

유기추출제를 이용한 산화아연 폐기물로부터 아연의 선별 침출 및 산화아연 제조

주 창 식 · 천 재 기 · 이 석 희 · 하 흥 두 · 정 갑 섭 · 황 덕 기^{*}
부경대학교 화학공학과 · 동명전문대학 공업화학과
(1998년 1월 26일 접수)

Selective Leaching of Zinc from Zinc Oxide Waste and Preparation of Zinc Oxide

Chang-Sik Ju, Jae-Kee Cheon, Seok-Hee Lee, Hong-Doo Ha,
Kap-Seop Jeong[†], and Duk-Ki Hwang^{*}

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, 608-739, Pusan, Korea

[†]Dept. of Chemical Technology, Dongmyung Junior College, 608-740, Pusan, Korea

(Manuscript received 26 January 1998)

An experimental research was preformed for the development of an effective process for zinc oxide waste(zinc ash) reuse. Zinc was selectively leached from zinc ash by 30 vol.% D₂EHPA in kerosine solution, and the leaching velocity was quite fast. Zinc leached was stripped by sulfuric acid solutions, and the amount of zinc stripped was linearly increased with the amount of sulfuric acid used. Zinc oxide fine particles were obtained by dropwise adding of sodium hydroxide solution to the resultant aqueous zinc solution at 85°C.

Key words : zinc ash reuse, D₂EHPA, leaching, zinc oxide

1. 서 론

산업의 발달로 인하여 점차 증가일로에 있는 산업폐기물들은 수질오염이나 토양오염의 직접적인 원인이 되어 환경보전이라는 관점에서도 관심의 대상이 되고 있으나, 또 다른 관점에서는 이 산업폐기물들이 회수, 재활용 가능한 유가성분(有價成分)들을 다량 함유하고 있는 경우도 많기 때문에 경제성 있는 재활용 기술만 확보된다면 중요한 자원이 될 수 있다는 것이다. 특히 자원이 점차 고갈되어감에 따라 이를 보완하기 위한 산업폐기물의 재활용 연구가 활발해지고 있고, 예전에는 경제성이 없었던 산업폐기물 재활용 기술도 근래에 와서는 경제성을 갖게 되는 경우도 많아지고 있다. 이러한 현상은 산업활동이 활발해질수록, 그리고 산업기술이 발달할수록 더욱 뚜렷해질 것이다.

아연 폐기물은 현재 국내에서도 제련공정, 도금공정 등에서 여러 가지 형태(발생원에 따라 그 형태나 아연 함량이 매우 다르다)로 다량 배출되고 있다. 그러나, 산화되지 않은 아연을 다량 함유하고 있는 고품위 아연폐기물인 zinc dross의 경우에는 zinc dross 중의 산화되지 않은 아연 부분만을 녹이거나 증발시켜 여러 방면으로 재활용하고 있으나, 함유된 아연이 대부분 산화된 형태로 존재하는 zinc ash라 불리는 저품위 산화아연 폐

기물은 아연의 함량이 대략 50 ~ 70%임에도 불구하고 현재로서는 별 다른 활용방안을 찾지 못하고 많은 양이 매립 등에 이용되기도 하는 등 재활용 가능한 자원을 제대로 이용하지 못하고 있는 실정이다. 특히 우리 나라에서는 아연을 비롯한 비철금속의 국내 공급이 산업 수요를 충족시키지 못하여 많은 양을 수입해 오고 있는 실정이어서 zinc ash의 재활용 방안은 공업적 의미가 크다고 사료된다.

현재 적당한 활용 방안을 찾지 못하여 재활용하지 못하고 있는 zinc ash는 함유된 아연이 거의 산화된 상태로 존재하기 때문에 zinc dross와 같이 녹이거나 증발시키는 방법으로는 재사용이 불가능하다. 이러한 이유 때문에, 탄소를 사용하여 zinc ash 중의 산화된 아연을 전기로에서 환원시키고, 환원된 아연 증기를 응축시켜 아연을 회수하는 공정(주창식과 홍성수, 1992)을 연구한 바가 있으나, 고온의 환원온도와 장치상의 여러 문제 등으로 인하여 실용화되지는 못하고 있다. 따라서, 고온 환원반응을 이용하는 전식법보다 경제적으로 유리할 것으로 예견되는 습식법으로 zinc ash를 재활용할 수 있는 방안을 모색하고자 하였다.

습식법으로 아연폐기물을 재활용하는 공정은 기본적으로 아연의 습식제련 기술(이옹조, 1990; Grano et al,

Table 1. Metallic compositions of some zinc wastes [%]

component source	Zn	Fe	Pb	Al	Cu	Mn	Mg	insoluble
electric furnace dust	27.34	38.24	0.30	0.48	0.11	N.D.	0.39	7.23
zinc ash A	68.62	2.54	0.15	N.D.	N.D.	0.17	N.D.	11.51
zinc ash B	61.23	3.31	0.17	N.D.	N.D.	0.23	N.D.	17.06
zinc ash C	58.34	4.08	0.19	N.D.	N.D.	0.19	N.D.	19.24
low grade zinc oxide	79.18	0.49	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.78

* N.D. : not detected.

1990; Rao et al. 1992; Tozawa et al. 1992)을 부분적으로 원용할 수 있을 것으로 사료된다. 아연의 습식재련에서는 배소광을 황산에 녹여 얻어진 침출액을 정액과 정을 거쳐 정제한 후, 전해 처리하여 아연을 얻는다. 그러나, 무기산을 이용하는 이 공정은 침출액의 정제과정이 복잡하여 폐기물인 zinc ash의 재활용에 적용하기는 어려울 것으로 판단된다.

한편, 아연을 비롯한 여러 금속 이온들을 유기추출제를 이용하여 추출, 분리하는 공정에 관한 연구들이 최근에 많은 연구자들에 의해 행해져 왔고, 유용한 연구 결과들(정갑섭, 1993; Lo et al. 1983; Grislingas, 1976)이 보고되고 있다. Grislingas(1976)는 유기추출제로 많이 사용되고 있는 D₂EHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)와 Versatic 911을 Shellsol T에 용해시킨 용액을 사용하여, 황산 수용액 중의 3가 철, 구리, 아연, 니켈 이온을 추출하는 공정과, 이들 금속들의 수화물과 산화물을 직접 침출하는 공정에 관한 연구를 행하여 그 결과를 보고한 바가 있다. Grislingas의 연구 결과에 의하면, 산화철은 두 추출제에 모두 용해(침출)되지 않았으나, 산화아연의 경우에는 1시간 내에 95% 정도가 용해하는 것으로 나타났다. 이러한 Grislingas의 연구 결과를 주성분이 산화아연이고, 불순물의 대부분이 철인 zinc ash의 재활용 공정에 적용하면 좋은 결과가 나을 것으로 예견되어진다.

따라서, 본 연구에서는 유기추출제(D₂EHPA)를 이용하여 zinc ash 중의 산화아연 성분을 선별 침출시키고, 침출된 아연을 무기산 수용액을 사용하여 수용액 상으로 회수한 후, 회수액으로부터 직접 산화아연을 제조하는 재활용 공정을 개발하기 위한 실험적 조사를 행하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용할 산화아연 폐기물을 선택하기 위해서 현재 배출량이 비교적 많다고 알려진 몇 가지 산화아연을 주로 함유하는 금속 폐기물들의 조성을 측정하였다. 먼저 Rigaku제 XRF를 사용하여 폐기물들의 주요 성분 조성을 측정한 다음, 이를 참고로 하여 습식 분석을 행하였다. 습식 분석은 폐기물에 왕수를 첨가하여 산에 녹을 수 있는 성분들을 충분히 녹인 후, 잔사의 무게를 측정하고, 여액 중에 존재하는 각종 금속이온의 농도를 아연은 E.B.T.(Eriochrom Black T)를 지시약으로 하여 chelate 적정법(최재성, 1992)으로 측정하고, 나머지 금속 이온들은 AA(Unicam 939)를 사용하여 측정하였다.

였다.

선택된 산화아연 폐기물로부터의 아연 침출에는 산성 추출제인 D₂EHPA를 정제 kerosine에 녹인 용액을 사용하였고, kerosine 중의 D₂EHPA 농도는 30 vol%로 하였다. 침출속도는 침출온도에 크게 영향을 받으므로, 항온수 순환용 jacket이 달린 회분 침출기를 사용하였다. D₂EHPA 용액 200mL에 산화아연 폐기물 10g을 혼합하여 교반기를 사용하여 강하게 교반하면서 침출을 진행하였다. 침출이 진행되면 적당한 시간 간격으로 교반을 중지하고, 잔사를 미세 여과지(pore size : 0.2μm)를 사용하여 여과 제거한 후, 잔사의 무게를 측정하였다.

D₂EHPA 용액 중으로 침출되어 들어온 아연을 적당한 농도의 무기산 수용액을 사용하여 수용액 상으로 회수하였다. 수용액 상으로 회수된 아연의 농도는 EBT를 지시약으로 하여 chelate 적정법으로 측정하였다. 원료 중에 불순물로 존재하던 아연 이외의 금속 이온들이 D₂EHPA에 의해서 침출되고 산에 의해 회수되었는지를 조사하기 위해서, AA를 사용하여 회수액 중의 철, 납, 알루미늄, 구리, 망간, 마그네슘 등의 농도도 측정하였다.

산화아연 침출 속도에 관한 보다 신뢰성 있는 자료를 얻기 위해서, 산화아연 시약에 대해서도 상기와 동일한 방법으로 침출 실험을 행하였다.

아울러, D₂EHPA 용액의 내구성 조사도 행하였다. 동일한 D₂EHPA 용액에 대해서 침출과 회수공정을 반복 시행하여 시행횟수에 따른 D₂EHPA 용액의 침출율 변화를 조사하였다.

회수액 중의 아연을 산화아연의 형태로 회수하기 위한 실험도 행하였다. 회수액을 85°C로 가열한 후, 교반하면서 1N의 NaOH 용액을 적하하여 침전을 생성시켰다. 생성된 침전을 미세 여과지로 여과하여 세척 건조한 후, XRD, 전자현미경, 레이저 회절을 이용하는 입도분포측정기(SALD-2001) 등으로 그 구조와 물성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 원료의 선택

현재 국내에서 배출되고 있는 아연 성분을 다양 함유한 금속 폐기물은 여러 종류가 있다. 이들은 배출원에 따라 조성과 가격, 그리고 배출량이 각각 다르다. 따라서, 이러한 조건들을 충분히 고려하여 재활용에서 가장 경제성이 있는 원료를 선택하는 것이 본 연구의 성과를

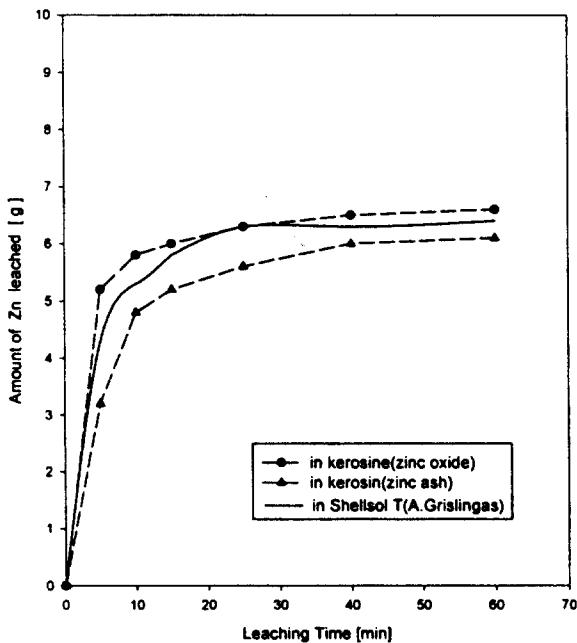


Fig. 1. The rate of leaching of zinc ash and zinc oxide particles by 30 vol % D₂EHPA solutions.
(10g ZnO or zinc ash + 200ml D₂EHPA solution)

좌우하는 중요한 관건 중의 하나로 판단된다.

아연 성분 함량이 가장 많은 것은 Zn anode라 불리는 것으로 불순물이 거의 없고 아연이 산화되지 않은 상태로 존재하기 때문에 매우 유용하게 사용되나, 가격이 순수 아연괴와 큰 차이를 보이지 않고 있다. 아연괴를 한 번 용해시켜 사용한 후 배출되는 zinc dross라고 불리는 것도 불순물이 적고 대부분의 아연이 산화되지 않은 상태로 존재하므로 이들도 여러 방법으로 사용되고 있다.

그러나, zinc dross에서 산화되지 않은 가용(可溶) 성분을 분리하고 잔류분을 ball mill에 넣어 충격을 주면서 불어낸 zinc ash는 불순물의 양이 다소 많고 대부분의 아연이 산화된 상태로 존재하므로 이용에 어려움이 있다. 그러나, 이들은 가격이 매우 저렴하고, 발생량이 비교적 많아 재활용에 유리한 경제적 조건을 갖추고 있다.

또 다른 아연 원(原)은 제강공장에서 나오는 전기로 제강 분진이다. 이는 공정에 따라 아연의 함량이 크게 변하고 불순물(특히, 철 성분)도 많지만, 특정 폐기물로 분류되어 있어 처리비용을 받을 수 있다는 잇점이 있다.

본 연구에서는 현재 활용 방법이 별로 없는 것으로 알려진 zinc ash 몇 가지와 전기로 제강 분진의 시료를 구하여 그 성분을 분석하고, 이를 바탕으로 발생량과 가격 등을 고려하여 재활용 가능성이 높은 원료를 선택하기로 하였다.

XRF와 습식 분석법을 사용하여 분석한 몇 가지 아연

폐기물들의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 성분 분석 결과를 비교 검토하면, 전기로 제강 분진은 가격 면에서는 매우 유리한 점은 있으나, 철의 함량이 아연의 함량보다 오히려 높을 뿐 아니라 그 이외의 불순물도 다른 시료에 비해 상대적으로 많아 정제 비용 등을 고려한다면 재활용 면에서 zinc ash들에 비하여 불리하다고 판단된다.

3 가지 발생원에서 구한 zinc ash들(zinc ash 시료 A,B,C)은 성분 면에서 모두 전기로 제강 분진보다 우수하였다. 모 회사의 저급 산화아연 제품은 성분 면에서는 zinc ash보다 훨씬 유리하지만, 가격 면에서는 zinc ash와 경쟁이 되지 않을 것으로 판단되었다. 3 가지 zinc ash 시료 중에서는 시료 A가 다른 시료들에 비하여 아연 함량이 상대적으로 높을 뿐 아니라 철의 함량이 낮고, 이들은 가격 면에서 서로 비슷하기 때문에 zinc ash A가 재활용에 가장 유리하다고 판단하여 이를 본 연구의 원료로 선택하였다.

3.2 침출 실험

zinc ash 시료 A(이하 zinc ash)를 원료로 선택하고, 정제 kerosine에 녹인 30 vol % D₂EHPA 용액을 사용하여 산화아연 침출실험을 행하였다.

침출조건은 Grislingas(1976)가 여러 금속 산화물과 수화물들을 대상으로 행한 실험 조건과 동일하게 하였으나, 용매는 Shellsol T 대신에 국내에서 구하기가 용이한 정제 kerosine을 사용하였다.

산화아연의 침출속도를 조사하기 위해서, 산화아연 시약에 대한 침출실험을 행하고 그 결과를 zinc ash의 침출 결과와 함께 Grislingas의 결과와 비교하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1을 보면, 산화아연의 침출 결과는 Shellsol T를 사용한 Grislingas의 산화아연 침출 결과와 크게 차이가 없었다. 다만, 본 실험에서의 침출률이 다소 높은 경향을 보이는 것은 본 실험의 경우 침출온도(25°C)가 Grislingas의 경우(20°C)보다 조금 높기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 해석은 Grislingas의 실험 결과, 이 침출공정에서는 침출률이 온도에 따라 다소 증가하나, 그 영향이 그다지 크지는 않다는 것으로 가능할 수 있었다. 따라서, 본 침출공정에서는 용매로 Shellsol T 대신 kerosine을 사용하여도 침출속도와 침출평형에는 거의 영향이 없다는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서 얻은 산화아연 평형 침출률은 D₂EHPA 용액 200mL 당 6.6g이었고, 침출속도는 비교적 빨라 침출 개시 후 20분이 경과하면 평형 침출량의 90% 이상이 침출되는 것으로 나타났다.

동일한 침출조건 하에서 zinc ash에 대한 침출실험을 행하여 얻은 결과를 보면, zinc ash의 경우, 산화아연보다 침출 속도가 다소 낮고, 평형 침출량도 조금 낮게 나타났다.

이러한 결과는 zinc ash에서는 아연의 함량이 산화아연에 비해서 상대적으로 낮고(산화아연을 기준으로 76.21%), 불용분과 철 등 불순물이 공존할 뿐 아니라, 이들 아연 성분 중 일부는 zinc ferrite의 형태로 존재하여 침

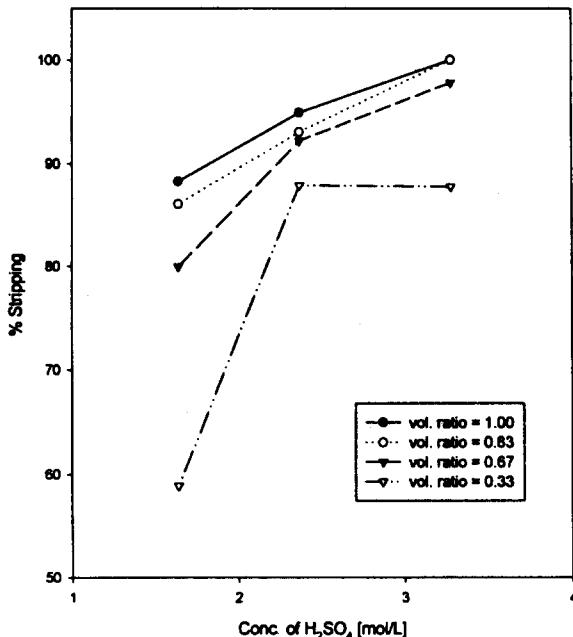


Fig. 2. The effect of concentration of sulfuric acid in stripping solutions on the stripping of zinc from D₂EHPA in kerosine solution.

출되기 어려운 상태이기 때문인 것으로 추정된다. 그럼에도 불구하고 zinc ash 중의 산화아연은 1시간 이내에 침출 평형에 도달하고, 평형 침출률은 D₂EHPA 용액 200mL 당 6.1g이 되는 것을 알 수 있었다.

본 실험 조건(10g 산화아연 혹은 zinc ash + 200mL D₂EHPA 용액)에서는 침출 평형에 도달하여도 산화아연이 전량 용해되지 않는다. 이 산화아연의 침출 과정을 자세히 살펴보면, 산화아연 입자가 D₂EHPA에 의해 용해되기 시작하면 그 입자 크기가 점차 작아져서, 침출 평형에 도달한 후에도 침출액 중에 매우 미세한 입자 상태로 분산 잔류하게 된다. 침출 속도를 측정하기 위해서는 이 미세한 상태로 분산되어 존재하는 입자를 미세 여과지를 사용하여 완전히 여과하여야만 하였다. 그러나, D₂EHPA 용액에 의해 침출되면서 그 크기가 작아지는 입자는 산화아연으로 추정되기 때문에 이 미세한 입자들을 산화아연 입자라 가정하고, zinc ash를 사용하는 실제 침출 공정에서는 이 미세 입자들을 완전히 여과하지 않고 일반 여과지를 사용하여 불용분만을 제거한 후, 침출액을 무기산으로 회수하였다. 이렇게 하여 얻은 회수액 중의 불순물 조성이 미세입자를 완전히 제거하여 얻은 회수액의 불순물 농도와 차이가 없다는 것을 확인하였다(3.3절 무기산에 의한 아연의 회수 참조). 따라서, 실제 침출 공정에서는 침출액 중에 잔류하는 미세 산화아연 입자도 침출률 산정에 있어서는 용해 침출된 것으로 간주할 수 있었다. 침출시간을 1시간으로 하였을 경우, 이러한 방법으로 침출, 회수되는 산화아연의 양은 6.92g으로, 이 값은 zinc ash 10g 중에 존재하는 산화아연의 81.0%에 해당하는 것으로 침출이 매우 효

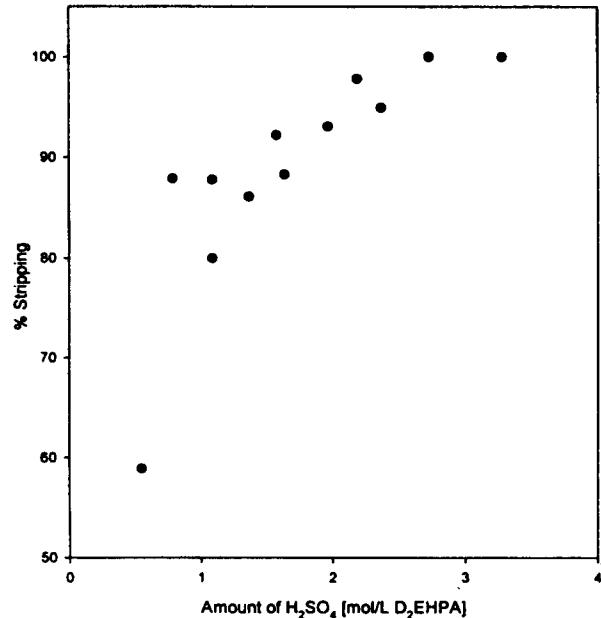


Fig. 3. The effect of the amount of sulfuric acids in stripping solutions on the stripping of zinc from D₂EHPA in kerosine solutions.

과적으로 일어남을 알 수 있었다.

3.3 무기산에 의한 아연의 회수(stripping)

Zinc ash로부터 D₂EHPA 용액으로 침출된 아연을 황산 수용액을 사용하여 회수하였다. 황산 수용액의 초기 농도와 D₂EHPA 용액에 대한 황산 수용액의 부피비를 달리하면서 회수 실험을 행하여 이를 변수가 회수율에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 속도 실험으로부터 회수 반응은 조건에 따라 다소 다르기는 하지만, 20분 이내에 완료되는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 구한 황산의 초기 농도와 부피비가 아연의 회수율에 미치는 영향을 Fig. 2와 같이 나타내었다. Fig. 2를 보면, 황산 수용액의 초기 농도가 증가할수록, 그리고 부피비가 증가할수록 아연의 평형 회수율은 증가하여 황산의 농도가 3.28 mol/L이고 부피 비가 0.83 이상이 되면 회수가 100% 이루어짐을 알 수 있었다.

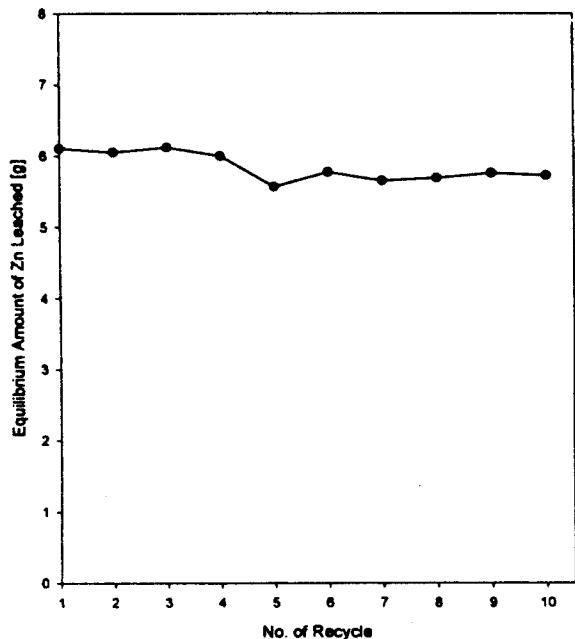
Fig. 2의 결과에서 회수에 사용된 황산의 총량이 증가함에 따라 아연의 평형 회수율이 증가하는 경향을 나타내고 있으므로, 회수에 사용된 황산의 총량과 평형 회수율과의 관계를 구하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 보면 아연의 평형 회수율은 회수에 사용된 황산의 총량이 1 (mol/L D₂EHPA 용액) 이상일 경우, 황산의 총량이 증가함에 따라 회수율이 100%가 될 때 까지 대체로 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 회수액으로 질산과 염산 수용액을 사용한 경우에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

침출공정에서 유기상 중에 존재하게 되는 미세 입자들을 미세 여과지를 사용하여 완전 여과 제거한 추출액과, 미세 입자들을 용해 과정에 있는 산화아연 입자로

Table 2. The metallic composition of stripping solutions

components	Zn	Fe	Pb	Mn
with particles	27.8 g/L	10 mg/L	5 mg/L	4.8 mg/L
without particles	20.6 g/L	9.5 mg/L	4.7 mg/L	5.1 mg/L

Fig. 4. The effect of the number of recycle on the leaching of zinc oxide from zinc ash by D₂EHPA in kerosine solutions.(10g zinc ash + 200ml D₂EHPA solution)

보고 제거하지 않은 추출액을 각각 황산 수용액으로 회수한 회수액 중의 아연을 비롯한 각종 금속 이온의 농도를 측정하였다. 아연의 농도는 EBT를 지시약으로 하여 chelate법으로 분석하고, 불순물인 철, 납, 망간 등의 농도는 AA를 사용하여 측정하였다. 측정한 결과, 두 가지 방법으로 얻은 회수액에서 불순물인 철과 납, 망간의 농도는 거의 비슷한 값을 나타내었고, 아연의 농도는 미세입자를 제거한 경우는 20.6 g/L, 포함한 경우는 27.8 g/L였다 (Table 2). 따라서, 침출 공정 과정에서 생기는 미세입자는 순수한 아연 입자이고, 이를 포함시켜 회수할 경우 보다 많은 아연을 회수할 수 있다는 것이 알려졌다.

이러한 결과에서, 재생 대상 금속인 아연은 zinc ash에 포함된 전체 아연의 81%(침출과정에서 생성되는 미세입자를 포함한 경우)와 60%(포함하지 않은 경우)가 회수된 반면, 불순물인 철과 납, 망간의 회수율은 각각 0.78%, 6.67%, 28%로 나타나, 본 연구에서 사용된 D₂EHPA 용액이 zinc ash에 포함된 아연을 선택적으로 잘 분리한다는 것을 알 수 있었다.

3.4 추출제의 내구성

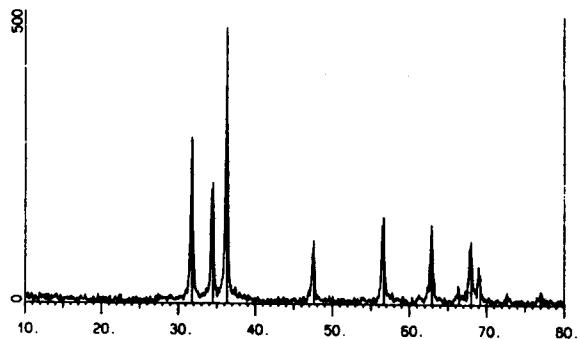


Fig. 5. The representative XRD pattern for the zinc oxide particles precipitated.

Zinc ash에 포함된 아연을 D₂EHPA 용액으로 회수하는 공정은 침출과 강산을 사용하는 회수 공정을 거치므로, 침출공정에서 발생하는 물에 의한 오염이나 회수 과정에서 강산에 의한 D₂EHPA 용액의 손상이 쉽게 예상된다. 이러한 오염이나 손상에 의한 D₂EHPA 용액의 침출 능력 저하 정도를 조사하기 위해서, 침출과 회수 공정을 거쳐 재생된 D₂EHPA 용액의 반복 사용에 따른 침출 능력 변화를 실험적으로 조사하였다. D₂EHPA 용액의 반복 사용 실험에서 얻어진 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 반복 사용 횟수가 10회가 되어도 침출능력이 크게 감소하지는 않고 있다. 이러한 결과는 일반적으로 예견되는 오염이나 손상이 본 공정에서 심각하지 않다는 것을 나타내는 것으로, 본 공정의 경제성을 확보하는데 크게 도움이 된다고 사료된다.

3.5 산화아연 제조 실험

D₂EHPA 용액에 의한 침출공정과 황산에 의한 회수 공정을 거쳐 얻어진 아연 수용액으로부터 아연을 산화 아연의 형태로 회수하기 위한 실험을 행하였다.

습식으로 산화아연을 제조하는 재래의 방법은 아연 수용액에 알카리를 첨가하여 수산화아연의 입자를 얻고, 이를 여과 전조시킨 다음, 소성하여 산화아연을 얻는 것이었다. 이러한 재래의 방법은 공정이 두 단계로 되어 있고, 얻어지는 산화아연의 입자 형태나 입도분포가 급격한 입자 생성과 소성 등으로 인하여 재현성이 없어서 고부가가치의 산화아연 제조에는 적당하지 못한 것으로 알려져 있다.

원하는 입도분포와 크기, 형상 등을 가진 산화아연 입자를 제조하는 방법으로는 HMTA (hexamethylene tetramine)을 침전제로 사용하는 균일용액침전법(주 창식 외; 1995, 1997)이 많이 사용되고 있다. 이 방법은 HMTA가 고온 (75°C 이상의 온도)에서 분해되면서 서서히 생성 공급되는 OH⁻ 이온이 아연 이온과 결합하여 수

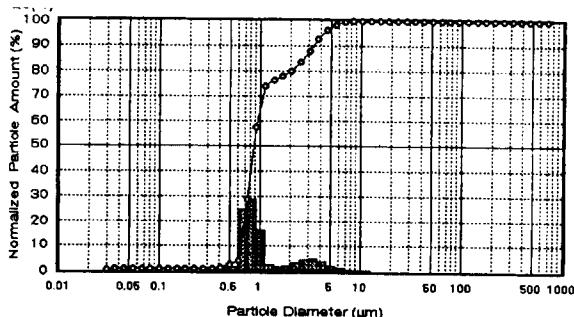


Fig. 6. The representative particle size distribution curve for the zinc oxide particles obtained.

산화아연이 생성되고, 생성 초기 단계에 있는 수산화아연이 고온의 반응온도로 인하여 산화아연으로 분해하는 과정을 거치는 것으로 알려져 있다. 이 방법은 침전 생성 조건을 변화시킴으로서 입도분포 등을 중요한 물리적 성질을 조절할 수 있다는 잇점은 있으나, 고가의 HMTA를 사용해야 하고 아연의 초기 농도와 전화율을 낮게 유지해야 하는 등의 문제점이 지적되고 있다.

이러한 점에 착안하여 본 연구에서는 HMTA 대신 값싼 알카리를 사용하여 OH⁻ 이온을 서서히 공급하고, 침전 반응 온도를 높게 유지시켜 줌으로서 균일용액 침전법에서 요구하는 기본 조건들을 충족시키는 방법으로, 간단한 공정으로 값싸게 원하는 형태의 산화아연을 제조하는 공정을 시도하였다.

아연 이온을 함유한 회수액을 85°C로 가열한 후, 1N의 NaOH 수용액을 한 방울씩 충분히 서서히 가하면서 침전을 생성시켰다. 용액의 최종 pH가 10이 될 때까지 침전을 생성시키고, 얻어진 침전을 0.2μm 미세 여과자로 여과하고, 세척한 후, 상온에서 건조시킨다. 이렇게 얻어진 침전을 XRD로 확인한 결과 산화아연으로 판명되었다(Fig. 5).

따라서, NaOH를 사용하여서도 수용액 중에서 산화아연을 직접 제조할 수 있다는 것이 확인되었다. 본 실험에서 얻어진 입자들을 laser 회절 방식의 입도분포측정기(SALD 2001)로 입도분포를 측정하고, 전자현미경으로 형상을 관찰하였다. 얻어진 입자는 입도분포가 비교적 양호하였고(Fig. 6), 형상은 구형에 가까웠다(Fig. 7).

앞으로 이 산화아연 제조 공정의 여러 조작변수들이 생성되는 산화아연 입자의 입도분포와 형상에 미치는 영향을 체계적으로 연구할 필요가 있다고 사료된다.

4. 결 론

저품위 산화아연 폐기물을 재활용하기 위한 습식공정을 개발하기 위해서 행해진 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같이 요약할 수 있었다.

1) zinc ash 중의 산화아연은 kerosine을 용매로 사용한 30 vol % D₂EHPA 용액에 의해서 선택적으로 침출되었으며, 침출속도도 비교적 빨라 50분 이내에 평형에 도달하였다.

2) 침출공정에서 생성되는 미세입자는 용해 과정에 있는 산화아연 입자들로, 이를 제거하지 않고 회수공정

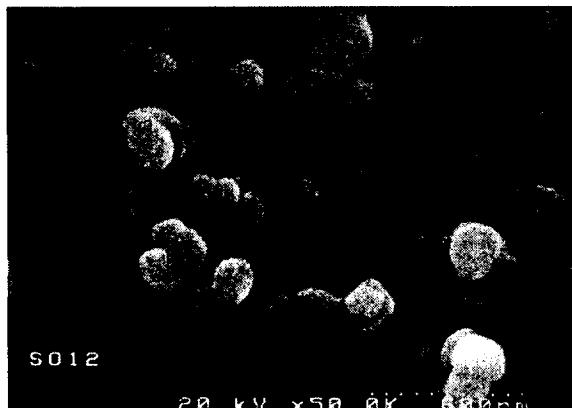


Fig. 7. The representative SEM photo for the zinc oxide particles obtained.

을 진행시켜도 회수액 중의 불순물 농도는 증가하지 않았다. 이 경우 아연의 회수율은 약 20% 증가하였다.

3) 침출액 중의 아연을 황산으로 회수하는 공정에서는 사용된 황산의 총량이 증가함에 따라 아연의 회수율이 직선적으로 증가하였다.

4) 회수액을 85°C로 가열하여 NaOH 용액을 서서히 가하면 수용액으로부터 산화아연을 직접 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 이옹조, 1990, 습식제련공학, 문운당, 서울, p118.
- 정감섭, 1993, 퀄레이트형 침출제에 의한 Cu의 침출 속도에 관한 연구, 부산대학교 박사학위논문 p. 64 - 67.
- 주창식, 홍성수, 1992, Zinc dross의 환원반응에 의한 아연회수 공정의 개발, 산업기술연구소 논문집, 7, p. 245 - 261.
- 주창식, 이희근, 정용옥, 천재기, 황덕기, 1995, 균일침전법에 의한 산화아연 미세입자의 생성, 화학공학, 33(4), p. 437 - 444.
- 주창식, 이민규, 홍성수, 1997, 균일용액침전법에 의한 산화아연 제조공정에서 침전조건이 입자형상 및 입도분포에 미치는 영향, 화학공학, 35(5), p. 65 - 660.
- 최재성, 1992, 분석화학, 동화기술, 서울, p. 554 - 557.
- Grislingas A., 1976, Organiske kationveksleres reaksjonsforhold til metalloksyder og hydroksyder ved vaeske-vaeske ekstraksjon, Dr. Ing. Thesis, The Norwegian Institute of Technology, University of Trondheim, p. 98 - 113.
- Grano S., Ralston J. and Smart R.St.C., 1990, Influence of electrochemical environment in the flotation behavior of Mt. Isa copper and lead-zinc ore, Inter. J. of Mineral Processing, 30, p. 69 - 97.
- Lo T.C., Baird M.H. and Hanson C., 1983, Hand-

유기추출제를 이용한 산화아연 폐기물로부터 아연의 선별 침출 및 산화아연 제조

book of Solvent Extraction, John Willy & Sons, New York, p. 629 - 840.

Rao K.S., Sahoo P.K. and Jena P.K., 1992, Extractions of zinc from ammoniacal solutions by Hostarex DK-16, Hydrometallurgy, 31, p. 91 - 100.

Tozawa K., Nishimura T., Akahori M. and Malaga M.A., 1992, Comparision between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides, Hydrometallurgy, 30, p. 445 - 461.