

Ni₃S₂로부터 Fe³⁺에 의한 Ni²⁺의 침출반응

이학성 · 김영태 · 김홍경*

울산대학교 화학공학과

*한국비료(주) 기술연구소

(1990년 2월 2일 접수, 1990년 9월 15일 채택)

Leaching of Nickel Ion from Heazlewoodite by Ferric Ion

Hak-Sung Lee, Young-Tae Kim and Hong-kyung Kim*

Dept. of Chem. Eng., University of Ulsan

*R & D Center, Korea Fertilizer Co., Ltd.

(Received 2 February 1990; accepted 15 September 1990)

요 약

니켈 matte를 전처리하여 얻은 heazlewoodite로부터 니켈을 침출시킬 때, 온도 및 산화제의 농도가 니켈의 침출속도에 미치는 영향을 조사하고, 침출 메커니즘에 대한 최적 모델을 선정하여 그와 관련된 kinetic parameter들을 계산하였다.

입경이 100-160 μm인 heazlewoodite의 일정량을 압착시켜 pellet 형으로 만들어 실험하였으며, 산화제로서는 FeCl₃, FeCl₂ 및 HCl의 혼합용액을 사용하였다. 온도가 높을수록 니켈의 침출속도는 빨랐으나, 활성화 에너지는 8 kcal/mol 수준으로 온도 의존성이 낮았으며, 교반속도와 H⁺ 이온 및 Fe²⁺ 이온의 농도는 니켈의 침출반응과 무관하였고, Fe³⁺ 이온은 초기속도에만 영향을 주었다. 또한 니켈 침출의 율속단계는 반응 중간체인 NiS 층내에서 니켈의 확산속도인 것으로 판단되었다.

Abstract— In leaching of heazlewoodite obtained by pretreatment of nickel matte, the effects of temperature and oxidant concentration on leaching rate of nickel were investigated and kinetic parameters for selected optimum model of leaching mechanism were calculated.

Fixed amount of heazlewoodite, contained 100-160 μm of particle diameter, was compressed to pellet shape and leached in a mixture of FeCl₃, FeCl₂ and HCl as oxidant. The leaching rate was faster at higher temperature but activation energy for initial reaction was as low as 8 kcal/mol, which indicates its low dependence on temperature. Stirring speed and ionic concentration of H⁺ and Fe²⁺ had no significant effects on the rate and that of Fe³⁺ had effect on initial rate only. The rate controlling step for nickel dissolution was judged to be the diffusion of nickel through the layer of NiS, reaction intermediate.

1. 서 론

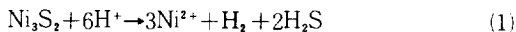
니켈은 부식에 대한 저항이 큰 금속으로서, 여러 가지 합금제조에 사용되고 있으며, (Ni, Fe)₉S₈(pentlandite), Ni₃S₂(heazlewoodite), NiS(millerite) 등의 광

물로부터 침출에 의해서 얻어진다[1]. 이러한 침출공정은 크게 두 가지 방법으로 나누어지는데, 첫째는 염산, 황산, 질산 등의 산용액으로부터 침출하는 공정, 둘째는 산용액에 FeCl₃를 추가하여 유효광물만을 선택적으로 침출하는 공정으로 분류된다[2].

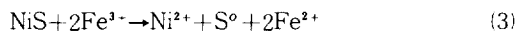
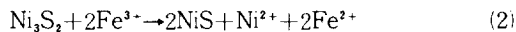
산용액으로부터 침출하는 공정은 현재 공업적으로 가장 널리 사용되고 있으며, 여러 가지 제조공정들이 개발되어 있지만[3, 4], H₂S 기체의 발생으로 인한 공해문제 및 이의 처리비용과 H⁺ 이온의 많은 소모때문에 점차 FeCl₃ 용액을 이용하는 침출공정으로 전환되어 가고 있는 실정이다. 이 공정은 니켈의 침출반응시 Fe³⁺이 Fe²⁺ 이온으로 환원되며, 니켈의 회수공정, 즉 전기분해과정에서 발생하는 염소기체를 반응용액에 주입하여 환원된 Fe²⁺ 이온을 Fe³⁺ 이온으로 산화시키므로써 반응용액(reagent)의 소모가 없고 불순물이 없는 유리된 황을 얻을 수 있으므로 경제적이다[5].

전세계적으로 다수의 공장들이 Fe³⁺ 이온을 이용한 니켈의 침출공정으로 전환되고 있으며, 반응메카니즘, 최적반응조건 등의 자료가 요구되고 있는 실정이지만, 발표된 연구논문은 아주 적은 편이다. Matyskin과 Kashpurova[6]는 FeCl₃ 용액에서 (Ni, Cu, Fe) S의 용해속도론에 대한 연구, Ghali 등[7, 8]은 FeCl₃ 용액에서 Ni₃S₂의 전기화학적 용해에 대한 연구, Corrans와 Scholtz[9]는 FeSO₄ 용액에서 (Ni, Fe)₉S₈의 용해속도론에 대한 연구를 하였다.

Heazlewoodite(Ni₃S₂)로부터 염산 용액에서 Ni²⁺를 회수하는 반응은 다음과 같다.



그리고 이 염산용액에 FeCl₃와 FeCl₂의 혼합물을 추가하면 다음과 같이 Fe³⁺만이 반응에 참여하며, Ni²⁺만이 혼합용액 속으로 침출된다[5, 7, 10].



이러한 반응은 비가역적이며, 반응식 (3)에서 황은 고체입자의 표면에 축적되고, 중간체로서 millerite(NiS)의 생성은 당연한 것으로 받아들여지고 있다. 산용액에 고체 혹은 수용액의 FeCl₃가 추가되면, H⁺ 이온은 반응에 거의 참여하지 않으며[3, 5, 7, 10], 생성된 황과 반응하여 H₂S가 발생하는 것은 PH=3 이하, -350-300 mV의 산화-환원 전위에서만 가능하다[11].

본 연구에서는 FeCl₃, FeCl₂ 및 HCl의 혼합용액에서 heazlewoodite로부터 니켈 이온의 침출속도에 영향을 미치는 인자, 즉 반응온도, Fe³⁺ 및 Fe²⁺의 농도, H⁻의 농도, 교반속도, 고체표면에 침적된 황층 등이 침출속도에 미치는 영향과 반응메카니즘을 조사하였으며, 이 결과로부터 적절한 침출모델을 선정하고, 실험결과와 비교 분석하여 이 모델과 관련된 매개변수들을 계산하였다. 또한 초기 순간의 침출속도를 측정하여 heazle-

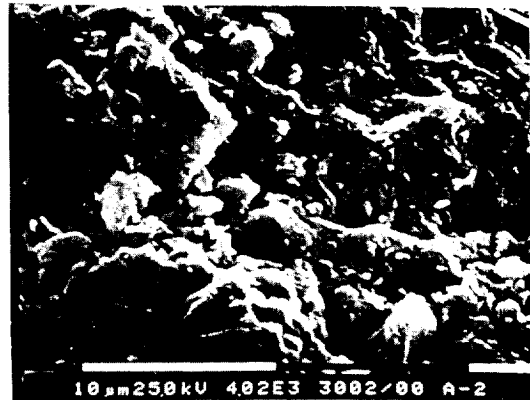


Fig. 1. Picture of Ni₃S₂ surface by scanning electron microscope (×4020).

woodite의 침출반응에 대한 활성화 에너지를 계산하였다.

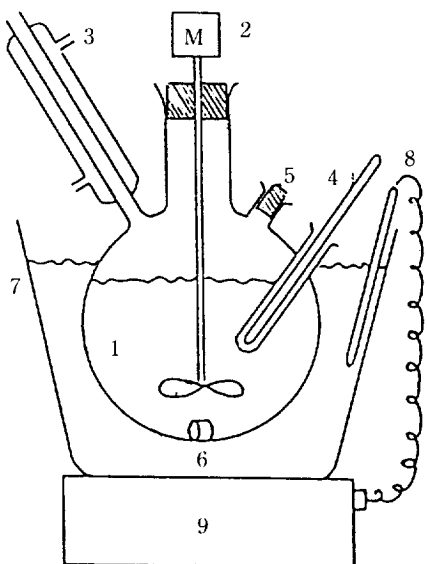
2. 실험

2-1. 시료 및 시료분석

본 실험에 사용된 시료는 New Caledonia에서 생산되는 니켈광석을 전처리하여 얻은 니켈 matte로부터 간단한 정제과정을 거쳐서 heazlewoodite를 제조한 후, 표면적을 일정하게 하기 위해서 100-160 μm 범위의 직경을 가지는 Ni₃S₂ 63 mg을 취하여 펠릿 압착기로 1000 psig 정도 압착시켜 직경 3.6 mm, 두께 1.2 mm인 펠릿 형태로 조립하였으며, SEM(scanning electron microscope)으로 촬영한 시료의 표면은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 입자 및 펠릿의 표면은 굴곡이 심하고 수많은 기공이 분포되어 있으므로 실 표면적은 겉보기 면적보다 훨씬 클 것으로 예상된다. 따라서 Quantachrome사의 Autosorb-1 분석기를 사용하여 표준 BET 다중점 분석법으로 질소 배기온도 150 °C에서 펠릿의 기공을 분석한 결과 실 표면적(1.02 cm²)은 겉보기 면적(0.1022 cm²)의 약 10배였다. 그리고 X선 회절에 의한 고체 분석으로부터 본 시료는 heazlewoodite 상(phase)만이 나타났으며, 화학적 분석 및 EPMA(electron probe micro analysis) 분석에 의한 원소의 조성은 Table 1과 같다. 화학적 분석은 시료를 왕수에 용해시킨 후, Ni, Co 및 Fe의 분석은 Varian AA 275의 원자흡광 분석기를 사용하였으며, 황의 함량 분석은 Fisher Scientific Co.의 Model 475 Sulfur Analyser를 사용하였다. 또한 EPMA는 Philips SEM 515를 사용하였다.

Table 1. Elemental composition of heazlewoodite (wt%)

Element	Ni	Fe	Co	S
Theoretical	73.3			26.7
Chemical analysis	71.5	0.5	2.1	25.9
EPMA	71.1	0.9	2.2	25.8

**Fig. 2. Experimental apparatus.**

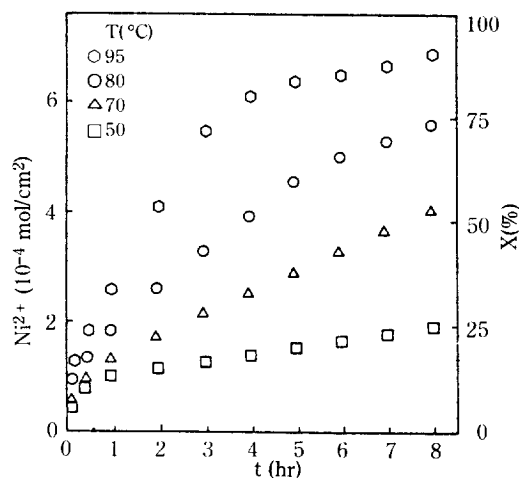
1. Flask reactor
2. Motor driven agitator
3. Condenser
4. Mercury thermometer
5. Sampling nozzle
6. Ni₃S₂ pellet
7. Silicone oil bath
8. Contact thermometer
9. electric heater with temperature controller

2-2. 실험장치 및 방법

침출에 대한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 파이렉스로 만들어진 1리터 용량의 구형유리 플라스크로써, 반응 중에 증발하는 증기의 응축을 위한 냉각기, 시료의 공급 및 채취, 질소 기체의 공급 및 온도측정을 할 수 있고, 외부와는 밀폐되었다. 실리콘 오일 항온조의 온도를 조절하여 대략적인 온도 조절을 하고, 상부에 적외선 램프를 설치하여 이것의 자동 on-off에 의해 정확한 온도 유지를 시도하였다. 교반은 테플론으로 만들어진 교반날개를 사용하여 회전속도를 50-500 rpm 정도로 조절할 수 있도록 하였으며, 반응 중에 발생하는 증기는 냉각기에서 응축되어 다시 반응기 내부로 환류되었다. Ni₃S₂로 조립된 펠릿은 상부의 원면을 제외하고 나머지 면은 테플론 테이프로 감싼 뒤 밀면에서 실로 묶었다. 또한 시료의 무게는 1 리터의

Table 2. Experimental range of variables

Variables	Range
Temperature (°C)	50-95
Fe concentration (mol/l)	0.0-0.4
Acid concentration (N)	0.1-3.0
Oxidation-reduction potential (mV)	410-930
Rotational speed (rpm)	50-500

**Fig. 3. Effect of reaction temperature on the conversion ($Fe^{3+} = Fe^{2+} = 0.1 \text{ mol/l}$, $H^+ = 0.5 \text{ N}$).**

반응용액에 대해 약 63 mg이었는데, 이는 반응이 진행함에 따라 H⁻ 및 Fe³⁺ 이온의 감소를 무시할 수 있고, 니켈의 분석을 용이하게 하기 위해서였다. 반응 중에 분석을 위해 채취한 시료는 각각 5 ml/로써 반응 용액에 비해 무시할 만한 양이며, Table 2에 각 변수의 실험영역을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도의 영향

0.5 N의 HCl 농도, Fe³⁺와 Fe²⁺의 이온 농도는 각각 0.1 mol/l로 고정하고, 500 rpm의 교반속도, 50-95°C의 온도 범위에서 펠릿의 용해실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 온도가 높을수록 침출속도가 빠르며, 각 온도에서 초기의 침출속도는 매우 빠르나 시간이 경과할수록 점점 느려지고, 약 1 시간 후에는 일정해진다. 또한 95°C의 경우에는 니켈의 85%가 침출된 후, 반응속도의 감소가 나타났는데, 이는 펠릿 내부의 Ni₃S₂가 전부 사라지고 NiS 상만이 남아 있는 것으로 판단된다(4. 침출모델 참조).

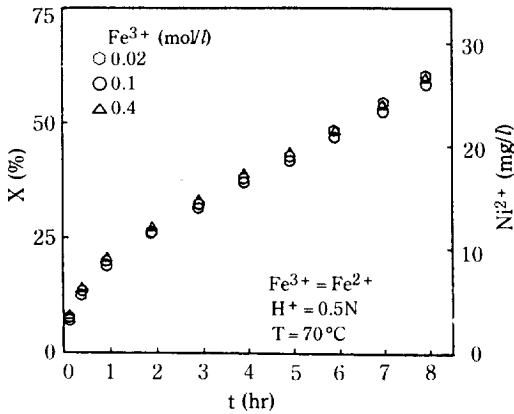


Fig. 4. Effect of Fe³⁺ ion concentration on the conversion.

그리고 반응식 (2)에 대한 활성화 에너지를 구하기 위해서 반응 시작 3분 후 용액 속으로 침출된 니켈 이온의 농도를 측정하여 초기반응속도를 구할 수 있으며, Arrhenius 식으로부터 초기속도 r_0 와 온도 T의 관계 식에서,

$$r_0 = k(Fe^{3+})[H^+] = k_0 \exp(-E/RT) \times [Fe^{3+}][H^+] = k' \exp(-E/RT) \quad (4)$$

$$\ln r_0 = \ln k' - E/RT \quad (5)$$

여기서, k' 는 상수, E는 초기반응의 활성화 에너지이며, E는 8 kcal/mol로 작으므로 초기반응의 온도 의존성이 약함을 알 수 있다. 이 이후의 반응속도에 대해서는 침출모델에서 논의하게 될 것이다.

3-2. Fe³⁺ 및 Fe²⁺ 이온농도의 영향

Fe³⁺ 이온농도에 대한 니켈의 용해속도를 조사하기 위하여 70°C, 0.5N의 HCl 농도에서 Fe³⁺ 및 Fe²⁺ 이온농도는 같은 값을 취하여 0.00-0.40 mol/l 범위에서 침출실험을 수행하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 Fe³⁺ 및 Fe²⁺ 이온농도는 니켈의 침출속도에 거의 영향을 미치지 않았다. 또한 Fig. 5로부터 Fe³⁺ 및 Fe²⁺ 이온농도가 0 일 경우, 즉 산용액에서의 침출은 포물선(parabolic, $[Ni^{2+}]^2 = k_0 t$)의 형태를 나타내지만, 0이 아닌 경우에는 parilinear(parabolic+linear)한 형태, 즉 초기에는 포물선(혹은 과도상태), 약 1시간 경과 후에는 선형적인 거동(정상상태)을 나타내었다. 그림에서 전환율(X)은 투입된 펠릿 내의 총 니켈량에 대한 용해된 니켈량의 비이다. 그리고 heazlewoodite 용해의 반응식 (2)에서 Fe²⁺ 이온은 반응에 참여하지 않고

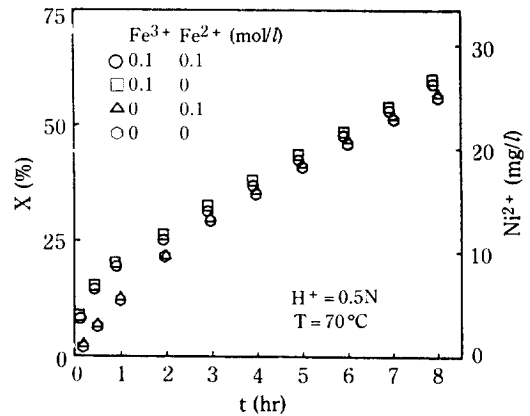


Fig. 5. Effect of Fe²⁺ ion on the conversion.

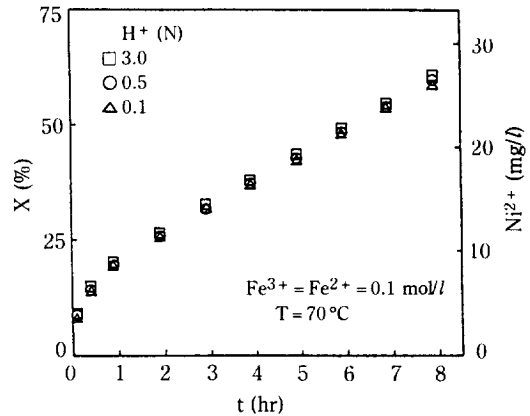


Fig. 6. Effect of acid concentration on the conversion.

반응 생성물로서 용액 중에 포함되어 있는 것으로 알려져 있다[10, 11]. 이 사실을 확인하기 위해 Fe³⁺ 및 Fe²⁺ 이온농도를 0 및 또는 0.1 mol/l로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 니켈의 용해는 Fe²⁺ 이온과는 무관하고, Fe³⁺ 이온에만 관계되는 것으로 나타났으며, Fe³⁺ 이온이 없을 때에는 산용액에서의 용해와 같은 효과를 나타내었다.

3-3. 산농도 및 교반속도의 영향

70°C, Fe³⁺와 Fe²⁺ 이온농도가 각각 0.1 mol/l의 혼합용액에서 염산농도를 0.1-3.0N 범위로 하여 실험을 수행하였는데, Fig. 6에 나타난 바와 같이 본 실험의 범위에서 산농도는 니켈의 침출반응에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 그런데 산농도를 0으로 할 경우, Fe 이온들은 가수분해에 의해 수산화철로서 침전하였

으며, 이러한 수산화철은 반응기 벽에 붙어서 부식을 초래하고 열전달 속도를 저하시키므로 적당한 산농도를 유지하여 Fe 이온들의 분산제 역할 및 반응기 벽에의 부착을 방지하는 것이 바람직하다[12]. 그리고 E-pH diagram에서 pH가 낮을수록, 즉 산농도가 높을수록 침출된 고체표면에 침적된 유리황과 산이 반응하여 SO₄²⁻ 및 H₂S를 생성할 가능성이 높으며, 특히 SO₄²⁻은 전기분해에 의해 니켈을 회수할 때 과다한 전력소모의 원인이 된다[11]. 또한 산농도는 니켈의 침출속도에 영향을 미치지 않으므로, 수산화철의 침전이 생기지 않을 범위에서 가능하면 산농도를 낮게 유지해야 한다[12].

한편, 교반속도의 영향을 조사하기 위해서, 회전수를 50 rpm에서 500 rpm까지 변화시켜 가면서 니켈의 용해속도를 실험하였지만, 이러한 범위에서는 용해속도에 거의 차이가 없었다. 즉 본 실험의 범위에서는 교반효과가 충분하여 니켈의 용해속도가 액상에서의 확산속도에 영향을 받지 않으며, 반응속도 및 고체내부에서의 확산속도에 의존하는 것으로 판단된다.

3-4. 유리된 황의 영향

Heazlewoodite가 Fe³⁺ 이온과 반응하면 Ni²⁺ 이온과 황이 생성되어 고체입자의 표면 혹은 내부에 축적되는데 일부는 SO₄²⁻ 이온이나 H₂S 기체로 전환될 수 있다[10]. 그런데 황에 대한 E(mV)-pH diagram에 의하면, 본 실험조건에서는 생성될 가능성이 희박하였으며, 유리된 황의 대부분이 고체입자에 축적되어, 반응물과 생성물이 고체 내부에서의 확산에 대한 저항 역할을 할 수 있다[11]. 따라서 heazlewoodite를 충분히 반응시킨 후, 침출된 입자들을 회수 건조시켜서, 반은 다시 CCl₄ 용액에서 유리된 황을 완전히 제거 건조하여 FeCl₃ 용액에서 용해실험을 행하고, 나머지 반은 그대로 FeCl₃ 용액에서 용해실험을 행하여 니켈의 용해속도를 비교하고 확산에 대한 저항여부를 조사하였다. 이러한 실험을 위해서, 유리된 황의 제거로 인한 입자크기의 감소나 부스러지는 것을 정확하게 관찰할 목적으로 다소 입자직경이 큰 500-630 μm의 Ni₃S₂를 사용하였으며, 80°C, 0.5 N의 HCl 농도, Fe³⁺와 Fe²⁺ 이온농도가 각각 0.1 mol/l의 혼합용액에서 10시간 동안 반응시킨 후 침출된 입자를 회수 건조시키고, 일부는 CCl₄ 용액에서 유리된 황을 제거 건조하여 EPMA와 화학적 분석을 한 결과, Ni_{2.11}S₂의 총괄적인 분자식, 즉 0.11 몰의 Ni₃S₂와 1.78 몰의 NiS 비율로 두 가지 성분을 포함하는 고체입자를 얻었다. 그런데 침출된 입자크기

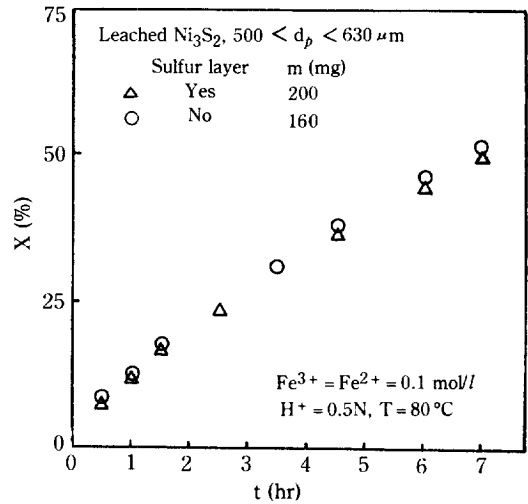


Fig. 7. Effect of sulfur layer on the conversion.

는 거의 변하지 않았으며, 유리된 황을 제거시킨 후에는 미세한 감소가 발견되었다. 각 실험은 침출된 입자 200 mg 씩을 취하여, 한번은 그대로 FeCl₃ 용액에서 반응시켰으며, 나머지는 CCl₄ 용액에서 유리된 황을 제거 건조시킨 후 무게측정을 한 결과 40 mg의 황이 제거되었고, 이 160 mg을 전자와 동일한 반응조건에서 실험을 행하여 니켈의 용해속도를 비교하였지만, Fig. 7에 나타난 바와 같이 차이가 거의 없었다. 따라서 고체입자에 축적된 황층(sulfur layer)은 반응물과 생성물의 확산에 대한 저항 역할을 하지 않으며, 충분히 큰 기공을 형성하고 있는 것으로 판단된다.

4. 침출 모델

4-1. 모델 설정

Fig. 5로부터 Fe³⁺ 농도가 0인 경우는 포물선의 형태를 나타내었으며, 시간이 경과할수록 침출속도가 감소됨을 알 수 있는데, 이것은 반응식 (1)에서 처럼 H⁺나 H₂S 기체의 생성에 의한 고-액 계면에서의 경막저항이나 혹은 Ni₃S₂의 반응에 의한 활성점의 감소에 기인하는 것으로 판단된다[12]. 이 포물선([Ni²⁺]² = k_pt)의 형태를 변형한 다음 식에서 t/[Ni²⁺] vs. [Ni²⁺]가 직선을 나타내며, 기울기는 1/k_p이다.

$$t/[Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]/k_p \tag{6}$$

한편 Fe³⁺ 이온이 반응에 참여하는 경우는 parabolic한 형태, 즉 반응 초기에는 침출속도가 포물선(과도상태)의 거동을 나타내고, 약 1시간 경과 후부터는 정상상태(linear)의 거동을 나타내었다. 이러한 반응형

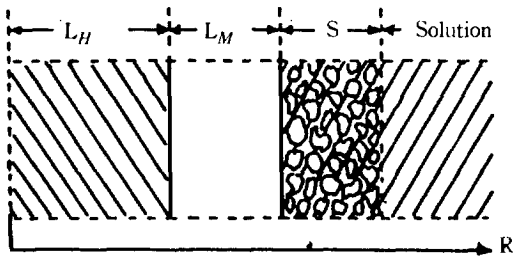


Fig. 8. Sectional view of reaction system of pellet in solution.

태는 고온에서 텅스텐의 산화반응[13] 및 chalcopyrite의 침출반응[14]에서도 나타나 있으며, 정상상태의 거동이 나타나는 경우는 반응중간체의 생성으로 인하여 중간체에서의 반응물 혹은 생성물의 확산저항이 일어나기 때문이었다. 따라서 반응식 (2) 및 (3)에서 처럼 반응이 진행되면 중간체로서 생성된 millerite층 (L_M)과 유황층이 heazlewoodite층(L_H) 외부에 축적되는 것으로 생각되며, 유황층은 Fig. 7에서 처럼 니켈의 침출속도에 영향을 미치지 않는 다공성의 형태를 나타내고, millerite층은 단단(compact)하여 Ni^{2+} 이온의 확산속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 Fe^{3+} 이온은 기공이 많은 유황층의 내부까지 아무런 저항없이 침투하여 고액 계면 즉 L_M 층 외부에 존재하면서, 일부는 L_M 층의 계면에서 직접반응[반응식 (3)]하여 Ni^{2+} 이온과 유황을 생성하고, 나머지는 전기화학적 용해반응[15] 혹은 부식(corrosion) 반응[16]처럼 L_H 층과의 화학적 전위의 차이로 인하여 반응식 (2)에 의한 L_M 층의 생성과 전자 및 Ni^{2+} 이온의 L_M 층을 통한 확산이 이루어지고, 동시에 Fe^{3+} 이온은 이 전자를 받아서 Fe^{2+} 이온으로 변하는 것으로 추정된다. 더구나 L_M 층은 이러한 Ni^{2+} 이온의 확산에 대한 저항 역할을 하게 되며, 반응초기에는 L_M 층이 형성되기 시작하여 이 층의 두께가 두꺼워질수록 확산저항이 증가하므로 포물선의 거동을 나타내다가, L_M 층의 생성속도[식(2)]와 L_M 층의 용해속도[식(3)]가 같아지는 시점에 도달하게 되면 L_M 층의 두께는 일정하게 유지되고, 따라서 총 Ni^{2+} 이온의 침출속도도 일정하게 되어 정상상태의 거동을 나타낸다고 판단된다.

4-2. 확산 속도식

Fig. 9에서 L_M 층의 반응속도가 b일 때 L_M 층의 두께 변화속도는 다음과 같이 된다.

$$\frac{de}{dt} = \frac{de_H}{dt} - b \tag{7}$$

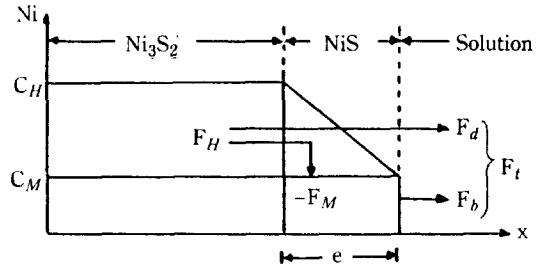


Fig. 9. Concentration profile and nickel flux in the reaction zone.

또한 두께 e의 L_M 층내 니켈의 농도구배에 따라 L_H 층에서 L_M 층으로 확산되는 니켈의 플럭스(flux) F_H 는 Fick's law에 따라 다음과 같다.

$$F_H = D(C_H - C_M) / e \tag{8}$$

플럭스 F_H 는 두께 e가 미분시간 동안 L_H 층 쪽으로 확장되는 면적의 증가속도와 같으므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_H = C_H \frac{de_H}{dt} \tag{9}$$

식(7)과 식(9)로부터,

$$F_H = C_H (de/dt + b) \tag{10}$$

이고, 식(8)과 식(10)으로부터 L_M 층의 두께 변화속도는 다음과 같이 된다.

$$\frac{de}{dt} = \frac{D(C_H - C_M)}{C_H e} - b \tag{11}$$

L_M 층이 최대두께(e_m)에 도달할 때, $de/dt = 0$ 이므로 $e_m = D(C_H - C_M) / C_H b$ 가 된다. 그리고 L_M 층내 축적되는 플럭스 및 용액에 침출되는 플럭스를 각각 F_M 및 F_t 라 하면,

$$F_H = \frac{(C_H + C_M)}{2} \frac{de}{dt} \tag{12}$$

$$F_t = F_H - F_M = \frac{(C_H - C_M)}{2} \frac{de}{dt} + C_H b \tag{13}$$

로 되고 F_t 를 시간에 대해 적분하면 펠릿의 단위면적당 용액 중에 침출된 니켈의 양이 된다.

$$\int_0^t F_t dt = Ni^{2+} / A = (C_H - C_M) e / 2 + C_H b t \tag{14}$$

Fig. 10에 나타난 바와 같이 (14)식은 포물선 부분 $(C_H - C_M) e / 2$ 와 선형 부분 $C_H b t$ 로 분리되며, 선형 부분의 기울기를 P, 포물선 부분의 최대치를 (Ni^{2+} / A)_m이라 하면, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = C_H b \tag{15}$$

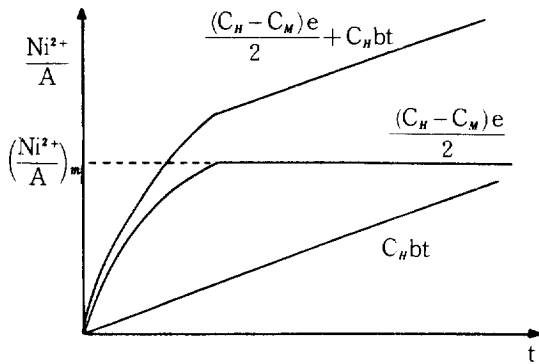


Fig. 10. Fractional analysis of leached nickel amount per unit surface area of pellet.

$$(Ni^{2+}/A)_m = (C_H - C_M)e_m/2 \quad (16)$$

그리고 L_M층이 형성되기 시작하는 초기에는 e값이 아주 작으므로 식(11)에서 D(C_H-C_M)/(C_He) ≫ b이고, C_Hbt 항을 무시할 수 있으므로, (11)식 및 (14)식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{de}{dt} = \frac{D(C_H - C_M)}{C_H e} \quad (17)$$

$$Ni^{2+}/A = (C_H - C_M)e/2 \quad (18)$$

식(17) 및 식(18)로부터,

$$\frac{dNi^{2+}}{A dt} = \frac{(C_H - C_M)}{2} \frac{de}{dt} = F_t \quad (19)$$

이고, (19)식을 정리하면,

$$\frac{Ni^{2+}}{A^2} \left(\frac{dNi^{2+}}{dt} \right) = \frac{(C_H - C_M)^3 D}{4 C_H} \quad (20)$$

이며, (20)식을 적분하면,

$$\left(\frac{Ni^{2+}}{A} \right)^2 = \frac{(C_H - C_M)^3 D t}{2 C_H} = k_p t \quad (21)$$

로 되어 포물선 모델의 함수로 나타난다.

4-3. 실험결과에의 적용

Fig. 3의 결과를 Fig. 10에 적용하면, (Ni²⁺/A)_m, P 및 k_p 값을 구할 수 있으며, 이 값들로부터 e_m, b 및 D 값을 계산할 수 있다. 그러나 펠릿의 표면은 SEM 사진 결과, 굴곡이 심하고 수많은 기공이 분포되어 있으므로 실 표면적은 겉보기 면적보다 훨씬 클 것으로 예상된다. 따라서 Quantachrome사의 Autosorb-1 분석기를 사용하여 표준 BET 다중점 분석법으로 질소배기 온도 150 °C에서 펠릿의 기공을 분석하고, 기공의 반경에 따른 기공의 누적 체적 및 누적 표면적 값으로부터 실표면적

Table 3. Kinetic parameters calculated by parabolic model

T(°C)	50	70	80	95
(Ni ²⁺ /A) _{m,r} (10 mol/cm)	8.87	9.73	11.2	12.0
P _r (10 ⁻⁵ mol/cm ² -hr)	1.21	3.82	6.91	14.6
k _{p,r} (10 ⁻¹⁰ mol ² /cm ² -hr)	5.88	12.4	25.9	58.5
b _r (μm/hr)	1.93	6.08	11.0	23.2
e _{m,r} (μm)	84.9	93.1	107	115
D _r (10 ⁻⁶ cm ² /hr)	4.55	17.0	35.4	80.1

(A)_s을 계산하면 겉보기 면적(A)의 약 10배로 나타났다. 즉, A_s=10 A=1.022 cm²/pellet이었다. 이 값은 Mulak[17] 및 Ammou-Chokroum 등[14]이 유사한 방법으로 입자 및 펠릿의 표면적을 분석한 결과와 비슷하다. 따라서 실 표면적으로 보정한 값 e_m, b, D를 구할 수 있다. 그리고 C_H는 단위 체적당 니켈의 몰수 (molar density)로서, KS A0602(고체비중 측정방법)를 이용하여 펠릿의 비중을 계산하였고, C_M는 반응 전후 펠릿의 체적 변화가 없는 것으로 가정하여 C_H로부터 계산하였다. 즉

$$C_H = 0.0628 \text{ mol/cm}^3$$

$$C_M = 0.67 \quad C_H = 0.0419 \text{ mol/cm}^3$$

Fig. 3의 실험결과로부터 (Ni²⁺/A)_{m,r}, P, 및 k_{p,r} 값을 구하였으며, 식(15)로부터 b_r, (16)식으로부터 e_{m,r}, (21)식으로부터 D_r을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타난 바와 같이, b_r는 L_M층이 반응에 의해 사라지는 속도, 즉 NiS층이 Fe³⁺ 이온과 반응하여 용해되는 선형속도로서, 온도에 대한 의존성이 있으며, 다음과 같이 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$b_r = b_{r0} \exp(-E_b/RT) = 1.29 \times 10^9 \exp(-13000/RT) \quad (22)$$

e_{m,r}는 NiS 층의 최대두께에 해당되며, 온도상승에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내었다. D_r는 Ni²⁺ 이온이 NiS 층을 통과하는 확산속도로서, Ammou-Chokroum 등[16]이 실험한 chalcopyrite 층내에서 Cu²⁺ 이온의 확산속도와 유사한 값을 나타내었고, 다음과 같은 Arrhenius 식으로 쓸 수 있다.

$$D_r = D_{r0} \exp(-E_D/RT) = 8.6 \times 10^4 \exp(-15200/RT) \quad (23)$$

또한 P_r은 NiS층이 최대두께에 도달한 후 니켈의 용해속도로서, (15)식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_r = C_H b_r = (C_H - C_M) b_r + C_M b_r \quad (24)$$

여기서, $(C_H - C_M)b_r$ 는 Fig. 9에 나타난 바와 같이, 화학적 전위의 차에 의해서 Ni^{2+} 이온이 Ni_3S_2 층으로부터 NiS 층을 통과하여 반응용액에 침출되는 속도(F_d)이고 $C_M b_r$ 는 NiS 층의 Ni^{2+} 이온이 용해되는 속도(F_b)로서, 최대두께에서는 NiS 층의 생성속도(F_M)와 같다. 그리고 Fig. 3의 95°C에서 약 85%의 전환율에 도달하면, P값이 감소하는데, 이 때는 펠릿내의 Ni_3S_2 층이 사라지고, NiS 층과 유황층만이 남아 있으며, NiS 층의 표면 반응 속도(C_{Mb})만 존재한다.

5. 결 론

$FeCl_3$, $FeCl_2$ 및 HCl의 혼합용액에서 heazlewoodite로부터 니켈을 침출시킬 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 50-95°C의 온도범위에서 온도가 높을수록 침출속도는 증가하였으며, 각 온도에서 초기의 침출속도는 매우 빠르나 시간이 경과할수록 점점 느려지다가 약 1시간 경과후에는 거의 일정하였고, 초기반응에 대한 활성화 에너지 값은 약 8 kcal/mol로서 온도의존성이 낮았으므로 heazlewoodite와 용액과의 높은 반응성을 나타내었다.

2. H^+ 와 Fe^{2+} 이온은 heazlewoodite의 용해반응에 참여하지 않고, 이들의 농도도 용해속도와는 무관하였으며, 침출된 입자에 축적된 유리황층도 반응물과 생성물의 고체내부에 대한 확산저항역할을 하지 않았다.

3. 니켈의 침출속도에 대한 율속단계는 반응 중간체인 NiS 층내에서 니켈의 확산속도인 것으로 판단되고, parilinear 모델이 실험결과와 비교적 일치하였으며, 이 모델로부터 kinetic 매개변수를 구할 수 있었다.

NOMENCLATURE

A : surface area [cm^2]
 b : leaching rate [cm/hr]
 C_H : molar density of Ni_3S_2 [mol/cm^3]
 D : diffusion coefficient [cm^2/hr]
 E_D : activation energy for diffusion [$kcal/mol$]
 e : thickness of layer [cm]
 F_d : flux of nickel ion through NiS layer
 k : reaction rate constants
 L_M : layer of NiS
 R : gas constant [$J/g \cdot mol \cdot ^\circ K$]
 T : temperature [$^\circ C$ or $^\circ K$]
 t : time [hr]

X : conversion [%]

Subscripts

H : heazlewoodite (Ni_3S_2)
 M : millerite (NiS)
 m : maximum
 r : reduced

REFERENCES

- Duval, C.: *Traite de Micro Analyse Minerale*, Tome 3, Press Sci. Ints., Paris (1956).
- Burkin, A.R.: *The Chemistry of Hydrometallurgical Processes*, E.F.N. Spon. Ltd., London (1966).
- Jha, M.C., Carlberg, J.R. and Meyer, G.A.: *Hydrometallurgy*, **9**, 349 (1983).
- Michal, E.J., Fekete, S.O. and Roorda, H.J.: U.S. Patent, 4,214,901 (1980).
- Demarthe, J.M., Sudre, P. and Petitet, X.: *Calcul de Reacteurs d Attaque de Matte de Nickel pour la Production de Chlorure de Nickel*, Project No. 19/75, ENSTA, Paris (1975).
- Matyskin, Y.D. and Kashpurova, N.P.: *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **54**, 2, 252 (1981).
- Ghali, E.L., Subrahmanyam, D.V., Legault, J. and Tremblay, R.: *Surface Technology*, **8**, 195 (1979).
- Ghali, E.L., Girard, B. and Subrahmanyam, D.V.: *J. of Applied Electrochemistry*, **10**, 485 (1977).
- Corrans, I.J. and Scholtz, M.T.: *J. of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, **69**, 403 (1976).
- Bascoul, A.: Doctor Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France (1981).
- Aveyard, R. and Haydon, D.A.: *An Introduction to the Principles of Surfaces Chemistry*, Cambridge Univ. Press, London (1973).
- Lee, H.S.: Doctor Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France (1984).
- Burkin, A.R.: *Min. Sci. Eng.*, **1**, 1, 4 (1969).
- Ammou-Chokroum, M., Cambazoglu, M. and Steinmetz, D.: *Bull. Soc. Fr. Min. Cristallogr.*, **100**, 149 (1977).
- Coole, S.: Doctor Thesis, University of Columbia (1972).
- Ferreira, R.C.H.: Doctor Thesis, University of London (1972).
- Mulak, W.: *Hydrometallurgy*, **14**, 67 (1985).