

## 황산암모늄과 중요경제성 광물들의 반응성

이철태 · 유영홍\*

단국대학교 공과대학 화학공학과

\*고려대학교 공과대학 화학공학과

(1990년 4월 13일 접수, 1990년 7월 2일 채택)

## The Reactivities of Some Economic Minerals with Solid Ammonium Sulfate

C.T. Lee and Y.H. Ryoo\*\*

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Dankook University

\*Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Korea University

(Received 13 April 1990; accepted 2 July 1990)

### 요 약

황산암모늄을 새로운 황산화제로서 가능성을 조사하기 위하여 rutile, ilmenite, titaniferous magnetite, zircon sand, chalcopryrite, alunite, scheelite, xenotime, monazite, molybdenite, sphalerite, wolframite, apatite, kaolinite 및 rhodochrosite 등 15종의 광물과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 반응을 열역학 및 실험적 방법에 의해 조사하였다. 그 결과 zircon sand 및 molybdenite의 두 광물을 제외한 13종의 광물은 황산화 분해되어 광물로부터 유효성분의 추출이 가능하였으며 황산암모늄은 효과적인 광물의 분해제로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract**—The reactivities of 15 minerals, such as rutile, ilmenite, titaniferous magnetite, zircon sand, chalcopryrite, alunite, scheelite, xenotime, monazite, molybdenite, sphalerite, wolframite, apatite, kaolinite and rhodochrosite with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were thermodynamically and experimentally investigated in order to find the possibility of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  being an alternative sulfation agent.

According to the experimental results, 13 minerals except zirconsand and molybdenite were well decomposed by  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and useful components from corresponding minerals were extracted, respectively.

In this study  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  showed high possibility as an alternative sulfation or decomposition agent.

### 1. 서 론

광물로부터 금속의 제련 또는 유효성분의 추출공정은 대상광물에 따라 많은 차이가 있으나 비철금속의 경우 일반적으로 광물의 분해→분리정제→환원정련의 과정을 통해 해당금속이 얻어지고 있다. 이러한 일련의 제조과정중 그 첫번째 단계인 광물의 분해공정은 차후 처리공정과 직접적인 상관관계를 가지고 있으므로 효

율적이며 경제성있는 분해공정의 선택은 공정의 성패를 좌우한다. 광물의 분해를 위한 주된 방법은 화학적인 처리방법이며 이러한 화학적 분해방법이 효과적인 분해공정이 되기 위해서는 각 물질의 물리적 특성은 물론 화학적 반응성에 대한 많은 자료가 요청되므로 새로운 화학적 처리방법의 제안과 아울러 이에 따른 자료의 수집을 위한 많은 노력이 각 분야별로 계속되고 있다. 오늘날 사용되고 있는 가장 주된 화학적 처리공정은

산 또는 알칼리에 의한 분해 방법과 고체 알칼리, 염 등의 화학약품을 사용하는 방법이다[1-3]. 산 또는 알칼리를 사용하는 방법은 주로 이들 용액에 의한 침출 방법으로 진행되므로 심각한 2차 공해를 유발시키는 까닭에 환경보존의 측면에서 점차 기피되고 있으며 그로 인해 비교적 공해발생이 적은 화학약품에 의한 열분해 방법을 사용하려는 것이 오늘날의 추세이다. 그러나 처리온도가 높거나 약품사용량이 너무 많아 경제성에 대한 문제가 해결되지 못하고 있다. 그러므로 가능한 값싸고 효과있는 분해제의 선택은 많은 연구자의 관심의 대상이며, 이미 이러한 분해제로서 탄산염[4, 5], 염화물[6, 7], 황산염[8, 9] 등이 사용된 바 있다. 그 중 황산염은 특히 많은 종류가 존재하며 다양한 용도를 가지고 있다. 이러한 황산염중 황산암모늄은 여러 황산염중에서도 비교적 저온에서 그 분해가 용이하고 상온에서는 안정하여 효과적인 분해제로서의 가능성을 가지고 있다.

이 황산암모늄은 종래에는 질소비료로서 사용되어 왔으나 낮은 질소의 함유율과 생리적 산성으로 인해 토양의 급속한 산성화를 초래하는 까닭에 오늘날에는 비료로서의 사용이 기피되고 있다. 그러나 이 황산암모늄은 제철소의 coke oven gas로부터, 탈황공정에서, 그리고 caprolactam의 제조공정 등에서 부산물로 얻어지는 등, 실제 세계 생산량의 대부분이 이러한 부산물로 얻어지는 까닭에 세계의 황산암모늄 시장은 공급 총수 사태에 이르고 있다[10]. 그러므로 현재까지 질소비료 외에는 새로운 용도가 없는 이 황산암모늄의 처리는 심각한 문제이며 이 황산암모늄의 새로운 용도개발은 관련 화학공업 분야의 활성화를 위한 당면과제인 것이다.

따라서 본 연구는 이상의 양면적인 문제를 해결하며 국내 부존 자원의 활용을 촉진하는 의미에서 15종의 중요 경제성 광물들과 황산암모늄의 반응을 통하여 이들 광물로부터 효과적으로 유효성분을 추출할 수 있는 효과적인 분해제로서 사용 가능성을 조사하였다.

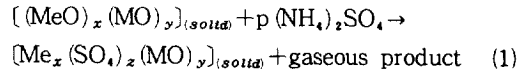
## 2. 이론적 고찰

본 연구는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 황산화제로 하여 광물을 황산화 분해시켜 광물중의 유효성분을 물을 용매로 하는 추출방법에 의해 추출할 수 있는 새로운 공정개발의 가능성 및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 황산화제, 즉 새로운 분해제로서의 사용가능성을 조사코자 하는 것이다.

이를 위해서는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 광물이 반응하여 광물중

유효성분의 황산화가 이루어져야 하므로 본 이론적 고찰에서는 광물중 유효성분의 황산화 가능성을 열역학적인 측면에서 타진해 보고자 한다.

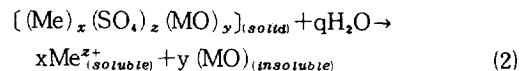
광물의 구성금속 산화물을 중심으로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화반응은



여기서 Me : 분리추출코자 하는 유효성분

M : gangue성분 및 기타금속 성분

으로 되고 황산화 생성물  $[\text{Me}_x(\text{SO}_4)_z(\text{MO})_y]_{(solid)}$ 를 적당한 용매(물 또는 약산)에 용해시켜



언고자 하는 유효성분(Me)의 추출이 가능하게 되는 것이다.

이러한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 유효금속 성분의 황산화는 반응(1)과 같이 광물의 구성성분이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 직접반응, 치환 등에 의한 황산화 생성을 생각할 수도 있으나 이와는 달리  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 자체분해되어 생성된 중간물질  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$  또는  $\text{SO}_3$  등의 발생가스와의 반응 등에 의한 황산화생성도 고려할 수 있을 것이다.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  자체분해의 중간 생성물의 경우  $\text{NH}_4^+\text{HSO}_4^-$ 나  $(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_4$  등은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 경우와 유사한 반응으로 반응식 (1)과 같이 표현될 것 이나  $\text{SO}_3$ 에 의한 황산화반응은

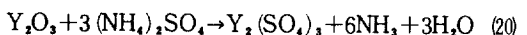
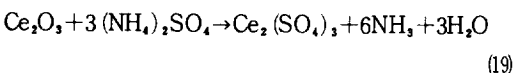
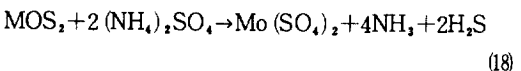
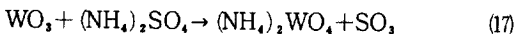
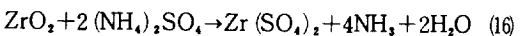
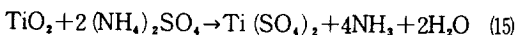
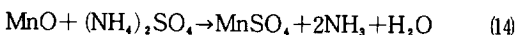
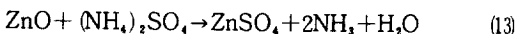
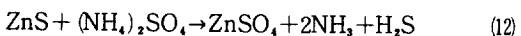
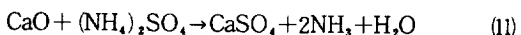
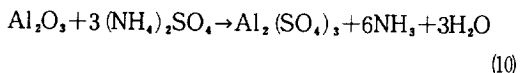
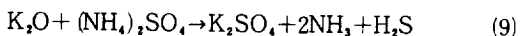
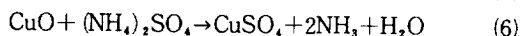
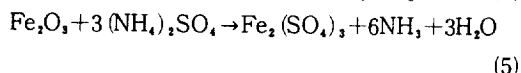
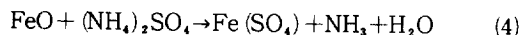


의 형태로 고려될 수 있으며 전화된 황산화생성물은 반응(2)에 의해 추출될 것이다. 그러므로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 광물중 유효성분의 황산화반응은 (1) 또는 (3) 반응식의 형태로 고려될 수 있으나 현재 주어진 이 분야의 열역학적 자료는 너무나 부족한 상태이므로 제공될 수 있는 열역학적 자료를 바탕으로 이 두 경우를 검토하겠다.

### 2-1. 총괄반응의 측면에서 검토

본 연구에서 조사된 대상광물은 ilmenite( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ), rutile( $\text{TiO}_2$ ), titaniferous magnetite( $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_x(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)_y$ ), zircon sand( $\text{ZrO}_2\text{SiO}_2$ ), chalcopyrite( $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$ ), alunite( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), scheelite( $\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$ ), xenotime( $\text{YPO}_4$ ), monazite( $\text{CePO}_4$ ), molybdenite( $\text{MoS}_2$ ), sphalerite( $\text{FeS} \cdot \text{ZnS}$ ), wolframite( $\text{FeO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{WO}_3$ ), apatite( $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ ),

kaolinite( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 그리고 rhodochrosite( $\text{MnCO}_3$ ) 등 15종의 광물이다. 이들과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 총괄반응에 대한 것은 직접 이들 광물의 총괄반응에 대한 반응식에 대한 열역학적 검토가 타당하겠으나 이들 자연광물에 대한 열역학적 자료는 부족하거나 없는 관계로 불가능하다. 그러나 이들 광물은 각각 구성금속 산화물 또는 황화물로서 광물속에 존재하며 그 구성성분들을 중심으로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화반응의 열역학적 검토는 가능할 것으로 사료된다. 다음의 반응식은 조사된 15종의 광물의 구성성분들을 기준으로 나타낸 황산암모늄과의 총괄반응이다.



이상의 이 반응식들은 inert 분위기하에서 진행되는 경우이며  $\text{O}_2$  존재하에서의 경우도 각각 고려될 수 있을 것이나  $\text{O}_2$ 가 존재하는 경우의 반응식을 생각하였다.

Fig. 1은 이들 반응식중 총괄반응의 형태로 검토가 가능한 반응식 (4)-(14)에 대한 표준자유에너지 변화량을 온도변화에 대해 도시한 것이다[11, 12]. Fig. 1에 도시된 바와 같이 검토된 11가지 성분들 CuS의 경우가 가장 높은  $540^\circ\text{C}$  이상에서 황산화가 가능한 것으로 나타나며 나머지 성분들의 경우도 각각 온도의 차이는 있으나 공히  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 그 황산화가

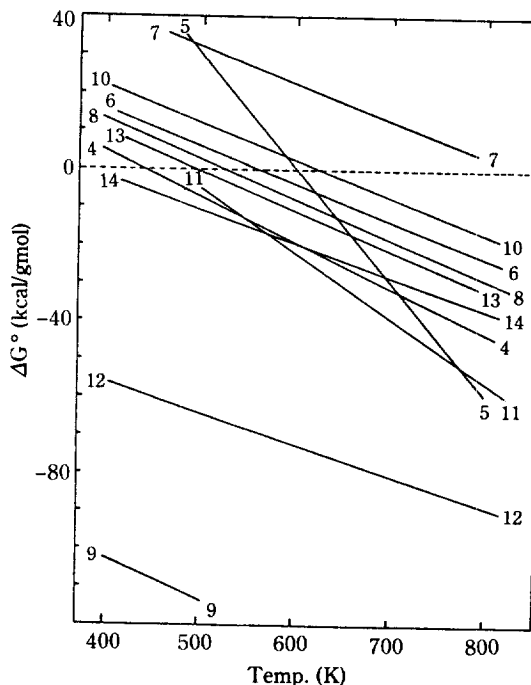


Fig. 1. Free energy changes versus temperature for the some oxide  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and some sulfide- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  systems (numbers in this diagram=numbers of chemical equations in the text).

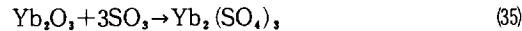
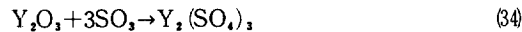
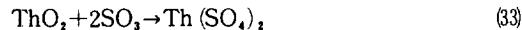
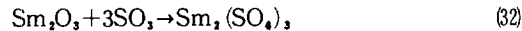
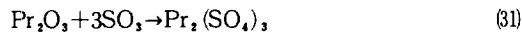
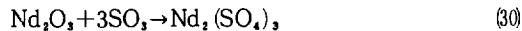
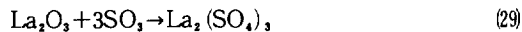
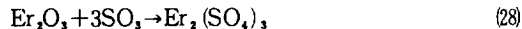
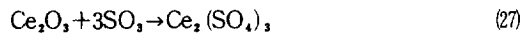
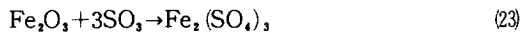
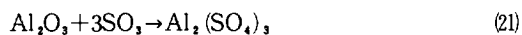
가능하다. 이러한 각 성분들의 반응에 대한 결과를 광물의 해당 구성성분과 관련시켜 검토해보면 대상광물들의 황산화 가능성들을 진단할 수 있을 것이다. 예를 들어 scheelite의 경우 구성성분이  $\text{CaO}$ 와  $\text{WO}_3$ 이므로  $\text{WO}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응[반응식 (17)]이 검토되어야 하나 이 반응 (17)은 황산화가 아니며 또한 자료가 없어 그 예견이 불가능하다. 그러나  $\text{CaO}$ 의 경우  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의하여 충분히 그 황산화[반응식 (11)]가 가능하므로 scheelite는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 그 분해가 가능할 것으로 예측될 수 있는 것이다.

따라서 검토된 15종의 광물중에서 ilmenite, chalcopyrite, alunite, kaolinite, wolframite, sphalerite, apatite, rhodochrosite, titaniferous magnetite 그리고 scheelite 등은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 그 분해가 가능할 것으로 사료된다.

## 2-2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해생성물인 $\text{SO}_3$ 에 의한 황산화

앞서 언급한 바와 같이 광물의 구성성분들은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 자체분해되어 생성되는  $\text{SO}_3$  또는  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 에

의해 황산화가 진행될 수 있다. 다음의 반응식들은 반응식 (3)의 형태로 나타낸 구성성분들의  $\text{SO}_3$ 에 대한 황산화 반응식들이다.



여기서 반응식 (21)-(26)의 경우는 앞서 총괄반응에서 황산화가 가능한 것으로 검토된 성분으로  $\text{SO}_3$ 에 의해서도 그 황산화가 가능할 것이다. 그러나  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해과정을 조사한 Halstead[13] 및 Kiyoura[14]의 연구에 의하면  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로부터  $\text{SO}_3$ 의 생성은  $375^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$  이상에서 가능하므로  $400^\circ\text{C}$ 미만의 온도에서는 반응식 (3)의 형태와 같은 황산화는 진행되기 어려울 것으로 사료된다.

또한 조사된 반응식 (27)-(35)는 monazite 및 xenotime의 구성성분으로 앞서 총괄반응의 검토에서 표현된 반응식 (19), (20)의 두 성분으로는 이 두 광물의 분해가능성을 진단하기에는 부족하며 두 광물의 구성성분을 모두 나타낸 것이다.

Fig. 2는 이 반응식 (27)-(35)에 대한 표준 자유에너지 변화량을 온도에 대해 도시한 것이다[12, 15]. 실제 이들 희토류 금속 성분에 대한 열역학적 자료는 아직도 거의 없는 상태이며 현재까지 약간의 염화물에 대한 자료가 있을 뿐이다. Fig. 2에 도시된 이들 자료 역시 반응온도  $700\text{ K}$ - $1300\text{ K}$  범위에서 제시된 값으로 어느 정도의 오차가 있을 것으로 생각된다. 그러나 전체적인 경향성으로 미루어 조사코자 하는 광물의 분해가능성은 충분히 예견될 수 있다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 이들 희토류 금속 산화물들은 공히  $\text{SO}_3$ 에 의해 황산화가 가능함을 알 수 있다. 그러나 고온에서는 생

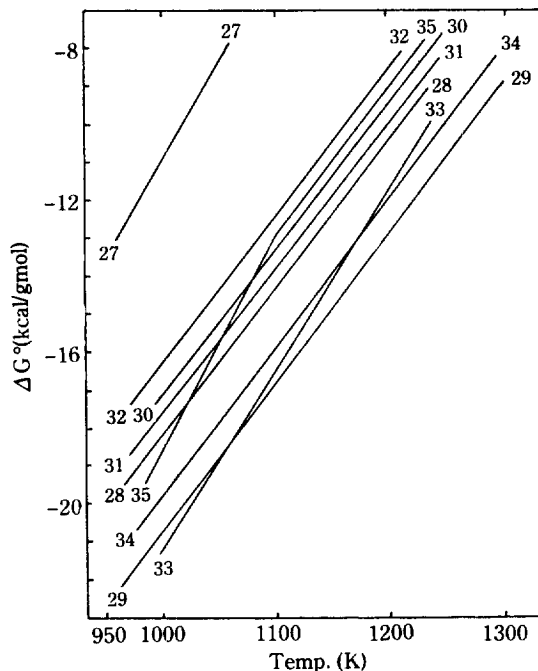


Fig. 2. Free energy changes versus temperature for the reactions between rare earth oxide and  $\text{SO}_3$  (numbers in this diagram=numbers of chemical equations in the text).

성된 황산화물이 분해되기 때문에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분해되어 황산화가 이루어지는 것으로 본 Fig. 1의 경우와는 달리 고온에서의 반응은 오히려 좋지 않을 것이라는 것은 짐작할 수 있으며 그 결과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 금속산화물 및 황화물의 총괄반응을 다룬 Fig. 1의 경우와 그 slope가 반대로 나타나는 것이다. 그리고 이들의 표준 자유에너지 변화량이 거의 비슷한 것은 검토된 이들 성질이 유사한 까닭에 기인한다. 따라서 이상의 모든 열역학적 검토결과 본 연구의 대상광물들은 그 구성성분들이 황산화 및 광물들의 분해가 이루어 질 것으로 예견되며 황산화된 성분들은 물에 쉽게 용출되어 유효성분의 회수가 가능할 것으로 사료된다. 아울러 이는 황산암모늄이 효과적인 황산화제 또는 광물의 분해제로 사용될 수 있는 충분한 가능성을 지니고 있음을 의미하는 것이다.

### 3. 시료 및 실험

#### 3-1. 시료

본 실험에 사용한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 시판용 특급시약이며

Table 1. Sample ores used in the sulfation with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 

Ore name	Formular	Occurrence	Chemical analysis(%)	Structure & X-ray diffraction
Alunite	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Korea	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.26$ $\text{K}_2\text{O} = 8.96$ $\text{SiO}_2 = 17.13$	Trigonal
Apatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	U.S.A	$\text{CaO} = 46.8$ $\text{F} = 4.9$ $\text{P}_2\text{O}_5 = 31.0$	Hexagonal: prismatic crystal
Chalcopyrite	$\text{CuS} \cdot \text{FeS}$	U.S.A	$\text{Cu} = 29.87$ $\text{Fe} = 26.36$ $\text{S} = 30.92$	Trigonal: sphenoidal crystal
Ilmenite	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	Malaysia	tot. Fe = 27.31 $\text{TiO}_2 = 55.54$	Trigonal: tablar crystal
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Korea	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 37.34$ $\text{SiO}_2 = 44.46$	Triclinic
Molybdenite	$\text{MoS}_2$	Korea	$\text{MoS}_2 = 87.02$	Hexagonal
Monazite	$\text{CePO}_4$	Korea	$\text{CeO}_2 = 25.0$ $\text{La}_2\text{O}_3 = 12.7$	Monoclinic
Rhodochrosite	$\text{MnCO}_3$	Korea	$\text{Mn} = 20.56$	Trigonal
Rutile	$\text{TiO}_2$	Australia	$\text{TiO}_2 = 93.28$	Tetragonal
Scheelite	$\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$	Korea	$\text{CaO} = 20.36$ $\text{WO}_3 = 75.50$	Tetragonal
Sphalerite	$\text{ZnS} \cdot \text{FeS}$	Korea	$\text{Zn} = 45.61$ $\text{Fe} = 14.80$	Isometric: usually massive
Titaniferous magnetite	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)_y$	Korea	tot. Fe = 56.31 $\text{TiO}_2 = 20.88$	Trigonal
Wolframite	$(\text{Fe} \cdot \text{Mn})\text{WO}_4$	China	$\text{WO}_3 = 32.70$ $\text{Mn} = 2.06$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20.38$	Monoclinic
Xenotime	$\text{YPO}_4$	Malaysia	$\text{Y}_2\text{O}_3 = 32.7$ $\text{P}_2\text{O}_5 = 23.1$	Tetragonal
Zircon	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	U.S.A	$\text{ZrO}_2 = 62.7$ $\text{TiO}_2 = 0.13$ $\text{HfO}_2 = 3.3$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.34$	Tetragonal

사용한 광물시료는 모두 15종으로 이들의 입도는 공히 -200 mesh로 하였으며 이들 광물시료에 대한 각각의 주요 조성 및 산지 등은 Table 1에 나타난 바와 같다. 이들 광물시료는 가능한한 정광을 사용하였으며 사용에 앞서 화학분석 및 X-선 회절분석으로 해당 광물임을 확인하였다.

### 3-2. 실험

#### 3-2-1. 열분석 실험

주어진 15종의 광물에 대해 공히 이론적 반응식의 3배에 해당하는 황산암모늄 일정량을 잘 혼합하여 이들을 모두 DTA 및 TGA의 열분석을 실시하였다.

#### 3-2-2. 황산화 반응

광물과 황산암모늄의 반응에 사용된 장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 capsule-batch system에서 시도되었다. 반응관은 내경이 2.8 cm, 길이 100 cm인 투명한 quartz tube로 관상로(길이 30 cm)의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하고 반응시료는 좌우에 작은 구멍(ID=0.8 cm)이 있는 pyrex capsule(OD=2 cm, L=10 cm) (이하 반응 capsule로 칭함)에 담아 반응관내의 소정위치에 올 수 있도록 하였다. 그리고 반응분위기는  $\text{N}_2$  기류( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ )로 하였다.

일정한 반응조건에서 각각 반응시킨 후 반응관의 중심부를 가열부위로 움직여 실온까지 급냉시킨 다음

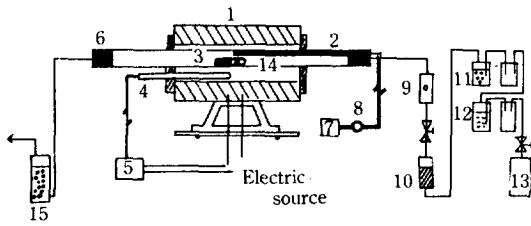


Fig. 3. Schematic flow diagram for the sulfation of various minerals with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

1. Tubular heater
2. Quartz tube
3. Pyrex capsule(Reactor)
4. Thermocouple
5. Temperature controller
6. Glass wool
7. Pyrometer
8. Cold junction
9. Flow meter
10. Drying bottle ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )
11. Drying bottle ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
12.  $\text{O}_2$  Removing bottle (Pyrogallic acid)
13.  $\text{N}_2$  Gas
14. Thermocouple
15. Absorption bottle

온수로 반응 capsule 내부의 반응물을 물로 침출 용해시킨다음 glass filter로 여과하여 여액과 잔사를 분리한다. 이 경우 추출율은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{추출율}(\%) = \frac{\text{추출용액중 유효 금속성분의 양}}{\text{광물중 유효 금속성분의 양}} \times 100$$

그리고 잔사는 건조시킨 다음 이를 X-선 회절분석을 실시하여 원광의 X-선 회절도와 비교하여 실제 광물의 분해 및 추출여부를 확인하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 열분석을 통한 반응성 진단

Fig. 5a-5e는 조사된 광물들과 황산암모늄과의 반응성을 먼저 TGA 및 DTA를 통해 조사하고자 각각의 광물들에 대해 이론적인 필요량의 3배에 해당하는 황산암모늄을 잘 섞은 다음 열분해한 결과들이며, Fig. 4는 이들 결과들과 비교키 위해 황산암모늄만을 열분해시킨 것이다. 이 경우 모든 열분석은  $\text{N}_2$  기류( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) 중에서 승온율  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에 시료의 양은 20-40 mg으로 취하여 시행하였다. 먼저 황산암모늄만을 열분해시킨 경우 열분해는  $370^\circ\text{C}$ 에서 가장 왕성함을 알 수 있으며  $280^\circ\text{C}$ 와  $380^\circ\text{C}$ 에서 두 흡열 peak를 나타내었다. 이들의 흡열 peak는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해과정을 조사한 Halstead[13]의 연구결과에 따르면  $280^\circ\text{C}$ 의 경우 흡열 peak는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분해되어  $\text{NH}_3$ 의 발생과 함께  $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{SO}_4)_2$  등의 중간 생성물이 생성되

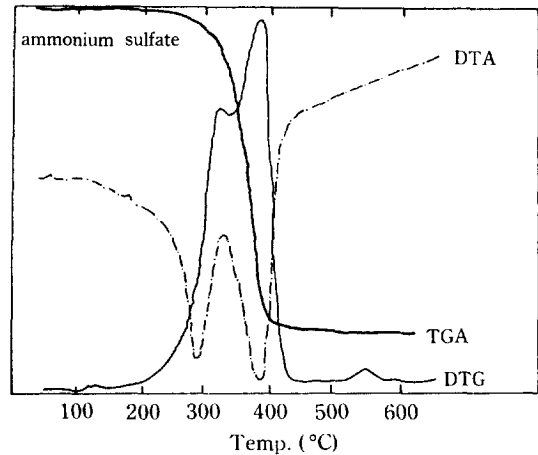


Fig. 4. DTA, TG and DTG curves of ammonium sulfate at  $10^\circ\text{C}$  per min in  $\text{N}_2$  atmosphere.

는 과정이며  $380^\circ\text{C}$ 의 흡열 peak는 이들 중간 생성물 ammonium hydrogen sulfate가  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  등으로 분해되는 과정이다. 이 Fig. 4를 기준으로 Fig. 5에 나타난 여러 광물들의 반응성을 비교코자 한다. 조사된 15개의 광물들에 대한 반응성의 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 편의상 관련성이 있는 것끼리 5가지의 형태로 나누어 나타내었다. Fig. 5a는 티타늄 함유 광물들이며, Fig. 5b는 텅스텐 함유광물의 구성원소를 중심으로 한 것이며, Fig. 5c는 황화광물들이며, Fig. 5d는 희토류 금속 광물을 중심으로한 인산염 광물이며, Fig. 5e는 alumina를 중심으로 한 규산염 광물들이다.

#### 4-1-1. Titanium 자원 광물들의 반응성(Fig. 5a)

이들의 TGA 및 DTA 곡선들은 전체적으로 Fig. 4의 황산암모늄 자체의 분해곡선과 그 기본적인 형태면에서  $260\text{-}400^\circ\text{C}$  사이에서 두 개의 흡열 peak를 나타내는 점으로 보아 비슷하게 얻어졌으며 이러한 결과는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 이들 광물들의 분해가  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체 분해에 많은 영향을 받고 있음을 의미한다. 특히 rutile의 경우 거의 비슷한 형태를 나타내었다. 이들 광물들의 분해반응이 가장 왕성한 온도는 ilmenite의 경우  $410^\circ\text{C}$ , rutile의 경우  $375^\circ\text{C}$ , titaniferous magnetite의 경우  $385^\circ\text{C}$ 로 나타났으며, 이 온도를 기준으로 추후 광물들과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 통해 유효성분의 추출여부를 조사하였다.

#### 4-1-2. Tungsten 함유광 및 그 구성원소를 함유한 광물들의 반응성(Fig. 5b)

Scheelite와 wolframite는 전형적인 tungsten 자원광물이며 rhodochrosite는  $\text{MnCO}_3$ 로 표기되는 Mn 자원 광물이나, wolframite의 구성성분이  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ 이

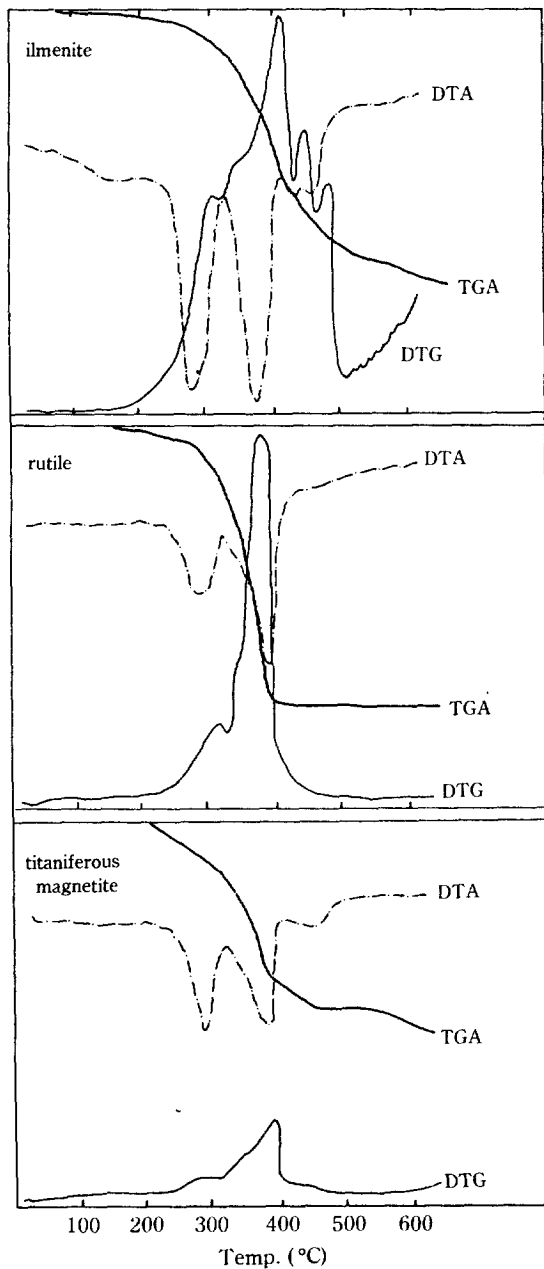


Fig. 5a. DTA, TG and DTG curves of various mixtures of 1 part titanium-bearing ore + 3 parts  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

므로 이 부류에 포함시켰다. 이들의 반응들은 rhodochrosite의 경우 390°C, scheelite의 경우 300°C, 370°C, 430°C에서, wolframite의 경우 400°C에서 그 분해반응이 왕성함을 알 수 있다. 이들의 흡열 peak들은 앞서 titanium 함유광물들의 경우와는 달리 황산암모늄의 흡열

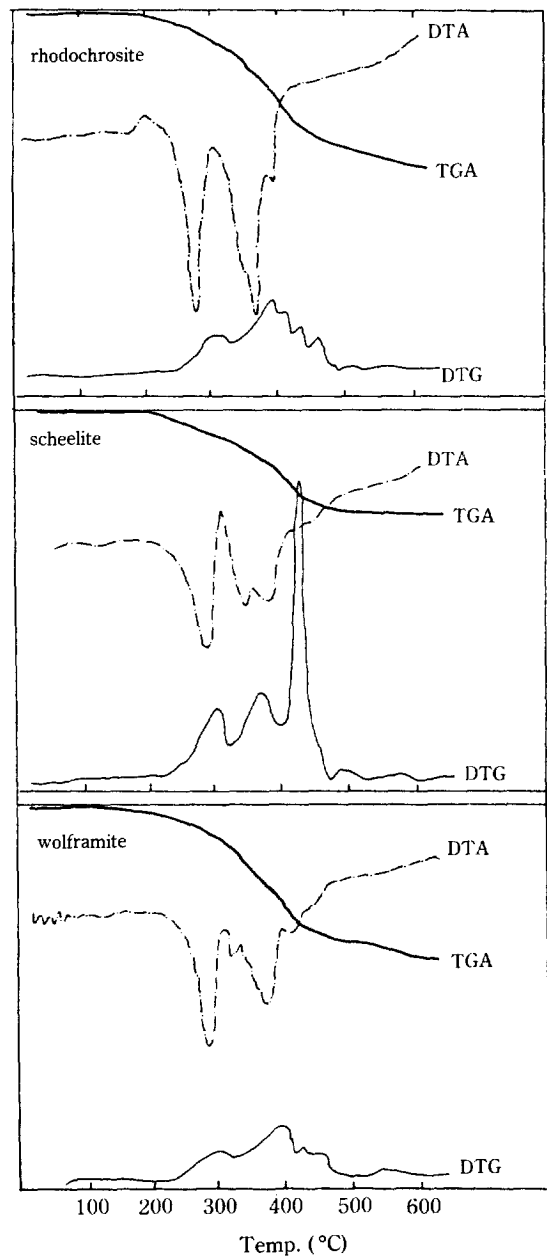


Fig. 5b. DTA, TG and DTG curves of mixtures of 1 part tungsten-bearing ore + 3 parts  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and of 1 part rhodochrosite + 3 parts  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

peak와는 많은 차이를 나타내었다. 비교적  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 분해가 용이할 것으로 예측된다.

4-1-3. 황화물로 구성된 광물들과 반응성(Fig. 5c)

Fig. 5c는 모두 황화물의 광물들로서 이들의 반응성은

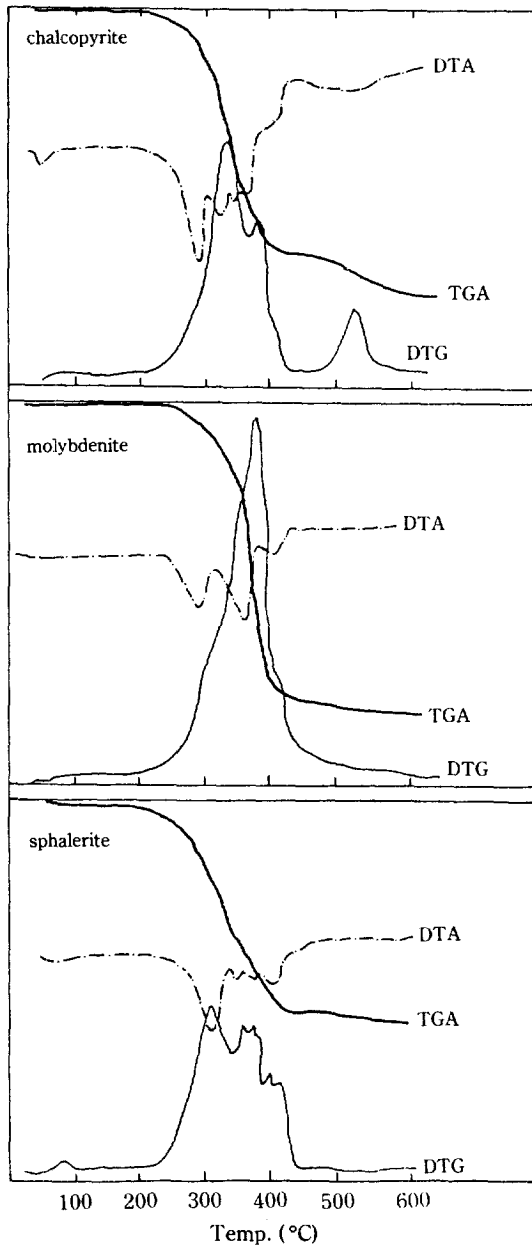


Fig. 5c. DTA, TG and DTG curves of mixtures of 1 part sulfide ore + 3 parts  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

조사된 광물중 조금 색다른 양상을 보이고 있다. 조사된 다른 광물의 분해반응이 왕성히 진행되는 온도가 저온에서 보다 고온에서 나타나는 점에 비해 이들의 경우는 저온에서 반응이 왕성하게 진행되며 오히려 고온에서는 반응성이 저하되는 점이다. Chalcopyrite의 경우 330°C, 380°C, 그리고 530°C에서 반응이 잘 진행

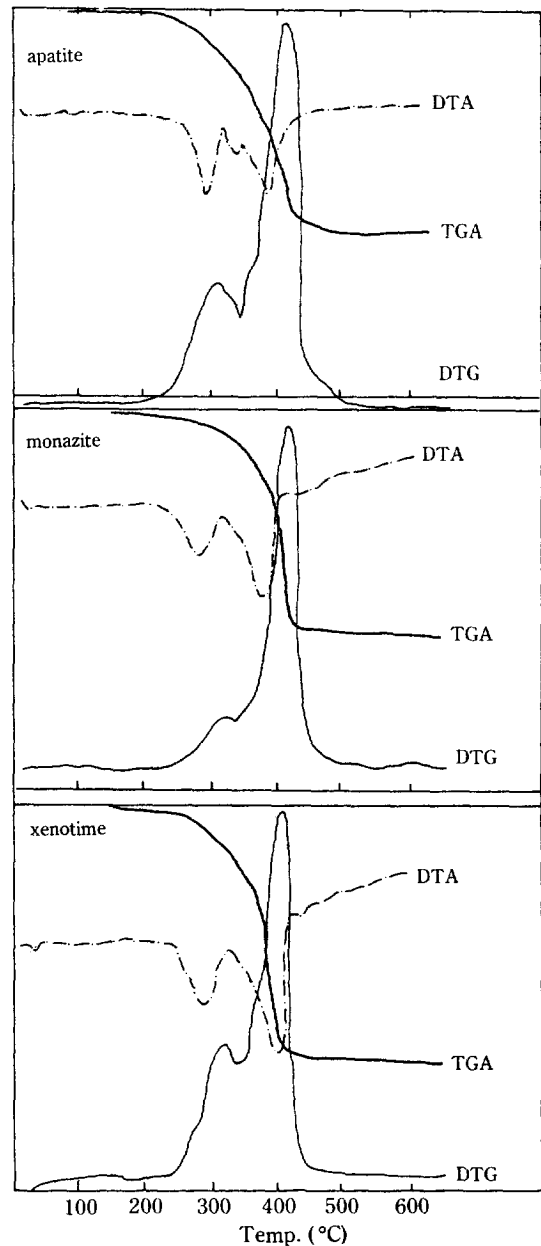


Fig. 5d. DTA, TG and DTG curves of mixtures of 1 part phosphate ore + 3 parts  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

되나 가장 반응이 왕성하게 진행되는 온도는 330°C로 나타났으며, sphalerite의 경우도 310°C, 355°C, 370°C, 400°C 등에서 분해반응이 나타났다. 이들의 흡열 peak 역시 황산암모늄의 경우와는 다른 양상을 나타내므로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 광물의 분해가 기대된다. Molybdenite의 경우 가장 왕성한 분해온도는 380°C로 얻어졌다.



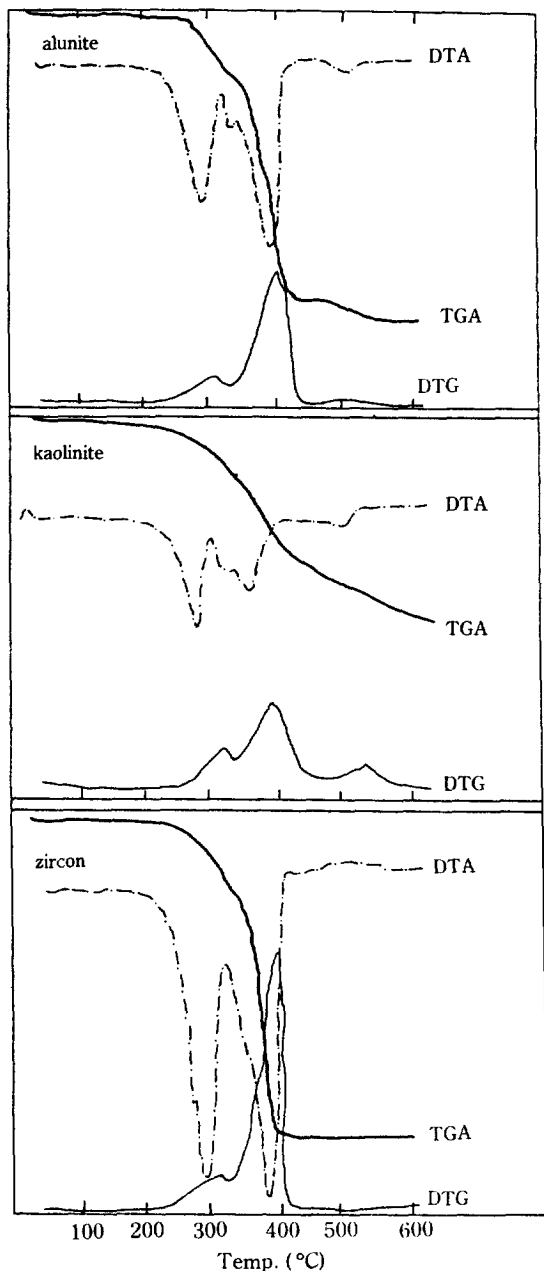


Fig. 5e. DTA, TG and DTG curves of mixtures of 1 part silicate ore + 3 parts  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

4-1-4. 회토류 금속 광물을 중심으로 하는 인산염 광물들의 반응성(Fig. 5d)

인산염광물들과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응이 잘 진행된다면 비료로서의 인산암모늄을 얻을 수 있으며, 화학공업적 측면에서 매우 기대되는 공정이 될 것이다. 그러나 이들의 분해반응은 용이하지 않으며 특히 monazite 및

xenotime의 경우는 더욱 그 분해가 어려운 까닭에 직접 산 alkali에 의한 분해 방식이 채택되고 있다.

열분해 반응의 결과, 이들은 그 분해반응이 공히 400 °C 이상의 온도에서 이루어짐을 알 수 있다. 즉 apatite의 경우 415°C, monazite의 경우 420°C, xenotime의 경우 410°C로 나타났으며 또한 이들의 열분해 곡선도 세 경우가 비슷한 양상을 나타내는 점을 보아 인산염 광물들은 유사한 반응성을 나타낼 것으로 예측되며 DTA 곡선상으로는 apatite의 경우가 세 광물중 비교적 반응성이 좋은 것으로 보인다.

4-1-5. Aluminum 자원을 중심으로 한 규산염 광물들의 반응성(Fig. 5e)

Fig. 5e에 나타난 이들 규산염 광물들에 대한 결과는 같은 규산염 광물이나 aluminum 함유광물과 zirconium 함유광물에는 다른 결과를 나타내었다. Aluminum 함유광물인 alunite 및 kaolinite는 앞서 검토된 여러 광물의 경우와 마찬가지로 이의 DTA 곡선은 비교기준이 되는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  자체의 열분해 곡선과는 다르게 나타나고 그 흡열 peak는 alunite의 경우 290°C와 400°C에서, kaolinite의 경우 280°C 및 360°C에서 각각 나타났다. 그러나 zircon sand의 경우 열분석 결과는 비교기준인  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해 곡선과 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체 분해가 zircon sand의 존재에 영향을 받지 않고 있으며 아울러  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 zircon sand 사이에는 아무런 반응성이 없음을 의미하는 것이다. 그러므로 aluminum 함유광물인 alunite 및 kaolinite는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 반응성이 기대되나 zircon sand의 경우는 그 반응성을 기대하기 어려울 것으로 사료된다.

#### 4-2. X-선 회절분석을 통한 반응성 진단

앞서 검토된 15종의 광물의 열분석 결과로부터 각각 광물들의 황산암모늄에 의해 분해 가능할 것으로 예측되는 온도를 알 수 있었다. Fig. 6은 이제 이들 광물과 황산암모늄의 반응결과 실제 광물의 분해 여부 및 유효성분의 추출가능성을 조사하고자 반응시킨 잔사와 원광물시료의 X-선 회절분석도를 비교한 것이다. 여기서 반응시킨 잔사는 각각의 광물시료 3.0g을 앞서 열분석을 위해 혼합하였던 광물과 황산암모늄의 혼합 비율에 해당하는 황산암모늄과 잘 혼합시켜 이를 열분석 결과에서 얻어진 각각의 온도조건으로 질소기류 중의 inert 분위기하에서 반응시간 1시간 동안 반응시킨 다음 이 반응생성물을 물로 침출시켜 여액을 분리한 후 남은 잔사이다. Fig. 6의 경우도 앞서 열분석의 경

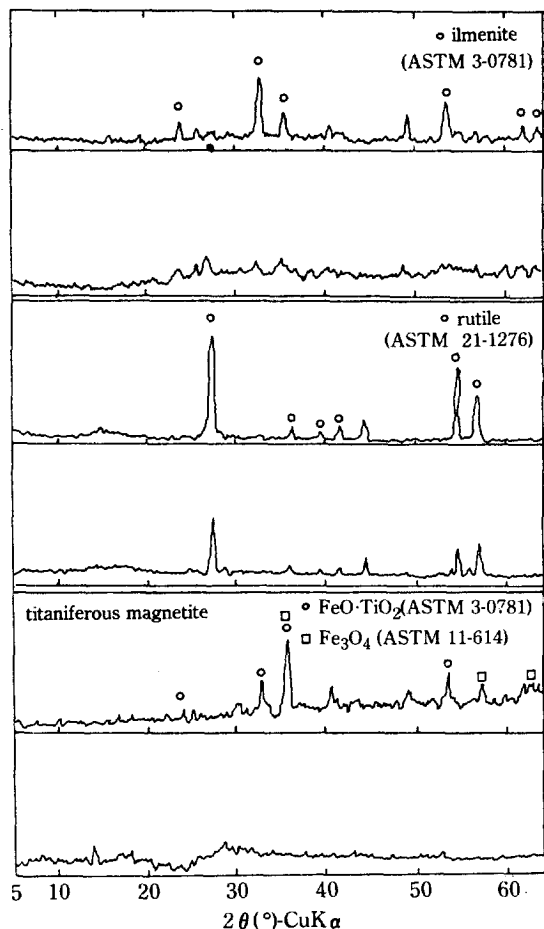


Fig. 6a. Comparisons of X-ray diffraction patterns of original samples (ilmenite, rutile and titaniferous magnetite) with residue from the leaching.

우와 마찬가지로 관련성 있는 광물별로 분류하여 구분하였으며 각각 해당광물의 윗쪽 도표는 원광물시료이며, 아래것은 해당광물의 반응 후 얻어진 잔사에 대한 것이다.

#### 4-2-1. Titanium 자원광물(Fig. 6a)

X-Ray 회절도에 나타난 바와 같이 원광물시료에서 발견되는 회절선은 없어지거나 축소되었다. Rutile의 경우는 그 회절선이 없어지거나 회절선의 강도가 줄어든 것으로 나타났으나 ilmenite와 titaniferous magnetite의 경우 원광물시료에 존재하는 회절선이 잔사에는 전혀 존재하지 않았다. Rutile에 비해 ilmenite 및 titaniferous magnetite의 뚜렷한 차이는 ilmenite 및 titaniferous magnetite가 함유하는 다량의 철분에 기인한다. 즉 이러한 결과는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는  $\text{TiO}_2$ 와의 반응

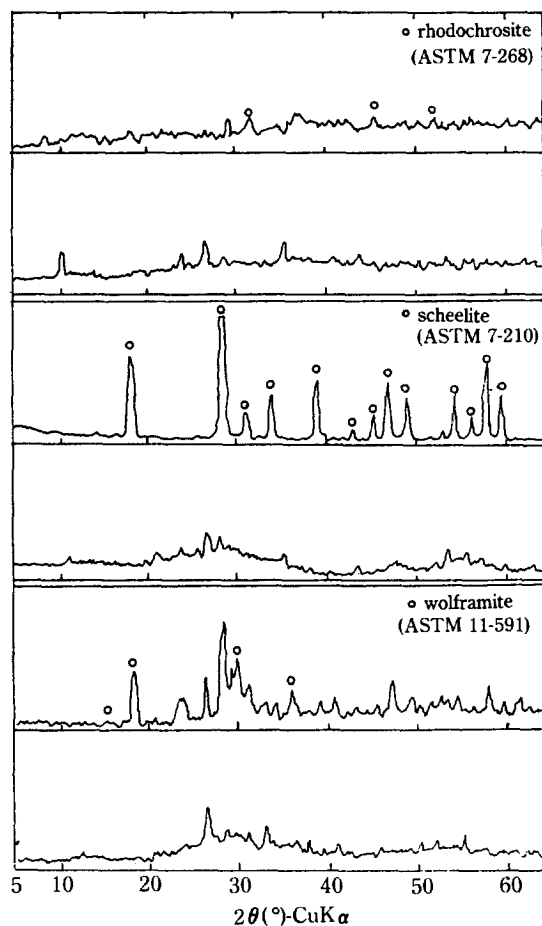


Fig. 6b. Comparisons of X-ray diffraction patterns of original samples (rhodochrosite, scheelite and wolframite) with residue from the leaching.

성도 양호하였으나 철분과의 반응성이 더욱 좋을 것을 의미한다. 이러한 철산화물과의  $\text{TiO}_2$ 의 순수한 물질들과 황산암모늄의 반응에 대해서 저자들은 이미 조사한 바 있다[16, 17]. 따라서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 titanium과 전 광물들에 대해서는 효과적인 분해제가 될 것으로 사료된다.

#### 4-2-2. Tungsten 함유광 및 그 구성원소를 함유한 광물(Fig. 6b)

Mn 함유광물인 rhodochrosite 원시료는  $\text{MnCO}_3$ 외에 다른 성분의 광물과 같이 존재하는 까닭에 상대적 인 강도가 뚜렷하지 않으나  $\text{MnCO}_3$ 의 rhodochrosite의 존재는 확인될 수 있었다. 나머지 tungsten 함유광물 원시료들은 선풍후 얻어진 정광인 까닭에 이들의 회절선은 뚜렷하게 확인되었다. 조사된 세 광물의 반응

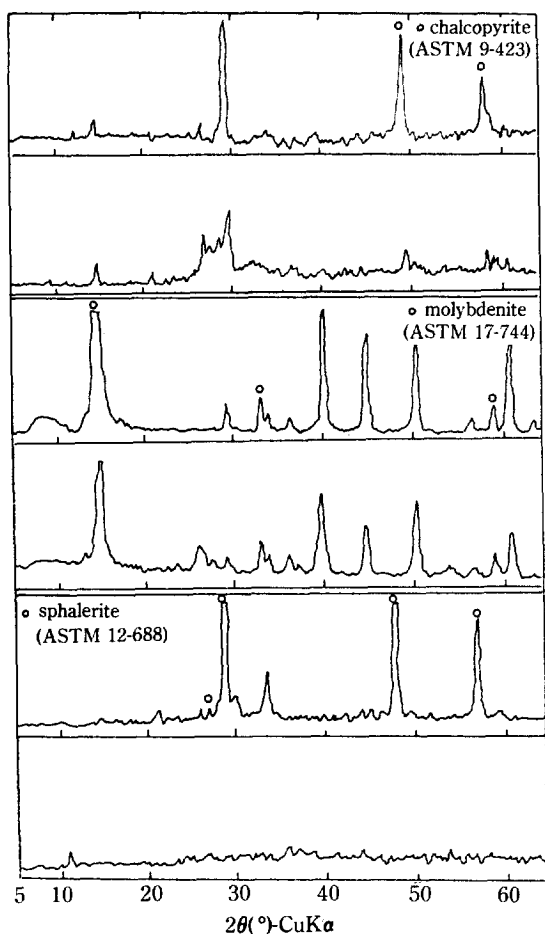


Fig. 6c. Comparisons of X-ray diffraction patterns of original samples (chalcopyrite, molybdenite and sphalerite) with residue from the leaching.

잔사는 원광의 시료에서 나타난 회절선은 전혀 확인되지 않는다. 즉 이는 원광에 존재하는 tungsten의 화합물인  $\text{CaWO}_4$ ,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  및  $\text{MnCO}_3$  등이 황산암모늄과 반응하여 분해되었으며 그 유효성분들이 침출된 것을 의미한다.

#### 4-2-3. 황화물로 구성된 광물들(Fig. 6c)

조사된 황화광물중 molybdenite는 정광으로  $\text{MoS}_2$ 의 품위가 87% 이상에 이르는 것이다. 여러 황화광중 이 molybdenite는 매우 안정한 화합물이라서 보통의 산 alkali로서 그 분해가 매우 어려운 것이다. 이러한  $\text{MoS}_2$ 의 화학적 특성은 이 X-선 회절분석도에서도 입증되고 있다. 즉 molybdenite의 잔사는 원시료에 나타난 회절선이 거의 같이 나타나고 있다. 반면 다른 두 황화물인

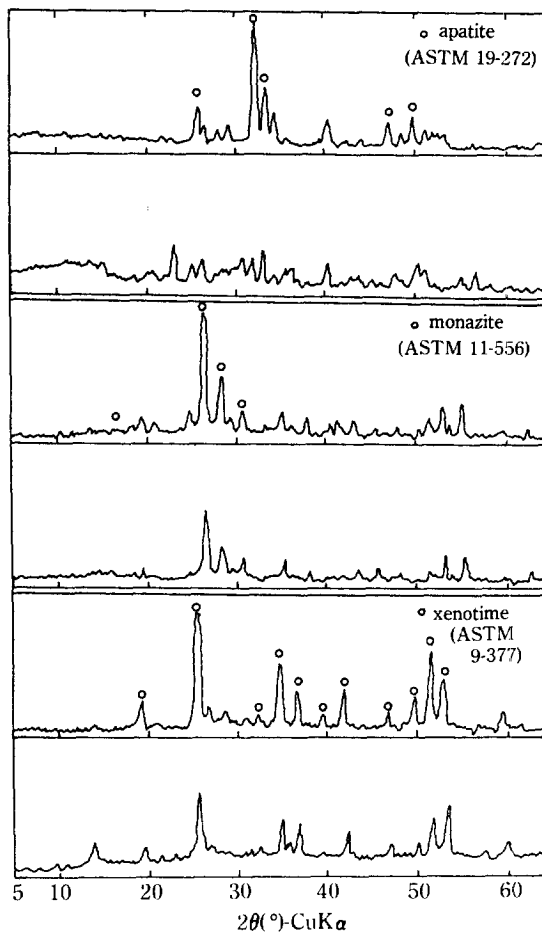


Fig. 6d. Comparisons of X-ray diffraction patterns of original samples (apatite, monazite and xenotime) with residue from the leaching.

chalcopyrite와 sphalerite의 경우의 반응잔사에서는 원시료에 존재하는 회절선이 거의 모두 없어진 상태로 얻어졌다. 따라서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 Cu 성분이나 Zn 성분의 추출에는 매우 효과적인 분해제로 작용하며  $\text{MoS}_2$ 의 뛰어난 화학적 안정성을 고려한다면 다른 황화광에 대해서도 황산암모늄은 좋은 분해제가 될 것으로 생각된다.

#### 4-2-4. 회토류 금속광물을 중심으로 하는 인산염 광물들(Fig. 6d)

인산염 광물들은 일반적으로 그 분해가 용이치 않다. 그러나 Fig. 6d에 나타난 결과는 조사된 이들 세 인산염의 광물들은 모두  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 분해되어졌음을 알 수 있었다. 그리고 회토류 원소를 함유하는 mona-

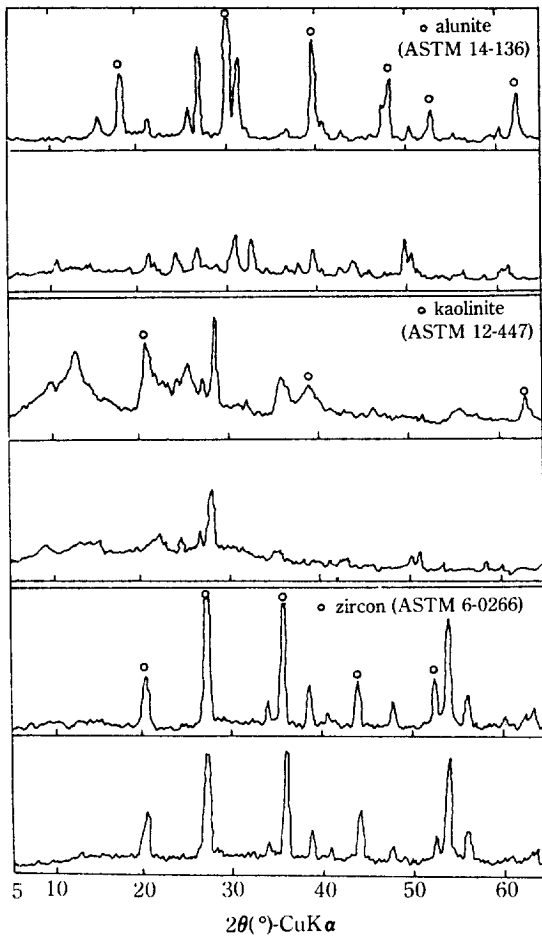


Fig. 6e. Comparisons of X-ray diffraction patterns of original samples (alunite, kaolinite and zircon) with residue from the leaching.

zite와 xenotime의 경우 apatite의 경우처럼 반응성이 크지는 않았으나 그 잔사들의 회절선은 회절선의 강도가 축소되거나 없어진 회절선들로 미루어 이들 광물들도  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 그 분해가 가능할 것으로 사료된다. 이들 회토류 원소 함유광물인 monazite와 xenotime이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 용이하게 그 분해가 이루어진다면 기존의 분해방법들이 안고있는 2차 공해, 고가의 약품을 사용해야 하는 점 등의 문제점들을 해결할 수 있는 새로운 분해공정이 될 것으로 사료된다. 특히 이들 인산염광물의 경우는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 그 분해가 이루어진다면 인산암모늄이 부산물로 얻어지는 잇점이 뒤따르게 될 것이다.

4-2-5. Aluminum 자원을 중심으로한 규산염 광물들

Table 2. Results for the extraction of useful components from the sulfated minerals

Ore name	Sulfating condition	Extraction (%)
Ilmenite	temp. = 410 °C	Ti = 80.63 Fe = 89.21
Rutile	temp. = 375 °C	Ti = 52.36
Titaniferous magnetite	temp. = 385 °C	Ti = 38.78 Fe = 42.35
Rhodochrosite	temp. = 390 °C	Mn = 63.45
Scheelite	temp. = 370 °C	WO <sub>3</sub> = 62.44
Wolframite	temp. = 400 °C	WO <sub>3</sub> = 73.58
Chalcopyrite	temp. = 330 °C	Cu = 84.75
Molybdenite	temp. = 380 °C	Mo = trace
Sphalerite	temp. = 350 °C	Zn = 77.86
Apatite	temp. = 415 °C	Ca = 41.90
Monazite	temp. = 420 °C	total rare earth = 35.71
Xenotime	temp. = 410 °C	total rare earth = 15.67
Alunite	temp. = 400 °C	Al = 75.43
Kaolinite	temp. = 360 °C	Al = 63.47
Zircon	temp. = 400 °C	Zr = trace

(Fig. 6e)

규산염 광물의 분해는 인산염 광물 못지 않게 어려운 실정이다. 오늘날 사용되고 있는 여러 분해 공정들의 효율이 낮은 까닭은 여러 가지의 이유가 있겠으나 주된 원인은 그 광물에 존재하는 규소산화물과의 결합에 기인한다. 이러한 규산염들과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에서도  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 양호한 분해제로서의 가능성을 보여주고 있으며 특히 aluminum 함유광물인 alunite와 kaolinite의 경우에는 높은 가능성을 보여주고 있다. 그러나 같은 규산염 광물임에도 zircon의 경우는 거의 광물 자체에 영향을 미치지 않고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분해제로 작용하는 경우 Al의 산화물과의 높은 반응성을 의미하는 것이다. 그러므로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 aluminum 광물자원들에 대해서는 좋은 분해제가 될 것으로 사료된다.

### 4-3. 유효성분의 추출

다음 Table 2는 앞서 X-선 회절분석을 통해 광물의 분해가능성을 타진한 결과를 확인하고자 열분석결과에서 예측되는 광물들의 분해온도를 기준으로 각각의 일정조건하에서 광물과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 1시간 동안 반응시키고 침출조작을 통해 추출되는 주요 유효성분을 정량한 결과들이다. 반응후 얻어진 황산화 생성물들의

침출조건은 광물의 구성성분에 따라 다르게 채택되어야 할 것이나, 편의상 원광물시료 3.0 g을 반응시킨 것에 대해 침출액인 물의 양 300 ml, 침출온도 90°C, 침출시간 1 hr의 조건하에 침출실험을 시행하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 zircon과 molybdenite의 두 경우를 제외하고는 공히 모두 양호한 결과를 나타내었다. 이러한 결과들은 앞서 검토된 X-선 회절분석결과와 거의 일치되는 결과이다. 그러나 이 결과들은 이들 광물들과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응이 적절한 최적조건에서 반응되어 얻어진 결과라고 볼 수 없으므로 보다 많은 충분한 실험 및 연구가 이루어 진다면 이들의 추출율은 훨씬 증가될 것이며 더욱 좋은 결과를 나타낼 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 이상 검토된 총 15종의 경제성 광물중 13종의 광물이 본 연구의 주어진 반응조건하에서 황산암모늄과 반응하여 분해 되었으며 아울러 광물중 유효성분이 추출될 수 있었다. 따라서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 이들 광물에 대해 매우 효과적인 분해제로서 충분한 사용 가능성을 가지고 있음을 알 수 있으며 이에 대한 지속적인 연구가 뒤따라야 할 것이므로 많은 연구자의 관심이 기울어 지기를 바란다.

## 5. 결 론

1. 황산암모늄은 13종의 광물과 반응하여 분해시키며 그 결과 이들 광물로부터 유효성분의 추출이 이루어 졌다.

2. Rutile, titaniferous magnetite, rhodochrosite, scheelite, chalcopyrite, sphalerite 등은 400°C 미만의 온도에서 그 분해가 가능하다.

3. Ilmenite, wolframite, apatite, monazite, xenotime들의 경우 420°C 미만의 온도에서 그 분해가 이루어졌다.

4. 황산암모늄은 광물의 분해제 또는 황산화제로서의

충분한 가능성을 가지고 있어 이의 활용가능함이 확인되었으므로 관련분야의 응용에 대한 지속적인 연구가 이루어져야 한다.

## REFERENCES

1. Habashi, F.: "Principles of Extractive Metallurgy", 1st ed., Gordon & Breach, Science Publishers, Inc., N.Y. (1969).
2. Moore, J.J.: "Chemical Metallurgy", 1st ed., Butterworths & Co. Ltd., England (1981).
3. 최형섭, 한국남, 오재현, 이용조: "광석처리공학", 1st ed., 탐출판사, 서울 (1981).
4. 上野 建二郎, 松原 和男, 田中 功一 等: 鐵と銅, **48**(4), 413 (1962).
5. Padilla, R. and Sohn, H.Y.: *Metallurgical Trans. B*, **16B**, 385 (June, 1985).
6. 이철태, 유영홍: 화학공학, **24**(1), 73 (1986).
7. 이철태, 엄명현: 화학공학, **26**(5), 480 (1988).
8. Takimoto, Y.: *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.*, **58**(10), 732 (1955).
9. Bayer, G., Kahr, G. and Mueller-Vonmoos, M.: *Clay Mineral*, **17**, 271 (1982).
10. Mark, H.F. and Othmer, D.F.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., vol. 2, pp. 534, John Wiley & Sons, NY (1978).
11. Sahoo, P.K., Bose, S.K. and Sircar, S.C.: *Thermochimica Acta*, **31**, 303 (1979).
12. Pankratz, L.B., Stuve, J.M. and Gokcen, N.A.: U.S. Bureau of Mines, Washington (1984).
13. Halstead, W.D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129 (1970).
14. Kiyoura, R. and Urano, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Dec. Dev.*, **9**(4), 489 (1970).
15. Kellogg, H.H.: *Trans. Metallurgical Society of AIME*, **230**, 1622 (1964).
16. 이철태, 유영홍, 홍상의: 生技研論文集, **22**, 5 (1986).
17. 이철태, 유영홍, 홍승환: 화학공학, **27** (2), 176 (1989).