

회중석 정광과 황산암모늄의 반응을 이용한 APT 제조

현성호 · 이철태

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 9월 12일 접수, 1991년 4월 18일 채택)

Production of APT from the Scheelite Concentrate by the Decomposition with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Seong Ho Hyun and Chul Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Dan Kook Univ.
(Received 12 September 1990; accepted 18 April 1991)

요 약

회중석 정광(WO_3 함량: 8.19%)을 황산암모늄으로 분해시켜 수용성으로 만들고 물로 침출하여 APT를 제조하는 새로운 공정을 조사하였다. 회중석 정광을 황산암모늄으로 분해시키는 반응의 적절한 조건은 반응온도 375°C , 회중석 정광 시료(약 6%W)에 대한 황산암모늄의 무게비 6.0, 반응시간 2 hr 그리고 회중석 정광 시료의 입도 -200 mesh였으며, 이 조건하에서 얻어진 생성물을 물로 침출한 결과 98.34%의 텅스텐을 침출할 수 있었다. 그리고 이 tungsten 함유 용액의 용매추출과정을 통하여 제조된 APT는 X-선 회절분석 결과 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 임이 확인되었다.

Abstract—A new process for the production of APT from the scheelite concentrate (WO_3 : 8.19%) by the decomposition of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was attempted. The proper conditions for the decomposition of scheelite concentrate were reaction temperature 375°C , weight ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to the scheelite ore 6.0, reaction time 2 hr, and particle size of scheelite concentrate -200 mesh. Tungsten component of about 98% in the scheelite concentrate was leached out from the decomposed scheelite concentrate by water leaching. APT was produced from the stripped solution through solvent extraction and the APT was identified as $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by X-ray diffraction analysis.

1. 서 론

금속 tungsten은 높은 용융온도(3410°C)를 갖고 있으며, 내식성이 강하고 양호한 전기전도도나 열전도도, 그리고 낮은 열팽창율 등, 이 금속이 갖는 특별한 물리화학적 특성으로 고온 용광로, X-선 튜브, 전자가 열기, 유리화 금속간의 봉입, 로켓의 노즐, 탱크포신 등의 특수강, 초경합금의 원료 및 정밀기기 제품의 제조 등에 다양한 용도를 갖고 있으며, 이의 중요성은 날로 더해

갈 것이다[1, 2]. 이러한 tungsten을 함유하는 대표적인 광물로는 scheelite와 wolframite가 있으며, 이들로부터 텅스텐 성분의 추출을 위한 공정으로서는 acid leaching process, caustic leaching process 및 autoclave soda process 등과 비교적 최근에 연구개발된 chlorination process 등이 있다. 염산을 사용하여 광물을 침출시키는 acid leaching process는 공정상 고상의 H_2WO_4 와 맥석과의 분리에 어려움을 지니고 있으며, 강산을 사용함으로써 인한 폐수처리 및 환경오염 등의 문제점도 지니고

Table 1. Chemical analysis of the scheelite concentrate from Sang-dong deposit

Comp.	Fe	Bi	W	Si	Mg	Ca	Al	K	S	Mo
%	7.05	0.088	6.50	5.97	0.75	29.0	1.18	0.91	4.2	trace

있다. 그리고 chlorination process는 최근에 와서 새로운 추출법으로 주목을 받고 있는 공정이나, 앞으로도 계속적인 연구가 이루어져야 할 것이다[3,4]. 이러한 까닭에 현재 주로 사용되고 있는 공정은 alkali roasting process와 autoclave soda process로서 우리 국내의 경우도 autoclave soda process를 사용하고 있다. 이 두 공정은 다른 공정에 비해 비교적 높은 회수율이 얻어지나 이들 공정도 역시 기타의 다른 공정과 마찬가지로 그 공정단계가 매우 복잡하며 공히 광물의 분해제로서 Na_2CO_3 를 사용하는 까닭에 Na_2CO_3 의 비용이 전체비용의 상당부분을 차지하고 있다. 그러므로 이의 원가 절감을 위해서 공정의 단순화에 대한 연구 또는 Na_2CO_3 의 회수를 위한 방법을 확립하거나 또는 보다 값싼 다른 분해제의 사용을 고려하고 있다. 이러한 측면에서 사용될 수 있는 광물의 분해제는 여러 가지 사용가능한 약품이 있을 수 있으며 그 중 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 새로운 광물의 분해제로서 가능성을 갖고 있다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 분해제로 사용하고자 하는 본 연구는 전보[5] 연구의 일환으로서 이미 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해제로서의 가능성을 조사한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 tungsten 제조 공정중 autoclave soda process의 개선과 직접 관련하여 국내부존의 상동산 회중석 정광(실제 제조공정에서는 이를 dis cake라고 함, WO_3 함량: 8-10%)중의 tungsten 성분을, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 분해제로 사용하여 추출하며 아울러 추출된 tungsten 성분으로부터 ammonium paratungstate를 제조하는 새로운 공정개발의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. CaWO_4 -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ 반응계에 대한 이론적 고찰

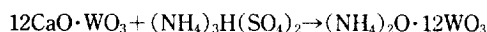
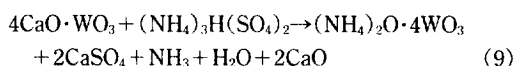
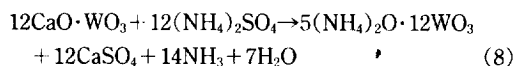
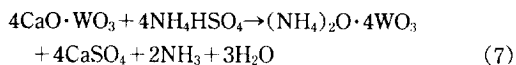
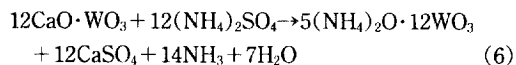
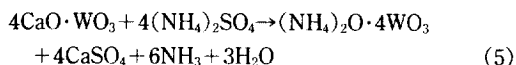
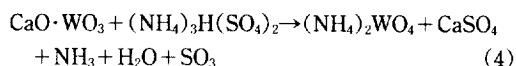
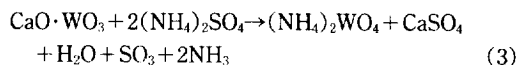
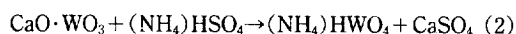
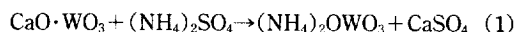
본 연구의 목적은 회중석 정광을 대상으로 이를 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 화학분해시킨 후 회중석 정광 중의 tungsten 성분을 추출하는데 있으므로 회중석 정광과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 반응계에 대한 고찰이 필요하다. 그러나 본 실험에 사용된 회중석 정광은 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 W성분의 함량은 10% 미만으로 기타의 많은 성분들이 존재하고 있으므로 타성분이 반응에 미치는 영향 또한 적지 않을 것으로 생각되나 회중석 정광에 대한 해석이나 이론적 접근은 용이하지 못할 것이다. 그러나 본 반응의 결과 얻어질 수 있는 전화율은 tungsten 성분을 중심으로 이루어질 결과이며, 이 tungsten 성분이 추출

될 수 있는 결과는 tungsten 성분이 형성하고 있는 화합물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 반응결과로 발생하는 것이므로 정광 중의 tungsten 성분이 회중석 광물형태로 존재하는 경우 그 구성화합물인 CaWO_4 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응관계를 고찰해 보는 것은 가능하며 그것으로부터 반응전체의 경향성을 예상해 볼 수는 있을 것이다.

본 연구에서는 scheelite의 주성분인 CaWO_4 를 분해제인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 반응을 시키는 것이므로 이는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해과정에 직접적인 영향을 받을 것으로 사료된다.

Halstead[6]와 Kiyoura[7]의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해과정에 대한 연구결과에 따르면 본 실험을 300-400°C 사이의 반응온도 범위에서 진행시키는 경우 회중석 정광의 여러 성분과 반응할 수 있는 물질들은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 외에 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 형태의 ammonium hydrogen sulfate와 NH_3 , H_2O , SO_2 등이 될 것이다.

그러므로 CaWO_4 와 고상의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 통해 진행 가능한 반응들을 반응계에서 생성가능한 tungsten 화합물을 기준으로 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



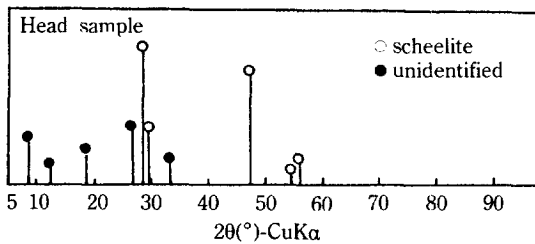
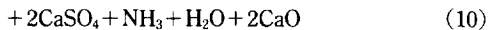
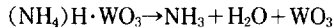


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of the scheelite concentrate.



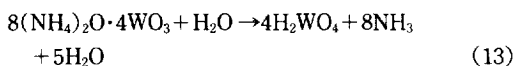
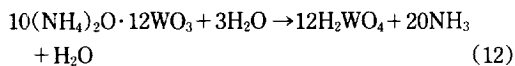
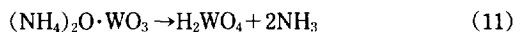
이상의 화학식에서 볼 수 있는 바와 같이 생성가능한 tungsten 화합물은 ammonium tungstate이며, 이들은 모두 수용성으로서 이러한 형태로 tungsten 성분이 전화 생성된다면 모두 물에 추출되어 전화율의 증가에 기여케 될 것이다.

한편 생성된 이들 ammonium tungstate는 반응의 평형상 반응계에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 ammonium hydrogen sulfate가 없는 경우 고온에서 ammonium tungstate의 분해가 충분히 가능하며 생성된 ammonium tungstate는 다음과 같이 NH_3 및 H_2O 가 유리되어 tungsten 성분



이 물에 불용성인 WO_3 로 전화가 가능케 된다.

그러므로 회중석 정광을 황산암모늄으로 직접 반응시켜 ammonium tungstate로 전화되어 물에 쉽게 침출될 수 있으나 생성된 ammonium tungstate는 분해되어 비수용성 화합물로 되며 물로의 침출회수가 곤란하게 되어 회수율이 저하될 것이다. Ammonium tungstate로부터 비수용성의 텅스텐화합물의 생성은 (11)-(13)식에서와 같이 자체분해나 가수분해 반응으로 일어날 수 있으며 고온에서는 그 가능성이 더욱 커지게 될 것이다.



따라서 이상의 고찰에 따라 본 연구의 반응계에서 효과적인 tungsten 성분의 추출을 위해서는 수용성의 tungsten 화합물이 얻어질 수 있는 적절한 분해반응 조건이 결정되어야 할 것이다.

3. 시료 및 실험

Table 2. Size distribution of the scheelite concentrate from Sang-dong deposit

Mesh	+170	170/200	200/270	270/325	-325	Total
%	9.44	4.92	11.71	6.52	67.41	100

3-1. 시료의 성분분석 및 준비

본 실험에 사용한 함텅스텐 광물시료는 국내 부존의 강원도 상동산 회중석을 대상으로 부유선광하여 얻어진 부선정광으로서 그 화학적 조성 및 X-선 회절분석 결과는 Table 1 및 Fig. 1과 같다. 그리고 이 정광의 입도 분포는 Table 2와 같으나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 반응에 직접 사용한 광물시료는 이 중 -200 mesh만의 것을 dry oven속에서 110°C 로 2시간 동안 건조시킨 것이다. 분해제로 사용된 황산암모늄은 순도 99.0%의 시판용 1급시약으로 dessicator에서 48시간 건조시킨 것을 사용하였다.

3-2. 실험

본 실험에 사용한 분해반응장치 및 반응산물로부터 W분의 검출을 위한 침출장치는 관련된 전보의 연구[5, 8]에서 사용한 것과 동일하며 그 실험방법 또한 동일하다. 단지 회중석과 황산암모늄과의 반응시 반응분위기에 있어서 약간의 차이를 두었다. 즉 전보의 연구에서는 N_2 의 흐름이 있거나 air 분위기에서 실험하였으나 본 연구에서는 반응 개시전 N_2 가스로 공기를 충분히 purge시킨 다음 생성가스는 밖으로 배출되나 반응관 바깥으로부터는 가스의 유입이 이루어지지 않도록 하였다. 그리고 분위기가 반응에 미치는 영향을 조사하였고, 회중석 정광 중의 tungsten 성분이 수용성 ammonium tungstate로 전화된 전화율을 (14)식으로 구하였다.

반응의 전화율(%) =

$$\frac{\text{물로 침출된 W성분량}}{\text{회중석 정광 중의 W성분량}} \times 100 \quad (14)$$

4. 결과 및 고찰

4-1. 황산암모늄에 의한 회중석의 분해반응 및 텅스텐 검출

4-1-1. 황산암모늄에 의한 회중석의 분해반응

본 실험에 사용된 시료는 대상성분인 tungsten 성분에 비하여 타성분을 더 많이 함유하고 있으므로 목적하는 tungsten 성분의 추출 가능성 여부를 먼저 조사하고자 하였다.

Fig. 2는 그 결과로서 회중석 정광 시료 1.0 g을 기준

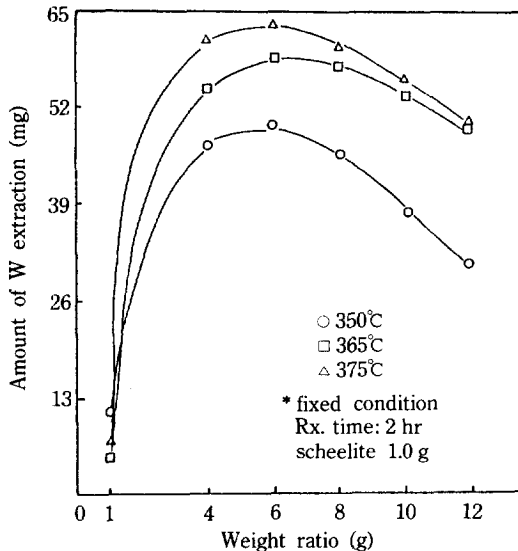


Fig. 2. Effect of weight ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and temperature on the reaction of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

으로 반응시간 2 hr, 회중석 정광 시료에 대한 황산암모늄의 무게비를 1.0부터 12.0까지 변화시키고 동시에 반응온도를 350°C에서 375°C까지 변화시키면서 실험하였고 각각의 조건에서 얻어진 생성물을 회중석 정광 시료 1g에 대해 물 300 ml로 2시간 동안 침출시켜 얻어진 수용액 중의 tungsten량을 정량한 결과이다.

먼저 반응온도 350-375°C영역에서 황산암모늄의 무게비가 증가하면 수용성 tungsten의 양이 증가하여 황산암모늄의 회중석 정광에 대한 무게비가 6일 때 최대치로 도달한 후 그 이상의 무게비에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 반응온도가 350-375°C의 범위에서는 온도가 높을수록 회중석 정광의 분해율이 높아 수용성 텅스텐량이 증가하였다. 이상의 결과로 볼 때 본 반응계에서는 반응온도 및 황산암모늄의 양이 증가할수록 tungsten 성분을 수용성으로 전화하는데 유리하며 반응시간 2 hr, 반응온도 375°C에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양은 회중석 정광에 대한 황산암모늄의 무게비 6.0에서 가장 좋은 결과를 나타내고 있다.

따라서 이상의 실험결과에 의해 회중석 정광을 황산암모늄으로 분해시켜 텅스텐을 수용성으로 전화시켜 회수할 수 있음이 확인되었다.

4-1-2. 회중석을 황산암모늄으로 분해시킨 생성물로부터 W성분의 침출

황산암모늄으로 분해반응시킨 회중석 정광으로부터 텅스텐을 효과적으로 침출하기 위해서 회중석 정광 시료 50 g씩을 앞서 밝힌 적정 반응조건(회중석 정광에 대한

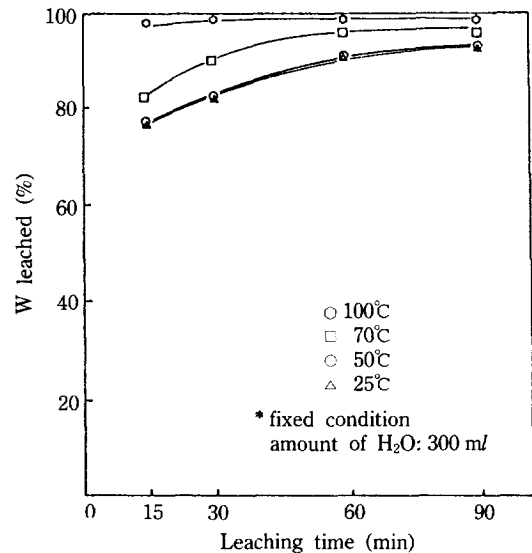


Fig. 3. Effect of leaching time and temperature on the leaching of decomposed scheelite concentrate.

황산암모늄의 무게비를 6.0으로 하여 375°C에서 2시간 반응시킴)에서 회분식으로 분해시켜 생성물의 1/25씩을 1회 침출실험에 사용하였다.

여기서의 침출율(%)은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{침출율}(\%) =$$

$$\frac{\text{침출된 } \text{WO}_3 \text{의 양}}{\text{침출에 사용된 반응생성물 중의 } \text{WO}_3 \text{의 양}} \times 100$$

4-1-2-1. 침출온도 및 침출시간의 영향

Fig. 3은 먼저 침출온도 및 침출시간이 tungsten 성분의 침출에 미치는 영향을 조사하기 위해 침출액량 300 ml를 기준으로 침출온도를 25, 50, 75, 100°C로 달리하면서 침출시간 15분에서 90분까지 변화시켜 그 침출율을 조사한 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 침출시간 90분 이내 일 때는 텅스텐의 침출은 70°C에서 가장 효과적이고 그 보다 온도가 낮거나 높으면 그 침출율이 낮게 나타나고 있다. 이는 수용성의 텅스텐화합물이 온도가 낮으면 물에 대한 용해도가 낮고 또 온도가 100°C 정도로 높으면 (12) 및 (13)식에서와 같이 가수분해 반응에 의한 비수용성 텅스텐산이 생기기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 그리고 침출시간이 길어짐에 따라 침출율이 증가하나 침출시간 1 hr 이상의 경우에는 크게 증가치 않았다.

4-1-2-2. 침출액량의 영향

Fig. 4는 침출용액인 물의 양이 tungsten 성분의 침출에 미치는 영향을 조사하기 위해 일정온도 및 일정시

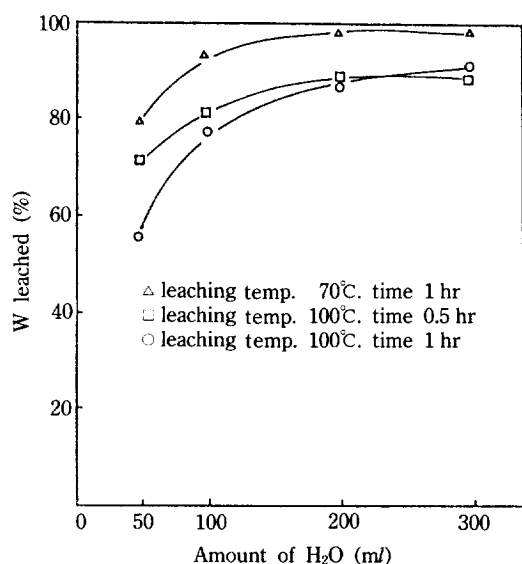


Fig. 4. Effect of amount of H_2O on the leaching of decomposed scheelite concentrate.

간에 대해 물의 양을 50-300 ml로 변화시키며 그 침출율을 조사한 것이다(반응생성물의 양을 회중석 시료 기준으로 2g씩으로 고정). 이 그림에서 보는 바와 같이 침출액량이 증가됨에 따라 침출율도 증가하였으나 200 ml 이상에서는 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 그리고 앞서 침출온도에서 언급한 바와 같이 100°C의 경우보다 70°C의 경우가 더 높은 침출율을 나타내었다. 따라서 이상의 침출실험결과로부터 침출조건은 침출온도 70°C, 침출시간 1 hr, 침출액량 200 ml로 나타났다. 이후의 실험에서 반응전화율은 본 침출조건을 적용하여 결정하였다.

4-2. 황산암모늄에 의한 회중석의 분해반응기구

4-2-1. X-선 회절분석 및 생성 gas 분석을 통한 반응 생성물의 조사

4-2-1-1. X-선 회절분석

Fig. 5는 먼저 본 반응계인 회중석- $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응계에서 생성가능한 반응 생성물의 형태를 조사하고자 회중석 정광 시료, 1.0 g을 기준으로 반응시간 2 hr, 황산암모늄의 무게비 6.0 그리고 gas의 흐름이 차단된 반응분위기의 조건하에 반응온도 325-375°C로 변화시키며 각 온도조건에서 얻어진 반응 생성물을 X-선 회절 분석한 결과이다. 이의 결과를 보면 반응온도가 높아짐에 따라 초기시료 중 회중석의 peak로 확인되는 것들이 점차 감소되어 없어지고 있으며, 반면에 초기 시료에서 나타나지 않았던 많은 새로운 peak들이 일정한

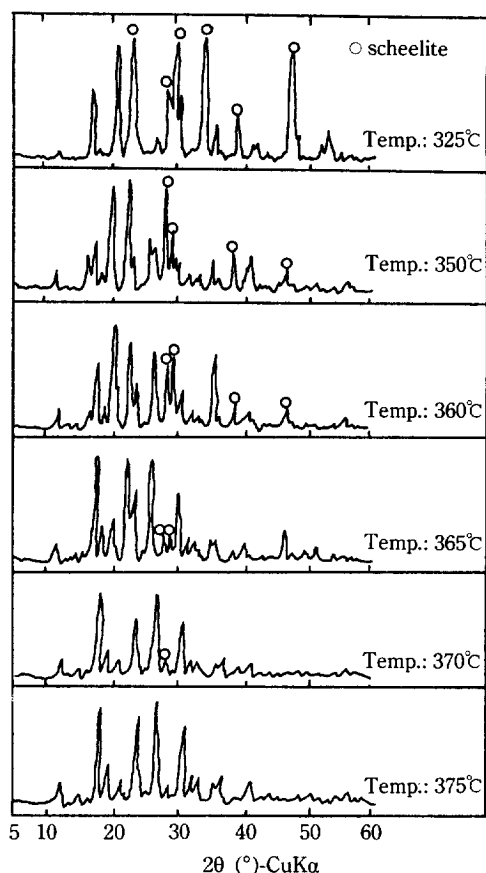


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of decomposed scheelite concentrate at various temperature.

2θ 값의 위치에서 온도가 높아짐에 따라 커져감을 알 수 있었다. 그러나 이들 생성물의 조성을 확인해 낼 수는 없었다. 다시 말해서 X-선 회절분석을 통한 반응 생성물의 화합물 형태를 확인하는 것은 불가능하였다. 그러므로 회중석과 $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응결과에 따른 생성물을 추정기 위해서는 X-선 회절분석이외의 다른 방법이 필요하였다. 그러나 온도가 높아짐에 따라서 일정한 2θ 값에서 증가 및 감소되는 peak들의 변화는 반응의 전화율과 함께 반응의 진행상태를 추정 해석하는데는 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

4-2-1-2 반응 생성 gas의 분석

앞서 X-선 회절분석 결과로서 반응 생성물의 형태를 예측하기 어려우므로 본 반응계에서 생성되는 생성가스를 조사하여 반응 생성물의 형태를 예측코자 하였다. Fig. 6은 이를 위해 회중석 분해반응 중 생성되는 gas 중 반응에 직접적으로 관련되는 NH_3 및 SO_2 gas의 생성관계를 gas 검지관을 사용하여 반응시간 변화에 따라 조

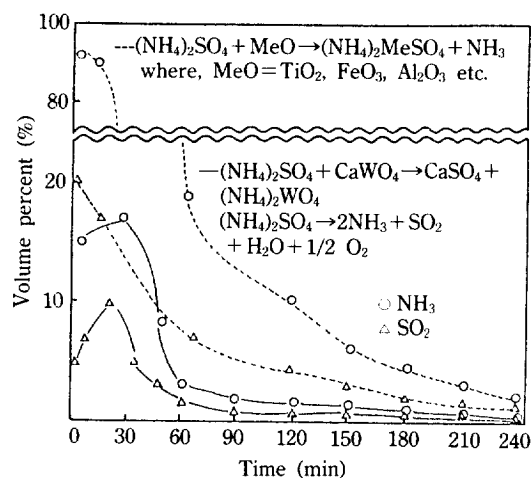


Fig. 6. Analyses of produced gases in the decomposition of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

사한 것이다. 이 그림에서 실선이 그 결과이며 점선은 이 결과와 비교키 위해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 금속산화물 (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등)의 반응시 생성되는 NH_3 및 SO_2 를 본 실험의 경우와 동일한 방식으로 조사한 결과이다. 본 반응계에서 생성되는 NH_3 및 SO_2 의 양 및 그 상대적인 양적 관계는 비교한 다른 금속 산화물과는 커다란 차이를 나타내고 있으며, 특히 NH_3 의 생성은 본 반응계가 월등히 작은 결과를 나타내고 있다. 이는 금속산화물의 경우 반응에 관여하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중의 NH_4^+ 부분이 SO_4^{2-} 가 반응에 관여됨에 비하여 월등히 적기 때문에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중의 NH_4^+ 부분이 매우 크기 때문에 생성되어 나오는 NH_3 가스가 적은 것이다. 이러한 NH_3 가스의 생성이 적은 점과 회중석 정광 시료의 성분들을 고려해 볼 때 본 반응계에서 NH_4^+ 이 반응에 관여 진행되는 반응형태로서는 WO_3 와 반응하여 ammonium tungstate가 형성되는 반응이 가장 유력할 것으로 사료된다. 또 한편 생성되는 NH_3 와 SO_2 의 양을 비교해 보면 전체적으로 그 volume비가 $\text{NH}_3 : \text{SO}_2 = 2 : 1$ 의 형태를 유지하고 있어 이의 비율은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 만이 자체분해되는 경우 얻어질 수 있는 양론비로서 2 : 1과 유사한 결과이다. 그러므로 이는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 NH_4^+ 및 SO_4^{2-} 가 모두 반응에 참여함을 의미하며 이 경우의 SO_4^{2-} 는 구성 금속 성분을 황산화시키는 데 소모되며 Ca와 반응하여 CaSO_4 로 생성케 된다. 그러므로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 회중석의 구성성분인 CaWO_4 와 반응하여 ammonium tungstate 및 CaSO_4 의 형태로 진행된다고 볼 수 있으며 그 반응은 다음과 같이 고려될 수 있을 것이다.

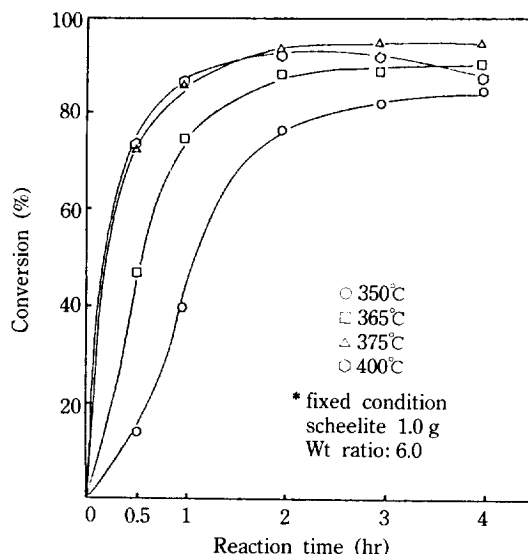
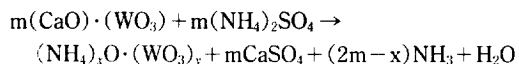


Fig. 7. Effect of reaction time and temperature on the reaction of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

각각 x, y의 변화에 따라서

y/x=0.5일 때 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$: normal(ortho) tungstate

y/x=2.0일 때 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$: meta tungstate

y/x=6.0일 때 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$: para tungstate

등의 각각 다른 ammonium tungstate의 생성이 가능할 것이므로 본 scheelite 중의 tungsten 성분은 $(\text{NH}_4)_x\text{O} \cdot (\text{WO}_3)_y$ 의 ammonium tungstate의 형태로 전화될 것으로 사료된다.

4-2-2. 반응온도 및 반응시간이 반응전화율에 미치는 영향

Fig. 7은 반응온도가 전화율에 미치는 영향을 조사하고자 회중석 정광 시료 1.0 g에 대해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 무게비 6.0의 조건하에서 반응온도를 350, 365, 375, 400°C로 변화시키면서 반응시간에 따른 W성분의 전화율을 조사한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도가 상승함에 따라 그 전화율이 증가하고 있으며 고온일수록 최고점에 도달하는 시간이 단축되고 있다. 그러나 375, 400°C의 경우는 최고점에 이른 후에는 다시 전화율이 감소하는 경향을 보이고 있으며 400°C에서 얻어지는 최고전화율이 375°C에서 얻어지는 최고전화율보다 낮다. 이와 같은 결과로부터 일정 반응온도 및 일정 반응시간 이상의 조건에서 전화율이 감소하는 경향은 본 반응계의 특성으로서 회중석 정광의 황산암모늄에 대한 분해반응은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해에 직접적으로 영향을 받고 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 좀 더 부연하면 반응온도가 높아짐에 따라 각 조건에서 얻어질 수 있는

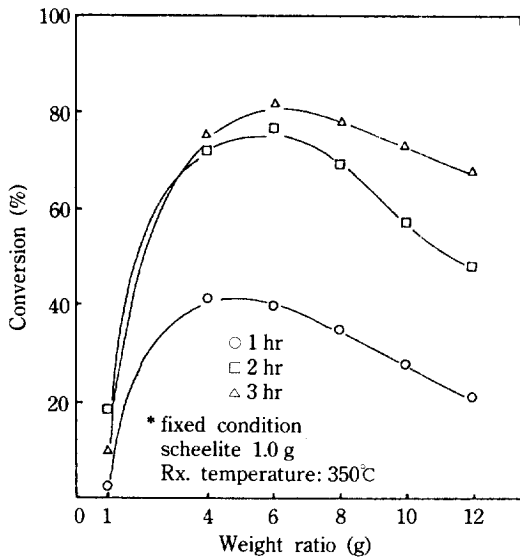


Fig. 8a. Effect of weight ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and temperature on the reaction of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

최고점에 도달하는 시간이 짧아지는 현상은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해가 이루어져야만 회중석 정광의 황산화가 가능할 것이므로 반응온도가 고온일수록 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도가 빨라져 전체 반응속도를 증가시키기 때문이다. 다음에 400°C 에서의 최고전화율이 375°C 에서 보다 낮아지는 현상은 반응온도가 아주 높은 경우 생성된 ammonium tungstate가 자체 분해되어 그 일부가 해당 금속산화물로 되돌아 가게 될 뿐만 아니라 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해 중간 생성물인 ammonium hydrogen sulfate의 분해가 가속화되어 H_2O 의 생성량이 증가되고 이 증가된 H_2O 에 의해 가수분해가 촉진되기 때문이다. 즉 이 가수분해반응에서는 앞서 이론적 고찰에서 언급한 바와 같은 반응식 (11)-(13)에 의해 생성된 수용성의 ammonium tungstate가 비 수용성의 H_2WO_4 로 전화되기 때문에 전화율 감소가 나타나는 것이다. 이러한 결과는 저자의 관련연구[8-10]에서도 발견된 경향들이다.

4-2-3. 황산암모늄의 양이 반응전화율에 미치는 영향

앞서 4-1-1에서 텅스텐이 수용성 화합물로 전화되는 비율은 황산암모늄의 무게비 8.0 이상이 되는 경우 그 전화율이 오히려 감소하는 결과를 나타내었던 것과 관련하여 반응계에 존재하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 전화율에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 반응온도 350, 365, 375°C 의 세 가지 온도 조건하에 황산암모늄의 회중석 정광 시료에 대한 무게비를 1.0에서 12.0까지 각각 변화시키면서 반응시간에 따른 반응전화율을 조사하였다. Fig. 8(a), (b), (c)에서 보는 바와 같이 전체적으로 무

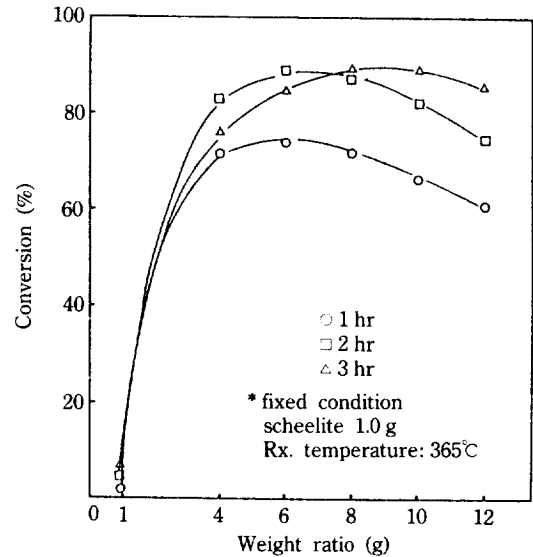


Fig. 8b. Effect of weight ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and temperature on the reaction of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

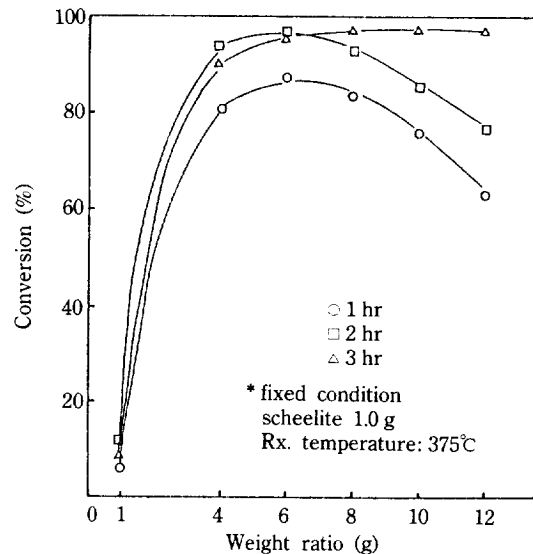


Fig. 8c. Effect of weight ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and temperature on the reaction of scheelite concentrate with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

게비가 증가함에 따라 반응전화율이 증가하여 무게비 6.0에서 최고전화율을 나타내나 그 이상에서는 오히려 앞서 4-1-1에서와 같이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 일정량 이상의 황산암모늄이 존재할 때 반응전화율이 감소하는 현상은 본 반응계의 실험장치상의 특

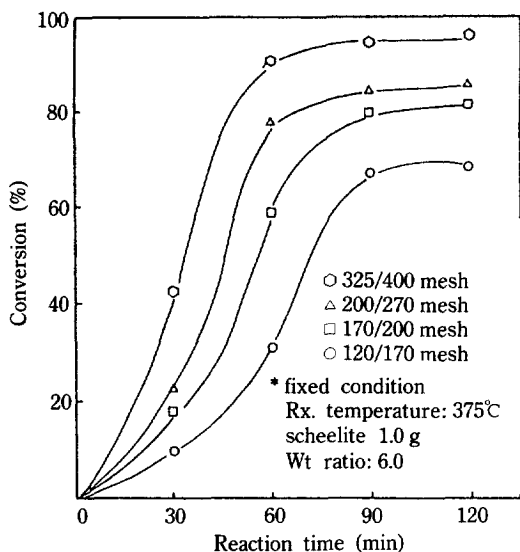
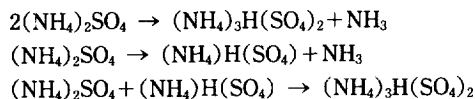


Fig. 9. Effect of particle size of the sample scheelite on the decomposition of scheelite concentrate.

성으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해 중간생성물인 ammonium hydrogen sulfate의 생성시 발생하는 NH_3 gas가 외부로의 배출이 어렵게 됨에 그 원인이 있다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해에서 ammonium hydrogen sulfate의 생성과정을 살펴보면,



로 볼 수 있다. 여기서 NH_3 의 신속한 제거는 ammonium hydrogen sulfate의 생성을 촉진시킬 수 있으나 NH_3 를 제거치 못하는 경우에는 반응평형상 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 억제될 것이다. 이러한 경향성에 대한 원인 및 그 반응기구는 alunite의 황산화에 대한 저자의 연구[10]에서 언급된 바와 같은 것이다. 한편 이 NH_3 의 생성은 반응의 분위기를 NH_3 의 분위기로 가져가게 되므로 반응의 평형상 생성된 ammonium tungstate의 분해를 막아주게 되는 중요한 기능을 하게 되어 ammonium tungstate의 생성을 유리하게 해준다. 따라서 일정량 이상의 무게비에서 전화율이 감소하는 현상은 반응온도의 증가 및 반응시간을 늘리게 되면 없어지게 될 것이며 이러한 것은 Fig. 8(a), (b), (c)의 그림들에 잘 나타나 있다. 즉, 무게비 6.0 이상의 증가에 따른 결과를 보면 Fig. 8(a)의 350°C의 경우에 비해 Fig. 8(b) 및 Fig. 8(c)의 경우 무게비 증가에 따른 전화율 감소폭은 현저히 줄어들며 각각의 온도에서도 반응시

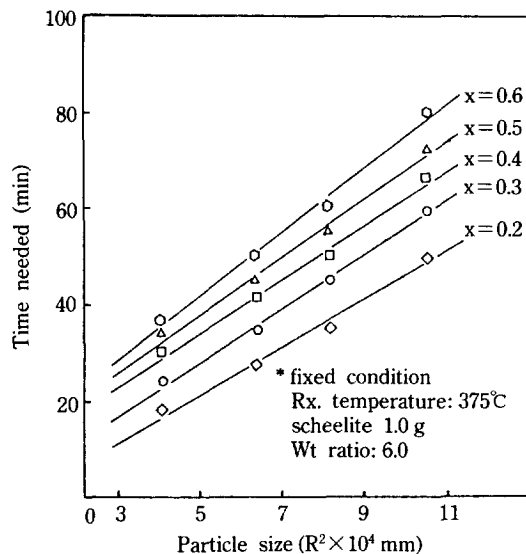


Fig. 10. Time needed to achieve the same conversion vs. particle size.

간이 길어지면 길수록 일정무게비 이상에서의 전화율 감소정도가 줄어들고 있음을 알 수 있으며 375°C, 반응시간 3시간의 경우는 무게비 10.0-12.0에서도 전화율 감소현상은 나타나지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험장치의 반응계에서 황산암모늄의 회중석 정광 시료에 대한 무게비는 6.0이 적합한 것으로 판단된다.

4-2-4. 회중석 정광 시료의 입도가 반응전화율에 미치는 영향

Fig. 9는 시료의 입도가 반응전화율에 미치는 영향을 고찰하고자 반응온도 375°C, 반응시간 2시간, 회중석 정광 시료 1.0 g에 대한 황산암모늄의 무게비 6.0의 조건하에서 시료의 입도를 120/170, 170/200, 200/270, 325/400 mesh의 4가지를 선정하여 각 시간에 따른 전화율을 조사하였다. 이 그림에 나타난 바와 같이 회중석 정광 시료는 미세할수록 그의 전화율 및 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 공업적인 견지에서 광물의 입도는 대체로 -200 mesh 이상을 유지해야 할 것으로 사료된다. Fig. 10은 Fig. 9의 시료입도에 대한 영향의 결과로부터 얻어질 수 있는 일정전화율에 도달하는데 걸리는 시간(t)대 시료입도의 평균직경(R)과의 관계를 도식한 것이다. 여기서 X는 일정전화율을 나타낸다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 두 관계는 직선적인 관계를 나타내고 있으며, 이는 본 회중석 정광 시료의 분해반응은 화학반응이 율속단계임을 의미하는 것이다.

이상의 모든 고찰을 통해서 볼 때 회중석 정광 시료와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 최적 반응조건은 반응온도 375°C, $(\text{NH}_4)_2$ -

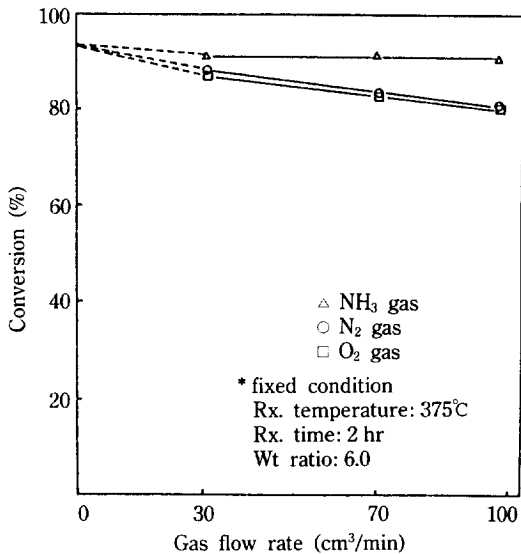


Fig. 11. Effect of carrier gas flow rate on the decomposition of scheelite concentrate.

SO₄무게비 6.0, 반응시간 2 hr으로 볼 수 있다.

4-2-5. 반응분위기가 반응전환율에 미치는 영향

Fig. 11은 carrier gas 및 반응분위기가 전환율에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응온도 375°C, 반응시간 2 hr의 조건하에 N₂, O₂ 및 NH₃ gas의 유량을 각각 30, 70, 100 cm³/min를 변화시키며 반응전환율을 조사한 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 N₂ 및 O₂ gas인 두 경우에는 유량을 증가시키며 따라 전환율은 거의 비슷하게 낮아지고 있으나 반면 NH₃ gas의 경우 유량이 증가하여도 전환율 감소현상은 전혀 나타나고 있지 않다. 이러한 사실은 앞서 4-2-3에서 언급한 바와 같이 반응계에 존재하는 NH₃ gas는 반응분위기에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 주어진 조건인 반응시간 2시간이 경과한 상태의 반응계는 NH₃ gas의 분압이 반응초기보다는 매우 낮은 상태일 것이다. 그러나 반면 H₂O의 분압은 오히려 증가된 상태일 것이므로 이 때의 반응의 평형은 생성된 ammonium tungstate의 분해 및 H₂O에 의한 가수분해의 가능성은 더욱 커지게 된다. 이러한 평형상태에서 외부로부터 반응계로 gas의 흐름은 반응계의 H₂O 분압 및 NH₃의 분압을 감소시킬 수 있으며 결과적으로 이는 생성된 ammonium tungstate의 분해를 촉진시키는 반면에 H₂O에 의한 ammonium tungstate의 가수분해를 억제되는 양면적 효과를 가져오게 된다. 그러므로, Fig. 11에 나타난 N₂ 및 O₂의 경우 전환율의 감소는 N₂ 및 O₂ 가스의 흐름이 H₂O를 purge시켜 가수분해를 억제시켰으나 생성된 ammonium

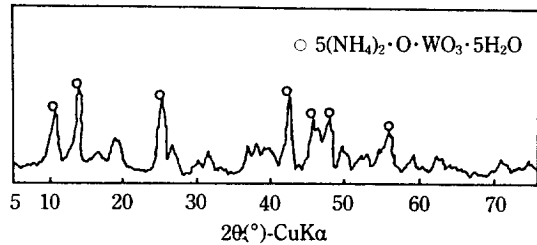


Fig. 12. X-ray diffraction diagram of ammonium paratungstate in this study.

tungstate를 분해시키는 효과가 더 컸음을 의미하는 것이다. 그러나 NH₃ gas의 흐름은 반응계의 NH₃ 분위기를 계속 유지하면서 H₂O vapor만을 purge시킨 결과가 되므로 H₂O에 의한 가수분해를 막게 되어 전환율의 감소경향이 유량의 변화에도 나타나지 않게 되는 것이다.

따라서 반응계는 N₂ 및 O₂ 분위기하에서 전환율에 차이가 없는 점으로 보아 O₂ gas에 의한 화학적 영향을 받지 않으므로 반응계를 불활성 분위기로 해주어야 할 필요성은 없으며 NH₃ 가스는 중요한 반응 분위기임을 알 수 있다.

5. 침출용액으로부터 APT의 제조

앞서의 실험결과로부터 얻어진 반응조건(반응온도 375°C, 광물시료에 대한 황산암모늄의 무게비 6.0, 반응시간 2 hr, 광물시료의 입도 -200 mesh)과 회중석 정광의 분해반응의 생성물에 대한 침출조건을 적용함으로써 회중석 정광 중의 98.34%의 W성분이 추출가능하였으며 이 결과 얻어진 tungsten 함유용액(pregnant solution)은 용액 1 l당 666 mg의 WO₃를 함유하는 것이었다. 본 연구의 궁극적 목적은 회중석 정광으로부터 ammonium paratungstate(APT)의 제조에 있다. 이를 위해서는 본 실험의 결과 얻어질 수 있는 tungsten 함유용액으로부터 APT의 제조 가능 여부와 새로운 광물의 분해제를 사용하여 tungsten 성분을 추출하였으므로 본 연구의 실험에서 얻어진 침출용액에 기존의 용매추출 공정의 적용여부 등이 조사되어야 할 것이다. 먼저 본 연구에서 얻어진 용액을 대상으로 기존의 용매추출 공정의 적용 여부를 조사하였다. 기존의 공정에서는 분해제가 알칼리성이므로 용매추출전 pH의 조절이 필요하나, 본 연구에서는 황산암모늄을 분해제로 사용하는 까닭에 별도의 처리가 없어도 pH=2.4를 유지하므로 아무런 전처리없이 현재 사용되고 있는 solvent(alamine 336 : isodecanol : kerozene = 7 : 7 : 86)로 용매추출한 결과 매우

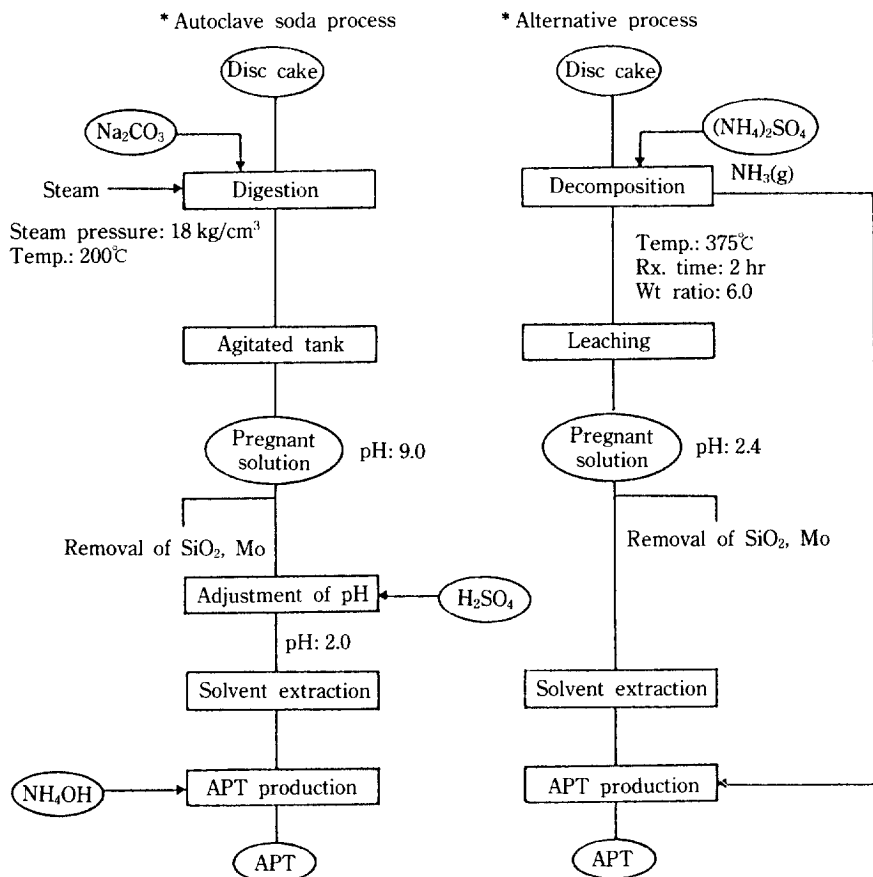


Fig. 13. Comparison of the alternative process in this study with autoclave soda process.

효과적으로 W성분은 99%이상 유기상으로 추출되었다. 그러므로 기존의 용매추출 공정을 본 연구의 실험에서 얻어진 용액에 적용하여도 문제점은 없을 것으로 보인다. 다음 단계로서 유기상의 tungsten 함유용액으로부터 ATP를 제조하였다. 용매추출로서 얻어진 유기상에 7%의 암모니아수를 적가시키며 역추출한 후 기존의 공정조건인 압력 30 mmHg, 80°C 의 온도 조건하에 진공 증발 농축시켜 흰색의 APT 결정을 얻어 내었다. 이 결정을 X-선 회절분석한 결과 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖는 ammonium paratungstate임이 확인되었다.

6. 공정에 대한 검토

Fig. 13은 이상의 모든 결과를 바탕으로 얻어질 수 있는 공정을 기존의 공정 중 주로 사용되고 있는 공정인 autoclave soda process와 비교하여 나타낸 것이다. 기

존의 autoclave soda process는 그 회수율이 98%로서 높으나 이 높은 회수율을 유지하기 위해서는 과잉의 Na_2CO_3 가 필요한 까닭에 분해제가 차지하는 원가부담이 높아지게 된다. 또한 기존의 공정에서는 용매추출을 위해 알칼리성의 귀액 pH를 2.0으로 조절하기 위하여 다량의 황산이 사용되는 pH조절 공정이 요구되나 본 공정에서 얻어지는 tungsten 함유용액은 그 자체의 pH가 2.4이므로 굳이 pH조절이나 기타의 전처리 공정이 요구되지 않는다. 아울러 본 공정에서의 분해반응에서 NH_3 가 부생되므로 APT 제조시 필요한 암모니아수의 공급은 대체시킬 수 있거나 그 필요량을 줄일 수 있을 것이므로 경제적인 측면에서 많은 장점이 기대될 수 있다. 그러나 본 공정은 그러한 장·단점의 측면에서 논의되는 경제성의 논의보다는 황산암모늄의 새로운 용도개발이라는 점에서 본 공정을 검토하고자 한다. 본 연구 공정에서 분해제로 사용된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 종래 질 소비료로 사용된 바 있으나 그것의 생리적 산성으로

인해 비료로서의 사용이 기피되고 있으며 비료외엔 특별한 용도를 갖지 못하고 있어 그 부가가치가 매우 낮다. 더구나 이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 coke oven gas, caprolactam의 제조시 공업부산물로 다량 산출되어 세계의 황산암모늄 시장은 공급 홍수사태에 이르고 있어 원가절감 등 관련산업에 도움을 주지 못하고 있다. 그러므로 황산암모늄의 새로운 용도개발은 관련산업의 활성화를 위해 시급히 해결되어야 할 당면과제이다. 이러한 측면에서 tungsten 추출공정의 분해제로서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 사용은 다양한 용도를 갖고 있는 Na_2CO_3 를 사용하는 기존공정에 비하여 관련산업의 활성화에 크게 기여할 수 있는 것으로 사료된다.

7. 결 론

(1) 회중석 정광으로부터 tungsten 성분을 추출하기 위한 분해반응의 적정조건은 반응온도 375°C , 광물시료에 대한 황산암모늄의 무게비 6.0, 반응시간 2 hr, 광물시료의 입도 -200 mesh 이었다.

(2) 이 분해 생성물로부터 tungsten 성분을 침출하기 위한 침출조건은 침출온도 70°C , 침출시간 1 hr, 침출액량 200 ml이었다.

(3) 이상의 조건에서 회중석 정광 시료 중의 98.34%의 tungsten 성분이 침출되었다.

(4) 최종 tungsten 역추출액으로부터 제조된 ammonium paratungstate는 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 형태였다.

감 사

본 연구의 진행 과정에 있어 많은 도움을 준 상동 광업소의 홍상의씨 및 분석실에 계신 분들에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. Yih, Stephen W. H. and Wang, C. T.: "Tungsten", Plenum Press, New York(1981).
2. Mark, H. F., Othmer, D. F. and Overberger, C. G.: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., vol. 23, John Wiley & Sons, New York(1983).
3. Shamsuddin, M. and Shon, H. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **20**(5), 315(1982).
4. Tress, J. E., Campbell, T. T. and Block, F. E.: US Bureau of Mine RI 6835(1966).
5. Lee, C. T. and Ryou, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**(4), 480(1990).
6. Halsted, W. D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129(1970).
7. Kiyoura, R. and Urano, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Dec. Dev.*, **9**(4), 489(1970).
8. Lee, C. T., Park, Y. S. and Ryou, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**(4), 291(1986).
9. Hong, S. W., Kim, J. Y., Lee, C. T. and Ryou, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**(2), 176(1989).
10. Lee, C. T., Namgung, Y. and Ryou, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**(3), 295(1988).