

## Ⅱ 지구 류화광물중 우라니움의 류산침출과정에 대한 운동학적연구

류지수, 유주일

일반적으로 류화광물에서의 우라니움침출에는 산 및 알카리침출의 두가지 방법을 리용하는데 우리 나라에서는 류화광물의 광물학적특성으로 하여 류산을 침출제로 리용하는 산 침출법이 리용되고있다. 우라니움의 산침출과정에 대한 운동학적연구는 침출과정의 물림새를 해명하며 운동학적특성량들을 결정하기 위한 중요한 기초적과정으로 된다.

지금까지 섬우라니움광석이나 력청우라니움광석과 같은 대표적인 우라니움광석에서 우라니움의 산침출과정에 대한 운동학적연구자료[3]들은 많이 발표되었지만 류화광물에 대한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 고지구 류화광물에서 우라니움의 침출과정에 대한 운동학적연구를 하였다.

### 실험 방법

시료로는 고지구 광석시료를 분쇄하여 리용하였다. 교반장치로는 교반속도를 50~500r/min으로 보장할수 있게 자체로 제작한 다축교반장치를 리용하였다.

광석시료 100g을 교반탱크안에 넣고 여기에 pH가 1.5인 류산수용액 500mL를 넣었다. 교반속도를 100~300r/min으로 보장하면서 침출과정에 pH를 일정하게 유지하기 위하여 일정한 시간간격으로 해당한 량의 류산을 보충하였다.

침출은 자동온도조절기가 달린 항온실에서 하였다.

우라니움에 대한 분석은 바나디움산암모니움적정법으로 하였다.

### 실험결과 및 해석

교반속도의 영향 각이한 교반속도에서 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화는 그림 1과 같다. 이때 광석립도는  $53\sim74\mu\text{m}$ , 침출온도는  $20^{\circ}\text{C}$ , 침출액의 pH는 1.5로 보장하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 교반속도가 빨라질수록 침출속도는 빨라지다가 200r/min이상에서는 변화가 거의 없다. 즉 교반속도를 200r/min이상으로 보장할 때는 외부확산의 영향을 받지 않는다는것을 알 수 있다.

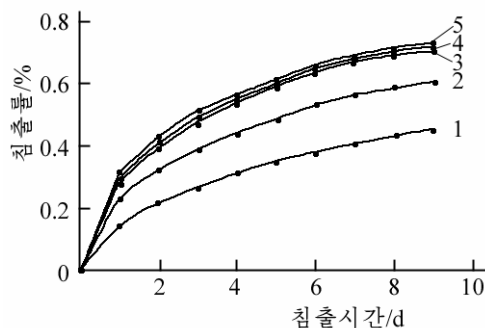


그림 1. 각이한 교반속도에서 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화  
1-5는 교반속도가 각각 100, 150, 200, 250, 300r/min인 경우

광석립도의 영향 광석립도가 각이할 때 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화는 그림 2와 같다. 이때 교반속도는 200r/min, pH는 1.5, 침출온도는 20℃로 보장하였다.

그림 2에서 보는바와 같이 광석립도가 작을수록 침출속도가 빨라진다는것을 알수 있다. pH의 영향 각이한 pH에서 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화는 그림 3과 같다. 이때 광석립도는 53~74 $\mu$ m, 침출온도는 20℃, 교반속도는 200r/min으로 보장하였다.

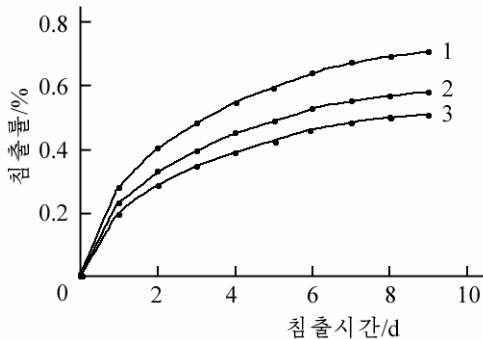


그림 2. 광석립도가 각이할 때 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화  
1-3은 광석립도가 각각 53~74, 74~104, 104~147 $\mu$ m인 경우

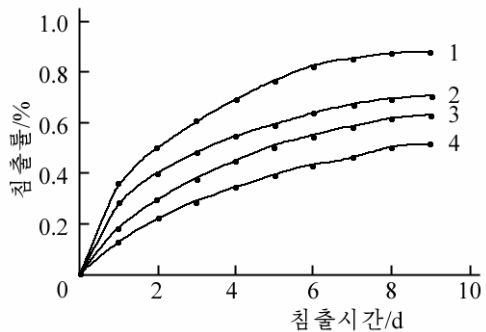


그림 3. 각이한 pH에서 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화  
1-4는 pH가 각각 1.0, 1.5, 2.0, 2.5인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 침출액의 pH가 낮을수록 침출속도는 빨라지며 pH가 1.0, 1.5, 2.0, 2.5일 때 9일후 우라니움의 침출률은 각각 88.1, 70.6, 63.4, 52.2%이다.

온도의 영향 교반속도 200r/min, pH 1.5, 광석립도 53~74 $\mu$ m일 때 각이한 온도에서 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 온도가 높아질수록 침출속도는 빨라지며 9일후 우라니움의 침출률은 30℃에서 76.6%, 20℃에서 70.6%, 10℃에서 64.7%이다.

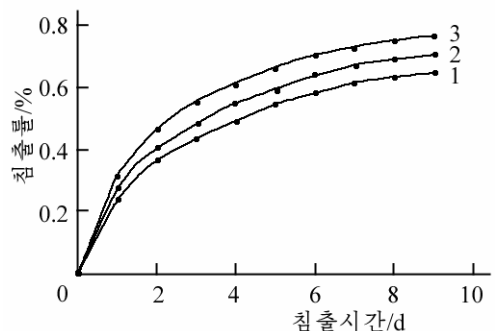
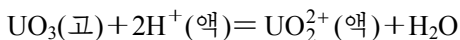


그림 4. 각이한 온도에서 침출시간에 따르는 우라니움의 침출률변화  
1-3은 온도가 각각 10, 20, 30℃인 경우

우라니움의 침출운동학방정식결정 류산수용액에서 류화광물의 우라니움침출과정은 다음과 같은 화학반응식으로 표현할수 있다.



이 과정은 고-액불균일반응으로서 다음과 같은 요소단계들로 이루어진다.

- ① 침출용액내부로부터 고체외부표면으로의 반응물질의 외부확산
- ② 고체외부표면으로부터 고체내부표면으로의 반응물질의 내부확산
- ③ 고체표면에서의 화학반응
- ④ 고체내부표면으로부터 고체외부표면으로의 생성물질의 내부확산
- ⑤ 고체외부표면으로부터 침출용액으로의 생성물의 외부확산

이와 같은 요소단계중에서 우리는 운동학령역의 단계들인 내부확산과정과 화학반응과정을 주목하였다.

만일 고체표면에 반응생성물층이 형성된다면 생성물층을 통한 반응물과 생성물의 확산단계가 다같이 포함되게 된다.

요소단계들중에서 물속단계를 결정하기 위하여 각이한 운동학모형들을 적용하였다.

확산모형으로는 확산층의 저항을 작게 가정한 확산 1(Jander)모형과 저항을 크게 가정한 확산 2(Ginstling-Brounhstein)모형[1]을 적용하였으며 화학반응모형으로는 고체반응에서 제일 많이 쓰이는 압축구(Shrinking-Core)모형[2]과 핵의 생성 및 성장(Avrami-Jerofejev)모형을 적용하였다.

우리가 적용한 운동학모형들은 다음과 같다.

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k_1 t \quad \text{확산 1모형} \quad (1)$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_2 t \quad \text{확산 2모형} \quad (2)$$

$$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_3 t \quad \text{압축구모형} \quad (3)$$

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = k_4 t \quad \text{핵의 생성 및 성장모형} \quad (4)$$

여기서  $\alpha$ 는 시간에 따르는 반응물의 변화율,  $k_i (i=1, 4)$ 는 반응의 겉보기속도상수들이다.

식 (1)–(4)의 왼쪽항과 시간  $t$ 를 자리표로 하는 그래프에서 선형성이 얼마나 만족되는가에 따라 해당한 운동학모형과 그 모형에 해당한 침출과정의 물리새를 결정할수 있으며 속도상수들을 계산할수 있다.

운동학모형을 적용한 결과 확산 2모형에서 선형성이 제일 잘 만족되었으며 나머지 모형들에서는  $\bar{r} \leq 0.99$ 로서 선형성이 잘 만족되지 않았다.

확산 2모형에서  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \sim t$ 사이관계곡선은 그림 5와 같다.

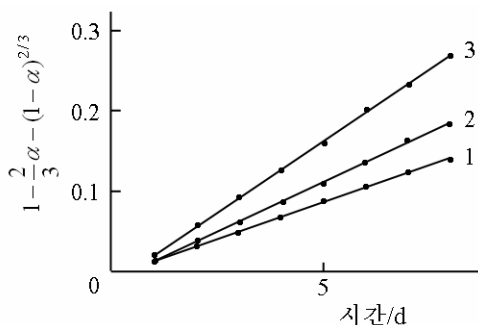


그림 5.  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \sim t$ 사이관계곡선

1–3은 온도가 각각 10, 20, 30°C인 경우 (10~30kJ/mol)에 들어가며 우라늄침출은

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 3.81 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{2.34 \cdot 10^4}{RT}\right) t \quad (5)$$

의 확산률속모형에 따른다.

그림 5로부터  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \sim t$ 사이의 선형

성을 계산한 결과  $\bar{r} = 0.9995$ ,  $\bar{S}^2 = 2.3 \cdot 10^{-3}$ 이다.

이것은 표지구 류화광물에서 우라늄의 산침출과정은 강한 내부확산저항을 받는 확산률속으로 진행된다는것을 보여준다.

활성화에너지결정 확산 2모형으로부터 운동학상수를 구하고 아레니우스방정식으로 활성화에너지를 결정한 결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 내부확산의 활성화에너지는 23.4kJ/mol로서 확산의 활성화에너지영역

표. 온도에 따르는 운동학상수와  
활성화에너지

온도/K	$k_2/\text{min}^{-1}$	$E^{\#}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
303	0.035 1	23.4
283	0.018 2	

## 맺 는 말

교지구 류화광물에서 우라니움을 산침출할 때 교반속도 200r/min, pH 1.5, 광석립도 53~74 $\mu$ m, 온도 30℃의 조건에서 침출률은 76.6%이다.

우라니움의 류산침출과정은 10~30℃에서 확산 2모형을 만족시키며 침출과정의 물속 단계는 내부확산단계이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Tomas Havlik; Hydrometallurgy Principles and Application, Cambridge International Science Publishing Ltd, 238~240, 2008.
- [2] Edward Olanipekun; Hydrometallurgy, 53, 1, 1999.
- [3] O. Moradi; Int. Nano. Dim., 1, 3, 203, 2011.

주체105(2016)년 1월 5일 원고접수

## **Kinetic Study on Leaching of Uranium in Sulfide Ore of “교” Area by Sulfuric Acid**

*Ryu Ji Su, Yu Ju Il*

When leaching U in sulfide ore of “교” area by acid, the leaching rate is 76.6% under the conditions that stirring rate is 200r/min, pH is 1.5, particle size is 53~74 $\mu$ m and temperature is 30℃. The sulfuric acid leaching process of U is in accordance with diffusion 2 model(Ginstling-Brounhstein) at 10~30℃ and rate-limiting step of the leaching process is just diffusion process inside ore.

Key words: leaching, kinetic, sulfide ore