

오리멀전회로부터 製造된 中間 生成物로부터 바나듐과 니켈의 選擇的 浸出[†]

金銀暎*** · 李成基*** · *朴庚鎬**

*科學技術聯合大學院大學校 資源循環工學專攻, **韓國地質資源研究院, 資源活用素材研究部

Selective Leaching of Vanadium and Nickel in Metal Oxides Obtained from Orimulsion Ash[†]

Eun-young Kim***, Sung-ki Lee*** and *Kyung-Ho Park**

*Resources Recycling, University of Science & Technology, Daejeon, Korea

**Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea

요 약

오리멀전 소각 후 발생하는 배출물 중 함유되어 있는 바나듐과 니켈의 유기금속을 회수, 재활용하기 위한 기초연구로써, 오리멀전회로부터 얻어진 바나듐과 니켈함유 중간생성물을 사용해서 Na₂CO₃ 침출과 암모니아 침출로부터 바나듐과 니켈을 각각 선택적으로 침출하는 방법에 대하여 검토하였다. 실험결과 Na₂CO₃ 침출의 경우 Na₂CO₃ 50 g/L, 광액비 50 g/L, 반응시간 1시간, 반응온도 25°C 그리고 산화제로서 35% H₂O₂를 50 ml/L 첨가 시 바나듐은 97%이상 침출되었으나, 니켈은 녹지 않았다. 한편 암모니아 침출의 경우, NH₄OH 2M, (NH₄)₂SO₄ 1.5M, 광액비 50g/L, 반응시간 4시간, 반응온도 25에서 니켈과 바나듐은 각각 95%, 3% 침출되었다.

주제어 : 오리멀전회, 바나듐, 니켈, Na₂CO₃ 침출, 암모니아 침출

Abstract

As a basic study on recovery of valuable metals such as vanadium and nickel from metal oxide obtained from waste orimulsion ash, we conducted selectively leaching of vanadium and nickel using Na₂CO₃ leaching and ammoniacal leaching, respectively. The 97% of vanadium was selectively leached at an optimum experimental condition, 50 g/L Na₂CO₃, pulp density 50 g/L, and 35% H₂O₂ 50 ml/L, 25°C... for 1 hr, whereas no nickel was leached. In ammoniacal leaching study, 95% of nickel was selectively leached at the optimal experimental condition, NH₄OH 2M, (NH₄)₂SO₄ 1.5M, pulp density 50 g/L, 25, for 4 hr along with 3% of vanadium.

Key words : orimulsion ash, vanadium, nickel, Na₂CO₃ leaching, ammonia leaching

1. 서 론

오리멀전(Orimulsion)은 남아메리카 베네주엘라 Orinoco Oil Belt에서 채굴한 천연역청 (Bitumen, 석유성분 중 휘발성 유분이 증발하고 남은 잔유물)에 물과 계면활성제를 첨가하여 에멀전화한 연료이다.^{1,2)} 오리멀전회는 오리멀전의 연소 시 발생하는 연소재(ash)로써 2003년 국내에서 발생한 양은 약 2000톤으로 추산되고, 향후 여수의 호남화력도 방카유에서 오리멀전유로 전환할 예정

에 있어 그 양이 꾸준히 증가할 것으로 예상된다.¹⁾ 오리멀전회는 걸보기 비중이 1.2 정도이며 5~20% 바나듐, 1~5% 니켈이 함유되어있다. 특히 바나듐은 지각 내에 분포하는 함량보다 높은 농도로 존재³⁾하기 때문에 이를 회수하여 재활용할 경우 원광에서 직접 채광하는 것보다 경제적이 수 있다. 또한 가용성 중금속들을 많이 포함하여 오리멀전회는 특정폐기물로 분류되며 이를 매립 시 그 처리비용이 현재 100,000원/톤 이상으로 추정된다. 향후 국내폐기물법에 의해 안정화 처리 후 매립할 경우 그 처리비용은 크게 상승할 것으로 판단되므로 재활용 시 매립에 따른 비용절감 효과뿐만 아니라 환경

[†] 2006년 8월 11일 접수, 2006년 10월 24일 수리

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

적으로도 오염물질의 저감 효과가 기대된다.

오리털전회 내에 포함된 바나듐, 니켈 그리고 마그네슘을 회수하기 위해 건식^{2,4)} 및 습식공정^{1,3-8)}을 통한 많은 연구가 수행되어 왔다. Murase *et al.* (1998)은 N₂-Cl₂ 혹은 공기-Cl₂의 혼합기체를 사용한 건식공정으로 바나듐, 니켈, 마그네슘을 선택적으로 회수한 연구가 있다. 건식 공정은 습식공정에 비해 운영비가 많이 소요⁴⁾되고 대기오염의 문제를 야기할 수 있다. 습식공정은 주로 산침출,^{1,5,6)} 알칼리,^{1,3)} 혹은 수침출¹⁾을 통해 바나듐을 침출 후 산화제(공기, NaClO₃, NaClO, H₂O₂, O₂, H₂O₂ 등)를 이용하여 바나듐을 산화시킨 후 용매추출이나 이온교환 등 분리, 정제 과정을 거쳐서 최종적으로 ammonium vanadate나 오산화바나듐으로 회수하는 공정들로 이루어져 있다.

본 연구에서는 Na₂CO₃ 침출과 암모니아 침출 공정을 통해 오리털전회의 중간생성물로부터 바나듐과 니켈을 각각 선택적으로 침출하여 회수하는 공정을 검토하였다. Na₂CO₃ 침출의 경우 Na₂CO₃의 농도, pH 그리고 산화제의 종류가 바나듐과 니켈의 침출에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 암모니아 침출의 경우는 일정한 암모늄 농도 하에서 반응시간 변화에 따른 이들 금속들의 침출율을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 시료는 오리털전회에 황산을 첨가하여 바나듐과 니켈을 침출시킨 후 중화시켜 침전·분리한 중간 생성물이다. 시료의 평균 화학 조성은 Table 1에서 보는 바와 같이 바나듐과 니켈이 주성분으로 각각 26.6%, 8.3% 함유되어 있다.

2.2. 실험방법 및 분석

2.2.1. Na₂CO₃ 침출

본 실험에서 침출실험은 250mL 용량의 비커를 사용하였으며 반응온도는 25°C로 일정하게 유지하였다. 실험은 먼저 비커에 시료 10 g과 분말상태의 Na₂CO₃의 일정량을 증류수 200 mL에 넣은 후 상온에서 자석 교반기를 이용하여 800 rpm의 일정 속도로 교반하며 수

행하였다. 산화제로써 공기는 20 mL/min의 유속으로 주입하였으며 과산화수소는 35% 농도의 원액을 첨가하였다. 반응이 완료되면 채취한 침출용액중의 5g 바나듐 양은 황산 제1철 암모니아법으로 정량하였으며, 전체 바나듐 양은 KMnO₄를 첨가하여 4가 상태로 존재하는 바나듐을 모두 5가로 산화시킨 후 측정하였다.⁹⁾ 니켈의 양은 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer, Varian SpectraAA-400)로 분석하여 침출율을 계산하였다.

2.3. 암모니아 침출

암모니아 침출액은 NH₄OH와 (NH₄)₂SO₄를 혼합하여 사용하였다. NH₄OH와 (NH₄)₂SO₄의 총 농도는 암모늄이온 농도를 기준으로 5M로 고정하였으며, 광액비는 50g/L로 하였다. 침출 후 바나듐과 니켈 분석은 Na₂CO₃ 침출방법과 동일하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Na₂CO₃ 침출

3.1.1. 산화제의 영향

Fig. 1은 산화제 종류에 따른 바나듐의 침출율을 나타내었다. 그림에서 A는 산화제를 첨가하지 않은 경우,

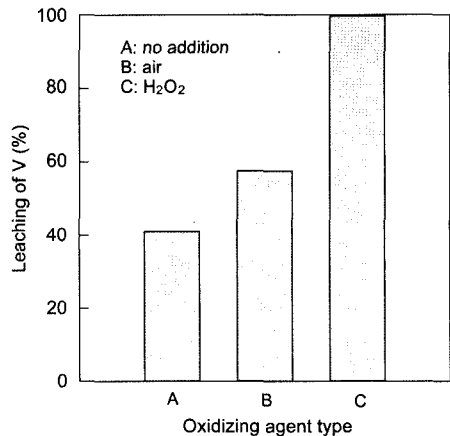


Fig. 1. Effect of oxidizing agent type on extraction of vanadium (50 g/L Na₂CO₃, 25°C, 800 rpm, pulp density 50g/L, A: no addition of oxidant, 24 hr, B: 20 mL/min Air, 24 hr, C: 35% H₂O₂ 50 ml/L, 1 hr).

Table 1. Chemical composition of Sample (wt. %).

Composition	V	Ni	Na	Mg	Fe	K	Al	Mn	Ca	Cr	Cu	Pb
wt.%	26.6	8.3	5.1	2.5	1.6	0.5	0.3	0.3	0.2	<0.01	<0.01	<0.01

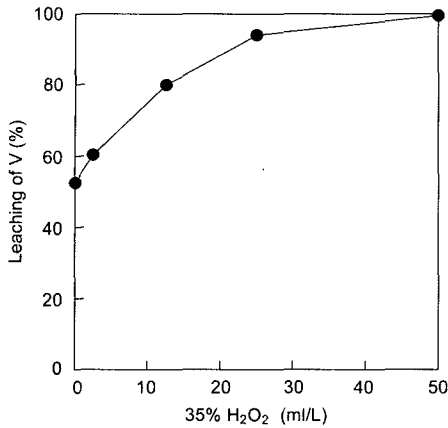


Fig. 2. Effect of H₂O₂ amount on extraction of vanadium (50 g/L Na₂CO₃, 25°C, 1 hr, 800 rpm, pulp density 50 g/L).

B는 공기, C는 과산화수소를 산화제로 사용했을 때를 나타낸다. 공기를 산화제로 사용하여 24 hr 반응시킨 시료의 바나듐 침출율을 산화제를 첨가하지 않은 것과 비교했을 때 42%에서 58%로 상승하였다. 한편 35% 과산화수소 50 ml/L를 산화제로 첨가한 경우, 바나듐은 반응시간 1 시간 이내에서 97% 침출되어 공기에 비하여 짧은 시간에 높은 침출율을 보였다. 이 결과로부터 과산화수소가 효과적인 산화제임을 알 수 있다.

Fig. 2는 과산화수소의 양에 따른 바나듐의 침출율을 보여주고 있다. 이 때의 실험조건은 침출시간 1시간, 반응온도 25, Na₂CO₃ 50 g/L 그리고 광액비는 50g/L 이었다. 그림에서 과산화수소의 첨가량이 증가할수록 바나듐의 침출율이 향상되었다. 즉 과산화수소의 첨가량이 25 ml/L일 때 바나듐의 침출율은 94%였고 과산화수소의 양을 두 배로 증가시킨 50 ml/L일 때 바나듐은 97%가 침출되었다.

3.1.2. 농도 및 pH의 영향

Fig. 3은 Na₂CO₃ 첨가량 변화에 따른 니켈과 바나듐의 침출율 및 pH 변화를 나타낸 그림이다.

이 때의 실험조건은 광액비 50 g/L에서 산화제로서 35% H₂O₂ 50 ml/L을 첨가하여 1시간동안 반응시켰다. Na₂CO₃농도 12.5g/L에서 바나듐은 90% 침출되었으며 니켈도 4% 정도 침출되었는데, 이는 니켈이 Ni(OH)₂로 침전되어 존재할 수 있는 pH는 본 조건과 유사한 10⁻³ M의 니켈농도에서 pH 7.7 부근⁽¹⁰⁾이므로 일부 니켈이 침전되지 않고 용해되어 있는 것으로 생각된다. 그림에

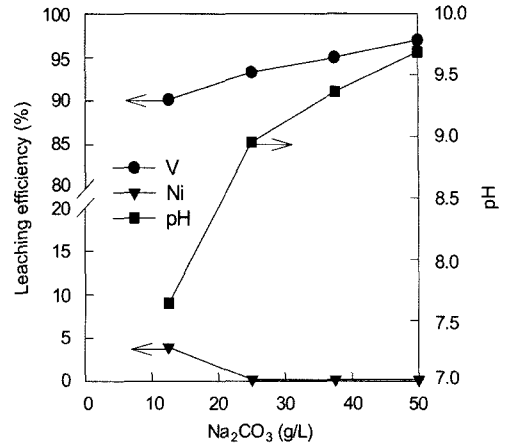


Fig. 3. Effect of Na₂CO₃ concentration on extraction of vanadium and pH in solution (25°C, 1 hr, 800 rpm, pulp density 50 g/L, 35% H₂O₂ 50 ml/L).

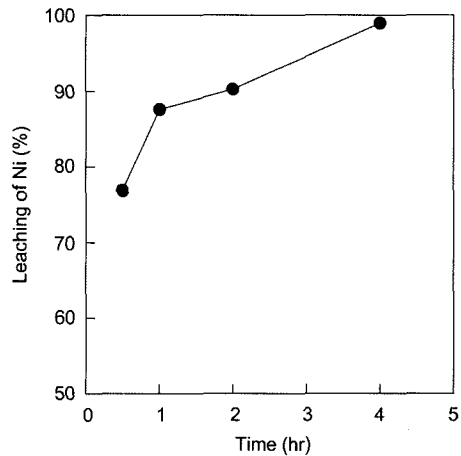


Fig. 4. Effect of reaction time on Ni leaching. (NH₄OH 2M, (NH₄)₂SO₄ 1.5M, 25°C, 400 rpm, 4 hr, pulp density 50 g/L).

서 보는 바와 같이 니켈은 거의 녹지 않고 바나듐만 선택적으로 침출시키기 위해서는 Na₂CO₃의 농도는 25 g/L 이상으로 첨가되어야 하며 이 때 바나듐의 회수율은 94%이었다. 한편 Na₂CO₃의 농도가 이 보다 증가할수록 바나듐의 침출율도 서서히 증가하여 50 g/L Na₂CO₃에서는 97%의 바나듐의 침출율을 얻을 수 있었다.

3.2. 암모니아 침출

니켈, 마그네슘, 그리고 바나듐을 함유하고 있는 물질을 암모니아 침출할 경우 니켈만 선택적으로 침출할 수

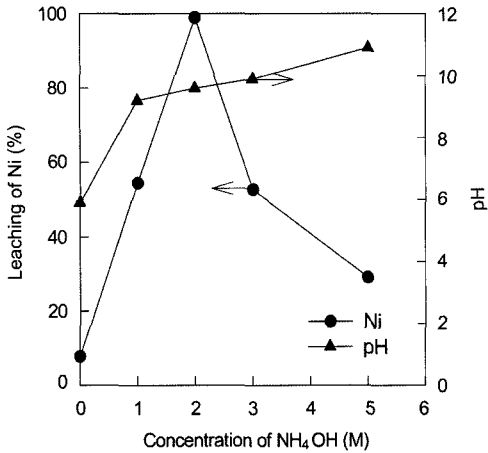


Fig. 5. Effect of concentration of NH₄OH on Ni leaching ([NH₄⁺]_{total} = 5M, 25°C, 400 rpm, 4 hr, pulp density 50 g/L).

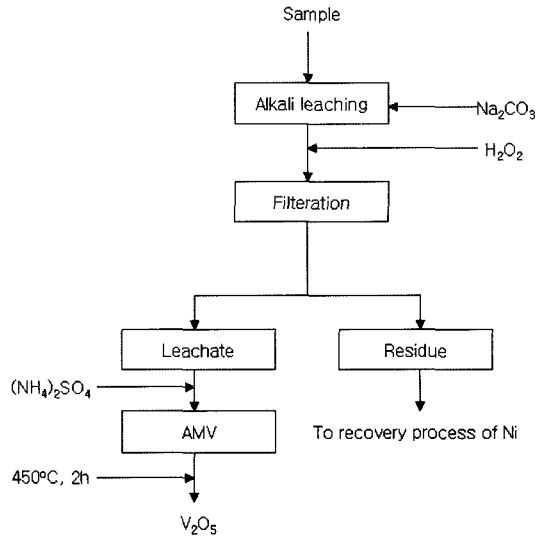


Fig. 6. Flow sheet of V recovery with Na₂CO₃ leaching.

있다.

Fig. 4는 반응시간에 따른 니켈의 침출율을 나타낸 것이다. 침출제의 농도는 NH₄OH 2M, (NH₄)₂SO₄ 1.5M로 고정하였다. 니켈은 반응시간 2시간에서 90% 침출되었으며 4시간일 때 니켈의 침출율은 98.9%로 니켈의 대부분이 침출되었다. 반응 시간 4시간에서 침출 용액 내 바나듐도 약 3%정도 침출되었는데, 이는 일부 바나듐이 (NH₄)₂VO₃로 반응하여 용해되었기 때문이다. 니켈의 침출 공정에서 바나듐이 일부 침출되기 때문에 바나듐의 선택적 침출 공정을 거친 후 침출 잔사로부터 니켈을 회수하는 공정이 더 유망할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 암모늄이온의 농도에 따른 니켈의 침출율을 나타낸 그림이다. 이 경우 총 암모늄이온 농도는 5M로 고정시켰다. 그림에서 알 수 있듯이 NH₄OH 2M인 경우 니켈의 침출율은 98.9%로 가장 우수하였다.

3.3. 바나듐 및 니켈 회수 공정

이상의 침출 결과로부터 오리멸전회의 중간생성물로부터 니켈과 바나듐을 각각 선택적으로 침출 시킨 후 바나듐은 오산화바나듐으로, 니켈은 황산니켈로 최종적으로 회수하는 공정을 검토하였다.

Fig. 6은 바나듐 회수 공정도이다. 시료는 Na₂CO₃ 침출과정에서의 도출된 침출 조건인 Na₂CO₃ 50g/L와 35% H₂O₂ 50 ml/L를 첨가하여 바나듐을 침출시킨 다음 고액분리 과정을 거쳐 침출용액과 침출 잔사로 분리한다. 이때 침출 잔사로부터 니켈을 침출하는 공정은 니

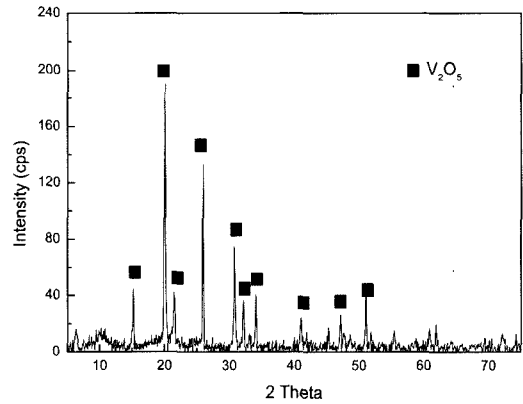


Fig. 7. XRD patterns of V₂O₅ obtained from vanadium recovery process.

켈회수공정으로 보내어 회수된다. 침출 용액 내에 포함된 바나듐은 pH 8~9정도에서 (NH₄)₂SO₄를 첨가하여 AMV(Ammonium Meta-Vanadate, NH₄VO₃)로 침전시켰다. 마지막으로 AMV는 450에서 3시간 가열하여 최종 산물인 V₂O₅형태로 회수 하였다. Fig. 7은 바나듐 회수공정을 통해 최종 산물로 얻어진 오산화바나듐(V₂O₅)의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로 순수한 V₂O₅이 얻어짐을 확인할 수 있었다. 이 공정에서의 바나듐 회수율과 순도에 대한 검토는 향후 진행될 것이다.

Fig. 8은 니켈 침출 공정도를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 암모니아와 황산암모늄 용액을 침출제로 사용하여 침출시키면 니켈만 선택적으로 용해되고 바나

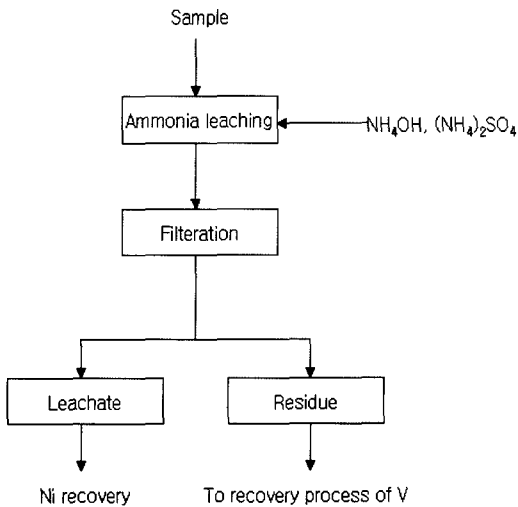


Fig. 8. Flow sheet of Ni recovery with ammoniacal leaching.

들은 침출잔사에 잔존한다. 침출잔사는 바나듐 회수공정에서 처리되고 침출용액내의 니켈은 정제공정을 거쳐서 회수할 수 있으며 앞으로 이에 대한 구체적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

오리멸전회에서 황산 침출로 회수된 바나듐과 니켈이 농축된 중간 생성물로부터 알칼리 침출과 암모니아 침출 공정을 통해 바나듐과 니켈을 각각 선택적으로 침출하는 방법에 대하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Na_2CO_3 침출

- 바나듐의 침출을 위해서는 산화제의 첨가가 필요하며 과산화수소가 적합하였다.
- Na_2CO_3 농도가 낮으면 용액중의 pH가 낮아 상당량의 Ni이 함께 용해되었다.
- Na_2CO_3 50 g/L, 광액비 50 g/L, 반응시간 1시간, 반응온도 25°C 그리고 산화제로서 35% H_2O_2 를 50 g/L 첨가 시 바나듐은 97%이상 침출되었으며, 니켈은 녹지 않았다.

2) 암모니아 침출

- 광액비 50g/L, 반응온도 25, 반응시간 4시간, NH_4OH 2M, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.5M인 조건에서 니켈은 98.9% 이상 침출되었으며 바나듐도 약 3% 정도 침출되었다.

위의 실험결과로부터 Na_2CO_3 로 바나듐을 먼저 침출시키고 남은 잔사로부터 니켈을 회수하는 공정이 유망한 것으로 판단된다.

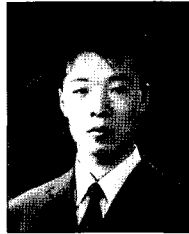
참고문헌

1. 박경호 외, 2004 : 오리멸전회로부터 바나듐 浸出特性에 관한 研究, 자원리사이클링, 13(4), pp. 32-38.
2. Murase, M., et al., 1998 : *Recovery of vanadium, nickel and magnesium from a fly ash of bitumen-in-water emulsion by chlorination and chemical transport*, J. of Alloys and Compounds, 264, pp. 151 - 156.
3. Sandra, V., et al., 2000 : *Recovery of vanadium from heavy oil and orimulsion fly ashes*, Hydrometallurgy, 57, pp. 141-149.
4. Amer, A. M., 2002 : *Processing of Egyptian boiler-ash for extraction of vanadium and nickel*, Waste Management, 22, pp. 515-520.
5. Sandra, V., Maurizia, S. and Francesco, F., 2001 : *Recovery of vanadium form a previously burned heavy oil fly ash*, Hydrometallurgy, 62, pp. 145-150.
6. Sang-Lin T. and Min-Shing, T., 1998 : *A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash*, Resources, Conservation and Recycling, 22, pp. 163-176.
7. 유연태 외, 1995 : *중유회 소각재로부터 바나듐, 니켈 침출에 관한 기초적 연구*, 자원리사이클링, 4(3), pp. 32-39.
8. Chen, Y. et al., 2006 : *Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst*, Ins. J. Miner.Process. 79, pp. 42-48.
9. 박경호, 1992 : *중유회로부터 바나듐과 니켈 침출에 관한 연구*, 자원리사이클링, 1(1), pp. 29-36.
10. Pourbaix, M., 1974 : "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", National association of corrosion engineers, pp. 330-342, Huston, Texas, USA.



金 銀 暎

- 1996년 경상대학교 지질학과 졸업
- 2001년 경상대학교 지구환경과학과 대학원 졸업
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원 순환공학전공 박사과정 재학



李 成 基

- 2002년 경상대학교 고분자공학과 졸업
- 2005년 성균관대학교 화학과 대학원 졸업
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원 순환공학전공 박사과정 재학

朴 庚 鎬

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

《 廣 告 》 本 學 會 會 社 發 刊 的 資 料 를 販 賣 하 오 니 學 會 社 務 室 로 문 의 바 랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價 格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價 格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI 價 格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제60호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價 格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價 格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價 格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價 格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價 格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價 格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價 格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價 格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價 格 : 27,000원, 발행처-淸文閣