

염화제이철 수용액에서 섬아연광의 용해에 관한 속도론적 연구

유승준* · 박형상* · 최청송* · 소철섭**

Dissolution Kinetics of Sphalerite in Aqueous Ferric Chloride Solution

Seung-Joon Yoo*, Hyung-Sang Park*, Cheong-Song Choi*
and Chil-Sup So**

ABSTRACT: Dissolution reactions of chemical grade zinc sulfide and natural sphalerite were studied in ferric chloride solution as an oxidant. To enhance the leaching reaction, ultrasonic technique was employed in this investigation. For the reaction with pure zinc sulfide, chemical reaction was the rate limiting step in the range of low conversion irrespective of applying ultrasonic wave. And the diffusion through liquid film instead of diffusion through product layer of free sulfur was the rate determining step because ultrasonic vibration removes the product from reaction zone. In the case of sphalerite with the ultrasonic vibrator, it was found that inert mineral layer diffusion was the rate determining step, in which the elemental sulfurs formed were removed by the ultrasonic action. Experimental results showed that the ultrasonic technique proved to be the methods which can significantly improve the leaching performance.

서 론

지구상의 자원의 고갈로 질 좋은 농축 광을 손쉽게 얻기가 힘들게 됨에 따라 금속산업에서 그 수요를 충족하기 위해 황화광물의 이용은 불가피하게 되어가고 있다 (Palencia, 1990; Palencia, 1991). 황화광물을 처리하는 종래의 제련기술법인 건식제련법은 에너지 비용 증가는 물론 환경문제를 해결하기 위한 추가적인 비용까지 부담해야 하므로 경제성을 잃어가고 있는 실정이다 (Varzalis, 1984; Palencia, 1990). 그에 따라 습식제련 (Hydrometallurgy) 공정이 새로운 관심으로 부각되고 있다. 건식제련 (Pyrometallurgy) 공정은 분쇄, 선광, 용련 등의 공정으로 진행되는 데 황화물의 경우, 부산물로 이산화황이 생성된다

(Dutrizac, 1974). 이러한 이산화황은 대기오염의 환경 문제를 야기시키게 되며 따라서 이산화황의 처리문제가 생기게 된다. 반면에 습식제련은 산화제 용액내로 목적 원소를 용해시킨 후, 정제하여 회수해 내는 방법으로 부산물로 이산화황 대신에 유리 황 (free sulfur)의 형태로 생성시키므로 건식제련에 비하여 환경오염을 크게 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다 (Rath, 1981; Jin, 1984; Suni, 1989; Neou-singouna, 1990). 또한 손쉬운 조업성, 연료 비용감소 그리고 적절한 산화제의 선택에 의한 광범위한 적용성 때문에 여러 농축물의 목적에 따라 손쉽게 응용할 수 있게 된다 (Dutrizac, 1978; Palencia, 1990; Palencia, 1991).

본 연구에서는 습식제련시 초음파 진동을 가한 경우와 가하지 않은 경우 2가지를 비교하여 수행하였다. 초음파 진동이 섬아연광의 습식제련 효율에 미치는 영향에 대한 연구보고는 국내외적으로 전무하며, 따라서 본 연구에서는 초음파 진동의 효과를 정량화하여 섬아연광의 제련 효율 증대 방안을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

* 서강대학교 화학공학과 (Dept. of Chem. Eng., Sogang Univ., Seoul 121-742, Korea)

** 고려대학교 지질학과 (Dept. of Geol., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea)

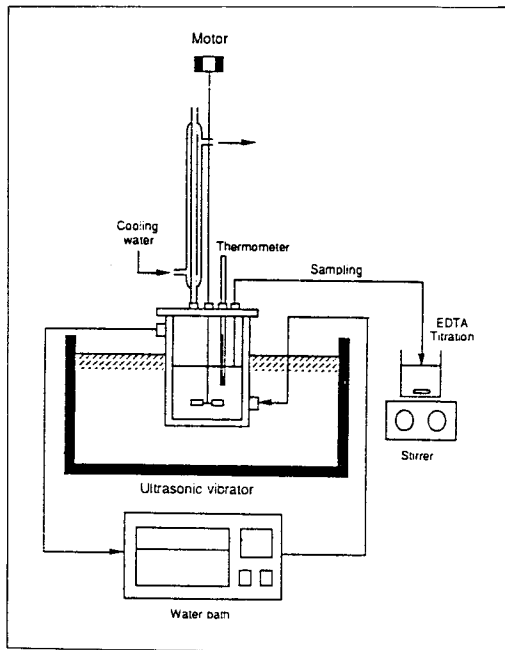


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale dissolution system.

실 험

실험장치 및 방법

Fig. 1은 염화제이철 수용액내에서 순수 황화아연과 자연산 석아연광(추후 석아연광으로 표기)의 용해반응을 수행하기 위한 lab-scale 용해반응 실험장치의 구성 요소를 표시한 것이다. 반응기는 물 재킷으로 싸인 베플 달린 내부용량 650 ml Pyrex 용기이다.

초음파 진동의 영향을 알아보기 위해 반응기에 초음파 진동을 가한 경우(28 kHz)와 가하지 않은 경우로 나누어 실험하였다. 적정 농도(0.1~0.3 mol/l)의 염화제이철 수용액을 반응기에 붓고 적정 온도(30~50°C)로 유지시킨다. 적정 반응 온도에 도달하였을 때 표준체(standard sieve)를 이용하여 일정크기 범위로 분리한 황화아연을 반응기에 첨가하여 교반시킨다. 교반속도는 750 r.p.m.으로 고정하였다(Jin, 1984). 반응이 진행되는 동안 적정 시간격으로 주사기를 사용해 계속적으로 시료를 채취하여 한외여과를 거쳐 미반응 황화아연 고체입자들과 분리시켜 분석하였다.

시료

본 실험에서 시약으로 이용한 순수 황화아연은 순도 98

% 이상의 황화아연으로 FLUKA 사의 제품을 사용하였고 입자 크기는 SEM으로 측정하여 본 결과 10 μm 이하였다. 자연산 석아연광은 태백지역에서 산출된 것으로 표준체를 이용하여, 88 μm 미만 62 μm 초과, 입자크기 범위를 사용하였다(So, 1993). 산화제로 이용한 염화제이철 수용액은 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd., (Japan) 제품으로 이온이 제거된 증류수에 용해시켜 사용하였다.

분석

본 실험에서는 아연농도를 측정하기 위한 분석방법으로 시약용 순수 황화아연의 용해실험 뿐만 아니라 불순물이 다량 함유되고 있는 석아연광의 경우에도 적용 가능한 EDTA적정을 행하였다(Schwarzenbach, 1969; Rath, 1981; Pribil, 1982). 분석에 이용한 EDTA (2Na)는 알카리 영역에서 주로 이용되는 적정액으로 본 실험에서는 pH 10에 유지시켜 적정하였다. 박막 여과지(0.45 μm)를 통해 여과된 액체시료는 용해되어 있는 3가지 금속 이온(Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) 모두에 대해서 농도 분석이 가능하였다. Fe^{2+} 이온은 표준 중크롬산 칼륨($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 용액으로 적정하였고(Joo, 1981), Zn^{2+} , Fe^{3+} 이온은 0.01 mol/l EDTA 용액으로 적정하였다. 3가지 금속이온은 양론적으로 반응하고 있음을 분석 결과로 확인하였다. 가리움제로 쓰이는 KCN은 대부분 금속이온을 은폐시키게 되며, KCN과 착물을 형성한 금속이온들 가운데 아연이온은 formalin(HCHO)을 통해 demasking 된다(Joo, 1981). Demasking된 아연이온은 EDTA를 통해 정량적으로 분석할 수 있다. 이 분석의 검증은 Fe^{2+} 이온 농도 측정방법인 중크롬산염적정법(Dichromatimetry)으로 수행하였으며 양론적으로 반응하고 있음을 확인하였다(Joo, 1981). 본 연구에서의 아연 농도의 분석 절차는 (1) Zn^{2+} 이온을 포함하는 시료용액 3 ml를 취한다. (2) 1 mol/l Triethanolamine($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) 5 ml를 가한다. (3) 1 mol/l Sodium Tartrate($\text{COONaCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 30 ml를 가한다. (4) 1 mol/l Ascorbic acid($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 1 ml를 가한다. (5) 1 mol/l KCN 15 ml를 가한다. (6) Schwarzenbach 완충용액으로 pH 10를 맞춘다. (7) Eriochrome Black T. 지시약을 3~4방울 가한다. (8) 1 mol/l Formalin(HCHO) 50~70 ml 가한다. (9) 0.01 mol/l EDTA (2Na) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 적정한다(Schwarzenbach, 1969; Pribil, 1981).

결과 및 고찰

반응은 다음과 같은 양론적인 반응으로 표시할 수 있다.

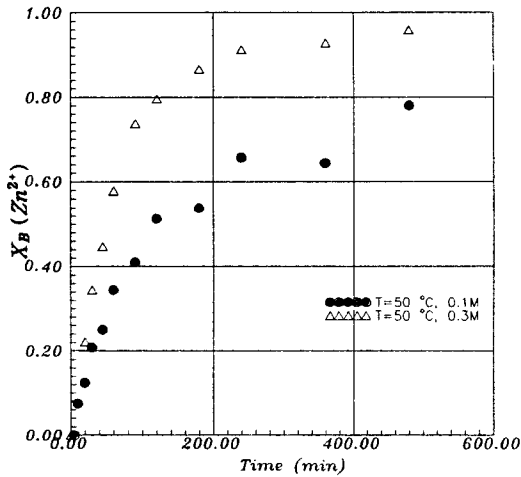


Fig. 2. Evolution of zinc ion conversion (Pure ZnS, Applied U.V.).

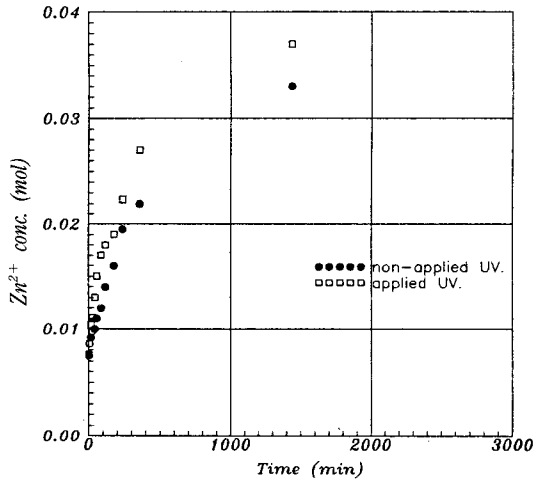
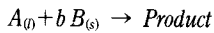
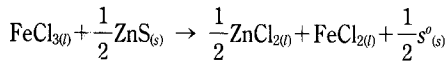


Fig. 3. Effect of ultrasonic vibration of zinc ion conversion (Pure ZnS, 0.2 mol/l \$FeCl_3\$).



A : 염화제이철 수용액

B : 섬아연광 입자

이 반응은 고-액 반응으로 고체인 ZnS가 반응이 진행됨에 따라 \$ZnCl_2\$로 용해되어 간다.

용액의 농도에 따른 효과

회분식 반응기내에서 0.05 mol/l에 해당하는 순수 황화아연에 대해 염화제이철의 농도를 0.1~0.3 mol/l로 바꿔가면서 수행하였다. 즉, 염화제이철 수용액을 0.1 mol/l의 양론적인 비율과 과량으로 가한 반응으로 각각 진행시켰다. 염화제이철 수용액의 농도를 과량으로 가한 이유는 섬아연광 입자가 한정 반응물로 적용되어 완전전환이 가능하도록 하기 위함이었다.

Fig. 2는 0.05 mol/l에 해당하는 순수 황화아연에 대해 온도 \$50^\circ\text{C}\$에서 초음파 진동을 가하며 반응시킨 경우, 0.1 mol/l의 염화제이철 수용액을 가한 경우 8시간 진행 후 약 78%의 전환이 있는 반면, 0.3 mol/l의 염화제이철 수용액을 가한 경우 8시간 진행 후 94%의 전환이 이루어졌다. 따라서 충분한 반응시간 후에는 완전전환에 도달할 수 있을 것이다.

Fig. 3은 순수 황화아연의 경우, 0.2 mol/l의 염화제이철 수용액 농도에서 시간에 따른 아연이온의 전환율을 나타

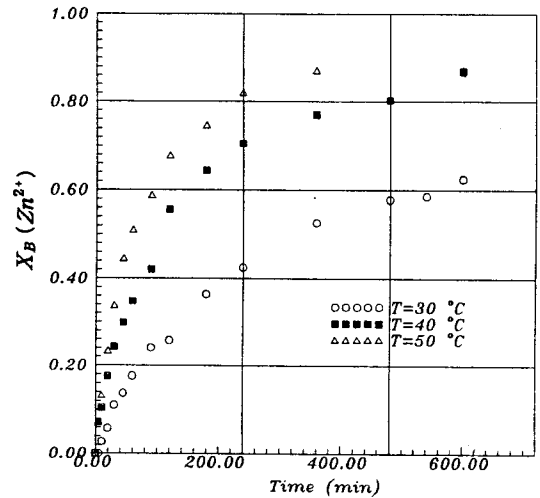


Fig. 4. Evolution of zinc ion conversion (Pure ZnS, 0.2 mol/l \$FeCl_3\$).

내는 것으로 초음파의 이용에 따른 효과를 나타내고 있다.

Fig. 4는 순수 황화아연의 경우, 0.2 mol/l의 염화제이철 수용액 농도에서 시간에 따른 아연이온의 전환율 변화를 3가지 실험온도에 대하여 나타낸 그림이며, Fig. 5는 염화제이철 수용액의 농도를 분석하여 얻은 아연이온의 농도로부터 양론적으로 환산하여 계산하였다. 염화제이철 수용액의 농도, \$C_{A'}\$는 도식적 방법으로 계산하였다.

초음파 진동에 따른 영향

초음파를 가하지 않은 경우

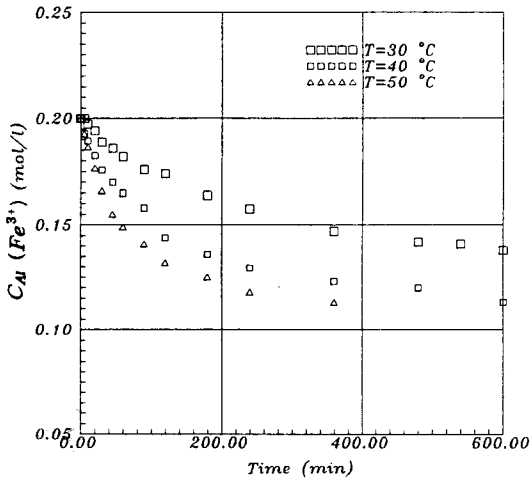


Fig. 5. Evolution of ferric ion (C_{A_i}) conversion (Pure ZnS, 0.2 mol/l $FeCl_3$).

순수 황화아연 : 이 때 적용한 모델식 (Levenspiel, 1972; Crundwell, 1987; Lapidus, 1988; Kolodziej, 1990)은 (1) 식이며 전환율 40% 내의 반응초기에 Fig. 6-a와 같이 측정된 데이터 수치가 화학반응 속도결정 단계에 잘 맞는 것을 알 수 있었다.

$$k \int_0^t C_{A_i} dt = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (1)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{\rho_B R}{b k_s} \quad (2)$$

그리고 전환율 40% 이상에서는 Fig. 7-a에서 보는 바와 같이 반응에 의해 순수 황화아연 표면에 유황이 생성되므로 이 생성물 층을 통한 확산이 반응속도 결정단계로 작용하였음을 나타내고 있다. 이 경우 측정된 데이터가 생성물 층 확산이 속도결정 단계인 경우에 잘 맞는 것을 알 수 있었고, 다음의 모델식을 적용하였다 (Levenspiel, 1972; Lapidus, 1988; Kolodziej, 1990).

$$k_p \int_0^t C_{A_i} dt = [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)] \quad (3)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e} \quad (4)$$

반응초기인 전환율 40%까지는 화학반응이 반응속도를 지배하게 된다. 기계적 교반에 의한 전단 (shear) 효과에 의하여 생성물인 유리 황 (free sulfur)의 미세입자가 반응물인 순수 황화아연의 고체입자 크기가 감소됨에 의하여 고-액 상대속도가 감소되므로 교반기에서 입자로의 충돌 에너지가 감소되고, 동시에 생성물(황)의 양이 증가되기

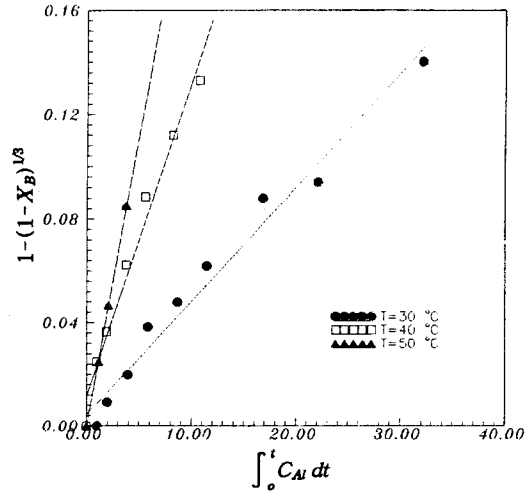


Fig. 6-a. $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ vs. $\int_0^t C_{A_i} dt$ of chemical rxn (Pure ZnS, Non-applied U.V.).

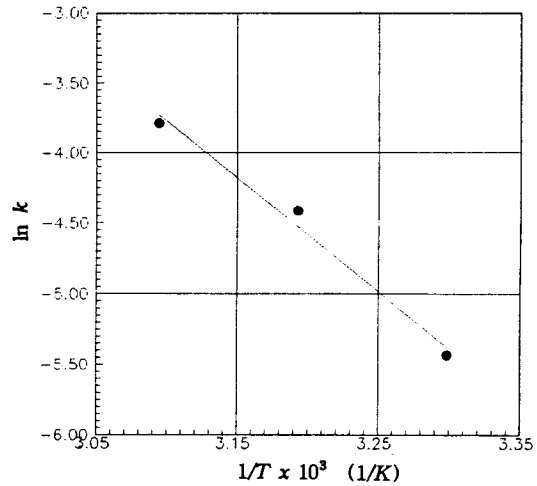


Fig. 6-b. Arrhenius plot of chemical reaction (Pure ZnS, Non-applied U.V.).

때문에 반응물 (황화아연) 입자표면에 황의 미세입자가 침적되어 반응에 대한 저항막을 형성하게 되기 때문에 생성물 층 확산이 반응속도를 지배하리라 생각된다.

각각의 경우 모델에 의거한 속도론적 해석과 활성화에 너지에 관한 결과를 Fig. 6-a, 6-b, 7-a, 7-b에 나타내었다. 각각의 기울기인 비례상수는 최소자승법을 이용하여 결정하였고, 활성화 에너지값은 아레니우스 플롯으로부터 최소자승법을 이용하여 계산하였다 (Kolodziej, 1990; Pa-

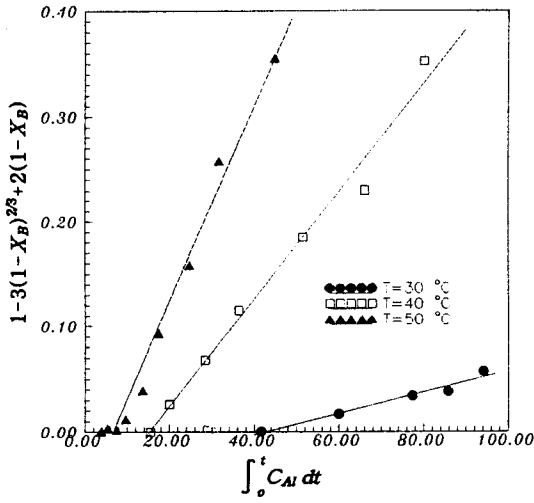


Fig. 7-a. $1-3(1-X_B)^{2/3}+2(1-X_B)$ vs. $\int_0^t C_{A1} dt$ of product layer diffusion (Pure ZnS, Non-applied U.V.)

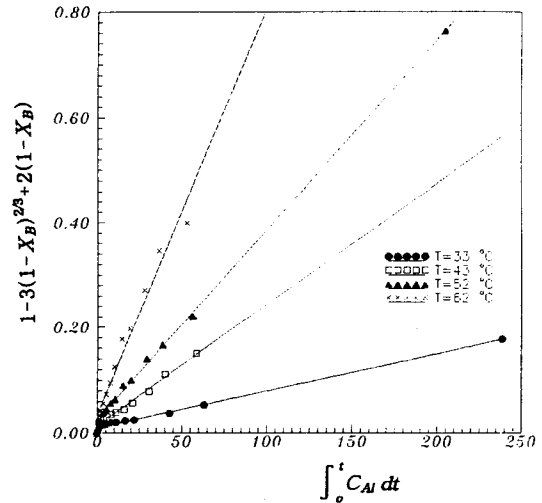


Fig. 8. $1-3(1-X_B)^{2/3}+2(1-X_B)$ vs. $\int_0^t C_{A1} dt$ of product layer diffusion (Sphalerite, Non-applied U.V.).

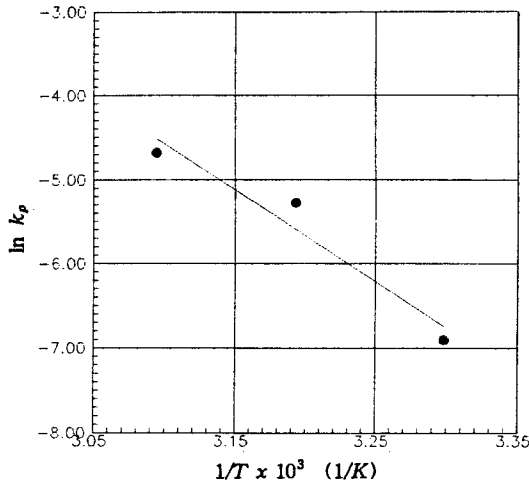


Fig. 7-b. Arrhenius plot of product layer diffusion (Pure ZnS, Non-applied U.V.).

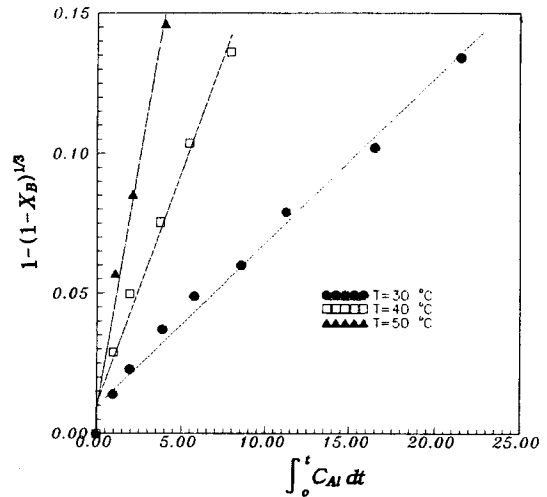


Fig. 9. $1-(1-X_B)^{1/3}$ vs. $\int_0^t C_{A1} dt$ of chemical rxn (Pure ZnS, Non-applied U.V.).

lencia, 1991).

섬아연광 : Fig. 11에서 보는 바와 같이 섬아연광의 용해속도 지배단계는 용해되지 않는 광물과 유리 황의 침적으로 인한 생성물 층 확산임을 알 수 있었다. 이것은 순수 황화아연과는 달리 섬아연광은 용해되지 않는 광물 층이 그대로 유지되며 또한 반응이 진행됨에 따라 생성된 유리 황 (free sulfur)의 미세입자가 광물 층에 침적되어 반응에 대한 저항막으로 작용하기 때문이다. 생성물 층 확산 모델에 의거한 속도론적 해석의 결과는 Table 1에

나타내었다 (Levenspiel, 1972; Neou-singouna, 1990).

초음파 진동을 가한 경우

순수 황화아연 : 초음파를 반응계에 적용하였을 때의 속도론적 해석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 전환율 40%까지는 초음파를 이용하지 않은 경우와 마찬가지로 화학반응이 반응속도 결정단계임을 알 수 있으며 반면에 40% 이상의 반응구간에서는 Fig. 7-a와

Table 1. Summary of dissolution kinetics of pure zinc sulfide and sphalerite concentrate.

Method	Material	Initial FeCl ₃ conc. (mol/l)	Controlling steps												
			chemical reaction (under 40% conversion)			film diffusion (up to 40% conversion)			product layer diffusion (up to 40% conversion)						
			k	activation energy (KJ/mol)	k _s	activation energy (KJ/mol)	k _p	activation energy (KJ/mol)							
			30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	
Ultrasonic vibration	Pure ZnS	0.10	4.24×10^{-3}	1.24×10^{-2}	3.59×10^{-2}	86,966	—	—	—	—	—	—	—	—	
		0.20	5.84×10^{-3}	1.66×10^{-2}	3.54×10^{-2}	73,468	1.23×10^{-3}	2.33×10^{-3}	5.66×10^{-3}	61,858	—	—	—	—	
		0.22	4.39×10^{-3}	1.21×10^{-2}	4.07×10^{-2}	90,568	8.14×10^{-4}	2.38×10^{-3}	8.53×10^{-3}	95,546	—	—	—	—	
		0.30	4.80×10^{-3}	1.41×10^{-2}	4.70×10^{-2}	92,817	7.21×10^{-3}	2.55×10^{-3}	7.19×10^{-3}	93,721	—	—	—	—	
	Sphalerite concentrate	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.42×10^{-3}	—	
Non-ultrasonic vibration	Pure ZnS	0.20	1.24×10^{-3}	2.34×10^{-3}	5.66×10^{-3}	66,919	—	—	—	—	—	1.00×10^{-3}	5.12×10^{-3}	9.30×10^{-3}	90,905
		Sphalerite concentrate	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.07×10^{-3}

* Inert mineral layer diffusion + product layer diffusion.

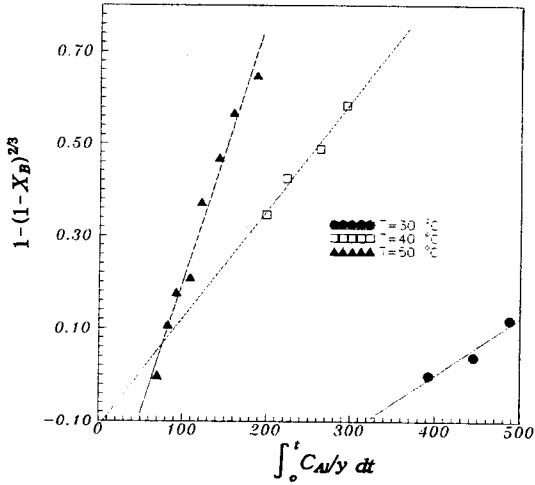


Fig. 10. $1-(1-X_B)^{2/3}$ vs. $\int_0^t C_{Al}/y dt$ of chemical rxn (Pure ZnS, Applied U.V.).

는 다르게 액막확산이 반응속도를 지배함을 알았다. 이 속도론적 해석의 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 이 경우에는 크기가 변하는 구형입자의 액막을 통과하는 확산이 속도결정 단계인 경우의 모델을 적용하여 속도상수를 구하였다 (Levenspiel, 1972).

$$k_{fs} \int_0^t C_{Al}/y dt = [1-(1-X_B)^{2/3}] \quad (5)$$

$$\frac{1}{k_{fs}} = \frac{\rho_{RY}R_0^2}{2bD} \quad (6)$$

순수 황화아연에 대한 속도론적 연구 결과를 요약하면 Table 1과 같다.

반응초기에 일어나는 화학반응에 있어서 반응속도 상수 (k)는 식 (2)로부터 반경 (R)과 반비례의 관계에 있다.

$$k \propto \frac{1}{R}$$

초음파를 가해준 경우는 기계적 교반에 의한 전단효과 뿐만 아니라 초음파 진동으로 인한 효과로 반응물이 용액내에 쉽게 분산하여 교반과정에서 개개 입자들이 양호한 부유 (suspension) 상태를 유지하게 되므로 고-액 접촉효과가 상승되어 반응속도가 상승하는 요인으로 해석된다.

0.2 mol/l $FeCl_3$ 30°C 에서 초음파를 가해준 경우, 화학 반응 속도지배 단계에서는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 반응속도 상수가 5.84×10^{-3} 이며 가하지 않은 경우는 1.24×10^{-3} 으로 약 4.7배 증가되었다.

섬아연광 : Fig. 11에서 보는 바와 같이 섬아연광의 용

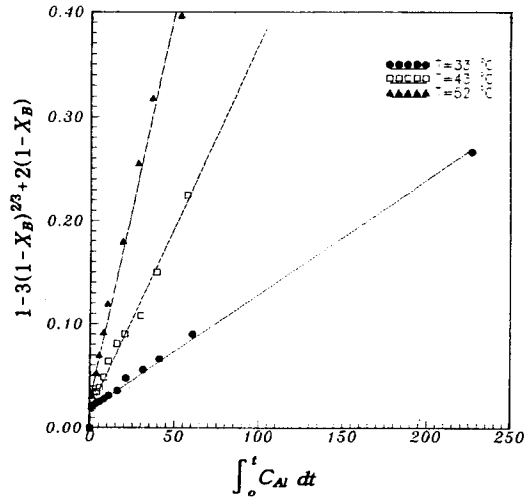


Fig. 11. $1-3(1-X_B)^{2/3}+2(1-X_B)$ vs. $\int_0^t C_{Al} dt$ of inert mineral layer diffusion (Sphalerite, Applied U.V.).

해속도 지배관계는 용해되지 않는 광물 층이 그 형태를 그대로 유지하므로, 이 층이 물질전달 저항막으로 작용한다. 그리고 반응속도 측면에서 이 경우의 반응속도가 초음파를 가하지 않은 경우에 비하여 약 1.6배 증가하였다. 이같은 이유는 순수 황화아연에서 설명한 바와 같이 초음파가 반응에 의해서 생성된 황을 용해되지 않는 광물 층으로부터 유리시켜 물질전달 저항을 감소시키기 때문으로 생각된다.

0.2 mol/l $FeCl_3$, 50°C 에서 초음파를 가해준 경우, 반응 속도지배 단계에서는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 반응속도 상수가 3.42×10^{-3} 이며 초음파를 가하지 않은 경우 2.07×10^{-3} 에 비해 약 1.6배 증가되었다.

결론

습식제련법의 일환으로 수행된 본 실험에 있어서, 염화제이철 수용액에서 섬아연광의 용해반응의 속도론적 연구결과 다음의 결론을 얻었다.

순수 황화아연의 경우

1. 타 연구자들은 속도론적 연구 (Rath, 1981)를 수행하여 반응초기부터 생성물 층 확산이 속도결정 단계라고 보고하였지만, 본 실험에서는 같은 조건하에서 반응 초기인 전환율 40% 정도까지는 화학반응이 속도결정 단계였으며 전환율 40%부터는 생성물 층 확산이 속도결정 단계로 작용했음을 알 수 있었다.

2. 초음파를 가한 경우, 전환율에 따라서 화학반응, 액

막확산의 순서로 속도결정 단계가 전이됨을 알 수 있었다. 속도론적 결과로부터, 초음파기를 통해 가한 진동으로 생성된 유리 황 (free sulfur)이 입자표면에 침적되지 않고 용액내로 분산되므로 전환율에 따라 화학 반응과 액막을 통한 확산을 반응 속도결정 단계로 제시하였다.

3. 염화제이철 수용액의 농도를 바꿔가면서 용해반응을 수행하여 본 결과 농도에 따라 반응 속도 및 활성화 에너지는 거의 일정한 값을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 본 반응의 메카니즘 해석은 타당성이 있는 것으로 생각된다.

섬아연광의 경우

용해속도는 초음파를 가한 경우 용해되지 않는 광물의 확산이 속도결정 단계이며 초음파를 가하지 않은 경우 용해되지 않는 광물 및 생성물 층의 확산이 속도결정 단계로 작용하였다. 초음파를 이용하였을 때 반응속도는 약 1.6배 증대시키는 효과를 얻었으며 이는 제련효율을 증대시키려는 본 연구의 목적에 부합된 결과라 생각된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 후원 전략광물자원 연구센터의 지원에 의해 수행되었다.

NOMENCLATURE

C_{Al}	: Aqueous ferric chloride solution concentration
D_e	: Effective diffusion coefficient of fluid reactant in the product layer
E	: Activation energy
k	: Reaction rate constant
k_f	: Film diffusion rate constant for constant particle radius
k_{fs}	: Film diffusion rate constant for shrinking spherical particle radius
k_t	: Mass transfer coefficient between fluid and particle
k_p	: Product layer diffusion proportional constant
k_s	: First-order rate constant for the surface reaction
N_A	: Moles of ferric chloride
Q_{As}	: Flux of through exterior surface of particle
Q_A	: Flux of A through surface of any radius r
Q_{Ac}	: Flux of A through reaction surface
r_c	: Shrinking radius of unreacted core

R	: Initial particle size
R_0	: Gas constant
S_{ex}	: Unchanging exterior surface of a particle
V	: Volume of a particle
X_B	: Fractional conversion of the particle
t	: Time
ρ_B	: Molar density of B in the solid
b	: Stoichiometric coefficient

Subscripts

s	: Solid phase
l	: Liquid phase

참고문헌

- Crundwell, F.K. (1987) Kinetics and mechanism of the oxidative dissolution of a zinc sulphate solutions. v. 19, p. 227-242.
- Dutrizac, J.E. and MacDonald, R.J.C. (1974) Ferric ion as a leaching medium. Minerals Sci. Engng., v. 6, p. 59-100.
- Dutrizac, J.E. and MacDonald, R.J.C. (1978) The dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions. Metall. Trans. B., v. 9, p. 543-551.
- Jin, Z.M., Warren, G.W. and Henein, H. (1984) Reaction kinetics of the ferric chloride leaching of sphalerite-an experimental study. Metall. Trans. B., v. 15, p. 5-12.
- Joo, C.Y. (1981) Analytical Chemistry. Hyung Sull Publishing Co., p. 445-470.
- Kolodziej, B. and Adamski, Zbigniew (1990) Dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solutions under reduction conditions. v. 24, p. 393-406.
- Lapidus, G. and De Lourdes, M. M. (1988) The effect of product solubility on the leaching kinetics of non-porous minerals. Hydrometallurgy, v. 20, p. 49-64.
- Levenspiel, O. (1972) Chemical reaction engineering. 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., p. 357-377.
- Neou-singouna, P. and Fouraris, G. (1990) A kinetic study of the ferric chloride leaching of an iron activated bulk sulfide concentrate. Hydrometallurgy, v. 23, p. 203-220.
- Palencia, I., Carranza, F. and Garcia, M.J. (1990) Leaching of a copper-zinc bulk sulphide concentrate using an aqueous ferric sulphate dilute solution in a semicontinuous system. Kinetics of dissolution of zinc. Hydrometallurgy, v. 23, p. 191-202.
- Palencia, Perez I. and Dutrizac, J.E. (1991) The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media. Hydrometallurgy, v. 26, p. 211-232.
- Rath, P.C., Paramguru, R.K. and Jena, P.K. (1981) Kinetics of dissolution of zinc sulphide in aqueous ferric chloride solution. Hydrometallurgy, v. 6, p. 219-225.
- Pribil, R. (1981) Applied Complexometry. Pergamon Press, v. 5, p. 16-54.
- Schwarzenbach, G. and Flaschka, Hermann (1969) Complexometric Titrations. Methuen & Co. LTD., p. 129-140.
- So, C.S., Yun, S.T. and Koh, Y.K. (1993) Mineralogic, Fluid

- Inclusion, and Stable Isotope Evidence for the Genesis of Carbonate-Hosted Pb-Zn(-Ag) Orebodies of the Taebaek Deposit, Republic of Korea. *Econ. Geol.*, v. 88 (in press).
- Suni, J., Henein, H., Warren, G.W. and Reddy, D. (1989) Modelling the leaching kinetics of a sphalerite concentrate size distribution in ferric chloride solution. *Hydrometallurgy*, v. 22, p. 25-38.
- Vazarlis, H. and Neou-syngoyna, P. (1984) A study of the leaching of copper and zinc from a Greek copper concentrate. Liquid-liquid extraction for the separation of copper, zinc and iron from the leach solutions. *Hydrometallurgy*, v. 12, p. 365-373.
-

1993년 6월 10일 원고접수