

연소재로부터 유가금속의 분리 회수에 관한 연구

이성식 · 강봉근[†] · 김종화*

동아대학교 공과대학 화학공학과

*창원대학교 공과대학 공업화학과

(1993년 7월 21일 접수, 1994년 4월 4일 채택)

A Study on Separation and Recovery of Valuable Metals from Fly Ash

Sung-Sik Lee, Bong-Geun Kang[†] and Jong-Hwa Kim*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A Univ., Pusan, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Chang-Won National Univ., Chang-Won, Korea

(Received 21 July 1993; accepted 4 April 1994)

요 약

산업폐기물인 연소재는 석탄재와 중유재로 대별할 수 있다. 이들 연소재중에는 많은 금속 산화물이 함유되어 있어 자원 재활용화의 측면에서 이를 2차 자원으로 취급하여 각종 유가금속을 분리 회수 및 정제하였다. 연소재의 침출제로서 염산, 황산 및 물을 사용하였다. 중유재의 경우 함유금속 성분중에서도 Ni, V, Ga 등이 고농도로 존재하였으며, 석탄재의 침출액중에는 용존 금속이온의 양이 중유재에 비교하여 크게 낮았다. 고가 금속의 회수를 위한 전처리로서 흡착 혹은 이온교환법으로 농축을 실시하였다. 따라서, 석탄재의 효율적인 침출을 위하여 직접 황산 침출법과 중성 침출 및 황산 침출의 2단계 침출법을 도입하여 방해 금속이온의 억제를 꾀하였다. 침출액으로부터 Ga 및 V의 분리회수 및 정제를 위하여 추출제로서 LIX51, TBP(100%), TOPO, TOMAC, D2EHPA 등을 사용하였으며, 실험결과 Ga는 TOMAC 농도를 0.1 M로 하였을 때, 2 M-HCl농도에서 거의 100%추출이 진행되었으나, Fe(III) 역시 같은 경향을 보여 주었다. Ga만을 선택적으로 분리하기 위하여 침출액에 환원제인 Na₂S를 2배 당량 첨가하여 Fe(III)를 Fe(II)로, V(V)를 V(IV)로 환원시킴으로써 Ga의 추출에 의한 분리 회수가 가능하였다. 바나듐의 추출제에 의한 정제는 pH 0-3의 범위에서 TOMAC>DP-8R>LIX51의 순으로 추출효율이 증가하는 것으로 나타났으며, 공존하는 Fe이온은 추출시 추출 잔류물의 pH를 3이상으로 조절하므로써 Fe³⁺의 침전 제거가 가능하였다.

Abstract—Fly ash as industrial waste can be divided into coal fly ash and heavy oil fly ash. Since the fly ash contains lots of metallic oxides, it can be treated as a second resource from which various valuable metals may be separated, recovered and refined. The leachants of fly ash are hydrochloric acid, sulfuric acid and water. The heavy oil fly ash contains a high concentration of Ni, V, Ga and so on, while the leaching solution from coal fly ash has poorer contents of soluble metal ions than the heavy oil fly ash. Before the recovery, the adsorption or ion exchange method was used as pre-treatment. For an efficient leaching, two steps were taken to prevent any disturbance from other metal ions. Such extractants as LIX51, TBP(100%), TOPO, TOMAC and D2EHPA were used in order to separate, recover and refine Ga and V from the leaching solution. Gallium was extracted as much as nearly 100% at the concentration of 2 M-HCl when used to the concentration of 0.1 M TOMAC as extractant, and the extraction of Fe(III) showed a similar tendency.

The selective extraction of Ga could be proceeded after Na_2S two times as much as Fe equivalent was added to aqueous solution. The refinement by way of vanadium extraction appeared in the order of TOMAC > DP-8R > LIX51 at the range of pH 0-3. The precipitation of co-existent iron ions from raffinate could be removed by controlling pH at 3 or higher.

1. 서 론

최근 산업의 발달과 더불어 증가하고 있는 폐기물의 환경문제는 심각하다. 폐기물은 여러 가지 형태로 발생하고 있지만, 이 가운데 금속성분을 함유하고 있는 폐기물을 이용하여 rare metal의 존재를 확인하고 이를 재자원화하는 연구가 활발히 행하여지고 있다[1, 2]. 또한, 이제까지 자원으로서 취급되지 않던 경제성이 낮은 광석이나, 온천수, 해수 등의 천연의 희박자원도 연구 대상이 되고 있다[3, 4]. 이들 연구는 주로 여러 가지 폐기물이나 천연물질중에 희박농도로 존재하는 rare metal의 정보로부터 이들을 흡착, 분리, 농축하는 새로운 합성물질과의 분리 프로세스, 또는 폐기물 자체의 수가 적은 범위의 금속원소로 한정되어 있는 것을 대상으로 하여 침출, 추출 또는 정제와 같은 새로운 분리법을 제안하고 있다[5, 6].

석탄 및 중유의 연소공정에 의한 에너지 공급은 세계 각국의 주된 동력원이 되고 있으며, 이에 따른 연소 폐기물의 발생량은 막대하여 연소재(fly ash)의 유효 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[7, 8]. 연소에 사용되는 자원은 석탄과 중유로 대별할 수 있으나, 우리나라의 경우, 후자의 사용량이 전자를 앞지르고 있는 실정이다. 이들 자원은 대부분 지하에 매장된 형태로부터 채취한 것이기 때문에, 산지에 따라 성분의 조성비와 불순물로 존재하는 함유량이 달라지지만, 일반적으로 다양한 금속 성분을 함유하고 있다. 이들 자원의 연소에 의한 성분의 변화는 C, H, N, O, S가 거의 전체를 차지할 뿐, 함유된 금속 성분은 산화된 형태인 연소재로서 배출된다. 석탄재의 경우, 원형은 유연탄의 미분탄으로서 주 성분인 탄소를 중심으로 Si, Al, Fe 등이 대부분이며, Li, B, Ti와 같은 rare metal이 미량 함유되어 있다. 이들 미량금속은 산지에 따라 조성이 크게 달라진다[3, 7, 9]. 한편, 중유를 연소시켜 발전을 행하는 화력발전 프로세스에 있어서는 원료가 hydrocarbon상의 추출물이기 때문에 석탄에 비해 연소재로서 배출되는 ash의 양이 훨씬 적어지게 된다. 원유가 산지에서 채취될 때 토양중의 일부성분이 용존될 수 있으며, 정류과정에서도 촉매의 열화 등의 이유로 다른 무기물이 혼입되는 경우가 있다. 이러한 중유를 연소시킬 때 발생하는 중유재는 미연소된 탄화수소를 비롯하여, 금속

및 무기물이 중유재(petroleum fly ash)로서 연소로의 내부, 혹은 집진기에 의해 포집된다. 이 중유재는 석탄재에 비해 발생하는 양과 종류가 훨씬 적으나, 금속을 포함한 무기물 등이 농축된 형태로 배출되므로, 유가금속의 함유량은 훨씬 높은 농도로 존재하게 된다.

따라서, 본 연구에서는 삼천포 화력발전소의 석탄재와 울산 화력 발전소의 중유재를 여러 가지 침출제에 용해하여 함유성분의 조성 및 함유량을 조사하였으며, 연소재중의 금속성분의 선택적인 분리를 도모하기 위하여 다양한 침출법을 시도하였다. 침출액으로부터 목적 금속이 미량으로 존재하는 석탄재와 고농도로 존재하는 중유재로부터 Ga 및 V을 회수하기 위하여, 미량으로 함유되어 있는 석탄재로부터 목적 금속의 회수에 킬레이트제 및 술폰산형의 수지에 의한 이온교환의 흡착법을 프로세스에 첨가하였다. 용존 농도에 따라 흡착, 이온교환 그리고 용매추출법으로 정제 회수하였으며, 효과적인 분리방법과 최적조건으로부터 선택 분리하였다.

2. 실험

2-1. 연소재 및 시약

본 실험의 대상물인 연소재는 삼천포 화력발전소에서 발생하는 석탄재와 울산 화력발전소에서 발생하는 중유재를 각각 사용하였다. 중유재는 2 종류로서 하나는 보일러 내부의 부식을 방지하기 위해 중유에 암모니아수를 첨가한 것과, 다른 하나는 중유 그 자체를 연료로 하여 얻은 것이다. 연소재의 용해를 위한 침출제로는 중류수, 여러 가지 농도의 염산 및 황산을 사용하였다.

흡착실험을 위하여 사용한 각종 수지는, 아미노카르본산형의 킬레이트수지인 住友化學(株)의 MC-75, 이미노디아세트산형의 킬레이트 수지인 CR-10, 술폰산형의 WK-10과 술폰산나트륨형의 SK-1B는 Diaion의 三菱化成(株)의 유기계의 수지를 사용하였다.

추출실험에 사용된 추출제로서 β -diketone계의 LIX 51은 Henkel Hokusui(주)의 공업용 추출제를, 유기인산계의 TBP(tri-n-butylphosphate)와 TOPO(tri-n-octyl phosphine oxide)는 일본 和光純藥(株)제의 특급 시약을, 4급 암모늄염인 TOMAC(tri-n-octyl-methylammonium chloride)은 일본 廣榮化學(株)제의 공업용 KEX-L-84를, 산성추출제인 D2EHPA(di-2-ethylhexyl-

phosphoric acid)는 일본 大八化學(株)의 공업용 DP-8 R을 각각 사용하였다. 합성액 조제를 위하여 사용된 각종 무기시약은 특급을 사용하였으며, 분석용 표준용액은 和光純藥(주)제의 원자흡광용 표준용액을 회석하여 분석에 도입하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 연소재의 전량분석 및 침출실험

연소재의 구성성분 및 함유 전량을 분석하기 위하여, Sato[10]의 방법에 따라 실험하였으며, 각종 침출제에 의한 침출실험은 상온, 상압하에서 행하였다. 석탄재의 경우, 석탄재 50 g을 취하여 100 ml의 침출제중에서 3 시간 진탕시킨 후, 흡인 여과한 용액을 침출액으로 사용하였다. 중유재는 20 g 및 100 ml의 중유재와 침출액의 비로써 석탄재와 동일한 방법의 침출을 행하였다. 한편, 연속실험을 위한 다량의 침출액을 얻기 위한 침출은 5l의 침출조를 이용하여 2l의 침출제에 대해 동일한 비의 연소재를 투입하여 3시간 교반시켜 침출액을 사용하였다. 이 때 침출액중의 금속 농도는 다시 정량하였다.

2-2-2. 농축 및 분리실험

침출액에 용존된 금속이온중에서 본 연구의 대상이 되는 금속의 농축 및 분리를 위하여 각종 흡착수지와 추출제를 이용하여 실험을 행하였다. 무기 이온교환수지는 건조상태의 중량을 기준으로, 유기계 흡착수지는 팽윤된 상태의 부피와 중량을 기준으로 하여 실험을 행하였다. 각 수지의 흡착특성을 알아보기 위하여 진탕조내에서의 진탕에 의한 회분식 실험과 깔럼을 이용한 연속식 실험을 행하였다. 공금액중의 금속이온농도와 흡착 후의 잔존농도를 분석하여 물질수지에 의하여 흡착된 양을 정량하였으며 그 때의 수소이온농도를 pH meter로 측정하였다.

한편 추출실험은 추출제를 0.01-1.00 M농도로 kerosene에 회석한 후, 추출상인 유기상으로 하였다. 수용상은 각종 추출제의 추출조건에 맞게 HCl 혹은 NaOH를 첨가하여 pH를 조절하여 사용하였다. 유기상과 수용상의 부피를 각각 20 ml로 하여 100 ml 엘렌마이어 플라스크에 넣고 밀폐한 후, 진탕항온조에서 3시간 진탕시켜 평형에 도달시키고, 두 상이 완전히 분리되도록 1시간 이상 조내에서 정치하였다. 그 후, 피펫으로 조심스럽게 수용상을 채취하여 각종 금속이온농도와 평형 pH를 분석, 측정하였으며, 유기상에 추출된 금속이온농도와 추출율은 stripping에 의하여 결정하였다. 이상의 분리를 위한 흡착과 추출의 평형실험은 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 행하였다.

2-2-3. 수용액의 분석

Table 1. Components analysis of coal fly ash in Samchon-po fire power plant($\mu\text{g/g-ash}$)

Metals	Concentration
Al	180,000
B	200
Ba	1,200
Ca	1,600
Fe	38,000
Ga	120
Li	160
Mg	2,200
Na	54,000
Ni	200
Si	550,000
Sr	780
Ti	5,400
V	380
Zn	300
Zr	420

각종 수용액중의 금속이온농도의 분석에 있어서, 알칼리금속은 원자흡광분석장치(Nippon Jarrel-Ash, Model; AA-880 MARK II)의 염광분석법을 사용하였으며, 그 외의 금속은 ICP방출분광계(Nippon Jarrel-Ash, model; ICAP-575)로 정량하였다. 침출액의 pH와 추출 후의 평형 pH는 25°C 의 항온조내에서 pH meter(model; TOA HM-30S)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연소재의 전량분석

각종 연소재에 함유된 금속성분들은 산지에 따라 차이가 많다. 국내에서 사용되는 석탄이나 중유의 경우, 일정한 산지의 것을 사용하는 것이 아니라, 물량 확보를 위하여 여러 나라에서 수입한 후 혼합하여 사용하기 때문에 그 성분은 달라질 수 있다.

Sato의 방법에 의해 분석된 석탄재의 성분과 함량을 Table 1에 나타내었다. 한편 중유재는 울산 화력발전소에서 제공한 데이터로 Table 2에 나타내었다[11].

3-2. 침출

연소재의 침출을 위한 침출제로서 염산과 황산을 이용하고 산 농도를 0-6 mol/l까지 변화시켜 상온에서 3 시간 동안 진탕시켜 침출하였다. 미용해된 연소재는 No. 5C의 여과지를 이용하여 흡인 여과하여 얻은 용액을 침출액으로 하였다.

각종 침출제의 농도를 변화시켜 pulp density를 50

Table 2. Chemical analysis of heavy oil fly ash in Ulsan fire power plant(wt%)

Components	With NH ₃	Without NH ₃
V ₂ O ₅	40.87	40.17
Fe ₂ O ₃	17.82	19.11
SO ₃	11.05	19.42
NiO	10.78	6.72
Na ₂ O	11.30	4.88
Ga ₂ O ₃	1.53	5.84
C	3.80	1.80
CuO	0.07	0.05
Al ₂ O ₃	0.84	0.56
CaO	0.62	0.47
MgO	0.35	0.24
K ₂ O	0.56	0.15
MnO	0.13	0.34
ZnO	0.29	0.25

wt%로 하여 얻은 석탄재 침출액과 1, 2단계 침출에 의한 각종 금속이온농도를 Table 3에 나타내었다.

석탄재 침출액중에는 Al, Fe, Si 등의 함량이 높고 다른 금속이온은 대부분 미량으로 함유되어 있다. 이 침출액으로부터 회수 대상으로 Li, B, V, Ga를 선정하였으며, 리튬과 붕소의 경우는 김[2]의 보고에서 1단계 중성 침출액으로부터 두 금속이온의 분리 회수 결과가 나타나 있으며, 본 연구에서는, 미량으로 함유되어 있는 바나듐은 직접 황산 침출에 의한 침출액을, 갈륨은 2 단계 황산 침출에 의한 침출액을 각각 사용하여 분리 회수하였다.

한편, 중유재의 침출 결과는 Table 4에 나타내었다. 석탄재 침출액의 결과와 비교하여 중유재 침출액중에는 용해 금속이 고농도로 존재하며, V과 Ga를 회수 대상으로 하였다. 중유재는 침출액으로 물을 사용하였을

Table 3. The comparison of sulfuric acid and 2nd step leach liquor in coal fly ash(solid/liquid weight ratio=1/2 at 25°C, for 3hr) (μg/g-ash)

Elements	H ₂ SO ₄ (N)				Neutral leaching of 1st step (0.125N)	H ₂ SO ₄ leaching of 2nd step (1.5N)
	0.01	0.5	1.5	4.0		
Al	0	5,000	5,600	6,400	150	5,400
B	10	29	24	23	24	28
Ca	340	5.1	6.6	1.4	520	21
Fe	0	2,800	8,300	14,000	0	6,500
Ga	0	5.6	4.7	4.0	0	4.8
Li	4.1	11	11	11	6.8	7.6
Si	33	280	100	18	40	140
Ti	0	15	68	400	0.085	87
V	0.2	26	21	14	0.4	16

Table 4. Components of the petroleum fly ash leach liquors for 3hrs(μg/g-ash)

Ash	With NH ₃							Without NH ₃						
Leachant	Water	HCl			H ₂ SO ₄			Water	HCl			H ₂ SO ₄		
Conc.(N)	0	0.5	3	6	1	6	12	0	0.5	3	6	1	6	12
Al	565	565	615	645	355	329	351	2070	2110	2090	2110	1270	1290	1215
B	40.4	38.9	43	45	9.7	10.5	12.9	47.9	45.4	47.1	49.5	24.1	22.4	16.9
Bi	15.8	17.8	23.5	21	15.6	14	11.8	59.5	59.5	45	56.4	55.5	48.3	30.4
Ca	269	246	226	179	—	—	—	24.1	27.3	22.2	8.1	—	—	—
Co	875	895	890	865	830	875	845	2450	2520	2530	2440	2140	1660	1330
Cu	44	44	48.3	50.5	26	25.1	16.5	112	116	113	108	21.4	57	22.8
Fe	8700	8950	9000	11200	9500	9700	9700	27700	27500	27500	28500	31200	31300	30600
Ga	2330	2330	2330	2300	2380	2250	2330	8200	8400	8550	8700	8150	7850	7650
K	133	122	112	97.5	135	133	122	680	650	635	625	139	150	131
Mg	324	239	288	314	—	—	—	2140	2180	2180	2080	—	—	—
Mn	85.5	88	91.5	126	—	—	—	232	230	230	229	—	—	—
Mo	210	241	256	251	230	232	221	630	675	675	655	705	695	565
Na	14300	14500	14300	13600	9550	9200	10700	60500	59000	59500	58500	60500	56500	56000

Table 4. Continued

Ash Leachant Conc.(N)	With NH ₃							Without NH ₃						
	Water	HCl		H ₂ SO ₄				Water	HCl		H ₂ SO ₄			
	0	0.5	3	6	1	6	12	0	0.5	3	6	1	6	12
Ni	10500	10600	11200	10900	10800	11300	11500	40700	41400	41600	40000	40900	39500	29900
Pb	13.3	17	1.9	43.3	16.2	12	8.7	21.7	24.2	104	116	42.3	36.8	22
Si	38.6	.6	46.4	33.2	42.7	46.1	10.5	72.5	82.5	99.5	81	82.5	60.5	8.9
Sr	44	39.4	39.1	30.8	36.8	25.2	7.7	71.5	74	77.5	28.9	38.4	17	2.8
Ti	124	134	142	140	128	137	127	403	409	411	417	350	359	349
V	11300	11300	11100	11200	11700	11700	11500	40600	40100	41700	41200	40700	41100	39200
W	10.9	11.4	12.5	11.6	11.1	10.2	8.1	25.4	26.2	25.8	25.3	26.7	23.2	15.7
Zn	367	368	389	381	381	385	362	915	930	925	895	990	950	715
Zr	6.7	7.9	6	6.4	6.3	6.4	4.5	15.2	15.4	14.7	11.6	14.5	11.7	6.5

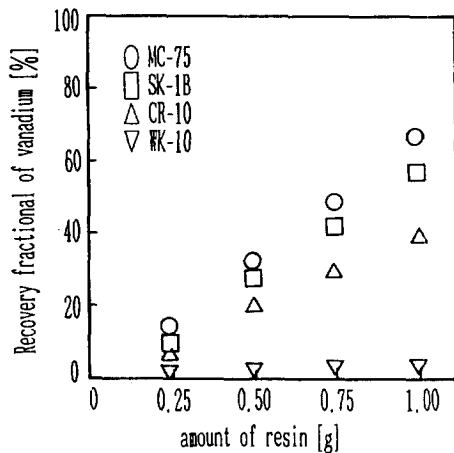
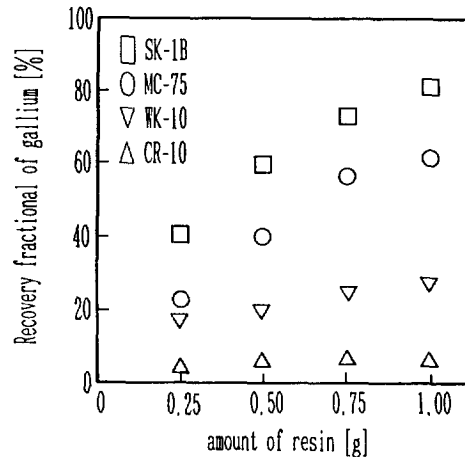


Fig. 1. Recovery fractional of vanadium with various resins.

Fig. 2. Recovery fractional of gallium with various resins (pH_F=1.25).

때도 침출이 되어났으며, 이 침출액은 금속성분의 농도가 아주 높아 대기중에 방치해 두면 탄산염 등의 결정이 생성되므로 여과 후의 침출액을 조건에 맞추어 회석이나 산 침가 등의 방법으로 처리하지 않으면 안 된다. 따라서 다음 분리공정에 도입하기 위한 수용액의 조건으로 맞추어 주기 위하여 침출제의 종류 및 그 농도를 선정하여야 한다.

한편 Ga의 회수에 있어서 화학적으로 성질이 유사한 Fe³⁺이 Ga보다도 3배 이상의 높은 농도로 공존하기 때문에 Fe의 분리억제 또는 제거하는 방법이 고려되어야 할 것이다.

3-3. 유기금속의 분리회수

3-3-1. 석탄재의 흡착

석탄재의 효율적인 침출을 위하여, 0.5 N-H₂SO₄의 직접 황산 침출에 의한 바나듐의 농도는 26 ppm, 중성

침출 및 1.5 N-H₂SO₄ 침출의 2단계 침출에 의한 갈륨의 농도는 4.8 ppm으로 아주 낮은 농도로 존재하였다. 따라서, 이온교환 수지를 사용하여 각 금속을 농축하기 위하여 MC-75, SK-1B, CR-10, WK-10 등을 이용하여 회분식 실험으로 흡착특성을 고찰한 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다.

아미노 카르복시산형인 MC-75의 흡착수지에 의하여 V⁵⁺이, 술폰산 나트륨형인 SK-1B 수지에 의하여 Ga²⁺의 흡착이 우수함을 알 수 있었다. 바나듐의 흡착분배비에 영향을 미치는 pH는 바나듐 전체농도와 pH의 관계이론 [12]으로부터, 거의 영향을 받지 않으며, 바나듐과 갈륨의 고정층 흡착실험은 내경 1 cm, 높이 10 cm인 Pyrex 칼럼에 수지를 충전하고, 급액속도 2 ml/min으로 통액시켜 농축한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

출구의 바나듐 및 갈륨농도는 고정층을 통과하는 유량에 따라 파과점의 일반적 흡착 결과와 유사하게 나

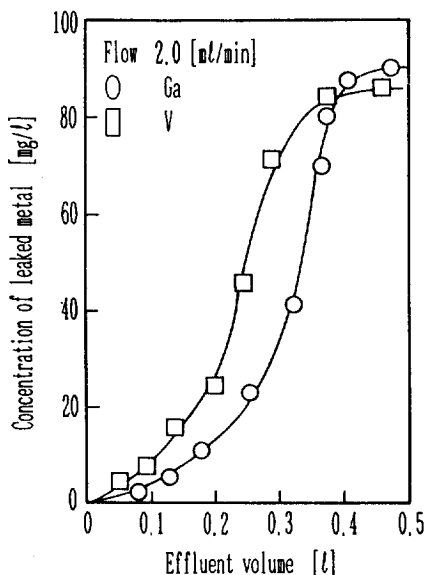


Fig. 3. The adsorption characteristics of Ga, V ions with SK-1B, MC-75 resins at 25°C (s.v.=0.24 hr⁻¹, pH_f=1.8).

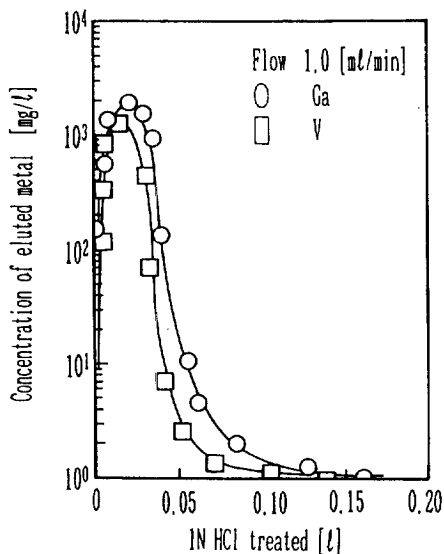


Fig. 4. The desorption characteristics of Ga, V ions by 1 N HCl at 25°C (s.v.=0.3 hr⁻¹).

타났음을 알 수 있다. 또한 흡착 평형에 도달한 수지를 1 N-HCl 용액을 이용하여 탈착시킨 용리 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다.

용리는 흡착에 비하여 아주 빠른 시간에 일어나며, MC-75수지 1g당 바나듐은 15배, SK-1B수지 1g당 갈륨은 22배 정도가 농축됨을 알 수 있었다.

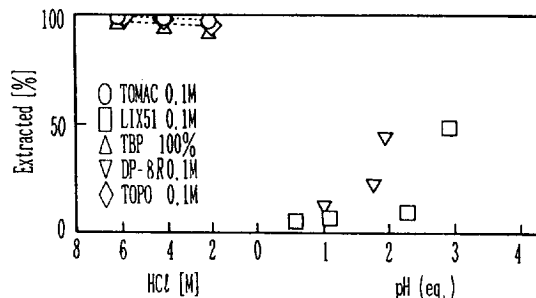
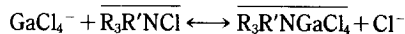


Fig. 5. Relation between extraction of Gallium and concentration of hydrogen ion by various extractants.

3-3-2. 추출에 의한 분리

흡착수지에 의하여 용리 농축된 용액 및 중유재의 침출액으로부터 갈륨과 바나듐을 분리하기 위한 추출 실험은 우선, 갈륨의 분리를 위한 추출제의 선택을 위하여, 갈륨의 용리 농축액과 중유재 침출액의 합성액으로부터 여러 가지 추출제를 사용하여 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보듯이 2 N-HCl의 조건으로부터 TOMAC, TBP(100%), TOPO의 추출제에 의하여, 또는 pH영역의 조건에서 D2EHPA로 추출 분리됨을 알 수 있었다. 중류수 및 산에 의한 침출액 조성에서 Fe, V, Al 등이 비교적 높은 농도로 존재하므로, Ga를 용매추출에 의해 분리 회수할 경우, 이들의 분리에 대한 영향을 살펴 보아야 한다. 중유재의 침출액중에는 Fe, V 등이 고농도로 존재하고, 이들 금속이온을 4급 암모늄인 TOMAC을 추출제로 도입할 경우, Ga는 GaCl_4^- 의 음이온 형태로서 다음 식과 같이 추출이 진행되며 높은 염산 이온 농도의 조건에서 효율적이다(bar는 유기상을 나타낸다).



TOMAC 농도를 0.1 M로 하여 염산의 물 농도에 따른 금속이온의 추출평형분배비, $D = [\text{R}_3\text{R}'\text{NGaCl}_4]/[\text{GaCl}_4^-]$ 를 도시한 결과는 Fig. 6과 같다.

그림에서 TOMAC에 의하여 Ga이온은 약 2 M 염산 이온농도의 조건에서 추출이 거의 100% 진행되며, Fe(III)역시 같은 경향을 나타내며, V(V)은 추출 효율이 다소 떨어짐을 알 수 있었다. 산 수용액내에 이들 금속이온들이 공존해 있을 경우, Fe 및 V은 산화된 형태의 Fe(III) 및 V(V)로 존재하기 때문에, 추출에 의해 Ga를 우선적으로 선택 분리하기 어려우나, 최초의 침출액에는 Ga의 4-5배의 농도로 공존되어 있기 때문에 무시할 수 없다. 이에, 추출의 전처리 공정으로서 이들 공존 금속이온을 환원제에 의하여 V(V)를 V(IV)로, Fe(III)를

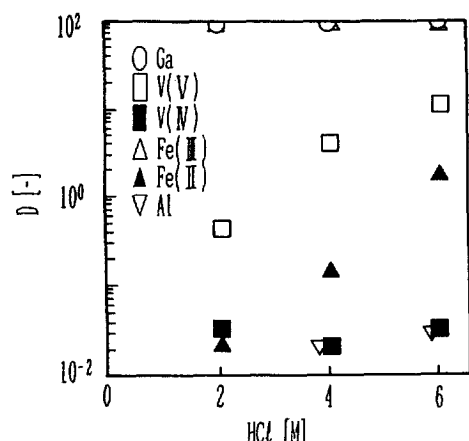


Fig. 6. Extraction of metals from HCl solution with TO-MAC 0.1 M in xylene.

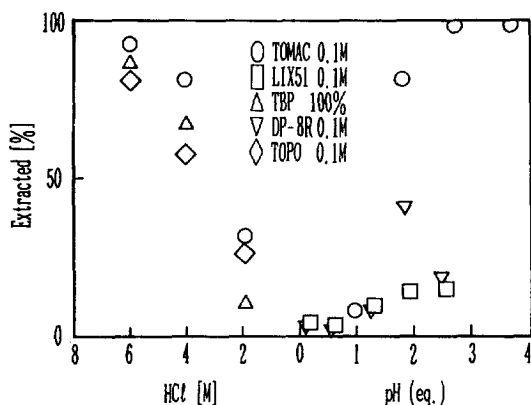


Fig. 7. Relationship between extraction ratio of vanadium concentration and hydrogen ion with various extractants.

Fe(II)로 환원시킨 후, 이들 공존액을 추출에 도입하기로 하였다. 환원제로는 Na_2S 를 사용하였다. Fe 및 V의 2배 당량 만큼의 Na_2S 를 수용액에 첨가한 후, 추출을 실시한 결과가 Fig. 6에서 Fe(II) 및 V(IV)이다. 따라서 2 M-HCl농도에서 Ga은 Fe 및 V으로부터 분리가 가능하였다.

한편, 바나듐의 추출을 위해 여러 가지 추출제를 사용하여 바나듐의 분리 정제시, 공존하는 HCl의 농도 및 pH의 영향을 실험 조사한 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

강산성 용액에서 HCl농도가 증가할수록 바나듐의 추출율은 증가하였다. 이는 강산성에서 바나듐 이온이 VO^{2+} 로 존재하므로 공존된 염소 이온과 착화합물을 형성하여 이들이 추출되는 것으로 생각된다.

또한 각 추출제의 경우 본 실험의 조건에서는 TO-

MAC>TBP>TOPO순으로 바나듐의 추출 평형 분배비는 증가하였다. pH가 0-4의 범위에서는 4급 암모늄염인 TOMAC을 제외하고는 전 pH범위에서 바나듐의 정제로는 적합하지 않음을 알 수 있다. TOMAC의 경우는 pH가 증가하면 바나듐의 분리율은 급격히 상승하였다. 이는 pH의 증가로 바나듐 이온이 H_2VO_4^- 등으로 존재하므로 $\text{R}_3\text{R}'\text{NCl} + \text{H}_2\text{VO}_4^-$ (또는 VO_3^-), $\text{R}_3\text{R}'\text{NNO}_3 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ 로 추출된다고 생각된다[13].

V과 Fe이온이 공존할 때 Fe이온이 바나듐 추출에 미치는 영향을 Fig. 6에서 알 수 있다. 바나듐은 HCl농도가 증가할수록 평형 분배비가 직선적으로 증가하였으나, Fe(III)는 HCl농도에 관계없이 거의 100%분리가 되었다. 환원에 의한 Fe(II)의 경우는 HCl농도에 비례하여 추출율이 증가하나, Fe(III)에 비하여 추출이 거의 되지 않는다. 따라서, TOMAC을 이용한 바나듐이온의 추출 정제시에도 갈륨의 분리와 마찬가지로 먼저 공존하는 Fe(III)를 Fe(II)로 환원을 시키든지, 또는 Fe이온을 제거하지 않으면 안된다. Fe이온의 전체 농도와 pH와의 관계[14]로부터, Fe이온은 pH가 1이하에서는 Fe^{3+} 로 존재하나 pH가 커짐에 따라 서서히 전하가 바뀌어가며, pH 3 이상에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 침전이 생성됨을 알 수 있다. 바나듐은 pH 3 이상에서 대부분 음이온 상태로 존재하므로 철과 바나듐 이온이 공존할 때에는, V을 용매 추출로써 분리하고 추출 잔류물의 pH를 3이상으로 조절하면 Fe 이온만 침전 제거가 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

산업폐기물인 연소재에는 많은 알칼리 금속과 전이 금속 및 rare metal을 함유하고 있으므로 이를 2차 자원으로 취급하여 갈륨 및 바나듐의 분리 회수를 목적으로 습식법을 기초로 한 침출법과 추출공정으로 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 연소재중의 유가금속의 함유량을 조사한 결과, 석탄재중에는 소량 들어 있었으나, 중유재중에는 Na, Ni, V, Ga 등의 금속이 고농도로 용해되어 있었으며, rare metal로서는 Ni, V이 약 40,000 ppm, 갈륨이 8,000 ppm정도로 고농도이고, Co, Mo, Ti, Bi, W 등의 원소도 어느 정도의 농도로 용존되어 있었다.

(2) 이온교환 수지를 이용하여 바나듐을 농축할 시, 이온교환 수지를 이용한 흡착에서 바나듐은 MC-75, 갈륨은 SK-1B수지가 우수하였으며, 고정층 흡착실험에 의해 각 수지 1g당 바나듐이 15배, 갈륨이 22배 농축되었다.

(3) 추출제에 의한 갈륨의 정제는, 2 M-HCl조건에서

TOMAC, TBP(100%), TOPO의 추출제에 의하여, 또는 pH영역의 조건에서 D2EHPA로 추출 분리됨을 알 수 있었으나, Fe이 같은 거동을 하기 때문에 상호 분리 하기 위해 환원제로써 Na_2S 를 Fe의 2배 당량 만큼 수용액에 첨가한 후, 환원시키므로써, Ga의 선택적인 추출이 가능하였다. 바나듐의 정제는 추출 평형 분배비에서 HCl농도가 증가할수록, pH가 0-3에서 TOMAC이 우수한 추출제로 나타났으며, 바나듐 회수에서 공존하는 Fe이온은 pH를 3이상으로 조절하므로써 Fe^{3+} 의 침전 제거가 가능하였다.

감 사

본 연구의 각종 금속 분석에 도움을 준 大阪大學 基礎工學部の 駒澤 勵 教授께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Fleming, C. A.: *Hydrometallurgy*, **30**, 127(1992).
2. Kunugita, E., Kim, J. H. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbonshu*, **15**, 857(1989).
3. idem : *ibid.*, **16**, 1045(1990).
4. Park, H. K., Yu, J. S. and Rhee, K. I.: Proc. 1st Intl. Sym. EARTH'91, Tokyo, II-12(1991).
5. Tsuboi, I., Kasai, S., Kunugita, E. and Komasaawa, I.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 15(1991).
6. Tsuboi, I., Kasai, S., Yamamoto, T., Kunugita, E. and Komasaawa, I.: "Solvent Extraction 1990", **2**, 1199-1204, Elsevier, Amsterdam(1992).
7. Hamada, Y.: "Utilization of Fly Ash", *エネルギー-資源*, **9**, 6, 34-39(1988).
8. 駒澤 勵 外 3人: "産業 廢棄物からの レアメタルスの 回收", 日本化學工學會 第55年會 要旨集, Q115(1990).
9. Tsuboi, I., Kunugita, E. and Komasaawa, I.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 480(1990).
10. Sato, T., Nakamura, T., Yabuta, M. and Oishi, H.: *Chem. Letters*, 591(1982).
11. 한국 전력, 울산화력발전소: Private Communication(1991).
12. Pope, M. T. and Dale, B. W.: *Quart. Rev.*, **22**, 527(1968).
13. Hirai, T. and Komasaawa, I.: Proc. Symp. Solv. Extr. Jpn., 308(1988).
14. Mcandrew, R. T., Wang, S. S. and Brown, W. R.: *Hydrometallurgy CIM, Bulletin*, 101(1975).