

鹽酸溶液中에서 Tri-Butyl Phosphate(TBP)에 의한 朱錫(IV)의 溶媒抽出†

徐在成* · †安在禹* · 李晩承**

*大眞大學校 新素材工學科, **木浦大學校 新素材工學科

Solvent Extraction of Sn(IV) from Hydrochloric Acid Solution by Tri-Butyl Phosphate(TBP)†

Jae-Seong Seo*, †Jae-Woo Ahn* and Man-Seung-Lee**

*Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, 487-711, Korea

**Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 534-729, Korea

요 약

염산용액으로부터 TBP(Tri-butyl Phosphate)를 사용하여 주석(IV)의 추출에 대한 기초연구를 실시하였다. 수용액상에서 염산과 염소이온(Cl⁻) 농도, 주석 농도 및 추출제 농도 등과 같은 실험인자들이 주석의 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 염산과 염소이온 농도가 증가할수록 주석의 추출율이 증가하였고, 7.0M의 염산농도에서 10% TBP에 의해 주석이 98%이상 추출되었다. McCabe-thiele 도표 분석을 통해 주석의 연속 추출에 필요한 이론적인 최적 추출단수를 구하였다. 한편 탈거액으로 NaOH 용액이 효과적이었고, 2.0M NaOH 에서 99.3%이상의 높은 탈거율을 나타냈다.

주제어 : 용매추출, TBP, 주석, 염산, 솔더

Abstract

Solvent extraction behavior of Sn(IV) from hydrochloric acid solution was investigated using TBP(Tri-butyl Phosphate) as an extractant. The experimental parameters, such as the concentration of HCl solution, chloride ions, extractant, and Sn were observed. Experimental results showed that the extraction percent of Sn was increased with increasing the hydrochloric acid and chloride ion concentration. More than 98% of Sn was extracted in 7.0 M HCl by 10% TBP. The optimum extraction stages of Sn for continuous extraction process was theoretically calculated by analyzing the McCabe-Thiele diagram. Stripping of Sn from the loaded organic phases can be accomplished by NaOH as a stripping reagent effectively and 99.3% of Sn was stripped by 2.0M NaOH solution.

Keywords : solvent extraction, TBP, Tin, HCl, solder

1. 서 론

주석의 광석으로 중요한 것은 주석석(Cassiterite, SnO₂)으로 선별과정을 통해 주석 품위가 70%인 정광을 제련한다. 국내에는 주목할 만한 주석광이 없으며 대부분 금속이나 화합물로 수입하여 사용하고 있다. 주석의 제련법은 크게 건식법과 습식법으로 분류된다. 건식법

에서는 주석광에 석탄을 첨가하여 전기로에서 용융환원시켜 주석의 함량이 90-99%인 조주석을 얻은 다음 전해정련을 통해 고순도 주석을 생산한다.¹⁾

폐주석판이나 폐솔더 또는 공정폐기물과 같이 불순물이 다량 함유된 자원으로부터 주석을 회수하기 위해서는 건식법보다는 습식법이 환경이나 경제성 및 회수된 주석의 순도 측면에서 건식법보다 유리하다. 주석을 함유한 상기 자원으로부터 습식법을 적용하여 주석을 회수하기 위해서는 먼저 주석을 침출시켜야 한다. 일반적으로 폐주석이나 주석광(SnO₂)에서 주석 침출시에는 염

† 2010년 4월 28일 접수, 2010년 5월 30일 1차수정

2010년 6월 11일 수리

* E-mail: jwahn@daejin.ac.kr

산이나 황산 등을 사용하나 황산을 사용할 반응속도가 느리고 산소가 필요하기 때문에 염산을 사용하는 것이 효과적이다.²⁾

본 연구에서는 염산용액에서 주석의 용매추출에 주안점을 두고 연구를 실시하였다. 주석의 용매추출에 관한 연구는 그동안 주로 분석화학을 위한 목적으로 이용되었고 주석 회수를 목적으로는 극히 제한적인 연구가 진행되어져 왔다. 염산용액에서 주석의 용매추출에 대해서는 PC88A,³⁾ Cyanex301,⁴⁾ D₂EHPA,⁵⁾ Octylaniline⁶⁾ 등과 같은 추출제를 사용하여 추출조건에 따른 주석의 추출거동에 대한 연구결과가 발표되었다. 또한 Maurice 등은 주석, 철과 납이 함유된 염산용액에서 TBP를 사용하여 이들 금속의 분리성을 고찰하였고,⁷⁾ Inoue 등은 염소이온이 함유된 황산용액에서 PC-88A를 사용하여 Sn(IV)의 추출반응기구 규명에 대한 연구결과를 발표하였다.⁸⁾ 그러나 국내에서는 염산용액에서 TBP를 이용한 철⁹⁾이나 구리¹⁰⁾ 그리고 백금¹¹⁾에 대한 추출의 연구결과는 일부 소개되어 있을 뿐 TBP에 의한 주석의 용매추출에 관한 연구 결과는 거의 찾아볼 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 비교적 저렴하며, 금속이온이 추출된 유기상에서 탈거가 용이한 TBP(Tri-butyl Phosphate)를 이용하여 주석의 용매추출에 미치는 계 인자에 대한 영향을 조사하고, 여러 금속 불순물과의 분리성 등을 고찰함으로써 주석을 함유한 폐자원의 침출용액에서 주석을 고순도로 분리·회수할 수 있는 기초 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

염산용액에서 주석의 용매추출 거동에 대한 기초 자료를 얻기 위하여 모의용액을 조제하였다. 일정량의 SnCl₂·2H₂O와 SnCl₄·5H₂O를 35% HCl용액과 초순수 증류수에 용해하여 각각 Sn(II) 및 Sn(IV)이 함유된 모의용액으로 제조하여 수용액으로 사용하였다. 추출용매인 TBP(Tri-n-Butyl Phosphate : C₁₂H₂₇O₄P)는 Yakuri pure Chemical Co. 에서 입수하여 정제하지 않고 사용하였는데 Table 1에 물리화학적 특성을 나타내었다. 한편, 추출제의 희석제로는 Exxol D-80을 사용하였고 첨가제인 N-Octanol과 Sb, Cu, Pb, Ag의 염은 일급시약을 사용하였다.

주석의 용매추출 실험은 먼저 일정 농도의 TBP를 유기상으로 준비하고 염산과 주석의 농도를 조절한 수상을 각각 50씩 혼합하고 분액여두에서 20분간 진탕하

Table 1. Chemical and Physical Properties of TBP

Appearance	Colorless (yellowish when impure)
Chemical formular	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
Density	0.9727 g/cm ³
Average molecular Weight	266.32 g/mol
Boiling Point	289°C
Solubility	1 mL/165 mL of water

여 추출평형에 도달한 다음 약 30분간 정치시켰다. 두상이 완전히 분리된 후 수용액상의 주석의 농도를 ICP-AES(Perkin Elmer, Optima-4300 DV)로 분석하여 주석의 추출율을 구했다. 추출여액중의 염소이온의 농도는 0.1N AgNO₃ 표준용액으로 측정하였다. 한편 주석이 추출된 유기상중의 주석의 탈거를 위해 탈거액으로 증류수, NaOH와 NaCl 용액을 이용하여 수상과 유기상의 상비가 동일한 조건에서 탈거실험을 수행하였다. 추출율(E)과 분배계수(D) 및 탈거율(S)은 실험자료로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.

Percent extraction =

$$\frac{\text{Equilibrium mass of Sn in the organic}}{\text{Initial mass of Sn in the aqueous}} \times 100 \quad (1)$$

Distribution coefficient =

$$\frac{\text{Concentration of Sn in the organic}}{\text{Concentration of Sn in the aqueous}} \quad (2)$$

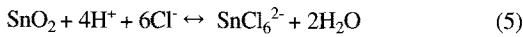
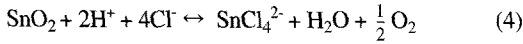
Percent stripping =

$$\frac{\text{Equilibrium mass of Sn in the aqueous}}{\text{Initial mass of Sn in the organic}} \times 100 \quad (2)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 염산농도 및 주석의 산화상태에 따른 주석의 추출

습식법으로 주석을 회수할 경우 먼저 금속 형태나 또는 화합물 형태의 주석을 용액중으로 용해시키기 위한 침출공정이 필요한데 이때 사용하는 침출액으로는 염산이 효과적이다. 주석석(Cassiterite :SnO₂)이나 주석폐기물 등으로부터 염산용액에 의한 Sn(II) 및 Sn(IV)의 침출 반응은 다음과 같이 일어난다고 알려져 있다.¹²⁾



따라서 염산을 이용하여 주석 침출시 침출액의 염산 농도가 달라질 수 있기 때문에 먼저 염산농도를 변화시키면서 주석의 용매추출 실험을 실시하였다. 또한 침출액중의 주석이 Sn(IV)와 Sn(II)로 존재할 수가 있기 때문에 주석의 산화 상태에 따른 추출 거동도 고찰하였다. 유기상으로 10% TBP를 사용하여 수용액중 염산농도를 변화시켜가며 Sn(II)와 Sn(IV)의 추출 거동을 조사하였다. 이때 주석의 초기 농도는 1.0 g/L이었으며 수상과 유기상의 상비는 1.0 이었고 온도는 25°C에서 실험하였는데 이에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 TBP에 의해 Sn(II) 및 Sn(IV)는 비슷한 추출거동을 나타내었으며 Sn(IV)가 Sn(II) 보다 추출율이 약간 높았다. 1.0M 염산용액에서는 Sn(II)과 Sn(IV) 모두 50% 이하로 추출되었으나, 염산농도가 증가함에 따라 추출율이 증가하였고 7.0M 염산용액에서 최대의 추출율을 나타내었다. 이때 Sn(IV)의 추출율은 98.2%, Sn(II)의 경우는 96.9%로 Sn(IV)이 Sn(II) 보다 추출율이 약간 높았다. 이와 같이 낮은 염산농도하에서 추출율이 떨어지는 이유로는 M. J. Taylor 등¹³⁾에 의하면 염산용액중에서 H₂SnCl₆가 주요 추출종이고 염산농도가 낮은 경우에는 H⁺·SnCl₅·H₂O와 같은 강한 수화물이 형성되는데 이러한 화합물은 추출이 잘 일어나지 않기 때문이라고 보고하였다. 한편, 8.0M 이상의 염산용액에서 추출율이 감소하는 이유는 TBP에 의해 염산이 일부 추출되기 때문으로 생각된다.

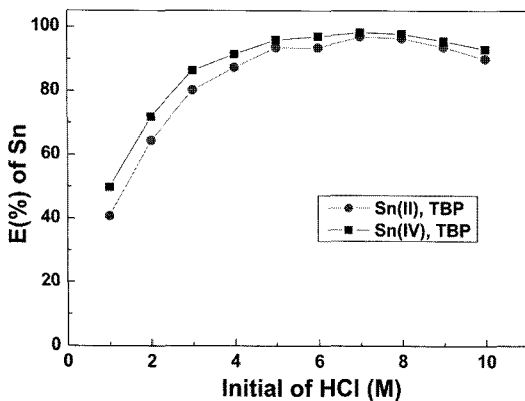


Fig. 1. Extraction percent of Sn with HCl concentration ([Sn]=1.0g/L, 10% TBP, O/A=1.0, 25°C).

3.2. 염소이온 농도 영향

주석을 함유한 폐자원을 염산으로 침출하면 주석은 Sn(II)와 Sn(IV)로 침출되는데 산화성 분위기하에서는 Sn(II)이 쉽게 Sn(IV)로 변화된다. 따라서 이후의 실험에서는 Sn(IV)를 대상으로 용매추출 실험을 수행하였다. Sn(IV)는 염소이온과 착물을 형성하려는 경향이 강하다. 따라서 여러 금속성분이 함유된 폐자원을 염산으로 침출한 다음 용매추출을 이용하여 주석을 분리하기 위해서는 주석과 염소이온간의 착물형성이 강한 점을 이용하는 것이 유리하다. 염산의 농도가 비교적 낮은 용액에서 주석과 착물을 형성하는데 필요한 염소이온의 공급이 주석의 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 목적을 위해 Sn(IV) 1.0 g/L, 염산농도가 2.0M인 용액에 염소염으로 NaCl을 0에서 4.0M까지 변화시키면서 상비 1.0에서 추출실험 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 이때 TBP의 농도는 10%로 조절하였고, 실험온도는 25°C로 유지하였다. NaCl을 첨가하지 않은 염산용액에서 주석의 추출율이 약 72% 정도였으나, NaCl의 농도가 증가함에 따라 추출율이 증가하여 4.0M의 NaCl농도에서 주석의 추출율은 약 95%를 나타내었다. 이것은 주석이온과 염소이온이 chloro-complex(SnCl₆²⁻)를 형성하여 추출반응에 관여하는데 용액 중 염소이온이 증가할수록 chloro-complex형성이 용이하기 때문으로 사료된다. Fig. 3은 염소이온농도에 따른 주석의 염소착물 형성의 안정도 영역을 나타낸 그림으로 pCl이 감소(염소이온 농도 증가)할수록 SnCl₆²⁻의 안정도 영역이 증가한다는 것을 알 수 있어 염소이온 농도가 증가할수록 SnCl₆²⁻의 형성이 용이하여 추출반응이 잘 일어난다고 할 수 있다.

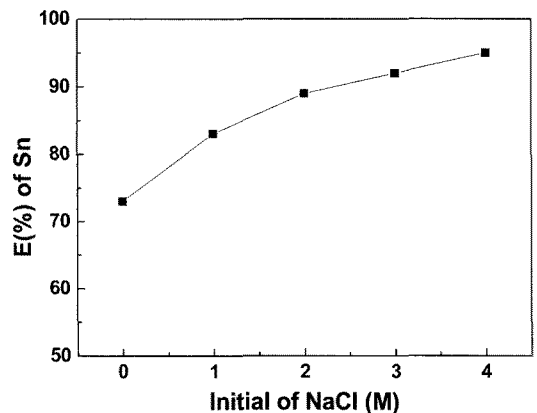


Fig. 2. Extraction percent of Sn by 10% TBP with NaCl concentration ([Sn]=1.0g/L, HCl=2.0M, O/A=1.0, 25°C).

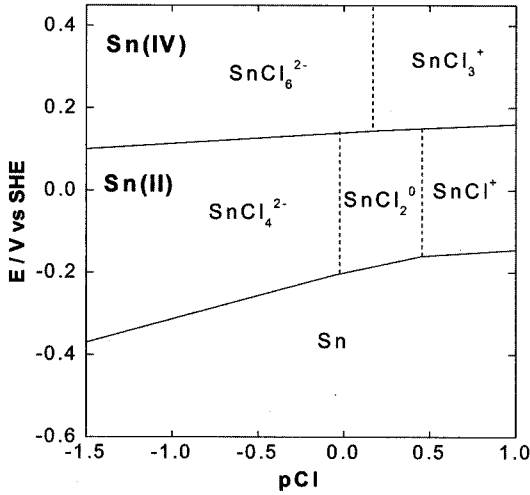


Fig. 3. Potential-pCl diagram of tin (25°C).

상기와 같이 염산 용액에서 주석의 추출율을 증가시키는 방안으로 염산농도를 증가시키는 방안과 낮은 염산농도에서 염소이온을 증가시키는 방안을 고려할 수 있는데 일반적으로 SnO₂를 염산으로 침출할 경우 3-4M 이상의 염산용액을 사용하기 때문에 침출용액의 상태에 따라 일부 NaCl 등을 첨가하여 염소이온 농도를 조절하여 추출하는 것이 바람직하다고 생각된다.

3.3. TBP 농도 영향

추출제인 TBP의 농도에 따라 Sn(IV)의 추출율의 변화를 조사하기 위해 유기상중 TBP의 농도를 5.0에서 30 vol.%까지 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이때 수용액상으로는 Sn(IV) 1.0g/L, HCl 5.0M 용액을 사용하였고, 25°C에서 상비(O/A)는 1.0이었는데 이에 대한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로부터 TBP농도가 증가할수록 Sn(IV)의 추출율은 증가하는 경향을 보이며 TBP 농도가 5%인 경우 약 65% 정도의 추출율을 보였고 10%에서는 약 83% 이었다. 그러나 더 이상 TBP농도를 증가하여도 Sn(IV)의 추출률은 큰 변화가 없었다. 따라서 이 경우 TBP의 농도는 10 vol.%가 적절하다는 것을 알 수 있었다.

3.4. TBP에 의한 Sn(IV)의 추출반응 기구

TBP는 중성추출제이므로 TBP에 의한 Sn(IV)의 추출은 다음 반응으로 나타낼 수 있다.

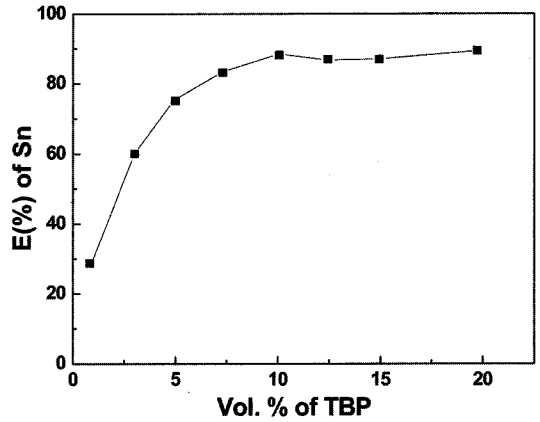
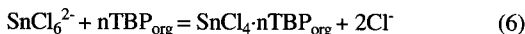
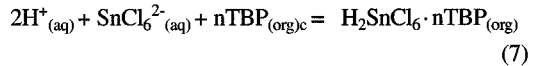


Fig. 4. Extraction percent of Sn with TBP concentration ([Sn]=1.0g/L, HCl=5.0M, O/A=1.0, 25°C).

상기 식에서 n은 1몰의 주석과 결합하는 TBP의 몰수를 나타낸다.

본 논문의 실험결과에 의하면 염산농도가 증가함에 따라 주석의 추출율이 증가하였다. 그러나 (6)식에 의해 주석이 추출되는 경우 염소이온의 질량효과로 인해 염산의 농도가 증가하면 주석의 추출율이 감소해야 한다. 본 논문의 실험결과와 같이 염산농도가 증가함에 따라 주석의 추출율이 증가하는 것은 이러한 조건에서 전기적으로 중성인 주석착물이 생성된다고 생각할 수 있다. 염산의 농도가 진한 조건에서 SnCl₆²⁻과 수소이온과 결합한다면 전기적으로 중성인 착물이 생성될 수 있으며, TBP에 의한 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



상기 추출반응의 유효평형상수는 농도의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot n\text{TBP}]}{[\text{H}^+][\text{SnCl}_6^{2-}][\text{TBP}]^n} \quad (8)$$

상기 유효평형상수에 분배계수의 정의를 대입한 다음 대수를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$n\log[\text{TBP}] - 2\text{pH} + \log K = \log D \quad (9)$$

주석의 추출반응에 참여하는 몰수인 n값은 식 (9)로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

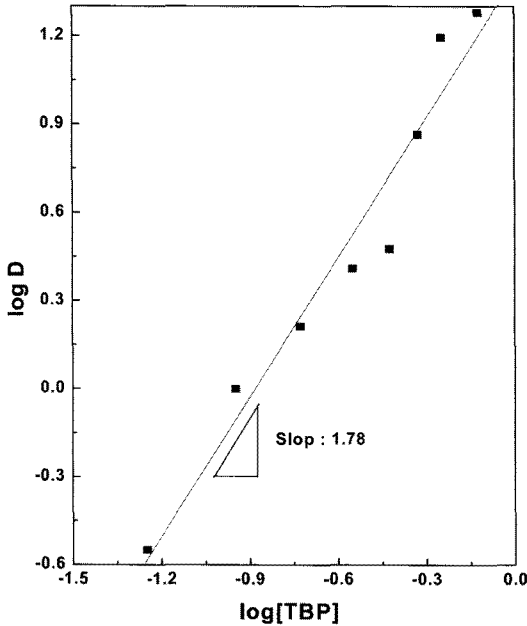
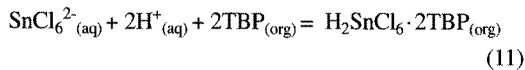


Fig. 5. LogD vs. log[TBP] for Fig. 3.

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial \log [TBP]_{pH}}\right) = n \quad (10)$$

즉 염산의 농도가 일정한 조건에서 TBP 평형농도의 대수치를 x축으로, 주석 분배계수의 대수치를 y축으로 삼아 도해진 직선의 기울기가 추출반응에 참여하는 TBP의 몰수이다. Fig. 5에 이를 나타냈으며, 기울기는 1.78이었다. 따라서 1몰의 주석에 대해 1.78몰의 TBP가 반응에 참여한다고 생각할 수 있으며, 이러한 결과는 Sato⁵⁾와 Taylor¹³⁾등이 발표한 2.0M 보다는 약간 낮은 값을 나타내었으나 2.0M에 근접함을 알 수 있었다. 따라서 TBP에 의한 Sn(IV)의 추출반응식을 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



3.5. Sn(IV)의 McCabe-Thiele 도

TBP로 주석을 Mixer settler에 의해 연속추출 할 경우 연속조업에 필요한 이론적 추출단수를 구하기 위해 McCabe-thiele도를 작성하여 분석하였다. 먼저 6.0M 염산농도에서 10% TBP를 사용하여 25°C, 상비 1.0으로 추출실험을 하여 추출등온곡선을 그린 다음 조업선을 함께 작성하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 곡선으로

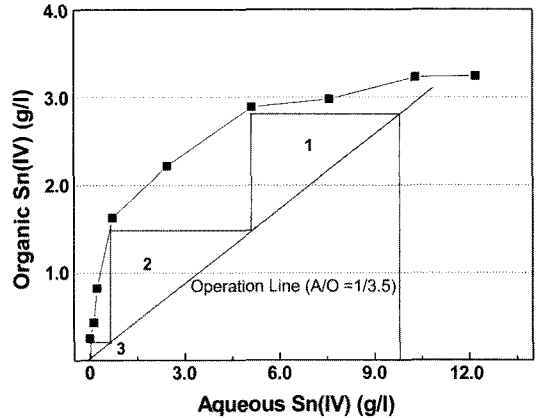


Fig. 6. McCabe-Thiele plot for Sn(IV) (aqueous: 10.0g/L Sn, 6.0M HCl, organic: 10% TBP, 25°C).

표시된 것이 유기상으로 추출된 주석과 수용액상에 남아있는 주석의 분배를 나타낸 추출등온곡선이고, 직선으로 표시한 것이 수용액상과 유기상의 부피비를 나타낸 조업선(operating line : A/O비)이다. 그림으로부터 초기 주석의 농도가 10.0 g/l인 경우 10% TBP에 의해 A/O 비가 1/3.5에서 3단(stages)에 의하여 99%이상의 주석을 추출할 수 있었다.

3.6. 불순물과의 분리성

폐솔더 및 주석 스크랩 중에는 주석외에 구리, 은, 안티몬, 납 등의 금속성분들이 존재하고 있어 염산으로 침출할 경우 대부분의 금속성분들이 염산에 쉽게 용해되어 불순물로 존재한다. 따라서 주석을 고순도로 회수하기 위해서는 이 성분들을 분리해야 하므로 상기 금속성분들이 혼합된 용액에서 TBP에 의한 추출거동을 조사하여 주석을 효과적으로 분리할 수 있는 방안에 대하여 연구하고자 하였다. 이러한 목적을 위해 염산농도 2, 4, 6, 8M에서 Sn(IV)의 농도는 2.0 g/L으로, 구리, 안티몬, 은 및 납의 농도는 모두 0.2 g/L인 혼합용액을 제조하여 10% TBP로 상온에서 추출실험한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 그림으로부터 Sn(IV)의 경우는 단독 용액에서의 실험 결과와 유사하게 염산농도가 증가함에 따라 추출율이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 안티몬의 경우에는 2.0M의 염산용액에서는 78% 정도의 추출되었으나 염산농도가 증가함에 따라 추출율이 감소하다 8.0M에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 염산농도가 낮은 범위(2.0M 이하)에서는 Sb(V)가 가수분해하여 백색의 침전물을 일부 형성하여 유기상으

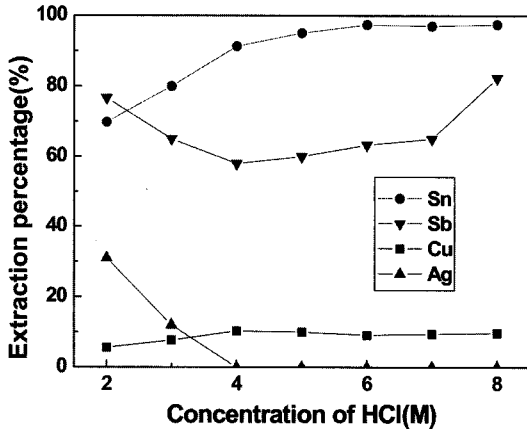


Fig. 7. Extraction percent of Sn, Sb, Cu and Ag from the mixed solutions by 10% TBP with HCl concentration.

로 혼합되어 추출율이 높게 나타나는 것으로 보이며 염산농도가 증가함에 따라 이러한 침전물이 용해되고 안정한 $SbCl_6^-$ 염소착물이 형성됨에 따라 다시 추출율이 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 염산용액에서 TBP에 의한 안티몬 추출중 연구 결과를 발표한 M. J. Taylor 등¹³⁾의 연구 결과에 소개되어 있다. 또한 S.M. Saleh 등¹⁴⁾의 연구에서도 6.0M HCl 이상에서 안티몬이 안정한 $SbCl_6^-$ 염소착물을 형성하여 Aliquat336에 쉽게 추출 된다는 유사 결과도 발표되어 있다. 한편 구리의 경우는 실험범위에서 10% 내외의 낮은 추출율을 나타내었고, 은의 경우도 염산농도 4.0M 이상에서는 거의 추출되지 않음을 알 수 있었으며 납의 경우에는 TBP에 추출이 되지 않았다. 따라서 TBP를 사용하여 4.0에서 6.0M의 염산용액에서 추출할 경우 주석과 안티몬이 선택적으로 추출되고 구리와 은 그리고 납은 추출액으로 남겨 분리가 가능하다. 한편, 안티몬의 경우는 전반적으로 추출율이 60%이상이어서 추출단계에서 주석과 같이 추출되기 때문에 추출단계에서는 분리가 어렵고 탈거공정에서 분리하는 것이 바람직하다고 생각되는데 이에 대해서는 추후 연구가 필요하다.

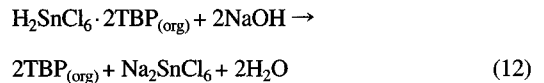
3.7. TBP로부터 주석의 탈거

TBP로 추출된 주석의 탈거 특성을 조사하기 위해 주석 농도 1.0g/L, 2.0M 염산용액에서 주석을 추출한 유기상을 O/A=1.0, 25°C에서 탈거제로 증류수, NaOH와 NaCl 그리고 HCl 용액을 사용하여 탈거 실험을 실시한 결과를 Table 2에 나타내었다. 증류수의 경우 60%의 탈거율을 나타냈으며, NaCl용액을 탈거액으로 사용한

Table 2. Percent stripping of Sn from loaded organic by various stripping agents (Loaded organic Sn :0.85 g/L, O/A=1.0, 25°C)

	NaCl	NaOH	HCl	D.I. Water
0.5 M	9.3%	97.2%	82.4%	60.0%
1.0 M	9.8%	98.3%	56.1%	
2.0 M	10.3%	99.3%	38.6%	

실험에서는 0.5M~2.0M까지 10% 내외의 낮은 탈거율을 보이고 있고, HCl용액에서는 0.5M 인 경우 82.4%의 탈거율을 보이다가 HCl 농도를 증가할 수록 오히려 탈거율이 급격히 떨어져 2.0M HCl 에서는 38.6%의 탈거율을 나타내었다. 한편, 탈거제로 NaOH용액을 사용한 경우 탈거 효과가 가장 좋았는데, 0.5M NaOH에서 약 97.2%의 탈거율을 보이고 2.0 M NaOH용액에서는 99.3%의 높은 탈거율을 나타내었다. 따라서 NaOH용액이 TBP에 추출된 주석의 탈거제로 가장 효과적임을 알 수 있었다. 이때 탈거 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



4. 결 론

폐슬더나 또는 주석을 함유한 스크랩으로부터 주석을 회수하기 위한 기초 연구의 일환으로 TBP를 추출제로 사용하여 주석의 용매추출에 관한 기초 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) TBP에 의한 Sn(II) 및 Sn(IV)의 추출거동은 비슷하며 Sn(IV)가 Sn(II)보다 약간 추출율이 높았고, 수용액중의 염산농도 및 염소이온 농도가 증가함에 따라 Sn(IV)의 추출율이 증가하였다.

2) 유기상중 TBP의 농도 증가에 따라 주석의 추출율이 증가하였고, 실험자료에 기술키법을 적용하여 TBP에 의한 주석의 추출반응은 다음과 같았다.



3) McCabe-Thiele도표로 부터 초기 주석의 농도가 10.0 g/l인 경우 10% TBP에 의해 6.0M HCl 용액에서 A/O비가 1/3.5에서 3단 추출로 99%이상의 주석을 추출할 수 있었다.

3) 주석과 구리, 안티몬, 은 및 납이 혼합된 염산용액

에서 TBP에 의한 추출거동을 분석한 결과 안티몬은 주석과 분리가 어렵다는 것을 알 수 있었다. 그러나 구리, 은 및 납의 경우, 염산농도가 4.0 M이상에서 추출단계에서 분리가 가능함을 알 수 있었다.

4) 주석이 추출된 TBP에서 탈거제로 증류수, NaOH, NaCl, HCl 용액을 사용하여 실험한 결과 NaOH용액이 가장 효과적이었으며, 2.0 M의 NaOH용액에서는 99.3%의 높은 탈거율을 나타내었다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 “도시광석의 유용광물 순환자원화 연구” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 염희택, 김수식, 2002: “일반금속제련”, 문운당, pp. 334-337.
2. Holt, G, Pearson, D., 1977: Hydrometallurgical process for recovery of tin from low-grade concentrates, Institution of Mining and Metallurgy, June, C77-C81.
3. Sunita V. Bandekar, P.M. Dhadke, 1998: Solvent extraction separation of Tin(IV) with 2-ethylhexyl phosphonic acid and mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A), Talanta, 46, pp. 1181-1186.
4. Facon, S., Cote, G and Bauer, D., 1991: Solvent extraction of Antimony(III), Bismuth(III), Lead(II) and Tin(IV) with Bis-(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinodithioic acid.(Cyanex301), Solvent extraction and Ion exchange, 9(5), pp. 717-734.
5. Taichi Sato and Shoji Kikuchi, 1998: Liquid-liquid extraction of Tin(IV) from hydrochloric acid solutions by Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Hydrometallurgy, 20, pp. 97-108.
6. B.M. Sargar, T.N. Lokhande and M.A. Anuse, 2002: Rapid solvent extraction of Tin(IV) with high molecular weight

- amine from hydrochloric acid solution, Proceedings of the international symposium on solvent extraction(ISSE), pp. 207-221.
7. Maurice C. Fuerstenau, Guoxin Wang, 1997: Selective separation of tin from a chloride leach solution, Hydro-metallurgy, 46, pp. 229-234.
8. Katsutoshi Inoue *et al.*, 2001: Solvent extraction of Tin(IV) with PC-88A from sulfuric acid solutions containing chlorides ions, Solvent extraction research and development, Japan 8, pp. 21-25.
9. Man-seung Lee and Gwang-Seop Lee, 2003: Solvent extraction equilibra of FeCl₃ from chloride solutions with TBP, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 41(8), pp. 518-524.
10. Jin-Hyeon Kim and Won-hae Lee, 1996: Solvent extraction of copper by Tributyl phosphate in HCl solution, J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 34(4), pp. 486-490.
11. Jin-Hyeon Kim and Won-hae Lee, 1995: Solvent extraction of platinum by Tributyl phosphate in HCl solution, J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 33(10), pp. 486-490.
12. David M. Sherman, K. Vala Ragnarsdottir, Eric H. Oelkers, Clare R. Collins, 2000 : Speciation of tin(Sn²⁺ and Sn⁴⁺) in aqueous Cl solutions from 25 to 350, Chemical Geology 167, pp. 169-176.
13. M. J. Taylor, J. R. Milligan and D. L. Parnell, 1972: Vibrational spectra of concentrated aqueous solutions and solvent extracts of the Tin(IV) and Antimony(V) chloride systems, J. inorg. nucl. Chem., 34, pp. 2133-2139.
14. S.M. Saleh, S. A. Said, M. S. El-Shahawi, 2001: Extraction and recovery of Au, Sb and Sn from electrorefined solid waste, Analytical Chimica Acta, 436, pp. 69-77.

徐 在 成

- 현재 대전대학교 신소재공학과 대학원 석사과정
- 당 학회지 제18권 5호 참조

安 在 禹

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

李 晚 承

- 목포대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 1호 참조