

린회석 및 방해석의 올레인산-부타놀 수용액에서의 흡착운동학특성

김문철, 김철성

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는 데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

최근 저품질린회석부선에 대한 연구[3, 4]가 세계적범위에서 광범히 진행되고있으며 여기서 중요한 문제의 하나는 시약소비를 최대한 줄이면서 정광품위와 실수율을 높일수 있는 선풍시약들을 개발하는것이다. 광석표면에서의 포집제작용에서 기본은 주어진 광석표면에 대한 그것의 흡착호상작용이라고 볼수 있는데 동적상태인 부선조건에서는 광석과 시약과의 접촉시간이 매우 짧다. 그러므로 그것들의 흡착호상작용특성을 보다 정확히 밝히자면 선풍시약과 광석과의 흡착과정을 운동학적으로 고찰하여야 한다.

우리는 새로운 린회석선풍시약의 개발에서 중요한 린회석결정과 방해석결정의 올레인산-부타놀수용액에 대한 흡착운동학적특성을 고찰하였다.

실험 방법

광석시료로는 린회석결정과 방해석단결정분체를 리용하였으며 포집제로는 올레인산-부타놀계를 리용하였다.

린회석시료의 평균립도는 $28.4\mu\text{m}$, 평균겉보기비표면적은 $67.1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 방해석시료의 평균립도는 $26.1\mu\text{m}$, 평균겉보기비표면적은 $84.5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이다.

기공이 없는 단광물분체와 포집제용액으로 이루어진 고체-용액계에서의 흡착(용액속에서의 고체결면에 대한 흡착)을 고찰할 때에는 잘 알려진 깃즈흡착등온식[2]을 리용하여 용액과 공기와의 표면에서의 표면장력변화를 측정하는 방법으로 주어진 용액에서의 고체표면에 대한 흡착량을 결정할수 있다.

흡착실험은 주어진 광석시료를 $0.100\sim 0.130\text{g}$ 사이에서 정확히 저울질하여 해당 농도의 포집제 10mL가 들어있는 시험관에 넣고 일정한 시간간격으로 흔들어주면서 시간에 따라 용액을 분취하여 방울측정기로 표면장력을 결정하는 방법으로 진행하였다.

$$\gamma_x = \frac{\gamma_0}{m_0} m_x \quad (1)$$

여기서 γ_x , m_x 는 각각 용액속에 광석시료를 넣었을 때 주어진 시간에서의 용액의 표면장력과 그때 취한 용액의 일정한 방울수에 해당하는 질량, γ_0 , m_0 은 각각 주어진 온도에서의 물의 표면장력(편람) 및 일정한 방울수의 질량이다.

실험결과 및 해석

먼저 흡착질의 농도에 따르는 흡착량결정실험 자료에 기초하여 올레인산-부타놀수용액에서 린회석과 방해석의 흡착등온선을 작성하여 이 계들의 흡착열역학적특성을 고찰하였다.(그림 1)

고찰하는 흡착계가 고체-용액계에서의 분자흡착과 관련되므로 흔히 리용하는 랭뮤어흡착등온식에 실험자료들을 넣어 처리한 결과 충분한 선형성을 나타내었다.(그림 2, 3)

흡착등온선(그림 2와 3)으로부터 두 광석에 대한 올레인산분자의 흡착이 단분자흡착이라는것을 알 수 있다.

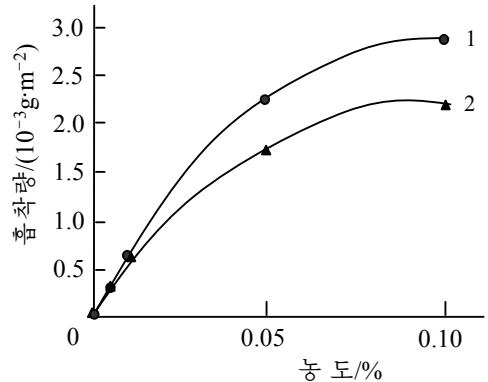


그림 1. 올레인산의 린회석(1)과 방해석(2) 표면에 대한 흡착등온선($T=18^{\circ}\text{C}$)

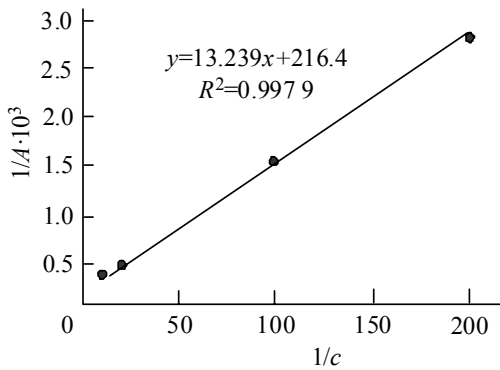


그림 2. 린회석에서 $1/c \sim 1/A$ 관계곡선

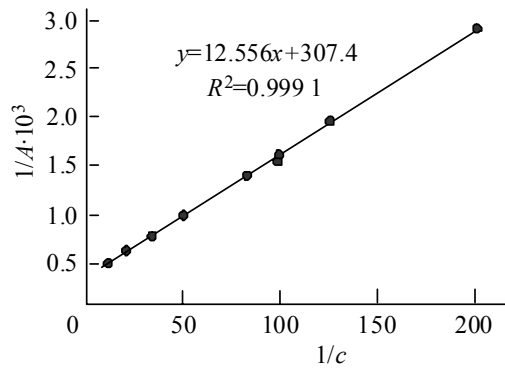


그림 3. 방해석에서 $1/c \sim 1/A$ 관계곡선

흡착등온선으로부터 얻어낸 흡착특성량들은 표와 같다.

표. 흡착등온선으로부터 얻어낸 흡착특성량($T=291\text{K}$)

특성량	린회석	방해석
	$y=13.239 \cdot x+216.4$	$y=12.556 \cdot x+307.4$
$A_{\infty}/(10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	4.56	3.25
K	16.6	24.5
$\Delta G^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-6.80	-7.74

다음 흡착운동학곡선을 작성하기 위하여 흡착질용액의 농도를 일정(0.05%)하게 하고 시간에 따르는 흡착량을 결정하였다.(그림 4, 5)

주목하는 흡착계가 랭뮤어단분자흡착등온식에 따른다는데 기초하여 랭뮤어단분자흡착운동학방정식에 따라 주어진 흡착계의 운동학적특성을 고찰하였다. 그러면 올레인산에 대한 린회석과 방해석의 적분형흡착운동학방정식은 다음과 같다.[1, 2]

$$A = A_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

한편 그림 4와 5에서 보는바와 같이 흡착초기에 흡착속도가 제일 크다.

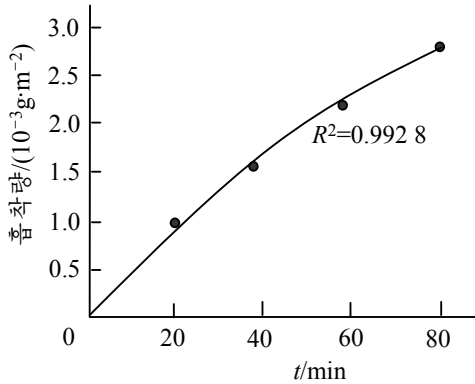


그림 4. 올레인산—부타놀수용액에서 린회석 표면의 흡착운동학곡선($T=18^{\circ}\text{C}$)

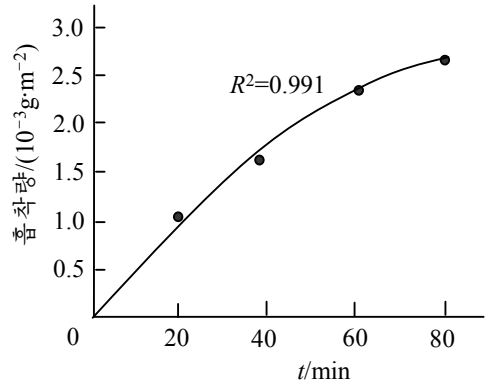


그림 5. 올레인산—부타놀수용액에서 방해석 표면의 흡착운동학곡선($T=18^{\circ}\text{C}$)

또한 $t \rightarrow 0$ 일 때 $(1 - e^{-kt}) \approx kt$ 이라는것을 고려하면 식 (2)로부터 초기흡착속도는

$$v_{t=0} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dA}{dt} = A_{\infty}k$$

이며 따라서 $A = A_{\infty}kt$ 이다. 여기서 A 는 임의의 시간에서의 흡착량, A_{∞} 은 주어진 농도에서의 포화흡착량 즉 흡착평형상태에서의 흡착량이며 k 는 흡착속도상수, t 는 흡착시간이다.

흡착질용액의 농도가 0.05%일 때 린회석과 방해석의 포화흡착량은 각각 $2.24 \cdot 10^{-3}$, $1.72 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 이다. 이 값을 리용하여 린회석과 방해석의 $T=18^{\circ}\text{C}$ 에서 올레인산분자에 대한 흡착속도상수 k 를 결정한 결과 각각 $2.39 \cdot 10^{-2}$, $3.58 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로서 방해석이 린회석보다 올레인산에 대한 흡착속도가 약 1.5배 빠르다는것을 알수 있다.

이것은 올레인산을 포집제로 쓰는 경우 주어진 농도에서 짧은 부선시간내에 방해석립자들에 보다 많은 량의 포집제분자가 흡착분배되므로 린회석에 대한 흡착분배몫이 작아져 선택적인 포집효과가 떨어진다는것을 보여준다. 특히 저품위린회석광물계에서는 이 영향이 심하게 나타날수 있으므로 올레인산의 량을 늘이거나 방해석의 포집제흡착을 저해하는 억제제를 바로 선정하여야 한다는것을 보여준다.

맺 는 말

포집제인 올레인산—부타놀수용액에서의 린회석과 방해석의 흡착운동학적특성을 밝혔다. 린회석과 방해석의 올레인산에 대한 흡착속도상수 $k(T=18^{\circ}\text{C})$ 는 각각 $2.39 \cdot 10^{-2}$, $3.58 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 으로서 방해석에서의 흡착속도가 린회석에서보다 약 1.5배 빠르다.

참 고 문 헌

- [1] 손영철 등; 계면화학, 김일성종합대학출판사, 14~25, 주체99(2010).
- [2] A. W. Adamson et al.; Physical Chemistry of Surface, Wiley, 390~395, 1997.
- [3] Ying Zhang et al.; Physicochem. Probl. Miner. Process., **54**, 2, 505, 2018.
- [4] Chenhu Zhang et al.; Physicochem. Probl. Miner. Process., **54**, 3, 868, 2018.

Adsorption Kinetic Characteristics of Apatite and Calcite in Oleic Acid-Butanol Aqueous Solution

Kim Mun Chol, Kim Chol Song

We confirmed the adsorption kinetic characteristics of apatite and calcite in oleic acid-butanol aqueous solution as the collecting agent. The adsorption rate constants $k(T=18^{\circ}\text{C})$ on oleic acid of apatite and calcite are $2.39 \cdot 10^{-2}$ and $3.58 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$, respectively.

Key words: apatite, calcite, adsorption, rate constant