



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월15일
(11) 등록번호 10-1083352
(24) 등록일자 2011년11월08일

(51) Int. Cl.
C22B 61/00 (2006.01) C22B 3/42 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0096941
(22) 출원일자 2010년10월05일
심사청구일자 2010년10월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP03054118 A*
JP59207842 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전 유성구 가정동 30번지
(72) 발명자
신선명
대전광역시 유성구 신성동 214-2
강진구
대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트
108-703
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인남춘

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 강구환

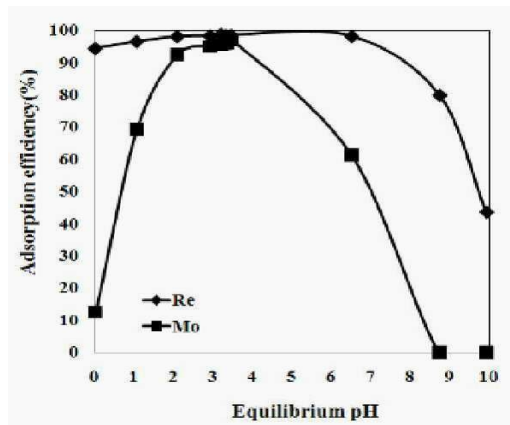
(54) 이온교환수지에 의한 휘수연석으로부터 레늄의 선택적 분리방법

(57) 요약

본 발명은, 휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침출하는 단계; 상기 몰리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 디비닐벤젠 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지를 이온교환수지로 이용하여 레늄을 흡착하는 단계; 및 상기 레늄이 흡착된 레진으로부터 용출제를 이용하여 레늄을 용출하는 단계를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 휘수연석 배소 분진을 대상으로 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정의 확립하고, 휘수연석 배소 분진으로부터 음이온 교환 레진을 사용하여 레늄을 선택적으로 흡착하는 것 및 음이온 교환 레진에 흡착된 레늄을 선택적으로 회수하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도11



(72) 발명자

윤호성

서울특별시 서초구 서초4동 래미안 서초스위트
102-2105

양동효

대전광역시 유성구 하기동 송림5단지 504-1101

손정수

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 135-102

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-027-01

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기본사업

연구과제명 국내/외 우라늄 확보 전주기 요소기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침출하는 단계;

상기 몰리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 디비닐벤젠 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지를 이온교환수지로 이용하여 레늄을 흡착하는 단계; 및

상기 레늄이 흡착된 레진으로부터 용출제를 이용하여 레늄을 용출하는 단계

를 포함하며,

상기 디비닐벤젠 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지는 세공성(macroporous) 폴리스티렌 수지 또는 겔타입(gel-like) 폴리스티렌 수지인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 용출제는 NH_4OH 또는 HNO_3 인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 레늄의 흡착 단계에서의 pH의 범위는 0 ~ 0.2인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 레늄의 흡착 단계에서의 접촉시간의 범위는 10 ~ 20분인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 몰리브덴의 침출 단계에서 NH_4OH 용액을 침출액으로 사용하는 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

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

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이온교환수지에 의한 회수연석으로부터 레늄의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 회수연석의 배소분진을 이용한 습식제련법에 있어 전처리 공정에서 몰리브덴이 선택적으로 제거된 여액으로부터 레늄만을 선택적으로 분리하기 위하여 이온교환수지를 이용하여 레늄을 회수하는 방법에 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, 질산화물, 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 황화몰리브덴 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 과정에서 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 늘려가고 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 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 휘수연석 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] 트리이소옥틸아민(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. 휘수연석을 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 국외에서는 효과적인 레늄 회수공정의 확립을 위해 활발한 연구 활동이 진행되고 있으나, 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 휘수연석 배소 분진으로부터 음이온 교환 레진을 사용하여 레늄을 선택적으로 흡착하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음이온 교환 레진에 흡착된 레늄을 선택적으로 회수하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 것으로, 휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침

출하는 단계; 상기 몰리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 디비닐벤젠 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지를 이온교환수지로 이용하여 레늄을 흡착하는 단계; 및 상기 레늄이 흡착된 레진으로부터 용출제를 이용하여 레늄을 용출하는 단계를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법을 제공한다.

- [0020] 또한, 상기 용출제는 NH_4OH 또는 HNO_3 인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 레늄의 흡착 단계에서의 pH의 범위는 0 ~ 0.2인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 레늄의 흡착 단계에서의 접촉시간의 범위는 10 ~ 20분인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 디비닐벤젠 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지는 세공성(macroporous) 폴리스티렌 수지 또는 겔타입(gel-like) 폴리스티렌 수지인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 몰리브덴의 침출 단계에서 NH_4OH 용액을 침출액으로 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 침출액은 NaOH 를 더 포함하며, NaOH 에 대한 NH_4OH 의 당량이 1.4 ~ 1.7인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의하면, 휘수연석 배소 분진을 대상으로 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정의 확립하고, 휘수연석 배소 분진으로부터 음이온 교환 레진을 사용하여 레늄을 선택적으로 흡착하는 것 및 음이온 교환 레진에 흡착된 레늄을 선택적으로 회수하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 pH 구간별 몰리브덴의 상태도.
- 도 2는 pH 구간별 레늄의 상태도.
- 도 3은 NH_4OH 용액에서의 Eh-pH diagram 산출 결과.
- 도 4는 각 당량별 침전률 및 pH를 도시한 그래프.
- 도 5는 침전물의 XRD 분석 결과.
- 도 6은 NH_4OH 모의용액의 시간에 따른 각 원소의 침전율을 나타낸 그래프.
- 도 7은 NH_4OH 모의용액의 pH에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 8은 NH_4OH 모의용액의 온도에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 9는 NH_4OH 모의용액의 교반 속도에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 10은 접촉 시간에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 나타낸 그래프.
- 도 11은 평형 pH에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착 거동을 나타낸 그래프.
- 도 12는 고액비에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 나타낸 그래프.
- 도 13은 NH_4OH 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 나타낸 그래프.
- 도 14는 NaCl 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 나타낸 그래프.
- 도 15는 HNO_3 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 나타낸 그래프.
- 도 16은 접촉 시간에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 나타낸 그래프.
- 도 17은 평형 pH에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 나타낸 그래프.

도 18은 고액비에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 나타낸 그래프.

도 19는 NH₄OH 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 나타낸 그래프.

도 20은 NaCl 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 나타낸 그래프.

도 21은 HNO₃ 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은, 회수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침출하는 단계; 상기 몰리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 디비닐벤젠 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지를 이온교환수지로 이용하여 레늄을 흡착하는 단계; 및 상기 레늄이 흡착된 레진으로부터 NH₄OH 또는 HNO₃를 이용하여 레늄을 용출하는 단계를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법에 관한 것이다.

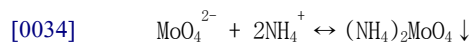
[0029] 이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0030] < 몰리브덴의 선택적 침전에 대한 이론적 고찰 >

[0031] 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 1의 pH 구간별 몰리브덴의 상태도와 도 2의 레늄의 상태도로부터 확인할 수 있다.

[0032] 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 분순물들이 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 1로 나타낼 수 있다.

[0033] [반응식 1]



[0035] 단, 몰리브덴이 침전될 때 레늄은 여전히 용액 내에 남아 있어야 한다. 이의 확인을 위해 HSC program를 이용하여 NH₄OH 용액에서의 Eh-pH diagram을 산출하였고 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이 레늄은 침전되지 않고 용액 내에 남아 있을 것으로 판단되었다.

[0036] 실시예 1

[0037] 1. 시 료

[0038] 실험의 일관성을 유지하기 위해 본 실험부터는 모의용액을 제조하여 실험에 적용하였다. NaOH 모의용액은 NaOH 용액에 레늄 과우더(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 1에 나타내었다.

표 1

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

[0039]

[0040]

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 2에 나타내었다.

표 2

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

[0041]

[0042]

위 모의용액들을 이용하여 몰리브덴의 침전 거동을 조사하였다.

[0043]

2. 방법

[0044]

몰리브덴 침전 실험은 1L 용량의 비이커에서 실시하였다.

[0045]

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

[0046]

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.

[0047]

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.

[0048]

3. 실험 결과 및 고찰

[0049]

(1) NaOH 모의용액으로부터 몰리브덴 침전

[0050]

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 3에 나타내었다.

표 3

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

[0051]

[0052]

표 3에 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 1에 따라 pH 1 용액에 당량별로 NH₄OH를 첨가한 후, 70℃, 2시간, 300rpm의 조건에서 몰리브덴의 침전거동을 조사하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

| 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 |

[0053]

[0054]

표 4를 통해 1.5 당량비에서 몰리브덴 및 알루미늄이 약 85%이상 침전되며, 도 4로부터 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 침전물 및 pH를 도 4에 나타내었다.

[0055]

도 4에서 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.

[0056]

(2) NH₄OH 모의용액으로부터 몰리브덴 침전

[0057]

NH₄OH 용액을 레늄과 몰리브덴의 침출용매로 적용할 경우를 생각해 NH₄OH를 이용하여 모의용액을 제조하였고, 이를 통해 NH₄OH 베이스에서의 레늄 및 몰리브덴 침전가동을 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 5에 나타내었다.

[0058] 도 5를 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.

[0059] 1) 반응시간에 따른 영향

[0060] 도 6에 pH 2, 반응온도 70℃, 교반속도 300 rpm에 있어서, 시간에 따른 각 원소의 침전율을 나타내었다.

[0061] 도 6에서 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.

[0062] 2) pH에 따른 영향

[0063] 도 7에 반응온도 70℃, 교반속도 300 rpm, 반응시간 5시간에 있어서, pH에 따른 영향을 나타내었다.

[0064] 도 7에서 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.

[0065] 3) 반응온도에 따른 영향

[0066] 도 8에 pH 2.5, 반응시간 5시간, 교반속도 300 rpm에 있어서, 온도에 따른 영향을 나타내었다.

[0067] 도 8에서 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.

[0068] 4) 교반속도에 따른 영향

[0069] 도 9에 pH 2.5, 반응시간 5시간, 반응온도 70℃에 있어서, 교반 속도에 따른 영향을 나타내었다.

[0070] 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이, 몰리브덴의 침전율은 모든 교반 속도에서 99%이상에 도달함으로써 교반 속도는 몰리브덴의 침전에 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

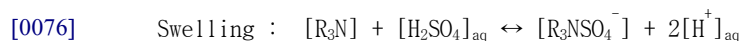
[0071] 위 실험들에서 몰리브덴의 침전에 있어 알루미늄이 같은 침전 거동을 하고 있는데, 이는 몰리브덴이 알루미늄의 거동에 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다.

[0072] < 이온 교환 수지법에 의한 레늄의 선택적 분리 >

[0073] 이온교환은 교환 가능한 양이온 또는 음이온을 포함하는 불용성 고체인 이온교환제가 전해질 용액(이온을 포함하고 있는 용액)과 접촉할 때 같은 전하의 이온과 화학량적인 당량으로 교환되는 것을 의미한다.

[0074] 상기 음이온 교환 수지는 다음의 반응식에 따라 작용한다.

[0075] [반응식 2]



[0077] [반응식 3]

[0078] Exchange : $[R_3NSO_4^-] + [M^-]_{aq} \leftrightarrow [R_3NM^-] + [SO_4^-]_{aq}$

[0079] [M] : metal ion.

[0080] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0081] 실시예 2

[0082] 1. 시 료

[0083] 본 실시예에서는 음이온 교환 수지인 디비닐벤젠으로 가교된 약염기성 폴리스티렌 수지로 세공성(macroporous) 폴리스티렌 수지(레진 1, Purolite A170)와 겔타입 폴리스티렌 수지(레진 2, Purolite A172)를 이용하여 레늄 및 몰리브덴의 추출 및 탈거 거동을 연구하고자 하였다. 실시예 1의 몰리브덴의 침전 후 얻어진 여액이 사용되었으며, 사용된 용액의 화학적인 구성을 표 5에 나타내었다.

표 5

| Element | Re | Mo | Cu | Ca | Al |
|--------------------|-----|----|----|-----|-----|
| mg·L ⁻¹ | 109 | 63 | 16 | 3.1 | 5.7 |

[0084]

[0085] 2. 방 법

[0086] 일정량의 레진 1과 레진 2를 H₂SO₄ 2 mol·L⁻¹로 2일 동안 스웰링(swelling)시켜주었다. 스웰링이 끝난 후, 여과를 통해 고액을 분리하였으며, 분리된 레진을 증류수로 세척하였다. 세척은 세척수의 pH가 평형에 이를 때까지 진행하였다. 세척한 레진은 건조기를 이용하여 50℃에서 24시간 동안 건조하였다. 레늄 및 몰리브덴의 추출을 위해 일정량의 건조된 레진과 모의용액을 삼각플라스크에 투입한 후 워터배스(water bath)를 이용하여 일정 시간 동안 130 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 후 용액을 채취하였으며, ICP를 이용하여 용액 내에 레늄과 몰리브덴의 농도를 분석하였다. 이 후 레늄 및 몰리브덴의 용출 실험을 위해 이온이 교환되어 있는 레진을 증류수로 세척하고 50℃에서 건조하였다. 건조된 각각의 레진들 1g을 각각 삼각플라스크에 넣고 각 농도별 HNO₃, NaCl, NH₄OH을 25ml씩 넣고 130rpm으로 교반하였다. 레진을 분리한 후 ICP를 이용하여 용액 내에 레늄과 몰리브덴의 농도를 분석하였다.

[0087] 각 레진별 최적 추출 조건의 산정을 위해 평형 pH, 고액비, 접촉 시간에 따른 영향을 조사하였고, 또한 위와 같은 탈거제를 적용하여 레늄의 탈거거동을 알아보하고자 하였다.

[0088] 3. 실험결과

[0089] (1) 레진 1을 이용한 레늄의 회수

[0090] 1) 흡 착

[0091] 레늄의 흡착 반응은 하기 반응식 4에 따라 진행된다.

[0092] [반응식 4]



[0094] 이를 바탕으로 최적 조건을 산출하고자 접촉 시간, 평형 pH, 고액비에 따른 영향을 알아보았다.

- [0095] 가. 접촉 시간에 따른 영향
- [0096] 접촉 시간에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C , 교반속도 130 rpm, 초기용액 pH 2.5 였고, 이때 얻어진 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0097] 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이 40분 이후에 레늄 및 몰리브덴의 흡착 평형에 이르는 것을 알 수 있었고, 이때 각각의 흡착율은 약 99%, 약 95%였다.
- [0098] 나. 평형 pH에 따른 영향
- [0099] 평형 pH에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착 거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C , 교반속도 130rpm, 접촉시간 40분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0100] 도 11에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄의 경우 평형 pH 7까지 약 95%이상이 흡착되고 있으나, 몰리브덴의 경우 평형 pH 4를 기점으로 흡착율이 급격히 떨어지고 있었다. 이는 pH 조절을 위해 첨가한 암모니아 용액에 의해 착염을 형성함으로써 교환제에 추출되지 않은 것으로 추정되었다. 실험결과 pH 0 ~ 0.2의 범위가 최적 조건으로 판단되며 이 때, 레늄과 몰리브덴의 흡착율은 각각 약 95% 이상 및 약 20% 이하였다. pH 0에서 레늄과 몰리브덴의 흡착율이 차이나는 이유는 상기 범위에서 몰리브덴은 대부분 양이온으로 존재하고 레늄은 대부분 음이온으로 존재하기 때문인 것으로 사료되었다.
- [0101] 다. 고액비에 따른 영향
- [0102] 고액비에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 조사하였다. 실험조건은 교반속도 130 rpm, 25°C , 접촉시간 40분, 평형 pH 0이었고, 이때 얻어진 결과를 도 12에 나타내었다.
- [0103] 도 12에서 볼 수 있는 바와 같이 고액비가 커질수록 흡착율이 증가하는 거동을 보였으며, 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서 레늄과 몰리브덴의 흡착율은 각각 약 90%, 약 20%인 것을 알 수 있었다.
- [0104] 2) 용 출
- [0105] 레늄의 용출 반응은 하기 반응식 5 ~ 7에 따라 진행된다.
- [0106] [반응식 5]
- [0107] $[\text{R}_3\text{NReO}_4^-] + [\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{aq}} \leftrightarrow [\text{R}_3\text{NOH}^-] + [\text{NH}_4\text{ReO}_4]_{\text{aq}}$
- [0108] [반응식 6]
- [0109] $[\text{R}_3\text{NReO}_4^-] + [\text{NaCl}]_{\text{aq}} \leftrightarrow [\text{R}_3\text{NCl}^-] + [\text{NaReO}_4]_{\text{aq}}$
- [0110] [반응식 7]
- [0111] $[\text{R}_3\text{NReO}_4^-] + [\text{HNO}_3]_{\text{aq}} \leftrightarrow [\text{R}_3\text{NNO}_3^-] + [\text{HReO}_4]_{\text{aq}}$
- [0112] 용출을 위해 사용된 레진에 로딩되어 있는 레늄 및 몰리브덴의 농도는 표 6와 같다.

표 6

| Type \ Element | Re | Mo |
|----------------------|-------|----|
| Initial solution | 109 | 63 |
| Loaded concentration | 100.6 | 17 |

[0113]

[0114]

가. NH₄OH 농도에 따른 영향

[0115]

NH₄OH 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 40 g·L⁻¹, 25℃, 교반속도 130 rpm, 접촉시간 40분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 13에 나타내었다.

[0116]

도 13에서 볼 수 있는 바와 같이 NH₄OH 모든 농도에서 레진에 흡착되어 있는 모든 레늄(100.6 mg·L⁻¹)을 용출할 수 있었고, 반면 몰리브덴은 10 mg·L⁻¹이하로 용출됨을 알 수 있었다. 따라서 NH₄OH는 레늄을 용출할 수 있음과 동시에 레늄에 대한 용출 선택성이 큰 것으로 판단되었다.

[0117]

나. NaCl 농도에 따른 영향

[0118]

NaCl 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 40 g·L⁻¹, 25℃, 교반속도 130 rpm, 접촉시간 40분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 14에 나타내었다.

[0119]

도 14에서 볼 수 있는 바와 같이 NaCl의 농도는 레늄 및 몰리브덴의 용출에 영향이 없음을 알 수 있었다. 따라서 NaCl은 레늄 및 몰리브덴의 용출제로 적절하지 않음을 알 수 있었다.

[0120]

다. HNO₃ 농도에 따른 영향

[0121]

HNO₃농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 40 g·L⁻¹, 25℃, 교반속도 130 rpm, 접촉시간 40분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 15에 나타내었다.

[0122]

도 15에서 볼 수 있는 바와 같이 HNO₃의 농도가 높아질수록 레늄의 용출 정도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 반면 HNO₃의 농도는 몰리브덴의 용출에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

[0123]

(2) 레진 2를 이용한 레늄의 회수

[0124]

1) 흡착

[0125]

레늄의 흡착 반응은 상기 반응식 4에 따라 진행된다.

[0126]

가. 접촉 시간에 따른 영향

[0127]

접촉 시간에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 40 g·L⁻¹, 25℃, 교반속도 130 rpm, 초기용액 pH 2.5였고, 이때 얻어진 결과를 도 16에 나타내었다.

[0128]

도 16에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄은 접촉시간 20분 이후부터 시간에 대한 영향이 없음을 알 수 있고, 몰리브덴은 시간이 증가할수록 흡착율이 증가하는 거동을 보이고 있다. 레늄의 흡착을 위한 최적 접촉 시간은 10 ~ 20분이며, 이때 레늄과 몰리브덴의 흡착율은 각각 99% 이상 및 20% 이하이다.

[0129] 나. 평형 pH에 따른 영향

[0130] 평형 pH에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C , 교반속도 130rpm, 접촉시간 20분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 17에 나타내었다.

[0131] 도 17에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄은 평형 pH 8을 기점으로 이하에서는 약 95%이상의 흡착율을 보이고 있으며, 그 이상에서는 흡착율이 감소하기 시작했다. 몰리브덴의 경우 평형 pH 4 - 5 구간에서 흡착율이 약 50% 이상에 도달하고 나머지 구간에서는 약 50% 이하임을 알 수 있었다. 평형 pH 0 ~ 0.2의 범위가 최적 조건으로 판단되었으며, 이 때 레늄과 몰리브덴의 흡착율은 각각 약 95% 이상, 약 5% 이하였다.

[0132] 다. 고액비에 따른 영향

[0133] 고액비에 따른 레늄 및 몰리브덴의 흡착거동을 조사하였다. 실험조건은 교반속도 130 rpm, 25°C , 접촉시간 20분, 평형 pH 0이었고, 이때 얻어진 결과를 도 18에 나타내었다.

[0134] 도 18에서 볼 수 있는 바와 같이 고액비가 늘어날수록 흡착율이 증가하고 있으며, 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서 레늄과 몰리브덴의 흡착율은 각각 약 90%, 0%임을 알 수 있다.

[0135] 2) 용 출

[0136] 레늄의 용출 반응은 상기의 반응식 5 ~ 7에 따라 진행된다.

[0137] 용출을 위해 사용된 레진에 로딩되어 있는 레늄 및 몰리브덴의 농도는 표 7과 같다.

표 7

| Element \ Type | Re | Mo |
|----------------------|-----|----|
| Initial solution | 109 | 63 |
| Loaded concentration | 84 | 1 |

[0138]

[0139] 가. NH_4OH 농도에 따른 영향

[0140] NH_4OH 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C , 교반속도 130 rpm, 접촉시간 20분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 19에 나타내었다.

[0141] 도 19에서 볼 수 있는 바와 같이 NH_4OH 의 농도가 10 vol.%에서 50 vol.%로 증가할수록 레늄의 용출량 역시 증가하고 있으나 증가량이 약 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 정도로 매우 미약하다. 또한 몰리브덴이 용출되지 않는 것을 통해 NH_4OH 농도는 몰리브덴의 용출에 영향이 없음을 알 수 있었다.

[0142] 나. NaCl 농도에 따른 영향

[0143] NaCl 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C , 교반속도 130 rpm, 접촉시간 20분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 20에 나타내었다.

[0144] 도 20에서 볼 수 있는 바와 같이 NaCl 의 농도는 레늄 및 몰리브덴의 용출에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

[0145] 다. HNO_3 농도에 따른 영향

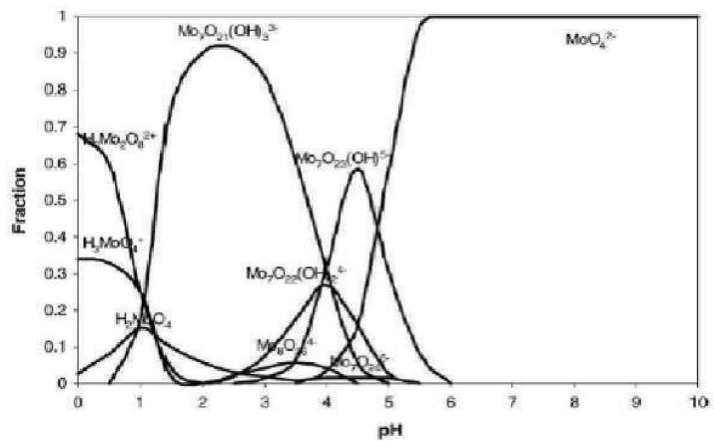
[0146] HNO₃ 농도에 따른 레늄 및 몰리브덴의 용출거동을 조사하였다. 실험조건은 고액비 40 g·L⁻¹, 25℃, 교반속도 130 rpm, 접촉시간 20분이었고, 이때 얻어진 결과를 도 21에 나타내었다.

[0147] 도 21에서 볼 수 있는 바와 같이 HNO₃의 농도가 증가할수록 레늄의 용출양 역시 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 용출양이 30 mg·L⁻¹에서 약 50 mg·L⁻¹로 증가하여 증가 폭이 크지 않은 것을 알 수 있었다. 단, 레늄의 선택적인 용출 측면에서는 좋은 결과를 얻은 것이라 판단되었다. 몰리브덴 용출의 경우 HNO₃ 농도에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

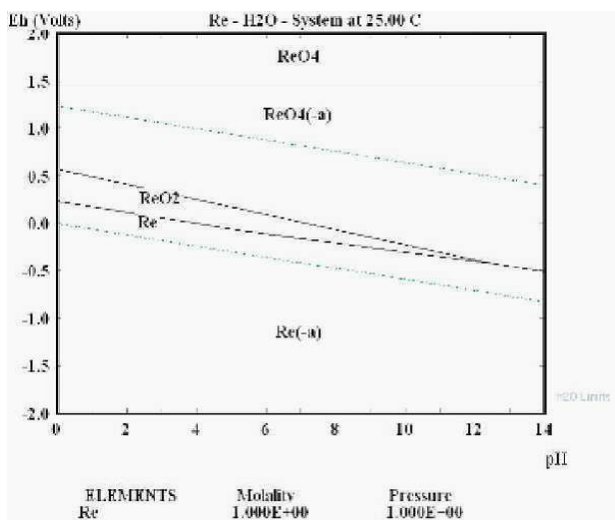
[0148] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하였으나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

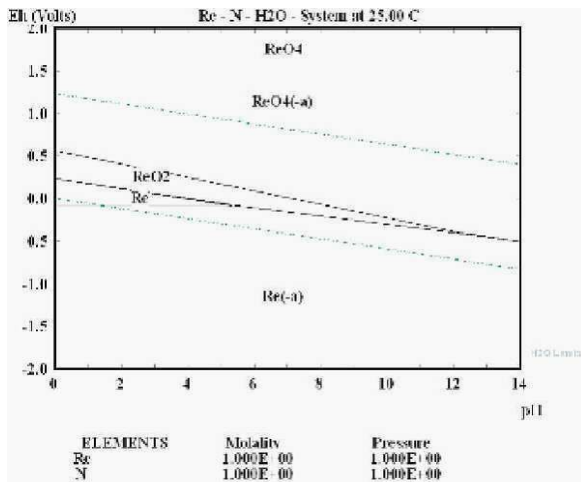
도면1



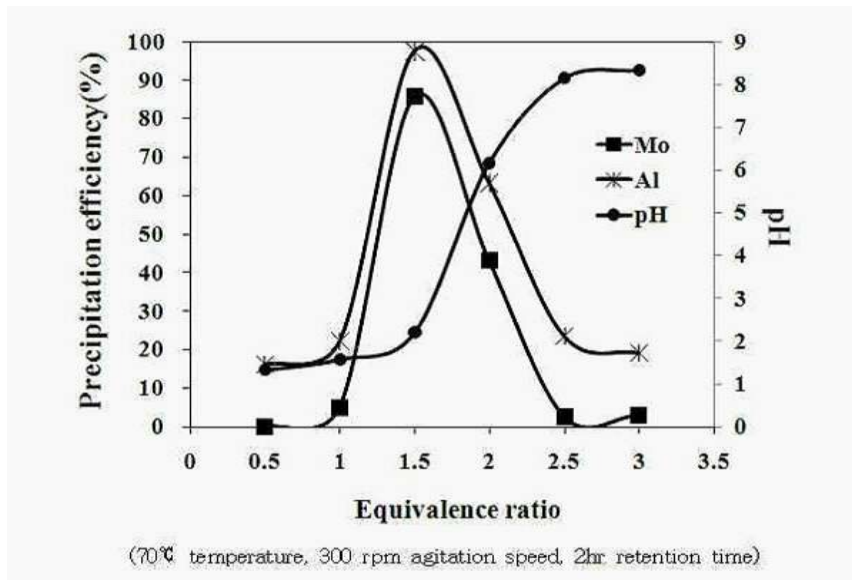
도면2



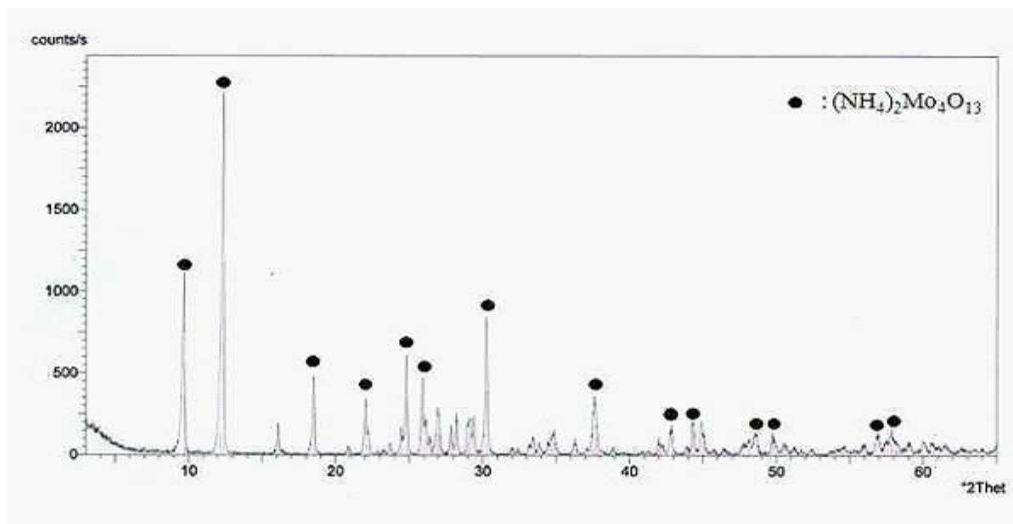
도면3



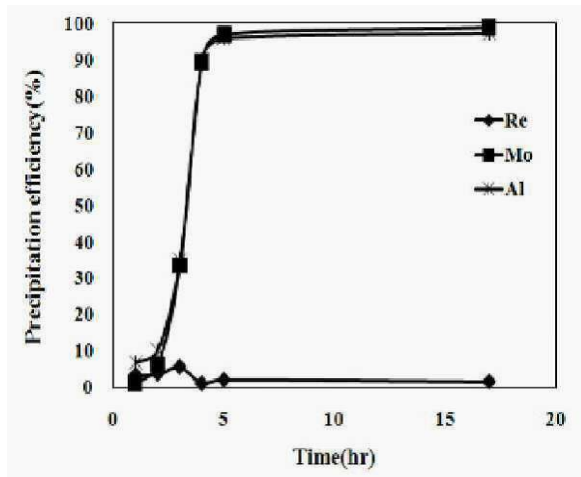
도면4



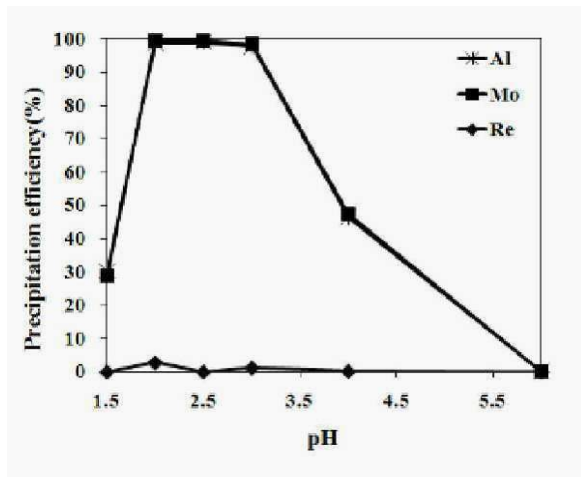
도면5



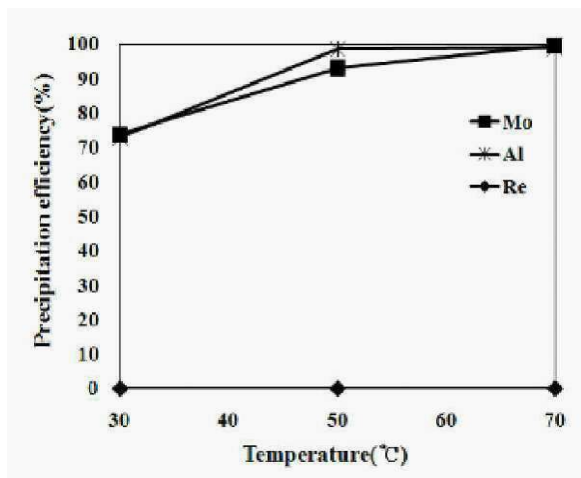
도면6



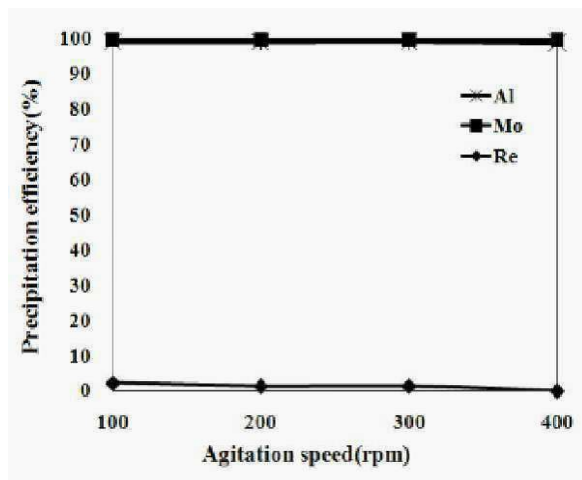
도면7



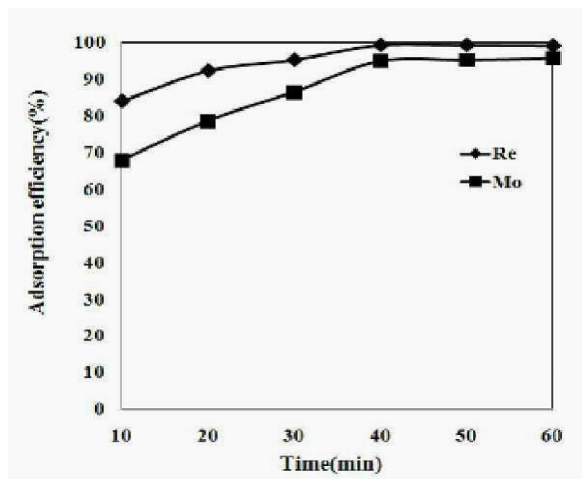
도면8



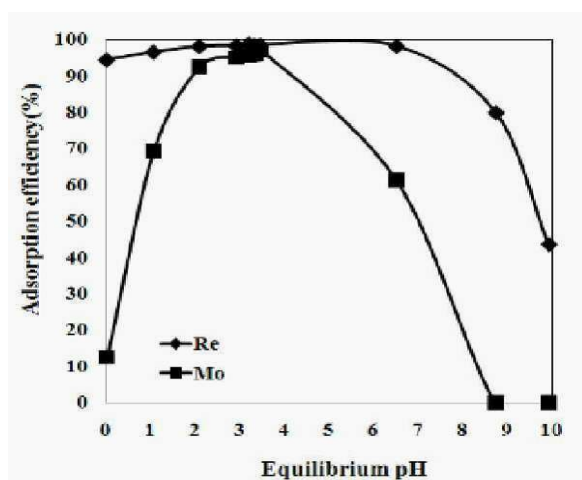
도면9



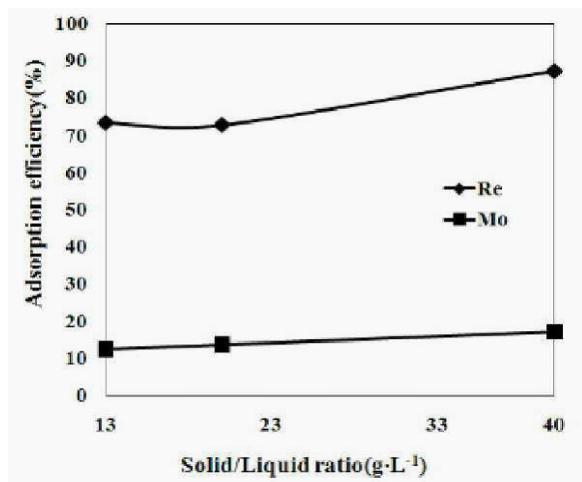
도면10



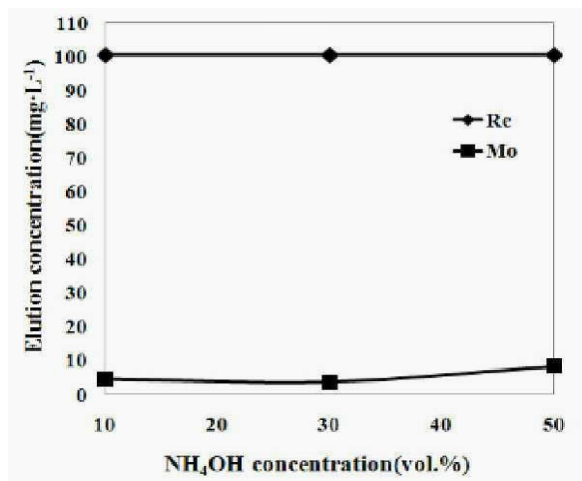
도면11



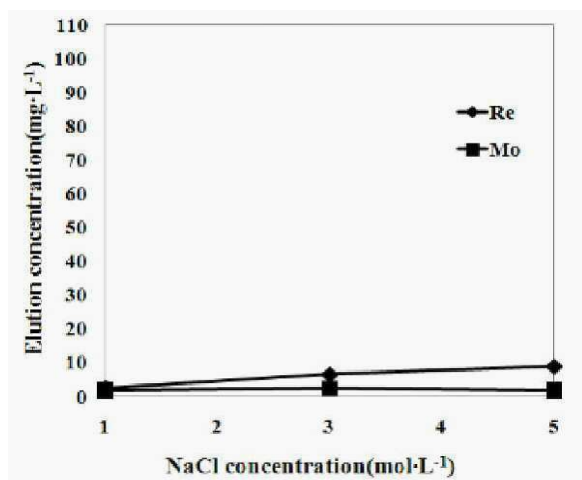
도면12



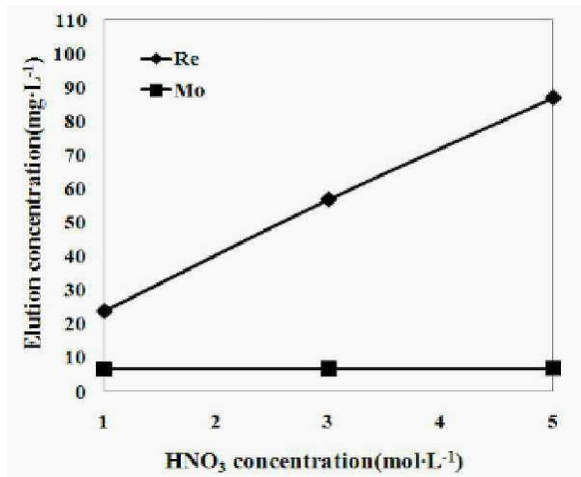
도면13



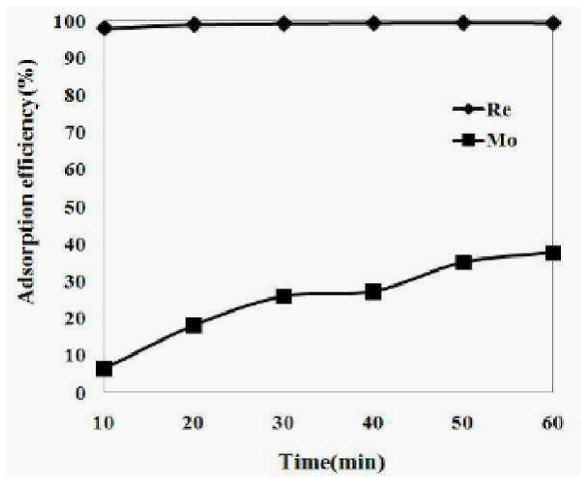
도면14



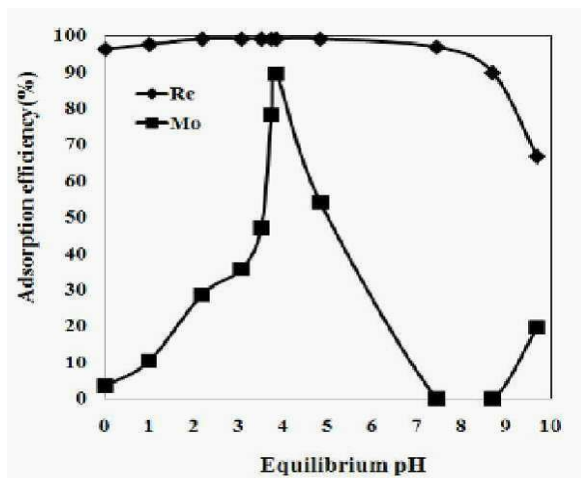
도면15



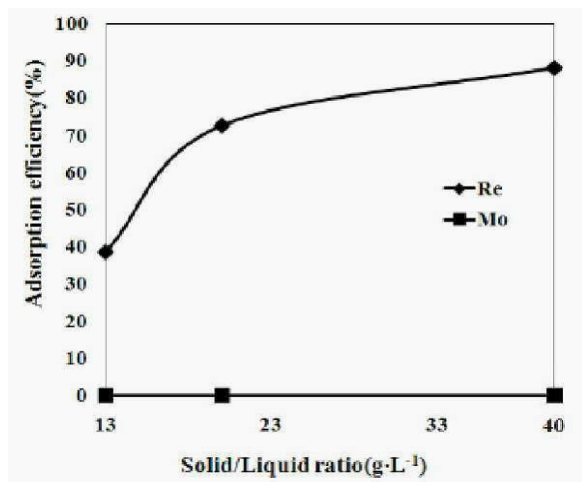
도면16



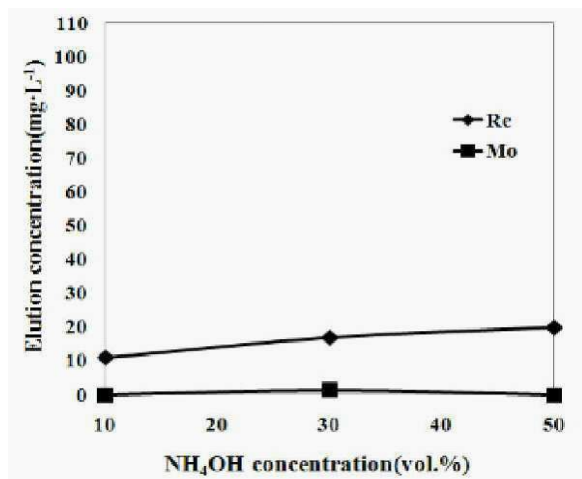
도면17



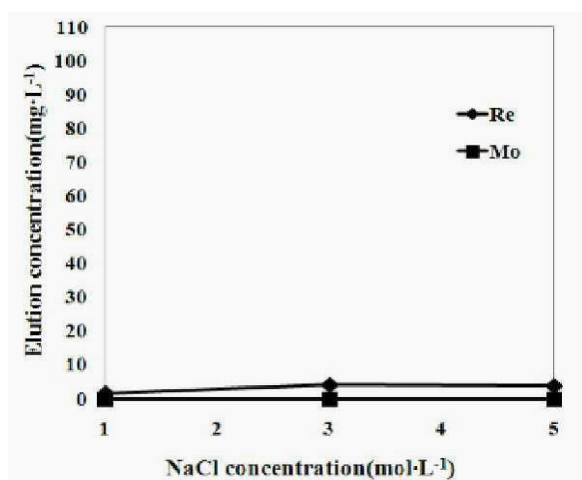
도면18



도면19



도면20



도면21

