

황화광에서의 황의 회수

진 경 태 · 안 혁 만 · 김 상 돈

한국과학원 화학공학과

(접수 1980. 4. 23)

Recovery of Elemental Sulfur From Pyrites

Gyoung-Tae Jin, Hyuk-Man Ahn and Sang Done Kim

*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea*

(Received April 23, 1980)

요 약

Pyrite의 열분해와 열분해에서 생성된 Pyrrhotite 및 천연의 Pyrrhotite의 수용액 산화반응에 의하여 산화철과 원소황을 얻는 공정에 대하여 연구하였다.

열분해에서는 온도 및 시간에 대한 영향을 고찰하였으며, Autoclave의 액상반응에서는 온도, 압력 반응시간 및 교반과 입자의 크기에 대한 회수율의 영향을 조사하였다.

열분해반응에서는 온도 700~750°C에서 반응시간 30분에서 우리가 원하는 Pyrrhotite와 구조가 비슷한 $\text{FeS}_{1.2}$ 를 얻을 수 있었으며 액상 산화반응에서는 150 psig, 110°C, 반응시간 90분에서 70%가량의 회수율을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The elemental sulfur recovery from the thermal decomposition of pyrite and the aqueous oxidation of pyrrhotite were studied in a batch and fluidized bed reactors.

In the thermal decomposition reaction, the effects of reaction time, temperature and particle size on the rate of reaction conversion were examined.

In thermal decomposition reaction, the optimum reaction conversion was obtained in the temperature range of 700 and 750°C and reaction time of 30 minutes.

In aqueous oxidation process, 70% of elemental sulfur was recovered from pyrrhotite (-60 + 325mesh) at temperature of 110°C, pressure of 150 psig and reaction time of 90 minutes.

1. 서 론

화학공정에서 원료 및 첨가제등으로써 다방면으로 사용되고 있는 황은 앞으로의 새로운 용도의 개발에 의해 수요증대가 예상되고 있다.¹⁾ 그러나 현재 우리나라에서 사용하고 있는 전량의 황은 수입에 의존하고 있는 실정이다. 그런데, 황화광 형태의 황의 자원은 우리나라에도 다량 매장되어 있어 이 황화광을 이용한다면 황뿐만 아니라 황과 화합한 금속도 회수할 수 있게 된다. 황화광을 이용하여 황 및 금속을 회수할 수 있는, 알려진 공정에는 고온처리공정^{2,3,4)}과 hydrometallurgy 공정⁴⁾ 및 전기분해공정⁴⁾이 있다.

여기에서 회수하는 황을 황산의 형태가 아닌 원소 상태의 황으로 회수하는 것은 무게 및 부피가 적고 교체하기 때문에 운송비의 절감 및 취급이 용이할 뿐만 아니라 원소황은 쉽게 황산이나 SO₂로 전환될 수 있는 장점을 가지고 있다.

고온 처리공정에서 지금까지 알려진 공정은 Noranda 공정²⁾과 Outokumpu 공정³⁾ 및 Orkla 공정⁴⁾이 있으며 이 공정들은 계속 개발중에 있다.

Hydrometallurgy 공정^{4,12)}은 원료는 pyrrhotite를 사용하여 수용액 상태에서 산화시키는 방법과 산으로 산화시켜 H₂S를 발생시킨 후 생성된 H₂S를 산소로 산화시켜 원소황을 얻는 방법이 있다. 그런데 H₂S로 산화시킨 후의 공정은 산의 음이온과 화합한 금속 화합물의 회수가 부수적으로 필요하게 된다.

또 전기분해 공정은⁴⁾ 경제성 때문에 철과 화합한 황화광의 처리보다는 구리, 납, 아연 및 니켈 등의 고가의 금속과 화합한 황화광을 처리하는데 사용된다.

본 실험은 고온 처리공정에서 열분해에 의하여 pyrite에서 pyrrhotite와 황을 생성시키고, 생성된 pyrrhotite는 액상산화 반응에 의해서 산화철과 원소황을 얻는 반응에 대하여 각 변수에 대하여 고찰하였다.

본 연구의 목적은 현재 국내에 산재해 있으나

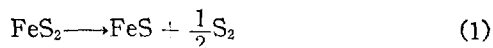
아직은 사용되고 있지 않은 자원인 높은 유허분의 pyrite 및 pyrrhotite를 이용하여 황 및 산화철을 얻고자 하는데 목적이 있다.

2. 이론적 배경

1. Pyrite의 열분해

먼저 pyrite를 고온에서 가열하면 불안정한 황 한분자가 떨어져서 pyrrhotite가 생성되며 이때의 반응은 흡열반응으로 pyrite 1mol 당 약 70 Kcal의 열을 필요로 하게 된다.

Pyrite의 열분해는 공기를 차단하고 가열하면 690°C 근처에서 황의 평형분해압이 1기압에 달하여 다음 반응식과 같이 반응이 진행된다.



윗 반응은 다음 단계에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾

(ㄱ) 대류 및 복사에 의하여 gas-film을 통한 pyrite 입자로의 열전달

(ㄴ) Pyrite 층을 통한 전도에 의한 열전달

(ㄷ) Pyrite-pyrrhotite 경계면에서 황의 발생

(ㄹ) 다공성의 pyrrhotite 층을 통한 gas-film으로의 황의 확산

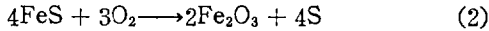
(ㄱ) gas-film의 경계면을 통한 황의 물질전달

이 단계중 하나 또는 그 이상의 반응단계가 전체반응의 속도를 지배할 것으로 생각된다.

그런데 pyrite의 열분해 반응의 엔탈피 변화는 연구자들^{5,6)}에 따라 39 Kcal/mol에서 104 Kcal/mol까지의 값으로 측정됐다. Pyrite의 반응에 대하여는 황의 평형 분해압 및 시간에 따른 반응속도의 측정에 의하여 반응식을 구하려고 하였지만 일치하는 반응식을 얻지 못하였다. 이것은 생성되는 pyrrhotite가 무정형이며 화학적으로 일정한 구조를 갖지 않는 때문으로 해석되고 있다.^{5,6)} 이것은 Shkodin⁶⁾에 의한 Differential Thermal Analysis에 의하여 잘 설명되고 있다.

2. Pyrrhotite의 액상산화 반응

열분해에서 생성된 pyrrhotite 또는 천연 pyrrhotite를 물의 존재하에서 초기 황산의 소량 첨가후의 산소에 의한 산화반응은 Dowens와 Bruce⁷⁾에 의하여 행하여 졌으며, 반응식은 아래와 같다.



이 반응은 다음 단계를 거쳐 이루어지는 것으로 알려져 있다.

(ㄱ) 산소의 용해 및 반응 경계면으로의 물질전달

(ㄴ) 경계면에서 막을 통한 입자로의 확산

(ㄷ) 입자표면에서 화학반응

(ㄹ) 반응물의 생성 및 막을 통한 탈착

반응은 불균일 반응이며 베카니즘으로 제시된

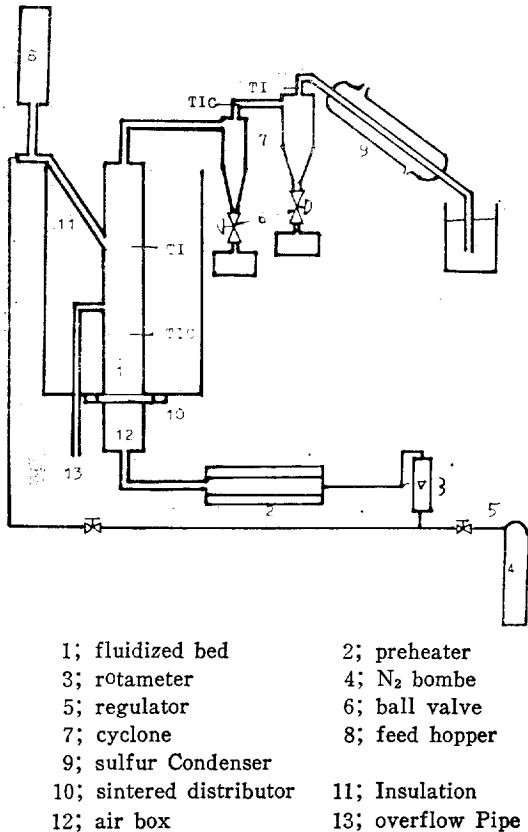
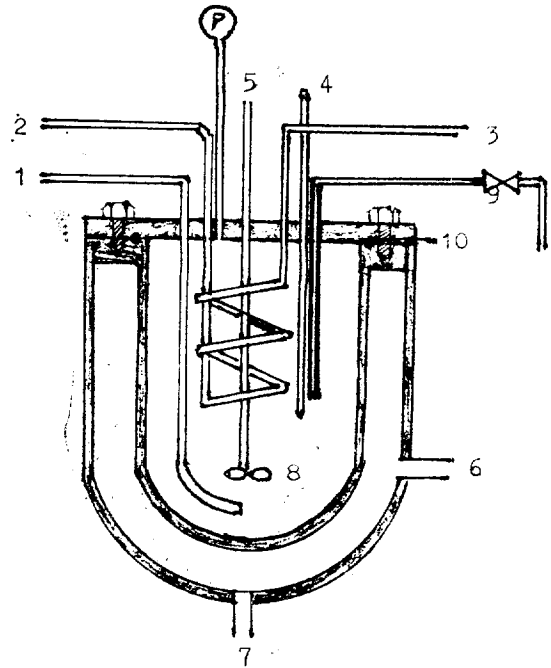


Fig. 1. Thermal Decomposition Equipment



- 1; O₂ inlet
- 2,3; cooling water inlet and outlet
- 4; thermometer
- 5; impeller shaft
- 6; steam inlet
- 7; steam drain
- 8; impeller
- 9; sampling line
- 10; O-ring

Fig. 2. Aqueous Oxidation Equipment

화학반응식을 보면, ^{7,8)} 불균일 반응과 균일반응의 혼합 형태로 나타났다. 불균일반응에서는 교반에 의한 물질전달도 반응에 중요한 인자로 작용되는데, 물질이동 속도식은

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{D_A(C_{AG} - C_A)}{\delta} \quad (3)$$

로 표시된다. 여기서 막두께 δ 가 교반에 대한 변수이다. 교반에 의한 막두께의 관계식은⁹⁾

$$\delta = \left(\frac{\rho D^2 N}{\mu} \right)^a \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^b \quad (4)$$

로 표시된다. 여기에서 a, b는 실험상수이며 D는 impeller의 직경이고 N은 회전속도이다.

그런데 물질이동 계수를 교반마력에 의하여

구하는 방법¹⁰⁾도 있으며 대부분의 실험에 의하여 구하여야 한다.

3. 실험장치 및 방법

사용한 실험장치는 열분해에서는 회분식 반응기를 사용하였으며 Fig. 1과 같은 장치에서는 유동층으로 행하였다. 액상 산화반응은 Fig. 2의 실험장치에서 행하였다.

회분식 열분해 반응은 내경 3/4 in.인 관에 Kanthal 선을 사용하여 가열시켰으며, 그 안에 Stainless Steel boat에 시료를 20 gr 정도 넣어 생성된 황 증기의 증발에 의한 무게 감소에 의하여 반응정도를 측정하였다.

유동화를 이용한 반응의 실험장치는 Fig. 1과 같이 내경 5 cm의 stainless steel pipe에 높이 60 cm인 bed에서 sintered distributor를 사용하였으며, 가열은 Kanthal 선, 용량 2KW를 사용하였다. 이때 사용되는 유동화 가스는 질소를 200°C 정도로 예열시켜 약 4 cm/sec ($U/U_{mf} = 10$)의 공탐속도로 주입시켰다.

액상 산화반응은 Fig. 2와 같은 장치에서 실험하였으며 시료를 60~325 mesh까지 분쇄한 후 각 mesh 별로 분류하여 물과 무게비로써 1:2에서 1:4까지 변화시켜 실험하였으며 이때

황산의 첨가량은 0에서 2.5 g/l까지 변화시켰다. 이때 원하는 시간의 시료 채취는 sampling valve를 통하여 나오는 시료를 분석하였다. 용액중의 Fe^{++} 및 Fe^{+++} 는 EDTA에 의해서 지시약으로 Sulfosalicylic acid에 의하여 측정하였다. 반응이 끝난후 반응기를 황의 용점 이상인 125°C까지 가열하여 15분정도 교반하면 황은 미반응의 pyrrhotite와 결합하여 2~5 mm의 알갱이가 되는데 이 크기는 사용한 시료보다 훨씬 크므로 screening에 의해서 쉽게 분리할 수 있다. 이 알갱이는 CS_2 용액을 사용하여 Soxhlet 장치에서 황만 추출하여 알갱이로 회수되는 황의 회수율을 구할 수 있다.

4. 실험결과 및 고찰

1. Pyrite의 열분해 : 회분식 반응기

(7) 온도의 영향 : 회분식 반응에서의 온도의 영향에 따른 전환율은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 그림에서 600°C 이하에서의 반응의 전환율은 매우 낮으며 650°C 이상에서 부터 반응이 빠른 속도로 진행되었다. 이것은 온도에 따른 황의 평형분해압⁶⁾으로 설명될 수 있는데 600°C에서는 황의 평형분해압이 15 mmHg 정

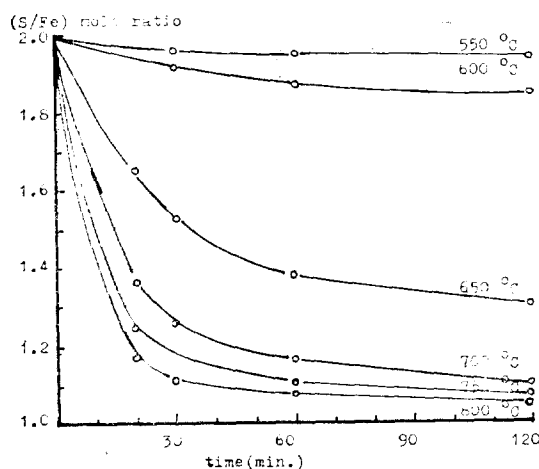


Fig. 3. Temperature effect on thermal decomposition at fixed bed Reactor

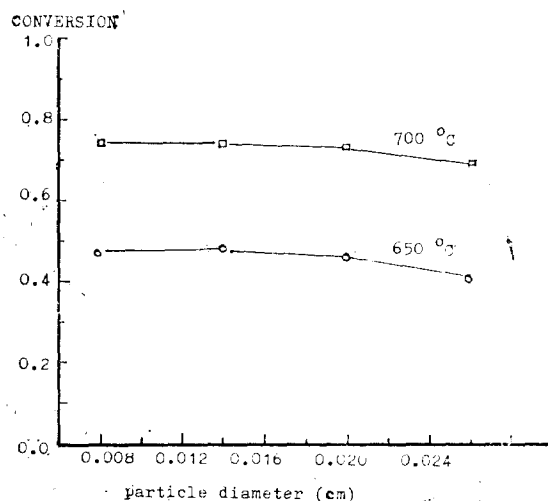


Fig. 4. Effect of particle diameter in Fixed Bed for reaction time 30 min

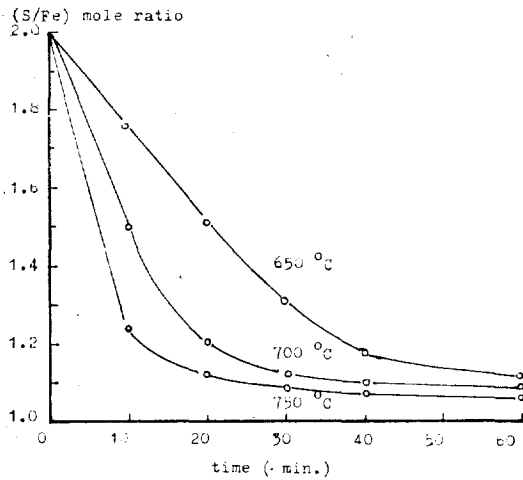


Fig. 5. Temperature effect in fluidized bed Reactor

도인데 비해 650°C에서는 148 mmHg로 약 10 배의 증가를 보여준다. 이때 690°C가 되면 황의 평형분해압이 1기압에 도달하는데 이 온도부터는 온도가 증가하더라도 pyrite의 표면온도는 690°C로 유지될 것으로 생각된다. 그러나 주위의 온도가 계속 증가하게 되면 발생 황의 증기는 부피가 계속 증가하게 되어 생성된 pyrrhotite 층을 더 빨리 확산하여 나갈 것이다.

(나) 잠압의 효과 및 입자크기의 영향: 반응 압력이 전환율에 미치는 영향을 760mm Hg에서 700mm Hg까지 잠압을 시켜서 관찰하였으며 잠압을 함으로써 반응률 및 초기 반응속도의 증가를 가져왔다. 이것은 계의 압력이 낮아지면 상대적으로 같은 온도에서 황의 분해압이 증가함을 나타내기 때문일 것이다.

입자의 크기에 따른 영향은 Fig. 4와 같으며 이는 650°C 및 700°C에서 30 분간 반응시킨 결과이다. 여기에서 입자의 직경이 증가함에 따라 전환율은 다소 감소하지만 입자의 크기가 0.02 cm 보다 작은 때는 거의 반응률에 영향을 미치지 않음을 보여준다. 이것은 열전달 및 황의 물질전달이 입자의 크기가 0.02 cm 보다 작을 때는 거의 영향을 주지 않음을 시사해 준다.

2. Pyrite의 열분해: 유동층 반응기

온도의 영향: 앞서 행한 회분식 반응에서의 온도영향을 고려하여 유동층에서는 650°C, 700°C 및 750°C에서의 반응을 비교하였다.

반응은 빠른 속도로 진행되어 (S/Fe)의 물비가 1.2가 될 때까지 거의 직선적으로 변화하였으며 (S/Fe)의 물비가 1.2보다 작아지면 아주 느린 속도로 진행되었는데 이것은 (S/Fe)_{1.2}가 열에 안정한 pyrrhotite와 비슷한 구조를 갖게 되

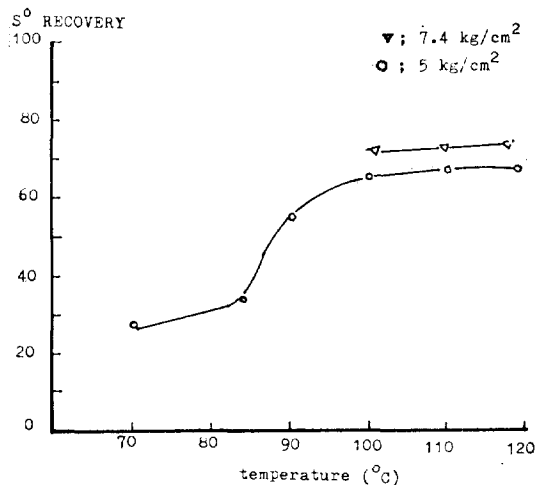


Fig. 6. Temperature effect on sulfur recovery at 500 rpm, reaction time 60 min without H₂SO₄

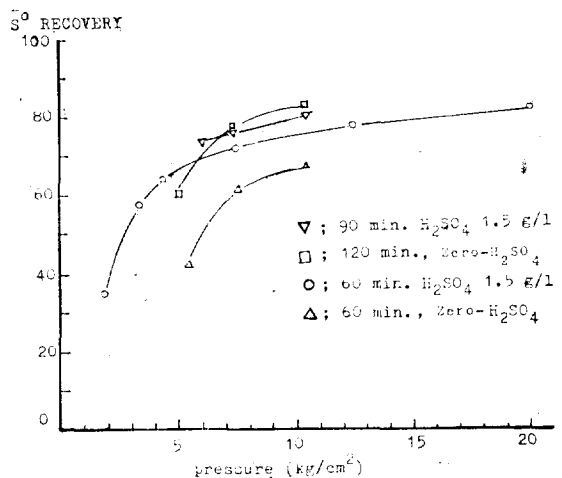


Fig. 7. Pressure effects on sulfur recovery at 112°C, 450rpm

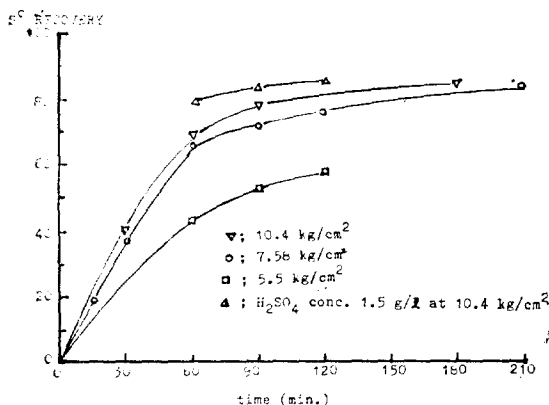


Fig. 8. Effect of reaction time on sulfur recovery
450 rpm at 110°C, without H₂SO₄

기 때문으로 보아진다. Fig. 5의 전환율을 회분식 반응에 의한 전환율인 Fig. 3과 비교해 보면 1시간 정도에서는 거의 일치하지만 30분 이전에서는 유동층에서의 전환율이 더 높다. 이것은 유동층에서는 발생황의 증기가 고정층에서 보다 쉽게 제거되기 때문으로 보아진다.

3. Pyrrhotite의 액상 산화 반응 : Autoclave 반응기

(ㄱ) 온도의 영향 : 온도의 상승은 반응속도 상수를 증가시켜준다. 따라서 온도의 상승에 따라 회수율은 증가되어야 할 것이다. 그러나 Fig. 6에서 보는 바와 같이 온도의 상승에 따라 80°C까지는 별 영향을 보여주지 않고 90°C 정도에서 급격한 변화를 가져왔다. 그 이후 100°C에서 120°C 사이에는 온도에 따른 변화가 거의 없음을 보여준다. 이것은 온도의 증가에 따라 반응속도 상수는 증가하지만 따라서 산소의 용해도도 감소하기 때문일 것이다. 또 pyrrhotite가 물과 혼합할 때 다량의 유리황을 석출하게 되는데 80°C까지는 오직 황이 유리하는 양의 증가에만 기여하는 것으로 보여진다.

(ㄴ) 압력의 영향 : Fig. 7에서와 같이 압력이 증가함에 따라 6 kg/cm²까지는 회수율이 급격히 증가하지만, 압력이 6 kg/cm² 이상에서는

압력의 증가에 따라 황의 회수율은 상대적으로 적었다. 이것은 산소의 용해도가 압력에 따라 증가하지만 6 kg/cm² 이상에서는 확산속도보다는 반응속도가 전체 반응을 지배하기 때문으로 보여진다. 이 때 반응시간의 영향은 그림에서 보듯이 90분동안 반응시킨 것은 60분동안 반응시킨 것보다 황의 회수율이 10~15% 정도 높음을 보여주었다.

(ㄷ) 반응시간에 대한 황의 회수율 : 주어진 압력에서 반응시간이 황의 회수율에 미치는 영향을 Fig. 8에 도시하였다. 그림에서 보듯이 황의 회수율은 반응시간이 60분에 이를때까지는 직선적으로 급격히 증가하였으나 60분 이상에서는 그 증가율이 크지 않음을 알 수 있다. 그 이유는 반응시간 60분 정도 이상이면 pyrrhotite에 의한 반응은 거의 끝나고, 부반응에 의해 생성된 FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, H₂SO₄ 등에 의한 분해반응에 의한 황의 생성이 예상된다.

(ㄹ) 교반에 의한 황의 회수율의 영향 : 교반에 의해서 반응이 진행되는 불균일 반응에서 확산의 속도는 교반속도의 함수이며 용액속의 불정치에 관계되며 (3)식과 (4)식으로 표시될

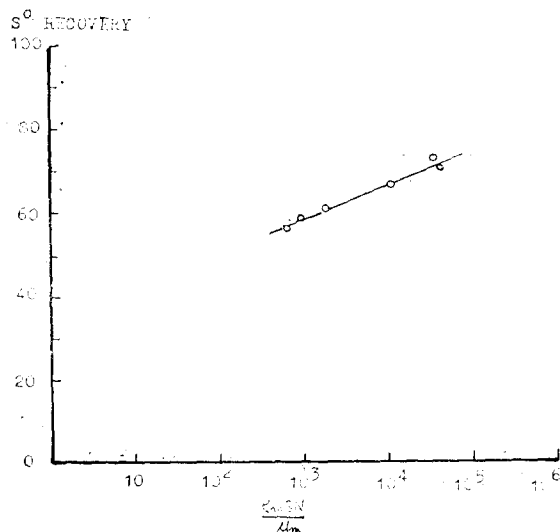


Fig. 9. Empirical relationship between sulfur recovery and dimensionless group. (pressure = 7.46 kg/cm².)

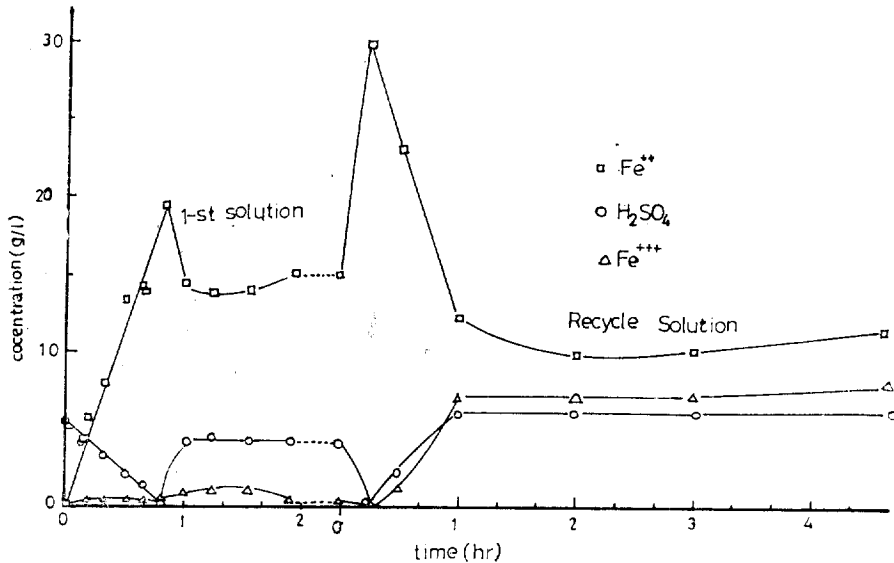


Fig. 10. Concentration change during the aqueous oxidation at 7.5 kg/cm²

수 있다. 그런데 그 제에 입자의 충전량이 변화하면 교반에 영향을 주는 점도 및 밀도가 변화하게 된다. 즉 확산속도 k 에 영향을 주는 교반마력이 달라지게 되는데 여기에서 점도는 입자가 충전되어 있을 때 사용하는 관계식¹⁰⁾을 사용하였다.

$$\mu_m = \frac{1 + 0.5\phi_s}{(1 - \phi_s)^4} \mu_l \quad (5)$$

여기에서 ϕ_s 는 용액중에서 입자의 volume fraction이며 μ_l 은 액체의 점도이다. 상기식 (5)를 (4)식에 대입할 때 Schmidt number는 교반에 영향을 주는 인자가 아니므로 impeller의 직경과 함께 상수로 취급하였으며, 입자의 표면적 “S”를 사용하여 무차원군 ($\rho_m SN / \mu_m$)에 대수치를 취하여 황의 회수율과 도시한 것은 Fig. 9와 같이 직선적으로 잘 표시되었다. 이러한 상관관계를 좀더 넓은 영역에서 더 많은 실험이 진행되어야 할 것이다.

(□) 시간에 따른 용액의 농도변화: Fig. 10은 시간에 따라 시료를 분석한 Fe²⁺, Fe³⁺ 및 H₂SO₄의 농도이다. 여기에서 이 반응의 mechanism을 다음과 같이 추정할 수 있을

것이다.

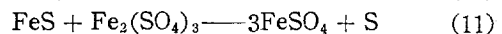
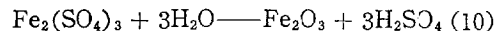
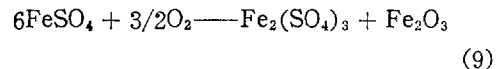
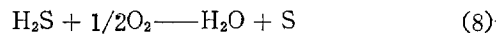
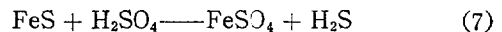
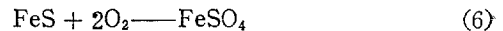


Fig. 10에서 Fe²⁺ 이온의 농도증가는 반응 (6)식과 (7)식이 진행됨을 보여준다. 이때 Fe³⁺ 이온 및 H₂SO₄의 농도도 감소함을 볼 수 있는데 이것은 (10)식에 의한 황산의 생성은 (7)식에 의하여 계속 소모되며 (11)식도 병행하여 일어나는 것으로 추측된다.

어느 정도의 Pyrrhotite가 소모되면 Fe²⁺ 이온의 증가보다는 Fe³⁺ 이온의 소모가 더 많아 되어 Fe²⁺ 이온의 농도는 그림에서 보듯이 급격히 감소하게 된다. 이에 따라 Fe³⁺ 및 H₂SO₄의 농도가 증가하게 된다. 이때 한번 반응시킨 황산용액을 다시 FeS와 반응시켰을 때 (recycle 용액), 즉 초기 황산의 양이 소량 첨가되어 있을 때는 peak가 나타나는 시간이

15 분 정도에서 나타났으며 peak 의 높이도 훨씬 더 높았다. 이것은 초기의 황산의 양이 반응속도 및 황의 회수율에 영향을 주는 것으로 해석되며, recycle 용액을 사용하면 Fe^{++} , H_2SO_4 , Fe^{+++} 로 회수되는 pyrrhotite 양을 줄여줄 수 있게 된다.

국내에 현존하는 황의 함량이 많은 황화철 (pyrite 와 pyrrhotite) 을 이용한 공정의 경제성은 자본 회수율이 17.6%이며 자본 회수기간은 3.8년으로 경제성이 높다.¹¹⁾

5. 결 론

1. 유동층을 사용한 열분해 반응에서는 pyrite 를 700~750°C에서 30 분 동안 반응시키면 액상 산화반응에서 사용할 수 있는 pyrrhotite 를 얻을 수 있다.
2. pyrite 의 고정층에서 열분해 반응은 감압에 의해서 반응온도를 낮출 수 있었다.
3. 고순도의 황이 열분해반응과 액상 산화 반응에서의 알갱이는 hot filtration 이나 extraction 방법으로 쉽게 얻을 수 있었다.

Nomenclature

- A Surface area
 a experimental constant
 b experimental constant
 C_A concentration of A component
 $C_{A\theta}$ concentration of A component in bulk
 D diffusivity
 D impeller diameter
 N rotational speed
 N_A rate of transfer of A component
 S surface area of particle
 U superficial gas velocity
 U_{mf} minimum fluidizing velocity

Greek letter

- δ film thickness

- μ, μ viscosity of liquid
 μ_m viscosity of liquid-solid suspension
 ρ density
 ϕ_s volume fraction of solids

REFERENCES

1. M.E.D. Raymont, CIM Bulletin, November (1972), 49.
2. P.T. Comiskey, L.B. Gittinger, L.F. Good, F.L. Jackson, L.A. Nelson, and T.K. Wiewiorowski, "in Encyclopedia of Chemical Technology," 2nd Ed., N. Y., (1950).
3. G.O. Argall, World Mining, 42, March (1967), 18.
4. B.K. Shibler and M.W. Howey, U.S. Bureau of Mines information circular 8076, (1962).
5. A.W. Coats and C.Germain, Can. Metal. Quart. 11, 3, (1962), 535
6. V.G. Shkodine, D.N. Absher, A.K. Kobzhsov, V.P. Malyshev and R.F. Mangutova, J. Thermal Analysis, 13, (1978), 13.
7. K.W. Downes and R.W. Bruce, Can. Min. & Met., March (1955), 127.
8. W. Kunda, B. Rudyk and V.N. Mackiw, CIM Bulletin, July, (1968), 819.
9. Z.Sterback and P.Tausk, "Mixing in the Chemical Industry," Pergamon Press, N. Y. (1965).
10. R.H. Perry and C.H. Chilton, "Chemical Engineers Handbook" 5th ed., McGraw Hill, N.Y. (1973).
11. G.T. Jin and H.M. Ahn, M.S. Thesis, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea (1980).
12. R.G. Bautista, "Advances in Chemical Engineering," Vol. 9, Academic Press, N.Y. (1974).