

제강더스트로부터 갈륨의 회수

양종규 · 이성식 · 김종화* · 黃龍吉**

東亞大學校 工科大学 化學工學科

*昌原大學校 工科大学 工業化學科

**東亞大學校 工科大学 金屬工學科

Recovery of Gallium from Steelmaking Dust

Jong-Gyu Yang, Sung-Sik Lee, Jong-Hwa Kim* and Young-Gil Hwang**

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A Univ.

*Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Chang-Won Natl. Univ.

**Dept. of Metal. Eng., College of Eng., Dong-A Univ.

요 약

제강더스트 중에 미량으로 함유되어 있는 갈륨을 분리 회수하는 프로세스를 연구하였다. 2.25 mol/l-H₂SO₄ 침출에 의하여 38 mg/l의 갈륨을 함유하는 수용액을 얻었다. 이 침출액 중에는 1000배 량의 철과 아연이 함유되어 있다. 침출액 중의 갈륨은 철(III)이온을 철(II)이온으로 환원하고, pH 조정후, 아미노카르복산형 관능기를 가진 킬레이트 수지를 이용하여 흡착 농축하였다. 1.5 mol/l-H₂SO₄에 의한 용리액을 칼럼에 재공급하고 재농축하여, 3.0 mol/l-HCl을 이용하여 용리하였다. 용리액 중의 갈륨은 13 g/l의 농도를 나타내었다. 갈륨의 정제는 용매추출법에 의하여 정제하였다. 추출제로는 TOMAC(tri-n-octylmethylammonium chloride)을 사용하여 순수한 갈륨 정제액을 얻었다.

ABSTRACT

A process has been studied to recover gallium from steelmaking dust which had several hundreds ppm of gallium. Aqueous solution containing 38 mg/l gallium was obtained by leaching of dust with 2.25 mol/l sulfuric acid. The leach liquor contained iron and zinc about 1,000 times greater than gallium. Gallium was then concentrated by ion exchanger of chelating resin with functional group of amino carboxylic acid after reduction of ferric ion to ferrous ion and pH adjustment. Gallium was concentrated to be 13 g/l in the resulting eluate by double ion exchanges. The liquor was further treated to remove impurities by solvent extraction technique employing TOMAC as extractant. The gallium with 99% purity was finally obtainable.

1. 서 론

희유금속은 하이테크놀로지 산업에 있어서 필수불가결한 재료가 되는 귀중한 자원으로서 최근 각광을 받고 있다. 그러나 우리나라에서는 이들 자원을 대부분 외국으로부터 수입에 의존하고 있는 실정으로 그 공급체제가 불안하며, 따라서 안정된 공급을 위하여서는 저품위 자원으로부터 희유금속의 채취 및 회수법, 산업폐기물로부터의 재순환기술 개발 등 희유금속을 취급하는 이용

기술의 확립이 시급하다. 최근 산업폐기물은 환경보전의 입장에서 중금속을 오염으로부터 억제하기 위하여 이들 금속을 분리·회수하는 기술은 개발되어야 하지만 현재 우리나라에서의 수준은 초기 단계에 지나지 않는다. 선진각국에서는 자원과 환경의 양면성을 가진 이들 산업폐기물로부터 희유금속의 분리 기술 또는 프로세스에 관한 연구가 많이 진행되고 있다¹⁻¹⁵⁾.

이 연구에서는 산업폐기물로부터 희유금속을 분리 회수하는 프로세스의 개발 및 상호분리가 어려운 원소의

분리기술 개발을 목표로 하여 제강 디스트로부터 회유 금속인 갈륨을 회수하고자 하였다. 철강을 제조하기 위하여 원료 철광석의 예비처리, 제철, 제강 등의 공정이 있고, 이들 각각의 공정으로부터 많은 양의 디스트가 발생한다^{5,6)}. 현재 전기로 제강디스트는 철강 제조공정에의 순환, 혹은 안정화 처리 후 폐기하는 등의 처리 방법에 의존하고 있다. 제강디스트는 그 종류에 따라서 성분과 그 조성은 크게 다르지만 어느 것이나 많은 종류의 금속을 함유하고 있으며, 회유금속도 상당량 포함된다. 따라서 이러한 디스트류는 회유금속 자원이 회수될 수 있는 가능성을 갖는다. 이러한 산업폐기물로부터 자원 회수의 가능성을 가진 원소를 살펴보면 리튬, 아연, 니켈, 크롬, 텅스텐, 몰리브덴, 붕소, 갈륨, 바나듐 등이 있으며, 발생되는 폐기물의 방대한 양을 고려할 때, 결코 무시될 수 없는 자원으로 고려될 수 있다. 제강디스트는 철, 규소, 아연의 세 원소가 전체 함량의 75% 선을 넘고 있기는 하지만, 각 원소 금속의 물리, 화학적인 특성을 이용한 분리기술은 다양한 단위조작과 단위공정에 의해 개발될 수 있다.

본 실험에 사용한 전기로 제강디스트 중에 함유되어 있는 갈륨을 회수하고자, 회유금속을 선택적 침출법으로 침출하고 킬레이트 이온교환법에 의해 선택적 농축을 한 후에 용매추출법에 의해 정제하는 등, 3단계를 기본구조로 하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 시료는 전기로 제강디스트이다. 침출용매는 황산, 염산을 사용하였다. 금속이온의 흡착을 위한 킬레이트 수지는 住友화학공업(주)제 아미노 카르본산형 킬레이트 수지 MC-75을 습식으로 분류하여 입도 24~34 mesh의 것을 이용하였다. 이것을 메탄올, 염산 및 증류수로 세정하고, 수산화나트륨 용액에 의하여 유리형 수지로 전환하여, 증류수에 보존한 것을 이용하였다. 추출제는 廣榮화학공업(주)제 제 4급 암모늄염인 TO-MAC(tri-n-octylmethyl ammonium chloride)을 Sato의 방법⁷⁾에 의하여 정제한 후 크실렌으로 희석하여 이용하였다. 다른 시약류는 전부 和光순약(주)의 특급을 이용하였다.

2.2. 실험방법

금속의 침출실험은 제강디스트 200 g과 침출용매 1,000 ml를 온도가 130°C 인 유조 내에서 3시간 교반한 후,

원심분리(3,000 rpm., 10 min)에 의하여 미용해 잔사와 용액을 분리하고, 침출액 중에 용해되어 있는 금속이온의 농도를 정량하였다. 금속이온의 수지에 대한 흡착특성은 회분식과 칼럼법의 두 방법으로 조사하였다. 회분식 흡착실험은 건조수지 (35~40°C, 3 hr) 1.0 g을 glycine 또는 phosphoric완충용액을 이용하여 적당한 pH로 조정된 금속을 함유한 수용액과 함께 뚜껑달린 삼각플라스크에 넣어 25±0.1°C의 항온 진탕조에서 20시간 진탕하여 평형에 도달시켰다. 각 금속의 수지에 대한 흡착량은 공급 수용액과 평형도달 후의 용액과의 농도차로부터 결정하였다. 칼럼흡착 실험은 제강 디스트 침출액을 공급액으로 하여, 내경 1.0 cm 높이 80 cm의 유리 필터가 부착된 유리칼럼에 수지를 40 cm충진하여 행하였다. 침출액을 칼럼 상부로부터 공간속도 2.5 m³/m³ hr로서 공급하고, 일정시간마다 칼럼 하부로부터 유출액을 일정량 채취하여 액의 농도를 분석하였다. 수지에 흡착된 금속은 수세한 후, 용리제로서 1.5 mol/l-H₂SO₄ 또한 3.0 mol/l-HCl을 공간속도 2.0 m³/m³ hr, 2.5 m³/m³ hr로서 각각 칼럼 상부로부터 공급하여 용리하였다. 흡착된 금속이온을 용리한 후, 수지를 재생하기 위하여 칼럼에 1.0 mol/l-NaOH 용액을 가하여 재생하였다. 칼럼 조작은 전부 상온에서 행하였으며, 급액속도는 수지체적 당의 유량(공간속도, S.V., m³/m³ hr)로서 표시하였다. 추출은 소정농도의 유기상인 추출제와 금속이온이 함유된 수용상을 1:1의 상비로 하고, 25±0.1°C의 항온 진탕조 중에서 3시간 진탕하여 평형에 도달시킨 후, 3시간 정지하여 두 상을 분리하였다. 한편, 금속이 추출된 유기상을 0.1 mol/l-HCl로 스트리핑한 후 물질수지에 의하여 추출된 양을 확인하였다. 수용액 중의 금속이온 농도는 ICP 발광분석기(Nippon Jarrel-ash제, model ICAP-575) 및 원자흡광분광도계(Nippon Jarrel-ash제, model 880 Mark II)로서 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산 침출

제강 디스트의 분석 결과와 염산 및 황산을 사용하여 침출실험을 한 결과를 Table 1에 나타내었다. 산침출에 의한 금속의 침출은 산의 종류에는 거의 영향을 받지 않았다. 그러나, 황산을 침출제로 사용한 경우 칼슘과 납이 난용성 염인 CaSO₄ 및 PbSO₄의 침전을 형성하기 때문에 이 금속의 침출율의 변화가 크게 나타났다. 불순물로서는 알루미늄의 농도가 높고, 또 같은 산농도에 서는 염산쪽이 황산에 비하여 침출율은 크게 향상되었다.

Table 1. Constituents and components of leach liquor of steelmaking dust.

(S/L: 200 g/l, temp.: 130°C, time: 3 hr)

Metal	Steelmaking dust (mg/g-solid)	Leaching(mg/l)			
		HCl	H ₂ SO ₄	NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃ *
Al	9.2	1160	792	248	0
B	0.9	56	55	177	13
Ba	1.9	7	5	0.2	0
Ca	36.5	7191	7436	6	18
Cr	2.1	378	352	8	30
Cu	2.1	439	467	63	116
Fe	315.2	49150	48130	16	25
Ga	0.3	45	45	15	0
K	39.5	1800	1930	2338	2000
Li	1.3	8	8	3	19
Mg	6.8	1297	1396	0	82
Mn	33.1	6916	7231	10	2
Na	152.1	2349	2352	—	5090
Ni	0.1	24	26	0.8	0.5
Pb	26	1628	1731	4790	38
Si	87.5	850	532	1365	0
V	0.5	27	24	16	2
W	2.8	777	814	310	281
Zn	168.6	38060	38730	15040	14680

* Conc.: 3N

알카리 침출 실험 결과는 산침출 실험결과와는 달리고농도의 알루미늄, 철, 칼슘, 아연 등의 침출이 억제되었다. 그러나 다음 단계인 농축단계에서 사용된 기능성수지는 일반적으로 알루미늄, 철(III), 아연 등에 대하여 높은 선택성을 가지므로 침출액 중에 알루미늄의 용출량이 적은 쪽이 좋다. 이상의 결과로부터 본 연구에서는 침출제로서 황산을 이용하였다. 본 연구에서는 농축 정제단계의 예비실험에서 얻어진 결과, 2.25 mol/l-H₂SO₄ 침출액으로부터 갈륨을 회수하고자 하였다. 침출액 중의 갈륨은 더스트 중의 64%가 침출되었다.

3.2. 킬레이트 수지의 흡착특성

갈륨의 선택적 흡착에는 아미노 카르복산형 관능기를 가진 킬레이트 수지인 MC-75에 의한 이온 교환법을 이용하였다. 흡착 특성은 회분식 실험으로 조사하였다. 갈륨, 바나듐, 철(II), 철(III) 및 알루미늄의 흡착에 대한 pH의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 갈륨의 흡착량은 pH 2

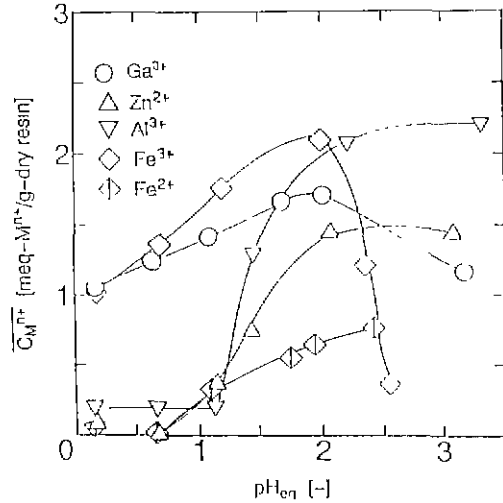


Fig. 1. Effect of pH on equilibrium adsorption of metal ions by chelating resin(MC-75) ([Mⁿ⁺]=1.0 g/dm³, [resin]=1.0 g:dry resin/50 dm³:soln., at 25 °C, for 20 hr).

이하에서는 pH가 커짐에 따라 증가한다. 그러나, 불순물 금속인 알루미늄, 아연의 흡착량도 증가한다. 철(III)은 갈륨에 대하여 우선적으로 흡착되지만 철(II)의 흡착량은 적었다. 따라서 철(III)을 철(II)로 환원하고, 칼륨공급액의 pH를 0.7로 한다면 갈륨의 선택적 농축이 가능하다고 사료되었다.

3.3. 제강 더스트 침출액으로부터 갈륨의 선택적 농축

제강더스트의 2.25 mol/l-H₂SO₄ 침출액을 공급액으로 하여 갈륨의 분리·농축실험을 하였다. 칼럼통액에 앞서, 철(III)이온을 철(II)이온으로 환원하고 구리를 CuS로서 침전 제거하기 위하여 Na₂S를 첨가하고, pH를 0.7로 조정하기 위하여 NaOH를 첨가하여 전처리한 후, 칼럼에 액을 통과시켰다. 칼럼 출구액의 조성은 Fig. 2에 나타내었다. 공급액 중의 갈륨은 5 m³/m³-resin의 양으로 액을 통과시켰으므로써 98%가 흡착되었다. 갈륨의 흡착은 공간속도 2.5 m³/m³·hr로서 공급하였다. 흡착된 금속의 용리액 조성을 Fig. 3에 나타내었다. 용리제로서는 1.5 mol/l-H₂SO₄을 선택하였다. 물론, 용리제로써 염산을 이용하는 방법도 가능하지만, 염산의 경우, 다음 단계인 재흡착 과정에서 갈륨의 흡착이 억제되기 때문에 황산을 용리제로 선택하였다. 용리액 중의 갈륨은 300 mg/l로서 공급액 중의 8배의 농도로서 용리, 농축되었다. 공급액 중의 갈륨의 농도는 다음 단계의 용매추출법에 의한 정제

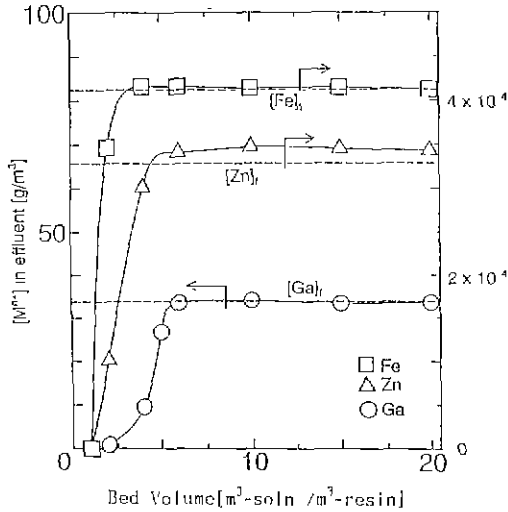


Fig. 2. Adsorption of metals on the chelating resin(MC-75) as a function of bed volume.

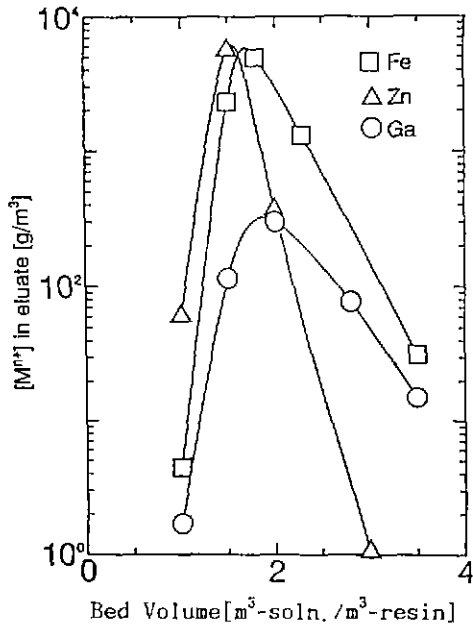


Fig. 3. Elution of metal ions from metal-loaded chelating resin(MC-75) (S.V.=2.5 hr⁻¹).

단계에서 불충분하므로, 재농축할 필요가 있다. 농축 용리액을 Na₂S 및 NaOH에 의해서 재차 전처리하여, 수지 칼럼에 재공급하였다. 이 결과를 Table 2에 나타내었다. 한편, 2단계 흡착 후의 용리제로서는 다음 단계인 용매 추출에 사용되는 TOMAC의 특성을 고려하여 3.0 mol/l-

Table 2. Components of leach liquor feed to the column and eluate results (S.V.=2.5 hr⁻¹).

	[mg/l]			
	Ga	Fe	Zn	Cu
Leach liquor	38	43000	39000	440
1st feed to column (leach liquor+Na ₂ S and NaOH)	35	41000	33000	2.2
1st eluate (eluent : 1.5 mol/l-H ₂ SO ₄)	300	4900	5500	1.3
2nd feed to column (1st eluate+Na ₂ S and NaOH)	240	3900	4300	0
2nd eluate (eluent : 3.0 mol/l-HCl)	13000	1100	340	-

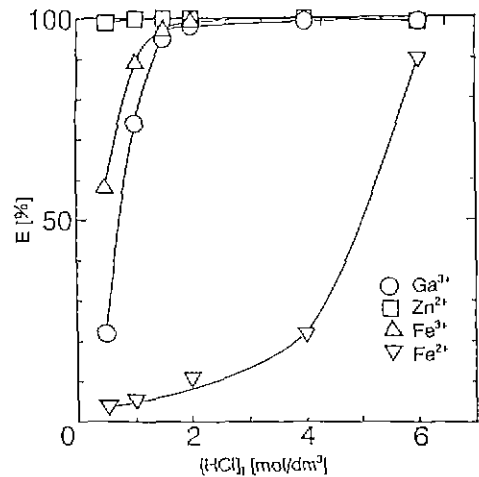


Fig. 4. Effect of hydrogen concentration on the extraction of metal ions with TOMAC ([TOMAC]_r=0.1 mol/dm³, [Mⁿ⁺]_r=1.0 g/dm³, at 25°C, for 3 hr).

HCl을 이용하였으며, 이때 용리액 중의 갈륨의 농도는 13 g/l을 얻었다. 재농축한 액 중의 갈륨의 함유량은 다음 단계인 용매추출에 의한 정제 단계의 공급액의 농도로서 충분하였다.

3.4. 용매추출법에 의한 갈륨의 정제

얻어진 갈륨의 농축액에는 아연 및 철을 불순물로서 함유하고 있기 때문에 용매추출법에 의하여 정제하였다. 0.1 mol/l-TOMAC을 추출용매로서 선택하였다. TOMAC에 의한 각 금속의 추출에 미치는 염산의 농도조성을 Fig. 4에 나타내었다. TOMAC에 의한 용매추출시 3 mol/l-HCl 수용액에서 갈륨, 철(III) 및 아연은 거의 완

Table 3. Components of solution obtained by solvent extraction with TOMAC(O/A: 1, Temp.: 25°C, Sharking time: 3 hr).

	[mg/l]		
	Ga	Fe	Zn
Eluate (eluent: 3.0 mol/l-HCl)	13000	1100	340
Raffinate in TOMAC extraction (0.1 mol/l-TOMAC in xylene)	96	1000	0.7
Stripping solution from TOMAC (stripping agent: 0.1 mol/l-HCl)	13000	110	17

전혀 추출되었다. 용리액 중의 철은 3가로서 존재하지만, 환원성이 강한 염산 수용액 중에서 Na₂S의 첨가에 의하여 용이하게 2가로 환원되므로 분리가 가능하다. TOMAC에 의하여 철(II)의 추출을 억제할 수 있다. 따라서 용리액을 직접 추출공정의 수용상으로 이용하는 것이 가능하다. 역추출제로서 0.1 mol/l-HCl을 이용하여 갈륨을 역추출하였다. 갈륨은 이와 같은 조작으로 거의 전량이 추출, 역추출되었다. 한편, 용리액 중의 불순물로 공존하는 아연도 TOMAC에 의하여 거의 전량이 추출되지만, 0.1 mol/l-HCl, 즉 갈륨을 역추출하는 조건에서의 아연의 역추출율은 5%로 역추출되지 않았다. 그러나, 갈륨을 역추출한 후, 유기상 중에 존재하고 있는 아연은 10⁻⁴ mol/l-HCl로서 2회 처리하면 아연은 전량이 제거되고, 추출제를 재생할 수 있었다. 이 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다. 즉, 용리액 중의 갈륨은 TOMAC에 의하여 99%가 추출되고, 추출된 갈륨의 98%가 0.1 mol/l-HCl의 역추출제에 의하여 순도 99%로서 정제되었다.

3.4. 갈륨의 회수 프로세스

제강 더스트의 2.25 mol/l-H₂SO₄ 침출액을 이용하여 갈륨을 분리 회수하는 프로세스를 Fig. 5에 나타내었다. 우선, 황산 침출용액에 Na₂S를 첨가하여 철(III)이온을 철(II)이온으로 환원하고, pH를 0.7로 조절하기 위하여 NaOH를 첨가하여 전처리 조작을 하였다. 그 후, 침출액을 아미노카르보산형의 킬레이트수지인 MC-75를 이용하여 흡착, 3.0 mol/l-H₂SO₄에 의하여 갈륨을 용리, 농축하였다. 1회의 킬럼에 액을 통과시키는 조작에서는 그 농축이 불충분하였기 때문에 1단계 용리액을 같은 방법으로 전처리한 후, 재농축을 실시하였다. 재농축의 용리제는 다음 단계의 용매추출 정제를 위하여 3.0 mol/l-

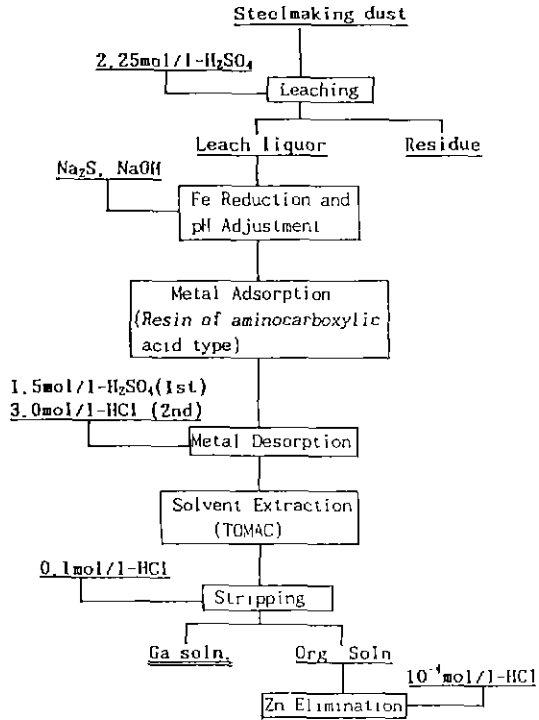


Fig. 5. Flow-chart of process for recovery of boron from steelmaking dust.

HCl을 이용하였다. 추출제로 TOMAC을 이용하여 갈륨을 추출, 정제하였다.

4. 결 론

제강더스트 중에 미량으로 함유되어 있는 갈륨을 다량의 철, 아연 등으로부터 분리, 회수하는 프로세스를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 더스트 200 g과 2.25 mol/l-H₂SO₄ 1,000 ml를 혼합하여 130°C, 3시간 동안 환류조건 하에서 침출하여 0.038 g/l의 갈륨을 함유하는 침출액을 얻었다.
- (2) 침출액은 철(III)이온을 철(II)이온으로 환원하기 위하여 Na₂S를 첨가하고, pH를 조절하기 위하여 NaOH를 첨가하여 전처리하였다. 갈륨의 농축을 위하여 아미노카르보산형 관능기를 가진 킬레이트이온수지교환법을 이용하였다. 용리액을 재농축하여 13 g/l의 갈륨의 용리액을 얻었다.
- (3) 갈륨의 분리, 정제는 TOMAC을 추출용매로 하여 용매추출법에 의하여 순수한 갈륨 수용액을 얻었다.

참고문헌

1. R.M. Canon, T. Gilliam and J.S. Wastson : EPRI Report CS-1992 (1982).
2. G. Harada and K. Tanigawa : Fusen, **29**, 32 (1982).
3. K. Okamoto : Resource Material '89 Report, No. F-9 (1989).
4. I. Tsuboi, E. Kunugita and I. Komasaawa : *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 15 (1991).
5. I. Komasaawa : *Kagaku Kogaku*, **57**, 658 (1993).
6. P. Ayers, A.W.L. Dudeney and F. Kahraman : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2097 (1981).
7. K. Sato : Energy and Environment Laboratory Report, No. 283051 (1984).