

국내 제강더스트 중에 함유된 희유금속의 침출 및 흡착특성

전성균 · 양종규* · 강봉근** · 김종화* · 이성식†

동아대학교 화학공학과

*창원대학교 공업화학과

**부산전문대학 정보출판과

(1996년 11월 18일 접수, 1997년 6월 11일 채택)

Leaching and Adsorption Characteristics of Rare Metals from Domestic Steelmaking Dust

Sung Kyun Jeon, Jong Gyu Yang*, Bong Geun Kang**, Jong Hwa Kim* and Sung Sik Lee†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University

*Department of Chemical Tech., Chang-won National University

**Department of Information and Publishing, Pusan Junior College

(Received 18 November 1996; accepted 11 June 1997)

요 약

산업폐기물인 제강더스트 중에 고농도로 존재하는 Al, Si, Fe, Zn 등과 함께 미량으로 함유되어 있는 희유금속 등의 재자원화에 대한 기초데이터를 얻기 위하여 선택적 분리 및 농축을 위한 침출 및 흡착특성을 실험 조사하였다. 제강더스트의 전량분석 결과, 주성분은 Fe, Zn, Si, 그외 알칼리 금속류가 고농도로 함유되어 있었으며, B, Ga, V 등의 다양한 희소금속들이 미량으로 함유되어 있었다. 침출제로 3.0 mol/dm³-NaOH를 사용한 경우, 더스트에 함유되어 있는 B의 72%가 침출되고, pH 13.8인 알칼리 용액을 얻었다. B는 글루카민형 킬레이트수지에 의하여 선택적인 흡착이 가능하였다. 1.0 mol/dm³-H₂SO₄를 용리제로 사용하여 용리시켰을 때 5.6 g/dm³의 B를 농축할 수 있었다. 알칼리침출한 잔사를 2.5 mol/dm³-H₂SO₄로서 2단계 침출공정으로 얻은 0.038 g/dm³의 Ga와 0.028 g/dm³의 V를 함유하는 침출액을 아미노카르복산형 킬레이트수지에 의한 흡착 탈착 공정으로 Ga는 13 g/dm³, V는 9.7 g/dm³의 농축액을 얻었다.

Abstract—This study investigated for leaching and adsorption characteristics of rare metals from domestic steelmaking dust in which they exist at very low concentration in the a mixture of high concentration of iron, zinc, and silicon. The major constituents in this steelmaking dust are iron, zinc, silicon and alkali metals. The dust were contented of rare metals such as boron, gallium and vanadium. Of the boron contained in the dust, 72% leached with 3.0 mol/dm³ sodium hydroxide solution where the pH of the final pregnant liquor is 13.8. To remove the impurity metals, they were precipitated as their hydroxides by adjusting the solution pH being 10. The selective concentration of boron was done using a chelating resin column with a functional group of glucamine type, and the eluate containing 5.6 g/dm³ of boron was obtained. By employing 2.5 mol/dm³ sulfuric acid for leaching vanadium and gallium from the solid residue resulting from leaching with alkalic solution, the leach liquor containing 0.038 g/dm³ of gallium and 0.028 g/dm³ of vanadium was obtained. Gallium and vanadium in the leaching solution were concentrated by use of a chelating resin column with a functional group of aminocarboxylic acid type after reduction of ferric ion to ferrous ion and pH adjustment. The elute was conditioned and passed again through the column. Gallium was concentrated to 13 g/dm³ and vanadium to 9.7 g/dm³ in the resulting elute.

Key words: *Steelmaking Dust, Selective Adsorption, Selective Leaching, Rare Metal, Selective Concentration, Boron, Gallium, Vanadium*

1. 서 론

최근 산업의 발달과 동시에 발생하는 폐기물로 인한 환경문제가 대두되고 있는 실정이다. 폐기물은 다양한 형태로 발생되고 있지만 그 중에서도 금속성분을 포함한 폐기물을 이용하여 희유금속 자원

의 보존과 재자원화를 목적으로 한 많은 연구가 진행되고 있다[1-4]. 진보된 형태로서는 비철금속자원, 에너지자원에 관한 폐기물을 공장 밖으로 배출하지 않는 완전한 순환방식을 도입하여 재활용 가능한 자원을 이용하는 연구가 진행되는 등, 환경보전 차원에서의 여러 가지의 연구가 알려져 있다[5-7]. 또한, 지금까지 자원으로서 희소가

치가 없고 경제성이 낮은 광석과 온천수, 해수 등 천연의 희박자원도 연구의 대상이 되고 있다[8,9].

최근 습식법을 중심으로 한 직접 산침출법[10,13,16-18], 알칼리 침출법[15], 탄산염 침출법[11,12,14] 등에 의하여 산업폐기물로부터 회유금속 등 유가금속의 회수 및 확보에 관한 많은 연구들이 진행 중이다.

국내에서는 산업폐기물 재활용에 관한 연구는 보고되고 있으나 산업폐기물로부터 회유금속의 처리 및 회수에 관한 연구는 크게 부족하므로 많은 연구가 요청된다.

본 연구에서는 철강회사의 연도가스로부터 집진기에 의하여 포집된 더스트를 대상으로 하였는데, 일반적으로 이것은 펠레트화되어 아연을 제거한 후, 제철에 리사이클링되는 경우가 많다[19]. 그러나 이들 더스트 펠레트 중에는 아연 이외에도 낮은 농도로 많은 회유금속 종이 함유되어 있다. 철강을 제조하기 위하여는 원료 철강석의 예비처리, 제철, 제강 및 압연 등의 공정에서 많은 양의 더스트가 발생한다. 이들 더스트류는 산화철계의 것이 주종을 이루고 있으며, 이를 재이용하는 프로세스는 산화철의 환원공정을 기본으로 하고 있다. 그러나, 더스트 중의 구성 성분인 아연의 함유량이 많은 것은 재이용되기 어려운 문제를 안고 있기 때문에 제철의 공정에 도입되기 이전의 전처리 공정으로서 회유금속을 회수하는 것이 가능하다. 이 더스트는 현재, 제조공정으로의 순환, 혹은 안정화 처리 후 폐기하는 두 가지 방법 중의 하나를 택하여 처리하고 있으나 그 발생량이 방대하여 심각한 문제를 야기하고 있다. 이러한 관점에서 국내 제강더스트 중의 회유금속 성분을 2차자원으로서 고려하여 침출과 회유금속의 흡착특성을 중심으로 실험하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 실험의 시료인 제강더스트는 국내 철강회사로부터 제공된 더스트로서 철강을 제조하는 공정에서 발생되는 더스트이다. 이 더스트를 채취하여 불밀로 분쇄 후 28 mesh(580 m) 이하의 것을 시료로 사용하였다. 더스트의 용해를 위한 침출제로는 증류수, 염산, 황산 및 수산화나트륨을 각각 사용하였다. 흡착실험을 위하여 사용한 이온교환수지는 Table 1에 나타난 시판의 기능성 수지를 이용하였다. 이들 수지를 습식으로 분류하여 입도 24-34 mesh(500-104 μ m)의 것을 각각 사용하였으며, 이들 수지는 메탄올, 염산 및 증류수로 세정하고 수산화나트륨 용액에 의하여 Na형 수지로 처리한 다음 습윤수지를 원심분리한 후, 인큐베이터(37 $^{\circ}$ C, 3 hr)에서 건조한 것을 사용하였다.

그 밖에 사용된 각종 무기시약류는 모두 和光純藥(주)제의 특급시약을 사용하였으며, 분석용 표준시약은 和光純藥(주)제의 AA용 표준용액을 회석하여 사용하였다.

2-2. 전량원소 분석실험

제강더스트 중의 함유 원소는 붕소를 제외하고, 모두 Sato 등[20]의 방법에 의하여 분석하였다. 전량침출법을 위한 실험은 분쇄된 제

Table 1. List of used chelate resin

Resin	Functional group	Form
CRB-02 (Mitsubishi)	$\begin{array}{c} \text{— N — CH}_2 \text{ — (— CH —)}_4 \text{ — CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Glucamin
MC-75 (Sumitomo)	$\begin{array}{c} \text{R — N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases} \end{array}$	Aminocarboxylic acid

강더스트 0.2 g을 정확히 취하여 테프론용기 내장 스테인레스제 분해용기(Uniseal Decomposition Vessels사, 깊이 105 mm, 내경 56 mm)에서 질산(13.5 N) 및 플루오르화수소산(46 %함량)을 각각 2 cm³을 가하여 용기를 밀봉하여 30분간 방치 후, 건조기 중에서 110 $^{\circ}$ C로 1시간 건조하였다. 2시간 정도 방냉한 후, 플루오로이온의 마스크를 위하여 4 wt% 붕산 수용액을 25 cm³ 첨가하여 다시 100 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조하였다. 방냉 후, 원심 분리(3,000 rpm, 10 min)하여 미용해 잔사와 용액을 분리하고, 용액 중의 각 금속이온의 농도를 측정하였다.

한편, 붕소의 농도는 시료 0.2 g과 질산 5 cm³ 및 염산 15 cm³을 분해용기에 가하여 용기를 밀봉하였다. 약 30분간 방치한 후, 건조기 중에서 110 $^{\circ}$ C로 4시간 건조하였다. 방냉 후, 상등액을 분리하여 용액 중의 붕소의 농도를 정량하였다.

2-3. 침출실험

침출실험은 여러 농도의 염산, 황산 및 수산화나트륨용액을 침출액으로 사용하였다. 제강더스트 50 g과 각 침출제 250 cm³를 500 cm³의 플라스크에 취하여 환류조건 및 상온조건에서 침출하였다. Oil bath의 온도가 130 $^{\circ}$ C의 환류조건하에서 3시간 반응시킨 후, 원심 분리(3,000 rpm, 10 min)하여 미용해 잔사와 용액을 분리하고, 아스피레이트로서 흡인여과(여과지 No. 5C)하여 얻은 용액을 침출액으로 사용하였다.

2-4. 흡착실험

수지의 농축(흡착, 이온교환)특성을 회분식과 칼럼법으로 조사하였다. 회분식에 의한 흡착 평형실험은 증류수에 보존된 습윤 수지를 원심 분리한 후, 인큐베이터(35-40 $^{\circ}$ C, 3 hr)에서 건조한 수지 1.0 g과 pH가 1.1-3.5에서는 HCl+NH₂CH₂COOH로, pH가 4.8-7은 NaOH+NaH₂C₆H₄O₇로, 그리고 pH가 8.5-12.9의 범위에서는 NH₂CH₂COOH+NaOH로서 각각 조제한 완충용액으로 적당한 pH로 조절된 금속의 수용액 50 cm³을 플라스크에 넣어, 25 \pm 0.1 $^{\circ}$ C로 설정된 진탕기에서 20시간 진탕하였다. 흡착이 평형에 도달한 후, 수지를 분리하고 수용액 중의 잔류금속이온 농도를 분석하였다. 수지에 흡착된 금속이온의 평형 흡착량은 공급수용액 중의 금속이온의 농도와 평형도달 후의 용액과의 농도차로부터 결정하였다.

한편, 칼럼에 의한 연속 흡착실험은 내경 1.0 cm, 높이 80 cm의 유리 필터가 부착된 유리칼럼에 수지를 40 cm 충전하였다. 공간속도를 조절한 후, 금속을 함유하고 있는 침출액을 칼럼 상부로부터 글루카민형 수지의 경우는 공간 속도 3.0 hr⁻¹, 아미노카르본산형의 수지 칼럼에서는 2.5 hr⁻¹로서 공급하고, 일정 시간 간격으로 칼럼 하부로부터 유출액의 금속 농도를 각각 분석하였다. 수지에 흡착된 금속이온은 각종 탈리제로서 글루카민형 수지 칼럼에는 1.0 mol/dm³-H₂SO₄, 아미노카르본산형의 수지 칼럼에서는 1.5 mol/dm³-H₂SO₄ 또는 3.0 mol/dm³-HCl을 공간 속도 2.0 hr⁻¹, 2.5 hr⁻¹로서 칼럼 상부로부터 공급하여 탈리시켰다.

2-5. 금속이온 농도분석

각종 수용액 중의 금속이온의 농도분석은 Ca, Mg 및 Sr에 대해서는 원자흡광법(Japan Jarrel-Ash 제, model 880 MarkII)으로, K, Li, Na에 대해서는 염광분석법으로 농도를 분석하였다. 그외 금속에 대해서는 ICP 발광분석기(Japan Jarrel-Ash 제, model ICAP-575)로 정량하였다. 침출액의 pH와 추출 후의 평형 pH는 25 $^{\circ}$ C내의 항온조 내에서 pH meter(ORION Research digital pH meter 611)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전량원소 분석결과

Table 2. Compositions of domestic steelmaking dust [$\mu\text{g/g-solid}$]

Al	5880	Cr	18400	Mg	5780	Pd	107
As	0.6	Cu	2100	Mn	39600	Si	80500
B	1120	Fe	213000	Mo	10500	Ti	53
Ba	1100	Ga	330	Na	142000	V	480
Bi	78	Hg	495	Ni	17600	W	2680
Ca	10700	K	36000	P	26000	Y	464
Co	195	Li	0.3	Pb	12100	Zn	108100

제강더스트의 전량분석 실험결과를 Table 2와 같다. 제강더스트 1 g당 함유되어 있는 금속의 양(μg)으로서 표시하였다.

더스트의 금속 주성분은 Fe, Zn, Na, Si, K, Ca, Mn, Pb이었으며, 그 외 1,000 $\mu\text{g/g-solid}$ 이상 함유되어 있는 금속으로는 Al, Mg, W, Cr, Cu, Ba, Ni, Mo, B이었다. 그외에 더스트에는 Ga, V 등의 다양한 희유 금속들이 미량으로 함유되어 있었다. 국내제강공장의 연간 50,000톤 이상의 방대한 더스트의 발생량을 고려할 때 이들 폐기물은 자원으로 활용할 수 있으며, 이들을 처리하지 않고 폐기할 경우 장시간의 용출에 의하여 환경오염을 야기시킬 수 있는 가능성을 무시할 수 없다.

3-2. 침출결과

희유금속의 침출에 의한 선택분리의 가능성 및 최적조건 등을 실험적으로 조사하였다. 더스트를 여러 농도의 각종 침출제를 이용하여 oil bath의 온도가 130 $^{\circ}\text{C}$ 인 환류조건에서 더스트 200 g과 침출액 1000 cm^3 를 3시간 반응시켜 얻은 침출액 조성을 Table 3에 나타내었다.

산침출에 대한 금속의 침출량은 산의 종류에는 거의 영향을 받지 않았다. 그러나, 황산을 침출제로 사용한 경우 Ca과 Pb이 난용성 염인 CaSO_4 및 PbSO_4 의 침전을 형성하기 때문에 이 금속에 대한 침출률의 변화가 크게 나타났다. 같은 산농도에서는 염산이나 황산의 침출률은

거의 차이가 없었다. 전체적인 경향성은 침출제로서 사용된 산의 농도가 증가하면 침출액 중의 용존 금속이온이 증가함을 알 수 있었다.

한편, 알칼리침출 결과는 산침출시 고농도로 침출된 Al, Fe, Ca, Zn 등의 침출은 억제되었다. 수산화나트륨 침출에 의하여 희유금속인 B가 주성분의 하나로 있는 수용액을 얻을 수 있었다. 이 침출물은 5.0 mol/dm^3 -HCl에 의한 침출률보다 높은 농도로서 침출되었다. 3.0 mol/dm^3 -NaOH의 침출액에는 B가 156 mg/dm^3 로서, 더스트에 함유되어 있는 B의 72%가 침출되었으며, 알칼리금속인 K과 Zn, Pb을 제외한 다른 전이금속류는 침출량이 적어 B가 높은 농도를 나타내는 수용액을 얻을 수 있었다. 이때 침출액의 pH는 13.8이며, 용액 중의 B는 음이온인 BO_3^{3-} 형태로 존재하고, 다른 전이금속류는 수산화물 착이온을 형성하여 재용해된다고 생각된다.

한편, 제강더스트를 NaOH에 의하여 B를 선택적으로 침출한 후의 잔사에는 침출되지 않은 각종 희유금속들이 함유되어 있다. 따라서 산침출에 의한 2단계 침출법을 검토하였다. H_2SO_4 및 HCl에 대한 금속의 침출률에 있어서 Ca 및 Pb을 제외하고는 거의 차이가 없었다. 따라서 조작적인 면에서 유리하고, 비용 면에서도 유리한 황산을 2단계 산침출에서의 침출제로 선택하였다. 더스트를 3.0 mol/dm^3 -NaOH로서 침출한 후, 그 잔사를 이용하여 재차 2.5 mol/dm^3 - H_2SO_4 으로 침출한, 즉 2단계 황산침출액 조성의 실험결과를 직접 같은 농도의 황산에 침출한 결과와 함께 비교하여 Table 4에 나타내었다.

침출액의 조성 그 농도는 거의 차이를 나타내지 않았다. 수산화나트륨에 의하여 1차 침출하여 B, Zn, Mo, Pb 등의 원소를 선택적으로 침출한 후, 그 잔사를 황산으로 재차 침출하더라도 산침출의 효율이 거의 변화되지 않음을 알았다.

3-3. 흡착특성

1차 침출액을 이용하여 각 금속에 대한 최적의 흡착수지를 선택하

Table 3. Components of leach liquor of steelmaking dust(S/L: 200 g/dm^3 , Temp.: 130 $^{\circ}\text{C}$, time: 3 hr) [mg/dm^3]

Leachant	Water	HCl				H ₂ SO ₄				NaOH			
Conc.[N]	0	0.1	1.0	3.0	5.0	0.1	1.0	3.0	5.0	0.1	1.0	3.0	5.0
pH	11.3	6.8	3.9	–	–	6.6	2.1	–	–	12.2	13.2	13.8	-
Metals													
Al	7.7	5.8	108	409	704	9.0	179	448	505	9.6	58	77	154
As	0	1.7	1.7	0	0	3.6	4.5	0	0	0	0	0	0.1
B	7.0	6.9	7.0	45	67	6.4	33	42	66	12	107	156	204
Ba	0.4	2.7	2.7	3.7	4.1	1.1	1.0	0.7	2.9	0.3	0.4	0.4	0.5
Ca	388	657	1880	1990	2120	298	200	245	221	13	0.5	1.2	1.8
Co	1.0	0.1	1.0	16	33	0.3	0.8	11	33	0.1	0.4	0.4	0.5
Cr	0	3.5	25	1660	3240	5.3	60	2720	3070	38	176	194	70
Cu	0	0.7	140	310	430	1.9	120	340	460	0.9	7.6	30	57
Fe	0.1	1.1	6.0	13200	3220	1.2	2.4	7870	31500	0	1.2	0.6	11
Ga	1.9	0	1.0	26	45	0	2.9	23	45	0	0	7.4	15
Hg	0	1.3	1.9	31	69	1.3	2.1	22	64	1.7	2.5	2.3	2.8
K	1840	1570	1580	1660	1600	1400	1110	1480	1740	1260	1800	2070	2070
Mg	0	6.8	366	850	1020	10	400	935	1110	0	0	0	0
Mn	0	2.3	1170	5880	8720	7.7	144	6240	8660	0	0	0	12
Mo	134	5.8	157	366	581	17	157	285	558	209	302	325	378
Na	4310	1850	1940	2020	1760	1760	1940	2110	2020	–	–	–	–
Ni	0	0	720	3200	6400	0	907	4800	6670	0	27	107	213
P	0	0.1	6.7	46	72	0.2	6.9	25	64	0.2	7.0	15	34
Pb	0	0	110	1400	1600	25	16	22	170	103	2750	4390	4790
Pd	2.9	2.0	2.0	1.7	3.3	2.8	1.8	2.1	2	2.2	3.0	3.2	3.0
Si	3.7	2.7	1.9	925	777	5.0	4250	536	490	5.5	469	506	1190
V	0	0.3	0.3	12	27	0.5	0.7	11	24	0.5	5.2	11	16
W	0	0.5	378	566	764	1.7	387	546	804	1.3	42	129	148
Zn	0.4	22	9270	13700	18500	23	9270	18500	18500	2.2	960	4700	7200

Table 4. Components of leach liquor of 1st leaching and 2nd leaching by sulfuric acid(S/L : 1/5, Temp. : 130 °C, time : 3 hr)

Metal	1st sulfuric acid leaching (2.5 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄)		2nd sulfuric acid leaching (2.5 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄)	
		% Leached		% Leached
Al	505	43	457	39
B	66	29	62	28
Ca	221	10	215	10
Cr	3070	83	3570	97
Cu	460	20	421	18
Fe	31500	74	28800	68
Ga	45	68	38	58
Mg	1110	96	1120	97
Mn	8660	25	8820	25
Mo	558	27	67	3
Ni	1020	29	2480	70
Pb	170	3	144	2
Pd	2	9	0.2	1
Si	490	3	9190	56
V	24	25	32	33
W	804	—	730	—
Zn	18500	86	19500	90

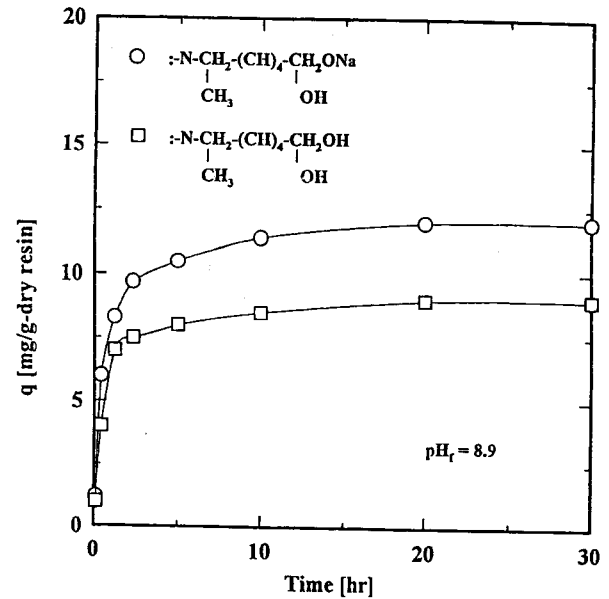
기 위하여 시판 중인 각기 다른 관능기를 가진 킬레이트수지를 사용한 예비실험결과 3.0 mol/dm³-NaOH 침출액을 이용한 흡착실험에서는 글루카민형 킬레이트수지 CRB-02에 의하여 알칼리 수용액 중의 B 및 Cu이온 등이 높은 흡착능을 나타내었다. 또한, 2.5 mol/dm³-H₂SO₄ 침출액을 이용한 흡착실험에서는 아미노카르본산형 킬레이트수지 MC-75가 Ga과 V의 흡착에 우수한 수지임을 알 수 있었다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

이상의 결과를 이용하여, B가 선택적으로 침출된 알칼리 침출액을 글루카민형 수지 CRB-02에 도입하여 그 흡착 특성을 조사하였다. 알칼리용액으로 세정한 Na형과 산용액으로 세정한 H형 수지에 대한 흡착속도를 실험 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

Na형 및 H형 수지에 대한 B의 흡착 속도는 20시간 후에 평형에 도달하였다. 공급 수용액의 pH 8.9에 대하여 B의 평형 흡착량은

Table 5. Raffinate amount after adsorption of metals with adsorptive from leach liquor of steelmaking dust(Soln.: 20 ml, resin: 2.0 g, time: 20 hr)

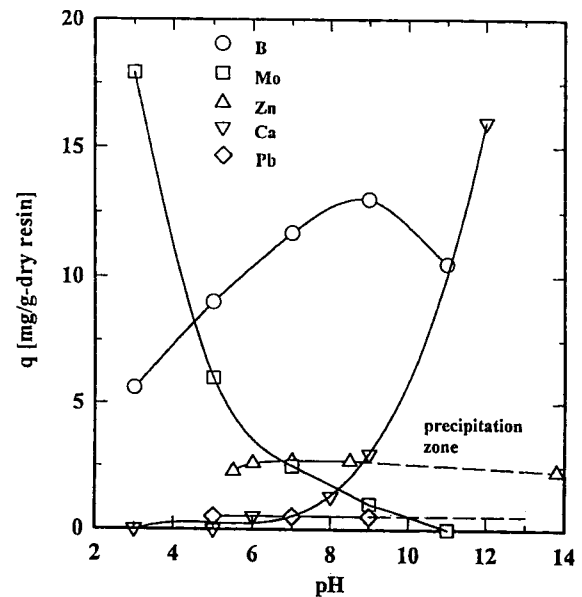
Metals	Leachant			
	2.5 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄		3.0 mol/dm ³ -NaOH	
	Leach liquor	Aminocarboxylic acid (MC-75)	Leach liquor	Glucamin (CRBO2)
Al	505	481	77	19
B	66	66	156	7.2
Cu	560	395	30	0.7
Fe	31500	22300	0.6	0.1
Ga	24	11	3.8	3
Mn	8660	8530	0	—
Ni	6670	6080	107	106
Pb	170	164	4390	4350
Pd	2	1.1	3.2	2.5
Si	490	333	506	417
V	6.5	2.3	3.0	2.7
W	804	600	129	126
Zn	18500	18100	4700	4600

**Fig. 1. Experimental uptake curves of borate ion on glucamine chelate resin.**

Na형에서는 12 mg/g-resin인 반면, H형 수지에서는 9 mg/g-resin으로 흡착되어 Na형 수지보다 낮은 흡착량을 나타냈다. 따라서 글루카민형 킬레이트수지라도 Na형 킬레이트수지가 B의 농축에는 적절함을 알았다. Na형 킬레이트수지를 이용하여 B와 동일한 음이온종으로 볼 수 있는 Mo과 알칼리 침출액에 고농도로 존재하는 Zn과 Pb, 그리고 Ca에 대하여 각각 단독으로 함유된 용액으로부터 글루카민형 킬레이트수지 CRB-02로 흡착실험하여 Fig. 2에 나타내었다.

Mo은 산성영역에서, Ca는 알칼리영역에서 최대의 흡착량을 나타내었으며, B는 pH 9 부근에서 최대의 흡착량을 나타내고 있다. 아연의 경우 붕소에 비하여 낮은 흡착량을 나타낸다. 따라서 이러한 금속들이 붕소수용액에 많이 함유될 경우에는 중성영역에서 B를 선택적으로 분리 가능함을 알 수 있다.

한편, 산성수용액에서 아미노카르본산형의 수지 MC-75를 이용하

**Fig. 2. Effect of pH on adsorption equilibrium of metal ions with glucamine chelate resin.**

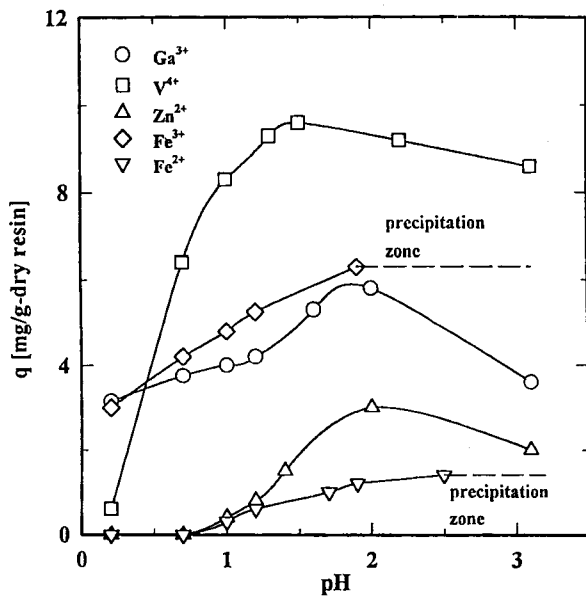


Fig. 3. Effect of pH on adsorption equilibrium of metal ions with aminocarboxylic acid chelate resin.

여 Ga과 V의 평형흡착에 미치는 pH의 영향을 실험 조사하였다. 아미노카르복산형의 수지에 대한 Ga, V, Fe(II) 및 Fe(III)의 흡착에 대한 pH의 영향을 Fig. 3에 나타내었다.

Ga의 흡착량은 pH 2 이하에서는 pH가 커짐에 따라 증가하였다. 그리고, Fe(III)는 Ga에 비하여 먼저 흡착되지만 Fe(II)의 흡착량은 적었다. 따라서 Fe(III)를 Fe(II)로 환원하고, 공급액의 pH를 0.7부근으로 한다면 Ga과 V를 선택적으로 농축이 가능하다고 생각된다.

3.4. 불소의 농축

3.0 mol/dm³-NaOH로 더스트를 침출하여 얻은 침출액을 공급액으로 하여 킬레이트수지를 이용한 칼럼법으로 B의 분리, 농축실험을 하여 Fig. 4에 나타내었다.

글루카민형 킬레이트수지 CRB-02수지를 충전한 칼럼의 출구에서 채취한 용액의 분석 결과이다. 통액량 10 m³/m³-resin까지 공급액 중

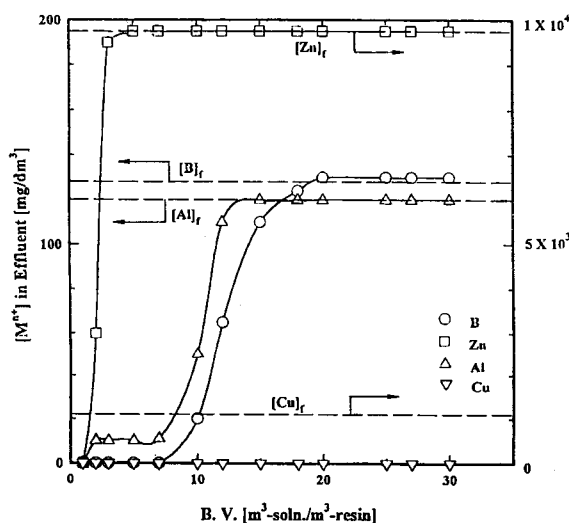


Fig. 4. Adsorption of solution passed through the column packed with chelate resin(CRB-02). (S.V.=3.0 hr⁻¹)

Table 6. Components of leach liquor feed to the column and eluate results(S.V.: 3.0 hr⁻¹, Eluate S.V.: 2.0 hr⁻¹) [mg/dm³]

Metal	B	Al	Cu	Zn
Condition				
Leach liquor (3.0 mol/dm ³ -NaOH)	156	77	30	4700
Eluate (eluent: 1.0 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄)	2100	700	6500	670
Feed to column (leach liquor+HCl), pH=10	99	10	0	0
Eluate (eluent: 1.0 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄)	5600	30	0	0

Table 7. Components of leach liquor feed to the column and eluate results(S.V.: 2.5 hr⁻¹, Eluate S.V.: 2.5 hr⁻¹) [mg/dm³]

Metal	Ga	V	Fe	Zn	Cu
Condition					
Leach liquor 2st. 2.25 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄	38	32	28800	19500	421
1st feed to column (leach liquor+Na ₂ S and NaOH)	35	30	27000	16000	2.1
1st eluate (eluent: 1.5 mol/dm ³ -H ₂ SO ₄)	300	270	3200	2700	1.2
2nd feed to column (leach liquor+Na ₂ S and NaOH)	240	210	2600	2100	0
2nd eluate (eluent: 3.0 mol/dm ³ -HCl)	13000	9700	730	170	-

의 B의 전량이 흡착되었다. 흡착된 양은 2.0 g-B³⁺/dm³-resin인 반면, Zn의 흡착률은 극히 낮지만, 침출액 중의 Zn의 농도가 높기 때문에 흡착량은 6.1 g-Zn²⁺/dm³-resin이었다. 또한, Al의 흡착량은 1.3 g-Al³⁺/l-resin이었으며, Cu는 침출공급액의 농도는 B보다 1/4정도의 낮은 농도로 공급되었지만, 흡착된 양은 4.9 g-Cu²⁺/dm³-resin으로 높은 흡착률로 흡착되었다.

한편, 흡착농축된 B를 회수하기 위하여 1.0 mol/dm³-H₂SO₄를 용리제로 하여 공간속도 2.0 hr⁻¹로서 칼럼에 공급하여 흡착된 B의 용리 실험한 결과를 Table 7에 나타내었다.

수지에 흡착된 B는 2.1 g/dm³으로 90%이상이 용리되었으며, 공급 침출액 중의 B이온 농도의 약 14배로 농축되었으며 92%가 회수되었다. 한편, B의 2.1 g/dm³에 비하여 Al은 0.7 g/dm³, Cu는 6.5 g/dm³로서 침출 공급액 중의 9배, 227배로 각각 농축되고, Zn은 0.6 g/dm³로서 침출 공급액 중의 1/7배로 오히려 감소하였다. 수산화나트륨 침출액 중에는 Cu가 B의 1/4정도의 낮은 농도로 흡착되었지만 Cu는 B보다 우선적으로 흡착되어 용리액 중에서 B의 2배 이상의 농도를 보였다.

한편, B에 대한 흡착평형실험결과인 Fig. 2에서 B는 pH 9부근에서 최대의 흡착량을 나타낸 점을 고려하여, B를 우선적으로 흡착하기 위하여 침출액에 염산을 첨가하여 pH를 9까지 조절시킨 후, Al, Cu, Zn 등의 이온을 수산화물의 침전영역으로 조절한다면, 침출액은 M(OH)₂의 수산화물이 형성되어, 불순물로 존재하는 금속이온은 거의 제거될 수 있다. 따라서 pH를 9로 조절하고, 24시간 정지한 후, 여과한 액의 조성구 용리액의 분석 결과를 Table 6에 나타내었다.

B는 0.099 g/dm³로서 31% 감소하였지만, Cu와 Zn은 모두 제거되었다. Al은 0.01 g/dm³까지 저하되었다. 이 여과액을 공급액으로 하여 글루카민형 킬레이트수지를 이용한 칼럼법으로 B의 분리, 농축 실험을 하였다. 용리액 중의 B의 양은 5.6 g/dm³로, 공급 침출액 중

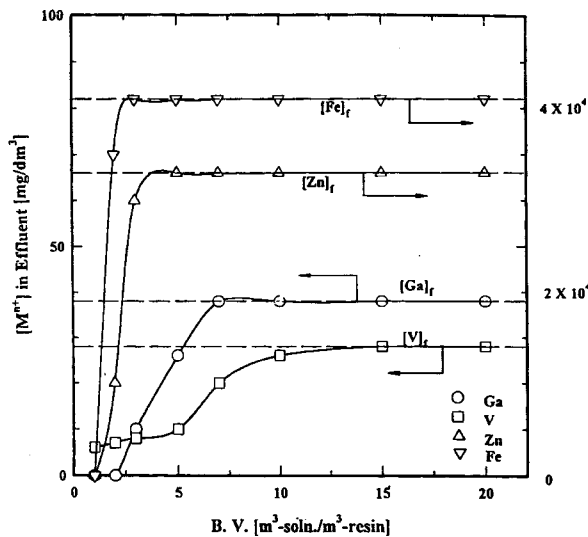


Fig. 5. Adsorption of solution passed through the column packed with chelate resin(MC-75). (S.V.=2.5 hr⁻¹)

의 B이온 농도의 40배로 농축되었음을 알 수 있다. Al은 0.03 g/dm³의 농도로서 함유되어 있다. 따라서, 제강더스트로부터 3.0 mol/dm³-NaOH에 의한 침출액을 CRB-02 수지를 충전한 칼럼에 전처리 없이 연속실험에 의한 농축액 중의 B이온 농도의 2.6배 높은 5.6 g/dm³의 농축액을 얻었다.

3-5. Ga과 V의 농축

Fig. 3의 결과로부터, Ga과 V의 흡착에 앞서 2단계 침출액을 우선 Fe(III)을 Fe(II)로 환원하기 위하여 Na₂S를 첨가하여, 24시간 방치한 후, NaOH로서 pH를 0.7부근으로 조절하였다. 3일간 방치한 후 여과하였다. 얻어진 용액은 산화를 방지하기 위하여 질소 가스를 15분간 통과시킨 후, 칼럼 공급액으로 사용하였다. 아미노카르본산형 킬레이트수지 MC-75에 의한 Ga과 V의 흡착농축을 위하여 공간속도 3.0 hr⁻¹로서 수지 칼럼에 공급하여, 칼럼의 출구에서 채취한 용액의 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

공급액 중의 Ga는 5 m³/m³-resin의 공급량에 의하여 공급액 중의 98%가 흡착되었다. 한편, V는 공급량 10 m³/m³-resin까지의 공급으로 99% 이상이 흡착되었다. 불순물로 존재하는 Fe와 Zn은 환원에 의하여 흡착물은 극히 적지만 침출액 중의 농도가 높기 때문에 상당량 흡착되었다.

한편, 흡착된 이들 Ga과 V를 탈리시키기 위하여 1.5 mol/dm³-H₂SO₄을 공간속도 2.5 hr⁻¹로서 탈리실험하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

용리액 중의 Ga는 300 mg/dm³, V는 270 mg/dm³로서 공급액 중의 8.6배 및 9.8배의 농도로서 농축되었다. Fe는 환원처리에 의하여 거의 흡착되지 않았다. 따라서 환원의 유효성이 크다는 것을 알 수 있었다. 그러나, Ga과 V의 농축이 불충분하므로, 재농축할 필요가 있다. 제 1단계 농축 용리액을 재차 Na₂S 및 NaOH에 의해서 전처리하여, 1차 칼럼 흡착 및 농축의 조건과 같은 방법으로 수지칼럼에 재공급하였다. 2단계 흡착 후의 용리제로서는 3.0 mol/dm³-HCl을 이용하였으며, 이때 용리액 중의 Ga과 V는 각각 13 g/dm³, 9.7 g/dm³의 용리액을 얻었다.

4. 결 론

산업폐기물인 제강더스트 중에 고농도로 존재하는 Al, Si, Fe, Zn

등과 함께 미량으로 함유되어 있는 희유금속을 2차 자원으로 취급하여, 침출법으로부터 유가금속의 존재를 확인하고 흡착법을 이용하여 분리하는 기초자료로 제시한다.

(1) 제강더스트의 전량분석 결과 주성분은 Fe, Zn, Si, 그외 알칼리 금속류가 고농도로 함유되어 있었으며, B, Ga, V 등의 다양한 희소 금속들이 미량으로 함유되어 있었다.

(2) 3.0 mol/dm³-NaOH를 침출제로서, 더스트에 함유되어 있는 B의 72%가 침출되고, pH 13.8인 알칼리 용액을 얻었다.

(3) B의 농축은 글루카민형 킬레이트수지에 의하여 선택적인 흡착이 가능하였다. 용리단계에서 1.0 mol/dm³-H₂SO₄를 용리제로 사용하여 5.6 g/dm³의 B를 농축할 수 있었다.

(4) 알칼리침출한 잔사를 2.5 mol/dm³-H₂SO₄로서 2단계 침출에 의하여 0.038 g/dm³의 Ga과 0.028 g/dm³의 V를 함유하는 침출액을 얻었다.

(5) Ga과 V의 농축은 아미노카르본산형 킬레이트수지에 의한 수지 흡착법을 이용하였다. Fe³⁺를 Fe²⁺로 환원하여 철의 흡착을 억제시켰다. 용리액을 재농축하여 Ga는 13 g/dm³, V는 9.7 g/dm³의 용리액을 얻었다.

사용기호

B. V. : volume of solution passed through column bed [m³-soln./m³-resin]

q : equilibrium adsorption capacity [mg/g-dry resin]

S/L : weight/volume ratio of solid to liquid [g/dm³]

S.V. : space velocity [hr⁻¹]

참고문헌

- Fleming, C. A.: *Hydrometallurgy*, **30**, 127(1992).
- Kunugita, E., Kim, J. H. and Komasa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 857(1989).
- Tsuboi, I., Kasai, S., Kunugita, E. and Komasa, I.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 15(1991).
- Tsuboi, I., Kasai, S., Yamamoto, T., Kunugita, E. and Komasa, I.: "Solvent Extraction 1990", Elsevier, Amsterdam, **2**, 1199(1992).
- 原田種臣: "資源リ사이클링의展望", 日本鐵業會關東支部金屬資源のリサイ클링に關する研究會資料(1987).
- 永田勝也: "機械工學からみた廢棄物處理·再資源化", 月刊廢棄物, **14**(154), 104(1988).
- Riley, W. D., Dunning, B. W., Jr. and Soboroff, D. M.: "Spectral Characteristics of Grinding Sparks Used for Identification of Scrap Metals", U. S. Bureau of Mines RI 8932(1985).
- Hano, T., Matsumoto, M., Ohtake, T., Egashira, N. and Hori, F.: *Solvent Ext. Ion Exch.*, **10**, 195(1992).
- idem: *ibid.*, **16**, 1045(1990).
- Gomes-Bueno C. O., Spink, D. R. and Rempel, G. L.: *Metallurgical Transaction B*, **12B**, June, 341(1981).
- David R. T. and Renato G. B.: *Separation Science and Technology*, **22**, 1149(1987).
- Panto, G., et al.: "Recovery of Rare Metals from Combustion Residues of Rare Metal Containing Cola, Specifically Lignite by Digestion", *Ger. Offen.*, DE 81-3145110, 25(1982).
- 濱田善久: "フライアッシュの有効利用について", エネルギー資源,

- 9(6), 518(1988).
14. Lisowyj, B.: "Extraction of Iron, Aluminium and Titanium from Coal Ash", U.S. Patent, **4**, 567(1986).
15. Kunugita E., Kim, J.H. and Komasaawa, I.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 1045(1990).
16. 김종화, 양종규, 이성식: 자원리싸이클링, **4**(3), 2(1995).
17. Biswas, R. K., Wakiara, M. and Taniguchi, M.: *Hydrometallurgy*, **14**, 219(1985).
18. Queneau, P. B., Hogesett, R. F., Beckstead, L. W. and Barchers, D. E.: *Hydrometallurgy*, **22**, 3(1989).
19. Ayers, P., Dudeney, A. W. and Kahraman, F. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2097(1981).
20. Sato, K.: Energy and Environment Laboratory Report, No. 283051 (1984).