J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 17, No. 1, 2008, 38-42

≫ 研究論文 ≪

암모니아 溶液中에서 바나듐의 溶解와 沈澱擧動†

朴庚鎬* · †金洪仁*·** · 李珍榮*

*韓國地質資源硏究院, **科學技術聯合大學院大學校

Leaching and precipitation of Vanadium in ammoniacal solution†

Kyung-Ho Park*, †Hong-In Kim*· and Jin-Young Lee***

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Minerals Resources, Daejeon, Korea
**Resource Recycling, University of Science & Technology, Daejeon, Korea.*

요 약

암모니아 용액중에서 바나듐(V)의 침출 시 바나듐의 용해와 후공정에서 NH_4VO_3로 침전 회수를 위한 조건에 관한 기초연구를 수행하였다. 침출공정에서 바나듐의 용해도를 높이기 위해서는 높은 온도가 필요하며 $(NH_4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M의 혼합 용액에서 반응온도가 90°C일 때 용액 중 바나듐 농도가 16.8 g/L이다. 한편 용해된 바나듐을 침전물 형태로 회수하기 위해서는 25°C에서 NH_4Cl을 20 g/L를 첨가하고 72시간 정치했을 때 용액에 잔류 바나듐의 농도를 0.0268 g/L까지 낮출 수 있었으며 이 경우 바나듐의 회수율은 99.8% 이었다.

주제어 : 바나듐, NH_4VO_3, 암모니아용액, 용해, 침전

Abstract

This study was carried out to investigate the solubility of vanadium in ammoniacal solution and precipitation of NH_4VO_3 as a function of temperature and addition of ammonia salt. Higher solution temperature is required to get high solubility of vanadium and the vanadium concentration of solution was 16.8 g/L at 90°C with the solution of 20 g/L $(NH_4)_2CO_3$ and 2.5M NH_4OH. From this solution, vanadium could be precipitated up to 99.8% with adding 20 g/L NH_4Cl, 72 hours settling time at 25°C.

Key words : Vanadium, NH_4VO_3, Ammoniacal solution, Dissolution, Precipitation

1. 서 론

바나듐(V)은 철강의 성질을 향상시키거나 특수강의 제조에 사용되며 알루미늄 및 동 합금에도 첨가되어 조직을 치밀하게 하거나 강도와 내식성을 향상시키는데, 고급강의 수요 증가에 따라 바나듐의 수요도 꾸준히 증가하고 있다[1]. 또한 최근 들어 배출가스에 대한 환경규제와 환경 보호에 대한 의식 변화로 정유회사에서 원유 중의 황을 제거하기 위한 촉매 사용이 늘고 있다. 이 탈황촉매는 활성이 저하되어 수명이 다하면 폐기되어 매년 폐촉매의 양이 증가하고 있다[2]. 이러한 폐촉매에는 촉매 자체의 금속성분(Al, Mn, Mo, Co 등)외에도 원유에 포함되어 있는 V, Ni, Fe, S등을 함유하고 있어 이들 폐촉매로부터 V, Mo, Co, Ni의 회수를 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다[3-5]. 폐촉매중에서 산화물 형태의 바나듐(V_2O_5)과 몰리브덴(MoO_3)의 회수는 일반적으로 폐촉매를 Na_2CO_3나 NaOH와 함께 배소한 후 수침출 한다. 이렇게 얻어진 침출용액에 암모늄염을 첨가하여 바나듐은 NH_4VO_3로 침전시키고 하소하여 오산화바나듐으로 회수한다. 한편 몰리브덴의 경우는 바나듐이 제거된 용액에 산을 첨가하여 몰리브덴산으로 회수한다[6-8]. 이 방법은 배소공정에서 많은 에너지를 소비하는 단점 때문에 근래에 들어 암모니아를 이용한 직접 침출법이 제안되고 있다[6]. 이 방법은 바나듐이 암모니

† 2007년 7월 9일 접수, 2007년 10월 29일 수리
† E-mail: jang-i@hanmail.net

아용액 중에서 NH_4VO_3형태로 존재하여 NH_4VO_3의 낮은 용해도가 바나듐의 침출율에 큰 영향을 미친다.

따라서 본 연구에서는 암모니아 염의 농도(용액의 pH)와 반응온도 등이 바나듐의 침출농도에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 후처리 공정에서 침출, 용해된 NH_4VO_3를 침전물로 분리, 회수하기 위한 조건에 대하여도 검토하였다.

2. 시료와 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서는 바나듐 source로 순도 99.9%이상의 시약급 V_2O_5를 사용하였으며 침출제로서 특급 시약의 NH_4OH와 $(NH_4)_2CO_3$를 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

본 연구에서의 용해실험은 250 mL용량의 4구 플라스크를 사용하였으며, 반응온도는 히팅 맨틀을 이용하여 열전대와 연결된 온도 컨트롤러를 이용하여 제어하였다. 실험은 먼저 플라스크에 일정 조성의 NH_4OH와 $(NH_4)_2CO_3$용액을 채우고 교반하면서 용액 온도가 실험온도에 도달한 후 과량의 V_2O_5를 투입하여 용해반응을 진행하였다. 반응 완료 후 용해되지 않은 일부 V_2O_5가 고체상태로 잔존하게 된다. 반응이 끝나면 용액의 pH를 측정하고 여과한 후 용액중의 바나듐 농도를 분석하였다. NH_4VO_3의 침전실험은 1L 용량의 5구 플라스크를 사용하여 용해실험과 같은 조건에서 실험하여 얻은 용액을 여과한 후 250 ml 용량의 비이커에 여과액 100 ml를 넣고 30분 동안 magnetic stirrer를 사용하여 300rpm으로 교반 후 일정시간 정치한 후 용액중의 바나듐 농도를 분석하였다. 한편 용액중의 바나듐 양은 $KMnO_4$를 이용하여 5가로 모두 산화 시킨 후 황산 제 1철 암모니아법으로 정량하였다[9].

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 암모니아 용액중에서 바나듐의 용해

암모니아 용액 중에서 반응시간, 반응온도 그리고 침출제의 농도 등이 바나듐의 용해에 미치는 영향을 검토하였다.

3.1.1. 용해시간에 따른 용액중 바나듐의 농도

Fig. 1은 $(NH_4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M의 용액중 과량의 V_2O_5를 첨가한 후 반응시간에 따른 용액중 바나듐의 농도를 나타낸 그림이다. 용액온도 90°C에서 반응 시작 후 30분 경과 후 바나듐의 농도가 13 g/L이며 2시간 이후에 16.8 g/L로 더 이상 증가하지 않았다. 이후 용해시간을 2시간으로 고정하여 모든 실험을 행하였다.

3.1.2. 반응온도에 따른 용해도

Fig. 2는 $(NH_4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M 용액을 침출제로 하여 반응온도를 달리하면서 용액 중의 바나듐 농도를 나타낸 것이다. 용액의 온도가 20°C에서는 바나듐이 약 4 g/L 정도 용해하나 온도가 증가함에 따라 용해도가 급격히 증가하여 80°C와 90°C에서는 각각

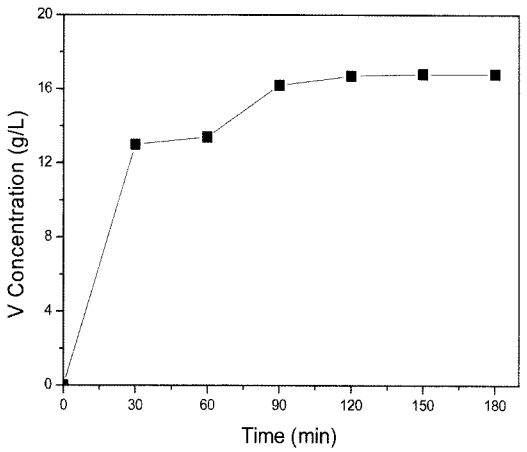

Fig. 1. Influence of reaction time on vanadium dissolution. (NH_4OH 2.5M+20 g/L $(NH_4)_2CO_3$, 90°C)

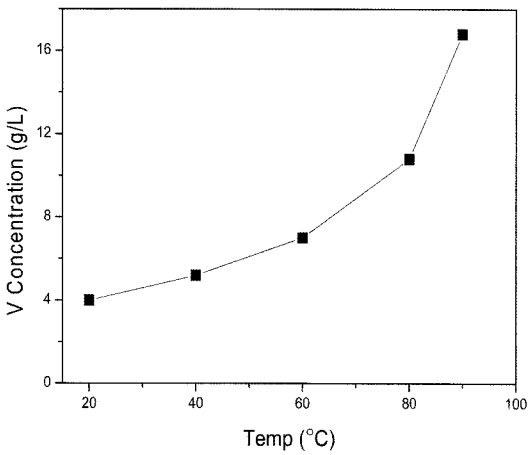

Fig. 2. Influence of temperature on vanadium dissolution. (NH_4OH 2.5M+20 g/L $(NH_4)_2CO_3$, 300rpm, 2 hr)

11.0 g/L와 16.8 g/L의 바나듐이 용해되었다. 이는 바나듐이 암모니아와 반응하여 생성된 NH_4VO_3의 온도에 따른 용해도에 기인하는 것으로 보고되어 있다[10]. 따라서 암모니아 용액중에서 바나듐의 침출율을 높이기 위해서는 가급적 반응온도를 높이는 것이 유리하다.

3.1.3. NH_4OH의 농도변화에 따른 침출율

Fig. 3은 용액의 조성을 $(NH_4)_2CO_3$는 20 g/L로 고정하고 NH_4OH의 농도 변화가 바나듐의 용해에 미치는 영향을 조사한 것이다. Fig에서 보는 바와 같이 NH_4OH의 농도가 높아질수록 용액중의 바나듐의 농도가 낮아지고 있다. 즉, NH_4OH의 농도가 0.5M인 경우 바나듐의 농도는 약 20 g/L이나 2.5M로 증가하면

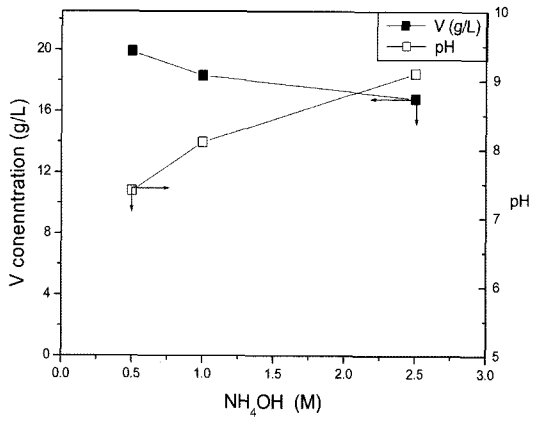

Fig. 3. Influence of NH_4OH concentration on vanadium dissolution. (20 g/L $(NH_4)_2CO_3$, 90°C, 2 hr)

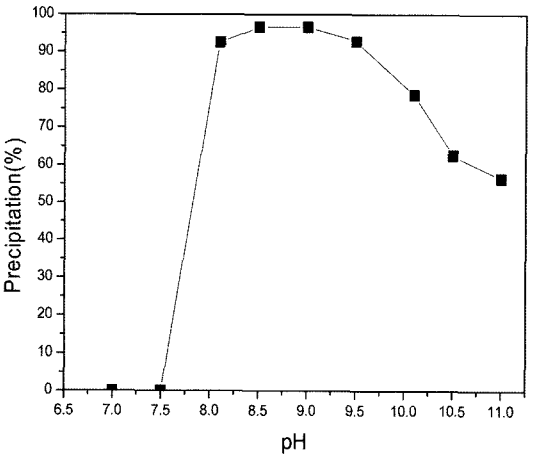

Fig. 4. Influence of pH on the precipitation of ammonium vanadate. (25°C, settling time 24 hr)

16.8 g/L로 낮아진다. 이것은 NH_4OH의 농도가 증가하면 용액중의 pH가 증가하면서 NH_4VO_3로 침전되는 것에 기인한다. 즉, 용액의 pH가 7.3보다 낮으면 바나듐이 NH_4VO_3보다는 pyrovanadate이온$(H_3V_2O_7^-)$상태로 존재한다고 보고되고 있다.[11].

3.2. V의 침전 회수

전술한 침출 결과로부터 $(NH4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M, 반응온도 90°C, 2시간 용해하여 얻어진 바나듐 용액(16.8 g/L)으로 바나듐의 침전 회수 방법을 검토하였다.

3.2.1. pH에 따른 바나듐의 침전율

Fig. 4는 $(NH4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M의 침출용액에 NH_4OH나 HCl을 첨가하고 25에서 24시간 정치하여 pH 변화에 따른 바나듐의 침전율을 구한 것이다. 최종 용액의 pH가 7.5 이하인 경우에는 바나듐이 전혀 침전되지 않았으며 pH가 8.5에서는 바나듐의 침전율이 약 92%로 급격히 증가하였으며 용액의 pH가 8.5에서 9.0 사이에서 약 96% 정도의 최대 침전율을 보이다가 pH가 더 이상 증가하면 다시 감소하기 시작하였다. 즉 용액의 pH가 10.5와 11.0 에서는 바나듐의 침전율이 각각 60.0%와 54.6%로 급격히 감소하고 있다. 이것은 용액의 pH가 증가하면 Orthovanadate이온(HVO_4^{-2})가 생성되기 때문인 것으로 사료된다[11].

3.2.2. 암모늄염 첨가에 의한 용액중 V 농도

암모니아 용액중의 바나듐을 침전시키기 위해서는 일

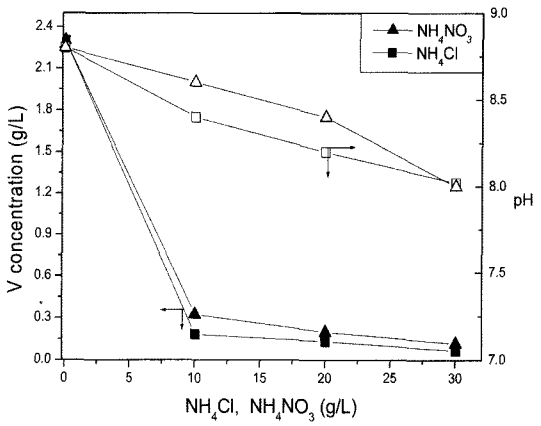

Fig. 5. Effect of $NH_4(NO_3)$ and NH_4Cl addition on the precipitation of ammonium vanadate. (25°C, settling time 24 hr)

반적으로 NH_4NO_3나 NH_4Cl를 첨가한다. 그림 5는 침출 용액에 암모늄염으로 NH_4NO_3와 NH_4Cl을 첨가시킬 때 첨가량 변화에 따른 용액중 V농도와 pH 변화를 나타낸 것이다. 반응 후 정치온도는 25°C, 시간은 24시간이었다. 암모니아염을 첨가하지 않은 최초용액의 바나듐의 농도는 2.3 g/L이며 NH_4NO_3의 경우 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L 첨가 했을 때 각각 0.326, 0.199, 0.117 g/L로 감소하였다. NH_4Cl의 경우에는 0.183, 0.132, 0.066 g/L로 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 한편 용액의 pH는 암모늄염을 첨가함에 따라 약간 감소하였다.

3.2.3. 암모늄염 첨가 후 시간에 따른 용액중 V 농도

Fig. 6은 침출 용액에 각각 20 g/L의 NH_4NO_3와 NH_4Cl 첨가 후 정치시간 경과에 따른 용액중 바나듐농도를 나타내 것이다. 반응 후 용액 중 바나듐 농도가 정치시간 24시간 후 1 g/L에서 NH_4NO_3 20 g/l를 첨가한 경우 24시간이후 0.348 g/L로 감소하였으며 그 이후에도 서서히 감소하고 있다. 즉 48시간에서는 0.140 g/L로 감소하고 72시간 경과시 0.056 g/L까지 감소하였다. 한편 NH_4Cl의 경우에는 NH_4NO_3보다 더 낮은 농도를 보이고 있다. 즉 24시간 정치시 바나듐의 농도가 0.113 g/L로 감소하였으며 48, 72 정치시간에서는 각각 0.068 g/L, 0.0268 g/L로 감소하였다. 바나듐을 $(NH_4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M 용액중에서 90°C에서 용해 후 20 g/L의 NH_4NO_3 또는 NH_4Cl 첨가 후 25°C에서 정치시간에 따른 바나듐의 침전, 회수율을 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table에서 보는 바와 같이 48시

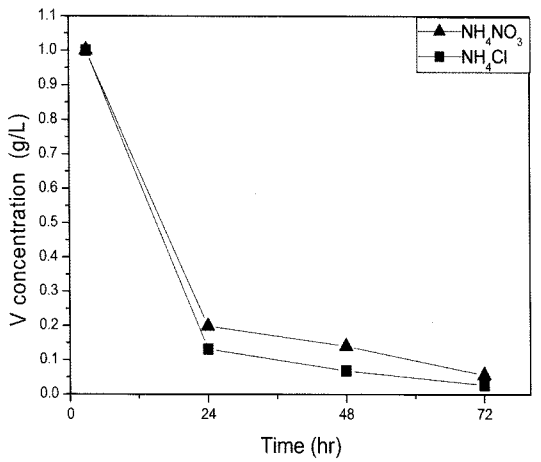

Fig. 6. Effect of settling time on the precipitation of ammonium vanadate with addition of 20 g/L NH_4NO_3 or 20 g/L NH_4Cl. (at 25°C)

Table 1. The effects of ammonium salt and settling time on the recovery of vanadium at the precipitation step

Ammonium Salt (20 g/L)	Settling Time (Hrs)			
	2	24	48	72
NH_4NO_3	94.05%	97.93%	99.17%	99.67%
NH_4Cl	94.05%	99.33%	99.59%	99.84%

간 이상 정치시 99% 이상의 바나듐을 침전물 형태로 회수할 수 있었다.

4. 결 론

암모니아 용액중에서 바나듐을 침출시 바나듐의 용해와 후공정에서 요구되는 침전, 회수 조건에 관한 기초연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 바나듐의 용해도는 온도가 증가할수록 급격히 증가하며 $(NH_4)_2CO_3$ 20 g/L와 NH_4OH 2.5M의 혼합 용액에서 반응온도가 90°C일 때 용액 중 바나듐 농도가 16.8 g/L이다.

2) NH_4OH 첨가량이 증가할수록 NH_4VO_3의 생성으로 용액 중 바나듐의 농도는 감소하였다.

3) 침출용액을 25°C로 정치 시 생성된 NH_4VO_3의 온도변화에 따른 용해도 차이에 의하여 바나듐이 침전되며 침전율은 용액의 pH에 영향을 받으며 8.0과 9.5 사이에서 침전율이 가장 높았다.

4) 바나듐의 침전율은 정치시간에 의하여 큰 영향을 받으며, 침출액을 상온에서 24시간 정치했을 때 용액중 바나듐의 농도는 1 g/L로 92%의 바나듐을 회수할 수 있으나, 다음 공정에서 불순물로 작용할 수 있는 바나듐을 완전히 제거해야 함으로 NH_4Cl을 20 g/L를 첨가하고 72시간 정치했을 때 용액중에 남아있는 바나듐의 농도를 0.0268 g/L까지 낮출 수 있었으며 바나듐의 회수율은 99.8% 이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 Global Partnership Program 사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이철경 외, 2001: 바나듐 含有 廢觸媒로부터 페로바나듐

製造, 한국자원공학회지, **38**(6), pp. 464-471.
2. 이진영, 김준수, 2002: 석유화학 폐촉매의 재활용 현황, 재료마당, **15**(6), pp. 17-24.
3. 김은영 외, 2006: 오리멀젼회로부터 제조된 중간생성물로부터 바나듐과 니켈의 선택적 침출, 자원리싸이클링, **15**(6), pp. 10-15.
4. 김종화 외, 1995: 국내 석유공장의 탈황 폐촉매로부터 유가금속의 회수에 관한 연구, 자원리싸이클링, **4**(3), pp. 2-9.
5. Kyung Ho Park *et al.*, 2006: Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst, Int. J. Niner. Process. **80**, pp. 261-265.
6. Yun Chen *et al.*, 2006: Investigation on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst, *Int. J. Miner. Process.* **79**, pp. 42-48.
7. 김지훈 외, 1995: 중질유 분해 및 탈황 폐촉매로부터 유가금속의 회수, Theories and Applications of Chem. Eng. **1**(2), pp. 845-847.
8. R.K. Biswas, 1985: Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst, Hydrometallurgy, **14**, pp. 219-230.
9. 박경호, 1992: 중유회로부터 바나듐과 니켈 침출에 관한 연구, 자원리싸이클링, 1(1), pp. 29-36.
10. 有色金屬提取 冶金手册, 稀有高融點金屬 下, 2002, 北京, 冶金工業出版社.
11. Pourbaix. M., 1974: "Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions". National association of corrosion engineers, pp.234-245, Huston, Texas, USA.

朴 庚 鎬

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

金 洪 仁

• 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정
• 본 학회지 제14권 4호 참조

李 珍 榮

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