의 확산단계가, 저온에서는 화학반응단계가 속도결정단계로 보이며 각각의 단계에서 활성화 에너지는 고온 부분에서는 7.98kcal/mol이며 저온부분에서는 31.2kcal/mol이었다.

참 고 문 헌

1. S. W. H. Yih and C. T. Wang: "Tungsten", Plenum press, New York, 301(1981).
2. 임석중 외: "텅스텐 및 몰리브덴 첨단전자소재 개발(II)", KIER report, (1987).
3. 이용조: "습식제련공학", 문운당, 232(1985).
4. P. T. Stafford: "Tungsten", U. S. Bur. Mines. Bull. 675(1985).
5. I. M. Maslenskii: Tsvet. Metall. 4-5(1939).
6. N. N. Maslenskii and P. M. Perlov: Proc. 5th. Inter. Mineral Processing Congr. group VII, 839, (1960).
7. G. A. Meerson and N. N. Kharskii: Tsvet. Metall. 30(3), 41(1957).
8. C. J. Smithells: Tungsten, Chemical Publishing Co. New York(1953).
10. D. H. Y. Henderson and F.E. Block: U. S. Bur. Mines. RI-7152(1968).
11. D. R. Stull and I. Prophet: "JANAF Thermodynamical Tables", the Dow Chemical Co. (1966).
12. C. E. Wicks and F. E. Block: Thermodynamical properties of 65 elements their oxides, Halides, carbides and Nitrides, U. S. Govt. print off. (1963).
13. Ihsan Brain: "Thermochemical Data of pure substances", (1989).
14. L. B. Pankratz, J. M. stuve and N. A. Goken: "Thermodynamics Data for mineral Technology", U. S. Bur. Mines Bull. 677(1984).
15. KS E3003
16. ASTM card 7-210
17. E. M. Levin: "Phase diagrams for Ceramists", (1964).
18. ASTM card 23-1450