

염화암모늄에 의한 Chalcopyrite의 선택 염소화 반응

김재용 · 유영홍

고려대학교 화학공학과
(1990년 11월 16일 접수, 1991년 1월 22일 채택)

Selective Chlorination of Chalcopyrite with NH_4Cl

J. Y. Kim and Y. H. Yoo

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.

(Received 16 November 1990 ; accepted 22 January 1991)

요 약

Chalcopyrite로부터 FeS와 CuS를 분리하기 위하여 chalcopyrite의 구성성분 중 FeS만을 NH_4Cl 로 선택 염소화시키는 반응을 조사하였다. 이 염소화에 대한 적정조건은 질소기류 중에서 반응온도 375°C , 반응시간 30 min, NH_4Cl 의 chalcopyrite에 대한 무게비 11.0, 시료 chalcopyrite의 입도는 -325 mesh였다. 이 조건하에서 chalcopyrite 중의 FeS는 92.94% FeCl_2 로 염소화되었으며, 이 염소화 생성물을 물로 침출하여 얻어진 CuS는 Cu 55.89%의 조성을 가진 covellite 구조였다.

Abstract—The selective chlorination of FeS in the chalcopyrite with NH_4Cl was investigated to find a new process for the separation FeS and CuS in the chalcopyrite. The proper conditions for this selective chlorination were that reaction temperature 375°C , reaction time 30 min, NH_4Cl weight ratio to the chalcopyrite 11.0 and particle size of chalcopyrite -325 mesh in the N_2 atmosphere.

Under the above mentioned conditions FeS in the chalcopyrite was converted to FeCl_2 , selectively. Synthetic CuS was produced by the leaching the chlorinated product with H_2O was identified as covellite structure and was found to contain 55.89% Cu.

1. 서 론

자연계에 존재하는 Cu의 자원은 자연동(native copper), 산화동광(oxidized ore), 황화동광(sulfide ore)의 세 종류로 분류할 수 있으나 가장 주된 자원은 황화동광으로서 chalcopyrite(CuFeS_2), bornite(Cu_5FeS_4), chalcite(Cu_2S), covellite(CuS), tetrahedrite($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), tenantite($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) 등이 존재한다. 그 중 chalcopyrite가 대표적인 광물로서 세계 Cu 자원의 대부분을

차지하고 있으며[1] 이 chalcopyrite를 원료로 하여 주로 사용되는 Cu의 제련법은 각 나라마다 거의 예외없이 smelting과 전해정련법을 사용하고 있다[2-4]. Smelting은 각 공정마다 반응장치 및 그 처리방법에 따라 약간의 차이는 있으나 고온배소 처리하여 slag와 matte를 분리해 내고 이 중 matte로부터 Cu를 제조하고 있다. 그러나 이 경우 slag로 상당량의 Cu분이 우입되어 Cu의 손실을 가져오는 반면 matte 중에는 다량의 Fe분이 남게 되어 Cu정련시 불순물로 존재하게 된다. 또한

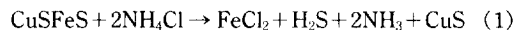
slag 중의 Cu를 회수하기 위해 계속적으로 전기로에 장입되어 다시 matte를 분리해 내는 공정을 거치게 되는 까닭에 막대한 에너지의 손실과 아울러 장치설비 및 유지에 따르는 경비의 손실을 감당하여야 하는 것이다. 더욱이 이 공정에서는 Fe분의 회수를 위한 별도의 공정은 전혀 진행되어지지 않기 때문에 결과적으로 Fe분이 일반적으로 30% 이상 함량 포함되어 있는 slag는 그대로 방치되고 있는 상황이다. 국내의 Cu제련회사인 L금속(주)에서의 경우 연간 20,000 t 이상의 slag가 부산되고 있음을 감안한다면 세계적으로 생산되고 있는 slag양은 매우 막대하다. 그러므로 화학적으로 FeS와 CuS의 두 화합물로 되어 있는 이 chalcopyrite로부터 FeS만을 선택적으로 분리하여 CuS만을 얻을 수 있다면 이는 경제적 차원에서 뿐만 아니라 유효금속에 대한 자원관리면에서 볼 때 매우 필요하고 더욱이 세계 각국의 제련소에서 거의 대부분이 chalcopyrite를 Cu제조원료로 사용함을 감안할 때 이에 관한 연구는 필히 해결되어야 할 과제이다.

이러한 chalcopyrite로부터 Fe분만을 선택적으로 분리시키는 방법은 많이 제안된 바 있으나[5-7] 아직 실용화단계에 있는 공정은 없다. 이런 측면에서 본 연구에서는 chalcopyrite의 CuS와 FeS 중 FeS만을 선택적으로 염소화시키고 Fe분을 제거하고자 한다. 일반적으로 sulfide의 염소화 공정은 기존의 sulfide 광물의 처리 공정에서 S가 SO₂로 되어 공해문제를 유발시키는 것과는 달리 element S 또는 S의 제조가 용이한 H₂S를 그 발생 gas로 부산하기 때문에 대기환경의 주원인 SO₂의 제거란 측면에서 최근들어 관심의 대상이 되고 있다 [8]. 그러나 이러한 염소화 공정에서는 Cl₂ 및 HCl gas가 필요한 까닭에 아직은 경제성 및 안정성의 문제가 있어 새로운 염소원의 개발이 필요하다.

한편 이러한 황화물의 염소화에 대한 일련의 기초 연구로서 시약 FeS 및 광물 pyrite(FeS₂)를 대상으로 NH₄Cl을 염소원으로 사용하여 이들의 염소화를 진행시킨 바 있다[9,10]. 따라서 본 연구에서는 NH₄Cl에 의한 chalcopyrite의 염소화를 통해 Fe 분을 제거하는 공정에 그 목적을 두고 있으므로 FeS의 염소화 연구 결과를 참고로 하여 chalcopyrite의 염소화를 시도하며 이 염소화를 통하여 FeS만을 선택적으로 염소화 제거하고 CuS를 얻을 수 있는 새로운 공정개발을 시도하고자 하였다.

2. 열역학적 검토

본 연구의 목적은 chalcopyrite를 대상으로 그 구성 성분인 CuS와 FeS로부터 FeS분만을 선택적으로 염소화 제거하여 CuS만을 얻고자 함에 있다. 그러므로 본 열역학적 검토에서는 chalcopyrite의 구성성분 중 FeS만이 선택적으로 염소화 되는지의 여부 및 그 염소화 조건을 검토해 보고자 한다. Chalcopyrite와 NH₄Cl이 반응하여 FeS만을 선택적으로 염소화 한다고 가정하면 이 총괄 반응은 다음과 같이 표현 가능하다.



일반적으로 chalcopyrite는 CuFeS₂로 표현가능하나 본 연구에서는 편의상 CuSFeS의 형태로 표현한다. 이 반응은 CuSFeS가 고체상태의 NH₄Cl과 반응하는 것으로 보기는 어려우며 더욱이 반응의 온도가 NH₄Cl의 분해 온도인 339°C 이상의 온도에서 진행된다고 한다면 그러한 가능성은 더욱 없으므로 이 총괄반응에서 FeS의 염소화는 NH₄Cl이 NH₃와 HCl로 분해되어 생성된 HCl과 반응이 진행된다고 볼 수 있을 것이다. 그러므로 실제의 chalcopyrite 염소화반응의 주된 반응은 다음과 같이 진행되는 것으로 사려된다.



그러나 본 반응계에서의 이 반응은 환원성이 있는 NH₃ gas가 함께 존재하고 있는 상태이므로 순수한 HCl만에 의한 염소화반응과는 그 반응성 및 반응기구에 있어 동일하다고 볼 수는 없으며 위에서 검토된 (1), (2) 반응외에 여러 반응도 존재할 수 있다.

먼저 위의 두 (1), (2) 반응은 각각의 단계반응들로 구분될 수 있으며 또한 CuS의 염소화도 이루어질 수 있는 가능성을 함께 고려하면 본 반응계에서 진행가능한 주요반응들은 다음과 같은 반응들로 고려될 수가 있다.

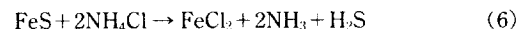
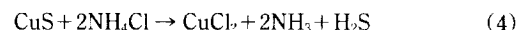


Fig. 1은 제시된 이들 모든 반응 (3)-(7)에 대한 표준 자유에너지변화를 온도변화에 따라 도시한 것이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 HCl에 의한 CuS의 염소화는 열역학적으로 불가능하지만 NH₄Cl에 의한 CuS의 염

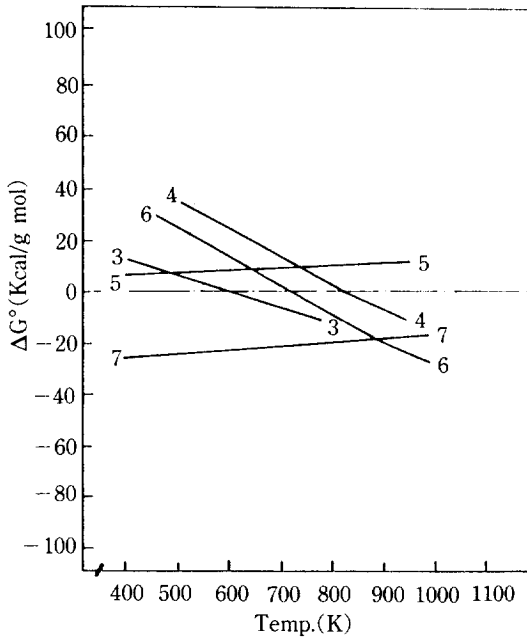


Fig. 1. Standard free energy changes for the reactions between chalcopryite and NH_4Cl .

소화는 552°C 이상에서는 열역학적으로 가능함을 알 수 있다. 그러나 이 NH_4Cl 화의 반응은 열역학적으로 가능할지 모르겠으나 NH_4Cl 이 400°C 이상에서는 완전히 분해되어 NH_3 로서 존재하기 어려우므로 그 반응 또한 용이치 않을 것으로 보인다. 그러나 FeS 분의 염소화는 HCl 에 의해서는 상온에서도 가능한 것으로 나타나고 있으며 NH_4Cl 에 의한 경우는 250°C 이상만 되면 가능한 것으로 계산되었다. 그러므로 앞서 CuS 가 NH_4Cl 에 의한 염소화가 이루어진다고 하더라도 반응온도 영역을 250°C 이상 552°C 미만에서 유지한다면 CuS 는 반응치 않고 FeS 만의 선택염소화는 충분히 가능할 것으로 검토된다.

그리고 이상의 검토에서 CuS 가 inert 물질로 고려되고 있다고 해서, 즉 전혀 염소화반응에 관여치 않는다고 해서 본 반응계의 반응이 CuS 가 존재치 않는 FeS 와 HCl 또는 NH_4Cl 과의 반응과는 동일하다고 볼 수는 없을 것이다. 그러나 CuSFeS 가 NH_4Cl 과 반응하여 앞서 언

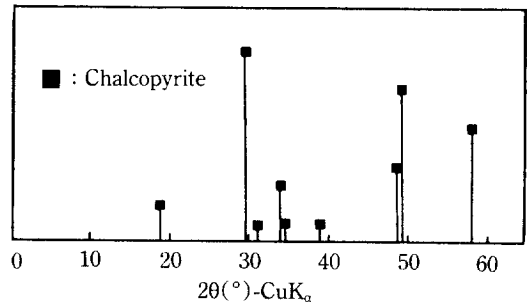


Fig. 2. X-ray diffraction diagram of head sample.

급한 바와 같이 FeS 만이 선택적으로 염소화된다면 본 반응계의 반응성 및 그 경향성은 진보[9]에서 검토된 FeS 와 NH_4Cl 의 경우와 유사한 결과를 나타낼 것으로 기대된다.

3. 시료 및 실험

3-1. 시료

본 실험에 사용된 chalcopryite는 Papua New Guinea의 Bougainville광산에서 채굴되어 국내에 들어온 수입원광으로 현재 국내의 L금속에서 Cu 생산의 주원료로 사용되고 있는 chalcopryite(CuFeS_2)를 시료로 하였다. 한편 염소화제로 사용된 NH_4Cl 은 순도 99.9%의 시판용 특급시약이며 carrier gas인 N_2 gas는 순도 99.9%의 시판용으로 습식 및 건식세척병으로 수분을 제거한 뒤에 사용하였다.

3-1-1. 시료의 성분분석

시료로 사용한 chalcopryite에 대해 기기분석[11] 및 JIS에 준하는 방법에 따라 화학분석[12-16]을 실시하였으며, 또한 X-선 회절분석[17]을 통하여 해당물질임을 확인하고 그 결과를 Table 1 및 Fig. 2에 나타내었다. 주성분은 Table 1에서 보는 바와 같이 Cu 분이 29.87%, Fe 분이 26.36%였으며 S 분은 30.92%였다.

3-1-2. 시료의 준비

시료 chalcopryite를 air bath 속에서 105°C 로 12 h 건조시킨 다음 dessicator 중에서 냉각 후 시료병에 넣어 dessicator속에 보관하며 이후의 실험에서 이것을 시료

Table 1. Chemical analysis of chalcopryite

| Comp. | Cu | Fe | S | SiO_2 | Al | Mo | Mg | Zn | K |
|-------|-------|-------|-------|----------------|-------|------|-------|-------|-------|
| % | 29.87 | 26.36 | 30.92 | 4.12 | 0.40 | 0.31 | 0.24 | 0.21 | 0.18 |
| Comp. | Na | As | Se | Pb | Ni | Sb | Te | Cd | Bi |
| % | 0.13 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.003 | 0.01 | 0.005 | 0.002 | 0.005 |

(Au : 21 ppm, Ag : 95.4 ppm)

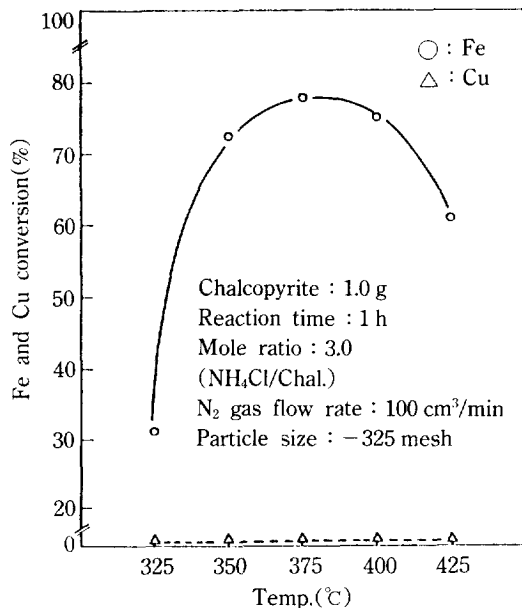


Fig. 3. Selective chlorination of FeS from the chalcopyrite.

chalcopyrite로 사용하였다. 한편 염소화제로 사용된 NH_4Cl 은 시판용특급시약으로서 silica gel이 담겨있는 dessicator에 보관하여 건조시킨 것을 이후의 실험에서 시료로 사용하였다.

3-2. 실험

3-2-1. 실험장치

본 실험에 사용된 염소화 반응장치 및 실험방법 등은 전보[9,10]의 경우와 동일하다. 그러나 본 연구에서는 반응 후 Cu 성분의 염소화 가능성을 조사코자 염소화 반응 후 Fe성분의 침출제거시 침출액 중 Cu분의 존재여부를 확인하였다. 여기서 Fe분의 선택염소화 전환율은 다음과 같이 정하였다.

Fe 염소화 전환율(%)

$$= \frac{\text{물로 침출되어진 Fe량}}{\text{chalcopyrite 중의 total Fe분}} \times 100$$

4. 결과 및 고찰

4-1. FeS의 선택염소화

먼저 본 연구의 궁극적인 목적인 chalcopyrite CuS-FeS 중의 FeS만의 선택염소화 가능성을 조사하였다. Fig. 3은 앞서 열역학적 검토의 결과에 따라 반응온

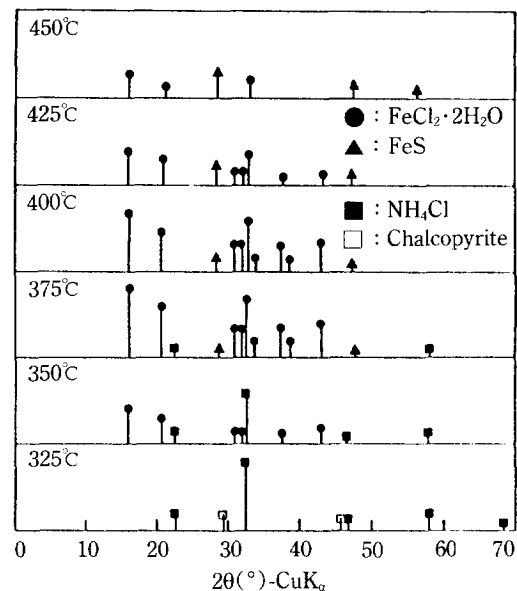


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the chlorinated chalcopyrite with NH_4Cl at various temperatures.

도 350-450°C 영역에서 chalcopyrite 시료 1.0g에 대해 NH_4Cl 의 양을 FeS와 CuS가 모두 염소화에 필요한 이론량의 3배에 해당하는 양을 혼합하여 이를 1h 동안 반응시킨 결과 얻어진 반응생성물을 물로 침출하여 잔사를 제거하고 얻어진 용액 중의 Fe분 및 Cu분을 정량한 결과이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 조사된 전 온도 범위에 걸쳐 Fe 성분이 온도에 따라 증가되는 경향을 보이며 시료 chalcopyrite가 함유하는 Fe분의 80%까지 정량되어졌으나 Cu분은 어느 온도 조건에서도 확인되지 않았었다. 따라서 Fe분과 Cu분의 선택적 염소화는 본 NH_4Cl 중 염소화제로 사용되는 본 반응계에서는 거의 완전하게 Fe분만이 선택염소화가 가능함을 알 수 있었다.

4-2. 반응생성물의 형태

Fig. 4는 앞서 4-1의 결과에 따라 Cu 성분이 염소화되지 않음을 확인하며 아울러 이들 각각의 조건에서 얻어지는 반응생성물의 형태를 조사하고자 앞서 4-1의 경우와 동일한 조건하에서 얻어진 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과이다.

먼저 조사된 전 온도 영역에서 Cu 성분의 염화물은 나타나지 않음을 확인할 수 있으며 염화물은 단지 FeCl_2 만이 존재하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 이 X-선

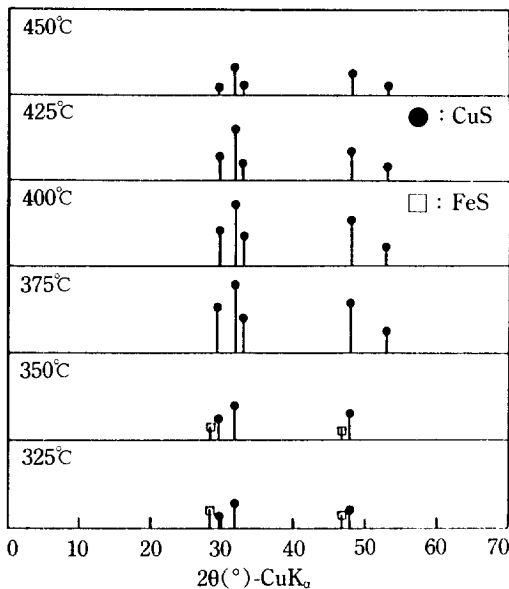


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of the residue from the water leaching treatment of the chlorinated chalcopyrite.

회절분석 결과 또한 반응계의 FeS에 대한 염소화반응이 선택적으로 이루어졌음을 입증하고 있다.

그러나 본 X-선 회절도에서는 반응하지 않고 남아 있는 CuS의 회절선은 확인되지 않았다. 이것은 반응계에 과량으로 존재하는 NH_4Cl 와 FeCl_2 으로 인해 회석되어 나타나지 않는 것으로 보인다. 이에 이들 반응물 중 NH_4Cl 과 FeCl_2 분이 제거된다면 CuS분만이 남거나 미반응의 FeS가 남을 것으로 고려되어 이 반응물을 물로 침출하여 물에 용해되는 FeCl_2 및 NH_4Cl 을 제거하고 그 잔사에 대한 X-선 회절분석을 시도하였다. 그 결과는 Fig. 5로서 예측한 바와 같이 저온에서는 약간의 FeS peak가 나타나나 고온에서는 FeS가 염소화 제거된 까닭에 CuS의 회절선이 나타남을 확인하였다.

따라서 이상의 결과들을 기준으로 본 반응계는 열역학적 검토에서 언급된 바와 같이 본 반응계에 대한 총괄반응은,



로 표현되어지며 여기서 FeCl_2 가 생성되므로 또한 반응계에서는

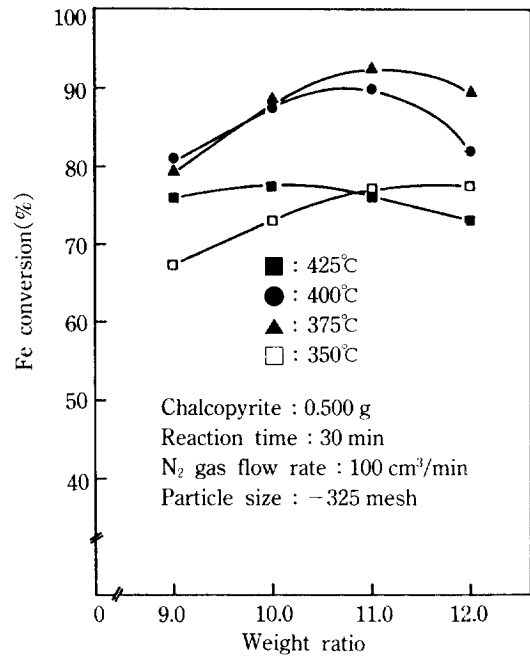
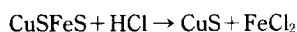
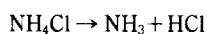


Fig. 6. Effect of weight ratio(NH_4Cl /chalcopyrite) and reaction temperature on the reaction of chalcopyrite with NH_4Cl .

등의 반응이 진행되는 것으로 고려된다.

4-3. 철분만의 선택염소화 전환율에 대한 전체적인 경향성

앞서 4-1에서 chalcopyrite CuSFeS 의 염소화에서 FeS만의 선택염소화가 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 조사된 실험의 조건에서는 FeS의 80% 정도만이 염소화된 상태로 그 전환율은 높지 않다. 그러므로 가능한 높은 전환율이 얻어지는 반응조건이 조사되어야 하며 FeS의 최고염소화 전환율이 얻어지는 조건에서 CuS의 염소화 여부가 조사되어야 할 것이다.

이에 따라 Fig. 6은 먼저 FeS의 높은 염소화 전환율을 얻을 수 있는 조건을 찾고자 반응온도를 350-425°C로 변화시키고 아울러 NH_4Cl 의 양을 chalcopyrite에 대한 무게비로서 9.0에서 12.0까지 변화시키며 이들 두 변수에 대한 전체적인 염소화 경향성을 조사코자 반응시간 30 min을 기준으로 반응시키고 그 전환율을 조사한 결과이다.

여기서 반응시간을 앞서 1 h에서 30 min으로 줄인 까닭은 순수한 FeS의 염소화에 비해 chalcopyrite 중의 FeS분의 염소화가 더욱 용이하였기 때문이다. 먼저 NH_4Cl

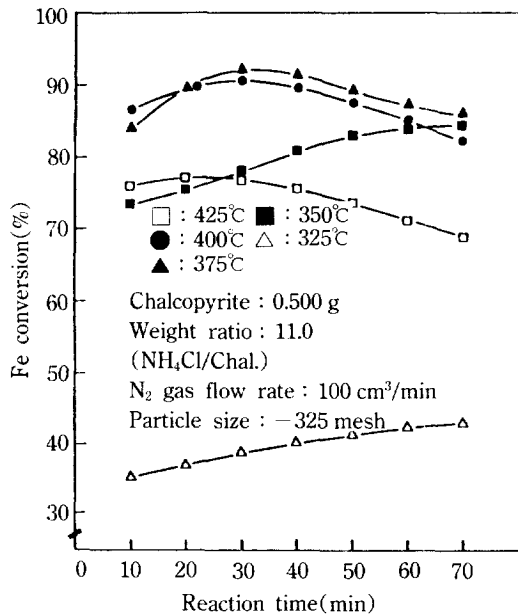


Fig. 7. Effect of reaction time and temperature on the reaction of chalcopyrite with NH_4Cl .

Cl의 weight ratio에 따른 영향을 살펴보면 350°C의 경우 NH_4Cl 의 weight ratio가 증가함에 따라 전환율이 조금씩 증가하는 경향이 있으며 또한 반응온도 375-425°C의 영역에서 weight ratio가 증가함에 따라 반응의 전환율이 증가되어 각각의 반응조건에 따라 달라지기는 하나 일정량의 NH_4Cl weight ratio 조건에서 각각 최고전환율에 도달한 후 그 이상의 weight ratio에서는 오히려 감소하였다. 그리고 이와 같은 경향은 반응온도의 경우에서도 비슷하게 나타나 반응온도가 증가함에 따라 반응전환율이 역시 증가하여 반응온도 375°C에서 최고전환율에 이르고 그 이상의 온도에서는 375°C에서 얻어진 최고전환율에 이르지 못하고 오히려 감소되는 경향을 보이고 있다.

이상의 결과로 볼 때 chalcopyrite 중 FeS의 선택염소화는 반응온도 및 NH_4Cl 의 weight ratio가 증가할수록 염소화에 유리하지만 일정조건 이상의 경우에는 오히려 반응평형에 불리한 영향을 미치고 있으므로 적정범위 내의 NH_4Cl weight ratio, 반응온도의 조건이 필요함을 알 수 있다. 이러한 결과는 chalcopyrite 중 FeS의 선택염소화반응이 그 반응조건은 다르지만 두 반응 변수에 대한 전체적인 경향성은 FeS만의 염소화반응[9]의 경우와 아주 유사하게 나타남을 알 수 있다. 이는 chalcopyrite의 염소화시 그 구성성분 중 FeS만이 염소화되는 경우 그 반응기구는 CuS가 존재한다고 하더

라도 이 CuS의 영향이 크지 않음을 의미하는 것이다.

4-4. 반응온도 및 반응시간이 전환율에 미치는 영향

Fig. 7은 앞서 4-3에 나타난 바와 같이 일정온도 이상에서 오히려 전환율이 감소된 바 있으므로 적절한 온도조건을 결정키 위하여 반응시간에 따르는 전환율을 조사하였다. 본 실험의 온도범위 내에서 반응온도의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 증가함에 따라 그 전환율도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 이들의 경향성은 각각의 온도조건에서 서로 조금씩 다르게 나타나고 있음을 볼 수 있으며 반응온도가 고온일수록 각각의 조건에서 최고점에 도달하는 시간이 단축되고 있음을 볼 수 있다. 즉, 비교적 반응온도가 저온인 325°C와 350°C의 경우 전환율은 반응시간이 경과함에 따라 다소 느리긴 하지만 계속 증가하고 있으며 반응온도 375°C 이상의 경우에는 모두 각각 최고점에 이른 후 그 이상의 시간에서는 전환율이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 반응온도 375°C와 400°C의 경우 각각 30 min에서 최고점에 도달하였고 425°C의 경우에는 최고점에 도달하는 시간이 20 min로 단축되었다. 그러나 400°C와 425°C의 경우를 살펴볼 때, 400°C에서의 최고전환율은 375°C의 경우에 비해 다소 떨어지고 있으나 425°C에서의 최고전환율은 현격한 차이를 보이고 있다. 이와 같이 일정 반응온도 이상의 조건 및 일정시간 이상이 경과하는 경우 그 전환율이 오히려 감소되는 경향 및 고온일수록 최고전환율에 도달하는 시간이 빨라지는 경향 등 이들 모든 전체적인 경향성은 순수한 FeS와 NH_4Cl 의 염소화 반응에서 나타나는 경향성과 동일하다. 그러나 최고전환율이 얻어지는 반응시간이 순수한 황화철(FeS, FeS_2)의 경우 1 h이었던 것에 비하여 chalcopyrite의 경우 30 min으로 단축되었다. 이는 chalcopyrite 중의 FeS의 NH_4Cl 과의 반응성이 순수한 FeS만의 반응성에 비해 훨씬 큼을 의미하며 이는 두 광물의 결정구조의 차이에 기인하는 것으로 사려된다. 그러므로 이상의 이러한 모든 결과는 chalcopyrite와 NH_4Cl 의 반응에서 chalcopyrite 성분 중 FeS만이 염소화가 진행되어지며, 아울러 그 반응기구 또한 순수한 FeS의 염소화의 경우와 거의 유사함을 나타낸다. 따라서 chalcopyrite 중 FeS의 선택염소화에 대한 적절한 반응온도 및 시간은 반응온도 375°C, 반응시간 30 분이면 충분할 것으로 생각된다.

그리고 이 조건하에서 CuS의 염소화 여부를 조사키 위해 반응생성물을 침출한 후 Cu분을 정량하였으나 Cu분은 전혀 존재치 않음이 확인되므로 FeS의 염소화

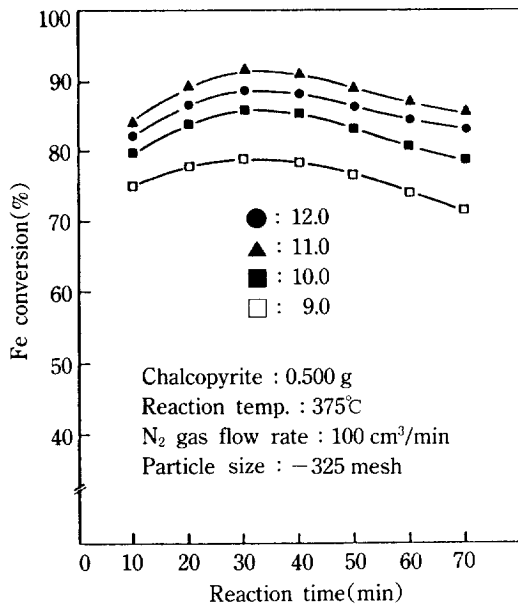


Fig. 8. Effect of reaction time and weight ratio(NH_4Cl /chalcoppyrite) on the reaction of chalcoppyrite with NH_4Cl .

에 대한 선택성은 거의 완전에 가까우며 염소화로 인한 Cu분의 손실은 전혀 고려할 필요가 없을 것이다.

4-5. 염화암모늄의 양이 염소화 전하율에 미치는 영향

Fig. 8은 일정량 이상의 NH_4Cl 이 존재하는 경우 FeS의 염소화 전하율이 감소하므로 chalcoppyrite에 대한 NH_4Cl 의 무게비로 9.0에서 12.0까지 변화시키며 반응 시간에 따른 FeS의 염소화 전하율을 조사한 것이다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 NH_4Cl 의 weight ratio 변화에 따른 전반적인 경향은 weight ratio가 증가함에 따라 그 전하율도 증가하여 weight ratio 11.0에서 최고전하율에 이른 후 다시 감소하는 경향을 나타내었으며, 이 경우에도 일정시간 이후의 조건에서 최고점에 도달했던 전하율이 다시 감소하였다. 이 경우 반응의 경향성 또한 순수한 FeS의 염소화의 경우와 동일하게 나타났으며 이는 앞서 언급되었던 chalcoppyrite 중의 FeS의 선택염소화가 순수한 FeS의 염소화와 그 반응 기구가 유사하다는 것을 입증해 주는 또 하나의 결과로 볼 수 있다.

그러므로 순수한 FeS와 NH_4Cl 의 반응을 통하여 본 chalcoppyrite의 FeS의 선택염소화에 대한 그 반응의 평형 및 기구를 알 수 있으므로 이를 위한 더 이상의

Table 2. Effect of particle size of chalcoppyrite on the chlorination

| Mesh | 100/170 | 170/200 | 200/270 | 270/325 | -325 mesh |
|----------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| Conversion (%) | 64.92 | 75.57 | 83.85 | 89.42 | 92.94 |

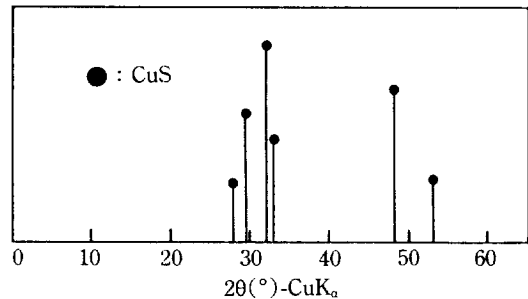


Fig. 9. X-ray diffraction diagram of synthetic CuS.

별도의 실험이나 고찰은 필요치 않는 것으로 사료되며 NH_4Cl 의 양은 chalcoppyrite에 대한 무게비로서 11.0이 가장 적당할 것으로 보인다.

4-6. 시료 chalcoppyrite 입도의 영향

앞서의 모든 실험에서 사용된 시료 chalcoppyrite의 입도는 -325 mesh이다. 이에 공업적으로 경제성있는 입자의 크기를 조사키 위해 chalcoppyrite의 입도가 염소화전하율에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 2는 그 결과로서 이는 반응온도 375°C, NH_4Cl 의 무게비 11.0, 반응시간 30 min의 조건하에서 시료의 입도를 100/170, 170/200, 200/270, 270/325, -325 mesh로 하여 각각의 경우에 대한 전하율을 결정한 것이다. -325 mesh의 경우 FeS의 염소화 전하율이 92.94%까지 이르지만 그 이하의 경우에는 전하율이 90% 미만이다. 어느 정도의 입도가 경제성이 있는지의 여부는 실제 공정에서 여러 인자를 검토해 보아야 할 문제이므로 결론지을 수 없으나 본 연구의 목적은 CuS와 FeS를 선택적으로 분리하여 Fe분을 제거하고 Cu분의 순도를 높여 Cu의 정련공정에 적용코자 함에 있으므로 시료 chalcoppyrite의 입도는 -325 mesh로 사용함이 바람직한 것으로 사려된다.

5. 합성 covellite의 제조

NH_4Cl 에 대한 chalcoppyrite의 열분해반응에 관한 실험

Table 3. Chemical analysis of synthetic CuS

| Comp. | Cu | S | SiO ₂ | Fe | Al | Mo | Mg | Zn | K |
|-------|-------|-------|------------------|------|-------|------|------|-------|------|
| % | 55.89 | 29.98 | 7.48 | 3.62 | 1.02 | 0.40 | 0.21 | 0.14 | 0.44 |
| Comp. | Na | As | Se | Pb | Ni | Sb | Te | Cd | Bi |
| % | 0.04 | 0.008 | 0.04 | 0.05 | 0.012 | 0.05 | 0.09 | 0.007 | 0.17 |

험결과 chalcopyrite로부터 Fe분만을 선택적으로 염소화할 수 있었으며 반응 생성물의 형태는 FeCl₂였다.

반응의 적정조건은 반응온도 375°C, 반응시간 30 min, weight ratio(NH₄Cl/Chalcopyrite) 11.0, N₂ gas flow rate 100 cm³/min, 시료입도 -325 mesh였으며 이 조건에서 Fe의 최고전화율은 92.94%였다.

최적조건에서 생성된 FeCl₂ 형태의 반응생성물을 물로 침출하여 chalcopyrite로부터 분리 제거한 결과 남은 잔사분의 형태는 X-선 회절분석 결과 Fig. 9와 같이 CuS로 표현되는 covellite 구조임이 확인되었으며, 이의 화학분석 결과는 Table 3으로서 Cu 및 S의 함량은 각각 55.89 및 29.98%였다. 여기서 이 Cu의 함량은 기존의 제련공정에서 얻어지는 Cu matte의 Cu조성이 30-50% 정도임을 고려할 때 매우 고무적인 결과로 사려된다. 따라서 이 CuS는 기존의 공정에서 별다른 문제없이 Cu 금속의 훌륭한 원료광물로서 사용될 수 있을 것이다.

6. 결 론

N₂ gas 분위기하에서 NH₄Cl에 의한 Papua New Guinea의 Bougainville산 chalcopyrite(CuFeS₂)의 염소화 반응을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

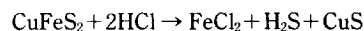
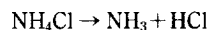
1. Chalcopyrite의 구성성분 중 FeS는 NH₄Cl에 의해 선택적으로 염소화되며 이로부터 CuS와 FeS의 분리가 가능하였다.

2. NH₄Cl에 의한 chalcopyrite 중의 FeS의 선택염소화에 대한 적정조건은 반응온도 375°C, 반응시간 30 min, chalcopyrite에 대한 NH₄Cl의 무게비(NH₄Cl/Chalcopyrite) 11.0, 시료 chalcopyrite 입도는 -325 mesh였다.

3. 이 조건에서 FeS의 FeCl₂로의 전화율은 92.94%였으며, 염소화 생성물인 FeCl₂를 침출하고 남은 잔사분은 CuS의 covellite 구조이며 그 조성은 Cu 55.89%, S 29.98%였다.

4. Chalcopyrite와 NH₄Cl의 본 반응계에서는 다음의

반응이 진행된다.



REFERENCES

1. Kumar, M. L., Kun Li and Warren, G. W.: *Can. Metall. Quart.*, **24**(4), 335(1985).
2. Demopoulos, G. P. and Distin, P. A.: *Hydrometall.*, **10**, 111(1983).
3. Beckstead, L. W. and Miller, J. D.: *Metall. Trans.*, **8B**, 19(1977).
4. Park, P. J., Lee, S. E., Kim, S. S. and Baek, Y. H.: "Smelting of Non Ferrous Metals", Top Publishing Co., 208(1980).
5. Shirts, M. B. and Staker, W. L.: U.S. Pat. Appl. 342, 920(1973).
6. Bjorling, G.: *Int. Symp. Hydrometallurgy*, 2nd, 701 (1973).
7. Abeidu, A. M., Elsemongy, M. M., Hassaneen, A. M. and Kholeif, T. S.: *Ann. Chim.*, **68**(11), 891 (1978).
8. Thakur, D. N., Saroj, K. K. and Gupta, A.: *J. Mines. Met. Fuels*, **24**(4), 118(1976).
9. Lee, C. T. and Um, M. H.: *Hwahak Konghak*, **26** (4), 378(1988).
10. Lee, C. T. and Um, M. H.: *Hwahak Konghak*, **26** (5), 480(1988).
11. JIS K 0121(1982).
12. JIS M 8218(1983).
13. JIS M 8121(1977).
14. JIS M 8312(1983).
15. JIS M 8122(1981).
16. JIS M 8214(1983).
17. A. S. T. M. Card, 25-288.