

황산암모늄에 의한 Copper Sulfide의 열분해반응

김재용* · 유영홍

고려대학교 화학공학과
(1990년 11월 19일 접수, 1991년 3월 16일 채택)

Thermal Decomposition of Copper Sulfide with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Jae Yong Kim* and Young Hong Yoo

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.
(Received 19 November 1990; accepted 16 March 1991)

요 약

Chalcopyrite로부터 Cu성분의 추출을 위한 새로운 공정을 모색하고자 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 CuS의 열분해반응을 조사하였다. 본 반응계에서 CuS는 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 와 CuSO_4 의 형태로 황산화되어지며 적정반응조건은 반응온도 375°C , 반응시간 40 min, CuS에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 몰비 6.0이었다. 이 조건하에서 99.62%의 Cu가 CuS로부터 추출되었다.

Abstract—The thermal decomposition of CuS with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was investigated to find a new method for the extraction of Cu component from chalcopyrite. In this reactions, CuS was sulfated to $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ or CuSO_4 in the N_2 atmosphere and the proper conditions for this sulfation were reaction temperature 375°C , reaction time 40 min and mole ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to CuS 6.0. Under these conditions, 99.62% Cu was extracted from CuS.

1. 서 론

구리는 현대산업에 있어 철 및 알루미늄과 함께 가장 중요한 금속중의 하나로 취급되며 전기, 조선, 자동차, 기계 등 중화학공업용을 비롯한 각종 산업분야의 기초소재로 널리 사용되고 있어 산업이 발달함에 따라 날로 그 수요가 증가추세에 있다. 동광은 자연동(native copper), 산화동광(oxidized ore), 황화동광(sulfide ore)의 세 종류로 나누어지고 자연동과 산화동광은 황화동광의 이차적 생성물로 볼 수 있다. Cu를 포함하는 황화물은 bornite(Cu_5FeS_4), chalcopyrite(CuFeS_2), chalcocite(Cu_2S), covellite(CuS), tetrahedrite($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), tenantite($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) 등이며 이 중 chalcopyrite가 Cu

제조원료로서 가장 많이 사용되고 있다[1, 2]. Chalcopyrite로부터의 Cu 추출방식은 건식법(pyrometallurgical process)[3] 및 습식법(hydrometallurgical process)[4]으로 크게 대별되어지며 세계각국의 제련소에서 대부분 건식법을 채택하고 있다. 그러나 건식법은 장치 설비 및 유지에 따르는 경비와 에너지 소모량이 상당히 크고 고온 배소시 다량의 SO_2 의 생성으로 공해 문제를 야기시키기 때문에 습식법을 이용하여 보다 경제적이고 효과적인 추출방식을 모색하고자 하는 연구가 활발히 진행중에 있다[5-7]. 습식법의 경우 염화제이철 등을 이용한 방법을 비롯한 여러 가지 방법 등[8-10]이 제안된 바 있으나 Cu추출율이 낮고 처리를 위한 에너지 소요량이 건식법에 비해 높으며 공정상 문제점 등의 결함으로 인해 아직 널리 보급되지는 않고 한 두곳에서

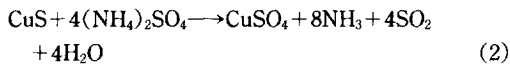
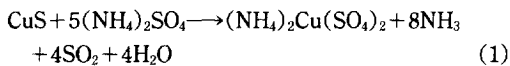
*현주소 : 충북대학교 환경공학과

시험조업단계에 있으며 부속으로 결합을 개선해 나가고 있는 실정이다. 저자들도 이러한 Cu추출의 일환으로서 대부분의 구리 함유광이 CuS를 기본 물질로 하는 황화동광이므로 이러한 황화동의 무기염에 의한 분해 방법을 시도함으로써 기존의 제련법에서의 조업 온도인 1100-1500°C 보다는 훨씬 저온인 350-450°C의 온도 영역에서 Cu 성분을 추출할 수 있는 공정을 개발코자 한다. 따라서 본 연구는 이 연구의 기초 연구로서 시약용 CuS를 시료 물질로 하고 무기염은 여러 가지 무기염중 상온에서 안정하며 400°C 이하에서 분해가능한 (NH₄)₂SO₄를 황산화제[11]로 선정하여 이 (NH₄)₂SO₄와 시약용 CuS를 통해 CuS의 분해 가능성 및 그 반응기구 등을 조사하여 실제 구리함유 황화광에 대한 적용가능성 여부 및 추출 반응 등에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. CuS-(NH₄)₂SO₄계의 반응

CuS와 (NH₄)₂SO₄의 황산화반응 결과 일어날 수 있는 총괄반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 반응들은 고체상의 (NH₄)₂SO₄가 분해되지 않고 반응할 수 있을 것으로 기대하기는 어려우며 실질적으로 (NH₄)₂SO₄의 자체 분해결과 생성되는 (NH₄)₃H(SO₄)₂, NH₄HSO₄ 및 (NH₄)₂S₂O₇과의 반응이 주된 반응으로 볼 수 있다.

이들의 반응식을 살펴보면 다음과 같다.

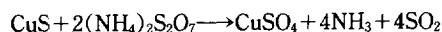
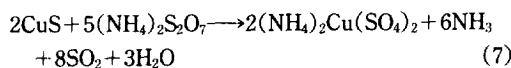
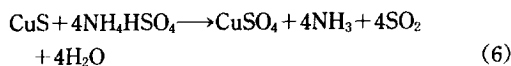
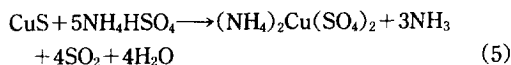
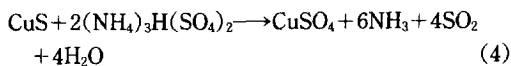
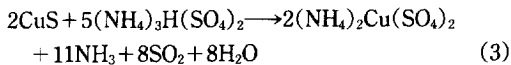
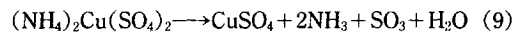


Table 1. Chemical analysis of reagent CuS

Component	Cu		S	
	Analy.	66.04	33.32	
%	Theor.	66.47	33.53	



이들 반응으로 생성되는 Cu 성분의 생성물은 CuSO₄ 및 (NH₄)₂Cu(SO₄)₂가 될 것으로 예측되며 여기서 생성된 (NH₄)₂Cu(SO₄)₂[diammonium copper sulfate]는 반응온도가 높아지거나 반응시간이 경과함에 따라 이의 분해반응도 가능할 것이다.



그러나 이 분해반응으로 생성되는 Cu 성분의 화합물은 CuSO₄이므로 생성물인 (NH₄)₂Cu(SO₄)₂나 CuSO₄ 모두 물에 매우 잘 녹는 물질이기 때문에 물을 사용한 Cu성분의 침출에는 아무런 장애없이 쉽게 Cu 성분이 추출될 것으로 보인다.

그러나 900°C 이상의 고온인 경우 다음과 같은 CuSO₄의 열분해반응이 가능하며



이는 얻을 수 있는 추출율을 저하시킬 수 있을 것이다.

그러나 400°C 이하의 비교적 저온 영역인 본 반응계 내에서는 CuSO₄가 매우 안정한 화합물이기 때문에 더 이상의 분해반응 및 역반응은 진행되지 않으며 일단 생성된 반응물들의 분해로 인하여 반응 전하율에 영향을 줄 수 있는 요인은 없으리라 사려된다.

3. 시료 및 실험

3-1. 시료

본 실험에서는 시판용 일급시약 CuS를 시료로 사용하였다. 한편 황산화제로 사용된 (NH₄)₂SO₄(ammonium sulfate) 역시 시판용 시약으로 99.0%의 특급시약이며 carrier gas인 N₂ gas는 순도 99.9%의 시판용으로 습식 및 건식 세척병으로 수분을 제거한 뒤에 사용하였다.

3-1-1. 시료의 성분분석

시료로 사용한 CuS에 대해 화학분석[12, 13]을 실시하였고 그 결과는 Table 1과 같으며 X선 회절분석[14] 결과 covellite의 구조를 가지고 있는 해당물질임을 확인하였다.

3-1-2. 시료의 준비

시료로 사용한 Reagent CuS를 air bath속에서 105°C로 12h 건조시킨 다음 dessicator 중에서 냉각후 시

료병에 넣어 dessicator 속에 보관하여 이후의 실험에서 이것을 시료 CuS로 사용하였다. 한편 황산화제로 사용된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 silicagel이 담겨있는 dessicator에서 보관하여 건조시킨 것을 이후의 실험에서 사용하였다.

3-2. 실험

3-2-1. 실험장치

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 CuS의 열분해 장치 및 열분해 생성물로부터 Cu 성분의 침출장치는 황산암모늄의 활용방안을 제시하는 전보[15]에서 사용한 것과 동일하다.

3-2-2. 실험방법 및 분석

수분을 제거한 시료 CuS와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 각각 일정 량씩 취하여 잘 혼합한 후 반응물을 반응 capsule속에 담아 quartz tube속의 정해진 위치에 집어넣고 N_2 gas로 충분히 공기를 치환시킨다. 시료가 담긴 capsule은 로 가열부 밖에 위치하게 하여 로의 온도가 소정 반응온도에 이르렀을 때에도 반응 capsule의 온도는 50°C 이내이다.

로가 일정온도에 이르면 반응관을 움직여 관상로의 중심부에 반응 capsule이 오게 한 다음 gas flow rate를 일정하게 유지시키면서 소정온도로 소정시간 반응시킨다. 반응시간이 종료되면 재빨리 반응관을 움직여 반응 capsule이 로의 가열부분 밖으로 나가도록 하여 급냉시키고, N_2 gas flow rate를 증가시켜 반응관 내부를 완전히 purge시킨 후 capsule의 온도가 실온까지 냉각 되면 반응 capsule을 꺼내어 이하의 조작을 통하여 반응생성물의 변화를 조사하였다.

반응관내의 모든 반응생성물을 증류수로 충분히 세척한 다음 침출장치에서 소정온도에서 소정시간 일정속도로 교반하여 침출시키고 여액과 잔사를 분리시킨다. 여액은 500 ml volumetric flask에 담아 증류수로 표선까지 묽힌 다음 이 중 30 ml를 분취하여 용액중 함유되어 있는 Cu량을 JIS에 준한 요오드화법(iodometry)에 의거하여 N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodium thiosulfate)용액으로 적정[12, 13]하였으며 그에 따르는 Cu성분의 전화율을 구하였다. 여기서 Cu 성분의 전화율은 다음과 같이 정한다.

$$\text{Cu 전화율}(\%) = \frac{\text{물로 침출된 Cu량}}{\text{시료 CuS 중의 Cu량}} \times 100$$

4. 결과 및 고찰

4-1. CuS와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 혼합물에 대한 TG 및 DTA

Fig. 1은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 이론적 고찰에서 제시된 반응(1)을 기준으로한 이론치의 2배에 해당하는 양을

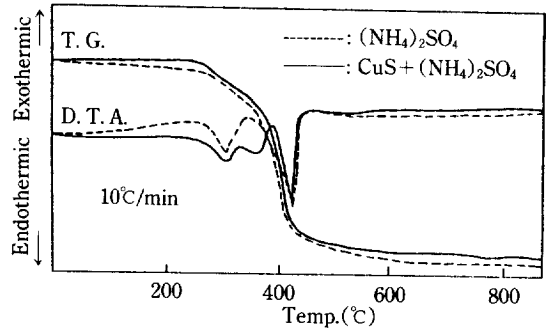


Fig. 1. Comparison of T.G. and D.T.A. curves of the mixture $[\text{CuS}+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ with that of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

CuS와 잘 혼합하여 N_2 기류중에서 열분해(실선)하고 아울러 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 만을 열분해(점선)하여 비교 도기한 것이다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 CuS의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 열분해는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 경우에 비해 DTA curve만이 조금의 차이가 있을 뿐 전체적으로 비슷하며 이는 CuS의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 열분해반응이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체 열분해에 직접적인 영향을 받고 있음을 나타내는 것이며 300°C 와 420°C 의 두 흡열 peaks 및 두 온도 사이의 TGA curve의 slope가 가장 큰 점으로 보아 이 두 온도 사이에서 CuS와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응이 왕성할 것으로 예측된다.

4-2. 반응생성물의 형태

앞서 TG 및 DTA의 조사결과에 따라 반응이 $300\text{--}420^\circ\text{C}$ 범위에서 활발히 진행되어지므로 이 온도의 범위에서 각각의 온도에 따른 반응생성물을 조사하였다.

Fig. 2는 그 결과로서 CuS 0.005 g에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 6.0, N_2 gas flow rate $30\text{ cm}^3/\text{min}$, 반응시간 40 min의 조건에서 반응온도를 325°C 로부터 425°C 까지 변화시켜 얻은 반응생성물을 X-선 회절분석한 것이다.

Fig. 2의 X-선 회절분석도에 나타난 바와 같이 325°C 의 경우 CuS와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 약간의 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 형태의 peaks를 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 2에는 나타내지 않았으나 300°C 의 경우 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 회절선은 확인되지 못하였다.

그리고 반응온도 375°C 및 400°C 의 경우 서로 비슷한 경향을 나타내고 있으며 공히 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 peak는 보이지 않고 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [triammonium hydrogen sulfate] 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 peak들이 주로 나타나고 있다. 즉 반응온도가 높아짐에 따라 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해반응이 활발히 진행되어 이의 중간 생성체인

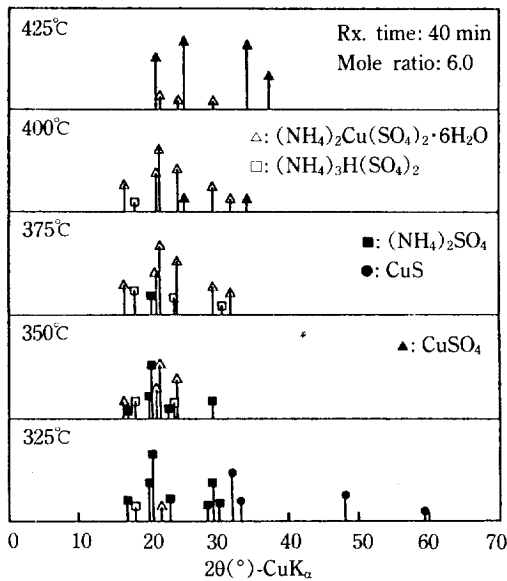


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of the sulfated reagent CuS and various temperatures.

triammonium hydrogen sulfate가 많이 생성되고 그 결과 황산화반응이 활발히 진행됨으로써 복염형태의 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 가 다량 생성되어지고 있다. 한편 425°C의 경우를 살펴보면 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 peak가 줄어든 반면 CuSO_4 의 peak가 뚜렷하게 나타나고 있으며 triammonium hydrogen sulfate의 peak는 400°C 이하의 경우와는 달리 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이는 $\text{CuS} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응계에 있어 반응을 촉진시키는 주반응원의 역할을 하는 것이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해 결과 생성되어지는 triammonium hydrogen sulfate임을 의미함과 동시에 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 의 열분해반응이 일어나 CuSO_4 가 생성됨을 의미한다.

이상의 이러한 결과에 따라 $\text{CuS} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 계의 반응에서 열분해반응의 주된 생성물은 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 및 CuSO_4 이며 이들은 온도에 따라 각기 달리 언어짐을 알 수 있었다. 이에 따라 본 반응계에서 다음과 같은 반응단계가 예측될 수 있으며 CuS 가 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 황산화됨을 알 수 있다.

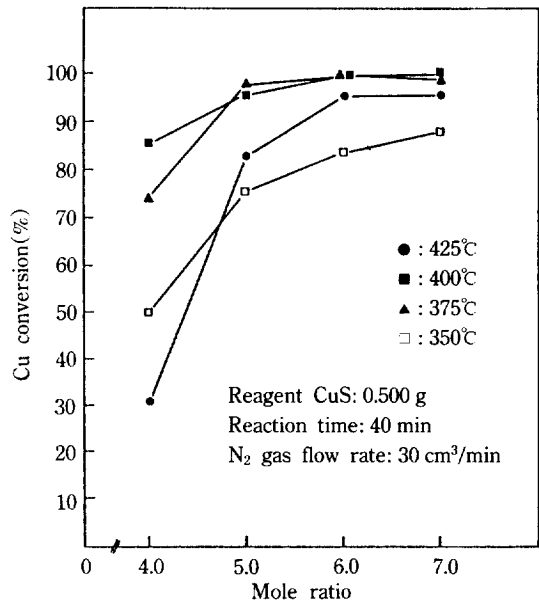
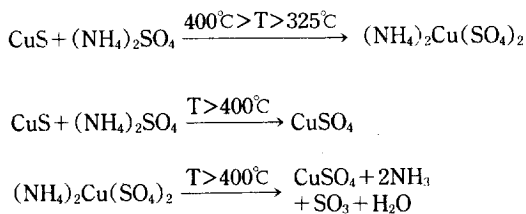


Fig. 3. Effect of mole ratio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{reagent CuS}]$ and reaction temperature on the reaction of reagent CuS with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

4-3. CuS 황산화에 대한 전체적인 경향

먼저 주된 두 반응 변수인 반응온도 및 반응시간이 반응전환율에 미치는 영향에 대해 검토하여 CuS 의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 전체적인 황산화 경향성을 조사하였다. Fig. 3은 그 결과로서 CuS 0.500 g, 반응시간 40 min, N_2 gas flow rate $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건에서 반응온도를 350°C부터 425°C까지 변화시키면서 동시에 mole ratio의 조건을 달리한 각 조건에서 반응 전환율을 조사한 것이다.

본 실험의 반응온도 범위내에서 반응의 전반적인 경향은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 많아질수록 반응온도가 높아짐에 따라 전환율은 증가함을 나타내지만 일정온도 이상의 고온에서는 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 350°C의 경우 mole ratio가 증가함에 따라 반응 전환율은 계속 증가하고 있으며 375°C의 경우는 mole ratio가 증가할수록 반응 전환율 역시 증가하다가 mole ratio 6.0에서 최고 전환율에 도달한 후 다소 감소하는 경향을 보였다. 350°C의 경우는 비교적 저온인 까닭에 계속적으로 반응이 진행되므로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 많아짐에 따라 반응생성물인 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 의 생성이 계속 활발해짐으로써 그 결과 전환율이 계속 증가하지만 375°C의 경우 과량의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 인해 mole ratio 7.0의 경우 6.0에 비해 전환율이 다소 감소하고 있으며 이는

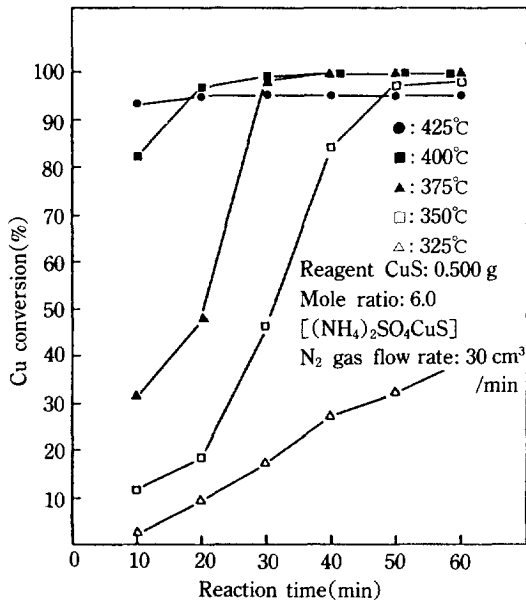


Fig. 4. Effect of reaction time and temperature on the reaction of reagent CuS with $(NH_4)_2SO_4$.

본 반응의 장치에 관한 영향으로서 추후 4-5절에서 검토하였다. 또한 더 고온인 425°C의 경우 최고 전환율 이후의 전환율은 일정하였으나 400°C의 경우와 비교해 볼 때 그 최고 전환율은 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

그러므로 이상과 같은 상황을 고려해 볼 때 $(NH_4)_2SO_4$ 에 의한 CuS의 열분해반응에 있어 반응온도 및 mole ratio의 영향은 서로 상관관계가 있으며 높은 전환율을 얻기 위해서는 적절한 반응온도 및 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 결정되어야 함을 알 수 있다.

4-4. 반응온도와 반응시간의 영향

Fig. 4는 CuS 0.500 g에 대한 $(NH_4)_2SO_4$ 의 mole ratio 6.0, N_2 gas flow rate 30 cm^3/min 의 조건에서 반응온도를 325°C에서부터 425°C까지 변화시키면서 각각의 온도 범위에서 반응시간에 따른 Cu 전환율을 조사한 것이다.

본 실험의 온도 범위내에서 반응온도에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 증가함에 따라 그 전환율도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 이들의 경향성은 각각의 온도조건에서 서로 조금씩 다르게 나타나고 있으며 반응온도가 고온일수록 각각의 조건에서 최고 전환율에 도달하는 시간이 단축되고 있음을 볼 수 있다. 즉 반응온도가 비교적 저온인 325°C와 350°C의 경우 전환율은 반응시간이 경과함에 따라 계속 증가하고 있

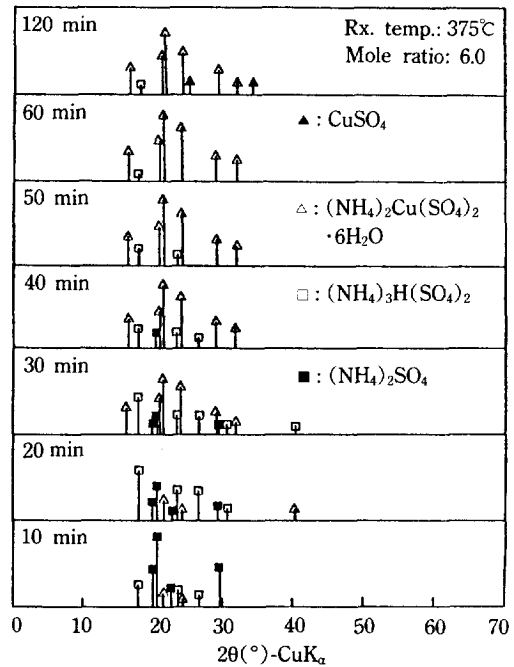


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of the sulfated reagent CuS at various time.

으며 반응온도 375°C 이상의 경우에는 모두 각각의 최고점에 이른 후 그 이상의 시간에서는 전환율이 일정한 경향을 나타내고 있다. 그리고 반응온도 375°C와 400°C의 경우 각각 반응시간 40 min에서 최고점에 도달하였고 425°C의 경우에는 최고점에 도달하는 시간이 20 min로 단축되었다. 그러나 425°C의 경우 최고 전환율은 375°C와 400°C의 경우에 비해 다소 떨어지고 있으나 20 min 이후의 반응 전환율은 모두 일정한 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 일정 반응온도 이상의 조건에서 반응 전환율이 오히려 감소하거나 각각의 조건에서 최고 전환율에 도달한 이후의 반응전환율이 일정한 경향 및 고온일수록 최고 전환율에 도달하는 시간이 빨라지는 경향 등은 CuS- $(NH_4)_2SO_4$ 계의 반응특성으로서 CuS의 황산화반응은 $(NH_4)_2SO_4$ 의 열분해에 직접적으로 영향을 받고 있음을 의미한다. 먼저 반응온도가 높아짐에 따라 각 조건에서 얻어질 수 있는 최고점에 도달하는 시간이 짧아지는 현상은 앞서 열역학적 고찰에서 검토한 바와 같이 CuS의 황산화반응은 일단 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해가 진행되어야만 가능할 수 있으므로 반응온도가 고온일수록 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해속도가 빨라지며 이 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해속도 증가가 곧바로 전체반응을 빠르게 진행시키기 때문이다. 그리고 425°C의 경우 375, 400°C의 경우보다 최고 전환율이 감소하는 원인은 $(NH_4)_2SO_4$ 의

급격한 분해가 진행되어 초기 반응속도는 빨라지지만 CuS의 황산화에 필요한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 반응평형에 이르기 전에 모두 분해되어 반응계에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 잔존량이 부족해지기 때문이다.

그리고 반응시간이 길어질수록 전온도 영역에서 그 전환율은 증가함을 나타내며 일정온도에서 평형치를 나타내고 있다. 반응온도 375°C의 경우를 보면 반응시간 40 min에서 최고 전환율이 얻어지며 그 후의 시간에서는 일정한 전환율이 얻어지고 있다. 이러한 경향성은 Al_2O_3 , TiO_2 및 Fe_2O_3 등 금속산화물의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화에서 얻어진 일정전환율 이후 전환율 감소가 나타났던 경우와 다른 것으로 이는 생성된 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 가 분해된다고 하더라도 주어진 반응온도 조건하에서는 CuSO_4 로 안정하기 때문에 주생성물의 분해로 인한 전환율 감소의 원인을 제공치 않게 되는 것이다.

이러한 경향성은 반응생성물의 시간변화에 따른 X-선 회절분석 결과에서 알 수 있다. Fig. 5는 Reagent CuS 0.500 g에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 6.0, N_2 gas flow 30 cm^3/min , 반응온도 375°C의 조건하에서 반응시간을 10 min로부터 120 min까지 변화시켜 얻은 반응생성물의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 반응시간이 경과됨에 따라 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 의 peak가 증가하며 반응시간 60 min까지는 단지 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 만이 존재하였다. 그러므로 전환율 감소는 발생치 않는다. 그러나 반응시간 120 min의 경우 반응계에 잔존하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 없어짐에 따라 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 가 분해되어 CuSO_4 의 회절선이 나타났었다. 그러나 이 경우의 전환율을 조사한 결과 그 전환율은 반응시간 60 min의 경우와 거의 비슷하게 얻어졌으며 전환율 감소는 확인되지 않았다.

따라서 이상의 고찰을 통해서 본 반응계에 있어 반응전환율에 미치는 반응온도 및 반응시간의 적정조건은 반응온도의 경우 triammonium hydrogen sulfate의 생성이 가장 활발히 진행되고 있는 375°C가 적당하며, 반응시간은 40 min이면 충분하리라 사려된다.

4-5. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 양의 영향

반응온도 375°C, N_2 gas flow rate 30 cm^3/min 의 조건하에서 Fig. 6은 CuS에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Reagent CuS}]$ 를 4.0에서 7.0까지 변화시키면서 각각의 조건에서 반응시간에 따른 Cu 전환율을 조사한 것이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 본 실험의 조건하에서 mole ratio의 변화에 따른 전반적인 추세는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio가 증가함에 따라 반응전환율도 증가하다가 일정 mole ratio 이상의 mole ratio에서는 최고 전환율이 다소 감소하는 경향을 보이고 있으며

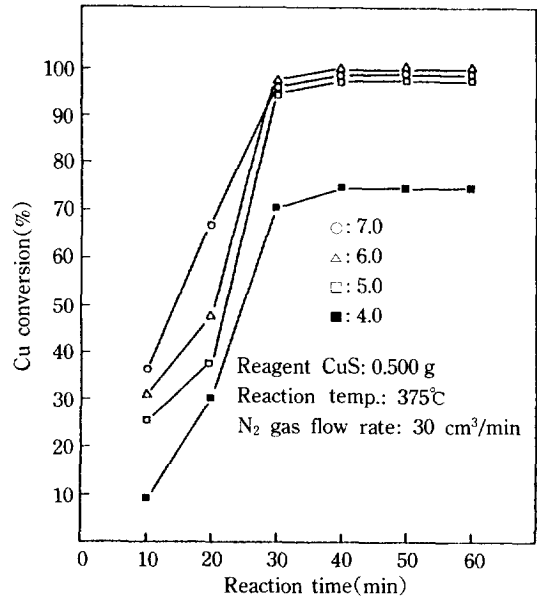


Fig. 6. Effect of reaction time and mole ratio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{reagent CuS}]$ on the reaction of reagent CuS with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

반응시간의 증가에 따른 반응전환율의 변화는 반응시간이 경과함에 따라 반응전환율 역시 증가하다가 mole ratio 7.0의 경우를 제외하고는 공히 반응시간 40 min에서 자기 소정의 최고 전환율에 도달한 후 그 이후는 모두 일정한 경향을 나타내었다.

먼저 mole ratio의 증가에 따른 반응전환율의 변화를 살펴보면, mole ratio 4.0의 경우의 반응전환율은 5.0, 6.0, 7.0의 경우에 비해 훨씬 떨어지는 경향을 나타내고 있으며 mole ratio가 증가할수록 반응전환율도 증가하다가 7.0의 경우는 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이에 대한 원인은 앞절에서 언급한 바와 같이 mole ratio가 증가할수록 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 중간분해생성물인 triammonium hydrogen sulfate가 더욱 많아지게 되고 이와 같은 분위기하에서의 황산화 반응은 활발히 진행되기 때문에, 즉 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 의 형태인 목적반응 생성물이 많이 생성됨으로 해서 반응전환율의 증가를 나타내며 일정 mole ratio 이상 과량의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 존재할 경우 다소 반응전환율이 감소하는 것은 본 반응계의 경우 장치상의 영향으로 인해 야기되는 현상으로서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 많아짐에 따라 capsule 내에 담겨있는 반응혼합물 $[\text{Reagent CuS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 의 양이 많아지게 되고 아울러 시료층의 두께가 두꺼워져 NH_3 및 SO_2 와 같은 생성 gas 등이 capsule 바깥쪽으로의 확산을 방해받기 때문이다. 다시 말해서 이는 본 반응

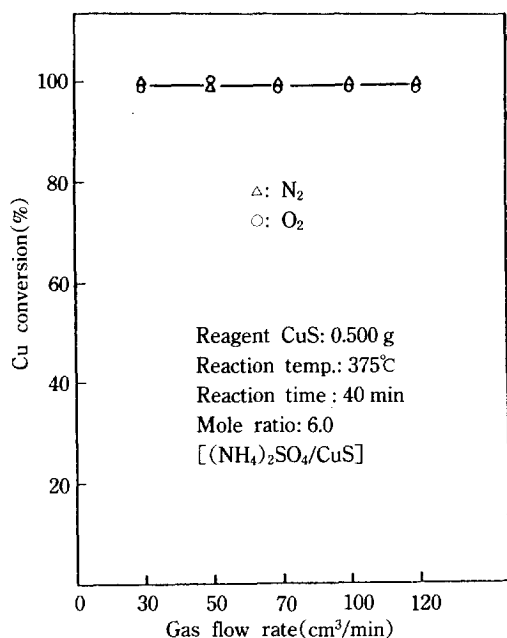


Fig. 7. Effect of N₂ and O₂ gas flow rate on the reaction of reagent CuS with (NH₄)₂SO₄.

계에 관련된 문제로서 반응이 진행됨에 따라 생성된 gas들이 capsule 내에 남아 있는 경우 반응의 전환율에 좋지 못한 영향을 미치게 되므로 반응을 촉진시키기 위해서는 황산화반응에 필요한 gas 이외의 생성 gas 등이 계속적으로 제거되어야 함을 의미한다. 그러므로 지나친 과량의 (NH₄)₂SO₄의 첨가는 반응의 전환율에 좋은 영향을 주지 못하고 있음을 알 수 있다.

따라서 (NH₄)₂SO₄에 의한 CuS의 열분해반응에 있어 (NH₄)₂SO₄의 양은 mole ratio로서 6.0이 적당하였다.

4-6. 반응분위기의 영향

이상의 모든 실험은 N₂ 기류중에서 시행되었다. Fig. 7은 이러한 N₂ 기류의 흐름량의 변화가 반응전환율에 미치는 영향과 아울러 N₂ 가스가 아닌 O₂ 가스가 존재하는 경우 그 반응분위기의 영향을 조사하고자 반응 온도 375°C, 반응시간 40 min, (NH₄)₂SO₄의 mole ratio 6.0의 조건하에서 N₂ 및 O₂의 유량을 각각 30 cm³/min에서 120 cm³/min까지 변화시키며 각 조건에서의 전환율을 조사한 결과이다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 두 gas의 종류가 다름에도 불구하고 동일한 전환율이 얻어졌으며 gas의 유량변화에도 아무런 차이를 나타내지 않았다. 이는 본 반응계에서 CuS의 황산화 결과 생성물인 (NH₄)₂Cu(SO₄)₂ 및 CuSO₄는 주어진 반응조건하에서 매우 안정한 상태임을

의미하며 특히 O₂의 경우가 N₂의 경우와 비슷한 것은 공업적인 측면에서 특별히 불활성 분위기를 조성해주지 않아도 되므로 매우 바람직한 결과로 보인다. 그러므로 추후의 관련 실험에서는 carrier gas로 공기를 사용하여 무방할 것이다.

5. 결 론

N₂ gas 분위기하에서 (NH₄)₂SO₄에 의한 CuS의 열분해반응에 대한 결론은 다음과 같다.

(1) 반응온도가 높을수록 반응전환율 및 초기반응속도는 증가하며 반응온도 375°C가 적당하다.

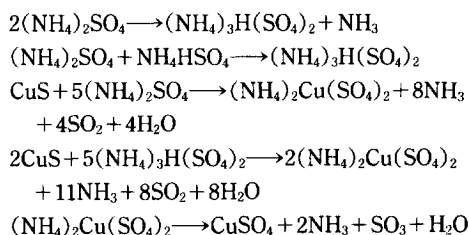
(2) (NH₄)₂SO₄의 양이 증가함에 따라 전환율 역시 증가되지만 CuS에 대한 (NH₄)₂SO₄의 mole ratio 6.0이 반응온도 375°C의 경우 적당하며 그 이상은 본 반응계에서 적합하지 못하다.

(3) 반응시간은 40 min이면 충분하며 이상의 조건하에서 CuS는 99.62% 분해되어서 Cu성분이 물에 침출되어졌다.

(4) Reagent CuS-(NH₄)₂SO₄계의 반응에 있어 반응 생성물은 (NH₄)₂Cu(SO₄)₂ 및 CuSO₄ 형태이다. 따라서 본 반응계에서는 (NH₄)₂SO₄의 중간분해생성물인 (NH₄)₃-H(SO₄)₂[triammonium hydrogen sulfate]에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있고 아울러 (NH₄)₂SO₄가 황산화제로서의 사용가능성이 충분함을 확인할 수 있었다.

(5) Carrier gas로 인한 유량의 변화는 반응전환율에 영향을 미치지 않으며 O₂ 존재하에서의 전환율은 N₂ 분위기에서와 비슷하다.

(6) CuS와 (NH₄)₂SO₄의 본 반응계에서는 다음의 반응들이 진행가능하다.



REFERENCES

- Hodel, D. P.: Mineral Ind. Sur., U. S. Bur. of Mines, April 20(1988).
- Kumar, M. L., Kun Li and Warren, G. W.: *Can. Metall. Quart.*, **24**(4), 335(1985).
- Toguri, J. M., Themelis, N. J. and Jemmings, P. H.: *Can. Metall. Quart.*, **3**(3), 197(1964).

4. Atwood, G. E. and Curtis, C. H.: U.S. Patent, 3, 785, 944(1974).
5. Atwood, G. E. and Curtis, C. H.: U.S. Patent, 3, 879, 272(1975).
6. Liddell, K. C. and Bautista, R. G.: *Metall. Trans.*, **14B**, 5(1983).
7. Tetsuzi, H., Hiroshi, M. and Yasuhiro, A.: *Metall. Trans.*, **18B**, 489(1987).
8. Bonan, M., Demarthe, J. M., Renon, H. and Baratin, F.: *Metall. Trans.*, **12B**, 269(1981).
9. Beckstead, L. W. and Miller, J. D.: *Metall. Trans.*, **8B**, 19(1977).
10. Peters, E.: *Metall. Trans.*, **7B**, 505(1976).
11. Nakamura, H., Harra, Y. and Osada, H.: *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**, 706(1980).
12. JIS M 8218(1983).
13. JIS M 8121(1977).
14. A. S. T. M. Card, 6-0464.
15. Park, Y. S., Lee, C. T. and Yoo, Y. H.: *Hwahak Konghak*, **24**, 291(1986).