

> 研究論文 <

중유회로부터 바나듐과 니켈 침출에 관한 연구

박경호

한국자원연구소 제련연구그룹

A Study on the Leaching of Vanadium and Nickel from Heavy Oil Fly Ash

Kyung-Ho Park

Korea Institute of Geology, Mining & Materials Metallurgical Research Group

요 약 산업폐기물로부터 유용자원의 회수는 환경오염 문제를 극소화하고 폐자원을 재활용한다는 점에서 근자에 들어 그 중요성이 날로 커지고 있다. 본 연구는 중유 화력발전소에서 발생하는 산업폐기물인 중유회로부터 유가금속인 바나듐과 니켈을 회수하기 위한 기초실험으로서 이들 중유회의 수침출과 황산침출 시 그 침출조건에 관한 실험을 행하였다. 수침출 시 시료 25g/l, 상온 그리고 반응시간 60분에서 바나듐과 니켈의 침출율은 각각 86%와 88%이었으며 반응온도가 높아짐에 따라 바나듐의 침출율은 감소하고 니켈의 침출율은 증가하였다. 한편 산화제(NaClO₂)의 첨가는 바나듐과 니켈의 침출율을 감소시켰으며 300°C 배소후 수침출 시 바나듐은 거의 침출되지 않았다. 1N 황산을 침출액으로 사용 시 바나듐과 니켈의 침출율은 모두 96%로 증가하였고 이 경우 산화제의 첨가는 침출율에 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT The extraction of vanadium and nickel from heavy oil fly ash was carried out by using water and sulfuric acid as leaching agent. In the leaching with water, vanadium and nickel were extracted 86% and 88% respectively under pulp density of 25g/l, room temperature and leaching time of 60 minutes, but extraction of vanadium decreased with increasing leaching time. Addition of oxidant decreased the extractions of vanadium and nickel, and roasting of fly ash at temperature higher than 300°C before water leaching decreased the vanadium extraction to about zero. In the leaching with 1N sulfuric acid, the extractions of vanadium and nickel both increased to 96% and the addition of oxidant did not affect the extraction of these metals.

1. 서 론

과학 산업기술의 급격한 발달은 인류에게 풍부한 물질문명과 경제적인 풍요로움을 주었지만 자원 소모량의 급격한 증가에 따른 지구상의 부족자원의 고갈 현상이 심화되고 있으며 또한 이에 수반하여 부생되는 산업폐기물은 환경오염 등 큰 사

회적 문제로 대두되고 있다¹⁻³⁾. 산업폐기물로부터 유용자원의 회수는 산업 폐기물의 환경 오염문제를 극소화하고 자원을 재활용할 수 있다는 면에서 이러한 문제점들을 동시에 해결할 수 있는 방법으로서 근자에 들어서 큰 관심을 모으고 있는 분야이다. 특히 우리나라와 같이 인구밀도가 높고 천연 부존자원이 빈약한 경우 폐자원의 재활용화에

관한 관심과 연구는 더욱 강조되어야 할 것이다.

중유회(heavy oil fly ash)는 중유 화력발전소 보일러의 전기집진기(EP)에서 생성되는 분진(dust)으로서 지금까지는 대부분 산업폐기물로서 폐기되어 왔다. 그러나 이의 절대량이 증가함에 따라 그대로 폐기하기는 곤란하게 되었고, 그 중에 바나듐과 니켈 등의 유가금속이 함유되어 있음이 밝혀짐에 따라 자원으로서의 가치가 상승하게 되어 이로부터 이들 금속을 회수하기 위한 연구들이 외국에서는 활발하게 진행되고 있으며 일본 등의 경우는 이미 상업화되어있다. 우리나라의 경우는 유가금속의 함유량이 비교적 높은 일부 중유회를 중소기업체에서 일부 처리하고 있으나 대부분은 폐기처리되고 있는 실정이다. 한편 중유발전소의 가동률이 늘어나고 90년도 이후부터는 가동을 중지한 중유 발전소의 재가동에 따른 중유회의 발생량이 Table 1에서 보는 바와 같이 대폭 증가할 것으로 예상되어 이의 처리문제가 심각할 것으로 생각된다.

중유회로부터 바나듐과 니켈 등의 유가금속을 회수에는 염배소와 습식침출법을 병행하는 방법이 일반적으로 사용되고 있으나^{4,5)}, 바나듐의 회수공정이 복잡하고 니켈을 회수하고자 하는 경우에는 별도의 공정이 필요하다는 등의 문제점이 있다. 한편 중유회를 수침출 또는 약황산으로 직접 침출하면 대부분의 바나듐과 니켈이 용해되며 이 침출액을 특정 pH 영역에서 산화환원전위(E)를 조절하여 주면 Fig. 1⁶⁾에서 보는 바와 같이 바나듐은 열역학적으로 고형인 V_2O_5 형태가 안정하므로 침전물 상태로 액상으로부터 분리가 가능하다. 한편 침출액 중에 잔존하는 니켈은 다음 공정에서 황산니켈, 니켈 금속 또는 니켈 분말의 형태로서 회수할 수가 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 직

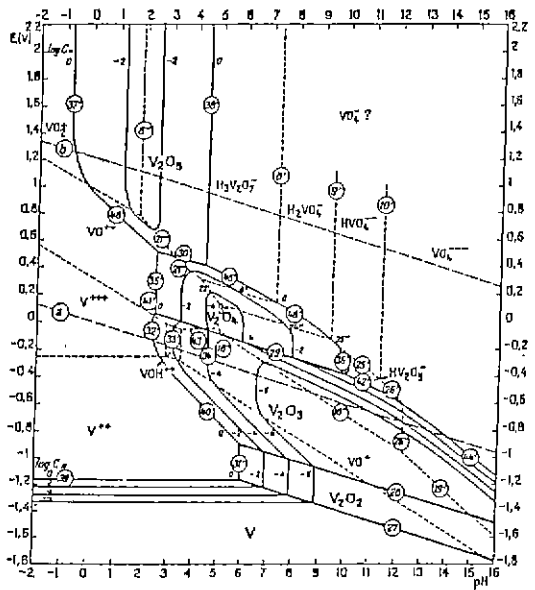


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system vanadium-water at 25°C

접 침출법에 의하여 중유회에 포함된 바나듐과 니켈을 회수할 목적으로 침출조건에 관한 여러가지 기초실험을 행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시 료

본 연구에서 사용한 시료는 한국전력(주) 울산 화력발전소에서 발생된 중유회로서 그 화학조성은 Table 2과 같다.

표에서 알 수 있는 바와 같이 바나듐과 니켈의 함유량은 약 2.7 wt.%와 3.6 wt.%이며 이들 유가금속 이외에 철분이 약 2% 그리고 실리카가 12%

Table 1. Prospects and the amount of Heavy Fly Ash in KOREA.

Year	88	89	90	91	92	93	94
amount(t)	891	1,208	2,131	3,857	5,504	6,320	6,519

Table 2. Chemical Composition of Oil Fly Ash.

element	V	Ni	Fe	Al	Ca	Mg	Mn
%	2.71	3.57	2.28	0.65	0.99	0.21	0.16
element	K	Na	Cu	Zn	SiO ₂	S	
%	0.05	1.67	0.17	0.12	11.98	9.56	

정도 함유되어 있으며 한편 유황이 10% 포함되어 있다. 그러나 실제 이들 화학성분들은 발전소에서 사용하는 중유의 원산지 그리고 발전소 보일러의 조업조건 등에 따라 상당한 차이가 난다

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서의 침출실험은 300 ml 용량의 glass 반응조를 사용하였으며 반응온도를 일정하게 하기 위하여 수욕(water bath)중에서 행하였다. 실험은 먼저 반응조에 침출액 200 ml를 넣은 후 일정한 온도로 유지된 수욕 중에서 가온하였다. 이때 용액의 온도의 정확도는 별도로 부착된 온도계에 의하여 확인하였으며 용액의 온도 오차범위는 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 이었다. 반응조 내의 용액이 실험온도에 도달하면 일정량의 시료를 첨가한 후 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 용액을 교반시키면서 반응을 시작하였으며 이때를 반응개시시간으로 하였다. 한편 반응용액의 증발을 방지하기 위하여 반응조 상부에 응축기를 설치하였다. 반응이 완료되면 여과지를 사용하여 고-액 분리를 행한 후 침출액 중의 바나듐과 니켈 양을 분석하여 그 침출율을 계산하였다.

2.3. 분석방법

바나듐의 분석은 황산 제 1 철 암모니아 적정법(JIS G 1221)에 의하였으며 니켈의 분석은 시안화칼륨 직접적정법(JIN M 8126)에 따랐다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열분석 결과

중유회는 상당량의 휘발분과 탄소를 함유하고 있으며 함유된 금속화합물도 고온에서 안정한 산화물의 형태가 아니므로 가열에 의하여 무게의 변화와 화학반응이 일어날 것을 예측할 수 있다. Fig.2는 중유회의 TG 및 DTA 실험결과이다. 이때의 실험조건은 대기압 하에서 온도상승속도 분당 10°C 이었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도 약 400°C 까지는 무게의 변화가 거의 없다가 400°C 와 450°C 부근에서 갑자기 큰 무게의 감소가 일어나며 이 때 큰 발열반응을 수반한다 이는 이 온도 범위에서 유황성분이 산화하여 SO_2 가스로 휘발하고 탄화수소계열의 탄소가 분해하기 때문이다. 한편 450°C 부터는 온도 상승에 따른 무게 감량이 정도가 크게 둔화되기는 하지만 계속 600°C 까지 무게가 감소하고 또 다른 발열반응이 일어나

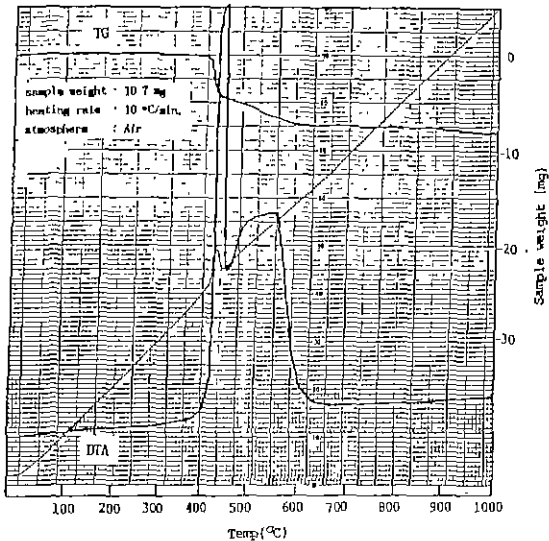


Fig. 2. Thermal analysis of heavy oil fly ash by TG -DTA

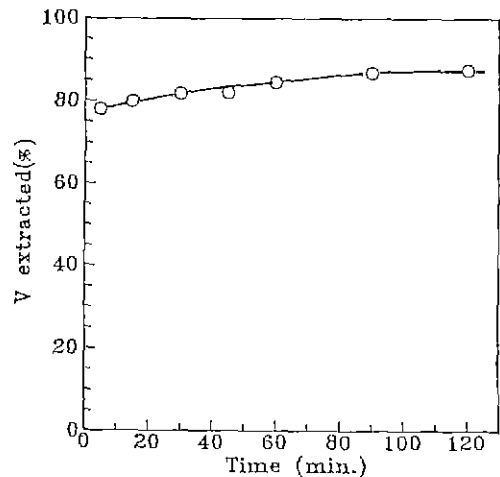


Fig. 3. Effect of leaching time on the extraction of vanadium(leaching agent:water, solution 200 ml, sample 5 g, 500 rpm, temp. 25°C)

는데 이는 중유회 중의 고정탄소가 연소하기 때문이다.

3.2. 침출률에 영향을 미치는 인자들

가) 침출시간의 영향

수침출 시 침출시간이 바나듐의 침출률에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. 이때의 실험 조건은 물 200 ml, 시료 5 g, 교반속도 500 rpm 그리고 침출온도는 25°C 이었다. Fig.3에서 보는 바와 같이 반응초기에 바나듐이 급격히 침출된 다음 반응시간이 길수록 바나듐의 침출률도 서서히 증가함을 알 수 있다. 즉 반응시간이 5분 그리고 20분인 경우 바나듐의 침출률은 각 78%와 80% 정도 이었으나 60분과 120분 경과 시는 84%와 87%로 증가함을 알 수 있다. 침출시간을 약 5시간 정도로 하였을 경우 바나듐의 침출률은 약 92%까지 증가하며 그 이상의 시간에서는 더 이상 증가하지 않았다.

나) 침출온도의 영향

침출온도가 바나듐과 니켈의 침출률에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. 이때의 실험조건은 용액의 양 200 ml, 시료 5 g, 교반속도 500 rpm

그리고 침출시간은 1시간이었으며 침출액으로는 1N 황산과 물 두 종류를 사용하였다. 1N 황산을 침출액으로 사용한 경우는 Fig.4에서 보는 바와 같이 침출온도가 증가함에 따라 바나듐과 니켈의 침출률이 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편 수침출의 경우는 Fig.5에서 보는 바와 같이 침출 온도가 증가함에 따라 바나듐의 침출률은 감소하고 있다. 즉 침출온도가 25°C, 50°C 그리고 80°C인 경우 바나듐의 침출률이 86%, 82% 그리고 78%로서 점차 감소하고 있다. 이는 용액의 pH가 2부근이고 산화환원전위값이 일정치(약 700 mV)이상이면 5가 바나듐이온의 경우 용액의 온도가 높으면 V₂O₅로의 가수분해 반응이 쉽게 일어나기 때문이다. 이에 대하여는 나중에 '산화제 첨가의 영향'에서 구체적으로 설명하겠다. 한편 니켈의 경우는 침출온도가 증가함에 따라 침출률도 같이 증가하고 있다.

다) 교반속도의 영향

수침출 시 용액의 교반속도가 바나듐과 니켈의 침출률에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. 이때의 실험조건은 물 200 ml, 시료 5 g, 침출온도 25°C 그리고 침출시간은 1시간이었다. Fig.6에서

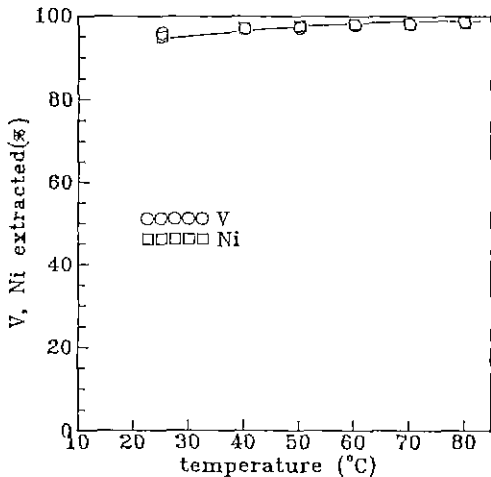


Fig. 4. Effect of temperature on the extraction of vanadium and nickel(leaching agent:1N H₂SO₄, solution 200 ml, sample 5 g, 500 rpm, leaching time 1 hr.)

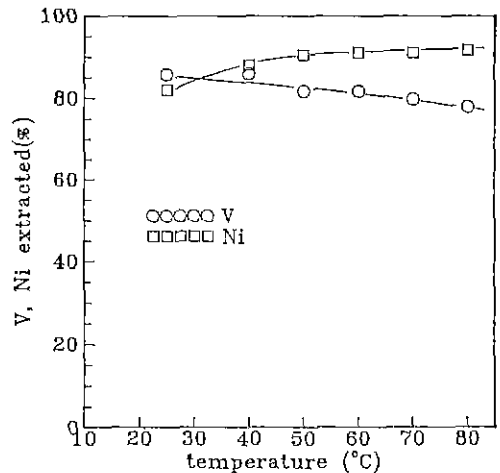


Fig. 5. Effect of temperature on the extraction of vanadium and nickel(leaching agent:water, solution 200 ml, sample 5 g, 500 rpm, leaching time 1 hr.)

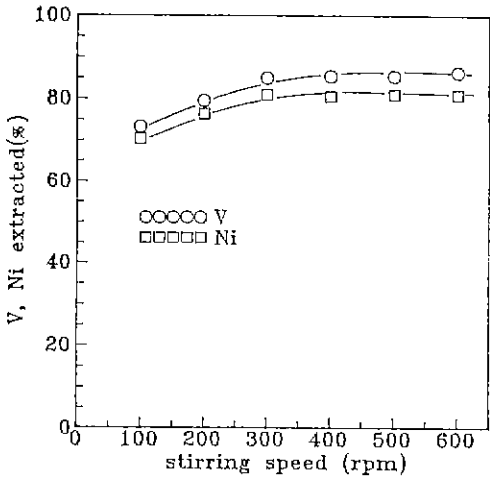


Fig. 6. Effect of stirring speed on the extraction of vanadium and nickel (leaching agent: water, solution 200 ml, sample 5 g, temp 25°C, leaching time 1 hr.)

보는 바와 같이 교반속도가 300 rpm 까지는 교반속도의 증가에 따라 바나듐과 니켈의 침출률이 증가하다가 그 이상에서는 일정한 값을 보여주고 있다. 즉 용액의 교반속도가 100 rpm, 200 rpm 그리고 300 rpm 으로 증가시켰을 경우 바나듐의 침출률은 73%, 80% 그리고 85%로 니켈의 경우는 70%, 76% 그리고 81%로 증가하다가 300 rpm 이상에서는 거의 일정한 침출률을 나타내고 있다. 이리하여 다음의 모든 실험들은 교반속도 500 rpm 에서 행하였다.

라) 광액농도의 영향

수침출 시 광액농도가 바나듐의 침출률에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. 이때의 실험 조건은 물 200 ml, 침출온도 25°C, 침출시간 1 시간 그리고 교반속도는 500 rpm 이었다. Fig. 7 에서 보는 바와 같이 시료의 양을 10g 까지 첨가한 경우에는 바나듐의 침출률이 증가하다가 그 이상에서도 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉 시료의 양이 1g, 5g 그리고 10g 인 경우 바나듐의 침출률은 각각 79%, 83% 그리고 89%로 증가하다가 시료의 양이 20g 그리고 30g 인 경우 79.4%와 79.1%로 감소하였다. 한편 용액의 pH는 첨가한 시

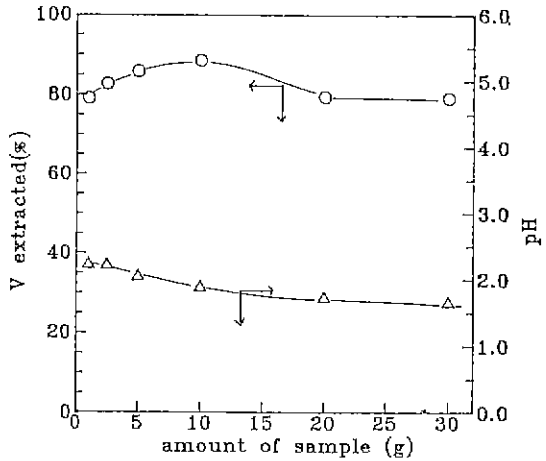


Fig. 7. Effect of pulp density on the extraction of vanadium (leaching agent: water, solution 200 ml, 500 rpm, temp 25°C, leaching time 1 hr.)

료의 양이 증가함에 따라 계속 낮아지는데 이는 시료의 양이 많을 수록 용액 중의 SO_4^{2-} 양이 증가하기 때문이다.

마) 황산 농도의 영향

지금까지의 실험들은 침출액으로서 물을 사용하였으나 바나듐과 니켈의 침출률을 보다 높이기 위하여는 산으로 침출하는 것이 좋다. 산 침출의 경우 침출용액으로서 황산, 염산 및 질산 등을 고려할 수 있는데 다른 산에 비하여 휘발성과 부식성이 적고 또한 가격이 저렴한 황산을 본 실험에서는 사용하였다. Fig. 8 은 침출액으로서의 황산의 농도가 바나듐과 니켈의 침출률에 미치는 영향에 대하여 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은 침출액 200 ml, 시료 5 g, 침출온도 25°C, 침출시간 1 시간 그리고 교반속도는 500 rpm 이었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 황산의 농도가 증가할수록 바나듐과 니켈의 침출율은 증가하고 있다. 즉 황산의 농도가 0.1N, 0.5N 그리고 1N 로 증가함에 따라 바나듐의 침출율은 87%, 92% 그리고 96%로 증가하였으며 니켈의 경우는 85%, 92% 그리고 96%로 증가하였다.

바) 배소 온도의 영향

중유회는 앞의 열분석 결과에서도 언급한 바와

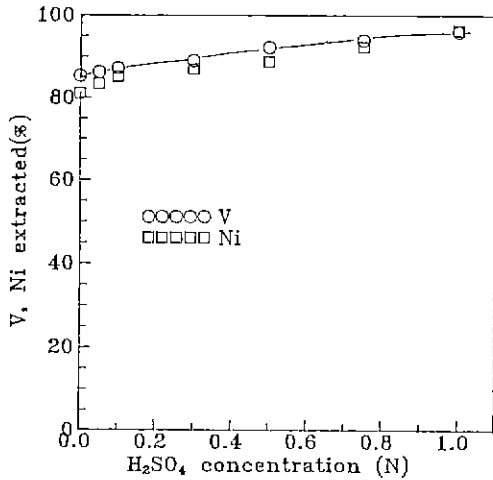


Fig. 8. Effect of H₂SO₄ concentration on the extraction of vanadium and nickel (solution 200 ml, sample 5 g, temp 25°C, leaching time 1 hr.)

같이 상당한 휘발성분을 함유하고 있으며 그 화학 구조식 또한 매우 복잡할 것으로 예상된다. Fig. 9는 침출실험을 행하기 전 중유희의 전처리로서의 배소온도가 바나듐의 침출률에 미치는 영향에 대하여 실험한 결과이다. 이때의 실험조건은 물 200 ml, 시료 5g, 침출온도 25°C, 침출시간 1시간 그리고 교반속도는 500 rpm 이었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 배소온도가 150°C 인 경우 바나듐의 침출률은 배소를 전혀하지 않았을 경우와 같은 86% 을 보여주고 있으며 250°C 의 배소온도까지는 같은 바나듐의 침출률을 보여주고 있다. 이 보다 높은 온도의 경우에는 바나듐의 침출률이 저하하여 300°C 에서는 약 3%로 급격히 떨어지며 400°C 이상의 온도에서는 거의 침출이 되지 않는다. 각 배소온도별의 산물을 알아보기 위하여 XRD 조사를 하여보았으나 250°C 이하의 경우는 복합 유기물과 탄분 때문에 정확한 조성을 확인할 수 없었으며 300°C 이상에서는 바나듐이 V₂O₅ 형태로 존재하는 것을 확인하였다. 한편 배소온도가 높아짐에 따라 침출 후 용액의 pH가 증가하는 것은 배소온도가 높아짐에 따라 유황성분이 아황산가스로 분해되어 제거되기 때문이다.

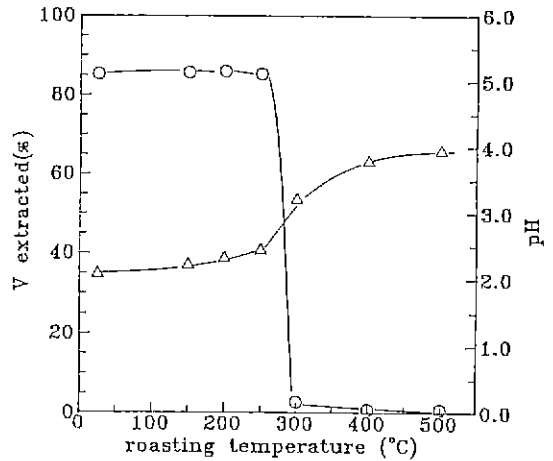


Fig. 9. Effect of roasting temperature on the extraction of vanadium (leaching agent: water, solution 200 ml, sample 5 g, 500 rpm, temp 25°C, leaching time 1 hr.)

사) 산화제 첨가의 영향

바나듐은 수용액 중에서 그 원자가가 다양하며 일반적으로는 3가와 5가의 형태로 존재한다. 바나듐의 산화물 중 가장 용도가 많은 것은 오산

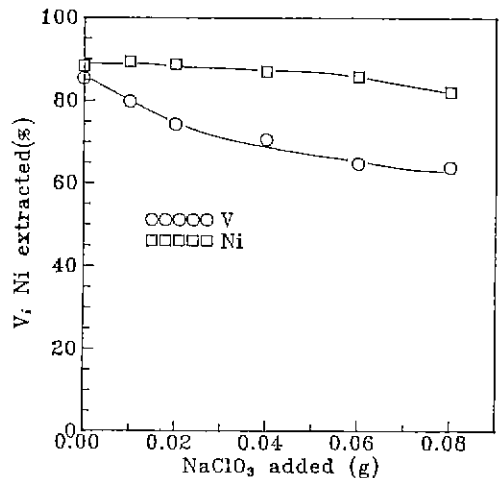
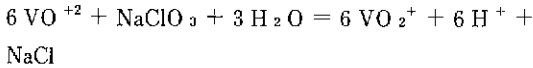


Fig. 10. Effect of oxidizing agent (NaClO₃) on the extraction of vanadium and nickel (leaching agent: water, solution 200 ml, sample 5g, 500 rpm, temp 25°C, leaching time 1 hr.)

화바나듐이므로 용액 중의 바나듐을 5 개의 형태로 산화를 시켜주어야만 한다. 그리하여 본 연구에서는 산화제로서 NaClO_3 의 첨가가 바나듐과 니켈의 침출률에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. Fig. 10 은 수침출시 산화제의 영향에 대한 결과이다. 이 때의 실험조건은 물 200 ml, 시료 5 g, 침출온도 25°C , 침출시간 1 시간 그리고 교반속도는 500 rpm 이었다 그림에서 알 수 있는 바와 같이 첨가한 산화제의 양이 많을수록 바나듐의 침출률은 급격히 감소하고 있으며 니켈의 경우도 약간 감소하고 있다. 즉 산화제로서 NaClO_3 를 0.01 g, 0.04 g 그리고 0.08 g 첨가하였을 때 바나듐의 침출률은 80%, 71% 그리고 64%로 떨어졌으며 니켈의 경우는 89%, 87% 그리고 82%로 감소하였다.

산화제를 첨가함에 따라 바나듐의 침출률이 급격히 감소하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 산화제(NaClO_3)를 첨가하면 용액중의 3 개의 바나듐이 다음 식에 의하여 5 가로 산화된다.



한편 이때 산화된 5 개의 바나듐 이온은 E-pH 도 (Fig. 1)에서 알 수 있는 바와 같이 산화환원전위 (E)값이 약 700mV 이상이고 pH 2 부근에서는 열역학적으로 안정한 V_2O_5 로의 가수분해반응이 다음과 같이 진행된다.



Table 3 은 산화제의 첨가량에 따른 용액의 pH 와 E 값을 나타낸 것으로서 수침출의 경우 산화제의

Table 3. The Values of pH and E in the Solution with the Amount of NaClO_3 Added

solution	$\text{NaClO}_3(\text{g})$	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
Water	pH	2.00	1.92	1.83	1.78	1.72
	E(mV)	750	777	803	843	871
0.5N H_2SO_4	pH	1.27	1.15	1.13	1.10	1.09
	E(mV)	512	515	516	518	519

첨가량이 증가함에 따라 용액의 pH 값은 낮아지고 E 값은 커짐을 알 수 있다. E 값이 증가하는 것은 산화제 첨가로 인하여 용액 중의 산화환원전위값이 높아지는 것에 기인하며 pH 값이 낮아지는 것은 식(1)과 (2)의 반응이 진행됨에 따라 수소이온 농도가 증가하기 때문이다 일단 침출되었던 바나듐 이온들의 상당량이 5 가로 산화된 후 다시 안정한 V_2O_5 고체상태로 변하여 침전되어 바나듐 침출률은 상대적으로 감소하게 된다. 니켈의 경우는 Table 3 에 보여주는 E-pH 범위에서는 Fig. 11⁷⁾에서 보는 바와 같이 니켈이 이온상태로 있는 것이 열역학적으로 안정하기 때문에 니켈 자체로만은 침전이 생성될 수가 없다. 따라서 니켈의 침출률이 산화제를 첨가함에 따라 다소 감소하는 것은 바나듐 이온이 V_2O_5 로 침전될 때 일부 니켈도 같이 공침되는 것으로 생각된다. 이것은 침전된 V_2O_5 에 니켈이 일부 함유된 것으로부터 확인할 수 있었다.

한편 0.5N H_2SO_4 를 침출액으로 사용 시 산화제가 바나듐과 니켈의 침출률에 미치는 영향을 조사

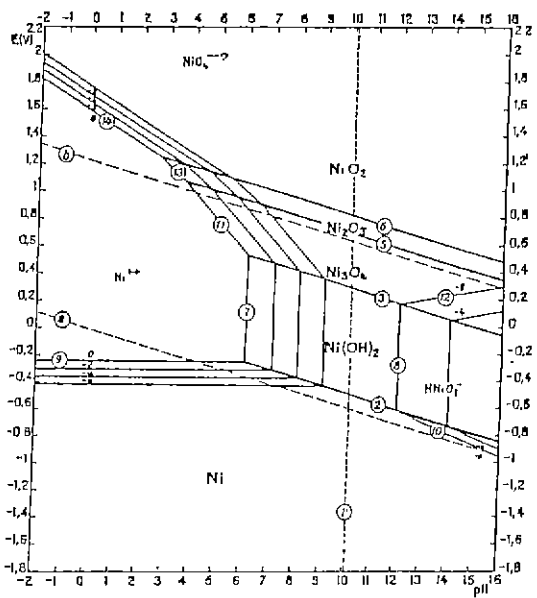


Fig. 11. Potential-pH equilibrium for the system nickel-water at 25°C

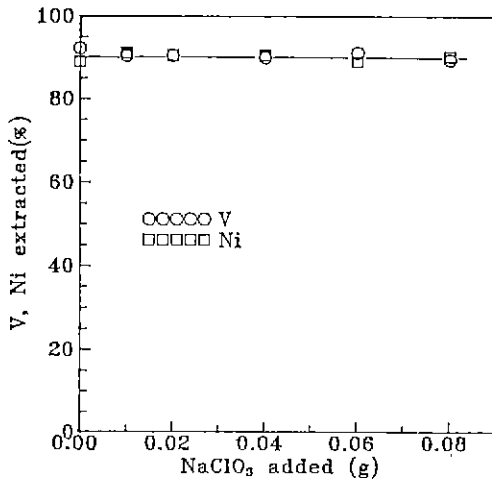


Fig.12. Effect of oxidizing agent (NaClO_3) on the extraction of vanadium and nickel (leaching agent: 1N H_2SO_4 , solution 200 ml, sample 5 g, 500 rpm, temp 25°C , leaching time 1 hr.)

하여 Fig.12에 나타내었다. 이 경우는 수침출의 경우와 달리 산화제의 첨가가 바나듐이나 니켈의 침출률에 아무런 영향도 끼치지 않고 있음을 알 수 있다. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 이때의 E와 pH 값들은 바나듐의 E-pH도 (Fig.3)에서 VO_2^+ 가 안정한 영역이므로 수침출 경우와 같은 V_2O_5 로의 가수분해 반응이 일어나지 않기 때문이다.

4. 결 론

화력발전소의 산업폐기물인 중유회로부터 바나듐과 니켈의 침출실험을 행하여 얻은 주요한 결과는 다음과 같다.

1. 수침출 시 시료 5g/200 ml, 상온 그리고 반응시간 60분에서 바나듐과 니켈의 침출률은 각각 86%와 88%이었다.

2. 수침출 시 반응온도가 높아짐에 따라 바나듐의 침출률은 감소하고 니켈의 침출률은 증가하였다.

3. 수침출 시 산화제(NaClO_3)의 첨가는 바나듐과 니켈의 침출률을 감소시켰다.

4. 300°C 배소 후 수침출 시 바나듐은 거의 침출되지 않았다.

5. 1N 황산을 침출액으로 사용 시 바나듐과 니켈의 침출률은 모두 96%로 증가하였고 이 경우 산화제의 첨가는 침출률에 영향을 미치지 않았다.

참고문헌

1. 中廣吉孝, 若松貴英: "地球環境と人間活動における資源リサイクル," 資源處理技術, **38**(1), 24-29, (1991).
2. 原田 種臣 "地球環境問題と資源リサイクル," 金屬, **60**(10), 2-7, (1990).
3. 原田 種臣: "資源リサイクルの展望," 資源と素材, **107**(2), 2-8, (1991).
4. C.K. Gupta, "Extractive metallurgy of niobium, tantalum and vanadium," International Metals Reviews, **29**, 405-444, (1984).
5. Kingo Sudo, "Smelting ferrovanadium at the Taiyo Mining and Industrial Co., Ltd." 日本鑛山會誌, **97**(8), 832-835, (1981).
6. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," National Association of Corrosion Engineer, Houston, USA., 241, (1974).
7. *ibid.* p 333.

"환경세 신설 검토"...이장관 국회 답변

환경오염방지의 재원마련을 위해 전국민을 대상으로 한 환경세 신설이 검토되고 있다.

이재창환경처장관은 10월 22일 국회보사위의 국정감사 답변을 통해 "현재 시행중인 환경개선부담금 폐기물 예치금등을 통합해 목적세 성격인 환경세를 신설하는 문제를 적극 검토중"이라고 밝혔다.