

산 침출 시 실리카 광물의 용해 및 제거

박경호 · *남철우 · 김현호

한국지질자원연구원, 제련연구실

Dissolution and Removal of Silicates in Acid Leaching Process

Kyung-Ho Park, *Chul-Woo Nam and Hyun-Ho Kim

Extractive metallurgy department, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, 305-350, Korea

요 약

산 침출에 있어서 생성되는 가용성 실리카는 고액분리 시 여과를 어렵게 하고 목적금속의 순도를 저하시키는 등 습식제련공정에 있어서 큰 문제점으로 대두되고 있다. 따라서 본 고에서는 실리케이트 광물과 산과의 반응성, 가용성 실리카의 특성, 제거방법에 대하여 검토하였다. 가용성 실리카는 알칼리 전처리에 의한 제거, 결정상태의 SiO₂로 변환, 응집 등의 방법을 통한 여과성 향상 등의 방법으로 처리할 수 있다.

주제어 : 가용성 실리카, 실리케이트, 산 침출, 용해, 제거

Abstract

Soluble silica generated from acid leaching process is very difficult to filter and decreases the purity of products, and thus becomes one of hot issues in hydrometallurgy. This paper reviewed the dissolution and reactivities of silicates in acid solution, and the methods for treatment of soluble silica. Removal of silica with alkaline pre-treatment, crystallization to SiO₂ and precipitation behaviour of silica with coagulation under acid conditions were briefly described.

Key words : soluble silica, silicate, acid leaching, dissolution, removal

1. 서 론

실리케이트 광물은 습식제련공정에 있어서 불순물로서 단순히 분리, 제거하여야 하는 물질로서 대부분이 침출 시 용해되지 않고 SiO₂ 형태로 잔사에 포함되므로 큰 관심의 대상이 아니다. 그러나 아연실리케이트광(Zn_2SiO_4 , wullimite) 등 일부 실리케이트광석이나 대부분의 슬래그의 경우 산 침출반응 시 가용성 실리카

(soluble silica)가 생성되며 이는 여과 등 후처리공정에 큰 영향이 미친다. 그러나 산 침출 시 실리케이트 광물 또는 슬래그의 분해/용해는 매우 복잡하여 이에 대한 이해를 필요로 한다. 본 고에서는 실리케이트 광물과 산과의 반응성을 알아보고 산 침출반응에 있어서 가용성 실리카의 생성을 억제하거나 제거할 수 있는 방법에 대하여 검토하였다.

· Received : January 7, 2015 · Revised : February 3, 2015 · Accepted : February 11, 2015

*Corresponding Author : Chul-Woo Nam (E-mail : baram@kigam.re.kr)

Extractive Metallurgy Department, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350 Korea

Tel : +82-42-868-3604 / Fax : +82-42-868-3428

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실리케이트 광물과 산과의 반응성

산에서의 실리케이트의 반응성은 결정구조와 함유되어 있는 금속양이온에 큰 영향을 받으며 실리케이트의 산과의 반응은 아래의 3가지로 나눌 수 있다^{1,2)}.

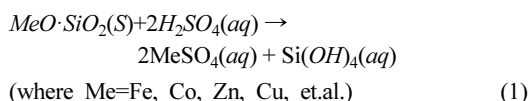
(1) 실리케이트를 구성하고 있는 금속양이온과 실리카가 용해하여 실리케이트의 구조를 완전히 파괴한다. 이 경우 수용액 중에서 실리카가 중합반응(polymerisation)을 하여 실리카 겔(silica gel)이 생성 된다.

(2) 실리케이트의 일부가 분해하여 금속양이온이 일부 용해되며 수용액 중에 실리카 잔사가 남는다.

(3) 실리케이트가 산에 반응하지 않는다.

일반적으로 실리케이트에 있어서 양이온금속과 산소의 결합력은 실리콘-산소와의 결합력보다 약하면 산에 의하여 쉽게 분해되기 때문에 (1)의 경우와 같이 산과의 반응 시 실리케이트 광물중의 금속이온만 녹고 실리카는 안 녹는 경우가 생기며 금속이온과 산소와의 결합력이 강하면 (3)처럼 전혀 반응하지 않는 경우도 있다. 실리카 광물의 산 침출에서 특히 문제가 되는 것은 (1)과 같이 생성된 실리카 겔이 침출액의 후처리공정에서 슬러리의 여과성을 감소시키고 심각한 문제점을 야기시킨다³⁾. Mase²⁾는 실리케이트 광물의 종류에 따른 산과의 반응성에 대하여 Table 1에서 보는 바와 같이 ① 산에 불용성인 것, ② 일부 용해되는 것 (금속이온의 용해하고 실리카는 안녹음) 그리고 ③ 완전히 용해되는 것 3종류로 분류하였으며 이는 앞에서 설명한 (3), (2) 그리고 (1)에 해당한다. 일반적으로 실리케이트가 지르코늄(Zr)이나 베릴륨(Be)과 같은 높은 극성을 갖는 원소를 포함하고 있는 경우에는 산에 잘 분해되지 않으며 아연과 같이 낮은 극성을 갖는 원소를 포함하고 있거나 실리케이트 구조 내에 알루미늄 이온이나 3가철이온을 포함하고 있는 경우에는 이들 양이온과 실리카가 산 중에 잘 용해된다¹⁾. 한편 Murata는 산과 반응 시 겔화하는 실리케이트광물을 조사하여 보고한 바 있는데⁴⁾ 그 결과는 Table 1과 유사하다.

실리케이트광물이 산과 반응할 경우 아래의 식에 의하여 monomeric silicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$)이 생성 된다⁵⁾.



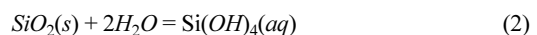
이 때 생성된 monomeric silicic acid은 시간이 경과함에 따라 분자량이 증가하여 polysilicic acid로 중합한다. 중합반응이 진행됨에 따라 0.001 - 0.1 μm 크기의 콜로이드 상 입자가 생성되며 용액의 pH, 온도, 불순물, 농도 그리고 이온강도 등에 따라 콜로이드 상 입자로 계속 존재하거나 또는 불안정한 상태로 존재하게 된다⁶⁾. 이 때 불안정한 상태로 존재하는 입자들은 open network structure (겔, gel) 상태로 되거나 close-packed 콜로이드 입자상으로 응집하게 된다. 산 용액 중에 녹아있는 실리카는 (a) 콜로이드 sol (b) silica gel 그리고 (c) 여과 가능한 침전물 상태로 존재할 수 있으며 습식세련에서 가장 문제시 되는 것은 silica gel 이다.

산 용액 중에서 금속실리케이트의 용해속도는 Table 2에서 보는 바와 같이 음이온의 종류에 영향을 받으며(황산이 염산보다 반응성이 좋음) 이는 금속양이온과 산의 음이온 착염의 상대적 강도차이 때문으로 알려져 있다⁷⁾. 한편 불산의 경우는 다른 강산의 경우에 비하여 용해속도가 매우 빠른 것으로 보고되어 있다⁸⁾.

3. 가용성 실리카의 특성

3.1. 실리카의 용해도

수용액중의 실리카의 용해도는 용액의 pH, 온도, 다른 이온의 종류 및 농도, 실리카의 조직 등에 따라 달라진다⁹⁻¹¹⁾. Fig. 1¹²⁾에서 보는 바와 같이 비정질 실리카(amorphous silica)는 석영(quartz)보다 수용액 중에서의 용해도가 높으며 온도가 증가할수록 용해도도 증가한다. 한편 비정질 실리카와 석영 모두 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH 9까지는 그 용해도가 낮으며 그 이상의 pH에서는 용해도가 급격히 증가 한다¹³⁾. 한편 압력의 영향은 온도에 비하여 중요하지 않다. 이들은 산 용액 중에서 다음의 반응에 의하여 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 로서 존재 한다¹⁴⁾.



그러나 알칼리용액 중에서는 용해도가 증가하며 Fig. 3에서 보는 바와 같이 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 그리고 $\text{SiO}_4(\text{OH})_6^{2-}$ 같은 형태로 존재 한다¹⁵⁾. 한편 불소이온이 존재하면 fluorosilicate 착염을 형성하여 모든 pH 영역에서 silica의 용해도가 증가 한다¹⁶⁾.

3.2. 실리카의 중합반응

산 용액 중에 용해되는 실리카의 양은 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 용

Table 1. Action of acids on some silicates minerals.

Orthosilicates		
coffinite	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	soluble - stoichiometric dissolution
fayalite	Fe_2SiO_4	soluble - stoichiometric dissolution
forsterite	Mg_2SiO_4	soluble - stoichiometric dissolution
olivine	$(Fe,Mg)_2SiO_4$	soluble - stoichiometric dissolution
phenakite	Be_2SiO_4	insoluble
thorite	$ThSiO_4$	slightly soluble - stoichiometric dissolution
uranophane	$Ca(H_3O)_2UO_2(SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$	soluble - stoichiometric dissolution
willemite	Zn_2SiO_4	soluble - stoichiometric dissolution
zircon	$ZrSiO_4$	insoluble
Chain silicates		
enstatite	$MgSiO_3$	insoluble
pyroxene	$Ca(Fe,Mg,Mn)Si_2O_6$	insoluble
rhodonite	$MnSiO_3$	insoluble
spodumene	$LiAlSi_2O_6$	insoluble
Framework silicates		
albite	$NaAlSi_3O_8$	insoluble
anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	soluble - silica dissolution
petralite	$LiAlSi_4O_{10}$	insoluble
pollucite	$CsAlSi_2O_6$	slightly decomposed - silica residue
Pyrosilicates		
akermanite	$Ca_2FeSi_2O_7$	soluble - stoichiometric
bertrandite	$Be_4Si_2O_7(OH)_2$	insoluble
gehlenite	$Ca_2Al(AlSiO_7)$	soluble - stoichiometric dissolution
hemimorphite	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	soluble - stoichiometric dissolution
melilites	$(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$	soluble - stoichiometric dissolution
Cyclosilicate		
beryl	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	insoluble
Sheet silicates		
chamosite	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4$	decomposed - silica residue
kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	insoluble
muscovite mica	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	insoluble
serpentine	$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$	insoluble
talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	insoluble
Other silicates		
chrysocolla	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	decomposed - silica residue

Table 2. Reactivity of acids with silicate minerals.

olivine	$(Mg_{0.92}Fe_{0.08})_2SiO_4$	$H_2SO_4 > HCl$
diopside	$CaMg(SiO_3)_2$	$H_2SO_4 > HCl$
chrysocolla	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	$H_2SO_4 > HCl > HNO_3 > HClO_4$
willemite	Zn_2SiO_4	$H_3PO_4 > H_2SO_4 > HClO_4 > HCl$
hemimorphite	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	$H_3PO_4 > H_2SO_4 > HCl$

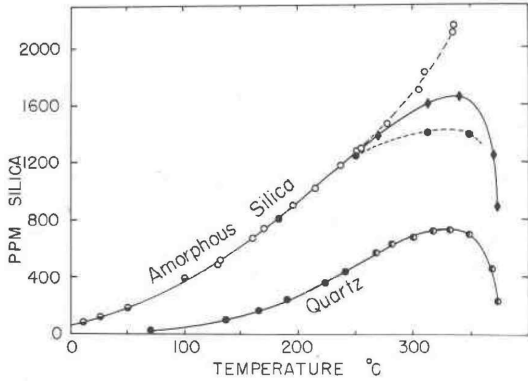


Fig. 1. Solubility in water of amorphous silica relative to quartz at the vapor pressure of the solution.

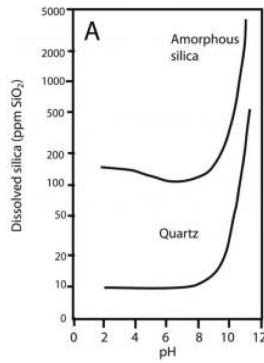
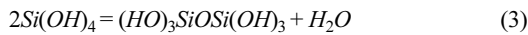


Fig. 2. Solubility of silica at 25°C.

해도를 훨씬 초과하며 wullemite광의 경우 황산침출 시 15 - 20 g/L의 SiO₂가 용해되며⁵⁾ 이것은 수용액에 녹은 Si(OH)₄(monosilicic acid)는 시간이 경과함에 따라 아래와 같이 silanol (SiOH) group이 (Si-O-Si)bond를 형성하는 중합반응이 일어나기 때문이다.



이 반응이 진행됨에 따라 콜로이드가 (입자크기 0.001 - 0.1 μm) 형성되며 이 크기는 수용액의 온도, pH 그리고 불순물 등에 영향을 받는다¹⁷⁾. 실리카의 중합반응 속도는 pH 2 이하에서는 수소이온농도에, pH 2에서는 OH⁻농도에 비례하며 이는 실리카의 등전점(isoelectric point)이 약 pH 2인 것과 연관이 있다. 이 콜로이드상의 실리카가 불안정하면 open network 구조를 갖는 겔 상태가 되며 콜로이드상태의 실리카는 응집 등을 통하여 여과성을 증대시킬 수 있지만 겔 상태의 실리카는

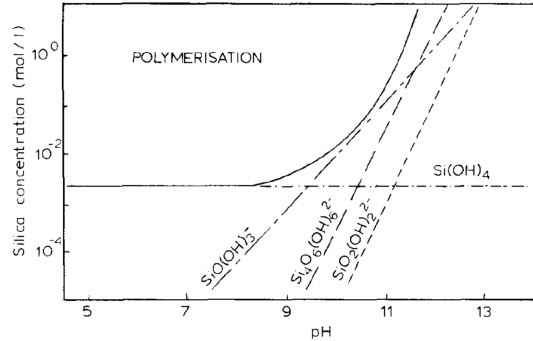


Fig. 3. Solubility domain of amorphous silica at ambient temperature.

여과가 극히 어렵다.

산성용액 중에 존재하는 높은 농도(> 1 g/L)는 (a) 콜로이드 용액 (b) 실리카 겔 그리고 (c) 여과 가능한 실리카로 분류할 수 있다.

3.3. 실리카 집합체

실리카 집합체(silica aggregation)은 겔화(gelling), 응집(coagulation, flocculation)에 의하여 생긴다. 겔화는 실리카입자들이 체인형태로 연결되어 용액 부피를 전부 차지하는 형태이며 coagulation은 전해질에 의하여 입자간의 van der Waals힘이 반발력보다 크게 되어 상호응집이 생기는 것이며 flocculation은 유기응집제를 사용하여 입자들 간을 서로 연결시켜 집합체를 형성하는 것이다.

산성 수용액 중에서 높은 농도의 실리카는

- ① pH 2 부근에서 안정한 콜로이드 용액을 유지하고
- ② 이보다 높음 pH에서는 무한한 open network 구조(겔)을 형성하기 위하여 집합체를 형성하며
- ③ 높은 온도, 높은 pH 그리고 높은 이온강도 하에서는 콜로이드 입자들의 close packed cluster (미세한 비정질 침전물)를 형성 한다¹⁶⁾. 따라서 침출에 있어서는 실리카 겔보다 비정질 침전물을 생성시키는 것이 바람직하다.

4. 가용성 실리카의 처리 방법

Soluble silica의 처리 방법은 아래와 같이 나눌 수 있다.

- (1) 산 침출 시 녹을 수 있는 실리카를 알칼리 전처리를 통하여 미리 제거하는 방법

(2) 산 침출 반응 시 가용성 실리카를 SiO₂ 형태로 변환시키는 방법

(3) 가용성 실리카를 콜로이드화 하여 응집 등의 방법으로 제거시키는 방법

4.1. 알카리 전처리

실리케이트는 NaOH에서 잘 용해되며 이를 이용하여 산 침출에 앞서 SiO₂를 함유하고 있는 광석이나 슬래그를 NaOH 침출을 행하여 미리 제거하는 방법이다. 그러나 이 방법은 부가적으로 실리카를 회수할 목적이 아니면 과도한 알카리 시약의 소모 등 경제성이 없는 것으로 판단된다.

4.1.1. 알카리 슬래그화

알카리 슬래그화 방법은 슬래그의 산 침출 시 용해될 수 있는 Mg와 Ca계 실리케이트를 소다염을 첨가하여 수용성인 Na계 규산염으로 만든 후 수 침출을 통하여 이 규산염을 산 침출 전에 제거하는 방법이다. 국내 홍천산 자철광을 용융 환원하여 철을 회수한 슬래그로부터 회토류금속을 회수 시 NaCl 8%를 첨가하여 제조한 슬래그를 고온고압반응조에서 가압 수 침출을 행하면 약 25%의 무게감량이 일어나며 이는 물에 용해되는 Na계 규산염이 녹았기 때문이다. 이렇게 얻은 침출잔사를 황산에서 침출 시 가용성 실리카가 발생하지 않았다¹⁸⁾.

4.1.2. 알카리 용융

Liu 등¹⁹⁾은 laterite 니켈광을 NaOH 용융방법에 의하여 Si를 회수하는 방법을 수행하였다. 사용한 laterite 광의 화학조성은 SiO₂ 49.30%, MgO 27.20%, Fe₂O₃ 15.80%, Al₂O₃ 5.05% 그리고 NiO₂ 1.29% 이었다. 한편 Si의 주 구성 물질은 Mg₂SiO₄, Mg₂₄Si₁₇(OH)₁₁O₄₂ α-SiO₂ 이었다. 실험결과에 의하면 반응시간 (1.5시간 - 3.5 시간)과 반응온도 (723 K - 923 K)와 입도크기는 SiO₂의 추출율에 약간의 영향만 미치고 NaOH/laterite의 무게비와 laterite의 입자크기는 Table 3과 Table 4에서 보는 바와 같이 SiO₂ 추출율에 큰 영향을 미쳤다.

4.1.3. 알카리 침출

Mazzocchitti 등²⁰⁾은 알카리 침출법을 이용하여 ilmentite 정광(TiO₂ 69.53%, Fe₂O₃ 23.30%, SiO₂ 2.85%, Al₂O₃ 2.16%) 중에서 실리콘과 알루미늄만을 선택적으로 제거하는 연구를 수행하였다 (실험조건: 고액비 10%, 교반속도 450 rpm, NaOH 농도 5 M, 반응

Table 3. Influence of mass ratio of NaOH to laterite nickel ore on SiO₂ extraction.

Mass ratio of NaOH to laterite nickel ore	Extraction ratio of SiO ₂ , %
100/50	54.2
125/50	59.8
150/50	69.8
175/50	70.1
200/50	75.4

Table 4. Influence of particle size of laterite nickel ore on SiO₂ extraction.

Particle size of laterite nickel ore, μm	Extraction ratio of SiO ₂ , %
1.704	80.5
2.219	69.8
2.572	68.8
2.682	68.3
2.822	57.4

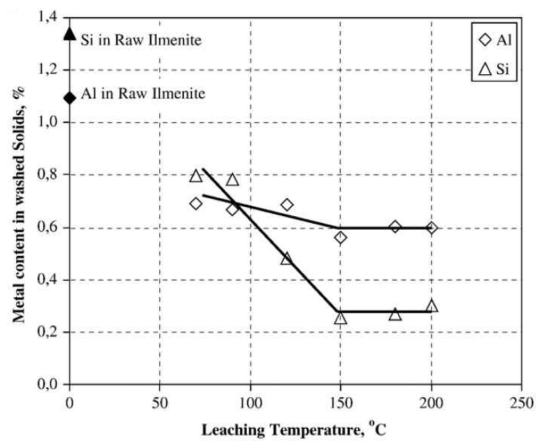


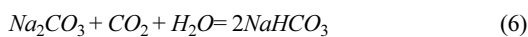
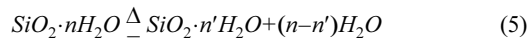
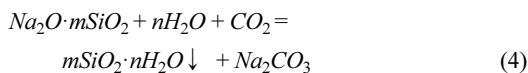
Fig. 4. Effect of leaching temperature on the content of Si and Al in the residue solids after the caustic leaching (pulp density: 10%, agitation rate: 450 min⁻¹, NaOH concentration: 5M, leaching time: 24hrs).

시간 24시간). Fig. 4에서 보는 바와 같이 70°C에서 150°C 사이의 온도에서는 침출온도가 증가할수록 Si의 침출율이 급격히 증가하며 150°C 이상의 온도에서 일정한 값을 보이고 있다. 한편 NaOH는 2.5 M - 10 M 농도 범위에서는 Si의 침출율에 별 영향을 미치지 않았

다. 한편 반응온도가 높을수록 반응시간은 크게 단축되었다. 즉 반응온도가 200°C인 경우 1시간 만에 침출잔사 중의 Si의 함유량은 0.25%로 감소하였으며 반응온도가 120°C에서는 반응시간이 72시간이 되어야 같은 결과를 얻을 수 있었다. Long 등²¹⁾은 Stone coal ore에서 바나듐을 회수하기 위하여 NaOH 용액으로 90°C에서 침출 시 침출액 중의 Si 농도가 11 g/L이며 이 때 용액의 pH는 13.85라고 보고하였다. Chen 등²²⁾은 Ti-V 슬래그로부터 알칼리 침출법에 의한 실리카의 제거실험을 행하였다. 이 슬래그에는 실리카가 약 15.3%, 알루미늄이 10.4% 함유되어 있는데 반응온도 110°C, 반응시간 120분, 고액 무게비 1:4, 그리고 NaOH 농도 40%에서 실리카가 88.2%, 알루미늄이 약 66.4% 용해되었다.

4.1.4. 알칼리 침출액으로부터 Si 회수

알칼리 용액 중에 녹아있는 Si는 일반적으로 carbonation법에 의하여 침전 회수한다. 즉 알칼리 용액 중에 Si는 NaSiO_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) 형태로 존재하며 CO_2 가스를 용액 중에 첨가 시 CO_2 가스가 용액 중에 용해되면서 용액의 pH가 감소하면서 수화 실리카가 형성되는데 그 반응식은 아래와 같다²³⁾.

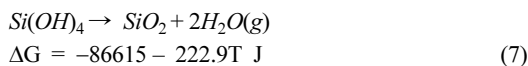


4.2. 가용성 실리카를 SiO_2 로 변환

이 방법은 silicic acid를 결정상태의 SiO_2 로 변화시켜 여과를 용이하게 하는 방법이다.

4.2.1. 고온고압 산 침출

산 반응에서 생성된 silicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$)는 고압반응에 의하여 아래 반응과 같이 분해된다.



위의 반응으로부터 ΔG 값이 0이 되는 온도는 108.7°C 이므로 열역학적으로는 온도 이상에서 침출 반

응을 수행하면 silicic acid가 SiO_2 로 변환²⁴⁾.

$\text{He}^{24)}$ 등은 SiO_2 가 18.7% 함유된 Pb-Zn 산화광을 고온고압반응조에서 황산으로 고온침출을 행하여 온도가 Si의 용해율과 여과성이 미치는 영향을 조사하였다 (기본실험조건: 황산농도: 120 g/L, 교반속도: 700 rpm, 고액비: 1:5, 공기압: 0.6 MPa, 시료 입도크기: 75-80 μm , 반응시간: 90분). Fig. 5에서 보는 바와 같이 황산의 농도가 높을수록 용해되는 실리카의 양이 많아지는데 이는 황산의 양의 증가에 따라 침출액의 pH가 낮아져 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 gel화가 용이해지기 때문이며 이에 따라 여과성도 낮아지게 된다. 한편 공기압은 0.4 - 1.2 MPa 범위에서 실리카의 용해율에 별 영향을 주지 않았다. 실리카의 용해율과 여과율은 반응온도에 큰 영향을 받았다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 침출온도가 100°C에서 170°C로 증가하면 실리카의 용해율은 6.3%에서 0.5%로 감소하고, 여과속도는 236 L/m²에서

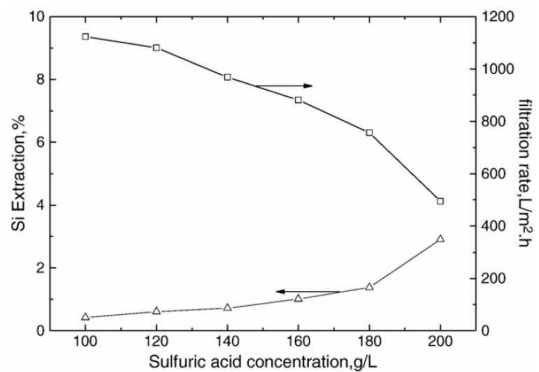


Fig. 5. Effect of sulfuric acid concentration on Si extraction and filtration rate.

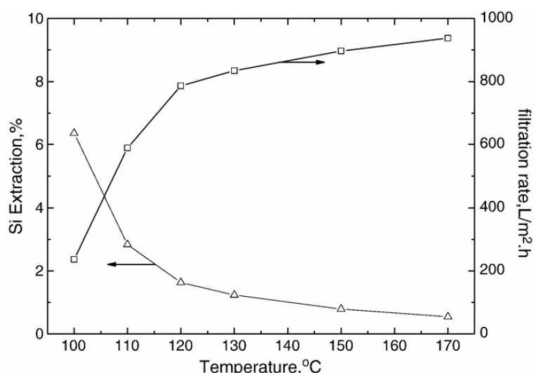


Fig. 6. Effect of leaching temperature on Si extraction and filtration rate.

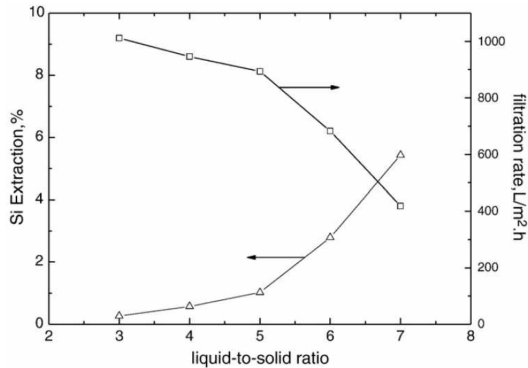


Fig. 7. Effect of liquid-to-solid ratio on Si extraction and filtration rate.

937 L/m²으로 증가하였다. 한편 침출시간은 2시간 이상에서는 거의 일정한 실리콘의 용해율과 여과속도를 보여주고 있었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 고액비가 클수록 Si의 용해율은 낮아지고 여과성은 증가한다. 한편 황산의 농도가 증가할수록 Si 용해율은 증가하고 여과성은 감소하였으며 고액비가 1/6 이상에서는 여과하기가 어렵다고 보고하였다. 이 이유는 과잉의 수분이 존재하면 H₄SiO₄ 겔이 생성되기 쉽게 때문이다. Li²⁵⁾ 등과 Xu²⁶⁻²⁸⁾ 등도 zinc silicate를 사용하여 He 와 유사한 실험을 행하였으며 실험결과도 비슷하였다. Li 등²⁹⁾은 black shale로부터 고온고압 반응조에서 황산으로 바나듐을 침출 시 (황산농도 200g/L, 180°C, 반응시간 3시간, 고액농도 1.2 mL/g) 바나듐의 침출율은 약 76%이었으며 이 때 Si (광석중의 SiO₂: 53.03%)는 0.7%밖에 녹지 않는다고 보고하였다.

4.2.2. 마이크로웨이브에 의한 침출

Hua 등³⁰⁾은 마이크로웨이브 방사(irradiation)에 의한 zinc silicate 광석의 침출실험을 행하여 마이크로웨이브가 silicic acid가 SiO₂로의 분해를 촉진시킨다고 보고하였다.

4.2.3. Baking - 침출

이 방법은 슬래그를 황산과 섞어 일정온도에서 baking한 후 침출을 행하는 방법이다. R. Kumar 등³¹⁾은 silca 함량이 30 - 40%인 아연제련슬래그로부터 아연의 침출실험을 행하였다. 슬래그 시료와 진한 황산을 1:1 무게비로 섞어 혼합한 후 200°C에서 15분 동안 baking을 한 후 고액비 1:10, 90°C에서 1시간동안 수 침출을 행하여 약 95%의 아연을 회수하였으며 이 때

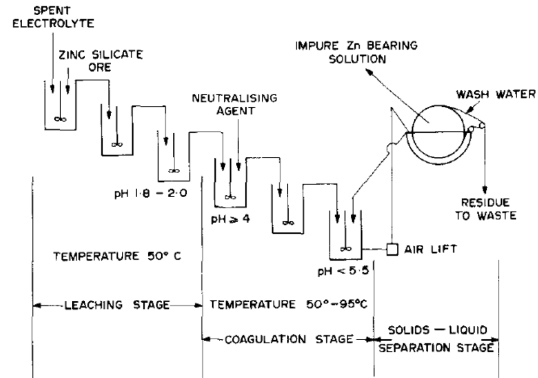


Fig. 8. The continuous zinc silicate leaching process.

silica gel은 발생되지 않았으며 여과성 또한 우수하였다. 한편 수 침출 잔사의 XRD 분석결과 SiO₂ peak 강도가 슬래그의 그것보다 증가되었다. 그는 또한 실리카 겔이 생성되면 아연이 겔 속으로 혼입되어 아연이 회수율이 매우 저조함을 보여주었다. 한편 42.8%의 아연을 함유하는 willemite광석을 진한 황산과 혼합하여 파쇄한 후 끓은 물에서 침출하면 99.5% 이상의 아연이 침출되며 이때의 여과성도 양호하였다³²⁾.

4.3. 침출용액의 pH 조절 및 Silicic acid의 응집

앞에서 설명한 바와 같이 산에 용해된 monomeric silicic acid가 중화되는 속도는 pH 2 근방에서 가장 낮으므로 침출을 pH 2 근방에서 행하는 것이 silica gel의 생성을 줄이는 방법이다. 한편 산 침출에 의하여 생성된 silicic acid를 여러 가지 방법으로 응집시켜 여과성을 좋게 하는 연구들이 많이 진행되었다. Matthew 등³³⁾은 호주산 zinc silicate (36.8% Zn, 22.3% SiO₂)을 산 침출하여 얻은 용액 (25 g/L SiO₂) 으로부터 실리카를 응집방법을 사용하여 제거하는 방법에 대하여 연구하였으며 Fig. 8은 그 공정도이다. pH 1.8 - 2.0 온도 45 - 50°C에서 황산침출을 행한 후 얻은 침출액을 pH 4.3 온도 60 - 65°C에서 3시간 응집한 결과 실리카의 여과성이 크게 향상되었다. 이 때 용액의 pH는 여과성에 온도나 시간보다 더 큰 영향을 주며 3.7 - 5.3이 적당하였다. 이는 실리카 sol이 pH 2 부근에서 가장 안정하며 이 보다 높은 pH에서는 응집이 쉬어지기 때문이다. 한편 pH 5 이상에서는 실리카의 표면전하가 커져서 분산이 쉬워져 응집이 어려워진다. 한편 Al(III)이나 Fe(III)의 첨가는 콜로이드 실리카의 응집을 용이하고 하고 더불어 여과성도 향상되었다. 전자현미경 사

진은 입자크기 0.1 - 3 μm 의 실리카 응집체의 침전물임을 보여주었다. 이 방법을 이용하여 년 간 6만 톤 처리 규모의 아연제련소가 태국에 건설되었다³⁴⁾.

M. Seggiani 등³⁵⁾은 고로슬래그를 pH 1.5 - 2, 온도 60 - 70°C 에서 황산침출을 행하여 칼슘은 석고로 침전시킨 후 NaOH를 첨가하여 용액의 pH를 3.2로 증가시켜 (온도 40°C) 실리카겔을 침전시켜 분리하였다. 이때 용액의 pH가 4 이상이 되면 과량의 알루미늄이 실리카겔을 응집시켜 침전된다. 한편 고로슬래그를 산 처리하여 고상 실리카와 액상금속염 혼합물을 제조한 후 이를 여과하여 고 순도 실리카를 분리하는 방법³⁶⁾을 제안하였으나 실리카겔의 생성 여부에 대하여는 언급되어 있지 않다. 한편 Banza³⁾은 구리용융슬래그를 황산과 과산화수소를 사용하여 구리 등의 침출실험을 한 결과 pH 2 이상의 침출용액에서 약 0.5 g/L의 Si가 용해되었으나 침출액을 1년 이상 보관하여도 실리카겔이 형성되지 않았다. 철강슬래그로부터 유가금속을 회수하기 위하여 염산으로 침출 후 침출액에 염산을 추가로 첨가하여 (철강슬래그 1 kg당 6 mol/L HCl) 용해된 실리카를 겔화하여 침전시키기 방법도 보고되었다³⁷⁻³⁸⁾. Bodas³⁹⁾는 태국산 zinc silicate ore를 4.5M 황산으로 70°C에서 고액비 20%로 3시간 침출 시 아연은 95% 침출되었으나 실리카의 25%도 같이 silicic acid형태로 용해되어 gel 상태로 변하여 여과가 곤란함을 발견하였다. 이것을 해결하기 위하여 Magnafloc 156라는 응집제를 0.5 g/kg 첨가 시 슬러지의 침강속도가 0.5 cm^3/min 에서 20 cm^3/min 로 급격히 증가하였고 여과도 용이하게 되었다.

5. 결 론

일부 실리케이트 광석이나 슬래그를 산 침출 시 생성되는 가용성 실리카는 후처리공정에서 여과성을 악화시키고 목적금속의 순도를 저하시키는 등 습식제련공정에 있어서 큰 문제점으로 대두되고 있다. 본 고에서는 실리케이트 광물과 산과의 반응성과 soluble silica의 특성 그리고 그 처리방법에 대하여 검토하였으며 처리의 주요방법은 아래와 같다.

(1) 산 침출 시 용해될 수 있는 실리카를 알카리 전처리를 통하여 사전에 제거하는 방법

(2) 산 침출 시 발생하는 가용성 실리카를 여과가 용이한 SiO_2 로 변환시키는 방법

(3) 가용성 실리카를 콜로이드화하여 응집 등의 방법으로 침전, 제거하는 방법

감사의 글

본 연구는 해양수산부의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. B. Terry., 1983 : The acid decomposition of silicate minerals. Part 1. Reactivities and modes of dissolution of silicates, *Hydrometallurgy*, 10, pp. 135-150.
2. M. Mase, et.al., 1961 : On the reactivity of various silicates towards acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 34(20), pp. 214-225.
3. A.N. Banza, E. Gock, K. Kongolo, 2002 : Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67, pp. 63-69.
4. K.J. Murata, et.al., 1943 : Internal structure of silicate minerals that gelatinize with acid, *The American Mineralogist*, 28, pp. 545-562.
5. Yang Zhang., et.al., 2010 : Selective leaching of base metals from copper smelter slag, *Hydrometallurgy*, 103, pp. 25-29.
6. I.G. Matthew and D. Elsner, 1977 : The hydrometallurgical treatment of zinc silicate ores, *Metallurgical Transactions B*, 8B, pp. 73-83.
7. B. Terry, 1981 : The acid leaching of zinc silicates, ph.D thesis, University of London.
8. W.E. Kline and H.S. Fogler, 1981 : Dissolution of silicate minerals by hydrofluoric acid, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 20, pp. 155-161.
9. S.H. Chan., 1989 : A review of solubility and polymerization of silica, *Geothermics*, 18, pp49-56.
10. William L. Marshall and John .M. Warakowski, 1980 : Amorphous silica solubilities, II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C, *Geochim. Cosmochimi. Acta*, 44, pp. 915-924.
11. William L Marshall and Chen-Tugn A Chen, 1982 : Amorphous silica solubilities. V. Prediction of solubility behaviour in aquesou mixed electrolyte solutions to 300°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, pp. 289-291
12. Robert O Fournier and Jack J. Rowe, 1977 : The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressure, *American Mineralogist*, 62, pp. 1052-1056.
13. J.R.V. Romani, et.al., 2010 : Speleothem development and biological activity in granite cavities, *Biogeomorphology*, pp. 337-346.
14. L. R. Drees, et.al., 1989 : Silica in Soils: Quartz and disordered silica polymorphs, *Minerals in Soil Environments*, pp. 913-974.

15. B. Terry, et.al., 1983 : The acid decomposition of silicate minerals, Part II. Hydrometallurgical application, Hydrometallurgy, 10, pp. 151-171.
16. Y. Hekim and H.S. Fogler, 1977 : Acidization VI – On the equilibrium relationships and stoichiometry of reactions in mud acid, Chem. Eng. Sic., 32, pp. 1-9.
17. Shirin Espiari, Fereshteh Rasichi and S.K. Sadrnezhad, 2006 : Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content, Hydrometallurgy, 82, pp. 54-62.
18. “Development of advanced metallurgical process by melting-reduction method for low grade metallic minerals (I)”, GP2012-023-2013(2), 2013, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources.
19. Liu Yi., 2008 : Technology research on green metallurgy of high added value utilization of valuable elements in laterite nickel ore (I), J. of Chemical Industry and Engineering (China), 59, pp. 2687-2691.
20. G. Mazzocchitti, I. Giannopoulou and D. Panias, 2009 : Silica and aluminium removal from ilmenite concentrates by alkaline leaching, Hydrometallurgy, 96, pp. 327-332.
21. Si-si Long., et.al., 2010 : Desilicisation of alkaline leaching solution of roasted stone coal with carbonation method, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20, pp. 132-135.
22. De-shegn Chen., et.al., 2013 : Desilication from titanium-vanadium slag by alkaline leaching, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 23, pp. 3076-3082.
23. M.J. Adeogun and J.N. Hay, 2000 : Synthesis of mesoporous amorphous silica via silica-polyviologen hybrids prepared by the sol-gel rout”, Chemistry of Material, 12, pp. 767-775.
24. Shanming He, Jikun Wang and Jiangfeng Yan, 2010 : Pressure leaching of silica Pb-Zn oxide ore in sulfuric acid medium, Hydrometallurgy, 104, pp. 235-250.
25. Cun-xiong Li., et.al., 2010 : Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium, Tran. Nonferrous Met. China, 20, pp. 918-923.
26. Hongsheng Xu., et.al., 2010 : Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure, Hydrometallurgy, 105, pp. 186-190.
27. Hongsheng Xu., et.al., 2012 : Leaching of complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure, Separation and Purification Technology, 85, pp. 206-231.
28. Hongsheng Xu., et.al., 2014 : Selective recovery of valuable metals from partial silicated sphalerite at elevated temperautre with sulfuric acid solution, J. of Industrial and Enginnering, 20, pp. 1373-1381.
29. Minting Li., et.al., 2009 ; Extraction of vanadium from black shale using pressure acid leaching, Hydrometallurgy, 98, pp. 308-313.
30. Y. Hua, Z. LIn and Z. Yan, 2002 : Application of microwave irradiation ot quick leach of zinc silicate ore, Minerals Engineering, 15, pp451-456.
31. Rakesh Kumar and A.K. Biswas, 1986 : Zinc recovery from Zawar ancient siliceous slag, Hydrometallurgy, 15, pp267-280.
32. United States Patent, 4070260
33. United States Patent, 3656941
34. J.T. Wood, P.K. Kern and N.C. Ashdown, 1977 : Electrolytic recovery of zinc from oxidised ore, J. Met., 28(11), pp7-12.
35. Maurizia Seggiani and Sandra Vitolo, 2003 : Recovery of silica gel from blast furnace slag, Resources, Conservation and Recycling, 40, pp71-80.
36. Korea Patent 10-1999-0064657
37. Japan Patent 2012-132038
38. Japan Patent 2011-202193
39. M.G. Bodas, 1996 : Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand, Hydrometallurgy, 40, pp. 37-49.

박 경 호

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 전문연구위원
 - 당 학회지 제 22권 6호 참조
-

남 철 우

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구위원
 - 당 학회지 제 22권 6호 참조
-

김 현 호

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 연구생
 - 당 학회지 제 22권 6호 참조
-