報 文
화학공학 제5권 제4호
J. KIChE, Vol. 5, No. 4
Dec. 1967

化學處理工程에 依한 輝水鉛三選 精鑛의 實收率 向上에 關하여

李 相 來*

On the Recovery of Bi & Mo from the Froth of Bi-Semi-Concentrate by the Chemical Treatment

Sang Lae Lee*

*R. & D. section, Seoul Refinery, K. T. M. C.

The flotation product of Bi-Semi-Concentrate containing 15% of Bi(sulfide form) and 40% of Mo(mostly as sulfide) was roasted in a Herreshoff roaster. Under the maximum temperature of 1,000°F, the concentrate was roasted without sintering phenomena. The charge of 3 kg required 6—8 hrs of roasting. Practically all the molybdenite was converted to MoO_3. Roasted ore was treated by the 1.5N-NaOH solution for 3—4 hrs, at 60—80°C. Na_2MoO_4 soln. contg. Mo^{+6} was filtered from the insol. residue contg. SiO_2, CuO, Bi_2O_3, Fe_2O_3. The ppt. was treated in smelter at 1,200°C and crude Bi (97% Bi) was produced and then refined by S treatment, zincing, chlorination and aeration. Final Bi metal was 99.99% pure and over-all recovery of Bi was 90%. Na_2MoO_4 soln. was acidified by HCl to pH 2.5 and in this soln., Mo is pptd., as ammonium-sodium-polymolybdate with NH_4Cl. It was refined with 7% NH_4Cl soln., and calcined to MoO_3. The purity of final product was 99.97% MoO_3 and the recovery of it was 85%.

1. 序 論

重石 副産物로 生産되는 蒼鉛, 輝水鉛混合鑛에서 輝水鉛生産 現行 操業은 浮遊選鑛의 反復에 依한 濃縮後 硝酸과 鹽酸의 酸處理로서 蒼鉛鑛의 選擇的 溶出에 依存하고 있다. 酸處理過程에서는 蒼鉛鑛뿐아니라 多量의 輝水鉛이 同時에 溶解되어 輝水鉛의 回收率을 低下시킨다. 酸處理에 依한 蒼鉛 및 輝水鉛의 實收率은 各各 40%및 65%에 不過하며 用水問題 및 NO_2 개스에 依한 操業의 不便과 아울러 最終生産品(MoS_2 90%)의 國際市場性도 良好하지 못하다. 著者는 이러한 難點을 解決하는데, 卽 蒼鉛鑛의 實收率을 現行操業 40%에서 90%까지 向上시키고, 輝水鉛은 65%에서 85%로 向上시킴과 同時에 國際市場性이 良好하고, Mo/Lb 當 20¢ 高價인 高品位 MoO_3(99%) 製造에 이 實驗의 目的을 두었으며, 高純度 MoO_3 製造를 위하여는 不純物除去過程으로서의 中間生成物인 Ammonium Paramolybdate (APMo)를 製造하여 500°C 以下에서 calcine 시켜 MoO_3 (99.98% MoO_3)를 얻는데 APMo 製造를 위하여서는 ammonia 水로서 extraction 하여 不純物除去후 evaporation 시켜 APMo 를 製造하는 것이 通例인데 當所 ore 에는 Cu 가 0.5~2%로서 ammonia 水 處理는 $[Cu(NH_3)_4^{++}]$ ion 生成으로 銅除去가 곤란하다. Ammonium Molybdate Solution 에 不純物로 介在하는 $[Cu(NH_3)_4^{++}]$ ion 을 除去하기 위하여, 電氣分解하여 銅을 回收하거나 또는 Na_2S, $(NH_4)_2S$ 를 化學當量만 使用하여 沈澱物로 分離시켜 回收하면 無色의 純수한 ammonium molybdate solution 을 얻을 수 있지만 工業的으로는 電解 또는 濾過裝置等이 容易한 問題가 아니므로 Cu 가 $MoO_4^{=}$ 에 混入되지 않는 點에 着眼하여 NaOH 를 使用하였고 ammoninm molybdate solution 을 dry NH_4Cl 로서 ammonium molybdate solution 으로 conversion 시켜 spinning out method 에 依하여 APMo 를 製造하는데 良好한 結果를 얻었으며, 또한 工程改善의

*大韓重石 서울製鍊所 硏究室

操業的인 試驗이라는데에 意義를 두고 여기에 報告한다.

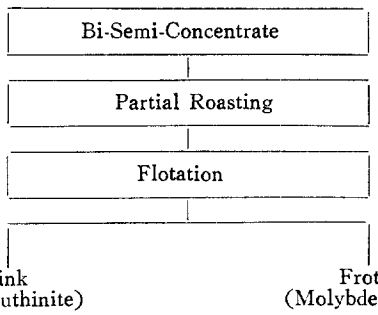

Fig. 1. Flowsheet of flotation of Bi-Semi-Concentrate at Seoul Refinery, KTMC

2. 試料 및 實驗方法

本實驗은 乾式處理部門(焙燒試驗)과 濕式處理部門(化學處理工程)으로 兩分한다.

2—1. 試 料

本試驗에 使用한 試料는 大韓重石 서울製鍊所에서 Fig. 1과 같은 過程을 밟아서 나온 產物이다. 現場에서는 이것을 輝水鉛三選精鑛이라고 부르고 있다. 이 試料의 粒度分布는 Fig. 2와 같으며 試料의 分析値는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical analysis of sample

成分	Mo	Bi	S	Cu	SiO_2	Fe	Al_2O_3	MgO
%	39.87	14.03	37.92	0.52	4.4	2.67	—	—

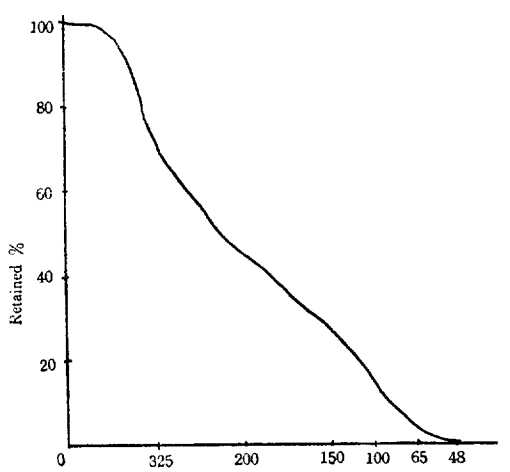

Fig. 2. Cumalative charting of a sieve analysis

上記試料中에 硫化鑛으로 存在하는 것은 MoS_2, Bi_2S_3, $CuFeS_2$, CuS, FeS_2 等으로서 이들의 物理的 性質은 Table 2와 같다.

Table 2. Physical properties of sulfides in sample

	Mol. Wt.	(°C) MP	(°C) BP	Crystal Form & Color	SP·gr	cal/mol ΔH
MoS_2	160	1,185	d. in air	hex. blk. luster	4.8	−55.5
Bi_2S_3	514.2	68.5d.	—	rhombic. br. blk.	7.39	−43.8
$CuFeS_2$	184	—	—	tetragonal.	4.3	
FeS_2	120	1,171	d.	cub. yellow.	5.00	−42.5
CuS	95.61	tr. 103	d. 220	hex. or monocl. blk.	4.6	

2—2. 焙燒試驗

(1) 焙燒爐

非觸媒·非均質反應中에서 固體·氣體의 二相反應은 工業的으로 많이 利用되고 있으나 一般的으로 그의 反應機構가 複雜하여 最適反應器設計條件等이 理論的이라기보다는 實驗的方法에 依存되고 있다. 硫化鑛의 焙燒爐는 Reverberating, Herreshoff, Flesh, Fluo-Solid 順으로 工業的으로 利用되어왔고, 이들의 發達過程은 可及的이면 공기와 接觸時間이 많은 方面으로 硏究되어 왔다. 本焙燒試驗은 反射爐에서는 人爲的인 攪拌作業으로서는 局部的인 過熱現象을 避할 수 없어 Sintering과 Sublimation 關係로 거의 不可能하였다. 焙燒爐의 選定은 鑛石의 組成 性質等에 따라 다르겠지만, 輝水鉛三選精鑛의 焙燒는 著者의 經驗으로서는 焙燒時 鑛石의 攪拌이 가장 問題視되었으므로 機械的인 均一한 攪拌을 考慮하여 Herreshoff Roaster를 使用하여 輝水鉛三選精鑛의 焙燒의 可能性을 確認하였다.

(2) 焙燒方法

Herreshoff Roaster (one hearth)에 Siliconit 4個를 並列連結하여 30 K.V.A. Transformer로서 power factor 50%, 70% 및 100%의 3個의 tap로서 電流 및 電壓을 調整하여 焙燒溫度를 維持하였고 爐內溫度測定은 Bristol automatic pyrometer로서 Alumel-Chromel thermocouple을 爐中心部에 連結하여 測定하였다. 試料 1回 使用量은 3kg, 反應時間 6~8 hrs, arm의 R.P.M.은 8이었다. Ore charge 後 Siliconit의 物理的인 性質上 power factor 50%(10A, 15V)에서 約 1hr 豫熱을 한 後 70%(20A, 20V)에서 約 30分間豫熱시켜 900~1,000°F에서 約 4hrs 동안 反應시킨다. 이때 air 供給은 自然通風에 依하였고, 또한 自然通風으로서도 急激한 溫度의 變化없이 溫度調節에만 留意하면 Sintering 現象없이 脫硫率 93%以上의 焙燒가 可能하였다.

(2) 爐內化學反應

輝水鑛三選精鑛中에 硫化鑛으로 存在하는 것은 MoS_2, Bi_2S_3, $CuFeS_2$, CuS, FeS_2 等으로서 이들의 焙燒

機構는 다음과 같이 生覺된다.

$MoS_2+3\frac{1}{2}O_2=MoO_3+2SO_2$ ΔH 673~873 kcal/mol $=-266.2$

$2Bi_2S_3+9O_2=2Bi_2O_3+6SO_2$ (400~600°C)

$FeS_2+3O_2=FeSO_4+SO_2$ (260~270°C)

$4FeS_2+11O_2=2Fe_2O_3+8SO_2$ (290~500°C)

$4CuFeS_2+9O_2=2Cu_2S+2Fe_2O_3+6SO_2$ (200~300°C)

$2Cu_2S+5O_2=2CuSO_4+2CuO$ (〃)

$CuO+FeSO_4=CuSO_4+FeO$ (400~500°C)

$3CuO+Fe_2(SO_4)_3=3CuSO_4+Fe_2O_3$ (400~500°C)

上記反應式에서 爐內溫度가 260~600°C 사이에서 단계별로 反應이 進行되고 있으므로 溫度를 徐徐히 上昇시켜 鑛石內部의 發熱量의 急增을 억제하면 Sintering 現象을 避하여 Bi_2S_3 및 MoS_2의 Dead Roasting(≦3%S)이 可能하다.

Table 3. Chemical analysis of oxide

成 分	Mo	Bi	S
%	43	15	4

2—3. 濕式處理試驗

(1) 試 藥

Extraction Reagent: NaOH

A. P. Mo Synthesis Reagent: HCl, NH_4Cl

(2) Extraction 試驗

Extraction 試料는 酸化焙燒된 輝水鑛三選精鑛으로서 그 分析値는 Table 3과 같다. 上記試料를 1.5N—NaOH로서 理論値의 1.2倍를 使用하여 60—80°C에서 3—4 hrs 反應시켜 Mo은 Na_2MoO_4 Solution으로 extraction 시키고 Bi는 Fe_2O_3, $Cu(OH)_2$, SiO_2, MoS 等의 不溶性殘渣物과 함께 沈澱物로 定量的으로 回收된다. 沈澱物中에 含有된 Bi는 Smelter에 裝入하여 1,200°C에서 約 8hrs 反應시켜 crude Bi-metal(97% Bi)을 生産하여 S 處理로서 de-copper, zincing으로 Ag, Au를 回收하고, chlorination으로 Pb를 除去한 後 Aeration 시켜 高純度 Bi-metal(99.99% Bi)를 生産할 수 있다. 이때의 實收率은 Smelting에 95%, Refining에 95%로서 Bi의 over-all recovery는 90%이다. Mo은 1.5N—NaOH를 理論値의 1.2倍使用時 extraction recovery는 90%이었다.

(3) A. P. Mo 合成試驗

Mo 70g/l 程度의 Na_2MoO_4 solution을 HCl로서 pH 2.5로 adjustment 시킨후 dry NH_4Cl을 理論値의 1.2倍添加하여 ammonium-sodium-polymolybdate를 沈澱시킨다. 이때 不純物로 介在하는 Na은 Mo에 對하여 約 1%程度이다. Mo은 實際로 完全히 沈澱된다. NH_4Cl의 量은 理論値의 120%로서 100g/l을 使用하였다.

上記溶液을 8—10 hrs stirring 시켜 (at room temp) NH_3-Na-polymolybdate를 回收하고 mother solution 中의 Mo은 0.5—0.5g/l을 넘지 않는다.

(4) A. P. Mo 精製試驗

Ammonium-Sodium-Polymolybdate를 sodium을 더욱 減少시키기 위하여 7%NH_4Cl solution을 HCl로서 pH 2를 調整하여 solid to liquid ratio 1:5로서 90—100°C에서 約 1hr 反應시켜 Na을 Mo에 對하여 0.02% 以下로 減少시킨다.

(5) 焙燒試驗

精製된 A. P. Mo를 100°—110°C에서 drying 시킨후 500° 以下에서 煆燒시켜 MoO_3을 얻는다. 溫度에 對한 變化는 다음과 같다.

$$3(NH_4)_2O\cdot 7MoO_3\cdot 4H_2O \xrightarrow{110^\circ C} 3(NH_4)_2O\cdot 7MoO_3$$

$$\xrightarrow{200^\circ C} (NH_4)_2O\cdot 4MoO_3 \xrightarrow{280^\circ C} MoO_3$$

(6) 分 析

Bi는 E. D. T. A. titration, Mo는 α-Benzoinoxime 法 및 spectrophotometry 法, S는 barium sulfate, Na은 flame photometry 法에 依하였다.

Table 4. Roasting condition and results

Run No.	Head(Wt%)			Time	Temp	S	脫硫率	Oxide Recovery	
	Bi	MoO_3	S	(hr.)	(°F)	(%)	(%)	Bi	Mo
Mo-16	14.03	59.81	38	0	80	38			
				2	800	24.61			
				3	1,000	18.87			
				4	1,000	3.97			
				5	1,000	3.47			
				6	950	2.85			
				7	500	2.63	93	99	97.2
Mo-18	14.03	59.81	38	0	80	38			
				2	800	26.80			
				3	1,000	17.37			
				4	1,000	11.77			
				5	1,000	5.73			
				6	950	2.70			
				7	500	2.70	93.2	99	99.5

3. 實驗結果 및 考察

3—1. Roasting Condition & Desulfurization

Table 4는 焙燒實驗에서 Head 3kg을 charge 하여 hearth의 溫度에 對한 焙燒狀態 및 最終脫硫率, Bi 및 Mo의 實收率을 要約한 것이다. 脫硫率이라함은 原試料에 含有된 硫黃에 對한 다없어진 硫黃의 百分率을 말한다. Fig. 3은 時間에 對한 Herreshoff Roaster의 hearth의 temp. 變化와 脫硫率의 變化를 나타내고 있

는 典型的인 例이다. Hearth의 temp.가 上昇함에 따라 ore 自體에서 發熱反應으로 急激한 溫度의 變化가

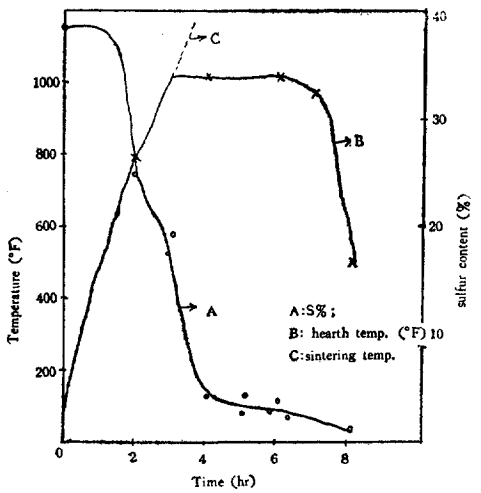

Fig. 3. A typical figure representing roasting charateristics

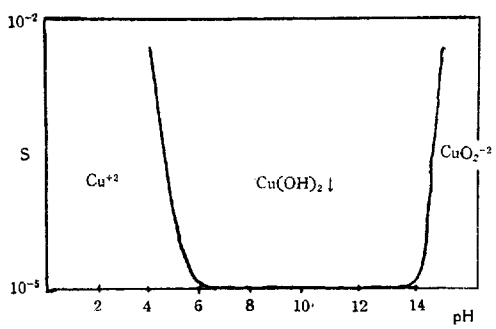

Fig. 4. Apparent solubility of Cu(Ⅱ) hydroxide as function of pH

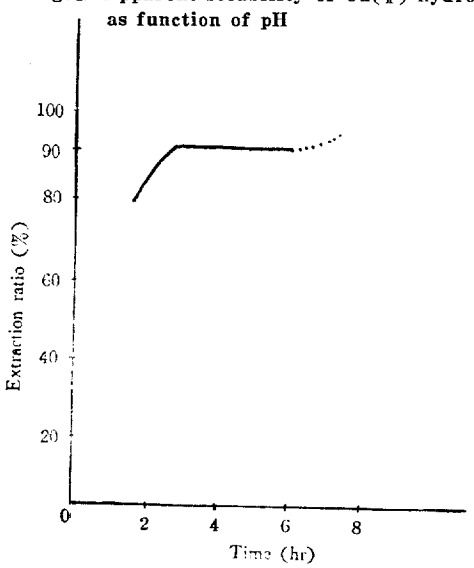

Fig. 5. Time effect on extraction ratio at constant temp. and conc. of NaOH soln.

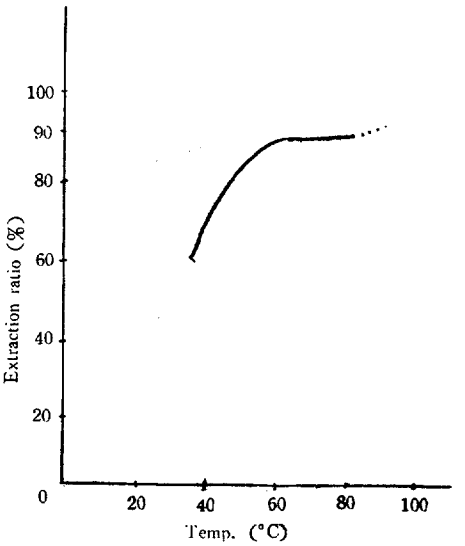

Fig. 6. Temp. effect on extraction ratio at constant time and concentration of NaOH soln.

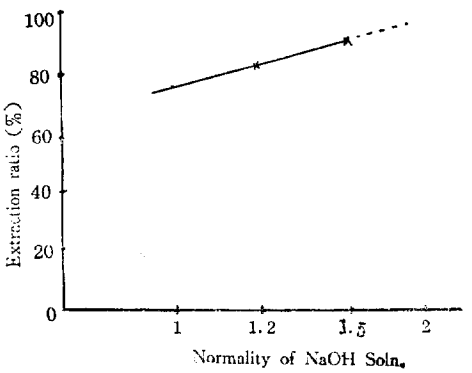

Fig. 7. Concentration effect on extractability at constant temp. and time

일어날 可能性이 많지만 外部에서 溫度를 調節하여 Total temp.가 1,000°C를 넘지 않게 유지하는 것이 Sintering 現象을 避할 수 있는 要素였다. 卽

$$MoS_2+3\frac{1}{2}\ O_2=MoO_3+2SO_2+\Delta H_1$$

$$2Bi_2S_3+9O_2=2Bi_2O_3+6SO_2+\Delta H_2$$

$(\Delta H_1+\Delta H_2)+$(爐外部調節溫度) $\leqq$1,000°F

3—2. 濕式處理部門

1.5*N*-NaOH를 Mo-content에 對하여 化學當量의 1.2倍를 使用했을 때의 sodium molybdate solution의 pH는 12.1~12.2였다. Fig. 4에서 보는바와 같이 NaOH를 extraction reagent로 使用했을 때 Cu는 $Cu(OH)_2$로 沈澱되어 soldium-molybdate solution으로는 溶出되지 않고 Bi와 함께 沈澱物로 分離되어 smelter 作業에서 Matte로 分離回收된다. Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7은 時間, 溫度 및 濃度의 變化에 對한 抽出率을 나타내는 것으로서 1.5*N*-NaOH를 60—80°C에서 3—4 hrs 反應시킴이 가장 좋은 結果였다.

4. 結　　論

本研究는 두가지 利點을 가지고 있다. 그 하나는 Bi, Mo 의 實收率을 向上시키고 또한 國際市場性이 좋은 高品位 MoO_3를 生產하여 外貨獲得의 增大에 있다.

本研究의 結果를 綜合하여 現場化했을 때의 Flow-sheet는 Fig. 8과 같다.

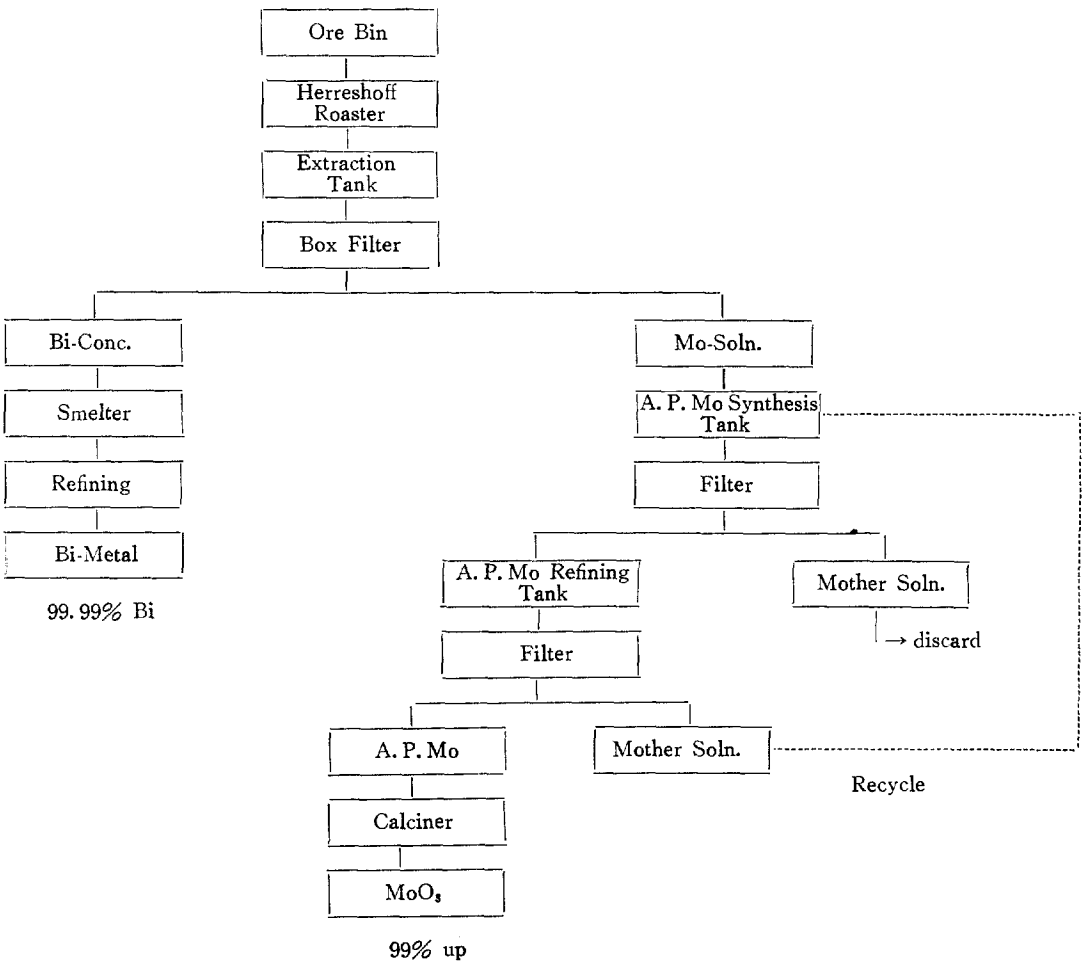

Fig. 8. Flowsheet of production of MoO_3 (new-project)

5. 參 考 文 獻

i) Ammonium Molybdate. K. Ya. Shapiro, E. P. Bogomilskaya, and G. A. Meerson.

ii) Conversion of solns of sodium molybdate into ammonium molybdate. K. Ya. Shapiro, Zh. Prikl. Khim. 35 (486-91)

iii) Complex treatment of molybdenum at the Kadzharan flotation plant. A. Grigoryan. Prom. Armenii, Sov. Nar. Khoz. Arm. SSR, Tekhn.-Ekon. Byul. 5(11), 22-7.

iv) Precipitation of molybdenum in sodium molybdate solution. M. Ya. Popiliskii, K. I. Smirnova, and I. A. Andreitsev.

v) Molybdenum. Wilmar Mc Innis.

vi) K. J. Lee; Molybdenum Trisulfide의 Pellet에 依한 焙燒 1965.