

輝水鉛石의 焙燒 中 發生한 粉塵으로부터 NaOH에 의한 Rhenium과 Molybdenum의 浸出[†]

金榮旭*** · 姜眞求*** · 孫廷秀** · 曹奉圭** · [†]申宣明**

*科學技術聯合大學院大學校(UST), **韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

Leaching behavior of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust in NaOH solutions[†]

Young-Uk Kim***, Jin-Gu Kang***, Jeong-Soo Sohn**, Bong-Gyu Cho** and [†]Shun Myung Shin**

*Korea University of Science & Technology (UST)

**Korea Institute of Geoscience & Mineral Resource (KIGAM)

요 약

회수연석으로부터 몰리브덴을 생산하는 과정 중 부산물로서 산출되는 레늄은 고강도, 고효율 부품을 만들기 위한 원료로 사용되며, 최근 첨단 산업에서 레늄의 수요가 급격히 상승하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 회수연석 정광을 배소할 때 발생된 분진을 대상으로, NaOH 농도, 침출온도, 반응시간에 대한 영향을 고려하여 레늄 및 몰리브덴의 침출거동을 조사하였다. NaOH 4 mol·L⁻¹, 고액비 100 g·L⁻¹, 온도 80°C, 교반속도 250 rpm, 반응시간 2시간의 침출조건에서 레늄 및 몰리브덴의 침출율은 각각 86.1%, 88.6%였다.

주제어 : 레늄, 몰리브덴, 침출, NaOH, 회수연석

Abstract

The demand for rhenium has considerably increased recently owing to the large-scale consumption in industries and the price of rhenium has increased owing to the lack of supply and its availability. The dust from the roasting of molybdenite was employed to investigate the leaching behavior of rhenium and molybdenum. Leaching experiments were done by varying optimum parameters, such as reaction time, NaOH concentration and leaching temperature. The optimum leaching condition was found to be 4 mol·L⁻¹ NaOH, 2 hours leaching time, 100 g·L⁻¹ solid/liquid ratio, 80°C temperature, and 250 rpm. At this condition, leaching percentage of rhenium and molybdenum was 86.1% and 88.6%, respectively.

Key word : Rhenium, Molybdenum, Leaching, NaOH, Molybdenite

1. 서 론

레늄(Re)은 녹는점이 높고, 뛰어난 합금성을 가진 희유금속으로서 고강도, 내열성 기계부품을 만들기 위한 원료로 사용된다. 주로 우주항공산업 및 석유화학산업에서 내열성 기계 부품의 원료와 고순도 무연휘발유 정

제에 쓰이는 촉매에 사용되고 있다. 최근 이들 첨단산업이 발전해감에 따라 레늄의 수요는 급속히 늘어나고 있으나, 공급부족으로 인해 가격이 귀금속 못지않게 상승하고 있는 실정이다.^{1,2)}

레늄은 몰리브덴, 구리의 생산 시 부산물에 극미량 함유된 특성에 기인하여 대부분 습식제련법으로 생산되고 있다.^{3,4)} 습식제련공정을 적용하기 위해서는 우선, 레늄을 이온화시키기 위한 침출공정이 선행되어야 한다. 레늄을 침출시키기 위한 방법에는 황산 및 질산에 다양한 산화

[†] 2009년 9월 7일 접수, 2009년 9월 25일 1차수정

2009년 9월 30일 수리

[†]E-mail: shin1016@kigam.re.kr

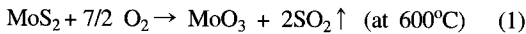
제를 첨가하여 침출시키는 방법과 미생물을 이용한 침출 방법이 있다.^{5,6)} 하지만, 전자의 방법에서는 침출효율을 높이기 위해 추가로 산화제가 필요하다는 단점이 있으며, 후자의 방법은 침출시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.

레늄은 모든 pH 영역에서 ReO_4^- 이온으로 존재한다. 이에 따라 본 연구에서는 NaOH를 용매로 사용하여 레늄 및 몰리브덴의 침출거동에 대한 연구를 진행하였다. 본 연구에서 사용된 시료는 휘수연석의 배소과정에서 사이클론 포집기에 포집된 분진을 대상으로 하였다. 이때, 실험조건인 NaOH 농도, 반응시간, 침출온도에 대한 영향을 고려하여 레늄 및 몰리브덴의 침출거동을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험시료

본 연구에서 사용된 시료는 MoS_2 정광을 배소하는 동안, 사이클론 포집기에 의해 포집된 분진(이하 “시료”)을 대상으로 하였다. MoS_2 의 산화배소반응은 다음 식 (1)과 같다.



시료의 구성성분을 분석하기 위하여 ICP-AES(Jeol, JY-38)를 이용하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었

다. 시료의 주요한 구성원소는 몰리브덴 및 황이고, 이외에 미량의 불순물들이 포함되어 있다. 몰리브덴이 전체 함량의 70 wt.%로 가장 많은 양을 차지하고 있는 반면, 레늄의 함유량은 0.13 wt.%로 극미량 함유되어 있는 것으로 나타났다.

또한, XRD(Rigaku, RU-200, Cu K- α) 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석 결과에서 보이는 바와 같이, 시료의 결정구조는 MoO_3 및 MoS_2 이다. 그러나, 레늄은 시료 내에 함유량이 미량임으로 인해 관찰되지 않았다.

2.2. 실험장치 및 방법

침출실험은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 1L 용량의 5구 반응조(pyrex)에서 실시하였다. 반응조의 온도는 자동온도조절 장치를 이용하여 일정하게 유지하였고, 가열맨틀(heating mantle)을 이용하여 반응조를 가열하였으며, 별도로 부착된 온도계로 침출용액 중의 온도를 측정하였다. 테플론 재질의 패들(paddle)로 침출용액을 교반하였으며, 실험 시 용액의 증발을 방지하기 위하여 콘덴서를 반응조 상부에 설치하였다. 실험방법은 침출용액과 시료의 고액비를 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 으로 하여 시료를 투입한 후 250 rpm 교반속도로 교반하면서 실험온도까지 가온하였다. 이 때, 실험온도는 50°C , 80°C , 100°C 이며, 모든 침출실험 동안 30분, 1시간, 1.5시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간 9회에 걸쳐 침출용액 5 ml씩

Table 1. Typical chemical composition of sample collected from cyclone collector

(wt.%)	Cu	Fe	Pb	Mo	Re	S	Balance
Sample	1.2	1.8	0.05	70	0.13	5.75	21.07

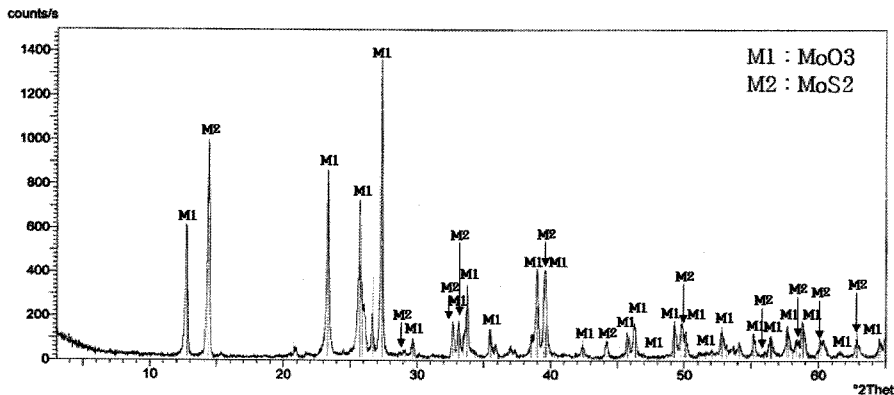
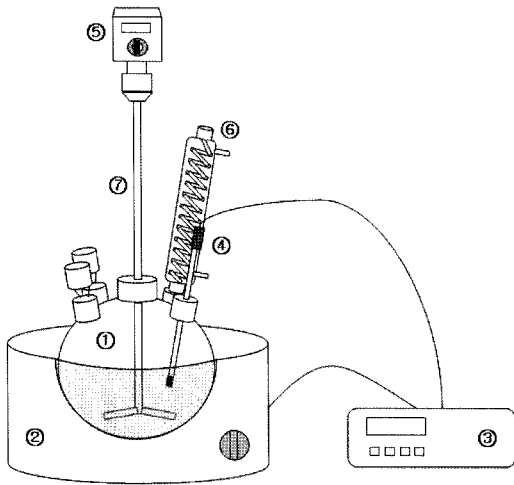


Fig. 1. XRD pattern of the dust.



1. Reactor, 2. Heating mantle, 3. Temperature controller, 4. Thermometer, 5. Stirrer, 6. Reflux condenser, 7. Paddle.

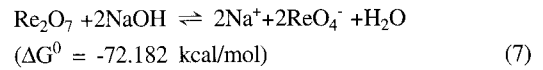
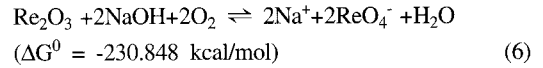
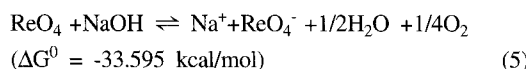
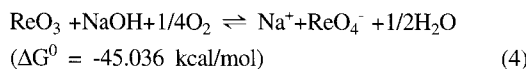
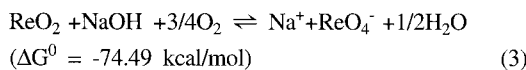
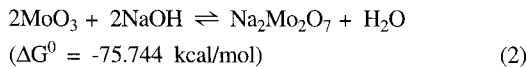
Fig. 2. Schematic diagram of the leaching experiment.

을 채취하고, ICP를 이용하여 채취된 침출용액 내에 레늄 및 몰리브덴의 농도를 분석하였다. 또한 침출잔사를 SEM-EDS로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 레늄과 몰리브덴의 Eh-pH diagram

금속 원소는 열역학적인 법칙에 따라 용매에 반응하거나 반응하지 않는다. 따라서 침출에 대한 실험을 실시하기 이전에 열역학적 데이터를 이용하여 NaOH 수용액에서 레늄 및 몰리브덴의 침출 가능성을 조사하였다. NaOH 용액을 이용하여 레늄 산화물과 몰리브덴 산화물을 침출할 때 일어날 수 있는 다양한 화학반응식 (2)~(7)과 같다.



위 반응식에 따라, 레늄 산화물들은 NaOH에 의해 ReO_4^- 로 전환될 것을 예측할 수 있다. 열역학적 데이터를 바탕으로, HSC 프로그램(HSC Chemistry Ver. 5.11, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.)을 이용하여 레늄과 몰리브덴의 Eh-pH diagram을 작도하였고 각 Eh-pH 구간에서 존재하는 원소의 형태를 조사하여 침출에 대한 가능성을 예측하는 데에 활용하였다.

Fig. 3은 NaOH 용액을 침출액으로 사용하였을 때, 레늄 및 몰리브덴의 Eh-pH diagram을 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, Mo-Na-H₂O SYSTEM에서 몰리브덴은 pH 6 이상에서 수용성 형태

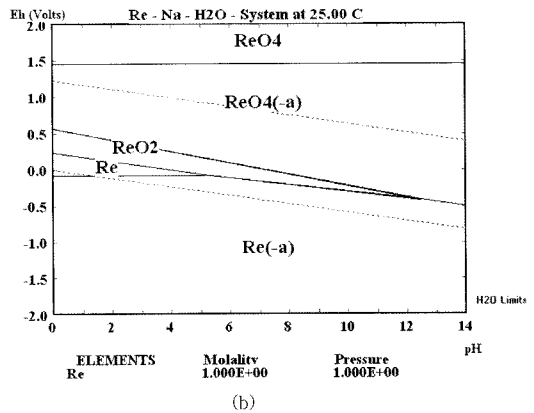
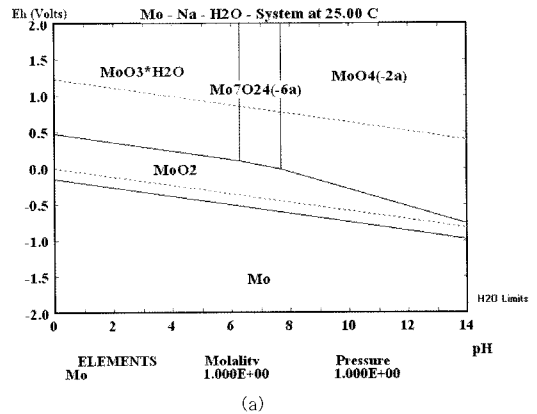


Fig. 3. Eh-pH diagram in Na-H₂O SYSTEM : (a) Mo-Na-H₂O SYSTEM, (b) Re-Na-H₂O SYSTEM. (-a: 음이온)

로 존재한다.^{7,8)} 또한 레늄의 경우, pH 0~5의 구간에서 Eh가 0~0.4V 일 때 화합물 형태의 침전물이 생성되고 나머지 모든 구간에서는 이온으로 존재하고 있어 이온화 경향이 아주 뚜렷함을 알 수 있다.

3.2. 레늄과 몰리브덴의 침출거동

3.2.1. 반응시간에 따른 영향

Fig. 4에 NaOH 1 mol·L⁻¹, 고액비 100 g·L⁻¹, 온도 50°C, 교반속도 250 rpm, 반응시간 6시간에 있어서 각 반응시간에 따른 침출율을 나타내었다. 반응시간 초기부터 레늄과 몰리브덴의 침출율은 약 75%에 도달하였으며, 반응시간 2시간 이후부터는 레늄 및 몰리브덴의 침출율에 큰 변화가 나타나지 않았다.

몰리브덴 및 레늄이 모두 침출 되지 않은 이유는 시료 내 불용성 물질들의 존재에 의한 것으로 판단된다. 몰리브덴의 경우, 시료 내에 MoS₂ 형태가 관찰되어졌다(Fig. 1 참조). 또한 레늄의 경우 산화수에 따라 수용성인 Re₂O₇과 불용성인 ReO, Re₂O₃, ReO₂가 있으며, 이들 중 불용성 형태의 레늄이 침출되지 않은 것으로 사료된다.⁹⁾

이들 불용성 물질들의 확인을 위해 침출잔사를 SEM-EDS(JSM-6380LA, JEOL)로 분석하였고 그 결과를

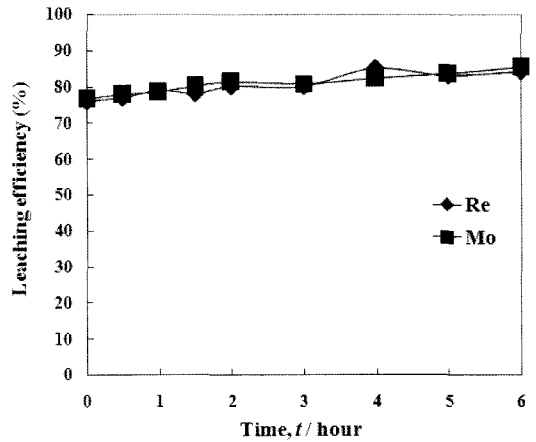


Fig. 4. Effect of leaching time on the leaching process. (1 mol·L⁻¹ NaOH, 100 g·L⁻¹ solid/liquid ratio, 250 rpm agitation speed, 50°C temperature)

Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5(b)에 침출잔사내 레늄의 분포를 나타내었고 불용성 레늄이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 5(c), Fig. 5(d)에는 몰리브덴 및 황의 분포를 나타내었으며, 이를 통해 몰리브덴 및 황의 존재를 확인할 수 있었다.

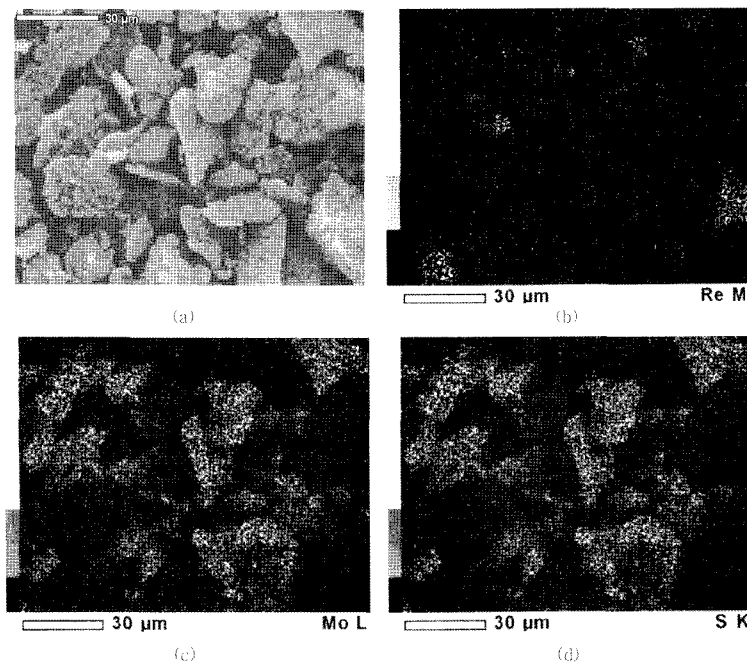


Fig. 5. SEM-EDS analysis of leaching residue : (a) SEM image of leaching residue(X1,000), (b) EDS analysis of Re in leaching residue, (c) EDS analysis of Mo in leaching residue, (d) EDS analysis of S in leaching residue.

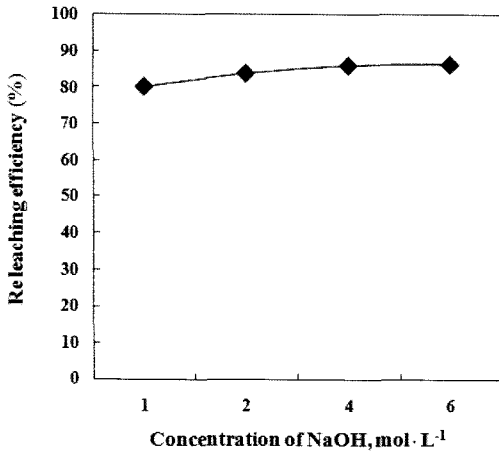
3.2.2. NaOH 농도변화에 따른 영향

Fig. 6에 고액비 100 g · L⁻¹, 온도 80°C, 교반속도 250 rpm, 반응시간 2시간에 있어서 NaOH 농도 변화에 따른 레늄 및 몰리브덴의 침출을 변화를 나타내었다. Fig. 6 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 레늄은 1 mol · L⁻¹ 일 때 약 80%의 침출율을 보였고, NaOH 농도가 증가할수록 침출율이 증가하여 4 mol · L⁻¹ 일 때 약 85%의 침출율을 보이고 있었으며 그 이상의 농도에서 침출율은 크게 변화가 없었다. 이는 시료 내에 존재하는 불용성 형태의 레늄이 침출되지 않은 것과 몰리브덴의 침출시, 와해되지 않은 몰리브덴 구조 내에 포함된 레늄이

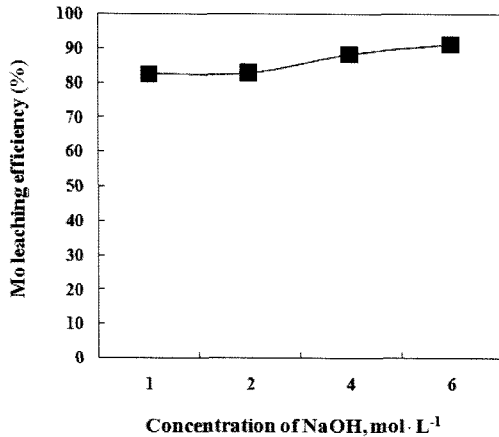
더 이상 침출되지 않은 것으로 사료되어진다. 또한 Fig. 6 (b)에 나타나 있는 바와 같이, 몰리브덴의 경우 1~4 mol · L⁻¹ 까지 NaOH 농도가 증가할수록 약 82%~약 89%로 침출율 역시 증가하는 거동을 보이고 있었으며 그 이상의 NaOH 농도범위에서는 몰리브덴의 침출율에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다. 따라서 레늄 및 몰리브덴의 침출을 위한 최적 NaOH농도는 4 mol · L⁻¹ 임을 알 수 있었다.

3.2.3. 온도변화에 따른 영향

Fig. 7에 NaOH 4 mol · L⁻¹, 고액비 100 g · L⁻¹, 교반속도 250 rpm, 반응시간 2시간에 있어서 온도에 따른

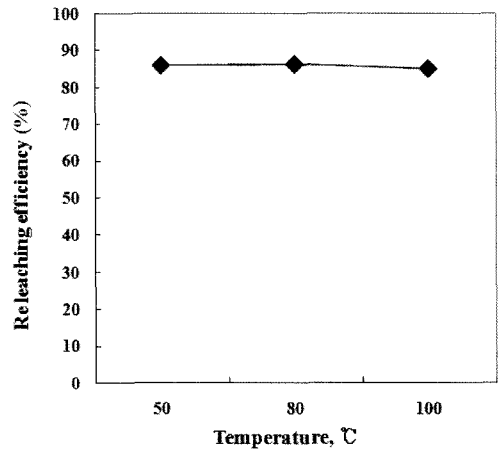


(a)

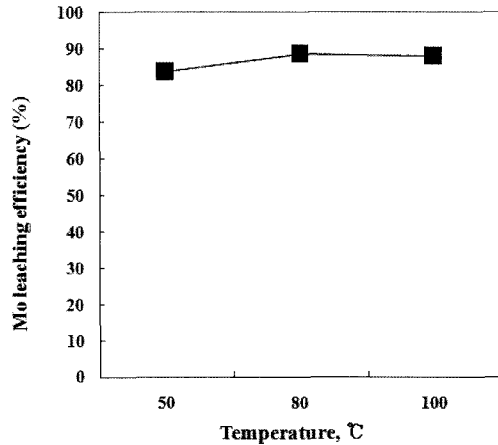


(b)

Fig. 6. Effect of NaOH concentration on the leaching process : (a) Leaching behavior of Re, (b) Leaching behavior of Mo. (100 g · L⁻¹ solid/liquid ratio, 250 rpm agitation speed, 2h leaching time, 80°C temperature)



(a)



(b)

Fig. 7. Effect of temperature on the leaching process : (a) Leaching behavior of Re, (b) Leaching behavior of Mo. (4 mol · L⁻¹ NaOH, 100 g · L⁻¹ solid/liquid ratio, 250 rpm agitation speed, 2h leaching time)

레늄 및 몰리브덴의 침출율을 나타내었다. Fig. 7 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이, 레늄의 경우 모든 온도범위에서 약 85%의 일정한 침출율을 보이고 있다. 또한 Fig. 7(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 몰리브덴 역시 모든 온도범위에서 약 88%의 일정한 침출율이 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 반응온도 50°C 이상에서 레늄 및 몰리브덴의 침출율은 온도에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상의 실험결과들로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

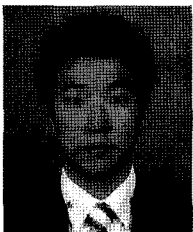
- 1) HSC program을 이용하여 Na-H₂O SYSTEM에서의 레늄 및 몰리브덴의 Eh-pH diagram을 작도하였다. 그 결과 NaOH를 이용한 레늄 및 몰리브덴의 침출이 가능할 것으로 사료되었다.
- 2) 레늄 및 몰리브덴의 최적 침출조건은 NaOH 4 mol·L⁻¹, 반응시간 2시간, 온도 80°C인 것을 알 수 있었으며 이때 레늄 및 몰리브덴의 침출율은 각각 86.1%, 88.6% 이었다. 또한 레늄 및 몰리브덴의 침출율이 90% 이상 도달하지 않은 이유는 시료 내에 존재하는 MoS₂와 불용성 형태(ReO, Re₂O₃, ReO₂)의 레늄이 침출되지 않았기 때문으로 사료되어진다.

사 사

본 연구는 금속 광물의 고도선광 및 친환경제련 기술 개발 사업으로 에너지 기술 평가원의 지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A.G. Kasikov, A.M. Petrova, 2006: *Recovery of Rhenium (VII) with Triisooctylamine from Sulfuric Acid Solutions*, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 79, No. 6. pp. 914-919.
2. A.V. Tarasov, V.M. Paretsky, A.D. Besser and E.I. Gedgagov, 2008: *Processing of grinding waste of rhenium-containing alloy to manufacture commercial-grade metals*, TMS, REWAS 2008.
3. A. N. Zagorodnyaya, Z. S. Abisheva, 2002: *Rhenium recovery from ammonia solutions*, Hydrometallurgy, 65, pp. 69-76.
4. X. Lan, S. Liang, Y. Song, 2006: *Recovery of rhenium from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process*, Hydrometallurgy, 82, pp. 133-136.
5. F. Sh. Balgaeva, A. S. Medvedev, 2007: *Extraction of Rhenium from Calcines of the Oxidation Roasting of Low-Grade Molybdenite Concentrate in a Rotating Tubular Furnace*, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, Vol. 48, No. 2, pp. 107-109.
6. M. A. Askari Zamani, N. Hiroyoshi, M. Tsunekawa, R. Vaghar, M. Oliazadeh, 2005: *Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium*, Hydrometallurgy, 80, pp. 23-31.
7. C. K. Gupta, 1992: *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, CRC press, Boca Raton, USA.
8. Zhongwei Zhao, Gang Zhang, Guangsheng Huo, Honggui Li, 2009: *Kinetics of atmospheric leaching molybdenum from metalliferous black shales by air oxidation in alkali solution*, Hydrometallurgy, 97, pp. 233-236.
9. A. Amer, 2008: *The Hydrometallurgical Extraction of Rhenium from Copper Industrial Wastes*, JOM, Vol. 60, No. 08, pp. 52-55.



金榮旭

- 2008년 동아대학교 자원공학과 학사
- 2008년 과학기술연합대학원대학교 석사과정

姜眞求

- 현재, 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정 재학중
- 당 학회지 제16권 4호 참조

孫 廷 秀

- 현재, 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제12권 1호 참조



曹 奉 圭

- 1979년 한양대학교 화학공학과 졸업
- 1991년 University of Lowell 고분자공학 박사
- 1992년 한화그룹중합연구소 수석연구원
- 현재, 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원

申 宣 明

- 현재, 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조

學 會 誌 投 稿 安 內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展 望, 解 說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技 術, 行 政 情 報	價値있는 技術, 行 政 情 報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國内外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.