

## 유동층 반응기에서 회중석 정광의 염소화반응

엄명헌\* · 박용성 · 이철태

\*천안공업전문대학 공업화학과

단국대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 7월 8일 접수, 1993년 8월 18일 채택)

### Chlorination of the scheelite concentrate in a fluidized bed reactor

Myeong-Heon Um\*, Yong-Sung Park, and Chul-Tae Lee

\*Dept. of Ind. Chem., Cheon An Nat. l Junior Tech. College, Cheonan 275-1, Korea

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

(Received July 8, 1993, Accepted August 18, 1993)

**요 약 :** 염소화에 의한 텅스텐 추출 공정의 공업화를 위해 유동층 반응기에서 회중석의 염소화반응이 조사되었다. 본 실험의 모든 결과는 텅스텐 성분이 유동층 반응기에서 성공적으로 염소화됨을 보여주었다. 본 실험의 적정 조건은 다음과 같다. : 반응온도 900℃, 반응시간 : 20 min, 염소가스 유속 : 13.2cm/sec 그리고 회중석에 대한 petroleum coke의 무게비 : 0.2 또한 회중석과 petroleum coke의 평균 직경은 각각 150.5 $\mu$ m 그리고 750.9 $\mu$ m이다. 이러한 조건하에서 회중석 중의 텅스텐 성분이 95% 이상이 염소화되었다.

**Abstract:** Chlorination of tungsten from scheelite ore in a fluidized bed reactor has been investigated to develop tungsten extractive metallurgical process by the chlorination. All of the results in this experiment showed tungsten component could be successively chlorinated in a fluidized bed reactor. The proper conditions are as follows; reaction temperature : 900℃, reaction time : 20min, Cl<sub>2</sub> gas velocity : 13.2cm/sec and petroleum coke-to-scheelite ore weight ratio : 0.2. Also the mean diameters of scheelite and petroleum coke were 150.5 $\mu$ m and 750.9 $\mu$ m respectively. Under these conditions, over 95% of tungsten component in scheelite was chlorinated.

### 1. 서 론

텅스텐(tungsten)을 함유하고 있는 광물들은 회중석(scheelite), wolframite, antoinite 등 20여 종의 광물이 있으나 상업성이 있는 주요 광물은 scheelite와 wolframite로서 특히 회중석은 우리나라 상동지역에 세계적인 매장량을 갖고 있는 광물이기도 하다[1, 2]. 회중석광물로부터 텅스텐 성분의 추출을 위한 공정으로는 acid leaching process[3], caustic leaching process[4], autoclave soda process[5-8] 등이

있다. 그러나 이들 기존의 공정들은 텅스텐 함유광물로부터 금속 텅스텐이나 텅스텐 산화물을 제조키위해 용매추출, 침출 등 여러 가지 복잡한 후속공정을 거치는 까닭에 공정상의 문제점을 지니고 있어 보다 간단하고 후속처리 공정이 복잡하지 않는 공정개발은 많은 연구자들의 관심의 대상이며, 이에 따라 최근에 제안된 공정이 염소화 공정이다. 그러나 이 염소화공정에 의한 회중석광물로부터 텅스텐 성분의 추출 및 관련연구는 미국 광산청의 batch system하에서 수행한 몇 편의 연구 [9-11] 및 저자들의 전보의 연구

[12] 결과를 제외하고는 거의 전무한상태에 있으며 더구나 이 함 텅스텐 광물의 염소화 공정의 상업화를 위한 방법으로 유동층 반응기에서의 시도는 아직까지 전혀 보고된 바 없다. 유동층 기술은 온도의 uniformity, 효과적인 열전달, 고체시료의 취급이 용이한 점, 낮은 압력강화 그리고 조업의 유연성 등 그 본질적인 장점을 가지고 있다. 그러나 이와 같은 여러 가지 장점을 가지고 있음에도 불구하고 유동층 반응기의 설계 및 scale-up은 아직도 여전히 어려운 과제이다. 이러한 어려움은 bed 내에서의 고체와 기체의 hydrodynamic한 움직임의 복잡성에 대한 해석 및 이해의 부족에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 현재는 삼상 유동층 반응기의 반응공학적 설계 및 반응기해석에 대한 많은 연구[13-15]가 이루어져 있는 만큼 유동층 반응기에서의 회중석광물의 염소화는 시도해 볼만한 가치가 있는 것으로 보이며 또한 batch system에서 회중석정광의 염소화 결과가 제안되어 있는 만큼 이 공정의 공업화를 위해서는 연속공정의 연구가 이루어져야 할 것이므로 유동층 반응기에서 염소화는 조속히 이루어져야 할 연구과제라고 생각한다. 따라서 본 연구에서는 batch system에서의 회중석 염소화 공정을 유동층 반응기에서의 적용 가능성 여부 및 그 기초자료를 조사하고자 유동층 반응기에서 회중석 광물의 염소화반응시 반응온도, 반응시간, 광물에 대한 환원제인 탄소의 무게비, 염소가스의 유량 등을 반응변수로 하여 반응이 진행되는 동안 이들이 반응 생성물 및 전화율에 미치는 영향 등을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 료

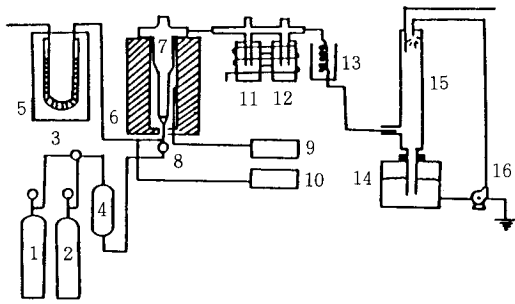
본 실험에서 사용한 광물시료인 회중석은 국내의 상동광산의 것이며 환원제인 탄소는 공업용인 petroleum coke (이후 이를 P.C로 약함)를 사용하였고 이들에 대한 성분 분석은 앞서 저자들의 기초연구 [12]인 회중석정광의 염소화에 의한 텅스텐 성분의 추출에서 나타내었던 것과 동일하며 염소화제로 사용된 염소가스는 순도 99%의 시판용 가스이며 purge gas인  $N_2$  gas도 순도 99%의 시판용으로 습식 및 건식 세척병으로 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. 한편 유동층 반응기에서의 염소화는 시료인 회중석광물과 환원제인 탄소와의 혼합효과와 아울러 두 시료물질의

분리를 막는 것이 중요하므로 이들 두 입자의 상대적 크기 선정은 대단히 중요하다. 따라서 이러한 실험조건에 비교적 잘맞는 두 입도의 크기를 선정하기 위해 여러번의 예비 실험을 거쳐 두 입도를 선정하였다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

### 2.2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 염소화 반응장치의 전체적인 flow diagram은 Fig. 1에 나타난 바와 같으며 또한 유동층반응기는 Fig. 2에 도시한 바와 같다. 유동층 반응기는 투명한 quartz tube로 제작하였으며 유동층 부분은 내경이 2.5cm이며 freeboard zone은 입자의 유출을 줄이기 위해 내경이 5.0cm 되게 하였다. 그리고 염소가스의 도입부에서부터 enlarge section까지는 로의 가열부 내에 두어 유동층 반응기로 유입되는 염소가스의 예열을 위해 별도의 예열장치를 필요치 않게 하였다. 특히 유동층을 이용한 염소화에 있어서 가장 중요한 가스분산판은 고온의 염소화 분위기에 견딜수 있도록 19개의 hole(hole size; 1mm)로 된 perforated quartz plate(I. D; 2.5cm)를 설치하였으며 그 위에 직경 3mm의 quartz 충전물을 약 20g(4~5cm 높이에 상당)을 packing하여 실질적으로 가스 분산판 역할을 하도록 하여 유동층 부분에서의 chocking 현상이나 slugging 현상을 방지함과 아울러 시료의 도입시 미세한 시료입자들이 반응관 아래로 빠져나가는 것을 방지하도록 하였다. 이러한 모든 장치설계상의 기준은 수차례의 예비 실험을 통하여 얻어진 결과를 바탕으로 하였다. 반응관 입구부분은 같은 재질의 quartz마개를 만들어 고정할 수 있도록 하였으며 출구부분은 pyrex adaptor를 사용하여 3개의 condenser를 연결하고 반응이 진행되는 동안 생성되어 유동층 반응기 밖으로 배출되는 염소화 생성물을 포집하였으며 또한 미반응의  $Cl_2$  gas와 condenser에 포집되지 않는 또다른 기상생성물인  $CO$  및  $CO_2$  gas의 혼합가스를 25%의 NaOH용액을 사용한 흡수탑을 통해 중화 흡수하여 제거시킨 다음 배출되도록 하였다. 반응관의 가열은 수직로를 사용하고 로빅에 Pt-Rd열전대를 설치하고 자동온도 조절기를 사용하여 로의 온도를 자동 조절하였다. 반응온도의 조절은 반응구역인 유동층 부분의 중심부에 열전대가 있도록 설치하여 cold-junction을 거쳐 보정된 pyrometer에 연결하고 이 pyrometer의 온도를 기준으로 로의 온도가 자동 조절되게 함으로써 반응온도를 조절하고



- |                                |                            |
|--------------------------------|----------------------------|
| 1. Chlorine cylinder           | 9. Pyrometer               |
| 2. Nitrogen cylinder           | 10. Temperature controller |
| 3. Gas control system          | 11. 1st condenser          |
| 4. Rotameter                   | 12. 2nd condenser          |
| 5. Manometer(H <sub>2</sub> O) | 13. 3rd condenser          |
| 6. Furnace                     | 14. NaOH solution bottle   |
| 7. Reactor                     | 15. Caustic scrubber       |
| 8. Thermocouple                | 16. Circulation pump       |

Fig. 1. Schematic flow diagram for the chlorination of scheelite in a fluidized bed reactor.

### 2. 2. 2. 방법 및 분석

로의 온도가 일정한 반응온도에 이르면 N<sub>2</sub> gas로 반응관 내부를 충분히 purge 시킨 후 회중석 광물시료 25g과 일정량의 coke를 잘 혼합한 후 반응관 상부에서 집어 넣는다. 이때 three way valve를 재빨리 조절하여 반응기의 하부로부터 염소가스를 주입하고 염소가스의 유속을 일정하게 유지하면서 소정시간 반응시킨다. 염소화 반응을 통해 생성되는 텅스텐염화물은 Fig. 1의 11, 12, 13의 condenser로 보내지며 미반응의 염소가스와 기상생성물은 NaOH 용액의 흡수탑을 통하여 중화시킨 후 hood를 통하여 반응계 밖으로 배출시킨다. 반응시간이 종료되면 three way valve를 조절하여 질소가스로서 반응관 내에 잔류하는 가스성분들을 purge 시킨 후 반응관을 로의 가열부 밖으로 빼내어 급냉시키고 반응관 내부를 증류수로 세척하면서 반응잔사를 모두 담아내고 증류수로 수차례 세척하여 잔사에 남아 있는 텅스텐염화물을 제거한 다음 건조한다. 얻어진 최종 잔사를 평량하며 잔사중 W성분을 정량하여 전환율을 조사하였으며, 염소화반응의 전환율은 텅스텐 성분을 기준으로 다음과 같이 정하였다.

$$\text{염소화전환율(\%)} = \frac{S - \text{전체 잔사중의 W의 양}}{\text{회중석 광물중의 W 양(=S)}} \times 100$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 예비 실험

##### 3. 1. 1. 회중석정광의 최소유동화 속도 (Umf)

유동층 반응기에서 최적의 유동화 속도는 일관성 있는 결과 및 좋은 반응효율 즉, 고체시료의 혼합효과 및 기-고의 접촉효과를 높일 수 있는 기체의 속도이어야 하며 이 속도는 혼합고체인 고체 시료 입자 크기의 비율, 입자크기의 분포, 구형도, void fraction, 고체의 density, aspect ratio (L/D), solid의 flow rate 등 여러 가지의 인자에 관계되므로 이의

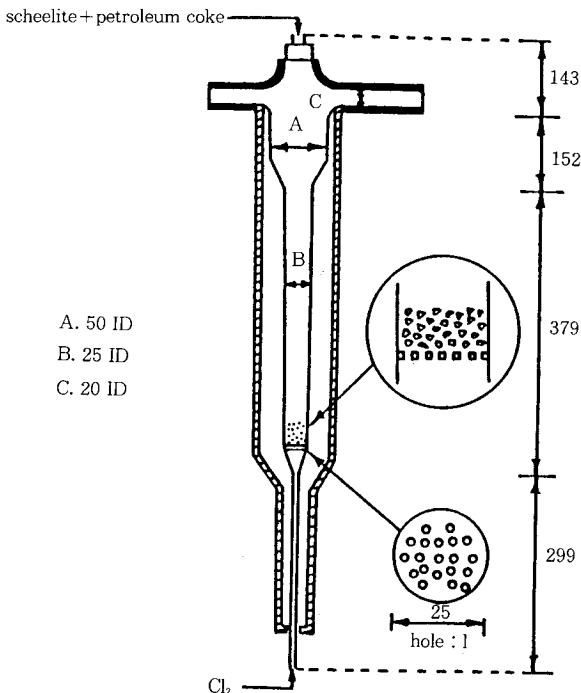


Fig. 2. Sketch of fluidized bed reactor in this study (length unit : mm).

그 오차는 ±5℃ 이내로 되게 하였다. 유동층 반응기 내의 압력강하는 분산판 아래에 연결되어 있는 ma-

결정은 결코 쉽지 않다. 그러므로 이의 결정을 위한 그 기준자료가 되는 것이 최소 유동화속도이다. 이러한 최소 유동화 속도를 결정하는 대표적인 방법은 기체의 유속에 따른 압력차를 측정하여 대수 graph를 도시하여 얻을 수 있는 방법과 그렇지 않으면 Ergun eq.[16]으로 구할 수 있다. 그러나 Ergun equation을 사용하기 위해서는 앞서 언급한 여러 가지 인자의 결정이 먼저 선행되어야 한다. 또한 본 실험에 사용되는 염소가스는 취급이 용이하지 않을 뿐만 아니라 실제 사용온도는 650~1000℃의 온도 범위이므로 최소 유동화 속도의 결정이 용이하지 않다. 그러므로 본 연구에서는 다음과 같은 간략한 방식에 의해 최소 유동화 속도를 결정하였다. 즉, 유동화가 일어나기 직전의 반응기는 fixed bed에서 균일한 고체입자가 존재하는 경우 pressure drop은 다음과 같은 Ergun eq.으로 주어진다.

$$\frac{\Delta P}{L} g_c = \frac{150(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu u}{D_p^2} + \frac{1.75(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{\rho f u^2}{D_p^2}$$

이 Ergun eq.은 압력강하가 viscous 또는 laminar effect에 의한 압력손실(우변 첫번째 항)과 kinetic energy loss에 의한 압력손실을 나타낸다. 이 식에서 본 연구와 비슷한 system의 경우 turbulent term은 laminar term의 약 0.1%이므로 무시될 수 있으며 그 결과 pressure drop은  $\mu u$ 에 비례하므로 고온에서의 fluidization velocity는 실온에서 관찰된 유동화로부터 예견할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 취급이 용이한 질소가스를 사용하여 실온에서 직접 실험적인 방법에 의해 최소 유동화 속도를 구하였으며 그 결과 flow rate 6000cm<sup>3</sup>/min에서 최소 유동화가 이루어짐을 볼 수 있었다. 따라서 다음과 같은 약식방법에 의해 각 온도에 따른 최소 유동화 속도를 계산할 수 있다.

$$\mu_1 u_1 = \mu_2 u_2$$

여기서 하첨자 1 : N<sub>2</sub> gas at 298K

2 : Cl<sub>2</sub> gas at T K

$u = V/A$  where, V : volume flow rate

A : empty cross section for flow

$$\mu_1 V_1 = \mu_2 V_2$$

$$V_2 = V_1(\mu_1/\mu_2)$$

즉, 질소가스를 사용하여 측정된 회중석 정광의 최소 유동화속도는 실온에서 6000cm<sup>3</sup>/min의 유량이며

Table 1. Minimum Fluidization Velocity of Cl<sub>2</sub> Gas at Various Temperatures

Temperature (°C)	Viscosity of Cl <sub>2</sub> gas at various temp. (cp)	Q at a certain temperature (ℓ/min)	Linear Velocity of Cl <sub>2</sub> gas at 25°C. (cm/sec)
500	3.3×10 <sup>-2</sup>	3.272	4.283
600	3.7×10 <sup>-2</sup>	2.919	3.383
700	4.0×10 <sup>-2</sup>	2.700	2.807
800	4.43×10 <sup>-2</sup>	2.438	2.543
900	4.84×10 <sup>-2</sup>	2.231	1.924
1000	5.20×10 <sup>-2</sup>	2.077	1.650

로 이를 기준으로 하여 500℃에서의 Cl<sub>2</sub> gas의 Umf를 계산하면, 500℃에서의 Cl<sub>2</sub>가스의 점도는 0.033cp이고, 25℃에서의 N<sub>2</sub>가스의 점도는 0.018cp이므로 다음 값을 얻을 수 있다.

$$V_2 = (0.018/0.033) \times 6000 = 3272 \text{ cm}^3/\text{min}$$

이것을 25℃에 대해 ideal gas로 가정하여 계산하면 다음과 같은 최소 유동화 속도 값을 얻을 수 있으며 이를 공탑속도인 선속도로 계산하는 경우 4.283cm/sec이다.

$$V_2 = V_1 \times (T_1/T_2) \quad V_2 = 3272 \times (298/773) = 1261 \text{ cm}^3/\text{min}$$

이와 같은 방식으로 각 반응온도별에 따른 Cl<sub>2</sub>가스의 최소 유동화속도를 구하여 공탑속도로 나타내면 Table 1과 같다.

### 3. 1. 2. 최적 유동화속도 및 고체시료 입도 결정

유동층 반응기를 이용한 반응에 있어 일관성 있는 결과를 얻기 위해서는 최적의 유동화속도와 반응기에도입되는 고체반응물이 두 개 이상인 경우 그 상대적인 입자의 크기, 밀도 등은 대단히 중요한 인자이다. 즉 낮은 유동화 속도는 불충분한 혼합을 야기하며 그로 인해 시료의 일부는 염소가스와 접촉하지 못하며 반응기내 유동화는 완전히 사라진다. 그러므로 최적의 유동화 가스 속도는 반응기 내의 고체시료들의 충분한 혼합과 아울러 미세한 고체시료 입자들이 층으로부터 유출되지 않는 조건을 선택하여야 한다. 이러한 유동화 가스속도의 결정은 층 내에 충전된 scheelite와 P. C의 혼합물에 대하여서는 두 물질의 기본적인 density와 particle size가 다르기 때문에 분리되는 경향을 초래할 수 있으며 더욱이 고온의 반응온도에서는 식별하기가 더욱 어렵다. 또한 두 고체 입자의 크기의 차이가 큰 경우 두 고체의 좋은 혼합효과를 기대할 수 없을 뿐만 아니라 segregation 현상이

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

Mesh	50/60	60/70	70/120	120/140	140/170	total
%	2.8	3.9	65.8	24.4	3.1	100

$D_p(\text{mean}) = 150.534 \mu\text{m}$

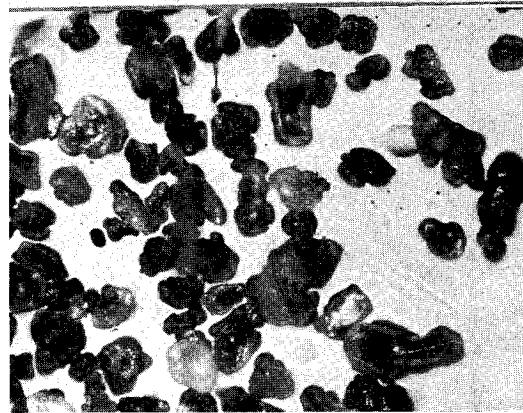
Table 3. Sieve Analysis of Petroleum Coke Sample

Mesh	+16	16/25	25/35	35/40	40/45	total
%	0	55.3	42.8	1.7	0.2	100

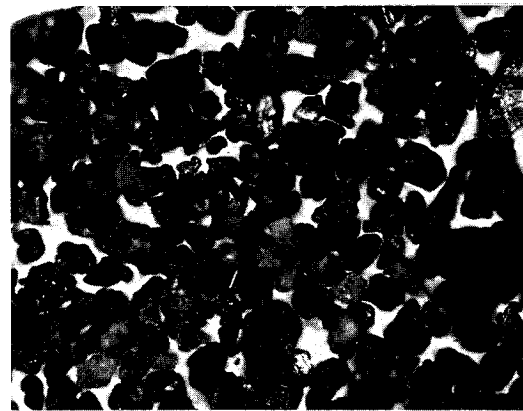
$D_p(\text{mean}) = 750.92 \mu\text{m}$

나타날 수 있으므로 이와 관련하여 유동층 내에서 2 성분 혼합에 대한 연구는 수없이 많이 진행되었다. 이들중 Nienow[17, 18] 등은 hydrodynamic effect, physical properties(density, sphericity) 그리고 operating 조건 (bed height, bed diameter and ratio of two solids) 등을 고려하므로서 실험적인 관계식을 유도하였으며 이식은 실험측정 결과와 매우 잘 일치하는 것으로 발표한 바 있다. 이에 따라 본 저자들도 Nienow에 의한 식을 근거로 하여 P. C의 크기와 시료의 크기를 선정하였지만 mixing효과를 결정기 위해 수회에 걸친 시행착오적인 실험을 수행하였다. 즉 각 온도에서 여러 가지 질소가스 유량조건하에서 expand bed로부터 고체 혼합물을 끄집어낸 다음 냉각시켜 시료와 탄소를 screen하여 혼합되는 정도를 조사하여 보았으며 그 결과 고체 혼합물을 초기에 장입한 혼합비율에 접근하도록 하기 위한 기체의 flow rate와 시료의 입도분포 조건을 구하고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로하여 Table 2 및 Table 3에 나타낸 바와 같이 시료와 탄소의 평균입경의 크기가  $150 \mu\text{m}$ ,  $750 \mu\text{m}$ 로 되는 입도의 분포를 결정하였다. 이 결과에 따르면 petroleum coke의 평균입경은 회중석 정광 평균입경의 약 5배였음을 알 수 있었다.

또한 Fig. 3에 나타난 바와 같이 두 시료의 입자들은 비교적 구형에 가까운 상태로 혼합 효과는 좋을 것으로 예측된다. 한편 최적의 유동화 조건을 구하기 위해 앞서 구한 최소 유동화 속도를 기준으로  $\text{Cl}_2$ 가스에 적용하여 본 결과 실제 유동화는 잘 이루어지지 않았다. 따라서 저자들은 뚜껑이 열려지는 로를 사용하여  $700 \sim 900^\circ\text{C}$  온도범위에서 순간적으로 확인해 본 결과  $\text{Cl}_2$ 가스의 유량이  $4\text{ l/min}$ 에서 효과적인 유동화가 이루어짐을 확인하였으며 이를 공탐속도로 나타내면  $13.16\text{cm/sec}$ 에 해당된다. 이 값은 각 온도



(A) scheelite



(B) petroleum coke

Fig. 3. Optical micrographs of the scheelite and petroleum coke sample(Magnification : 300times).

범위에 따른 최소 유동화 속도의 3~8배에 해당된다. 이 경우 고체시료의 entrainment, segregation, channeling 등의 최적 유동화에 방해되는 현상은 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구의 유동층 반응기에서의 염소화 반응에서는 일차적으로 염소가스의 유속을  $13.16\text{cm/sec}$ 의 속도로 설정하였다.

### 3. 2. 전체적인 유동층 염소화 전화를

#### 3. 2. 1. 반응 전화를

앞서의 유동화 예비실험을 통해  $\text{Cl}_2$ 가스의 유속을  $13.16\text{cm/sec}$ 으로 정하고 유동화 반응에서의 전체적

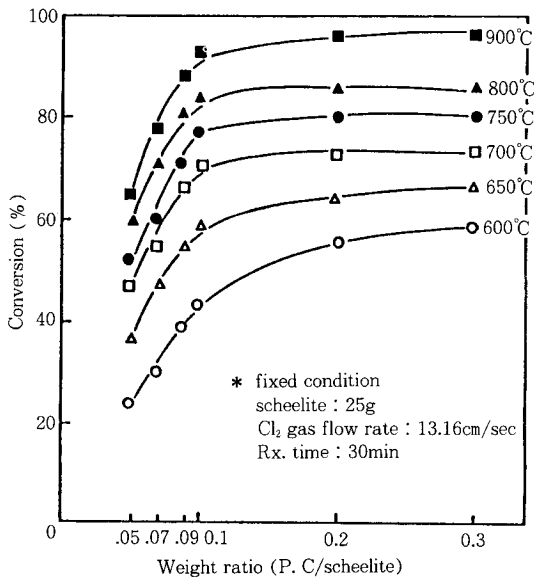


Fig. 4. Effect of weight ratio(P. C./scheelite) and temp. on chlorination of scheelite with carbon.

인 경향 및 거동을 조사하였다. 먼저 Fig. 4는 유동층에서 염소화 반응의 전환율을 조사하고자 탄소의 량 및 반응온도를 달리하면서 그 반응 전환율을 조사한 것이다. 반응온도 및 탄소의 첨가량에 따른 전체적인 경향성은 반응온도 및 탄소의 함유량이 증가할수록 반응전환율이 증가하고 있으며 특히 온도의 증가에 따라서는 뚜렷한 증가를 보이고 있다. 그리고 탄소의 량에 대해서는 탄소의 무게비 0.1에서 전체 반응전환율이 95%에 도달하였으며 이후 0.2까지는 서서히 증가하지만 0.2 이상의 무게비에서는 큰 차이가 없다. 여기서 전체 전환율 95% 이상에 이르는 무게비 0.1의 경우의 값은 전보[12]인 batch system에서 결정된 적절한 환원제의 양과 거의 일치되는 값으로 실제 소모에 필요한 환원제의 양은 무게비로서 0.1정도가 적당할 것으로 보이나 유동층에서는 예측했던 바와 같이 0.1보다는 조금 더 초과량의 탄소를 첨가하는 것이 바람직할 것으로 보인다.

### 3.2.2. 유동층 반응계의 시간적 현상

Scheelite의 유동층 염소화 반응계에서 가장 큰 문제는 텅스텐성분의 염소화시 CaO가 동시에 염소화되어 CaCl<sub>2</sub>가 생성되는 점이다. 이 CaCl<sub>2</sub>는 비점이

1940°C로 매우 높아 염소화가 이루어지더라도 기상 생성물로 분리되지 못하고 반응계의 온도조건에 따라 고상 또는 액상으로 남아있게 되어 반응관에 달라 붙는 현상과 각각의 시료가 응집되는 현상이 발생하여 유동화에 지장을 주리라 사료된다. 이에 따라 본 연구에서 이러한 현상을 직접적으로 도시하거나 또는 표현이 불가능하여 육안을 통한 유동화시의 거동을 언급하고자 한다. 먼저 문제가 되는 CaCl<sub>2</sub>의 생성을 확인할 수가 있었으며 이러한 CaCl<sub>2</sub>는 반응 후에 남아있는 잔사물들과 냉각 후에 함께 덩어리가 되어 유동층 반응기 내에서 꺼내는 것이 불가능하였다.

그러나 단순히 물로 여러 번 계속 세척해 줌으로써 CaCl<sub>2</sub>가 녹아져 나가 반응잔사는 쉽게 분리해낼 수가 있었다. 이러한 현상은 탄소의 양이 적을수록 심하게 나타났으며 탄소의 량이 많은 경우 가벼운 충격을 주면 쉽게 그 잔사가 부서져 밖으로 해체되었다. 한편 CaCl<sub>2</sub>의 생성에 대해 반응온도에 따른 영향은 조금 달랐다. 반응온도가 높은 경우 예를 들어 900°C의 경우는 오히려 700~800°C 미만의 경우보다 그 정도가 심하지 않았다. 이러한 까닭은 반응온도 700~800°C에서는 생성된 CaCl<sub>2</sub>가 고상이거나 액상이기 때문에 점성이 높아 반응계에 그대로 남아 있으므로 인해 반응관내에 달라 붙는 경향이 심하지만 900°C에서 생성된 CaCl<sub>2</sub>는 반응관의 분산관을 통하여 아래로 흘러 내려 반응관 내에는 CaCl<sub>2</sub>의 잔존량이 적어지게 될 것이다. 실제로 반응온도 900°C에서는 생성된 CaCl<sub>2</sub>가 반응관의 분산관 아래로 계속적으로 흘러내리는 현상이 확인되며 (800°C의 경우도 흘러내리는 현상이 확인됨) 이것은 반응시간이 경과됨에 따라 그 양이 점점 많아졌다. 900°C의 이러한 현상은 반응관벽에 시료가 달라붙는 현상을 감소시켰으며 실제 반응이 진행되는 동안 유동화되는 상태에서 sample로서 시료를 채취하는 경우 700~800°C의 경우 시료의 채취가 용이치 않는 점에 비해 훨씬 더 유리하며 반응관 벽에 달라붙는 정도는 반응 후 반응관을 로에서 기울여냄으로서 확인할 수 있었다. 그러므로 CaCl<sub>2</sub>의 생성으로 인한 문제는 반응온도를 올려주거나 탄소의 량을 증가 시킴으로서 그 정도를 줄여주거나 문제해결을 할 수 있을 것으로 보인다.

### 3.2.3. 반응 생성물의 형태

전보[12]인 batch system의 경우에 있어서는 기화된 반응생성물이 일괄적으로 반응관의 가열부외에 석

Table 4. Color of the Product Obtained Each Condenser

Condenser	Color
1st	yellow>>yellow, red>dark brown
2nd	yellow>>yellow, red
3rd	yellow

Table 5. Physical Propertise and Appearance of Chlorides

Chlorides	Melting Point(°C)	Boiling Point(°C)	Appearance
WCl <sub>6</sub>	279	337	Dark Brown
WOCl <sub>4</sub>	209	232	Red
WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	264	(d)*	Yellow
CaCl <sub>2</sub>	782	2,027	Colorless

d\* : Decomposes

출된 집과는 달리 본 실험의 경우는 각각의 냉각 condenser에서 얻어지는 것이기 때문에 반응관에 가장 가까운 첫 번째 condenser와 가장 멀리 떨어진 세 번째 condenser 그리고 그 중간에 포집된 생성물은 우선 육안을 통해서도 약간씩 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 다음의 Table 4는 반응온도 1000°C에서 각각의 condenser에 포집된 반응생성물의 색상을 나타낸 것이며 Table 5는 문헌[19]에서 조사된 텅스텐 염화물 중 본 실험에서 생성 가능할 것으로 보이는 염화물의 물성치를 나타낸 것이다.

Table 4 및 Table 5에 나타난 바와 같이 염소화 생성물은 앞서 전보[12]에서 언급된 것과 같은 여러 형태의 염화물이 생성되며 가장 비점이 높은 짙은 갈색의 WCl<sub>6</sub> 및 붉은색의 WOCl<sub>4</sub>가 제일 먼저 석출되고 가장 비점이 낮은 WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>가 반응관에서 가장 먼 세번째 condenser에 미량이지만 석출되는 점으로 보아 염소화 생성물들은 기상의 생성물로 존재할 수 있음을 의미하는 것이다. 이에 따라 다음 Fig. 5는 각 condenser에 모아진 이들 반응생성물을 X-선 회절 분석한 결과이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 각각 다른 X-선 회절 분석도를 나타내고 있다.

그러나 이들의 존재는 정확히 ASTM card상에서 제시되는 것과 그 회절선이 일치하지는 않았다. 이와 같은 결과는 생성된 염화물들이 전보인 batch system에서와는 달리 유동층 반응관에서는 생성물이 생성되어 반응관 밖으로 나오기까지 가열부가 깊어 생성된 염화물들의 분해가 일어나기 때문으로 보이며 tungsten 금속 자체가 높은 원자가를 갖는 원소이기

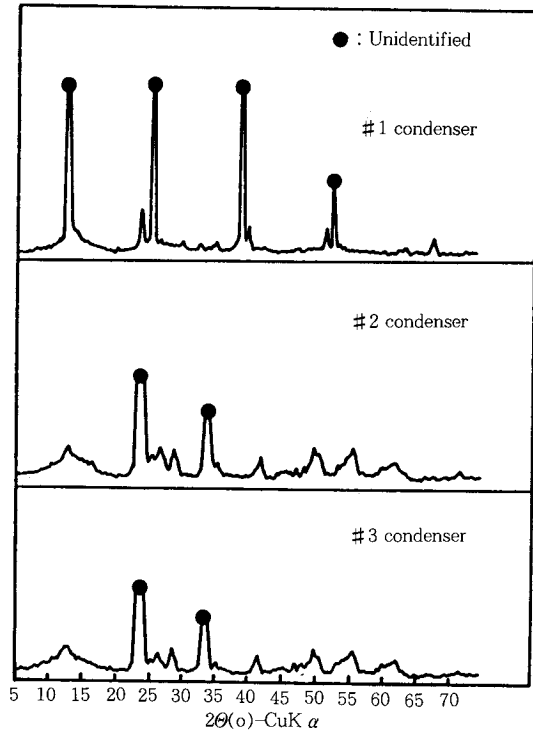


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of the chlorination product at each condenser(fixed conditions : Rx. temp. : 1000°C, Rx. time : 30min).

때문에 그 화학적 형태가 다양한데 기인되는 것으로 사료된다.

### 3. 3. 반응온도와 반응시간의 영향

Fig. 6은 반응온도 및 반응시간이 유동층에서의 반응전화율에 미치는 영향을 조사하고자 시료 25g에 대한 환원제로서 P. C의 무게비 0.2, Cl<sub>2</sub> gas flow rate 13.16cm/sec의 조건에서 반응온도를 500°C부터 1000°C까지 변화시키면서 각각의 온도범위에서 반응시간에 따른 W성분의 전화율을 조사한 결과이다. 여기서 Cl<sub>2</sub> gas flow rate는 온도에 따라 다를 수 있으나 13.16cm/sec로 고정시킨 것은 반응온도 1000°C 경우에도 고체시료의 entrainment 현상 등이 나타나지 않으므로 앞서의 결과에 따른 최적의 유동화 속도를 고려한 것이다. 본 실험의 온도 범위 내에서 반응온도에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 증가함에 따라 그 전화율도 증가하는 경향을 나타내고 있으나

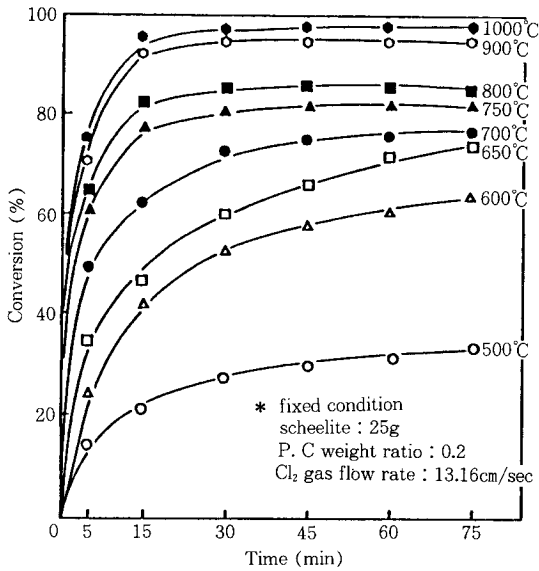


Fig. 6. Effect of temperature and time on chlorination of scheelite with P. C.

이들의 경향성은 각각의 온도조건에서 서로 조금씩 다르게 나타나고 있으며 반응온도가 고온일수록 각각의 온도조건에서 최고전화율에 도달하는 시간이 단축되고 있다. 이는 Arrhenius식으로 표현되는 다음과 같은 반응속도 상수  $k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$ 의 온도의존성에 따른 결과일 것이다. 온도 및 반응시간에 따른 이들의 전체적인 경향성은 전보[12]인 batch system에서의 경우와 거의 유사하게 나타났으며 전보[12]인 batch system에서 반응온도 650°C의 경우 시간경과에 따라 그 전화율이 계속 증가하나 700°C 이상의 경우 반응시간 15min에 얻을 수 있는 최고전화율의 90% 이상에 이른 후 그 이상의 시간경과에도 불구하고 전화율이 증가되지 않았다. 즉 이러한 경향성은 유동층 반응기를 사용한 본 실험에서도 거의 일치되고 있다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 650°C 이하의 600°C, 500°C 경우 공히 시간경과에 따라 계속적으로 전화율이 증가하나 700°C 이상의 경우 그 전화율이 15분 이후에는 거의 증가하지 않았다. 즉 반응온도 및 반응시간은 염소화가 유동층에서 진행된다고 하더라도 그 영향은 같으며 이러한 경향성의 원인은 전보[12]인 batch system에서 설명한 바와 동일한 이유에 기인하는 것으로 사료된다. 그러나 유동층 염소화에서는 반응온도가 높아지는 경우 생성된

CaCl<sub>2</sub>의 점성이 낮아 반응기에서 반응관의 분산판 아래로 분리되는 효과를 높일 수 있으므로 CaCl<sub>2</sub>의 생성에 의한 Cl<sub>2</sub>가스가 미반응 scheelite로의 확산에 방해효과는 감소되므로 염소화 반응의 전화율은 더 커질 것으로 사료된다. 그러므로 유동층 염소화에서 반응온도는 900°C 이상이 바람직할 것으로 보이며 반응시간은 20분이면 충분할 것으로 사료된다.

#### 3.4. 환원제인 탄소의 영향

앞서 환원제인 탄소의 양이 반응전화율 및 유동화에 미치는 영향을 언급한 바 있다. 그러나 이들 조건은 모두 반응시간 30분을 기준으로 한 결과이다. 이에 Fig. 7은 반응시간의 경과에 따라 탄소의 양이 반응전화율에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도 750°C, Cl<sub>2</sub>가스의 유속 13.16cm/sec의 조건하에서 scheelite에 대한 환원제인 P. C.의 무게비를 0.05부터 0.2까지 변화시키면서 각각의 조건에서 반응시간에 따른 반응전화율을 조사한 것이다. 탄소의 양에 따른 영향은 앞서 검토된 바와 같이 무게비의 변화에 따른 전반적인 경향성은 무게비가 증가함에 따라 반응전화율도 증가하며 일정시간에서 최고전화율에 도달한 후 그 이상의 시간에서도 거의 일정한 전화율을 나타내고 있다. Fig. 8에 나타난 결과에서 탄소의 무게비 0.05만 하더라도 이론적인 탄소량을 초과하는 양이 되므로 반응계에는 Cl<sub>2</sub>가스가 계속 공급되고 있으므로 염소화가 계속해서 진행되어야 할 것이다. 그러나 반응시간 15min 이후에서는 전화율 증가폭이 현저히 둔화됨을 나타내고 있다. 이러한 경향성의 이유는 반응온도의 영향에서 검토된 바와 같이 일정한 전화율이 얻어진 후 생성된 CaCl<sub>2</sub>의 생성과 그로 인한 염소화 반응의 방해효과 때문이다. 그러므로 탄소는 환원제로서 반응초기에는 주도적인 역할을 할 수 있으나 일정 전화율에 이른 후 탄소량의 첨가는 반응 전화율에 대해 환원제로서의 기여도가 크게 저하될 것이다. 그러므로 앞서의 고찰을 통해서 본 유동층 염소화에서는 탄소의 무게비는 scheelite에 대한 무게비로서 0.2 정도 유지하는 것이 바람직할 것이다.

#### 3.5. Cl<sub>2</sub> gas flow rate 및 탄소의 영향

염소가스 및 탄소의 양은 유동층 염소화에서 최적의 유동화를 유지하는데 있어 물리·화학적으로 가장 중요한 변수일 것이다. 따라서 Fig. 8은 이러한 염소가스의 유량과 탄소의 첨가량이 반응의 전화율에



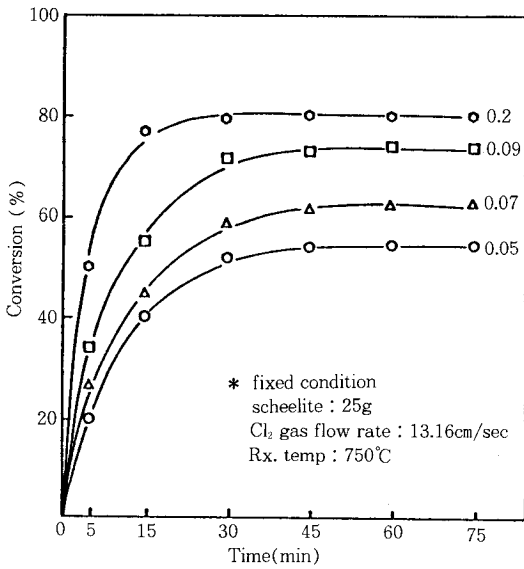


Fig. 7. Effect of weight ratio(carbon/scheelite) and time on chlorination of scheelite with carbon.

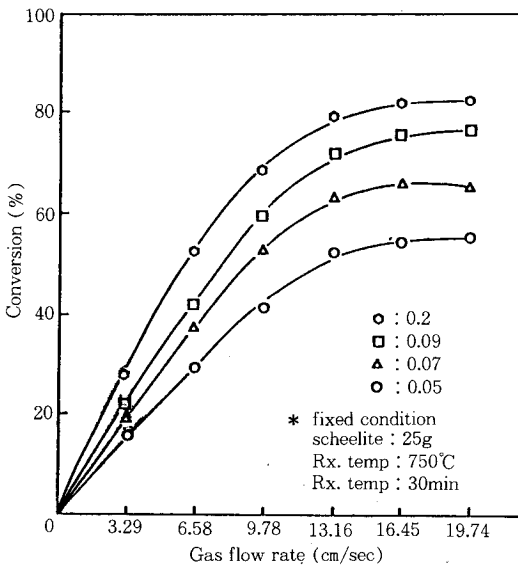


Fig. 8. Effect of Cl<sub>2</sub> gas flow rate and weight ratio (carbon/scheelite) on chlorination of scheelite with carbon.

미치는 영향을 조사한 결과로서 반응온도 750°C, 반응시간 30분을 기준으로 얻어진 결과이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 반응온도 750°C의 조건하에서 전

체적으로 염소가스의 유량의 증가뿐 아니라 탄소의 양이 증가할수록 반응전화율이 증가됨을 보여주고 있다. 그러나 염소가스유량의 경우 scheelite 25g중 CaWO<sub>4</sub>를 염소화 시키는데 필요한 이론량은 반응온도 750°C에서 주로 생성될 것으로 보이는 WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 기준으로 계산하면 6.19g의 염소가 필요하게 되며 본 실험의 조건인 반응시간 30분을 기준으로 할 경우, 염소가스의 유속 3.29cm/sec에서는 12.32g의 염소가 공급된 셈이므로 충분한 초과량의 염소가 공급된 셈이다. 한편 염소가스의 유량변화에 따른 반응전화율의 변화는 탄소의 첨가량에 대한 전화율의 변화에 비해 매우 큼을 알 수 있으며 이러한 사실은 염소가스의 화학적인 기능보다는 물리적인 기능 즉 유동화 효과에 따른 염소화 효과가 컸음을 의미하는 것이다. 그러므로 앞서 Table 1에 나타난 바와 같이 750°C에서 최소유동화 속도가 2.807cm/sec이었던 점을 생각한다면 염소가스의 유속이 3~10cm/sec의 경우 그 유동화 효과가 좋지 않을 것으로 보이며 최적의 유동화를 위한 염소가스의 유속은 13.16cm/sec가 가장 무난할 것으로 사료되며 그 이상의 유량에서는 더 이상의 전화율의 증가가 나타나지 않았다.

#### 4. 결 론

1. 유동층 반응기에서 회중석의 염소화는 충분히 이루어질 수 있는 가능성을 보여주었으며 tungsten 성분의 추출은 성공적으로 이루어졌다.
2. 반응온도가 높을수록 반응전화율 및 초기 반응속도는 증가하는 경향을 보이고 있으나 본 실험의 반응온도 조건에서는 900°C 이상 그리고 반응시간은 20min 정도이면 충분하다.
3. 환원제인 탄소의 양이 증가함에 따라 반응전화율도 역시 증가하지만 본 반응계에서는 무게비로 0.2 정도이다.
4. Cl<sub>2</sub> gas flow rate는 본 유동층 반응기를 이용한 scheelite의 염소화 반응에 있어서 상당히 중요한 인자로 작용하며 유량이 증가함에 따라 반응전화율과 초기 반응속도도 증가하나 본 반응계에서는 13.16cm/sec 정도가 적당하다.
5. 이상의 모든 결과에 따라 본 유동층 반응기를 이용한 scheelite의 염소화 반응에 따른 적정조건은 반응온도 900°C 이상, 반응시간 20min, scheelite에 대한 환원제인 탄소의 무게비 0.2, Cl<sub>2</sub> gas flow rate

13.16 cm/sec 이었으며 이에 따른 최고 전화율은 95% 이상을 얻을 수 있었다.

### 참고문헌

1. P. T. Stafford, Tungsten, *U. S. Bur. Mines. Bull.*, 675 (1985).
2. S. W. H. Yih and C. T. Wang, "Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications", Plenum, New York (1978).
3. G. A. Meerson and N. N. Kharskii, *Tsuet. Metall.*, **30**, 4 (1957).
4. C. J. Smithells, "Tungsten", Chemical Publishing Co., NY(1953).
5. I. N. Naslenitski, *Tsvetneye Metal*, No(4-5) (Chem. Abs. 34 : 3521) (1939).
6. N. N. Maslenitskii and P. M. Perlov, Intl. Mineral Processing Congress, Group VII, Paper NO41, London (1960).
7. A. N. Zelikman and pakova, *Tsvetneye Metall*, **7**, (1966).
8. P. B. Queneau and S. R. B. Cooke, *TMS-AIME*, 245 (1969).
9. A. W. Henderson, S. C. Rohoads, and R. R. Brown, *U. S. Burean Mines*, RI-6612, (1965).
10. J. E. Tress, T. T. Campbell, and F. E. Block, *U. S. Burean Mines*, RI-6835, (1966).
11. F. A. Skirvin, T. T. Cambell, and F. E. Block, *U. S. Burean Mines*, RI-6984, (1967).
12. M. H. Um and C. T. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 82, (1993).
13. K. Ostergaard, *Adv. Chem. Eng.* **7**, 71 (1968).
14. C. G. J. Baker, *Nato Adv. Study Inst. Ser., Ser. E52*, 343 (1981).
15. N. Epstein, *Can. J. Chem. Eng.* **59**, 649 (1981).
16. S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.* **49**, 89 (1952).
17. A. W. Nienow, P. N. Rowe, and T. Chiba, *AICHE Symp. Ser.* **74**, **176**, 45 (1978).
18. A. W. Nienow, P. N. Rowe, and L. Y. L. Cheung, *Powder Technol.* **20**, 89 (1978).
19. A. J. Dean, Lange's Handbook of Chemistry 13th ed, McGraw-hill (1985).