

> 研究論文 <

습아연 폐기물로부터 습식법에 의한 고순도 ZnO 분말의 제조

李在天·李康仁·劉孝信

한국자원연구소

희유금속연구그룹

Preparation of High Purity ZnO Powder from zinc-bearing waste by the Hydrometallurgical Process

Jae-Chun Lee, Kang-In Rhee and Hyo-Shin Yu

Rare Metals Research Group

KIGAM

오 약 아연을 함유하고 있는 산업폐기물로부터 첨단산업의 소재원료인 미립의 고순도 ZnO 분말을 아연제련의 용매추출 공정에서 직접 합성할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다. 아연 함량이 55%인 선제산업의 폐기물을 황산으로 침출하여 아연을 추출하였다. 함아연 용액에서 철분을 침전시켜 제거한 후 D2EHPA를 추출제로 사용하는 용매추출에 의해 아연이온을 유기상으로 추출하여 정제한 뒤 oxalic acid와 같은 침전제를 사용하여 유기상의 아연 이온을 precipitation stripping 방법으로 탈거, 침전시켜 ZnC₂O₄ 분말을 합성하였으며 이를 하소하여 99.9% 이상의 ZnO 분말을 제조하였다. 황산농도, 침출시간, 광액농도가 아연의 침출율에 미치는 영향과 용매추출시 용액의 산도에 따른 아연과 불순물의 추출거동을 조사하여 최적제조조건을 얻었다. 또한 oxalic acid의 농도, 온도, 계면활성제의 첨가, 침전시간 등이 생성된 ZnC₂O₄ 분말의 형상과 입자크기 및 분포에 미치는 영향에 대해 조사하였다

ABSTRACT A process development for direct synthesis of high pure ZnO powders from zinc-bearing waste was investigated. This waste contains a 55% of zinc and it was extracted by the sulfuric acid(leaching). After removal of iron ion by precipitation from the zinc solution, the purification through a solvent extraction by the use of D2EHPA as an extractant was carried out. Then, loaded zinc in organic solution was stripped and precipitated simultaneously using a precipitant such as oxalic acid. The synthesized ZnC₂O₄ powders by the precipitation stripping method was calcined to obtain more than 99.9% of ZnO powders.

The effect of sulfuric acid concentration, leaching time, pulp density on the extraction of zinc was studied and the optimum conditions for the solvent extraction were obtained through the investigation of purification of zinc solution. The size, morphology and size distribution of synthesized ZnC₂O₄ powders were studied in terms of oxalic acid concentration, temperature, surfactant added, precipitation time, etc.

1. 서 론

공업의 발달과 더불어 아연을 함유하고 있는 산업폐기물의 양이 급격히 증가하고 있으며 그 종류도 다양하다. 이러한 폐기물의 종류로는 전기로, 아크제강로 및 BOF 제강공정, 2차 구리 smelter, 황동괴 주조공정, 금속아연의 용융공정 등에서 배출되는 분진(dust and fume), 아연 갈바나이즈팅욕(zinc galvanizing bath)으로부터 발생하는 아연회, dross 및 기타 습아연 폐기물 등이 있다. 이들로부터 아연을 추출, 회수하는 방법은 폐기물의 종류와 얻고자 하는 최종물질의 상태에 따라 달라지는데 지금까지 개발된 방법들을 구분하여 살펴보면 습식법과 건식법으로 대별할 수 있다. i) 폐기물을 고온에서 가열하여 아연을 휘발시킨 다음 포집하여 산화아연을 제조하는 것¹⁾ ii) 산²⁻⁴⁾이나 알칼리⁵⁻⁸⁾로 폐기물을 직접 용해하여 아연을 추출한 뒤 아연화합물 또는 전해아연을 제조하는 방법이다.

현재 국내에서는 아연 갈바나이즈팅욕(zinc galvanizing bath)으로부터 발생하는 아연회 및 dross와 같은 습아연 폐기물로부터 저급의 안료, 고무산업에 사용되고 있는 ZnO 분말을 French 법 또는 American 법의 건식법으로 제조하거나 습식법으로 처리하여 염화아연을 제조하는 상업적인 플랜트가 가동 중이다. 그러나 아연의 함량이 비교적 낮고 불순물이 다양하게 존재하고 습아연 폐기물은 처리하지 못하고 있는 실정이다.

따라서 아연의 함량이 비교적 낮은 산업폐기물로부터 아연을 추출하고 D2EHPA를 추출제로 사용하는 용매추출에 의해 함아연용액으로부터 아연 이온을 유기상으로 추출하여 정제한 뒤 oxalic acid와 같은 침전제를 사용하여 유기상의 아연 이온을 precipitation stripping 법으로 탈거, 침전시킴으로써 미립의 고순도 ZnC₂O₄ 분말을 합성하고 이를 하소하여 ZnO 분말을 제조하는 기술을 개발하고자 하였다.

정제와 분말합성을 같은 공정내에서 동시에 행하여 원하는 분말을 얻을 수 있다면 상당한 에너지 절감 효과가 있을 뿐만 아니라 용매추출의 역

Table 1. Chemical Compositions of Zinc Bearing-waste Material.

Elements	Zn	Pb	Fe	Al	SiO ₂	Ca
Composition(%)	55.22	9.39	1.94	4.9	4.75	0.14
Elements	Cu	Cd	Mg	Sn	Cl	
Composition(ppm)	95	15	600	630	3.45%	

추출 공정에서 소모되는 산의 양도 줄일 수 있다.

본 연구에서는 침출제로 황산을 사용하여 산의 농도, 침출시간, 팽액농도(pulp density), 침출온도가 아연의 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 철 이온은 pH 조절에 의한 가수분해로 제거하였고 나머지 불순물들은 용매추출법에 의해 제거하였다. 용매추출시 용액의 산도가 아연의 추출에 미치는 영향을 조사하였고, 불순물의 추출거동을 조사하여 최적 정제 조건을 얻었다. 용매추출에 의해 얻어진 아연이 장진(loading)된 D2EHPA 용액으로부터 침전제를 사용하여 아연 이온을 precipitation stripping 법으로 탈거, 침전시킴으로써 미립의 고순도 ZnC₂O₄ 분말을 합성하였다. 침전제로 사용한 oxalic acid의 농도, 온도, 계면활성제, 침전시간 등이 생성된 ZnC₂O₄ 분말의 형상과 입자크기 및 분포에 미치는 영향에 대해 관찰하여 ZnO 분말 합성의 최적 조건을 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

본 실험에서는 습아연 산업폐기물을 삼산화(주)로부터 공급 받아 시료로 사용하였다. 이 시료는 선재산업에서 배출되는 폐기물로서 그 조성은 표 1과 같다. 그리고 용매추출에 의한 아연침출용액의 정제에 사용한 추출제는 일본 동경화학사 제품인 D2EHPA(Di-2-ethylhexyl phosphoric acid)이었으며 기타 사용한 시약도 1급 및 특급 시약이다.

2.2. 실험방법

가) 습아연 폐기물의 산 침출

침출실험은 500 ml 3구 플라스크를 사용하여 항

온조내에서 행하였다. 시료에 농도와 온도가 조절된 황산 용액 200 ml를 가하여 1800 rpm으로 교반하면서 침출을 행하였으며, 시간별로 채취한 침출액의 아연농도를 분석하여 침출율을 계산하였다. 산 농도는 0.5M-1.5M로, 광액농도는 9-17%로 변화시켰다.

나) 정제실험

침출액에 함유되어 있는 Fe 이온을 용매추출 전에 가수분해로 제거하였다. 아연침출액에 함유되어 있는 Fe의 당량비로 $KMnO_4$ 를 가한 뒤에 숯아연 폐기물을 첨가하여 용액의 pH를 4.7로 조절하여 가수분해를 행하였다. 용매추출실험은 separatory funnel를 사용하여 25°C에서 행하였다. 침출액의 아연농도 및 pH를 조절한 뒤 상 비를 1:1로 하여 D2EHPA를 등유(kerosene)에 희석한 20% D2EHPA 용액의 유기상과 20분간 접촉시켰으며, 상 분리후 유기상과 수용액상의 Zn 이온농도를 분석하여 추출율을 계산하였다. 또한 불순물의 농도를 측정하여 불순물의 추출거동을 조사하였다.

다) ZnO 분말의 제조

용매추출공정에서 얻어진 Zn-D2EHPA 용액을 40 ml 취하여 250 ml 3구 플라스크에 넣고 온도를 조절한 뒤 4000 rpm으로 교반하면서 0.1M H^+ 의 oxalic acid 용액을 가하여 2.5-5분 동안 precipitation stripping을 행하여 zinc oxalate 분말을 합성하였다. 고체/유기상/수용액의 상 분리는 원심분리기에서 행하였다. 회수한 zinc oxalate 분말은 증류수와 acetone으로 각각 3차례씩 세척하였으며 110°C에서 분말을 건조한 뒤 화학분석과 물성검사를 하였다. Zinc oxalate 분말을 600°C에서 하소하여 ZnO 분말을 제조하였다.

라) 분말의 물성 조사 및 화학분석

Zinc oxalate 분말의 입도는 ultrasonic bath를 이용하여 분말을 수용액에 분산시킨 다음 Malvern Instruments의 S3.01 입도 측정기를 사용하여 측정하였다. 분말의 형태와 입도를 Jeol사의 주사현미경을 사용하여 관찰하였으며, 여기에서 조사된 입도를 입도측정기에 의해 얻어진 값과 비교하였다. X-ray 회절실험은 Rigaku사의 RTP 300을 사용하여 타겟트는 $CuK\alpha$, 10°/min로 행하였다.

분석은 원자흡수분광기 (Atomic Absorption Spectrometer) 및 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석기를 사용하여 행하였다. 시료의 정성분석은 X-ray 회절실험으로 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 숯아연 폐기물의 황산 침출

숯아연 폐기물로부터 아연을 추출하기 위한 황산 침출 실험을 수행하였으며, 침출을 행하기 전에 시료에 존재하는 아연과 불순물의 형태를 알기 위하여 X-ray 회절실험을 행하였으며 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 아연은 금속아연과 산화물의 형태로 존재하며 주요 불순물인 납은 금속의 형태로 존재하였다.

Fig. 2는 황산으로 폐기물의 침출을 행하여 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.5M, 1.0M 및 1.5M 황산용액으로 5분동안 침출하였을 때 아연의 추출율은 각각 52%, 96% 및 99% 정도이었으며, 침출시간이 10분이상이 되면 침출시간이 증가하더라도 추출률은 증가하지 않았다. 시료에 황산용액을 가하면 초기 5분이내에는 격렬한 반응이 일어나 반응중에 많은 양의 가스가 배출된다. 5분이 경과함에 따라 가스의 배출이 거의 없어지고 반응이 종료됨을 육안으로 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 황산용액에 의한 숯아연 폐기물로부터 아연의 침출반응은 10분내

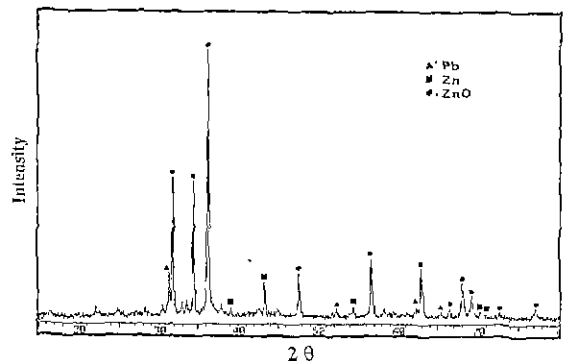


Fig. 1. X-ray Diffraction pattern of zinc-bearing waste.

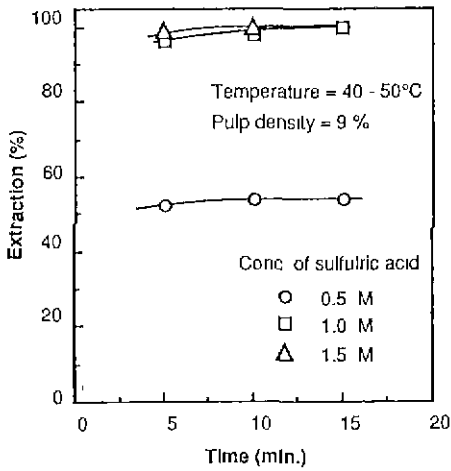


Fig. 2. Effect of concentration and time on leaching zinc-bearing waste with H₂SO₄.

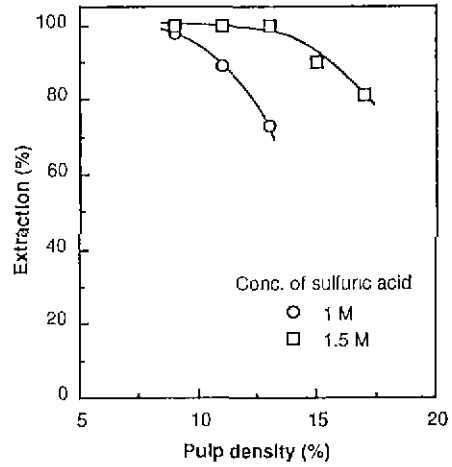


Fig. 3. Effect of concentration and pulp density on leaching zinc-bearing waste with H₂SO₄ at about 50°C.

에 종결한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이후의 침출실험에서는 침출시간을 10 분으로 하였다. 또한 반응열에 의해 용액의 온도조절이 불가능하였으며 용액온도는 40-60°C 정도이었다.

Fig. 3 은 1.0M 및 1.5M 황산 용액에서 광액농도(pulp density)를 9-17%로 변화시키면서 약 50°C 에서 10 분간 아연을 침출하였을 때 아연의 추출율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 1.0M 황산용액에서 아연의 추출률은 광액농도가 증가함에 따라 급격히 감소하여 광액농도가 13% 일 때 72% 정도이었다. 그러나 1.5M 황산용액에서는 광액농도가 13%에 도달하였을 때에도 100%의 추출율을 나타내었으며, 광액농도가 15, 17%로 증가함에 따라 추출율은 각각 90, 80%로 상당히 감소하였다. 황산을 사용하여 습 아연 폐기물로부터 아연을 추출하고자 할 때 최적조건은 사용하는 황산농도와 광액농도에 따라서 달라지지만 1.5M 황산 용액에서는 광액농도가 13%, 침출시간이 10 분이였다. 따라서 용매추출에 의한 정제실험을 위하여 아연침출액을 제조할 때 침출조건은 용액의 황산 농도는 1.5M, 광액농도는 13%, 침출시간은 10 분으로하였으며, 침출온도는 임의로 조절하지 않고 발열반응에 의하여 발생하는 반응열에 따라 약 50°C로 하였다.

3.2. 아연침출액의 정제

본 연구에서 출발물질로 사용한 습아연 폐기물에 함유되어 있는 주요 불순물들은 Pb, Al, Si, Ca, K, Fe, Sn, Mg, Cu, Co, Ni, Cd 등이다.

이러한 불순물들은 D2EHPA 를 추출제로 사용하는 용매추출에 의해 침출액으로 부터 아연을 유기상으로 추출함으로써 제거되어질 수 있다. 이때 침출액에 함유되어 있는 Fe⁺³이 동시에 추출되므로⁹⁾ 용매추출에 의한 아연침출액의 정제공정 이전 단계에서 Fe⁺³을 제거해야 한다.

아연침출액에 함유되어 있는 Fe 의 당량비로 KMnO₄를 가한 뒤에 침출액의 pH를 4.7로 하였을 때 Fe를 비롯한 불순물의 제거결과가 Table 2에 나타나 있다. 표에서 보는 바와 같이 침출액에 약 0.256% 정도 함유되어 있던 Fe는 거의 제거되어 8 ppm 정도 만이 용액중에 남았다. 그리고 침출액 중에 0.125% 정도 함유되어 있던 Al이 가수분해후에 70 ppm으로 감소하였으며 이것은 잔사에 흡착되어 제거되기 때문으로 사료된다. 그러나 잔사로부터 침출된 Ca, Pb와 KMnO₄으로부터 나온 Mn은 제거되지 않고 상당량이 침출액에 남아 있다. 나머지 극미량으로 함유되어 있는 불순물들은 약간씩 제거되었으며 Cu, Cr은 완전히 제거되어

Table 2. Chemical Analysis for the Solution after Hydrolysis of Leachates of Zinc-bearing Waste.

Soln. \ Element	Fe (%)	Al (%)	Ca (%)	Mn (%)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)
Virgin	0.26	0.125	0.02	0	1.1	<1	45	1
Soln after hydrolysis(1)	0.12	95 ppm	0.022	0.03	0.8	-	44	-
Soln after hydrolysis(2)	8.2 ppm	71 ppm	0.02	0.052	0.8	-	38	-

(1) . Add 1/2 of the stoichiometric amount of KMnO_4 for oxidation ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{-3}$)

(2) . Add the stoichiometric amount of KMnO_4 for oxidation.

검출되지 않았다.

가수분해에 의한 Fe의 제거 후 pH가 조절된 40 g/l Zn 용액을 제조하여 아연의 용매추출 실험을 하였다. 용매추출은 pH 1.5, 2.0, 2.5에서 20% D2EHPA 용액을 추출제로 사용하여 행하였으며 그 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 침출액에는 주요 불순물로 Mn, Al, Pb, Ca 이 각각 230, 10, 52, 70 ppm 정도 함유되어 있다. Mn은 pH 1.5와 2.0에서 유기상으로 추출되지 않고 수용액중에 남아 있으며 pH 2.5에서 약 10 ppm이 추출되었다. 그리고 침출액에 52 ppm 정도 함유되어 있는 Pb는 pH 1.5, 2.0, 2.5에서 각각 4, 4, 6 ppm이 추출되었으며 Al의 경우 10 ppm 중에서 6 ppm이 유기상으로 추출되었다. 또한 Ca는 pH 1.5에서 3 ppm이, pH 2.0, 2.5에서 각각 6 ppm이 추출되었다. 따라서 pH 1.5에서 용매추출을 행하는 것이 가장 정제효과가 큼을 알 수 있다. 이와같이 불순물들의 추출은 pH를 낮춤으로서 억제할 수 있지만 그럴 경우 아연의 추출율도 낮아지므로 pH 변화에 따른 아연의 추출율과 달성하고자 하는 불순물의 제거효과를 고려하여 결정하여야 한다. 본 연구에서는 고순도 ZnO 분말의 제조를 목적으로 아연의 용매추출시 용액의 산도는 불순물의 제거효과가 높은 pH 1.5로 하였다.

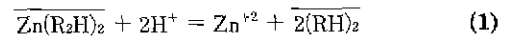
3.3. Zn-D2EHPA 용액으로부터 ZnO 분말의 제조

Zn-D2EHPA 용액으로부터 ZnO 분말의 제조를 위한 precursor로서 이용되는 아연화합물을 합성하

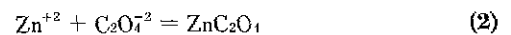
기 위한 방법으로는 i) 먼저 유기상으로부터 산으로 Zn을 탈거한 다음에 용액중에서 행하는 균일 침전법¹⁰⁻¹²⁾과 ii) Precipitation stripping 법¹³⁻¹⁵⁾이 있다.

본 연구에서는 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 사용하여 Precipitation stripping 법으로 zinc oxalate(ZnC_2O_4)를 합성하고자 하였으며 그 반응기구는 다음과 같다

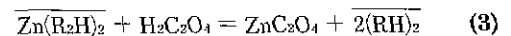
Stripping :



Precipitation :



Overall :



여기에서 overscoring은 유기상, $(\text{RH})_2$ 는 D2EHPA의 dimer를 표시한다.

Zn-D2EHPA 용액을 교반하면서 oxalic acid를 가하면 에틸전이 형성되면서 식(1)과 같은 반응에 의하여 유기상에 있던 Zn^{+2} 은 수용액중의 H^+ 와의 이온교환 반응을 통하여 수용액상으로 탈거되고 식(2)와 같이 $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ 과 반응하여 zinc oxalate 입자를 형성한다. 이때 형성되는 에틸전의 형태는 수용액/유기상의 상비, 첨가하는 계면활성제의 종류 등과 같은 실험변수에 따라 W/O(water in oil) 또는 O/W(oil in water)이 되며 생성되는 zinc oxalate 입자의 형상에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. 유기상에 있던 Zn^{+2} 가 수용액상으로 이동하여 $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ 이 존재하는 수용액상의 내부 또는 유기상/수용액상 계면의 수용액상 쪽에서 $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ 과

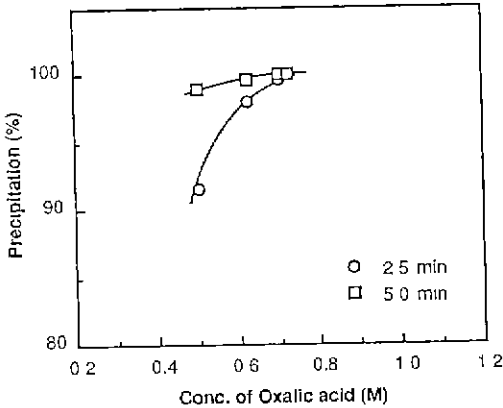


Fig. 4. Precipitation of zinc oxalate from 40 ml of 0.125M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.5-0.725M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at 25°C.

반응하여 zinc oxalate의 핵생성과 성장이 일어난다. 이때 W/O 에멀전은 수용액 droplet이 유기상에 불연속적으로 분산되어 있는 상태이므로 zinc oxalate 입자의 핵생성과 성장은 zinc oxalate 침전이 형성되는 site를 제공하여 주는 수용액 droplet의 크기에 따라 결정된다. 즉 zinc oxalate 입자의 핵생성과 성장이 수용액 droplet 내에서 일어나기 때문에 precipitation stripping 시에 아주 작은 크기의 수용액 droplet을 갖는 W/O 에멀전이 형성되면 미립의 zinc oxalate를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

그러나 O/W 에멀전에서는 수용액중에 미세하게 분산되어 있는 유기상으로부터 연속상인 수용액중으로 탈거된 Zn^{+2} 이 $C_2O_4^{-2}$ 과 반응하여 zinc oxalate를 생성한다. 이때 핵생성과 성장이 일어나는 site인 수용액이 연속상이므로 zinc oxalate의 핵생성과 성장에 site의 제한이 없어 입자의 모양과 크기가 W/O 에멀전에서 얻어지는 것에 비하여 불규칙하게 될 것으로 생각된다.

따라서 precipitation stripping에 의해 분말을 합성할 때 수용액 droplet의 입자크기가 균일하고 미세한 W/O 에멀전을 만들 수 있는 실험조건을 선택하는 것이 대단히 중요하다.

25°C에서 40 ml의 0.125 M Zn-20% D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1 M H⁺인 0.5-0.725M

oxalic acid 용액을 10 ml 가하였을 때 시간과 $C_2O_4^{2-}$ 의 농도에 따른 zinc oxalate의 생성율을 Fig. 4에 나타내었다. 0.5M oxalic acid 용액을 가하여 2.5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 92%의 아연이 유기상으로 부터 탈거되어 zinc oxalate가 생성되었으며 oxalic acid 농도가 0.625M 일 때는 97~8%가 되었다. 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 0.5M oxalic acid 용액으로 99%의 침전을 얻었으며, 그 이상의 농도에서는 D2EHPA 용액에 함유된 아연을 완전히 탈거, 침전하여 zinc oxalate를 합성할 수 있었다. 이와 같이 oxalic acid 용액의 산도가 0.1M H⁺인 조건에서도 5분이내에 탈거 및 침전반응이 완료하는 것은 식(2)의 평형상수 값이 매우 크고 식(1)의 탈거반응이 빠르기 때문이다. 합성한 분말은 X-ray 회절 실험결과 zinc oxalate dihydrate($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$)임을 확인하였다.

Photo 1은 25°C에서 40 ml의 0.125M Zn-20% D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1 M H⁺인 10 ml의 0.5-0.725M oxalic acid 용액을 10 ml/min로 주입하여 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 얻어진 zinc oxalate의 형상을 관찰한 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 입자의 형상은 oxalic acid의 농도에 따라서 거의 변화가 없지만 입자 크기가 달라짐을 알 수 있다. 0.5M oxalic acid(Photo 1(a))로 얻어진 입자의 모양은 매우 불규칙하며 관찰의 입자들이 응집에 의해서 성장함을 보여 주고 있다. 또한 몇몇 입자들은 single nucleation site로부터 성장하였음을 보여주고 있다. Oxalic acid의 농도를 0.625M로 하여 합성한 입자들은 Photo 1(b)에서 보는 바와 같이 0.5M으로 얻은 것보다 입자 크기가 약간 작아졌으며 형상은 비슷하였다. 0.7M 및 0.725M로 oxalic acid의 농도를 증가하였을 때 입자의 형상(Photo 1(c), (d))들은 주로 관찰이었지만 몇몇 입자들은 사면체이었다. 그리고 미세한 입자의 응집이 관찰되었다. Fig. 5는 Photo 1에서 관찰된 zinc oxalate 입자의 입도분포를 측정하여 나타낸 것이다. Oxalic acid의 농도에 관계없이 입도분포의 곡선은 분포도가 크고 bimodal 형을 보여 주고 있다. 이것은

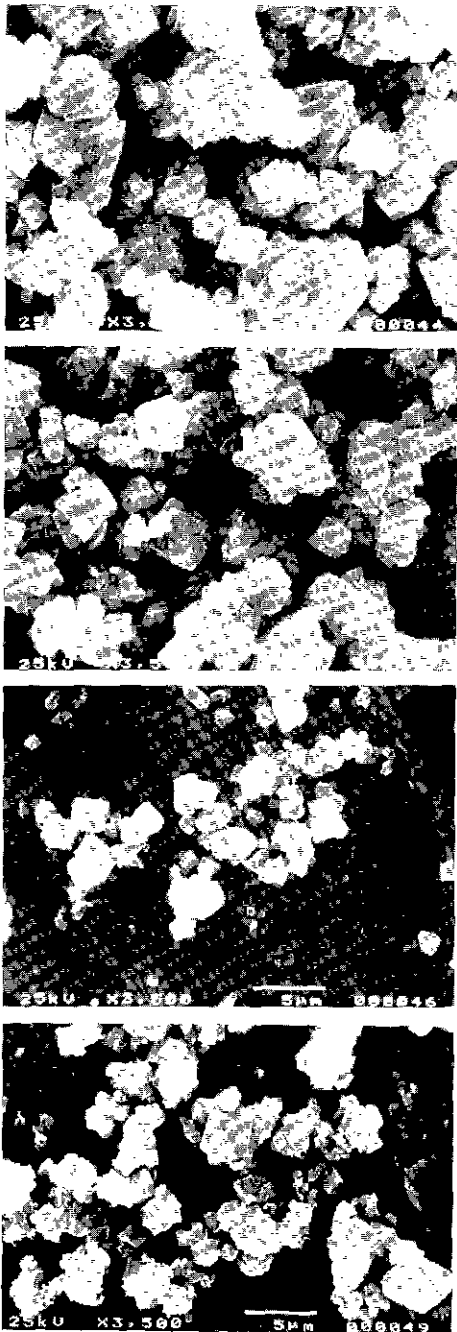


Photo 1. SEM of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of (a) 0.5M, (b) 0.625M, (c) 0.70 M and (d) 0.725M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at 25°C (Flow Rate : 10 ml/min).

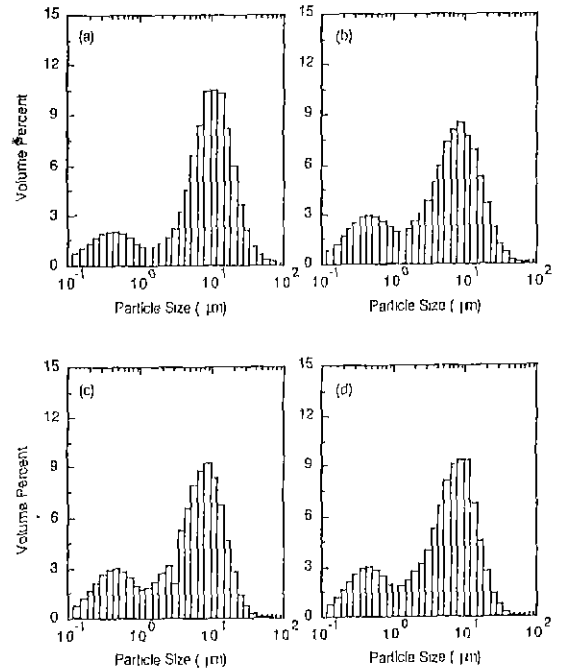


Fig. 5. Particle size histograms of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125 M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of (a) 0.5M, (b) 0.625M, (c) 0.7M, and (d) 0.725M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at 25°C.

입자의 핵생성과 성장이 precipitation stripping 과정 동안 계속 동시에 진행되었기 때문에 사료된다. 즉 단분산 입자(monodispersed particle)를 얻기 위해서는 한번 핵생성이 일어난 후에는 이온의 농도가 자체 핵생성을 유도할 수 없도록 과포화 농도가 이하로 감소되어 더 이상의 핵생성은 일어나지 않고 단지 핵 성장만이 일어나야 한다.¹⁶⁾ 그러나 precipitation stripping에서 식(2)에 의한 zinc oxalate 입자의 생성을 위한 Zn^{+2} 의 공급이 탈거반응(식(1))에 의하여 유기상으로부터 계속되기 때문에 전 과정에서 핵생성과 성장이 동시에 진행된다. 그리고 oxalic acid의 농도가 증가함에 따라 평균입자 크기는 감소하였으며 농도가 0.5M, 0.625M, 0.7M 및 0.725M 일 때 평균입자 크기는 각각 9.75, 7.09, 6.47 및 6.47 μm 이었다.

다음은 유기용매로부터 Zn^{+2} 의 탈거를 촉진시

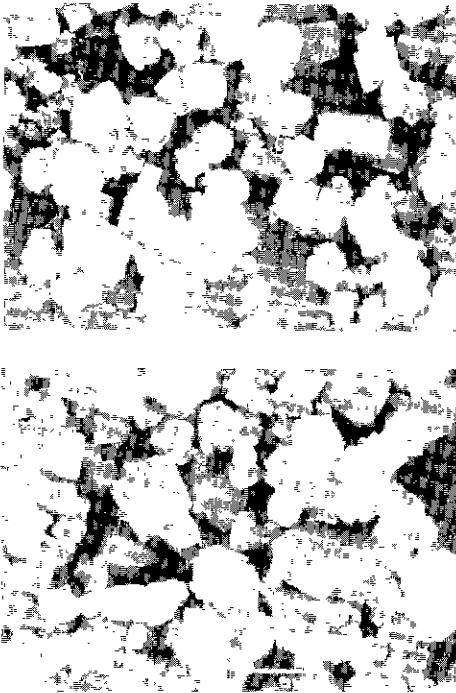


Photo 2. SEM of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.725M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at(a) 40°C and (b) 50°C .

켜 입도분포가 균일한 ZnC_2O_4 입자를 얻기 위하여 40°C 와 50°C 에서 10 ml 의 0.725M $H_2C_2O_4$ 를 10 ml/min 로 주입하여 5 분간 precipitation stripping 을 행하였을 때 얻어진 입자의 SEM 사진을 Photo 2 에 나타내었다. 온도가 40°C 일 때 입자의 형상은 5 면체의 pyramid 형이 많이 나타났으며, 이와 같은 결과는 Photo 1(d) 에 나타난 25°C 에서 합성한 ZnC_2O_4 의 형상과 매우 다르다. 한편 미립의 관찰들이 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 Photo 1(d) 에 나타난 형상과 약간 유사하다. 온도를 50°C 로 증가시켜 합성하였을 때 얻어진 입자의 형상은 다소 불규칙하게 변화하였으며 입자들이 40°C 에서 얻어진 입자들 보다 약간 더 크게 성장하였다.

40°C 와 50°C 에서 합성한 분말의 입도분포를 측

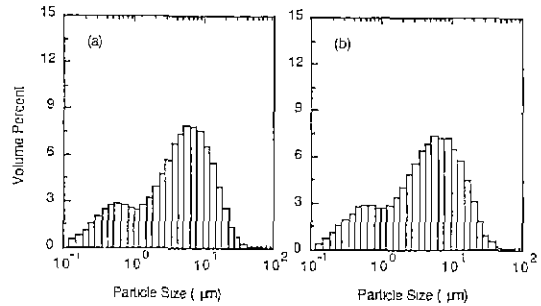


Fig.6 Particle size histograms of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.725M oxalic acid solutions with the acidity of pH 1 at (a) 40°C and (b) 50°C .

정하여 Fig 6 에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 입도분포는 bimodal 형이었지만 상온에서 합성한 분말의 입도분포를 나타낸 Fig.5 와 비교하여 보면 bimodal 의 경계가 작아졌다. 40°C 와 50°C 에서 합성한 ZnC_2O_4 의 평균입자크기는 각각 5.94 와 6.25 μm 로 상온에서 얻은 입자보다 약간 작아졌다. 이것은 온도의 상승에 따라 식(1)의 반응의 진행이 촉진되어 Zn^{+2} 의 공급시간이 짧아지고 이에 따라 식(2)에 의한 핵생성시간이 짧아졌기 때문이다.

W/O 에멀전을 촉진시키고 에멀전의 입자 크기를 작게하기 위해 4.7 의 HLB(hydrophile lipophile balance)값을 갖는 lipophile 계면활성제인 Span 60 을 유기상에 첨가하여 precipitation stripping 을 행하였다. Photo 3은 Span 60 이 첨가된 40 ml 의 0.125M Zn-20% D2EHPA 용액을 교반하면서 precipitation stripping 을 행하였을 때 얻어진 ZnC_2O_4 의 형상을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 Span 60 을 0.1 g/l 를 첨가하였을 때 얻어진 입자의 형상 Photo 3(a)는 매우 불규칙하였다. Span 60 의 첨가량을 1.0 g/l 으로 증가하였을 때 입자의 모양은 Photo 3(b)에서 보는 바와 같이 매우 작아졌지만 큰 입자와 작은 입자가 혼재하였다 이와 같이 W/O 에멀전을 촉진시키는 Span 60 을 첨가함에도 불구하고 입자들이 균일하지 못한 것은 앞에서 설명한 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 생성

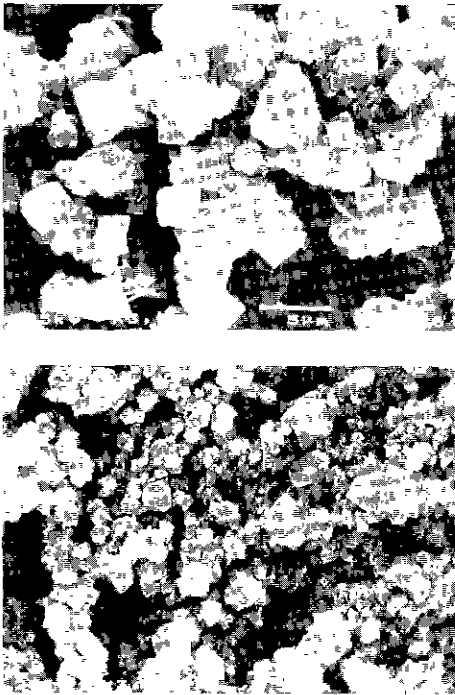


Photo 3. SEM of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.725M oxalic acid solutions in the presence of (a) 0.1 g/l and (b) 1.0 g/l Span 60 at 25°C (pH : 1.0).

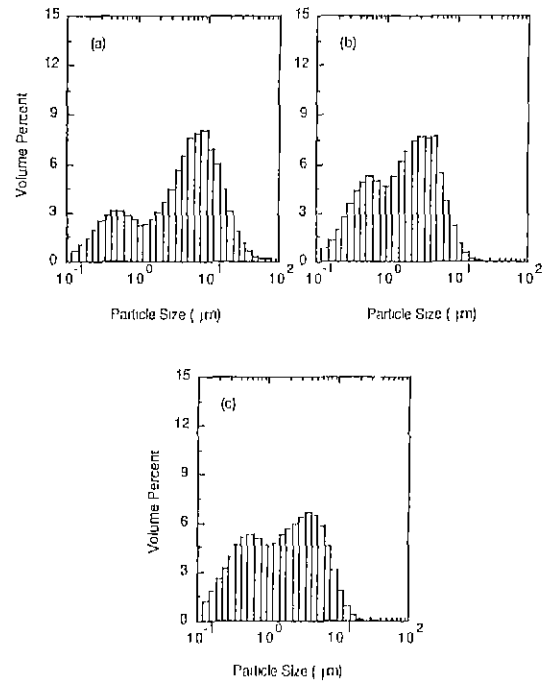


Fig. 7. Particle size histograms of zinc oxalate particles precipitated from 40 ml of 0.125M Zn-20% D2EHPA solution adding 10 ml of 0.725M oxalic acid solutions in the presence of (a) 0.1 g/l, (b) 0.5 g/l, and (c) 1.0 g/l Span 60 at 25°C (pH1).

Table 3. Analyses of Leachates after Zinc Extraction with 20%D2EHPA in kerosene. (ppm)

Solution	Elements	Sn (g/l)	Mn	Al	Ca	Pb
Virgin		40	230	10	70	52
SX at pH 1.5		31.8	230	4	67	48
SX at pH 2.0		30.6	230	4	64	48
SX at pH 2.5		28	220	4	64	46

된 ZnC_2O_4 입자들이 초기에 형성된 W/O 에멀전을 O/W 에멀전으로 전환, 안정화하여 O/W 에멀전에서 입자가 생성, 성장하였기 때문으로 생각된다. 다음은 이것의 입도분포를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 Span 60를 0.1

g/l를 첨가하였을 때 얻어진 ZnC_2O_4 입도분포는 Span 60를 첨가하지 않았을 때와 유사하였지만 Span 60의 첨가량을 0.5 g/l 이상으로 증가하였을 때 입도분포곡선에서 bimodal의 경계가 작아지며 입자크기도 0.5 g/l Span 60에서 $3.66 \mu m$, 1.0 g/l Span 60에서 $2.98 \mu m$ 로 미세하여 졌다. 이로부터 precipitation stripping에서 유기용매에 Span 60를 첨가함으로써 마립의 에멀전이 형성되어 탈거 반응이 촉진되었으며 결과적으로 침전생성 속도가 빨라졌음을 알 수 있었다. 합성한 ZnC_2O_4 를 $600^\circ C$ 에서 하소하여 99.9%이상의 순도를 갖는 ZnO를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 습아연 폐기물을 황산으로 침출

하여 아연용액을 만들고 용액을 정제한 뒤 precipitation stripping 법으로 미립의 고순도 ZnO 분말을 합성하는 기술을 개발하고자 하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 습아연 폐기물로부터 아연의 황산 침출시에 광액농도가 13%일 때 1.5M 황산용액으로 40-50°C에서 10분간 침출하여 100%의 침출률을 얻었다.

2. 20% D2EHPA를 추출제로 사용하는 용매추출에 의해 230 ppm Mn, 10 ppm Al, 70 ppm Ca, 52 ppm Pb의 불순물이 함유된 40g/l Zn의 아연침출 용액으로부터 pH 1.5에서 아연을 유기상으로 추출하였을 때 8.17 g/l Zn, 3 ppm Ca, 4 ppm Pb, 6 ppm Al의 Zn-20% D2EHPA 용액을 얻었다.

3. 25°C에서 40 ml의 0.125M Zn-20% D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1M H⁺인 0.5-0.725M oxalic acid 용액을 10 ml 가하여 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 zinc oxalate 생성율은 97-98% 이상의 농도를 가지는 oxalic acid 용액에서 100%이었다.

4. 25°C에서 40 ml의 0.125M Zn-20% D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1M H⁺인 10 ml의 0.5-0.725M oxalic acid 용액을 10 ml/min로 주입하여 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 얻어진 zinc oxalate의 입도분포는 bimodal이었으며, 평균입자 크기는 농도가 0.5M, 0.625M, 0.7M 및 0.725M일 때 각각 9.75, 7.09, 6.47 및 6.47 μm이었다. 그리고 40°C와 50°C에서 얻어진 zinc oxalate 입자의 형상은 5면체의 pyramid 형이 많이 나타났으며, 평균입자 크기는 각각 5.94 μm와 6.25 μm로 상온에서 얻은 입자보다 약간 작아졌다.

5. 1.0 g/l Span 60를 첨가하여 40 ml의 0.125M Zn-20% D2EHPA 용액을 교반하면서 산도가 0.1MH⁺인 10 ml의 0.725M oxalic acid 용액을 10 ml/min로 주입하여 5분간 precipitation stripping을 행하였을 때 얻어진 zinc oxalate의 입도분포곡선은 bimodal의 경계가 작아지며 입자크기도 2.98 μm로 미세하여 졌다.

참고문헌

1. P. S. Kem and G. T. Mahler, Jr. : "The Waelz Process for Recovering Zinc and Lead from Steel-making Dusts," (Paper presented at the 1988 TMS Annual Meeting, Phoenix, AZ).
2. D. Pearson : "Recovery of zinc from Metallurgical Dusts and Fumed," In Process and Fundamental Considerations of Hydrometallurgical Systems, 153-168, M. C Kuhn(editor), SME-AIME, New York, 1981.
3. R. Kammel, M. Goktepe and H. Oelmann : "Zinc Electrowinning from Flue Dusts at a Secondary Copper Smelter and Connected Adhesion Problems of the Metal Deposits," Hydrometallurgy, **19**, 11-24 (1987).
4. G. Thorsen, A. Grislingas, and G. Steintveit : "Recovery of Zinc from Zinc Ash and Flue Dusts by Hydrometallurgical Processing." *J. of Metals*, 24-29, Jan.(1981).
5. W. J. Wendt "Ammonia-ammonium Carbonate leaching of Low Grad Zinc Ore," *Eng. Min. J.*, **154**(9), 84-90
6. D. Pearson and J. C. Wilson : "Zinc Recovery from Metallurgical fumes," UK Pat Appl. 7905194, 14.3.79
7. M. Peter : U.S. Patent 4,071,357, Jan. 31, 1978.
8. J. Frenay, S. Ferlay and J. Hissel : "Zinc and Lead Recovery from EAF Dusts by Caustic Soda Process. Treatment Options for Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust," *Electric Furnace Proceedings*, **43**, ISS(1986)
9. R. S. D'Arcy and S. R. Borrowman : "Preliminary Technical Description of a Process for Separating Copper and Zinc by Solvent Extraction and for Chemical Refining of Base Metal Concentrates," US Bureau of Mines, Salt Lake City.
10. K. Fugita and I. Kayama : "Synthesis of ZnO Oxide by the Homogeneous Precipitation Method,"

Yogyo-Kyokai-Shi, **88**(10), 619-623(1980).

11. Y. Sakka, K. Halada and E. Ozawa : "Synthesis of ZnO Particles by the Homogeneous Precipitation Method," In *Ceramic Powder Science II* edited by G.L. Messing et al, Jan. **6**, 31-38(1988).
12. R.H. Heistand II and Yee-Ho Chia : "Synthesis of Submicron, Narrow Size Distribution Spherical Zincite," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 93-98(1986).
13. J-C. Lee and F M Doyle : "Precipitation of Yttrium Oxalate from Di-2-Ethyl hexyl Phosphoric Acid Solution," be Published in the Proceeding of the Rare Earth Symposium, ed. R.G. Bautista, 1992.
14. G. Thorsen and A. J. Monhemius : "Precipitation of Metal Values from Organic Media, "US Patent, 4,282,189, Aug.4, (1981).
15. J.H. Yoon and F.M. Doyle : "Preparation of Lanthanide Oxalate Powders Using Carboxylate-Based Emulsions," *Light Metals '90*, 991-997, TMS, Warrendale, PA, 1990
16. V.K. LaMer and R.H. Dinegar : "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosol," *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854(1950).

— 환경보전대책과 현황 <환경처자료> —

● 환경보전대책과 현황 1992.10.29 제 199 호 국정신문 "발췌"

<환경처 자료>

◆ 자연환경보전 ◆

— 자연생태계는 일단 파괴되거나 훼손되면 그 복원이 거의 불가능하며 복원된다 할지라도 오랜시간이 소요되고 많은 경제적부담이 따르기 때문에 사전에 그 대책을 수립하여 보전하는 것이 바람직하며 더구나 우리나라와 같이 국토가 협소하고 자연자원이 빈약한 나라일 수록 자연환경보전의 중요성이 더 한층 강조되고 있음.

◇ 녹지자연도 사정기준 ◇

권역	지역	등급	명칭	내용
육	개발지역	1	시가지, 조정지	녹지식생이 거의 존재하지 않는 지구
		2	농경지	논·밭 등의 경작 지구
		3	과수원	경작지나 과수원, 묘포 등
지	빈자연지역	4	이차초원(A)	잔디군락, 인공초지 등
		5	이차초원(B)	갈대, 조릿대군락 등
		6	조림지	활엽수 및 침엽수 식재지구
		7	이차림(A)	자연군락이 인간의 영향에 의해 성립·유지되는 군락
		8	이차림(B)	원시림 및 자연식생에 가까운 이차림
권	자연지역	9	자연림	천이의 마지막 단계에 이른 극상림 지구
		10	고산지역초원	지리산 세석 평전 등 고산초원지구
수권	수역	0	수역	