

Fe-Ni 합금 스크랩의 황산 침출액으로부터 Ni와 Fe의分離†

柳庚槿 · Manis Kumar Jha · 金珉爽 · 俞在珉 · 鄭鎮己 · *李在天

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Separation of Ni and Fe from H₂SO₄ leaching solution of scrapped Fe-Ni alloy†

Youngkeun Yoo, Manis Kumar Jha, Min Seuk Kim, Jae-Min Yoo,
Jinki Jeong and *Jae-chun Lee

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources(KIGAM),
Daejeon, Korea 305-350

요 약

주요 성분으로서 철($Fe^{2+}/Fe^{3+}=1.03$); 47 g/L, 니켈; 23.5 g/L, 0.90 M H₂SO₄의 조성을 갖는 철-니켈 합금 스크랩의 황산 침출액으로부터 시멘테이션법과 용매추출법으로 니켈과 철 이온을 분리하는 연구를 수행하였다. 침출액으로부터 니켈 이온의 시멘테이션을 위하여 철 분말이 환원제로 사용되었다. 60~80°C에서 4.0 당량의 철 분말을 투입하였을 때 니켈 이온의 환원율은 17~20%에 불과하였으며, 이것은 니켈 이온의 환원속출이 Fe³⁺의 환원반응과 황산의 중화반응이 완료된 후에 시작되었기 때문이다. 이로부터 주성분으로 Fe³⁺를 함유하고 있는 침출액으로부터 니켈 이온의 분리회수에 있어서 시멘테이션은 비효율적임이 확인되었다. D2EHPA를 추출제로 사용하는 철 이온의 용매추출을 위하여 Fe²⁺는 Fe³⁺로 전환시켰다. 1.2 당량의 35% H₂O₂를 첨가함으로써 침출액에 존재하는 모든 Fe²⁺는 Fe³⁺로 산화되었다. 20 vol.% D2EHPA를 사용하여 cross-current 방식으로 침출액(23.5 g/L Fe³⁺)으로부터 Fe³⁺의 용매추출을 행하였을 때, 4단 추출에서 99.6%의 Fe³⁺를 추출하여 제거할 수 있었으며 순도가 98.5%인 황산니켈 용액이 얻어졌다.

주제어 : 니켈, 철, 시멘테이션, 용매추출, 분리, D2EHPA

Abstract

Cementation and solvent extraction processes were studied to separate nickel and iron ions from the H₂SO₄ leaching solution with 47 g/L Fe($Fe^{2+}/Fe^{3+}=1.03$), 23.5 g/L Ni and 0.90 M H₂SO₄ which leached from Fe-Ni alloy. Iron powder was used as a reducing agent for the cementation of Ni ion from the leaching solution. The reduction percentage of Ni ion was 17~20% by adding 4 times stoichiometric amount of iron powder at 60~80 . This may result from the fact that the cementation of Ni ion occurred after the reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ and the neutralization of H₂SO₄ with iron powder. The cementation process was proved to be unfeasible for the separation/recovery of Ni ion from the leaching solution including Fe³⁺ as a major component. Fe²⁺ present in the leaching solution was converted to Fe³⁺ for solvent extraction of Fe ion using D2EHPA in kerosene as an extractant. The oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ was completed by the addition of 1.2 times stoichiometric amount of 35% H₂O₂. 99.6% Fe³⁺ was extracted from the leaching solution (23.5 g/L Fe³⁺) by 4 stages cross-current extraction using 20 vol.% D2EHPA in kerosene. NiSO₄ solution with 98.5% purity was recovered from the H₂SO₄ leaching solution of scrapped Fe-Ni alloy.

Key words: Nickel, Iron, Cementation, Solvent extraction, Separation, D2EHPA

1. 서 론

니켈(Nickel, Ni)은 철강의 물리화학적 특성을 향상시

키기 위하여 사용되고 있는 중요한 합금원소 중의 하나로써, 세계수요의 60% 정도가 스테인리스강의 합금원소로 사용되고 있다. 기타 주요 용도로는 제트엔진용 초합금, 동 또는 니켈기지 합금, Ni/MH(Nickel-Metal Hydrate) 건전지, 전기도금, 촉매 등이 있다. 산업용 소

† 2007년 9월 5일 접수, 2007년 12월 7일 수리

*E-mail: jcleee@kigam.re.kr

재로 공급되는 니켈은 전해니켈, 브리케트, 분말, 화학약품 그리고 페로니켈의 형태로 생산되고 있다.¹⁻³⁾

희유금속 중의 하나인 니켈은 비교적 부가가치가 높기 때문에 이의 리사이클링에 대한 관심이 매우 높다. 미국에서는 니켈의 연간 생산량이 약 200,000톤이며 이중 80,000톤 정도를 스크랩으로부터 재활용하고 있다.⁴⁾ 또한 여러 나라에서 중유회, 니켈-카드뮴 폐전지, 폐축매, 전자스크랩, 도금폐액 등 다양한 2차 자원으로부터 니켈을 리사이클링하는 기술개발이 수행되어 왔다.⁵⁻¹⁰⁾ 제조공정에서 발생하는 스크랩 또는 폐제품으로부터 니켈을 리사이클링하는 방법은 폐기물 형태, 니켈 함량, 불순물 조성, 니켈 용도 등에 따라 달라진다. 회수되는 니켈을 다시 합금소재로 사용하는 경우 합금원소로 첨가되는 철(Fe), 코발트(Co), 크롬(Cr) 성분의 불순물은 어느 정도 용인되지만 순도가 높은 니켈이 요구될 경우 불순물은 완벽히 제거되어야 한다.³⁾

습식제련법을 이용하여 합금형태로 존재하는 니켈을 리사이클링하는 경우 강산 또는 강알칼리 용액을 사용하여 니켈을 용해한다. 침출제로 암모니아성 알칼리 용액을 사용하면 주요 불순물인 철(Fe) 이온은 니켈의 침출과정에서 수산화철로 침전되어 제거되지만 강산을 사용하는 경우 철이 동시에 용해되므로 니켈과 철 이온의 분리가 매우 중요하다. 현재 상용 플랜트에서 가수분해법, jarosite법, goethite법, hematite법으로 철 이온을 침전·제거하여 니켈과 철이온을 분리하는 방법들이 널리 사용되고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 환경친화형 공정개발과 고순도 금속에 대한 요구가 점점증하면서 침출액으로부터 니켈과 철 이온의 분리에 용매추출법을 적용하는 많은 연구들이 수행되어왔다.¹⁴⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 철-니켈 합금 스크랩의 황산 침출액으로부터 니켈과 철 이온을 분리하는 연구를 수행하였다. 니켈의 용도를 고려하여 시멘테이션법과 용매추출법으로 니켈과 철 이온을 분리하는 연구를 행하였다. 먼저 철 분말을 환원제로 사용하는 시멘테이션법으로 니켈 이온을 분리, 회수하고자 하였다. 반응온도, 철의 첨가량이 니켈의 환원석출에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 D2EHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid), PC 88A(2-ethylhexyl phosphonic acid), LIX 84I(2-hydroxy-5-

nonylacetophenone oxime), LIX54(major component; α -acetyl-m-dodecylacetophenone)를 추출제로 사용하여 니켈과 철 이온을 용매추출방법으로 분리하였다. 추출제의 종류 및 농도, 침출액의 pH, 철 이온의 산화상태 등이 니켈과 철 이온의 추출거동에 미치는 영향을 조사하였다. 과산화수소(H_2O_2)에 의한 Fe^{2+} 의 산화거동을 조사하였으며 침출액으로부터 철 이온을 완전히 제거하기 위하여 요구되는 추출단수를 구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서 시멘테이션과 용매추출실험을 위하여 철-니켈 합금 스크랩의 황산(H_2SO_4) 침출액을 시료로 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. 주요 금속성분인 철(Fe), 니켈(Ni), 아연(Zn), 마그네슘(Mg)의 함량은 각각 47 g/L, 23.5 g/L, 110 mg/L, 93 mg/L이었으며 황산 농도는 0.9 mol/L이었다. 시멘테이션 실험의 환원제로 철 분말(-45 μ m, Acros Organic Co., 미국)를 사용하였다. 용매추출실험을 위한 추출제로는 D2EHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid, Sigma Chemical Co.), PC-88A(2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexyl ester, Daihachi Chemical Industry Co., LTD.), LIX 84I(2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime, Cognis Co.), LIX 54(major component; α -acetyl-m-dodecylacetophenone, Cognis Co.)를 제조사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 회석제로는 시약급 등유(Kanto Chemical Co., INC.)를 사용하였다. 기타 모든 실험에 1급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시멘테이션

시멘테이션 실험은 이중으로 된 유리 반응조(500 ml)를 이용하여 수행하였다. 반응조는 항온조와 연결되어 일정한 실험온도를 유지하도록 하였으며 증발되는 용액의 회수를 위하여 응축기를 설치하였다. 침출액 250 ml를 반응조에 주입한 후 미리 설정한 반응온도에 도달하도록 항온조의 물을 반응조에 순환시켰다. 침출액이 반

Table 1. Chemical composition of the leaching solution of Fe-Ni alloy with H_2SO_4 solution.

Elements	Fe	Ni	Zn	Mg	Ca	Ti	Al	Co
Composition (mg/L)	47 g/L	23.5 g/L	110	93	35.8	14.6	10	6.8

응온도에 도달하면 철 분말을 투입하여 시멘테이션 실험을 실시하였으며 일정한 간격으로 용액시료를 채취, 분석하여 니켈의 환원식출율을 계산하였다.

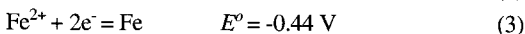
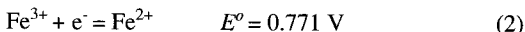
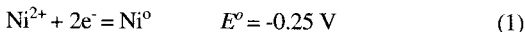
2.2.2. 용매추출

철-니켈 합금의 황산(H₂SO₄) 침출액에 증류수를 첨가하여 2배로 희석한 뒤 용매추출실험의 수상으로 사용하였다. 침출액의 산도는 가성소다(NaOH)용액으로 조절하였으며 유기상은 일정량의 추출제를 등유에 희석하여 제조하였다. 수상과 유기상의 상비를 1:1(총 부피; 50 ml)로 하여 분액 깔때기(separatory funnel)에 장입하고 추출평형에 도달할 때 까지 항온 진탕기(25°C±1)에서 교반하였다. 추출평형에 도달 한 다음 정지하여 수상과 유기상의 상분리를 하였으며 수상의 금속농도를 분석하여 추출율을 계산하였다. 금속이온들의 농도는 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Jobin Yvon JY 38 plus)를 사용하여 측정하였다. Fe²⁺와 Fe³⁺는 sodium diphenylamine sulfonate를 지시약으로 사용하고 0.05 M K₂Cr₂O₇ 표준용액으로 적정하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시멘테이션에 의한 니켈 이온의 환원

철 분말을 환원제로 사용하여 철-니켈 합금의 황산(H₂SO₄) 침출액으로부터 니켈 이온을 분리하는 시멘테이션 실험을 수행하였다. 철 분말에 의한 니켈 이온의 환원식출과 관련된 반응식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다. Fig. 1은 60°C와 120분의 실험조건에서 철의 첨가량을 변화시키면서 시멘테이션을 행하였을 때 니켈 이온의 환원율을 나타낸 그림이다. 침출액 중 니켈과 철 이온의 농도는 각각 47 g/L, 23.5 g/L 이었으며 산 농도는 0.9 M H₂SO₄ 이었다. 침출액 중 니켈과 철 이온의 농도는 각각 47.0 g/L, 23.5 g/L 이었다. 니켈 이온의 환원은 철 분말을 3 당량 이상 첨가하였을 때 시작되었으며 4 당량을 첨가하였을 때 환원율은 17%정도였다. 식 (1)과 (2)로부터 알 수 있듯이 Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺의 환원반응이 니켈 이온의 환원반응보다 열역학적으로 우선하기 때문에 철 분말을 첨가하면 Fe³⁺의 환원반응이 먼저 일어나게 된다.



철 분말의 첨가에 따라 침출액에 존재하는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 농도를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 침출액에 존재하는 철 이온 중 Fe²⁺와 Fe³⁺의 농도는 각각 23.8 g/L, 23.2 g/L이었다. 철 분말을 첨가하였을 때 Fe³⁺의 환원반응은 15분 이내에 종료되었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Fe³⁺의 환원에 요구되는 1 당량의 철 분말

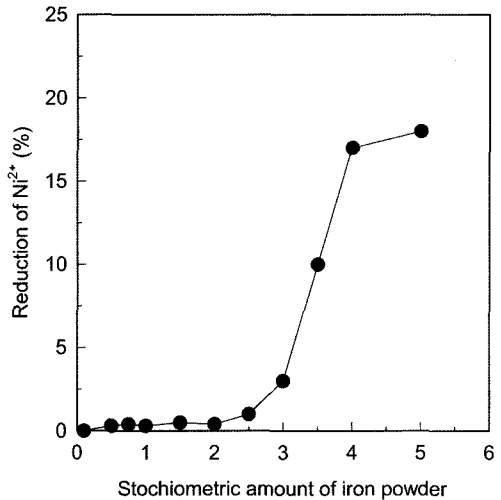


Fig. 1. Effect of number of times the stoichiometric amount of iron powder on the reduction of Ni ion. (Reaction temperature; 60°C, time; 120 min., volume of leaching solution; 250 ml)

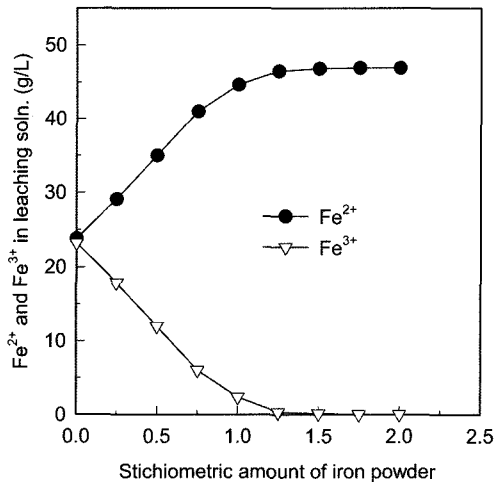


Fig. 2. Effect of number of times the stoichiometric amount of iron powder on the reduction of Fe²⁺ to Fe³⁺. (Reaction temperature; 60°C, time; 20 min., volume of leaching solution; 250 ml)

을 첨가하였을 때 Fe^{3+} 의 환원율이 90% 정도이었으며, 1.25 당량에서는 거의 모든 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되었다. Fig. 1과 2의 실험결과로부터 철 분말에 의한 니켈의 시멘테이션 반응은 Fe^{3+} 의 환원반응 및 침출액의 중화 반응 이후에 일어나는 것으로 생각된다. 즉, Fig. 1에서 보는바와 같이 3 당량 이상의 철 분말을 투입하였을 때 니켈 이온의 환원반응이 시작된 것은 먼저 Fe^{3+} 의 환원 반응 및 침출액의 중화반응에 철 분말이 소모되고 난 다음 시멘테이션 반응이 시작되기 때문이다.

Fig. 3은 반응온도가 니켈 이온의 환원에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 철 분말의 첨가량은 니켈 이온의 4 당량이었다. 니켈 이온의 시멘테이션 반응을 촉진시키기 위하여 반응온도를 높였지만 60~80°C에서 환원율은 17~20% 정도에 불과하였다. 침출액으로부터 니켈 이온을 완전히 환원시킬 수 있는 양의 환원제를 투입함과 동시에 반응온도를 증가시켰음에도 불구하고 니켈 이온의 환원율이 매우 낮은 것은 제일황산철($FeSO_4$)의 용해가 포화상태에 도달하여 더 이상 철 분말의 용해가 어렵기 때문으로 생각된다. 물에 대한 제일황산철의 용해도는 60°C와 80°C에서 각각 550.3 g/L- H_2O , 436.7 g/L- H_2O 이므로 3 당량의 철을 투입하였을 때 침출액에 존재하는 제일황산철의 농도는 약 312 g/L로서 포화 용해도에 근접한 것으로 추측된다.¹⁹⁾ 이상과 같은 실험결과로부터 철-니켈 합금의 황산(H_2SO_4) 침출액으로부터 니켈 이온을 시멘테이션으로 분리하는 것은 매

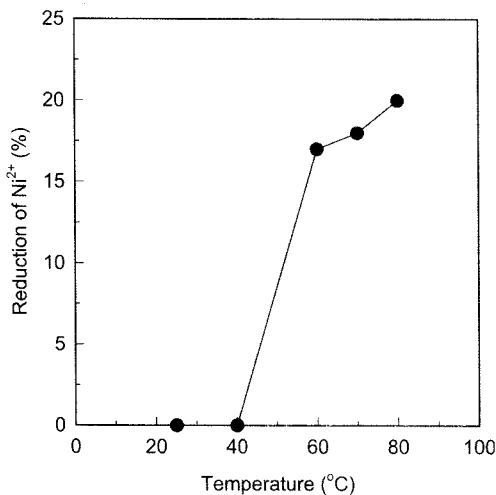


Fig. 3. Effect of the temperature on the reduction of Ni ion. (Iron powder; 4 times the stoichiometric amount, reaction time; 120 min., volume of leaching solution; 250 ml)

우 비효율적임을 확인하였다.

3.2. 용매추출에 의한 니켈과 철 이온의 분리

침출액으로부터 용매추출에 의한 니켈과 철 이온의 분리는 i) 니켈 이온을 선택적으로 추출하여 분리하는 방법과, ii) 니켈 이온을 용액에 남겨두고 철 이온을 선택적으로 추출, 제거하여 분리하는 방법으로 구별된다. 본 연구에서는 추출제로 산성추출제인 DE2HPA와 PC-88A, 킬레이트 추출제인 LIX 54와 LIX 84I를 사용하여 니켈과 철 이온의 추출거동을 조사하였다. 수상으로

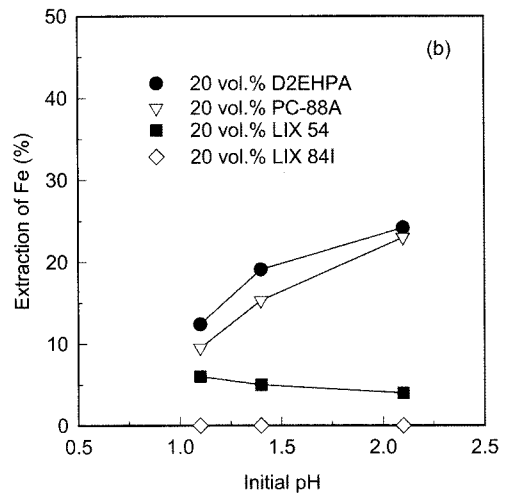
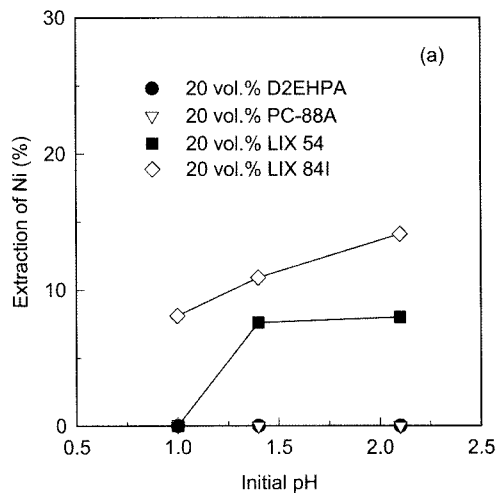


Fig. 4. Effect of different extractants and initial pH of the feed solution on metal extraction. Aqueous phase, 11.75 g/L Ni^{2+} , 11.9 g/L Fe^{2+} , 11.6 g/L Fe^{3+} ; O/A, 1; contact time, 2 hours; temperature, 25°C.

사용한 철·니켈 합금의 황산(H_2SO_4) 침출액은 증류수로 2배 희석하여 사용하였다.

Fig. 4는 20 vol.% DE2HPA, PC-88A, LIX 54, LIX 84I를 추출제로 사용하여 각각 침출액으로부터 니켈과 철을 추출한 결과를 나타낸 것이다. 수상의 초기 pH는 1.0~2.1로 조절하였으며 D2EHPA의 경우 추출반응속도가 느린 점을²⁰⁾ 고려하여 반응시간을 120분으로 고정하였다. Fig. 4(a)에서 보는바와 같이 D2EHPA 또는 PC-88A를 추출제로 사용하였을 때 니켈 이온의 추출은 일어나지 않았다. LIX 54와 LIX 84I에 의하여 니켈 이온은 유기상으로 추출되었으며 LIX 84I이 더 높은 추출율을 나타내었다. 철 이온의 추출은 니켈 이온에 대하여 반대의 경향을 나타내었다(Fig. 4(b)). 즉, 산성추출제인 D2EHPA와 PC-88A에 의하여 철 이온이 선택적으로 추출되었지만, 킬레이트 추출제인 LIX 84I를 추출제로 사용하였을 때 철 이온의 추출은 일어나지 않았다.²¹⁾ 따라서 i) D2EHPA와 PC-88A를 사용하여 철 이온의 선택적 추출에 의한 니켈/철 이온의 분리, ii) LIX 84I를 사용하여 니켈의 선택적 추출에 의한 니켈/철 이온의 분리 등을 통하여 침출액에서 니켈/철 이온의 분리를 달성할 수 있다. 본 연구에서는 DE2HPA, PC-88A, LIX 84I에 의한 철 또는 니켈 이온의 추출율을 고려하여 DE2HPA를 추출제로 사용하여 철 이온을 제거하는 방법을 선택하였다. Fig. 4(a)에서 보는바와 같이 침출액의 pH를 증가시키므로서 LIX 84I에 의한 니켈 이온의 침출율을 향상시킬 수 있지만 침출액에 존재하는 Fe^{3+} 의 가수분해에 의한 수산화철, $Fe(OH)_3$ 의 석출에 의하여 공정이 복잡하여진다.

D2EHPA에 의한 용매추출에서 Fe^{2+} 는 pH 5 이상에서 본격적인 추출이 일어나는 반면에 Fe^{3+} 은 pH 1~2에서도 추출이 효율적으로 일어난다.²¹⁾ Fig. 5는 D2EHPA를 추출제로 사용하였을 때 침출액에 존재하는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 추출거동을 나타낸 그림이다. D2EHPA에 의한 Fe^{2+} 의 추출은 매우 미미하였다. 초기 pH 1.2~2.0에서 30 vol.% D2EHPA에 의한 Fe^{2+} 의 추출율은 약 6.5%에 불과하였다. 반면에 Fe^{3+} 의 추출율은 D2EHPA의 농도와 침출액의 초기 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 30 vol.% D2EHPA에 의한 Fe^{3+} 의 추출율은 초기 pH 1.2~2.0에서 35~66% 이었다. 따라서 Fig. 4에서 보여주는 D2EHPA에 의한 철의 추출은 Fe^{3+} 의 추출에 기인하는 것임을 알 수 있다. 결론적으로 침출액으로부터 철 성분을 선택적으로 추출하여 완전히 제거하려면 Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 로 산화시켜야 한다.

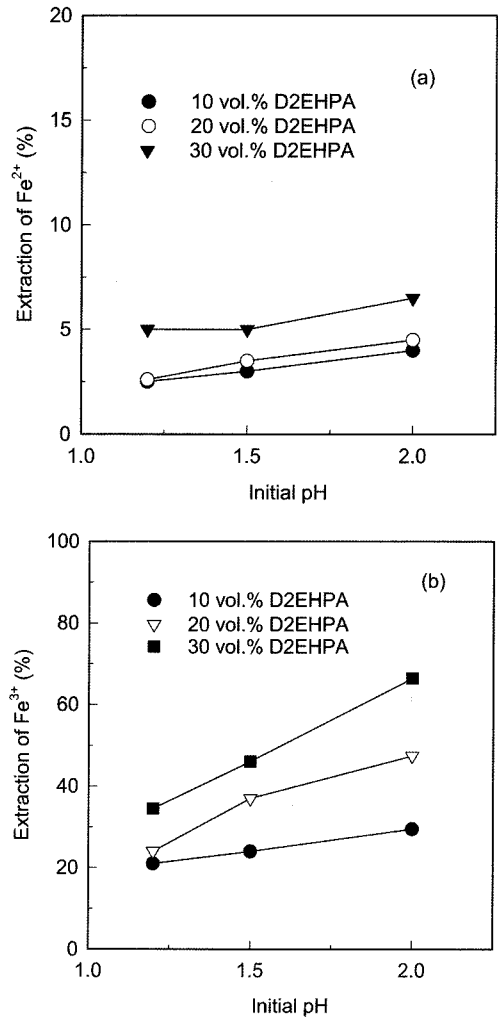
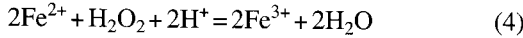


Fig. 5. Effect of the concentration of D2EHPA and initial pH of the feed solution on extraction of Fe^{2+} and Fe^{3+} . Aqueous phase, 11.75 g/L Ni^{2+} , 11.9 g/L Fe^{2+} , 11.6 g/L Fe^{3+} ; O/A, 1; contact time, 2 hours; temperature, 25°C.

Fig. 6은 과산화수소(H_2O_2)수를 산화제로 사용하여 침출액에 존재하는 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시킨 결과를 나타낸 것이다. 주입되는 과산화수소수의 농도를 3.5, 17.5, 35.0%로 변화시키면서 Fe^{2+} 의 산화효율을 조사하였다. 과산화수소수에 의한 Fe^{2+} 의 산화반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 35% H_2O_2 를 산화제로 사용하였을 때 산화효율이 가장 좋았다. Fe^{2+} 의 산화에 요구되는 1 당량의 35% H_2O_2 를 첨가하였을 때 산화율은 95% 정도이었으며 1.2 당량 이상을 첨가하였을 때 모든 Fe^{2+} 가

Fe³⁺로 산화되었다. 반면에 H₂O₂ 농도가 낮을수록 산화 효율이 감소하였다. 17.5%와 3.5% H₂O₂를 각각 1 당량 첨가하였을 때 Fe²⁺의 산화율은 85%와 70% 이었다. 따라서 본 연구에서는 Fe²⁺의 산화제로 35% H₂O₂를 사용하였다.



침출액에 존재하는 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킨 다음 20 vol.% D2EHPA를 사용하여 cross-current 방식으로 Fe³⁺의 용매추출을 행하였다. 용매추출실험은 회분식(batch mode)으로 수행되었으며 각 추출단계 마다 새로운 추출제를 주입하였다. 침출액 중 Fe³⁺의 농도는 23.5 g/L 이었으며 초기 pH는 1.2로 조절하였다. 침출액의 pH가 높을수록 Fe³⁺의 추출율이 높아지지만 강산성인 침출액의 pH를 높이기 위하여 상당량의 중화제가 투입되어야 한다. 따라서 D2EHPA에 의한 Fe³⁺의 추출이 일어나며 중화제의 투입을 최소화 할 수 있는 pH 1.2에서 용매추출을 실시하였다.

Fig. 7에서 보는바와 같이 1단 추출에서 약 50%의

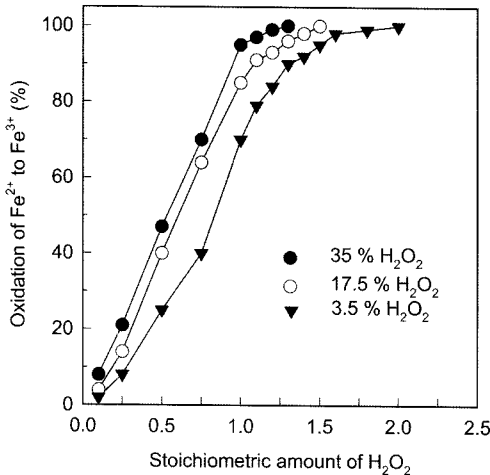


Fig. 6. Effect of number of times the stoichiometric amount and the concentration of H₂O₂ on oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺. Leaching solution, 11.9 g/L Fe²⁺, 11.6 g/L Fe³⁺; reaction time, 10 mins; temperature, 25°C, volume of leaching solution, 250 ml.

Fe³⁺가 유기상으로 추출되었으며 추출단수를 3, 4단으로 증가함에 따라 Fe³⁺의 추출율은 각각 99, 99.6%로 증가하였다. Fig. 7의 실험조건에서 Fe³⁺의 4단 추출 후 얻어진 침출액의 화학조성을 Table 2에 나타내었다. 정제된 침출액에는 94 mg/L의 철 이온이 존재하는데 Fe²⁺와 Fe³⁺가 각각 63 mg/L, 31 mg/L이었다. 이와 같이 용매추출에 의하여 정제된 침출액에 Fe²⁺가 존재하는 것은 과량의 H₂O₂를 첨가함에도 불구하고 Fe²⁺가 Fe³⁺로 완전히 산화되지 않았거나 용매추출공정에서 극미량의 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되었기 때문으로 생각된다.

이것을 고려하면 Fig. 7의 용매추출에서 4단 추출에 의하여 99.87%의 Fe³⁺가 추출, 제거된다고 할 수 있다. 아연은 약 60% 정도가 추출, 제거되었으며 이것은 D2EHPA에 의한 아연의 추출이 pH 1 부근에서 시작되므로 pH 1.2에서 Fe³⁺의 추출 시 동시에 추출되는 것에 기인하다.²¹⁾ 높은 pH 영역에서 추출되는 마그네슘과 칼슘의 경우 정제효과는 거의 없었다. 나트륨(Na)의 경우 용매추출 후 700 mg/L로 증가하였는데 이것은 침출액의 pH 조절 위하여 가정소다 용액을 사용하였기

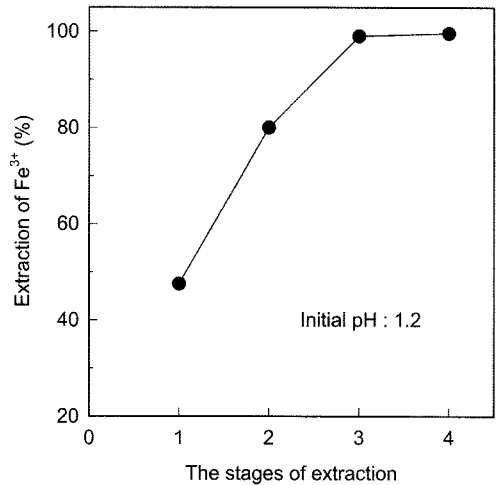


Fig. 7. The multistage cross-current extraction of Fe³⁺ with 20 vol.% D2EHPA. Aqueous phase, 11.75 g/L Ni²⁺, 23.5 g/L Fe³⁺; O/A, 1; contact time, 2 hours; temperature, 25°C.

Table 2. Chemical composition of the leaching solution after 4 stages cross current extraction of Fe³⁺ with 20 vol.% D2EHPA. Aqueous phase, 11.75 g/L Ni²⁺, 23.5 g/L Fe³⁺; O/A, 1; contact time, 2 hours; temperature, 25°C.

Elements	Fe	Ni	Zn	Mg	Ca	Ti	Al	Co
Composition (mg/L)	94	11.71 g/L	21	45	15.2	<1	1.8	<1

때문이다. 따라서 최종적으로 얻어지는 황산니켈 용액의 순도를 높이기 위하여 암모니아수를 사용하는 것이 필요하다. 20 vol.% D2EHPA를 사용하는 4단 용매추출에 의하여 약 0.34%의 니켈이 손실되었으며 98.5%의 순도를 갖는 황산니켈용액을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

주요 성분으로서 철($Fe^{2+}/Fe^{3+}=1.03$); 47 g/L, 니켈; 23.5 g/L을 함유하고 있는 철-니켈 합금 스크랩의 황산 침출액으로부터 시멘테이션법과 용매추출법으로 니켈과 철 이온을 분리하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 철; 47 g/L, 니켈; 23.5 g/L을 함유하고 있는 침출액에 3 당량 이상의 철 분말을 투입하였을 때 니켈 이온의 환원이 시작되었으며 이것은 철 분말에 의한 니켈의 시멘테이션 반응이 Fe^{3+} 의 환원반응 및 침출액의 중화반응 이후에 일어나기 때문이다.

2) 4 당량의 철 분말을 투입하여 60~80°C에서 시멘테이션을 행하였을 때 니켈 이온의 환원율은 17~20% 정도에 불과하였으며, 이로부터 철-니켈 합금의 황산 침출액으로부터 시멘테이션에 의한 니켈 이온의 분리, 회수는 비효율적임을 확인하였다.

3) 30 vol.% D2EHPA를 추출제로 사용하여 초기 pH 1.2-2.0에서 침출액으로부터 철 이온의 용매추출을 실시하였을 때 Fe^{3+} 는 35~66% 정도가 유기상으로 추출되었으나 Fe^{2+} 의 추출율은 약 6.5%에 불과하였다.

4) 과산화수소수의 농도가 높을수록 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 효율이 높았으며 35% H_2O_2 를 1.2 당량 첨가하였을 때 침출액에 존재하는 대부분의 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되었다.

5) 침출액에 존재하는 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시킨 다음 20 vol.% D2EHPA를 사용하여 cross-current 방식으로 Fe^{3+} 의 용매추출을 행하였을 때, 4단 추출에서 99.6%의 Fe^{3+} 를 추출하여 제거할 수 있었으며 정제된 황산니켈 용액의 순도는 98.5% 이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부/환경부의 21C 프론티어연구개발사업인 자원재활용기술개발사업단 으로부터 연구비를 지원받아 수행된 ‘폐전기 · 전자기기의 도탈 리사이클

링 실용화기술 개발’에서 얻어진 연구결과의 일부입니다. 연구비를 지원해 주신 관계자에게 감사드립니다.

참고문헌

1. Nickel Institute, 2007, *Nickel and its uses*, http://www.nickelinstitute.org/index.cfm/ci_id/13/la_id/1.htm.
2. Kuck, P. H., 2007: *Nickel in 2005 Minerals Yearbook: Volume 1. Metal and Mineral*, U.S. Geology Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, VA, USA.
3. Kerfoot, D. G. E., 1997, *Nickel in Handbook of Extractive Metallurgy: Volume II. Primary Metals*, Edited by Habashi, Fathi, pp. 716-771, WILEY-VCH, Weinheim, Germany.
4. Papp, J. F., 2007: *Recycling-Metals in 2005 Minerals Yearbook: Volume 1. Metal and Mineral*, U.S. Geology Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, VA, USA.
5. Tsai, Shang-Lin and Tsai, Min-Shing, 1988: A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash, *Resources, Conservation and Recycling*, **22**(3-4), pp. 163-176.
6. 유연태, ralqudrb, 박경호, 홍성웅, 1995, 중유회 소각재로부터 바나듐, 니켈 침출에 관한 기초적 연구, *한국자원리싸이클링학회지*, **4**(3), pp. 32-39.
7. Cavallini, M. et al., 2000: *Laboratory and Pilot Plant Processing of Spent Ni-Cd Batteries*, in *Recycling of Metals and Engineered Materials IV*, Proceedings of the Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Edited by Stewart, Jr., D.L., et al., pp. 471-478, the 2000 TMS Fall Extraction & Processing Meeting, October 22-25, 2000, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
8. Berrebi, G., Dufresne, P., and Jacquier, Y., 1994: *Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology*, *Resources, Conservation and Recycling*, **10**(1-2), pp. 1-9
9. Eun-young Kim et al., 2007: *Leaching behavior of nickel from waste multi-layer ceramic capacitors*, *Hydrometallurgy*, **86**(1-2), pp. 89-95.
10. 田中幹也, 2004: 無電解ニッケルにおけるニッケルリサイクル AIST Today**4**(1) pp. 16.
11. Arregui, V., Gordon, A.R. and Steintveit, G., 1980, *The jarosite process-past, present and future*, in *Lead-Zinc-Tin '80*, Edited by Cigan, J.M., Mackey, T.S., and O'Keefe, T.J., pp. 97-123, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA.
12. Delvaux, R., 1976, *Lixiviation de mineraux de zinc grilles selon le procede gothite*, *Metallurgie*, **16**(3), pp. 154-163.
13. Tsunoda, S. et al., 1973, *The construction and operation of the Iijima electrolytic zin plant*, paper A73-65, presented at 1973 TMS-AIME Annual Meeting, Chicago, IL, USA.
14. Aue, A., et al., 1971, *Separation of iron, cobalt and nickel*

- from scrap alloy by a solvent extraction process*, In Proc. ISEC '71, pp. 447-450, Soc. Chem. Ind., London, England.
15. Ritcey, G. M., 1986, *Iron-an overview its control in solvent extraction of metals*, Iron Control in Hydrometallurgy, Edited by Dutrizac, J.E. and Monhemius, A.J., pp. 247-281, ELLIS HORWOOD LIMITED, West Sussex, England.
16. 유효신, 이강인, 이재천, 1992, *국내산 황산니켈로부터 수 소환원법에 의한 고순도 니켈 분말의 제조*, 대한금속학회지, **30**(1), pp. 22-28.
17. Ismael, M. R. C. and Carvalho, J. M. R., 2003, *Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy*, Minerals Engineering, **16**, pp. 31-39.
18. Principe, F. and Demopoulos, G. P., 2004, *Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate-sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPPA Part I: Extraction*, Hydrometallurgy, **74**, pp. 93-102.
19. John A. Dean : Lange's Handbook of Chemistry, 15th edition, p. 514, McGraw-Hill, Inc., NewYork (1965)
20. Roddy, J. W., Coleman, C. F., and Arai, S. 1971, *Mechanism of the slow extraction of iron(III) from acid perchlorate solutions by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in n-octane*, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, pp. 1099-1118.
21. Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W., 1984, *Extractants*, in Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I, pp. 87-171, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands.

柳 庚 權

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 당 학회지 제15권 5호 참조
-

Manis Kumar Jha

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 Post-Doc.
-

金 珉 奭

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 당 학회지 제13권 5호 참조
-

俞 在 珉

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 당 학회지 제15권 4호 참조
-

鄭 鎭 己

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 6호 참조
-

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 6호 참조
-