

## 亞鉛製鍊殘渣로부터 溶媒抽出法에 의한 갈륨의 回收

\*金成奎 · 李華永 · 吳鐘基

韓國科學技術研究院 金屬工程研究센터

### Recovery of Gallium from Zinc Residues by Solvent Extraction

\*Sung Gyu Kim, Hwa Young Lee and Jong Kee Oh

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
P.O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

#### 요 약

아연제련잔사로부터 고순도 갈륨을 회수하기 위하여 알칼리 용액에서 갈륨의 용매추출실험을 수행하였다. 실험결과 Isopropyl Ether에 의한 갈륨의 추출시 수용액의 염산농도가 증가할수록 갈륨의 추출이 증가하여 약 7.4 M/L의 염산농도에서 최고치에 도달한 후, 염산농도의 증가에 따라 다시 감소하는 경향을 보이고 있다 한편 철도 갈륨과 마찬가지로 수용액의 염산농도가 증가할수록 추출이 증가하여 갈륨과 분리하기가 매우 어렵다 그러나 D2EHPA에 의해 추출할 경우 철은 염산농도 2 M/L 까지는 100% 추출되고 있으나, 갈륨은 염산농도 2 M/L에서는 거의 추출이 이루어지지 않아 수용액의 염산농도를 조절함으로써 갈륨과 철을 용이하게 분리·회수할 수 있다. 아연제련잔사로부터 알칼리침출, 중화침전, Isopropyl Ether과 D2EHPA를 사용한 용매추출공정을 거쳐 갈륨을 회수한 결과, 순도 99 wt.% 이상의  $Ga_2O_3 \cdot H_2O$ 를 얻을 수 있었다.

**주제어:** 갈륨, 아연제련잔사, 용매추출, Isopropyl Ether, D2EHPA

#### ABSTRACT

A study on the recovery of gallium from leaching solutions is carried out by solvent extraction in order to produce gallium oxide of high purity. The results show that the extraction of gallium is found to be increase with acidities of aqueous solution up to 7.4 M/L when pure isopropyl ether is used. And the extraction of iron also increases with increasing acidity of aqueous solution. It appears that the separation of gallium from iron cannot be satisfactorily accomplished with isopropyl ether But, in the case of extraction with D2EHPA, almost complete extraction of iron is achieved-leaving all the gallium in the aqueous solution-by maintaining the acidity of aqueous solution at 2 M/L. Accordingly,  $Ga_2O_3 \cdot H_2O$  of more than 99wt.% in purity can be produced from zinc residues through the processes comprising of alkali leaching, precipitation by neutralization and solvent extraction using isopropyl ether and D2EHPA as extractants.

**Key words:** Gallium, Zinc residues, Solvent extraction, Isopropyl Ether, D2EHPA.

#### 1. 서 론

갈륨은 회유원소로서 용점이 낮고 비등점이 높은 특징을 가지고 있으며 천연적으로 단독광물로의 산출은 전혀 없고 주기율표의 이웃 원소인 Ge, Zn 및 Al 등의 광물에 부수적으로 수반되어 산출된다. 갈륨은 Al의 원

료인 Bauxite를 비롯하여 섬아연석, 화성암등에 수십 ppm 수준으로 함유되어 있어 이들 원료로부터 직접 갈륨을 회수할 수 없으며, Al 및 Zn 제련시 발생하는 부산물로부터 산출하는 것이 일반적이다.<sup>1~4)</sup> 이같은 갈륨은 금속원소임에도 불구하고 현재까지 금속자체로서의 용도는 거의 없는 편이며 대부분이 GaAs 혹은 GaP 등의 화합물로 반도체 재료에 사용되고 있다. LED, laser diode, photo diode 및 solar cell 등의 광전소자는 GaAs,

\* 2000년 1월 21일 접수, 2000년 5월 18일 수리

\* E-mail sukim@kist.re.kr

반도체가 사용되는 대표적인 예로써 이들은 주로 통신, 가전제품의 비균수용으로 사용되며, 처리속도가 빠르고 고온에서도 사용이 가능한 특징을 지닌 GaAs IC 제품은 주로 균수용으로 사용되고 있다.<sup>3)</sup>

갈륨의 회수방법으로는 초기에 Bayer liquor로부터 Al 침전후 탄산법으로 갈륨을 침전시키는 Be ja법,<sup>4)</sup> 증발·농축법을 도입한 de la Breteque법<sup>5)</sup> 그리고 Breteque법의 전해공정을 개선한 독일의 VAW법 등이 실용화되었으나 최근에 이르러서는 산성 및 알칼리 용액중에서 용매추출법에 의한 회수에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

먼저 산성용액에서 갈륨의 용매추출에 대해 살펴보면, Schepper<sup>6)</sup>는 HCl 수용액으로부터 TBP/kerosene을 사용하여 Ga/Fe 분리추출 조건을 제시하였는데, 순수한 TBP를 사용할 경우 Fe의 추출율이 Ga보다 크지만 10% TBP를 사용할 경우 Fe의 추출을 억제하면서 Ga를 효과적으로 추출할 수 있으며 3기철을 2기철로 환원시키면 TBP에 의한 Fe 추출방지 효과가 더욱 큰 것으로 보고하였다. 그리고 Brunette<sup>7)</sup> 등은 thiocyanate 수용액으로부터 Triaurylamine/toluene에 의한 Ga/In 분리추출을 시도하였다. Triaurylamine에 의한 갈륨의 추출시  $1 < \text{pH} < 3.5$  영역에서는 수용액의 pH에 영향을 받지 않으며, SCN<sup>-</sup>화합물의 형성여부에 따라서 용이하게 Ga와 In을 Al과 분리 회수할 수 있는 것으로 보고하였다. 또 일본의 Dowa Mining Co.에서는 갈륨의 추출제로서 Versatic Acid-10을 사용하고 있다.<sup>8)</sup> 수용액의 pH 3~3.6, 상비를 O/A=1.2에서 Ga와 In은 유기상으로 추출되며, Zn와 Fe은 수용액중에 잔류하게 된다. 이 공정은 실제 공업적으로 사용되고 있으며, 약산성 용액으로부터 갈륨 추출에 비교적 효과적인 방법으로 알려지고 있으나, 회수율이 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다. 한편 산성용액에서 용매추출과는 달리 알칼리성 용액에서의 갈륨 용매추출은 오직 Bayer liquor로부터 추출하는 경우만을 생각할 수 있다. Bayer liquor로부터 갈륨 추출제로 알려진 것은 현재로서 유일하게 Henkel사의 KELEX 100(alkylated hydroxyquinoline)뿐이며,<sup>9)</sup> 이에 대한 연구도 많지 않은 편이다. Pesic과 Zhou<sup>10)</sup>에 의하면 KELEX 100에 의한 갈륨의 추출시 알루미늄은 갈륨 추출율을 저하시키는 효과가 있는 반면, 나트륨 이온은 그 반대이

며 상조절제(modifier)나 희석제(diluent)에 따라서도 추출특성이 변하는 것으로 보고하고 있다. 또 갈륨의 추출시간이 일반적인 금속이온의 추출에 비해 상당히 길어지는 현상이 나타나며 이때 용액의 조성에 따라 추출에 필요한 시간이 좌우되는 것으로 보고하였다. 이들의 또다른 연구보고<sup>11)</sup>에서는 KELEX 100에 의한 갈륨의 추출시간을 단축하기 위해서 초음파를 이용하였다. 예를 들면, 175 g/L Na<sub>2</sub>O, 80 g/L Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2 g/L Ga의 조성을 갖는 Bayer liquor로부터 갈륨을 추출할 때 초음파를 사용하는 경우와 그렇지 않은 경우에 있어 추출속도는 약 15배 정도의 차이를 보인다고 하였다

본 연구에서는 국내 아연제련잔사로부터 갈륨을 회수하기 위한 일관된 공정을 확립하기 위하여 알칼리 침출법에 대한 전보<sup>12)</sup>에 이어 수용액으로부터 갈륨 회수에 대한 용매추출법을 검토하였다. 실험내용으로는 갈륨과 철이 각각 단독으로 있는 경우에 대해 추출특성을 조사하기 위한 기초실험과 실제 아연제련잔사의 침출용액으로부터 갈륨을 회수하기 위한 적용실험을 수행하였다. 그리고 이같은 결과를 토대로 아연제련잔사로부터 고순도 갈륨을 얻기 위한 연속공정도에 대해서도 고찰하였다

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

갈륨과 철이 각각 단독으로 있는 경우 추출특성을 조사하기 위한 기초실험에 있어서는 시약급의 GaCl<sub>3</sub>와 FeCl<sub>3</sub>를 염산용액에 용해하여 사용하였으며, 실제 아연제련잔사의 적용실험의 경우는 전보<sup>12)</sup>에서 보고한 바와 같이 아연잔사를 알칼리 침출하여 얻은 갈륨 침출액을 염산에 의해 pH 4~7에서 중화하여 갈륨을 침전시키고, 침전물을 다시 염산에 재용해시켜 얻은 갈륨 용액을 사용하였으며, 이의 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 이 표에서 보면 Ga가 331 ppm 그리고 Fe가 295 ppm 정도 함유되어 있으며, Zn는 11,080 ppm 정도로 상당량 함유되어 있음을 알 수 있다. 한편 추출제로는 Isopropyl Ether와 D2EHPA를 Kerosene에 일정농도로 희석시켜 사용하였으며, 이들의 물리·화학적 성질은 Table 2에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Chemical composition of gallium solution used in the experiments

Element	Ga	Zn	Fe	Pb	Cu	Mo	Mn	Ca	Si	Mg
Comp., ppm	331	11,080	295	122.6	53.6	32.6	2.89	10.88	1.716	1,501
[M/Ga] ratio	1	33.47	0.89	0.37	0.16	0.098	0.008	0.033	5.18	4.53

Table 2. Physico-chemical properties of Isopropyl Ether and D2EHPA

Content	Isopropyl Ether	D2EHPA
Maker	Junsei Chem. Co.	Mobil Co.
Structure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{O}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OH}$
Properties	Molecular Weight 102.18 Purity 99% Density 0.725g/ml	Molecular Weight 322 Purity 95% Density 0.915g/ml
Type	Ether	Phosphoric Acid

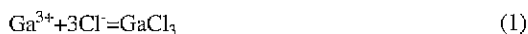
## 2.2. 실험방법

실험은 30 ml test tube에 금속 이온농도 및 염산농도를 조절한 수상과 유기상을 일정한 상비로 하여 왕복운동식 교반기에서 약 1시간 동안 추출한다. 추출이 완료된 후 수상과 유기상이 명료하게 상분리되면 수상의 용액을 채취하여 갈륨 및 철농도를 분석하였으며, 유기상의 금속농도는 수상의 농도로부터 계산하였다. 분석 기기로는 ICP Spectrometer(Model: Plasmascan 710)와 Atomic Absor. Spectrometry(Model: IL Video 11)을 사용하였으며, 갈륨의 경우 표준용액은 4N(99.99%)의 갈륨 금속 분말을 염산용액에 용해시켜 사용하였다. 한편 수용액중  $[\text{H}^+]$ 의 농도는 NaOH 표준용액을 사용한 산-알칼리 중화적정법에 의해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Isopropyl Ether에 의한 Ga의 추출

Fig.1은 순수한 Isopropyl Ether(이하 IPE로 칭함)를 추출제로 사용하여 상비율 A/O=1, 초기 갈륨 농도 1,000 ppm에서 갈륨을 추출하였을 때 수용액의 염산농도에 대한 Log D 값의(D: 분배계수) 변화를 도시한 것이다. 이 그림에서 보면 산농도가 증가할수록 갈륨의 추출도 증가하여 7.4 M/L의 산농도에서 최고치에 도달한 후, 산농도의 증가에 따라 추출이 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 에테르에 의한 갈륨의 추출은 chlorogallic acid의 형태로 다음식과 같이 이루어지는 것으로 알려져 있다.



이와 같은 반응기구에 의해서 염산농도 증가에 대한

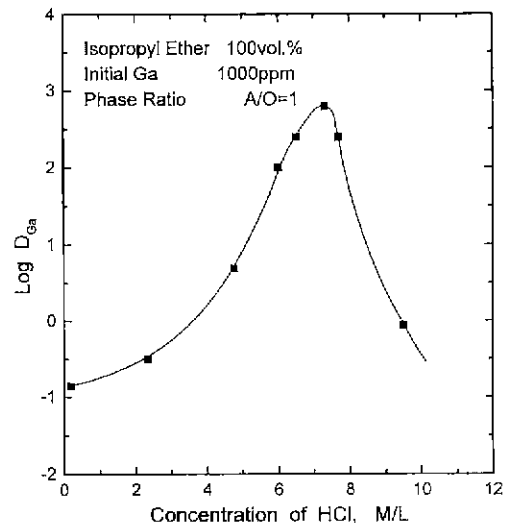


Fig. 1. Effect of HCl concentration on the distribution coefficient of gallium with isopropyl ether.

갈륨 추출의 증가현상을 설명할 수 있으나, 7.4 M/L 이상의 산농도에서 추출이 감소하는 이유는 분명치 않다. 따라서 본실험에서는 이에 대한 원인 규명의 하나로 IPE에 의한 염산의 추출특성을 조사하였다. 즉 Fig.2는 IPE에 의한 염산의 추출평형곡선을 나타낸 것으로써, 이에 의하면 수용액중의 산농도에 따라 염산의 추출곡선이 3부분으로 나누어지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 수용액의 염산농도가 3 M/L 이하 일때는 에테르에 의한 염산 추출이 거의 이루어지지 않으며 3~7.4 M/L 사이에서는 유기상과 수용액상의 염산이 일정한 선형관계를 유지하나, 그 이상의 산농도에서는 급격한 염산추출의 증가현상을 보이고 있다. 이같이 염산의 추출특성이 변하는 이유는 산농도에 따라 염산과 에테르간의 화학적 친화력이 변하기 때문인 것으로 풀이되나 여기서 한가지 특이

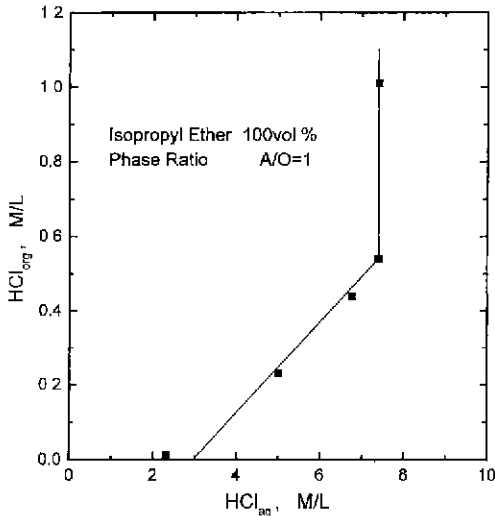


Fig. 2. Equilibrium isotherm of HCl with isopropyl ether.

한 점은 갈륨의 최대추출을 보이는 염산농도와 염산추출이 급격히 증가하는 지점이 그림에서 보는 바와 같이 약 7.4 M/L로 일치하고 있다는 것이다. 이것은 염산농도 7.4 M/L 이상에서 갈륨 추출이 감소하는 이유를 설명해 주는 것으로서, 염산농도 7.4 M/L 이상에서 에테르와 염산과의 친화력 향상은 염산추출을 증가시키는 반면, 갈륨의 추출은 감소시킨다는 것이다.

Fig. 3 은 초기 염산농도에 대한 갈륨의 추출평형곡선을 나타낸 것으로 산농도가 증가함에 따라 갈륨의 추출력이 증가하고 있음을 알 수 있다 이를 토대로 개략적인 갈륨의 회수율을 계산해보면, 초기 염산농도 7.2 M/L, 초기 갈륨농도 200 ppm, 상비를 A/O=10일때 1단추출할 경우 갈륨 회수율은 98.5%, 2단 추출할때는 99.9% 이상이며, 상비를 A/O=2일때는 1단 추출만으로도 99.7% 이상의 갈륨을 수용액으로부터 회수할 수 있다. 또한 초기 염산농도에 따른 추출곡선의 변화폭이 상당히 크기 때문에 실제 조업에 있어서는 정확한 염산농도의 조절이 필요하며, 효과적인 갈륨 추출을 위해서는 7~7.4 M/L 정도의 염산농도가 적당하다. 염산농도가 이보다 낮을 때는 에테르의 추출력이 떨어져 갈륨의 추출율이 낮아지고, 반대로 이보다 높을 때는 에테르의 수용액에 대한 용해도가 증가하기 때문에 조업상의 문제점을 야기시킨다.

한편 Fig. 4 와 5 는 IPE농도가 20 vol.% 및 50 vol.% 일 때 갈륨의 추출평형곡선을 나타낸 것으로 이들 그림에서 보면 IPE농도가 갈륨 추출율에 미치는 영향이 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 초기 염산농도 7.8 M/L

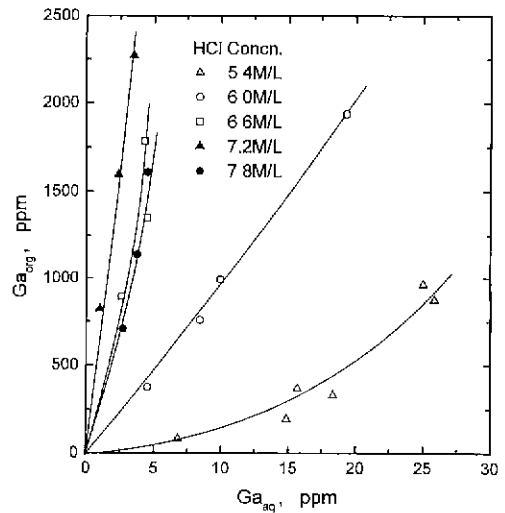


Fig. 3. Effect of HCl concentration on the equilibrium isotherm of gallium (Isopropyl Ether 100 vol.%).

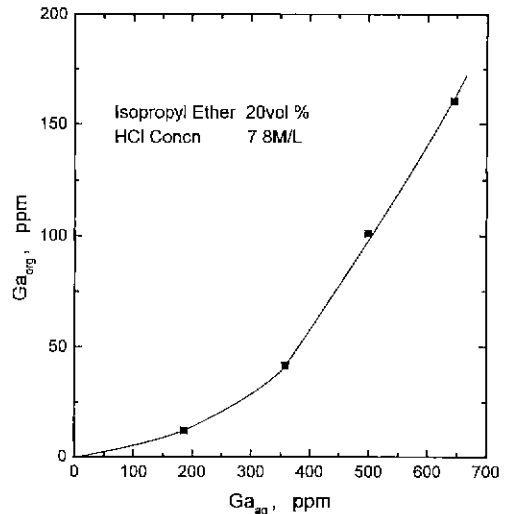


Fig. 4. Equilibrium isotherm of gallium with isopropyl ether.

L, 초기 갈륨농도 200 ppm, 상비를 A/O=1 일 때 100% IPE를 사용하여 1단 추출할 경우에는 추출율이 100%에 가까우나(Fig. 3 참조) 50 vol.% IPE의 경우에는 90% 정도이며 IPE농도가 20 vol.%로 낮아지면 겨우 7.5% 정도의 추출율을 보이고 있다. 따라서 갈륨 추출을 목적으로 에테르를 사용하는 경우에는 에테르 농도를 조절하는 것은 바람직하지 못하며 상비율을 조절하여 에테르 소모량을 줄이는 것이 효과적이다.

이상의 결과에서 보면 수용액중 염산농도가 7.4 M/L 이

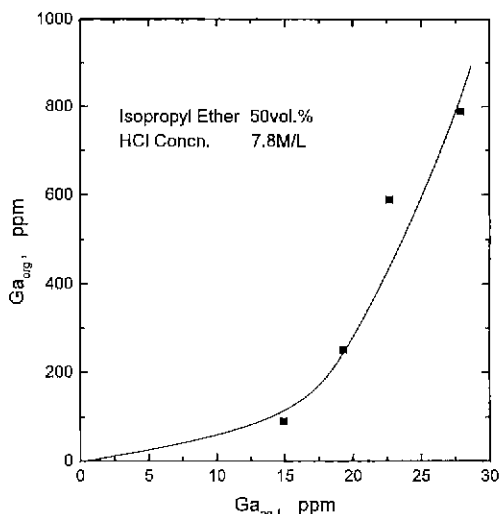


Fig. 5. Equilibrium isotherm of gallium with isopropyl ether.

상으로 증가하게 되면 에테르와 염산과의 친화력이 증가하여 갈륨의 추출이 감소하게 된다. 또 에테르의 농도가 낮아지게 되면 갈륨의 추출율이 급격히 감소하게 되므로 효과적인 갈륨 추출을 위해서는 상비율을 조절하여 에테르의 소모량을 줄이는 것이 바람직하다. 대체로 갈륨 추출의 적정조건은 염산농도 7~7.4 M/L, IPE 농도 100%, 상비율 A/O=10 정도에서 1단 내지 2단 추출하는 것이 좋으며, 이 경우 갈륨은 99% 이상 회수할 수 있고 또 탈거액중에 갈륨을 상당히 농축할 수 있는 장점이 있다.

### 3.2. Isopropyl Ether에 의한 철의 추출

Fig. 6은 100% IPE로 철을 추출할 경우에 수용액의 염산농도에 대한 Log D 값의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 갈륨의 경우와 마찬가지로 염산농도가 7.5 M/L에 도달할 때까지는 Log D가 증가하나 그 이상의 염산농도에서는 감소하고 있다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 에테르에 의한 염산의 추출특성이 염산농도에 따라 변하기 때문으로서, 이같은 철과 갈륨의 유사한 성질 때문에 에테르 추출을 통하여 두 원소를 용이하게 분리시키기란 여간 어려운 것이 아님을 알 수 있다. 더욱이 철은 에테르를 비롯한 TBP, D2EHPA, 각종 아민화합물 등 여러 종류의 추출제와 친화력이 상당히 크며 비교적 높은 염산농도에서도 추출이 가능하기 때문에 각종 금속 이온의 분리정제에 있어서 항상 방해 요인으로 작용한다. 그리고 Fe<sup>3+</sup>에 비해서 Fe<sup>2+</sup>는 비교적 반응성이 낮은 것으로 알려져 있으나 2가철로 전환시켜 추출을 억제시키

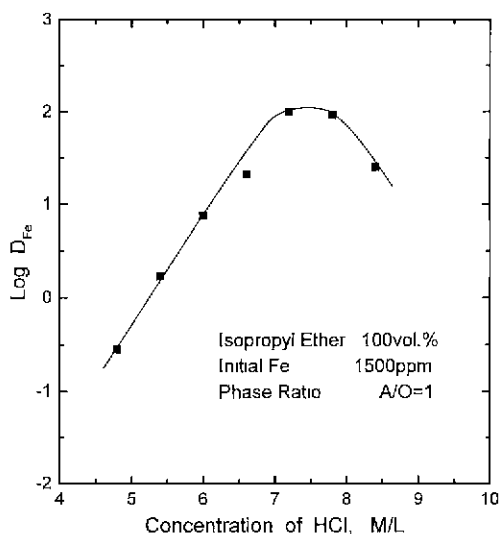


Fig. 6. Effect of HCl concentration on the distribution coefficient of iron with isopropyl ether.

기 위해서는 환원제를 사용하여 수용액중의 Fe<sup>3+</sup> 이온을 모두 환원시켜야 하는 부담이 따른다.

Fig. 7은 수용액의 염산농도 변화에 따른 철의 추출 평형곡선을 나타낸 것으로 염산농도에 따라 철의 추출 곡선이 크게 좌우되고 있으며 7.8 M/L 내외의 염산농도 범위에서 에테르에 의한 철추출이 가장 양호하게 이루어짐을 알 수 있다. 즉, 초기 철농도 200 ppm, 상비율 A/O=10, 염산농도 7.8 M/L일 때 1단 추출에 의해 96.5%의 회수율을 그리고 2단 추출시에는 99.5%의 회수율을 각각 얻을 수 있다. 물론 이결과는 수용액중에 Fe<sup>3+</sup>만이 존재하는 경우에 대한 것이기 때문에 다른 원소의 존재 여부와 Fe<sup>2+</sup>의 공존상태에 따라 달라질 수 있으나 본 실험에서 목적으로 하는 철과 갈륨의 분리는 에테르 추출만으로는 달성하기 어려움을 알 수 있다.

### 3.3. D2EHPA에 의한 갈륨/철의 분리·추출

Fig. 8은 D2EHPA농도 25 vol.%, 상비율 A/O=1일 때 수용액의 염산농도 변화에 따른 갈륨과 철의 추출율을 도시한 것으로 철의 경우에는 염산농도 2 M/L까지 100%에 가까운 추출율을 보이다가 그 이후부터 추출율이 감소하나, 갈륨의 경우에는 염산농도 0.1 M/L에서부터 추출율이 급격히 감소하여 2 M/L 이상의 염산농도에서는 추출이 거의 이루어지지 않는 것으로 나타나고 있다. 따라서 수용액의 염산농도를 조절함으로써 갈륨과 철을 각각 분리·회수하는 것이 가능하다는 것을 알

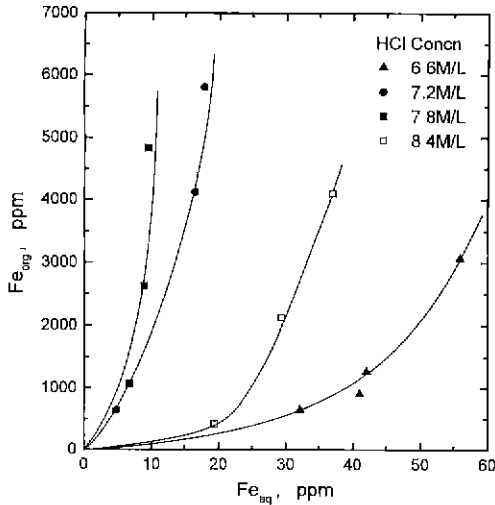


Fig. 7. Effect of HCl concentration on the equilibrium isotherm of iron(Isopropyl Ether 100 vol.%).

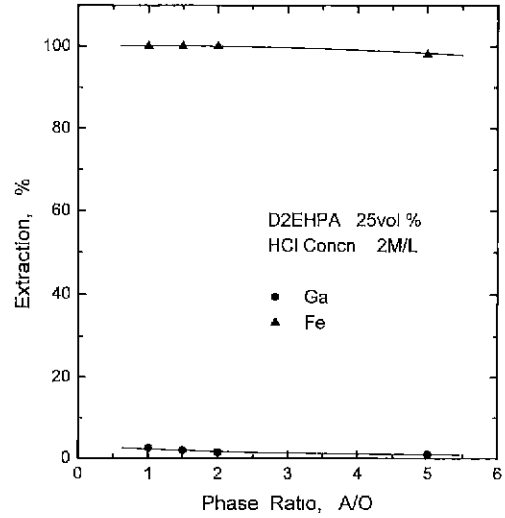


Fig. 9. Effect of phase ratio on the extraction of gallium and iron with D2EHPA.

수 있으며, 이러한 사실은 Zhou<sup>13)</sup> 등에 의해서도 보고된 바 있다. 그들의 결과에 의하면 pH 0.5에서 철의 추출율은 85%인 반면 갈륨은 10% 미만으로 나타나 갈륨/철 분리가 가능한 것으로 설명하고 있으며 철의 추출속도를 증가시키기 위하여 DNNSA(dnonyl naphthalene sulfonic acid)나 인화합물을 첨가시키면 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험의 조건에서는 염산농도 2 M/L 부근에서 이보다 더욱 효과적인 분리가

가능하다는 것을 알 수 있으며, 이러한 차이는 수용액 중의 음이온이 서로 다른데 기인하는 것으로 생각된다

Fig. 9는 염산농도 2 M/L, D2EHPA 농도 25 vol.% 에서 상비율 변화에 따른 갈륨/철의 추출을 변화 양상을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 상비율이 증가할수록 각 원소의 추출율이 약간씩 감소하고 있으나 그리 큰 변화는 없는 것으로 나타나고 있으며, 대체로 철은 상비율에 따라 98%에서 100% 정도로 거의 대부분 추출되고 있으나, 갈륨은 추출율이 2% 이하로 거의 추출이 되지 않아, 본 실험의 경우 최적 분리조건은 염산농도 2 M/L, 상비율 A/O=1~5, D2EHPA 농도 25 vol.% 임을 알 수 있으며 이때의 조업단수는 갈륨 농도에 따라 결정될 것이다.

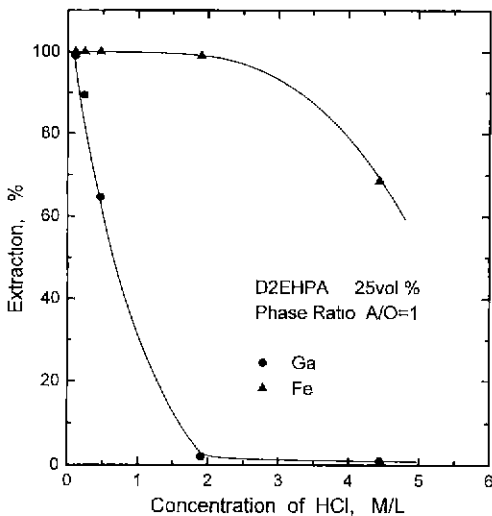


Fig. 8. Effect of HCl concentration on the extraction of gallium and iron with D2EHPA.

### 3.4. 갈륨회수를 위한 연속공정도

지금까지 기초실험 결과를 토대로 아연제련잔사로부터 갈륨을 회수하기 위한 연속공정을 Fig. 10에 나타내었다. 연속공정은 알칼리 침출공정, 중화공정, 용매추출공정으로 나누어지며 이를 세부공정별로 살펴보면 다음과 같다. 먼저 전보<sup>12)</sup>에서 밝힌 바와 같이 아연제련잔사를 침출에 앞서 물로 세척하여 용해성 아연화합물을 미리 제거한 다음 팽액농도 333 g/L, NaOH 농도 1~1.25 M/L로하여 상온에서 2시간 침출하면 80% 이상의 갈륨을 회수할 수 있으며, 이 침출액을 염산에 의해 중화하여 갈륨을 침전시킨다. 대체로 아연잔사 1 kg을 처

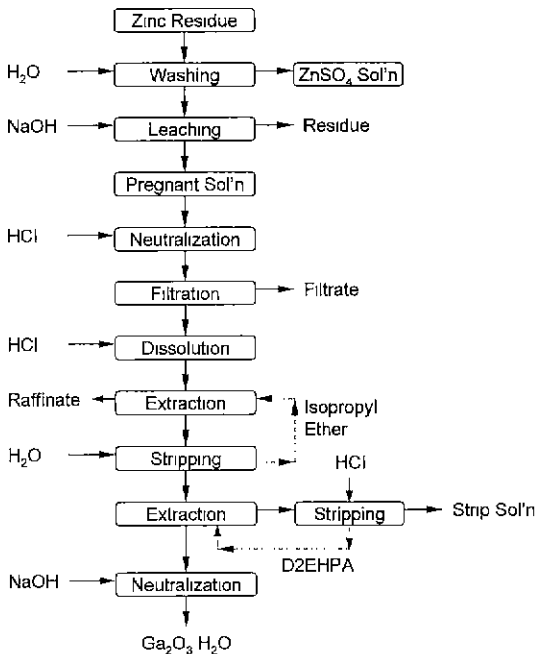


Fig. 10. Flowsheet for recovery of gallium from zinc residues.

리하였을 때 얻어지는 갈륨침전물은 약 4.5 gr정도이며, 이 침전물에 염산을 가하여 재용해시키면 Table 1 과 같은 조성의 갈륨 용액을 얻을 수 있다

한편 갈륨 정제를 위한 용매추출은 Isopropyl Ether (IPE)을 추출제로 사용하여 IPE 농도 100%, 염산농도 7 M/L, 상비율 A/O=1로 하여 1시간 추출한 후, 증류수로 상비율 A/O=1로 탈거를 행하면 Table 3 과 같은 조성의 탈거액을 얻을 수 있었다. 이때 탈거액의 염산농도는 1.33 M/L로서 갈륨의 탈거시 에테르와 결합되어 있던 염산도 함께 탈거되는 것을 확인할 수 있으며, 이같은 염산농도는 후속공정인 D2EHPA 추출의 적정 염산농도인 2 M/L와 근접하여 염산소모량을 줄일 수 있는 잇점이 있다.

그리고 탈거액은 D2EHPA 농도 25 vol.%, 염산농도 2 M/L, 상비율 A/O=2에서 1시간 정도 추출함으로써 용액중의 철을 완전히 제거하였다 이 경우 갈륨은 raffinate 에 잔류하게 되며 추출공정에서 갈륨의 회수율은 97% 이상이고, D2EHPA 추출을 거쳐 얻어진 정제액을 NaOH로 pH 4~6 범위에서 중화시키면 비교적 고순도의 갈륨산화물을 얻을 수 있다 한편 아연의 경우 IPE 에 의한 추출후 탈거액 중에 102.8 ppm 정도가 잔류하여 초기 용액에 비해서는 상당량 감소되었으나, 이 잔류 아연은 D2EHPA에 의한 추출시 산도가 매우 낮아 추출되지 않고 용액 중에 그대로 잔류하게 된다. 다만 정제액의 중화시 pH 4~6 범위에서 아연은 갈륨과 함께 침전되지 않고 이온 상태로 용액 중에 존재하게 되어<sup>14)</sup> 중화·침전에 의해 갈륨과 효과적으로 분리된다. 본 실험방법을 통하여 얻어진 갈륨침전물을 X-선 회절분석을 한 결과 특성 peak의 위치가 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O의 peak와 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, Table 4 에서와 같이 99 wt.% 이상의 고순도 갈륨산화물을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. Isopropyl Ether에 의한 갈륨의 추출시 수용액의 염산농도가 증가할수록 갈륨 추출이 증가하여 약 7.4 M/L의 염산농도에서 최고치에 도달한 후, 염산농도의 증가에 따라 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 또 에테르의 농도가 낮아지면 갈륨의 추출율이 급격히 감소하므로 효과적인 갈륨 추출을 위해서는 에테르의 농도를 조절하는 것보다는 상비율을 조절하여 에테르의 소모량을 줄이는 것이 바람직하다.
2. Isopropyl Ether에 의한 갈륨의 추출시 적정조건은 염산농도 7~7.4 M/L, IPE 농도 100%, 상비율 A/O=10 정도에서 1단 내지 2단 추출하는 것이 좋으며, 이 경우 갈륨은 99% 이상 회수할 수 있

Table 3. Chemical composition of stripping solution after extraction with IPE.

Element	Ga	Zn	Fe	Pb	Cu	Mo	Mn	Ca	Si	Mg
Comp., ppm	320	102.8	143.2	1.94	0.23	1.03	0.11	1.60	6.85	11.1
[M/Ga] ratio	1	0.32	0.44	0.006	0.0007	0.003	0.0003	0.005	0.02	0.034

Table 4. Chemical composition of final product

	(wt.%)									
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Zn	Fe	Pb	Cu	Mo	Mn	Ca	Si	Mg	
>99.0	0.037	0.22	0.097	0.0037	0.006	0.0023	0.0187	0.004	0.008	

고 또 탈거액중에 갈륨을 상당히 농축할 수 있는 장점이 있다.

3. Isopropyl Ether에 의한 추출시 철은 갈륨과 마찬가지로 수용액의 염산농도가 증가할수록 추출이 증가하여 약 7.5 M/L의 염산농도에서 최고치에 도달한 후, 염산농도의 증가에 따라 다시 감소하는 경향을 보이고 있어, 에테르 추출을 통해서만 갈륨과 분리하기가 매우 어렵다.
4. D2EHPA에 의한 추출시 철의 경우에는 염산농도 2 M/L까지 100%에 가까운 추출율을 보이다가 그 이후부터 추출율이 감소하나 갈륨의 경우에는 염산농도 0.1 M/L에서부터 추출율이 급격히 감소하여 2 M/L 이상의 염산농도에서는 추출이 거의 이루어지지 않아, 수용액의 염산농도를 조절함으로써 갈륨과 철을 용이하게 분리·회수할 수 있다. 대체로 최적 분리조건은 염산농도 2 M/L, 상비를 A/O=1~5, D2EHPA 농도 25 vol.%이며, 이때의 조업단수는 갈륨 농도에 따라 결정된다.
5. 아연제련잔사로부터 본 실험방법에 의해 일칼리침출, 증화침전, Isopropyl Ether 및 D2EHPA를 사용한 용매추출공정을 거쳐 갈륨을 회수한 결과, 순도 99 wt.% 이상의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O를 얻을 수 있었다.

4. Kirk-Othmer . Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 207-212 (1981).
5. P. de la Breteque. "Gallium Recovery from Bauxite", JOM, November, 1528-1529 (1956).
6. A.D. Schepper : "Liquid-Liquid Extraction of Gallium by Tri-n-Butyl Phosphate", Hydrometallurgy, 4, 285-290 (1979).
7. J.P. Brunette *et al.* : "Solvent Extraction of Gallium and Indium from Thiocyanate Solution with Trilaurylamine in Toluene", J. Inorg Nucl. Chem, 41, 73-75 (1979)
8. H. Abe *et al.* : "Recovery of Gallium and Indium at Dowa Mining", Proceedings of 4th Joint Meeting MMIJ-AIME, 65-76 (1980).
9. D. Bauer and Y.P. Cluzeau : "Liquid-Liquid Extraction of Aluminum and Gallium with 5-Substituted 8-Hydroxyquinolines", Hydrometallurgy, 18, 243 (1987).
10. B. Pesic and T. Zhou . "Recovering Gallium with KELEX 100", JOM, July, 24 (1988).
11. B. Pesic and T. Zhou : "Ultrasonic Solvent Extraction of Gallium with KELEX 100". JOM, June, 42-45 (1989).
12. 김성규, 이화영, 오종기 "아연제련잔사로부터 일칼리 침출에 의한 갈륨의 회수", 한국지열리쌍이탈학회지, 제9권 제3호, 22-28 (2000)
13. T. Zhou *et al.* : "Recovering In, Ge and Ga from Zinc Residues", JOM, June, 36-40 (1989).
14. M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 406-409 (1974).

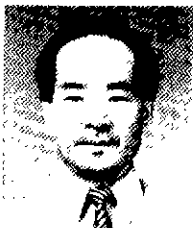
참고문헌

1. R G Bautisa : "Gallium Metal Recovery". JOM, June, 30-31 (1989).
2. I.E. Hoffmann · "Advances in the Extractive Metallurgy of Selected Rare and Precious Metals", JOM, April, 18-23 (1991).
3. D.A. Kramer · "Gallium and Gallium Arsenide Supply, Technology and Uses", IC 9208, U.S. Bureau of Mines (1988).



金成奎

- 1979 고려대학교 금속공학과 공학사
- 1982 고려대학교 금속공학과 석사
- 1992 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원



李華永

- 1980 서울대학교 화학공학과 학사
- 1982 한국과학기술원 화학공학과 석사
- 1987 한국과학기술원 화학공학과 박사
- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원



吳鐘基

- 1979 서울대학교 광산학과 학사
- 1982 서울대학교 광산학과 석사
- 1992 서울대학교 자원공학과 박사
- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원