탈질 폐촉매로부터 용매추출법에 의한 바나듐 추출 분리

안종관, 안재우*, 유정근**, 김동진
한국지질자원연구원, *대진대학교 신소재공학과, **한서대학교 화학공학과

Solvent extraction separation of vanadium form spent catalyst

J-G Ahn, J-W Ahn*, J-K Yu,** D-J Kim
Kore Institute of Geoscience and Mineral Resources
Dept of Adv. Mat., Daejin Univ., Dept. of Chem. Eng., Hoseo Univ.

1. 서 론

금속 바나듐의 경우 항공산업과 원자로에 사용되는 등 첨단산업의 소재로서 그 이용도가 높아지고 있으며, 그 화합물은 화학공정의 주요 촉매의 원료로 사용되고 있다. 그러나 바나듐을 함유하는 자연광물인 carnotite, rescoelite의 바나듐 함유량은 1-2%로서 경제성이 없어 우라늄(Uranium) 생산공정의 co-product나 부산물로서 회수되거나 혹은 인(phosphrous) 생산공정등의 부산물로서 ferrous phosphrous로부터 얻게된다. 이 밖에도 중유회분(fly ash)이나 원유잔사(crude oil residue)에서 titaniferrous magnetite의 부산물로 회수되고 있고, 특히 중유회분이나 폐촉매(spent catalyst)에서 바나듐을 회수하려는 연구는 아직도 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.

이와같이 저품위 광물이나 복합광물 그리고 폐기물에서 바나듐을 회수하기 위해서는 이 광물중의 바나듐을 산(acid)과 반응시켜 침출시킨 후 농축과 정제과정을 거쳐 회수하는 습식제련법이 사용되고 있다. 이러한 습식제련법은 건식제련법에 비해 에너지 소모가 적을 뿐만 아니라 자동제어가 용이하기 때문에 경제성면에서도 유리하다. 불순물로부터 바나듐을 분리, 농축 및 정제하는 방법으로는 전기분해법이 있으나 용매추출법이 보다 효율적이고 경제적인 방법으로 평가되고 있다. 용매추출법에 의한 바나듐 회수공정은 우라늄 추출에 대한 기초 연구를 수행하는 과정에서 1950년대에 처음으로 미국의 Oak Ridge National Laboratory에서 시작되었다. 이후 바나듐 회수공정은 계속 개발되어 왔으며 대략 두가지 방법으로 대별할 수 있다. 첫째는 광물이나 slag중의 바나듐을 염화배소하여 침출시키고 바로 침전시키거나 용매추출법에 의해 회수하는 방법과 둘째는 산이나 알칼리로 침출시키고 용매추출법에 의해 분리·회수하는 방법이 있다. 바나듐을 용매추출하는 방법으로는 산성, 중성, 염기성 용액에서 추출하는 방법으로 열거할 수 있으나 상업화 공정으로는 산성용액에서 V(IV)를 D2EHPA 나 PC-88A 등의 산성추출제를 이용하여 추출하는 방법과 음이온으로 존재하는 V(V)를 Alamine336이나 Aliquit 336 등 Amine계통의 염기성추출제를 이용하는 방법이 관심을 모으고 있다.

본 연구에서는 폐탈질 촉매로부터 바나듐을 황산으로 침출시킨 침출용액에서 바나듐을 분리·회수하기 위하여 PC-88A 및 Cyanex 272 그리고 Alamine336을 사용하여 최적 추출제를 선정하고 이를 토대로 효과적으로 회수할 수 있는 공정을 개발하기 위한 기초 자료를 제

공하고자 이에 미치는 여러 가지 인자들에 대한 영향을 조사하여 최적 기초공정을 확립하고자 하였다.

2. 이론적 배경

Extraction chemistry of Vanadium

바나듐 양이온(vanadate cation : $[VO2]^{+}$)은 pH 1.5 이상의 약산성 용액에서 가수분해하여 다음과 같이 oxy-anion을 형성하며 이것은 또한 중합반응에 의해 $[H_2V_2O_{5x+2}]^{2-}$ 라는 형태의 일련의 음이온 화합물을 형성하게 된다.

$$2[VO2]^{+} + 3H_2O = [H_3V_2O_7]^{-} + 3H^{+}$$

따라서 바나듐(V)의 경우 강산성 영역을 제외하고는 여러종의 음이온 착화합물을 형성하기 때문에 산성영역에서는 음이온 추출제인 3급아민을 이용하여 추출이 가능하며 4급 아민을 이용하여 추출할 경우에는 pH 1-13의 넓은 범위에서 추출이 가능하다고 보고되고 있다. 또한 중성 pH에서 안정하고 용해도가 높은 decavanadate ion($[V_{10}O_{28}]^{6-}$)으로 탈거(stripping)가 가능하며 보통은 암모늄염을 이용하여 pH9-10, 60℃에서 탈거를 함으로써 decavanadate ion을 metavanadate 로 전환시켜 불용성의 ammonium metavanadate(AMV)로 석출시킬 수 있는데 이러한 전환은 상온에서 비교적 천천히 일어난다. 따라서 아민은 D_2EHPA보다 보다 유연성 있게 적용시킬 수 있고 Fe(III)와 Al(III)을 추출하지 않기 때문에 보다 순수한 V_2O_5를 제조할 수 있다. 그러나 3급아민의 경우 유기상중 10vol% 이상 농도에서 천천히 상분리가 된다는 점과 부유물과 쉽게 cruds를 형성한다는 것이 단점으로 지적되고 있어 이에 대한 개선책으로 상조절제(phase modifier)로 isodecanol을 첨가하고 있다.

3. 실험재료 및 방법

3-1. 시료 및 실험기기

본 실험에 사용한 바나듐 용액의 경우 특급시약 V_2O_5를 1M H_2SO_4용액에 용해시켜 일정농도를 유지하여 사용하였으며 실험에 사용된 추출제는 염기성 추출제의 일종인 Henkel사의 Alamine 336[$(CH_3(CH_2)_7)_3N$] 과 산성추출제인 PC88A 및 Cyanex 272를 사용하였는데 Alamine 336의 경우 희석제인 크실렌에 희석하여 일정 농도를 맞춘 후에 같은 몰수의 5% 황산 수용액을 혼합하여 교반한 후에 정치시켜 상부의 황산화된 유기상을 추출제로 사용하였다. PC88A 및 Cyanex272의 경우는 희석제로 등유(Kerosene)를 사용하였고 Alamine336의 경우는 상분리를 제3상의 생성 방지 및 상분리를 수월하게 하기 위해 크실렌(Xylene)을 희석제로 사용하였고, 기타 약품은 특급시약을 사용하였다. 주요기기로는 Mettler사의 전자저울, Orion 사의 pH meter, 제작품인 Shaking machine을 사용하였다.

Table. Chemical analysis of spent catalyst.

Composition	V(%)	Ti(mg/kg)
Amount	0.015-0.038	0.12-0.94

3-2 실험방법

실험방법으로는 일정농도로 희석된 유기상과 합성용액(수용액상)을 각각 일정량씩을 취하

여 분액여두(Separatory funnel)에서 shaking을 한 다음 상분리가 되도록 방치시켰다. 이 경우 예비실험 결과 10분정도면 추출평형에 도달하기 때문에 본 실험에서는 15분간 shaking을 하였고 완전한 상분리가 되도록 1시간정도 정치시켜 두상을 분리시킨 후 추출여액 중의 바나듐 성분의 분석의 경, 바나듐 단독성분의 분석은 KSD 2515에 나와있는 방법을 이용하였는데 지시약으로 sodium diphenylamine sulfonate를 사용하여 0.1N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 표준용액으로 적정하여 바나듐의 농도를 분석하였다. 티타늄과의 혼합용액인 경우는 ICP-AES를 이용하여 각각 티타늄과 바나듐의 농도를 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. Alamine 336에 의한 바나듐의 추출 거동

4-1-1. 침출액중 pH 영향 고찰

폐촉매중의 바나듐을 황산으로 침출한 후 효과적으로 바나듐을 추출하기 위해 침출액의 산도(pH)의 조절이 가능하고 또한 산도에 따라 바나듐의 추출률이 많은 변화가 있기 때문에 이에 대한 고찰을 하였다. 그림 및 표에서와 같이 Alamuni336에 의한 바나듐의 추출거동은 수용액상의 pH 변화에 매우 민감하여 초기 수용액상의 pH가 낮을 경우 바나듐의 추출율이 저조하다가 pH를 2,5이상으로 유지할 경우 추출율은 96%이상 증가됨을 알 수 있고 이후 pH를 5.5까지 계속 증가시킬 경우 99.8%까지 바나듐의 추출이 가능하였다. 이러한 현상은 pH 1.5부근에서 바나듐이 음이온으로 형성되기 시작하여 pH 2,5-6 범위에서 바나듐이 안정한 음이온 화합물(decavanadate)을 형성하여 음이온 교환 추출제인 Alamine336에 쉽게 추출된다는 것을 알 수 있다. 이와 유사한 연구결과로 Wilkomirsky등은 1.2g/L 바나듐이 함유된 용액에서 Alamine336에 의해 pH 1.0에서는 20%미만의 추출되나 pH 2.0에서는 80% 이상이 추출된다고 보고한 바 있고 Agers등은 5% Alamine336을 이용하여 pH 1.7-1.85에서 4g/L 바나듐이 함유된 용액을 추출할 경우 4단(stages)에 의해 99%의 바나듐을 추출할 수 있다고 보고하고 있다. 한편, Lozano and Juan (2001)에 의하면 다음과 같은 반응에 의해 추출된다고 보고하고 있고 $(HV_{10}O_{28})^{5-}$ 이온화합물이 주요한 추출반응종이라 제시하였다.

4-1-2. V 및 Ti 혼합용액에서 분리성 검토

황산으로 폐촉매를 침출할 경우 침출용액중에는에 바나듐외에 티타늄 성분이 바나듐양의 약 10% 정도 혼합되어 있기 때문에 Alamine336으로 바나듐 추출시 티타늄의 거동을 조사하기 위해 일정량의 바나듐 및 티타늄이 혼합된 용액(V:1.0g/L, Ti:0.2g/L)에서 0.1M Alamine336을 이용하여 pH 변화에 따른 추출실험을 실시하였다. 이 경우 티타늄의 용해도가 낮기 때문에 티타늄의 침전이 생기지 않는 범위인 pH 1.6까지 실험하였다. 그림에서와 같이 바나듐의 경우는 단독성분인 경우와 비슷한 추출거동을 보이고 있고 티타늄의 경우는 pH 1.0에서 1,6 범위에서 낮은 추출율을 나타내고 있고 pH 1.6부근에서 20%내외의 추출율을 보이고 있어 80%의 추출율을 보이고 있는 바나듐에 비해서는 추출률이 매우 낮아 두 성분의 분리가 가능함을 알 수 있다. 이것은 티타늄이 침출용액중에서 주로 양이온으로 존재하기 때문에 음이온교환계인 Alamine336에 추출이 잘 되지 않는 것으로 생각되고, 한편 Cyanex272 및 PC88A를 이용한 추출실험에서는 오히려 바나듐보다 티타늄의 추출율이 높기 때문에 용매추출법에 의한 바나듐 추출시 티타늄을 분리하기가 어렵다는 것을 이미 앞장에서 고찰하였다. 따라서 티타늄이 혼합되어 있을 경우에는 Alamine336으로 추출하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

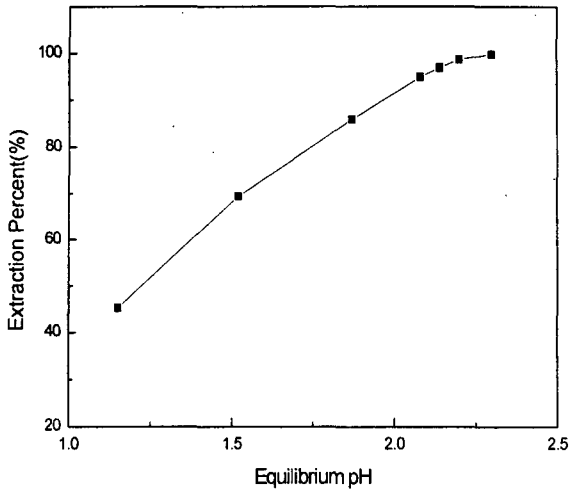

Fig. Extraction percent of vanadium as a function of equilibrium pH with 0.1M Alamine336 dissolved in Xylene.

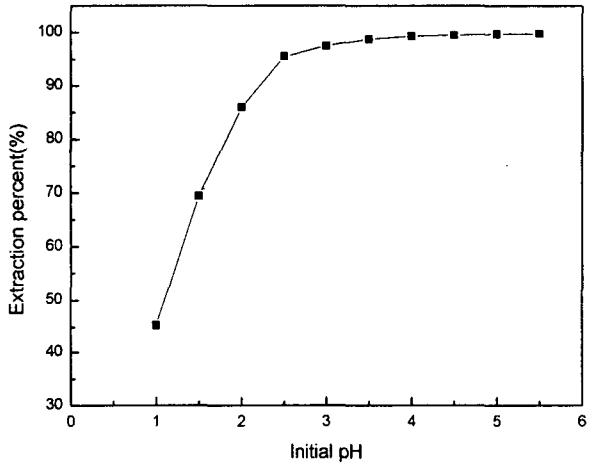

Fig. Extraction percent of vanadium as a function of Initial pH with 0.1M Alamine336 dissolved in xylene.

4-1-3 유기상중 추출제(Alamine336)농도 영향

초기 바나듐농도가 1.0g/L 이고, pH가 2.5인 침출용액에서 추출제인 Alamin336의 농도를 0.05M에서 0.3M까지 변화시키면서 바나듐의 추출실험을 하였는데 이에 대한 결과를 그림● 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Alamine336의 농도가 증가함에 따라 바나듐의 추출률은 증가하는 경향을 보이고 있으며, 0.05M인 경우 약 92%, 0.1M의 경우 95%, 0.2M의 경우 97.5%, 0.3M인 경우는 98% 정도의 추출율을 보이고 있다. 그러나 0.1M 이상인 경우에는 추출율이 그다지 높게 증가하지 않는 것으로 나타나 유기상중의 Alamine336의 농도는 0.1M정도가 적당하다는 것을 알 수 있었다.

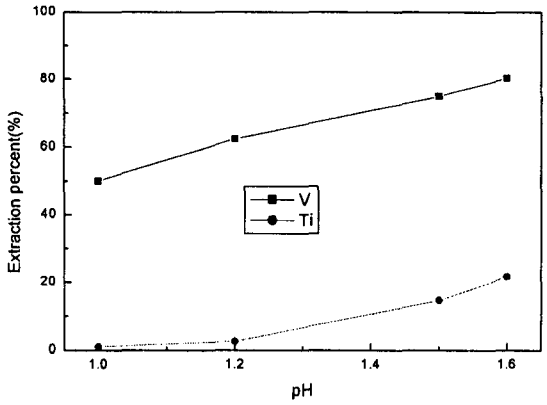

Fig. Extraction percent of vanadium and titanium from a mixed solution as a function of equilibrium pH with 0.1M Alamine336 dissolved in Xylene.(Initial V:1.0g/L, Ti:0.2g/L)

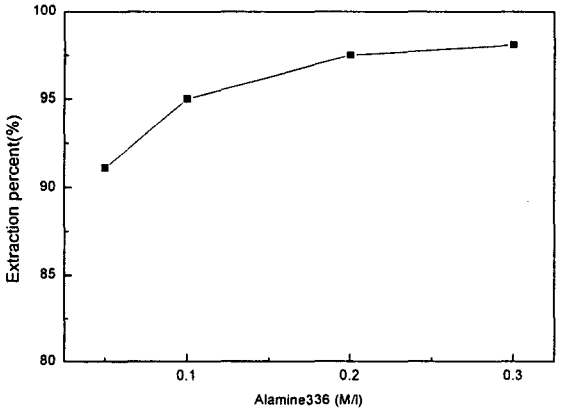

Fig. Effect of Alamine336 concentration on extraction of Vanadium.(Initial pH=2.5)

4-1-4 V_2O_5 제조

바나듐이 loading된 유기상을 암모니아수로 탈거한 후 순수한 V_2O_5를 얻기 위해서는 두가지 방법이 있다. 한가지 방법은 탈거된 용액의 pH를 NH_4OH를 이용하여 pH 8.0~8.5로 유지할 경우 decavanate가 불용성인 metavanadate (0.6g/100g of H_2O at 298°K)로 변하게 되는데 이러한 침전물을 증발(evaporation)과정을 거쳐 불용성인 Ammonium metavanadate(AMV)(0.6g/100g of H_2O at 298°K) 침전물을 얻는 방법과 다른 한가지 방법은 탈거된 용액을 pH 1.8으로 조절한 후 358°K에서 약 3시간정도 반응시켜 Ammonium hexavanadate(AHV: $(NH_4)_2H_2V_6O_{17}$)) 침전물을 얻는 방법이 있으며, 이와같은 방법으로 얻어진 AMV 및 AHV를 건조한 후 550℃에서 하소(Calcination)을 시킴으로써 고품위의 V_2O_5를 얻을 수 있다.

REFERENCES

1. U.S. Geological Survey. *Minerals Yearbook.* Vanadium 1998. Reston, USA, 2000.