

오리멀전회로부터 바나듐 침출에 관한 연구

윤승한¹⁾, 박경호²⁾, 남철우²⁾, 윤오섭¹⁾
한밭대학교 환경공학과¹⁾, 한구지질자원연구원 자원활용소재연구부²⁾

Leaching of vanadium from Orimulsion ash

Seung-Han Yoon¹⁾, Kyung-Ho Park²⁾, Chul-Woo Nam²⁾, Oh-Seub Yoon¹⁾
Hanbat University environment engineering¹⁾,
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division²⁾

1. 서론

오리멀전(Orimulsion : Orinoco + Emulsion)은 남아메리카의 베네수엘라 지역에서 생산되는 bitumen을 계면활성제와 첨가제를 사용하여 물과 혼합된 에멀전 형태의 연료로 원유가격의 불안정에 따라 대체연료로서 각광을 받고 있다. 우리나라의 경우 2003년에 울산 소재 영남화학에 보일러 연료를 방카C유에서 오리멀전유로 전환하였으며 향후 여수의 호남화력도 교체 예정으로 있다. 이처럼 화력발전소의 연료를 방카C유에서 오리멀전유로 전환함에 따라 오리멀전의 연소에 따른 잔여물인 오리멀전회가 대량으로 발생하게 된다¹⁾.

오리멀전회는 바나듐, 니켈, 마그네슘 등 유가금속등을 다량 함유하고 있어 이들 유가금속을 회수시 유한자원을 효율적으로 이용 할 수 있으며 또한 매립에 따른 비용절감 및 환경오염 저감효과가 기대된다. 본 연구에서는 오리멀전회의 주 유가금속인 바나듐 회수를 위한 기초연구로 침출제(물, 황산, 탄산소다) 종류에 따른 바나듐의 용해 특성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

가. 시료

본 연구에서 사용한 시료는 울산 소재 영남화학에서 수거한 오리멀전회로써 겉보기 비중이 0.8g/cm³ 정도의 분진상태로 쉽게 날릴 수 있는 가벼운 미세분말이다. 오리멀전회의 화학 조성은 Table.1 에서 보는 바와 같이 바나듐 함량이 약 16%정도이고 니켈과 마그네슘은 각각 3.2%와 2.5%이다. 한편 오리멀전 회의 평균 입도는 24.3 μ m이고 비표면적은 3.5m²/g이다.

Table.1 Chemical compositions of orimulsion ash

성분	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Cr	Ni	V	Cu	Zn	Pb	S
함량(%)	0.41	1.81	3.00	0.97	2.51	0.013	0.65	0.095	3.92	16.20	20	245	<5	9.21

(Cu, Zn, Pb는 ppm 단위)

나. 실험장치

바나듐 침출 실험은 1ℓ 용량의 5구 pyrex 반응조에서 행하였다. 가열멘틀로 반응조를 가열하였으며 반응온도는 열전대와 자동온도 조절장치에 의하여 일정하게 유지하였다. 침출액은 반달모양의 테프론 페들(직경 70mm)로 교반하였으며 고온반응시 용액의 증발을 방지하기 위하여 환류용축기(reflux condenser)를 반응조에 설치하였다.

다. 실험방법 및 분석

일정농도의 침출용액 500ml와 오리멸전회를 반응조에 넣고 침출반응을 행하였으며 교반속도는 300rpm으로 하였다. 시료채취는 일정시간 간격으로 용액 10ml를 채취하였고 침출실험이 종료되면 교반을 멈추고 가열멘틀에서 반응조를 분리한 뒤 진공 펌프를 이용하여 여과하고 침출액의 pH, Eh를 측정하였다. 침출잔사는 105℃에서 24시간 동안 건조한 후 무게를 측정하고 채취한 침출용액은 고액분리 후 습식 정량 분석을 하였다.

3.

실험결과 및 고찰

가. 수침출

(1) 반응시간의 영향

그림1은 오리멸전회를 물에서 침출했을 때 시료채취 시간에 따른 바나듐의 침출율 변화를 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응온도에 관계없이 반응 초기에 급격히 반응이 진행되다가 반응시간 10분 경과 후 대부분의 바나듐이 침출되었다. 따라서 본 연구에서는 반응시간을 30분으로 고정하여 향후 실험을 행하였다. 오리멸전회가 이처럼 물에서도 잘 용해되는 것은 대부분의 금속들이 황산염 형태로 존재하기 때문이다²⁾.

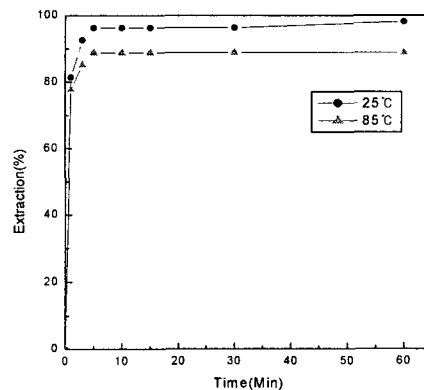


Fig1. Effect of time on leaching orimulsion ash with (H₂O, 1hr, 5g/500ml)

(2) 반응온도의 영향

그림2는 오리멸전회를 수침출했을 경우 반응온도에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것으로 반응온도가 25℃ 일 때 침출율이 98%로 가장 높았고 40℃, 55℃, 70℃, 85℃에서 각각 96.3%, 92.6%, 88.8%, 87.8%로 온도가 증가할수록 침출율은 감소한다. 이는 반응온도가 높

아짐에 따라 pH 2-2.5 부근에서는 용액중에 5가 상태로 존재하는 바나듐 이온이 가수분해되어 산화물 형태 V_2O_5 로 침전되기 때문이다³⁾.

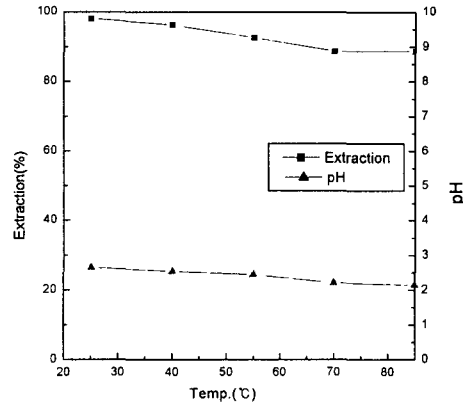


Fig2. Effect of temperture on leaching orimulsion ash with (H₂O, 30Min, 5g/500ml)

나. 황산침출

(1) 황산농도의 영향

그림3은 황산농도에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것이다. 황산 5% 용액 500ml에 오리멸전회 5g을 넣고 반응조 용량은 1ℓ, 반응온도는 25°C으로 침출한 결과를 나타내었다.

오리멸전회는 수침출에서도 바나듐의 침출율이 높지만 황산 농도가 증가할수록 침출율은 더 증가함을 알수 있었다. 물에서 침출한 실험은 침출율이 92%였고 황산농도 2.5%와 5%에서는 침출율이 95.3%와, 96.7% 이었고 10% 황산용액에서는 100% 침출되었다.

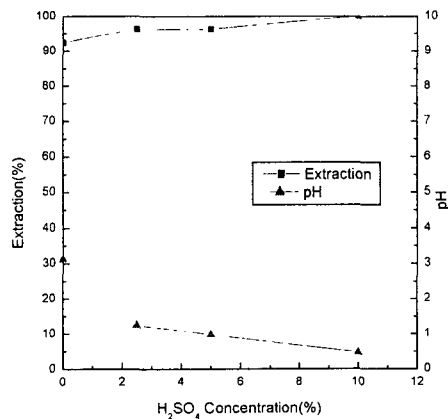


Fig3. Effect of H₂SO₄ concentration on leaching orimulsion ash with (H₂SO₄, 25°C, 30Min, 5g/500ml)

(2) 반응온도의 영향

그림4는 반응온도에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것이다. 실험조건은 황산 5% 용액 500ml에 오리멸전 회 10g이었다. 실험결과반은 반응온도가 각각 40°C, 55°C, 70°C, 85°C일 때 침출율은 89.9%, 91.9%, 89.9%, 89.9%로 대체로 비슷한 경향을 나타냈는데 이는 황산침출의

경우 용액의 pH가 1정도로 이 pH 영역에서는 산화물 형태인 V_2O_5 침전이 생성되지 않았기 때문에 침출율이 비슷한 경향을 나타낸 것으로 사료된다.

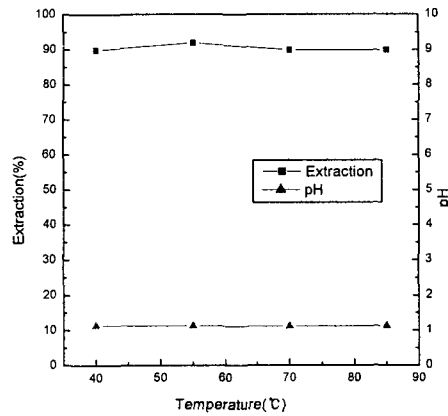


Fig4. Effect of temperature on leaching orimulsion ash with (H_2SO_4 , 30Min, 10g/500ml)

다. 알카리 침출

(1) Na_2CO_3 농도의 영향

그림5는 바나듐을 선택적으로 침출하기 위한 실험으로써 알카리 침출제인 Na_2CO_3 농도에 따른 바나듐의 침출율을 조사하였다. 첨가한 Na_2CO_3 의 양이 각각 5g, 10g, 25g, 50g, 100g인 경우 바나듐의 침출율은 각각 49.0%, 53.1%, 57.2%, 73.5%, 77.6%로 Na_2CO_3 양이 많을수록 침출율은 높게 나타났다.

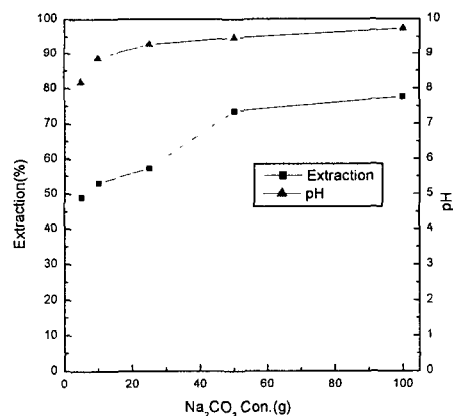


Fig5. Effect of Na_2CO_3 Concentration on leaching orimulsion ash with (Na_2CO_3 , 20°C 30Min, 5g/500ml)

(2) 산화제의 영향

그림6은 Na_2CO_3 를 50g씩 투입한 용액 500ml에서 첨가한 산화제 종류에 따른 바나듐의 침출율을 조사한 것이다. 산화제로서 $NaClO_3$ 5g, H_2O_2 20ml, O_2 100ml/min, O_3 0.5g/h, 고온고압반응기 110°C 10psi인 경우 바나듐의 침출율은 각각 77.7%, 100%, 85.8%, 89.9%, 81.5%로 과산화수소가 가장 높은 침출율을 보였다

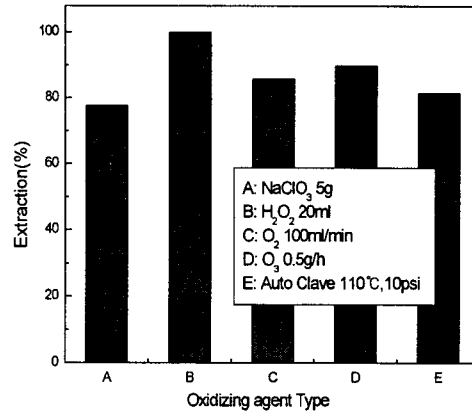


Fig6. Effect of oxidizing agent type on leaching orimulsion ash with (Na₂CO₃ 50g, 5g/500ml, 1hr)

4. 결론

- (1) 오리멀전회중에 함유되는 있는 바나듐은 물에서도 대부분이 용해되는데 이는 금속들이 황산염 형태로 존재하기 때문이다.
- (2) 오리멀전회의 침출에서 반응초기에 급격한 침출반응이 진행되어 반응시간 10분 경과 후에는 대부분의 침출이 완료되었다.
- (3) 수침출의 경우 반응온도가 25°C 일 때 침출율이 98%로 가장 높게 나타났으며, 반응온도가 높아짐에 따라 5가 바나듐이온이 산화물 형태로 침전되면서 바나듐의 침출율은 감소한다.
- (4) 황산의 첨가는 바나듐의 침출율을 향상시킬 수 있었다.
- (5) 바나듐을 선택적으로 침출하기 위해 Na₂CO₃를 침출제로 사용했을 경우 Na₂CO₃의 첨가량이 100g/500ml일 때 77.6%의 침출율을 나타냈다.
- (6) 알칼리 침출에서 침출 농도를 증가시키기 위해 산화제의 첨가 시 과산화수소가 가장 효과가 있었다.

5. 참고문헌

- 1) 한국전력연구원 저널지, 2004년 3월호
- 2) K. Jankevicius, et. al., 2002, "Chemical composition and biological effects of orimulsion ash", Fuel, **81**, 1805-1809
- 3) 박경호, 1992, "중유회로부터 바나듐과 니켈 침출에 관한 연구", 자원리싸이클링학회지, 2(1), 23-26