» 연구논문 <<

소듐바나데이트 수용액에서 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄메타바나데이트 침전특성 고찰

§윤호성* · 허서진** · 김철주* · 정경우* · 전호석*

*한국지질자원연구원 광물자원연구본부, **광운대학교 화학공학과

Precipitation Characteristics of Ammonium Metavanadate from Sodium Vanadate Solution by Addition of Ammonium Chloride

§Ho-Sung Yoon*, Seo-Jin Heo**, Chul-Joo Kim*, Kyeong Woo Chung* and Ho-Seok Jeon*

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

**Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 01897, Korea

요 약

본 연구에서는 알칼리 영역의 소듐바나데이트(NaVO_3) 수용액을 출발물질로 사용하여 침전온도, 염화암모늄 첨가량 및 첨가방법, 수용액의 바나듐 및 수산화나트륨 함량 등이 암모늄메타바나데이트 침전특성에 미치는 영향을 알아보았다. 수용액 pH가 감소할수록, 염화암모늄 첨가량 그리고 수용액의 바나듐 함량이 증가할수록 암모늄메타바나데이트 침전율이 증가하였다. 본 연구조건에서 90% 이상의 암모늄메타바나데이트 침전율을 얻기 위한 기본 조건은 수용액 바나듐 함량 10,000mg/L, 고체 염화암모늄 첨가량 2당량, 침전온도 상온, 침전시간 2시간이었다. 암모늄메타바나데이트는 침전속도 증가에 따라 침전물 크기가 감소하였으며, 특히 염화암모늄을 액체로 투입할 때, 침전속도는 가장 느리며 침전물 크기는 가장 크게 나타났다. 염화암모늄을 고체로 첨가하여 1차 침전반응 후, 새로운 반응물을 첨가하여 2차 침전반응을 시킬 때, 고체 염화암모늄을 첨가한 침전반응은 수용액에 존재하는 침전물에 영향을 받지 않았다. 그러나 염화암모늄 수용액을 첨가하였을 때는 수용액에 존재하는 침전물 표면에 침적되어 그 크기를 증가시켰다. 수용액 온도에 따른 암모늄메타바나데이트 용해도 차이에 의하여, 바나듐 함량 10,000mg/L 수용액에서는 침전온도가 암모늄메타바나데이트 침전에 영향을 미치며, 바나듐 함량 30,000mg/L 이상의 고농도 수용액에서는 침전온도가 침전반응에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

주제어 : 바나듐, 염화암모늄, 침전반응, 암모늄메타바나데이트, 용해도

Abstract

In this study, the effect of precipitation temperature, ammonium chloride amount and addition method, vanadium and sodium hydroxide content of the solution on the precipitation of ammonium metavanadate were examined by using the sodium vanadate(NaVO_3) solution in alkali region as a starting material. As the pH of solution decreased, the addition amount of ammonium chloride and the vanadium content of the solution increased, the precipitation rate of ammonium metavanadate increased. In this research condition, the basic conditions for obtaining more than 90% of precipitation yield were 10,000mg/L of vanadium content, 2equivalents of ammonium chloride addition, room temperature, and 2 hours of precipitation time. The

· Received : August 13, 2020 · Revised : September 28, 2020 · Accepted : October 6, 2020

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

Resources Recovery Research Center, 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.

size of precipitated particles decreased with increasing precipitation rate. Especially when liquid ammonium chloride was injected into the solution, the precipitation rate was the slowest and the particle size of the precipitate was the largest. After the primary precipitation by adding ammonium chloride as a solid, the secondary precipitation was carried out by adding new reactants. At this time, the precipitation with added ammonium chloride solid was not affected by the precipitates present in the solution. However, when liquid ammonium chloride was added, new precipitate was deposited on the surface of the precipitate present in the solution, increasing its size. Due to the difference in ammonium metavanadate solubility to temperature, the precipitation temperature at the vanadium content of 10,000mg/L in the solution affected the precipitation rate of ammonium metavanadate and the precipitation temperature did not affect the precipitation rate at a high concentration of more than 30,000mg/L vanadium content in the solution.

Key words : vanadium, ammonium chloride, precipitation, ammonium metavanadate, solubility

1. 서 론

일반적으로 바나듐 회수는 바나듐을 함유하고 있는 원료를 NaCl, Na₂CO₃ 또는 Na₂SO₄과 같은 알칼리금속염과 함께 고온에서 로스팅하고 연속하여 수침출, 침출용액 정제 및 농축, 그리고 회수 등의 일괄공정을 통하여 이루어진다¹⁻³⁾. 이러한 과정에서 마지막 단계인 회수단계를 통하여 얻어지는 암모늄메타바나데이트(NH₄VO₃)는 바나듐을 추출하는 화학공정에서 중요한 중간체이며, 또한 촉매나 안료 같은 바나듐 물질 제조에서 중요한 역할을 한다^{4,5)}. 또한 바나듐 함유 수용액으로부터 NH₄VO₃의 결정화는 바나듐화합물의 정제에서 아주 중요하기 때문에 과학적으로나 산업적으로 관심이 크다^{6,7)}. NH₄VO₃는 염화암모늄(NH₄Cl) 또는 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)과 같은 암모늄 함유물질을 바나듐 함유 수용액에 첨가하여 알칼리 조건에서 결정화 반응을 시키고, 생성된 결정을 세척, 여과하는 공정을 통하여 공업적인 생산이 이루어지고 있다⁸⁾.

이전에 본 연구진에 의하여 추진된 연구결과에 의하면⁹⁾, 바나듐 함유 수용액은 pH 9 정도 부근에서는 결정구조가 (NH₄VO₃)인 암모늄메타바나데이트, 그리고 바나듐 함유 수용액의 pH를 황산으로 조절하여 침전시키면, 결정구조가 ((NH₄)₂V₂O₆)인 암모늄폴리바나데이트가 침전되는 것을 알 수 있었다. 또한 암모늄폴리바나데이트는 수용액 pH 2, 침전온도 80~90°C, 그리고 암모늄메타바나데이트는 수용액 pH 9, 침전온도 40°C에서 침전이 용이하게 일어나는 것을 알 수 있었다. 그러나 이전 연구결과는 두 가지 결정구조의 암모늄바나데이트가 침전되는 조건에 대하여 알아보았고, 수용액 pH, 그리고 침전온도 등 침전조건에 따른 침전률 변화에 대하여 조사하였으나, 침전조건

에 대한 암모늄메타바나데이트 침전거동에 대해서는 자세히 알아보지 못하였다,

그러므로 본 연구에서는 알칼리 영역의 소듐바나데이트(NaVO₃) 수용액으로부터 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄메타바나데이트(NH₄VO₃)를 침전/회수함에 있어서, 침전조건이 침전률에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 또한 주어진 침전조건에서 침전시간에 대한 암모늄메타바나데이트의 침전거동 및 침전물 크기 변화를 고찰함으로써, 소듐바나데이트와 염화암모늄의 침전반응 특성 및 침전반응이 암모늄메타바나데이트 침전물 크기에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 암모늄메타바나데이트의 침전거동을 알아보기 위하여, 바나듐 함유 수용액에 침전제로 염화암모늄을 첨가하여 암모늄메타바나데이트(NH₄VO₃)로 침전시켰다. 암모늄메타바나데이트 침전에 영향을 미치는 실험변수로는 수용액 pH, 바나듐 함량, 침전반응 온도 및 시간 그리고 염화암모늄 첨가량 등을 선정하였다. 본 실험에서는 이러한 침전반응 변수들이 암모늄메타바나데이트 침전에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 오산화바나듐(V₂O₅)을 수산화나트륨 수용액에서 용해시킨 바나듐 함유 수용액을 제조하였다.

이와 같이 바나듐 함유 수용액을 제조하여 사용한 이유

는 위에서 열거한 실험변수들을 각각 독립적으로 변화시키면서, 이들이 암모늄메타바나데이트 침전에 미치는 영향을 상세히 알아보고자 하였기 때문이다. 이렇게 제조된 수용액을 출발물질로 하여 침전반응 변수들이 암모늄메타바나데이트 침전에 미치는 영향과 침전반응 속도론적 데이터를 이용하여 침전거동을 해석하였다. 또한 침전조건에 대한 암모늄메타바나데이트 침전물 입자크기 변화를 알아보았다.

2.2. 암모늄바나데이트 침전 실험

본 연구에서 출발물질로 사용한 바나듐 함유 수용액은 수산화나트륨(대정화금, 98%) 수용액에 오산화바나듐(대정화금, 99%)을 용해시켜 제조하였으며, 오산화바나듐을 용해시키는데 필요한 수산화나트륨 양을 조절하면서 오산화바나듐을 수산화나트륨 수용액에 용해시켰다. 이 때 수용액 pH는 수산화나트륨 양에 따라 9.3~12.6 정도이었다.

침전반응은 응축기가 장착된 침전반응조(500ml)를 사용하였으며, 침전 수용액의 부피는 모두 200ml 맞추었다. 온도조절기가 장착된 핫플레이트를 이용하여 침전반응 온도를 조절하였다. 바나듐 함유 수용액이 원하는 온도에 도달하였을 때, 적정량의 염화암모늄(Junsei, 98.5%)을 투입하여 암모늄메타바나데이트를 침전시켰다. 주어진 조건에서 침전반응이 완료된 후, 암모늄메타바나데이트 침전물 여과여액의 바나듐 성분을 ICP-AES(Thermo Fisher Scientific, iCAP 6000 SERIES)로 분석하여 바나듐 침전률을 구하였다. 침전된 암모늄메타바나데이트는 XRD(Olympus, X'Pert MPD)를 이용하여 결정구조를 분석하였으며, SEM(JEOL 210SMS, 일본)을 통하여 침전된 암모늄메타바나데이트 입형 및 크기를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전반응 실험변수에 따른 암모늄바나데이트 침전물 변화 고찰

바나듐 함유 수용액은 오산화바나듐을 수산화나트륨에 용해시켜 제조하였는데, 40°C 물에서 소듐바나데이트(NaVO_3) 용해도는 26.3/100 part of H_2O 이며, 암모늄메타바나데이트(NH_4VO_3)는 1.32/100 part of H_2O 이기 때문에¹⁰⁾, 반응식 (2)와 소듐바나데이트가 용해되어 있는 수

Fig. 1. XRD patterns of precipitate.

Fig. 2. Precipitation efficiency yield of NH_4VO_3 with NaOH (NH_4Cl ; 2eq., precip. temp.; 40°C, time; 2hrs).

용액에 염화암모늄을 첨가하면 암모늄메타바나데이트 침전반응이 일어난다.

본 연구에서는 오산화바나듐을 수산화나트륨 수용액에 용해시켜 출발물질인 소듐바나데이트 수용액을 제조하였으며, 바나듐 함량은 2,000~40,000mg/L로 조절하였다. 수용액의 pH는 9~12 정도로 수용액의 수산화나트륨 양에 영향을 받는다.

침전된 암모늄메타바나데이트는 옅은 노란색의 분말 형태를 띠고 있으며, Fig. 1은 침전물의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 옅은 노란색의 침전물은 NH_4VO_3 결정구조를 갖고 있는 암모늄메타바나데이트인 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 바나듐 함량이 10,000mg/L인 수용액에 함유된 수산화나트륨 양에 대한 암모늄메타바나데이트 침전률을 보여주고 있는데, 이때 염화암모늄은 고체 상태로 2당량을 첨가하였으며, 침전온도 40°C 그리고 침전시간은 2시간이었다. 이 결과에 의하면, 수산화나트륨 함량이 증

Fig. 3. Precipitation efficiency of NH₄VO₃ with NH₄Cl (NaOH; 1.25eq., precip. temp.; 40°C, time; 2hrs).

가함에 따라 암모늄메타바나데이트 침전율은 감소하는 것을 알 수 있다. 수용액의 암모늄 이온은 수용액의 pH 증가에 따라 암모늄 이온의 분해속도가 증가한다고 알려져 있다¹⁰⁾.

그러므로 오산화바나듐을 용해시키기 위하여 첨가되는 수산화나트륨을 1~2.5당량으로 증가시켜 얻은 소듐바나데이트 수용액은 pH가 9~12.65로 증가하게 된다. 여기서 오산화바나듐 대비 수산화나트륨 1당량의 수용액에서는 오산화바나듐이 다 용해되지 않았으며, 따라서 수산화나트륨 첨가량은 오산화바나듐이 모두 용해되는 1.25당량 이상으로 하였다. 그러므로 수용액의 pH 증가에 따라 수용액의 암모늄이온이 감소하기 때문에 침전율이 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 바나듐 대비 수산화나트륨 1.25당량, 바나듐 함량 10,000mg/L, 침전온도 40°C에서 고체 염화암모늄 첨가량을 변화시키면서 얻은 암모늄메타바나데이트 침전율을 보여주고 있는데, 염화암모늄 첨가량이 증가할수록 침전율은 증가하였다. 이러한 이유는 수용액에서 염화암모늄의 증가는 암모늄메타바나데이트 용해도를 감소시키며¹¹⁾, 따라서 용해도 감소에 따라 침전율이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4는 바나듐 대비 수산화나트륨 1.25당량, 고체 염화암모늄 2당량, 침전온도 40°C에서 바나듐 함량을 변화시키면서 얻은 암모늄메타바나데이트 침전율을 보여주고 있는데, 바나듐 함량 증가에 따라 침전율이 증가한다. 즉 바나데이트 함량 증가에 따라 첨가되는 염화암모늄 첨가량 증가가 수용액의 용해도에 영향을 미치

Fig. 4. Precipitation efficiency of NH₄VO₃ with V content (NaOH; 1.25eq., NH₄Cl; 2eq., precip. temp.; 40°C, time; 2hrs).

Fig. 5. Precipitation efficiency of NH₄VO₃ with Temp. (NaOH; 1.25eq., NH₄Cl; 2eq., precip. time; 2hrs).

Table 1. Solubility of NH₄VO₃ in the solution with NH₄Cl (2%) and NaCl(3%)

Temperature(°C)	Solubility of NH ₄ VO ₃ (g/500g solution)
30	0.4544
35	0.6022
40	0.8098
45	1.1898

기 때문에, 암모늄메타바나데이트 침전율을 증가시키는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 NaOH 1.25당량, NH₄Cl 2.0당량, V 함량 10,000mg/L에서 침전온도를 변화시키면서 얻은 암모늄메타바나데이트 침전율을 보여주고 있는데, 침전온도 증가에 따라 침전율이 감소하는 것을 알 수 있다. 암모늄메타바나데이트는 NH₄Cl(2%)과 NaCl(3%)이 용해되어 있는 수용액 그리고 순수한 물에서는 온도 증가에 따라 용해도가 증가한다고(Table 1 참조) 알려져 있다^{10,12)}. 그러므로 침전온도 증가에 따라 수용액의 암모늄메타바나데이트 용해도가 증가되며, 이로 인하여 반응물 감소에

의하여 침전률이 감소되는 것으로 사료된다.

3.2. 침전시간에 대한 암모늄바나데이트 침전거동 고찰

이전 실험결과에 의하면⁹⁾, 침전온도 40°C, 수용액 pH 2에서는 암모늄바나데이트 침전이 일어나지 않았으며 (Fig. 6 참조), 또한 수용액 pH 2에서 침전온도에 따른 암모늄바나데이트 침전률 변화를 살펴보면, 상온에서 70°C 까지는 침전반응이 일어나지 않았다(Fig. 7 참조). 그러므로 이러한 특성을 이용하여 침전시간에 따른 침전용액으로부터 시료를 채취하여 pH 2 황산수용액에 희석하면 침전용액에서의 침전반응을 중지시킬 수 있으며, 따라서 침전시간에 대한 바나듐 침전률을 구하기 위하여, 미 반응된 바나듐 농도를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. Fig. 8은 바나듐 함량 10,000mg/L, 고체 염화암모늄 첨가량 2당량, 침전온도 30°C에서 침전시간에 따른 암모늄메타바나데이트 침전률 변화를 나타내고 있는데, 동일 조건에서 침전시간에 대한 침전률 변화실험을 재 실시한 결과, 본 연구에서 취한 수용액의 바나듐 함량 변화 측정방법이 재현성이 있다는 것을 확인하였다. 그리고 본 침전조건에서

Fig. 6. Precipitation behavior of NH_4VO_3 with solution pH.

Fig. 7. Precipitation efficiency of NH_4VO_3 with Temp..

침전은 약 150분 정도 되면 반응이 종료되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 오산화바나듐을 NaOH 1.25당량으로 용해시켜 얻은 바나듐 함량 10,000mg/L 수용액에 고체 염화암모늄 2.0당량을 첨가하는 조건에서, 침전온도를 변화시키면서 얻은 침전시간에 대한 암모늄메타바나데이트 침전률 거동을 보여주고 있다. 이 결과에 의하면, 침전온도 증가에 따라 침전속도가 감소하였으며, 최종 침전률도 감소하였다. 또한 침전반응 초기에 침전률 거동 변화가 큰 것을 알 수 있다. 염화암모늄 고체가 수용액에 투입되면 우선 염화암모늄이 용해되고, 용해된 염화암모늄과 수용액에 용해되어 있는 바나데이트가 침전반응이 일어나며 암모늄메타바나데이트로 침전된다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이, 침전온도 증가에 따라 암모늄메타바나데이트 용해도는 증가되며¹⁰⁾, 따라서 40°C 침전온도에서는 용해도 증가에 따라 반응초기 침전효율이 상대적으로 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터, 침전반응

Fig. 8. Precipitation yield of NH_4VO_3 with time (V content; 10,000mg/L, NH_4Cl ; 2eq., precip. temp.; 30°C).

Fig. 9. Relationship between precipitation yield of NH_4VO_3 and temperature (V content; 10,000mg/L, NaOH 1.25eq., NH_4Cl ; 2eq.).

Fig. 10. Relationship between precipitation yield of NH_4VO_3 and addition method of NH_4Cl (V content; 10,000 mg/L, NH_4Cl ; 2eq., precip. temp.; 30°C).

초기에 수용액의 암모늄메타바나데이트 용해도는 침전에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 침전반응은 초반에 빠르게 일어나고, 침전반응 50분 이후에는 침전속도가 감소하는 거동을 보였다.

일반적으로 수용액에서 고체가 침전될 때, 침전반응은 수용액 상의 계면에서 가장 빠르게 침전반응이 일어난다¹³⁾. 그러므로 염화암모늄을 첨가할 때 고체와 액체 첨가방법에 따라 침전속도는 서로 다를 것이라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 침전온도 30°C 에서 바나듐 함량 10,000mg/L의 수용액에 염화암모늄 2당량을 첨가할 때, 첨가방법을 염화암모늄 고체 그리고 수용액으로 구분하여 첨가방법이 침전거동에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이때 염화암모늄 고체와 액체는 한꺼번에 첨가하였다. Fig. 10의 결과에 의하면, 염화암모늄 수용액을 첨가하였을 때가 고체를 첨가할 때 보다 침전속도가 현저하게 느린 것을 알 수 있다. 따라서 염화암모늄 수용액을 첨가할 때 보다 고체 염화암모늄을 첨가하면 염화암모늄이 수용액에 녹으면서 암모늄메타바나데이트 침전반응이 일어나는데, 이 때 고체 염화암모늄과 수용액이 만나서 형성되는 계면이 침전반응을 더욱 빠르게 진행시킨다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 침전조건에 대한 암모늄바나데이트 침전물 입자 크기 고찰

암모늄메타바나데이트의 입형과 입도 등의 특성은 고/액 분리, 기타 불순물 함유에 따른 순도 제어 등에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다¹⁰⁾. 그러나 침전조건에 대한 암모늄메타바나데이트 침전물 크기 변화에 대해서는 많은 연

Fig. 11. SEM of ammonium metavanadate precipitated by difference of addition method of NH_4Cl (V content; 10,000mg/L, NH_4Cl ; 2eq., precip. time.; 4 hrs).

구가 이루어지지 않고 있다. 그러므로 본 연구에서는 침전조건에 따라 침전된 암모늄메타바나데이트의 특성(입자형태 및 크기) 등을 검토하고, 침전반응 변수들이 침전물 크기에 미치는 영향을 침전반응 속도론적 데이터와 SEM 분석을 통하여 알아보하고자 하였다.

Fig. 11은 Fig. 10과 같은 조건에서 얻은 암모늄메타바나데이트 침전물의 SEM 사진을 보여주고 있는데, 입자형태는 불규칙한 사면체의 형태를 띠고 있다. 그리고 평균적으로 침전온도와 관계없이 고체 염화암모늄을 첨가한 것 보다 액체 염화암모늄 수용액을 첨가하였을 때 얻어지는 암모늄메타바나데이트 침전물의 입자 크기가 더 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 침전반응속도가 빠르면, 결과로 생기는 핵의 수는 증가하고 연속하여 반응물이 침전물에 침전되어 성장하게 되는데, 일정 반응물이 수용액에 존재할 때 핵의 수가 많아질수록 침전되는 양이 감소하며, 따라서 침전물의 크기는 감소하게 된다¹⁴⁾. 그러므로 Fig. 10에서 보는 바와 같이, 염화암모늄 수용액을 첨가할 때 침전반응속도가 매우 느려지며, 따라서 침전반응 초기에 형성되는 핵의 수 감소에 따라 최종적으로 얻어지는 암모늄메타바나데이트 입자크기는 더욱 커지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 침전온도 40°C 와 상온에서 모두 같은 양상을 보이고 있다.

Fig. 12는 바나듐 함량 10,000mg/L 수용액에 고체 염화암모늄을 2 당량 첨가하여 상온에서 1차로 암모늄메타

Fig. 12. SEM of ammonium metavanadate primary and secondary precipitated(V content; 10,000mg/L, NH_4Cl ; 2eq., precip. temp. R.T., time.; 4 hrs).

Fig. 13. SEM of precipitate with the amount of NH_4Cl (V content; 10,000mg/L, precip. temp. R.T., time.; 4 hrs).

바나데이트를 침전시킨 후, 여기에 새로운 바나듐 함유 수용액과 고체 염화암모늄, 그리고 액체 염화암모늄을 각각 첨가하여 2차 침전을 진행하여 얻은 침전물의 SEM 사진을 보여주고 있다. 1차로 침전이 이루어진 암모늄메타바나데이트 함유 수용액에 새로운 소듐바나데이트 수용액과 고체 염화암모늄을 재투입하여 2차로 침전반응을 시킨 후의 침전물은 거의 크기 변화가 없었다. 이러한 이유는 앞서 설명한 바와 같이, 2차로 투입된 침전반응물 중 고체 염화암모늄이 용해되면서 형성되는 염화암모늄염계면에서 침전반응이 일어나기 때문에 2차 침전물은 1차 침전물의 존재 유무에 영향을 받지 않고 독립적으로 성장하며, 결과적으로 최종 침전물의 크기 변화가 없는 것으로 사료된다. 또한 1차 침전물 형성 후에, 소듐바나데이트 수용액과 염화암모늄 수용액을 첨가하여 2차 침전 후에 얻은 침전물의 SEM 사진에서는 2차 침전물의 크기가 더욱 크게 성장하였으며, 따라서 염화암모늄 수용액을 2차로 투입할 때는 이미 존재하는 침전물과 수용액의 계면에서 침전반응이 일어나기 때문에 침전물이 더욱 성장한 것을 알 수 있다.

Fig. 13은 침전온도 상온에서 바나듐 함량 10,000mg/L

수용액에 고체 염화암모늄 첨가량을 변화시키면서 암모늄메타바나데이트를 침전시킨 SEM 사진을 보여주고 있는데, 염화암모늄 첨가량이 증가할수록 침전물의 크기가 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 반응물 증가에 따른 침전속도 증가로 인하여 침전물 크기가 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 14는 바나듐 함량 10,000mg/L 수용액에 고체 염화암모늄 2 당량을 첨가할 때, 침전온도를 변화시키면서 얻은 침전물의 SEM 사진을 보여주고 있다. 이 결과에 의하면, 최종 침전물의 크기는 침전온도에 큰 영향을 받지 않으며, 그 크기는 거의 비슷하게 나타나고 있다. Fig. 14의 조건에서 침전반응속도는 상온에서 가장 빠르게 나타나며, 따라서 침전온도 증가에 따라 침전물의 크기가 증가할 것으로 예상되나, 결과는 그렇지 못하였다. 이러한 이유는 온도에 따른 암모늄메타바나데이트 용해도 차이라고 사료된다. 침전온도 증가에 따라 침전속도는 감소하나, 반면에 침전되는 양도 줄어들기 때문에 최종 침전물의 크기가 증가하지 못하는 것이라 사료된다.

그러므로 침전온도 변화에 따른 암모늄메타바나데이트 용해도가 침전반응에 영향을 미치지 못하는 바나듐 함

Fig. 14. SEM of precipitate with precipitation temperature(V content; 10,000mg/L, NH_4Cl ; 2eq., precip. time.; 4 hrs).

Fig. 15. Relationship between precipitation efficiency and time as a function of temperature with V content(NaOH ; 1.25eq., NH_4Cl ; 2eq.).

량은 어느 정도 되어야 하는지 알아보기 위하여, 수용액의 바나듐 함량 증가 및 침전온도에 따라 침전시간 대비 침전물 거동을 Fig. 15에 나타내었다. 이 때 염화암모늄 첨가량은 수용액의 바나듐 함량 대비 2당량으로 하였다. Fig. 15에 의하면, 바나듐 함량 증가에 따라 침전온도 40°C에서의 침전속도가 상온의 침전속도와 비슷해지는 경향을 보이고 있다. 그리고 바나듐 함량 30,000mg/L 이상에서는 침전온도에 상관없이 침전속도가 같아지는 것을 알 수 있다. Fig. 16은 침전온도 상온에서 바나듐 함량 변화에 따라 얻은 침전물의 SEM 사진을 보여주고 있는데, 바나듐 함량이 30,000mg/L 까지는 바나듐 함량 증가에 따라 침전물 크기가 감소하나, 30,000mg/L 이상에서는 바나듐 함량에 상관없이 그 크기가 비슷한 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구조건에서 침전물의 용해도가 영향을 미치지 못하는 고농도 바나듐 함량에서는, 상온~40°C 범위의 침전온도는 침전속도에 큰 영향을 미치지 못하며, 결과적으로 형성되는 암모늄메타바나데이트 침전물의 크기도

Fig. 16. SEM of precipitate with V content(NaOH ; 1.25eq., NH_4Cl ; 2eq., precip. temp.; R.T.).

거의 비슷한 것을 알 수 있었다.

이러한 연구결과를 종합하면, 소듐바나데이트 수용

액으로부터 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄바나데이트를 침전시킬 때, 침전반응속도가 증가할수록 암모늄바나데이트 입자 크기는 감소하였으며, 소듐바나데이트 수용액에 액체 보다는 고체 염화암모늄을 첨가할 때 침전반응속도 증가로 인하여 얻어지는 침전물의 크기는 감소하였다. 또한 이러한 연구결과로부터, 침전반응 조건에 따라 암모늄메타바나데이트 침전물 입자크기 제어가 가능할 것으로 사료되며, 이에 대한 연구가 연속하여 진행될 예정이다.

4. 결 론

소듐바나데이트 수용액으로부터 염화암모늄 첨가에 의한 암모늄메타바나데이트(NH_4VO_3) 침전실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 수용액의 바나듐 함량, 염화암모늄 첨가량 등 반응물 증가에 따라 암모늄메타바나데이트 침전물이 증가하였으며, 본 연구조건에서 90% 이상의 암모늄메타바나데이트 침전률을 얻기 위한 기본 조건은 수용액 바나듐 함량 10,000mg/L, 고체 염화암모늄 첨가량 2당량, 침전온도 상온, 침전시간 2시간이었다.
- 본 연구조건에서 침전된 암모늄메타바나데이트 입자는 크기가 대략 1~10 μm 정도인 불규칙한 사면체의 형태를 띠고 있으며, 침전반응속도가 증가할수록 입자 크기는 감소하였다.
- 고체 염화암모늄 첨가는 염화암모늄과 수용액의 계면형성에 따라 침전반응이 빨랐으며, 반면에 염화암모늄 수용액을 첨가하였을 때는 수용액에서 계면형성이 어려워 초반 침전반응속도가 매우 느린 것을 알 수 있었다.
- 1차 침전반응 후, 새로운 반응물을 투입하여 2차로 침전반응을 진행시킬 때, 고체 염화암모늄 첨가는 이미 존재하는 침전물에 영향을 받지 않았으나, 염화암모늄 수용액을 첨가하였을 때는 존재하는 침전물의 크기를 성장시켰다.
- 수용액의 바나듐 함량 10,000mg/L에서는 암모늄메타바나데이트 용해도에 따라 침전온도가 침전반응속도에 영향을 미쳤으나, 바나듐 함량 30,000mg/L 이상에서는 침전온도가 침전속도 및 침전물 크기에 영향을 미치지 못하였다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 ‘국내 부존 바나듐(V) 광물자원 선풍/제련/활용기술 개발(GP2020-013, 20-3212-1)’과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Burwell, B., 1961 : Extractive metallurgy of vanadium, J. of Metals, 13(8), pp.562-566.
2. Shlewit, H., 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.
3. Moskalyk, R. R., Alfantazi, A. M., 2003 : Processing of vanadium: A review, J. Minerals Engineering, 16(9), pp. 793-805.
4. Agarwal, D. C., Nigam, P. C., 1978 : Kinetics of Vapor Phase Oxidation of Methyl Alcohol over Supported $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$ Catalyst, J. Catal. 55, pp.1-9.
5. Mandhane, G., Joshi, R. S., Ghawalkar, A. R., et al., 2009 : Ammonium Metavanadate: A mild and Efficient Catalyst for the Synthesis of Coumarins, Bull. Korean Chem. Soc., 30, pp.2969-2972.
6. Arya, A., Tripathy, P. K., Bose, D. K., 1994 : Thermal decomposition of ammonium metavanadate in a fluidized bed reactor, Thermochim. 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 process, Waste Manag., 27, pp.425-438.
8. He, D., Feng, Q., Zhang, G., et al., 2007 : An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal, Miner. Eng., 20, pp.1184-1186.
9. Yoon, H. S., Chae, S. J., Kim, C. J., et al., 2019 : Precipitation Behavior of Ammonium vanadate from Solution Containing Vanadium, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 28(5), pp.42-50.
10. Du, G., Sun, Z., Xian, Y., et al., 2016 : The nucleation kinetics of ammonium metavanadate precipitated by ammonium chloride, J. of Crystal Growth, 441, pp.117-123.
11. Ma, L., Zhang, Y., Liu, T., et al., 2009 : Enhancing effect of precipitating vanadium in ammonium salt, Chinese Journal of Rare Metals, 33(6), pp.936-939.
12. Dean, J. A., 1985 : Lange's Handbook of Chemistry, 13th Edition, McGraw-Hill, New York, pp.10-7-10-21.
13. Mullin J. W., 1971 : Crystallisation, The Chemical Rubber Co., pp.180-181.
14. Mullin J. W., 1971 : Crystallisation, The Chemical Rubber Co., pp.221-222.

윤 호 성

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제26권 5호 참조

허 서 진

- 현재 광운대학교 대학원 화학공학과 석사과정

김 철 주

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제26권 5호 참조

정 경 우

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제26권 5호 참조

전 호 석

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 3호 참조
-