

石油 脫黃 廢觸媒로부터 몰리브덴의 회收到에 관한 研究

金鍾和 · 徐明教 · 梁鍾奎* · 金俊秀**

昌原大學校 工業化學科, 釜山情報大學 環境化學系列*, 韓國資源研究所**

Recovery of Molybdenum from the Desulfurizing Spent Catalyst

Jong Hwa Kim, Myung Gyo Seo, Jong Gyu Yang*, and Joon Soo Kim**

Department of Chem. Tech., Changwon National University

**Group-department of Environ. & Chem., Pusan College of Information Technology*

***Korea Institute of Geology, Mining and Materials*

요 약

석유 탈황 폐촉매 중의 미나뎀을 습식법으로 회수한 후의 라피네이트로부터 몰리브덴을 회수하기 위한 연구를 수행하였다. 이 라피네이트의 조성은 Mo 1,100 ppm, V 150 ppm, Al 19 ppm, Ni 33 ppm으로 이루어져 있으며, 이 수용액 중의 몰리브덴을 효율적으로 분리 회수하기 위하여, 킬레이트수지에 의한 흡착 또는 3급 아민에 의한 용매추출법에 의하여 분리하는 방법을 적용하였다. 킬레이트수지에 의한 Mo의 흡착은 폴리에틸렌 아민형 킬레이트수지에 의하여 몰리브덴을 선택 흡착시킨 후, 3.0 mol/dm³-NH₄OH 을 용리제로 사용하여 60 g/dm³의 몰리브덴으로 농축할 수 있었다. 한편, 용매추출법으로는 2N-HCl로 접촉시켜 전처리한 10 vol%-Alamine 336에 의하여 몰리브덴이온은 전 pH 범위에서 100%의 추출율을 나타내었다.

ABSTRACT

Recovery of molybdenum in spent desulfurizing catalyst of petrochemical industries was studied from raffinate solution which is a resultant of firstly recovered vanadium by wet processes. In order to separate and recover molybdenum from upper mentioned raffinate solution containing several metal ions, such as molybdenum (1,100 ppm), vanadium (150 ppm), aluminium (19 ppm), and nickel (33 ppm), either adsorption technique by chelate resin or solvent extraction by tertiary amine as extractant was applied. In case of adsorption method, polyamine type chelate resin showed the highest selectivity for molybdenum ion up to 60 g/dm³ of concentration after eluting with 3.0 mol/dm³ of NH₄OH. On the other hand, molybdenum ion was effectively extracted in the whole ranges of equilibrium pH by solvent extraction method with 10 vol%-alamine 336 which was pretreated with 2N-HCl

1. 서 론

환경오염원의 하나인 폐기물은 매립, 소각 등의 방법으로 대부분 처분되어 왔다. 그 과정에서 처분방법, 처리시설, 수거체계 등이 불합리한 여건을 극복하고 있지 못하며, 지금까지 많은 시행오류를 범하고 있는 것이 우리의 현실이다.

폐기물 중에서도 산업시설로부터 발생하는 사업장 폐기물에는 환경오염물질의 함유량이 높아 특수매립, 안정화, 소각 등의 처분이 반드시 필요하여 부수적인 경비를 요하고 있다. 하지만 이러한 환경오염물질에 대한 그들의 개별

성분을 분리할 수 있는 기술이 뒤따를 때 그 오염물질도 재 활용 가능한 하나의 자원으로서 고려될 수 있다. 따라서, 폐기물을 새로운 자원으로 재이용 또는 재자원화(recycling)하는 기술은 환경 보전의 측면과 함께 자원의 유효이용, 안정 공급의 관점에서 볼 때 중요한 과제라고 할 수 있다.

본 연구에서는 산업폐기물 중에서 각종 유기금속을 비교적 높은 농도로 함유하고 있으며, 국내 사용량의 대부분을 수입에 의존하고 있는 탈황 폐촉매 중의 유기금속의 회수에 대한 연구로서 몰리브덴의 회수에 중점을 두어 연구를 수행하였다.

탈황 폐촉매는 석유정제 공정 중에서 중유에 함유된 황을 제거하기 위하여 사용되며. 반응장치 내에서 장시간 경과되어 촉매가 활성을 잃게 되면 폐기물이 되고 만다. 이 폐촉매의 활성을 회복하기 위한 관점에서 촉매를 재생처리하는 방법이 초기에 연구되었으나. 대부분 촉매독에 의하여 피독되어 재생이 현실적으로 어렵다는 결과가 도출되었다. 결국 탈황 폐촉매는 고품 폐기물의 관점에서 처리하지 않을 수 없게 되었으나, 촉매의 함유성분으로서 니켈, 코발트, 몰리브덴과 함께 유분으로부터 축적된 바나듐이 고농도로 함유되어 있어 이들 금속을 분리함으로써 유가금속을 재차 원화할 수 있는 물질로 평가되고 있다.⁹⁾ 국내에서 발생된 이 폐촉매는 납품업자에 의하여 회수되어 외국으로 다시 반출되었던 초기의 상황과는 달리, 지금은 국내에서 처리하고 있는 실정이다. 현재의 탈황 폐촉매의 활용을 살펴보면, 유분을 제거한 후 담체인 알루미늄이 시멘트의 알루미늄 공급원으로서의 첨가제로 소량 이용되고 있으나, 촉매성분인 몰리브덴, 니켈, 코발트와 같은 유가금속류, 중유로부터 침적된 바나듐 등의 원소는 아무런 처리가 되지않아 자원의 재활용 면에서 안타까운 상황에 놓여 있다.

따라서, 본 연구에서는 탈황 폐촉매 중에 고농도로 함유된 V, Mo, Ni 등의 유가금속을 회수하는 공정에서, 탄산나트륨 첨가 배소, 수침출, 침전석출법, 용매추출법으로 구성된 프로세스에 의하여 바나듐을 회수한 후의 몰리브덴을 함유한 추잔액(raffinate)을 출발 용액으로 하여 몰리브덴을 분리 회수하고자 하였다. 이 목적에 부합되는 조작으로서 몰리브덴의 흡착 및 추출을 예로 들 수 있다.

금속의 분리 기술에서 금속이온과의 착형성 반응을 응용한 이온교환 수지에 의한 흡착 기술은 저농도 물질의 농축 효과와 더불어, 다른 금속과의 선택적 분리에 대하여 뛰어난 능력을 가지기 때문에 이 방법이 도입된다.

한편, 용매추출법은 용액 중에 목적물질이 고농도로 존재할 때 사용되는 기술로서, 공업적으로도 유용한 방법으로서 알려져 있다. 반응의 원리는 이온교환수지의 반응과 거의 유사하나, 수지의 고-액반응에 비교하여 액-액반응의 형태를 취하기 때문에 연속적인 조작에 유리하다.

본 연구에서는 몰리브덴의 분리조작으로 이온교환수지를 이용한 흡착법과 추출제를 이용한 용매추출법을 사용하여 몰리브덴을 회수하고자 하였다. 이전의 논문에서 탈황 폐촉매를 저온으로 배소한 후, 황산암모늄 용액으로 니켈을 침출하고, 침출잔사를 재차 탄산나트륨과의 혼합 하에 고온배소하여 수침출함으로써 바나듐과 몰리브덴을 함유한 수용액을 얻었으며,⁹⁾ 이로부터 침전법에 의하여 바나듐산 암모늄과 몰리브덴산 칼슘의 형태로 이들 금속을 회수하는 프로세스

를 제안하였다.⁹⁾ 이 때, 2차 배소과정인 고온배소 후의 수침출액 중에 함유되어 있는 몰리브덴을 몰리브덴산 칼슘의 침전으로 회수하기 위하여 사용한 공정은 반응의 수율이 바람직하지 않으며, 회수물질인 몰리브덴산 칼슘의 효용성 문제가 포함되어 있기 때문에 프로세스의 개선이 요구되었다.

따라서, 이 연구는 니켈과 바나듐을 회수한 후의 raffinate 중에 1,100 ppm의 농도로 존재하는 몰리브덴을 효율적으로 회수하기 위하여, 이 수용액을 킬레이트수지에 의하여 흡착하는 방법과, 공업용 추출제를 이용한 용매추출법을 적용시켜 분리를 행하였다.

2. 실험 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용된 시료는 석유정제 공정의 탈황시설에서 발생하는 폐촉매이다. 이 폐촉매를 탄산나트륨과 혼합하여 고온으로 배소하고 침출액에 의하여 바나듐과 몰리브덴이 주성분인 침출액을 얻을 수 있으며, 이 침출액 중의 바나듐을 염화암모늄과의 침전석출 반응에 의하여 바나듐산 암모늄으로 회수한 후의 raffinate를 본 연구에 도입하였다.

이 수용액의 조성은 Mo, V, Al, Ni이 각각 1,100 ppm, 150 ppm, 19 ppm, 33 ppm의 농도로 각각의 금속이온이 용존되어 있으며, 수용액의 pH는 8.9이었다.

2.2. 시약

몰리브덴의 흡착을 위하여 사용한 킬레이트수지는 住友化學(주)제인 폴리에틸렌 아민형의 관능기를 가진 MC-10과 三菱化學(주)제인 스티렌계의 4급 암모늄기를 관능기로 하는 SA-20A 두 종류의 수지를 이용하였다. 이들 수지는 메탄올, 염산 및 중류수로 각각 수세한 다음 증류수에 보존된 습윤수지를 원심분리한 후, 인큐베이터(35-40°C, 3 hr)에서 전처리한 것을 사용하였다.

한편, 용매추출 실험에 사용한 공업용 추출제는 Henkel (주)제인 3급 아민계의 Alamine 336(TOA: tri-n-octylamine)을 희석제인 크실렌으로 농도를 조절하여 사용하였다.

그 밖에 사용된 각종 시약은 일본 和光純藥(株)제 특급시약을 사용하였다.

2.3. 킬레이트 수지에 의한 몰리브덴의 흡착

수지에 의한 금속이온의 흡착(이온교환) 특성을 회분식과 칼럼법으로 조사하였다. 회분식에 의한 평형흡착실험은 습윤수지를 몰리브덴을 함유한 수용액에 염산으로 pH를 조절한 후, 25±0.1°C의 항온진탕기에서 3시간 접촉시켰다.

흡착반응이 평형에 도달시킨 후, 수지를 분리하고 수용액 중의 몰리브덴 농도를 정량하였다. 수지에 흡착된 몰리브덴의 평형 흡착량은 공급수용액과 평형 도달 후의 용액의 농도차로부터 결정하였다.

한편, 칼럼에 의한 연속흡착 실험은 pH 3으로 조절된 수용액을 공급액으로 하여 내경 1.0 cm, 높이 50 cm의 유리 필터가 부착된 유리칼럼에 수지를 충전하고 정량펌프로 몰리브덴 수용액을 상부로부터 공급함으로써 수행되었다. 액의 공급속도에 대한 수지의 충전량의 비인 공간속도를 S.V. =10 hr⁻¹로 조절하고, 몰리브덴 수용액을 칼럼 상부에서 공급하며, auto sampler를 이용하여 일정시간 간격으로 칼럼 하부로부터 유출액을 분취하여 액 중의 몰리브덴 농도를 정량하였다. 수지에 흡착된 몰리브덴은 3.0 mol/dm³ NH₄-OH를 용리제로 하여 칼럼 상부에서 공급하여 몰리브덴을 용리하였다. 칼럼에 의한 연속실험은 실온에서 행하였으며, 공간속도는 수용액 중의 몰리브덴 농도 변화에 대하여 조절할 필요가 있었다.

2.4. 용매추출법에 의한 몰리브덴의 추출

용매추출에 사용된 추출시약은 크실렌으로 희석하여 농도를 조절하여 사용하였다. 몰리브덴이 함유된 수용상은 질산, 염산 및 황산을 첨가하여 pH를 조절하여 사용하였다. 유기상인 추출제와 금속이온이 함유된 수용상의 부피를 각각 20 cm³(O/A=1)로 하여 200 cm³의 두껍달린 삼각플라스크에 넣고 밀폐한 후, 25±0.1°C의 항온진탕기에서 3시간 진탕시켜 평형에 도달시킨 후, 3시간 이상 정치하여 두상을 완전히 분리하였다. 그 후, 수용상을 취하여 잔존된 몰리브덴의 농도와 평형 pH를 측정하였다. 한편, 금속이 추출된 유기상은 역추출제를 이용하여 스트리핑한 후, 몰리브덴을 정량하였으며, 물질수지에 의하여 추출 및 역추출된 양을 확인하였다.

2.5. 각종 성분 이온의 농도분석

몰리브덴의 정량에는 C₂H₂-N₂O가스를 이용하는 원자흡광 분광광도계(Simadzu제, model: AA-6701F)를 사용하였다. 수용액 중의 수소이온농도는 Orion research사의 pH meter를 이용하였으며, 염소이온의 농도는 Volhard법에 의하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 킬레이트수지에 의한 몰리브덴의 평형 흡착량

킬레이트 수지에 의한 몰리브덴의 흡착 특성을 조사하기

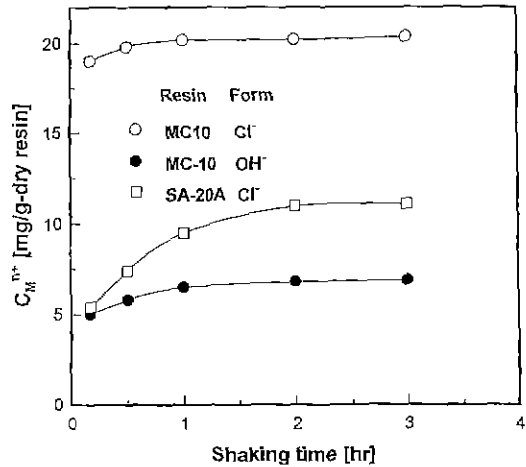


Fig. 1. Adsorption rates of Mo ion with several chelate resins. ([Mo]=1.0 g/dm³, pH_i=3, at 25°C. [Resin]=50 g-dry resin/dm³-soln.)

위하여, 우선 MC-10 수지는 1.0 M-NaOH용액으로 전처리하고 탈이온수로 세정한 OH⁻형과 1.0M-HCl용액으로 전처리한 Cl⁻형 수지의 두 형태로 준비하였으며, SA-20A 수지는 전처리없이 그대로 사용하여 수지에 대한 흡착속도를 실험 조사하였다. 이 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Cl⁻형 및 OH⁻형의 이들 수지에 대한 몰리브덴의 흡착은 거의 2시간 후에 평형에 도달하였으며, 특히 MC-10의 수지에 대한 흡착평형은 빨리 도달하였다. 공급 수용액의 pH를 3으로 조절하여 몰리브덴의 평형 흡착량을 조사한 결과, MC-10의 Cl⁻형의 경우 20 mg/g-resin인 반면, OH⁻형에서는 6.5 mg/g-resin으로 흡착되었다. 또한, SA-20A에서는 11 mg/g-resin의 흡착량을 나타내었다. 따라서, 킬레이트 수지 MC-10의 Cl⁻형이 몰리브덴의 흡착에 유리함을 알 수 있었다.

한편, MC-10의 Cl⁻형 킬레이트수지와 SA-20A수지를 이용한 몰리브덴의 평형 흡착량에 대한 pH의 영향을 회분식으로 실험 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 몰리브덴은 실험 조건으로 선정된 계에서는 pH 3에서 최대의 흡착량을 나타내고 있었으며, 보다 강산성의 영역에 대하여서는 실험을 수행하지 않았다. 한편, SA-20A는 MC-10과 유사한 흡착 특성 곡선을 나타내고 있지만, MC-10에 비하여 훨씬 낮은 흡착량을 보이고 있다. 따라서, 몰리브덴의 선택적인 흡착제로는 MC-10의 Cl⁻형 킬레이트수지가 우수함을 알 수 있었다.

3.2. 칼럼법에 의한 몰리브덴의 흡착 및 용리

연속식에 의한 몰리브덴의 흡착거동을 조사하기 위하여

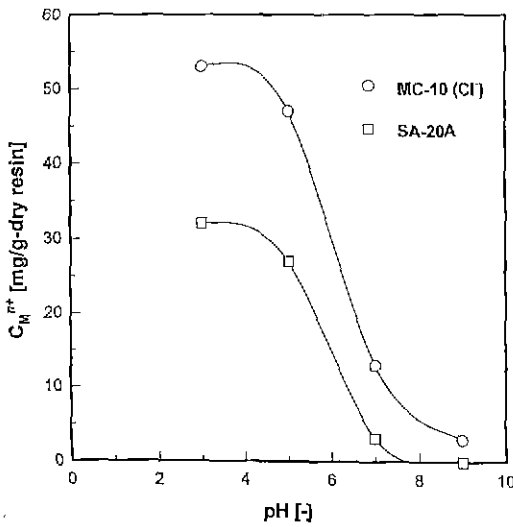


Fig. 2. Effect of pH on equilibrium adsorption of Mo ion with chelate resin ($[Mo]_i=10 \text{ g/dm}^3$, at 25°C , for 3 hr, $[Resin]=20 \text{ g-dry resin/dm}^3\text{-soln.}$).

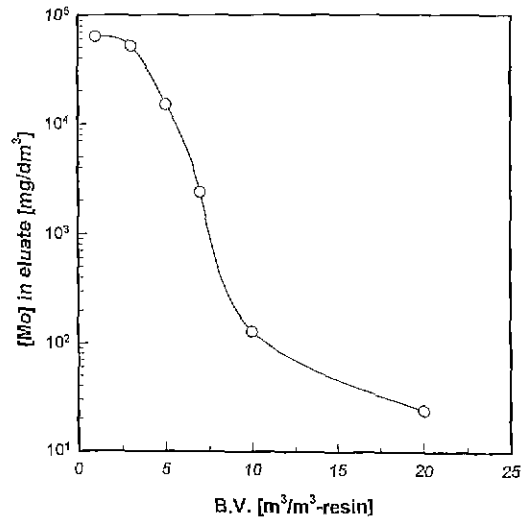


Fig. 4. Elution curve of Mo ion concentration from the column packed with chelate resin (Eluent= $3.0 \text{ mol/dm}^3\text{-NH}_4\text{OH}$, S.V.= 10 hr^{-1}).

MC-10의 Cl^- 형을 충전 시킨 칼럼 상부로부터 몰리브덴수 용액을 연속적으로 공급하여 흡착을 행하였다. 초기의 Mo 농도가 $1,100 \text{ mg/l}$ 인 수용액을 pH 3으로 조절한 후, 공간속도 10 hr^{-1} 로서 칼럼에 공급하고, 수지에 의한 몰리브덴의 흡착량을 칼럼의 출구에서 채취한 용액 중의 농도를 분석함으로써 조사하였다. 칼럼 출구의 몰리브덴농도를 정량하여 얻은 breakthrough curve를 Fig. 3에 나타내었다. 공급액

중의 몰리브덴은 $200 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{-resin}$ 의 공급량에 의하여 공급액 중의 98%가 흡착되었다. 이 때, 흡착된 몰리브덴의 양은 $126.5 \text{ g-Mo/dm}^3\text{-resin}$ 이었다.

한편, 수지에 흡착된 몰리브덴을 용리하기 위하여, $3.0 \text{ mol/dm}^3\text{-NH}_4\text{OH}$ 을 용리제로 하여 공간속도 10 hr^{-1} 로서 칼럼 상부에 공급하여 몰리브덴의 용리를 행하였다. 칼럼통액을 이용한 용리실험의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수지에 흡착된 몰리브덴은 이 방법에 의하여 수지에 흡착된 거의 전량이 용리되었으며, 용리초기에 나타나는 용액 중의 몰리브덴의 최고농도는 60 g/dm^3 으로 공급액 중의 몰리브덴에 비교하여 약 54배 농축이 가능하였다. 한편, 몰리브덴이 고농도로 용리된 수용액은 대기 중에 수 분 방치하면 몰리브덴산 암모늄 형태의 침전이 석출되었다.

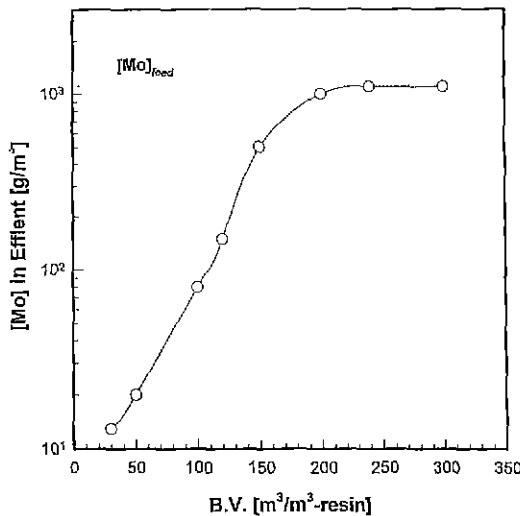
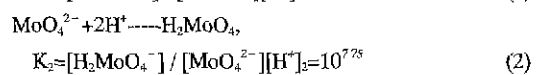
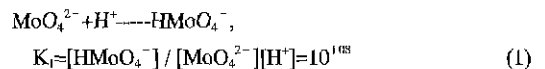


Fig. 3. Breakthrough curve of raffinate solution of the column packed with pretreated MC-10 ($[Mo]_i=1.1 \text{ g/dm}^3$, $\text{pH}_i=3$, S.V.= 10 hr^{-1}).

3.2. 용매추출법에 의한 몰리브덴의 회수

몰리브덴이온은 알칼리성 수용액 중에서는 MoO_4^{2-} 와 같은 이온종으로서 존재하지만 약산성 수용액 중에서는 여러가지 다양한 이온종을 형성한다. pH 6 이하의 산성영역에서는 다음 식에 의한 몰리브덴산 이온의 평형이 알려져 있다.^{4,6)}



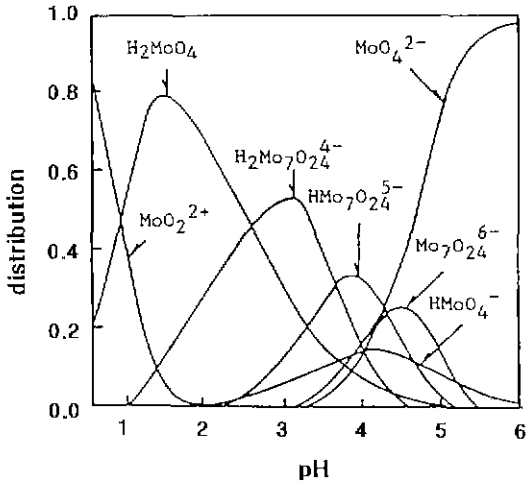
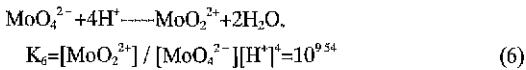
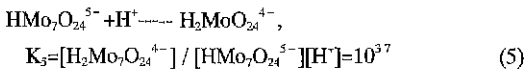
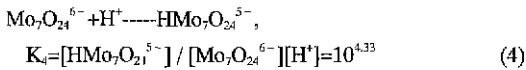
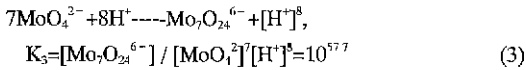


Fig. 5. Distribution diagram of Mo ion species as a function of pH ([Mo]=0.002 kmol/m³).



수용액 중의 몰리브덴 화학종의 존재는 상기의 평형식과 그들의 평형정수를 이용하여 pH의 값으로 계산하는 것이 가능하다. 계산에 의하여 구한 몰리브덴 화학종의 몰분율과 pH의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 몰리브덴이온은 넓은 pH 범위에서 여러 형태의 음이온 종으로서 존재하고 있으며, 수용액 중에는 고농도의 염소이온이 함유되어 있기 때문에 아민류를 이용하여 추출할 수 있음을 알 수 있다. 또한 pH 1 부근의 수용액 중에서 몰리브덴은 H₂MoO₄와 MoO₂²⁺의 양이온 종으로 존재한다.

몰리브덴의 추출은 아민계에 의한 추출⁷⁻¹⁰⁾이 많이 알려져 있다. 추출제로서 물에 대한 용해도가 적고, 유기용매에 용해도가 큰 제 3급 아민계의 공업용 추출제인 Alamine 336을 크실렌에 희석하여 0.1 kmol/m³의 농도로 조절한 후, modifier로서 15 vol%-부탄올을 첨가하여 유기상으로 하였으며, 몰리브덴 수용액에 질산, 염산, 황산으로 pH를 조절 한 것을 수용상으로 하였다. Alamine 336에 의한 몰리브덴의 추출 특성을 pH 및 희석제에 의한 추출율과 역추출 등

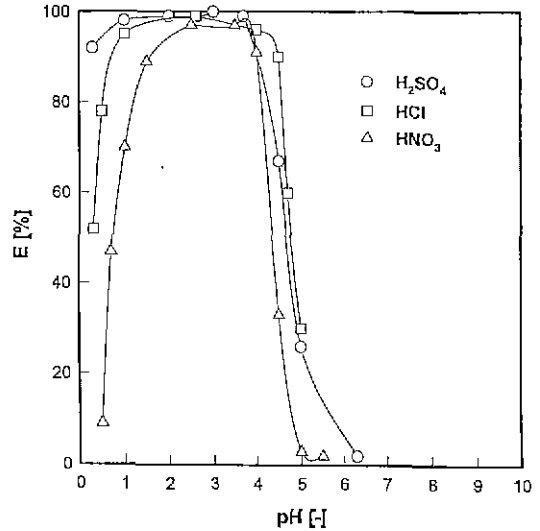


Fig. 6. Extraction of Mo ion with Alamine 336 in xylene ([Extractant]=0.1 kmol/m³, time=3 hrs, O/A=1, [Mo]=0.002 kmol/m³).

에 대하여 검토하였다

황산, 염산, 질산계의 수용액으로부터 몰리브덴을 추출하여, pH의 변화에 따르는 추출율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 pH 6 이상의 영역에서 몰리브덴이 전혀 추출되지 않는 것은 Alamine 336은 염기성 수용액과 접촉하면, R₃NH⁺A⁻의 형으로 되어 있는 분자구조가 중화되어 유리상태의 아민 R₃N으로 되어 추출능력을 상실하게 되며, pH 6이하의 산성영역으로 갈수록 몰리브덴이 Alamine 336에 의하여 효율적으로 추출이 진행되지만, pH 2 이하의 강산성 영역에서는 추출이 급격히 저하된다. 이와 같이 강산성 영역에서의 몰리브덴의 추출특성의 변화는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 양이온종으로 거동하는 몰리브덴의 용존 상태를 반영하는 것으로 생각할 수 있다.

한편, 몰리브덴의 추출 특성으로 Alamine 336이 수용액 중의 무기산을 몰리브덴보다도 우선적으로 추출하여, 추출제 중의 무기산이온과 몰리브덴의 음이온종과의 음이온교환 반응이 일어난다고 생각할 수 있다. 따라서, 무기산으로 염산을 선택하여 유기상과 반응시킨 형태의 추출제로 몰리브덴의 추출을 행하기로 하였다.

따라서, 추출제를 크실렌에 희석하여 10 vol%의 농도로 조절한 추출제 Alamine 336과 이것을 2N-HCl과 접촉시켜 염소이온을 포화상태로 전처리한 추출제를 사용하여, O/A 비를 1로하고 1시간 동안 항온 수조에서 진탕하여 추출평형에 도달하게 한 후, 수용상의 잔존 금속이온 농도를 분석한 결과를 Table 1과 Fig. 7에 나타내었다.

Table 1. Extraction of Mo with Alamine 336 from raffinate solution ([Extractant]: 10 vol%-Alamine 336 in xylene, O/A: 1, time: 3 hrs, temp: 25°C) (mg/dm³)

[Extractant]	pH _f	pH _{oq}	[Mo] _i	[Mo] _{oq}	E [%]
10 vol% TOA in Xylene	2.04	3.03	964	0	100
	3.00	4.22	1089	0	100
	3.82	5.40	1087	127	88
	4.83	5.62	1038	515	50
	6.04	5.92	1081	939	13
9.15	6.35	1041	998	4	
10 vol% TOA in Xylenes (pretreatment with 2N-HCl)	2.04	2.04	964	0	100
	3.00	2.81	1089	0	100
	3.92	3.04	1087	0	100
	4.83	3.09	1038	0	100
	6.04	3.17	1081	0	100
	9.15	4.04	1041	0	100

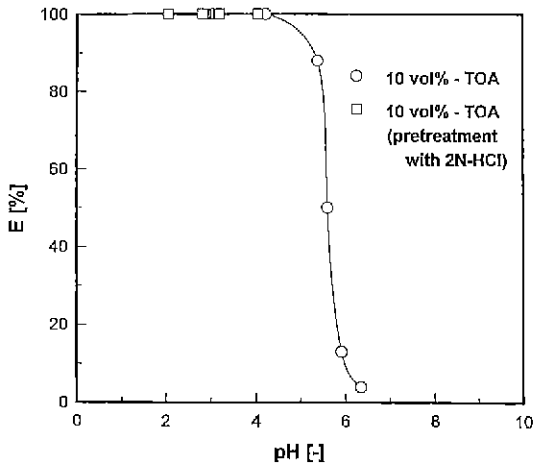


Fig. 7. Extraction of Mo ion from raffinate solution with Alamine 336 in xylene ([Extractant]=10 vol%, time=3 hrs, O/A=1, at 25°C).

그 결과 10 vol%-Alamine 336에 의한 추출은 수용액의 초기 pH가 3 이하의 조건에서만 100%의 추출율을 나타내었으나, 2N-HCl을 먼저 접촉시켜 전처리한 추출제를 도입할 때의 추출은 수용액의 전 pH 범위에서 100%의 추출율을 나타내었다. 이는 전처리 시 유기상에 추출된 무기산인 염소이온과 수용액 중의 몰리브덴 음이온종이 음이온 교환 반응에 의하여 추출이 효과적으로 진행됨을 알 수 있었다. 실험을 수행한 수용액의 pH 영역에서 100% 추출이 진행됨으로서 염산으로 전처리한 계 3급 아민을 유기상의 추출제로 사용할 경우, 비나들을 회수한 여과액에 염산 등의 산을 가하지 않고, pH 조절하지 않은 상태로 바로 수용상으로 공급하더라도 용존된 몰리브덴은 100% 추출이 가능할 것으

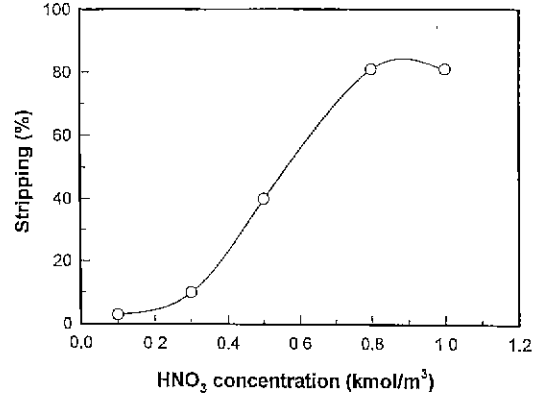


Fig. 8. Stripping of Mo with various HNO₃ concentration Mo loaded Alamine 336 (time: 30 min, O/A=1, at 25°C).

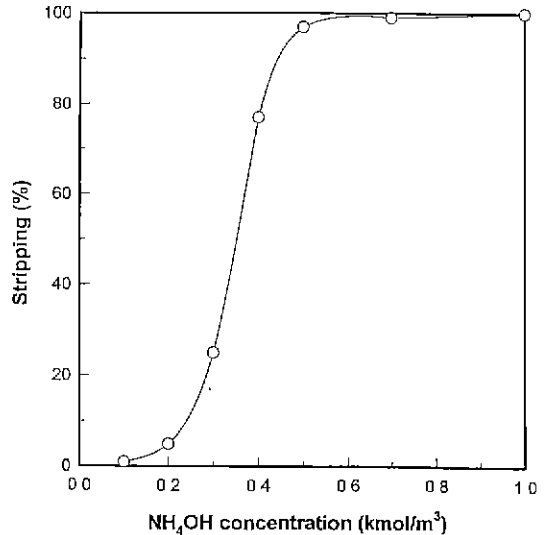


Fig. 9. Stripping of Mo with various NH₄OH concentration Mo loaded Alamine 336 (time=30 min, O/A=3, at 25°C).

로 판단되었다.

한편, 유기상 중에 추출된 몰리브덴을 역추출하기 위하여 역추출제로서 질산을 이용하고 질산의 농도를 변화시킨 여러 농도의 조건으로 역추출한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과, 질산의 농도가 0.8 mol/dm³ 이상에서 몰리브덴이 80% 이상으로 역추출되었다. 또한, 역추출제로서 암모니아 수용액을 이용한다면 아민산염이 유리아민으로 변환되기 때문에 용이하게 역추출된다고 사료된다. 이에 따라 암모니아 수용액을 역추출제로 하여 O/A 비를 3으로 하여 역추출한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 농도 0.5M 이상의 조건에서 추출된 몰리브덴이 완전히 역추출됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

탈황 폐촉매 중의 바나듐 및 니켈을 회수한 후의 라피네이트 중에 1,100 ppm의 농도로 존재하는 폴리브덴을 효율적으로 회수하기 위하여, 킬레이트수지에 의하여 흡착 또는, 용매추출법에 의하여 추출하는 방법을 이용하여 폴리브덴을 분리 회수하였으며, 이 실험의 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실험에 이용한 폴리브덴 수용액의 조성은 Mo 1,100 ppm, V 150 ppm, Al 19 ppm, Ni 33 ppm이며, 수용액의 pH는 8.9이었다.
2. 킬레이트수지 흡착제에 의한 폴리브덴의 흡착은 MC-10의 Cl⁻형을 충전시킨 칼럼 상부로부터 폴리브덴수용액을 pH 3으로 조절한 후, 공간속도 10 hr⁻¹로서 칼럼에 공급함으로써 수행되었으며, 이 때 공급액 중의 폴리브덴은 200 m³/m³-resin의 조건에서 98%가 흡착되었다. 한편, 흡착된 폴리브덴의 양은 126.5 g-Mo/dm³-resin이었다.
3. 수지에 흡착된 폴리브덴을 용리하기 위하여, 3.0 mol/dm³-NH₄OH를 용리제로 하여 공간속도 10 hr⁻¹로서 용리한 결과, 수지에 흡착된 거의 전량이 용리되었으며, 용리초기에 나타나는 용액 중의 폴리브덴의 최고 농도는 60 g/dm³으로 공급액 중의 폴리브덴에 비교하여 약 54배 농축이 가능하였다. 한편, 폴리브덴이 고농도로 용리된 수용액은 대기 중에 수 분 방치하면 폴리브덴산 암모늄의 침전을 석출하였다.
4. 용매추출법에 의한 폴리브덴의 추출에서 2N-HCl을 먼저 접촉시켜 전처리한 10 vol%-Alamine 336에 의한 추출은 전 pH 범위에서 100%의 추출율을 나타내었는데, 이는 전처리 시에 추출된 염소이온과 수용액 중의 폴리브덴 음이온종이 음이온 교환반응에 의하여 추출이 효과적으로 진행됨을 알 수 있었다. 실험을 수행한

수용액의 pH 영역에서 100% 추출이 진행됨으로서 염산으로 전처리한 제 3급 아민을 유기상의 추출제로 사용할 경우, 바나듐을 회수한 여과액에 염산 등의 산을 가하지 않고, pH 조절하지 않은 상태로 바로 수용상으로 공급하더라도 용존된 폴리브덴은 100% 추출이 가능할 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 김종화 : "일본의 리사이클링산업", 한국자원리사이클링학회 편, pp.107-156, 문지사, 서울 (1998).
2. 김종화, 양종규, 이성식 : 자원 리사이클링, vol. 4, No. 3, pp. 2-9 (1995).
3. 장희동, 이희선, 박형규, 이후인, 김준수 : 자원 리사이클링, vol. 4, No. 3, pp. 19-25 (1995).
4. Y. Skai, I. Lindqvist and L. Siller : J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 9, pp. 93-98 (1959).
5. G. Schwaizenbach and J. Meier : J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 8, pp. 302-307 (1958).
6. F. Nakashio, K. Kondo, Y. Sano, F. Valenzuela and T. Tsuneyuki : Proc. Symp. Sol. Extr. of Japan. p. 97 (1964).
7. A.S. Vieux, N. Rutogengwa and V. Noki : Inorganic Chemistry, vol. 15, pp. 722-725 (1976).
8. R. Shanker and K.S. Venkateswarlu : Separation Science, vol. 11, pp. 591-596 (1976).
9. J.E. Litz : Symp. on Extractive Metallurgy of Refractory Metallurgy of Refractory Metals, 110th AIME Annual Meeting, Chicago, pp.69-81, Metallurgical Soc. AIME, New York (1980).
10. 矢ヶ部憲兒, 南 晋一 : 日化, No. 7, pp. 1045-1050 (1983).
11. L. Karaglozov and C. Vasilev : Hydrometallurgy, vol. 4, pp 51-55 (1979).
12. 後藤佐吉 : "金屬の化學", p. 138, 大日本圖書, 東京 (1985).