

## Molybdenum Trisulfide 의 流動焙燒에 關하여

朴 源 煥\* · 鄭 鍾 仁\*

### The Study on Agglomeration-fluidized Roasting of Molybdenum Trisulfide

Won Hee Park\*, Jong In Joung\*

\*Dept of Chem. Eng., College of Eng, Seoul Univ.

The fluidized bed roasting of molybdenum trisulfide cake which is a by-product at the chemical processing plant of tungsten ore in Sangdong, Korea has been studied.

The molybdenum trisulfide cake with an organic bridging liquid was agglomerated into spherical granules in a rotating drum. The agglomerated granules with 35 to 200 mesh in size were roasted in a fluidized bed using preheated air.

Under the constant air temperature condition, the effect of granule size and bed height on the degree of desulfurization were investigated, and it was found that the granules with 150 to 200 mesh and the bed with 9.75 cm height,  $1\frac{1}{2}$  times of the bed diameter, gave the best results.

Near 1000°F of bed temperature, the bed became defluidized and sintered. However, at lower bed temperature than 1000°F, could the granules be dead roasted.

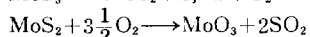
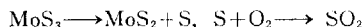
It was concluded that the proposed agglomeration fluidized-roasting method could be applied to molybdenum trisulfide cake in the large scale.

#### 1. 緒 論

韓國上東 鑛山에서는 molybdenum 을 含有한 tungsten 鑛 [Powellite;  $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$ ] 이 相當量 產出되고 있으며 이 tungsten 鑛의 化學處理 過程에서 副產物로 澱沈 分離되는 cake 狀의 暗褐色 微粒 slurry 를 moly cake 라 한다. 건조된 moly cake 의 主成分은  $\text{MoS}_3$  이며 망초, tungsten 鹽, 其他 鑛物性 不純物과 섬유질을 含有하고 있다<sup>1)</sup>.

$\text{MoS}_3$  는 暗褐色 無定形 微粉末로 물에는 거의 녹지 않고 加熱하면 硫黃을 遊離시키고  $\text{MoS}_2$  가 되며 이때 硫黃의 蒸氣壓은 355°C 에서 4 mmHg, 418°C 에서 178.6 mmHg 나 된다<sup>2)</sup>. Moly cake 는 그대로는 利用 價値가 없으므로 calcium molybdate, self reducing briquet,

ferromolybdenum, molybdic oxide, molybdenum disilicide 或은 anhydrous sodium molybdate 等으로 製造되며 따라서 moly cake 는 必須의 脫黃過程을 거쳐야 한다. Moly cake 를 脫黃함에 있어서 水溶液 中에서 混式處理하는 方法은 現 段階에서는 經濟的 實用性을 缺하고 있으며 乾式處理方法 즉 焙燒가 要求된다. Moly cake 의 焙燒는 熱分解에 依하여 游離되고 固相의 粒子 속으로 氣相의 空氣가 擴散해 들어가 反應을 일으키고 反應生成物인  $\text{SO}_2$  가 확산해 나오는 複雜한 發熱反應이며 鑛物 自體가 純粹한 單一成分이 아니므로 焙燒現象을 簡單히 定量的으로 記述하기가 어렵다. Moly cake 의 主成分인  $\text{MoS}_3$  만의 焙燒 反應機構는 다음과 같은 三段階로 이루어 진다고 生覺된다.



따라서 總括的인 反應은  $\text{MoS}_3 + 4\frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{MoO}_3 +$

\* 서울대 工大 化工科

$3\text{SO}_2$ 로 표시되고 이때 反應熱은  $25^\circ\text{C}$ 에서  $-331.73$  kcal/gr · mole이다. Moly cake를 배소함에 있어서 當面하는 難點은 moly cake를 粉末狀態인 그대로는 다루기가 어렵고 반응열이 커서 bed 溫度를 均一하고 一定하게 유지하기가 힘이 들고 比較的 낮은 溫度에서도 쉽게 sintering이 일어나며  $590^\circ\text{C}$  近處에서  $\text{MoO}_3$ 가 昇華하기 始作한다는 點 等이다.

本 實驗에서는 試料를 精製하여 agglomerated granules로 만들어 豫熱된 空氣를 使用하여 流動焙燒를 시키고, 時間에 따른 bed 溫度의 變化, 反應率, sintering에 依한 defluidization 等を 調査해서 granule의 크기가 焙燒에 미치는 影響, bed 높이가 배소에 미치는 影響을 비교 검토하고 moly cake를 agglomeration-fluidized roasting에 依하여 工業的으로 處理 可能한가를 檢討했다.

## 2. 實 驗

### 1) 試 料

水溶性 不純物과 浸유질 不純物을 除去하고 乾燥시킨 moly cake의 組成은 表 1과 같았다.

表 1. 처리된 Moly Cake의 組成(dry basis)

元 素	Mo	S	Fe	$\text{SiO}_2$	As	Cu	Bi	P	W
重量%	36.6	60.4	1.29	1.13	0.34	0.12	0.07	0.04	—

一般的으로 粉體의 界面을 적실 수 있는 液體와 섞어서 drum 속에 넣고 回轉시키면 粉體는 capillary binding force에 依하여 相當한 強度를 가진 granule로 응집된다.  $\text{MoS}_3$ 의 界面이 非極性이므로 물과 같은 極性溶媒에는 잘 적시어지지 않으나 非極性 有機溶媒에는 잘 적셔진다. Granule의 크기가 35—200 mesh의 粒度를 가진 것을 가장 많이 만들 수 있는 方法이 要求되었으므로 nucleation stage<sup>1)</sup>에서 granule이 더 以上 成長되지 않도록 bridging liquid의 含量을 조절하여 억제했다. Gasoline을 使用하여 內徑 13 cm의 유리병 속에 moly cake 100 gr 당 47 g의 gasoline을 섞어 容器 容積의 15%를 充填시키고 critical velocity의 50%에 해당하는 83~5 R. P. M의 回轉速度로 2000회 회전시키어 만든 試料의 粒度分布는 表 2와 같았고, 65~100mesh, 35-65 mesh의 試料를  $175^\circ\text{F}$ 에서 240時間 건조시킨 후 걸보기 밀도를 測定한 結果 各各 0.505와 0.520 gr/cm<sup>3</sup>이었다.

### 2) Attrition Test

Granule을 流動焙燒시킬 동안 粒子가 破壞되면 배소가 困難하므로 granule의 強度를 調査하기 爲하여 35~65mesh의 試料를 minimum fluidization air rate의 約

表 2. Agglomerates의 粒度 分布

Tyler Series mesh no.	重 量 百 分 率
+8	3.20
8~10	6.05
10~14	6.36
14~20	6.14
20~28	4.49
28~35	7.86
35~48	7.42
48~65	13.08
65~100	11.65
100~150	9.66
150~200	4.83
200~270	9.72
-270	9.54

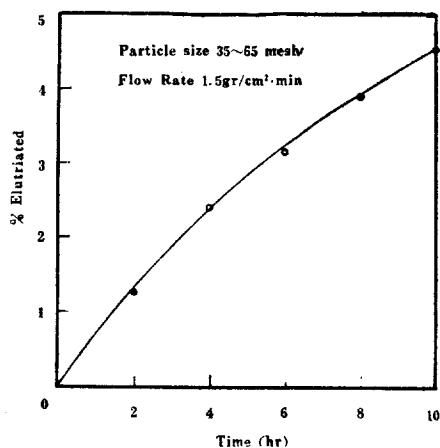


Fig. 1. Attrition Test

10배에 해당하는 1.5 gr/cm<sup>2</sup>·min의 流量에서 granule이 파괴되어 elutriation에 依해 損失되는 量을 求했다.

그림 1은 試料의 時間에 따른 파괴 流失量의 百分率을 나타낸 것이다.

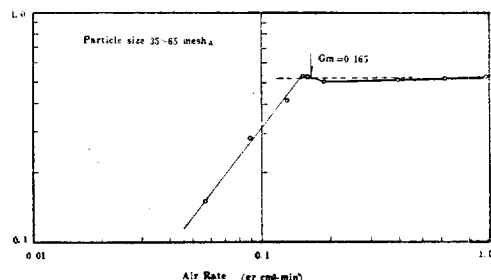


Fig. 2. Fluidization Characteristics

### 3) 流動特性

試料가 流動層을 形成할 때 channeling이나 slugging<sup>4)</sup>이 일어나지 않고 均一한 流動層을 形成하는 가를 보기 爲하여 35~65 mesh, 65~100 mesh의 試料를 取하여 內徑 4.7cm의 유리관 內에서 bed 높이를 14 cm로 하고 壓力降下와 流量 사이의 關係를 조사했다. 그림 2는 35

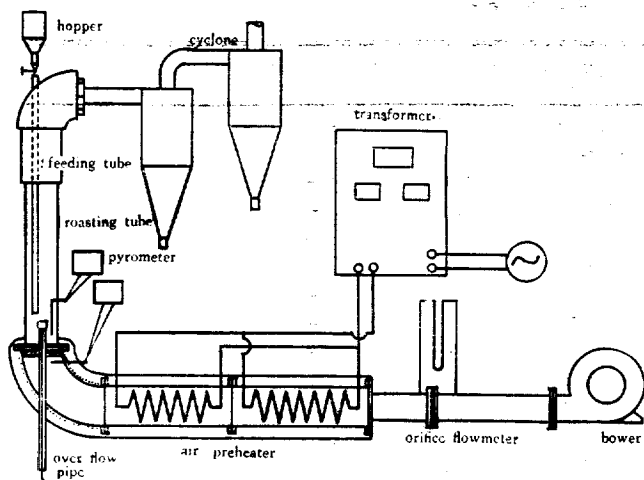


Fig. 3. Schematic Diagram of the Roasting Apparatus

~65 mesh의試料에對한 bed單位 높이 당 壓力降下對 流量을 全對數方眼紙에 나타낸 것이다.

#### 4) Moly Cake의 流動焙燒

本實驗에 使用된 焙燒裝置는 그림 3에 나타나 있는 바와 같이 焙燒管, 空氣豫熱器, 空氣供給裝置로 構成되어 있다. 배소관은 內徑 6.5cm의 pyrex tube로 되어 bed 內部에서 일어나는 現象을 눈으로 볼 수 있게 되어 있고 bed 內部와 豫熱된 空氣의 溫度를 測定할 수 있는 Chromel-Alumel thermocouple을 장치했다. 반응하고 있는 試料는 over flow pipe를 통해서 채취할 수 있다. 공기예열기는 4"철관의 內部에 니크롬선을 감아 넣고 外部를 絕緣시킨 것으로 空氣의 溫度를 自動調節할 수 있게 했다.

一定하게 豫熱된 空氣를 보내면서 반응이 일어 나고 있는 동안 bed의 溫度를 測定하고 適當한 시간에 試料를 採取하여 試料 中에 들어있는 Mo와 S의 含量을 分析했다. 배소현상에 대한 예비 지식을 얻기 爲하여 여러가지 粒度的의 試料를 使用하여 流量, 공기溫度, bed 높이 등을 變化시켜 가면서 배소를 가능하게 해주는 諸要素들의 大略的인 범위, dead roasting의 可能性, sintering 및 defluidization 등을 조사했다. 시료의 粒度가 배소에 미치는 影響을 보기 爲하여 bed 높이를 3.25 cm, 공기예열온도를 650°F로 固定하고 65~100, 100~150, 150~200 mesh의 시료를 焙燒했다. 이때 使用된 流量은 各各 3.48, 2.36, 1.74 gr/cm<sup>2</sup>. min으로 이는 300°F에서 100%의 bed 확장을 주는 流量이다. Bed높이가 배소에 미치는 影響을 보기 爲하여 65~100mesh의 시료를 使用하여 bed 높이가 bed 內徑의 1/2, 1, 1 1/2 배가 되게하고 640°F의 空氣豫熱溫度에서 3.48 gr/cm<sup>2</sup>. min의 流量을 보내어 焙燒시켰다.

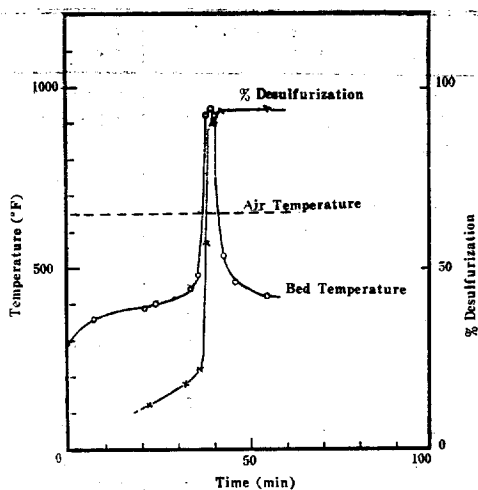


Fig. 4. A Typical Figure Representing Roasting Characteristics

#### 3. 結果및 檢計

表 3은 焙燒實驗에서 焙燒條件, bed의 最高溫度, 最終脫黃率을 要約한 것이다. 여기서 脫黃率이라함은 原試料에 含有된 硫黃에 대한 타없어진 硫黃의 百分率을 말한다. 그림 4는 時間에 따른 bed 溫度의 變化와 脫黃率의 變化를 나타내고 있는 하나의 典型的인 例이다. Bed 溫度가 上昇함에 따라 bed 自體에서 反應熱이 發生하므로 400°F 近處에서는 加速的인 溫度上昇이 일어나고 450°F 근처에서부터는 急激한 溫度上昇이 있어 最高 bed 溫度 940°F에 到達한 後 bed 溫度는 갑자기 떨어져 一定한 값을 유지하며 脫黃率도 이와 並行하여 變하고 bed 溫度의 降下가 보이는 點 近處에서는 反應이 거의 中止되어 94.7%라는 一定한 값을 가지게 된다. Dead roasting을 일으키기 爲해서는 bed 溫度를 더 높이어 주어야 한다. Bed 溫度가 980°F 以下에서는 어떤 경우에서도 defluidization이 일어나지 않았으나 1020°F를 넘은 경우에서는 모두 defluidization이 일어나 sinter가 되었다. Bed 溫度가 1020°F를 넘으면 갑자기 流動層이 消滅되고 모두 bed 밑바닥에 가라앉게 되는데 이것은 granule의 表面이 녹아있기 때문에 충돌시 달라 붙어 버리는 것이라 生覺된다. 예비 실험을 분석해본 結果 大部分의 反應은 bed 溫度가 400°F 근처에 도달한 때부터 最高溫度에 達한 후 하강하기 始作하는 點 사이에서 일어나고 있기 때문에 비교를 위한 모든 實驗은 여기까지만 進行시켰다. 그림 5는 granule의 크기가 焙燒에 미치는 影響을 보기 爲하여 Run No. R-1, R-4 및 R-5에 대한 脫黃率의 時間에 따른 變化를 나타낸 것이다. Bed 溫度가 400°F에 도달한 후

表 3. 배소 조건 및 결과

RUN NO.	度 粒 mesh	bed 높이 cm	유 량 gr/cm <sup>2</sup> , min	공기 예열 온도 °F	최고 bed 온도 °F	최종 탈황율 %	비 고
P-4	65~100	3.25	6.26~5.33	500~900	685	96.5	
P-5	65~100	6.5	4.76~4.15	680~840	940	98.9	
P-6	65~100	6.5	4.76	510	1040	—	defluidized
P-7	65~100	6.5	4.06~1.62	450~855	1200	—	defluidized
P-8	150~200	6.5	3.13	750	690	51.9	
P-9	28~35	1.0	9.28	450~830	—	100	
P-10	35~65	6.5	3.60	640	—	—	defluidized
P-11	35~65	6.5	3.60	590	—	—	defluidized
P-12	35~65	6.5	5.97	560	—	—	defluidized
P-13	65~100	6.5	3.48~2.27	680~1150	960	100	
P-14	100~150	6.5	3.60~2.78	650~1110	980	98.5	
P-15	100~150	6.5	3.60~3.36	530~1060	830	98.4	
P-16	100~150	6.5	2.32~1.97	600~850	1020	—	defluidized
P-17	150~200	6.5	2.10	800~1070	900	100	
P-18	150~200	6.5	2.32~1.97	610~1050	830	98.7	
P-19	35~65	3.25	4.60	630	—	—	defluidized
R-1	65~100	3.25	3.48	650	605	67.8	
R-2	65~100	9.75	3.48	650	900	96.3	
R-3	65~100	6.5	3.48	650	820	81.1	
R-4	100~150	3.25	2.36	650	710	72.9	
R-5	150~200	3.25	1.74	650	940	94.7	

부터 時間을 測定했고 배소 條件은 前述한 바와 같다. 粒度가 클수록 最終脫黃率이 낮아 65~100mesh 에서는 67.8%, 150~200mesh 에서는 94.7% 를 보이고 있다. 큰 粒度의 시료가 빠른 反應이 시작되는 것은 작은 粒度의 시료에 比하여 自體의 反應熱에 依한 granule의 溫度上昇이 보다 빠르기 때문이라 生覺된다. 그림 6은 65~100mesh의 시료를 使用하여 bed 높이가 배소에 미치는 영향을 조사하기 위하여 행해진 R-1, R-2 및

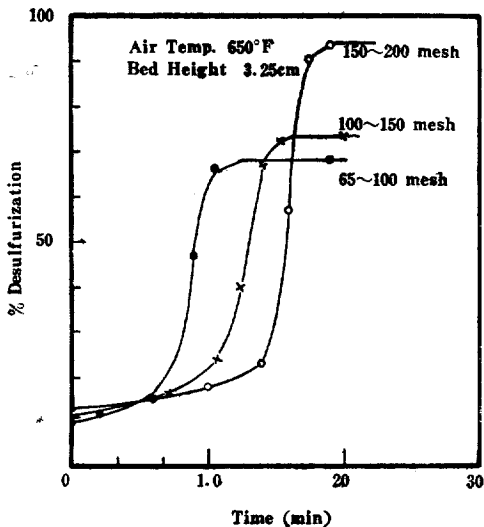


Fig. 5. Effect of Particle Size on Roasting

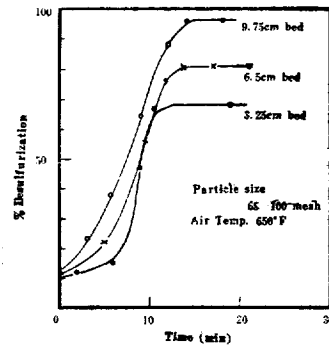
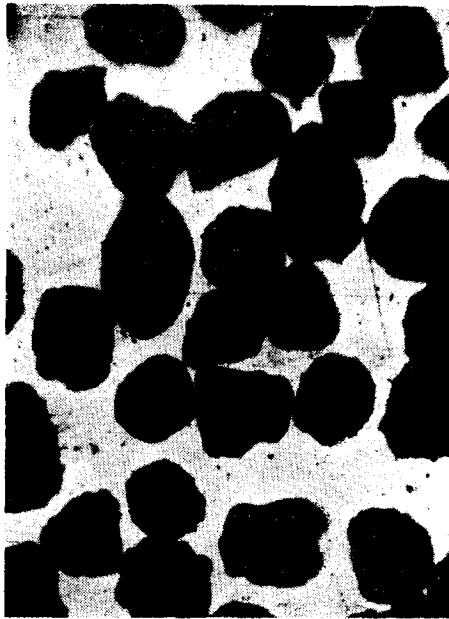
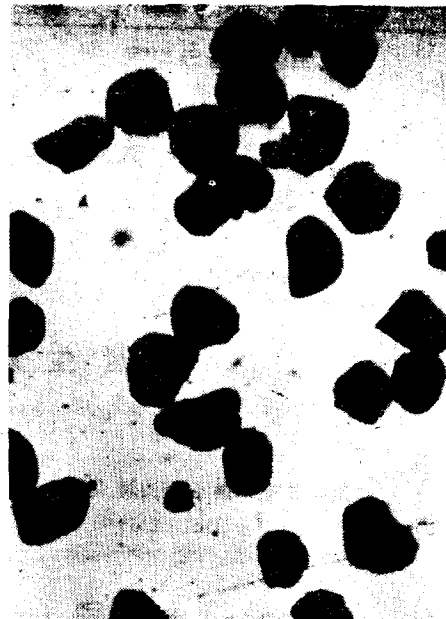


Fig. 6. Effect of Bed Height on Roasting

R-3에 대한 脫黃率의 時間에 따른 變化를 나타낸 것인데 bed의 높이가 높을수록 종결 반응율이 좋아 bed 높이가 가장 높은 9.75cm (bed 內徑의  $1\frac{1}{2}$ 배)에서는 最終脫黃率이 96%를 보이고 있다. bed 높이가 낮을 경우에는 시료의 단위 질량당 공기공급량이 많아서 반응속도는 빨라 脫黃曲線의 경사는 더 크나 반응을 지속시킬 수 있는 높은 온도를 유지시키는 時間이 짧기 때문에 최종 탈황율이 낮은 것으로 생각된다. 그림 7은



(a) 배소전의 시료



(b) 배소후의 시료

Fig. 7. 65~100 mesh 의 Agglomerated Granules

65~100mesh 의 시료를 35 배 擴大한 顯微鏡 寫眞이다. 焙燒後의 試料의 粒子半徑은 焙燒前에 比하여 約 0.65 倍로 減小되었으나 겉보기 밀도는 이와 反對로 焙燒前의  $0.505\text{gr/cm}^3$  에서  $0.913\text{gr/cm}^3$  으로 增加했다. 이것은 試料가 焙燒反應에서 균열이나 층들에 의하여 부서져서 작아졌다고 보기도 오히려 수축이 일어나 粒度가 작아진 것인데 이로 인하여 bridging liquid의 蒸發에 의하여 granule 内部에 잘 발달되어 있던 capillary가 막히어 현저한 반응이 있은 후 반응이 더욱 느려지는 한 要因이 되고 있다는 것을 說明해 주고 있다. 그림 1에 나타나 있는 attrition test의 結果와 위의 事實로 보아 agglomerated granule은 焙燒를 하는데 充分한 強度를 가지고 있는 것으로 生覺된다. 本 實驗에서 채택한 agglomeration에 의한 粒度增加方法은 比較的 용이하게 流動焙燒 시킬 수 있는 35~270mesh의 粒度를 가진 試料를 全體의 64.28%를 주고있고 granule이 球形에 가까워 流動 特性이 매우 좋고 充分히 견고하므로 適切한 方法이라 生覺된다. 工場 規模에서 continuous operation으로 焙燒할 境遇에는 feed rate, 공기의 流量 및 豫熱溫度, 反應 管壁를 통한 放熱 등을 調節하여 optimum bed temperature로 一定하게 反應系의 溫度를 유지할 수 있을 것이다. 이때에 留意해야 할 것은 bed가 sintering temperature에 도달하지 않도록  $1000^\circ\text{F}$  以下로 유지 시켜야 할 것이다.

#### 4. 結 論

이상의 實驗적 考察에서 아래와 같은 結論을 얻었다.

- 1) Agglomeration에 依한 moly cake의 流動焙燒는 비교적 짧은 時間에 大部分의 反應이 일어난 後 보다 더 높은 溫度에서 徐徐히 dead roasting이 이루어 진다.
- 2) Bed 溫度가  $1000^\circ\text{F}$  부근에서 sintering에 依한 defluidization이 일어났으나 sintering이 일어나지 않는  $1000^\circ\text{F}$  以下에서 dead roasting이 可能했다.
- 3) 粒度와 bed 높이가 焙燒에 미치는 영향은 가장 작은 粒度인 150~200 mesh와 가장 높은 bed인 9.75 cm에서 最終脫黃率이 가장 좋았다.
- 4) Agglomerated granule은 充分히 딱딱하여 反應時 균열이 생기거나 부스러지지 않았으며 焙燒가 進展됨에 따라 granule 内部의 空隙率은 현저히 減少되었다.
- 5) Agglomeration에 대한 더 많은 연구와 sintesing 抑制劑 및 packed fluidized bed에서의 焙燒에 對한 研究가 더 이루어져야 하겠다.

#### 5. 參 考 文 獻

- 1) C.E. Capse and P.V. Danckwerts; Granule formation by agglomeration of damp powders, Trans. Instn. Chem. Engrs., Vol. 43, T116—130, 1965
- 2) Killeffer and Linz; Molybdenum Compound, Interscience Publishers, New York, 1952
- 3) 李基俊; Molybdenum Trisulfide의 pellet化에 依한 焙燒, 1965
- 4) Max Leva; Fluidization, McGraw-Hill, New York, 1959