

» 研究論文 «

## 황산동용액에서 Aminophosphonic acid 관능기를 가진 이온교환수지에 의한 As, Sb, Bi 除去에 관한 研究

\*安在禹 · 徐在成\*

大眞大學校 新素材工學科  
\*삼경메탈

### A study on the removal of As, Sb, Bi from the copper sulfate solutions by Ion exchange resin containing Aminophosphonic acid as a functional group

\*Jae-Woo Ahn and Jae-Seong Seo\*

Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University  
\*Sam kyung Metal

#### 요 약

황산동 용액중에 불순물로 존재하는 Sb, Bi 및 As를 제거하기 위해 Aminophosphonic acid를 관능기로 함유한 이온교환수지를 사용하여 비교 실험을 실시하였다. 이들 불순물 제거 반응에 영향을 미칠 수 있는 반응온도, 반응시간, 이온교환수지양 등에 대하여 고찰하였다. 기초 실험 결과 약 88%의 Sb 및 94%의 Bi가 이온교환수지에 흡착되어 황산동용액으로부터 제거가 가능하였다. 그러나 As의 경우는 제거율이 10% 이하로 미미하였다. 한편, Bi 와 Sb가 흡착된 수지에서 황산과 염산용액을 이용하여 선택적으로 세출이 가능하였다. 연속흡착실험 결과 Sb 와 Bi의 경우는 2BV 후에는 98.1%와 96.6%의 높은 흡착율을 보였다.

주제어 : 황산동, 이온교환수지, 안티몬, 비스무스, 정제

#### Abstract

A comparative study has been carried out on the removal of impurities such As, Sb, Bi from the copper sulfate solution by ion exchange resin containing aminophosphonic acid as functional group. The various parameters which affect the removal of impurities; such as the reaction temperature, the reaction time, the amount of ion-exchange resins, the concentration of sulfuric acid in electrolyte, were studied. The basic experimental results showed that about 88% of Sb & 94% of Bi can be adsorbed in these chelate resins and removed from the copper sulfate solutions but As was removed below 10% from the solutions. And the selective elution of Bi and Sb from the adsorbed ion exchange resin also can be achieved by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl solutions. The results also showed that 98.1% of Sb and 96.6% of Bi can be adsorbed from the copper sulfate solutions after 2 Bed-volume of continuous ion exchange column test.

**Key words** : Copper sulfate, Ion exchange, Antimony, Bismuth, Purification

\* Received : July 4, 2012 · Revised : July 30, 2012 · Accepted : August 8, 2012

\*Corresponding Author : Jae woo Ahn (E-mail: jwahn@daejin.ac.kr)

Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Hoguk-ro 1007, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 487-711, Korea  
Tel : +82-31-539-1982 / Fax : +82-31-539-1980

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

최근 반도체를 비롯한 첨단 기술의 요구에 부응하기 위해 고순도 소재의 정련기술의 비약적인 발달로 7N 급의 고순도동이 상용화되었으며, 일본에서는 2005년 8N의 초고순도동의 개발을 완료하였다. 이러한 고순도동은 최근 반도체 분야에서 금분당와이어의 대체재로서 뿐만 아니라, 고급 오디오/비디오 기기의 영상 및 음성 케이블로서도 수요가 증가하고 있다.<sup>1)</sup>

일반적으로 고순도동은 제조시 여러 가지 불순물이 함유되어 있어 이를 제거하기 위하여 전해채취, 전해정련 및 대역정제 등의 공정을 적절히 선택 또는 조합하여 실시하고 있다. 이 중에서 전해채취시 가장 문제가 되는 금속 불순물로 Ag, As, Sb, Bi 등이며, Ag 성분을 선택적으로 제거하는 방법에 대해서는 이미 보고한 바 있다.<sup>2)</sup> As, Sb, Bi 등의 반금속 원소들도 동 전해정제시 동과 함께 전착되기 쉬우며 또한 전류효율을 떨어뜨리며 전착한 동의 물리적 그리고 전기적 성질에 악영향을 미치기 때문에 반드시 제거를 해야 하는 성분들이다.<sup>3,4)</sup>

비소(As)의 경우는 동전해액에 자유롭게 용해될 수 있으며 3가 상태, 즉  $H_3AsO_3$ 로 전해질에 존재하다가 점점 5가 상태, 즉  $H_3AsO_5$ 로 변하게 된다. 3가와 5가의 비율은 여러 요인에 의해 변하게 되는데 전해질내의 용존 기간, 전해액중 산화제(공기 등) 존재 여부, Sb와 Bi와 불용성 화합물을 형성하는 5가 비소 농도 등에 의해 좌우된다. 비소의 석출전위는 구리보다 높아 전해시 구리와 공석출은 되지 않는다. 비소가 동제품에 불순물로 존재할 경우 전기전도도를 감소시키게 되는데 대개는 전해질에서 불순물로 혼입된다. 따라서 동의 전해시 석출전위를 높이게 된다. 일반적으로 As의 경우는 탈동 후 전해에 의해 제거할 수 있으나 매우 유독성인 arsine( $AsH_3$ ) 가스가 방출되기 때문에 arsenic sulfide로 침전시켜 제거하거나 TBP를 추출제로 사용하여 용매추출법을 이용하여 제거할 수 있다.<sup>6-8)</sup>

안티몬(Sb)의 경우는 전해액에서 3가와 5가 상태로 존재하는데 초기에 70-80%가 3가로 존재하며 시간이 지남에 따라 산화되어 5가로 존재하는데 5가의 비소가 존재할 경우  $SbAsO_5$  상태로 불용성 화합물을 형성한다. 따라서 3가 이온 농도는 5가 비소이온의 농도에 의존한다. 안티몬의 석출전위는 동보다 훨씬 높아 동과 함께 전해석출되지 않으며 전기분해시 산화물 상태의 분말로 혼입이 되든지 또는 비소화합물로 혼입되는 경우가 있다. 안티몬이 동에 존재하면 가공시 기계적 성

질에 악영향을 미친다. Sb(III)의 용해도는 30°C에서 ~220 mg/L, 80°C에서 ~560mg/L 정도로 낮으며, 일반적으로 전해액중에 단순히 공기만 접했을 때에는 Sb(III)가 Sb(V)로 변화하지 않고 전기분해시 양극산화반응에 의해 Sb(V)로 변화된다. 동전해액에서 Sb를 제거하는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 소개되어 있다.<sup>9-14)</sup> i) As와 공침( $SbAsO_4$ )시켜 동시에 제거하는 방안 ii) 활성탄을 이용하여 흡착 제거 하는 방법 iii) Barium carbonate를 이용한 공침법 iv) 용매추출기술을 이용하여 제거하는 방법 v) 이온교환수지에 의한 제거 방법 등이다.

비스무스(Bi)는 oxysulfate 형태로 존재하고 황산염에 약간 용해된다. 용액에 5가 비소이온이 존재할 경우 bismuth arsenate 형태로 불용성 화합물을 형성한다. 비스무스는 전해시 구리와 동시 석출은 되지 않으며, 안티몬과 유사하게 거동하여 혼입되며 구리의 기계적 성질에 악영향을 미치며 용해도는 상온에서 약 0.8-1.5 g/L이다. 동 전해액에서 Bi를 제거하는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 있다. i) As와 공침( $BiAsO_4$ )시켜 제거하는 방안 ii) MRT(Molecular Recognition Technology) 기술을 이용한 Bi를 제거 하는 방법<sup>15)</sup> iii) Barium carbonate를 이용한 공침법 iv) 이온교환수지에 제거 방법 등이 있다.

이상과 같이 동전해액에서 As, Sb 및 Bi를 제거하는 기술로는 여러 가지 방법들이 있으며 기업에서는 이들 기술을 적절히 조합하여 적용하고 있다. 그러나 이들 기술들 중에서 침전법과 용매추출법의 경우, 비교적 불순물의 농도가 높은 경우에 유리하고 또한 활성탄을 이용하는 방법은 일부 불순물(Sb)에 적용이 가능하나 제거효율이 높지 않다는 단점이 있다. 한편 이온교환수지의 경우 비교적 저농도의 불순물 제거에 적합하고 특정 수지를 사용할 경우 두성분을 동시에 제거가 가능하기 때문에 이에 대해 연구가 많이 진행되어 왔으며 특히 Aminophosphonic acid를 관능기로 가진 킬레이트수지가 효과적이라고 보고하고 있다.<sup>13,17)</sup>

따라서 본 연구에서는 황산동 전해액중의 As, Sb, Bi 등의 불순물 원소 제거에 주안점을 두고자 하였으며, Aminophosphonic acid를 관능기로 가진 킬레이트수지를 사용하여 회분식 실험과 연속공정에 의해 상기 성분들을 동시에 제거하는 기초 연구를 실시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험재료 및 Batch 실험

황산동 전해액중 불순물로 존재하는 As, Sb, Bi 제

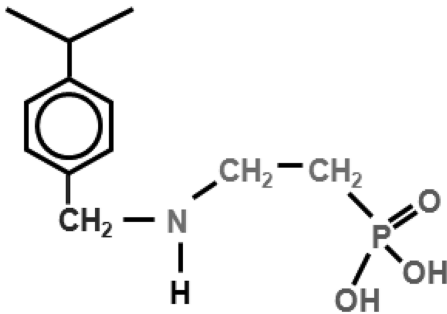
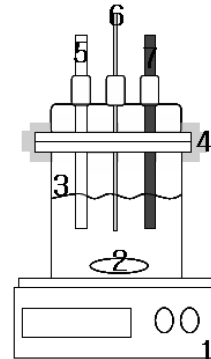


Fig. 1. Aminophosphonic계 functional group를 갖는 ion exchange resin.

거를 위해 모의 용액을 제조하여 사용하였는데, 황산동 전해액의 조성과 유사하게 50 g/l Cu, 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 그리고 일정량의 As, Sb, Bi를 금속염으로 첨가 하여 모의 용액을 제조하여 사용하였다. 이때 실험에 사용한 이온교환수지로 Fig. 1과 같이 Aminophosphonic acid 관능기를 갖고 있는 Lewatit TP260(Lanxess, Germany), Duolite C467 (Supelco, U.S.A), Amberlite IRC 747 (Rohm & Haase, U.S.A) 등 3종류의 이온교환수지를 사용하였는데 이들 수지의 특성을 Table 1에 나타내었다.

기초 batch 실험은 Fig. 2와 같은 실험장치에서 실시하였다. 미리 조제한 황산동 용액에 이온교환수지를 일정량 첨가하여 일정온도에서 반응을 시작하였다. 이후 일정시간마다 시료를 채취하여 0.2 μm microporous syring filtrator를 사용하여 여과한 후 용액중의 금속이온농도를 ICP-AES(PerkinElmer/Optima-4300 DV)를 사용하여 분석한 후 용액중의 각 금속 이온의 제거율을 구하였다.



1. electronic Magnetic Stirrers      2. magnetic bar  
3. reactor                                4. clamp  
5. thermometer                        6. sampling pipette  
7. thermometer controller

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

## 2.2. 이온교환수지컬럼을 이용한 연속공정 실험

Fig. 3은 연속공정 실험을 위해 사용한 이온교환수지 컬럼으로 길이 300 mm, 직경 30 mm의 유리관을 사용하여 제작하였다. 실험 방법으로는 일정량의 이온교환수지를 증류수로 slurry 상태로 만든 다음 glass column에 넣는다. 그리고 컬럼내의 수지를 증류수를 이용하여 back-washing을 한 후 증류수가 중력에 의해 내려갈 수 있도록 유지시킨 후 황산용액으로 실험할 용액과 pH가 비슷하게 유지되도록 조절한다. 이후에 실험할 시료를 일정 속도로 통과시켜 수지층에 흡착(Adsorption)된 금속양을 구하였다.

Table 1. Properties and characteristics of ion exchange resins

Properties	Amberlite IRC747	Duolite C467	Lewatit TP260
Matrix	Styrene DVB copolymer	Styrene DVB copolymer	Styrene DVB copolymer
Functional group	Aminophosphonic	Aminophosphonic	Aminophosphonic
Physical form	Beige beads	Beige beads	Beige, opaque
Ionic form as shipped	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Total exchange capacity	1.75 eq/L	1.0 eq/L	2.4 eq/L
Moisture holding capacity	64 to 69 %	65 to 70 %	58-62%
Specific gravity	1.10 to 1.14		1.2
Harmonic mean size	0.52 - 0.66 mm	0.50-0.70mm	0.63mm
Uniformity coefficient	≤ 1.8	≤ 1.8	≤ 1.1

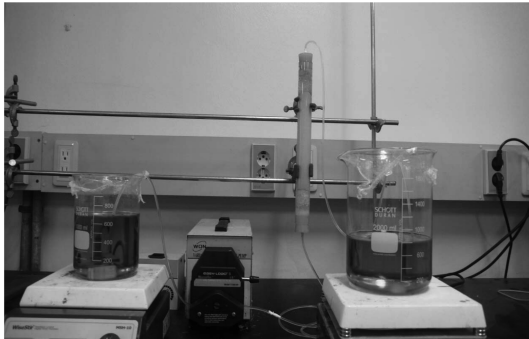


Fig. 3. Experimental apparatus for ion exchange column.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. Batch 실험에 의한 각 금속의 흡착·제거율 조사

##### 3.1.1. 흡착율 조사

황산동용액에 불순물로 존재하는 As, Sb, Bi 성분의 농도가 각각 35 mg/L, 20 mg/L, 20 mg/L 함유된 용액에서 Lewatit TP260, Duolite C467, Amberlite IRC747 등 3종류의 이온교환수지를 사용하여 흡착에 관한 기초실험을 실시하였다. Table 2는 이온교환수지의 농도가 10 g/250 mL이고, 교반속도는 450 rpm,

60°C에서 1시간동안 반응시켜 분석한 결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 IRC747, C467 및 TP 260를 사용한 경우 Sb는 약 88%, Bi는 94%의 제거율을 보였으나, As의 경우는 10%이내의 낮은 제거율을 나타내었다. 이러한 결과는 Dreisinger 등의 연구 결과<sup>6)</sup>와 유사하며 As의 경우는 Aminophosphonic acid 관능기를 갖는 이온교환수지로는 제거가 어렵다는 것을 알 수 있다. 한편, 관능기로 D<sub>2</sub>EHPA를 함유한 VOPC 1026 킬레이트 수지의 경우에는 모두 15% 이하의 낮은 제거율을 보였는데, 이러한 이유는 용액의 산도가 너무 높아 양이온교환 추출 특성을 지닌 D<sub>2</sub>EHPA에 의해 As, Sb 및 Bi의 추출반응이 원활하지 않기 때문이라고 생각된다. Table 3에는 이온교환수지 농도를 20 g/250 mL로 증가시키고 같은 조건하에서 실험한 결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 이온교환수지량을 증가시켜도 Sb 및 Bi의 제거율은 크게 변하지 않았고 As의 제거율이 약간 증가하는 경향을 보였다. VPOC1026 수지의 경우에도 큰 변화없이 흡착 제거율이 낮았다. 따라서 상기 3종류의 Aminophosphonic계 킬레이트 수지를 사용할 경우 Sb 및 Bi를 동시에 효과적으로 제거가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이때 이온교환수지로서의 흡착반응은 다음 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.

Table 2. Experimental results at various ion exchange resins

	As		Sb		Bi	
	Conc. (ppm)	Removal rate(%)	Conc. (ppm)	Removal rate(%)	Conc. (ppm)	Removal rate(%)
Initial Conc.	35.0	0	20.0	0	20.0	0
TP260	32.0	8.6	2.4	88.0	1.1	94.5
IRC747	31.7	9.4	2.3	88.5	1.1	94.5
C467	31.5	10.0	2.5	87.5	1.2	94.0
VPOC 1026	32.0	8.6	17.5	12.5	17.1	14.5

Table 3. Experimental results at various ion exchange resins

	As		Sb		Bi	
	Conc. (ppm)	Removal rate(%)	Conc. (ppm)	Removal rate(%)	Conc. (ppm)	Removal rate(%)
Initial Conc.	15.0	0	20.0	0	20.0	0
TP260	12.8	14.7	1.9	90.5	0.8	96.0
IRC747	12.9	14.7	1.9	90.5	1.1	94.5
C-467	12.2	20.0	1.9	90.5	1.1	94.5
VPOC 1026	13.2	12.0	17.3	13.5	16.6	17.0

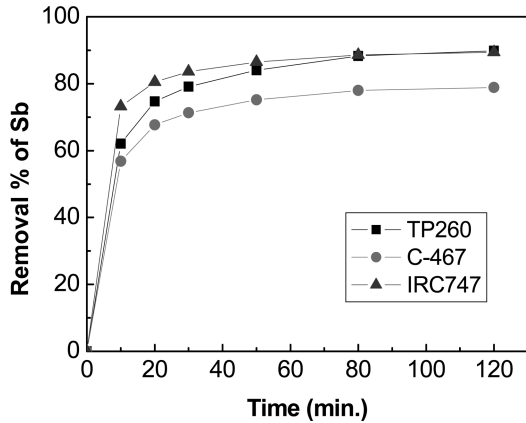
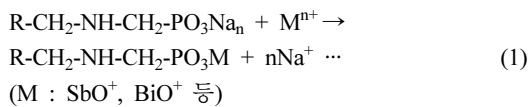


Fig. 4. Removal percentage of Sb at various ion exchange resin.



3.1.2. 이온교환수지별 Sb, Bi 제거율 비교

이온교환수지로 Lewatit TP260, Duolite C467, Amberlite IRC747 3종의 이온교환수지를 이용하여 시간변화에 따라 Sb 와 Bi의 제거율을 비교 검토 하였는데 이에 대한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우 황산용액의 조성은 Cu 45 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/L, Sb 0.2 g/L, Bi 0.15 g/L 이었고, 수지 농도는 20 g/250 mL이었으며 반응온도는 60°C로 유지하였다. 그림으로부터 3종의 수지가 Sb 및 Bi의 흡착·제거율에 큰 차이가 없었으나 Amberlite IRC747이 약간 효과가 좋다는 것을 알 수 있었다. 또한 두 성분 모두 초기 10분 경과시까지 흡착율이 급격히 증가하고 이후 서서히 흡착율이 증가하다가 60분 경과 후에는 제거율이 거의

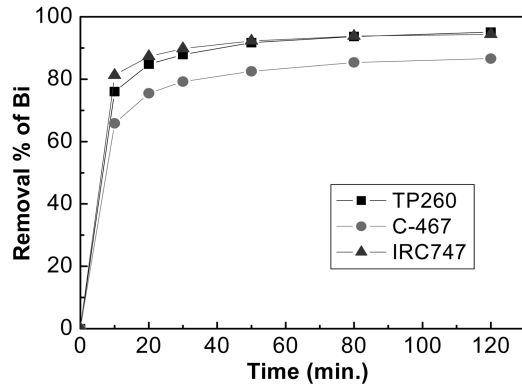


Fig. 5. Removal percentage of Bi at various ion exchange resin.

일정하다는 것을 알 수 있었다. 또한 Sb 보다는 Bi의 제거율이 약간 높아 94% 이상의 제거율을 나타내었다.

Table 4에는 온도 변화에 따라 흡착율을 조사하기 위해 Amberlite IRC747을 사용하여 황산용액의 온도를 25°C, 40°C, 60°C, 70°C로 변화시켜 실험한 결과이다. 표에서 알 수 있듯이 25°C에서는 Sb 및 Bi의 제거율이 76.5%와 78.5%정도를 나타내었으나 온도가 증가함에 따라 Sb 및 Bi의 흡착율은 증가하였고 60°C이상에서는 큰 차이가 없었다. 따라서 반응온도는 60°C가 적절하다는 것을 알 수 있었다.

한편, 이온교환수지(IRC747) 농도를 25 g/250 mL로 하고 60°C에서 반응 시킨 결과 Fig. 6과 같이 60분 경과 후에 Sb의 경우는 초기농도 0.02 g/L에서 95% 이상 흡착되어 제거되는 것을 알 수 있었고, Bi의 경우는 98% 이상의 높은 제거율을 보였다.

3.1.3. Sb 및 Bi의 세출(elution)

Sb 및 Bi 가 흡착된 이온교환수지에서 두 성분을 회

Table 4. Effect of temperature on the removal of As, Sb & Bi

	As		Sb		Bi	
	Conc. (ppm)	Removal rate(%)	Conc. (ppm)	Removal rate(%)	Conc. (ppm)	Removal rate(%)
Initial Conc.	15.0	0	20.0	0	20.0	0
25	14.1	6.0	4.7	76.5	4.3	78.5
40	13.5	10.0	2.3	88.5	2.0	90.0
60	12.9	14.7	1.9	90.5	1.1	94.5
70	12.0	20.0	1.8	91.0	1.1	94.5

(Cu : 45g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 180 g/l, resin: 20 g/250 mL, 60 min.)

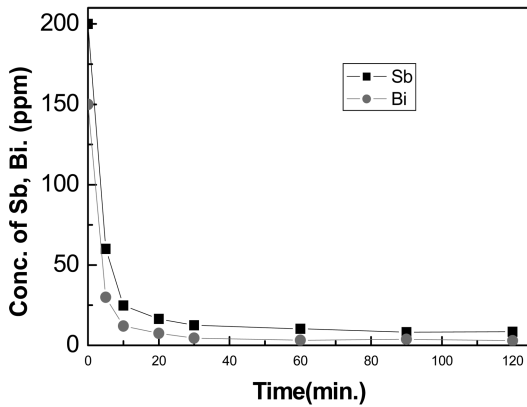
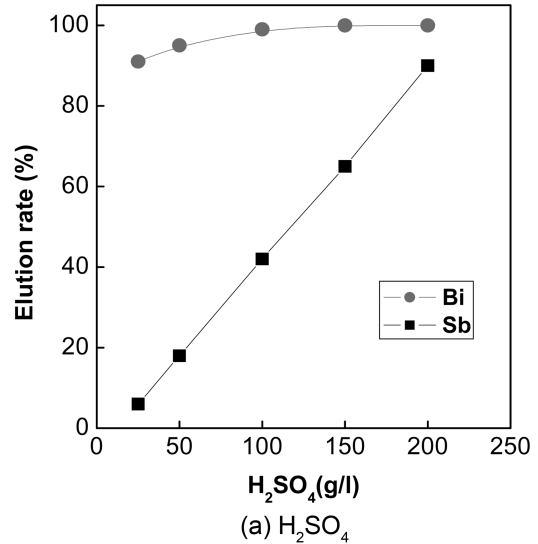


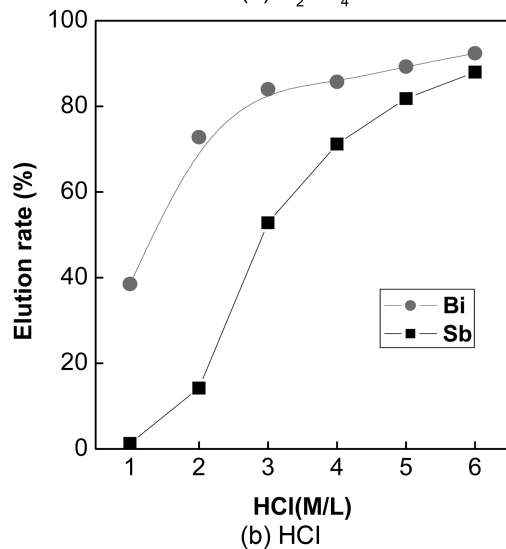
Fig. 6. Concentration profile of Sb & Bi with time.(Cu : 45 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 165 g/l, Sb :0.02 g/L, Bi : 0.02 g/L, IRC747: 25 g/250 mL, 60°C)

수하고 이온교환수지를 재생하여 사용하기 위해서는 탈착 또는 세출(Elution) 공정을 거쳐 Sb 및 Bi를 다시 순수한 용액으로 이동시켜야 한다. 이 경우 세출액으로 산중류나 NaCl 용액등을 사용하는데 본 연구에서는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 과 염산(HCl)을 이용하여 세출 실험을 실시하였는데 이에 대한 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 Sb 및 Bi 가 흡착된 IRC 747 수지에 황산농도를 25-200 g/L로 변화시켜 가면서 40°C에서 세출 실험한 결과이다. 이 경우 Bi는 황산농도가 25 g/L인 경우에도 90%의 세출율을 보이고 있고 황산농도가 증가함에 따라 세출율이 점차 증가하여 100 g/L이상에서는 99%이상의 높은 세출율을 보였다. 그러나 Sb의 경우는 황산농도가 25 g/L인 경우 약 5% 정도의 세출율을 보이다가 황산농도 증가에 따라 급격히 세출율이 증가하여 황산농도가 200 g/L인 경우 약 90% 정도의 세출율을 보였다. 한편, 염산을 이용하여 세출 실험한 결과를 Fig. 7(b)에 나타내었는데 황산의 경우와 비슷하게 Bi 가 Sb 보다 세출율이 높고 염산농도가 증가함에 따라 세출율이 증가하는 경향을 나타내었고, 염산 농도가 6 N 농도에서는 Bi 및 Sb도 세출율이 80% 이상으로 높게 나타났다. 이러한 실험 결과는 K. Ando등의 연구 결과와도 유사하였다.<sup>18)</sup> 상기와 같이 황산 및 염산을 세출제로 비교하였을 경우 황산이 다소 우수하고 또한 이온교환수지의 염소에 의한 용액의 오염 가능성 등을 고려할 경우에도 황산용액으로 세출하는 것이 바람직하다고 생각한다.

상기 결과를 토대로 Bi 와 Sb를 세출하여 각각의 화합물로 회수를 하기 위해서는 1단계로 황산농도 25 g/L



(a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



(b) HCl

Fig. 7. Elution rate(%) of Sb & Bi by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl solution.

정도에서 Bi를 선택적으로 세출하여 황산화합물로 회수하고, 2단계로 염산 6 N 농도 이상에서 Sb를 세출하여 염화물로 회수하는 것이 바람직 하다고 생각된다. 그러나 Bi 및 Sb의 흡착된 양이 적어 단순히 세출할 경우에는 황산농도 200 g/L 이상에서 두 성분을 동시에 세출하여 이온교환수지를 재생하여 사용하는 것이 바람직하다.

### 3.2. 이온교환수지컬럼에 의한 연속공정 실험

상기 batch test 결과를 바탕으로 이온교환수지로 IRC747을 사용하여 Fig. 3과 같은 glass column에

**Table 5.** Experimental results by ion exchange column

	As		Sb		Bi	
	Conc	Removal(%)	Conc	Removal(%)	Conc	Removal(%)
Initial Conc.	10.5	0.00	15.4	0.0	20.7	0.0
1BV (5 min.)	9.1	13.3	1.8	88.3	2.6	87.4
2BV (10 min.)	8.5	19.05	0.3	98.1	0.7	96.6
4BV (20 min.)	9.3	11.43	0.2	98.7	0.9	95.6
6BV (30 min.)	9.5	9.52	0.5	96.8	1.1	94.7
8BV (40 min.)	9.5	9.52	0.5	96.8	1.3	93.7
10BV(50 min.)	9.6	8.57	0.7	95.5	1.4	93.2

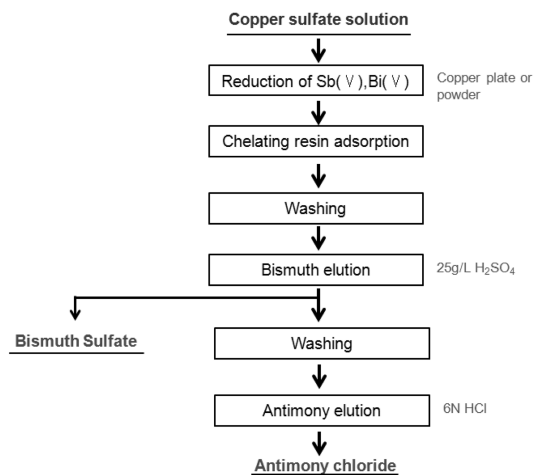
수지를 충전하여 연속공정 실험을 실시하였다. 수지의 부피는 100 ml(약 63 g)이었고, 용액의 농도는 Cu 45 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/L, Sb 15.4 ppm, Bi 20.7 ppm, As 10.5 ppm이었다. 반응은 용액 10Bed-Volum(1.0L)을 20 mL/min. (2 BV/10 min.)으로 반응시켰고, 일정 시간 경과 후에 시료를 채취하여 분석한 후에 흡착율을 구하였다. 이에 대한 실험 결과를 Table 5에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 Sb와 Bi의 경우는 1 BV 통과 후에 각각 88.3% 및 87.4%의 흡착율을 보였고, 2 BV 통과 후에는 98.1%와 96.6%의 흡착율을 보였다. 그리고 BV를 더 증가시켜도 흡착율은 증가하지 않고 오히려 약간 감소하였다. 한편 이 경우 As 제거율은 전체적으로 14% 이내의 낮은 흡착율을 보여 batch 실험 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

### 3.3 모의 공정도

이온교환수지(AmberliteIRC 747)를 이용하여 황산동 전해액용액에서 Sb 및 Bi를 선택적으로 제거한 후 세출공정을 거쳐 각각의 금속화합물로 회수할 경우의 가상 공정도를 Fig. 8에 나타내었다. 먼저 황산동 용액을 동판(copper plate) 등을 이용하여 5가의 Sb 및 Bi를 3가로 환원시킨 후 이온교환수지 컬럼을 통과시켜 흡착한 후에 황산용액과 염산용액을 이용하여 세출을 시킨 후 각각의 Bi 황산염과 Sb 염화물 등으로 회수하는 개략도를 나타내었다.

## 4. 결 론

황산동 용액에서 불순물로 존재하는 As, Sb, Bi를 제거하기 위하여 Aminophosphonic계 킬레이트 이온교환수지를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻

**Fig. 8.** Flowsheet of Sb & Bi separation process.

을 수 있었다.

1) As, Sb 및 Bi가 함유된 황산동 용액에서 Amberlite IRC747, Lewatit TP260, Duolite C467를 사용할 경우 Sb 및 Bi를 동시에 흡착시켜 제거할 수 있었고, 이 3종류의 수지중 Amberlite IRC747이 약간 제거율이 높았으며 초기농도 대비 95% 이상 제거가 가능하였다. 한편 As는 10% 이내의 낮은 제거율을 보였다.

2) Bi와 Sb가 흡착된 수지에서 세출공정을 거쳐 각각의 화합물로 회수를 하기 위해서는 황산농도 25g/L 정도에서 Bi를 선택적으로 세출한 다음 황산농도 200 g/L 이상이나 염산 6N 이상에서 Sb를 세출하는 것이 바람직하다.

3) 연속흡착실험 결과 Sb와 Bi의 경우는 1BV 통과 후에 각각 88.3% 및 87.4%의 흡착율을 보였고, 2BV

후에는 98.1%와 96.6%의 높은 흡착율을 보였다.

### 감사의 글

“이 논문은 2012학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임”

### 참고문헌

1. Good-Sun Choi, Min-Seuk Kim, Jae-Won Lim and Soo-Kyung Kim, 2008 : Current state of ultra-high purification technology of copper and applications, Trends in metals & materials engineering, 21(2), pp.12-20.
2. Sun-Seob So, Jae-woo Ahn, 2008 : A study on the removal of silver in copper electrolyte, 17(5), pp.60-65.
3. James E. Hoffmann, 2004 : The purification of copper refinery electrolyte, J. of Metal, 56(7), pp.30-33.
4. Shijie Wang, 2004 : Impurity control and removal in copper tankhouse operations, J. of Metal, 56(7), pp.34-37.
5. D.B. Dreisinger and B.J.Y. Leong, 1994 : Method for selectively removing antimony and bismuth from sulfuric acid solutions, US Patent 5,366,715
6. D.B. Dreisinger et al. 1993 : The solvent extraction and ion exchange removal of As, Sb and Bi from copper sulphate sulphuric acid solutions, Hydrometallurgy - Fundamentals, Technology and Innovations, ed. J.B. Hiskey, pp.801-815
7. T. Nishimura and K. Tozawa, 1986 : “Behavior of Antimony and Arsenic in Sulfuric Acid Solution”, Met. Rev. MMIJ, 3(2), pp.131-145.
8. A. Demirkiran, N.M. Rice, 2002 : The extraction of As(V) from Cu refinery electrolytes with tri-*n*-butyl phosphate: II-lowsheet development, in: K.C. Sole, P.M. Cole, J.S. Preston, D.J. Robinson (Eds.).
9. P. Navarro, F.J. Alguacil, 2002 : Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, Hydrometallurgy, 66, pp.101-105
10. P.A. Riveros, J.E. Dutrizac and R. Lastra, 2008 : A Study of the Ion Exchange Removal of Antimony(III) and Antimony(V) from Copper Electrolytes, Canadian metallurgical quarterly, 47(3), pp.307-316.
11. Y. Sasaki, S. Kawai, Y. Takasawa and S. Furuya, 1991 : Development of Antimony Removal Process for Copper Electrolyte, Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper, W.C. Cooper, D.J. Kemp, G.E. Lagos and K.G. Tan, Eds., Pergamon Press, NewYork, N.Y., U.S.A., pp.245-254.
12. T. Nagai, 1997 : Purification of Copper Electrolyte by Solvent Extraction and Ion Exchange Techniques, Min. Pro. Ext. Met. Rev., vol. 17, pp.43-168.
13. D.B. Dreisinger, B.J.Y. Leong and I. Grewal, 1994 ; Recent Advances in the Solvent Extraction and Ion Exchange of As, Sb and Bi from Copper Electrolytes, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp.71-89.
14. R.M. Cunningham, J.V. Calara and M.G. King, 1997 : Removal of Antimony and Bismuth from Copper Electrolyte –Development of a Commercial Plant at Amarillo Copper Refinery, EPD Congress B. Mishra, Ed., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, U.S.A., pp.453-460.
15. T. Abe, Y. Takazawa and H. Okamoto, 1986 : Method of Eluting and Recovering Antimony and Bismuth Adsorbed on Resin, Japanese Patent JP6117821 A2.
16. Daneil Kim and Shijie Wang, 2008 : Bismuth recovery from hydrochloric acid solution, Canadian Metallurgical Quarterly, 47(3), pp.317-326.
17. Bethan McKeivitt, David Dreisinger, 2009 : A comparison of various ion exchange resins for the removal of ferric ions from copper electrowinning electrolyte solutions Part II: Electrolytes containing antimony and bismuth, Hydrometallurgy, 98, pp.122-127.
18. K. Ando, N. Tsuchida, 1997 : Recovering Bi and Sb from electrolyte in copper electrorefining, J. of Metal, 49(12), pp.49-51.

---

### 安 在 禹

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

---

### 徐 在 成

- 대전대학교 신소재공학과 공학석사
- 현재 삼경메탈 연구원