



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

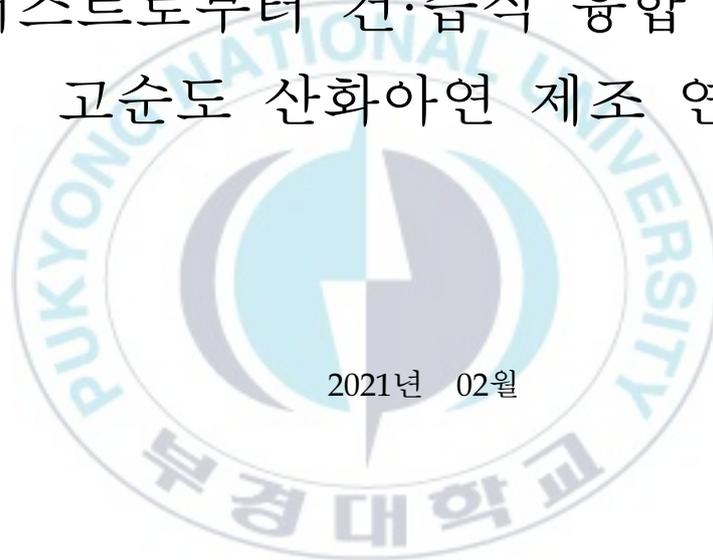
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

아연 더스트로부터 건·습식 융합 공정을 통한  
고순도 산화아연 제조 연구



2021년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

김 성 호

공 학 석 사 학 위 논 문

아연 더스트로부터 건·습식 융합 공정을 통한  
고순도 산화아연 제조 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

김 성 호

# 김성호의 공학석사 학위논문을 인준함

2021년 2월 19일



위원장 공학박사 이정훈 (인)

위원 공학박사 최재영 (인)

위원 공학박사 왕제필 (인)

# 목 차

Abstract .....	iii
I. 서론 .....	1
1.1 연구 배경 및 목적 .....	1
II. 이론적 배경 .....	4
2.1 아연 더스트의 개요 .....	4
2.1.1 아연 더스트의 정의 .....	4
2.1.2 아연 드로스 .....	4
2.1.3 제강 분진 .....	5
2.2 아연 더스트의 화학적 조성 .....	6
2.3 아연 더스트의 재활용 기술 동향 .....	7
2.3.1 Waelz Kiln Process .....	7
2.3.2 Plasma Process .....	9
2.3.3 Rotary Hearth Furnace Process .....	11
2.3.4 습식 전해채취법 .....	13
2.4 아연과 산화아연의 용도 .....	15
2.4.1 아연의 용도 .....	15
2.4.2 산화아연의 용도 .....	18

Ⅲ. 실험 재료 및 방법 .....	20
3.1 실험 재료 및 장비 .....	20
3.1.1 성분분석 .....	21
3.1.2 실험 장비 .....	25
3.2 실험 방법 .....	27
3.2.1 실험의 목적 .....	27
3.2.2 열역학적 메커니즘 분석 .....	29
3.2.3 기상증착법 .....	31
3.2.4 산 침출 및 중화반응 .....	32
3.2.5 수침출 및 여과 .....	33
3.2.6 열반응 .....	34
Ⅳ. 실험 결과 및 고찰 .....	35
4.1 기상증착법 .....	35
4.1.1 기상증착 반응 온도에 따른 아연의 회수율 .....	35
4.1.2 기상증착 반응 시간에 따른 아연의 회수율 .....	38
4.1.3 기상증착 환원제 비율에 따른 아연의 회수율 .....	40
4.2 산 침출 및 중화반응 .....	42
4.2.1 아연과 질산의 고액비에 따른 아연의 침출 .....	42
4.2.2 암모니아수의 첨가비율에 따른 수산화아연 질산염 회수율 .....	44
4.2.3 중화 시간에 따른 입도 변화 .....	47
4.3 수침출 및 여과 .....	50
4.4 열반응 .....	52

V. 결론 ..... 55

VI. 참고문헌 ..... 57



# Fabrication of High-Purity Zinc Oxide through Dry and Wet Fusion Process from Low-Quality Dust Containing Zinc

Sung-Ho Kim

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

## Abstract

Zinc dust is typically divided into zinc dross, an oxide formed on the top of molten metal in contact with outside air during the process of casting zinc and EAFD(Electric arc furnace steel dust) generated in the steelmaking process that removes impurities from steel. In 2018, it is known that about 6,300 tons of zinc dross and about 400,000 tons of EAFD are generated. Zinc dust contains about 30-50% Zn and contains a small amount of heavy metals, but it is treated as waste due to the absence of treatment technology or simply sold as dust scrap.

To date, various processes for recovering zinc and zinc oxide from zinc scrap have been proposed, and representative processes can be divided into the Waelz Kiln method and the Plasma method. However, the Waelz kiln method produces zinc oxide with a high recovery rate, but it contains high impurities such as Pb, Cl, Na, K, and Fe, so the purity is low. The plasma method has the advantage of directly recovering metallic zinc by melting reduction, but has a disadvantage of low zinc purity.

Therefore, in this study, nano-grade zinc oxide powder was produced through a dry and wet fusion process of zinc dross collected through a dust collector after being produced in a casting process using an electric furnace. The nano-sized zinc oxide powder recovery process includes vapor distillation to recover Zn by mixing zinc dross dust and coke, selective leaching of  $Zn(NO_3)_2$  through the addition of  $HNO_3$ , neutralization of  $NH_3$ , water leaching to remove residual ammonium nitrate, and recovery of nano zinc oxide powder through drying. The vapor distillation process was maintained at 1200°C for 3 hour in a zinc dross dust: carbon powder = 10:2 weight ratio. To recover the deposited Zn, keep the concentration of Zn and 30%  $HNO_3$  at room temperature in a 1:6 molar ratio, then neutralize by adding a concentration of 28%  $NH_3$  and wash 3 times for 1 hour to recover pure ZnO. Through the above process, 99.99% purity of zinc oxide, an average particle diameter of 150 nm, and plate-shaped ZnO nanopowder were finally recovered.

# I . 서 론

## 1.1 연구 배경 및 목적

전 세계적으로 환경오염과 자원고갈 등의 문제가 이슈화 되면서 오래 전부터 유럽, 일본, 미국 등 많은 국가들이 아연 스크랩을 이용한 다양한 아연회수 방법을 연구하고 있으며, 이미 상용화 된 기술들에 의해 아연과 조산화아연(아연 품위 65-70%)을 생산하고 있다.

국내에서도 지난 수 십년 동안 아연 스크랩의 유해성 및 유가금속성분 회수에 관하여 많은 연구가 수행되어왔으며, 현재도 효율적인 자원화 방안에 대한 후속 연구가 지속적으로 진행되고 있다[1].

아연을 주조하는 과정에서 용탕의 최상부가 외부 공기와 접촉하여 생성되는 산화물인 아연 드로스는 약 6,300ton, 건식 전기로 제강업체에서 원료로 사용하는 철 스크랩은 정련과정에서 대부분 용해되어 제품화되지만, 스크랩에 함유된 아연과 같은 일부 원소들은 전기로 정련과정에서 첨가되는 부원료 성분과 함께 분진으로 되어 로 외로 배출된 제강분진은 약 400,000ton이 발생하는 것으로 알려져 있다[2].

아연 드로스는 Zn 함량이 60-70% 정도 다량 함유하고 있음에도 불구하고, 폐기물관리법에 의한 지정폐기물로 분류돼 매년 처리에만 매년 180억원 이상의 매립비용을 부담하고 있다.

또한, 현재까지 제강 분진으로부터 아연 및 산화아연을 회수하기 위한 기술에는 크게 건식법과 습식법이 있으며, 지역적 특성이나 이용 가능한 유희설비, 시장상황 등에 따라 복합적인 방법을 이용하고 있다. 국내에서는 아연 스크랩의 종류인 제강분진으로부터 건식처리법을 통해 아연 회수하고 있으며, 대표적인 건식처리법으로는 Waelz Kiln로를 이용하여 금속아연을 생산하는 공법과 Plasma법이 있다[3,4].

전기로 제강공정에서는 조강 1톤당 약 15~25kg 정도의 분진이 발생하는 것으로 알려져 있다[2,5]. 연간 40만톤 이상 발생되고 있는 제강분진(Zn 품위 약 28%)으로부터 연간 10만톤 이상의 조산화아연(ZnO 품위 60~67%)을 생산할 수 있기 때문에 2013년부터 (주)베페사징크코리아 에서 Waelz Kiln Process에 기초한 HKZ Process를 개발 및 사업화 진행중이다[6].

Waelz법은 대용량 로터리 킬른에 제강분진 펠렛과 코크스를 투입하여 환원시켜 높은 회수율로 조산화아연을 제조하지만 불순물인 Pb, Cl, Na, K, Fe 등이 상당히 높게 함유되어 있고 연료비가 크다는 단점이 있다. 또한 Plasma 법은 용융환원되어 생성된 금속아연을 직접 회수할 수 있는 장점이 있지만 전력소모량이 크고 아연의 순도가 낮은 단점이 있다[7].

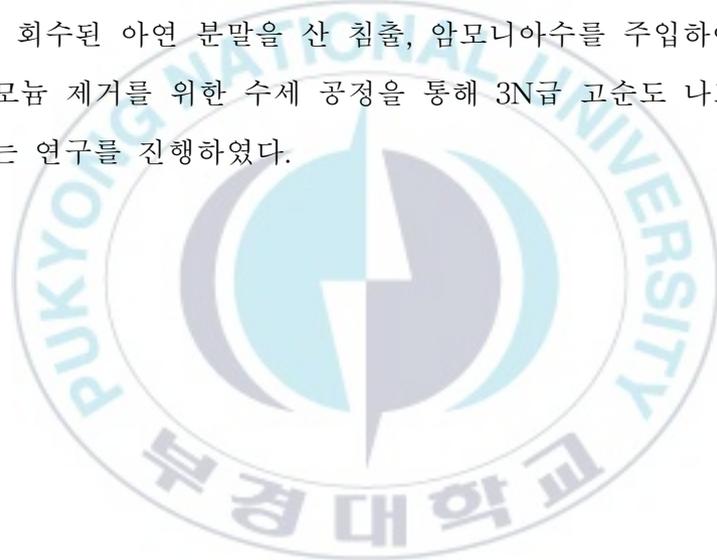
습식처리법의 전해법에는 알칼리성 침출 용액을 이용하는 방법과 산성 침출 용액을 이용하는 방법이 있다[8]. 알칼리성 침출용액을 이용하는 방법은 염화암모늄 용액을 이용하여 고순도 아연을 회수하지만 아연회수율이 50%로 낮은 단점이 있다고 알려져 있다[9].

또한 Havlik 등의 연구결과에 의하면, 희석된 황산을 사용하여 고액비 조건별로 약 70~80%의 회수율을 나타내었다[10]. Hwang 등에 의하면 유화형 액막법에 의하여 Zn 성분을 선택적 추출 및 고순도 산화아연 분말을

합성하는 연구결과가 알려져 있다[11].

이외에 저품위 아연 함유 스크랩으로부터 아연 및 산화아연 회수에 관한 연구는 Waelz법, Plasma법과 같은 건식처리법 및 알칼리성, 산성 침출 용액을 통한 습식처리법이 대부분이며, 회수된 아연 및 산화아연이 순도가 낮거나 회수율이 낮은 문제점이 존재하여 건/습식 융합 공정의 개발이 필요하다고 판단된다.

이에 따라 저품위 아연 함유 드로스로부터 건식증류법을 통해 2N급 아연을 회수, 회수된 아연 분말을 산 침출, 암모니아수를 주입하여 중화공정 및 질산암모늄 제거를 위한 수세 공정을 통해 3N급 고순도 나노 산화아연을 제조하는 연구를 진행하였다.



## Ⅱ. 이론적 배경

### 2.1 아연 더스트의 개요

#### 2.1.1 아연 더스트의 정의

아연 주조 및 선철의 제강 공정에서 주로 발생하는 아연을 함유하는 분진 또는 가스상의 오염물질이다[12]. 대표적으로 아연 드로스와 제강 분진이 있다. 해당 분진들은 근로자의 분진으로 인한 질병 위험을 감소하기 위해 국소 배기시설 및 집진장치를 도입하여 주로 포집된다[13-15].

#### 2.1.2 아연 드로스

일반적으로 아연 드로스는 주철 주조 공정 중 전기로를 이용한 용해 공정에서 발생하는 부산물이다[12]. 아연 드로스는 아연 주조 공정에서 용융 아연의 최상부에 외부 공기와 접촉하여 산화됨과 동시에 부산물로 형성되며, 이 부산물은 아연과의 비중 차에 의해 상부로 부상되어 응고되거나 발생한 분진이 집진기를 통해 포집된다.

### 2.1.3 제강 분진

전기로 제강업체에서 원료로 사용되는 철 스크랩은 정련과정에서 대부분 용해되어 제품화되지만, 스크랩에 함유된 아연과 같은 일부 원소들은 전기로 정련과정에서 첨가되는 부원료 성분과 함께 분진으로 되어 노외로 배출되고 된다. 전기로 제강과정 중에 발생하는 분진에는 Zn, Fe, Pb 등을 포함하여 Cd, As, Cr, F 등을 함유하고 있다.



## 2.2 아연 더스트의 화학적 조성

아연 드로스는 첨가하는 플럭스의 조성 및 아연 광석의 조성에 따라 달라지지만, 일반적인 화학적 조성은 Zn 51-88%, Cl<sup>-</sup> 0.5-20%, Pb 0.02-2.45%, Al 0.17-3.3%, 기타 Cu, Cd, Cr, Ni, Si, Mg 및 Bi와 같은 성분이 0.5% 미만으로 이루어져있다[16].

아연은 아연 드로스에서 가장 많은 함유량을 나타내는 성분으로 산화물 형태인 ZnO, 염화물 형태인 ZnCl<sub>2</sub> 및 복합 염화물 형태인 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Simonkolletie)로 존재한다[17-19].

반면, 제강 분진의 화학적 조성은 Fe 24.9-46.9%, Zn 11.12-26.9%, Cd 0.03-0.05%, Pb 1.09-3.81%, Cr 0.06-0.58%, Ni 0.01-0.12% 과 Ca 1.85-10.0% 이루어져있다[20].

일반적인 제강 분진의 화학적 조성은 다음 Table 2.1.과 같다. 주성분은 Fe 산화물과 Zn 산화물로 구성되어 있고, 가장 많은 함유량을 나타내는 성분은 Fe로 24.9-46.9% 정도 차지하고 있다.

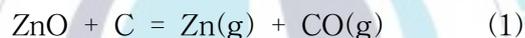
**Table 2.1.** Chemical composition of the EAF dusts (XRF)

Fe	Zn	Ca	Pb	Cr	Ni	Cd
24.9 - 46.9	11.12 - 26.9	1.85 - 10.0	1.09 - 3.81	0.06 - 0.58	0.01 - 10.0	0.03 - 0.05

## 2.3 아연 더스트의 재활용 기술 동향

### 2.3.1 Waelz Kiln Process

Waelz Kiln법은 20세기 초 독일 기업에 의해 개발되었으며, 아연(산화물, 규산염, 탄산염 등)이 포함된 재료는 환원제인 탄소와 함께 펠릿화한다. Waelz Kiln은 일반적으로 길이 55m, 지름 4m로 2-3% 약간 기울어져 있으며 1rpm으로 회전한다. 펠릿화한 아연이 회전식 킬른을 통과할 때, 역류 패턴으로 흐르는 킬른 가스에 의해 예열된다. Waelz Kiln에서 아연의 환원 반응은 약 1200℃에서 다음 반응식에 따라 발생한다.



염소와 알칼리는 중금속과 함께 휘발하여 배가스는 가스 배출 시스템에 의해 처리된다. 기화된 아연은 Waelz Kiln 말단부에 주입되는 공기에 의해 재산화되어 산화아연으로 회수된다.

Waelz Kiln법은 간단한 설비 및 구조와 높은 에너지 효율성 및 가동률 등의 특징을 가지고 있다[21].

하지만 Waelz Kiln법에 의해 순도 60~65%의 낮은 순도의 산화아연(ZnO)만을 회수 가능하며 회수되는 아연 산화물에서 Cl, F 함량이 높다, 고순도의 금속 상태 Zn으로 가공하기 위해서는 다시 ISP(Imperial Smelting Process)공정이나 기타 정련공정을 거쳐야한다. 또한 노벽의 용착물 생성 및 내화 벽돌의 침식이 심해 가동을 저하 및 보수 유지가 어렵다.

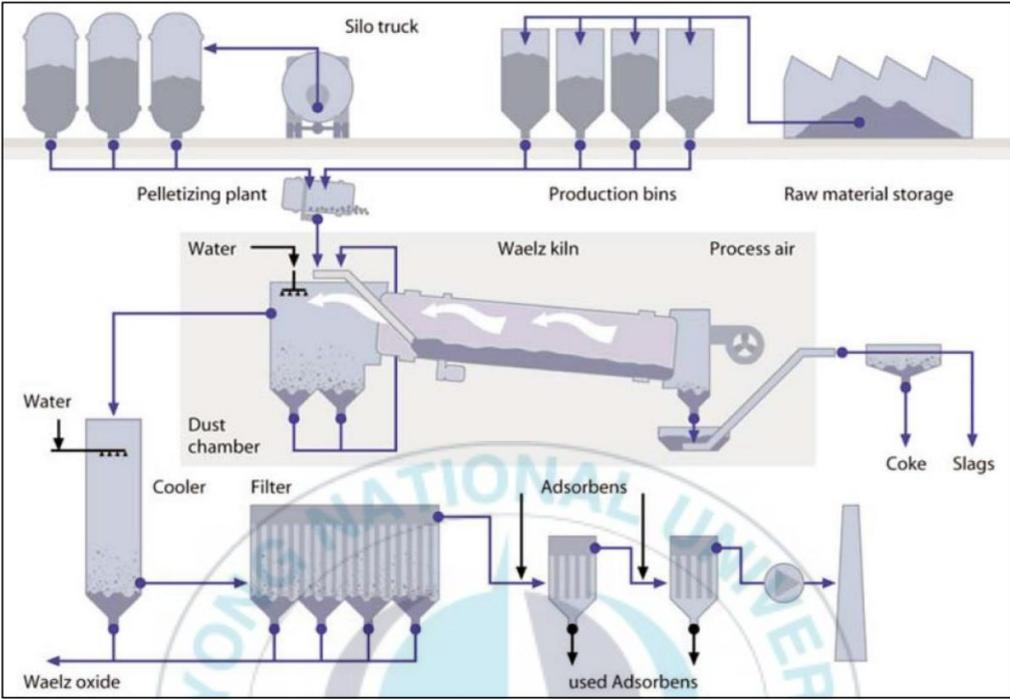


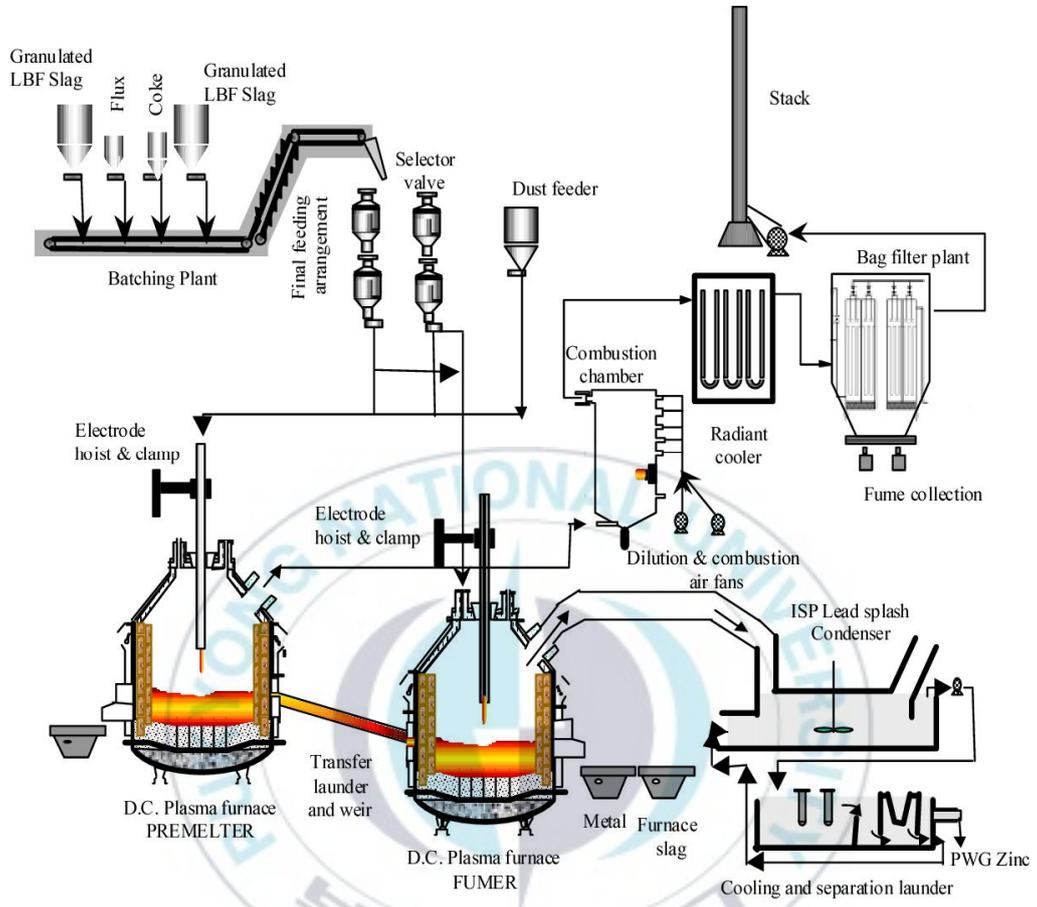
Fig.2.1 Waelz Kiln Process

## 2.3.2 Plasma Process

플라즈마 공법은 아연 분진을 탄소분과 혼합하여 약 1600℃의 고온으로 가열되는 플라즈마 로 내에 투입함으로써 분진을 환원, 용융 및 분진 중에 함유된 아연 성분을 휘발시켜 2차 정련 과정 없이 직접 금속 아연으로 회수가 가능하다.

플라즈마 공법은 대용량 처리에 적합한 구조를 가지고 있고 Fe, Cr, Ni, Mo 등은 금속상태의 합금으로 회수가 가능하다. 이 공법으로 아연 분진을 분리하였을 때 Zn 금속, Fe 금속, 슬래그 등을 얻을 수 있는 장점이 있다.

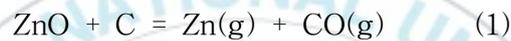
하지만 아연 분진의 처리 공정 중 납 및 카드뮴 등의 불순물이 아연과 동시에 휘발되므로 회수하는 금속 아연에 다량의 납 및 카드뮴 성분이 함유되게 되므로 회수된 금속 아연의 순도가 낮아지는 단점이 있다. 또한 다른 공법에 비해 전력사용량이 많아 실용화 실적이 적다.



**Fig.2.2 Plasma Process**

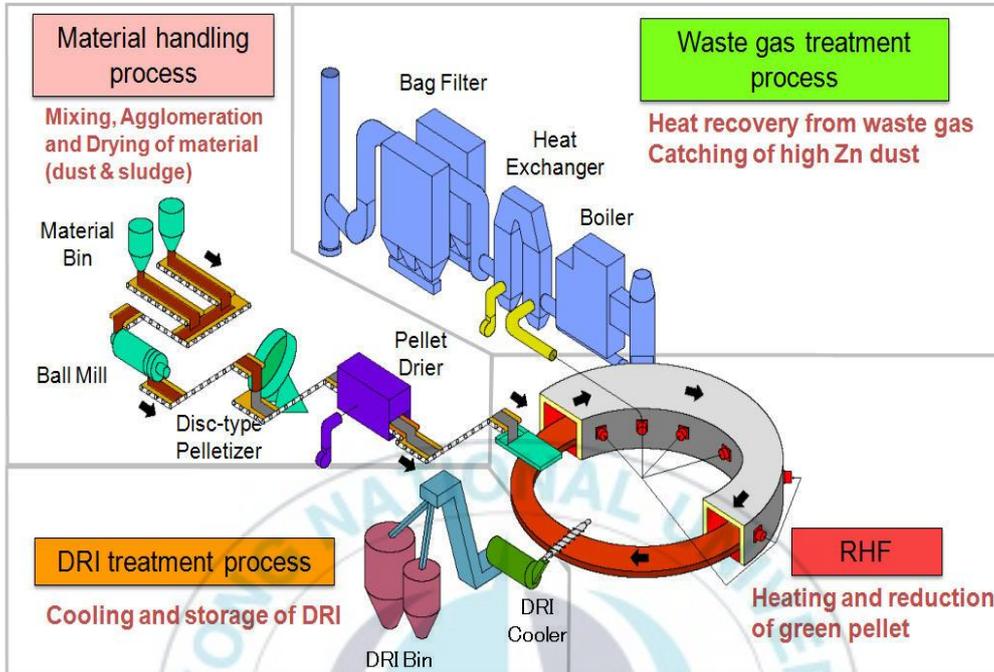
### 2.3.3 Rotary Hearth Furnace

Rotary Hearth Furnace 공법은 징크옥사이드 코퍼레이션에서 ZnO 생산하는 주요 공법이다. 아연 더스트와 슬러지를 탄소 분말과 혼합하여 지름 6.5m 프라이팬 모양의 팬 펠레타이저(Pan Pelletizer)에 넣고 물과 함께 회전을 시켜 입도 10mm로 파·분쇄시킨다. 파·분쇄 시킨 더스트와 슬러지를 건조시킨 후 도넛 형태의 회전하는 환원로에 1200-1300℃의 고온으로 일정 시간 환원 과정을 거쳐 다음 반응식을 통해 산화아연으로 회수한다.



연간 110,000ton의 아연 더스트를 처리가 가능 할 만큼 대용량 처리에 용이하고 Waelz Kiln Process보다 아연 및 금속을 높은 회수율로 회수할 수 있지만 회수한 산화아연의 순도가 65-70%로 조산화아연으로 회수된다 [22].

Fig.2.3에 Rotary Hearth Furnace법의 모식도를 나타냈다[23].



**Fig.2.3** Rotary Hearth Furnace Process

### 2.3.4 습식 전해채취법

습식 전해채취법은 아연 분진을 아연이 산과 알칼리 영역에서 모두 침출되는 양쪽성 금속의 특징을 이용하여 염화암모늄과 알칼리 염화물과 혼합하여 70~80℃의 온도로 1시간 동안 아연을 침출한 후 필터프레스(filter press)를 사용하여 여과하여 여과된 용액은 시멘테이션(cementation)과정에서 납과 구리 성분을 추출, 전해 과정을 거쳐 4N급 이상의 고순도 아연을 제조한다. 아연 분진과 염화암모늄의 반응식은 다음과 같다.



아연의 침출 과정에서 불순물인 Fe, Ca, Mg 및 Al 산화물은 용해되지 않는다. 침출과 여과가 끝난 용액에는 Zn과 Pb, Cu, Cd 같은 중금속 성분을 포함하는데 금속 이온들의 이온화 경향차를 이용한 시멘테이션 공정을 이용하여 고농도의 아연 용액을 회수한다. 그 후 전기화학 반응을 이용하여 고순도의 아연을 회수할 수 있다.

전해채취법은 높은 순도의 아연을 회수할 수 있고 초기 시설비가 적게 드는 장점이 있어 소규모 용량이나 철 대비 낮은 아연함량을 가지는 저품질 EAFD 시료에 경제성이 있는 것으로 평가된다[24].

하지만 침출 과정에서는 아연과 함께 다량의 철이 침출되며 특히, Cl, Na, K 등은 침출액으로부터 제거가 용이하지 않아 아연의 선택 분리 후 상당량이 불순물로 잔류하게 된다[25]. 이로 인해 고순도 아연을 회수하기 위한 전해과정이 필수라는 단점이 있다.

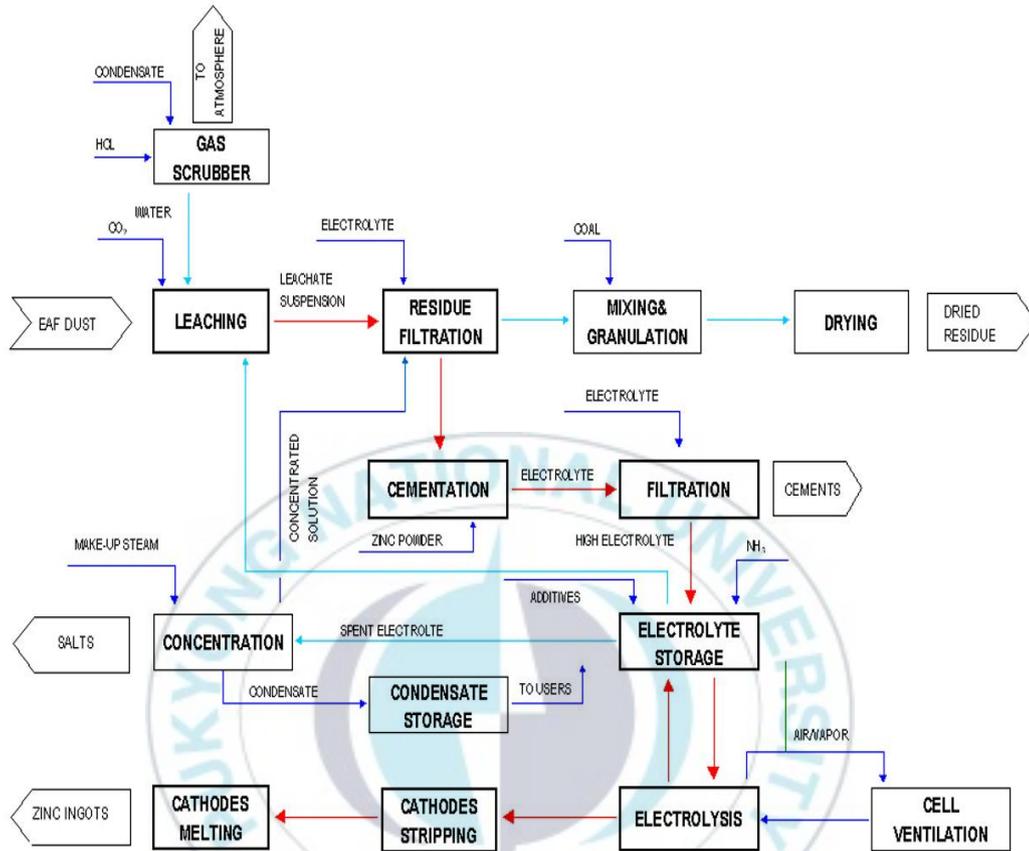


Fig.2.4 Wet electrowinning Process

## 2.4 아연과 산화아연의 용도

### 2.4.1 아연의 용도

아연은 주기율표상 제2족B에 속하는 금속으로 그 중요한 성질은 Table 2.2와 같다.

**Table 2.2.** Physical properties of Zinc

구분	단위	아연
영어명		Zinc
원소기호		Zn
원자번호		30
원자량		65.37
색상		청백
비중	25℃ 고체	7.14
Melting Point	℃	419.5
Boiling Point	℃	906
전기전도도	%	28.2
지각중의 존재비율	ppm	70

아연은 용점이 낮고 취성이 있기 때문에 구조재료로는 사용이 부적당하다. 다만 용점이 낮기 때문에 주조가 용이하여 die casting에는 많이 사용되고 있다. 아연의 성질 중 가장 중요한 것은 희생적 방식작용이 강하다는 점이다.

희생적 방식작용을 간략히 설명하면 아연을 철강재의 표면에 접촉시켜 아연이 완전히 부식되기 전까지는 철강재는 부식되지 않고 아연만 부식된

다는 것이다. 이에 따라 아연의 용도 중에서 철강재의 보호피막으로 사용되는 것이 가장 일반적이며 아연도강판, 아연도강관, 아연도철선, 철구조물, 주물 등에 아연용융도금을 사용하고 용융도금이 아니라도 Zinc-rich paint, 아연전기도금 등의 방법으로 아연을 철의 표면에 입히고 있다.

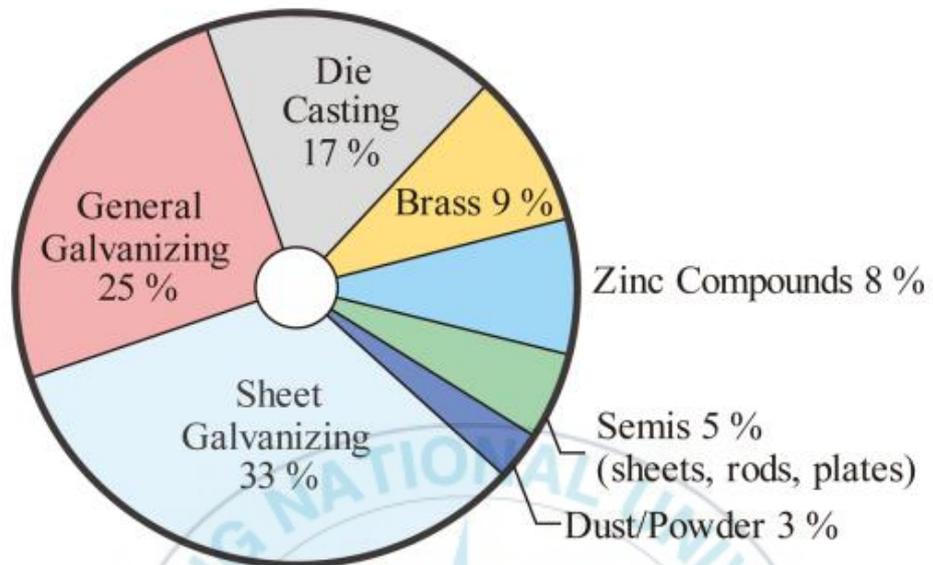
또한 배나 해상구조물처럼 내식성이 요구되는 경우에는 아연을 양극상태로 만들어 기계적으로 밀착하는 방법도 있다.

아연의 또 다른 중요한 용도는 die casting이다. 자동차나 가전제품 등의 정교한 부품을 대량으로 생산할 경우 주로 사용되는 것이 아연 및 알루미늄 die casting이다[26,27].

이외에도 아연은 건전지의 cast나 인쇄원판으로도 사용되는데 이는 아연이 산에 잘 녹는다는 성질을 이용한 것이며, 산화물 또는 powder상태로 가공되어 여러 용도에 사용된다.

특히, 미량의 아연은 성장발육에 필수적인 요소이기 때문에 아연화 연고 등을 비롯한 각종 영양제에도 첨가되고 있다.

아연의 용도별 수요를 살펴보면 다음 figure.2.5와 같다[28].



**Fig.2.5** End use markets for Zinc (2014)

## 2.4.2 산화아연의 용도

산화아연은 화합물 반도체로 3.37eV 밴드 갭 에너지를 가지며, 실온에서 결합에너지가 60meV로서 열에너지(26meV)보다 큰 소재로서 그간 압전체, 화장품, 백색 안료 등에 사용되어 광범위한 시장을 확보하고 있다[29].

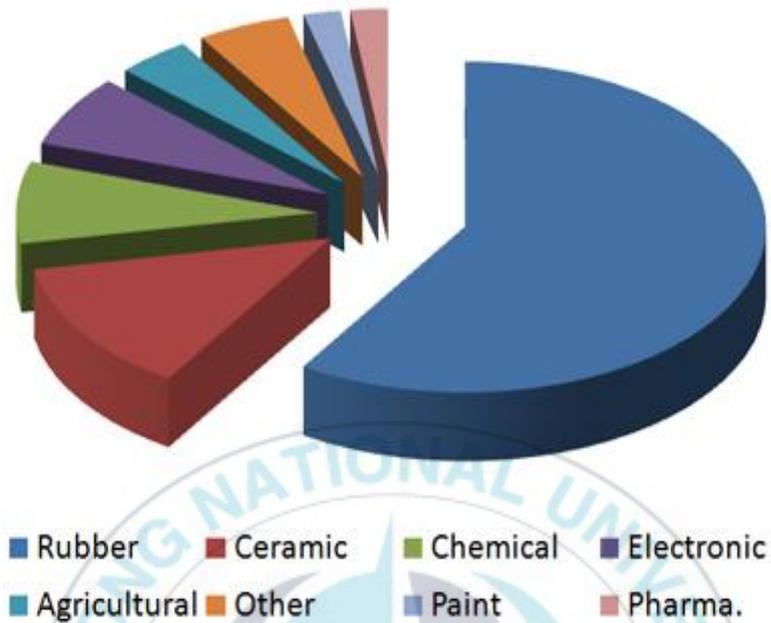
최근에 태양전지, 레이저, 발광다이오드 등 광전자 소자 및 나노구조의 산화아연 재료도 전자, 광학, 촉매 센서 응용 등에 큰 잠재력을 가지고 있어 고부가가치 소재로서 주목받고 있다[30-34].

산화아연은 2.008의 높은 굴절률과 무기미립자 분체로 자외선을 산란시키는 효과가 탁월, 유기자외선 차단제를 사용할 때 나타날 수 있는 피부 또는 눈 등에 대한 자극을 최소화하여 부작용을 개선할 수 있는 장점으로 화장품에서 자외선 차단제로 널리 사용되고 있다[35-37].

또한 고무 복합체에서 고무의 강도를 높이기 위한 가교 촉진제인 유향을 사용하여 가교 반응을 진행시키는데, 가교 촉진제 활성화를 시키기 위해 산화아연을 사용한다.

고무, 화장품, 퍼스널케어에 대한 급격한 성장으로 인해 활성제 또는 백색 색소의 역할을 하는 산화아연의 수요가 지속적인 증가 추세에 있는 상황으로 2016년 산화아연 소비량이 129만 6,800톤에서 연평균 3.94% 성장하여 2021년 157만 3,500톤에 이를 것으로 전망한다.

또한 아시아-태평양 지역의 차량 수요가 증가함에 따라 타이어 산업이 더불어 성장하고 있으며 타이어에 우수한 교차결합 밀도를 제공하여 자동차 부문의 안정성을 향상시켜 강도와 그립력을 향상시키는 산화아연 또한 수요가 점차 증가하고 있다.



**Fig.2.6** Zinc oxide usage

## Ⅲ . 실험재료 및 방법

### 3.1 실험 재료 및 장비

본 실험은 아연 더스트를 이용하여 건식 열반응을 통한 고순도 아연 회수와 산 침출 및 중화반응을 통한 고순도 산화아연을 제조함으로써 품질 기준과 비교하여 실용화 여부를 판단하고자 하며, 결과가 적합하다면 폐기물로 취급되어 매립에 의한 환경오염을 근본적으로 예방할 수 있을 뿐만 아니라 낮은 순도의 산화아연을 회수할 수 있는 기존기술 대비 자원 고갈과 국내 비철 및 기초 소재 산업의 국제 경쟁력 강화에 크게 기여할 수 있으리라 기대된다.

본 실험에 사용된 실험 재료는 국내 아연 제련소로부터 제공받은 아연 드로스로서 아연 제련 공법에 의해 용해 및 주조과정에서 발생한 아연 드로스이다. 아연 드로스는 Zn Ingot 제조 시 용탕의 최상부가 외부의 공기와 접촉하여 생성되는 산화물 층이다. 아연 드로스를 제공한 아연 제련소에서 연간 약 6,300ton 발생하지만 폐기물업체를 통해 폐기하고 있는 실정이다.

### 3.1.1 성분분석

아연 드로스의 성분분석은 X-선 형광분석법(X-Ray Fluorescence Analysis)과 X-선 회절분석법(X-Ray Diffraction)을 사용하였다. 또한 실험을 통해 얻은 시료의 성분분석은 X-선 형광분석법(X-Ray Fluorescence Analysis)과 X선 분광분석기술(energy dispersive spectroscopy)을 사용하였다.

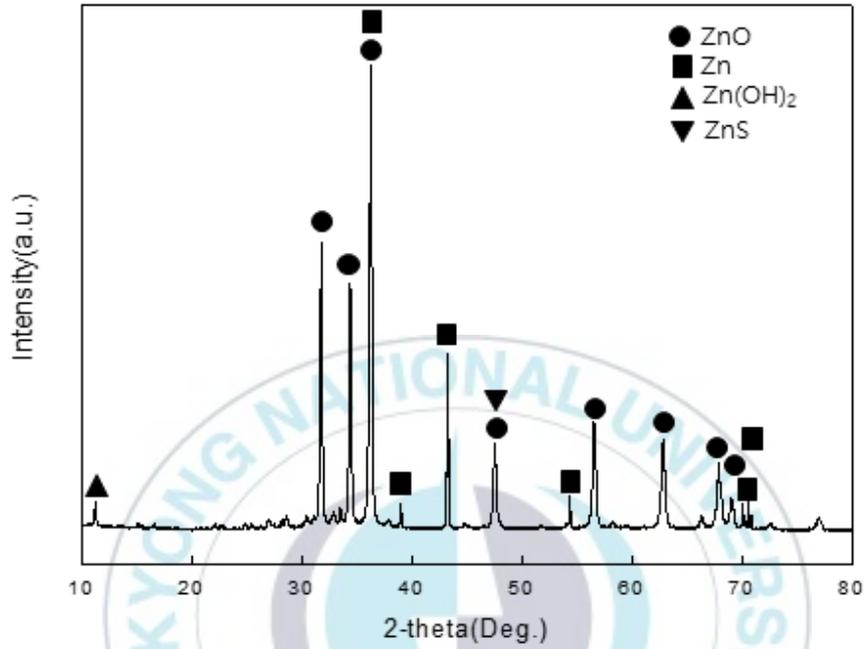
아연 드로스의 화학적 조성에 대한 분석결과는 다음 Table 3.1.과 Table 3.2.에 나타내었다. Table 3.1.은 XRF를 이용하여, Table 3.2.는 SEM-EDS(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 분석하였다. Table 3.1.과 Table 3.2.의 결과는 원시료의 성분 분석을 5번에 걸쳐 반복하여 얻은 결과의 평균값을 나타낸 것이다. Table 3.1.에서 알 수 있듯이 본 실험에 사용될 아연 드로스의 화학적 조성은 ZnO의 함량은 대략 60 wt.% 정도, Cl의 함량은 28 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 6 wt.% 그리고 SO<sub>3</sub>의 함량은 3 wt.% 정도 함유되어 있는 것으로 분석되었다. 아연 드로스의 외관 색상은 상아색을 띠고 있었는데 이는 구성성분의 주성분인 산화아연의 영향을 받은 것으로 보인다. Figure.3.1, Figure.3.2는 본 연구에서 사용한 아연드로스의 X선 회절(X-ray Diffraction) 및 SEM-EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

**Table 3.1.** Chemical composition of the Zinc dross used in this study  
(XRF)

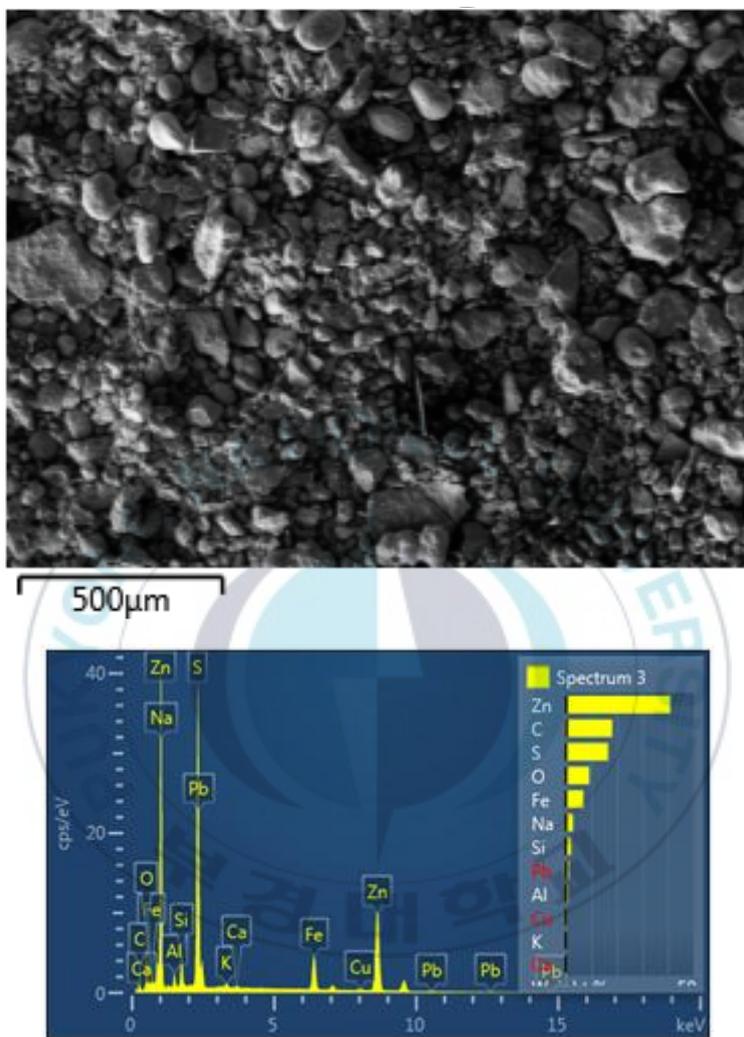
Element(Wt.%)	
ZnO	61.22
Cl	27.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.49
SO <sub>3</sub>	2.69
MgO	0.76
CaO	0.37
K <sub>2</sub> O	0.28
SiO <sub>2</sub>	0.17
SrO	0.17
MnO	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08

**Table 3.2.** Chemical composition of the Zinc dross used in this study  
(SEM-EDS)

Element	Weight%	Atomic%
Zn K	64.70	69.50
O K	13.41	15.00
Na K	10.37	6.09
C K	7.54	1.13
Cl K	2.32	2.24
S K	1.10	0.99
Al K	0.33	0.17
Si K	0.13	0.09
Ca K	0.10	0.13



**Fig.3.1** XRD patterns of the particle of the Zinc dross before the reduction reaction

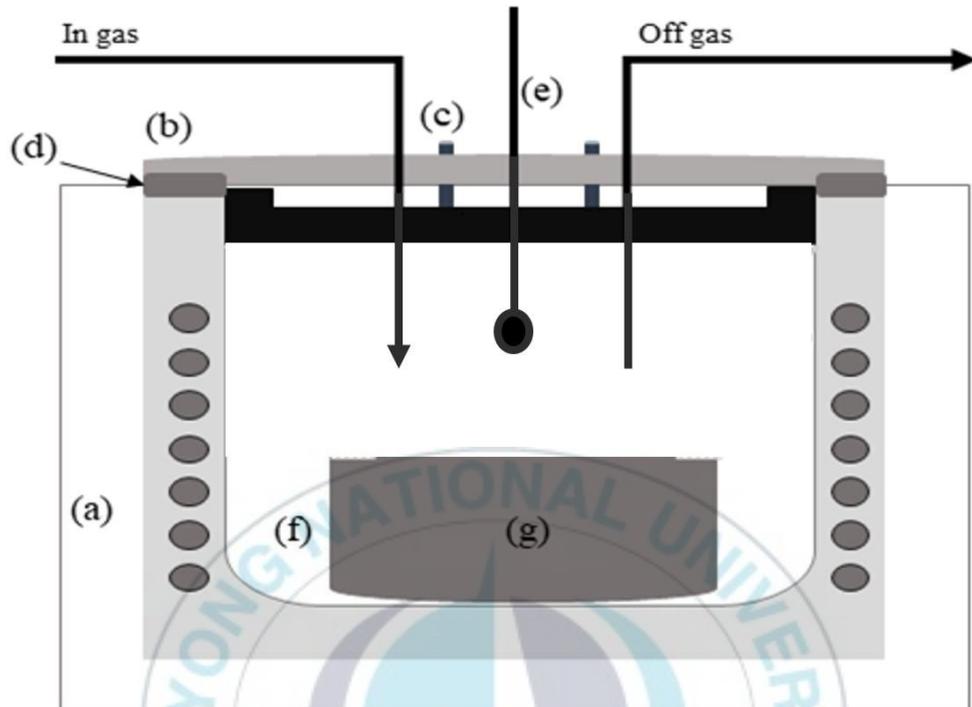


**Fig.3.2** SEM-EDS results of the particle of the Zinc dross before the reduction reaction

### 3.1.2 실험장비

Figure.3.3은 아연 더스트로부터 아연을 선택적 회수를 위한 열처리 장치의 개략도를 나타내었다. (a)는 전기를 공급받아 저항으로 인한 온도가 올라가는 SiC 발열체를 이용한 전기로를 이용하였으며, 내부에 SUS 310S 재질의 Reactor를 장착하였다. Reactor 내부는 산화성분위기를 방지하기 위해 Ar gas를 300cc/min의 속도로 주입하였다. (b)는 Reactor 내부에 외부 공기 유입을 차단하기 위해 Cap으로 Reactor와 Cap 사이에 (d) O-ring을 설치하여 외부와 완벽히 차단되도록 하였다. (c)는 컨덴서의 내부로 냉각수가 흘러 기화된 아연이 증착시킬 수 있게 하는 역할이다. 또한 전기로의 덮개 내부에 냉각수가 흘러가 Cap에 연결되어 있는 부품들이 고온에 손상되지 않고 기기의 변형 또한 막아주기 위해 저온으로 유지된다.

실험에서 사용된 도가니는 탄소 도가니를 사용하였으며, 이때 탄소도가니의 C 성분이 시료와의 반응성을 증가시킬 수 있도록 하였다.



(a)Electric furnace (b)Reactor (c)Cooling line (d)O-ring  
 (e)Thermocouple (f)Carbon crucible (g)Sample

**Fig.3.3** A Schematic diagram of experimental apparatus

## 3.2 실험 방법

### 3.2.1 실험의 목적

본 연구는 아연 더스트로부터 기상 증착법을 통해 회수한 아연으로부터 산 침출 및 중화반응을 통해 산화아연으로 제조하는 것을 목적으로 한다. 실험의 전반적인 공정을 아래의 Figure.3.4에 나타내었다.

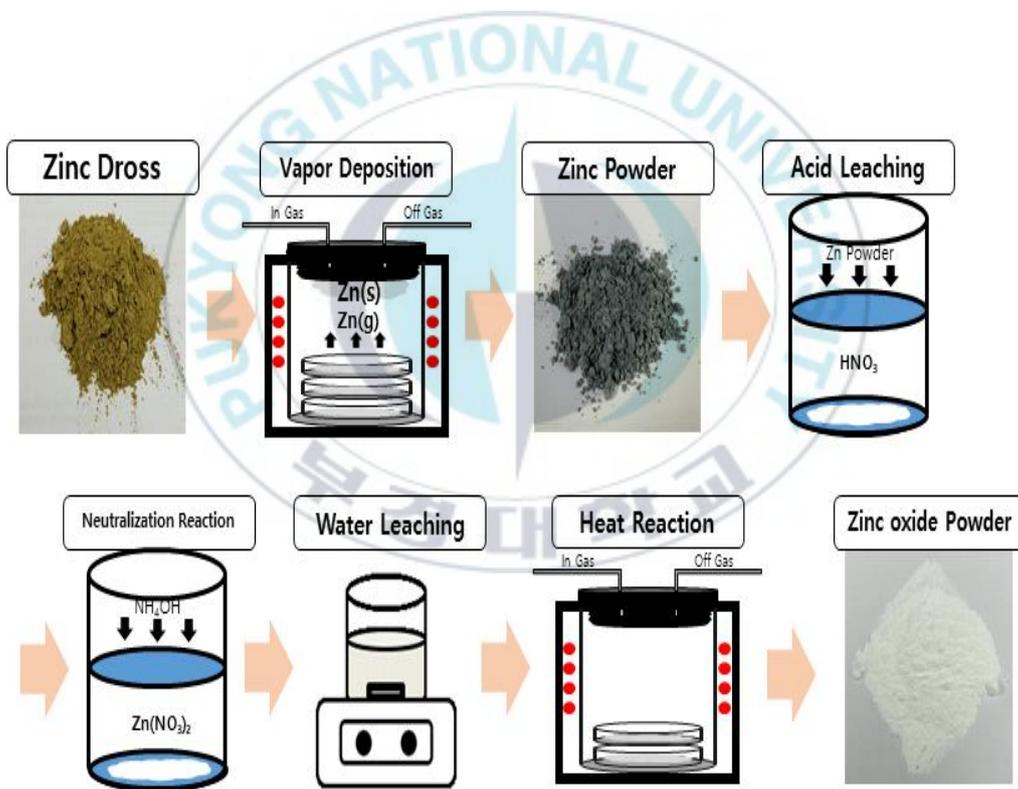


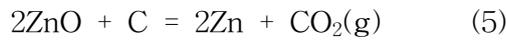
Fig.3.4 Schematic diagram of Experimental process

실험의 전반적인 공정은 아연 드로스로부터 환원제인 Carbon을 첨가 후 기상증착법을 통한 아연(Zn)의 선택적 회수, 회수된 아연을 산 침출 및 중화공정, 수침출과 감압여과를 통한 잔류한 질산암모늄 제거 및 회수된 수산화아연 질산염의 열반응을 통한 산화아연(ZnO) 분말 제조 순서대로 실험을 진행 하였다.



### 3.2.2 열역학적 메커니즘 분석

Carbon을 첨가한 아연 드로스의 열적 거동을 HSC Chemistry Program을 통해 분석하였다. 아연 드로스 내 존재하는 산화아연(ZnO)의 환원 반응식을 아래에 나타내었다.



위의 반응식을 활용하여 메커니즘을 분석하였고 불순물인 Al, Mg, Ca 산화물과 환원제로 사용될 Carbon 첨가에 따른 환원반응의 결과를 아래의 Table 3.3에 나타내었다.

**Table 3.3.** Analysis of HSC Chemistry Program of Zinc dross

2ZnO + C = 2Zn + CO2(g)				Al2O3 + 1.5C = 2Al + 1.5CO2(g)		
T	deltaH	deltaS	deltaG	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal	kcal	cal/K	kcal
0	73.494	48.992	60.112	259.33	75.587	238.684
100	73.42	48.775	55.22	259.596	76.44	231.072
200	73.231	48.33	50.364	259.581	76.416	223.425
300	73.011	47.907	45.553	259.361	75.999	215.802
400	72.822	47.602	40.779	259.043	75.489	208.228
500	76.177	52.454	35.623	258.742	75.071	200.701
600	76.021	52.264	30.387	258.507	74.784	193.209
700	75.838	52.066	25.17	263.4	80.025	185.524
800	75.63	51.862	19.974	263.103	79.735	177.536
900	75.395	51.653	14.798	262.778	79.446	169.577
1000	75.131	51.437	9.643	262.429	79.16	161.646
1100	74.836	51.215	4.511	262.059	78.88	153.744
1200	74.51	50.986	-0.599	261.667	78.605	145.87
1300	74.151	50.75	-5.686	261.257	78.336	138.023
1400	73.757	50.507	-10.749	260.828	78.072	130.203
1500	73.326	50.257	-15.787	260.383	77.813	122.409

2MgO + C = 2Mg + CO2(g)				2CaO + C = 2Ca + CO2(g)		
T	deltaH	deltaS	deltaG	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal	kcal	cal/K	kcal
0	193.489	52.275	179.21	209.463	51.437	195.413
100	193.529	52.419	173.969	209.317	50.997	190.287
200	193.422	52.168	168.739	209.05	50.366	185.219
300	193.253	51.845	163.538	208.793	49.873	180.209
400	193.067	51.547	158.369	208.603	49.564	175.239
500	192.896	51.309	153.227	208.918	50.006	170.256
600	192.76	51.143	148.105	208.898	49.979	165.258
700	196.764	55.479	142.774	209.021	50.112	160.255
800	196.753	55.469	137.227	209.291	50.375	155.232
900	196.725	55.444	131.681	213.535	54.183	149.97
1000	196.681	55.408	126.138	213.538	54.186	144.551
1100	196.62	55.362	120.6	213.531	54.18	139.133
1200	196.543	55.308	115.066	213.509	54.165	133.716
1300	196.45	55.247	109.538	213.471	54.14	128.3
1400	196.342	55.18	104.017	213.412	54.104	122.888
1500	196.216	55.107	98.502	213.33	54.056	117.48

위의 결과 값은 깃스 자유에너지 값을 계산하여, 결과를 바탕으로 열역학적 반응의 가능성을 판단할 수 있는 데이터이다. 이 때  $\Delta G$  값은 깃스 자유에너지 값으로 다음과 같이 반응의 여부를 나타낸다.

$\Delta G > 0$  이면, 정반응이 비자발적 반응, 역반응이 자발적 반응

$\Delta G = 0$  정반응과 역반응이 평형인 상태

$\Delta G < 0$  이면, 정반응이 자발적 반응

Zn 산화물은 1200°C에서 C에 의해 메탈상으로 환원이 가능하며 Al, Mg, Ca 산화물은 1500°C 이상의 온도에서도 환원이 불가능 한 것을 확인하였다. 따라서 열역학적 데이터를 바탕으로 환원 최적 온도는 1200°C 이상임을 확인하였다.

### 3.2.3 기상증착법

아연 드로스로부터 아연을 회수하기 위해 환원제인 Carbon powder를 첨가한 후 기상증착법을 통해 아연(Zn)의 선택적 회수 실험을 진행 하였다.

아연 드로스로부터 환원제인 Carbon을 통한 환원반응은 아래에 나타낸 반응식에 의해 아연(Zn)으로의 상변화가 일어난다.



앞의 HSC Chemistry Program을 통해 1200°C부터 반응이 일어나는 것을 확인하였기 때문에 실험의 온도변수를 1100, 1200°C, 1300°C 세 조건으로 실험을 진행하였다.

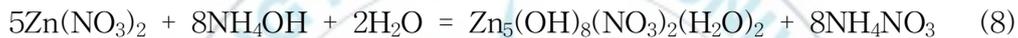
두 번째로 반응 시간을 변수로 하여 실험을 하였으며, 그 변수는 1hr, 2hr, 3hr, 4hr 네 조건에서 실험을 진행하였다.

기상증착 최적조건 도출을 위한 마지막 실험은 환원제인 Carbon powder의 첨가 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 그 변수를 아연 드로스 분말과의 무게비로 10:1, 10:2, 10:3으로 진행하였다.

반응로는 전기로를 사용하였으며, 반응 분위기는 Ar 가스 분위기에서 300cc/min의 가스 유량으로 실험을 진행하였다.

### 3.2.4 산 침출 및 중화반응

선택적 회수를 한 아연(Zn)으로부터 산화아연(ZnO)의 제조를 위해 산 침출 및 중화반응을 진행하였다. 이 때 산 침출을 위해 사용한 산 용액은 질산(HNO<sub>3</sub>)이고 중화반응에 사용한 염기성 용액은 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)이다. 질산(HNO<sub>3</sub>)과 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 이용하여 산 침출 및 중화반응을 하였을 경우의 반응식을 아래에 나타내었다.



산 침출 공정에서 고액비를 변수로 하여 아연의 침출율 확인 실험을 진행하였다. 고액비는 아연(Zn) : 질산(HNO<sub>3</sub>)의 물 비율로 1:4, 1:5, 1:6, 1:7로 네 조건으로 실험을 진행하였고 침출이 완료되는 시간을 측정하였다.

두 번째로 중화제인 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)의 첨가 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 그 변수는 질산아연 용액과 암모니아수의 부피비 100:30, 100:40, 100:50, 100:60, 100:70으로 다섯 조건으로 실험을 하였고 회수되는 분말인 수산화아연 질산염의 무게를 비교하였다.

중화반응 최적조건 도출을 위한 마지막 실험은 중화 시간을 변수로 하여 회수 분말의 입도 변화 실험을 하였으며, 그 변수는 1hr, 2hr, 3hr, 4hr, 5hr으로 다섯 조건으로 실험을 하였다.

실험은 1L의 반응조에서 상온에서 실험을 하였다.

### 3.2.5 수침출 및 여과

회수한 아연으로부터 산 침출 및 중화반응을 통해 제조한 수산화아연 질산염과 잔류한 질산암모늄으로부터 수산화아연 질산염 회수를 위해 수침출을 진행하였으며, 수침출은 아래의 수산화아연 질산염과 질산암모늄의 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 실험을 진행하였다.

**Table 3.4.** The variation in solubility of water between  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and Zinc hydroxide nitrate at elevated temperatures

Materials	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	Zinc hydroxide nitrate
Solubility in Water	118 g/100 mL (0°C) 150 g/100 mL (20°C) 297 g/100 mL (40°C) 410 g/100 mL (60°C)	Insoluble

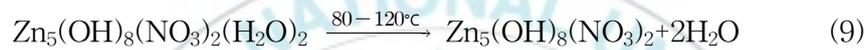
Table 3.4.를 보면 수산화아연 질산염과 질산암모늄의 물에 대한 용해도 차이가 나타나있으며, 불순물인 질산암모늄의 경우 물에 대한 용해도가 나타나는 반면, 수산화아연 질산염의 경우 물에 대한 용해도가 나타나지 않기 때문에 증류수 침출을 통해 수산화아연 질산염과 질산암모늄의 분리가 가능하다.

수침출 최적 조건을 도출하기 위해 침출 횟수를 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건은 1회, 2회, 3회를 조건으로 하여 실험을 진행하였다.

### 3.2.6 열반응

수산화아연 질산염으로부터 산화아연으로 상변화와 불순물로 잔류한 질산암모늄을 열분해하여 고순도 산화아연을 제조하기 위해 열반응 실험을 진행하였다.

수산화아연 질산염으로부터 열반응을 통한 상변화 및 질산암모늄 열분해는 아래에 나타낸 반응식에 의해 일어난다.



수산화아연 질산염으로부터 산화아연 제조 및 잔류 질산암모늄 제거를 위해 반응로는 전기로를 사용하였으며 공정 온도는 250℃, 공정 시간은 30min, 반응 분위기는 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 300cc/min의 가스 유량으로 실험을 진행하였다.

## IV. 실험 결과 및 고찰

### 4.1 기상증착법

#### 4.1.1 기상증착 반응 온도에 따른 아연의 회수율

기상증착의 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였으며, 먼저 온도 변수를 바탕으로 실험을 진행하였다. 아래의 Table 4.1.은 실험 조건을 나타내었다.

**Table 4.1.** Vapor deposition experimental condition

변수 조건			
온도조건	승온	감온	유지
		10°C/min	10°C/min
반응시간	3hr		
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 100 : 30		
고정 조건			
분위기	승온	감온	유지
	Ar gas 300cc/min		
반응로	Electric Furnace		
반응 도가니	카본 도가니		

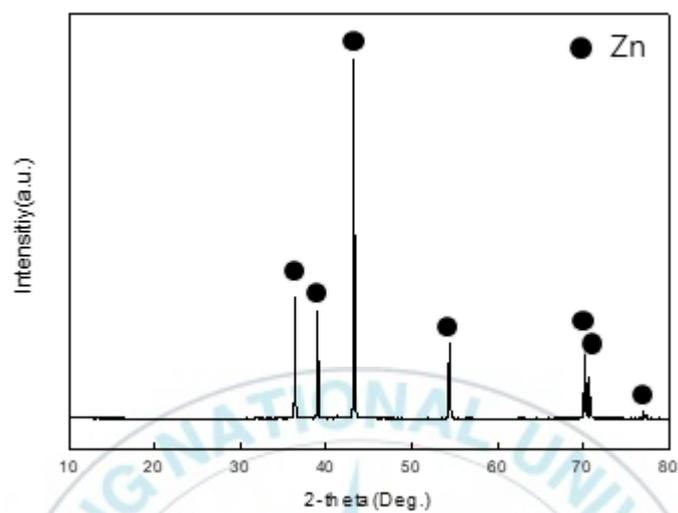
실험 결과는 반응 후 분말을 XRD 분석, SEM-EDS 분석을 통해 아연 (Zn)의 상으로 회수되었는지 확인, 아연의 순도 확인 및 아연의 회수율을 계산하였다. 반응 온도에 따른 상변화 XRD 분석 결과는 Figure.4.1에 나타내었고 아연의 회수율은 Table 4.2.에 나타내었다. 회수율 계산식은 다음과 같다.

$$\text{아연 회수율} = \frac{\text{회수한 아연 분말의 아연 함량}}{\text{아연드로스내의 아연의 함량}} \quad (14)$$

실험결과 원시료인 아연 드로스의 XRD, SEM-EDS 분석결과와 비교하였을 때, 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 회수한 시료 모두 아연(Zn) 상으로 나타나 기상 증착된 분말이 모두 아연이라는 것을 확인 할 수 있었다.

하지만 1100℃에서는 회수한 아연의 회수율은 56.43%, 1200℃는 97.10%, 1300℃는 97.64%으로 1100℃에서는 아연 드로스 내의 산화아연이 완전히 환원이 되지 않는 것 확인하였고 1200℃와 1300℃는 서로 회수한 아연의 회수율 차이가 나지 않았다.

따라서 기상증착에서 최적 온도 조건은 1200℃로 도출하였다.



**Fig.4.1** XRD patterns of the recovered Zinc

**Table 4.2.** Zinc recovery rate according to reaction time

Reaction temperature(°C)	Zinc recovery rate(%)
1100	56.43
1200	97.10
1300	97.64

#### 4.1.2 기상증착 반응 시간에 따른 아연의 회수율

도출 된 최적 온도 조건을 바탕으로 아연 드로스로부터 아연의 선택적 회수를 위한 반응 시간을 변수조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 아래의 Table 4.3.에 나타내었다.

**Table 4.3.** Vapor deposition experimental condition

변수 조건			
반응 시간	1hr, 2hr, 3hr, 4hr		
온도조건	승온	감온	유지
	10°C/min	10°C/min	1200°C
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 100 : 30		
고정 조건			
분위기	승온	감온	유지
	Ar gas 300cc/min		
반응로	Electric Furnace		
반응 도가니	카본 도가니		

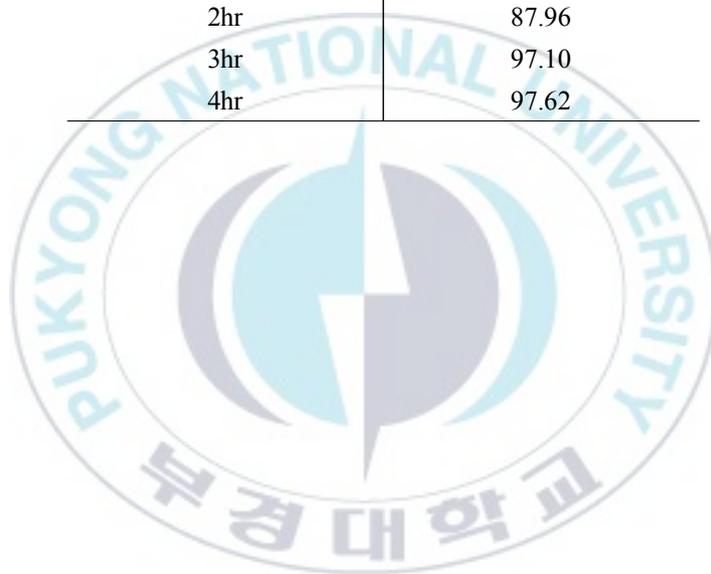
실험 결과는 컨테서에 증착된 아연 분말을 SEM-EDS 분석하였고 분석 결과를 활용하여 아연의 회수율 계산하였다. 반응 시간에 따른 아연의 회수율은 Table 4.4.에 나타내었다.

실험 결과 1hr 조건에서는 아연 회수율이 77.38%인 것을 확인하였고 2hr 조건에서 87.96%, 3hr 조건에서 97.10%, 4hr 조건에서 97.62%로 확인하였다.

반응 시간이 4hr일 때 회수율이 가장 높았지만 3hr일 때와 큰 차이가 없었기에 경제성을 고려하여 아연의 선택적 회수를 위한 기상증착의 최적 반응 시간은 실험을 통해 3hr임을 도출하였다.

**Table 4.4.** Zinc recovery rate according to reaction time

Reaction time	Zinc recovery rate(%)
1hr	77.38
2hr	87.96
3hr	97.10
4hr	97.62



### 4.1.3 기상증착 환원제 비율에 따른 아연의 회수율

도출된 최적 온도 조건 및 반응 시간을 바탕으로 환원을 위한 환원제인 Carbon powder와 아연 드로스의 비율을 변수조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 아래의 Table 4.5에 나타내었다. 환원제의 비율은 아연 드로스와의 무게 비율로 설정하였고 시료와 Carbon powder는 골고루 섞어 주었다.

**Table 4.5.** Vapor deposition experimental condition

변수 조건			
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 10 : 1, 10 : 2, 10 : 3		
온도조건	승온	감온	유지
	10°C/min	10°C/min	1200°C
반응시간	3hr		
고정 조건			
분위기	승온	감온	유지
	Ar gas 300cc/min		
반응로	Electric Furnace		
반응 도가니	카본 도가니		

실험 결과는 컨덴서에 증착된 아연 분말을 SEM-EDS 분석하였고 분석 결과를 활용하여 아연의 회수율 계산하였다. 반응 시간에 따른 아연의 회수율은 Table 4.6에 나타내었다.

실험 결과 아연 드로스와 Carbon powder 질량비 10:1 조건에서는 아연 회수율이 92.22%인 것을 확인하였고 10:2 조건에서 96.83%, 10:3 조건에서 97.10%로 확인하였다.

아연 드로스와 Carbon powder 질량비 10:3일 때 회수율이 가장 높았지만 10:2일 때와 큰 차이가 없었기에 경제성을 고려하여 아연의 선택적 회수를 위한 환원제 최적 비율은 실험을 통해 아연 드로스와 Carbon powder 질량비 10:2임을 도출하였다.

**Table 4.6.** Zinc recovery rate according to carbon content

Zinc dross : Carbon	Zinc recovery rate(%)
10 : 1	92.22
10 : 2	96.83
10 : 3	97.10

아연 드로스로부터 선택적 아연을 회수하기 위한 기상증착법의 최적 조건을 도출하기 위해 반응 온도, 반응 시간, 아연 드로스와 환원제의 비율 세 가지 변수 조건 아래에서 실험을 진행하였으며, 실험 결과 반응 온도 1200℃, 반응 시간 3hr, 아연 드로스와 환원제의 비율 10 : 2 최적 조건을 도출 할 수 있었다.

## 4.2 산 침출 및 중화반응

### 4.2.1 아연과 질산의 고액비에 따른 아연의 침출 여부

회수한 아연 분말로부터 산화아연을 제조하기 위한 산 침출 및 중화반응의 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였으며, 먼저 아연과 질산의 고액비 변수를 바탕으로 실험을 진행하였다. 아래의 Table 4.7.은 실험 조건을 나타내었다.

**Table 4.7.** Acid leaching experimental condition

변수 조건	
고액비 (Molar ratio)	아연 : 질산 = 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7
침출시간	1hr
고정 조건	
질산 농도	30%
온도조건	상온
반응조	1L 비이커

실험 결과, 침출 시간 1hr 기준으로 반응조 내부에 아연 분말의 잔류 여부를 확인하였는데 아연 : 질산의 몰 비율 1:4, 1:5 조건에서는 반응조 내부에 아연 분말이 잔류하여 완벽한 산 침출이 되지 않았고 1:6, 1:7 조건에서는 잔류한 아연 분말이 존재하지 않았다.

또한 아연 : 질산의 물 비율 1:6에서 아연을 침출 시 최적의 침출 시간을 확인하였는데 침출 시간이 30min, 40min일 시 완벽하게 아연이 침출되지 않았지만 50min일 시 앞선 시간과는 달리 침출이 완료되었다. 하지만 외부의 온도가 상온보다 낮은 경우 미량의 아연이 잔류하였고 산 침출 시간이 1hr일 때 외부의 온도와 관계없이 아연이 모두 침출되었다.

아연과 질산의 고액비에 따른 아연 침출 최적 조건은 아연 : 질산의 물 비율 1:6, 최적 침출 시간은 1hr를 도출하였다.



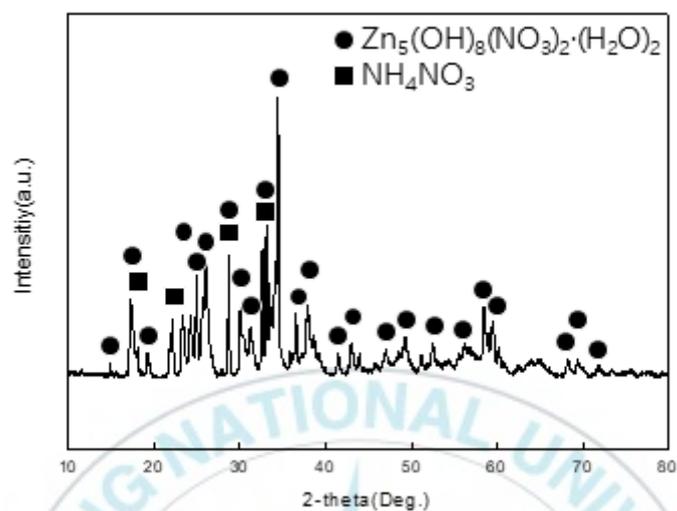
## 4.2.2 암모니아수의 첨가비율에 따른 수산화아연 질산염 회수율

회수한 아연을 질산으로 침출 후 발생한 질산아연으로부터 수산화아연 질산염을 제조하기 위해 암모니아수를 이용하여 중화반응 실험을 진행하였으며, 실험은 질산아연 용액과 암모니아수의 부피비를 변수를 바탕으로 중화 반응을 진행하였다. 아래의 Table 4.8.은 실험 조건을 나타내었다.

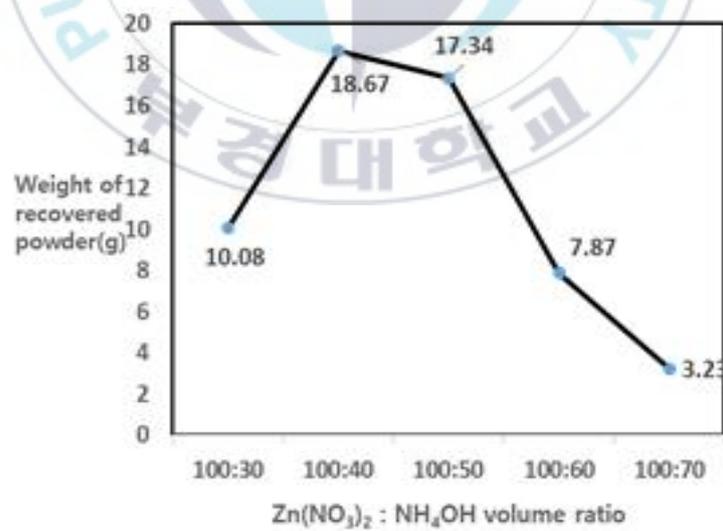
**Table 4.8.** Neutralization reaction experimental condition

변수 조건	
부피비 (volume ratio)	질산아연 : 암모니아수 = 100 : 30, 100 : 40, 100 : 50, 100 : 60, 100 : 70
중화시간	1hr
고정 조건	
암모니아수 농도	28%
온도조건	상온
반응조	1L 비이커

1시간 중화 후 회수한 수산화아연 질산염 분말을 XRD 분석하였고 분말의 무게를 측정하여 회수량을 확인하였다. 회수한 분말의 XRD 분석결과는 figure.4.2에 나타내었고 반응 시간에 따른 아연의 회수율은 figure.4.3에 나타내었다.



**Fig.4.2** XRD patterns of the recovered Zinc hydroxide nitrate



**Fig.4.3** Amount of recovered powder per Zinc nitrate : Ammonia water ratio

XRD 분석결과 회수한 분말은  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$  상으로 검출되었고 수산화아연 질산염으로 확인하였다. 질산아연 용액과 암모니아수의 부피비 100:30 조건에서는 수산화아연 질산염을 10.08g 회수할 수 있었고 100:40 조건에서는 18.67g, 100:50 조건에서 17.34g, 100:60 조건에서 7.87g, 100:70 조건에는 3.23g을 회수하였다.

수산화아연 질산염 제조를 위한 질산아연 용액과 암모니아수의 최적 부피비는 실험을 통해 100:40임을 도출하였다.



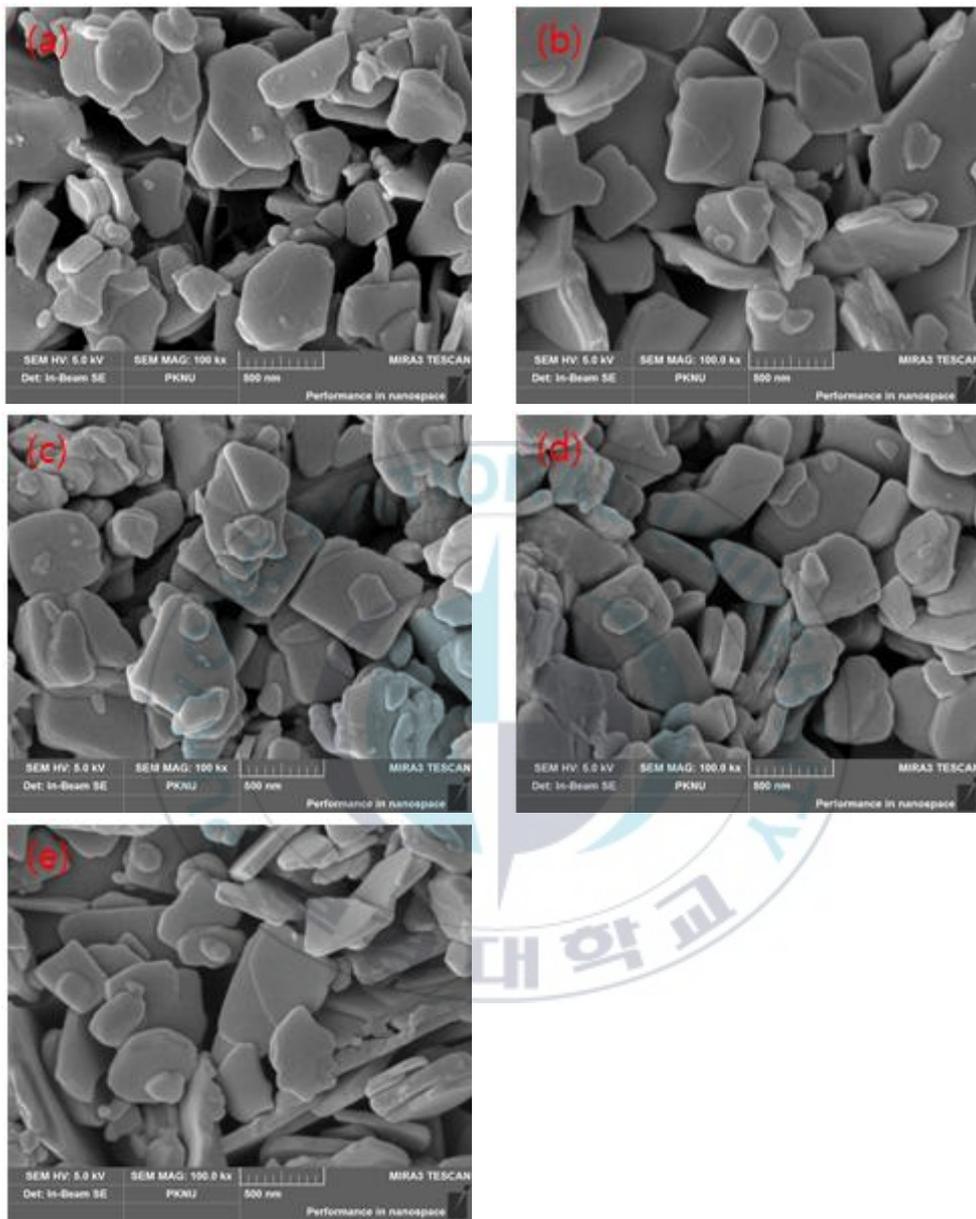
### 4.2.3 중화시간에 따른 입도변화

실험을 통해 도출한 질산아연 용액과 암모니아수의 최적 부피비를 바탕으로 중화시간에 따른 수산화아연 질산염의 입도변화 실험을 진행하였으며, 실험 조건은 아래의 Table 4.9에 나타내었다.

**Table 4.9.** Neutralization reaction experimental condition

변수 조건	
중화시간	1hr, 2hr, 3hr, 4hr, 5hr
부피비 (volume ratio)	질산아연 : 암모니아수 = 100 : 40
고정 조건	
암모니아수 농도	28%
온도조건	상온
반응조	1L 비이커

각 시간별로 중화 후 회수한 수산화아연 질산염 분말의 입도는 SEM(Scanning Electron Microscope)분석을 하였고, SEM 분석결과는 figure.4.4에 나타내었다.



**Fig.4.4** Particle size of Zinc hydroxide nitrate with reaction times

(a) 1hr (b) 2hr (c) 3hr (d) 4hr (e) 5hr

SEM 분석결과 각 시간별로 중화 후 회수한 수산화아연 질산염 분말의 입도는 큰 차이가 없었기에 경제성을 고려하여 최적의 중화시간은 실험을 통해 1hr임을 도출하였다.

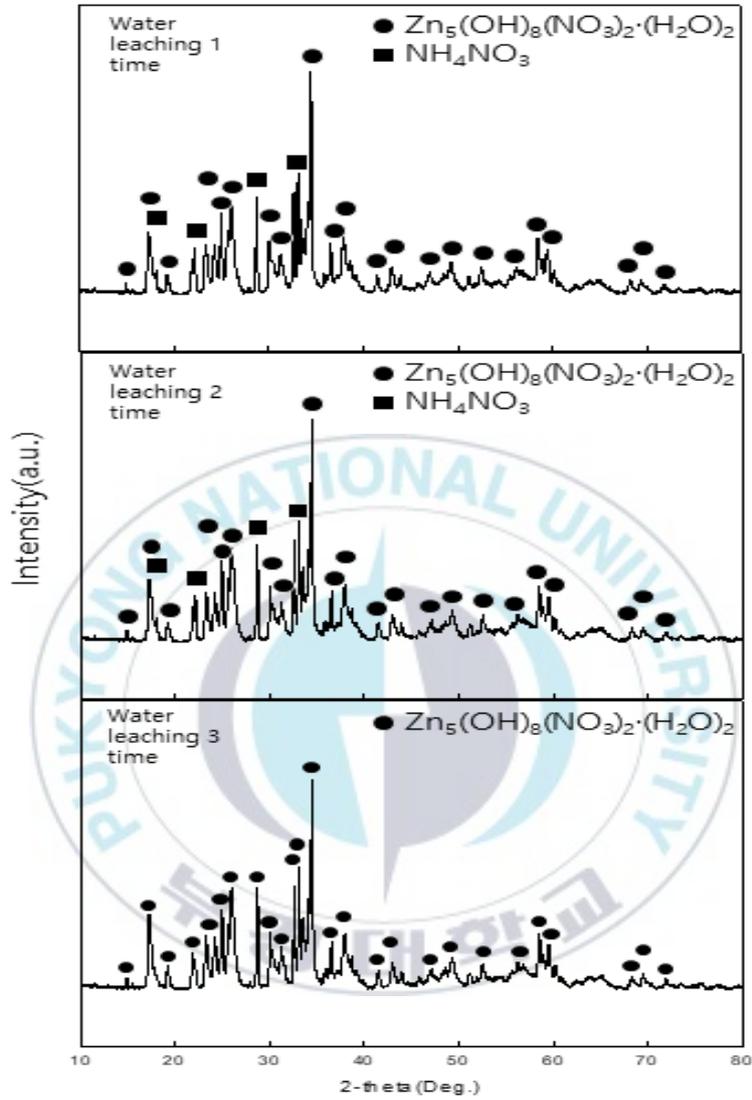
회수한 아연으로부터 산화아연을 제조하기 위한 산 침출 및 중화반응의 최적 조건을 도출하기 위해 아연과 질산의 고액비, 암모니아수의 첨가비율, 중화 시간 세 가지 변수 조건 아래에서 실험을 진행하였으며, 실험 결과 아연과 질산의 몰 비율 1:6, 질산아연과 암모니아수의 부피 비율 100:40, 중화 시간 1hr 최적 조건을 도출 할 수 있었다.



### 4.3 수침출 및 여과

산화아연을 제조하기 위해 산 침출과 중화 반응에서 발생하는 염화암모늄을 제거하기 위한 수침출 최적 조건을 도출하기 위해 실험을 진행하였으며, 수침출 횟수를 변수로 하여 실험을 진행하였다. 실험 결과는 수침출 후 감압여과를 통해 분리된 분말 내 잔류한 질산암모늄이 존재 여부를 XRD 분석결과를 통해 확인하였으며, XRD 분석 결과를 아래의 figure.4.5에 나타내었다.





**Fig.4.5** XRD pattern of the number of water leaching

XRD 분석결과 수침출 1회 및 2회에서는 잔류한 질산암모늄이 검출되었지만 3회에서는 질산암모늄이 검출되지 않는 것을 확인하였다.

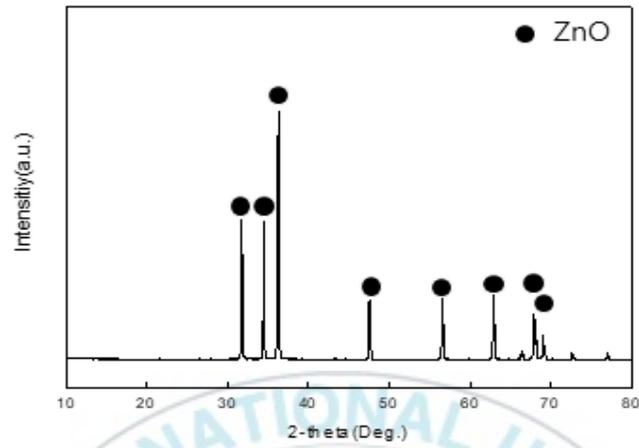
따라서 수침출의 최적 횟수는 실험을 통해 3회임을 확인하였다.

#### 4.4 열반응

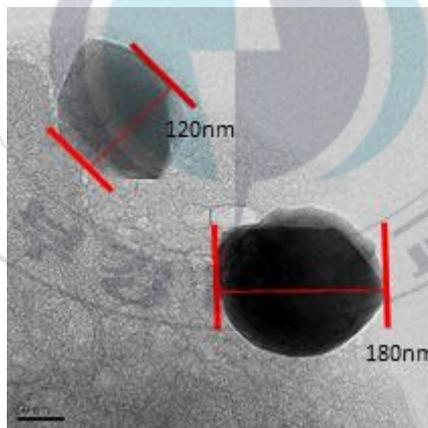
아연드로스로부터 건·습식 공정을 거쳐 제조한 수산화아연 질산염을 열 반응을 통해 산화아연 분말로 제조 하였다. 이 때 열반응의 공정 온도는 250℃, 공정 시간은 30min, 반응 분위기는 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 300cc/min의 가스 유량으로 열반응을 진행하였다. 열반응 후 최종적으로 제조한 산화아연 분말의 사진은 figure.4.6에 나타내었다. 제조한 산화아연의 상 분석, 순도 및 입도 확인을 위해 XRD, XRF, TEM(Transmission Electron Microscope) 분석을 하였고 XRD 및 TEM 분석 결과를 아래의 figure.4.7, figure.4.8에 각각 나타내었고 XRF 분석 결과는 Table 4.10.에 나타내었다.



**Fig.4.6** Fabricated Zinc oxide



**Fig.4.7** XRD patterns of the fabricated Zinc oxide



**Fig.4.8** TEM analysis of the fabricated Zinc oxide

**Table 4.10.** XRF analysis of the fabricated Zinc oxide

Element	content(%)
ZnO	99.92
NiO	0.08
Totals	100

아연 드로스로부터 건·습식 융합 공정을 통해 평균 입도 150nm, 순도 99.92%의 산화아연을 제조하였다. SEM-EDS 분석을 통해 확인한 제조한 산화아연 및 아연 드로스 내 아연의 함량을 바탕으로 아연의 회수율을 산정하였다. 원시료 100g의 건·습식 융합 공정을 통해 60.21g의 산화아연을 회수 할 수 있었으며, 무게와 분말 내 함유되어 있는 아연의 wt.% 값을 바탕으로 아연의 회수율을 산정하였다. 아래에 아연의 회수율 산정 식을 나타내었다.

$$\text{아연 회수율} = \frac{\text{제조한 산화아연 분말의 아연 함량}}{\text{아연드로스내의 아연의 함량}} \quad (15)$$

위의 회수율 산정 식을 바탕으로 아연의 회수율을 계산하였으며 그 결과를 Table 4.11.에 나타내었다.

**Table 4.11. Recovery rate calculation result**

$\text{Recovery rate (\%)} = 60.16\text{g}/64.7\text{g} \times 100 = 92.98\%$
---

아연 회수율 계산 결과 원시료 100g 내 아연의 중량은 64.7g이며, 제조된 60.21g의 산화아연 분말 내 아연 중량은 60.16g으로 최종적으로 아연의 회수율은 92.98% 달성하였다.

## V. 결론

본 연구는 아연 더스트로부터 환원분위기에서 기상증착법으로 아연을 회수한 후 산침출, 중화 공정을 통해 수산화아연 질산염의 제조, 수세 공정 및 열반응으로 고순도 산화아연 제조를 위한 연구를 진행하였다.

본 연구는 Ar gas 및 환원제인 Carbon powder를 첨가하여 기상증착법을 통해 아연을 선택적 회수를 하였으며, 질산과 암모니아수를 이용하여 산침출과 중화공정, 수침출, 열반응을 통해 최종적으로 순도 99.92%의 산화아연(ZnO) 분말을 제조하였으며, 아연의 회수율 92.98%를 달성하였다.

1) HSC Chemistry 프로그램을 통해 아연 더스트로부터 선택적 아연 회수를 위한 각 성분별 환원반응의 열역학적 메커니즘을 분석하였다. 그 결과 1200~1300°C 사이에서 선택적 아연 회수를 할 수 있을 것으로 예상하였으며, 검토 내용을 바탕으로 기상증착 최적 조건 도출 실험을 진행하였다.

2) 기상증착 최적 조건 도출을 위해 환원반응 온도, 환원반응 시간, 환원제 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며 그 결과 환원반응 온도는 1200°C, 환원반응 시간은 3시간, 환원제 비율은 아연 드로스:Carbon powder = 100:30의 최적 기상증착 조건을 도출하였다.

3) 기상증착 후 회수한 아연으로부터 수산화아연 질산염 제조를 위한 산침출 및 중화반응의 최적 조건을 도출하기 위해 아연과 질산의 고액비, 질산아연과 암모니아수의 부피비, 중화시간을 변수로 하여 실험을 진행하였다. 그 결과 아연과 질산의 고액비는 1:6, 질산아연과 암모니아수 부피비 100:40, 중화시간 1시간의 최적 산침출 및 중화반응 조건을 도출하였다.

4) 제조한 수산화아연 질산염 분말을 3회의 수침출, O<sub>2</sub> gas 분위기에서 250℃, 30분 열반응하여 고순도 산화아연(ZnO) 분말을 제조하였다.

5) 최종적으로 순도 99.92%의 산화아연(ZnO) 분말을 제조 할 수 있었으며, 92.98%의 아연 회수율을 달성하였다.



## VI . 참 고 문 헌

- [1] Chi-hyun Yoon, Myung-won Lee, Jung-hwa-seo, Jae-hong Yoon, “A Study on Roasting Refinement of Crude-ZnO from Electric Arc Furnace Steel Dust”. *Journal of Korean Inst. of Resources Recycling* 23, pp. 58-63, (2014)
- [2] Ho-Sang Sohn, “Status of Pyrometallurgical Treatment Technology of EAF Dust”, *Journal of Korean Inst. of Resources Recycling* 27, pp. 68-76, (2018).
- [3] Y.J. Liang, L.Y. Chai, H. Liu, X.B. Min, Q. Mahnood, H.J. Zhang, Y. Ke, ”Hydrothermal sulfidation of zinc-containing neutralization sludge for zinc recovery and stabilization”, *Minerals engineering* 25, pp. 14-19, (2012)
- [4] Tahir Sofilic, Alenka Rastovec Mioc, Stefica Cerjan Stefanovic, Vjera Novosel Radovic, Monika Jenko, “Characterization of steel mill electric-arc furnace dust”, *Journal of Hazardous Materials* 109, pp. 59-70, (2004)
- [5] Anne-Gwénaëlle Guézennec, Jean-Christophe Huber, Fabrice Patisson, Philippe Sessieq, Jean-Pierre Birat and Denis Ablitzer, “Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles”, *Powder Technology* 157, pp. 2-11, (2005)
- [6] S. J. Park, I. J. Son, H. S and H. S. Son, “ Leaching of Zinc from EAF Dust by Sulfuric Acid”, *korean J. Met. Mater* 53, pp. 793-800, (2015)

- [7] D. H. Moon, S. W. Ahn, H. I. Kim, J. T. Kim, and S. W. Chang, "The Optimization of Hydrometallurgical Process for Recovery of Zinc from Electric Arc Furnace Dust(Part 1 : leaching process)", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 24, pp. 27-33, (2015)
- [8] J. M. Man, H. J. Lee, I. S. Park, K. H. Kim, S. I. Choi, "A Study of Fe Removal Efficiency of Acid Mine Drainage by Physico-chemical Treatment", *The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers* 47, pp. 530-538, (2010)
- [9] J. K. Yoo, S. H. Choi, H. S. Kim, H. K. Park, C. T. Lee, "Chlorination of Zinc sulfide with Ammonium Chloride", *Applied Chemistry for Engineering* 6, pp. 250-259, (1995)
- [10] Havlik T, Vidor e Souza B, Bernardes AM, Schneider IA, Miskufova A, "Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust", *Journal of hazardous materials* 135, pp. 311-318, (2006)
- [11] C. H. OH, J. S. Hwang, J. W. Shim, C. T. Lee, "Selective extraction of Zn component from leachate of waste EAF dust using liquid membrane process", *Journal of Korea Society for Waste Resources Circulation* 17, pp. 619-627, (2000)
- [12] Hyun-Seol Park, Kyoung-soo Lim, "Morphological Characteristics of Dust Particles Emitted from Melting Process Using Induction Furnace of Iron Foundries", *Journal of Korea Society of Environmental Technology* 9, pp. 133-138, (2008)

- [13] O'Brien, D., Baron, P. and Willeke, K., Respirable Dust Control in Grinding Gray Iron Castings. American Industrial Hygiene Association Journal 48, 181-187 (1987).
- [14] 박현설, 송창병, 임경수, 주물공장 작업환경 개선을 위한 국소배기시스템 개발. 한국대기환경학회 2005 추계학술대회 논문집, 499-500 (2005).
- [15] 박현설, 송창병, 임경수, 주물공장 탈형공정 발생 분진 제어용 국소배기설비 개발. 한국대기환경학회 2006 춘계학술대회 논문집, 505-506 (2006).
- [16] Jarmila Trpcevska, Blanka Holkova, Jaroslav Briancin, Katarina Koralova, Jana Piroskova, The Pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction of zinc ash by centrifugal force, International Journal of Mineral Processing 143, pp. 25-33 (2015)
- [17] Jha M. K., Kumar. V., Singh. R. J., Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes, Resour. Conserv. Recycle 33, pp. 1 - 20 (2001).
- [18] Cinar. F. S., Chloride removal from zinc ash, Scand. J. Metall 29, pp. 224 - 230 (2001).
- [19] Vourlias. G., Study of the structure of hot-dip galvanizing by products, J. Optoelectron. Adv. Mater 9, pp. 2937 - 2942 (2007).
- [20] Nyirenda, R. L., The Processing of Steelmaking Flue-dust, A Review, Minerals Engineering 4, pp. 1003-1025 (1991).

- [21] Amir, Moezzi, Andrew, M. McDonagh, and Michael, B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, Chemical Engineering Journal 185-186(3), pp.1-22 (2012)
- [22] Zhitian, B. Li, Y., Dust recovery system of Rotary hearth furnace for Nippon steel, Angang Steel Technol 4, pp. 56 - 60 (2007)
- [23] [https://www.eng.nssmc.com/english/whatwedo/steelplants/ironmaking/rotary\\_hearth\\_furnace/](https://www.eng.nssmc.com/english/whatwedo/steelplants/ironmaking/rotary_hearth_furnace/)
- [24] Kukurugya, F., Vindt, T. and Havlik, T., Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects, Hydrometallurgy 154, pp. 20~32(2015).
- [25] Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Katsiapi, A. and AgatziniLeonardou, S., Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulfuric acid, J. Hazard. Mater 179, pp. 1~7(2010).
- [26] A. Kaye and A. Street, Die Casting Metallurgy, Butterworths and Co., London, pp. 1-9(1982).
- [27] S. Kalpakjian, Manufacturing Engineering and Technology, Addison-Wesley 3, pp. 313-316(1995).
- [28] International Zinc Association, 2015 : Zinc Environmental Profile - 2015 Update Life Cycle Assessment, p.4, IZA, [www.zinc.org](http://www.zinc.org).

- [29] Park JA, Moon JH, Lee SJ, Lim SC, Zyong T., Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electro-spinning, *Current Applied Physics* S210-2, pp 9(2009).
- [30] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, J. B. Ketterson, *Applied Physics Letters* 75, pp 2761(1999).
- [31] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, C. Moure, *Advanced Materials* 14, pp 137, (2002).
- [32] Huang M. H, Mao S, Feick H. N, Yan H, Kimd H, Wu Y. Y, Weber E and Yang P. D, *science* 292, pp 1897(2001).
- [33] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S. E Lindquist, A. Hagfeldt, *Solar Energy* 73, pp 51(2002).
- [34] Shalish I, Temkin H and Narayanamurti V, *Physical Review B* 69245401, (2004).
- [35] I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, and N. Suzuki, Microwave-assisted silica coating and photocatalytic activities of ZnO nanoparticles, *Bull. Mater. Sci* 43, pp 3416(2008).
- [36] A. Moezzi, A. M. Mcdonagh, and M. B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J* 1, pp. 185-186(2012).
- [37] N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, Inorganic andorganic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products, *Inorg. Chim. Acta* 360, pp. 794 (2007).