(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 1 월 31 일 (31.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/022555 A1

(51) 국제특허분류:
C22B 34/36 (2006.01) *C22B 3/20* (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01) *C22B 34/12* (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008523

(22) 국제출원일: 2018 년 7 월 27 일 (27.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0095357 2017 년 7 월 27 일 (27.07.2017) KR

(71) 출원인: 한국지질자원연구원 **(KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES)** [KR/KR]; 34132 대전시 유성구 과학로 124, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 이진영 **(LEE, Jin-Young)**; 34132 대전시 유성구 과학로 124, Daejeon (KR). 강정신 **(KANG, Jung-Shin)**; 34132 대전시 유성구 과학로 124, Daejeon (KR). 강희남 **(KANG, Hee-Nam)**; 31998 충청남도 서산시 예천1로 23, 108동 1306호, Chungcheongnam-do (KR).

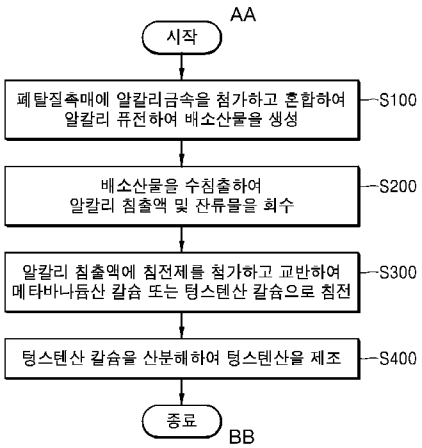
(74) 대리인: 특허법인 대아 **(DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING)**; 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

WO 2019/022555 A1

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE RECOVERY OF VALUABLE METAL FROM WASTE DENITRIFICATION CATALYST THROUGH ALKALI FUSION

(54) 발명의 명칭: 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법



S100 ... Add alkali metal to waste denitrification catalyst, followed by mixing and alkali fusion, to generate calcination product
S200 ... Subject calcination product to water-leaching to recover alkali leachate and residue
S300 ... Add precipitator to alkali leachate, followed by stirring, to allow calcium metavanadate or calcium tungstate to precipitate
S400 ... Subject calcium tungstate to acid decomposition to prepare tungstic acid
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: The present invention provides a method for selective recovery of a valuable metal from a waste denitrification catalyst through alkali fusion, the method comprising the steps of: (a) adding an alkali metal to a waste denitrification catalyst, followed by mixing and alkali fusion, to generate a calcination product; (b) subjecting the calcination product to water-leaching to recover an alkali leachate and a residue; (c) adding a precipitator to the alkali leachate, followed by stirring, to recover calcium metavanadate ($Ca(VO_3)_2$) or calcium tungstate ($CaWO_4$) through precipitation; and (d) subjecting the recovered calcium tungstate to acid decomposition to prepare tungstic acid. Therefore, vanadium and tungsten can be recovered at high efficiency by a method in

[다음 쪽 계속]

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

which a precipitator is added to a leachate, which is obtained by adding an excess amount of an alkali metal to a waste denitrification catalyst and carrying out calcination and water-leaching, and then a reaction rate is controlled.

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 폐탈질촉매에 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전하여 배소산물을 생성하는 단계; (b) 상기 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수하는 단계; (c) 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘[calcium Metavanadate, $Ca(VO_3)_2$] 또는 텅스텐산 칼슘(calcium tungsnate, $CaWO_4$)으로 침전시켜 회수하는 단계; 및 (d) 회수된 상기 텅스텐산 칼슘을 산분해하여 텅스텐산을 제조하는 단계를 포함하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법을 제공한다. 따라서 폐탈질촉매에 알칼리금속을 과량으로 첨가하고 배소하여 수침출한 침출액의 침전제를 첨가하고 반응속도를 조절하는 방법으로 바나듐 및 텅스텐을 고효율로 회수할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법

기술분야

[1] 본 발명은 폐탈질촉매로부터 바나듐, 텅스텐 및 티타늄을 선택적으로 회수할 수 있는 유가금속의 회수방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 들어 전 세계적으로 기후변화와 지구온난화에 대한 관심이 증가됨에 따라 각종 발전소, 소각장, 화학 플랜트 등에서 방출되는 대기오염 물질들이 문제가 되고 있다. 특히 질소산화물(이하 'NOx')을 인체에 유해할 뿐만 아니라 대기권 내의 오존 생성 및 산성비 유발 등의 다양한 환경문제를 유발시키는 대표적인 대기오염물질이므로 규제가 강화되고 있는 추세이다.

[3] 발전소 등에서 NOx 배출하기 위한 방법으로 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, 이하 'SCR')은 가장 보편적으로 이용되고 있는 NOx 조절 방법이다. 이 방법은 효율적, 선택적, 경제적인 특성을 가지며, 한국의 발전소의 경우 탈질촉매의 설치 규모는 약 2만 m^3(2010 년 기준)이상이며, 사용량은 매년 증가하는 추세이다.

[4] 탈질촉매는 3-4년 사용 및 2-3회 재생 이후 폐기물로 발생하는데, 전량 폐기하는 경우 촉매 내에 유가금속의 사용할 수 있는 기회비용이 증가하게 된다. 폐탈질촉매에는 바나듐이 1 - 1.5%(w/w), 텅스텐이 10%(w/w) 가량 함유되어 있으며, 이외에 티타늄, 알루미늄, 실리콘 등의 유가금속이 다양하게 존재한다.

[5] 일반적으로 폐촉매 중의 유가금속을 회수하기 위한 방법으로 산 및 알칼리 침출법이 사용되나, 폐탈질촉매에 포함된 V_2O_5와 WO_3는 일반적인 산침출로 추출하기 어려우며 소다배소 및 수침출 공정이 요구된다.

[6] 이와 관련된 선행문헌으로 본 발명자들의 대한민국 특허 제1281579호(공고일 2013.07.03)에 개시한 배소 및 수침출을 이용한 탈질폐촉매에 함유된 유가금속 침출방법이 있다.

[7] 그러나, 상기 특허에서 바나듐 및 텅스텐을 산화물 형태로 회수할 수 있으나, 배소 시간의 증가로 인한 에너지효율성이 낮으며, 이산화티타늄을 별도로 분리하여 회수할 수 있는 수단이 존재하지 않아서 유가금속을 선택적으로 분리 회수할 수 없는 문제점이 있다.

[8] 이에 폐탈질촉매에서 티타늄을 포함하는 주요 유가금속을 선택적으로 회수할 수 있는 방법의 개발이 매우 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 따라서, 본 발명은 폐탈질촉매에서 유가금속을 회수하되, 알칼리금속과

침출공정을 선택하고 침전과정 중의 반응속도를 조절하여 다양한 유가금속을 매우 효율적으로 회수하는 방법을 제공하는데 있다.

[10] 특히 종래의 산 및 알칼리 침출 방법으로 회수가 어려운 이산화티타늄을 바바듐, 텅스텐의 회수공정에서 함께 분리할 수 있는 방법을 제공한다.

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[12] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 (a) 폐탈질촉매에 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전하여 배소산물을 생성하는 단계; (b) 상기 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수하는 단계; (c) 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘[calcium metavanadate, $Ca(VO_3)_2$] 또는 텅스텐산 칼슘(calcium tungsnate, $CaWO_4$)으로 침전시켜 회수하는 단계; 및 (d) 회수된 상기 텅스텐산 칼슘을 산분해하여 텅스텐산을 제조하는 단계를 포함하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법을 제공한다.

[13] 또한 상기 알칼리금속은 상기 폐탈질촉매 1당량에 대하여 1.1 내지 2 당량으로 첨가할 수 있다.

[14] 또한 상기 알칼리금속은 탄산나트륨(Na_2CO_3) 또는 수산화나트륨(NaOH)일 수 있다.

[15] 또한 상기 알칼리 퓨전은 마이크로웨이브를 사용하는 경우에 폐탈질촉매 100 g 당 1 kw의 출력으로 배소할 수 있다.

[16] 또한 상기 알칼리 퓨전은 900 내지 1000 ℃에서 20 내지 60분 동안 배소할 수 있다.

[17] 또한 상기 침전제는 염화칼슘($CaCl_2$)일 수 있다.

[18] 또한 상기 침전제를 첨가하고 강알칼리인 수산화칼슘[$Ca(OH)_2$]을 더 첨가하여 pH를 조절할 수 있다.

[19] 또한 상기 침전제를 첨가한 이후의 교반은 200 내지 600 rpm으로 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[20] 또한 상기 알칼리금속이 수산화나트륨이고, 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도가 0.5 내지 0.75 mol/L인 경우에 1.0 내지 1.5 당량의 칼슘이 첨가되도록 침전제를 투입하여 반응시켜 메타바나듐산 칼슘의 침전효율을 99 % 이상으로 침전시킬 수 있다.

[21] 또한 상기 알칼리금속이 수산화나트륨이고, 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도가 0.5 mol/L 이하인 경우에 1.0 당량 이하의 칼슘이 첨가되도록 침전제를 투입하고 반응시켜 텅스텐산 칼슘의 침전효율을 1 % 이하로 침전시킬 수 있다.

[22] 또한 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하고 반응시키되, 333 K

내지 353 K에서 15분 이하로 반응시켜, 메타바나듐산 칼슘을 침전시키고, 313 K 내지 353 K에서 1시간 내지 2시간 동안 반응시켜 텅스텐산 칼슘을 침전시킬 수 있다.

[23] 한편 본 발명은 상기 잔류물을 회수하고, (i) 상기 잔류물에 황산 또는 염산을 첨가하여 산침출시키는 단계; (ii) 산침출액에 수산화나트륨을 첨가하고 반응시켜 메타타이타닉 산[meta titanic cid, $TiO(OH)_2$]으로 침전시키는 단계; 및 (iii) 상기 메타타이타닉 산을 하소하여 이산화티타늄을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[24] 또한 상기 산침출은 323 K 내지 333 K에서 2시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[25] 또한 상기 수산화나트륨을 첨가하고 반응시키는 단계에서 pH를 2 이하로 조절하여 침출률이 99 % 이상일 수 있다.

[26] 또한 상기 하소는 850 K 내지 900 K에서 4시간 내지 5시간 수행될 수 있다.

발명의 효과

[27] 본 발명에 따르면, 폐탈질촉매에 알칼리금속을 과량으로 첨가하고 배소하여 수침출한 침출액의 침전제를 첨가하고 반응속도를 조절하는 방법으로 바나듐 및 텅스텐을 고효율로 회수할 수 있다.

[28] 또한 종래에 소다배소에 의한 산 및 알칼리 침출방법에서 효과적으로 회수하지 못한 이산화티타늄을 추가적으로 분리하여 회수할 수 있다.

[29] 또한 하나의 공정에서 유가금속별로 바나듐, 텅스텐 및 이산화티타늄의 회수를 선택적으로 결정할 수 있다.

[30] 또한 알칼리 퓨전 및 침전단계에서의 반응시간을 크게 단축시켜 전체 유가금속회수 공정의 효율을 크게 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법의 공정흐름을 나타낸 것이다.

[32] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법의 공정 흐름을 나타낸 것이다.

[33] 도 3는 폐탈질 촉매의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

[34] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 20 분간 알칼리 퓨전시 배소 온도별 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[35] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 60 분간 알칼리 퓨전시 배소 온도별 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[36] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 수산화나트륨의 당량에

따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[37] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 탄산나트륨을 사용하여 배소 후 사진이다.

[38] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 탄산나트륨을 첨가하여 배소시간에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[39] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 탄산나트륨의 당량에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[40] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 배소온도에 따른 바나듐,텅스텐 및 티타늄의 침출률을 나타낸 것이다.

[41] 도 11은 마이크로 웨이브를 통하여 배소시간에 온도변화는 나타낸 그래프이다.

[42] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨을 첨가한 경우에 마이크로 웨이브 조사 시간에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 그래프이다.

[43] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 마이크로 웨이브 조사 시 수산화나트륨의 당량에 따른 침출률의 변화를 나타낸 그래프이다.

[44] 도 14는 마이이크로 웨이브 출력별 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[45] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 마이크로 웨이브 조사 시 수산화나트륨의 당량에 따른 침출률의 변화를 나타낸 그래프이다.

[46] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 탄산나트륨의 당량별 바나듐 및 텅스텐의 침출률 변화를 나타낸 그래프이다.

[47] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 교반 속도의 변화에 따른 바나듐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[48] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 교반 속도의 변화에 따른 텅스텐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[49] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨 농도 및 칼슘 첨가량에 따른 바나듐의 침전률을 나타낸 그래프이다.

[50] 도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터

선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨 농도 및 칼슘 첨가량에 따른 텅스텐의 침전률을 나타낸 그래프이다.

[51] 도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨의 농도에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[52] 도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 온도에 따른 바나듐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[53] 도 23은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 온도에 따른 텅스텐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[54] 도 24는 본 발명의 실시예에 따른 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 상온에서 보류시간에 따른 칼슘, 바나듐 및 텅스텐의 침전거동을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[55] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법의 공정흐름을 나타낸 것이다.

[56] 도 1을 참조하면, 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법은 (a) 폐탈질촉매에 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전하여 배소산물을 생성하는 단계; (b) 상기 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수하는 단계; (c) 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘[calcium Metavanadate, $Ca(VO_3)_2$] 또는 텅스텐산 칼슘(calcium tungsnate, $CaWO_4$)으로 침전시켜 회수하는 단계; 및 (d) 회수된 상기 텅스텐산 칼슘을 산분해하여 텅스텐산을 제조하는 단계를 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

[57] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[58] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[59] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[60] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[61]

[62] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법의 공정흐름을 나타낸 것이다.

[63] 도 1을 참조하면, 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법은 (a) 폐탈질촉매에 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전하여 배소산물을 생성하는 단계; (b) 상기 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수하는 단계; (c) 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘[calcium metavanadate, $Ca(VO_3)_2$] 또는 텅스텐산 칼슘(calcium tungsnate, $CaWO_4$)으로 침전시켜 회수하는 단계; 및 (d) 회수된 상기 텅스텐산 칼슘을 산분해하여 텅스텐산을 제조하는 단계를 포함한다.

[64] 우선 폐탈질촉매를 준비하여 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전을 통하여 배소산물을 생성한다(S100).

[65] 상기 폐탈질촉매는 파쇄하고 수분을 제거하기 위하여 오븐에서 건조하여 100 μm 이하로 준비될 수 있다.

[66] 상기 폐탈질촉매는 바나듐(V) 및 텅스텐(W)을 산화물(V_2O_5, WO_3)의 형태로 포함하고 있으며, 다량의 이산화티타늄(TiO_2)을 함유할 수 있다.

[67] 상기 알칼리 퓨전은 강알칼리인 알칼리금속과 함께 배소하되, 알칼리 금속의 첨가량을 폐탈질촉매 당량에 대하여 2 당량까지 과량 첨가하고 반응시켜 불용성 화합물인 바나듐 및 텅스텐 산화물을 수용성 화합물로 변화시키고, 전력 배출량을 조절할 수 있는 전기로 또는 마이크로웨이브를 사용하여 배소 시 사용되는 전력을 면밀하게 조절하여 배소과정의 에너지 효율을 크게 증가시키는 공정을 의미한다.

[68] 상기 알칼리금속은 탄산나트륨(Na_2CO_3) 또는 수산화나트륨(NaOH)일 수 있다.

[69] 상기 알칼리금속은 수용액에서 강알칼리이며, 알칼리금속의 선택에 따라 알칼리 퓨전의 조건 즉 알칼리금속 첨가 당량, 배소 온도 및 배소 시간이 상이할 수 있다.

[70] 상기 알칼리 퓨전은 하기 반응식 1 또는 반응식 2에 따라 배소산물을 생성할 수 있다.

[71]

[72] [반응식 1]

[73] $V_2O_5\ (s,\ l) + Na_2CO_3\ (s,\ l) \leftrightarrow 2NaVO_3\ (s,\ l) + CO_2\ (g)$

[74] $WO_3\ (s,\ l) + Na_2CO_3\ (s,\ l) \leftrightarrow Na_2WO_4\ (s,\ l) + CO_2\ (g)$

[75] $3TiO_2\ (s) + Na_2CO_3\ (s) \leftrightarrow Na_2Ti_3O_7\ (s) + CO_2\ (g)$

[76]

[77] [반응식 2]

[78] $V_2O_5\ (s,\ l) + 2NaOH\ (s,\ l) \leftrightarrow 2NaVO_3\ (s,\ l) + H_2O\ (g)$

[79] $WO_3\ (s,\ l) + 2NaOH\ (s,\ l) \leftrightarrow Na_2WO_4\ (s,\ l) + H_2O\ (g)$

[80] $3TiO_2\ (s) + 2NaOH\ (s,\ l) \leftrightarrow Na_2Ti_3O_7 + H_2O\ (g)$

[81]

[82] 상기 불용성 산화물인 V_2O_5, WO_3는 수용성 화합물인 $NaVO_3$ 및 Na_2WO_4 으로 변화된다.

[83] 상기 알칼리금속은 상기 폐탈질촉매 1 당량에 대하여 1.1 내지 2 당량으로 첨가될 수 있다.

[84] 본 발명의 한 구체예에서 알칼리금속이 수산화나트륨(NaOH)인 경우에 텅스텐 침출률은 폐탈질촉매 대비 1.2 당량으로 첨가하되, 1000 ℃에서 20분간 배소하는 경우 87.5 %이고, 900 ℃에서 60분간 배소하는 경우에 91.3 %에 이르러 텅스텐 침출률을 최대로 할 수 있다.

[85] 상기 알칼리금속이 탄산나트륨(Na_2CO_3)인 경우에는 1.2 당량으로 첨가하되, 1000 ℃에서 20분간 배소하여 99.8%의 텅스텐 침출률을 달성할 수 있다.

[86] 상기 알칼리 퓨전은 전기로 또는 마이크로웨이브를 사용하여 배소할 수 있다.

[87] 마이크로웨이브를 사용하는 경우 당량에 따른 전력공급량을 정확하게 조절하여 텅스텐 및 바나듐의 침출률을 효율적으로 결정할 수 있다.

[88] 마이크로웨이브를 사용하는 경우에 폐탈질촉매 100 g 당 1 kw의 출력으로 배소할 수 있다.

[89] 본 발명의 한 구체예에서 폐탈질촉매 300 g에 대하여 3kw의 출력으로 배소하는 경우에 수산화나트륨 1.2 당량을 첨가하고 20분간 배소하여 텅스텐은 100% 이르는 침출률을 나타낼 수 있으며, 수산화나트륨 2 당량을 첨가하고 60분 배소하는 경우에 텅스텐, 바나듐 및 이산화티타늄의 침출률을 최대로 조절할 수 있다.

[90] 다른 구체예에서 폐탈질촉매 300 g에 대하여 3 kw의 출력으로 배소하는 경우에 탄산나트륨 1.2 당량을 첨가하고 40분 배소하여 텅스텐 및 바나듐의 침출률을 최대로 할 수 있으며, 2.0 당량을 첨가하고 60분 배소하는 경우에 텅스텐, 바나듐 및 이산화티타늄의 침출률을 최대로 조절할 수 있다.

[91] 상기 알칼리 퓨전은 900 내지 1000 ℃에서 20 내지 60분 동안 배소할 수 있다.

[92] 따라서 폐탈질촉매에 대하여 강알칼리인 알칼리금속의 당량을 조절하고, 배소시 요구되는 전력량을 결정하여 배소온도 및 시간을 조절하는 경우에는 침출되는 텅스텐 및 바나듐의 침출률(W/V)을 효과적으로 결정할 수 있으며, 이산화티타늄의 침출률을 결정할 수 있으므로 이에 따라 유가금속을 선택적으로 회수할 수 있다.

[93] 다음으로 상기 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수한다(S200).

[94] 상기 배소산물은 불용성 화합물이 수용성 화합물로 변화된 것이다.

[95] 상기 알칼리 침출액은 수용성 $NaVO_3$ 및 Na_2WO_4 을 함유하고, 상기 잔류물은 Na_2TiO_3 또는 $Na_2Ti_3O_7$ 인 티탄산 나트륨을 함유할 수 있다.

[96] 상기 알칼리 침출액을 침전하여 텅스텐 및 바나듐을 회수할 수 있으며 상기 잔류물을 산침출하는 경우 수화된 이산화티타늄 중간체를 생성할 수 있으므로, 침전과정으로 통하여 유가금속을 선택적으로 분리할 수 있다.

[97] 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘[calcium Metavanadate, $Ca(VO_3)_2$] 또는 텅스텐산 칼슘(calcium tungsnate, $CaWO_4$)으로 침전시킨다(S300).

[98] 상기 침전제는 염화칼슘($CaCl_2$)일 수 있다.

[99] 상기 염화칼슘은 강알칼리인 침출액 내에서 칼슘을 통하여 텅스텐 및 바나듐의 침출률을 조절하여 두 금속간의 분리 회수를 가능하게 한다.

[100] 상기 침전제가 염화칼슘인 경우에 하기 반응식 3에 따라 침전된다.

[101]

[102] [반응식 3]

[103] $NaVO_3\ (Aq.) + CaCl_2\ (Aq.) \leftrightarrow CaV_2O_6\ (s) + NaCl\ (Aq.)$

[104] $Na_2WO_4\ (Aq.) + CaCl_2\ (Aq.) \leftrightarrow CaWO_4\ (s) + NaCl\ (Aq.)$

[105]

[106] 상기 침전제를 첨가하고 강알칼리인 수산화칼슘[$Ca(OH)_2$]을 더 첨가하여 pH를 조절할 수 있다.

[107] 이 때 pH를 13.25로 조절하여 메타바나듐산 칼슘을 침전시킬 수 있으며, pH 13 이하에서 텅스텐산 칼슘을 침전시킬 수 있다.

[108] 상기 침전제를 첨가한 이후의 교반은 200 내지 600 rpm으로 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[109] 상기 범위 내에서 교반하고 반응시켜 침전물을 형성하는 것이 바람직하며, 상기 범위 내에서는 교반속도 및 교반시간에 따른 침천효율 및 반응속도의 변화가 미미하다.

[110] 본 발명의 한 구체예에서 상기 알칼리금속이 수산화나트륨이고, 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도가 0.5 내지 0.75 mol/L 인 경우에 1.0 내지 1.5 당량의 칼슘이 첨가되도록 침전제를 투입하여 반응시켜 메타바나듐산 칼슘의 침전효율을 99% 이상을 할 수 있다.

[111] 또한 본 발명의 다른 구체예에서 상기 알칼리금속이 수산화나트륨이고, 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도가 0.5 mol/L 이하인 경우에 1.0 당량 이하의 칼슘이 첨가되도록 침전제를 투입하고 반응시켜 텅스텐산 칼슘의 회수율을 1% 이하로 침전시킬 수 있다.

[112] 따라서 침전제인 염화칼슘에서 칼슘의 당량과 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도에 따라 텅스텐 및 바나듐의 침전효율을 결정하여 선택적으로 회수가 가능하다.

[113] 한편 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하고 반응시키되, 333 K 내지 353 K에서 15분 이하로 반응시켜, 메타바나듐산 칼슘을 침전시키고, 313 K 내지 353 K에서 1시간 내지 2시간 동안 반응시켜 텅스텐산 칼슘을 침전시킬 수 있다.

[114] 상기 온도 조건에서 침전 반응 속도가 차이가 있기 때문에 바나듐과 텅스텐은 상온에서도 분리가 가능하다.

[115] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법의 공정 흐름을 나타낸 것이다.

[116] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법은 상기 잔류물을 회수하고, (i) 상기 잔류물에 황산 또는 염산을 첨가하여 산침출시키는 단계; (ii) 산침출액에 수산화나트륨을 첨가하고 반응시켜 메타타이타닉 산[meta titanic cid, $TiO(OH)_2$]으로 침전시키는 단계; 및 (iii) 상기 메타타이타닉 산을 하소하여 이산화티타늄을 회수하는 단계를 더 포함한다.

[117] 상기 잔류물은 알칼리 퓨전을 통하여 생성된 중간생성물이며, 다량의 이산화티타늄을 함유하고 있다.

[118] 종래에 소다배소에서는 바나듐 및 텅스텐을 배소 후 침전할 수 있으나, 이산화티타늄을 선택하여 분리할 수 없는 문제가 있다.

[119] 상기 알칼리 퓨전 이후에 생성되는 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액과 잔류물로 분리하여 회수하는 경우에는 잔류물을 다시 산침출하여 고순도의 이산화티타늄을 선택적으로 회수할 수 있다.

[120] 상기 산침출은 323 K 내지 333 K에서 2시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[121] 상기 온도 범위를 초과하는 경우에는 불필요한 에너지가 소모되며, 3시간을 초과하여도 산침출되어 배출되는 티타늄의 함량이 크게 증가하지 않으므로 상기 온도 및 시간 범위에서 산침출이 효과적으로 진행될 수 있다.

[122] 상기 산침출은 하기 반응식 4에 따라 수행될 수 있다.

[123]

[124] [반응식 4]

[125] $Na_2TiO_3\ (s) + 2HCl\ (Aq.) \leftrightarrow TiOCl_2\ (Aq.) + 2NaOH\ (Aq.)$

[126] $Na_2TiO_3\ (s) + 2H_2SO_4\ (Aq.) \leftrightarrow TiOSO_4\ (Aq.) + Na_2SO_4\ (Aq.) + 2H_2O$

[127] 산침출액에 수산화나트륨을 첨가하고 반응시켜 메타타이타닉 산으로 침전시킬 수 있다.

[128] 상기 침전과정은 하기 반응식 5에 따라 수행될 수 있다.

[129]

[130] [반응식 5]

[131] $TiOCl_2\ (Aq.) + 2NaOH\ (Aq.) = TiO(OH)_2\ (s) + 2NaCl\ (Aq.)$

[132] $TiOSO_4\ (Aq.) + 2NaOH\ (Aq.) = TiO(OH)_2\ (s) + 2Na_2SO_3\ (Aq.)$

[133] 여기서 상기 메타타이타닉 산은 이산화티타늄의 수화물 형태이다.

[134] 상기 수산화나트륨을 첨가하고 반응시키는 단계에서 pH를 2 이하로 조절하여 침출률이 99 % 이상일 수 있다.

[135] 강산의 범위에서 침전이 용이하게 수행될 수 있으며, 특히 pH 2 이하로 조절하는 경우 이산화티타늄 수화물의 침출률이 99 % 이상일 수 있다.

[136] 다음으로 상기 메타타이타닉 산을 하소하여 이산화티타늄을 회수할 수 있다.

[137] 하소 과정은 하기 반응식 6에 따라 수행될 수 있다.

[138]

[139] [반응식 6]

[140] $TiO(OH)_2\,(s) \leftrightarrow TiO_2\,(s) + H_2O\,(g)$

[141] 상기 하소는 900 K 이상에서 5 시간 이상으로 수행될 수 있으며, 이 경우에 회수되는 이산화티타늄의 순도는 90 % 이상으로 회수된다.

[142]

[143] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[144]

[145] **<실시예 1> 알칼리 퓨전을 통한 선택적 유가금속 회수**

[146] 폐탈질촉매를 준비하여 분쇄하고 ICP-AES를 이용하여 조성을 분석하였다.

[147] 산화물 형태의 바나듐, 텅스텐 및 티타늄을 확인하고, 알칼리 퓨전을 위한 배소 조건을 도출하였다.

[148] 우선 폐탈질촉매 300 g을 준비하여 폐탈질촉매 대비 1.2 당량의 수산화나트륨(NaOH)를 첨가하고 티타늄을 회수하기 위하여 폐탈질촉매 대비 2당량의 수산화나트륨을 첨가하고 동일한 방법으로 알칼리 퓨전을 진행하였다.

[149] 마이크로 웨이브는 3 kw의 전력으로 조절되었으며 1.2 당량의 경우 20분, 2 당량의 경우 60분간 알칼리 퓨전을 수행하였다.

[150] 알칼리 퓨전시 온도는 900 내지 1000 ℃ 범위로 수행되었다.

[151] 알칼리 퓨전 이후에 광액농도(pulp density) 20 %로 조절하여 2시간 동안 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수하였다. 입자의 평균 크기는 200 μm 이하로 조절되었으며, 상온에서 수행되었다.

[152] 상기 알칼리 침출액은 수산화나트륨을 함유하고 있으며, 상기 수산화나트륨 농도 0.50 내지 0.75 mol/L 바나듐 및 텅스텐을 함유하고 있으므로, 이에 대하여 침전제인 염화칼슘($CaCl_2$)의 칼슘 첨가량을 1.0 내지 1.5 당량으로 첨가하여 침전시켰다.

[153] 이 때 온도에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침전 거동을 확인하기 위하여 283 내지 312 K의 온도에서 45분 이내로 바나듐의 침전을 완료하고, 313K 이상의 온도에서 1 시간 이후에 텅스텐의 침전거동을 확인하여 바나듐과 텅스텐을 분리하여 회수하였다.

[154]

[155] **<실시예 2> 이산화티타늄의 선택적 회수**

[156] 실시예 1의 잔류물에 염산을 첨가하고 pH 를 2 이하로 조절하여 50 ℃에서 2시간동안 반응시켜 산침출하였다. 다시 수산화나트륨을 첨가하고 침전시켜 회수된 침전물을 900 K에서 5시간 동안 하소하여 순도 90% 이상의 이산화티타늄을 회수하였다.

[157]

[158] **<실험예 1> 수산화나트륨 첨가에 의한 알칼리 퓨전 조건**

[159] 알칼리 배소 조건을 확인하고자 우선ICP-AES를 이용하여 조성을 분석하였다.

[160] 도 3은 폐탈질 촉매의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

[161] 표 1은 폐탈질 촉매의 조성을 나타낸 것이다.

[162] [표1]

TiO_2	SiO_2	WO_3	Al_2O_3	CaO	V_2O_5	Fe_2O_3	MgO	MoO_3	기타 (wt.%)
70.9	9.80	7.73	5.57	2.50	1.23	0.77	0.55	0.10	4.5

[163] 분석을 통하여 폐탈질촉매에 포함된 유가금속을 확인하였으며, 특히 바나듐, 텅스텐 및 티타늄의 산화물의 존재를 확인하였다.

[164] 우선 바나듐과 텅스텐의 회수를 위한 알칼리 퓨전의 배소 조건을 도출하기 위하여 바나듐 및 텅스텐의 높은 침출률을 나타내는 조건을 확인하였다.

[165] 첨가한 알칼리 양은 상기 반응식 2에 따라 계산하여 수행하였다.

[166] 한편 티타늄의 경우 알칼리 사용량을 최소로 하기 위하여 $Na_2Ti_3O_7$ 이 생성되는 조건을 진행하였다.

[167] 배소 후 배소산물의 무게를 칭량하고 미분하여 수침출 후 산침출을 수행하였다.

[168] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 20 분간 알칼리 퓨전시 배소 온도별 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[169] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 60 분간 알칼리 퓨전시 배소 온도별 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[170] [표2]

	20분		60분		비고
온도 (℃)	W	V	W	V	
900	63.8	66.4	91.3	68.0	알칼리 투입량1:1.2
1000	87.5	71.3	81.4	67.4	
1100	79.5	77.9	43.0	13.4	
1200	44.5	11.8	34.9	5.7	
1300	21.6	4.9	-	-	

[171] 상기 표 2는 알칼리를 수산화나트륨으로 선택하고 NaOH 양을 탈질촉매 대비 1.2 당량으로 하고 시간별 온도별로 전기로에서 배소를 진행하여 바나듐과 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[172] 도 4,5 및 표 2를 확인하면, 알칼리 양이 일정할 때 배소 시간 20분의 경우 1000 ℃에서 바나듐 및 텅스텐(이하 'W/V')의 침출률이 높았으며, 시간이 60분으로 늘었을 때는 900 ℃에서 W/V 침출률이 가장 높게 나타났다.

[173] 한편 수산화나트륨(NaOH)의 당량별 W/V 침출률을 확인하기 위하여 NaOH를 1.2, 1.5, 2 당량으로 각각 900 ℃에서 1시간 동안 배소를 진행하였다.

[174] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 수산화나트륨의 당량에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[175] 도 6을 참조하면, 텅스텐 침출률은 2 당량에서 비교적 낮은 85%의 침출률을 보였으나 1.2, 1.5 당량에서는 91 % 이상의 높은 침출률을 나타내었다. 또한 폐탈질촉매에서 바나듐 및 텅스텐을 침출하는데 필요한 NaOH의 양은, 배소온도 900℃에서 1시간 조건인 경우에서 1.5당량 이상이면 충분한 것으로 확인되었다.

[176] 따라서 알칼리 퓨전의 배소조건은 알칼리금속이 수산화나트륨인 경우에 1.2 당량으로 배소 시간이 20분일 때 1000 ℃, 배소시간이 60분일 때 900 ℃에서 W/V 침출률이 가장 높은 것을 확인하였다.

[177] 알칼리금속이 탄산나트륨(Na_2CO_3)인 경우 W/V 침출에 최적인 배소 조건을 찾기 위하여 배소 시간과 Na_2CO_3 양에 따른 침출률 변화를 조사하였다.

[178]

[179] **<실험예 2> 탄산나트륨 첨가에 의한 알칼리 퓨전 조건**

[180] Na_2CO_3 당량 변화와 배소 시간이 W/V 침출률에 미치는 영향을 확인하였다.

[181] [표3]

	1	2	3	4	비 고
당량	1.2	2	1.2	2	
시간(분)	20	20	60	60	
W	99.8	98.6	99.2	98.5	침출률,%
V	99.6	99.4	98.6	99.1	

[182] 상기 표 3은 탄산나트륨의 배소 결과를 나타낸 것이다.

[183] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 탄산나트륨을 사용하여 배소 후 사진이다.

[184] 도 7을 확인하면, 배소물의 상태가 변화된 것을 확인하였다.

[185] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 탄산나트륨을 첨가하여 배소시간에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[186] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 탄산나트륨의 당량에 따른

바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[187] 도 7 내지 9 및 표 3을 참조하면, 알칼리금속으로 탄산나트륨을 첨가하는 경우에는 1.2 당량첨가하여 1000 ℃에서 20분간 배소하는 것이 최적조건임을 확인하였다.

[188]

[189] **<실험예 3> 티타늄 회수를 회한 알칼리 퓨전 조건**

[190] 폐탈질촉매에서 티타늄 침출에 필요한 알칼리 양을 2당량으로 하여 티타늄(Ti) 회수를 위한 알칼리 퓨전 단계의 배소 조건을 확인하였다.

[191]

[192] [반응식 7]

[193] $2NaOH + 3TiO_2 \leftrightarrow Na_2Ti_3O_7$

[194] $2NaOH + WO_3 \leftrightarrow Na_2WO_4 + H_2O$

[195] $2NaOH + V_2O_5 \leftrightarrow 2NaVO_3 + H_2O$

[196] 상기 반응식 7에 따라 알칼리금속의 첨가량을 2 당량으로 사용하였다.

[197] 알칼리금속의 알칼리 양이 1.2 당량이 투입되었을 때는 TiO_2가 Na_2TiO_3 또는 $Na_2Ti_3O_7$ 형태로 생성되며, 이 형태는 산에 용이하게 침출되지 않는다. 티타늄을 산에 모두 침출되는 $Na_8Ti_5O_{14}$ 형태로 바꾸어 주기 위한 알칼리 양이 $Na_2Ti_3O_7$ 기준으로 2 당량으로 확인되었다.

[198] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 알칼리 퓨전시 배소온도에 따른 바나듐,텅스텐 및 티타늄의 침출률을 나타낸 것이다.

[199] 도 10을 참조하면, NaOH로 950 ℃에서 1 시간 동안 배소하였을 때 Ti의 침출률은 95 %였으며, Na_2CO_3로 1000 ℃에서 1 시간 동안 배소하였을 때 Ti의 침출률은 93%로 높은 침출률을 보였고, 또한 이때 W/V도 최저 98 % 이상 침출되었다.

[200] 따라서 티타늄 및 바나듐, 텅스텐 침출 위하여 수산화나트륨, 탄산나트륨을 첨가하여 알칼리 퓨전하는 경우에는 상기 반응식 7의 반응을 기준으로 알칼리 양을 2 당량으로 하고, 950 ℃ 이상 온도에서 1시간 동안 배소하는 경우가 최적 조건임을 확인하였다.

[201]

[202] **<실험예 4> 마이크로 웨이브를 통한 알칼리 퓨전 효과**

[203] 마이크로 웨이브 배소에 필요한 촉매양별 출력을 알아보기 위해 기초 실험을 진행한 결과 마이크로 웨이브 출력 1kw 당 폐탈질촉매 100g 및 알칼리 1.2 당량이 실험에 적합하였다. 따라서 실험은 폐탈질촉매 300g당 마이크로 웨이브 3kw 조건으로 대부분의 실험을 진행하였다.

[204] 기초 실험 결과 배소 온도는 1000℃ 내·외에서 W/V 및 Ti 침출률이 높았음에 따라 마이크로 웨이브 배소시 시간에 따른 온도 변화를 확인하였다.

[205] 도 11은 마이크로 웨이브를 통하여 배소시간에 온도변화는 나타낸 그래프이다.

[206] 도 11을 참조하면, 폐탈질촉매 300g에 NaOH 1.2 당량, 마이크로 웨이브 출력 3kw 조건으로 시간에 따른 온도를 확인하였으며, 5분 정도에 900 ℃ 부근에 도달한 후 25분까지 온도를 유지하고 온도가 급상승하였다.

[207] 한편 마이크로 웨이브의 시간별 온도를 확인한 이후에 마이크로 웨이브 배소 시간별 W/V 침출률을 확인하였다.

[208] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨을 첨가한 경우에 마이크로 웨이브 조사 시간에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 그래프이다.

[209] 도 12를 참조하면, 폐탈질촉매 300 g에 NaOH 1.2 당량, 마이크로 웨이브 출력 3kw 조건으로 시간에 따른 W/V 침출률을 확인하면, 마이크로 웨이브 배소 20분만에 텅스텐은 100 %에 근접한 침출률을 보였으며 바나듐은 85% 이상 침출되었다.

[210] 20 분부터 40 분까지는 침출률이 대동소이하였고 50 분 이후로는 침출률이 급격히 하락하였다.

[211] 이는 마이크로 웨이브 조사 시간이 길수록 배소물의 온도가 높아짐에 따라 배소물의 결정 구조가 침출률을 저시키는 구조로 변화되어 침출률이 하락하는 것으로 판단된다.

[212] NaOH 증감에 따른 W/V 침출 정도를 파악하기 위해 시간별 W/V 침출률 조사와 같은 배소 조건으로 NaOH 당량별 침출률을 확인하였다.

[213] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 마이크로 웨이브 조사 시 수산화나트륨의 당량에 따른 침출률의 변화를 나타낸 그래프이다.

[214] 도 13을 참조하면, 배소 시간이 1시간으로 20분만에 100 %에 근접하게 텅스텐을 침출한 실험결과와 비교할 때 최적 조건은 아니나, Ti까지 회수를 목표로 하는 경우에 한다면 의미 있는 결과가 도출되었다.

[215] 0.5 당량에서 1.5 당량까지는 시간별 침출률 결과와 맥락을 같이 낮은 침출률을 보이지만 NaOH 2당량에서는 W/V 모두 99% 이상 침출되었다.

[216] 따라서 수산화나트륨을 알칼리금속으로 하여 마이크로 웨이브의 전력을 3 kw로 하고, 알칼리 당량 1.2 이며, 20 분 배소하는 경우에 W/V 회수에 최적 조건임을 확인하였고, 마이크로 웨이브의 전력을 3 kw로 하고 알칼리 당량이 2 이며, 60 분간 배소하는 경우에는 W/V 회수뿐만 아니라 Ti 회수에 최적 조건임을 확인하였다.

[217] 또한 마이크로 웨이브 출력별 W/V 침출률을 확인하였다.

[218] 도 14는 마이이크로 웨이브 출력별 바나듐 및 텅스텐의 침출률을 나타낸 것이다.

[219] 도 14를 참조하면, 3 kw는 마이크로 웨이브 조사는 시간이 길수록 W/V 침출률이 하락하는 결과와 같았으며, 2 kw의 경우는 W/V 침출률이 높았다. 이는 같은 배소량에 비해 출력이 낮아 1 시간 동안 마이크로 웨이브를 조사하여도

침출률 하락에 영향을 줄 정도로 온도가 높지 않았던 것으로 판단된다.

[220] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 마이크로 웨이브 조사 시 수산화나트륨의 당량에 따른 침출률의 변화를 나타낸 그래프이다.

[221] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 탄산나트륨의 당량별 바나듐 및 텅스텐의 침출률 변화를 나타낸 그래프이다.

[222] 도 15 및 16을 참조하면, 마이크로 웨이브 3 kw, Na_2CO_3 1.2당량 조건에서 시간별 배소 결과는 NaOH과 같은 경향성을 나타내었다. 다만 Na_2CO_3의 최적의 배소 시간은 NaOH보다 20분 긴 40분에서 W/V 침출률이 가장 좋았으며 40분 이후는 침출률이 급격하게 저하되는 것을 확인하였다.

[223] 또한 당량별 침출률 변환의 경향성도 NaOH과 같이 2 당량에 근접할수록 W/V 침출률이 높은 것을 확인하였다.

[224] 따라서 알칼리금속으로 탄산나트륨을 선택하여, 마이크로 웨이브 출력을 3 kw로 하고, 1.2 당량에 40분 배소시 바나듐 및 텅스텐 회수에 최적 조건임을 확인하였고, 마이크로 웨이브 출력을 3 kw로 하고 2.0 당량에 60분 배소시 바나듐, 텅스텐 및 티타늄 회수에 최적 조건임을 확인하였다.

[225] 알칼리 당량, 배소 온도, 배소시간 및 마이크로 웨이브 전력에 따라 선택적으로 침출할 수 있는 것을 확인하여 금속별 최적 침출조건을 도출하였다.

[226]

[227] **<실험예 5> 침전에 의한 선택적 유가금속의 분리**

[228] pH 13 이상의 강알칼리 영역에서 $Ca(OH)_2$에 의해 바나듐은 97.5 - 99.1%, 텅스텐은 10.6-13.6%의 침출률을 나타낼 수 있으므로 칼슘을 이용한 침전으로 두 금속간의 분리가 가능할 것으로 예측하였다.

[229] 칼슘 바나데이트($Ca_xV_yO_z$)의 경우 pH 0-12까지 수화도가 다른 다양한 형태로 존재하나, pH 12 이상의 영역은 아직 확인된 바가 없다. 한편 칼슘 텅스테이트($CaWO_4$)의 경우 pH 5-14 영역에서 안정하다.

[230] 일반적으로 탈질폐촉매 알칼리 침출용액은 pH 12 이상의 강알칼리 용액이며, 칼슘에 의한 두 금속 간 분리가 가능하므로 강알칼리 영역에서의 바나듐과 텅스텐의 침전 거동 특성 규명을 통하여 칼슘 첨가에 의한 바나듐과 텅스텐의 침전 분리를 시도하였다.

[231] 이 경우 용매추출법과 이온교환법에 비해 상대적으로 시간과 비용이 경제적이므로 효율적인 분리 공정이 될 수 있다.

[232] 우선 강알칼리 영역에서의 정확한 pH 제어를 위하여 모의용액을 사용하여 실험을 수행하였다. 모의용액은 NaOH 용액에 $NaVO_3$와 $NaWO_4{\cdot}2H_2O$를 용해하여 폐탈질촉매 중 바나듐과 텅스텐 함량을 기준으로 바나듐 1 g/L, 텅스텐 10 g/L로 제조하였다.

[233] 침전제는 $CaCl_2$를 사용하였으며, 많은 양의 투입으로 인한 바나듐과 텅스텐의

희석을 막기 위하여 4 mol/L로 제조하였다. 바나듐 1 g/L, 텅스텐 10 g/L의 침전반응에 참여하는 칼슘 1 당량은 2.57 g/L에 해당하며, 칼슘의 첨가량은 하기 반응식 8에 의해 바나듐과 텅스텐의 침전에 참여하는 칼슘의 양을 합해 1 당량으로 계산하였다.

[234]

[235] [반응식 8]

[236] $2NaVO_3\,(aq) + CaCl_2(aq) \rightarrow Ca(VO_3)_2\,(s)\downarrow + 2NaCl(aq)$

[237] $Na_2WO_4\,(aq) + CaCl_2(aq) \rightarrow CaWO_4\,(s)\downarrow + 2NaCl(aq)$

[238] 실험 장치는 항온순환수조와 Pyrex 이중자켓반응조를 사용하였으며, 2.5×2.5 mm 의 십자형 마그네틱바로 교반하였다. 칼슘(Ca) 첨가량, NaOH 용액의 농도, 교반속도, 반응온도를 조절하여 2 시간 동안 바나듐과 텅스텐의 침전거동을 조사하였다.

[239] 실험 결과는 ICP-AES (ICAP6300 DUO, Thermo)를 이용하여 바나듐과 텅스텐의 농도를 분석한 결과로부터 침출률을 계산하여 나타내었다.

[240] 우선 교반 속도의 영향을 확인하였다.

[241] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 교반 속도의 변화에 따른 바나듐의 침전거동을 나타낸 그래프이다.

[242] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 교반 속도의 변화에 따른 텅스텐의 침전거동을 나타낸 그래프이다.

[243] 도 17 및 18을 참조하면, 바나듐의 경우 98.4-98.7%, 텅스텐의 경우 0.2-1.2%의 침출률을 보였으며, 이에 따라 교반속도가 침전 반응 속도에 미치는 영향은 미미한 것으로 확인되었다. 이후 실험은 교반속도 500rpm으로 고정하여 실험을 진행하였다.

[244] 다음으로 칼슘 첨가량 및 수산화나트륨 농도의 영향을 확인하였다.

[245] 바나듐과 텅스텐을 함유한 0.1 - 1.0 mol/L NaOH 용액에 바나듐과 텅스텐의 0.5 - 1.5 당량에 해당하는 Ca을 첨가하여 상온에서 2 시간 동안 침전 실험을 수행하였다.

[246] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨 농도 및 칼슘 첨가량에 따른 바나듐의 침전률을 나타낸 그래프이다.

[247] 도 19를 참조하면, NaOH 용액의 농도 및 Ca 첨가량에 따라 바나듐의 침출률을 확인하면 실험 조건 내에서 80% 이상의 침출률을 나타내었다. 그 중 0.50 - 0.75 mol/L NaOH 용액에 1.0-1.5 당량의 Ca 첨가 조건에서 99% 이상의 침출률을 나타내었다.

[248] 도 20은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨 농도 및 칼슘 첨가량에 따른

텅스텐의 침전률을 나타낸 그래프이다.

[249] 도 20을 참조하면, NaOH 농도가 높아질수록, Ca 첨가량이 적을수록 침출률은 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 0.5 mol/L 이상의 NaOH 용액에 1.0 당량 이하의 Ca 첨가 조건에서는 1% 이하의 침출률을 나타내었다.

[250] 도 21은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 수산화나트륨의 농도에 따른 바나듐 및 텅스텐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[251] 도 21을 참조하여 바나듐과 텅스텐의 분리 조건을 확인하면, 바나듐 95% 이상의 침전영역과 텅스텐 10% 이하의 침전영역이 겹치는 조건을 확인할 수 있다.

[252] A는 바나듐 99% 이상 침전하고, 텅스텐 1% 이하 침전 영역이고, A+B는 바나듐 97% 이상 침전, 텅스텐 1% 이하 침전 영역이며, A+B+C는 바나듐 95% 이상 텅스텐 1% 이하 침전 영역이다.

[253] 따라서 수산화나트륨의 농도에 따라서 바나듐과 텅스텐을 분리 회수할 수 있는 것을 확인하였다.

[254] 다음으로 온도에 따른 영향을 확인하였다.

[255] 바나듐과 텅스텐을 함유한 0.75 mol/L NaOH 용액에 1 당량의 Ca을 첨가하여 283 - 353 K 의 조건에서 온도에 의한 바나듐과 텅스텐의 침전 거동을 확인하였다.

[256] 도 22는 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 온도에 따른 바나듐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[257] 도 22를 참조하면, 온도가 높아질수록 침전반응 속도가 빨라지는 경향을 보였다.

[258] 283-313 K 에서 45 분 이내에 침전반응을 완료하였으며, 333 K 이상에서는 15 분 이내에 반응을 완료하였다.

[259] 도 23은 본 발명의 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 온도에 따른 텅스텐의 침전 거동을 나타낸 그래프이다.

[260] 도 23을 참조하면, 상온(293 K) 이하의 온도에서는 침전 반응이 일어나지 않았으나, 313 K 이상의 온도에서는 반응 한 시간 이후 침전반응이 일어나기 시작하여 2 시간의 반응 종료 후 10.0% 의 침출률을 나타내었다.

[261] 또한 333 K 이상에서는 바나듐과 함께 침전되기 시작하며, 반응 종료 후 333 K 에서 98.5%, 353 K 에서 97.2%의 침출률을 나타내었다.

[262] 따라서 바나듐과 텅스텐은 온도가 높아짐에 따라 분리 효율이 현저히 떨어지며, 이는 다시 말해 침전 반응 속도 차이에 의하여 바나듐과 텅스텐은 상온에서 분리가 가능한 것을 확인하였다.

[263] 또한 텅스텐은 상온(293 K) 이하에서는 $CaWO_4$로 침전하지 않고, 온도가

높아짐에 따라 $CaWO_4$로 침전되는 것을 확인하였다.

[264] 도 24는 본 발명의 실시예에 따른 일실시예에 따른 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 있어서, 상온에서 보류시간에 따른 칼슘, 바나듐 및 텅스텐의 침전거동을 나타낸 그래프이다.

[265] 도 24를 참조하면, 텅스텐에 비해 칼슘과 바나듐의 침전 반응이 빠른 것을 확인하였다. 따라서 첨가하는 칼슘 용액 중에 바나듐은 하기 반응식 9에 의해 빠른 시간 내에 침전을 완료하였다.

[266]

[267] [반응식 9]

[268] $Ca_2^+(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow (s)$

[269] $Ca_2^+(aq) + VO3^{2-} \rightarrow Ca(VO_3)_2\downarrow (s)$

[270] 텅스텐은 바나듐에 비하여 반응 속도가 늦을 뿐만 아니라, 하기 반응식 10에 의해 $Ca(OH)_2$와 반응으로 액체-액체 반응인 바나듐과는 달리 고체-액체의 반응으로 침전이 더 늦은 것을 확인하였다.

[271]

[272] [반응식 10]

[273] $Ca(OH)2(s) + WO_4^{2-}(aq) \rightarrow CaWO_4\downarrow (s)$

[274] 따라서 강알칼리 영역에서 바나듐과 텅스텐의 분리 거동은 NaOH 용액의 농도 및 Ca 첨가량과 온도에 영향을 받는 것을 확인하였다. 바나듐 95 % 이상의 침전 영역과 텅스텐 1 % 이하의 침전 영역이 겹치는 조건을 확인할 수 있으며, 이는 요구되는 최종 금속 품위 및 후속 공정에 의한 순도 향상에 따라 침전 영역을 선택할 수 있다.

[275] 온도의 영향을 조사하기 위한 실험 결과에 따라 바나듐과 텅스텐의 침전 반응 속도에 의하여 상온에서 바나듐은 $Ca(VO_3)_2$로 침전하고, 텅스텐은 용액 중에 남겨두어 두 금속 간 분리가 가능한 것을 확인하였다.

[276]

[277] 지금까지 본 발명에 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[278] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[279] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[280]

청구범위

[청구항 1] (a) 폐탈질촉매에 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전하여 배소산물을 생성하는 단계;
(b) 상기 배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수하는 단계;
(c) 상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘[calcium metavanadate, $Ca(VO_3)_2$] 또는 텅스텐산 칼슘(calcium tungsnate, $CaWO_4$)으로 침전시켜 회수하는 단계; 및
(d) 회수된 상기 텅스텐산 칼슘을 산분해하여 텅스텐산을 제조하는 단계를 포함하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 알칼리금속은
상기 폐탈질촉매 1 당량에 대하여 1.1 내지 2 당량으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 알칼리금속은
탄산나트륨(Na_2CO_3) 또는 수산화나트륨(NaOH)인 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 알칼리 퓨전은
마이크로웨이브를 사용하는 경우에 폐탈질촉매 100 g 당 1 kw의 출력으로 배소하는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 알칼리 퓨전은 900 내지 1000 ℃에서 20 내지 60분 동안 배소하는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 침전제는 염화칼슘($CaCl_2$)인 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 침전제를 첨가하고 강알칼리인 수산화칼슘[$Ca(OH)_2$]을 더 첨가하여 pH를 조절하는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 침전제를 첨가한 이후의 교반은
200 내지 600 rpm으로 30분 내지 2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 9] 제1항 또는 제6항에 있어서,
상기 알칼리금속이 수산화나트륨이고, 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도가 0.5 내지 0.75 mol/L 인 경우에 1.0내지 1.5 당량의 칼슘이 첨가되도록 침전제를 투입하여 반응시켜 메타바나듐산 칼슘의 침전효율을 99% 이상으로 침전시키는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 10] 제1항 또는 제6항에 있어서,
상기 알칼리금속이 수산화나트륨이고, 알칼리 침출액의 수산화나트륨의 농도가 0.5 mol/L 이하인 경우에 1.0 당량 이하의 칼슘이 첨가되도록 침전제를 투입하고 반응시켜 텅스텐산 칼슘의 회수율을 1% 이하로 침전시키는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하고 반응시키되,
333 K 내지 353 K에서 15 분 이하로 반응시켜, 메타바나듐산 칼슘을 침전시키고,
313 K 내지 353 K 에서 1시간 내지 2시간 동안 반응시켜 텅스텐산 칼슘을 침전시키는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

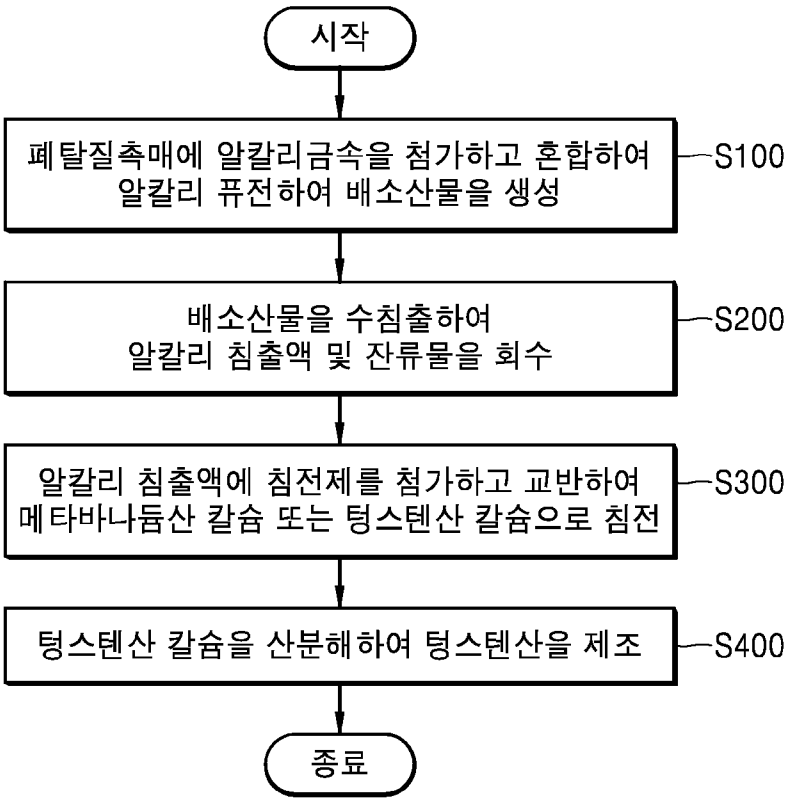
[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 잔류물을 회수하고,
(i) 상기 잔류물에 황산 또는 염산을 첨가하여 산침출시키는 단계;
(ii) 산침출액에 수산화나트륨을 첨가하고 반응시켜 메타타이타닉 산[meta titanic cid, $TiO(OH)_2$]으로 침전시키는 단계; 및
(iii) 상기 메타타이타닉 산을 하소하여 이산화티타늄을 회수하는 단계를 더 포함하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 산침출은 323 K 내지 333 K에서 2 시간 내지 3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

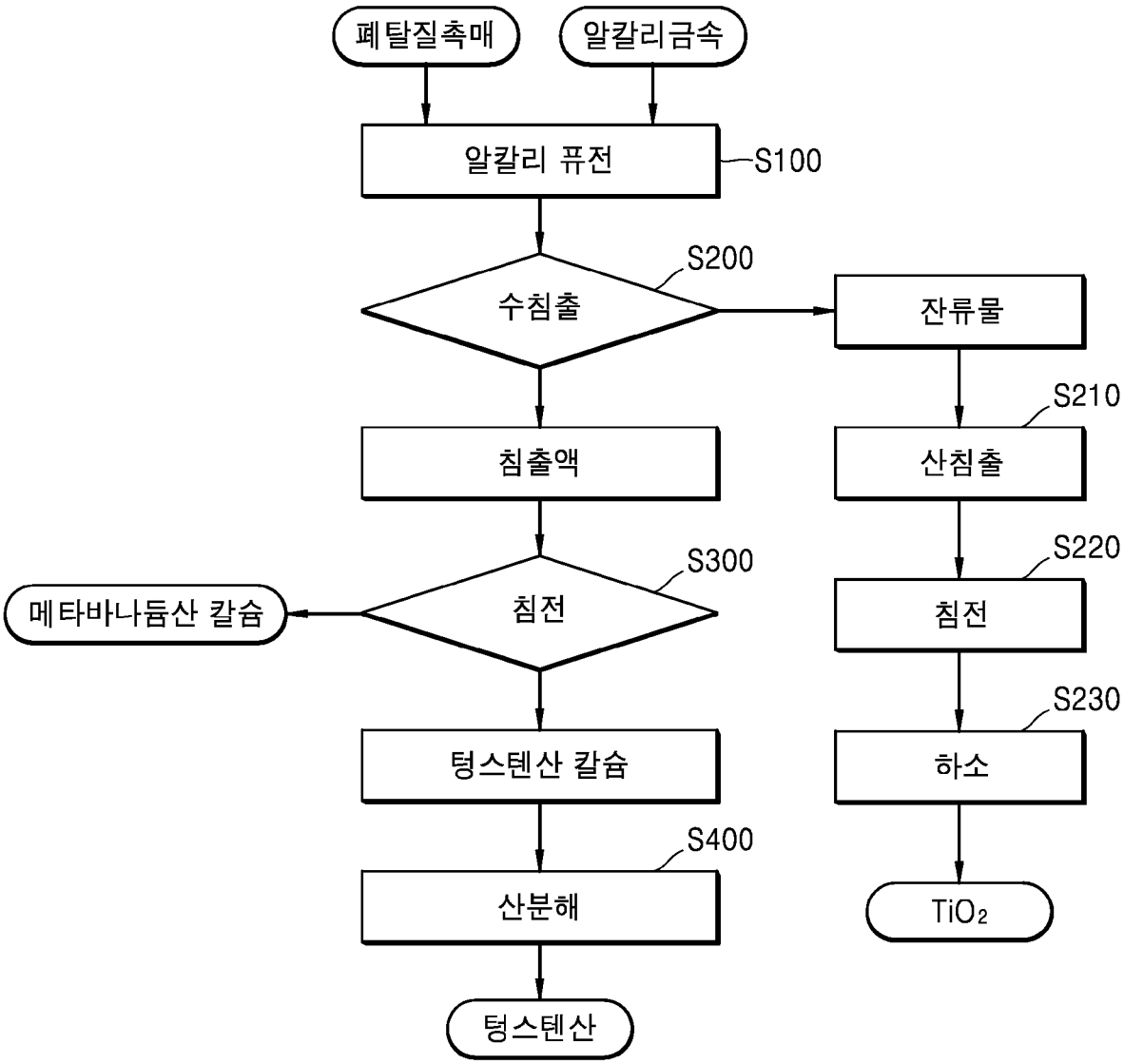
[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 수산화나트륨을 첨가하고 반응시키는 단계에서 pH를 2 이하로 조절하여 침출률이 99 % 이상인 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

[청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 하소는 850 K 내지 900 K에서 4 시간 내지 5 시간 수행하는 것을 특징으로 하는 알칼리 퓨전을 통한 폐탈질촉매로부터 선택적 유가금속 회수방법.

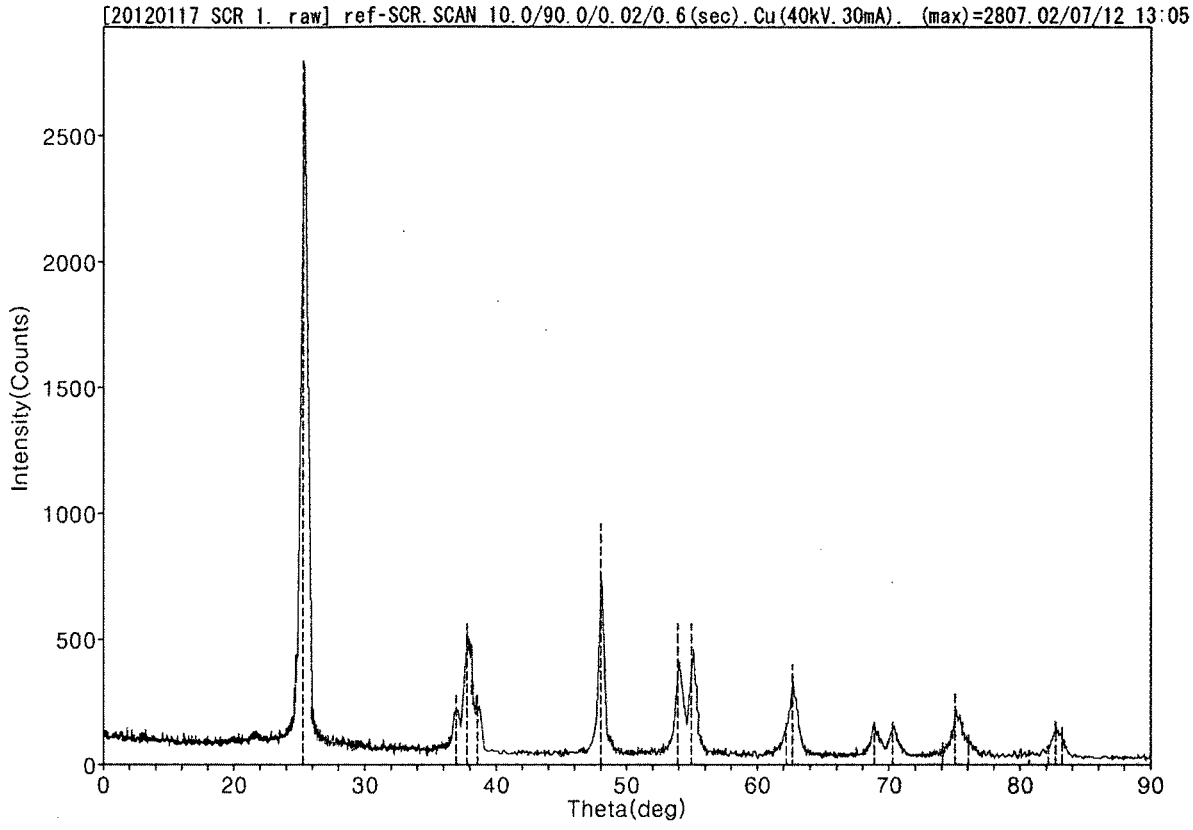
[도1]


시작
폐탈질촉매에 알칼리금속을 첨가하고 혼합하여 알칼리 퓨전하여 배소산물을 생성
S100
배소산물을 수침출하여 알칼리 침출액 및 잔류물을 회수
S200
알칼리 침출액에 침전제를 첨가하고 교반하여 메타바나듐산 칼슘 또는 텅스텐산 칼슘으로 침전
S300
텅스텐산 칼슘을 산분해하여 텅스텐산을 제조
S400
종료

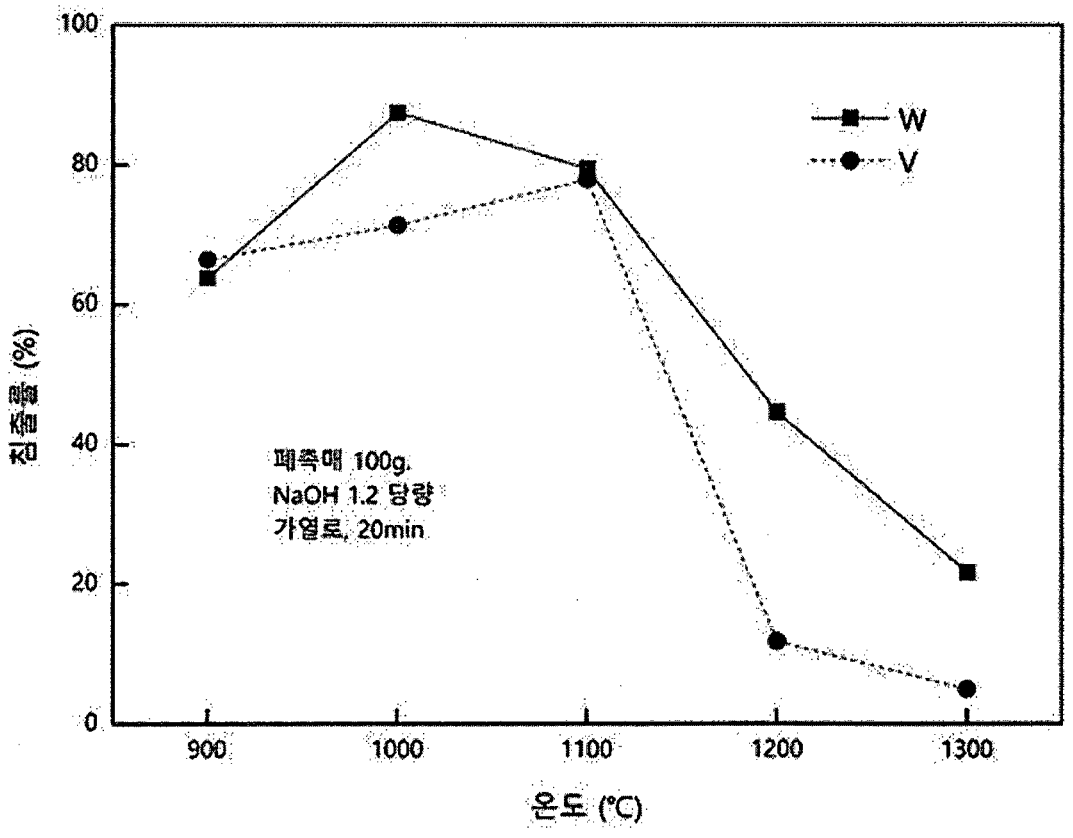
[도2]


폐탈질촉매
알칼리금속
알칼리 퓨전
S100
수침출
S200
잔류물
침출액
S210
산침출
메타바나듐산 칼슘
S300
침전
S220
침전
텅스텐산 칼슘
S230
하소
산분해
S400
TiO_2
텅스텐산

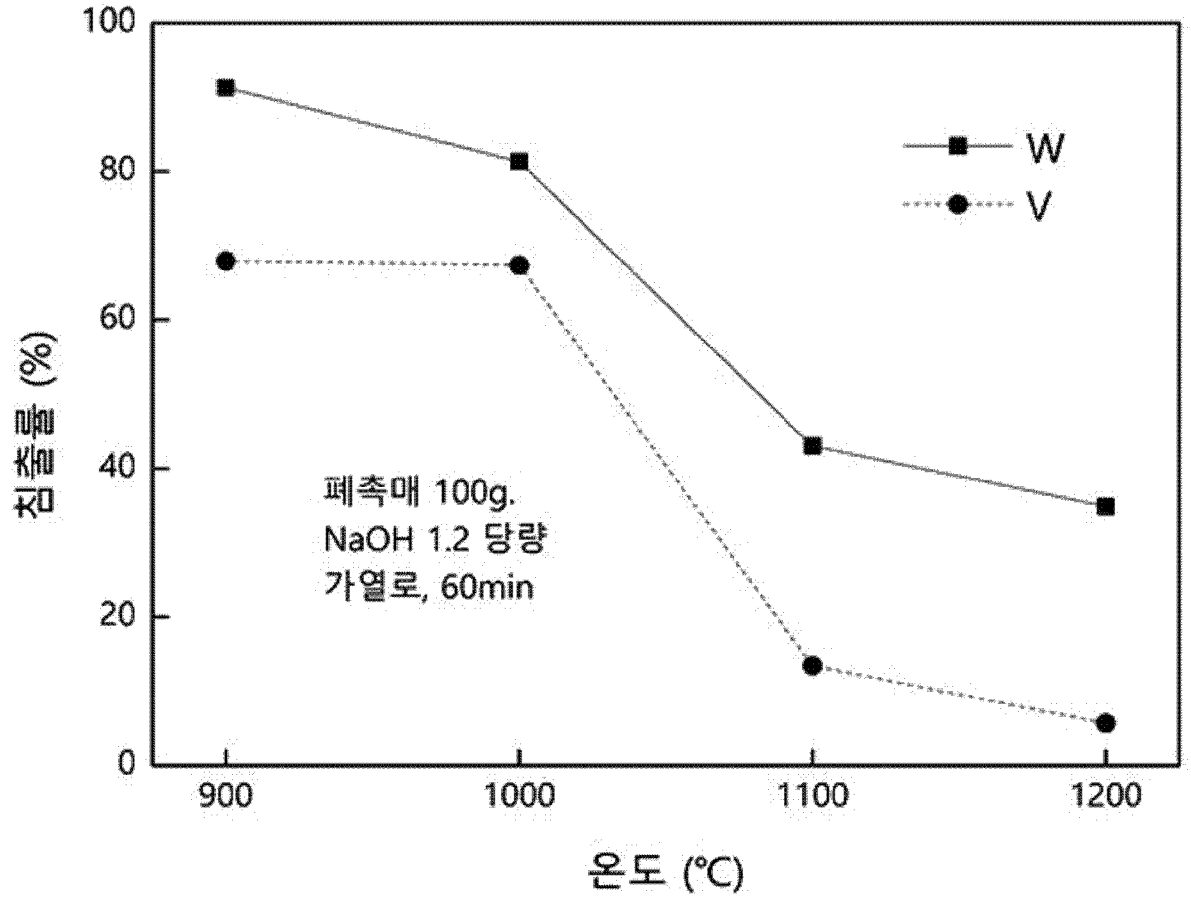
[도 3]


[20120117 SCR 1. raw] ref-SCR.SCAN 10.0/90.0/0.02/0.6(sec).Cu(40kV.30mA). (max)=2807.02/07/12 13:05
Intensity(Counts)
2500
2000
1500
1000
500
0
0
20
30
40
50
60
70
80
90
Theta(deg)

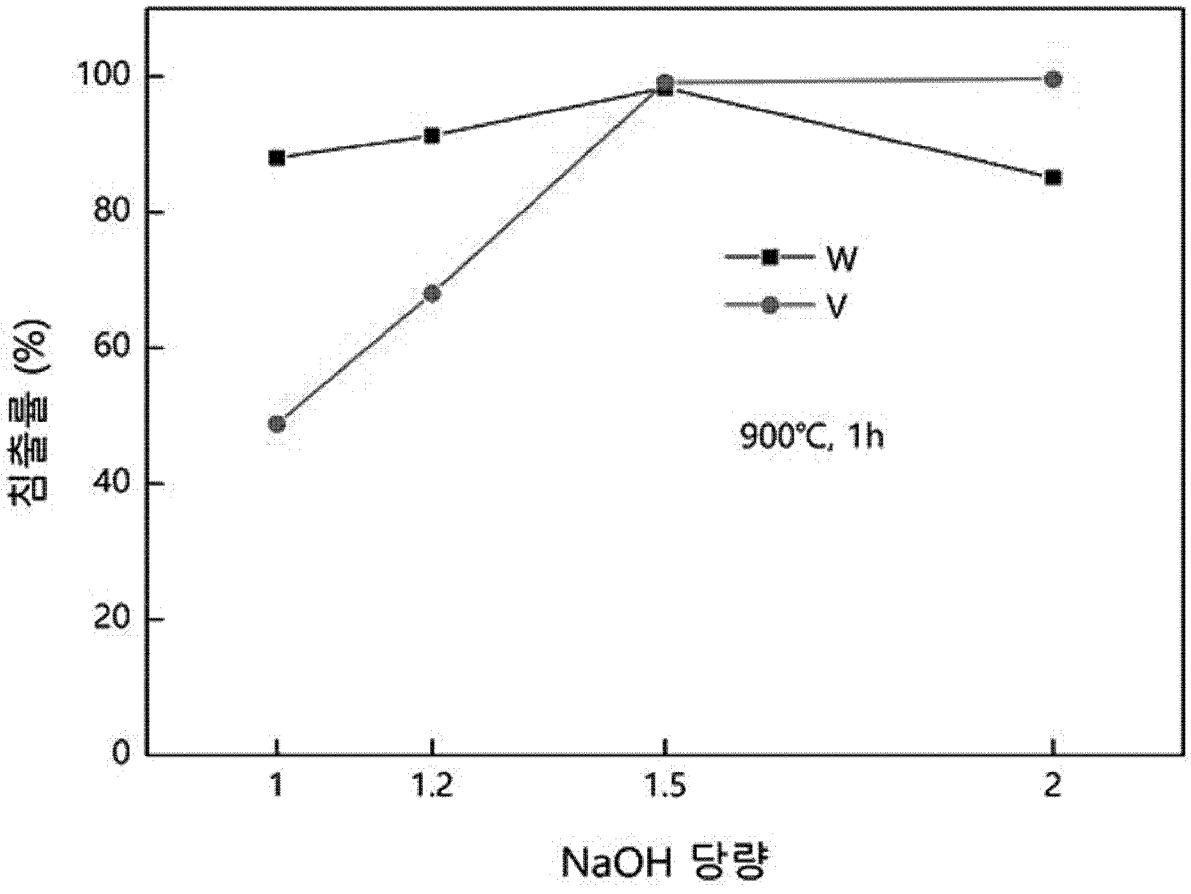
[도 4]


100
80
60
40
20
0
W
V
폐촉매 100g.
NaOH 1.2 당량
가열로, 20min
900
1000
1100
1200
1300
온도 (℃)

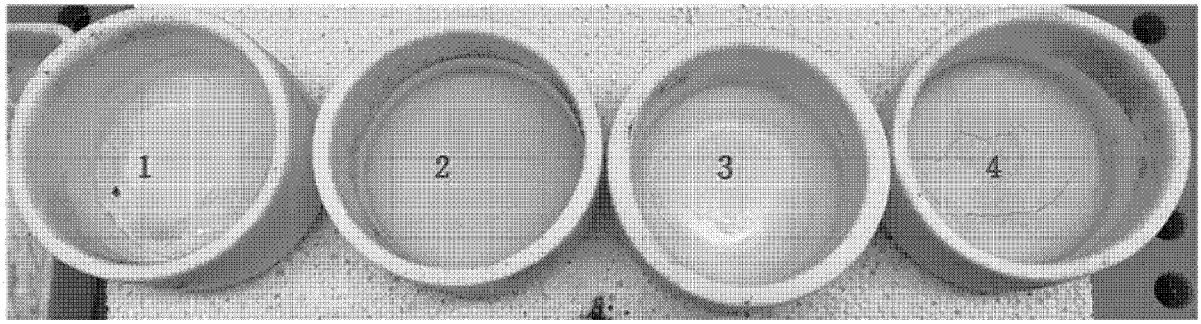
[도5]


100
80
60
40
20
0
침출률 (%)
W
V
폐촉매 100g.
NaOH 1.2 당량
가열로, 60min
900
1000
1100
1200
온도 (℃)

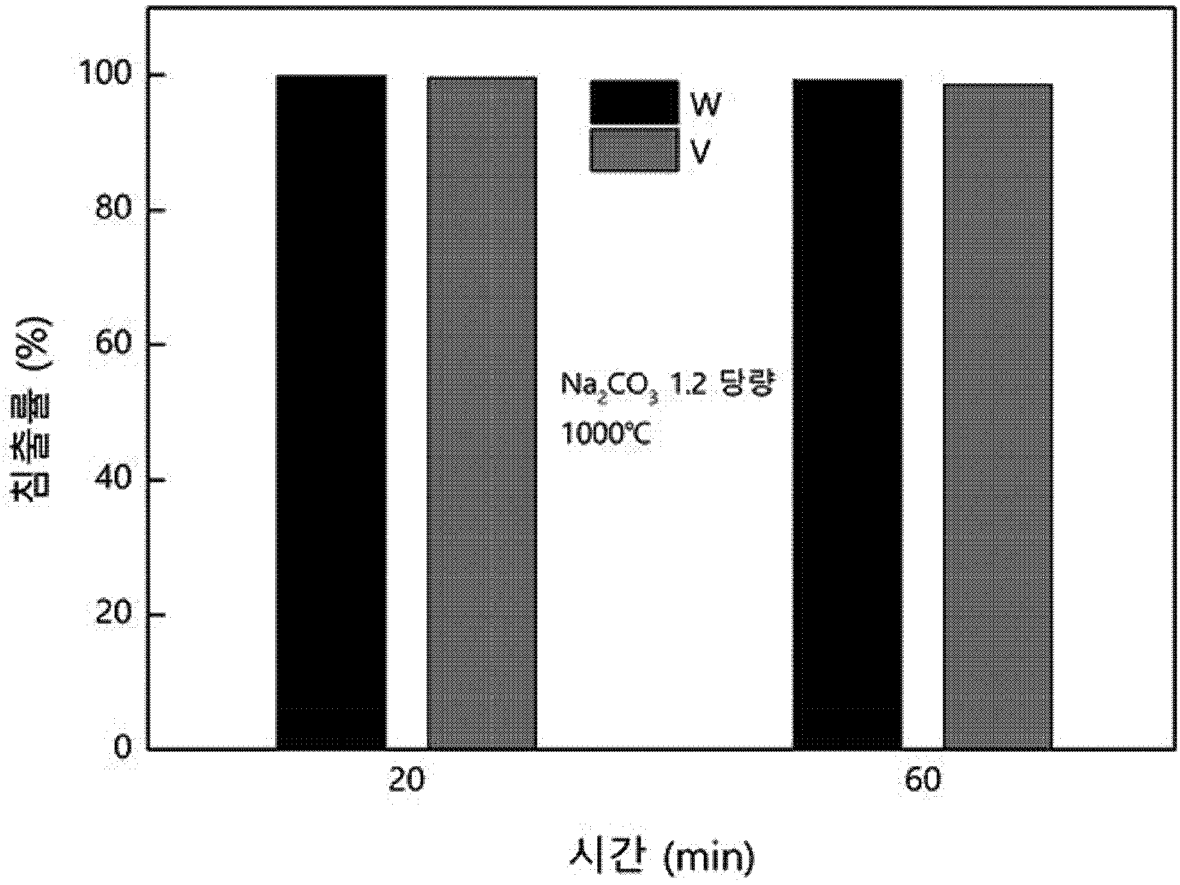
[도6]


100
80
60
40
20
0
침출률 (%)
W
V
900℃, 1h
1
1.2
1.5
2
NaOH 당량

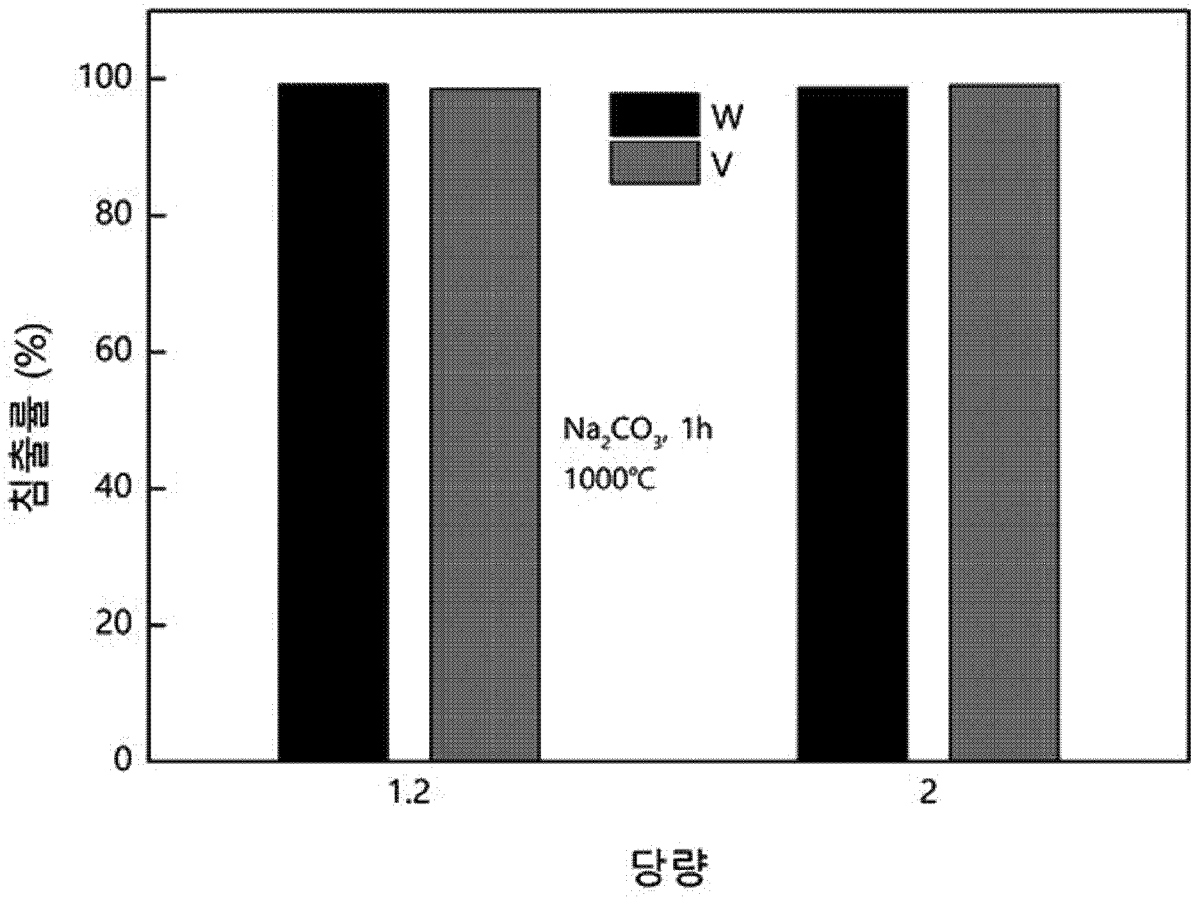
[도7]



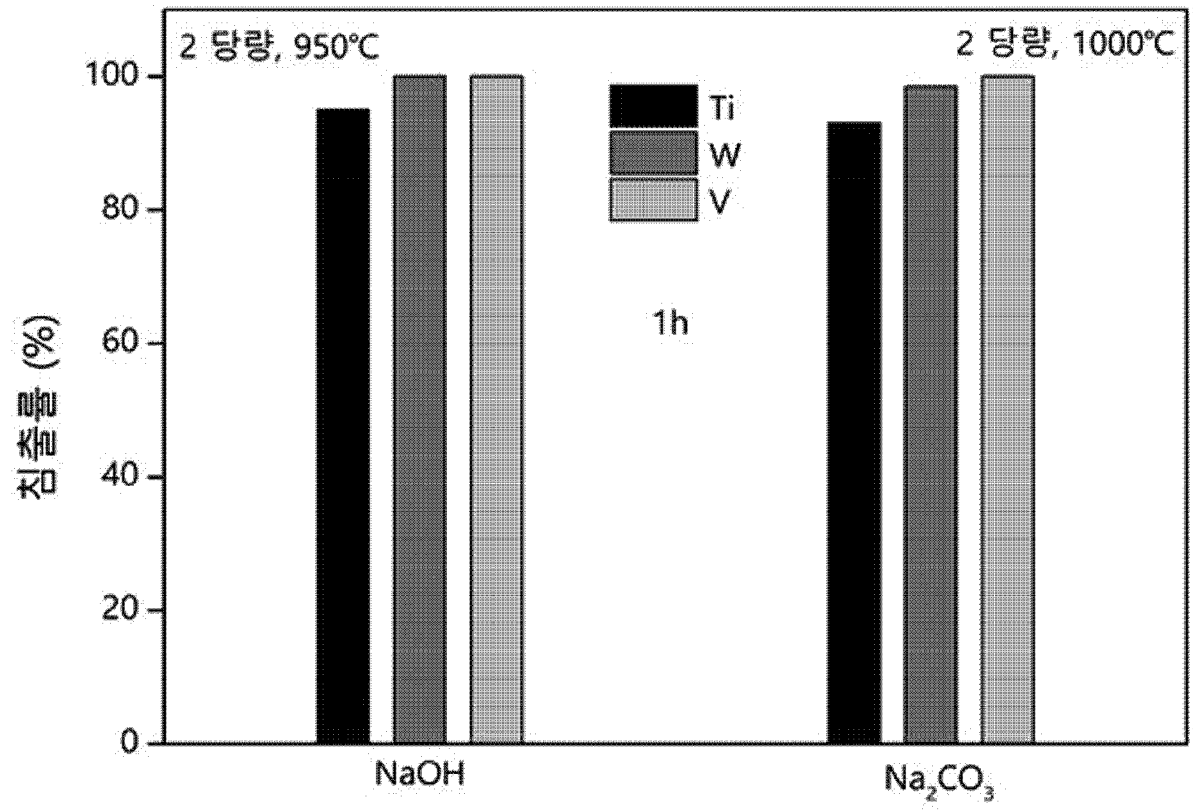
[도8]



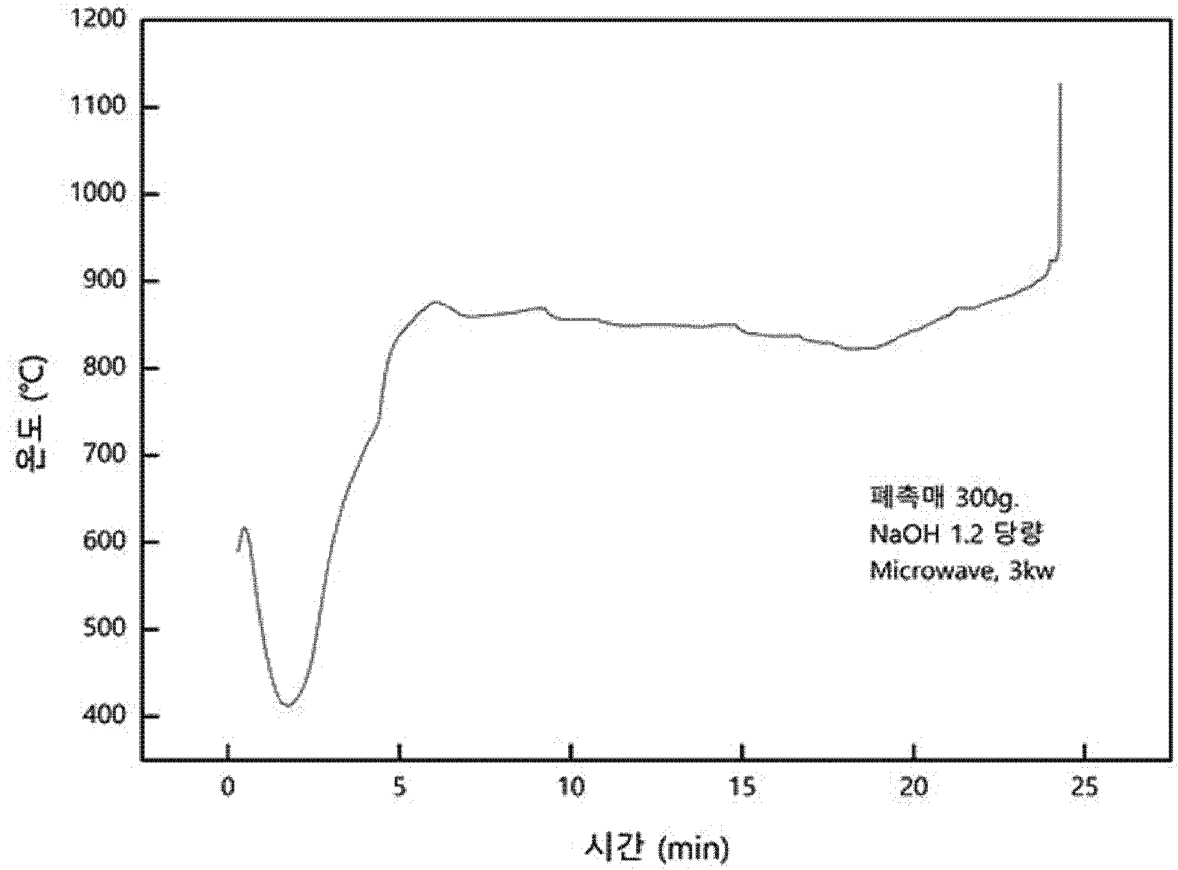
[도9]


100
80
60
40
20
0
침출률 (%)
W
V
Na_2CO_3, 1h
1000℃
1.2
2
당량

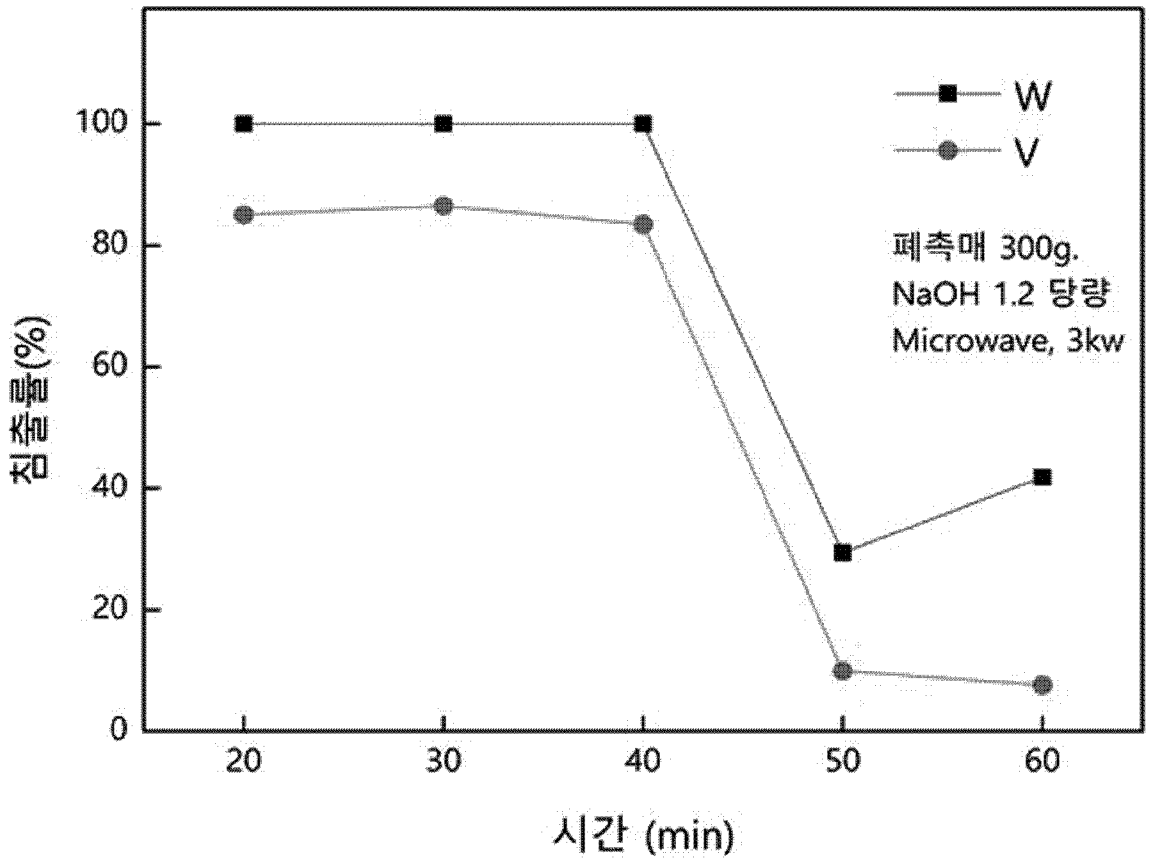
[도10]


2 당량, 950℃
2 당량, 1000℃
100
80
60
40
20
0
침출률 (%)
Ti
W
V
1h
NaOH
Na_2CO_3

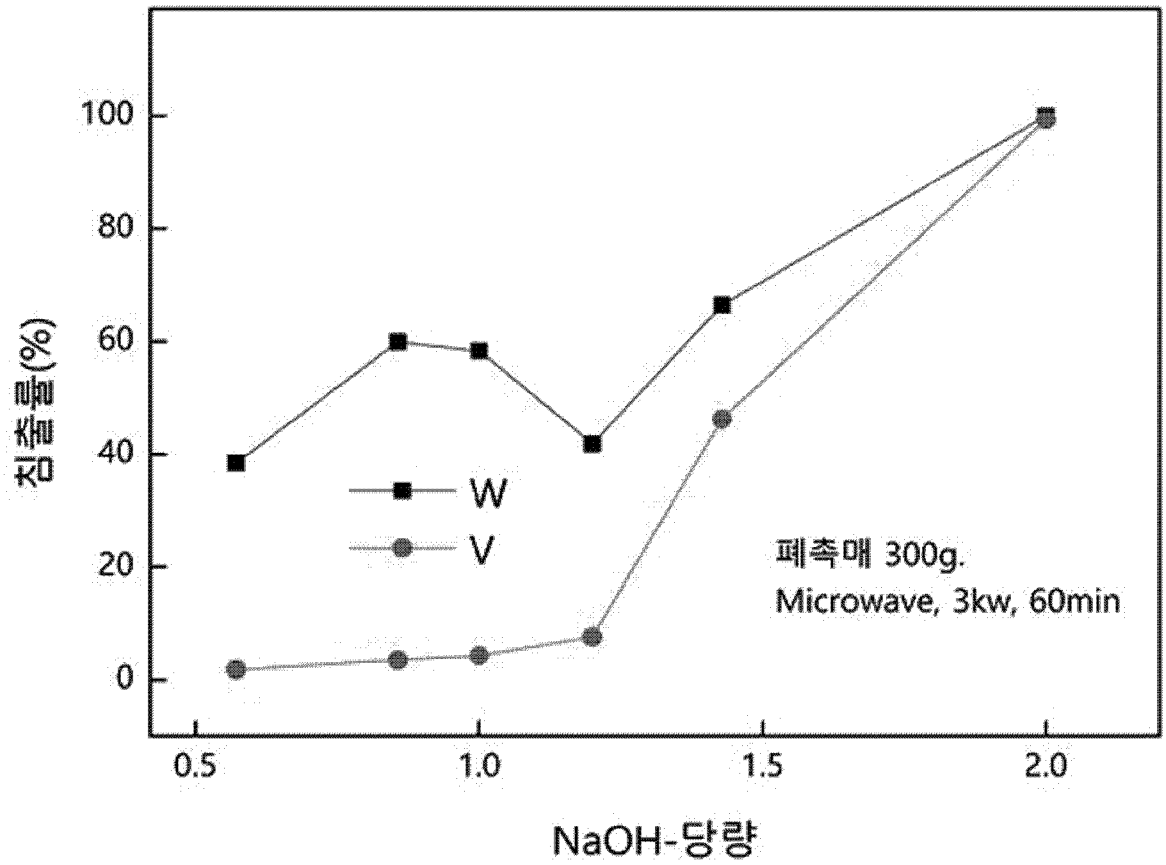
[도11]


1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
온도 (℃)
0
5
10
15
20
25
시간 (min)
폐측매 300g.
NaOH 1.2 당량
Microwave, 3kw

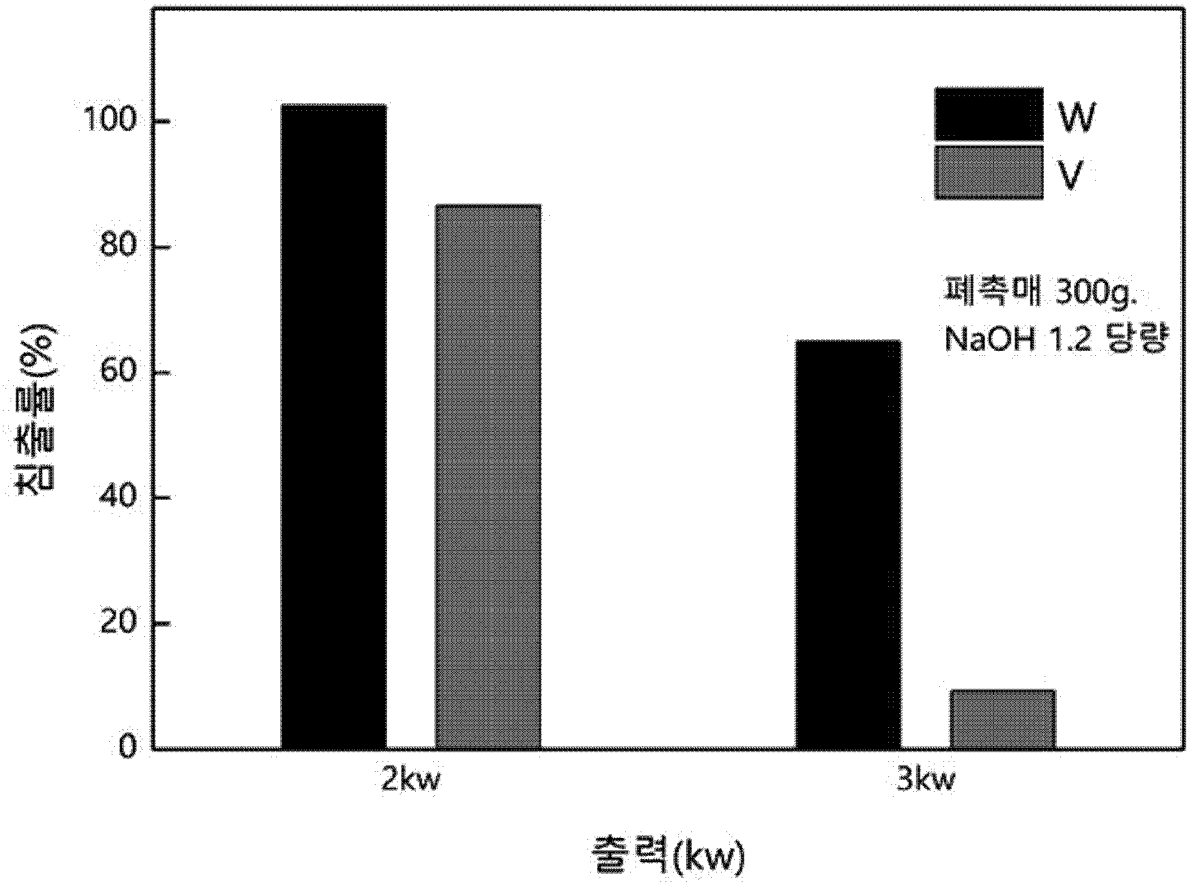
[도12]


100
80
60
40
20
0
침출률(%)
20
30
40
50
60
시간 (min)
W
V
폐측매 300g.
NaOH 1.2 당량
Microwave, 3kw

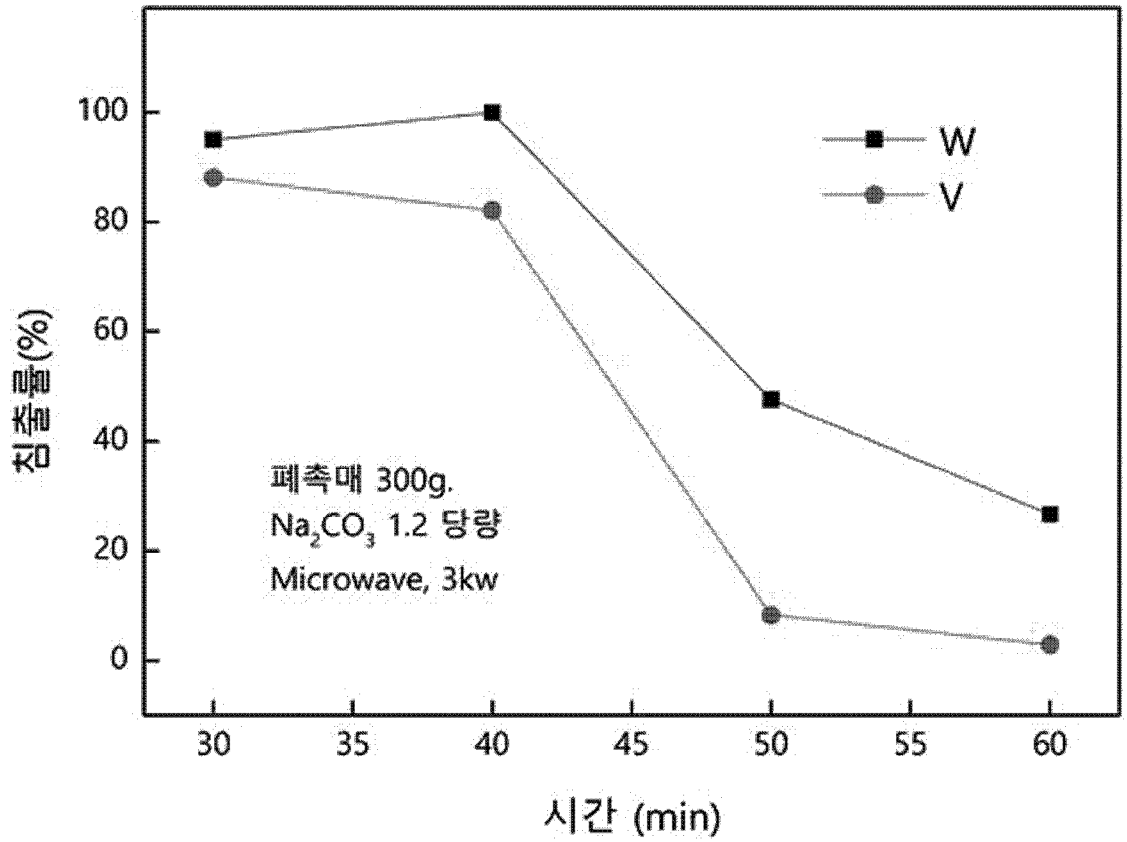
[도13]


100
80
60
40
20
0
침출률(%)
W
V
폐촉매 300g.
Microwave, 3kw, 60min
0.5
1.0
1.5
2.0
NaOH-당량

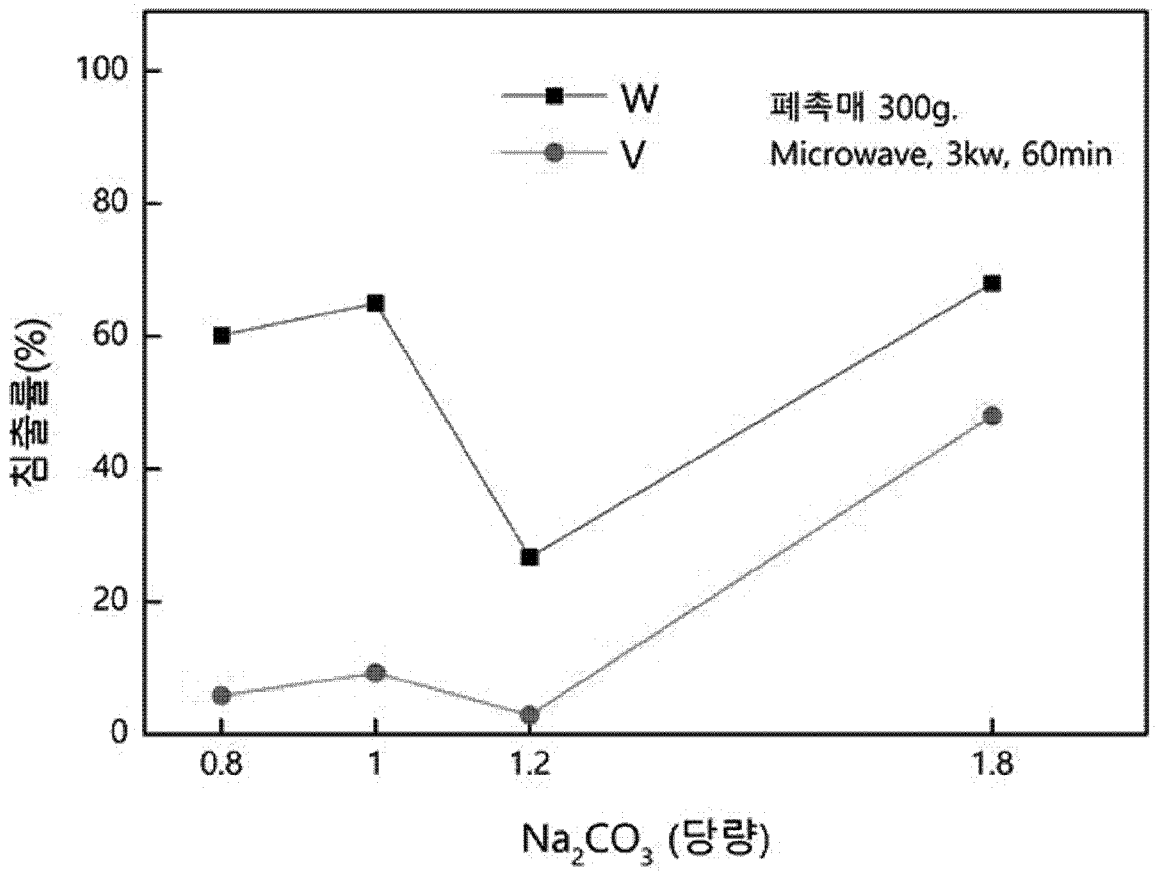
[도14]


100
80
60
40
20
0
침출률(%)
W
V
폐촉매 300g.
NaOH 1.2 당량
2kw
3kw
출력(kw)

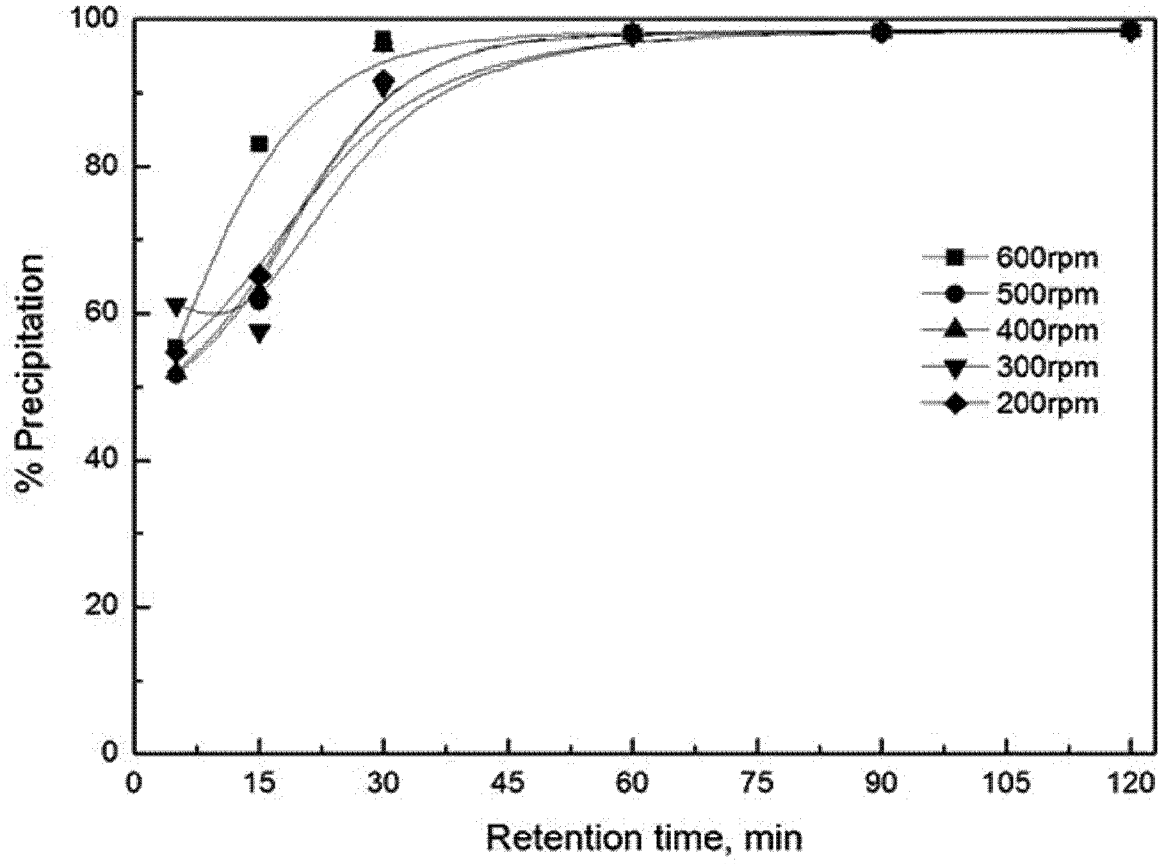
[도15]


100
80
60
40
20
0
침출률(%)
W
V
폐촉매 300g.
Na2CO3 1.2 당량
Microwave, 3kw
30
35
40
45
50
55
60
시간 (min)

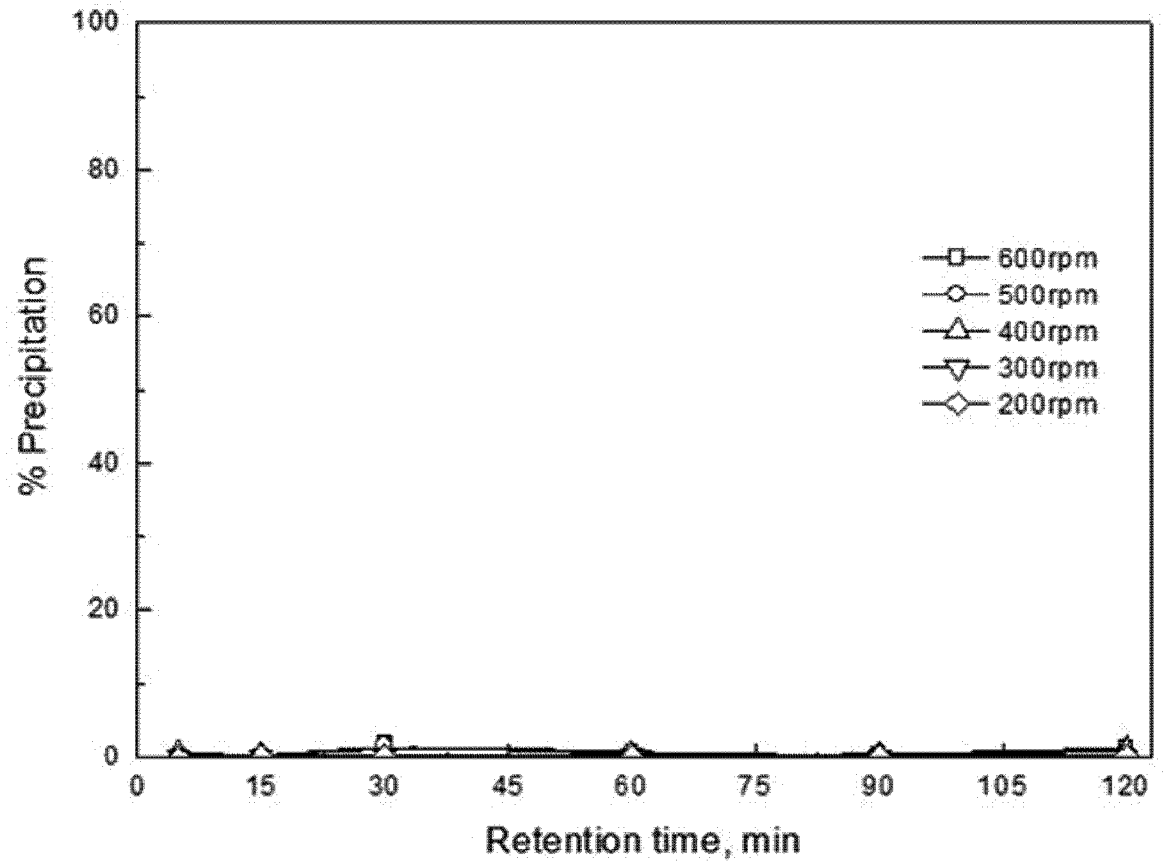
[도16]


100
80
60
40
20
0
침출률(%)
W
V
폐촉매 300g.
Microwave, 3kw, 60min
0.8
1
1.2
1.8
Na2CO3 (당량)

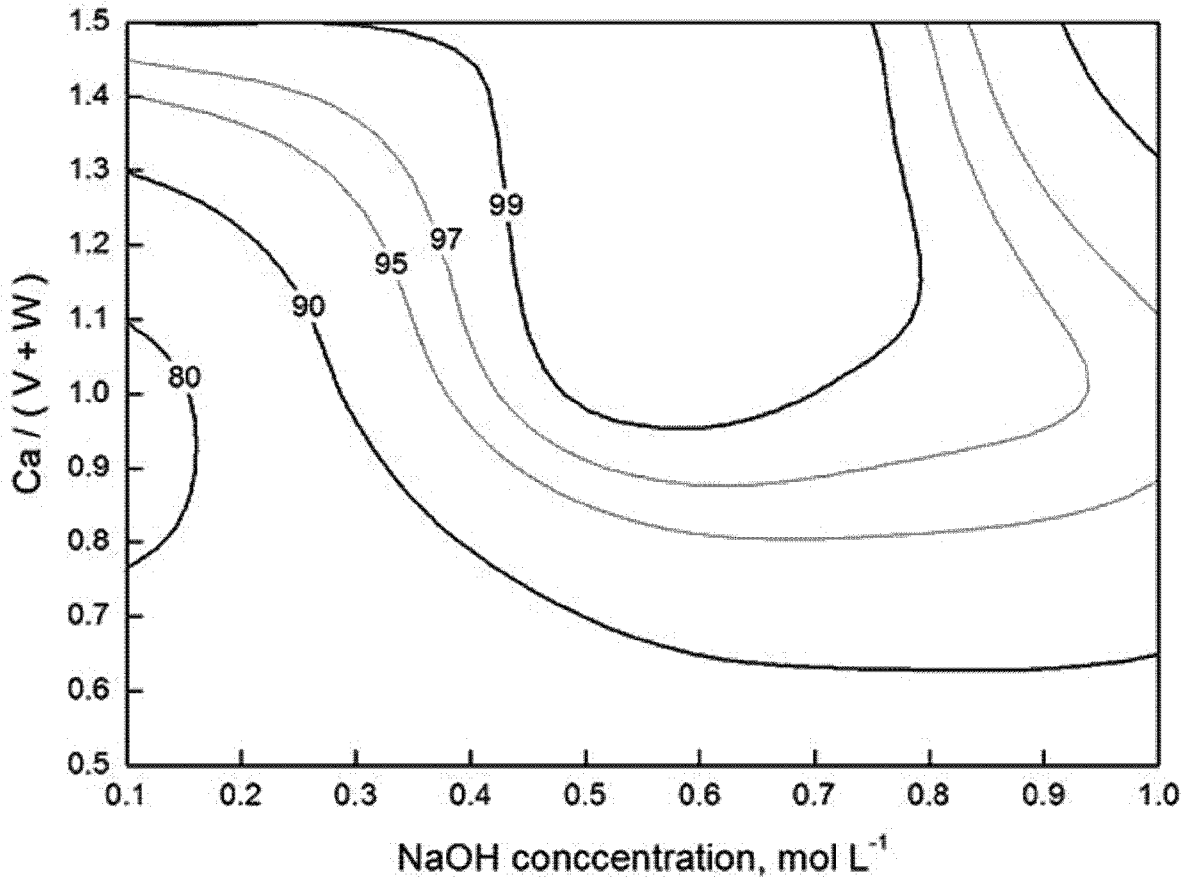
[도17]


100
80
60
40
20
0
% Precipitation
0
15
30
45
60
75
90
105
120
Retention time, min
600rpm
500rpm
400rpm
300rpm
200rpm

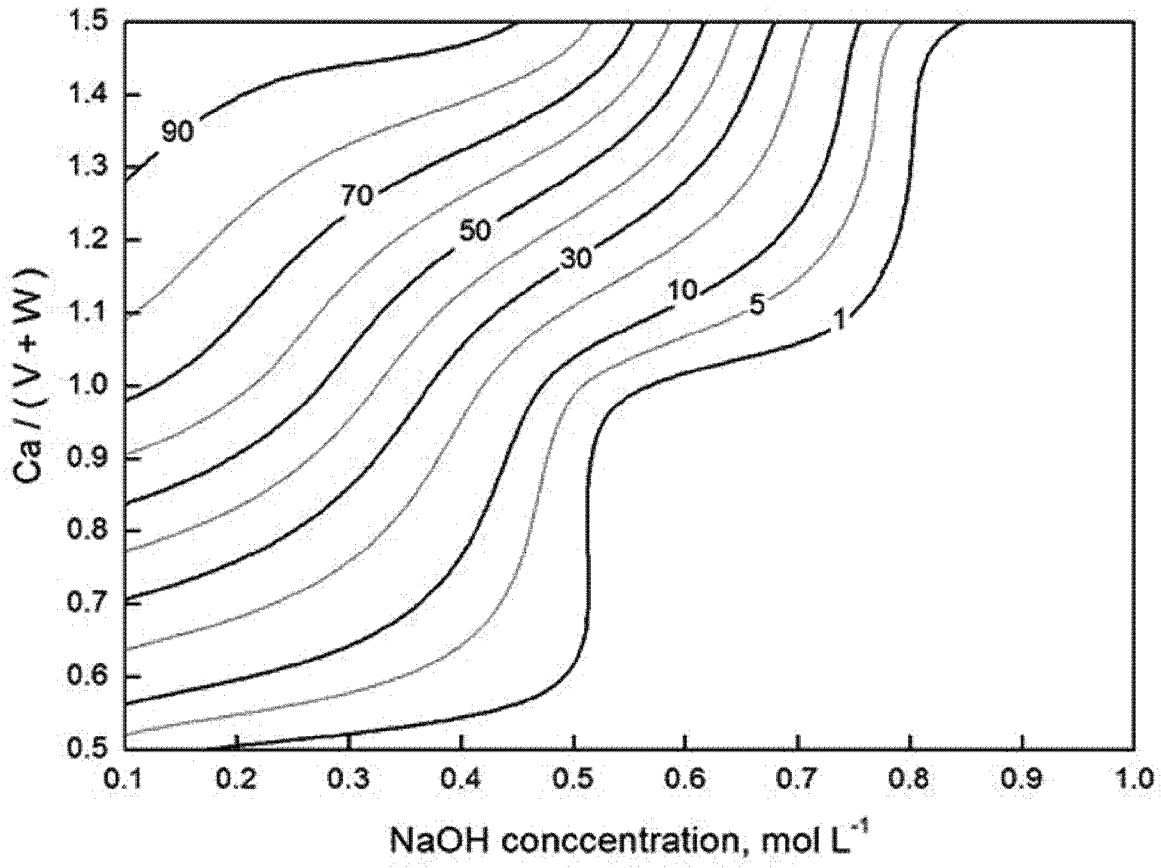
[도18]


100
80
60
40
20
0
% Precipitation
0
15
30
45
60
75
90
105
120
Retention time, min
600rpm
500rpm
400rpm
300rpm
200rpm

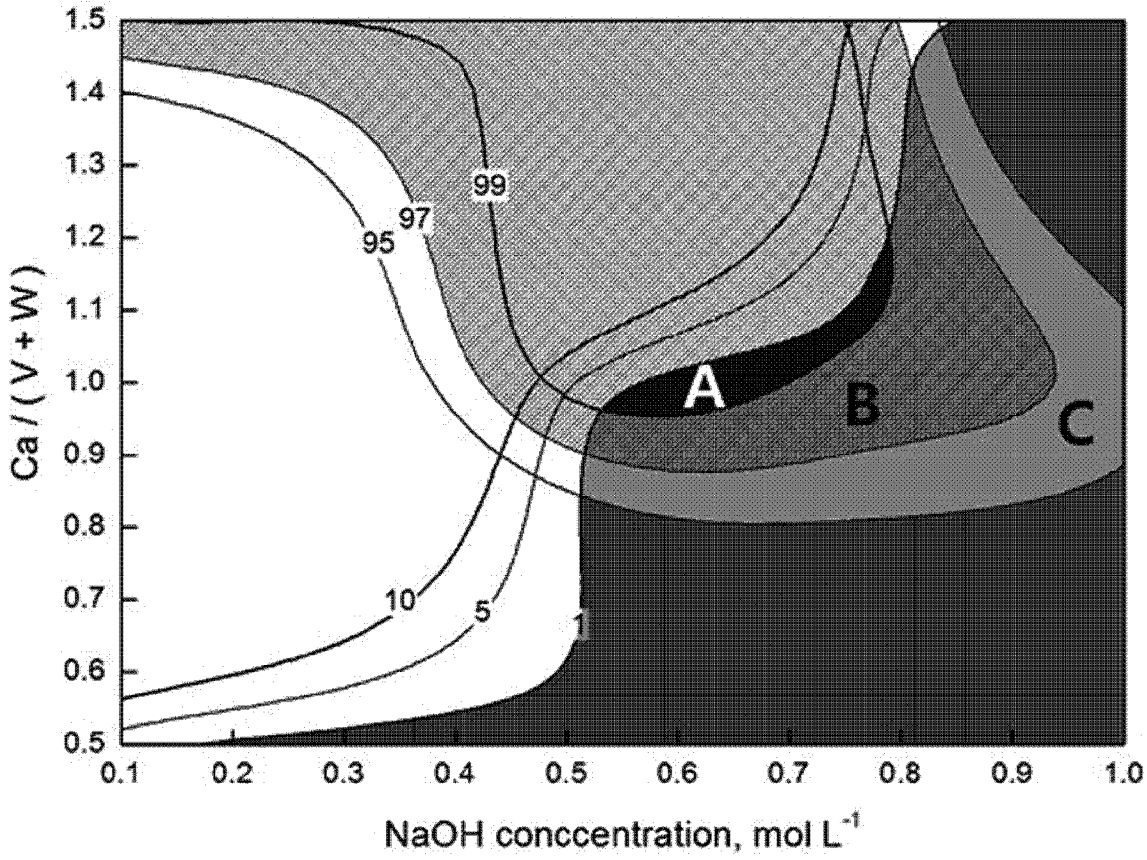
[도19]


Ca / (V + W)
NaOH conccentration, mol L-1
99
97
95
90
80

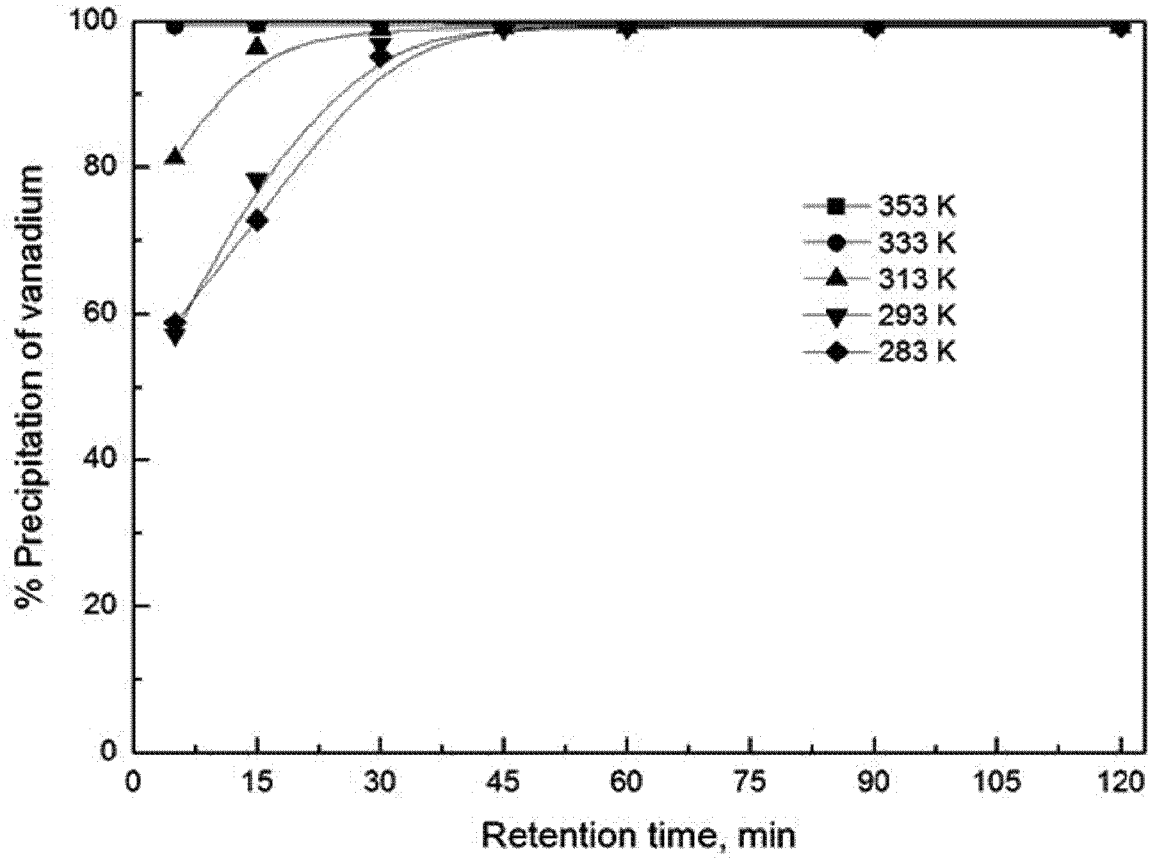
[도20]


Ca / (V + W)
NaOH conccentration, mol L-1
90
70
50
30
10
5
1

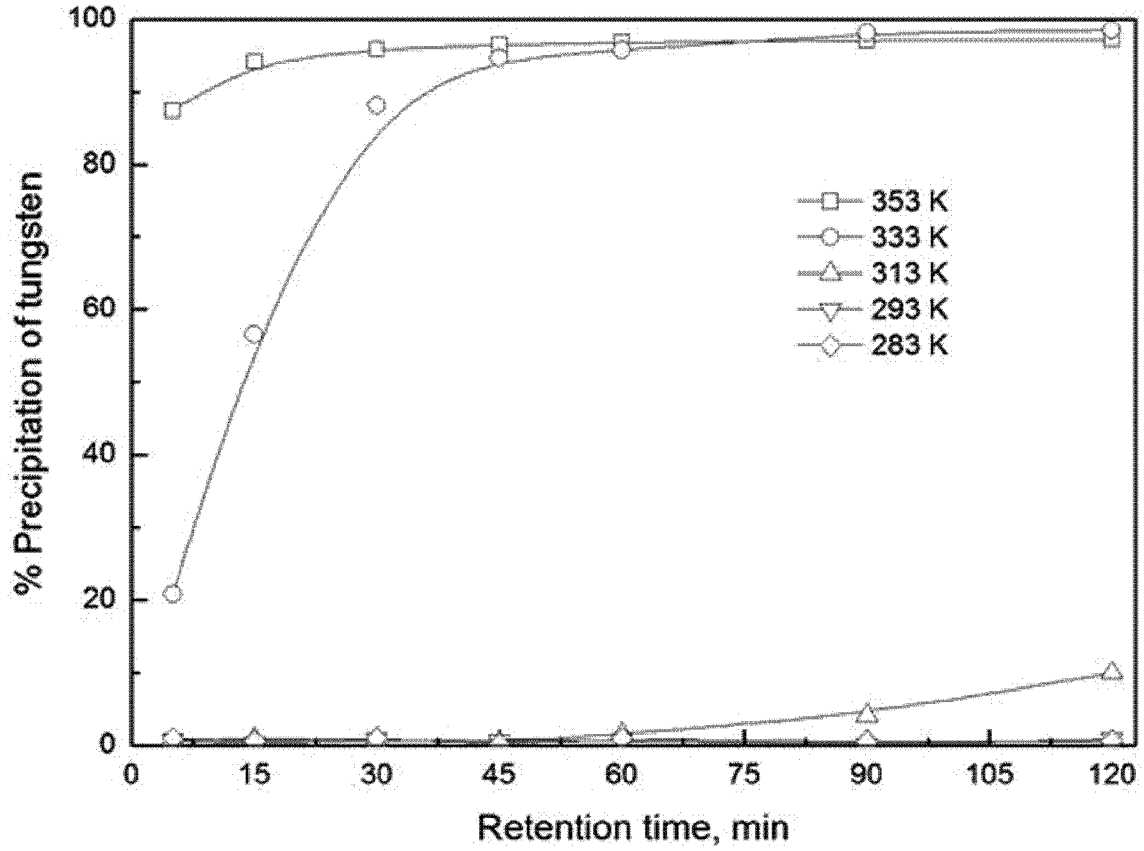
[도21]


Ca / (V + W)
NaOH conccentration, mol L-1
99
97
95
10
5
1
A
B
C

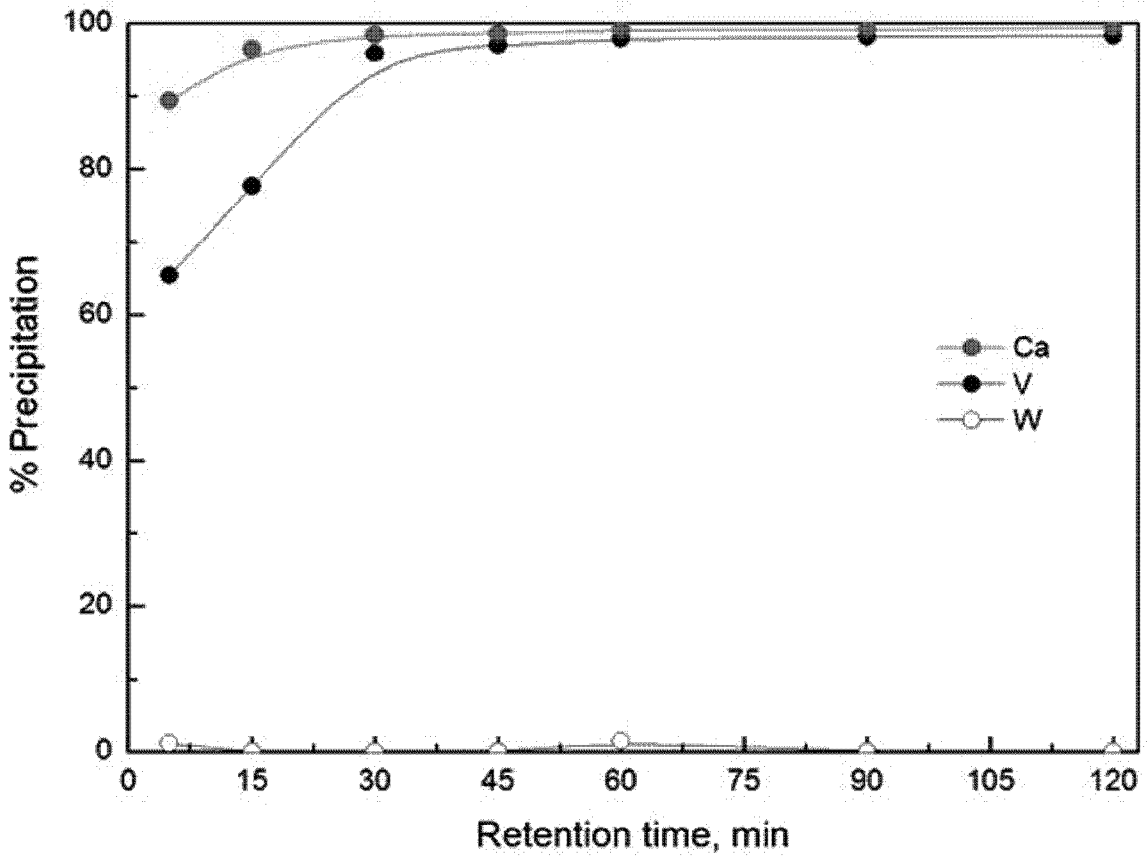
[도22]


% Precipitation of vanadium
Retention time, min
353 K
333 K
313 K
293 K
283 K

[도23]


% Precipitation of tungsten
Retention time, min
353 K
333 K
313 K
293 K
283 K
0
20
40
60
80
100
0
15
30
45
60
75
90
105
120

[도24]


% Precipitation
Retention time, min
Ca
V
W
0
20
40
60
80
100
0
15
30
45
60
75
90
105
120

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/008523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 34/36(2006.01)i, C22B 1/02(2006.01)i, C22B 3/12(2006.01)i, C22B 3/20(2006.01)i, C22B 34/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B 34/36; C22B 11/00; C22B 3/04; C22B 3/06; C22B 34/12; C22B 34/22; C22B 7/00; C22B 1/02; C22B 3/12; C22B 3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: waste denitrification catalyst, alkali metal, alkali fusion, roasted products, precipitator, tungstic acid, valuable metal, recovery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1281579 B1 (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 03 July 2013 See paragraphs [0022]-[0043]; claims 1-2, 5; and figure 1.	1-11
A		12-15
Y	KR 10-1452179 B1 (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 24 October 2014 See paragraphs [0062]-[0072]; claims 1-7; and figures 1-2.	1-11
Y	KR 10-2014-0104254 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 28 August 2014 See paragraphs [0011]-[0035]; and claims 1-17.	4
A	KR 10-0573004 B1 (HANGIL CO., LTD. et al.) 24 April 2006 See paragraphs [0008]-[0024]; and figure 1.	1-15
A	JP 2009-511755 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, INC.) 19 March 2009 See paragraphs [0008]-[0032]; and claims 1-20.	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 NOVEMBER 2018 (23.11.2018)	**26 NOVEMBER 2018 (26.11.2018)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/008523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1281579 B1	03/07/2013	CN 104603306 A	06/05/2015
		EP 2894233 A1	15/07/2015
		EP 2894233 A4	18/11/2015
		EP 2894233 B1	04/04/2018
		US 10017839 B2	10/07/2018
		US 2015-0203938 A1	23/07/2015
		WO 2014-038762 A1	13/03/2014
KR 10-1452179 B1	24/10/2014	CN 106164304 A	23/11/2016
		CN 106164304 B	03/08/2018
		MX 2016011527 A	13/04/2017
		US 2016-0376682 A1	29/12/2016
		WO 2015-137653 A1	17/09/2015
KR 10-2014-0104254 A	28/08/2014	KR 10-1454645 B1	27/10/2014
KR 10-0573004 B1	24/04/2006	KR 10-2002-0035085 A	09/05/2002
		KR 10-2003-0083558 A	30/10/2003
JP 2009-511755 A	19/03/2009	AT 502127 T	15/04/2011
		AU 2006-302928 A1	26/04/2007
		BR PI0616740 A2	28/06/2011
		BR PI0616740 B1	01/09/2015
		CA 2625087 A1	26/04/2007
		CN 101292052 A	22/10/2008
		CN 101292052 B	02/01/2013
		EP 1941067 A2	09/07/2008
		EP 1941067 B1	16/03/2011
		JP 5171631 B2	27/03/2013
		KR 10-2008-0058344 A	25/06/2008
		US 2007-0092416 A1	26/04/2007
		US 7625536 B2	01/12/2009
		WO 2007-046975 A2	26/04/2007
		WO 2007-046975 A3	23/08/2007
		ZA 200801862 B	26/11/2008

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/008523

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22B 34/36(2006.01)i, C22B 1/02(2006.01)i, C22B 3/12(2006.01)i, C22B 3/20(2006.01)i, C22B 34/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C22B 34/36; C22B 11/00; C22B 3/04; C22B 3/06; C22B 34/12; C22B 34/22; C22B 7/00; C22B 1/02; C22B 3/12; C22B 3/20

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폐탈질촉매, 알칼리금속, 알칼리 퓨전, 배소산물, 침전제, 텅스텐산, 유가금속, 회수

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1281579 B1 (한국지질자원연구원) 2013.07.03 단락 [0022]-[0043]; 청구항 1-2, 5; 및 도면 1 참조.	1-11
A		12-15
Y	KR 10-1452179 B1 (한국지질자원연구원) 2014.10.24 단락 [0062]-[0072]; 청구항 1-7; 및 도면 1-2 참조.	1-11
Y	KR 10-2014-0104254 A (한국생산기술연구원) 2014.08.28 단락 [0011]-[0035]; 및 청구항 1-17 참조.	4
A	KR 10-0573004 B1 (주식회사 한길 등) 2006.04.24 단락 [0008]-[0024]; 및 도면 1 참조.	1-15
A	JP 2009-511755 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, INC.) 2009.03.19 단락 [0008]-[0032]; 및 청구항 1-20 참조.	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 11월 23일 (23.11.2018)	2018년 11월 26일 (26.11.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김진호
전화번호 +82-42-481-8699

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/008523

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1281579 B1	2013/07/03	CN 104603306 A	2015/05/06
		EP 2894233 A1	2015/07/15
		EP 2894233 A4	2015/11/18
		EP 2894233 B1	2018/04/04
		US 10017839 B2	2018/07/10
		US 2015-0203938 A1	2015/07/23
		WO 2014-038762 A1	2014/03/13
KR 10-1452179 B1	2014/10/24	CN 106164304 A	2016/11/23
		CN 106164304 B	2018/08/03
		MX 2016011527 A	2017/04/13
		US 2016-0376682 A1	2016/12/29
		WO 2015-137653 A1	2015/09/17
KR 10-2014-0104254 A	2014/08/28	KR 10-1454645 B1	2014/10/27
KR 10-0573004 B1	2006/04/24	KR 10-2002-0035085 A	2002/05/09
		KR 10-2003-0083558 A	2003/10/30
JP 2009-511755 A	2009/03/19	AT 502127 T	2011/04/15
		AU 2006-302928 A1	2007/04/26
		BR PI0616740 A2	2011/06/28
		BR PI0616740 B1	2015/09/01
		CA 2625087 A1	2007/04/26
		CN 101292052 A	2008/10/22
		CN 101292052 B	2013/01/02
		EP 1941067 A2	2008/07/09
		EP 1941067 B1	2011/03/16
		JP 5171631 B2	2013/03/27
		KR 10-2008-0058344 A	2008/06/25
		US 2007-0092416 A1	2007/04/26
		US 7625536 B2	2009/12/01
		WO 2007-046975 A2	2007/04/26
		WO 2007-046975 A3	2007/08/23
		ZA 200801862 B	2008/11/26