

Concentration and separation of nickel from copper alloy dross using chelating resin

Jung-Il Lee, Man-Sik Kong* and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

*Functional Materials Research Team, Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 449-863, Korea

(Received March 5, 2013)

(Revised March 25, 2013)

(Accepted March 29, 2013)

Abstract Separation/recovery of valuable metals such as nickel or tin from copper based alloys has recently attracted from the viewpoints of environmental protection and resource recycling. In this report, preliminary study on concentration and separation of nickel from copper based alloy dross using selective adsorption by chelate resin was performed. The chelate resin used in this study has absorbed copper ions more easily than nickel ions in the metal solution, which could allow the concentration/separation of the nickel from the copper base alloy solution. The final molar ratios of Ni and Cu ions in the two concentrated solutions were 70 and 99 % respectively after three-time flowing the solution through the chelate resin column.

Key words Separation of Ni, Copper based alloy dross, Chelate resin, Resource recycling

킬레이트 수지를 이용한 구리 합금 부산물에서의 니켈의 농축 및 분리

이정일, 공만식*, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 380-702

*고등기술연구원 신소재공정센터 기능소재연구팀, 용인, 449-863

(2013년 3월 5일 접수)

(2013년 3월 25일 심사완료)

(2013년 3월 29일 게재확정)

요 약 최근 금속자원 재활용과 환경보호에 대한 기술적 필요성에 의해 구리(Cu)를 주성분으로 하는 동합금으로부터 니켈, 주석 등의 유가금속 분리/회수에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 동합금에 포함된 유가금속들을 분리/회수하는 기초연구중 하나로서, 킬레이트 수지를 이용하여 동합금 제련시 발생하는 부산물에 포함되어 있는 대표적인 유가금속인 니켈(Ni)을 분리/추출할 수 있는 농축 공정의 가능성에 대해 검토하였다. 킬레이트 수지는 원자량이 높은 Cu^{2+} 이온을 Ni^{2+} 이온보다 선택적으로 흡수하였으며, 이러한 과정을 수차례 반복함으로써 실제 동합금 부산물 샘플의 Ni^{2+} 및 Cu^{2+} 이온을 농축할 수 있었으며, XRF 분석을 통하여 각각 70 % 및 99 %의 농도로 분리할 수 있음을 확인하였다.

1. 서 론

광물자원의 고갈, 자원보유국에 의한 전략광물자원의 수출규제 및 점점 엄격해지는 환경규제에 의한 자원개발의 억제 등으로 인하여 주요 산업원료인 광물자원의 안정적 확보가 점점 어려워지고 있는 추세이다. 반면에, 국

내 부존자원은 아주 빈약하기 때문에 광물자원 및 금속원료의 대부분을 수입에 의존하고 있는 실정이다. 이러한 상황을 극복하기 위해서 우리나라는 해외 광물자원뿐만 아니라 소규모인 국내 광물자원의 개발에 적극적으로 나서고 있으나 그 전망이 크게 밝지 않다[1, 2]. 따라서 도시광산에 묻혀 있는 2차 자원이나, 여러 광물의 처리시에 발생한 부산물로부터의 유용자원 회수에 많은 관심이 집중되고 있으며 이들의 순환활용에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다[3, 4]. 그러므로 도시광산의 지속가능한 순환활용이나 금속자원의 처리시에 발생하는

[†]Corresponding author

Tel: +82-43-841-5384

Fax: +82-43-841-5380

E-mail: jhryu@ut.ac.kr

부산물에 대한 유용자원의 효율적인 회수, 저비용/에너지 절감형 공정개발, 유해부산물 발생의 최소화 등에 대한 기술개발이 절실하다.

도시광산으로부터 유용 금속자원의 순환활용을 위한 기반기술은 천연 금속광물자원의 처리기술과 이때 발생한 부산물의 재처리 기술과도 거의 유사하다. 따라서 각 나라의 순환활용기술의 수준은 광물자원 활용기술의 수준에 비례하는 것으로 알려져 있으며, 도시광산의 순환활용기술은 크게 전처리기술, 농축기술, 추출기술, 정제기술 등으로 분류할 수 있다. 도시광산이나 부산물의 대표적인 특징은 유용 금속성분들이 플라스틱, 세라믹 혹은 다른 금속재료에 둘러싸여 있거나 이들과 물리화학적으로 결합되어 있으며, 산업원료로서 중요한 위치를 점하고 있는 다양한 유가금속 원소들이 미량으로 함유되어 있다는 점이다. 따라서 이들 유가금속들을 효율적으로 분리 추출하여 산업원료로 공급할 수 있는 환경친화/저비용 공정의 개발이 요구되며 많은 국가들이 경쟁적으로 기술개발에 적극적으로 나서고 있다[5].

일반적인 금속제련공정은 단일 용기내에서 주어진 원료와 에너지를 효율적으로 사용하여 소기의 최종 금속원료를 생산하고 미반응 원료와 에너지는 기존공정에 재투입되어 부산물의 발생과 에너지 손실을 최소화 하도록 설계된다. 그러나 이러한 이상적인 공정은 경제적 혹은 금속재료학적 이유로 실현되기에는 많은 난점이 있으며, 실제로 대부분의 금속제련공정은 많은 양의 공정 부산물을 다양한 형태로 배출하고 있다[6]. 특히, 구리(Cu)를 주성분으로 하는 동합금으로부터 Co, Ni, Sn과 같은 유가금속의 분리는 철 및 비철야금공정에서 중요한 의미를 갖는다. 예를 들면 각종 환원제련법의 부산물과 Cu 및 유가금속을 함유한 복잡한 광석을 동합금으로 농축회수하는 공정에 대한 연구개발이 진행되고 있다[7-10]. 국내의 대표적인 동제련업체인 (주)서원의 경우 제련 dust 및 다양한 동합금 부산물이 발생하고 있으며, 이러한 동합금 부산물들은 많은 유가금속 성분을 함유하고 있어, 부산물의 처리경로, 부산물의 성분 등과 같은 각각의 제련공정 특성에 맞는 유가금속 재처리 기술의 개발이 절실하다.

본 연구에서는 동합금에 포함된 유가금속을 분리/회수하는 기초연구중 하나로서, 킬레이트 수지를 이용하여 동합금 제련시 발생하는 부산물에 포함되어 있는 대표적인 유가금속인 니켈(Ni)을 분리/추출할 수 있는 농축 공정의 가능성에 대해 보고하고자 한다.

2. 실험방법

동합금 부산물 중에 함유된 니켈을 분리/추출하기 위

한 기초실험의 샘플로서 금속이온이 단독으로 있는 혼합용액을 제조하여 사용하였다. 먼저 황산구리($\text{Cu}(\text{SO}_4)$), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 황산니켈($\text{Ni}(\text{SO}_4)$) 및 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)을 증류수에 각각 용해하였으며 Cu와 Ni의 농도비는 50:50으로 조정하였고, 전체 금속이온의 농도는 0.1 mol이었다. 본 실험에 사용한 킬레이트 수지 반응탑 장치는 Fig. 1과 같이 지름 100 mm, 높이 1500 mm 인 glass 재질의 column에 킬레이트수지(Bonlite BD850)가 충전되어 있는 형태로 이루어져 있다[11]. 제조된 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 혼합용액을 수지탑 column으로 연속 2회 충분히 통과시킨 후 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 혼합용액의 농도비 변화를 XRF를 이용하여 분석하였다. 이때 혼합용액이 수지탑을 통과한 용액(용액A)과, 용액이 완전히 통과된 후 황산 10% 용액을 통과시키면서 킬레이트 수지에 흡착되어 있는 금속이온을 회수한 용액(용액B)에 대하여 금속이온의 농도를 XRF를 이용하여 분석하였다. 이때 용액(A)를 이용하여 같은 방법으로 3회 사이클로 수지탑을 통과하면서 금속이온의 농도변화를 조사하였다.

이러한 단독 금속이온들의 혼합용액에서 얻어진 결과를 통하여, 실제 동합금 제련공정에서 수집된 2차 부산물을 이용하여 니켈을 분리/추출하는 공정을 시도하였다. 이때 사용한 샘플은 (주)서원에서 제련공정중 실제 발생한 동합금 부산물을 공급받아 사용하였다. 동합금 샘플은 질산 10% 용액에서 2시간 동안 stirring하면서 완전히 용해시켰다. 이때 완전히 녹지 않고 침전된 소량의 침전물들은 필터링하여 미리 제거하였으며, 준비된 용액을 Fig. 1의 킬레이트 수지탑 column으로 통과시켰다(용액 C). 용액이 완전히 통과된 후 황산 10% 용액을 통

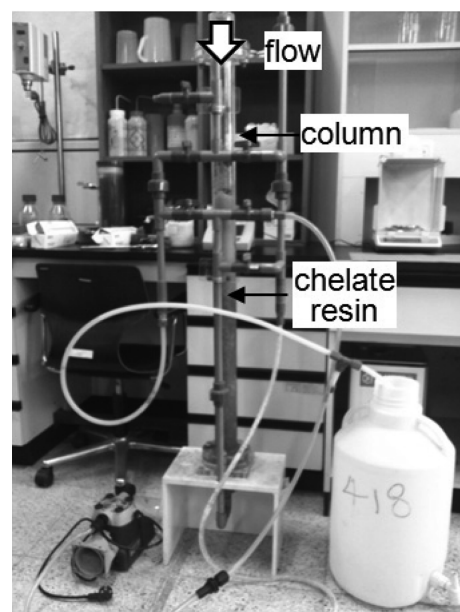


Fig. 1. Concept design of chelate-resin tower.

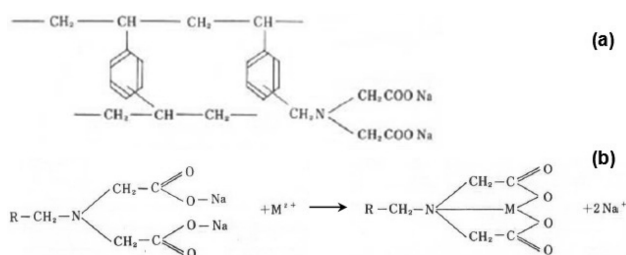


Fig. 2. Chemical structure (a) and ion exchange mechanism (b) of chelating resin.

과시키면서 킬레이트 수지에 흡착되어 있는 금속이온을 회수하였다(용액 D). 마찬가지로 이러한 수지탑 통과 및 회수 과정을 3회 반복 실시하면서 수지탑을 통과한 용액(C)과, 수지탑에 흡착된 후 회수된 용액(D) 샘플간의 금속이온 농도비를 XRF(X-ray Fluorescence, Bruker)분석을 통하여 고찰하였고, 이를 통하여 실제 동합금 부산물에서 니켈의 분리/추출 가능성을 검토하였다.

킬레이트 이온교환 수지는 미세한 3차원 구조의 고분자 구조에 킬레이트 이온교환기를 결합시킨 것으로서 극성, 비극성 용액중에 녹아있는 이온성 금속이온들을 교환, 추출하는 기능성 고분자 물질이다[12, 13]. 본 실험에서 사용한 킬레이트 이온교환 수지는 Fig. 2(a)와 같은 분자구조로 이루어져 있으며, iminodiacetate를 교환기로 사용하여 금속이온과 chelate bond를 형성하며 일반적인 양이온교환수지에 비해 높은 선택성을 나타낸다. 킬레이트 이온교환 수지에서의 이온 흡착 메커니즘은 Fig. 2(b)와 같으며, 그 선택성은 일반적으로 원자량이 클수록 수지 표면으로의 흡착성이 뛰어나다[14]. 본 실험에서 사용한 킬레이트 수지의 경우 Ni^{2+} 에 비해 Cu^{2+} 의 선택성이 높은 특성을 이용하여 혼합용액에서 Ni^{2+} 를 분리/추출한다.

3. 결과 및 고찰

실험방법에서 설명한 방법으로 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 혼합용액을 수지탑 column으로 통과시킨 두 용액(A, B)와 각각의 용액에 대한 XRF 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 의 농도변화에서 확인할 수 있듯이 Cu^{2+} : Ni^{2+} 의 혼합비가 50 : 50인 혼합용액을 수지탑으로 통과시킨 용액(A)에서는 Ni^{2+} 의 농도가 약 75 %로 증가하고, 수지탑 통과 후에 황산으로 수지에 흡착된 금속이온들을 수집한 용액(B)의 경우에는 Cu^{2+} 의 농도가 약 89 %로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3의 왼쪽 사진에서, 혼합용액에서 각각의 용액으로 분리한 후 샘플 용액들(A, B)의 색이 분리되는 현상은 Cu^{2+} 의 용액 색깔이 푸른색을 띄고, Ni^{2+} 의 용액이 녹색을 띄는 일반적인

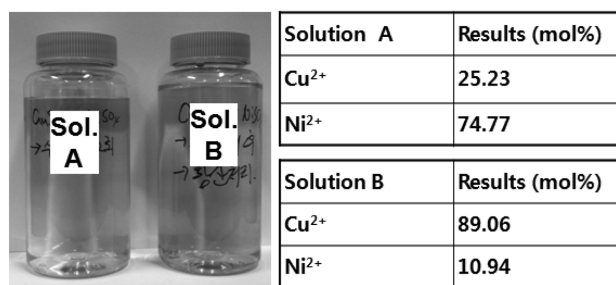


Fig. 3. Photographs of solution A, B and their ionic molar ratios analyzed by XRF.

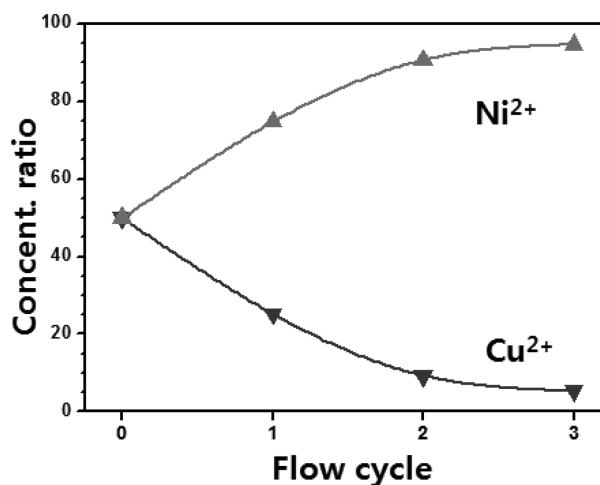


Fig. 4. Variation of ionic molar ratio in the solution (A) with flowing cycles.

경향과 일치하는 결과로서 각각의 금속이온들의 농도가 농축되는 것을 시각적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 3의 실험결과에서 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 혼합용액을 킬레이트 수지탑 장치에 통과시키는 방법을 통해 Ni^{2+} 의 농도 증가가 가능함을 알 수 있었다. 본 실험의 목적은 구리합금에서 유가금속의 분리이기 때문에, 상기 실험결과를 이용하여 수지탑을 통과한 용액(A)를 연속적으로 재투과하는 공정을 통하여 재투과하는 횟수(cycle)에 따른 Ni^{2+} 의 농도 변화 경향을 확인하였다. Fig. 4에 용액(A)의 킬레이트 수지탑으로의 재투과 횟수에 따른 Cu^{2+} : Ni^{2+} 의 혼합비를 나타내었다. 1회 투과에 비해 2회 및 3회 재투과 후 Ni^{2+} 의 농도증가를 확인할 수 있었으며, 3회 재투과 후 용액(A)에서의 Ni^{2+} : Cu^{2+} 의 최종 이온 농도 비율은 약 95.5 : 4.5이었다. 이러한 용액(A)에서 Ni^{2+} 의 농도가 증가하는 것은, 본 실험에서 사용한 킬레이트 수지의 금속 흡착성이 Ni^{2+} 에 비해 Cu^{2+} 의 경우가 상대적으로 높아 수지탑을 통과시키는 공정을 진행함에 따라 각 용액에서의 Ni^{2+} 과 Cu^{2+} 의 농도가 농축되는 방향으로 진행되는 것으로 판단된다. 따라서 킬레이트 수지탑 통과 공정을 통하여 동합금내에 포함된 Ni^{2+} 의 농축과 분리가 가능함을 확인할 수 있었다.

Table 1
Chemical composition of copper alloy sample analyzed by ICP

Chemical composition					
Elements	Cu	Fe	Pb	Ni	Mn
Concent. (mol%)	87.84	1.71	0.01	9.89	0.46

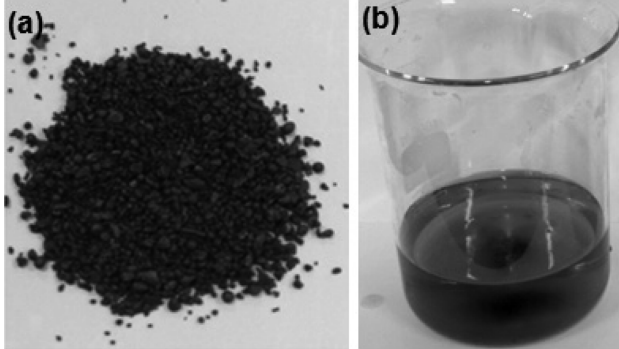


Fig. 5. Copper alloy sample and its solution dissolved by nitric acid.

Fig. 3과 Fig. 4의 실험결과들을 바탕으로 실제 동합금 제련시 발생하는 2차 부산물로부터 Ni^{2+} 을 농축/분리 하는 가능성을 검토하였다. 먼저 본 실험에서 사용한 (주) 서원의 동합금 샘플에 대하여 ICP 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 대부분의 주성분이 구리와 니켈로 이루어져 있으며, 그 이외에 소량의 철과 불순물들로 이루어져 있었다. 이 샘플에서의 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 농도비는 Table 1에서 계산했을 때 89.9:10.1로서 일반적인 백동합금 부산물의 구성성분비와 일치한다.

Fig. 5에는 2 mm 이하의 크기로 체가름한 후 동합금 부산물과 질산 용액을 이용하여 완전히 녹인 용액의 양상을 보여준다. 이때 용액의 색깔은 황산구리 단독 용액의 색깔과 유사하였으며, 이러한 용액의 색깔은 구리이온의 농도가 니켈에 비해 89.9:10.1로 높는데 기인하는 것으로 보인다.

상기 실험방법에서 설명한 바와 같이, Fig. 5의 동합금 용액을 수지탑 column으로 통과시키면서 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 의 농도 변화를 관찰하였다. 이때 Fig. 3에서 단독금속염 혼합용액을 수지탑 column으로 통과시키는 경우와는 다르게, 실제 동합금 부산물 샘플을 질산에 녹인 용액을 사용할 경우에는 NaOH 수용액을 이용하여 실험 용액의 pH를 2.0 이상으로 조정한 후 수지탑 column으로 통과시켰다. 이는 킬레이트 수지의 금속이온 흡착특성이 pH 2.0 이하의 강산 조건에서는 매우 낮기 때문이다.

Fig. 6에 구리합금 용액을 수지탑을 통하여 통과한 용액(C)과 황산용액을 이용하여 수지에 흡착된 금속이온을 재추출한 용액(D)에 대한 금속이온 농도 변화를 나타내었다. Fig. 4의 실험결과와 유사하게 용액(C)에서 Ni^{2+} 의 농도는 초기농도 10.1 %에서 수지탑 통과 횟수가 늘어날

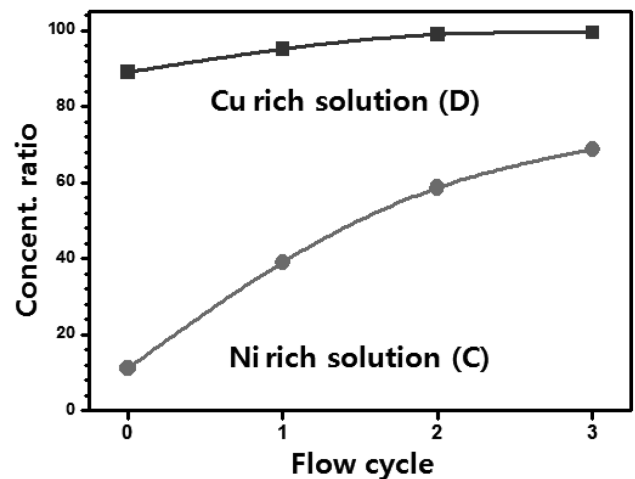


Fig. 6. Variation of ionic molar ratio in the solution (C) and solution (D) with flowing cycles.

수록 증가하는 경향을 나타내었고, 수지에 흡착된 금속이온을 황산을 이용하여 재추출한 용액(D)에서는 Cu^{2+} 의 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 각각의 용액에서 Ni^{2+} 과 Cu^{2+} 의 농도가 증가하는 것은, 본 실험에서 사용한 킬레이트 수지의 금속 흡착성이 Ni^{2+} 에 비해서 Cu^{2+} 에 대해 상대적으로 높아 수지탑을 통과시키는 공정을 진행함에 따라 각 용액의 금속 농도가 농축되는 방향으로 진행되기 때문인 것으로 판단된다. 이 때, 3회 재투과 후 용액(C)에서의 Ni^{2+} 최종 이온비율은 약 70 %였으며, 용액(D)의 경우 Cu^{2+} 의 농도는 약 99 %였다.

상기 실험결과들을 종합하면, 킬레이트 수지의 금속이온의 선택적인 흡착특성을 이용하여 실제 동합금 제련과정에서 발생한 동합금 부산물에서 Ni^{2+} 을 농축/분리할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험 결과를 토대로 대량의 동합금 샘플을 플랜트 수준의 킬레이트 수지탑 규모로 보다 많은 횟수로 진행한다면, 본 실험의 결과보다 높은 농도로 Ni^{2+} 이온을 농축/추출할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 결 론

킬레이트 수지의 금속에 대한 선택적 흡착특성을 이용하여 동합금 부산물에서의 대표적인 유가금속인 Ni^{2+} 을 농축/추출할 수 있는 공정의 가능성에 대해서 고찰해 보았다. 킬레이트 수지는 원자량이 높은 Cu^{2+} 이온을 보다 선택적으로 흡수하여, 수지탑을 통과한 용액에서는 Ni^{2+} 이온 농도가 증가되었으며, 수지에 흡착된 금속이온을 수지탑 용액에서는 Cu^{2+} 이온의 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 과정을 수차례 반복함으로써 실제 동합금 부산물 샘플의 Ni^{2+} 이온 농도가 약 10 %

에서 70 % 수준으로 농축되는 것을 확인하였고, Cu^{2+} 이온의 농도의 경우에 99 %까지 농축되는 것을 확인하였다. 이러한 공정을 이용하여 동합금 부산물에서 Ni 등의 유가금속을 보다 효율적으로 회수함과 동시에, 구리 자원 또한 재활용에도 적용 가능성이 있는 결과임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20125010100030-11-2-400).

참 고 문 헌

- [1] S.G. Kim, H.Y. Lee and J.K. Oh, "Separation of heavy metals from electroplating waste water by solvent extraction", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 12 (2003) 25.
- [2] D. Banerjee, "Metal recovery from blast furnace sludge and flue dust using leaching technologies", Res. J. Chem. Environ. 11 (2007) 18.
- [3] A. Agrawal, K.K. Sahu and B.D. Pandey, "Solid waste management in non-ferrous industries in India", Res. Conserv. Rec. 42 (2004) 99.
- [4] Y. Kim, H. Kim and C. Jang, "Characteristics of geopolymer based on recycling resources", J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 22 (2012) 152.
- [5] L.E.O.C. Rodrigues and M.B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries", J. Power Sources 195 (2010) 3735.
- [6] B.S. Kim and Y.H. Lee, "The fundamental study on the separation of cobalt and nickel from copper based molten alloys", J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. 31 (1993) 1355.
- [7] A. Agrawal, D. Bagchi, S. Kumari, V. Kumar and B.D. Pandey, "Recovery of nickel powder from copper bleed electrolyte of an Indian copper smelter by electrolysis", Powder Technology 177 (2007) 133.
- [8] T. Kinoshita, S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi and K. Takahashi, "Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing", Hydrometallurgy 69 (2003) 73.
- [9] F. Bakhtiari, H. Atashi, M. Zivdar and S.A.S Bagheri, "Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors", Int. J. Miner. Process 86 (2008) 50.
- [10] B.J. Kwon, H. Jung and J.Y. Kim, "Study on CMPO (Carbamoylphosphate) derivative functionalized ordered mesoporous silicates for selective removal of lanthanide", J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 22 (2012) 291.
- [11] R. Shah and S. Devi, "Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II)", Talanta 45 (1998) 1089.
- [12] F. Goutfer-Wurmser, H. Konno, Y. Kaburagi, K. Oshida and M. Inagaki, "Formation of nickel dispersed carbon spheres from chelate resin and their magnetic properties", Synthetic Metals 118 (2001) 33.
- [13] D.V. Biuller and K.W. Bruland, "Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)", Marine Chemistry 130-131 (2012) 12.
- [14] S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito and K. Tohda, "A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenhexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples", Talanta 79 (2009) 146.