J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 26, No. 4, 2017, 42-49
https://doi.org/10.7844/kirr.2017.26.4.42
pISSN : 1225-8326 eISSN : 2287-4380

≫ 연구논문 ≪

알칼리 용액 중 $CaCl_2$ 첨가에 의한 텅스텐과 바나듐의 분리

문경혜* · 최인혁*,** · 박경호*,** · 강희남* · 강정신*,** · §이진영*,**

*한국지질자원연구원 DMR융합연구단, **과학기술연합대학원대학교 자원순환공학

Separation of Tungsten and Vanadium from Alkaline Solution with adding $CaCl_2$

Gyeonghye Moon*, In-hyeok Choi*,, Kyungho Park*,**, Hee-Nam Kang*, Jungshin Kang*,** and §Jin-Young Lee*,****

**Strategic Mineral Utilization Research Department, Korea Institute of Geoscience and Resources, Daejeon 34132, Korea*

***Department of Resources Recycling, Korea University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea*

요 약

SCR 폐촉매의 소다배소-수침출 용액으로부터 바나듐과 텅스텐을 분리하기 위한 기초연구를 수행하였다. 침출용액을 모사한 바나듐 1 g·L^{-1}, 텅스텐 10 g·L^{-1} 합성 알칼리 용액에 NaOH 농도와 $CaCl_2$ 첨가량에 따른 바나듐과 텅스텐의 침전거동을 조사하였다. 또한 이를 바탕으로 반응표면법을 통해 바나듐과 텅스텐의 칼슘 침전에 의한 분리 최적조건을 구하였다. 그 결과 칼슘 침전물로의 반응속도 차이에 기인하여 용액의 온도가 낮으면 바나듐만 선택적으로 침전되었고, 온도가 높아지면 텅스텐 또한 침전되었다. 바나듐과 텅스텐은 NaOH 농도가 높아짐에 따라 침전율이 낮아지며 또한 과량의 칼슘 첨가는 용액의 pH를 낮추어 바나듐과 텅스텐의 침전반응을 촉진시켰다. 반응표면법 분석결과 바나듐과 텅스텐의 분리의 최적조건은 293 K에서 0.5 mol·L^{-1} NaOH, $CaCl_2$ 1 당량 이며, 이 때 바나듐과 텅스텐의 침전율은 각각 99.5%와 0.0%를 나타냈다.

주제어 : SCR폐촉매, 바나듐, 텅스텐, $CaCl_2$, 침전, 반응표면법

Abstract

As a fundamental study for the separation of vanadium and tungsten from the leaching solution obtained from the soda roasting and water leaching process of spent SCR (Selective Catalytic Reduction) catalyst was carried out. The precipitation behaviors of vanadium and tungsten using the artificial solution (V: 1 g·L^{-1}, W: 10 g·L^{-1}) was investigated depending on temperature, NaOH concentration and the amount of $CaCl_2$ (*aq*.) added. V (*aq*.) was selectively precipitated at lower temperature than 293 K while tungsten also was precipitated at higher temperature. Precipitation rate of V and W was decreased by the increasing concentration of NaOH. On the other hand, excess Ca addition induced the increase of precipitation rate for V and W due to the formation of $Ca(OH)_2$ following the pH decline. The response surface methodology was employed to optimize the selective precipitation. Vanadium of 99.5% and tungsten of 0.0% was precipitated at 0.5 mol·L^{-1} of aqueous NaOH and 1 equivalent ratio of $CaCl_2$ at 293 K.

Key words : SCR catalyst, Vanadium, Tungsten, $CaCl_2$, Precipitation, Response surface methodology

· Received : May 23, 2017 · Revised : July 3, 2017 · Accepted : July 21, 2017

§ Corresponding Author : Jin-Young Lee (E-mail : jinlee@kigam.re.kr)
Strategic Mineral Utilization Research Department, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahank-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

ⓒThe Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

2000년대 이후 고정 오염원의 질소산화물(NOx)의 배출규제가 국내에 발효됨에 따라 소각로, 화력 발전소 등의 대규모 배출업체를 시작으로 탈질촉매(Denitrification catalyst or Selective Catalytic Reduction (SCR) catalyst) 설비를 갖추게 되었다. 대기환경보전법을 통해 질소산화물 배출규제가 강화되고 있는 실정에 따라 탈질촉매 사용량은 계속 증가할 전망이다. 또한 국내 질소산화물 배출원에 대한 탈질촉매시장 규모는 2013년 기준 연간 약 3.8천억 원으로 향후 점차 증가할 것으로 예상된다[1,2].

탈질촉매는 장착 후 운전시간이 경과함에 따라 피독 및 열화 등으로 인하여 촉매능이 감소하며, 일반적으로 24,000시간을 주기로 활성 회복을 위하여 재생을 하거나 새로운 촉매로 교체하게 된다. 이때 발생하는 탈질폐촉매는 촉매의 조성에 따라 대부분 일반 또는 지정폐기물로 분류되어 매립되고 있는 실정이다[3].

일반적으로 고정원에 사용되는 탈질촉매는 1~1.5 wt%의 V_2O_5와 8~10 wt%의 WO_3가 함유되어 있으며, 두 성분은 촉매가격의 50%을 차지하는 고가의 희소금속이다[4]. 바나듐, 텅스텐과 같은 희소금속은 국가 전략금속으로 반드시 확보해야 할 주요 자원이나 이들 금속자원의 편재성 등으로 인하여 공급불안정과 가격 폭등 등이 야기되고 있다[5]. 따라서 탈질폐촉매로부터 바나듐과 텅스텐의 자원순환은 폐기물 감축과 함께 새로운 2차 원료에 의한 자원 확보를 기대할 수 있다.

바나듐과 텅스텐 산화물은 알칼리용액 중 용해도가 높기 때문에 알칼리용액 침출 및 소다배소-수침출을 통해 바나듐($NaVO_3$)과 텅스텐(Na_2WO_4)의 혼합용액이 얻어진다[6-12]. 본 연구에서는 선행공정으로 소다배소-수침출을 이용하였으며[13], 최적조건을 통해 얻어진 알칼리 용액 중 바나듐과 텅스텐의 농도는 각 1 g·L^{-1}, 10 g·L^{-1}이다.

알칼리 용액 중 바나듐과 텅스텐을 분리하는 방법에는 선택적 침전법과 용매추출법이 알려져 있다. 침전법의 경우 Lin Luo 등[14]은 침출용액에 $MgCl_2$를 첨가하여 바나듐만 선택적으로 침전시켜 $MgO{\cdot}V_2O_5$로 회수하였다. 그러나 이 방법은 바나듐의 침전율이 88%에 그치고 일부 텅스텐과 함께 침전하였다. 한편 바나듐과 텅스텐 혼합 알칼리 용액에 $Ca(OH)_2$를 첨가하여 두 금속을 $Ca(VO_3)_2$와 $CaWO_4$로 공침시킨 후 포름산을 사용해 바나듐만 선택적으로 침출하는 방법도 보고되었으나[15] 이 경우 바나듐의 침출율은 90%에 그쳤다. 용매추출법의 경우 바나듐 0.1 g·L^{-1}, 텅스텐 1 g·L^{-1}의 희박용액을 LIX 63와 Aliquate 336 추출제를 사용하여 평형 pH 8에서 바나듐만 선택적으로 추출하였으나[16] 상대적으로 높은 농도의 바나듐과 텅스텐을 함유한 경우는 보고된 바 없다.

본 연구는 탈질폐촉매 소다배소품의 수침출 용액 중 침전법을 이용해 바나듐과 텅스텐을 분리하기 위한 기초연구로 침출액을 모사한 바나듐과 텅스텐의 합성 알칼리 용액에 $CaCl_2$(*aq.*) 첨가량, 온도, NaOH 농도 변수에 따른 분리거동을 조사하였다. 또한 이를 바탕으로 반응표면분석법(Response surface analysis)을 사용하여 침전조건에 따른 바나듐과 텅스텐 분리의 최적조건을 구하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서는 SCR 폐촉매의 소다배소 후 수침출액 중 바나듐과 텅스텐 함량(V: 1 g·L^{-1}, W: 10 g·L^{-1})을 기준으로 하여 농도를 달리한 NaOH (97.0%, Junsei Chemical Co., Ltd) 용액에 $NaVO_3$ (99.9%, Sigma-Aldrich Chemistry Co., Inc)와 $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$ (98.0~101%, Samchun Chemicals Co., Ltd)를 용해하여 합성용액을 제조하였다. 또한 침전제는 무수 $CaCl_2$ (95.0%, Junsei Chemical Co., Ltd)를 4 mol·L^{-1} 용액으로 제조하여 사용하였다. 칼슘의 첨가량은 바나듐과 텅스텐이 각 $Ca(VO_3)_2$와 $CaWO_4$로의 반응에 필요한 칼슘의 양을 합한 것을 1 당량으로 계산하였다. 이에 따라 바나듐 1 g·L^{-1}과 텅스텐 10 g·L^{-1}의 침전반응에 참여하는 칼슘 1 당량은 2.57 g·L^{-1}에 해당한다.

2.2. 실험방법

바나듐과 텅스텐의 혼합 알칼리 용액을 100 ml 취하여 이중자켓반응조에 주입한 후 항온순환수조(CW3-10, Jeio Tech)를 사용하여 반응온도를 일정하게 유지하였다. 목표온도에 도달한 용액에 침전제를 투입하였고, 가로 25 mm, 세로 25 mm의 십자(+)형 마그네틱바로 교반하여 2시간 동안 침전반응을 진행하였다. 반응온도, NaOH 농도, 칼슘 첨가량에 따른 침전거동을 조사하기 위하여 실험 중 일정시간마다 용액을 취해 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES, iCAP Duo6300, Thermo Scientific Co., Inc)로 바나듐과 텅스텐의 농도를 분석하였다. 또한 실험종료 후 침전물은 N_2O_2를 이용하여

알칼리 퓨전 후 염산용액에 완전 용해하여 바나듐과 텅스텐 농도를 분석하였으며, 다음 식 (1)을 이용하여 침전율을 계산하였다.

$$\text{Precipitation rate, \%} = \frac{M_P}{M_P + M_S} \times 100 \quad (1)$$

여기서 M_P는 침전물 중의 금속 농도, M_S는 침전 후 용액 중의 금속 농도이다. 또한 강알칼리영역에서도 측정이 가능한 pH meter (HM-30P, DDK-TOA Corporation)를 사용해 반응 전과 후의 pH를 기록하였다.

2.3. 반응표면법 설계와 분석

반응표면법(Response surface methodology, RSM)은 반응치에 대한 독립변수들의 1차, 2차 항의 관계식과 반응최적조건을 추정하고자 할 때 사용하는 통계학적인 방법이다[17]. 이 경우 독립변수와 반응치의 모델식은 아래와 같이 나타낸다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{i<j}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

여기서 y는 반응치, x는 독립변수, β는 상수 그리고 ε은 오차항이다.

본 실험에서는 반응표면법 중 하나인 중앙합성법(Central composite design)을 이용하였으며 통계학적인 자료분석은 Minitab[18]을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 바나듐과 텅스텐을 함유한 알칼리 용액에 $CaCl_2$ (*s*, *aq.*)를 첨가하면 아래 식 (3)~(5)와 같은 반응이 일어나 용액 중에는 $Ca(VO_3)_2$, $CaWO_4$, $Ca(OH)_2$가 침전물로 생성된다[19,20].

$$NaVO_3(aq.) + CaCl_2(aq.) = Ca(VO_3)_2\downarrow(s) + 2NaCl(aq.) \quad (3)$$

$$Na_2WO_4(aq.) + CaCl_2(aq.) = CaWO_4\downarrow(s) + 2NaCl(aq.) \quad (4)$$

$$2NaOH(aq.) + CaCl_2(aq.) = Ca(OH)_2\downarrow(s) + 2NaCl(aq.) \quad (5)$$

그러나 위 침전 반응은 문헌에 따르면 각각의 시스템에서 서로 독립적인 pH 영역으로 존재하지 않기 때문에[21-23] 분리회수가 용이하지 않을 것으로 예상 된다. 그러나 본 실험에서는 칼슘의 첨가량을 제어할 수 있으므로 바나듐과 텅스텐의 혼합 알칼리용액 중 일정량의 $CaCl_2$의 첨가가 각 반응의 침전거동에 미치는 영향에 대해 조사가 필요하다.

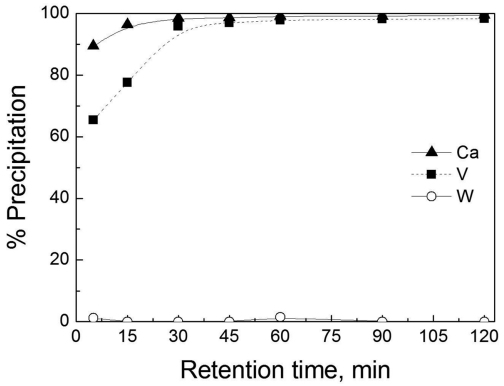

Fig. 1. The precipitation efficiencies of calcium, vanadium and tungsten at room temperature with 0.75 mol·L^{-1} NaOH and Ca/(V+W)=1.0.

본 연구에 앞서 바나듐과 텅스텐의 칼슘에 의한 분리 가능성 파악을 위해 예비실험을 진행하였다. SCR 탈질 폐촉매의 소다배소 후 수침출액은 약 pH 13.6이며, 이와 유사한 pH 환경조성을 위하여 0.75 mol·L^{-1} NaOH로 바나듐과 텅스텐의 합성용액을 제조하여 사용하였다. 바나듐과 텅스텐 합의 1 당량에 해당하는 칼슘을 첨가한 후 칼슘, 바나듐, 텅스텐의 침전거동을 조사하였다. 그 결과 Fig. 1에서 알 수 있듯이 텅스텐은 침전이 진행되지 않는 반면 칼슘과 바나듐은 30분 이내에 침전이 완료되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 알칼리 용액 중 칼슘을 첨가하면 식 (3), (5)의 반응은 일어나지만 식 (4)의 반응은 진행되지 않음을 확인하였다. 따라서 온도 및 NaOH 농도와 칼슘 첨가량을 조절하여 바나듐과 텅스텐의 침전거동을 조사하고, 텅스텐이 침전하지 않는 현상을 규명하고자 다음과 같은 실험을 진행하였다.

3.1. 온도의 영향

바나듐과 텅스텐을 함유한 0.75 mol·L^{-1} NaOH 용액에 1 당량의 칼슘을 첨가하여 283~353 K에서 온도에 의한 바나듐과 텅스텐의 침전 거동을 조사하였다. Fig. 2는 바나듐의 침전거동을 나타낸 것으로 온도가 높아질수록 침전반응 속도가 빨라지는 경향을 보였다. 283~313 K에서 45분 이내에 침전반응이 완료되며, 333 K이상에서는 15분 이내에 반응이 완료되었다. Fig. 3은 텅스텐의 침전거동으로, 293 K 이하에서는 침전반응이 일어나지 않았다. 그러나 313 K 이상부터 반응 1시간 이후 침전반응이 일어나기 시작하여 2시간의 반응

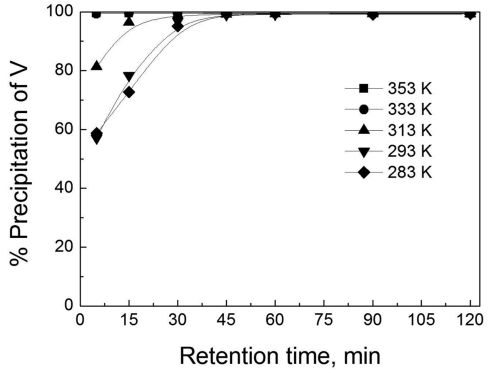

Fig. 2. The effects of temperature on the precipitation efficiencies of vanadium at 283-353 K with 0.75 mol·L^{-1} NaOH and Ca/(V+W)=1.0.

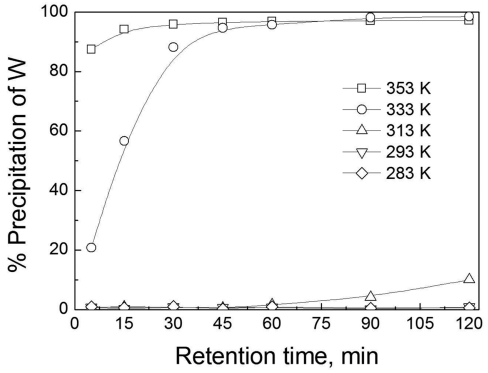

Fig. 3. The effects of temperature on the precipitation efficiencies of tungsten at 283-353 K with 0.75 mol·L^{-1} NaOH and Ca/(V+W)=1.0.

종료 후 10.0%의 침전율을 나타냈다. 또한 333 K 이상에서는 반응 초기부터 침전이 시작되어 333 K에서 98.5%, 353 K에서 97.2%의 침전율을 나타냈다. 본 실험에 의해 텅스텐은 바나듐보다 침전반응 속도가 느린 것을 확인할 수 있었다. 한편 첨가된 칼슘은 $Ca(VO_3)_2$로의 침전반응에 의한 소모 외 과잉 첨가량은 알칼리 용액 중 식 (5)에 의한 평형 반응으로 $Ca(OH)_2(s)$가 생성된다. 그러므로 온도 증가에 따른 용액 중 텅스텐의 침전반응은 아래 식 (6)과 같이 $Ca(OH)_2(s)$와의 반응에 의한 $CaWO_4$로의 생성으로 볼 수 있다.

$$Na_2WO_4(aq.) + Ca(OH)_2(s) = CaWO_4\downarrow(s) + 2NaOH(aq.) \quad (6)$$

식 (3)에 의한 바나듐의 침전 반응과 달리 식 (6)의 침전 반응이 상대적으로 느린 반응임을 실험적으로 확인하였다. 따라서 바나듐과 텅스텐은 침전 속도 차이에 의해 상온에서 바나듐과 텅스텐의 분리가 가능함을 알 수 있다. 이후 모든 실험은 상온에서 수행하였다.

3.2. NaOH 농도 및 칼슘 첨가량의 영향

바나듐과 텅스텐을 함유한 0.5~2.0 mol·L^{-1} NaOH 용액에 1-3 당량의 칼슘을 첨가하여 상온에서 2시간 동안 침전실험을 수행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 바나듐과 텅스텐은 NaOH 농도가 높아짐에 따라 침전율이 낮아지는 것을 알 수 있다. 0.5 mol·L^{-1} NaOH의 경우 1 당량 칼슘 첨가 시 바나듐은 95.7%, 텅스텐은 6.89%의 침전율을 보였으며, 칼슘 첨가량이 증가할수록 텅스텐의 침전율은 점차 높아져 3 당량 첨가 시 텅스텐

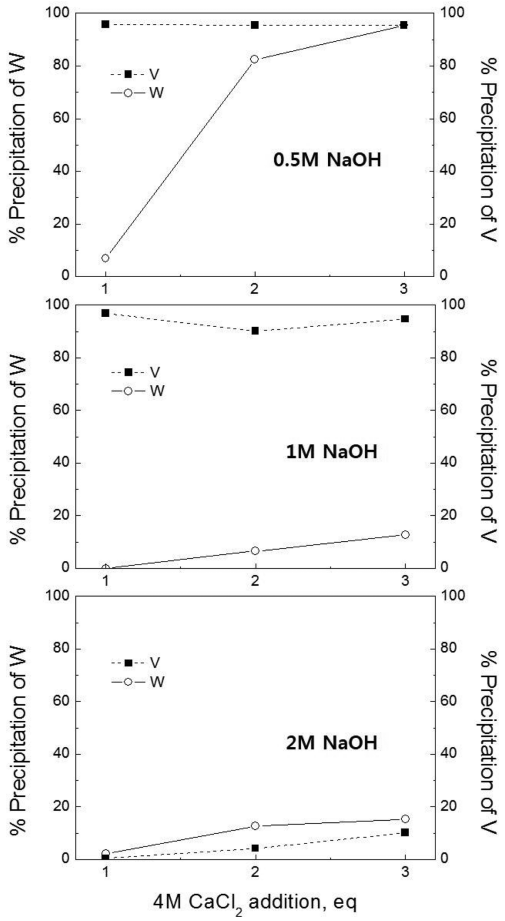

Fig. 4. The effects of Ca addition and NaOH concentration on the precipitation efficiencies of vanadium and tungsten at room temperature with 0.5-2.0 mol·L^{-1} NaOH and Ca/(V+W)=1.0-3.0.

의 침전율은 95.5%를 나타냈다. 1.0 mol·L^{-1}의 NaOH는 1 당량 칼슘 첨가 시 바나듐 96.9%, 텅스텐 < 0.01%의 침전율을 보이며, 역시 칼슘 첨가량이 증가할수록 텅스텐의 침전율도 증가하나 12.8%의 침전율로 0.5 mol·L^{-1} NaOH 용액에서 비교적 낮은 침전율을 보였다. 2.0 mol·L^{-1}의 NaOH의 경우 바나듐과 텅스텐의 침전율은 현저히 낮아져 칼슘 1 당량 첨가 시 바나듐 0.49%, 텅스텐 2.23%의 침전율을 나타냈으며, 3 당량을 첨가하였음에도 각 침전율은 바나듐 10.2%, 텅스텐 15.3%에 불과하였다. 이것은 NaOH 농도가 높아질수록 식 (5)의 평형반응이 우세하여[21,23] 용액 중 칼슘의 활동도 감소로 바나듐과 텅스텐은 이온 형태로 안정화하려는 성질이 강해짐을 알 수 있다. 또한, 과량의 칼슘 첨가는 식 (5)에 의해 용액의 pH를 낮추어 바나듐과 텅스텐의 침전반응이 우세한 것을 실험 결과를 통해 알 수 있었다. 그러므로 선택적 침전에 의한 분리를 위해서는 바나듐과 텅스텐의 용액 중 농도를 고려한 적정량의 칼슘 첨가가 중요하다.

3.3. 반응표면법에 의한 최적조건

앞 절의 NaOH 농도와 칼슘 첨가량에 따른 바나듐과 텅스텐의 침전율 관계로부터 0.5 mol·L^{-1} NaOH 용액에 칼슘 1 당량 첨가 시 바나듐 침전율 95.7%, 텅스텐 침전율 6.89%임을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 반응표면법 중 중앙표면합성법(Central composite face centered design, CCF)을 사용하여 0.5 mol·L^{-1} NaOH와 칼슘 첨가량 1 당량을 중심점으로 하여 바나듐의 침전율이 높고 텅스텐의 침전율이 낮은 최적조건을 구하였다. Table 1은 본 실험에 사용한 요인과 수준을 나타낸다. 13번의 모든 실험은 무작위 순서로 수행되었으며, 그 결과값은 Table 2와 같다.

실험결과는 Minitab 통계 소프트웨어를 사용하여 초기용액의 NaOH 농도와 첨가한 칼슘 양의 변화에 따른 바나듐과 텅스텐의 침전율 및 반응 후 용액의 pH를 반응표면 2차식 모델로 표현하였으며, 그 관계식과 결정계수(R^2, R-Square)는 아래 식 (7)~(9)과 같다.

Table 1. List of variables and levels used in this test

Variables	Level		
	Low (−1)	Center (0)	High (+1)
NaOH concentration (mol·L^{-1}), X_1	0.3	0.5	0.7
the amount of $CaCl_2$(aq) added (eq. ratio of W and V), X_2	0.5	1.0	1.5

Table 2. Experimental conditions (in uncoded terms) and results

Std. Order	Conditions		Observed results		
	X_1	X_2	Precipitation of W (%)	Precipitation of V (%)	pH of solution
1	0.3	0.5	0.8	81.7	13.11
2	0.7	0.5	0.0	89.1	13.39
3	0.3	1.5	78.5	99.5	13.04
4	0.7	1.5	0.8	99.2	13.30
5	0.3	1.0	42.1	96.4	13.09
6	0.7	1.0	0.0	98.8	13.35
7	0.5	0.5	0.0	86.9	13.29
8	0.5	1.5	45.9	99.3	13.24
9	0.5	1.0	0.0	99.5	13.31
10	0.5	1.0	0.0	99.5	13.30
11	0.5	1.0	0.0	99.5	13.30
12	0.5	1.0	0.0	99.4	13.31
13	0.5	1.0	0.0	99.5	13.32

$$\text{Precipitation rate of } W(\%) = 20.50 - 144.71X_1 + 46.76X_2 + 236.33X_1^2 + 45.46X_2^2 - 192.45X_1X_2 \quad (R^2 = 0.947) \tag{7}$$

$$\text{Precipitation rate of } V(\%) = 40.75 - 59.67X_1 + 69.95X_2 + 32.36X_1^2 + 23.40X_2^2 - 19.45X_1X_2 \quad (R^2 = 0.995) \tag{8}$$

$$\text{pH of the solution} = 12.46 + 2.52X_1 + 0.17X_2 - 1.80X_1^2 - 0.11X_2^2 - 0.05X_1X_2 \quad (R^2 = 0.992) \tag{9}$$

위 식들의 결정계수는 1에 근사하며, 이는 위 2차식 모델의 적합도가 높다는 것을 의미한다.

Fig. 5와 Fig. 6은 NaOH 농도와 칼슘 첨가량이 바나듐과 텅스텐의 침전율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 텅스텐의 경우 NaOH 농도가 낮고 칼슘 첨가량이 많을수록 침전율이 증가하였으며, 바나듐은 NaOH 농도가 높고 칼슘 첨가량이 많을수록 침전율이 증가하였다.

텅스텐과 바나듐의 분리를 위한 NaOH 농도 및 칼슘 첨가량의 최적조건을 조사하기 위하여 Fig. 5와 Fig. 6을

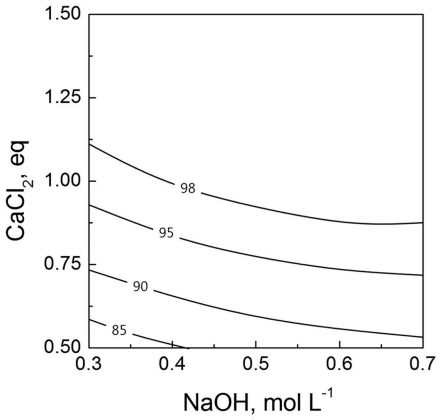

Fig. 5. The contour plot of the precipitation efficiency of vanadium vs. $CaCl_2$ and NaOH.

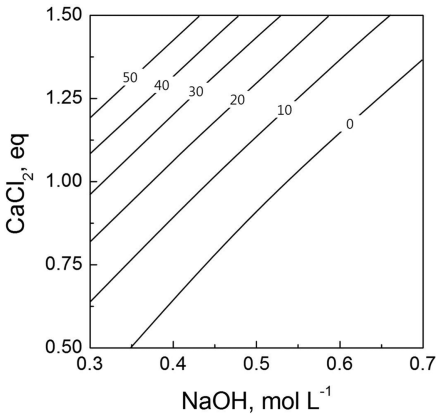

Fig. 6. The contour plot of the precipitation efficiency of tungsten vs. $CaCl_2$ and NaOH.

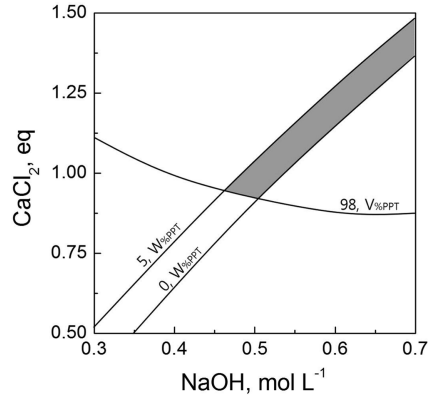

Fig. 7. The contour plot of the precipitation efficiencies of tungsten and vanadium vs. $CaCl_2$ and NaOH.

합성해 바나듐 침전율 98% 이상, 텅스텐 침전율 5% 이하인 구간을 Fig. 7로 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 0.5 mol·L^{-1} NaOH, 1 당량 칼슘 첨가가 적절하며, 이보다 NaOH 농도와 칼슘 첨가량이 낮으면 바나듐의 침전율이 감소하고 NaOH 농도와 칼슘 첨가량이 높을 경우 원하는 바나듐과 텅스텐의 침전율을 얻을 수는 있으나 NaOH와 칼슘의 소모량이 높아지는 단점이 있다.

4. 결 론

탈질폐촉매의 염배소-수침출로 얻은 침출용액으로부터 함유되어 있는 바나듐과 텅스텐 중 바나듐만 선택적으로 침전, 분리하기 위한 연구를 수행하였다. 침출용액을 모사한 바나듐, 텅스텐 합성 알칼리용액을 제조하여 사용하였고, $CaCl_2$를 첨가하여 바나듐과 텅스텐을 분리하고자 하였다. 한편 표면분석법 중 중앙합성방법을 이용하여 분리의 최적조건을 구하였다. 그 주요 결과는 다음과 같다.

1. 0.75 mol·L^{-1} NaOH 용액에 1 당량 칼슘 첨가 시 293 K 이하의 온도에서는 텅스텐은 용액 중 남아있고, 바나듐만 침전하였다. 그러나 온도가 증가함에 따라 313 K 이상부터 텅스텐도 함께 침전하기 시작하여 353 K 에서 97.2%의 텅스텐이 침전되었다.

2. 0.5~2.0 mol·L^{-1} NaOH 용액 중 바나듐과 텅스텐은 동일 당량의 칼슘 첨가 시 NaOH 농도가 높을수록 두 금속 모두 침전율이 낮아져 분리가 어렵다. 바나듐의 경우 칼슘 1 당량 첨가 시 2 mol·L^{-1} NaOH에서 침전율은 0.49%에 불과하였으나 0.5 mol·L^{-1} NaOH에서 95.7%, 1 mol·L^{-1} NaOH에서 96.9%의 침전율을 나타냈다.

3. 0.5~2.0 mol·L^{-1} NaOH 용액에 칼슘 첨가량이 많아질수록 텅스텐도 함께 침전하여 분리효율이 낮아진다. 또한 과량의 칼슘 첨가는 $Ca(OH)_2$를 생성하므로 적절한 양의 첨가가 중요하다.

4. 반응표면법 분석으로부터 바나듐과 텅스텐의 분리는 293 K에서 0.5 mol·L^{-1} NaOH, 1 당량 칼슘 첨가가 적당하였으며, 이 때 바나듐과 텅스텐의 침전율은 각 99.5%와 0.0%를 나타냈다.

감사의 글

본 논문을 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유

용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 2016002230002).

References

1. Hong-Yoon Kang, 2015 : Review and prospect of the remanufacturing industry of Korea, REWAN 2015.
2. Dong Wook Kwon and Sung Chang Hong, 2016 : Selective catalytic reduction (SCR) technology trends for the nitrogen oxide removal of exhaust gas, Korea Industrial Chemistry News, 19(5), pp12-24.
3. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2016 : Technical development on the process for commercialization of rare metal recovery from the spent deNOx catalyst and the spent automobile catalyst, R&D/GT-11-C-01-230-0
4. Adrian Marberger, et al. 2015 : Surface coverage optimization of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by variation of the V loading and by aging, Catal. Vol.5, pp1704-1720.
5. Korea Envionment Instutute, 2011 : Study on institutional and technical supporting plans to activate resource recirculation of rare metals of waste metal resources.
6. Kyung Ho Park and Seong Wong Hong, 1992 : Extraction of vanadium from the metamorphic black schists in the Okchen basin by NaCl roasting, J. of Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers, 29(5), pp301-315.
7. Kyung-Ho Park, 1992 : A study on the leaching of vanadium and nickel from heavy oil fly ash, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 1(1), pp29-36.
8. Kyung-Ho Park, et al., 2004 : Leaching behaviour of vanadium from orimulsion ash, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 13(4), pp32-38.
9. V. Dimitrijevic, M. Dimitrijevic and D. Milanovic, 2004 : Recovery of tungsten from low-grade scheelite concentrate by soda ash roast-leach method, J. of Mining and Metallurgy, 40A(1), pp75-89.
10. Jong-Dae Lee, Yeung-Hyo Park and Tae-Jin Lee, 2003 : Tungsten recovery from the hard metal scrap and quality enhancement technology development of recovered tungsten with using a catalyst, Prospectives of Industrial Chemistry, 3, pp3-7.
11. Hye-Rim Kim, Jin-Young Lee and Joon-Soo Kim, 2012 : Leaching of vanadium and tungsten from spent SCR catalysts for De-NOx by soda roasting and water leaching method, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 21(6), pp65-73.
12. J.H. Pee, et al., 2015 : Extraction factor of pure ammonium paratungstate from tungsten scraps, Archives of Metallurgy and Materials, 60(2), pp1403-1405.
13. Hye-Rim Kim, 2013 : Recovery of valuable metals from spent SCR catalysts for de-NOx by soda roasting and solvent extraction, University of Science and Technology, Master Thesis.
14. L. Luo, et al., 2003 : A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap, Mineral Engineering, 16, pp665-670.
15. Li Luo, et al., 2004 : Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap, Hydrometallurgy, 72, pp 1-8.
16. Thi Hong Nguyen and Man Seung Lee, 2014 : Separation of vanadium and tungsten from sodium molybdate solution by solvent extraction, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, pp8608-8614.
17. Douglas C. Montgomery, 2005 : Design and analysis of experiments, pp 405-407, 6th Edition, John Wiley & Sons, INC.
18. Minitab version 16, 2010, Minitab statistical software.
19. Allen J. Bard, Roger Parsons and Joseph Jordan, 1985 : Standard potentials in aqueous solution, pp507-515, Marcel Dekker, INC.
20. Li Honggui, Yang Jiangao and Li Kun, 2010 : Tungsten metallurgy, pp58-59, www.csupress.com.cn (in Chinese)
21. Li He, Liu Xu-heng and He Li-hua, 2014 : Thermodynamic study on vanadium precipitation with calcium salt, CNKI, Vol. 42, No. 1.
22. Richard Marvin and George B. Magin, Jr. 1959 : Geological survey professional paper 320_Synthesis of calcium vanadate minerals and related compounds, pp103-107, United states government printing office, Washington
23. A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals, 1999 : Rare high melting point metal, pp33, Metallurgical Industry Press, Beijing

문 경 혜

• 2014 한국해양대학교 공과대학 에너지자원공학과 공학사
• 2016 한국해양대학교 대학원 해양에너지자원공학과 공학석사
• 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단 연수자

최 인 혁

• 2008 한밭대학교 공과대학 응용소재공학과 공학사
• 2010 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 공학석사
• 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정

박 경 호

• 현재 한국지질자원연구원 자문연구위원
• 당 학회지 제25권 1호 참조

강 희 남

• 2000 한서대학교 공과대학 화학공학과 공학사
• 2002 한서대학교 대학원 화학공학과 공학석사
• 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단 연구원

강 정 신

• 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단 선임연구원
• 당 학회지 제26권 3호 참조

이 진 영

• 현재 한국지질자원연구원 DMR융합연구단 책임연구원
• 당 학회지 제25권 4호 참조