

鹽化암모늄에 의한 황화鐵의 鹽素化 反應(II) — 황화철광의 염소화로 부터 고순도 α -Fe₂O₃의 제조 —

엄명헌·이철태

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 3월 11일 접수, 1988년 6월 16일 채택)

Chlorination of Iron Sulfide with Ammonium Chloride (II) — Preparation of α -Fe₂O₃ by the Chlorination of Iron Sulfide Ore —

Myeong-Heon Um and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.
(Received 11 March 1988; accepted 16 June 1988)

요 약

황화철광을 염화암모늄으로 염소화시켜 고순도 철산화물을 제조하는 새로운 공정개발을 시도하였다. 황화철광의 염소화에 대한 적정조건은 반응온도 375°C, 염화암모늄의 양은 광물시료에 대한 무게비로서 6.0, 반응시간 1 hr, 시료의 입도 -200 mesh였다. 이 조건하에서 황화철의 94.2%가 철염화물로 전화되었으며 이 철염화물로부터 제조되어진 철산화물은 순도 99.9%의 α -Fe₂O₃였다.

Abstract— A study to find a new process for the preparation of pure iron oxide from iron sulfide ore was attempted by the chlorination of iron sulfide ore with NH₄Cl.

The proper conditions for the chlorination of iron sulfide ore were that reaction temperature 375°C, weight ratio of NH₄Cl to iron sulfide ore 6.0, reaction time 1 hr and particle size of iron sulfide ore -200 mesh.

Under above mentioned conditions, conversion of the iron sulfide in the iron sulfide ore to the iron chloride was 94.2%.

The iron oxide prepared from the iron chloride was identified as α -Fe₂O₃ and the purity of the α -Fe₂O₃ was 99.9%.

1. 序 論

철산화물은 자연계에 hematite(Fe₂O₃), magnetite(Fe₃O₄) 및 Wuestite(FeO)의 형태로 철광석의 주된 구성성분으로 존재하고 있으며 특히 철의 원료로 중요시 되고 있다.

이러한 철산화물중 α -hematite(α -Fe₂O₃)는 페인트, 고무, 세라믹에 대한 적색안료, 자성재료인 ferrite의 주원료로 쓰일 뿐 아니라 금속이나 다른 물질의

코팅 등 그밖의 다른 용도로도 널리 사용되고 있다. 이들의 제법으로는 크게 나누어 건식법과 습식법으로 대별될 수 있으며 건식법으로는 FeCl₂, FeCl₃, FeSO₄, FeS₂ 등을 원료로 하는 방법[1] 등이 있다. 그중 철염화물(FeCl₂, FeCl₃)로부터 제조하는 방법이 가장 고순도의 철산화물을 제조할 수 있는 효과적인 방법이며 이들 철염화물은 염소화에 의해서 만이 제조 가능하다. 그러므로 고순도의 철산화물을 제조하기 위해서는 우선적으로 철분의 염소화공정이 이루어져야 할 것이다. 한

편 이 염소화공정은 화학야금에서 광물의 여러 구성성
 분중 철분의 선택적 분리에 효과적인 공정이며 특히 고
 순도의 금속산화물 제조에 있어 매우 효과적인 공정으
 로 주목되고 있으나 이 염소화공정에서 염소화제로서
 염소가스 및 염화수소가스가 사용되고 있으나 그 안정
 성 및 경제성 등 많은 문제점을 안고 있다. 이러한 까
 닭에 저자는 부가가치가 낮은 염화암모늄을 새로운 염
 소원으로서의 사용가능성에 대한 용도개발과 아울러 황화
 철의 활용방안에 대한 기초연구로서 앞서 시약 황화철
 과 염화암모늄의 반응을 시도한 바 있다[2]. 따라서 본
 연구에서는 前報[2]의 실험결과를 실제 자연광물에 적
 용해 보고자 아연광의 부선 테일링인 황화철광을 염
 화암모늄으로 염소화시키는 반응을 시도하였으며 이 반
 응을 통해 철염화물을 얻고 이 철염화물로부터 고순도
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 얻을 수 있는 새로운 제조방법을 조사코자
 하였다.

2. 試料 및 實驗

2-1. 試 料

본 實驗에 사용한 시료는 영풍광업에서 아연을 부선
 하고 남은 tailing으로 자연상태의 황화철광으로서 이
 를 sieving하여 그 입도를 -200 mesh로 하였으며 그
 입도분포는 Table 1과 같다. 이 광석시료를 air bath
 속에서 105°C로 1시간 동안 건조시킨 것을 이후 실험의
 시료로 사용하였다. 이 시료의 화학분석[3-5]결과 및
 X-선 회절분석 결과는 Table 2, Fig. 1과 같다. 광석
 시료는 Table 2에서 보는 바와 같이 Fe분이 57.
 53%, S분이 36.21%로서 화학식으로는 $\text{Fe}_{0.91}\text{S}$ 로
 pyrrhotite이며 이에 대한 X-선 분석결과 또한 광석시
 료는 pyrrhotite의 황화물형태[6]로 존재함을 확인하
 였다. 그리고 시료 염화암모늄과 유기용매인 DMF
 (N, N-Dimethyl formamide)는 시판용 특급시약이
 며 산소와 질소가스도 순도 99.9% 이상의 시판용을

Table 1. Sieve analysis of sample ore

mesh	200/270	270/325	325/400	-400	Total
%	48.5	30.2	18.2	3.1	100

Table 2. Chemical analysis of sample iron sulfide

Comp.	Fe	S	Zn	SiO ₂	Pb	Cu
%	57.53	36.21	0.57	1.53	0.20	0.038

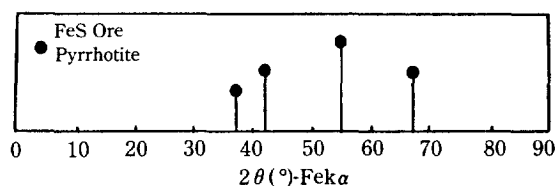


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of pyrrhotite sample.

사용하였다.

3-2. 實 驗

본 實驗에 사용된 실험장치, 분석방법 등은 前報[2]
 인 시약 황화철과 염화암모늄의 반응에서 사용한 것과
 동일하다. 그러나 前報[2]에서 전화율의 결정은 염소화
 된 Fe분의 정량을 위해 물을 용매로 사용했던 것과는
 달리 본 실험에서는 황화철광과 염화암모늄을 적정반응
 조건에서 반응시킨 후 반응 boat 內에 담겨진 고체상
 의 반응생성물중 미반응의 염화암모늄은 녹이지 않고
 고체상태로 순환사용토록 FeCl_2 만의 추출을 용이하게
 하기 위해 비극성 화합물에 대한 용해도는 낮으나 극성
 화합물에 대한 용해도가 특히 높은 유기용매인 DMF
 를 사용하여 실험하였으며 반응전화율은 다음과 같이
 정하였다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{철염화물로 전화된 Fe 양}}{\text{황화철광 중의 Total Fe 양}} \times 100$$

4. 實驗結果 및 考察

4-1. 염화암모늄의 양과 반응온도의 영향

실제 자연광물인 황화철광과 염화암모늄의 반응에 대
 해 前報[2]인 시약 황화철과 염화암모늄의 반응으로 그
 경향성을 유추할 수 있으므로 먼저 본 실험에서는 중요
 한 두 반응변수인 염화암모늄의 양과 반응온도가 전화
 율에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 2는 황화철광 1.00g, 반응시간 1hr, N_2 가스유
 량 100 cm^3/min 로 고정하고 염화암모늄의 양을 무게
 비로서 4.0부터 7.0까지 변화시키면서 반응온도를
 350°C부터 425°C까지 선정하여 이들 두 변수가 반응전
 화율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이때 황화철광은
 시약 황화철의 경우와는 달리 여러종류의 성분(Zn,
 SiO_2 , Pb, Cu 등)을 함유하고 있는 까닭에 염화암모
 뉼의 양을 황화철광에 대한 무게비로 설정한 것이다.
 먼저 염화암모늄의 양에 따른 영향을 보면, 반응온도
 350~425°C의 온도범위에서 염화암모늄의 무게비가 중

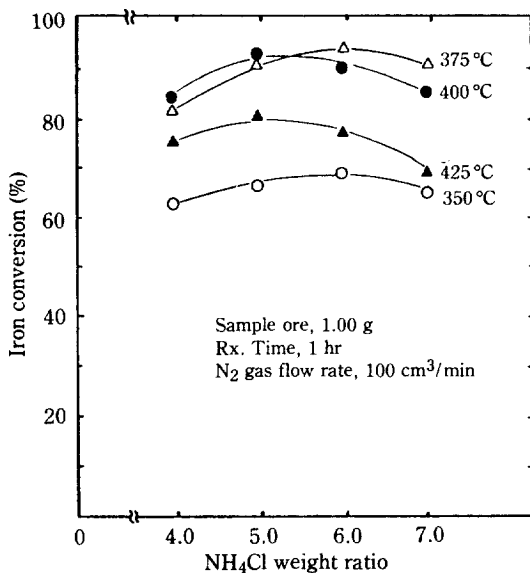


Fig. 2. Effect of NH_4Cl weight ratio to the sample ore and reaction temperature for the iron conversion.

가함에 따라 반응전환율이 증가되고 각각의 반응온도 조건에 따라 달라지기는 하나 일정량의 염화암모늄 조건에서 각각 최고전환율에 도달한 후, 그 이상의 무게비에서는 오히려 감소하였다. 또한 반응온도가 높을수록 전환율이 증가하여 375°C에서 가장 높은 전환율이 얻어졌고 400°C 이상에서의 전환율은 오히려 375°C에서 얻어지는 전환율에 이르지 못할 뿐 아니라 425°C에서의 반응전환율이 90%선에도 미치지 못하였다. 이상의 이러한 결과는 황화철광의 경우 시약 황화철에 비해 Zn, Cu 등 여러가지 미량의 성분을 함유하고 있으나 전체반응의 경향성에는 거의 영향을 미치지 않고 있으며 前報[2]인 시약 황화철의 경우와 동일한 반응성으로 반응이 진행되어졌음을 나타내는 것이다. 그러므로 일정량의 염화암모늄 이상의 조건에서 또는 일정반응온도 이상의 조건에서 그 전환율들이 오히려 감소되는 경향성은 前報[2]인 시약 황화철과 염화암모늄의 반응에서 검토된 바와 같이 시료의 층이 두꺼워짐에 따른 NH_3 및 H_2S 가스의 boat 바깥으로의 확산효과 저하 및 고온에서 H_2S 에 의한 FeCl_2 의 FeS 로의 역반응에 기인하는 동일한 원인으로 사료된다. 따라서 황화철광의 경우 그 반응조건도 前報[2]인 시약 황화철의 경우에서 얻어졌던 적정조건과 비슷할 것으로 사료되며 주어진 조건하에서 반응온도 375°C, 염화암모늄의 무게비 6.0이 적당함을 알 수 있다. 여기서 황화철광을 대상으로

Table 3. Mole ratio versus weight ratio

NH_4Cl mole ratio to FeS	6.58	8.22	9.87	11.51	13.16
NH_4Cl weight ratio to FeS ore	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0

하는 경우의 무게비 6.0은 시약 황화철의 경우 mole ratio를 대비한 Table 3에 나타난 것과 같이 시약 황화철의 mole ratio와 비슷하며 이러한 사실로서도 실제 자연상태의 황화철광과 염화암모늄의 반응 적정조건이 前報[2]의 경우인 시약 황화철의 경우와 거의 동일한 것으로 사료될 수 있다.

4-2. 황화철의 粒度的 영향

앞서 4-1에서 검토된 바와 같이 본 황화철광과 염화암모늄의 반응은 시약 황화철과 염화암모늄의 반응과 거의 동일한 결과를 나타내므로 반응온도 및 염화암모늄의 양이 반응시간 변화에 따라 전환율에 미치는 영향에 대한 조사는 생략하였다. 그러나 本報에서는 황화철광으로부터 고순도 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조하려는 공업적 활용에 목적이 있으므로 황화철광의 입도가 전환율에 미치는 영향을 검토하여야 하며 또한 본 황화철광의 반응에 있어 반응시간에 대해서는 언급된 바 없으므로 광석의 입도를 달리하여 반응시간에 따른 전환율을 조사하였다. Fig. 3은 이에 따라 반응온도 375°C, 염화암모늄의 양은 황화철광 1.0g에 대한 무게비로 6.0, N_2 가스의 유량 100 cm³/min의 조건하에서 황화철광의 입도를 140/170, 200/250, 250/270, 270/325 mesh로 선정하여 반응시간에 따른 전환율을 조사한 것이다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 광석시료의 입도가 작을수록 전환율 및 반응의 속도는 증가함을 알 수 있다. 광석시료의 입도가 140/170 mesh인 경우에는 전환율이 비교적 저조하였으나 광석시료의 입도가 200/250 mesh보다 작은 입자에서는 전환율이 90% 이상에 도달하고 있음을 나타내고 있다. 광석시료의 입자가 적어 질수록 최고전환율에 도달하는 시간이 단축되거나 전환율이 증가되는 경향은 예측할 수 있는 바이다. 그러므로 Zn광을 부선하여 얻어진 tailing의 입도분포가 Table 1과 같으므로 공업적인 견지에서 광석의 입도는 -200 mesh이면 적합할 것으로 사료된다. 한편 반응시간이 전환율에 미치는 영향도 반응시간 50~60 min에서 최고전환율에 도달하고 있음을 볼 수 있다. 그러므로 앞서 검토된 실험의 전반적인 추세와 이 결과

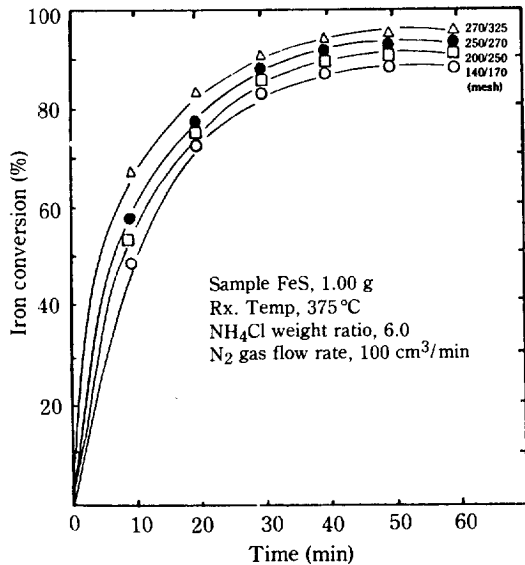


Fig. 3. Effect of particle size of sample ore on the chlorination of iron sulfide ore.

를 비추어 볼 때 반응시간 1hr이면 충분함을 알 수 있다. 따라서 염화암모늄에 의한 황화철광의 염소화에 대한 반응조건은 N_2 가스의 유량 $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건하에 반응온도 375°C , 염화암모늄의 양은 무게비로서 6.0, 반응시간 1hr, 그리고 광석시료의 입도는 -200 mesh가 적절하며 이 조건하에서 전환율은 94.2%에 이를 수 있었다.

4-3. 철산화물의 제조 및 분석

황화철광과 염화암모늄을 반응 적정조건에서 반응시킨 후 반응 boat내에 담겨진 고체물질은 황화철광이 염소화되어 생성된 $FeCl_2$ 그리고 이 $FeCl_2$ 와 염화암모늄이 결합된 복합형태인 NH_4FeCl_3 및 상당량의 미반응의 NH_4Cl 과 소량의 황화철광 그리고 그밖의 Pb, Zn 등 미량성분으로 구성되어 있을 것이다.

이러한 혼합물의 형태로부터 철산화물을 얻을 수 있는 방법으로서 간단하게는 모두 물에 용해시킨 후 여과하여 용해되지 않은 FeS 를 분리하고 그 여액을 증발, 건조함으로써 NH_4Cl 과 $FeCl_2$ 의 혼합물을 얻고 이를 모두 가열·산화시키면 산화철을 얻을 수 있을 것이다. 그러나 이 경우 다량의 NH_4Cl 이 남아 있는 관계로 앞서 언급한 방법에서 증발·건조 후 얻어진 철염화물과 NH_4Cl 의 혼합물을 가열하면 NH_4Cl 의 분해를 동반하며 또한 황화철광 중에 존재하는 Pb, SiO_2 , Cu 등 미량성분의 염화물이 잔존할 수 있으므로 적합치 못할 것

으로 사료된다. 따라서 고순도의 철산화물을 제조하기 위해서는 순도 높은 철염화물을 산화시켜야 하므로 위에서 언급한 반응 후 얻어진 고체 혼합물로부터 NH_4Cl 이 분리되어진 철염화물을 얻어야 하는 것이다. 이러한 까닭에 물을 용매로한 철염화물의 추출은 적합치 못하며 선택성 있는 유기용매를 사용하여 철염화물만 선택적으로 추출하여야 하는 것이다. 이러한 까닭에 본 실험에서는 비극성 화합물에 대한 용해도는 낮으나 극성인 화합물에 대해 용해도가 특히 높은 유기용매, DMF를 선정하여 이 DMF에 반응 후 생성된 고체 혼합물을 녹인 후 여과하여 녹지 않는 미반응의 NH_4Cl 및 FeS 를 분리하였으며 여액을 distillation하여 DMF와 고체상태의 철염화물을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 고체염화물 4.0g을 취하여 O_2 가스 유량 $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건하에서 반응온도 400°C 부터 700°C 까지 산화반응시켰으며 산화된 생성물에 대한 화학분석, X-선 회절분석 및 전자현미경에 의한 입자형상을 조사하였다.

여기서 철염화물을 4.0g으로 취한 것은 이 양을 산화시킨 후 얻어진 산화철의 양이 X-선 회절분석에 필요한 최소한의 양이 되기 때문이다.

먼저 얻어진 최종생성물인 산화철을 화학분석한 결과, 자연상태의 황화철광속에 존재하는 Zn, Pb, Cu 등은 검출되지 않았으며 Fe분이 69.92%로서 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ 의 Fe분의 함량이 69.94%이므로 그 순도는 99.9%였다.

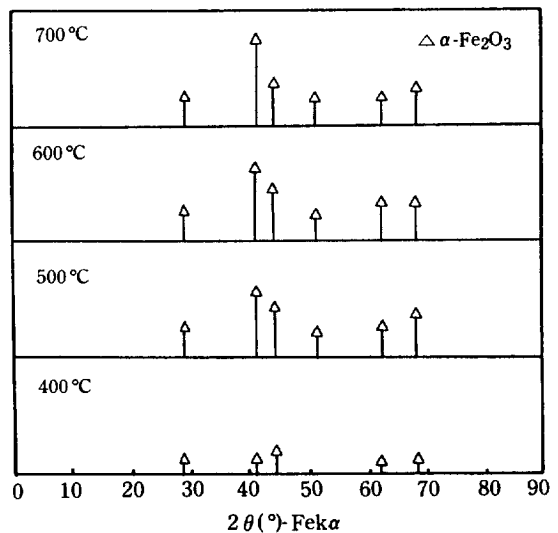


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the oxidized iron chloride at the various temperature.

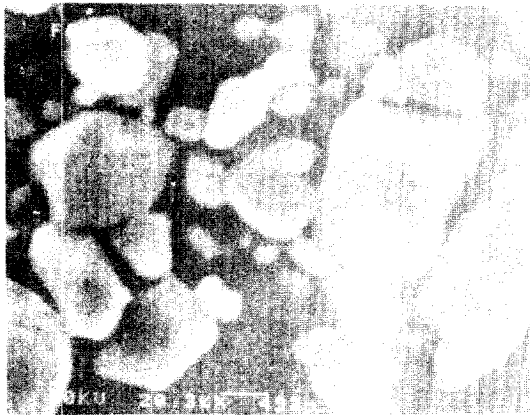
(a) 600 °C for reagent FeCl_2 (b) 500 °C for synthetic FeCl_2 (c) 600 °C for synthetic FeCl_2 (d) 700 °C for synthetic FeCl_2

Fig. 5. Scanning electron microscopic photographs of oxidized iron chlorides at the various temperatures.

Fig. 4의 X-선 회절분석도에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 산화철의 회절선은 더욱 뚜렷이 나타나고 600°C 이상의 경우에는 변화가 나타나지 않았으며 이 산화철은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]임이 확인되었다.

Fig. 5는 얻어진 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자형상을 조사하기 위해 실제 고순도의 FeCl_2 특급시약 및 본 실험에서 자연상태의 황화철광으로부터 제조되어진 FeCl_2 를 각각 소정의 동일온도에서 산화시켜 얻어진 산화철의 전자현미경 사진이다. 먼저 Fig. 5(a)는 고순도의 FeCl_2 특급시약을 600°C에서 산화시켜 2만배의 배율로 찍은 것이며 Fig. 5(b), (c), (d)는 본 실험에서 제조된 FeCl_2 를 각각 500, 600, 700°C 온도에서 산화시켜 찍은 것이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 그 입자의 형상은 전형적인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 형상으로서 거의 동일한 모양을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4-4. 공정에 대한 검토

앞서 검토한 여러 반응결과에서 실제 광물인 황화철광을 대상으로 하는 경우 반응의 적정조건인 황화철광 1.00g에 대한 염화암모늄의 무게비 6.0, 반응온도 375°C, 반응시간 1 hr, 황화철광의 입도 -200 mesh의 조건에서 황화철광을 염소화 시켰을 때 그때의 전하율은 94.2%이었다. 이 조건하에서 반응시켜 얻은 반응생성물을 DMF에 침출시켜 철염용액을 얻고 이를 증류하여 얻어진 고체 염화물을 O_2 분위기에서 산화함으로써 고순도의 철산화물을 얻었다. 따라서 이러한 모든 과정에 따라 염화암모늄에 의해 황화철을 염소화 시킴으로써 고순도의 철산화물을 얻을 수 있는 것이다. 기존의 황화광물을 대상으로 하는 야금방법이 SO_2 를 발생시키는 공정인듯이 이 황화철광의 황분도 SO_2 를 발생시키기 때문에 활용되지 못하고 있는 것이다. 그러나 본 염소화에서는 SO_2 대신 H_2S 가스를 발생시키며 이 H_2S 가스는 SO_2 와는 달리 쉽게 원소상태의 황을 만들 수 있으므로 대기공해를 유발시키지 않는 공정을 제안

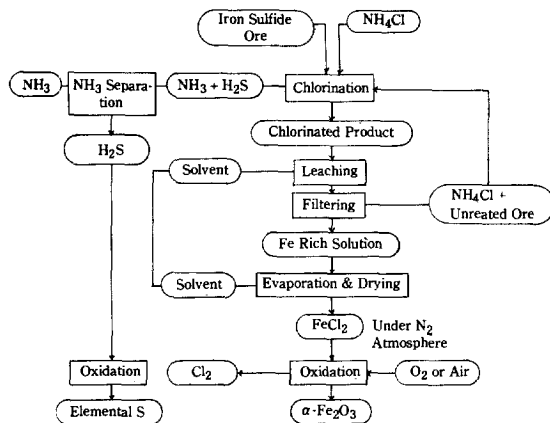


Fig. 6. A hypothetical flow diagram for the chlorination of iron sulfide ore with NH_4Cl and its application.

할 수 있다.

Fig. 6은 그러한 구상하에 제시할 수 있는 가상적인 공정도이다. 이러한 공정은 염화암모늄의 새로운 용도 개발도 중요하겠으나 국내의 미활용광물인 황화철광으로부터 염소화반응에 의해 Fe성분 및 S분을 분리할 수 있다는 점과 아울러 침출공정에서 유효성분인 FeCl_2 를 DMF로 쉽게 침출시킬 수 있다는 점 등이 매우 매력적인 장점이 아닐 수 없다. 더우기 본 실험에서 사용한 황화철광은 물론, 국내 광업소에서 생산되는 황화철광은 아연 등을 부선하고 남은 황화철광으로서 그 질이 우수한 광물임에도 불구하고 현재까지 제대로 활용되지 못하고 있는 실정을 감안할 때 적절한 대응방안이 될 것으로 사료되나 실제 이 공정을 적용하기에는 많은 보

완점이 제시되어야 할 것이다.

따라서 이러한 국내의 미활용 황화철광물로부터 고순도의 철산화물을 제조하는 이 공정의 공업화를 위한 연구가 계속적으로 수행되어야 할 것이며 많은 연구자의 계속적인 관심이 있어야 할 것으로 사료된다.

5. 結 論

1. 황화철광의 염소화는 시약 황화철의 경우와 거의 동일한 경향성을 나타내며 적정조건은 반응온도 375°C, 시료 황화철광에 대한 염화암모늄의 무게비 6.0, 반응시간 1 hr, N₂가스 유량 100 cm³/min, 시료입도 -200 mesh가 적절하며 그때의 전화율은 94.2%였다.

2. 이상의 조건하에서 얻어진 철염화물을 다시 O_2 분위기에서 산화시켜 얻어진 산화물은 순도 99.9%의 $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ 였다.

REFERENCES

1. 加藤昭夫, 山口 喬: "New ceramic 粉體 handbook", Science forum 155 (1983).
2. Um, M.H. and Lee, C.T.: HWAHAK KONGHAK, **26**(4), 378 (1988).
3. K.S.E 3013.
4. K.S.E 3014.
5. Vogel's "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4th ed., Longman London and New York, (1961).
6. A.S.T.M Card 17-200a.
7. A.S.T.M Card 13-534.

2. Um, M.H. and Lee, C.T.: HWAHAK KONGHAK, **26**(4), 378 (1988).

3. K.S.E 3013.

4. K.S.E 3014.

5. Vogel's "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4th ed., Longman London and New York, (1961).

6. A.S.T.M Card 17-200a.

7. A.S.T.M Card 13-534.