

UV 분광법을 이용한 중유회 용출액으로부터 바나듐의 선택적 회수 조건

김다빈 · 나수빈 · *한혜철

서경대학교 화학생명공학과

A Selective Recovery Condition of Vanadium from Fly Ash Leach Liquor by UV-Spectrophotometry

Da-Bin Kim, Su-Bin Na and *Hyea-Chul Han

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Seogyong University

요 약

중유 화력발전소에서 발생하는 중유회를 처리한 용출액(Fly Ash Leach Liquor; FALL)으로부터 V을 선택적으로 회수하기 위한 기초 연구를 UV 분광법을 이용해 수행하였다. Ni, Fe등이 포함된 시료를 분광법으로 V을 정량할 때, Ni, Fe등의 금속이 V 정량에 미치는 범위를 조사하였고 FALL 시료에 5.0M NH₃ 사용량과 pH 변화에 따른 금속의 침전율과 교반시간에 따른 금속 침전율의 최적 조건을 조사하였다. 25°C, pH 7.0 (5.0M NH₃)에서 선택적인 V의 회수 시점은 교반 시간이 1분 이내일 때로 91.5%의 회수율을 보였다.

주제어 : 중유회 용출액, 선택적인 회수, UV-분광법, 바나듐, 암모니아수, 교반 시간

Abstract

We studied a selective recovery condition of vanadium (V) from FALL (Fly Ash Leach Liquor) produced at a fossil fuel power station using heavy oil. By applying a spectroscopy to quantify the V in a sample, we identified a concentration range V interfered by on presence of metals such as Ni, Fe Also, the optimal vanadium precipitation rate according to the amount of 5.0M NH₃ loaded to the sample, solution pH and stirring time. As a result of the experiment, the maximum selective recovery ratio of V was achieved to be higher than 91.5% when the stirring duration was less than 1 minute at pH 7.0, and 25°C.

Key words : fly ash leach liquor, selective recovery, UV-Spectrophotometry, vanadium, NH₃, stirring Time

1. 서 론

중유회 용출액(Fly Ash Leach Liquor; FALL)속에는 V과 Ni이 다른 타 금속에 비해 높은 비율로 포함되어 있다. V과 Ni등 희귀 금속의 경제적 가치를 고려할 때 버려지는 중유회와 중유회 소각재 등의 폐기물로부터

특정 금속을 선택적으로 회수하기 위한 용매추출법등 많은 연구가 진행 중에 있다.⁵⁻¹³⁾ 중유회는 특히 V 및 Ni과 같은 유가금속이 다량 함유되어있기 때문에 중유회를 활용한 유가금속 회수를 목적으로 하는 연구들이 진행되고 있다. Ni을 함유하고 있는 시료 중 Ni을 회수하는 연구에는 Ni에 선택적 착화제인 Oxime group

· Received : November 1, 2016 · Revised : November 30, 2016 · Accepted : December 8, 2016

*Corresponding Author : Hyea-Chul Han (E-mail : hanhc@skuniv.ac.kr)

Department of Chemical and Biological Engineering, Seogyong University, 124 Seogyong-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02173 Korea

©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.

을 가진 Dimethyl glyoxime, LIX 등의 화합물을 추출제로 사용하여 용매 추출한 후 분리된 Ni를 중량법(JIS M 8126)으로 분석하는 연구들이 보고된바 있다¹⁻³⁾. V의 경우에는 소다회(Na₂CO₃)를 첨가하여 Ni, Co, Al 등을 침출시키고 용액 속에 남아있는 바나듐을 염화암모늄(NH₄Cl)을 첨가하여 NH₄VO₃ 형태로 침전시켜 최종적으로 오산화바나듐(V₂O₅)으로 회수를 한다⁴⁾.

또 시료를 ICP-OES 측정을 통하여 금속성분 및 함량을 확인 후 시료용액에 침전제로 NH₃를 사용하고 일정조건에서 반응시켜 침전 시키고 여과액으로부터 침전된 금속의 함량을 결정하는 침전법을 이용한 연구¹⁴⁾가 있지만 이 방법에 대해서는 교반 시간을 달리했을 때의 금속성분 변화에 대한 고찰과 침전 평형 후 금속의 용출대환 고려 등이 필요하였다.

이 실험에서는 FALL시료 중 비교적 함유량이 높은 Ni과 V중 V를 선택적으로 분리, 회수하기 위한 방법 중 하나로 침전제를 이용하여 FALL시료 중 금속화합물을 침전시키고 침전 후 상층액에 존재하는 금속의 함량을 결정하려 할 때 Ni 과 V, 두 금속의 착화합물이 가시광선 영역에서 흡수하는 최대 흡수파장이 다름을 이용하여 상층액 중 이온의 농도 분석이 가능하였고, 이로부터 화합물의 침전율을 알 수 있었다. 가시영역의 파장에서 UV분광기를 이용하여 Ni과 V를 정량하려 할 때 Ni는 Ni(NH₃)₆²⁺(aq)의 착이온의 형태로 V은 V⁵⁺(aq)의 형태로 발색시키고 각각의 λ_{max}(Ni = 580 nm, V = 448 nm)을 적용하였다. 또한 시료 중에 존재하는 Ni, Fe등의 화학종이 V용액의 흡광도에 간섭을 일으키지 않을 한계 농도 범위를 조사하였으며, FALL 시료 중 V를 선택적으로 분리 침전시키기 위한 침전제(NH₃)와 교반시간의 최적조건을 알아보았다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료 및 실험조건

연구에 사용한 실험재료는 평택 화력발전소에서 생성된 중유회를 사용하였으며 중유회의 성분은 Table 1에

Table 1. Contents of elements in Fly Ash

Element	C	V	Ni
wt.%	80.4	1.9	0.7
Element	Fe	Mn	Zn
wt.%	0.4	0.01	0.02

Table 2. Concentration of elements in Fly Ash Leach Liquor sample

Element	Ni	V	Fe	Mn
mg/L	3313	2102	716	17
Element	Zn	Ca	Mg	K
mg/L	40	373	31	95

나타냈다.

이 중유회는 g당 탈 이온수 10 ml를 사용하여 용출시켰고 실험에는 용출시킨 FALL시료 10.0 ml씩을 사용하였다. FALL에 포함되어 있는 금속의 조성 및 함량은 ICP-OES를 이용하여 분석하여 Table 2에 보였다. 시료의 최초 pH는 1.6이었다. 시약은 Ni(NO₃)₂·6H₂O (97.0%), Fe(NO₃)₃·9H₂O(97%), NH₄OH(28%), H₂O₂ (28%), H₂SO₄ (98%), Fe(NO₃)₃·9H₂O (97%)등은 DUKSAN, VCl₃ (97%)는 sigma aldrich 제품. 실험기구는 UV-spectrophotometer (UV-1800, SHIMADZU), Milli-Q R Academic(Millipore), pH meter (Orion 3 star)를 사용하였다.

2.2. 실험 및 분석

2.2.1. 표준용액을 이용한 검정곡선 작성

검정곡선 작성을 위해 Ni(NO₃)₂·6H₂O 와 VCl₃를 각각 탈 이온수에 녹여 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm의 표준용액을 제조하였다. 이 Ni 표준용액 10.0 ml에 5.0 M NH₃ 10.0 ml를 넣어 Ni(NH₃)₆²⁺(aq)의 착이온의 형태로 발색시켰고, V용액의 검량선은 V 표준용액 10.0ml에 H₂SO₄ 산성조건에서 H₂O₂을 이용하여 V⁵⁺의 형태로 발색시켜 흡광도(λ_{max}:Ni = 580 nm, V = 448 nm)를 측정하고 Ni와 V의 검량선을 작성하여 Fig. 1와 Fig. 2에 보였다¹⁵⁾.

니켈 표준용액 검정곡선의 방정식은 $y = 7.0 \times 10^{-5}x - 2.0 \times 10^{-4}$, $y = 5.24 \times 10^{-3}x - 4.22 \times 10^{-2}$, R²=0.99963 이었으며, 바나듐 표준용액 검정곡선의 방정식에서 R² = 0.99911이었다.

2.2.2. V(100.0 ppm) 표준용액 중 Ni(0~320ppm)의 영향

Table 2에 보였듯이 화력발전소로부터 얻은 FALL시료에는 관심 화학종인 V 이외에 Ni과 Fe, Ca, Zn 등의 금속을 포함하고 있는데 이들 중 Ni은 V보다 1.5배 더 큰 함량으로 존재하였다.¹⁾ 시료 중 비교적 큰 함량

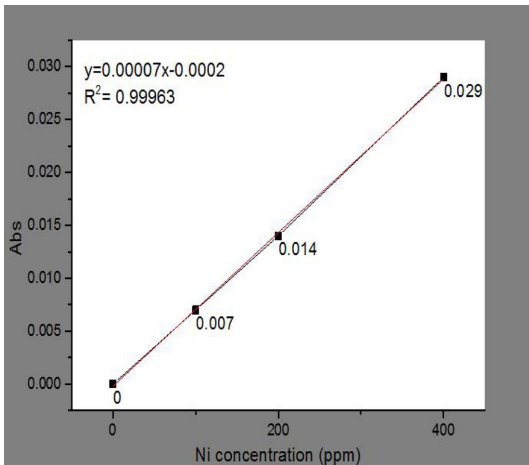


Fig. 1. Ni standard curve.

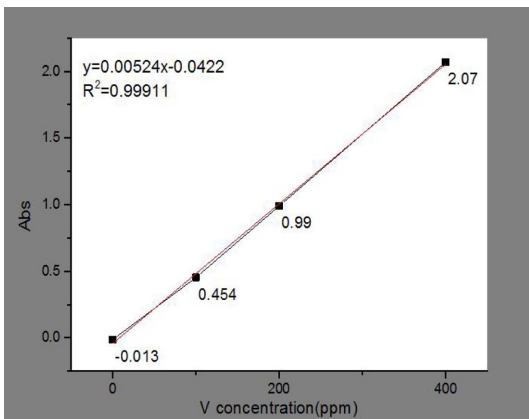


Fig. 2. V standard curve.

을 갖는 Ni이 V의 정량에 미치는 범위를 알아보기 위해 100.0 ppm의 V용액에 Ni의 함량을 0~320ppm 까지 다르게 포함시키고 표준용액의 흡광도와 비교하여 시료 중 Ni이 V의 농도에 미치는 범위를 조사하였다.

2.2.3. Ni의 농도를 150 ppm으로 고정시킨 용액에서 V(100.0 ppm) 표준 용액에 대한 Fe(0~50 ppm)의 영향

2.2.2의 결과로부터 Ni이 V에 대하여 1.5배 함유되어 있어도 V의 농도 결정에 영향을 미치지 않음을 확인하고 100 ppm의 V 표준용액에 150 ppm의 Ni을 포함시킨 후 Fe의 양을 0~50 ppm까지 다르게 첨가 후 표준용액의 흡광도와 비교하여 시료 중 Fe이 V의 농도에 미치는 범위를 조사하였다.

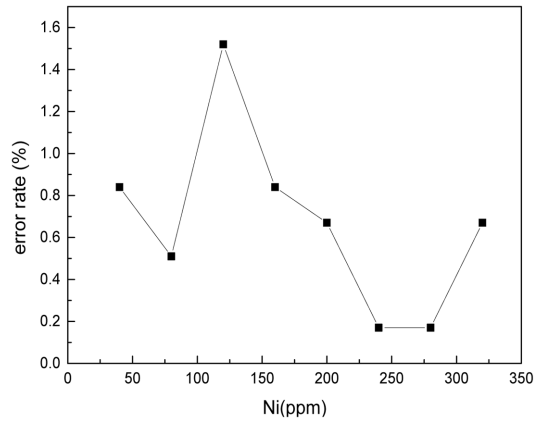


Fig. 3. Influence of nickel concentration on precipitation error rate of vanadium.

2.2.4. NH₃의 사용량과 교반시간 변화에 따른 Ni과 V의 침전

본 실험에서는 침전 후 상층액 중 Ni이온을 NH₃를 사용하여 암민착물로 유도하여 발색시켜야 했으므로 FALL 시료용액 중 Ni과 V 화합물의 침전에 사용한 침전제는 NH₃를 사용하였다. FALL 시료용액 중 Ni과 V의 효과적인 분리 시점을 확인하기 위하여 FALL 시료용액 10.0 ml에 5.0 M NH₃ (0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml, 0.35 ml, 0.4 ml, 0.5 ml, 0.6 ml, 0.8 ml, 1.0 ml, 2.0 ml, 3.0 ml, 4.0 ml)를 이용하여 pH 3에서 pH 11까지의 시료를 준비하고 교반시간을 각각 1분에서 48시간까지 변화를 주어 300 rpm의 속도로 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ni과 Fe의 농도에 따른 V의 농도 결정

FALL시료에서 V을 정량하는데 다른 금속 화학종의 방해하는 정도를 조사하기 위해서 FALL 시료중의 금속의 함량을 고려하여 Ni은 V의 최대 3.2배 농도까지 범위를 설정하였고, Fe은 V의 0.5배 까지 설정하였다 (Table 2).

3.2. V 표준용액 중 Ni의 영향

Ni이 포함된 V 시료에서 V의 함량 결정시 Ni 함량과 %오차율의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 100.0 ppm V 용액에 Ni이 0 ppm부터 최대 320 ppm 까지 포함된 용액에서 순수 V용액과 Ni이 포함된 V용액의 오차율은 2% 이내 이었고 이 결과로부터 V농도

보다 3.2배 많은 Ni이 포함 되어 있어도 시료 중 Ni은 V의 흡광도에 영향을 미치지 않았으며 FALL 시료 용액에서도 적용할 수 있다고 보았다.

3.3. Ni의 농도를 고정시킨 V 표준용액 중 Fe의 영향

Fig. 4는 FALL 용액과 유사한 조성을 기준으로 100 ppm V 안에 150 ppm의 Ni을 포함시킨 후 Fe의 농도를 0~50 ppm까지 다르게 하여 Fe의 영향을 살펴본 결과이다. 100 ppm V 용액에 Fe이 0 ppm에서 50 ppm까지 포함된 용액에서 오차율은 1% 미만이었다. 이 결과로부터 V 농도의 0.5배의 Fe이 포함 되어 있어도 분광법으로 정량이 가능함을 확인하였다.

3.4. NH₃의 사용량과 교반시간 변화에 따른 Ni, V 침전율에 대한 예비실험

FALL 시료용액 중 Ni과 V의 효과적인 분리 조건을 확인하기 위한 예비실험으로, FALL 용액 100ml에 5M NH₃를 이용하여(pH 3~ pH 11근처)까지의 시료를 준비하고 1시간 동안 300 rpm으로 교반 후 여과액 중의 금속 이온 농도를 측정 하였다. 이때 사용된 5 M NH₃의 부피는 각각 0.5 ml, 1.7 ml, 2.8 ml, 3 ml, 6.1 ml, 9.5 ml, 26 ml이었다. 이 때 V의 침전율은 82.1%, Ni의 침전율은 7.9%였으며 Ni 침전율 : V의 침전율은 1 : 10.4로 Ni 1%침전 당 높은 V의 침전율을 나타냈다. 한편 5 M NH₃의 사용부피가 늘어날수록 V의 침전율이 상대적으로 낮아졌다. 이 결과에서 선택적인 V의 회수

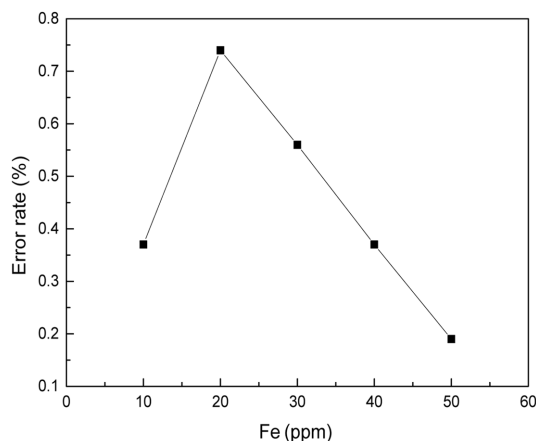


Fig. 4. Influence of iron concentration on precipitation error rate of vanadium (25°C, stirring time 1min).

시점은 5 M NH₃를 2.8 ml 사용했을 때로 확인하고 이 부피를 교반시간 설정에도 적용하였다.

FALL 100 ml에 5 M NH₃ 2.8 ml를 첨가하고 교반 시간을 각각 1분미만 및 0.5, 1, 1.5, 2, 4.5, 18, 24, 40, 49, 72.8 hr으로 변화를 주고 교반속도는 300 rpm으로 실험한 결과, Ni은 교반시간에 상관없이 대부분 녹아 있는 반면 V 침전물은 교반시간에 길어짐에 따라 서서히 침전물이 풀리는 모습을 보였다. 교반시간이 1분미만 일 때 V은 침전율 99.8%, Ni은 5.3%를 나타냈다. 교반시간 40시간 이후에는 Fe는 100% 수산화물로 침전됨을 확인하였다. 이 실험을 토대로 본 실험에서는 FALL시료와 NH₃의 부피를 모두 10배 줄여 사용하였다. 교반시간 1분 조건에서 NH₃의 사용량에 따른 결과를 Table 3에 나타내었고 도식화하여 Fig. 5에 보였다. Fig. 6는 pH변화에 따른 Ni과 V의 침전율을 측정 한 결과이다. 또 Fig. 7에는 교반 시간에 따른 금속의 침전율의 변화를 나타내었다.

3.4.1. NH₃의 사용량과 pH에 따른 Ni과 V의 침전율 (교반시간 1분)

예비실험의 결과를 근거로 FALL용액 10.0 ml에 5.0 M NH₃를 Table 3과같이 변화시켜 첨가하고 용액의 pH와 Ni, V의 침전율을 조사하였다. 이 때 교반시간은 1분으로 한정하였다. 이 조건에서는 5.0 M NH₃의 사용 부피가 증가할수록 Ni과 V, 두 화합물의 침전율은 증가

Table 3. Effect of NH₃ addition on the precipitation of nickel and vanadium (stirring = 1 min.)

NH ₃ (ml)	pH	Ni ppt rate (%)	V ppt rate (%)
0.10	2.6	4.3	50.7
0.20	4.2	21.5	60.4
0.30	7.0	30.1	91.5
0.35	8.0	43.1	93.8
0.40	8.4	60.3	94.2
0.50	8.8	86.2	93.6
0.60	9.1	90.5	92.9
0.80	9.4	90.5	92.1
1.00	9.6	86.2	91.9
2.00	10	69	87.7
3.00	10.3	43.1	83.5
4.00	10.4	21.5	79.3

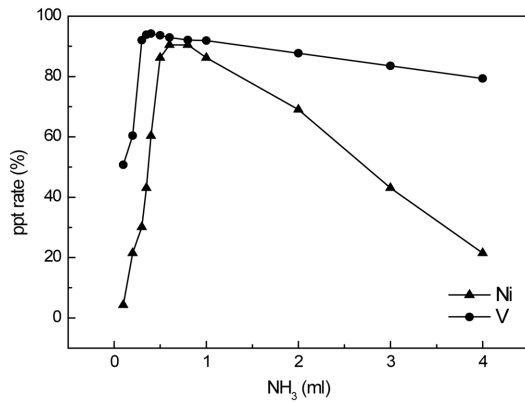


Fig. 5. Effect of NH₃ addition on the precipitation of nickel and vanadium (25°C, stirring time 1min).

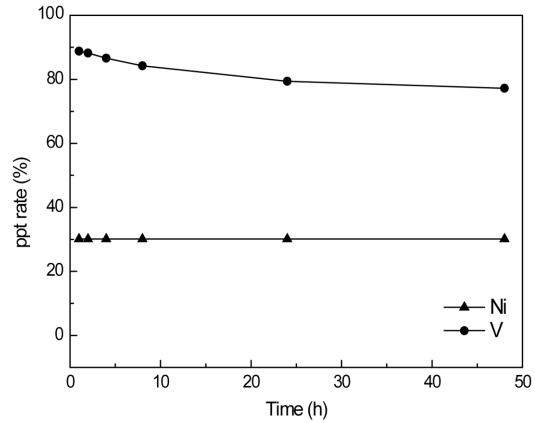


Fig. 7. Influence of stirring time on the precipitation of nickel and vanadium (25°C, pH 7).

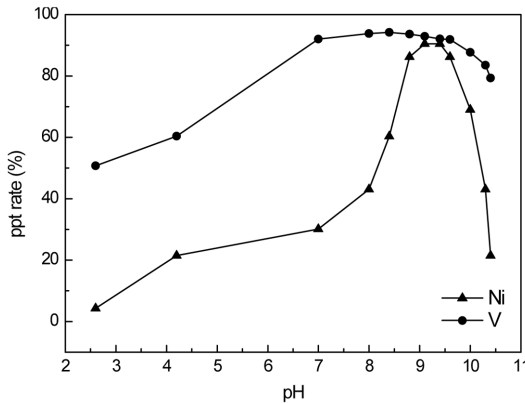
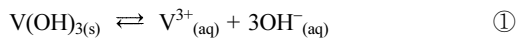


Fig. 6. Influence of pH on the precipitation of nickel and vanadium (25°C, stirring time 1min).

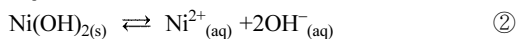
하였으며 NH₃가 2 ml (pH 10)이상 사용된 시점부터 침전율의 감소를 보였다. 5.0 M NH₃가 0.3 ml 사용되었을 때(pH 7.0). V 침전율은 91.5%, Ni의 침전율은 30.1%로 V이 Ni보다 높은 침전율을 보였다(Table 3).

3.4.2. 침전조건과 착물형성 조건 계산

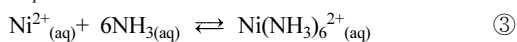
Ni(OH)₂(s), V(OH)₃(s) 및 Ni(NH₃)₆²⁺(aq) 등의 화합물의 형성을 위한 계산에는 아래의 관계식 등이 필요하였다.



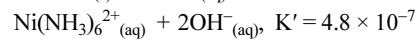
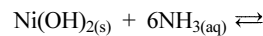
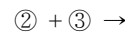
$$K_{sp} = 4 \times 10^{-35}, 25^{\circ}C$$



$$K_{sp} = 6 \times 10^{-18}, 25^{\circ}C$$



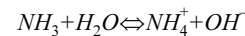
$$K_f = 8 \times 10^8, 25^{\circ}C$$



$$K' = \frac{[M(NH_3)_6^{2+}][OH^-]^2}{[M(OH)_2][NH_3]^6} = 4.8 \times 10^{-7}$$

$$(M=Ni) \quad (4)$$

④식을 이용하기 위한 free NH₃의 계산은 다음과정을 따랐다.



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pH \ 7 \ \text{조건에서} \ [OH^-] = 10 \times 10^{-7} \ M$$

FALL 10 ml에 5 M NH₃ 0.3 ml를 첨가한 경우

$$[NH_4^+] + [NH_3] = \frac{1.5 \ \text{mmol}}{10.3 \ \text{ml}} = 0.1456 \ M$$

$$\text{free}[NH_3] = x, [NH_4^+] = 0.1456 \ M - x$$

$$\frac{(0.1456 \ M - x)(1.0 \times 10^{-7})}{x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \text{free} [NH_3] = x = 8 \times 10^{-4} \ M$$

$$pH \ 10 \ \text{조건에서} \ [OH^-] = 10 \times 10^{-4} \ M$$

FALL 10 ml에 5 M NH₃ 2.0 ml에서

$$[NH_4^+] + [NH_3] = \frac{10.0 \text{ mmol}}{12.0 \text{ ml}} = 0.833 \text{ M}$$

$$\text{free}[NH_3] = x, [NH_4^+] = 0.833 \text{ M} - x$$

$$\frac{(0.833 \text{ M} - x)(1.0 \times 10^{-4})}{x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \text{free } [NH_3]^x = x = 0.706 \text{ M}$$

Ni의 초기농도(3,313 mg/L)로부터 Ni(fw = 58.7)의 농도 $5.64 \times 10^{-2} \text{ M}$ 인데 이 FALL 시료 10.0 ml에 5.0 M NH_3 가 0.3 ml가 첨가되면 시료 중 Ni의 농도는 묽어져 $5.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 되고 이 시점에서 Ni^{2+} 이 Ksp를 만족하여 $Ni(OH)_2(s)$ 를 형성하기 위한 최소의 OH^- 이온의 농도는 $5.2 \times 10^{-8} \text{ M}$, pH는 6.71이다. 그러므로 5.0 M NH_3 가 0.3 ml가 첨가된 시점인 pH 7부근에서부터 Ni는 Ksp를 만족하여 $Ni(OH)_2(s)$ 의 침전이 급격히 증가한다. 하지만 pH 9 이상에서는 Ksp를 만족한 $Ni(OH)_2(s)$ 의 침전형태보다 착이온 형성반응이 우세하여 $Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$ 의 형태로 착이온이 생겨 침전율이 감소하였다^{16,17}.

④식에 계산된 free NH_3 값을 이용하여 pH 7과 10 조건에서, $[Ni(NH_3)_6^{2+}]$ vs $[Ni(OH)_2(s)]$ 의 비율을 계산하면 pH 7에서는 아래에 보인 것 처럼 $Ni(OH)_2$ 가 침전으로 되는 비율이 우세하였고,

$$K' = \frac{[M(NH_3)_6^{2+}][OH^-]^2}{[M(OH)_2]} = 8.05 \times 10^{-18}$$

pH 10조건에서는 $Ni(NH_3)_6^{2+}$ 착물 형성 반응이 우세를 보임을 확인 할 수 있다.

$$K' = \frac{[M(NH_3)_6^{2+}]}{[M(OH)_2]} = 2.963 \text{ (M = Ni)}$$

이 값들은 Table 3의 결과와 잘 일치하였다. 한편, 초기농도(2,102 mg/L)로부터 계산된 V의 농도는 $4.13 \times 10^{-2} \text{ M}$ 인데 이 농도의 V이 Ksp를 만족하여 $V(OH)_3(s)$ 로 침전하는 시점의 OH^- 이온의 농도는 $3.3 \times 10^{-12} \text{ M}$ 로 계산된다. 이 조건을 만족하는 pH는 2.5부터 이다. pH 7 부근에서는 V은 산화물(V_xO_y) 형태로 완전히 침전되는 것으로 보여지고 pH 9.5 이상의 염기성 용액에서는 다시 용해되어 $H_2VO_4^-(aq)$ 로 이온화되므로 침전율이 감소하였을 것으로 판단된다^{18,19}.

이 결과로 부터 선택적인 Ni과 V의 분리 시점은 V이 $V_xO_y(s)$ 으로 침전하면서 $Ni(OH)_2(s)$ 이 침전하기 이전인 pH 7 부근이라고 생각할 수 있었고, 이 실험 조

Table 4. Precipitation rate of Ni, V in Each NH_3 - H_2O system (varied stirring time)

Stirring Time	1 minute	0.5 hour	4 hour	48 hour
Ammonia (ml)	0.3	0.3	0.3	0.3
pH	7.0	6.1	5.4	5.1
ppt rate of nickel (%)	30.1	30.1	30.1	30.1
ppt rate of vanadium (%)	91.5	91.2	86.6	77.2

건에서는 5.0 M NH_3 0.3 ml를 첨가하여 반응시킨 시점이었다.

3.4.3. 교반시간에 따른 금속의 침전을

Table 4와 Fig. 7에 FALL 10.0 ml에 5.0 M NH_3 0.3 ml를 첨가하고 교반 시간을 달리 한 후 여과액 속에 있는 금속의 침전을 변화를 측정된 결과를 함께 나타내었다. Table 4를 보면 교반시간이 길어질수록 pH가 낮아졌는데 이는 금속 화학종의 가수분해 및 NH_3 의 농도변화 때문으로 생각되어진다. 따라서 3.3.2에서 Ni이 Ksp를 만족하여 침전을 형성하기 위한 최소의 pH가 6.71이었음을 감안하면 초기에 형성된 $Ni(OH)_2(s)$ 침전의 용해에 의한 Ni의 침전을 감소를 예측하였으나 예상과는 달리 Ni의 침전율에는 변화가 없었다. 반면 V 침전물은 교반시간 증가함에 따라 침전율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. pH가 낮아진 결과로 인해 V의 침전은 $VO^{2+}(aq)$ $VO_2^+(aq)$ 의 형태로 침전이 풀렸을 것이지만, Ni는 $NiO(s)$, $Ni_2O_3(s)$ 또는 $Ni_3O_4(s)$ 등의 Ni의 산화물 형태로 존재하여 침전을 변화가 없었을 것이라 생각되었다^{16,19}.

4. 결 론

중유회에서 용출한 용출액인 Fly Ash Leach Liquor (FALL)로부터 V의 선택적 회수를 목적으로 가시광선 영역에서 UV분광법을 이용하여 정량 할 때 시료 중에 존재하는 다른 금속 화학종이 V용액의 흡광도에 미치는 영향과 FALL 시료 용액 중 V를 선택적으로 분리, 침전시키기 위한 침전제(NH_3)와 교반시간의 최적조건을 분광법을 이용하여 알아보았다.

1. UV 분광법을 이용한 V정량에서 Ni은 V (2102 mg/L)의 3.2배, Fe은 V의 0.5배 농도로 존재하여도 V의 흡광도에 간섭을 일으키지 않았다. 이 결과로부터 Ni과 Fe의 함유량이 이보다 적은 FALL 용액 중의 V정량에도

이 방법을 적용할 수 있었다.

2. FALL 10.0 ml 당 5.0 M NH₃의 사용량이 0.3 ml 교반시간을 1분으로 한 조건에서 시료의 pH는 7.0 이었고, 이 pH는 Ni(OH)₂(s) 침전이 생성되는 이론 pH 값(6.71)보다 커진 시점이었으며 이 경우 V은 91.5%, Ni은 30.1%의 침전율을 보였다. 이 분리 효율은 기존의 연구³⁾등에서 보여진 결과처럼 높은 효율은 아니었지만 pH 조절을 위한 완충 조건 등이 보완되면 더 높은 분리 조건을 찾을 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 실험에 사용된 5.0 M NH₃의 농도는 일정시간 후 휘발로 인한 농도 변화가 예측되므로 낮은 농도의 NH₃를 이용하여 사용부피를 늘려 실험하는 방안도 고려해야 했다.

3. 교반시간과 V의 선택적인 회수효율은 음의 상관관계를 보였으며 교반시간이 1분일 때 최적의 분리조건을 보였다. 한편 교반시간이 짧을수록 V의 침전 회수가 좋았다는 점에서 1분 이내의 시간 선택으로 연구 방향을 설정해야 할 여지를 보였다.

감사의 글

본 연구는 2013학년도 서경대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. P.V.R. Bhaskara Sarma, K.C. Nathsarma, 1996 : Extraction of nickel from ammoniacal solutions using LIX 87QN, Hydrometallurgy 42, pp.83-91.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Sandra Vitolo, Maurizia Seggiani, Francesco Falaschi, 2001: Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash, Hydrometallurgy Volu.
6. R. Navarro, J. Guzman, I. Saucedo, J. Revilla, E. Guibal, 2007: Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes, Waste Management Volume27, Issue3, pp. 425-438.
7. Kyung-Ho Park, Hong-In Kim, Jin-Young Lee, 2008 : Leaching and precipitation of vanadium in ammoniacal solution, J. of Korean Inst. of Resources Recycling 17(1), pp. 38-42.
8. Kyung-Ho Park, 1992 : A study on the leaching of vanadium and nickel from heavy oil fly ash, J. of Korean Inst. of Resources Recycling1(1), pp. 29-36.
9. Yeon-Tae Yu, Byoung-Gyu Kim, Kyung-Ho Park, Seong-Ung Hong, 1995 : A study on leaching of vanadium and nickel from incineration ash of heavy oil fly ash , J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 4(3), pp. 32-39.
10. D. Haghshenas Fatmehsari, D. Darvishi, S. Etemadi, A. R. Eivazi Hollagh, E. Keshavarz Alamdari, A. A. Salardini, 2009: Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach, Hydrometallurgy, Volume98, Issue1-2, pp. 143-147.
11. B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, S. Venkateswara Rao, P. Radhika, 2005: Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organophosphorus extractants, Hydrometallurgy, Volume77, Issue3-4, pp. 253-261.
12. Masayuki Itagaki, Hiroshi Fukushima, Hiroyuki Inoue, Kunihiro Watanabe, 2001: Electrochemical impedance spectroscopy study on the solvent extraction mechanism of Ni(II) at the water 1,2-dichloroethane interface, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume504, Issue1, pp. 96-103.
13. Min-Jung Jung, P. Venkateswaran, Young-Seak Lee, 2008: Solvent extraction of nickel(II) ions from aqueous solutions using triethyl-amine as extractant, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume14, Issue1, pp. 110-115.
14. Hyea-Chul Han, 2010 ; A study on the selective recovery of vanadium from fly ash leach liquor. Journal of Institute of Industrial Technology 27, pp. 57-64, SeoKyeong University.
15. E. R. Wright, M. G. Mellon, 1937 : The peroxide method for vanadium. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1937, 9 (8), pp 375-376.
16. Mustapha Boubatra, Amor Azizi, Guy Schmerber, Aziz Dinia 2011 : The influence of pH electrolyte on the electrochemical deposition and properties of nickel thin films, Ionics 18(4).
17. Harunobu Arima, Toyohisa Fujita, Wan-Tai Yen 2003 :

Gold Recovery from nickel catalyzed ammonium thiosulfate solution by strongly basic anion exchange resin, Materials transactions 44(10):2099-2107.

18. A. E. SMITH 1973 : A study fo the variation with pH of the solubility and stability of some metal ions at low concentrations in aqueous solution. Part I, Analyst,

January, 1973, Vol. 98, pp. 65-68.

19. Akitsugu Okuwaki, Akihiro Kimura, Yoshiaki Umetsu, Kazuteru Tozawa, Taijiro Okabe 1988 : Extraction of vanadium from electrostatic precipitator ashes of oil power plants, Ind. Eng. Chem. Res 27 (7), pp 1218-1222.



김 다 빈

- 현재 서경대학교 화학생명공학과 학부생



나 수 빈

- 현재 서경대학교 화학생명공학과 학부생
- 현재 한국과학기술연구원(KIST) 학생연구원



한 혜 철

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