

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2015 ReSEAT프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

무전해 니켈도금 폐액으로부터 니켈회수와 인의 제거방법

Nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless Nickel-plating solution

김유상**, 정광미^b

*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(E-mail:kiysjns@reseat.re.kr), ^b대도도금(주) 대표이사 (E-mail: kwangmi67@hanmail.net)

초 록: 무전해 도금은 석출응력이 낮고 작업하기가 용이하기 때문에 산업분야에 있어서 중요한 역할을 한다. 무전해 도금 공정에 있어서, 니켈금속은 차아인산염, 아미노보레인 혹은 수소화붕소 화합물(HBF₄)에 의한 니켈이온의 화학적 환원에 의해 도금된다. 환원반응이 진행함에 따라서 도금액 중에서 니켈과 차아인산염 이온은 감소한다. 이에 이러한 이온을 보충하기 위하여 도금액 중에 황산니켈과 차아인산나트륨이 일반적으로 첨가된다. 하지만 축적된 인산염, 황산염, 나트륨과 이외의 물질이 전착 박막의 품질을 떨어뜨리고 도금액은 폐기되기도 한다. 니켈회수 속도는 종래의 50% 이하였던 것이 90% 이상으로 향상되었다. 이온교환법은 니켈도금 폐액으로부터 니켈회수에 필요한 친환경적이고 원가절감의 기술이라고 사료된다. 특히, 갈탄이 저렴하고 양이온 교환성능이 뛰어나다. 이유는 -COOH, -OH 등의 기능성 그룹을 갖기 때문이다. Fe-P 화합물은 식물에 유용하지 못하고 마그네슘과 칼슘 기반의 석출물은 저렴하고 취급이 용이하며 비료와 같이 재활용이 가능하기 때문에 일반적인 인의 제거 수단이 될 수 있다. 본고에서는 니켈도금 폐액으로부터 인을 제거하는 데 Ca(OH)₂, CaCl₂와 CaCO₃를 채택하여 인이 제거되는 정도를 비교하였고 니켈회수율을 높이기 위하여 갈탄을 사용하였다.

1. 서론

니켈도금 폐액조성에 있어서 니켈의 농도는 4.82g/L, 인 59.18g/L, 황 12.40g/L, 불소 16.50g/L, Cl 0.28g/L이었고, pH는 4.9이었다. 니켈이 첨가된 갈탄은 LY(Loy Yang, Victoria, Australia)사제로서 45 ~ 75 μ m 범위를 사용하였다. 니켈도금 폐액으로부터 인의 제거량을 평가하는 데 Ca(OH)₂, CaCl₂와 CaCO₃가 채택되었다. 시약은 Wako Pure Chemical사가 제공하였다. 인을 제거하는 과정에서 Ca 화합물을 25ml 니켈도금 폐액에 혼합하고 Ca/P의 비율을 변화시켰다. 3시간 동안 교반한 후, 침전물과 용액을 여과하였다. LY 석탄과 같은 이러한 용액이 니켈회수에 사용되었고 니켈과 인의 농도를 원자흡광도법과 이온크로마토그래피법으로 분석하였다. 니켈도금 폐액으로부터 니켈회수 효율은 LY-Ni 전후를 비교하였고 NiSO₄ 수용액, 55mmol/L NiSO₄ 용액을 사용하였다. 니켈과 칼슘의 농도는 증류수로써 적당히 희석하여 원자흡광도법(AA-6400F, Shimadzu, Kyoto, Japan)으로 분석하였고 Cl⁻, SO₄²⁻의 주요 음이온과 인의 양은 이온크로마토그래피법으로 정량하였다. 침전물의 특성분석에 X선 회절(XRD)을 사용하였다.

2. 본론

1) 니켈회수에 필요한 니켈-석탄용액의 pH; 건욕초기의 pH는 이온교환 과정에 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 니켈회수에 미치는 pH를 논의하였다. NiSO₄ 용액에 LY 석탄이 침지되었고 이온교환에 필요한 원래의 니켈도금 폐액에 29% 암모니아 용액을 첨가하여 초기 pH를 조정하였다. NiSO₄ 용액에서 초기 pH가 증가함에 따라서 니켈 회수량이 10%까지 증가하였다. 니켈도금 폐액에서는 초기 pH가 증가함에 따라서 4%까지 증가하였다. 니켈도금 폐액을 사용한 니켈회수; 희석은 양

이온 교환반응을 하는 음이온 종을 논의하는 데 간단한 방법이다. 증류수로써 니켈도금 폐액을 회석하고 LY-Ni 석탄을 사용하였다. 회석인자(DF; Dilution Factor)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$DF = \text{최종 용액의 부피} / \text{초기 용액의 부피}$$

- DF값이 10 이하일 때, 니켈 회수량은 4wt%보다 낮았고 거의 변하지 않았다. DF값이 24 이상이었을 때 니켈 회수량은 증가하였고 DF-400 용액으로써 니켈을 7.6wt% 회수할 수 있었다. 이 값은 원래의 니켈도금 폐액의 회수율보다 1.75배 높았다.
 - DF값이 400에서 1000까지 증가함에 따라 니켈회수율은 7.6wt%로 증가하였다. 이렇게 니켈도금 폐액을 1000배 희석하여 LY 석탄에 의한 이온교환법을 사용함으로써 니켈을 78% 회수할 수 있었다. 회석은 니켈회수율을 높일 수 있었고 음이온은 양이온 교환을 억제하였다.
 - 니켈 2가 이온의 농도가 낮을수록 니켈 이온교환에 크게 영향을 주었다. 하지만 400배 희석하거나 더 이상일 경우, 인과 같은 다른 화합물을 제거하는 데 영향을 줄 수도 있다. 이에 향후 상기의 이온교환법의 결과에 기초한 인의 제거에 관한 화학적 침전법의 연구도 요구된다.
- 2) 인의 제거에 필요한 화학적 침전법과 LY 석탄에 의한 니켈회수; 니켈도금 폐액으로부터 인의 제거를 평가하기 위하여 Ca(OH)_2 , CaCl_2 와 CaCO_3 를 사용하였다.

3. 결론

- 1) 갈탄을 사용한 이온교환법에 의해 니켈도금 폐액으로부터 뛰어난 니켈회수 방법이 개발되었다. 니켈 회수량은 용액의 pH에 의존하였고 최적의 pH 범위는 9.0 ~ 10.0이었다. 하지만 원래의 니켈도금 폐액을 직접 사용하였을 때 니켈회수 효율은 40% 이하였다.
- 2) 회석은 음이온의 간섭을 감소시킴으로써 니켈 이온교환을 향상시켰다. Ca(OH)_2 는 P-Ca 침전물을 형성하는 인을 현저히 감소시켰다. 기울기가 1.0인 Ca/P의 물비가 1.0 이상으로 증가함에 따라 제거효율은 최대 98.2%로 증가하였다. 하지만 Ca(OH)_2 첨가는 용액의 pH를 상승시켰고, 이 결과 Ni(OH)_2 로 침전되면서 니켈이온이 제거되었다. 이에 pH 제어는 P-Ca 화합물을 함유한 Ni(OH)_2 의 공침을 방지하는 데 필수적이다.
- 3) CaCl_2 와 CaCO_3 의 혼합물에 함유된 인의 제거는 pH에 강하게 의존한다. CaCl_2 첨가한 후에 pH는 감소하며 pH가 낮을 때 P-Ca 화합물에 선행하여 CaSO_4 가 형성된다. 이에 반해 CaCO_3 용해에 수소이온이 소요되며 용액의 pH는 증가한다. CaCO_3 의 용해도는 감소하며 인의 제거가 불량하게 된다. CaCl_2 와 CaCO_3 혼합물은 인의 제거를 94.8%까지 향상시켰고 LY 석탄으로 이온교환에 의해 62%의 니켈을 회수할 수 있었다.

참고문헌

1. Liuyun Li, et al, Separation and Purification Technology, 147권(2015) 237.