

CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂溶液으로부터 Alamine336과 LIX84에 의한 구리의 溶媒抽出

†李晚承 · 安鍾寬* · 安在禹**

木浦大學校 工科大學 新素材工學科, *韓國地質資源研究院 資源活用部
**大振大學校 工科大學 新素材工學科

Solvent Extraction of Copper from CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂ Solutions by Alamine336 and LIX84

†Man-Seung Lee, Jong-Gwan Ahn* and Jae-Woo Ahn**

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729

*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350

**Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Dae Jin University, Po-chun eup, Po-chon gun, Kyoung-gi do, Korea, 487-712

요 약

CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂용액으로부터 구리를 분리하기 위해 추출제로 Alamine336과 LIX84를 사용하여 추출실험을 하였다. 염산용액에서 Alamine336과 LIX84에 의한 구리, 코발트, 니켈의 분배계수와 구리의 분리계수는 금속이온과 염소이온간에 형성되는 착물의 농도에 큰 영향을 받았다. 염소이온농도가 0.5에서 4.0 M 사이인 용액에서 코발트로부터 구리의 분리성은 LIX84가 Alamine336보다 우수하였다. 염소이온농도가 1.0 M인 용액에서 LIX84와 Alamine336의 부피백분율을 5에서 40%까지 변화시켜 추출한 결과 LIX84로 추출하는 경우 Alamine336에 비해 더 높은 구리의 분리계수를 얻었다.

주제어 : 염산, 구리, 니켈, 코발트, 용매추출, Alamine336, LIX84

ABSTRACT

Solvent extraction experiments have been performed to separate copper from CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂ solutions using Alamine336 and LIX84. The complex formation tendency between metal ions and chloride ion had a great effect on the distribution coefficients of Cu, Co and Ni ions and separation factor of Cu to Co and Ni. In the experimental ranges of chloride ion concentration from 0.5 to 4.0 M, LIX84 was superior to Alamine336 in separating copper from cobalt. When the volume percentage of LIX84 and Alamine336 was varied from 5 to 40%, LIX84 was more effective than Alamine336 in separating Cu from Co and Ni in solutions in which the chloride ion concentration was 1.0 M.

Key words : HCl, Copper, Nickel, Cobalt, Solvent extraction, Alamine336, LIX84

1. 서 론

심해저 망간단괴의 매장량은 약 1.7조톤으로 망간이 25.4%, 철이 6.7%, 니켈이 1.3% 그리고 코발트가

0.2% 정도 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁻³⁾ 기존의 연구에 의하면 망간단괴를 염산으로 침출한 용액에는 망간이 100 g/L, 구리가 4 g/L, 니켈이 5 g/L, 코발트가 0.7 g/L 및 철이 20 g/L 정도 함유되어 있다.⁴⁾ 저자들은 망간단괴 염산침출액으로부터 유가금속인 구리, 니켈, 코발트를 회수하기 위한 첫 단계로 TBP로

† 2002년 7월 1일 접수, 2002년 9월 27일 수리

* E-mail: mslee@chungkye.mokpo.ac.kr

철성분을 분리한 연구결과를 발표한 바 있다.⁵⁾

철성분이 분리된 망간단괴 침출액으로부터 구리를 선택적으로 분리할 수 있다면 수상에 잔존하는 니켈과 코발트를 분리추출하는 것이 가능하다. 철성분이 제거된 망간단괴 염산침출액에서 구리만을 선택적으로 분리하는 기술로는 용매추출법, sulfide 침전법⁶⁾ 및 cementation⁷⁾ 등이 있다. Cardwell 등은 철이 제거된 망간단괴 염산 침출액으로부터 LIX64N을 추출제로 사용하여 구리를 추출하는 실험을 행하였다.⁸⁾ Tetsuyosh 등은 철이 제거된 망간단괴 염산침출액에서 Kelex 100을 추출제로 사용하여 유기상과 수상의 부피비가 4인 조건에서 3단으로 구리를 분리추출하였다.⁹⁾ Thornhill은 철이 제거된 망간단괴 염산침출액에서 TIOA를 추출제로 사용하여 유기상과 수상의 부피비가 9인 조건에서 5단으로 구리를 99%까지 추출할 수 있다고 발표하였다.¹⁰⁾

구리, 코발트, 니켈이온이 염소이온과 착물을 형성하려는 경향에 큰 차이가 있는 점과 LIX계통의 추출제가 구리에 대해 선택성이 있는 점을 이용하여 본 연구에서는 음이온추출제인 Alamine336[Tertiary amine, R₃N, R = CH₃(CH₂)₇]과 양이온추출제인 LIX84[2-Hydroxy-5-nonylaceton Oxime]를 사용하여 CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂ 용액으로 용매추출실험을 하였다. 실험조건으로 염소이온과 추출제의 농도를 변화시키며 금속이온들의 추출거동과 니켈과 코발트로부터 구리의 분리계수의 변화를 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 실험에서 사용한 금속염화물은 특급시약(Junsei Co.)으로 염산에 용해시켜 구리의 농도가 4 g/L, 니켈의 농도가 5 g/L, 코발트의 농도가 0.78 g/L인 합성용액을 준비하였다. Alamine336(Henkel Co.)의 희석제로는 크실렌을, LIX84(Henkel Co.)의 희석제로는 등유를 사용하였다.

100 ml 분액여두에 금속이온이 함유된 합성용액 20 ml와 추출제가 함유된 유기상 20 ml를 넣고, 25°C에서 추출실험을 하였다. 예비실험 결과 10분 정도 교반하면 추출평형에 도달하기 때문에 본 실험에서는 15분간 교반한 다음 항온실에 설치된 분액여두에서 1시간 정지시켜 수상과 유기상을 분리하였다.

추출반응 후 수상에 존재하는 금속이온의 농도는 원자흡광분석기(Varian spectra-300)와 ICP(Perkin-Elmer Optima 3000XL)로 분석하였다. 유기상으로 추출된 금

속의 농도는 물질수지를 이용하여 계산하였다. 수상의 pH는 pH 미터(Orion Co., 920A)로 측정하였다. 또한 염소이온농도는 적정제로 AgNO₃를, 지시제로 K₂CrO₄를 사용하여 적정법으로 측정하였다.¹¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소이온의 농도 영향

초기 pH가 2인 합성용액에 LiCl을 첨가하여 염소이온의 농도를 6.0 M까지 변화시킨 용액을 40% 농도의 Alamine336으로 추출실험한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 이때 추출반응 후 수상에 존재하는 리튬이온의 농도를 측정된 결과 리튬은 유기상으로 추출되지 않은 것을 확인하였다. Fig. 1로부터 염소이온농도가 증가함에 따라 금속의 분배계수가 증가하며, 동일한 염소이온농도에서 구리가 가장 추출이 잘 되고 코발트, 니켈 순서대로 추출되는 것을 알 수 있다. 음이온추출제인 Alamine336에 의한 금속이온의 추출반응은 식 (1)과 같다.^{12,13)}

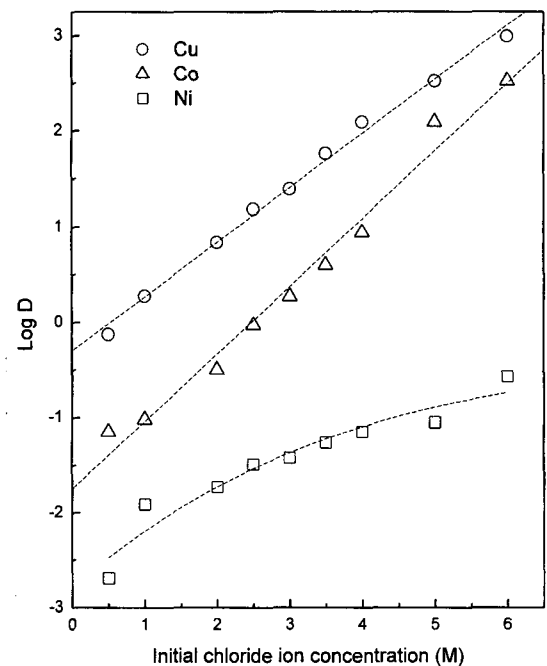
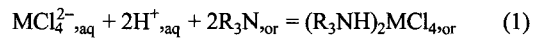


Fig. 1. Effect of chloride ion concentrations on the distribution coefficients of Cu, Co and Ni by 40 vol% Alamine336 (Initial pH = 2.0).

(1)식에서 M은 금속이온을, R₃N은 Alamine336을 나타내며 아래첨자 aq와 or는 각각 수상과 유기상을 나타낸다. 식 (1)로부터 Alamine336으로 추출시 금속이온과 염소이온사이에 형성되는 금속염이온착물이 추출되는 것을 알 수 있다.

염산용액에서 Alamine336에 의한 구리, 코발트, 니켈의 추출거동은 염소이온과 각 금속이온간에 형성되는 착물의 농도와 관계된다. 25°C에서 염소이온과 코발트, 구리 및 니켈이온과의 착물형성상수를 Table 1에 나타냈다.¹⁴⁾ 착물형성상수를 측정한 용액과 용액의 이온강도가 서로 다르지만 구리이온이 염소이온과 착물을 형성하려는 경향이 가장 크며, 코발트이온과 니켈이온 순서대로 착물형성상수가 작아지는 것을 Table 1로부터 알 수 있다. 이와 같이 금속이온들과 염소이온간의 착물형성상수의 차이는 염소이온농도에 따른 각 금속이온들의 분배계수를 나타낸 Fig. 1의 실험결과와도 잘 일치한다.

염소이온의 농도에 따라 구리와 염소이온사이에 형성되는 착물의 농도분율을 Fig. 2에 나타냈다.¹⁵⁾ 본 연구의 실험조건인 염소이온농도 0.5 M에서 6.0 M의 범위에서 pCl은 -0.78에서 0.3 사이의 값을 가진다. 상기 pCl의 범위에서 구리는 주로 CuCl₄²⁻와 CuCl₃⁻로 존재하며 염소이온의 농도가 감소함에 따라 CuCl₂의 농도가 증가하나, CuCl⁺와 Cu²⁺의 농도는 무시할 수 있을 정도로 낮은 것을 Fig. 2로부터 알 수 있다.

합성용액에서 LIX84에 의한 추출시 염소이온농도에 따른 구리, 코발트 및 니켈의 추출거동을 조사하기 위해 초기 pH가 2인 합성용액에 LiCl을 첨가하여 염소이온 농도를 변화시키면서 40% LIX84로 추출실험한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3으로부터 구리의 분배계

수는 염소이온농도에 따라 직선적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 염소이온농도가 1.0 M보다 작은 경우

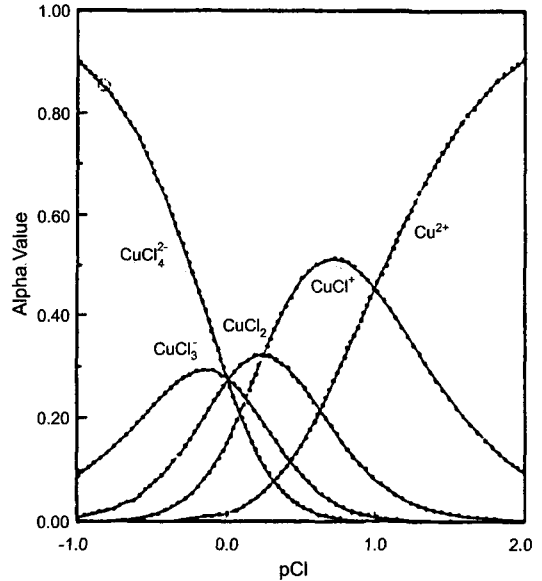


Fig. 2. Effect of chloride ion concentration on the distribution of copper complex.

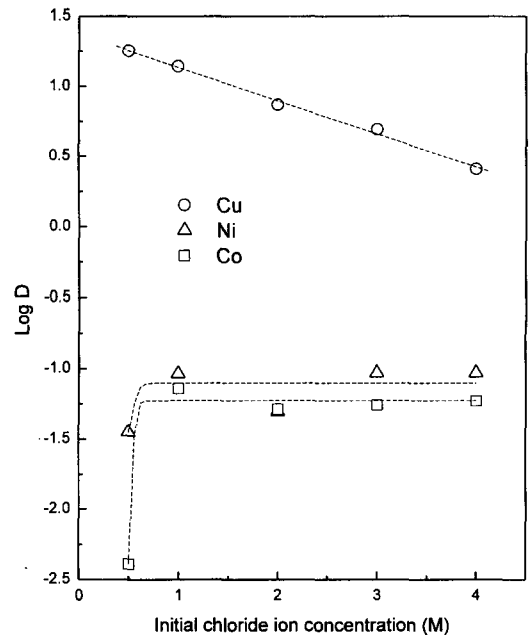


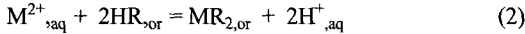
Fig. 3. Effect of chloride ion concentrations on the distribution coefficients of Cu, Co and Ni by 40 vol% LIX84 (Initial pH = 2.0).

Table 1. Stability constants of various complexes at 25°C

Species	Medium	Stability constant
CoCl ⁺	HClO ₄ (I = 5)	1.10
CoCl ₂	HClO ₄ (I = 5)	2.40 × 10 ⁻¹
CoCl ₃ ⁻	HClO ₄ (I = 5)	3.98 × 10 ⁻²
CuCl ⁺	5 M(NaClO ₄)	1.15
CuCl ₂	5 M(NaClO ₄)	4.68
CuCl ₃ ⁻	5 M(NaClO ₄)	1.58
CuCl ₂ ⁻²	5 M(NaClO ₄)	1.70 × 10 ⁻¹
NiCl ⁺	I = 0	5.0 × 10 ⁻²
NiCl ₂	I = 0	7.9 × 10 ⁻⁵

(I : Ionic strength)

에는 염소이온농도에 따라 니켈과 코발트의 분배계수가 증가하나, 1.0 M 이상의 염소이온농도범위에서는 니켈과 코발트의 분배계수가 일정한 것을 알 수 있다. LIX84로 추출시 염소이온농도에 따른 금속이온의 추출거동은 식 (2)를 이용하여 설명할 수 있다.¹⁶⁾



LIX84로 추출시 금속양이온이 추출반응에 참여하므로 염소이온농도가 증가하여 구리이온과 염소이온간에 형성되는 구리염이온의 착물농도가 증가하면 구리의 분배계수가 감소하는 것을 식 (2)로부터 알 수 있다. 구리이온이 코발트나 니켈이온에 비해 염소이온과의 착물 형성상수가 큼에도 불구하고 실험범위에서 구리의 분배계수가 가장 큰 것으로부터 LIX84가 구리에 대해 선택성이 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Alamine336에 의한 추출시에는 구리, 코발트, 니켈 순서대로 추출이 잘 되었으나, LIX84에 의한 추출 시에는 구리, 니켈, 코발트 순서대로 추출이 잘 되는 것을 알 수 있다.

Alamine336과 LIX84에 의한 추출시 합성용액에서 염소이온농도변화에 따른 니켈과 코발트로부터 구리의 분리계수를 구해 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4로부터 LIX84에 의한 추출시 염소이온농도가 증가함에 따라 니켈과 코발트로부터 구리의 분리계수가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 LIX84에 의한 추출시 염소이온농도가 증가함에 따라 구리의 분배계수는 감소하나, 염소이온농도가 1.0 M 이상의 조건에서 니켈과 코발트의 분배계수는 일정하기 때문이다. 이에 반해 Alamine336에 의한 추출시에는 염소이온농도가 증가함에 따라 니켈로부터 구리의 분리계수는 증가하나, 코발트로부터 구리의 분리계수는 염소이온농도에 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 본 실험조건에서 코발트로부터 구리를 분리하는 측면에서는 LIX84가 Alamine336보다 우수한 것을 Fig. 4로부터 알 수 있다. 그러나 니켈로부터 구리의 분리계수는 염소이온농도에 영향을 받으며 염소이온농도가 2.0 M 이상인 용액에서는 Alamine336에 의한 추출시 LIX84에 비해 구리의 분리계수가 크나, 염소이온농도가 1.0 M 이하인 용액에서는 Alamine336과 LIX84에 의한 구리의 분리계수에 큰 차이가 없었다.

3.2. 추출제의 농도 변화 영향

초기 pH가 2인 합성용액에 LiCl을 첨가하여 염소이온농도를 1.0 M으로 조절한 후 Alamine336의 농도를 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 구리

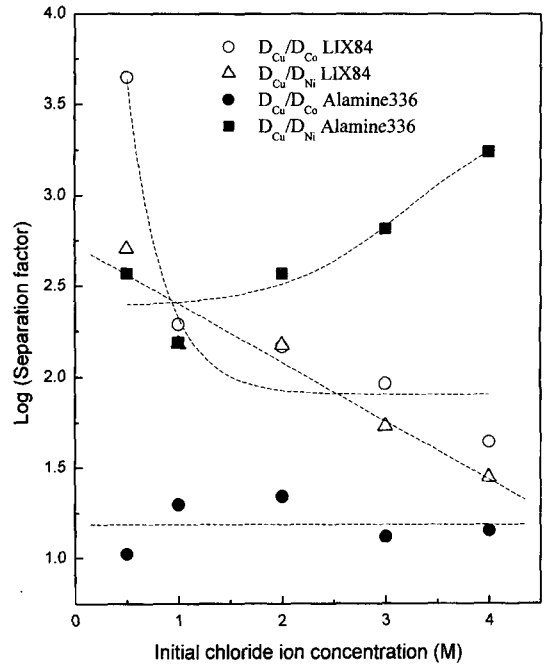


Fig. 4. Comparison between the effects of chloride ion concentration on the separation factor of copper by 40 vol% Alamine336 and those by 40 vol% LIX84 (Initial pH = 2.0).

의 분배계수는 Alamine336의 농도에 대해 직선적으로 증가하나, 코발트와 니켈의 분배계수는 Alamine336의 농도에 큰 영향을 받지 않는 것을 Fig. 5로부터 알 수 있다. 일반적으로 추출제의 농도가 증가하면 금속의 추출율이 증가하므로 Alamine336의 농도가 증가하면 구리의 분배계수는 증가한다. 코발트와 니켈의 분배계수가 Alamine336의 농도에 영향을 받지 않는 것은 합성용액에서 염소이온의 농도와 관련이 있다. 즉, 합성용액에서 염소이온농도가 1.0 M로 비교적 낮은 경우에는 염소이온은 우선적으로 구리이온과 착물을 형성한다. 따라서 코발트와 니켈이온이 염소이온과 형성하는 착물의 농도가 매우 낮으므로, Alamine336의 농도가 증가하더라도 코발트와 니켈의 분배계수는 거의 일정하다.

LIX84의 농도변화에 따른 금속이온들의 추출거동을 조사하기 위해 초기 pH가 2인 합성용액에 LiCl을 첨가하여 염소이온농도를 1.0 M으로 조절한 후 LIX84의 농도를 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. LIX84의 농도가 증가함에 따라 구리의 분배계수는 증가하나, 니켈과 코발트의 분배계수는 Alamine336의 경우와 마찬가지로 LIX84의 농도변화에 대해 일정한 것을

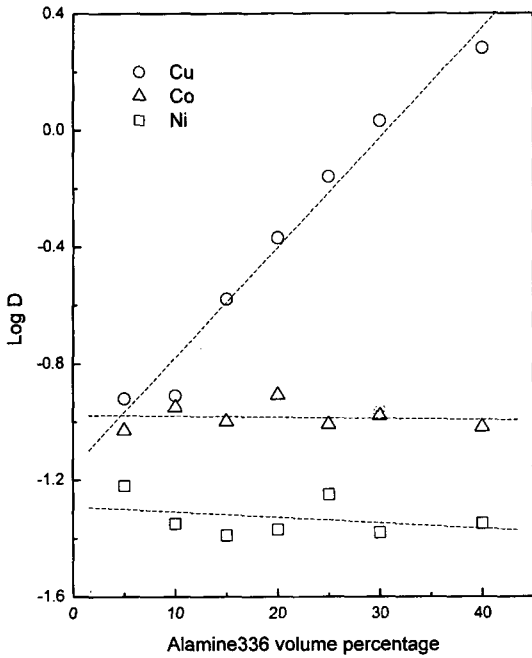


Fig. 5. Effect of Alamine336 volume percentage on the distribution coefficients of Cu, Co and Ni (Initial pH = 2.0, Initial chloride ion concentration = 1.0 M).

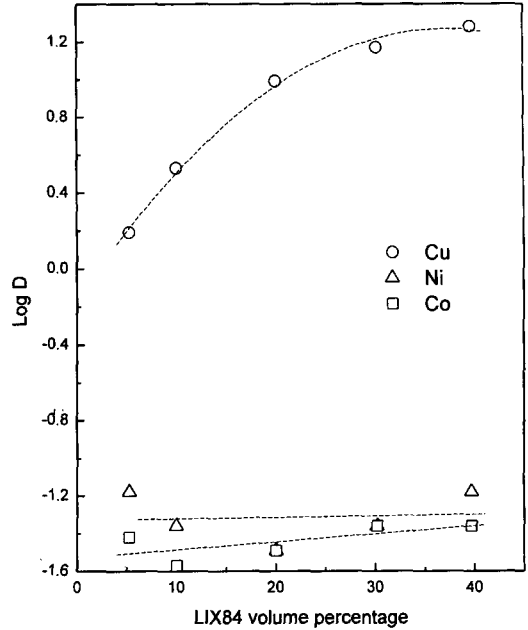


Fig. 6. Effect of LIX84 volume percentage on the distribution coefficients of Cu, Co and Ni (Initial pH = 2.0, Initial chloride ion concentration = 1.0 M).

Fig. 6 으로부터 알 수 있다. 또한 Alamine336과 LIX84의 부피백분율이 동일한 실험조건에서 구리의 분배계수는 LIX84로 추출시, 니켈과 코발트의 분배계수는 Alamine336으로 추출시 더 높은 것을 Fig. 5와 6 으로부터 알 수 있다.

염소이온농도가 1.0 M인 합성용액을 Alamine336과 LIX84의 부피백분율을 5에서 40%까지 변화시키며 추출시 추출제의 부피백분율에 따른 니켈과 코발트로부터 구리의 분리계수를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7로부터 Alamine336의 부피백분율이 증가함에 따라 니켈과 코발트로부터 구리의 분리계수는 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 LIX84의 경우에는 부피백분율 20%까지는 니켈과 코발트로부터 구리의 분리계수가 증가하나, 20% 이상의 조건에서 구리의 분리계수는 LIX84의 부피백분율에 영향을 받지 않는 것을 Fig. 7로부터 알 수 있다.

추출제의 부피백분율이 40%로 동일한 조건에서 염소이온농도가 증가하면 Alamine336으로 추출시 구리의 분배계수는 증가하였으나, LIX84로 추출시에는 구리의 분배계수가 감소하였다. 따라서 CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂ 용액에서 구리의 분리계수는 Alamine336과 LIX84의 부

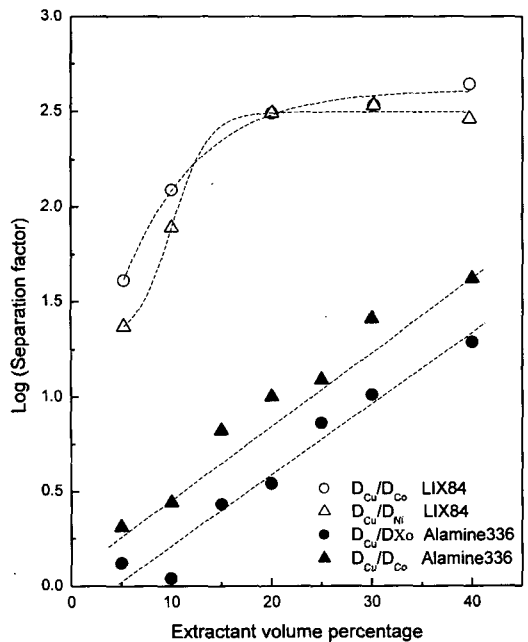


Fig. 7. Comparison between the effects of volume percentage on the separation factor of copper by Alamine336 and those by LIX84 (Initial pH = 2.0, Initial chloride ion concentration = 1.0 M).

피백분율뿐만 아니라 용액에서 염소이온의 농도에 큰 영향을 받는다. 염소이온농도가 1.0 M인 합성용액에서 Alamine336의 부피백분율이 증가함에 따라 구리의 분배계수의 대수치는 -0.9에서 0.3 사이였으나, 동일한 조건에서 LIX84의 부피백분율이 증가함에 따라 구리의 분배계수의 대수치는 0.2에서 1.3으로 증가하였다. 하지만 상기조건에서 Alamine336과 LIX84의 부피백분율의 증가가 코발트와 니켈의 분배계수에 큰 영향을 미치지 않았다. 따라서 염소이온농도가 1.0 M인 합성용액에서는 LIX84가 Alamine336에 비해 니켈과 코발트로부터 구리를 분리하는 측면에서 더 우수한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

CuCl₂-NiCl₂-CoCl₂ 용액으로부터 구리를 분리하기 위해 Alamine336과 LIX84를 추출제로 사용한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Alamine336에 의한 추출시 용액에서 염소이온의 농도가 증가함에 따라 구리의 분배계수는 증가하나, 추출제로 LIX84를 사용하면 동일조건에서 구리의 분배계수는 감소하였다. 실험조건에서 코발트로부터 구리의 분리성은 LIX84가 Alamine336보다 우수하나, 염소이온농도가 2.0 M 이상인 경우에는 Alamine336이 LIX84에 비해 니켈로부터 구리를 분리하는데 유리하였다.
2. 염소이온 농도가 1.0 M인 용액에서 LIX84와 Alamine336의 농도가 증가함에 따라 구리의 분배계수는 증가하였으며, LIX84가 Alamine336보다 니켈과 코발트로부터 구리를 분리하는 측면에서 더 우수하였다.

참고문헌

1. 박경호 : “심해저 망간단괴의 처리기술”, 광물과 산업, 7, 2-8 (1994).
2. 박경호 : “심해저 망간단괴의 체련기술 현황 및 전망”, 대한금속학회지, 7, 338-346 (1994).
3. 강정극 : “심해저 광물자원 망간단괴 개발”, 광물과 산업, 3, 4-11 (1990).

안 증 관

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
- 본 학회지 제10권 3호 참조

4. 김동진, 박경호, 원창환 : “염산에 의한 망간단괴로부터 유기금속 침출에 관한 연구”, 한국자원공학회지, 33, 10-15 (1996).
5. 안재우, 박경호 : “망간단괴의 합성침출 용액으로부터 TBP에 의한 Fe(III)의 추출”, 한국자원공학회지, 35, 588-594 (1998).
6. L. Antoine and V.O. Peteghem : “Extracting metal values from manganiferous ocean nodules”, U. S. Patent 4,026,773 (1977).
7. W.S. Kane and P.H. Cardwell : “Process for recovering manganese from it's ore”, U.S. Patent 3,832,165 (1974).
8. P.H. Cardwell and W.S. Kane : “Method for separating metal constituents from ocean floor nodules”, U.S Patent 3,950,486 (1976).
9. K. Tetsuyosh, I. Masaki, T. Junichi, T. Nobuhiro and N. Tokuo : “Recovering Iron, Manganese, Copper, Cobalt, and High purity Nickel from Sea Nodules”, JOM, 47, 40-43 (1995).
10. P.G. Thornhill : “The Falconbridge matte leach process”, JOM, 23, 13-18 (1971).
11. W.B. Guenther : “Quantitative chemistry Measurements and Equilibrium”, Addison-Wesley Publishing Company, 318 (1968).
12. R.W. Rousseau : “Handbook of separation process technology”, John Wiley & Sons, Inc., 474-475 (1987).
13. S. Stenstrom, S. Wingefors and G. Aly : “Solvent extraction of phosphoric acid with long chain tertiary amines”, Solvent extraction and ion exchange, 4(5), 883-905 (1986).
14. E. H gfeldt : “Stability Constants of Metal-ion Complexes Part A Inorganic Ligand”, Pergamon Press (1982).
15. J.H. Kim and W.H. Lee : “Solvent extraction of copper by Tributyl Phosphate in HCl solution”, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 34(4), 486-490 (1996).
16. J.S. Kim and J.H. Yi : “Selective removal of copper ions from multi-component aqueous solutions using modified silica impregnated with LIX84”, J. of Chemical Technology and Biotechnology, 75(3), 359-362 (2000).

이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 1호 참조

안 재 우

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수