

# 25 °C에서 $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2SO_4-H_2SO_4-NaOH-H_2O$ 계에 대해 Pitzer식과 Vasil'ev식에 의한 이온평형해석 비교

이만승 · 이경주 · 남상호\*

목포대학교 신소재공학과

\*목포대학교 화학과

(2003. 1. 8 접수, 2003. 3. 31 승인)

## Comparison of Ionic Equilibria Analysis of $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2SO_4-H_2SO_4-NaOH-H_2O$ System at 25 °C between Pitzer and Vasil'ev Equation

Man-Seung Lee, Kyoung-Ju Lee and Sang-Ho Nam\*

Department of Advanced Materials Science & Eng., Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

\*Department of Chemistry, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

(Received Jan. 8, 2003, Accepted Mar. 31, 2003)

**요 약** : 아연산화광 황산침출액에 적용가능한 이온평형모델을 개발하기 위해 Vasil'ev식과 Pitzer식에 의한 해석방법을 비교하였다. 이온강도가 9 m 정도로 증가할수록 Vasil'ev식보다는 Pitzer식에 의한 용액의 이온평형결과가 정확하였다. 아연산화광 황산침출액을 모사하기 위해 25 °C에서  $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2SO_4-H_2SO_4-NaOH-H_2O$ 계에 대해 전해질의 농도를 변화시키며 혼합한 용액의 pH 측정값과 본 연구에서 계산한 pH값은 서로 잘 일치하였다.

**Abstract** : To develop an ionic equilibria model applicable to the sulfuric acid leaching solutions of zinc oxide ore, the method of the Pitzer equation and that of the Vasil'ev equation were compared. As the ionic strength of the solution increased to 9 m, the results of ionic equilibria by the Pitzer equation were more accurate than those by Vasil'ev. To simulate the sulfuric acid leaching solutions of zinc oxide ore, the mixed solutions with the various composition of  $ZnSO_4-Fe_2(SO_4)_3-Na_2SO_4-H_2SO_4-NaOH-H_2O$  were prepared. The pH values calculated in this study agreed well with those measured at 25 °C.

**Key words** : zinc oxide,  $H_2SO_4$ , leaching, Pitzer, Vasil'ev, pH

### 1. 서 론

전해질용액에는 자유이온뿐만 아니라 여러 종류의 착물이 존재한다. 전해질용액에 존재하는 착물은 용액의

이온강도를 변화시켜 용액의 이온평형에 큰 영향을 미친다. 수용액에 존재하는 금속이온을 회수하는 공정에 있어 용액의 이온평형에 대한 해석이 매우 중요하다. 수용액의 이온평형을 해석하는 방법은 크게 두가지로 대별할 수 있다. 먼저 첫번째 방법은 Vasil'ev방법으로 유효평형상수 (effective equilibrium constant) 개념을 도입하여, 이온강도에 따른 유효평형상수의 변화를 고려하는<sup>1-3</sup>

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)61-450-2333 Fax : +82+(0)61-450-2339

E-mail : shnam@mokpo.ac.ke

것이다. 다른 하나는 수용액에 존재하는 강전해질의 활동도계수를 구할 수 있는 Pitzer식이나<sup>4</sup> Bromley식과<sup>5</sup> 같은 반경험식들을 이용하여 이온강도변화에 따른 용질들의 활동도계수의 변화를 이온평형 해석에 이용하는<sup>5,9</sup> 것이다. 두 방법 모두 용질들의 농도를 구하기 위해 화학반응, 물질수지 및 전기적 중성식을 이용하는 측면에서는 동일하지만, 이온강도가 평형에 미치는 영향을 고려하는 방법에 있어 차이가 있다. 즉, 첫번째 방법은 이온강도의 영향을 유효평형상수로, 두번째 방법은 이온강도의 영향을 활동도계수의 변화로 해석한다.

습식아연전지에서는 고온에서 아연산화물을 황산으로 침출한다. 이때 아연과 함께 침출된 철의 제거공정은 주로 침전법을 이용하고 있다. 침전법에서 중화제의 첨가량에 따른 용액의 pH변화를 정확하게 예측하기 위해서는 용액의 이온평형에 대한 화학적모델이 필요하다. 하지만 ferric이온의 활동도계수에 대한 자료가 부족하여, ferric이온이 함유된 수용액의 이온평형에 대해서는 ferric이온의 활동도계수를 1로 가정하거나 Vasil'ev형태의 식을 이용하여 이온평형을 해석하였다. 본 연구에서는 아연과 함께 철이 용해되어 이온강도가 센 황산용액에 적용이 가능한 이온평형모델을 개발하기 위해 Vasil'ev식을 이용한 해석방법과 Pitzer식으로 용질의 활동도계수를 계산하는 해석방법을 비교하였다. 또한 ZnSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O계에 대해 전해질들의 농도를 변화시키며 25 °C에서 용액의 pH를 측정하고, 본 연구에서 이온평형을 해석하여 계산한 pH값과 비교하였다.

## 2. 이론적 배경

ZnSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O계에 대해 본 연구에서 고려한 화학반응과 평형상수를 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 평형상수는 25 °C, 이온강도 0에서 대수치를<sup>2</sup> 나타낸다. 황산은 수소이온과 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>로 완전히 해리되어 분자상태의 황산은 존재하지 않는다고 가정하였다.

Vasil'ev는<sup>2</sup> 이온강도에 따른 유효평형상수 (K)를 식 (1)과 같이 나타냈다.

$$\text{Log } K = \text{Log } K^0 + \frac{A_\phi \left( \sum_{i=1}^n \nu_i z_i^2 \right) \sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + BI \quad (1)$$

(1)식에서 K<sup>0</sup>는 이온강도 0에서 평형상수를, A<sub>ϕ</sub>는 Debye-Hckel상수를, ν는 화학반응의 양론계수를, z는 전하수를, I는 이온강도 나타낸다. 또한 B는 각 착물 형성반응의 고유값으로 본 연구에서 이용한 값을<sup>2</sup> Table 1에 같이 나타냈다.

Table 1. Thermodynamic data of the various chemical reactions

Reaction	LogK <sup>0</sup>	B
H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O	14.00	0.219
H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.99	0.31*
Fe <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.13	0.216
Fe <sup>3+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.40	-0.100
Fe <sup>3+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = Fe(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.36	-0.247
Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> = FeOH <sup>2+</sup>	11.83	0.277
Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	22.30	0.652
Fe <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	32.17	1.049
Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.76	1.64*
Zn <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2.32	0.36*
Zn <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> = ZnOH <sup>+</sup>	4.51	-0.087
Zn <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	10.71	-0.163

\* : calculated in this study

철, 나트륨, 황 및 아연의 물질수지식은 각각 다음과 같다.

$$[\text{Fe}]_t = 2[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_t = [\text{Fe}^{3+}]_t + [\text{FeSO}_4^+]_t + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]_t + [\text{Fe}(\text{HSO}_4)^{2+}]_t + [\text{FeOH}^{2+}]_t + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]_t + [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]_t \quad (2)$$

$$[\text{Na}]_t = 2[\text{Na}_2\text{SO}_4]_t + [\text{NaOH}]_t = [\text{Na}^+]_t + [\text{NaSO}_4^-]_t \quad (3)$$

$$[\text{S}]_t = 3[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_t + [\text{Na}_2\text{SO}_4]_t + [\text{H}_2\text{SO}_4]_t + [\text{ZnSO}_4]_t = [\text{SO}_4^{2-}]_t + [\text{HSO}_4^-]_t + [\text{FeSO}_4^+]_t + 2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]_t + [\text{Fe}(\text{HSO}_4)^{2+}]_t + [\text{NaSO}_4^-]_t + [\text{ZnSO}_4^0]_t \quad (4)$$

$$[\text{Zn}]_t = [\text{ZnSO}_4]_t = [\text{Zn}^{2+}]_t + [\text{ZnSO}_4^0]_t + [\text{ZnOH}^+]_t + [\text{Zn}(\text{OH})_2^0]_t \quad (5)$$

상기식들에서 아래첨자 t는 전체농도를 나타내며, 농도 단위는 molality이다.

전기적 중성조건을 적용하면 전기적 중성식은 다음과 같다.

$$[H^+]+3[Fe^{3+}]+[FeSO_4^+]+2[Fe(HSO_4)^{2+}]+2[FeOH^{2+}]+[Fe(OH)_2^+]+[Na^+]+2[Zn^{2+}]+[ZnOH^+]=[HSO_4^-]+[Fe(SO_4)_2^-]+[NaSO_4^-]+[OH^-]+2[SO_4^{2-}] \quad (6)$$

용질들의 활동도계수를 계산하기 위해 Pitzer식<sup>4</sup> 이용하였으며 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i = z_i^2 f^\gamma + 2 \sum_{j=H_2O} m_j B_{ij} + \sum_{j=H_2O} \sum_{k \neq H_2O} m_j m_k z_i^2 B'_{jk} \quad (7)$$

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] \quad (8)$$

$$B_{ij} = \beta_{ij}^0 + \frac{\beta_{ij}^1}{2I} \left[ 1 - (1+2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I}) \right] \quad (9)$$

$$B'_{jk} = \frac{\beta'_{jk}}{2I^2} \left[ -1 + (1+2\sqrt{I}+2I) \exp(-2\sqrt{I}) \right] \quad (10)$$

상기식에서 I는 이온강도를, m은 용질의 농도(molality)를, β<sub>ij</sub><sup>0</sup>와 β<sub>ij</sub><sup>1</sup>는 용질간의 매개변수(interaction parameter)를 나타낸다.

한편 물의 활동도는 다음의 Pitzer식<sup>10</sup> 구할 수 있다.

$$\ln a_w = -\frac{M_w}{1000} \left( \sum_{i \neq H_2O} m_i \right) \phi \quad (11)$$

$$\phi - 1 = \frac{2}{\sum_{i \neq H_2O} m_i} \left[ -\frac{A_\phi I^{3/2}}{1+1.2\sqrt{I}} + \sum_{i \neq H_2O} \sum_{j \neq H_2O} m_i m_j \left\{ \beta_{ij}^0 + \beta_{ij}^1 \exp(-2\sqrt{I}) \right\} \right] \quad (12)$$

상기식에서 M<sub>w</sub>는 물의 분자량을, φ는 삼투계수를 나타낸다.

### 3. 실험재료 및 방법

본 실험에서 사용한 시약은 모두 일급시약으로 황산아연은 ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를, 황산 제2철은 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O를, 황산나트륨은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을, 황산은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를, 수산화나

트륨은 NaOH를 증류수에 용해하여 용액을 준비하였다.

증류수 100 g에 칭량한 전해질을 첨가한 후 용액의 온도를 25 °C로 유지하면서 30분간 교반하여 전해질을 완전히 용해시킨 다음 pH미터(Orion 920A)로 용액의 pH를 측정하였다. 용액의 pH측정시 전극은 혼합전극을 사용하였고, pH 2, 4, 7 완충용액으로 pH미터를 보정한 다음 pH를 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 열역학적 매개변수 추산

문헌에 발표되지 않은 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>의 착물형성반응에 대한 Vasil'ev식의 B값을 구하기 위해 Vasil'ev식을 다음과 같이 변환시켰다.

$$\text{Log} \left( \frac{K}{K^\circ} \right) - \frac{A_\phi \left( \sum_{i=1}^n \nu_i z_i^2 \right) \sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} = BI \quad (13)$$

HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>의 대해 여러 이온강도에서 유효평형상수를<sup>11</sup> Table 2에 나타냈다. Table 2의 자료와 식 (13)을 이용하여 B값을 다음과 같이 구했다. Table 2에 나타낸 평형상수값을 식 (13)의 좌변에 대입하여 계산한 다음 이온강도 대 식 (13)의 좌변항의 그래프를 1차식으로 회귀분석하여 기울기로부터 B값을 구했으며<sup>2</sup>, 이와 같은 방법으로 본 연구에서 구한 B값을 Table 1에 같이 나타냈다.

Table 2. Effect of ionic strength on the equilibrium constants for the complex formation reaction at 25 °C<sup>11</sup>

HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ZnSO <sub>4</sub>
1.99 (I=0)	0.76 (I=0)	2.31 (I=0)
1.98 (I=1)	0.76 (I=0.6)	0.93 (I=0)
1.08 (I=2)	0.76 (I=0.7)	0.89 (I=0)
		0.76 (I=0)
		0.70 (I=0)

Pitzer<sup>4</sup>와 Millero<sup>12</sup>가 구한 25 °C에서 강전해질들의 β<sup>0</sup><sub>MX</sub>와 β<sup>1</sup><sub>MX</sub>값을 Table 3에 나타냈다. 전해질들의 β<sup>0</sup><sub>MX</sub>

Table 3. Interaction parameters of the electrolytes at 25 °C

Species	$\beta^0$	$\beta^1$	Reference
Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.412	2.98	12
HCl	0.1775	0.2945	4
NaCl	0.0765	0.2664	4
NaClO <sub>4</sub>	0.0554	0.2755	4
NaOH	0.0864	0.253	4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01958	1.113	4
ZnSO <sub>4</sub>	0.1949	2.883	4

와  $\beta_{MX}^1$ 를 Pitzer식에 대입하여 구할 수 있는 것은 전해질의 평균이온 활동도계수이다. 용액에 존재하는 이온들의 활동도계수를 구하는데 필요한 이온의 상호작용 매개변수를 전해질의 매개변수로부터 다음과 같이 구했다. Edwards는<sup>13</sup> 전해질의  $\beta_{MX}^0$ 는 전해질을 구성하는 이온들의 매개변수의 합과 같다고 제안하였다.

$$\beta_{MX}^0 = \beta_M^0 + \beta_X^0 \quad (14)$$

Edwards는 Na<sup>+</sup>의  $\beta^0$ 와  $\beta^1$ 를 0으로 가정한 다음 Pitzer가 구한 전해질의  $\beta_{MX}^0$ 와  $\beta_{MX}^1$ 와로부터 이온들의  $\beta^0$ 와  $\beta^1$ 를 구하였다. 본 연구에서도 Edwards의 방법을 이용하여 이온들의  $\beta^0$ 와  $\beta^1$ 를 구하여 Table 4에 나타냈다. 이온과 분자, 분자와 분자간의 매개변수는 다음의 식으로<sup>13</sup> 구했다.

Table 4. Estimated values for the interaction parameter of ions at 25 °C

Species	$\beta^0$	$\beta^1$
Fe <sup>3+</sup>	1.3566	2.7135
H <sup>+</sup>	0.101	0.0281
Na <sup>+</sup>	0.0	0.0
Zn <sup>2+</sup>	0.1753	1.77
OH	0.0864	0.253
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01958	1.113

$$\beta_{ion-molecule}^0 = \beta_{ion}^0 + \beta_{molecule}^0 \quad (15)$$

$$\beta_{ij}^0 = 0.5(\beta_i^0 + \beta_j^0) \quad (16)$$

### 4.2 이온평형 해석

평형상태에서 ZnSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O용액에 존재하는 17종의 용질의 농도와 ([Fe<sup>3+</sup>], [FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>], [Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], [FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>], [FeOH<sup>2+</sup>], [Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>], [Fe(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>], [H<sup>+</sup>], [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [Na<sup>+</sup>], [NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [OH<sup>-</sup>], [SO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [Zn<sup>2+</sup>], [ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>], [ZnOH<sup>+</sup>], [Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>]) 활동도계수 및 물의 활동도를 구하기 위해서는 35개의 독립적인 식이 필요하다. 이때 필요한 35개의 독립식을 12개의 화학반응식, 4개의 물질수지식, 1개의 전기적 중성식, 17개의 활동도계수식 및 1개의 활동도식으로부터 구할수 있다.

35개의 독립식을 동시에 만족시키는 해를 구하기 위하여 Newton-Raphson법을 이용하였다. Newton-Raphson법으로 해를 구하는 경우 초기 농도가 매우 중요하다. 따라서 물질수지식에서 주요 변수인 Fe<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn<sup>2+</sup>의 초기 농도는 각 전해질이 완전히 해리된다고 가정하여 구했다. 이러한 초기 농도를 이용하여 전기적 중성식으로부터 수소이온의 농도를 구하고, 화학평형식을 이용하여 착물들의 농도를 구했다. 이와 같이 구한 농도로부터 이온강도를 구한 다음 Pitzer식으로 용질들의 활동도계수와 물의 활동도를 구했다. 화학종의 농도와 활동도계수는 서로 연관되어 있으므로 임계값을 설정한 다음 임계값이 만족될 때까지 반복 계산하여 화학종의 농도와 활동도계수를 구했으며, 해를 구하기 위한 알고리즘을 Fig. 1에 나타냈다.

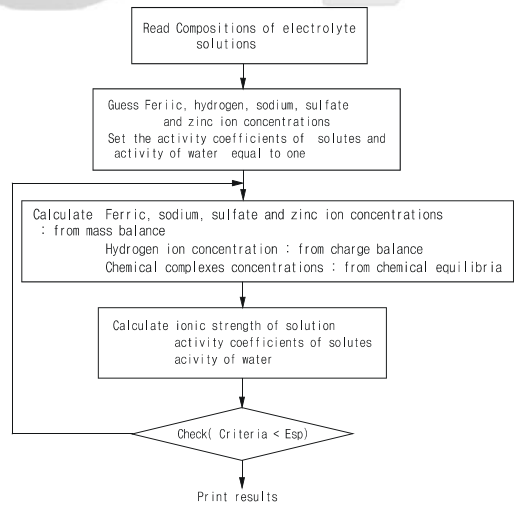


Fig. 1. Flowchart for the calculation of the equilibrium concentrations of solutes.

Table 5. Experimental and calculated results for the synthetic solutions

N	[ZnSO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	[Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>t</sub>	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	[NaOH] <sub>t</sub>	pH	pH <sub>P</sub> <sup>c</sup>	pH <sub>V</sub> <sup>c</sup>	I <sub>P</sub> <sup>c</sup>	a <sub>H<sub>2</sub>O,P</sub> <sup>c</sup>
1	0.149	0.0871	0.137	0.199	0.122	10.5	1.14	1.04	2.44	0.97
2	0.149	0.0871	0.137	0.199	0.243	1.38	1.42	1.31	2.56	0.97
3	0.149	0.0871	0.137	0.298	0.122	0.78	0.87	0.75	2.55	0.97
4	0.149	0.0871	0.137	0.298	0.243	0.94	1.02	0.89	2.67	0.97
5	0.149	0.0871	0.137	0.397	0.122	0.69	0.69	0.56	2.67	0.96
6	0.149	0.0871	0.137	0.397	0.243	0.79	0.80	0.64	2.78	0.96
7	0.149	0.0871	0.137	0.298	0.365	1.18	1.23	1.08	2.78	0.97
8	0.149	0.0871	0.137	0.496	0.122	0.53	0.55	0.41	2.80	0.95
9	0.149	0.0871	0.137	0.496	0.243	0.63	0.64	0.47	2.90	0.95
10	0.149	0.0871	0.137	0.397	0.487	1.06	1.09	0.89	3.00	0.96
11	0.149	0.0871	0.137	0.496	0.487	0.85	0.84	0.62	3.11	0.95
12	0.149	0.0871	0.137	0.496	0.730	1.23	1.16	0.89	3.33	0.96
13	0.693	0.0811	0.128	0.185	0.113	1.02	1.19	1.26	4.56	0.95
14	0.693	0.0811	0.128	0.277	0.113	0.78	0.93	0.98	4.65	0.95
15	0.693	0.0811	0.128	0.185	0.226	1.30	1.45	1.50	4.67	0.96
16	0.693	0.0811	0.128	0.369	0.113	0.61	0.75	0.78	4.74	0.94
17	0.693	0.0811	0.128	0.277	0.226	0.93	1.07	1.09	4.75	0.95
18	0.693	0.0811	0.128	0.462	0.113	0.49	0.62	0.63	4.84	0.93
19	0.693	0.0811	0.128	0.369	0.226	0.71	0.85	0.85	4.84	0.94
20	0.693	0.0811	0.128	0.277	0.339	1.16	1.26	1.26	4.86	0.95
21	0.693	0.0811	0.128	0.462	0.226	0.55	0.69	0.68	4.94	0.93
22	0.693	0.0811	0.128	0.369	0.453	1.03	1.12	1.07	5.05	0.94
23	0.693	0.0811	0.128	0.462	0.453	0.80	0.88	0.81	5.15	0.94
24	0.693	0.0811	0.128	0.462	0.679	1.12	1.19	1.04	5.35	0.94
25	1.257	0.221	0.116	0.335	0.103	0.55	0.79	1.12	8.99	0.85
26	1.257	0.221	0.116	0.419	0.103	0.41	0.66	0.97	9.07	0.84
27	1.257	0.221	0.116	0.335	0.206	0.61	0.88	1.20	9.09	0.85
28	1.257	0.221	0.116	0.419	0.206	0.51	0.73	1.03	9.17	0.84
29	1.257	0.221	1.157	0.419	0.411	0.61	0.79	0.54	12.31	0.76

N : Number

pH<sub>P</sub><sup>c</sup> : pH values calculated by the Pitzer equation

pH<sub>V</sub><sup>c</sup> : pH values calculated by the Vasilev equation

I<sub>P</sub><sup>c</sup> : ionic strength of the solution calculated by the Pitzer equation

a<sub>H<sub>2</sub>O,P</sub><sup>c</sup> : water activity calculated by the Pitzer equation

본 연구에서 합성한 ZnSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O계의 조성과 25 °C에서 pH 측정값을 Table 5에 나타냈다. Table 5에서 전해질의 농도단위는 molality이다. 또한 Table 5에는 Pitzer식과 Vasil'ev식으로 계산한 pH와 이온강도 및 물의 활동도를 같이 나타냈다. 전반적으로 Vasil'ev식보다는 Pitzer식으로 계산한 pH가 pH 측정값과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 특히 이온강도가 9 M정도로 진한 용액에서는 Vasil'ev식으로 용액의 이온평형을 해석한 결과와 실험값간에 많은 차이가 있

음을 알 수 있다. Pitzer식에 비해 Vasil'ev식이 사용하기에 간편하므로 이온강도가 낮은 용액에서는 Vasil'ev식으로 용액의 이온평형을 해석하여도 무방하나, 이온강도가 센 용액에서는 Vasil'ev식보다는 Pitzer식으로 용액의 이온평형을 정확하게 해석할 수 있는 것을 알 수 있다. 습식아연제련에서 아연산화광을 황산으로 침출한 용액에는 아연이 90 g/L, 철이 25 g/L, 황산이 50 g/L정도 함유되어 있다. 따라서 ZnSO<sub>4</sub>의 농도가 1.0 m, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 농도가 0.2 M, 황산의 농도가 0.5 M, 수산화나트륨

의 농도가 0.3 M인 용액을 이온평형의 대상으로 삼았으며, Pitzer식을 이용하여 용질의 활동도계수를 계산하였다. 상기 용액의 조성조건에서 ZnSO<sub>4</sub>의 농도변화에 따른 아연을 함유한 화학종의 농도분율의 변화를 Fig. 2에 나타냈다. Zn<sup>2+</sup>, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>순으로 아연을 함유한 화학종의 농도분율이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Zn<sup>2+</sup>의 농도분율은 ZnSO<sub>4</sub>의 농도변화에 무관하나, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>의 농도분율은 ZnSO<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 약간씩 감소하는 것을 Fig. 2로부터 알 수 있다. ZnSO<sub>4</sub>의 농도에 따라 ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>의 농도분율이 감소하는 이유는 다음과 같다. ZnSO<sub>4</sub>를 제외한 다른 전해질들의 농도는 일정한 조건에서 ZnSO<sub>4</sub>의 농도를 1.2 M까지 증가시키면 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 급격히 증가하나, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>의 농도는 완만히 증가하므로 ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>의 농도분율은 감소하게 된다.

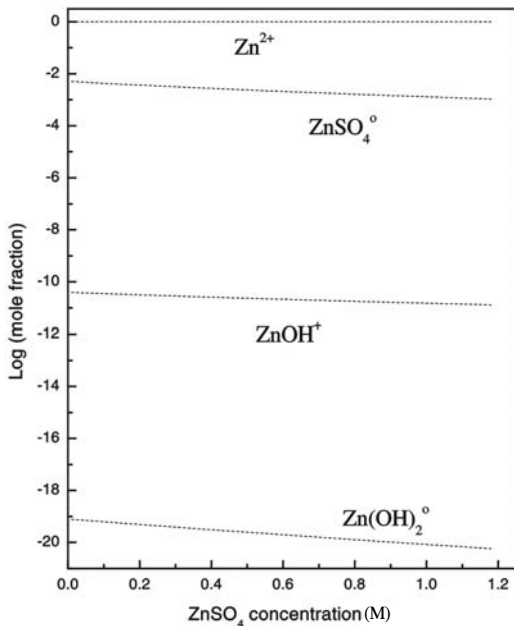


Fig. 2. Distribution of zinc species with the concentration of ZnSO<sub>4</sub> ([Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>i</sub>=0.2 M, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>i</sub>=0.5 M, [NaOH]<sub>i</sub>=0.3 M).

ZnSO<sub>4</sub>의 농도가 1.0 M, 황산의 농도가 0.5 M, 수산화나트륨의 농도가 0.3 M인 조건에서 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 농도변화에 따라 철을 함유한 화학종의 농도분율의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. Fe<sup>3+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>,

Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>순으로 철을 함유한 화학종의 농도분율이 감소하며, 아연을 함유한 화학종과 달리 철을 함유한 화학종들 가운데는 Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>와 같이 음이온이 존재하는 것을 Fig. 3에서 알 수 있다. 또한 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 농도가 증가함에 따라 FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>와 같이 황산이온을 함유한 화학종의 농도분율은 증가하고, FeOH<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>와 같이 수산화물의 농도분율은 감소하는 것을 Fig. 3에서 알 수 있다.

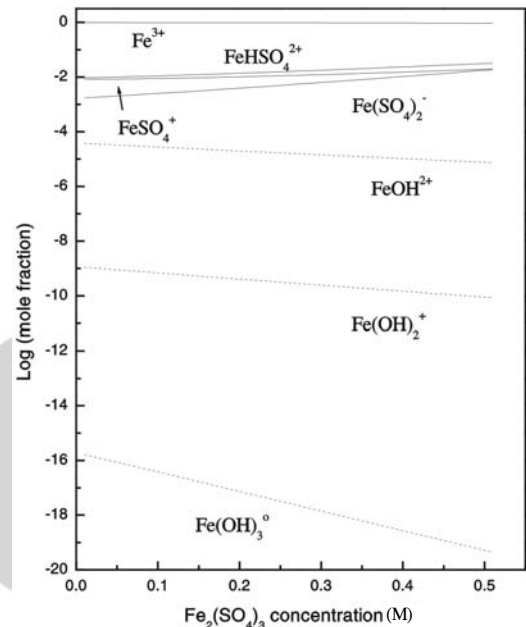


Fig. 3. Distribution of iron species with the concentration of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ([ZnSO<sub>4</sub>]<sub>i</sub>=1.0 M, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>i</sub>=0.5M, [NaOH]<sub>i</sub>=0.3 M).

ZnSO<sub>4</sub>의 농도가 1.0 M, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 농도가 0.2 M, 황산의 농도가 0.5 M인 조건에서 수산화나트륨의 농도에 따라 철을 함유한 화학종의 농도분율의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 수산화나트륨의 농도가 0.5 M인 조건까지는 Fe<sup>3+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, FeOH<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>순으로 철을 함유한 화학종의 농도분율이 감소하며, 수산화나트륨의 농도가 0.5 m이상인 조건에서는 FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도분율이 FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>의 농도분율보다 커지는 것을 Fig. 4에서 알 수 있다. 이는 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 수소이온농도가 감소하

여 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 농도가 감소하기 때문이다. 또한 수산화나트륨의 농도가 증가함에 따라 황산이온을 함유한 철화합종의 농도분율은 감소하고, 수산화물의 농도분율은 증가하는 것을 알 수 있다.

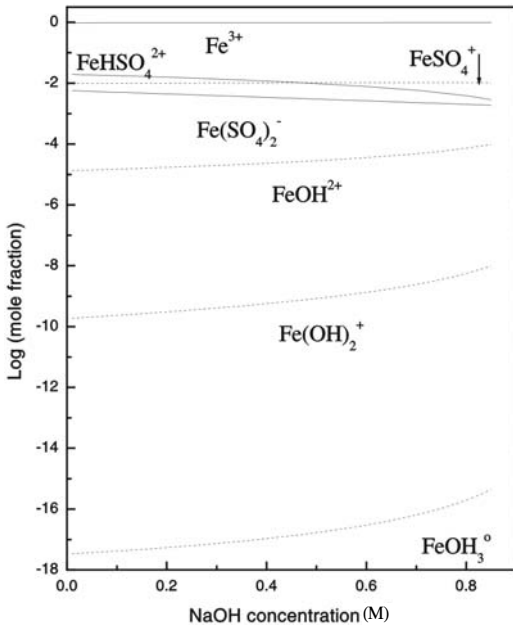


Fig. 4. Distribution of iron species with the concentration of NaOH ([ZnSO<sub>4</sub>]<sub>i</sub>=1.0 M, [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>i</sub>=0.2 M, [H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>]<sub>i</sub>=0.5M).

## 5. 결 론

아연산화광 황산침출액을 모사한 ZnSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O계에 대해 Vasil'ev식과 Pitzer식에 의한 용액의 이온평형 해석을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) ZnSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O계에 본 연구에서 개발한 이온평형을 적용하여 전해질의 농도변화에 따른 화학종들의 농도분포와 용액의 pH변화를 계산할 수 있었다.
- 2) 이온강도가 낮은 용액에서는 Vasil'ev식과 Pitzer식으로 계산한 pH와 pH 측정값이 잘 일치하였다. 그러나 이온강도가 9 M 정도로 진한 용액에서는 Pitzer식을 사용한 이온평형 해석결과가 25

°C에서 pH측정값과 잘 일치하였다.

## 참고 문헌

1. C.K. Lee and L.L. Tavlarides, *Polyhedron*, **4**, 47-51 (1985).
2. D. Filippou, G.P. Demopoulos and V.G. Papangelakis, *AIChE Journal*, **41**, 171-184(1995).
3. W. Wang and D.B. Dreisinger, *Metall. Mater. Trans. B*, **29B**, 1157-1166(1998).
4. K.S. Pitzer and G. Mayorga, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300-2308(1973).
5. L.A. Bromley, *AIChE*, **19**, 313-320(1973).
6. C. Jiang, *Chemical Engineering Science*, **51**, 689-693 (1996).
7. R.S. Juang and J.Y. Su, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2395-2400(1992).
8. M.A. Hughes, *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 4-11(1986).
9. M.S. Lee, H.J. Park and C.K. Na, *J. Korean Inst. Resources Recyc.*, **11**, 19-25(2002).
10. P. Marliacy, N. Hubert, L. Schuffenecker and R. Solimando, *Fluid Phase Equilibria*, **148**, 95-106 (1998).
11. E. Hogfeldt "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A : Inorganic Ligands", Pergamon Press,(1982).
12. F.J. Millero, W. Yao and J. Aicher, *Marine Chem.*, **50**, 21-39(1995).
13. T.J. Edwards, J. Newman and J.M. Prausnitz, *AIChE*, **21**, 248-259(1975).