

## 황화광의 침출반응 및 중간생성물의 안정도

이만승\* · §최승훈\*\*

\*목포대학교 신소재공학과 희유금속연구소  
\*\*서남대학교 생명화학공학과

### Leaching of Metal Sulfides and the Stability of Reaction Intermediates

Man Seung Lee\* and §Seung Hoon Choi\*\*

\*Department of Advanced Material Science & Engineering, Institute of Rare Metal,  
Mokpo National University, Chonnam 58554, Republic of Korea

\*\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seonam University

#### 요 약

고품질 산화광의 고갈로 인해 금속황화광의 제련공정의 개발이 중요해지고 있다. 금속황화광의 침출은 대부분 전기화학반응으로 크게  $H_2S$ , S,  $SO_4^{2-}$  발생형으로 분류된다. 침출용액의 산도와 산화제의 종류 및 농도는 황의 중산생성물 형성에 큰 영향을 미친다. 산화성이 강한 침출용액에서 황 옥소음이온의 Frost도는 황의 산화수가 증가할수록 열역학적으로 안정함을 나타낸다.

주제어 : 황화광, 침출, Frost도

#### Abstract

Development of extractive metallurgical processes for metal sulfides has become of importance owing to the depletion of oxide ores with rich metal contents. Most of the leaching reactions of metal sulfides is electrochemical reaction and can be classified as  $H_2S$ , S, and  $SO_4^{2-}$  evolution type. The acidity of leaching solution and the presence and concentration of an oxidizing agent affect the formation of reaction intermediates containing sulfur. Frost diagram of sulfuroxoanion indicates that the oxoanions with higher oxidation number are more thermodynamically stable in the presence of oxidizing agents.

**Key words** : Metal sulfide, leaching, Frost diagram

#### 1. 서 론

고품질 산화광의 고갈로 인해 저품질 황화광으로부터 유가금속을 효율적으로 회수하는 제련공정의 개발에 관심이 증대하고 있다. 산화광의 침출에서는 광석을 구성하는 성분의 결정구조 및 격자에너지등이 영향을 미친

다. 하지만 황화광의 침출의 경우에는 황의 피막이 광석 표면에 생성되어 침출반응을 억제하기도 하며, 황의 산화상태에 따라 여러 옥소음이온(Oxoanion)과 황화물이 생성될 수 있다. 따라서 황화광의 침출반응을 해석하기 위해서는 단순한 화학적 침출법보다는 전기화학적으로 전압과 전류밀도를 측정할 필요가 있다.

· Received : April 9, 2018 · Revised : May 9, 2018 · Accepted : May 15, 2018

§ Corresponding Author : Seung Hoon Choi (E-mail: shchois@empas.com)

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seonam University, 7-111 Pyung-chon gil, Song-ak myon, Asan, Chungnam 31556, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

황의 Eh-pH도에 의하면 산화성 분위기인 경우 산성 용액에서는  $\text{S}^0$ 나  $\text{HSO}_4^-$ 로 존재하며, 알칼리용액에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 존재한다. 그러나 원소형태의 황이 존재하는 영역은 매우 좁다. 산성용액에서 황은  $\text{H}_2\text{S}$ 로, 중성에서는  $\text{HS}^-$ 로, 알칼리용액에서는  $\text{S}^{2-}$ 로 존재한다. 그러나 황의 산화수가 다양한 값을 가질 수 있으므로 실제 용액에서 일어나는 반응은 훨씬 복잡하다.

본 논문에서는 황화광 침출반응의 제반 현상을 설명하였다. 황화광의 예로 구리황화광인 covellite ( $\text{CuS}$ )와  $\text{FeS}_2$ 의 침출반응을 전기화학적으로 해석하는 방법을 설명하였다. 또한 Frost를 이용하여 황의 산화수의 변화에 따른 안정도를 비교하였다.

## 2. 황화광의 침출

황화물의 침출은 크게  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  발생형으로 분류할 수 있다. 먼저 산화제를 첨가하지 않은 강산용액에서 황화광을 침출하면 황의 산화상태에 변화가 없으므로 침출반응을 다음과 같은 단계로 나눠 생각할 수 있다. 먼저 황화물의 물에서 분해반응을 용해도곱을 이용하여 나타낼 수 있다.



상기식에서  $K_{\text{SP,MS}}$ 는 황화광 MS의 용해도곱(Solubility Product)을 나타낸다. 한편 황이온은 물보다 염기 성질이 매우 강하므로  $\text{H}_2\text{S}$ 형태로 물에 존재하며 이때 발생한 수산화이온은 수소이온에 의해 중화되므로 강산용액에서 MS의 용해반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$\text{H}_2\text{S}$ 의 용해도곱을 식 (4)에 대입하여 정리하면 평형상수를 MS와  $\text{H}_2\text{S}$ 의 용해도곱의 비로 나타낼 수 있다.

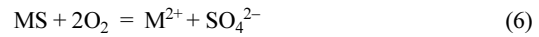


즉 MS의 용해도곱이  $\text{H}_2\text{S}$ 의 용해도곱( $1.1 \times 10^{-22}$ )의 역수보다 작으면 식 (5) 반응의 평형상수가 1보다 크므로 MS의 침출이 열역학적으로 가능하다. 여러 황화광의 용해도곱을 Table 1에 나타냈다<sup>1)</sup>.  $\text{FeS}$ 와  $\text{MnS}$ 와 같이 용해도곱이  $\text{H}_2\text{S}$ 의 용해도곱보다 큰 황화광은 강산용액에서 침출시키는 것이 가능하다.

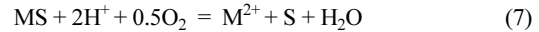
Table 1. Solubility product of sulfides

Acid-insoluble sulfides	$K_{\text{SP}}$	Acid-soluble sulfides	$K_{\text{SP}}$
HgS	$1.6 \times 10^{-52}$	ZnS	$7.0 \times 10^{-26}$
CuS	$8.0 \times 10^{-36}$	CoS	$5.0 \times 10^{-22}$
CdS	$5.0 \times 10^{-28}$	NiS	$1.0 \times 10^{-22}$
PbS	$1.3 \times 10^{-28}$	FeS	$5.0 \times 10^{-18}$
SnS	$1.3 \times 10^{-27}$	MnS	$2.5 \times 10^{-13}$

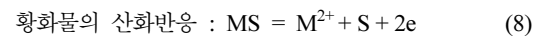
일반적으로  $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HNO}_3$ , 진한  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaClO}$  등이 황화광의 침출시 산화제로 이용된다. 강력한 산화제를 첨가하여 산화분위기가 센 용액에서는 황이  $\text{S}^{2-}$ 에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 까지 산화될 수 있으므로 황화물의 침출반응은 다음과 같다.



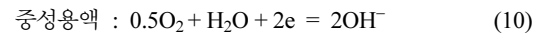
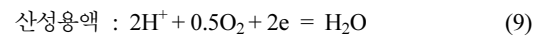
산성용액에서 산화분위기가 강하지 않은 경우 황화광의 침출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



황화광의 침출반응은 화학적 반응과 전기화학적 반응으로 분류할 수 있다. 먼저 화학적 반응의 경우 황화광이 금속이온과 황이온으로 용해된 다음 용액에 존재하는 산화제에 의해 S 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 산화된다. 황화광이 전기화학적으로 침출되는 경우 황화광의 산화반응과 산화제의 환원반응이 동시에 일어나며, 이를 다음에 나타냈다.

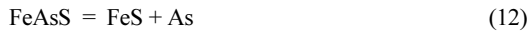


산화제의 환원반응은 산화제의 종류 및 수용액의 pH에 의존한다. 산화제로 산소를 사용하는 경우 산성과 중성용액에서 일어날 수 있는 환원반응은 다음과 같다.



Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) 및 covellite에서 황은 2황화물(disulfide,  $\text{S}_2^{2-}$ )로 존재한다. 2황화물의 침출거동은 MS에 존재하는  $\text{S}^{2-}$ 의 침출거동과 다르다<sup>2)</sup>. 따라서 황이 2황화물로 존재하는 난용성 황화광에 함유된 금을 회수하기 위해서는 건식 또는 습식법을 이용하여 광석을 산화시켜 광석의 결합을 깨야 한다<sup>2)</sup>. 한편

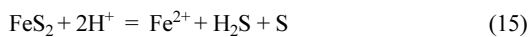
pyrite나 arsenopyrite를 가열하면 다음의 분해반응이 일어난다<sup>2)</sup>.



물에서 2황화이온은 과산이온(peroxide)과 비슷하게 거동하며 불균등화반응(disproportionation)에 의해 산화와 환원반응이 동시에 일어날 수 있으며 이를 다음에 나타냈다.

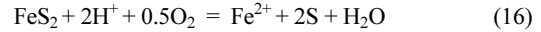


따라서 2황화이온의 불균등화반응을 고려하면 산성용액에서 pyrite를 침출시 일어나는 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

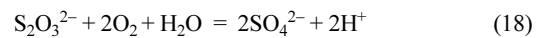


산화제로 산소를 취입한 산성용액에서 pyrite를 침출하면 2황화이온의 불균등화반응에 의해 생성된 S<sup>2-</sup>가 황

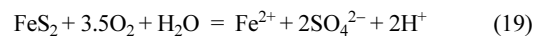
으로 산화될 수 있으므로 침출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



중성용액에 산화제로 산소를 첨가한 조건에서는 수소이온의 농도가 낮으므로 산소가 물로 환원되기 어렵다. 따라서 2황화이온의 불균등화반응에 의해 생성된 황과 황화이온이 산소에 의해 thiosulfate나 황산으로 산화될 수 있으며 이를 다음에 나타냈다.



따라서 이러한 조건에서 FeS<sub>2</sub>의 침출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



상기 침출조건에서는 황이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>까지 완전히 산화되지 않고 thiosulfate와 같은 황산화물이 존재할 수 있다. Thiosulfate이온은 CaSO<sub>4</sub>로 석출되지 않으므로 배출시 환경문제가 발생할 수 있다.

Covellite (CuS)는 구리의 주된 광석중 하나로 안료나 촉매로 사용된다<sup>3)</sup>. 염화 제2구리용액을 침출제로 사용하여 covellite의 침출에 관한 연구가 다수 보고되었다. 구리 황화광의 침출시 Cu<sub>1.93</sub>S, Cu<sub>1.83</sub>S, Cu<sub>1.67</sub>S, Cu<sub>1.38</sub> 등이 생성될 수 있다. 이러한 여러 중간생성물의 환원전위를 Table 2에 나타냈으며<sup>3)</sup>, 여러 중간생성물들 간의 환원전위에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 한편 침출제로 구리 제 2이온을 사용하는 조건에서 covellite의 환원전위를 Table 3에 나타냈다<sup>3)</sup>. 염화제 2구리의 농도 및 전위에 따라 매우 다양한 중간생성물이 형성될 수 있으며 그들의 환원전위에 큰 차이가 없다. 따라서 Potentiostat를 사용하여 전기화학적으로 covellite의 침출반응을 해석하기 위해서는 Table 2와 3에 나타낸 여러 반응에 대해 고찰하는 것이 필요하다.

**Table 2.** Standard potentials for reduction of covellite in acid solutions at 25°C

Reaction	Standard potential (V)
1.38CuS + 0.76H <sup>+</sup> + 0.76 e = Cu <sub>1.38</sub> S + 0.38H <sub>2</sub> S	-0.010
1.67CuS + 1.34H <sup>+</sup> + 1.34 e = Cu <sub>1.67</sub> S + 0.67H <sub>2</sub> S	0.024
1.83CuS + 1.66H <sup>+</sup> + 1.66 e = Cu <sub>1.83</sub> S + 0.83H <sub>2</sub> S	0.030
1.93CuS + 1.86H <sup>+</sup> + 1.86 e = Cu <sub>1.93</sub> S + 0.93H <sub>2</sub> S	0.031
1.96CuS + 1.92H <sup>+</sup> + 1.92 e = Cu <sub>1.96</sub> S + 0.96H <sub>2</sub> S	0.031
1.75CuS + 1.5 H <sup>+</sup> + 1.5 e = Cu <sub>1.75</sub> S + 0.75H <sub>2</sub> S	0.035

**Table 3.** Reduction potentials for covellite in solutions containing cupric ion (1 g/l) at 25°C [16]

Reaction	Formal potential (V)
CuS + 0.38Cu <sup>2+</sup> + 0.76 e = Cu <sub>1.38</sub> S	0.414
CuS + 0.67Cu <sup>2+</sup> + 1.34 e = Cu <sub>1.67</sub> S	0.447
CuS + 0.83Cu <sup>2+</sup> + 1.66 e = Cu <sub>1.83</sub> S	0.453
CuS + 0.93Cu <sup>2+</sup> + 1.86 e = Cu <sub>1.93</sub> S	0.454
CuS + 0.96Cu <sup>2+</sup> + 1.92 e = Cu <sub>1.96</sub> S	0.455
CuS + 0.75Cu <sup>2+</sup> + 1.5 e = Cu <sub>1.75</sub> S	0.459

### 3. 황의 Frost도

2절에서 설명한 바와 같이 산소가 함유된 중성용액에서 황은 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>와 같은 여러 상태의 산화수를 지닌 옥소음이온으로 존재한다<sup>2)</sup>.

수용액에 존재하는 화학종의 안정도를 비교하기 위해 Frost를 이용한다<sup>4)</sup>. 따라서 산성용액에서 황을 함유한

**Table 4.** Oxidation and reduction reactions of sulfuroxo-anion in aqueous solution when the concentration of oxygen is negligible

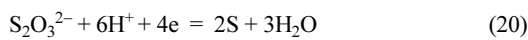
Oxidation state	Reaction
2	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e = 2S + 3H_2O$
5/2	$S_4O_6^{2-} + 12H^+ + 10e = 4S + 6H_2O$
3	$S_2O_4^{2-} + 8H^+ + 6e = 2S + 4H_2O$
10/3	$S_3O_6^{2-} + 12H^+ + 10e = 3S + 6H_2O$
4	$SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = S + 3H_2O$
5	$S_2O_6^{2-} + 12H^+ + 10e = 2S + 6H_2O$
6	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = 2S + 4H_2O$

**Table 5.** Oxidation and reduction reactions of sulfuroxo-anion in aqueous solution when the concentration of oxygen is enough ( $O_2$  represents dissolved oxygen in water,  $\Delta G_f^\circ = 16.3$  kJ/mol).

Oxidation state	Reaction
2	$2S + 1.5O_2 + 2e = S_2O_3^{2-}$
5/2	$4S + 3O_2 + 2e = S_4O_6^{2-}$
3	$2S + 2O_2 + 2e = S_2O_4^{2-}$
10/3	$3S + 3O_2 + 2e = S_3O_6^{2-}$
4	$S + 1.5O_2 + 2e = SO_3^{2-}$
5	$2S + 3O_2 + 2e = S_2O_6^{2-}$
6	$S + 2O_2 + 2e = SO_4^{2-}$

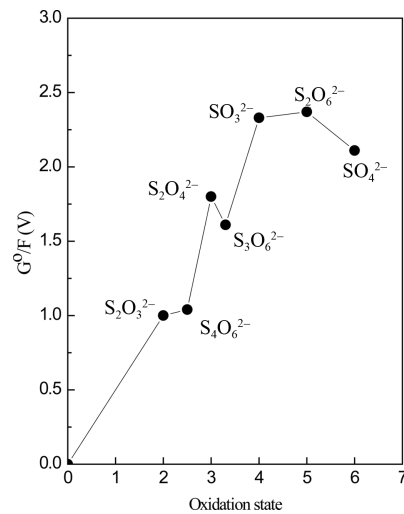
여러 옥소음이온의 Frost도를 도해하기 위해 물에서 산소농도가 낮은 조건과 높은 조건에서 산화-환원반응을 각각 Table 4와 5에 나타냈다. 25°C에서 황을 함유한 여러 화학종의 열역학자료를 Table 6에 나타냈다<sup>5)</sup>.

Frost도에서는 산화환원쌍에 대해 x축으로 산화수를, y축으로  $G^\circ/F$ 를 나타낸다. 25°C에서 안정한 상태의 원소에 대해서는 표준생성자유에너지를 0으로 기준삼으므로 산화상태가 n인 이온으로 산화되는 전기화학반응에 대해 표준산화전위로부터 이온의 자유에너지를 바로 구할 수 있다. 그러나 황의 옥소음이온 산화/환원반응에는 물이 참여한다. 이런 조건에서는 물이 옥소음이온의 표준생성자유에너지에 미치는 영향을 최소화하기 위해 옥소음이온의 표준생성자유에너지에서 물의 표준생성자유에너지를 뺀 값으로 정의하며  $S_2O_3^{2-}$ 에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있다.



**Table 6.** Thermodynamic data of the aqueous species containing sulfur

Formula	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (kJ/mol)
$S^{2-}$	86.31	33.05	-16.3
$S_2^{2-}$	79.5	30.1	28.4
$SO_3^{2-}$	-486.6	-635.4	26.7
$SO_4^{2-}$	-744.63	-909.27	20.1
$S_2O_3^{2-}$	(-518.8)	-652.3	-
$S_2O_4^{2-}$	-600.4	-753.5	92
$S_2O_5^{2-}$	(-791)	(-973.2)	-
$S_2O_6^{2-}$	(-966)	-1198.3	-
$S_2O_7^{2-}$	-	-1401.2	-
$S_2O_8^{2-}$	-1110.4	-1338.9	248.1
$S_3O_6^{2-}$	(-958)	-1199.3	-
$S_4O_6^{2-}$	(-1022.2)	-1224.15	-
$S_5O_6^{2-}$	(-956.0)	-1236.4	-
$HS^-$	12.05	-17.6	62.9
$H_2S$	-27.87	-39.7	129
$HSO_3^-$	-527.81	-629.22	139.7
$HSO_4^-$	-756.01	-887.34	131.8



**Fig. 1.** Frost diagram of sulfuroxoanion in acidic solution in the absence of dissolved oxygen at 25°C.

$$\Delta G_r^\circ = 2\Delta G_f^\circ(S) + 3\Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(S_2O_3^{2-}) \quad (21)$$

$$[\Delta G_f^\circ(S_2O_3^{2-}) - 3\Delta G_f^\circ(H_2O)]/F = -\Delta G_r^\circ/F \quad (22)$$

먼저 산성용액에서 산소농도가 매우 낮은 조건에서의 황 옥소음이온의 Frost도를 Fig. 1에 나타냈다. 산화제

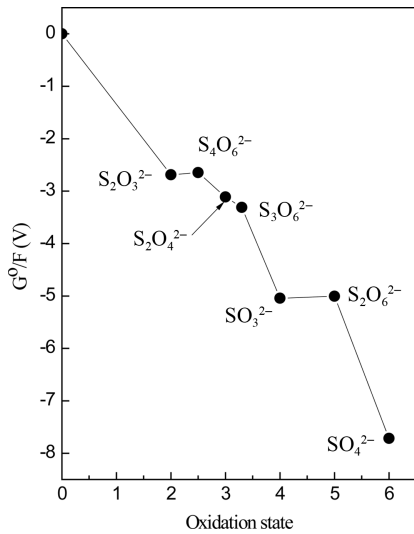


Fig. 2. Frost diagram of sulfuroxoanion in acid solution in presence of enough oxygen at 25°C.

인 산소농도가 낮은 조건에서는 황의 산화반응이 자발적으로 일어나지 않으므로 황의 산화수가 증가할수록 열역학적으로 불안정해진다. 또한  $S_2O_4^{2-}$ 와  $S_2O_6^{2-}$ 는 불균등화반응에 인접한 옥소음이온으로 산화/환원되려는 경향이 강하다. 그러나 Frost는 열역학적인 것만 고려하므로 실제 이러한 황의 중간생성물의 불균등화반응의 속도에 관한 자료의 확보가 필요하다. 특히 이러한 중간생성물은 금속이온과 착물을 형성하려는 경향이 강하므로 침출과정에 영향을 미친다.

산성용액에 산소가 충분히 용해된 조건에서 황 옥소음이온의 Frost도를 Fig. 2에 나타냈다. 산소가 거의 없는 조건과 달리 황의 산화상태가 증가할수록 옥소음이온의 생성자유에너지가 음으로 큰 값을 가지므로 안정한 상태에 존재하는 것을 알 수 있다. 또한  $S_4O_6^{2-}$ ,  $S_3O_6^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ 는 불균등화반응에 인접한 옥소음이온으로 산화/환원되려는 경향이 강하다.

#### 4. 결 론

황화물의 침출은 크게  $H_2S$ ,  $S$ ,  $SO_4^{2-}$  발생형으로 분류할 수 있다. 침출용액의 산도, 산화제의 종류 및 농도, 반응온도 등이 황의 중간생성물의 형성에 큰 영향을 미친다. 금속황화물의 용해도곱이  $1.0 \times 10^{-22}$  보다 큰 경우에는 화학적으로 용해시키는 것이 가능하다. 이외의 경우에는 산화제를 첨가해야 한다. 황을 함유한 옥소음이온의 Frost도로부터 침출용액에 산소가 충분히 용해된 조건에서 황의 산화수가 증가할수록 안정하며  $S_4O_6^{2-}$ ,  $S_3O_6^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ 는 불균등화반응이 일어나려는 경향이 강하다.

#### 감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165010100880).

#### References

- Oxotoby, D. W., Gills, H. P. and Campion, A., 2012 : Principles of modern chemistry, pp.351-352, Cengage Learning.
- Habashi, F., 1999 : Textbook of hydrometallurgy, Metallurgie Extractive Quebec.
- Lee, M. S., Nicol, M. J., and Basson, P., 2008 : Cathodic processes in the leaching and electrochemistry of covellite in mixed sulfate-chloride media, J. Appl. Electrochem., **38**, pp.363-369.
- Barrett, J., 2003 : Inorganic chemistry in aqueous solutions, pp.91-97, The Royal Society of Chemistry, London.
- Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J., 1985 : Standard potentials in aqueous solution, pp.95-97, Marcel Dekker, Inc., NY.



이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 1호 참조

최 승 훈

- 1995년 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994~1997년 한국이동에너지연구조합
- 1996~1997년 충북대학교 대학원 환경공학과 시간강사
- 2007~2008년 한국원자력연구원 위촉연구원
- 1997~2018년 서남대학교 생명화학공학과 교수