

망간단괴 침출액으로부터 LIX 84에 의한 구리, 니켈의 용매추출

Solvent Extraction of Copper and Nickel from Manganese Nodule Leachate by LIX 84

이 재 장*

Lee, Jae-Jang

노 범 식**

Roh, Beom-Sik

Abstract

A study on the separation of Cu, Ni, and Co was carried out using LIX 84 leachate, chelate extractant. For this test, artificial test solution was prepared by varying concentrations of Cu, Ni, Co, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. It was found that pH of the solution was very important factor for the separation of nickel from copper. The results showed that nickel was effectively extracted from copper by using LIX 84 at pH 1.0 to 1.2. The volume ratio of organic to aqueous phases was 1.0. According to the McCabe-Thiele diagram, the extraction rate of copper was 99 percents at the equal ratio of organic to aqueous phase in three stages.

키워드 : 망간단괴, 용매추출, 수용액상, 유기상, LIX84

Keywords: *Manganese Nodule, Solvent Extraction, Aqueous phase, Organic phase, LIX84*

1. 서 론

망간단괴는 망간이외에 구리, 니켈, 코발트, 철 등의 유가금속이 수산화물이나 복합산화물로 구성되어 있는데 이들 금속들을 추출, 분리, 회수하기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다.[1-3] 그러나 아직까지 상용화가 이루어지지 않은 상태에서 여러 제련기술들이 검토되고 있으며 각각의 단점을 보완하고 저에너지, 고효율의 제련법을 개발하기 위한 노력이 계속되고 있다.[4-7]

망간단괴 침출용액내 유가금속의 성질들은 상당히 유사하기 때문에 특정 금속만을 선택적으로 분리,

회수하는 것은 간단하지 않으며 침출액의 pH, 침출된 금속이온의 종류 등을 고려하여 여러 가지 공정들을 조합하여야 한다.[8]

현재 국내에서는 망간단괴의 침출공정으로 염산법, 암모니아법 및 용련법 등이 상용화를 위하여 검토되고 있다.[9-11] 이 중에서 망간단괴의 암모니아 침출법은 염산, 황산 및 질산 등의 산침출법과는 달리 망간단괴내 상당부분을 차지하는 망간과 철화합물은 침출시키지 않고 구리, 니켈 및 코발트만을 침출시키므로 유가금속의 분리, 회수가 용이하며 침출공정도 간단한 장점이 있다.[12-13]

암모니아 침출법에는 환원배소-암모니아 침출법,[14-16] 직접고온 암모니아 침출법,[17] 액상환원-암모니아 침출법[18-19] 등이 있는데 환원배소-암모니아 침출법은 심해저에서 채취한 망간시료를 건조하고 400~600℃에서 환원배소를 행하므로 에너지

* 강원대학교 지구시스템공학과 교수, 공학박사

** 강원대학교 석재복합신소재제품연구센터 연구원, 공학박사

소비가 많고 공정이 복잡한 단점을 갖고 있으며 직접 고온-암모니아 침출법 역시 고온, 고압하에서 수행하는데 비하여 침출율이 높지 않다. 액상 환원법은 높은 산화상태로 존재하는 망간단괴내 금속들을 침출이 용이하도록 환원성 분위기로 만들어주기 위하여 환원제로 Fe^{+2} , Cu^+ , 아황산가스, 황산암모니아 등을 사용하여 암모니아 용액에서 침출을 행하는 방법이다. Rokukawa는 망간단괴 및 망간각을 대상으로 탄산암모늄 용액에서 환원제로 아황산암모늄을 이용하여 니켈 93.2%, 코발트 98.7%, 구리 97.2%의 침출율을 얻은 결과를 보고하였다.[20] 따라서 본 연구에서도 망간단괴를 암모니아 침출법으로 침출하였을 때 얻은 침출용액으로부터 유가금속을 분리, 회수하는 공정을 확립하기 위한 기초자료를 얻고자 망간단괴의 침출용액과 조성이 유사한 모의 실험용액을 제조하여 이로부터 구리, 니켈 및 코발트를 분리, 회수하는 공정을 연구하였다. 일반적으로 침출용액으로부터 여러 가지 금속들을 선택적으로 분리하는 방법으로는 침전법,[21] 이온교환수지법, 용매추출법,[22-23] 치환법 및 흡착법[24] 등이 있으며 이중 용매추출방법은 대상 금속이온의 선택적 농축이 가능할 뿐 아니라 다른 금속 이온들이 ppm 이하로 존재하는 고순도의 용액을 얻을 수 있으며 유기용매를 반복하여 사용할 수 있는 장점을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 암모니아 침출법으로 얻은 침출용액의 추출제로 LIX84를 사용한 용매 추출법을 망간단괴의 제련공정에 적용하고자 우선 망간단괴의 암모니아 침출용액과 조성이 유사한 모의 실험용액을 제조하여 이를 대상으로 구리와 니켈에 대한 용매추출 및 탈거조건에 대한 실험을 수행하였다. 용매추출은 대상용액의 pH, 추출제의 농도, 유기상과 수용액의 비, 반응시간등을 변화시키면서 실험을 행하였고 추출된 금속이온을 유기상으로부터 회수하기 위하여 탈거액의 pH, 반응시간 등을 변화시켜 금속이온을 선택적으로 분리, 회수하는 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 망간단괴를 암모니아 침출법으로 침출한 용액내의 유가금속 농도와 유사하게 구리 2.0g/l, 니켈 2.0g/l, 코발트 0.5g/l의 농도로 합성용액을 제조하였으며 용액내 암모니아 및 이산화탄소의 농도를 맞춰주기 위하여 $(NH_4)_2CO_3$ 200g/l과 $(NH_4)_2SO_4$ 100g/l를 넣은 용액으로 용매추출 실험을

행하였다.

추출제로는 Henkel Corp.의 LIX84 (2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime)를 회석제로는 kerosene을 사용하였으며 LIX84의 농도는 농도변화 실험을 제외하고는 10 vol.%로 사용하였다.

니켈과 구리만을 유기상으로 추출하기 위하여 추출 실험전에 합성용액내 코발트 +2가 이온을 +3가로 산화시키기 위하여 상온, 상압에서 1시간 동안 O_2 를 용액중으로 공급하였다. 유가금속의 추출실험은 200 ml 삼각플라스크에 침출 합성용액 50ml와 유기용매 (LIX84 10 vol.% + kerosene) 50ml를 넣은 후 왕복교반기에서 일정시간 혼합한 후 분액깔대기(separatory funnel)에서 상분리를 행하였다.

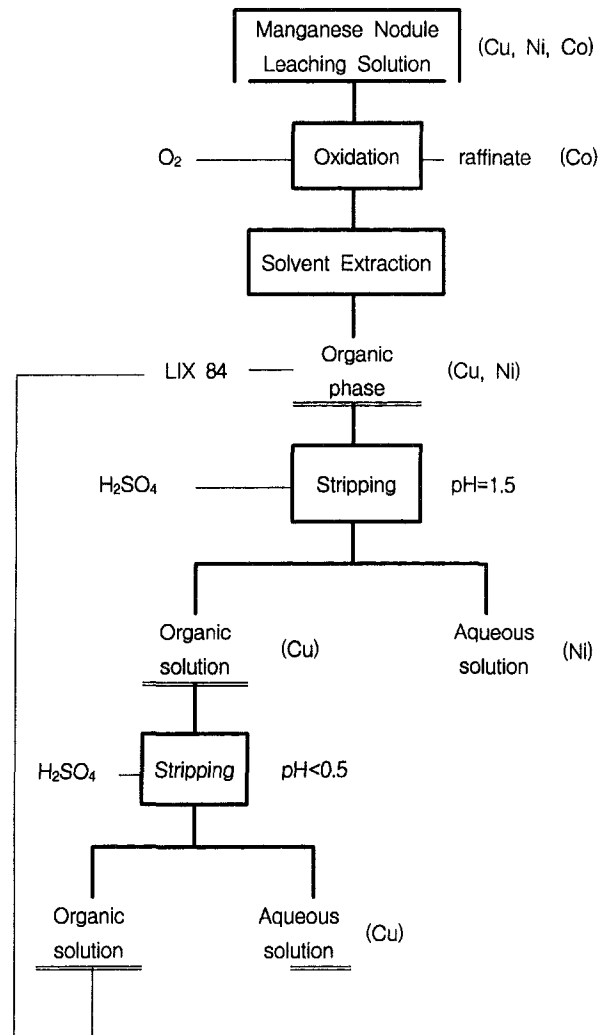


Fig. 1. Flowsheet of separation of copper, nickel and cobalt from leaching solution of manganese nodule with ammoniacal solution

구리와 니켈이 추출된 유기상으로부터 금속을 탈거하기 위하여 H₂SO₄로 pH를 조절한 수용액을 탈거용액으로 사용하여 이를 각각 50ml씩 취한 후 유기용매와 혼합하여 추출실험과 동일하게 탈거실험도 진행하였으며 그 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

추출 및 탈거 실험 후 각각의 용액내 구리와 니켈의 이온분석은 원자흡광분석기(Varian Spectr AA-300)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 구리와 니켈의 추출특성

합성용액으로부터 구리와 니켈을 10 vol. % 농도의 LIX84로 추출시 pH 변화에 따른 추출율의 영향을 살펴보기 위하여 혼합용액의 pH를 7.5에서부터 10.5까지 변화시켜 충분한 반응이 이루어질 수 있도록 60분동안 용매추출 실험을 행하였다. 유기상과 수용액상의 부피비(O/A)는 1로 하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 구리의 경우 pH의 변화에 상관없이 99% 이상 추출됨을 알 수 있는 반면 니켈의 경우는 pH 7.5에서 약 70%의 추출율을 보이고 pH의 증가와 함께 추출율이 차츰 증가하여 pH 9.5에서는 82%의 추출율을 나타내지만 이후 다시 감소하는 것을 볼 수 있으며 이는 구리의 추출속도가 빨라 우선적으로 구리가 추출되므로 상대적으로 니켈의 추출율이 낮게 나타난다고 생각된다.

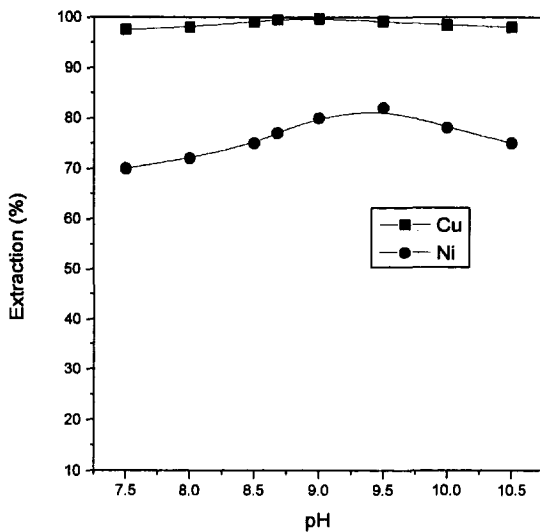


Fig. 2. Effect of pH on the extraction of copper and nickel ions with LIX84.

3.2. 반응시간의 영향

합성용액으로부터 구리와 니켈의 추출시 반응시간의 영향을 살펴보기 위하여 5 vol. %와 10 vol. % 농도의 LIX84로 반응시간을 120분까지 변화시키면서 용매추출 실험을 행하였다. 수용액의 pH는 9.0, 유기상과 수용액상의 부피비(O/A)는 1로 하여 실험하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다.

그림에서 보는 바와 같이 구리의 경우의 10 vol. % 농도의 LIX84로 추출하였을 때 반응개시후 10분만에 98 % 이상의 추출율을 보이며 5 vol. % 농도의 LIX84를 사용했을 때도 처음의 추출율은 낮지만 20분이 경과하기전에 99%의 추출율을 나타낸다. 반면에 니켈의 경우는 구리에 비해 반응속도가 느려 10 vol. % 농도의 LIX84로 추출하였을 때 시간이 경과함에 따라 추출율도 증가하며 약 2시간 정도 반응해야 95% 이상의 추출율을 보이며 5 vol. % 농도의 LIX84로 추출하였을 때는 추출율이 20% 미만으로 극히 저조하였다. 이로 미루어 구리가 니켈의 경우보다 추출속도가 빠르다는 것을 다시한번 확인할 수 있었으며 니켈의 경우는 추출제의 농도가 낮은 경우 식 (1)과 같이 수용액내에 존재하는 암모니아가 LIX84에 추출되는 것과 경쟁하기 때문으로 생각된다. 따라서 수용액내의 암모늄 이온농도에 따른 구리와 니켈의 추출율 변화도 함께 조사해야 한다.

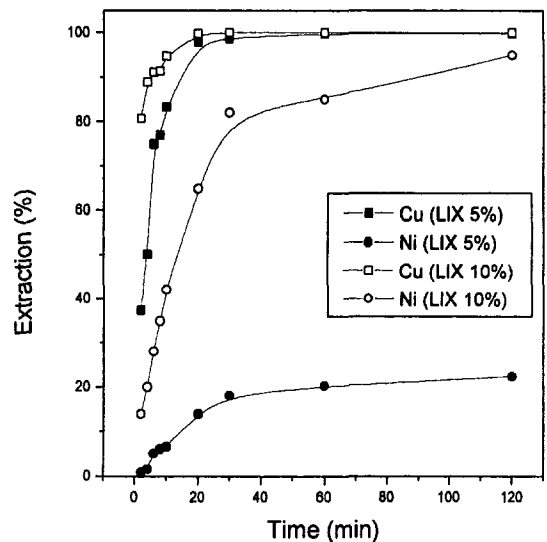
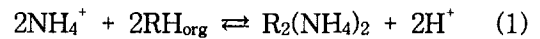


Fig. 3. Effect of shaking time on the extraction with LIX84

3.3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 영향

Fig. 4와 Fig. 5는 혼합용액의 pH를 9.0으로 유지시키고 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양을 달리하며 10 vol. % 농도의 LIX84로 용매추출한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 넣지 않았을 때 니켈은 거의 추출이 되지 않았으며 구리의 추출율도 84% 정도 밖에 되지 않았다.

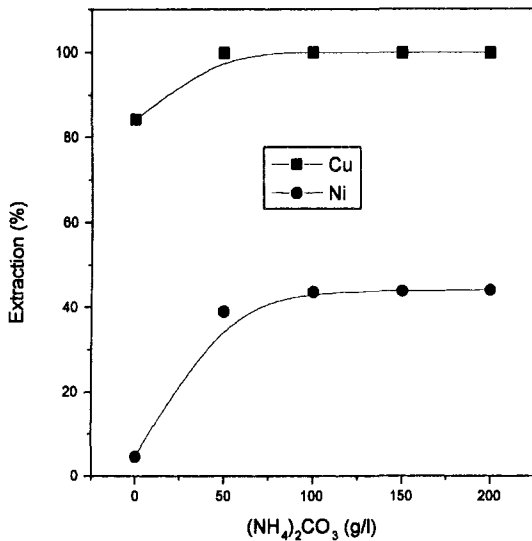


Fig. 4. Effect of ammonium carbonate on solvent extraction

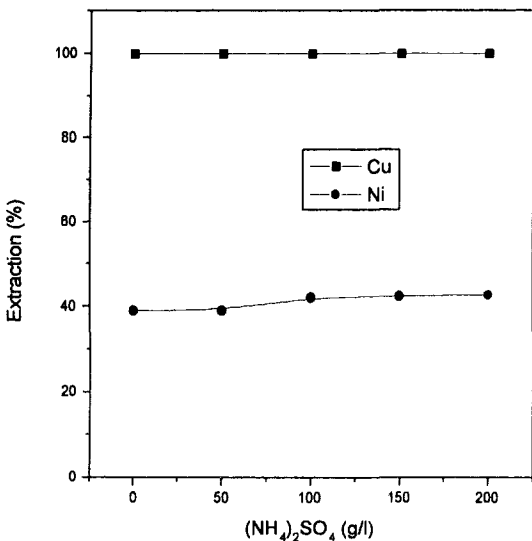


Fig. 5. Effect of ammonium sulfate on solvent extraction

그러나 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 50g 넣었을 때 구리의 경우 추출율이 99% 이상으로 증가했으며 니켈의 경우는 약 40% 정도만이 추출되었다. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 첨가량을 그 이상으로 증가시켜도 더 이상의 추출율은 향상되지 않았다. 반면에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 첨가량은 구리와 니켈의 추출율에 별다른 영향을 미치지 않았지만 구리의 경우 추출율이 99.9%에 이르는데 반하여 니켈의 경우는 40% 정도에서 머무는 것은 앞에서 밝힌바와 같이 구리의 추출이 상대적으로 많이 이루어지기 때문이라 여겨진다.

3.4. LIX84의 농도 영향

수용액으로부터 금속이온의 추출시 추출제의 농도 또한 추출율과 각 금속이온간의 분리에 영향이 있으므로 희석제로 kerosene을 사용하는 본 실험에서 추출제인 LIX84의 농도를 변화시키면서 실험을 행하였다. 추출제를 2.5 vol. %부터 30.0 vol. %까지 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 반응시간은 60분, 유기상과 수용액상의 부피비 (O/A)는 1로 유지하였고 용액의 pH는 9.0으로 조절하였다.

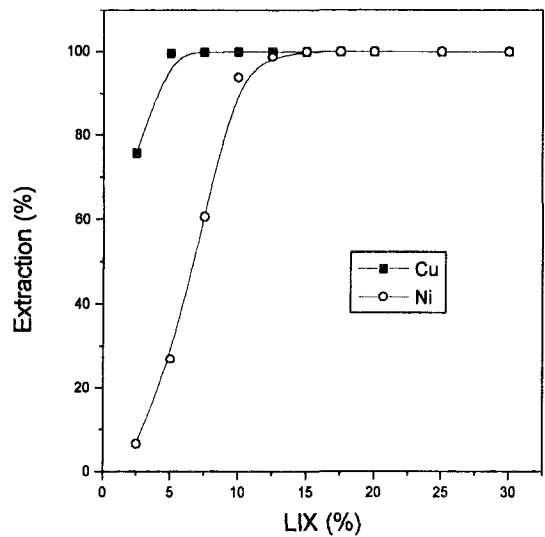


Fig. 6. Effect of solvent concentration on the extraction with LIX84 kerosene solution.

그림에서 보는 바와 같이 구리의 경우 LIX84의 농도가 낮은 경우에도 100% 추출되었는데 비하여 니켈의 경우는 5.0 vol. %의 농도에서 약 28%, 7.5 vol. %의 농도에서 약 60% 밖에 추출되지 않았다. 이러한 현상은 앞에서 밝힌바와 같이 니켈은 추출제의

농도가 낮은 경우 수용액내에 존재하는 암모니아가 LIX84에 추출되는 것과 경쟁하기 때문으로 생각된다.

3.5. 유기상과 수용액상의 부피비(O/A) 영향

Fig. 7은 유기상과 수용액상의 부피비(O/A)를 0.5에서 5까지 변화시키면서 추출실험을 행하였을때의 각 금속이온의 추출율을 나타낸 것이다. 반응시간은 60분, 용액의 pH는 9.0으로 하였으며 추출제는 5 vol. % 농도의 LIX84를 사용하여 실험하였다. 그림에서 보는 바와 같이 구리의 경우 상비가 0.5에서 추출율이 60%이며 1.0에서부터 100% 추출되는데 비하여 니켈의 경우에는 상비(O/A)가 증가하여도 추출율이 60%를 넘어서지 않았다. 따라서 본 실험에서는 상비(O/A)를 1.0으로 하여도 구리와 니켈이 충분히 분리됨을 알 수 있었다.

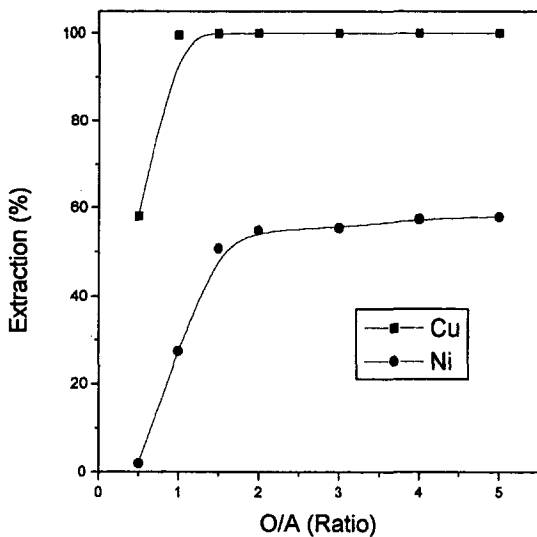


Fig. 7. Effect of phase ratio of the extraction with 5% vol. LIX84 kerosene

3.6. 구리와 니켈의 분리를 위한 탈거

LIX84를 추출제로 사용하여 합성용액으로부터 구리와 니켈을 추출한 유기용액을 대상으로 구리와 니켈을 탈거시키는 실험을 행하였다. 탈거반응시 구리와 니켈이온의 분리는 탈거용액의 pH를 조절함으로써 가능한데 본 실험에서는 수용액의 pH를 H₂SO₄로 1.0부터 1.6까지 조절하였으며 유기상과 수용액상의 비(O/A)는 1로 유지하였고 반응시간은 60분으로 하

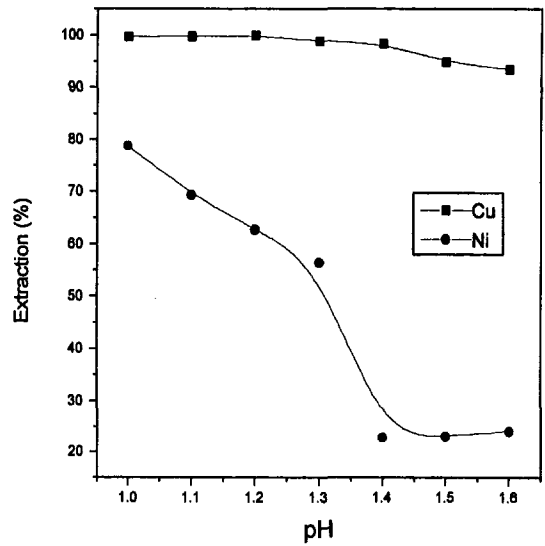


Fig. 8. Effect of pH on the stripping with H₂SO₄ solution

였다. 탈거용액의 pH변화에 따른 니켈과 구리의 탈거율을 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 구리와 니켈 모두 탈거용액의 pH가 낮아질수록 탈거율이 증가함을 보였으며 구리의 경우는 pH 1.2 이하에서 99% 이상 탈거가 이루어졌으며 니켈의 경우는 pH 1.4 까지는 탈거율이 약 25% 정도이지만 pH 1.3부터 탈거율이 조금씩 증가하다가 pH 1.0 이하에서는 탈거율이 80% 가까이 되는 것을 볼 수 있다. 이 같은 현상은 유기상중에 금속이온과 함께 추출된 암모니아가 탈거되기 때문으로 판단되며, 따라서 구리와 니켈의 분리를 높이기 위해서는 탈거공정전에 암모니아를 제거하는 스크러빙 공정을 거칠 필요가 있다고 생각된다. 스크러빙 용액은 니켈이 탈거되지 않는 pH 3.5-5 정도의 용액을 사용하는 것이 바람직할 것으로 여겨진다.

3.7. 구리의 농도변화와 추출율

구리의 농도를 0.1~2.0g/l로 변화시키면서 유기상과 수용액상의 비(O/A)를 1로 유지하고 10 vol. % LIX84에 의한 추출율 변화에 대한 실험으로부터 추출등온곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 이러한 추출등온곡선을 바탕으로 하여 McCabe-Thiele 그림에서 연속추출에 필요한 이론적인 추출단수를 구하고자 하였는데 초기의 구리의 농도가 2.0g/l인 경우 그림과 같이 이론적으로 유기상과 수용액상의 부피비(O/A)가 1인

경우 3단(stages)에 의해 99% 이상의 추출이 가능함을 알 수 있다.

탈거율은 pH 1.0 이하에서 80% 가까이 되었으며 pH 조절에 의하여 구리와 니켈을 분리할 수 있었다.

(4) 초기의 구리 농도가 2.0g/l인 경우 이론적으로 유기상과 수용액상의 부피비(O/A)가 1인 경우 3단(stages)에 의해 99% 이상의 추출이 가능하였다.

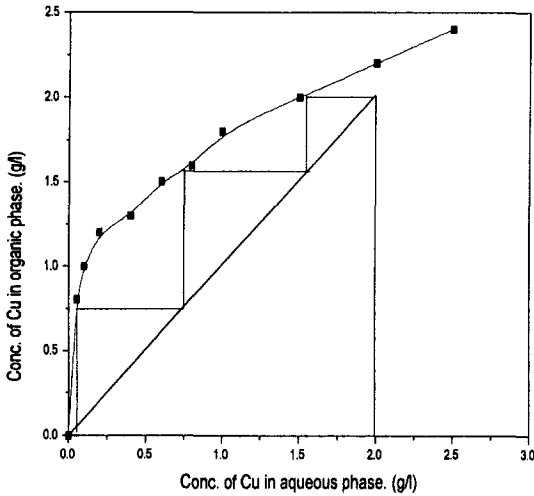


Fig. 9. McCabe-Thiele plot for copper scrubbing

4. 결론

망간단괴의 암모니아 침출용액으로부터 구리와 니켈 등의 유가금속을 분리, 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초연구로서 침출용액과 유사한 조성을 갖는 합성용액을 제조하여 구리와 니켈의 분리, 회수에 대한 용매추출 실험을 행하였으며 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 용매추출 반응시 구리의 경우 수용액의 pH 변화에 관계없이 99% 이상의 추출율을 보인 반면 니켈의 추출율은 pH 9.5일 때 82%로 가장 높았다.

(2) 구리의 경우 10 vol. % 농도의 LIX84로 추출하였을 때 반응개시후 10분만에 98% 이상의 추출율을 보였으며 니켈의 경우는 약 2시간 정도 반응해야 95% 이상의 추출율을 나타냈다. 또한 구리는 추출제의 농도가 낮은 경우에도 니켈에 비해 높은 추출율을 보였으며 유기상과 수용액상의 비가 같을때 구리는 100%, 니켈은 60%의 추출율을 나타냈다.

(3) 구리와 니켈 모두 탈거용액의 pH가 낮아질수록 탈거율이 증가함을 보였으며 구리의 경우는 pH 1.2 이하에서 99% 이상 탈거가 이루어졌으며 니켈의

사 사

본 연구에 소요된 경비의 일부는 강원대학교 석재복합 신소재제품연구센터의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- [1] V. K. Banakar, J. N. Pattan and P. Jauhari, "Size, surface texture, chemical composition and mineralogy interrelations in ferromanganese nodules of central Indian Ocean", *Indian J. of Marine Science*, Vol. 18, pp. 201-203, 1989.
- [2] J. J. Morgan and W. Stumm, "Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide", *J. of Colloid Science*, Vol. 19, pp. 347-359, 1964.
- [3] T. W. Healy, A. P. Herring and D. W. Fuerstenau, "The Effect of Crystal Structure on The Surface Properties of A Series of Manganese Dioxides", *J. of Colloid & Interface Science*, Vol. 21, pp. 435-444, 1966.
- [4] K. N. Han and D. W. Fuerstenau, "Kinetics of the Extraction of Metals from Deep-Sea Manganese Nodules: Part I. The Pore Diffusion Controlling Case", *Metal. Trans. B*, Vol. 7, pp. 679-685, 1976.
- [5] D. W. Fuerstenau, K. N. Han, "Metallurgy and Processing of Marine Mn Nodules", *Miner. Proc. Tech. Rev.*, Vol. 1, pp. 1-83, 1983.
- [6] K. M. Crulckshan, "Marine Mineral Resources, Encyclopedia of Earth System Science", *Nierenberg, W. W.*, San Diego, Academic Press, pp. 113-123, 1992.
- [7] B. W. Haynes, S. L. Law and D. C. Barron, "Mineralogical and elemental description of Pacific manganese nodules", *Bureau of Mines I.C 8906*, 1982.
- [8] D. W. Fuerstenau and K. N. Han, "Extractive metallurgy in Marine manganese deposits", Elsevier, pp. 357-390, 1977.
- [9] 박경호 외, *심해저 망간단괴로부터 유가금속 추출연구*, 한국자원연구소 연구보고서, 1993.

- [10] 박경호 외, *심해저 광물자원 개발기술 및 환경보전연구*, 한국자원연구소 연구보고서, 1995.
- [11] 박경호 외, *심해저 광물자원 개발기술 및 환경보전연구*, 한국자원연구소 연구보고서, 1997.
- [12] A. Okuwaki, et. al, "Solvent extraction of nickel from ammoniacal solution by LIX64", *J. Chem. Soc. Japan Chem. & Ind. Chem.* No.1 p. 65, 1979.
- [13] N. Rokukawa, "Separation of Cobalt, Nickel and Copper from Ammoniacal Alkaline Leach Liquor of Cobalt Crusts by Solvent Extraction", *Shigen-to-Sozai*, Vol. 109, No. 5, pp. 373-377, 1993.
- [14] M. J. Redman, "Extraction of metal values from complex ores", *U.S. Patent* No. 3,734,715, 1973.
- [15] R. Sridhar, "Thermal upgrading of sea nodules", *J. Metals*, December, p. 18, 1974.
- [16] J. C. Agarwal and T. C. Wilder, "Recovery of metal values from manganese nodules", *U.S. Patent* No. 3,788,841, 1974.
- [17] R. R. Skarbo, "Extraction of metal values from deep sea manganese nodules", *U.S. Patent* No. 3,728,105, 1973.
- [18] S. Acharya and R. P. Das, "Kinetics and mechanism of the reductive ammonia leaching of ocean nodules by manganous ion", *Hydrometallurgy*, Vol. 19, pp. 169-186, 1987.
- [19] J. C. Agarwal, et. al, "Kennecott process for recovery of copper, nickel, cobalt and molybdenum from ocean nodules", *Mining Engineering*, Vol. 31, pp. 1704-1707, 1979.
- [20] N. Rokukawa, "Extraction of nickel, cobalt and copper from ocean manganese nodule with mixed solution of ammonium carbonate and ammonium sulfite", *Shigen-to-Sozai*, Vol. 106, No. 4, pp. 205-209, 1990.
- [21] A. R. Burkin, *Extractive metallurgy of nickel*, Wiley, New York, 1987.
- [22] L. J Szabo, "Recovery of metal values from manganese deep sea nodules using ammoniacal cuprous leach solutions", *U.S Patent* No. 3,983,017, 1976.
- [23] J. C. Agarwal, et. al, "Processing of ocean nodules: A technical and economic review", *J. Met.* Vol. 28, No. 4, pp. 24-31, 1976.
- [24] J. A. Bradbury & R. T. Um, "Recovery of cobalt (III) values from ammoniacal ammonium carbonate solutions", *U.S. Patent* No. 4,261,737, 1981.