



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

저품위 티탄철석 내 이산화티타늄 순도 향상을
위한 침출 공정 연구

Study on the leaching process for improving the grade of
titanium dioxide in low-grade ilmenite

울산대학교 일반대학원

첨단소재공학과

박 상 칠

저품위 티탄철석 내 이산화티타늄 순도 향상을
위한 침출 공정 연구

지도교수 김 선 정

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022 년 2 월

울산대학교 일반대학원

첨단소재공학과

박 상 칠

박상철의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 김진천 (인) 

심사위원 김선정 (인) 

심사위원 신건철 (인) 

울산대학교 일반대학원

2022년 2월

국문요약

티타늄은 세계에서 네 번째로 매장량이 많은 금속 원소로 내식성, 비강도 및 인체 친화성 등 우수한 특성을 보유한 꿈의 소재이다. 국방, 의료, 형상기억합금 등 다양한 산업 분야에 널리 사용되고 있다. 국내 경기도 연천군과 경남 하동군에는 약 2 천만 톤의 티탄철석(Ilmenite, FeTiO_3)이 매장되어 있지만 이산화티타늄(TiO_2)의 품위가 19 wt% 수준으로 티타늄 제련에 사용하기에 한계가 존재한다. 따라서 현재 제련과 응용 분야에서 사용하기 용이한 48 wt% 이상의 품위를 가진 고품위 티탄철석을 매년 1 조원 규모로 전량 수입하여 사용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 경기도 연천 지역에 매장되어 있는 19.19 wt%의 저품위 티탄철석을 사용하여 산 및 알칼리 용액을 이용한 침출 공정을 통해 이산화티타늄을 제외한 다른 산화물들을 선택적으로 침출하여 이산화티타늄의 성분비가 48 wt% 이상인 인조 금홍석(Rutile, TiO_2)을 제조하는 것이다.

입도 분석 및 X 선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction), X 선 형광분석법(XRF, X-ray fluorometry)을 진행하여 분말의 평균 입도, 분말 내 산화물 순도 및 결정 구조를 분석했으며, 티탄철석 내 높은 조성을 차지하는 산화철(Fe_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 산화망간(MnO)을 침출하기 위해 염산과 황산을 침출액으로 사용하여 각각 침출 공정을 진행하였다.

염산 조건 침출 실험에는 첨가제로 옥살산(Oxalic acid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)을 이용했으며, 254nm 자외선 조사를 통해 산화철의 침출을 가속화하였다. 염산 조건 침출 실험은 침출 시간, 침출 온도, 자외선 조사 유무를 변수로 실험을 진행하였다. 황산 조건 침출 공정은 황산의 농도, 침출 시간을 변수로 실험 진행 후 이산화티타늄의 순도가 높은 조건의 침출 후 남은 고형물을 시료로 사용해 고형물 내 이산화규소(SiO_2) 침출을 위해서 수산화나트륨 용액을 이용한 침출 실험을 진행하였다. 수산화나트륨 조건 침출 실험은 수산화나트륨의 농도, 침출 시간을 변수로 진행하였다. 침출 실험 후 조건별 채취한 용액의 농도 계산을 통한 산화물 성분비의 역계산 및 침출 효율을 계산하기 위해 ICP-AES 분석(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) 및 AAS 분석(Atomic absorption spectroscopy)을 진행하였다.

그 결과 원광 분말 12 M 염산 농도 및 침출 온도 140 도 조건에서 철의 침출 효율은 81.31%, 티타늄의 침출 효율은 17.45%이며 자외선 조사 조건에서 철의 침출 효율은 95.48%, 티타늄의 침출 효율은 12.7%으로 254nm 자외선 조사가 선택적으로 철의 침출 효율을 높이는 효과를 입증했다. 또한 철의 침출 거동 해석을 위해 수축 입자 모델(Shrinking particle model)과 수축 핵 모델(Shrinking core model)을 이용해 속도론적 분석을 진행했다. 황산 조건 침출 실험에서는 6 M 황산 농도 조건에서 철의 침출 효율은 100%이며 이산화티타늄의 성분비는 45.93 wt%로 가장 높고 철산화물 성분비 감소량 대비 이산화티타늄 성분비 증가량 비율이 가장 높아 최적의 조건으로 정했으며, 속도론적 분석을 통해 실험 조건에서 철의 침출 거동은 Chemical reaction controls 방정식을 따름을 확인했다. 6 M 황산 농도 조건 침출 실험 후 남은 고형물을 5 M 수산화나트륨 농도 조건에서 침출 실험을 진행한 결과, 실리콘의 침출 효율은 100%, 이산화티타늄의 성분비는 54.86 wt%로 나타나 실제 산업현장에서 사용 가능한 결과를 나타냈다.

목차

| | |
|---|----|
| 1. 서론..... | 1 |
| 1.1 연구 배경..... | 1 |
| 1.2 연구 내용..... | 2 |
| 2. 이론적 배경..... | 3 |
| 2. 1. 티타늄 광석..... | 3 |
| 2.2 침출 공정..... | 3 |
| 2.3 환원제(Reducing agent)..... | 6 |
| 2.3.1 옥살산(Oxalic acid)..... | 6 |
| 2.3.2 광화학 효과(Photochemical effect)..... | 7 |
| 2.4 속도론적 분석..... | 7 |
| 2.4.1 수축 핵 모델(Shrinking core model)..... | 7 |
| 2.4.1 수축 입자 모델(Shrinking particle model)..... | 8 |
| 3. 실험 방법..... | 12 |
| 3.1 티탄철석 분말..... | 12 |
| 3.2 염산 조건 침출 공정..... | 16 |
| 3.2.1 온도 별 염산 조건 침출 실험..... | 16 |
| 3.2.2 자외선 유무에 따른 염산 조건 침출 실험..... | 16 |
| 3.3 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 공정..... | 16 |
| 3.3.1 황산 조건 침출 실험..... | 16 |
| 3.3.2 수산화나트륨 조건 침출 실험..... | 17 |
| 4. 실험 결과 및 고찰..... | 21 |

| | |
|--|----|
| 4.1 염산 조건 침출 실험 | 21 |
| 4.1.1 침출 온도 효과 | 21 |
| 4.1.2 자외선 조사 효과 | 25 |
| 4.2 염산 조건 침출 실험의 속도론적 분석 | 30 |
| 4.3 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 실험 | 35 |
| 4.3.1 황산 농도 효과 | 35 |
| 4.3.2 수산화나트륨 농도 효과 | 39 |
| 4.4 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 실험의 속도론적 분석 | 44 |
| 4.4.1 황산 조건 침출 실험에서 철의 침출 거동 | 44 |
| 4.4.2 수산화나트륨 조건 침출 실험에서 실리콘의 침출 거동 | 47 |
| 5. 결론 | 49 |
| 6. 참고 문헌 | 51 |
| 7. Abstract | 54 |

그림 목차

| | |
|---|----|
| <그림 2. 1> 수축 핵 모델(SHRINKING CORE MODEL) 모식도 | 9 |
| <그림 2. 2> 수축 핵 모델(SHRINKING CORE MODEL)의 5 가지 반응 단계 모식도 | 9 |
| <그림 2. 3> 수축 입자 모델(SHRINKING PARTICLE MODEL) 모식도 | 10 |
| <그림 2. 4> 수축 입자 모델(SHRINKING PARTICLE MODEL)의 3 가지 반응 단계 모식도..... | 10 |
| <그림 3. 1> 티탄철석 분말의 LPSA 입도 분석 결과 그래프..... | 13 |
| <그림 3. 2> 티탄철석 분말의 XRD 결과 그래프 | 14 |
| <그림 3. 3> 염산 조건 침출 공정 모식도..... | 18 |
| <그림 3. 4> 자외선 조사 조건의 염산 조건 침출 공정 모식도..... | 19 |
| <그림 4. 1> 12 M 염산 및 0.1 M 옥살산 고정 조건에서 온도 별 각 원소의 침출율 그래프..... | 23 |
| <그림 4. 2> 염산 조건 침출 후 남은 고형물의 온도 별 각 산화물 성분비 그래프 | 24 |
| <그림 4. 3> 자외선을 조사하지 않는 조건의 철과 티타늄의 침출율 그래프..... | 26 |
| <그림 4. 4> 자외선 조사 조건의 철과 티타늄의 침출율 그래프..... | 27 |
| <그림 4. 5> 자외선을 조사하는 않는 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 그래프 | 28 |
| <그림 4. 6> 자외선 조사 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 그래프..... | 29 |
| <그림 4. 7> 자외선 조사 없는 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 그래프.... | 32 |
| <그림 4. 8> 자외선 조사 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 그래프 | 33 |
| <그림 4. 9> 황산 농도에 따른 각 원소의 시간 별 침출율 그래프..... | 36 |

| | |
|--|----|
| <그림 4. 10> 6 M 황산 조건에서 침출 후 남은 고형물 내 각 산화물의 시간 별 성분비 그래프. | 37 |
| <그림 4. 11> 시간에 따른 황산 농도 별 철산화물과 이산화티타늄의 성분비 비율 그래프..... | 38 |
| <그림 4. 12> 이산화규소의 화학평형도 | 40 |
| <그림 4. 13> 수산화나트륨 농도에 따른 실리콘의 침출율 그래프..... | 41 |
| <그림 4. 14> 수산화나트륨 농도에 따른 시간 별 PH 변화 그래프 | 42 |
| <그림 4. 15> 15 M NaOH 조건 침출 실험 후 남은 고형물의 XRD 결과 그래프 | 43 |
| <그림 4. 16> 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 그래프 | 45 |
| <그림 4. 17> 5 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 그래프. | 48 |

표 목차

| | |
|--|----|
| [표 2. 1] 티타늄 광석의 종류 및 특성 | 4 |
| [표 2. 2] 국내 연도별 티타늄 광석 수입 현황 | 5 |
| [표 2. 3] 국제 연도별 티탄철석 및 금홍석 가격 현황 | 5 |
| [표 2. 4] 반응 단계 별 속도 방정식 | 11 |
| [표 3. 1] 티탄철석 분말의 XRD 결과 표 | 14 |
| [표 3. 2] 티탄철석 분말의 XRF 분석 결과 표 | 15 |
| [표 3. 3] [표 3. 2] 분석 결과로부터 각 산화물 별 100 G 당 함량 계산 표 | 15 |
| [표 3. 4] 온도 별 염산 조건 침출 실험 조건 | 18 |
| [표 3. 5] 자외선 조사 유무에 따른 염산 조건 침출 실험 조건 | 19 |
| [표 3. 6] 황산 조건 침출 실험 조건 | 20 |
| [표 3. 7] 수산화나트륨 조건 침출 실험 조건 | 20 |
| [표 4. 1] 12 M 염산 및 0.1 M 옥살산 고정 조건에서 각 원소의 온도 별 침출 효율 표 | 23 |
| [표 4. 2] 염산 침출 후 남은 고형물의 각 산화물 온도 별 성분비 표 | 24 |
| [표 4. 3] 자외선을 조사하지 않는 조건의 각 원소의 시간 별 침출율 표 | 26 |
| [표 4. 4] 자외선 조사 조건의 각 원소의 시간 시간 별 침출율 표 | 27 |
| [표 4. 5] 자외선을 조사하는 않는 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 표 | 28 |
| [표 4. 6] 자외선 조사 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 표 | 29 |
| [표 4. 7] 자외선 조사 없는 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 결과 표 | 32 |

| | |
|---|----|
| [표 4. 8] 자외선 조사 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 결과 표 | 33 |
| [표 4. 9] 자외선 조사 없는 조건에서 DIFFUSION THROUGH PRODUCT LAYER 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입한 결과 표..... | 34 |
| [표 4. 10] 자외선 조사 조건에서 DIFFUSION THROUGH PRODUCT LAYER 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입한 결과 표..... | 34 |
| [표 4. 11] 6 M 황산 조건에서 침출 후 남의 고형물 내 각 산화물의 시간 별 성분비 표..... | 37 |
| [표 4. 12] 5 M NaOH 조건에서 이산화규소의 시간 별 성분비 표 | 41 |
| [표 4. 13] 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 결과 표..... | 45 |
| [표 4. 14] 6 M 황산 조건에서 CHEMICAL REACTION 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입한 결과 표..... | 46 |
| [표 4. 15] 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 KINETIC MODEL 간의 상관분석 결과 표..... | 48 |

1. 서론

1.1 연구 배경 S

티타늄은 지각에서 9 번째로 많은 원소이며 구조용 금속으로서는 알루미늄(8.1%), 철(5.1%), 마그네슘(2.1%)에 이어서 네 번째로 풍부한 원소이다. 티타늄은 크게 금속상태와 이산화티타늄으로 이용된다. 금속 티타늄은 철 비중의 60% 정도이며, 비강도는 알루미늄의 2 배, 철의 3 배에 달하며 고강도, 내고온, 내저온, 내부식, 생체 적합성이 우수해 항공, 우주, 해양, 의료산업 등 다양한 산업 분야에 활용 범위가 넓어 꿈의 소재로 각광받고 있다. 이산화티타늄은 높은 백색도와 반사특성, 그리고 밝은 분사특성을 가지고 있어 백색분말의 형태로 페인트, 제지, 고무, 플라스틱 및 기타 산업의 백색안료로 사용된다. 이처럼 우수한 특성때문에 다양한 용도를 갖고 있는 티타늄은 매년 수요량이 10% 이상 증가하고 있다. 티타늄 광석은 크게 금홍석과 티탄철석으로 나뉜다. 티탄철석은 금홍석에 비해 6~10 배 이상 저렴하며 호주, 남아공, 인도, 미국 및 아프리카 등 여러 나라에 매장되어 있어 금홍석에 비해 매장량이 풍부하다. 국내 경기도 연천지역과 경남 하동지역에는 각각 이산화티타늄의 품위가 15-18 wt%인 티탄철석 약 700 만 톤, 이산화티타늄의 품위가 3-8 wt%인 티탄철석이 약 20 억 톤 정도 매장되어 있다. 하지만 현재 국내 티탄철석 제련 기술력은 이산화티타늄 품위가 48 wt% 이상의 정광 생산이 가능하며 제련 기술이 부족해 티타늄 원료의 전량을 외국으로부터 수입하여 연간 약 1,300 억원의 외화손실이 발생하고 있다. 그러므로 국내에 매장되어 있는 티탄철석을 제련하기 위해서는 품위 향상 연구가 필요하다. [1,2]

위와 같은 필요성에 의해 본 연구에서는 경기도 연천에 매장되어 있는 이산화티타늄 품위가 19.19 wt%인 저품위 티탄철석에 대한 품위 변화 연구를 시도하였다. 티탄철석 내 철산화물은 55.63 wt%로 가장 높은 성분비를 차지하며 이산화티타늄의 성분비는 19.19 wt%로 두 번째로 높고, 그 뒤로 8 가지 산화물의 성분비가 8 wt% 미만으로 함유되어 있다. 그러므로 염산 조건 침출 공정과 황산 조건 침출 공정, 그리고 수산화나트륨 조건 침출 공정을 이용하여

이산화티타늄을 제외한 나머지 산화물의 선택적 침출을 통해 이산화티타늄의 성분비를 48 wt% 이상으로 높이고자 하였다.

1.2 연구 내용

염산 조건 침출 공정 실험 전 티탄철석 분말의 입도 분석을 통해 분말 평균 입도를 분석하고, XRD 및 XRF 분석을 통해 티탄철석 내 산화물 성분비와 결정구조를 분석하였다. 분석을 통해 철산화물의 성분비가 55.63 wt%로 가장 높아 철산화물의 선택적 침출을 위해 염산을 침출액으로 선정하고 옥살산을 첨가제로 사용하여 침출 실험을 실시하였다. 본 실험에서는 온도와 침출 시간이 철의 침출율에 미치는 영향을 알아보았으며, 이산화티타늄의 순도가 가장 높은 최적의 온도 조건에서 254 nm 자외선을 조사하여 자외선 조사가 미치는 영향을 알아보았다. 염산 조건 침출 공정을 진행한 또 다른 이유는 침출 후 남은 침출액에 포함되어 있는 염화철(ferrous chloride)을 환원 공정을 통해 재사용이 가능하기 때문이다. 모든 침출액의 농도는 ICP-AES 분석을 통해 측정하였다.

황산 조건 침출 공정은 이산화티타늄을 제외하고 철산화물을 포함한 나머지 산화물의 선택적 침출을 위해 황산을 침출액으로 선정하였다. 본 실험에서는 황산의 농도가 티타늄을 제외한 나머지 원소들의 침출에 미치는 영향을 알아보았다. 황산 조건 침출 실험 후 이산화티타늄의 순도가 가장 높은 황산 농도와 침출 시간 조건의 실험 후 남은 고형물을 수산화나트륨 침출 실험의 시료로 사용하였다. 수산화나트륨 조건 침출 공정을 진행한 이유는 황산 침출 후 남은 고형물 내 이산화규소의 성분비가 두 번째로 높아 이산화규소 침출을 위해 진행하였고, 수산화나트륨 농도에 따른 실리콘의 침출 거동을 알아보았다.

철과 실리콘의 침출 거동을 알아보기 위해 고체와 액체 간의 반응을 해석하는 수축 핵 모델, 수축 입자 모델을 적용해 속도론적 분석을 진행하였다. 각 침출 조건에서 채취한 침출액을 ICP-AES, AAS 분석을 통해 원소 별 농도를 측정해 침출 효율을 구했으며, 침출 효율을 다양한 반응 속도 모델식에 적용해 침출 조건에서 철과 실리콘의 침출 거동을 알아보았다.

2. 이론적 배경

2. 1. 티타늄 광석

티타늄을 함유하는 주요 광석은 [표 2. 1]과 같이 금홍석, 티탄철석, 예추석 및 루콕신 등이 있으며, 경제성이 있는 티타늄 광석으로 페로브스카이트와 브루카이트가 있다. 이 중 주요 광석으로는 티탄철석과 금홍석이 있으며 티탄철석의 주요 매장 지역은 호주, 남아공, 인도, 미국이며 금홍석의 주요 매장지는 호주이다. [표 2. 2]는 연도별 티탄철석과 금홍석의 수입 현황으로 매년 수요량이 늘어나는 추세이며, 주로 코스모화학이 백색 안료 제조 원료용으로 티탄철석을 인도와 베트남에서 수입하고 있고 용접봉 제조에 사용되는 금홍석은 한국코오베용접이 호주에서 수입하고 있다. [표 2. 3]은 티탄철석 및 금홍석의 연도별 국제 거래 가격을 나타낸 것으로 금홍석의 가격이 티탄철석 보다 약 6~10 배 높은 것을 알 수 있다. [43,44]

2.2 침출 공정

티탄철석으로부터 유가금속을 회수하는 연구는 꾸준히 지속되고 있다. 그 중에서 황산과 염산을 이용한 침출 공정에 대한 연구가 활발하며, 대부분의 연구에서 사용한 티탄철석 분말 내 이산화티타늄 품위는 50 wt% 이상으로 고품위의 티탄철석 분말을 사용해왔다. [3-8, 13-17] 일반적으로 침출 공정에 영향을 주는 변수로는 침출액, 첨가제, pH, 침출 온도, 침출 시간 등이 있다. 특정 물질을 침출하고자 할 때 환원제를 사용하는 것이 일반적이며, 예를 들어 철산화물을 침출시키는 환원제로 옥살산이 있다. [9-12] 침출 공정에서 침출하고자 하는 원소의 침출 거동을 알아보기 위해 속도론적 분석을 진행하며 대표적으로 고체와 액체 간의 반응 조건에서는 수축 핵 모델과 수축 입자 모델을 통해 침출 거동을 판단한다. [38-41]

[표 2. 1] 티타늄 광석의 종류 및 특성

| 광물 | 화학식 | TiO ₂ 함량 (wt%) | 비중 | 경도 |
|-------------------------|--------------------|---------------------------|---------|-------|
| 금홍석 (Rutile) | TiO ₂ | 94-98 | 4.2 | 6-6.5 |
| 티탄철석 (Ilmenite) | FeTiO ₃ | 45-65 | 4.5-5 | 5-6 |
| 예추석 (Anatase) | TiO ₂ | 90-95 | 3.9-4.2 | 5-5.6 |
| 루콕신 (Leucoxene) | FeTiO ₃ | 68 | - | - |
| 브루카이트 (Brookite) | TiO ₂ | - | - | 5-6 |
| 페로브스카이트 (Perovskite) | CaTiO ₃ | - | 4.0 | 5.5 |

[표 2. 2] 국내 연도별 티타늄 광석 수입 현황

| 연도 | 티탄철석 | 금홍석 |
|------|---------|--------|
| 2009 | 100.823 | 19.643 |
| 2010 | 100.868 | 22.386 |
| 2011 | 129.617 | 25.846 |

[표 2. 3] 국제 연도별 티탄철석 및 금홍석 가격 현황

(단위: \$/ton)

| 연도 | 티탄철석 (FeTiO ₃ : 54 wt%) | 금홍석 (TiO ₂ : 95 wt%) |
|----------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 2009. 9 | 60-85 | 700-800 |
| 2010. 6 | 65-85 | 725-800 |
| 2010. 10 | 65-85 | 760-805 |
| 2011. 6 | 130-150 | 950-1300 |
| 2011. 12 | 140-250 | 1348-1600 |

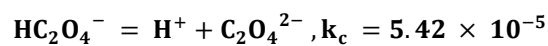
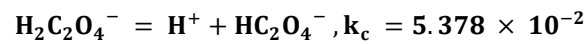
2.3 환원제(Reducing agent)

환원제는 자신은 산화되면서 다른 물질을 환원시키는 성질이 큰 물질을 의미하며 본 연구에서는 염산 침출 공정에서 옥살산을 환원제로 사용해 철의 침출에 영향을 미쳤다.

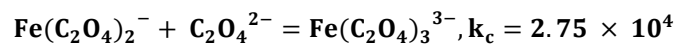
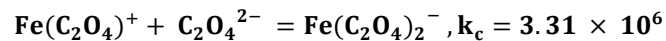
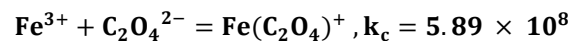
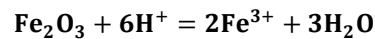
2.3.1 옥살산(Oxalic acid)

수용액 내에서 옥살산과 철산화물의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다. [9-12]

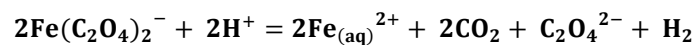
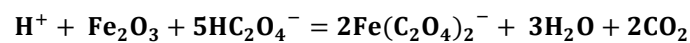
Oxidation of oxalate



Reduction of Fe(III) oxalate



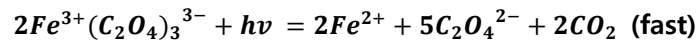
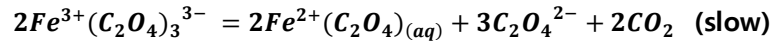
Reduction of Fe(II) oxalate



옥살산의 화학식은 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 으로 카르복실산의 일종이다. 위와 같은 반응식으로 옥살산은 철산화물과 반응해 2가 철 이온과 3가 철 이온을 선택적으로 침출시켜 침출액 내 철의 함유량을 높이고 남은 고형물 내 철산화물 함량을 낮추는 역할을 한다. 하지만 3가 철 이온은 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 와 같은 순수 3가 철 이온으로 침출되지 않아 3가 철 이온의 침출 속도는 2가 철 이온에 비해 느리다.

2.3.2 광화학 효과(Photochemical effect)

자외선 조사 유무에 따른 옥살산과 철산화물의 반응은 다음과 같다.



위와 같이 자외선을 조사하지 않으면 $Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-}$ 이 $Fe^{2+}(C_2O_4)_{(aq)}$ 반응에 필요한 에너지가 높아 3 가 철 이온의 침출 속도가 느리다. 하지만 자외선을 조사하면 3 가 철 이온이 2 가 철 이온으로 변환하는 에너지를 줄이는 광화학 효과(Photochemical effect)로 인해 반응이 빠르게 일어난다. 선행 논문 중 여러 파장 별 자외선을 조사 실험에서 254 nm 파장을 가진 자외선 조사 시 철 이온의 침출이 가장 높다는 결과가 있다. [10] 그러므로 옥살산을 이용한 철산화물 선택적 침출 실험에 254 nm 파장을 가진 자외선을 조사하면 침출 속도가 더 빨라질 것으로 판단했다.

2.4 속도론적 분석

2.4.1 수축 핵 모델(Shrinking core model)

수축 핵 모델은 고체와 액체와의 반응이 입자의 외부표면(Film)에서 일어남에 따라 생성물이 입자의 표면에 생성되어 남아있는 경우를 의미한다. 반응이 진행될 수록 생성물 층(product layer)이 두꺼워지면서 반응하지 못한 물질은 점점 줄어들게 된다. <그림 2. 1>은 수축 핵 모델의 모식도이며, 수축 핵 모델은 <그림 2. 2>처럼 5 가지의 과정으로 이루어진다. [38-41, 44]

- (1) 1 단계: 침출액이 수막으로 둘러싸인 고체표면으로의 확산(Diffusion through film)
- (2) 2 단계: 침출액이 생성물 층을 통과하여 미 반응된 입자표면까지 침투 및 확산(Diffusion through product layer)
- (3) 3 단계: 침출제와 미 반응된 입자와의 화학반응(Chemical reaction)

(4) 4 단계: 액상의 생성물이 재(Ash)층을 통과하여 외부로 확산되는 단계(Diffusion through product layer)

(5) 5 단계: 생성물이 수막을 통과하는 단계(Diffusion through film)

전체단계 중 속도가 가장 느린 단계는 율속 단계(Rate controlling step)이며, 전체 반응 속도를 결정하는 단계를 의미한다.

2.4.1 수축 입자 모델(Shrinking particle model)

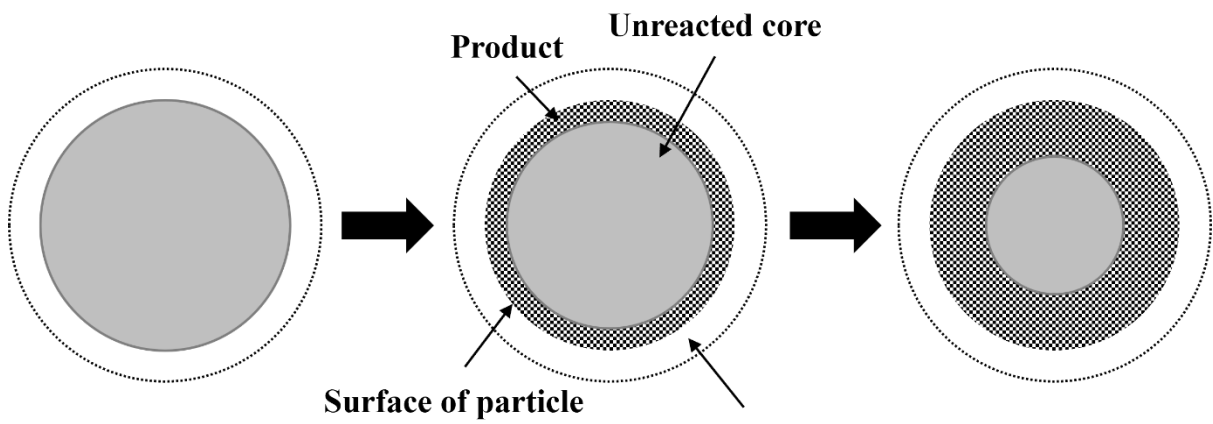
수축 입자 모델은 고체와 액체와의 반응이 입자의 외부표면(Film)에서 일어남에 따라 생성물이 입자의 표면에 생성되지 않고, 반응이 진행될수록 입자 크기가 점점 수축하는 것을 의미한다. <그림 2. 3>은 수축 입자 모델의 모식도이며, 수축 입자 모델은 <그림 2. 4>처럼 3 가지의 과정으로 이루어진다. [38-40, 44]

(1) 1 단계: 침출액이 수막으로 둘러싸인 고체표면으로의 확산(Diffusion through film)

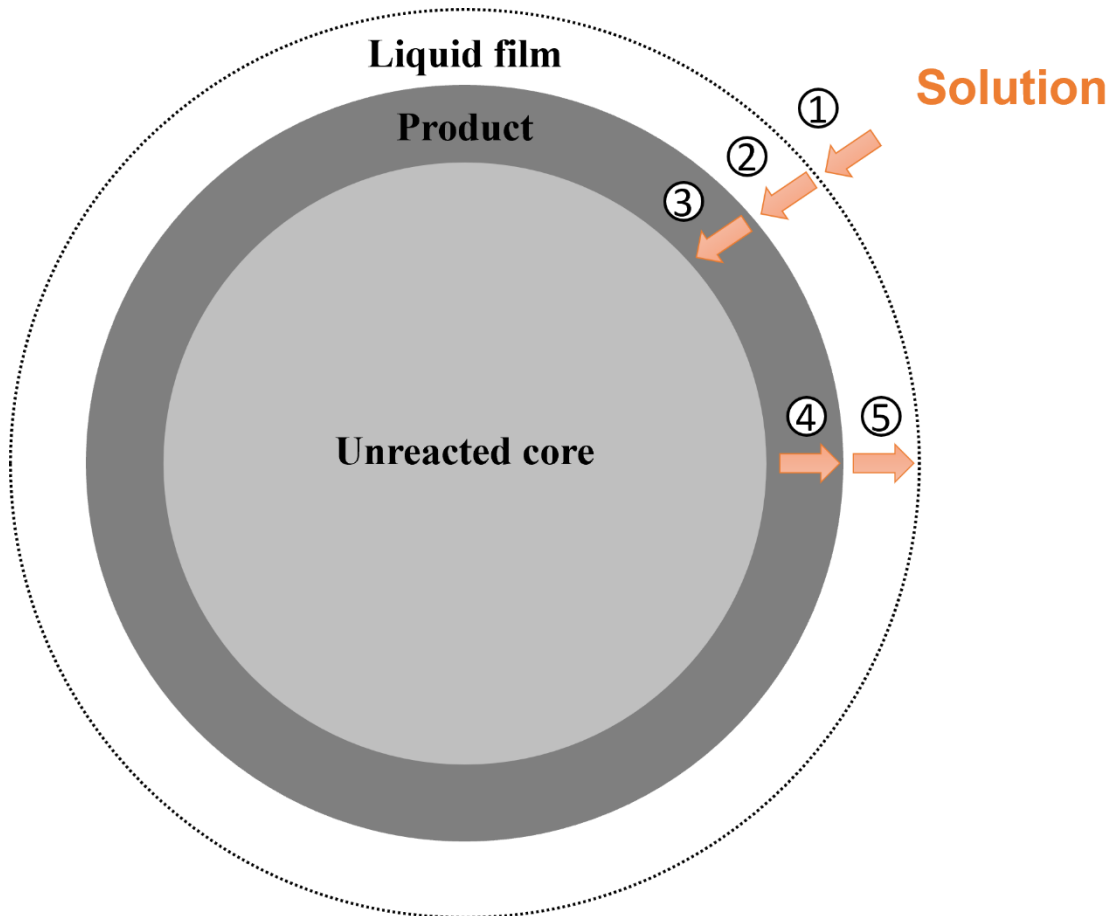
(2) 2 단계: 침출제와 미 반응된 입자와의 화학반응(Chemical reaction)

(3) 3 단계: 생성물이 수막을 통과하는 단계(Diffusion through film)

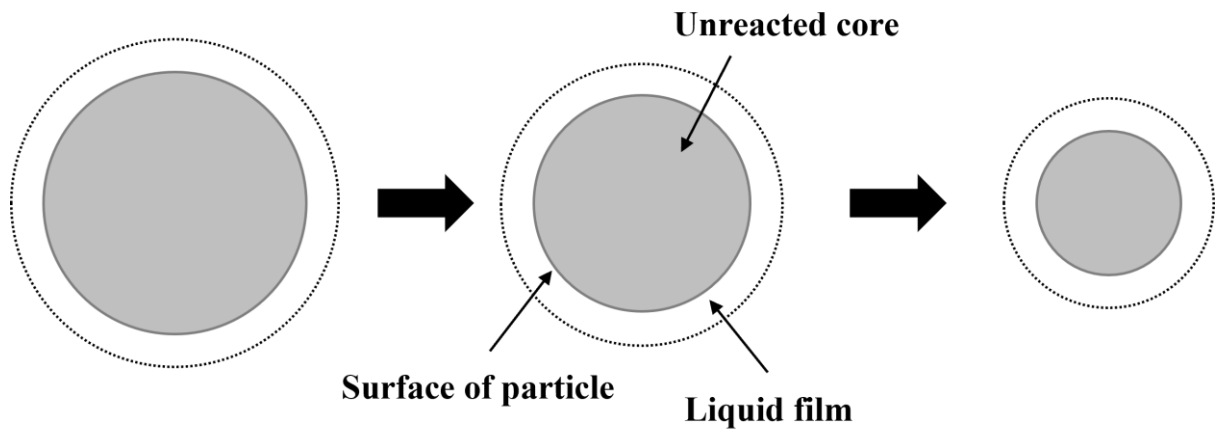
3 단계 반응이 율속 단계일 경우 생성물 층의 생성 유무와 상관없이 줄어드는 입자의 표면적과 관련 있기 때문에 수축 핵 모델의 경우와 똑같다. [표 2. 3]은 수축 핵 모델과 수축 입자 모델의 각 단계 별 속도 방정식을 정리한 자료이다.



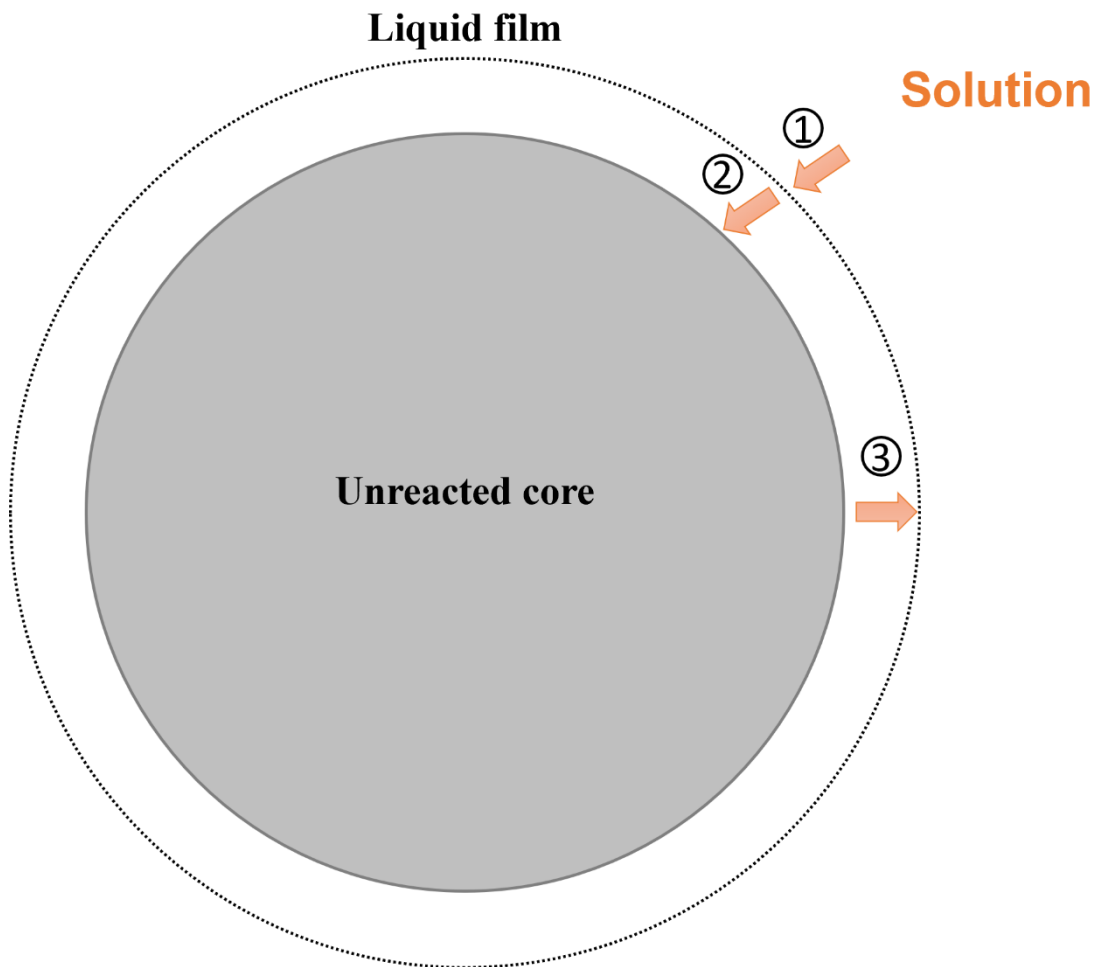
<그림 2. 1> 수축 핵 모델(Shrinking core model) 모식도



<그림 2. 2> 수축 핵 모델(Shrinking core model)의 5 가지 반응 단계 모식도



<그림 2. 3> 수축 입자 모델(Shrinking particle model) 모식도



<그림 2. 4> 수축 입자 모델(Shrinking particle model)의 3 가지 반응 단계 모식도

[표 2. 4] 반응 단계 별 속도 방정식

| | Rate controlling step | Rate equation |
|--------------------------|---------------------------------|--|
| Shrinking Core Model | Diffusion through film | $\alpha = Kt$ |
| | Diffusion through product layer | $1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ |
| | Chemical Reaction | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ |
| Shrinking Particle Model | Diffusion through film | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = Kt$ |
| | Chemical Reaction | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ |

(K = 겉보기 속도상수, t = 침출 시간, α = 침출율)

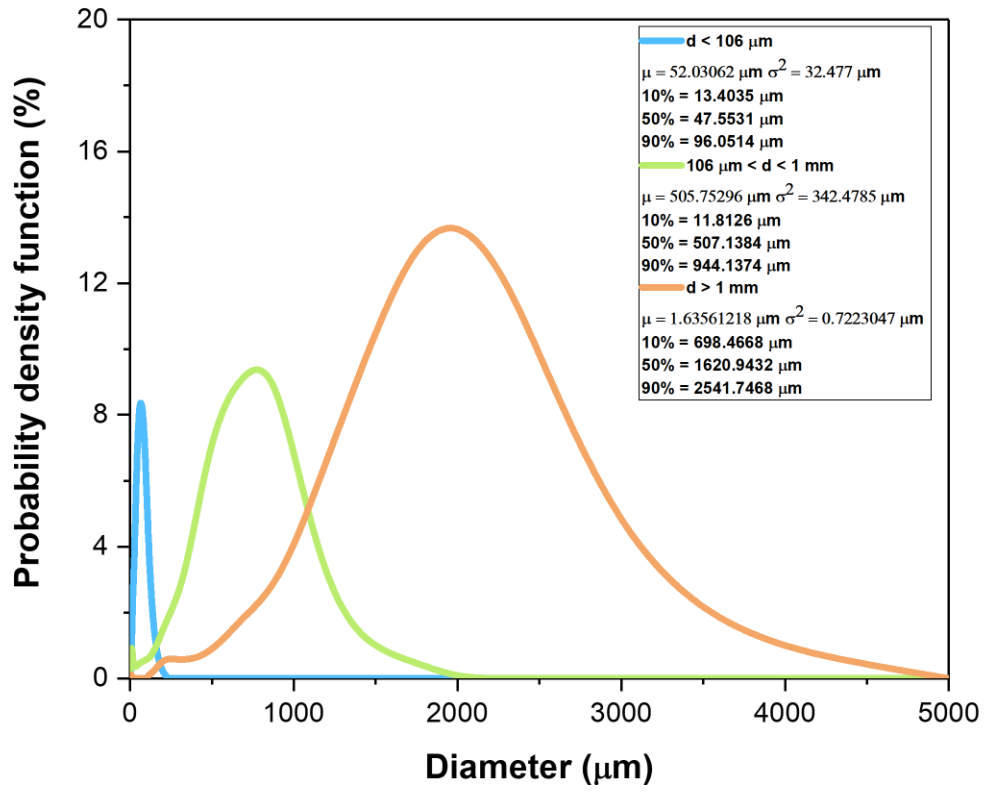
3. 실험 방법

3.1 티탄철석 분말

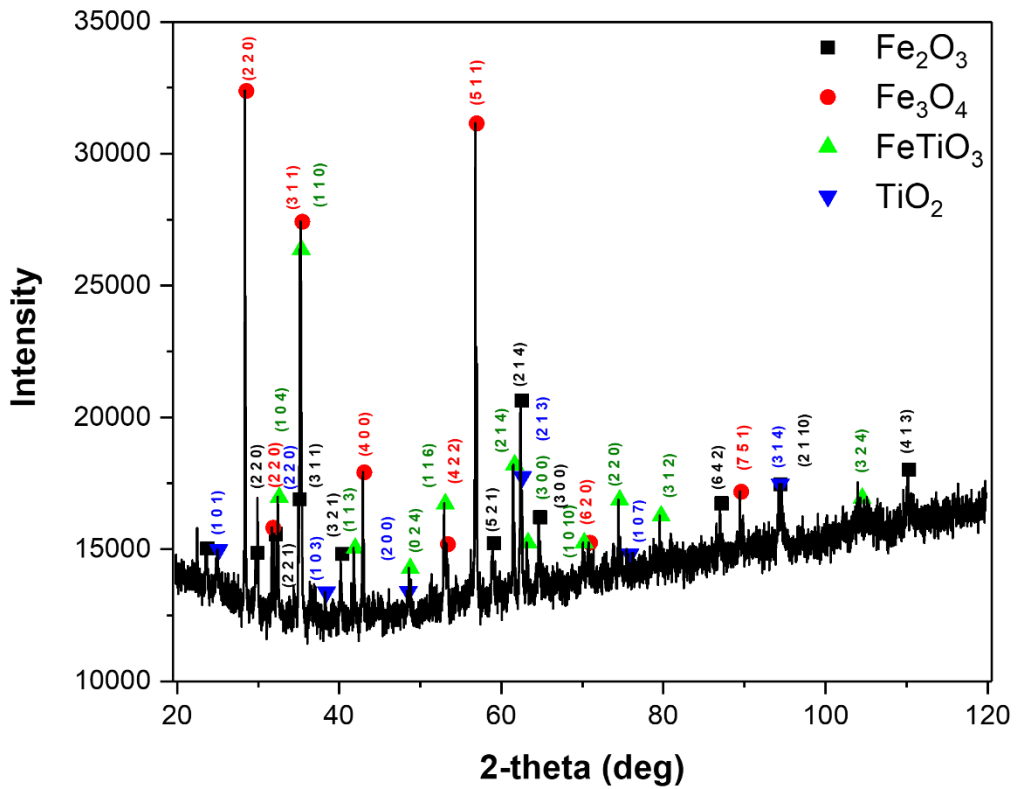
본 연구에서 사용하는 분말은 경기도 연천 지역에 매장된 티탄철석 분말을 시료로 사용한다. <그림 3. 1>은 티탄철석 분말 입도 분석 결과이다. 사용한 분말의 입도 범위가 넓어 LPSA(Laser particle size analyzer) 분석이 어려워서 분말을 망채로 걸러 입도의 크기가 $106\ \mu\text{m}$ 이하, $106\ \mu\text{m}$ 이상 및 $1\ \text{mm}$ 이하, $1\ \text{mm}$ 이상 등 3 가지 범주로 분류하여 입도 분석을 진행하였다. 분석 결과 입도가 $106\ \mu\text{m}$ 이하 조건에서 평균 입도는 $47.55\ \mu\text{m}$ 이며, $106\ \mu\text{m}$ 이상 및 $1\ \text{mm}$ 이하 조건에서 평균 입도는 $507.13\ \mu\text{m}$ 이다. 마지막으로 입도가 $1\ \text{mm}$ 이상 조건에서 평균 입도는 $1.62\ \text{mm}$ 이다. 실험에 사용되는 티탄철석 분말은 $10\ \mu\text{m}$ 부터 $5\ \text{mm}$ 까지 굉장히 넓은 입도 범위를 가지고 있었다.

<그림 3. 2>와 [표 3. 1]은 티탄철석 분말의 XRD 결과이다. 해당 결과를 통해 티탄철석 분말의 주된 상은 Fe_3O_4 이며 다음으로 각각 FeTiO_3 , Fe_2O_3 상이 두 번째와 세 번째 주된 상이다. 즉 실험에 사용하는 티탄철석은 Fe_3O_4 , FeTiO_3 , Fe_2O_3 상으로 이루어진 혼합물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 다음으로 보다 정량적인 산화물 성분비를 알고자 XRF 분석을 진행하였다.

[표 3. 2]는 티탄철석 분말의 XRF 분석 결과로 티탄철석 분말 내 10 가지의 산화물들이 구성되어 있음을 알 수 있다. 그 중 Fe_2O_3 의 성분비가 55.63 wt%로 가장 많이 차지하고 있으며, 두 번째로 TiO_2 의 성분비가 19.19 wt%로 차지하고 있었다. 그 외 산화물들은 최대 8 wt% 이하로 구성되어 있음을 알 수 있다. [표 3. 3]은 XRF 분석 결과로부터 각 산화물의 분자량을 알아보고 티탄철석 원광 분말 100 g 을 기준으로 산출한 결과 표이다. 침출 실험 후 ICP-AES, AAS 분석을 통해 알아낸 침출액 내 원소 농도를 [표 3. 3]을 이용해 침출 효율 계산 및 침출 후 남은 고형물의 성분비를 계산을 진행하였다.



<그림 3. 1> 티탄철석 분말의 LPSA 입도 분석 결과 그래프



<그림 3. 2> 티탄철석 분말의 XRD 결과 그래프

[표 3. 1] 티탄철석 분말의 XRD 결과 표

| Analysis type | XRD |
|----------------------------|-------------------------|
| Intensity | Oxides |
| Main peak ↕ Sub peak | Fe_3O_4 |
| | FeTiO_3 |
| | Fe_2O_3 |
| | TiO_2 |

[표 3. 2] 티탄철석 분말의 XRF 분석 결과 표

| Oxides | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | K ₂ O | MnO | P ₂ O ₅ | Na ₂ O |
|--------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------------------|------|-------------------------------|-------------------|
| wt (%) | 7.88 | 7.58 | 19.19 | 55.63 | 7.51 | 1.03 | 0.13 | 0.30 | 0.25 | 0.33 |

[표 3. 3] [표 3. 2] 분석 결과로부터 각 산화물 별 100 g 당 함량 계산 표

| Oxides | mass fraction(wt(%)) × $\frac{\text{atomic weight}}{\text{molecular weight(g/mol)}}$ | Elemental mass per FeTiO ₃ 100 g |
|--------------------------------|--|---|
| Na ₂ O | $0.33 \times \frac{2 \times (22.99)}{61.98}$ | 0.24 g Na |
| K ₂ O | $0.13 \times \frac{2 \times (39.10)}{94.20}$ | 0.11 g K |
| CaO | $1.03 \times \frac{40.08}{56.08}$ | 0.74 g Ca |
| MgO | $7.51 \times \frac{24.31}{40.30}$ | 4.53 g Mg |
| TiO ₂ | $19.19 \times \frac{47.87}{79.87}$ | 11.50 g Ti |
| Al ₂ O ₃ | $7.75 \times \frac{2 \times (26.98)}{101.96}$ | 4.10 g Al |
| Fe ₂ O ₃ | $55.63 \times \frac{2 \times (55.85)}{159.69}$ | 38.91 g Fe |
| MnO | $0.30 \times \frac{54.94}{70.94}$ | 0.23 g Mn |
| SiO ₂ | $7.88 \times \frac{28.09}{60.08}$ | 3.64 g Si |
| P ₂ O ₅ | $0.25 \times \frac{2 \times (30.97)}{283.87}$ | 0.05 g P |

3.2 염산 조건 침출 공정

3.2.1 온도 별 염산 조건 침출 실험

<그림 3. 4>는 염산 및 옥살산 침출 용액 내에서 온도 별 티탄철석을 침출하기 위한 침출 반응 장치 모식도다. 반응기는 500 ml Paryex 용기이며 Hot plate 를 통해 온도를 유지하고 magnetic bar 를 통해 교반 속도를 조절하고 있다. [표 3. 4]는 온도 별 침출 공정의 고정조건과 변수이다. 온도가 철산화물의 침출에 미치는 영향을 알아보기 위해 온도만을 변수로 실험을 진행하였다.

3.2.2 자외선 유무에 따른 염산 조건 침출 실험

<그림 3. 5>는 염산 및 옥살산 침출 용액 내에서 자외선 조사 유무에 따른 침출 반응 장치 모식도이다. 온도 별 염산 침출 실험에 사용된 장치에서 254 nm UV lamp 가 탑재된 UV Cleaner (GPC model)을 추가한 형태이다. [표 3. 5]는 실험 조건을 정리한 것으로, 앞선 실험을 통해 찾아낸 최적의 온도 조건에서 자외선을 조사하여 철의 침출에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 또한 철의 침출 거동을 확인하고자 시간에 따른 침출 실험을 진행하였다. 염산 침출 실험 조건 별로 채취한 침출액은 ICP-AES(OPTIMA 8300 model) 분석을 진행하여 농도를 측정하였다.

3.3 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 공정

3.3.1 황산 조건 침출 실험

침출 반응 장치는 앞선 염산 침출 실험과 같으며 순도 98% 황산을 침출액으로 사용해 침출 실험을 진행하였으며, 실험 조건은 [표 3. 6]이다. 황산을 사용한 이유는 염산에 비해 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화망간 등 티탄철석 내 존재하는 산화물 침출에 효과적이기

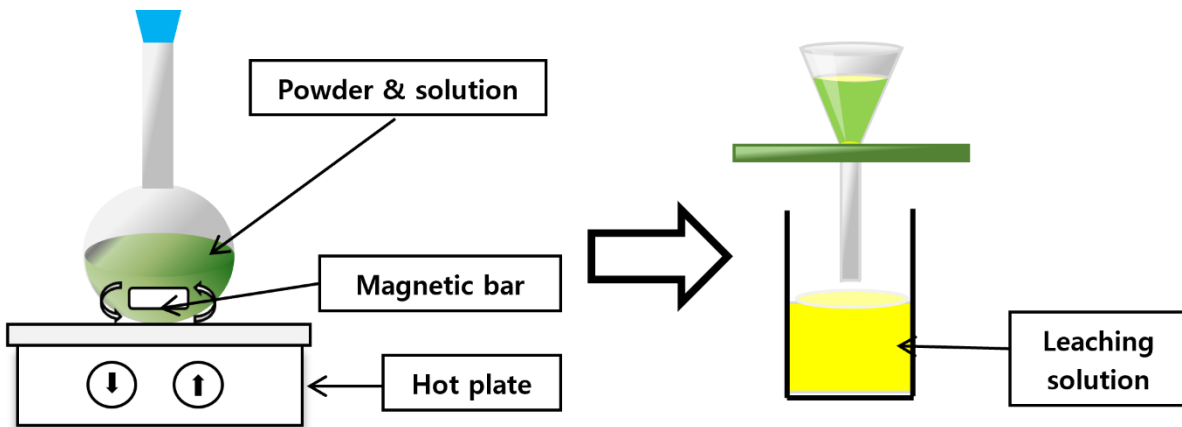
때문이다. 그러므로 황산의 농도가 티탄철석 내 산화물 침출에 미치는 영향을 알아보고자 실험을 진행하였다. 또한 속도론적 분석을 위해 침출 시간에 따라 3-4 ml 채취해 농도를 분석하였다.

3.3.2 수산화나트륨 조건 침출 실험

이산화규소는 티탄철석 내 7.78 wt%로 3 번째로 성분비가 높은 산화물이지만, 염산이나 황산과 같이 pH 가 낮은 조건에서 침출이 활발하지 않아 수산화나트륨 조건 침출 실험을 진행하였다. 황산 조건 침출 실험에서 이산화티타늄의 순도가 가장 높은 6 M 황산 농도와 48 시간 침출 시간 조건에서 남은 고형물을 시료로 사용했으며 [표 3. 7]에 실험 조건을 정리하였다. 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 실험에서 채취한 침출액은 AAS 분석을 통해 원소 별 농도를 측정하였다.

[표 3. 4] 온도 별 염산 조건 침출 실험 조건

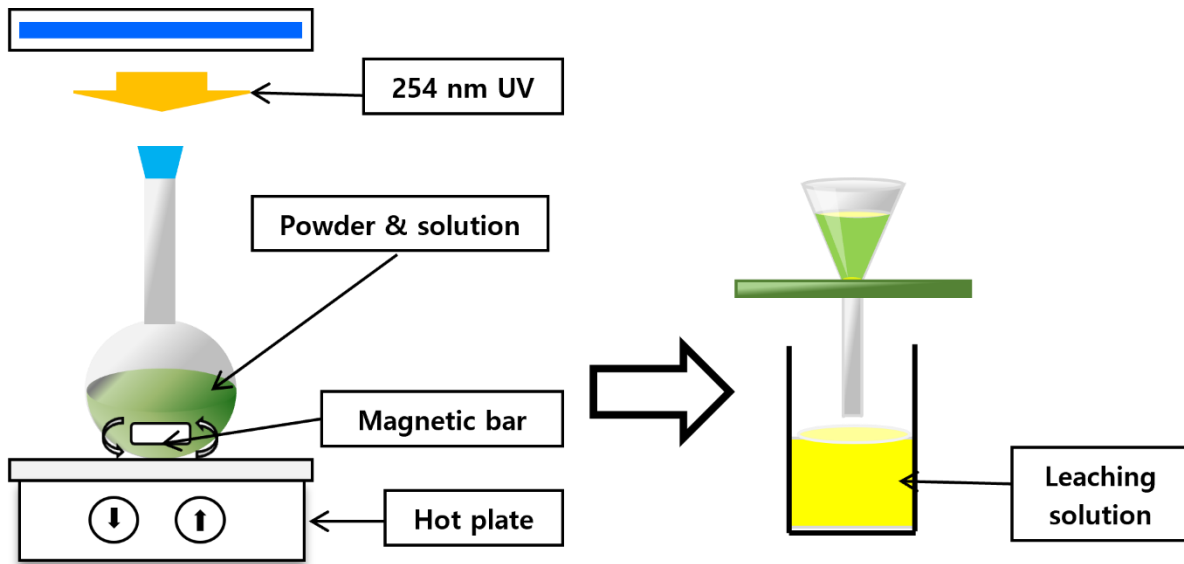
| | | |
|-------|---------------------------|--|
| 고정 조건 | Solid/liquid ratio | 1: 10 |
| | Leaching time (hours) | 24 |
| | Solution | 500 mL aqueous solution |
| | Ore powder | Ilmenite (FeTiO ₃) 50 g |
| | Reducing agent | Oxalic acid (C ₂ H ₂ O ₄) 6.25 g (0.1 M) |
| | Hydrochloric acid | 12 M |
| 변수 | Leaching temperature (°C) | 80, 100, 120, 140 |



<그림 3. 3> 염산 조건 침출 공정 모식도

[표 3. 5] 자외선 조사 유무에 따른 염산 조건 침출 실험 조건

| | | |
|-------|----------------------|---|
| 고정 조건 | Leaching temperature | 140 °C |
| | Solid/liquid ratio | 1: 10 |
| | Solution | 150 ml aqueous solution |
| | Ore powder | Ilmenite (FeTiO ₃) 15 g |
| | Reducing agent | Oxalic acid (C ₂ H ₂ O ₄) 1.875 g (0.1 M) |
| | Hydrochloric acid | 12 M |
| 변수 | Ultraviolet rays | 254 nm |
| | Leaching time (hour) | 1, 2, 3, 4, 5, 8, 12, 16, 20, 24 |



<그림 3. 4> 자외선 조사 조건의 염산 조건 침출 공정 모식도

[표 3. 6] 황산 조건 침출 실험 조건

| | | |
|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| 고정 조건 | Solid/liquid ratio | 1: 10 |
| | Stirrer speed | 150 rpm |
| | Solution | 500 mL aqueous solution |
| | Ore powder | Ilmenite (FeTiO ₃) 50 g |
| | Leaching temperature (°C) | 140 |
| 변수 | Sulfuric acid (M) | 4, 6, 8, 10, 12 |
| | Leaching time (hours) | 1, 3, 5, 24, 96, 120, 144, 168, 192 |

[표 3. 7] 수산화나트륨 조건 침출 실험 조건

| | | |
|-------|---------------------------|---|
| 고정 조건 | Solid/liquid ratio | 1: 40 |
| | Stirrer speed | 150 rpm |
| | Solution | 400 mL aqueous solution |
| | powder | 6 M 황산 침출 후 남은 고형물 5 g |
| | Leaching temperature (°C) | 140 |
| 변수 | Sodium hydroxide (M) | 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 15 |
| | Leaching time (hours) | 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120 |

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 염산 조건 침출 실험

4.1.1 침출 온도 효과

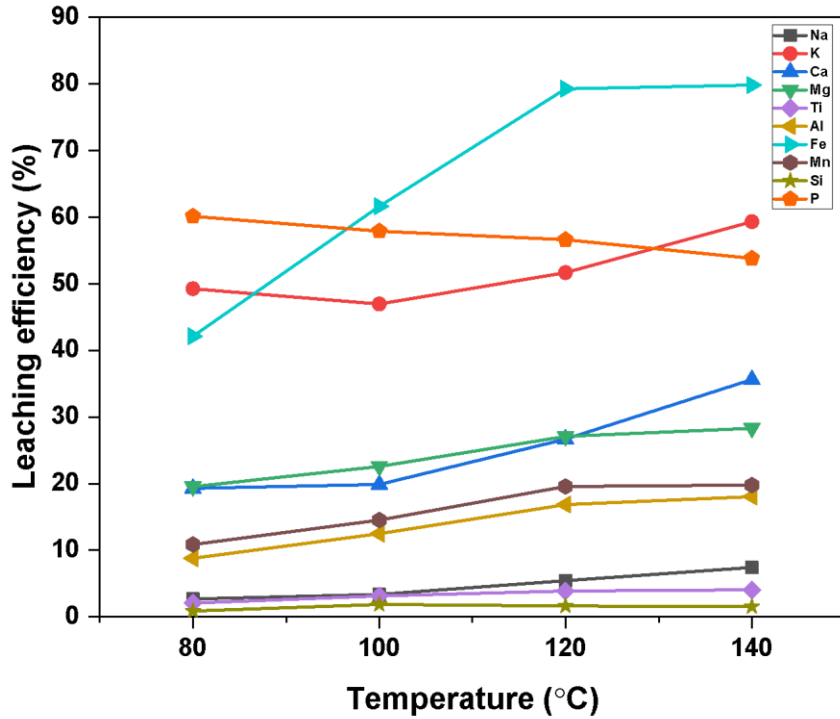
<그림 4. 1>와 [표 4. 1]은 침출 온도 별 각 원소의 침출율 결과입니다. 대부분의 원소들은 온도가 증가할수록 침출율이 증가하는 경향이 확인됩니다. 그 중 본 실험의 목적인 철의 침출율은 120 °C까지 온도가 증가할수록 침출율이 급격하게 증가하며 그 이상 온도가 증가하면 기울기가 줄어듭니다. 철의 최대 침출율은 140 °C 온도에서 79.82%이며, 티타늄의 침출율은 모든 온도 조건에서 5% 미만으로 거의 침출되지 않아 염산 침출 실험의 목적인 선택적 철 침출이 가능함을 확인하였다. 즉, 염산과 옥살산이 선택적 철 침출에 효과가 있음을 입증하였다. 다만, 티탄철석 내 순도가 높은 알루미늄, 실리콘, 마그네슘 등의 원소들의 침출율은 낮음을 알 수 있다.

티탄철석 및 철산화물이 염산과의 반응식은 아래와 같이 나타낼 수 있다. [4-8]



고농도의 염산 조건 및 침출 시간이 길면 티탄철석은 식(1)과 식(2) 반응인 가수분해와 중합 반응이 일어나 티타늄의 침출율이 감소합니다. 또한 철의 침출에 필요한 활성화 에너지는 티타늄 침출에 필요한 활성화 에너지보다 낮으므로 철 침출 속도가 티타늄보다 더 빠르며, 옥살산의 영향으로 철산화물의 선택적 침출이 일어나 보다 철 침출 속도를 빨라지게 된다. [3-4, 9-11] 그러므로 염산과 옥살산의 영향으로 선택적 철 침출이 가능하며 온도가 증가할수록 철 침출 속도가 가속됨을 알 수 있다.

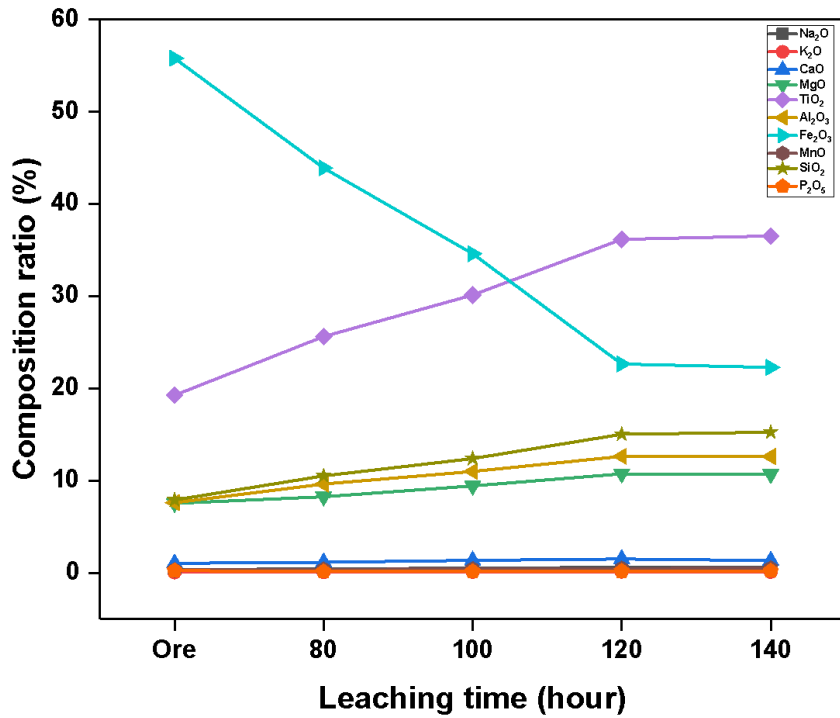
<그림 4. 2> 및 [표 4. 2]은 염산 침출 남은 고형물 내 각 산화물 성분비 결과이다. 이는 침출액의 ICP-AES 분석을 통해 계산한 원소 별 침출율을 이용하여 역계산한 결과이다. 철산화물 성분비는 55.764 wt%에서 22.267 wt%으로 감소하였으며, 이산화티타늄 성분비는 19.19 wt%에서 36.518 wt%로 본 실험의 목표인 48 wt%에 미치지 않음을 알 수 있다. 이는 철산화물이 아직 존재하며 나머지 산화물들의 침출율이 낮기 때문이다.



<그림 4. 1> 12 M 염산 및 0.1 M 옥살산 고정 조건에서 온도 별 각 원소의 침출율 그래프

[표 4. 1] 12 M 염산 및 0.1 M 옥살산 고정 조건에서 각 원소의 온도 별 침출 효율 표

| 침출 후 용액 온도별 원소 침출율 (%) | Elements | | | | | | | | | |
|---------------------------------|----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Ti | Al | Fe | Mn | Si | P |
| 80°C | 2.71 | 49.26 | 19.31 | 19.56 | 2.08 | 8.80 | 42.12 | 10.87 | 0.89 | 60.12 |
| 100°C | 3.39 | 46.95 | 19.89 | 22.59 | 3.17 | 12.50 | 61.63 | 14.53 | 1.88 | 57.88 |
| 120°C | 5.49 | 51.67 | 26.69 | 27.09 | 3.89 | 16.87 | 79.25 | 19.58 | 1.66 | 56.62 |
| 140°C | 7.43 | 59.32 | 35.64 | 28.32 | 4.07 | 18.06 | 79.82 | 19.78 | 1.55 | 53.82 |



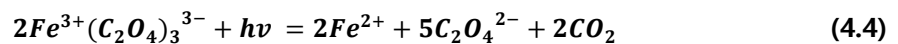
<그림 4. 2> 염산 조건 침출 후 남은 고형물의 온도 별 각 산화물 성분비 그래프

[표 4. 2] 염산 침출 후 남은 고형물의 각 산화물 온도 별 성분비 표

| | 침출 후 남은 고형물 | Elements | | | | | | | | | | SUM |
|----|---------------|-------------------|------------------|-------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------------------|------|
| | 산화물 별 성분비 (%) | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | |
| | Ore(XRF) | 0.331 | 0.06 | 1.032 | 7.528 | 19.236 | 7.598 | 55.764 | 0.301 | 7.899 | 0.251 | 100% |
| 온도 | 80°C | 0.429 | 0.091 | 1.138 | 8.237 | 25.603 | 9.627 | 43.875 | 0.362 | 10.514 | 0.124 | |
| | 100°C | 0.507 | 0.113 | 1.345 | 9.419 | 30.104 | 10.984 | 34.582 | 0.412 | 12.377 | 0.157 | |
| | 120°C | 0.6 | 0.125 | 1.488 | 10.731 | 36.144 | 12.622 | 22.622 | 0.468 | 15.006 | 0.194 | |
| | 140°C | 0.593 | 0.107 | 1.321 | 10.679 | 36.518 | 12.594 | 22.267 | 0.472 | 15.238 | 0.211 | |

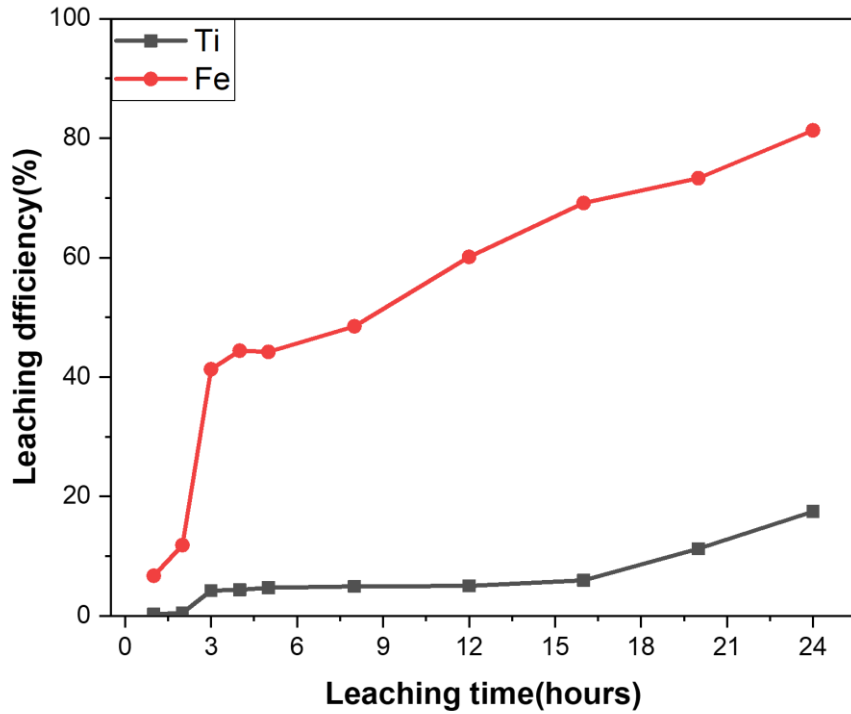
4.1.2 자외선 조사 효과

<그림 4. 3> 및 [표 4. 3]은 자외선을 조사하지 않는 조건에서의 철과 티타늄의 침출율 결과이며, <그림 4. 4> 및 표[4. 4]는 자외선 조사 조건에서의 철과 티타늄의 침출율 결과이다. 침출 시간 초기의 철의 침출율은 자외선 조사 조건이 9 배 이상 높으며, 최종 철의 침출율은 자외선을 조사하지 않는 조건에서 81.31%이며 자외선 조사 조건에서 95.48 wt%을 달성한다. 또한 티타늄의 침출율은 자외선 조사 조건이 훨씬 낮음을 확인할 수 있다. 이는 자외선을 조사함으로써 옥살산과 철산화물 반응에 광화학 효과(Photochemical effect)가 일어나 철 침출 속도를 높이기 때문이다. 광화학 효과로 인한 반응식은 아래와 같다. [9-12]



광화학 효과로 인해 $Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-}$ 화합물 내 3 가 철이온의 추가적인 침출에 의해 옥살산과 철산화물 간의 반응에서 철 침출에 미치는 영향력이 크게 증가했음을 알 수 있다. 또한 자외선 조사가 온도의 영향보다 철 침출율에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

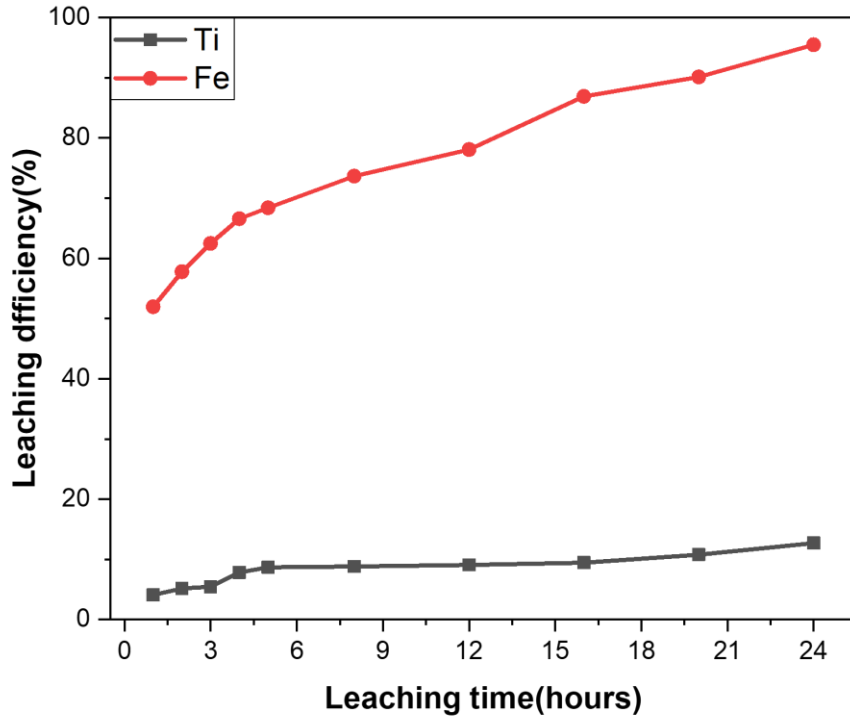
<그림 5. 5> 및 [표 4. 5]와 <그림 5. 6> 및 [표 4.6]은 각각 자외선을 조사하지 않는 조건과 자외선 조사 조건 침출 후 남은 고형물의 성분비 결과이다. 철 산화물의 자외선 조사 유무에 따른 성분비는 각각 6.56 wt%와 22.56 wt%이며, 이산화티타늄의 성분비는 43.68 wt%와 34.37 wt%이다. 본 연구의 목표인 48 wt%에 도달하지 못했지만 온도 별 실험보다는 품위가 높아졌음을 알 수 있다.



<그림 4. 3> 자외선을 조사하지 않는 조건의 철과 티타늄의 침출율 그래프

[표 4. 3] 자외선을 조사하지 않는 조건의 각 원소의 시간 별 침출율 표

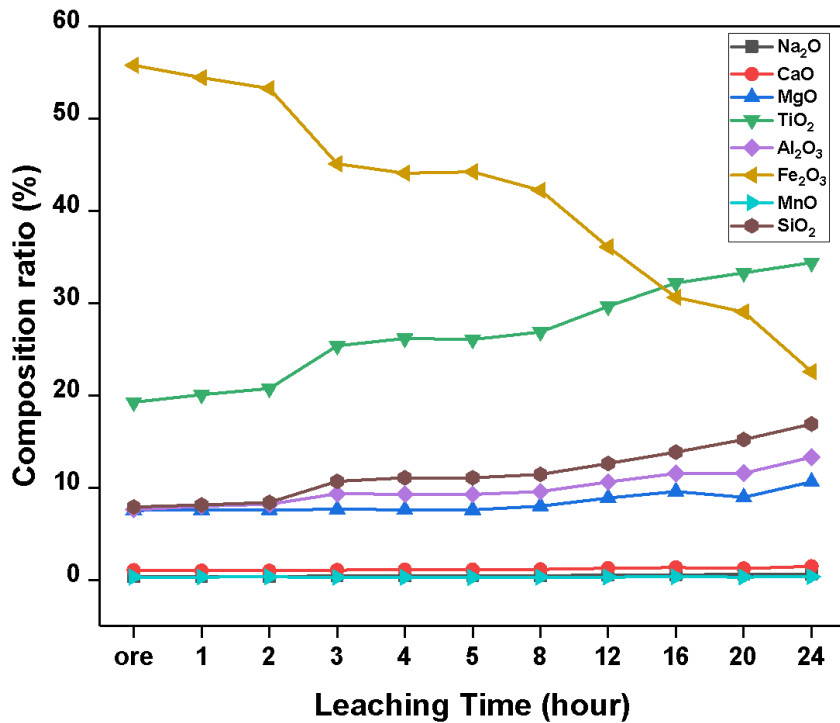
| 침출 후 용액 원소 침출율 (%) | Elements | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| | Na | K | Ca | Mg | Ti | Al | Fe | Mn | Si | P |
| 1h | 1.65 | 20.76 | 10.92 | 3.85 | 0.26 | 1.74 | 6.7 | 2.89 | 0.68 | 39.81 |
| 2h | 1.88 | 26.93 | 13.63 | 7.05 | 0.48 | 2.77 | 11.84 | 4.61 | 0.73 | 40.76 |
| 3h | 5 | 48.06 | 25.93 | 26.32 | 4.21 | 12.71 | 41.28 | 37.42 | 0.77 | 71.65 |
| 4h | 5.41 | 63.77 | 27.11 | 29.08 | 4.35 | 15.97 | 44.39 | 37.85 | 0.39 | 95.03 |
| 5h | 5.25 | 66.07 | 26.66 | 29.16 | 4.7 | 16.2 | 44.2 | 37.89 | 0.39 | 95.81 |
| 8h | 5.24 | 61.84 | 25.84 | 27.82 | 4.93 | 16.12 | 48.46 | 37.32 | 0.23 | 90.02 |
| 12h | 5.45 | 59.88 | 25.23 | 27.35 | 5 | 15.94 | 60.11 | 38.12 | 0.41 | 75.29 |
| 16h | 6.27 | 64.22 | 27.72 | 28.5 | 5.94 | 16.7 | 69.14 | 40.35 | 0.27 | 97.24 |
| 20h | 10.32 | 79.33 | 40.11 | 39.02 | 11.23 | 23.65 | 73.3 | 50.63 | 0.08 | 131.74 |
| 24h | 10.14 | 77.34 | 35.66 | 34.84 | 17.45 | 20.96 | 81.31 | 46.91 | 0.09 | 138.67 |



<그림 4. 4> 자외선 조사 조건의 철과 티타늄의 침출율 그래프

[표 4. 4] 자외선 조사 조건의 각 원소의 시간 시간 별 침출율 표

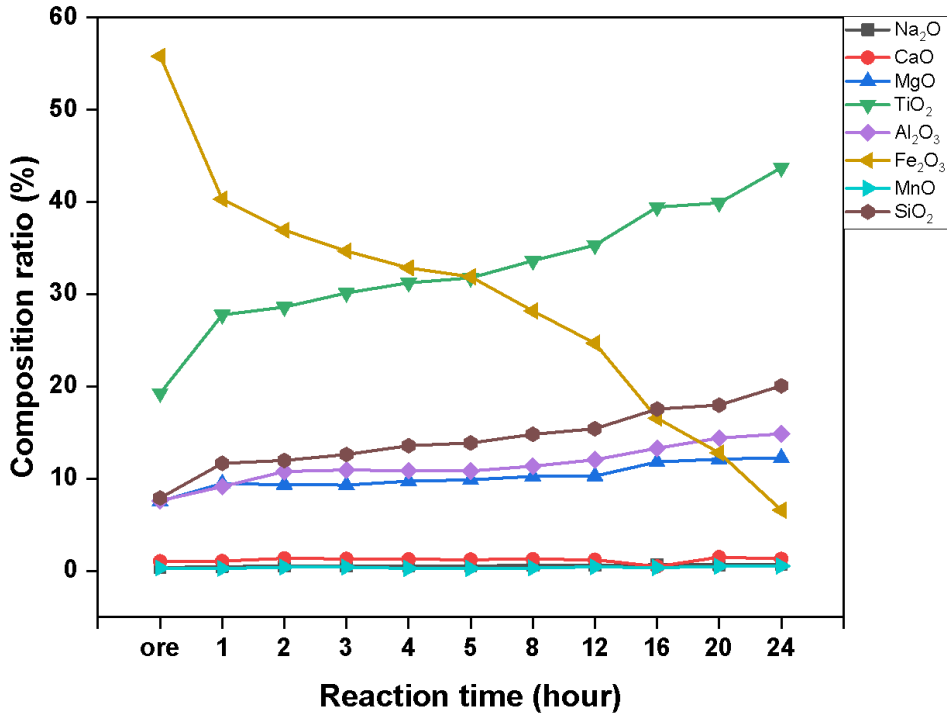
| 침출 후 용액 원소 침출율 (%) | Elements | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| | Na | K | Ca | Mg | Ti | Al | Fe | Mn | Si | P |
| 1h | 3.29 | 46.59 | 31.89 | 16.39 | 4.11 | 21.89 | 51.95 | 44.9 | 0.71 | 141.69 |
| 2h | 4.84 | 50.35 | 17.91 | 20.96 | 5.18 | 11.53 | 57.77 | 18.9 | 2.23 | 63.13 |
| 3h | 6.29 | 62.27 | 25.2 | 25.47 | 5.46 | 15.1 | 62.48 | 23.66 | 2.4 | 66.84 |
| 4h | 7.2 | 66.79 | 32.32 | 26.74 | 7.85 | 20.76 | 66.57 | 50.25 | 1.39 | 164.64 |
| 5h | 7.79 | 63.03 | 35.43 | 27.45 | 8.7 | 22.94 | 68.38 | 54.23 | 1.73 | 161.69 |
| 8h | 7.75 | 86.72 | 37.16 | 29.08 | 8.82 | 23.87 | 73.65 | 46.97 | 1.14 | 162.36 |
| 12h | 10.87 | 88.32 | 43.34 | 32.42 | 9.08 | 23.17 | 78.08 | 30.59 | 2.22 | 74.8 |
| 16h | 10.83 | 93.51 | 80.4 | 30.72 | 9.45 | 24.37 | 86.89 | 51.25 | 0.74 | 109.07 |
| 20h | 13.5 | 91.67 | 38.88 | 30.78 | 10.77 | 20.2 | 90.13 | 29.06 | 0.92 | 53.81 |
| 24h | 21.1 | 102.8 | 52.32 | 37.48 | 12.71 | 26.48 | 95.48 | 33.91 | 1.19 | 74.33 |



<그림 4.5> 자외선을 조사하는 않는 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 그래프

[표 4.5] 자외선을 조사하는 않는 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 표

| | 침출 후 남은 고형물 | Elements | | | | | | | | | | sum |
|-----|---------------|-------------------|------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------------------|------|
| | 각 산화물 성분비 (%) | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | |
| | Ore(XRF) | 0.331 | 0.06 | 1.032 | 7.528 | 19.236 | 7.598 | 55.764 | 0.301 | 7.899 | 0.251 | 100% |
| 시간 | 1h | 0.33 | 0.11 | 0.97 | 7.57 | 20.07 | 7.98 | 54.42 | 0.3 | 8.11 | 0.14 | |
| | 2h | 0.34 | 0.11 | 0.97 | 7.58 | 20.73 | 8.18 | 53.25 | 0.31 | 8.39 | 0.15 | |
| | 3h | 0.42 | 0.09 | 1.06 | 7.64 | 25.37 | 9.33 | 45.08 | 0.26 | 10.67 | 0.09 | |
| | 4h | 0.44 | 0.07 | 1.08 | 7.59 | 26.15 | 9.28 | 44.08 | 0.26 | 11.05 | 0.02 | |
| | 5h | 0.44 | 0.06 | 1.08 | 7.58 | 26.05 | 9.25 | 44.22 | 0.26 | 11.05 | 0.01 | |
| | 8h | 0.45 | 0.07 | 1.13 | 7.98 | 26.85 | 9.57 | 42.21 | 0.27 | 11.43 | 0.03 | |
| | 12h | 0.5 | 0.09 | 1.26 | 8.87 | 29.63 | 10.59 | 36.07 | 0.3 | 12.6 | 0.09 | |
| | 16h | 0.54 | 0.08 | 1.33 | 9.57 | 32.18 | 11.51 | 30.61 | 0.32 | 13.84 | 0.01 | |
| | 20h | 0.57 | 0.05 | 1.21 | 8.95 | 33.28 | 11.56 | 29.03 | 0.29 | 15.2 | -0.14 | |
| 24h | 0.63 | 0.07 | 1.45 | 10.62 | 34.37 | 13.29 | 22.56 | 0.34 | 16.88 | -0.19 | | |



<그림 4. 6> 자외선 조사 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 그래프

[표 4. 6] 자외선 조사 조건의 각 산화물의 온도 별 성분비 표

| | 침출 후 남은 고형물 | Elements | | | | | | | | | | sum |
|----|---------------|-------------------|------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------------------|------|
| | 각 산화물 성분비 (%) | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | |
| | Ore(XRF) | 0.331 | 0.06 | 1.032 | 7.528 | 19.236 | 7.598 | 55.764 | 0.301 | 7.899 | 0.251 | |
| 시간 | 1h | 0.47 | 0.11 | 1.06 | 9.46 | 27.73 | 9.12 | 40.29 | 0.25 | 11.65 | -0.14 | 100% |
| | 2h | 0.48 | 0.1 | 1.34 | 9.33 | 28.59 | 10.77 | 36.92 | 0.38 | 11.96 | 0.13 | |
| | 3h | 0.5 | 0.08 | 1.29 | 9.29 | 30.12 | 10.92 | 34.66 | 0.38 | 12.61 | 0.13 | |
| | 4h | 0.53 | 0.08 | 1.24 | 9.71 | 31.22 | 10.84 | 32.83 | 0.26 | 13.55 | -0.26 | |
| | 5h | 0.54 | 0.09 | 1.21 | 9.87 | 31.74 | 10.82 | 31.87 | 0.25 | 13.86 | -0.26 | |
| | 8h | 0.57 | 0.03 | 1.25 | 10.23 | 33.61 | 11.33 | 28.16 | 0.3 | 14.79 | -0.27 | |
| | 12h | 0.58 | 0.03 | 1.19 | 10.27 | 35.29 | 12.04 | 24.67 | 0.42 | 15.4 | 0.12 | |
| | 16h | 0.65 | 0.02 | 0.46 | 11.8 | 39.41 | 13.29 | 16.54 | 0.33 | 17.53 | -0.05 | |
| | 20h | 0.65 | 0.03 | 1.47 | 12.1 | 39.87 | 14.39 | 12.79 | 0.49 | 17.96 | 0.25 | |
| | 24h | 0.67 | -0.01 | 1.29 | 12.24 | 43.68 | 14.85 | 6.56 | 0.51 | 20.06 | 0.15 | |

4.2 염산 조건 침출 실험의 속도론적 분석

염산과 옥살산에 의해 티탄철석 및 철산화물 내 철의 침출이 일어난다. 이 반응은 고체와 액체 간의 반응으로 진행됨에 따라 FeCl_2 , FeCl_3 및 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 와 같은 생성물들이 발생한다. 그러므로 고-액 반응이 일어남에 따라 철의 침출 거동을 확인하고자 수축 핵 모델 및 수축 입자 모델을 실험결과에 적용하여 속도론적 분석을 진행하였다. 수축 핵 모델의 속도 방정식은 아래와 같다.

$$\alpha = Kt \text{ (Diffusion through film)} \quad (4.5)$$

$$1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt \text{ (Diffusion through product layer)} \quad (4.6)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt \text{ (Chemical reaction)} \quad (4.7)$$

수축 입자 모델의 속도 방정식은 아래와 같다.

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = Kt \text{ (Diffusion through film)} \quad (4.8)$$

식 (4.7)은 수축 핵 모델과 수축 입자 모델에 모두 해당하는 속도 방정식이다. 자외선 조사 유무에 따른 철의 침출율을 해당 속도 방정식에 대입하고 상관분석을 진행하여 상관계수 값이 0.97 이상이며 최대한 1 에 가까운 값을 가질 때, 해당 속도 방정식이 유효 단계임을 알 수 있다. [7,11,38-41,44] <그림 4. 7> 및 [표 4. 7]은 자외선을 조사하지 않는 조건의 철 침출율을 속도 방정식에 대입하여 상관분석을 진행한 결과이며, <그림 4. 8> 및 [표 4. 8]은 자외선 조사 조건에서 진행한 결과이다. Diffusion through product layer 단계의 속도 방정식에 철 침출율을 대입한 결과 상관계수 값이 0.98 이상으로 가장 높아 자외선 조사 유무에 상관없이 철의 침출 거동은 Diffusion through product layer 를 따름을 알 수 있다. 즉, 철산화물이 침출되면서 발생하는 생성물들은 고체 입자 주변에 쌓이며 침출액이 생성물을 투과하여 미 반응된 고체로의 확산이 철의 침출 속도에 가장 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[표 4. 9] 및 [표 4. 10]은 Diffusion through product layer 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입하여 속도 상수, 충돌 빈도 그리고 철의 침출율이 100% 도달하는 시간을 계산한 결과이다. 해당 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입한 방정식은 아래와 같다. [44]

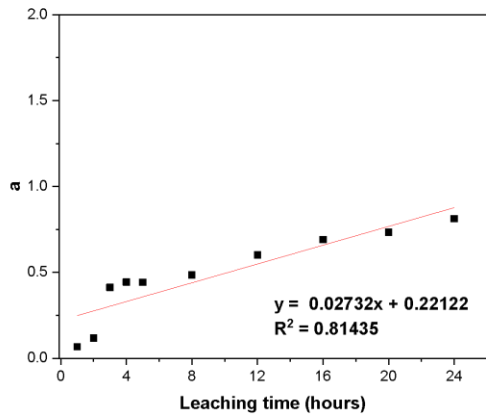
$$1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt \quad (4.9)$$

$$K = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (4.10)$$

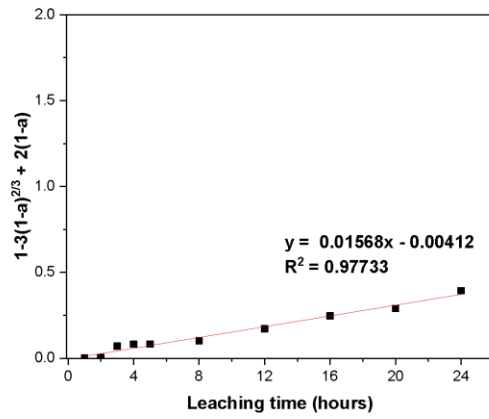
$$1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} t \quad (4.11)$$

자외선 조사 조건의 속도 상수와 충돌 빈도는 각각 0.02363, 0.10815 로 자외선을 조사하지 않는 조건보다 높아 자외선 조사가 철의 침출 속도를 높인다는 것을 알 수 있고, 그러므로 철 침출이 100% 도달하는 시간이 훨씬 빠르다는 것을 알 수 있다.

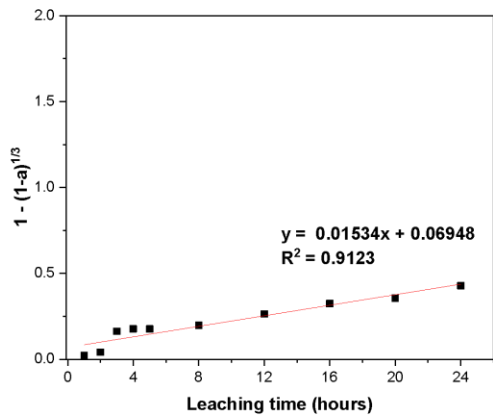
따라서 자외선 조사 유무에 상관없이 염산 침출 공정 조건에서 철의 침출 거동은 수축 핵 모델의 Diffusion through film 단계의 속도 반응식을 따르며, 자외선 조사는 철의 침출 속도를 높이는 영향을 미친다는 것을 입증하였다.



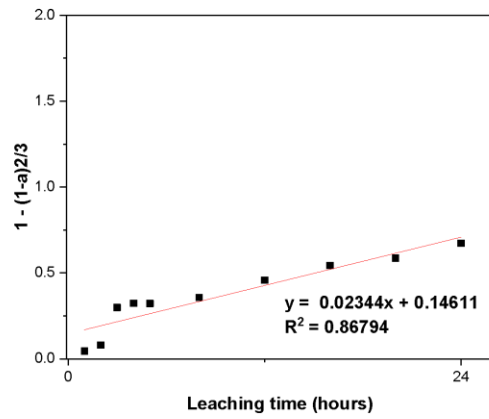
(a) SCM, Diffusion through film



(b) SCM, Diffusion through product layer



(c) SCM & SPM, Chemical reaction

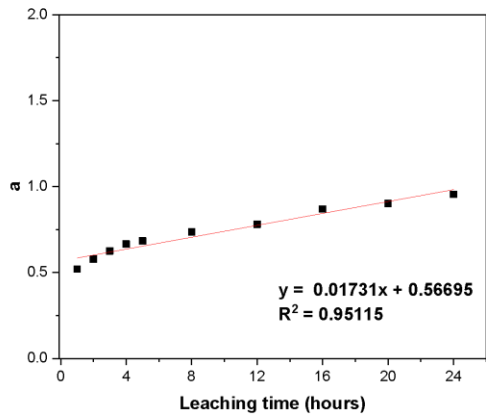


(d) SPM, Diffusion through film

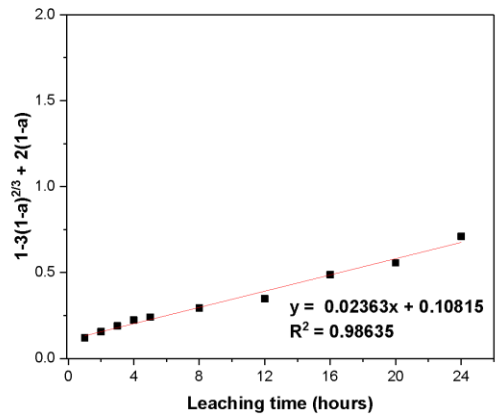
<그림 4. 7> 자외선 조사 없는 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 그래프

[표 4. 7] 자외선 조사 없는 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 결과 표

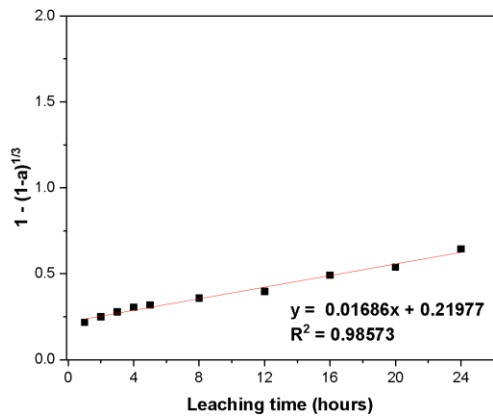
| | Shrinking Core Model | | SCM & SPM | Shrinking Particle Model |
|-----------------|---|---|--|---|
| Rate equation | $\alpha = Kt$ (Diffusion through film) | $1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Diffusion through product layer) | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Chemical Reaction) | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = Kt$ (Diffusion through film) |
| 상관 계수 (R^2) | 0.81435 | 0.97733 | 0.9123 | 0.86794 |



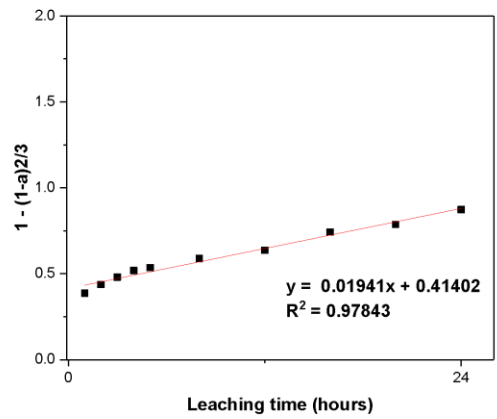
(a) SCM, Diffusion through film



(b) SCM, Diffusion through product layer



(c) SCM & SPM, Chemical reaction



(d) SPM, Diffusion through film

<그림 4. 8> 자외선 조사 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 그래프

[표 4. 8] 자외선 조사 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 결과 표

| Shrinking Core Model | | SCM & SPM | Shrinking Particle Model |
|-------------------------|---|---|--|
| Rate equation | $\alpha = Kt$ (Diffusion through film) | $1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Diffusion through product layer) | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Chemical Reaction) |
| 상관 계수 (R ²) | 0.95115 | 0.98635 | 0.97843 |

[표 4. 9] 자외선 조사 없는 조건에서 Diffusion through product layer 속도 방정식을

아레니우스 식에 대입한 결과 표

| Chemical reaction | | | | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Rate equation | 상관 계수 (R ²) | 속도 상수 (K) (기울기) | 총돌 빈도 (k ₀) (y 절편) | 철의 침출율이 100% 도달하는 시간 |
| $y = 0.01568x - 0.00412$ | 0.97733 | 0.01568 | 0.00412 | 64.04시간 |

[표 4. 10] 자외선 조사 조건에서 Diffusion through product layer 속도 방정식을 아레니우스

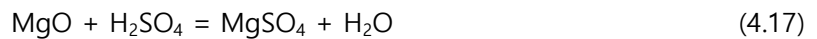
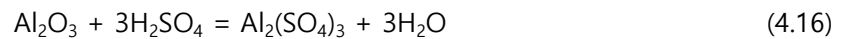
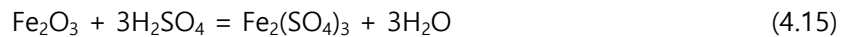
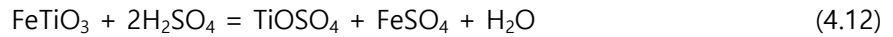
식에 대입한 결과 표

| Chemical reaction | | | | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Rate equation | 상관 계수 (R ²) | 속도 상수 (K) (기울기) | 총돌 빈도 (k ₀) (y 절편) | 철의 침출율이 100% 도달하는 시간 |
| $y = 0.02363x + 0.10815$ | 0.98635 | 0.02363 | 0.10815 | 37.74 시간 |

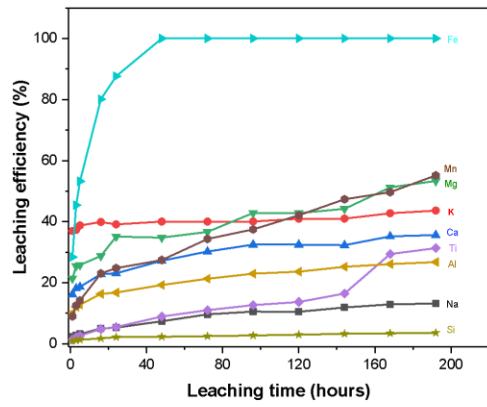
4.3 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 실험

4.3.1 황산 농도 효과

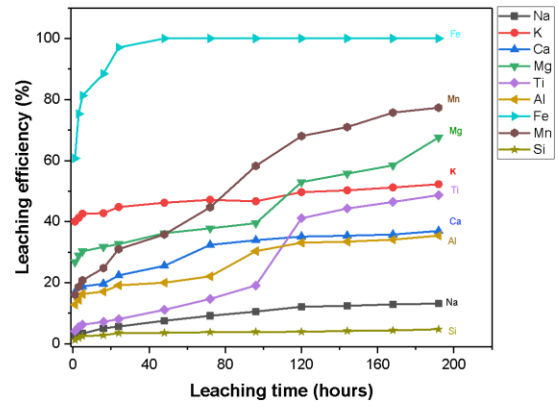
티탄철석과 티탄철석 내 산화물과 황산의 반응식은 아래와 같다. [18-28]



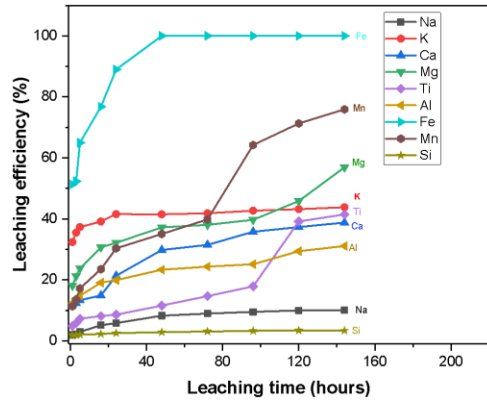
황산을 침출액으로 사용한 이유는 티탄철석 내 산화물 침출이 가능해 앞선 염산 침출 실험을 보완하고자 선정하였다. <그림 4. 9>는 황산 농도에 따른 각 원소의 시간 별 침출을 결과이다. 모든 황산 농도 조건에서 침출 시간 48 시간 이후에는 철의 침출율이 100%에 도달한다. 하지만 침출 시간이 길어질수록 티타늄의 침출율이 증가해 이산화티타늄의 성분비가 감소함을 알 수 있다. 그 이유는 식 (4.18) 반응이 계속 일어나기 때문이다. 5 가지 황산 농도 중 6 M 황산 조건에서 이산화티타늄의 순도가 침출 시간 48 시간일 때 45.93 wt%로 가장 높으며 해당 결과는 <그림 4. 10> 및 [표 4. 11]이다. 또한 <그림 4. 11>을 보면 침출 시간에 따른 황산 농도 별 철산화물과 이산화티타늄의 성분비 비율이 6 M 의 경우 가장 많이 증가하므로 6 M 의 황산 조건이 이산화티타늄의 품위 향상에 최적의 조건임을 알 수 있다.



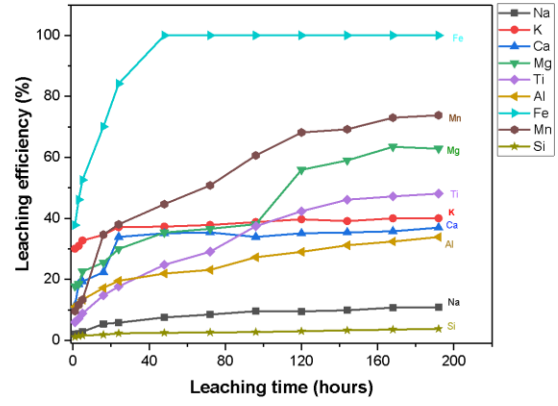
(a) 4 M 황산 조건



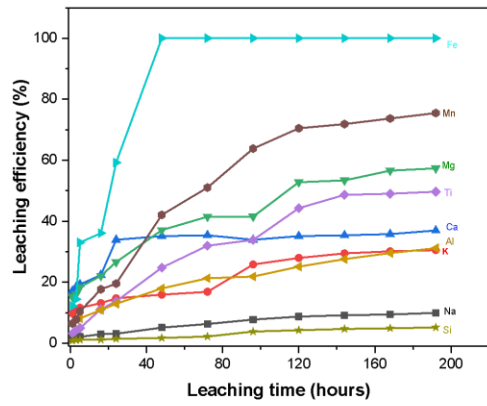
(b) 6 M 황산 조건



(c) 8 M 황산 조건

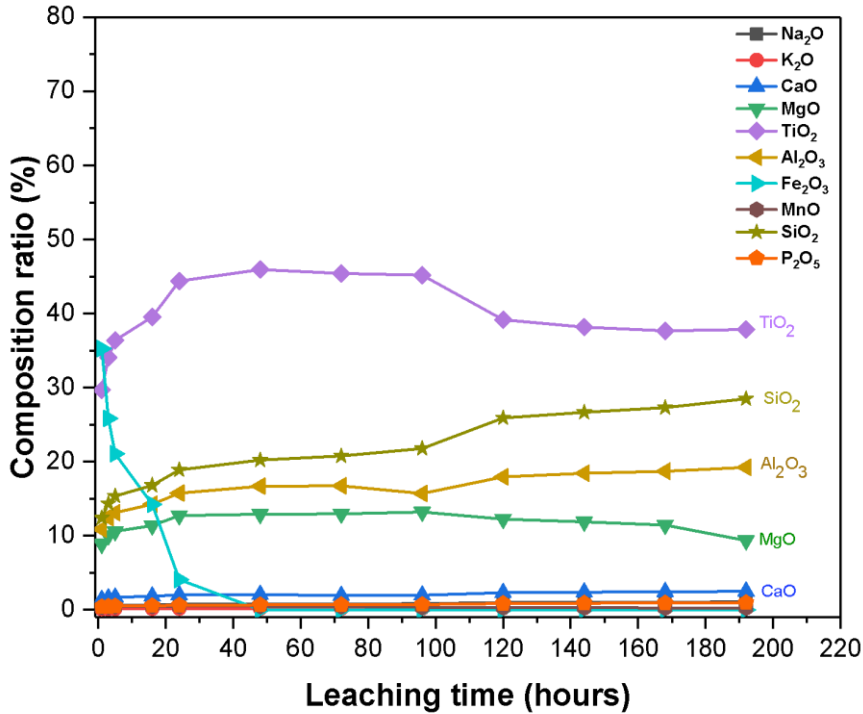


(d) 10 M 황산 조건



(e) 12 M 황산 조건

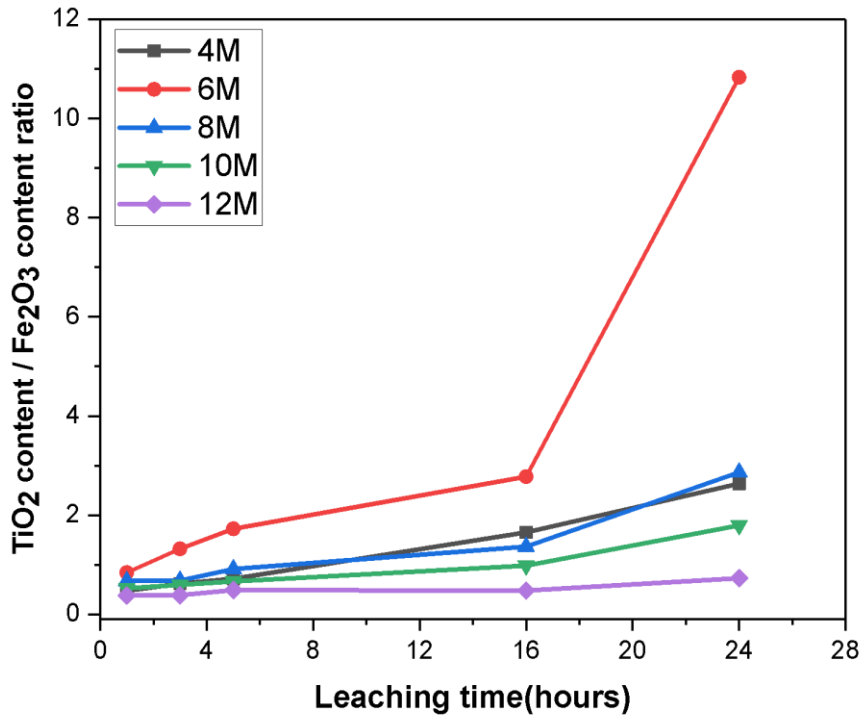
<그림 4.9> 황산 농도에 따른 각 원소의 시간 별 침출율 그래프



<그림 4. 10> 6 M 황산 조건에서 침출 후 남의 고형물 내 각 산화물의 시간 별 성분비 그래프

[표 4. 11] 6 M 황산 조건에서 침출 후 남의 고형물 내 각 산화물의 시간 별 성분비 표

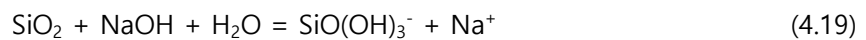
| 산화물 | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | total |
|---------------|-------------------|------------------|----------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------------------|-------------------------------|----------|
| Ore(XRF) | 0.33 | 0.13 | 1.03 | 7.51 | 19.19 | 7.75 | 55.63 | 0.3 | 7.88 | 0.25 | |
| 시간 (hours) | 1 | 0.508522 | 0.128314 | 1.390138 | 8.882672 | 29.69986 | 10.90233 | 35.26753 | 0.402402 | 12.4146 | 0.403641 |
| | 3 | 0.591121 | 0.146311 | 1.585535 | 10.02716 | 34.07796 | 12.4646 | 25.83078 | 0.454105 | 14.35264 | 0.46979 |
| | 5 | 0.632532 | 0.153932 | 1.701742 | 10.5939 | 36.38211 | 13.11902 | 21.07484 | 0.475929 | 15.36011 | 0.505883 |
| | 16 | 0.682149 | 0.168394 | 1.84705 | 11.38674 | 39.54646 | 14.26431 | 14.24696 | 0.496181 | 16.80651 | 0.555241 |
| | 24 | 0.767933 | 0.184111 | 2.02167 | 12.72964 | 44.38891 | 15.76108 | 4.098828 | 0.51574 | 18.90296 | 0.629125 |
| | 48 | 0.805453 | 0.191917 | 2.076474 | 12.90114 | 45.93158 | 16.68863 | 0 | 0.513407 | 20.21811 | 0.673279 |
| | 72 | 0.815249 | 0.194281 | 1.942535 | 12.95429 | 45.41549 | 16.74586 | 0 | 0.455583 | 20.78304 | 0.693673 |
| | 96 | 0.84211 | 0.205543 | 1.990732 | 13.22185 | 45.1736 | 15.70622 | 0 | 0.360719 | 21.77172 | 0.727503 |
| | 120 | 0.985162 | 0.231138 | 2.327933 | 12.24387 | 39.14591 | 17.95372 | 0 | 0.328854 | 25.91714 | 0.86627 |
| | 144 | 1.012627 | 0.235659 | 2.391691 | 11.8862 | 38.18096 | 18.42812 | 0 | 0.307991 | 26.66299 | 0.893756 |
| | 168 | 1.032917 | 0.237064 | 2.43757 | 11.43494 | 37.66773 | 18.71355 | 0 | 0.264147 | 27.29554 | 0.916536 |
| 192 | 1.080279 | 0.243244 | 2.509302 | 9.353046 | 37.85178 | 19.23715 | 0 | 0.258923 | 28.50498 | 0.961289 | |



<그림 4. 11> 시간에 따른 황산 농도 별 철산화물과 이산화티타늄의 성분비 비율 그래프

4.3.2 수산화나트륨 농도 효과

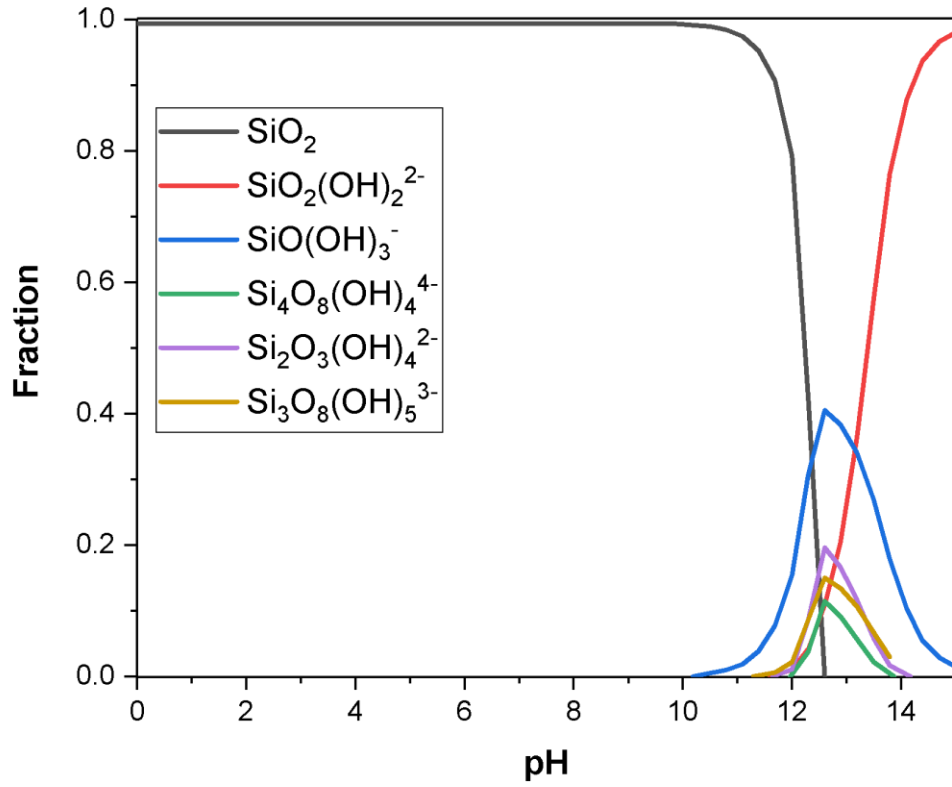
황산 침출 실험 조건 중 최적의 조건인 6 M 황산 조건에서 48 시간 동안 침출 실험 후 남은 고형물을 이용하여 수산화나트륨 침출 실험을 진행하였다. 수산화나트륨 침출 실험을 진행한 이유는 이산화티타늄 품위가 본 연구 목표인 48 wt%에 미치지 못하고, 이산화규소는 황산에 거의 침출되지 않아서 이산화티타늄 다음으로 성분비가 높기 때문이다. 수산화나트륨과 이산화규소의 반응식은 아래와 같다.



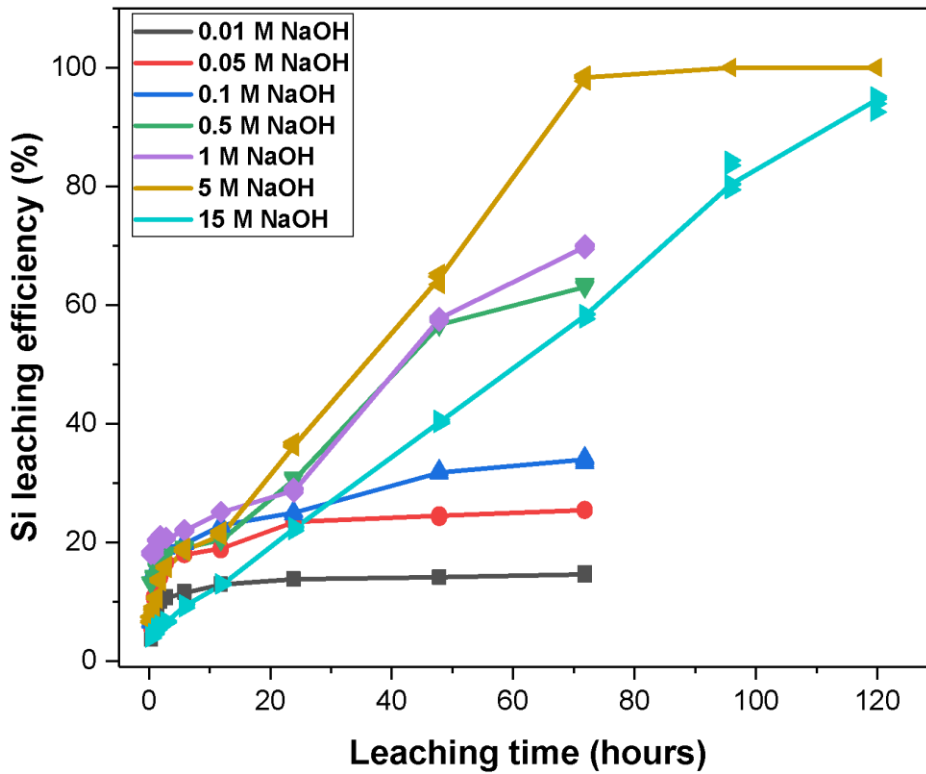
<그림 4. 12>인 이산화규소의 화학평형도를 통해 수산화나트륨 농도를 설정하였다. 식 (4.19) 반응이 일어나기 위해서는 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 상이 존재하는 pH 영역을 만족시켜야 되므로 수산화나트륨 침출 실험 조건을 침출액이 10 pH 이상을 만족시키는 농도를 설정하였다.

<그림 4. 13>와 [표 4. 12]는 각각 수산화나트륨 농도에 따른 시간 별 실리콘의 침출율 및 산화물 성분비 결과이다. 수산화나트륨 침출 실험에서는 실리콘을 제외한 나머지 원소들의 침출은 일어나지 않았다. 5 M NaOH 조건에서 침출 시간 96 시간 일 때, 실리콘의 침출율은 100%에 도달하였으며, 이산화티타늄의 품위는 54.86 wt%로 본 연구의 목표치인 48 wt% 이상을 달성하였다.

<그림 4. 14>는 수산화나트륨 농도에 따른 시간 별 pH 변화 결과이다. 0.01 M NaOH 조건을 제외한 나머지 조건은 pH 값이 침출 초기에 감소하다가 증가하는 경향을 가진다. 이러한 경향이 일어나는 이유는 Aluminosilicate 가 생성되면서 OH^- 이온이 생성되기 때문이다. [35] 5,15 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율이 높은 이유는 13-14 pH 을 유지하기 때문이다. 왜냐하면 이산화규소의 화학평형도에서 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 상의 분율이 13 pH 에서 가장 높기 때문이다. 15 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율이 5 M NaOH 조건보다 낮은 이유는 Aluminosilicate 가 많이 생성되면서 식 (4.19) 반응을 방해하기 때문이다. [33-37] 실제로 <그림 4. 15>를 보면 Aluminosilicate 결정구조인 Al_2SiO_5 상이 많이 존재하는 것을 확인하였다.



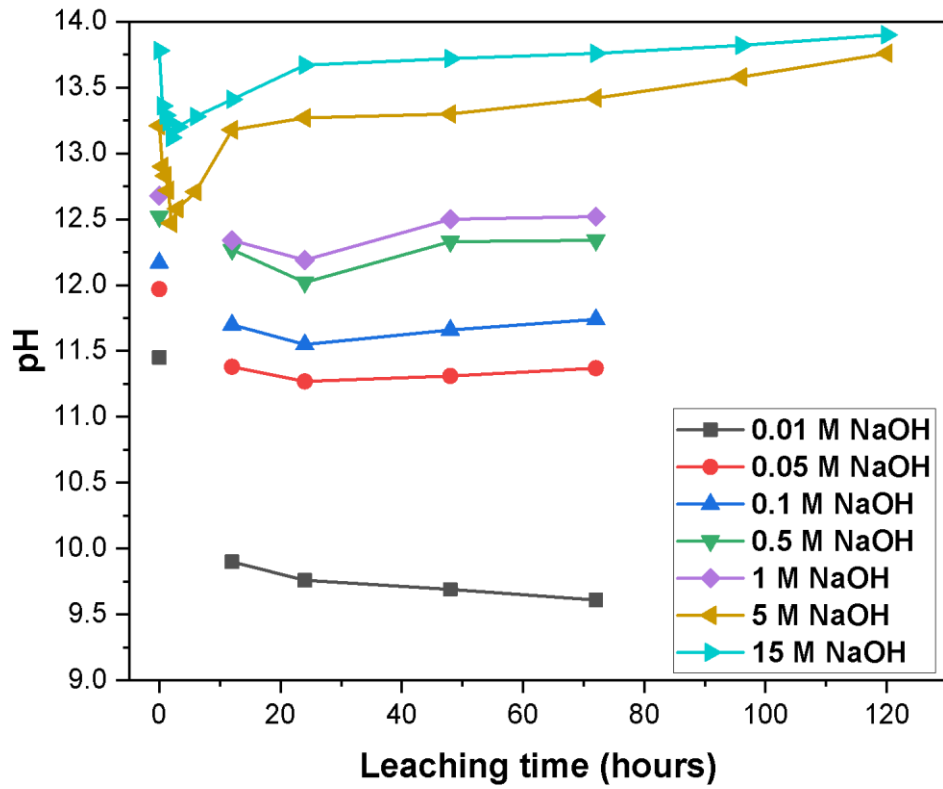
<그림 4. 12> 이산화규소의 화학평형도



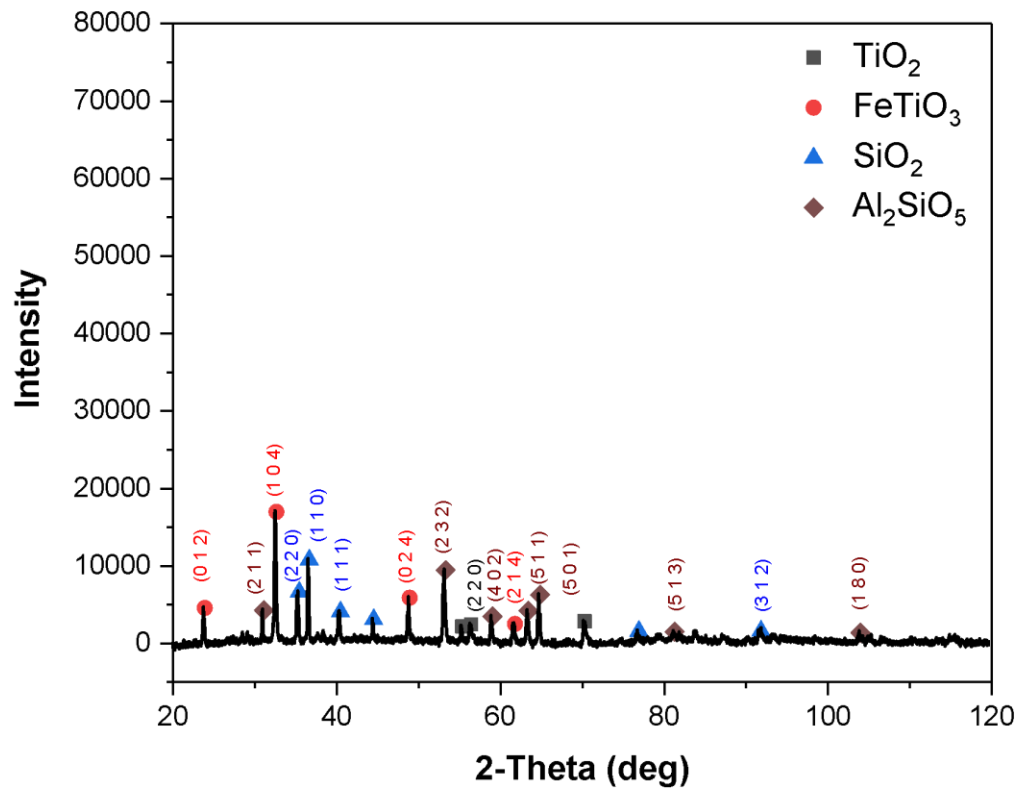
<그림 4. 13> 수산화나트륨 농도에 따른 실리콘의 침출율 그래프

[표 4. 12] 5 M NaOH 조건에서 이산화규소의 시간 별 성분비 표

| 산화물 | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | total |
|---------------|-------------------|------------------|----------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------------------|-------------------------------|-------|
| Ore(XRF) | 0.880815 | 0.223733 | 2.28632 | 13.02684 | 42.174 | 17.15734 | 0 | 0.365393 | 23.11641 | 0.759138 | |
| 시간 (hours) | 0.5 | 0.895927 | 0.227568 | 2.325545 | 13.25033 | 42.89755 | 0 | 0.371662 | 21.80755 | 0.772162 | 100% |
| | 1 | 0.898868 | 0.228315 | 2.333179 | 13.29383 | 43.03837 | 0 | 0.372882 | 21.55087 | 0.774697 | |
| | 1.5 | 0.903094 | 0.229389 | 2.344149 | 13.35633 | 43.24073 | 0 | 0.374635 | 21.18203 | 0.778339 | |
| | 2 | 0.909862 | 0.231108 | 2.361716 | 13.45643 | 43.56478 | 0 | 0.377443 | 20.59135 | 0.784172 | |
| | 3 | 0.914387 | 0.232257 | 2.373463 | 13.52336 | 43.78145 | 0 | 0.37932 | 20.1964 | 0.788072 | |
| | 6 | 0.920601 | 0.233836 | 2.389592 | 13.61526 | 44.07898 | 0 | 0.381898 | 19.65408 | 0.793428 | |
| | 12 | 0.926433 | 0.235317 | 2.40473 | 13.70151 | 44.35822 | 0 | 0.384317 | 19.14509 | 0.798454 | |
| | 24 | 0.961814 | 0.244304 | 2.496568 | 14.22478 | 46.05228 | 0 | 0.398994 | 16.0572 | 0.828948 | |
| | 48 | 1.035822 | 0.263102 | 2.688669 | 15.31932 | 49.59582 | 0 | 0.429695 | 9.598135 | 0.892732 | |
| | 72 | 1.140213 | 0.289618 | 2.959637 | 16.86322 | 54.59417 | 0 | 0.473001 | 0.487295 | 0.982703 | |
| | 96 | 1.145797 | 0.291036 | 2.97413 | 16.9458 | 54.8615 | 0 | 0.475317 | 0 | 0.987515 | |
| 120 | 1.145797 | 0.291036 | 2.97413 | 16.9458 | 54.8615 | 0 | 0.475317 | 0 | 0.987515 | | |



<그림 4. 14> 수산화나트륨 농도에 따른 시간 별 pH 변화 그래프



<그림 4. 15> 15 M NaOH 조건 침출 실험 후 남은 고형물의 XRD 결과 그래프

4.4 황산 및 수산화나트륨 조건 침출 실험의 속도론적 분석

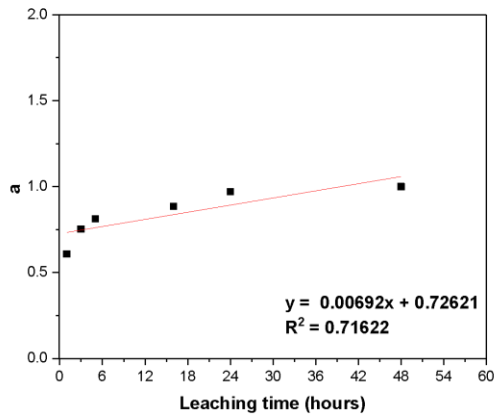
4.4.1 황산 조건 침출 실험에서 철의 침출 거동

6 M 황산 조건에서 철의 침출율을 수축 핵 모델 및 수축 입자 모델의 속도 방정식에 대입하여 상관분석을 진행하였으며, <그림 4. 16> 및 [표 4. 13]이 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 결과이다. Chemical reaction 속도 방정식의 상관계수가 0.97822 로 가장 높아 6 M 황산 침출 조건에서 철의 침출 거동은 Chemical reaction 속도 방정식을 따름을 알 수 있다. 즉, 생성물이 입자 주변에 쌓이는지는 확인할 수 없고 침출액과 미 반응된 고체와의 화학반응이 율속 단계임을 알 수 있었다.

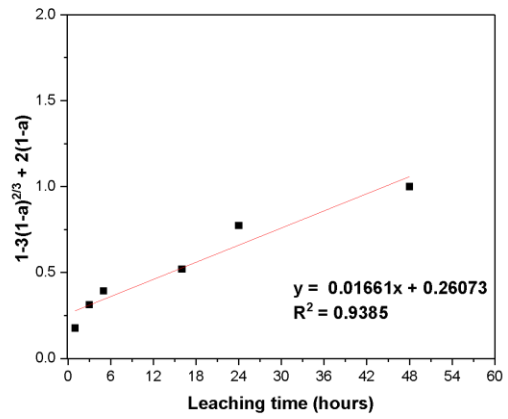
Chemical reaction 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입하여 얻은 결과는 [표 4. 14]이며 대입한 방정식은 아래와 같다.

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} t \quad (4.20)$$

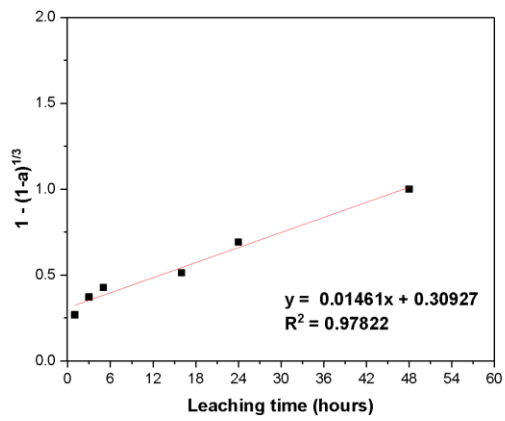
속도 상수와 충돌 빈도 값은 0.01461, 0.30927 이며 앞선 자외선 조사 조건 염산 침출 실험의 속도 상수값이 0.02363 이고 철의 침출율이 100% 도달하는 시간이 더 짧아 철의 침출 속도는 염산 침출 공정이 더 빠름을 알 수 있다.



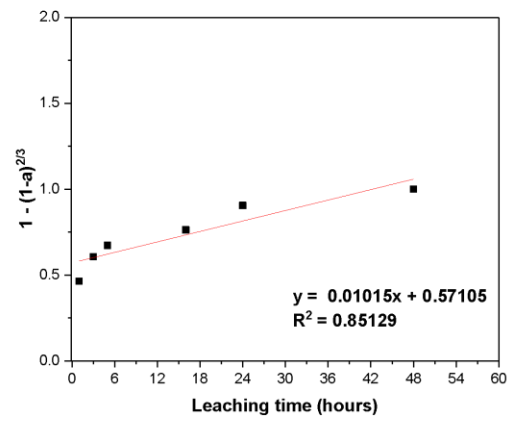
(a) SCM, Diffusion through film



(b) SCM, Diffusion through product layer



(c) SCM & SPM, Chemical reaction



(d) SPM, Diffusion through film

<그림 4. 16> 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 그래프

[표 4. 13] 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 결과 표

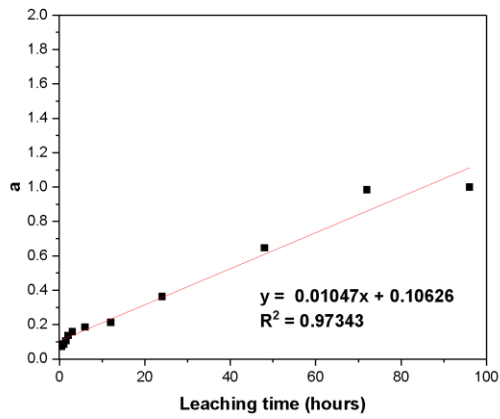
| | Shrinking Core Model | | SCM & SPM | Shrinking Particle Model |
|-----------------|---|---|--|---|
| Rate equation | $\alpha = Kt$ (Diffusion through film) | $1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Diffusion through product layer) | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Chemical Reaction) | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = Kt$ (Diffusion through film) |
| 상관 계수 (R^2) | 0.71622 | 0.9385 | 0.97822 | 0.85129 |

[표 4. 14] 6 M 황산 조건에서 Chemical reaction 속도 방정식을 아레니우스 식에 대입한 결과 표

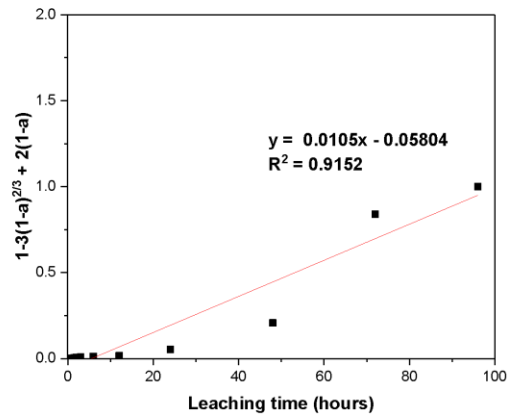
| Chemical reaction | | | | |
|------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Rate equation | 상관 계수 (R ²) | 속도 상수 (K) (기울기) | 충돌 빈도 (k ₀) (y 절편) | 철의 침출율이 100% 도달하는 시간 |
| y = 0.01461x + 0.30927 | 0.97822 | 0.01461 | 0.30927 | 47.28 시간 |

4.4.2 수산화나트륨 조건 침출 실험에서 실리콘의 침출 거동

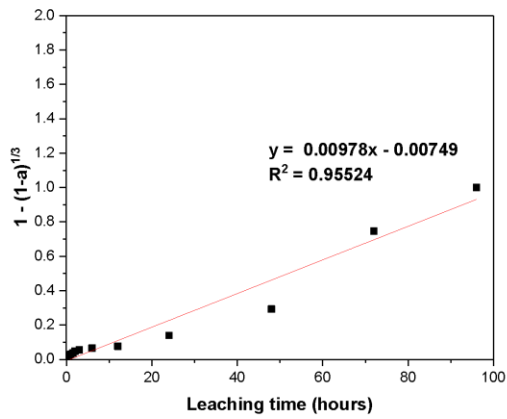
5 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율을 수축 핵 모델 및 수축 입자 모델의 속도 방정식에 대입하여 상관분석을 진행하였으며, <그림 4. 17> 및 [표 4. 15]이 5 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 결과이다. 수축 입자 모델의 Diffusion through film 단계의 속도 방정식의 상관계수 값이 0.97807 로 가장 높아 해당 조건에서 실리콘의 침출 거동은 Diffusion through film 속도 방정식을 따름을 알 수 있다. 즉, 생성물이 고체 입자 주변에 쌓이지 않고 계속 수축하는 형태로 침출이 일어나며 침출액이 입자 주변의 수막을 통과하는 단계가 율속 단계임을 알 수 있다.



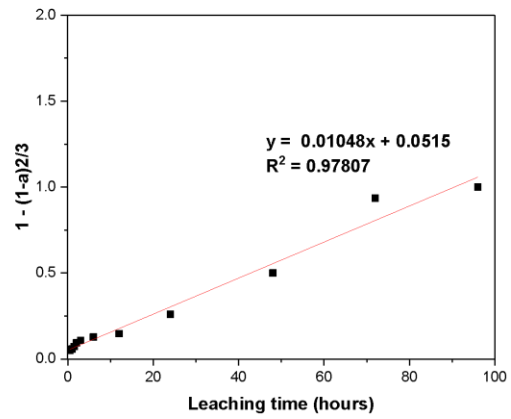
(a) SCM, Diffusion through film



(b) SCM, Diffusion through product layer



(c) SCM & SPM, Chemical reaction



(d) SPM, Diffusion through film

<그림 4. 17> 5 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 그래프

[표 4. 15] 6 M 황산 조건에서 철의 침출율과 kinetic model 간의 상관분석 결과 표

| Shrinking Core Model | | SCM & SPM | Shrinking Particle Model |
|----------------------|---|---|--|
| Rate equation | $\alpha = Kt$ (Diffusion through film) | $1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Diffusion through product layer) | $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ (Chemical Reaction) |
| 상관 계수 (R^2) | 0.97343 | 0.9152 | 0.97807 |

5. 결론

경기도 연천 지역에서 매장된 저품위 티탄철석의 고품위화를 위해 염산 및 황산 침출 실험과 수산화나트륨 침출 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 12 M 염산 및 0.1 M 옥살산을 가지는 침출액을 고정하여 온도 별 침출 실험을 진행하였다. 실험 결과 140 °C 침출 온도에서 철의 침출율은 79.82%로 가장 높았으며 티타늄의 침출율은 4.07%로 옥살산과 염산이 선택적으로 철을 침출시킨다는 것을 알 수 있다. 온도가 증가할수록 철의 침출율은 증가하여 침출 온도가 철의 침출에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 해당 조건에서 이산화티타늄의 성분비는 36.51 wt%이었다.
2. 254 nm 자외선 조사 유무에 따라 철의 침출율은 81.31%에서 95.48%로 증가했으며 티타늄의 침출율은 17.45%에서 12.71%로 감소하였다. 이는 광화학 효과(Photochemical effect)로 인해 3 가 철을 추가적으로 침출시켜 철의 침출 속도를 높인다고 판단하였다. 그리고 이산화티타늄의 순도는 43.68 wt%으로 자외선 조사가 침출 온도보다 철의 침출에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.
3. 5 가지 황산 조건 전부에서 침출 시간 48 시간에서 철의 침출율은 100%에 도달하지만 48 시간 이후부터 티타늄의 침출율이 점점 증가한다. 6 M 황산 조건에서 이산화티타늄의 성분비가 45.93 wt%로 가장 높으며, 침출 시간 별 철산화물과 이산화티타늄의 성분비 비율이 가장 높아 6 M 황산 조건이 최적의 조건이라고 판단하였다.
4. 6 M 황산 조건에서 침출 시간 48 시간 동안 침출 후 남은 고형물을 이용하여 수산화나트륨 침출실험을 진행하였다. 5 M NaOH 조건에서 침출 시간 96 시간 일 때, 실리콘의 침출율은 100%에 도달했고 이산화티타늄의 품위는 54.86 wt%로 본 연구 목표치인 48 wt% 이상을 달성하였다.
5. 0.01 M NaOH 조건을 제외한 나머지 농도 조건에서 pH 는 침출 실험 초기에 감소하다가 증가하는 경향을 가진다. 이는 Aluminosilicate 가 생성되면서 OH⁻ 이온이 생성되기 때문이다. 5, 15 M NaOH 조건에서 실리콘의 침출율이 높은 이유는 SiO(OH)₃⁻ 상이 존재하는 13-14 pH 를 유지하기 때문이라고 판단하였다. 5 M NaOH 농도 이상에서는 Aluminosilicate 생성이 가속되면서 실리콘의 침출을 방해함을 확인하였다.
6. 염산 침출 조건에서 철의 침출 거동은 자외선 유무에 상관없이 수축 핵 모델의 Diffusion through film 단계의 속도 반응식인 $1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ 을 따름을 확인하였다. 또한 자외선 조사 조건에서 속도 상수와 충돌 빈도가 자외선 조사하지 않는 조건보다 높아 자외선 조사가 철의 침출 속도를 높인다는 것을 알 수 있었다.
7. 황산 침출 조건에서 철의 침출 거동은 염산 침출 조건과 다르게 Chemical reaction 단계의 속도 방정식인 $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt$ 을 따름을 확인하였다. 염산 조건과 비교할 때, 속도 상수가 작아 철의 침출율이 100% 도달하는 시간이 더 길어 철의 침출 속도는 염산 침출 공정이 더 빠름을 알 수 있었다.

8. 수산화나트륨 침출 조건에서 실리콘의 침출 거동은 수축 입자 모델의 Diffusion through film 단계의 속도 방정식인 $1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = Kt$ 을 따른다. 즉, 생성물이 고체 입자 주변에 쌓이지 않고 계속 수축하는 형태로 침출이 진행된다.

위의 실험으로부터 이산화티타늄의 품위를 19.19 wt%에서 54.86 wt%으로 고품위화를 달성하였다. 이를 통해 티타늄 제련과 응용분야에 사용할 수 있는 수준인 48 wt% 이상 품위 향상에 성공하여 기존에 전량 수입에 의존하는 모습에서 국내 자체 수급이 가능할 것으로 생각된다.

6. 참고 문헌

- [1] Ho-Seok Jeon, Sang-Ho Beak et al., Seong-Min Kim, Byung-Hum Go, J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng., Vol. 55, page. 67-82, (2018)
- [2] Ho-Sang Sohn, Jea-Young Jung et al., J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 25, page. 64-74, (2016)
- [3] Mohammad Hasan Omid et al., International Journal of Nonferrous Metallurgy, Vol. 7, page. 25-38, (2018)
- [4] G.K. Das, Y. Pranolo et al., Hydrometallurgy, Vol. 133, page. 94-99, (2013)
- [5] Li Zhang, Huiping Hu et al., Separation and Purification Technology, Vol. 73, page. 173-178, (2010)
- [6] N. El-Hazek, T.A. Lasheen et al., Hydrometallurgy, Vol. 87, page. 45-50, (2007)
- [7] Jacobus P. van Dyk et al., Hydrometallurgy, Vol. 65, page. 31-36, (2002)
- [8] Edward Olanipekun, Hydrometallurgy, Vol. 53, page. 1-10, (1999)
- [9] Sung Oh Lee, Tam Tran et al., Hydrometallurgy, Vol. 87, page. 91-99, (2007)
- [10] D. Panias, M. Taxiarchou et al., Hydrometallurgy, Vol. 42, page. 257-265, (1996)
- [11] Sung Oh Lee, Tam Tran et al., Int. J. Miner. Process., Vol. 80, page. 144-152, (2006)
- [12] U.K Sultana, Fahmida Gulshan et al., Materials Science and Metallurgy Engineering, Vol. 2, page. 5-10, (2014)
- [13] Bin Liang, Chun Li et al., Hydrometallurgy, Vol. 76, page. 173-179, (2005)
- [14] C. Sasikumar, D.S. Rao et al., Hydrometallurgy, Vol. 75, page. 189-204, (2004)

- [15] Xunhui Xiong, Zhixing Wang et al., *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, page. 60-67, (2013)
- [16] Suchun Zhang, Michael J. Nicol, *Hydrometallurgy*, Vol. 103, page. 196-204, (2010)
- [17] M. Z. Borhan, T. Y. Nee, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 5, page. 71-76, (2015)
- [18] Deger Uzun, Mustafa Gulfen et al., *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 14, page. 263-268, (2007)
- [19] A. Seidel, Y. Zimmels, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, page. 3835-3852, (1998)
- [20] Y. San, G. Fu et al., *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 35, page. 215-220, (2018)
- [21] Li Lai-shi, Wu Yu-sheng et al., *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol. 11, page. 254-258, (2011)
- [22] Min Lin, Yuan Liu et al., *Applied Clay Science*, Vol. 161, page. 215-224, (2018)
- [23] Qun Yang, Qi Li et al., *Hydrometallurgy*, Vol. 187, page. 158-167, (2019)
- [24] Digby D. Macdonald, D. Owen et al., *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 49, page. 3375-3380, (1971)
- [25] Zheng Luo, Jing Yang et al., *Hydrometallurgy*, Vol. 2015, page. 188-193, (2015)
- [26] Wei Wang, *Environment and Transportation Engineering*, page, 7819-7822, (2011)
- [27] Pavel Raschman, Alena Fedorockova, *Hydrometallurgy*, Vol. 71, page. 403-412, (2004)
- [28] A. Tuncuk, S. Ciftlik et al., *Hydrometallurgy*, Vol. 134-135, page. 80-86, (2013)
- [29] Myungwon Jung, Brajendra Mishra, *Journal of Sustainable Metallurgy*, Vol. 2, page. 257-264, (2016)

- [30] C.P. Faizul et al., *Advanced Materials Research*, Vol. 626, page. 997-1000, (2013)
- [31] Hao Wang et al., *Applied Clay Science*, Vol. 132-133, page. 273-280, (2016)
- [32] G. Mazzocchitti et al., *Hydrometallurgy*, Vol. 96, page. 327-332, (2009)
- [33] Ioannis Maragkos et al., *Minerals Engineering*, Vol. 22, page. 196-203, (2009)
- [34] Rashidah Mohamed Hamidi et al., *Procedia Engineering*, Vol. 148, page. 189-193, (2016)
- [35] Andrei Shoppert et al, *Metals*, Vol. 10, page. 1-17, (2020)
- [36] F R Mufakhir et al., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 285, (2018)
- [37] Ch. Panagiotopoulou et al., *Journal of Materials Science*, Vol. 42, page. 2967-2973, (2007)
- [38] Eugen Segal, *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 57, page. 491-493, (2012)
- [39] C.F. Dickinson, G.R. Heal et al., *Thermochimica Acta*, Vol. 340-341, page. 89-103, (1999)
- [40] A. Khawam, D. Flanagan, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 95, page. 472-498, (2006)
- [41] Vida Safari, Gilnaz Arzpeyma, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 93, page. 79-83, (2009)
- [42] 윤홍민, 울산대학교, page. 2-23, (2019)
- [43] 이성훈, 한양대학교, page. 1-37, (2012)
- [44] 2011 년도 광산물 수급현황, 한국지질자원연구원 자원경제팀, page. 47-48, (2012)

7. Abstract

Titanium is widely buried as the fourth-largest metal element in the world and it is the dream material with excellent corrosion resistance, specific strength and biocompatibility. It is widely used in various industries such as defense, medical and shape memory alloys. About 20 million tons of ilmenite (FeTiO_3) are buried in Yeoncheon-gun and Hadong-gun, Republic of Korea. However, the grade of TiO_2 is about 19 wt%, so it is a limit for titanium smelting. Therefore, high-grade ilmenite is imported every year for 1 trillion won.

Therefore, the purpose of the study is increasing from the low-grade ilmenite to the high-grade ilmenite of more than 45~48 wt% titanium dioxide so that can be used in industrial fields.

Particle size analysis, X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) were performed to analyze the average particle size of powder, content of oxide and crystal structure in the powder. Leaching processes were conducted by using hydrochloric acid and sulfuric acid as solution for leaching Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO and MnO .

Oxalic acid was used as an additive in the hydrochloric acid leaching process, and ultraviolet irradiation used for accelerating the leaching rate of iron. The experiment was conducted with variables such as leaching time, leaching temperature, and 254nm UV irradiation. The sulfuric acid leaching process was experimented with variables such as sulfuric acid concentration and leaching time. Sodium hydroxide leaching experiment was conducted for leaching silicon dioxide (SiO_2) using a powder under optimum conditions of sulfuric acid leaching process. The experiment was conducted with variables such as sodium hydroxide concentration and leaching time. ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) and AAS (Atomic absorption spectroscopy) were performed to calculate the concentration of the element collected by condition after the leaching experiment.

As a result, the leaching efficiency of iron is 81.31% and titanium is 17.45% at 140°C. The leaching efficiency of iron and titanium are 95.48%, 12.7% under the condition of UV irradiation. This demonstrated the effect of 254 nm UV for selectively increasing iron leaching. Shrinking core model (SCM) and Shrinking particle model (SPM) were used to analysis leaching behavior of iron. The leaching efficiency of iron was 100% under the 6 M sulfuric acid condition and the composition ratio of TiO₂ was the highest at 45.93 wt%, so it was determined as the optimum condition. The leaching efficiency of silicon was 100% in the sodium hydroxide leaching experiment and the composition ratio of TiO₂ was 54.86 wt%.