황산용액에서 상용화 추출제에 의한 팔라듐(II)과 아연(II)의 분리

송시정 · Viet Nhan Hoa Nguyen · 이만승*

목포대학교 공과대학 신소재공학과

Separation of Pd(II) and Zn(II) from Sulfuric Acid Solution by Commercial Extractants

Si Jeong Song, Viet Nhan Hoa Nguyen, and Man Seung Lee*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Chonnam 58554, Republic of Korea

Abstract: Spent electroplating solutions contain a small amount of Pd(II). This Pd(II) can be concentrated by cementation with zinc metal powder. In order to recover pure palladium, a hydrometallurgical process consisting of leaching followed by solvent extraction was developed in this work. First, suitable extractants for the selective extraction of Pd(II) over Zn(II) were selected from synthetic sulfuric acid solutions. Among cationic, solvating and basic extractants employed in this work, Cyanex 301, LIX 63 and Aliquat 336 showed selectivity for Pd(II) over Zn(II) from 5 M sulfuric acid solutions. Stripping results for the loaded phases of these three extractants showed that HCl was effective at stripping Pd(II) from the loaded LIX 63 and Aliquat 336, while a mixture of inorganic acid and NaClO as an oxidizing agent was necessary to strip Pd(II) from the loaded Cyanex 301. The cemented Pd was completely dissolved using 5 M sulfuric acid solution at 25 °C, and the concentration of Pd(II) and Zn(II) in the real leaching solution was 1.926 and 0.074 g/L, respectively. Application of the optimum conditions for the selective extraction of Pd(II) over Zn(II) to the real sulfuric acid leaching solution of cemented Pd indicated that only LIX 63 and Cyanex 301 could separate Pd(II) from Zn(II). The stripping efficiency of Pd(II) by a mixture of 5 M HCl and 3% NaClO was much higher from the loaded LIX 63 than from the loaded Cyanex 301. Considering the extraction and stripping characteristics of Pd(II), LIX 63 was selected as an optimum extractant for the separation of Pd(II) from the real sulfuric acid leaching solution of cemented Pd.

(Received October 6, 2021; Accepted November 2, 2021)

Keywords: palladium, spent electroplating solution, sulfuric acid leaching, solvent extraction, commercial extractant

1. 서 론

팔라듐은 우수한 수소투과성으로 인해 수소 정제를 위한 수소분리막 제조에 각광받는 재료이다 [1-3]. 그러나 팔라듐의 비싼 가격으로 인해 팔라듐 및 팔라듐합금을 기반으로 한 분리막은 경제적이지 않으며, 고온에서 상변화로 인한 수소취성 등의 문제점이 있다 [4]. 따라서 팔라듐을 대체할 수 있는 금속합금에 팔라듐을 얇게 코팅한 분리막이

주목받고 있다 [5]. 팔라듐은 스퍼터링, 화학증착(CVD) [6], 전해도금, 무전해도금 [7], spray pyrolysis 등의 방법으로 수소분리막에 코팅할 수 있으며, 팔라듐 도금시 발생한 도금폐액에는 0.1 g/L 미만의 팔라듐이 함유되어 있다. 과거 도금폐수에 포함된 미량의 팔라듐은 효과적으로 회수하기 어려워 폐수와 함께 버려졌으나, 아연금속분말을 첨가하면 이온화경향 차이에 의해 팔라듐을 환원시켜 쉽게 농축할 수 있다. 이 때 치환제로 첨가한 일부 아연금속이 환원된 팔라듐 금속 내부에 잔존하는데, 이는 외부로 둘러싸고 있는 팔라듐이 먼저 침출되어야 용해될 수 있다. 따라서 치환(cementation)된 금속에서 고순도의 팔라듐을 회수하기 위해서는 반드시 치환물의 침출과정이 필요하다. 일

- 송시정 · Nguyen Viet Nhan Hoa: 박사과정, 이만승: 교수

*Corresponding Author: Man Seung Lee

[Tel: +82-, E-mail:]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

반적으로 귀금속인 팔라듐은 침출이 어려우며, 팔라듐의 침출조건에서 아연은 완전히 침출되므로 침출액에서 두 금속을 분리해야 한다 [8].

이전 연구에서 팔라듐 침출을 위해 산화제를 첨가한 염산 및 황산 용액에 대해 조사했다 [8]. 기존에는 폐자원에서 팔라듐을 회수하기 위해 염산 및 왕수를 주로 사용했으나, 5 M 황산용액에 산화제로 NaClO 를 첨가하면 팔라듐의 침출이 가능하다 [8]. 따라서 본 연구에서는 먼저 합성 황산침출액을 제조해 상용화 추출제에 의한 팔라듐과 아연의 분리에 대해 조사했다. 이 때 실제 치환된 팔라듐 금속의 조성을 고려해 치환제인 아연의 농도를 높게 설정했으며, 팔라듐(II)과 아연(II)의 농도는 각 0.1과 0.5 g/L로 고정했다. 팔라듐과 아연의 분리를 목적으로 용매추출시 황산과 추출제의 농도가 추출물에 미치는 영향에 대해 조사했고, 팔라듐을 선택적으로 추출하는 Cyanex 301, LIX 63, LIX 84-I, Aliquat 336에 대해 탈거 실험을 수행했다. 탈거 실험에는 무기산 및 문헌에 보고된 탈거제를 사용했으며, 탈거가 어려운 Cyanex 301의 경우 염산과 황산에 산화제를 첨가한 합성용액으로 탈거를 시도했다. 합성용액에서 얻은 최적조건을 팔라듐 치환물의 실제 황산침출액에 적용했으며, 합성용액과 실제 침출액에서 두 금속의 추출과 분리 결과를 비교했다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 실험재료

황산용액에서 용매추출에 의한 팔라듐과 아연의 추출 거동을 조사하기 위해 황산팔라듐(PdSO_4 , Aldrich, 98%)과 황산아연수화물($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Duksan Pure Chemical Co., LTD., 99%)을 증류수에 용해시켜 두 금속이 혼합된 용액을 준비했다. 금속의 농도는 팔라듐 0.1 g/L, 아연 0.5 g/L로 고정했다. 또한 용액의 산도는 황산(H_2SO_4 , Daejung Co., 95%)으로 조절했다. 산성 추출제로 D2EHPA (Cytec Ind., 95%), PC 88A (Cytec Ind., 95%), Cyanex 272 (Cytec Ind., 85%), Cyanex 301 (Cytec Ind., 70%), Versatic acid 10 (Cytec Ind.), LIX 63 (Cytec Ind., 70%), LIX 84 (BASF Co., 99.9%)를 사용했고, 중성 추출제로 TBP (Yakuri Pure Chemical Co., 98%), TOP (Samchum Co., 99%), DOS (Alfa Aesar, 97%), TOPO (Samchum Co., 99%)를 사용했으며, 음이온 추출제로 Alamine 300 (TOA, Samchum Co., 97%), Alamine 336 (BASF Co., 95%), Aliquat 336 (BASF Co. Ltd., 93%)을 사용했고, 희석제로는 등유(Daejung Co.)를 사용했

다. Aliquat 336의 경우 용매추출시 제 3상의 형성을 억제하기 위해 개질제로 10%의 1-decanol (Daejung Co., >98%)을 첨가했다. 탈거용액은 황산, 염산(HCl , Daejung Co., 35%), 질산(HNO_3 , Daejung Co., 60%)용액에 과산화수소(H_2O_2 , Daejung Co., >30%), 차아염소산나트륨(NaClO , Sigma-Aldrich, 10-15%), 염소산나트륨(NaClO_3 , Daejung Co., >98%)을 첨가해 제조했으며, 이외에도 NH_3 (Junsei Co., 28%) 용액, NH_4Cl (Duksan Co., >99%), thiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, Daejung Co., >96%), NaOH (Daejung Co., >98%), NaCl (Tedia Company, Inc., 99%)을 사용했다. 본 연구에 사용된 모든 시약은 분석등급이며, 추출제 및 등유는 별도의 정제없이 사용했다. 도금폐액에서 아연으로 치환된 팔라듐금속은 국내의 한 업체로부터 제공받았으며, 치환된 팔라듐금속은 불순물을 제거하기 위해 진한 염산용액으로 수회 세척했다.

2.2 실험방법

용매추출실험을 통해 팔라듐(II)과 아연(II)의 분리에 효과적인 추출제를 선정하기 위해 합성용액을 제조해 실험했다. 합성용액에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 농도는 각각 0.1과 0.5 g/L로 고정했으며 황산과 추출제 농도를 변화시켜 금속의 추출거동에 미치는 영향을 조사했다. 한편 도금폐액에서 아연분말로 치환한 팔라듐의 실제 침출액을 얻기 위해 팔라듐 치환분말을 2 g/L의 광액농도조건으로 25 °C의 5 M 황산용액에 1.5% NaClO 를 첨가해 2시간 동안 침출해 완전히 용해시켰다. 상기 조건에서 얻은 침출액에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 농도는 각각 1.926 g/L과 0.074 g/L이었다.

용매추출 실험은 Burrell wrist action shaker (model 75, USA)를 사용해 일정 부피의 수상 및 유기상을 50 mL 광구 병에 넣고 30분간 교반해 수행했으며, 교반후 혼합용액을 분액깔때기에서 30분간 정지하여 수상과 유기상으로 분리했다. 이때 분리한 유기상은 탈거실험에 사용했다. 추출후 수상에 잔존하는 금속농도는 ICP-OES (Arcos, Spectro, Germany)로 측정했고, 유기상에 추출된 금속농도는 물질수지로 구했다. 금속이온의 추출률과 탈거율을 구하는 식을 다음에 나타냈다.

$$\text{Extraction percentage (E\%)} = (m_{\text{ini}} - m_{\text{e}}) / m_{\text{ini}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Stripping percentage (S\%)} = (m^*_{\text{ini}} - m^*_{\text{e}}) / m^*_{\text{ini}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 m_{ini} 과 m_{e} 는 각각 추출 전후 수상에서 금속의 질량을 의미하고, m^*_{ini} 과 m^*_{e} 는 탈거 전후 유기상에서 금속의 질량을 나타낸다.

Fig. 1. Effect of acid concentration on the extraction percentage of Pd(II) and Zn(II) from sulfuric acid solution by cationic extractants. (Aqueous: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L, $[Zn^{2+}] = 0.5$ g/L, $[H_2SO_4] = 0.5$ -9 M; Organic: [Extractant] = 0.1 M, A/O=1, Diluent: kerosene).

3. 결과 및 고찰

3.1 용매추출 시 산 농도의 영향

황산용액에서 용매추출에 의한 팔라듐(II)과 아연(II)의 추출거동을 다양한 상용화 추출제를 사용해 조사했다. 이때 추출제 농도는 0.1 M로 고정했고, 황산 농도는 0.5에서 9 M까지 변화시켰다.

3.1.1 산성 추출제

합성용액에서 산성 추출제로 추출실험한 결과 D2EHPA, PC88A, Cyanex 272, versatic acid는 본 실험조건에서 최대 추출률이 10% 미만으로 낮아 결과를 그림에 나타내지 않았으며, Cyanex 301, LIX 63, LIX 84-I에 의한 금속이온의 추출거동을 그림 1에 나타냈다. Cyanex 301은 산 농도에 관계없이 팔라듐(II)을 99% 이상 추출했으며, 아연(II)의 추출률은 산 농도가 0.5에서 9 M로 증가함에 따라 94.9%에서 7.8%로 감소했다. LIX 추출제는 산농도의 영향을 거의 받지 않았으며, LIX 63은 팔라듐(II)을 99% 이상 추출했고, LIX 84 I는 평균적으로 약 60%의 팔라듐(II)을 추출했다. LIX 63과 LIX 84-I에서 아연(II)은 거의 추출되지 않았다.

Cyanex 301에 의한 아연(II)의 이온교환반응과 LIX 63/LIX84-I에 의한 팔라듐(II)의 용매화반응을 식 (3)과 (4)에 나타냈다. 식 (3)에 의해 아연(II)이 추출되는 경우 용액의 pH는 매우 중요하다. Cyanex 301의 pK_a 는 2.61로 낮은 pH에서도 아연(II)의 추출이 가능하지만, 황산농도가 0.5

M 이상인 강한 산성용액에서 Cyanex 301은 해리되기 어렵기 때문에 황산농도가 증가할수록 아연(II)의 추출률이 급격히 감소한다 [9,10]. 그러나 팔라듐(II)은 산 농도에 관계없이 Cyanex 301에 99.9% 이상 추출되었다. 이러한 사실로부터 진한 황산용액에서 팔라듐(II)의 추출은 이온교환 반응이 아닌 식 (4)의 용매화반응에 의한 것으로 생각할 수 있다. HSAB 이론에 따르면 팔라듐(II)은 무른산으로 간주되고 Cyanex 301의 작용기인 티오포스포릴기(-PSSH)는 무른염기로 간주된다. 따라서 팔라듐(II)과 Cyanex 301 사이에는 강력한 결합이 형성되므로 진한 황산용액에서도 추출이 잘 일어날 수 있다 [11,12]. 또한 이는 PdS와 ZnS의 용해도적(Solubility Product, K_{sp})이 각각 1.16×10^{-58} 과 2.0×10^{-25} 으로 Zn(II)보다 Pd(II)과 S^{2-} 사이의 결합이 훨씬 세다는 것과 잘 일치한다 [11,12].

Cyanex 301과 마찬가지로 LIX 63과 LIX 84-I에 의한 팔라듐(II)의 추출 반응은 식 (4)의 용매화 반응으로 알려져 있다 [13]. 일반적으로 염산용액의 경우 산 농도가 증가함에 따라 염소이온 농도가 증가하고, 이는 $PdCl_4^{2-}$ 착물의 형성을 촉진하므로 LIX 추출제에서 팔라듐의 추출률은 감소한다 [12,13]. 그러나 염산용액과 달리 황산용액에서 팔라듐(II)은 산 농도에 관계없이 LIX 63과 LIX 84-I에 추출되고, 이 때 아연(II)은 거의 추출되지 않았다. 일반적으로 진한 황산용액에서는 황산의 1차 해리만 일어나므로

Fig. 2. Effect of acid concentration on the extraction percentage of Pd(II) and Zn(II) from sulfuric acid solution by neutral extractants. (Aqueous: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L, $[Zn^{2+}] = 0.5$ g/L, $[H_2SO_4] = 0.5$ -9 M; Organic: [Extractant] = 0.1 M, A/O=1, Diluent: kerosene).

황산이 주로 HSO_4^- 이온으로 존재한다. 따라서 황산에서 팔라듐(II)은 HSO_4^- 과 반응을 통해 전기적으로 중성인 분자를 형성하여 용매화반응을 통해 유기상으로 추출될 수 있다 [14]. 따라서 염산용액의 결과와 달리 진한 황산용액에서는 LIX에 의한 추출이 가능한 것으로 판단된다.

3.1.2 중성 추출제

중성 추출제로 TBP, TOP, TOPO, DOS를 사용했고 실험결과를 그림 2에 나타냈다. 실험결과 TBP, TOP, TOPO에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 추출률은 매우 낮았고, TOPO에서 아연(II)은 전혀 추출되지 않았다. DOS를 제외한 중성 추출제중 TBP에서 팔라듐(II)의 추출률이 가장 높았는데, 황산농도가 0.5에서 9 M로 증가함에 따라 팔라듐(II)의 추출률이 0에서 7.9%로 약간 증가했다. 이와 달리 DOS에서 팔라듐(II)의 추출률은 높았는데, 황산농도가 0.5에서 9 M로 증가함에 따라 추출률이 43.9에서 99%이상으로 증가했으며, DOS에 의한 팔라듐(II)의 추출반응을 다음 식에 나타냈다.

DOS는 Cyanex 301과 마찬가지로 작용기에 황 원자를 포함하고 있으며, HSAB 원리에 의해 팔라듐(II)을 선택적으로 추출할 수 있다. 상기 식은 황산 농도가 증가함에 따라 팔라듐(II)의 추출률이 증가하는 실험결과와 잘 일치한다.

3.1.3 음이온 추출제

음이온 추출제로 Alamine 300, Alamine 336, Aliquat 336을 사용한 실험결과를 그림 3에 나타냈다. Alamine 300과 Alamine 336에서 황산농도가 0.5에서 3 M로 증가하면 팔라듐(II)의 추출률이 각각 26.9%와 2.4%에서 19.1%와 0.2%로 감소했다. 황산농도가 3 M에서 9 M로 증가함에 따라 팔라듐(II)의 추출률은 다시 각각 11.9%와 12.4%로 증가했다. Alamine 300에서 아연(II)은 추출되지 않았으며, Alamine 336에서는 9 M 황산용액에서 4.1%의 아연(II)이 추출되었다. 황산용액에서 Alamine 300 및 Alamine 336과 같은 3차 아민은 음이온 교환기로 작용하기 위해서는 먼저 황산과 반응해 양성자화한 다음 팔라듐(II) 또는 아연(II)을 추출할 수 있다 [15]. 그러나 그림 3에서 Alamine 300과 Alamine 336은 팔라듐(II)과 아연(II)에 대한 추출률이 낮고, 분리성이 떨어지므로 추가실험을 수행하지 않았다.

0.5 M 황산에서 Aliquat 336에 의해 팔라듐(II)은 97.5% 추출됐으며, 황산농도가 증가함에 따라 추출률이 약간 감소해 9 M 황산에서 95.4% 추출됐다. Aliquat 336에서 아

Fig. 3. Effect of acid concentration on the extraction percentage of Pd(II) and Zn(II) from sulfuric acid solution by amine extractants. (Aqueous: $[\text{Pd}^{2+}] = 0.1 \text{ g/L}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.5 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{-}9 \text{ M}$; Organic: $[\text{Extractant}] = 0.1 \text{ M}$, A/O=1, Diluent: kerosene).

연(II)은 황산농도가 0.5에서 3 M일 때는 거의 추출되지 않았으나 3 M 이상에서 추출률이 급격히 상승해 9 M 황산에서 79.3%가 추출되었다. Aliquat 336에 의한 황산과 금속이온의 추출 반응식을 식 (6)과 (7)에 나타냈다

식 (6)과 같이 황산용액에서 Aliquat 336의 염소이온이 HSO_4^- 로 치환될 수 있으며, 염소이온은 유기상에서 수상으로 이동한다 [16]. 수상으로 이동한 염소이온은 팔라듐(II)과 PdCl_4^{2-} 착물을 형성하고 HSO_4^- 로 치환된 Aliquat 336과 음이온 교환 반응에 의해 추출될 수 있다. 문헌에 따르면 NaHSO_4 를 사용해 Aliquat 336의 Cl^- 를 HSO_4^- 로 치환한 $[\text{R}_4\text{N}^+][\text{HSO}_4^-]$ 에 의해 Pt(IV)의 추출이 가능하다 [17]. 황산농도가 증가함에 따라 아연(II)의 추출률이 증가하는 것은 식 (6)에 따라 수상으로 이동한 염소이온이 ZnCl_4^{2-} 를 형성해 Aliquat 336에 추출되는 것으로 판단된다. 또는 황산이온과 결합해 $\text{Zn}(\text{SO}_4)_4^{2-}$ 를 형성함으로써 음이온 추출제인 Aliquat 336에 추출될 수 있다.

3.2 추출제 농도의 영향

본 연구는 아연으로 치환된 팔라듐 금속의 황산 침출액에서 두 금속의 분리를 위한 후속연구로 이전 연구에서 얻은 최적 침출조건인 5 M 황산용액에서 추출제 농도를 변화시켜 금속이온의 추출거동을 조사했다. 3.1절에서 팔라듐(II)에 대해 선택성이 우수했던 Cyanex 301, LIX 63, LIX 84-I, DOS, Aliquat 336을 추출제로 사용했고, 추출

Fig. 4. Effect of extractant concentration on the extraction percentage of Pd(II) and Zn(II) from 5 M sulfuric acid solution by various commercial extractants. (Aqueous: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L, $[Zn^{2+}] = 0.5$ g/L, $[H_2SO_4] = 5$ M; Organic: [Cyanex 301, LIX 63, DOS, Aliquat 336] = 0.001-0.1 M, [LIX 84-I] = 0.01-1 M; A/O=1, Diluent: kerosene).

제 농도를 0.001에서 1 M까지 변화시켜 얻은 실험결과를 그림 4에 나타냈다.

Cyanex 301, Aliquat 336, LIX 63에서 팔라듐(II)은 유사한 추출거동을 보였는데, 추출제 농도가 0.001에서 0.005 M로 증가함에 따라 팔라듐(II)의 추출률이 증가해 0.005 M 이상에서는 99% 이상 추출되었다. 아연(II)의 경우 추출제 농도가 0.01 M 미만일 때 전혀 추출되지 않았으나, 0.01에서 0.1 M로 증가함에 따라 Cyanex 301에서는 0.3%에서 12.3%로, Aliquat 336에서는 0.5%에서 32.0%로 증가했다. Cyanex 301에서 추출제 농도가 증가하면 식 (3)의 정반응이 촉진되므로 5 M 황산용액에서도 아연(II)이 추출될 수 있다 [10]. 반대로 추출제 농도를 낮추면 아연(II)의 추출률이 감소하므로 팔라듐(II)의 선택적인

추출이 가능하다. 다음으로 LIX 63은 추출제 농도가 0.01에서 0.1 M로 증가했음에도 불구하고 아연(II)의 추출률이 2% 미만으로 낮아 팔라듐(II)과 분리성이 가장 좋았다. 이와 달리 DOS에서는 추출제 농도가 추출물에 큰 영향을 미치지 않았으며, 평균적으로 약 40%의 팔라듐(II)이 추출되었고 아연(II)은 추출제 농도가 0.01에서 0.1 M로 증가함에 따라 1.2%에서 4.1%로 추출률이 증가했다. DOS의 경우 다른 추출제와 비교해 팔라듐(II)의 추출률이 40%로 낮아 팔라듐(II)을 완전히 추출하기 위해서는 3단 이상의 다단추출이 필요하므로 추가 실험을 수행하지 않았다. Cyanex 301, Aliquat 336, LIX 63에서 추출제 농도가 증가함에 따라 아연(II)의 추출률이 증가하므로 추출제 농도를 낮게 유지하는 것이 분리에 유리하다. 따라서 Cyanex 301, Aliquat 336, LIX 63에서 팔라듐(II)이 완전히 추출되고 아연(II)은 전혀 추출되지 않는 0.005 M 농도를 최적조건으로 구했다.

다음으로 0.1 M의 LIX 84-I는 5 M 황산용액에서 팔라듐(II)을 70.5% 추출했으므로 추출제 농도를 1 M까지 증가시켰다. LIX 84-I의 농도가 0.01에서 0.3 M로 증가함에 따라 팔라듐(II)의 추출률은 25.4에서 99.9%로 증가했고, 아연(II)의 추출률은 4.6%에서 감소하여 전혀 추출되지 않았다. 0.3 M 추출제 농도에서 아연(II)은 전혀 추출되지 않았으므로 다음 실험을 위한 최적조건으로 선택되었다.

3.3 탈거시 무기산 농도의 영향

5 M 황산에서 추출 및 분리성이 뛰어난 Cyanex 301, Aliquat 336, LIX 63, LIX 84-I에 대해 무기산인 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 용액의 농도를 변화시켜 탈거실험을 수행했다. 팔라듐(II)이 추출된 유기상은 각각의 최적의 추출제 농도에서 준비했으며, 탈거액의 산 농도는 0.5에서 9 M까지 변화시켰고, 실험결과를 그림 5, 6, 7, 8에 나타냈다. 최적 조건에서 아연(II)은 추출되지 않았으므로 그림에 아연의 탈거 결과를 나타내지 않았다. Cyanex 301에 추출된 팔라듐(II)은 추출제의 P=S와 강력한 결합을 형성하고 있는 만큼 무기산에서 전혀 탈거되지 않았다.

탈거액에서 염산농도가 0.5에서 3 M로 증가함에 따라 Aliquat 336에 추출된 팔라듐(II)의 탈거율이 40.4에서 84.3%로 증가했고, 염산농도 3 M 이상에서는 산농도가 탈거율에 영향을 미치지 않았다. 반면 황산탈거용액에서는 산농도가 0.5에서 9 M로 증가함에 따라 탈거율이 52.2에서 0.8%로 급격히 감소했다. 질산의 경우 산농도가 탈거율에 큰 영향을 미치지 않았으나 산농도가 0.5에서 9 M로 증가하자 탈거율이 77.5에서 69.5%로 약간 감소했다. 따라서

Fig. 5. Effect of acid concentration on the stripping percentage of Pd(II) from the loaded Cyanex 301 by inorganic acid solutions. (Loaded Cyanex 301: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L; Aqueous: $[Acid] = 0.5-9$ M; A/O=1).

Fig. 7. Effect of acid concentration on the stripping percentage of Pd(II) from the loaded LIX 63 by inorganic acid solutions. (Loaded LIX 63: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L; Aqueous: $[Acid] = 0.5-9$ M; A/O=1).

Fig. 6. Effect of acid concentration on the stripping percentage of Pd(II) from the loaded Aliquat 336 by inorganic acid solutions. (Loaded Aliquat 336: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L; Aqueous: $[Acid] = 0.5-9$ M; A/O=1).

Fig. 8. Effect of acid concentration on the stripping percentage of Pd(II) from the loaded LIX 84-I by inorganic acid solutions. (Loaded LIX 84-I: $[Pd^{2+}] = 0.1$ g/L; Aqueous: $[Acid] = 0.5-9$ M; A/O=1).

Aliquat 336에 추출된 팔라듐(II)을 탈거하는데 3 M 이상의 염산용액이 가장 효과적이다.

LIX 63과 LIX 84-I에서는 황산과 질산에 팔라듐(II)이 전혀 탈거되지 않았으며, 염산 농도가 0.5에서 9 M로 증가함에 따라 탈거율이 각각 83.6%와 95.7%로 증가하는 유사한 거동을 보였다. LIX 84-I가 LIX 63보다 염산에 쉽게 탈거되었는데, LIX 63의 경우 7 M 염산에서 81%, LIX 84-I는 5 M 염산에서 82% 탈거되었다. Aliquat 336, LIX 63, LIX 84-I에 추출된 팔라듐(II)은 염산용액에서 염화착물 형성을 통해 탈거가 가능한 반면 [18], Cyanex 301은 염산, 황산, 질산과 같은 단일 무기산 용액으로 탈

거하기 어려웠다. 따라서 다양한 탈거액을 사용해 추가 실험을 수행했다. NH_3 , NH_4Cl , HCl과 thiourea의 혼합용액, NaOH, NaOH와 NaCl의 혼합용액 및 H_2SO_4 와 NaClO의 혼합용액을 제조해 탈거 실험을 수행한 결과를 표 1에 정리했다. 0.005 M Cyanex 301에서 팔라듐(II)은 0.5 M 황산과 1.5% NaClO 혼합용액으로 40.4% 탈거되었으며, 다른 탈거액에서는 전혀 탈거되지 않았다. Aliquat 336에서 팔라듐(II)은 다양한 탈거액에 의해 일부 탈거되었고, 1 M NaOH와 1 M NaCl 혼합용액으로 완전히 탈거할 수 있었다. LIX 63에서는 0.5 M 염산과 0.5 M thiourea 혼합용액, 그리고 0.5 M 황산과 1.5% NaClO의 혼합용액이 팔

Table 1. The stripping percentage of Pd(II) from the loaded Cyanex 301 using various reagents.

Stripping reagent	Pd(II) stripping, %			
	0.005 M Cyanex 301	0.005 M Aliquat 336	0.005 M LIX 63	0.3 M LIX 84-I
1 M NH ₃	0	58.4	0	1.1
1 M NH ₄ Cl	0	60.8	0	0
0.5 M HCl + 0.5 M thiourea	0	30.1	99.9	23.6
1 M NaOH	0	82.9	0	6.3
1 M NaOH + 1 M NaCl	0	99.9	0	1.0
0.5 M H ₂ SO ₄ + 1.5% NaClO	40.4	56.9	11.2	0

(loaded organic: [Pd²⁺] = 0.1 g/L; A/O=1)

라듐(II) 탈거에 효과가 있었으며, 0.5 M HCl과 0.5 M thiourea의 혼합용액으로 99.9% 이상 탈거가 가능했다. LIX 84-I에서는 1 M NH₃, 1 M NaOH 및 1 M NaOH와 1 M NaCl의 혼합용액으로 미량의 팔라듐(II)이 탈거되었으나, 0.5 M HCl과 0.5 M thiourea 혼합용액을 사용한 조건에서 23.6%로 가장 높은 탈거율을 얻었다. LIX 84-I는 다른 상용추출제와 비교해 팔라듐(II)을 완전히 추출하기 위해 높은 추출제농도가 필요할 뿐만 아니라 탈거가 어렵기 때문에 추가실험을 수행하지 않았다. 한편 Aliquat 336과 LIX 63에 추출된 팔라듐(II)은 1 M NaOH와 1 M NaCl의 혼합용액 및 0.5 M HCl과 0.5 M thiourea의 혼합용액으로 99.9% 이상 탈거할 수 있었다. 또한 Cyanex 301은 Aliquat 336 및 LIX 63과 동일한 추출제 농도에서 팔라듐(II)의 선택적 추출에 효과적이므로 탈거액으로 가능성이 있는 황산과 NaClO의 혼합용액에 대한 추가실험을 수행했다.

3.4 탈거에 미치는 무기산 및 산화제 혼합물의 영향

0.1 g/L 팔라듐(II)이 추출된 0.005 M Cyanex 301에서 0.5 M 황산과 1.5% NaClO의 혼합용액으로 탈거하면 40.4% 팔라듐(II)을 탈거할 수 있다. 그러나 탈거용액에서 염산 및 황산과 같은 무기산은 새로운 탈거공정에 재사용이 가능하지만 NaClO는 분해되므로 탈거공정시 첨가해야 한다. 따라서 NaClO의 농도를 낮춰 1%로 고정하고 산농도를 1에서 9 M까지 변화시켰으며, 실험결과를 그림 9에 나타냈다. 염산과 황산의 농도가 1에서 5 M로 증가함에 따라 팔라듐(II)의 탈거율은 각각 6.4에서 81.6%와 0.6에서 76.3%로 증가했다. 또한 산농도가 5에서 9 M로 증가하는

Fig. 9. Effect of acid concentration on the stripping percentage of Pd(II) from the loaded Cyanex 301 by a mixture of inorganic acids and NaClO. (Loaded Cyanex 301: [Pd²⁺] = 0.1 g/L; Aqueous: [NaClO] = 1%, [Acid] = 1-9 M; A/O=1).

경우 염산용액에서는 탈거율이 85.0%로 약간 증가한 반면, 황산용액에서는 69.6%로 약간 감소했다. 전반적으로 황산보다 염산의 혼합용액에서 팔라듐(II)의 탈거율이 더 높았다. 따라서 혼합용액에 염산을 첨가하는 것이 탈거에 효과적이다. 실험결과에 따르면 5 M 이상에서는 산농도가 팔라듐(II)의 탈거율에 큰 영향을 미치지 않았다. 따라서 최적 탈거용액의 조건을 1% NaClO와 5 M 염산용액으로 선택했다. 이 조건에서 2단의 다단추출을 수행하면 팔라듐(II)을 완전히 탈거할 수 있을 것으로 판단된다.

3.5 실제 치환된 팔라듐 금속의 황산침출액에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 분리

3.5.1 추출

합성용액에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 분리에 효과적이었던 Cyanex 301, Aliquat 336, LIX 63을 사용해 실제 팔라듐 치환물의 황산침출액에서 용매추출 실험을 수행했고, Cyanex 301과 LIX 63의 화학적 구조를 그림 10에 나타냈다. 황산침출액에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 농도는 각각 1.926과 0.074 g/L였다. 따라서 추출제 농도를 0.005에서 0.2 M까지 변화시켰고, 실험결과를 그림 11에 나타냈다. Cyanex 301과 LIX 63에서 추출제농도가 증가함에 따라 팔라듐(II)의 추출률은 급격히 증가했다. Cyanex 301은 0.2 M에서 LIX 63은 0.1 M에서 99.9% 이상 팔라듐(II)이 추출되어 이를 최적조건으로 선택했다. 아연(II)은 Cyanex 301에서 추출제 농도에 관계없이 전혀 추출되지 않았고, LIX 63에서는 0.1 M 농도까지 추출되지 않다가 0.2 M로 추출제농도가 증가함에 따라 추출률이 증가해

Fig. 10. The chemical structure of LIX 63 and Cyanex 301.

7.4%가 추출되었다. 따라서 팔라듐(II)의 추출률이 99.9%로 높고 아연(II)의 추출률이 5.4%로 낮은 0.1 M LIX를 최적조건으로 선택했다. 반면 Aliquat 336에서는 합성용액과 달리 모든 조건에서 팔라듐(II)과 함께 아연(II)이 동시에 추출되므로 두 금속의 분리가 어려웠다. 이는 실제 침출액에서 팔라듐(II)의 침출을 위해 첨가한 NaClO의 환원 생성물인 염소이온이 아연(II)과 착물을 형성해 추출률이 증가한 것으로 생각된다. 따라서 Aliquat 336에 대한 추가 실험은 수행하지 않았다.

3.5.2 탈거

금속이온이 추출된 Cyanex 301과 LIX 63에 대해 탈거 실험을 수행했다. 유기상은 실제 침출액에서 각각의 최적 조건인 0.2 M Cyanex 301과 0.1 M LIX 63 추출제로부터 준비했다. 두 유기상에서 팔라듐(II)의 농도는 1.926 g/L였고, LIX 63에서 아연(II)은 0.004 g/L였다. 합성용액에서 무기산과 산화제의 혼합용액이 탈거에 효과적이었으므로 5 M 염산용액에 H_2O_2 , NaClO, $NaClO_3$ 와 같은 산화제를 첨가해 Cyanex 301과 LIX 63으로부터 팔라듐(II)과

Fig. 11. Effect of extractant concentration on the extraction percentage of Pd(II) and Zn(II) from 5 M sulfuric acid leaching solution of cemented Pd. (Aqueous: $[Pd^{2+}] = 1.926$ g/L, $[Zn^{2+}] = 0.074$ g/L, $[H_2SO_4] = 5$ M; Organic: [Cyanex 301, Aliquat 336, LIX 63] = 0.001–0.2 M; A/O=1, Diluent: kerosene).

Fig. 12. Effect of oxidizing agent concentration on the stripping percentage of Pd(II) and Zn(II) from the (a) the loaded 0.2 M Cyanex 301 and (b) the loaded 0.1 M LIX 63. (Loaded Cyanex 301: $[Pd^{2+}] = 1.926$ g/L, Loaded LIX 63: $[Pd^{2+}] = 1.926$ g/L, $[Zn^{2+}] = 0.004$ g/L, Aqueous: mixture of 5 M HCl+oxidizing agent, A/O=1).

아연(II)의 탈거율을 조사한 결과를 그림 12에 나타냈다. 본 실험조건에서 아연(II)은 전혀 탈거되지 않았다. 합성용액과 달리 실제 침출액에서 금속을 추출한 0.2 M Cyanex 301에서 5 M HCl과 산화제의 혼합물에 의한 팔라듐(II)의 탈거율은 낮았다. H_2O_2 의 농도가 0.1에서 3%로 증가함에 따라 탈거율이 20.0에서 1.5%로 감소했고, NaClO는 2% 농도를 기점으로 탈거율이 18.1에서 5.1%로 감소했다가 3%에서 28.5%로 다시 증가했다. $NaClO_3$ 의 경우 산화제 농도가 탈거율에 영향을 주지 않았으며, 평균적으로 약 17.5%의 팔라듐(II)이 유기상으로부터 탈거되었다. 0.2 M Cyanex 301에서 팔라듐(II)의 탈거율이 낮은 것은 합성용액보다 20배 가량 높은 팔라듐(II) 농도에 기인한 것으로 판단되며, 수상의 비를 5배 이상 높여주면 팔라듐(II)을 완

전히 탈거할 수 있을 것으로 기대된다. 반면 0.1 M LIX 63의 경우 합성용액보다 높은 팔라듐(II) 농도에도 불구하고 산화제 농도가 증가함에 따라 팔라듐(II)의 탈거율이 증가하는 경향을 보였다. H_2O_2 와 $NaClO_3$ 는 산화제 농도가 0.1에서 3%로 증가함에 따라 각각 6.2에서 36.0%와 4.4에서 33.5%로 탈거율이 증가했다. 0.1 M LIX 63에서 $NaClO$ 는 가장 효과적으로 팔라듐(II)을 탈거했는데, 5 M 염산용액에서 산화제 농도가 0.1에서 3%로 증가함에 따라 탈거율이 7.3에서 87.1%로 증가했다. 따라서 5 M HCl과 3% $NaClO$ 를 최적조건으로 선택했으며, 2단 이상의 탈거나 A/O 비를 2 이상으로 높여주면 완전히 탈거할 수 있을 것으로 생각된다. 결과적으로 탈거과정을 고려했을 때 LIX 63이 실제 침출액에서 고순도의 팔라듐(II)을 회수하기 위한 추출제로 적합하다고 판단된다.

4. 결 론

도금폐액에서 아연금속분말로 환원시킨 팔라듐 금속의 황산 침출액에서 팔라듐(II)과 아연(II)을 분리하기 위해 다양한 상용화 추출제를 사용해 조사했다. 팔라듐(II)과 아연(II)의 농도가 각각 0.1과 0.5 g/L인 합성용액에서 황산농도가 0.5에서 9 M 사이의 범위일 때 Cyanex 301, LIX 63 및 Aliquat 336이 팔라듐(II)에 대한 선택성이 우수했다. LIX 63과 Aliquat 336에 추출된 팔라듐(II)은 염산만으로 탈거가 가능했으나, Cyanex 301의 경우 무기산(염산, 황산)과 1% $NaClO$ 의 혼합용액으로 팔라듐(II)을 효과적으로 탈거할 수 있었다. 5 M 황산 농도의 실제 침출액에서 팔라듐(II)과 아연(II)의 농도는 각각 1.926과 0.074 g/L이었으며, 합성용액에서 얻은 최적조건을 적용한 결과 0.2 M Cyanex 301에는 99.9% 팔라듐(II)만이 선택적으로 추출되었고, 0.1 M LIX 63에는 99.9% 팔라듐(II)과 5.4% 아연(II)이 추출되었다. 그러나 Aliquat 336의 경우 합성용액과 달리 팔라듐(II)뿐만 아니라 아연(II)의 추출률도 높았다. 5 M의 염산과 3% $NaClO$ 의 혼합용액을 탈거액으로 사용한 경우 Cyanex 301에 비해 LIX 63에서 팔라듐(II)의 탈거가 용이했다. 따라서 실제 침출액에서 추출과 탈거로 순수한 팔라듐(II)용액을 회수하기 위한 추출제로 LIX 63이 가장 효과적이었다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관

리원(KEIT)에서 연구비를 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (과제번호 20013071)

REFERENCES

1. W. H. Chen, M. H. Hsia, Y. H. Chi, Y. L. Lin, and C. C. Yang, *Appl. Energy* **113**, 41 (2014).
2. T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, and C. Nishimura, *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, 297 (2003).
3. J. Chun Lee, K. Kurniawan, K. W. Chung, and S. Kim, *Met. Mater. Int.* **27**, 2160 (2021).
4. L. N. Baloyi, B. C. North, H. W. Langmi, B. J. Bladergroen, and T. V. Ojumu, *South African J. Chem. Eng.* **22**, 44 (2016).
5. R. Sari, Z. Yaakob, M. Ismail, W. R. W. Daud, and L. Hakim, *Ceram. Int.* **39**, 3211 (2013).
6. N. Itoh, T. Akiha, and T. Sato, *Catal. Today*, **104**, 231 (2005).
7. M. Kitiwan and D. Atong, *J. Mater. Sci. Technol.* **26**, 1148 (2010).
8. S. J. Song, V. N. H. Nguyen, and M. S. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 469 (2021).
9. R. Bardestani, M. Kavand, and M. Askaripour, *Chem. Eng. Res. Des.* **150**, 40 (2019).
10. K. C. Sole and J. B. Hiskey, *Hydrometallurgy* **30**, 345 (1992).
11. H. T. Truong, M. S. Lee, and S. H. Son, *Metals*, **7**, 541 (2017).
12. H. T. Truong and M. S. Lee, *Miner. Eng.* **115**, 13 (2018).
13. M. V. Rane and V. Venugopal, *Hydrometallurgy* **84**, 54 (2006).
14. S. Chempath and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4650 (2006).
15. L. Y. Wang and M. S. Lee, *Sep. Purif. Technol.* **142**, 83 (2015).
16. T. Sato and H. Watanabe, *Sep. Sci. Technol.* **17**, 625 (1982).
17. J. R. Kumar, I. H. Choi, and J. Y. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.* **55**, 503 (2017).
18. T. T. Tran, M. Iqbal, and M. S. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 787 (2019).