

염산에칭廢液으로부터 Alamine336에 의한 구리의 溶媒抽出에 관한 研究

安在禹 · 梁在雄

大眞大學校 材料工學科

Solvent Extraction for the Recovery of Copper from Hydrochloric Etching Solutions by Alamine336

Jae-Woo Ahn and Jae-Woong Yang

Department of Materials Science & Eng., Dae-Jin University

요 약

염산계 에칭폐액으로부터 추출제로 Alamine336(Tri-n-octylamine)을 이용하여 용매추출법에 의해 구리를 회수하기 위한 연구를 행하였다. 주요 실험변수로는 염산농도 및 염소이온농도, 추출제의 농도, 유기상과 수용액상(폐액상)의 상비 등 구리이온의 추출에 영향을 미칠 수 있는 인자들에 대하여 실험을 하였는데, 이 실험결과 추출제의 농도 및 상비가 구리의 추출에 큰영향을 미침을 알 수 있었고 또한 수용액상의 염산 및 염소이온의 농도가 증가할수록 구리의 추출률이 증가하였다. 한편 McCabe-Thiele diagram으로부터 구리성분의 연속추출공정에 필요한 이론적인 추출단수를 결정하였다. 유기상으로 추출된 구리성분은 탈거제로 물(H₂O)을 사용함으로써 효율적으로 탈거가 가능하였고 탈거제의 온도가 증가할수록 구리성분의 탈거율은 증가하였다.

ABSTRACT

A study has been made of the recovery of copper (II) by solvent extraction with Alamine336 (Tri-n-octylamine) as a extractant from hydrochloric etching solutions. The effect of extractant concentrations, hydrochloric acid, chloride ion concentrations and phase ratio (organic/aqueous) on copper extraction were studied. Experimental results showed that the concentration of extractant and the phase ratio strongly influenced the copper extraction, and the extraction percent of copper increased at higher hydrochloric acid and chloride ion concentration. We proposed that the optimum extraction stages of copper for continuous extraction process by analyzing the McCabe-Thiele diagram. Stripping of copper from the loaded organic phases can be accomplished by pure water (H₂O) as a stripping reagent effectively. As the temperature is increased, the stripping of copper is enhanced.

1. 서 론

최근 국내외적으로 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있어 특정폐기물을 단순매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경오염방지 및 자원재활용을 할 수 있는 청정기술개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 중금속이 함유된 폐기물(폐액)의 경우 중금속의 함유량에 따라 재자원화 할 수 있는 양이 다량으로 단순폐기되고 있어 기업은 물론 자원이 빈약한 우리나라의 경우 큰손해가 아닐수 없다. 이중 하나가 PCB

(Printed Circuit Board)에칭폐액인데 이러한 폐액은 전자부품업체에서 인쇄회로기판의 회로를 구성하기 위하여 에칭용액으로 기판에 부착된 구리(Cu)성분을 부식시킴으로써 발생된다.¹⁾ 이때 많은 양의 구리성분이 기판에서 에칭용액으로 용출하게 됨에 따라 에칭용액중에는 점점 구리성분이 농축되어 부식효과가 떨어지기 때문에 더 이상 사용하지 못하고 폐기하여야 한다. 이러한 에칭폐액중에서 염산계 에칭폐액내에는 구리성분이 130 g/l 이상의 고농도로 농축되어 있고, free HCl이 40~50 g/l 함유되어 있으며 그 발생량도 월

간 2,000톤 이상 다량으로 발생되고 있다 그러나 현재 이러한 폐액을 화학침전법에 의하여 일부 구리를 회수하고는 있지만 막대한 양의 폐액처리 문제는 여전히 남아있어 환경영향을 고려할 때 기술개발이 시급하다. 이러한 폐액으로부터 금속성분을 회수하고 또한 산(또는 에칭액)을 재활용할 수 있는 기술으로는 전해채취법(Electrowinning),^{2,3)} 이온교환수지법(Ion exchange), 전기투석법(Electrodialysis), 용매추출법(Solvent extraction), 막분리법(Membrane)등이 새로이 시도되고 있다. 이 중에서 특히 용매추출법의 경우는 상기와 같은 고농도의 용액으로부터 금속성분을 회수하는데 효과적이며, 또한 적절한 추출제를 선택할 경우 목적성분만을 선택적으로 분리추출을 할 수 있고 금속성분만을 추출하고 남은 폐액은 재사용이 가능하기 때문에 폐액처리에 많은 응용이 기대되고 있다. 현재에도 암모니아계(알칼리계) PCB에칭폐액의 경우는 이미 용매추출법에 의한 공정이 개발되어 효과적으로 구리성분 및 에칭액을 회수하고 있다.⁴⁾ 그러나 염산계에칭폐액의 경우는 용매추출에 관한 일부 기초연구^{5,6)}만 보고되고 있을 뿐 아직 공정개발이 안된 상태이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 염산계에칭폐액으로부터 용매추출법에 의하여 구리성분을 효과적으로 회수하고 또한 에칭폐액도 재활용 할 수 있는 공정을 개발을 하고자 기초연구를 수행하였다 이에대한 연구의 첫단계로 추출용매로써 음이온교환계인 아민계통의 Alamine336을 사용하였는데 폐액중에 미량존재하는 주석(Sn)과 납(Pb)의 경우 유기용매에 거의 추출이 되지 않으며 철(Fe)의 경우 3가이온으로 존재할 경우 구리와 같이 추출되거나 탈거과정중에서 분리를 하든지 또는 사전에 Primary amine에 의해 선택적으로 제거가 가능하기 때문에 구리 이외의 금속성분에 의한 영향은 큰문제가 되지않을 것으로 생각된다 따라서 본 연구에서는 Alamine336에 의한 구리성분만의 추출에 미치는 영향을 실험하였다. 수용액상의 염소이온농도, 산도(HCl), 추출제 농도, 유기상과 수용액상의 부피비 등 구리성분의 추출에 영향을 미치는 인자들에 대한 기초실험과 아울러 구리성분이 추출된 유기상으로부터 구리성분의 탈거(Stripping)실험을 통하여 구리회수에 따른 최적조건을 찾아 공정개발의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 실험기기

본실험에 사용된 에칭폐액은 PCB업체에서 직접 입수한 것을 사용하였는데 성분분석 결과 주성분으로 구리농도가 130 g/l 이었으며, 염산(HCl) 2.6 M, 염소이온(Cl⁻)이 7.0 M

이었고, 기타 성분으로 Fe 0.6 g/l, Sn 0.2 g/l, Pb 0.08g/l 이 존재하였다. 또한 구리의 경우 대부분 Cu⁺²로 존재하나 일부는 Cu⁺¹ 상태로 존재하였다. 수용액상(에칭폐액)의 염산 및 염소이온 농도변화 실험의 경우 특급시약으로 염산과 LiCl염을 사용하였다. 추출용매인 Alamine336(Tri-n-octylamine)은 Henkel사에서 입수하여 사용하였으며, 희석제인 등유(Kerosene)와 첨가제인 N-Octanol은 모두 특급시약을 사용하였다. 주요 실험기기로는 Mettler사의 전자저울, Corning사의 pH meter, Thermolyne사의 Multi-Hot plate stirrer 및 제작품인 Shaking machine을 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

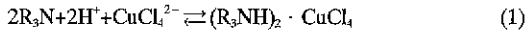
구리의 용매추출실험을 위하여 추출용매로 음이온교환계인 Alamine336을 등유(Kerosene)에 희석하여 사용하였고, 제3상의 생성을 방지하기 위하여 일정량의 N-Octanol을 첨가하였다. 이와같이 제조된 유기상과 수용액상 각각 30 ml 씩을 취하여 분액여두(Separatory funnel)에서 shaking을 한 다음 상분리가 되도록 방치시켰다. 이 경우 예비실험 결과 5분정도면 추출평형에 도달하기 때문에 본 실험에서는 10분간 shaking을 하였다. 두 상이 완전히 분리된 후 추출액중의 구리성분을 0.1N Na₂S₂O₃ 표준용액으로 적정하여 초기수용액의 농도와외 차이로써 유기상으로 구리성분의 추출률을 구하였고, 추출액중의 염소(Cl⁻)농도는 0.1N AgNO₃ 표준용액으로 그리고 염산(HCl)농도는 0.1N NaOH표준용액으로 적정하여 역시 초기 수용액상의 농도와외 차이로 농도변화를 측정하였다. 주요 실험변수로는 추출제(Alamine336)농도, 수용액상의 Cl⁻농도, 수용액상의 산도(HCl농도), 유기상과 수용액상의 비, 수용액상의 구리이온농도(추출등온곡선)등의 변화에 따른 영향을 고찰하였다. 한편 Alamine336에 의해 구리성분이 추출된 유기상층을 증류수(H₂O)로써 온도변화에 따라 추출실험과 같은 방법으로 탈거(stripping)실험을 행하였으며 탈거율도 역시 추출률과 같은 방법으로 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 염산(HCl)농도 및 총염소이온(Total chloride ions) 농도 영향

구리성분이 염산용액중에 존재할 경우 염소이온과 착체를 형성하는데 염소이온농도에 따라 형성되는 착체의 분배가 달라지며 이에따라 추출률에도 영향을 미친다. 따라서 염산용액에서 구리와 염소이온의 안정도상수(Stability constant)⁷⁾를 이용하여 염소이온농도에 따른 구리성분의 착체

분배를 Alpha Value method⁶⁾에 의해 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 구리는 CuCl_4^{2-} , CuCl_3 , CuCl_2 , CuCl^+ , Cu^{2+} 등의 여러 화학종으로 이루어지며 본 실험조건인 1.0M 염산용액 이상에서는 구리의 착체가 모두 CuCl_4^{2-} 와 CuCl_3 로 존재하리라 생각된다. 그리고 염산농도가 증가함에 따라 CuCl_4^{2-} 의 분배가 증가하고 CuCl_3 의 분배는 감소함을 알 수 있다. 따라서 Alamine336에 의한 구리의 추출반응이 주로 CuCl_4^{2-} 상태로 반응⁹⁾이 진행되는 것으로 보고 되어 있기 때문에 염산 및 염소농도가 높은 영역에서 추출이 효과적 이라는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Alamine 336(R3N)에 의한 구리의 추출반응은 음이온교환기구 (Anion exchange mechanism)에 따르며 식으로 나타내면 다음과 같다.



상기 반응식에 의해 구리아이온이 추출될 경우 염산(HCl)도 같이 추출되어 추출액(Raffinate)의 염산농도가 감소하여 구리착체(CuCl_4^{2-})의 변화를 초래할 수 있다. 따라서 사전에 Alamine336 1.0 M과 HCl 1.0 M을 혼합하여 1시간정도 교반한 뒤 활성화처리된 추출제로 추출할 경우 반응식은 다음과 같다.



Fig. 2는 0.5~4.0 M 염산용액사이에서 산도 변화에 따라

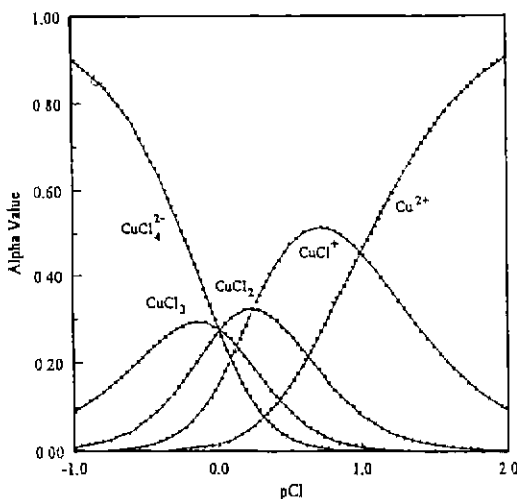


Fig. 1. Composition of copper (II) chloride solutions as a function of pCl

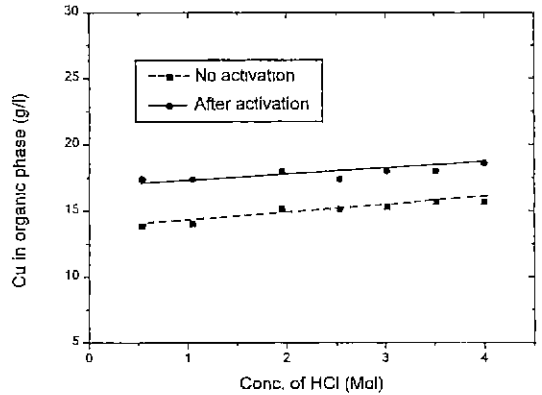


Fig. 2. Effect of HCl concentration on the extraction of copper (Cu : 58 g/l, Chloride ions : 7.0 M).

구리의 추출률을 알아보기 위해 초기 구리농도를 58 g/l로 유지시키고 쏘염소이온(Total Cl^-)농도를 LiCl염으로 조절하여 7.0 M로 유지시킨 후 염산농도를 변화시키면서 실험한 결과이다. 그림에서와 같이 수용액상의 염산농도가 증가함에 따라 구리의 추출량이 증가현상을 보이고 있으나 그 증가폭은 크지 않았다. Fig. 3은 쏘염소이온(Cl^-)농도 변화에 따라 구리의 추출실험 결과를 나타낸 그림이다 초기 구리농도는 58 g/l이며 염산(HCl)농도는 2.9 M이고 염소(Cl^-)농도 변화는 HCl과 LiCl염으로 5.0 M~7.0 M까지 변화시켜 실험한 결과이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 염소이온농도가 증가할수록 구리의 추출률은 증가현상을 보이고 있는데 이것은 염소이온농도의 증가에 따라 수용액상에 안정한 CuCl_4^{2-} 의 화학종의 생성이 우세⁹⁾하기 때문에 1)식에 의해 추출반응이 촉진되기 때문이라고 생각 된다

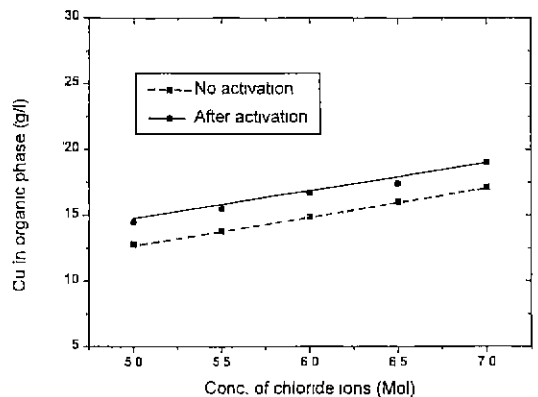


Fig. 3. Effect of Chloride ions on the extraction of copper (Cu : 58 g/l, HCl : 2.9 M).

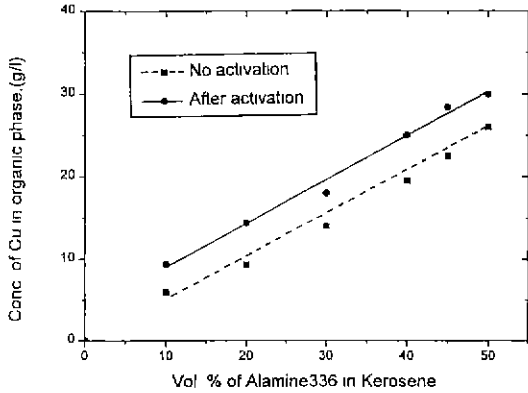


Fig. 4. Effect of Alamine336 concentration on the extraction of copper (Cu : 130 g/l, HCl : 2.9 M, Chloride ions : 7.0 M).

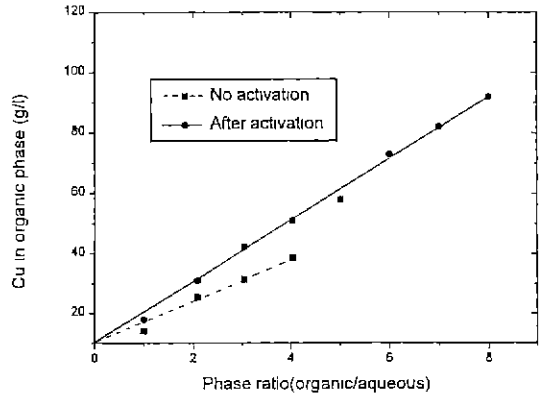


Fig. 5. Effect of phase ratio on the extraction of copper (Cu : 130 g/l, HCl : 2.9 M, Chloride ions : 7.0 M).

3.2. 추출제(Alamine336) 농도 변화

Fig 4는 Alamine336을 활성화처리를 한 경우와 하지 않은 경우에 있어서 추출제농도 변화에 따른 구리성분의 추출량을 그리고 Table 1은 추출여액의 염산과 염소이온의 농도 변화를 나타낸 것이다. 두 경우 모두 추출제의 농도가 증가함에 따라 구리의 추출량은 증가한다. 그러나 유기상중의 Alamine336의 농도가 증가할수록 유기상의 점성(viscosity)도 증가하여 상분리에 어려움이 있다. 특히 유기상의 40vol%이상일 경우에는 상분리에 어려움이 많기 때문에 추출제인 Alamine336은 유기상의 30vol%가 적절함을 알 수 있다. 한편 본 실험결과로부터 Alamine336을 염산으로 활성화 처리를 하여 사용할 경우 추출률이 더욱 증가하고 또한 추출여액중의 염산농도는 거의 일정하고 염소이온의 농도도 크게 감소되지 않아 추출물 및 추출여액의 예칭액으로의 재생을 고려할 경우 활성화처리후 사용하는 것이 효과가 있음을 알 수 있다.

Table 1. The effects of conc of Alamine336 on copper extraction

Conc. of Alamine336	No Activation		After Activation with HCl	
	Conc of HCl	Conc. of Cl ⁻	Conc. of HCl	Conc of Cl ⁻
10 vol%	2.52 M	6.54 M	2.81 M	7.0 M
20 vol%	2.24 M	6.33 M	2.80 M	6.90 M
30 vol%	2.0 M	5.73 M	2.80 M	6.80 M
40 vol%	1.84 M	5.67 M	2.80 M	6.67 M
45 vol%	1.76 M	5.52 M	2.80 M	6.50 M
50 vol%	1.68 M	5.40 M	2.80 M	6.40 M

* Feed solution : Copper : 130 g/l, HCl : 2.9 M, Cl⁻ : 7.0 M

3.3. 상비(Phase ratio : Organic/Aqueous)의 영향

용매추출공정에서는 상비에 따라 추출단수에 큰영향을 미친다. 또한 유기상으로 추출되는 구리양 및 추출여액상의 구리농도에 영향을 미치기 때문에 적절하게 선택되어야 한다. 본실험에서는 유기상중의 Alamine336을 30vol%로 고정시키고 상비(O/A)를 1에서 8까지 변화시키면서 실험하였는데 이에대한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유기상의 부피가 증가할수록 추출용매의 양이 많아지기 때문에 추출되는 구리양은 증가함을 알 수 있다 특히 본 폐액과 같이 수용액상의 구리농도가 130g/l정도로 고농도인 경우에는 O/A비를 증가시켜야 적은 단수로 한번에 많은 양을 추출할 수 있어 경제적이다 할 수 있다.

한편 활성화처리를 하지않은 추출제를 사용했을 경우에는 유기상으로 추출되는 염산의 양이 많아지게 되어 Table 2에서 알 수 있듯이 추출여액의 염산농도가 급격히 감소한다. 특히 O/A비가 5이상인 경우 추출여액중의 산도가 감소

Table 2. The effects of phase ratio (O/A) on copper extraction

Phase-ratio	No Activation		After Activation with HCl	
	Conc. of HCl	Conc. of Cl ⁻	Conc. of HCl	Conc. of Cl ⁻
1	2.0 M	5.73 M	2.80 M	6.80 M
2	1.52 M	5.33 M	2.90 M	6.15 M
3	1.12 M	4.02 M	2.85 M	5.62 M
4	0.28 M	3.48 M	2.85 M	5.40 M
5	-	-	2.80 M	5.35 M
6	-	-	2.84 M	4.80 M
7	-	-	2.82 M	4.55 M
8	-	-	2.80 M	4.10 M

* Feed solution : Copper : 130 g/l, HCl : 2.9 M, Cl⁻ : 7.0 M

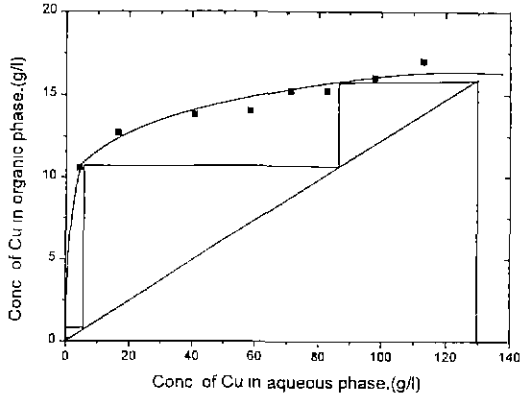


Fig. 6. The extraction isotherm of copper (HCl : 2.9 M, Chloride ions : 7.0 M).

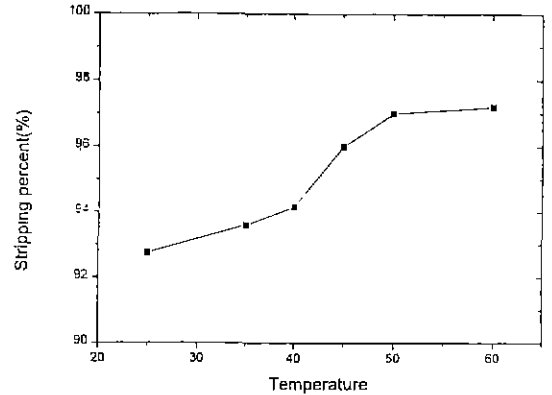


Fig. 7. Stripping percent of copper at various temperature (Cu : 17.8 g/l)

하여 구리성분의 용해도를 감소시킴으로 인하여 침전물이 형성되기 때문에 추출반응이 어렵다 따라서 상비를 증가시킬 경우에는 반드시 사전에 염산에 의한 활성화처리가 필요하다고 생각한다.

한편 상기 결과로부터 구리의 추출물이 수용액상의 염산 농도와 관계가 있기 때문에 추출공정중에 수용액상의 염산 농도를 조절하여도 무방하나 공정의 단순화 및 효율성 면에서 사전에 추출제를 염산으로 활성화처리 하여 사용하는 것이 바람직 할 것으로 생각된다.

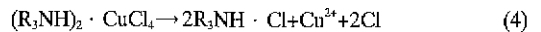
3.4. McCabe-Thiele diagram으로부터 추출단수 결정

수용액상으로부터 유기상으로의 구리성분의 이동은 두 액상간의 상대적인 부피와 분배계수(distribution coefficient)에 의하여 좌우되는데, 이 두인자를 같이 도표에 나타낸 것이 McCabe-Thiele diagram이다. Fig. 6에서 곡선으로 표시된 것이 유기용매층(유기상)으로 추출된 구리와 수용액상에 남아있는 구리의 분배를 나타낸 추출등온곡선(Extraction isotherm)이며, 직선으로 나타낸 것은 수용액상과 유기상의 비를 나타낸 공정선(operating line · O/A비)으로 임의로 선정을 할 수 있다. 이 그림으로부터 공정선의 변화에 따라 구리성분을 원하는 추출률까지 추출하는데 필요한 이론적인 추출단수를 구할 수 있다. 초기 구리의 농도가 130 g/l인 경우 그림과 같이 O/A 비가 8인 경우 3단(stages)에 의하여 99%이상의 구리를 추출할 수 있으며, O/A비가 낮을수록 추출단수는 증가한다. 한편 O/A비가 높을 경우에는 추출용매의 사용량이 많아지고 유기상 성분이 수용액상으로 용해하는 등의 문제가 있다. 그러나 O/A비가 낮은 경우에는 추출단수가 많아지게 되어 공정이 복잡해지고 시설투자비의 증가요인이 되기 때문에 실제 공정에 응

용할 경우에는 이 두요인을 고려하여 적절한 상비를 결정해야 할 것이다.

3.5. 탈거(Stripping)실험

유기상으로 추출된 구리성분을 원하는 형태의 화합물이나 또는 금속으로 회수하기 위하여 탈거(stripping)공정을 거치게 된다. 본 실험의 경우 구리성분이 Alamine336과 (R₃-NH)₂CuCl₂ 형태의 화합물로 유기상중에 존재하기 때문에 물이나 또는 염화물염으로 탈거가 가능하다. 탈거실험으로 유기상은 30%Alamine336으로 구리성분을 추출한 용액을 사용하였고, 수용액상으로는 탈거제인 물(H₂O)을 사용하여 O/A비가 1인 상태에서 실험하였는데 이에 대한 결과가 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서도 92%이상 탈거가 가능하였으며, 또한 온도가 증가할 경우에는 탈거율도 증가하며 50°C에는 97%이상 탈거됨을 확인할 수 있었다. 이에대한 탈거반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



상기 반응에서 예측할 수 있는 바와 같이 탈거반응에 의하여 수용액상으로 탈거되는 구리는 CuCl₂ 상태로 용해된 상태임을 알 수 있는데, 실제로 탈거용액의 농도를 분석한 결과 구리와 염소이온의 비가 1.2로 존재하였다. 따라서 이 용액을 농축, 결정시킬 경우 CuCl₂ · 2H₂O 화합물로의 제조가 가능하며, 유기상층(R₃NH · Cl)은 구리성분을 추출하기 전상태로 되기 때문에 재사용이 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

추출용매로 Alamine336, 회석제로 kerosenc을 사용하여

염산계 PCB에칭폐액으로부터 구리성분의 추출거동을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 구리성분이 염화물중에서 주로 $CuCl_2$ 상태로 추출되며, 수용액중의 HCl농도(~ 4.0 M) 및 Total Cl^- 농도가 증가 할 경우에는 구리의 추출률이 증가현상을 보인다
2. Alamine336을 염산으로 활성화처리후 실험한 결과 구리의 추출률이 증가하며, 추출후의 추출여액(raffinate)의 산도(HCl)를 일정하게 유지되고 또한 Cl^- 의 농도의 급격한 감소를 막기 때문에 효과적이다.
3. Alamine336의 농도가 증가함에 따라 구리의 추출률은 증가하나 유기상층의 점성도가 증가하기 때문에 추출제는 유기상의 30vol%가 적절하였으며, O/A 비가 증가함에 따라 구리의 추출량도 증가하였다
4. McCabe-Thiele diagram 으로부터 수용액상(Feed용액)의 농도가 130 g/l인 경우, O/A 비가 8인 경우 3단으로 99%이상의 구리를 추출할 수 있었다.
5. 구리의 탈거(Stripping)공정에 대한 실험에서 단순 물(H_2O)로만으로도 상온에서 92%이상 탈거가 가능하였으며, 온도의 증가에 따라 탈거율도 증가하며 50°C에는 97%이상 탈거됨을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 1996학년도 대전대학교 학술연구비 지원으로 이루어 졌습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Pletcher and F.C. Walsh : Industrial Electrochemistry. 2nd ed. 468-477 Chapman & Hall New York (1990).
2. 谷村裕次 외 3인 : 資源處理技術 42(3), 134-137 (1995).
3. M.R. Hillis : U.S. Patent 4, 468, 305.
4. Noriaki Tukada : 實務表面技術, 35(11), 81-85 (1988).
5. G. Kyuchoukov and Y. Mihaylov : Hydrometallurgy, 27, 361-369 (1991)
6. G. Kyuchoukov and I. Mishonov : Solvent extraction and Ion exchange. 11(4), 555-567 (1993).
7. R.M. Smith : Critical stability constant, Plenum press, New York, 109 (1976)
8. D.A. Skoog and D.M. West *et al.* : Analytical Chemistry, 6th ed., Saunders College Pub., Philadelphia. 208 (1994).
9. Rene Winand : Hydrometallurgy, 27, 285-316 (1991).