

黄化鐵精鑛의 活用研究

I. 黄化鐵 精鑛의 塩素化反應

池寬俊 · 李熙哲

仁荷大學校 工科學 化學工學科

(1984년 2월 20일 접수, 1984년 9월 12일 채택)

Studies on the Utilization of Iron Sulfide Ore Concentrate

I. Chlorination of Iron Sulfide Ore Concentrate

Gowan-Joon Gee and Hee-Cheol Lee

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Inha University, Incheon 160, Korea*

(Received 20 February 1984; accepted 12 September 1984)

요 약

본 연구에서는 동, 아연광의 부선 테일링을 재부선하여 얻은 황화철 정광의 활용을 위해 이것을 염소화하여 고순도의 염화제이철을 얻고자 하였다. 염화제이철을 산화시켜 자성용 산화철을 얻는 것이 최종목적이었다. 이번 연구에서는 시료의 염소화반응을 알기 위하여 열중량분석 결과를 검토하였고, 이것에서 얻은 결과에 의해 350°C에서 시료를 염소화할 때 수율은 95%이었고 염화제이철은 높은 순도의 것을 얻을 수 있었다.

Abstract - Utilization of iron sulfide concentrate which was obtained from floatation tailing of copper and zinc ore by refloatation has been studied. To obtain high purity of iron chloride, chlorination of the concentrate was proceeded and the product was separated from other chlorides. The ultimate purpose of this study was to make magnetic iron oxide by oxidation of pure iron (III) chloride. The chlorination of the sample was examined by means of thermogravimetry, and the purity of iron (III) chloride was high. From the results, the optimum temperature of reaction was 350°C and the yield of iron (III) chloride was 95% by weight.

1. 서 론

동, 아연광의 부선 테일링을 재부선하여 얻은 황화철 정광의 활용을 위하여 이것을 염소화하여 분리하므로 고순도의 염화철을 얻고자 한다. 황화철을 원료로 택한 것은 부선시 이미 ~150mesh의

입도로 된 분말인 것도 그 이유의 하나이다. 이 실험의 최종목적은 고순도의 염화철을 산화물로 만들어 자성용 산화철을 얻는데에 있다. 이 일련의 실험 연구의 일부인 염소화반응[1~12]에 관한 것을 여기에 보고한다. 먼저 반응온도에 의한 변화를 확인하기 위하여 열중량분석을 하였으며,

Table 1. Chemical analysis of mineral samples.

composition, wt, % minerals	Fe	Pb	Zn	Ni	S	SiO ₂
Sample	42.80	0.30	0.33	—	38.	15.52
Pyrite*	43.98	—	—	—	49.	0.66
Pyrrhotite*	56.05	—	—	0.06	36.	0.26

*Ref. 8

다음에 가능한 최적온도에서의 반응에 대해 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 영풍광업의 동, 아연 광의 부선 테일링에 함유된 황화철을 재부선 농축한 ~150mesh의 분말을 110℃에서 48시간 건조시킨 후 사용하였다. 이 시료의 화학분석치와 순수한 pyrite, pyrrhotite의 분석치를 비교하기 위하여 보문[8]에서 인용한 것을 Table 1에 같이 실었다.

이 시료의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 1과 같고 이것을 이루고 있는 광물은 pyrite와 pyrrhotite로 되어 있음을 알 수 있다. 비교실험을 위해 사용한 철분은 일급시약이고, 염소와 질소가스는 시판용을 사용하였다.

2-2. 실험장치

본 실험에서 사용한 열중량분석장치는 Cahn-electro-balance Model RG 2000이며, 반응기는 직경 22mm, 길이 500mm의 석영관이다. 이 속에 시료 300mg을 직경 13mm인 석영용기에 담아 백금선으로

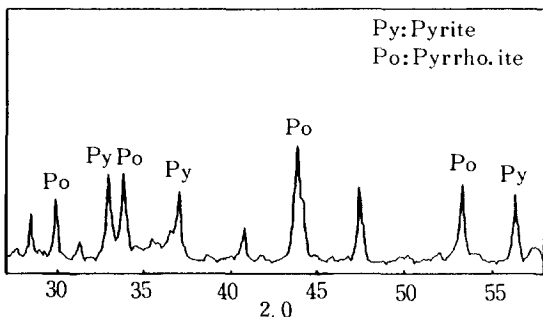


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the sample.

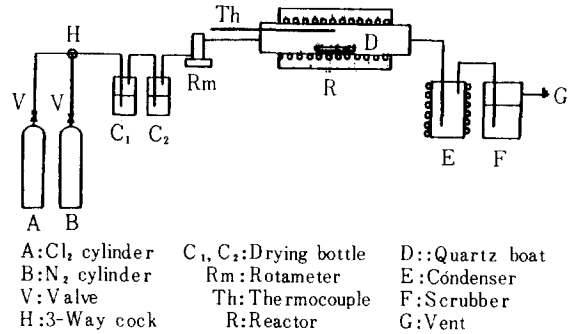


Fig. 2. Experimental apparatus.

electro-balance에 매어달고, 진한황산과 염화칼슘을 통과시켜 건조한 염소가스를 100ml/min의 유속으로 넣어 주었다. 또한 건조한 질소가스는 중량 변화에 영향을 미치지 않도록 예비실험을 통해 400ml/min로 유입시켰고, balance의 부식을 막기 위해 염소가스가 상부로 올라가지 못하도록 위에서 질소가스를 넣어 주었다. 승온속도는 temperature programmer로서 10℃/min로 조절하고 온도측정은 Chromel-Alumel 열전대를 사용하였다. 반응기로부터 나오는 폐가스는 흡수장치에서 처리하였다. 실제로 염화철을 얻기 위한 실험장치는 Fig. 2와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

여기서 사용한 황화철 시료의 염소화반응에서 Table 1의 분석 결과를 보고 예측할 수 있는 생성물은 FeCl₃, PbCl₂, ZnCl₂, SnCl₂ 등 여러가지이다. 문헌[13]에서 보면 FeCl₃의 bp가 315℃이고 Pb, Zn의 염화물은 각각 954℃, 732℃이며 S₂Cl₂는 138℃이다. 그러므로 320~350℃에서 염소화반응을 시키면 FeCl₃만을 분리해 낼 수 있으리라고 생각된다. 그래서 이 시료의 염소화반응을 TGA 장치에서 우선 실험한 결과가 Fig. 3이다. Fig. 3에서 pyrrhotite와 pyrite의 결과는 문헌[8]에서 인용한 것이고, 이 실험의 시료와 순철에 관한 것은 직접 실험에 의해 얻은 결과이다. X-선 회절에서 확인한 바와 같이 이시료는 pyrite와 pyrrhotite의 혼합물이었고 TGA 곡선에서도 그러함을 보이고 있다. 세가지 pattern이 다같이 100℃까지는 무게가 증가하고 다음에 약간 감소하다가 125℃ 경에서 다시 무게가 증가하고 250℃로부터 계속 감량

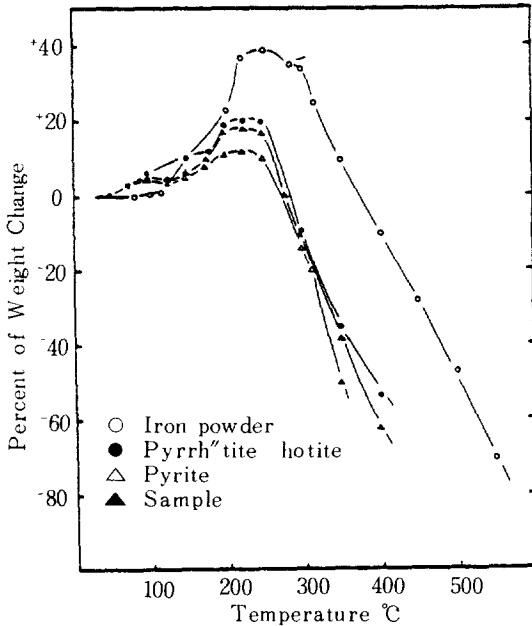
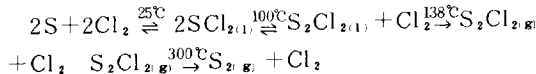


Fig. 3. TGA curves of iron powder, pyrrhotite, pyrite, and sample in chlorine atmosphere.

이 됨을 보이고 있다. Titi-Manyaka와 Iwasaki [7]의 보문에 의하면 황과 염소의 반응은 다음과 같다.



TGA 곡선의 첫 증량은 액상의 이염화황의 생성으로 볼 수 있으며 100°C 이후의 무게감소는 일염화황으로 되어 기화하는 것으로 생각된다. 그 후에는 다시 무게가 증가하는데 이것은 황화철이 염소화되므로 증가되는 것으로 생각된다. Wilson과 Gregory [14]의 보문에 의하면 $2FeCl_{3(s)} \rightleftharpoons 2FeCl_{2(s)} + Cl_{2(g)}$ 의 평형이 160~210°C에서 Schaffer와 Oehler에 의해 실험된 것을 볼 수 있다.

250°C 이후의 무게감소는 일염화황의 기화로 생각된다. 그러므로 300°C 이하에서 포함되어 있는 약 38%의 황이 모두 기화되어 반응기 밖으로 나간 것으로 생각된다. 그리고 염화제이철의 b.p 이후의 무게감소는 생성된 염화제이철의 기화 때문인 것으로 해석되며 무게감량으로 철성분이 모두 반응하여 반응기 밖으로 나가는 것으로 생각된다. 그러므로 염화제이철을 얻기 위한 최적온도는 에너지 절약면에서 약 350°C가 적당한 것으로 생각된다.

TGA pattern의 속도론적 해석을 위해 Coat

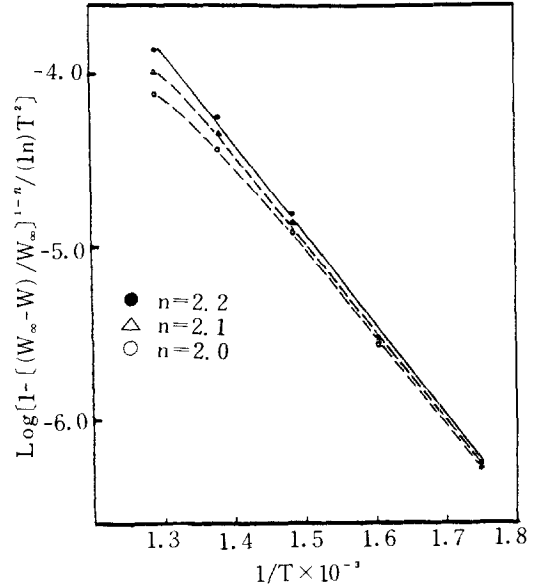


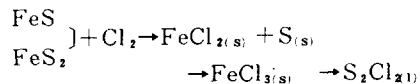
Fig. 4. $\log\{1 - [(W_\infty - W)/W_\infty]^{1-n} / (1-n)T^2\}$ vs. $1/T$ (by Coats and Redfern method)

Redfern [15]이 제안한 다음의 식, 즉

$$\frac{\log\{1 - \frac{W_\infty - W}{W_\infty}\}^{1-n}}{(1-n)T^2} = \log \frac{ZR}{\phi E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] - \frac{E_a}{2303R} \cdot \frac{1}{T}$$

에 의해 반응차수를 여러가지로 가정하여 plot한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보면 반응차수가 2.2일때 직선에 가장 가깝고 이것으로부터 활성화 에너지를 구해 본 결과 23.9kcal/mole임을 알았다.

보문 [7]에서와 같이 황화철의 염소화반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



생성물 중에서 염화제이철만을 분리하기 위해 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다. 이 실험에서는 시료의 무게를 1000mg, 염소가스의 유속은 2.0ml/min으로 하고, 이상과 같은 근거로 반응기의 온도를 350°C로 하고, 응축기의 온도는 150~170°C로 유지하면서 15분동안 반응시켜 염화제이철을 분리하였다. 350°C의 온도에서는 b.p가 높은 $PbCl_2$, $ZnCl_2$ 와 같은 물질은 기화되지 못하고 염화제이철과 일염화황이 기화되며, 응축기에서는 염화제이철만이 포집되고 응축기의 온도보다 b.p가 낮은 기상 생성

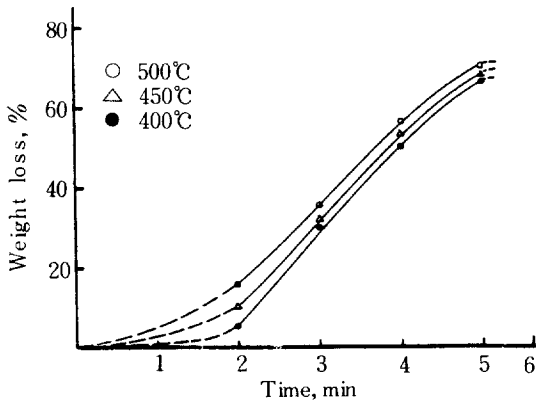


Fig. 5. Effect of temperature on TGA-curve of the sample in chlorine atmosphere.

물은 배기관을 통해 응축기를 떠나게 되므로 순수한 염화제이철만을 얻을 수 있었다. 이 실험에서 시료중에 포함되어 있는 철성분과 응축기에서 포집된 염화철중의 철성분과를 비교해 본 결과 수율이 약 95%로 나타났다. 응축기에서 포집된 염화제이철에 대한 불순물의 존재여부를 조사하기 위하여 A.A로서 분석한 결과 Pb, Zn등은 검출되지 않았고 습식분석에 의해 황화물의 존재를 조사해 본 결과 역시 나타나지 않았으므로 고순도의 염화제이철임을 알 수 있었다. 반응후의 잔유물을 분석해 본 결과 SiO_2 는 시료에 대해 15%로 거의 그대로 남아 있었고 Fe는 2.2%정도 남아 있었다.

온도에 따른 영향을 보기 위해 400°C, 450°C, 500°C에서의 시간에 대한 무게변화를 측정 한 결과는 Fig. 5와 같고, 이 그림에서 보면 온도변화에 대한 수율의 변화는 크지 않음을 알 수 있다. 또한 황화물이 전혀 섞여 있지 않는 온도이며 염화제2철이 기상이 되는 최저온도는 염화제2철의 b.p인 315°C이다. 이런 양면에서 생각하여 불매 반응기 온도 조정을 고려하여 350°C로 유지함이 경제적으로 생각된다.

4. 결 론

1. 황화철의 염소화반응의 반응차수는 2.2 이고 활성화에너지는 23.9kcal/mole임을 알았다.
2. 이 반응은 에너지 절약면에서 반응기 온도의 조정을 생각할 때 반응기의 온도를 350°C로 유지하는 것이 좋은 것으로 생각된다.

3. 이 반응에서 고순도의 염화제이철을 얻을 수 있었으며 이때의 수율은 95%이었다.

NOMENCLATURE

- Ea : Activat
Ea : Activation energy (kcal/mole)
n : Reaction order
R : Ideal gas constant (cal/mole.k)
T : Absolute temperature (k)
W : Total weight loss up to a certain time
W : Maximum weight loss
Z : Frequency factor
 ϕ : Heating rate (deg/min)

REFERENCES

1. Parsons, H.W. : CIM Bull., March, 196 (1978).
2. Craigen, W.J.S., Ritcey, G.M. and Lucas, B.H.: CIM Bull., April, 70(1975).
3. Henderson, A.W. : J. Metals, February, 155 (1964).
4. Nair, K.U., Bose, D.K. and Gupta, C.K.: Min. Eng., March, 291 (1978).
5. Olsen, R.S., Yee, D.H., Hundley, G.L., Mussler, R.E. and Block, F.E.: Trans. SME-AIME, **254**, 301 (1973).
6. Ingraham, T.R. and Parsons, H.W. : Can. Met. Quart., **8**, 291 (1969).
7. Titi-Manyaka, R. and Iwasaki, I. : Trans. SME-AIME, **260**, 282 (1976).
8. Titi-Manyaka, R. and Iwasaki, I. : Trans. SME-AIME, **254**, 37 (1973).
9. Gerlach, J.K. and Pawlek, F.E. : Trans. TMS-AIME, **239**, 1557 (1967).
10. Pilgrim, R.F. and Ingraham, T.R. : Can. Met. Quart., **6**, 333 (1967).
11. Pilgram, R.F. and Ingraham, T.R.: Can. Met. Quart., **6**, 39 (1967).
12. Yazawa, A. and Kameda, M. : Can. Met.

- Quart., **6**, 263 (1967).
13. Robert H. Perry and Cecil H. Chilton: "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., McGraw-Hill, (1973).
14. Wilson, L.E. and Gregory, N.W.: J. Phys. Chem., **62**, 433 (1958).
15. Coats, A.W. and Redfern, J.P.: J. Polymer Sci., **3**, 917 (1965).