연구논문

바나듐 회수 공정 설계를 위한 염배소 반응의 열역학적 분석

김영재^{1*} · 이현주¹ · 박현식¹ · 김수경¹ · 남철우^{1*}¹한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터

Thermodynamic Analysis of Alkali-Roasting Process for Vanadium Extraction Process

Youngjae Kim^{1*}, Hyunju Lee¹, Hyunsik Park¹, Sookyoung Kim¹ and Chulwoo Nam^{1*}¹Recovery Research Center, Mineral Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon, Korea

***Corresponding Author.** Youngjae Kim, youngjae.kim@kigam.re.kr; Chulwoo Nam, Baram@kigam.re.kr, Recovery Research Center, Mineral Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon, Korea

Received

19 January 2021

Final version Received

8 February 2021

Accepted

23 February 2021

Abstract

In the present study, a thermodynamic analysis was carried out in order to determine the variables affecting the soda-roasting process for vanadium extraction. Prior to the analysis, experiments were performed at varying temperatures and Na_2CO_3 concentrations. A vanadium leaching efficiency above 70% was achieved at 1,273 K with 30 wt.% Na_2CO_3 addition. Results of the thermodynamic analysis revealed that the formation of the liquidus Na_2CO_3 phase is the key factor for achieving a high leaching rate of vanadium in the soda-roasting process. Compared to the other reported process conditions, the determining factor was verified from a thermodynamic viewpoint.

Key words : Vanadium titanium-magnetite (VTM) ore, soda-roasting, vanadium, thermodynamic calculation

요약

본 연구에서는 포천에 부존하는 바나듐 함유 티탄철석으로부터 바나듐을 회수하기 위한 염배소 공정의 설계를 위한 공정 조건에 중요한 인자를 열역학적 관점에서 확인하였다. 열역학 계산에 앞서, 실제 실험을 통하여 온도 및 Na_2CO_3 의 첨가 조건에 따른 바나듐의 수침출률 변화를 확인하였다. Na_2CO_3 30 wt% 첨가 및 1,273 K 열처리 조건에서 70% 이상의 높은 바나듐 침출률을 확인하였다. 실제 실험 결과와 열역학 계산 결과를 토대로 하여, 바나듐 수침출에 있어서 중요한 인자는 액상의 Na_2CO_3 형성임을 도출하였다. 마지막으로 국외 바나듐 함유 티탄철석에 대한 염배소 연구 결과와 열역학 계산 결과와의 비교를 통하여, 본 연구에서 도출한 액상의 Na_2CO_3 형성이 최적의 염배소 조건 선정에 있어서 중요한 변수 인자임을 확인하였다.

주요어 : 함바나듐 티탄철석, 염배소, 바나듐, 열역학

서 론

1801년 ANDRÉS MANUEL DEL RIO에 의하여 처음 발견된 이래 바나듐은 철 및 타이타늄의 합금 소재, 화학 반응의 촉매 등 다양한 산업 분야에서 널리 사용되어 오고 있다(Bauer *et al.*, 2017). 특히, 바나듐은 합금에서 높은 인장강도와 경도를 부여하며, 이러한 특성으로 현재 전세계 바나듐 생산량의 90%는 합금철의 원료 물질로 소비되고 있는 실정이다(Taylor *et al.*, 2006). 따라서, 바나듐 가격은 합금철에서의 수요량 변화와 밀접한 상관관계를 보이며, 최근 2018년부터 시행된 중국의 고강도 철근에 대한 새로운 기준의 시행은 바나듐 수요의 증가와 함께 2019년까지 바나듐의 가격을 3배 이상 폭등시켰다. 그 밖에 현재 바나듐 소비의 10%를 차지하고 있는 항공용 합금 원료와 화학 반응 촉매제로의 바나듐 소비량도 향후 꾸준히 증가할 것으로 기대되고 있다. 또한, 신재생 에너지의 확대에 따른 에너지 저장 장치(Energy Storage System, ESS)의 수요가 급증함에 따라 바나듐 레독스 흐름 전지에 대한 수요도 향후 급증할 것으로 전망되고 있어, 앞으로 바나듐의 수요는 계속해서 증가할 것으로 예상되고 있다.

바나듐은 중국, 남아프리카 공화국, 러시아에서 주로 생산되고 있으며, 그 밖에 호주, 미국, 브라질 등에서 일부 생산되고 있다(Gilligan and Nikoloski, 2020). 세계적으로 바나듐을 광물로부터 회수하는 공정은 크게 두 가지로 나뉘어지며 하나는 바나듐 함유 티탄철석 광물을 직접 염배소하여 수침출하는 방식이며, 다른 하나는 용융 환원 및 산소 취련 공정을 통하여 바나듐을 농축시킨 슬래그를 염배소하여 수침출 하는 공정이다. 전자의 경우 남아프리카 공화국과 호주의 Xstrata 공정이, 후자의 경우 남아프리카 공화국의 Highveld 공정이 대표적이다(Cardarelli, 2018). Xstrata 공정은 황산 나트륨(Na_2SO_4)이나 탄산 나트륨(Na_2CO_3)을 바나듐 정광과 혼합하여 약 1,123 K의 로터리 킬른에서 염배소하여 수침출 시키는 방식이다(Moskalyk and Alfantazi, 2003). 이후, Si, Mg, Al 등의 불순물을 제거한 후, 바나듐을 암모늄 폴리바나데이트($(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$)나 암모늄 메타바나데이트(NH_4VO_3) 형태로 석출하여, 최종적으로 순도 99.5% 이상의 오산화 바나듐(V_2O_5)을 얻는다. 한편 Highveld 공정은 미분탄과 바나듐 원광을 로터리 킬른에서 예비 환원 후, 무연탄과 함께 전기로에서 용융 환원 공정을 통하여 선철 중에 바나듐을 1.2% 수준으로 농축시킨 후, 전로에서 산소 취련을 통하여 바나듐을 슬래그 중에 농축시키는 공정이다. 이렇게 슬래그 중에 오산화 바나듐을 20~25%까지 농축시킨 후, Xstrata 공정과 마찬가지로 염배소를 통하여 바나듐을 수침출을 통하여 얻게 된다. 즉, Xstrata 공정이나 Highveld 공정은 모두 염배소 후 수침출을 통한 바나듐의

회수라는 공통점을 갖고 있으며, 따라서 염배소 공정에 대한 열역학적 기초 연구는 향후 바나듐 회수 공정을 설계함에 있어서 중요한 기초 자료가 될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 현재 경기도 포천에서 생산되고 있는 바나듐 함유 함티탄 철석(VTM: Vanadium bearing Titanomagnetite)을 이용하여 바나듐 회수를 위한 염배소 공정의 열역학적 분석을 수행하였다. 또한 실험적으로 도출된 최적의 염배소 조건과 열역학 계산 결과를 비교하여, 염배소 공정 설계에 있어서 주요한 변수를 도출하였다. 마지막으로 국외의 알려진 염배소 공정 조건에 대한 열역학적 분석을 수행하여, 도출된 변수가 실제 공정에서도 적용 가능한지 여부를 간접적으로 확인하였다.

본 론

염배소 조건에 따른 바나듐의 수침출 거동 변화

본 연구에서는 연천 관인광산에서 얻은 바나듐 함유 티탄철석(VTM) 광석에 대하여, 과분쇄 및 자력 선별의 선광 공정을 거쳐 얻어진 바나듐 함량 0.44 wt%(오산화바나듐 환산 시 0.78 wt%)의 정광을 이용하여 염배소 실험을 수행하였다. 1,073, 1,173, 1,273 K 온도의 박스형 전기로에서 정광 대비 Na_2CO_3 의 무게비를 10, 20, 30, 40 wt%로 변화시키면서 염배소 온도와 Na_2CO_3 첨가량 변화에 따른 바나듐 수침출의 영향성을 평가하였다. 염배소 중 시료의 오염을 방지하기 위하여 백금 도가니를 사용하였다. 2시간의 염배소 후, 회수된 시료는 휘쇄한 후, 363 K 온도의 증류수에서 교반을 하면서 4시간 동안 수침출을 수행하였다. 이후 수침출 용액에서 바나듐의 함량은 유도 결합 플라즈마 분광 분석법을 통하여 분석하였다. 잔사 중 남아있는 바나듐의 함량을 확인하기 위하여, 수침출 후 필터에 여과하고 남은 잔사 중 0.1 g을 1 g의 리튬 테트라보레이트(Lithium tetraborate)와 혼합하여, 카본 도가니에 투입하였다. 이후 아르곤 가스로 분위기가 제어된 1,273 K의 수직 관상로에서 1시간 동안 열처리하여, 유리질의 시료를 얻어내었다(Pansu and Gautheryou, 2006). 시료는 분쇄하여 산처리를 진행하여 완전히 용해시킨 후, 플라즈마 분광 분석법을 통하여 바나듐 함량을 분석하였다. 최종적으로 바나듐의 침출률은 식 (1)을 통하여 계산되었다.

$$\frac{\text{수침출 용액 중 } V\text{함량}(g)}{(\text{수침출 용액 중 } V\text{함량}(g) + \text{잔사 중 } V\text{함량}(g))} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 1은 Na_2CO_3 함량 및 온도 변화에 따른 바나듐의 침출률을 도시한 그림이다. Fig. 1(a)의 경우 온도는 1,273 K, 열처리 시간은 2시간 동안 진행하였다. 한편 Fig. 1(b)의 경

Fig. 1. (a) Effect of Na₂CO₃ addition on vanadium leaching efficiency (b) Effect of temperature on vanadium leaching efficiency.

우 Na₂CO₃는 30 wt%, 열처리 시간은 2시간 동안 진행하였다. Na₂CO₃ 첨가량이 증가함에 따라 바나듐의 수침출률은 증가하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. Na₂CO₃의 첨가량이 30 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 바나듐의 수침출률은 72%에서 77%로 증가하여, 증가세가 완만해지는 것으로 판단된다. 하지만 온도 변화에 따라 바나듐의 침출률 변화는 큰 폭으로 변화하며 1,073, 1,173 K에서 50% 미만의 침출률을 보이지만, 1,273 K에서는 침출률이 급격히 증가함을 확인할 수 있다. Na₂CO₃ 첨가에 따른 비용 발생 및 열효율 저하, 현재 해외 상용 공정의 바나듐 회수율 및 조업 온도 등을 고려하였을 때, 연천 관인광산의 바나듐 함유 티탄철석에 대한 최적의 염배소 조건은 Na₂CO₃ 30 wt%, 1,273 K로 생각된다.

염배소 조건에 대한 열역학적 분석

상용 열역학 계산 소프트웨어인 FactSage 8.0을 사용하여, 바나듐 정광의 염배소 반응 중 열역학적 평형 상태에 대한 연구를 수행하였다. Fig. 2는 1,273 K의 염배소 중, Na₂CO₃ 첨가량 변화에 따른 열역학적 안정상의 변화를 무게 변화로 나타낸 그림이다. 청색 실선과 적색 점선으로 표시한 타원은 각각 액상의 Na₂CO₃ 상과 고상의 NaVO₃ 상을 나타낸다. 염배소는 티탄철석 중에 존재하는 바나듐을 수용성의 NaVO₃ 상으로 만들어, 이를 수침출하는 공정이므로 NaVO₃ 상의 형성 여부를 확인하는 것은 염배소 공정 설계에 있어 매우 중요하다(Ghoddocy Nejad *et al.*, 2019). 현재의 열역학 계산 결과 NaVO₃ 상은 Na₂CO₃가 10 wt%만 첨가되어도 안정적으로 형성됨을 확인할 수 있다. 하지만, 본 열역학 계산은 바나듐과 Na₂CO₃의 접촉이 완전히 자유로운 상태를 가정하여 계산한 열역학 계산으로, 실제 광물의 형상학적 특징을 고려하지 않아 실제 연구 결과와 차이를 보인다. 3가 바나듐의 이온 반경은 3가 철의 이온반경과 매우 유사

Fig. 2. Thermodynamic analysis result of VTM with varying Na₂CO₃ concentration.

하며, 이러한 이유로 티탄철석 중 바나듐은 3가 철 자리에 치환된 형태로 존재한다(Bauer *et al.*, 2017). 하지만, 치환되어 존재하는 양은 1,000~5,000 ppm 수준으로 매우 미량인 수준이다(Fischer, 1975). 따라서, 실제 바나듐 함유 티탄철석에 대한 염배소 공정에서는 미량으로 존재하는 바나듐과 Na₂CO₃와 원활한 반응을 촉진하기 위해 액상의 Na₂CO₃ 상 형성이 중요할 것으로 예측된다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, Na₂CO₃가 20 wt% 이상부터 액상의 Na₂CO₃ 상이 관찰되기 시작하며, 이는 Fig. 1의 바나듐 침출률이 급격히 증가하는 조성과 일치한다.

Fig. 3은 Na₂CO₃를 30 wt% 첨가한 조건에서, 온도 변화에 따른 열역학적 안정상의 무게를 도시한 그림이다. Fig. 2와 마찬가지로 청색 실선과 적색 점선의 타원으로 하여 액상의 Na₂CO₃ 상과 고상의 NaVO₃ 상을 표시하였다. NaVO₃ 상은 열역학 계산을 수행한 1,000 K에서 1,600 K 사이의 전

Fig. 3. Thermodynamic analysis result of VTM and Na_2CO_3 with varying temperature.

체 온도 영역에서 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 한편, 액상의 Na_2CO_3 상은 1,200 K 이상에서부터 관찰되기 시작됨을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 1의 염배소 온도 변화에 따른 바나듐 수침출률이 1,273 K에서 급격히 증가한 실험 결과와도 매우 잘 일치함을 확인할 수 있다. 즉, 염배소 공정에 있어서, 최적의 온도 및 Na_2CO_3 의 투입량은 열역학적으로 액상의 Na_2CO_3 가 형성되는 조건으로 예측된다.

국외 바나듐 함유 광석의 염배소 공정에 대한 열역학적 분석

앞서 국내 연천 광인광산에 대한 염배소 실험 및 열역학 계산 결과를 토대로, 최적의 염배소 공정을 도출하는데 있어서 액상의 Na_2CO_3 의 형성이 주요한 변수임을 예측하였다. 본 절에서는 국외 바나듐 함유 티탄철석의 염배소 연구 결과에서 보고된 최적의 염배소 조건과 해당 광석에 대한 열역학 계산과의 비교를 통하여, 앞 절에서 도출한 결과의 유효성을 확인하고자 한다.

캐나다의 Pipestone lake 광산의 바나듐 함유 티탄철석에 대한 염배소 연구 결과를 보고한 논문(에 따르면, Na_2CO_3 가 40 wt%, 1,223 K 온도의 염배소 조건에서 최적의 바나듐 수침출 결과를 보고하였다(Jena *et al.*, 1995). Jena 등의 연구에서 보고한 함바나듐 티탄철석의 조성을 이용하여 1,273 K의 염배소 온도에 대하여 Na_2CO_3 의 조성에 대한 열역학 계산을 수행하여, 안정상들의 비율을 무게로 하여 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 2, 3과 마찬가지로 청색 실선과 적색 점선의 타원으로 하여 액상의 Na_2CO_3 상과 고상의 NaVO_3 상을 Fig. 4에 표시하였다. NaVO_3 는 Na_2CO_3 가 매우 미량만 첨가되어도 열역학적으로는 안정하게 형성됨을 확인할 수 있다. 하지만, 액상의 Na_2CO_3 상은 Na_2CO_3 가 30 wt% 이상 첨가 시,

Fig. 4. Thermodynamic analysis result of Pipestone lake VTM with varying Na_2CO_3 concentration.

형성되어 증가함을 확인할 수 있다. 이는 앞서 액상의 Na_2CO_3 의 형성이 바나듐 염배소 공정에 있어서 가장 중요한 변수 조건임을 도출한 결과와도 매우 잘 일치한다.

결론

본 연구에서는 국내 부존 바나듐 함유 티탄철석에 대한 염배소 공정 적용을 위하여, 염배소 공정 조건 도출에 있어서 중요한 변수 인자를 실험과 열역학 계산을 통하여 확인하였다. 우선 온도 및 Na_2CO_3 첨가량 변화에 따른 바나듐의 수침출률 변화를 확인하기 위한 실험을 수행하였다. 온도 증가 및 Na_2CO_3 함량 변화에 따라 바나듐의 침출률이 증가함을 확인하였으며, Na_2CO_3 가 30 wt% 이상에서는 그 증가율이 둔화됨을 관찰하였다. 상용 열역학 계산 소프트웨어를 이용한 열역학 계산 결과, 바나듐의 침출률 변화는 액상의 Na_2CO_3 형성과 밀접한 상관관계가 있음을 확인하였다. 바나듐 함유 티탄철석 중 낮은 바나듐 함량 및 복잡한 광물학적 구조를 고려할 때, 액상의 Na_2CO_3 의 형성은 바나듐과의 접촉을 용이하게 하여, 수용성의 NaVO_3 의 형성에 유리할 것으로 예측된다. 또한 국외 바나듐 함유 티탄철석에 대한 염배소 연구 결과와 열역학 계산 결과와의 비교를 통하여 앞서 국내산 바나듐 함유 티탄철석으로부터 도출한 변수가 최적 공정 조건 설계에 있어서 유효함을 확인하였다.

사사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘국내 부존 바나듐(V) 광물자원 선광/제련/활용기술 개발(GP2020-013, 21-3212-1)’ 과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Bauer, G., Guthier, V., Hess, H., Otto, A., Roidl, O., Roller, H., Sattelberger, S., Köther-Becker, S., and Beyer, T., 2017. Vanadium and Vanadium Compounds, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p.1-22.
- Cardarelli, F., 2018. *Materials Handbook - A Concise Desktop Reference*, 3rd ed. Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
- Fischer, R.P., 1975. *Vanadium resources in titaniferous magnetite deposits*. Washington, DC, USA.
- Ghoddody Nejad, D., Taghizadeh, M., and Khanchi, A., 2019. Vanadium extraction from a magnetite ore using alkaline roasting and acid leaching processes: optimization of parameters by response surface methodology. *Journal of Mining and Environment*, 10(1), p.241-255.
- Gilligan, R. and Nikoloski, A.N., 2020. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Minerals Engineering*, 146, p.106106.
- Jena, B.C.C., Dresler, W., and Reilly, I.G.G., 1995. Extraction of titanium, vanadium and iron from titanomagnetite deposits at pipestone lake, Manitoba, Canada. *Minerals Engineering*, 8, p.159-168.
- Moskalyk, R.R. and Alfantazi, A.M., 2003. Processing of vanadium: A review. *Minerals Engineering*, 16, p.793-805.
- Pansu, M. and Gautheyrou, J., 2006. *Analysis of Extractable and Total Elements*, in: *Handbook of Soil Analysis*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Germany, p.895-974.
- Taylor, P.R., Shuey, S.A., Vidal, E.E., and Gomez, J.C., 2006. Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: A review. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 23, p.80-86.

김 영 재

2010년 연세대학교 금속시스템공학과 공학사
2012년 연세대학교 신소재공학과 공학 석사
2015년 東京大學 재료공학과 공학박사

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터
선임연구원
(E-mail; youngjae.kim@kigam.re.kr)

이 현 주

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터
선임연구원
(本學會誌 第56券 製6號 參照)

김 수 경

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터
본부장
(本學會誌 第56券 製6號 參照)

박 현 식

2006년 연세대학교 공과대학 금속 공학사
2009년 연세대학교 공과대학 신소재 공학 석사
2014년 뉴사우스웨일즈대학교 신소재 공학박사

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터
책임연구원
(E-mail; hyunsik.park@kigam.re.kr)

남 철 우

현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터
책임연구원
(本學會誌 第54券 製1號 參照)