

폐 인코넬계(Inconel 713C)내열합금 모의 침출액으로부터 액-액 추출법에 의한 Mo의 회수 및 Mo 화합물 제조

안종관*, 김다영, 인용현
중원대학교 신재생에너지자원학과

Recovery of Mo by liquid-liquid extraction from synthetic leaching solution of spent Inconel 713C super alloy and preparation of Mo compounds

Jong-Gwan Ahn*, Da-young Kim, Yong-Hyeon In

Department of Renewable Energy Resources, Jungwon University

요 약 고온 부품 소재로 사용하는 니켈계 내열합금인 Inconel 713C에는 Ni 70 %, Cr 12 %, Al 6 % 및 Mo 4% 등의 유가금속을 함유되어 있다. 이중 유가금속에서 경제적 가치를 가지는 원소는 Mo이므로 회수하여 재활용하여야 한다. 본 연구는 폐 인코넬계(Inconel 713C) 모의 내열합금 침출액으로부터 액-액 추출법(용매추출법 및 역추출법)을 이용하여 Mo를 분리 회수하였다. 회수된 수상을 증발 건조 및 열처리법을 이용하여 Mo 화합물을 제조하였다. 수상은 $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 증류수에 용해하여 사용하였으며, 추출제로는 음이온추출제인 Alamine 336과 양이온추출제인 Cyanex 272, 회석제로는 등유(Kerosene) 사용하였고, 음이온추출제인 Alamine 336 1 %이상에서 99 % 이상의 추출률을 확인하였다. 역추출제로는 황산, 염산 및 질산을 사용하였고, 각각 농도가 증가할수록 탈거율이 증가하였으며, 질산의 경우 4 M에서 96 %의 탈거율을 나타냈었다. 용매추출과 역추출에서 얻은 Mo 함유 수상을 증발 건조하여 순도 97.5 %의 MoO_3 를 제조하였다. 본 연구를 통해 Mo이 함유된 순환자원으로부터 Mo를 효율적으로 회수하면 국내의 자원효율성과 자원수요의 공급경쟁력을 향상시킬 수 있다.

Abstract Inconel 713C which of a commercial Ni super alloy have the composition of 70 % Ni, 12 % Cr, 6 % Al and 4 % Mo. Mo is very expensive and have some economic value to recover in the alloy. In this study, liquid-liquid extraction(solvent extraction and stripping) has been performed to separate Mo from the synthetic leaching solution of spent Inconel 713C alloy and prepare to Mo powder by drying, evaporation and heat treatment. The experiments were conducted by using synthetic leaching solution which was prepared $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by dissolved in distilled water. Alamine336 and Cyanex272 dissolved in kerosene were used as extractants. The extraction percentage of Mo by Alamine336 is 99 % in the condition of the range of pH 1 to 4 and 1 % of concentration of Alamine336. The stripping solutions are used by HCl, H_2SO_4 and HNO_3 solutions and the concentrations were controlled by distilled water. The concentrations of HCl, H_2SO_4 and HNO_3 as stripping solutions are increased, the stripping percentages of Mo are increased and the stripping percentage of Mo by HNO_3 is higher than other stripping solutions. After liquid-liquid extraction and heat treatment, MoO_3 powder which of the purity of 97.5 % was prepared.

Keywords : Mo, Solvent extraction, Stripping, MoO_3 , Alamine336

본 연구는 산업자원통상부 에너지기술연구원에서 수행하는 산업기술혁신산업의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사합니다.

*Corresponding Author : Jong-Gwan Ahn(Jungwon Univ.)

Tel: +82-01-8419-7889 email: darn@jwu.ac.kr

Received May 23, 2018

Revised (1st June 12, 2018, 2nd July 6, 2018)

Accepted August 3, 2018

Published August 31, 2018

1. 서론

니켈계 내열합금인 Inconel 713C는 자동차나 발전소, 항공기 등 일반 산업용 고온 부품소재로 사용하고 있다. 본 연구의 회수 대상인 Inconel 713C의 화학적 조성 및 LME 가격을 Table 1에 나타내었다[1]. Inconel 713C에 함유된 유가금속 중에 가격적인 면을 고려하면 경제적 가치를 가지는 원소는 Mo으로 사료된다.

Table 1. Compositions and price of elements in Inconel 713C [1]

Elements	Compositions (wt. %)	price (US \$/ton)
Ni	75%	9,710
Cr	11 ~ 14%	4,144
Al	5 ~ 6%	1,916
Mo	4%	15,250

Mo은 고온 특성 및 내부식성이 있어 항공기 재료, 스테인리스 등 특수강 제조에 필요한 금속이며, 특히 초내열재료인 Ni-Fe-Mo(4 %) 합금은 선박 터보차저의 터빈 블레이드 휠과 회전축Fig. 1의 원료로 사용된다. 2016년 한국에 수입되는 Mo 금속광의 수입국별 점유율은 Fig. 2에 나타내었다[3]. 주요 수입대상국은 칠레이며 멕시코 등 주로 남미 국가들에서 수입되고 있는 실정이다. 내열 재료에 사용되는 모합금 및 제품의 무역수지 적자는 연간 5억 달러 이상으로[4], 국내에서 발생하는 내열합금 스크랩의 재자원화를 통한 합금 제조기술이 개발되면 수입대체 효과와 소재로 사용되는 자동차, 선박 등 관련 산업에 과급되는 경제적 효과가 매우 클 것으로 사료된다. 또한 Mo이 사용되는 터보엔진이 주력인 자동차산업, 항공우주산업 그리고 미래에너지 첨단산업에서의 사용량 증가로 수요량이 증가하는 반해 공급이 불안정한 시장구조를 가지고 있다[3]. 따라서 Mo이 함유된 순환자원으로부터 Mo을 효율적으로 회수하면 국내의 자원효율성과 자원수요의 공급경쟁력을 향상시킬 수 있으므로 국내의 페스크랩으로부터 Mo의 처리에 관한 연구 및 기술개발이 필요할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 Inconel 713C 폐 내열합금 모의 황산침출액으로부터 액-액 추출법을 이용하여 Mo을 분리 회수하고, 이로부터 고순도의 Mo 화합물을 제조하는 기초연구를 진행하였다.

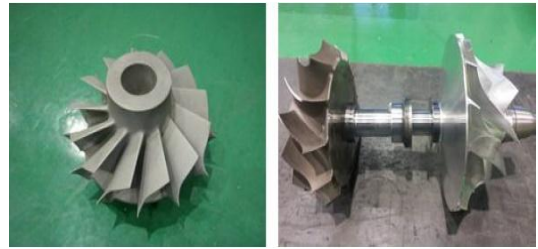


Fig. 1. Photograph of ship turbocharger's turbine wheels and rotors.

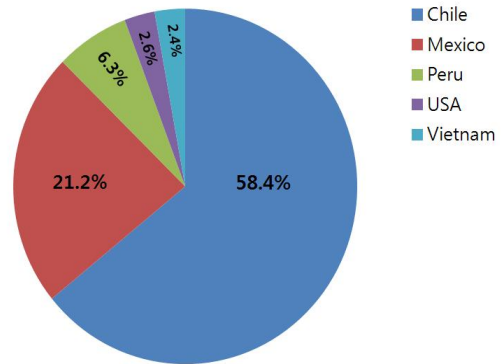


Fig. 2. Diagram of Mo metal imports by imported major countries in 2016.

2. 본론

2.1 실험재료 및 방법

액-액 추출법 중 용매추출은 물질분배차이에 의해 서로 혼합되지 않는 두 액상을 이용한다. 두 액상은 수상 및 유기상으로 구성되어 있는데 수상은 목적금속을 함유한 액상이며, 유기상은 추출제와 희석제 등으로 구성되어 있는 유기액상이다. 이와 같이 수상과 유기상을 혼합시킨 후, 정지해 두면 수상과 유기상이 밀도차이에 의해 상하로 층을 이루며 분리되는데 이 때 목적금속은 일정한 비율로 분배되게 된다. 이러한 분배 차이로 인하여 목적금속과 다른 불순물 금속을 분리하여 금속이온을 분리하거나 농축시켜 고순도의 금속을 분리 회수하는 방법이 다[5, 6].

본 실험은 용매추출과 역추출로 2단계의 공정으로 구성되어 있다. 먼저 용매추출공정은 수상에 존재하는 목적금속을 추출제 및 희석제의 혼합물질인 유기상으로 이동시키는 공정으로 식 (1)과 같이 분배계수 D_{se} 로 표현

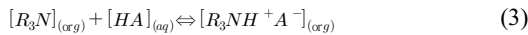
된다. 유기상으로 이동한 금속이온을 다시 수상으로 이동시키는 공정을 탈거(stripping)이라 하며 식 (2)에 탈거의 분배계수 D_{st} 를 나타내었다.

$$D_{se} = 100 \left(\frac{\text{수상잔류 Mo 농도}}{\text{수상중 Mo 농도}} \times 100 \right) \quad (1)$$

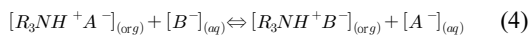
$$D_{st} = 100 \left(\frac{\text{역추출후 수상잔류 Mo 농도}}{\text{용매추출후 Mo 농도}} \times 100 \right) \quad (2)$$

용매추출시 추출제(R_3N)로부터 추출되는 목적추출종(B)이 음이온으로 존재할 경우 Anion으로 하전되고, 다른 음이온과 화학당량적으로 교환되며, 이때 추출제로는 알킬아민과 같은 음이온 교환제인 유기산이 사용된다. 이때의 반응식을 식 (3)과 (4)에 나타내었다.

Activation:

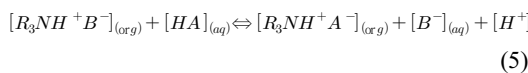


Solvent extraction:



식 (3)은 활성화처리 반응단계로 R_3N 으로 표현된 유기상 추출제가 산과 반응하는 과정이며, 식 (4)는 전처리된 유기상 추출제가 금속 음이온과 반응하여 유기상으로 이동하게 되는 반응식을 보여주고 있다[7]. 역추출반응식은 식 (5)에 나타내었다.

Stripping:



식 (5)는 유기상으로 추출된 목적금속을 역추출제를 이용하여 다시 수상으로 이동시키는 반응을 보여주고 있다. 목적금속만 선택적으로 이동시키기 때문에 목적금속의 분리 회수 및 농축 등에 효과가 있는 공정으로 알려져 있다[8].

2.1.1 실험 재료

Mo 침출 용액으로부터 용매추출을 통한 Mo 회수를 위해 모의 용액을 제조하여 실험을 수행하였다. 사용한 시약은 Mo의 원료로 폴리브텐산나트륨($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)을

사용하였고, 수상에 존재하는 Mo를 유기상으로 추출하기 위해서 음이온추출제인 Alamine336과 양이온추출제인Cyanex272를 사용하였다. 희석제로는 등유(Kerosene)를, 역추출제는 H_2SO_4 , HCl 및 HNO_3 을 적용하였으며, 본 실험에 사용된 시약들을 Table 2.에 나타내었다.

Table 2. Chemicals used in experiment

Trade Name	Chemical Formula	Molecular Weight (mass)
Sodium molybdate dihydrate	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	241.95 g/mol
Nickel chloride	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237.7 g/mol
Alamine336	$C_{24}H_{51}N$	353.171 g/mol
Cyanex272	$C_{16}H_{35}O_2P$	322.43 g/mol
Sulfuric acid	H_2SO_4	98.056 g/mol
Sodium hydroxide	NaOH	40 g/mol

2.1.2 실험방법

용매추출과 역추출 실험은 분액여두 100 ml에서 수행하였다. 사용한 금속시약은 Sodium molybdate dihydrate($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)을 Mo 농도가 2000ppm (5.1205 g/L)인 모의 합성용액을 준비하였다. Mo의 추출거동을 알아보기 위하여 유기용액은 등유(kerosene)에 희석한 Alamine336과 Cyanex272를 사용하였고, pH는 H_2SO_4 과 NaOH를 이용하여 조절하였다. 용매추출실험에서는 100 ml 분액여두에 금속이온이 함유된 합성용액 30 ml와 추출제가 함유된 유기상 30 ml를 넣고, 25 °C에서 10분간 교반한 다음 1시간 정치시켜 수상과 유기상을 분리하고 수상에 존재하는 금속이온의 농도를 ICP기기로 분석하였다. 유기상에서 추출된 금속의 농도는 물질수지를 이용해 계산하였다[9]. 수상의 pH는 pH미터(Orion A 320)로 측정하였다. Mo 화합물 제조는 건조기를 이용하여 수분을 제거하고 박스로에서 700 °C에서 1시간 열처리하여 Mo 화합물을 제조하였다. 수상에 존재하는 금속의 농도는 ICP-MS(PerkinElmer ELAN DRC-e) 및 ICP-AES (Geoplasma, BJY-70plus) 등을 이용하여 분석하였다. 또한 Mo 화합물은 순도분석은 ICP-MS(PerkinElmer ELAN DRC-e)를 이용하였으며, 정성분석은 XRD(Bruker AXS, Germany, D8 DISCOVER)기기로 분석하였다. 본 실험의 Mo 회수를 위한 액-액 추출 공정도를 Fig. 3에 나타내었다.

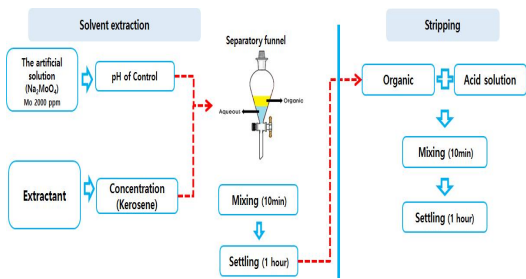


Fig. 3. The flow chart of solvent extraction and stripping for the recovery of Mo from leaching solution of spent Inconel 713C.

2.2 실험결과 및 고찰

2.2.1 Mo침출액으로부터 용매추출

Alamine336을 이용한 Mo의 용매추출 실험은 유기상과 수상의 비율을 변화시키면서 분액여두에서 교반하여 용매추출을 실시하고 분리된 수상용액은 ICP분석을 통해 분석하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Cyanex272는 pH 1, 농도 4 %에서 96 %의 추출률을 보였으며, Alamine336은 pH 1~4, 농도 1 % 이상에서 99 % 이상의 추출률을 보였다. 추출제 농도가 증가할수록 추출률은 증가하며, 최적의 추출제로는 Alamine336임을 확인하였다. Cyanex272는 pH 1인 조건에서 4 %인 경우에만 95 % 이상의 추출률을 나타내는 것을 확인할 수 있는데 이는 다른 추출제인 Alamine336에 비해 상대적으로 추출 효율이 낮다. 이러한 이유는 Mo의 이온종은 pH 1~6에서 MoO_4^{2-} 등과 같은 음이온으로 존재하여[10, 11] 음이온 추출제인 Alamine336에 의해 추출효과가 우수한 것으로 사료된다.

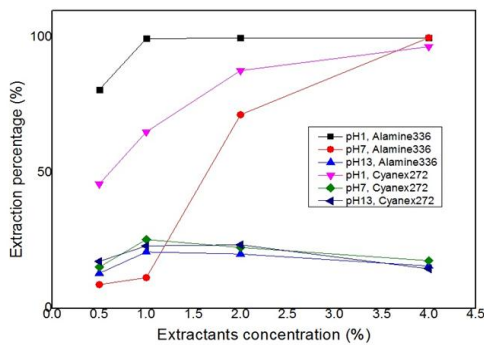


Fig. 4. Extraction percentage of Mo by the extractants and pH.

2.2.2 역추출제 및 pH의 영향

용매추출을 통해 얻은 Mo이 함유된 유기용액에서의 Mo를 탈거시키는 최적의 추출제를 선정하기 위해 H_2SO_4 , HCl 및 HNO_3 를 각각 0.1 M, 0.5 M 및 1.0 M 농도를 조절해 수상과 유기상의 비율 1 : 1로 10분간 반응시킨 후 유기상을 분리하였다. 실험결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 HNO_3 1.0 M을 이용시 Mo이 역추출 결과가 약 85.49 %로 나타나며, 염산의 경우는 약 25.67 % 및 황산을 이용시 약 6.13 %로 나타나므로 본 실험 조건에서 질산을 사용한 결과가 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있다. HNO_3 의 농도가 증가할수록 Mo의 탈거율이 상승하는 것을 확인하였다. 역추출제의 pH의 영향을 확인하기 위하여 역추출제의 pH를 0, 1, 2, 4로 조절하여 실험을 수행하고 Fig. 6에 Mo 역추출 결과를 나타내었다. pH 2와 4에서는 각각 0.3 % 및 0.2 %의 Mo이 탈거되었으며, pH 0인 HNO_3 용액을 사용하여 실험을 수행한 결과 94 %의 Mo이 탈거되었다. 따라서 pH가 낮을수록 탈거율이 높은 것을 확인하였다. 질산의 역추출률이 높은 이유는 고농도의 염산 및 황산용액중에서 유기상에 흡착된 황산이 다량 수상과 반응하여 수상의 pH가 낮아지고 이로 인해 Mo의 화학종이 MoO^{2+} 와 같은 이온종이 형성되어[11] 역추출률이 낮아지는 것으로 사료된다.

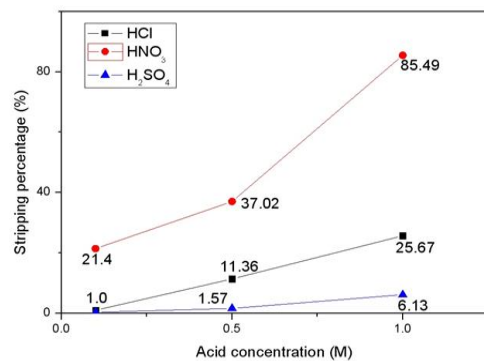


Fig. 5. Mo stripping rate according to the concentration of stripping agents.

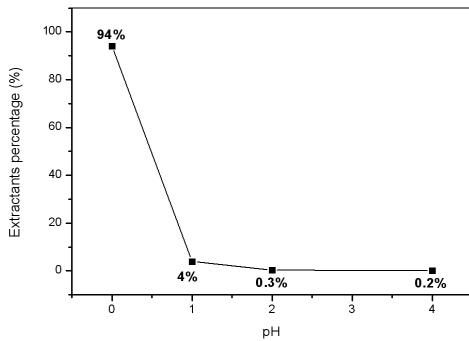


Fig. 6. Extraction percentage of Mo according to pH of stripping agent.

2.2.3 역추출제 농도 영향

역추출제 농도의 영향을 알아보기 위해 2 M과 4 M의 HNO₃으로 교반시간 30분 1시간 정치시키는 조건에서 역추출 실험을 수행하였다. Fig. 7에 Mo의 역추출 결과를 나타내었다. 2 M의 조건에서 약 91 % 역추출률을 보였으며, 4 M 조건에서 약 96 % 역추출률을 나타내고 있다. 그러므로 추출제의 농도가 증가할수록 역추출률이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 기존의 연구[12, 13]에서와 같은 결과를 나타내고 있으며, 1단의 역추출만으로 약 95 % 이상의 고순도의 Mo를 회수할 수 있는 것을 확인하였다.

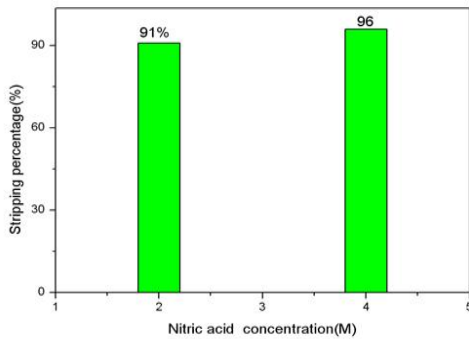


Fig. 7. Stripping percentage of Mo by the stripping agents concentration.

2.2.4 상비의 영향(Organic:Aqueous)

유기상과 역추출 수상의 비율을 변화시킴으로써 수상에 Mo의 농축효과를 알아보기 위해서 O/A 비를 달리한 후 실험을 진행하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. O/A비 1 : 1 ~ 20 : 1인 실험조건으로 수행한 결과 대부분의 실험 조건에서 90 % 이상의 농축효과를 확인하

였다. 이는 희박한 금속이온이 있는 수상에서 1단의 역추출 처리만으로 금속이온 농도를 20 배 증가시킬 수 있음을 보여주는 것으로 공업적인 면에서 상당한 의의가 있다고 사료된다.

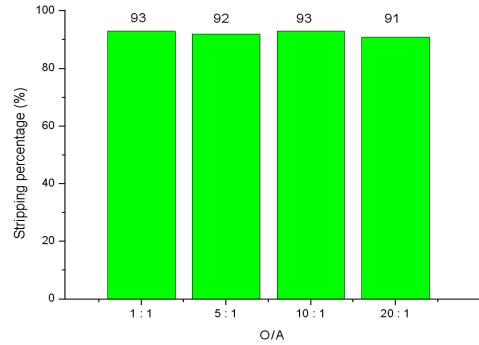


Fig. 8. Stripping percentage of Mo by the O/A ratio.

2.2.5 Mo 화합물 제조

용매추출과 역추출을 통해 얻은 Mo를 함유한 수상을 80 °C로 증발건조를 행하고, 전기로에서 700 °C로 열처리를 수행하여 얻은 시료를 XRD분석과 ICP분석을 행하였다. 이 결과를 Fig. 9 및 순도 분석을 Table. 3에 나타내었다. Fig. 9은 열처리를 행한 시료의 정성적인 분석을 위해 XRD 분석을 수행하고 결과를 나타내었다. XRD 분석 결과, 시료의 peak은 전형적인 MoO₃을 나타내고 있어 제조된 시료가 MoO₃임을 확인할 수 있었다. Table. 3는 제조된 MoO₃를 순도를 분석하기 위하여 ICP 분석을 수행하여 결과를 나타내었다. 분석 결과 제조된 Mo 화합물에 약 63 %의 Mo이 분석되었으며 이를 MoO₃ 화합물로 환산하면 약 97.5 %를 나타내므로, 본 연구결과 순도 약 97 % 이상의 MoO₃를 제조하였다.

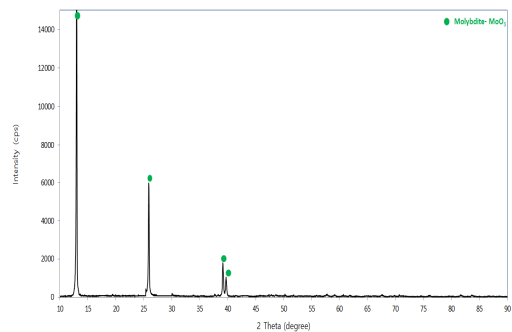


Fig. 9. XRD analysis results of Mo compounds as prepared.

Table 3. Purity analysis of Mo compounds by ICP

Analysis of ICP : sample	Percentage of Mo in Mo compound (wt. %)
Mo	63 %
MoO ₃	97.5 %

3. 결론

폐 내열합금 스크랩으로부터 용매추출과 역추출을 이용한 상온에서의 Mo의 선택적 추출법을 통해 도출한 최적조건으로 Mo 화합물을 제조하는 방법을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 용매추출 실험 결과, Alamine336이 Cyanex272 보다 높은 Mo 추출률을 나타내었다.
2. 역추출제인 H₂SO₄, HCl 및 HNO₃ 각각 농도가 증가할수록 탈거율이 증가하였고, HNO₃가 1 M 및 pH 0일 때 94 % 및 HNO₃ 4 M에서 96 %의 탈거율을 나타내어 가장 높은 탈거율을 나타내었다. O/A 비율 1 : 1 ~ 20 : 1로 수행하였을 때, 모든 조건에서 90 % 이상의 농축효과를 확인하였다.
3. 용매추출 및 역추출에서 얻은 Mo 함유 수상을 증발 건조시키고, 700 °C에서 열처리한 결과 97.5 % 순도의 MoO₃ 화합물을 제조하였다.

References

[1] KORES webpage, 2017 : <https://m.kores.net/mobile/mprice/mbasemetal>.

[2] All Metals & Forge Group webpage, 2018 : <http://www.steelforge.com/>.

[3] Korea Institute of Geoscience & Resoueces(KIGAM): "Annual report", pp. 35-38, 2017.

[4] KITA, 2015 : Trade trends of Ni alloy, <https://unipass.customs.go.kr:38030/ets/>.

[5] Ahn, J.-W., J.-G. Ahn, and M.-S. Lee, "Recovery of Nitric Acid and Valuable metals from Spent Nitric Etching Solutions of Printed Circuit Board", Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, vol 40, no. 1, pp. 116-121, 2002. DOI: <http://www.riss.kr/link?id=A19618101>

[6] Yonghwang Ha, Ryun-Ji Gang, Seong-Ho Son, Wonsik Lee, and Jong-Gwan Ahn, "Recovery of Nitric acid and Copper from Plating Waste of Automobile Wheel",

Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, vol. 14, No. 11 pp. 6015-6022, 2013. DOI: <https://doi.org/10.5762/kais.2013.14.11.6015>

[7] Jong-gwan Ahn, Hee-Kyeoung Jung, Jae-Young Jang and Min-Seuk Kim, "Solvent Extraction Separation of Re (VI) from Hydrochloric Acid Leaching Solution of Spent Super Alloy by Alamine 304-1", J. of Korean Inst. of Resources Recycling, vol. 24, No. 5, 56-62, 2015. DOI: <https://doi.org/10.7844/kirr.2015.24.5.56>

[8] Wonguen L., Bumrae C., "Eco-frendly hydrometallurgy process for the recovery of Mo from spent petroleum catalyst". KR. Patent No. 101727891B1. 2017.

[9] Minwoo K., Master thesis, "Selective recovery of V, Mo by solvent extraction from sodium leaching solution of spent DSC", Korea Univ., pp. 10-15. 2011.

[10] Parhi, P.K., Park, K.H., Kim, H.I., Park, J.T., "Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I", Hydrometallurgy, vol 105, pp. 195-200, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.004>

[11] Zeng L., Cheng C. Y., "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalyst. Part I Metallurgical processes", Hydrometallurgy, vol. 98, pp. 1-9, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.012>

[12] Nguyen Hong Thi, Lee, Man Seung, "Recovery of Molybdenum and Vanadium from Acidic Leaching Solution of Spent Catalysts by Solvent Extraction", J. the Korean Inst. of Resources Recycling, vol. 22, no. 4, pp. 3-11. 2013. DOI: <https://doi.org/10.7844/kirr.2013.22.4.3>

[13] Nguyen Thi Hong, Lee, Man Seung, "Separation of Molybdenum and Tungsten from Sulfuric acid Solution by Solvent Extraction with Alamine 336", J. the Korean Inst. of Resources Recycling, vol. 25, no. 1, pp. 16-23. 2016. DOI: <https://doi.org/10.7844/kirr.2016.25.1.16>

안 중 관(Jong-Gwan Ahn)

[정회원]



- 1992년 8월 : 고려대학교 일반대학원 금속공학과 (공학석사)
- 1996년 8월 : 고려대학교 일반대학원 금속공학과 (공학박사)
- 2008년 1월 ~ 2011년 2월 : 한국지질자원연구원 책임연구원
- 2011년 3월 ~ 현재 : 중원대학교 신재생에너지자원학과 교수

<관심분야>

자원순환, 금속제련, 환경

김 다 영(Da-young Kim)

[준회원]



• 2014년 3월 ~ 현재 : 중원대학교
신재생에너지자원학과 학사과정 재학

<관심분야>

자원순환, 금속재련, 환경

인 용 현(Yong-Hyeon In)

[준회원]



• 2013년 3월 ~ 현재 : 중원대학교
신재생에너지자원학과 학사과정 재학

<관심분야>

자원순환, 금속재련, 환경