

## Marmatite鑛의 直接酸浸出에 關한 研究(第 2 報)

$\beta$ -ZnS Autoclave Leaching의 反應機構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 2

Kinetics of Autoclave Leaching of Synthetic  $\beta$ -ZnS

by

Kim Jae Won

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received Mar. 6, 1967)

#### Abstract

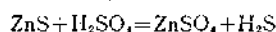
The influence of impurities contained in Marmatite ores on leaching of zinc was investigated. The zinc sulfide having the same crystal structure of natural Sphalerite was prepared by heating the zinc sulfide chemically precipitated, at 650°C in nitrogen atmosphere. The activation energy of the sample was 25.8 kcal per mole in the leach test when oxygen partial pressure was 5 atm. and the value was exceedingly high compared to that obtained in Marmatite ores. Synthetic zinc sulfides added with small amount of each impurities were treated in same procedure. As a result, it was found that the leaching velocity was accelerated sharply when about 1 percent of  $\text{Cu}^{++}$  was blended to the sample. Larger amount of iron has also same effect but the effect was minor compared to the copper. The other impurities indicated no appreciable catalytic action.

#### 1. 緒 論

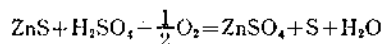
鑛物로 産出되는 ZnS 또는 이와 其他의 黃化鑛物과 의 固溶體 乃至 混合物들은 一般적으로 黃酸과 같은 無機酸에 極히 難溶性이므로 一般濕式冶金에서 採擇하는 普通方法으로는 浸出시킬 수 없다. 그러나 酸素加壓下에서 autoclave leaching을 實施하면 거의 100%에 가까운 浸出이 可能함을 第一報에서 報告하였다. 本報에서는 鑛物로서의 ZnS와 同一한 結晶構造의 人工 ZnS 結晶을 合成하여 浸出試驗을 實施하고 또 鑛石中에 同伴하는 各種不純物들을 添加하여 浸出試驗을 한 結果들을 報告하고자 한다. 人工적으로 合成한 ZnS 結晶을 試料로 하는 浸出試驗에 關한 文獻은 아직 發見치 못했으며 다만 純粹한 ZnS鑛에 比하여 不純한 鑛

物의 浸出速度가 빠르고<sup>(1)</sup> 그 理由로서 各 不純物들이 ZnS鑛의 分解에 依한 浸出反應에 觸媒作用을 하고 있다고 報告되고 있다<sup>(2) (3) (4)</sup>.

人工적으로 合成한 純 ZnS를 空氣中에서 黃酸溶液으로 處理하면 다음 式에 따라  $\text{H}_2\text{S}$ 가 發生한다.



그러나 反應速度는 極히 작아 少量溶出した 다음 反應이 거의 中斷되며 酸素加壓下에서  $\text{H}_2\text{S}$ 가 酸化되어 黃이 遊離되기는 하나 亦是 反應速度는 작다.



그러나 이때에  $\text{CuS}$ 와 같은 不純物을 少量添加하면 反應速度가 현저하게 增加하므로 그러한 不純物의 種類 量의關係를 調査하여 Marmatite鑛의 浸出速度와 比

\* 서울大學校工科大學 教授

較檢討하고 鑛物中の 各不純物들이 ZnS의 酸化에 依한 分解 浸出反應에 어떠한 影響을 주는가를 考察하여 보았다.

## 2. 實驗裝置 및 方法

自然界에 産出되는 純粹한 ZnS는 大部分이 閃亞鉛鑛으로서 稀黃酸溶液에는 極히 難溶性이다. 이와 同等한 試料를 다음과 같은 方法으로 만들었다. 化學用 ZnSO<sub>4</sub> 溶液에 Na<sub>2</sub>S를 加하여 ZnS를 침전시키고 充分히 洗滌한 다음 窒素氣流中에서 650°C에서 3時間 加熱하여 天然閃亞鉛鑛이 갖는 結晶構造로 轉換시켰다. 이 試料에 關하여 X-ray分析을 하여본 結果 鮮명한 Debye Scherrer ring이 나왔으며 그 結晶은 一般閃亞鉛鑛의 構造인 β-ZnS 即 bcc structure 이었으며 lattice constant  $a$ 는 5.416 Å로 算出되었다. 이는 Wyckoff의 table<sup>(3)</sup>에 나와 있는 數值인 5.412 Å과 實驗誤差內에서 잘 一致한다. 이 試料의 浸出試驗을 하는데 있어서 使用한 觸媒들인 Cu, Fe, Pb, SiO<sub>2</sub>들은 化學用 試藥인 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, PbS, SiO<sub>2</sub> gel 들이다.

이 實驗에 使用한 裝置도 第一報의 그것과 같은 autoclave 이며 反應器와 攪拌用 impeller는 모두 pyrex glass 製이었다. 또 金屬不純物의 介入을 防止하기 爲하여 挿入한 溫度計의 鉛製保護管도 除去하고 autoclave의 뚜껑에 溫度計를 잘 packing 하였으며, 酸素吹入 및 sampling을 爲한 pipe도 glass tube로 代置하였다.

實驗方法도 第一報에서 말한 Marmatite leaching을 할 때의 方法과 같다. 다만 人工的으로 合成한 ZnS 結晶은 鑛石에 比하여 약간 反應性이 活潑하여 實驗條件을 調節하여 一定한 溫度까지 올리는 동안 比較的 많은 量의 H<sub>2</sub>S가 發生하여 酸化反應에 依하지 않고 相當量의 ZnSO<sub>4</sub>가 生成하였다. 따라서 所定溫度에서 leaching 할 때에는 autoclave 內부의 H<sub>2</sub>S를 酸素로서 充分히 逐出시킨 後實驗에 着手하도록 하였다.

## 3. 實驗 結果

### 3-1. 純粹한 β-ZnS의 浸出

우선 不純物이 없는 狀態에서 β-ZnS의 酸浸出速度를 調査하여 第一報의 Marmatite鑛의 浸出速度와 比較함으로써 不純物들의 影響을 檢討코지 하였다. 實驗條件은 β-ZnS 20g을 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 500ml로서 浸出하였는데 이는 理論所要量의 2.6배에 該當한다. Autoclave 內의 酸素壓力은 各溫度에서의 水蒸氣壓力과 合하여 gauge 壓으로서 5 kg/cm<sup>2</sup>로 固定시키고 各溫度에서의 浸出速度를 實驗한 結果는 Figure 1과 같다.

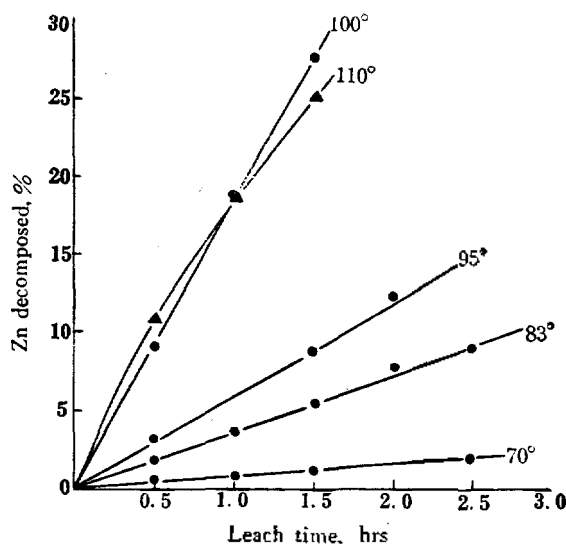


Figure 1. Influence of temperature on leaching of synthetic  $\beta$ -ZnS.

먼저 言及한 바와같이 人工的으로 만든  $\beta$ -ZnS이므로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液과 混合하므로서 相當量의 H<sub>2</sub>S 氣스가 發生하여 酸素에 依한 酸化作用이 始作되기 前에 一部 ZnS는 ZnSO<sub>4</sub>로 變化하므로 浸出速度曲線은 酸化作用始作 前의 Zn<sup>++</sup>의 濃度에 關係없이 浸出始作時間을 原點으로 하였다. 浸出反應을 一次反應으로 看做하여 各溫度에서 速度常數  $k$ 를 算出하고  $\log k$ 와  $\frac{1}{T}$ 의 關係曲線을 그리면 Figure 2와 같다.

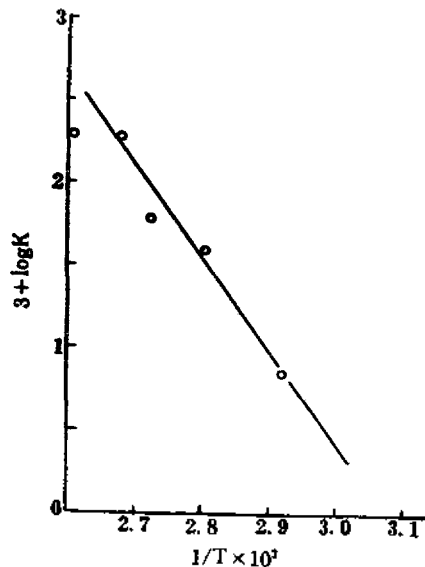


Figure 2. Graph of  $\log k$  vs.  $1/T$

70°C에서 100°C까지는 溫度的 上昇에 따라 浸出速度도 正常的으로 增加하고 있으나 100°C以上에서는 變則的이며, 浸出速度의 增加가 없을 뿐 아니라 때로는 100°C 때보다 오히려 減少한다. 이는 溶液全體의 溫度가 100°C以上일 때에는 酸化作用에 의한 發熱反應으로 因하여 局部的으로 黃의 融點인 119°C以上이 되어 熔融한 黃이 試料의 表面을 被覆하여 浸出液과의 接觸을 妨害하는데 그 原因이 있다고 生覺된다. 그러므로  $\beta$ -ZnS의 酸素壓力下에서의 酸浸出反應의 速度論은 100°C以下에서만 理論的 取扱이 可能할 것이다. Fig. 2의 直線의 傾斜로부터 70°C 내지 100°C에서의 浸出反應의 活性化 energy를 計算하면 25.8 kcal/mol가 된다.

第一報에서 Marmatite의 浸出反應의 活性化 energy가 같은 條件下에서 15.7 kcal/mol인 것과 比較하면 위의 數値는 大端히 크다. 人工的으로 合成한  $\beta$ -ZnS는 비록 X-ray分析으로는 天然物鑛石의 結晶과 同一하다고 할지라도 結晶粒子가 粉碎한 鑛石의 그것에 比較하여 微細하므로 浸出反應速度가 粒子의 表面積에 比例하여 上昇할 것임을 미루어 볼 때 本實驗結果는 反對의 結果를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 그러므로 鑛石中에 含有되어 있는 不純物들이 浸出反應에서 觸媒作用을 하고 있음을 豫測할 수 있으므로 다음에 各不純物들의 影響을 調査하였다.

### 3-2. 不純物의 觸媒作用

國內에서 産出되는 Marmatite鑛中에 共通으로 存在하는 不純物들로서는 Fe가 10% 内外, Pb, Si가 5%까지 있을 수 있고 Cu가 1%内外라고 할 수 있으며 其他 不純物들인 As, Cd, Sn, Co 등은 極히 微量이다. 그러므로 本實驗에서는 純粹한  $\beta$ -ZnS 試料에 混合하는 不純物로서  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{SiO}_2$ 를 選擇하였다.

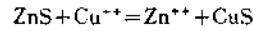
酸素壓은 gauge 氣壓으로 5 kg/cm<sup>2</sup> 溫度는 95°C에 固定시키고 其他의 모든 浸出條件은 前述한 바와 같이 한 다음 觸媒作用의 可能性을 調査하기 爲하여 個別的으로  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SiO}_2$ 들을 添加하여 浸出試驗을 實施한 結果를 Fig. 3에 表示하였다.

이 그림에서 볼 수 있는 바와같이 Pb와  $\text{SiO}_2$ 는 觸媒作用을 한다고 볼 수 없다. Cu와 Fe는  $\beta$ -ZnS의 酸化에 依한 浸出反應에 反應促進劑로서의 作用이 顯저하게 나타났으며 특히 Cu에서 그 效果가 크다.

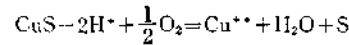
#### (a) $\text{Cu}^{++}$ 의 促進作用

$\text{Cu}^{++}$ 의 添加는 反應初期에 發生하는  $\text{H}_2\text{S}$ 에 依하여 또는 一部 ZnS와의 直接置換反應으로  $\text{CuS}$ 가 生成하므로 浸出反應에서  $\text{Cu}^{++}$  또는  $\text{CuS}$ 의 存在로 ZnS中의  $\text{S}^{\ominus}$ 가 酸化되어  $\text{S}^{\circ}$ 가 되는 過程이 促進되는 것이

다. 一般的으로  $\text{CuS}$ 는 ZnS에 比較하여 空氣中 濕氣의 存在下에서 比較的 빠르게  $\text{CuSO}_4$ 로 酸化하는 傾向이 있다. 이點으로부터  $\text{CuS}$ 의 觸媒作用을 다음과 같이 說明할 수 있다. 即 첫 過程으로 다음 反應이 일어난다고 가정한다.



이 反應은 各化合物들의 生成熱 또는 自由 energy의 數値를 比較하여도 容易하게 理解된다. 다음에  $\text{CuS}$ 는 酸性, 酸素氣流中에서 다음 反應이 比較的 빠르게 일어난다고 生覺할 수 있다.

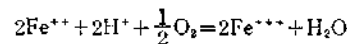


따라서  $\text{Cu}^{++}$ 는 다시 再生되어 循環的으로 反應에 參加하여 그의 觸媒的 效果를 發揮할 수 있다고 生覺되는 것이다. 그러나 위와 같은 解釋은 어디까지나 定性的인 範圍를 벗어날 수 없으며 特別 安定한 結晶을 이루고 있는 ZnS가  $\text{Cu}^{++}$ 에 依하여 容易하게 分解될 것인가 하는 點과 또  $\text{CuS}$ 가 單純히 酸性溶液中에서 空氣中 酸素에 依하여 迅速하게 酸化되어 S를 生成할 것인가에 關하여는 連斷하기 어려운 點이 많다. 그러므로 이 點에 關하여는 別途로 金屬의 腐蝕作用과 같은 反應機構를 假定하여 實驗한 것을 土臺로 第三報에서 詳論코자 한다.

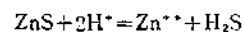
#### (b) $\text{Fe}^{++}$ 의 促進作用

$\text{Fe}^{++}$ 의 添加도 浸出反應에 相當한 效果가 있으나  $\text{Cu}^{++}$  添加時와 相異한 點은 其 效果가 작은 것과 또 比較的 많은 量의  $\text{Fe}^{++}$ 가 添加되어야 한다는 點이다.

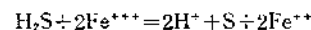
$\text{Fe}^{++}$ 는 酸性, 酸素분圍氣中에서는 容易하게 다음 反應이 일어난다.



또 ZnS는 비록 安定한  $\beta$ -ZnS의 結晶일지라도 다음 反應이 比較的 잘 일어나는 것을  $\text{H}_2\text{S}$ 의 發生으로 容易하게 看取할 수 있다.



여기서 發生하는  $\text{H}_2\text{S}$ 는 위의  $\text{Fe}^{+++}$ 에 依하여 다음과 같이 酸化될 것이다.



이러한 反應過程에서는 그 速度를 支配하는 要因은  $\text{H}_2\text{S}$ 의 酸化에 있다고 볼 수 있으며 其 酸化作用은  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 의 redox potential의 크기에 있을 것임을 생각할 수 있다.

그러면 그 redox potential은 25°C에서 다음과 같이 表示된다.

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}}$$

$E$ : redox potential

$a$ : activity

浸出液중에 添加하는  $Fe^{2+}$ 의 量을 增加시키면  $5\text{ kg/cm}^2$ 의 酸素壓力下에서는 곧  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 의 增加를 뜻하므로 redox potential도 따라서 上昇할 것이며, 이것이 全體浸出反應을 促進하는 原因이라고 生覺할 수 있다. 以上을 綜合하면 浸出反應에 關한  $Fe^{2+}$ 의 添加는  $Fe^{2+}$ 의 觸媒 作用에 의한 反應速度의 促進이라고 하기 보다는  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 의 redox potential 增加에 因한 浸出溶液全體의 酸化作用의 增加에 起因하는 것으로 解釋된다. 이 點은  $Cu^{2+}$ 의 添加時와는 判異하게 試料인 ZnS에 比하여 相當히 많은 量의  $Fe^{2+}$ 가 所要되는 點으로

부터 考慮하더라도 首肯된다.

다음에 促進作用이 가장 큰 範圍의  $Cu^{2+}$ 의 量에 追加하여  $Fe^{2+}$ 도 같이 添加하여 그들의 相乘的 促進效果의 有無를 調査한 結果는 Figure 3에서 보는 바와 같이  $Cu^{2+}$  單獨 때에 比하여 오히려 促進作用이 減少하였다 이러한 點은  $Cu^{2+}$ 와  $Fe^{2+}$ 를 併用하므로써 兩者를 單獨으로 使用할 때의 效果를 合한것 보다 훨씬 큰 效果를 얻었다고 主張하는 岡村<sup>(6)</sup>의 實驗結果와는 相反되는 點이다. 우리의 實驗結果는  $Cu^{2+}$ 의 觸媒的 促進作用과  $Fe^{2+}$ 의 redox potential의 增加에 依한 促進作用으로 區別한 解釋이 適當한 것임을 立證한다고 生覺

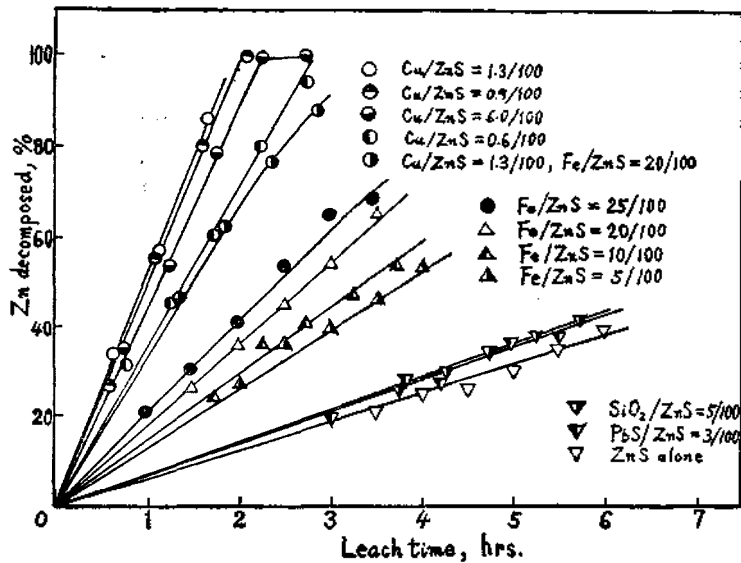


Figure 3. Influence of impurities for leaching efficiency

한다.

#### 4. 結 論

Marmatite 鑛을 酸素加壓下에서 黃酸에 依하여 直接 浸出하는 濕式冶金의 方法에 關하여 浸出反應의 機構를 調査하기 爲한 基礎로서 純粹한 ZnS의 浸出反應速度와 그에 少量의 添加物을 加했을 때의 浸出反應速度를 測定하고 그들 사이에 현저한 差異가 있음을 觀測하고 添加物의 個別的인 反應促進作用에 關하여 解釋하여본 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 化學的으로 純粹하게 만든 ZnS를  $650^{\circ}\text{C}$ 에서 3 時間 加熱하므로써 그 結晶構造 및 格子常數가 天然의 黃化亞鉛鑛의 하나인  $\beta$ -ZnS structure와 同一한 것을 얻을 수 있었다.

2. Gauge 氣壓으로  $5\text{ kg/cm}^2$ 의 酸素加壓에서는  $100^{\circ}\text{C}$ 以內의 溫度에서 純粹한  $\beta$ -ZnS의 黃酸에 依한 浸

出反應에 所要되는 活性化 energy가  $25.8\text{ kcal/mol}$ 이며, 이는 國產 Marmatite 鑛의  $15.7\text{ kcal/mol}$ 에 比하여 현저하게 큰 數值이다.

3. 純粹한  $\beta$ -ZnS 粉末에 ZnS의 約 1%에 相當하는 量의  $Cu^{2+}$ 를 添加하면 浸出反應速度를 上昇시키는 觸媒作用이 있다. 그러나 그 作用을 充分히 解釋하기에는 別途의 實驗이 必要하다.

4. 같은 方法으로  $Fe^{2+}$ 를 ZnS에 比하여 5%乃至 25%까지 添加하여 實驗한 結果에서도 浸出에 促進作用이 있었다. 그러나  $Cu^{2+}$ 에 比하여 其作用이 弱하여 또 相當히 大量의  $Fe^{2+}$ 添加가 必要한 것으로 보아 이는 一般의인 意味에서의 觸媒作用이라 하기 보다는  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 의 redox potential의 增加에 依한 것으로 解釋하였다.

本研究은 金屬·燃料綜合研究所에서 實施된 것이며 研究過程에 貴重한 suggestion을 해주신 崔圭源博士에

게 謝意를 表하고 또 試料의 X線分析과 化學分析에 協  
助해주신 여러 職員들에게 甚謝한다.

**引 用 文 獻**

1. J. T. Woodcock: *Proc. Austral. Inst. Min. Met.* No. 198, (1961) p.47

2. F. A. Forward, V. Halpern: *Bull. Inst. Min.*

*Met.* Vol. 66, 191 (1957)

3. H. Weigel: *Erzmetall*, Vol. 15, No. 5, 235 (1962)

4. 村越: 日本鑛業會誌, Vol. 81, 261 (1965)

5. Wyckoff: *Crystal structures*, Vol. 1, Chapter 3, Table 29

6. 岡村: 日本鑛業會誌, Vol. 82, 329 (1966)