



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월08일
(11) 등록번호 10-1171926
(24) 등록일자 2012년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 61/00 (2006.01) C22B 3/04 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0096940
(22) 출원일자 2010년10월05일
심사청구일자 2010년10월05일
(65) 공개번호 10-2012-0035436
(43) 공개일자 2012년04월16일
(56) 선행기술조사문헌
한국자원리싸이클링학회지 Vol.18, No.5, 2009,
37~43면*
US04049771 A*
KR1020040019292 A
KR1020030038510 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)
윤호성
서울특별시 서초구 서운로 221, 102동 2105호 (서초동, 래미안 서초스위트)
(74) 대리인
특허법인남춘

전체 청구항 수 : 총 7 항

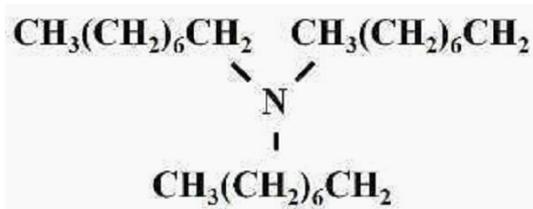
심사관 : 윤여분

(54) 발명의 명칭 **용매추출에 의한 휘수연석으로부터 레늄의 선택적 분리방법**

(57) 요약

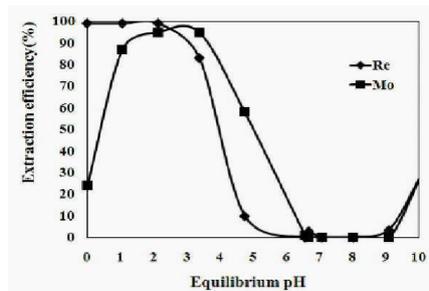
본 발명은, 휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침출하는 단계; 상기 몰리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 용매로 이용하여 레늄을 추출하는 단계; 및 상기 레늄이 추출된 용매로부터 레늄을 선택적으로 탈거하는 단계를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법에 관한 것이다.

[화학식 2]



본 발명에 의하면, 휘수연석 배소 분진을 대상으로 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정을 확립하고, 휘수연석 배소 분진으로부터 음이온 추출제를 용매로 사용하여 레늄을 선택적으로 추출하는 것 및 상기 음이온 추출제에 추출된 레늄을 선택적으로 탈거하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도17



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-027-01

부처명 지식경제부

연구사업명 기본사업

연구과제명 국내/외 우라늄 확보 전주기 요소기술 개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

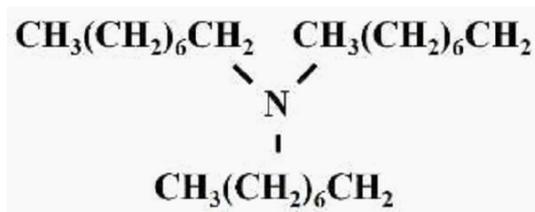
휘수연석의 배소분진으로부터 NH₄OH 용액을 침출액으로 사용하여 폴리브덴을 선택적으로 침출하는 단계;

상기 폴리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 용매로 이용하여 레늄을 추출하는 단계; 및

상기 레늄이 추출된 용매로부터 레늄을 선택적으로 탈거하는 단계

를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법.

[화학식 2]



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 용매 중의 화학식 2의 화합물의 농도가 3 ~ 5vol%인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 추출단계에서의 pH농도는 0 ~ 0.2의 범위인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 용매추출시 유기상/수상의 비율(organic phase/aqueous phase ratio)이 0.2 ~ 0.4의 범위인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 레늄이 추출된 용매에 HNO₃를 투입하여 레늄을 선택적으로 탈거하는 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 탈거 단계에서 HNO₃의 농도는 4 ~ 5mol/L⁻¹의 범위인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 침출액은 NaOH를 더 포함하며, NaOH에 대한 NH₄OH의 당량이 1.4 ~ 1.7인 것을 특징으로 하는 레늄의 선택적 분리방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 용매추출에 의한 휘수연석으로부터 레늄의 선택적 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 휘수연석의 배소분진을 이용한 습식제련법에 있어 전처리 공정에서 몰리브덴이 선택적으로 제거된 여액으로부터 레늄만을 선택적으로 분리하기 위하여 용매를 이용하여 레늄을 추출하는 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, 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 황화몰리브덴 광석인 휘수연석에 20ppm 이상의 농도로 분포되어 있으며, 황화구리 광석에도 비교적 많은 양이 함유되어 있다. 현재 대부분의 레늄은 이들 광석을 정제하는 과정에서 얻어지고 있으며 특히, 휘수연석으로부터 몰리브덴을 생산하는 과정 중에서 발생하는 부산물(분진, 폐액)이 레늄의 주요 생산원이 되고 있다.

[0004] 내식성, 고연성, 고융점 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 제

조함에 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 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 다량 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 el.)(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(용매 2))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 el.)(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

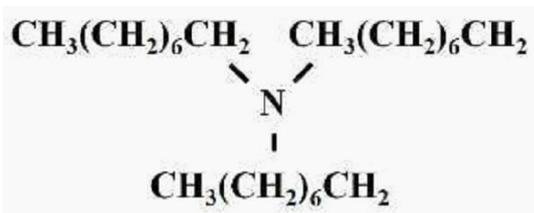
해결하려는 과제

- [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 추출제를 용매로 사용하여 레늄을 선택적으로 추출하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음이온 추출제에 추출된 레늄을 선택적으로 탈거하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, 휘수연석의 배소분진으로부터 몰리브덴을 선택적으로 침출하는 단계; 상기 몰리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 용매로 이용하여 레늄을 추출하는 단계; 및 상기 레늄이 추출된 용매로부터 레늄을 선택적으로 탈거하는 단계를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법을 제공한다.

[0020] [화학식 2]



- [0021]
- [0022] 또한, 상기 용매 중의 화학식 2의 화합물의 농도가 3 ~ 5vol%인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 추출단계에서의 pH농도는 0 ~ 0.2의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 용매추출시 유기상/수상의 비율(organic phase/aqueous phase ratio)이 0.2 ~ 0.4의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 레늄이 추출된 용매에 HNO₃를 투입하여 레늄을 선택적으로 탈거하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 상기 탈거 단계에서 HNO₃의 농도는 4 ~ 5mol/L⁻¹의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 몰리브덴의 침출 단계에서 NH₄OH 용액을 침출액으로 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또한, 상기 침출액은 NaOH를 더 포함하며, NaOH에 대한 NH₄OH의 당량이 1.4 ~ 1.7인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 휘수연석 배소 분진을 대상으로 습식제련법을 이용하여 효과적인 레늄 및 몰리브덴 회수 공정을 확립하고, 휘수연석 배소 분진으로부터 음이온 추출제를 용매로 사용하여 레늄을 선택적으로 추출하는 것 및 상기 음이온 추출제에 추출된 레늄을 선택적으로 탈거하는 것에 의한 선택적인 레늄의 분리 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

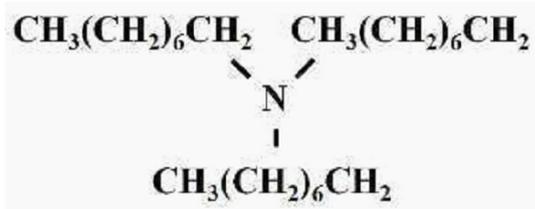
- [0030] 도 1은 pH 구간별 몰리브덴의 상태도.

- 도 2는 pH 구간별 레늄의 상태도.
- 도 3은 NH₄OH 용액에서의 Eh-pH diagram 산출 결과.
- 도 4는 각 당량별 침전률 및 pH를 도시한 그래프.
- 도 5는 침전물의 XRD 분석 결과.
- 도 6은 NH₄OH 모의용액의 시간에 따른 각 원소의 침전율을 나타낸 그래프.
- 도 7은 NH₄OH 모의용액의 pH에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 8은 NH₄OH 모의용액의 온도에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 9는 NH₄OH 모의용액의 교반 속도에 따른 영향을 나타낸 그래프.
- 도 10은 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250rpm, O/A ratio 0.5, 초기용액 pH 2에 있어서, 용매 1 농도에 따른 영향을 나타낸 도면.
- 도 11은 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 0.5, 용매 1 10 vol.%에 있어서, 평형 pH에 따른 영향을 나타낸 도면.
- 도 12는 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, pH 3, 용매 1 10 vol.%에 있어서, O/A ratio에 따른 영향을 나타낸 도면.
- 도 13은 NH₄OH 80 vol.%, 25℃, 교반속도 250rpm, 접촉시간 15분의 조건에서의 탈거거동을 나타낸 도면.
- 도 14는 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, NaCl의 농도에 따른 탈거 영향을 나타낸 도면.
- 도 15는 25℃, 접촉시간 30분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 1에 있어서, HNO₃의 농도에 따른 탈거 영향을 나타낸 도면.
- 도 16은 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 0.4, 초기용액의 pH 2.5에 있어서, 용매 2의 농도에 따른 추출영향을 나타낸 도면.
- 도 17은 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 0.4, 용매 2 5 vol.%에 있어서, 평형 pH에 따른 추출영향을 나타낸 도면.
- 도 18은 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, 용매 2 5 vol.%, 평형 pH 0에 있어서, O/A ratio에 따른 추출영향을 나타낸 도면.
- 도 19는 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, NH₄OH의 농도에 따른 탈거 영향을 나타낸 도면.
- 도 20은 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, NaCl의 농도에 따른 탈거 영향을 나타낸 도면.
- 도 21은 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, HNO₃의 농도에 따른 탈거 영향을 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은, 휘수연석의 배소분진으로부터 폴리브덴을 선택적으로 침출하는 단계; 상기 폴리브덴이 침출된 용액의 상등수로부터 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 용매로 이용하여 레늄을 추출하는 단계; 및 상기 레늄이 추출된 용매로부터 레늄을 선택적으로 탈거하는 단계를 포함하는 레늄의 선택적 분리방법에 관한 것이다.

[0032] [화학식 2]



[0033]

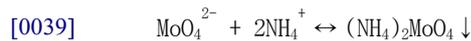
[0034] 이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0035] < 몰리브덴의 선택적 침전에 대한 이론적 고찰 >

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] [반응식 1]



[0040] 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 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이 레늄은 침전되지 않고 용액 내에 남아 있을 것으로 판단되었다.

[0041] 실시예 1

[0042] 1. 시 료

[0043] 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 1에 나타내었다.

표 1

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

[0044]

[0045] NH_4OH 모의용액은 NH_4OH 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 |

[0046]

[0047]

위 모의용액들을 이용하여 몰리브덴의 침전 거동을 조사하였다.

[0048]

2. 방법

[0049]

몰리브덴 침전 실험은 1L 용량의 비이커에서 실시하였다.

[0050]

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

[0051]

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.

[0052]

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.

[0053]

3. 실험 결과 및 고찰

[0054]

(1) NaOH 모의용액으로부터 몰리브덴 침전

[0055]

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 |
| Filterate | 174.8 | 14630 | 6.6 | 180 |
| Precipitate | - | 12200 | 3 | 450 |

[0056]

[0057]

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 |

[0058]

[0059]

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.

[0060]

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.

[0061]

(2) NH₄OH 모의용액으로부터 몰리브덴 침전

[0062]

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°C, 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.

[0063]

도 5를 통해 예비실험에서 발생한 침전물은 (NH₄)₂Mo₄O₁₃임을 알 수 있었다. 암모늄 몰리브데이트 결정이 나타난 이유는 MoO₃가 용액에 용해되었을 때 pH 2 ~ 6의 범위에서 Mo₆O₁₃²⁻, Mo₆O₂₀⁴⁻ 등의 폴리음이온으로 형성되고 이들이 NH₄⁺와 반응하여 중합되기 때문이다.

[0064]

1) 반응시간에 따른 영향

[0065]

도 6에 pH 2, 반응온도 70°C, 교반속도 300 rpm에 있어서, 시간에 따른 각 원소의 침전율을 나타내었다.

[0066]

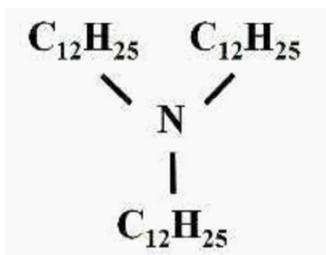
도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 약 5시간 이후 반응이 평형에 도달하였고 이때 몰리브덴의 침전율은 약 96% 이상임을 알 수 있다. 따라서 침전시간은 5시간 이상이 가장 적절한 것으로 판단되었다. 레늄은 이전 실험과 마찬가지로 거의 침전되지 않았다.

[0067]

2) pH에 따른 영향

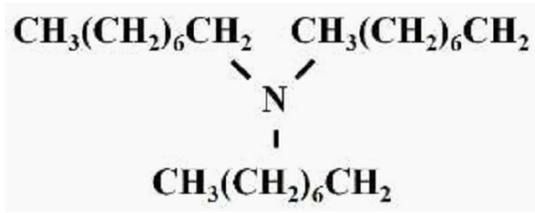
- [0068] 도 7에 반응온도 70℃, 교반속도 300 rpm, 반응시간 5시간에 있어서, pH에 따른 영향을 나타내었다.
- [0069] 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 1.0 ~ 3.0의 범위일 때, 몰리브덴이 가장 많이 침전되었으며 이때 몰리브덴의 침전율은 약 99%에 도달하였다. 따라서 pH 1.0 ~ 3.0의 범위가 몰리브덴의 침전에 있어 가장 효과적인 것을 알 수 있었다.
- [0070] 3) 반응온도에 따른 영향
- [0071] 도 8에 pH 2.5, 반응시간 5시간, 교반속도 300 rpm에 있어서, 온도에 따른 영향을 나타내었다.
- [0072] 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.
- [0073] 4) 교반속도에 따른 영향
- [0074] 도 9에 pH 2.5, 반응시간 5시간, 반응온도 70℃에 있어서, 교반 속도에 따른 영향을 나타내었다.
- [0075] 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.
- [0076] 위 실험들에서 몰리브덴의 침전에 있어 알루미늄이 같은 침전 거동을 하고 있는데, 이는 몰리브덴이 알루미늄의 거동에 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다.
- [0077] < 용매추출법에 의한 레늄의 추출 및 분리 >
- [0078] 용매추출은 효과적인 금속의 분리, 정제 방법으로 유기상(organic phase)과 수상(aqueous phase) 사이에서의 금속 이온 전이를 바탕으로 하고 있다.
- [0079] 금속이온을 함유한 수상이 유기상과 접촉하면 금속 이온이 분배되어 유기상으로 옮겨 가고, 곧 평형에 이르게 된다. 이 후 서로 섞이지 않는 성질을 지닌 상들은 금속 이온이 분배된 상태로 분리되고, 분리된 유기상으로부터 분리정제된 금속을 얻을 수 있다.
- [0080] 용매에는 음이온 추출제와 양이온 추출제가 있고 수상 내에 목적하는 금속의 종류에 따라 선택적으로 적용된다. 또한 선택적인 금속의 추출을 위해 각 금속에 맞는 용매를 선정하여야 하며, pH에 의한 영향을 가장 크게 고려하여야 한다.
- [0081] 본 발명에서는 ReO_4^- 이온을 효과적으로 회수하기 위해 음이온 추출제로서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하여 레늄의 추출거동을 조사하였다.

화학식 1



[0082]

화학식 2



[0083]

[0084] 이들 추출제는 탄화수소와 질산기로 이루어진 아민(amine) 복합체의 구조로 되어 있다. 이러한 구조를 가진 용매들은 금속이온과 반응할 때 다음과 같은 반응식 2 ~ 4에 따라 진행된다.

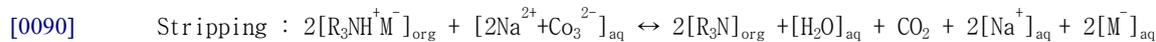
[0085] [반응식 2]



[0087] [반응식 3]



[0089] [반응식 4]



[0091] ※ [M] : metal ion, stripping 과정은 Na₂CO₃를 예로 든 것임.

[0092] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0093] 실시예 2

[0094] 1. 시 료

[0095] 본 실험에서는 음이온 추출제인 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(이하, '용매 1'이라 칭함)과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물(이하, '용매 2'라 칭함)을 이용하여 레늄 및 몰리브덴의 추출 및 탈거 거동을 실험하였다. 용매 1을 이용한 실험과 용매 2를 이용한 실험의 수상은 각기 다른 성상의 용액이 사용되었다. 그 이유는 업체로부터 공급받는 시료의 조성이 일정하지 않아 동일한 조성의 침출액을 얻기 어려웠기 때문이다. 따라서 용매 2를 이용한 실험에는 침출액과 유사한 조성을 가진 모의용액을 적용하여 실험의 일관성을 유지하고자 하였다.

[0096] 용매 1을 이용한 실험에 적용된 수상의 화학 조성을 표 5에 나타내었다.

표 5

| Element | Re | Mo | Cu | Ca | Al |
|--------------------|----|-------|----|-----|------|
| mg·L ⁻¹ | 83 | 27100 | 11 | 5.7 | 1100 |

[0097]

[0098] 용매 2를 이용한 실험에 적용된 수상(Aqueous phase)의 화학적인 구성은 다음의 표 6과 같다.

표 6

| Element | Re | Mo | Cu | Ca | Al |
|--------------------|-----|-----|----|-----|-----|
| mg·L ⁻¹ | 186 | 150 | 19 | 4.6 | 5.6 |

[0099]

[0100] 위 용액들을 이용하여 레늄의 추출 및 탈거 거동을 조사하였다.

[0101] 2. 방 법

[0102] Anysol-150(SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD, Korea)을 희석제로 하여 일정한 농도의 용매 1을 제조하였다. 제조된 용매 1과 H₂SO₄를 이용하여 pH가 조절된 침출액을 일정한 비율로 분별깔때기에 투입하고, 수상과 유기상의 원활한 접촉을 위해 셰이킹 머신(shaking machine)을 이용하여 소정의 시간 교반하였다. 교반 후, 완전하게 상분리가 되면 라피네이트(raffinate, 추출 후의 수상)를 회수하여 ICP-AES로 레늄 및 몰리브덴의 농도를 분석하였다. 이 후 금속이온이 로딩된 유기상으로부터 레늄 및 몰리브덴을 탈거하기 위한 실험을 진행하였다. 이때, 탈거제로써 NaCl, NH₄OH, HNO₃을 적용하여 탈거 거동을 조사하였다.

[0103] 용매 2의 경우에는 Kerosene(JUNSEI, Japan)을 희석제로 하여 소정 농도의 용매 2를 제조하였다. 본 실험에서는 수상으로써 몰리브덴 침전 후 발생한 여액(pH 2.5)을 이용하였으며 H₂SO₄의 첨가를 통해 필요한 pH로 조절하였다. 이 후 앞선 실험과 같은 과정을 적용하였다.

[0104] 각 용매별 최적 추출 조건의 산정을 위해 평형 pH, O/A ratio, 용매의 농도에 따른 영향을 조사하였고, 또한 위와 같은 탈거제를 적용하여 레늄의 탈거거동을 알아보았다.

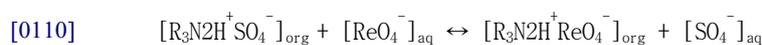
[0105] 3. 실험 결과 및 고찰

[0106] (1) 용매 1에 의한 레늄의 추출 및 탈거 거동

[0107] 1) 추 출

[0108] 용매 1을 이용한 레늄의 추출은 하기 반응식 5에 따라 진행된다.

[0109] [반응식 5]



[0111] 위 반응에 의해 레늄이 유기상으로 추출됨을 알 수 있다. 이를 바탕으로 최적 조건을 산출하고자 용매 1의 농도, 평형 pH, 유기상/수상의 비율(O/A ratio)에 따른 영향을 알아보았다.

[0112] 가. 용매 1의 농도에 따른 영향

[0113] 도 10에 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250rpm, O/A ratio 0.5, 초기용액 pH 2에 있어서, 용매 1 농도에 따른 영향을 나타내었다.

[0114] 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 농도 범위에서 99%이상의 추출율을 보이고 있었다. 따라서 실험 농도범위에서 레늄의 추출을 위한 최적 농도는 10 vol.%인 것을 알 수 있었다.

[0115] 나. 평형 pH에 따른 영향

[0116] 도 11에 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 0.5, 용매 1 10 vol.%에 있어서, 평형 pH에 따른

영향을 나타내었다.

[0117] 도 11에서 볼 수 있는 바와 같이 평형 pH 3에서 레늄, 몰리브덴, 알루미늄이 모두 추출되고 있는 것을 알 수 있었다. 이때, 각각의 추출율은 99%, 99%, 96%에 도달하였다. 따라서 추출을 위한 최적 평형 pH는 약 3인 것으로 판단되었다.

[0118] 다. O/A ratio에 따른 영향

[0119] 도 12에 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, pH 3, 용매 1 10 vol.%에 있어서, O/A ratio에 따른 영향을 나타내었다.

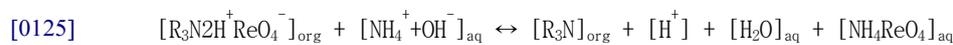
[0120] 도 12에 나타난 바와 같이 모든 O/A ratio 범위에서 99%이상의 추출율을 보이고 있었다.

[0121] 위 결과에 의해 O/A ratio 1, 용매 1 10 vol.% , 평형 pH 3의 조건에서 모두 99%이상의 추출율을 보여 가장 최적 조건으로 판단된다. 그러나 레늄을 포함한 모든 금속이 추출됨으로써 레늄의 선택적인 추출제로는 적당하지 않은 것을 알 수 있었다.

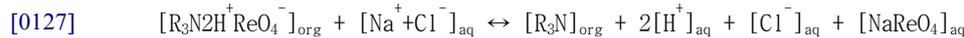
[0122] 2) 탈 거

[0123] 화합물 형태의 레늄을 제조하기 위해 탈거제로써 NH₄OH, NaCl, HNO₃를 적용하였고, 이들의 반응은 다음의 반응식 6 ~ 8을 따른다.

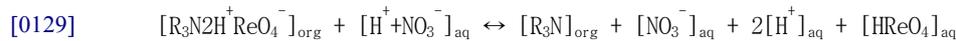
[0124] [반응식 6]



[0126] [반응식 7]



[0128] [반응식 8]



[0130] 이들 탈거제들을 이용하여 로딩된 유기상으로부터 레늄의 선택적인 탈거 가능성을 타진해 보았다.

[0131] 가. NH₄OH를 이용한 탈거

[0132] 도 13에 NH₄OH 80 vol.%, 25℃, 교반속도 250rpm, 접촉시간 15분의 조건에서의 탈거거동을 나타내었다.

[0133] 도 13에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄과 몰리브덴이 모두 탈거되는 거동을 보이고 있었다. 따라서 선택적으로 레늄을 탈거하기에는 적절하지 않은 탈거제로 판단되었다.

[0134] 나. NaCl을 이용한 탈거

[0135] 도 14에 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, NaCl의 농도에 따른 탈거 영향을 나타내었다.

[0136] 도 14를 통해 NaCl은 레늄의 탈거에 아무런 영향이 없음을 알 수 있었다.

[0137] 다. HNO₃을 이용한 탈거

[0138] 도 15에 25℃, 접촉시간 30분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 1에 있어서, HNO₃의 농도에 따른 탈거 영향을 나타

내었다.

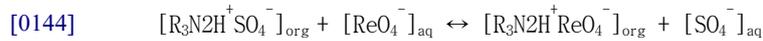
[0139] 도 15에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄의 탈거율이 80%에 도달하고는 있지만, 몰리브덴 탈거율 역시 40%에 도달하고 있었다. 따라서 선택적으로 레늄이 탈거되지 않음을 알 수 있었다.

[0140] (2) 용매 2에 의한 레늄의 추출 및 탈거 거동

[0141] (1) 추출

[0142] 레늄의 추출 반응은 하기 반응식 9에 따라 진행된다.

[0143] [반응식 9]



[0145] 위 반응에 의해 레늄이 유기상으로 추출됨을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 최적 조건을 산출하고자 용매 2의 농도, 평형 pH, O/A ratio에 따른 영향을 알아보았다.

[0146] 가. 용매 2의 농도에 따른 영향

[0147] 도 16에 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 0.4, 초기용액의 pH 2.5에 있어서, 용매 2의 농도에 따른 추출영향을 조사하였다.

[0148] 도 16에서 볼 수 있는 바와 같이 용매 2의 농도가 높아질수록 레늄과 몰리브덴의 추출율이 높아지고 있었다. 3 ~ 5 vol.%의 농도 범위에서 두 원소 모두 약 90%의 추출율을 보이고 있으며, 레늄의 최대 추출은 5 vol.%에서 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 때 레늄의 추출율은 약 99%였다. 따라서 이 후 실험부터 최적 용매 2의 농도로 5 vol.%를 적용하여 실험을 진행하였다.

[0149] 나. 평형 pH에 따른 영향

[0150] 도 17에 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, O/A ratio 0.4, 용매 2 5 vol.%에 있어서, 평형 pH에 따른 추출영향을 조사하였다.

[0151] 도 17에서 볼 수 있는 바와 같이 평형 pH 0 ~ 0.2에서 레늄은 모두 추출되고 몰리브덴은 약 20%가 추출되고 있었다. 이는 몰리브덴이 pH 1을 기준으로 이상에서는 음이온으로 존재하고 이하에서는 양이온으로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 레늄의 추출은 평형 pH 0 ~ 0.2에서 가장 선택적으로 일어나는 것을 알 수 있었다.

[0152] 다. O/A ratio에 따른 영향

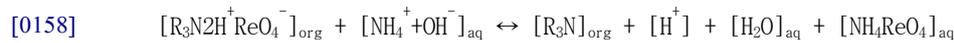
[0153] 도 18에 25℃, 접촉시간 15분, 교반속도 250 rpm, 용매 2 5 vol.%, 평형 pH 0에 있어서, O/A ratio에 따른 추출영향을 조사하였다.

[0154] 도 18에서 볼 수 있는 바와 같이 O/A ratio 0.4 까지 레늄과 몰리브덴의 추출율은 각각 약 99%, 약 30%이다. O/A ratio 0.4 이상부터는 용매의 추출한계에 도달하여 레늄과 몰리브덴의 추출율이 조금씩 떨어지기 시작한다. 따라서 O/A ratio는 0.2 ~ 0.4의 범위가 레늄의 추출을 위한 최적 조건으로 선정하였다.

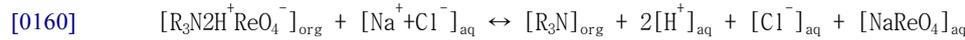
[0155] (2) 탈 거

[0156] 레늄의 탈거제로써 적용된 NH₄OH, NaCl, HNO₃의 탈거 반응은 하기 반응식 10 ~ 12에 따라 진행된다.

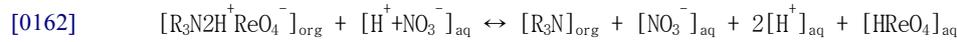
[0157] [반응식 10]



[0159] [반응식 11]



[0161] [반응식 12]



[0163] 이들 탈거제들을 이용하여 로딩된 유기상으로부터 레늄의 선택적인 탈거 가능성을 타진해 보았다.

[0164] 가. NH_4OH 을 이용한 탈거

[0165] 도 19에 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, NH_4OH 의 농도에 따른 탈거 영향을 나타내었다.

[0166] 도 19에서 볼 수 있는 바와 같이 용매에 로딩된 레늄 및 몰리브덴이 모두 탈거됨으로써 레늄의 선택적인 탈거가 어려웠다.

[0167] 나. $NaCl$ 을 이용한 탈거

[0168] 도 20에 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, $NaCl$ 의 농도에 따른 탈거 영향을 나타내었다.

[0169] 도 20에서 볼 수 있는 바와 같이 $NaCl$ 의 농도는 레늄 및 몰리브덴의 탈거에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

[0170] 다. HNO_3 을 이용한 탈거

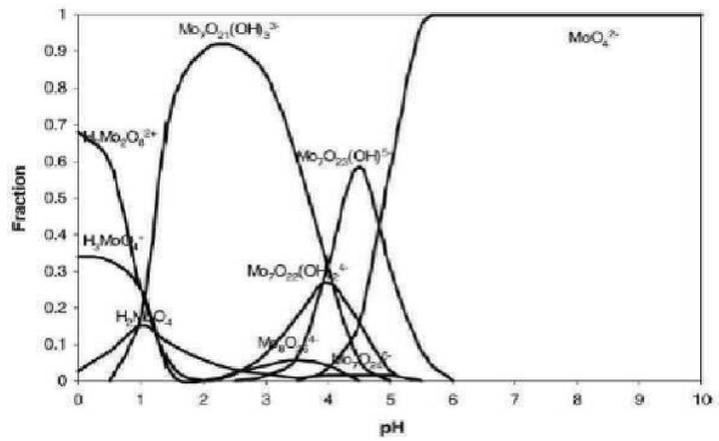
[0171] 도 21에 25℃, 접촉시간 15분, O/A ratio 1, 교반속도 250 rpm에 있어서, HNO_3 의 농도에 따른 탈거 영향을 나타내었다.

[0172] 도 21에서 볼 수 있는 바와 같이 HNO_3 의 농도가 증가할수록 레늄의 탈거율이 높아지고 있었다. 그러나 몰리브덴의 탈거율에는 큰 영향이 없었다. HNO_3 4 ~ 5 mol/L⁻¹에서 레늄은 90% 이상 탈거되었고, 몰리브덴은 약 30%가 탈거되었다.

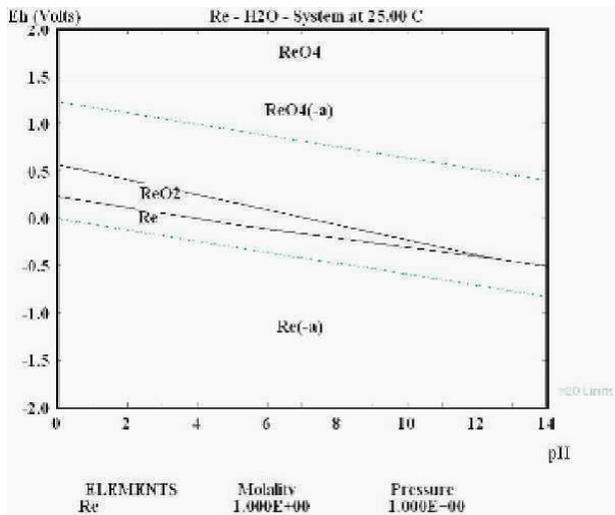
[0173] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하였으나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

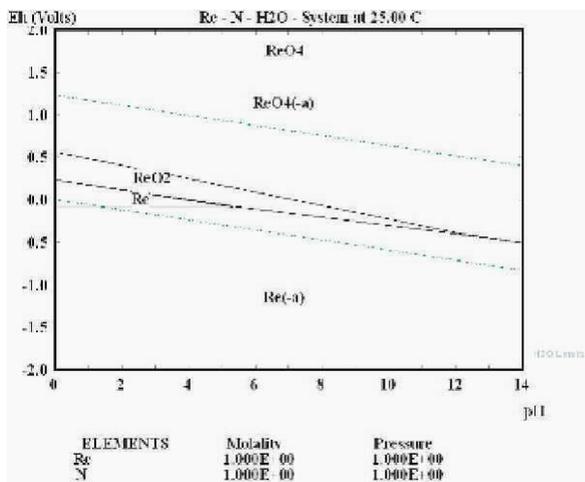
도면1



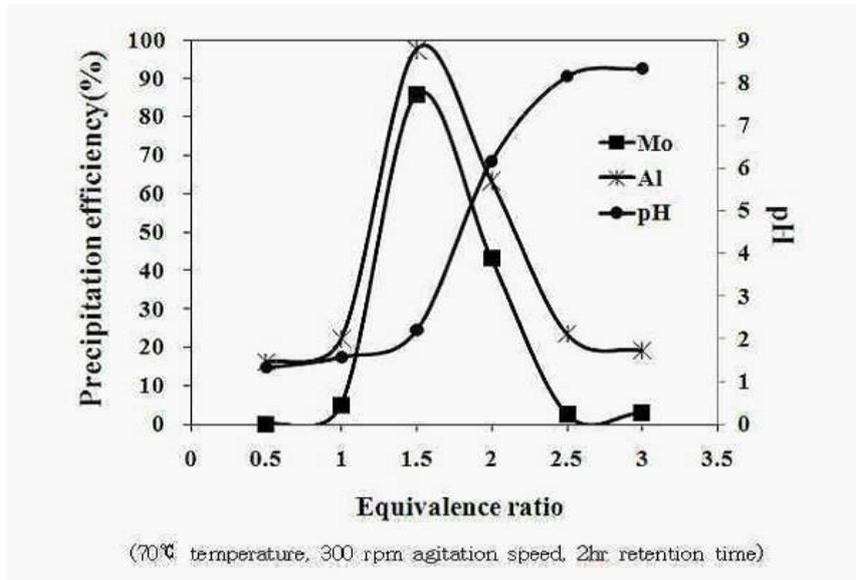
도면2



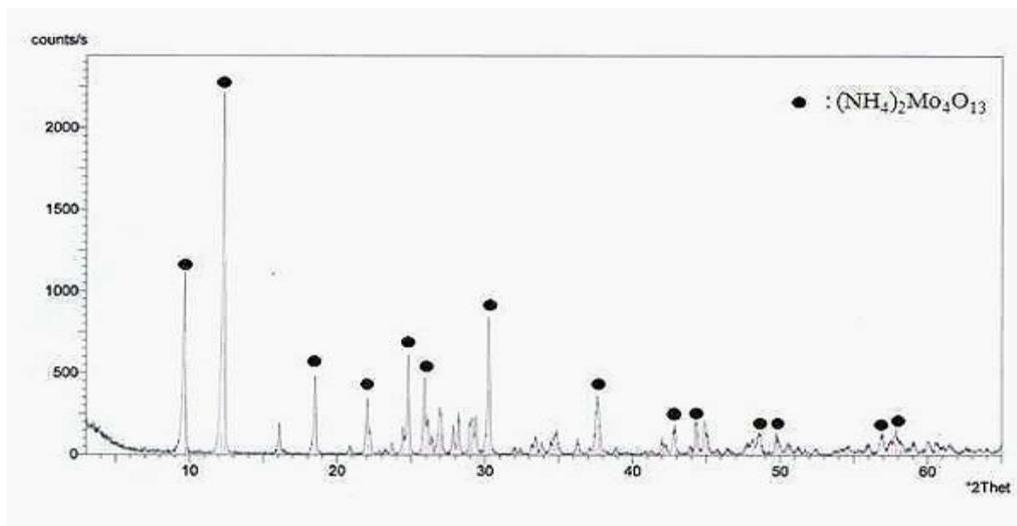
도면3



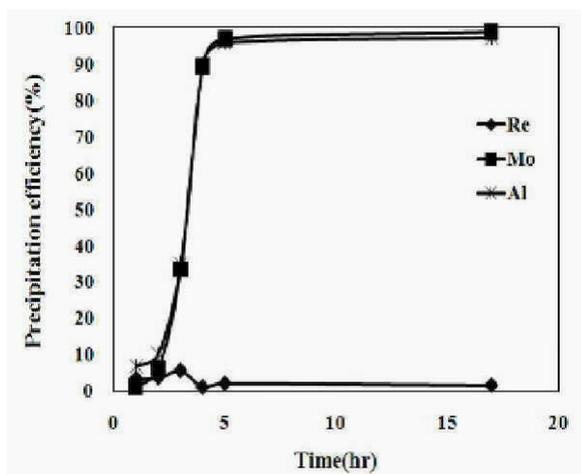
도면4



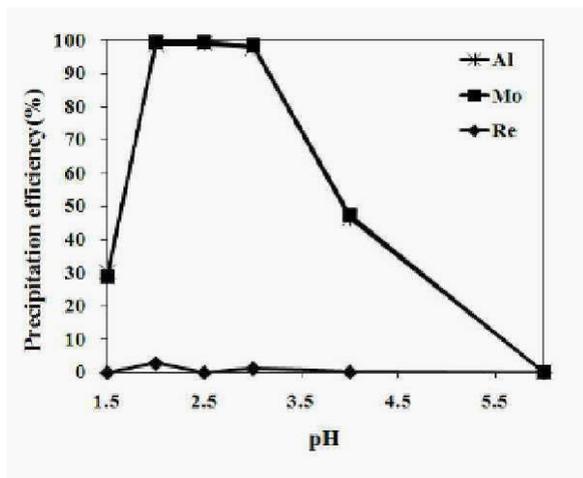
도면5



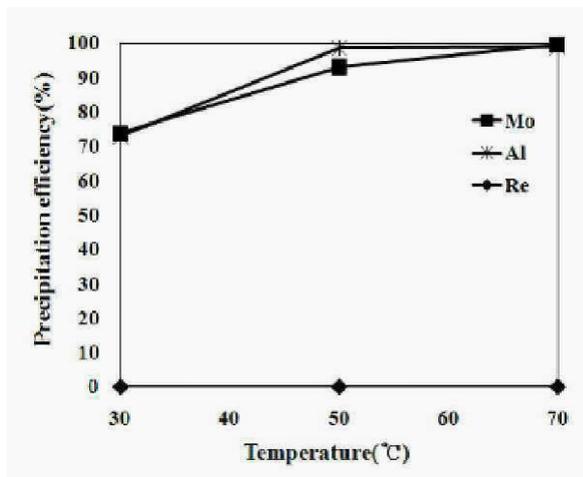
도면6



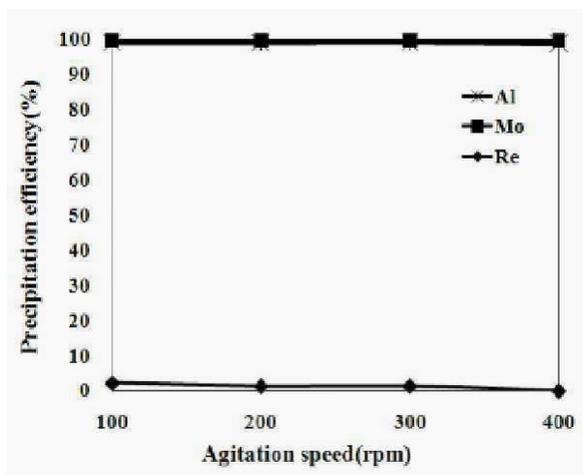
도면7



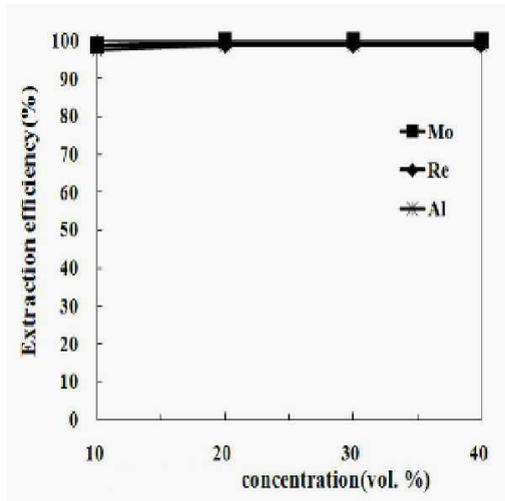
도면8



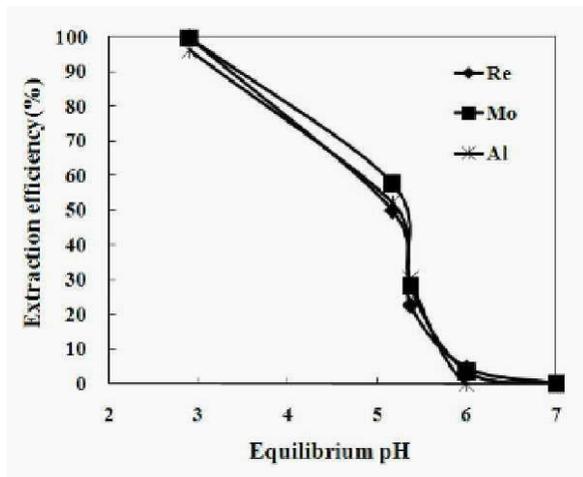
도면9



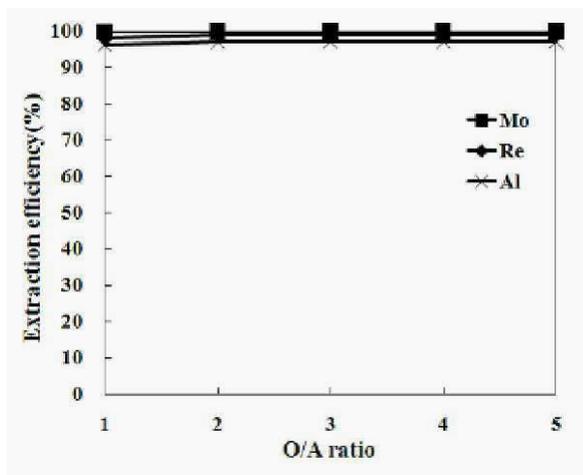
도면10



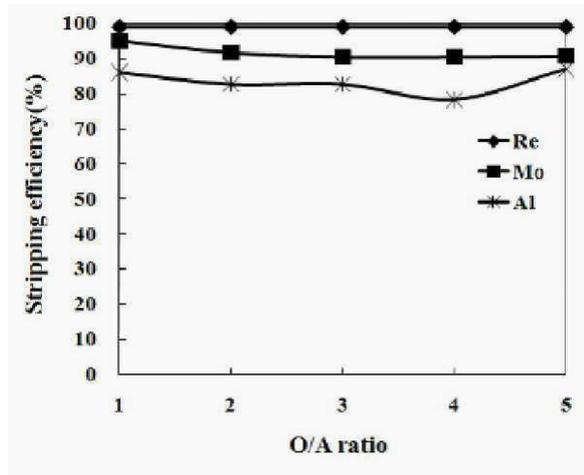
도면11



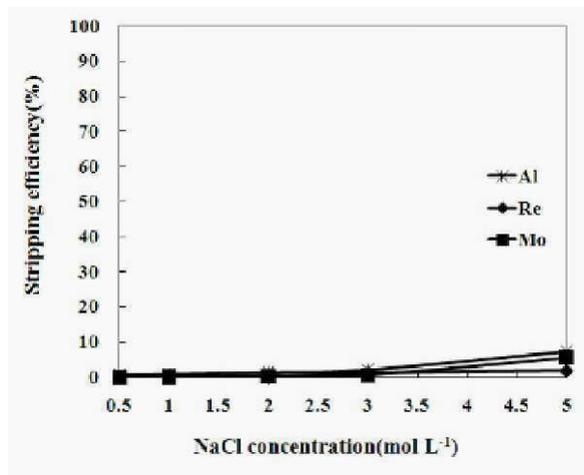
도면12



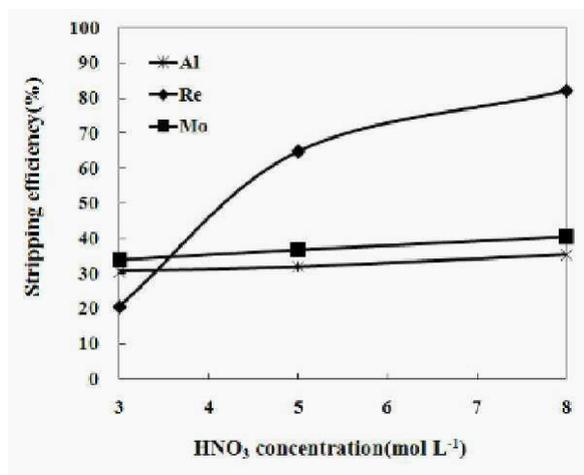
도면13



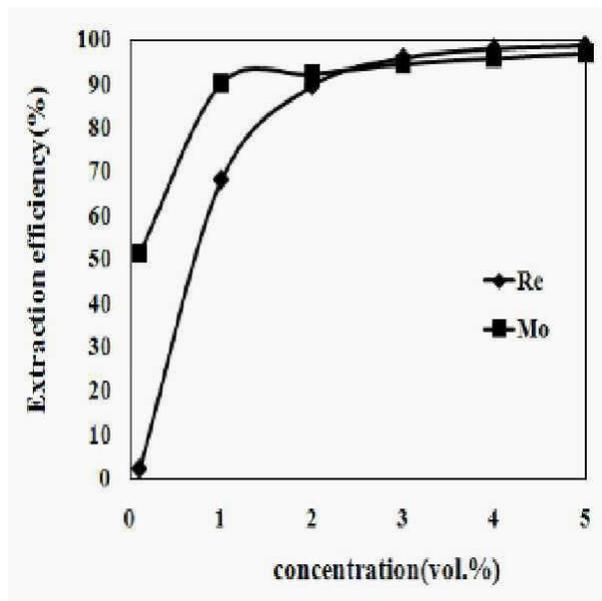
도면14



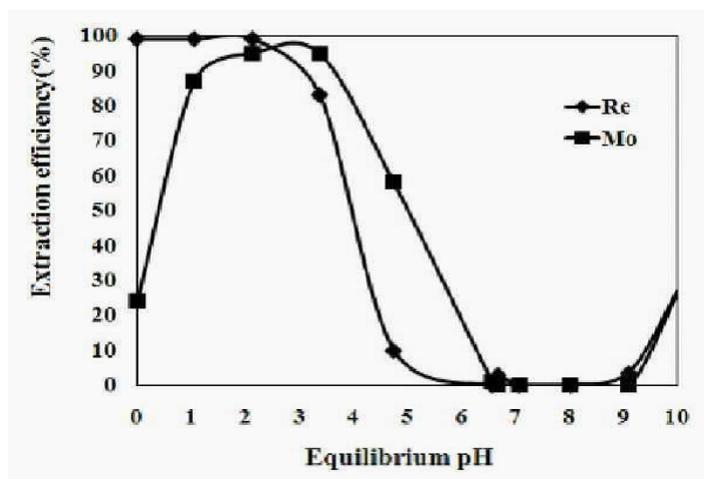
도면15



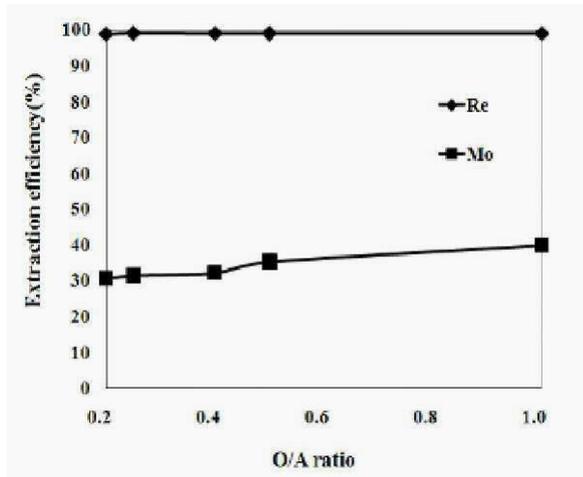
도면16



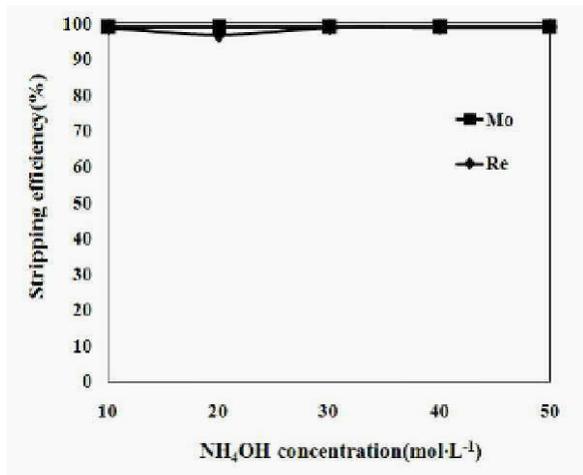
도면17



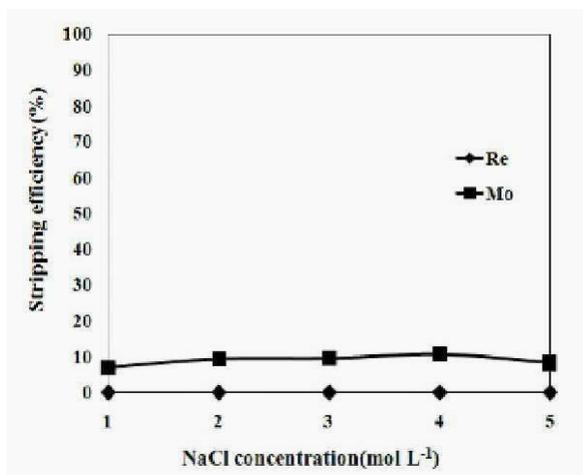
도면18



도면19



도면20



도면21

