

산침출에 의한 아연제련잔사로부터 갈륨 및 인듐의 회수

이화영 · 김성규 · 오종기

한국과학기술연구원
금속재료공정 연구실

Recovery of Gallium and Indium from Zinc Residues by Acid Leaching

Hwa Young Lee, Sung Gyu Kim and Jong Kee Oh

Korea Institute of Science and Technology
Metallic Materials Processing Lab.

요 약

아연제련잔사로부터 갈륨과 인듐을 동시에 회수하기 위한 연속공정도를 확립하고자 하였다. 갈륨만을 회수하는 알칼리처리법과는 달리 황산침출에 의한 경우 갈륨과 인듐의 동시회수가 가능하며, 2단계 중화를 통하여 용액중의 다량의 철분을 분리제거할 수 있었다. 1차처리하여 얻은 갈륨과 인듐의 침전물은 알칼리 및 산처리에 의해 갈륨과 인듐을 각각 분리회수할 수 있었으며, 약산성 용액에서 저농도의 인듐을 회수하고자 할 경우 아연금속분말에 의한 cementation법을 사용하는 것이 효과적이었다.

ABSTRACT

The flowsheet for the recovery of gallium and indium from zinc residues has been established based on the sulfuric acid treatment. In comparison with the alkali treatment, the method proposed in this work allowed the recovery of indium together with gallium. The majority of iron contained in leach liquor could be removed through the two-stage neutralization under oxidative or reductive atmosphere. Crude gallium and indium could be obtained through the alkali and/or acid leaching of the products generated from the above treatment. In addition, cementation of indium with zinc powders could also be used for the concentration of it from weak acid solutions.

1. 서 론

갈륨과 인듐은 희유원소로서 용점이 낮고 비등점이 높은 특징을 가지고 있으며 천연적으로는 단독광물의 산출이 전혀없고 주기율표의 이웃원소인 Ge, Zn 및 Al 등의 광물에 부수적으로 수반되어 산출된다. 갈륨은 Al 원료인 보오크사이트를 비롯하여 섬아연석, 화성암 등에 10 ppm 수준으로 함유되어 있어 이들 원료로부터 직접 갈륨을 회수할 수는 없으며, Al 및 Zn의 제련시 발생하는 부산물로부터 회수되는 것이 일반적이다¹⁻⁴⁾. 또한 인듐 유독도 아연, 연, 동 등의 황화광물에 수반된 형태이거나 때로는 cassiterite(SnO₂)에 수반되기도 한다. 이들 광종에 최대 10,000 ppm 정도까지 수반되는 경우도 있으나 대개의 경우 수백 ppm이 일반적이다.

갈륨의 회수방법으로는 초기에 Bayer liquor로부터 Al침전후 탄산법으로 갈륨을 침전시키는 Beja법⁵⁾, 증발 농축방법을 도입한 de la Breteque법⁶⁾, 그리고 Breteque법의 전해공정을 개선한 독일의 VAW법 등이 실용화되었으나 최근에 이르러서는 산성 및 알칼리성 용액 중에서 용매추출법에 의한 회수에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

한편, 인듐의 회수에 있어서는 제련잔사를 산침출하여 아연분말에 의한 cementation으로 인듐 조금속을 회수한 다음 이를 다시 산침출하여 Cu, Ag 및 Pb 등의 불순물을 제거하거나 혹은 갈륨의 경우와 마찬가지로 용매추출법을 사용하여 정제하기도 한다.

본 실험에서는 국내의 갈륨 및 인듐의 가능원료중 아연제련잔사로부터 갈륨과 인듐을 회수하기 위한 공

Table 1. Chemical Composition of Zinc Residues Used in the Experiments. (unit : wt%)

Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Ni	Si	As
13.7	36.5	2.05	1.44	0.064	0.001	0.79	0.23
Ga	In	Sn	Ca	Mg	Mn	Al	
0.0012	0.005	0.093	0.21	0.21	0.27	0.37	

정을 확립하고자 하였으며, 이의 하나로써 갈륨회수를 주목적으로 한 알칼리침출법은 이미 발표한 바 있다⁷⁾. 그러나 아연잔사에는 갈륨외에 인디움이 약 5~10배 가량 더 함유되어 있어 경제성을 제고시키기 위해서는 이들 금속의 동시회수를 위한 산침출법의 필요성이 대두되고 있다.

2. 실험방법

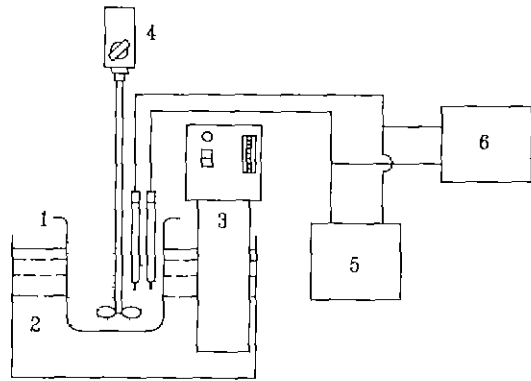
2.1 시료

갈륨과 인디움의 회수대상 원료로서 국내 고려아연(주)의 탈철공정중에 발생한 아연재련잔사를 사용하였으며, 이의 화학성분을 조사한 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 갈륨이 12 ppm, 그리고 인디움이 50 ppm으로 함량이 다소 낮았다. 또한 주성분으로서 Fe와 Zn이 각각 36.5% 및 13.7% 함유되어 있으며 그의 Pb와 Cu 등이 1~2% 가량의 함량을 보이고 있다.

2.2 실험방법

아연잔사의 침출실험은 Fig. 1과 같은 항온조에서 실시하였다. 아연잔사는 105°C 에서 충분히 건조시킨 후 rod mill로 건식분쇄하여 시료전체를 균일하게 혼합하였으며, 200 ml의 용기에 아연잔사와 침출액을 소정농도의 slurry 상태로 만들어 넣고 침출실험을 실시하였다. 이때 용기 내의 slurry는 직경6 cm의 유리교반기를 사용하여 일정하게 교반시키면서 적당한 시간간격으로 시료를 채취하여 용액중의 금속농도를 측정하였다. 분석기기로는 ICP Spectrometer(Model : Plasmascan 710)와 A.A. Spectrometry(Model : IL Video 11)을 각각 이용하였으며 표준용액은 4N(99.99%)의 갈륨과 인디움 금속분말을 염산에 용해시켜 사용하였다. 아연잔사의 산침출은 황산침출과 SO₂가스를 이용한 환원침출의 두가지 방법으로 실시하였다.

한편, 침출액의 중화침전 실험을 위하여 초기금속농도로써 갈륨 20 ppm, 인디움 100 ppm, 그리고 Fe 30 g/l인 pH 1.5의 황산용액에 hydroxylamine hydrogen ch-



- 1. Reactor
- 2. Water Bath
- 3. Thermostat
- 4. Impeller
- 5. Potentiometer
- 6. pH Meter

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus for Treatment of Zinc Residues.

loride 2 g/l를 가하여 Fe를 2가로 환원시킨 후 NaOH로 pH를 조절하여 각 원소의 침전특성을 조사하였다.

또한 침출액으로부터 갈륨과 인디움을 cementation에 의해 회수농축이 가능한가를 조사하기 위해서 갈륨 20 ppm, 인디움 100 ppm인 pH 1.55의 황산용액 1l에 비표면적 0.843 m²/g의 아연분말을 10 g/l첨가하여 교반속도가 73 rpm인 때와 교반하지 않았을 때를 비교·조사하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 2은 황산농도 5 wt%의 용액에 고체농도를 33.3 g/100 ml로 하여 아연잔사를 침출하였을 때 반응시간에 따른 각 원소의 침출율 변화를 도시한 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Zn, Fe, Ga 및 In의 네가지 원소 모두에 있어서 반응시간 40분 정도면 거의 일정한 침출율에 도달하는 것을 알 수 있었다. 각 원소의 침출율을 살펴보면, 300분 침출시 Zn의 경우가 80%로 가장 높았으며 Ga 38%, In 16% 및 Fe 14%의 순서로 나타났다. 여기에서 Zn의 침출율이 가장 높게 나타나는 이유는 아연잔사에 함유되어 있는 수용성 아연화합물(대부분 ZnSO₄)에 의한 것으로써, 따라서 실제 황산에 의해 침출된 아연의 양은 이보다 상당히 낮을 것으로 생각된다. 한편 침출액의 pH변화를 살펴보면 반응이 진행되면서 점차 증가하여 반응종료시에는 2.0부근까지 도달하였다.

Fig. 3은 용액의 황산농도를 25 wt%로 증가시켜 아연

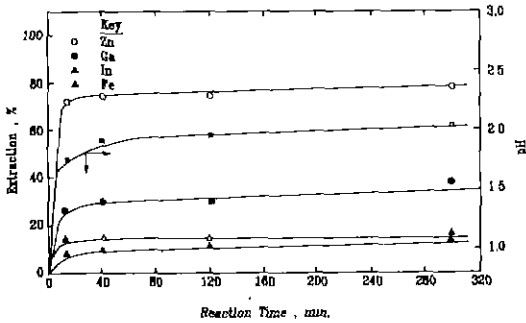


Fig. 2. Variation of extraction of each element and pH with reaction time. (5 wt% H₂SO₄, Solid Density 33.3 gr/100 ml, 25°C)

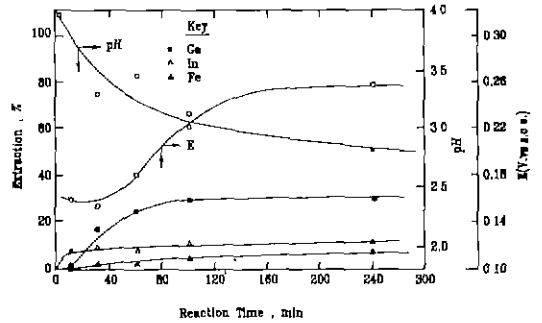


Fig. 4. Variation of extraction of each element, pH and potential with Reaction Time for reductive leach of zinc residues with SO₂ gas. (Solid Density 33.3 gr/100 ml, 25°C)

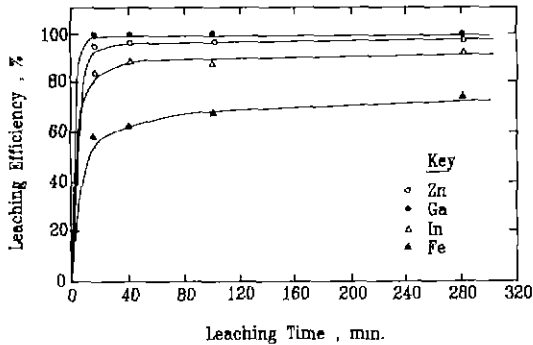


Fig. 3. Variation of extraction of each element with reaction time. (25 wt% H₂SO₄, Solid Density 33.3 gr/100 ml, 25°C)

잔사를 침출한 결과를 보여주고 있다. 이 경우에도 앞에서와 마찬가지로 약 40분 침출시 Zn, Fe, Ga 및 In의 침출율은 거의 일정한 값에 도달하였으며 Fe를 제외하고는 모두 90% 이상의 침출율을 보이고 있다.

Fig. 4는 산침출의 특성을 살리면서 황산침출과는 달리 선택침출의 가능성을 증대시킬 목적으로 아황산가스에 의해 환원침출시켰을 때의 결과를 나타낸 것으로서, 이 그림에서 보는 바와 같이 Ga, In 및 Fe의 침출율이 있어서 대체적으로 5 wt% 황산침출의 경우와 유사하였다.

Fig. 5⁸⁾에서 보면 수용액의 pH 및 전위가 빗금친 부분 A에 해당될 경우 Fe를 제외한 Ga 및 In의 선택침출이 가능하며, 반대로 B부분에 들어갈 경우에는 Ga와 In을 제외한 Fe만의 침출이 가능하다. 물론 이때 각 화합물들의 경계선은 수용액중의 농도에 따라 변하기 때문에 정확한 예측은 곤란하나, 본 실험의 결과로서는 일단 Eh-

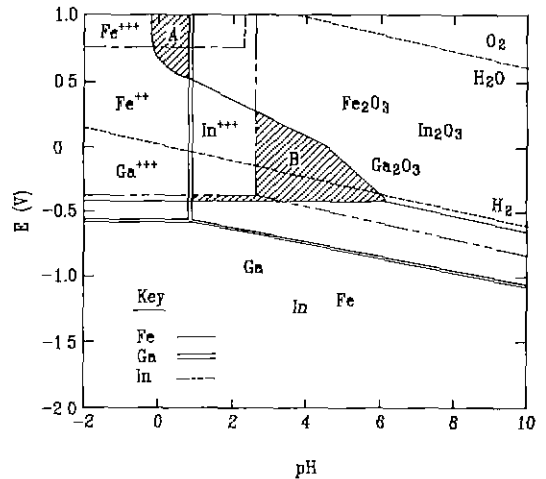


Fig. 5. Eh-pH equilibrium diagram of Ga, In and Fe in aqueous solutions.

pH diagram상의 특성을 이용한 선택침출은 기대하기 어려운 것으로 나타났다.

한편, 황산 이외의 염산이나 질산 등을 사용하여 산 침출을 행할 수도 있겠으나 이들 모두가 아연잔사와 반응하게 되면 황산의 경우와 마찬가지로 다량의 철분과 아연을 용출시킬 것으로 판단되며 처리비용면이나 후처리공정을 감안하여 볼 때 황산침출이 가장 유리한 것으로 사료된다.

Fig. 6은 초기 금속농도 Ga 20 ppm, In 100 ppm 및 Fe 30 g/l의 황산수용액에 hydroxylamine hydrogen chloride 2g/l를 가하여 Fe를 2가로 환원시킨 후 NaOH로 중화한 경우에 있어서 각 원소의 침전특성을 조사한 결과로서, 이 그림에서 보면 갈륨과 인디움은 pH 2.5

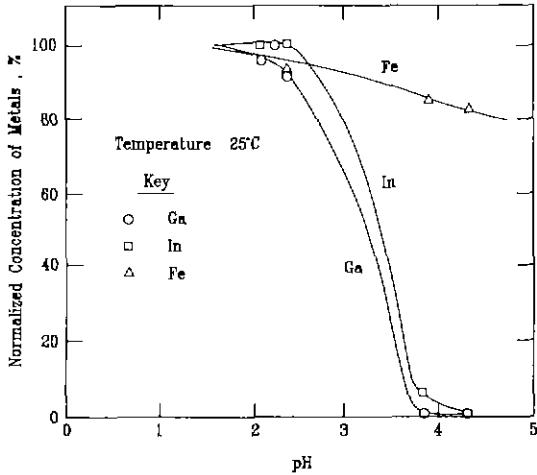


Fig. 6. Precipitation behavior of Ga, In and Fe as a function of pH in the aqueous solution by reducing with hydroxylamine hydrogen chloride.

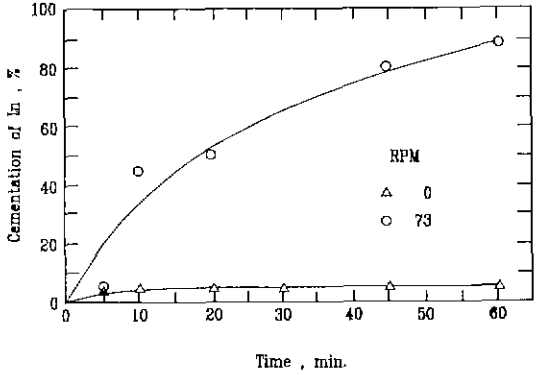
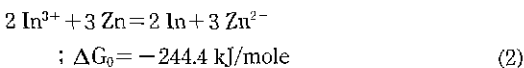
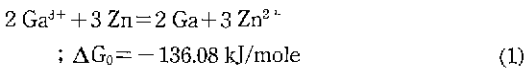


Fig. 7. Cementation of In with zinc powder as a function of stirring time.(initial pH : 1.55, initial concn. of indium : 100 ppm, gallium : 50 ppm, initial dosage of zinc powder : 10 g/l at room temperature).

이후부터 침전물로 전환되기 때문에 용액중의 이온농도가 급격하게 감소하여 pH4 이상에서는 용액중의 잔존이온이 거의 없으나, Fe는 pH가 2에서 5까지 증가하여도 침전율이 저조하여 용액중의 초기농도 30 g/l의 Fe 농도가 24 g/l로 낮아지는데 그치고 있다. 이와같이 용액중의 갈륨과 인듐을 철분으로부터 선별적으로 회수하고자 하면 Fe를 미리 2가로 환원시킨 후 pH4~5사이에서 중화침전시키는 것이 효과적인 것으로 나타났다.

Fig. 7은 아연분말에 의한 갈륨과 인듐의 cementation효과를 보여주는 것으로서, 갈륨의 경우는 cementation이 전혀 이루어지지 않고 있으나 인듐은 교반속도가 73 rpm 일때 반응시간 60분 후 수용액중의 약 90%가 cementation에 의해 침전되었다. 갈륨과 인듐은 이온상태로부터 금속으로 환원되기 위해서는 각각의 표준환원전위인 -0.763 V 및 -0.342 V 이하로 낮아야만 한다. 이때의 환원제로 아연금속분말을 사용할 경우 cementation 반응은 각각



와 같이 나타낼 수 있으며, 이론적으로 갈륨보다 인듐이 아연에 의한 cementation 반응이 더 자발적으로 일어날 수 있음을 알 수 있다. 한편, Fig. 7에서 보는 바와 같이 아연분말을 첨가한 상태에서 교반을 해주지 않으면

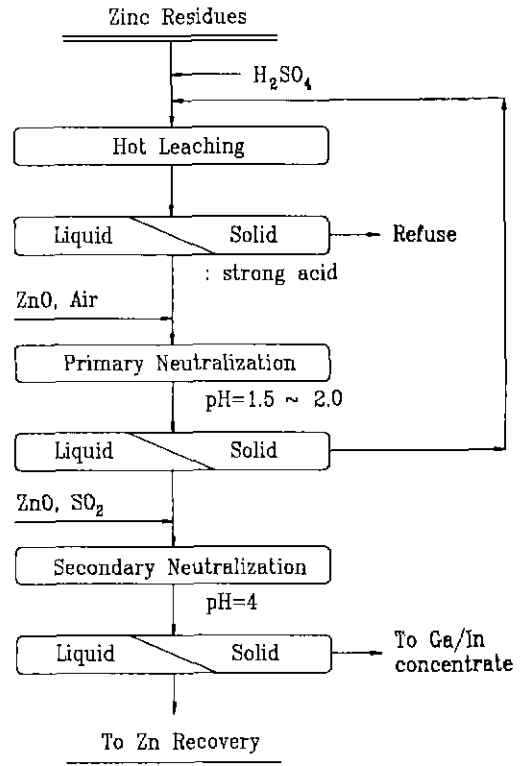


Fig. 8. Selective leaching process for the concentration of Ga and In from zinc residues.

인듐의 cementation이 거의 이루어지지 않고 있어 효과적으로 인듐을 회수하기 위하여는 용액을 적절히

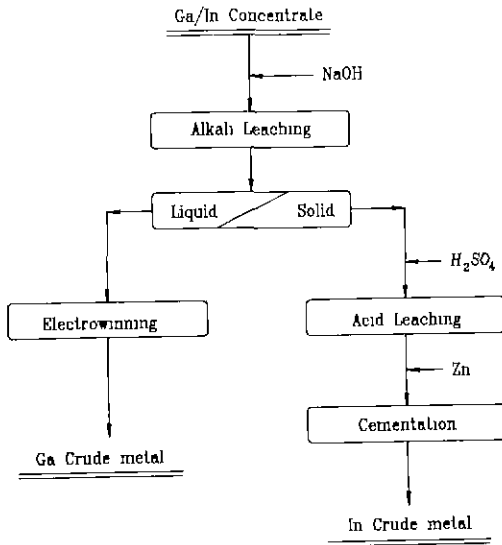


Fig. 9. Alkali and acid leaching for the separation of Ga and In from Ga/In concentrate.

교반시켜 주어야 하는 것으로 나타났다. 또한, 갈륨과 인디움을 분리하고자 하는 목적으로도 아연에 의한 cementation 방법이 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하여 아연제련잔사로부터 갈륨과 인디움을 회수하기 위한 공정도를 작성하면 Fig. 8과 같다. 즉, 아연잔사를 황산용액으로 80°C 내외의 고온침출하면 갈륨과 인디움을 90% 이상 회수할 수 있으며 원료중에 함유된 13%의 아연을 모두 침출시킬 수 있다. 저온침출하는 경우에는 고농도의 황산을 사용하여야만 각 금속성분을 침출시킬 수 있기 때문에 다음 공정에서 과량의 황산에 의한 처리가 어려워진다. 한편, 침출액중에는 과량의 철분이 함유되므로 철분을 선택적으로 일부 제거하기 위하여 산화성분위기로 조절한 다음 ZnO를 사용하여 pH를 1.5~2.0 정도로 중화하면 과량의 철분을 수산화물로 제거할 수 있다. 이때 고액분리한 여액은 아연과 갈륨, 인디움 및 여분의 철분이 존재하는데 이 여액에 SO₂나 기타 환원제를 사용하여 Fe를 2가로 환원시킨 후 ZnO로 pH 4~5 정도까지 2차 중화시킨다. 이와 같이 하여 갈륨과 인디움이 농축된 고용물은 다음 회수공정에서 처리되고 여액은 2가철을 함유한 아연귀액이므로 산화공정으로 탈철하여 아연회수공정으로 보낸다.

1차 농축회수된 갈륨과 인디움의 침전물은 다시 산 침출하여 용매추출에 의해 갈륨과 인디움을 분리할 수도 있겠으나 Fig. 9에서 보는 바와 같이 알칼리 처리에 의해

일단 갈륨을 회수한 다음 황산용액에서 아연분말에 의한 cementation법으로 인디움을 회수하는 방법도 효과적인 것으로 사료된다.

4. 결 론

아연제련잔사로부터 갈륨과 인디움을 회수하기 위한 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 아연잔사로부터 갈륨과 인디움을 동시에 회수하기 위하여는 황산침출이 효과적이며, 이때 황산농도를 저농도로 하여 고온침출을 실시하면 원료중의 갈륨과 인디움을 90% 이상 회수할 수 있다.
- (2) 침출액중의 철분을 분리제거하기 위해서는 2단계로 중화처리를 하는 것이 바람직하며, 1차 중화시에는 산화성분위기에서 pH 1.5~2.0까지 조절한 다음 2차 중화시 환원성분위기에서 pH 4~5 정도로 중화하면 과량의 철분을 갈륨과 인디움으로부터 분리제거할 수 있다.
- (3) 초기 pH 1.55의 황산용액에서 아연분말을 사용하여 cementation을 실시하면 100 ppm 정도의 저농도 인디움을 농축회수 할 수 있으며, 이때 갈륨은 전혀 석출이 되지 않는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. R.G. Bautista : "Gallium Metal Recovery," JOM, June, pp. 30-31 (1989)
2. J.E. Hoffmann : "Advances in the Extractive Metallurgy of Selected Rare and Precious Metals," JOM, April, pp. 18-23 (1991).
3. D.A. Kramer : "Gallium and Gallium Arsenide : Supply, Technology, and Uses," IC 9208, U.S. Bureau of Mines (1988).
4. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 207-212 (1981).
5. P. de la Breteque : "Gallium Recovery from Bauxite," JOM, November, pp. 1528-1529 (1956).
6. H. Abe et al. : "Recovery of Gallium and Indium At Dowa Mining," Proceedings of 4th Joint Meeting MMJ-AIME, pp. 65-76 (1980).
7. 이화영, 김성규, 오종기 : "아연제련잔사로부터 갈륨의 회수," 제2회 한국자원리싸이클링학회 학술발표회 초록집, pp. 9-12 (1993).
8. M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," Nat. Assoc. of Cor. Engr., pp. 307, 428, 436 (1974).