

《報文》 HAHAK KONGHAK Vol. 19, No. 4, August 1981, pp.313-326
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

중유회분으로부터의 니켈의 회수

최 청 송 · 이 원 홍

서강대학교 공과대학 화학공학과

강 웅 기

고려대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1980. 8. 10)

Recovery of Nickel from Fuel Oil Ash

Cheong Song Choi and Won Hong Lee

*Department of Chemical Engineering,
Sogang University, Seoul 121, Korea*

Woong Ki Kang

*Department of Chemical Engineering,
Korea University, Seoul 132, Korea*

(Received August 10, 1981)

요 약

중유회분으로부터 바나듐을 회수하는 공정에서 바나듐을 분리한 후의 니켈용액에 황산암모늄을 첨가하므로써 니켈을 겹염인 Nickel ammonium sulfate 수화물(NAS)로 효과적으로 회수되었다. 황산암모늄 첨가량은 결정크기에는 별다른 영향이 미치지 못하나 과잉의 황산암모늄을 첨가하므로써 급격한 용해도의 감소에 따라 NAS의 회수율이 크게 증가되었다.

중유회분 1 ton 당 220~230 kg의 NAS를 회수하였다.

MSMPR 냉각 결정기에서 핵 생성속도를 고찰하였으며 이를 다그마 밀도 및 결정 성장속도와의 관계는 $B^{\circ} = kMG^{2.0}$ 으로 나타내었으며, 상수 k 는 온도, 교반속도 그리고 유체특성에 따라 결정된다. 본 연구범위내에서 k 값은 1.47×10^{12} 이었다.

ABSTRACT

The nickel values from the fuel oil ash could be efficiently recovered as double salt, nickel

ammonium sulfate hexahydrated crystal(NAS), by the addition of ammonium sulfate to the nickel pregnant liquor from the vanadium recovery process.

The amount of ammonium sulfate added has little effect on the crystal size characteristics, but the yield of crystalline precipitate was greatly increased by the addition of ammonium sulfate in excess because of the sharp decrease in solubility of NAS.

The recovery of nickel values as NAS was ranged 220 to 230 kg per ton of the fuel oil ash.

The nucleation rate was studied in a mixed suspension-mixed product removal cooling crystallizer, which was found to correlate with power-law kinetics of the form $B^\circ = kMG^{2.0}$. The constant k is a function of operation conditions that include temperature, degree of agitation and fluid characteristics. The value of k was 1.47×10^{12} under the experimental conditions in this investigation.

1. 서 론

중유회분에는 바나듐외에^{1,2)} 여러가지 유용물질이 많이 내포되어 있으나 특히 니켈의 함량이 많다. 니켈은 합금과 촉매에 널리 사용되는 금속으로 앞으로 이의 수요가 날로 증가될 것이다. 따라서 본 연구에서는 고체 폐기물 활용도를 높이기 위한 연구의 일환으로 화력 발전소에서 수거되는 중유회분으로부터 바나듐에 이어서 니켈분을 회수하는 효율적인 방법을 찾고자 하였다.

니켈을 광물에서 회수하는 여러공정이 많이 소개되어 있으나 중유회분에서 니켈분을 분리회수하는 연구결과는^{3,4)} 얼마간 있으나 최종 제품회수까지의 정량적인 일련의 공정은 거의 없다. 니켈광물 침출 용액으로부터 니켈을 회수하는데는 주로 용매 추출법과 침전법 그리고 환원법으로 크게 분류되며 용매 추출에 있어서는 용매에 의한 니켈의 선택성이 문제가 되어 추출후 니켈을 선택적으로 벗기는(stripping)^{5,6)} 연구가 많으며 니켈 용액에 유화물^{7,8)} 및 암모늄⁹⁾을 첨가하여 니켈분을 침전반응시켜 회수하는 방법과 수소로 환원시켜 니켈을 분리회수하는 방법등이 있다.^{9,10,11)}

본 연구에서 사용한 니켈용액은 바나듐을 분리회수한 후의 용액^{1,2)} 이므로 불순물의 함량이

많아서 용매추출에서는 선택성이, 유화물 침전법은 선택성 뿐만 아니라 용액과 결정이 모두 까맣게 되므로 취급방법이 용이하지 않으며, 수소에 의한 환원법도 실험조건이 까다로우므로 본 연구에서는 황산용액에서의 니켈분을 황산 암모늄과 반응시켜 Nickel ammonium sulfate(NAS)로 침전회수한 후 재결정시켜 NAS결정의 질을 높이도록 하였다.

2. 시료 및 분석방법

2-1. 시 료

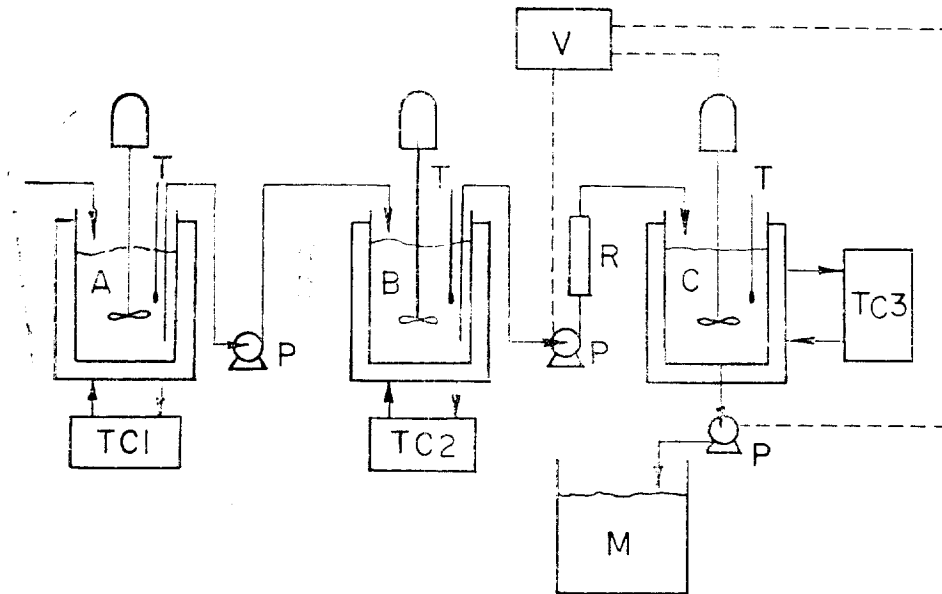
인천 경인화력발전소에서 수거된 중유회분을 시료로 하였으며 이의 분석치는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Fuel Oil Ash(%)

	V	Na	Ni
Super Heater	22	5	12
Reheater	24	8	2.5

2-2. 분석방법

니켈분석은 중량법¹²⁾과 Spectrophotometer¹³⁾(Bausch & Lomb, Spectronic 20)로 파장 530mm에서 측정 분석하였다.



A : Holding Tank(5 liter)
 B : Nuclei Destroyer(5 liter)
 C : MSMPR Cooling Crystallizer
 M : Magma Receiver(3 liter)
 P : Masterflex Pump(coal-parmer Model No. 7016)
 R : Rotameter
 T : Glass thermometer
 TC1, TC2 : Temperature Controller for Heating(HAAKE, Model E52)
 TC3 : Temperature Controller for Cooling(MGW, LAUDA RC20)
 V : Constant Voltage Regulator(Sola Electric, output 120 volts)

Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

NAS 회수를 위하여 Fig. 1 과 같은 장치를 사용하였다.

결정기(crystallizer)는 4 개의 수직형 방해판이 부착된 원통형이고 여기에 사용된 교반기는 직경이 4.2 cm 인 프로펠라 형이다. 결정기의 dimension 은 Fig. 2 에 나타낸 바와 같다.

방해판(baffle)에 의하여 결정이 정체영역에 머물지 않게 하기 위하여 내벽에서 부터 0.3cm 떨어진 위치에 방해판을 부착시켰으며 결정기의 배출구는 결정기의 밑바닥에서 0.3 cm 높이에

서 마그마(magma)가 유출되도록 하였다. 이는 MSMPR 결정기의 교반기 회전에 의하여 생기는 압력차 때문에 결정의 큰 입자가 결정기의 밑바닥 중심부에 모이는 것을 분산시키기 위한 것이다. 그리고 생성된 결정의 마모, 파손되는 것을 방지하기 위해서는 교반기의 임계속도(critical agitator speed for suspension)를 최소화하는 것이 바람직하므로 결정기의 밑 바닥에 방해판(bottom baffle)을 부착하였다.^{1,2)}

3-2. 실험 및 분석방법

3-2-1. 니켈침출 방법

습식분쇄로 중유회분으로 부터 바나듐과 니켈을 침출한 후에 침출용액에서 바나듐을 회수한

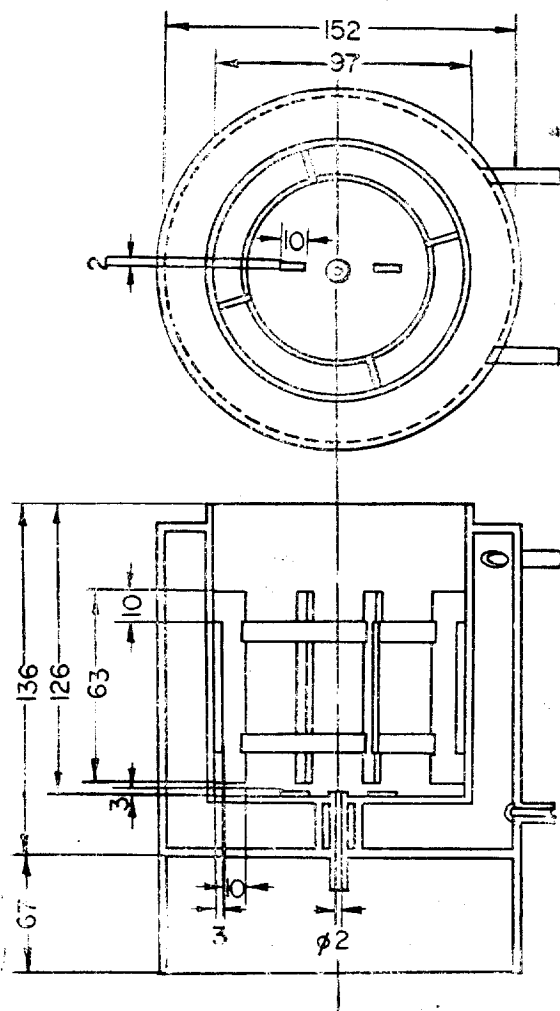


Fig. 2. MSMPR Cooling Crystallizer(unit : mm)

후에 얻어진 용액과 알칼리 배소하여 바나듐을 회수한^{1,2)} 후의 잔사를 황산으로 침출하여 얻은 용액으로부터 니켈분을 회수하였다.

3-2-2. 유도기간(induction period)

침출하여 얻은 니켈 용액을 결정기에 넣고 일정 온도가 유지된 다음 일정량의 황산암모늄을 첨가시킨후 결정기(Fig. 1 및 2 참조) 속으로 빛을 투과시켜 반짝거리는 입자(bright twinkling particles)가 보일때 까지의 시간을 측정하여 유도기간¹⁵⁾으로 정하였다.

3-2-3. 침전 결정화

바나듐을 분리한 용액에는 황산소오다등의 불

순물 함유량이 많고 반응물질인 황산암모늄의 첨가량이 증가할수록 점도가 증가하므로 결정의 성장속도가 늦으므로 다음 두 단계로 NAS를 분리회수하였다.

첫 단계 : NAS의 용해도를 이용하여 니켈을 완전히 NAS로 회수하기에 적절한 회분식 침전 결정 방법을 택하였고

둘째 단계 : 첫 단계에서 회수된 NAS를 재결정 시키고 CSD를 조절하여 최종제품의 고품위화와 연속결정기 설치를 위해 MSMPR 결정기를 사용하여 기초 실험을 수행하였다.

3-2-4. 시료채취와 CSD 결정

MSMPR 결정기의 평균체류시간의 약 10배가 경과한 후에 정상류 상태에 도달된다. 이때부터 결정기에서 유출되는 마그마를 1~5분 동안 채취한 다음 즉시 피펫으로 결정기내에서 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 곧 여과한 후 계속해서 메칠알콜로 세척하였다. 분리된 NAS결정은 시료채취때마다 결정 모양을 관찰하여 결정의 마모, 파손(attrition or breakage)이나 엉기는(agglomeration) 정도를 살폈다. 결정 분포는 체(sieve)로 200 mesh까지 입단을 분리하여 결정 하였다. 결정 입단 밀도(population density)는 다음과 같이 계산하였다.¹⁶⁾

$$n(\bar{L}_i) = M\Delta W / \rho k_s \bar{L}_i^3 \Delta L_i \quad (1)$$

3-2-5. 체분석에 의한 평균입경및 C.V 결정

체분석(Sieve analysis)에 의한 변동계수(Coefficient of variation)는

$$C.V = 100 \frac{L_{16\%} - L_{84\%}}{2 L_{50\%}} \quad (2)$$

로 계산하였다.

결정의 분포중 가장 많은 양에 상당되는 입경은 다음 식으로 계산하였다.

$$L_{pr} = L_m \left(\frac{n-1}{n} \right)^{1/n} \quad (3)$$

여기서 n 은 Rosin-Rammler-Sperling(RRS)관계식¹⁷⁾

$$P = 100 \exp[-(L/L_m)^n] \quad (4)$$

로부터 얻을 수 있다.

3-2-6. MSMPR 결정기의 교반속도 결정

본 실험에서 사용한 MSMPR 결정기(Fig. 2

참조)에서 임계교반속도(Critical agitator speed)는 900~1000rpm이었으며 결정기내의 시료 채취 위치에 따라 결정입도분포가 일정하게 유지되는 교반속도는 약 1,500rpm이었다.

교반속도는 Stroboscope(Type PS-240, Sugawara)로 측정하였으며 본 실험에서 결정기의 교반속도는 1,500 rpm으로 일정히 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 습식분쇄

4-1-1. 습식분쇄에서의 니켈침출

펄프 밀도를 50%로 하고 습식분쇄 시간을 20분에서 120분까지 변화시켰을 때의 니켈 회수율은 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 보는 바와같이 습식분쇄시간 20분 이상에서는 니켈의 침출 효율이 거의 일정함을 보여주고 있다. 이는 바나듐의 경우와 비슷한 경향을 나타낸다.^{1,2)}

습식분쇄 시간을 60분으로 하였을때 니켈의 침출 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 보는 바와같이 중유회분내의 약 50%가 습식분쇄 과정에서 침출된다.

4-1-2. 알칼리 배소잔사의 산 침출

알칼리 배소후 바나듐을 분리한 후의 잔사^{1,2)}

에는 약 10%의 니켈을 함유하고 있다. 이를 황산으로 침출하여 얻은 회수율은 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 황산 1N 이상에서는 니켈의 회수율이 90%로서 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

4-2. 황산 암모늄 첨가량과 유도기간

일반적으로 유도기간(induction period)¹⁵⁾은 과포화 비율(supersaturation ratio)과의 관계로 표시되지만 본 연구에서와 같이 고체 폐기물에서 특정 물질을 회수할 시에는 처리된 용액내에 함유된 화학종이 너무나 복잡하고 처리되는 시료와 운전 조건에 따라 용액의 조성이 달라지므로 평형 조성을 고찰하는 것이 매우 어렵다. 따라서 바나듐을 분리한 후 얻어진 용액의 니켈분을 유안과 반응시켜 NAS로 분리회수 하므로, 첨가되는 황산암모늄이 유도기간에 미치는 영향을 정성적으로 고찰하는 것이 더 유용하리라 생각된다. 이의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

여기에서 보는 바와같이 니켈용액(여액) 1L당 첨가되는 황산암모늄 50gr, 세척액에서는 약 200gr에서 임계점에 도달하는 것을 알 수 있다. 여기서 임계점이란 주어진 조건($t = 25^{\circ}\text{C}$, rpm = 1500)에서 첨가되는 황산암모늄 용해 시간과

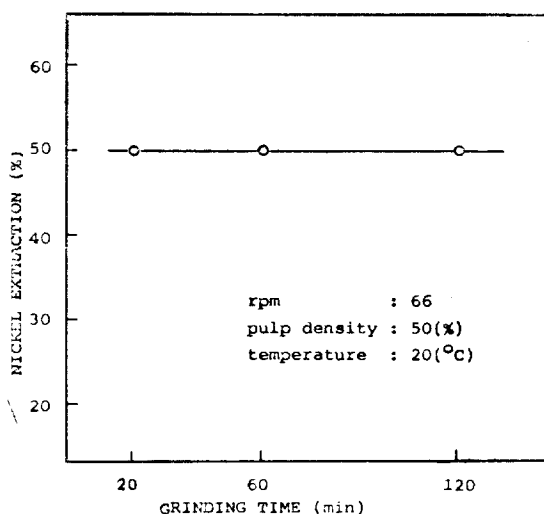


Fig. 3. Effect of Grinding time on Nickel Extraction

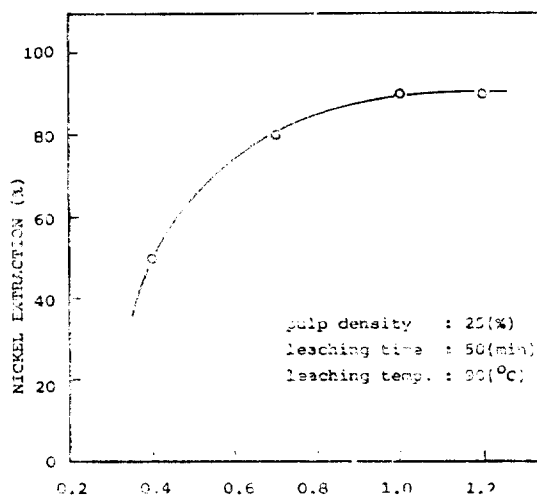


Fig. 4. Effect of Acid Concentration on Nickel Recovery

Table 2. Nickel Extraction (Based on 1 kg of Ash)

Solution	Ni(gr)	Ni Conc. (gr/l)	Distribution(%)	Extraction(%)	Solution Vol'm (cc)
Filtrate	17.5	17.5	47.5	43.3	1000
1st Washing	3.0	7.5	8.1	7.5	400
2nd Washing	Neg.	—	—	—	—
Roasting Leach Liquor					
Filtrate	14.4	24	39	35.6	600
Washing	1.96	7.84	5.3	4.8	250
	36.86		100	91.2	

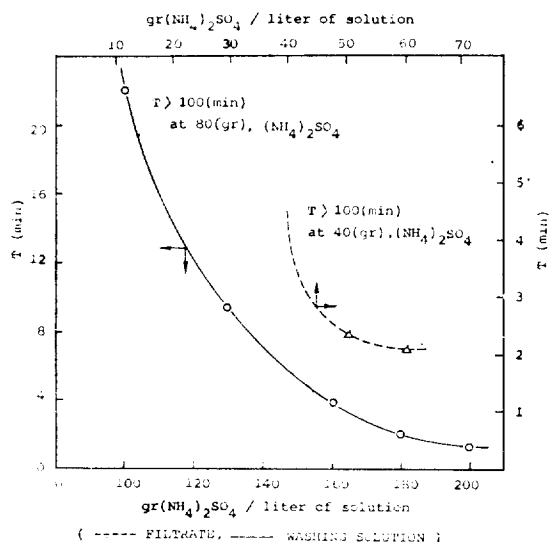
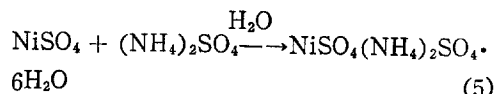


Fig. 5. Effect of Ammonium Sulfate addition on Induction Period

유도기간이 거의 같을 때를 의미한다. 이때의 시간은 약 2분 정도이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 유산의 첨가량이 증가할수록 유도기간이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 황산암모늄 첨가량에 따라 NAS의 용해도¹⁸⁾가 감소하기 때문이며 세척액보다 여액의 유도기간이 매우 짧은 것은 황산니켈외에 여액내의 다른 황산염들의 농도가 상대적으로 높기 때문이다.

4-3. NAS의 회수

니켈 용액에 황산암모늄을 결정상태(평균입경 5~6 mm)로 가하여



와같이 니켈분을 NAS로 회수하였다. 이때 황산암모늄의 첨가량이 NAS의 CSD에 어떤 영향을 주는가를 알기위해서 회분식 결정기에서 이의 관계를 고찰하였다.

4-3-1. 황산암모늄의 첨가량과 NAS의 CSD

회분식 결정기의 온도를 25°C, 교반기의 속도를 1,500 rpm, 체재시간을 90 분으로 고정시켰다. Table 3에서 보는 바와같이 처음에는(R-1) 황산암모늄을 니켈 용액(여액) 1 l에 28.6 gr을 첨가하고 90 분동안 침전반응을 시킨 후 NAS결정을 여과, 분리한 후 이 모액을 가열하여(30~35°C에서)남아있는 핵(nuclei)을 완전히 용해시킨 다음 다시 결정기에 넣고 황산암모늄 14.3g/l을(R-2) 첨가해서 같은 방법으로 수행하였다. Table 3의 2번째란은 이같은 방법으로 연속적으로 수행할 때에 추가로 첨가된 황산암모늄의 양을 나타낸 것이다. Fig. 6와 Table 3에서 보는 바와같이 황산암모늄의 첨가량이 57gr/l까지 증가할수록 NAS의 평균입경이 증가하다가 그 이상 첨가되면 다시 크기가 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 초기에는(R-1)불포화 상태이므로 황산암모늄의 빠른 용해 속도에 의하여 곧 균일상에서 핵 생성이 이루어 지는데 이때에는 구동력(driving force, ΔC)이 크고 R-2와 R-3에서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 황산암모늄이 용액내에서 용

Table 3. Sieve Analysis

Run No	Addition of AS(gr/l)	L_m (mm)	L_{pr} (mm)	C.V	Remark
R-1	28.6				-140 mesh (100 %)
R-2	14.3	0.195	0.128	50.94	
R-3	14.3	0.280	0.138	77.27	
R-4	57.1				-140 mesh (74.42 %)
R-5	100.0				-170 mesh (100 %)
R-T	170.0	0.151	0.124	51.15	

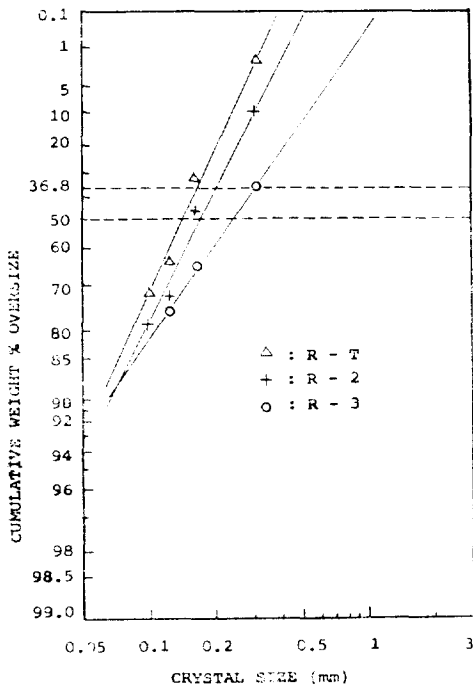


Fig. 6. Sieve test data plotted on RRS graph paper

해됨과 동시에 핵이 생성되며 핵이 생성된 후 황산암모늄의 용해속도는 R-1에서보다 느리다. 따라서 용해되어가는 황산암모늄입자는 핵생성 속도를 높이는 hetero nuclei 역할을 하므로 유도기간이 짧게되고 따라서 핵 성장 기간이 길어져서 NAS의 결정이 상대적으로 크게 성장되었다. 그리고 R-4와 R-5에서는 결정의 평균입경이 다시 감소하는 것은 첨가되는 황산암모늄의 양이 증가되어 용해도가 급격히 낮아져서 NAS의 핵

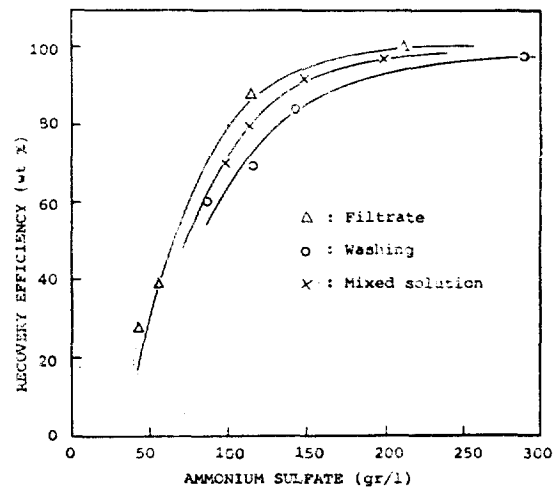


Fig. 7. Effect of Ammonium Sulfate on Nickel Recovery

생성이 순간적으로 일어남과 동시에 용액내의 니켈분이 NAS로 거의 정출되므로 결정의 크기가 작아지는 결과를 보여주게 된다.

4-3-2. 황산암모늄 첨가량과 니켈 회수율

Fig. 7에서 보는 바와같이 여액에서는 황산암모늄 150g/l, 세척액에서는 220g/l 그리고 혼합용액(여액, 세척액 그리고 배소 잔사 침출 용액의 혼합, Table 2 참조)에서는 약 170g/l이 첨가되면 용액내의 니켈분이 NAS로 95% 이상 회수된다. Fig. 6 및 Table 3에서 R-T의 값은 혼합용액에 관한 입도 분포 결과이다.

앞에서의 설명과 같이 황산암모늄의 첨가방법에 따라서 NAS의 결정 크기 분포가 크게 달라지지 않으므로 먼저 용액내의 니켈분을 NAS

로 완전히 회수하는 것이 바람직하다. 즉 혼합 용액에 황산 암모늄을 약 170gr/l 을 첨가하면 침전반응과 용해도에 의한 염석(salting-out)의 두 가지 효과에 의하여 니켈분이 거의 NAS결정으로 짧은 시간(10 분 이내)내에 생성되므로 연속식 보다는 회분식 결정법을 택하는 것이 유익하다고 사료된다.

4-3-3. 세척(washing)

황산암모늄 포화용액을 초기 세척(first washing) 용액으로 사용하였다. 그 이유는 NAS가 이의 포화용액에 전혀 용해하지 않기 때문이다. NAS 표면에 부착된 불순물을 황산암모늄 포화용액으로 완전히 세척(세척비 3:1)한 다음 결정 표면에 남아있는 황산암모늄을 25°C의 물로 세척한다(세척비 2:1) 이때 물에 의한 NAS의 용해 손실은 무게 비율로 1~1.5% 이었다. 그러나 이 용액을 다시 황산암모늄을 첨가하여 포화용액으로 한 다음 초기세척 용액으로 재 순환시키는데 이때 물에 의하여 용해 손실된 NAS가 모두 결정으로 석출되므로 회수가 용이하다.

물로 세척할 때에 주의 할 사항은 감압하에서 세척하여 NAS결정과 물의 접촉 시간을 줄여서 세척시에 용해 손실을 최소로 줄이는 것이 좋다. 이같이 회수된 NAS 결정의 순도는 98% 이상이였다. 그러므로 중유회분 1 ton 으로부터 니켈분을 NAS($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 약 220~230 kg 회수할 수 있음을 알 수 있다.

4-4. MSMPR 결정기 분석

MSMPR 결정기가 정상류 상태이고 결정기의 부피가 일정하고 주입되는 모액에 결정이 없고 생성된 결정이 마모, 파손되는 경우가 없이 완전히 혼합상태에 있으면 population balance 식¹⁹⁾은

$$-\frac{d}{dL}(Gn) + \frac{n}{T} = 0 \quad (6)$$

로 되는데 NAS계는 McCabe ΔL 법칙²⁰⁾이 적용되므로

$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{T} = 0 \quad (7)$$

이를 풀면

$$n = n^\circ \exp(-L/GT) \quad (8)$$

가 된다.

핵 생성 속도와 결정 성장 속도를 과포화 정도와의 관계를 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$B^\circ = \frac{dN^\circ}{dt} = k_1 \Delta C^n \quad (9)$$

$$G = \frac{dL}{dt} = k_2 \Delta C^l \quad (10)$$

식 (9)는

$$B^\circ = \frac{dN}{dt} \Big|_{L=0} = \frac{dN}{dL} \Big|_{L=0} \cdot \frac{dL}{dt} = n^\circ G \quad (11)$$

그러므로 (9) (10) 및 (11)식으로 부터

$$B^\circ = k_3 G^{n/l} \quad (12)$$

그리고

$$n^\circ = k_3 G^{\frac{n}{l}-1} \quad (13)$$

로 된다.

계의 마그마 밀도는

$$M = 6 k_0 \rho n^\circ (GT)^4 \quad (14)$$

와 같이 표현되므로 (13)과 (14) 식으로부터

$$\left(\frac{G_1}{G_2}\right)^{\frac{n}{l}+3} = \frac{M_1}{M_2}, \quad T_1 = T_2 \quad (15)$$

의 관계를 얻는다.

n° 가 마그마 밀도에 따라 변한다면²¹⁾

$$n^\circ = k M^h G^{\frac{n}{l}-1} \quad (16)$$

로 표현되며 따라서

$$\left(\frac{G_1}{G_2}\right)^{\frac{n}{l}+3} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1-h} \quad (17)$$

그리고

$$\left(\frac{n_1^\circ}{n_2^\circ}\right)^{\frac{n}{l}+3} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\frac{n}{l}+4h-1} \quad (18)$$

로 나타낼 수 있다. 그리고

$$L_{pr} = 3 GT \quad (19)$$

이므로 (14) (16) 및 (19) 식으로 부터 계내의 평균 체류시간이나 마그마 밀도가 변할 때 L_{pr} 과의 관계는

$$\frac{L_{pr1}}{L_{pr2}} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{(1-h)/(n+3l)} \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{(n-l)/(n+3l)} \quad (20)$$

과 같이 된다.

Table 4. Experimental conditions and observations

Run No	mean Residence Time, T (min)	M (gr/cc)	Temp. (°C)	Feed conc. (gr/cc)	Feed flow rate (cc/min)	G (cm/min)	n^0 (#/cm \cdot cc)
C-1	11.2	0.0305	25	0.1396	52.8	3.99×10^{-4}	1.79×10^7
C-2	11.2	0.0225	25	0.1311	52.8	4.01×10^{-4}	1.25×10^7
C-3	11.2	0.0204	25	0.1298	52.8	4.03×10^{-4}	1.06×10^7
C-4	6.0	0.0501	25	0.1522	30.0	8.80×10^{-4}	6.56×10^7
C-5	10.0	0.0501	25	0.1522	50.0	5.88×10^{-4}	4.86×10^7
C-6	14.0	0.0501	25	0.1522	70.0	4.54×10^{-4}	3.45×10^7

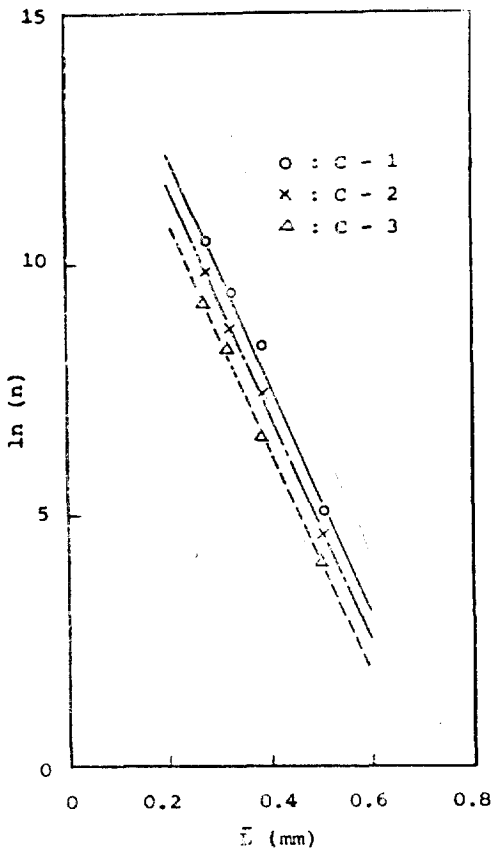


Fig. 8. Crystal Size Distribution of NAS

첫단계에서 회분식 침전법으로 회수한 NAS를 증류수로 용해한 용액으로 25°C에서 결정화 관제를 고찰하였으며 결정기의 운전조건 및 결과를 Table 4에 나타내었다.

미세입경의 결정은 처리과정에서 엉기는(agglomeration)경향이 현미경(Stereo Zoom Stand

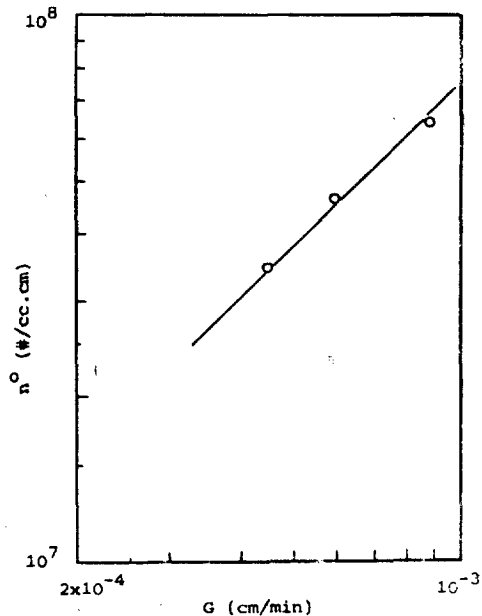


Fig. 9. Nucleation Kinetics

R Series, Bausch & Lomb)으로 뚜렷이 관찰되므로 체분석(Sieve analysis)에 의한 결정개체 입단밀도(crystal population density)를 보다 정확히 하기위해서 결정입경이 0.1~0.6mm인 범위에서 분석하였다.

4-4-1. 핵 생성 속도

Fig. 8은 정상류상태에 있는 결정기 마그마 밀도를 일정히 하고 체류시간을 변화시켰을 때의 CSD를 나타낸 것이고,

Fig. 9은 마그마 밀도를 일정히 하였을 때의 핵생성 속도관계를 보여주고 있다. 여기에 나타

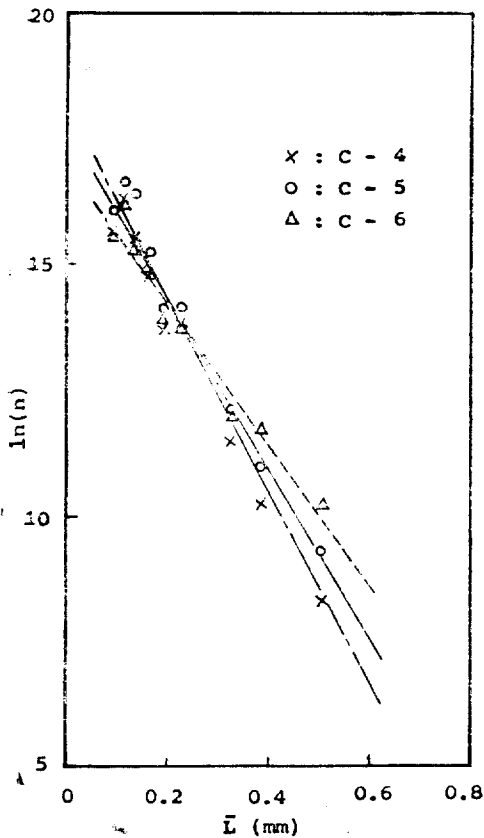


Fig. 10. Crystal Size Distribution

낸 바와 같이 NAS의 핵생성 속도 차수(kinetic order of nucleation)인 n/l 은 약 2이다((16)식 참조)

4-4-2. 마그마 밀도의 영향

Fig. 10은 Table 4에 나타난 바와 같이 체류시간을 일정히 하고 마그마 밀도를 변화시켰을 때의 CSD를 보여주며, Fig. 11은 결정성장 속도와 핵 입단분포(nuclei population density)를 마그마 밀도와의 관계를 각각 나타낸 것이다.

Fig. 11에서 보는바와 같이 $h=1$ 임을 알 수 있으며 n° 와 M 의 기울기가 1이므로 Fig. 9에서의 결과를($n/l=2.0$) 뒷받침하고 있다. 그러므로 핵생성 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$B^\circ = kMG^{2.0}$$

여기서 상수 k 는 온도, 교반기의 회전, 그리

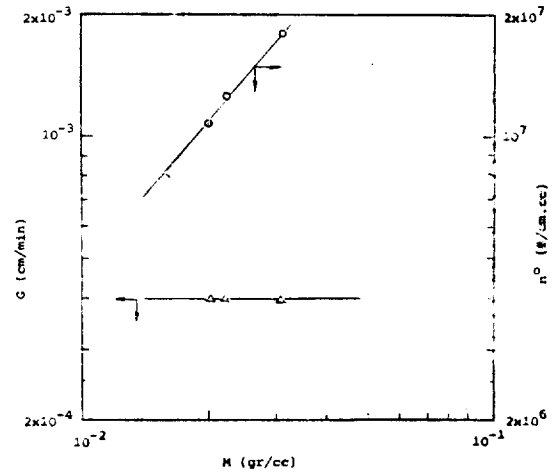


Fig. 11. Nucleation dependency on suspension density

고 유체의 특성에 따라 결정된다. 본 연구의 범위내에서 k 값은 1.47×10^{12} 였으며 이때 실측치는 계산치의 $\pm 15\%$ 이내에 들고 있다.

따라서 (20)식은

$$\frac{L_{pr2}}{L_{pr1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (21)$$

와 같이 나타낼 수 있으므로 결정기내에서 가장 많이 얻어지는 NAS 결정입자 크기(predominant-size)를 두배로 증가시키려면 평균체류시간은 약 32배가 되어야 한다. 그러므로 미세 결정입자를 분리, 용해시킴으로서 CSD를 효과적으로 변화시킬 수 있을 것이며 이를 위한 분류 결정기(classifying crystallizer) 설계에 위의 결과는 귀중한 자료가 될 것이다. MSMR 냉각 결정기에서 NAS계의 핵생성 속도를 고찰하기 위해서 첫 단계에서 회수된 NAS를 용해하여 결정화 하였지만 실제 공정에서는 이의 일부를 seed로 결정기에 연속적으로 주입하여 최종제품 NAS를 얻게 될 것이다(Fig. 13 점선부분 참조).

4-4-3. NAS 결정의 입체크기

이론적으로는 제품의 결정크기에는 제한이 없으나 실제에 있어서는 어느 이상 크기로는 성장시킬 수가 없다.

일반적으로 수용액에서 무기염의 결정성장속도가 느려서²⁰⁾ 일정한 크기의 결정으로 성장시

키는데에 필요한 체류 시간이 길어서 결정기의 기벽, 방해판 그리고 교반기에 부딪혀서 마모되거나 깨어져서 어느 이상의 크기로는 성장하지 못하게 된다. 이같은 임제크기(maximum product size)를 결정하기 위해서 모액의 농도를 13 gr/l, 교반기의 회전수를 1500 rpm 으로 모액의 주입 속도를 52.8 ml/min 그리고 마그마 부피를 600 cc로 일정히 하고 마그마 유출은 over flow 시켰다. 이같은 조건에서 입경이 0.2 mm 이상인 결정은 거의 유출되지 않도록 하였다. 따라서 0.2 mm 이상인 결정은 계속 결정기내에서 성장되었다. 이의 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

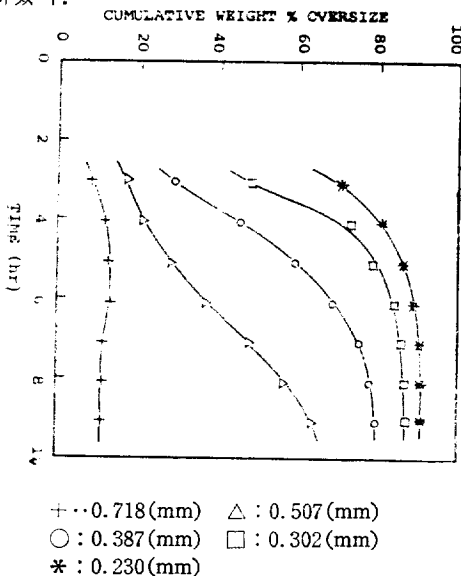


Fig. 12. Crystal Size Distribution vs. Time

여기에서 보는 바와같이 결정의 크기가 0.718mm의 무게 분율은 체류시간 4 시간 이상에서는 시간에 관계없이 거의 일정하다. 그러므로 이 계에서는 결정의 임제크기가 0.718mm인 것을 알 수 있다. 체류시간이 3 시간 이상 경과할 시에는 0.5 mm 이상의 결정은 거의 완전한 구형(현미경으로 관찰)으로 변하며, 이같이 구형으로 변할수록 결정의 투명도가 좋지 못한 단점도 있다. 반면에 체류시간이 3 시간 이하에서는 모든 결정이 뚜렷한 결정체를 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 이같은 현상은 Randolph²²⁾의 Breakage model로 해석할 수 있다. 따라서 본 연

구에서 사용한 결정기로 마모, 파손되는 경향을 줄이기 위해서는 체류 시간을 3 시간 이하로 하는 것이 바람직하다.

위에서 기술한 결과들은 앞으로 NAS 결정기를 설계, 운전하는데에 많은 도움을 줄 것이다.

5. 결 론

중유회분으로부터 니켈을 회수하는 공정에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 중유회분 1 ton 으로부터 NAS가 220~230kg 회수되며,

(2) NAS 회수는 첫단계에서는 회분식으로 둘째단계에서는 연속식 결정법을 택하는 것이 유리하며,

(3) MSMR 냉각 결정기로 부터

$$B^{\circ} = 1.47 \times 10^{12} MG^{2.0} \text{ 그리고}$$

$$\left(\frac{L_{pr2}}{L_{pr1}} \right) = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{5}}$$

의 관계식을 얻었으며,

(4) 결정의 임제크기(maximum product size)는 약 0.72 mm,

(5) 본 연구에서 수행된 니켈회수공정은 Fig. 13와 같다.

후 기

이 논문은 1980년도 산학협동재단 연구비에 의하여 수행되었으며 산학협동재단에 감사하는 바이다.

사 용 기 호

B° : nucleation rate(#/cc·min)

C : supersaturation(gr hydrated NAS/1 free water)

CSD : crystal size distribution

$C.V$: coefficient of variation(%)

G : linear growth rate(cm/min)

k_v : volumetric shape factor(-)

\bar{L}_i : mean crystal size of the i th fraction

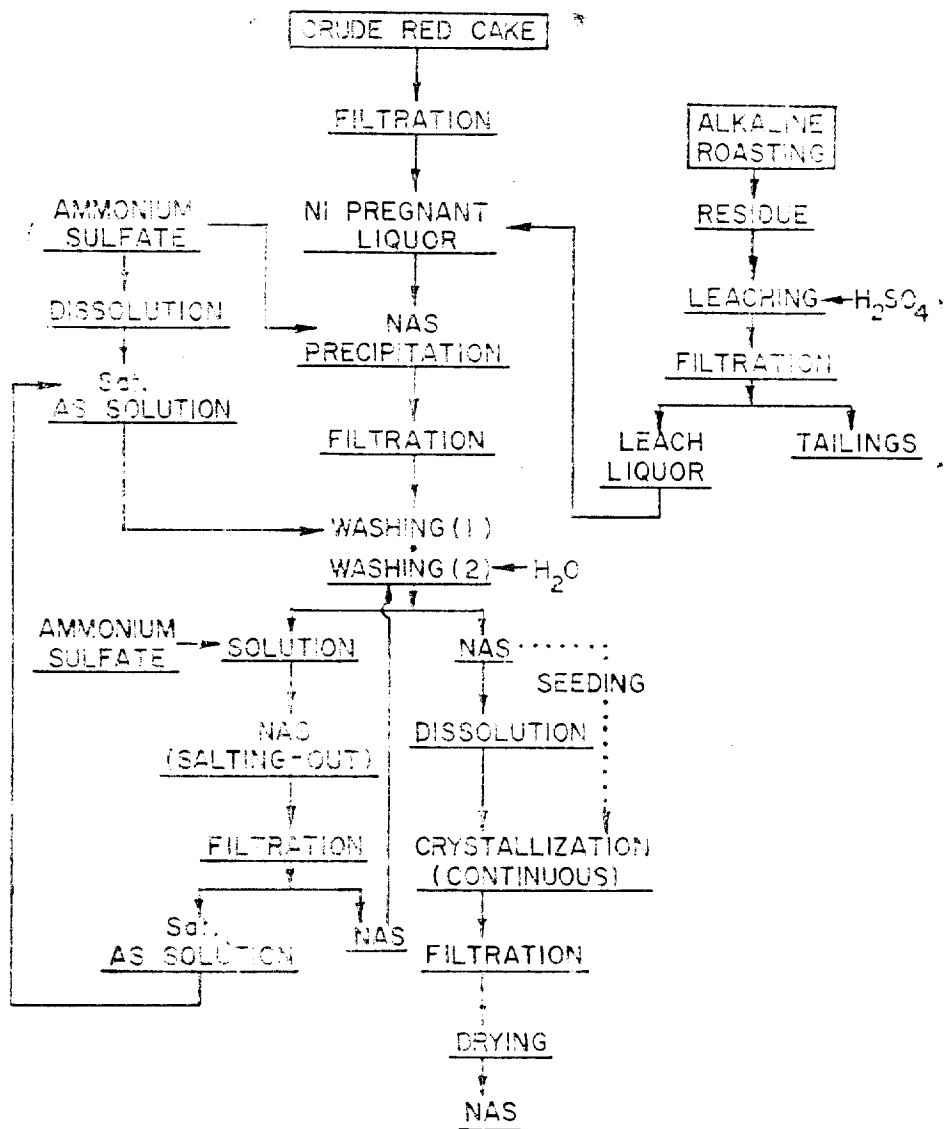


Fig. 13. Flow sheet for NAS Recovery

(mm)

 L_t : difference between the screen size(mm) L_m : statistical mean crystal size(mm) L_{pr} : predominant size(mm) M : suspension density(gr/cc) n : crystal population density(#/cm³) n^0 : nuclei population density(#/cm³)

NAS : nickel ammonium sulfate

 P : cumulative percentage oversize(%) T : mean residence time(min.) W : mass of crystals on sieve(gr) ρ : crystal density(gr/cc)

참 고 문 헌

1. 최청송, 오광중, 이원홍, 강웅기, 화학공학

- 18(1980), 153.
2. C.S. Choi, W.H. Lee and W.K. Kang, Proceedings of Symposium on Resource Development and Conservation, APCCHE 1981. p. 63.
3. 照沼清, 工業レアメタル, No. 51(1973), 66
4. 日本持公 48-42325(1973)
5. A.W. Fletcher and D.S. Flett, Trans. AIME, (1970), 294.
6. J.C. Agarwal, N. Beecher and G.L. Hubred, AIChE Symposium Series, 76(1980) 35.
7. T.K. Roy, Ind. Eng. Chem., 53(1961) 559.
8. Fathi Habashi, "Extractive Metallurgy," Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y., 1969(vol. 2) p. 270.
9. Ibid., p. 267.
10. A.R. Burkin, "The Chemistry of Hydrometallurgical processes," E & F.N. SPON LTD, London, 1966, p. 137.
11. R.D. Pehlke, "Unit processes of extractive metallurgy," Elsevier, N.Y., 1977, p. 185.
12. I.M. Kolthoff, et. al., "Quantitative Chemical Analysis," The Macmillan Co., London, 1969, p. 1133.
13. 한국공업규격 KS D 1808.
14. S. Nagata, "Mixing," Kodansa LTD., Tokyo, 1975, p. 275.
15. J.W. Mullin, "Crystallization," CRC Press, 1972, p. 218.
16. R.W. Rousseau and R. Woo, AIChE J. Symposium series, 76(1980), 27.
17. J. Nývlt, "Industrial Crystallization from solutions," 1971, p. 90.
18. A.E. Mill and W.J. Taylor, JR., J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), 1099.
19. A.D. Randolph and M.A. Larson, AIChE J., 8(1962), 639.
20. p. 193(Table 6-2) in Ref. 15.
21. M.A. Larson, D.C. Timm and P.R. Wolff, AIChE J., 14(1968), 448.
22. A.D. Randolph, Ind. & Eng. Chem. Fund., 8(1969), 58.

