

等溫抽出曲線에 의한 鹽酸溶液中에서 TBP와 Alamine336의 철 抽出 比較[†]

李晚承 · 郭永琦

木浦大學校 工科大学 新素材工學科, *木浦大學校 工科大学 船舶海洋시스템工學科

Comparison of Solvent Extraction of Iron(III) from Chloride Solution between Alamine336 and TBP by Using Extraction Isotherm[†]

Man Seung Lee and Young Ki Kwak

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

*Department of Naval Architecture and Marine Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

요 약

이온강도가 센 염산용액에서 Alamine336과 TBP에 의한 염화 제 2철의 용매추출거동을 McCabe-Thiele도를 이용하여 비교하였다. 초기 추출조건으로부터 수상과 유기상에서 철의 평형농도를 계산하여 두 추출제에 의한 철 추출의 등온추출곡선을 구했다. 평형농도 계산시 수상에서 착물형성반응과 물질수지 및 추출반응을 고려하였다. 1 M의 Alamine336으로 0.5 M의 철을 3 M의 염산용액에서 수상과 유기상의 부피비가 6/5인 조건에서 추출시 2단에 철의 대부분이 유기상으로 추출되는 것을 McCabe-Thiele도에서 알 수 있었다. 1 M의 Alamine336은 염산용액에서 철의 추출능력면에서 TBP 2-3 M과 비슷하였다. McCabe-Thiele도와 두 추출제의 물리적 특성으로부터 Alamine336이 TBP보다 염산용액에서 철의 추출특성이 우수한 것을 알 수 있었다.

주제어 : 염화 제 2철, 염산용액, Alamine336, TBP, McCabe-Thiele

Abstract

Solvent extraction behaviors of iron(III) from chloride solution at high ionic strength condition between Alamine336 and TBP were compared by using McCabe-Thiele diagram. Extraction isotherms of iron by the two extractants were obtained by calculating the equilibrium concentrations of iron in both phases from the initial extraction conditions. In calculating the equilibrium concentration of iron, chemical equilibria in the aqueous phase and mass balance together with the solvent extraction reaction were considered. McCabe-Thiele diagram of iron by 1 M Alamine336 indicated that two extraction stages could lead to complete extraction of 0.5 M iron from 3 M HCl solution at an A/O ratio of 6/5. The extraction power of 1 M Alamine336 was found to be the same as 2-3 M TBP. McCabe-Thiele diagram together with the physical properties of the two extractants indicated that Alamine336 is superior to TBP in extracting ferric iron from chloride solution.

Key words : FeCl₃, Chloride solution, Alamine336, TBP, McCabe-Thiele

1. 서 론

염화 제 2철 용액은 산화력이 강해 황화광의 침출제나 에칭액으로 사용되고 있다. 특히 니켈프레임을 염화 제 2철 용액으로 에칭하는 경우 에칭폐액에는 철과 함께 니켈이온이 존재한다. 염산용액에서 니켈과 철이온

이 염소이온과 착물을 형성하려는 경향이 다른 점을 이용하여 음이온 추출제로 철을 유기상으로 추출해서 니켈 금속을 얻는 공정에 대한 연구결과가 발표된 바 있다¹⁾.

Alamine336은 아민계통의 음이온 추출제로 철뿐만 아니라 여러 금속의 추출에 널리 이용되고 있다. 아민계통의 추출제는 추출조건에 따라 아민이 단위체, 이합체 또는 복합체로 추출반응에 참여한다고 알려져 있다²⁻⁶⁾. 중성추출제인 TBP는 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 환

[†] 2008년 2월 13일 접수, 2008년 4월 4일 수리

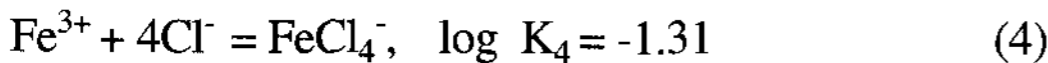
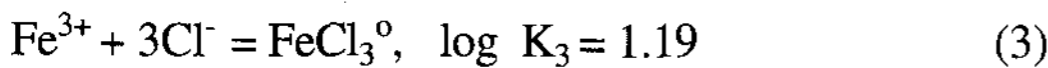
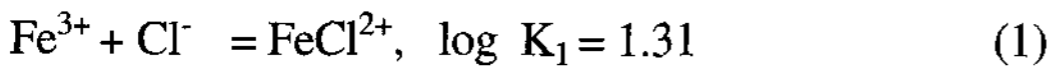
*E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

경적인 측면에서 각광받는 추출제로 여러 금속의 추출공정에 이용되고 있다⁷⁻⁹⁾. 본 저자는 Alamine336과 TBP에 의한 염화 제 2 철 용액의 용매추출실험으로부터 각 추출제 의한 철의 추출반응과 평형상수를 발표하였다^{6,9)}. 그러나 단순히 평형상수값만으로는 두 추출제에 의한 철의 추출특성을 정량적으로 비교하기는 어렵다.

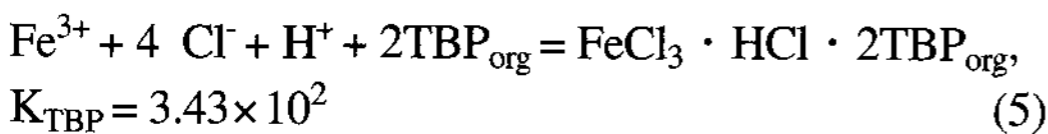
본 논문에서는 이온강도가 센 염산용액에서 TBP와 Alamine336에 의한 철의 추출반응의 특성을 McCabe-Thiele도를 이용하여 비교하였다. TBP와 Alamine336에 의한 철 추출반응에 대해 수상에서 착물형성반응과 추출반응 및 물질수지를 동시에 고려하여 초기 추출조건으로부터 평형농도를 계산하여 등온추출곡선(extraction isotherm)을 구했다.

2. 이론적 배경

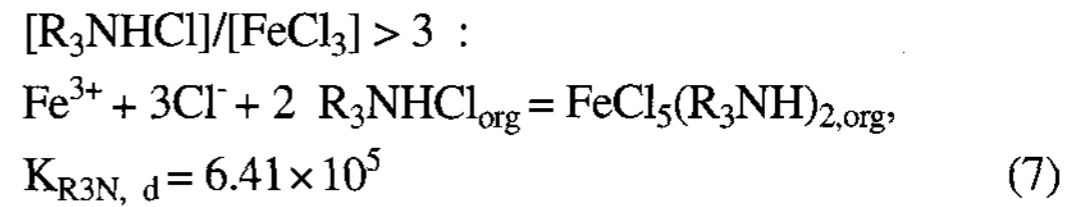
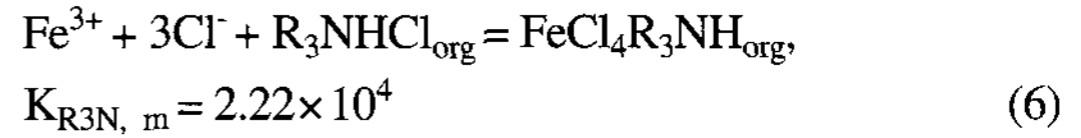
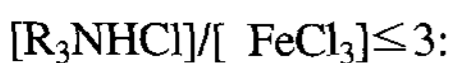
염산용액에서 철(III)이온은 염소이온 및 수산화이온과 착물을 형성한다. 염산 농도가 1 M 이상의 용액에서는 수산화이온의 농도가 매우 낮아 무시할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 수산화이온과 철이온간의 착물형성반응은 고려하지 않았고 다음에 나타낸 철과 염소이온간의 착물형성반응만을 고려했다^{6,9)}.



본 저자는 염산용액에서 Alamine336과 TBP에 의한 철의 추출실험을 행하고 그 결과를 분석하여, 식 (5)의 추출반응과 평형상수를 발표한 바 있다. 먼저 TBP의 경우 $[\text{FeCl}_3] < 1 \text{ M}$, $[\text{HCl}] < 3.5 \text{ M}$, $[\text{TBP}] < 3 \text{ M}$ 의 실험조건에서 TBP에 의한 철의 추출반응과 그 평형상수를 다음과 같이 나타낼 수 있다⁹⁾.



다음으로 Alamine336(R_3N)의 경우에는 $[\text{FeCl}_3] < 1 \text{ M}$, $[\text{HCl}] < 3 \text{ M}$, $[\text{R}_3\text{N}] < 1.5 \text{ M}$ 의 조건에서 철과 Alamine 336의 초기 농도의 비에 따라 Alamine336은 단위체 또는 이합체로 추출반응에 참여하며 추출반응과 평형상수를 각각 식 (6), (7)과 같이 나타낼 수 있다⁶⁾.



3. 결과 및 고찰

3.1. 추출반응의 평형상수로부터 등온추출곡선의 계산

등온추출곡선은 일정한 온도에서 수용액상에서의 금속의 농도에 대한 유기상으로 추출된 금속추출종의 평형농도를 같이 나타낸 그림이다. 이 등온추출곡선에 작업선(operating line)을 첨가한 McCabe-Thiele도를 이용하면 용매추출시 이론적인 추출단수(extraction stage)를 예측할 수 있다. 일반적으로 고정된 부피의 수용액에 대해 유기상의 부피를 변화시키며 추출실험을 행하여 그 결과로부터 등온추출곡선을 얻고 있다.

본 논문에서는 TBP와 Alamine336에 의한 철 추출반응의 반응식과 그 평형상수를 이용하여 초기 추출조건으로부터 평형농도를 계산하는 방법으로 등온추출곡선을 구했다. 이때 염산농도와 추출제농도에 따른 등온추출곡선을 비교하기 위해 염산농도 3 M 이하, 추출제농도가 1 M 이하인 조건을 대상으로 삼았다. 초기 추출조건으로부터 추출반응 후 수상과 유기상에 존재하는 용질의 농도를 구하기 위해서는 수상에서 일어나는 착물형성반응, 추출반응 및 물질수지와 전기적 중성식을 고려해야 한다. 수상과 유기상의 부피비가 변하는 경우 물질수지를 구하는 데 있어 농도보다는 몰수를 이용해야 한다. 먼저 TBP에 의한 철의 추출반응에 대해 철의 물질수지는 다음과 같다.

$$N_{\text{Fe, total}} = N_{\text{Fe, aq}} + N_{\text{Fe, org}} \quad (8)$$

상기식에서 N은 몰수를 나타낸다. 몰수와 농도, 부피간의 관계를 상기 식에 대입하면 다음과 같다.

$$N_{\text{Fe, total}} = V_{\text{aq}}C_{\text{Fe, aq}} + V_{\text{org}}C_{\text{Fe, org}} \quad (9)$$

상기식에서 V_{aq} 와 V_{org} 는 수상과 유기상의 부피를, C는 몰농도(molarity)를 각각 나타낸다. 상기식의 양변을 수상의 부피로 나누면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{N_{\text{Fe, total}}}{V_{\text{aq}}} = C_{\text{Fe, total}} = C_{\text{Fe, aq}} + \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}C_{\text{Fe, org}} \quad (10)$$

수상과 유기상에서 철의 물질수지는 각각 다음과 같다.

$$C_{Fe, aq} = C_{Fe^{3+}} + C_{FeCl^{2+}} + C_{FeCl_2^+} + C_{FeCl_3^0} + C_{FeCl_4^-} \quad (11)$$

$$C_{Fe, org} = C_{FeCl_3 \cdot HCl \cdot 2TBP} \quad (12)$$

같은 방법으로 염소의 물질수지를 나타내면 다음과 같다.

$$C_{Cl, total} = C_{Cl^-} + C_{FeCl^{2+}} + 2C_{FeCl_2^+} + 3C_{FeCl_3^0} + 4C_{FeCl_4^-} + 4 \frac{V_{org}}{V_{aq}} C_{FeCl_3 \cdot HCl \cdot 2TBP} \quad (13)$$

$$C_{TBP, total} = C_{TBP} + 2C_{FeCl_3 \cdot HCl \cdot 2TBP} \quad (14)$$

Alamine336에 의한 철의 추출반응시 Alamine336이 단위체로 반응에 참여하는 조건만을 고려했다. 먼저 철과 Alamine336의 물질수지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{Fe, total} = C_{Fe^{3+}} + C_{FeCl^{2+}} + C_{FeCl_3^0} + C_{FeCl_4^-} + \frac{V_{org}}{V_{aq}} C_{FeCl_4 R_3 NH} \quad (15)$$

$$C_{R_3 N, total} = C_{R_3 NHCl} + C_{FeCl_4 R_3 NH} \quad (16)$$

TBP와 달리 Alamine336을 추출제로 사용하는 경우 추출반응 전에 Alamine336을 염산과 미리 반응시켜 포화시킨다. 따라서 염소의 물질수지에서 이와 같이 Alamine336을 미리 포화시키는데 사용된 염산을 고려해야 한다.

$$\begin{aligned} N_{Cl, total} &= (N_{HCl} + 3N_{FeCl_3} + N_{R_3 NHCl})_{total} \\ &= V_{aq} (C_{HCl} + 3C_{FeCl_3})_{total} + V_{org} C_{R_3 NHCl, total} \\ &= V_{aq} (C_{Cl^-} + C_{FeCl^{2+}} + 2C_{FeCl_2^+} + 3C_{FeCl_3^0} + 4C_{FeCl_4^-}) \\ &\quad + V_{org} (C_{R_3 NHCl} + 4C_{FeCl_4 R_3 N}) \end{aligned} \quad (17)$$

상기식의 양변을 수상의 부피로 나누면 다음과 같게 된다.

$$\begin{aligned} (C_{HCl} + 3C_{FeCl_3})_{total} + \frac{V_{org}}{V_{aq}} C_{R_3 NHCl, total} \\ = C_{Cl^-} + C_{FeCl^{2+}} + 2C_{FeCl_2^+} + 3C_{FeCl_3^0} + 4C_{FeCl_4^-} \\ + \frac{V_{org}}{V_{aq}} (C_{R_3 NHCl} + 4C_{FeCl_4 R_3 N}) \end{aligned} \quad (18)$$

본 논문에서는 수상에 존재하는 화학종들의 활동도계수는 Bromley식을 이용하여 구했다. 유기상에 존재하는 화학종의 활동도계수를 구할 수 있는 일반적인 식은 아직까지 발표되지 않았다. 따라서 유기상에 존재하는 화학종의 활동도계수는 1로 가정하였다^{6,9)}. 이런 경우 Alamine336에 의한 철 추출반응의 평형상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{R_3 N, m} = \frac{C_{FeCl_4 R_3 NH}}{C_{Fe^{3+}} (C_{Cl^-})^3 C_{R_3 NHCl}} \times \frac{1}{\gamma_{Fe^{3+}} (\gamma_{Cl^-})^3} \quad (19)$$

화학평형식과 추출반응식을 물질수지에 대입하여 그 결과 얻어지는 식들의 해를 구하면 초기 추출조건으로부터 추출반응 후 수상과 유기상에 존재하는 화학종들의 농도를 구할 수 있다. 따라서 염산과 철 및 추출제의 농도가 일정한 조건에서 수상과 유기상의 부피비에 따른 수상과 유기상에서 철의 농도를 계산하여, 이 값으로부터 등온추출곡선을 구할 수 있다.

3.2. Alamine336과 TBP에 의한 철의 추출특성 비교

염화 제 2철의 농도가 0.5 M이고 염산의 농도가 3 M인 조건에서 Alamine336과 TBP에 의한 추출시 등온추출곡선을 이용하여 두 추출제에 의한 철의 추출특성을 비교하기 위해 추출제의 농도가 1 M인 조건에서의 McCabe-Thiele도를 구해 Fig. 1과 2에 나타냈다. 이때

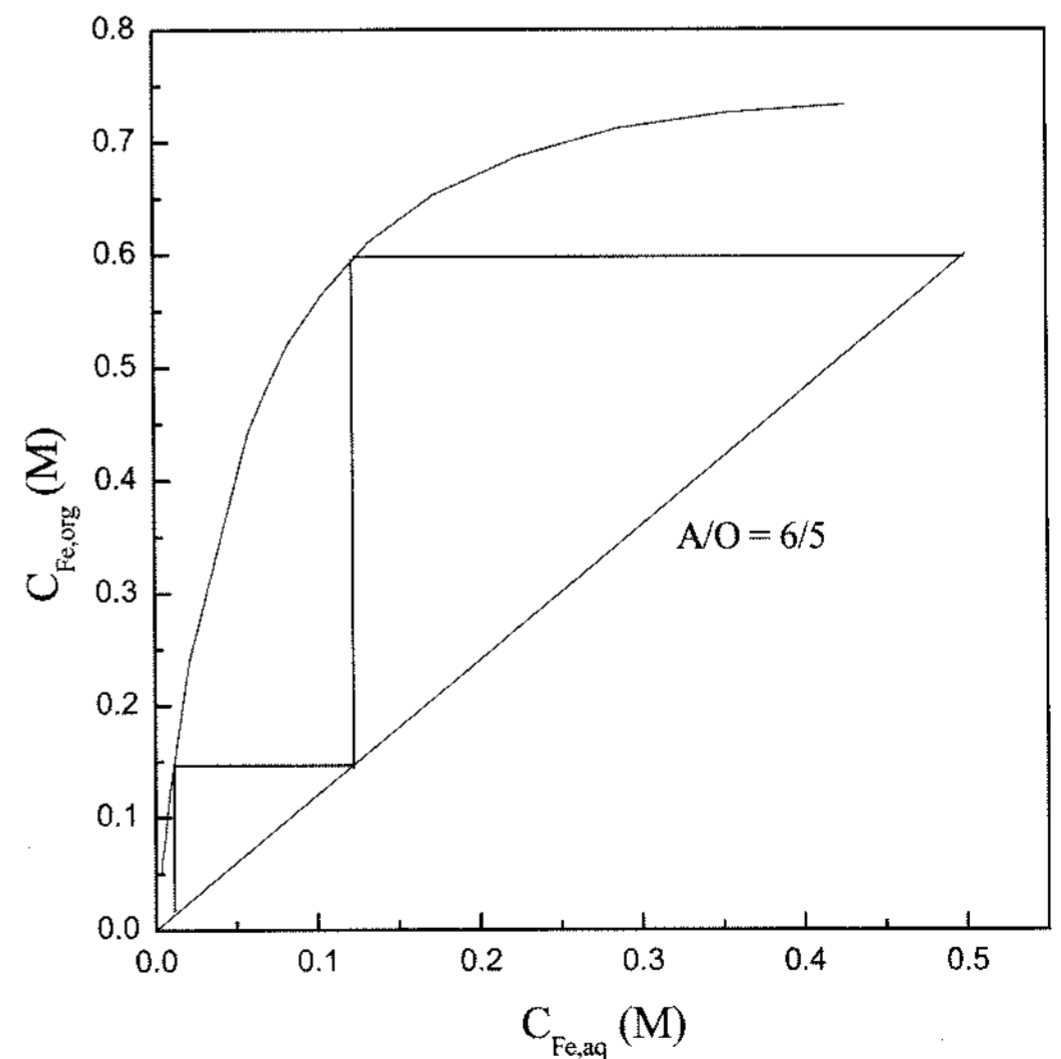


Fig. 1. Extraction isotherm of 0.5 M iron(III) by 1 M Alamine336 from 3 M HCl solution.

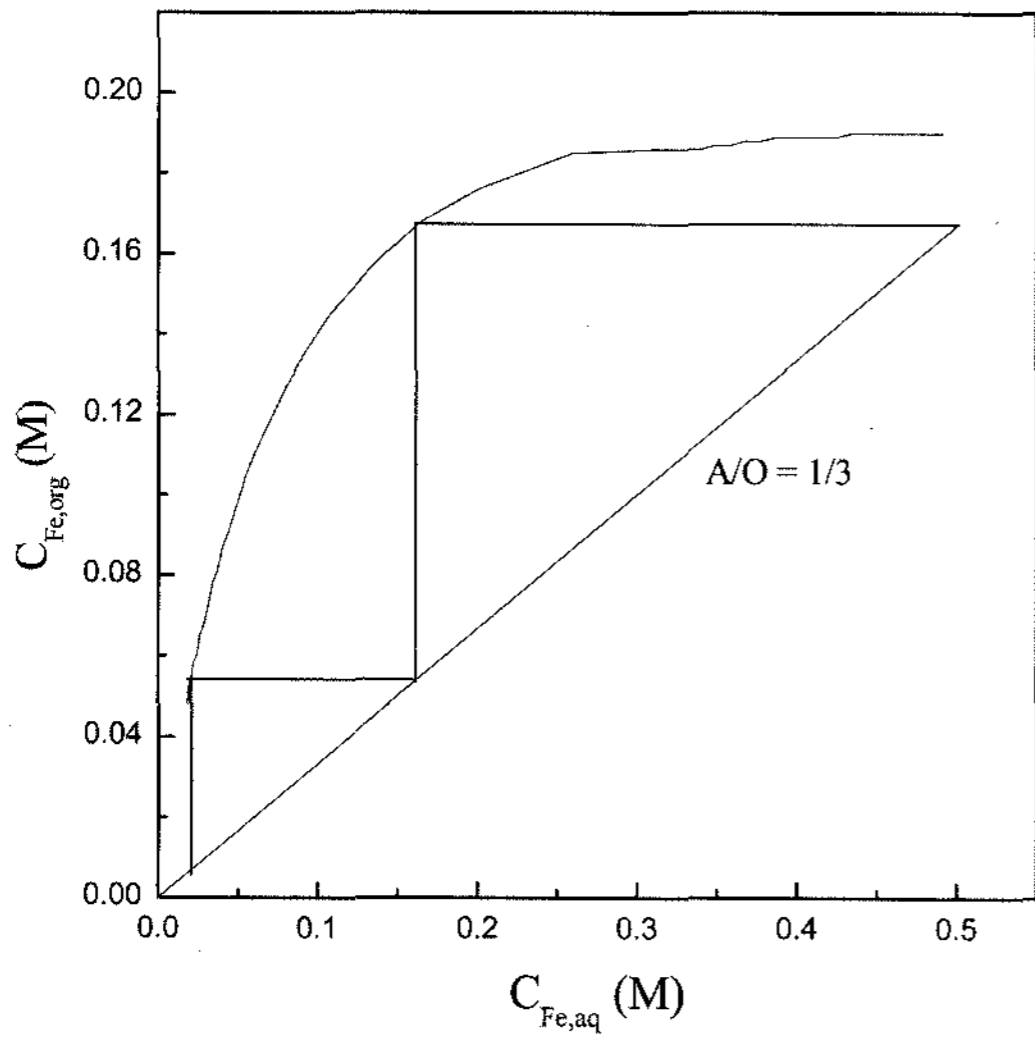


Fig. 2. Extraction isotherm of 0.5 M iron(III) by 1 M TBP from 3 M HCl solution.

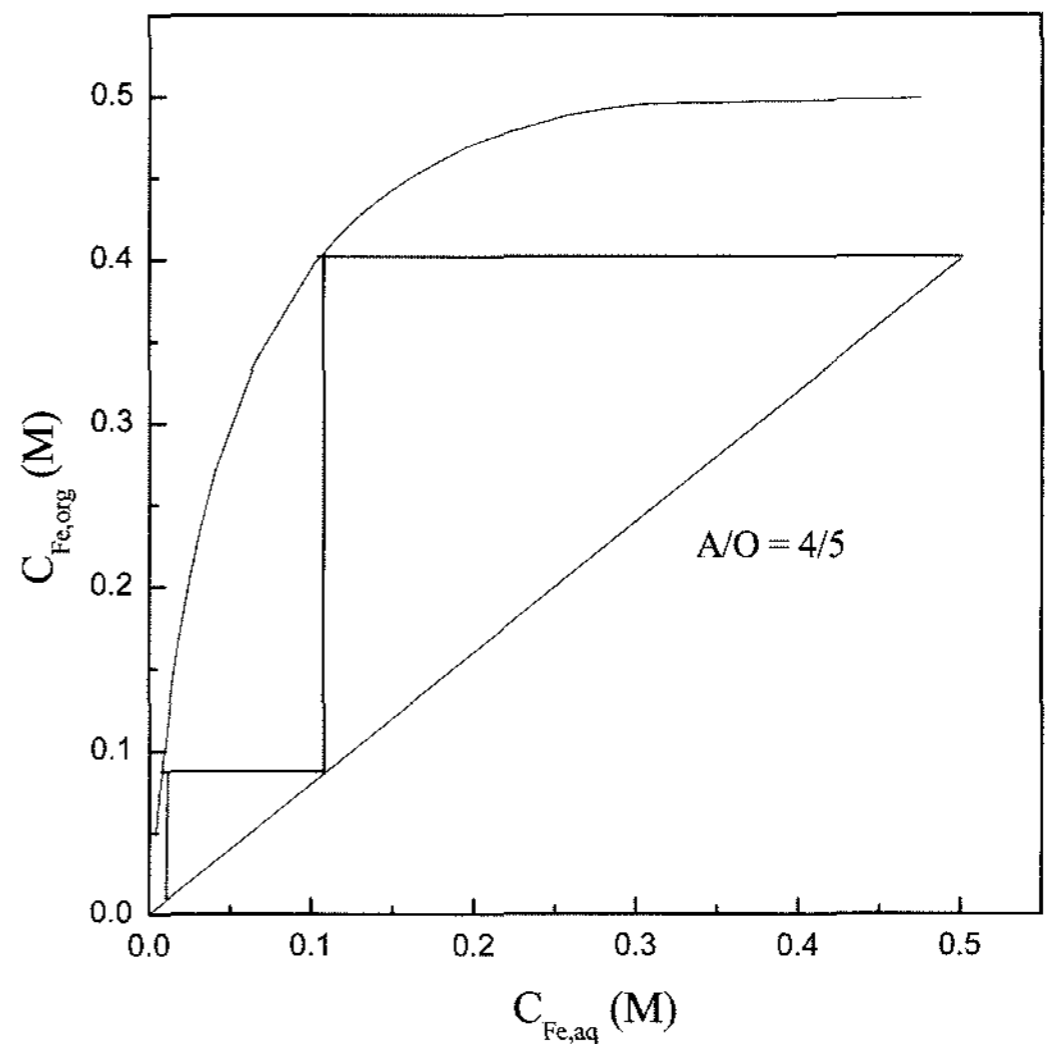


Fig. 3. Extraction isotherm of 0.5 M iron(III) by 2 M TBP from 3 M HCl solution.

등온추출곡선을 구하기 위해 수상과 유기상의 부피비를 0.1부터 10까지 변화시켰다. Fig. 1은 Alamine336 1 M에 의한 등온추출곡선과 조업선을 나타낸 그림으로, 수상과 유기상의 부피비를 6/5로 하는 경우 100 % 단효율에서 2단으로 0.5 M 철의 대부분을 유기상으로 추출할 수 있는 것을 알 수 있다. 동일한 수상을 1 M의 TBP로 추출하는 경우 유기상의 부피를 수상의 세배로 하는 경우 2단에서 철의 대부분이 추출되는 것을 Fig. 2는 나타내고 있다.

Alamine336과 TBP에 의한 철 추출반응의 평형상수를 비교하기 위해 식 (5)와 (6)을 보면 Alamine336에 의한 추출반응의 평형상수가 TBP의 그것보다 약 65배 정도 큰 것을 알 수 있다. 이 평형상수의 비와 Fig. 1, 2로부터 Alamine336과 TBP를 이용한 철의 추출을 비교하기 위해서는 각 추출제에 의한 추출반응의 평형상수보다는 McCabe-Thiele도가 유익한 것을 알 수 있다. 수상에서 염화 제 2 철과 염산의 농도는 동일한 조건에서 TBP의 농도가 2, 3 M에서 얻은 McCabe-Thiele도를 각각 Fig. 3과 4에 나타냈다. TBP의 농도가 2 M인 경우 수상과 유기상의 부피비가 4/5인 조건에서 2단 추출시 수상에 존재하는 철의 대부분을 유기상으로 추출할 수 있는 것을 Fig. 3에서 알 수 있다. 또한 TBP의 농도를 3 M로 증가시키면 수상과 유기상의 부피비가 7/5인 조건에서 약 2단에서 수상에 존재하는 철의 대부분이 유기상으로 추출되는 것을 Fig. 4에서 알 수

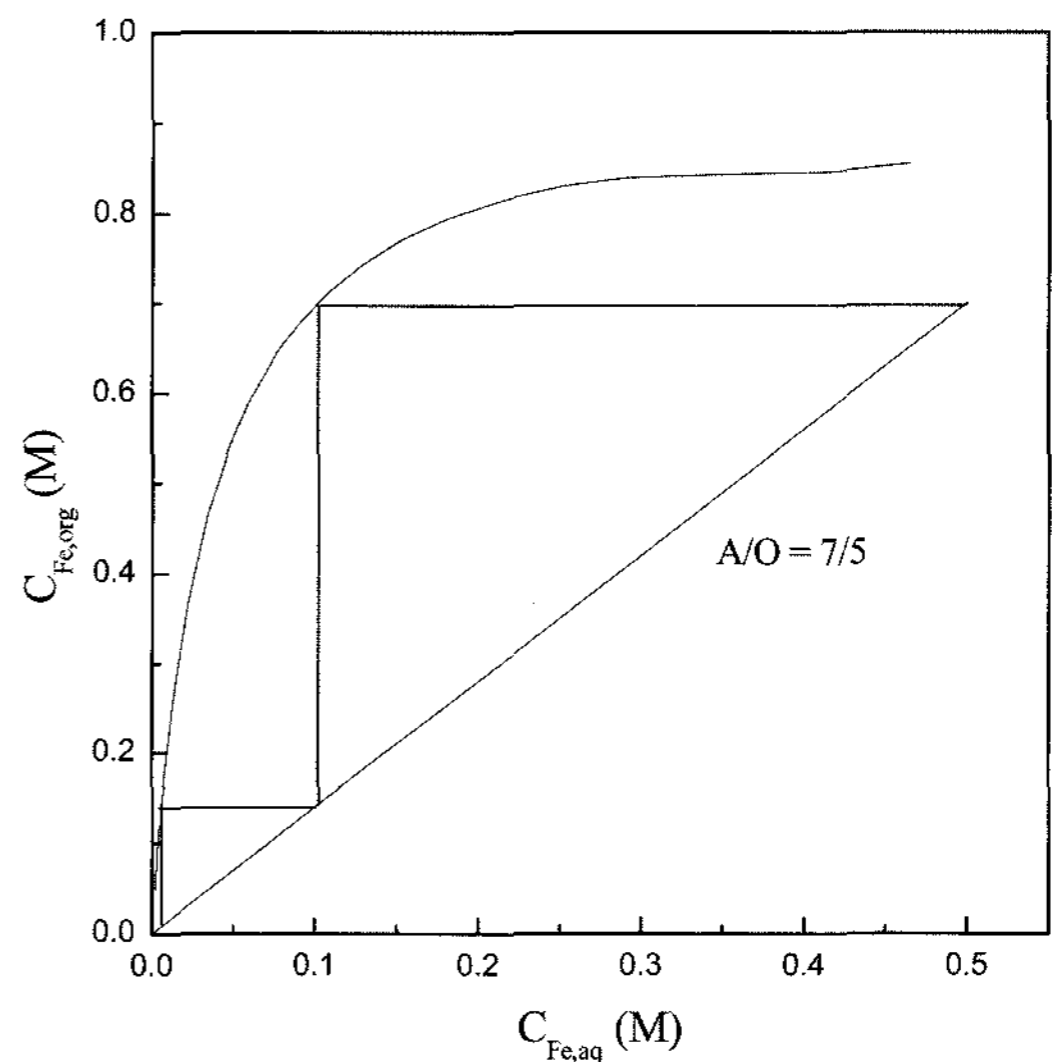


Fig. 4. Extraction isotherm of 0.5 M iron(III) by 3 M TBP from 3 M HCl solution.

있다. Fig. 1과 3, 4를 비교하면 염화 제 2 철 0.5 M 을 추출하는데 있어 Alamine336 1 M은 TBP 2-3 M 사이의 추출능력과 비슷한 것을 알 수 있다.

Alamine336과 TBP의 물리적 특성을 비교하기 위해 분자량과 비중 및 물에 용해도를 Table 1에 같이 나타냈다¹⁰⁾. 출처자료에서 물에 용해도의 단위가 다르지만 Alamine336의 용해도를 5 ppm으로 간주하여 부피백분율로 환산하면 0.6 vol%정도 되므로 용해도 측면에서

Table 1. Comparison of physical properties between Alamine336 and TBP

	Molecular weight	Specific gravity	Solubility in water
Alamine336	392	0.81	< 5 ppm
TBP	266.3	0.973	0.6 vol%

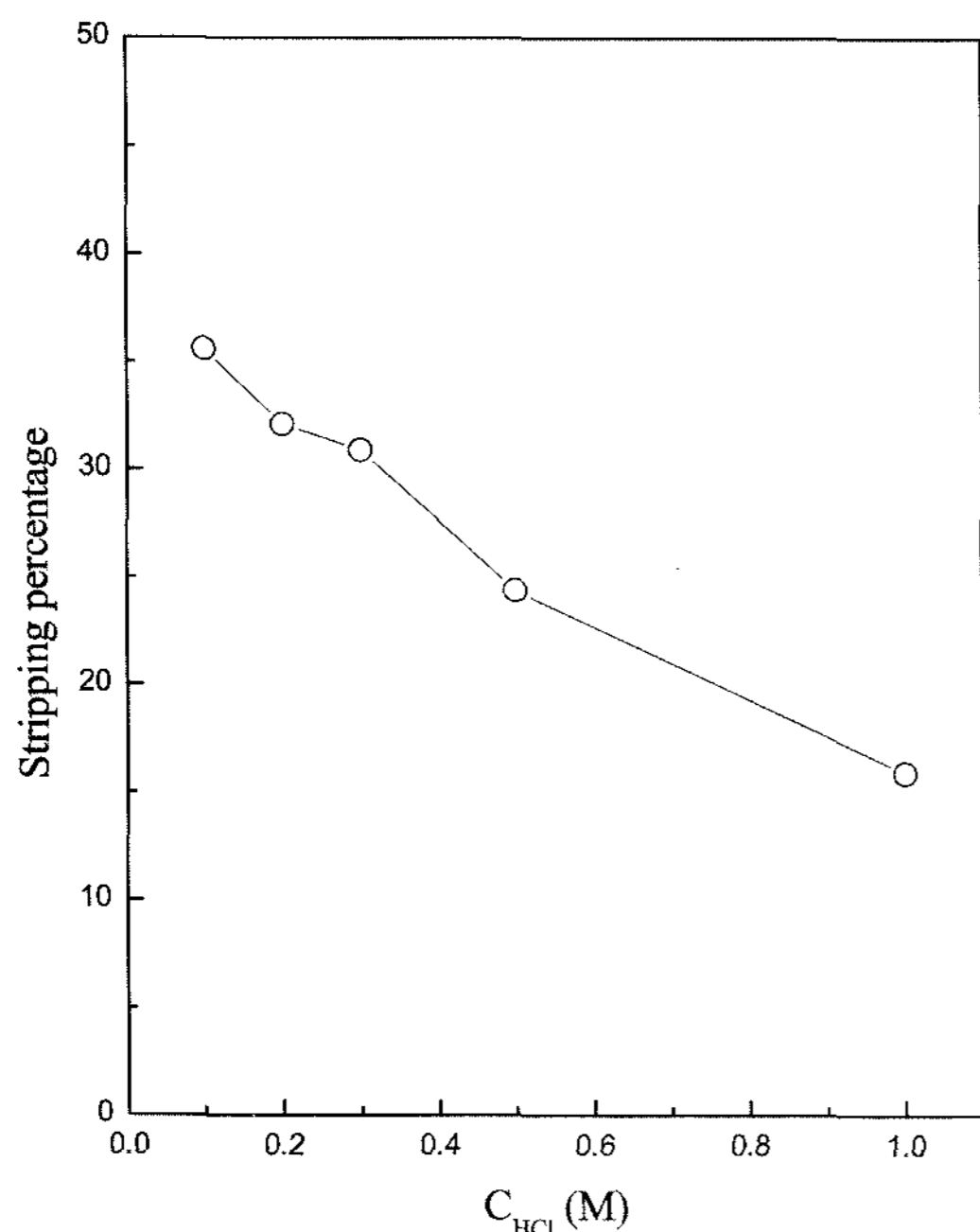


Fig. 5. Effect of HCl concentration on the stripping percentage of iron from loaded organic phase by 1 M Alamine336.

는 두 추출제간의 차이가 없다. Alamine336의 분자량이 TBP의 분자량보다 크므로 동일한 농도의 유기상을 준비하고자 하는 경우 Alamine336이 더 많이 필요한 것을 알 수 있다. 그러나 수상과 유기상의 분리의 용이성 측면에서는 Alamine336의 비중이 TBP의 비중보다 훨씬 작으므로 추출반응 후 두 상의 분리에서는 유리한 것을 알 수 있다. 일반적으로 TBP를 추출제로 사용하는 경우 수상과 유기상의 분리를 촉진하기 위해 개질제(modifier)를 첨가하는데 반해 Alamine336의 경우에는 첨가하지 않는다.

염산용액에 함유된 철을 Alamine336과 TBP로 추출하는 경우 McCabe-Thiele도와 함께 두 추출제의 물리적 특성을 고려하면 추출제로 Alamine336을 사용하는 것이 경제적이라는 것을 알 수 있다. 염화 제 2철 용액 또는 이를 함유한 용액으로부터 철을 회수하기 위해

Alamine336을 추출제로 사용하기 위해서는 추출과 함께 유기상으로 추출된 철의 탈취반응을 고려해야 한다. 탈취반응은 철의 회수뿐만 아니라 Alamine336의 재생이라는 측면에서 매우 중요하다. 탈취반응은 추출의 역반응인데, Alamine336에 의한 철의 추출능력이 크므로 그 역반응인 탈취율은 낮을 것으로 예상된다.

실제 Alamine336에 의해 추출된 철의 탈취율을 조사하기 위해 3 M의 염산용액에서 1 M의 염화 제 2철을 1.5 M의 Alamine336으로 유기상과 수상의 부피비가 동일한 조건에서 추출하였다. 이와 같은 추출조건에서 수상에 존재하던 철의 46%가 유기상으로 추출되었다. 철이 추출된 유기상을 염산농도를 0.1에서 1 M사이로 변화시키며 탈취실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 염산농도가 감소함에 따라 탈취율이 증가하며 염산농도 0.1 M에서 35% 정도의 탈취율을 나타냈다. 염산농도를 더 낮추는 경우에는 탈취액의 pH가 높으므로 수상으로 탈취된 철이 수산화물로 침전될 가능성이 있다. 따라서 염산용액을 이용하여 유기상으로 추출된 철을 모두 탈취하기 위해서는 유기상에 대한 수상의 부피를 증가시켜야 하는데, 이러한 탈취조건에서는 탈취액에서 철의 농도가 낮게 된다. 따라서 일정한 농도의 철이 함유된 용액을 얻기 위해서는 가열농축단계가 필요하다.

Alamine336과 같이 철과의 친화력이 강한 추출제로부터 탈취율을 향상시키기 위한 방법으로 3가 철이온을 2가 철이온으로 환원시킬 수 있는 환원제가 함유된 수상에 의한 탈취를 생각할 수 있다. 금속제련 공정에서 널리 사용되는 환원제 중에서 비교적 가격이 저렴하고 탈취액에 불순물을 혼입하지 않는 환원제를 선택하여 탈취조건에 따른 철의 탈취율의 변화에 대한 실험으로부터 적정 탈취조건을 찾는 것이 Alamine336에 의한 철 추출공정 개발에 있어 필요하며, 이에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

이온강도가 센 염산용액에서 염화 제 2 철의 추출제로 Alamine336과 TBP를 사용하는 경우 두 추출제에

의한 추출특성을 비교하기 위해 McCabe-Thiele도를 이용하였다. Alamine336과 TBP에 의한 추출반응의 평형상수 및 용질들의 물질수지와 수상에서 일어나는 화학반응을 고려하여 수상과 유기상의 부피비의 변화에 따른 철 추출의 등온추출곡선을 구했다. 염산농도가 3 M, 염화 제 2 철의 농도가 0.5 M 인 조건에서 Alamine336 1 M로 수상과 유기상의 부피비가 6/5인 조건에서 2단계 철의 대부분이 추출된다. 이에 반해 TBP를 추출제로 사용하는 경우에는 2-3 M을 사용하는 경우 동일한 수상과 유기상의 부피비 조건에서 2단계로 철이 추출되는 것으로 판명되었다. 두 추출제의 물리적 특성과 McCabe-Thiele도로부터 염산용액에 함유된 철을 추출하는 경우 Alamine336이 TBP보다 추출특성이 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, M. S. and Lee, K. J., 2005: *Separation of iron and nickel from a spent FeCl₃ etching solution by solvent extraction*, Hydrometallurgy, **80**, pp. 163-169.
2. Mühl, P. and Gloe, K., Fischer, C., 1980: *The application of liquid-liquid extraction for the separation of iron during the production of alumina*, Hydrometallurgy, **5**, pp. 161-178.
3. Yun, C. K., 1984: *A mathematical description of the extraction isotherms of tungsten and sulfuric acid in a tertiary amine*, Hydrometallurgy, **12**, pp. 289-298.
4. Stenström, S., 1987: *Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part III. A thermodynamic model*, Hydrometallurgy, **18**, pp. 1-20.
5. Yakubu, N. A., 1987: *A study of uranium solvent extraction equilibria with Alamine336 in kerosene*, Hydrometallurgy, **18**, pp. 93-104.
6. 이만승, 이경주, 2004: *Alamine336에 의한 FeCl₃ 용매 추출평형*, 대한금속재료학회지, **42**(2), pp. 205-211.
7. Judin, K. P. and Bautista, R. G., 1986: *Extraction equilibria in the system GaCl₃-AlCl₃-HCl-H₂O-TBP*, Metall. Trans. B, **17B**, pp. 259-265.
8. Reddy, B. R. and Bhaskara Sarma, P. V. R., 1996: *Extraction of iron(III) at macro-level concentration using TBP, MIBK and their mixture*, Hydrometallurgy, **43**, pp. 299-306.
9. 이만승, 이광섭, 2003: *염산용액에서 TBP에 의한 FeCl₃ 용매추출의 평형*, 대한금속재료학회지, **41**(8), pp. 518-524.
10. Habashi, F., 1969: *Principles of extractive metallurgy*, Vol. II, p. 343, Gordon and Breach, London, England.

李 晚 承

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

郭 永 琦

- 서울대학교 조선해양공학과 박사
- 현대중공업(주) 저항추진연구실 책임연구원
- 현재 목포대학교 선박해양공학과 교수