

염화철 용액에서 니켈 Matte의 용해

이학성·김병규

울산대학교 화학공학과
(1987년 9월 11일 접수, 1987년 11월 28일 채택)

Dissolution of Nickel Matte in Acidic Ferric Chloride Solution

Hak Sung Lee and Byung Kyu Kim

Dept. of Chem. Eng., Ulsan Univ.

(Received 11 September 1987; accepted 28 November 1987)

요 약

주성분이 heazlewoodite와 ferronickel로 구성된 니켈 matte로부터 니켈의 용해를 지배하는 메커니즘을 규명하기 위해서, HCl, FeCl₃ 및 FeCl₂의 혼합용액에서 침출실험을 수행하였다.

Ferronickel은 반응시작 불과 30분 이내에 거의 완전히 용해되어 Fe³⁺ 이온에 대해서 큰 반응성을 나타내고 Fe³⁺ 이온농도에 비례하는 경향을 보여주었지만, 활성화에너지값은 약 4.2 kcal/g mol로써 온도에 대한 의존성이 낮았다. H⁺와 Fe²⁺ 이온은 니켈 matte의 용해반응에 거의 참여하지 않고, 이들의 농도도 용해속도와는 무관하였으며, 침출된 입자에 축적된 유리황 층도 반응물과 생성물의 교체 내부에 대한 확산저항 역할을 하지않았다. Heazlewoodite의 용해속도는 Fe³⁺ 이온농도와 무관하였으며, 고체 입자에는 중간체인 millerite의 생성없이 heazlewoodite와 동일한 결정구조를 가진 Ni_{3-x}S₂의 형태와 황이 생성되었고, 반응이 진행됨에 따라 x값이 점점 증가하였다.

Abstract—In order to investigate the mechanism which govern the dissolution of nickel from a matte composed essentially of heazlewoodite and ferronickel, the leaching was carried out in a mixture of HCl, FeCl₃, and FeCl₂.

In about 30 minutes of reaction, ferronickel was almost completely dissolved, and showed a high reactivity to Fe³⁺, with a tendency proportional to the Fe³⁺ ion concentration. The activation energy was about 4.2 kcal/g mole and indicated a low temperature dependence. H⁺ and Fe²⁺ ions were not directly involved in the reaction of nickel matte, and the concentrations of these ions did not exert any significant influence on the dissolution rate. The sulfur layer deposited on the leached particle did not give any internal diffusional resistance for both reactant and product. The rate of dissolution for heazlewoodite was independent of Fe³⁺ ion concentration. The sulfur and the Ni_{3-x}S₂ having identical crystalline structure with heazlewoodite were formed on the particle, and the value of x was increased as the reaction proceeded. However, the formation of millerite, an intermediate, was not observed.

1. 서 론

니켈은 부식에 대한 저항이 큰 금속으로서, 여러가지 합금제조에 사용되고 있으며, (NiFe)₉S₈ (pentlan-

dite), Ni₃S₂ (heazlewoodite), NiS (millerite) 등의 광물로부터 침출에 의해서 얻어진다[1]. 이러한 침출공정은 크게 2방법으로 나누어지는데, 첫째는 염산, 황산, 질산 등의 산용액에서 침출공정, 둘째는 산용액에

FeCl₃를 추가하여 유효광물만을 선택적으로 침출하는 공정으로 분류된다[2].

산용액에서의 침출공정은 현재 공업적으로 가장 널리 사용되고 있으며, 여러가지 제조공정들이 개발되어 있지만[3-6], H₂S 기체의 발생으로 인한 공해문제 및 이의 처리비용과 H⁺ 이온의 많은 소모 때문에 점차 FeCl₃ 용액을 이용하는 침출공정으로 전환되어 가고 있는 실정이다. 이 공정은 니켈의 침출반응시 Fe³⁺ 이온이 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[7].

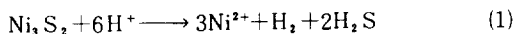
전세계적으로 다수의 공장들이 Fe³⁺ 이온을 이용한 니켈의 침출공정으로 전환되고 있으며, 반응 mechanism, 최적반응조건 등의 자료가 요구되고 있는 실정이지만, 발표된 연구논문은 아주 적은편이다. Matyskin과 Kashpurova는 FeCl₃용액에서 (Ni, Cu, Fe)S의 용해 kinetics에 대한 연구[8], Ghali 등은 FeCl₃ 용액에서 Ni₃S₂의 electrodisolution에 대한 연구[9, 10], Corrans와 Scholtz는 FeSO₄용액에서 (Ni, Fe)₉S₈의 용해 kinetics에 대한 연구[11]를 하였다.

본 연구에서는 New Caledonia에서 생산되는 니켈 광석을 전처리하여 얻은 니켈 matte를 사용하여 FeCl₃, FeCl₂ 및 HCl의 혼합용액에서 니켈의 침출에 관한 반응 mechanism을 조사하였으며, 반응용액의 분석은 물론 X선회절, microprobe 등의 분석기기를 사용하여 반응 전후 및 중간에서 고체 분석을 수행하였다.

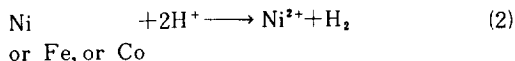
2. 이 론

2-1. 화학반응식

본 실험에서 사용된 니켈 matte의 주성분은 heazlewoodite(Ni₃S₂)와 ferronickel로 구성되어 있으며, 염산용액에서는 다음과 같은 반응식으로 쓰여질 수 있다[11, 12]. 즉 heazlewoodite에 대하여

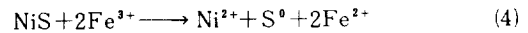
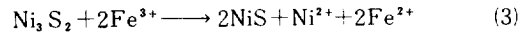


이고, ferronickel에 대해서는 다음 식이 얻어진다.

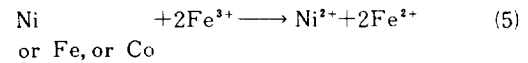


그리고 이 염산용액에 FeCl₃와 FeCl₂의 혼합물을 추가하면 다음과 같은 반응식이 얻어진다[7, 9, 12]. 즉

heazlewoodite에 대하여,



이고, ferronickel에 대해서는 다음 식이 얻어진다.



이러한 반응은 비가역적이며, 반응식 (4)에서 황은 고체 입자의 표면에 축적되고, 중간체로서 millerite (NiS)의 생성은 당연한 것으로 받아 들여지고 있다. 산용액에 Fe³⁺ 이온이 추가되면, H⁺ 이온은 반응에 거의 참여하지 않으며[3, 7, 9, 12], 생성된 황과 반응하여 H₂S의 발생은 PH=3 이하, -350-300 mV의 산화-환원전위에서만 가능하다[13].

2-2. 산화-환원전위

FeCl₃용액을 사용하는 침출공정은 산화-환원전위(oxidation-reduction potential)를 반드시 측정해야 되는데, 이것은 반응이 진행됨에 따라 Fe³⁺ 이온이 Fe²⁺ 이온으로 환원되며, 환원된 정도는 산화-환원전위를 측정함으로써 알 수 있기 때문이다.

Fe³⁺ 이온과 Fe²⁺ 이온에 대한 기본적인 산화-환원전위는 다음과 같은 식으로 쓰여진다[14].

$$E = E_0 + (RT/F) \ln(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (6)$$

여기서 Fe³⁺ 이온과 Fe²⁺ 이온의 activity coefficients는 비슷하다고 가정되므로, $a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}$ 는 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 로써 쓰여질 수 있다. 그러므로 반응용액의 산화-환원전위를 측정하면, 반응용액중의 Fe³⁺ 이온의 농도를 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 시료 및 시료분석

본 실험에서 사용된 시료는 New Caledonia에서 생산되는 니켈원광을 전처리하여 얻은 니켈 matte를 분쇄 및 분급하여 100-160 μm와 400-500 μm범위의 직경을 가지는 입자들로서, 화학적 분석에 의한 원소의 조성은 Table 1과 같다. 화학적 분석은 니켈 matte를 왕수에 의해 완전용해시킨 후, Ni, Co 및 Fe의 분석은 Varian A. A. 275의 원자흡광분석기를 사용하였으며, 황의 함량분석은 Fisher Scientific Co의 Model 475 Sulfur Analyser를 사용하였다.

X선회절에 의한 고체 분석으로부터 니켈 matte의

Table 1. Composition of the nickel matte.

Element	Ni	Fe	Co	S
wt %	75.0	3.1	2.4	19.5

Table 2. Composition of nickel matte on the mineralogic species.

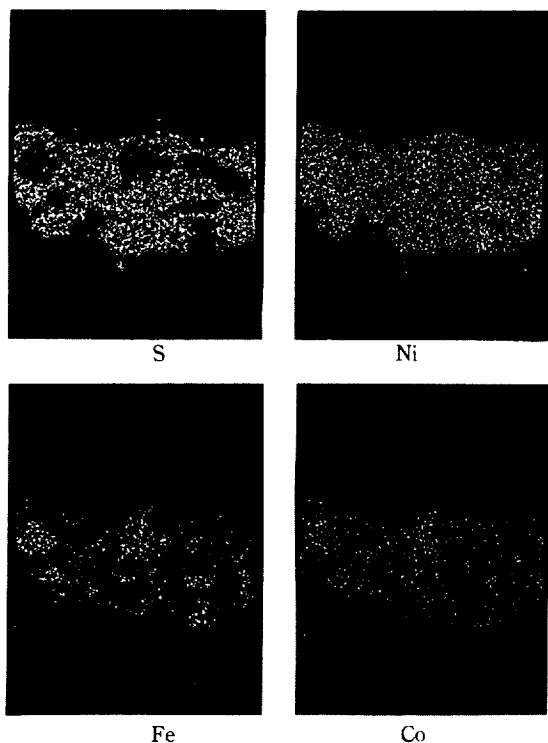
Element	Ni	Fe	Co	S
Phase				
Heazlewoodite, wt%	71.5	0.4	2.1	25.0
Ferronickel, wt%	84.5	10.5	5.0	0.0

광물학적 종류는 heazlewoodite(Ni_3S_2)상(phase)만이 나타났으며, microprobe에 의한 분석으로부터 ferronickel의 존재를 확인하였는데, ferronickel은 무정형상으로 존재해 있다고 추측할 수 있으며, 이 결과를 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1 및 2를 이용하여 물질수지를 세워서 각 상의 무게분율을 구하면,

heazlewoodite : 73.7%

ferronickel : 26.3%

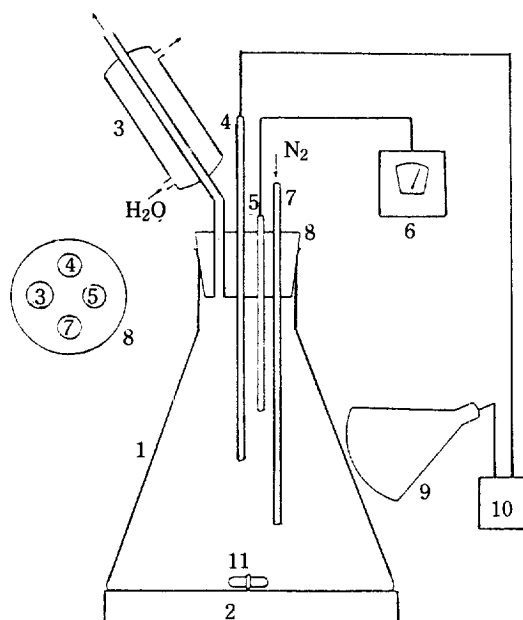
**Fig. 1. Microprobe picture of the matte.**

로 된다. 즉, 니켈의 71.4%가 heazlewoodite상에 포함되어 있다.

3-2. 실험장치 및 방법

침출에 대한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 pyrex로 만들어진 1 liter 용량의 삼각플라스크로써, 반응중에 증발하는 증기의 응축을 위한 냉각기, 시료의 공급, 시료 채취, electrode 및 온도측정 등을 위한 구멍이 뚫린 고무마개로 밀폐되어 있으며, 반응기 바닥으로부터 전기가열기를 사용하여 대략적인 온도조절을 하고, 측면에 적외선램프를 설치하여 이것의 자동 on-off에 의해 정확한 온도유지를 시도하였다. 교반은 teflon으로 만들어진 magnetic bar를 사용하여 회전속도를 50-1200 rpm 정도로 조절할 수 있도록 하였으며, 반응중에 발생하는 증기는 냉각기에서 응축되어 다시 반응기내부로 환류되었다.

니켈 matte는 특별한 경우를 제외하고는 1 liter의 반응용액에 대해서 80 mg을 주입하였는데, 이는 반응

**Fig. 2. Experimental apparatus.**

- | | |
|--|--------------------|
| 1. Reactor | 2. Electric heater |
| 3. Condenser | |
| 4. Contact thermometer | |
| 5. Electrode | 6. Potentiometer |
| 7. Supplying tube of N_2 or sampling tube | |
| 8. Rubber stopper | 9. IR lamp |
| 10. Thermocontroller | |
| 11. Magnetic bar | |

Table 3. Experimental range of variables.

Variables	Range
Temperature (°C)	50-95
Fe concentration (g mol/l)	0.0-0.4
Acid concentration (N)	0.1-3.0
Oxidation-reduction potential (mV)	410-930
Granulometry (μm)	100-600 and 400-500
Rotational speed (rpm)	50-1200

이 진행함에 따라 H^+ 및 Fe^{3+} 의 감소를 무시할 수 있고, 니켈의 분석을 용이하게 하기 위해서였다. 즉, 채취한 시료를 묽혀서 분석할 경우 오차의 범위가 컸으며, 이때마다 표준용액을 제조해야하는 번거로움이 있기 때문이었다. 반응중에 분석을 위해 채취한 시료는 각각 5mL로써 반응용액에 비해 무시할 만한 양이며, Table 3에 각 변수의 실험영역을 나타내었다.

3-3. 산화-환원전위

반응용액에 포함되어 있는 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온의 산화

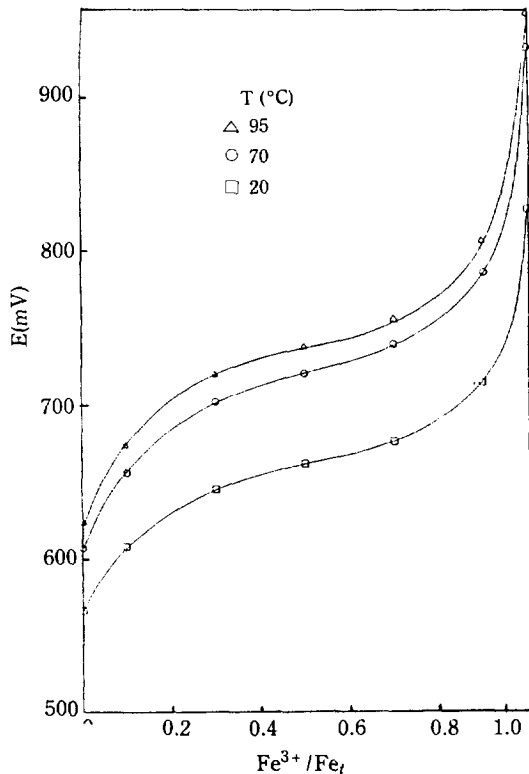


Fig. 3. Variation of oxidation-reduction potential as function of the ratio of Fe^{3+} to Fe_{total} .

-환원전위를 측정하기 위해 백금 electrode와 reference로써 수소 electrode를 사용하였으며, 0.5N의 HCl농도, 0.2g mol/l의 Fe_{total} 용액에서 20°C, 70°C 및 95°C의 온도에 대한 측정결과를 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ 의 함수로서 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 실제반응지역인 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ 이 0.3-0.7의 범위에서는 산화-환원전위가 많이 변하지 않으며, 이 전위값이 많이 변할 때, 즉 0.3이하로 떨어질 때는 염소기체를 주입하여 Fe^{2+} 이온을 Fe^{3+} 이온으로 산화시켜야 한다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 고체의 분석

산용액에서 니켈 matte의 용해반응은 heazlewoodite의 용해속도가 ferronickel보다 훨씬 빨랐으며, 니켈의 약 90%가 용해될 때까지 침출된 matte에는 2상(phase)이 공존하고 있었지만[15], FeCl_3 용액에서는 ferronickel이 순간적으로 사라지고 중간체로서 millerite가 생성되며, 최종적으로는 유리된 황이 존재한다고 발표되어 있다[11, 12].

본 연구에서는 침출된 matte의 분석을 위해 X선회절법과 표면에 침적된 황을 CCl_4 용액에서 제거한 후 microprobe와 화학적분석에 의해 광물의 조성을 구하였다. 고체 분석에 사용된 입자크기는 400-500 μm 이며, 0.5N의 HCl, Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온농도가 각각 0.1 g mol/l인 혼합용액에서 70°C로 반응시켜 여러시간 간격으로 시료를 준비하였다.

반응시작 후 3분, 1시간, 4시간, 7시간, 24시간동안 침출된 matte를 X선회절에 의한 분석결과는 원료 matte와 조금도 차이점이 나타나지 않았다. 즉 중간체인 millerite(NiS)가 생성되지 않았으며, heazlewoodite상을 나타내고 있었다. Microprobe에 의한 분석결과 역시 millerite의 생성을 나타내지 않고 1상만이 존재하는 것을 Fig. 4에 나타내고 있다. Fig. 4(a)의 1시간반응에서 Fe는 거의 사라졌고 극소량의 Co가 남아 있으며, Ni과 S사진 내부의 검은 부분은 ferronickel이 사라진 것으로 판단된다. Fig. 4(b)의 24시간 반응에서는 Ni과 S가 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터, 니켈 matte는 반응초기, 즉 1시간 이내에 ferronickel이 완전히 용해되고, heazlewoodite(Ni_3S_2)는 상변화가 없이 반응이 진행할수록 $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ 의 형태에서 x값이 증가하는 것으로 판단된다. 1, 4, 7, 24시간의 반응에 대한 x값을

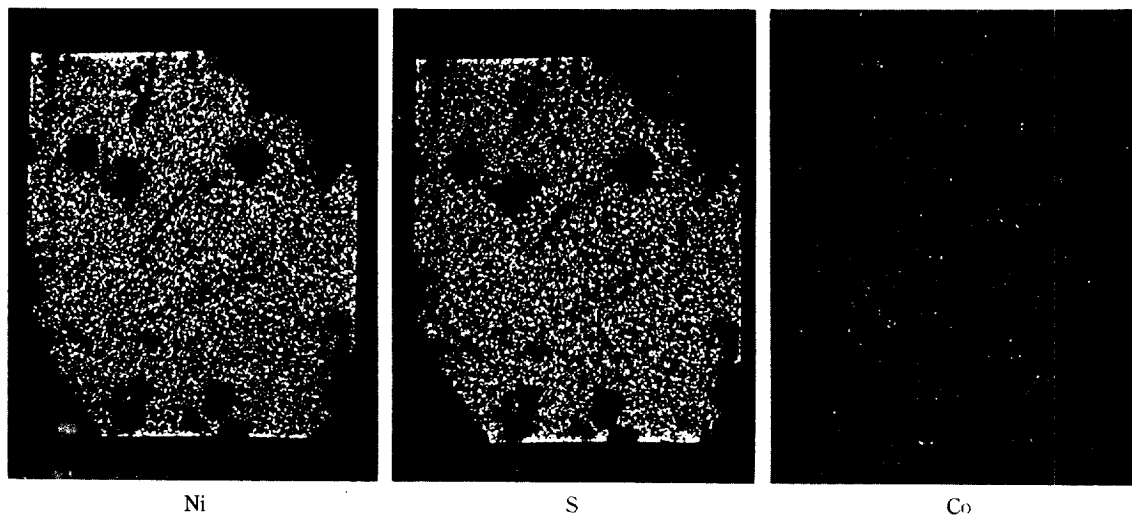


Fig. 4. (a) Microprobe picture of the leached matte (1 hr).

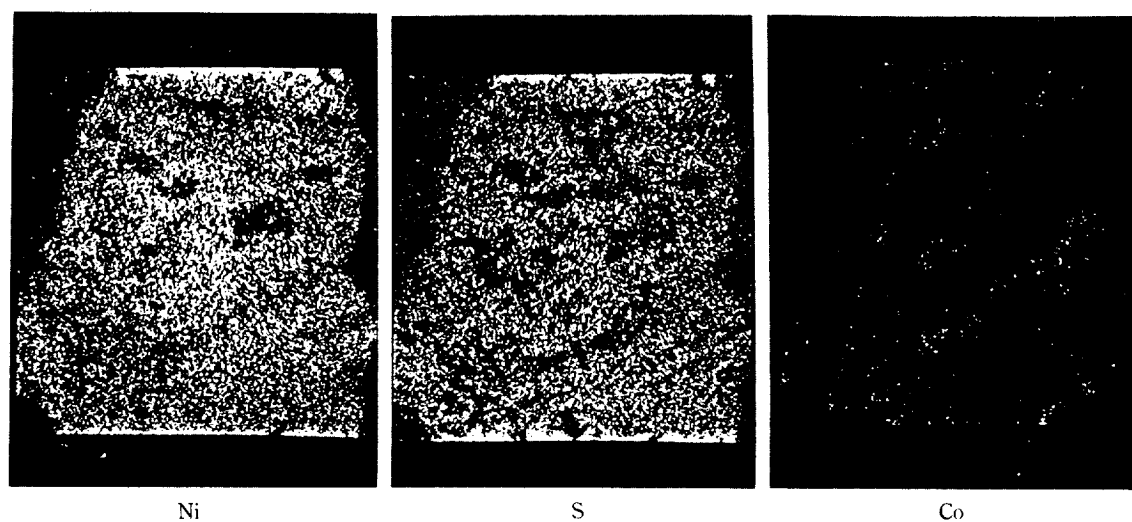


Fig. 4. (b) Microprobe picture of the leached matte (24 hr).

microprobe와 화학적분석에 의한 결과를 Table 4에 나타내었다. 그리고 microprobe에 의한 matte의 표면상태를 Fig. 5에 나타내었는데, 검은 부분은 fer-nickel이 사라진 흔적이며, 반응이 진행될수록 표면에 균열이 조금씩 생기는 것을 볼 수 있다. 또한 반응 전후에 대한 입자의 기공상태를 조사하기 위해 질소흡수법에 의한 BET 분석을 시도하였지만, 기공이 거의 없어서 측정이 불가능하였다.

4-2. 온도의 영향

Table 4. Evolution of x during reaction on the $Ni_{3-x}S_2$ form.

reaction time (hr)	1	4	7	24
microprobe analysis	0.29	0.55	0.67	1.17
Chemical analysis	0.25	0.50	0.65	1.14

0.5 N HCl농도, Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 의 이온농도는 각각 0.1g mol/l의 혼합용액에서 400-500 μm 입자의 용해 실험을 50-95°C의 온도범위에서 수행하였다. Fig. 6에

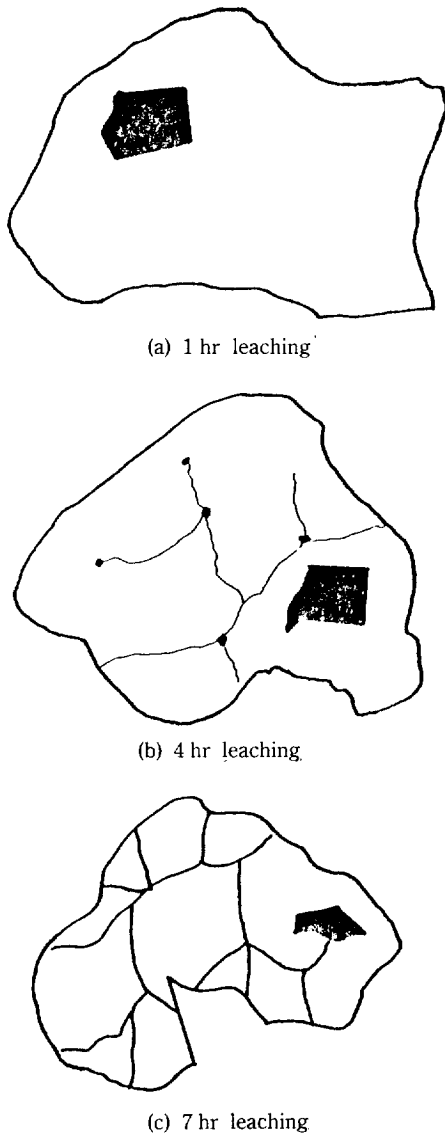


Fig. 5. Variation of particle surface for leaching times on the microprobe.

나타난 바와 같이 3단계의 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 즉 반응초기($t < 0.1$ hr)에는 아주 빠른 속도로 니켈이 용해되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 고체의 분석에서 알 수 있는 것처럼 ferronickel이 반응하여 순식간에 용해하는 단계이며, 다음단계는 반응속도가 일정한 구간으로서 Ni_3S_2 가 $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ 로 변하는 단계이며, 마지막단계는 95°C의 경우에서 보는 것처럼 니켈의 약 80% 이상이 용해되면 반응속도가 감소하여 일정한

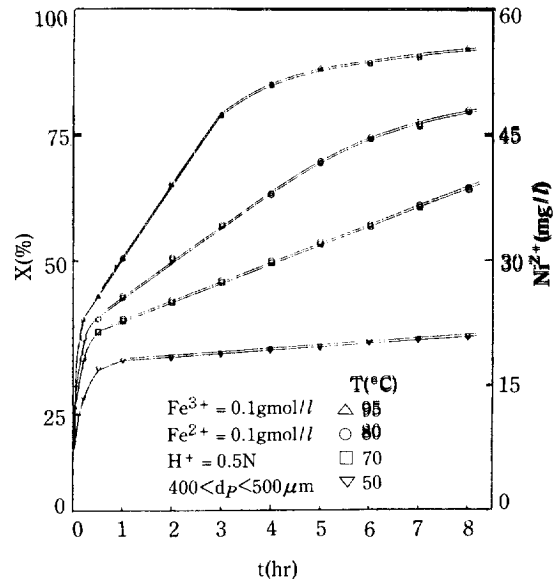


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the conversion.

게 유지되는 구간이 나타나는데, 이것은 $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ 의 형태에서 x 값이 1 이상인 것으로 추측된다. 그리고 반응초기($t = 0.05$ hr)에서 활성화에너지값은 약 4.2 Kcal/g mol이며, 이것은 전적으로 ferronickel의 용해에 관계되는 값이다. 이 값은 ferronickel이 Fe^{3+} 이온에 대해서 큰 반응성을 나타내지만, 온도에 대한 낮은 의존성을 지시한다.

4-3. Fe^{3+} 이온농도의 영향

70°C, 0.5 N의 HCl 농도, 400-500 μm 의 입자를 사용하여 Fe^{3+} 이온농도에 대한 니켈의 용해속도를 조사하였는데, Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온농도는 같은 값을 취하여 0.02-0.40 g mol/l 범위에서 수행하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 반응초기, 즉 ferronickel의 용해시에는 Fe^{3+} 이온농도에 니켈의 용해속도가 어느 정도 비례하였지만, 그 이후($t = 0.5$ hr), 즉 ferronickel이 완전히 용해되었다고 추정된 이후에는 Fe^{3+} 이온농도에 무관하였는데, 이것은 heazlewoodite의 용해속도는 Fe^{3+} 이온농도에 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 또한 $\text{Fe}^{3+} = 0$, 즉 산용액에서의 니켈의 용해는 FeCl_3 용액에서 보다 다소 낮았는데, 이것은 FeCl_3 용액에서는 ferronickel이 반응 초기에 매우 빠르게 용해되기 때문에 상대적으로 산용액에서 니켈의 용해속도가 느린 것으로 판단된다.

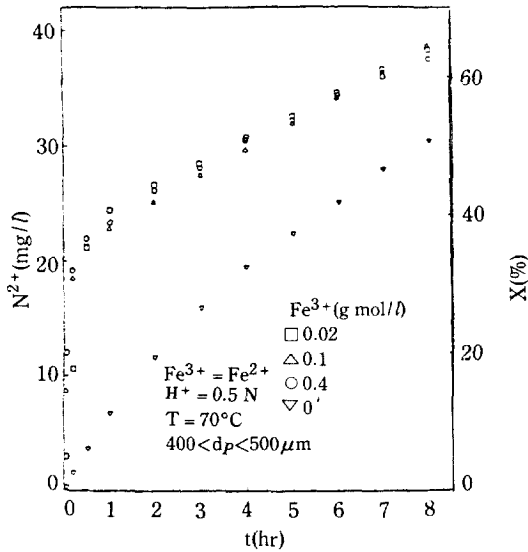


Fig. 7. Effect of Fe^{3+} ion concentration on the conversion.

4-4. 산농도 및 교반속도의 영향

Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온농도가 각각 0.1 g mol/l 의 혼합 용액에서 염산농도를 $0.1\text{--}3.0 \text{ N}$ 사이의 범위에서 수행하였다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 실험결과가 다소 분산되어 있지만, 니켈의 용해속도는 0.1 N 과 3.0 N 의 산농도인 경우에 거의 차이가 없었다. 그런데 산농도를 0으로 할 경우, Fe 이온들은 가수분해에 의해 수산화철로

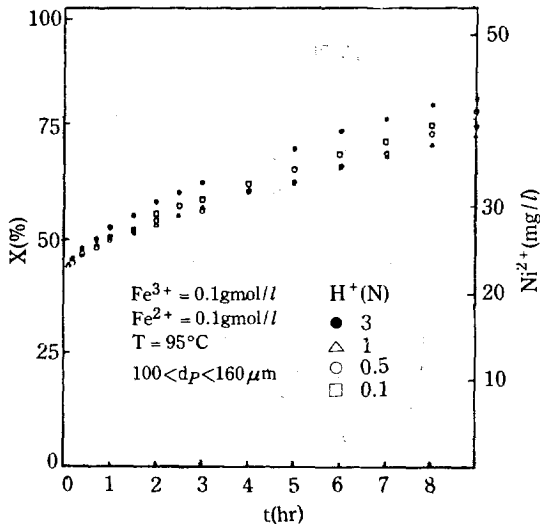


Fig. 8. Effect of acid concentration on the conversion.

서 침전할 가능성이 있으며, 이러한 수산화철은 반응기 벽에 붙어서 부식을 초래하고 열전달속도를 저하시키므로 적당한 산농도를 유지하여 Fe 이온들의 분산제 역할 및 반응기 벽에의 부착을 방지하는 것이 바람직하다. 그리고 E-PH diagram[13]에서 PH가 낮을수록, 즉 산농도가 높을수록 침출된 고체 표면에 침적된 유리황과 산이 반응하여 SO_4^{2-} 및 H_2S 를 생성할 가능성이 높으며, 특히 SO_4^{2-} 은 전기분해에 의해 니켈을 회수할 때 과다한 전력소모의 원인이 된다. 또한 산농도는 니켈의 침출속도에 영향을 미치지 않으므로, 수산화철의 침전이 생기지 않을 범위에서 가능하면 산농도를 낮게 유지하는 것이 바람직하다.

한편, 교반속도의 영향을 조사하기 위해서, 회전수를 50 rpm 에서 1200 rpm 까지 변화시켜가면서 니켈의 용해속도를 실험하였지만, 이러한 범위에서는 용해속도에 거의 차이가 없었다. 즉 본 실험의 범위에서는 교반효과가 충분하여 니켈의 용해속도가 액상에서의 확산속도에 영향을 받지 않으며, 반응속도 및 고체 내부에서의 확산속도에 의존하는 것으로 판단된다.

4-5. Fe^{2+} 이온농도의 영향 및 산화-환원전위의 변화

니켈 matte 용해의 화학반응식에서 Fe^{2+} 이온은 반응에 참여하지 않고 반응생성물로서 용액속에 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 이 사실을 확인하기 위해 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온농도를 변화시키면서 니켈의 용해실험을 수행하였다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이 니켈의 용해는 Fe^{2+} 이

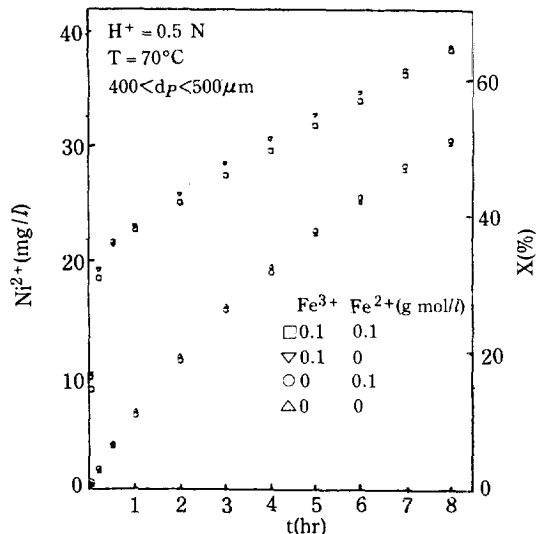


Fig. 9. Effect of Fe^{2+} ion on the conversion.

온과는 무관하고, Fe^{3+} 이온에만 관계되는 것으로 나타났다. Fe^{3+} 이온이 없을 시에는 산용액에서의 용해와 같은 효과를 나타내었다.

한편, 반응이 진행됨에 따라 반응용액의 Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+} 이온으로 변화되어 산화-환원전위도 변하게 된다. 이 사실을 확인하기 위해, 80 mg 대신에 4g의 니켈 matte를 사용하여 실험을 수행하였다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 산화-환원전위값이 감소하였으며, 2시간 정도의 시간 지연(time lag)이 발견되었다. 약 4시간 후에 Fe^{3+} 이온이 거의 반응하였으며, 95°C에서의 표준전위값($E_0 = 737 \text{ mV}$)보다 훨씬 낮은 값인 410 mV의 산화-환원전위값을 나타내었다. 그런데 Fig. 3에서 Fe^{3+} 이온농도가 0에 접근할 때 약 620 mV의 산화-환원전위값을 나타내었으며 410 mV와는 상당한 차이가 있었다. 이러한 차이는 산화-환원전위값이 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온들 사이의 관계 뿐만 아니라, 반응에 참여한 반응물 및 생성물의 활동도 및 니켈, 코발트 등의 이온들에도 많은 영향을 받은 것으로 판단된다.

4-6. 유리된 황의 영향

Heazlewoodite가 Fe^{3+} 이온과 반응하면 Ni^{2+} 이온과 황이 생성되어 고체 입자의 표면 혹은 내부에 축적되는데 일부는 SO_4^{2-} 이온이나 H_2S 기체로 전환될 수 있다. 그런데 황에 대한 E(mV)-PH diagram[13]에

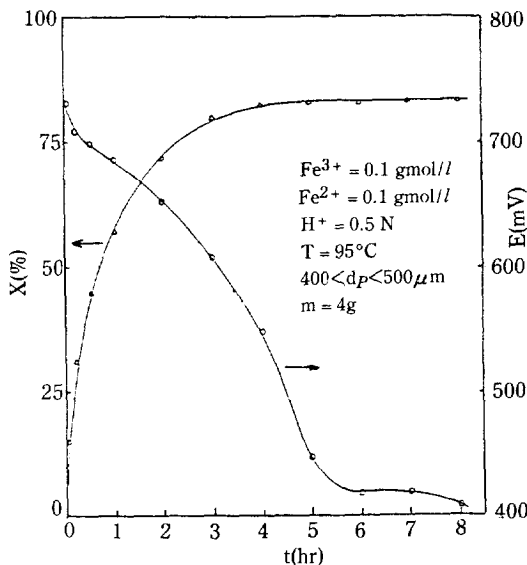


Fig. 10. Variation of oxidation-reduction potential on the dissolution of nickel.

의하면 본 실험조건에서는 생성될 가능성이 희박하였으며, 유리된 황의 대부분이 고체 입자에 축적되어, 반응물과 생성물이 고체 내부에서의 확산에 대한 저항역할을 할 수 있다. 따라서 니켈 matte를 충분히 반응시킨 후, 침출된 입자들을 회수 건조시켜서, 과반수는 다시 CCl_4 용액에서 유리된 황을 완전히 제거·건조하여 FeCl_3 용액에서 용해실험을 행하고, 나머지 과반수는 그대로 FeCl_3 용액에서 용해실험을 행하여 니켈의 용해속도를 비교하고 확산에 대한 저항여부를 조사하였다. 이러한 실험을 위해서, 유리된 황의 제거로 인한 입자 크기의 감소나 부스러지는 것을 정확하게 관찰할 목적으로 다소 입자직경이 큰 500-630 μm의 matte를 사용하였으며, 80°C, 0.5 N의 HCl 농도, Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온농도가 각각 0.1 g mol/l의 혼합용액에서 10시간 동안 반응시킨 후 침출된 입자를 회수·건조시키고, 일부는 CCl_4 용액에서 유리된 황을 제거·건조하여 microprobe와 화학적분석을 한 결과 $\text{Ni}_{2.11}\text{S}_2$ 의 분자식을 가진 입자를 얻었다. 그런데 침출된 입자크기는 거의 변하지 않았으며, 유리된 황을 제거시킨 후에는 미세한 감소가 발견되었다. 각 실험은 침출된 입자 200 mg씩을 취하여, 한번은 그대로 FeCl_3 용액에서 반응시켰으며, 나머지는 CCl_4 용액에서 유리된 황을 제거·건조시킨 후 무게측정을 한 결과 40 mg의 황이 제거되었

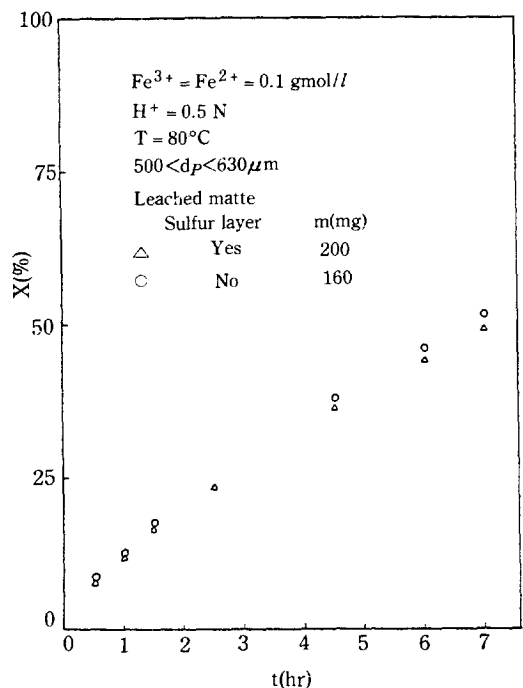
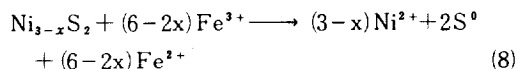
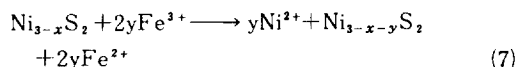


Fig. 11. Effect of sulfur layer on the conversion.

고, 이 160mg을 전자와 동일한 반응조건에서 실험을 행하여 니켈의 용해속도를 비교하였지만, Fig. 11에 나타난 바와 같이 차이가 거의 없었다. 따라서 고체 입자에 축적된 황층(sulfur layer)은 반응물과 생성물의 확산에 대한 저항역할을 하지 않으며, 충분히 큰 기공을 형성하고 있는 것으로 판단된다.

이러한 황층의 형성과 고체의 분석결과로부터 heazlewoodite에 대한 FeCl_3 용액에서의 반응식은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.



식 (7)은 니켈의 산화반응이며, 식 (8)은 $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ 가 용해하여 Ni^{2+} 이온과 황을 생성하고, 용액에서의 Ni^{2+} 이온농도는 위의 두 반응식에 좌우된다.

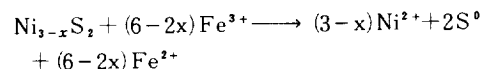
5. 결 론

FeCl_3 용액에서 니켈 matte의 용해는 산용액에서의 용해와는 아주 다른 현상을 나타냈으며, 다음과 같이 결론을 내릴 수 있다.

1. 니켈 matte에 포함되어 있는 ferronickel은 반응 시작 불과 30분이내에 거의 완전히 용해되며, Fe^{3+} 이온에 대해서 큰 반응성을 나타내고 Fe^{3+} 이온농도에 비례하는 경향을 보여주었지만, 황산화에너지값은 약 4.2Kcal/g mol로써, 온도에 대한 낮은 의존성을 지시하였다.

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

3. Heazlewoodite의 용해속도는 Fe^{3+} 이온농도와 무관하였으며, 고체 입자에는 중간체인 millerite의 생성없이 heazlewoodite와 동일한 결정구조를 가진 $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ 의 형태와 황이 생성되고, 반응이 진행함에 따라 x값이 점점 증가하였으며, 이들에 대한 반응식은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.



NOMENCLATURE

$a_{\text{Fe}^{3+}}$: activity of Fe^{3+}
$a_{\text{Fe}^{2+}}$: activity of Fe^{2+}
d_p	: particle size, μm
E	: oxidation-reduction potential, mV
F	: faraday, coulomb
m	: mass, mg or g
N	: normality, g equivalent/l
R	: gas constant, J/g mol $^\circ\text{K}$
T	: temperature, $^\circ\text{C}$ or $^\circ\text{K}$
t	: time, hr
X	: conversion
x	: variable in molecular formula $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$

REFERENCES

- Duval, C.: "Traité de Micro Analyse Minérale", Tome 3, Press Sci. Ints., Paris (1956).
- Burkin, A.R.: "The Chemistry of Hydrometallurgical Processes", E&F. N. Spon. Ltd., London (1966).
- Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., **15**, John Wiley & Sons, New York (1981).
- 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).
- Dyson, N.F. and Scott, T.R.: *Hydrometallurgy*, **1**, 361 (1976).
- Demarthe, J.M., Sudre, P. and Petitot, 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, Institute 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).
- Glastone, S.: "The Electrochemistry of Solutions", Methuen & Co. Ltd., London (1930).
- Lee, H.S.: Doctor Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France (1984).