(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0083141
(43) 공개일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 34/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0152179
(22) 출원일자 2012년12월24일
심사청구일자 2012년12월24일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이동원
경남 창원시 성산구 대암로 253, 106동 902호 (성주동, 일신대동프리빌리지아파트)
백연경
경상남도 창원시 성산구 가음정동 재료연구소아파트 103호
(74) 대리인
이원희

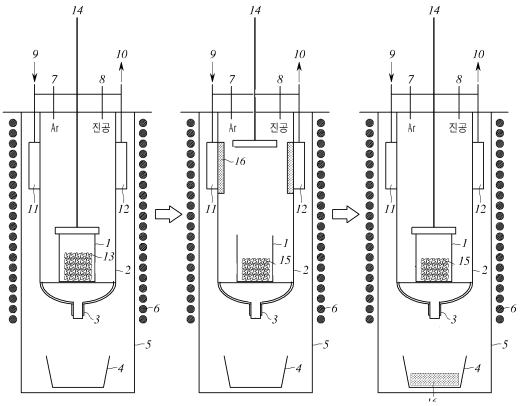
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **마그네슘 증기를 이용한 고순도 바나듐의 제조 방법 및 이를 위한 제조장치**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 고순도 바나듐(V)의 제조방법 및 고순도 바나듐의 제조장치를 제공하는 데 있다. 이를 위하여, 본 발명은 바나듐 산화물을 마그네슘을 이용하여 바나듐(V)으로 환원시키는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 바나듐(V)으로부터 산화마그네슘(MgO)을 제거하는 단계(단계 2)를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 마그네슘(Mg) 증기를 이용한 고순도의 바나듐(V) 분말의 제조방법은 자연계에서 얻은 광물 내에 존재하는 산화된 바나듐을 마그네슘(Mg) 증기로 환원시킴으로써 고순도의 바나듐(V)을 제조하는 방법으로써, 공정과정이 간단하며, 칼슘(Ca) 대신 마그네슘(Mg)을 사용함으로써 취급이 용이하고, 대량 생산에 적용할 경우에도 고순도의 바나듐(V)을 제조할 수 있으므로, 철강 소재 및 티타늄 소재의 합금 원소, 또는 수소저장합금의 원료 등 산업 전반에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 이를 위한 장치를 이용하면 고순도의 바나듐을 분리하고 사용된 마그네슘을 회수하여 재사용할 수 있다는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3140
부처명	지식경제부
연구사업명	주요사업
연구과제명	플렉서블 다공성 금속 소재 제조 기술개발(1/3)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘을 이용하여 750 ℃ 내지 950 ℃의 온도 범위에서 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 환원된 바나듐(V)으로부터 산화마그네슘(MgO)을 제거하는 단계(단계 2)를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1의 마그네슘은 1.0 내지 1.5 기압의 증기인 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1의 환원 시간은 10 시간 내지 48 시간인 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1의 환원 반응 후 잔여 마그네슘(Mg)을 진공 응축시킨 후 회수하여 재사용하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2는 산성 수용액으로 산화마그네슘(MgO)을 세척하여 제거하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 산성 수용액은 염산 수용액, 질산 수용액 및 황산 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 산성 수용액은 1 내지 10 중량%의 염산 수용액인 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법.

청구항 8

반응용기를 밀폐할 수 있는 덮개를 구비하고 바나듐 산화물과 마그네슘을 수용하는 반응용기;

상기 반응용기를 내부에 수용하며, 상부 외주면에 냉각 순환부를 구비하고 하부에 마그네슘을 회수하기 위한 개구부를 포함하는 상단용기;

상기 상단용기의 하부와 이격되어 구비되어 응축된 마그네슘을 회수하는 하단용기;

상기 상단용기 및 하단용기를 둘러싸 외벽을 형성하는 챔버; 및

챔버 내부를 가열시키기 위하여 상기 챔버의 외주면에 구비되는 가열부;

를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제조장치는 마그네슘의 기화 또는 응축을 돕기 위하여 상기 챔버 상부에 진공 라인 또는 아르곤 라인을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 상단용기의 냉각 순환부는 냉각수에 의한 수냉식 냉각으로 마그네슘 증기를 냉각하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 상단용기 하부는 마그네슘을 하단 용기로 회수할 수 있도록 볼(bowl) 형태로 구비되고 최하단부에 개구부를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 상단용기의 개구부에 노즐을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 반응용기는 상부에 개구부가 구비된 형태로서, 상기 개구부에는 반응용기 덮개가 구비되고, 상기 반응용기 덮개는 챔버의 상부로부터 상단용기 내부를 관통하여 상기 반응용기의 덮개와 연결된 반응용기 덮개의 개폐수단을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치.

청구항 14

제 8 항의 장치를 이용하여 700 내지 900 ℃에서 24 시간 내지 48 시간 동안 1.0 내지 1.5 기압의 마그네슘 증

기로 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시킨 후, 환원된 바나듐을 산성 수용액으로 세척하여 산화마그네슘(MgO)을 제거하여 고순도의 바나듐을 제조함과 동시에 사용된 마그네슘을 회수하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘 증기를 이용한 고순도 바나듐의 제조 방법 및 이를 위한 제조장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 바나듐(vanadium)은 원자번호 23번의 원소로, 원소기호는 V이다. 주기율표에서는 5족(5B족)에 속하는 은회색의 전이금속으로, 단단하나 연성(잡아 늘이기 쉬운 성질)과 전성(펴 늘일 수 있는 성질)이 있다. 원소 자체는 반응성이 커서 자연상태에서는 화합물로만 존재한다. 산화물 보호 피막을 만들기 때문에 상온의 공기 중에서 잘 산화되지 않으나, 가열하면 산화되며, 내부식성이 좋고 알칼리, 황산, 염산에 대해서도 안정하다. 녹는점과 끓는점이 높으며, 밀도는 철의 78 % 정도이다. 이온이나 화합물들은 산화 상태에 따라 여러 가지 색깔을 띤다.

[0003] 바나듐(V)은 주로 촉매제, 사진현상제 및 자동차 변환기 내의 산화 촉매제로도 사용되며, 섬유염색, 세라믹 착색시에도 사용되고 있다. 무엇보다, 철강에 바나듐을 첨가하면 철강의 강도가 향상되며, 특히 크로뮴 강에 첨가하면 상당히 우수한 강도를 얻을 수 있다. 바나듐(V)이 소량 첨가된 강철을 바나듐 강(Vanadium steel)이라 하고, 20세기 초반부터 사용되기 시작하였다. 바나듐 강은 바나듐의 함량에 따라 크게 두 가지로 나누는데, 함량이 0.15 내지 0.25 %인 것을 바나듐 고탄소강이라 하고, 1 내지 5 %인 것을 고속 공구강(high speed tool steel: HSS)이라 한다. 바나듐 강은 차축(액슬, axle), 크랭크 축, 자전거 골격, 기어, 칼 등을 제작하는 데 사용되고 있고, 고속 공구강은 말 그대로 고속 절삭 공구에 주로 사용되며, 수술용 칼 등 수술 도구에도 사용되고 있다. 이와 같이, 바나듐을 합금원소로 첨가한 합금 소재들은 현재 산업 전반에서 활용범위가 넓으며, 최근에는 수소저장합금의 원료로 사용됨에 따라, 고순도의 바나듐(V)의 제조방법에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0004] 바나듐(V)은 보통 다른 금속의 생산 공정에서 얻어지는 부산물을 처리하여 얻는다. 바나듐(V)이 함께 들어있는 자철석(magnetite) 광석이 바나듐(V)의 주된 공급원이 되는데, 광석에 들어있는 바나듐(V)은 철 제련과정에서 선철에 포함되어 들어가고, 선철을 가공하여 강철을 만들 때 슬래그(slag)에 들어가게 된다. 광석에 따라 다르지만, 바나듐(V)이 약 25 %나 들어있는 슬래그가 얻어지기도 한다.

[0005] 종래, 산업현장에서 바나듐(V)을 함유하고 있는 광석 또는 슬래그로부터 바나듐(V)을 제조하는 방법은 다음과 같다.

[0006] 첫 번째 방법은, 먼저 바나듐(V)이 들어있는 광석이나 슬래그를 소듐클로라이드(NaCl)이나 소듐카보네이트(Na_2CO_3)와 함께 구워 메타바나드산나트륨($NaVO_3$)을 만들고, 이를 물로 우려낸 용액을 황산으로 pH 2 내지 3으로 산성화시키면 폴리바나듐산 붉은 케이크가 침전된다. 이 침전을 회수하여 700 내지 850 ℃로 가열하여 오산화바나듐(V_2O_5)을 제조하고, 이를 칼슘(Ca)으로 환원시켜 바나듐(V)을 얻는다.

[0007] $V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 2V + 5CaO$

[0008] 하지만, 칼슘(Ca)으로 환원하는 상기의 방법은 비교적 고순도의 바나듐(V)을 얻을 수 있으나 폭발성의 위험이 클 뿐만 아니라, 1000 ℃가 넘는 높은 온도에서 제조해야 하므로, 취급이 어려운 단점이 있다.

[0009] 두 번째 방법은, 자연계에 존재하는 산화바나듐을 염소(Cl)와 반응시켜 염화반나듐(VCl_5)을 제조한 다음, 이를 수소 기체(H_2), 칼슘(Ca)으로 환원시켜 얻는 방법이며, 세 번째 방법으로는 고순도의 바나듐(V)을 제조하는 방

법으로 극소량의 바나듐(V)을 요오드(I_2)와 반응시켜 요오드화바나듐(VI_3)을 얻고, 이를 다시 열분해시켜 얻는 것이다. 하지만, 칼슘(Ca)으로 환원하는 두 번째 방법은, 첫 번째 방법과 마찬가지로 비교적 고순도의 바나듐(V)을 얻을 수 있으나 폭발성의 위험이 클 뿐만 아니라, 1000 ℃가 넘는 높은 온도에서 제조해야 하므로, 취급이 어려운 단점이 있다. 세 번째 방법의 경우, 제조량이 극소량일 경우에는 순도 높은 바나듐(V)을 제조할 수 있지만, 제조량이 증가하면 생성되는 바나듐(V)의 순도가 급격히 떨어지는 문제점이 있다.

[0010] 네 번째 방법은 오산화바나듐을 암모늄플루오라이드불소산(NH_4FHF)과 당량비로 혼합하여 저온 용융시킨 후, 침출 및 이온교환 과정을 거쳐 순수한 암모늄 메타바나데이트(ammonium metavanadate)를 얻은 다음, 이를 배소 과정을 거쳐 알루미늄으로 환원하여 금속 바나듐(V)을 얻는 방법이 알려져 있다(비특허문헌 1).

[0011] 하지만, 상기 방법은 금속 바나듐(V)을 얻는 공정이 복잡하며, 생성된 바나듐(V) 내에 알루미늄(Al)이 잔존하는 문제가 있다.

[0012] 이에, 본 발명자들은, 바나듐(V)을 고순도로 제조하는 방법을 연구하는 중에, 마그네슘(Mg) 증기를 이용하여 삼산화바나듐(V_2O_3)을 환원함으로써, 고순도의 바나듐(V)을 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Wu Sang Ryu, et al., 대한금속학회지, 30,(1992), 1258.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 고순도 바나듐(V)의 제조방법 및 고순도 바나듐의 제조장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 이를 위하여, 본 발명은

[0016] 마그네슘을 이용하여 750 ℃ 내지 950 ℃의 온도 범위에서 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시키는 단계(단계 1); 및

[0017] 상기 단계 1에서 환원된 바나듐(V)으로부터 산화마그네슘(MgO)을 제거하는 단계(단계 2)를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은

[0019] 반응용기를 밀폐할 수 있는 덮개를 구비하고 바나듐 산화물과 마그네슘을 수용하는 반응용기;

[0020] 상기 반응용기를 내부에 수용하며, 상부 외주면에 냉각 순환부를 구비하고 하부에 마그네슘을 회수하기 위한 개구부를 포함하는 상단용기;

[0021] 상기 상단용기의 하부와 이격되어 구비되어 응축된 마그네슘을 회수하는 하단용기;

[0022] 상기 상단용기 및 하단용기를 둘러싸 외벽을 형성하는 챔버; 및

[0023] 챔버 내부를 가열시키기 위하여 상기 챔버의 외주면에 구비되는 가열부;

[0024] 를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기의 장치를 이용하여 700 내지 900 ℃에서 24 시간 내지 48 시간 동안 1.0 내지 1.5 기압의 마그네슘 증기로 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시킨 후, 환원된 바나듐을 산성 수용액으로 세척하여 산화마그네슘(MgO)을 제거하여 고순도의 바나듐을 제조함과 동시에 사용된 마그네슘을 회수하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 마그네슘(Mg) 증기를 이용한 고순도의 바나듐(V) 분말의 제조방법은 자연계에서 얻은 광물 내에 존재하는 산화된 바나듐을 마그네슘(Mg) 증기로 환원시킴으로써 고순도의 바나듐(V)을 제조하는 방법으로써, 공정과정이 간단하며, 칼슘(Ca) 대신 마그네슘(Mg)을 사용함으로써 취급이 용이하고, 대량 생산에 적용할 경우에도 고순도의 바나듐(V)을 제조할 수 있으므로, 철강 소재 및 티타늄 소재의 합금 원소, 또는 수소저장합금의 원료 등 산업 전반에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 이를 위한 장치를 이용하면 고순도의 바나듐을 분리하고 사용된 마그네슘을 회수하여 재사용할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 고순도 바나듐 제조장치 및 이를 이용한 제조공정의 개략도이고;

도 2는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 바나듐 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이고;

도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 바나듐 분말의 전자현미경 관찰 이미지이고;

도 4는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 바나듐 분말의 에너지분산분광 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은

[0029] 마그네슘을 이용하여 750 ℃ 내지 950 ℃의 온도 범위에서 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시키는 단계(단계 1); 및

[0030] 상기 단계 1에서 환원된 바나듐(V)으로부터 산화마그네슘(MgO)을 제거하는 단계(단계 2)를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조방법을 제공한다.

[0031] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명에 따른 고순도 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 마그네슘을 이용하여 750 ℃ 내지 950 ℃의 온도 범위에서 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시키는 단계이다.

[0033] 이때, 상기 바나듐 산화물은 삼산화바나듐(V_2O_3)인 것이 바람직하다. 일반적으로 광물에 존재하는 바나듐 산화물은 오산화바나듐(V_2O_5)으로, 이는 녹는 온도가 690 ℃이고 비교적 불안정한 상이다. 오산화바나듐은 수소 가스 존재하에서 고온으로 열처리하여 쉽게 안정한 산화물 상태인 삼산화바나듐으로 환원될 수 있는데, 상기 삼산화바나듐은 녹는 온도가 1970 ℃이고 열역학적으로 매우 안정하며 수소환원으로는 더 이상 환원될 수 없다.

[0034] 상기 수소환원 열처리 온도는 600 내지 700 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 600 ℃ 미만인 경우, 오산화바나듐(V_2O_5)의 환원이 완전히 종결되지 않고 상당량이 남아있게 되는 문제점이 있으며, 700 ℃를 초과하는 경우에는 에너지 측면에서 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0035] 상기 열처리 시간은 3 내지 10시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 열처리 시간이 3시간 미만인 경우, 오산화바나듐(V_2O_5)이 환원되는데 필요한 시간이 충분하지 않아 환원반응이 완결되지 않는 문제가 있으며, 10시간을 초과하는 경우에는 에너지 측면에서 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 상기 수소 가스는 50 내지 1000 cc/min의 속도로 주입하는 것이 바람직하다.

[0037] 상기와 같이, 오산화바나듐을 초기소재로 하여 수소환원에 의해 안정상인 삼산화바나듐을 제조한 후 이를 마그네슘 증기로 환원시켜 고순도 금속 바나듐을 얻을 수 있다. 구체적으로, 삼산화바나듐은 마그네슘과 하기 반응식 1과 같이 반응하여 환원될 수 있다.

[0038] <반응식 1>

[0039] $V_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2V + MgO$ (이때, 800 ℃에서 ΔG=-501 kJ/mol)

[0040] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 환원 반응은 700 ℃ 내지 900 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0041] 환원온도가 700 ℃ 미만인 경우에는 바나듐 산화물이 바나듐(V)으로 완전히 환원되지 않고 상당량 남아있게 되는 문제점이 있으며, 900 ℃를 초과하는 경우에는 액상 마그네슘의 기화성이 증대되어 조업이 곤란하게 되며 또한 에너지 측면에서 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0042] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 마그네슘은 액상 또는 기상일 수 있다.

[0043] 고체의 마그네슘이 바나듐 산화물과 반응용기 내에 함께 공급되고, 고체의 마그네슘에 고온을 가하면 마그네슘(Mg)이 융해되고 일부 증기로 상변화되며, 상변화된 마그네슘(Mg) 증기 및 액상 마그네슘은 삼산화바나듐(V_2O_3)과 상기 반응식 1과 같은 반응을 하게 된다. 상기 반응으로 인해 바나듐 산화물이 바나듐으로 환원되고, 생성된 바나듐(V) 분말 표면에 산화마그네슘(MgO)이 형성되어 상기 바나듐 분말과 산화마그네슘이 혼합된 형태의 반응물이 생성된다.

[0044] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 마그네슘은 1.0 내지 1.5 기압의 증기인 것이 바람직하다.

[0045] 마그네슘(Mg)의 증기압이 1.0기압 미만인 경우, 마그네슘(Mg) 증기에 의한 삼산화바나듐(V_2O_3)의 환원이 잘 일어나지 않는 효율에 문제가 있으며, 1.5 기압을 초과하는 경우에는 과압의 마그네슘 가스가 반응용기 밖으로 배출되어 소모되는 문제가 있다.

[0046] 상기 마그네슘(Mg)의 증기압이 상압보다 높은 증기압을 유도하기 위하여 반응로에 마그네슘(Mg) 및 삼산화바나듐(V_2O_3)을 도입시, 반응용기 위의 덮개를 덮고, 반응용기와 덮개의 접촉면을 알루미늄 나이트라이드(Aluminium nitride) 또는 산화마그네슘(MgO) 등의 이형제로 도포하여 반응 중에 마그네슘(Mg) 증기압에 의해 뚜껑이 쉽게 열리지 않도록 한다. 또한, 반응 중에 발생하는 마그네슘(Mg) 증기압은 반응 온도에 의해 제어되도록 한다.

[0047] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 환원 시간은 10 시간 내지 48 시간인 것이 바람직하다.

[0048] 상기 환원 시간이 24시간 미만인 경우, 삼산화바나듐(V_2O_3)이 환원하는데 충분한 시간이 주어지지 않아 반응이 종결되지 않는 문제가 있으며, 환원시간이 48시간을 초과하는 경우, 생성물 내의 산소농도는 1 중량% 이하에서 다소 떨어지는 경향을 보이나 그 차이는 크지 않으므로, 에너지 측면에서 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0049] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 환원 반응 후 잔여 마그네슘(Mg)을 진공 승축시킨

후 회수하여 재사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 반응용기에서 환원반응이 진행된 후 생성된 마그네슘 증기를 상단용기에 구비된 냉각 순환부를 통해 응축할 수 있고, 이를 재가열하여 고체 상태로 응축된 마그네슘을 액체상태로 상 변이시킨 후 이를 노즐을 통해 하단용기로 회수할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 바나듐으로부터 산성 수용액으로 산화마그네슘(MgO)을 세척하여 제거하는 단계이다.

[0052] 상기 단계 2에서 삼산화바나듐(V_2O_3)이 마그네슘(Mg) 증기에 의해 환원이 되면서 생성된 바나듐(V) 분말 표면에 산화마그네슘(MgO)이 형성하게 된다. 따라서, 반응용기에는 미량의 미반응 마그네슘, 바나듐 및 산화마그네슘이 혼재된 상태로 존재하게 된다. 바나듐(V)은 산성 수용액에 안정하고 산화마그네슘(MgO)은 산성 수용액에 용해되므로, 산성 수용액으로 세척하여 바나듐(V) 분말에 잔존하는 산화마그네슘(MgO)을 제거할 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 바나듐의 제조방법에 있어서, 상기 산성 수용액은 염산 수용액, 질산 수용액 및 황산 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하고, 상기 산성 수용액은 1 내지 10 중량% 염산 수용액인 것이 더욱 바람직하나 상기 산성 수용액이 이에 한정되는 것은 아니며, 산화 마그네슘을 용해시킬 수 있는 산성 용액을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명은

[0055] 반응용기를 밀폐할 수 있는 덮개(18)를 구비하고 바나듐 산화물과 마그네슘을 수용하는 반응용기(1);

[0056] 상기 반응용기(1)를 내부에 수용하며, 상부 외주면에 냉각 순환부(11,12)를 구비하고 하부에 마그네슘을 회수하기 위한 개구부(3)를 포함하는 상단용기(2);

[0057] 상기 상단용기의 하부와 이격되어 구비되어 응축된 마그네슘을 회수하는 하단용기(4);

[0058] 상기 상단용기 및 하단용기를 둘러싸 외벽을 형성하는 챔버(5); 및

[0059] 챔버 내부를 가열시키기 위하여 상기 챔버의 외주면에 구비되는 가열부(6);를 포함하는 고순도 바나듐(V)의 제조장치를 제공한다.

[0060] 이하, 본 발명을 도 1을 참조하여 구성요소별로 상세히 설명한다.

[0061] 본 발명은 바나듐 산화물과 마그네슘을 수용하면서 반응용기를 밀폐할 수 있는 덮개를 구비하고 있는 반응용기(1)를 포함한다.

[0062] 이때, 상기 반응용기(1)의 재질은 티타늄 소재인 것이 바람직하다. 반응용기를 철강소재로 취할 경우 마그네슘 용탕 내로 미량의 불순물이 혼입될 가능성이 높다. 티타늄과 마그네슘 간의 상호 용해도는 0.01 중량퍼센트 이하로 극히 낮아서, 반응기 하단부 내부에 티타늄 소재의 반응용기를 이용하여 마그네슘을 용해함으로써 용기 소재로부터 불순물 혼입되어 마그네슘 용탕이 오염될 가능성을 최소화할 수 있다. 반응용기를 철강소재로 취할 경우, 보통의 연강 및 스테인레스 소재에는 탄소, 규소, 크롬 또는 망간 등의 성분이 함유되어있고 이들의 액상 마그네슘으로의 용해도는 800 내지 1000 ℃ 온도범위에서 수 중량%까지 이르므로, 마그내슘 용탕 내로 미량의 불순물이 혼입될 가능성이 크다는 문제점이 있다.

[0063] 또한, 상기 반응용기는 바나듐 산화물과 마그네슘을 수용하되, 상기 마그네슘(Mg)은 바나듐 산화물과 직접 접촉되지 않도록 공간적으로 분리시켜 반응을 수행할 수 있다. 고체의 마그네슘에 고온을 가하면 마그네슘(Mg)이 융해되며 일부가 증기로 상변화되고, 상변화된 마그네슘(Mg) 증기는 바나듐 산화물과 반응을 하게 된다. 이때, 기체상으로 상변화하지 못한 일부 마그네슘(Mg)이 바나듐 산화물과 혼합되지 않도록 반응로 내의 바나듐 산화물과는 공간적으로 분리되도록 위치시키는 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명은 상기 반응용기(1)를 내부에 수용하며, 상부 외주면에 냉각 순환부(11,12)를 구비하고 하부에 마그네슘을 회수하기 위한 개구부(3)를 포함하는 상단용기(2)를 포함한다.

[0065] 이때, 상기 상단용기의 냉각 순환부는 냉각수에 의한 수냉식 냉각으로 마그네슘 증기를 냉각할 수 있다.

[0066] 상단용기(2)의 상부 외주면에 구비된 냉각 순환부(11,12)는 냉각수를 주입할 수 있는 냉각수 주입구(9)와 냉각수를 배출할 수 있는 냉각수 배출구(10)를 포함하고, 상기 주입구를 통해 냉각수가 공급되면 냉각 순환부(11,12)가 구비된 상단용기(2) 내부에서 마그네슘(16)이 냉각되어 응축될 수 있다.

[0067] 이후, 상단용기 상부의 냉각 순환부에서 냉각되어 응축된 고체 마그네슘은 재가열되어 액체상태로 상변화한 후 상단용기 벽면을 따라 흘러내려 상단용기 하부의 개구부를 통해 하단용기로 회수될 수 있다.

[0068] 이때, 상기 상단용기(2) 하부는 용융 마그네슘을 하단용기(4)로 회수할 수 있도록 볼(bowl) 형태로 구비되고 최하단부에 개구부(3)를 포함할 수 있다.

[0069] 상단용기(2)의 하부가 볼(bowl) 형태로 구비되는 경우 반응용기를 고정하기 위한 지지대를 더 포함한다. 상기 지지대는 용융 마그네슘이 통과될 수 있는 복수의 구멍을 포함하는 것이 바람직하며, 이때, 상기 복수의 구멍은 지지대의 가장자리 또는 전체에 구비되는 것이 바람직하다.

[0070] 본 발명은 상기 상단용기의 개구부(3)에 노즐을 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 노즐은 상단용기 최하단부의 개구부에 구비되어 용융 마그네슘의 회수를 더욱 용이하게 할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 바나듐 제조장치는 상기 상단용기의 하부와 이격되어 구비되어 응축된 마그네슘을 회수하는 하단용기(4)를 포함한다. 상기 하단용기(4)는 상단용기의 노즐을 통해 응축된 마그네슘(16)을 회수할 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 바나듐 제조장치는 상기 상단용기 및 하단용기를 둘러싸 외벽을 형성하는 챔버(5)를 포함하며, 상기 챔버의 재질은 SUS-304인 것이 바람직하다. SUS-304는 스테인레스 소재로서 가장 널리 사용되는 강종으로, 니켈이 함유되어 크롬계보다 한층 뛰어난 내식성, 내열성 및 저온에서 강한 특징이 있으며, 기계적 성질이 양호하고 가공성이 좋다. 또한, 열처리를 통해 경화되거나 자성을 띠지 않으므로 반응기를 SUS-304 재질로 제조하는 것이 바람직하나, 상기 챔버의 재질이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 본 발명은 챔버(5) 내부를 가열시키기 위하여 상기 챔버(5)의 외주면에 구비되는 가열부(6)를 포함한다. 상기 가열부의 발열체로는 칸탈 또는 슈퍼칸탈을 사용할 수 있다

[0074] 본 발명에 따른 바나듐의 제조장치에 있어서, 상기 제조장치는 마그네슘의 기화 또는 응축을 돕기 위하여 상기 챔버 상부에 진공 라인(8) 및 아르곤 라인(7)을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 진공 라인(8) 및 아르곤 라인(7)을 통해 불활성 기체의 공급과 진공을 번갈아가며 제공하여 반응기 내부의 불순물을 제거하고, 최종적으로 불활성기체를 주입하여 공정과정에서의 압력을 1.0 ~ 1.5 기압으로 유지함으로써 마그네슘 증기와 바나듐 산화물을 반응시키고 외부의 불순물이 혼입될 가능성을 줄일 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 바나듐의 제조장치에 있어서, 상기 반응용기는 상부에 개구부가 구비된 형태로서, 상기 개구부에는 반응용기 덮개가 구비되고, 상기 반응용기 덮개는 챔버의 상부로부터 상단용기 내부를 관통하여 상기 반응용기의 덮개와 연결된 반응용기 덮개의 이동기구(14)를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0077] 상기 반응용기(1)는 바나듐산화물과 마그네슘을 수용하여 환원반응을 일으키는 장소로서, 상기 반응용기를 반응용기 덮개로 덮은 후 밀봉하여 환원반응에서의 압력을 유지시킬 수 있고, 마그네슘 증기가 분산되는 것을 방지할 수 있다. 환원반응이 일어난 후 마그네슘 증기를 상단용기에 구비된 냉각 순환부(11,12)에서 응축시켜 마그네슘을 분리할 수 있도록 반응용기 덮개를 반응용기로부터 분리하여야 하므로, 반응용기 덮개와 연결된 반응용기 덮개의 이동기구가 더 포함되는 것이 바람직하다. 상기 반응용기 덮개의 이동수단은 챔버(5)의 상부로부터 상단용기 내부를 관통하여 반응용기의 덮개와 연결되므로 상기 반응용기 덮개는 상하로 이동가능하여 반응용기와 분리될 수 있다.

[0078] 나아가, 본 발명은 상기의 장치를 이용하여 700 내지 900 ℃에서 24 시간 내지 48 시간 동안 1.0 내지 1.5 기압의 마그네슘 증기로 바나듐 산화물을 바나듐(V)으로 환원시킨 후, 환원된 바나듐을 산성 수용액으로 세척하여 산화마그네슘(MgO)을 제거하여 고순도의 바나듐을 제조함과 동시에 사용된 마그네슘을 회수하는 방법을 제공한다.

[0079] 본 발명에 따른 장치를 이용하면 바나듐 산화물을 마그네슘 증기를 이용하여 바나듐으로 환원시킬 수 있고, 상기 환원이 700 내지 900 ℃에서 24 시간 내지 48 시간 동안 1.0 내지 1.5 기압의 마그네슘 증기로 수행되는 경우 바나듐 분말 내의 산소 농도가 1 중량% 미만인 고순도 바나듐을 제조할 수 있다. 상기 환원과정에서 산화 마그네슘으로 변한 일부를 제외한 마그네슘 증기는 냉각 순환부에서 응집하고 이를 재가열하여 하단용기로 이동시킴으로써 회수할 수 있다.

[0080] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] **<실시예 1> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 1**

[0082] 단계 1: 바나듐 산화물의 환원

[0083] 바나듐 산화물(V_2O_3) 100 g 및 마그네슘(Mg) 100 g을 티타늄 소재의 반응용기에 분리하여 도입하고, 반응 장치 내부를 아르곤 가스로 충진한 후, 800 ℃에서 5 시간 동안 열처리하였다. 반응이 끝나면, 반응 장치 내부의 아르곤 가스를 제거하여 진공화시키고, 냉각수를 가동하여 잉여의 마그네슘 증기를 응축시켰다. 반응 장치 내부를 다시 아르곤 가스로 충진한 후, 냉각수를 차단하여 응축된 마그네슘을 하단용기에서 회수하고, 반응용기에서 바나듐(V)을 수득하였다. 상기 수득한 바나듐(V)은 별도의 정제없이 다음 반응을 위해 사용하였다.

[0084] 단계 2: 고순도 바나듐(V) 분말의 제조

[0085] 상기 단계 1에서 수득한 바나듐(V)을 5 % 염산 수용액에 첨가하여 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 상기 반응액을 여과하고 증류수로 세척한 후, 3 시간 동안 건조시켜, 시료 내의 산화마그네슘(MgO)이 제거된 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0086] **<실시예 2> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 2**

[0087] 상기 실시예 1의 단계 1에서 열처리를 10 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0088] **<실시예 3> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 3**

[0089] 상기 실시예 1의 단계 1에서 열처리를 24 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0090] **<실시예 4> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 4**

[0091] 상기 실시예 1의 단계 1에서 열처리를 48 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0092] **<실시예 5> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 5**

[0093] 상기 실시예 1의 단계 1에서 열처리를 900 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0094] **<실시예 6> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 6**

[0095] 상기 실시예 5의 단계 1에서 열처리를 10 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0096] **<실시예 7> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 7**

[0097] 상기 실시예 5의 단계 1에서 열처리를 24 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0098] **<실시예 8> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 8**

[0099] 상기 실시예 5의 단계 1에서 열처리를 48 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0100] **<비교예 1> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 1**

[0101] 상기 실시예 1의 단계 1에서 열처리를 700 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0102] **<비교예 2> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 2**

[0103] 상기 비교예 1의 단계 1에서 열처리를 10 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0104] **<비교예 3> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 3**

[0105] 상기 비교예 1의 단계 1에서 열처리를 24 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0106] **<비교예 4> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 4**

[0107] 상기 비교예 1의 단계 1에서 열처리를 48 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0108] **<비교예 5> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 5**

[0109] 상기 실시예 1의 단계 1에서 열처리를 1000 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0110] **<비교예 6> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 6**

[0111] 상기 비교예 5의 단계 1에서 열처리를 10 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 5와 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0112] **<비교예 7> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 7**

[0113] 상기 비교예 5의 단계 1에서 열처리를 24 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 5와 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0114] **<비교예 8> 고순도 바나듐(V) 분말의 제조 8**

[0115] 상기 비교예 5의 단계 1에서 열처리를 48 시간 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 5와 동일한 방법으로 고순도의 바나듐(V) 분말을 수득하였다.

[0116] **<실험예 1> 열처리 조건에 따른 바나듐 산화물의 환원효율 평가**

[0117] 본 발명에 따른 마그네슘 증기를 이용한 바나듐 산화물의 환원반응에 있어서, 열처리 온도에 따른 환원 정도를 평가하기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0118] 상기 실시예 1 내지 실시예 8의 단계 1과 비교예 1 내지 비교예 8의 단계 1에서 수득한 바나듐 시료 내의 산소의 농도를 산소 검출기(ON-900, ELTRA)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0119]

	온 도	시 간	산소 농도 (중량%)
실시예 1	800	5 시간	4.61
실시예 2	800	10 시간	3.28
실시예 3	800	24 시간	0.88
실시예 4	800	48 시간	0.45
실시예 5	900	5 시간	2.12
실시예 6	900	10 시간	1.24
실시예 7	900	24 시간	0.67
실시예 8	900	48 시간	0.45
비교예 1	700	5 시간	6.21
비교예 2	700	10 시간	3.85
비교예 3	700	24 시간	2.99
비교예 4	700	48 시간	2.15
비교예 5	1000	5 시간	1.25
비교예 6	1000	10 시간	0.88
비교예 7	1000	24 시간	0.46
비교예 8	1000	48 시간	0.45

[0120] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예8을 통해 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 길수록 바나듐 시료 내의 산소농도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 특히, 열처리 온도가 800 ℃인 실시예 1 내지 실시예 4 및 열처리 온도가 900℃인 실시예 5 내지 실시예 8에서

는 열처리 시간이 24시간 이상인 경우 산소 농도가 1 중량%이하인 것을 확인할 수 있다. 반면, 열처리 온도가 700 ℃인 비교예 1 내지 비교예 4의 경우 열처리 시간이 48시간 이상 경과한 후에도 바나듐 시료 내의 산소농도가 2.15 중량% 인 것을 확인할 수 있다.

[0122] 이로부터, 약 700 ℃의 온도에서 열처리를 수행하면 환원 효율이 떨어져 바나듐 시료 내의 산소농도가 약 2 중량% 이상으로 순도가 다소 낮은 바나듐(V)이 제조되지만, 800 ℃ 이상의 온도에서 24 시간 이상 동안 열처리를 수행하면 환원되어 제조되는 바나듐 시료 내 산소농도가 1 중량%이하로 존재하여 99 % 이상의 고순도의 바나듐(V)을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0123] 또한, 열처리 온도가 1000 ℃인 비교예 5 내지 비교예 8의 경우 열처리시간이 10 시간 이상에서 1 중량% 이하 농도의 산소가 잔존하는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 3,실시예 4, 실시예 7 및 실시예 8과 유사한 농도범위의 산소가 잔존하는 것으로, 이를 위하여 고온의 에너지가 도입되어야 하므로 공정상 에너지 경제성이 저하됨을 알 수 있다.

[0124] 따라서, 본 발명에 따르면 바나듐 산화물을 마그네슘(Mg) 증기를 이용하여 800 ℃ 내지 900 ℃의 온도에서 24시간 이상 열처리하면 99 % 이상의 고순도의 바나듐(V)을 제조할 수 있으므로, 철강 소재 및 티타늄 소재의 합금 원소, 또는 수소저장합금의 원료 등 산업 전반에 유용하게 사용될 수 있다.

[0125] **<실험예 2> 본 발명에 따라 제조된 바나듐(V) 분말의 순도 측정**

[0126] 본 발명에 따른 고순도의 바나듐 분말의 제조방법을 이용하여 제조된 바나듐(V) 분말의 순도를 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0127] 상기 실시예 3에서 제조된 바나듐(V) 분말을 시료로 하여 X-선 회절 분석(XRD-2, RIKAKU), JSM-6380LV, JEO사)을 측정하였으며, 전자현미경(JSM-5600LV, JEOL사)사진 촬영 및 전자현미경의 성분 분석기의 에너지분산 분광법(Energy Dispersive Spectrometer; EDS)을 이용한 원소 검출을 통해 시료의 원소를 확인하였다. 그 결과를 도 2 내지 도 4에 나타내었다.

[0128] 도 2에 나타낸 바와 같이, 굵은 점으로 표시된 피크는 모두 바나듐 피크로, 본 발명에 따라 제조된 바나듐((V) 분말은 X-선 회절 분석을 통해 모두 환원되어 바나듐 금속만 측정된 것을 알 수 있다.

[0129] 도 3에 나타낸 바와 같이, 전자현미경 사진을 통하여 초기 바나듐(V)으로 형성된 미세입자가 장시간의 열처리에 의해 응집된 조직을 형성하는 것을 알 수 있다.

[0130] 도 4에 나타낸 바와 같이, 에너지분산분광법의 성분분석을 통해 순수 바나듐(V) 성분에 일부 미량의 마그네슘만이 검출된 것을 알 수 있다. 이로부터, 본 발명에 따라 제조된 바나듐(V)의 순도가 높은 것을 확인할 수 있다.

[0131] 따라서, 본 발명에 따른 고순도의 바나듐(V)의 제조방법에 따르면, 삼산화바나듐(V_2O_3)을 마그네슘(Mg) 증기와 800 ℃ 이상의 온도에서 24시간 이상 열처리하여 99 % 이상의 고순도의 바나듐(V)을 제조할 수 있으므로, 철강 소재 및 티타늄 소재의 합금 원소, 또는 수소저장합금의 원료 등 산업 전반에 유용하게 사용될 수 있다.

[0132]

부호의 설명

[0133] 1: 반응용기

2: 상단용기

3: 개구부

4: 하단용기

5: 챔버

6: 가열부

7: 아르곤 라인

8: 진공 라인

9: 냉각수 주입구

10: 냉각수 배출구

11: 냉각 순환부

12: 냉각 순환부

13: 바나듐산화물 및 마그네슘

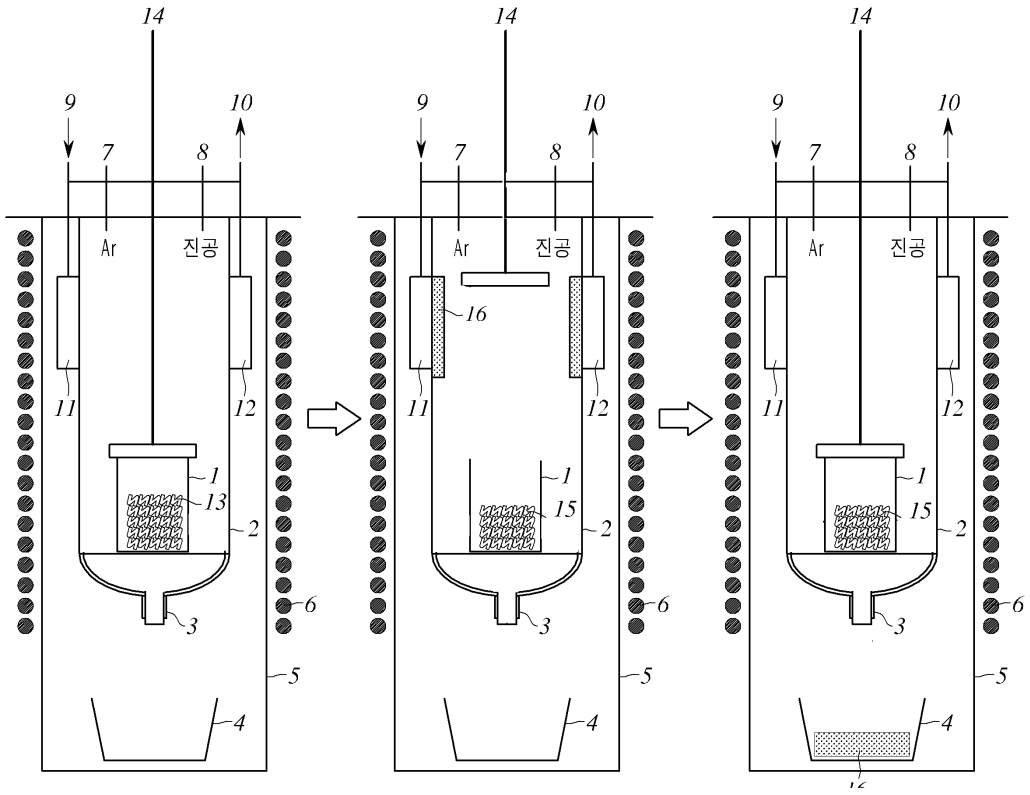
14: 반응용기 덮개 개폐수단

15: 바나듐 및 산화마그네슘

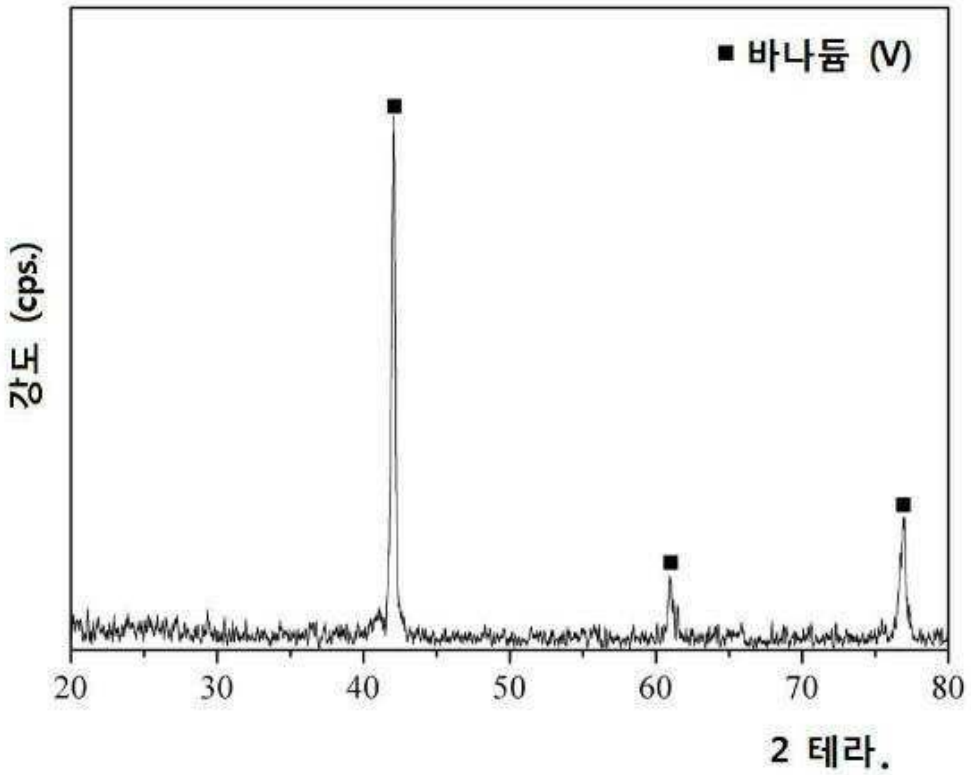
16: 마그네슘

도면

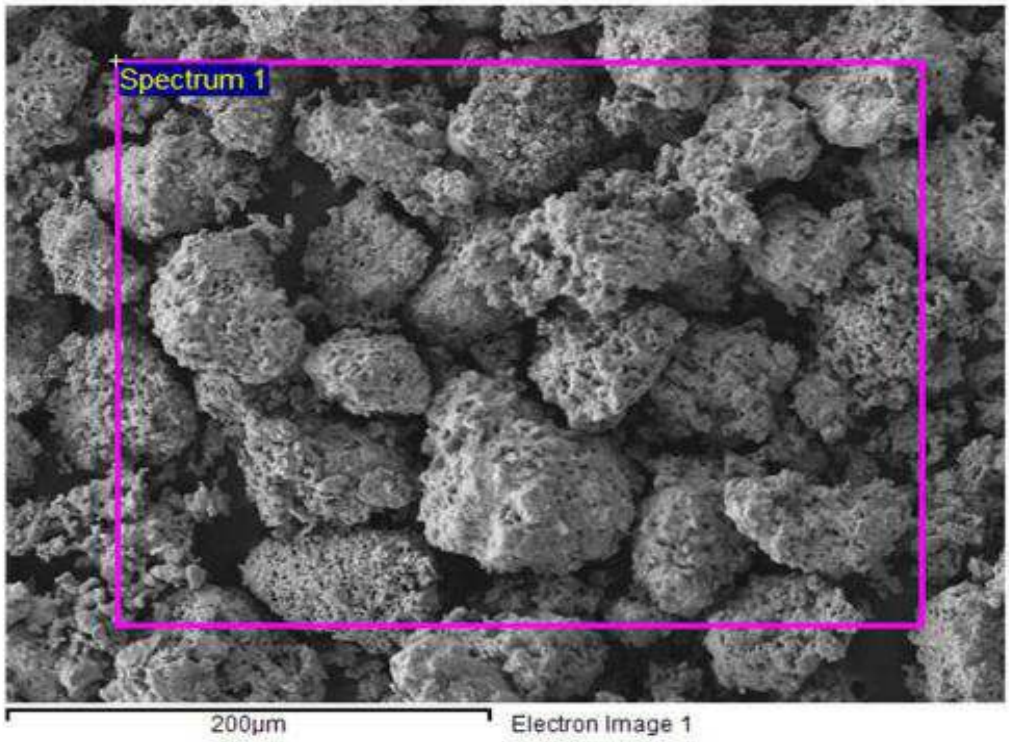
도면1



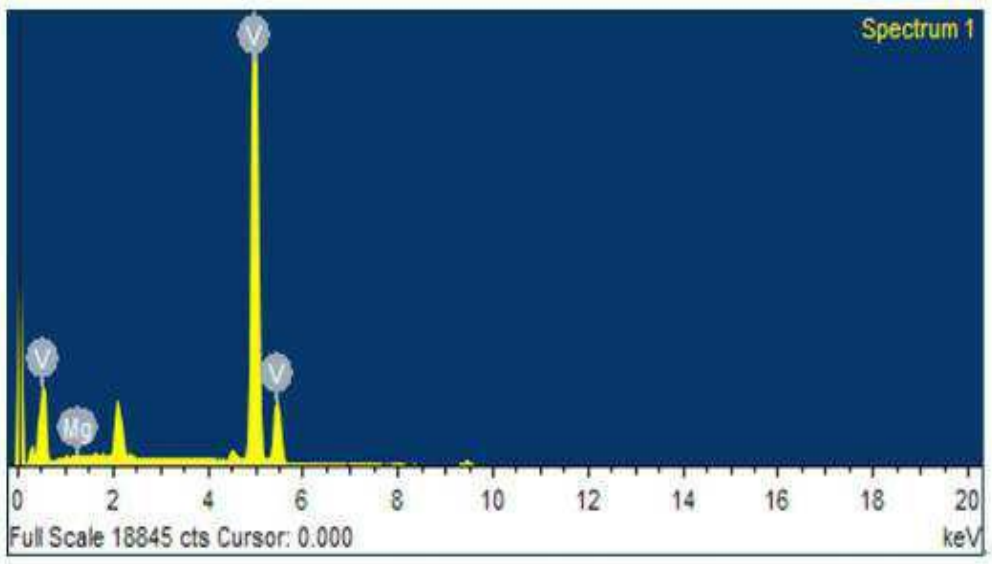
도면2


■ 바나듐 (V)
강도 (cps.)
20
30
40
50
60
70
80
2 테라.

도면3


Spectrum 1
200µm
Electron Image 1

도면4


Spectrum 1
V
V
V
Mg
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Full Scale 18845 cts Cursor: 0.000
keV