

중유회분으로부터 Vanadium 및 Nickel 성분의 회수에 관한 연구

서원경 · 김재용 · 김원배 · 유영홍 · 이철태*

고려대학교 화학공학과

*단국대학교 화학공학과

(1990년 6월 1일 접수, 1990년 8월 16일 채택)

Extraction of Vanadium and Nickel Components from Petroleum Oil Ash

W.G. Seo, J.Y. Kim, W.B. Kim, Y.H. Yoo and C.T. Lee*

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.

*Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ.

(Received 1 June 1990; accepted 16 August 1990)

요 약

본 연구는 중유회분으로부터 유효성분 vanadium 및 nickel을 추출할 수 있는 새로운 방법을 찾기 위해 시도되었다. 이 공정은 2단계 공정으로 진행되었으며 먼저 water leaching에 의해 vanadium 및 nickel 성분을 회수하였으며 다음 공정으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화 반응을 통하여 계속적으로 vanadium과 nickel 성분을 회수하였다. 황산화 반응에 대한 적정조건은 반응온도 350°C , 반응시간 10분, 황산암모늄의 petroleum oil ash에 대한 무게비 3.0이었다. 이상의 과정을 통하여 vanadium은 97.90%, nickel은 91.31%가 각각 회수되었다.

Abstract— This study was carried out to find a new process for the extraction of vanadium and nickel component from the petroleum oil ash. This process was proceeded in two steps as follows; the first step was recovery of vanadium and nickel components directly through water leaching treatment of the petroleum oil ash and the second step was the sulfation of the residue from the water leaching with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The proper conditions of the sulfation were reaction temperature 350°C , reaction time 10 min and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio to the petroleum oil ash 3.0.

Under above mentioned conditions, 97.90% vanadium and 91.31% nickel components were extracted from the petroleum oil ash, respectively.

1. 서 론

금속 vanadium 및 nickel, 그리고 그 화합물들이 갖는 물리화학적 특성은 현대산업의 다양화에 따라 그들의 수요를 더욱 증대시키고 있다. 이들 금속은 공히 합금의 강도를 증진시키는 등 비철합금의 첨가제로 사용되며 특히 vanadium의 경우 항공산업과 원자력에 사용되는

등 첨단산업의 소재로서 그 이용도가 높아지고 있으며 그 화합물은 화학공정의 주요 촉매의 원료로 사용되고 있다[1, 2].

이들 자원은 주로 황화물 또는 산화물로서 자연계에 존재하며 nickel의 경우는 sulfide와 oxide 형태의 경제성 있는 광물이 존재하고 있으나 vanadium의 경우는 sulfide, oxide, sulfate, silicate 등 5가지 형태의 자연

광물이 존재하지만 경제성 있는 광상은 거의 없는 형편이다. 따라서 대부분의 국가에서는 원유 중에 포함되어 있는 vanadium을 원유의 정제과정에서 회수하거나 중유회분 또는 석탄회분 등에서 회수하고자 하는 연구를 진행시키고 있다[3, 4]. 현재까지 이에 관련된 연구는 공히 이들의 분해를 위해 황산 및 염산을 사용하는 산분해법과 NaOH를 사용한 알칼리분해법이 사용되며 이로 인한 폐산, 폐알칼리의 발생으로 수질 오염 문제가 제기되고 있어 이들의 분해 및 추출에 효과적인 방안이 제시되지 못하고 있다[5-7].

그러므로 이러한 문제의 해결을 위해서는 산 또는 알칼리가 아닌 값싸고 취급이 용이한 salt를 이용하는 방법이 적절할 것으로 기대된다. 본 연구는 이러한 시도의 일환으로서 분해제로 가능한 여러 염들 중 비교적 그 분해온도가 낮은 황산암모늄을 선정하여 이에 의한 분해가능성을 조사하고자 한다. 더욱이 본 연구에서 사용된 황산암모늄은 공업부산물로 막대한 양이 생산되고 있으며 종래에는 질소비료로서도 사용된 바 있으나 오늘날에는 토양의 산성화를 일으키는 까닭에 사용이 기피되고 있어 관련산업의 활성화를 위해서도 이의 새로운 용도개발이 기대되고 있는 공업부산물인 것이다[1, 8]. 따라서 본 연구에서는 황산암모늄을 황산화제로 사용하여 중유회분을 황산화 분해시켜 vanadium 및 nickel 성분을 수용성 물질로 변화시킴으로서 이들 성분을 침출 회수할 수 있는 새로운 공정개발의 가능성을 조사하고자 한다.

2. 이론적 고찰

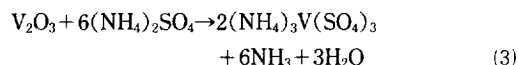
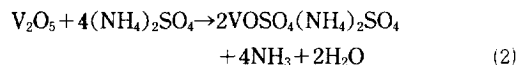
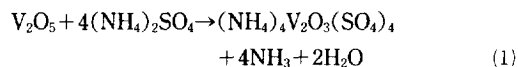
본 연구에서는 중유회분을 1차적으로 물로 침출하여 주로 황산염 형태인 수용성 성분을 분리한 후에 남은 잔사를 2차로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 반응시켜 산화물 형태로 존재하는 바나듐과 니켈성분 등을 수용성 물질로 만들고 이를 물로서 쉽게 침출하고자 하는 것이다.

Oil ash는 석유의 연소반응 결과로 생기는 고체생성물이므로 잔사 중에 남아 있는 vanadium 및 nickel은 가능한 한 안정한 형태인 산화물로 남아 있을 것이며 그 형태는 vanadium의 경우 V_2O_5 와 V_2O_4 , nickel의 경우는 NiO 의 형태일 것이다.

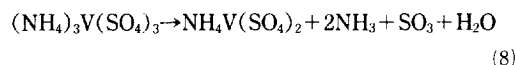
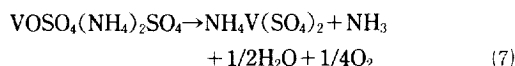
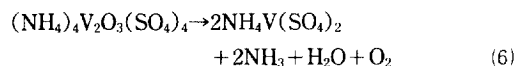
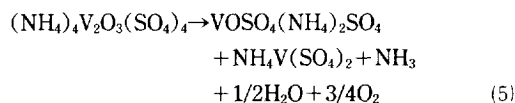
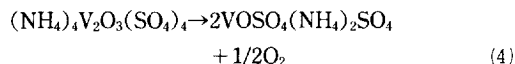
그러므로 잔사 중에 남아 있는 vanadium 및 nickel 성분의 회수가능성과 그 반응에 대해서는 이들 산화물의 형태를 중심으로 고찰되어야 할 것이다.

2-1. Vanadium oxide- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 계의 반응

바나듐산화물들과 황산암모늄이 반응하는 경우에 주된 반응물질은 황산암모늄 및 황산암모늄의 분해 중간생성물들[9, 10]이지만 존재가능한 vanadium 산화물들과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 총괄적인 반응으로 표현하면 다음과 같다.



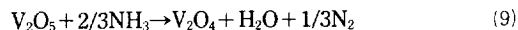
이와 같은 예상 반응식으로부터 생성될 수 있는 $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$, $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 등은 수용성 화합물이므로 vanadium 성분의 추출이 용이할 것이며, 본 연구의 목적에 부합되는 생성물이라고 볼 수 있다. 한편, 이러한 생성물들의 분해반응에 관해서도 생각해 볼 수 있는데 다음과 같다.



결국 너무 고온이나 반응시간이 긴 경우에는 생성된 수용성의 $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$, $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 가 분해되어 물에 불용적인 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 가 생성될 수 있으며 이는 원하는 수용성 생성물의 감소를 초래하므로 전화율에는 좋지 않은 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다.

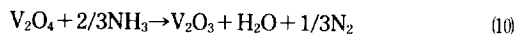
2-2. NH_3 에 의한 V_2O_5 의 환원

앞 절에서는 바나듐산화물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 총괄적으로 살펴보았는데 실제로 V_2O_5 의 경우에는 300℃ 정도의 저온에서도 NH_3 에 의해 다음식과 같이 쉽게 환원될 수 있다고 알려져 있다[11].

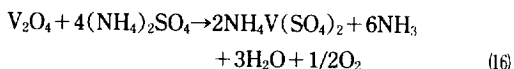
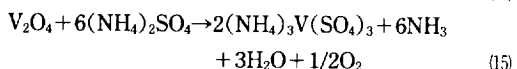
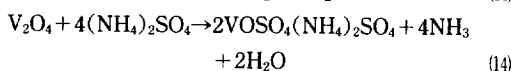
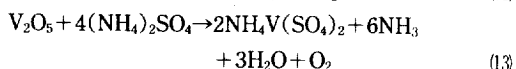
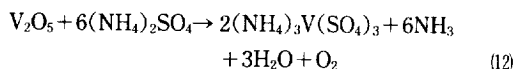
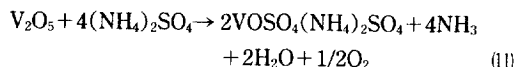


본 반응계는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 그 분해제로 사용하며 이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체 열분해는 Halstead[9]와 Kiyoura 등 [10]의 연구결과에 따르면 320-400°C의 온도 범위에서 많은 양의 NH_3 를 생성시킨다. 그리고 또한 vanadium 산화물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응 {반응식 (1)-(3)}에서 NH_3 생성을 동반하므로 반응계내에서 NH_3 의 분압은 높을 것이므로, 이 NH_3 에 의한 vanadium oxide의 환원 가능성은 매우 클 것으로 사료된다.

그러므로 본 반응계에서도 다음과 같은 NH_3 에 의한 vanadium oxide의 환원은 5가 vanadium 산화물의 환원 {반응 (9)} 외에도 4가의 vanadium 산화물의 3가의 환원도 고려되어야 할 것이다.



이에 따라 환원된 3가 vanadium 산화물이 존재 가능한 것이므로 원 시료 중에 3가지 vanadium 산화물이 존재하지 않더라도 3가 vanadium에 대한 황산화물로 생성 가능한 것으로 사료된다. 이러한 환원반응을 고려한 vanadium 황산화물의 생성에 대한 총괄적인 반응은 다음과 같이 고려될 수 있을 것이다.



따라서 이상의 고찰들을 통해서 볼 때 petroleum oil ash로부터 vanadium 성분의 효과적인 추출을 위해서는 반응 생성물의 형태에 관심을 기울여야 할 것이며 아울러 수용성 형태의 화합물이 얻어지도록 반응조건의 조절에 주의하여야 할 것으로 사료된다.

2-3. NiO와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응

NiO와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에서는 다음과 같은 식들을 예상해 볼 수 있다.

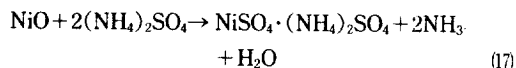
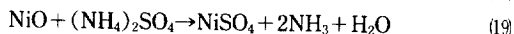
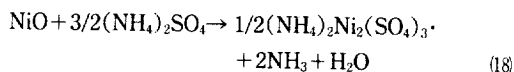


Table 1. Chemical analysis of oil ash, OAR and filtrate from the water leaching treatment

Sample Comps.	Oil ash [Wt %]	OAR [Wt %]	Filtrate
V_2O_5	28.25	61.68	9.36
NiO	6.82	6.92	6.77
Fe_2O_3	11.45	16.44	8.62
SO_4	50.03	—	78.31



3. 시료 및 실험

3-1. 시료

본 실험에 사용된 중유회분은 경인화력발전소에서 bunker C유를 연소시킨 후 남은 회분으로서 ball mill에서 분쇄하여 -170 mesh의 분말로 만들고 1차적으로 물로 침출하여 대부분이 황산염 형태인 수용성 화합물을 분리하면 63.89 wt%가 침출되어 나오고 나머지 36.11 wt%만이 잔사(oil ash residue; 이하 OAR로 표기한다)로 남는다.

이 잔사가 본 실험의 직접적인 시료이다. 이들 각각에 대한 화학분석[12] 결과는 Table 1과 같으며 Fig. 1은 본 실험의 직접적인 시료인 OAR의 X-선 회절분석도이다. Table 1에서의 filtrate는 물로 침출된 후 얻어진 여액을 나타낸다.

이 OAR에 존재하는 vanadium의 양은 원시료인 oil ash 중의 78.8%에 해당하는 반면 nickel은 60% 이상이 침출되어 나오며 37% 정도만이 OAR 중에 존재한다. 따라서 OAR 중의 대부분은 바나듐산화물이라고 할 수 있으며 OAR의 X-선 회절분석도에서도 대부분의 peak가 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 임을 확인할 수 있었으며 소량으로 존재하는 nickel의 peak는 확인할 수 없었다.

3-2. 실험장치 및 실험

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 2와 같으며 N_2 를 불어 넣으며 반응 분위기를 조절하였다. 반응생성물은 상온의 물에도 쉽게 용해되므로 반응캡슐 안에 있는 생성물들은 소량의 증류수를 사용하여 washing 정도만 하여도 쉽게 침출할 수 있었다. 이것을 여과하여 여액 중의 vanadium과 nickel의 양으로서 각 성분의 전하

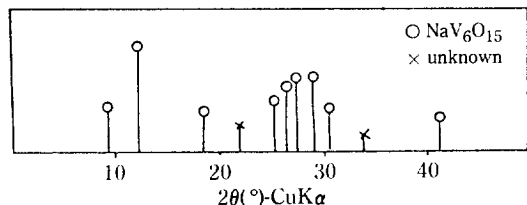


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of oil ash residue obtained from water leaching treatment.

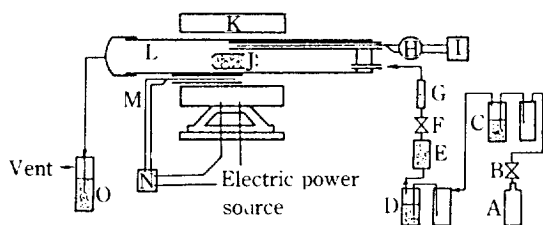


Fig. 2. Schematic flow diagram for the sulfation of OAR(oil ash residue) with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

- A: N_2 gas B: Valve
C: Pyrogalic acid
D: Drying bottle (H_2SO_4)
E: Drying bottle (P_2O_5)
F: Valve G: Flow meter
H: Cold junction I: Pyrometer
J: Quartz capsule K: Tubular heater
L: Reaction tube M: Thermocouple
N: Temperature controller
O: Absorption bottle

율을 측정하였다. 여기서 각 성분의 전화율은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{추출된 V 또는 Ni의 성분}}{\text{OAR 중의 V 또는 Ni의 성분}} \times 100$$

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 전체적인 경향성

OAR과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응결과 OAR은 분해되어 유효성분인 vanadium과 nickel이 침출되어 나올 것이다. 그러나 이 두 성분은 물리화학적 성질이 다른 까닭에 반응경향성은 같지 않을 것이므로 먼저 이 두 성분에 대한 전체적인 반응경향성을 조사하였다.

Fig. 3은 이를 위해 OAR 0.5g에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 무게비를 2.0에서 4.0까지 변화시키고 반응온도를 320℃에서 400℃까지 변화시키면서 질소기류 중의 불활성 분위기하에서 반응시간 10분동안 반응시킨 후 vanadium 및 nickel 성분의 전화율을 구한 것이다.

Vanadium 및 nickel 성분의 전화율은 모두 온도가

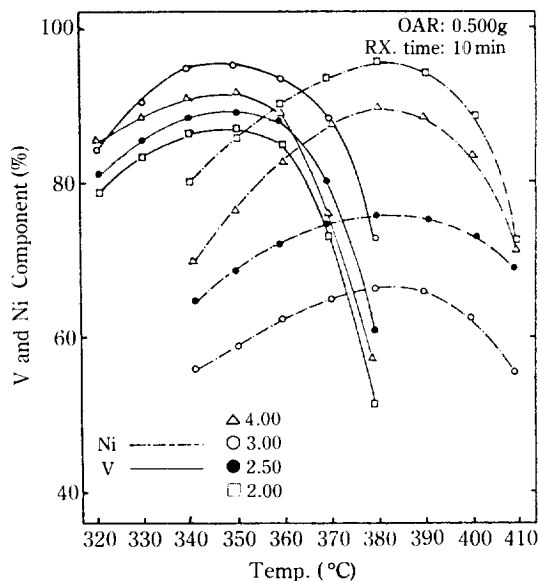


Fig. 3. Colligative tendencies on the sulfation of V & Ni components in OAR according to variation of reaction temperature and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio to OAR.

올라갈수록, 황산암모늄의 양이 증가할수록 높아졌으며, 또한 각각 일정온도 이상과 일정량 이상인 경우는 오히려 전화율이 감소되는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 공통된 경향성은 vanadium- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 nickel- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응계가 유사한 반응기구로 반응이 이루어지며 그 원인은 vanadium 및 nickel에 있는 것이 아니라 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해에 기인하는 것으로 사려되며 각 성분에 대한 별도의 고찰에서 살펴보기로 한다.

그러나 이러한 두 성분의 전체적인 반응성은 유사하나 각 성분이 전화되어 회수되는 조건은 크게 다르다. 즉 vanadium의 경우는 340-350℃인 반면, nickel의 경우는 380-390℃로 나타나며 황산암모늄의 양도 nickel의 경우, 4.0 이상에서 좋은 결과를 나타내나 vanadium의 경우는 3.0이 좋으며 그 이상의 황산암모늄이 존재하는 경우는 오히려 감소되는 결과를 보이고 있다.

이러한 상반된 경향은 반응온도의 경우에 더욱 심각하여 vanadium의 경우 340-350℃가 적정조건으로 그 전화율은 98%에 이르나 nickel의 경우는 60-70%선에 불과하다. 한편 nickel의 전화율이 95% 정도로 높게 얻어지는 380-390℃에서는 vanadium의 전화율이 75-85%선에 그치고 있다.

이상의 결과에서도 알 수 있듯이 중유회분과 황산암모늄의 반응으로 두 성분을 한번에 회수하기는 어

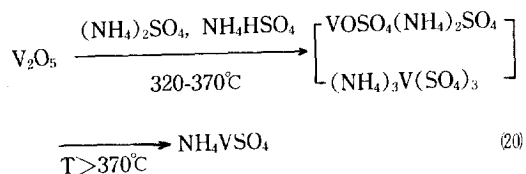
려운 점이 있다. 그러나 본 연구의 일차적인 관심은 vanadium에 있었고 시료인 OAR을 얻기 위한 중유회분의 물에 의한 1차 침출시 nickel은 60% 이상이 침출되어 나오지만 vanadium은 80% 정도가 산화물의 형태로 OAR에 그대로 남아 있게 되므로 vanadium을 중심으로 반응계를 검토한 후 nickel 성분에 대해 논하려 한다.

4-2. Vanadium 성분의 추출

4-2-1. 반응생성물의 형태

먼저 vanadium 성분을 중심으로 중유회분과 황산암모늄의 반응결과 생성되는 반응생성물을 조사하였다.

Fig. 4는 각각의 반응온도조건을 달리하면서 반응시킨 생성물의 X-선 회절분석도이다. 생성물의 형태는 320-360°C 범위에서는 $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 형태로 얻어졌으며 370°C 이상에서는 불용성 3가 형태인 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선이 확인되었다. 본 반응에 사용된 OAR의 X-선 회절분석 결과 vanadium 성분은 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 형태로서 시료 OAR 중의 vanadium은 거의 +5가의 형태로 존재함을 확인하였던 바와는 달리 반응생성물의 형태는 어느 온도영역에서도 5가 형태로는 전혀 나타나지 않았으며 조사된 전체 온도영역에서 4가와 3가의 vanadium으로 환원되어 나타났으며, 더욱이 3가의 vanadium 화합물은 저온에서는 $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 로서 수용성이나 고온에서는 분해되어서 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 의 물에 불용성 화합물로 얻어진다. 이는 본 반응계가 매우 강한 환원성 분위기임을 의미한다. 다시말해서 앞서 이론적으로 검토한 황산암모늄의 분해과정에서 방출되는 NH_3 가스에 의해 5가의 vanadium은 반응이 일어나기 전에 쉽게 환원되어 4가, 3가 형태의 vanadium으로 전화되기 때문에 반응생성물의 형태는 5가 형태로는 나타날 수 없게 된다고 할 수 있다. 이에 따라 본 반응계에는 다음과 같은 반응과정이 고려될 수 있을 것이다.



따라서 앞의 이론적 고찰에서 검토된 바와 같이 본 황산화 반응은 vanadium 성분을 수용성의 화합물 형태로 만들어 회수하고자 함이 목적이므로 vanadium이

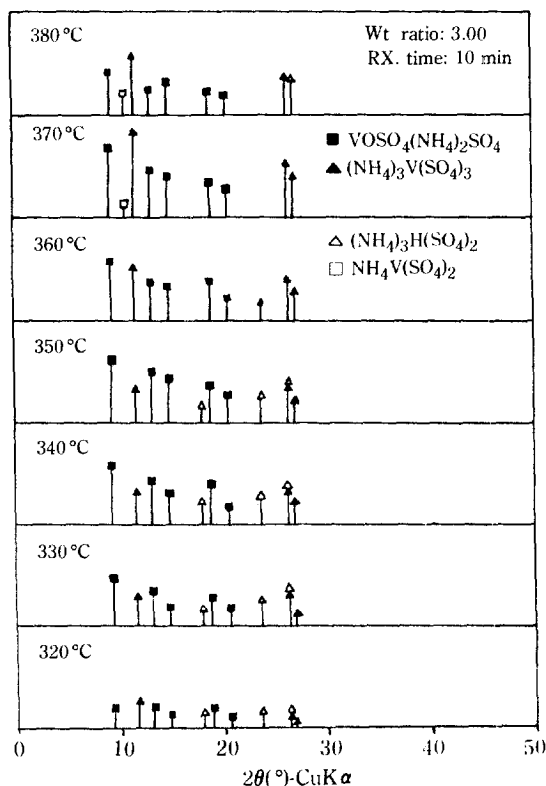


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the sulfated OAR at various temperatures.

4가의 생성물이 되는 경우 상관이 없었으나 생성물 중 3가의 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 는 물에 불용성인 까닭에 전화를 감소의 원인이 되므로 3가의 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 의 생성을 피할 수 있는 반응조건을 택하는 것이 바람직한 것이다.

4-2-2. 반응온도 및 반응시간이 vanadium의 추출율에 미치는 영향

Fig. 5는 반응온도 및 반응시간이 바나듐의 전화율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 OAR에 대한 황산암모늄의 무게비 3.0의 조건하에 320-380°C의 온도범위에서 반응시간을 변화시켜가며 각 조건에서 vanadium 성분의 추출율을 조사한 결과이다.

4-2-2-1. 반응온도

먼저 반응온도의 영향을 살펴보면 반응온도가 높아짐에 따라 반응의 전화율도 높아지며 비교적 저온인 반응온도 320°C에서도 90%의 전화율에 이르는 등 전체적으로 황산암모늄에 의한 vanadium의 황산화는 매우 잘 진행됨을 알 수 있다. 또한 반응온도가 높아질수록 최고전화율에 도달하는 시간이 짧아지고 있다. 이러한 경향성은 온도가 높아질수록 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분

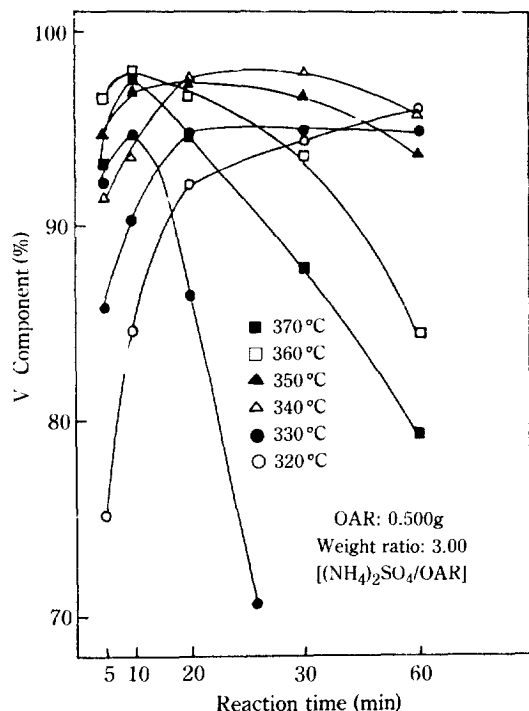


Fig. 5. Effect of reaction temperature and reaction time on the sulfation of V component in OAR.

해가 빨라져 직접적으로 반응에 관여하는 NH_3 및 중간생성물 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 등의 생성이 빨라지기 때문에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해가 반응에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

그러나 반응온도 360°C 에서 최고 전환율을 나타내고 그 이상의 온도인 370°C 및 380°C 에서는 전체 반응과정을 통해 전환율이 360°C 보다 낮게 나타나며 380°C 에서는 더욱 심한 감소현상을 보이며 이와 같은 경향성은 온도가 높아질수록 더욱 심해질 것으로 예상할 수 있다.

일정온도 이상에서의 전환율 감소현상은 반응결과로 생성된 수용성의 $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 등이 반응식 (6), (7) 및 (8)에 따라 난용성 화합물인 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 로 빠르게 열분해되기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과는 앞서 Fig. 4의 반응온도별 생성물에 대한 X선 회절 결과와도 일치되고 있다. 즉, 360°C 이하에서의 생성물은 수용성 형태였으나 반응온도 370°C 와 380°C 의 경우 난용성 3가 화합물인 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선이 나타나는 것은 반응전환율의 경향성과 일치하는 결과이다.

4-2-2-2. 반응시간

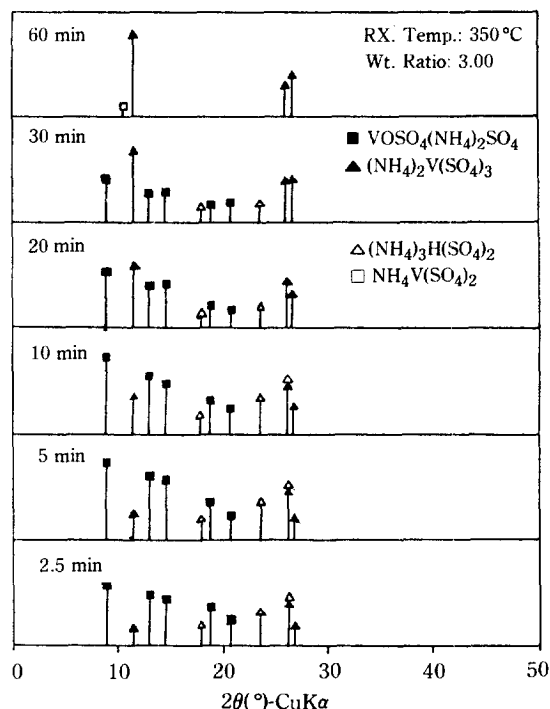


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sulfated OAR at various reaction time.

반응시간이 길어짐에 따라 반응전환율은 증가되지만 어느 온도조건에서나 일정 반응시간에 최고점에 도달한 후에는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 이유는 반응초기에 생성되었던 수용성의 바나듐화합물들이 각 온도에서 반응시간의 경과에 따라 점차로 열분해되어 난용성 3가 염인 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 의 형태로 변해가기 때문이라고 사료된다.

Fig. 6은 이러한 경향의 원인을 확인하기 위하여 반응온도 350°C 의 조건하에서 각 반응시간별로 얻은 생성물들의 X선 회절분석도이다. 생성물의 형태를 살펴보면 반응초기인 2.5분에서도 5가 형태의 vanadium 화합물은 나타나지 않으며 대부분이 4가 형태인 $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 임을 알 수 있었다. 시간이 증가함에 따라 4가 화합물의 형태는 서서히 줄어들고 수용성 3가 화합물인 $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 의 회절선이 점차로 커져서 반응시간 60분의 경우에는 대부분이 $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 의 회절선이었으며 난용성 3가 염인 $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선도 일부 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 vanadium 성분의 환원반응이 4가의 $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 생성된 후 계속되어지고 있음을 나타낸다. 즉, 반응계에 NH_3 의 분압이 존재하는 한 vanadium

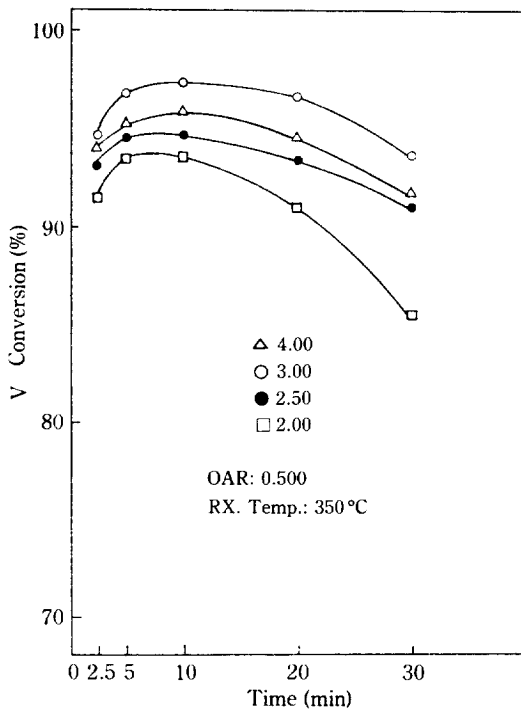
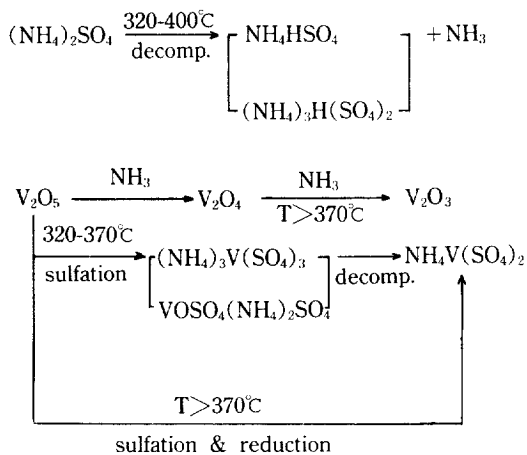


Fig. 7. Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio to OAR on the sulfation of V components in OAR.

산화물의 환원반응은 가능함을 나타내는 것이다. 따라서 이러한 반응결과와 앞서 검토{반응(20)}된 결과를 통해서 본 반응계에는 다음과 같은 반응기구가 가능할 것으로 사료된다.



따라서 이상의 검토결과 vanadium 성분을 효과적으로 추출하기 위해서는 너무 고온이나 장시간의 반응은 본 반응계에서는 바람직하지 않음을 알 수 있었

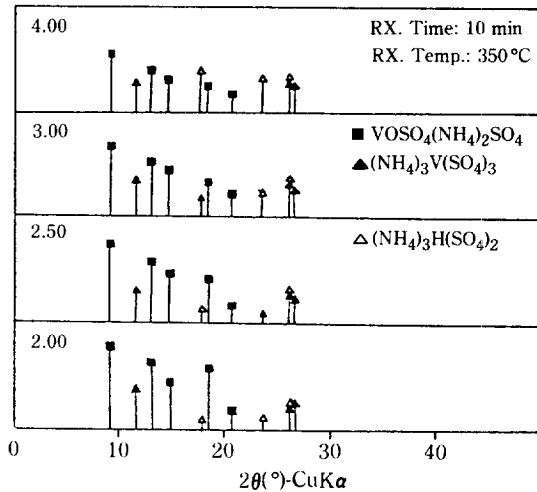


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the sulfated OAR at various $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio to OAR.

으며 350°C , 10분 정도가 적당할 것으로 생각된다.

4-2-3. 황산암모늄의 무게비의 영향

Fig. 7은 황산암모늄의 양이 전화율에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도 350°C 에서 OAR에 대한 황산암모늄의 무게비를 달리하면서 반응시간에 따른 전화율을 조사한 것이다. 무게비가 증가함에 따라 전화율이 증가하다가 무게비 3.00에서 최고값을 나타낸 후 그 이상의 무게비에서는 다시 낮아지는 현상을 볼 수 있다. 이는 황산암모늄의 양이 많아질수록 캡슐내에서의 분해가 어려워지므로 반응의 장애요인으로 작용되기 때문이라고 할 수 있다. 이러한 경향성은 Lee 등의 연구결과[13]와도 일치되는 경향을 보였다.

Fig. 8은 각 무게비에서의 생성물에 대한 X-선 회절 분석도이다. 무게비의 증가에 따라 황산암모늄의 열분해 중간생성물인 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선이 크게 나타남을 알 수 있었으며, 모든 경우에 생성물은 4가의 $\text{VOSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 수용성 3가인 $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ 가 공존하고 있었다. 이상의 vanadium 전화율에 대한 실험결과로부터 적정조건으로는 반응온도 350°C , 반응시간 10분, 무게비 3.00을 택할 수 있었으며 이 조건에서 vanadium 전화율은 97.34%이었다.

4-2-4. 반응분위기의 영향

이상의 결과는 inert 상태에서 반응이 진행된 경우이다. 따라서 실제 공업화를 위한 측면에서 O_2 가 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 반응관을 대기 중에 개방한 상태로 반응결과를 조사하였는데 N_2 기류를 사용하여 불활성 분위기로 만든 경우와 비교하여 전화율의 차

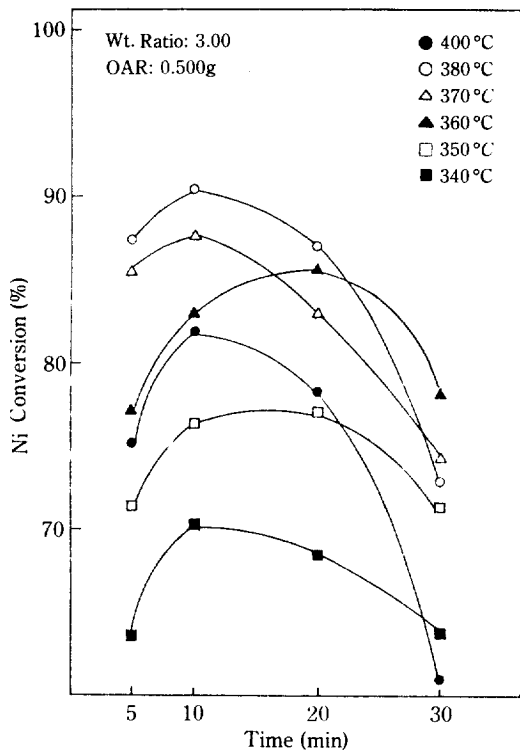


Fig. 9. Effect of reaction time and temperature on the sulfation of Ni component in OAR.

이가 거의 없음을 알 수 있었다. 결국 반응분위기의 영향이 거의 없다는 점이 본 공정의 장점일 수 있다. 그러나 황산암모늄의 분해결과로 생겨나는 NH_3 등을 회수하기 위해서는 밀폐된 반응장치를 사용하는 것이 유리할 것으로 사려된다.

이같은 실험결과로부터 중유회분에서 vanadium의 추출을 위한 효과적인 반응조건은 반응온도 350°C , 반응시간 10분, OAR에 대한 황산암모늄의 무게비 3.0이 적절할 것으로 보인다.

4-3. Nickel 성분의 추출

앞에서 살펴 본 vanadium의 경우는 거의 80% 정도가 1차 침출되지 않고 OAR에 남아 있지만 nickel의 경우는 이와는 반대로 약 37%만이 OAR에 남아 있고 약 63% 정도가 이미 물을 사용한 1차 침출시에 빠져나오게 된다. 따라서 nickel의 경우는 vanadium의 경우와 비교하여 2차 공정의 중요성이 그리 크지 않다고 할 수 있다. Fig. 9 및 10은 반응온도 및 황산암모늄의 양의 변화에 따른 nickel의 황산화 전환율을 조사한 결과이며 전체적인 경향성을 설명하면 다음과 같다.

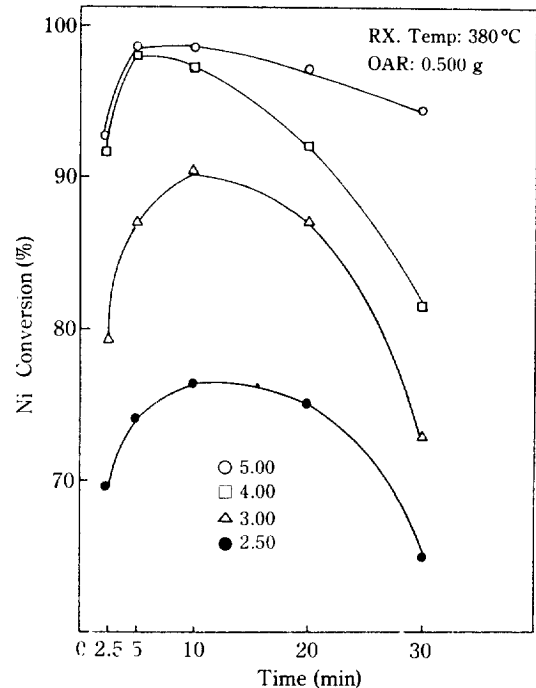


Fig. 10. Effect of reaction time and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio to OAR the sulfation of Ni component in OAR.

1. 반응시간에 따라서는 5-10분에서 최고 전환율을 나타낸 후 서서히 감소하는 현상이 나타나고 있다.
2. 반응온도는 380°C 에서 최고 전환율을 나타내며 더 높은 온도에서는 오히려 전환율이 감소하고 있다.
3. 무게비가 증가할수록 전환율은 계속 증가하고 있다.

이상의 결과에서 최고의 전환율을 나타내는 조건은 반응온도 380°C , 무게비 5.00, 반응시간 10분이었고 이 경우의 전환율은 98.85%이었다. 그러나 실제공정에서는 주성분인 vanadium을 우선적으로 추출하는 것이 목적이므로 vanadium 회수의 최적조건에서 nickel을 회수해야 할 것이다. 한편 vanadium 성분의 황산화에 대한 최적조건인 350°C , 10분, 무게비 3.00에서의 nickel의 전환율을 보면 76.33%에 불과하지만 1차 공정에서의 nickel까지 포함시키면 전체적인 nickel의 추출율은 91.32%가 되므로 비교적 높은 회수율이라고 할 수 있다.

4-4. 공정의 검토

국내외에서 중유회분을 대상으로 시도한 연구결과로는 먼저 NaOH를 이용한 염기배소법[6, 7]을 들 수

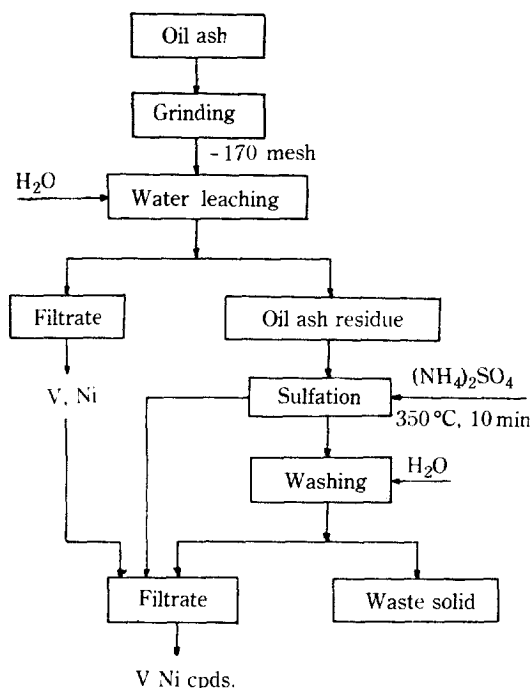


Fig. 11. Schematic flow diagram for beneficiation of petroleum oil ash by the sulfation with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

있는데 이 방법에서는 고가의 NaOH를 사용한다는 점과 침출공정이 다소 어렵다는 단점이 있다. 다음으로는 황산을 이용한 침출법[5]을 들 수 있는데 5가 형태의 바나듐을 4가 형태로 만들기 위하여 환원제로서 상당량의 철분말을 사용하였기 때문에 철분에 의한 용액의 오염이라는 문제가 제기된다. 또한 이 침출용액을 용매추출 단계로 적용시킬 때 다시 고가의 NaOH를 사용하여 pH를 조절해야 한다는 문제점이 있다.

이와 비교해 볼 때 본 공정은 반응온도도 비교적 낮으며 침출조작 등도 매우 간단하여 물에 의한 washing 정도로도 충분한 점 등 유리한 점이 많은 공정이라고 할 수 있으며 Fig. 11은 본 연구의 결과에 따라 제시할 수 있는 가상적인 공정도이다.

5. 결 론

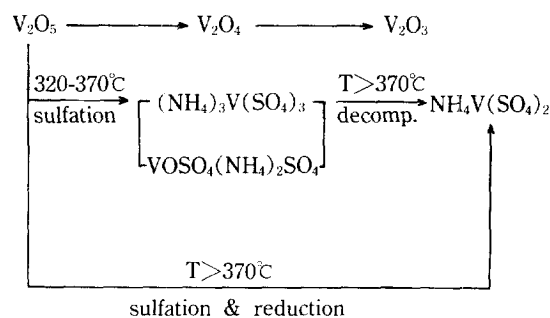
1. 중유회분을 1차로 물로 침출할 경우 전체무게의 63.89%가 침출되며 침출액 중에는 전체 vanadium의 21.16%, 전체 nickel의 63.34%가 침출되었다.

2. OAR과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에서 vanadium 회수의 최적조건은 반응온도 350°C, 반응시간 10분, 무계비

3.00이었으며 이 조건에서 vanadium 성분의 황산화 전환율은 97.34%, nickel 성분의 황산화 전환율은 76.33%이었다.

3. 1차 공정까지 포함시킨 전체회수율은 vanadium이 97.90%, nickel이 91.32%이었다.

4. Vanadium 회수의 관점에서 볼 때 2차 공정에서 vanadium 산화물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 주된 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



감 사

본 연구는 1989년도 고려대학교 교수 특별연구비에 의해서 수행된 것으로 이에 감사를 포함합니다.

REFERENCES

1. Kirk and Othmer: "Encyclopedia of Chemical Engineering", 3rd ed., John Wiley and Sons (1984).
2. 자원개발연구소: "자원총람", 1st ed., 자원개발연구소, 서울(1980).
3. Habashi, F.: "Principles of Extractive Metallurgy" vol. 2, Gordon & Breach, New York (1970).
4. 이승이: "비철금속 제련공학", 문운당, 서울 (1976)
5. Islam, F. and Biswas, R.K.: *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **42**, 415 (1980).
6. Choi, C.S., Oh, K.J., Lee, V.H. and Kang, W.K.: *J. of KICHe*, **18**(3), 153 (1980).
7. Gomez, C.O., Spink, D.R. and Rompel, G.L.: *Metallurgical Transaction B*, **12**, 341 (1982).
8. 최한석, 홍윤명: "무기공업화학", 동명사, 서울 (1983).
9. Halstead, W.D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129 (1970).
10. Kiyoura, R. and Urano, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 529 (1973).
11. Miyamoto, A., Yamazaki, Y. and Murakami, Y

- Japan J. of Chem.*, p. 619-628 (May, 1977).
12. Snell, F.D.: "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", John Wiley and Sons, New York (1979).
13. 이철태, 남궁연, 유영홍: 화학공학, **26**, 295 (1988).