

## Alamine336에 抽出된 鹽化 제 2 鐵의 無機酸溶液에 의한 奪去<sup>†</sup>

<sup>‡</sup>李晚承 · 蔡鍾貴

木浦大學校 工科大学 新素材工學科

### Stripping of Ferric Chloride by Mineral Acid Solution from the Loaded Alamine336 Phase<sup>†</sup>

<sup>‡</sup>Man Seung Lee and Jong Gwee Chae

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

#### 요 약

Alamine336에 추출된 염화 제 2철의 탈거실험을 위해 아황산과 염산 및 황산용액의 농도와 탈거조건을 변화시키며 탈거실험을 수행했다. 염산과 황산용액의 농도가 증가함에 따라 철의 탈거율은 감소했으나, 아황산용액의 경우에는 3 M의 농도범위에서 산의 농도에 따라 탈거율이 증가하였다. 탈거온도가 증가하면 아황산용액에 의한 철의 탈거율은 감소하나, 염산용액의 경우에는 탈거율이 증가하였다. 0.5 M의 철이 함유된 유기상으로부터 O/A=1/10의 조건에서 0.1 M의 염산의 경우에는 3단에 의해, 0.1 M의 황산용액으로는 4단에 의해 0.05 M농도의 철이 탈거된 용액을 얻을 수 있는 것을 등온탈거곡선으로부터 알 수 있었다.

**주제어** : 염화 제 2철, Alamine336, 탈거, 아황산, 염산, 탈거곡선

#### Abstract

Stripping experiments of iron from the loaded Alamine336 by sulfurous, chloric and sulfuric acid solutions have been performed by varying the concentration of acid and stripping conditions. The stripping percentage of iron decreased with the increase of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration, while that increased with the increase of H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> concentration up to 3 M. Stripping temperature had adverse effect on the stripping percentage of iron in the stripping by H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution, while the stripping percentage of iron by HCl solution increased with the increase of temperature. Stripping isotherm of iron by 0.1 M HCl and 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution indicated that three and four stripping stages could result in a solution containing 0.05 M iron at an O/A ratio of 1/10 from the loaded Alamine336 phase where iron concentration was 0.5 M.

**Key words** : FeCl<sub>3</sub>, Alamine336, Stripping, Sulfurous acid, HCl, Stripping isotherm

#### 1. 서 론

대부분의 비철광석에는 철이 함유되어 있으므로 침출 용액에 존재하는 철의 제거 또는 회수는 습식제련에서 매우 중요하다. 이러한 목적을 위해 침출용액에 함유된 제 2 철 이온에 선택성을 지닌 추출제나 이온교환수지가 개발되었다.<sup>1-3)</sup>

Alamine336(Tertiary amine, R<sub>3</sub>N, R=CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>)은

아민계통의 음이온 추출제로 여러 금속이온의 추출에 널리 이용되고 있다.<sup>4-8)</sup> 염산용액에서 Alamine336에 의한 철의 추출실험으로부터 Alamine336의 철 추출특성이 매우 우수하나, 탈거율을 향상시키는 것이 Alamine336을 이용한 철의 선택적 추출공정의 개발에서 매우 중요함을 알았다.<sup>8)</sup> 이온교환수지인 Diphonix 역시 제 2철 이온에 대한 선택성이 강하다. 그러나 철이온이 흡착된 Diphonix수지로부터 철의 세출이 어려워, Diphonix를 이용한 철 제거 상용화 공정이 개발되지 않았다.<sup>9,10)</sup>

Alamine336이나 Diphonix와 같이 철에 선택성이 있

<sup>†</sup> 2008년 6월 3일 접수, 2008년 9월 18일 수리

<sup>‡</sup> E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

는 추출제나 이온교환수지를 이용한 철의 제거에 관한 연구결과가 많이 발표되었다. 그러나 철이 추출/흡착된 Alamine336과 Diphonix로부터 철의 탈거/세출에 관한 연구 결과는 드물다. 탈거/세출액에 아연분말이나 Ti(III)과 같은 환원제를 첨가하여 제 2철 이온을 제 1철 이온으로 환원시킴으로써 유기용매 또는 이온교환수지에 추출/흡착된 철의 탈거/세출율을 증가시키는 방법이 발표되었다.<sup>11-13)</sup> 그러나 이러한 환원제를 사용하는 경우에는 환원제로 첨가한 금속이온과 철이온이 공존하므로, 철의 회수보다는 추출제나 이온교환수지의 재생에 주안점을 둔 공정이다. 따라서 추출제나 이온교환수지를 재생하면서 동시에 철을 회수하기 위해서는 철과 환원제에 함유된 금속이온의 분리가 필요치 않은 환원제에 의한 탈거/세출에 대한 연구가 필요하다.

아황산용액은 아황산이온이 황산이온으로 산화되려는 경향이 있으므로 환원제로 작용할 수 있다. 따라서 아황산용액을 탈거액으로 사용하면 아황산이 제 2 철의 제 1 철이온으로의 환원제로 작용하면서, 철의 탈거율이 증가할 것으로 기대되나 이에 대한 연구결과가 거의 없다. 따라서 본 논문에서는 염화 제 2철이 추출된 Alamine336을 아황산, 황산, 염산과 같은 무기산을 사용하여 산의 농도와 탈거조건에 따른 철의 탈거율의 변화를 조사하였다. 또한 등온탈거곡선을 구해 황산과 염산용액에 따른 철의 탈거 거동을 비교하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 실험에서 사용한 시약은 모두 일급시약으로  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 HCl을 증류수에 용해하여 추출을 위한 수상을 준비하였다. 추출제로 Alamine 336을, 회석제로는 toluene을 사용하였으며 Alamine336(Cognis Corp.)과 toluene은 모두 시약급으로 정제하지 않고 사용하였다. 탈거실험시 사용한 아황산과 염산 및 황산용액은 일급시약을 증류수에 첨가하여 농도를 조절하였다.

염화 제 2철이 추출된 유기상을 준비하기 위해 염화 제 2철의 농도를 1.5M, 염산의 농도를 3M로 조절된 용액을 제조하였다. 이와 같은 염화 제 2철 용액을 1.5M 농도의 Alamine336과 1시간 동안 교반시키고 24시간 정치하였다. 수상과 유기상을 분리하여 염화 제 2철이 추출된 유기상으로 탈거실험을 행했다. 탈거실험은 100ml 분액여두에 탈거용액 20ml와 철이 추출된 유기상 20ml를 넣고 Wrist Action Shaker에서 30분간 교반한 후 24시간 정치하여 두 상을 분리하였다. 수상

에서 철의 농도는 ICP-AES (Spectroflame EOP)로 분석하였으며, 유기상으로 추출된 철의 농도는 물질수지로 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 무기산용액에 의한 철의 탈거

염화 제 2철의 농도가 1.5 M, 염산의 농도가 3 M인 염화 제 2철용액을 1.5 M의 Alamine336으로 두 상의 부피가 동일한 조건에서 추출시 수상에 존재하던 철의 46%가 유기상으로 추출되었다. 상기 조건에서 철이 추출된 유기상을 모액으로 삼아 무기산의 종류와 농도를 변화시키며 탈거실험을 행했다. 탈거용액으로 황산, 아황산, 염산을 선택하여 농도를 최대 3 M까지 변화시켜 탈거실험을 하고, 다음 식으로 철의 탈거율을 구해 Fig. 1에 나타냈다.

stripping percentage

$$= \frac{\text{equilibrium iron mass in the aqueous}}{\text{initial iron mass in the organic}} \times 100 \quad (1)$$

황산과 염산용액을 탈거액으로 사용하는 경우 산농도

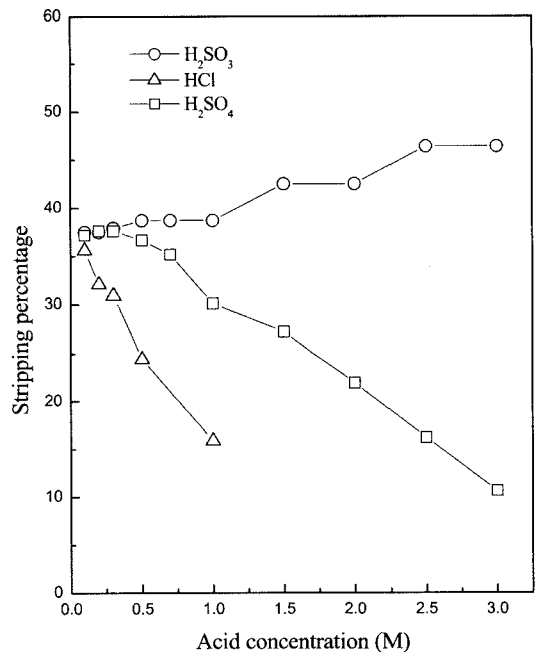
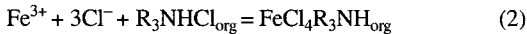


Fig. 1. Effect of acid concentration on the stripping percentage of iron from the loaded Alamine336 phase.

가 증가함에 따라 탈거율이 급격히 감소하였다. 이에 반해 아황산을 탈거액으로 사용하는 경우에는 아황산의 농도가 증가함에 따라 탈거율이 증가하였다.

염화 제 1철과 2철의 탈거 거동을 비교하기 위해 염화 제 1철의 농도가 0.5 M이고 염산의 농도가 3 M인 수상을 1.5 M의 Alamine336으로 추출했다. 이때 염화 제 1철의 12%가 유기상으로 추출되었으며, 이와 같이 철이 추출된 유기상으로 염산과 황산의 농도를 0.5에서 2 M까지 변화시켜 탈거 실험한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 염산과 황산의 농도가 증가함에 따라 염화 제 1철의 탈거율은 증가했다. 또한 동일농도의 조건에서 황산에 의한 탈거율이 염산의 경우에 비해 10%이상 높으며, 황산농도 2M인 경우 탈거율이 65% 정도였다. Figs. 1과 2를 비교하면 염화 제 2철에 비해 제 1철이 탈거율이 더 높은 것을 알 수 있다.

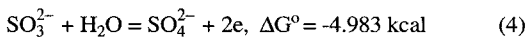
염화 제 2철이 추출된 유기상의 탈거에서 염산과 황산을 탈거액으로 사용하는 경우와 아황산을 탈거액으로 사용하는 경우 산농도에 따른 탈거율의 의존도가 다른 것은 탈거반응식을 이용하여 설명할 수 있다. 본 연구의 추출조건에서 Alamine336은 단위체로 추출반응에 참여한다고 알려져 있으며, Alamine336에 의한 염화 제 2철의 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>8)</sup>



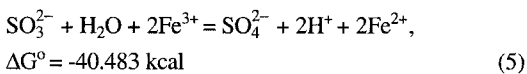
아황산용액을 탈거액으로 사용하는 경우 먼저 아황산의 해리반응이 일어난다.



상기 반응에 의해 해리된 아황산이온은 황산이온으로 산화될 수 있다.<sup>14)</sup>



따라서 유기상에서  $\text{FeCl}_4\text{R}_3\text{NH}$ 로 존재하는 철을 아황산용액으로 탈거하는 경우 탈거된 제 2 철이온이 제 1 철이온으로 환원될 수 있으며, 수상에서 일어나는 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>14)</sup>



아황산용액을 제 2 철이온의 환원제로 사용하여 철의 탈거율을 향상시키기 위해서는 아황산의 농도가 높아야 한다. 그러나 진한 아황산용액에서는 아황산의 해리반응으로 인해 탈거액에서 수소이온의 농도가 높다. 식 (5)를

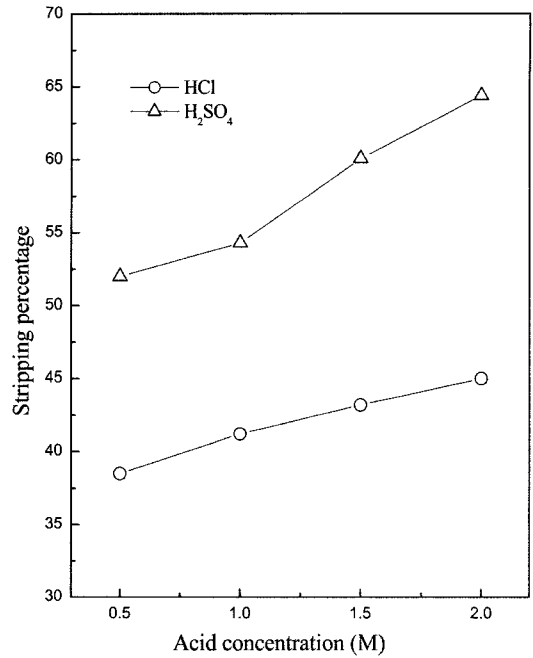
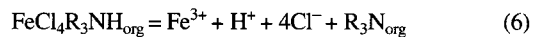


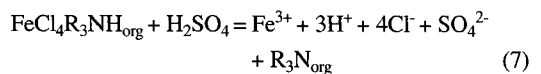
Fig. 2. Effect of acid concentration on the stripping percentage of ferrous iron from the loaded Alamine336 phase.

보면 아황산에 의한 제 2 철이온의 환원반응으로 인해 수소이온의 농도가 증가한다. 따라서 아황산의 농도를 증가시키면 제 2 철이온의 환원제로 작용할 수 있는 아황산의 농도 증가에 따른 탈거율의 향상효과와 수소이온의 농도 증가로 인한 역효과가 동시에 나타나므로 탈거율이 최대가 되는 아황산농도가 존재할 것으로 예상된다. 그러나 Fig. 1을 보면 아황산농도가 3 M이내의 범위에서는 아황산농도가 증가함에 따라 철의 탈거율이 서서히 증가하였다.

한편 염산과 황산용액으로 탈거하는 경우 전체 탈거반응은 동일하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.



동일농도에서 황산에 의한 탈거율이 염산에 의한 탈거율보다 크며, 산의 농도가 증가함에 따라 그 차이가 커지는 것을 Fig. 1에서 알 수 있다. 황산용액으로 철을 탈거하는 경우에는 탈거반응에 따라 유기상에서 수상으로 이동하는 염소이온과 함께 황산이온이 수상에 존재하며 이를 식 (7)에 나타냈다.



제 2 철이온은 염소이온뿐만 아니라 황산이온과도 착물을 형성한다고 알려져 있으며 Table 1에 착물형성상수를 나타냈다.<sup>8,15)</sup> 염소이온에 비해 황산이온이 철이온과 착물을 형성하려는 경향이 크므로, 황산농도가 증가하면 황산이온과 착물을 형성하는 제 2 철이온의 양이 증가한다. 따라서 이러한 조건에서는 평형을 유지하기 위해 상기 (7)반응의 정반응이 촉진되므로 철의 탈거율이 증가하게 된다.

과산화수소는 알칼리용액에서는 산화제로, 산성용액에서는 환원제로 작용한다.<sup>16)</sup> 따라서 아황산용액에 과산화수소를 첨가하는 경우 철의 탈거에 미치는 영향을

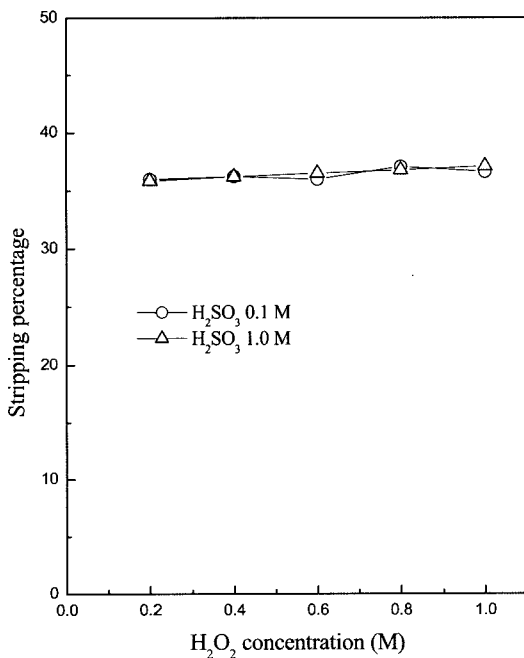
조사하였다. 아황산용액의 농도가 각각 0.1, 1.0 M인 탈거용액에서 과산화수소의 농도를 0.2에서 1.0 M까지 변화시키며 탈거 실험한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 본 논문의 실험범위에서 아황산용액에 과산화수소를 첨가하는 것은 철의 탈거에 거의 영향을 미치지 않았다.

탈거액으로 아황산용액을 사용하여 탈거온도를 25, 35, 45°C로 변화시키며 여러 아황산농도에서 탈거 실험한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 온도가 증가함에 따라 철의 탈거율이 약간 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 아황산용액으로 탈거하는 경우 탈거온도의 증가에 따라 탈거율이 감소하는 것은 아황산에 의한 탈거시 수성에서 일어나는 반응식 (5)의 표준 엔탈피변화를 이용하여 설명할 수 있다. 식 (5)반응의 표준 엔탈피변화는 -16.505 kcal로<sup>14)</sup> 발열반응이므로, 온도가 증가함에 따라 역반응이 일어나면서 탈거율이 감소하게 된다.

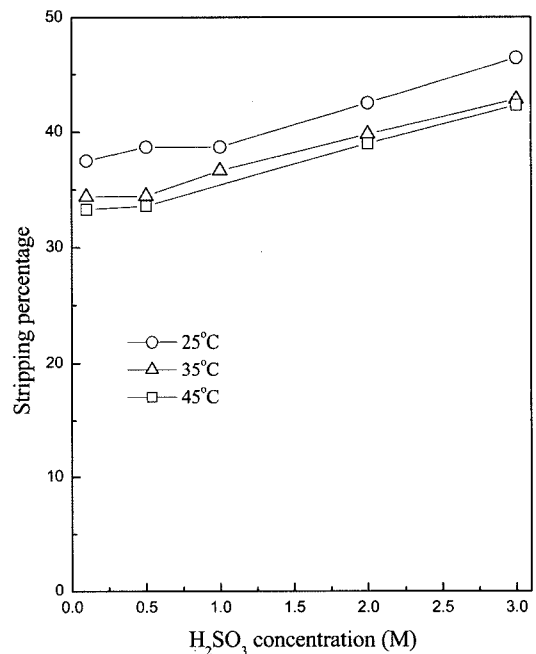
0.1 M의 염산용액으로 탈거온도를 25에서 60°C까지 변화시키며 탈거 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 아황산용액을 탈거액으로 사용한 실험결과와 달리 염산용액을 탈거액으로 사용한 경우 탈거온도가 증가함에 따라 탈거율이 38에서 55%로 증가하였다. 이는 염산에 의한 철의 탈거반응이 흡열반응임을 의미한다.

**Table 1.** Stability constants for the formation of ferric ion with sulfate and chloride ion at 25°C

Reactions	Log K
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} = FeSO_4^+$	4.13
$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} = Fe(SO_4)_2^-$	5.40
$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+}$	1.31
$Fe^{3+} + 2Cl^- = FeCl_2^+$	1.98
$Fe^{3+} + 3Cl^- = FeCl_3$	1.19
$Fe^{3+} + 4Cl^- = FeCl_4^-$	-1.31



**Fig. 3.** Effect of adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the sulfurous acid solution on the stripping of iron from the loaded Alamine336 phase.



**Fig. 4.** Effect of temperature on the stripping percentage of iron from the loaded Alamine336 phase at various H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> concentrations.

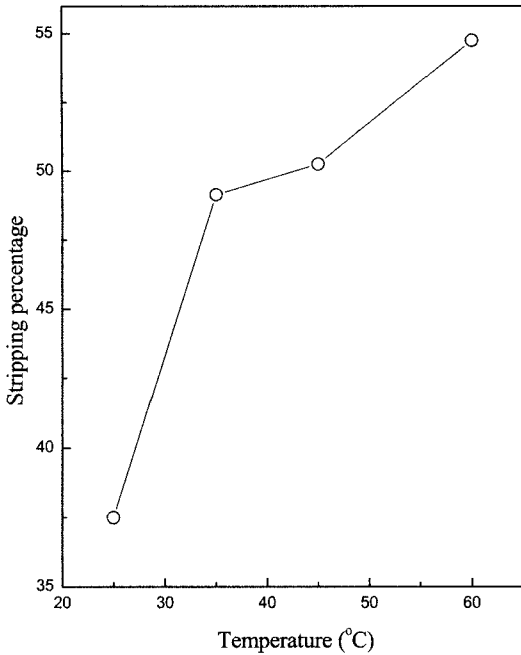


Fig. 5. Effect of solution temperature on the stripping percentage of iron by 0.1 M HCl solution.

3.2. 염산과 황산용액에 의한 철탈취의 등온탈거곡선

염산과 황산 및 아황산용액으로 탈거실험을 행한 결과 산의 농도가 높은 조건에서는 아황산용액을 사용한 경우 탈거율이 가장 높았다. 그러나 산의 농도가 매우 묽은 조건에서는 세 종류의 탈거액에 의한 탈거율은 비슷하였다. 따라서 가격이 비교적 저렴한 황산과 염산의 농도가 묽은 조건에서 등온탈거곡선을 구해 두 용액에 의한 탈거를 비교하였다.

먼저 철이 추출된 유기상을 준비하기 위해 염화 제 2철과 염산의 농도가 각각 1.5 M, 3 M인 용액을 1.5 M의 Alamine336으로 추출했다. 이때 수상에 존재하던 철의 46%가 유기상으로 추출되었다. 이와 같이 철이 추출된 유기상과 수상의 부피비(O/A)를 5에서 1/4까지 변화시키며 황산용액과 염산용액으로 탈거실험을 수행하여 등온탈거곡선을 구했다. 먼저 황산농도가 0.1 M인 탈거액에 의한 등온탈거곡선을 Fig. 6에 나타냈다. 유기상에서 철의 농도가 0.5 M인 경우 O/A=1/10의 조건에서 약 4단의 이론적인 탈거 단수에서 수상의 농도가 0.05 M인 용액을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 즉 O/A비가 낮기 때문에 탈거액에서 철의 농도가 낮으며, 따라서 철을 경제적으로 회수하기 위해서는 후속공정으로 철의 농축이 필요함을 알 수 있다.

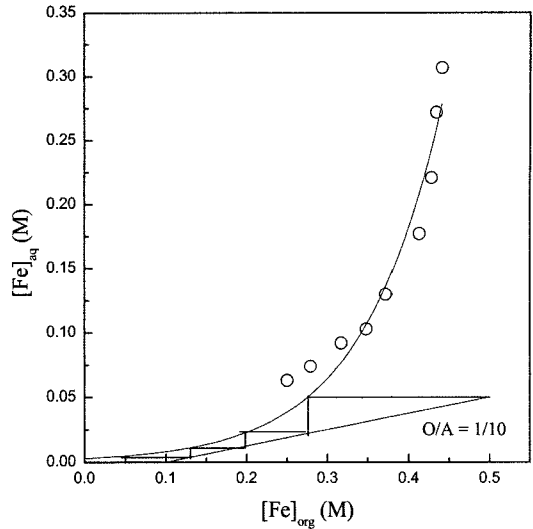


Fig. 6. Stripping isotherm of iron from the loaded Alamine336 phase by 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

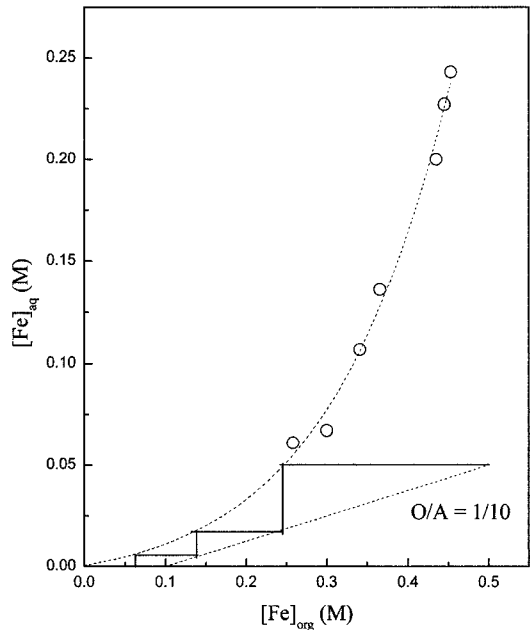


Fig. 7. Stripping isotherm of iron from the loaded Alamine336 phase by 0.1 M HCl solution at 25°C.

염산농도가 0.1 M인 탈거액에 의한 등온탈거곡선을 Fig. 7에 나타냈다. 유기상에서 철의 농도가 0.5 M인 경우 O/A가 1/10인 조건에서 3단의 이론적인 탈거에 의해 수상의 농도가 0.05 M인 철용액을 얻을 수 있다는

것을 알 수 있다. Fig. 1을 보면 0.1 M의 황산과 염산 용액에 의한 회분식 탈거의 경우에는 철의 탈거율이 거의 동일하였다. 그러나 등온탈거곡선을 이용해서 두 용액에 의한 철의 탈거를 비교하면 철의 농도가 0.05 M인 탈거액을 얻기 위한 추출단수에 있어 염산이 황산보다 효율적이었다. 또한 황산용액을 탈거액으로 사용하는 경우에는 철이 탈거된 용액에 황산과 염소이온이 공존하므로 철을 얻기 위한 후속공정의 선택에 제약이 따른다.

제 2철이온에 대한 추출능력이 큰 Alamine336을 추출제로 사용하여 철 제거공정을 개발하기 위해서는 철이 추출된 유기상으로부터 철의 탈거가 매우 중요하다. 본 연구에서는 염산, 황산, 아황산과 같은 무기산을 대상으로 Alamine336에 의해 철이 추출된 유기상으로부터 철의 탈거에 관한 연구를 수행했다. 그러나 본 논문의 실험범위에서 전반적으로 철의 탈거율이 낮았고, 또 아황산용액을 사용하더라도 아황산의 환원작용에 의한 철의 탈거율의 증가는 그리 크지 않았다. 향후 가격이 저렴한 유기산을 환원제로 이용한 철의 탈거에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

진한 염산용액에서 Alamine336에 추출된 제 2철의 탈거실험을 위해 아황산과 염산 및 황산용액으로 탈거 실험을 수행했다. 아황산용액을 탈거액으로 사용하는 경우 3M까지는 아황산농도의 증가에 따라 철의 탈거율이 증가하였다. 이에 반해 염산과 황산을 탈거액으로 사용하는 경우 산의 농도가 증가함에 따라 탈거율은 급감하였다. 또한 황산과 염산의 농도가 동일한 조건에서 황산에 의한 탈거율이 염산에 비해 높았다. 아황산용액에 과산화수소의 첨가는 철의 탈거에 거의 영향을 미치지 않았다. 아황산용액에 의한 탈거온도를 25에서 45°C로 증가시키면 탈거율이 감소하나, 염산용액으로 탈거하는 경우에는 온도가 증가함에 따라 탈거율이 증가하였다. 등온탈거곡선으로부터 0.5 M의 철이 함유된 유기상으로부터  $O/A=1/10$ 의 조건에서 0.1 M의 염산의 경우에는 3단에 의해, 0.1 M의 황산용액으로는 4단에 의해 0.05 M농도의 철이 탈거된 용액을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다. 전반적으로 무기산을 사용하는 경우 철의 탈거율이 낮고, 또 탈거액에서 철의 농도가 묽으므로, 철을 경제적으로 회수하기 위해서는 농축등의 단계가 필요하다.

#### 참고문헌

1. Flett, D. S. and Monhemius, A. J., 1996 : Solvent extraction for iron control in hydrometallurgy. In: Dutrizac, A. E., Harris, G. B. (Eds.), Proceeding of the Second Internal Symposium on Iron control in Hydrometallurgy, pp. 331-356, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Ottawa, Canada.
2. Biswas, R. K. and Begum, D. A., 1998 : Solvent extraction of  $Fe^{3+}$  from chloride solution by D2EHPA in kerosene, Hydrometallurgy, **50**, pp. 153-168.
3. Kim, J. S., Zhang, L., and Keane, M. A., 2001 : Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite, Separation science and technology, **36**, pp. 1509-1525.
4. Mühl, P., Gloe, K., and Fischer, C., 1980 : The application of liquid-liquid extraction for the separation of iron during the production of alumina, Hydrometallurgy, **5**, pp. 161-178.
5. 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.
6. Stenström, S., 1987 : Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part III. A thermodynamic model, Hydrometallurgy, **18**, pp. 1-20.
7. Yakubu, N. A., 1987 : A study of uranium solvent extraction equilibria with Alamine336 in kerosene, Hydrometallurgy, **18**, pp. 93-104.
8. 이만승, 이경주, 2004 : Alamine336염에 의한  $FeCl_3$  용매추출평형, 대한금속재료학회지, **42**(2), pp. 205-211.
9. Shaw, D. R., Dreisinger, D. B., Lancaster, T., Richmond, G. D., and Tomlinson, M., 2004 : The commercialization of the FENIX iron control system for purifying copper electrowinning electrolytes, JOM, **56**, pp. 38-41.
10. Xue, S. S. Gula, M. J. Harvey, J. T., and Horwitz, E. P., 2001 : Control of iron in copper electrolyte streams with a new monophosphonic/sulphonic acid resin, Minerals and Metallurgical Processing, **18**, pp. 133-137.
11. Lee, M. S. and Nicol, M. J., 2007 : Removal of iron from cobalt sulfate solutions by ion exchange with Diphonix resin and enhancement of iron elution with titanium(III), Hydrometallurgy, **86**, pp. 6-12.
12. Lupi, C. and Pilone, D., 2000 : Reductive stripping in vacuum of  $Fe(III)$  from D2EHPA, Hydrometallurgy, **57**, pp. 201-207.
13. Chang, C. M., Gu, H., and O'Keefe, T. J., 1996: Galvanic stripping of iron from solvent extraction solutions from zinc residue leaching. In: Dutrizac, A.E., Harris, G.B. (Eds.), Proceeding of the Second Internal Symposium on

- Iron control in Hydrometallurgy, pp. 417-428, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Ottawa, Canada.
14. Zemaitis, J. F., Clark, Jr. D. M., Rafal, M., and Scrivner, N. C., 1986 : Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, pp. 415-416, A Publication of the Design Institute for Physical Property Data, NY, USA.
15. Lee, M. S., Lee, K. J., and Oh, Y. J., 2004 : *Effect of temperature on equilibria in synthetic sulfuric acid leaching solution of zinc calcine*, Mater. Trans., **45**(5), pp. 1748-1753.
16. Harris, D. C., 1980 : Quantitative chemical analysis, p. 378, W.H. Freeman and Company, NY, USA.

---

### 李 晚 承

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

---

### 蔡 鍾 貴



- 전남 해남동 초등학교 졸업
  - 전남 해남중학교 졸업
  - 전남 장성고등학교 졸업
  - 국립목포대학교 4학년 재학중
-