



(56) 선행기술조사문헌  
US4440734 B  
KR100554403 B1  
KR100277503 B1  
KR1020010043377 A

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

바나듐 및 몰리브덴이 함유된 석유화학 폐촉매를 소다배소한 침출수용액에서, 희석제인 kerosene에 용매 TIOA를 부피비로 20~30%되게 희석하고, 상기용매 대 침출수용액의 부피비 즉 O/A(Organic/Aqueous)=1에서 믹싱단수2 단, 믹싱시간 2분 이하, 층분리시간 10~30분으로 하여 바나듐 및 몰리브덴을 선택적으로 상온상압 하에서 추출할 수 있도록 함을 특징으로 한 용매추출방법

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <2> 본 발명은 석유화학 폐촉매 중에 함유된 유가금속중 바나듐 및 몰리브덴 성분을 고온 소다배소하여 수침출한 용액에서 용매추출을 통하여 바나듐 및 몰리브덴 성분만을 효과적으로 추출, 농축하여 침전시켜 고순도의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 MoO<sub>3</sub>를 제조하는 방법에 관한 것으로, 자원재활용 측면에서 웨로바나듐 및 웨로몰리브덴 제조시 원료로 이용할 수 있는 산업상 유용한 회수 방법에 관한 것이다.
- <3> 일반적으로 폐촉매 중에 함유된 유가금속 중 바나듐 및 몰리브덴 성분은 고온 소다배소를 한 다음 수침출, 선택적 침전 및 하소공정을 거쳐서 바나듐은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>형태로 회수하고, 몰리브덴은 MoO<sub>3</sub>, CaMoO<sub>3</sub> 또는 MoS<sub>3</sub> 형태로 회수하고 있으며, 잔사는 알루미나 성분이 대다수이므로 요업분야에 원료로 쓰이거나 시멘트 제조시 열원으로 이용되고 있다.
- <4> 상기의 방법은 목적성분의 순도 및 회수율 측면에서 바나듐의 경우 회수율 95%, 순도 98% 정도의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 제조할 수 있으나, 몰리브덴의 경우는 회수율 60~80%, 순도 85~95%의 저급 MoO<sub>3</sub>를 합성할 수 있다. 또한 MoO<sub>3</sub> 합성시 회수율을 높이기 위해 용액의 온도를 최대 90℃까지 올려야 한다. 이는 순도가 낮고 경제성이 떨어지므로 국내의 경우 고순도 MoO<sub>3</sub>를 양산하지 못하고 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <5> 본 발명은 상술한 바와 같이 종래의 고온 소다배소법에 의해 합성되는 저순도 저회수율의 MoO<sub>3</sub> 및 중급의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 제조방법에서 벗어나 몰리브덴 및 바나듐만을 선택적으로 상온상압하에서 추출, 농축할 수 있는 용매추출법을 도입하여 고순도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 MoO<sub>3</sub>를 기존방법에 비하여 상대적으로 적은 에너지 비용으로 99% 이상 회수할 수 있는 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다. 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 고온 소다배소후 수침출한 용액에서 바나듐 및 몰리브덴을 VO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 음이온 화합물 상태로 용매로 추출하고, 용매로부터 목적성분인 몰리브덴 및 바나듐만을 알카리 수용액의 음이온 화합물 상태로 재추출하여 농축한 후에, 몰리브덴만을 다시 추출, 농축함으로써 고순도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 MoO<sub>3</sub>를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 특히 본 발명은 용매추출시 농축비에 따라서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 MoO<sub>3</sub> 합성시 발생하는 고농도 난분해성인 암모늄 폐수를 10~75% 줄일 수 있는 부수적인

효과도 얻을 수 있는 방법을 제공한다.

**발명의 구성 및 작용**

- <6> 본 발명에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <7> 본 발명에서는 수용성인  $\text{NaVO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 만들기 위하여, 폐촉매를 2배 반응몰비의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 넣고 잘 혼합되어 반응하도록 rotary kiln으로 950℃로 4시간 배소 후, 폐촉매 부피의 3~5배의 부피비로 물을 가하여 85℃ 30분 침출하면, 고온 배소 시 형성된 고형물  $\text{NaVO}_3(\text{S})$ 와  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{S})$ 를 수용성  $\text{NaVO}_3(\ell)$ 와  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\ell)$  형태로 침출하였다. 또한 폐촉매가 침출된 수용액에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  등이 0.1% 이하로 소량 침출되었고,  $\text{Na}_2\text{O}$ 는 1~5% 침출되었다. 이는 몰리브덴 및 바나듐의 합성시 순도를 떨어뜨릴 수 있다. 특히  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 나트륨은 세척시 바나듐의 경우 나트륨이 거의 대부분 제거되나, 몰리브덴의 경우는 50% 이상은 제거가 되지 않았다. 따라서 나트륨을 포함한 불순물을 상온상압 하에서 제거하고 고순도  $\text{V}_2\text{O}_5$  및  $\text{MoO}_3$ 를 만들기 위해서는, 첨부된 도면의 '용매추출/농축 I' 공정에서 식(1)과 (2)와 같이 수용액에서  $\text{VO}_3^-$  및  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 추출물인  $\text{R}_3\text{NHVO}_3$  및  $\text{R}_3\text{NH}_2\text{MoO}_4$  상태로 용매에 추출하고 나트륨 및 불순물은 추출이 안된 수용액으로 잔류시켜 일반폐수로 배출하였다.
- <8>  $\text{NaVO}_3 + \text{HCl} + \text{R}_3\text{N} \leftrightarrow \text{R}_3\text{NHVO}_3 + \text{NaCl} \dots (1)$
- <9>  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{HCl} + \text{R}_3\text{N} \leftrightarrow \text{R}_3\text{NH}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NaCl} \dots (2)$
- <10> 상온상압하에서 식 (1),(2)의 바나듐 및 몰리브덴의 추출은 소다배소한 침출수용액에서 용매 TIOA(triisooctylamine) 즉  $\text{R}_3\text{N}$ 에 가장 잘 추출된다. 이때  $\text{R}_3\text{N}$ 은 탄소기가 8이며 iso 구조를 갖는 용매이며 원액을 쓰면 점성이 높아 추출시간이 길어지므로 kerosene에 부피비로 희석하여 사용한다. TIOA/kerosene의 희석비는 20~30%/70~80%가 추출시간 및 효율측면에서 가장 바람직하다. 추출시에는 효율을 높이기 위하여 잘 섞어주어야 하는데, 실험실에서는 분액깔대기를 진탕기에 부착해서 통상 400rpm 이상에서 믹싱하며, pilot이상의 중대형일 경우도 M/S(mixer & settler)의 mixer에서 모터로 400rpm 이상에서 믹싱한다. 믹싱시 상기용매 대 침출수용액의 부피비 즉, O/A(Organic/Aqueous)비는 층돌횟수가 가장 큰 1로 맞추면 추출효율이 가장 좋다. 믹싱 시간은 길어지면 M/S가 증대되어 설비투자가 많이 들어가는 단점이 발생할 수 있으므로 최대 2분 이하로 조정해야한다. 따라서 용매 TIOA를 상기와 같이 조정하고, 침출수용액의 바나듐 및 몰리브덴의 몰비만큼 산을 투여한 후에, O/A=1에서 믹싱시간을 2분 이하로 유지하고 400rpm 이상에서 믹싱하면 믹싱단수를 2단이 되도록 조정할 수 있다. 믹싱 후 혼합액을 10~30분 안정화시키면 비중차에 의해 바나듐 및 몰리브덴을 추출한 상기용매는 상등액이 되고 잔류 수용액은 하등액이 되어 층분리된다. 여기서 상등액은 용매가 바나듐 및 몰리브덴을 화합물 상태로 추출해서 추출물(extract)이라하며 친유성이고, 하등액은 용질이 제거되고 남은 층 즉 추출잔류물(raffinate)이라하며 친수성이다. 실시 예로 바나듐 및 몰리브덴의 농도가 각각 1%인 소다배소한 침출수용액 1ℓ에 몰비만큼 즉, 35%염산 36ml를 투여하고, 상기용매로 O/A=1, 믹싱시간 2분, 층분리시간 30분으로 하여 대기압 상온에서 분액깔대기를 진탕기에 세팅하여 400rpm으로 추출하면 '추출등온 곡선'의 조각단수가 약 1.5단이 산출되었다. 참고로 상기 (1),(2)식에서 염산대신 황산을 사용하여도 무방하다.
- <11> 이어서 추출물은 알카리 수용액으로 재추출하는 역추출을 실시하였다. 반응식은 식 (3),(4)와 같이 용매는  $\text{R}_3\text{N}$ 으로 재생되고 바나듐 및 몰리브덴 화합물은 각각  $\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{NaVO}_3)$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ 형태로 수용액으로 추출되었다.
- <12>  $\text{R}_3\text{NHVO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}(\text{NaOH}) \leftrightarrow \text{R}_3\text{N} + \text{NH}_4\text{VO}_3(\text{NaVO}_3) + \text{H}_2\text{O} \dots (3)$
- <13>  $\text{R}_3\text{NH}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}(2\text{NaOH}) \leftrightarrow \text{R}_3\text{N} + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4(\text{Na}_2\text{MoO}_4) + 2\text{H}_2\text{O} \dots (4)$
- <14> 식 (3),(4)에서 추출물인  $\text{R}_3\text{NHVO}_3$  및  $\text{R}_3\text{NH}_2\text{MoO}_4$ 는 역추출제인 알카리 수용액 즉 가성소다 및 암모니아 수용액으로 상온상압 하에서 역추출한다. 이때 침출수용액 대비 역추출 수용액의 바나듐 및 몰리브덴의 농도가 높을수록 반응효율 및 회수율도 커진다. 그러므로 알카리 수용액의 부피를 소다배소한 침출수용액 보다 2~4배 줄여서 즉 O/A=2~4, 역추출단수 2단, 믹싱시간 2분 이하, 믹싱 400rpm이상, 층분리시간 10~30분으로 하여 역추출하면, 바나듐 및 몰리브덴의 농도가 상기 침출수용액 대비 2~4배 자동적으로 농축되며, 역추출수용액의 바나듐 및 몰리브덴의 회수 이후 발생하는 암모늄 폐수도 농축비 만큼 줄어들게 된다. 실시 예로 상기 바나듐 및 몰리브덴의

농도가 각각 1%인 소다배소한 침출수용액 1ℓ를 용매 1ℓ에 추출시킨 추출물 1ℓ를, O/A=2 즉 0.5ℓ 가성소다 5% 용액으로 믹싱시간 2분, 층분리시간 30분으로 하여 대기압 상온에서 분액깔대기를 진탕기에 세팅하여 400rpm으로 역추출하면, 역추출 1단에서 바나듐 및 몰리브덴의 농도가 각각 1.8%, 2단에서 각각 0.2%로 역추출되었다. 이는 1단에서 1.8% 즉 1.8배 농축됨을 알 수 있다. 상기 폐수의 경우 1단 및 2단이 각각 0.5ℓ이나, 향류다단 추출에서는 2단의 0.5ℓ가 1단으로 유입되어 결국 농도가 2%이고 부피가 0.5ℓ인 역추출 수용액이 배출된다. 결과적으로 상기 실험을 통해 침출수용액 대비 2배농축의 역추출 수용액을 얻을 수 있고 바나듐 및 몰리브덴의 회수 이후 발생하는 암모늄 폐수도 50% 저감할 수 있는 것을 알 수 있었다.

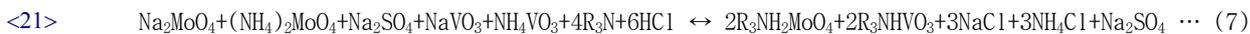
<15> 여기서 용매는 다시 추출공정으로 재순환시키고, 농축액은 침부된 도면의 바나듐 침전공정에서 황산암모늄, 염산 또는 황산으로 수용액의 pH 8.0으로 조절하여 아래식 (5), (6)과 같이 침전시켰다. 침전된  $NH_4VO_3(S)$ 는 수화물인 sludge 상태이므로 하소하여 오렌지색의 분말인  $V_2O_5(S)$ 를 수득하였다.



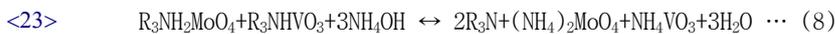
<18> 여기서  $\beta$ 는 염과 물이다.

<19> 상기식 (3), (4)에서 역추출제인 가성소다 및 암모니아 수용액은 선택적으로 사용할 수 있으나,  $NH_4VO_3$ 는 물에 대한 용해도가 중성영역에서 바나듐 농도가 0.5%부터 과포화 되어 침전됨을 알 수 있었다. 이는 용매추출 공정에서 원활한 액흐름에 방해가 되므로 역추출시 바나듐 농도를 고려하여 약 0.5% 이하의 농도에서는 암모니아 수용액만 사용하고, 0.5% 이상에서는 가성소다와 암모니아 수용액을 혼합하여 사용하였다. 침부된 도면의 (가)와 (나) 흐름의 표기는 바나듐 침전공정 전의 농축액에서 암모니아 수용액으로 역추출해서 여과한 액은 (가)흐름, 가성소다 및 암모니아 수용액으로 역추출해서 여과한 액은 (나) 흐름으로 통과시켜 몰리브덴 침전을 수행하였다. 전술한 '용매추출 I' 공정에서는 바나듐 및 몰리브덴을 상온상압 하에서 용매에 선택적으로 추출시킴으로 하등액인 raffinate에  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $NiO$  등이 남으므로 바나듐 침전공정에서는 자연적으로 불순물이 제거되었다. 또한 (6)식에서  $NH_4VO_3(S)$ 에 흡착된 나트륨은 여과 및 세척공정에서  $NH_4VO_3(S)$ 를 2회 세척에 의해 200ppm 이하로 낮출 수 있었다. 그리고 (5), (6)식에서 상온상압하에서 수침출액 대비 반응효율은 높고, 반응시간은 짧게 나타났다. 세척된  $NH_4VO_3(S)$ 를 건조조에 넣고 500℃ 2시간 하소하여 고순도  $V_2O_5$ 을 수득하였다.

<20> 본 발명에서 침부된 도면의 '용매추출/농축 II' 공정에서는 (나)흐름을 원료로 해서 용매추출을 실시하였다. 조건은 앞서 상술한 '용매추출/농축 I'공정과 유사하게 진행하였다. 본 공정에서는 식(7)과 같이 수용액에서  $MoO_4^{2-}$ 와 앞 공정에서 미량의 반응하지 않은  $VO_3^-$ 을  $R_3NH_2MoO_4$  및  $R_3NHVO_3$  상태로 용매에 추출하였고, 염화암모늄, 염화나트륨, 황산나트륨등이 포함된 암모늄 폐수가 발생하였다.



<22> 이어서 식(8)과 같이 용매는  $R_3N$ 으로 재생되고 미량의 바나듐 및 몰리브덴 화합물은 각각  $NH_4VO_3$  및  $(NH_4)_2MoO_4$  형태로 수용액으로 역추출 되었다.



<24> 역추출시 암모니아 수용액의 부피를 줄여서 2~4배로 농축시켰더니, 차기공정인 몰리브덴 침전공정에서 반응시간은 짧게, 반응효율은 높게 나타났으며, 암모늄 폐수도 자연적으로 농축비 만큼 줄었다. 농축액을 염산 또는 황산을 첨가하여 수용액의 pH 3.0으로 조절하여 식(9)와 같이  $(NH_4)_2MoO_4(S)$ 로 침전시켰다.



<26> 여기서  $\beta$ 는 염과 물이다.

<27> 여과/세척 공정에서는 (9)식에서  $(NH_4)_2MoO_4(S)$ 에 흡착된 바나듐을 2회 세척에 의하여 250ppm까지 낮출 수 있으며, 세척된  $(NH_4)_2MoO_4(S)$ 를 건조조에 넣고 500℃ 2시간 하소하여 고순도  $MoO_3$ 을 얻을 수 있었다. 참고로 '용매추출/농축 II' 공정을 제외하고 (나)흐름을 대상으로 몰리브덴 침전을 실시하면  $(NH_4)_2MoO_4(S)$ 에 10% 내외의

나트륨이 흡착되었다. 이를 2회 세척 후 분석해본 결과 나트륨이 5% 내외가 되어서 고순도 MoO<sub>3</sub>를 얻을 수 없었다. 세척된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(S)를 용출, 침전시켜 재결정법으로 다시 침전시키면 나트륨이 약 0.5% 함유되었다. 그러나 (나)흐름을 대상으로 '용매추출/농축II'공정을 실시하면 나트륨 흡착량이 0.02% 이하가 되므로 고순도 MoO<sub>3</sub>를 얻을 수 있었다.

<28> 상기 공정에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(S)를 필터링한 여과액은 미 반응된 바나듐 및 몰리브덴 0.2% 이하로 존재하는데, 이를 회수하기 위해 '용매추출III'을 실시하였다. 즉 반응식 (1),(2)와 유사하게 추출시켜 추출물은 '용매추출/농축 I'공정으로 재순환시키고, 추출 잔류물인 염화암모늄 또는 황산암모늄 폐수가 여과액 만큼 발생하였다. 이렇게 하여 수침출된 바나듐 및 몰리브덴은 약 99% 회수할 수 있었다. 또한 용매추출II,III에서 발생하는 암모늄 폐수는 용매추출 I,II에서 알칼리 수용액의 농축량 만큼 발생하므로 농축할수록 폐수발생량은 줄음을 알 수 있었다.

<29> 이와 같이 본 발명의 구체적인 실시 예는 다음과 같다.

<30> 몰리브덴과 바나듐 함량이 5% 들어있는 폐촉매 5kg을 탄산나트륨 1.4kg과 믹싱 후 rotary kiln에 넣고 950℃ 4시간 배소 후, 15ℓ 증류수에 85℃에서 30분 침출시켜 1차액의 수침출액을 만들고, 재차 침출시켜 2차액의 수침출액을 제조하였다. TIOA 30%를 kerosene으로 희석한 용매를, 구비된 분액깔대기와 진탕기를 이용하여 상비1/1에서 믹싱시간 2분, 분리시간 30분으로 하고, 추출2단 역추출2단으로 하여 각각의 액과 용매추출 및 역추출을 실시했다. 역추출된 농축액은 황산암모늄, 염산 또는 황산을 이용하여 pH 3.0에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, pH 8.0에서 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>로 각각 침전시켰으며, 각각 2회 세척하여 전기로에서 500℃ 2시간 건조시켰다.

<31> 아래표의 수치는 각 공정에서 샘플링하여 ICP 분석을 한 수치(ppm)이다.

<32> 표1. 1차액(고농도 (나)흐름의 경우)

구 분	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	V	Mo
수침출액	89	143	198	380	41849	10600	11378
농축액 I	n	n	n	n	54403	18576	20471
폐수	93	151	207	363	56738	28	31
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n	n	n	n	145	50549	353
농축액 II	n	n	n	n	150	2873	35507
MoO <sub>3</sub>	n	n	n	n	5	189	62071
반응후액	n	n	n	n	n	355	1783

<33> <34> 참고) n은 검출되지 않음을 의미

<35> 상기 표에서 순도는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 MoO<sub>3</sub>가 각각 99.0% 와 99.7%이며, 농축비는 농축액 I 과 II에서 각각 약 1.8배 농축되어 수침출액 대비 최종 3.6배 농축되었고, 암모늄 폐수는 농축액 I 과 II에서 각각 45% 줄어서 수침출액 대비 최종 15% 줄었다. 회수율은 반응후액의 경우 용매추출III으로 회수하므로, 폐수로 빠지는 바나듐과 몰리브덴만 lose로 발생하게 되어 99.7% 회수가 되었다. 반응효율은 반응후액의 잔존하는 농도가 적을 수록 커지므로 바나듐 및 몰리브덴이 각각 98% 및 95%가 되었다. 즉 고농도로 갈수록 표1,2를 비교하면 동일시간에서 반응효율이 커짐을 알 수 있다.

<36> 표2. 2차액(저농도 (가)흐름의 경우)

구 분	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	V	Mo
수침출액	40	96	78	118	4463	1185	1161
농축액 I	n	n	n	n	118	4846	4570
폐수	55	107	83	97	4663	12	14
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n	n	n	n	6	49626	319
MoO <sub>3</sub>	n	n	n	n	11	228	63929
반응후액	n	n	n	n	n	383	1849

<37> <38> 상기 표에서 순도는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 MoO<sub>3</sub>가 각각 99.3% 와 99.6%이며, 농축비는 농축액 I에서 수침출액 대비 약 4배

농축되었고, 암모늄 폐수는 4배 농축됨에 따라 수침출액 대비 75% 줄었다. 회수율은 폐수로 빠지는 바나듐이 약 1%이므로 99%가 되었다. 반응효율은 바나듐 및 몰리브덴이 각각 92% 및 60%가 되었다. 즉 저농도로 갈수록 표1,2를 비교하면 동일시간에서 반응효율이 떨어짐을 알 수 있다.

**발명의 효과**

<39> 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 탈황축매, 니모축매, 코모축매 등의 석유화학 폐축매를, 고온 소다배소하여 수침출한 용액에서, 바나듐과 몰리브덴 성분만을 용매추출 및 농축을 통하여 침전시켜 고순도  $V_2O_5$ 와  $MoO_3$ 로 효과적으로 분리, 회수할 수 있다.

<40> 상기의 본 발명은 폐축매중에 함유된 바나듐 및 몰리브덴 성분을 용매추출을 통하여 연속적으로 분리, 회수할 뿐만 아니라, 농축방법에 의해 수침출액 대비 침전공정 후 발생하는 고농도 난분해성인 암모늄 폐수를 10~75% 줄일 수 있으며, 바나듐 및 몰리브덴을 고농도로 농축 할수록  $V_2O_5$ 와  $MoO_3$  합성시 반응효율을 높일 수 있다. 또한 용매추출시 바나듐과 몰리브덴 성분만을 선택적으로 추출하므로  $V_2O_5$ 와  $MoO_3$  순도를 99% 이상 올릴 수 있으며, 미합성된 반응후액의 여과액내 남아있는 저농도 바나듐 및 몰리브덴은 최종 용매추출로 추출할 수 있으므로 99% 이상 회수할 수 있는 여러 가지 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

<1> 도1은 본 발명의 처리 공정도

도면

도면1

