

합비소금광석의 진공열분해과정에 대한 열력학적연구

박영진, 박세옥, 이성호

난처리성합비소금정광을 일반적인 방법으로 처리하면 금거듭률이 낮고 독성이 있는 비소화합물에 의하여 환경이 오염되게 된다. 합비소금정광에서 금알갱이는 미립자 또는 초미립자크기로 류비철광이나 황철광속에 포과되거나 광염상구조로 존재하므로 시안화나트리움으로 침출하면 금침출률이 31.5%정도밖에 되지 않는다.[1]

난처리성금정광으로부터 금침출률을 높이기 위한 예비처리방법으로는 배소산화법, 미생물처리법, 가압산화법, 화학적산화법 등이 있지만 기술적으로 비교적 완성되고 공업화된 것이 배소산화법이다.[2-6] 그러나 이 방법도 유해가스에 의하여 대기가 오염되고 금의 침출률이 낮은 결함이 있다.

우리는 환경을 오염시키지 않으면서 금침출률을 높일수 있는 방법의 하나인 진공열처리법에 의한 난처리금광석의 예비처리와 관련한 열력학적연구를 하였다.

1. 합비소금광석으로부터 비소와 류황의 분리에 대한 열력학적연구

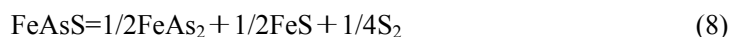
황철광은 고온에서 류황과 가변조성의 자류철광으로 분해된다.



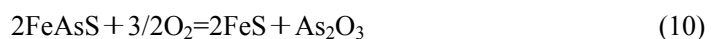
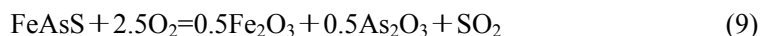
산소가 있는 조건에서 류황과 자류철광은 모두 산화되는데 이때 다량의 SO_2 이 방출되게 된다.

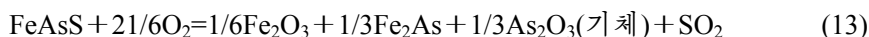
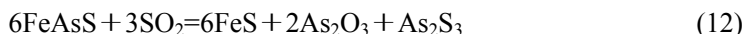
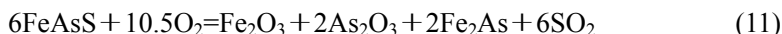


류비철광의 배소특성은 여러 측면에서 황철광과 비슷한데 자류철광속에 들어있는 류황은 부분적으로 비소와 치환반응을 일으키면서 그것을 완전히 제거한다. 류비철광은 분해과정에 비화철을 생성할수 있다.



산소가 있는 조건에서는 다음의 반응들이 일어날수 있다.





우의 반응식으로부터 알수 있는것처럼 황철광이나 류비철광을 분해시키는 경우 산소가 없는 조건에서는 분해생성물에 유해로운 기체가 전혀 생성되지 않으며 산소가 있는 조건에서는 SO_2 , As_2O_3 등의 유해로운 가스가 대량 방출되게 된다.

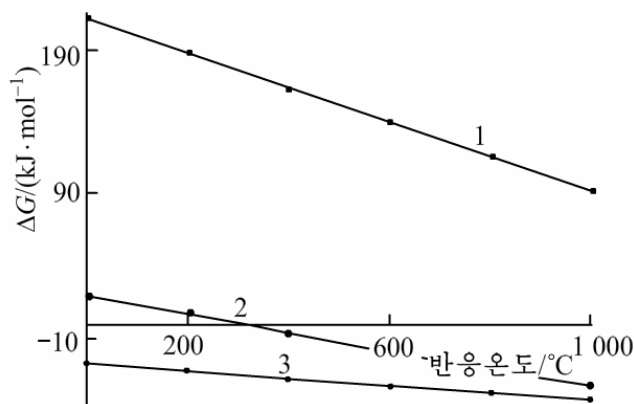


그림 1. 류비철광에서 비소의 분리과정에 대한 열력학적계산결과

1-3은 각각 반응 (6), (5), (4)인 경우

반응 (4)~(6)은 류비철광으로부터 비소의 분리과정을 보여주고있다. 반응 온도 0~1 000°C, 상압조건에서 류비철광의 분해반응인 반응 (4)~(6)의 열력학적특성을 화학열력학계산프로그램인 HSC Chemistry 6.0을 리용하여 계산한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응 (6)은 1 000°C까지의 온도구간에서 열력학적으로 거의 불가능하며 반응 (5)는 300°C이상에서 가능하다. 1 000°C까지의 온도구간에서 열력학적으로 가장 가

능한것은 반응 (4)이다. 진공열처리를 진행하는 경우에 류비철광에서 비소의 분리는 기본적으로 반응 (4)에 따라서 진행된다는것을 알수 있다.

류비철광과 황철광으로부터 류황의 분리과정 즉 반응 (8), (7), (1)의 화학열력학적계산결과를 보면 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 황철광의 분해반응은 750°C이상의 온도에서 열력학적으로 가능하며 반응이 평형상태에 도달하였을 때 류황의 분리효율은 26%정도이다. 그러나 류비철광에서 류황의 분리반응 (8)은 전체 온도구간에서 열력학적으로 가능하며 400°C이상의 온도에서 충분하다는것을 알수 있다.

그러나 생성된 비소나 류황이 반응하여 AsS 나 FeAs_2 이 생성되는 과정은 온

도가 높아짐에 따라 열력학적으로 힘들어진다는것을 알수 있다. 우의 열력학적계산결과는 산소가 없는 조건에서 류비철광으로부터 비소와 류황의 분리가 열력학적으로 가능하다는것을 보여준다. 류비철광과 같은 난처리성금정광에서 금은 류비철광에 포과되어있으므로 침출과정에 침출제와 반응할수 없지만 열처리과정에 류비철광으로부터 비소나 류황이 분리

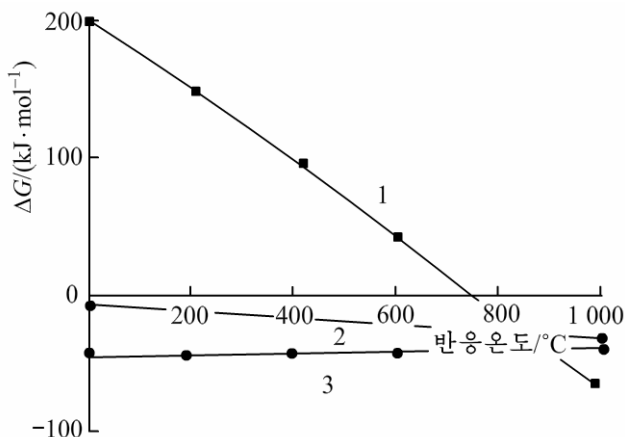


그림 2. 황철광과 류비철광에서 류황의 분리 과정의 화학열력학적계산결과

1-3은 각각 반응 (8), (7), (1)인 경우

되면서 정광의 결정구조가 파괴되는것으로 하여 침출제와 광석의 접촉가능성이 커지고 비소나 류황에 의한 시약소비가 훨씬 작아지게 된다.

2. 진공압력에 따르는 비소분해반응의 열역학적연구

진공열처리공정은 비교적 낮은 온도에서 류비철광을 분해시킬수 있으며 배출되는 유해가스의 량을 대폭 줄이고 비소와 류화물의 산화도 막을수 있다. 진공열처리공정에서 중요한 문제는 진공도인데 그것에 따르는 열분해과정의 고찰은 공정실험의 선결조건이다.

화학열역학계산프로그램인 HSC Chemistry 6.0에서는 주어진 온도조건에서의 기브즈에네르기밖에 계산할수 없으므로 압력보정항 $RT\ln(P_1/P_0)$ 을 첨부하여 각이한 압력에서 온도에 따르는 기브즈에네르기변화를 계산하였다.

각이한 진공도에서 반응 (4)의 온도에 따르는 기브즈에네르기의 변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응계의 압력에 따라 반응 (4)의 기브즈에네르기변화는 명백하다. 반응계의 압력이 101 301Pa로부터 1 013.01Pa로 낮아질 때 같은 온도에서 기브즈에네르기변화는 매우 급격하며 반응계의 압력이 1 013.01Pa로부터 101.301Pa로 낮아질 때에는 같은 온도조건에서 기브즈에네르기의 변화가 비교적 완만하다. 이것은 반응계의 압력 즉 진공도를 조절하면 반응온도를 훨씬 낮출수 있다는것을 보여준다.

또한 저온구역에서는 진공도에 따라 기브즈에네르기의 변화폭이 그리 크지 않지만 고온구역에서는 진공도에 따라 기브즈에네르기의 변화폭이 크게 차이난다는것을 알수 있다. 각이한 온도에서 진공도에 따르는 류비철광 분해과정의 기브즈에네르기변화를 보면 표와 같다.

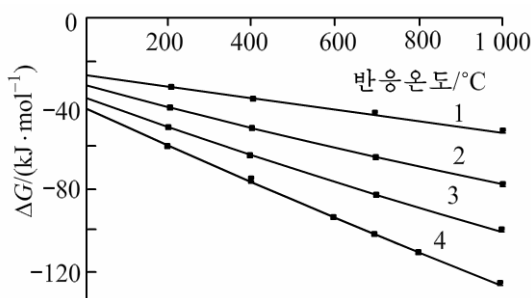


그림 3. 진공도에 따르는 반응(4)의 기브즈에네르기변화
1-4는 압력이 각각 101.301, 10 130.1, 1 013.01, 101 301Pa인 경우

표. 각이한 온도에서 진공도에 따르는 류비철광분해과정의 기브즈에네르기변화

진공도/Pa	101 301	10 130.1	1 013.01	101.301	10.130 1
ΔG (kJ·mol ⁻¹)					
600°C	-43.975	-60.690	-77.406	-94.121	-110.836
700°C	-46.612	-65.242	-83.871	-102.501	-121.131
800°C	-49.011	-69.555	-90.099	-110.643	-131.187

표에서 보는바와 같이 같은 온도조건에서 계의 진공도에 따라 반응의 기브즈에네르기는 거의 규칙적으로 변하는데 진공도가 1/10씩 변할 때 계의 ΔG 는 20kJ/mol정도씩 변한다.

또한 800°C, 1 013.01Pa의 조건에서 실현시킬수 있는 과정을 600°C, 101.301Pa의 조건에서 실현시킬 가능성이 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

우리는 진공조건에서 류비철광으로부터 비소와 류황의 분리에 대한 열력학적연구를 하였다. 연구결과에 의하면 류비철광으로부터 비소의 분리는 열력학적으로 매우 가능하며 진공도에 따라 류비철광의 분해온도와 분해률이 명백히 차이난다는것을 알수 있다.

참 고 문 헌

- [1] R. A. Jones et al.; *Geochimica et Cosmo Chimica Acta*, **67**, 5, 955, 2003.
- [2] 宋岷蔚 等; *四川化工*, **16**, 2, 4, 2013.
- [3] 李奇伟 等; *黄金*, **3**, 2, 55, 2013.
- [4] 田晓娟 等; *中国地质*, **3**, 3, 558, 2008.
- [5] 刘能生 等; *贵金属*, **30**, 4, 48, 2009.
- [6] 王锐 等; *有色金属(冶炼部分)*, **4**, 39, 2013.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Thermodynamic Study on the Vacuum Thermal Decomposition Process of Gold Ore containing Arsenium

Pak Yong Jin, Pak Se Ok and Ri Song Ho

We carried out thermodynamic study on the isolation of arsenic and sulfur from arsenopyrite in vacuum condition. It is thermodynamically possible to separate arsenic from arsenopyrite, the decomposition temperature and rate clearly differ according to the degree of vacuum.

Key words: arsenopyrite, degree of vacuum