

## Marmatite鑛의 直接酸浸出에 關한 研究(第 1 報)

國產 Marmatite 鑛의 酸素加壓下에서의 酸浸出에 關한 研究

金屬·燃料綜合研究所

金 在 元\*

(1967. 3. 6 受理)

### Direct Acid Leaching of Zinc from Marmatite Ores (1)

Autoclave Treatment of Domestic Marmatite Ores with Sulfuric Acid Oxygen

by

Kim Jae Won

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received Mar. 6, 1967)

#### Abstract

The direct acid leaching of domestic Marmatite concentrate at elevated temperatures and pressures was investigated. Almost 100 percent of zinc was extracted from the concentrate liberating free sulfur in 4 hours at 100°C when the oxygen partial pressure was 5 atm. in sulfuric acid solution. By applying the Arrhenius equation to leach reaction in the range of 60° to 100°C at the same oxygen partial pressure, 15.7 kcal per mole of activation energy was calculated. At the initial stage of leaching, the rate of reaction increased linearly by increasing temperature and pressure. The concentration of sulfuric acid gave minor effect to leaching velocity in the range of 5 to 20 percent. The particle size should be under 270 mesh for 100 percent extraction of zinc.

#### 1. 結 論

亞鉛의 黃化鑛을 處理하는 一般的인 方法은 微粉인 亞鉛精鑛을 일단 焙燒하여 氧化物로 變化시킨 다음 이를 濕式法 또는 乾式法으로 製鍊하는 두가지 方法이 併用되고 있다.

濕式法에는 焙燒鑛을 亞鉛電解가 끝난 return acid로 抽出하고 精製하여 電解하므로써 高純度의 亞鉛을 析出케 한다. Marmatite 鑛을 焙燒하면 一般的으로 鑛石中에 含有되어 있는 鐵分은 焙燒過程에서 ZnO와 結合하여 zinc ferrite를 形成하고 이는 比較的 稀黃酸溶液에는 難溶性<sup>(1)</sup>이므로 亞鉛收率을 減少시키는 가장 큰 原因이 된다.

最近에 亞鉛鑛을 焙燒하지 않고 鑛石粉末을 直接黃酸으로 處理하여 亞鉛을 浸出시키는 方法이 考案되어 그 結果들이 報告되고 있다<sup>(2)(3)(4)(5)(6)</sup>. 그들은 大體

로 110°C, 5 kg/cm<sup>2</sup>의 酸素分壓에서 10%內외의 黃酸溶液으로 90%以上의 效率로 亞鉛을 抽出할 수 있다고 하였으며 同時에 遊離의 黃을 副產物로 回收할 수 있음을 指摘하고 있다.

Marmatite 鑛이라함은 一般的으로 Zn, Pb, Cu, Fe 등의 黃化物로 構成되고 있는 混合鑛을 浮遊選鑛法으로 分離하여 얻은 亞鉛精鑛이므로 亞鉛 以外의 同伴하는 不純物들이 그 種類와 量에 差異가 많고 主成分인 ZnS와 FeS의 固溶體의 鑛物學的 組成에도 差異가 있을 것이므로 著者は 爲先國內에서 產出되고 있는 Marmatite 鑛의 代表的인 것을 하나 골라서 一般的인 方法으로 autoclave leaching을 實施하여 文獻에 發表되고 있는 것과 比較檢討하였다.

#### 2. 實驗裝置 및 方法

國內에서 產出되고 있는 亞鉛鑛은 銅鉛 其他의 不純物

\* 서울大學校工科大学教授

들을 同伴하는 混合黃化鐵으로서 이를 浮選하여 얻은 亞鉛精鐵은 거의 例外 없이 相當量의 鐵分을 固溶하고 있는 이른바 Marmatite 鐵이다. 그러므로 本研究에서는 韓國鐵業製鍊公社에 依賴하여 Marmatite 를 主成分으로 하는 浮選精鐵을 入手하여 試料로 하였으며 그의 主成分들은 다음과 같다.

Table 1. Chemical analysis of Marmatite concentrate

Component	Zn	Fe	Pb	Cu	As	S	SiO <sub>2</sub>
Analysis(%)	41.71	11.27	5.07	1.01	0.01	29.66	10.16

위의 元素 成分組成으로부터 鐵物組成을 推算하면 Marmatite 가 76.19%, PbS 가 5.85%, CuFeS<sub>2</sub> 가 2.92%, FeS<sub>2</sub> 가 3.30%와 같은 比率이 된다. 試料의 粒度分布는 다음과 같다.

Table 2. Screen analysis of the sample

Mesh	+65	65/100	100/150	150/200	200/270	270/325	-325
%	3.25	6.02	8.05	10.85	32.75	19.45	14.88

이와 같은 試料를 autoclave 에 넣을 때는 全部 -325 mesh 로 하였다. 浸出試驗에 使用한 酸素의 純度는

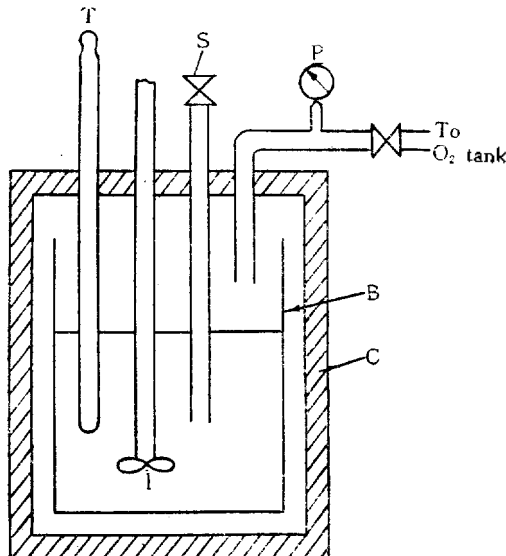


Figure 1. autoclave for pressure leach

C: stainless steel cylinder

B: beaker

P: pressure gauge

T: thermometer

I: impeller

S: sampling valve

99.6%이 있으며 黃酸은 分析用試藥을 使用하였다.

高溫加壓浸出試驗에 使用한 裝置는 Parr Instrument Co. Inc.의 4511 Pressure reaction apparatus로서 316 stainless steel 로 된 1/ 容량의 反應器와 加熱 및 攪拌 裝置가 附屬되어 있으며 全體의 略圖를 Figure 1에 表示하였다.

stainless steel 도 酸에 浸蝕되었으므로 stainless steel 容器內部에 유리容器를 넣고 攪拌機의 impeller 및 shaft 도 유리로 代置하였으며 유리容器와 stainless steel 容器와의 사이에는 물을 채웠다. slurry 의 攪拌에 依한 溫度計의 破損을 防止하기 爲하여 溫度計를 鉛保護管으로 被覆하였다. auto transformer 를 手動으로 調節하여 一定한 溫度를 유지코자 하였으나  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  의 誤差는 免할 수가 없었다. 壓力計는 全體 눈금이  $25 \text{ kg/cm}^2$  의 叉進會社製를 使用하였고 impeller 의 回轉數는 640 rpm 이었다.

試料 50 g 을 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500 ml 와 slurry 로 하여 autoclave 에 裝入하였는데 여기 使用한 酸의 量은 Zn, Fe, Pb, Cu 를 全部 黃酸鹽으로 하는데 必要한 量의 約 2 倍에 該當한다. 다음에 內部 空氣를 逐出하기 爲하여 酸素 tank 와 連結하고 約  $15 \text{ kg/cm}^2$  의 壓力까지 올린 다음 氣스물 放出하는 操作을 4回 反復한다. 다음에 攪拌을 始作하면서 所定의 溫度까지 可及的 急速加熱을 하였다. 그러나  $110^{\circ}\text{C}$  內외의 溫度까지 上昇하는데 40 乃至 60 分이 所要되었다.

浸出의 初期變化를 觀察하기 爲해서는 黃酸溶液만을 所定의 溫度까지 加熱하여 試料를 急速히 autoclave 中에 裝入하고 酸素壓을 加하여야 할 것이나 本實驗에서는 裝置의 構造上難點이 많았고 또 空氣中에서 slurry 를 加熱하면 H<sub>2</sub>S 가 發生하므로 所定의 溫度까지 到達하기 前의 反應은 考慮치 않기로 하였다. 一定한 溫度가 되면 酸素를 새로 補給하여 所定의 壓力으로 調整하였다. 浸出過程의 經過를 알기 爲하여 sampling valve 를 通하여 溶液을 約 2 ml 排出시켜 浸出된 亞鉛의 量을 定量하였다.

### 3. 實驗結果 및 檢討

#### 3-1. 溫度의 影響

豫備實驗을 通하여 위에서 말한 試料에 關하여 各種 條件으로 autoclave leaching 을 實施하여 本結果 酸의 量이 理論量일 때에는 酸素壓力이 水蒸氣壓도 加算하여 gauge pressure 로  $5 \text{ kg/cm}^2$  內외가 實用的인 것으로 認定되었으므로 爲先 酸素壓을  $5 \text{ kg/cm}^2$  로 指定하였다. 試料는 1回 50 g 을 使用하고 이를 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500 ml 로 浸出試驗을 實施함에 있어서 가장 重要하다고 生覺되는 實驗條件인 溫度가 浸出에 미치는 影響을

調査하기 위하여 最下 60°C에서 最高 130°C에 이르는 各溫度에서 實驗하였다. Figure 2에 實驗結果를

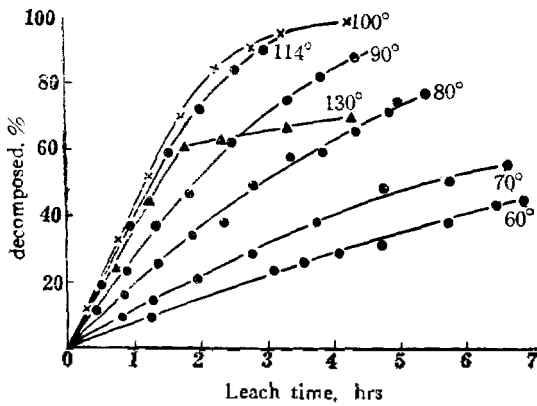


Figure 2. Effect of temperature for pressure leaching

表示하였다. 이 그림에서 溫度가 올라감에 따라 浸出速度가 현저하게 빨라지고 있기는 하나 100°C를 超過하면 오히려 減少하기 始作하며 130°C를 넘으면 途中에 急激한 浸出速度의 減少가 있음을 보여주고 있다. 또 本實驗에서 國產 marmatite 鑛은 酸素分壓 5 kg/cm<sup>2</sup>, 100°C 내지 114°C에서 3時間半 以上 浸出시키면 鑛石中 亞鉛의 거의 全量을 溶出시킬 수 있음을 보여준다.

浸出試驗後의 slurry 中에는 不溶性인 찌꺼기 中에 膠質狀 遊離黃이 多量存在하고 있는 것을 觀察할 수 있는 것으로 보아 各 文獻에서<sup>(2),(4),(5)</sup> 指摘하고 있는 바와같이 黃化鑛物中의 黃分은 위의 實驗條件下에서는 S°까지만 酸化가 進行되는 것을 알 수 있다. 다음에 溫度가 100°C 內外에서 浸出速度가 가장 빠르다가 130°C에 가서 急激히 減少 하는것은 亦是 前述한 論文들에서 말한바와 같이 單斜黃의 融點인 119°C를 限界로 하여 其以上 溫度에서는 S의 熔融으로 鑛物粉末의 表面이 被覆되며 溶液과의 接觸이 遮斷되어 浸出의 進行을 妨害 하는것이 其原因인 것으로 生覺된다. 其證據로서 130°C에서 浸出試驗한 slurry의 찌꺼기를 觀察하면 膠質狀黃이 熔融하여 生成된 粒子狀의 黃을 볼 수 있었다.

지금 浸出前의 鑛石粉末의 量을  $a$ 라 하고 粉末의 粒度가 均一하다고 하면 粉末의 表面積은  $a$ 에 比例한다고 할 수 있다. 後述하는 바와같이 酸의 濃度는 浸出速度에 別로 影響이 없으므로 浸出反應의 速度를 一定溫度에서는 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x) f(p_{O_2})$$

여기서  $p_{O_2}$ 는 酸素의 分壓.  $f$ 는 函數를 意味한다.

本實驗에서는  $p_{O_2}$ 를 一定하게 유지하였으므로 위의 式은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

이를 積分하여 다음식을 얻는다.

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Figure 2의 數値를 使用하여 위의 式에 따라 各溫度에서의  $k$ 를 求하고  $\log k$ 와  $\frac{1}{T}$ 과의 關係를 表示하면 Figure 3과 같다. 이 그림을 보면 100°C以下에서는

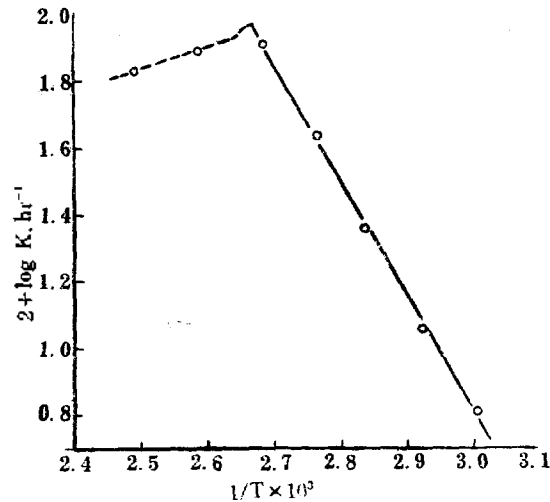


Figure 3. Temperature dependence of the rate constant.

直線이 되어 위의 速度式이 浸出反應에 適合한 것으로 生覺된다. 이 直線의 傾斜로 부터 活性化 energy를 計算하면 15.7 kcal/mol 라는 값이 얻어지며 Arrhenius equation은 다음과 같이 된다.

$$k = 3.72 \times 10^3 e^{-15,700/RT} \text{ hr}^{-1}$$

### 3-2 酸素分壓의 影響

Marmatite 鑛 試料를 酸으로 浸出시키는데 있어서 溫度와同等하게 浸出速度를 支配하는 條件이 酸素分壓이 있다. 그러므로 다음에 autoclave 內의 溫度는 100°C로 固定시키고 그밖의 條件들도 위에서 말한 實驗方法과 같이 한 다음 酸素의 分壓을 變化시키면서 浸出效果를 觀察하여 본 結果는 Figure 4와 같다. 이것으로부터 浸出初期의 速度와 酸素壓力의 關係를 보면 Figure 5와 같게 되어 大體로  $\sqrt{p_{O_2}}$ 에 比例하여 速度가 增加하고 있음을 볼 수 있어 이는 ZnS 1分子에  $O_2$ 가  $\frac{1}{2}$ 分子 所 要되는 것으로 부터 當然한 結果인 것으로 推測된다.

酸素分壓은 Arrhenius equation의 collision frequency에 包含되어야 할 것이므로 前述한 式에 壓力項을 添加하면 다음과 같은 式이 얻어진다.

$$k = 1.86 \times 10^3 \sqrt{p_{O_2}} e^{-15,700/RT}$$

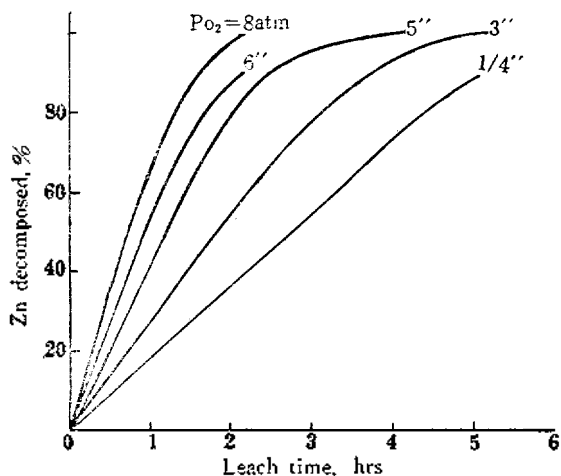


Figure 4. Effect of autoclave pressure for leaching

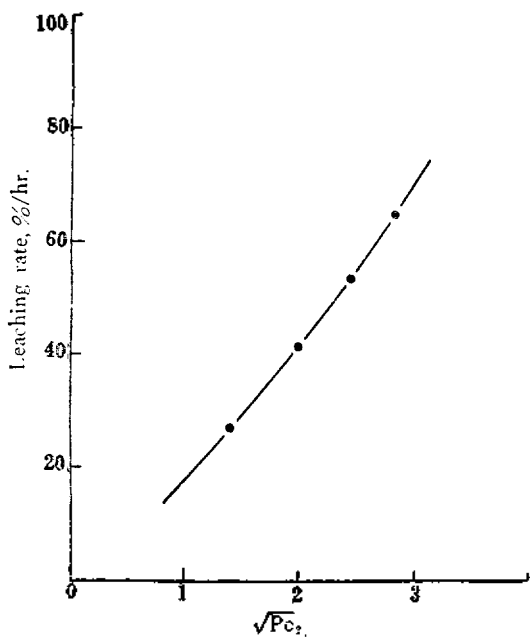


Figure 5. Relation of leaching rate and oxygen partial pressure

Figure 5의 結果는 또한 酸素에 依한 酸化作用으로 S가 S<sup>0</sup>로 되는 반응이 rate determining process 일 것임을 말해주고 있다.

3-8 酸濃度の 影響

黃酸의 濃度가 浸出速度에 주는 影響을 알기 위하여 autoclave 內의 溫度를 100°C, 酸素壓力은 gauge 壓으로 5 kg/cm<sup>2</sup>, 그 밖의 條件은 前과 같게 하고 酸의 濃度만

各 5%, 9.8%, 20%로 變化하여 보았다. 試料量이 50 g 이고 溶液이 500 ml 이므로 鑛石中의 亞鉛만이 溶出한다고 生覺하면 黃酸量이 各 0.86, 1.76, 3.80 배가 되며 또 不純物로 있는 Fe, Pb, Cu 까지도 다 分解시킨다고 假定하면 各 0.51, 1.05, 2.30 배에 該當하는 量이 된다.

實驗結果는 Figure. 6 과 같다. 이 結果에서 첫째 注目되는 點은 初期浸出速度가 酸의 濃度에 거의 支配되지 않고 있다는 點이다. 이는 溶液의 redox potential의 變化에서 推測할 수 있는 것과는 잘 一致하지 않으나 大

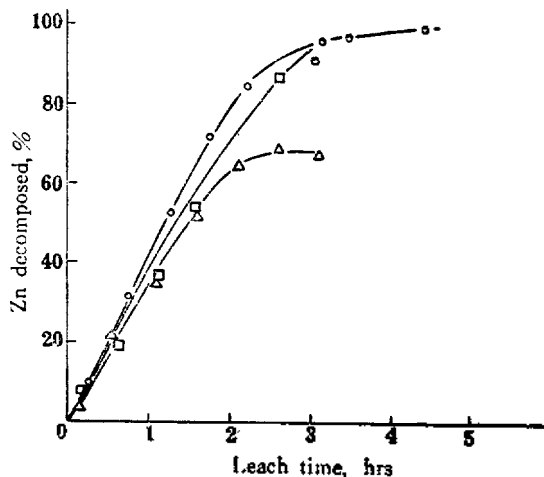


Figure. 6 Influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on pressure leaching

□ 20%, ○ 9.8%, △ 5.0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

體로 pH의 變化範圍가 적으므로 實驗誤差內에서는 觀測안 될 것으로 解釋된다. 다음으로 5%의 酸濃度の 경우에 約 70%에서 亞鉛浸出率이 平衡에 到達하고 있는 것은 亞鉛을 除外하고도 一部 Fe와 Pb들이 分解됨으로서 酸이 消費되고 있어 Zn 浸出에 所要된 酸의 絕對量이 不足하기 때문이다.

3-4 試料粒度の 影響

浸出反應은 鑛粒의 表面에서 일어나므로 表面積의 크기는 浸出速度를 直接 支配하는 要素일 것으로 生覺된다. 따라서 酸의 濃度를 9.8%로 하고 溫度는 100°C, 酸素壓力은 5 kg/cm<sup>2</sup>에서, 그 밖의 條件은 前과 같이 하여 浸出速度와 試料의 粒度와의 關係를 調査하고 이를 Figure 7에 表示하였다.

一般的인 傾向으로 粒度分布가 微細할수록 浸出速度가 增加하고 있는 것은 當然하나 粒子들의 眞表面積의 測定이 困難하므로 詳細한 考察을 할 수 없다. 그러나 實驗結果에서 보는 바와 같이 100%에 가까운 抽出을 하기 위해서는 적어도 鑛物試料의 粒度가 270 mesh 보

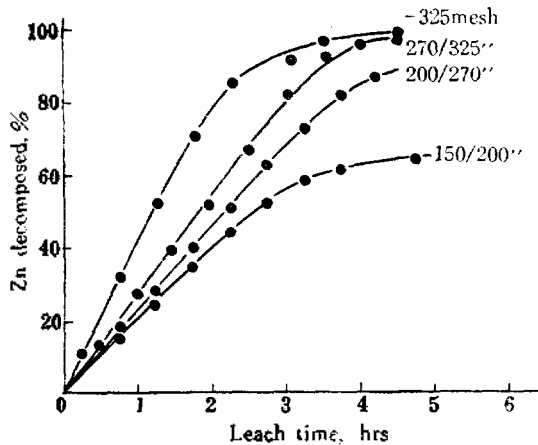


Figure 7. Effect of particle sizes for leaching efficiency

다 적은 粉末이어야 한다는 것은 重要하다.

#### 4. 結 論

國內에서 産出되는 Marmatite 鑛의 代表的인 것中的 하나를 -325 mesh로 粉碎한 것을 試料로 하여 autoclave로 亞鉛의 浸出試驗을 實施한 結果 9.8%의 黃酸으로 100°C, 5 kg/cm<sup>2</sup>의 酸素壓力에서 約 3 내지 4時間이면 거의 100%에 가까운 浸出이 可能的인 것을 알게 되었다. 亞鉛과 結合하고 있는 黃은 膠質狀黃으로 遊離되므로 이를 回數하는 問題는 別途의 研究課題이다. 浸出溶液은 周知의 方法으로 精製하여 電氣分解로서 亞鉛을 抽出할 수 있을 것이므로 工業化를 考慮할 수 있는 基礎資料가 充分히 얻어진 것으로 生覺된다.

浸出試驗을 實施함에 있어서 浸出條件에 따라 얻어진 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. -325 mesh로 粉碎한 國産 Marmatite 鑛의 一種을 黃酸으로 autoclave leaching을 實施한 結果 100°C附近에서 浸出速度가 가장 빠르다.
2. 60° 내지 100°C 範圍에서는 浸出反應에 Arrhenius

equation을 適用할 수 있는 酸素의 分壓이 5 kg/cm<sup>2</sup>로 유지하였을 때의 活性化 energy가 15.7 kcal/mol이었다.

3. 酸素分壓을 增加할수록 浸出速度는 거의 直線的으로 增加하며 이는 浸出反應에서 黃이온이 黃으로 酸化되는 過程이 rate determining process임을 明해준다.

4. 黃酸溶液의 濃度는 5%내지 20%의 範圍에서는 浸出速度에 큰 影響을 주지 않는다.

5. 試料의 粒度分布가 微細 할수록 浸出速度가 크며 100%에 가까운 抽出을 하려면 적어도 -270 mesh로 하여야 한다.

6. 黃酸의 一部는 鑛物中の 不純物인 Pb, Fe를 溶出시키는데 消費된다.

7. 鑛石中の 黃成分은 極히 一部가 黃化水素가 되어 發生하나, 酸素加壓下에서는 大部分이 遊離黃으로 分離되므로 이의 効果的인 回收方法이 要求된다.

本研究은 金屬·燃料綜合研究所에서 實施된 것이며 試料의 分析은 同所職員들의 協助에 依하여 이루어졌음을 밝히고 이에 謝意를 表한다.

#### 引 用 文 獻

1. 金在元, 金會禎: 金屬學會誌 3, No. 4, 133(1965)
2. G. Bjöling: *Leaching of sulfide minerals under pressure*; *Erzmetall* Vol. 8, 781 (1954)
3. F.A. Forward, H. Veltman: *Direct leaching of zinc-sulfide concentrates*; *Jour. Metals*, Vol. 11, No. 2, 836 (1959)
4. 久松, 増子, 黃化亞鉛의 黃酸溶液中的 濕式酸化, 電氣化學, Vol. 31, 771 (1963)
5. 岡村: 黃酸과 酸素에 依한 閃亞鉛鑛의 浸出에 關하여, 日本鑛業會誌, Vol. 80, 689 (1964)
6. M.H. Stanczyk, C. Rampacek: *Dissolution of zinc from sphalerite at elevated temperatures and pressures, Report of investigations 5848*, (1961) U.S Department of the Interior.