

黃酸 浸出溶液에서 Cyanex272, PC88A 및 Alamine336을 이용한 바나듐(V) 및 티타늄(Ti)의 溶媒抽出†

安在禹* · †安鍾寬** · 金柱燁*** · 兪正根**** · 李尙勳***** · 金東鎮**

*大眞大學校 新素材工學科, **韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部
漢陽大學校 土木工學科, *韓西大學校 化學工學科, *****漢陽大學校 環境大學院

Solvent extraction of Vanadium and Titanium from Sulfate leaching solutions by Cyanex272, PC88A and Alamine336†

Jae-Woo Ahn*, †Jong-Gwan Ahn**, Ju-Yup Kim***, Jeong-Guen Yu****,
Sang-Hun Lee***** and Dong-Jin Kim**

*Department of Advanced Material Science and Engineering Daejin University, Korea

**Mineral & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral resources, Korea

***Department of Civil Engineering HanYang University, Korea

****Department of Chemical Engineering Hanseo University, Korea

*****Department of Environmental Engineering HanYang University, Korea

요 약

황산용액중에서 바나듐 및 티타늄의 추출거동을 고찰하기 위하여 추출제로 Cyanex272, PC88A 그리고 Alamine336를 추출제로 사용하였다. 용액의 pH 및 추출제의 농도 그리고 추출등온곡선에 대한 연구와 바나듐 및 티타늄의 혼합용액에서 두성분의 분리성에 대한 연구를 실시하여 바나듐 회수를 하기 위해 효과적인 추출제를 선정하고자 하였다. 실험 결과로부터 Alamine336이 바나듐의 추출효과가 가장 좋았고, 티타늄과의 분리성도 가장 우수하였다.

주제어 : 바나듐, 티타늄, 용매추출, Cyanex272, PC88A, Alamine336

Abstract

A comparative study of the extraction behavior of vanadium and titanium in sulphate solutions using Cyanex272, PC88A and Alamine336 has been carried out. Effect of pH in sulphate solutions, concentration of extractant and extraction isotherms has been studied. Solvent extraction separation studies of vanadium and titanium from the mixed solutions were also carried out in order to obtain a criterion for choosing the more effective extraction reagent. From the experimental results, it was conformed that Alamine336 was good extractant to extraction of vanadium and separation from titanium from the mixed solutions.

Key words : Vanadium, Titanium, Solvent extraction, Cyanex272, PC88A, Alamine336

1. 서 론

금속 바나듐은 항공산업, 원자로 등 첨단산업의 소재로서 이용도가 높아지고 있으며, 그 화합물은 화학공정의 주요 촉매의 원료로 사용되고 있다. 그러나 바나듐

을 함유하는 자연광물인 carnotite, rescoelite의 바나듐 함유량은 1-2%로서 경제성이 없어 우라늄(Uranium) 생산 공정의 부산물로 회수되거나 혹은 인(phosphorous) 생산 공정에서 ferrous phosphorous로부터 얻게 된다. 이 밖에도 중유회분(fly ash)이나 원유잔사(crude oil residue)에서 titaniferrous magnetite의 형태로 회수되거나 또는 폐촉매나 페스크랩(V-Al alloy)에서 일부가 회

† 2007년 4월 10일 접수, 2007년 5월 10일 수리

* E-mail: dran@rock25t.kigam.re.kr

수되고 있다.¹⁾

이와 같이 저품위 광물이나 복합광물 그리고 폐기물에서 바나듐을 회수하기 위해서는 이 광물중의 바나듐을 산(acid)과 반응시켜 침출시킨 후 농축과 정제과정을 거쳐 회수하는 습식제련법이 사용되고 있다. 이러한 습식제련법은 건식제련법에 비해 에너지 소모가 적을 뿐만 아니라 자동제어가 용이하기 때문에 경제성면에서도 유리하다고 할 수 있으며, 바나듐을 분리, 농축 및 정제하는 습식제련방법으로는 용매추출법이 보다 효율적이고 경제적인 방법으로 평가되고 있다.²⁾ 용매추출법에 의한 바나듐 회수공정은 우리나라 추출에 대한 기초 연구를 수행하는 과정에서 1950년대에 처음으로 미국의 Oak Ridge National Laboratory에서 시작되었다. 이후 바나듐 회수공정은 계속 개발되어 왔는데 대략 두 가지 방법으로 대별할 수 있다. 첫째는 광물이나 슬래그중의 바나듐을 염화배소하여 침출시키고 바로 침전시키거나 용매추출법에 의해 회수하는 방법과, 둘째는 산이나 알칼리로 침출하고 용매추출법에 의해 분리·회수하는 방법이 있다. 바나듐을 추출·분리하는 방법으로는 침출제의 종류에 따라 산성, 중성, 염기성 용액에서 추출하는 방법으로 열거할 수 있다. 상업화 공정으로는 산성용액에서 V(IV)를 D₂EHPA나 PC-88A 등의 산성추출제를 이용하여 추출하는 방법과 음이온으로 존재하는 V(V)를 Alamine336이나 Aliquit 336 등 Amine계통의 염기성 추출제를 이용하는 방법이 관심을 모으고 있다.³⁻¹⁶⁾

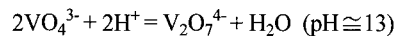
본 연구에서는 폐탈질 촉매로부터 바나듐을 회수하기 위한 기초 연구단계로 폐촉매의 황산침출용액에서 바나듐을 추출·분리를 위해 산성 추출제로 Cyanex272(Di-2,4,4-trimethylpentyl-phosphinic acid) 및 PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexylester)와 염기성 추출제로 Alamine336(Trioctylamine)을 사용하여 바나듐(V)의 추출 거동을 조사하였다. 주요 실험 변수로는 침출액의 pH, 추출제 농도, 추출등온곡선 및 불순물로 존재하는 티타늄(Ti)과의 분리성 등에 대하여 조사한 후 최적 추출제를 선정하고 이를 토대로 효과적으로 회수할 수 있는 공정을 개발하기 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 이론적 배경

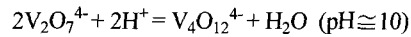
2.1. 바나듐의 용액화학 (Solution chemistry of vanadium)

바나듐의 경우 용액중에서 산도에 따라 +2, +3, +4,

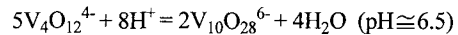
+5 등 다양한 전자가 형태를 나타내는데, 안정한 +4와 +5의 형태가 용매추출시 중요하다. Fig. 1은 바나듐 이온의 안정도 영역을 나타내는 Eh-pH diagram을 표시하였다.¹⁷⁾ 그림에서와 같이 산성용액(pH<2.0)에서는 VO²⁺와 VO₂⁺형태로 존재하나 pH가 증가하여 알칼리영역으로 변함에 따라 polymerization이 일어나 decavanadate[(V₁₀O₂₈)⁶⁻]나 또는 metavanadate [(V₄O₁₂)⁴⁻] 등 여러 가지 형태의 음이온으로 존재한다. 알칼리 용액에서 산성용액으로 pH가 변함에 따라 다음과 같이 여러 종류의 이온종이 형성된다.



orthovanadate(colorless) pyrovanadate(colorless)



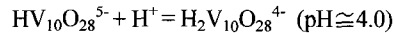
metavanadate (colorless)



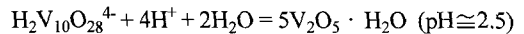
polyvanadate (orange)



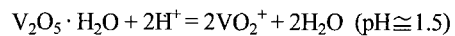
hydrogen-polyvanadate (orange)



dihydrogen-polyvanadate (deep orange)



vanadium pentoxide hydrate (solid, dark brown)



pervanadyl(pale yellow)

바나듐은 보통 pH 2.0 부근에서 갈색의 vanadic acid (red cake: V₂O₅·nH₂O)로 침전되거나 또는 pH 9.0 부근에서 ammonium metavanadate(NH₄VO₃)로 침전되는데 ammonium metavanadate의 경우 냉수(cold water)에 약간 용해되며 red cake의 경우는 보통 상당량의 나트륨이 함유되어 Na₂H₂V₆O₁₇의 조성을 가진 침전물을 형성한다. Vanadic acid와 ammonium metavanadate의 경우 하소(calcine)을 함으로써 용융된 V₂O₅형태로 형성되어 상품화가 가능하다. 그러나 비록 vanadium(IV)도 pH 3.5 이상에서 V₂O₄로 침전이 가능하나 가열시 용융이 일어나지 않아 가루형태의 분말로 형성되어 제품화에는 문제가 있다.

2.2. 바나듐의 추출화학 (Extraction chemistry of vanadium)

바나듐 양이온(vanadate cation: [VO₂]⁺)은 pH 1.5 이상의 약산성 용액에서 가수분해하여 다음과 같이 oxy-

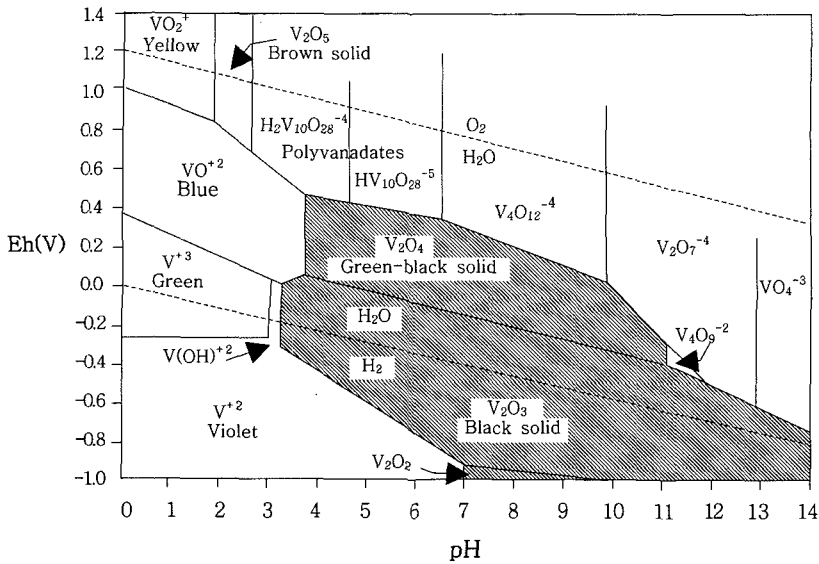
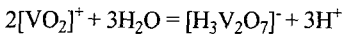


Fig. 1. Stability regions of vanadium ions and solid oxides.(At 25°C, and 10⁻²M [V])

anion을 형성하며 이것은 또한 중합반응에 의해 [H₂V₂O_{5x+2}]²⁻ 라는 형태의 일련의 음이온 화합물을 형성하게 된다.^{18,19)}



따라서 바나듐(V)의 경우 강산성 영역을 제외하고는 여러 종의 음이온 착화합물을 형성한다. 산성영역에서는 음이온 추출제인 3급아민(Tertiary amine)을 이용하여 추출이 가능하며, 4급 아민을 이용하여 추출할 경우에는 pH 1-13의 넓은 범위에서 추출이 가능하다고 보고되고 있다¹⁶⁾. 또한 중성 pH에서 안정하고 용해도가 높은 decavanadate ion([V₁₀O₂₈]⁶⁻)으로 탈거(stripping)가 가능하며, 일반적으로 암모늄염을 이용하여 pH 9-10, 60°C에서 탈거를 함으로써 decavanadate ion을 불용성의 ammonium metavanadate(AMV)로 석출시킬 수 있는데 이러한 반응은 상온에서 비교적 천천히 일어난다. 따라서 아민은 D₂EHPA보다 pH 변화에 따라 유연성 있게 적용시킬 수 있고, Fe³⁺와 Al³⁺을 추출하지 않기 때문에 순수한 V₂O₅를 제조할 수 있다. 그러나 3급아민의 경우 유기상중 10 vol. % 이상 농도에서 천천히 상분리가 된다는 점과 부유물과 쉽게 고착불순물(cruds)을 형성한다는 것이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 이에 대한 개선책으로 상조절제(phase modifier)로 isodecanol을 첨가하고 있다.

3급과 4급 아민에 대한 비교연구에서 3급아민의 경우

pH 1.5-4.0 영역에서 효과적으로 바나듐의 추출이 가능하며 4급아민의 경우에는 pH 1.5-12.0 까지의 넓은 영역(최적 pH는 pH 6.0-9.0)에서 추출이 가능하다. 따라서 3급아민은 salt-roasted leach 용액에서 바나듐을 추출하는데 많이 사용되고 있는데 이때 침출액이 중성영역이어서 쉽게 pH 3.0 부근으로 산성화 시킬 수 있으며, 이 pH 영역에서 decavanadate ion이 바나딕산(vanadic acid)로 침전되지 않는다.

3. 실험재료 및 방법

3.1. 시료 및 실험기기

탈질 폐촉매를 황산으로 침출하여 침출용액중의 농도를 분석한 결과, Table 1에서 보는 바와 같이 대략 바나듐 농도가 0.015-0.038%이며 일부 티타늄이 용해되어 있는 상태이다. 본 실험에서는 침출용액으로 합성모의 용액을 만들어 사용하였으며, 특급시약 V₂O₅를 1 M H₂SO₄용액에 용해시켜 일정농도를 유지하여 사용하였다.

Table 1. Chemical analysis of spent catalyst

Composition	V(%)	Ti(mg/kg)
Amount	0.015-0.038	0.12-0.94

실험에 사용된 추출제로는 염기성 추출제로 Alamine

Table 2. Chemical structure and specifications of PC88A

Chemical structure	Specifications	
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	Appearance	Clear and Slightly yellow Liquid
	Specific Gravity at 20°C	0.952±0.015
	Flash Point °C	About 190
	Assay% by weight	95.0 min.

Table 3. Chemical and physical properties of Alamine336

Appearance	Pale Yellow Liquid
Average amine number	134
Specific Gravity	0.81
Average molecular Weight	392
Viscosity(Centipoises) 40°F	23
88°F (140)	11(6)
Surface tension (dynes/cm)	53
Saturated solution(25°C)	
Flash point(ASTM)	355°F
Fire Point(ASTM)	410°F

Table 4. Chemical and physical properties of Cyanex272

Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid	87%
Appearance	Colorless to light amber liquid
Specific Gravity at 24°C	0.92
Viscosity, Brookfield at 25°C (50)	42cp (37cp)
Solubility in distilled H ₂ O at pH 2.6(pH 3.7)	16 mg/L (38 mg/L)
Boiling Point	>300°C
Pour Point	-32°C
Flash Point, closed cup	>108°C
Specific Heat at 52°C	0.48 cal/gm°C

336(Henkel Co.,)을 사용하였고, 산성추출제로는 PC88A (Daihachi Co.,) 및 Cyanex272(Henkel Co.,)를 사용하였다. Alamine 336의 경우 희석제로 제3상의 생성 방지 및 상분리를 수월하게 하기 위해 크실렌을 사용하였으며 사전에 5% 황산 수용액을 이용하여 황산화시킨 후 유기상으로 사용하였다. PC88A 및 Cyanex272의 경우는 희석제로 등유(Kerosene)를 사용하였는데 이들 추출제의 물리화학적 성질을 Table 2, Table 3 및 Table 4에 나타내었고, 기타 약품은 특급시약을 사용하였다. 주요기

기로는 pH 측정은 pH meter 9420(Orion), 추출교반을 위하여 제작품인 Shaking machine을 사용하였다.

3.2. 실험방법

실험방법으로는 일정농도로 희석된 유기상과 합성용액(수용액상)을 각각 일정량씩을 취하여 분액여두(Separatory funnel)에서 교반한 다음 상분리가 되도록 정치하였다. 이 경우 예비실험 결과 10분정도면 추출평형에 도달하기 때문에 본 실험에서는 15분간 교반을 하

였고 완전한 상분리가 되도록 1시간 정도 정치시켜 두 상을 분리시켰다. 추출여액 중의 바나듐 성분의 분석의 경우, 바나듐 단독성분의 분석은 KSD 2515에 나와 있는 방법을 이용하였는데 지시약으로 sodium diphenylamine sulfonate를 사용하여 0.1 N Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 표준 용액으로 적정하여 바나듐의 농도를 분석하였다. 티타늄과의 혼합용액인 경우는 ICP-AES를 이용하여 각각 티타늄과 바나듐의 농도를 분석하였다. 한편 초기 수용액상의 농도에서 추출후의 수용액상의 바나듐 농도를 분석하여 그 차를 이용하여 다음과 같은 방법에 의해 유기상으로의 추출율을 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{Extraction percentage(\%)} &= \times 100 \\ &= \frac{\text{Amount of V in aqueous after extraction}}{\text{Amount of V in aqueous before extraction}} \times 100 \end{aligned}$$

주요 실험변수로는 수용액상의 산도(pH), 추출제농도, 수용액상의 금속이온농도(추출등온곡선)등의 변화에 따른 영향을 고찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. pH 변화에 따른 바나듐의 추출거동 비교

탈질폐촉매중의 바나듐 등의 유가금속을 회수하기 위해 황산으로 침출할 경우, 강산영역에서는 바나듐이 양이온으로 존재하고 pH를 증가시키에 따라 바나듐의 이

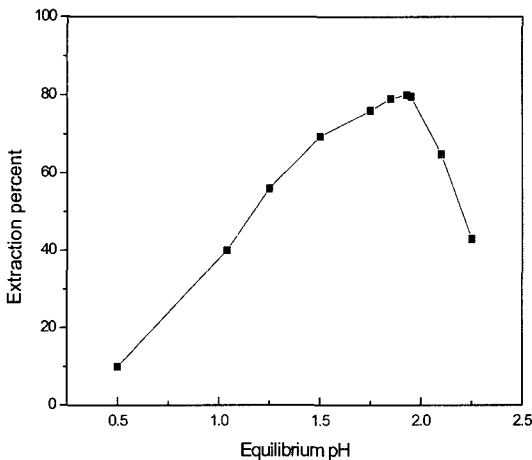


Fig. 2. Extraction percent of vanadium as a function of equilibrium pH with 0.2 M Cyanex272 dissolved in kerosene.

온종이 달라져 추출률이 많은 변화가 있기 때문에 이에 대한 고찰을 하였다. 추출제로 Cyanex272 및 PC88A 를 그리고 Alamine336를 각각 사용한 경우에 있어 pH 변화에 따른 바나듐의 추출거동에 대한 그림을 각각 Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2로부터 0.2 M Cyanex272를 사용한 경우, 평형 pH가 증가함에 따라 바나듐의 추출율도 증가하며, pH 1.8부근에서 80% 정도로 최대값을 갖다가 pH가 더욱 증가할 경우 급격히 추출율이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 추출제로 0.2 M PC88A를 사용한 경우에도 Fig.

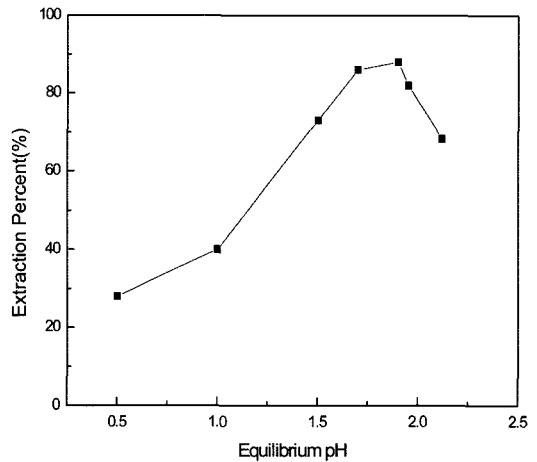


Fig. 3. Extraction percentage of vanadium as a function of equilibrium pH with 0.2 M PC88A dissolved in kerosene.

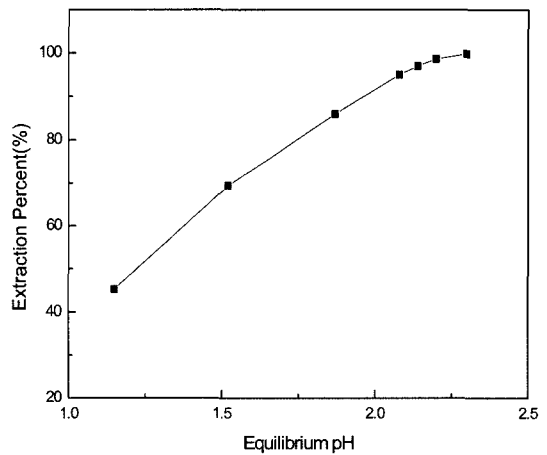


Fig. 4. Extraction percentage of vanadium as a function of equilibrium pH with 0.1 M Alamine336 dissolved in xylene.

3에서의 같이 Cyanex272의 추출거동과 유사하게 평형 pH가 증가함에 따라 바나듐의 추출율도 증가하며 pH 1.8부근에서 최대 추출율을 나타내었는데 Cyanex272보다는 높은 90% 정도의 추출율을 보이고 있다. 여기서 pH 1.8부근에서 두 추출제 모두 최대 추출율을 보이다가 pH를 더욱 증가시킬 경우에 추출율이 급격히 감소하는 이유로는 용액중에서 pH 증가에 따라 바나듐이 음이온 착화합물로 변하기 때문에 양이온 교환반응체인 Cyanex272나 PC88A에는 더 이상 추출반응이 일어나지 않기 때문으로 생각된다. Fig. 4는 추출제로 0.1M Alamine336에 의한 바나듐의 추출거동을 나타내었다. 평형 pH가 낮을 경우에는 바나듐의 추출율이 저조하다가 평형 pH를 2.2이상에서 추출율은 99%이상인 됨을 알 수 있었다. 한편, 0.1M Alamine336을 이용하여 수용액의 초기 pH 변화에 따른 추출율을 고찰하기 위해 실험하여 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 그림으로부터 초기 pH를 5.5까지 계속 증가시킬 경우 99.8%까지 바나듐의 추출이 가능하였다. 이러한 현상은 pH 1.5부근에서 바나듐이 음이온으로 형성되기 시작하여 pH 2.5-5.5범위에서 바나듐이 안정한 음이온 화합물(decavanadate)을 형성하여 음이온 교환 추출제인 Alamine336에 쉽게 추출된다는 것을 알 수 있다. 한편, 이 경우 초기 pH를 5.5까지 증가시킨 후 추출반응시 평형 pH는 2.2-2.3정도로 유지되어 Fig. 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 이 세가지의 추출제를 비교하여 바나듐의 추출거동을 고려할 경우 Alamine336이 보다 넓은 pH

범위에서 바나듐의 추출율이 좋기 때문에 보다 효과적인 추출제라 할 수 있다.

4.2. 추출제 농도 변화에 대한 고찰

Cyanex272, PC88A 및 Alamine336을 이용하여 추출제 농도 변화에 따라 추출율의 변화를 고찰하기 위해 실험을 실시하였다. Fig. 6는 초기 바나듐의 농도가 1.0 g/L 인 경우 Cyanex272를 이용하여 추출 실험 결과인데, 이 경우 Cyanex272 농도가 0.3 M 까지 증가시킬 경우 바나듐의 추출율이 증가하다가 그 이후에는 추출율이 약 87%정도의 거의 일정한 값을 나타내었다.

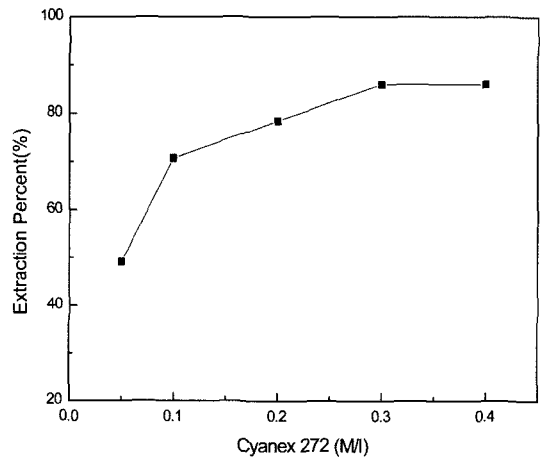


Fig. 6. Effect of Cyanex 272 concentration on extraction of vanadium. (Initial pH=2.0)

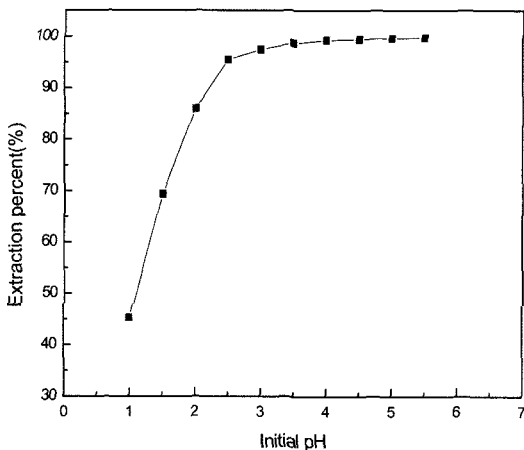


Fig. 5. Extraction percent of vanadium as a function of Initial pH with 0.1M Alamine336 dissolved in xylene.

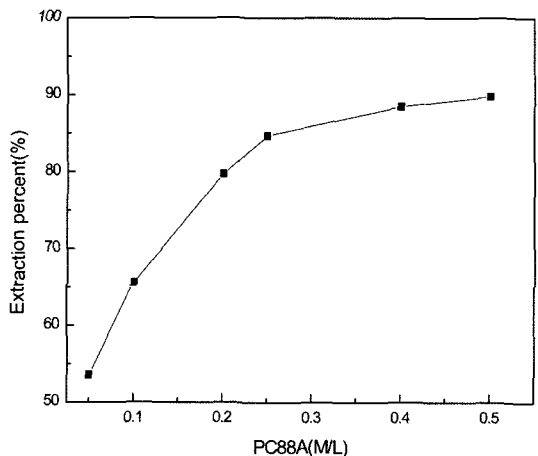


Fig. 7. Effect of PC88A concentration on extraction of vanadium. (Initial pH=2.0)

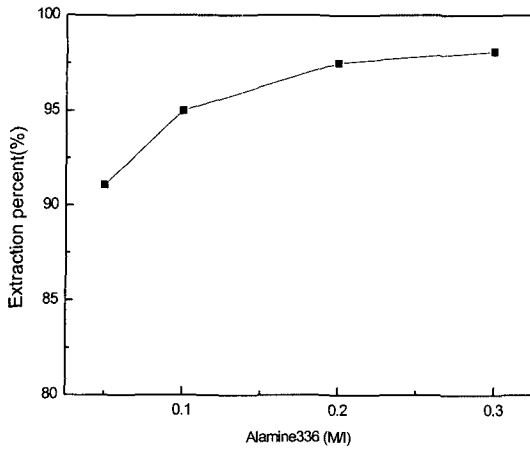


Fig. 8. Effect of Alamine336 concentration on extraction of vanadium. (Initial pH=2.5)

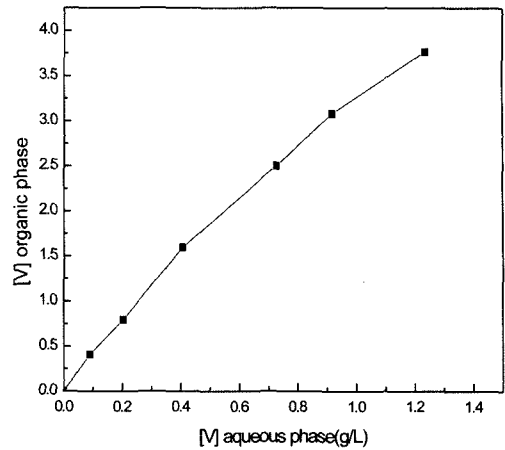


Fig. 9. Extraction isotherm for vanadium by 0.2 M Cyanex272. (Initial pH=2.0)

Fig. 7은 추출제로 PC88A를 사용하였을 경우의 실험 결과인데, 추출제의 농도 증가에 따라 추출율이 증가하였고 0.4 M 이상에서 약 90%정도의 추출율을 나타내었다. 한편 Fig. 8은 초기 바나듐농도가 1.0 g/L 이고, pH가 2.5인 침출용액에서 추출제로 Alamine336을 사용하여 농도를 0.05 M에서 0.3 M까지 변화시키면서 바나듐의 추출실험을 실시한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 Alamine336의 농도가 증가함에 따라 바나듐의 추출률은 증가하는 경향을 보이고 있으며, 0.05 M인 경우 약 92%, 0.1 M의 경우 95%, 0.2 M의 경우 97.5%, 0.3 M인 경우는 98% 정도의 추출율을 보이고 있다. 그러나 0.1 M 이상인 경우에는 추출율이 그다지 높게 증가하지 않는 것으로 나타나 유기상중의 Alamine336의 농도는 0.1 M정도가 적당하다는 것을 알 수 있었다. 한편, 본 연구 결과 각추출제의 농도가 0.1 M인 경우 1.0 몰당 바나듐이온의 장진능력(loading capacity)을 계산한 결과 Alamine336의 경우가 9.5 g, Cyanex272의 경우는 7.2 g, PC88A의 경우 6.7 g으로 Alamine336이 Cyanex 272나 PC88A에 비해서 단위몰당 바나듐이온의 장진능력이 높다는 것을 알 수 있다.

4.3. 추출등온곡선 비교

Cyanex272, PC88A 및 Alamine336을 이용하여 추출등온곡선을 조사하여 각각 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서와 같이 Cyanex272, PC88A를 사용한 경우 초기 침출액중의 바나듐의 농도가 낮을 경우에는 추출등온곡선의 형태가 비슷하게 나타났다. 그

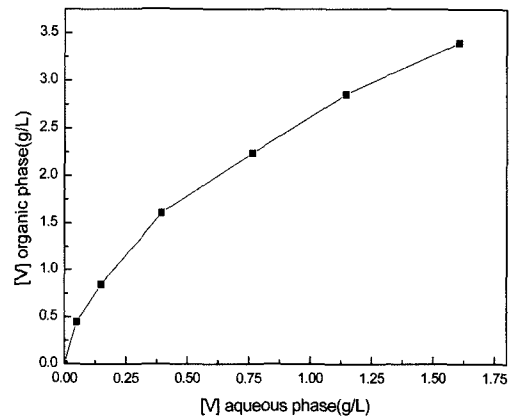


Fig. 10. Extraction isotherm for vanadium by 0.2 M PC88A. (Initial pH=2.0)

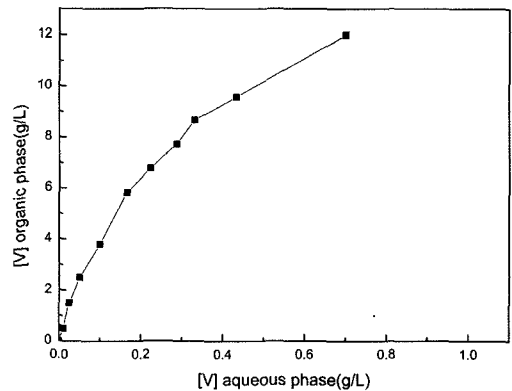


Fig. 11. Extraction isotherm for vanadium by 0.1 M Alamine 336. (Initial pH=2.0)

러나 Alamine336을 추출제로 사용하였을 경우는 추출 등온곡선의 형태가 보다 가파른 형태를 보이고 있어 추출률이 Cyanex272 및 PC88A를 사용하였을 경우보다 높고, 다단연속추출공정에도 적은 단수로 쉽게 분리가 가능하다는 것을 알 수 있다.

4.4. 바나듐과 티타늄 혼합용액에서의 분리심 고찰

황산으로 탈질 폐촉매를 침출할 경우 침출용액중에는 바나듐 외에 티타늄 성분이 바나듐양의 약 10~20% 정도 혼합되어 있다. 따라서 추출제로 Cyanex272, PC88A 및 Alamine336를 사용하여 바나듐과 티타늄의 분리성을 검토하기 위해 일정량의 바나듐 및 티타늄이 혼합된 용액 (V : 1.0 g/L, Ti : 0.2 g/L)에서 pH 변화에 따른 추출분리성에 대한 실험을 실시하였다. 이 경우 티타늄의 용해도가 낮기 때문에 티타늄의 침전이 생기지 않는 범위인 pH 1.6까지 실험하였다. Fig. 12는 추출제로 Cyanex272를 사용한 경우인데, 바나듐의 경우는 단독성분에서의 추출거동과 비슷한 거동을 보이고 있으나, 티타늄의 경우 오히려 82%이상의 높은 추출율을 보이고 있어 바나듐과 분리는 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 한편 PC88A를 추출제로 사용한 경우 바나듐 추출율은 Fig. 13과 같이 바나듐 단독성분으로 실험했을 경우와 비슷하나 티타늄의 경우는 거의 대부분이 추출되어 Cyanex272보다 추출율이 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 PC88A의 경우에도 바나듐 및 티타늄 두 성분의 분리는 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 상기 두 추출제를

사용하였을 경우 pH가 1.0이상에서는 추출반응 후 침전물이 생성되어 상분리가 어렵다는 것을 확인하였다.

한편, Alamine336을 추출제로 사용하여 두 성분의 추출·분리성을 고찰한 결과를 Fig. 14에 나타내었는데 Fig. 12 및 Fig. 13과는 다른 양상을 나타내었다. 티타늄의 경우는 pH 1.0에서 1.6 범위에서 낮은 추출율을 보이고 pH 1.6부근에서 20% 내외의 추출율을 보이고 있다. 그러나 이 경우 바나듐은 80%의 높은 추출율을 보이고 있어 두 성분의 분리가 가능함을 알 수 있다.

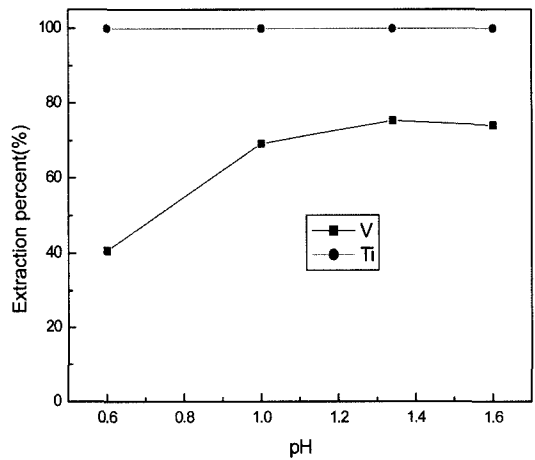


Fig. 13. Extraction percentage of V and Ti as a function of equilibrium pH with 0.2 M PC88A dissolved in kerosene. (V: 1.0g/L, Ti : 0.2g/L)

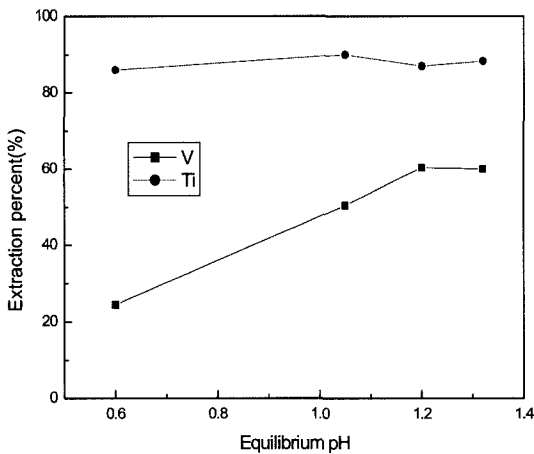


Fig. 12. Extraction percentage of V and Ti as a function of equilibrium pH with 0.2 M Cyanex272 dissolved in kerosene. (V:1.0 g/L, Ti:0.2 g/L)

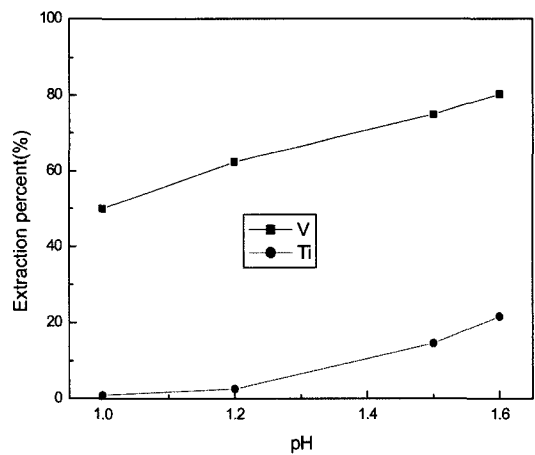


Fig. 14. Extraction percentage of vanadium and titanium from a mixed solution as a function of equilibrium pH with 0.1 M Alamine336 dissolved in Xylene. (Initial V:1.0 g/L, Ti:0.2 g/L)

이것은 티타늄이 침출용액중에서 주로 양이온으로 존재하기 때문에 음이온교환제인 Alamine336에 추출이 되지 않는 것으로 사료되며, 사전에 티타늄 성분을 일부 침전시켜 제거할 경우 바나듐 성분만 선택적으로 추출이 가능하다는 것을 알 수 있다. 따라서 침출 용액에 바나듐 및 티타늄이 혼합되어 있을 경우 바나듐의 선택적 분리·추출을 위해서는 Alamine336을 추출제로 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

5. 결 론

폐탈철 촉매의 황산 침출액으로부터 용매추출법에 의해 바나듐을 추출·분리하는데 적합한 추출제를 선정하기 위하여 Cyanex272, PC88A 및 Alamine336을 사용한 기초 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 추출제로 Cyanex272, PC88A, Alamine336을 사용하여 바나듐의 추출거동을 분석한 결과 Cyanex272, PC88A, Alamine336의 순으로 추출률이 증가하는 경향을 보이고 있고, Cyanex272, PC88A의 경우는 평형 pH 1.8부근에서 최대 추출율을 보이고 있고 Alamine336의 경우는 평형 pH 2.2-2.3부근에서 최대 추출율이 보였다. 한편, 단위몰당 바나듐이온의 장친능력을 고찰한 결과 Alamine336의 경우 9.5 g, Cyanex272의 경우 7.2 g, PC88A의 경우 6.7 g으로 Alamine336이 Cyanex272나 PC88A에 비해서 이 높다는 것을 알 수 있었다.

2) 바나듐 및 티타늄의 혼합용액으로부터 두금속의 분리성을 고찰한 결과 Cyanex272, PC88A의 경우는 바나듐보다 티타늄의 추출율이 높게 나타났으나 Alamine336의 경우는 티타늄의 추출율이 미비하고 또한 pH 2.0이상에서 추출할 경우 티타늄의 경우에는 사전에 침전시켜 제거할 수 있기 때문에 두 금속의 분리성 면에서도 Alamine336의 경우가 더 효과적이었다.

참고문헌

1. U.S. Geological Survey. Minerals Yearbook. Vanadium 1998. Reston, USA, 2000.
2. Ho, E. M., Kyle, J., Lallenc, S. and Muir, D. M. 1994: Recovery of Vanadium From Spent Catalysts and Alumina Residues. In *hydrometallurgy '94*, IMM, London, Chapman & Hall: London, 1105-1121.
3. Brooks, P. T. and Potter, G. M., 1974: Recovering Vanadium From Dolomitic Nevada Shale; US Bureau of Mines: Washington, DC.; RI 7932.
4. Ritcey, G. M. and Lucas, B. H. 1977: Recovery of Chromium and Vanadium From Alkaline Solutions Produced by an Alkaline Roast-leach of Titaniferrous Magnetite. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Toronto; C.I.M., Toronto, 520-531.
5. Litz, J. E. Solvent extraction of tungsten, molybdenum and vanadium: Similarities and Contrasts. In *Extractive Metallurgy of Refractory metals*, Warrendale, USA, 1980; Sohn, H.Y.; Carlson, O.N.; Smith, J.T., Eds.; Met. Soc. AIME, Warrendale, 1 1980; 69-81.
6. Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W. 1979: Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy; Elsevier: Amsterdam, Vol. 2.
7. Wikomirsky, I. A. E., Luraschi, A. and Reghezza, A., 1985: Vanadium Extraction Process from Basic Steel Refining Slags. In *Hydrometallurgy '85*, IMM, London, 1985; Chapman & Hall: London, 531-549.
8. Schrotterova, D., Nekovar, P. and Dropa, T., 1994: Extraction of Polyvanadates by Means of Amines. J. Radioanal. Nucl. Chem. 183(1), 73-84.
9. Nekovar, P., Schrotterova, D. and Mrnka, M., 1997: Extraction of Metal Ions with a Primary Amine. J. Radioanal. Nucl. Chem. 223(1-2), 17-22.
10. Tangri, S. K., Suri, A. K. and Gupta, C. K. 1998: Development of Solvent Extraction Processes for Production of High Purity Oxides of Molybdenum, Tungsten and Vanadium. Trans. Indian Inst. Met. 51(1), 27-39.
11. Sadanandam, R., Fonseca, M. F., Charat, S. S., Menon, N. K., Tangri, S. K. and Mukherjee, T. K. 1996: Recovery of Pure Vanadium Pentoxide from Spent Catalyst by Solvent Extraction. Trans. Indian Inst. Met. 49(6), 795-801.
12. Bal, Y., Cote, G. and Bauer, D., 1992: The peculiarities of molybdenum(VI) and Vanadium(V). Extraction by Lipophilic Quaternary Ammonium Salts. Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction 1990; Sekine, T. Eds. Elsevier: Amsterdam. 919-924.
13. Muir, D., El Gammel, R. and Lallenc, S. 1996: Solvent extraction of Vanadium from Caustic Liquors. In *Value Adding Solvent Extraction*, Papers of ISEC '96, Melbourne, Australia, 1996; Shallcross, D.C.; Paimin, R.; Prvic, L.M., Eds.; University of Melbourne, Dep. of Chem. Eng., Melbourne, Vol.1, 213-217.
14. Hirai, T. and Komasaawa, I., 1992: Separation and Purification of Vanadium and Molybdenum by Solvent Extraction and Subsequent Reductive Stripping. Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction 1990; Sekine, T. Eds. Elsevier: Amsterdam, 1015-1020.
15. Hirai, T. and Komasaawa, I., 1993: Electro-reductive

Stripping of Vanadium in a Solvent Extraction Process for the Separation of Vanadium and Molybdenum using tri-octyl-methyl-ammonium chloride. Hydrometallurgy, **23**(1/2), 73-82.

16. Lozano, L.J. and Godinez, C. 2003: Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine336. Mineral Engineering, **16**, 291-294.
17. Lozano, L.J. and Juan, D. 2001: Solvent extraction of polyvanadates from sulfate solutions by Primene 81R. Its

application to the recovery of vanadium from spent sulphuric acid catalysts leaching solutions. Solvent Extraction & Ion Exchange **19**(4), 659-676.

18. Gupta, C. K. and Krishnamurthy, N. 1992: Extractive Metallurgy of Vanadium. Process Metallurgy Series 8; Elsevier: Amsterdam.
19. Rakib, M. and Durand, G. 1996: Study of Complex Formation of Vanadium(V) with Sulphate Ions Using a Solvent Extraction Method. Hydrometallurgy, **43**, 355-366.

安 在 禹

- 1991년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제 11권 6호 참조

金 柱 燁

- 2000년 고려대학교 금속공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 기획이사

李 尙 勳



- 1982. 한양대학교 무기재료 공학과 공학사
- 1986. 한양대학교 무기재료 공학전공 공학 석사
- 1995. 한양대학교 무기재료 공학전공 공학 박사
- 2005. 대한광업진흥공사 기술연구소 Project manager
- 현재 한양대학교 공학대학원 환경공학과 부교수

安 鍾 寬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 당 학회지 제 9권 2호 참조

俞 正 根

- 현재 한서대학교 화학공학과 교수
- 당 학회지 제 13권 2호 참조

金 東 鎭

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원