

## 염화암모늄에 의한 방연광의 염소화 반응

송 연 호\* · 오 치 훈 · 이 철 태

\*조선대학교 공과대학 화학공학과, 단국대학교 공과대학 화학공학과  
(1995년 12월 22일 접수, 1996년 3월 25일 채택)

### Chlorination of Galena with Ammonium Chloride

Yon-Ho Song\*, Chi-Hoon Oh, and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea  
\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea  
(Received December 22, 1995, Accepted March 25, 1996)

**요 약 :**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 염소화제로 사용하여 시약  $\text{PbS}$ 와  $\text{Pb}$ 함유 자연광물인 방연광의 염소화 반응에 대해 조사하였다. 방연광의 적정 염소화 반응조건은 반응온도  $425^\circ\text{C}$ , 방연광에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 무게비 4.0, 반응시간 2시간이었다. 이 조건하에서 방연광중의  $\text{PbS}$ 는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의해 효과적으로  $\text{PbCl}_2$ 로 염소화되었으며 그 전환율은 90%였다. 방연광의 염소화 반응에서 염소화제로 사용한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HCl}$ 로 효과적으로 분리되었으며 양론적으로 90%의  $\text{NH}_3$ 를 회수할 수 있었다.

**Abstract:** The chlorination of reagent  $\text{PbS}$  and natural ore galena with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was investigated to find a new extraction metallurgical process of lead. The proper conditions for the chlorination of galena were that reaction temperature ;  $425^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  weight ratio to galena ; 4.0 and reaction time ; 2hrs. Under these conditions,  $\text{PbS}$  was successfully chlorinated to  $\text{PbCl}_2$  and the conversion was 90%. And also  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was effectively decomposed and was separated  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCl}$ .  $\text{HCl}$  was a chlorinating agent and 90% of  $\text{NH}_3$  was recovered through this chlorination reaction.

### 1. 서 론

$\text{Pb}$ 는 상용 비철금속 중에서 가장 비중이 크며 유용한 금속의 하나이다.  $\text{Pb}$ 는 축전지, 판재, 무기케이블, 감마합금, 땀납(solder), 활자용 합금, 무기약품 등의 주요한 원료물질이며 최근에는 원자력, 전자공업부품, 열전소자 등 첨단산업의 소재로서 그 용도를 이루 헤아릴 수 없다. 이러한  $\text{Pb}$ 의 주요 광물자원은 방연광(Galena,  $\text{PbS}$ ), 황산연광(Anglesite,  $\text{PbSO}_4$ ), 백연광(Cerussite,  $\text{PbCO}_3$ ) 등이 있으나 주요 경제성 광물은 방연광(Galena)이다[1]. 이들 광물로부터  $\text{Pb}$ 의 제련방법은 크게 용련법과 습식야금법으로 분

류되어지며, 습식야금법은 주로 빈광의 제련에 이용되나 오늘날에는 부유선광법이 발달되어 고품위( $\text{Pb}$  50% 이상)의 정광을 얻을 수 있어 모두 용련법에 의해  $\text{Pb}$ 를 생산하고 있다. 용광로법, ISF법(Imperial Smelting Furnace Process), Lurgi법, BBU법(Bleiberger Bergwerks Union Process)을 제외하고는 모두 직접제련법이며 이들 중에는 신 Boliden법과 Kivot법만이 상업화되어 있고 다른 방법은 실험실적 단계에 있다. 그러나 이들 공법은 대체적으로 고체-고체 간의 반응으로서 접촉이 나쁘고 속도가 늦으며, 특히 St. Joseph법, Outo Kumpo법, Cominco법 등은 조업온도인  $1200^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 이론 산소량만

**Table 1.** Chemical Analysis of Galena Ore from Jangkoon Deposit in Korea

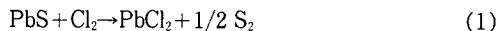
Comp.	Pb	Fe	Cu	Cd	Zn	As	Sb	Total S	Ni	Bi	Sn	Co	Mn	Ig. loss
%	57.2	8.87	0.72	0.13	1.41	0.75	0.11	21.0	<0.01	0.53	<0.01	<0.1	<0.1	0.42

**Table 2.** Sieve Analysis of Galena Ore Sample from Jangkoon Deposit in Korea

Mesh	+40	40/80	80/100	100/140	140/170	170/200	200/230	230/270	270/325	-325
%	2.31	8.70	3.85	10.01	3.76	5.33	6.88	1.93	1.58	55.65

을 정확히 조절 공급하기가 불가능하므로 때때로 산소가 부족하고 때로는 과잉 상태가 되기도 한다. 따라서 생산된 연광 중에는 S의 함량이 2~3wt%에 이르고 slag 중에 PbO의 함량이 15~20wt%에 이르게 되어 Pb의 손실 및 조연(roughing lead)과 slag이 함께 처리되어야 하는 등 어려운 문제점을 갖고 있다[2-4]. 그러나 이러한 고온 공법의 경우 연광의 배소과정은 필연적이며 이 배소과정에서 SO<sub>2</sub>의 발생으로 인한 대기오염의 문제가 대두되고 있다. 이에 따라 SO<sub>2</sub>를 SO<sub>3</sub>로 산화시켜 흡수과정을 통해 황산을 제조하고 있으나 황산의 세계시장 역시 공급과잉 상태이므로 부산되는 황산을 처리하지 못하여 조업을 중단하는 사태에 이르는 경우가 허다하다[5, 6].

따라서 이러한 Pb 제조공정의 근본적인 개선을 위해 많은 연구자가 관심을 기울이고 있으며 그 가운데서 가능성있는 공정으로서 염소화 공정이 제안될 수 있다. 이 염소화 공정은 그 원리상 대기오염의 문제가 되는 황성분을 SO<sub>2</sub>로 전환시키지 않고 원소상 황의 형태로 회수하므로 SO<sub>2</sub>를 유발시키지 않을 뿐 아니라 공정이 단순해지는 잇점이 있다[7]. 염소화공정에서는 다음의 반응에 의해 금속성분인 Pb와 황성분이 분리되게 된다.



그러나 Cl원은 오늘날에 와서 그 가격이 비쌌뿐만 아니라 공정장치 및 조업면에서 문제점이 있어 새로운 염소원의 개발이 필요하다. Cl<sub>2</sub> 가스를 대체할 수 있는 편리한 염소원은 무기염이라고 할 수 있는데, 여러 형태의 무기염중 NH<sub>4</sub>Cl은 화학공업에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 제조공정에서 다량 부산되어지나 부가가치가 낮아 이의 새로운 용도개발이 필요한 물질이다[8].

따라서 저자들은 이러한 관점에서 이 NH<sub>4</sub>Cl을 새로운 염소원으로 사용하기 위한 가능성을 타진하기 위해 먼저 여러 가지 형태의 황화물에 대한 연구를

수행한 바 있다[9]. 본 연구는 그 일환으로서 이미 이루어진 전보[9]의 연구를 바탕으로 시약용 PbS와 NH<sub>4</sub>Cl의 반응을 조사하고 나아가 Pb 함유 자연광물인 방연광을 대상으로 실질적인 응용방안을 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 실험에 사용한 시약 PbS는 Galena의 결정 형태를 갖고 있는 Aldrich 제품의 특급시약이며 NH<sub>4</sub>Cl 역시 시판용 특급시약을 사용하였다. 그리고 실제 광물에 적용하기 위한 Pb 함유 방연광은 고려아연에서 제공한 국내 장군산 PbS 함유광으로 부선공정을 거쳐 얻어진 PbS 정광이며, 이의 성분분석치는 Table 1과 같다. Table 1에 나타난 바와 같이 Pb 정광중의 Pb 함량은 57.2%이며 Fe 성분은 8.87%였다. Table 2는 이의 입도분석 결과를 나타낸 것이며, 325mesh 이하가 55.65%, 270mesh 이상의 것도 43%에 이르고 있어 본 연구에서는 이를 분쇄하여 270mesh 이하로 하여 실험의 시료로 사용하였다. 대상시료는 별다른 처리없이 그대로 110°C air bath 속에서 1시간 건조시킨 후 desiccator 속에서 보관하여 이후의 실험에 시료로 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 시약 황화납 또는 자연광물인 방연광의 염소화 장치는 전보[9]에서 사용한 동일한 boat batch system의 장치를 사용하였으며, 염소화 실험방법도 동일하게 진행하였다. 단지 NH<sub>3</sub>의 회수 가능성을 조사하기 위해 전보[9]의 Fig. 2에서 A의 Absorption bottle에 pH meter와 자석식 교반기를 설치하여 반응개시부터의 pH 변화를 측정하도록 하였다. 그리고 광물 방연광의 염소화의 경우 상당량의 Fe 성분

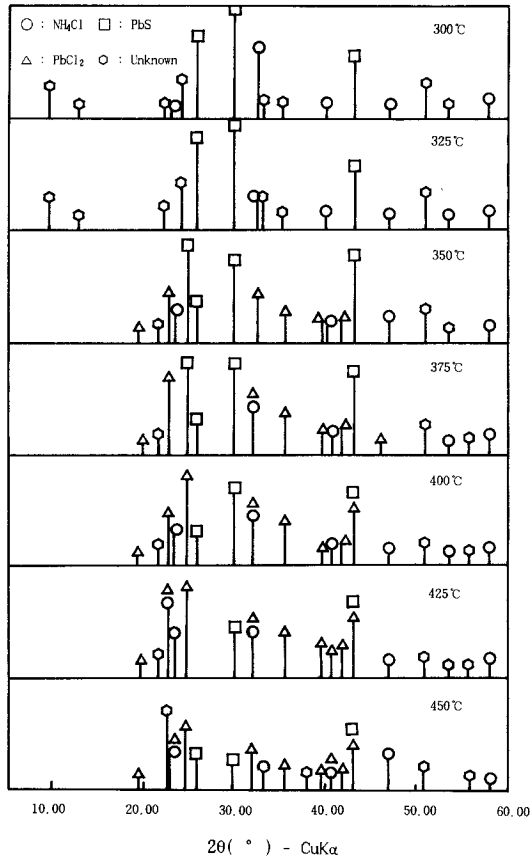


Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of the chlorinated products of PbS with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  at various reaction temperature.

이 존재하여 Pb 성분의 염소화가 진행되면서 Fe 성분의 염소화가 함께 진행되므로 그 관련성을 조사하였다. 여기서 염소화 전환율은 다음과 같이 정하였다.

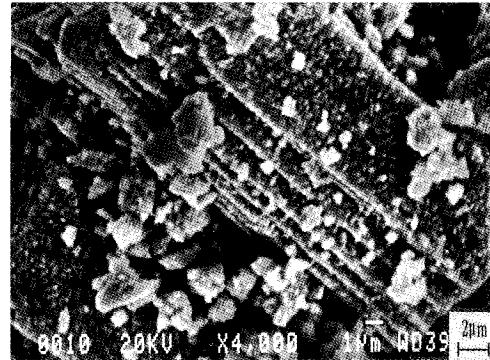
$$\text{각 성분의 전환율(\%)} = \frac{\text{염소화 결과 물에 용출된 해당 성분의 량}}{\text{방연광중의 해당성분의 함량}} \times 100$$

### 3. 결과 및 고찰

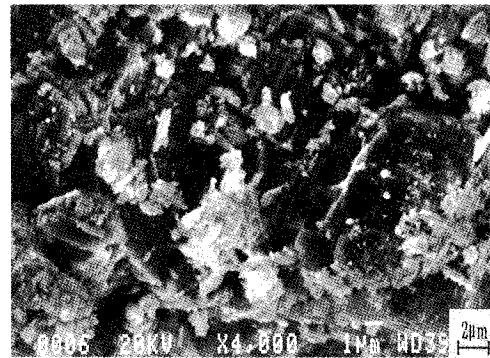
#### 3. 1. PbS 염소화의 전체적인 경향성

##### 3. 1. 1. 반응생성물의 형태

Fig. 1은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 대한 PbS의 전체적인 염소화 경향성과 반응생성물의 형태를 조사하기 위해 시약용 PbS 1.0g에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 몰비 5.0의 조건을 기준으



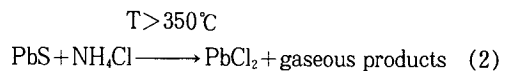
(a) Head sample : Reagent PbS



(b) Chlorinated PbS

Fig. 2. Scanning electronic micrographs of head sample reagent PbS and chlorinated PbS.

로 반응온도를 300°C부터 450°C까지 변화시키며 PbS와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 반응을 시도하여 얻어진 생성물의 X-선 회절분석도이다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도 300~325°C의 조건에서는 원료물질인 PbS와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 회절선만이 확인되며, 반응온도 350°C 이상 조사된 온도영역 전체에서 PbS가  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의해 염소화된 생성물인  $\text{PbCl}_2$ 의 회절선이 확인되고 있다.  $\text{PbCl}_2$  외에 다른 생성물의 형태는 확인되는 것이 없으며, 특히 이  $\text{PbCl}_2$ 가  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과 반응하여  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$  형태의 복염 생성도 가능하나 이러한 것은 확인되지 않았다. 따라서 PbS의 염소화 생성물은 단지  $\text{PbCl}_2$ 임이 확인되었다. 이상의 결과를 통해 얻어진 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



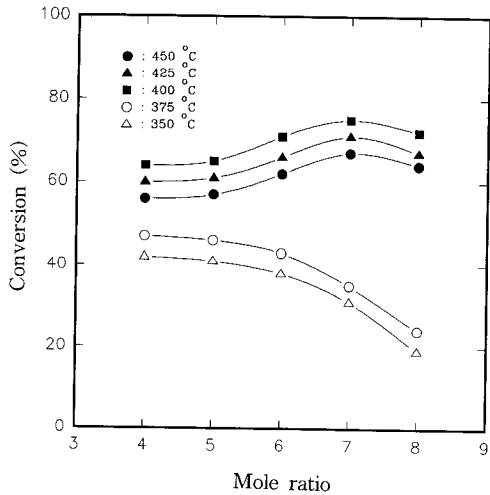


Fig. 3. Total tendency of reaction temperature and  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -to- $\text{PbS}$  mole ratio on the chlorination of reagent  $\text{PbS}$ .

Fig. 2는  $\text{PbS}$ 의 염소화된 입자상태를 조사하기 위한 전자현미경 사진이다. 시약  $\text{PbS}$ 는 잘 쪼개지는 결정학적인 특성을 가지고 있는데 사진 (a)에서 나타난 바와 같이 판상형태로 되어있음을 알 수 있다. 그러나 염소화의 결과를 나타낸 (b)에서는 염소화의 특성인 침식된 상태를 볼 수 있다.

### 3. 1. 2. 염소화 전하율

Fig. 3은 앞서 X-선 회절분석의 결과에 따라 반응 온도 350°C 이상의 온도에서  $\text{PbCl}_2$ 로의 전하가 확인 되므로 반응시간 1시간 기준하에 반응온도를 350~450°C로 변화시키고, 아울러  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 양을  $\text{PbS}$  1.0g에 대한 몰비 4.0에서 8.0까지 변화시켜 얻은 반응 생성물에 대해 물을 용매로 하여 용출되는  $\text{Pb}$  성분을 정량한 결과이다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이  $\text{PbS}$ 의 염소화 전하율은 반응온도 및 염소화제인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 양에 대해 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있으며, 특히 반응온도에는 그 영향이 매우 큼을 알 수 있다. 이러한 반응온도의 영향은 전체적으로 반응온도가 높아짐에 따라 전하율은 높아지나 일정 온도 이상에서는 오히려 낮아지며,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  양의 증가에 따라 전체적으로 375°C 이하에서는 감소되지만 400°C 이상에서는 오히려 더 증가되는 현상을 나타내는 등 특이한 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상은 사용된 반응기의 형태와  $\text{PbS}$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 반응계의 특징으로 사료

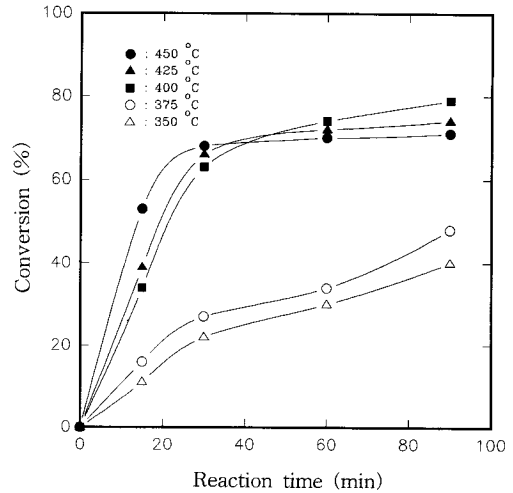


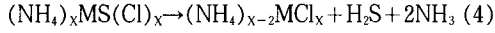
Fig. 4. Effect of reaction temperature on the chlorination of reagent  $\text{PbS}$  with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

되며 이러한 현상의 구체적인 이유는 추후 각각의 과정에서 검토하고자 한다.

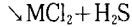
### 3. 2. 반응온도의 영향

앞서 Fig. 3의 전체적인 경향성의 검토에서 일정 온도 이상에서 전하율이 오히려 낮은 이유 및 특정온도를 기준으로 반응 전하율에 뚜렷한 차이를 나타내는 등의 현상을 조사하기 위해  $\text{NH}_4\text{Cl}$  양에 따른 반응온도의 영향을 조사하였다. Fig. 4는 시약용  $\text{PbS}$  1.0g에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 몰비 7.0의 조건하에서 반응온도를 350°C부터 450°C까지 변화시키며 그 전하율을 조사한 것이다. 반응의 평형 전하율은 반응온도가 높아짐에 따라 그리고 반응시간이 길어짐에 따라 높아지며 초기 반응속도는 반응온도가 높아질수록 빨라지고 있다. 반응속도가 375°C보다 25°C 높은 400°C 이상에서 급격히 증가하는 것은  $\text{PbS}$ 의 염소화가  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 분해되어 생성된  $\text{HCl}$ 에 의해 주도됨을 의미하는 것이다. 즉,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 분해는 실제 반응온도 200°C 이하에서도 부분적으로 진행되나 반응온도 400°C에서 분해가 왕성하게 진행되어  $\text{HCl}$ 의 분압이 최대 압력에 도달되기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 경향성은 전보[9]의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의한 금속황화물의 열분해에서 검토된 바와 같이  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의한 황화물의 염소화시 최종생성물이 ammonium metal chloride의 형태로 얻어질 수 있으나  $\text{PbS}$ 의 경우  $\text{PbCl}_2$ 의 형태로 얻어지는 것과 상관성이 있다. 이에 대해  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의

한 금속황화물의 염소화에서 몇 가지의 반응기구를 생각할 수가 있다. 즉,



의 방식에 의한 ammonium metal chloride의 생성과



의 2가지 형태로 고려할 수 있다. PbS의 경우는 그 반응기구가 후자의 경우에 의해 염소화가 주도되는 것으로 볼 수 있는데 이는 앞서 Fig. 1의 XRD 분석 결과에서 ammonium lead chloride 형태의 복염생성이 확인되지 않았기 때문이다. 그러므로 PbS가 염소화되기 위해서는 NH<sub>4</sub>Cl의 분해에 의해 생성된 HCl에 의존해야 하며, 이 경우 NH<sub>4</sub>Cl의 분해가 반응의 주도적인 역할을 하게 된다. 따라서 NH<sub>4</sub>Cl에 의한 PbS의 염소화 반응온도는 400°C 이상이 되어야 바람직할 것으로 본다. 반응온도 450°C의 경우 전환율이 다소 감소하는 것은 온도 자체가 반응전환율에 negative한 영향을 미치는 것이 아니라 이는 너무 고온이 되면 NH<sub>4</sub>Cl의 분해속도가 지나치게 빨라 생성된 HCl이 빠르게 반응관 밖으로 purge되기 때문에 PbS와 반응하는 HCl의 실질적인 농도가 낮아지는 것에 기인한다. 이러한 현상은 본 실험의 반응계 및 반응장치상의 문제로 볼 수 있으며, 따라서 반응용기를 적절히 제작하여 반응온도가 높아지는 경우라도 HCl의 농도를 일정하게 유지해 준다면 반응속도 및 전환율도 더 높아질 수 있을 것으로 사료된다. 실질적으로 본 반응계에서 반응온도가 450°C의 고온이 되는 경우 전환율이 오히려 감소되는 현상은 반응 진행중 반응관의 외관 변화에서도 볼 수 있다. 실제 반응생성물의 색상이 300~325°C에서도 시료모양 그대로의 검은색이지만 350°C 이상 425°C까지는 검은 색상이 갈색으로 변화되고, 450°C의 경우 반응생성물이 검은색의 형태로 얻어질 뿐만 아니라 반응 capsule 바깥 및 반응관의 가열부 위쪽으로는 NH<sub>4</sub>Cl이 분해되어 반응하지 못하고 다시 결합된 NH<sub>4</sub>Cl의 흰색 결정이 반응 tube에 단시간내에 석출됨을 볼 수 있었다.

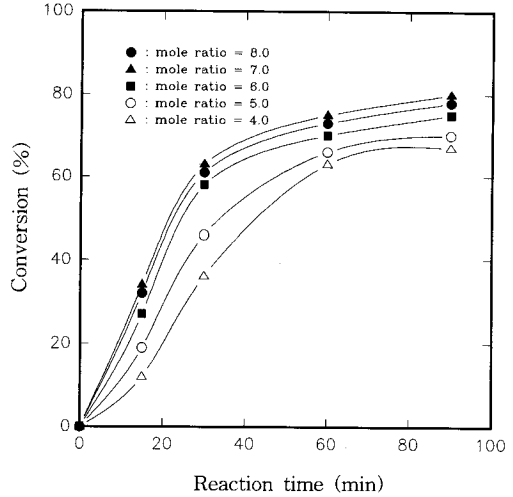


Fig. 5. Effect of NH<sub>4</sub>Cl-to-PbS mole ratio on the chlorination of reagent PbS with NH<sub>4</sub>Cl.

### 3.3. 반응시간에 따른 NH<sub>4</sub>Cl 양의 영향

앞서 Fig. 3의 전체적인 경향성의 검토에서 400°C 이상에서는 NH<sub>4</sub>Cl의 몰비 8.0에서의 전환율이 7.0의 경우보다 낮고 또한 375°C 이하의 경우 몰비가 증가됨에 따라 전환율이 감소되나, 400°C 이상에서 NH<sub>4</sub>Cl의 몰비가 증가함에 따라 전환율이 증가되는 현상을 나타내는 경향을 조사하기 위해 몰비를 변화시키면서 반응시간에 따른 전환율을 조사하였다. Fig. 5는 반응온도 400°C의 조건하에 시약 PbS 1.0g에 대해 몰비를 4.0부터 8.0까지 변화시키며 시간변화에 따른 PbS의 염소화 전환율을 조사한 것이다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 NH<sub>4</sub>Cl의 양이 증가할수록 PbS의 염소화 전환율은 증가함을 알 수 있다. 그러나 8.0의 경우 반응의 전체적인 경향은 다른 조건의 경우와 차이가 없으나 7.0의 경우 보다 전환율에 있어 조금 낮게 나타나고 있다. 이는 전술한 본 반응계에 사용한 반응장치상의 문제로서, 앞서 반응온도에서 제시한 반응기구에 따라 NH<sub>4</sub>Cl이 분해되어 NH<sub>3</sub>와 HCl이 생성되며



생성된 HCl과 PbS의 반응에 의해



PbCl<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S 가스가 생성되나 반응의 평형상 반응계

에 H<sub>2</sub>S 가스가 많이 존재하는 경우 이는 황산화제의 기능 즉, 반응계의 염소화하는 상반된 기능을 가지고 있으므로 생성된 H<sub>2</sub>S가 빨리 반응계에서 빠져나가는 것이 반응전환율에 유리하게 작용하게 된다. 염소화반응을 위해 사용된 반응 capsule은 양쪽 끝으로 구멍이 나있어 생성된 H<sub>2</sub>S 가스가 이 구멍을 통해 배출되는데, NH<sub>4</sub>Cl의 몰비가 8.0 이상으로 높아지는 경우 사용된 반응 capsule이 NH<sub>4</sub>Cl로 막히게 되어 H<sub>2</sub>S의 배출이 용이해지지 못하며 그 결과 반응 전환율에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 이러한 현상은 FeS와 NH<sub>4</sub>Cl의 염소화 반응에 대한 연구[10-12]와 일치되는 결과로 볼 수 있다. 그러나 PbS-NH<sub>4</sub>Cl의 반응계에서는 생성된 PbCl<sub>2</sub>가 안정하여 이것이 다시 분해되지 않는 것으로 사료된다.

따라서 주어진 반응계의 반응장치에서는 시약 PbS 1.0g에 대해 NH<sub>4</sub>Cl의 몰비 7.0이 적절하지만 용기가 다른 경우 몰비의 조건은 절대적인 조건이 아니며, 반응계에서 H<sub>2</sub>S가 계속 방출되도록 유지하여 준다면 PbS의 염소화 전환율은 NH<sub>4</sub>Cl의 몰비가 증가함에 따라 증가될 수 있을 것으로 판단된다.

3. 4. Pb 함유 광물에의 적용

3. 4. 1. 방연광의 염소화 전환

본 연구에서 염소화 공정의 적용을 위해 실제 자연 광물로 선정된 방연광은 앞서 화학분석 결과에서 제시된 바와 같이 주된 성분은 PbS와 FeS이다. 그러므로 방연광의 염소화 공정은 이들 두 성분에 대한 염소화가 함께 진행되어 복합 황화물의 염소화에 영향을 미칠 수 있을 것이며, 두 경우의 염소화 조건으로부터 이들의 분리 가능성도 검토될 수 있을 것이다. Fig. 6은 NH<sub>4</sub>Cl에 의한 방연광중의 Pb 성분의 전체적인 염소화 경향성을 조사하기 위해 반응시간 1시간 기준하에 반응온도를 350~450℃로 변화시키고, 아울러 NH<sub>4</sub>Cl의 양을 방연광 1.0g에 대한 몰비로 5.0에서 8.0까지 변화시켜 얻어진 반응생성물을 물을 용매로 하여 용출되는 Pb 성분을 기준으로 염소화 전환율을 정한 결과이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 PbS의 염소화 전환율은 반응온도가 높을수록, NH<sub>4</sub>Cl이 많을수록 전환율이 증가되는 앞서 시약 PbS의 염소화 전환율과 비슷한 결과를 나타내지만 주어진 조건하에서의 전체적인 경향성에는 약간의 차이가 존재함을 알 수 있다. 시약 PbS의 경우 첫째 차이점은 일정량 이상의 NH<sub>4</sub>Cl이 존재하는 경우 전

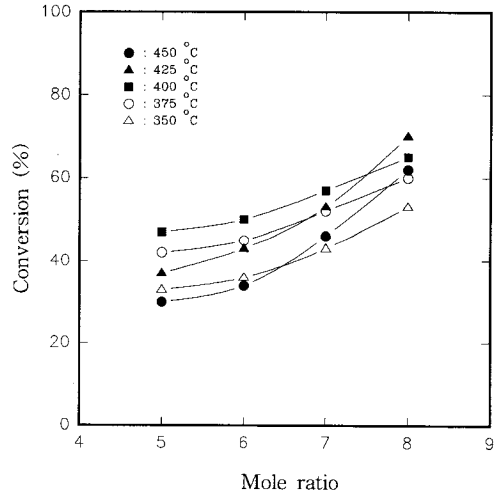
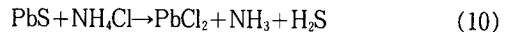


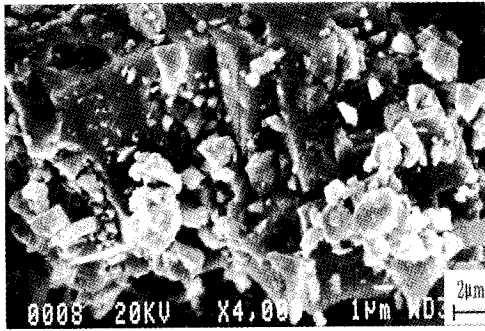
Fig. 6. Total tendency of reaction temperature and NH<sub>4</sub>Cl-to-PbS mole ratio on the chlorination of galena.

환율이 감소하는 현상이 방연광의 경우에는 나타나지 않는 점이며, 둘째는 시약 PbS의 경우 반응온도 375℃와 400℃의 경우 전환율에 큰 차이가 생겼으나 방연광의 경우는 차이가 생기지 않았다. 그리고 반응온도 400℃에서 최고의 전환율을 나타내었던 경우와는 달리 방연광의 경우 반응온도 425℃에서 최고의 전환율을 나타낸 점이다. 이러한 차이점들에 대해 여러 가지 형태의 원인으로 유추해석이 가능하였으나 전체적으로 방연광중의 PbS 염소화와 함께 FeS의 염소화가 진행되기 때문이며, 특히 FeS의 염소화 속도가 빠르기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 일정량 이상의 NH<sub>4</sub>Cl이 존재함에도 불구하고 전환율 감소현상이 나타나지 않는 현상은 다음과 같이 고려될 수 있다.

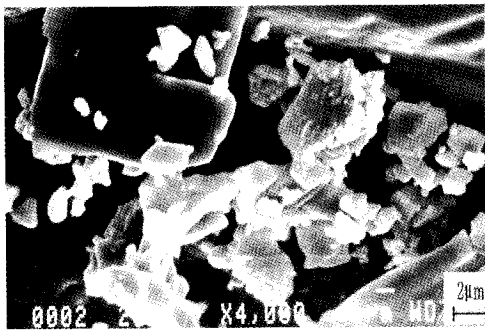
방연광의 NH<sub>4</sub>Cl의 반응계는



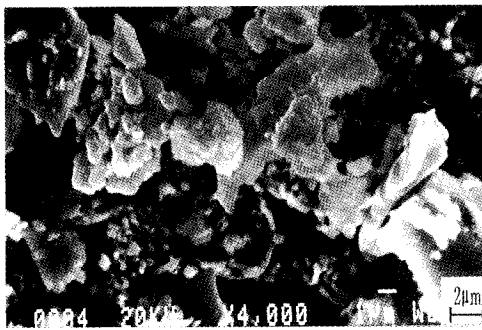
의 두 반응이 주도적으로 일어나며, FeS의 염소화가 PbS에 비해 매우 빠르게 진행되고 또한 FeS와 NH<sub>4</sub>Cl의 반응계는 PbS의 반응기구와는 다르다 [11]. 즉, FeS는 NH<sub>4</sub>Cl에 의해 염소화되어 생성된 FeCl<sub>2</sub> 또는 FeCl<sub>3</sub>는 잔존하는 NH<sub>4</sub>Cl과 NH<sub>4</sub>FeCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>FeCl<sub>4</sub>를 형성하거나 또 다른 반응기구 즉, 먼저



(a) Head sample : Galena



(b) Residue after slight leaching(H<sub>2</sub>O : 50ml)



(c) Residue after slight leaching(H<sub>2</sub>O : 200ml)

Fig. 7. Scanning electronic micrographs of sample galena and two types of residue after leaching of chlorinated product.

NH<sub>4</sub>FeCl<sub>4</sub>의 형성으로 전체 반응계에서 PbS와의 반응에 사용될 수 있는 NH<sub>4</sub>Cl의 양은 시약 PbS의 경우에 비해 상대적으로 적어질 것이며, FeS와 NH<sub>4</sub>Cl의 반응으로 FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>의 생성속도가 빠르고 또한 FeCl<sub>3</sub>의 기화온도가 332℃로 낮기 때문에 FeCl<sub>3</sub>가 기화되어 방연광내의 기공 등을 형성하게 되므로 앞

서 시약 PbS의 경우 일정량 이상의 NH<sub>4</sub>Cl에서 전화율이 감소하게 되는 즉, 생성된 H<sub>2</sub>S 가스의 반응관 바깥으로의 배출 장애요인들이 없어지게 되는 것이다.

다음의 Fig. 7은 이러한 경향성을 확인하기 위해 galena(a)와 이를 반응온도 425℃, NH<sub>4</sub>Cl 무게비 4.0의 조건에서 1시간 반응시킨 후 생성되는 PbCl<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub>의 용해도차를 이용하여 Fe 성분만 침출되게 50ml 정도의 물에 5분 정도 leaching시킨 후의 잔사(b) 및 PbCl<sub>2</sub>까지 침출될 수 있도록 200ml의 물로 leaching시킨 후 잔사(c)의 전자현미경 사진이다. Fig. 7에서 볼 수 있는 것과 같이 (a)는 Head sample로서 광물조직 그대로 치밀한 표면의 상태이다. (b)와 (c)의 경우 다공성이 생기며 (b)의 경우 Fe 성분만 제거된 상태이나 (c)의 경우는 Fe 및 Pb가 모두 침출된 상태이어서 그 다공도 더욱 큼을 알 수 있다. 즉 광물의 염소화에서는 이러한 Fe 성분의 염소화가 촉진됨으로써 반응성에 영향을 미치게 되는 것이다. 이러한 까닭에 방연광의 경우 PbS의 염소화에서 일정 NH<sub>4</sub>Cl 이상에서의 전화율 감소 경향이 나타나지 않게 되는 것으로 사료된다. 그리고 반응온도 조건이 시약 PbS의 경우 400℃임에 비해 425℃로 높아진 것은 시약 PbS와는 달리 광물의 경우 FeS와 PbS가 형성하고 있는 결합상태를 분해하는데 높은 열에너지가 소요되기 때문이며, 이러한 경향성은 시약과 광물의 비교 반응 등에서 많이 나타나는 현상이다.

#### 3. 4. 2. 방연광의 염소화에 대한 반응온도의 영향

##### (i) Pb 성분을 중심으로한 염소화

Fig. 8은 앞서 PbS와 FeS의 복합황화물 즉, 방연광의 염소화가 시약 PbS의 경우와 차이가 있음에 따라 반응온도가 이들의 반응에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도와 반응시간을 변화시키면서 Pb 성분의 염소화 전화율을 조사한 것이다. Fig. 8의 반응조건에서 NH<sub>4</sub>Cl의 양은 앞서 Fig. 6과는 달리 물비로 정하지 않고 방연광 1.0g에 대한 무게비로 정한 것은 직접 실용화의 측면에서 정한 것이며, 물비 8.0의 경우가 무게비 1.8에 해당하여 이 조건보다 조금 더 NH<sub>4</sub>Cl의 양을 증가시켜 무게비를 4.0으로 정하였다. Pb의 염소화는 앞서 Fig. 6에서의 결과와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 반응 전화율 및 초기 반응속도가 증가되며 반응시간이 길어질수록 염소화 전화율이 증가되고 있다. 그리고 앞서 450℃의 전화율이 좋지

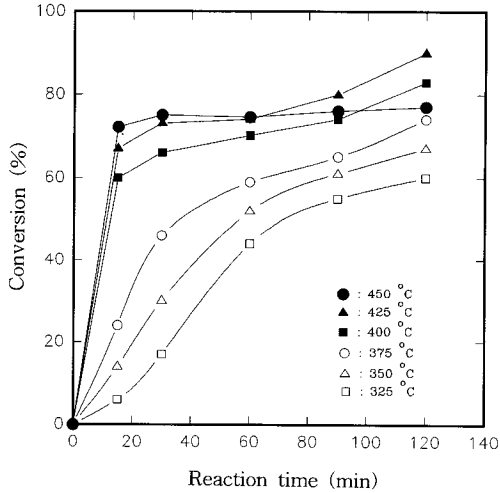


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the chlorination of Pb component in the galena.

못함은 시약 PbS의 경우에서 검토된 바와 같이 너무 고온이어서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 분해나 FeS의 염소화가 너무 빠르기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그러므로 PbS의 염소화 전환율을 기준으로 볼 때 반응온도는  $425^\circ\text{C}$ 가 적절한 온도임을 알 수 있다.

#### (ii) Fe 성분을 중심으로한 염소화

Fig. 9는 앞서 방연광의 염소화 즉, PbS의 염소화가 FeS의 염소화에 영향을 받는다는 고찰에 따라 이의 연관성을 확인하고자 방연광 1.0g에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 무게비 4.0의 조건에서 반응온도와 반응시간을 변화시키면서 얻어진 추출용액의 일부를 분취하여 용액 중의 Fe 성분을 정량하고 Fe 성분의 염소화 전환율을 나타낸 것이다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이 FeS의 염소화 전환율은 반응온도가 높을수록, 반응시간이 길어질수록 전환율은 증가하며 초기 반응속도가 빨라지고 있다. 그리고 반응속도는 PbS의 경우와 비교하여 PbS의 경우 반응온도  $425^\circ\text{C}$ , 반응시간 120분의 경우에는 평형치에 이르지 못하나 FeS의 경우 반응온도  $425^\circ\text{C}$ , 반응시간 60분에서 거의 100% 전환에 이름을 알 수 있다. 따라서 FeS의 염소화 속도는 PbS에 비해 훨씬 빠르며, FeS의 염소화에  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 기여가 큰 것으로 볼 수 있다. 그러므로 이러한 결과는 앞서 예측한 반응의 경향성과 일치되는 결과로 볼 수가 있으며, 이러한 FeS의 빠른 염소화 반응속도 및 높은 전환율은

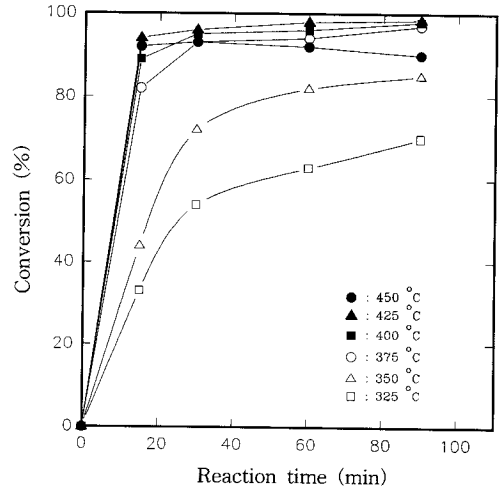


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the chlorination of Fe component in the galena.

PbS와 FeS의 분리에 효과적으로 이용될 수 있는 조건이 될 것으로 사료된다. 그러나 FeS의 경우도 마찬가지로  $450^\circ\text{C}$ 의 경우 전환율이  $425^\circ\text{C}$ 에서 얻어지는 최고 전환율보다 낮게 얻어지며, PbS의 경우는 낮게 얻어지더라도 시간 경과에 따라 감소되는 경향은 나타나지 않으나 이 FeS의 경우 시간이 지남에 따라 그 전환율이 다시 감소되는 현상을 보여주고 있다. 이는 같은 금속황화물이라 하더라도 FeS- $\text{NH}_4\text{Cl}$ 계와 PbS- $\text{NH}_4\text{Cl}$ 계의 반응기구가 서로 다를 수 의미하며, 이는 앞서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 몰비가 PbS의 염소화에 미치는 영향에서 검토된 결과와 같다.

#### 3.4.3. $\text{NH}_3$ 의 회수 가능성

염안소오다법[13]은 solvay 법에 소다회 제조 공정을 개선한 공정으로 반응 공정에서 소요되는  $\text{NH}_3$ 를 전량 회수치 않고  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 부산하는 것을 특징으로 하고 있다. 한때는 이  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 질소비료로서 많은 물량이 소요되었기에 소다회가 부산물이 될 정도로  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 생산에 초점을 둔 적도 있으나 오늘날에 와서는 질소비료로서는 전혀 사용되지 않고 있다. 그러한 까닭에 소다회 제조공정에서는 값비싼  $\text{NH}_3$ 를 어떻게 회수하느냐가 매우 중요한 문제이다. 따라서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 로부터  $\text{NH}_3$ 의 분리회수에 수많은 연구가 이루어져 왔으나 아직은 획기적인 공정이 이루어지지 못하고 있다. 본 연구에서도 이러한 측면에서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이



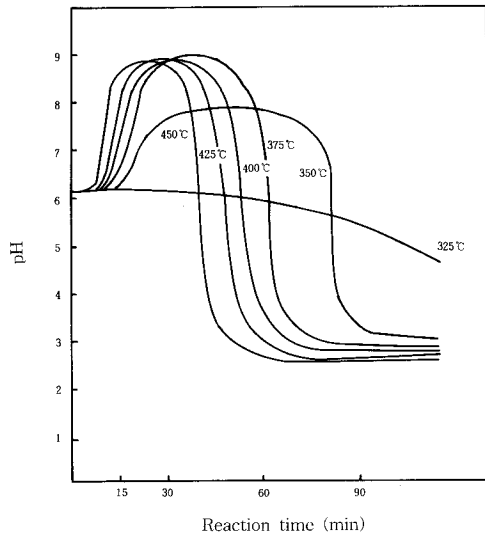


Fig. 10. pH changes in absorbed water as a variable of reaction temperature and time at fixed  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -to-galena weight ratio 4.0.

분해되어  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HCl}$ 이 생성되고 이 중  $\text{HCl}$ 이  $\text{PbS}$  및  $\text{FeS}$ 의 염소화에 관여하게 되면  $\text{NH}_3$ 의 회수가 가능할 것이므로 이  $\text{NH}_3$ 의 회수 가능성을 타진하였다.

Fig. 10은 이를 위해 앞서 조사된 반응조건인  $\text{NH}_4\text{Cl}$  무게비 4.0의 조건하에서 반응온도와 반응시간을 변화시키고 carrier gas로서  $\text{N}_2$  gas를  $30\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 유리하면서 발생하는 gas를 물에 흡수되도록 하여 이 수용액의 pH를 조사한 결과이다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 반응온도  $325^\circ\text{C}$ 에서는 거의 pH 변화가 나타나지 않았는데, 이는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 충분한 분해온도에 이르지 못한 까닭에  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 분해가 잘 이루어지지 않아  $P_{\text{NH}_3}$  및  $P_{\text{HCl}}$ 이 매우 낮기 때문이다. 그러나 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 생성가스 흡수용액의 pH는 반응온도  $325^\circ\text{C}$ 에 비해  $350^\circ\text{C}$ 에서 크게 변화되며  $375^\circ\text{C}$  이상의 온도조건에서 흡수용액의 알칼리도는 거의 일정한 값을 지니고 있다. 그러나 알칼리도가 최고점에 이르는 시간은 반응온도가 증가됨에 따라 빨라지고 있다. Gas 흡수액이 알칼리를 나타내는 것은 전적으로  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 분해되어 생성된  $\text{HCl}$ 이 염소화에 관여하고 미반응의  $\text{NH}_3$ 가 발생되는 것이라고 볼 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 흡수용액의 최고 알칼리도에 도달하는 시간이 빨라지는 것은  $\text{PbS}$ 와  $\text{FeS}$ 의 염소화 반응속도가 빨라지기 때

문인 것으로 사료된다. 그리고 알칼리로 도달한 이후 pH가 산성 쪽으로 떨어지는 것은 반응이 진행됨에 따라  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 자체 분해된 가스가 수용액에 흡수됨에 따라 알칼리에 도달한 pH가 산성 쪽으로 떨어지는 이유이기도 하며, 여기에 염소화 반응 결과 생성되는  $\text{H}_2\text{S}$  가스가 수용액의 산성화에 일조를 하기 때문이다. 그러므로  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의한 방연광의 염소화 반응으로  $\text{NH}_3$ 의 선택 분리 가능성은 매우 클 것으로 보인다. 또한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HCl}$ 로의 분리도는 반응의 전화율과 직결될 것으로 보이며 그 분리도는 염소화 전화율과 직결될 것이다. 즉 반응계에 도입된 모든  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 분해된다고 하더라도  $\text{PbS}$ 의 염소화 반응에 필요한 양 만큼의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 반응에 관여하여  $\text{HCl}$ 이 소모되고,  $\text{NH}_3$ 는 미반응으로 반응계에서 배출되어  $\text{NH}_3$ 만 분리 회수될 수 있을 것이며 미반응 즉, 과량의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HCl}$ 로 분해된다고 하더라도 온도가 떨어지면 다시금 결합하여  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 로 석출하게 된다.

따라서  $\text{NH}_3$ 의 회수율을 반응의 전화율과 연계시켜서 계산한다면 90% 가까운 회수효과를 얻을 수 있으며, 특히 반응조건을 조절하여 pH가 알칼리성을 나타내는 부분에서 회수한다면 더욱 효과적인  $\text{NH}_3$ 의 회수를 기대할 수 있을 것이다.

3. 4. 4. 공정의 검토

이상의 실험결과로부터 Pb 함유광물인 방연광은 대체 염소원인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의해 효과적으로 염소화가 이루어졌으며, 염소화 반응의 적정조건은 방연광에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 무게비 4.0, 반응온도  $425^\circ\text{C}$ , 반응시간 2시간이었으며 이 조건하에서 Pb의 염소화 전화율은 90%였다. 또한  $\text{NH}_3$ 의 회수율 역시 90%에 이르는 회수효과를 얻을 수 있었다. 기존의 Pb 함유광을 대상으로 하는 제련방법들이  $\text{SO}_2$ 를 발생시켜 대기오염의 원인이 되는 공정인데 비해 본 연구인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의한 방연광의 염소화 공정에서는  $\text{SO}_2$  대신  $\text{H}_2\text{S}$  가스를 발생시키며, 이  $\text{H}_2\text{S}$  가스는  $\text{SO}_2$ 와는 달리 쉽게 원소상태의 황을 제조할 수 있으므로 대기오염을 유발시키지 않는 획기적인 공정이라 할 수 있다.

Fig. 11은 이상의 연구결과로부터 얻어진 염소화 공정을 방연광에 적용시켜 Pb의 제련 또는 그 황화물에 이르는 가상적인 공정도를 도식한 것이다. Fig. 11에 나타난 바와 같이  $425^\circ\text{C}$ 에서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의한 Pb 함유광의 염소화에 의해 Pb 및 Fe 성분이 염소화되

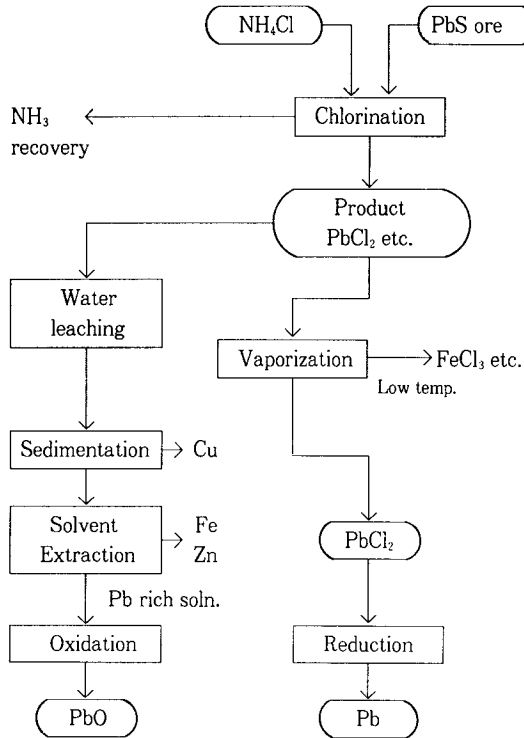


Fig. 11. Hypothetical flow diagram for the production Pb or PbO by the chlorination of Pb bearing ore (galena) with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

고, 아울러 Fe 성분의 낮은 비점으로 인해 Fe 성분은 기화 제거되어 Pb 성분이 추가되는 Pb 염화물이 얻어지게 된다. 이는 b.p.  $950^\circ\text{C}$  이므로 주어진 온도조건에서 그대로 남아 있으며 또한 물 침출을 한다고 하여도 Pb의 낮은 용해도 때문에 쉽게 용출되는 성분과 분리될 것이다. 더구나 염소화 온도인  $425^\circ\text{C}$  미만의 온도는 기존의 조업 온도  $1200^\circ\text{C}$ 의 경우와 비교해 보면 energy 면에서도 비교될 수 없을 만큼 장점을 갖는다고 볼 수 있다. 더구나 사용되는 염소화제를 공업부산물인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 사용함으로써 염소화제의 비용을 줄일 수 있으며, 더구나 이 공정에서 값비싼  $\text{NH}_3$ 를 회수할 수 있다면 더욱 경제성이 있는 공정이 아닐 수 없다. 현재 소다회 공업 분야에서의 당면 문제이기도 한  $\text{NH}_3$ 의 회수 문제와 염소화 공정을 결합시켜 생각한다면 이러한 관련성이 있는 연구는 계속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

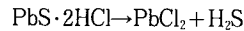
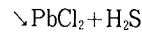
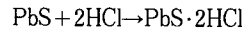
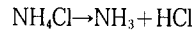
#### 4. 결 론

이상의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PbS는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의해  $\text{PbCl}_2$ 로 염소화되었으며, 이때  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 효과적인 염소화제로 작용하였다.

2. 시약용 PbS의 경우는 반응온도가 높을수록 반응시간이 길수록 전환율이 증가하였으며, 적정 반응 조건은 반응 온도  $400^\circ\text{C}$ , PbS에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 몰비 7.0이었다.

3.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 의한 PbS의 염소화는 다음과 같은 반응기구로 진행되었다.



4. PbS 함유 광물인 방연광의 염소화는 FeS의 염소화에 영향을 받으며, 적정 염소화 반응 조건은 방연광에 대한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 무게비 4.0, 반응 온도  $425^\circ\text{C}$ , 반응 시간 2시간이었다. 또한 이 조건하에서 90%의 전환율을 얻을 수 있었다.

5. PbS 함유 광물인 방연광의 염소화 반응에서 염소화제로 사용한  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은  $\text{NH}_3$ 와  $\text{HCl}$ 로 효과적으로 분리되었으며, 양론적으로 90%의  $\text{NH}_3$ 를 회수할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 1994년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. 박평주, 이승이, 김수직, 백영현, "비철제련공학", 297-352, 회중당, 서울(1992).
2. J. L. Brag, "Non-Ferrous Production Metallurgy", 274-339, John Wiley & Sons Inc., New York(1947).
3. A. G. Matyas and P. J. Mackey, *Journal of Metals*, 10(1976).
4. R. D. Pehike, "Unit Process of Extractive Metallurgy", Elsevier Publishing Company(1975).
5. W. H. Dennis, "Metallurgy of the Non-Ferrous

- Metals”, 70, Sir Isaac Pitman & Sons Ltd., London(1961).
6. 的場幸雄, 渡邊元雄, 小野健二, “金屬製鍊技術 Handbook”, 529, 朝倉(1963).
  7. 日本鑛業協會 黃酸問題對策委員會, “レノおう對策について”, 日本鑛業協會(1978).
  8. 久保輝一郎, “無機工業化學”, 朝倉(1980).
  9. 송연호, 이철태, 공업화학, 6, 115(1995).
  10. 이철태, 최응수, 유영홍, 화학공학, 22, 323 (1984).
  11. 엄명현, 이철태, 화학공학, 26, 378(1988).
  12. 엄명현, 이철태, 화학공학, 26, 480(1988).
  13. 廣橋憲亮, 日本特許公報, 昭 25-3482(1950).