

오리멀전회로부터 바나듐 침출특성에 관한 연구

朴庚鎬 · 尹勝漢 · 南哲祐 · 崔泳基** · 尹晔燮*

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部, *한밭대학교 環境工學科, ** (株) 韓國環境事業團

Leaching Behaviour of vanadium from Orimulsion ash

Kyung-Ho Park, Seung-Han Yoon, Chul-Woo Nam, Young-Ki Choi** and Oh-Seub Yoon*

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,

Minerals and Materials Processing Division, Yusong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

**Hanbat National University, Dept. of Environmental Engineering, Yusong-gu, Daejeon, 305-719, Korea*

***Korea Agency of Environment, Yuosu, Jeollanamdo, 555-260, Korea*

요 약

중유의 대체연료로서 관심을 받고있는 오리멀전회로부터 바나듐을 회수하기 위한 기초연구로서 오리멀전회의 물성과 침출특성에 관한 연구를 수행하였다. 오리멀전회는 16%의 바나듐, 4%의 니켈 그리고 9%의 황을 함유하고 있으며 d_{50} 이 $5.9 \mu\text{m}$ 로 미세한 분말이었다. 오리멀전회 중의 금속성분이 황산염 형태로 존재하기 때문에 바나듐은 수침출이 용이하고 침출시간도 10분 이하로 짧았다. 수침출 시 반응온도가 높으면 침출율이 감소하는데 이는 V(V)이 가수분해되어 V_2O_5 로 침전되기 때문이다. 한편 황산을 첨가하면 바나듐의 침출율을 높일 수 있었다. 바나듐의 선택적 침출을 위한 알카리 침출의 경우 침출율을 높이기 위하여는 산화제의 사용이 필요하며 과산화수소가 적당하였다.

주제어: 오리멀전회, 바나듐, 회수, 수침출, 황산, 알카리침출

Abstract

Recently, Orimulsion (a bitumen-in emulsion) has received increasing attention as an alternative fuel. Orimulsion combustion produces an ash rich in V, Ni and Mg which are processed to recover metals. As a basic study to recover V from Orimulsion ash, physico-chemical properties and leaching behaviours were investigated. Orimulsion ash was fine size grains (d_{50} $5.9 \mu\text{m}$) with 16% V, 4% Ni and 9% S. Vanadium was easily leached in water because Orimulsion ash was mainly constituted of metal sulfates. However, the increase of leaching temperature decreased the extraction percentage of vanadium because of hydrolysis of V(V) to vanadium pentoxide. The addition of sulfuric acid could increase the leaching percentage of vanadium. In case of alkaline leaching for selective recovery of vanadium, the oxidizing agent such as H_2O_2 is required to improve the leaching percentage.

Key words: Orimulsion ash, Vanadium, Recovery, Water leaching, Sulfuric acid, Alkaline leaching

1. 서 론

오리멀전(Orimulsion)은 오리노코 타르(Orinoco-Tar)라는 천연역청(Bitumen)으로서 유동성이 없어 이송이

곤란하여 물과 미량의 계면활성제를 첨가하여 유화(emulsification)시켜 유동성을 부여한다. 이것은 중유와 유사한 성상을 가진 연료로서 생산단가가 중유의 절반 수준으로 알려져 있다.^{1,2)} 현재 추정 매장량은 남아메리카의 베네주엘라를 중심으로 약 1,860억 톤(1조 2천억 배럴)이고, 가채 매장량은 410억 톤(2,670억 배럴) 정도

*2004년 6월 21일 접수, 2004년 8월 6일 수리

*E-mail: khpark@kigam.re.kr

로 원유가격의 불안정에 따라 대체원료로서 관심을 받고 있다.³⁾ 우리나라의 경우 2003년에 울산 소재 영남 화력에서 보일러 연료를 방카C유에서 오리멸전유로 전환하였으며 향후 여수의 호남화력도 교체 예정으로 있다.⁴⁾ 이처럼 화력발전소의 연료를 방카C유에서 오리멸전유로 전환함에 따라 오리멸전의 연소에 따른 잔여물인 오리멸전회가 대량으로 발생하게 된다.

오리멸전회는 바나듐, 니켈, 마그네슘 등 유가금속을 다량 함유하고 있어 이들 유가금속을 회수시 유한자원을 효율적으로 이용 할 수 있으며 또한 매립에 따른 비용절감 및 환경오염 저감효과가 기대된다. 그러나 오리멸전이 연료로서 본격적으로 사용된다 오래되지 않아 이의 재활용에 관한 연구실적이 미미한 실정이며 기 발표된 연구^{5,6)}에서 대상으로 한 오리멸전회는 아황산 가스 중화제로서 암모니아를 사용한 원료로서 우리나라의 영남화력에서 배출되는 것(중화제로 MgO 사용)과는 물성이 다르다. 따라서 본 연구에서는 영남화력에서 발생한 오리멸전회로부터 주 유가금속인 바나듐 회수를 위한 기초연구로 오리멸전회의 물성과 침출제(물, 황산, 탄산소다) 종류와 침출조건에 따른 바나듐의 용해 특성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 시료는 울산 소재 영남화학에서 수거한 오리멸전회로써 겉보기 비중이 0.8g/cm³ 정도의 분진상태로 쉽게 날릴 수 있는 가벼운 미세분말이다. 오리멸전회의 화학 조성은 Table 1에서 보는 바와 같이 바나듐 함량이 약 16%정도로 중유회의 5%에 비하면 상당히 높다. 니켈과 마그네슘은 각각 3.9%와 2.5%이며 황이 약 9%정도 함유되어 있다. 실제로 금속들의 함유량은 오리멸전의 성분 그리고 보일러의 조업 및 연소조건에 따라 달라질 수 있다. Fig. 1은 오리멸전회의 XRD 분석결과로 바나듐과 마그네슘 등의 금속은 황산염 상태로 존재하며 연소 시 환원성 분위기 때문에 바나듐은 주로 4가 상태로 존재한다.⁷⁾

Fig. 2는 오리멸전회의 열분석곡선을 보여주고 있다. 약 450°C까지는 수분 또는 결정수 형태의 물이 휘발, 제거되면서 지속적인 무게감량이 일어나고 약 700°C부터 금속 황산염이 분해되기 시작하면서 무게감량이 다시 발생한다. Fig. 3은 오리멸전회의 입도분석 결과이다. 오리멸전은 최소 1 μm부터 최대 100 μm의 입도분포를 보

Table 1. Chemical composition of Orimulsion ash.

composition	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Cr	Ni	V	Cu	Zn	Pb	S
%	0.41	1.81	3.00	0.97	2.51	0.013	0.65	0.095	3.92	16.20	20	245	<5	9.21

※Cu, Zn, Pb : ppm

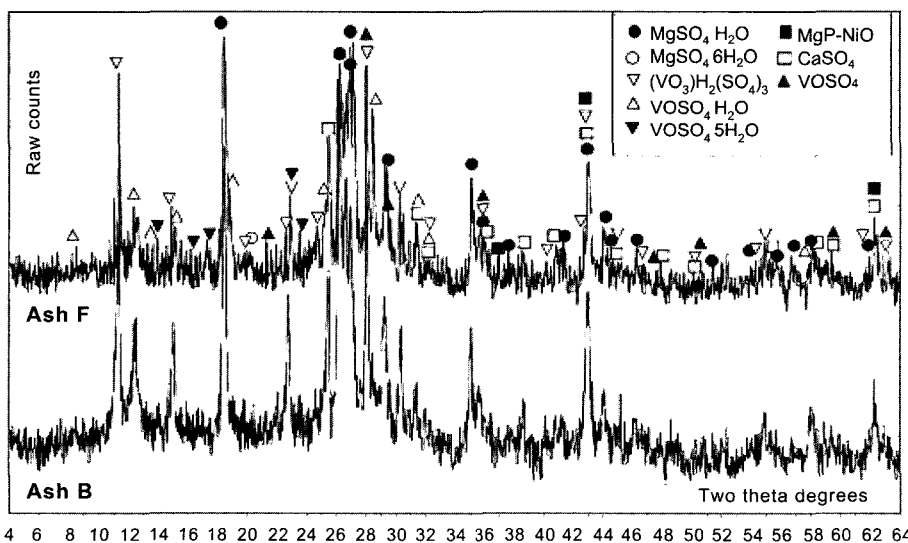


Fig. 1. X-ray patterns of Orimulsion ash.

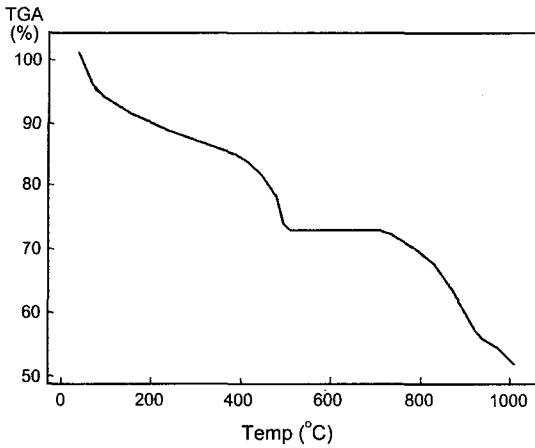


Fig. 2. Thermogravimetric curve of Orimulsion ash.

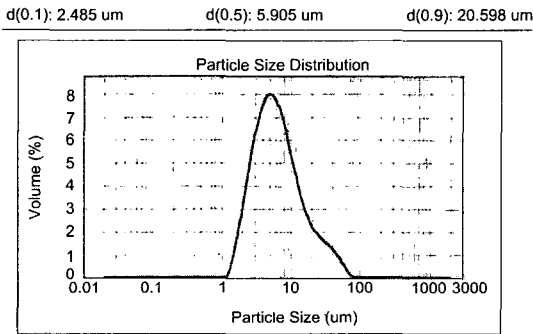


Fig. 3. Particle size distribution of Orimulsion ash.

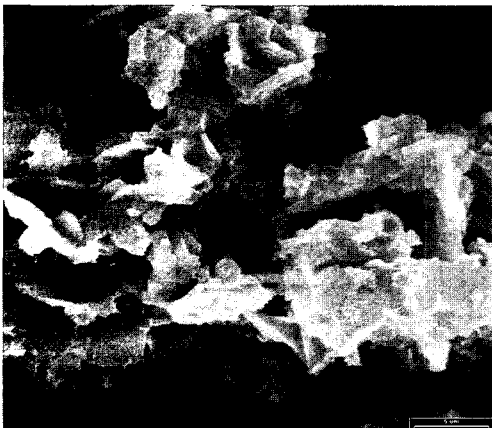


Fig. 4. Photomicrograph of Orimulsion ash taken by the scanning electron microscope.

이고 있으며 d_{50} 은 $5.9 \mu\text{m}$ 로 미세한 분말이었다. Fig. 4는 오리멸전회의 SEM분석 결과로써 시료를 105°C 에

서 건조 후 3000배로 확대하여 촬영하였다. 그림에서 보는 바와 같이 오리멸전회는 구형이 아닌 판상 모양을 하고 있으며 일부 입자들이 응집되어 있었다.

2.2. 실험장치

바나듐 침출 실험은 1 l용량의 5구 pyrex 반응조에서 행하였다. 가열멘틀로 반응조를 가열하였으며 반응온도는 열전대와 자동온도 조절장치에 의하여 일정하게 유지하였다. 침출액은 반달모양의 테프론 패들(직경 70 mm)로 교반하였으며 고온반응 시 용액의 증발을 방지하기 위하여 환류응축기(reflux condenser)를 반응조에 설치하였다.

2.3. 실험방법 및 분석

일정농도의 침출용액 500 ml와 오리멸전회를 반응조에 넣고 침출반응을 행하였으며 교반속도는 300 rpm으로 하였다. 시료채취는 일정시간 간격으로 용액 10 ml를 채취하였고 침출실험이 종료되면 교반을 멈추고 가열멘틀에서 반응조를 분리한 뒤 진공 펌프를 이용하여 여과한 후 침출액의 pH를 측정하였다. 채취한 침출용액 중의 5가 바나듐 양은 황산제1철 암모니아법으로⁸⁾ 습식 정량 분석을 하였으며 전체 바나듐 양은 KMnO_4 을 첨가하여 4가 상태로 존재하는 바나듐을 모두 5가로 산화시킨 후 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수침출

3.1.1. 반응시간의 영향

Fig. 5는 오리멸전회를 물로 침출했을 때 시료채취 시간에 따른 바나듐의 침출을 변화를 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응온도에 관계없이 반응 초기에 급격히 반응이 진행되다가 반응시간 10분 경과 후 대부분의 바나듐이 침출되었다. 따라서 본 연구에서는 반응시간을 30분으로 고정하여 실험을 행하였다. 오리멸전회가 이처럼 물에서도 잘 용해되는 것은 대부분의 금속들이 황산염 형태로 존재하기 때문이다.⁹⁾

3.1.2. 반응온도의 영향

Fig. 6은 오리멸전회를 수침출했을 경우 반응온도에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것으로 고액농도는 5 g/500 ml이었다. 반응온도가 25°C 일 때 침출율이 98.0%로 가장 높았고 40°C , 55°C , 70°C , 85°C 에서 각각 96.3%, 92.6%, 88.8%, 87.8% 로 온도가 증가할수록 침

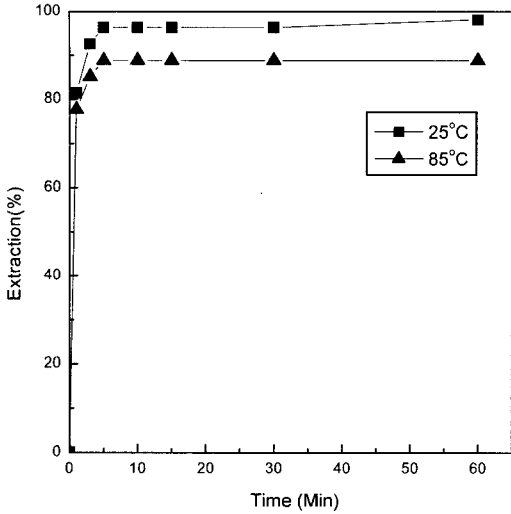


Fig. 5. Effect of leaching time on extraction of vanadium from Orimulsion ash (leaching agent: water, pulp density: 5 g/500 ml).

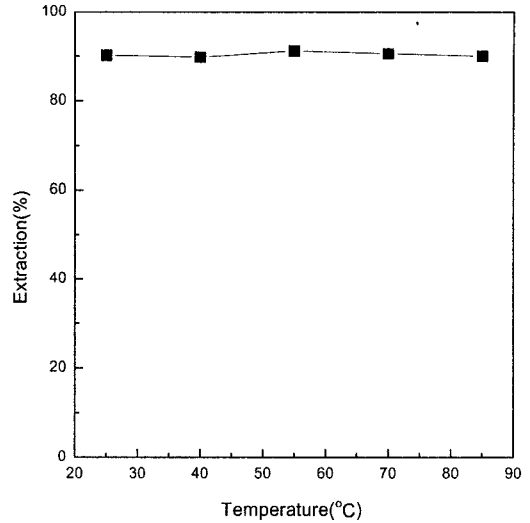


Fig. 7. Effect of leaching temperature on extraction of vanadium from Orimulsion with adding a reductant (leaching agent: water, FeSO₄ · 7H₂O 10 g, temp: 25°C, time: 30 min, pulp density: 10 g/500 ml).

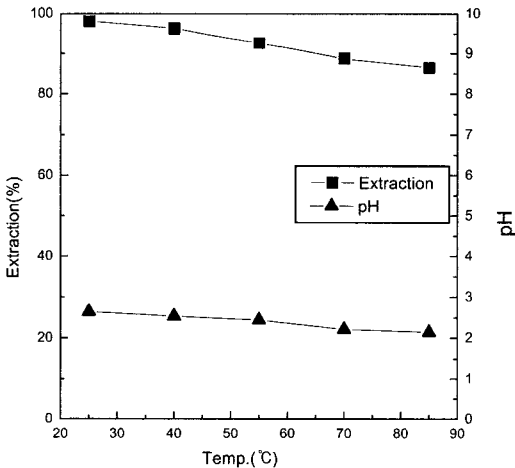


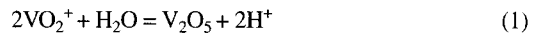
Fig. 6. Effect of leaching temperature on extraction of vanadium from Orimulsion ash (leaching agent: water, time: 30 min, pulp density: 5 g/500ml).

Table 2. The effect of temperature on the amount of V(V) in leaching solution.

temperature (°C)	25	40	55	70	85
V(V)/V(total), %	16.7	14.4	10.4	7.2	6.7

출율은 감소한다. 이는 반응온도가 높아짐에 따라 pH 2-2.5 부근에서는 용액중에 5가 상태로 존재하는 바나듐 이온이 가수분해 되어 V₂O₅로 침전되기 때문이다.¹⁰⁾ 즉

Table 2에서 보는 바와 같이 침출온도가 높을수록 침출액중의 5가 바나듐의 양이 감소하는데 이는 온도가 증가할수록 가수분해되어 V₂O₅로 침전하기가 용이하기 때문이다. 한편 반응온도가 높을수록 침출액의 pH가 낮아지고 있는데 이는 식 (1)에서 보는 바와 같이 5가 바나듐이 가수분해 반응 시 수소이온이 발생하기 때문이다.¹¹⁾



한편 환원제로서 FeSO₄를 사용하여 침출액중의 5가 바나듐을 4가 바나듐으로 전부 환원시킨 경우 침출온도가 침출율에 미치는 영향을 조사하였다(실험조건 : 시료 10 g/500 ml).

Fig. 7에서 보는 바와 같이 바나듐은 25°C에서 85°C 침출온도 범위에서 온도에 상관없이 약 90% 정도의 바나듐 침출율을 보여주고 있다. 이는 용액중에 5가 바나듐이 전부 4가로 환원되었기 때문에 가수분해에 따른 바나듐의 침전이 일어나지 않기 때문이다. 따라서 수침출의 경우처럼 침출액의 pH가 2-3 인 경우에는 5가 바나듐의 가수분해를 방지하기 위하여 환원제를 사용하여 침출을 행하는 것이 바람직하다.

3.1.3. 고액비 영향

Fig. 8은 수 침출 시 시료량에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것으로 실험조건은 물 500 ml 그리고 반응온도는 25°C였다. 시료량이 5 g, 10 g, 15 g, 그리고 20 g

일 때 침출율은 98%, 88.8%, 83.9%, 80.5%로 첨가한 시료량이 많을수록 침출율은 급격히 감소하였다. 이는 고액비가 증가함에 따라 용액의 pH가 증가하기 때문이다. 실제 상용화 공정에서는 높은 고액비에서 조업이 요구되는데 수침출만으로는 높은 침출율을 얻을 수 없으므로 황산용액을 사용하는 것이 바람직하다.

3.2. 황산용액 침출

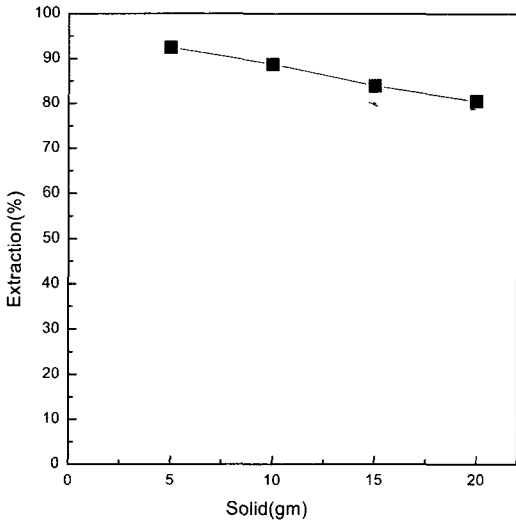


Fig. 8. Effect of pulp density on extraction of vanadium from Orimulsion ash (leaching agent: water 500 ml, temp: 25°C, time: 30 min).

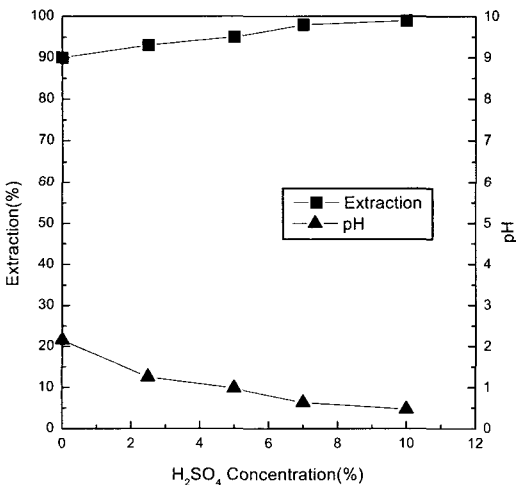


Fig. 9. Effect of H₂SO₄ concentration on extraction of vanadium from Orimulsion ash (temp: 25°C, time: 30min, pulp density: 10 g/500ml).

3.2.1. 황산농도의 영향

Fig. 9는 황산농도에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것으로 실험조건은 고액농도 10 g/500 ml, 그리고 반응온도는 25°C이었다. 오리멸전회는 수침출에서도 바나듐의 침출율이 높지만 황산 농도가 증가할수록 침출율은 더 증가함을 알 수 있었다. 수침출한 실험은 침출율이 90%였고 황산농도 2.5%와 5%에서는 침출율이 93.3%와, 94.7%였으며 10% 황산용액에서는 100% 침출되었다.

3.2.2. 반응온도의 영향

Fig. 10은 반응온도에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것으로 실험조건은 황산 5% 고액농도 10 g/500 ml이었다. 실험결과 반응온도가 25°C와 85°C 사이일 때 침출율은 반응온도에 관계없이 약 95%로 대체로 비슷한 값을 보여주고 있다. 이는 황산침출의 경우 용액의 pH가 1정도로 이 pH 영역에서는 산화물 형태인 V₂O₅ 침전이 생성되지 않았기 때문인 것으로 사료된다.

3.2.3. 고액비 영향

Fig. 11은 시료의 양의 다른 바나듐의 침출율을 나타낸 것이다. 황산 5% 용액 500 ml에 시료량이 각각 5 g, 10 g, 15 g, 20 g이고 반응온도는 25°C이었다. 황산용액 침출의 경우 침출율이 각각 96.3%, 94.7%, 89.9%, 84.8%로 수침출의 경우와 비슷하게 고액비가 커질수록 감소하는 경향을 나타내었다.

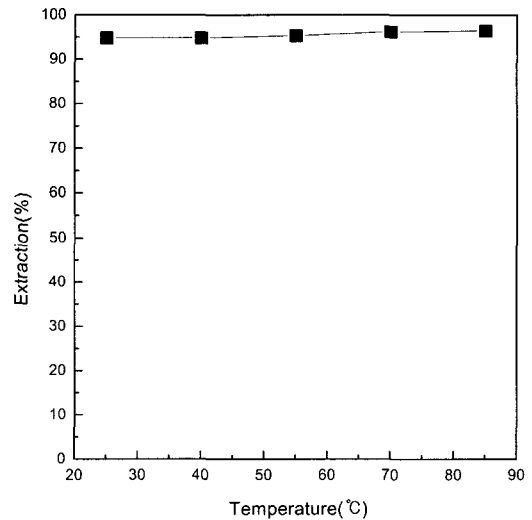


Fig. 10. Effect of leaching temperature concentration on extraction of vanadium from Orimulsion ash (leaching agent: 5% H₂SO₄, temp: 25°C, time: 30 min, pulp density: 10 g/500 ml).

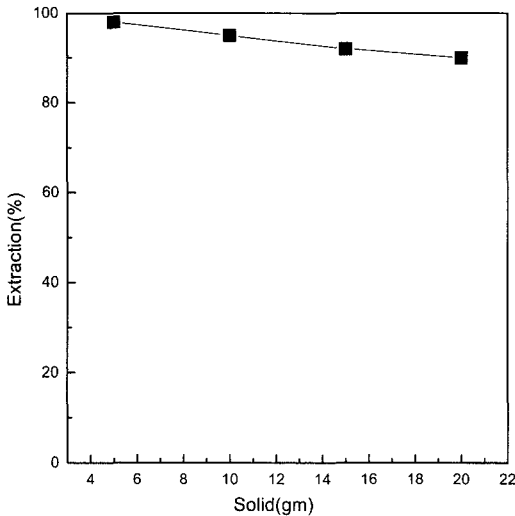


Fig. 11. Effect of pulp density on extraction of vanadium from Orimulsion ash (leaching agent: 5% H₂SO₄ 500 ml, temp: 25°C, time: 30 min).

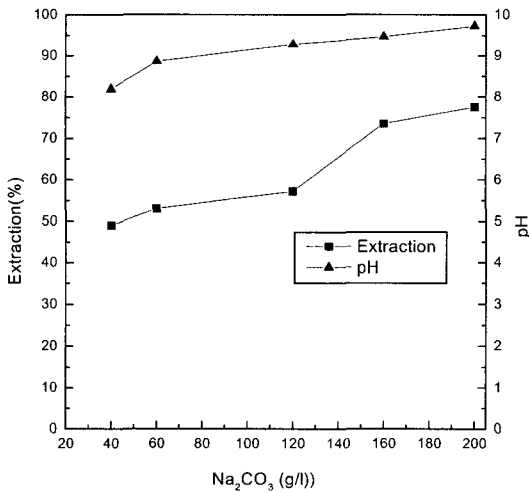
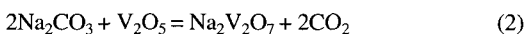


Fig. 12. Effect of Na₂CO₃ concentration on extraction of vanadium from Orimulsion ash (temp: 25°C, time: 30 min, orimulsion: 5 g).

3.3. 알카리 침출

니켈, 마그네슘 그리고 바나듐을 함유하고 있는 물질을 알카리 침출할 경우 바나듐만을 선택적으로 침출할 수 있다는 장점이 있다.¹²⁾ 이 경우 아래반응식에 의하여 바나듐 5가만이 용해된다.¹³⁾



본 연구에서는 대표적인 알카리 침출액인 Na₂CO₃를

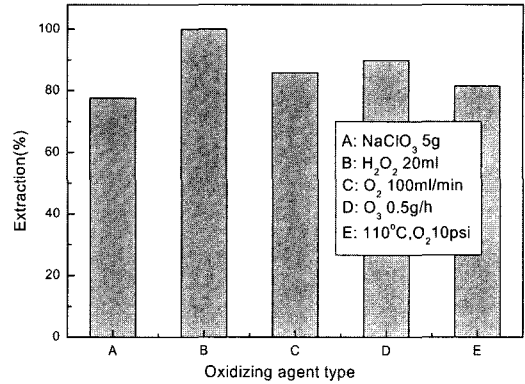


Fig. 13. Effect of oxidizing agent type on extraction of vanadium from Orimulsion ash (leaching agent: 50 g/l Na₂CO₃, temp: 25°C, time: 30 min, Orimulsion: 5 g).

사용하여 실험을 행하였다.

3.3.1. Na₂CO₃ 농도의 영향

Fig. 12는 바나듐을 선택적으로 침출하기 위한 실험으로써 알카리 침출제인 Na₂CO₃ 농도에 따른 바나듐의 침출율을 조사하였다. 침출온도 25°C, 반응시간 30분에서 첨가한 Na₂CO₃의 양이 각각 5 g, 10 g, 25 g, 50 g, 100 g 인 경우 바나듐의 침출율은 각각 49.0%, 53.1 z%, 57.2%, 73.5%, 77.6%로 Na₂CO₃ 양이 많을수록 침출율은 높게 나타났다. 그러나 침출율이 높지않은 것은 바나듐의 상당량이 4가 상태로 존재하기 때문이며 따라서 바나듐의 침출율을 높이기 위하여는 이들의 산화가 필요하다.

3.3.2. 산화제의 영향

Fig. 13은 Na₂CO₃를 50g씩 투입한 용액 500 ml에서 첨가한 산화제 종류에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것이며 이 때의 실험조건은 침출시간 1시간, 반응온도는 25°C 그리고 고액비는 5 g/500 ml 이었다. 산화제로서 NaClO₃ 5g, H₂O₂ 20 ml, O₂ 100 ml/min, O₃ 0.5 g/h, 침출온도 110°C 침출압력이 10 psi인 경우 바나듐의 침출율은 각각 77.7%, 100%, 85.8%, 89.9%, 81.5% 이었다. 이 결과로부터 과산화수소가 가장 효과적인 산화제임을 알 수 있다.

4. 결 론

오리멸전회로부터 바나듐 회수를 위한 기초연구로서 오리멸전회의 물성 및 침출특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오리멸전회중에 함유되는 있는 바나듐은 물에서 대부분 용해되는데 이는 금속들이 황산염 형태로 존재하기 때문이다.

2. 오리멸전회의 침출에서 반응초기에 급격한 침출반응이 진행되어 반응시간 10분 경과 후에는 대부분의 침출이 완료되었다.

3. 수침출의 경우 반응온도가 25°C 일 때 침출율이 98%로 가장 높게 나타났으며, 반응온도가 높아짐에 따라 5가 바나듐이온이 가수분해되어 침전되어 바나듐의 침출율은 감소한다.

4. 황산의 첨가는 바나듐의 침출율을 향상시킬 수 있었다.

5. 바나듐을 선택적으로 침출하기 위해 200 g/l Na₂CO₃ 용액을 침출제로 사용했을 경우 77.6%의 침출율을 나타냈으며 침출율의 향상을 위하여는 산화제로서 과산화수소를 첨가하는 것이 바람직하였다.

참고문헌

1. Miller, C. A., and Srivastava, R. K., 2000: The combustion and its generation of air pollutants, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, pp. 131-160.
2. Platteau, O., and Carrillo, M., 1995: Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS, *Fuel*, 74(5), pp. 761-767.

3. 김재호 외, 2001: 오리멸전의 연료 특성 실험연구, 한국폐기물학회지, 18, pp. 172-179.
4. 한국전력연구원 저널지, 2004년 3월호.
5. Patent of Japan, 1994: Recovery of metal values from natural bitumen Ash, Publication No. 06-345434.
6. Rokukawa, N., 1999: Extraction of valuable metals from Orimulsion burning ash, Proc. of Fifth International Symposium on East Asian Recycling Technology, Tsukuba, Japan, pp. 172-179.
7. Dondi, M. et al., 2002: "Orimulsion fly ash in clay bricks - part I: composition and thermal behaviour of ash", *J. of the European Ceramic Society*, 22(11), pp. 1729-1735
8. 분석화학편람, 昭和36년, p. 310.
9. Jankevicius, K. et al., 2002: "Chemical composition and biological effects of Orimulsion ash", *Fuel*, 81, pp. 1805-1809.
10. 박경호, 1992: 중유회로부터 바나듐과 니켈 침출에 관한 연구, 자원리싸이클링학회지, 2(1), pp. 23-26.
11. Pourbaix, M., 1974: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, p. 241.
12. Rokukawa, N., 1991: Recovery of vanadium from boiler slag of oil fired power plant, 일본자원소재학회지, 107(5), pp. 295-299.
13. Rokukawa, N., 1983: Extraction of molybdenum and vanadium from spent desulfurization catalyst, 일본광업회지, 73, pp. 589-592.

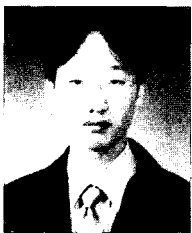
朴 庚 鎬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 3호 참조

南 哲 祐

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

尹 勝 漢



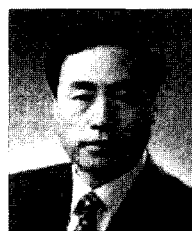
- 한밭대학교 환경공학과 석사과정 재학중

崔 泳 基



- 1986 이주대학 환경공학과 공학사
- 1997 조선대학교 환경대학원 공학석사
- 현재 조선대학교 박사과정
- 현재 한국환경사업단 대표이사

尹 昨 燮



- 1974 동국대학교 화학과 이학사
- 1976 건국대학교 대학원 이학석사
- 1988 동아대학교 대학원 공학박사
- 현재 한밭대학교 환경공학과 교수