

금속황화물의 염소화 반응

송연호·홍정선*·이철태**

조선대학교 공과대학 화학공학과, *국립환경연구원, **단국대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 8월 18일 접수, 1994년 10월 5일 채택)

Chlorination of Metal Sulfide with Chlorine Gas

Yon-Ho Song, Jung-Seun Hong*, and Chul-Tae Lee**

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

*Nat'l Institute of Environment Research, Seoul 122-040, Korea

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

(Received August 18, 1994, Accepted October 5, 1994)

요약: 기존의 자료로부터 얻을 수 있는 열역학적 계산에 의하면 금속 황화물을 염소가스에 의하여 금속 염화물로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 실제로 Ag₂S, As₂S₃, CdS, CuS, Cu₂S, FeS, HgS, MoS₂, Ni₃S₂, PbS, Sb₂S₃, ZnS의 황화금속을 염소가스와 반응시켜 이를 열중량법에 의하여 고찰하였다. 이론적 계산이나 실험적 연구에서 황화물의 염소화 반응은 황화광물의 추출 야금 공정에 대한 좋은 대체 방법임을 알 수 있었다.

Abstract: Thermodynamic calculations have been made from existing literature data to show that it is reasonable to expect to recover metal chlorides from the chlorination of metal sulfides with chlorine gas. The reactions between 12 metal sulfides, such as, Ag₂S, As₂S₃, CdS, CuS, Cu₂S, FeS, HgS, MoS₂, Ni₃S₂, PbS, Sb₂S₃ and chlorine gas were investigated by means of thermogravimetric method. The theoretical calculation and the experimental investigation showed that chlorination of sulfide is a better alternative process for the extraction metallurgical process of sulfide ores.

1. 서 론

황화광물로부터 유효 금속 성분의 추출 공정은 여러 가지가 있으며 각기 그 공정의 특성으로 각각의 장단점을 가지고 있다.

일반적으로 황화광의 경우는 그 자체가 산화광보다 안정한 관계로 먼저, 고온 배소과정을 걸쳐 산화광과 SO₂ gas로 분해시킨 후, 산화광은 산처리 과정에 의해 분해시키게 한다. 이 과정에서 나오는 SO₂ gas가 대기중에 방출될 경우 심각한 대기오염 문제를 야기시키게 되므로 이는 산화과정과 흡수과정을 통해 황

산 제조의 원료로 사용되고 있으며 이와 같이 생산된 황산은 배소과정을 통해 나온 산화광의 산처리 공정에 사용되게 된다[1].

그러나 발생하는 SO₂ gas를 모두 황산으로 전환시켜 과잉의 황산이 제조되어 이의 저장에 문제시되며 심한 경우 조업이 중단되는 사태까지 이르는 경우도 있다. 더구나 세계적인 황산 공급의 과잉상태는 이같은 문제점을 더욱 심각하게 만들고 있다. 따라서 이같이 문제점 등을 해결하기 위해 황화광 중의 황분을 원소상태의 황 또는 비교적 쉽게 원소상 황으로 전환이 가능한 H₂S gas 형태로 얻어낼 수 있는 염소화법이

제기되었으며 이러한 공정은 환경 규제가 심각해져 가는 오늘날에 와서 더욱 더 바람직한 대체 공정으로 인식되고 있다[2].

그리고 다른 무기염에 의한 염소화 공정도 고려될 수 있을 것이다. 이에 따라 이러한 염소화 공정에 대한 연구가 세계적으로 여러 연구가에 의해 이루어진 바 있다[3, 4]

이러한 염소화 공정에서 염소원으로서는 기체상의 염소 그리고 염화수소 가스 그리고 고상의 염들이 그 대상이 될 수가 있으며 무엇보다도 염소가스 및 염화수소가스에 의한 공정을 생각할 수 있다.

염소가스에 의한 염소화의 경우



와 같이 간략히 황화광종의 황분이 원소상 형태의 황으로 얻어질 수 있다.

그리고 HCl 가스에 의한 경우



의 반응으로 진행 가능하며 이 경우 얻어진 H₂S는 Claus 공정[5]에 의해 비교적 쉽게 원소상 황으로 전환될 수 있다.



그리고 다른염에 의한 공정도 생각될 수 있다. 그러나 염소화 공정의 간단한 접근은 염소가스에 의한 것이 이론적 접근에서 용이할 것이다. 따라서 본 연구에서는 일차적으로 염소가스에 의한 경우를 중심으로 기존의 여러 열역학적 data와 열중량 변화법에 의해 그 반응성을 조사하여 관련 공정의 실용화에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다.

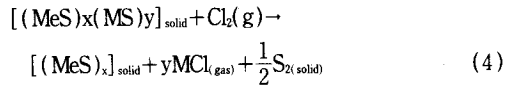
2. 열역학적 검토

본 연구는 sulfide ore를 염소화시키는 경우 여러 염소화제 중 염소가스에 의한 경우를 그 고려의 대상으로 하고 있다.

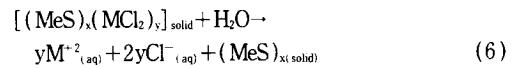
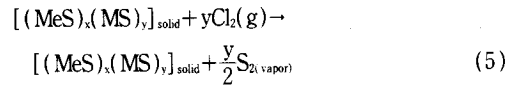
이러한 염소화 공정의 경우 타 화학공업에서도 많이 이용되고 있으나 본 연구에서 검토되고 있는 금속추출 공정에서 적용되는 경우 우선 고려될 수 있는 것이 선택 염소화공정에 의한 분리공정이라고 볼 수 있다.

광물의 구성 금속들은 산화물과 황화물이 공동으로

존재하고 있으나 황화물의 경우 대체로 다른 황화물과 함께 존재하므로 이 경우



와 같이 황화물 MS만을 선택적으로 분리할 수 있으며 이 금속 M의 염화물 MCl의 bp가 높은 경우 기상의 생성물이 아니고 MeS와 함께 고상으로 남게 되나 쉽게 수용성의 물질이 되기 쉬우므로 물을 용매로 하는 경우라도 쉽게 대상 금속의 함유 용액으로 얻어질 수가 있다.

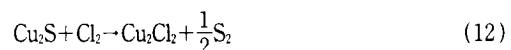
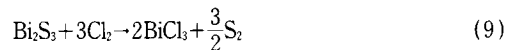
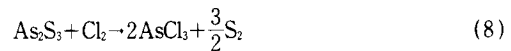
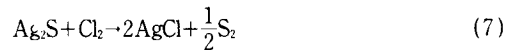


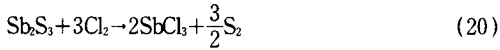
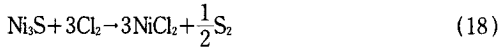
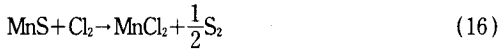
그러므로 본 열역학적 검토에서 황화광물을 구성하고 있는 여러 금속황화물들을 대상으로 염소가스에 의한 염소화 가능성을 타진하였다.

2.1. 총괄반응

본 연구에서 대상으로 삼은 금속 황화물은 자연계에 존재하는 황화광물을 그 대상으로 하는 것이다. 실제 자연 상태에 존재하는 이들 황화광물들의 경우 여러 종류의 금속황화물이 함께 존재하고 있다. 그러므로 구성 금속 황화물들의 염소가스에 의한 염소화 가능성을 타진함으로써 황화광물의 염소화 반응 가능성의 타진도 이루어질 것이다.

따라서 먼저 일차적으로 황화광물들에 존재 가능한 여러 금속 황화물과 염소가스와의 총괄 반응을 표현하면 다음과 같이 표현될 수 있다.





다음의 Fig. 1은 이들 황화물의 염소화에 대해 열역학적 data[6-8]의 획득이 가능한 총괄반응에 대한 반응온도 변화에 따른 표준자유에너지 변화량을 도시한 것이다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 조사된 모든 금속황화물들이 Cl₂ 가스에 의해 그 염소화가 충분히 가능함을 알 수 있으며 또한 그 염소화 반응의 가능성이 고온보다는 온도가 낮을수록 더 유리하다는 점이다. 이는 고온이 되는 경우 염소화되어 생성되는 염화물의 불안정성 때문으로 나타나는 결과일 것이다.

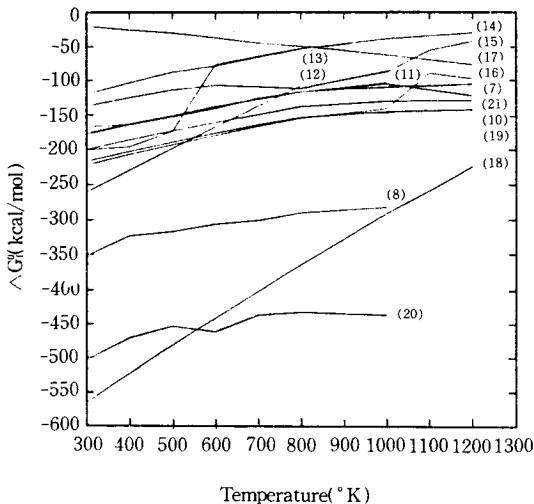


Fig. 1. Standard gibbs free energy changes diagram for the chlorination of various sulfides with chlorine gas according to change of temperatures.

2.2. 황과 염소분압의 관계

금속황화물의 염소가스에 의한 염소화 반응은 주어진 ①식과 같이 표현되어졌다.



여기서 MS: 금속황화물, MCl₂: 금속염화물

이 반응결과 생성된 금속염화물의 분리 및 정제의 개념에서 주어진 반응의 반응온도는 이들 생성염화물의 순수한 상태의 증기압, 녹는점, 끓는점에 의해 결정되어질 수 있다. Fig. 2는 이러한 측면에서 황화물의 염소화 결과 생성될 수 있는 금속염화물들의 온도 변화에 따른 증기압의 log값을 도시한 것이다[9].

이 그림에서 특이한 것은 FeCl₃의 증기압이 다른 경우에 비해 높다는 점이다. 즉 600K 정도에서 약 1atm이다. 이러한 사실은 Fe 황화물이 Fe 염화물로 전환되면 다른 염화물들과 분리됨을 의미한다. 그러나 다른 염화물들은 각 온도 변화에 따른 증기압의 차이가 크지 않으므로 염화물들의 종류방법 등에 의해서는 쉽게 분리되기 어려우며 별도의 분리방법이 요구되어질 것으로 사료된다. 그리고 이러한 반응계에서 생성된 황과 염소의 반응으로 S₂+Cl₂→S₂Cl₂가 생성될 수 있으나 Manyaka[10]가 제시한 다음의 반응기구를 따르면

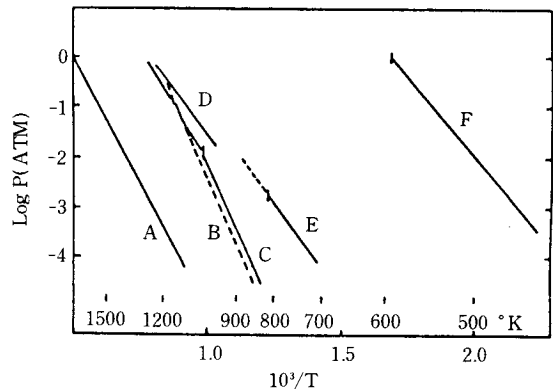
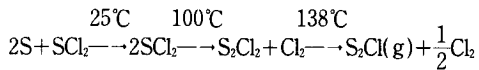
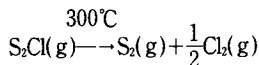


Fig. 2. Vapour pressure versus temperature relationships for iron, cobalt, nickel and copper chlorides (A=CuCl, B=NiCl₂, C=CoCl₂, D=FeCl₂, E=CuCl₂ and F=FeCl₃)[72].



원소상태의 황이 얻어질 수가 있는 것이다.

따라서 주어진 ①식에서 볼 수 있는 바와 같이 반응의 평형상 반응계 내의 황의 분압은 또한 매우 증가한다. 즉 황의 분압이 큰 경우 생성된 염화물이 다시 황화물로의 전환 가능성도 존재하기 때문이다. Fig. 3은 이러한 원소상 황의 분압을 앞서 염화물의 경우와 마찬가지로 온도 변화에 따른 그 대수값을 도시한[11] 결과이다. 여기서 S_x 는 S_2 , S_3 , S_4 , S_5 등을 나타낸다. S_2 는 단지 이량체(dimer)만의 분압을 나타낸다. S_2 와 S_x 의 수렴은 S_2 가 낮은 온도 영역에서는 작은 분율의 증기압을 형성하고, 고온 영역에서 매우 안정한 것을 의미한다. 염소화 결과 황분의 생성은 황분이 반응의 자리로부터 Vapor로서 제거되어지며 그리고 liquid로 응축되어지는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 효과적인 황분의 회수를 위해서는 염화물의 생성기준 온도를 기준으로 한 조건이 결정될 수 있다. 즉, 앞서 $FeCl_2$ 의 생성이 1atm으로 되는 것으로 기준을 잡으면 600K가 되며 이 600K를 기준으로 할 때 약 0.1atm($\log P = -1$)의 압력이 요구되어진다. 그리고 S_2 로부터 0.0025atm이다. 그러므로 MS의 Cl_2 에 의한 chlorination과 sulfur vapor에 의한 sulfurization의 상관성은 각각 반응계의 Cl_2 및 S의 압력에 의하여 주도 될 수 있으며 각각 유리한 범위가 존재하게 된다.

이 경우 사용되는 방법이 Predominant diagram을 이용할 것이다. 이 방법은 주어진 반응의 평형상수와 그 대수 값으로 표현된다[12].

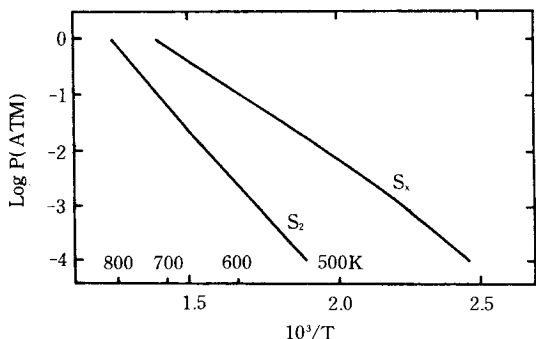


Fig. 3. Vapour pressure versus temperature relationship elemental sulfur(S_2 =thermodynamically reactive species, S_x =all species).



$$K_p = \frac{P_{S_2}^{1/2}}{P_{Cl_2}} \quad (T. 1)$$

$$\log K_p = \frac{1}{2} \log P_{S_2} - \log P_{Cl_2} \quad (T. 2)$$

$$\log P_{S_2} = 2 \log K_p + 2 \log P_{Cl_2} \quad (T. 3)$$

이것으로 포함되는 경계의 양쪽 영역은 MS와 MCl의 안정영역이다.

다음의 Fig. 4에서 Fig. 6은 본 연구에서 대상으로 삼을 12가지(Table 2) 금속 황화물들 중 현재까지 문헌을 통해 그 열역학적 자료가 얻어질 수 있는 황화물들의 Predominant diagram을 표시한 것이다. 대표적으로 Fig. 10의 Pb-S-Cl계에 대한 predominant diagram을 검토해 보면 Pb-S-Cl system의 경우 반응온도가 증가됨에 따라 각 반응의 평형상수의 수는 Bivariant equilibria를 diagram의 상단 오른쪽으로 진행하게 된다. 이러한 과정으로부터 $PbCl_2$ 는 주어진 온도 500K에서 PbS와 평형하에 존재할 수 있는 상임을 관찰할 수 있다.

그리고 본 연구에서 흥미있는 역할은 PbS와 $PbCl_2$ 의 경계영역이다. $PbCl_2$ 의 생성은 PbS의 생성에 필요한 S의 분압보다 낮은 Cl_2 분압의 조건을 나타낸다. 이러한 사실은 염소에 의해 PbS로부터 원소상 S의 축출(expulsion)이 용이함을 의미한다고 볼 수 있다.

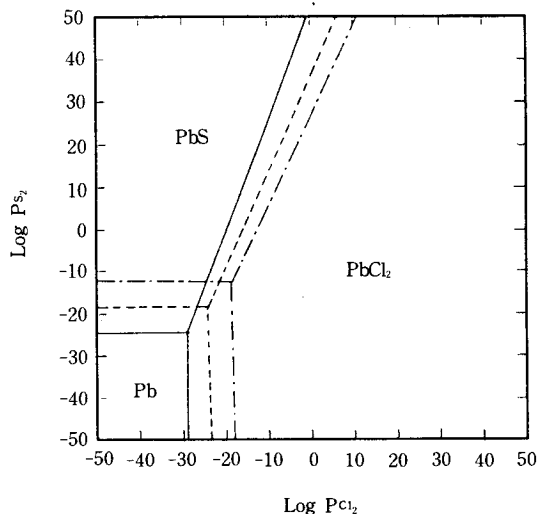


Fig. 4. Predominance area diagram at 500°K(—), 600°K(---) and 750°K(- · - ·) for the Pb-S-Cl system.

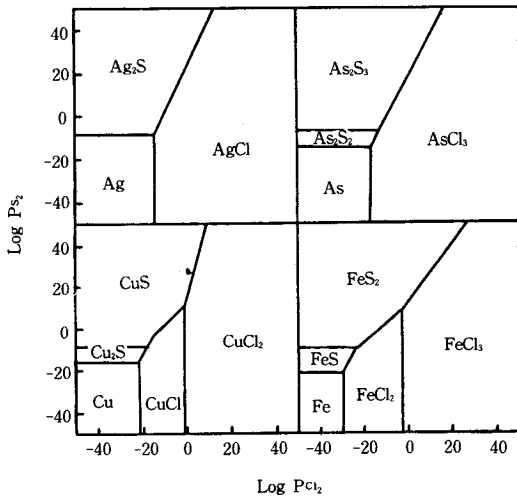


Fig. 5. Comparison of predominance area diagrams for the (a) Ag-S-Cl system at 600° K, (b) As-S-Cl system at 400° K, (c) Cu-S-Cl system at 600° K, (d) Fe-S-Cl system at 500° K.

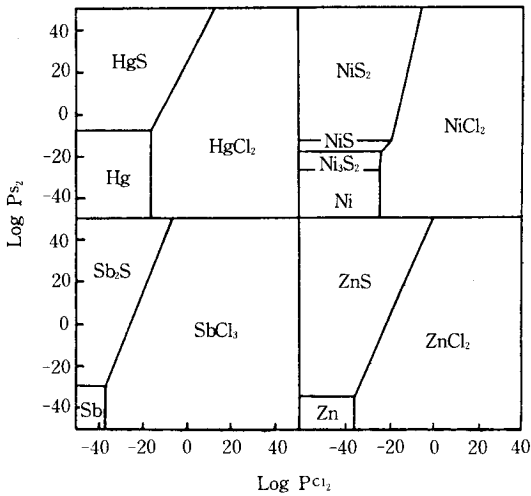


Fig. 6. Comparison of predominance area diagrams for the (a) Hg-S-Cl system at 600° K, (b) Ni-S-Cl system at 400° K, (c) Sb-S-Cl system at 600° K, (d) Zn-S-Cl system at 500° K.

다. 그리고 PbS와 반응에서 PbCl₂는 Cl₂ 분압 10~20atm 정도에서도 열역학적으로 안정하다. 그러므로 순수한 염소가스로 이들 금속황화물의 염소화시키는 경우 해당금속 염화물의 생성은 매우 용이하게 이루어질 것으로 예측된다.

3. 시료 및 실험

3. 1. 시료

금속황화물의 염소화에 대한 시료는 자연광 형태로서는 그 순도가 낮은 관계로 존재하는 불순물로 인한 반응 경향성의 오차를 없애기 위해서 존재하는 황화물 형태의 시약을 그 대상시료로 하였다.

대상시료들은 X-선 회절 분석 결과 각각 해당 물질의 형태임을 확인하였으며 그 대상 황화물들은 Table 1과 같다.

3. 2. 시료의 준비

대상 시료는 별다른 처리없이 그대로를 air bath 속에서 1hr 건조시킨 후 desiccator 속에서 냉각 보관하여 이후의 실험에 시료로 사용하였다.

3. 3. 실험 장치 및 방법

중량 감소율 측정에 사용된 장치는 Fig. 7에 나타

Table 1. Samples of Metal Sulfide

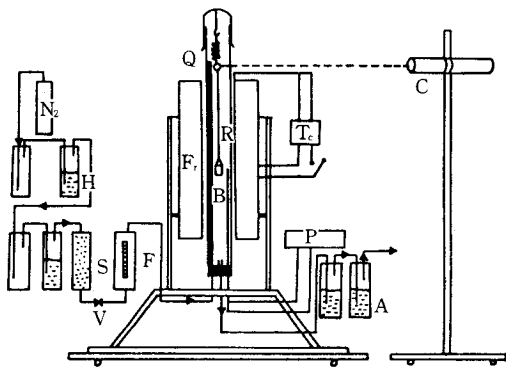
Formular	Crystalline form and Physical Properties	Purity (%)	Manufacture
Ag ₂ S	gray-blk., rh. Argentite	99.9	Aldrich
As ₂ S ₃	yel., mn. Orpiment	99.99	Aldrich
CdS	or-yel., hex. Greenockite	98	Aldrich
CuS	blk. hex. Covellite	95	Junsei chem.
Cu ₂ S	blk., rh. Chalcocite	99	Aldrich
FeS	blk-brn, hex. Pyrrhotite	98	Shinyo pure
HgS	red, hex. Cinnabar	99	Aldrich
MoS ₂	dk-gray, hex. Molybdenite	99	Aldrich
Ni ₃ S ₂	dt-yel, cub. Heazlewoodite	99.7	Aldrich
PbS	blk., cub. Galena	99.9	Aldrich
Sb ₂ S ₃	blk., rh. Stibnite	99	Aldrich
ZnS	col., cub. Sphalerite	99.8	Fluka chem.

낸 바와 같이 cathetometer를 이용한 열중량 분석 방식이다. 반응관은 내경이 2.8cm, 길이는 100cm인 투명한 quartz tube이며, 시료 금속황화물은 quartz basket에 담아 노의 중심부에 오도록 하였으며 이 basket이 위치한 부분에 열전대를 설치하여 PID 온도 조절기로서 반응온도를 자동조절하였으며 그 오차는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이내였다. 황화금속 시료 1.00g을 quartz basket에 담아 inert 분위기의 반응관에 넣은 다음 그 위치를 cathetometer로 측정하고 반응관을 노 밖으로 나오게 한다. 노가 소정 온도에 도달하면 반응관을 회전하여 노 속에 위치시킨 다음 소정조건에서 basket의 위치 변화를 cathetometer로 측정한다. 이때 사용된 quartz spring의 감도는 1.0g당 69mm이었으며 실시된 전체 염소화 반응에서 염소가스의 유량은 $30\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 고정하여 Cl_2 가스의 유속 변화에 따른 quartz spring의 진동을 없게 하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. Silver Sulfide(Argentite)

Fig. 8은 Ag_2S 인 황화은(Argentite)을 500°C 의



- A: Absorption bottle
- B: Quartz Reactor
- Q: Quartz Spring
- T_c: Temp. Controller
- R: Quartz Reactor
- P: Pyrometer
- F: Tubular Heater
- H: Drying Bottle(H_2SO_4)
- S: Drying Bottle(P_2O_5)
- Py: O_2 Removing Bottle (Pyrogallic Acid)
- V: Valve
- C: Cathetometer
- F: Flow meter

Fig. 7. Schematic diagram of thermogravimetric apparatus for the chlorination of metallic sulfides with Cl_2 gas.

온도 조건에서 염소화시킨 결과이다. 여기서 Ag_2S 의 염소화 온도를 500°C 로 정한 것은 Ag_2S 의 m.p 838°C 그리고 생성되는 AgCl 의 b.p 1564°C 및 m.p 455°C 를 참고로 하여 본 실험의 반응 장치에서 편리하게 감지할 수 있는 온도로 설정한 것이다.

Ag_2S 염소화 반응에 따른 반응용기 내의 시료의 중량 변화는 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 중량 감소는 나타나지 않았으며 초기 장입한 Ag_2S 시료 0.5011g에 대해 10% 가량의 중량 증가 현상이 나타났다.

염소화 전환율은 일반적으로 중량 감소율을 측정함으로써 쉽게 변화를 예측할 수 있으나 본 실험에서와 같이 생성될 것으로 예측되는 염화물 AgCl 의 b.p가 1564°C 인데 반응온도를 500°C 로 정하였으므로 중량 감소를 통한 염소화를 예측할 수는 없는 것이다.

그러나 반응결과 Ag_2S 는 Cl_2 가스에 의해 아주 용이하게 염소화됨을 반응용기 속에 남아있는 잔존 시료 전체가 장입시 Ag_2S 가 검은 색 시료였으나 AgCl 로 고려되는 흰색 결정으로 변하여 있었다. 이 잔존하는 흰색 결정은 X-선 회절분석한 것은 Fig. 9로서 완전한 AgCl 결정임을 확인할 수 있는 것이다. 그러나 이러한 AgCl 의 생성은 X-선 회절분석을 통함으로 서로 확인되나 계산을 통해서도 예측가능하며 전환율이 거의 100%에 이른 것으로 판단된다.

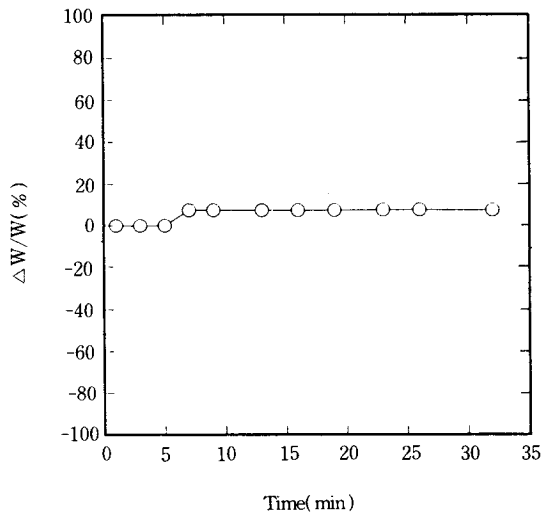
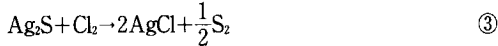


Fig. 8. Thermogravimetric analysis on the chlorination of Ag_2S at 773°K and at Cl_2 gas flow rate of $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

즉,



Ag₂S가 양론적으로 염소화 되는 경우 1mol의 Ag₂S는 2mol의 AgCl이 생성되며 생성된 AgCl은 반응온도가 500°C이므로 반응용기에 그대로 남게 되는 것이며 이 경우 생성 가능한 S와 Cl₂의 반응으로 생성되는 S₂Cl₂는 그 분해[10]가 300°C이므로 반응계에 잔존하지 않게 되므로 단지 AgCl만이 남는 것으로 보아야 한다.

즉 최초 반응용기에 장입한 Ag₂S의 양이 0.5011g이므로 이것이 전량 AgCl로 염소화된다면 그 중량은 0.5796g에 해당된다.

즉 이는 조사된 그 최종 중량이 0.5756g 것과 거의 일치되는 값으로 볼 수 있다.

4. 2. Arsenic Sulfide(Orpiment)

Fig. 10은 As₂S₃와 염소와의 반응을 200°C 온도 조건에서 진행시키면서 반응용기 내의 중량 변화를 조사한 결과이다. 여기서 반응온도를 200°C로 정한 것은 As₂S₃의 m.p. 312°C, b.p. 707°C 그리고 염소화 시 생성 가능한 AsCl₃의 m.p. -16°C, b.p. 130°C이기 때문에 이를 고려하여 그의 반응온도를 결정한 것이다. As₂S₃의 염소화에 대한 결과를 Ag₂S의 경우와는 완전히 반대되는 양상으로 시간이 경과됨에 따라 전격적으로 그 중량이 감소되는 경향성을 나타내고 있다. 뿐만 아니라 반응시작 13분에 100% 중량 감소를 나타내고 있어 As₂S₃의 염소화는 매우 효과적으로

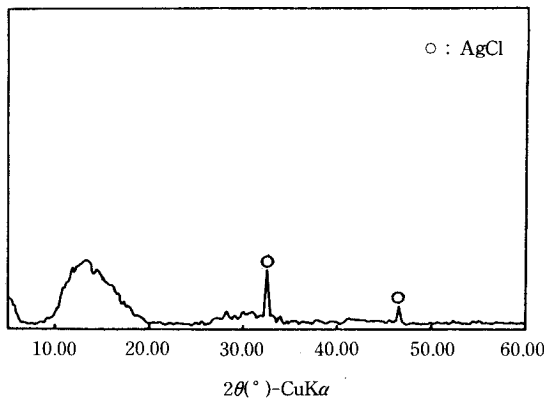


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the residue from the chlorination of silver sulfide.

진행됨을 알 수 있었다.

4. 3. Cadmium Sulfide(Greenockite)

Fig. 11은 CdS를 반응온도 600°C에서 염소화시킨 결과이다. CdS 역시 이의 m.p. 1750°C와 b.p.(Subl. in N₂, 980°C) 그리고 염소화되는 경우 생성되는 CdCl₂의 m.p. 568°C 및 b.p. 961°C를 고려하여 반응

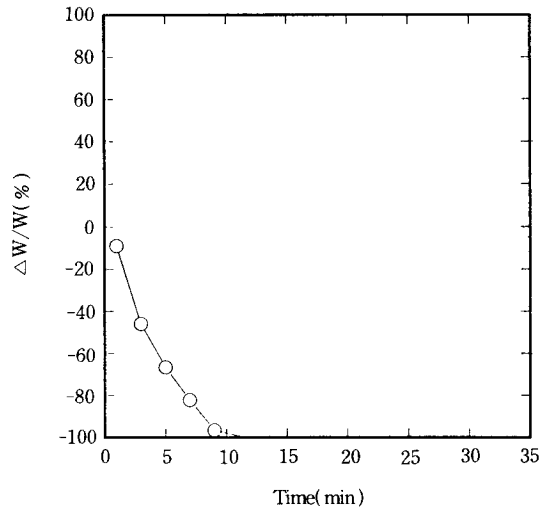


Fig. 10. Thermogravimetric analysis on the chlorination of As₂S₃ at 473° K and at Cl₂ gas flow rate of 30m³min⁻¹.

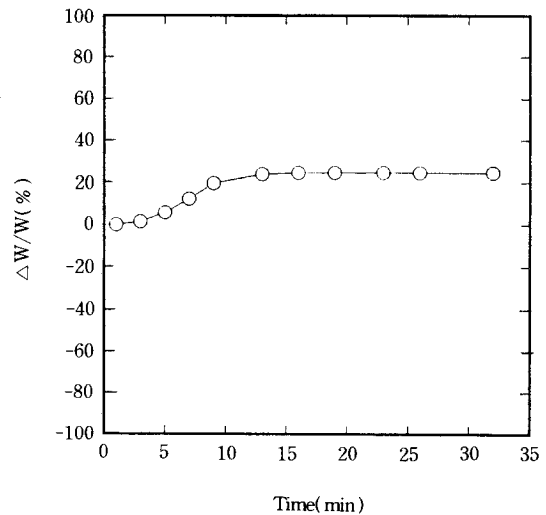


Fig. 11. Thermogravimetric analysis on the chlorination of CdS at 873° K and at Cl₂ gas flow rate of 30m³min⁻¹.

의 온도를 600°C로 정하였다. CdS 염소화 반응에 따른 시료의 중량 변화는 Fig. 11에 나타난 바와 같이 24.55%의 중량증가 현상이 나타났다.

이러한 결과는 CdCl₂의 b.p.가 961°C인데 반응온도를 600°C로 정하였으므로 예상될 수 있는 결과이다. CdS의 염소화를 양론적으로 나타내는 경우



로 되며 이는 Cd가 염소화로 100% 전환되는 경우 이론적으로 26.9%의 중량 증가가 기대된다. 이러한 이론적 중량 증가 %는 24.55%의 실험결과와 비교적 잘 일치되는 값으로 볼 수 있으며 따라서 CdS의 염소화는 매우 양론적으로 이루어지는 것으로 판단된다. 이러한 결과와 아울러 CdS의 염소화 중량 증가로 자연히 반응 잔사는 남게 되며 이 잔사를 분석함으로써 CdS의 염소화는 확인될 수 있다. 이에 따라 Fig. 12는 CdS의 염소화시 얻어진 잔사를 X-선 회절 분석한 결과이다. Fig. 12의 X-선 회절분석에서 볼 수 있는 바와 같이 반응잔사는 CdCl₂의 회절선을 뚜렷이 나타내었다. 따라서 CdS의 경우도 염소화 가스에 의해 그 염소화는 매우 잘 진행되는 것으로 결론지을 수 있다.

4. 4. Copper Sulfides

Copper Sulfide는 구리광의 가장 중요한 광물의 형태로서 두 형태는 CuS인 covellite와 Cu₂S인 Chalcocite이다. Fig. 13은 이들 두 형태의 황화구리를 250°C와 350°C에서 CuS와 Cu₂S를 각각 염소화시

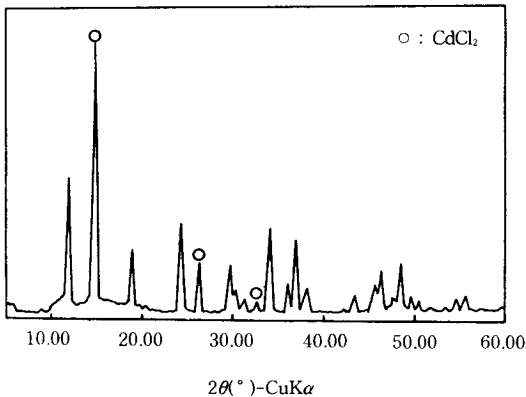
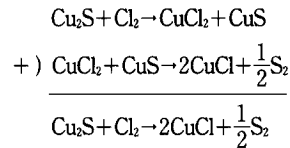


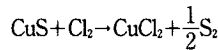
Fig. 12. X-ray diffraction pattern of the residue from the chlorination of cadmium sulfide.

키며 중량 변화를 측정한 결과이다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 두 경우 공히 중량 증가 현상을 나타내고 있으며 이러한 중량 증가 현상은 250°C에서 진행된 CuS의 경우가 더욱 뚜렷하다. 이러한 중량 증가 현상은 두 황화구리의 경우 모두 염소화되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 반응온도가 낮은 CuS의 중량 증가가 보다 큰 것은 각각의 분자량의 차이에 기인하는 것이다.

즉 Cu₂S의 경우 그 염소화는 Ingraham[13]에 의하면



의 반응으로 1mol의 Cu₂S의 염소화 결과 2CuCl이 생성되며 CuS의 염소화 반응



에서 CuS의 1mol반응으로 1mol CuCl₂가 생성되지만 CuS의 분자량이 95.6으로 Cu₂S의 분자량 159.14인 까닭에 초기 시료장입시 동일 질량으로 도입되기 때문에 CuS의 mole수가 더 크다.

그러므로 염화구리의 생성으로 조사된 온도 조건에

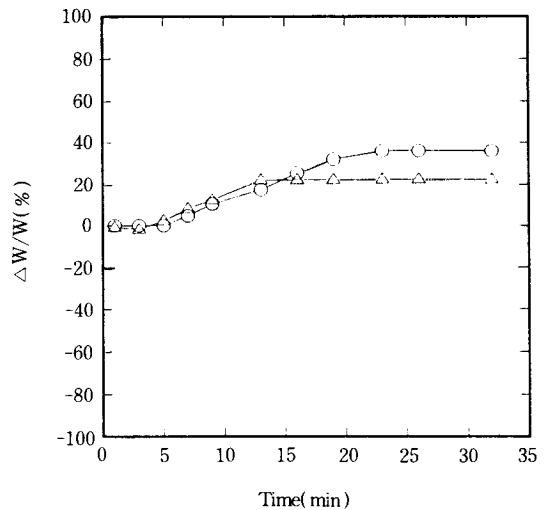
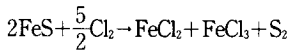


Fig. 13. Thermogravimetric analysis on the chlorination of CuS at 523°K (○) and Cu₂S at 623°K (△) and Cl₂ gas flow rate of 30cm³min⁻¹.

서 중량 증가가 발생하였으나 Cu_2S 및 CuS 의 염소화는 진행되어진 것으로 볼 수 있으며 이들 생성물에 의한 중량감소는 반응온도를 올려주면 틀림없이 중량감소가 측정될 것으로 사료된다. Fig. 14는 이러한 구리황화물로부터 염화구리 석출 여부를 확인하기 위해 Cu_2S 와 Cl_2 의 반응 결과 반응용기 내에 남아 있는 잔사를 X-선 회절 분석한 결과이다. Fig. 14에서 나타난 바와 같이 X-선 회절 분석 결과는 염화구리의 회절선이 존재함을 확인할 수 있으며 따라서 CuS 와 Cu_2S 의 염소화는 Cu oxide의 염소화가 용이하지 않은 점과는 달리 잘 이루어지는 것으로 판단된다.

4. 5. Iron Sulfide(Pyrrhotite)

Fig. 15는 FeS 를 반응온도 $500^{\circ}C$ 에서 염소화시킨 결과이다. 황화철의 대표적인 형태는 FeS_2 인 Pyrite와 FeS 형태인 Pyrrhotite가 존재하며 Pyrite의 경우 염소화 공정에 의해 Pyrite를 원소 상태의 자원으로 이용하려는 연구[14]가 제안된 바 있으나 본 연구에서는 Pyrrhotite가 이용되었다. Pyrrhotite는 비양론 화합물로서 이의 정확한 화학식은 $Fe_{1-x}S$ 로 표시되며 많은 비철 광물 중에 불순물로서 존재하는 경우가 많다. $Fe_{1-x}S$ 로 표시되는 이 황화철 중의 Fe 성분은 부분적으로 Fe^{++} 의 형태로 존재하는 까닭에 Pyrrhotite(FeS)의 반응식의 경우



로 표현됨이 바람직할 것이다. 그러나 Fe^{+++} 의 형태도 존재하므로 b.p. $332^{\circ}C$ 의 $FeCl_3$ 의 생성도 가능

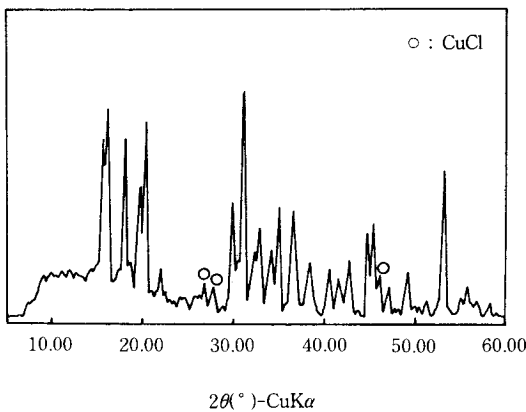


Fig. 14. X-ray diffraction pattern of the residue from the chlorination of copper sulfide.

하다. 그리고 $FeCl_2$ 의 b.p.는 $1024^{\circ}C$ 로서 반응온도의 조건에 따라 증감의 경향이 다르게 나타날 것이다. 조사된 실험에서의 반응조건은 반응온도 $500^{\circ}C$ 이므로 $FeCl_3$ 는 염소화 반응에서 생성되는 경우 쉽게 기화되어 중량감소를 일으킬 것이나 $FeCl_2$ 는 염소화 반응에서 생성되더라도 반응시료 용기 속에 남아 있게 되므로 이로 인한 중량감소는 기대할 수가 없다.

Fig. 15에서 보면 반응초기 중량증가 현상은 염소화가 진행된 결과 FeS 의 열분해로 생성될 수 있는 S 분과 Cl_2 의 반응으로 ($2S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$) 생성된 S_2Cl_2 가 metal halide에 대해 좋은 용매[15]이고 또한 Sulfide에 좋은 염소화제가 될 수 있기 때문에[16] 반응기에 잔존하는 Pyrrhotite에 흡착 또는 석출되는 현상으로 인해 나타나는 현상이며 반응시간 30분까지의 중량감소는 생성된 S_2Cl_2 의 분해(분해온도 $300^{\circ}C$)는 물론 생성된 $FeCl_3$ 가 기화되기 때문이며 30분 이후의 일정 중량이 유지되는 $FeCl_2$ 가 생성된 것으로 보며 FeS 는 거의 100% 염소화된 것으로 판단된다. 이는 반응종료 후 반응용기에 잔존하는 물질이 쉽게 물에 녹아 없어지는 점으로 보아 물에 불용성인 FeS 가 수용성의 $FeCl_2$ 로 전환된 것이 확실하다. 따라서 황화철 역시 매우 쉽게 염소화가 이루어짐을 알 수 있으며 황화철의 염소화 반응의 용이성은 혼합된 황화물 중의 철분만을 선택적으로 제거함으로써 다른 형태의 금속황화물의 분리 및 농축에 이용될 수 있을

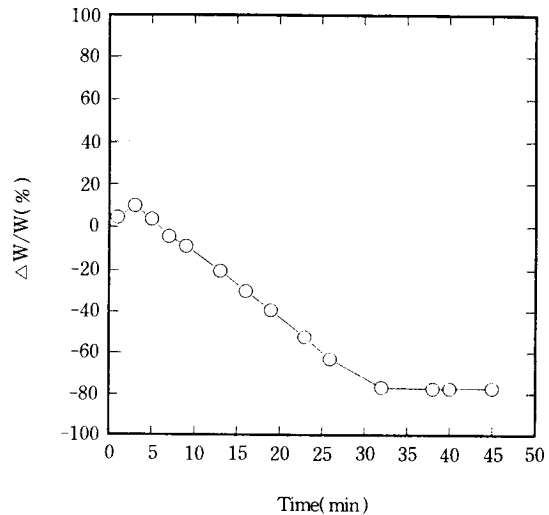


Fig. 15. Thermogravimetric analysis on the chlorination of FeS at $773^{\circ}K$ and at Cl_2 gas flow rate of $30cm^3min^{-1}$.

것으로 사료된다.

4. 6. Mercury Sulfide(Cinnabar)

Fig. 16은 HgS를 반응온도 300°C에서 Cl₂ 가스 유량 30cm³/min의 조건하에서 HgS의 염소화에 따른 중량변화를 조사한 결과이다.

여기서 반응온도를 300°C로 정한것은 앞서의 여러 경우에서의와 마찬가지로 HgS의 m.p.(subl. 583°C)와 HgS의 염소화가 효과적으로 진행되는 경우 생성되는 HgCl₂의 m.p. 277°C 및 b.p. 304°C이므로 효과적인 측정을 위함이다.

Fig. 16에 나타난 바와 같이 HgS의 염소화에 따른 중량변화는 반응시작 9분경에 거의 100%에 이를 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 As₂S₃나 FeS의 경우처럼 생성된 염화물의 b.p.가 낮아서 조사된 반응온도 조건 300°C에서는 효과적으로 염소화 반응이 진행되어 기화되었음을 나타내는 것이다. 따라서 HgS의 경우도 Cl₂ 가스에 의해 그 염소화가 매우 잘 진행되는 것으로 판단된다.

4. 7. Molybdenum Sulfide(Molybdenite)

Fig. 17은 Molybdenum Sulfide를 반응온도 350°C의 조건하에 Cl₂ 가스의 유량 30cm³/min의 기류속에서 염소화시키며 이때의 중량 변화를 조사한 결과이다. Molybdenum Sulfide는 강산이나 강염기에 의해

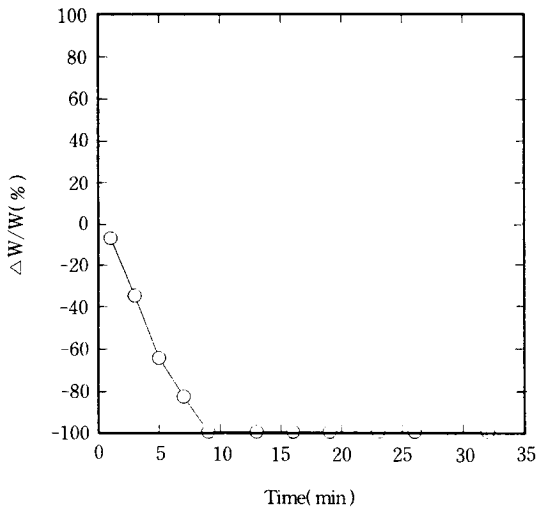


Fig. 16. Thermogravimetric analysis on the chlorination of HgS at 573°K and at Cl₂ gas flow rate of 30cm³min⁻¹.

서도 쉽게 분해되지 않은 만큼 화학적으로 매우 안정한 화합물이다. 이러한 안정한 화합물임에도 불구하고 반응온도를 350°C로 낮게 유지한 것은 Molybdenum Sulfide 자체의 높은 승화성 때문이다. MoS₂의 경우 m.p.는 2375°C이나 450°C에서 승화된다. 그러한 까닭에 450°C 이상의 온도에서 염소화는 염소화 이전 반응물이 승화되기 때문에 염소화가 진행되기 어렵다. 이렇게 화학적으로 안정한 MoS₂의 경우 그 염소화 반응은 Fig. 17에 나타난 바와 같이 반응초기 3~4분까지는 전체중량의 변화를 나타내지 않으나 반응시간 5분에서야 주홍색의 증기가 발생하며 염소화가 진행되는 특이한 현상을 나타내었다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 반응시간 60분에서 28.05% 감소에 이르기까지 지속적으로 중량감소 현상이 진행되었다. 즉 염소화 반응의 속도는 다른 금속황화물에 대해서는 느린 편이나 그 염소화는 지속적으로 진행되는 것으로 판단된다.

4. 8. Nickel Sulfide(Heazlewoodite)

Nickel Sulfide 역시 여러 형태의 sulfide가 존재한다. 앞서 이론적 고찰에서 언급한 바와 같이 니켈 황화물은 NiS, Ni₃S₂, Ni₃S₂가 존재한다. 그러나 앞서 열역학적 검토에서의 Fig. 6에서 제시된 바와 같이 이들 황화물들은 단지 NiCl₂와 평형을 가질 수 있다. Fig. 18은 니켈 황화물 중 금속 Ni와 원소상황과 쉽게 형성 가능한 heazlewoodite 구조와 염소와의 염소

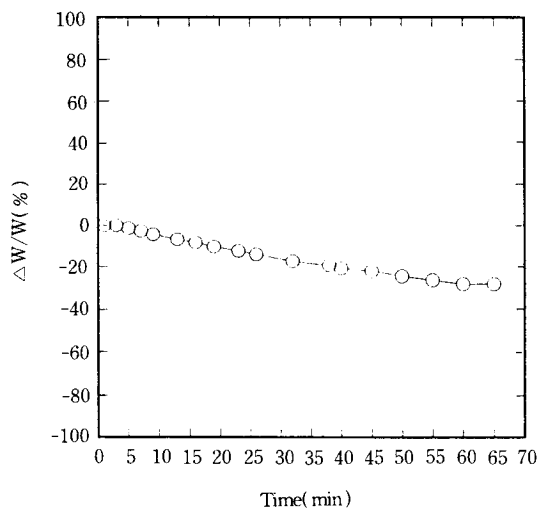


Fig. 17. Thermogravimetric analysis on the chlorination of MoS at 623°K and at Cl₂ gas flow rate of 30cm³min⁻¹.

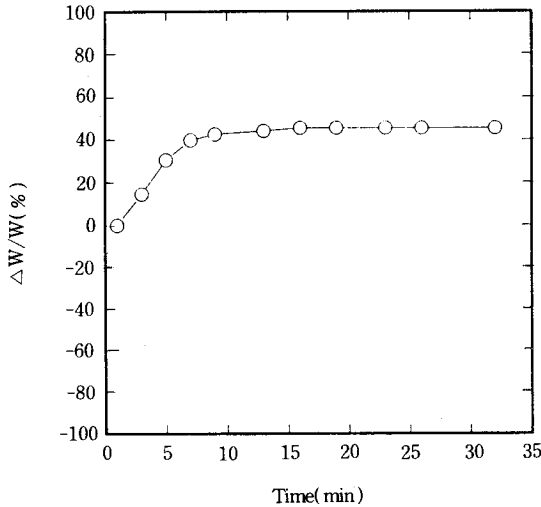


Fig. 18. Thermogravimetric analysis on the chlorination of Ni_3S_2 at $873^\circ K$ and at Cl_2 gas flow rate of $30cm^3min^{-1}$.

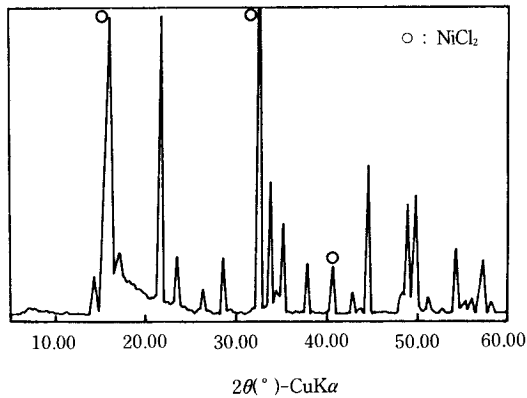
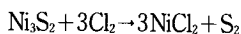


Fig. 19. X-ray diffraction pattern of the residue from the chlorination of nickel sulfide.

화 반응을 반응온도 $600^\circ C$ 에서 반응시간 변화에 따라 진행시키면서 중량 변화를 조사한 결과이다.

그 결과 반응시료의 무게는 반응 초기부터 증가하여 45.27%의 평형치에 이르고 있다. 이러한 수치는 이 Heazlewoodite에 대한 염소화의 총괄 반응식



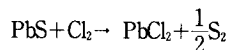
를 기준으로 할 때 양론적으로는 62%의 중량증가가 있어야 할 것으로 사료되나 이론치에는 미치지 못하고 있다. 이러한 까닭은 생성된 $NiCl_2$ 가 주어진 온도

조건에서 Ni_3S_2 고체를 둘러싸고 있는 ash layer로서 존재하기 때문에 Cl_2 가스의 확산에 지장을 주기 때문으로 사료된다. 따라서 이 역시 반응온도를 $NiCl_2$ 의 b.p나 승화온도 이상 유지하여 주면 중량감소의 현상이 나타남은 물론이며 이 반응의 Nickel Sulfide가 효과적으로 염소화 될 것으로 사료된다. Ni_3S_2 의 효과적인 염소화 여부는 반응후 얻어진 반응잔사에 X-선 회절분석을 실시하여 해당물질임을 확인함으로써 더욱 확실해질 수 있다. Fig. 19는 반응온도 $600^\circ C$ 에서 Ni_3S_2 와 Cl_2 의 반응에서 얻어진 잔사를 X-선 회절분석한 결과이다. Fig. 19에 나타난 바와 같이 매우 뚜렷한 $NiCl_2$ 의 회절선을 나타냄을 확인할 수 있다.

4. 9. Lead Sulfide(Galena)

Fig. 20은 lead sulfide와 염소가스와의 반응을 $350^\circ C$ 와 $600^\circ C$ 의 두 조건하에서 각각 진행시키면서 반응시료의 중량 변화를 조사한 결과이다.

Fig. 20에서 볼 수 있는 바와 같이 중량의 변화는 공히 중량증가로 나타났으며 온도가 높을수록 더 크다. $600^\circ C$ 의 더 큰 중량증가는 고온일수록 반응속도가 빠른 것에 기인하는 것이며 중량 증가는 이의 염소화가 효과적으로 진행되는 경우 생성 가능한 $PbCl_2$ 의 m.p. $501^\circ C$ 및 b.p. $953^\circ C$ 를 고려해 볼 때 예상될 수 있는 결과이며 $PbCl_2$ 의 b.p.가 $953^\circ C$ 이므로 반응온도를 $953^\circ C$ 이상으로 유지하는 경우 중량 감소가 나타날 것으로 본다. 실제 lead sulfide가 100% 염소화 되어 반응물이 기화되지 않고 모두 그대로 남는다면 양론적으로 16.22%까지 중량 증가가 예측된다.



본 실험 결과 $350^\circ C$ 에서는 7.21% $600^\circ C$ 에서는 13.8%의 중량증가를 나타내고 있다. 양론적으로 16.22%의 중량증가에 비해 낮은 이 값은 전화율과 직접 연계시켜 볼 때 50%선에 이르고 있으나 실제로는 더 높은 전화율에 이를 것으로 예측될 수도 있다. 왜냐하면 주어진 반응온도 $600^\circ C$ 반응개시 10분 이상의 조건하에서 반응시료의 형태를 육안으로 관찰해 보면 완전히 액체상태를 유지하고 있음을 발견할 수 있기 때문이다.

즉 이러한 액상의 형태는 PbS 의 m.p.가 $1113^\circ C$ 로

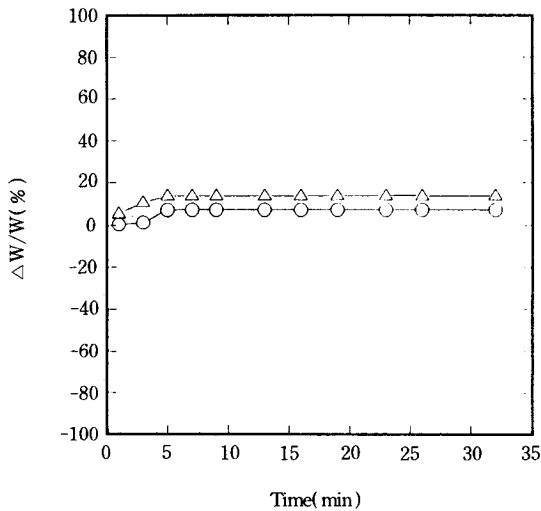


Fig. 20. Thermogravimetric analysis on the chlorination of PbS at 623°K (○), 873°K (△) and at Cl₂ gas flow rate of 100cm³min⁻¹.

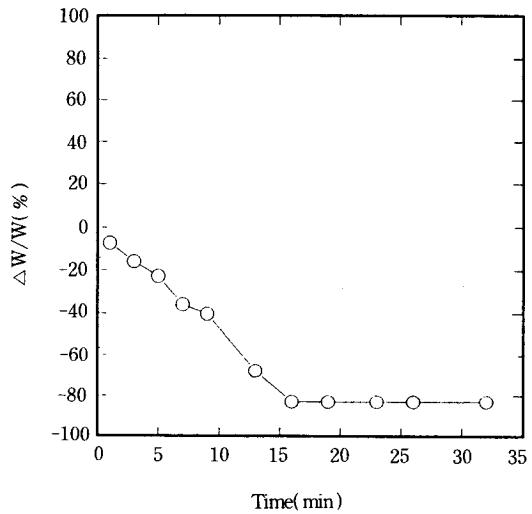


Fig. 22. Thermogravimetric analysis on the chlorination of Sb₂S₃ at 473°K and at Cl₂ gas flow rate of 30cm³min⁻¹.

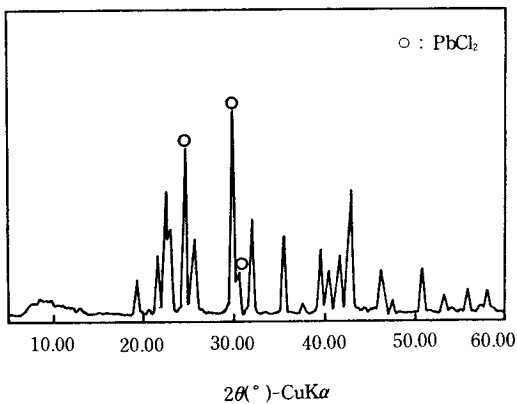


Fig. 21. X-ray diffraction pattern of the residue from the chlorination of lead sulfide.

반응온도 600°C의 조건에서는 PbS가 염소화가 전혀 되어있지 않는 상태에서는 결코 액상의 상태로 존재할 수 없는 것이다. 그러므로 600°C에서 반응시료가 완전히 액체상태를 유지함은 중량 증가 13.8%와는 달리 훨씬 염소화가 효과적으로 진행되었음을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 실제 주어진 반응온도에서 생성된 액상의 PbCl₂는 미반응 상태의 고상의 PbS를 감싸고 있으므로 반응기구상 ash layer 상태로 존재하게 되어 반응의 진행에 장애를 나타내게 될 것으로 예측될 수 있다. 그리고 PbS의 염소화 결과

생성될 수 있는 PbCl₂의 물에 대한 용해도가 높지 않으므로 염소화에 의한 분리 정제의 효과를 기대하는 경우는 염소화 반응의 온도를 높여서 진행된다면 좋은 결과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다. PbS의 염소화 반응 역시 중량 증가가 있으므로 앞서 중량 증가 현상이 일어났던 Ag₂S 등의 경우와 마찬가지로 600°C의 조건에서 PbS를 염소화시켜 얻어진 잔사를 X-선회절 분석을 하여 해당물질임을 확인하고자 하였다.

Fig. 21에서 볼 수 있는 바와 같이 PbS와 Cl₂의 반응결과 얻어진 잔사는 PbCl₂의 회절선만을 나타낼 수 있다.

4. 10. Antimony Sulfide (Stibnite)

Fig. 22는 Sb₂S₃와 Cl₂가스의 반응을 반응온도 200°C에서 진행시키며 시간 변화에 따른 반응시료의 중량변화를 조사한 결과이다.

Fig. 22에 나타난 바와 같이 Sb₂S₃는 염소화가 매우 잘 진행됨을 알 수 있다. 즉 Sb₂S₃의 mp.는 546°C이므로 주어진 반응온도 200°C에서 그 자체로서는 중량감소가 있을 수 없으며 Sb₂S₃가 염소화되는 경우 생성되는 SbCl₃의 경우 mp.가 73.4°C이고 b.p.가 220°C이므로 Sb₂S₃가 염소화가 진행되어야만 중량감

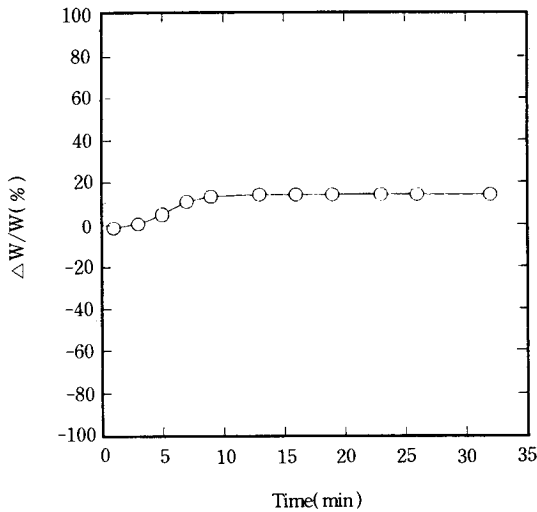


Fig. 23. Thermogravimetric analysis on the chlorination of ZnS at 773°K and at Cl₂ gas flow rate of 30cm³min⁻¹.

소가 인지될 수 있는 것이다. 중량감소는 반응개시 1분전에 감지되어 반응시간 16분에 감소율 82.84%로써 일정한 값에 도달하였다. 따라서 Sb₂S₃의 경우 그 염소화는 Cl₂가스에 매우 용이하게 진행되는 것으로 판단될 수 있다.

4. 11. Zinc Sulfide(Sphalerite)

Fig. 23은 zinc sulfide와 염소가스와의 반응을 반응온도 500°C에서 진행시키며 시료의 중량 변화를 조사한 것이다. ZnS가 염소화되어 생성되는 ZnCl₂의 b.p.732°C이므로 앞서 조사된 생성 염화물의 b.p.나 승화점 보다 낮은 온도에서 반응시킨 PbS 등의 경우와 마찬가지로 중량 증가 현상이 나타나고 있다.

즉 이 역시 생성된 ZnCl₂가 기화되지 못하고 반응용기내 미반응의 ZnS와 함께 잔존하기 때문이며 앞서 염화물의 b.p.보다 낮은 온도에서 진행된 염소화의 경우와 마찬가지로 ZnCl₂는 반응입자에서의 ash layer로써 존재하게 된다. 본 실험의 ZnS의 염소화에서 중량증가는 반응개시 13분에 14.05%로써 일정한 값을 나타내었다. 이 역시 ZnS가 100% 염소화되어 ZnCl₂로 전화된다고 보는 경우 그리고 생성된 ZnCl₂가 전혀 기화되지 않고 남는다면 양론적으로 39.89%의 중량 증가에 이를 수 있다. 이론상의 중량증가의 실측치가 미치지 못하는 이유들은 ZnCl₂가 ash

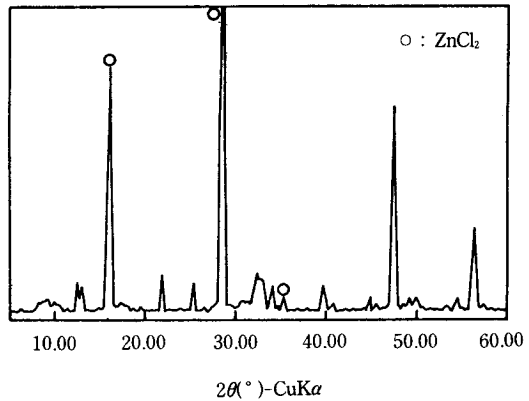


Fig. 24. X-ray diffraction pattern of the residue from the chlorination of zinc sulfide.

lager로 남게 됨은 앞서 설명한 바와 같은 까닭으로 볼 수 있다. ZnS의 염소화 역시 중량증가가 나타나 중량감소로 확인될 수 있는 염소화가 확인될 수 없으므로 이 역시 ZnS와 Cl₂의 반응결과 생성된 반응잔사를 X-선 회절분석을 실시하였다. Fig. 24는 반응온도 500°C에서 시행된 ZnS와 Cl₂의 반응잔사를 X-선 회절 분석한 결과이다. Fig. 24에 나타난 바와 같이 반응잔사는 ZnCl₂임을 확인할 수 있으며 Cl₂ 가스에 의한 ZnS의 염소화는 잘 진행될 수 있는 것으로 판단될 수 있다.

5. 결 론

1. 조사된 metal sulfide들은 Cl₂에 의해 그 염소화가 열역학적으로 매우 용이함을 알 수 있으며 많은 황화광물에 효과적으로 적용 가능할 것이다.
2. 조사된 모든 금속황화물(Ag₂S, As₂S₃, CdS, CuS, Cu₂S, FeS, HgS, MoS₂, Ni₃S₂, PbS, Sb₂S₃, ZnS)은 환원제 부재 하에서도 염소가스에 의해 효과적으로 염소화되었다.
3. 염소화시 생성된 염화물은 반응온도가 낮은 경우 기화되지 않고 황화물 위에 남아 ash layer로 존재하게 되며 이 염화물의 증발이 반응의 전화율을 증가 시킬 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 日本化學會編, “화학편람(응용편)”, 개정 3판,

- 九善 78(1980).
2. 日本鑛業協會 鑛山문제대책위원회, “シノおう對策について”, 日本鑛業協會(1978).
 3. E. C. Chen and J. M. Toguri, *Trans B.* 20B, 87 (1989).
 4. E. A. Subbotina, Deposited doc. 1977, Viniti, 103-77, 20(1979).
 5. D. T. Burns and A. H. Carter, *Inorganic Reaction Chemistry*, 2, Part B, Ellis Horwood Ltd., New-York(1981).
 6. Ihsan Barin, *Thermodynamical Data of Pure Substance*, VCH(1989).
 7. D. R. Stull and I. Prophet, “JANAF Thermodynamical Tables”, The Dow Chemical Co.(1966).
 8. *Lanre's Handbook of Chemistry*, 13th. ed. John A Dean(1985).
 9. M. G. Robert and L. C. Charles, “Solution, Minerals, and Equilibria”, Harper and Row, New-York(1965).
 10. R. Titi-Manyaka and I. Iwasaki, *Trans. SME-AIME*, 254, 37(1973).
 11. R. F. Pilgrimand and T. R. Ingraham, *Canadian Metallurgical*, 6(1)(1967).
 12. J. F. Elliott and M. Gleiser, “Thermochemistry of Steelmaking”, Pergamon 1, 277(1960).
 13. T. R. Ingraham and H. W. Parson, *Can. Met. Quart*, 8, 291-295(1969).
 14. K. K. Kershner and J. G. Donaldson, Report of Investigation 5894, U. S. Bureau of Mines, (1961)/Ishikawa, T. and Yoshizawa, S. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66, 342(1963).
 15. T. Moeller, “Inorganic Chemistry,” 520, John Wiley, New York(1952).
 16. H. Kenworthy and K. K. Kershner, Report of Investigation 4999, U. S. Bureau of Mines (1953).