

니켈 함유 에칭 폐액으로부터 용매추출에 의한 FeCl₃의 재생

이경주, 이만승*, 오영주
한국과학기술연구원 금속공정연구부
목포대학교 공과대학 신소재공학과*

Regeneration of FeCl₃ from a Spent Etching Solution Containing Nickel by Solvent Extraction

Kyoung-Joo Lee, Man-Seung Lee*, Young-Joo Oh

Material Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

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

ABSTRACT

Solvent extraction and stripping experiments were conducted to separate iron from a spent FeCl₃ etching solution containing nickel. In the extraction, PC88A, MIBK and Alamine336 were tested as an extractant in various diluents. Alamine336 salt in toluene led to the highest extraction percentage of iron. Stripping percentage of iron from the loaded organic by Alamine336 increased with decreasing HCl concentration of stripping solution and with increasing volume ratio of aqueous to organic. In the operation of bench scale mixer-settler, 7 extraction stage with 1.0M Alamine336 salt in toluene and 10 stripping stage with 0.01M HCl solution resulted in a stripped solution with 133g/L of iron and in a raffinate with most of nickel together with a small amount of iron when the flow rate ratio of organic to aqueous was 7.

Key Words : Etching solution, FeCl₃, Nickel, Extraction, Stripping, Mixer-settler, Alamine336

1. 서론

FeCl₃는 산화력이 강하며 황산용액에 비해 에칭 소요시간이 짧아 니켈 프레임의 에칭액

으로 사용되고 있다. 니켈 프레임을 FeCl₃로 에칭한 폐액에는 FeCl₃와 함께 FeCl₂와 NiCl₂도 존재한다. 현재 니켈을 함유한 FeCl₃에칭폐액의 처리방법으로 미세한 철 분말을 첨가하여 니켈이온과 치환반응에 의해 니켈을 mud로 제거한 다음 에칭액을 재생하고 있다. 그러나 치환반응 후 약 500ppm 정도의 니켈이 에칭폐액에 존재하고, 또한 니켈을 회수하기 위한 별도의 공정이 필요하다는 단점이 있다.

철과 니켈을 함유한 FeCl₃에칭폐액으로부터 니켈을 회수하고 에칭액을 재생하는 공정으로 여러 가지 방법 중에 에칭폐액으로부터 직접 용매추출법에 의한 분리 및 회수 공정을 생각할 수 있다. 니켈이온과 달리 철이온은 염소이온과 FeCl₃⁺, FeCl₄⁻와 같은 착물을 형성하는 점을 이용하여 철과 니켈을 분리하는 것이 가능하다.¹⁾

추출제에 따른 FeCl₃의 추출에 대한 연구가 많이 진행되어진^{2,3,4,5,6,7)} 반면에 Amine계열의 추출제에 대해서는 철의 농도가 낮은 조건에 대한 연구결과는 보고 되었지만⁸⁾ 철의 농도가 높은 용액에서의 추출에 관한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 니켈 프레임 에칭과정에서 발생된 에칭폐액으로서 철의 농도가 약 144g/L인 진한 용액으로부터 Alamine336, PC88A, MIBK를 추출제로 사용하여 철과 니켈의 분리성 및 철의 추출율과 탈취율을 조사하였다. 추출 및 탈취실험을 통하여 공정에 적용하기 위한 조건을 McCabe-Thiele도를 이용하여 연속조업에 필요한 이론단수를 구하였다. 또한 bench크기의 mixer-settler를 제작하여 각 단의 효율 및 수상과 유기상의 flow rate에 따른 추출율과 탈취율을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 실험에서 산화실험은 Fe(II)가 10g/L, Fe(III)는 40g/L인 합성용액을 제조하여 H₂O₂에 대한 산화반응 정도를 ORP(Oxidation-Reduction Potential) 미터 (Thermo orion, model 535A)를 사용하여 조사하였다.

Table 1. Chemical composition of spent FeCl₃ etching solution

Element	Concentration (g/L)
Total Fe	144.0
Fe ³⁺	114.8
Fe ²⁺	29.2
Cl ⁻	312.3
Ni	4.8

용매추출실험은 니켈 프레임 에칭과정 중 발생된 실제 에칭폐액을 사용하였으며, FeCl₃ 에칭폐액의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. pH meter(account^(R), model 15)를 사용하여 FeCl₃에칭폐액의 pH를 측정된 결과 -0.49였다. 유기용매로는 음이온, 중성, 양이온추출제인 Alamine336, MIBK, PC88A를 사용하였으며, 음이온추출제인 Alamine336은 염산과 1:1로 1시간 반응시켜 유기용매로 사용하였다. 이때 회석제는 toluene을 사용하였다. 수상 20ml에 시약급인 유기용매의 부피비를 변화시키면서 Wrist action shaker(Burrell, model 75)로 30분간 교반 후 분액깔때기에 30분간 정치시킨 다음 수상과 유기상을 분리하였다.

탈취실험은 추출실험한 유기상 20ml에 탈취액으로 염산농도를 0.01M에서 3M까지 조절하

여 탈취액의 부피비에 따른 탈취율을 조사하였다. 이때 교반 시간은 교반시간 및 정지 시간은 추출실험에서의 시간과 동일한 30분으로 하였다. 또한 탈취액의 온도변화에 따른 실험도 병행하였다. 탈취액의 온도변화에 따른 탈취실험은 일정한 온도 유지를 위해 15분간 탈취실험을 하였다.

Bench scale mixer-settler는 mixing 부피가 280ml이며, settling 부피가 880ml인 아크릴 재질로 구성된 pump type mixer-settler를 제작하였다. 수상의 공급은 Table 1에 나타난 화학조성과 동일한 합성용액을 제조하여 수상으로 공급하였으며, 유기상은 염산과 반응시킨 1.0M Alamine336을 toluene에 희석하여 유기상으로 공급하였다. 수상과 유기상의 유량은 정량펌프(Small Diaphragm Pump, model : AX-1)로 일정하게 조절하였다. 추출과 탈취공정의 정상상태 도달 후 각 단의 수상을 채취하여 수상에 존재하는 철과 니켈의 농도는 희석 후 ICP-AES (model : Spectroflame EOP)로 분석하였으며, 각 단의 효율 및 수상과 유기상의 flow rate에 따른 추출율 및 탈취율을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에칭폐액의 산화

에칭폐액에서 니켈을 분리한 다음 Fe(II)와 Fe(III)이 공존하는 용액을 에칭액으로 재생하기 위해서는 Fe(II)를 산화시켜야 한다. 일반적으로 염소가스와 공기, 과산화수소등이 산화제로 널리 사용되고 있다. 염소 가스는 비록 산화력이 강하지만 유독성이 있으므로 비교적 값이 저렴하고 취급이 간단한 H₂O₂를 이용하여 Fe(II)의 Fe(III)로의 산화 실험을 행하였다.

Fe(II)와 Fe(III)의 농도가 10g/L와 40g/L인 혼합용액을 제조하여 염산농도를 0.3M부터 2.0M까지 변화시켰다. 합성용액에 존재하는 Fe(II)를 산화시키는데 필요한 화학당량의 100%과잉으로 H₂O₂를 첨가하여 25℃에서 산화실험을 하였다. Fe(II)의 Fe(III)로의 산화반응정도를 조사하기 위해 반응시간에 따라 용액의 산화환원전위를 측정하여 Fig. 1에 나타냈다.

H₂O₂에 의한 Fe(II)의 Fe(III)로의 산화반응은 식 (1)과 같다.



식 (1)에 Nernst식을 적용하면 다음과 같다.

$$E = 1.008 - 0.0592 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} - 0.0592 \text{pH} + 0.0296 \log(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (2)$$

위 식 (2)에서 보면 알 수 있듯이 동일한 pH와 H₂O₂농도조건에서 산화가 진행되면 (Fe³⁺)/(Fe²⁺)비가 증가하므로 용액의 산화환원전위가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 식(2)를 보면 Fe²⁺의 산화반응에 염산이 관여하므로 산화제인 H₂O₂의 농도뿐만 아니라 에칭폐액의 산도도 산화반응에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 1로부터 염산농도가 1.0M이하인 용액에서는 반응시간에 따라 산화환원전위가 감소하여 산화가 진행되는 것을 알 수 있다. 그러나 염산농도가 1.0M이상인 용액의 경우 산화환원전위가 일정하거나 약간 증가하는 것으로 보아 산화가 진행되지 않고 오히려 H₂O₂에 의해 Fe³⁺의 환원반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 pH가 0이하인 강산용액에서는 H₂O₂로

Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킬 수 없었다. 따라서 본 실험용액의 pH는 -0.49이므로 H₂O₂를 이용하여 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킬 수 없었다.

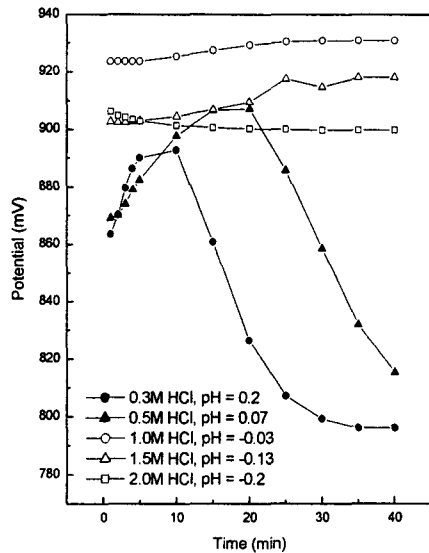


Fig. 1. Variation of solution ORP with stirring time at different HCl concentration by 100% H₂O₂ addition.

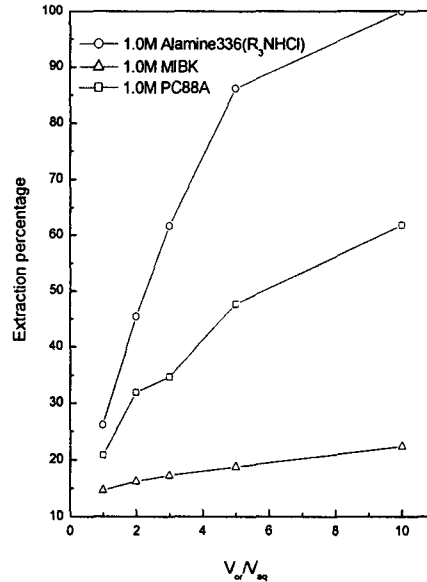


Fig. 2. Effect of volume ratio on the extraction percentage of iron by various extractants in toluene.

3.2. 추출

염산용액에 함유된 FeCl₃를 Alamine336으로 추출하면 Alamine336에 의해 염산이 선택적으로 추출되면서 수상의 pH가 증가하므로 3가 철이온의 침전반응이 일어난다. 따라서 염산의 추출반응을 억제하기 위해 Alamine336을 염산과 미리 반응시켜 사용하였다. 음이온추출제인 Alamine336의 경우 염산 추출능력이 높아 염산과 Alamine336을 미리 반응시킨 Alamine336염을 용매로 사용할 경우 효율적으로 목적금속을 추출할 수 있다. 염산과 Alamine336과 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있으며 아래첨자 or은 유기상을 aq는 수상을 나타내며, R₃N_{or}은 Alamine336을 나타낸다.^{8,9,10)}



FeCl₃에칭폐액의 산화반응단계를 거치지 않고 PC88A, MIBK, 염산과 미리 반응시킨 Alamine336을 toluene으로 희석하여 추출제의 농도를 1.0M로 조절한 다음 수상 20ml에 유기상의 부피비를 1에서 10까지 변화시키며 추출실험 한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 여기서 추출을 계산은 다음 식 (4)로 구하였다.

Extraction percentage =

$$1 - \frac{\text{equilibrium iron concentration in aqueous phase}}{\text{initial iron concentration in aqueous phase}} \times 100 \quad (4)$$

Fig. 2에 나타낸 것처럼 수상과 유기상의 부피비가 10인 조건에서 Alamine336염으로 추출하는 경우 에칭폐액에 함유된 철의 99%가 추출되었다. PC88A는 62%정도 추출율을 보였

으며, MIBK는 23%정도의 나타냈다. 염산과 반응시킨 Alamine336으로 추출할 경우 가장 높은 추출율을 얻을 수 있다. 또한 추출후 수상에 잔존하는 니켈의 농도를 측정한 결과 Alamine336, MIBK, PC88A에 의해 니켈은 전혀 추출되지 않았다. FeCl₃-HCl-H₂O계에 대한 이온평형해석결과로부터 Fe³⁺는 주로 양이온과 FeCl₄⁻로 존재하고 니켈이온은 염소이온과 착물을 형성하려는 경향이 매우 작기 때문에 분리가 가능하다.³⁾

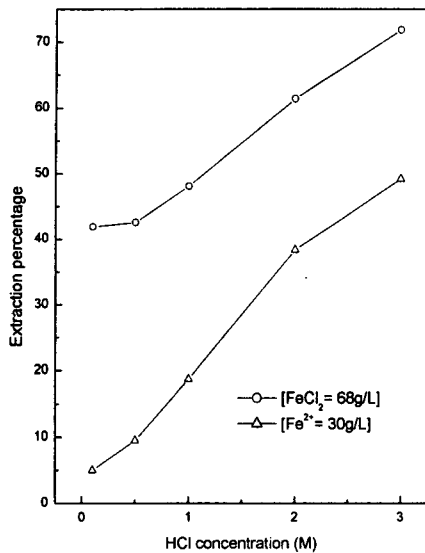


Fig. 3. Effect of HCl concentration on the extraction of FeCl₂ by 1M Alamine336(R,NHCl) in toluene. (O/A ratio = 1:1)

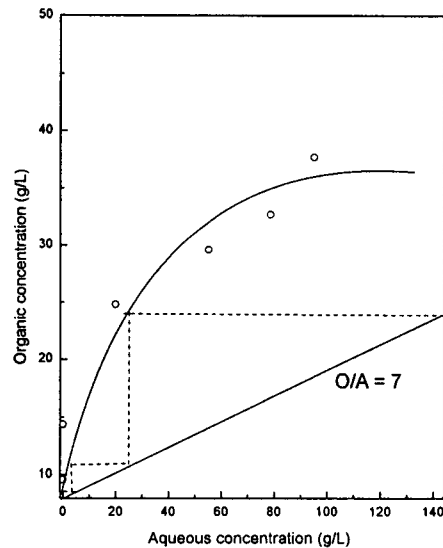


Fig. 4. McCabe-Thiele diagram for the extraction percentage of iron by 1M Alamine336 in toluene.

에칭폐액에 함유된 Fe²⁺를 H₂O₂로 산화시키지 않아도 수상과 유기상의 부피비가 10인 조건에서 에칭폐액에 함유된 철의 대부분이 추출된다는 것은 FeCl₂도 Alamine336에 의해 추출된다는 것을 의미한다. 일반적으로 Fe²⁺는 Fe³⁺와 달리 염소이온과 착물을 형성하려는 경향이 작고 음이온추출제에 의해 추출되지 않는 것으로 알려져 있다. 하지만 수상과 유기상의 부피비가 10인 조건에서 FeCl₂도 추출되었으므로, 이를 확인하기 위해 FeCl₂만을 용해시킨 합성용액을 제조하여 실험하였다. Alamine336염을 toluene에 희석하여 농도를 1.0M로 조절하고 염산농도를 0.1M에서 3.0M까지 조절하여 추출실험한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3으로부터 Fe²⁺의 농도가 높아졌어도 염산농도가 증가함에 따라 FeCl₂의 추출율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이로부터 염산과 미리 반응시킨 Alamine336에 의해 FeCl₂가 추출되는 것을 확인할 수 있었다.

염산과 미리 반응시킨 Alamine336으로 추출시 추출등온곡선과 조업선을 도표에 같이 나타낸 McCabe-Thiele도에서 연속추출에 필요한 이론적인 추출단수를 구하고자 추출실험으로부터 추출등온곡선을 구해⁹⁾ Fig. 4에 나타냈다. 수상과 유기상의 부피비가 7인 조건에서 에칭폐액으로부터 염산과 미리 반응시킨 Alamine336으로 3단 추출에 의해 99%이상의 철이 추출됨을 Fig. 4로부터 알 수 있다.

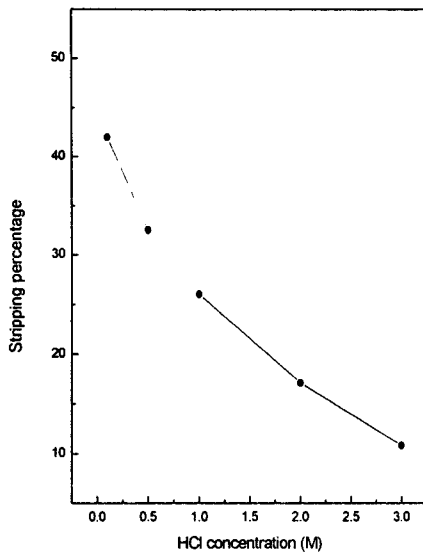


Fig. 5. Effect of HCl concentration on the stripping percentage of iron by 1.0M Alamine336 salt in toluene.

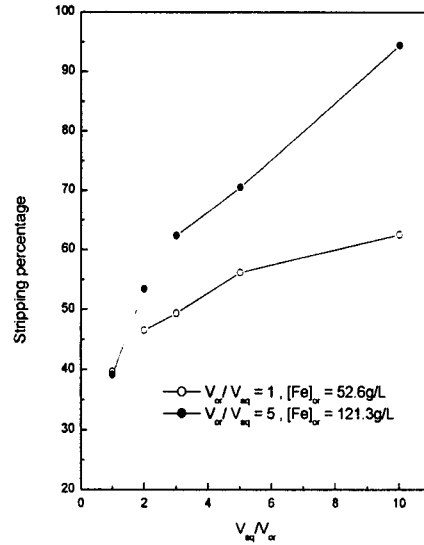


Fig. 6. Effect of iron concentration in organic phase on the stripping percentage of iron at different phase ratio of stripping solution.

3.3. 탈취

용매추출로 니켈을 분리한 다음 유기상으로 추출된 철을 회수하기 위해 탈취를 해야 한다. 염산과 미리 반응시킨 Alamine336에 의해 유기상으로 추출된 철의 탈취반응은 다음과 같다.^{8,10)}



HCl농도가 철의 탈취 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 HCl용액의 농도를 변화시키며 탈취실험을 하였다. 추출은 추출제 농도를 1.0M로 조절하였으며, 수상과 유기상의 부피비를 5로 조절하여 추출실험을 하였다. 여기서 탈취율 계산은 다음 식 (6)로 구하였다.

$$\text{Stripping percentage} = \frac{\text{equilibrium iron mass in aqueous phase}}{\text{initial iron mass in aqueous phase}} \times 100 \quad (6)$$

유기상으로 추출된 철의 탈취실험을 위해 염산농도를 0.1M부터 3.0M까지 조절한 탈취액으로 수상과 유기상의 부피비가 1인 조건에서 탈취실험 한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5로부터 염산농도가 0.1M인 탈취액의 경우 탈취율이 가장 높았으며 염산농도가 증가할수록 탈취율이 감소하는 것을 알 수 있다.

추출시 유기상에 존재하는 철의 농도가 탈취율에 미치는 영향을 알아보기 위해 추출조건을 변화시켜 탈취실험을 하였다. 추출시 수상과 유기상의 부피비를 1에서 5까지 조절하고 추출제는 Alamine336염을 toluene으로 희석하여 농도를 1.0M로 조절하여 추출한 후 0.1M 염산농도의 탈취액으로 30분간 탈취실험 한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6으로부터 유기상과 수상의 부피비가 증가할수록 탈취율이 높았다. 추출시 수상과 유기상의 조건을 1과 5로 한 경우 최대 탈취율은 각각 62.5%와 94%이었다. 이로부터 유기상에 존재하는 철의 농도가 탈취율에 큰 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

3.4. Mixer-settler를 이용한 연속공정으로 FeCl₃와 니켈의 분리

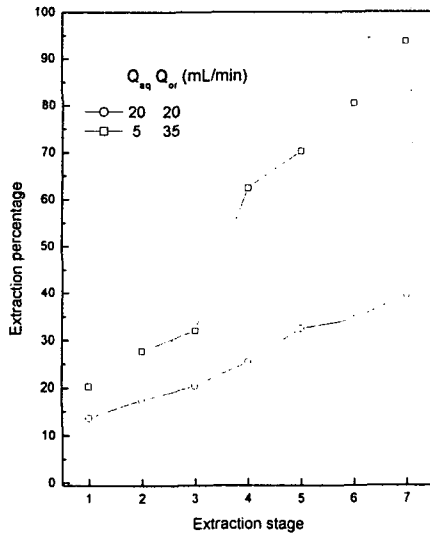


Fig. 7. variation of extraction percentage of iron with the extraction stage in the mixer-settler operation.

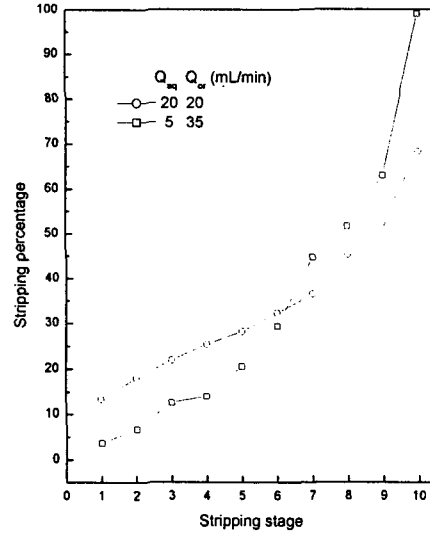


Fig. 8. variation of stripping percentage of iron with the stripping stage in the mixer-settler operation.

니켈이 함유된 FeCl₃에칭 폐액으로부터 Alamine336을 추출제로 사용하여 batch식으로 용매추출한 기초실험결과로부터 FeCl₃와 니켈을 분리할 수 있는 최적조건을 구하여 mixer-settler의 추출공정에 적용하였다. Mixer-settler를 이용한 연속추출공정의 추출단수는 7단으로 조절하고 수상과 유기상의 flow rate를 1과 7로 조절하여 추출실험을 하였다. 이때 수상은 Table 1에 나타낸 화학조성과 동일한 합성용액을 제조하여 공급하였으며 유기상은 1.0M의 Alamine336염을 toluene에 희석하여 공급하였다. Mixer-settler에 의한 연속공정으로 추출실험한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7로부터 Fe의 추출율은 수상과 유기상을 공급하는 flow rate에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있다. 수상과 유기상의 flow rate를 1:1로 할 경우 정상상태에 도달한 시간은 6시간 40분 정도이며, Fe는 각 단을 거쳐 7단에서 약 40%정도의 추출율을 나타냈다. 수상과 유기상의 flow rate를 1:7로 할 경우 정상상태 도달 시간은 7시간 30분이며, Fe는 각 단을 거쳐 7단에서 94%정도의 추출율을 나타냈다. 수상과 유기상이 공급되는 flow rate에 따라 추출율이 다른 이유는 유기상이 추출할 수 있는 추출한계능력 때문이다. 따라서 공급되는 수상과 유기상의 flow rate를 1:7이상으로 하여 추출할 경우 철과 니켈의 완전 분리가 가능하다.

유기상으로 추출된 철 성분을 회수하기 위해서는 탈취공정을 거쳐야 한다. 수상과 유기상의 flow rate가 1:1과 1:7인 추출공정을 거친 유기상에 0.01M HCl의 용액을 연속공정으로 반응시켜 10단으로 탈취실험한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 탈취공정의 수상과 유기상의 flow rate를 1:1과 1:7로 조절한 것은 추출공정 후 탈취공정에 유기상이 바로 입력되기 때문에 추출공정의 수상과 유기상의 flow rate와 똑같이 공급하였다.

Fig. 8에서 알 수 있듯이 수상과 유기상의 flow rate가 1:1인 경우 정상상태에 도달한 시간은 14시간 40분 정도이며, 각 단을 거쳐 10단에서 약 74%의 탈취율을 나타내고 있다. 또한 수상과 유기상의 flow rate를 1:7로 한 경우 정상상태 도달 시간은 15시간 30분이며, 10단에서 약 99%의 탈취율을 나타냈다. 수상과 유기상의 flow rate를 1:1과 1:7로 하여 탈취했을 때 탈취된 10단에서 철의 농도는 각각 24g/L와 136g/L였다. 이로써 탈취된 용액에서 Fe

의 농도는 수상과 유기상의 flow rate에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 유기상으로 추출된 철의 완전 탈취를 위해 공급되는 수상과 유기상의 flow rate를 1:7이상으로 하여 탈취해야 한다.

탈취된 용액에서 FeCl_2 는 염소가스를 사용하면 FeCl_3 로 산화를 시킬 수 있다. 추출 후 추출여액은 pH가 0.38인 대부분 니켈이온 이었으며, 약 8g/L의 철이 추출되지 않고 함께 존재하였다. 니켈에 잔존하는 철은 침전법에 의해 철을 제거한 후 순수한 니켈이 얻어졌다.

4. 결 론

니켈을 함유하고 있는 FeCl_3 에칭액으로부터 니켈을 분리하고 FeCl_3 에칭액을 재생하기 위해 용매추출과 탈취실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PC88A, MIBK, Alamine336의 추출제 중에서 염산과 미리 반응시킨 Alamine336을 toluene으로 희석하여 사용하였을 때 추출율이 가장 높았다.

2) 수상과 유기상의 부피비가 10인 경우 1.0M Alamine336으로 용매추출 할 경우 99%의 철이 추출되었다. 본 실험조건에서 용매추출에 의해 니켈은 추출되지 않아 분리가 가능하였다.

3) 유기상으로 추출된 Fe의 탈취실험에서 수상과 유기상의 부피가 증가할수록, 염산농도가 감소할수록 철의 추출율은 증가하였다.

4) 1.0M Alamine336염을 추출제로 추출의 단수는 7단, 0.01M의 염산농도의 탈취액으로 탈취의 단수는 10단으로 하였으며, 수상과 유기상의 flow rate를 1:7로 조절하여 Mixer-settler에 의한 추출-탈취의 연속공정 실험결과 Fe의 추출율과 탈취율은 각각 94%와 97%였다. 또한 탈취된 용액의 Fe의 농도는 약 136g/L이며, 염소가스에 의해 Fe(II) 의 Fe(III) 의 산화과정 후 니켈프레임 에칭액으로 재사용 될 수 있다.

참 고 문 헌

1. Majima, H., Awakura, Y., "Water and solute activities of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{HCl-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ solution system : Part II. Activities of solute," *metall., trans.*, B 17B, 621~627(1986).
2. Mühl, P., Gloe, K., Fischer, C., "The application of liquid-liquid extraction for the separation of iron during the production of alumina," *Hydrometallurgy*, 5, 161~178(1980).
3. Lee, M, S., Lee, G. S., "Ionic equilibria analysis of NiCl_2 in chloride solution by using Bromley equation," *J. of korean Inst. of Resources Recycling*, 12, 38~45(2003).
4. Chang, C.C., chiu, T.M., Hoh, Y.C., Wang, W.K., "Separation of iron from zirconium in concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction," *H-*

- ydrometallurgy*, **17**, 1~13(1986).
5. Reddy.B.R., Bhaskara Sarma, P.V.R., "Extraction of iron(III) at macro-level concentration using TBP, MIBK and their mixture," *Hydrometallurgy*, **43**, 299~306(1996).
 6. Saji. J., Rao, T.P., Iyer, C.S.P., Reddy, M.L.P., "Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from acidic chloride solutions by Cyanex923," *Hydrometallurgy*, **49**, 289~296(1998).
 7. Saji. J., Reddy, M.L.P., "Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system," *Hydrometallurgy*, **61**, 81~87(2001).
 8. Mahi, P., Bailey, N.T., " The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular Alamine336," *Hydrometallurgy*, **13**, 293~304(1998).
 9. Fathi Habashi , *Extractive Metallurgy Vol. 2 Hydrometallurgy*, Tucson, Arizona, pp. 332(1968).
 10. Rabah, Mahmoud A., "Recovery of iron and copper from spent HCl used to clean up dirty car radiators," *Hydrometallurgy*, **56**, 75~96(2000).