

廢Ni觸媒로부터 Nickel yellow의 製造에 관한 研究

김 성 빈*·구 철 회**

A study on the Preparation of Nickel Yellow from
Waste Ni-Catalyst

Sung-Bin Kim, Chul-Whoi Koo

Abstract

NiNH_4PO_4 was Prepared from waste Ni catalyst used in hydrogenation of oil and fat. NiNH_4PO_4 was calcined at different temperature respectively 800, 1000, 1100°C to prepare Nickel yellow.

The results from this experiment are summarized as follows:

- 1) Nickel yellow formed at 1100°C was most clearness yellow color from color analyzer data.
- 2) Nickel yellow was consist of $\alpha\text{-Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ from X-ray diffraction analysis.
- 3) The endothermic pick at 100°C and exothermic pick about 1050°C on calcination of NiNH_4PO_4 were checked in DTA (difference thermal analysis data.)

1. 서 론

현재 많이 사용되고 있는 황색 무기 안료는 황연 및 카드미움황이나 이들 안료는 Cr, Pb 및 Cd로 이루어져 있으므로 그 사용 범위에 제한되어 있으므로 공해가 없는 무기안료가 개발되는 것이 요구된다. 그러나, 무기안료는 대개 중금속으로 되어 있으므로 독성을 완전히 없앨수 없다. 그러므로 될수 있는한 독성이 적은 안료를 개발하는것이 요구되며 Nickel yellow는 비교적 옛부터 회구용으로 사용되었으나¹⁾ 그 상세한 것은 불분명하다. Ni은 무공해한 것은 아니나 Cr, Pb, Cd에 비하여 그 독성이 아주 적다고 생각되므로 본 연구에서는 인산니켈계 황색 안료의 제조에 대해서 취급하고자한다. Yositaka²⁾는 염기성 탄산니켈[$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]를 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 등의 인산염을 사용하여 Nickel yellow에 대한 제조와 그 성질에 대하여 취급하였으나 본 연구에서는 폐 Ni 촉매로 NiNH_4PO_4 를 제조하고 이를 소성하여 제조했다.

*釜山開放大學 印刷工學科

**釜山開放大學 印刷工學科

2. 실험

2.1 시 약

H₂SO₄와 (NH₄)₂HPO₄, NH₄OH 는 일본 Junsei chemical Co 의 시약 1급을 사용했다.

2.2 제조방법

경화유 제조에 사용된 폐 Ni 촉매를 H₂SO₄ 로 Ni 를 추출하여 여기에 과량의 NH₄OH 를 넣어 철분등을 제거하고 여기에 (NH₄)₂HPO₄ 를 가하여 NiNH₄PO₄ 를 제조했다.”

NiNH₄PO₄·6H₂O 를 전기로에 넣어 800°C, 1000°C, 1100°C에서 각각 Nickel yellow 를 제조했다.

2.3 색과 X선 회절 측정 및 열분식

색은 Hitachi Model 307인 Color analyzer 으로 측정했고, X선 회절은 Jeol Co 의 DX-GE RD 의 것을 사용하여 Cu Source Ni Filter 30kV 10mA 800CPS $\tau=1$ sec 의 조건으로 측정하였고 DTA 는 Rigaku Co 의 Thermoflex type 의 것을 사용하여 10°C/min 로서 실험했다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiNH₄PO₄·6H₂O 의 색상에 대한 온도의 영향을 나타낸것으로 1100°C에서 소성한것은 800°C, 1000°C에서 소성한것보다 황적~적에 걸쳐 반사능이 높고 장파장쪽으로 이동하고 경사가 급하므로 적색을 띤 선명한 황색으로 됨을 알수있다.

한편 1000°C에서 소성한점은 800°C에서 소성한것에 비교하면 반사율이 전체적으로 저하하고 있지만 이것은 800°C에서 소성한것은 미반응의 물질이 많고 백색을 띤 담황색을 띄우고 있기 때문이다. 이것은 Fig 2~4에 나타낸 X선 회절 결과로 부터 α -Ni₃P₂O₇ 이 생성이 완결되지 않는것을 알 수 있다.

한편 이들 반사율 곡선으로부터 3자 격리 X,Y,Z 을 등간격과장법으로서 계산하고⁵⁾⁶⁾⁷⁾ 이들로

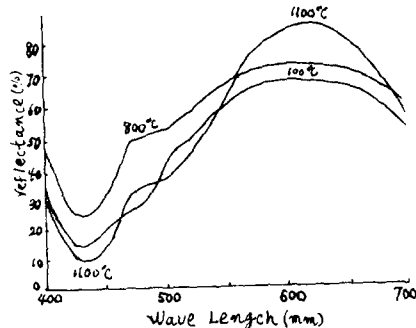


Fig. 1. Spectral reflectance curves for Ni-yellow according to calcining temperature

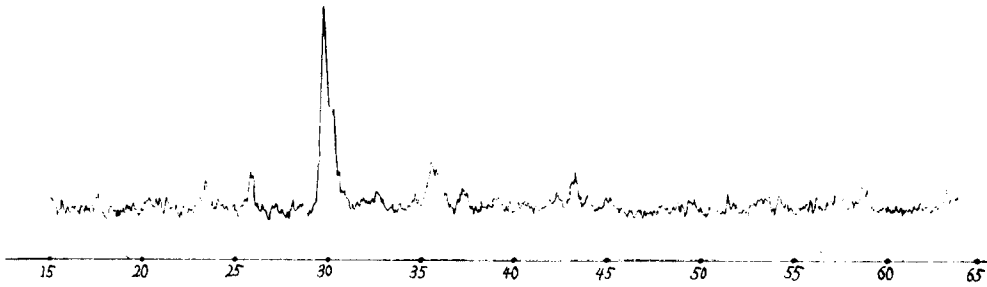


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of nickel yellow formed at 500°C, Sintering time 1hr.

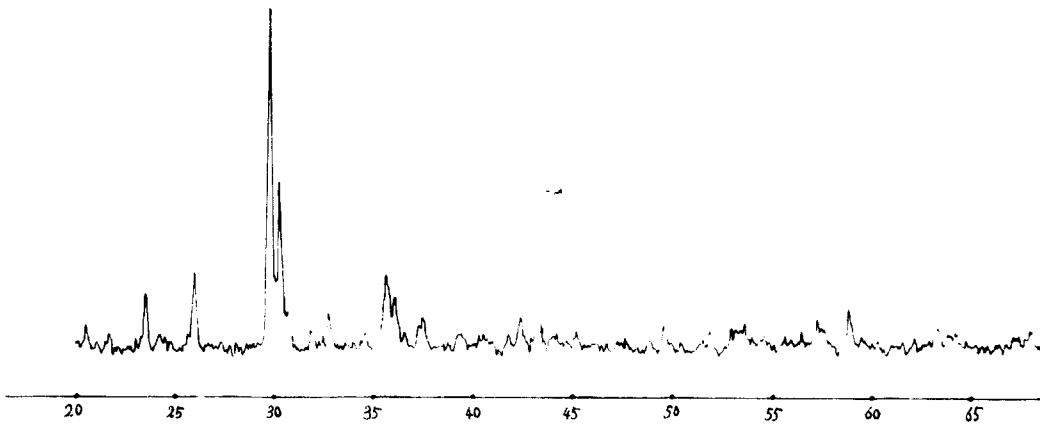


Fig. 3. X ray diffraction analysis of nickel yellow fo rmed at 1000°C, Sintering time. 1hr.

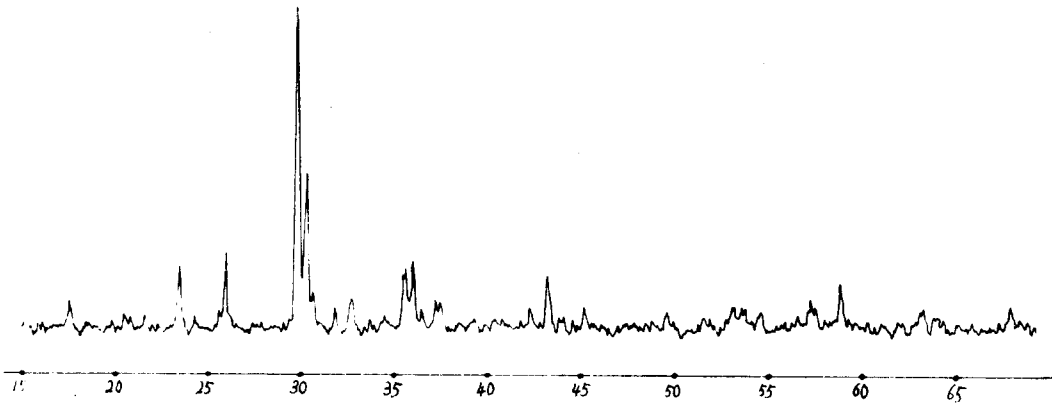


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of Nickel yellow formed at 1100°C, sintering time: 1hr

Table 1. The Color in C.I.E Colormetric System

calcining temperature	C.I.E		
	Y(%)	$\lambda d(nm)$	Pe(%)
800	61.55	574.5	31.7
1000	42.79	575.0	51.5
1100	57.94	579.6	64.1

부터 주파장 λd 와 자격순도 P_e 을 구하여 Table 1에 나타낸다. Table 1에서 P_e 값이 1100°C에서 소성된 것이 가장 크고 선명하다는 것을 알 수 있다.

소성물의 X선 회절의 결과를 Fig 2-4로 나타낸다. Fig 2는 800°C로서 비교적 J.F. Sarver의 data를 참조하여 보면 $d=3.77, 3.42, 2.91, 2.73, 2.49, 2.41$ 의 Pick인 $Ni(PO_4)_2$ 가 낮은 강도로 관측되고 또한 $d=2.99, 2.95, 2.52$ 이 관측되나 그 pick가 날카롭게 나타나지 않는 상태인고로 반응이 완결되지 못한것으로 생각된다.

Fig 3은 1000°C의 것으로 800°C의 것에 비교하면 반응이 많이 진행됨을 볼수 있고 $\alpha-Ni_2P_2O_7$ 이 많이 생성됨을 관측됨을 알수있다. Fig4는 1100°C의것으로 앞의 것들과 비교하면 Ni_3CPO_4 와 $\alpha-Ni_2P_2O_7$ 의 Pick치가 뚜렷하게 구별할수 있으므로 반응이 완결되었다고 생각된다. Fig 2~4의 결과에서 소성된것은 $\alpha-Ni_2P_2O_7$ 과 약간의 $Ni_3(PO_4)_2$ 로 되어짐을 알 수 있고 또한 Fig. 1에서 나타난 결과로 보아 $\alpha-Ni_2P_2O_7$ 의 생성이 완결됨에 따라서 색상이을 적색된 황색으로 되었음을 알수있다. 여기에서 Yositaka 들의 결과와 비교하면 1000°C 이하에서 $\alpha-Ni_2P_2O_7$ 이 생성된 것은 반응온도를 조건에 따라서 낮게할 수 있다는 것이 다르다.

Fig. 5는 DTA 분석 결과로서 100°C 부근에서 흡열반응이 관측되나 이것을 NH_3 및 H_2O 가 계내에서 이탄한 것이라 생각되며 1050°C 부근에서 발열반응이 나타났것은 $Ni_3(PO_4)_2$ 가 $Ni_2P_2O_7$ 으로 전이되면서 발생한 반응열이라고 생각된다.

1100°C의 소성물질에 대한 안료 적성을 검토한 것을 나타내면 다음과 같다. 내수성, 내약품성 및 내용제성은 아주 좋다. 5% HCl, 10% H_3PO_4 , 2% H_2SO_4 , 5% H_2SO_4 , 14% NH_4OH , 1% NaOH와 monoethanolamin, methyl alcohol, ethylacetate, benzene 등에 대해서 대단히 안정되나 14% NH_4OH 용액에는 약간 용해하는 정도이다. 물에 대해서는 안정성이 극히 좋았다. 내광성, 내열성등은 소성을 온도로 미루어 보아 좋다고 생각된다.

4. 결 론

이상의 검토한 바에 의하면 꽤 Ni 촉매로서 안료를 제조할 수 있다는 것이며 소결 물질은

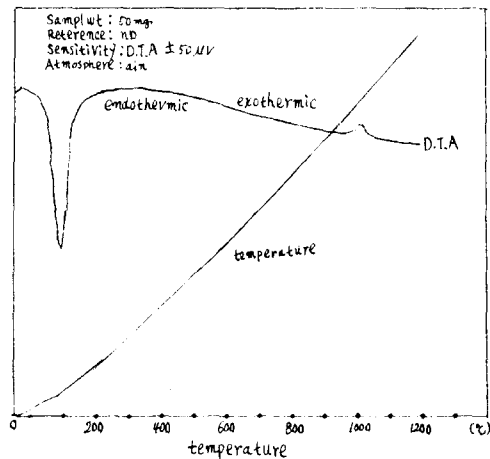


Fig. 5. Differential thermal analysis for $NiNH_4PO_4$. Heating rate $10^\circ C/min$

α -Ni₃P₂O₇ 과 Ni₃(PO₃)₂ 로 구성됨을 알았고 800°C 에서 그 반응이 완결되지 않았으나 반응온도를 낮출수 있다는 것을 알았고 반응온도 1100°C 에서 소성물의 반응이 거의 완결됨을 알았다. 한편 소성물의 내약품성의 우수함으로서 특수한 용도의 안료로서 사용할 수 있고 그 개량점은 반응온도를 낮추고 흡유량을 높이는 것과 소결물질이므로 비교적 안료입자가 견고함을 알았다.

Reference

- 1) 桑原：“顔料” 増進堂 (1948) p.295
- 2) 化學大辭典編集委員會編：“化學大辭典 9” 共立出版 (1962) p.813
- 3) 巽義孝·伊藤征司郎·桑原利秀：色材 48, 498 (1975)
- 4) J.C. BAILAR JR, “COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY,” PERGAMON PRESS, 1976 NO1.3 p.1131
- 5) 伊藤, 桑原：色材, 47, 256(1974).
- 6) Günter Wyszecki and W.S. stiles, Color Science, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1967
- 7) 朴度洋, 實用色彩學, 工友出版社, 1967
- 8) J.F. Sarver: Trans. Brit. Ceram. Sac, 65, 191 (1966)