DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 34, No. 1, 1990
Printed in the Republic of Korea

주석슬러그에서 스칸듐원소의 정량 및 회수에 관한 연구

車基元[†]·丁義植·金慶煥*
인하대학교 화학과
*럭키금속 연구실
(1989. 8. 25 접수)

Study on the Recovery and Determination of Scandium from Tin Slag

Ki-Won Cha[†], Eui-Sik Jung, and Kyung-Hwan Kim*
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea
**Research and Development Laboratory Korea Lucky Metal Co.*
(Received August 25, 1989)

요 약. 스칸듐을 Methyl Thymol Blue(MTB)를 사용하여 가시선 흡수분광법으로 정량하는 새로운 방법을 확립하였고 주석슬러그에 스칸듐은 음이온교환수지와 용리액으로는 황산암모늄과 황산의 혼합용액을 사용하여 분리 회수하였다. 스칸듐과 MTB 간의 착물의 결합비는 1 : 1이었고 최대흡수파장은 585 nm이고 몰흡광계수는 $2\times10^4\ l\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$이다. 주석슬러그 용액을 음이온교환수지에 흡착시키고 위의 용리액으로 용리시키면 스칸듐 이외의 공존이온은 빨리 용출되고 스칸듐은 늦게 용출되어 분리 회수된다.

ABSTRACT. A new spectrophotometric determination method of scandium in the tin slag solution has been investigated using methyl thymol blue as a colorimetric reagent. Scandium is recovered by the anion exchange resin, Amberlite IRA 400, using the mixture solution of ammonium sulfate and sulfuric acid and an eluent. The mole ratio of complex of scandium and MTB at pH 6 is 1 to 1 and the wave length of the maximum absorbance is 585 nm and the molar absorptivity at this wave length is $2.0\times10^4\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$. When tin slag solution is loaded into anion exchange resin and eluted, ions in the solution except scandium ion are eluted rapidly and scandium is eluted lately. So scandium is recovered easily.

서 론

주석슬러그는 Nb과 Ta이 약 6% 포함되어 있고 그 외 규산염들이 있다. 이를 황산에 녹이면 Fe^{2+}, Ca^{2+}, Sn^{2+}, Al^{3+}의 이온이 주성분이고 Sc^{3+}은 약 100 ppm 정도 포함되어 있으며 MoO_4^{2-}이 1-2 ppm 정도 녹아 있고 Nb과 Ta는 녹지 않음이 일반적으로 알려졌다. 주석슬러그 용액에 있는 스칸듐을 분리 회수하기 위해서는 먼저 미량 스칸듐의 정량방법이 확립되어야 한다. 가시선 흡수광분광법으로 스칸듐을 분석하는 방법은 Shimizu[1]에 의해 Indoferron을 사용하는 방법이 알려졌으나 안정성이 적고 감도도 크지 않다. 저자들은[2] MTB를 사용하여 미량의 희토류 원소를 가시선 흡수분광법으로 분석하는 방법을 확립한 바 있다. 이 때 이 MTB가 스칸듐 원소의 분석에도 사용될 수 있음을 알았다. 이온교환수지를 사용하여 여러 가지 이온에서 스칸듐을 분리하는 연구는 여러 연구자[3~6]에 의해 연구된 바 있다. 여기서는 음이온교환수지를 사용하고 용리액으로는 황산염과 황산의 혼합용액을 사용하여 분리하고자 하였다.

실 험

시약 및 장치. 스칸듐 용액은 99.9% 이상의

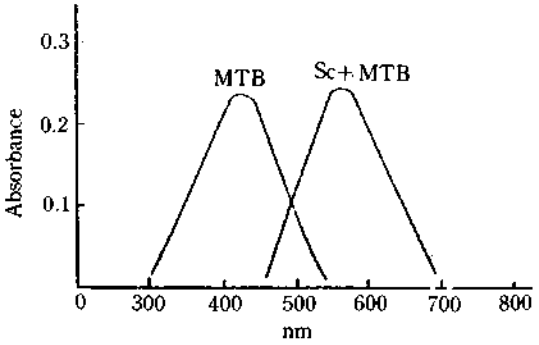

Fig. 1. Absorption spectrum at pH 6.0. Sc = 5.0×10^{-4} *M*. MTB = 5.0×10^{-4}.

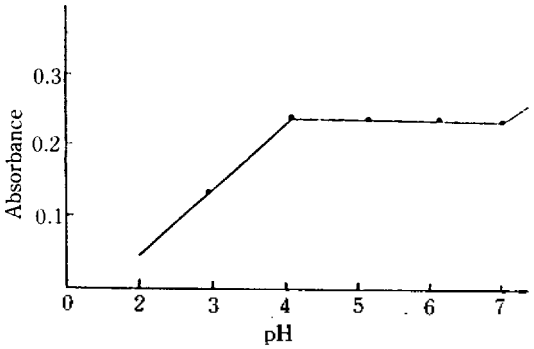

Fig. 2. Effect of pH on Absorbance of Sc MTB complex. [Sc MTB] = 2.0×10^{-4}.

Sc_2O_3 0.3500 g을 달아 4 *M* 염산에 녹이고 11 메스플라스크의 눈금까지 묽혀 준비하고 사용할 때마다 적당한 비로 묽혀 사용하였다. MTB는 0.01 g의 MTB를 80 m*l*의 증류수에 녹이고 Hexamethylenetetramine을 가하여 잘 섞은 후 냉암소에 보관하였다. 음이온교환수지는 Amberlite IRA 400(200-400 mesh)을 사용하였고 collector는 Toyo제 SF 160 K 모델을 사용하였으며 분광광도계는 Shimadzu AA-670이었다. 이온교환수지통은 내경이 2.0 cm이고 높이가 30 cm인 유리관 하단에 스톱콕크를 장치한 수지통을 사용하고 물에 수지를 넣어 미세분말을 제거하고 남은 수지를 물과 같이 수지통에 넣고 물을 빼어 수지의 높이가 23 cm 되게 하였다. 이렇게 준비한 수지통에 용리액을 약 400 m*l* 통과시켜 수지를 용리액의 형태로 평형시켜 둔다. 시료 1 m*l*를 수지통 상단에 조용히 가해 흡착시킨 후 용리액을 stopcock를 사용하여 일정유속으로 용리하고 용리액은 일정 분액으로 받아 분석한다.

스칸듐의 분석과정은 0-100 μg의 스칸듐 표준용액을 50 m*l* 메스플라스크에 넣고 0.05% MTB 용액 2.0 m*l*를 가하고 20% 헥사아민 수용액과 암모니아수로 pH 6으로 조절한다. 증류수로 눈금까지 채우고 바탕용액을 대조액으로 하여 585 nm에서 흡광도를 측정한다. 기타 다른 금속이온의 분석은 원자흡수분광법으로 정량하였다.

결과 및 고찰

MTB에 의한 스칸듐의 분석법

흡수스펙트럼. 전번[2] 연구에서 MTB 자체의 흡수스펙트럼이 pH에 따라 어떻게 변하는 가를 밝힌 바 있고 pH=6이 가장 적당한 조건임을 알았다. 따라서 이 조건에서 MTB와 Sc-MTB 착물의 흡수스펙트럼을 그린 결과는 *Fig.* 1과 같다. *Fig.* 1를 보면 MTB 자체의 최대흡수파장은 400 nm이고 Sc-MTB 착물은 585 nm로서 서로 충분히 떨어져 있음을 알 수 있다.

pH의 영향. Sc-MTB 착물의 흡광도가 pH 변화에 따라 어떻게 변하는가를 보기 위해 실험과정의 조작순서에 따라 용액을 만들고 최종의 pH를 2.0-8.0까지 변화시켜 흡광도를 측정한 결과는 *Fig.* 2와 같다.

Fig. 2를 보면 Sc-MTB 착물의 흡광도는 pH 4-7 사이에서는 일정하고 4 이하에서는 급속히 감소하고 7 이상에서는 증가한다. 4 이하에서 흡광도가 감소하는 것은 낮은 pH에서는 착물이 잘 안생기기 때문이며 7 이상에서 증가하는 것은 양성자가 떨어져 나간 MTB 자체의 흡광도가 크게 증가하기 때문이다[2].

Sc-MTB 착물의 몰비. Sc과 MTB와의 착물의 결합비를 알기 위해 연속변화법으로 결합비를 측정하였다. 스칸듐과 MTB 용액을 1×10^{-4} *M*로 만든 다음 6개의 50 m*l* 메스플라스크에 스칸듐 용액을 0, 2, 4, 6, 8 및 10 m*l*를 차례로 넣고 MTB 용액은 반대순서로 넣고 분석과정 순서에 따라 발색시키고 흡광도를 측정한 결과는 *Fig.* 3과 같다.

Fig. 3의 결과를 보면 스칸듐과 MTB는 1 : 1

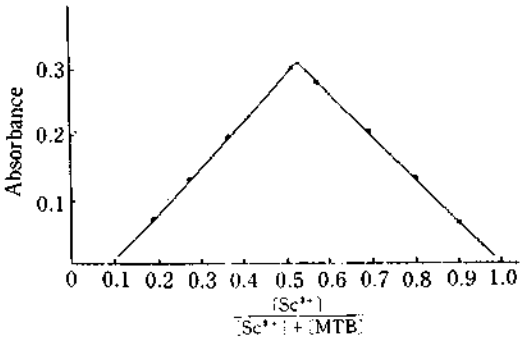

Fig. 3. Plot of continuous variation method of Sc MTB at 25 ℃. pH = 6.0 .

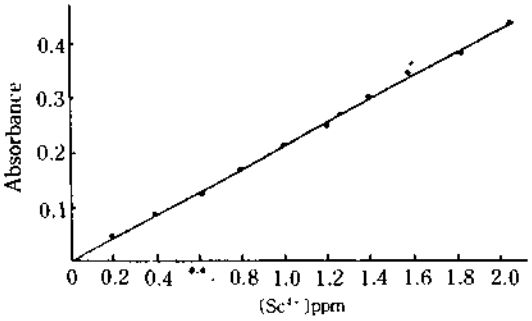

Fig. 4. Calibration curve of Scandium at 585 nm.

Table 1. Distribution ratio of various ions

ion	Composion of solution		
	0.1*M* $(NH_4)_2SO_4$ +0.025*M* H_2SO_4	0.2*M* $(NH_4)_2SO_4$ +0.025*M* H_2SO_4	0.3M $(NH_4)_2SO_4$ +0.025*M* H_2SO_4
Fe^{2+}	5.5	5.0	4.0
Al^{3+}	6.0	5.0	3.0
Mg^{2+}	3.0	2.6	2.0
Ca^{2+}	4.0	3.5	5.0
Sn^{2+}	6.5	6.0	6.0
Sc^{3+}	30.5	25.6	20.4
MoO_4^{2-}	140	120	102.6

로 결합함을 알 수 있다. 발색제인 MTB의 양에 따른 흡광도 변화를 보기 위해 일정량의 스칸듐에 0.05% MTB를 0-5 m*l* 까지 넣고 흡광도를 측정해본 결과 2 m*l* 이상에서는 흡광도가 일정함을 알았다. 따라서 MTB의 양은 0.05% MTB 용액 2.0 m*l* 를 일정하게 넣고 정량하였다. 또한 발색용액의 안정성을 보기 위해 일정농도의 스칸듐을 발색시켜 시간별로 흡광도를 측정해 본 결과 7시간 이내에서는 흡광도의 변화가 없었다.

검량선. 지금까지 얻은 최적조건의 실험과정에 따라 검량선을 얻은 결과는 *Fig.* 4와 같다. 이 결과는 세번 이상 반복 측정하여 검량선 기울기의 표준편차가 실험오차인 1.5% 이내에서 일치하였다. 이 결과를 보면 0-2 ppm 이내에서는 Beer-Lambert의 법칙에 일치함을 알 수 있다.

방해이온의 영향. 스칸듐을 MTB로 정량할 때 방해이온으로는 각 희토류 이온과 Cu^{2+}, Fe^{3+}, Th^{4+} 등의 양이온과 PO_4^{3-}, F^-, CO_3^{2-}, EDTA 같은 음이온의 방해함을 알았다.

스칸듐의 회수. 주석슬러그 용액에 존재하는 각 이온의 분배비를 뱃치[7] 법으로 측정하기 위해 1 g의 건조한 수지를 200 m*l* 비이커에 담아 넣고 각 금속이온 용액을 1 m*l* 가한 후 각종 조성의 황산 용리액을 49 m*l* 넣어 액량을 50 m*l* 로 한 후 24시간 저어주고 수지를 걸러낸 다음 용액에 남아있는 금속이온의 양을 측정하여 분배비를 측정한 결과는 *Table* 1과 같다.

Table 1의 결과를 보면 주석슬러그 용액에 존재하는 여러 이온의 음이온교환수지에서의 분배비는 용액의 조성이 변하여도 크게 변하지 않고 Fe^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sn^{2+} 이온의 분배비는 6.5 이하이며 Sc^{3+}은 30-21 사이이며 MoO_4^{2-}은 140-103 사이에 있다. 이 결과를 보면 Sc^{3+}이 위와 같은 용액조건에서 공존이온으로부터 충분히 분리 회수될 수 있음을 알았다.

스칸듐의 분리곡선. 주석슬러그를 황산에 녹인 용액에는 Fe^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} 및 Sn^{2+}이 각각 1000-2000 ppm 녹아 있고 Sc^{3+}이 50-100 ppm 있으며 기타 MoO_4^{2-}이 미량 포함되어 있다. 이 용액 1 m*l* 를 미리 용리액으로 평형시켜 놓은 수지통 상단에 흡착시키고 0.025 *M* H_2SO_4+0.05 *M* $(NH_4)_2SO_4$의 혼합용액으로 1분에 1 m*l* 의 유속으로 용리하고 용출액을 20 m*l* 씩 받아 각 분액에 있는 성분을 정량하여 얻은 결과는 *Fig.* 5와 같다.

위의 결과를 보면 분배비로부터 예상한 것과 같이 Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}는 300 m*l* 이내에서 용리되고 Sc^{3+}은 600-700 m*l* 에서 용리된

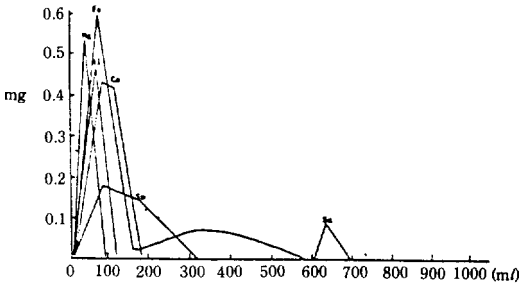

Fig. 5. Elution curves of tin slag solution. Resin: Amberlite IRA 400 (200 400 mesh). Column: 3.93 cm^2 × 23 cm. Flow rate: 1.0 ml/min

다. MoO_4^{2-}는 이 용리액에서는 1500 ml까지도 용리되지 않는다. 여기서 Fe^{2+}의 용리곡선이 두 개의 봉우리로 넓은 범위에 걸쳐 용리됨을 볼 수 있다. 이를 밝혀보기 위해 Fe^{2+}과 Fe^{3+} 이온을 위의 용리조건에서 각각 용리시켜 본 결과 Fe^{2+}는 200 ml 이내에서 용리되고 Fe^{3+}는 그 이후에 용리됨을 알았다. 따라서 철의 용리곡선이 두 개의 봉우리로 퍼져 용리되는 것은 Fe^{2+}과 Fe^{3+}의 용리행동이 다르고 이 용액에는 두 이온이 같이 들어 있기 때문임을 알았다. Fe^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+} 이온은 음이온 교환수지에서 일찍 용리되는 것으로 보아 이들은 양이온 상태로 존재하고 따라서 음이온교환수지에 의한 교환없이 곧 용리된 것으로 해석되며 Fe^{3+}와 Sc^{3+}는 SO_4^{2-}과 $M(SO_4)_2^{-}$[4] 같은 착물을 형성하여 음이온 상태로 존재하고 이들이 음이온과 교환반응에 의해 늦게 용리되는 것으로 해석된다. Sn^{2+}의 용리곡선도 좀 넓은 범위에 걸쳐 용리된 것을 보면 단지 Sn^{2+} 상태만은 아니고 다른 어떤 화학종으로 존재하는 것으로 해석된다. 또한 MoO_4^{2-}의 큰 분배비 값은 이 이온이 2가 음이온이므로 음이온교환수지에 흡착되어 교환반응에 의해 용리되기 때문에 분배비가 큰 것이다. 이와 같이 주석슬러그에 있는 Sc^{3+}이 분리되므로 이를 MTB로 발색시켜 가시선 흡수분광법으로 정량하면 방해이온이 없으므로 정확히 정량되고 이 분리된 부분을 모으면 Sc^{3+}이 회수된다. 이러한 방법으로 하여 정량한 Sc^{3+}의 양은 60 ppm이었다. 많은 양을 회수하기 위해서는 큰 수지통을 사용하여 수지의 높이를 높이고 많은 양의 주석슬러그 용액을 흡착시킨 후 용리시키면 가능할 것이다. 이런 연구는 계속 중이다.

결 론

(1) MTB를 발색시약으로 사용하여 Sc^{3+}을 0-2 ppm 범위에서 간편하고 정확하게 분석할 수 있다. 그러나 주석슬러그 용액에 공존하는 이온에 의해 방해를 받는다.

(2) 주석슬러그를 황산에 녹인 용액을 음이온교환수지에 흡착시키고 0.05 M $(NH_4)_2SO_4$와 0.025 M H_2SO_4의 혼합용리액으로 용리하면 주성분인 Fe^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sn^{2+} 이온은 일찍 용리되고 Sc^{3+}은 늦게 용리되어 분리되며 MTB로 정량할 수 있고 회수할 수 있다. 이런 방법으로 분석한 주석슬러그의 황산용해 용액에 포함된 Sc^{3+}의 양은 60 ppm이었으며 이는 ICP 법으로 분석한 값과 일치하였다.

(3) 0.05 M $(NH_4)_2SO_4$와 0.025 M H_2SO_4의 혼합 용리액에서는 Sc^{3+}와 Fe^{3+}는 $M(SO_4)_2^{-}$와 같은 음이온 상태로 음이온교환수지에서 교환반응에 의해 용리되는 것으로 해석된다.

끝으로 이 연구는 산학재단의 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Shimizu and Ogami, *Talanta*, **16**, 1527 (1969).
2. K. W. Cha and E. S. Jung, *J. Kor. Chem. Soc.* **33**, 304 (1989).
3. T. Shimizu, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 75 (1969).
4. J. P. Faris and J. W. Warton, *Anal. Chem.*, **34**, 1077 (1962).
5. P. C. Stevenson and W. E. Nervik, U.S. At. Energy Comn. Rept. NAS-NS. 3020 (1961).
6. R. C. Vickery, "The Chemistry of Yttrium and Scandium" Pergamond press, New York, 1960.
7. K. W. Cha and S. Park, *Bull. Inst. Basic Sci.*, Inha Univ. **10**, 175 (1989).