

NaI-H₂SO₄-Na₂SO₃ 수용액系로부터 TBP 를 이용한 인듐의 추출

유 광 식 · 류 석 환

화 학 과

(1983. 9. 30 접수)

〈요 약〉

NaI-H₂SO₄-Na₂SO₃ 수용액 매질로부터 케로신에 희석한 TBP 용액을 사용하여 인듐의 추출에 관한 연구를 실시하였다. 추출의 정도와 여러가지 금속이온들의 방해효과는 선평계수 방법과 원자흡수분광법에 의하여 측정되었으며, 실험결과로부터 정량적인 인듐의 추출조건을 밝혀냈다.

The Extraction of Indium by TBP diluted with Kerosene from NaI-H₂SO₄-Na₂SO₃ Aqueous System

Kwang Sik Yoo, Sok Hwan Rhyu

Dept. of Chemistry

(Received September 30, 1983)

〈Abstract〉

The extraction of indium by tributylphosphate(TBP) diluted with kerosene has been studied in NaI-H₂SO₄-Na₂SO₃ aqueous system for ranges of iodide, sulfuric acid and TBP concentrations. Scintillation counting and atomic absorption spectrometry have been used to determine the extents of extraction and interferences of various metal ions. The optimum condition of quantitative extraction of indium was found by this experiment.

I. 서 론

희유원소인 인듐($Z=49$, At. wt. =114.82)은 지각중에 약 $1 \times 10^{-5}\%$ 포함되어 있으며 아연광석중에서 비교적 많은 양이 발견된다(그러나 0.1% 이하가 보통이다). 이러한 인듐은 반도체 재료물질 또는 원자로의 조절봉(control rod; 열중성자 단면적=191 barns)의 재료로 쓰이며 화학적 내구성이 크고 녹는점이 낮은 까닭으로 합금재료로도 이용된다. 이러한 용도들 때문에 장래에 그 수요가 늘어날 전망에 있고, 광업적인 제련방법으로 이용될 수 있는 용매추출에 의한 인듐의 분리에 관심이 끌고 있으며 이러한 분야에 관한 연구들이 많이 보고된 바 있다.

H. M. Irving 등^{1,2)}에 따르면 diethylether 을 추출용매로 사용하였을 때 0.5~2.5N 의 HI 수용액 으로부터 정량적인 추출이 이루어지며, methylisobutyl ketone 을 추출용매로 사용하면 0.1N~0.5N 의 HI 수용액 으로부터 거의 정량적인 추출이 이루어지는 것을 보여주고 있다. Hasegawa Yuko 등은 MIBK(methylisobutylketone)를 추출용매로 사용하여 Br⁻, I⁻ 및 SCN⁻ 등의 수용액 매질로부터 인듐의 추출에 관한 연구³⁾를 보고하고 있다. 그 밖에 H₂SO₄-I⁻ 의 혼합수용액 으로부터 메제이나 톨로엔을 추출제로 한 A. Alian 등의 연구,⁴⁾ 벤젠에 희석시킨 trioctylamine 을 추출제로 사용한 S. D. Shete 등의 연구,⁵⁾ 케로신에 희석시킨 tributylphosphate 와 bis(2 ethylhexyl) phos-

phate의 혼합용액을 추출제로 한 K. Tomii 등의 연구⁶⁾들이 보고되고 있다. 그러나 용매추출의 방법이 공업적으로 응용되려면 몇가지 제약이 따른다. 즉 추출제나 희석제는 화학적인 안정성이 커서 오랫동안 사용할 수 있으며 인화점이 높고 수용액에 대한 용해도가 작아야 하는 점들이다. Ether는 좋은 추출효과를 기대할 수 있는 추출제이나 산성 수용액에 대한 용해도가 크고 공기중의 산소와 반응할 수 있으며 끓는점 및 인화점이 낮아서 공업적으로 응용되기 어렵다. 벤젠이나 MIBK 같은 용매는 수용액에 대한 용해도는 작지만 화제의 위험 및 독성이 크므로 좋은 추출제가 아니다. 또 여러 가지 질대이트 시약들(dithizone이나 8-hydroxy-quinoline 등)도 추출제로 사용될 수 있으나 일반적으로 그들의 안정성이 결여되어 오랜동안 사용되기 어려운 결점을 갖는다. 이러한 문제점들을 고려하여 본 연구에서는 공업적인 응용이 가능하다고 생각되는 tributylphosphate를 추출제로 선택하였고 희석제로는 케로신을 선택하였다. TBP는 화학적인 안정성이 비교적 좋다고 알려진 시약이다.

인듐의 분석방법은 플라로그래피법, 방사선측정법, 분광광도법, 원자흡수분광법 등 여러가지가 있으나 본 실험에서는 방사선 측정법 및 원자흡수분광법을 사용하였으며, 기타 여러가지 금속이온들의 정량은 원자흡수분광법에만 의존하였다.

II. 실험

1. 시 약

트리부틸인산염(Kanto, E. P. 일제), 오오드화나트륨(Junsei, 1st Class, 일제), 아황산나트륨(Hanawa, E. P. 일제), 황산(OCI, E. P. 국산), 케로신(Junsei, 일급, 일제 b.p 범위: 180~270°C) 등의 시약들은 모두 정제하지 않은 채 사용하였다.

표-1 추출시험에 사용하기 위하여 합성된 용액의 성분. 총 부피는 5ml이다.

No. of sample	H ₂ SO ₄ (7.5M) ml	In(1709ppm) ml	Na ₂ SO ₃ (2M) ml	NaI(3M) ml	H ₂ O ml
1	1.20	1.00	1.00	0.20	2.00
2	0.50	1.00	1.00	0.20	2.30
3	1.00	1.00	1.00	0.20	1.80
4	1.50	1.00	1.00	0.20	1.30
5	2.00	1.00	1.00	0.20	0.80

2. 방사성 인듐

99.99% 순도의 금속인듐(Mitsuwa's pure chem 일제) 약 1gr은 한국에너지 연구소의 M. W. 원자로, TRIGA-III($\Phi_{\text{neutron}} = 10^{13}$ neutrons/sec.cm²)에서 약 1주일간 중성자를 조사하였다. 그 결과 In¹¹³의 (n, γ) 핵반응으로 인하여 In^{114m}($t_{1/2} = 50$ 일, β 및 γ 방출)이 생성되었고 이와같이 표지된 인듐을 얻었다. 이렇게 얻어진 방사성 인듐을 필요에 따라서 적당량씩 화학적으로 칭량하여 완수에 녹인 후에 과량의 산이 모두 증발할 때까지 가열하고 증류수로 희석하여 사용하였다.

III. 실험방법

추출시험에 사용된 인듐수용액은 다음과 같은 방법으로 만들었다. 미리 만들어 둔 7.5M의 황산수용액, 2M의 아황산나트륨수용액, 3M의 오오드화나트륨수용액 그리고 방사성 인듐수용액은 표-1과 같이 혼합하여 총부피를 5ml로 만든 다음에 마개 달린 시험관에 옮겼다. 이렇게 준비된 시험관에 케로신으로 희석한 TBP 용액 5ml씩 가하고 시험관의 마개를 닫았다.

시험관을 진탕기(Griffin flask shaker, Griffin & George Ltd)에 장치하여 약 20분간 진탕시킨다. 진탕시킨 후 시험관을 원심분리기에 장치하여 수용액층과 유기용액층의 분리가 일어나게 원심분리하고 각 용액층 3ml씩을 정확히 비펫으로 뽑아 방사능을 측정하였다. 방사능 측정은 CANBERRA model 802-3 NaI(Tl) scintillation detector 와 model 1772 counter/timer를 사용하였고 방사능 계수는 측정에 따른 오차를 고려하여 5,000~30,000 counts의 범위에 들도록 계수시간을 선택하였다. 방사능 측정이 끝난 후 유기용액 중의 금속성분은 증류수를 이용하여 벗겨내었고, 수용액과 더불어 원

자흡수분광광도계를 사용하여 농도를 측정하였다.

1. 추출백분율

추출백분율은 수용액층과 유기용액층 사이에 분배된 금속의 양으로부터 얻어진다.

$$\begin{aligned} \text{추출백분율} &= \frac{\text{유기 용액층에 포함된 금속의 양}}{\text{유기층 및 수용액층에 포함된 금속의 양}} \times 100 \\ &= \frac{[I_n]_{org} \times V_{org}}{[I_n]_{org} \times V_{org} + [I_n]_{aq} \times V_{aq}} \times 100 \\ &= \frac{\text{Act}(org)}{\text{Act}(org) + \text{Act}(aq)} \times 100 \end{aligned}$$

추출백분율을 수용액층과 유기용액층이 나타내는 방사능으로 표시할 수 있는 까닭은 In^{114m}으로 표시된 인듐수용액의 농도와 방사능 계수치 사이에 직선적인 관계*를 나타내기 때문이고 유기용액에 대해서도 같은 결과가 예측되기 때문이다. 그리고 수용액이나 유기용액층의 조성이 달라질에 따른 방사선의 자체흡수(self-absorption) 보정은 고려하지 않았으며, 측정시간의 차이에 의한 붕괴보정(decay correction)은 무시되었다. 붕괴보정이 무시되는 것은 한 단계의 실험에서 측정시간의 간격이 반감기에 비해 훨씬 짧기 때문이며, 자체흡수효과와 보정이 무시되는 것은 용액의 금속이온농도가 비교적 묽은 것이기 때문이다.

Ⅶ. 결 과

1. NaI-H₂SO₄-Na₂SO₃ 혼합수용액에서 인듐의 추출에 미치는 황산의 농도영향

케로신에 희석시킨 20%(v/v) TBP 용액은 추출

제로 사용하고 Na₂SO₃ 농도를 0.4M, NaI 농도를 0.12M로 일정히 유지시킨 방사성 인듐의 수용액(1709μg/5ml)에 대하여, 황산의 농도를 0.3M에서 5.4M까지 변화시키며 추출률이 어떻게 달라지는지를 조사하였다. 측정치와 계산된 추출백분율은 표-2에 기재하였으며 그림-1은 황산의 농도변화에 따라 추출백분율의 변화를 그림으로 그린 것이다. 또 위와 같은 조건에서 다만 NaI의 농도를 0.06M 및 0.24M로 일정하게 유지하였을 때 황산의 농도가 미치는 영향도 살폈으며 그림-1에 함께 도시되었다.

그림-1을 보면 Na₂SO₃, NaI 및 인듐의 농도가 일정히 유지될 때 황산의 농도가 증가함에 따라 추출률도 증가하는 것을 보여주며, 정량적인 추출이 이루어지는 조건을 알려주었다.

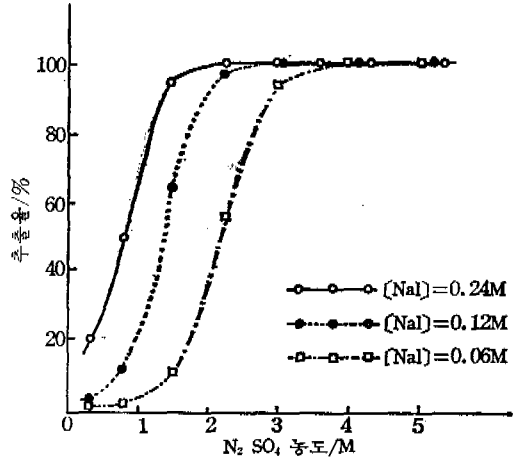


그림 1. 인듐의 추출에 미치는 황산 농도의 영향 : 20%(v/v)TBP 용액으로 추출하였으며, 수용액은 Na₂SO₃ 0.4M, 인듐이 1709μg/5ml로 유지되었다. (V_{org}/V_{aq}=5ml/5ml)

표-2 1709μg In/5ml인 수용액으로부터 20% TBP 용액을 사용한 인듐의 추출결과(V_{org} : V_{aq}=5ml : 5ml)

No. of sample	conc. of H ₂ SO ₄	activity(org), counts per min.	activity(aq), counts per min.	% extracted
1	0.30M/l	655	21212	3.0
2	0.75	2526	19768	11.3
3	1.50	13878	7751	64.2
4	2.25	21137	684	96.9
5	3.00	21355	55	99.7
6	3.60	21812	17	99.9
7	4.32	21569	38	99.8
8	5.40	21470	26	99.9

* 이러한 결과는 실험적으로 알아낸 것이다.

표-3 황산의 농도를 3M, Na_2SO_3 농도를 0.4M 로 하고 인동이 $1709\mu\text{g}/5\text{ml}$ 인 수용액으로부터 20% TBP 용액을 사용한 추출결과 ($V_{org} : V_{aq} = 5\text{ml} : 5\text{ml}$)

No. of sample	conc. of NaI	act(org), c. p. m.	act(aq), c. p. m.	% extracted
1	0.03M/l	15351	7288	67.8
2	0.06	21324	811	96.3
3	0.12	22067	60	99.7
4	0.18	21722	52	99.8
5	0.24	22513	19	99.9
6	0.30	22034	34	99.8
7	0.42	21891	-17	100.0
8	0.60	21875	-6	100.0

2. TBP 를 사용하였을때 인듐추출에 미치는 요오드화 이온 농도의 영향

케르선에 최석한 20%(v/v) TBP 용액을 사용하고 황산의 농도를 3M, Na_2SO_3 의 농도를 0.4M, 그리고 인듐의 농도를 $1709\mu\text{g}/5\text{ml}$ 로 유지하였을 때, 요오드화이온의 농도변화에 따른 추출률이 달라짐을 조사하였다. 측정치들과 계산값은 표-3에 기재하였으며 그림-2는 NaI 농도에 따른 추출률의 변화를 도시한 것이다. 그림-2를 보면 주어진 조건 밑에서 NaI의 농도가 증가하면 추출률도 증가하며 0.1M~0.6M의 NaI 농도범위에서는 정량적인 추출이 일어나고 있음을 보여준다.

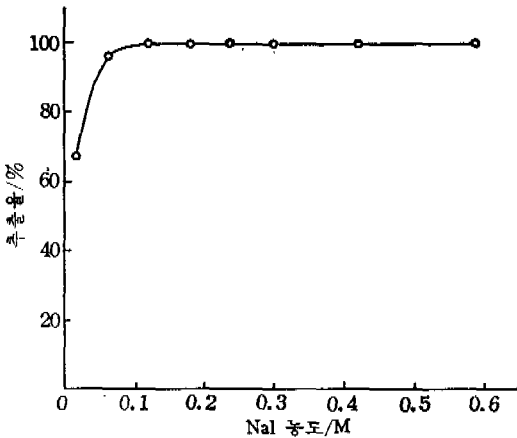


그림 2. 인듐의 추출에 미치는 NaI 농도의 영향 : 수용액은 Na_2SO_3 0.4M, H_2SO_4 3M 그리고 인동이 $1709\mu\text{g}/5\text{ml}$ 로 유지되었으며, 20% (v/v) TBP 용액으로 추출하였다. ($V_{org}/V_{aq} = 5\text{ml}/5\text{ml}$)

3. TBP의 농도에 따른 추출률의 변화

황산과 NaI의 농도를 각각 3M과 0.06M로 유지하고 Na_2SO_3 의 농도를 0.4M 유지하였을 때 TBP의 농도에 따라 추출률이 어떻게 달라지는지를 조사하였다. 또한 같은 조건하에서 NaI의 농도를 0.12M 및 0.18M로 유지하였을 때는 추출률이 어떻게 달라지는지도 조사하였다. 그림-3을 보면 TBP의 농도가 클수록 추출효과가 커지는 것을 보여주며 정량적 추출이 이루어지는 조건을 제시하고 있다.

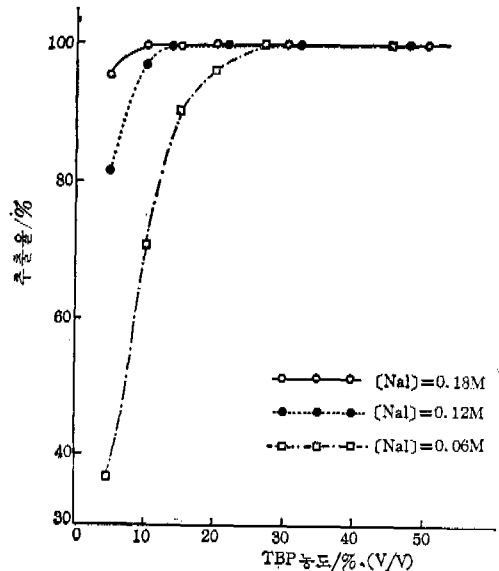


그림 3. TBP의 농도에 따른 추출률 : 수용액은 Na_2SO_3 가 0.4M, H_2SO_4 가 3M, 인동이 $1709\mu\text{g}/5\text{ml}$ 로 유지되었다. ($V_{org}/V_{aq} = 5\text{ml}/5\text{ml}$)

4. 인듐의 농도변화에 따른 추출률의 변화

20%(v/v) TBP 용액을 사용하고 인듐의 정량적 추출이 가능한 인듐의 조건을 택하여 인듐의 농도에 따라 정량적 추출이 가능한 농도범위를 조사하였다. 즉 황산의 농도가 3M, NaI의 농도가 0.18M, Na₂SO₃의 농도가 0.4M로 유지되는 수용액중의 인듐농도를 34ppm에서 12,000ppm까지 변화시키며 추출률이 달라짐을 살펴보았다. 또한 같은 조건 하에서 NaI만의 농도를 0.42M로 달리하였을 때는 어떠한 효과가 나타나는지도 알아보았다. 실험결과는 그림-4를 보면 먼저 NaI의 농도를 0.18M로 유지하였을 때 인듐의 농도가 약 3,000ppm(2.6×10⁻²M)까지는 정량적인 추출이 이루어지나 인듐의 농도가 더 높아지면 추출률은 서서히 감소한다. 정량적 추출이 이루어지는 인듐의 상한농도에서 인듐과 요오드화이온의 몰비는 약 1:7이다. 또 NaI의 농도를 0.42M로 유지하였을 때 정량적 추출이 이루어지는 농도범위는 약 8,000ppm(7×10⁻²M)까지 이고 이때 인듐과 요오드화이온의 몰비는 1:6이다.

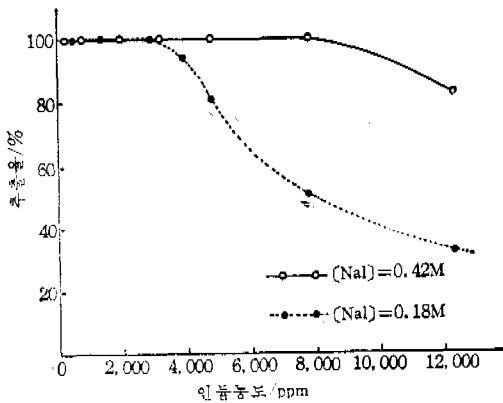


그림 4. 인듐의 농도에 따른 추출률의 변화: 20% (v/v) TBP 용액으로 추출하였으며, 수용액 조성은 황산이 3M, NaI가 0.18M, Na₂SO₃가 0.4M이었다.

5. 인듐추출에 미치는 여러 금속이온들의 영향

20%(v/v) TBP 용액을 사용하여 인듐추출이 정량적으로 이루어지는 조건을 선택하고 여러가지 금속이온들의 방해정도를 조사하였다. 수용액의 조성은 황산 3M, NaI 0.15M, Na₂SO₃ 0.4M이었고 철, 아연, 망간, 마그네슘, 칼슘, 납, 구리, 안티몬 등의 금속이온에 의한 방해효과 및 공추출(co-extraction)의 정도를 조사한 것이다. 결과는 표-4 및 표-5에 정리하였다. 표-4를 보면 과량의 철이 인듐의 추출을 약간 방해하는 정도이고 기타 금속들은 거의 방해를 주지 않는다. 또한 표-5를 보면 인듐은 철, 망간, 마그네슘 등에 대하여 선택적인 추출이 이루어지는 것을 보여주며 아연, 칼슘, 납, 구리, 안티몬은 인듐과 더불어 상당량 추출된다.

표-4 인듐의 추출에 미치는 여러가지 금속이온의 영향. 수용액은 H₂SO₄가 3M, Na₂SO₃가 0.4M, NaI가 0.15M로 유지되었고 추출용매는 20% TBP이다. (V_{org}: V_{aq}=5ml: 5ml)

No. of Sample	content of each component (μg/5ml)	yield/%.
1	In 1000, Fe 5000	98.5
2	In 1000, Zn 5000	100.2
3	In 1000, Mg 5000	100.0
4	In 1000, Mn 5000	99.7
5	In 1000	99.7

V. 결론 및 고찰

이상의 실험결과는 다음과 같이 정리할 수 있다. 첫째, 인듐의 추출정도는 추출제 TBP의 농도, 요오드화이온의 농도, 황산의 농도 및 인듐의 농도에 따라 달라진다. 즉 실험이 실시된 농도구역들

표-5 여러 금속이온들에 의한 추출방해 및 공추출의 정도. 수용액은 H₂SO₄가 3M, Na₂SO₃가 0.4M, NaI가 0.15M로 유지되었으며 TBP 용액의 농도는 20%이다. (V_{org}: V_{aq}=10ml: 10ml)

No. of sample	concentration of metal ions, μg/10ml	yield %									
		In a)	b)	Fe b)	Mn b)	Mg b)	Zn b)	Ga b)	Pb b)	Cu b)	Sb b)
1	In 1000, Fe 2000, Mn 2000, Mg 2000, Zn 2000, Ga 1780	94.9	97.1	0.0	0.0	0.3	53	50	—	—	—
2	In 1000, Sb 400, Cu 400, Pb 400	100.0	104.7	—	—	—	—	—	64.7	78	27

a) by radiometric analysis

b) by A. A analysis

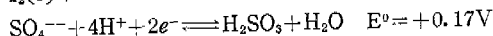
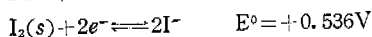
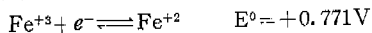
안에서 TBP의 농도, 요오드화이온의 농도 및 황산의 농도가 증가할수록 인듐의 추출률은 증가하며 종국에는 정량적 추출이 이루어진다. 또한 요오드화이온의 농도를 인듐농도보다 6~7배 정도로 유지하면 비교적 높은 농도의 인듐용액도 정량적 추출이 가능하다.

볼재, 본 연구가 행해진 조건 밑에서 인듐의 추출은 철, 망간, 바그네슘에 대하여 선택적이며 아연, 칼륨, 납 등은 인듐과 더불어 추출된다.

그리고 실험결과들은 다음과 같이 분석된다.

1. 환원제 분위기

본 연구는 Na_2SO_3 의 환원제 분위기에서 실시되었다. 이는 Na_2SO_3 가 공업적으로는 값싸고 대량으로 공급될 수 있는 SO_2 기체로 대체 될 수 있는 지약이며, 환원분위기에서 인듐은 철에 대하여 선택적으로 추출된다. 무엇보다도 철(III)이 인듐(III)과 비슷하게 행동하는 화합물이기 때문에 철의 공추출을 방지하는 것이 중요하다. 사용된 Na_2SO_3 의 역할은 단순한 Fe(III)의 환원보다는 요오드화이온의 보호에 더 중요한 의미가 있다. 즉 본 연구가 행해진 조건 밑에서는 다음과 같은 반응들이 일어날 수 있다. 철(III)과 요오드화이온의 산화환원반응, 황산에 의한 요오드화이온의 산화, 공기중의 산소에 의한 산화 등이다. 이러한 반응들의 효과는 환원제로 Na_2SO_3 를 가함으로써 제거시킬 수 있고, 요오드화이온의 농도를 처음 넣어준 수준으로 유지시킬 수 있다.



철(III)은 본 연구에서 뿐만 아니라 HBr 및 HCl을 매질로 하여 인듐을 추출하는 경우⁷⁾에도 추출되지 않음이 보고된 바 있다.

2. 요오드화 착물

추출된 화학종의 착물에 대한 연구는 실시되지 않았다.

그러나 비슷한 경우들, 즉 할로젠산의 매질로부터 철(III)이나 인듐(III)이 추출될 때 할로겐화 착물을 이룬 형태로 금속이 추출됨이 보고되었다^{1), 2)}. 본 연구에서도 할로겐화 착물을 이룬 형태로 추출됨을

가정할 수 있으며 이에 대한 정보를 얻기 위하여 더 많은 연구가 실시되어야 할 것이라고 생각한다. 그리고 HCl이나 HBr의 수용액을 선택하지 않고 $\text{NaI-H}_2\text{SO}_4$ 혼합수용액을 선택한 까닭은 HCl이나 HBr을 선택할 경우에는 해당 할로겐화이온의 농도가 높은 범위에서만 인듐의 추출이 이루어지기 때문이고, 요오드화이온은 전환황산에 의하여 또는 산성수용액중에서 공기중의 산소에 의한 산화를 쉽게 일으킬 수 있는 물질이므로 소모됨이 없이 회수할 수 있다.

3. 추출조건

연구결과 인듐은 다음과 같은 조건에서 정량적으로 추출 될 수 있었다.

즉, Na_2SO_3 의 농도를 0.4M로 고정시키고, 황산의 농도가 3.00M, 요오드화 이온농도는 0.12M, 및 20%의 TBP를 사용하였을때, 인듐은 정량적으로 추출됨을 알았다.

4. 방해효과 및 공추출의 정도

인듐의 추출에 가장 심하게 방해하는 성분은 철로서 인듐의 추출율을 98.5% 정도로 저하시켰다. 광석중에 가장 많이 포함된 철은 TBP 용매속으로 무지할 정도로 추출 되었으나, 미량성분인 아연, 갈륨, 납, 구리 및 안티몬 등은 상당량이 공추출 되었으므로 인듐의 정제 단계에서 이들을 제거시키는 연구가 이루어져야 하겠다.

참 고 문 헌

- 1) H. M. Irving and F. J. C. Rossotti, *Analyst*, **77**, 801(1952)
- 2) H. M. Irving and F. J. C. Rossotti, *J. of Chem. Soc.*, 1946(1955)
- 3) Yuko Hasegawa, Hiroshi Takeuchi and Tatsuya Sekine., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45** 1388-1394(1972)
- 4) A. Alian, A. E. Mahgoub and M. Nofal, *J. Radioanalyt. Chem.*, **26** 243~252(1975)
- 5) S. D. Shete and V. M. Shinde, *Analyst*, **107**, 225(1982)

- 6) Keishi Tomii, Hideyuki Tsuchida, U. S. US 1981, Appl 153, 271, 27 June 1980; 11pp.
4, 209, 284(Cl. 423-112; COIG15/00), 29 Sep 7) unpublished result.