J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 21, No. 5, 2012, 88-92
http://dx.doi.org/10.7844/kirr.2012.21.5.88
pISSN : 1225-8326 eISSN : 2287-4380

≫ 短　　信 ≪

分光學적 方法에 의한 重油灰 溶出液 中의 Ni 定量에 關한 基礎 硏究

趙井敏 · †韓慧哲

西京大學校 化學生命工學科

Determination of Ni in Fly Ash Leach Liquor by Spectrophotometric Method

Jung-Min Jo and †Hyea-Chul Han

Dept. of Bio-Chemical Engineering, Seokyeong University

요　　약

중유회로부터 증류수로 용출시킨 중유회 용출액에서 금속 중 Ni^{2+}이온의 정량을 분광광도법으로 측정하고자 하였다. 또 중유회 용출액 중 다량 존재하는 V^{3+}이온이 Ni^{2+}이온의 분광광도법적 정량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Ni^{2+}이온 ppm 대비 V^{3+}이온의 함량을 달리한 시료의 흡광도를 조사한 결과 V^{3+}이온의 함량이 Ni^{2+} 함량의 50% 이하인 조건에서는 시료 중 Ni^{2+}이온의 정량이 분광광도법으로 가능함을 확인하였다.

주제어 : 중유회 용출액, 금속 이온, 분광광도법, 니켈 정량, 바나듐 이온의 영향

Abstract

We tried to measure the fixed quantity of Ni^{2+}ion among the metals which were eluted by distilled water from the Fly Ash Leach Liquor(FALL) with a spectrophotometric method. In addition, we researched absorbance values which had different contained quantity of V^{3+}ion in contrast with Ni^{2+}ion ppm to find out the influence of the V^{3+}ion existed in the FALL on the spectrophotometric fixed quantity of Ni^{2+}ion. As a result, when V^{3+} ion has below 50% of amount of Ni^{2+}ion, the fixed quantity of Ni^{2+}ion among the FALL was able to be confirmed by spectrophotometry.

Key word : Fly Ash Leach Liquor, Metal ion, Spectrophotometry, Fixed quantity of Nickel, V^{3+} vs Ni^{2+}ion

1. 서　　론

최근 인구의 도시 집중과 산업의 발전으로 전력소비가 계속 증가하고 있으며, 이에 따라 화력 발전소에서 발생하는 중유회 또한 증가하고 있다. 중유회에는 비금속의 황 및 바나듐, 니켈, 철 등의 중금속이 함유되어 있고, 물에 쉽게 용출되기 때문에 특정 폐기물로 분류되며 매립이 불가능하다. 따라서 현재 산업 폐기물의 환경오염문제와 대부분의 금속을 외국에서 전량 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 중유회의 재활용에 여러 기술 개발이 요구되고 있다.[1)]

국내에서 중유회는 소결재 및 철강 산업에서 탈유재

* Received : January 1, 2011 · 1st Revised : February 13, 2012 · 2nd Revised : May 30, 2012 · Accepted : June 12, 2012
†Corresponding Author : Hyea Chul Han (E-mail: hanhc@skuniv.ac.kr)
Department of Bio-Chemical Engineering, Seokyeong University, Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul 136-704, Korea
Tel : +82-2-940-7497
ⓒThe Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 사용되었으나 중유회 성분 중 황의 급격한 증가로 탈유재로서의 재활용이 어려워져 다른 여러 가지 효과적인 방안들이 연구되고 있다. 그 중 중유회를 시멘트의 검정색 안료 및 혼화재료의 재활용을 목적으로 한 연구가 진행되었으며 결과적으로 높은 가능성이 있음을 보여주었다.[2)]

중유회는 특히 바나듐 및 니켈과 같은 유가금속이 다량 함유되어있기 때문에 중유회를 활용한 유가금속 회수를 목적으로 하는 연구들이 진행되고 있다. 현재 중유회 용출액과 같이 Ni을 함유하고 있는 시료 중 Ni을 회수하는 연구에는 Ni에 선택적 착화제인 Oxime group을 가진 Dimethyl glyoxime, LIX 등의 화합물을 추출제로 사용하여 용매 추출한 후 분리된 Ni을 중량법(JIS M 8126)으로 분석하는 연구들이 보고된바 있다.[3)-5)] 바나듐의 경우에는 소다회(Na_2CO_3)를 첨가하여 Ni, Co, Al 등을 침출시키고 용액 속에 남아있는 바나듐을 염화암모늄(NH_4Cl)을 첨가하여 NH_4VO_3 형태로 침전시켜 최종적으로 오산화바나듐(V_2O_5) 으로 회수를 한다.[6)]

본 연구에서는 중유회 용출액 중 Ni을 정량하기 위한 방법으로 분광광도법을 이용하였다. Ni^{2+}이온 발색을 위한 발색제로 NH_3를 사용하였으며 또한 시료 중 V^{3+}이온 화학종의 존재(함량비)에 따른 Ni의 분광광도법적 정량을 시도하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료 및 기기

2.1.1. 시료(중유회 용출액)

본 연구에서 사용한 시료는 화력발전소로부터 중유를 태우고 난 분진인 중유회(Fly Ash)를 중유회 1 g당 증류수 10 ml의 비율로 200 rpm에서 1시간 용출시킨 용출액을 사용하였다.

2.1.2. 시약 및 기기

$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$(98%), NH_4OH(25%)는 DUKSAN 제품을, VCl_3(97%)는 Aldrich 제품을 사용하였고 UV-Vis spectrophotometer는 Shimadzu UV-1800을 pH meter는 Orion 3 star model을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Ni^{2+} 표준용액의 제조 및 검정곡선

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 14.523 g을 칭량하여 증류수에 녹여

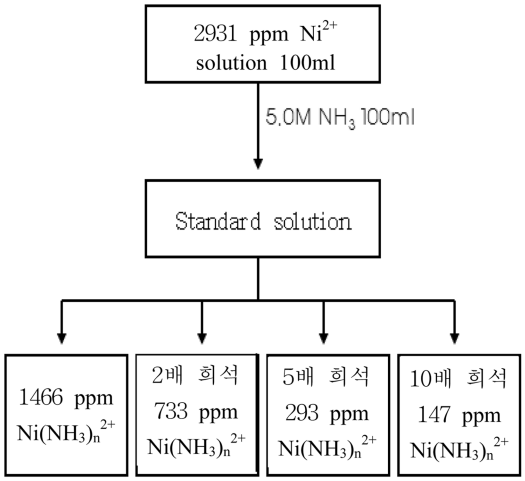

Fig. 1. Preparation of standard solutions.

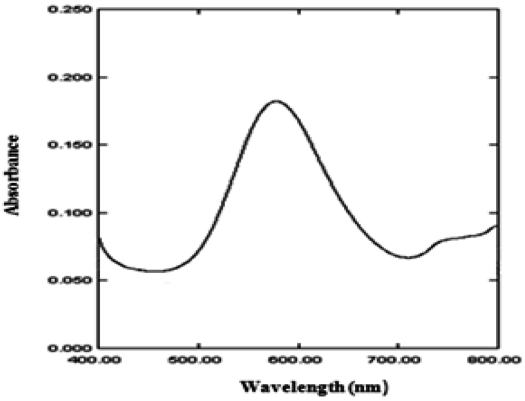

Fig. 2. UV spectrum of $Ni(NH_3)_6^{2+}$.

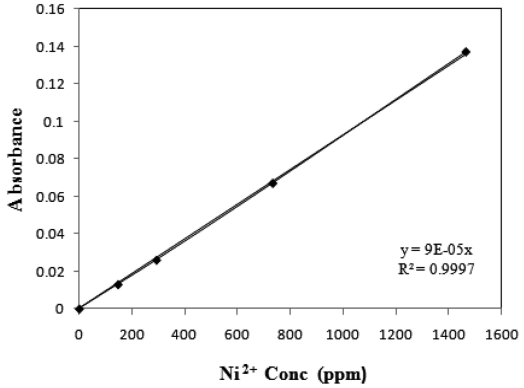

Fig. 3. Standard curve of Ni^{2+} standard solution (λ_{max} = 576 nm).

Ni^{2+}표준액 1 L를 제조하고, 제조한 표준액 100.0 ml에 5.0 M NH_3 100.0 ml를 가하여 발색시킨 후 단계적으로 묽혀 검정곡선을 작성하였다. 희석 용매는 5.0 M NH_3를 사용하였고, 제조한 모든 용액은 최대한 밀봉을 유지하여 NH_3의 증발이 방지되도록 하였다. Fig. 1에 표준용액 제조법을 도식화 하였으며, 최대 흡광도는 400~800 nm 파장 범위에서 scan하여 λ_{max} = 576 nm를 결정 하였다.(Fig. 2) Ni^{2+}이온 표준액(0, 147, 293, 733, 1466 ppm)을 사용하여 작성한 검정곡선은 Fig. 3에 나타내었고 검정곡선의 방정식은 y = 0.00009x + 0.00000이고, R^2 값은 0.9997이었다.

2.2.2. 중유회 용출액 중 Ni^{2+}이온 농도의 결정

중유회 용출액 시료 중 Ni^{2+}이온 농도를 결정하기 위하여 중유회 1g당 증류수 10ml의 비율로 용출시킨 중유회 용출액에 5.0M NH_3를 같은 비율로 섞어 발색시켰다. 이 시료를 2배 묽혀 흡광도를 측정하고 시료 중 Ni^{2+}이온의 농도를 추정하였다.

2.2.3. 중유회 용출액 중 V 화합물이 Ni^{2+}이온의 흡광도에 미치는 영향

중유회 용출액 시료는 Ni과 함께 V, Fe, Ca, Al. Mg, Mn등 여러 금속 화학종을 포함하고 있다. 이들 중 NH_3 염기성 조건에서 Ni^{2+}이온의 암민착물의 흡광도에 가장 크게 영향을 미칠 화합물을 V화합물로 보고 다음 두 가지 실험을 하였다. 첫째 Ni : V의 함량비가 3313ppm : 2102ppm으로 보고된 중유회 용출액 시료 10.0 ml에 5.0M NH_3 0.28 ml를 각각 첨가하고 교반시간을 0, 0.5, 1, 2, 4.5, 18, 24, 49, 72시간으로 달리하여 교반 후 Ni/V(%) 값과 상층액 중 Ni^{2+}의 농도(ppm)를 각각 측정하였다.

둘째 또 Ni^{2+}이온 대비 V의 함량이 증가할 경우 NH_3 염기성 조건에서 형성된 NH_4VO_3 침전으로부터 시간이 지남에 따라 용출되어져 나오는 HVO_4^{2-} 화학종이 Ni^{2+}의 흡광도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2개 조성(Ni과 V)의 시료를 임의 제조하여 실험하였다. Ni^{2+}표준액은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 6.298 g을 칭량하여 증류수에 녹여 Ni^{2+}(2501.792 ppm) 250.0 ml을 제조하였고 이 용액 10.0 ml에 VCl_3를 변화시켜 첨가 후, 5.0 M NH_3로 전체부피를 20.0 ml로 하였다. 첨가한 Ni^{2+}:V^{3+}의 비율은 약 4%에서 100%의 범위였고 각 용액은 40시간 교반하고 방치 후, 상층액을 취하여 흡광도를 측정하였다.

Table 1. Absorbance and Ni^{2+} concentration in FALL (λ_{max} = 576 nm)

Name	Abs.	Ni^{2+} (ppm)	Average (ppm)
Sample 1	0.063	2556	2484
	0.062	2498	
Sample 2	0.062	2492	
	0.060	2388	

Table 2. Percent ratio of V^{3+}, Ni^{2+} in Time (FALL 10 ml + 5.0 M NH_3 0.28 ml)

Time (hr)	0	0.5	1	1.5	2
V/Ni (%)	0.2	0.9	1.8	2.8	4.3
Time (hr)	4.5	18	24	49	72
V/Ni (%)	7.2	18	21	25	28

Table 3. Absorbance and Ni^{2+}concentration in time (FALL 10.0 ml+5.0 M NH_3 0.28 ml)

Time (hr)	Abs. (λ_{max} = 576 nm)	Ni^{2+} (ppm)
0	0.021	2273.24
0.5	0.022	2381.49
1	0.022	2381.49
2	0.022	2381.49
4.5	0.021	2273.24
18	0.022	2381.49
24	0.020	2165.00
49	0.021	2273.24
72.5	0.020	2165.00

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 중유회 용출액 중 Ni^{2+} 이온 농도의 결정

작성한 검정곡선을 이용하여 중유회 용출액 중의 흡광도로부터 얻은 Ni^{2+} 농도를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 Ni^{2+}의 농도는 흡광도 값으로부터 묽히기 전의 시료 중 Ni^{2+}의 농도를 환산한 값이며 시료가 함유하고 있는 Ni^{2+}이온 농도의 평균값은 2484 ppm이었다.[7] Sample 1과 2의 Ni 함량 오차는 87 ppm으로 3.5%정도의 오차를 확인하였다.

3.2. 중유회 용출액 중 V 화합물이 Ni^{2+}이온의 흡광도에 미치는 영향

Ni : V의 함량비가 3313 ppm : 2102 ppm인 중유회 용

Table 4. Concentration ratio of V^{3+} in Ni^{2+} soln. 10.0 ml (Ni^{2+} 2519.249 ppm) and pH

실험	V^{3+} ppm (VCl_3 g)	Ni^{2+}:V^{3+} ppm ratio (%)	pH (a)	pH (b)
1	97.152 (0.006)	3.9 %	2.76	11.53
2	178.112 (0.011)	7.1 %	2.59	11.39
3	356.224 (0.022)	14.2 %	2.35	11.16
4	615.296 (0.038)	24.6 %	2.09	10.91
5	777.216 (0.048)	31.1 %	1.96	10.86
6	1003.903 (0.062)	40.2 %	1.85	10.79
7	1198.207 (0.074)	47.9 %	1.85	10.68
8	1262.975 (0.078)	50.5 %	1.79	10.66
9	1505.855 (0.093)	60.2 %	1.77	10.49
10	1700.159 (0.105)	68.0 %	1.60	10.57
11	1991.615 (0.123)	79.1 %	1.56	10.43
12	2315.455 (0.143)	92.7 %	1.51	10.45
13	2461.182 (0.152)	98.4 %	1.50	10.45

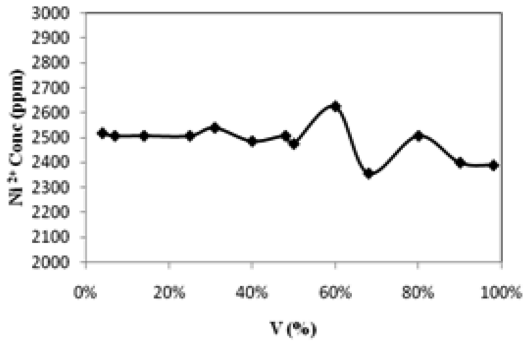

Fig. 4. Ni^{2+} concentration on addition of V^{3+}.

출액 시료 10.0 ml에 5.0 M NH_3 일정 양을 각각 첨가하고 교반시간을 달리한 실험에서는 용액 중 상층액의 Ni과 V의 농도를 ICP로 측정하고 Ni/V(%) 값으로 환산하여 Table 2에 표기하였다. 별도로 용액의 흡광도를 측정하여 얻은 값으로부터 Ni^{2+}이온의 농도(ppm)를 결정하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

이 조건에서는 Table 2에 보인 바와 같이 교반시간을 길게 하여 방치할수록 용출되어 나오는 Ni^{2+}이온 대비 V 화합물의 농도가 증가하였으며 72시간 교반의 경우 용출된 V^{3+}의 함량은 최대 28%까지 증가하였다. 그러나 교반시간을 늘려도 용출된 V^{3+}의 함량은 더 이상 증가하지 않았다. 한편 Table 3에 보인 것처럼 상층액 중 Ni^{2+}이온의 암민착물에 대한 흡광도 값은 각각의 경우 거의 일정한 값을 보임으로 이 실험조건에서는 V 화합물은 Ni^{2+}이온의 분광광도법 정량에 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

둘째, 중유회 용출액 시료 중 함량비가 비교적 큰 V 화합물이 Ni^{2+} 대비 28%까지 존재하여도 Ni^{2+}이온 흡광도에 영향을 주지 않았음을 확인하고, 2개 조성 즉, Ni과 V의 조성%를 달리한 임의의 시료를 제조하여 Ni^{2+}이온의 분광광도법 정량에 V 화합물이 미치는 영향을 조사하였다. 제조한 Ni^{2+} (2501.792 ppm) 10.0 ml에 5.0 M NH_3 10.0 ml를 가하여 발색시킨 용액 중 Ni^{2+} 이온 용액의 흡광도는 파장 576 nm에서 0.234로 이를 Ni^{2+}농도로 환산한 값은 2519.249 ppm이였다.(Table 4)

Table 4에 pH(a)는 Ni^{2+}용액에 VCl_3를 첨가하고 측정한 값이며 pH(b)는 5.0M NH_3로 희석 후 측정한 pH값이다. 희석제를 사용한 후 각 조건의 pH는 10.45 이상 이었다.

또한 실험 ~4까지(Ni^{2+}: V^{3+} 3.9~24.6%) 경우에서는 NH_4VO_3 침전의 형성을 볼 수 없었지만 V^{3+}이온의 함량비가 증가함에 따라(실험 5 이후) 생성된 침전의 양이 증가하였다. 이 때, 형성된 NH_4VO_3 침전은 시간이 지남에 따라 HVO_4^{2-} 이온 형태로 용출되어 용액 중 V의 농도가 증가되는 것으로 추정하였다.[8,9] 이 경우 용출되어진 HVO_4^{2-} 이온의 색이 Ni^{2+}이온의 암민 착이온의 흡광도에 영향을 줄 것으로 보았으나 본 실험에서는 V^{3+}의 함량이 Ni^{2+}이온의 농도(ppm)에 약 ~50% 까지

는 농도 차이가 오차범위 2% 이내의 값으로 안정함을 확인 하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그러므로 Ni^{2+}이온 농도 대비 V의 농도가 50% 미만을 포함하는 시료 중의 Ni^{2+}이온의 정량은 UV 분광법으로 정량이 가능하였다.

4. 결 론

중유회 시료가 함유하는 금속의 실제 화학조성은 발전소에서 사용하는 중유의 성분과 발전소 보일러의 조업여건 등에 따라 많은 차이를 보이지만 이때 시료 중 Ni^{2+} 이온 정량을 위해선 적절한 조건으로 V 화합물 및 다른 화학종을 분리시키는 방법이 필요하였다. 본 연구에서는 중유회 시료 중 Ni^{2+}이온의 함량을 분광광도법을 이용하여 정량하고자 시도 하였고 또한 함유된 V 화학종이 Ni^{2+}이온 정량에 영향을 미치는 범위를 조사 하였다.

1. 검정곡선 작성을 위해 중유회 용출액중 Ni^{2+}이온의 함량 및 pH 조건에 따라 암민 착이온 형성을 위한 NH_3용액 첨가 조건이 필요하였다.

2. 중유회 용출액 중 Ni^{2+}를 5.0M NH_3로 발색 시켜 UV 분광법을 이용하여 측정한 Ni^{2+}이온 농도의 평균값은 2484 ppm이었다.

3. Ni : V의 함량비(ppm)가 약 3 : 2인 중유회 용출액 시료 10.0 ml에 5.0 M NH_3 0.28 ml를 각각 첨가하고 교반시간을 72시간으로 늘려도 V^{3+}의 함량은 28% 이상 증가하지 않았으며 이 조건에서도 V 화합물의 영향 없이 Ni^{2+}이온의 분광광도법 정량이 가능하였다.

4. Ni^{2+} 과 V^{3+}이온 두 조성만을 포함하는 조건에서 Ni^{2+}이온 농도대비 V의 함량이 50% 미만 일 경우 발색제(NH_3)의 첨가로 형성된 NH_4VO_3 침전물 중 높은 pH에서 용출된 HVO_4^{2-}이온은 Ni^{2+} 이온 흡광도에 영향을 미치지 않았다.

5. 2개 조성(Ni과 V) 이상의 조건, 침전법, 킬레이트법 등과의 실험비교 외 pH조건과 화학 양론적 보충 등 보강 실험이 필요하였다.

참고문헌

1. Mi-Sung Kim, 1996 : *Generation and Treatment technologies of Industrial Solid Waste in Korea*: Waste Fly ash and Fly ash , Energy Management. 237, pp. 151-158
2. Young-Pil Kim, et. al., 2004 : *A Study on Characterization of Fly Ash in Thermal Power Plant and Applications for Cement Additives*, Scientific Research Meeting Collected Paper (Springtime), pp.123-127, Korea Society of Waste Management
3. P.V.R. Bhaskara Sarma, KC. Nathsarma, 1996 : *Extraction of nickel from ammoniacal solutions using LIX 87QN*, Hydrometallurgy 42, pp. 83-91
4. Chinmay Parija, B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, 1998 **:** *Recovery of nickel from solutions containing ammonium sulphate using LIX 84-I*, Hydrometallurgy 49, pp. 255-261
5. Murdoch Mackenzie, Michael Virnig, Angus Feather, 2006 **:** *The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions mixed hydroxide product – LIX 84-INS technology*, Minerals Engineering 19, pp. 1220-1233
6. Jae-Hyeon Oh et. al., 2007: *A Study of the Research Trends and the Material flow on the Unrecycled Materials in Korea - The Current Situation of Recycling Technology for Waste Resources in Korea(2)*, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, Volume 16. No.2, pp. 63-76
7. Hyea Chul Han, 2010 : *A Study on Determination of Ni in Fly Ash Leach Liquor*, Journal of Institute of Industrial Technology, SeoKyeong University , Science Volume 6, pp. 3301-3307
8. Kyung-Ho Park, Hong-In Kim, Jin-Young Lee, 2008 : *Leaching and precipitation of Vanadium in ammoniacal solution*, Journal of Korean inst. of Resources Recycling, Volume17, No. 1, pp.38-42
9. Vanadium, http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium

韓 慧 哲

• 동국대학교 화학과 학사
• 동국대학교 화학과 석사
• 동국대학교 화학과 박사
• 현재 서경대학교 화학생명공학과 교수

趙 井 敏

• 서경대학교 화학생명공학과 학사
• 현재 경인지방 식품의약품안전청 시험분석센터