



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월09일
(11) 등록번호 10-0845169
(24) 등록일자 2008년07월03일

- (51) Int. Cl.
C22B 3/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2003-7007661
- (22) 출원일자 2003년06월07일
심사청구일자 2006년11월22일
번역문제출일자 2003년06월07일
- (65) 공개번호 10-2003-0059326
- (43) 공개일자 2003년07월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/FI2001/001065
국제출원일자 2001년12월07일
- (87) 국제공개번호 WO 2002/46481
국제공개일자 2002년06월13일
- (30) 우선권주장
20002699 2000년12월08일 핀란드(FI)
- (56) 선행기술조사문헌
W01997007248 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
오토꿈뿌 오와이제이
핀란드 핀-02200 에스푸 리히톤터티 7
- (72) 발명자
푸글레베르그시그문드
핀란드핀-20100투르쿠에에리킨카투20제49
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

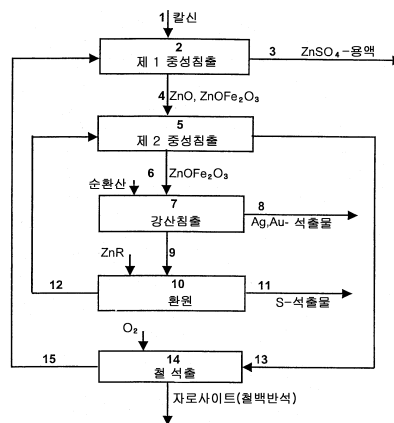
심사관 : 이익상

(54) 철의 가수분해 석출방법

(57) 요약

본 발명은 황산염 용액으로부터 철을 자로사이트로서 가수분해 석출하는 방법에 관한 것이다. 2가 형태로 존재하는 철을 함유하는 황산염-함유 용액을 철석출 단계로 보내고, 이 철석출단계에서 산소-함유 가스를 사용하여 철을 3가 형태로 산화한다. 또한 석출단계에는 Na, K 또는 NH₄ 이온 및 자로사이트 핵이 존재한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

중성 침출, 페라이트 침출, 아연 전기분해 및 철 석출 단계를 포함하는 아연칼신으로부터의 회수공정에서 아연 회수와 관련하여 황산염을 함유하는 용액으로부터 철을 자로사이트로서 가수분해 석출하는 방법에 있어서,

- 두 단계의 중성 침출 (2, 5) 에서 칼신을 먼저 침출하고, 제 1 중성 침출단계 (2) 에서 형성된 아연황산염 용액을 용액 정화를 거쳐 아연 전기분해에 공급하는 단계,
- 중성 침출 중에 용해되지 않은, 칼신에 함유된 페라이트를 페라이트 침출 (7) 에서 아연 전기분해의 순환 산을 사용하여 침출하는 단계,
- 페라이트 침출에서 발생한 제2철을 환원단계 (10) 또는 페라이트 침출 (7) 에서 황화아연정광 또는 이산화황을 사용하여 제1철의 형태로 환원하는 단계,
- 제1철 용액 (12) 을 제 2 중성 침출단계 (5) 로 보냄으로써 중화시키는 단계,
- 제 2 중성 침출단계 (5) 로부터의 용액을 철석출 단계 (14) 에 공급하여, 이 단계에서 존재하는 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 이온 및 자로사이트 핵의 존재 하에 산소-함유가스를 사용하여 중화된 제1철을 3가의 형태로 산화시키고, 석출단계의 온도를 상기 용액의 끓는점 이하로 하는 단계를 포함하는 철의 가수분해 석출 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 중성 침출단계로부터의 석출물, 즉 용해되지 않은 아연칼신을 사용하여 제 2 중성 침출 단계에서 아연황산염을 함유하는 용액에 함유된 제1철을 중화시키는 것을 특징으로 하는 철의 가수분해 석출방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제 2 중성 침출단계로 제1철 용액을 보내기 전에, 상기 제1철 용액을 적어도 pH 4 의 농도로 중화시켜, 갈륨, 인듐 및 게르마늄을 석출시키는 것을 특징으로 하는 철의 가수분해 석출방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 페라이트 침출에서 용해된 상기 제2철을 2가의 형태로 환원시킨후, 형성된 석출물을 아연배소기로 보내고 상기 용액은 상기 중성침출의 제 2 단계로 보내며, 상기 중성침출의 제 2 단계에서 상기 제 1 중성침출 단계에서의 잔류물을 사용하여 상기 용액을 중화시키며, 상기 제 2 중화단계로부터의 잔류물을 상기 페라이트 침출로 보내고 중화된 상기 용액은 상기 철 석출 단계로 보내며, 상기 철 석출단계에서 상기 철을 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 이온 및 자로사이트 핵의 존재 하에 산소를 사용하여 자로사이트로 석출시키는 것을 특징으로 하는 철의 가수분해 석출방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

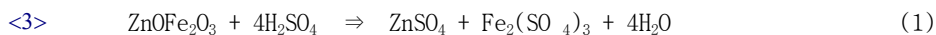
명세서

기술분야

<1> 본 발명은 자로사이트(jarosite)와 같은 황산용액으로부터 철의 가수분해 석출방법에 관한 것이다. 황산염을 함유하는 용액(2가 형태의 철이 용액에 존재함)이 철석출 단계로 보내지고, 이 단계에서 산소-함유 가스를 사용하여 철을 3가 형태로 산화시킨다. 또한, 석출단계에는 Na, K 또는 NH₄ 이온 및 자로사이트핵이 존재한다.

배경기술

<2> 황아연 정광을 배소함으로써 얻어진 아연 칼신(zinc calcine)은 일반적으로, 아연의 전해준비에서 출발물질로서 사용된다. 칼신의 주요성분은 아연산화물(ZnO)이지만, 일부 아연은 아연 페라이트(ZnOFe₂O₃)의 형태로 철에 결합되어 있다. 아연 페라이트의 양은 보통 그로부터 아연의 회수를 피할수 없을 정도로 보통 상당하다. 아연산화물은 심지어 높은 pH 값(3-5)에서도 용이하게 용해되는 반면, 페라이트는 더 높은 산의 함량에서 침출되어야 한다. 페라이트 침출은 분리단계에서 행해지며, 이 단계에서 아연과 철이 다음의 반응에 따라 용해된다.

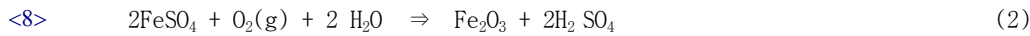


<4> 철은, 상기 용액이 중성침출로 복귀할 수 있기전에 습득된 용액으로부터 석출되어야 하며, 중성침출 다음에 황아연 용액의 정화 및 전기분해가 실시된다. 얼마나 많은 양의 철이 중성침출로 복귀되는 용액에 존재하는지에 관한 명백한 지침이 없으나, 일반적으로 5 g/l 농도의 Fe 가 용인될 수 있는 것으로 간주된다. 상기의 공정은, 예를 들어 미국특허 제 3,434,947 호 및 제 3,493,365 호에 서술되어 있다.

<5> 공업적인 공정에서, 아연산화물 침출, 중성침출은 일반적으로 pH 2-5 에서 2단계로 실시되며, 또한 페라이트 침출은 산의 함량이 30-100 g/l 인 경우에 2단계에서 실시될 수 있다. 페라이트 침출로부터 석출물을 얻을 수 있으며, 이 석출물은 칼신에서 유래한 납, 은 및 금을 함유한다. 이러한 물질의 회수는 양호한 조건에서 유리할 수 있다. 용해된 아연과 철을 함유하며, 페라이트 침출에서 얻어진 용액은 매우 산성이며, 종종 중화전이라면, 이미 철이 그 용액으로부터 석출된다. 3개의 철석출 공정이 사용되며, 이 공정에서 철은 자로사이트(Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]), 침철광(FeOOH) 또는 적철광(Fe₂O₃)으로 석출된다.

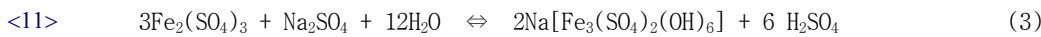
<6> 철이 자로사이트 또는 침철광으로서 석출되는 경우, 반응에서 생긴 황산을 중화하기위해 중화제가 석출에 사용된다. 보통 중화제는 칼신이다. 칼신으로 중화가 실시되는 경우, 용액내에 함유된 인듐, 갈륨 및 대부분의 게르마늄은, 칼신의 페라이트에 함유된 인듐, 갈륨, 은, 금 및 납 뿐만 아니라 아연, 구리 및 카드뮴과 동일한 방식으로 자로사이트 석출물에 잔류한다. 대부분의 경우, 이러한 귀금속은 철 석출시에 상실된다. 중화에 필요한 칼신의 양을 최소화하여 손실을 최소화하기 위해, 예비-중화법을 사용하는 것이 가치가 있다.

<7> 철이 적철광으로 석출되는 경우(이것은 중화없이 용액으로부터 산화함으로써 가수분해적으로 발생함), 용액으로부터 철이 먼저 3가에서 2가의 형태로 환원된다.



<9> 적철광 석출에서는 상술한 귀금속의 손실이 없다. 그러나, 철의 석출은 약 200°C 의 온도에서 고압력솔에서 행해져야 하며, 이것은 본질적으로 상기 방법의 채택을 제한하여 왔으며, 심지어 적철광이 철 석출물의 가장 환경친화적인 형태인 때에도 제한된다.

<10> 대기압 조건에서 중화처리없는 철의 가수분해 석출은 큰 잇점을 줄 것이고, 자로사이트로서 철의 석출을 위한 방법이 미국특허 제 4,305,915 호에 서술되어 있다. 상기 방법은, 자로사이트가 매우 산성인 용액에서 안정하다는 사실, 및 중성 제2철 용액으로부터 출발할 때 다음의 평형반응을 사용하여 철의 부분석출이 가능하다는 사실에 근거하고 있다.



<12> 페라이트 침출후, 용액이 냉각되고 잔류 산이 예를 들어 칼슘으로 중화된다. 중화처리후, 상기 용액은 가열되고 철이 중화제의 첨가없이 나트륨, 칼륨 또는 암모늄이온 및 재생 자로사이트가 존재하는 용액으로부터 석출될 수 있다. 그러나, 이 방법은 경제적으로 유리하지 않기 때문에, 이 방법의 산업적인 실현은 성공적이지 못하였다. 첫째로, 예비-중화처리하기 전에 페라이트 침출로 인한 3가의 철을 함유하는 용액을 냉각시켜서, 철의 석출이 이 단계에서 발생하지 않게 한다. 두 번째 중요한 원인은, 반응시 발생한 다량의 황산으로 인해 석출율이 저하되기 때문에 철은 충분히 적은 함량으로 석출단계에서 석출될 수 없다는 것이다. 석출이 성공적이기 위해, 용액은 석출전에 약 반으로 희석되어야 한다. 철의 석출은 뜨거운 용액에서 가장 성공적이며, 이것은 용액을 거의 끓는점까지 재가열해야 한다는 것을 의미한다. 용액의 희석 뿐만 아니라 냉각 및 가열도 경제적이지 않다.

발명의 상세한 설명

<13> 본 방법은 상술한 공정의 단점을 제거하며, 황산용액으로부터 가수분해적으로 철을 매우 순수한 자로사이트로 석출시키는 것을 가능하게 한다. 철이 2가의 철형태로 용해되어 있는 황산용액은 철석출 단계로 보내져, 철이 산소-함유 가스를 사용하여 3가의 형태로 산화된다. 석출단계에는 자로사이트 핵 뿐만 아니라 나트륨, 칼륨과 같은 알칼리 이온 또는 암모늄 이온이 존재하며, 용액의 온도는 거의 용액의 끓는점이다. 따라서 석출은 대기압 조건에서 실시된다. 석출방법은, 철이 자로사이트로 석출되는 공정에 적합하다. 본 발명의 본질적인 특징은 첨부된 청구 범위에서 명백해 질것이다.

<14> 예를 들어, 본 발명은 모든 아연정광을 저렴한 가격으로 처리하는 것을 가능하게 한다. 이 방법을 사용하여, 기술적으로 조절하기 용이한 조건에서 아연 칼슘에 함유된 모든 귀금속을 회수하는 것이 가능하다. 상술한 공정에서, 철은 항상 3가의 용액으로부터 자로사이트로 석출된다. 본 발명의 방법은, 철이 2가철의 형태인 용액으로부터 석출되는 사실에 근거하고 있다. 석출이 제1철 용액으로부터 실시되는 경우, 예를 들어 미국특허 제 4,305,914 호에 서술된 방법에서 보다 훨씬 더 큰 석출 속도를 얻을 수 있다. 철은 별도의 산화단계 없이 제1철 용액으로부터 석출될 수 있다. 최종 자로사이트에 있는 아연량은 매우 적으며, 오직 0.1 - 0.3% 이다.

실시 예

<15> 본 발명의 방법이 순서도 1 에 도시되어 있다.

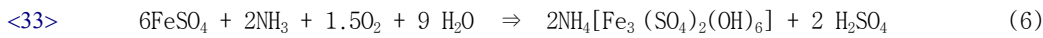
<16> 순서도 1 에서, 본 발명의 방법은 전해 아연공정과 결합하지만, 본 방법은 그 외에, 구리와 니켈등의 비철금속 회수공정으로부터 철을 석출하는데 적용될 수 있다. 순서도 1 에 도시된 방법에서, 아연칼슘 (1) 은 보통 다른 귀금속도 함유하는 공급물로 사용된다. 칼슘 중 아연은 보통 산화아연의 형태로 존재하나, 아연중 일부는 철에 결합되어 아연철로 존재한다. 아연칼슘 (1) 의 첫 번째 처리단계는 중성침출이며, 이것은 실제로 두 단계로 실시되는 것이 바람직하다. 중성 침출단계에서, 칼슘은 용액의 pH 가 2 - 5 의 범위로 유지되도록 전기분해의 묶은 순환 산용액으로 침출된다. 첫 번째 중성 침출단계 (2) 로부터 습득된 아연황산염 용액 (3) 을 용액 정화를 거쳐 전기분해한다(다이어그램에는 상세히 도시되지 않음). 제 1 침출단계로부터의 석출물 (4) 을 제 2 중성 침출단계 (5) 로 보내, 칼슘내의 잔여 아연산화물을 용해한다.

- <17> 제 2 중성 침출단계 (5) 로부터의 석출물 (6) 은, 순환 산을 사용하여 실시되는 페라이트 침출, 즉, 강산 침출 (7) 로 보내진다. 이 단계는 또한 단일단계 또는 여러 단계일 수 있다. 강산 침출에서 용액중 H₂SO₄ 의 함량은 약 30 - 100 g/l 이다. 페라이트 침출로부터 습득한 석출물 (8) 은 주로 납, 은, 금 및 규산염과 석고등의 다른 불용성 화합물을 함유한다. 상기 석출물은 귀금속 회수공정으로 보내질 수 있다.
- <18> 페라이트 침출에서 발생한 용액 (9) 내 칼신 철은 주로 보통과 같은 3가이지만, 상기 용액을 보통의 예비-중화 처리 및 철 석출단계로 보내지 않고, 본 발명에 따라 환원단계 (10) 에서 철을 2가의 형태로 환원시킨다. 환원은 바람직하게 아연정광 또는 바람직하게 예를 들어 이산화황을 사용하여 실시한다. 다음의 반응이 환원제에 따라 환원단계에서 발생한다.
- <19>
$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ZnS} \Rightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{S}^0 \quad (4)$$
- <20>
$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \quad (5)$$
- <21> 환원단계 (10) 로부터 발생한 석출물 (11) 은 환원시 형성된 황 및 가능하게는 잉여 정광을 함유하며, 배소기로 다시 보내질 수도 있다.
- <22> 환원단계 용액 (12) 은 산성이며, 철이 석출되기 전에 중화되어야 한다. 이제 상기 용액은 2가의 철을 함유하며 고온에서조차 석출의 위험이 없어, 예비-중화처리에 용액을 냉각할 필요가 없다. 제1철 수산화물이 아연 수산화물보다 더 용해성이 있기 때문에, 상기 용액은 보통때와 같이 아연칼신을 사용하여 중화될수 있어, 철이 용액에 남게된다.
- <23> 예비-중화처리는 공정의 많은 상이한 단계에서 행해질 수 있지만, 중성 침출의 제 2 단계 (5) 에서 행해지는 것이 가장 유리하며, 이 단계에서 철(II)-함유 용액은 가능한 높은 pH값에서 중화된다. 일반적으로, pH는 이 단계에서 약 3까지 올라간다. 중화처리가 중성침출의 제 2 단계에서 행해지는 경우, 중화제는 제 1 단계에서 얻어진 석출물, 즉 이 단계에서 페라이트와 함께 공급되는 용해되지 않은 아연칼신이다. 제 2 중성 침출 단계 (5) 의 용액 (13) 은 철석출 단계 (14) 로 보내진다. 철은 자로사이트 형성이온(Na, K, NH₄ 등)을 함유하는 용액에서 산소-함유 가스에 의해 3가로 산화된다. 그 후, 철은 다음의 반응에 따라 자로사이트로서 석출된다.
- <24>
$$6\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5\text{O}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{Na}[\text{Fe}_3 (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6] + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (6)$$
- <25> 철이 예비-중화처리 단계 (5) 에서 석출되지 않기 때문에 강산 침출단계 및 환원단계에서 철의 내부순환을 피할 수 있으며, 중성침출에서 용해되지 않고 남아있는 페라이트 석출물만이 강산 침출단계 (7) 로 보내진다. 철-함유 용액 (13) 은 중화처리후 직접 철석출 단계 (14) 로 보내진다. 철석출 단계에서는 귀금속이 없는 자로사이트 석출물과 아연 황산염 용액 (15) 이 얻어지며, 이 아연 황산염 용액은 제 1 중성침출 단계로 보내질 수 있을 정도로 적은 양의 철을 갖는다.
- <26> 아연정광에 적은 양으로 존재하는 갈륨, 인듐 및 게르마늄등의 금속은 페라이트 침출중에 용해하여 항상 제2철과 함께 석출된다. 만약, 철이 전체시간동안 제2철의 형태로 존재한다면 이러한 금속의 분리는 매우 어렵다. 예비-중화처리로 가는 용액내의 철이 2가로 존재함에 따라, 실제의 중화단계 (5) 로 보내지기 전에 예를 들어 용액의 일부를 별개로 중화처리함으로써 상술한 금속의 회수가 가능하다. 이러한 경우, 용액은 적어도 pH 4 의 값으로 중화하는 것이 바람직하며, 이로 인해 Ga, In 및 Ge 를 함유하는 철이 없는 석출물이 얻어진다.
- <27> 본 발명의 방법을 사용하는 경우, 아연정광에 함유된 귀한 물질을 상이한 단계에서 잘 회수될 수 있으며, 그 결과 순수한 자로사이트를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 철이 제1철 용액으로부터 석출되는 경우, 예를 들어 반응식 (6) 으로부터 발생한 황산의 양은, 반응식 (3) 에서 제2철 용액 석출시에 발생한 황산의 양과 비교하여 절반만이 발생한다. 만약 아연정광이 제2철 환원단계 (10) 에 사용된다면, 환원반응은 황산을 발생시키지 않기 때문에, 종래공정에서 발생하는 황산의 절반만이 발생한다.
- <28> 순서도는, 페라이트 침출로부터의 용액이 별개의 환원단계에서 환원되지만, 환원은 또한 별개의 환원단계없이 강산 침출단계와 연계하여 발생할 수 있는 방법을 도시하고 있다.
- <29> 용액으로부터의 2가 철의 석출은 다음의 실시예에서 더 서술될 것이다.

<30> 실시예 1

<31> 100 g/l Zn²⁺ 에 해당하는 아연 황산염과 25 g/l의 제1철, 2.5 g/l의 NH₄ 및 10 g/l 의 황산을 함유한 용액에 추가로 200 g/l 의 자로사이트 핵을 추가하였다. 상기 용액을 밀폐된 용기에서 100℃의 온도로 가열하였다. 슬러리를 잘 섞고 O₂ 가스를 추진기를 사용하여 슬러리속에 공급하여, 산소의 부분압력을 0.5bar로 유지하였다. 총 철 및 제1철을 샘플로 측정하였으며, 그 결과가 아래의 표에 도시되어 있다. 상기 결과는 또한, 용액을 제1중성 침출단계로 보낼 수 있도록, 수시간내에 철이 저농도로 석출될 수 있다는 것을 명백히 보여주고 있다. X-레이 회절검사에 기초하면, 상기 최종 석출물은 자로사이트였다. 자로사이트 석출물의 여과특성은 양호하였다. 최종 석출물에 남은 아연의 양은 최소였다.

<32> 이 실시예는, 심지어 용액이 약 pH 1 에 해당하는 10 g/l 의 황산을 함유하는 상태까지 중화되는 경우에도 충분한 철이 석출된다는 것을 보여주고 있다. 당업자라면, 상기 용액이 예를 들어 pH 2 - 4 의 값까지 더 중화된다면(이것은 현실적으로 가능함) 상기 결과는 상당히 향상될 것이라는 것을 알 수 있을 것이다. 또한, 실시예의 암모늄 함량은 보통 아연공정에서의 경우보다 더 낮다. 또한, 필요한 암모늄(NH₄)은 암모니아(NH₃)로서 석출단계에 공급되어, 조금 적은 산이 발생한다.



<34> 암모늄대신에 수산화나트륨 (NaOH) 을 사용할 수도 있다. 그러한 불리한 조건이 또한 그렇게 좋은 결과를 주기 때문에, 상기 결과는 심지어 더 높은 pH 농도에서 더 좋을 수 있다는 것이 명백하다.

<35> 표 1

시간 h	총 Fe g/l	Fe2+ g/l	NH4 g/l	H2SO4 g/l	Fe3+ g/l
0	25.0	25.0	2.5	10.0	0.0
0.25	22.5	17.1			5.4
0.5	19.0	12.8			6.2
1	9.6	7.1			2.5
2	5.8	3.1			2.7
3	4.5	1.9			2.6
4	3.7	1.3			2.4
최종 석출물	Fe	Zn	S	RDX: 자로사이트	
%	34.2	0.26	13.8		

<36>

도면

도면1

