

## 염화암모늄에 의한 황화철의 염소화 반응(I)

엄명현·이철태

단국대학교 공과대학 화학공학과  
(1988년 3월 11일 접수, 1988년 5월 14일 채택)

## Chlorination of Iron Sulfide with Ammonium Chloride(I)

Myeong-Heon Um and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.  
(Received 11 March 1988; accepted 14 May 1988)

### 요 약

황화철의 활용방안 및 염화암모늄을 새로운 염소원으로서의 사용가능성을 조사하기 위하여  $N_2$  기류하에서 염화암모늄에 의한 황화철의 염소화반응을 시도하였다.

황화철은 염화암모늄에 의해  $FeCl_2$ 로 염소화되었으며 반응온도  $375^\circ C$ , 반응시간 1hr, 염화암모늄의 양은 mole ratio 9.0,  $N_2$  가스의 유량  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건하에서 그 전환율은 97.2%로서 염화암모늄은 효과적인 염소화제였다.

**Abstract**—The chlorination of iron sulfide with  $NH_4Cl$  was thermodynamically and experimentally investigated in order to find the possibility of  $NH_4Cl$  being an alternative chlorine source and the new process for the beneficiation of iron sulfide.

Iron sulfide was converted to  $FeCl_2$  in this chlorination and  $NH_4Cl$  was a good chlorine source.

The optimum conditions for this chlorination were that reaction temperature  $375^\circ C$ , reaction time 1hr,  $NH_4Cl$  mole ratio to iron sulfide 9.0 and  $N_2$  flow rate  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (reactor size: ID = 3.0 cm).

Under above mentioned conditions, the conversion of iron sulfide to  $FeCl_2$  was 97.2%.

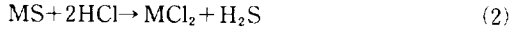
### 1. 서 론

황화광을 대상으로 하는 기존의 야금공정은 일차적으로 광물의 roasting공정을 거친다. 이 roasting과정에서 막대한 양의  $SO_2$  가스를 발생시키므로 이로 인한 대기공해는 심각한 실정이며 또한 이  $SO_2$ 를 이용하여 황산을 부산물로 생산하고는 있으나 세계의 황산시장은 공급과잉상태에 있어 황산저장능력의 부족으로 부득이 조업을 중단해야 하는 사태에 이르는 경우도 있다[1, 2]. 우리 국내의 경우도 다량의 황화광이 부존되어 있으며 특히 철광석 자원중 황철광은 철광석 매장량의

10%정도로 추산되는 막대한 양이나 황 및 철의 자원 그 어느쪽으로도 이용되지 못한 채 방치되고 있는 형편 [3, 4]이어서 이들에 대한 활용방안은 중요한 과제이다.

이러한 까닭에 황화광중의 황분을  $SO_2$ 의 형태로 전 화시키지 않고 원소상태의 황으로 얻을 수 있는 방법을 생각해 되었으며 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다. 이에따라 황화광을 직접 침출하는 방법[5, 6] 등이 연구되었으나 아직은 새로운 공정이 확립되지 못한 상태이며 그중 적절한 것으로 제안된 것이 염소화공정 이다[7-9].

즉,



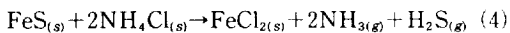
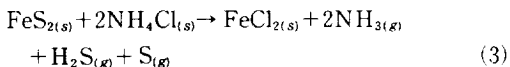
로 되어 황화광중의 황분을 원소상황 또는 쉽게 원소상 황을 얻을 수 있는  $\text{H}_2\text{S}$ 의 형태로 전화시키는 방법이다. 그러나 아직은 이 염소화에 사용하는  $\text{Cl}_2$  및  $\text{HCl}$  가스의 경제성 및 안정성의 문제로 공업화가 이루어지지 못하고 있으며 이를 위해서는 값싸고 취급이 용이한 염소원의 개발이 뒤따라야 하는 것이다.

이러한 실정과는 달리 염안 soda process에서 다량 부산되는 염화암모늄은 종래 질소비료로서 사용되어 왔으나 생리적 산성으로 인해 비료로서의 사용이 기피되어졌으며 부가가치가 낮아 soda ash의 생산원가에 도움을 주지 못하고 있어 염화암모늄 모액이 바다에 방류되는 등 많은 양의 염소원이 손실되고 있다[10, 11]. 그러므로 염화암모늄의 새로운 용도개발은 이 분야 산업의 활성화를 위한 또 하나의 당면과제이다.

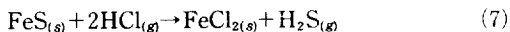
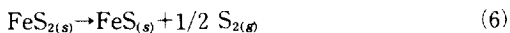
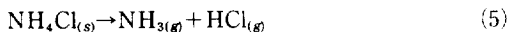
따라서 본 연구에서는 국내부존의 미활용 자원인 황화철의 활용방안 및 염화암모늄의 새로운 용도개발 측면에서 염화암모늄을 염소화제로 사용하는 황화철의 염소화반응을 시도하였으며 아울러 황화광을 대상으로 하는 새로운 금속추출공정에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 황화철의 염소화가능성

황화철( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ )과 염화암모늄의 총괄반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.

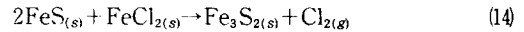
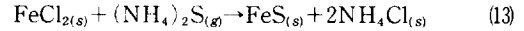
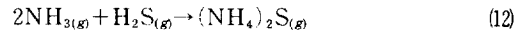
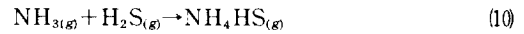
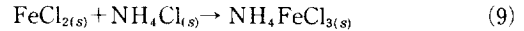
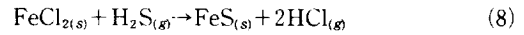


그러나 고상의 황화철과 고상의 염화암모늄의 반응은 기대하기 어려우므로 이들 반응은 모두  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 이 가열분해되어  $\text{NH}_{3(g)}$ 와  $\text{HCl}_{(g)}$ 로 되고  $\text{HCl}_{(g)}$ 만이 황화철과 반응하고  $\text{NH}_{3(g)}$ 는 반응하지 않고 남는 것으로 가정한다면 위 총괄반응은 다음과 같은 단계반응으로 나누어 볼 수 있다.



그러나  $\text{HCl}_{(g)}$ 만에 의해 염소화반응이 진행되는 경우는 (7)의 경우로 고려될 수 있겠으나 염화암모늄의 분해에 의한  $\text{NH}_{3(g)}$ 의 존재하에서의 염소화반응은  $\text{HCl}_{(g)}$ 만에 의한 염소화반응과 비교하여 그 반응기구 및 반응성은

다른 것으로 사료되며 아울러 생성된 철염화물과  $\text{NH}_{3(g)}$  및  $\text{H}_2\text{S}$  그리고 미반응된 황화철과의 반응 등으로 다음의 (8) - (14)와 같은 부반응도 일어날 수 있다.



이상의 반응중 (8), (11), (13), (14)의 반응은 원하는 생성물인 철염화물( $\text{FeCl}_2$ )의 생성을 저하시키는 반응들이며 (11)의 반응은 ammoniate를 형성하는 반응으로 발열반응이며  $280 \sim 400^\circ\text{C}$ 에서 유리하게 일어나는 것으로 알려져 있다[12, 13]. 이 ammoniate는  $\text{NH}_3$ 기류 중에서 매우 안정되고 물에 불용성인 물질[14]로서 이들의 생성은 전화율을 낮게 할 수 있다. 그러나 (9)의 반응에서 생성되는 ammonium iron chloride는 물에 용해되는 물질이므로 물에 녹는 철분을 정량하는 방법으로 전화율을 결정하는 경우에는 전화율에 아무런 영향을 미치지 않으며 이 또한  $400^\circ\text{C}$  정도에서 이들의 생성이 충분히 가능하다. 그리고 (10), (12)반응은  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 기체가 존재하는 경우 충분히 가능하며 쉽게 이루어지는 반응이지만 이 반응은  $10^\circ\text{C}$  이하[15]의 극히 낮은 온도에서 이루어지므로 염화암모늄이 분해되는  $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 의 조건에서는 기대하기 어려울 것으로 사료된다.

Fig. 1은 반응 (3), (4), (5), (7), (8)의 반응들에 대한 표준자유에너지 변화[16-18]를 온도에 따라 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 보면 황화철과 염화암모늄의 총괄반응 [(3), (4)]에서  $\text{FeS}_2$ 는 약  $600^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{FeS}$ 는  $412^\circ\text{C}$  이상에서 각각 염화암모늄에 의해 염소화되어 철염화물의 생성이 가능한 것으로 나타나지만  $\text{FeS}$ 의  $\text{HCl}$ 만에 의한 염소화[반응 (7)]는 상온에서도 철염화물의 생성이 가능함을 알 수 있다. 이는 염화암모늄이 분해되어  $\text{HCl}_{(g)}$ 만 생성되면  $\text{FeS}$ 의 염화암모늄에 의한 염소화는 총괄반응의 경우 [(3), (4)]인  $600^\circ\text{C}$  [(3)반응] 또는  $412^\circ\text{C}$  [(4)반응] 이상의 조건이 아니라도 충분히 가능함을 나타내는 것이다.

또한  $\text{FeS}$ 의  $\text{HCl}$ 에 의한 염소화[(7)반응]와  $\text{FeCl}_2$ 의  $\text{H}_2\text{S}$ 에 의한 황화반응[(8)반응]은 두 반응이 서로

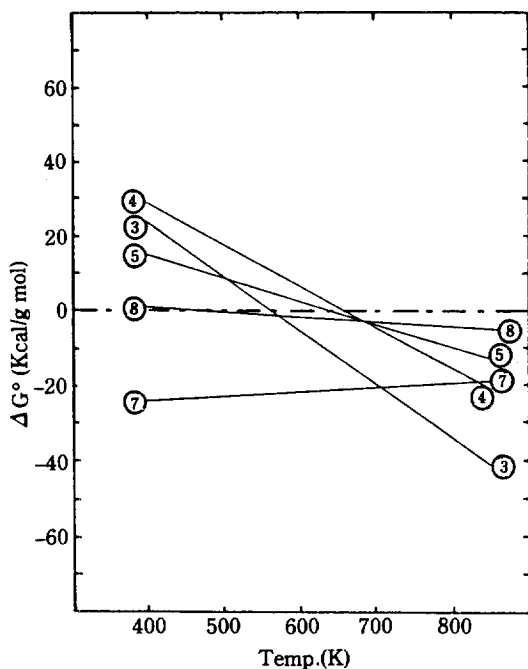


Fig. 1. Standard free energy changes for the reactions between iron sulfides and  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

가역적 상태에 있다. 그러나 Fig. 1에 나타난 바와 같이  $\text{FeCl}_2$ 의 황화반응은 고온일수록 유리함을 알 수 있다. 그러므로 본 반응계에서 지나친 고온은 황화철의 염소화에 오히려 적합치 못할 것으로 사료된다.

### 3. 시료 및 실험

#### 3-1. 시료

본 실험에 사용한 시료 황화철은 Fe가 53.02%, S가 29.54%인 시판용 1급 시약으로서 비양론적 화학식으로  $\text{Fe}_{1.03}\text{S}$ 로 표현될 수 있다. 이것을 ball mill로 분쇄하여 -200 mesh의 것을 시료로 사용하였으며 이의 입도분포는 Table 1에 나타난 바와 같다. 그리고 시료 염화암모늄은 시판용 특급시약이며 carrier gas인 질소가스도 시판용으로 그 순도는 99.9%이다.

#### 3-2. 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 2에 나타난 바와 같이

Table 1. Sieve analysis of sample ore.

mesh	200/270	270/325	325/400	-400	Total
%	43.9	27.2	16.0	14.9	100

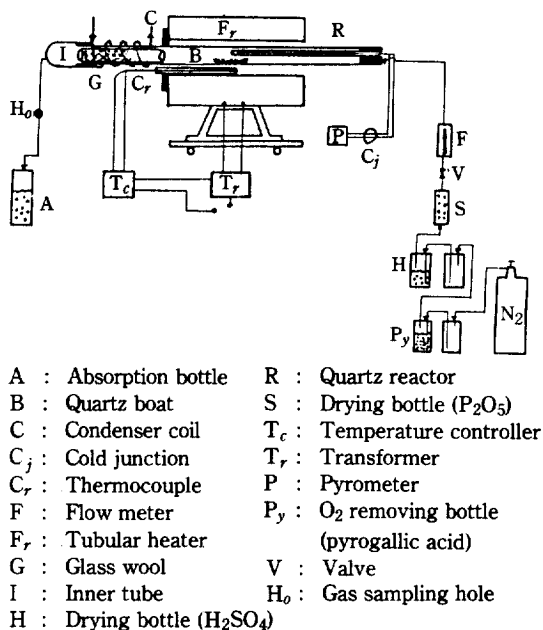


Fig. 2. Schematic flow diagram.

반응관은 내경이 3.0cm, 길이 100cm인 투명한 quartz tube로 관상로의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하고 반응시료는 quartz boat(가로 9.2cm, 세로 1.9cm, 높이 0.8cm)에 담아 관내의 소정위치에 올 수 있도록 하였다. 반응관의 출구부분에는 반응관에 맞는 pyrex로 된 inner tube(내경 2.4cm, 길이 3.0cm)를 삽입하고 이 inner tube 내부를 glass wool로 packing시켜 반응생성물(철염화물)이 흡수병으로 흘러나가지 못하게 하였고 반응관 바깥쪽에 구리관으로 cooling coil을 감아 냉각수를 통과시켜 반응생성물의 냉각 효과를 기하였다.

#### 3-3. 실험방법 및 분석

시약 황화철과 염화암모늄을 각각 일정량씩 취하여 잘 혼합하고 이 혼합물을 quartz boat에 담아 반응관 속의 정해진 위치에 집어넣고 질소가스로 충분히 공기를 치환시킨 다음 질소가스의 유량을 일정하게 유지시키면서 소정온도에서 소정시간 반응시킨다. 반응이 종료되면 재빨리 boat가 위치한 반응관 중심부를 로의 가열부 밖으로 움직여 급냉시키고 질소가스유량을 증가시켜 암모니아 가스가 반응관내에서 완전히 purge되도록 한 후 boat 부분의 온도가 실온까지 냉각된 다음 온수로 boat, inner tube 및 반응관 내부를 세척한다.

또한 전체용액을 glass filter(G-4)로 여과하고 그 여액중 Fe 양을 정량하여 전화율을 구한다. 여기서 전화율(%)은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{전화율(\%)} = \frac{\text{철염화물로 전화된 Fe 양}}{\text{황화철중 total Fe 양}} \times 100$$

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 전체적인 경향성

#### 4-1-1. 전화율

Fig. 3은 염화암모늄의 양을 mole ratio로서 6.0에서 10.0까지 변화시키고 또 반응온도를 325°C부터 425°C까지 변화시키면서 이들 두 변수가 반응전화율에 미치는 영향을 조사한 것이다.

먼저 염화암모늄의 양에 따른 영향을 보면 염화암모늄의 mole ratio가 증가함에 따라 전화율이 증가되나 일정 mole ratio 이상의 염화암모늄이 존재하는 경우 오히려 전화율이 감소된 결과를 나타내었다. 그리고 이와같은 경향은 반응온도의 경우에서도 유사한 것으로서 반응온도가 증가함에 따라 반응전화율이 증가하여 반응 온도 375°C에서 최고 전화율에 이르며 그 이상의 온도에서는 375°C에서 얻어진 최고전화율에 이르지 못하는 경향을 나타내고 있다. 이상의 결과로 볼 때

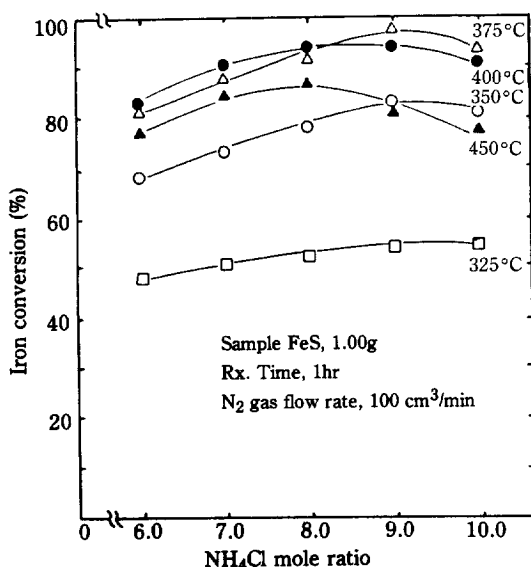


Fig. 3. Effect of NH<sub>4</sub>Cl mole ratio to the iron sulfide and reaction temperature for the iron conversion.

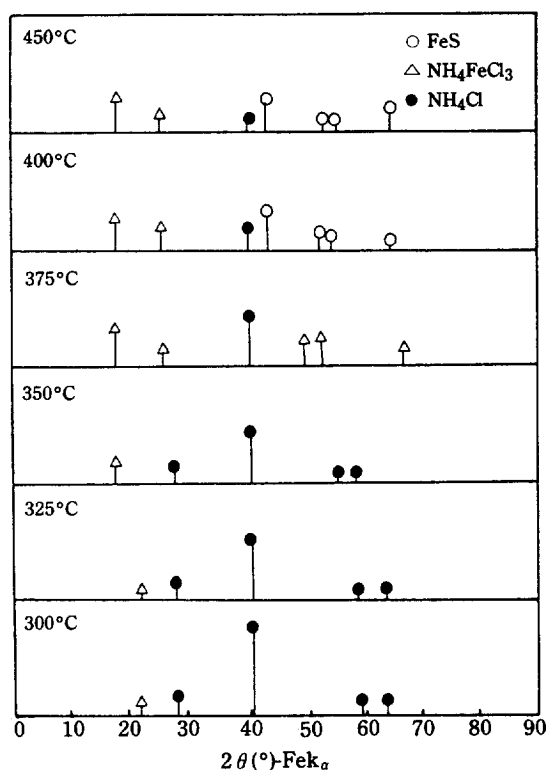


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the chlorinated iron sulfide at the various temperatures.

FeS-NH<sub>4</sub>Cl의 반응계에서는 반응온도 및 염화암모늄의 양이 증가할수록 황화철의 염소화에 유리하겠으나 일정조건 이상의 경우에는 오히려 반응평형에 불리한 영향을 미치고 있으므로 적정범위내의 염화암모늄의 양, 반응온도의 조건이 필요함을 알 수 있었으며 이러한 경향성의 원인은 추후 설명코자 한다.

#### 4-1-2. 고체 반응생성물의 형태

Fig. 4는 앞서 Fig. 3의 전화율 결과를 기준으로 염화암모늄의 mole ratio를 9.0으로 한 조건하에서 반응 시간 1hr에서 온도변화에 따라 얻어진 고체 생성물의 X-선회절분석 결과이다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 고체 반응생성물은 FeCl<sub>2</sub>와 NH<sub>4</sub>Cl의 복염형태인 NH<sub>4</sub>FeCl<sub>3</sub>임을 알 수 있었다. 이 NH<sub>4</sub>FeCl<sub>3</sub>는 NH<sub>4</sub>Cl과 FeCl<sub>2</sub>가 다음의 반응 (9)에 의해 생성되는 물질[19]이다.



따라서 본 반응생성물이 NH<sub>4</sub>FeCl<sub>3</sub>로 존재한다는 것은 황화철의 염소화에서 그 일차적인 고체 생성물의 형

태는  $\text{FeCl}_2$ 이며 이  $\text{FeCl}_2$ 가 잔존하는 염화암모늄과 반응하여  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$ 로 전화됨을 나타낸다. 이러한  $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$ 의 회절선은 온도가 높아짐에 따라 더욱 뚜렷히 나타났으며 반응온도  $375^\circ\text{C}$ 에서 단지 철염화물형태의 회절선만이 확인되었다. 그러나 반응온도  $400^\circ\text{C}$  이상에서는  $375^\circ\text{C}$  경우에 나타나지 않았던 황화철의 회절선이 나타났다. 이러한 결과는 앞서 Fig. 3의 고온에서의 전화를 감소경향과 일치하는 것이라 볼 수 있다.

#### 4-2. 반응시간에 따른 반응온도의 영향

Fig. 5는 시약 황화철 1.00g에 대한 염화암모늄의 mole ratio 9.0,  $\text{N}_2$  가스유량  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건으로 고정시키고 반응온도를  $325^\circ\text{C}$ 에서부터  $425^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 각각의 온도범위에서 반응시간에 따른 반응전화율을 조사한 것이다.

본 실험의 온도범위내에서 반응온도의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 상승함에 따라 초기 반응속도 및 전화율이 증가되어 각각 조건에서의 최고전화율에 차이는 있으나 최고점에 도달하는 시간이 빨라지며 공히 그 최고점에 도달한 후 다시 전화율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향성들은 본 실험의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{FeS}$ 계의 반응특성을 나타내는 것으로 황화철의 염소화는 염화암모늄의 분해에 직접적으로 영향을 받고 있음을 의미하는 것이다. 즉 고온일수록 각각 조건에서의 최고전화율에 도달하는 시간이 짧아지는 것은

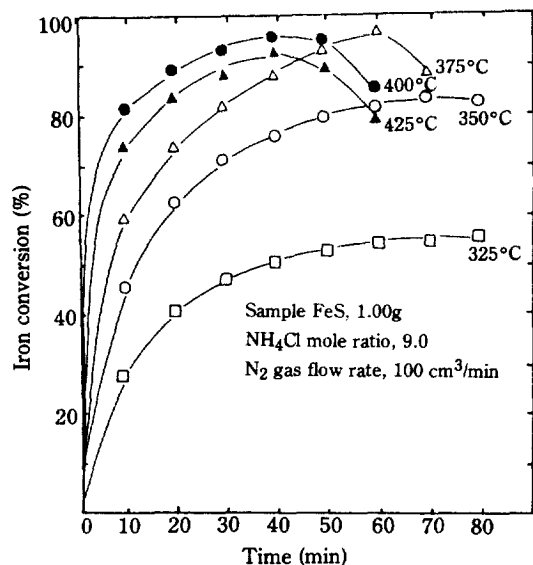
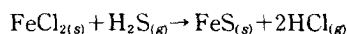


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the chlorination of iron sulfide.

반응온도가 고온일수록 염화암모늄의 분해속도가 빨라지며 이 염화암모늄의 분해속도의 증가는 곧바로 전체 반응을 빠르게 진행시키기 때문이며, 최고점 이후의 전화를 감소시킨 원인 또한 염화암모늄의 분해에 원인이 있는 것으로 반응시간이 길어짐에 따라 반응계에 잔존하는 염화암모늄의 양이 줄어들며 이는 곧 황화철의 염소화에 필요한  $\text{HCl}$ 의 분압이 낮아짐을 뜻하며 반면에 반응이 진행됨에 따라 생성가스인  $\text{H}_2\text{S}$ 의 분압이 높아져 반응의 평형상 생성된  $\text{FeCl}_2$ 가 다시  $\text{FeS}$ 로 황화되기 때문이다.



이러한 황화반응은 열역학적 고찰에서 언급한 바와 같이 고온일수록 더욱 유리하므로 고온에서의 전화를 감소는 더욱 커지는 것이다. 따라서 염화암모늄에 의한 황화철의 염소화반응에서 지나친 고온의 반응조건이나 장시간의 반응조건은 반응의 전화율을 감소시키는 원인이 된다. 이와 같이 일정시간 이후의 전화를 감소원인은 Fig. 6의 시간에 따른 반응생성물의 X-선회절분석 및 Fig. 7의 생성가스를 조사한 결과에서 더욱 확실히 알 수 있다.

Fig. 6의 시간에 따른 X-선회절분석도에서는 반응시간 20분에서 황화철의 염소화생성물인 철염화물( $\text{NH}_4\text{FeCl}_3$ )의 회절선이 나타나기 시작하여 반응시간 60분과 70분에서는 단지 철염화물과 염화암모늄의 회절선이 나타나고 있다. 그러나 반응시간 80분의 경우에는 다시  $\text{FeS}$ 의 회절선이 나타나고 있다. 일정반응시간이 경과된 후 이러한  $\text{FeS}$ 의 회절선의 존재는 앞서 언급한 바와 같이  $\text{FeS}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 반응계에서 생성된 철염화물이  $\text{H}_2\text{S}$ 에 의해 다시  $\text{FeS}$ 로 황화되기 때문이다.

Fig. 7은 염화암모늄의 mole ratio 9.0,  $\text{N}_2$  가스의 유량  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , 반응온도  $375^\circ\text{C}$ 의 조건하에서 반응시간에 따라 발생하는 가스량의 변화를 가스 검지관을 사용하여 조사한 것이다.

Fig. 7에 나타난 것처럼 염화암모늄과 황화철의 반응에서 생성되는 가스는  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 가스임을 알 수 있었으며 이 가스들은 공히 시간이 경과함에 따라 감소되고 있다. 이는 본 반응계의 반응장치가 boat-batch system<sup>9)</sup>이므로 염화암모늄의 연속공급이 불가능한 까닭에 시간이 경과함에 따라 반응기내에 잔존하는 염화암모늄의 양이 줄어들기 때문이다. 먼저  $\text{HCl}$ 가스와  $\text{NH}_3$ 가스의 양을 비교해 보면, 염화암모늄이 분해되어 생성되는  $\text{HCl}$ 과  $\text{NH}_3$ 는 같은 mole수의 가스가 발생할 것으로 사료되나 전체 반응시간에 걸

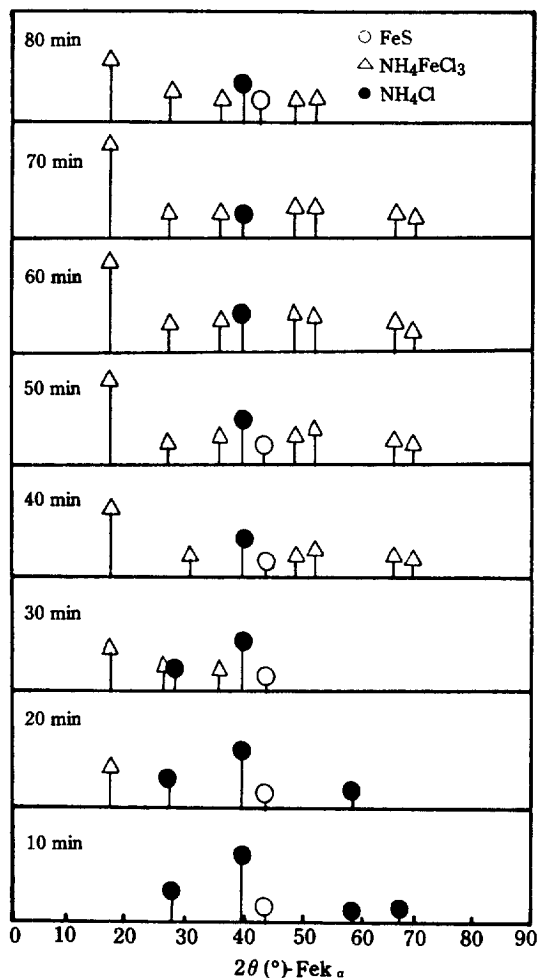


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the chlorinated iron sulfide at the various reaction time (Temp. 375°C).

처 반응제에 남아있는 HCl 가스는  $\text{NH}_3$  가스의 1/300 에도 미치지 못하고 있다. 이러한 현상은 염화암모늄이 분해되어 생성되는  $\text{NH}_3$ , HCl 가스중 HCl 가스는 염소화반응에 직접 관여하는 반면  $\text{NH}_3$ 는 반응에 거의 관여하지 않음을 나타낸 것이다. 그리고 황화철의 염소화반응에 관여치 못한 HCl 가스는 반응관 밖으로 배출되어지며 이 HCl 가스가 시간이 경과함에 따라 계속 감소하고 있으나 반응시간 50-60분에서 그 양이 증가되는 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상은 생성된 철 염화물( $\text{FeCl}_2$ )이  $\text{H}_2\text{S}$  가스에 의해 황화되어 다시  $\text{FeS}$ 로 전화될 때 HCl 가스가 생성되기 때문으로 사료되며 앞서의 최고 전화율 이후의 전화율 감소경향과 일치하는 것으로 보아야 할 것이다. 한편  $\text{NH}_3$  가스와

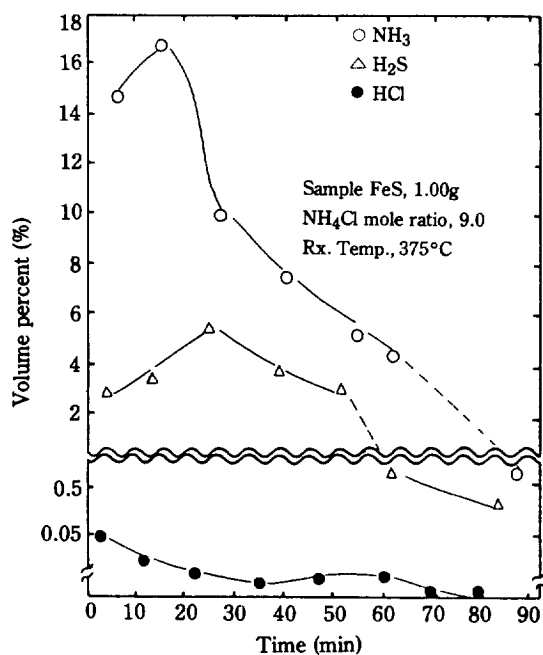
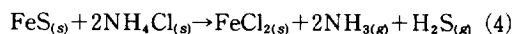


Fig. 7. Analysis of product gases in the chlorination of iron sulfide with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

$\text{H}_2\text{S}$  가스의 양적인 관계가 전 반응시간에 걸쳐 거의 2:1의 비율로 생성됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 염화암모늄에 의한 황화철의 염소화에 대한 총괄반응이 앞서 열역학적 고찰에서 검토된 바와 같이



표현될 수 있는 매우 양론적인 상태로 반응이 진행됨을 나타내는 것이다.

따라서 이상의 모든 고찰로부터 본 실험의 범위내에서는 반응온도 375°C, 반응시간 1hr의 조건이 적당할 것으로 사료된다.

#### 4-3. 염화암모늄의 양이 전화율에 미치는 영향

Fig. 8은 염화암모늄의 양이 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도 375°C,  $\text{N}_2$  가스의 유량 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 고정하고 시약 황화철 1.00g에 대한 염화암모늄의 mole ratio 6.0에서 10.0까지 변화시키며 반응시간에 따른 전화율을 조사한 것이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 염화암모늄의 mole ratio 변화에 따른 전반적인 경향은 mole ratio가 증가함에 따라 그 전화율도 증가하여 mole ratio 9.0에서 최고 전화율이 얻어지나 mole ratio 10.0에서는 오히려 mole ratio 9.0보다 낮은 전화율을 나타내었다. 이와 같이 일정량 이

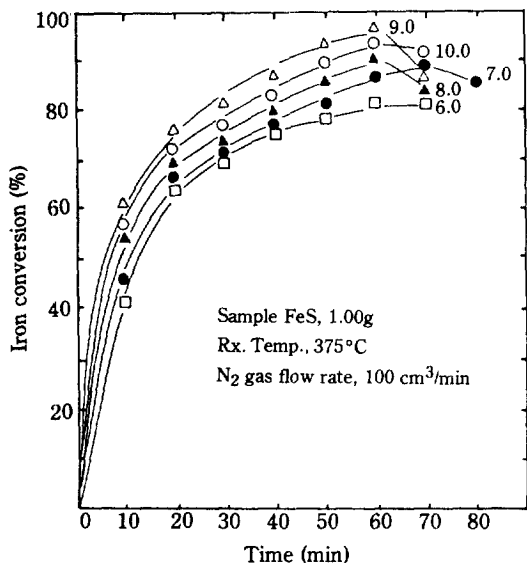


Fig. 8. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mole ratio to the iron sulfide on the chlorination of iron sulfide.

상의 염화암모늄이 존재하는 경우 전화율이 낮아지는 것은 본 반응계의 장치가 boat-batch system인 까닭에 야기되는 현상이다. 즉 황화철의 염소화는 총괄반응 (4)에서 볼 수 있는 바와 같이 반응의 평형이  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 는 계속 제거되는 것이 유리하나 염화암모늄의 양이 많아짐에 따라 boat내에 담기는 반응혼합물( $\text{FeS} + \text{NH}_4\text{Cl}$ )의 양이 많아지게 되고 아울러 시료층의 두께가 두꺼워져 생성가스인  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 가 boat 나팔쪽으로의 확산을 방해받기 때문인 것이다. 이에 대해서는 질소가스의 유량의 영향에서 보충설명 할 것이다.

이상의 고찰에서 염화암모늄에 의한 황화철의 염소화 반응은 염화암모늄이 지나치게 과량 존재하는 경우 반응의 전화율에 좋은 결과를 주지 못함을 알 수 있으며 본 반응 system에서 염화암모늄의 양은 시료인 시약 황화철에 대해 mole ratio로서 9.0이 적당하다.

#### 4-4. $\text{N}_2$ gas 유량의 영향

Fig. 9는  $\text{N}_2$ 가스의 유량이 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도  $375^\circ\text{C}$  염화암모늄의 mole ratio 9.0으로 고정하고 질소가스유량을 100, 150 및  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 변화시키면서 반응시간에 따른 전화율을 나타낸 것이다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이 각각의 조건에서 얻어지는 반응의 전화율 및 반응속도는 질소가스유량이 증가함에 따라 증가하고 최고 전화율에 이른 후 다시 감소

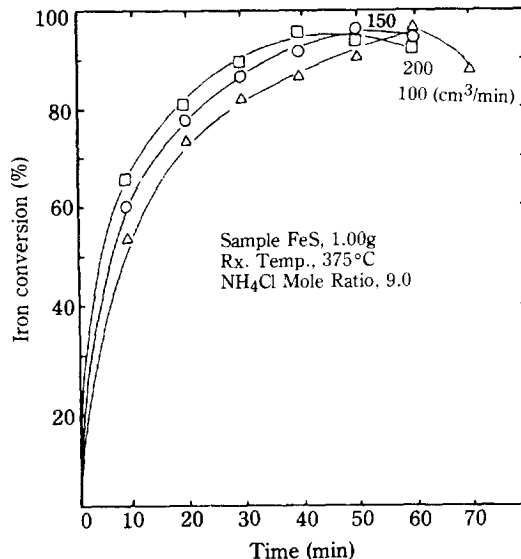


Fig. 9. Effect of  $\text{N}_2$  gas flow rate on the chlorination of iron sulfide.

하였다. 최고 전화율에 이른 후 전화율이 감소하는 경향성의 이유는 앞서 설명한 바와 같다. inert gas인 질소가스의 유량이 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 이유는 질소가스의 유량이 증가할수록 반응생성가스인  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 가스가 반응관 외로 잘 배출되기 때문으로 사료된다. Fig. 10은 이러한  $\text{N}_2$ 가스의 carrier gas로서의 역할이 반응속도에 미치는 영향을 정성적으로 설명하고자 quartz tube내에 시료인 황화철과 염화암모늄의 혼합물이 담겨진 boat를 도해한 것이다. 질소가스의 흐름은 오른쪽에서 왼쪽으로 흐르며 이 흐름에 의해 반응생성된  $\text{H}_2\text{S}$ 가스 및  $\text{NH}_3$ 가스가 boat를

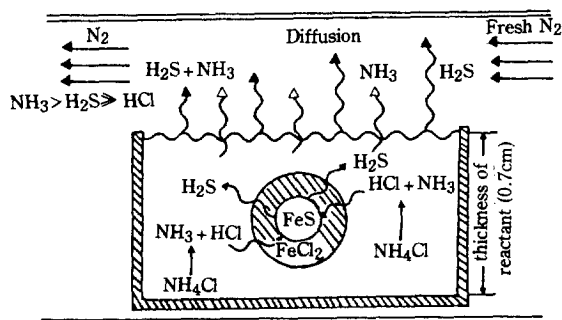


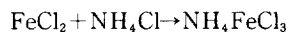
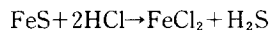
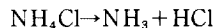
Fig. 10. Sketch of reacting sample in the batch boat system.  
(quartz boat length: 9.2 cm, width: 1.9 cm, height: 0.8 cm).

떠나 가열부 외로 나가게 되는 것이다. 이러한  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  가스의 생성은 반응 boat내 전체에서 일어나고 이들 가스의 boat 위쪽 기상영역으로의 확산정도는 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 증가되며 반응물의 두께가 두꺼울수록 감소될 것이다. 이것이 바로 앞서 염화암모늄의 양이 과량이 되는 경우 그 전화율이 감소되었던 이유인 것이다. 여기서 boat 오른쪽일수록  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  가스의 확산정도가 커지는 것은 boat에 이르기 전의 질소가스 중에는  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  가스가 없는 fresh  $\text{N}_2$  가스이지만 boat를 지남에 따라 boat로부터 확산되는  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  가스에 의해 질소가스중의  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도는 점차 증가하게 되어 기상영역과 반응물 표면과의 농도차가 큰 boat의 오른쪽일수록  $\text{N}_2$  gas bulk flow쪽으로  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  가스의 확산속도가 증가하게 되는 것이다. 그러므로 질소가스의 유량증가는  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  가스를 boat 및 반응관 내부로부터 반응관 외부로의 배출을 더욱 용이하게 할 것이므로 질소가스의 유량이 증가함에 따라 반응의 속도가 빨라지는 것이다. 따라서 질소가스의 유량의 변화는 반응속도에 영향이 있음을 알 수 있으며 적절한 질소가스의 유량은 반응의 장치 등 실제 공업적인 문제를 고려하여 결정하는 것이 적절할 것으로 보이며 본 실험에서는  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이면 충분하리라 사료된다.

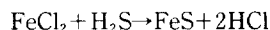
## 5. 결 론

1. 황화철은 염화암모늄에 의해  $\text{FeCl}_2$ 로 전화되며 염화암모늄은 효과적인 염소화제이다.
2. 반응온도가 높을수록 철염화물로의 전화를 몇 초 기 반응속도는 증가하며 반응온도  $375^\circ\text{C}$ 가 바람직하다.
3. 염화암모늄의 양이 증가함에 따라 전화율은 증가되지만 황화철에 대한 염화암모늄의 mole ratio는 9.0이 적절하며 그 이상은 본 반응계에서 적합하지 못하다.
4. 본 반응계에서 반응의 속도는 carrier gas인  $\text{N}_2$  가스의 유량에 영향을 받는다.
5. 황화철의 염소화반응에 대한 적정 조건은 반응온도  $375^\circ\text{C}$ , 염화암모늄의 mole ratio 9.0,  $\text{N}_2$  가스의 유량  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 반응시간 1hr이며 이 조건에서의 최고 전화율은 97.02%였다.
6. 황화철과 염화암모늄의 반응계에서는 다음의 반응

이 일어난다.



그리고  $\text{H}_2\text{S}$ 에 의한  $\text{FeCl}_2$ 의 황화반응도 가능하다.



## REFERENCES

1. Robert D. Pehlke.: "Unit Processes of Extractive Metallurgy", 5th ed., Elsevier North Holland Publishing Comp. (1982).
2. 일본광업협회 유황문제 대책위원회편: "いおら대책について", 일본광업협회 (1978).
3. Ahn, H.M. and Jin, C.T.: Master Thesis KAIST, Seoul Korea (1980).
4. 김동진: "한국의 광물", 자원개발연구소, p. 59 (1977).
5. Yazawa, A., Koike, K. and Eguchi, M.: Bulletin of Res. Min. Dress. Met., Tohoku Univ., 20, 2, 52 (1964).
6. 中村洋之: 석사학위논문, 동경공업대학, 일본 (1984).
7. Titi-Manyaka, R. and Iwasaki, I.: Trans. SME-AIME, 260, 282 (1976).
8. Gerlach, J.K. and Pawlek, F.E.: Trans. TMS-AIME, 239, 1557 (1967).
9. 지관준, 이희철: Hwahak Konghak, 22(6), 333(1984).
10. Chem. & Eng. News, 17 (July 20, 1970).
11. Chem. & Eng. News, 7 (May 31, 1971).
12. Biltz, W. and Rahlfs, E.: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Longmans, London, 14, 24 (1935).
13. Konakova, V.A.: Tsvetn. Metall., 12 (1976).
14. 화학대사전, 공립출판, 1(1960).
15. 화학대사전, 화학대사전편집위원회, 9, 647(1964).
16. Kubaschewski, O., Evans, E.L.I. Alock, C.B.: "Metallurgical Thermochemistry", Vol.1, Pergam, Oxford, (1967).
17. Stull, D.R. and Prophet, H.: "Janaf Thermochemical Tables", Washington, (1971).
18. Biltz, W. and Rahlfs, E.: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Longmans, London, 14, 24 (1935).
19. A.S.T.M Card 24-42.