

## 바나듐 함유 수용액의 암모늄바나데이트 침전거동 고찰

§윤호성\* · 채수진\*\* · 김철주\* · 정경우\* · 김민석\*

\*한국지질자원연구원 광물자원연구본부, \*\*한국해양대학교 해양에너지자원공학과

### Precipitation Behavior of Ammonium Vanadate from Solution Containing Vanadium

§Ho-Sung Yoon\*, Sujin Chae\*\*, Chul-Joo Kim\*, Kyeong Woo Chung\* and Minseuk Kim\*

\*Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Korea

\*\*Department of Ocean Energy & Resources Engineering, Korea Maritime & Ocean University,  
727, Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 바나듐을 회수하기 위하여 수용액의 바나듐과 염화암모늄 침전반응에 관하여 고찰하였다. 바나듐 함유 수용액 pH 9.2~9.4에서는 결정구조가  $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 인 암모늄메타바나데이트가 침전되었고, 바나듐 함유 수용액의 pH를 황산으로 조절하면 결정구조가  $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$ 인 암모늄폴리바나데이트가 침전되었다. 암모늄폴리바나데이트 $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$ 는 바나듐 함유 수용액 pH 2에서는 침전온도 80~90°C에서, 그리고 수용액 pH 6~8에서는 침전온도 40°C에서 침전되었다. 또한 수용액 pH 2인 산성 영역에서 99% 이상의 침전률을 얻기 위해서는 수용액의 바나듐 함량이 3,000 mg/L 이상은 되어야 하며, 침전온도는 80°C 이상으로 유지해야 한다. 알칼리 영역에서 암모늄메타바나데이트를 침전시킬 때, 바나듐 함량은 10,000 mg/L 이상 그리고 침전온도는 40°C로 유지해야 침전률을 높일 수 있었다. 알루미늄은 수용액의 바나듐 함량 및 pH에 상관없이 거의 침전이 일어나지 않았으나, 철 성분은 염화암모늄과 반응하여 암모늄 자로사이트 형태로 침전되며, 따라서 바나듐의 회수율을 높이기 위해서는 Fe 성분을 우선적으로 제거해야만 한다.

주제어 : 바나듐, 염화암모늄, 침전반응, 암모늄메타바나데이트, 암모늄폴리바나데이트

#### Abstract

In this study, the precipitation reaction of vanadium and ammonium chloride in aqueous solution was investigated in order to recover vanadium. Ammonium metavanadate having a crystal structure of  $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$  was precipitated from aqueous solution containing vanadium at pH 9.2~9.4, and ammonium polyvanadate having a crystal structure of  $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$  was precipitated when the pH of the aqueous solution containing vanadium was adjusted with sulfuric acid. Ammonium polyvanadate  $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$  precipitated at a temperature of 80~90°C and pH 2, and at a temperature of 40°C and pH 6~8 of aqueous solution. In the acidic region of aqueous solution pH 2, the vanadium content of the aqueous solution should be at least 3,000 mg/L and the precipitation temperature should be maintained at 80°C or higher in order to obtain a precipitation ratio of 99% or more. When the ammonium vanadate was precipitated in the alkaline region, the vanadium content was more than 10,000 mg/L and the precipitation temperature was maintained at 40°C to increase the precipitation ratio. Aluminum was not pre-

· Received : August 8, 2019 · Revised : September 16, 2019 · Accepted : September 30, 2019

§ Corresponding Author : Ho-Sung Yoon (E-mail : hsyoon@kigam.re.kr)

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-no, 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.

precipitated regardless of the vanadium content and pH of the aqueous solution. However, the iron component reacts with ammonium chloride to precipitate into ammonium jarosite. Therefore, Fe component must be preferentially removed in order to increase the recovery of vanadium.

**Key words :** vanadium, ammonium chloride, precipitation, ammonium metavanadate, ammonium polyvanadate

## 1. 서 론

바나듐은 인장 강도 및 경도 그리고 내피로성이 높기 때문에 철과 비철금속 합금 원료로 많이 사용되고 있으며<sup>1)</sup>, 따라서 바나듐 총 생산량의 85% 정도가 페로바나듐과 같은 철강산업에서 합금 원료로 주로 사용되고 있다. 이외에 독특하고 우수한 물리적 및 화학적 특성으로 인하여 바나듐을 함유하는 티타늄 합금과 같은 비철합금, 항공 산업에서 니켈 기반의 초합금, 그리고 세라믹스와 촉매, 바나듐 산화 환원 전지 그리고 우주 항공 분야에서 매우 중요한 역할을 한다<sup>2)</sup>.

바나듐은 구리와 아연 등에 비해서 많은 양이 존재하는 것으로 알려진 금속 원소이나 그 풍부성에도 불구하고 지구 표면에 다양한 지역에 널리 퍼져 있어 농집된 광상은 거의 없다. 전 세계적으로 50 종류가 넘는 바나듐 함유 미네랄이 발견되었지만, titanomagnetite가 주요 공급원으로서<sup>1)</sup>, 바나듐 생산 원료의 약 80~85% 수준을 차지하고 있으며, 전 세계 바나듐 공급의 70% 이상이 titanomagnetite에서 얻어진 magnetite 정광을 제선/제강 처리하여 얻어지는 바나듐 슬래그를 통하여 이루어진다.

일반적으로 바나듐 회수는 바나듐을 함유하고 있는 원료를 NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 같은 알칼리 금속 염과 함께 고온에서 로스팅하고 연속하여 수침출, 침출용액 정제 및 농축 그리고 회수 등의 일괄공정을 통하여 이루어진다<sup>3-5)</sup>. 이러한 과정 중에서 마지막 단계에서 회수단계를 통하여 얻어지는 암모늄바나테이트(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)는 바나듐을 추출하는 화학공정에서 중요한 중간체이며, 또한 촉매나 안료와 같은 바나듐 물질 제조에서 중요한 역할을 한다<sup>6,7)</sup>. 바나듐 함유 수용액으로부터 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 결정화는 바나듐화합물의 정제에서 아주 중요하기 때문에 과학적으로나 산업적으로 관심이 크다<sup>8,9)</sup>. NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>는 염화암모늄(NH<sub>4</sub>Cl) 또는 황산암모늄[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]과 같은 암모늄 함유물질을 바나듐 함유 수용액에 첨가하여 알칼리 조건에서 결정화 반응을 시키고, 생성된 결정을 세척, 여과하는 몇몇 공정들에 의하여 공업적으로 생산이 이루어지고 있다<sup>10)</sup>.

수용액에서 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 핵생성 또는 결정화에 대하여 보고된 연구들이 몇몇 있는데, Duan은 암모늄의 첨가량, 침전 온도 및 시간이 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 결정의 형태에 미치는 영향 등 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 결정 메커니즘을 연구하였다<sup>11)</sup>. Gao 연구진은 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 침전에 관한 속도방정식과 속도 상수를 결정하는데 초점을 맞추어서 바나듐 침전 공정에서 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 결정화 반응속도를 연구하였다<sup>12)</sup>. Xiong 연구진은 알칼리 그리고 산성 영역의 특정 조건에서 암모늄바나테이트를 침전시켰으며, 이 때 존재하는 불순물이 산화바나듐 순도 및 회수율에 미치는 영향을 고찰하였다<sup>13)</sup>. 따라서 이러한 연구결과들로부터 수용액의 pH, 침전온도 등이 암모늄바나테이트 침전에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그러나 알칼리 영역에서부터 산성 영역까지 바나듐 함유 수용액의 pH 변화에 따른 전반적인 암모늄바나테이트 침전거동에 대한 연구는 보고되지 않은 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 바나듐 함유 수용액의 pH 변화, 침전온도 그리고 바나듐 함량 등이 암모늄바나테이트 침전거동과 침전률에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질 제조

바나듐광으로부터 전처리, 침출 및 용매추출을 거쳐 얻게 되는 바나듐 함유 수용액으로부터 바나듐을 회수하기 위하여 암모늄바나테이트 침전 기초실험을 진행하였다. 바나듐 분리정제 용액으로부터 바나듐을 회수하기 위해서는 염화암모늄을 첨가하여 암모늄바나테이트(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)로 침전시킨다. 암모늄바나테이트 침전에 영향을 미치는 실험인자로는 수용액 pH, 바나듐 함량, 침전반응 온도 및 시간 그리고 염화암모늄 첨가량 등이 있으며, 또한 수용액에 존재하는 금속원소들이 바나듐의 회수량 및 순도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 실험에서는 위에서 열거한 반응 변수들이 암모늄바나테이트 침전반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 수산화나트륨 수용액에서 용해시킨 인공 바나듐 함유 수용액을 제조하였다.



이와 같이 인공 바나듐 함유 수용액을 제조하여 사용한 이유는 위에서 열거한 실험변수들을 각각 독립적으로 변화시키면서 이들이 암모늄바나데이트 침전에 미치는 영향을 상세히 알아보려고 하였기 때문이다. 이렇게 제조된 수용액을 출발물질로 하여 바나듐 함량 변화, 수용액의 pH, 침전온도, 염화암모늄 첨가량 그리고 바나듐광 처리과정에서 혼입될 수 있는 금속성분이 암모늄바나데이트 침전에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

## 2.2. 암모늄바나데이트 침전 실험

일반적으로 40 °C 물에서 소듐바나데이트( $\text{NaVO}_3$ ) 용해도는 26.3/100 part of  $\text{H}_2\text{O}$ 이며, 암모늄바나데이트( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )는 1.32/100 part of  $\text{H}_2\text{O}$ 이기 때문에<sup>14)</sup>, 반응식 (2)와 같이 소듐바나데이트가 용해되어 있는 수용액에 염화암모늄을 첨가하면 암모늄바나데이트 침전 반응이 일어난다.



그러므로 본 연구에서 출발물질로 사용한 바나듐 함유 수용액은 수산화나트륨 수용액에 오산화바나듐을 용해시켜 제조하였으며, 이러한 바나듐 함유 수용액을 출발물질로 하여 수용액의 바나듐 함량은 증류수로 희석하였고, 수용액의 pH는 황산으로 조절하였다. 암모늄바나데이트 침전반응은 응축기가 장착된 침전반응조(500 ml)를 사용하였으며, 온도조절기가 장착된 핫 플레이트를 이용하여 침전반응 온도를 조절하였다. 바나듐 함유 수용액이 원하는 온도에 도달하였을 때, 적정량의 염화암모늄(삼천화학, 순도 98.5% 무수황산나트륨)을 투입하여 암모늄바나데이트를 침전시켰다. 주어진 조건에서 침전반응이 완료된 후, 암모늄바나데이트 침전물 여과액의 바나듐 성분을 ICP-AES (Thermo Fisher Scientific, iCAP 6000 SERIES)로 분석하여 바나듐 침전률을 구하였다. 침전된 암모늄바나데이트는 XRD (Olympus, X'Pert MPD)를 이용하여 결정구조를 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고농도 바나듐 함유 수용액의 암모늄바나데이트 침전거동 고찰

본 연구에서 출발물질로 제조된 소듐바나데이트 수

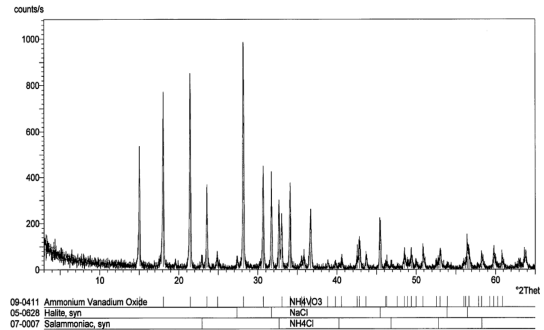


Fig. 1. XRD patterns of ammonium metavanadate precipitated at solution pH 9.3.

용액의 바나듐 함량은 114.7 g/L, 수용액 pH는 약 9.3 정도이었으며, 이 수용액을 2(수용액의 바나듐 함량, 53,470 mg/L), 5(수용액의 바나듐 함량, 21,430 mg/L), 10(수용액의 바나듐 함량, 10,600 mg/L)배 희석하여, 희석용액의 pH는 각각 9.2~9.4 정도로 큰 차이는 없었다. 암모늄바나데이트 침전조건은 염화암모늄 첨가량 1 당량, 반응온도 및 시간은 40 °C에서 1시간으로 하였는데, 이러한 실험조건은 알칼리 조건에서 암모늄바나데이트 침전률이 가장 큰 조건이기 때문에 Xiong 연구진의 연구결과를 참조하였다<sup>13)</sup>. 이와 같은 침전조건에서 얻은 침전물은 옅은 노란색의 분말형태를 띠고 있으며, Fig. 1은 침전된 옅은 노란색 분말의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 옅은 노란색의 침전물은  $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$  결정구조를 갖고 있는 암모늄메타바나데이트인 것을 알 수 있다. Fig. 2는 수용액의 바나듐 함량에 따른 암모늄메타바나데이트의 침전거동을 나타내고 있는데, 본 연구조건에서 바나듐 함량 증가에 따

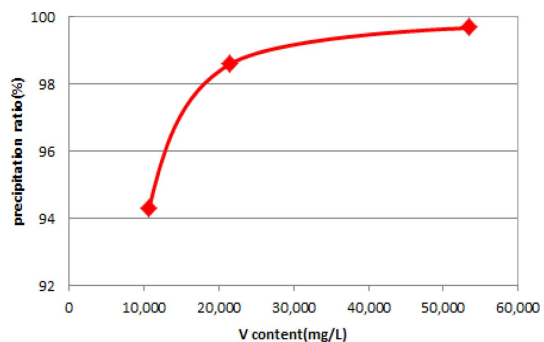


Fig. 2. Precipitation ratio of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  with vanadium content.

라 암모늄메타바나테이트 침전률은 95에서 99% 이상 약간 증가하며, 본 연구조건에서 침전률은 95% 이상으로 바나듐 함유 수용액에서 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄메타바나테이트 침전반응은 잘 일어나고 있음을 알 수 있다.

앞에서도 언급하였듯이, 암모늄메타바나테이트의 용해도는 40 °C 물에서는 1.32/100 part of H<sub>2</sub>O로서, 이 중 바나듐은 6,281 mg/L이다<sup>14)</sup>. 그러므로 중성영역의 수용액에서는 6,000 mg/L 이상의 암모늄바나테이트가 수용액 상에 용해될 수 있다. 그러나 Fig. 2의 결과에 의하면, 본 실험 조건인 침전온도 40 °C, 수용액의 pH 9.2~9.4인 알칼리 영역에서는 초기 수용액의 바나듐 함량 53,470 mg/L에서 암모늄바나테이트 침전 여과여액의 바나듐 함량은 174 mg/L이었으며, 초기 바나듐 함량 10,600 mg/L에서 암모늄바나테이트 침전 여과여액의 바나듐 함량은 608 mg/L로서, 중성의 수용액에서 암모늄바나테이트 용해도 값과 비교하여 현저하게 줄어들었음을 알 수 있다. 일반적으로 암모늄염은 공통이온 효과에 의하여 암모늄바나테이트의 용해도를 감소시키고, 또한 바나듐 침전물의 Na<sup>+</sup> 이온과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 교환될 수 있기 때문에, 바나듐 침전물의 세정제로 암모늄염 용액이 이용된다<sup>15)</sup>. 따라서 주어진 수용액 부피에서 염화암모늄 첨가에 따른 공통이온 효과에 의하여 암모늄메타바나테이트 침전이 용이하게 일어나는 것을 알 수 있었다.

바나듐광으로부터 바나듐을 침출시키면 불순물의 농도는 크고, 바나듐의 농도는 작기 때문에 바나듐의 분리 및 농축은 반드시 수반되어야 하는 공정이다. 용매 추출은 고효율, 저비용 그리고 운용이 쉽기 때문에 바나듐 분리 및 농축에 가장 적용가능한 방법이 되고 있다. 이러한 용매추출 공정 후에 역추출에 의한 바나듐 함유 수용액을 얻게 되는데, 이 때 추출제의 종류에 따라 바나듐 함유 역추출 수용액은 산성 또는 알칼리성 수용액이 될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 바나듐 함유 수용액의 pH에 따른 암모늄바나테이트 침전거동을 알아보았다. 바나듐 함유 수용액(바나듐 함량, 10,600 mg/L)의 pH는 황산으로 조절하였다. 암모늄바나테이트 침전조건은 Fig. 2의 조건과 같이 염화암모늄 첨가량 1당량, 침전온도 및 시간은 40 °C, 1시간이었다. 특히 본 실험에서는 일정 온도에서 수용액의 pH에 따른 암모늄바나테이트 침전률 변화를 알아보기 위해서, 반응온도를 40 °C로 유지하였다. 바나듐 함유 수용액의 pH 8에서 침전된 분말은 주황색을 띠고 있으며, 이는

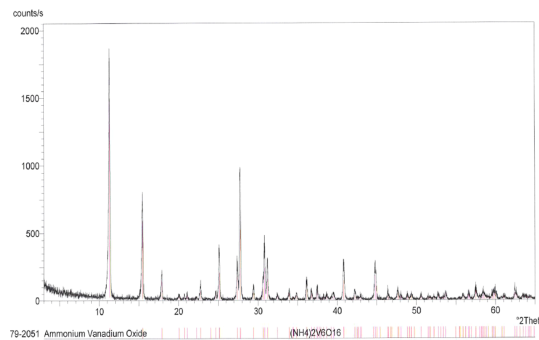


Fig. 3. XRD patterns of ammonium polyvanadate precipitated at solution pH 8.

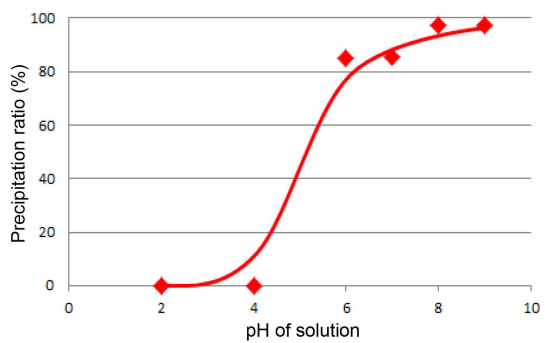
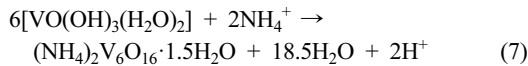
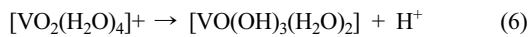
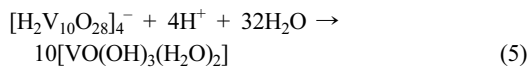
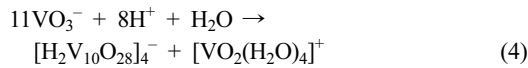


Fig. 4. Precipitation ratio of ammonium vanadate at solution pH.

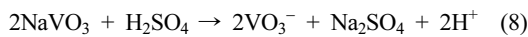
황산을 첨가하지 않고 얻은 연 노란색의 분말과 다른 것을 알 수 있었다. Fig 3은 주황색 분말의 XRD 분석결과를 나타내고 있는데, 결정구조가 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub>]인 암모늄폴리바나테이트<sup>13)</sup> 형태를 띠고 있으며, 따라서 바나듐 함유 수용액에 황산을 첨가하여 얻은 침전물은 황산을 첨가하지 않은 침전물과 결정구조가 다른 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 바나듐 함유 수용액의 pH 변화에 따른 침전거동을 보여주고 있는데, 수용액의 pH 2, 4에서는 암모늄바나테이트 침전이 일어나지 않았으며, 수용액 pH 6에서 85% 그리고 pH 8 이상에서 97% 이상의 침전률을 보이고 있다. 초기 출발용액은 연 노란색을 띠고 있는데, 황산을 이용하여 수용액의 pH를 조절할 때, 황산이 첨가되면 수용액은 빨간색을 띠기 시작하며, 황산 첨가량이 증가하는 수용액의 pH 4, pH 2에서는 주황색을 띤다. 이와 같이 수용액의 색이 변하는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 암모늄바나테이트가 용해되어 있는 수용액에 인산을 첨가하면, HVO<sub>3</sub>가 생성

됨에 따라 수용액의 색은 빨간색을 띠게 된다. 이와 같이 생성된  $HVO_3$ 는 아래와 같이 연속적인 반응경로를 통하는 고온의 수열반응(hydrothermal reaction)에 의하여 암모늄폴리바나데이트[ammonium poly vanadate,  $(NH_4)_2V_6O_{16} \cdot 1.5 H_2O$ ]로 침전된다<sup>15)</sup>.



이와 같은 반응식은 암모늄 이온 $[NH_4^+]$ 이 나트륨 이온 $[Na^+]$ 으로 바뀌어도 같은 양상으로 진행된다고 알려져 있다<sup>16)</sup>. 그러므로 본 연구조건에서와 같이 수산화나트륨 수용액에 오산화바나듐을 용해시킨 다음, 수용액 pH 조절을 위하여 황산을 첨가하면, 바나듐 함유 수용액은 다음과 같은 반응이 일어나면서  $HVO_3$ 가 생성되고[반응식 (8) 참조], 염화암모늄을 첨가하면 반응식 (4)~(7)과 같은 과정을 통하여 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 것으로 사료된다.



그러므로 본 연구조건에서 바나듐 함유 수용액 pH 2, pH 4에서 40°C로 침전시킬 때, 바나듐 침전물이 생기지 않은 이유는 침전온도가 너무 낮기 때문이라 사료된다. 그러나 수용액 pH 6 이상에서는 침전온도 40°C에서도 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 수용액 pH 2에서 침전온도에 대한 암모늄바나데이트 침전거동을 알아보았다. Table 1은 바나듐 함량이 10,600 mg/L인 pH 2 수용액에서 염화암모늄 첨가량 그리고 침전온도를 변화시키면서 1시간 동안 암모늄바나데이트를 침전시킨 결

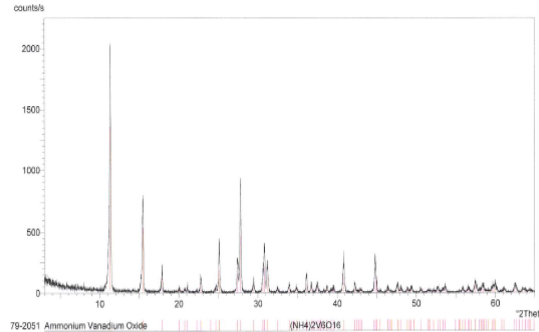


Fig. 5. XRD patterns of ammonium vanadate precipitated at solution pH 2.

과를 보여주고 있다. 염화암모늄 첨가량 1당량에서는 침전온도 40~80°C서 거의 침전이 일어나지 않았으며, 그러나 90°C에서는 99.9%의 침전률을 보이고 있다. 또한 염화암모늄 첨가량 2당량에서는 침전온도 80°C에서 99% 이상의 침전률을 보이고 있다. Fig. 5는 수용액 pH 2에서 얻은 침전분말을 XRD 분석한 결과를 나타내고 있는데, 침전된 분말은  $[(NH_4)_2V_6O_{16}]$  결정 구조를 갖고 있으며, 이러한 결과는 기타 연구진들이 산성 수용액에서 수열 결정화를 통하여 얻은 연구결과와도 일치한다<sup>15)</sup>. 따라서 수용액 pH 2 정도인 산성 수용액에서 99% 이상의 바나듐을 회수하기 위해서는 침전온도를 80~90°C로 유지하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 연구결과로부터 수용액의 pH에 따라 암모늄메타바나데이트( $NH_4VO_3$ )와 암모늄폴리바나데이트 $[(NH_4)_2V_6O_{16}]$ 가 침전되는 영역을 구분할 수 있었다.

앞에서 언급한 바와 같이 40°C 물에서 암모늄바나데이트 용해도에서의 바나듐 용해 양 6,281 mg/L과 비교하여, 40°C에서 암모늄바나데이트를 침전시킨 여과액에는 아주 작은 양의 바나듐이 존재(pH 6에서 1,570 ppm, pH 8에서는 255 ppm)하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 침전반응이 완료된 후에 침전물을 실온에서 방치하여 수용액에 존재하는 바나듐 함량 변화를 알아 보았다. 바나듐 함유 수용액(수용액의 바나듐 함량,

Table 1. Precipitation ratio of ammonium vanadate with temperature in the solution at pH 2

Temp.(°C)	40	60	70	80	90	$NH_4Cl$ amount
Precipitation ratio(%)	-	-	-	5	99.9	1 Eq.
Precipitation ratio(%)	-	-	-	99.4	99.6	2 Eq.

10,600 mg/L)을 pH 6, 반응온도 40 °C에서 1시간 침전시킨 후 곧바로 여과하여 얻은 침전물은 91.4% 이었으나, 침전물을 24시간 방치한 후 여과하여 얻은 침전물은 69.2%이었다. 이와 같이 24시간 방치한 수용액으로부터 암모늄바나테이트 침전률이 감소한 이유는 암모늄바나테이트 용해도에 기인하여 침전된 암모늄바나테이트가 일부 재 용해되어 수용액의 바나듐 함량이 증가하는 것이라 사료된다. 그러므로 침전반응 후 곧바로 여과공정이 수행되지 않으면 바나듐의 회수율이 감소될 수 있으며, 따라서 바나듐의 회수율을 올리기 위해서는 침전반응 후 연속하여 고액분리가 이루어져야하는 것을 알 수 있다.

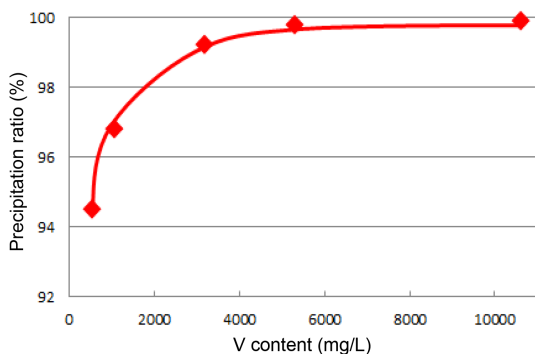
**3.2. 저농도 바나듐 함유 수용액의 암모늄바나테이트 침전거동 고찰**

앞 절에서는 바나듐 함량 10,600 mg/L인 수용액에서 수용액 pH, 침전온도 등이 암모늄바나테이트 침전거동에 미치는 영향을 알아보았는데, 일반적으로 수용액에서 화합물을 침전시킬 때 반응물의 함량이 침전률에 영향을 미치며, 이러한 결과는 Fig. 2에서 이미 확인할 수 있었다. 그러나 바나듐광으로부터 배소, 침출, 분리정제를 거쳐 얻는 바나듐 함유 수용액에서 바나듐 함량은 매우 작으며, 따라서 용매추출 마지막 단계인 역추출 과정에서 바나듐을 농축시켜야 한다.

그러므로 침전에 의한 바나듐을 회수함에 있어서, 암모늄바나테이트 침전률을 높이기 위해서는 바나듐을 어느 정도 농축시켜야 되는 지를 알아보기 위하여, 저농도 바나듐 함량이 암모늄바나테이트 침전에 미치는 영향을 알아보았다. 본 실험에서 침전조건은 암모늄폴리바나테이트 침전률이 가장 높은 수용액 pH 2, 반응온도

90 °C, 염화암모늄 첨가량 1당량으로 하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과에 의하면, Fig. 2의 결과와 마찬가지로, 수용액의 바나듐 함량이 증가함에 따라 암모늄폴리바나테이트 침전률이 증가하였는데, 초기 바나듐 함량이 550 mg/L에서의 암모늄바나테이트 침전률은 94.5%이었으며, 초기 바나듐 함량 1,060 mg/L에서의 침전률은 96.8.5%, 그리고 초기 바나듐 함량 3,180 mg/L에서의 침전률은 99.2% 이었다. 그러므로 본 연구조건에서 99% 이상의 암모늄바나테이트 침전률을 얻기 위해서는 수용액의 바나듐 함량이 3,000 mg/L 이상은 되어야 함을 알 수 있었다. 또한 알칼리 조건 보다 수용액 pH 2인 산성 조건에서 침전온도가 90 °C일 때 암모늄폴리바나테이트 침전률이 가장 높은 것을 알 수 있다.

따라서 저농도 바나듐 함유 수용액은 수용액 pH와 침전온도 변화에 어떠한 영향을 받는지 알아보기 위하여, 바나듐 함량 5,300 mg/L인 수용액의 pH와 침전온도가 침전에 미치는 영향을 알아보았다. Table 2는 수용액의 바나듐 함량이 5,300 mg/L 일 때, 침전온도 및 수용액 pH에 따른 암모늄폴리바나테이트 침전률을 보여주고 있는데, 수용액 pH 2에서는 침전온도 80 °C 이상에서 99% 이상의 침전률을 보이고 있다. 이러한 결과는 10,600 mg/L 바나듐 함유 수용액에서의 침전거동과 같은 양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 수용액의 pH 4에서는 70 °C에서 침전이 일어나며, 침전온도 증가에 따라 침전률이 약간 증가하며 90 °C에서 85%의 침전률을 보이고 있다. 수용액 pH 6 이상에서는 침전온도 40 °C에서도 암모늄폴리바나테이트 침전이 일어나며, 따라서 수용액의 pH 증가에 따라 암모늄폴리바나테이트 침전이 일어나는 침전온도가 낮아짐을 알 수 있다. 또한 수용액 pH 6 이상에서는 같은 침전온도에서 수용액 pH가 증가함에 따라 암모늄폴리바나테이트 침전률



**Fig. 6.** Precipitation ratio of ammonium vanadate with vanadium content in solution.

**Table 2.** Precipitation ratio of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> at vanadium content of 5,300 mg/L in the solution

Temp.(°C) \ pH	2	4	6	8	9.2
40	-	-	76.9	59.2	18.5
60	-	-	32.3	23.3	8.2
70	-	81.1	53.9	19.5	6.7
80	99.3	82.6	54.2	24.4	3.8
90	99.5	85.7	48.6	22.7	7.8



이 감소하며, 동일 수용액 pH에서 침전온도가 증가함에 따라 암모늄폴리바나테이트 침전률이 감소하는 경향을 보이고 있다.

일반적으로 암모늄바나테이트는 물에서 용해될 수 있으며, 또한 수용액의 pH와 온도 증가에 따라 암모늄 이온의 분해속도는 증가한다고 알려져 있다<sup>17)</sup>. 그러므로 바나듐 함량이 5,300 mg/L인 수용액의 pH 6 이상에서는 수용액 pH와 침전온도가 증가함에 따라 암모늄 이온이 감소하기 때문에 암모늄폴리바나테이트의 침전률이 감소하는 것을 알 수 있다.

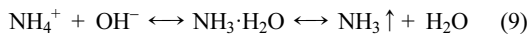


Fig. 4에서 보는 바와 같이, 침전온도 40 °C에서 바나듐 함량이 10,600 mg/L인 수용액에서는 pH 6이상에서는 수용액 pH 증가에 따라 암모늄폴리바나테이트 침전률이 증가하였으며, 수용액 pH 8에서 97%의 침전률을 나타내었다. 그러나 바나듐 함량이 5,300 mg/L인 수용액의 pH 6 이상에서는 수용액 pH 증가에 따라 암모늄폴리바나테이트 침전률이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 바나듐 함량이 적은 수용액의 암모늄 이온 양과 비교하여, 바나듐 함량이 많은 수용액의 경우에는 이에 따라 첨가되는 염화암모늄의 양도 증가하기 때문에, 40 °C 침전온도에서 수용액의 pH 변화에 암모늄폴리바나테이트 침전이 암모늄 이온의 분해반응에 덜 영향을 받는다고 사료된다.

이상과 같은 결과로부터, 알칼리 영역의 바나듐 함유 수용액에서 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄바나테이트를 침전시킬 때, 침전률을 높이기 위해서는 바나듐 함량이 많아야 하며(10,000 mg/L), 침전온도는 40 °C 정도로 유지하는 것이 좋다. 이러한 조건에서 암모늄바나테이트는  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 의 결정구조를 갖는 암모늄메타바나테이트 형태로 침전되었다. 산성 영역에서는 바나듐 함량이 침전률에 영향을 미치지 않으며, 침전온도가 큰 영향을 미친다. 따라서 침전온도는 80 °C 이상으로 유지하는 것이 요구된다. 또한 바나듐 함유 수용액에 황산을 첨가하여 침전시킨 암모늄바나테이트는  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 의 결정구조를 갖는 암모늄폴리바나테이트가 침전되었다.

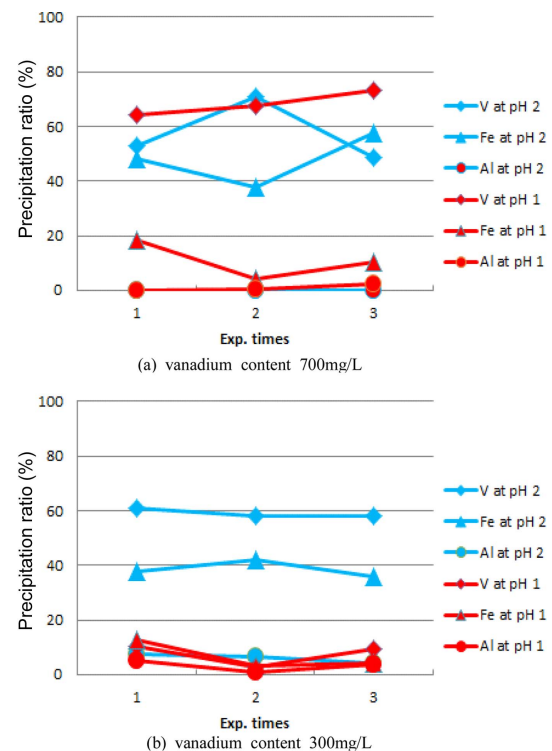
### 3.3. 금속 이온에 따른 바나듐 함유 수용액의 암모늄바나테이트 침전거동 고찰

Table 3은 흑색점판암으로 이루어진 바나듐광을 산화배소, 연속하여 황산침출하여 얻은 침출용액의 조성을 나타내고 있는데<sup>18)</sup>, Fe과 Al이 주요 성분으로 존재하고

**Table 3.** Composition of leaching solution from vanadium ore

Element	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	PD 10% (mg/L)	PD 50% (mg/L)	PD 10% (mg/L)	PD 50% (mg/L)
V	238	492	187	880
Fe	1894	73	2075	6884
Al	3708	1081	3179	15990

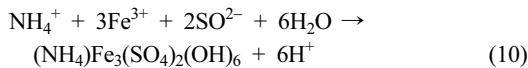
있으며, 수용액의 pH는 0.5 정도이었다. 따라서 이들 원소들이 암모늄바나테이트 침전에 미치는 영향을 알아보았다. Table 3에서 보는 바와 같이 침출용액의 농도 범위인 700, 300 mg/L으로 선정하였으며, 따라서 바나듐 함량이 아주 적기 때문에 수용액의 pH는 1, 2로 조절하였다. 바나듐 함량 700 mg/L인 수용액에서 Fe 함량은 10,250 mg/L, Al 함량은 13,320 mg/L로 조절하였다. 바나듐 함량 300 mg/L인 수용액에서는 Fe 함량은 7,000 mg/L, Al 함량은 8,000 mg/L로 조절하였다.



**Fig. 7.** Precipitation ratio of metal element with vanadium content and pH of solution.

실험은 두 가지 조건에서 수행되었는데, 침전온도 90 °C, 바나듐 함량 대비 염화암모늄 첨가량 1당량, 침전반응 1 시간에서 초기 바나듐 함량과 수용액 pH가 바나듐 그리고 Fe, Al 침전에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 7의 결과에 의하면, 수용액 pH 2에서는 초기 바나듐 함량에 상관없이 암모늄폴리바나데이트 침전률은 약 50~70% 정도를 나타내고 있으며, 수용액 pH 1에서는 초기 바나듐 함량 300 mg/L인 경우에 암모늄폴리바나데이트 침전률이 10% 이하로 감소하였다. 따라서 수용액의 pH는 2로 유지해야 하는 것을 알 수 있다.

이러한 결과를 Fig. 6과 같이 수용액에 바나듐만 존재할 때의 결과와 비교해 보면, 암모늄폴리바나데이트 침전률이 크게 감소하였다. Al은 수용액의 바나듐 함량 및 pH에 상관없이 거의 침전이 일어나지 않았다. 그러나 초기 바나듐 함량에 상관없이, Fe는 수용액 pH 2에서는 약 50% 정도 침전되며, 수용액 pH 1에서는 10~20% 정도 침전되었다. 따라서 본 연구조건에서 Fe는 염화암모늄 첨가에 의하여 석출반응이 일어나는 것을 알 수 있다. Liu와 Zhang의 연구결과에 의하면<sup>19)</sup>, 반응식 (10)과 같이 황산매질에 Fe(III) 이온이 용해되어 있을 때, 암모늄 이온이 존재하면 ammonium jarosite가 석출이 된다.



그러므로 본 연구조건에서와 같이 pH 1~2의 바나듐 함유 수용액에 Fe가 용해되어 있으면 암모늄 이온과 결합하여 ammonium jarosite가 석출되면서 암모늄바나데이트 침전률을 감소시키며, 따라서 암모늄바나데이트 회수공정에서 바나듐의 회수율을 높이기 위해서는 Fe 성분을 우선적으로 제거해야만 하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

바나듐 함유 수용액으로부터 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄바나데이트 침전 기초실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 바나듐 함유 수용액의 pH 9.2~9.4에서 침전된 열은 노란색 분말은 결정구조가  $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 인 암모늄메타바나데이트이고, 바나듐 함유 수용액의 pH를 황산으로 조절하여 침전된 주황색 분말은 결정구조가

$[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$ 인 암모늄폴리바나데이트이다.

2. 암모늄폴리바나데이트 $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}]$ 는 수용액 pH 2에서는 침전온도 80~90 °C에서, 그리고 수용액 pH 6~8에서는 침전온도 40 °C에서 침전되었다.

3. 암모늄바나데이트 용해도 특성에 기인하여, 바나듐의 회수율을 올리기 위해서는 침전반응 후 연속하여 고액분리가 이루어져야 한다.

4. 알칼리 영역에서 암모늄바나데이트를 침전시킬 때, 바나듐 함량은 10,000 mg/L 이상 그리고 침전온도는 40 °C로 유지해야 침전률을 높일 수 있었다.

5. 수용액 pH 2인 산성 영역에서는 99% 이상의 침전률을 얻기 위해서는 수용액의 바나듐 함량이 3,000 mg/L 이상은 되어야 하며, 침전온도는 80 °C 이상으로 유지해야 한다.

6. 알루미늄은 수용액의 바나듐 함량 및 pH에 상관없이 거의 침전이 일어나지 않았으나, 철 성분은 염화암모늄과 반응하여 침전이 이루어지며, 따라서 바나듐의 회수율을 높이기 위해서는 Fe 성분을 우선적으로 제거해야만 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 '국내부존 저품위 타이타늄광물의 자원화를 위한 불순물 제거기술 (≤5%) 개발(GP2017-025, 한국지질자원연구원 19-3212)'과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- Habashi, F., 2002 : Vanadium, Geology, Processing and Applications, Proceedings of the International Symposium on Vanadium, Conference of Metallurgists. C.I.M, Montréal, Canada, pp.3-15.
- Taylor, P. R., Shuey, S. A., Vidal, E. E., and Gomez, J. C., 2006 : Extractive metallurgy of vanadium containing titaniferous magnetite ores: A review, J. Minerals and Metallurgical Processing, 23(2), pp.80-86.
- Burwell, B., 1961 : Extractive metallurgy of vanadium, J. of Metals, 13(8), pp.562-566.
- Shlewit, H. and Alibrahim, M., 2006 : Extraction of sulfur and vanadium from petroleum coke by means of salt-roasting treatment, J. Fuel, 85(5-6), pp.878-880.
- Moskalyk, R. R. and Alfantazi, A. M., 2003 : Processing of vanadium: A review, J. Minerals Engineering, 16(9), pp.793-805.



6. Agarwal, D. C. and Nigam, P. C., 1978 : Kinetics of Vapor Phase Oxidation of Methyl Alcohol over Supported  $V_2O_5$ - $K_2SO_4$  Catalyst, J. Catal. 55, pp.1-9.
7. Mandhane, G., Joshi, R. S., Ghawalkar, A. R., Jadhav, G. R., and Gill, C. H., 2009 : Ammonium Metavanadate: A mild and Efficient Catalyst for the Synthesis of Coumarins, Bull. Korean Chem. Soc., 30, pp.2969-2972.
8. Arya, A., Tripathy, P. K., and Bose, D. K., 1994 : Thermal decomposition of ammonium metavanadate in a fluidized bed reactor, Thermochim. Acta, 244, pp.257-265.
9. Navarro, R., Guzman, J., Saucedo, I., Revilla, J., and Guibal, E., 2007 : Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process, Waste Manag., 27, pp.425-438.
10. He, D., Feng, Q., Zhang, G., Ou, L., and Lu, Y., 2007 : An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal, Miner. Eng., 20, pp.1184-1186.
11. Duan, R., 2011 : Preparation of High Purity  $V_2O_5$  and Study on Crystalline Mechanism of Ammonium Vanadate, Central South University, Changsha pp.12-55.
12. Gao, F., Yan, W., Li, Y., Shi, M., Zhou, Z., and Huang, D., 2011 : Preparation of Ammonium Metavanadate and Kinetic Process of Vanadium Precipitation, J. Chin. Ceram. Soc., 39, pp.1423-1427.
13. Xiong, P., Zhang, Y., Bao, S., and Huang, J., 2018 : Precipitation of vanadium using ammonium salt in alkaline and acidic media and the effect of sodium and phosphorus, Hydrometallurgy, 180, pp.113-120.
14. Dean, J. A., 1985 : Lange's Handbook of Chemistry, 13th Edition, McGraw-Hill, New York, pp.10-12-10-21.
15. Chithaiah, P. et al., 2014 : Synthesis of single crystalline  $(NH_4)_2V_6O_{16} \cdot 1.5H_2O$  nest-like structures, Physica E, 59, pp.218-222.
16. Ma, L., Zhang, Y., Liu, T., and Huang, J., 2009 : Enhancing effect of precipitating vanadium in ammonium salt, Chinese Journal of Rare Metals, 33(6), pp.936-939.
17. Du, G., Sun, Z., Xian, Y., Jing, H., and Chen, H., 2016 : The nucleation kinetics of ammonium metavanadate precipitated by ammonium chloride, J. of Crystal Growth, 441, pp.117-123.
18. Chung, K. W. et al., 2018 : Efficiency evaluation for recovery of vanadium from Ockcheon black shale minerals, KIGAM Technical Report (IP2018-018-2019(1))
19. Liu, P. and Zhang, Y., 2019 : Crystallization of ammonium jarosite from ammonium ferric sulfate solutions, Hydrometallurgy, 189, 105133.

---

#### 윤 호 성

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
  - 당 학회지 제26권 5호 참조
- 

---

#### 채 수 진

- 현재 한국해양대학교 에너지자원공학과 석사과정
  - 당 학회지 제27권 6호 참조
- 

---

#### 김 철 주

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
  - 당 학회지 제26권 5호 참조
- 

---

#### 정 경 우

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
  - 당 학회지 제26권 5호 참조
- 

---

#### 김 민 석

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
  - 당 학회지 제25권 2호 참조
-