



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월16일
 (11) 등록번호 10-1222588
 (24) 등록일자 2013년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 34/34 (2006.01) C22B 61/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0012694
 (22) 출원일자 2011년02월14일
 심사청구일자 2011년02월14일
 (65) 공개번호 10-2012-0092827
 (43) 공개일자 2012년08월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101171926 B1*
 KR101083352 B1
 JP03054118 A
 KR1020040019292 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 신선명
 대전광역시 유성구 신성로72번길 48 (신성동)
 강진구
 대전광역시 유성구 가정로 65, 108동 703호 (신성동, 대림두레아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인남춘

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 윤여분

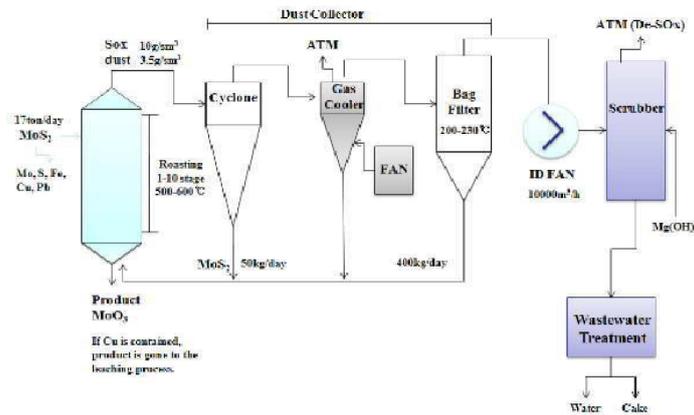
(54) 발명의 명칭 **회수연석으로부터 몰리브덴의 선택적 침전방법 및 그 방법을 이용한 레늄 분리방법**

(57) 요약

본 발명은, 회수연석으로부터 레늄을 분리하기 위한 전처리 단계로, NH₄OH를 포함하는 용액을 침출액으로 사용하여 몰리브덴을 침전시키는 몰리브덴의 선택적 침전방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 회수연석 배소 분진을 대상으로 한 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정을 확립하고, 레늄의 회수를 위하여 전처리 단계에서 선택적으로 몰리브덴을 분리하는 방법을 제공할 수 있으며, 고순도로 침전된 몰리브덴을 이용하여 향후 고순도의 몰리브덴 제조기술로 발전가능성을 타진해 볼 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장한권

대전광역시 서구 만년로 45, 101동 1013호 (만년동, 초원아파트)

김동진

대전광역시 유성구 문지로 22, 102동 402호 (도룡동, 우성아파트)

손정수

대전광역시 유성구 어은로 57, 135동 102호 (어은동, 한빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2009-051

부처명 교육과학기술부

연구사업명 특정연구개발사업

연구과제명 지속가능한 광물 및 에너지자원기술 개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.10.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

휘수연석으로부터 레늄을 분리하기 위한 전처리 단계로, 휘수연석의 배소분진을 NH_4OH 용액을 침출액으로 사용하여 몰리브덴을 침전시키는 몰리브덴의 선택적 침전방법에 있어서, 상기 침출액의 pH는 1.0 ~ 3.0 범위 이내인 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 침전방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 침전반응의 시간은 5시간 이상인 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 침전방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 침전반응의 온도는 50 ~ 70℃인 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 침전방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 침출액은 NaOH를 더 포함하며, NaOH에 대한 NH_4OH 의 당량이 1.4 ~ 1.7인 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 침전방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 침출액의 pH는 2 ~ 2.5 범위 이내인 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 침전방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 침전반응의 시간은 2시간 이상인 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 침전방법.

청구항 8

휘수연석의 습식제련법에 있어,

pH 1.0 ~ 3.0 범위 이내의 NH_4OH 용액을 침출액으로 사용하여 휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침전시키는 침출단계; 및

상기 침출된 여액으로부터 레늄을 선택적으로 회수하는 단계를 포함하는 몰리브덴의 선택적 전처리 제거공정에 의한 레늄 분리방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 레늄의 회수는 용매추출법 또는 이온교환수지법에 의하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴의 선택적 전처리 제거공정에 의한 레늄 분리방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 회수연석으로부터 몰리브덴의 선택적 침전방법 및 그 방법을 이용한 레늄 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 회수연석으로부터 레늄을 분리하는 데 있어 그 후속공정인 레늄의 분리공정을 용이하게 하기 위한 전처리 공정으로 레늄을 제외한 몰리브덴만을 선택적으로 침전시키는 방법 및 그 전처리 방법을 이용한 레늄 분리방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 레늄은 주기율표 7족에 속하는 희유금속으로 1925년 독일의 화학자인 발터 노다크, 오토 카를 베르크에 의해 발견되었다. 은백색을 띠는 레늄 금속은 매우 단단해서 마모에 강하며, 내식성이 있고, 녹는점이 텅스텐 다음으로 높은 원소이다. 분말 형태일 때 150℃ 이상의 온도가 되면 공기 중에서 서서히 산화하며, 그 이상의 온도에서는 빨리 산화해 황색의 사산화물이 된다. 레늄은 0 ~ 7가의 산화가를 가지며 3가, 4가, 5가, 특히 7가가 가장 일반적인 산화가로 알려져 있다. 이들 중 안정한 레늄(VII) 화합물들로는 과레늄산(HReO₄)과 이들의 무수화물, 칠산화물, 과레늄산염 등이 있다. 레늄 금속은 염산에는 녹지 않으며, 황산에서는 매우 서서히 녹고 질산에서는 급격히 용해된다. 천연에서 산출되는 레늄은 안정한 동위원소 ¹⁸⁵Re(37.07%)와 방사성 동위원소 ¹⁸⁷Re(62.93%, 반감기 7×10¹⁰년)의 혼합물로서 나타나고 있다.

[0003] 레늄은 지각 내에 독립광물로 존재하지 않고 0.1 ~ 10ppm 정도의 농도로 여러 광물에 산재해 있다. 그 중 황화 몰리브덴 광석인 회수연석에 20ppm 이상의 농도로 분포되어 있으며, 황화구리 광석에도 비교적 많은 양이 함유되어 있다. 현재 대부분의 레늄은 이들 광석을 정제하는 과정에서 얻어지고 있으며 특히, 회수연석으로부터 몰리브덴을 생산하는 과정 중에서 발생하는 부산물(분진, 폐액)이 레늄의 주요 생산원이 되고 있다.

[0004] 내식성, 고연성, 고용점 등의 특성이 있는 레늄은 주로 석유정제산업 및 우주항공산업에서 활용되고 있다. 이들 산업에서의 용도는 백금과 함께 무연-고옥탄가 휘발유 제조를 위한 촉매 원료, 니켈 및 텅스텐 등에 첨가되어 초합금으로 제조된 후 제트 엔진(jet engine) 터빈 블레이드 등의 기계부품 원료로서 사용되고 있다. 또한 몰리브덴에 첨가되어 초합금으로 제조될 때 전기전도도가 높아지는 특성을 이용하여 전기접점(electric contacts)으로서 전기전자산업에서 사용되고 있으며, 내열 특성을 이용하여 필라멘트(filaments), 서모커플(thermocouples) 등에도 활용되고 있다.

[0005] 레늄의 전 세계 가채 매장량은 약 2,500ton이고, 잠재 매장량의 경우 약 10,000ton으로 추정되고 있으며, 이 중 약 70% 이상이 미국과 칠레에 분포하고 있는 것으로 알려져 있다. 레늄은 1973년에 처음으로 약 6ton이 생산되었고 이 후, 꾸준히 증가하여 2006년에는 약 48ton, 2007년에는 약 50ton에 이르렀다. 주요한 레늄 생산국은 칠레, 미국, 카자흐스탄이며, 이들 나라에서 전 세계 레늄 생산의 약 90%를 담당하고 있다. 특히 칠레가 가장 많은 양의 레늄을 생산하고 있으며, 그 양은 총 생산량의 50%에 이른다.

[0006] 지난 10년간 레늄의 수요는 계속적으로 증가하여 공급량과 거의 같은 수준에 도달하여 현재 레늄의 수요와 공급은 거의 균형을 이루고 있다. 그러나 최근 항공용 엔진 생산업체인 GE, 롤스로이스, 보잉사는 항공기 터빈을 제조함에 있어 연료의 효율성 증대 및 배출가스 저감을 위해 원료가 되는 합금의 레늄 함유량을 3 ~ 4 %에서 6% 이상으로 높이고 있으며, 또한 석유정제산업에서도 고순도 무연 휘발유 제조를 위해 레늄의 사용 비중을 늘려가

고 있어 수요량이 더욱 증가할 것으로 예측된다. 하지만 산출 특성상 생산량 증가에는 한계를 보이고 있어, 안정적인 공급에 대한 우려를 낳고 있는 실정이다.

- [0007] 레늄의 가격 추이는 수요가 적은 2005년 이전에는 kg당 약 US\$1,500 수준이었고, 2006년부터 우주항공산업 및 석유정제산업에서의 수요증가로 인해 레늄의 가격이 약 3배 이상 상승하였다. 이 후 계속적으로 상승하였고 2008년 원자재 가격의 급격한 상승에 의해 귀금속 못지않은 kg당 약 US\$10,000를 호가하였다. 현재는 경기침체의 영향으로 kg당 약 US\$5,800선에서 거래되고 있다. 그러나 첨단 산업의 지속적인 발전으로 레늄의 수요가 증가함에 따라 그 가격은 더욱 상승할 것으로 예측되고 있다.
- [0008] 레늄은 몰리브덴, 구리의 생산 시 부산물에 극미량 함유되어 있는 특성 때문에 대부분 습식제련법으로 생산되고 있다. 레늄회수를 위한 습식제련공정은 크게 침출공정과 회수공정으로 나누어진다.
- [0009] 우선, 첫번째로 레늄을 용해시키기 위한 침출공정이 이루어진다. 대표적인 레늄침출방법은 황산 및 질산 등 다양한 산화제(O₃, H₂O₂, MnO₂)를 첨가하여 침출시키는 방법과 오토클레이브(Autoclave)를 이용한 가압 침출방법, 미생물을 이용한 침출방법 등이 있다. 하지만, 이들 방법들은 각각 침출효율을 높이기 위해 추가로 산화제가 필요한 점, 고가의 장비가 필요하다는 단점이 있으며, 또한 미생물을 이용할 경우에는 침출시간이 매우 오래 걸린다는 단점이 있다.
- [0010] 이 후 침출공정에서 발생한 침출액으로부터 선택적인 레늄 회수를 위한 대표적인 방법으로 용매추출법과 이온교환법이 이용된다. 용매추출법(Solvent extraction)을 이용하여 레늄을 회수하고자한 연구는 다음과 같다. 엔. 잇센코 게르하르트 등(N. Iatsenko Gerhardt et al.)(2001)은 회수연식 제련 중 발생한 폐액과 오토클레이브를 이용하여 철망간중석(wolframite)을 침출할 때 얻어진 침출액을 대상으로 추출제인 DIDA(86% diisododecylamine + 14% tri-n-octyl amine(TOA))를 이용하여 레늄을 회수하고자 하였다. 하지만 이 방법은 폐액 및 침출액에 들어 있는 몰리브덴이 레늄과 함께 추출 및 탈거됨으로써 레늄의 선택적인 회수가 어려웠다. 또한 카오 잔-팡 등(Cao Zhan-fang et al.)(2009)은 용매추출법을 이용하여 레늄을 분리 정제하고자 하였고, 레늄과 몰리브덴에 대한 높은 분배비를 산출하였다. 그러나 최종 탈거액 내에 여전히 몰리브덴이 많이 포함되어 있어 효과적으로 레늄을 분리하지 못한 것으로 판단된다.
- [0011] 트라이소옥틸아민(Triisooctylamine, TIOA)을 이용하여 황산 용액으로부터 레늄을 회수하는 방법과, 최근에는 톨루엔에 희석된 TBP(Tributyl phosphate) 및 Aliquat 336을 이용하여 레늄의 회수에 대한 연구도 보고되었다. 그러나 이들은 수상으로 레늄만이 용해되어 있는 모의용액을 사용함으로써, 이들 연구를 통해 실제 적용에 있어 문제가 될 불순물에 대한 영향을 파악할 수 없다는 단점이 있다.
- [0012] 또 하나의 레늄 회수방법인 이온교환법(Ion exchange)에 대한 연구결과는 다음과 같다. 회수연식을 배소할 때 발생한 분진을 대상으로 침출을 수행하고, 침출액에 직접적으로 레진을 투입함으로써 레늄과 몰리브덴의 추출 거동에 관한 연구(resin-in-pulp), 암모니아 용액과 질산을 이용하여 몰리브덴 및 레늄을 용출하여 선택적으로 회수하는 연구가 진행되었다. 이 방법은 침출과 추출이 한 번에 이루어지는 장점이 있으나, 레늄의 용출 후 용출액에 많은 양의 몰리브덴이 존재하고 있어 레늄의 선택적인 회수가 어렵다는 단점이 있었다.
- [0013] 또한 4-아미노-1,2,4-트리아졸 레진(4-amino-1,2,4-triazole resin, 4-ATR)을 이용하여 레늄을 회수하기 위한 연구가 진행되었다. 그러나 이 역시 불순물이 포함되었을 때 선택적인 레늄의 회수 가능성을 가늠하기 어려웠다. 레늄의 회수에 있어 여러 가지 이온교환 레진을 비교 분석한 연구 결과는 연구에 있어 여러 가지 다양한 정보를 제공했지만 회수 공정에 있어 불순물의 영향에 대한 정보는 제공하지 않았다. 기타 방법으로 활성탄을 이용하여 레늄을 흡착시켜 회수하는 방법이 있으나 위의 두 방법보다 효율이 떨어졌다.
- [0014] 용매추출법과 이온교환법은 모두 이온의 치환반응에 의해 목적 금속을 회수하는 유사점이 있으나, 치환반응의 매개가 각각 액체(Solvent) 또는 고체(resin)라는 차이점이 있다. 공정 후, 얻어진 유가 금속이 포함된 용액은 증발(evaporation) 또는 침전(precipitation), 수소환원에 의해 순수한 금속 내지 화합물로 만들어질 수 있다.
- [0015] 현재 국내에서는 레늄에 대한 인식 부족으로 인해 거의 연구가 진행되지 않고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 휘수연석 배소 분진을 대상으로 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정의 확립을 그 목적으로 한다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 침출액 내에 레늄에 비하여 몰리브덴의 함유량이 압도적으로 크며, 몰리브덴이 일반적으로 pH 1 이상의 범위에서 음이온으로 존재함에 따라 추출 및 탈거 과정에서 레늄과 유사한 거동을 보일 것으로 예측되어 레늄의 선택적인 추출이 곤란한 이유로, 레늄의 회수를 위하여 전처리 단계에서 선택적으로 몰리브덴을 분리하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 고순도로 침전된 몰리브덴을 이용하여 향후 고순도의 몰리브덴 제조기술로의 발전가능성을 타진해 볼 수 있는 몰리브덴의 침전방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, 휘수연석으로부터 레늄을 분리하기 위한 전처리 단계로, 휘수연석의 배소분진을 NH₄OH 용액을 침출액으로 사용하여 몰리브덴을 침전시키는 몰리브덴의 선택적 침전방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 상기 침전반응의 시간은 5시간 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 침출액의 pH는 1.0 ~ 3.0 범위 이내인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 침전반응의 온도는 50 ~ 70℃인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 침출액은 NaOH를 더 포함하며, NaOH에 대한 NH₄OH의 당량이 1.4 ~ 1.7인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 침출액의 pH는 2 ~ 2.5 범위 이내인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 침전반응의 시간은 2시간 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 휘수연석의 습식제련법에 있어, NH₄OH 용액을 침출액으로 사용하여 휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침전시키는 침출단계; 및 상기 침출된 여액으로부터 레늄을 선택적으로 회수하는 단계를 포함하는 몰리브덴의 선택적 전처리 제거공정에 의한 레늄 분리방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 상기 레늄의 회수는 용매추출법 또는 이온교환수지법에 의하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의하면, 휘수연석 배소 분진을 대상으로 한 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정을 확립하고, 레늄의 회수를 위하여 전처리 단계에서 선택적으로 몰리브덴을 분리하는 방법을 제공할 수 있으며, 고순도로 침전된 몰리브덴을 이용하여 향후 고순도의 몰리브덴 제조기술로의 발전가능성을 타진해 볼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 휘수연석 정광의 배소과정에 관한 개략도.
- 도 2는 시료의 입도 분석 결과 그래프.
- 도 3은 시료 결정의 XRD(Rigaku, RU-200, Cu K-a) 분석 결과.
- 도 4는 시료의 SEM-EDS(JSM-6380LA, JEOL)분석 결과.
- 도 5는 각 반응시간에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출율을 나타낸 그래프.
- 도 6은 침출 잔사의 SEM-EDS 분석 결과.
- 도 7은 NaOH 농도 변화에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출율 변화를 나타낸 그래프.

- 도 8은 온도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출율을 나타낸 그래프.
- 도 9는 pH 구간별 몰리브덴의 상태도.
- 도 10은 pH 구간별 레늄의 상태도.
- 도 11은 NH₄OH 용액에서의 Eh-pH diagram 산출 결과.
- 도 12는 각 당량별 침전률 및 pH를 도시한 그래프.
- 도 13은 침전물의 XRD 분석 결과.
- 도 14는 NH₄OH 모의용액의 시간에 따른 각 원소의 침전율을 나타낸 그래프.
- 도 15는 NH₄OH 모의용액의 pH에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 16은 NH₄OH 모의용액의 온도에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 17은 NH₄OH 모의용액의 교반 속도에 따른 영향을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은, 휘수연식으로부터 레늄을 분리하기 위한 전처리 단계로, NH₄OH를 포함하는 용액을 침출액으로 사용하여 몰리브덴을 침전시키는 몰리브덴의 선택적 침전방법에 관한 것이다.
- [0031] 이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0032] < NaOH 침출 시 열역학적 고찰 >
- [0033] 레늄을 포함하고 있는 부산물은 크게 분진과 용액의 형태로 발생하고 있다. 분진은 광물 배소과정에서 배소로에 설치된 사이클론 포집기 또는 정전 분별기에 의해 발생되고, 용액은 탈황 처리 과정 중 발생하는 황산 폐수를 말한다.
- [0034] 금속 원소는 열역학적인 법칙에 따라 용매에 반응하거나 반응하지 않는다. 따라서 침출에 대한 실험을 하기 이전에 열역학적 데이터를 이용하여 NaOH 수용액에서 레늄 및 몰리브덴의 침출 가능성을 조사하였다. NaOH 용액을 이용하여 레늄 산화물과 몰리브덴 산화물을 침출할 때 일어날 수 있는 다양한 화학반응은 다음의 반응식 1 ~ 6과 같다.
- [0035] [반응식 1]
- [0036] $2\text{MoO}_3 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \quad (\Delta G^0 = -75.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
- [0037] [반응식 2]
- [0038] $\text{ReO}_2 + \text{NaOH} + 3/4\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{ReO}_4^- + 1/2\text{H}_2\text{O} \quad (\Delta G^0 = -74.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
- [0039] [반응식 3]
- [0040] $\text{ReO}_3 + \text{NaOH} + 1/4\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{ReO}_4^- + 1/2\text{H}_2\text{O} \quad (\Delta G^0 = -45.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
- [0041] [반응식 4]
- [0042] $\text{ReO}_4 + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{ReO}_4^- + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 \quad (\Delta G^0 = -33.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
- [0043] [반응식 5]
- [0044] $\text{Re}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{ReO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad (\Delta G^0 = -230.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$

[0045] [반응식 6]



[0047] 위 반응식에 따라, 레늄 산화물들은 NaOH에 의해 ReO_4^- 로 전환될 것이라 예측할 수 있다. 열역학적 데이터를 바탕으로, HSC 프로그램(HSC Chemistry Ver. 5.11, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.)을 이용하여 레늄과 몰리브덴의 Eh-pH diagram을 산출하였고 각 Eh-pH 구간에서 존재하는 원소의 형태를 조사하여 침출에 대한 가능성을 예측하는 데에 활용하였다.

[0048] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0049] 실험예

[0050] 1. 시 료

[0051] 본 연구에서 사용된 시료는 코델코사(Codelco 社(칠레))로부터 수입한 휘수연석 정광(47 ~ 50% Mo)을 국내 업체인 (주)광양합금철에서 다단배소로를 이용하여 배소시킨 후 산화몰리브덴을 생산하는 공정 중, 다단배소로에 설치되어 있는 사이클론 포집기에 포집된 분진(이하 '시료')을 대상으로 하였다. 도 1은 휘수연석 정광의 배소과정에 관한 개략도이다.

[0052] 도 1의 공정에 의한 휘수연석의 산화 배소반응은 하기 반응식 7과 같다.

[0053] [반응식 7]



[0055] 2. 시험장치 및 방법

[0056] 침출실험은 피렉스(pyrex) 재질의 5구 반응조(1L 용량)에서 실시하였다. 반응조의 온도는 자동온도조절 장치를 이용하여 일정하게 유지하였고, 가열맨틀(heating mantle)을 사용하여 반응조를 가열하였으며, 별도로 부착된 온도계로 침출용액 중의 온도를 측정하였다. 테플론 재질의 교반봉(stirrer)으로 침출용액을 교반하였으며, 실험 시 용액의 증발을 방지하기 위하여 콘덴서를 반응조 상부에 설치하였다. 250rpm 교반속도로 교반하면서 일정 농도의 NaOH를 반응조에 넣고 실험온도까지 가온한 후 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 시료를 투입하여 침출을 행하였다. 이때, 실험온도는 50℃, 80℃, 100℃이며, 모든 침출 실험 동안 일정시간마다 침출 용액 5ml씩을 채취하고, ICP를 이용하여 채취된 침출 용액 내에 레늄 및 몰리브덴의 농도를 분석하였다. 또한 침출 잔사를 SEM-EDS로 관찰하였다.

[0057] 3. 실험결과 및 고찰

[0058] (1) 입도분석

[0059] 시료의 입도 분포를 알아보기 위해 입도 분석을 수행하였으며, 도 2에 그 결과를 나타내었다.

[0060] 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이 시료의 입도는 d(0.1) 10 μm ~ d(0.9) 50 μm 의 분포를 나타내고 있으며, d(0.5)는 23.4 μm 임을 알 수 있다.

[0061] (2) 성분분석

[0062] 배소 과정 중 발생한 시료를 대상으로 ICP-AES(Jeo1, JY-38)를 이용하여 시료 내에 존재하는 금속성분들의 함량을 조사하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

Element	Mo	Re	Cu	Fe	Pb	S	O
wt.%	70	0.13	1.2	1.8	0.05	5.75	21.07

[0063]

[0064]

표 1에 나타난 바와 같이 시료의 주요한 구성원소는 몰리브덴 및 황이고, 이외에 미량의 불순물들이 포함되어 있다. 몰리브덴이 전체 함량의 70 중량%로 가장 많은 양을 차지하고 있는 반면, 레늄의 함유량은 0.13 중량%로 미량 함유되어 있는 것으로 나타났다.

[0065]

(3) XRD 분석

[0066]

시료의 결정을 알아보기 위해 XRD(Rigaku, RU-200, Cu K- α) 분석을 수행하였으며 도 3에 그 결과를 나타내었다.

[0067]

도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 시료의 결정은 휘수연석이 배소된 형태인 MoO_3 와 불완전 배소에 기인한 MoS_2 이었다. 그러나 시료 내에 미량 함유된 레늄은 관찰되지 않았다.

[0068]

(4) SEM-EDS 분석

[0069]

시료 내에 레늄과 몰리브덴의 존재 및 분포상태를 알아보기 위해 SEM-EDS(JSM-6380LA, JEOL)분석을 수행하였으며, 분석 결과를 도 4에 나타내었다.

[0070]

도 4의 (b)에서 나타난 점의 분포 및 색의 변화를 통해 몰리브덴이 SEM 마이크로그래프(micrographs) 상의 전 영역에 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 도 4의 (c)에서는 레늄을 나타내는 점의 분포 및 색의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 레늄의 함량이 미량이기 때문인 것으로 판단된다.

[0071]

(5) 레늄 및 몰리브덴의 침출거동

[0072]

1) 반응시간에 따른 영향

[0073]

도 5에 $\text{NaOH } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 고액비 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 온도 50°C , 교반속도 250rpm, 반응시간 6시간에 있어서, 각 반응시간에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출율을 나타내었다. 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간 초기부터 레늄과 몰리브덴의 침출율은 약 75%에 도달하였으며, 반응시간 2시간 이후부터는 레늄 및 몰리브덴의 침출율에 큰 변화가 나타나지 않았다.

[0074]

여기서, 몰리브덴이 모두 침출되지 않은 이유는 시료 내 불용성 물질, 즉 MoS_2 의 존재에 의한 것으로 판단되었다. 레늄의 경우 산화가에 따라 수용성인 Re_2O_7 과 불용성인 ReO , Re_2O_3 , ReO_2 형태가 있는데, 이들 중 불용성 형태의 레늄이 침출되지 않은 것으로 사료되었다.

[0075]

이들 불용성 물질들의 확인을 위해 침출 잔사를 SEM-EDS로 분석하였고 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0076]

도 6의 (b)에 EDS 분석을 통한 침출잔사 내에 레늄의 분포를 나타내었고, 불용성 레늄이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 도 6의 (c), (d)에는 몰리브덴 및 황의 분포를 나타내었으며, 이를 통해 몰리브덴 및 황의 존재를 확인할 수 있었다.

[0077]

2) NaOH 농도 변화에 따른 영향

[0078]

도 7에 고액비 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 온도 80°C , 교반속도 250rpm, 반응시간 2시간에 있어서, NaOH 농도 변화에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출율 변화를 나타내었다.

- [0079] 도 7의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄은 NaOH가 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 일 때 약 80 %의 침출율을 보였고, NaOH 농도가 증가할수록 침출율이 증가하여 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 일 때 약 85 %의 침출율을 보이고 있었으며, 그 이상 농도에서의 침출율은 크게 변화가 없었다. 이는 시료 내에 존재하는 불용성 형태의 레늄이 침출되지 않은 것과 몰리브덴의 침출시, 와해되지 않은 몰리브덴 구조 내에 포함된 레늄이 더 이상 침출되지 않은 것으로 사료된다.
- [0080] 또한 도 7의 (b)에 나타나 있는 바와 같이, 몰리브덴의 경우 $1 \sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 까지 NaOH 농도가 증가할수록 약 82% ~ 89%로 침출율 역시 증가하는 거동을 보이고 있었으며, 그 이상의 NaOH 농도범위에서는 몰리브덴의 침출률에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다. 따라서 레늄 및 몰리브덴의 침출을 위한 최적 NaOH농도는 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 임을 알 수 있다.
- [0081] 3) 온도 변화에 따른 영향
- [0082] 도 8에 NaOH $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 고액비 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 교반속도 250rpm, 반응시간 2시간에 있어서, 온도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출율을 나타내었다.
- [0083] 도 8의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이, 레늄의 경우 실험 온도범위에서 약 85%의 일정한 침출율을 보이고 있다. 또한 도 8의 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 몰리브덴 역시 모든 온도범위에서 약 88%의 일정한 침출율이 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 반응온도 50℃ 이상에서 레늄 및 몰리브덴의 침출율은 온도에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.
- [0084] (4) 결과 요약
- [0085] 위 실험에서는 NaOH 용액을 이용하여 회수연석 배소 분진으로부터 레늄 및 몰리브덴의 침출거동에 대하여 살펴 보았다. 레늄 및 몰리브덴의 최적 침출 조건은 NaOH $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 반응시간 2시간, 온도 80℃인 것을 알 수 있었으며 이때 레늄 및 몰리브덴의 침출율은 각각 86.1%, 88.6% 이었다. 또한 레늄 및 몰리브덴의 침출율이 90% 이상 도달하지 않은 이유는 시료 내에 존재하는 MoS_2 와 불용성 형태(ReO , Re_2O_3 , ReO_2)의 레늄이 침출되지 않았기 때문으로 판단된다.
- [0086] < 선택적 침전에 대한 이론적 고찰 >
- [0087] 침출 용액 중에서 레늄과 몰리브덴의 선택적 분리를 위하여, 먼저 몰리브덴을 선택적으로 침전시켜 회수한 후 남은 여액내의 레늄과 몰리브덴을 선택적으로 회수하고자 하였다. 그 이유는 침출액 내에 레늄과 몰리브덴의 함유량에 많은 차이가 있어 레늄의 선택적인 추출에 어려움이 예상되었고, 또한 몰리브덴의 경우 일반적으로 pH 1 이상의 범위에서 음이온으로 존재함에 따라 추출 및 탈거 과정에서 레늄과 유사한 거동을 보일 것으로 예측되었기 때문이다. 이는 도 9의 pH 구간별 몰리브덴의 상태도와 도 10의 레늄의 상태도로부터 확인할 수 있다.
- [0088] 따라서 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 암모니아를 이용한 침전법을 적용하여 용액 내에 레늄 및 몰리브덴의 함유량을 조절하고자 하였다. 위 방법은 용액으로부터 몰리브덴을 제거함으로써 용매추출 및 이온교환에 의한 레늄 회수가 용이해지고, 또한 다른 분산물들이 완전히 제거가 된다면 회수를 위한 부수적인 공정이 필요 없다는 장점이 있다. 그리고 침전된 몰리브덴을 통해 고순도 몰리브덴의 제조 가능성을 타진해 볼 수 있다. 암모니아를 이용한 몰리브덴의 침전 반응은 다음의 반응식 8로 나타낼 수 있다.
- [0089] [반응식 8]
- [0090] $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4^+ \leftrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \downarrow$
- [0091] 단, 몰리브덴이 침전될 때 레늄은 여전히 용액 내에 남아 있어야 한다. 이의 확인을 위해 HSC program를 이용하여 NH_4OH 용액에서의 Eh-pH diagram을 산출하였고 도 11에 나타내었다. 도 11에 나타난 바와 같이 레늄은 침전되지 않고 용액 내에 남아 있을 것으로 판단되었다.

[0092] 실시예

[0093] 1. 시 료

[0094] 실험의 일관성을 유지하기 위해 본 실험부터는 모의용액을 제조하여 실험에 적용하였다. NaOH 모의용액은 NaOH 용액에 레늄 파우더(Rhenium powder)(99.9%, ALDRICH), 소듐 몰리브데이트(Sodium molybdate)(99.0%, SAMCHUN), 칼슘 클로라이드(Calcium chloride)(99.0%, JUNSEI), 소듐 알루미늄에이트(Sodium aluminate) (99.0%, SAMCHUN), 염화구리(Copper chloride)(99.0%, JUNSEI)를 일정량씩 첨가하여 제조하였다. 제조된 NaOH 모의용액의 조성을 표 2에 나타내었다.

표 2

Element	Re	Mo	Cu	Ca	Al
mg·L ⁻¹	206.5	25450	13	1.95	680

[0095]

[0096] NH₄OH 모의용액은 NH₄OH 용액에 레늄 파우더(Rhenium powder)(99.9%, ALDRICH), 알루미늄 몰리브데이트(Ammonium molybdate)(99.0%, SAMCHUN), 칼슘 설페이트(Calcium Sulfate)(99.0%, JUNSEI), 알루미늄 설페이트(Aluminum sulfate)(57.5%, SAMCHUN), 황산구리(Copper sulfate)(99.0%, JUNSEI)를 일정량씩 첨가하여 제조하였다. 제조된 NH₄OH 모의용액의 조성을 표 3에 나타내었다.

표 3

Element	Re	Mo	Cu	Ca	Al
mg·L ⁻¹	173	22100	29	4	580

[0097]

[0098] 위 모의용액들을 이용하여 몰리브덴의 침전 거동을 조사하였다.

[0099] 2. 방 법

[0100] 몰리브덴 침전 실험은 1L 용량의 비이커에서 실시하였다.

[0101] 반응 과정 동안 온도조절장치를 이용하여 온도를 일정하게 유지하였고, 핫플레이트(hot plate)에 부착된 온도계를 이용하여 온도를 측정하였다. 반응 과정 동안 마그네틱바를 이용하여 모의용액을 교반하였다.

[0102] NaOH 모의용액의 경우, 제조된 모의용액은 H₂SO₄을 이용하여 pH 1로 조절하였다. 조절된 용액에 각 당량별로 NH₄OH를 투입한 후, 일정시간 동안 일정온도로 가열해 주었다. 반응이 끝난 후 발생한 여액을 대상으로 ICP분석을 수행하여 레늄 및 몰리브덴의 침전거동을 확인하였다.

[0103] NH₄OH 모의용액의 경우 pH 1.5 ~ 6, 반응온도 30 ~ 70℃, 교반속도 100 ~ 400rpm의 각 조건별로 실험을 진행하였다. 각 실험에서 얻어진 여액을 대상으로 ICP 분석을 수행한 후 몰리브덴 침전 거동을 확인하였다.

[0104] 3. 실험 결과 및 고찰

[0105] (1) NaOH 모의용액으로부터 몰리브덴 침전

[0106] pH 1로 조절된 NaOH 모의용액을 이용하여 용액으로부터 몰리브덴의 침전 가능성을 확인해 보았다. 예비실험으로

모의용액 50ml를 70℃로 가온하여 침전물 생성 여부를 조사하였고, 침전물의 생성을 확인하였다. 이때의 몰리브덴 침전거동을 표 4에 나타내었다.

표 4

Element Type	Re	Mo	Cu	Al
Initial solution	209	26200	12	640
Filterate	174.8	14630	6.6	180
Precipitate	-	12200	3	450

[0107]

[0108]

표 4에 나타나 있는 바와 같이 몰리브덴의 침전이 가능하였고, 또한 침전물 내에 레늄이 존재하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러나 몰리브덴의 용해도를 이용한 침전으로는 효과적으로 몰리브덴을 침전시킬 수 없었다. 따라서 NH₄OH를 침출액으로 첨가하여 화합물의 형태로 몰리브덴을 침전시키기 위한 실험을 진행하였다. 상기 반응식 8에 따라 pH 1 용액에 당량별로 NH₄OH를 첨가한 후, 70℃, 2시간, 300rpm의 조건에서 몰리브덴의 침전거동을 조사하였으며, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

Element Equivalence ratio	Re	Mo	Cu	Al	pH
Initial solution	206.5	25450	13	680	1.00
0.5	186	26200	<1	570	1.33
1.0	184	24700	<1	540	1.58
1.5	175	3900	<1	18	2.20
2.0	166	14500	<1	250	6.17
2.5	172	24800	<1	520	8.15
3.0	177	24700	<1	550	8.34

[0109]

[0110]

표 5를 통해 1.5 당량비에서 몰리브덴 및 알루미늄이 약 85%이상 침전되며, 당량비 1.4 ~ 1.7의 범위에서 몰리브덴이 75%이상 침전된다는 것을 알 수 있었다. 또한 각 당량별로 레늄이 감소하였는데, 이는 몰리브덴의 침전 때 레늄이 침전물에 흡착되어 감소된 것으로 판단되었다. 각 당량별 침전률 및 pH를 도 12에 나타내었다.

[0111]

도 12에서 볼 수 있는 바와 같이, pH 2.5 이상부터는 몰리브덴의 침전율이 급격히 낮아졌다. 따라서 몰리브덴이 침전되는 pH 범위는 약 2 ~ 2.5인 것을 알 수 있었다. 또한 위 실험 결과를 통해 1.4 ~ 1.7의 당량비, pH 2 ~ 2.5의 조건이 몰리브덴의 침전에 있어 유효한 범위인 것을 알 수 있었다.

[0112]

(2) NH₄OH 모의용액으로부터 몰리브덴 침전

[0113]

NH₄OH 용액을 레늄과 몰리브덴의 침출용매로 적용할 경우를 생각해 NH₄OH를 이용하여 모의용액을 제조하였고, 이를 통해 NH₄OH 베이스에서의 레늄 및 몰리브덴 침전거동을 조사하였다. NH₄OH 모의용액으로부터 몰리브덴의 침전

가능성을 확인하기 위해 용액 500ml, pH 2, 70℃, 350rpm, 5시간의 조건에서 예비실험을 수행하였고, 그 결과 약 60%의 몰리브덴이 침전됨을 알 수 있었다. 이때 발생한 침전물을 대상으로 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0114] 도 13를 통해 예비실험에서 발생한 침전물은 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 임을 알 수 있었다. 암모늄 몰리브데이트 결정이 나타난 이유는 MoO_3 가 용액에 용해되었을 때 pH 2 ~ 6의 범위에서 $\text{Mo}_6\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ 등의 폴리음이온으로 형성되고 이들이 NH_4^+ 와 반응하여 중합되기 때문이다.

[0115] 1) 반응시간에 따른 영향

[0116] 도 14에 pH 2, 반응온도 70℃, 교반속도 300 rpm에 있어서, 시간에 따른 각 원소의 침전율을 나타내었다.

[0117] 도 14에서 볼 수 있는 바와 같이, 약 5시간 이후 반응이 평형에 도달하였고 이때 몰리브덴의 침전율은 약 96% 이상임을 알 수 있다. 따라서 침전시간은 5시간 이상이 가장 적절한 것으로 판단되었다. 레늄은 이전 실험과 마찬가지로 거의 침전되지 않았다.

[0118] 2) pH에 따른 영향

[0119] 도 15에 반응온도 70℃, 교반속도 300 rpm, 반응시간 5시간에 있어서, pH에 따른 영향을 나타내었다.

[0120] 도 15에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 1.0 ~ 3.0의 범위일 때, 몰리브덴이 가장 많이 침전되었으며 이때 몰리브덴의 침전율은 약 99%에 도달하였다. 따라서 pH 1.0 ~ 3.0의 범위가 몰리브덴의 침전에 있어 가장 효과적인 것을 알 수 있었다.

[0121] 3) 반응온도에 따른 영향

[0122] 도 16에 pH 2.5, 반응시간 5시간, 교반속도 300 rpm에 있어서, 온도에 따른 영향을 나타내었다.

[0123] 도 16에서 볼 수 있는 바와 같이 70℃일 때, 몰리브덴이 가장 많이 침전되었으며, 이때 몰리브덴의 침전율은 약 99%에 도달하였다. 또한 50℃ 이상의 온도에서 몰리브덴의 침전율은 90%를 넘어, 반응온도 50 ~ 70℃의 범위가 몰리브덴의 침전에 있어 효과적인 온도라는 것을 알 수 있다.

[0124] 4) 교반속도에 따른 영향

[0125] 도 17에 pH 2.5, 반응시간 5시간, 반응온도 70℃에 있어서, 교반 속도에 따른 영향을 나타내었다.

[0126] 도 17에서 볼 수 있는 바와 같이, 몰리브덴의 침전율은 모든 교반 속도에서 99%이상에 도달함으로써 교반 속도는 몰리브덴의 침전에 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

[0127] 위 실험들에서 몰리브덴의 침전에 있어 알루미늄이 같은 침전 거동을 하고 있는데, 이는 몰리브덴이 알루미늄의 거동에 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다.

[0128] 또한, 본 발명은 상기와 같은 회수연석의 습식제련법에 있어, 전처리 공정으로 몰리브덴이 선택적으로 제거된 여액으로부터 레늄을 선택적으로 분리하는 방법에 관한 것이다. 이는 다음과 같은 단계들을 포함하고 있다.

[0129] NH_4OH 용액을 침출액으로 사용하여 회수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침전시키는 침출단계; 및

[0130] 상기 침출된 여액으로부터 레늄을 선택적으로 회수하는 단계.

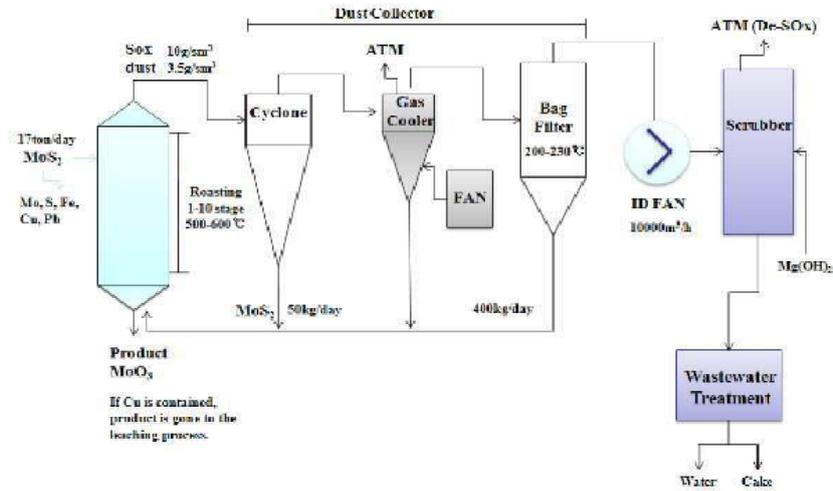
[0131] 상기 레늄을 회수하는 단계는 종래에 사용되는 여러 가지 방법이 적용가능하며, 그 예로서 용매추출에 의하여 레늄을 회수하는 방법이나, 이온교환수지를 이용하여 레늄을 회수하는 방법이 사용될 수 있다.

[0132]

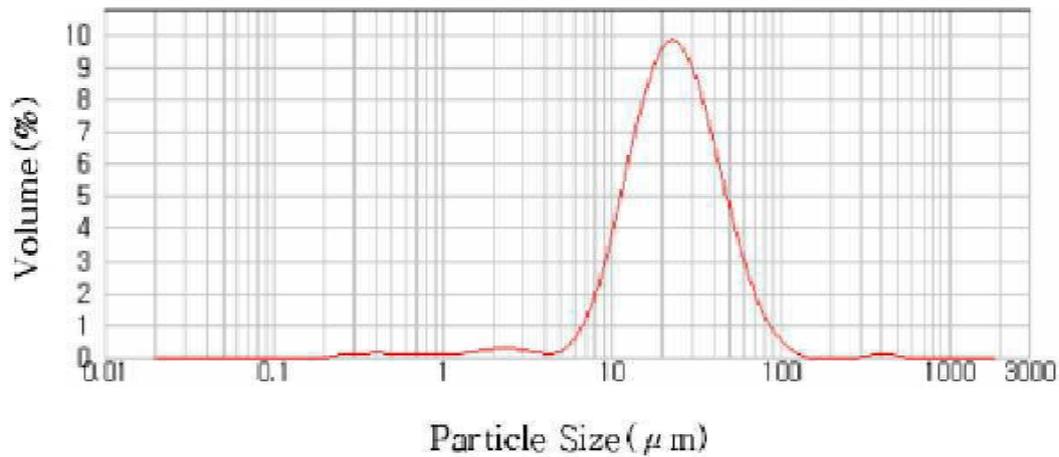
본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하였으나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

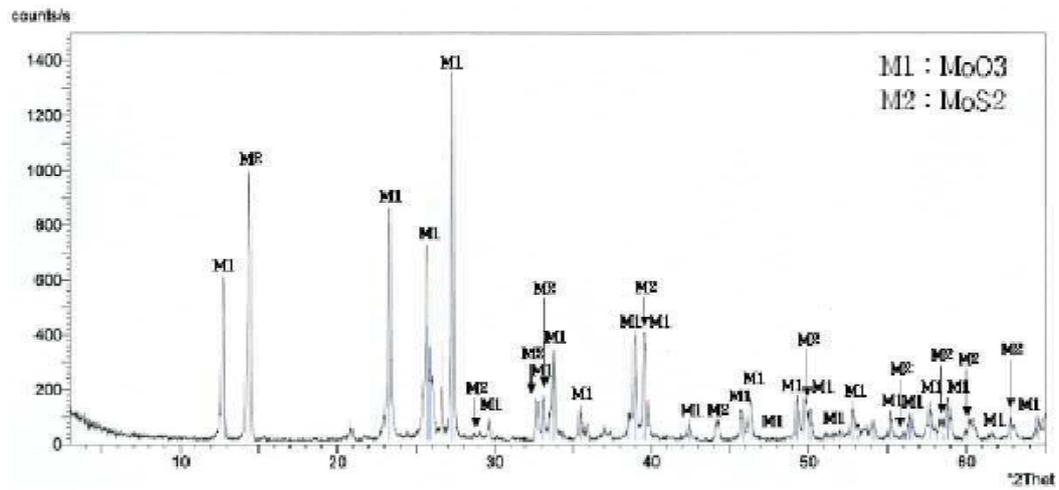
도면1



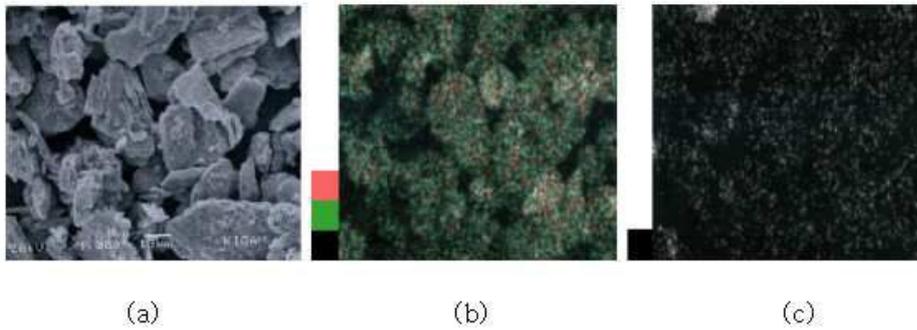
도면2



도면3

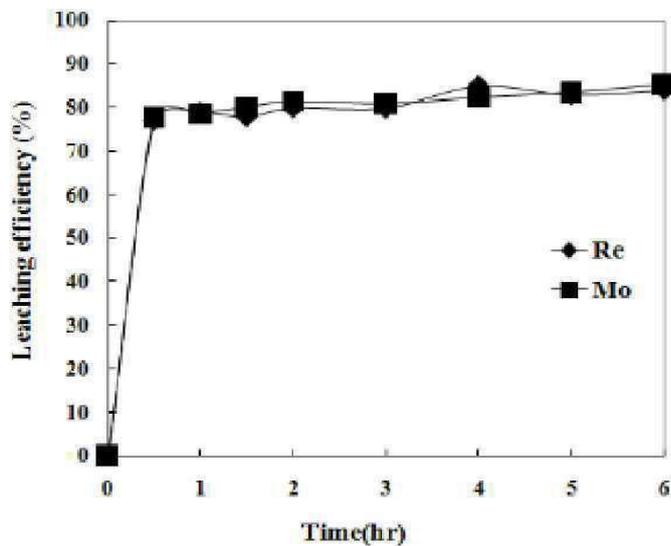


도면4

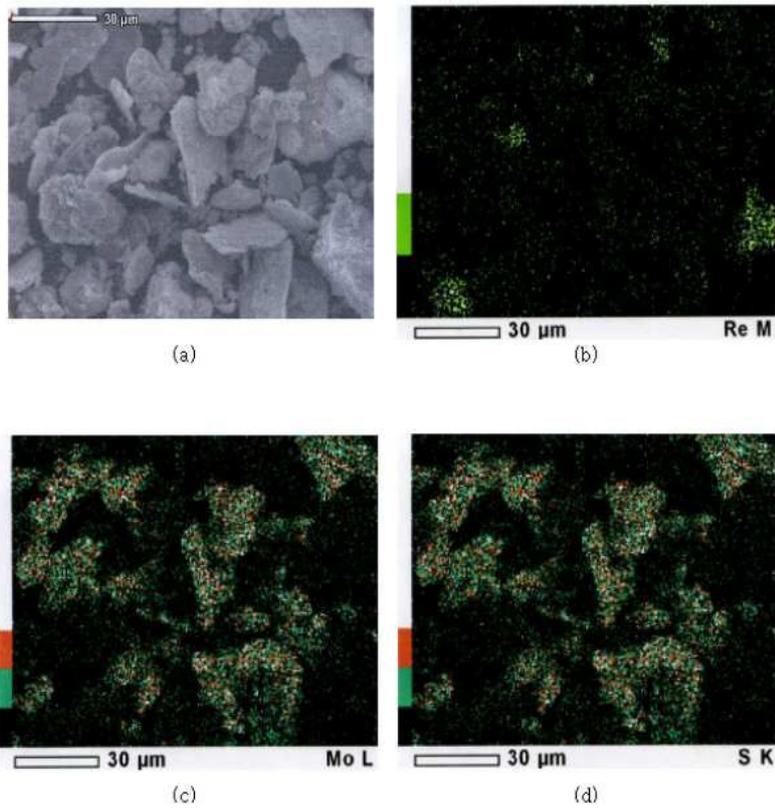


(a) SEM micrographs(X1,000),
(b) EDS analysis of Mo,
(c) EDS analysis of Re.

도면5

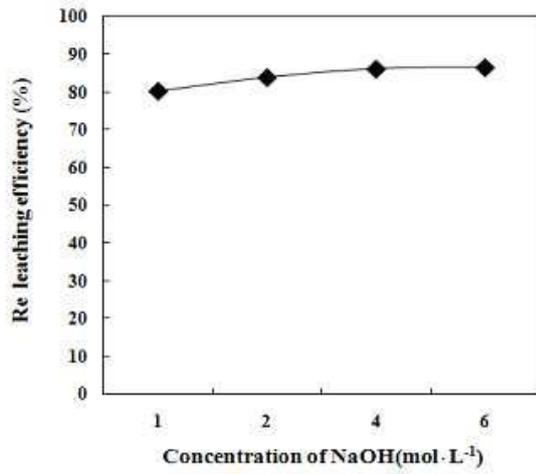


도면6

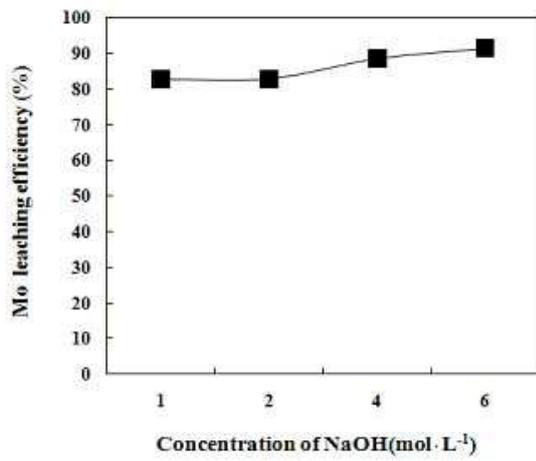


(a) SEM image of leaching residue,
(b) EDS analysis of Re in leaching residue,
(c) EDS analysis of Mo in leaching residue,
(d) EDS analysis of S in leaching residue.

도면7

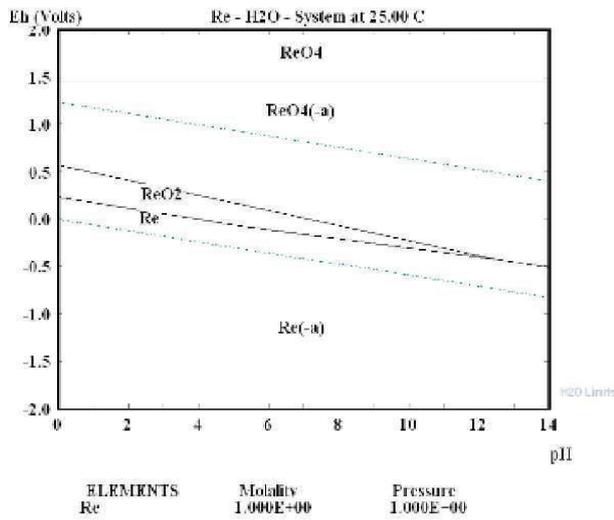


(a) Leaching behavior of Re

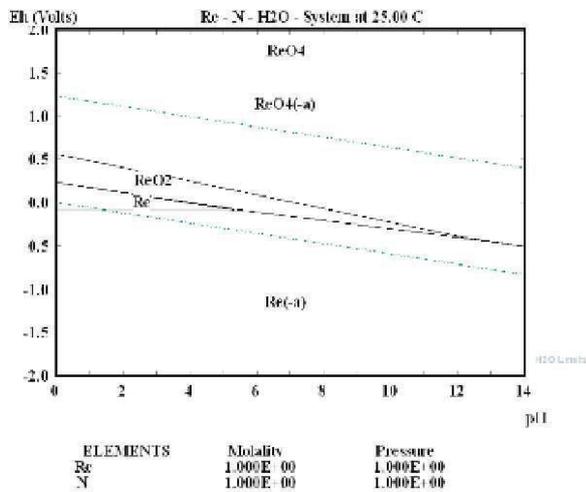


(b) Leaching behavior of Mo

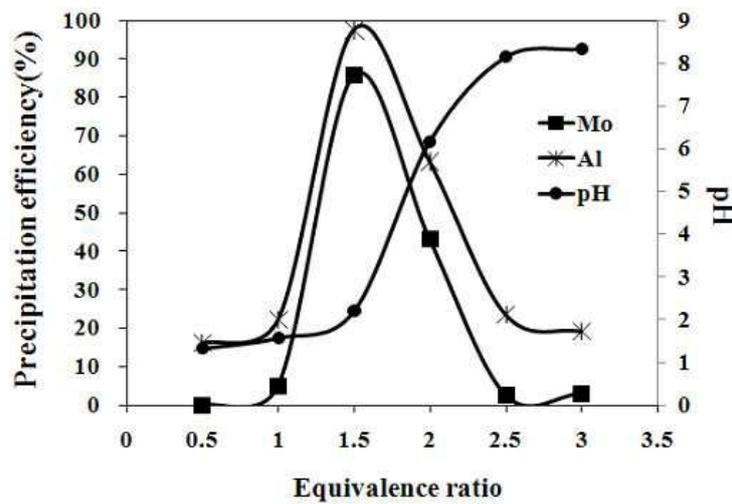
도면10



도면11

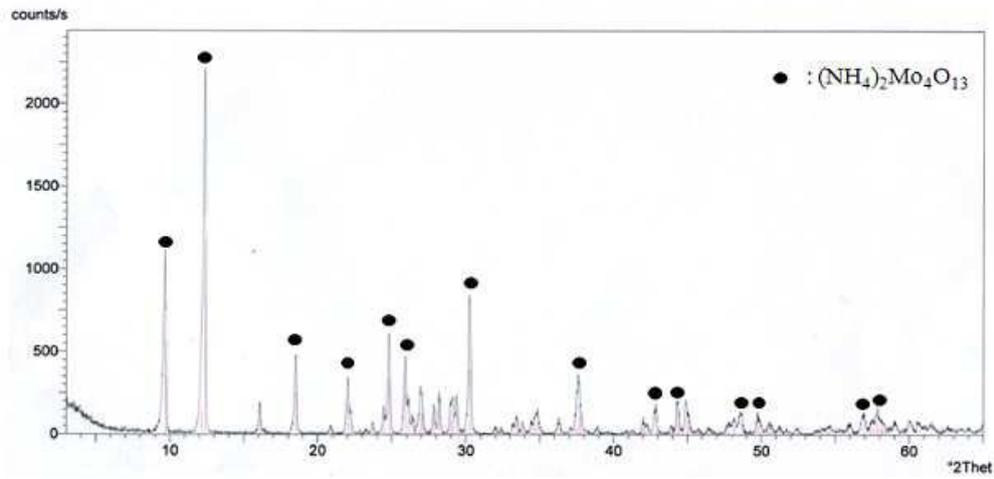


도면12

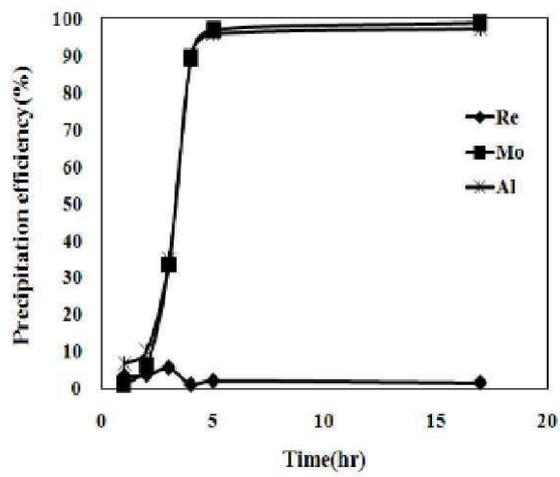


(70℃ temperature, 300 rpm agitation speed, 2hr retention time)

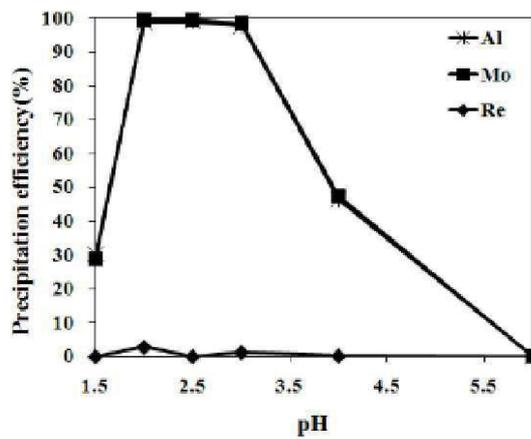
도면13



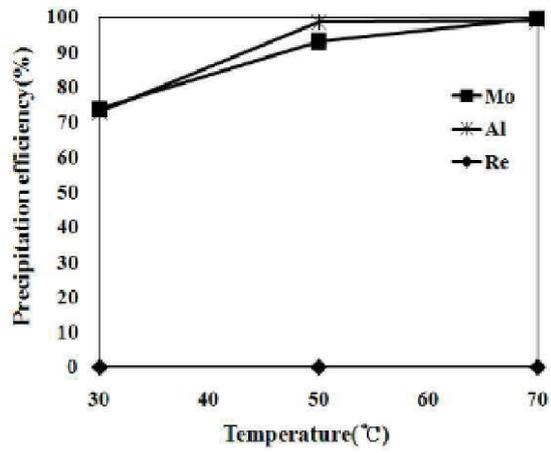
도면14



도면15



도면16



도면17

