

실관지지액막(HFSLM)에 의한 Co-Ni 혼합용액으로부터 Co의 분리

이재천 · 정진기 · 남철우 · 정강섭

1. 서론

광물품위의 저하 및 고순도 금속소재에 대한 수요 증가는 보다 효율적인 분리정제 기술의 개발을 요하고 있다. 특히 환경과 에너지에 대한 관심이 높아지면서 환경친화/저에너지형 분리정제 기술에 대한 관심이 높아지고 있다.

화학침전법, 환원석출법, 전해정련법, 용매추출법, 이온교환법 등과 같은 분리정제법들은 수용액의 조건 및 최종금속의 순도에 따라 장단점이 있지만 용매추출법이 가장 효과적으로 다양하게 활용되고 있다. 특히 출발원료의 성분이 다양하여짐에 따라 목적금속을 선택적으로 분리정제 할 수 있는 용매추출 기술의 중요성이 한층 더 강조되고 있다. 선진국에서는 희토류, 귀금속, 구리, 니켈, 코발트, 아연 등 다양한 금속의 분리에 용매추출 기술을 적용하고 있다.

그러나 종래의 분산형 용매추출법은 유기상과 수용액상의 상 분리를 위한 침강기로 인한 장치의 설치 면적이 크고 용매가 다량 필요하다. 또한 유기용매가 다량 사용됨으로 말미암아 운전 환경이 나쁘다. 이에 대한 대안으로 관심을 끌고 있는 것이 비분산 용매추출(non-dispersive solvent extraction) 기술이다. 분산 용매추출(dispersive solvent extraction)이 유기용매를 수용액에 분산시키는 것에 반하여 비분산 용매추출은 유기용매를 수용액에 분산시키지 않고 목적성분을 유기용매로 추출하는 방법이다¹⁾.

비분산 용매추출은 정밀 여과막을 경계로 하여 두 상을 혼합치 않고 접촉시키는 결정적 특성이 있다. 이것은 단순한 차이로 보이지만 i) 상분리 공정의 불필요에 의한 공정 및 운전의 단순화, ii) 고가이며 유해한 유기용매 사용량의 최소화 및 완전 밀폐 등과 같은 특장을 갖게 한다. 또한 간단하고 청결한 공정설비, 간단한 확장, 저에너지/환경친화 공정 등의 장점들도 갖고 있다²⁾.

본 연구에서는 비분산 용매추출기술의 하나인 실관지지액막(HFSLM)법을 이용하여 코발트와 니켈이온을 분리하고자 하였다. 수소이온 농도, 금속이온 농도, 공급액의 유속 등이 코발트와 니켈이온의 투과속도 및 분리에 미치는 영향을 검토하였으며 아울러 추출거동에 대한 공정모사를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

지지액막을 구성하는 액막 용액의 제조에서 수송체로는 HEH(EHP)[2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate, PC88A]을 사용하였으며 희석제로는 Kerosene을 사용하였다. 분리대상 용액은 코발트와 니켈 황산화물 형태로 하였으며 탈거액은 황산용액으로 하였다.

주요어: 지지액막, 실관막, Co, Ni, 분리, 용매추출

1) 한국지질자원연구원 자원활용연구부(jclee@kigam.re.kr)

지지체로서 실관막(hollow fiber type)은 Hoechst Celanese사에서 액막용으로 생산한 Liqui-Cel Lab. Module을 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험은 모액과 탈거액(황산 1N)을 재순환 없이 한번만 통과시키고 코발트와 니켈의 이동량을 측정하는 방법과 탈거액(황산 3N)측에 농축효과가 발생하도록 계속 순환시키는 두 가지 방법으로 수행하였다. 농축실험에 있어서 모액과 탈거액의량은 1000ml로 하였으며 모액의 pH는 자동 조절하였다. 실관막 모듈은 수직 방향으로 설치하여 내부액 배출시에 잔류량이 발생하지 않도록 하였으며 모액과 탈거액은 각각 실관 내부와 외부로 공급하였다. 실관막의 함침은 액막용액을 튜브펌프를 이용하여 실관 내부로 흘려 보냄으로 이루어졌는데 함침 전에 먼저 산(1N H₂SO₄)과 메칠알콜로서 실관을 세정하고 질소를 흘려 건조하였으며, 함침 후에는 잔여 액막용액을 제거하기 위하여 순수로 세척하였다. 모액이나 탈거액으로부터 채취된 코발트, 니켈의 농도는 이온 크로마토그래피(Dionex, 4500)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1, 2는 분리실험의 대표적인 결과를 그림으로 도시한 것이다. 유속의 영향은 운전 조건에 따라 다소 차이는 있지만 Fig.1 에서 보듯이 이동속도와 분리도가 최고 두 배까지 증감하였다. 본 실험에서는 장치의 여건상 유속을 높이는 데 제한이 있었으므로 이 정도의 영향을 확인할 수 있었지만 유속을 더 높이는 것이 가능하였다면 그 정도는 더 크게 나타났을 것으로 추정된다.

유속의 영향은 수송체의 조성이 낮고 공급액의 pH가 높은 Fig. 1의 운전조건에서 크게 발생함을 알 수 있다.

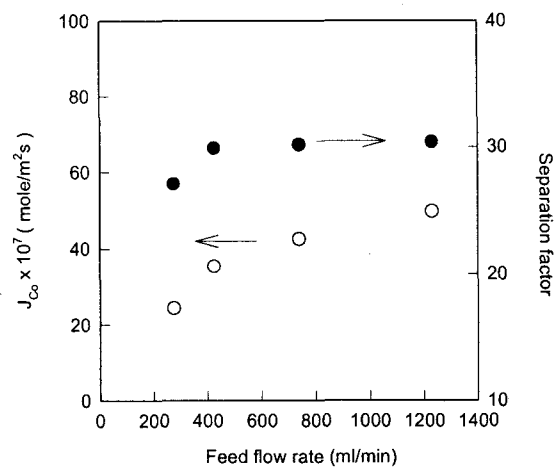
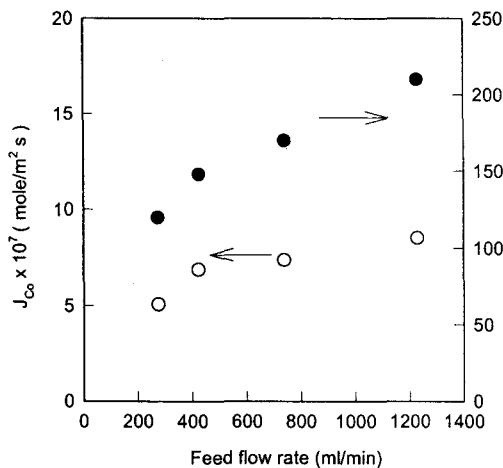


Fig. 1. Effect of the feed flow rate on cobalt permeation rate and separation factor at HFSLM. ([Co⁺²]_F=0.85mole/m³, [Ni⁺²]_F=85mole/m³, [H⁺]_F=0.001 mole/m³, carrier=10wt%)

Fig. 2. Effect of the feed flow rate on cobalt permeation rate and separation factor at HFSLM. ([Co⁺²]_F, [Ni⁺²]_F=17mole/m³, [H⁺]_F=0.1mole/m³, carrier=30wt.%)

Fig. 3은 공급액의 초기 코발트, 니켈 농도를 각 17mole/m^3 , 탈거액의 초기 황산농도 $1N$ 로 하고 공급액과 탈거액 각 1ℓ 를 계속 재순환 시키며 탈거측의 농도변화를 측정 한 것이다. 70분 경과시 공급액의 코발트 이온은 약 95%가 탈거액 측으로 이동하였다. 최종 단계에서는 약 0.85 mole/m^3 의 공급액농도에서 16.15 mole/m^3 의 탈거액 농도로 능동이동이 발생하고 있다. 코발트의 이동속도는 초기에는 비교적 일정하게 유지되었으나 후반부에는 공급액의 농도가 낮아짐에 따라 서서히 감소하였다. 반면 니켈은 시간이 지날 수록 이동속도가 점차 증가하였다. 이것은 공급액의 코발트 양이 감소하여 액막의 수송체가 니켈과 결합할 수 있는 여력이 높아지기 때문이다.

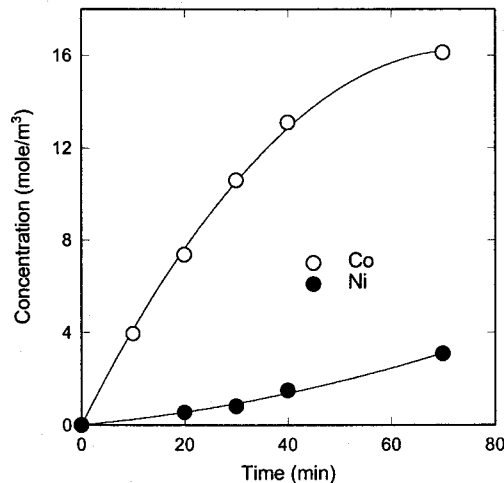


Fig. 3. Concentration of Co and Ni in the stripping solution by total recycle

4. 결론

실관지지액막을 이용한 코발트와 니켈의 분리에 있어서 실관막에서 조건에 따른 투과 속도와 분리계수의 측정에 대한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 실관 지지액막 실험을 통하여 공급액의 농도 변화에 따른 코발트 이동속도는 공급액 농도에 거의 비례하여 증감하였다. 공급액의 유속에 따라 이동속도와 분리도가 최고 두 배까지 증감하였다.

2) 공급액의 초기 코발트, 니켈 농도를 각 17mole/m^3 , 탈거액의 초기 황산농도 $1N$ 으로 하고 공급액과 탈거액 각 1ℓ 를 계속 재순환 시키며 탈거측의 농도변화를 측정한 결과 70분 경과 후 공급액의 코발트 이온은 약 95%가 탈거측으로 이동하였으며 최종단계에서는 약 0.85 mole/m^3 의 공급액농도에서 16.15 mole/m^3 의 탈거액 농도로 능동이동이 발생하였다.

5. 참고문헌

- 1) "Membrane Handbook", (ed.) W.S. Winston Ho and K.K. Sirkir, 1992, Van Nostrand Reinhold, N.Y., pp727-763.
- 2) "Liquid Membranes, Theory and Applications", ed. R.D. Noble and J.D. Way, 1987, American Chemical Society, Washington, DC, pp1-5.