

陰이온交換樹脂를 이용한 Ammonium Metavanadate로부터 바나듐 吸脫着 特性

全鍾赫 · 金映勳 · 黃仁性 · 李珍榮* · 金俊秀* · *韓 椿

光云大學校 化學工學科
*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

Adsorption/Desorption Characteristics of Vanadium from Ammonium Metavanadate using Anion Exchange Resin

Jong Hyuk Jeon, Young Hun Kim, In Sung Hwang, Jin Young Lee*,
Joon Soo Kim* and *Choon Han

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Korea

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

요 약

SCR 탈질 폐촉매 내에는 바나듐, 텅스텐 등 고가의 희유금속이 포함되어 있어 분리 및 회수가 필요하다. 본 연구에서는 바나듐 및 텅스텐 등의 희유금속을 함유하고 있는 SCR 탈질 폐촉매에서 바나듐을 회수하기 위하여 ammonium metavanadate를 사용하여 상용 음이온교환수지인 MP600에 의한 흡탈착실험을 실시하였다. 실험결과 초기 pH의 영향에 대해 pH 2~6에서 음이온화가 활발하여 높은 흡착율을 보였으며, 반응온도가 높아짐에 따라 흡착속도가 향상되는 경향을 보였으나 최대흡착량은 온도의 영향을 받지 않았다. 탈착에 대한 pH의 영향은 pH 1.0 이하의 강산성 및 pH 13.0 이상의 강염기성에서 높은 탈착율을 보였으나 pH 3.0~11.0에서는 탈착율이 낮거나 거의 이루어지지 않았다. 흡착평형실험에 따른 흡착등온식은 Freundlich 흡착등온식에 적합하였으며, 반응 시간에 따른 흡착반응속도는 pseudo-second-order로 잘 묘사되었다. 또한 Dubinin-Radushkevich, Temkin 흡착등온식을 통하여 흡착 에너지를 평가하였다.

주제어 : 이온교환수지, Ammonium metavanadate, SCR 탈질 폐촉매, 바나듐, 흡착

Abstract

Considering considerable contents of vanadium and tungsten in spent SCR DeNO_x catalysts, separation and recovery of those metals are required. In this respect, commercial anion exchange resin (MP600) was employed to recover vanadium from the synthetic solution of ammonium metavanadate. Experimental results indicated that vanadium exist as anion under the acidic condition (pH 2~6) and adsorbed on the resin. Although the adsorption rate was increased with temperature, the maximum amount of adsorption was not affected by temperature. Desorption took place under either strong acidic (less than pH 1) or strong caustic (higher than pH 13) condition. However, desorption seldom took place under moderate conditions

* Received : November 27, 2012 · Revised : December 13, 2012 · Accepted : December 21, 2012

*Corresponding Author : Choon Han (E-mail: chan@kw.ac.kr)

Chemical engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul, 139-701, Korea

Tel : +82-2-940-5175 / Fax : +82-2-909-0667

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(pH 3~11). Furthermore, adsorption equilibrium results agreed well with Freundlich isotherm and pseudo-second-order reactions. And, adsorption energy was evaluated using Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherm.

Key Words : Ion exchange resin, Ammonium metavanadate, SCR DeNO_x catalyst, Vanadium, Adsorption

1. 서 론

바나듐은 희유금속 중 하나로 철강 및 특수강용의 용도로 항장력이나 내열성을 높이기 위해 합금에 첨가되어 다양한 분야에 사용되고 있다. 또한 촉매로서 석유의 탈유, 알코올의 산화, 황산제조, 프로필렌수지 합성, 탈질촉매 등에도 널리 이용되고 있다. 바나듐은 우라늄, 인광석, 그리고 철광석 등에 수반되어 부산물로 주로 산출되지만 국내에서는 그 매장량이 극히 희박하여 우라늄 생산 공정 및 인 생산 공정에서의 부산물로 회수되거나 그 밖에 중유회분이나 원유잔사에서 titaniferous magnetite의 부산물로 회수가 되고 있다. 아울러 최근에는 발생량이 급격하게 증가하고 있는 폐촉매(바나듐 함량: 0.5 ~ 12 wt%)에서 바나듐을 회수하려는 연구가 주목 받고 있다.

폐촉매 내에서 바나듐을 회수하는 방법으로 공침법, 용매추출법, 이온교환 흡착법 등 여러 방법들이 있다. 먼저 공침법은 수용액 또는 비수용액에서 여러 가지 다른 이온들을 동시에 침전시키는 방법으로 공정 중 발생하는 불순물의 제거가 어렵기 때문에 제품의 성형이나 성능에 좋지 않은 영향을 준다. 용매추출법에 의한 바나듐의 추출 및 분리·회수의 방법으로는 침출 용액의 산도에 따라 산성, 중성, 염기성용액에서 침출하여 분리하는 방법이 있다. 그 중 산성용액에서 D₂EHP나 PC-88A 등의 산성 추출제를 사용하여 4가 바나듐 이온을 추출하는 방법과 아민계의 Alamine336 등의 염기성 추출제를 사용하여 음이온으로 존재하는 5가 바나듐을 추출하는 방법이 보고되고 있다.¹⁾ Ahn 등은 Alamine336을 사용한 바나듐 및 티타늄의 용매추출에서 바나듐의 추출거동이 pH변화에 매우 민감하게 작용하여 pH가 1.0인 경우 추출율이 40%정도로 낮게 나타나지만 2.5 이상으로 유지할 경우 96% 이상 증가하며 pH가 4.0 이상으로 증가시킬 경우 99.8%까지의 추출이 가능하다고 하였다. 그러나 용매추출법에 의한 바나듐의 분리·회수는 추출제에 따라 특정 조건에서 상분리가 느리게 일어나고 부유물과 쉽게 침전물을 형성하며 용액에 함유되어있는 다른 금속원소들과의 분리에 어려움이 있다.²⁾

한편 이온교환수지를 이용한 분리·회수는 분리가 어

려운 금속원소의 분리나 용액 내 소량 함유된 금속원소의 분리 및 불순물의 선택적인 제거가 가능하다. 또한 공정의 준비과정 및 사용이 편리하고 사용 후 재생을 통한 재사용이 가능하기 때문에 경제성에 의한 경쟁력 측면에서 많이 이용되고 있다. 뿐만 아니라 용액 내 금속 이온과 이온교환수지 사이에서 같은 전하를 가진 이온들의 가역적 교환이 이루어지기 때문에 용액의 오염 없이 원하는 이온만 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있어 최근 이온교환 흡착법을 통한 분리·회수가 주목을 받고 있다.³⁾ Hu는 molybdate solution에서 바나듐을 제거하기 위하여 강염기성 음이온교환수지 D296을 사용한 바나듐의 분리실험을 통해 99.5%의 바나듐을 흡착 및 분리할 수 있다고 보고하였으며 이와 유사한 연구결과로 Zeng 등은 molybdate solution에서 바나듐을 분리하는 방법으로 킬레이트 수지를 사용하였으며 우수한 결과를 얻은 것으로 보고하였다.^{4,5)} Li는 킬레이트 수지(DHDS, DHES, DHFS, DDAS, CW-1, CW-2, CUW, DDLs, DGES)를 이용한 바나듐의 분리연구에서는 흡착을 통한 바나듐의 분리를 통하여 용액 내 바나듐과 폴리브텐의 초기 질량비를 1/255에서 1/50000으로 감소시켰다. 또한 탈착을 통하여 99.6%의 바나듐을 회수하였다고 보고하였다.⁶⁾

SCR 탈질 폐촉매로부터 바나듐 회수 사례는 거의 미미하다. 더구나 이온교환수지에 의한 바나듐 분리 mechanism 및 반응식에 대한 구체적인 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ammonium metavanadate로 제조한 모의용액으로부터 바나듐 분리·회수 시 영향을 미치는 인자에 대해 고찰하고, 이온교환기구 및 반응식을 도출하고자 하였다. 본 연구에 사용된 이온교환수지는 Lewatit Monoplus MP600으로 강염기성 음이온교환수지이며 음이온 금속이온의 분리·회수에 효과적인 것으로 알려져 있다.

2. 실험

실험에 사용된 모의용액은 ammonium metavanadate (NH₄VO₃, M.W : 116.98)를 증류수에 용해시켜 1000 mg/L

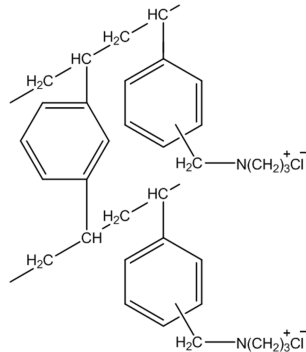


Fig. 1. Structure of Lewatit Monoplus MP 600 resin.

의 농도로 제조하였으며, 각 실험에 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 반응기는 250 mL의 pyrex 반응조를 사용하였으며, 시료의 pH를 조절하기 위해 1 M의 HNO_3 , NaOH 수용액을 제조하여 사용하였다.

흡착제로 사용된 이온교환수지는 Cl^- 을 기능기로 갖는 anion exchange resin Lewatit Monoplus MP600 (Lanxess社, Germany)을 전처리 없이 사용하였다. MP600의 분자식은 Fig. 1과 같으며, 물리적, 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

이온교환수지의 바나듐에 대한 흡탈착 특성을 평가하기 위해 ammonium metavanadate를 증류수에 용해시

킨 모의용액을 사용하여 흡착평형실험 및 흡착속도실험을 진행하였으며, 흡착평형에 도달한 이온교환수지를 회수하여 탈착속도실험을 진행하였다.

흡착평형실험은 회전식 항온진탕기를 이용한 회분식으로 수행하였으며, 이온교환수지의 첨가량을 0.5 g으로 고정하고 용액의 pH에 따른 흡착능 평가실험과 흡착질의 농도를 변화시킨 등중량 조건의 흡착등온실험을 실시하였다.

산도에 따른 흡착능 평가실험은 500 mg/L의 바나듐 이온을 함유하는 모의용액 100 mL를 각각 pH 1 ~ 12으로 적정한 후 이온교환수지 0.5g을 첨가하여 30, 200 rpm의 조건에서 24시간동안 교반하는 방법으로 실시하였다. 흡착등온실험은 1 ~ 500 mg/L의 바나듐 이온을 함유하는 모의용액 100mL에 이온교환수지를 0.5 g 첨가하여 30°C, 200 rpm의 조건에서 24시간동안 교반하는 방법으로 실시하였다. 흡착속도실험은 500 mg/L의 바나듐 용액에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 1 ~ 1440 분 동안 교반하여 각 시간별로 시료를 채취하는 방법으로 실시하였다.

탈착실험은 pH에 따른 바나듐이온의 탈착능 평가실험과 탈착속도실험을 실시하였다. 탈착실험에 앞서 이온교환수지의 최대흡착을 위해 500 mg/L의 용액 100 mL에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 24시간동안 흡착실험을 실시하였다. 흡착을 마친 이온교환수지는 수

Table 1. Physical and chemical characteristics of Lewatit Monoplus MP600

Characteristics	Value
General Description	
Ionic form as shipped	Cl^-
Functional group	quaternary amine, type II
Matrix	crosslinked polystyrene
Structure	macroporous
Appearance	beige, opaque
Physical and Chemical Characteristics	
Uniformity Coefficient*(max.)	1.1
Mean bead size*(mm)	0.6 (+/- 0.05)
Bulk density(+/- 5%)(g/L)	630
Density(approx. g/mL)	1.10
Water retention(wt. %)	55 - 60
Total capacity*(min. eq/L)	1.1
Volume change(ClOH)(max. vol. %)	12
Stability(at pH-range)	0 - 14
Storability of product(max. year)	2
Storability temperature range(°C)	-20 - +40

거하여 건조시켜 준비하였다.

산도에 따른 탈착능 평가실험은 준비된 이온교환수지에 pH 0.3 ~ 13.0으로 적정 시킨 HNO₃ 및 NaOH 수용액 100 mL를 넣고 24시간 교반 후 시료를 채취하는 방법으로 실시하였다. 탈착속도실험은 pH 13.0의 NaOH 수용액 100 mL를 넣고 1 ~ 1440분 동안 교반하여 각 시간 별로 용액을 채취하는 방법으로 실시하였다.

이온교환수지의 흡착량은 흡착실험이 완료된 후 흡착질의 잔류농도를 측정하여 식 (1)을 이용하여 구하였으며,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

여기서, q_e 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_0 는 흡착질의 초기농도(mg/L), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제 투입량(g)을 나타낸다. 용액 내 바나듐 이온 농도는 ICP-OES(Optima 2000 DV, PerkinElmer)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 산도 효과

흡착실험에서 용액의 초기 산도는 흡착반응에 매우 중요한 영향을 미치는 변수로 작용한다. 특히 회분식 반응기를 사용한 흡착실험에서는 실험 진행 중 pH의 조절이 어렵기 때문에 더욱 중요하다. 따라서 초기 pH가 흡착율에 미치는 영향에 대하여 실험을 실시하였다. 농도 500 mg/L의 바나듐 모의용액에 1 M의 질산과 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 초기 pH를 1 ~ 12로 조절하고, 용액 100 mL에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 흡착실험을 진행하였다.

Fig. 2와 같이 초기 pH가 1.0인 경우 흡착율이 현저히 낮아지는 것을 알 수 있으며, pH 2.0 ~ 5.0 범위에서 안정된 흡착율을 보이다가 pH 5.0 이후에 흡착율이 서서히 감소하며 pH 9.0부터 급격히 감소하였다. 이러한 현상은 pH 1.0에서는 바나듐이 양이온으로 존재하며 pH 1.5부근에서 음이온으로 형성되기 시작하여 pH 2.0 ~ 6.0 범위에서 바나듐이 안정한 음이온화합물을 형성하는 것으로 판단되며 따라서 음이온교환수지인 MP600에 잘 흡착되었다.⁷⁾

3.2. 반응온도의 영향

초기 pH가 흡착에 미치는 영향에 대한 실험을 통하

여 pH 2.0 ~ 6.0 범위에서 바나듐의 음이온화가 잘 이루어지는 것으로 나타났다. 따라서 별도의 pH 조정 없이 초기 pH 5.3, 500 mg/L의 바나듐 이온을 함유하는 바나듐 모의용액 100 mL에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하여 303 K, 323 K, 343 K에서 실험하였다. Fig. 3에서와 같이 반응온도가 높을수록 흡착평형에 도달하는 시간이 더 빠른 것으로 나타났다. 343 K에서는 4시간 부근에서 흡착평형에 도달하였으며, 323 K는 6시간, 303 K는 8시간 부근에서 흡착평형에 도달하였다. 그러나 모든 실험에서 최대흡착량은 같거나 차이가 미비하였는데, 이는 반응온도에 따라 낮은 온도에서는 평형에 도달하는 시간이 길어질 뿐 평형 이후의 흡착량에는 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다.

3.3. 흡착등온식

흡착제의 흡착성능의 평가를 위해 다양한 흡착등온식이 사용된다. 흡착등온식은 흡착평형을 기반으로 하여

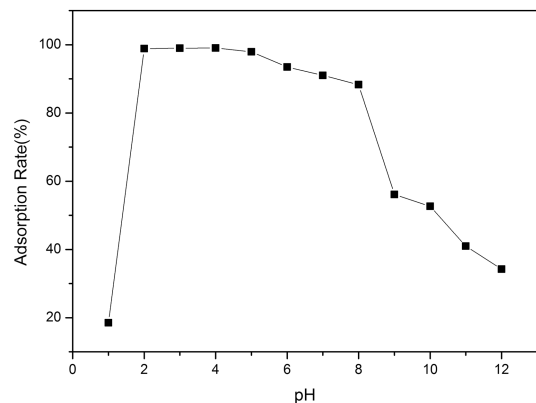


Fig. 2. Effects of acidities on the adsorption of vanadium.

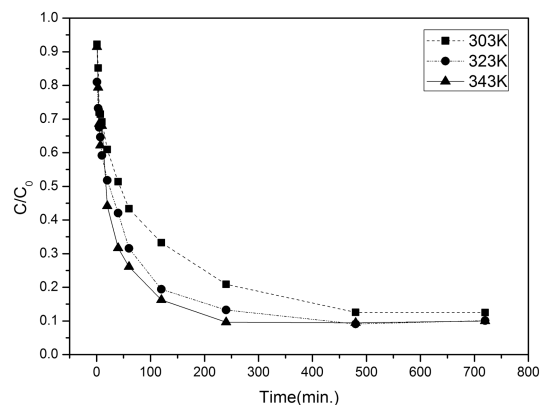


Fig. 3. Effects of temperatures on the adsorption of vanadium.

일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 그래프당 평형흡착량을 나타내는 것으로, 이를 통한 흡착 매커니즘을 규명하기 위하여 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin 등온식에 적용시켜 이를 평가하였다.

본 실험은 이온교환수지의 첨가량을 고정하고 흡착질의 농도를 변화시키는 조건으로 실시하였다. 바나듐의 초기농도를 250 ~ 500 mg/L로 하여 용액 100 mL에 이온교환수지 0.5 g을 첨가하고 303 K, 200 rpm에서 24시간동안 항온진탕기에 진탕하여 흡착실험을 실시하였으며, 반응을 마친 후 각각의 평형농도를 분석하여 흡착 등온식에 적용하였다.

먼저 Langmuir 흡착등온식은 흡착질이 흡착제의 표면에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 식 (2)로 표현된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q} + \frac{1}{bq} \quad (2)$$

여기서, q_e 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q 와 b 는 흡착용량과 흡착속도에 관련된 Langmuir 상수이다.

Freundlich 흡착등온식은 흡착제 표면이 불균일한 표면 에너지를 가지는 것으로 가정하여 식 (3)으로 표현된다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

여기서, C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), K_F 와 n 은 흡착공정의 적합도를 나타내는 상수로, K_F 는 흡착용량, $1/n$ 은 기울기 값으로 0 ~ 1의 범위에서 흡착강도 및 불균일성을 나타내며 불균일성이 높아질수록 0에 가까워진다.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 Langmuir 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것으로 각각의 흡착등온식에 따른 상수값을 Table 2에 나타냈다.

두 식에 대한 적합도 분석 결과 Langmuir 흡착등온식 값은 0.9406이고 Freundlich 흡착등온식의 값은

0.9419로 음이온교환수지를 이용한 바나듐의 흡착반응은 Freundlich 흡착등온식에 더 적합하다는 것으로 나타났다. 따라서 음이온교환수지 MP600에 대한 바나듐의 흡착은 흡착질이 단일층을 형성하여 흡착하는 것이 아닌 이온교환수지의 표면의 불균일한 에너지에 의한 선택적인 흡착이 이루어지는 것으로 볼 수 있다. 또한 본 연구에서는 Table 2에서 볼 수 있듯이 $1/n$ 의 값이 0.1187로 측정되었는데, Fukukawa는 그 값이 0.1 ~ 0.5 일 때 효과적인 흡착이 가능하다고 하여 MP600에 의

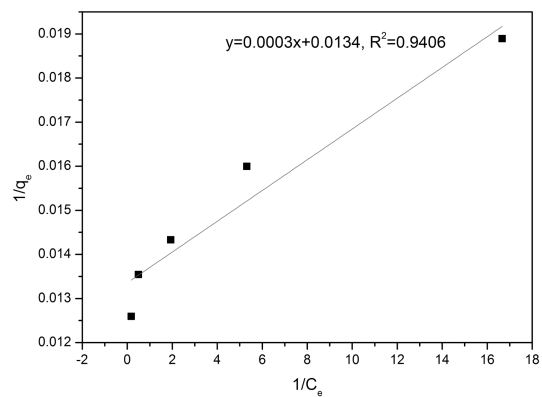


Fig. 4. Langmuir isotherm model for vanadium adsorption for different vanadium concentrations.

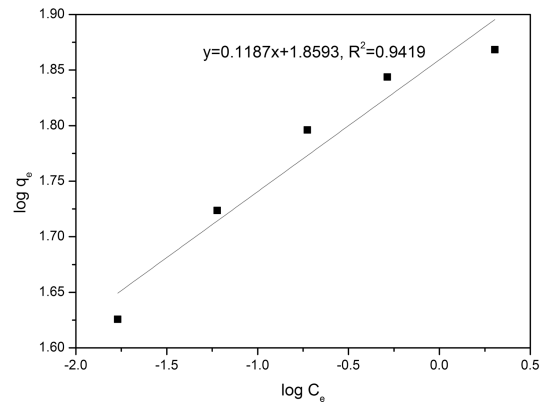


Fig. 5. Freundlich isotherm model for vanadium adsorption for different vanadium concentrations.

Table 2. Langmuir isotherm and Freundlich isotherm constant

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
q (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$	$1/n$	R^2
74.63	44.64	0.9406	72.33	0.1187	0.9419

한 바나듐 이온의 흡착반응은 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다.⁸⁻⁹⁾

Dubinin과 Radushkevich가 제안한 D-R 흡착등온식은 흡착에너지나 흡착매커니즘의 분석에 있어 가장 널리 사용하고 있는 등온식이다. D-R 흡착등온식은 식 (4)로 표현된다.

$$q = q_m \exp(-B\varepsilon^2) \quad (4)$$

위의 식(5)에 대수를 취하여 정리하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\ln q = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (5)$$

여기서, q_m 은 최대흡착량(mol/g), B 는 흡착에너지 상수(mol²/kJ²), ε 은 potential 에너지를 나타내며, 다음의 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (6)$$

여기서, R 은 기체상수(kJ/mol K), T 는 절대온도(K), C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L)를 나타낸다.

$\ln q$ 와 ε^2 에 대하여 그래프를 도시하여 직선이 되면 기울기와 절편으로부터 최대흡착량과 흡착에너지를 구할 수 있다. D-R 흡착등온식에 적용한 결과는 Fig. 6에 나타내었으며, 기울기에 해당하는 흡착에너지 상수를 이용하여 구한 흡착에너지 $E = 1/\sqrt{2B}$ 를 Table 3에 나타내었다.

흡착열에너지에 대한 정보를 얻기 위한 등온식으로 Temkin 흡착등온식이 널리 사용되고 있으며 식 (7)로 표현된다.

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_o C_e \quad (7)$$

여기서, q_e 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), ΔQ 는 흡착열에너지 변화량(J/mol), K_o 는 Temkin 상수(L/mg), R 은 기체상

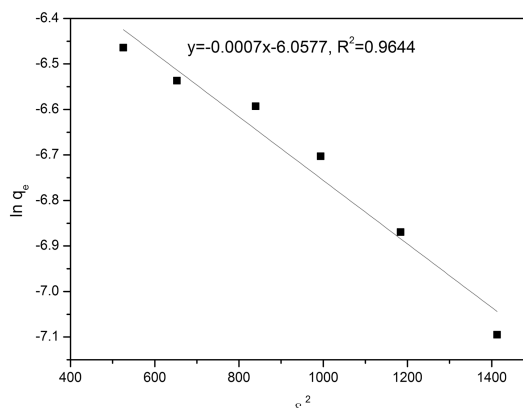


Fig. 6. Dubinin-Radushkevich isotherm model for vanadium adsorption for different vanadium concentrations.

수(kJ/mol K), T 는 절대온도(K)를 의미한다. Temkin 흡착등온식에 적용한 결과는 Fig. 7에 나타내었으며, 이 직선의 기울기와 절편의 값으로부터 구한 흡착에너지를 Table 3에 나타내었다.

3.4. 반응속도

500 mg/L의 바나듐 모의용액으로부터 흡착 반응속도 연구를 실시하였다. 반응속도식으로 음이온교환수지와 바나듐이온의 흡착반응속도에 대한 정량적 정보의 분석을 위해 유사 1차 반응속도모델(pseudo-first-order kinetic model) 및 2차 반응속도 모델(pseudo-second-order kinetic model)을 사용하였다.

1차 반응속도식은 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태에서의 흡착량의 관계를 밝히기 위하여 1898년 Lagergren에 의해 경험적으로 제시되었다. 이 식은 수용액상의 용해제로부터 용질의 흡착과정을 알기 위해 가장 널리 사용되고 있는 반응속도식 중 하나이며 다음과 같다.

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q) \quad (8)$$

여기서, K_1 은 1차 반응속도 상수(min⁻¹), q_e 는 흡착평

Table 3. Dubinin-Radushkevich isotherm and Temkin isotherm constant

Dubinin-Radushkevich isotherm			Temkin isotherm		
q_m	E	R^2	ΔQ	K_o	R^2
595.95	26.73	0.9644	25.19	1.11	0.9396

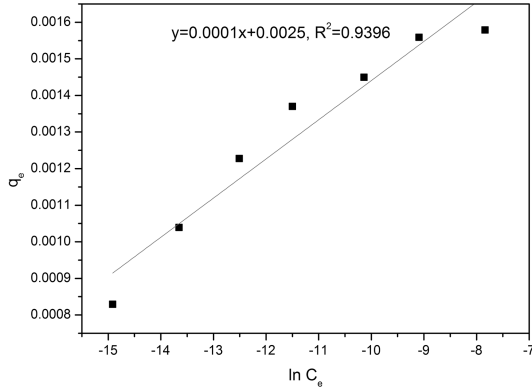


Fig. 7. Temkin isotherm model for vanadium adsorption for different vanadium concentrations.

형 상태에서 흡착제 단위질량(g)당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g), q_e 는 반응시간 t (min.)에서 흡착제 표면에서의 흡착량(mg/g)을 나타낸다. 위 식의 직선화를 위하여 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -K_1 t \quad (9)$$

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

흡착속도실험의 결과를 식 (10)에 적용하여 Fig. 8에 나타내었으며, 직선식으로부터 산출한 K_1 , q_e 및 R^2 값을 Table 4에 나타내었다.

2차 반응속도식은 고체상에서의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며, Ho와 Mckay에 의해 다음 식과 같이 표현되었다.

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (11)$$

여기서, K_2 는 2차 반응속도 상수(g/mg²min)를 나타낸다. 위 식은 다음과 같은 직선식으로 변형시켜 적용할 수 있다.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

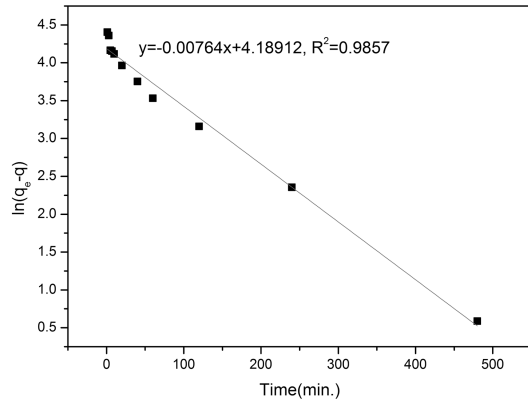


Fig. 8. Pseudo-first-order for vanadium adsorption.

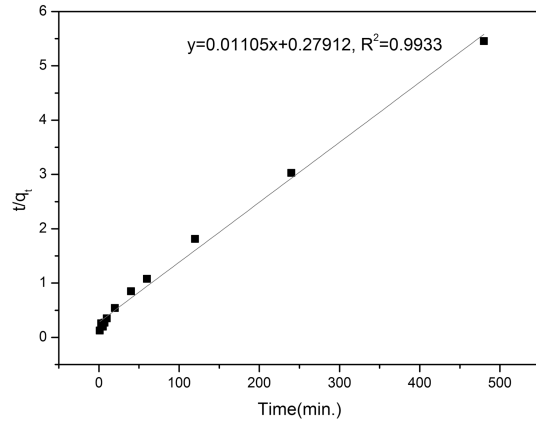


Fig. 9. Pseudo-second-order for vanadium adsorption.

위 직선식의 기울기와 절편으로부터 K_2 , q_e 및 h 값을 구할 수 있으며 여기서 h (mg/g²min)는 초기흡착율로 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$h = K_2 q_e^2 \quad (13)$$

흡착속도실험의 결과를 식 (12)에 적용하여 Fig. 9에 나타내었으며, 직선식으로부터 산출한 K_2 , q_e , h 및 R^2 값을 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 유사 1차 반응속도식과 2차 반응속도식

Table 4. Pseudo-first-order and pseudo-second-order rate constant

Pseudo-First-Order			Pseudo-Second-Order				Experimental
K_1	$q_{e,cal}$	R^2	K_2	$q_{e,cal}$	h	R^2	$q_{e,exp}$
0.0076	58.93	0.9857	0.00043	909.09	3.583	0.9933	897.86

으로부터 얻은 평형흡착량 $q_{e,cal}$ 와 실제 실험을 통하여 얻은 평형흡착량 $q_{e,exp}$ 를 비교하였을 때, 유사 2차 반응 속도식으로부터 얻은 $q_{e,cal}$ 가 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, R^2 또한 유사 2차 반응속도식에 적합한 것을 알 수 있다.

3.5. 탈착

탈착용액의 pH가 탈착에 미치는 영향에 대한 실험과 시간에 따른 탈착율에 대한 실험을 각각 진행하였다. 용액의 pH가 탈착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HCl 및 NaOH로 각각 pH 0.3, 0.5, 1.0, 4.0, 7.0, 9.0, 13.6으로 제조하였다. 탈착실험에 사용된 이온교환수지는 바나듐이온 500 mg/L을 함유하는 용액에 이온교환수지 0.5 g을 넣고 24시간동안 반응시킨 후 증류수로 세척한 후 건조시켰다. 탈착용액 100 mL에 세척 후 건조시킨 이온교환수지를 넣고 24시간동안 교반하여 시료를 채취한 후 농도를 측정하였다. Fig. 10에서 나타내듯이 pH 0.3, 0.5, 1.0 및 pH 13.6에서는 탈착이 이루어 졌으나 pH 4.0~9.0 영역에서는 탈착이 전혀 이루어지지 않음을 알 수 있었으며, 용액의 산성도나 염기성도가 강할수록 탈착의 성능이 높게 나타났다.

pH가 탈착반응에 미치는 영향에 대한 실험에 이어 시간에 따른 탈착 속도에 대한 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 탈착용액은 1M의 HCl로 pH 0.3으로 적정한 용액을 사용하였다. Fig. 11에서 초기 20분 까지 빠른 속도로 탈착이 진행되었으며, 40분 이후 평형에 도달하였다.

4. 결 론

바나듐 모의용액으로부터 음이온교환수지 Lewatit Monoplus MP600을 사용하여 등온흡착실험 및 흡착속도실험을 수행하고 Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin 등의 흡착등온식과 pseudo-first-order, pseudo-second-order등의 반응속도식에 적용시켜 바나듐 이온의 흡착메커니즘에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

흡착실험에서 초기 pH 2.0~6.0 범위에서는 유사한 흡착율을 보였으며, pH 1.0 및 pH 12.0의 강산성, 강염기성에서는 흡착율이 현저히 저하되는 것을 알 수 있었다. 흡착반응에 온도가 미치는 영향은 303 K에서 323 K로 상승 시 흡착평형에 도달하는 시간이 단축되었

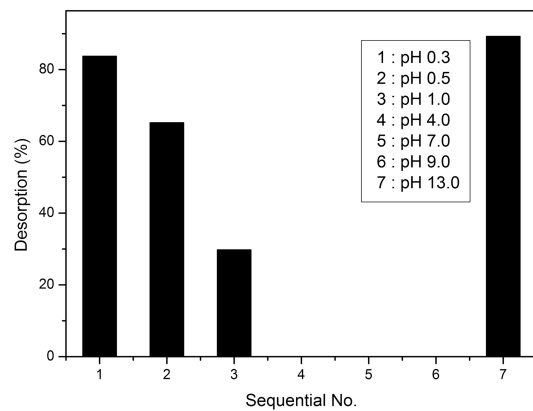


Fig. 10. Effects of acidities on the desorption of vanadium.

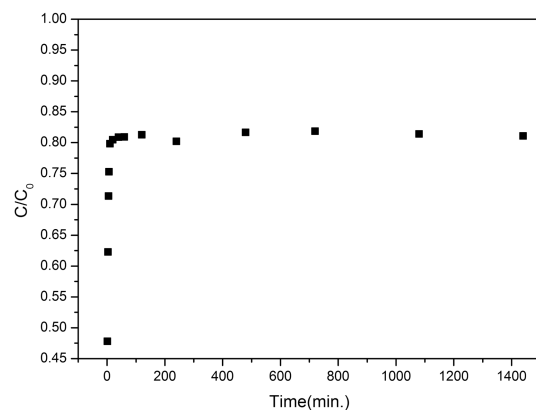


Fig. 11. Desorption of vanadium ion for desorption time.

으며, 343 K에서는 그 영향이 미비하였다. 반응온도의 상승에 따라 흡착평형에 도달하는 시간은 단축되었으나 최대 흡착량은 차이가 거의 나지 않음을 알 수 있었다. 실험결과를 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식에 적용한 결과 Langmuir 흡착등온식에서 R^2 값은 0.9406, Freundlich 흡착등온식에서 R^2 값은 0.9419으로 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합하였다. D-R 흡착등온식 및 Temkin 흡착등온식을 통하여 얻어진 최대흡착량은 실제 실험에서의 최대흡착량과 큰 차이를 보여 신뢰하기 어려웠다. 흡착반응속도는 유사 2차반응모델에 잘 묘사되는 것을 알 수 있었다. 탈착용액의 초기 pH에 따른 탈착율의 비교를 통하여 pH 1.0 이하의 강산성 영역과 pH 13.0 이상의 강염기성 영역에서 탈착율이 높게 나타났으며, 강한 산성 또는 강한 염기일수록 탈착율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

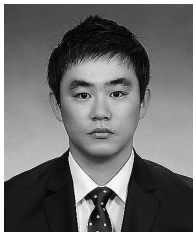
감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐 금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구 되었으며 이에 감사 드립니다.(과제번호:11-C23-ID)

참고문헌

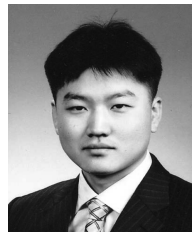
1. Jong-Gwan Ahn, Jae-Woo Ahn, 2008: The Optimum Condition Analysis of Vanadium Solvent Extraction by Alamine336 from the Synthetic Vanadium Sulfate Solution, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **46**(12), pp. 823-829.
2. J-G Ahn, et. al., 2004: Solvent extraction separation of vanadium from spent catalyst, Proceeding of the Korean Institute of Resources Recycling Conference, pp. 205-209.
3. Ki-Wan Baek, et. al., 2007: Synthesis of High Loading PONF-g-GMA Anion Exchange Fiber Containing Ion

- Exchange Resin and Their Adsorption Properties of Vanadium, Polymer(Korea), **31**(4), pp. 315-321.
4. Jian Hu, et al., 2009: Removal of vanadium from molybdate solution by ion exchange, Hydrometallurgy **95**, pp. 203-206.
5. Zeng, L., et. al., 2006: The study of separation vanadium and molybdenum from ammonium molybdate solution by ion exchange, R. Met. Cem. Carb. **34**, pp. 1-4.
6. LI Qing-gang, et al., 2009: Removal of vanadium from ammonium molybdate solution by ion exchange, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **19**, pp. 735-739.
7. Xuewen Wang, et al., 2010: Recovery of vanadium during ammonium molybdate production using ion exchange, Hydrometallurgy **104**, pp. 317-321.
8. Jong-Jib Lee, 2011: Study of adsorption kinetic characteristics of propineb pesticide on activated carbon, CLEAN TECHNOLOGY, **17**(4), pp. 346-352.
9. Fukukawa, B. H., 2003: Activated carbon water treatment technology and management, Dong hwa Technol., pp. 69.



全 鍾 赫

- 2012년 광운대학교 화학공학과 학사
- 현재 광운대학교 화학공학과 석사과정



金 映 勳

- 고려대학교 화학공학과 공학사
- 서울대학교 화학생물공학부 공학박사
- 현재 광운대학교 화학공학과 교수



黃 仁 性

- 광운대학교 화학공학과 공학사
- 광운대학교 화학공학과 공학석사
- 현재 광운대학교 화학공학과 박사과정

韓 椿

- 현재 광운대학교 화학공학과 교수
- 당 학회지 제21권 5호 참조

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제20권 3호 참조

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제20권 3호 참조