Resources Recycling
Vol. 32, No. 3, 2023, 26-37
https://doi.org/10.7844/kirr.2023.32.3.26
pISSN : 2765-3439 eISSN : 2765-3447

≫ 연구논문 ≪

바나데이트 수용액 특성이 암모늄(메타, 폴리)바나데이트 침전에 미치는 영향

§윤호성* · 허서진*,** · 박유진*,** · 김리나* · 김철주* · 정경우* · 김홍인*

*한국지질자원연구원 자원활용연구본부, **과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과

Effects of Vanadate Solution Property on the Precipitation of Ammonium (Meta, Poly)Vanadate

§Ho-Sung Yoon*, Seo Jin Heo*,**, Yujin Park*,**, Rina Kim*, Chul-Joo Kim*, Kyeong Woo Chung* and Hong In Kim*

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

**Resource Recycling Department, University of Science and Technology(UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

요 약

바나듐광 염배소 산물의 수침출 용액으로부터 바나듐을 회수하기 위해서는 수용액의 pH 와 온도 조절 과정이 필요한데, 이 과정에서 알루미늄-바나듐, 소듐-바나듐 공침이 일어나면서 바나듐 회수율에 큰 영향을 미친다. 그러므로 본 연구에서는 바나듐을 회수하기 위한 암모늄메타바나데이트[NH_4VO_3], 암모늄폴리바나데이트[$(NH_4)_2V_6O_{16}\cdot H_2O$] 침전 과정에서 바나듐 함유 수용액 특성이 이들의 침전에 미치는 영향을 검토하여 바나듐 회수율을 높일 수 있는 회수공정에 대하여 알아보았다. 바나듐 함유 수침출 용액으로부터 암모늄메타바나데이트를 침전시키기 위하여 수용액 pH 9로 조절하는 과정에서 수용액의 알루미늄 함량은 바나듐의 손실에 많은 영향을 미치며, 따라서 수침출 과정에서 알루미늄 침출을 최소화 하는 과정이 필요하다. 수용액 pH 9, 상온에서 바나듐 함량 대비 3당량의 염화암모늄 첨가에 의하여 수용액에 존재하는 바나듐의 약 99% 이상을 암모늄메타바나데이트를 침전회수하였다. 또한 수용액 pH 9로 조절하는 과정에서 발생하는 알루미늄-바나듐 공침전물로부터 암모늄폴리바나데이트 침전를 위해서는 pH 2.5 수용액에 용해시키고, 수용액의 소듐 함량은 2,000 mg/L이하로 조절되어야 한다. 바나듐 함량 2,200 mg/L, 소듐 함량 1,875 mg/L인 수용액 pH 2.5, 온도 95℃ 이상에서 바나듐 함량 대비 약 3당량의 염화암모늄 첨가에 의하여 98% 이상의 암모늄폴리바네데이트를 침전회수하였다. 이와 같은 일괄공정 조건에서 수침출 용액의 바나듐 함량 대비 약 91.2% 이상의 바나듐을 암모늄(메타, 폴리)바나데이트로 침전회수하였다.

주제어 : 암모늄메타바나데이트, 암모늄폴리바나데이트, 염화암모늄, 침전반응, 바나듐 회수율

Abstract

Good control of the solution pH and temperature is required to recover vanadium from the water leaching solution of vanadium ore after sodium roasting. However, such adjustments could lead to aluminum-vanadium and sodium-vanadium co-precipitation, which greatly affects the efficiency of vanadium recovery. In this study, a process that can increase the efficiency of vanadium recovery as ammonium metavanadate [NH_4VO_3] and ammonium polyvanadate [$(NH_4)_2V_6O_{16}\cdot H_2O$]

· Received : May 26, 2023 · Revised : June 14, 2023 · Accepted : June 14, 2023
§ Corresponding Author : Ho-Sung Yoon (E-mail : hsyoon@kigam.re.kr)
Resources Utilization 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.

was investigated by examining the characteristics of vanadium-containing aqueous solutions during precipitation. The aluminum content of vanadium-containing water leaching solutions has a great effect on the loss of vanadium when the pH of the aqueous solution is adjusted to 9. Therefore, a process to minimize aluminum leaching is also required. In this study, ~99% or more of vanadium present in vanadium-containing aqueous solutions was precipitated and recovered as NH_4VO_3 by adding 3 equivalents of ammonium chloride relative to the vanadium content at pH 9 and room temperature. $(NH_4)_2V_6O_{16}\cdot H_2O$ was precipitated from the aluminum–vanadium coprecipitates generated during the pH-adjustment of the aqueous solutions to 9 by dissolving the coprecipitate in the solutions at pH 2.5 and controlling their sodium content to 2,000 mg/L or less. Approximately, 98% or more of the available $(NH_4)_2V_6O_{16}\cdot H_2O$ could be precipitated and recovered from a solution with a vanadium content of 2,200 mg/L and a sodium content of 1,875 mg/L at pH 2.5 by adding approximately 3 equivalents of ammonium chloride relative to the vanadium content at 95℃ or higher. The overall process could precipitate and recover, approximately 91% or more of the total vanadium in the water leaching solution as NH_4VO_3 and $(NH_4)_2V_6O_{16}\cdot H_2O$.

Key words : ammonium metavanadate, ammonium polyvanadate, ammonium chloride, precipitation, recovery yield of vanadium

1. 서 론

바나듐 회수는 바나듐광을 NaCl, Na_2CO_3 또는 Na_2SO_4과 같은 알칼리 금속 염과 함께 고온에서 배소하여 수용성을 지닌 $NaVO_3$ 형태로 전환시킨 후 연속하여 수침출, 침전을 통한 회수 과정을 포함한 일괄공정을 통하여 이루어진다[1-3]. 이러한 과정 중에서 마지막 회수단계를 통하여 얻어지는 암모늄메타바나데이트(NH_4VO_3)는 바나듐을 추출하는 화학공정에서 중요한 중간체이며, 촉매나 안료와 같은 바나듐 물질 제조에서 중요한 역할을 한다[4,5]. 또한 바나듐 함유 수용액으로부터 NH_4VO_3의 결정화는 바나듐화합물의 정제에서 아주 중요하기 때문에 과학적으로나 산업적으로 관심이 크다[6,7]. 이러한 암모늄메타바나데이트는 염화암모늄(NH_4Cl) 또는 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)과 같은 암모늄염을 바나듐 함유 수용액에 첨가하여 알칼리 조건에서 침전반응을 시키고, 생성된 침전물을 세척, 여과하는 공정을 통하여 공업적인 생산이 이루어지고 있다[8].

본 연구진에 의한 이전의 연구결과에 의하면[9], 바나듐 함유 수용액은 pH 9 정도 부근에서는 결정구조가 [NH_4VO_3]인 암모늄메타바나데이트, 그리고 바나듐 함유 수용액의 pH를 황산으로 조절하여 수용액 pH 6 이하에서 침전시키면, 결정구조가 [$(NH_4)_2V_6O_{16}$]인 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 것을 알 수 있었다. 또한 암모늄폴리바나데이트는 수용액 pH 2, 침전온도 80~90℃에서 침전이 용이하게 일어나며, 침전반응 종결 후 수용액에 잔존 바나듐 함량이 매우 적으므로, 바나듐 회수율이 높다는 장점을 가지고 있다. 염배소 과정을 거친 바나듐광 염배소 산물의 수침출 과정에서는 바나듐 뿐만 아니라 알루미늄, 소듐 등이 수침출 용액에 다량 함유되어있다. 따라서, 암모늄메타바나데이트를 침전회수하기 위하여 수용액 pH를 9로 조절하는 과정에서는 알루미늄-바나듐 공침전이 발생하며, 따라서 바나듐의 공침전되는 양을 줄이기 위해서는 수용액의 알루미늄 함량을 줄여야 한다. 그리고 암모늄폴리바나데이트를 침전회수하기 위해서 수용액 pH를 2 근처로 낮추고 수용액 온도를 90℃로 올리는 과정에서 소듐폴리바나데이트가 침전되어 바나듐 순도에 큰 영향을 미친다. Xiong 등은 바나듐 침출액으로부터 용매추출을 통해 얻은 역추출 용액으로부터 pH 2, 90℃ 조건에서 염화암모늄을 첨가하여 99% 이상의 바나듐 침전률을 얻었다[10]. Li 등 또한 용매추출 후 황산으로 역추출한 용액으로부터 염화암모늄을 첨가하여 98.5%의 바나듐을 침전하였다[11].

이러한 연구결과들을 종합하면, 바나듐 함유 수침출 용액의 특성, 수용액에 존재하는 타 금속성분, 그리고 바나듐 침전반응 특성 등이 바나듐 회수에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 바나듐광 염배소 산물 수침출 용액으로부터 염화암모늄과 바나듐의 침전반응을 통하여 바나듐을 회수함에 있어서, 바나듐 함유 수침출 용액의 pH와 기타 금속성분 함량이 바나듐 침전반응에 미치는 영향을 알아보고, 각 침전 조건에서 암모늄메타바나데이트 그리고 암모늄폴리바나데이트 침전반응 특성을 고찰하여, 바나듐 회수율을 최대화 할 수 있는 공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 출발물질

바나듐을 회수하기 위하여 사용되는 바나듐 함유 수침출 용액은 자력선별 된 바나듐광(vanadium titano-magnetite, VTM)을 Na_2CO_3와 질량비로 4:1로 혼합하여 1050℃에서 3시간 염배소를 진행한 후, 상온에서 1시간 수침출(혼합속도 300 rpm, 광액비 1:1, 동일 침출액으로 침출 4번 수행)하여 얻었다[12]. Table 1은 바나듐 함유 수침출 용액의 조성을 나타내고 있다.

본 연구에서 사용한 바나듐광은 Fe 이외에 바나듐, 알루미늄, 마그네슘 등 금속 성분이 함유되어 있으며, 이러한 VTM으로부터 바나듐을 회수하기 위해서는 Na_2CO_3와 같은 염을 사용하여 배소한 후, 수침출 과정을 거친다. 수침출 용액의 성분을 보면, 바나듐 이외에 다량 함유되어 있는 알루미늄은 염배소-수침출 과정에서 그리고 소듐은 염배소 과정에서 투입되는 염으로부터 수침출 용액에 침출된다. 이와 같은 수침출 용액과 기타 금속 이온의 함량별 영향을 알아보기 위하여 모사용액을 제조하여 출발물질로 사용하였다.

바나듐 함유 수침출 용액으로부터 바나듐을 회수하는데 널리 이용되는 방법은 암모늄염을 첨가하여 암모늄바나데이트(암모늄메타바나데이트, 암모늄폴리바나데이트)로 침전시켜 회수하는 것이다. 본 연구에서 출발물질로 사용한 수침출 용액은 pH 13 정도의 강알칼리 수용액으로서, 암모늄메타바나데이트를 침전시켜 회수하기 위해서는 수용액 pH를 9 이하로 그리고 암모늄폴리바나데이트를 침전시키기 위해서는 수용액 pH를 2 정도로 낮추어야 한다. 수용액 pH 조절을 위하여 황산(H_2SO_4, 대정화금, EP)를 사용하였으며, 암모늄(메타, 폴리)바나데이트 침전제로는 염화암모늄(NH_4Cl, Junsei, 98.5%)을 사용하였다. 또한 알루미늄과 소듐 함량 변화가 바나듐 침전/회수 미치는 영향을 알아보기 위하여 소듐바나데이트($NaVO_3$, ALDRICH, 99.9%), 오산화바나듐(V_2O_5, 대정화금, 99%), 소듐알루미네이트($NaAlO_2$, 대정화금, EP), 황산나트륨(Na_2SO_4, OCI, EP)를 사용하여 모사용액을 제조하였다.

Table 1. Chemical composition of leaching solution of salt-roasted vanadate ore

Element	V	Al	Si	P	Na
Concentration(mg/L)	17,000	9,603	151.1	786.5	25,900

2.2. 실험방법

바나듐 함유 수용액으로부터 바나듐을 침전/회수하는 방법은 다음과 같다. 즉 황산을 사용하여 바나듐광 염배소 산물 수침출 수용액의 pH를 9 이하로 조절하여 침전되는 알루미늄 화합물을 여과하고, 여과여액에 침전제인 염화암모늄을 적정량 첨가하여 암모늄메타바나데이트를 침전/회수하였다. 침전실험에 사용된 반응기는 응축기가 장착된 250 mL pyrex 반응기였으며, 온도조절기가 장착된 핫플레이트를 이용하여 침전온도를 조절하고 마그네틱 바로 반응물을 교반시켰다. pH가 조절된 바나듐 함유 수용액을 침전반응기에 투입한 후, 침전제인 염화암모늄을 첨가하면 침전반응이 개시된다. 암모늄메타바나데이트는 수용액 pH 9, 상온에서 침전시켰으며, 암모늄폴리바나데이트는 수용액 pH 2.0 ~ 2.5, 온도 90~95℃에서 침전시켰다. 침전반응이 종료된 후, 암모늄(메타, 폴리)바나데이트를 여과한 후, 침전여액의 원소 성분들을 분석하여, 바나듐의 회수율을 구하였다. 수용액 pH 분석은 ORION STAR A211 pH meter(Thermo scientific)를 사용하였으며, 수용액의 각 원소별 농도는 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Optima 8300, PerkinElmer)를 사용하여 분석하였다. 그리고 X-선 회절분석기(XRD, D8 ADVANCE, BRUKER)를 사용하여 침전물의 결정구조를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바나듐광 염배소 산물 수침출 용액으로부터 암모늄바나데이트 침전회수

바나듐광 염배소 산물 수침출 용액은 pH 13 이상의 강알칼리로서, 이와 같은 수용액 pH 13에서는 암모늄 이온이 암모니아로 대부분 분해되기 때문에 암모늄메타바나데이트를 침전시키기 위해서는 수용액의 pH를 9 이하로 낮추어야 한다(Fig. 1 참조)[13]. 본 연구에서는 황산을 사용하여 수용액 pH를 9 이하로 조절하였는데, 이 과정에서 침전물이 발생하였다.

Fig. 2는 본 연구조건에서의 알루미늄 함량에서 수용액 pH에 따른 알루미늄의 상평형도를 보여주고 있는데,

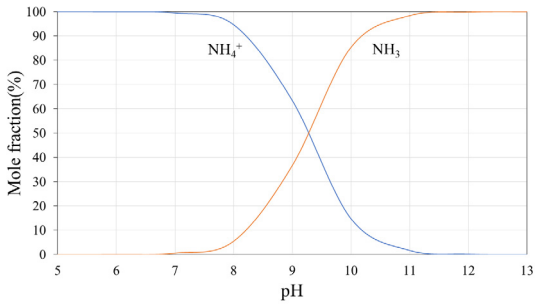

Fig. 1. Fraction of NH_4^+ and NH_3 in aqueous solution with pH at 25°C[13].

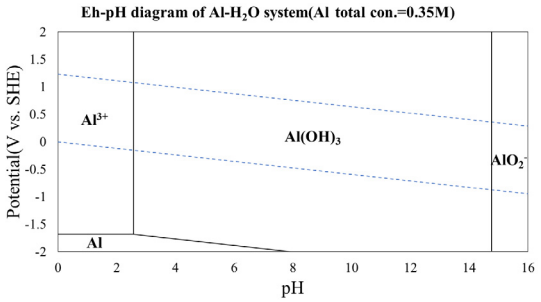

Fig. 2. Eh-pH diagram of Al with solution pH at 9,600 mg/L of Al.

수용액 pH가 10 이하로 내려가면 알루미늄은 AlO_2^-에서 수산화알루미늄으로 전환되며, 따라서 알루미늄의 침전은 식 (1)과 같이 AlO_2^-에서 $Al(OH)_3$ 전환되어 침전이 일어나는 것을 알 수 있다[14].

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^- \quad (1)$$

Table 2는 수용액의 pH 조절에 따른 수용액의 조성 변화를 알아보기 위하여, 수침출 용액과 조성이 유사한 모사용액에 황산을 사용하여 수용액 pH를 9와 2로 조절하였을 때 수용액의 바나듐, 알루미늄 그리고 소듐의 농도 변화를 보여주고 있다. 수용액 pH가 13에서 9로 낮아지면서 침전물이 발생하고, 이를 제거한 여과여액에서는 알루미늄 함량은 거의 없으며 따라서 약 99% 이상이 침전되었다. 그리고 바나듐 함량은 약 53% 정도가 공침으로 감소하였으며 소듐 또한 약 46%로 감소하였다. 이와 같은 과정에서 바나듐의 손실을 줄이기 위해서는 수용액 pH 조절 전에 소듐실리케이트를 첨가하여 알루미늄을 알

Table 2. Composition of V, Al and Na ions with pH of solution

pH of solution	V(mg/L)	Al(mg/L)	Na(mg/L)
13	17,000	9,603	25,900
9	10,518	6.6	18,419
2	17,000	9,565	25,900

Table 3. Composition of vanadium in solution for each step

	Concentration of V at each step(mg/L)	Recovery yield of V(%)
Solution at pH 13	17,000	-
Solution at pH 9	10,518	-
Filtrate of AMV	209	46.09
Solution at pH 2	17,000	-
Filtrate at pH 2, 90°C	14,805	14.65
Filtrate of APV	120	84.65

루미늄-실리카 화합물인 뮬라이트로 침전회수하는 방법이 선행되었으며[15], 소듐실리케이트 첨가에 의하여 바나듐 손실을 20%로 줄일 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 바나듐 함유 수침출 용액에 다른 화학약품이 첨가되는 것은 바람직하지 않다고 판단되어 소듐실리케이트 첨가는 하지 않았다.

수용액 pH 조절과정에서 생성되는 침전물의 주성분은 알루미늄이며 알루미늄이 수산화알루미늄으로 침전되는 과정에서 바나듐도 침전반응에 이끌리어 공침되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 수용액 pH를 9로 조절하여 공침된 알루미늄-바나듐 화합물을 여과한 여과여액에 바나듐 함량 대비 염화암모늄을 3당량 첨가하여 상온에서 암모늄메타바나데이트를 침전/회수하였다. 이때 바나듐 침전률은 pH 9 수용액의 바나듐 함량 대비 98% 정도였으며, 수침출 수용액 대비 바나듐 회수율은 46% 정도이었다(Table 3 참조).

그러나 Table 2와 같이 알루미늄과 일부 바나듐이 공침된 수용액을 여과과정 없이 pH를 9에서 2로 연속하여 낮추면 공침된 알루미늄-바나듐 화합물은 용해된다. 이러한 이유는 수용액의 pH가 낮아지면서 침전된 알루미늄이 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 형태로 용해되면서 바나듐도 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 형태로 용해되기 때문이다[16]. 그러므로 수용액 pH 2에서 바나듐과 알루미늄 함량은 출발물질과 같은 농도로 다시 증가하여 바나듐의 손실이 없는 것을 알 수 있다. 따라서 pH 2로 조절된 수용액으로부터 암모늄폴리바나데이트를

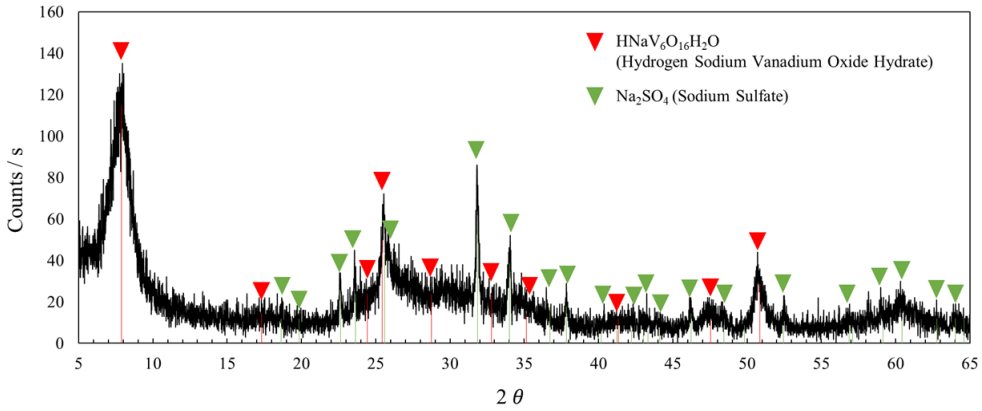

Fig. 3. XRD patterns of precipitate at solution pH 2, 90℃.

침전/회수하면 바나듐 회수율이 증가할 것으로 판단되어, pH 13인 수침출 수용액으로부터 직접 암모늄폴리바나데이트 침전회수 가능성을 알아보았다. 그러나 침출 용액의 pH를 2로 낮춘 후에 수용액 온도를 90℃로 조절하는 과정에서 침전물이 생성되었으며, 약 14.65%의 바나듐이 공침되었다. Fig. 3은 앞에서 생성된 침전물의 X-선 회절 분석결과를 보여주고 있는데, 침전물은 소듐폴리바나데이트 결정구조를 가지며, 따라서 소듐폴리바나데이트가 침전되는 것을 알 수 있다.

소듐폴리바나데이트 침전물을 제거한 수용액이 90℃에 도달하면 바나듐 함량 대비 염화암모늄을 3당량 첨가하여 암모늄폴리바나데이트를 침전시켰다. 이와 같은 과정을 거쳐 회수된 바나듐은 출발물질인 수침출 수용액의 바나듐 함량 대비 약 84.65% 정도이었다. 이러한 결과로부터, 수침출 용액의 pH를 9로 조절하여 암모늄메타바나데이트를 침전할 때와 비교하여, 암모늄폴리바나데이트 침전과정이 더욱 높은 바나듐 회수율을 보였다. 그러나 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 과정에서도 소듐폴리바나데이트가 침전될 수도 있기 때문에, 소듐은 암모늄폴리바나데이트 회수에 있어서 바나듐 순도에 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 암모늄폴리바나데이트 침전에 미치는 수용액 거동 특성

앞의 연구결과에 의하면, 본 연구에서 사용된 바나듐 함유 수용액은 바나듐광의 염배소-수침출 과정을 거쳐 얻은 수용액으로서 소듐이 약 25,900 mg/L 정도로 다량 함유되어 있으며, 따라서 수용액 pH를 2로 낮추고 90℃로 올려주는 과정에서 소듐폴리바나데이트가 침전되는 것을 확인할 수 있었다.

소듐이 다량 함유되어 있는 바나데이트 수용액이 산성 영역에서는 다음과 같은 과정을 거쳐서 소듐폴리바나데이트 침전반응이 일어난다[17].

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 4H^+ + 32H_2O \xrightarrow{R.T.} 10[VO(OH)_3(H_2O)_2] \quad (2)$$

$$[VO_2(H_2O)_4]^+ \xrightarrow{H.T.} [VO(OH)_3(H_2O)_2] + H^+ \quad (3)$$

$$6[VO(OH)_3(H_2O)_2] + 2Na^+ \xrightarrow{H.T.} Na_2V_6O_{16}3H_2O + 17H_2O + 2H^+ \quad (4)$$

따라서 본 연구조건에서 사용된 수침출 용액과 같이 소듐과 바나듐이 다량 함유된 수용액을 pH 2로 낮추고, 온도를 올려주면 식 (2) ~ (4)에 따라 소듐폴리바나데이트가 침전된다.

이전 연구결과에 의하면[18], 용해도 특성에 의하여 암모늄메타바나데이트는 침전반응 후 여액에 바나듐이 200 mg/L 정도가, 그리고 암모늄폴리바나데이트는 수용액 pH 2, 90℃에서 침전시킨 후 여액에는 약 100 mg/L 이하의 바나듐이 남아있다. 따라서 함량이 낮은 바나듐 수용액으로부터 바나듐의 침전반응 정도를 높이기 위해서는 암모늄폴리바나데이트 침전이 유리한 점이 있다. 그러므로 본

연구에서는 수용액 pH를 9로 조절하는 과정에서 공침된 바나듐-알루미늄 화합물을 수용액 pH 2에서 용해시키면 바나듐 함유 수용액을 얻을 수 있고, 이러한 수용액으로부터 암모늄폴리바나데이트를 침전시키면 수침출 수용액의 바나듐을 거의 전량 회수할 수 있는 공정을 확립할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 암모늄폴리바나데이트를 침전회수하는 과정에서 발생할 수 있는 소듐폴리바나데이트 침전은 바나듐 회수율 그리고 순도에 큰 영향을 미친다. 그러므로 본 연구에서는 수용액 pH 그리고 수용액의 기타 금속 성분들의 함량이 소듐폴리바나데이트 침전에 미치는 영향을 알아보았다. 특히 수용액의 금속 성분과 수용액 pH가 바나듐 회수에 미치는 영향을 정확하게 파악하고자, 금속 성분과 수용액 pH 상세 조절이 가능한 모사용액을 제조하여 사용하였다.

3.2.1. 수용액 pH가 소듐폴리바나데이트 침전에 미치는 영향

알루미늄-바나듐 공침전물을 수용액 pH에 용해시켜 얻을 수 있는 수용액 조성과 비슷하게 $NaVO_3$를 수용액에 용해시켜 바나듐 함량을 1,500 mg/L로 하여 모사용액을 제조하였다. 이 과정에서 소듐 함량은 700 mg/L이었다. 이와 같은 수용액의 pH는 약 7 ~ 8 정도로서, 암모늄폴리바나데이트 침전영역인 수용액 pH를 1.5 ~ 3.0으로 조절하고 온도를 90℃로 유지시킬 때 수용액의 침전물 발생 거동을 알아보았다. Fig. 4는 각 조건에 따른 수용액 형상을 보여주고 있는데, 황산을 첨가하여 수용액 pH를 1.5 ~ 3.0 범위로 조절하였을 때 침전물은 발생하지 않았고 안정된 수용액 상태를 유지하였다. 그러나 pH 1.5, 2.0인 수용액을 90℃로 올리면 침전물이 발생하였고, 수용액 pH 2.5, 3.0에서는 온도를 90℃로 유지시켜도 침전물이 발생하지 않았다. 온도를 90℃로 유지시켜도 안정된 상태를 유지하는 pH 2.5, 3.0인 수용액에 바나듐 함량 대비 3당량의 염화암모늄을 첨가한 결과, 수용액 pH 2.5에서는 암모늄폴리바나데이트가 침전되었지만, 수용액 pH 3.0에서는 침전이 일어나지 않았다.

Fig. 5의 바나듐 Eh-pH 상평형도를 보면, 수용액 pH 2.0 이하에서는 바나듐이 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 음이온으로 존재하며, 따라서 수용액 온도를 증가시키면 식 (2)와 같이 수용액에 다량 함유되어 있는 수소 이온과 만나서 $[VO(OH)_3(H_2O)_2]$가 형성되고 연속하여 수용액에 존재하는 소듐 이온과 반응하여 소듐폴리바나데이트로 침전되는 것을 알 수 있다. 더욱이 식 (4)와 같이, 소듐폴리바나데이트 침전반응은 수용액 온도가 높을수록 빨리 진행되기 때문에 수용액 온도 90℃에서 소듐폴리바나데이트가 빠르게 침전되는 것을 알 수 있다. 특히 수용액 pH 1.5의 경우에는 약 87℃에서 침전이 시작되었고, 수용액 pH 2.0은 90℃에 도달한 후 약 35분 후에 침전이 시작되었으며, 따라서 수용액의 수소 이온 증가는 소듐폴리바나데이트 침전속도를 증가시키는 것을 알 수 있다.

수용액 pH 2.5 이상에서는 수용액 온도를 90℃로 올려도 소듐폴리바나데이트 침전은 일어나지 않았다. 즉 Eh-pH 상평형도에 의하면, 수용액 pH 2.5 정도에서 바나듐 종은

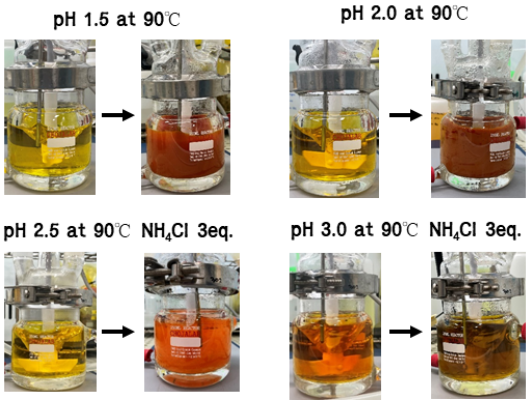

Fig. 4. Configuration of vanadate solution with solution pH and temperature.

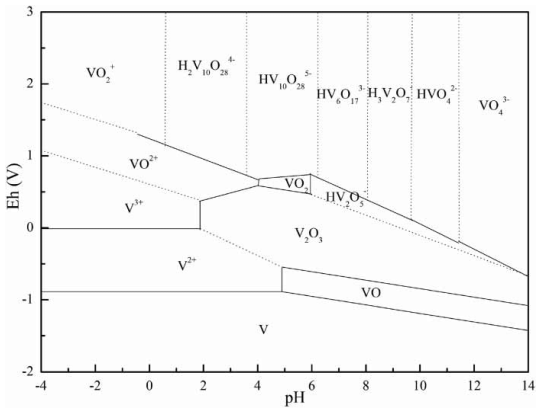

Fig. 5. Eh-pH phase diagram of vanadum with pH of solution[19].

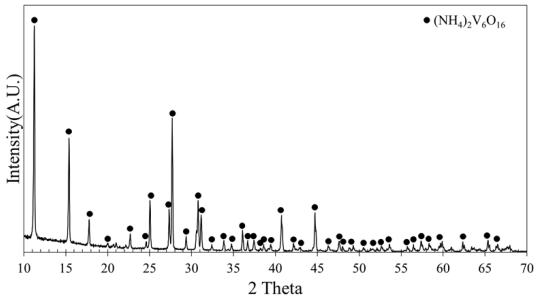

Fig. 6. X-ray patterns of precipitate from the solution at pH 2.5 and 90°C with ammonium chloride.

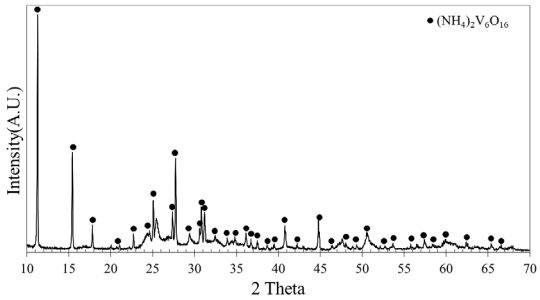

Fig. 7. X-ray patterns of precipitate from the solution at pH 2.0 and 90°C with ammonium & sodium.

$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$이며, 따라서 식 (2) 과정을 거쳐 $[VO(OH)_3(H_2O)_2]$이 형성되어야 소듐폴리바나데이트가 침전된다. 그러나 수용액 pH 2.5 이상에서는 식 (2)와 같은 반응에 필요한 수소 이온이 부족하며, 따라서 수용액 온도를 올려도 소듐폴리바나데이트 침전이 일어나지 않는 것으로 사료된다. 이와 같이 온도 90°C로 유지되는 수용액에 염화암모늄을 바나듐 함량 대비 3 당량을 첨가하면 주황색의 침전물이 형성되었으며, X-선 회절분석한 결과, 침전물의 결정구조는 암모늄폴리바나데이트이었다(Fig. 6 참조). 따라서 이와 같은 조건에서 소듐폴리바나데이트는 침전되지 않고 암모늄폴리바나데이트가 침전되었기 때문에, 소듐 보다는 암모늄(NH_4^+) 이온이 $[VO(OH)_3(H_2O)_2]$와의 침전반응성(식 (5) 참조)이 더욱 크다고 사료된다. 또한 암모늄폴리바나데이트로 침전되면서 생성되는 수소 이온들은 식 (2)의 과정을 활성화시키고 연속하여 침전반응을 가속화시켜 암모늄폴리바나데이트 침전이 이루어진다고 판단된다.

$$6[VO(OH)_3(H_2O)_2] + 2Na^+ + 2NH_4Cl \xrightarrow{H\cdot T.} Na_2V_6O_{16}3H_2O + 17H_2O + 2H^+ + 2NaCl \quad (5)$$

그러므로 본 연구에서는 소듐과 암모늄 이온이 폴리바나데이트 침전반응에 참여하는 반응성을 알아보기 위하여, 90°C에서 소듐폴리바나데이트가 침전되는 조건인 바나듐 함량 1,500 mg/L, 소듐 함량 700 mg/L, pH 2.0인 수용액에 상온에서 염화암모늄을 바나듐 대비 3당량 첨가하여 수용액 온도를 90°C로 올렸다. 이러한 실험 결과, 침전물이 생성되었으며 침전물의 결정구조는 암모늄폴리바나데이트이었다(Fig. 7 참조). 따라서 소듐 이온과 암모늄 이온이 동시에 존재할 때 암모늄 이온이 폴리바나데이트 침전에 대한 반응성이 더욱 큰 것을 확인할 수 있었다.

그러므로 수용액 산도가 어느 수준을 유지하지 못하면 (pH ≥ 2.5), 소듐폴리바나데이트 침전은 이루어지지 않으며, 따라서 본 연구조건과 같은 바나듐 함유 수용액은 소듐 이온이 많이 존재하기 때문에, 소듐폴리바나데이트 침전을 억제하기 위해서는 수용액 pH를 2.5 로 유지하는 것이 바람직하다. 그러나 수용액 pH 3.0에서는 온도를 90°C로 올린 후 침전제인 염화암모늄을 첨가하여 1 시간 침전반응을 시킨 후에도 암모늄폴리바나데이트가 침전되지 않았다. 이러한 이유는 수용액 pH 3.0은 폴리바나데이트 침전에 필요한 식 (3)에서 요구되는 수소 이온이 많이 부족한 상태이고, 따라서 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$에서 $[VO(OH)_3(H_2O)_2]$로의 전환이 이루어지지 않기 때문에 암모늄폴리바나데이트 침전이 이루어지지 않는 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서 사용하는 수용액 조건(바나듐 함량 1,500 mg/L, 소듐 함량 700 mg/L)에서는 암모늄폴리바나데이트 침전에 요구되는 수용액 온도 90°C에서도 소듐폴리바나데이트가 침전되지 않는 조건인 수용액 pH를 2.5로 조절하여 온도 90°C에서 염화암모늄을 첨가하면 암모늄폴리바나데이트를 99% 침출률로 침전/회수할 수 있다.

3.2.2. 소듐 함량이 암모늄폴리바나데이트 침전에 미치는 영향

Fig. 8은 바나듐 함량 1,500 mg/L, 수용액 pH 2.5에서 소듐 함량을 700 ~ 50,000 mg/L로 변화시키면서 온도 90°C로 유지시켜, 수용액이 침전물 발생 없이 안정화 된 후, 침전제인 염화암모늄을 첨가하였을 때 암모늄폴리바나데이트 침전물 발생 여부를 보여주고 있다. 이 결과에

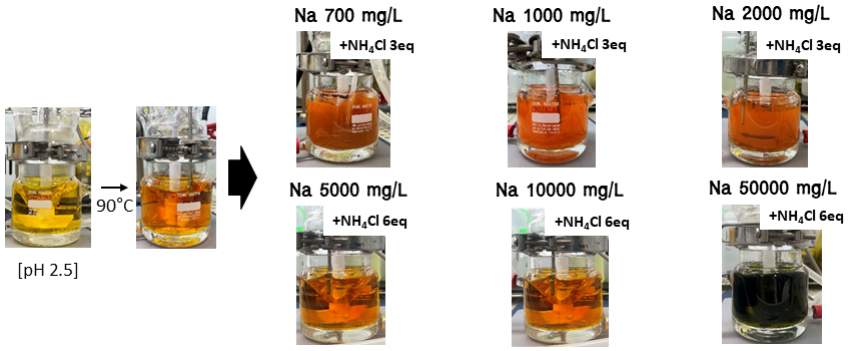

Fig. 8. Configuration of vanadate solution with ammonium chloride at solution pH 2.5, 90℃.

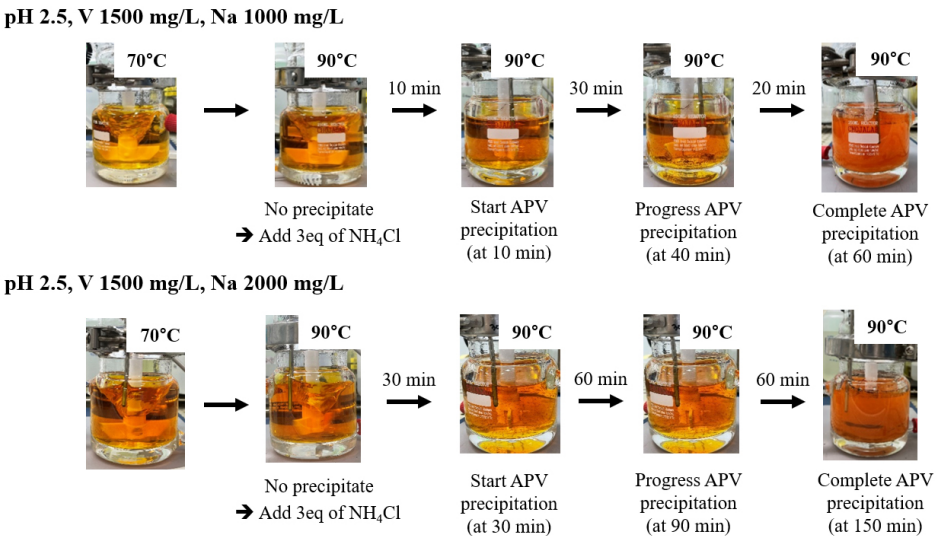

Fig. 9. Development of ammnoium polyvanadate precipitation with sodium content.

의하면, 소듐 함량에 상관없이 수용액 pH 2.5에서는 온도를 90℃로 올려도 소듐폴리바나데이트 침전물은 생성되지 않았다. 따라서 바나듐과 소듐이 함유되어 있는 온도 90℃인 산성 수용액에서 소듐폴리바나데이트 침전은 수용액의 pH가 큰 영향을 미치는 것을 재확인할 수 있었다.

또한 염화암모늄 첨가 시, 소듐 함량 2,000 mg/L까지는 바나듐 함량 대비 염화암모늄 첨가량 3 당량에서 암모늄폴리바나데이트가 침전되었다. 그러나 나트륨 함량 5,000 mg/L 이상에서는 염화암모늄을 6당량 이상으로 과량 첨가하여도 암모늄폴리바나데이트가 침전되지 않았다. 따라서 소듐 함량이 어느 이상 수용액에 존재하면, 암모늄폴리바나데이트 침전반응이 방해를 받으며, 이러한 원인은 수용액에 존재하는 소듐 양이온이 과량 존재하면 바나데이트와 암모늄 이온의 침전반응을 방해하는 것이라 사료된다. 즉 바나데이트 주변에 소듐 이온이 밀집되어 암모늄 양이온이 바나데이트로 접근하는 것을 방해하여 침전반응이 잘 이루어지지 않는 것으로 사료된다.

그러므로 본 연구에서는 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 수용액 조건에서 소듐 함량을 변화시키면서 암모늄폴리바나데이트 침전과정을 살펴보았다. Fig. 9에 의하면, 소듐 함량 1,000 mg/L에서는 염화암모늄 첨가 후 10분 후에 암모늄폴리바나데이트가 처음 침전되기 시작하여 1시간이 경과하면 암모늄폴리바나데이트 침전이 완료되었다. 그러나 소듐 함량 2,000 mg/L에서는 염화암모늄 첨가 후 30분이 지나면 암모늄폴리바나데이트가 침전되기 시작하고, 전체적으로 2시간 30분이 지나면 침전반응

이 완료된다. 그러므로 수용액의 소듐 함량이 증가하면 암모늄폴리바나데이트 침전시간이 점점 길어지며, 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 조건에서는 소듐 함량이 침전반응속도에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 바나듐 회수율 제고를 위한 일괄공정 검토

앞 절의 연구결과로부터 바나듐광 염배소 산물의 수침출 용액으로부터 암모늄메타바나데이트 침전을 위한 수용액 pH 조절과정에서 수용액에 존재하는 알루미늄은 바나듐 회수에 많은 영향을 미친다. 그리고 암모늄폴리바나데이트 침전회수를 위하여, 수용액 pH를 2 이하로 조절하고 온도를 90℃로 올리는 과정에서는 소듐폴리바나데이트가 침전되고, 또한 수용액 pH 2.5, 90℃에서는 소듐 함량이 암모늄폴리바나데이트 침전에 영향을 주기 때문에, 소듐은 바나늄 회수 그리고 순도에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

그러므로 바나듐의 회수율을 높이기 위하여, 첫 번째는 바나듐광 염배소 산물의 수침출 과정에서 알루미늄의 함량을 줄이는 조건이 필요하다. 본 연구에서는 바나듐의 함량은 유지하면서 알루미늄의 침출률을 현저히 줄이는 저온 다단 수침출 공정을 개발하였으며. 그 공정조건은 다음과 같다:

- 침출온도 5℃, 고/액 비 1, 교반속도 300 rpm, 침출시간 5분, 침출횟수 4

이러한 과정을 거쳐 얻은 수침출 수용액의 조성은 Table 4와 같으며, 알루미늄 함량이 1,600 mg/L 정도로서, 바나듐 함량은 상온침출과 비교하여 비슷하게 유지되지만 알루미늄 함량은 16% 수준으로 현저히 줄일 수 있었다.

그러므로 본 연구에서는 Table 4와 같은 바나듐 함량 19,000 mg/L, 알루미늄 함량 1,600 mg/L 그리고 소듐 함량 25,000 mg/L인 모사수용액(pH 13)을 제조하였으며, 여기에 황산을 첨가하여 수용액 pH를 9로 조절하였다. 이 과정에서 생성된 알루미늄-바나듐 공침전물을 여과하였으며, 연속하여 공침전물 여과여액에 바나듐 함량 대비 3당량의 염화암모늄을 첨가하여 상온에서 암모늄메타바나데이트를 침전시켰다. 이와 같은 연속 과정에서 각 단계별 수용액의 바나듐 함량과 그에 따른 바나듐 회수율을 Table 5에 나타내었다.

Table 4. Composition of leaching solution from VTM salt roasted

Element	V	Al	Si	P	Na
Concentration(mg/L)	19,110	1,404	47	985	23,380

Table 5. Recovery yield of vanadium on each step from leaching solution

Process stage	Vanadium (mg/L)	Vol (L)	V mass balance (%)
Leaching solution	19,000	0.2	100.0
Controlling solution pH at 9	16,659	0.194	85.05
V-Al coprecipitate	-	-	14.95
Precipitation of AMV	47	0.194	84.81

Table 6. Composition of solution from Al-V co-precipitate at solution pH 2(200 mL)

Composition	V	Al	Na
Content(mg/L)	2,261	1,238	1,875

이 결과에 의하면, 수침출 수용액 pH를 13에서 9로 낮추는 과정에서 약 14.95% 정도의 바나듐이 알루미늄과 공침되어 손실이 발생하였다. 또한 알루미늄-바나듐 공침전물 여과여액으로부터 암모늄메타바나데이트 침전 회수율은 약 99.7% 정도로서, 출발물질인 수침출 수용액의 바나듐 함량 대비 약 84.81%의 바나듐을 암모늄메타바나데이트로 침전/회수할 수 있었다.

또한 Table 5에 의하면, 바나듐광 염배소 산물 수침출 수용액으로부터 암모늄메타바나데이트를 침전회수한 후, 알루미늄-바나듐 공침전물에 존재하는 출발 원료 대비 약 10% 이상의 바나듐을 회수하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 알루미늄-바나듐 공침전물을 수용액 pH 2.5로 유지시키면서 용해시켰다. Table 6은 이러한 과정을 거쳐 얻은 수요액의 조성을 나타내고 있는데, 바나듐은 약 2,200 mg/L, 알루미늄은 1,200 mg/L 그리고 소듐은 약 1,800 mg/L이었다.

Table 6의 수용액으로부터 온도 95℃에서 염화암모늄 3당량을 첨가하면 암모늄폴리바나데이트가 침전되었으며, 이때 바나듐 침전률은 98% 이상이었다.

이러한 결과로부터, 바나듐광 염배소 산물의 저온 수침출 과정을 거쳐 얻은 수침출 용액으로부터 수용액 pH 9

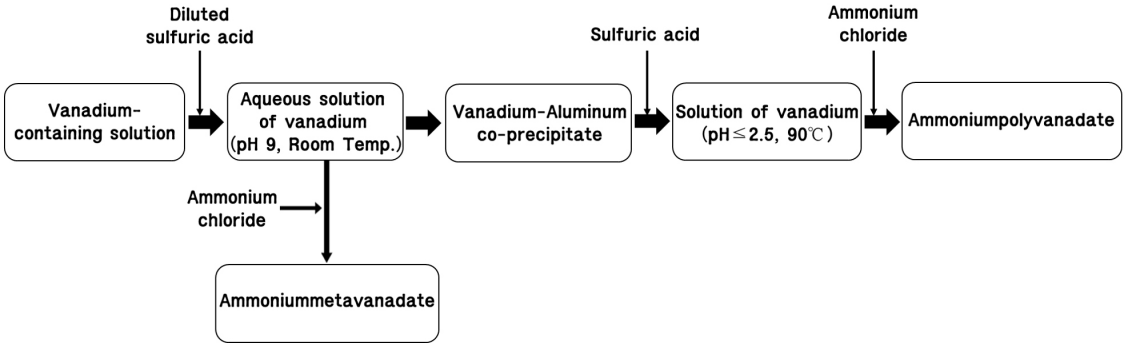

Fig. 10. Overall processes diagram for recovery of vanadium from vanadium containg leaching solution.

조절과정, 암모늄메타바나데이트 회수과정 그리고 수용액 pH 9 조절과정에서 공침된 알루미늄-바나듐 공침전물을 수용액 pH 2.5로 용해시켜 온도 95℃에서 암모늄폴리바나데이트 침전회수 과정을 통하여 수침출 용액의 바나듐 함량 대비 91% 이상의 바나듐을 회수할 수 있었다. Fig. 10은 본 연구를 통하여 확립된 바나듐 함유 수침출 수용액으로부터 바나듐을 침전회수하는 일괄공정도를 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 바나듐광 염배소 산물의 수침출 용액으로부터 바나듐을 침전회수할 때, 수용액 특성이 암모늄바나데이트 침전에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 바나듐 함유 수침출 용액으로부터 암모늄메타바나데이트 회수를 위한 수용액 pH 9로 조절과정에서 수용액의 알루미늄 함량은 바나듐의 손실에 많은 영향을 미치며, 따라서 수출 과정에서 알루미늄 침출을 최소화 하는 과정이 필요하다.
- 수용액 pH 9, 상온에서 바나듐 함량 대비 3당량의 염화암모늄 첨가에 의하여 수용액 바나듐 함량 대비 약 99% 이상의 암모늄메타바나데이트를 침전회수하였다.
- 알루미늄-바나듐 공침전물은 수용액 pH 2~2.5에서 용해시켜 암모늄폴리바나데이트로 침전회수가 가능하다.
- 암모늄폴리바나데이트 침전회수를 위하여, 수용액 pH 2.5, 수용액의 소듐 함량은 2,000 mg/L이하로 조절되어야 한다.
- 바나듐 함량 2,200 mg/L, 소듐 함량 1,875 mg/L인 수용액 pH 2.5, 온도 95℃에서 바나듐 함량 대비 약 3당량의 염화암모늄 첨가에 의하여 98% 이상의 암모늄폴리바네디트를 침전회수하였다.

이와 같은 일괄공정 조건에서 수침출 용액의 바나듐 함량 대비 약 91.2% 이상의 바나듐을 암모늄(메타, 폴리)바나데이트로 침전회수하였다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 ‘국내 부존 바나듐(V) 광물자원 선광/제련/활용기술 개발(GP2022-010, 23-3212-1)’과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Burwell, B., 1961 : Extractive metallurgy of vanadium, JOM, 13(8), pp.562-566.
2. Shlewit, H. and Alibrahim, M., 2006 : Extraction of sulfur and vanadium from petroleum coke by means of salt-roasting treatment, Fuel, 85(5-6), pp.878-880.
3. Moskalyk, R. R. and Alfantazi, A. M., 2003 : Processing of vanadium: a review, Minerals Engineering, 16(9), pp. 793-805.
4. Agarwal, D. C., Nigam, P. C. and Srivastava, R. D., 1978 : Kinetics of vapor phase oxidation of methyl alcohol over supported V_2O_5 K_2SO_4 catalyst, Journal of Catalysis, 55(1), pp.1-9.
5. Mandhane, P. G., Joshi, R. S., Ghawalkar, A. R., et al., 2009 : Ammonium metavanadate: A mild and efficient catalyst for the synthesis of coumarins, Bulletin of the

Korean Chemical Society, 30(12), pp.2969-2972.
6. Arya, A., Tripathy, P. K. and Bose, D. K., 1994 : Thermal decomposition of ammonium metavanadate in a fluidized bed reactor, Thermochimica Acta, 244, pp.257-265.
7. Navarro, R., Guzman, J., Saucedo, I., et al., 2007 : Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes, Waste Management, 27(3), pp.425-438.
8. He, D., Feng, Q., Zhang, G., et al., 2007 : An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal, Minerals Engineering, 20(12), pp.1184-1186.
9. Yoon, H. S., Heo, S. J., Kim, C. J., et al., 2020 : Precipitation Characteristics of Ammonium Metavanadate from Sodium Vanadate Solution by Addition of Ammonium Chloride, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 29(5), pp.28-37.
10. Xiong, P., Zhang, Y., Bao, S., et al, 2018 : Precipitation of vanadium using ammonium salt in alkaline and acidic media and the effect of sodium and phosphorus, Hydrometallurgy, 180, pp.113-120.
11. Li, X., Deng, Z., Wei, C., et al., 2015 : Solvent extraction of vanadium from a stone coal acidic leach solution using D2EHPA/TBP: Continuous testing, Hydrometallurgy, 154, pp,40-46.
12. Park, Y., Kim, R., Kim, M. S., et al., 2022 : The water leaching behavior of vanadium from a salt-roasted VTM concentrate and the preparation of high-concentration vanadium solution, Resources Recycling, 31(2), pp.56-62.
13. Wen, Y., Mao, Y., Kang, Z., et al., 2019 : Application of an ammonium ion-selective electrode for the real-time measurement of ammonia nitrogen based on pH and temperature compensation, Measurement, 137, pp.98-101.
14. Gladyshev, S. V., Akcil, A., Abdulvaliyev, R. A., et al., 2015 : Recovery of vanadium and gallium from solid waste by-products of Bayer process, Minerals Engineering, 74, pp.91-98.
15. Yoon, H. S., Heo, S. J., Park, Y. J., et al., 2022 : Recovery process of vanadium from the leaching solution of salt-roasted vanadate ore, Resources Recycling, 31(2), pp.40-48.
16. Blangenois, N., Florea, M., Grange, P., et al., 2004 : Influence of the co-precipitation pH on the physico-chemical and catalytic properties of vanadium aluminum oxide catalyst, Applied Catalysis A: General, 263(2), pp.163-170.
17. Chithaiah, P., Nagabhushana, G. P., Nagaraju, G., et al., 2014 : Synthesis of single crystalline (NH_4) $2V_6O_{16}\cdot 1.5$ H_2O nest-like structures, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 59, pp.218-222.
18. Heo, S. J., Kim, R., Chung, K. W., et al., 2021 : Effect of Precipitation Temperature and Solution pH on the Precipitation of Ammonium Metavanadate, Resources Recycling, 30(6), pp.3-11.
19. Li, W., Niu, Z., Zhu, X., 2021 : Recovery of iron by jarosite crystallization and separation of vanadium by solvent extraction with extractant 7101 from titanium white waste liquid (TWWL), Water Science and Technology, 83(8), pp.2025-2037.

윤 호 성

• 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 책임연구원
• 당 학회지 제26권 5호 참조

허 서 진

• 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정
• 당 학회지 제29권 5호 참조

박 유 진

• 한국해양대학교 에너지자원공학과 석사
• 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정

김 리 나

• 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 선임연구원
• 당 학회지 제30권 6호 참조

김 철 주

• 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 책임연구원
• 당 학회지 제26권 5호 참조

정 경 우

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

김 홍 인

- 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제24권 2호 참조