

암모니아 용출용액을 이용한 저 품위 엽납석으로부터 Fe 제거 효율과 용해 동역학

The Efficiency of Fe Removal for Pyrophyllite by Ammonia Leaching Solution, and Their Dissolution Kinetics

김 봉 주(Bong-Ju Kim)¹ · 조 강 희(Kang-Hee Cho)¹ · 최 낙 철(Nag-Choul Choi)² ·
박 천 영(Cheon-Young Park)^{1,*}

¹조선대학교 에너지·자원공학과

(Dept. of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwang-ju, Korea)

²서울대학교 지역시스템공학과

(Dept. of Rural Systems Engineering/Research Institute for Agriculture and Life
Science, Seoul National University, Seoul, Korea)

요약 : 저 품위 엽납석 광석에 포함된 불순물 Fe를 제거하기 위하여 입도크기, 황산농도, 황산암모늄농도, 과산화수소농도 그리고 온도변화에 따른 제거 효율에 대하여 연구하였다. 저 품위 엽납석 광석에서 자형의 입방체 황철석이 포함된 것을 반사현미경으로 관찰할 수 있었으며, X-선 회절분석결과 주 구성 광물은 석영과 디카이트였다. 실험 결과 Fe 용출율이 최대로 나타나는 입도 -325 mesh에서, 황산농도는 2.0 M에서, 황산암모늄 농도는 10.0 g/l, 과산화수소 농도 3.0 M 그리고 최적의 용출 온도는 70°C 에서였다. 용해 동역학 분석에서, Fe 용해는 황철석 표면에서 일어나며 화학적 반응에 통제되는 것으로 그리고 $0.066/R$, $[H_2SO_4]^{1.156}$, $[(NH_4)_2SO_4]^{0.745}$, $[H_2O_2]^{0.428}$ 에 비례하는 것으로 나타났다.

주요어 : 엽납석, 황철석, 암모니아 용출용액, 용해 동역학

ABSTRACT : In order to remove Fe impurity from low-grade pyrophyllite ore, the effect of certain variables such as particle size, concentration of sulfuric acid, amount of ammonium sulfate, added hydrogen peroxide, and temperature were studied. The euhedral cubic pyrites were observed in the low-grade pyrophyllite ore by reflected light microscopy, and quartz and dickite were identified in the sample by XRD analysis. The results of the Fe removal experiments showed that the best Fe removal parameters were when the particle size was at -325 mesh, the addition of H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ and H_2O_2 was at a 2.0 M, 10.0 g/l, and 3.0 M concentration, respectively, and at a 70°C leaching temperature. In the dissolution kinetics analysis, the dissolution of Fe from the pyrite surface was a controlled chemical reaction, and the Fe dissolution reaction was proportioned to $0.066/R$, $[H_2SO_4]^{1.156}$, $[(NH_4)_2SO_4]^{0.745}$, $[H_2O_2]^{0.428}$.

Key words : pyrophyllite, pyrite, ammonia leaching solution, dissolution kinetics

*Corresponding author: +82-62-230-7878, E-mail: cybpark@chosun.ac.kr

Table 1. The chemical composition of pyrophyllite ores- a: high grade pyrophyllite, b: low grade pyrophyllite

(unit: wt.%)

No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SUM	LOI	SUM+LOI
a	62.15	30.89	0.36	0.01	0.04	0.09	0.00	0.48	0.59	0.08	94.70	5.01	99.71
b	71.64	18.56	3.57	0.01	0.03	0.08	0.00	0.48	0.57	0.08	95.02	4.88	99.90

서 론

전남 해남, 완도 및 노화도에 고품위 엽납석(pyrophyllite, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$)이 많은 양으로 부존되어 있으며, 엽납석은 유리섬유, 내화벽돌, 내화모르타르, 용융 도가니, 타일, 도자기 원료, 충전제, 종이 등에 사용되고 있다. 또한 엽납석은 담색 또는 담갈색 등의 색깔로 나타나며 치밀한 표면은 석랍(石蠟) 같은 촉감이 있다.

엽납석은 생성기작은 유문암, 응회암, 안산암 등과 같은 화산암이 열수변질(hydrothermal alteration)을 받아 생성되며, 이들 모암이 열수변질을 받아 엽납석이 생성되는 동안 황철석이 형성된다. 엽납석에 포함된 황철석은 풍화작용에 의하여 적철석으로 변환되며 Fe 불순물로 남게 되고 결국 Fe_2O_3 함량으로 나타난다. 엽납석에 함유된 TiO_2 는 금홍석(rutile)으로부터 유래되고, Fe_2O_3 는 철산화물로부터 유래하며, 일반적으로 엽납석에 함유된 Fe_2O_3 함량은 약 0.18-0.2 wt.% 범위로 알려져 있다(Sanchez-Soto *et al.*, 1994; Gucek *et al.*, 2005). 비록 미량이지만 철성분이 불순물로 작용하며, Fe_2O_3 는 적철석, maghemite, goethite, lepidocrocite 등으로부터 기원하는 것으로 연구되었다(Sahin *et al.*, 2003).

규사, 고령토, 장석과 같은 산업광물(industrial mineral)에 함유된 철성분을 제거하기 위하여 옥살산(Panias *et al.*, 1996; Taxiarchou *et al.*, 1997; Veglio *et al.*, 1998; Ambikadevi and Lalithambika, 2000; Lee, 2006, 2007), 수산암모늄(Sasowsky *et al.*, 2000), 아디티온산염(Torrent *et al.*, 1987), 암모니아, 암모늄아황산염 및 암모늄황산염(Rao *et al.*, 1993; Das and Anand, 1996; Mohapatra *et al.*, 2002), 락토오스(De Michelis *et al.*, 2009) 등이 사용되었다.

암모니아(ammonia, NH_3)는 황동석, 섬아연석, Cu-Ni-Co-Fe 매트(matte) 및 망간단괴 등에 적용하여 Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Mn와 같은 유용금속을

효과적으로 용출시킨다(Anand *et al.*, 1988; Ghosh *et al.*, 1990; Niinae *et al.*, 1996; Park *et al.*, 2007). 암모니아를 황화광물에 적용하면 pH 10에서 11 범위의 알칼리 용액이 되면서 Cu^{2+} , Zn^{2+} 이온이 효과적으로 산화-용출된다(Sabba and Akretche, 2006). 암모니아를 망간단괴와 같이 산화물 상태의 광석에 적용하면 환원-용출이 일어나 Ni, Co, Fe, Mn와 같은 유용금속을 회수할 수 있다(Niinae *et al.*, 1996). 이와 같이 암모니아가 황화광물이나 산화광물에 유용금속 용출 용매제로 사용되는 이유는 용출 비용이 저렴하고 효율이 매우 뛰어나며, 낮은 독성과 부식성, 낮은 증기압으로 인한 재생의 용이성, 용해성의 금속 복합물을 형성하는 능력이 뛰어나기 때문이다. 그리고 무엇보다 암모니아는 Fe-성분을 용출시켜 철수산화물인 침철석이나 적철석으로 침전시키는 특성이 뛰어나기 때문이다(Beckstead and Miller, 1977a, 1977b; Ghosh *et al.*, 1990, 2002, 2003). 즉, 암모니아는 Fe와 반응하여 착물($Fe(NH_3)_4SO_4$)을 형성하고 $Fe(OH)_3$, $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ 혹은 Fe_2O_3 와 같은 철수산화물로 침전시키는 능력이 뛰어나기 때문이다(Beckstead and Miller, 1977a; Das and Anand, 1995).

우리나라에서 엽납석에 포함된 황철석을 암모니아 용액으로 제거하여 엽납석의 품위향상을 위한 연구는 아직 보고되지 않았다. 암모니아 용액을 이용한 Fe 제거 기술이 성공적으로 수행된다면 장차 고령토, 규사, 석회석 및 석탄과 같은 산업광물에도 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구 목적은 엽납석에 함유된 황철석을 암모니아 용액을 이용하여 Fe를 효과적으로 제거하고자하였으며, 이때 암모니아 용출용액에 의하여 용해되는 Fe 성분을 용해 동력학으로 해석하고자 하였다.

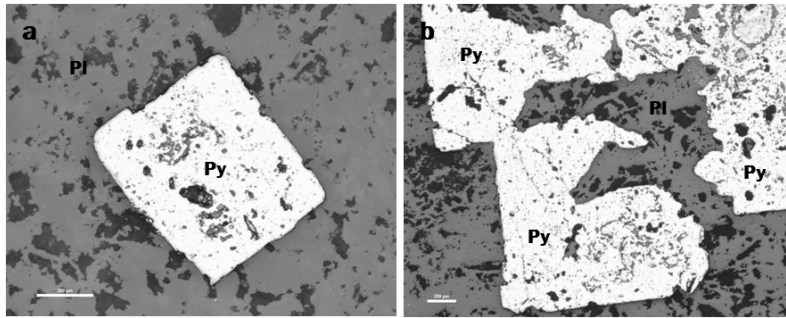


Fig. 1. Reflected-cross polarizing microphotographs for euhedral pyrite crystals in the pyrophyllite ore from Seungsan mine. magnification a; 100X, b; 50X. Pl; pyrophyllite, Py; pyrite.

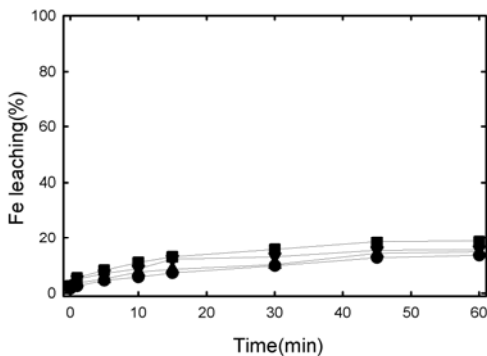


Fig. 2. Effect of particle size on the leaching of low-grade pyrophyllite ore(leaching condition(a); sample 1.0 g, sulfuric acid 0.5 M, ammonium sulfate 5.0 g/l, hydrogen peroxide 0.5 M, working volume 100 ml, room temperature). particle size ●; +140 mesh, ▲; 140~200 mesh, ▼; 200~325, ■; -325 mesh).

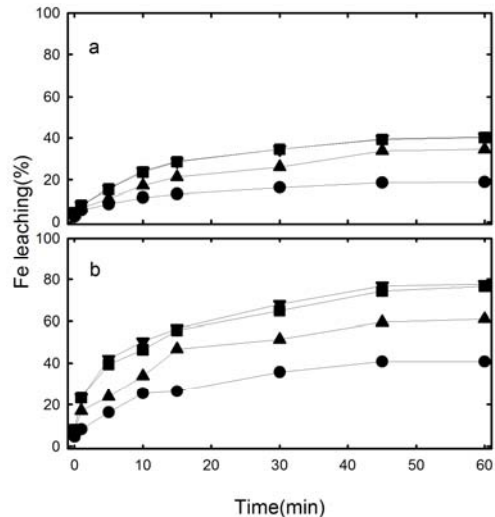


Fig. 3. Effect of sulfuric acid(a) and ammonium sulfate(b) concentration on the leaching of low-grade pyrophyllite ore(leaching condition(a); -325 mesh sample 1.0 g, ammonium sulfate 5.0 g/l, hydrogen peroxide 0.5 M, working volume 100 ml, room temperature). sulfuric acid concentration ●; 0.5 M, ▲; 1.0 M, ▼; 2.0 M, ■; 3.0 M) (leaching condition(b); -325 mesh sample 1.0 g, sulfuric acid 2.0 M, hydrogen peroxide 0.5 M, working volume 100 ml, room temperature). ammonium sulfate concentration ; ●; 1.0 g/l, ▲; 5.0 g/l, ▼; 7.0 g/l, ■; 10.0 g/l).

시료준비 및 연구방법

엽납석 시료

엽납석 시료는 전남 해남 성산광산에서 고품위와 저품위 엽납석을 채취하였다(Table 1). 실험에 사용된 시료는 Fe 제거를 위해 저품위 엽납석만을 이용하여 실험을 실시하였으며, 이 시료에 대하여 연마편을 제작하였고, 시료를 미분쇄하여 4가지 입도로 습식체분석(wet sieving)하였다. 습식체분석은 ASTM sieving set에 수돗물을 이용하여 4가지 입도(+140 mesh, 140 ~ 200 mesh, 200 ~ 325 mesh, -325 mesh)로 선별하였다.

실험방법

엽납석 시료의 분해는 시료 1.0 g을 각각 황산

0.5 M, 황산암모늄(ammonium sulfate, $(NH_4)_2SO_4$) 5 g/l, 과산화수소 0.5 M 용출용액 100 ml에 첨가하고 상온에서 Fe 용출실험을 수행하였다. Fe가 최대 용출되는 변수를 도출하기 위하여 입도크기 그리고 황산암모늄(ammonium sulfate, $(NH_4)_2SO_4$), 황산(sulfuric acid, H_2SO_4), 과산화수소(hydrogen

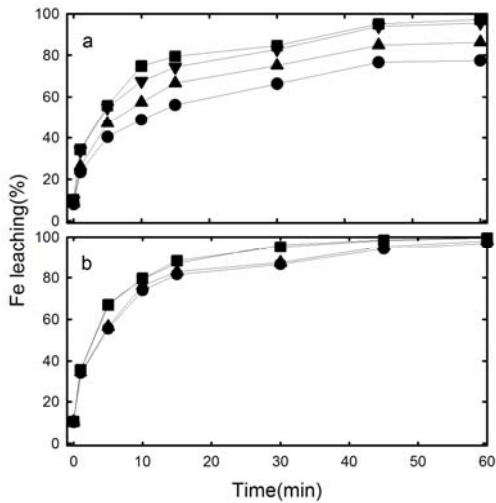


Fig. 4. Effect of hydrogen peroxide concentration(a) and temperature(b) on the leaching of low-grade pyrophyllite ore(leaching condition(a); -325 mesh sample 1.0 g, sulfuric acid 2.0 M, ammonium sulfate 7.0 g/l, working volume 100 ml, room temperature). hydrogen peroxide concentration ●; 0.5 M, ▲; 1.0 M, ▼; 2.0 M, ■; 3.0 M (leaching condition(b); -325 mesh sample 1.0 g, sulfuric acid 2.0 M, ammonium sulfate 7.0 g/l, hydrogen peroxide 3.0 M, working volume 100 ml, room temperature). temperature ●; 40°C, ▲; 50°C, ▼; 60°C, ■; 70°C).

peroxide, H_2O_2) 농도에 대한 용출실험을 각각 수행하였다. 용출 실험이 진행되는 동안 시간 간격으로 용출용액 2.0 ml를 채취하여 Fe 함량을 원자흡광분광기(AAS)로 측정하였다.

분석방법

저품위 엽납석 광석에 대하여 연마편을 제작하여 편광반사현미경(Nicon, ECLIPSE LV100DOL)을 관찰하였다. 또한 엽납석 시료에 대하여 화학분석하기 위하여 왕수분해를 실시하였다. 시료 1.0 g을 왕수(질산(HNO_3):염산(HCl)= 1:3 ratio) 4.0 ml에 첨가하고 알루미늄 heating block(model; DMB-2, 24 hole)에서 70°C로 1시간 동안 분해하였다. 분해하는 동안 분해용액이 넘치는 것을 방지하기 위하여 길이 18 cm 파이렉스(pyrex) 내열시험관을 사용하였다. 왕수분해 용액은 1시간 동안 상온에서 방치하였다. 왕수분해 용액 및 암모니아 용출용액은 3차 증류수로 각각 희석하였다. 희석하는 과정에서 금속 이온의 손실(Wei *et al.*, 2005)이

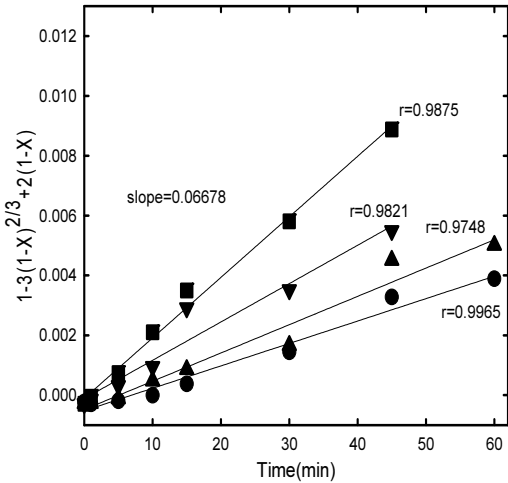


Fig. 5. The variation in fraction(X) with time at various particle size(a). particle size ●; +140 mesh, ▲; 140 ~ 200 mesh, ▼; 200 ~ 325, ■; -325 mesh, Insert shows the corresponding reaction order plot(b).

일어나기 때문에 희석은 pH 2 이하의 질산(HNO_3) 용액으로 수행하였다(Veglio *et al.*, 2001). 희석용액은 0.45 μm 여과지로 여과하고 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Fe 함량을 측정하였다.

결과 및 고찰

광물학적 특성 및 화학분석

저 품위 엽납석 광석에 대하여 반사편광현미경을 관찰한 결과 자형 및 반자형의 황철석 결정들이 나타났다. 이들 황철석은 대부분 자형 입방체(cubic form)로 산출되고 있으며(Fig. 1), 엽납석에서 Fe와 S의 불순물로 작용되며, 엽납석 광석을 미분쇄 및 가공처리하는 과정에서 황철석의 Fe가 산화-탈색되기 때문에 상품의 가치가 떨어진 다(Ambikadevi and Lalithambika, 2000). 산업광물에서 철 함량이 0.3-5 wt.% 범위로 존재하지만, 비록 낮은 함량이라 하더라도, 이로 인하여 산업광물의 품위가 감소되며, 또한 엽납석의 경우 불순물의 혼입으로 인하여 가격차이가 심해진다(Veglio *et al.*, 1998). 저 품위 엽납석 광석에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 디카이트와 석영에 해당되는 회절선이 나타났다. 현미경에서 관찰되던 황철석이

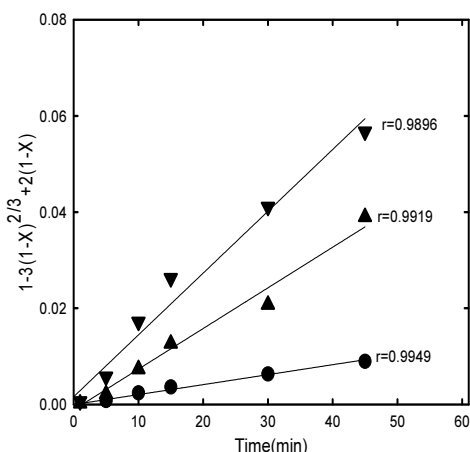


Fig. 6. The variation in fraction(X) with time at various sulfuric concentration(a). sulfuric acid concentration ●; 0.5M, ▲; 1 M, ▼; 2M. Insert shows the corresponding reaction order plot(b).

XRD분석에서는 검출되지 않았으며, 저 품위 시료에 대하여 왕수분해하여 AAS로 Fe 함량을 측정할 결과 3922.1 mg/kg으로 나타났다.

입도 크기 효과

엽납석 시료에 포함된 황철석을 제거하기 위하여 암모니아 용출실험을 수행하였으며, 4가지 입도 시료(1.0 g)를 황산 0.5 M, 황산암모늄 5.0 g/l, 과산화수소 0.5 M에 첨가하고 상온에서 암모니아 용출실험을 수행하였다. 60분 동안 Fe 용출실험을 수행한 결과, +140 mesh에서 Fe 용출율이 13%, 140 ~ 200 mesh에서는 14%, 200 ~ 325에서는 15% 그리고 -325 mesh에서는 18%로 나타났다. Fe 용출율은 입도 크기가 감소함에 따라 증가하였다. 이는 입도크기가 감소함에 따라 표면적이 증가하기 때문이다. 최대의 Fe 용출율이 나타나는 시료는 -325 mesh이었기 때문에 다음 용출실험은 -325 mesh로 수행하였다.

황산 농도 효과

황산 농도에 따른 Fe 용출 효율을 알아보기 위하여 -325 mesh 시료(1.0 g)를 황산암모늄 5.0 g/l, 과산화수소 0.5 M에 첨가하고 황산 농도를 변화시켜 가면서 암모니아 용출실험을 수행하였다(Fig. 3a). 60분 동안 용출실험을 수행한 결과, 황산 농도가 0.5 M일 때 Fe 용출율이 18%, 1.0 M일 때 34%, 2.0 M일 때 40% 그리고 3.0 M일 때 40%로

나타났다. 용출용액에 첨가된 황산(H_2SO_4)은 엽납석에 포함된 황철석(FeS_2)을 용해하여 Fe^{2+} 와 SO_4^{2-} 를 형성하였을 것이다. 과산화수소에 의하여 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되고 황산암모늄에 의하여 ($Fe(NH_3)_4SO_4$)와 같은 착물을 형성하였을 것이다 (Beckstead and Miller, 1977a; Das and Anand, 1995). 그러므로 황산 농도가 증가하면 엽납석에 포함된 황철석이 더 많이 용해될 것이다. 황산 농도가 2.0 M 및 3.0 M일 때 Fe 용출 함량이 각각 1588.1 mg/l 및 1576.4 mg/l로 나타났으며 Fe 용출율이 최대로 나타는 황산 농도는 2.0 M이다. 다음 용출실험은 황산 농도를 2.0 M으로 수행하였다.

황산암모늄 농도 효과

황산암모늄 농도에 따른 Fe 용출 효율을 알아보기 위하여 -325 mesh 시료(1.0 g)를 황산 2.0 M, 과산화수소 0.5 M에 첨가하고 황산 암모늄 농도를 변화시켜 가면서 암모니아 용출실험을 수행하였다 (Fig. 3b). 60분 동안 용출실험을 수행한 결과, 황산암모늄 농도가 1.0 g/l일 때 Fe 용출율이 40%, 5.0 g/l일 때 60%, 7.0 g/l일 때 77% 그리고 10.0 g/l일 때 76%로 나타났다. 황산암모늄 농도가 7.0 g/l 일 때 Fe 용출함량이 3045.8 mg/l로 나타나 최대 용출율을 보였다. 용출용액에 첨가된 황산 (H_2SO_4)에 의하여 황철석(FeS_2)으로부터 Fe^{2+} 가 용해되고 혹은 S^{-} 가 SO_4^{2-} 를 형성할 것이다. 또한 용출용액에 첨가된 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)과 Fe^{2+} 가 반응하여 $FeSO_4$ 를 형성하거나 ammonium iron sulphate hydrate($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot H_2O$)을 형성할 것이다(Mohapatra *et al.*, 2002). 그리고 ammonium iron sulphate hydrate는 쉽게 가수분해되어 goethite와 같은 철수산화물을 형성할 것이다. Mohapatra *et al.*(2002)은 황산암모늄으로 용출시킨 용액에서 침철석(goethite)이 침전되는 것을 XRD로 확인하였다. 그러므로 황산에 의하여 엽납석 속에 포함된 황철석이 용해되고 황산암모늄은 용해된 철성분을 철수산화물로 침전시키는데 기여했을 것이다. 황산암모늄 농도를 7.0 g/l로 고정하여 다음 용출실험을 수행하였다.

과산화수소 농도 효과

과산화수소 농도 변화에 따른 Fe 용출 효율을 알아보기 위하여 -325 mesh 시료(1.0 g)를 황산 2.0 M, 황산암모늄 7.0 g/l에 첨가하고 과산화수소

Table 2. Effect of initial particle size(R_o) on the fraction(X) of pyrophyllite ore reacted(conditions; sample 1.0 g, sulfuric acid 0.5 M, ammonium sulfate 5.0 g/l, hydrogen peroxide 0.5 M, working volume 100 ml, room temperature)

Leaching time(min)	Fraction of Fe(x)			
	+140 mesh ($R_o=0.104$ mm)	140-200 mesh ($R_o=0.089$ mm)	200-325 mesh ($R_o=0.059$ mm)	-325 mesh ($R_o=0.044$ mm)
0	0.0156	0.0228	0.0247	0.0259
1	0.0258	0.0364	0.0500	0.0549
5	0.0463	0.0514	0.0705	0.0827
10	0.0577	0.0755	0.0880	0.1103
15	0.0724	0.0858	0.1227	0.1307
30	0.0985	0.1026	0.1310	0.1571
45	0.1278	0.1431	0.1539	0.1849
60	0.1357	0.1487	0.1563	0.1883

X=Fe content in raw pyrophyllite ore / Fe content in leaching solution

농도를 변화시켜 가면서 암모니아 용출실험을 수행하였다(Fig. 4a). 60분 동안 용출실험을 수행한 결과, 과산화수소 농도가 0.5 M일 Fe 용출율이 77%, 1.0 M일 때 86%, 2.0 M일 때 95% 그리고 3.0 M일 때 97%로 나타났다. 과산화수소 농도가 3.0 M일 때 Fe 용출 함량이 3813.4 mg/l로 나타나 최대의 용출율을 보였다. 과산화수소(H_2O_2)는 산화용출에서 환원제로 그리고 환원용출에서는 산화제로 사용된다. 금, 방연석, 섬아연석, 황철석, 황동석과 같은 황화광물을 용출시킬 때 과산화수소가 산화제로 사용된다(Murthy and Prasad, 1996; Antonijevic *et al.*, 1997, 2004; Aydogan *et al.*, 2007a, 2007b). 그러나 망간산화물 혹은 철산화물을 용출시킬 때는 산화제로 사용된다(Jiang *et al.*, 2003, 2004; Parida *et al.*, 2005). 과산화수소가 산화제 혹은 환원제로 사용되는 이유는 과산화수소가 반응물과 반응하여 산소와 물을 생성하기 때문이다. 생성물로 생성된 산소와 물은 환경에 독성으로 작용하지 않기 때문에 과산화수소를 친환경 용매제로 불린다(Aydogan *et al.*, 2007a, 2007b). 과산화수소는 강력한 산화제 혹은 환원제로 작용하기 때문에 유용금속의 용출이 향상된다. 온도변화에 따른 용출실험에서 과산화수소 농도를 3.0 M으로 조정하여 수행하였다.

온도효과

온도 효과를 알아보기 위하여 -325 mesh 시료

(1.0 g)를 황산 2.0 M, 황산암모늄 7.0 g/l에 첨가하고 과산화수소 농도 3.0 M으로 하여 암모니아 용출실험을 수행하였다(Fig. 4b). 60분 동안 용출실험을 수행한 결과, 용출 온도가 40℃일 Fe 용출율이 96%, 50℃일 때 98%, 60℃일 때 99.47% 그리고 70℃일 때 99.65%로 나타났다. 용출온도가 증가하면 Fe 용출율이 증가하였다. 이는 온도 증가에 의하여 화학반응이 촉진되었기 때문이다. 즉, Fe 용출율이 온도에 비례하여 증가하기 때문에 Arrhenius 공식을 이용하여 활성화에너지(activation energy)를 구할 수 있다(Dimitrijevic *et al.*, 1996; Demirkiran and Kunkul, 2007). 온도 70℃일 때 Fe 용출 함량이 3908.2 mg/l로 나타나 최대의 용출율을 보였다.

용해 동역학(dissolution kinetics)

용출용액에 의하여 염납석에 포함된 황철석이 용해될 때 황철석을 일종의 구체 입자로 가정한다. 황철석으로부터 Fe가 용해될 때 즉, Fe 용출은 용출용액과 접촉하는 황철석 표면에서 일어난다. 황철석 표면에서 Fe가 용출되어 용출용액 속으로 이동되면 결국 황철석 입자가 점점 작아진다. 이와 같이 황철석 구체 표면으로부터 Fe가 용해-제거되면서 구체 입자 크기가 감소한다고 가정하는 것을 수축코어(shrinkage core) 모델이라 한다. 대부분, 고체물질이 액체나 기체와 반응할 때, 고상(solid phase)의 크기 변화가 일어날 때 혹은 고상-액체

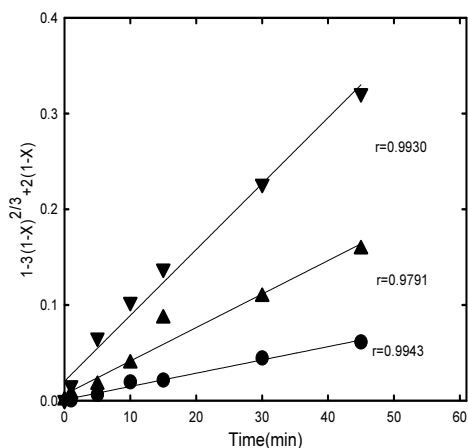


Fig. 7. The variation in fraction(X) with time at various ammonium sulfate concentration(a). ammonium sulfate concentration ; ●; 1.0 g/l, ▲; 5.0 g/l, ▼; 7.0 g/l. Insert shows the corresponding reaction order plot(b).

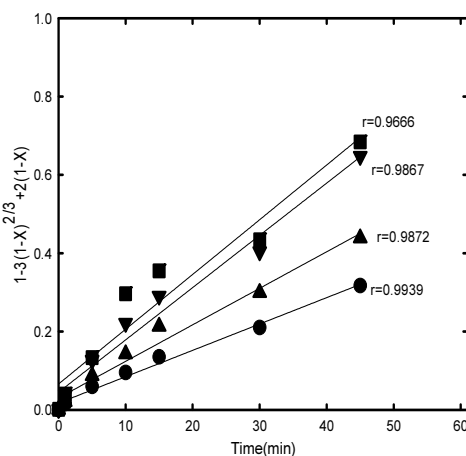


Fig. 8. The variation in fraction(X) with time at various hydrogen peroxide concentration(a). hydrogen peroxide concentration ●; 0.5 M, ▲; 1.0 M, ▼; 2.0 M, ■; 3.0 M. Insert shows the corresponding reaction order plot(b).

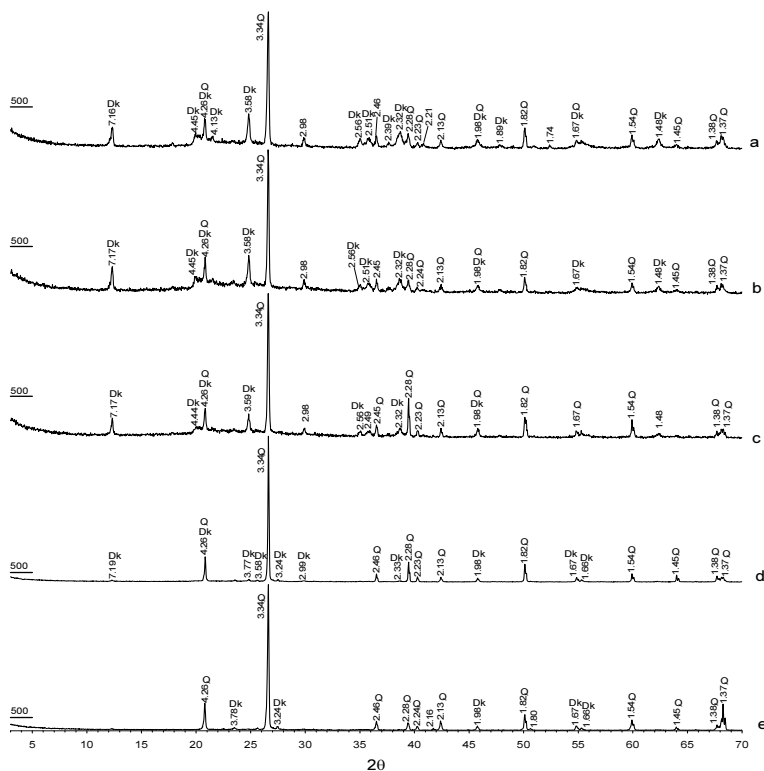


Fig. 9. XRD pattern of pyrophyllite ore.(a: raw pyrophyllite, b: 325mesh, c: sulfuric acid, d; ammonium sulfate, e: hydrogen peroxide) Dk; dickite, Q; quartz.

경계면에서 용해 성분의 농도 변화가 일어날 때, 즉 용출 분율(fraction)의 변화를 해석하고자 할 때 수축코아 모델을 활용한다(Chaudhury *et al.*, 1985; Chen and Dreisinger, 1994; Levenspiel, 1999; Zhang *et al.*, 2004; Safari *et al.*, 2009). 그러므로 고상-액체 경계면에서 고상의 표면적이 증가하면 용해되는 성분의 함량이 증가한다. 초기 황철석 입자가 용출용액과 반응하면 Fe가 용출되기 때문에 입자 크기가 시간이 경과하면서 점점 감소한다. 입자 크기가 감소하기 때문에 표면적이 증가한다. 결국 증가된 표면적에 의하여 Fe 용출율이 증가한다. Fig. 3과 같이, 초기 황철석 입자 크기가 감소하면 표면적이 증가하기 때문에 Fe 용출율이 증가하였다. Table 2에서, 용출분율(X =엽납석광석의 Fe 함량/용출용액의 Fe 함량)을 용출시간에 대하여 정리한 결과, 용출분율은 입도 크기가 감소할수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 입자의 표면적이 증가하면 용출분율이 증가한다. 그러므로 용출분율(X)을 경험식($1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$)에 대입하여 용출시간에 대하여 작도하면 직선(straight line)이 나타난다(Karaca and Ceylan, 1997). Fig. 5의 곡선을 작도할 때, 용출곡선에서 평형에 도달한 자료는 제외하였다(Dimitrijevic *et al.*, 1996). Fig. 6a에서 입도크기가 감소함에 따라 직선의 기울기, 즉 rate constant(K_s)가 증가하였다. 이는 Fe 용출량이 표면적에 비례하여 증가하는 것을 보여주는 것이다. Fig. 5에서 도출된 직선식의 기울기(slope, K_{s1})와 초기 입자 크기(R_o)의 역수를 함께 도시한 결과 역시 직선으로 나타났다. Fig. 5에서 직선의 기울기가 0.066이므로 K_{s1} 대 $1/R_o$ 관계에서, $K_{s1}=0.066/R_o$, 황철석으로부터 용해되는 Fe는 $0.066/R_o$ 에 비례함을 보여주는 것이다. 이때 상관계수는 0.957이다(Aydogan *et al.*, 2006). Fig. 7에서, Fe 용출량은 초기 표면적에 비례함을 확인할 수 있었고, Fe 용출은 표면반응모델(surface reaction model)로 해석할 수 있음을 확인하였다(Adebayo *et al.*, 2003; Antonijevic *et al.*, 1997, 2004).

황산 농도 변화에 대한 용출분율과 시간을 도시한 결과 직선이 도출되었다(Fig. 6). 이때 황산 농도 3.0 M일 때의 용출함량은 제외하였다. 황산 농도가 증가할수록 용출분율에 대한 직선의 기울기가 증가하였다. 즉, 황산 농도가 증가하면 Fe 용출율이 증가함을 보여주는 것이다. Fig. 6에서 구한 직선의 기울기, 즉 rate constant(K_{s2})와 황산 농도를 자연

로그로 변환하여 작도한 결과 기울기가 1.156이 도출되었다(Fig. 6). 이 반응차수(order reaction)는 엽납석에 포함된 황철석의 Fe 용해반응(K_{s1})이 황산 농도 $[H_2SO_4]^{1.156}$ 에 비례함을 의미한다.

황산암모늄 농도 변화에 대한 용출분율 그리고 시간에 대하여 도시한 결과 직선이 도출되었다(Fig. 7). 용출곡선에서 황산암모늄 농도가 10.0 g/l 인 자료는 제외하였다. 황산암모늄 농도가 증가할수록 Fe 용출분율은 증가하였고, 이에 대한 직선의 기울기가 증가하였다. 즉, 황산암모늄 농도가 증가하면 Fe 용출율이 증가함을 보여주는 것이다. Fig. 7에서 구한 직선의 기울기, 즉 rate constant(K_{s3})와 황산암모늄 농도를 자연 로그로 변환하여 작도한 결과 기울기가 0.745가 나타났다(Fig. 7). 이 반응차수(order reaction)는 엽납석에 포함된 황철석의 Fe 용해반응(K_{s3})이 황산암모늄 농도 $[(NH_4)_2SO_4]^{0.745}$ 에 비례함을 의미한다.

과산화수소 농도 변화에 대한 Fe 용출분율과 시간을 함께 도시한 결과 직선이 도출되었다(Fig. 8). 과산화수소 농도가 증가할수록 Fe 용출분율이 증가하였고, 이에 대한 직선의 기울기도 함께 증가하였다. Fig. 8에서 구한 직선의 기울기, 즉 rate constant(K_{s4})와 과산화수소 농도를 자연 로그로 변환한 후, 이들을 함께 도시한 결과 기울기가 0.428인 직선이 도출되었다(Fig. 8). 이 반응차수(order reaction)는 엽납석에 포함된 황철석의 Fe 용해반응(K_{s4})이 과산화수소 농도 $[H_2O_2]^{0.428}$ 에 비례함을 의미한다.

고체 잔류물에 대한 XRD 분석

황산, 황산암모늄, 과산화수소를 이용하여 화학적 용출을 실시한 후 잔유물을 이용하여 X-선 회절분석을 실시하였다. Fe 용출율이 최대로 나타나는 인자들을 결정하였고, 용출후 실험 전과 후의 엽납석의 광물학적 특성에 변화가 있는지 여부를 확인하고자 하였다. 화학용출 전 엽납석(Fig. 9a)을 비교한 결과 용출 전 엽납석에서는 석영과 디카이트로 존재하고 있었으며, 황산용출실험 종료후(Fig. 9c)에도 광물의 상변환이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이러한 패턴은 황산암모늄(Fig. 9d) 용출실험까지 거의 변화가 없다가 과산화수소 용출실험(Fig. 9e)에서 디카이트 회절선(1.17 Å)이 영향을 받은 것을 확인할 수 있었다. 하지만 다른 디카이트 회절선은 실험전 시료와 큰 차이가 없음을 알

수 있었다. 따라서 엽납석의 용출 전후 비교를 해 본 결과 광물학적 특성에 큰 변화가 없음을 확인하였고, 암모니아-과산화수소의 용매제를 이용하여 황철석을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었으며, 황철석이 포함된 다른 비금속광물에도 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

저 품위 엽납석 광석에 대하여 현미경 관찰결과 Fe 불순물로 황철석이 포함되어 있는 것을 그리고 XRD분석 결과 디카이트와 석영이 존재하는 것을 확인하였다. 5가지 입도의 시료에 대하여 암모니아 용출실험을 수행한 결과 입도 크기가 작아질수록 Fe 용출율이 증가하였다. -325 mesh 시료에 대하여 황산, 황산암모늄, 과산화수소 농도별로 Fe 용출실험을 수행한 결과, Fe 용출율이 최대로 나타나는 황산 농도는 2.0 M, 황산암모늄 농도는 10.0 g/l 그리고 과산화수소 농도는 3.0 M일 때였다. 온도변화에 대하여 용출실험에서 Fe 용출율은 온도가 증가할수록 증가하였다. 초기 입도크기 그리고 황산, 황산암모늄, 과산화수소 농도에 대한 Fe 용출분율을 각각 $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ 에 투입한 결과 상관계수 0.96 이상의 직선들이 도출되었다. 따라서 황철석 표면에서 일어나는 Fe 용해 반응은 화학적으로 통제되는 것을 그리고 Fe 용해는 $0.066/R_0$, $[H_2SO_4]^{1.156}$, $[(NH_4)_2SO_4]^{0.745}$, $[H_2O_2]^{0.428}$ 에 비례함을 확인하였다. 암모니아 용출용액을 저 품위 엽납석 광석에 적용한 결과 Fe를 효과적으로 제거할 수 있음을 확인됨에 따라, 고령토, 규사 및 석탄에 포함된 Fe도 암모니아 용액을 적용하면 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- Adebayo, A.O., Ipinmoroti, K.O., and Ajayi, O.O. (2003) Dissolution kinetics of chalcopyrite with hydrogen peroxide in sulfuric acid medium. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 17, 213-218.
- Ambikadevi, V.R. and Lalithambika, M. (2000) Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science*, 16, 133-145.
- Antonijevec, M.M., Dimitrijevic, M., and Jankovic, Z. (1997) Leaching of pyrite with hydrogen peroxide sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46, 71-83.
- Antonijevec, M.M., Jankovic, Z.D., and Dimitrijevic, M. D. (2004) Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 71, 329-334.
- Aydogan, S. (2006) Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical Engineering Journal*, 123, 65-70.
- Aydogan, S., Aras, A., Ucar, G., and Erdemoglu, M. (2007) Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 89, 189-195.
- Aydogan, S., Erdemoglu, M., Aras, A., Ucar, G., and Ozkan, A. (2006) Dissolution kinetics of celestite(SrSO4) in HCl solution with BaCl₂. *Hydrometallurgy*, 84, 239-246.
- Aydogan, S., Erdemoglu, M., Ucar, G., and Aras, A. (2007) Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 88, 52-57.
- Chaudhury, G.R., Sukla, L.B., and Das, R.P. (1985) Kinetics of bio-chemical leaching of sphalerite concentrate. *Metallurgical Transaction B*, 16B, 667-670.
- Chen, A.A. and Dreisinger, D.B. (1994) The ferric fluosilicate leaching of lead concentrates: part 1. kinetic studies. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25B, 472-480.
- Demirkiran, N. and Kunkul, A. (2007) Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 83, 76-80.
- Dimitrijevic, M., Antonijevec, M.M., and Jankovic, Z. (1996) Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy*, 42, 377-386.
- Jiang, T., Yang, Y., Huang, Z., and Qiu, G. (2003) Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature. *Hydrometallurgy*, 69, 177-186.
- Jiang, T., Yang, Y., Huang, Z., Zhang, B., and Qiu, G. (2004) Leaching kinetics of pyrolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 72, 129-138.
- Kadioglu, Y., Karaca, S., and Bayrakceken, S. (1995) Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid. *Fuel Processing Technology*, 41, 273-287.
- Karaca, H. and Ceylan, K. (1997) Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydro-

- gen peroxide. *Fuel Processing Technology*, 50, 19-33.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons, 668p.
- Liddell, K.C. (2005) Shrinking core models in hydrometallurgy: what student are not being told about the pseudo-steady approximation. *Hydrometallurgy*, 79, 62-68.
- Mohapatra, M., Anand, S., Das, R.P., Upadhyay, C., and Verma, H.C. (2002) Aqueous reduction of crystalline goethite under ammonical conditions. *Hydrometallurgy*, 65, 227-235.
- Murthy, D.S.R. and Prasad, P.M. (1996) Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants. *Hydrometallurgy*, 42, 27-33.
- Parida, K.M., Dash, S.S., and Das, S.M. (2005) Effect of heat treatment on the physico-chemical properties and catalytic activity of manganese nodules leached residue towards decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 431-436.
- Safari, V., Arzpeyma, G., Rereshtehi, F., and Mostoufi, N. (2009) A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *International Journal of Mineral Processing*, 93, 79-83.
- Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., and Marabini, A.M. (1998) Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. *International Journal of Mineral Processing*, 54, 183-200.
- Veglio, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., and Toro, L. (2001) Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. *Hydrometallurgy*, 60, 167-179.
- Velardo, A., Giona, M., Adrover, A., Pagnanelli, F., and Toro, L. (2002) Two-layer shrinking-core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes. *Chemical Engineering Journal*, 90, 231-240.
- Zhang, S., Li, J., Wang, Y., and Hu, G. (2004) Dissolution kinetics of galena in acid NaCl solutions. *Applied Geochemistry*, 19, 835-841.

접수일(2013년 12월 18일), 수정일(1차 : 2014년 3월 10일),
 게재확정일(2014년 3월 21일), 책임편집위원 : 김정진