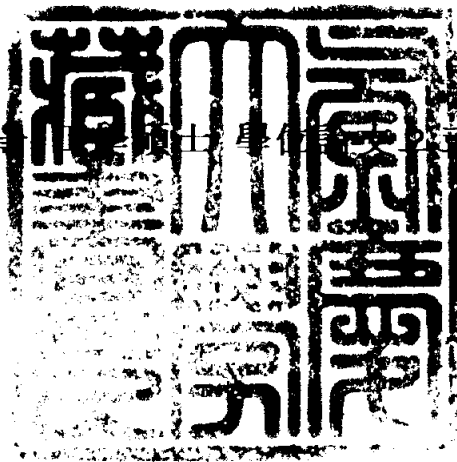


工學碩士學位論文

Zinc-ferrite의 溶解 速度論에 미치는
黃酸 溶液의 溫度和 濃度の 影響

指導教授 吳 伊 植

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함.



2004年 2月

釜慶大學校 産業大學院

金屬工學科

金 泉 助

金泉助의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003 年 12 月

主 審 工學博士

金 武 吉



委 員 工學碩士

李 鍾 文



委 員 工學博士

吳 伊 植



목 차

Abstract	1
1. 서 론	3
2. 이론적 고찰	5
3. 실험방법	10
4. 실험결과 및 고찰	13
4.1 황산 용액의 온도변화에 대한 속도론	13
4.2 황산 용액의 농도변화에 대한 속도론	22
4.3 겔보기 반응속도와 활성화 에너지	30
5. 결 론	35
참고문헌	36

Effect of Sulfuric Acid Temperature and Bath Concentration on Kinetics with Dissolution Reaction of Zinc-Ferrite

Kim, Chun-jo

*Department of Metallurgical Engineering, Graduate School.
Pukyong National University*

Abstract

A kinetics study on the dissolution reaction of zinc-ferrite has been made with aqueous sulfuric acid in various temperature and concentration.

1. The dissolution reaction of zinc-ferrite is believed to be controlled in rate determining step by hydrogen ion reaction of interface chemical reaction.
2. Fraction reacted(R) and apparent rate constant(K) increased with increasing temperature and concentration of sulfuric acid solution.
3. The rate of dissolution is shown by the following equation for the

initial stage of the reaction aqueous sulfuric acid.

$$1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} = Kt$$

Where K is apparent rate constant, R is fraction reacted and t is reaction time, respectively.

4. Activation energy associated with reaction was determined to be 16.3 kcal/mole.
5. The dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid solution is dissolved by stoichiometric composition, but Fe and Zn did not dissolved, respectively.

1. 서 론

산화제2철(Fe_2O_3)은 다른 금속화합물인 ZnO , MgO , CuO , BaO , CaO , NiO 및 Mn_3O_4 등과 고온에서 고체반응으로 Spinel type의 산화물 결정체인 세라믹이면서 강한 자성을 지닌 Ferrite가 생성된다.^{1,2,3)}

Mn-Zn ferrite, Ni-Zn ferrite, Ni-Cu-Zn ferrite, Sr-ferrite, Mg-ferrite, Ba-ferrite 및 Mn-Ni ferrite 등은 강자성 재료, 반도체 재료, 전기 통신 재료에 광범위하게 사용되고 있다.^{4,5,6)} Cobalt-ferrite, Zinc-ferrite, Nickel-ferrite, Copper-ferrite 등은 습식 및 건식제련에 많은 영향을 주며, 이중에서도 Zinc-ferrite와 Copper-ferrite는 섬아연광[$\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$], 등이 함유한 황화철광(FeS_2) 등의 배소시에 생성되어 제련시에 막대한 영향을 준다.^{7,8,9)} 국내에서 산출되는 대표적인 아연광은 혼합아연광인 Marmatite 이다. 이 혼합 아연광을 배소하면 광석에 함유되어 있는 철분은 전부 산화아연과 결합하여 Zinc-ferrite가 형성되어 묶은 황산에 잘 용해되지 않으므로 습식제련에서 아연 회수율의 저하를 초래하는 가장 큰 원인이 된다.^{7,8,9,10)}

아연광의 배소시 Zinc-ferrite의 형성과 습식 또는 건식제련에 미치는 영향과 전자 재료로서 Zinc-ferrite의 특성과 제조에 대해서는 많은 연구가 있었다.^{2,7,11,12,13)} 또한, Zinc-ferrite의 용해 반응에 대한 자료 및 연구들도 많이 보고되었다.^{14,15,16,17)} 그러나 Zinc-ferrite의 용해 반응을 용해속도론에

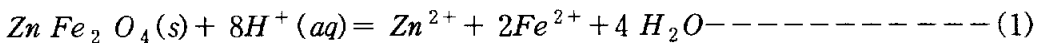
대한 보고는 거의 없는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 Zinc-ferrite의 황산 용액에 대한 용해 반응을 황산 용액의 온도와 농도 변화에 따른 용해 속도론으로 고찰하여 이에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 이론적 고찰

Satava 등은¹⁸⁾ 고체의 용해나 분해에 대한 반응기구는 열적 측량 측정방법(thermogravimetric method)으로 나타낸 식을 Table 1과 같이 분류하였고, Kolta등은¹⁹⁾ 이 반응기구를 Table 1의 식과 실험적 자료를 비교하여 설명할 수 있다고 하였다.

황산 용액 중에서 Zinc-ferrite 용해의 주반응은 다음과 같은 식으로 나타낸다.^{17,20)}



식(1)의 용해 과정을 여러 단계로 설명할 수 있으나, Zinc-ferrite 표면에서 H^+ 과 Zinc-ferrite의 반응이 율속단계(rate determining step)라고 하였다.^{17,20)} 즉, H^+ 은 Zinc-ferrite 표면으로 확산 및 흡착된 후, 반응하여

Zn^{2+} , Fe^{2+} 및 H_2O 를 생성하고, 그 생성물은 용액 쪽으로 확산하여 평형을 이루게 된다. 그러므로 식(1)은 H^+ 의 농도에 좌우된다. Table 1에서 Function I의 속도론적 기구를 식(1)의 Zinc-ferrite 용해 반응으로 설명하면 다음과 같이 된다.^{14,15,16,17)}

Table 1. Kinetic Equations

Function	Equation	Rate-controlling process
A	$R^2 = Kt$	One-dimensional diffusion
B	$(1 - R) \ln(1 - R) + R = Kt$	Two-dimensional diffusion, cylindrical symmetry
C	$[1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}]^2 = Kt$	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry; Jander equation
D	$(1 - \frac{2}{3}R) - (1 - R)^{\frac{2}{3}} = Kt$	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry; Ginstling-Brounshtein equation
E	$-\ln(1 - R) = Kt$	Random nucleation, one nucleus on each particle
F	$\sqrt{-\ln(1 - R)} = Kt$	Random nucleation; Avrami equation
G	$\sqrt[3]{-\ln(1 - R)} = Kt$	Random nucleation; Avrami equation
H	$1 - (1 - R)^{\frac{1}{2}} = Kt$	Phase boundary reaction, cylindrical symmetry
I	$1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} = Kt$	Phase boundary reaction, spherical symmetry

$$\frac{dv}{dt} = k [H^+]^a \text{-----} (2)$$

v : 단위 표면적 당 용액중의 Zn 과 Fe 의 농도 변화값

t : 반응시간(용해시간)

k : 반응속도상수

$[H^+]$: 황산 용액중의 H^+ 농도

a : $[H^+]$ 에 대한 반응 차수

Zinc-ferrite의 입자 표면적 A 에 대해 식(2)에서 Zinc-ferrite 성분 중 감소되는 Zn 과 Fe 의 양으로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{d[Zn, Fe]}{dt} = -kA [H^+]^a \text{-----} (3)$$

$[Zn, Fe]$: Zinc-ferrite 조성 중 Zn 과 Fe 의 양

A : Zinc-ferrite 입자의 반응 면적

반응의 초기 상태에서는 $[H^+]$ 가 거의 일정하고, a 의 값은 상수이므로 식(3)은 다음과 같다.

$$\frac{d[Zn, Fe]}{dt} = -k_1 A \text{-----} (4)$$

k_1 : $k [H^+]^a$

Zinc-ferrite 입자의 표면적 A 는 $[Zn, Fe]$ 의 변수로 다음과 같이 설명할 수 있다.^{14,15,16,17,18)}

$$A = g_f \left\{ \frac{[Zn, Fe]}{\rho} \right\}^{\frac{2}{3}} \text{-----} (5)$$

g_f : geometric factor

ρ : 단위 부피의 Zinc-ferrite 조성 중의 Zn 과 Fe 의 양

식(5)을 식(4)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.^{14,15,17)}

$$\frac{d[Zn, Fe]}{dt} = -k_2 [Zn, Fe]^{\frac{2}{3}} \text{-----} (6)$$

$$k_2 : g_f \rho^{\frac{2}{3}} k_1$$

식(6)을 $t=0$ 에서 $t=t$ 까지 적분하여 반응율(fraction reacted) R 의 항으로 표시하면 식(7)과 같이 설명된다.^{14,15,17)}

$$1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} = \frac{k_2}{3} t [Zn, Fe]^{0 - \frac{1}{3}} \text{-----} (7)$$

식(7) 중 $\frac{k_2}{3} [Zn, Fe]^{0-\frac{1}{3}} = K$ 라 하면 식(7)은 다음과 같다.

$$1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} = Kt \text{-----} (8)$$

K : 용해에 대한 겉보기 반응속도 상수

식(8)은 수용액에서 H^+ 의 농도가 일정하게 유지되고, 반응 입자의 모양이 초기와 같은 모양을 유지하는 조건에서 $1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}$ 을 t 에 대해 그리면 직선이 되어야 한다. 그러나 이러한 조건이 만족되지 않더라도 반응 초기에는 식(8)을 적용할 수 있다고 생각된다. 그러므로 식(8)을 적용될 수 있는 반응 초기 시간 t 에 대한 실험값의 기울기로부터 용해에 대한 겉보기 반응속도 상수 K 값을 얻을 수 있다. 또한 K 는 Arrhenius식으로 나타낼 수 있다.

$$K = A \exp(-Q/RT) \text{-----} (9)$$

$$\log K = \log A - \frac{Q}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \text{-----} (10)$$

A : 적분상수

Q : 활성화 에너지

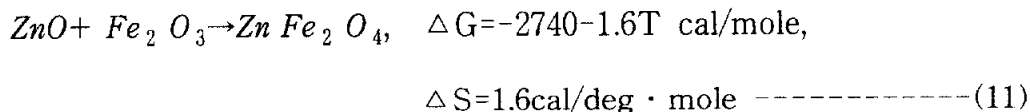
따라서 식(9) 및 식(10)으로부터 활성화 에너지 Q 를 구할 수 있다.

3. 실험 방법

본 실험에 사용된 Zinc-ferrite는 Fig.1과 같이 시판 중인 1급 시약 ZnO 와 Fe_2O_3 분말을 각각 1:1의 몰비(mole ratio)로 섞은 다음, Ball mixer에서 약 20시간 혼합하여 균일하게 하였고, 머플(muffle)로에서 $900^{\circ}C$ 의 대기 중에서 10시간 가열하여 제조하였다. 본 실험에서 사용된 모든 Zinc-ferrite는 1번(1회) 제조된 것을 사용하였기 때문에 혼합 조건과 가열 시간 및 가열 온도는 정확하게 동일하다. $900^{\circ}C$ 와 10시간은 아연 정광을 배소시킬 때의 Zinc-ferrite의 형성 조건과 거의 비슷하기 때문에 선택한 것이다. 또한 제조된 Zinc-ferrite를 같은 조건인 Hand grinding에서 분쇄(grinding)하여, 동일한 조건에서 분쇄된 분말상태로 된 것을 사용하였다.

제조된 시료 Zinc-ferrite를 x-ray회절 분석한 결과 Fig.15와 같이 $ZnO \cdot Fe_2O_3 (ZnFe_2O_4)$ 조성을 가진 하나의 종류일 뿐이다.

Zinc-ferrite의 생성은 다음과 같은 반응²¹⁾으로 생성된다고 생각된다.



교반은 항온수조에서 동일한 조건으로 교반하면서 용해하였다.

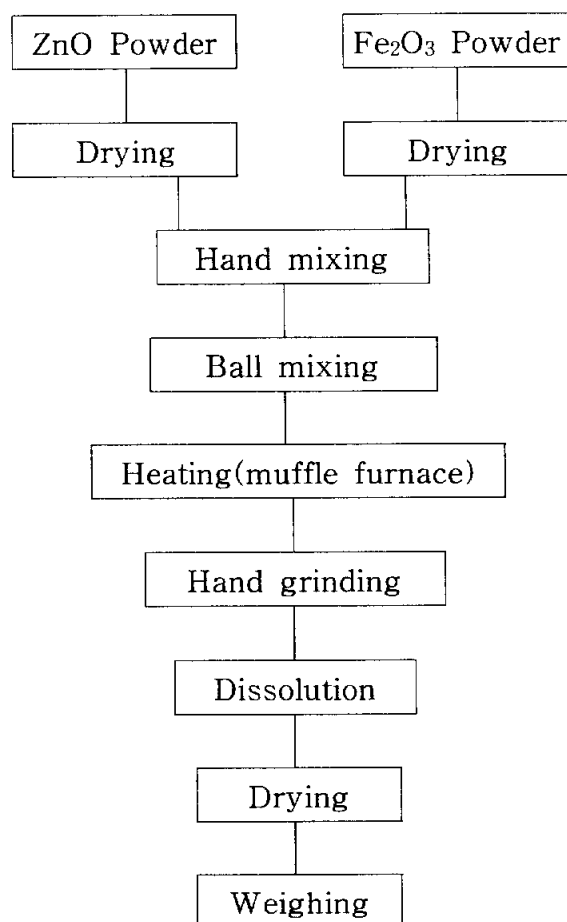


Fig.1 Flow chart for the dissolution process of zinc-ferrite.

황산 용액에 용해된 Zinc-ferrite의 반응율(R)은 잔사를 건조한 후 용해 전 후의 무게를 0.1mg까지 정밀하게 평량하여 그 무게 차이로 결정하였다.

또한 반응율은 동일한 실험조건에서 동일한 실험장치를 5개 설치하여 얻은 결과에서 최대값과 최소값을 제외한 3개의 값을 평균한 것이다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 황산 용액의 온도변화에 대한 속도론

Fig.2는 황산 용액의 농도를 1N으로 고정시키고, 황산 용액의 온도 50~90℃와 반응시간(용해시간) 30~180분으로 변화시킬 때, 반응을 (반응속도)를 측정한 결과이다. R 은 반응율(fraction reacted)이며, (반응전의 Zinc-ferrite의 무게 - 반응후의 Zinc-ferrite의 무게) / 반응전의 Zinc-ferrite의 무게 비율로 나타낸다. Fig.2에서 70℃까지는 반응시간 증가에 따라 반응속도가 반응시간에 대해 거의 비례(직선)하여 증가하고, 70℃ 이상에서는 초기 반응속도는 빠르나, 반응이 진행할수록 반응에 대한 증가속도의 증가율은 감소되어 가며, 반응온도와 반응시간이 증가할수록 이러한 경향은 현저하다. 그러나 대체적으로 50~70℃에서 보다 80℃와 90℃에서의 반응율이 훨씬 크다. 즉, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 및 90℃에서 180분 반응시킨 결과 각각 12%, 24%, 38%, 55%, 및 73%가 반응한다.

Fig.3은 Fig.2의 결과를 식(8)에 따라 그린 것으로, 50℃, 60℃ 및 70℃에서는 식(8)에 거의 적용되나, 80℃와 90℃에서는 반응시간과 반응온도가 증가할수록 식(8)에서 점점 벗어남을 알 수 있다. 이러한 원인은^{14,15,16,17)} 율속단계의 반응이 H^+ 의 농도에 좌우되며 반응시간이 증가함에 따라 Zinc-ferrite의 입자가 초기 모양에서 변화가 커지고, 수용액이라는 가정에서 벗어남에 기인한다고 믿어지나, 이에 대한 연구는 좀 더 필요하다고 생각된다. 그러나 80℃에서는 150분까지, 90℃에서 90분까지는 대체로 식(8)에 적용됨을 알 수 있다.

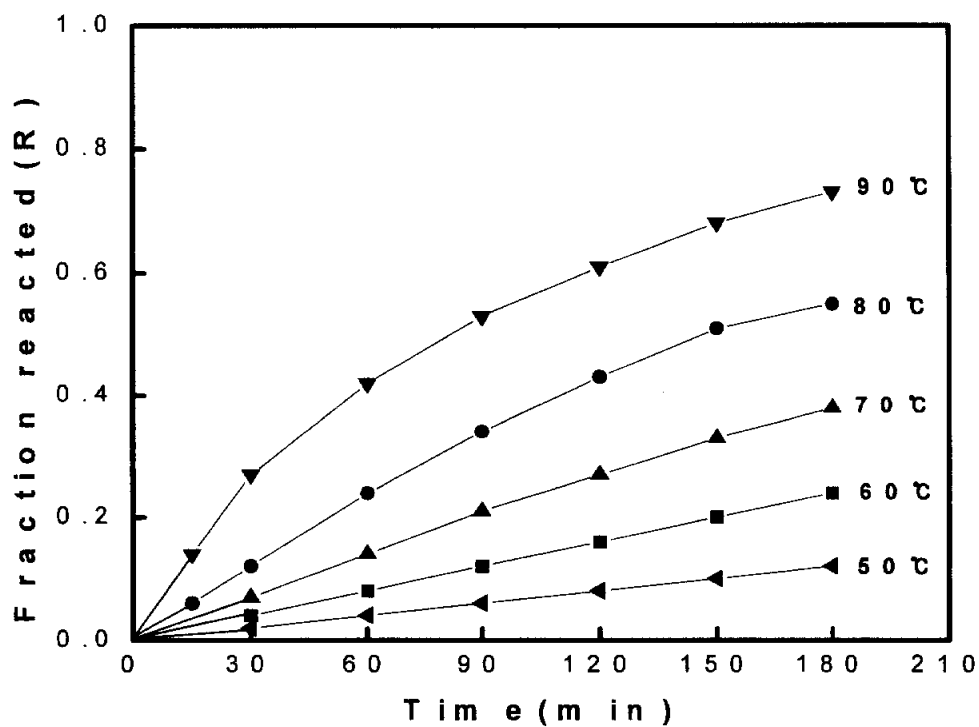


Fig.2 Fractional dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 1N H_2SO_4 and various temperature.

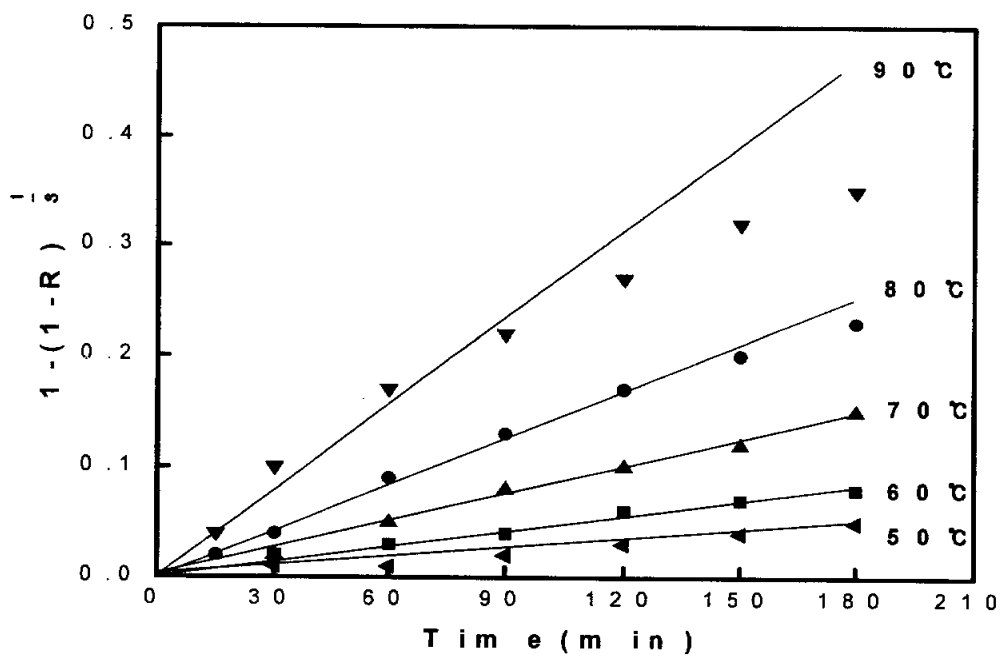


Fig.3 Kinetic plot of dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 1N H_2SO_4 and various temperature.

황산 용액의 농도를 4N으로 일정하게 하고 황산 용액의 반응온도 50~90℃와 반응시간 30~180분으로 변화시킬 때의 반응율을 측정한 결과는 Fig.4와 같다. 반응곡선의 모양은 Fig.2와 유사하나 50℃에서만 반응시간의 증가에 따라 반응속도가 비례하여 증가하였고, 60℃ 이상에서는 초기 반응속도는 빠르나, 반응이 진행할수록 반응에 대한 증가속도의 증가율은 감소한다. 이러한 경향은 반응온도와 반응시간이 증가할수록 Fig.2보다 더 현저하다. 그러나 반응온도와 반응시간이 증가할수록 반응속도가 크며, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 및 90℃에서 180분 반응시킨 결과 17%, 36%, 58%, 71% 및 87% 반응하여 Fig.2의 결과보다 반응속도가 증가한다.

Fig.4의 결과를 식(8)에 따라 그린 것을 Fig.5에서 보여준다. Fig.3에서 식(8)에 적용되는 황산 용액의 온도는 50℃, 60℃ 및 70℃인데 비해, Fig.5에서는 식(8)에 적용되는 황산 용액의 온도는 50℃와 60℃이며, 이 이상의 온도에서는 반응시간이 경과함에 따라 식(8)에서 점점 벗어나는 것이 Fig.3보다 더 큰 경향이였다. 이러한 원인도 Fig.3에서 설명한 것과 같다고 생각된다. 그러나 황산 용액의 온도 70℃, 80℃ 및 90℃에서 반응시간 150분, 90분 및 60분까지는 식(8)에 거의 적용됨을 알 수 있다.

Fig.6은 황산 농도 8N에서 황산의 반응온도 50~90℃와 반응시간 30~180분으로 변화시킬 때의 반응율을 나타낸다. 50℃에서만 반응시간의 증가에 따라 반응속도가 비례하여 증가하는 것은 Fig.4와 거의 같으며, 60℃ 이상에서 반응초기의 반응속도는 비례적으로 빠르나 반응이 진행할수록 반응의 증가 속도에 대한 증가율이 감소하는 것은 Fig.4보다 크다는 것을 알

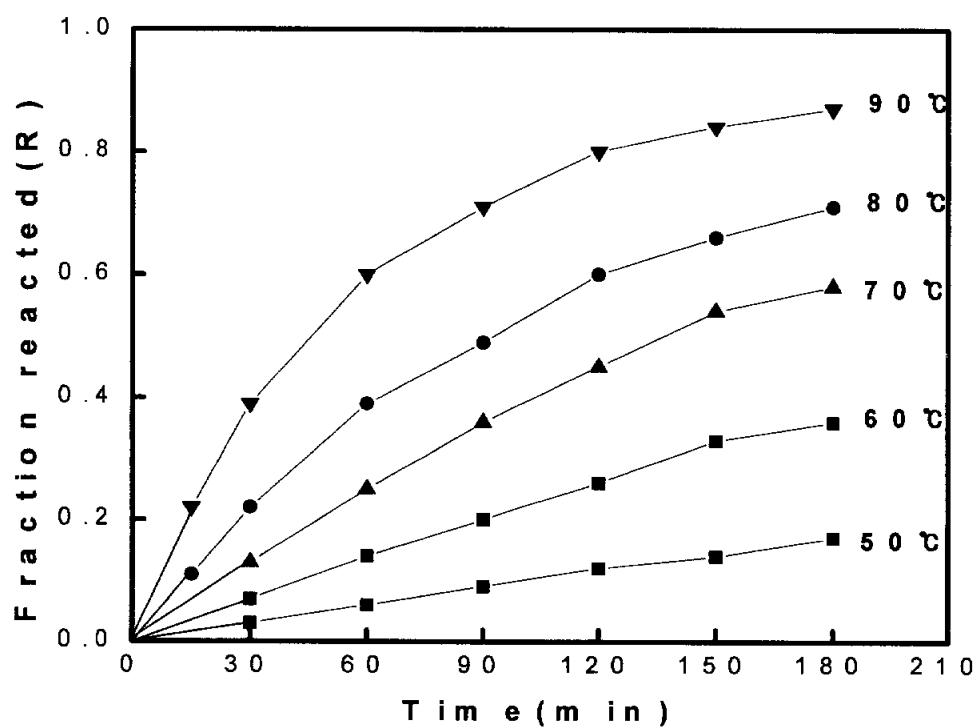


Fig.4 Fractional dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 4N H_2SO_4 and various temperature.

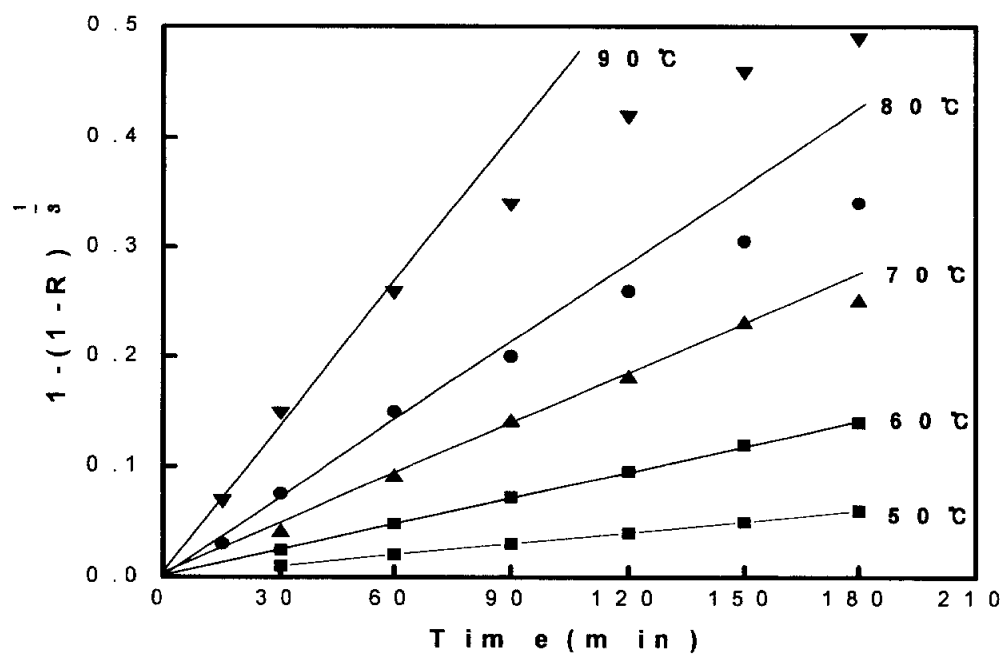


Fig.5 Kinetic plot of dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 4N H₂SO₄ and various temperature.

수 있다. 그러나 반응온도와 반응시간이 증가할수록 반응율은 증가하며, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 및 90℃에서 180분 반응시킨 결과 38%, 50%, 65%, 78% 및 93% 반응하여 Fig.4의 반응속도 보다 증가한다.

Fig.7은 Fig.6의 결과를 식(8)에 따라 그린 것으로, 50℃와 60℃에서 식(8)에 적용될 수 있는 것은 Fig.5와 거의 같다. 70℃ 이상에서 온도가 증가할수록 식(8)에 적용되지 못함은 Fig.5보다 더 큰 경향이다. 이러한 원인도 Fig.3에서의 설명과 같다고 생각된다. 또한, 황산용액의 온도 70℃, 80℃ 및 90℃에서 반응시간 120분, 60분 및 60분까지의 반응시간에서 거의 식(8)에 적용된다.

Fig.2, Fig.4, Fig.6의 결과로, 같은 농도의 황산 용액에서 반응온도와 반응시간이 증가할수록 황산에 대한 Zinc-ferrite의 용해에 대한 반응속도의 증가율은 감소하나, 반응온도와 반응시간 및 황산 용액의 농도가 증가할수록 반응속도는 증가한다. 또한 황산 용액중에서 Zinc-ferrite의 용해는 계면화학반응 중에서 H^+ 의 반응이 율속단계라고 생각되기 때문에, Fig.3, Fig.5, Fig.7의 결과로 반응시간이 감소하고(반응초기), 황산 용액의 온도와 농도가 감소할수록 식(8)에 잘 적용된다. 그러므로 황산 용액에서 Zinc-ferrite의 반응속도는 황산 용액의 온도(50~90℃)와 농도(1N, 4N, 8N)에 관계없이 반응 초기(60분 이내)에는 식(8)에 잘 적용됨을 알 수 있다. 또한 황산 용액의 온도 50℃ 이하에서도 반응시간(30~180분)과 황산용액의 농도(1N, 4N, 8N)에 관계없이 식(8)에 잘 적용된다.

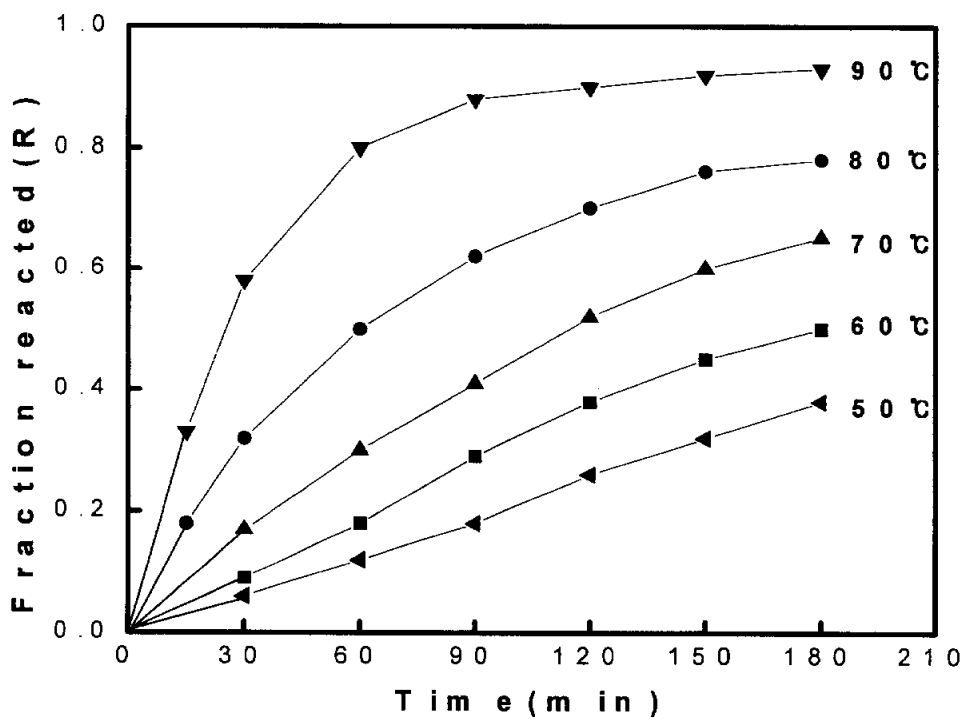


Fig.6 Fractional dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 8N H_2SO_4 and various temperature.

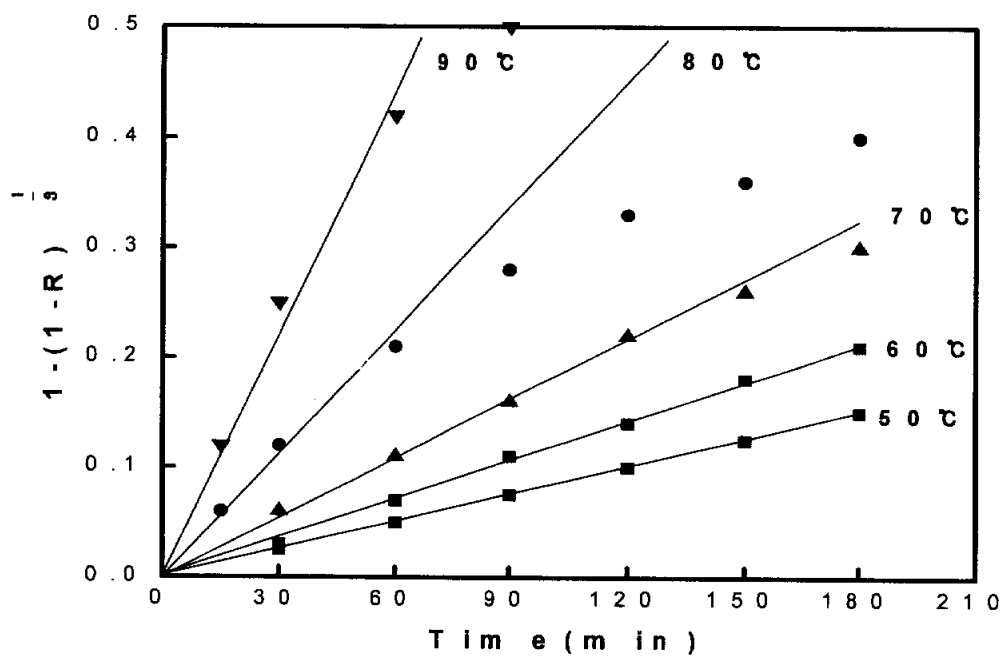


Fig.7 Kinetic plot of dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 8N H₂SO₄ and various temperature.

4.2 황산 용액의 농도변화에 대한 속도론

일정한 황산 용액의 온도에서 반응시간과 황산 용액 농도의 변화에 대한 Zinc-ferrite의 반응속도를 상세하게 조사하였다. Fig.8은 일정한 50℃의 황산 용액에서 황산 용액의 농도 1N, 4N 및 8N과 반응시간 30~180분 변화에 대한 반응율의 결과를 나타낸다. 즉, 황산 용액 50℃에서 황산 농도가 증가할수록 반응율이 증가하며, 반응속도의 증가율도 반응시간에 비례적으로 증가하고, 반응시간 180분으로 반응시킨 결과 황산 농도 1N, 4N 및 8N일 때 반응율은 각각 12%, 17% 및 38% 반응한다. 이러한 결과는 Fig.2의 황산 용액 1N에서 황산 용액의 온도가 증가할수록 반응에 대한 반응속도의 증가율이 감소하는데 비해, 황산 용액 50℃에서 황산 농도에 관계없이 반응시간에 대해 반응의 증가속도에 대한 증가율이 비례적으로 증가하여 상당한 차이가 있다.

Fig.9는 Fig.8의 결과를 식(8)에 따라 그린 것으로 황산 용액의 농도와 반응시간에 관계없이 식(8)에 거의 적용된다. 이러한 원인은^{14,15,16,17)} 50℃의 황산 용액에서 Zinc-ferrite의 용해반응이 H^+ 의 농도 변화에 관계없이 거의 일속단계이며, Zinc-ferrite의 초기 입자모양도 거의 변하지 않고, 농도에 관계없이 수용액이라는 가정에서 벗어나지 않기 때문이라고 생각되나, 이에 대한 연구는 좀 더 필요하다고 생각된다.

Fig.10은 황산 용액의 온도를 70℃로 일정하게 하고, 황산 용액의 농도 1N, 4N 및 8N과 반응시간 30~180분으로 변화시킬 때의 반응율을 측정한다.

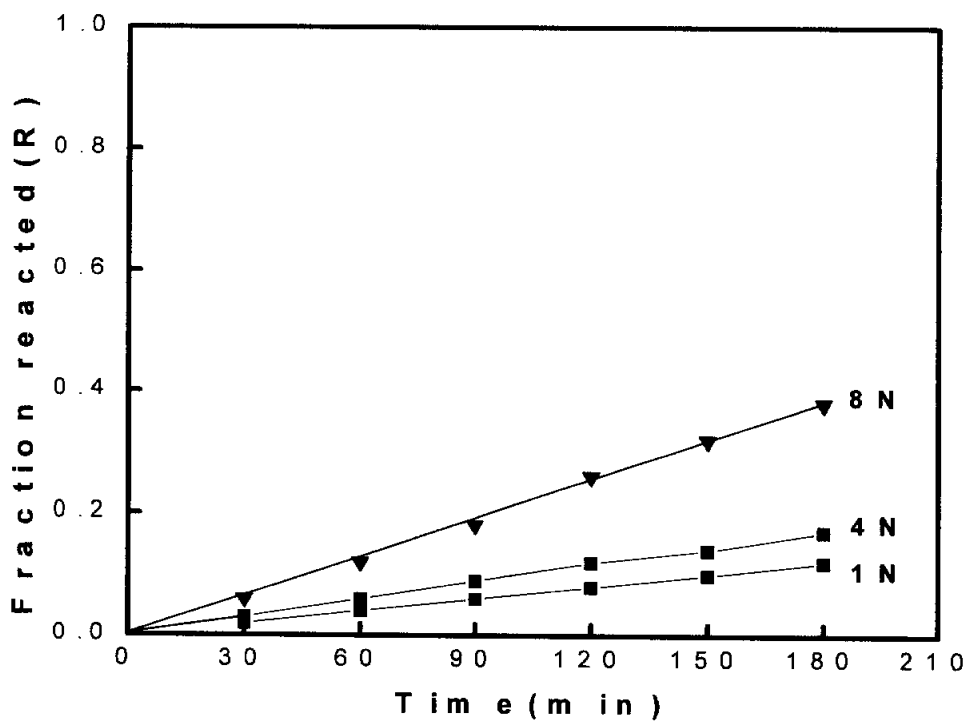


Fig.8 Fractional dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 50°C and various concentration.

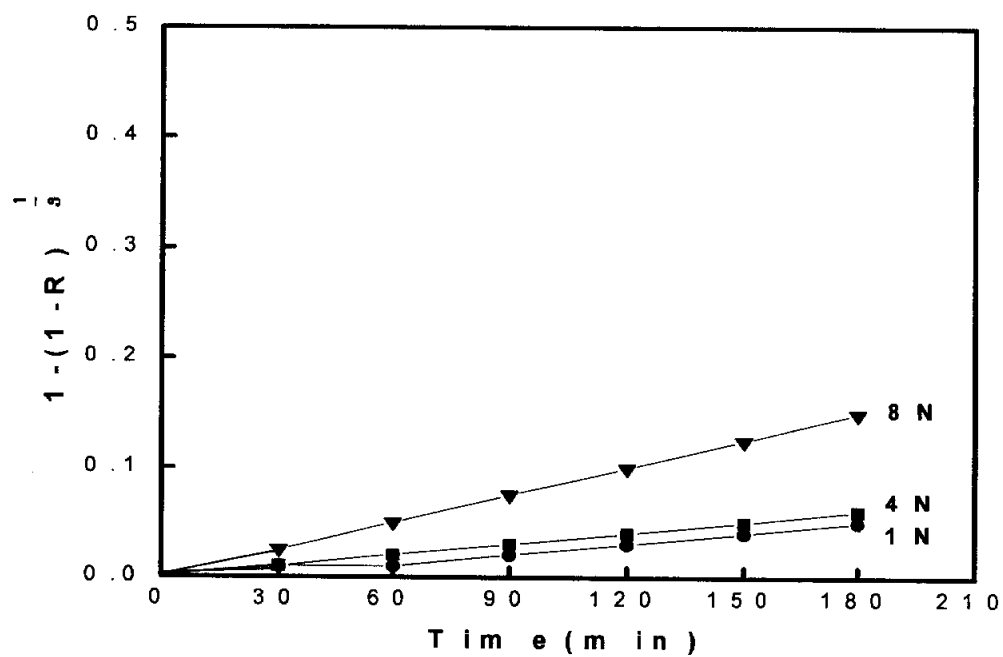


Fig.9 Kinetic plot of dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 50°C and various concentration.

것이다. 황산 용액의 농도 1N에서는 반응시간에 대해 반응율이 거의 비례적으로 증가하였으나, 4N과 8N에서는 초기 반응속도는 빠르나 반응이 진행할수록 반응속도의 증가율이 감소되며, 이 증가율은 4N에서 보다 8N에서 더욱 더 감소하여 대체로 황산 농도가 클수록 이러한 경향이 현저하다. 그러나 황산 용액이 증가할수록 반응율도 증가하였다. 즉 1N, 4N 및 8N에서 180분 반응시킨 결과 38%, 58% 및 65%가 반응하여 Fig.8의 반응속도보다 증가한다.

Fig.11은 Fig.10의 결과를 식(8)에 따라 나타낸 것으로 황산 용액 1N에서는 식(8)에 적용되나 4N과 8N에서는 반응시간이 증가할수록 식(8)에 적용되지 않는다. 이러한 원인도 Fig.3에서와 같다고 생각된다. 그러나 황산 용액 4N과 8N에서도 반응시간 150분까지는 거의 식(8)에 적용됨을 알 수 있다.

Fig.12는 황산 용액의 온도 90℃에서 황산 용액 농도 1N, 4N 및 8N과 반응시간 30~180분으로 변화시킬 때, 반응율을 나타낸 것이다. 황산 용액의 농도와 반응시간에 관계없이 초기 반응속도는 빠르나 반응이 진행할수록 반응의 증가속도 증가율은 감소되며, 이러한 경향은 황산 용액의 농도와 반응시간이 클수록 현저하다. 즉, 황산 용액의 농도 1N, 4N 및 8N에서 180분 반응된 반응율은 73%, 87% 및 93% 반응하여 Fig.10의 반응율보다 증가됨을 알 수 있다.

Fig.13은 Fig.12의 결과를 식(8)에 따라 그린 것으로, 황산 용액의 농도에 관계없이 식(8)에 벗어나며, 이러한 경향은 황산 용액의 농도와 반응시간

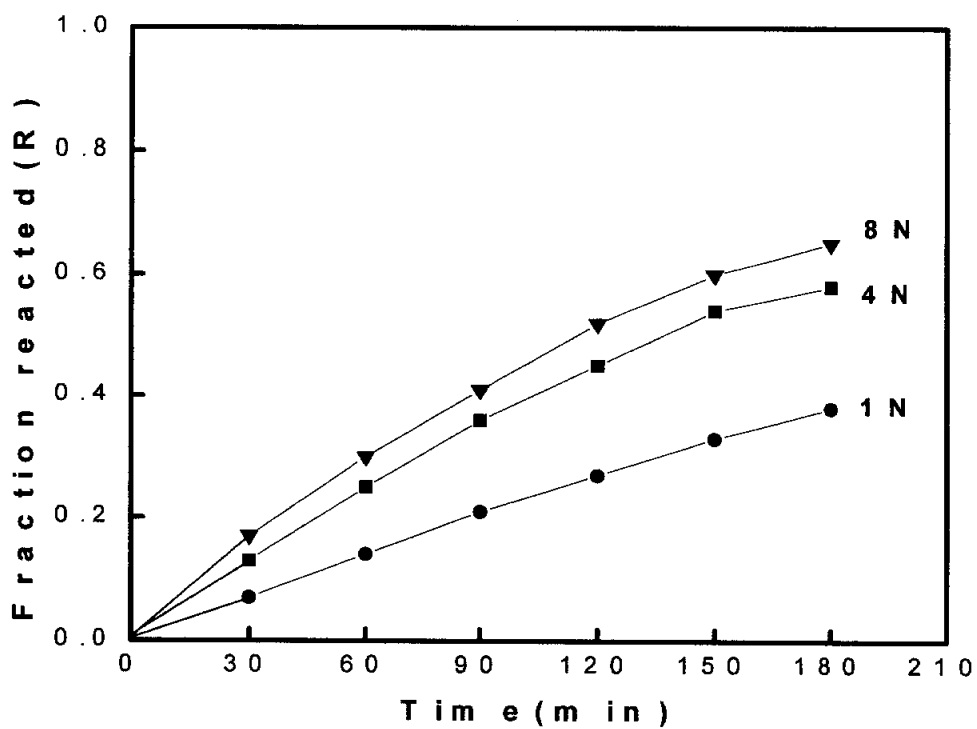


Fig.10 Fractional dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 70°C and various concentration.

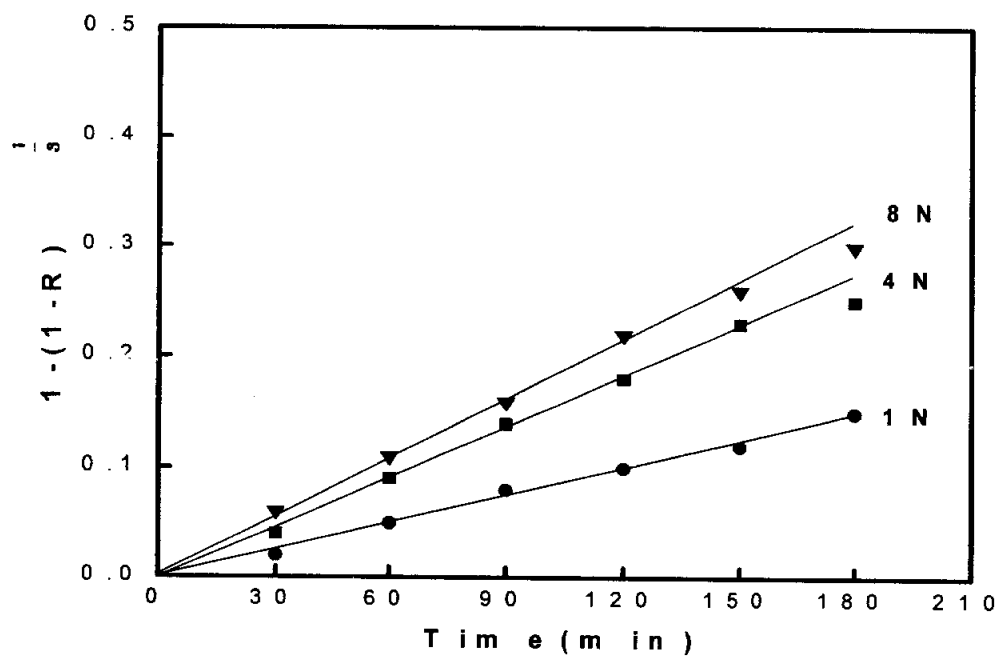


Fig.11 Kinetic plot of dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 70°C and various concentration.

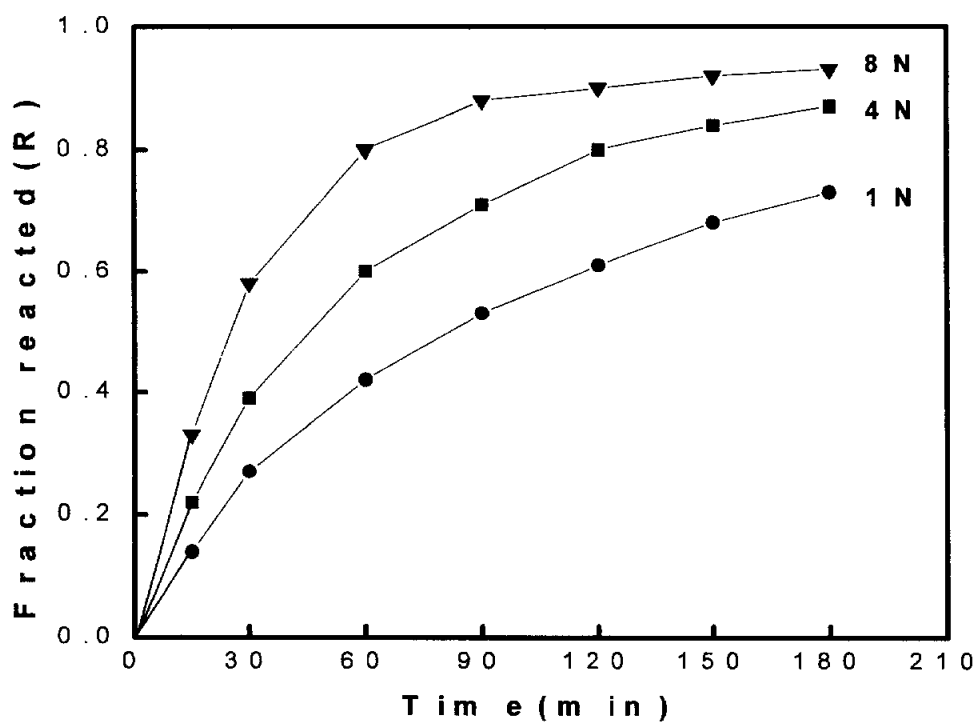


Fig.12 Fractional dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 90°C and various concentration.

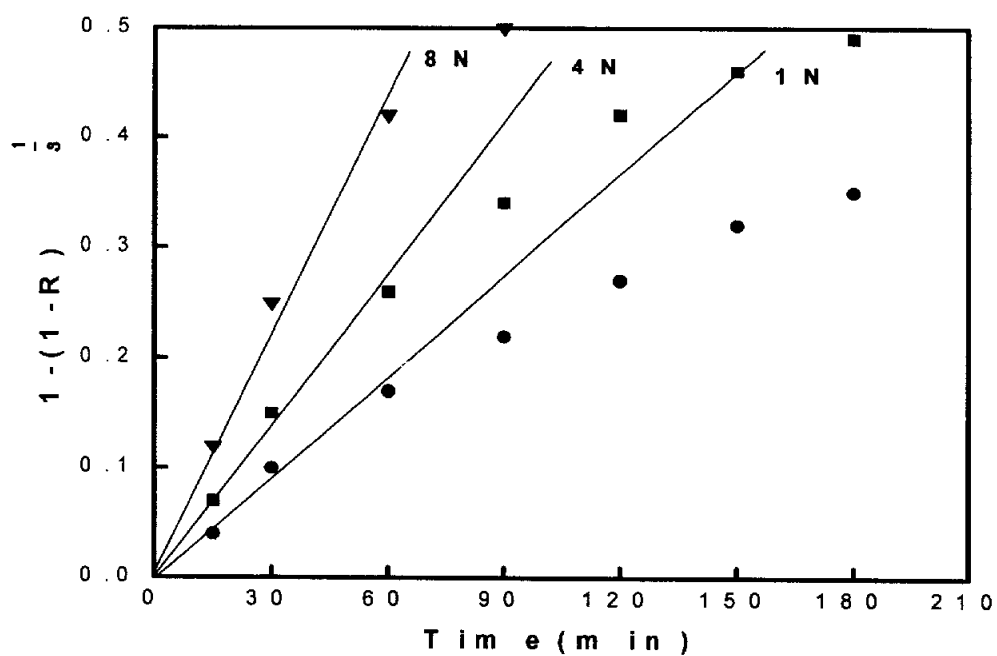


Fig.13 Kinetic plot of dissolution of zinc-ferrite in sulfuric acid at 90°C and various concentration.

이 증가할수록 현저하다. 이러한 원인도 Fig.3과 같다고 생각된다. 그러나 황산 용액의 농도가 증가할수록 반응율이 증가함을 알 수 있다. 또한 황산 농도 1N, 4N 및 8N 모두에서 반응시간 60분(반응초기)까지는 대체로 식(8)에 적용된다.

Fig.8, Fig.10, Fig.12의 결과로 같은 황산 용액의 온도에서도 황산 용액의 농도와 반응시간이 증가할수록 용해반응에 대한 반응속도의 증가율은 감소하나, 반응온도, 반응시간 및 황산 용액의 농도가 증가할수록 반응율이 증가되는 것이 재확인된다.

또한 Fig.9, Fig.11, Fig.13에서 반응시간이 감소하고(반응초기) 황산 용액의 온도와 농도가 감소할수록 식(8)에 적용되는 것도 재확인된다. 그러므로 상기의 결과로서 황산 용액의 온도와 농도가 증가할수록 반응속도가 증가하고, 황산 용액에서 Zinc-ferrite에 대한 용해의 반응속도는 반응시간 60분까지의 반응초기에서 황산 용액의 온도(50~90℃)와 농도(1N, 4N, 8N)에 관계없이 식(8)에 적용됨이 재확인된다. 또한 황산 용액의 온도 50℃ 이하에서도 반응시간(50,70분)과 황산 용액의 농도(1N, 4N, 8N)에 관계없이 식(8)에 적용됨이 재확인되었다.

4.3 길보기 반응속도와 활성화 에너지

Fig.3, Fig.5, Fig.7에서 초기 반응시간(t) 60분까지는 황산 용액의 농도와 온도 증가에 따라 반응율이 반응시간에 대해 거의 비례적(직선)으로 증가하여 식(8)에 적용된다. 따라서 Table 2는 반응시간(t) 60분에서 황산 용액의 농도 1N, 4N 및 8N과 반응온도 50~90℃로 변화시킬 때, 반응율에

대한 실험값의 기울기로부터 황산 용액에서 Zinc-ferrite의 용해에 대해 겉보기 반응속도 상수 K 를 식(8)에서 얻은 값이다. Table 2에서 황산 용액의 온도와 농도가 증가할수록 K 값은 증가하여 Fig.2, Fig.4, Fig.6, Fig.8, Fig.10 및 Fig.12에서 황산 용액의 온도와 농도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 것과 일치한다.

K 는 식(9)로 나타낼 수 있으므로 활성화 에너지의 값을 얻을 수 있다. Fig.14는 Table 2의 값을 식(9)의 기울기로 그린 것이다. 황산 용액의 농도(1N, 4N, 8N) 변화에도 거의 같은 기울기가 된다. 따라서 황산 용액에서 Zinc-ferrite의 용해 반응에 대한 활성화 에너지는 Fig.14의 기울기로부터 16.3 kcal/mole이 된다. 이러한 결과는 황산 농도에 관계없이 활성화 에너지는 거의 동일한 값이 된다는 것을 알 수 있다. 그러므로 수용액 중에서 용해반응에 대한 활성화 에너지 16.3 kcal/mole의 값은 H^+ 과 Zinc-ferrite 표면과의 반응이 율속단계라는 가정을 만족하는 값이기 때문에, 황산 용액 중에서 Zinc-ferrite의 용해 반응은 반응초기(60분 이내)에서 계면화학반응(boundary chemical reaction)에 따른 H^+ 의 반응이 율속단계라고 생각된다.

황산 용액에서 Zinc-ferrite 조성 중 Fe 및 Zn 단독에 대한 조사하기 위해 용해 전의 Zinc-ferrite와 반응율이 최소 조건(1N과 50℃) 및 반응율이 최대 조건(8N과 90℃)에서 용해한 후의 잔사를 X-ray 회절 분석한 결과는 Fig.15와 같이 $ZnFe_2O_4$ 성분의 한 종류뿐이다. 이러한 결과는 Zinc-ferrite가 황산 용액에서 용해할 때는 Zinc-ferrite의 화학양론적 조성으로 용해되며, Fe 또는 Zn 단독으로는 용해되지 않음을 의미한다고 생각된다.

Table 2. Apparent rate constant $K(\text{min}^{-1})$ for dissolution temperature at 60 minutes.

Temp N	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
1N	1.66×10^{-4}	3.63×10^{-4}	7.41×10^{-4}	1.38×10^{-3}	2.82×10^{-3}
4N	3.31×10^{-4}	7.94×10^{-4}	1.51×10^{-3}	2.51×10^{-3}	6.00×10^{-3}
8N	4.67×10^{-4}	9.7×10^{-4}	1.81×10^{-3}	3.46×10^{-3}	8.32×10^{-3}

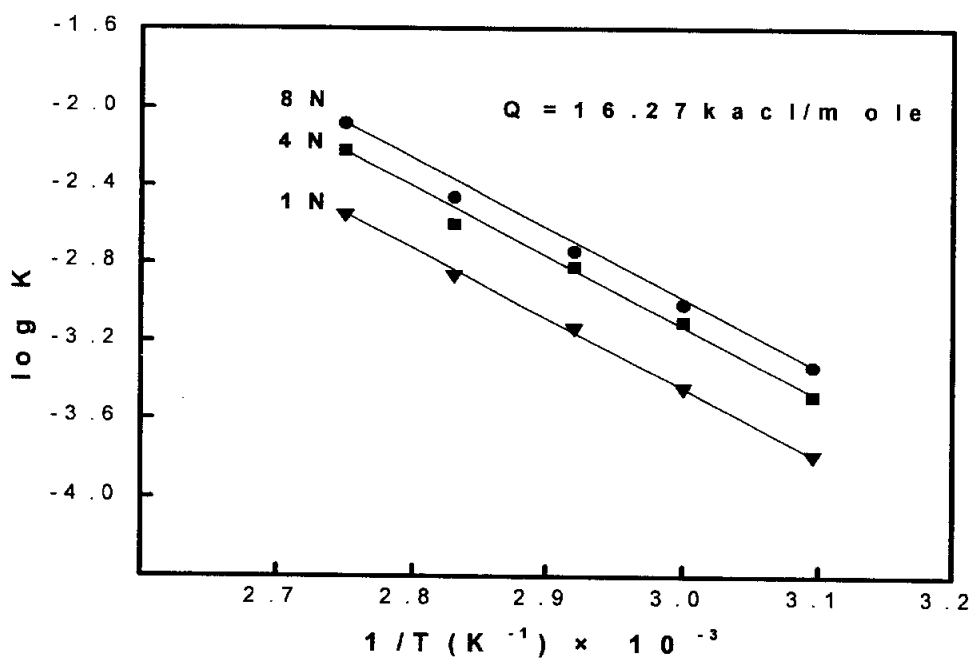


Fig.14 Arrhenius plot for dissolution reaction of zinc-ferrite with sulfuric acid.

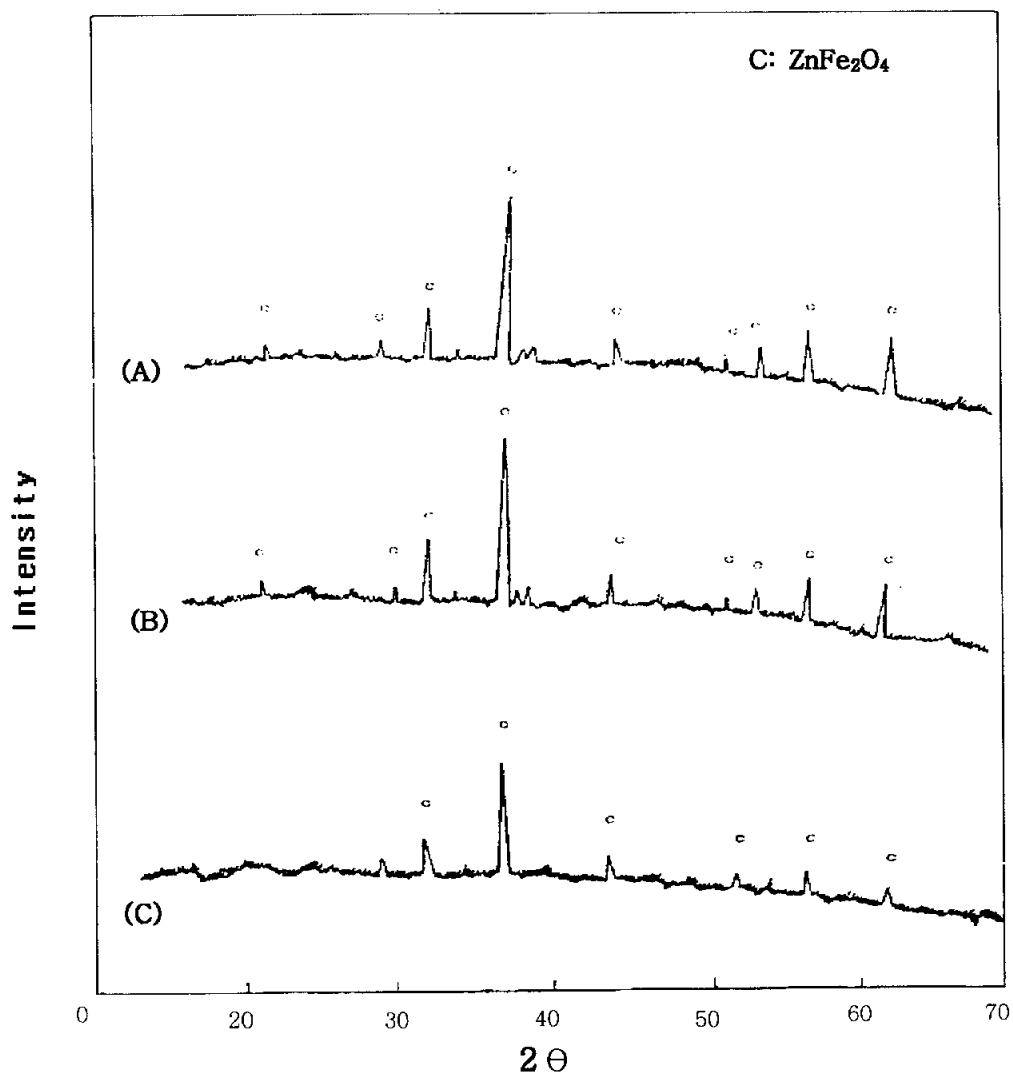


Fig.15 X-ray diffraction analysis for specimen and residue after dissolution

(A) : Zinc-ferrite specimen

(B) : residue after dissolution(1N, 50℃)

(C) : residue after dissolution(8N, 90℃)

5. 결 론

황산 용액에서 Zinc-ferrite의 용해에 대한 반응속도론을 황산 용액의 반응온도와 농도 변화에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zinc-ferrite의 용해 반응은 계면화학반응 중에서 H^+ 반응이 율속단계라고 생각된다.
2. 반응율(R)과 겉보기 반응속도상수(K)는 황산 용액의 온도와 농도가 클수록 증가한다.
3. Zinc-ferrite의 반응속도는 반응시간 60분 이내와 반응온도 50°C 이하에서 다음과 같은 속도식을 적용할 수 있다.

$$1 - (1 - K)^{\frac{1}{3}} = Kt$$

4. 용해에 대한 활성화 에너지는 황산 용액의 농도에 관계없이 약 16.3 kcal/mole 이다.
5. Zinc-ferrite가 황산 용액에서 용해할 때는 Zinc-ferrite의 화학양론적 조성으로 용해되며, Fe 또는 Zn 의 단독으로는 용해되지 않는다.

참고문헌

- 1) Lsao Kushima, Tsuyoshi Amanuma : "on the Constitution of Zinc ferrite" Memories of the Faculty of Engineering Kyoto Univ., Vol 16, No.6(1954) p.191~204
- 2) J. Beretka, M.J. Ridge : "Formation of Zinc ferrite at low Temperature", Nature, Vol. 216, November 4, (1967) p.473~475
- 3) 落合達四郎 : "철, 망간 용액의 공배소 열분해에 의한 Ferrite 재료, 제조 Process의 개발", 자원리싸이클링, Vol.7, No.4, (1998) p.18~19
- 4) 富求滋 : "고성능 Soft ferrite용 산화철", 자원리싸이클링, Vol.7, No.4, (1988) p.13~17
- 5) 손홍재, 허원도, 정화삼 : "Soft ferrite의 개요", 자원리싸이클링, Vol.5, No.2, (1996) p.17~25
- 6) 권오홍 : "스피넬계 Mn-Zn 페라이트의 망간이온이 미치는 영향", 자원리싸이클링, Vol.9, No.5, (2000) p.11~15
- 7) 김재원, 김희정 : "아연의 습식야금을 위한 Zinc-ferrite에 관한 연구", 대한금속학회지, Vol.3, No.4, (1965) p.133~139
- 8) 久島核三雄, 天沼倬 : "亞窒酸塩に關する研究, 日本鑛業會誌", Vol.68, No.768, (1961) p.267~271
- 9) 박평주 : "Zinc-ferrite의 수소환원에 관한 연구(I)", 대한금속학회지, Vol. 10, No. 1, (1972) p.56~61

- 10) 박평주 : “Zinc-ferrite의 수소환원에 관한 연구(Ⅱ)”, 대한금속학회지, Vol. 10, No. 2, (1972) p.135~146
- 11) 久島核三雄, 天沼倞 : “高温にわける 亞窒酸亞鉛の組成につ”, 日本鑛業會誌, Vol.72, No.812, (1963) p.81~85
- 12) 新居和嘉, 久松敬弘 : “Zinc-ferriteに關する研究(3)”, 日本鑛業會誌, Vol.80, No.90, (1964) p.362~364
- 13) 新居和嘉, 久松敬弘 : “Zinc-ferriteに關する研究(5)”, 日本鑛業會誌, Vol.82, No.943, (1966) p.926~932
- 14) 新居和嘉, 木村啓造, 久松敬弘 : “Zinc-ferriteに關する研究”, 日本鑛業會誌, Vol.78, No.884, (1962) p.108~112
- 15) 新居和嘉, 久松敬弘 : “Zinc-ferriteに關する研究(第2報)”, Vol.80, No.908, (1964) p.95~98
- 16) 新居和嘉, 久松敬弘 : “Zinc-ferriteに關する研究(第4報)”, Vol.82, No.942, (1966) p.846~854
- 17) 진영술, 박평주 : “황산 용액 중에서 Zinc-ferrite의 용해에 관한 속도론적 고찰” 대한금속학회지, Vol.14, No.10 (1976) p.401~407
- 18) Vladimir Satava, Frantisek Skvara : “Mechanism and Kinetics of the Decomposition of Solids by a Thermogravimetric Method”, J. of the American Ceramic Society, Vol.52, No.11, (1969) p.591~595
- 19) G.A. Koltz, S.Z. Flatau, A.A. Ibrahim, N.S. Felix : “Kinetics and Mechanism of Zinc-ferrite Formation”, Thermochem. Acta.,

36(1980) p.359~365

20) Fathi Habashi : Extractive Metallurgy, Science Publishers, Paris,
Vol.1, General Principles, (1969) p.143

21) 오이식, 황용길 : “합성 Zinc-ferrite에 관한 연구” , 대한금속학회지,
Vol.19, No.11, (1981) p.940~946

감사의 글

본 논문을 완성하기까지 저의 부족한 점을 감싸주시고 세심한 배려와 충고로
논문을 지도해 주신 오이식 지도교수님께 진심으로 깊은 감사를 드립니다.

또한 바쁘신 일과 중에도 논문심사를 맡아 많은 조언을 해주신 김무길 교수
님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 본 논물이 좋은 논문이 되도록 가르침을
주신 이종문 교수님께 감사드립니다.

아울러 언제나 따뜻한 가르침을 베풀어 주신 김창규 교수님, 김한군 교수님,
정병호 교수님과 김현주 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

부족한 점이 많았던 저를 사위로 맞이해주신 장인, 장모님께 진심으로 감사
를 드리며 또한 어렵고 힘이 들 때마다 늘 힘이 되어주며 인생에 많은 조언
을 해주셨던 이진희님 내외분, 정현배님 내외분 그리고 대연동 형님 내외분,
민조형님 내외분 그리고 타국에 계시는 기원님께 고마움을 느낍니다.

오늘의 영광이 있기까지 많은 어려움 속에서 언제나 일편 단심으로 내조하여준
이쁜 아내 김정남과 너무나 맑은 눈빛을 가지고 있는 딸 순하에게 사랑과
고마움을 전하며 끝으로 유년 시절, 학창시절은 통하여 많은 사랑을 주시고
어지신분이셨던 어머니 상전에 조금이나마 속죄의 마음에 위로가 되고저 이
논문을 바칩니다.

2003년 12월

김 천 조