금속환원법에 의한 바나듐 분말 추출

이동원 · 허상현^a · 염종택 · 왕제필^{b,*}

한국기계연구원 부설 재료연구소 티타늄연구그룹, ^a한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술연구그룹,
^b국립부경대학교 금속공학과

Extraction of Vanadium Powder by Metallothermic Reduction

Dong-Won Lee, Sang-Hyun Heo^a, Jong-Taek Yeom and Jei-Pil Wang^{b,*}

Titanium Department, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^aPowder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^bDepartment of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received January 28, 2013; Accepted February 20, 2013)

The extraction of metallic pure vanadium powder from raw oxide has been tried by Mg-reduction. In first stage, V_2O_5 powders as initial raw material was reduced by hydrogen gas into V_2O_3 phase. V_2O_3 powder was reduced in next stage by magnesium gas at 1,073K for 24 hours. After reduction reaction, the MgO component mixed with reduced vanadium powder were dissolved and removed fully in 10% HCl solution for 5 hours at room temperature. The oxygen content and particle size of finally produced vanadium powders were 0.84 wt% and 1 μ m, respectively.

Keywords: Vanadium powder, Mg-reduction, Oxygen content, Particle size

1. 서 론

금속 바나듐(Vanadium)은 철강 및 티타늄소재의 강도를 향상시키는 합금원소로 자주 사용되며, 특히 차축, 크랭크 축 및 각종 기어류 등의 자동차용 철강소재 부품 혹은 Ti-6Al-4V계 티타늄 합금에서 소재의 강도와 열적 안정성을 높이기 위한 합금원소로 첨가된다. 철강제품에 첨가되는 바나듐은 제강 공정 시 페로바나듐의 형태로 주입되어 합금화 되지만, 티타늄 및 기타 특수합금으로의 첨가 시에는 순수금속의 바나듐 활용이 불가피하여, 최근 고순도 금속 바나듐의 추출기술에 대해 활발히 연구되고 있다[1-3].

철, 니켈 및 구리 등과는 달리, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf 등과 같은 고용점 금속으로 이루어진 산화물 광물의 경우 초고온에서도 통상의 탄소 및 수소에 의한 환원 추출이 불가능하다. 따라서 이들을 효과적으로 추출하는 방법으로 “금속 환원(Metallothermic reduction)” 기술이 개발되었다[4,5]. 바나듐 금속추출에 대한 종래공정은, 1차 바

나듐함유 광석을 화학 처리하여 2차 광물원료인 V_2O_5 산화물을 초기소재로 하여, 금속 환원제로써 칼슘을 이용하여 환원하는 순으로 진행된 바 있다[6].

금속 환원 공정에서 적용되는 대표적인 환원제 금속은 Ca 이외에도 Al 및 Mg이 있다. 칼슘은 환원력이 알루미늄 및 마그네슘보다 우수하고, 대부분 금속과 합금화되지 않아 환원 후 얻어진 CaO 및 잉여 칼슘이 추출금속과 합금상이 아닌 혼합체로 혼재되어 있어, 이를 화학 세척에 의해 모두 제거 가능하여 원하는 고순도 금속의 추출이 가능한 장점이 있다[7]. 그러나 칼슘 용점이 1,115K로 비교적 높아 환원공정을 위해서 1,273K 이상의 고온 조업이 불가피한 단점이 있으며, 특히 알루미늄 및 마그네슘에 비해 폭발의 위험이 크고 상대적으로 고가인 단점이 있다. 알루미늄은 액상영역에서도 안정성이 우수하여 취급이 용이하고 환원력이 양호한 장점이 있지만, 환원공정 후 혼재되어 있는 Al_2O_3 의 제거가 불가능한 애로점이 있어 저 순도가 허용되는 금속추출에 제한 적용되고 있다[8]. 마그네

*Corresponding Author : Jei-Pil Wang, TEL: +82-51-629-6341, FAX: +82-51-629-6339, E-mail: jpwang@pknu.ac.kr

습의 경우 환원력은 알루미늄 및 칼슘보다 다소 낮지만, 칼슘과 같이 대부분 금속과 합금화되지 않아 다양한 고순도 금속의 추출이 가능하며 용점이 923K로 비교적 낮다. 또한 취급위험도는 알루미늄보다 크지만 산업적으로 대용량 적용에 유리한 장점이 있어 본 연구에서 적용하였다.

바나듐 금속의 용점은 2,053K로 매우 높은 관계로, 마그네슘 환원제를 이용하여 바나듐산화물을 금속바나듐으로 환원시킬 경우, 추출된 금속 바나듐은 분말형태로 제조될 가능성이 큰데, 이러한 시도로 제조된 분말의 형태 및 순도 점검에 대한 연구사례는 없다. 따라서 본 연구에서는 바나듐 산화물을 초기소재로 하여 마그네슘을 이용한 환원반응을 유도하여 금속 바나듐 분말에 대한 추출 가능성을 조사하는 것을 목표로 두었고 아울러 제조된 분말의 크기, 조직 및 순도 등을 점검하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 원료분말은 시그마알드리치사에서 공급하는 V_2O_5 분말(Aldrich No. 22189-9)을 사용하였으며 순도는 99.6%이다. 마그네슘 환원은 액상마그네슘 영역의 온도, 즉 923K 이상에서 수행되는데, V_2O_5 의 용점은 693K로써 환원 온도 보다 훨씬 낮아 원료의 심한 기화 가능성이 있어 조업이 곤란할 수 있다. 따라서 1차적으로 V_2O_5 분말을 수소 분위기에서 873K의 온도로 3시간 열처리하여 V_2O_3 (용점: 2,213K)의 안정상 산화물을 제조하였다[9].

제조된 V_2O_3 분말 각 5 g씩, 마그네슘 조각 각 10 g씩을 타이타늄 도가니에 분리형으로 넣고 밀폐형 박스 로(box furnace)에 장입하였다(그림 1). 이후, 상온에서 1기압 이상의 아르곤 주입과 기계식 진공펌프를 이용한 진공처리를 약 3회 반복하여 무산소 분위기로 만든 후, 최종 아르곤 가스를 1.1 기압 가량 주입 후 로를 밀폐하였다. 환

Fig. 1. Schematic of reactor structure for Mg reduction of vanadium oxide.

원반응을 위해 973K, 1,073K 및 1,174K의 온도로 각각 승온하여 이온도에서 기화되는 마그네슘 가스와 V_2O_3 의 반응을 유도하였으며, 반응시간은 5, 24, 48시간으로 변화시켰다.

반응 종료 후 반응기를 로냉시켜 상온에서 산화마그네슘, 미반응 잔류마그네슘 및 바나듐 분말로 이루어진 혼합물을 얻었으며, 이를 10% 염산 수용액에서 3회 이상 반복적으로 교반 세척하여 산화마그네슘 및 미반응 마그네슘을 용해 제거하였으며 이후 증류수에서 수차례 교반 세척 후 순수 금속 바나듐 분말을 얻었다.

산화물 원료분말 및 제조된 바나듐 분말을 X-선 회절 분석기(X-ray Diffraction, D/Max 2200) 및 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-5600LV)으로 상, 입자 크기 및 미세조직을 조사하였고, 산소 분석기(Oxygen Nitrogen Determinator, ELTEA ON900) 및 EDS분석(Energy Dispersive Spectrometer, JSM-5600LV)으로 분말의 순도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 원료분말 V_2O_5 는 수용액에서 불용성이며, 알칼리와 산에 녹는다. 또한 황산을 만드는 데에 촉매로 사용되는데, 아황산가스(SO_2)를 삼산화황(SO_3)으로 산화시키는 반응의 촉매로도 사용되는 것으로 알려져 있다. V_2O_5 는 용점이 963K이고 또한 마그네슘 환원온도는 마그네슘의 용점 이상, 즉 923K 이상에서 수행되는데, 이온도에서는 V_2O_5 가 쉽게 용융된 후 기화 소모되어 금속 바나듐의 회수율이 낮아질 수 있다. 반면 V_2O_3 는 용점이 2,213K로 높아 비교적 안정상이며, 이는 아래 식 1에 근거하여 V_2O_3 를 873K의 온도 영역에서 수소로 환원시켜 쉽게 제조할 수 있음을 알았다.

873K에서 V_2O_5 분말은 수소와의 환원반응으로 V_2O_3 로 변화되는데, 환원 처리 후 얻어진 V_2O_3 시료의 무게는 초기 상 V_2O_5 무게대비 17.6%가 감소하였으며, 이 감소량은 V_2O_5 (181.88 g/mol)와 V_2O_3 (149.88 g/mole)의 몰 당 질량 비율과 정확하게 일치하였다. 얻어진 V_2O_3 분말에서 측정된 X선 회절 분석 결과에서도 초기 V_2O_5 상은 V_2O_3 상으로 완전히 변태되었음을 확인할 수 있었다(그림 2).

V_2O_3 를 마그네슘으로 환원하는 공정에 앞서, 마그네슘과 바나듐의 2원계 상태도의 조사가 필요하였다(그림 3) [10]. 상태도를 볼 때, 환원 온도인 973K~1,173K 영역에서는 마그네슘의 가스와 고상의 바나듐은 단순 혼합상태

Fig. 2. X-ray diffraction patterns measured in a) raw powder, V_2O_5 and b) hydrogen reduced, V_2O_3 .

Fig. 3. Binary phase diagram of Mg-V.

를 유지하며 상호간 용해도는 없는 것으로 나타났다. 이는 마그네슘 환원과정 중 형성되는 금속 바나듐이 마그네슘과의 합금화에 의해 소멸되지 않아, 최종적으로 마그네슘과 산화마그네슘의 제거에 의해 이론량의 금속 바나듐을 모두 추출할 수 있음을 시사한다.

수소 환원으로 제조된 V_2O_3 에 대한 환원제로 마그네슘을 이용하여 금속 환원 실험을 수행하였다. 목표온도로 가열된 챔버 내에서 도가니 내의 마그네슘은 용융되어 액상이 되고, 여기로부터 기화된 마그네슘 가스와 V_2O_3 분말과의 반응에 의해 금속 바나듐으로의 환원이 이루어진다. 1,073K 온도에서의 마그네슘 환원반응에 대한 자유에너지 변화는 아래와 같다.

V_2O_3 입자들은 마그네슘 가스와의 반응에 의해 표면부로부터 환원이 되기 시작하며, MgO 피막이 형성된 후, 지

Fig. 4. X-ray diffraction patterns measured in samples Mg-reduced for a) 5 hrs, b) 24 hrs and c) 48 hours.

속적인 Mg상의 흡착에 의해 산소는 $V_2O_3 \rightarrow MgO \rightarrow Mg$ 의 방향으로 계속 확산되어지면서 환원반응이 진행될 것이다. 따라서 충분한 환원반응을 위해서는 화학양론으로 계산된 Mg 함량보다 1.5~2 배가량 과잉의 마그네슘을 장입하는 것이 유리하다. 환원 반응 모두 종료되면 금속 바나듐 표면에 반응물인 MgO와 잉여의 미 반응물인 Mg이 혼합된 형태일 것이며, 이 혼합물을 염산 수용액 내에서 수차례 반복 교반 처리하여 불순물인 산화마그네슘 및 잔류 마그네슘을 용해한 다음 수차례 세척을 반복하여 순수 바나듐 분말을 얻었는데, 이는 마그네슘 환원에 의한 Ti-Zr 소재 추출에 대한 이전 연구 결과에서도 같은 효과를 얻은 바 있다[11].

1,073K의 환원 온도에서 반응시간에 따라 얻어진 시료에 대해 X선 회절분석을 수행하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 모든 환원 시간에서 금속 바나듐 상으로 잘 환원되어 있음을 알 수 있었으며, 바나듐 상 이외에 미량의 미 환원된 산화물 상인 $V_{16}O_3$ 의 존재도 일부 확인되었다. 이 산화물은 환원처리시간이 길어질수록 그 양이 감소하는 경향을 볼 수 있었고, 48시간 환원 처리한 시료에서는 비교적 깨끗한 단일상 바나듐이 얻어졌음을 알 수 있다. 위에서 설명하였듯이 마그네슘에 의한 산소의 환원 경로는 $V_2O_3 \rightarrow MgO \rightarrow Mg$ 임을 감안할 때 중간층인 MgO는 환원 반응속도를 지연시키거나 방해할 수 있다. 따라서 48시간 이상의 장시간의 환원처리를 강행하는 것 보다, 5시간 환원 처리 후 MgO를 용해 세척하여 제거한 다음 다시 5시간의 Mg-환원을 재수행하는 것도 고순도 바나듐 분말을 얻는데 더욱 효과적일 것으로 사료되었으며 현재 이에 대한 추가 연구를 준비 중이다.

1,073K에서 24시간 환원 처리하여 얻은 바나듐 분말의 순도 및 불순물을 확인하기 위하여 EDS 분석을 수행하였

Fig. 5. EDS analysis result of Mg-reduced metallic vanadium powder.

Fig. 6. SEM Images of Mg-reduced vanadium powders a) X3,000, b) X20,000.

고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 분석 결과, 순수한 바나듐 이외에 0.83%의 마그네슘이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 염산수용액에서의 단순 교반처리로는 미세 분말의 사이에 잔류하는 산화마그네슘 및 잔류 마그네슘의 완전제거가 힘들다는 것을 알 수 있었다. 이는 용

Fig. 7. Crystal sizes calculated by half-width technique in X-ray diffraction patterns measured in Mg-reduced powders obtained with various reaction times.

Table 1. Oxygen contents (wt.%) analyzed in Mg-reduced powders obtained with various reaction times

Temp., K	Reaction time, hours			
	5	10	24	48
973	-	-	4.92	3.90
1,073	3.83	1.87	0.84	0.79
1,173	-	-	0.81	0.75

해에 필요한 추가적인 운동에너지, 예를 들어 초음파를 가미한 교반세척 방식에 의해 개선될 것으로 사료되어 이에 대한 연구를 계획 중이다.

그림 6은 1,073K에서 24시간 마그네슘 환원처리를 거친 후, 얻어진 바나듐 분말의 저배율 및 고배율 주사전자현미경 조직이다. 3,000배의 사진을 보면 입자크기는 대략 1 μm 이하의 미립자로 구성되어 있으며, 20,000배의 고배율 사진을 보면 하나의 입자는 수십 나노미터 정도의 미세한 결정들로 이루어졌음을 알 수 있다. 바나듐의 녹는점은 2,183K로써, 본 실험에서 실시한 환원온도인 1,073K에서는 환원과정 동안 핵생성된 바나듐 금속입자가 충분히 성장할 여건이 부족하여 그림과 같이 수십 nm의 초미세 금속입자들의 응집 형태로 얻어졌음을 알 수 있다.

형성된 초미립형 바나듐 금속결정의 크기를 X선 회절피크의 반가폭식($\tau=0.9\lambda/(B\cdot\cos\theta)$)을 이용하여 계산하였다. B는 X선 최대강도의 반이 되는 곳에서 측정한 회절선의 폭, 즉 반가폭이고 τ 는 결정입자의 평균직경이다(그림 7). 환원시간이 5시간에서 48시간 증가할 때, 결정크기는 53.1 nm에서 61.1 nm로 소폭 증가하는 것으로 확인할 수 있었다.

환원 온도와 시간 별로 얻어진 시료에 대한 산소농도 측

정 결과를 표 1에 나타내었다. 1,073K에서의 처리 경우를 볼 때, 5시간 처리 경우의 산소농도는 3.83 wt.%로 환원이 많이 부족했다는 것을 알 수 있었고, 이는 10시간 그리고 24시간까지의 처리에 의해 0.84 wt.%로 급격히 감소하였다. 한편 48시간 처리시료의 경우, 0.79 wt.%로 24시간 처리 시료 대비 큰 차이가 없다. 또한 973K에서 환원 처리 한 시료의 경우 24시간 이상의 장시간 환원처리에도 불구하고 3 wt.% 이상의 높은 산소농도를 나타내는 것으로 보아 이온도는 환원반응에 대한 구동력이 미흡함을 알 수 있었으며, 1,173K에서 환원 처리한 시료는 1,073K로 환원 처리한 시료 경우 대비 약간 낮은 산소 값을 보이지만 크게 개선되지는 않았다. 따라서 본 연구에서의 적절한 환원조건은 1,073K, 24시간으로 판단되었으며, 이 조건에서 얻어진 바나듐 소재의 산소농도는 0.84 wt.% 이지만 철 혹은 티타늄에 합금원소용으로 용해될 경우 바나듐 함유량에 따라 최종 소재의 산소 농도는 수 백ppm 범위에서 결정되어 질 것이다.

4. 결 론

V_2O_5 를 873K, 3 시간 수소 환원을 통하여 V_2O_3 로 제조하고, 이를 마그네슘 환원을 통하여 순수 바나듐 분말을 제조하는 데에 성공하였다. 최적의 마그네슘 환원 조건은 1,073K, 24 시간으로 나타났으며, 이때 제조된 바나듐 분말의 산소농도는 0.84 wt.%였다. 미량의 불순물인 산소는 미 환원된 미량의 $V_{16}O_3$ 혼재 영향으로 확인되었다. X선 회절 피크의 반가폭을 이용하여 얻은 바나듐 결정 크기는 약 60 nm 으로 나타났고 이로 구성된 응집 입자의 크기는 약 1 μm 이었다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다(과제번호: 11-A06-MR).

참고문헌

- [1] Xingbin Li, Chang Wei, Zhigan Deng, Minting Li, Cunxiong Li and Gang Fan: Hydrometall., **105** (2011) 359.
- [2] Dongsheng He, Qiming Feng, Guofan Zhang, Leming Ou and Yiping Lu: Minerals Engineer., **20** (2007) 1184.
- [3] Yanping Xiao, Heikki Jalkanen, Yongxiang Yang, Cyril R. Mambote and Rob Booma: Minerals Engineer., **23** (2010) 1155.
- [4] CH. R. V. S Nagesh, CH. Sridhar Rao, N. B. Ballal and P. Krishna Rao: Metall. Mater. Trans. B, **35** (2004) 65.
- [5] Bin WANG, Kui-ren LIU, Jian-she CHEN, Teng-yue GAO and Ji-lin HE: Trans. Nonferr. Met. Soc. China, **22**(6) (2012) 1507.
- [6] J. W. Marden and M. N. Rich: Vanadium Ind. Eng. Chem., **19** (1927) 786.
- [7] R. A. Sharma and R. N. Seefurth: J. Electroch. Soc., **135**(1) (1988) 66.
- [8] V. M. Sokolov, V. D. Babyuk, Ye. A. Zhydkov and Yu. Ya. Skok: Miner. Engineer., **21**(2) (2008) 143.
- [9] E. D. Gregory, W. C. Lilliendahl and D. M. Wroughton: J. Electrochem. Soc., **98**(10) (1951) 396.
- [10] <http://www.asminternational.org/portal/site/www/AsmStore/ProductDetails/>
- [11] D. W. Lee, Geuntae Park, T. S. Lim, H. M. Lee and J. H. Yu: J. Korean Powd. Metall. Inst., **18**(4) (2011) 359 (Korean).