

중유회 소각재로부터 바나듐, 니켈 침출에 관한 기초적 연구

유연태 · 김병규 · 박경호 · 홍성웅

한국자원연구소 자원활용 · 소재연구부

A Study on Leaching of Vanadium and Nickel from Incineration Ash of Heavy Oil Fly Ash

Yeon-Tae Yu, Byoung-Gyu Kim, Kyung-Ho Park and Seong-Ung Hong

Korea Institute of Geology & Materials, Mineral Utilization and Materials Division

요 약

중유회의 소각재로부터 바나듐과 니켈을 회수할 목적으로 본 연구에서는 중유회 소각재의 물리 화학적 특성 및 침출특성을 조사하였다. 소각재의 물리 화학적 특성은 성분분석, 주사전자현미경에 의한 형태관찰 및 X선회절실험을 통하여 조사하였고, 소각재중의 바나듐과 니켈의 침출특성은 물과 황산용액에 대하여 행하였다. 실험결과 중유회 소각재의 주요 구성물질은 V_4O_9 , V_2O_4 , $NaVO_3$, $Ni_3(VO_4)_2$, Fe_2O_3 , $CaSO_4$, SiO_2 로, 수용성 물질이 적어 수침출에 의해서는 소량의 바나듐만이 침출되었다. 한편, 황산침출이나 고온고압하에서의 황산침출은 중유회 소각재로부터 바나듐과 니켈을 추출하는데 효과적인 방법이였다. 황산침출의 경우(pH 0.5, 90°C) 바나듐과 니켈의 침출율은 각각 99%와 45%였고, 고온고압하의 황산침출의 경우(pH 1.0, 200°C, 60 psi) 바나듐과 니켈의 침출율은 각각 86%와 75%를 나타내었다.

ABSTRACT

The purpose of this study is to develop the efficient process for recovering vanadium and nickel from the incineration ash of the oil fly ash. In this paper, the physical and chemical properties of the incineration ash was examined, and the leaching characteristics of the incineration ash were investigated by water leaching and sulfuric acid leaching tests. The incineration ash of oil fly ash was mainly consisted of oxides such as V_4O_9 , V_2O_4 , $NaVO_3$, $Ni_3(VO_4)_2$, Fe_2O_3 , $CaSO_4$, SiO_2 . The water leaching showed low extraction of metallic components, while the sulfuric acid leaching with high temperature and pressure increased the extraction of vanadium and nickel considerably. For instance, the extraction rates of the metallic components on the sulfuric acid leaching were 99% for V and 45% for Ni at 90°C with pH 0.5 H_2SO_4 , and were 86% for V and 75% for Ni at 200°C(60 psi) with pH 1.0 H_2SO_4 .

1. 서 론

국내 경제가 급속히 발전하고 생활수준이 향상하면서 가정이나 산업체에서 발생하는 폐기물 발생량은 매년 증가하고 있으며 그 성장도 갈수록 다양하고 복잡해져 폐기물 처리 문제가 심각한 사회적 문제로 대두되고 있다. 또한, 이러한 폐기물은 대기, 수질, 토양 오염의 주발생원으로 이에 대한 감량화, 재자원화, 안정화, 무해화가 절실히 요구되고 있다. 지금까지 우리나라의 폐기물 처리실태의 조사결과에

의하면 아직도 매립 의존율이 상당히 높은 것으로 보고되고 있다. 그러나, 토양 매립은 토양이나 수질오염 등의 2차 오염을 유발할 수 있을 뿐만 아니라 매립지의 선정이나 확보에 심각한 문제가 따르고 있다. 따라서, 현재 폐기물의 소각처리에 대한 관심은 상당히 고조되고 있는 실정이다¹⁾. 이러한 측면에서 중유 화력발전소 보일러의 전기집진기(EP)에서 생성되는 중유회도 95년 후반기부터는 중유회 전용소각로(울산 화력발전소 내에 건설중)에서 소각처리될 예정에 있다. 중유회를 소각처리할 경우 소각 처리량의 약

20%의 소각재가 발생하게 되는데 이 소각재 중에는 많은 금속원소들이 함유되어 있다. 특히 바나듐 및 니켈과 같은 유가금속이 다량 함유되어 있는 것으로 밝혀짐에 따라 이들 금속을 전량 수입에 의존하고 있는 우리나라에서는 이들 금속에 대한 새로운 자원의 원천으로서의 개발이 절실히 요구되고 있다. 한편, 전력공급의 첨두부하를 담당하고 있는 중유화력발전소의 가동율이 증가하면서 중유회 발생량이 Table 1에서 보는 바와 같이 90년 이후 계속 증가되고 있으며 동시에 소각재의 발생량도 증가할 것으로 예상되어 이에 대한 대책이 시급하다. 국내의 연구실적을 보면, 보일러회나 중유회로부터의 유가금속 회수에 관한 연구보고는 다수 있으나^{2,6)} 중유회의 소각재로부터 유가금속 회수에 관한 연구보고는 전무한 상태이다.

본 연구는 소각재로부터 바나듐과 니켈의 회수율을 향상시킬 수 있는 침출방법을 개발하는 것이 최종목적으로, 본 실험에서는 이에 대한 기초실험을 행하였다. 기초실험으로는 중유회 소각재의 물리 화학적 성질, 즉 조성, 형태, 구성물질등이 조사되었고, 또한 물과 황산용액에 대한 중유회 소각재의 침출특성을 조사하였다. 한편, 침출액중 바나듐과 니켈이 동시에 존재할 경우, 바나듐의 회수는 특정 pH 영역에서의 산화환원전위의 조절에 의해 오산화바나듐으로 분리가 가능하고, 침출액중에 잔존하는 니켈은 다음공정에서 황산니켈, 니켈금속 또는 니켈분말의 형태로 회수할 수 있다³⁾. 그러므로 중유회의 소각재 중에서 바나듐과 니켈을 동시 침출할 수 있다면 산화바나듐과 니켈을

비교적 쉽게 얻을 수 있다 따라서, 본 연구에서는 중유회 소각재로부터 바나듐과 니켈의 동시침출에 초점을 두고 실험을 행하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 중유회 및 중유회 소각재의 특성조사

실험에 사용된 중유회는 국내 6개 발전소에서 수집하였고, 이들 시료에 대하여 물리 화학적 특성을 조사하였다. 각 시료는 105°C에서 수분이 완전히 제거될 때까지 건조시킨 후, 각종 분석을 행하였다. 중유회 중 미연탄소와 유황성분은 C/S 분석기(LECO SC-132, WR-112) 및 습식분석법을 겸용하였고, 다른 금속성분은 ICP 분석(LABTEST UV-25)에 의하여 정량되었다. 중유회 및 소각재의 X선회절분석(RIGAKU RTP300RC)에는 CuK α 선이 사용되었다. 또한, 주사전자현미경(JEOL-6400)을 이용하여 중유회와 중유회 소각재의 형태를 관찰하였다.

2.2. 중유회 소각재의 침출실험

침출실험은 glass계 일반 침출조와 고온·고압용 침출조 (autoclave)가 사용되었다. glass 반응조는 용량이 500 ml의 것을 사용하였고, 실험은 먼저 반응조에 침출액을 200 ml를 넣은 후 용액이 일정한 실험온도에 도달하면 일정량의 시료를 첨가한 후 자석교반기를 이용하여 일정한 속도로 용액을 교반시키면서 반응을 행하였다. 그리고, 반응용액의 증발을 방지하기 위하여 반응조 상부에 응축기를 설치하였다. 한편, 고온·고압용 반응조로는 Parr계 autoclave(용량 200 ml)를 사용하였고, 부식을 방지하기 위하여 glass계 반응용기를 사용하였다. 실험은 침출액 100 ml와 일정량의 시료를 넣고 승온하여 200°C에 도달하게 되면 교반을 시작하고 이때부터를

Table 1. Annual production of oil fly ash in korea.

(unit : ton)

'88	'89	'90	'91	'92	'93	'94
891	1208	1732	2816	3793	5023	5633

Table 2. Chemical analysis of the oil fly ash

Sample 항목(%)	Plant 1	Plant 2	Plant 3	Plant 4	Plant 5	Plant 6
H ₂ O	2.5	2.0	7.5	2.2	2.5	21.0
C	26.9	4.5	5.3	21.3	77.34	60.8
S	11.6	21.7	19.6	16.5	7.4	7.3
V	3.09	9.22	9.54	5.36	1.22	0.88
Ni	2.65	6.55	6.62	5.11	0.62	0.61
Fe	3.50	4.11	2.55	5.93	1.15	0.69
Na	4.29	4.02	3.32	4.26	0.28	0.89
Ca	1.24	2.17	1.47	1.46	0.09	0.16
Bal.	Al, Mg, Si, O, etc					

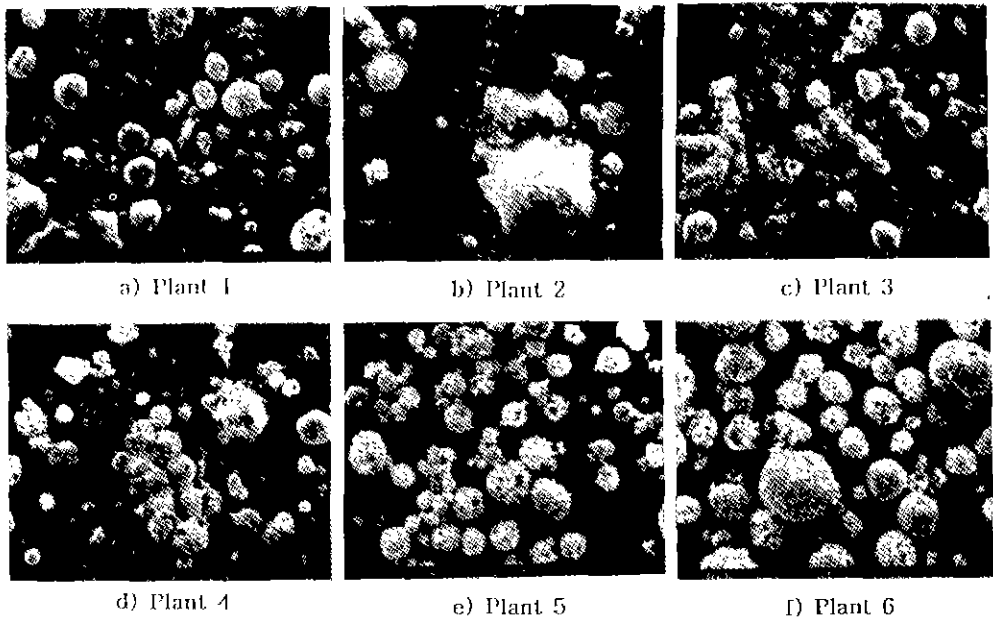


Fig. 1. SEM photographs of heavy oil fly ashes produced from various different plants.

반응 개시시간으로 하였다. 반응조의 압력은 별도의 외부압은 가하지 않고 200°C에서의 자연압(60 psi)을 이용하였다. 바나듐의 분석은 황산제1철암모니아 적정법(JIS G 1221)에 의하였으며, 니켈의 분석은 디메틸글리옥심(dimethylglyoxime) 중량법(JIS M 8126)에 따랐다. 또한, 각종 침출잔사의 구성물질 해석에는 X선회절분석기가 이용되었다.

3. 실험결과 및 고찰

실험은 소각재의 침출실험에 앞서 먼저 중유회 및 중유회 소각재의 특성을 조사하였고, 물과 황산용액에 대한 침출실험을 통하여 소각재의 침출특성을 살펴보고, 이들 실험결과를 기초로 하여 소각재의 구성물질을 결정하였다.

3.1. 소각전 중유회의 특성

중유회의 조성분석 결과를 Table 2에 표시한다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 중유회의 조성은 발전소에 따라 다르며, 일반적으로 중유회는 미연탄소, 유황 및 수종의 금속 성분들로 구성되어 있다. 미연탄소와 유황성분은 발전소별 조업조건과 사용 중유의 원산지에 따라 상당한 차이를 보였다. 중유회에 함유되어 있는 금속성분 중 바나듐의 함유량은 1~10%이고, 니켈의 함유량은 0.6~7%정도로 다른 금속성분

보다 많이 존재하고 있었고, 유황성분의 함량이 높을수록 많으며 이들 유기금속은 금속황산염 상태로 존재하였다. 함유 금속으로는 철, 나트륨 등 10여종 이상이며, 이것은 연료인 중유 중에 미량 함유되어 있던 금속성분이 연소과정에서 농축되어 중유회 중에 함유된 것이다. 또한, 중유회의 성상 중 입경은 48~78 μm 이었고, 진비율은 1.69~2.78, 겉보기 비중은 0.24~0.69, 표면적은 50m²/gr 정도로 겉보기 비중이 매우 작은 것으로 나타났다.

중유회의 XRD 시험결과, 중유회는 비정질 상태의 탄소와 복잡한 화합물들이 서로 혼합되어 있어서 XRD분석 결과로부터 구성물질을 결정하는데 어려움이 있었으나, 그 화학적 구조는 금속황산염($M_x(\text{SO}_4)_y$) 또는 금속산화물($M_x\text{O}_y$)로 나타났으며, 그 대표적인 구성성분은 $(\text{VO}_2)_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, VO_2 , Na_2SO_4 등이었다. Fig.1은 중유회의 SEM 관찰 사진이다. SEM사진 분석결과, 탄소분이 많은 발전소 5, 6의 중유회는 입자의 크기가 균일하나, 발전소 2~4의 중유회는 입자의 크기가 불균일하며 수개의 작은 입자들이 응집하거나 부분적으로 부착하여 덩어리 모양을 형성하고 있다. 이는 발전소 2~4의 중유회가 흡습성이 강한 금속황산염의 함유량이 많으므로 중유회가 공기중에 노출되게 되면 수분을 흡수하게 되고, 그 수분이 매개체가 되어 수화(水和) 혹은 응집되어 이와 같은 결과가 얻어졌다고 생각된다.

Table 3. Chemical analysis of the incineration ash. (700°C)

Sample 항목(%)	Plant 1	Plant 2	Plant 3	Plant 4	Plant 5	Plant 6
C	0.28	0.54	0.26	0.69	0.21	0.55
S	7.24	9.08	8.68	6.32	4.20	5.27
V	12.47	13.89	12.83	15.55	14.79	13.35
Ni	11.15	10.82	9.07	12.61	15.13	12.16
Fe	12.41	5.32	8.11	5.73	18.20	12.74
Na	5.25	6.30	5.51	6.23	3.33	5.74
Ca	2.56	2.17	2.44	2.69	1.06	2.33
Bal.	Al, Mg, Si, O etc					

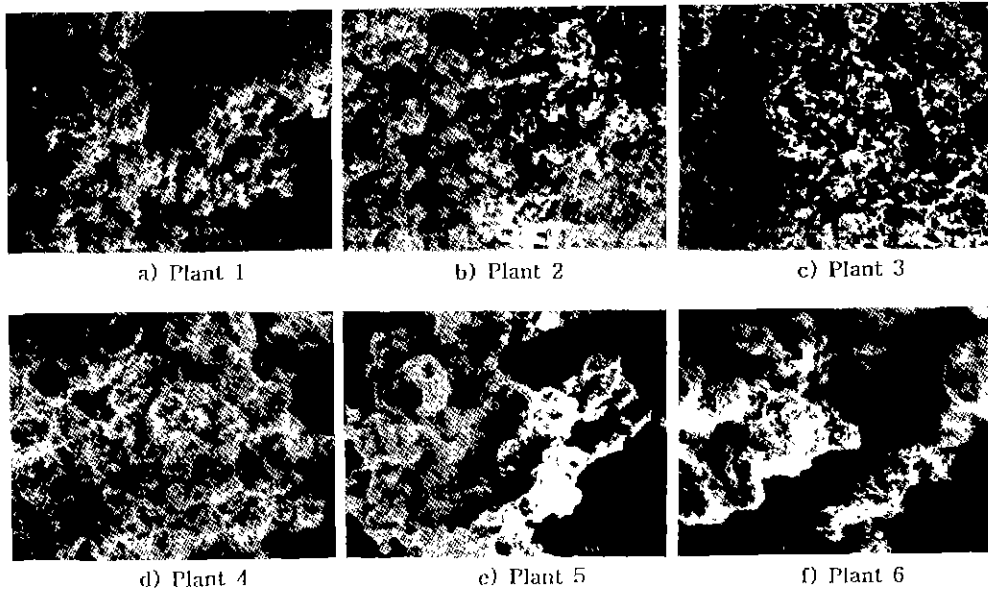


Fig. 2. SEM photographs of incineration ash of various heavy oil fly ashes.

3.2. 소각후 중유회 소각재의 특성

각 발전소별 중유회를 소각(700°C)한 결과 소각재중의 미연탄소의 함량은 1% 이하로 감소하였고 유황성분은 5~9% 정도까지 감소한 반면, 다른 금속성분들의 함유량은 소각 전에 비교하여 상당히 농축되어, 바나듐(V)이 12~16% 니켈(Ni)이 10~15%의 함유량을 나타냈다(Table 3). 이 결과로부터 국내 중유회의 소각제도 유기금속의 좋은 원천(source)이 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 각 발전소별 중유회를 700°C에서 소각한 후 소각재를 SEM으로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 발전소 5와 6의 경우에는 입자가 굵고 심하게 소결되어 있는 반면에, 발전소 2, 3의 경우에는 발전소 5와 6에 비하여 입자가

작고 덜 소결되어 있다 이러한 현상은 미연탄소의 함유량의 차이에 기인된 것으로, 발전소 5와 6의 경우에는 자체 발열량이 높아(약 4500~6500 kcal/kg) 일시적으로 850°C 이상까지 연소온도가 상승되기 때문에 심한 소결이 일어나는 것으로, 이러한 현상은 유기금속의 회수를 어렵게하는 요인이 될 것으로 판단된다. 그러므로 중유회 소각재로부터 바나듐과 니켈의 회수를 위해서는, 탄소의 함량이 높은 중유회의 경우에는 로내 온도를 낮추거나 연소속도를 낮추어 소각시료 자체의 온도가 750°C(소각재의 연화점)를 넘지 않도록 할 필요가 있을 것으로 생각된다. 그리고, 소각재의 XRD분석결과 소각전 금속황산염으로 존재하던 것들이 소각과정에서 일부 분해하여 고온에서 안정한 황산화물이나

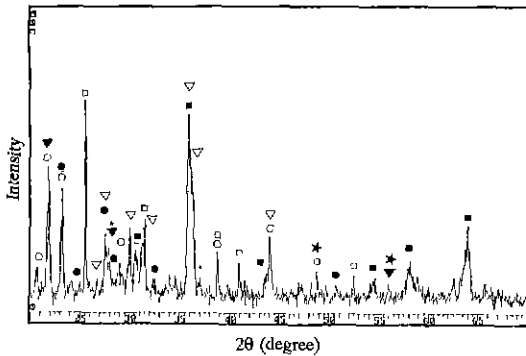


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the incineration ash before leaching. (▼; V_4O_9 , ★; V_2O_4 , ▽; $Ni_3(VO_4)_2$, ●; $NaVO_3$, ○; SiO_2 , ■; Fe_2O_3 , □; $CaSO_4$)

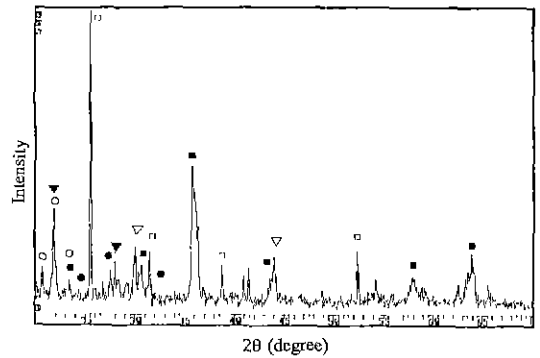


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the incineration ash after leaching with water. (▼; V_4O_9 , ▽; $Ni_3(VO_4)_2$, ●; $NaVO_3$, ○; SiO_2 , ■; Fe_2O_3 , □; $CaSO_4$)

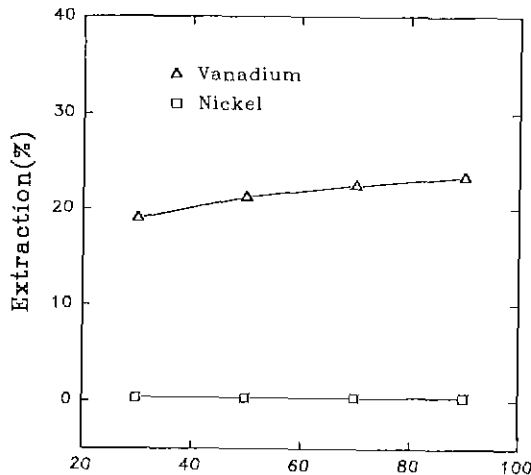


Fig. 4. Effect of leaching temperature on the extraction of vanadium and nickel. (leachant; H_2O , 500 rpm, S/L; 5 g/200 ml, leaching time 2 hr)

산화물 등의 매우 복잡한 화합물 상태로 변해 있음을 알 수 있었다(Fig. 3). 소각재의 XRD 분석결과, 그 주요 구성물질은 V_4O_9 , V_2O_4 , $NaVO_3$, $Ni_3(VO_4)_2$, Fe_2O_3 , $CaSO_4$, SiO_2 등이었고, 이 이외에도 소량의 바나듐산염, 니켈산화물(NiO), 규산염(Na_4SiO_4) 그리고 각종 금속의 황산화물들이 혼재하고 있음을 알 수 있었다. 바나듐산염은 FeV_2O_4 , $Na_5V_{12}O_{38}$, Na_3VO_4 , $Na_3V_3O_8$, $Na_4V_2O_7$, $Na_2O \cdot xV_2O_4$, zV_2O_5 등의 형태로 존재하였다.

3.3. 소각재의 침출실험

각 발전소의 중유회 소각재 조성분석 결과로부터 알 수

있듯이 소각재의 구성 성분비는 발전소에 관계없이 거의 비슷하다. 따라서, 본 실험에서는 대표적으로 발전소 1의 중유회를 선택하여 중유회 소각재와 거의 같은 연소조건으로(소각온도 $700^{\circ}C$, $15\%O_2$) 무게 감량이 없을 때까지 소각하여 침출시료로 사용하였다. 시료는 80 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

3.3.1. 수침출

수침출에 의한 바나듐과 니켈의 침출율을 온도의 변화에 따라 조사하였다. 이 때의 실험조건은 용액의 양이 200 ml, 시료 5 g, 교반속도 500 rpm 그리고 침출시간은 2시간이었으며 침출액의 온도는 $30^{\circ}C$ 에서 $90^{\circ}C$ 까지 변화시켰다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 니켈은 온도에 관계없이 거의 침출되지 않았고, 바나듐은 온도의 증가에 따라 침출율이 약간 증가하는 경향을 보였으나 20~23%의 침출율로 상당히 저조한 침출율을 나타내었다. Fig. 5는 중유회 소각재의 침

출 후의 X선회절 분석결과이다. Fig. 3의 침출전 시료에 대한 X선회절 분석결과에서 알 수 있었듯이 중유회의 소각재는 복잡한 화합물 상태로, 그 주요 구성물질은 V_4O_9 , V_2O_4 , $NaVO_3$, $Ni_3(VO_4)_2$, Fe_2O_3 , $CaSO_4$, SiO_2 이었는데, 여기에서 이들 주요 구성성분들의 침출조건에 따른 변화 거동을 조사하기 위하여 각 화합물의 독립적인 X선 회절 peak를 찾아 그 변화를 관찰하였다. 그러나, V_4O_9 (▼)의 경우에는 X선 회절선의 1번 peak는 21.7° 부근에서 SiO_2 의 1번 peak와 겹치고 2번 peak는 V_2O_4 (★)의 X선 회절선의 1번 peak와 $27.8^{\circ}(2\theta)$ 에서 겹쳐 있어 독립적인 거동을 관찰하기는 어려웠다. 그러므로, X선 회절선의 peak강도로부터 V_2O_4 보다는 V_4O_9 의 양이 더 많은 것으로 판단되어 바나듐산화물의 거동은 주로 V_4O_9 의 2번 peak(27.8°)를 관찰하였다. 또한, $NaVO_3$ (●)와 같은 경우도 독립된 회절 peak를 찾을 수 없

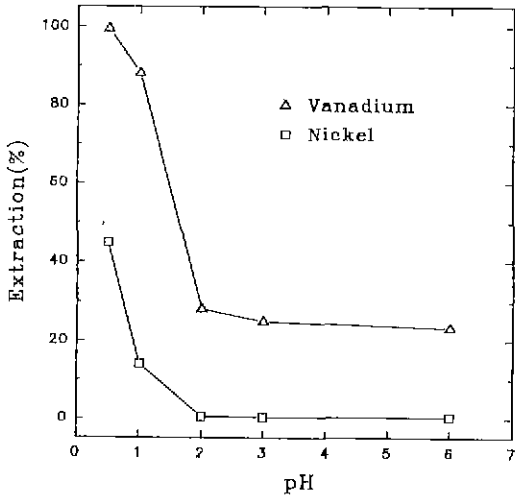


Fig. 6. Effect of leaching pH on the extraction of vanadium and nickel (leachant; H₂SO₄(acq.), 500 rpm, S/L; 5 g/200 ml, leaching time; 2 hr, leaching temp.; 90°C)

어 회절 peak 중 23.2°와 27.4°의 peak를 선택하여 거동을 관찰하였다. 한편, 구성성분 중 니켈의 주된 화합물로 생각되는 Ni₃(VO₄)₂(▽)의 거동은 2θ의 값이 30°와 44°인 회절 강도의 2번 3번 peak를 관찰하였다. 먼저, 소각재를 수침출한 후의 침출잔사를 관찰하여 보았고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 Fig. 3과 비교하여 NaVO₃의 peak 강도가 상대적으로 상당히 감소해 있음을 알 수 있었다. 따라서, 위의 수침출 실험결과로부터 바나듐과 니켈 등 금속성분들의 침출율이 낮았던 것은 소각 전 증유회 중에 황화물이나 황산화물 상태로 존재하던 금속성분들이 소각중 금속산화물의 상태로 변화했기 때문으로 생각되며, 바나듐의 경우에는 NaVO₃와 같은 일부 수용성인 물질(sodium vanadate계)이 용출되었다고 생각된다.

3.3.2. 황산용액중 침출

소각재의 수침출 결과, 바나듐과 니켈의 침출효과가 저조하였으므로, 이들의 침출율을 향상시키기 위하여 산침출을 시도하였다. 산침출의 경우 침출용액으로서 황산, 염산 및 질산을 고려할 수 있는데 다른 산에 비하여 휘발성과 부식성이 적고 또한 가격이 저렴한 황산을 본 실험에서 사용하였다. 이 때의 실험조건은 침출액 200 ml, 시료 5 g, 교반속도 500 rpm, 침출온도 90°C 그리고 침출시간은 2시간이었다. 침출액의 초기 pH는 0.5에서 6.0까지 변화시켜 소각재의 침출율을 조사하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보이고 있는 것처럼 바나듐과 니켈 모두 pH 2.0 이하에서 침출율의 급격한 상승을 보였다. 바나듐의 경우 침출

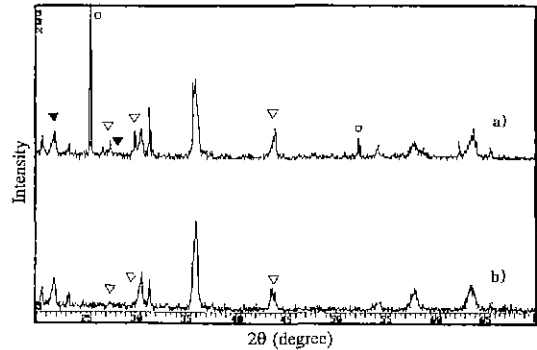


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the leached incineration ash (leachant; H₂SO₄(acq.), leaching time; 2 hr, leaching temp.; 90°C, ▴, V₂O₅, ▽, Ni₃(VO₄)₂, □; CaSO₄) a) pH 1.0 b) pH 0.5

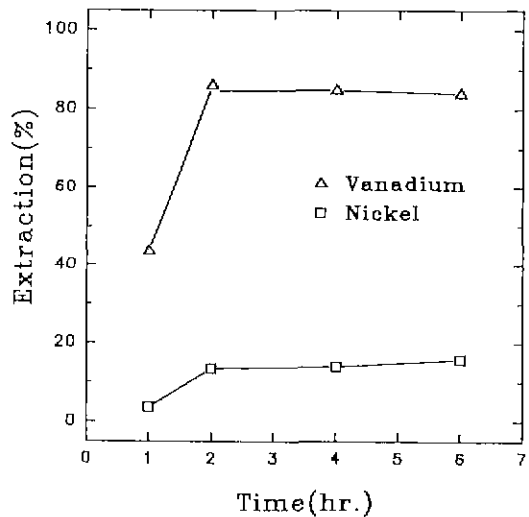


Fig. 8. Effect of leaching time on the extraction of vanadium and nickel (leachant; pH 1.0 H₂SO₄(acq.), 500 rpm, S/L; 5 g/200 ml, leaching temp.; 90°C)

율은 pH 1.0에서 약 85%로 급격하게 증가하였고 pH 0.5에서는 거의 99%에 이르렀다. 한편, 니켈의 경우에는 pH 0.5에서 침출율이 급격히 증가하기는 하지만 45% 정도로 저조한 상태였다. 그리고, 침출율의 급격한 변화가 시작되는 pH 1.0과 0.5에서의 침출잔사에 대한 X선 회절실험을 행하였고, 그 결과를 Fig 7에 나타내었다. 이들 profile에서도 Ni₃(VO₄)₂(▽)의 peak 강도에 비하여 V₂O₅(▴)의 peak 강도가 pH의 감소에 따라 상당히 감소해 있음을 확인할 수 있었다. 또한, pH 0.5의 profile에서는 CaSO₄의 회절 peak(2θ 값이 25.5°부근)가 완전히 사라져, 0.5정도로 낮은 pH에서

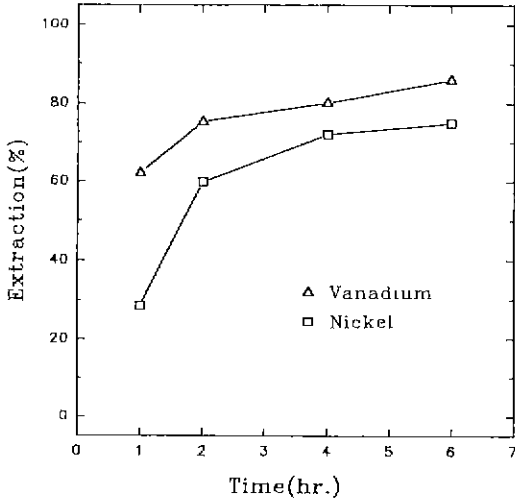


Fig. 9. Effect of leaching time on the extraction of vanadium and nickel in autoclave. (leachant; pH 1.0 H₂SO₄(acq.), 500 rpm, S/L; 5 g/100 ml, leaching temp.; 200°C, leaching press.; 60 psi)

는 CaSO₄가 용출되어 나옴을 알 수 있었다.

다음으로는 황산용액 중에서 침출시간이 소각재의 침출율에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다. 이때의 실험 조건은 침출액 200 ml, 시료 5 g, 교반속도 500 rpm, 침출온도 90°C, 침출액 pH 1.0이었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 바나듐의 침출율은 반응시간이 2시간 경과할 때까지는 급격히 증가하여 약 85%를 보이지만 더욱 침출시간을 증가하여도 변화하지 않았다 또한 니켈의 경우에도 2시간의 침출로 14%까지 침출율이 증가하였으나 그 이상에서는 거의 변화가 없었다. 따라서 pH 1.0의 황산용액 중에서의 침출시간은 바나듐, 니켈 모두 2시간 정도가 적합한 것으로 생각된다.

3.3.3. 고온·고압하에서의 침출

이상에서의 실험결과 수침출이나 황산용액 침출에 의한 방법으로는 소각재로부터 바나듐과 니켈을 동시에 침출하기에 상당한 어려움이 있었고, 특히 소각재로부터 두 금속의 동시추출을 위해서는 니켈화합물의 용출이 중요한 판단임을 알 수 있었다. 따라서 니켈산화물의 침출법의 하나인 고온고압하에서의 침출방법을 적용해 보았다. 실험조건은 침출액 100 ml, 시료 2.5 g, 교반속도 500 rpm, 침출온도 200°C(이때의 침출압력 60 psi), 침출용액 pH 1.0 H₂SO₄ 이었으며, 침출시간은 1시간에서 6시간까지 변화시켜 바나듐과 니켈의 침출율을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다 90°C, 상압하에서의 실험결과(Fig. 8)와 비교해 볼 때 니켈의 침출량이 급격히 증가하였고 침출시간이 2시간 이후에도 두 금속 모두 계속 침출이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현

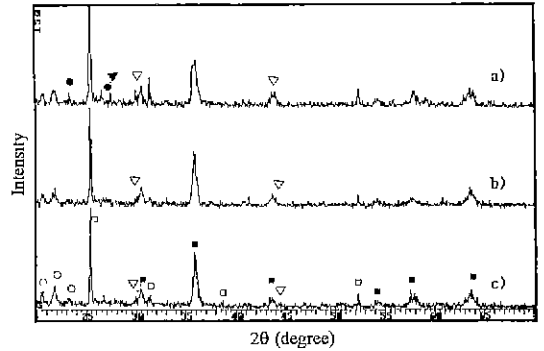


Fig. 10. X-ray diffraction pattern on the leached incineration ash at various leaching time. (leachant, pH 1.0 H₂SO₄(acq.), 200°C, 60 psi, ▼; V₂O₅, ▽; Ni₅(VO₄)₂, ●; NaVO₃, ○; SiO₂, ■; Fe₂O₃, □; CaSO₄) a) 1 hr. b) 2 hr. c) 6 hr.

상은 X선 회절실험에서도 확인할 수 있었고, 그 결과는 Fig. 10과 같다. NaVO₃의 회절 peak(●)는 침출시간이 1시간 이전에 거의 사라졌고, V₂O₅의 회절 peak(▼)는 침출시간 2시간 이후에는 거의 사라졌으며, Ni₅(VO₄)₂의 회절peak(▽)는 시간의 경과에 따라 점차 그 회절강도가 감소하다가 6시간이 경과하게 되면 거의 사라짐을 알 수 있었다. 또한, 침출이 끝난 최종 침출잔사의 구성물질은 주로 CaSO₄, Fe₂O₃, SiO₂임을 알 수 있었다. 한편, 이 결과를 Fig. 6의 pH 0.5에서의 침출결과와 비교해 보면 바나듐의 침출율은 조금 낮지만 니켈의 침출효과가 상당히 증대되어 있었고, CaSO₄가 용출되어 나오지 않았다. 바나듐과 니켈의 최대 침출율은 각각 86%와 75%이었다

이상과 같은 실험결과로부터 수침출이나 황산침출 방법보다는 고온·고압하에서의 침출이 더욱 효과적임을 알 수 있었고, 니켈의 회수율을 더욱 향상시키기 위해서는 더욱 강산에서의 침출실험이나 환원성 분위기에서의 침출실험이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

중유회 소각재 중의 바나듐과 니켈의 회수를 목적으로, 소각재의 특성 및 침출특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중유회 소각재의 주요 구성물질은 V₂O₅, V₂O₃, NaVO₃, Ni(VO₃)₂, Fe₂O₃, CaSO₄, SiO₂ 이었다.
2. 황산용액 중 침출실험 결과, pH 1.0의 경우에는 바나듐과 니켈의 침출율은 각각 88%와 14%이었고, pH 0.5의

경우에는 99%와 45%로, 바나듐 과 비교하여 니켈의 침출율이 낮았다. 또한, pH 0.5의 경우에는 CaSO_4 도 용출되었다.

3. 고온·고압하에서의 침출실험 결과, 바나듐과 니켈의 최대 침출율은 각각 86%와 75%이었다.(pH 1.0 H_2SO_4 , 200°C, 60 psi)

참고문헌

1. 월간 폐기물(No.4), 76 (1993).
2. 六川陽了: “重油燃焼灰からのバナジウムとニッケルの抽出”, 資源處理 技術, **37**(2), 63-69 (1990)
3. 박경호, 홍성용, 박중현: “중유회로부터 바나듐과 니켈 회수에 관한 연구”, 한국자원연구소 제4회 첨단광물소재 및 분석워크샵, 158-177 (1992).
4. 최청승, 오광중, 이원홍, 강웅기: “중유회분(boiler slag)로부터 바나듐의 회수에 관한 연구”, 화학공학, **18**(3), 153-162 (1980)
5. 이성식, 강봉근, 김종화: “연소제로부터 유가금속의 분리 회수에 관한 연구”, 화학공학, **32**(3), 300-307 (1994).
6. M.A. Rabah, M.A. Barakat: “Active nickel catalyst from metallurgical waste”, Hydrometallurgy, **32**, 99-109 (1993).