

공학석사 학위논문

# 염화철(III)을 이용한 오염준설토 내 아연제거 연구

The removal of zinc from contaminated dredged-sediments  
by iron(III) chloride solution

지도교수 유 경 근

2015년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

권 오 혁

본 논문을 권오혁의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 신 성 렬 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 윤 지 호 (인)

2014 년 12 월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iv
List of Figures .....	v
Abstract .....	vii

제 1 장. 서 론 .....	1
1.1 개요 .....	1
1.2 연구사례 .....	7
1.2.1 3가 철 이온의 특징 .....	7
1.2.2 침출연구사례 .....	7

제 2 장. 이론적 배경 .....	11
2.1 열역학적 해석 .....	11
2.2 속도론적 해석 .....	13

제 3 장. 침출거동 확인 .....	19
3.1 사용시료 .....	19
3.2 실험방법 .....	19
3.3 실험결과 .....	22
3.3.1 교반속도에 따른 침출거동 .....	22
3.3.2 $Fe^{3+}$ 농도에 따른 침출거동 .....	24
3.3.3 광액비 변화에 따른 침출거동 .....	25
3.3.4 온도변화에 따른 침출거동 .....	27

제 4 장. 속도론적 해석결과 .....	31
4.1 Shrinking core model (Film diffusion controlled) .....	31
4.2 Shrinking core model (Reaction controlled) .....	35
4.3 Shrinking core model (Ash diffusion controlled) .....	39
4.4 Dickinson and Heal model .....	42
4.5 활성화 에너지(Activation energy) .....	47
제 5 장. 결론 .....	50
참고문헌 .....	52
감사의 글 .....	55



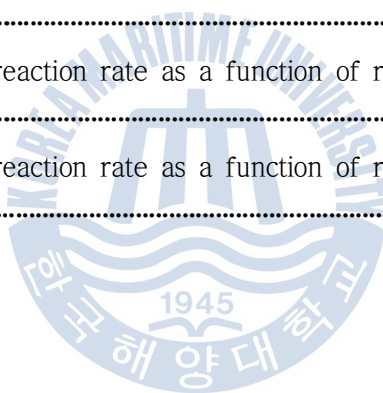
# List of Tables

<b>Table 1</b> Summary of London Dumping Convention and 1996 protocol .....	4
<b>Table 2</b> Discharge standard for marine in Korea .....	5
<b>Table 3</b> Soil pollution standard in Korea .....	5
<b>Table 4</b> Standard for each area for soil treatment standards .....	5
<b>Table 5</b> Types of technologies for remediation of contaminated soil .....	6
<b>Table 6</b> Reported kinetic model and activation energies for leaching sphalerite in chloride media .....	10
<b>Table 7</b> Conversion-time expression for various shrinking core models .....	18
<b>Table 8</b> Composition of the prepared sample for leaching experiments .....	20
<b>Table 9</b> Parameters and their levels in the ferric chloride leaching experiments .....	21
<b>Table 10</b> The correlation coefficients for each $\text{Fe}^{3+}$ concentration, temperature and models .....	46
<b>Table 11</b> Activation energy value for different $\text{Fe}^{3+}$ concentration .....	49

## List of Figures

Fig. 1 Amount of dredged-sediments as a function of years .....	3
Fig. 2 Different sorts of behavior of reacting solid particles .....	13
Fig. 3 Representation of products for the reaction of solid product for a particle of unchanging size .....	14
Fig. 4 Representation of products for the reaction between a shrinking solid particle and liquid .....	15
Fig. 5 Ferric chloride leaching flow chart .....	20
Fig. 6 Schematic diagram of Heating mantle .....	21
Fig. 7 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various stirring speed .....	23
Fig. 8 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various ferric ion concentration .....	24
Fig. 9 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various pulp density. ....	26
Fig. 10 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various temperatures (0.25M FeCl <sub>3</sub> ) .....	28
Fig. 11 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various temperatures. (0.5M FeCl <sub>3</sub> ) .....	29
Fig. 12 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various temperatures. (1M FeCl <sub>3</sub> ) .....	30
Fig. 13 Plot of X vs time for different reaction temperature. (0.25M FeCl <sub>3</sub> ) .....	32
Fig. 14 Plot of X vs time for different reaction temperature. (0.5M FeCl <sub>3</sub> ) .....	33
Fig. 15 Plot of X vs time for different reaction temperature. (1M FeCl <sub>3</sub> ) .....	34
Fig. 16 Plot of $1-(1-x)^{1/3}$ vs time for different reaction temperature. (0.25M FeCl <sub>3</sub> ) .....	36
Fig. 17 Plot of $1-(1-x)^{1/3}$ vs time for different reaction temperature. (0.5M FeCl <sub>3</sub> ) .....	37
Fig. 18 Plot of $1-(1-x)^{1/3}$ vs time for different reaction temperature. (1M FeCl <sub>3</sub> ) .....	38

<b>Fig. 19</b> Plot of $1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$ vs time for different reaction temperature. (0.25M FeCl <sub>3</sub> ) .....	39
<b>Fig. 20</b> Plot of $1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$ vs time for different reaction temperature (0.5M FeCl <sub>3</sub> ) .....	40
<b>Fig. 21</b> Plot of $1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$ vs time for different reaction temperature (1M FeCl <sub>3</sub> ) .....	41
<b>Fig. 22</b> Plot of $1/3\ln(1-x)+[(1-x)^{-1/3}-1]$ vs time for different reaction temperature (0.25M FeCl <sub>3</sub> ) .....	42
<b>Fig. 23</b> Plot of $1/3\ln(1-x)+[(1-x)^{-1/3}-1]$ vs time for different reaction temperature (0.5M FeCl <sub>3</sub> ) .....	43
<b>Fig. 24</b> Plot of $1/3\ln(1-x)+[(1-x)^{-1/3}-1]$ vs time for different reaction temperature (1M FeCl <sub>3</sub> ) .....	44
<b>Fig. 25</b> Arrhenius plot of reaction rate as a function of reaction temperature (0.25M FeCl <sub>3</sub> ) .....	47
<b>Fig. 26</b> Arrhenius plot of reaction rate as a function of reaction temperature (0.5M FeCl <sub>3</sub> ) .....	48
<b>Fig. 27</b> Arrhenius plot of reaction rate as a function of reaction temperature (1M FeCl <sub>3</sub> ) .....	49



# The removal of zinc from contaminated dredged-sediments by iron(III) chloride solution

Kwon, Ohhyeok

Department of Ocean Energy & Resources Engineering  
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



## Abstract

Dredged-sediments increased to about 15million m<sup>2</sup> from 1998 to 2012 by port construction, sediment reclamation and dredging business. Most of dredged-sediments which are generated in Korea have been treated by Marine dumping. However, there are increasing concern about contamination by heavy metals in dredged-sediments. Therefore, it is required to remove heavy metals from dredged-sediments.

The purpose of this study is to remove zinc from domestic dredged sediments contaminated with ZnS using ferric chloride.

Consequently, leaching behavior of zinc was investigated under the following leaching conditions; 40 and 90°C in temperature, 0.25-1M in concentration of ferric ion, 5-20% in pulp density, and 200-600rpm in stirring speed. Leaching efficiency of zinc increased with leaching temperature and ferric ion



concentration. The leaching efficiency was 96.7% under the following conditions; 400rpm, 80°C and 0.5M FeCl<sub>3</sub> in 1M HCl, and content of zinc in residue decreased to 184mg/kg which meet Marine dumping regulations(Zn:200mg/kg).

The shrinking core model(Ash diffusion controlled) was investigated based on the leaching results. Correlation coefficients were closed to 1 so that model best fitted to the kinetic data. The activation energy for the leaching process was found to be 64.1-76.9kJ/mol for 1-0.25M FeCl<sub>3</sub> respectively, and that means leaching process depends on chemical reaction.

**KEY WORDS:** Dredged-sediments 준설토; Heavy metal 중금속; Zinc 아연; Ferric chloride 염화철(III); Shrinking core model(SCM) 수축핵모델



# 제 1 장 서 론

## 1.1 개요

항만 건설, 준설사업 등으로 발생하는 준설토는 1998년부터 2012년까지 약 1500만m<sup>2</sup> 발생하였고, 매년 증가하는 추세를 보이고 있다(Fig. 1)(Park, 2008). 준설토의 처리방법은 육상매립과 해양투기로 나눌 수 있다. 육상매립은 현재까지 행해지기는 하나 매립부지의 부족과 매립지선정의 어려움이 있다. 해양투기의 경우 과거에는 오염토를 그대로 해양에 투기하였으나 런던협약(공식명칭; 폐기물 및 기타 물질의 투기에 의한 해양 오염 방지에 관한 1972 협약)과 이를 계승하여 해양투기 규제를 강화한 의정서(공식명칭; 런던협약 1996의정서) 등으로 인해 중금속 농도가 일정농도 이상인 오염토의 경우 해양투기가 금지되었다.

런던협약은 인간의 활동으로부터 해양 환경을 보호하기 위한 협약으로 가장 오래된 국제 협약 중의 하나이며, 특정물질의 해양투기를 금지하여 해양오염 예방을 목적으로 신설되었다. 그러나 ‘해양투기를 허용하되 특정물질만 금지’ 라는 내용의 실효성이 문제되어 배출조건을 강화한 의정서가 채택되었다. 의정서는 ‘해양투기를 금지하되 특정물질을 허용’ 이란 내용으로 해양투기를 규제하고 있다. 여기서 특정물질이라 함은 준설물질, 하수오니, 생선 폐기물, 천연기원 유기물질, 불활성 무기 지질 물질, 선박과 플랫폼 또는 기타 해상 인공 구조물, 철, 강, 콘크리트 재질의 대형물질이다. 하지만 투기 가능한 특정물질도 적절한 해양배출 허용기준을 마련하여 해당 기준을 만족하지 못하면 금지되게 하였다. 런던협약과 의정서에 관한 내용요약은 Table 1과 같다.

국내에서는 구 해양오염방지법을 보완한 해양환경관리법에서 수저준설토사의 해양처리기준을 규정하여 2008년 8월 22일 기준으로 제 1기준을 초과하는 오염물질의 경우, 해양배출을 불허하고 있다(Table 2). 또한 2011년 2월 22일 이후

로 제 1기준 이상이면서 제 2기준 이하의 오염물질을 함유한 경우에는 국토해양부 장관이 정하는 정밀평가를 거쳐 해양배출 유무가 결정된다. 따라서 해당 규정 실시 이후, 오염준설토가 해당 기준을 만족하지 못할 경우 해양배출이 불가능하게 되므로, 오염준설토 정화사업 시 해양처리기준을 만족하기 위한 기술의 개발 및 실행이 요구된다(국토해양부, 2009).

한편 오염준설토 내 오염물질을 제거한 뒤 육상에서 사용하기 위해서는 토양오염공정시험법에 의거한 토양오염우려기준 및 대책기준을 만족해야 한다(Table 3). 토양오염 우려기준은 토양 내 중금속이 경계해야 할 수준을 나타내고 있으며, 토양오염 대책기준은 토양 내 중금속을 제거하거나 오염 확산을 방지하기 위한 대책이 마련되어야 한다는 기준이다. 본 연구에서 주 오염원인 아연의 경우, 가장 엄격한 기준인 토양오염우려기준 1지역 기준치는 300mg/kg의 수치를 보여주고 있다. Table 4는 각 기준에 해당하는 지역을 나타낸다. 1지역은 주거의 용도로 사용되는 부지 또는 어린이 놀이시설 부지를 말하며 2지역은 1지역에 해당하는 부지에 속하지 않는 임야, 염전, 대외 공공시설에 관한 기준이며, 3지역은 공장용지, 도로, 철도와 같은 산업시설과 국방 및 군사시설 부지에 해당하는 기준을 말한다.

오염된 준설토를 해양투기 시 다양한 요인에 의해 해양환경에 악영향을 미치게 된다. 우선 준설에 의해 해저지형과 수심의 변화가 발생하게 된다. 해저지형의 원상복구는 해저면의 유속에 의해 결정되며, 매우 느리게 진행된다. 강한 조류 채널에서 주변 지형형태로 복원되기까지는 약 1년이 걸리고 곳에 따라서는 5-10년 이상 걸리는 것으로 보고되고 있다(Min, 2004). 따라서 준설토의 투기에 의해 해양환경이 바뀌게 되고 생물서식처가 파괴되며 이를 자연 복구 시 상당한 시간이 소요된다. 그리고 해양으로 배출된 준설토는 수층에서 이동 확산되고 일부는 해저로 침강하게 되는데, 이 과정에서 생물이 준설토를 섭취하여 오염물질이 생물에 축적되게 된다. 이후 먹이사슬에 따라 오염물질이 어류를 포함한 고등생물로 축적되어 결과적으로 해양에 서식하는 생물의 종다양성, 현존량 등에 변화를 일으킬 수 있는 것으로 보고되고 있다(Eom et al., 2009).

오염토의 처리방법은 크게 물리적 선별과 화학적 처리로 분류할 수 있다. 준설토의 경우 미립자로 구성되어 있기 때문에 물리적 선별보다는 화학적 처리를 통해 오염물질을 제거하는 방법이 용이하다. 화학적 방법을 이용할 시 미립자

로 구성된 준설토 내 오염물질을 제거하기 위해서는 산을 이용한 침출방법이 효과적이다. 한편 황화물형태로 구성된 준설토의 경우 산을 이용한 침출 시 시약소모가 크고 침출효율 또한 낮은 문제가 있다. 이는 산화제를 투입함으로써 시약소모를 줄이며 침출효율을 높일 수 있다. 본 연구실에서는 오염준설토에 대한 물리적 선별과 유기산 중 하나인 구연산에 과산화수소를 첨가한 것을 이용하여 중금속 제거 연구가 진행 중이며, 고가인 유기산과 저가인 무기산의 경제성을 비교 중에 있다. 본 실험목적은 적절한 무기산을 선정하여 염화철(III)를 투입함으로써 황화물형태로 오염된 준설토의 침출실험을 통해 침출거동을 파악하는 것이다.

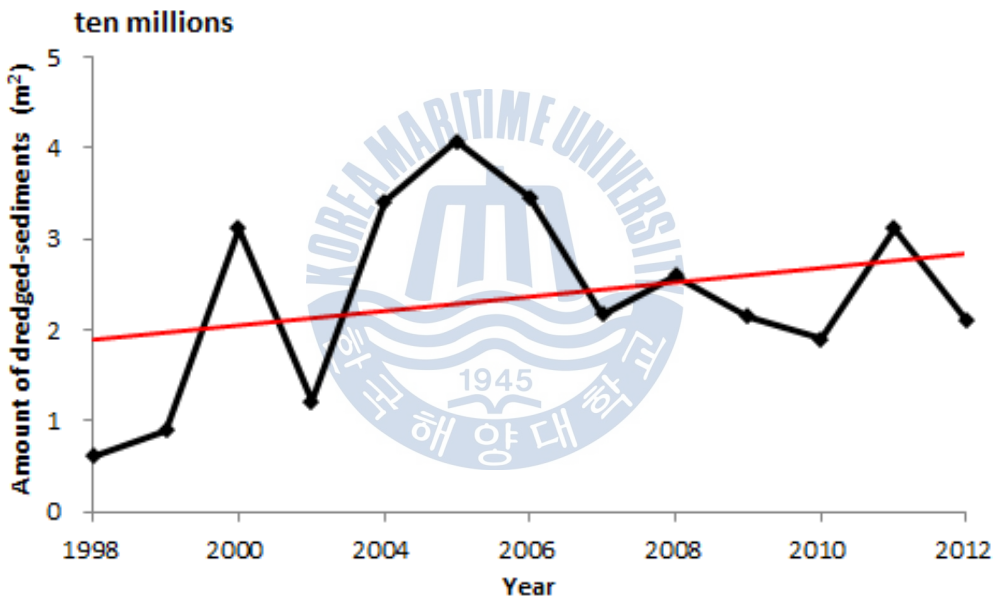


Fig. 1 Amount of dredged-sediments as a function of years

Table 1 Summary of London Convention and 1996 protocol

구분	‘72년 런던협약	‘96년 의정서
규제방식	해양투기를 허용하되 특정물질만 금지	해양투기를 금지하되 특정물질 허용
일반원칙	예방원칙, 오염자부담원칙	예방원칙, 오염자부담원칙
적용범위	내수면(Internal water) 적용배제	해양투기 및 해양소각 규제를 내수면에도 적용
목적	해양투기 통제	모든 오염원(해상오염원 포함)으로부터 해양환경 보호, 해상소각 금지



Table 2 Marine dumping regulations in Korea. (Unit : mg/kg)

구분	제 1기준	제 2기준
크롬 또는 그 화합물	370	80
아연 또는 그 화합물	410	200
구리 또는 그 화합물	270	65
카드뮴 또는 그 화합물	10	2.5
수은 또는 그 화합물	1.2	0.3
비소 또는 그 화합물	70	20
납 또는 그 화합물	220	50
니켈 또는 그 화합물	52	35
총 폴리염화비페닐	0.180	0.023
총 다환방향족탄화수소	45	4

Table 3 Soil treatment standards in Korea. (Unit : mg/kg)

물질	토양오염우려기준			토양오염대책기준		
	1지역	2지역	3지역	1지역	2지역	3지역
카드뮴	4	10	60	12	30	180
구리	150	500	2000	450	1500	6000
비소	25	50	200	75	150	600
수은	4	10	20	12	30	60
납	200	400	700	600	1200	2100
6가 크롬	5	15	40	15	45	120
아연	300	600	2000	900	1800	5000

Table 4 Standard for each area for soil treatment standards.

지역	기준
1지역	전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 대, 학교용지, 구거, 양어장, 공원, 사적지, 묘지인 지역, 어린이 놀이시설 부지
2지역	임야, 염전, 대, 창고용지, 하천, 유지, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지 및 잡종지
3지역	공장용지, 주차장, 주유소용지, 도로, 철도용지, 재방, 잡종지, 국방, 군사시설부지

**Table 5** Types of technologies for remediation of contaminated soil.

물리적 방법	열탈착법 (Thermal Desorption)	오염토양내의 유기오염물질을 휘발·탈착시키는 기법이며, 배기가스는 가스처리시스템으로 이송하여 처리
	증기추출법 (Soil vapor extraction)	압력구배를 형성하기 위하여 추출정을 굴착하여 진공상태로 만들어 토양내의 휘발성 오염물질을 휘발·추출하는 방법
화학적 방법	토양세척법 (Soil washing)	오염토양을 굴착하여 토양입자 표면에 부착된 유·무기성 오염물질을 세척액으로 분리시켜 이를 토양내에서 농축·처분하거나, 재래식 폐수처리 방법으로 처리
	고형화/안정화 (Solidification/Stabilization)	오염토양에 첨가제(시멘트, 석회, 슬래그 등)를 혼합하여 오염성분의 이동성을 물리적으로 저하시키거나, 화학적으로 용해도를 낮추거나 무해한 형태로 변화시키는 방법
	용제추출법 (Solvent Extraction)	오염토양을 추출기내에서 Solvent와 혼합시켜 용해시킨 후 분리기에서 분리하여 처리하는 방법
	화학적 산화/환원 (Chemical oxidation/reduction)	오염된 토양에 오존, 과산화수소 등의 화합물을 첨가하여 산화/환원반응을 통해 오염물질을 무독성화 또는 저독성화시키는 방법
	동전기법 (Electrokinetic Separation)	투수계수가 낮은 포화토양에서 이온상태의 오염물(음이온, 양이온, 중금속 등)을 양극과 음극의 전기장에 의하여 이동속도를 촉진시켜 포화오염토양을 처리하는 방법

## 1.2 3가 철이온의 특징 및 침출연구사례

### 1.2.1 3가 철이온의 특징

본 실험에서 사용된 시료는 Zn이 황화물형태로 오염되어 있어 염산, 황산, 질산 등의 제련공정에서 일반적으로 사용되는 산으로는 침출효율이 떨어지게 되므로 과망간산칼륨, 산소, 3가 철이온 등과 같은 산화제를 투입함으로써 침출효율을 높일 수 있다. 3가 철 이온( $Fe^{3+}$ )은 강력한 산화제로 알려져 있으며 화학적으로 안정한 형태인 황화물로 이뤄진 물질을 침출 시 산화제역할로 사용된 연구사례가 있다. 일반적으로 3가 철이온은 제련공정에서 사용 시 염화철(III)( $FeCl_3$ ) 또는 황산철(III)( $Fe_2(SO_4)_3$ )을 주로 사용한다. 침출과정에서 염화철(III)의 경우 황산철(III)에 비해 다음과 같은 이점을 가지고 있다(Godocikova et al., 2002, Cordoba et al., 2008).

- 모든 금속을 침출함에 있어 염화철(III)을 이용하는 경우 황산철(III)보다 더 낮은 온도에서 효과적으로 침출시킬 수 있음.
- 황철석은 NaCl에 의해 침출되지 않음.
- 대부분의 금속염화철(III)은 금속황화철(III)보다 더 많이 용해됨.
- 광물 내에 포함된 대부분의 황화물 중 황은 원소 황으로 변환됨.  
그러나 다음과 같은 단점도 존재한다.
- 용액 내에서 구리를 분리 시 염소이온은 많은 착화합물과 친화성을 가짐.
- 염화철(III)은 대부분의 금속에 대한 부식성이 있음.
- 염산은 황산보다 가격이 더 비쌈.

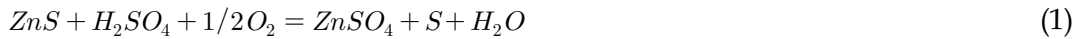
### 1.2.2 침출연구사례

황화광을 침출한 연구사례를 보면, 배소과정을 거쳐 황(S)를 제거한 후 황산 등을 이용하여 침출하는 방법을 이용하였다. 하지만 이 방법은 Si, Ca, Cu, Fe 이 다량 함유된 경우 아연 침출에 있어 제한이 있으며, 배소과정 시  $SO_2$  가스를 배출하는 등의 환경적인 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 가압침출 또는 산화제를 첨가하여 침출하는 방법이 제시되었다(Peng et al., 2005; Dehghan,



2009).

가압침출의 경우 고온에서 황산을 이용한 연구가 많이 진행되었으며 황화광 중 하나인 섬아연석 침출의 경우 다음의 화학식으로 나타낼 수 있다.



Habashi(1970)는 가압침출의 메커니즘에 대해 연구하였고, 낮은 황산농도에서 가압침출 시 침출율은 황산의 농도에 영향을 많이 받으며 산소의 압력에 영향이 적음을 알아냈다. 또한 높은 황산농도에서는 침출율이 산소의 압력에 많은 영향을 받는다고 확인하였다.

3가 철이온을 이용한 침출에 관한 기존 연구사례로는, Cheng et al.(1994)은 섬아연석 정광을 황산 내 황산철(III)을 투입한 것을 침출제로 사용하여 침출연구를 하였다. 침출율은 약 60-70%로 나타났으며 입자표면에 고체황이 형성되는 것을 발견하였다. 그 외 Santos et al.(2010)는 섬아연석을 염화철(III)과 황산철(III)을 이용하여 침출하는 연구를 진행한 결과, 침출온도 80°C, 광액비 5% 에서 2시간동안 침출한 결과 침출율이 95%로 나타났다. Souza et al.(2007)는 섬아연석을 황산철(III)을 이용하여 침출하는 연구를 진행하였으며, 침출온도, 황산농도, 3가 철 농도가 높을수록 아연의 침출율이 증가하는 것을 확인하였으며, 교반속도 변화에 따른 침출율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. Akcil et al.(2002)은 Cu-Pb-Zn로 이뤄진 복합황화광에 대해 황산철(III)을 이용하여 침출 연구를 진행하였다. 그 결과, 침출온도 90°C,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  10g/L, 시료양 50g,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  75mL에서 90분 만에 아연을 약 95%이상 침출하였고 구리는 약 200분 만에 95%이상 침출되었다.

Park et al.(2006)은 염산에 용해시킨 염화철(III)을 이용하여 Cu-Ni-Co-Fe Matte 내 구리, 니켈, 코발트를 침출시키는 연구를 진행하였다. 연구결과, 염화철(III) 농도와 침출온도가 증가할수록 각 금속의 침출율이 증가하는 것으로 확인되었다. 구리의 경우 염산의 농도를 증가시켜도 침출율의 변화가 미미하였지만, 니켈과 코발트의 경우 염산의 농도가 증가할수록 침출율이 증가하는 것으로 확인되었다. 또한 구리를 침출할 시 니켈과 코발트의 경우보다 더 빠르게 진행됨을 확인하였다. 이에 따른 최적 조건은 1.5M  $\text{FeCl}_3$ , 0.3M HCl, 90°C 에서 구리, 니켈, 코발트의 침출율이 각각 99.5%, 93.5%, 85.2%로 나타났다. Santos et

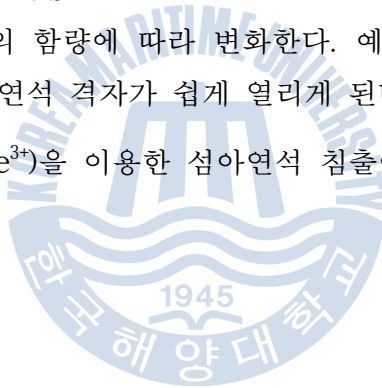
al.(2010)는 황산철(III)과 염화철(III)을 이용하여 섬아연광 정광 내 아연 및 기타 금속원소(Cu, In, As, Sb, Bi, Sn, Pb)을 침출하는 연구를 진행하였다. 연구결과, 아연침출에 있어 광액비, 침출온도,  $Fe^{3+}$  농도가 아연침출에 효과적임을 확인하였다. 반면 교반속도와 황산 및 염산의 농도 변화에 따른 침출효과는 미미하였다. 기타 금속 침출의 경우 납은 황산철(III)을 통해 침출되지 않았으며, 구리와 은은 염화철(III)에서 침출이 더 잘됨을 확인하였다. 해당 연구에서 황산철(III)을 이용한 최적 침출조건은 광액비 5%, 0.5M  $Fe_2(SO_4)_3$  이며 염화철(III)을 이용한 최적 침출조건은 광액비 10%, 0.5M HCl, 1M  $FeCl_3$ 이다.

한편 섬아연석을 염화철(III)로 침출 시 pH에 따라 아연염화물, 염화제일철,  $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$  착이온과 황화물( $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) 등이 생성되는데 산성영역에서 침출 시에 반응식은 다음과 같다.



섬아연석의 반응성은 철의 함량에 따라 변화한다. 예를 들면 용액 내 철이 많이 포함되어 있다면 섬아연석 격자가 쉽게 열리게 된다(Aydogen et al., 2005).

그 외에 3가 철 이온( $Fe^{3+}$ )을 이용한 섬아연석 침출에 관한 연구는 Table 6에 정리되어 있다.



**Table 6** Reported kinetic model and activation energies for leaching sphalerite in chloride media (Dehghan et al., 2009).

Leaching medium	Kinetic model	Activation energy (kJ/mol)	Reference
FeCl <sub>3</sub> -HCl solution	Surface reaction	44.8 (51-91° C)	Al-harasheh and Kingman(2007)
FeCl <sub>3</sub> -HCl solution	Surface reaction	45.3 (40-80° C)	Aydogan et al.(2005)
FeCl <sub>3</sub> -HCl solution	Mixed-control	46.9 (45-90° C)	Bobbeck and Su(1985)
Aqueous FeCl <sub>3</sub> solution	Diffusion	90 ± 12.5 (30-60° C)	Rath et al.(1981)
FeCl <sub>3</sub> -HCl solution	Mixed-control	27 (50-70° C)	Godocikova et al.(2002)
Chlorine saturated water	Diffusion	22.7 (12-60° C)	Ekinici et al.(1998)
NaClO <sub>3</sub> -HCl solution	Surface reaction	41.1 (40-70° C)	Ucar(2009)
O <sub>2</sub> -HCl solution	Diffusion	14.3 ± 1.9 (25-70° C)	Acero et al.(2007)
FeCl <sub>3</sub> solution	Surface reaction and diffusion	Not detected	Venkataswamy and Khangaonkar (1981)

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 열역학적 해석

황화물형태로 존재하는 아연이 이론적으로 침출이 가능여부는 깃스자유에너지를 이용한 열역학적 해석을 통해 확인할 수 있다. 깃스자유에너지는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^0 = -nFe^0 \quad (3)$$

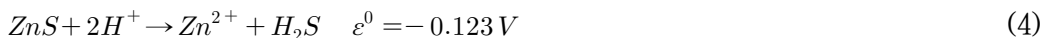
$n$  : 반응에 참여하는 전자 수 ( $mol \cdot e^-$ )

$F$  : 패러데이 상수 ( $96485 C/mol \cdot e^-$ )

$e^0$  : 전지전위 ( $J/C$ )

위 식은 최대전지전위가 전지 내에 있는 반응물과 생성물의 자유에너지차와 직접 관련이 있음을 보여준다. 깃스자유에너지가 양수 값이 나오면 해당 반응이 정반응보다 역반응이 우세한 경향을 나타내고, 반대로 깃스자유에너지가 음수 값이 나오면 해당 반응이 역반응보다 정반응이 더 우세한 경향을 나타낸다. 그리고 0인 경우에는 평형상태임을 의미한다.

ZnS를 산으로만 침출할 경우 반응식은 다음과 같다.

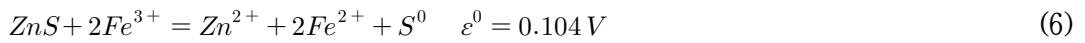


그리고 상기의 식에 나와있는 전지전위를 이용하여 깃스자유에너지를 계산하면

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -2 mol \cdot e^- \times 96485 C/mol \cdot e^- \times -0.123 J/C \\ &= 23.77 \times 10^3 J/mol \end{aligned} \quad (5)$$

이 되는데 깃스자유에너지가 양의 값을 나타내므로 이 반응은 역반응이 우세하게 되어 침출이 되기 어렵다.

ZnS를 염화철(III), 즉  $Fe^{3+}$  로 침출할 경우 반응식은 다음과 같다.



이를 깃스자유에너지를 구해보면

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -2 \text{ mol} \cdot e^- \times 96485 \text{ C/mol} \cdot e^- \times 0.104 \text{ J/C} \\ &= -20.08 \times 10^3 \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (7)$$

로서 음의 값을 나타내어 정반응이 우세한 것을 확인할 수 있다. 이는  $\text{Fe}^{3+}$ 를 이용하여 ZnS를 침출시킬 수 있다고 해석할 수 있다.



## 2.2 속도론적 해석

염화철(III)을 이용한 오염준설토 내 아연 침출에 관한 반응속도 해석은 ZnS로 오염된 단일입자크기가 시간에 따라 동일함 또는 수축을 가정 하에 만든 Shrinking core model을 적용하여 수행하였다.

구형의 균일한 입자로 가정된 단일입자가 침출제와과의 반응을 통해 생성물이 될 때 입자크기가 동일하거나 혹은 수축하는 경우로 나뉠 수 있다. 입자크기가 동일한 경우에 단일입자는 점점 수축하지만 일종의 “재(Ash)”와 같은 생성물에 의해 입자계면의 크기가 유지되는 것을 뜻하며, 수축하는 경우는 단일입자가 침출제와 반응을 하면서 수축하게 되지만 재를 생성시키지 않게 되어 입자계면크기가 감소되는 것을 말한다(Fig. 2).

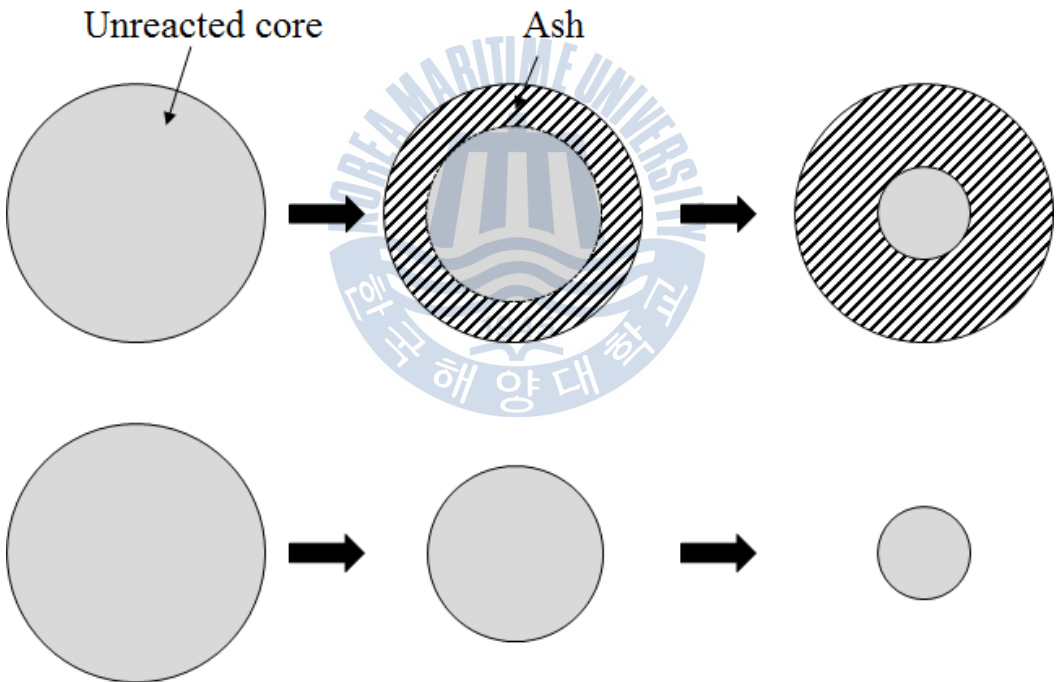
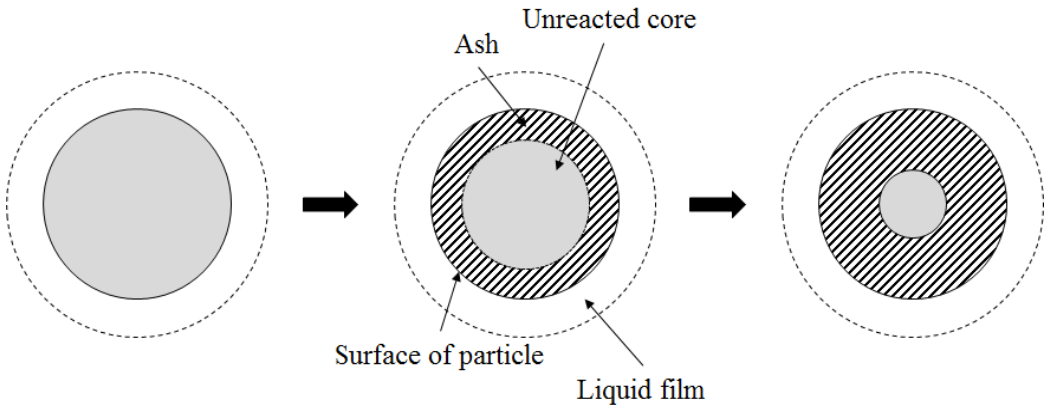


Fig. 2 Different sorts of behavior of reacting solid particles. (Chemical Reaction Engineering)

반응이 진행되면서 입자크기는 수축하나 단일입자계면의 크기가 유지되는 경우에 다음과 같이 묘사할 수 있다(Fig. 3).



**Fig. 3** Representation of products for the reaction of solid product for a particle of unchanging size. (Chemical Reaction Engineering)

- 1단계 : 액상형태의 침출제가 수막으로 둘러싸인 고체표면으로의 확산.  
(Film diffusion controls)
- 2단계 : 침출제가 재(Ash)를 통과하여 미반응된 고체로의 확산 및 투과.  
(Ash diffusion controls)
- 3단계 : 침출제가 미반응된 고체와의 반응. (Reaction controls)
- 4단계 : 액상의 생성물이 재를 통과하여 고체 표면 밖으로의 확산.
- 5단계 : 생성물이 수막을 통과하는 확산.

만약 액상의 생성물이 존재하지 않는다면 4, 5단계는 존재하지 않을 수 있으며 이는 반응의 저항에 관여하지 않음을 뜻한다. 그리고 각 단계가 전체단계 중 가장 느린 경우에는 해당 과정을 율속단계라고 한다.

1단계 즉, 침출제와 입자 사이 수막에서의 확산 단계가 율속단계일 경우에는 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.

$$x = Kt \tag{8}$$

2단계, 침출제가 재(Ash)를 통과하여 미반응된 고체로의 확산 및 투과단계가 율속단계일 경우에는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = \frac{2M_B DC_A}{\rho_B a r_0^2} = K_r t \tag{9}$$

3단계, 침출제가 미반응된 고체와의 반응하는 단계에서 율속단계인 경우에는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k_c M_B C_A}{\rho_B a r_0} t = K_s t \quad (10)$$

한편 반응이 진행되면서 재가 생성되지 않고 입자계면의 크기가 감소하는 경우에는 다음과 같이 나타낼 수 있다(Fig. 4).

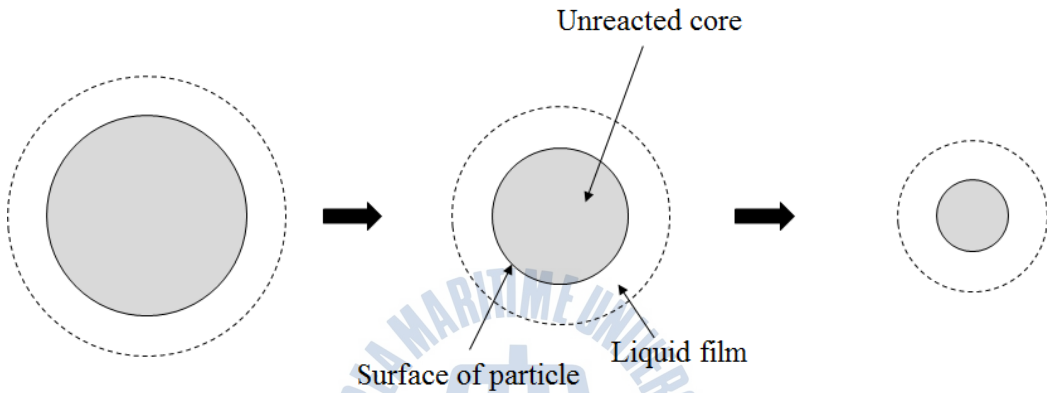


Fig. 4 Representation of products for the reaction between a shrinking solid particle and liquid. (Chemical Reaction Engineering)

- 1단계 : 액상형태의 침출제가 수막으로 둘러싸인 고체표면으로의 확산. (Film diffusion controls)
- 2단계 : 침출제가 고체와의 반응. (Reaction controls)
- 3단계 : 생성물이 수막을 통과하는 확산.

1단계가 율속단계일 경우에는 상기의 식(10)같으며, 2단계가 율속단계일 경우에는 Stokes regime에 의해 시간이 진행됨에 따라 입자크기가 감소되는 관계를 나타내며

$$1 - (1 - x)^{2/3} = Kt \quad (11)$$

로 표현할 수 있다.

한편 Bobeck and Su(1985)는 석아연석 침출과정 중 초기단계에서는 광물 표면에서의 화학반응이 율속단계였다가, 후기단계에서 황생성물(Ash)층을 통한 확



산이 율속단계라고 제안하였다. 식 (9)과 (10)은 관습적으로 사용되던 위치화학적 모델이며 섬아연석 침출과정에서 오직 한 단계 즉, 화학 반응 또는 생성물 층으로의 확산이 율속단계일 때만을 설명할 수 있었다. 그러나 섬아연석 침출 중 생성되는 원소 황은 침출과정의 최종단계에서 중요한 의미를 가지므로 침출 반응이 화학 반응 또는 확산에 의한 율속단계인지 가려내는 것은 정확해야 한다(Dehghan et al., 2009). 따라서 Bobeck and Su(1985)는 식 (12)과 같은 침출반응식을 제시하였다.

$$[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}] + B[1 - \frac{2}{3}x - (1-x)\frac{2}{3}] = K_d t \quad (12)$$

그러나 식 (12)이 맞지 않는 일부 연구가 있었으며(Dehghan et al., 2009), 이를 해결하기 위해 Shrinking core model의 변형 모델인 Dickinson and Heal(1999) model을 제시하였고 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{3} \ln(1-x) + [(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1] = K_m t \quad (13)$$

식 (13) 역시 계면의 이동과 생성물 층에서의 확산에 의해 지배받음을 가정하여 제안된 식이다. 이상 서술된 식은 Table 7에 정리되었다.

$x$ 는 반응시간  $t$ 일 때의 침출율 100%를 1로 하는 분수(fraction)이며,  $k_c$ 는 운동상수,  $M_B$ 은 고체의 물질량,  $C_A$ 는 용해된 침출제의 농도,  $a$ 는 양론계수,  $r_0$ 는 고체입자의 초기반지름,  $D$ 는 다공성 생성물 층 내에서의 확산계수,  $K_s, K_r, K_d, K_m$ 는 겉보기 속도 상수이며  $B = \frac{K_s}{K_r}$ 이다. 본 연구에서 구한 각 fraction을 식 (8)~(11)의  $x$ 에 대입 후,  $x$ 와  $t$ 에 관한 그래프를 작성한다. 이후 추세선을 작도하였을 때 그 추세선의 기울기가 각각  $K_s, K_r, K_d, K_m$ , 즉 겉보기 속도 상수가 된다. 상기의 과정을 거쳐 완성된 그래프를 통해 침출 거동을 해석하였으며, 속도론적 해석 데이터에 대한 모델의 의존도는 결정계수(Coefficient of determination,  $R^2$ )에 의해 평가하였다. 결정계수가 1에 가까울수록 해당 모델을 적용하는 것이 적합함을 나타낸다.

상기의 과정을 마친 후 아레니우스 속도상수식을 이용하여 활성화에너지를 구하는 과정을 거친다. 아레니우스 속도상수식은 S.A Arrhenius가 1889년에 화

화학반응 속도상수의 온도 의존성을 설명하기 위해 제출한 경험식이다. 속도상수  $k$ , 빈도인자  $A$ , 활성화에너지  $E$ , 기체상수  $R$ , 온도  $T$ 의 함수인

$$K = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (14)$$

로 나타낸다. 이 식은 이온반응과 같이 매우 빠른 반응을 제외하고는 균일한 기체상이나 액체상에서의 반응, 불균일한 접촉반응 및 고체상 반응 등의 일반 화학반응뿐만 아니라 확산, 점성 등의 물질 이동현상에도 적용할 수 있다. 앞에서 구한  $K_s$ (겉보기 속도 상수)값에 로그를 취하면

$$\ln(K_s) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

가 되며  $\ln(K)$ 와  $1/T$ 에 대하여 그래프를 만들면 일반적으로 직선을 얻을 수 있다. 이 직선의 기울기는  $-\frac{E}{R}$ 이 되므로 기체상수를 곱해줌으로써 활성화에너지( $E$ )의 값을, 또 직선과  $y$ 축이 만나는 점으로부터  $A$ 의 값이 구해진다.

화학 변화를 일으키기 위해서는 반응 물질이 충분한 에너지를 가지고 있어야 한다. 이처럼 반응을 일으키기 위하여 필요한 최소한의 에너지를 활성화에너지라고 한다. 활성화에너지가 큰 반응은 쉽게 일어나지 않으며, 활성화에너지가 작은 반응은 반응이 빠르게 일어난다. 일반적으로 제련분야 실험에 의해 구해진 활성화에너지가 30kJ/mol 이하이면 해당 화학반응이 물리적인 영향(교반속도 등)을 많이 받는 것을 뜻하고 30kJ/mol 이상이면 화학적 요인(온도, 침출제 농도 등)에 영향을 많이 받는 것을 뜻한다.

본 연구는 ZnS형태로 오염된 항만준설토를 산성에서의 염화철(III)을 이용하여 침출함은 적절하다고 판단되며 3가철 이온농도, 교반속도, 광액비, 침출온도 등을 변화시켜가며 실험한 뒤 침출실험데이터를 통해 침출반응의 거동을 파악하였다. 그리고 Shrinking core model을 적용하되 침출반응에 의해 황(Ash)이 생성된다고 가정하여 침출이 진행됨에 따라 입자계면이 유지될 때, 율속단계가 상기의 1, 2, 3단계 경우의 식과 입자계면이 침출초기에는 유지되다가 감소함을 나타낸 식인 Dickinson and Heal 모델, 각각의 결정계수를 구하여 섬아연석의 침출 시 어떤 단계가 율속단계에 해당하는지 확인하였다.

Table 7 Conversion-time expression for various shrinking-core models

	Film diffusion control	Ash diffusion control	Reaction control
입자계면크기유지	$x = Kt$	$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}$ $= \frac{2M_B DC_A}{\rho_B ar_0^2} = K_r t$	$1 - (1-x)^{1/3}$ $= \frac{k_c M_B C_A}{\rho_B ar_0} t$ $= K_s t$
입자계면크기감소	$1 - (1-x)^{2/3} = Kt$	없음	$1 - (1-x)^{1/3}$ $= \frac{k_c M_B C_A}{\rho_B ar_0} t$ $= K_s t$
입자계면크기유지후감소	$[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}] + B[1 - \frac{2}{3}x - (1-x)\frac{2}{3}] = K_d t$		
입자계면크기유지후감소 (Dickinson and Heal model)	$\frac{1}{3} \ln(1-x) + [(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1] = K_m t$		



## 제 3 장 침출 거동확인

### 3.1 사용시료

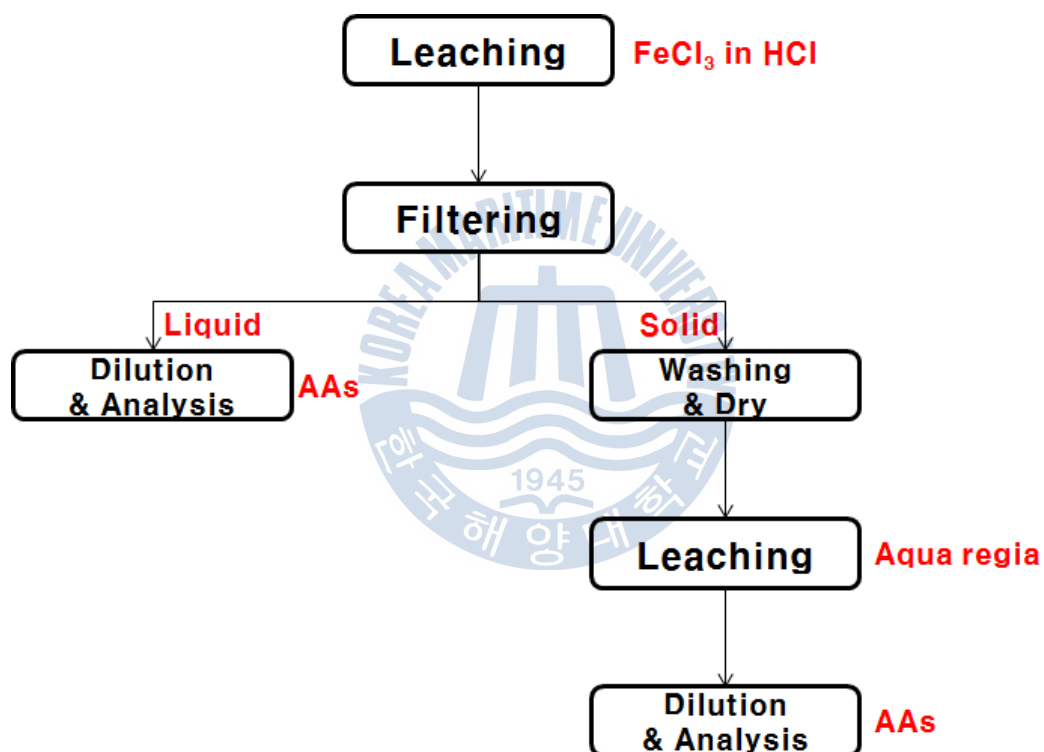
본 실험에 사용된 시료는 A 항만에서 채취한 준설토이며 주로 ZnS형태로 오염되어 있다. 200메쉬의 체를 이용하여  $-75\mu\text{m}$  시료만 채취하여 실험에 사용하였다. 침출 실험용 시료중의 금속 및 비금속 성분의 조성은 Table 8과 같으며, 철과 아연이 주된 금속 성분으로 각각 46%, 10% 함유되어 있다.

### 3.2 실험방법

실험방법을 Fig. 5을 통해 나타내었다. 침출 장비는 Heating mantle (Fig. 6)을 사용하였고 내부용량 500mL의 Pyrex 반응기를 사용하였으며, 응축기를 사용하여 증발을 방지하였다. 교반기와 임펠러를 통해 교반을 하였다. 침출제는 염산에 염화철(III)을 용해시킨 것을 사용하였다. 침출용액의 금속농도를 알아보기 위해 침출실험이 진행되는 동안 주사기 필터를 이용하여 침출용액을 정해진 시간 간격으로 채취하였다. 채취된 침출여액은  $\text{HNO}_3$ (Junsei 社) 5%용액을 이용하여 희석과정 후에 원자흡광분광광도계(AA-7000, Shimadzu 社)을 이용하여 중금속의 농도를 분석하였다. 침출반응이 끝난 후 고액분리과정을 통해 침출여액과 고체잔사를 분리하였다. 고체잔사는 침출여액을 씻어내기 위한 세척과정 후  $105^\circ\text{C}$ 에서 건조과정을 거쳤다. 건조된 잔사는  $\text{HCl}$ (Junsei 社)과  $\text{HNO}_3$ 를 3:1로 혼합하여 만든 왕수에 잔사 6g을 투입하여  $90^\circ\text{C}$  온도에서 남은 중금속을 모두 용출시켰다. 침출과정 후 발생한 침출여액을  $\text{HNO}_3$  5%용액을 이용하여 희석한 후 원자흡광분광광도계를 이용하여 분석하였다. 자세한 실험조건은 Table 9에 나와 있다.

**Table 8** Composition of the prepared sample for leaching experiments

Element	Fe	Ca	K	Zn	Cl	Ti	Others
Average Content(wt%)	43.43	23.34	10.59	9.12	4.72	3.25	5.55



**Fig. 5** Ferric chloride leaching flow chart

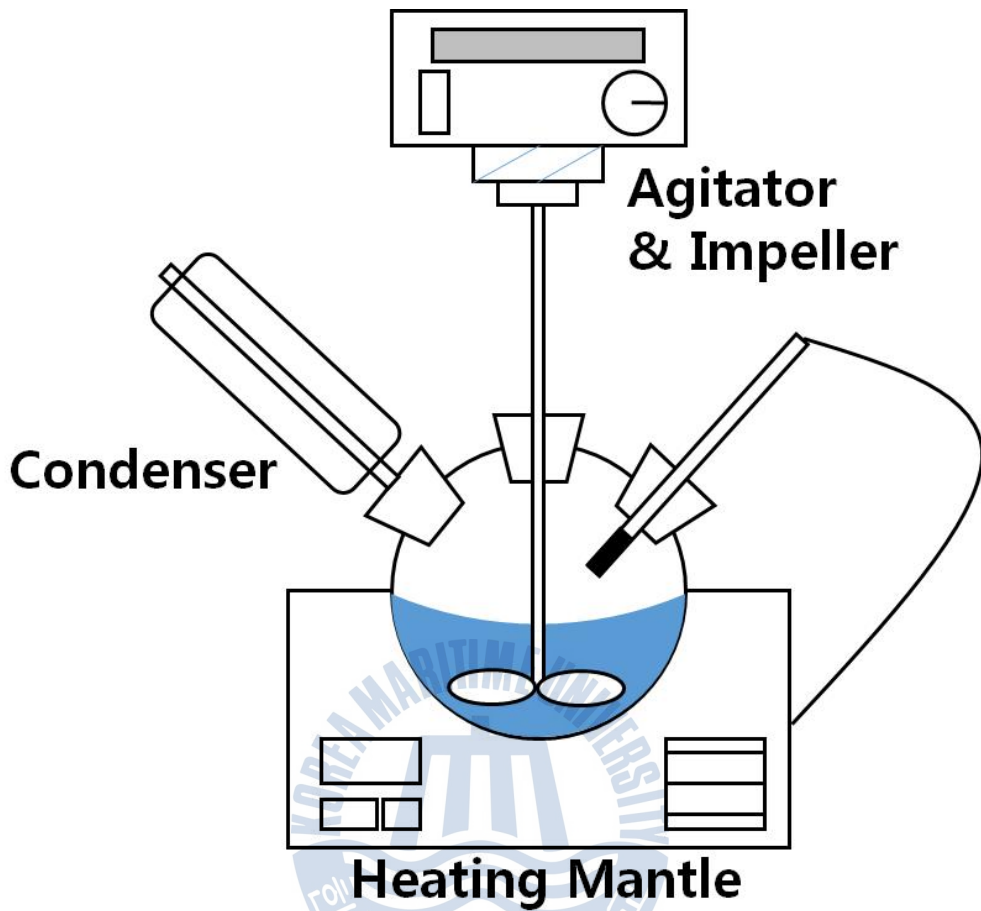


Fig. 6 Schematic diagram of Heating mantle

Table 9 Parameters and their levels in the ferric chloride leaching experiments

사용장비	Heating mantle	입도크기	-75 $\mu$ m
침출제	0.25~1M FeCl <sub>3</sub> in 1M HCl	교반속도	200~600rpm
침출제양	200mL	침출시간	4hrs
시료양	10g ~ 60g	침출온도	40~90 $^{\circ}$ C
샘플링시간	5 ~ 240mins		

### 3.3 실험결과

#### 3.3.1 교반속도에 따른 침출거동

Fig. 7은 200rpm에서 600rpm까지 교반속도를 변화 시 시간에 따른 오염준설 토 내 아연의 침출농도를 나타낸 그래프이다. X축은 침출시간, Y축은 침출된 아연의 농도이다. 각 교반속도에 따라 침출시간이 진행될수록 침출되는 아연의 농도가 증가하는 것을 확인하였으며, 침출시작 후 침출속도가 빠르다가 점차 느려지는 경향을 나타내었다. 교반속도에 따라 4시간 침출과정 후 침출율은 200rpm, 300rpm, 400rpm, 500rpm, 600rpm에서 각각 76.4%, 73.2%, 70.9%, 76.7%, 75.0%로 교반속도가 변함에 따라서 아연의 침출율의 변화는 미미하였다. 이는 침출제의 농도가 높아 교반속도가 느린 경우에도 쉽게 아연이 침출된 것으로 판단된다. 잔사의 농도는 200-600rpm에서 각각 1228mg/kg, 1416mg/kg, 1520mg/kg, 1260mg/kg, 1325mg/kg 으로 교반속도가 증가에 따른 잔사 내 농도의 변화도 미미하였다. 또한 해양배출처리기준의 아연의 가장 엄격한 기준인 200mg/kg, 토양오염우려기준 1지역의 300mg/kg을 만족하지 못하였다. 향후실험을 함에 있어 교반속도는 크게 변화가 없었기에 보편적으로 사용될 수 있는 400rpm으로 설정한 후 실험을 계속하였다.

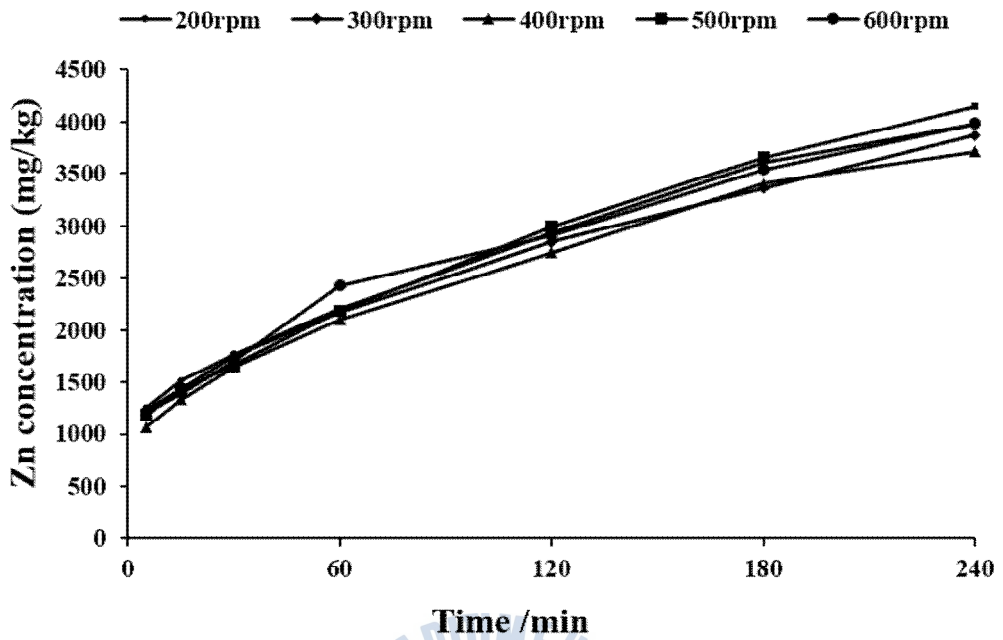
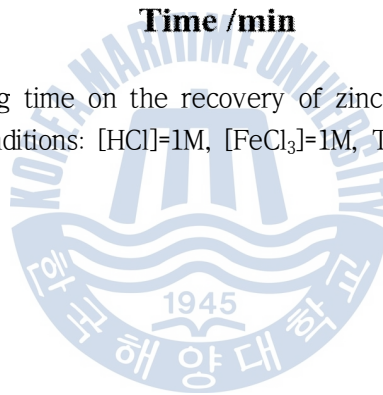


Fig. 7 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various stirring speed.  
 Experimental conditions: [HCl]=1M, [FeCl<sub>3</sub>]=1M, Temp.=50°C, s/l=10%.





### 3.3.2 Fe<sup>3+</sup> 농도에 따른 침출거동

Fig. 8은 염화철(III) 농도에 따른 오염준설토 내 아연의 침출거동을 나타낸 그래프이다. X축은 침출시간, Y축은 침출된 아연의 농도이다. 염화철(III)의 농도가 0.25M에서 1M로 증가할수록 침출되는 아연의 농도가 높은 것으로 나타났으며, 침출율은 0.25M FeCl<sub>3</sub>일 때 39.8%, 0.5M FeCl<sub>3</sub>에서 61.1%, 1M FeCl<sub>3</sub>일 때 70.9%로 확인되었다. 침출잔사의 농도는 0.25M, 0.5M, 1M에서 각각 3312mg/kg, 2003mg/kg, 1520mg/kg으로서 염화철(III)의 농도가 높아짐에 따라 침출율이 증가하게 되면서 잔사의 농도는 점점 감소하는 추세가 나타났다. 본 실험조건에서 가장 높은 농도의 염화철(III)인 1M Fe<sup>3+</sup>에서 고체 잔사 내 농도가 1520mg/kg으로서 해양배출처리기준의 아연의 가장 엄격한 기준인 200mg/kg, 토양오염우려기준 1지역의 300mg/kg을 만족하지 못하였다. 향후 실험에 있어 침출제 농도는 1M FeCl<sub>3</sub>로 고정한 후 진행하였다.

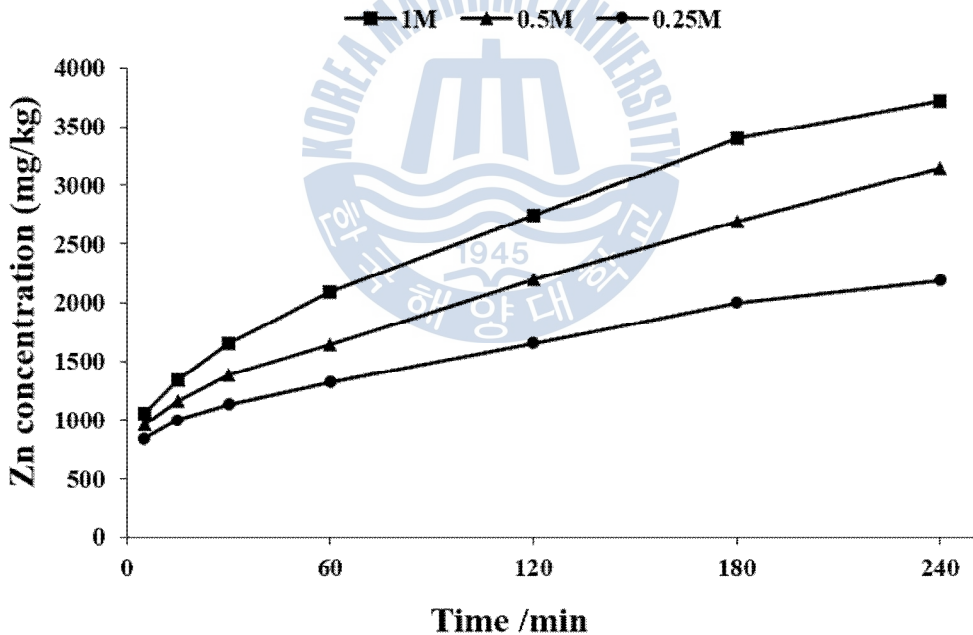


Fig. 8 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various ferric ion concentrations. Experimental conditions : [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm, Temp.=50°C)

### 3.3.3 광액비 변화에 따른 침출거동

Fig. 9는 광액비 변화에 따른 오염준설토 내 아연의 침출거동을 나타낸 그래프이다. X축은 침출시간, Y축은 침출된 아연의 농도이다. 광액비가 높을수록 아연의 침출농도가 높은 것을 확인하였다. 그러나 광액비 변화에 따른 침출율은 5%, 10%, 15%, 20%, 25%에서 각각 62.7%, 70.9%, 73.5%, 78.1%, 79.9%, 81.7%로써 일반적으로 광액비가 낮을수록 침출율이 높은 경향과는 상이하게 나타났다. 이는 상기에 교반속도 비교실험과 같은 이유로써, 침출제의 농도가 높아 광액비를 충분히 높임에도 불구하고 침출이 쉽게 되어 침출율의 변화가 미미한 것이라 판단된다. 그래프 상 광액비 30%에서 240분까지 침출할 시 아연농도가 180분까지의 경향과 다르게 더 많이 나온 것으로 확인되었다. 그러나 잔사 무게 및 광액비 5%-25% 와의 데이터와 비율을 비교해 보았을 때 5분-180분대에서 침출된 아연의 농도가 낮게 나타난 것으로 확인되었다. 이는 광액비 30%에서 실험을 진행할 시 고체의 비율이 높아 교반이 효과적으로 이루어지지 않았고 이에 따라 침출효과가 떨어진 것이라 판단되며, 180분 이상부터는 침출에 의해 고체의 양이 감소하면서 침출율이 크게 증가한 것이라 판단된다. 또한 광액비 30%이상에서 침출초기에 샘플링과정에서 고체가 상대적으로 많이 채취되는 문제 등에 의해 실험오차가 발생한 것이라 판단된다. 5%-30%까지의 고체 잔사 내 아연의 농도는 각각 1198mg/kg, 1520mg/kg, 1758mg/kg, 1778mg/kg, 2045mg/kg, 2377mg/kg으로 광액비가 높을수록 고체 잔사 내 아연의 농도가 높음을 확인하였다.

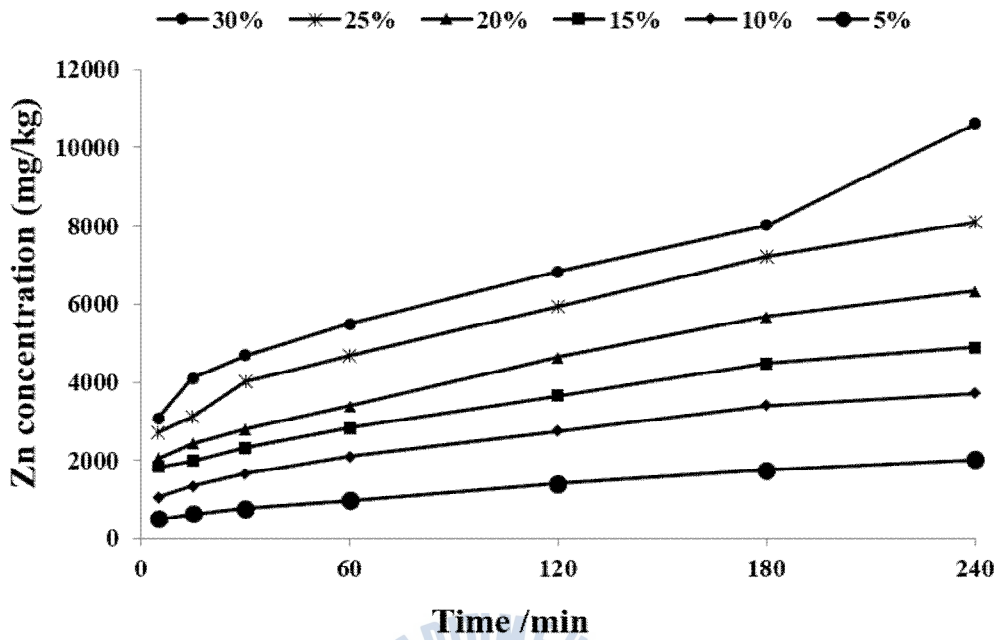
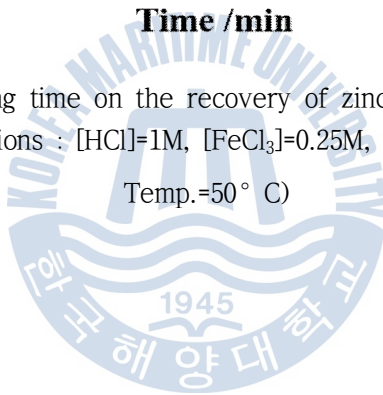
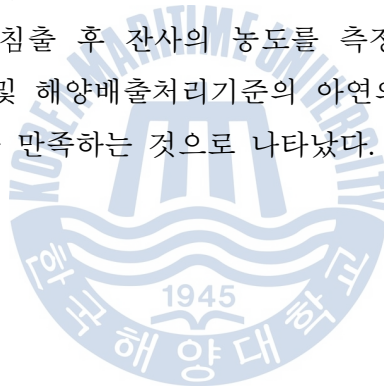


Fig. 9 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various pulp density.  
 Experimental conditions : [HCl]=1M, [FeCl<sub>3</sub>]=0.25M, stirring speed=400rpm,  
 Temp.=50° C)



### 3.3.4 온도변화에 따른 침출거동

Fig. 10은 0.25M FeCl<sub>3</sub>의 경우에 아연의 침출거동을 나타낸 그래프이다. X축은 침출시간, Y축은 침출된 아연의 농도이다. 침출온도가 높을수록 침출초기에 침출되는 아연의 농도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있고, 반응시간이 진행됨에 따라 계속해서 아연의 침출농도가 증가하는 경향을 보였으며 특히 침출시작 후 60분 이내에 급격하게 침출반응이 일어난 것을 확인하였다. 각 온도별 침출율은 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 28.5%, 39.8%, 59.5%, 84.3%, 90.9%, 96.8%로 나타났으며, 고체 잔사 내 아연의 농도는 각각 3768mg/kg, 3312mg/kg, 2177mg/kg, 880mg/kg, 516mg/kg, 182mg/kg로 확인되었다. 80℃ 이상 실험조건에서 4시간 침출 시 아연의 침출율은 90%이상으로 약 5000mg/kg정도 침출되었으며 90℃ 조건에서 120분 침출결과 침출율이 90%로서 온도변화에 의해 침출율의 증가효과가 큰 것이라 판단된다. 그리고 90℃ 이상의 침출조건에서 4시간 침출 후 잔사의 농도를 측정하였을 때 182mg/kg로써 이는 토양오염우려기준 및 해양배출처리기준의 아연의 가장 엄격한 기준인 각각 300mg/kg, 200mg/kg을 만족하는 것으로 나타났다.



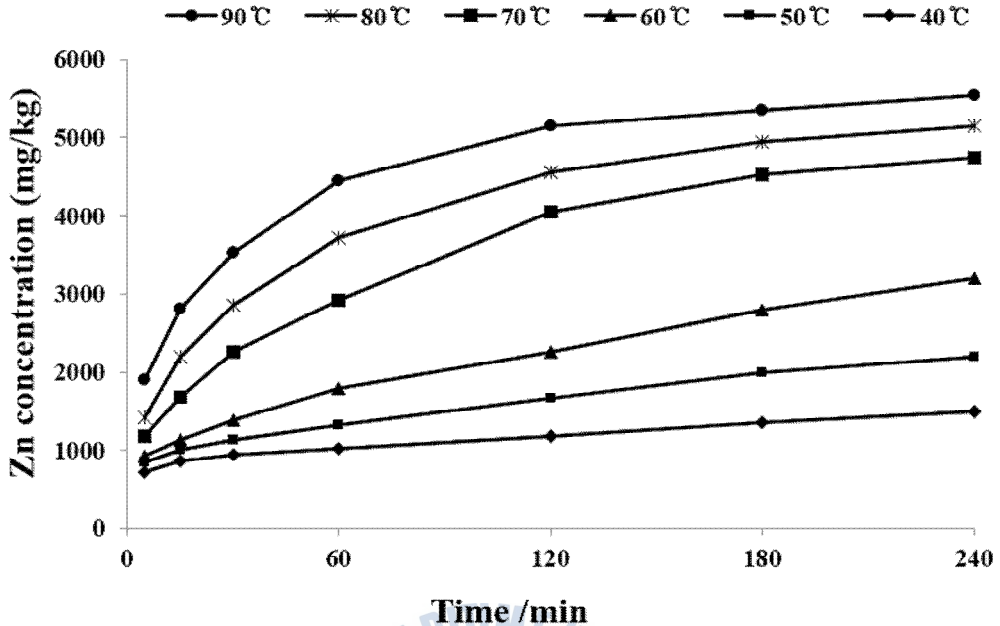


Fig. 10 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various temperatures. Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=0.25\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm

Fig. 11은 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 를 산화제로 사용한 경우의 아연의 침출거동을 나타낸 그래프이다. 0.25M  $\text{FeCl}_3$ 와 유사하게, 초기침출 시 고온일수록 침출되는 아연의 농도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 침출시작 후 60분 이내에 침출되는 아연의 농도가 크게 증가하였고, 이후에는 증가폭이 미미하였다. 각 조건에서 침출율은 40-90°C에서 각각 40.3%, 61.1%, 82.8%, 90.1%, 96.7%, 99.6%로 40-60°C 구간에서 0.25M  $\text{FeCl}_3$ 의 경우보다 침출율이 크게 증가한 것으로 나타났다. 0.25M의 경우는 80°C 이상 침출조건에서 아연의 침출율이 90%이상으로 나타났다. 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 에서는 70°C 이상 침출조건에서 침출율이 90% 이상으로 나타났다. 그리고 80°C 이상의 침출조건에서 4시간 경과 시, 80°C에서는 184mg/kg, 90°C에서는 22mg/kg으로 토양오염우려기준 및 해양배출처리기준의 아연의 가장 엄격한 기준인 300mg/kg, 200mg/kg을 만족하는 것으로 나타났다.

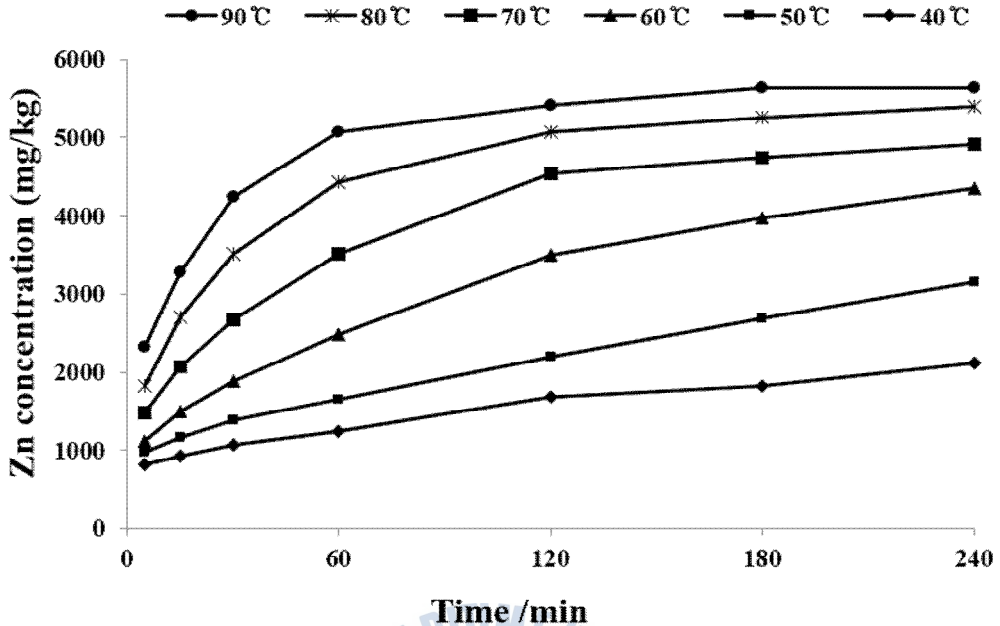


Fig. 11 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various temperatures. Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=0.5\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)

Fig. 12는 1M  $\text{FeCl}_3$ 를 산화제로 사용한 경우의 온도 별 아연의 침출거동을 나타낸 것이다. 마찬가지로 0.25M, 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 를 이용한 실험과 유사하게 60분 까지 침출율이 크게 증가하였으며 그 이후로는 증가폭이 미미하였다. 각 온도 에서 침출율은 40-90°C 에서 각각 40.6%, 70.9%, 86.3%, 89.7%, 98.1%, 99.5%로서 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 의 침출율보다 미미하게 증가 또는 감소하는 결과를 나타내어 0.5M 이상으로 침출제 농도를 높이는 것은 침출효율이 크게 향상되지 않을 것이라 판단된다. 잔사 내 아연의 농도는 3272mg/kg, 1520mg/kg, 748mg/kg, 547mg/kg, 105mg/kg, 26mg/kg로 나타났다. 80°C 침출조건에서 발생한 잔사 내 아연의 농도는 105mg/kg, 90°C의 경우는 26mg/kg으로써 토양오염우려기준 및 해양배출 처리기준의 아연의 가장 엄격한 기준인 300mg/kg, 200mg/kg을 만족하는 것으로 나타났다.

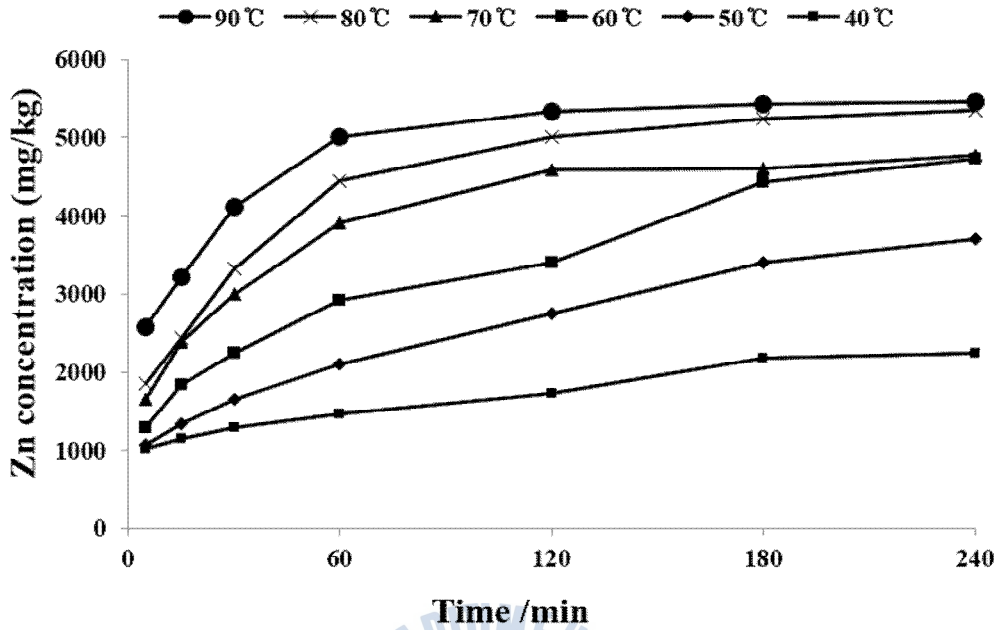
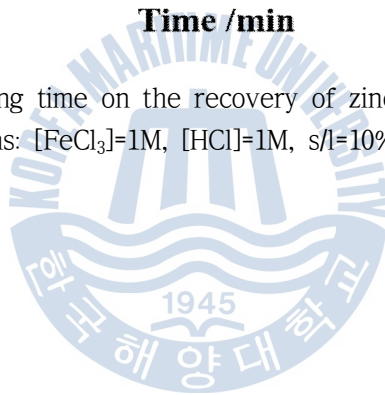


Fig. 12 Effect of leaching time on the recovery of zinc for various temperatures. Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=1\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)



## 제 4 장 속도론적 해석결과

상기의 침출데이터를 Shrinking core model을 이용하여 속도론적 해석을 수행하였다. 실험 조건은 0.25M ~ 1M FeCl<sub>3</sub>, 교반속도 400rpm, 광액비 10%이다. 침출온도 70°C 이상에서 60분 이상 침출 시 침출율의 변화가 미미하였기 때문에 60분까지의 침출율을 이용하여 결정계수를 계산하였다.

### 4.1 Shrinking core model (Film diffusion controlled)

Fig. 13은 0.25M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C에서 각각 0.6634, 0.8002, 0.8796, 0.8253, 0.8282, 0.7817이다. 보통 결정계수가 0.97이상이면 해당 모델의 적용이 적합하다고 볼 수 있는데 각 온도 별 결정계수가 0.97에 크게 못 미치는 것으로 확인되었고 당 모델의 적용은 적합하지 않다고 판단된다. 특히 온도 40°C와 90°C에서 결정계수가 크게 낮은 것을 볼 수 있다. 40°C의 경우는 0분에서 5분까지 침출율이 약 14%증가했지만 5분부터 60분까지는 침출율이 약 6% 정도밖에 증가하지 못했기 때문에 선형의 추세선을 작성함에 있어 결정계수가 낮은 것으로 확인된다. 반면 90°C의 경우는 5분대에서 침출율이 약 33%로 크게 증가하였지만 60분까지 약 30% 정도 증가되었기 때문에 초기 침출율의 영향을 받아 결정계수가 크게 낮은 것으로 판단된다.



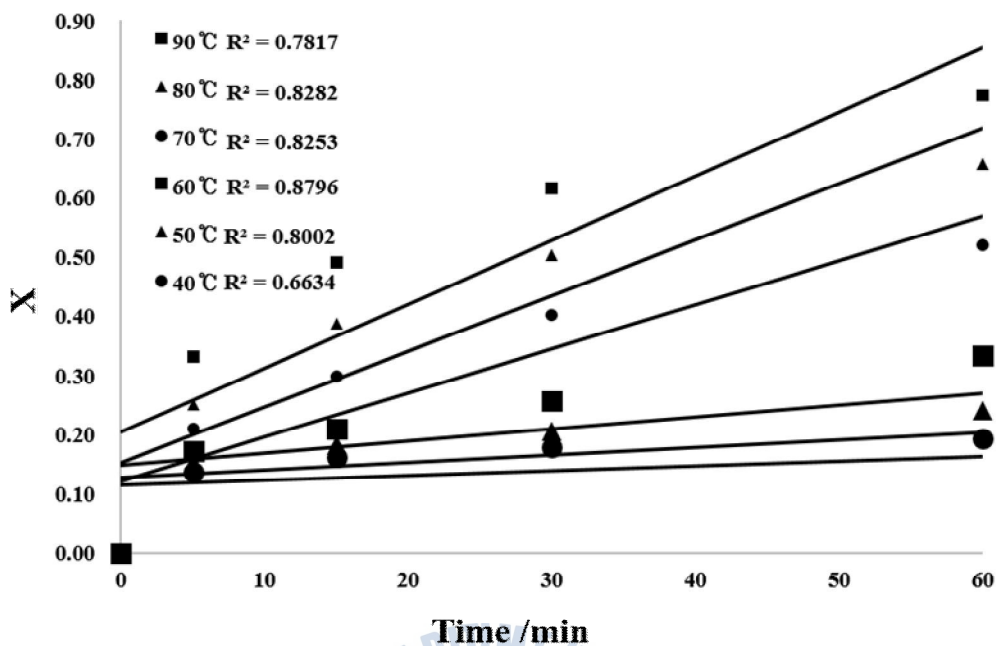


Fig. 13 Plot of X vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=0.25\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)

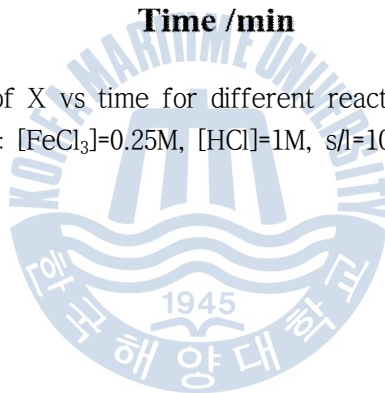


Fig. 14는 0.5M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.8030, 0.8792, 0.8706, 0.8152, 0.8020, 0.7523로 나타나 현 조건에서 모델을 적용하는 것은 적합하지 않다. 상기 0.25M FeCl<sub>3</sub>에 비해 40℃에서는 결정계수가 증가하고 90℃에서는 감소하는 결과를 나타냈다. 40℃에서 증가한 이유는 침출제 농도가 증가함에 따라 5분에서 60분사이의 침출율이 증가하여 결정계수가 상승된 것이라 판단된다. 여전히 90℃에서는 결정계수가 낮음을 확인할 수 있으며, 이유는 0.25M FeCl<sub>3</sub>와 같다고 판단된다.

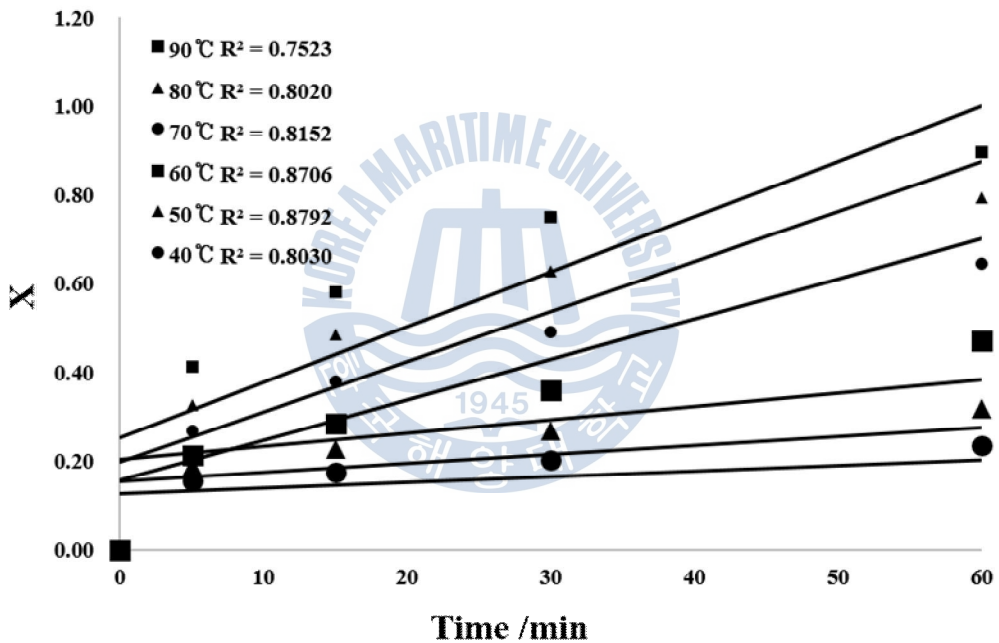


Fig. 14 Plot of X vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=0.5M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

Fig. 15는 1M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 결정계수는 각각 0.7364, 0.8743, 0.8484, 0.8031, 0.8347, 0.7284로 0.25M, 0.5M FeCl<sub>3</sub>와 유사하게 나타나 당 모델

을 적용하는 것은 적합하지 않다고 판단된다. 0.5M FeCl<sub>3</sub>와 비교하여 온도 40℃에서 다시 결정계수가 낮아졌는데 이는 5분대의 침출율이 약 19%로 이전의 결과에 비해 증가하였지만 60분까지의 침출증가율이 8%로 같으며 그래프에는 표시되어있지 않으나 240분에서 침출율이 40.6%로 0.5M FeCl<sub>3</sub>의 40.3%과 비교하여 미미하게 증가하였기 때문에 추세선의 결정계수가 감소된 것으로 파악된다. 90℃의 경우 0.25M, 0.5M FeCl<sub>3</sub>와 비교하여 더 낮은 결과를 나타냈는데, 이는 앞서 0.25M FeCl<sub>3</sub>와 유사한 이유로서, 침출제 농도의 증가에 따라 초기 5분대 침출율이 증가하게 되면서 0분일 때의 침출율 0과 점점 차이가 나게 되어 결정계수가 감소된 것으로 판단된다.

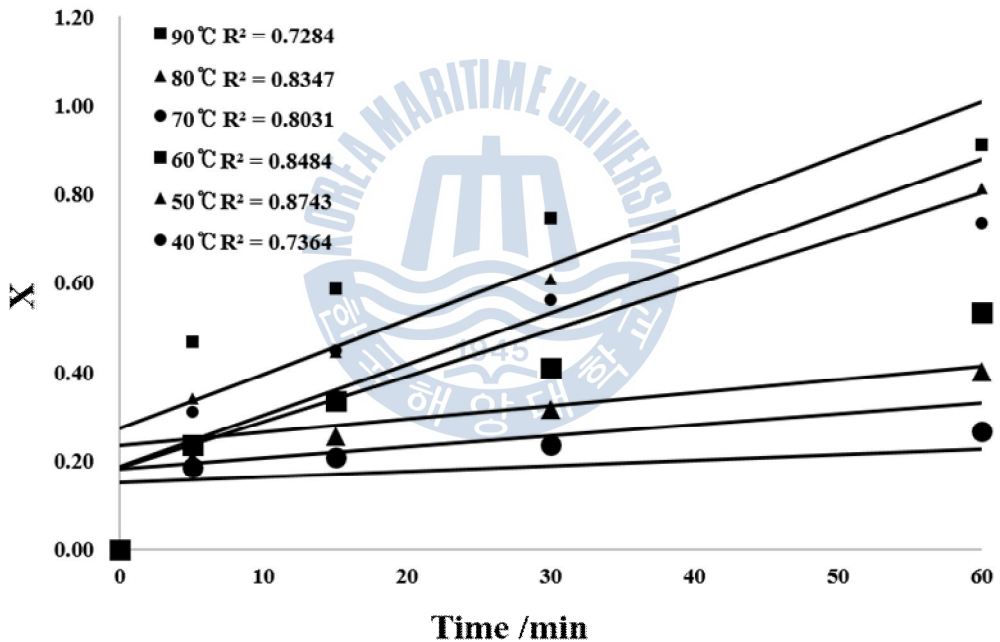
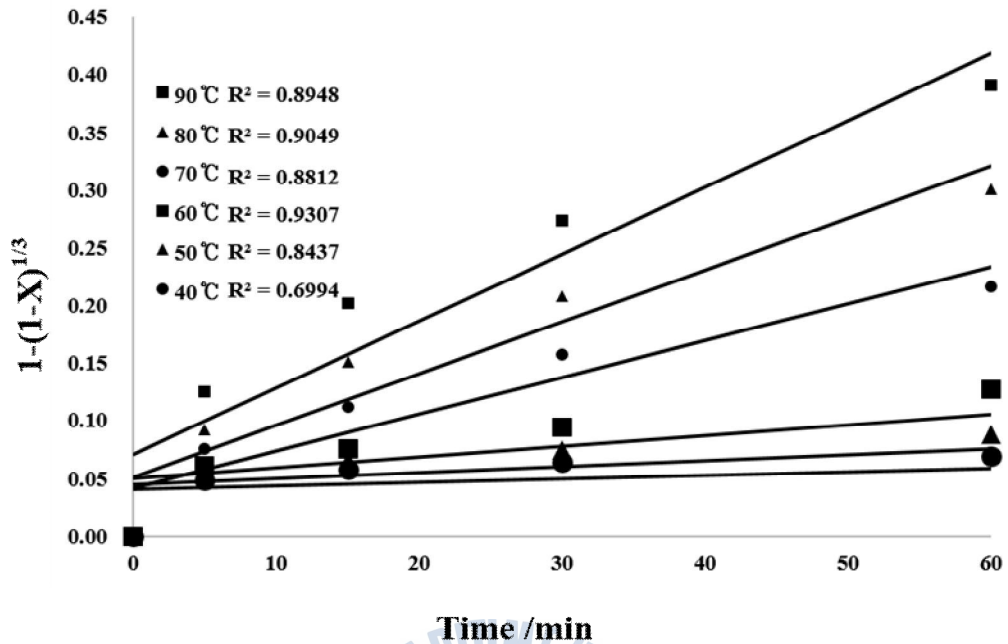


Fig. 15 Plot of X vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=1M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

## 4.2 Shrinking core model (Reaction controlled)

다음은 침출과정 중 율속단계가 침출제가 미반응된 고체와의 반응인 reaction controlled에 대한 결정계수를 구한 결과이다. Fig. 16은 0.25M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C에서 각각 0.6994, 0.8437, 0.9307, 0.8812, 0.9049, 0.8948로서 1에 근접하지 않고 낮은 것을 확인할 수 있다. 특히 40°C에서는 결정계수가 0.6994까지 떨어짐을 확인하였는데, 15분, 30분 그리고 60분에서 침출율이 다른 실험조건에서의 침출율보다 낮게 나왔기 때문에 결정계수를 작성함에 있어 1에 크게 벗어난 것으로 판단된다. 50°C에서는 침출율이 40°C의 결과보다 높게 나왔으나 여전히 15분, 30분, 60분에서 낮게 나와 결정계수가 0.8437로 나타났다. 60°C 이상부터는 침출율이 상대적으로 높게 나와 결정계수가 0.90 내외로 나타나는 것으로 판단된다. 따라서 해당 모델을 이용하여 0.25M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출거동을 설명하는 것은 결정계수가 0.97미만으로 나타났기 때문에 적합하지 않다고 판단되었다.





**Fig. 16** Plot of  $1-(1-x)^{1/3}$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=0.25\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)

Fig. 17는 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 을 이용한 침출 후 작성된 데이터이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C에서 각각 0.8452, 0.9318, 0.9538, 0.8941, 0.9145, 0.9142로서 0.25M  $\text{FeCl}_3$ 와 마찬가지로 각 온도별 결정계수가 0.97미만으로 1에 근접하지 않았으나 0.25M  $\text{FeCl}_3$ 의 결정계수보다는 다소 높게 나왔다. 또한 40°C에서는 결정계수가 다른 실험조건보다 낮게 측정되었는데 이는 앞서 0.25M  $\text{FeCl}_3$ 와 마찬가지로 15분, 30분, 60분에서의 침출율이 각각 17%, 20%, 23%로 타 온도실험결과에 비해 낮은 반면 5분에서 침출율이 약 15%로 많이 침출되었고 0분일 때 침출율이 0이므로 결정계수를 작성하게 되면 1에 크게 벗어나는 것으로 판단된다. 50°C 이상일 때는 15분, 30분, 60분에서의 침출율이 상대적으로 증가하면서 결정계수가 더 높아진 것으로 판단된다.

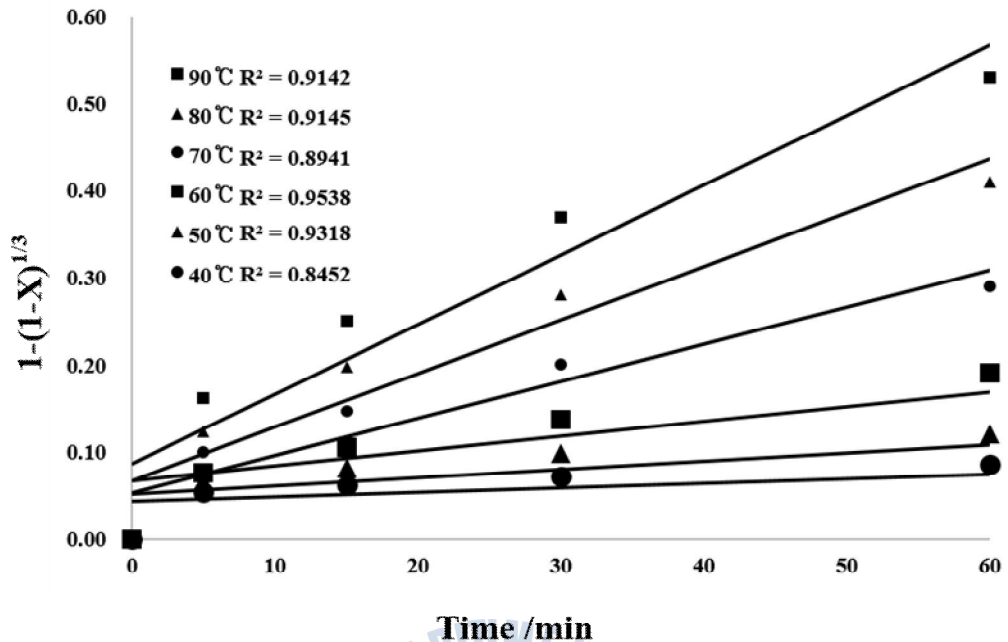


Fig. 17 Plot of  $1-(1-x)^{1/3}$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=0.5\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)

Fig. 18은 1M  $\text{FeCl}_3$  의 경우에 결정계수를 나타낸 그래프이다. 0.25M, 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 와 유사한 결과가 나타났으며 마찬가지로 40°C 에서 결정계수가 다른 조건에 비해 상대적으로 낮은 것이 확인되었다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C 에서 각각 0.7866, 0.9407, 0.9468, 0.9030, 0.9412, 0.9107로 결정계수가 0.97미만으로 나타났다. 40°C 에서의 결정계수가 0.25M, 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 에서의 온도 40°C 데이터와 같은 이유로 인해 상대적으로 낮으며, 50°C 이상부터는 15분, 30분, 60분에서의 침출율이 증가하면서 결정계수가 상승된 것으로 판단된다.

0.25M, 0.5M, 1M  $\text{FeCl}_3$ 에서 reaction controlled가 율속단계인지 알아본 결과, 모든 온도구간의 결정계수가 0.97미만으로 당 모델의 적용이 적합하지 않다고 판단되었다.

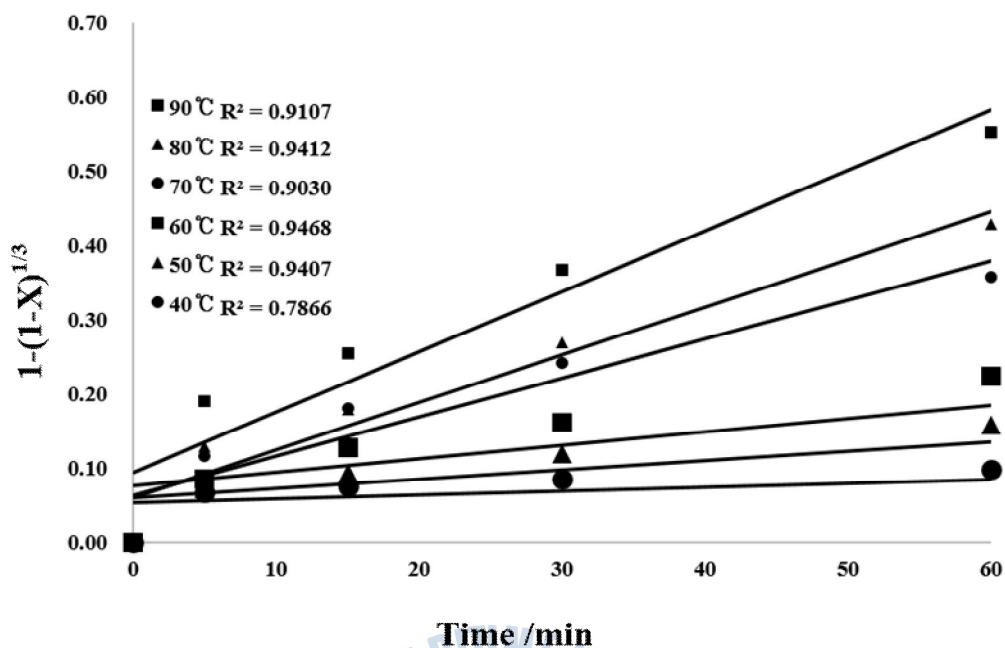
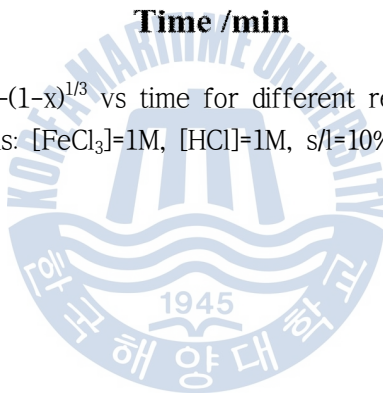


Fig. 18 Plot of  $1-(1-x)^{1/3}$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=1\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)



### 4.3 Shrinking core model (Ash Diffusion Controlled)

본 실험결과는 침출제가 입자 주변에 생성된 재(Ash)를 통과할 때의 단계가 율속단계일 경우의 적합성을 확인하는 과정이다. Fig. 19은 0.25M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.9329, 0.9854, 0.9936, 0.9959, 0.9986, 0.9955로서 Shrinking core model (Film diffusion controlled, Reaction controlled)의 경우보다 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 40℃에서 결정계수가 낮은 이유는 침출시작 시 침출율은 0%이며 침출시간 5분대에서 약 14%의 침출율이 나온 반면, 15분, 30분, 60분까지 침출율이 약 6%로 증가폭이 낮기 때문이라 생각된다. 50℃ 이상부터는 온도증가에 따라 침출율이 크게 증가하였기 때문에 결정계수 역시 1에 가까워진 것이라 생각된다. 40℃를 제외하고는 모든 온도구간에서 결정계수가 0.97이상으로 나와 당 모델의 적용은 적합하다고 판단된다.

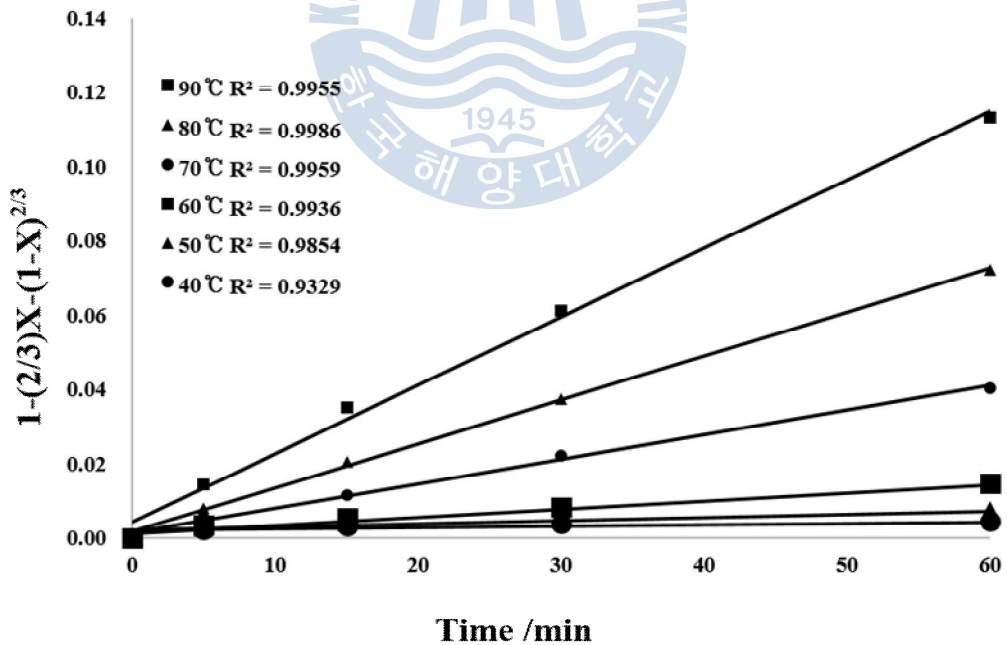


Fig. 19 Plot of  $1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=0.25M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)



Fig. 20은 0.5M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.9810, 0.9870, 0.9978, 0.9973, 0.9985, 0.9946 으로서 0.25M FeCl<sub>3</sub>의 경우보다 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 40℃에서 결정계수가 낮은 이유는 침출시작시 침출율은 0%이며 침출시간 5분대에서 약 14%의 침출율이 나온 반면, 15분, 30분, 60분까지 침출율이 약 6%로 증가폭이 낮기 때문이라 생각된다. 50℃ 이상부터는 온도증가에 따라 침출율이 크게 증가하였기 때문에 결정계수 역시 1에 가까워진 것이라 생각된다. 40℃를 제외하고는 모든 온도구간에서 결정계수가 0.97이상으로 나와 당 모델의 적용은 적합하다고 판단된다.

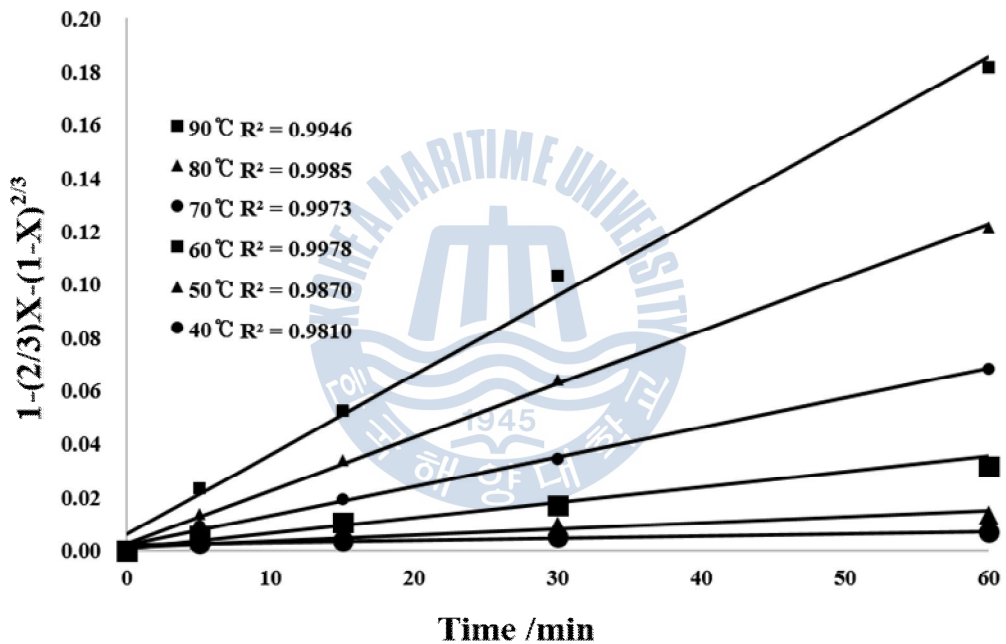


Fig. 20 Plot of  $1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=0.5M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

Fig. 21은 1M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.9528, 0.9955, 0.9830, 0.9971, 0.9939, 0.9942 으로서 40℃에서의 결정계수값을 제외하고는 0.5M FeCl<sub>3</sub>의 결과와 유사한 값을 나타내었다. Shrinking core model (Diffusion\_Controlled)의 적합성을 판단한 결과, 0.25M, 1M FeCl<sub>3</sub>의 침출온도 40℃를 제외하고는 모든 침출농도 및 온도구간에서 결정계수가 0.97이상으로 나와 당 모델의 적용은 적합하다고 판단된다.

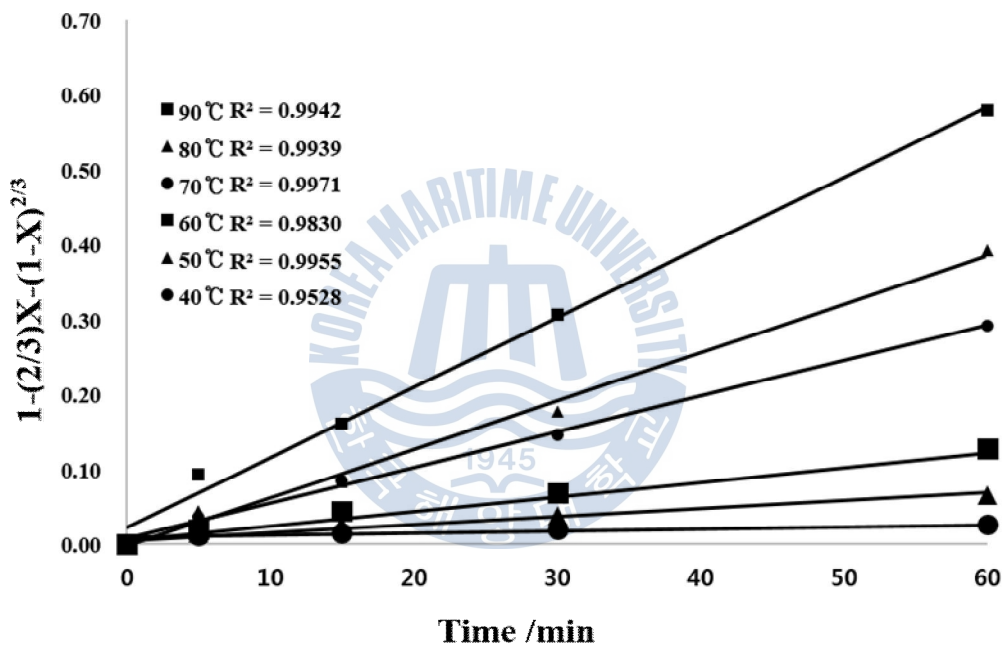


Fig. 21 Plot of  $1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=1M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

#### 4.4 Dickinson and Heal model

Dickinson and Heal model은 Shrinking core model의 reaction 및 diffusion control을 합친 모델로서 두 침출거동을 확인할 수 있다. Fig. 22는 0.25M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.9493, 0.9909, 0.9754, 0.9984, 0.9906, 0.9860으로서 40℃에서의 결정계수를 제외하고는 0.97이상으로 나타났다.

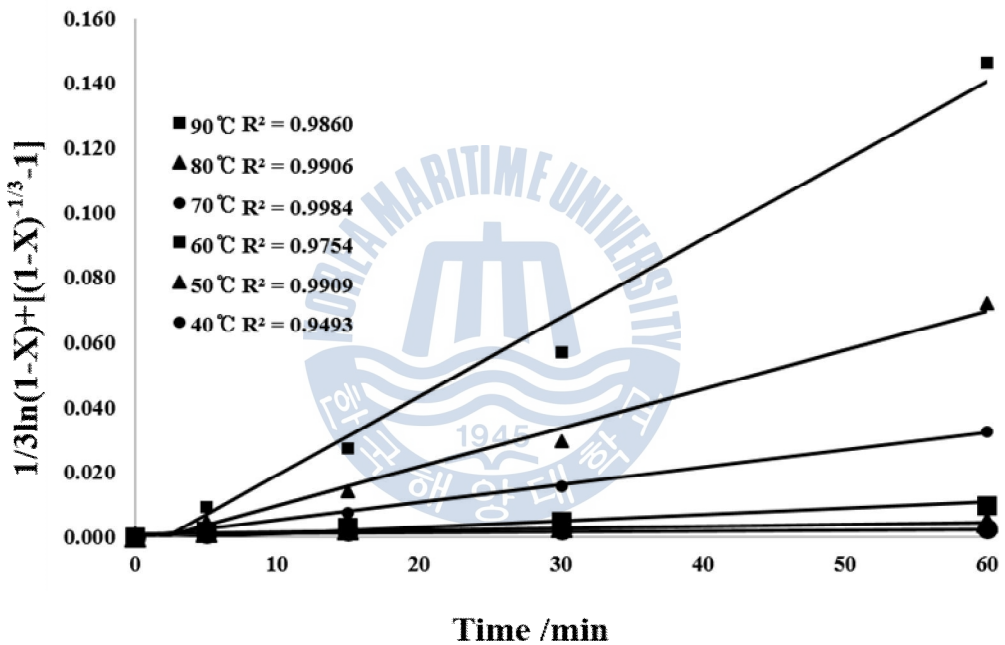


Fig. 22 Plot of  $\frac{1}{3}\ln(1-x)+[(1-x)^{-1/3}-1]$  vs time for different reaction temperature  
Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=0.25M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

Fig. 23은 0.5M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.9846, 0.9600, 0.9714, 0.9886, 0.9786, 0.9665 으로서 40℃ 각 실험조건에서 결정계수가 0.97 내외로 나타났다. 0.25M FeCl<sub>3</sub>의 경우보다 결정계수가 약간 감소됨을 확인되었다.

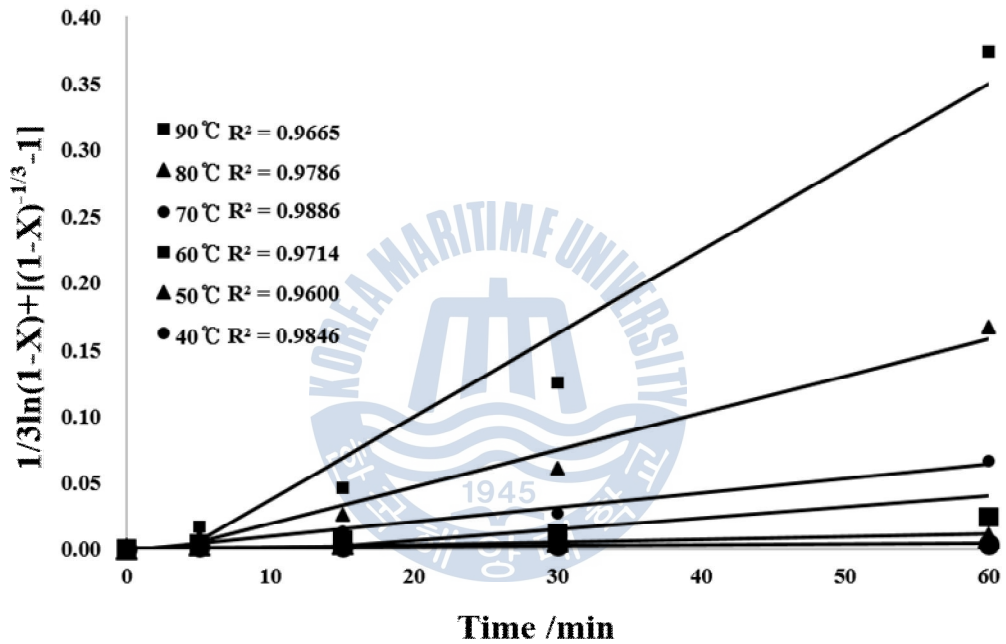


Fig. 23 Plot of  $\frac{1}{3}\ln(1-x)+[(1-x)^{-1/3}-1]$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=0.5M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

Fig. 24는 1M FeCl<sub>3</sub>을 이용한 침출데이터를 바탕으로 만들어진 그래프이다. 각 온도별로 결정계수는 온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 0.9623, 0.9766, 0.9355, 0.9791, 0.9463, 0.9450 으로서 40℃ 각 실험조건에서 결정계수가 0.97 내외로 나타났다. 0.25M FeCl<sub>3</sub>의 결정계수보다 낮은 값이 확인되었다. 각 침출제 농도와 온도의 변화에 따른 결정계수의 변화는 0.25M에서 1M FeCl<sub>3</sub>로 침출제 농도가 증가할 시, 60℃-90℃ 일 때의 결정계수는 점점 감소하는 경향을 보였으며 40℃-50℃에서는 결정계수가 증가하다가 감소하는 경향이 나타났다.

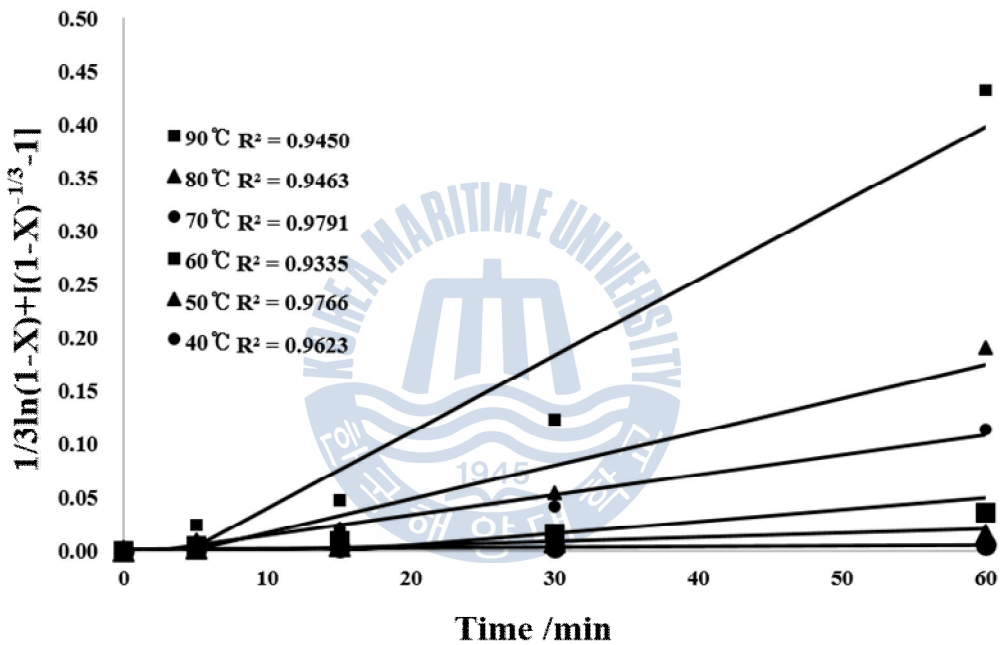


Fig. 24 Plot of  $1/3 \ln(1-x) + [(1-x)^{-1/3} - 1]$  vs time for different reaction temperature  
 Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=1M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)

세 모델의 적합성을 판단하기 위해 결정계수를 구하여 확인해본 바, Shrinking core model(Reaction controlled)의 경우에는 모든 실험조건에서 결정계수가 0.97미만으로 당 모델을 적용하는 것은 적합하지 않다고 판단이 되었으며, Shrinking core model(Ash Diffusion-Controlled)은 0.25M, 1M FeCl<sub>3</sub>에서의 40℃를 제외하고는 결정계수가 0.97이상으로 해당 모델의 적용은 적합하다고 판단이 되었

다. Reaction model과 Diffusion model의 합친 형태인 Dickinson and Heal 모델의 경우 0.25M에서 1M FeCl<sub>3</sub>로 침출제 농도가 증가할수록 결정계수가 점점 감소하는 형태로 보였으며, 1M FeCl<sub>3</sub>에서는 온도 50°C와 70°C를 제외하고는 결정계수가 0.97아래로 확인되어 당 모델의 설정은 적합하지 않다고 판단이 되었다.

따라서 본 실험에서의 침출거동은 Shrinking core model(Ash Diffusion Controlled)을 따르는 것으로 판단되었고, 침출제가 생성된 황을 통과하는 단계가 율속단계로 밝혀졌다. 각 침출모델 및 온도에 따른 결정계수는 Table 10에 정리되어있다.



**Table 10** The correlation coefficients for each Fe<sup>3+</sup> concentration, temperature and models

<b>Shrinking core model (Film diffusion controlled)</b>			
<b>x</b>			
Temp. (°C)	0.25M FeCl <sub>3</sub>	0.5M FeCl <sub>3</sub>	1M FeCl <sub>3</sub>
90	0.78	0.75	0.73
80	0.83	0.80	0.83
70	0.83	0.82	0.80
60	0.88	0.87	0.84
50	0.80	0.88	0.87
40	0.66	0.80	0.74
<b>Shrinking core model (Reaction controlled)</b>			
<b>1-(1-x)<sup>1/3</sup></b>			
Temp. (°C)	0.25M FeCl <sub>3</sub>	0.5M FeCl <sub>3</sub>	1M FeCl <sub>3</sub>
90	0.89	0.91	0.91
80	0.90	0.91	0.94
70	0.88	0.89	0.90
60	0.93	0.95	0.95
50	0.84	0.93	0.94
40	0.70	0.85	0.79
<b>Shrinking core model (Ash diffusion controlled)</b>			
<b>1-(2/3)x-(1-x)<sup>2/3</sup></b>			
Temp. (°C)	0.25M FeCl <sub>3</sub>	0.5M FeCl <sub>3</sub>	1M FeCl <sub>3</sub>
90	1.00	0.99	0.99
80	1.00	1.00	0.99
70	1.00	1.00	1.00
60	0.99	1.00	0.98
50	0.99	0.99	1.00
40	0.93	0.98	0.95
<b>Dickinson and Heal model</b>			
<b>1/3ln(1-x)+[(1-x)<sup>-1/3</sup>-1]</b>			
Temp. (°C)	0.25M FeCl <sub>3</sub>	0.5M FeCl <sub>3</sub>	1M FeCl <sub>3</sub>
90	0.99	0.97	0.95
80	0.99	0.98	0.96
70	1.00	0.99	0.98
60	0.98	0.97	0.93
50	0.99	0.96	0.98
40	0.95	0.98	0.96

#### 4.5 활성화 에너지 (Activation Energy)

Shrinking core model(Ash Diffusion\_Controlled)임을 확인한 후, 해당 모델의 데이터를 이용하여 활성화 에너지를 구하는 과정을 거쳤다. Fig. 25는 0.25M FeCl<sub>3</sub>일 경우에 Arrhenius plot을 통해 작성된 그래프이며 추세선의 기울기를 통해서 활성화에너지를 구한 결과 76.9kJ/mol로 나타났다. 0.5M, 1M FeCl<sub>3</sub>의 경우에도 상기에 사용된 방법으로 활성화에너지를 구한 결과 각각 69.6kJ/mol, 64.1kJ/mol로 나타났다(Fig. 26, Fig. 27). 경향을 살펴본 바, 침출제의 농도가 증가할수록 활성화에너지가 감소하는 경향을 보였다. 침출제 농도에 따른 활성화 에너지는 Table 11에 정리되어 있다.

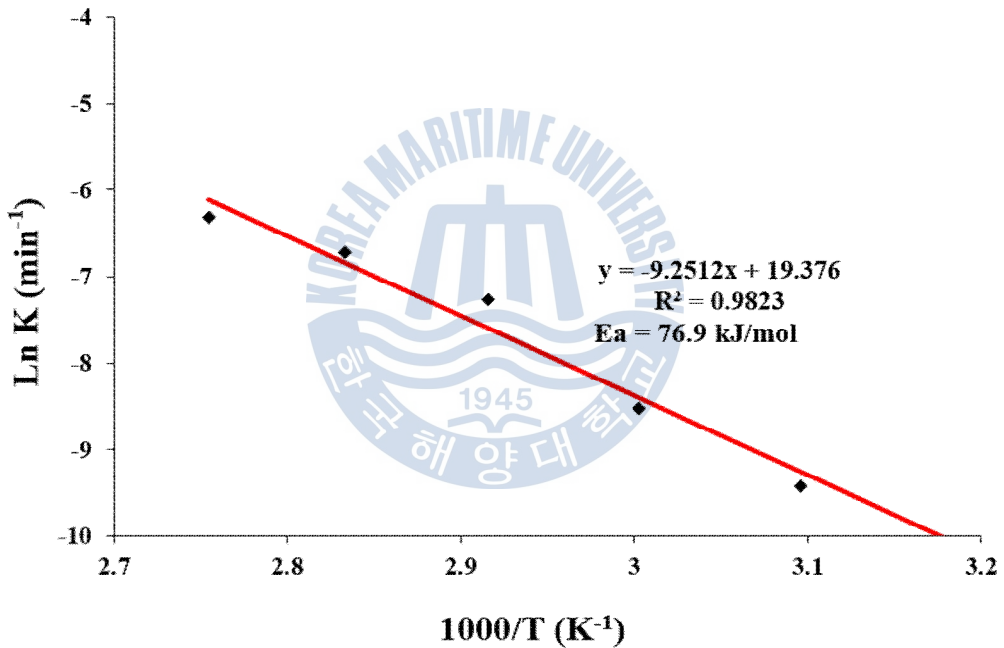


Fig. 25 Arrhenius plot of reaction rate as a function of reaction temperature  
Experimental conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=0.25M, [HCl]=1M, s/l=10%, stirring speed=400rpm)



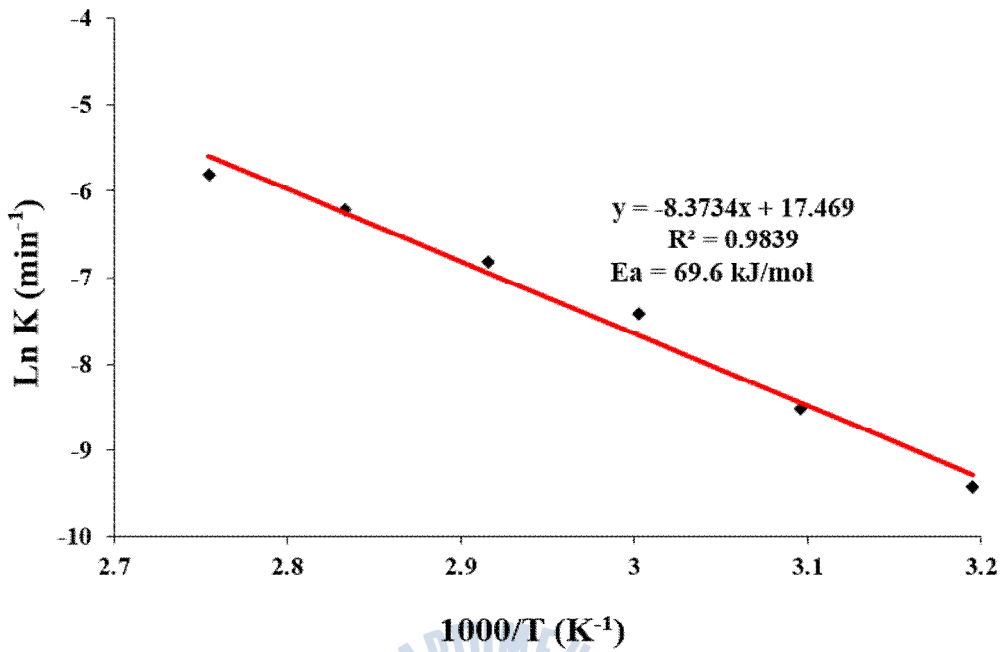
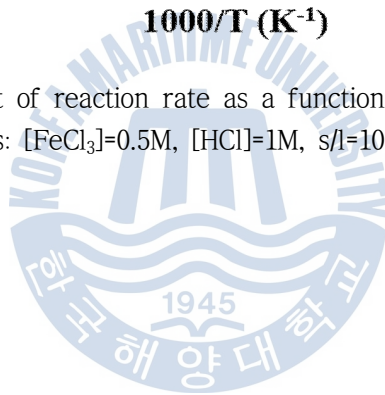


Fig. 26 Arrhenius plot of reaction rate as a function of reaction temperature  
 Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=0.5\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)



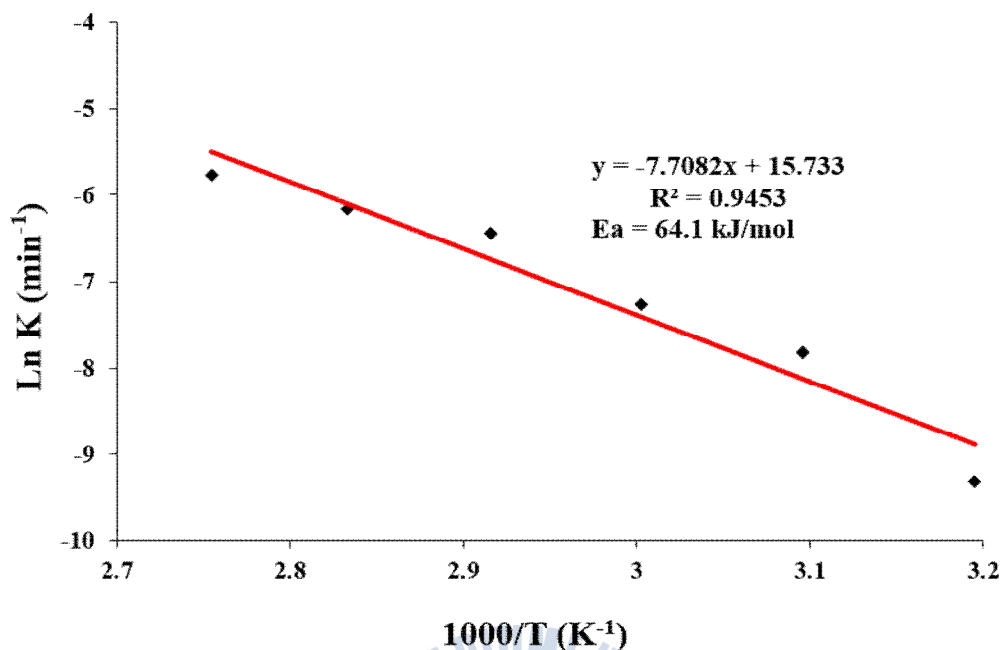


Fig. 27 Arrhenius plot of reaction rate as a function of reaction temperature. Experimental conditions:  $[\text{FeCl}_3]=1\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ ,  $s/l=10\%$ , stirring speed=400rpm)

Table 11 Activation energy value for different  $\text{Fe}^{3+}$  concentration.

$\text{Fe}^{3+}$ Concentration (mol/L)	Activation energy (kJ/mol)
0.25	76.9
0.5	69.6
1	64.1

## 제 5 장 결론

본 연구는 매우 안정된 형태인 ZnS로 오염된 준설토를 정화하기 위하여 무기산 중 하나인 염산에 산화제인  $\text{FeCl}_3$ 을 첨가하여 아연을 침출하고 침출 거동을 파악하는 것을 주목적으로 수행되었다. 무기산만을 사용하여 황화물을 침출할 경우 시약소모가 많고 침출효율 또한 낮은 문제가 있기 때문에 산화제를 투입함으로써 시약소모를 줄이고 침출효율을 높이하고자 하였다. ZnS로 오염된 오염준설토에서  $-75\mu\text{m}$ 의 입도크기를 가진 시료만을 채취하여  $\text{FeCl}_3$ 를 투입한 염산으로 침출실험을 하였다. 교반속도, 광액비, 산화제농도, 침출온도에 따른 아연의 침출농도를 파악하였다. 그리고 토양오염우려기준 및 해양배출처리기준을 만족시키는 실험조건을 찾음으로써 육상 또는 해양에서 재사용이 가능한지 파악하였다.

1. 오염준설토를 침출한 결과 교반속도와 광액비 변화에 따른 침출율의 변화는 미미하였다. 이는 침출제의 농도가 초기에 높게 설정되어 시료 내 아연이 쉽게 침출된 것이라 생각되며, 침출제의 농도를 낮춘다면 상기의 실험조건에 따른 침출거동을 파악할 수 있을 것이라 판단된다. 반면 침출제 농도, 침출온도를 높일수록 아연의 침출율이 높은 것으로 확인되었다. 특히 같은 침출제 농도에서 온도를  $10^\circ\text{C}$ 씩 증가 시 상대적으로 저온( $40\text{--}60^\circ\text{C}$ )구간에서 침출율이 크게 증가하는 것을 확인하였다.

2. 적정 침출조건은 400rpm,  $80^\circ\text{C}$ , 1M HCl에 0.5M  $\text{FeCl}_3$ 을 용해시킨 것을 사용하였을 때 침출시간 240분에서 아연의 침출율은 96.7%이며, 잔사 내 아연의 농도는 184mg/kg이다. 이는 토양오염우려기준의 1지역 기준 300mg/kg을 만족하며, 해양배출처리기준의 제 2기준 200mg/kg을 만족하였다.

3. 상기의 적정 침출조건 만족 시 토양의 재사용을 위해서는 토양의 산성화는 기본적으로 해결되어야 하는데 생석회를 투입해서 pH를 중성으로 맞추는 방안이 제안될 수 있다. 그리고 육상에서 재사용하기 위해서는 반복적 세척을 통해 Cl을 제거한 후 사용될 수 있으며, 해양에서 재사용 시에는 Fe를 제거한 후에 사용될 수 있을 것이라 판단된다.

4. 반응식에 의해 황이 생성된다는 가정 하에 아연의 침출속도를 Shrinking core model(Film diffusion controlled, Ash diffusion\_controlled, reaction\_controlled), Dickinson and Heal model에 적용한 결과, Shrinking core model(Ash diffusion\_controlled)의 결정계수가 다른 모델보다 더 1에 근접하여 해당 모델의 적용이 적합하다고 판단되며, 침출제가 생성물 중 하나인 황(Ash)을 통과하는 단계가 율속단계임을 확인하였다.

5. Shrinking core model 적용 데이터를 이용하여 Arrhenius plot을 거쳐 활성화 에너지를 구한 결과 침출제 농도별로 64-77kJ/mol로 나타났다. 그리고 침출제농도가 높을수록 활성화 에너지가 감소되는 경향을 보였다. 활성화 에너지가 30kJ/mol 이상인 경우에는 침출반응이 교반속도와 같은 물리적 요인보다는 침출제농도 또는 침출온도와 같은 화학적 요인에 더 많은 영향을 받는 것을 의미하는데 상기의 침출모델로 해석한 결과 화학적 요인에 더 영향을 받는다. 결론 1에서 온도와 침출제농도에 따른 침출율의 증대효과 역시 이를 통해 설명할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- Octave Levenspiel, 1998. *Chemical Reaction Engineering, 3<sup>rd</sup> Edition*.
- 환경부, 2007. *오염도양 정화방법 가이드라인*.
- 엄기혁, 이대인, 박달수, 김귀영, 2009. *우리나라 연안준설 및 준설토 해양투기 현황 진단*. 환경영향평가, 18(3), pp.185-293.
- 우정희, 2011. *해양오염퇴적물 처리문제 및 정화기술*. 전원과 자원, 53(4), pp.14-21.
- 국토해양부, 2009. *해양오염퇴적물 처리방안 및 기술개발[III]*. 한국해양연구원, 한양대학교.
- 이준기, 2009. *부산시 하천퇴적물의 유기 오염도 평가*. 대한환경공학회지, pp.975-982.
- 김경련, 2010. *우리나라 현존 도양정화 기술의 해양오염퇴적물 정화사업 적용 가능성 검토*. 한국해양연구원, pp.1076-1086.
- 이찬원, 전홍표, 하경애, 2008. *마산만 오염 준설토사의 생태회복*. 한국환경과학회지, 17(1), pp.29-36.
- 박소영, 2008. *해양 준설토를 이용한 인공염습지 현장시험구 조성 후 초기 환경 변화*. 한국해양환경공학회지, 11(2), pp. 63-69.
- 이성훈, 박승수, 김성민, 한요셉, 최준철, 2012. *황산용액에서 해사 티탄철석내의 티타늄 침출거동*. 한국지구시스템공학회지, 49(3), pp. 299-308.
- Min, K.O, *Impacts of Sand Mining Activity on the Marine Environment and Fishery Resources inKyeonggi Bay, Korea*, 인하대학교

- Han, K.N., Rubcumintara, T. and Fuerstenau, M.C., 1987. *Leaching behaviour of ilmenite with sulfuric acid*. Metallurgical Transactions B., 18(2). pp. 325-330.
- Sasikumar, C., Rao, D.S., Srikanth, S., Mukhopadhyay, N.K. and Mehrotra, S.P., 2007, *Dissolution studies of mechanically activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India*. Hydrometallurgy, 75(18), pp. 189-204.
- F. Habashi, 1970. *Extractive Metallurgy, Vol.2: Hydrometallurgy*, Gordon and Branch, New York.
- Peng, P., Xie, H., Lu, L., 2005. *Leaching of a sphalerite concentrate with  $H_2SO_4-HNO_3$  solutions in the presence of  $C_2Cl_4$* . Hydrometallurgy 80, pp. 265-271.
- C.Y. Cheng, C.J. Clarkson, E.V. Manlaping. *The AusIMM Proceedings 2*, (1994) 57.
- S.M.C. Santos, R.M. Machado, M.J.N. Correia, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, J.M.R. Carvalho, 2010. *Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate*. Minerals Engineering 23, pp.606-615.
- S. Aydogan., Aras, A., Canbazoglu, M., 2005. *Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching*. Chem. Eng. J. 114, pp. 67-72.
- R. Dehghan, M. Noaparast, M. Kolahdoozan, 2009. *Leaching and kinetic modelling of low-grade calcareous sphalerite in acidic ferric chloride solution*. Hydrometallurgy, 96, pp. 275-282
- J.E.Dutrizac, R.J.C. Macdonald. 1978. *The dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions*. Metallurgical transaction B. 9B. pp.543-551
- Peng Peng, Chuanzhi Chen, Shanmao Li, Weiping Jiang, Guohong Liu, Xin Wang. 2011. *Coupling process of sphalerite concentrate leaching in  $FeCl_3-HCl$*

- and tetrachloroethylene extracting of sulfur.* Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology. pp.1780-1783
- Mohammad Al-Harashsheh, Sam Kingman. 2007. *The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride.* Chemical Engineering and Processing 47. pp.1246-1251
- Erika Godocikova, Peter Balaz, Eva Boldizarova. *Structural and temperature sensitivity of chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide.* Hydrometallurgy 65. pp.83-93
- A.D. Souza, P.S. Pina, V.A. Leao, C.A. Silva, P.F. Siqueira. 2007. *The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate.* Hydrometallurgy 89. pp.72-81
- A. Akcil, H. Ciftci. 2002. *A study of the selective leaching of complex sulphides from the Eastern Black Sea Region, Turkey.* Mineral Engineering 15. pp.457-459.
- Kyung Ho Park, Debasish Mohapatra, B. Ramachandra Reddy. 2006. *A study on the acidified ferric chloride leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) Matte.* Separation and Purification Technology 51. pp.332-337.
- Silvia M.C. Santos, Remigio M. Machado, M. Joana N, Correia, M. Teresa A. Reis, M. Rosinda C. Ismael, Jorge M.R. Carvalho. 2010. *Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate.* Minerals Engineering 23, pp.606-615.

## 감사의 글

2년이란 긴 시간 끝에 드디어 석사졸업을 하게 되었습니다. 그동안 많은 것을 배우고 앞으로 제가 나아갈 방향에 대해 생각해보는 좋은 시간이었습니다. 향후 사회에 진출함에 있어 제가 배운 경험을 잊지 않겠습니다. 석사과정을 하는 동안 도와주신 많은 분들께 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

유경근 교수님, 4년 동안 제게 많은 가르침을 주셔서 감사합니다. 학사 3학년 부터 실험실에 들어와서 다양한 수업을 듣고 실험을 진행하면서 많은 전공지식을 습득할 수 있었습니다. 특히 밤에 배가 많이 고파데 먹을 것을 많이 사주셔서 감사합니다. 덕분에 더 힘내서 실험할 수 있었습니다. 그리고 논문심사를 맡아주시고 논문과 관련된 조언을 해주신 신성렬 교수님과 윤지호 교수님 감사합니다. 그리고 장원일 교수님, 임종세 교수님, 정우근 교수님 학부 및 대학원 강의를 통해 많은 것을 배웠습니다. 감사합니다.

우리 자원처리공학연구실 여러분들 4년 간 지내면서 정말 재미있었고 많은 것을 배울 수 있었습니다. 뜬금없는 이야기를 많이 했지만 재미있었던 광석행님, 물어보면 열과 성의를 다해 설명해주시고, 진로고민을 상담해준 홍기행님, 처음에는 무서웠지만 지금도 무서운 경배행님, 술 많이 얻어먹어서 좋았습니다. 그리고 잠깐 동안 실험실에 있다가 광물자원공사에 가버린 용훈행님……. 덕분에 혼자서 힘들었습니다. 마지막으로 같이 술 진짜 많이 먹고 놀았던 이준섭 주임까지.. 다들 감사합니다. 종걸행님, 실험실에서 남몰래 상담 많이 했었는데 잘 알려주셔서 감사합니다. 앞으로 실험실 사람들 잘 이끌어 주세요. 박일환이와 고병헌 학생(박건, 고건)은 저 맞춰주느라 고생 많았습니다. 그리고 학기 초에 술 많이 먹다가 점점 뜸해져서 미안합니다. 이해해줄거라 믿습니다. 상희, 혜진, 경혜 모두들 제 농담을 리액션 크게 받아주고 웃어줘서 감사합니다. 농담



이 즐거웠습니다. 그리고 연구보조학생들 실험보조 많이 해줘서 감사합니다. 고생 많았습니다. 마지막으로 자원처리공학연구실 내 학생 여러분들의 성공을 기원합니다. 그리고 암석역학실험실, 친환경에너지공학연구실, 석유공학실험실, 물리탐사실험실 모두들 감사합니다

그리고 27년 동안 저를 뒷바라지 해주신 부모님 감사합니다. 그동안 속 많이 썩었지만 앞으로는 효도하는 아들 되겠습니다. 그리고 내 동생 헤인이, 애견샵 일하기 힘들겠지만 긍정적으로 생각하고 열심히 해줘서 고생 많습니다. 믿음직한 오빠가 되도록 노력하겠습니다. 감사합니다.

