

고도산화공정을 이용한 고농도 무전해 니켈도금 폐액 처리방안 연구

서민혜 · 조성수 · 이수영 · 김진호* · 강용호* · 엄성현†

고등기술연구원 신소재공정센터, *인천화학(주)
(2015년 2월 3일 접수, 2015년 3월 5일 심사, 2015년 3월 12일 채택)

A Study on the Highly Effective Treatment of Spent Electroless Nickel Plating Solution by an Advanced Oxidation Process

Minhye Seo, Sungsu Cho, Sooyoung Lee, Jinho Kim*, Yong-Ho Kang*, and Sunghyun Uhm†

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 449-863, Korea

*Inchoen Chemical Co., LTD., Incheon 404-811, Korea

(Received February 3, 2015; Revised March 5, 2015; Accepted March 12, 2015)

초 록

본 연구에서는 고농도 무전해 니켈도금 폐액을 처리하기 위한 고도산화공정 기술을 개발하였다. 추출, 농축 공정을 이용한 니켈 금속 회수보다는 폐수를 방류수 수준으로 처리할 수 있는 기술 개발을 위하여 차아인산염과 아인산염을 침전이 용이한 인산염으로 효과적으로 전환시킬 수 있는 공정 개발에 초점을 맞추었다. 광화학적 방법인 UV/H₂O₂ 방식을 채택하여 COD, PO₄-P 변화 효율 및 과산화수소의 소모량을 분석함으로써 고농도 무전해 니켈도금 폐액의 고도산화처리 특성을 평가하였다. 특히, UV/H₂O₂/O₃ 방식으로 오존산화법을 추가함으로써 과산화수소 사용량을 30% 가량 절감하고 처리시간을 약 6 h 단축시킬 수 있었다.

Abstract

We develop advanced oxidation processes for the treatment of spent electroless nickel plating solution. Apart from recovering nickel by leaching and enrichment, more emphasis is placed on rendering the waste water recyclable via oxidizing phosphite and hypophosphite into phosphate which can then be precipitated easily. UV/H₂O₂ process is employed and the conversion efficiency of COD and PO₄-P, and H₂O₂ consumption are analyzed. Furthermore, the UV/H₂O₂ process in conjunction with O₃ generator enables us to not only save the treatment time by 6 hours but also reduce H₂O₂ consumption by 30%.

Keywords: spent electroless nickel plating solution, advanced oxidation process, photo-chemical method, chemical oxygen demand, phosphate

1. 서 론

무전해 니켈도금은 니켈염 수용액에 환원제를 사용하여 금속니켈을 석출 시키는 자기 촉매 니켈도금이 상업적으로 활용되고 있으며, 환원제로는 차아인산나트륨(NaH₂PO₂ · H₂O)이 주로 사용되고 있다. 차아인산염 무전해 니켈도금은 균일 도금성 및 내식성이 우수하며, 도금피막의 물성을 제어할 수 있다는 장점이 있는 반면, 액수명이 짧아 상대적으로 고가이며 도금액 상태의 유지가 어렵고, 위에서 언급한 환원제 외에도 착화제, 촉진제, 안정제 등의 고농도 유기화합물이 함유되어 있기 때문에 니켈 회수 및 폐수처리에 상당한 저해요인으로 작용하고 있다[1-3].

무전해 니켈도금을 취급하는 사업장에서는 통상 10만원/톤 내외의

가격으로 폐액을 위탁처리하고 있으나, 폐액의 효율적 재처리하는 환경 부하 경감차원에서뿐만 아니라 5000 ppm 내외로 잔류하고 있는 니켈 금속 회수 및 폐수의 재이용을 통한 경제성 제고 측면에서도 적극적인 연구개발이 이루어져야 한다. 더욱이 인(P) 기원 화합물들은 환경적으로 부영양화의 원인이 될 뿐만 아니라 독소를 발생시키는 일종의 오염물질이 되기도 하기 때문에 화학적 처리에 의해 침전시킴으로써 인산염 형태로 고정화시켜 처리하고자 하고 있지만 얻어진 슬러지 중의 불순물, 수분함량, 유기물질 등으로 인해 재이용하기에는 부적합한 경우가 많아 대부분 매립하고 있는 실정이다.

고도산화공정(advanced oxidation processes, AOPs)은 난분해성 요인들을 가지고 있는 폐수처리 문제를 해결하기 위해 최근에 활발히 연구개발이 되고 있는 처리대안으로써 높은 화학적 안정성과 낮은 생분해성을 가지며, 상온 상압에서 구동될 수 있다는 장점이 있기 때문에 산업적 활용도가 높다. AOP는 강한 산화제인 라디칼(주로 HO·)을 생성시킴으로써 유기 오염원과 반응시켜 상대적으로 무해한 CO₂, H₂O 그리고 무기염으로 완전 분해시킬 수 있는 기술로써 오존산화법을 시작으로 광촉매법까지 다양한 방식이 적용되어 왔다[5,6]. 강한

† Corresponding Author: Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 449-863, Korea
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: laminat@hanmail.net

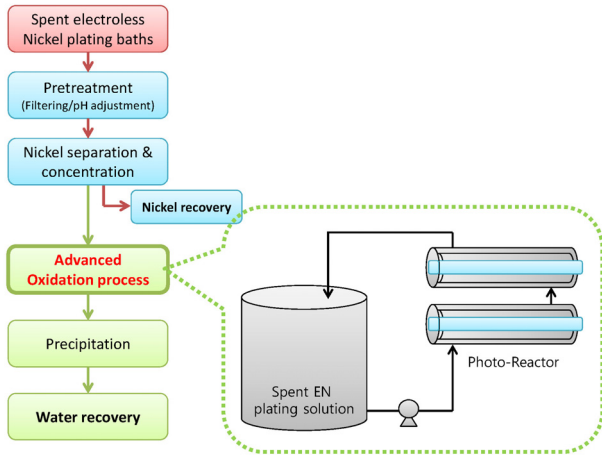


Figure 1. UV/H₂O₂ photo-reactor for treatment of used electroless nickel plating solution.

표준산화전위($E^0(\text{HO} \cdot / \text{H}_2\text{O}) = +2.8 \text{ V}_{\text{NHE}}$), 높은 반응속도상수 ($10^8 \sim 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) 및 HO· 라디칼의 비선택적 반응성이 난분해성 유기물을 제거하는데 고도산화공정이 효과적인 주요 요인이다. 주로 HO· 라디칼의 효과적인 발생과 이용을 위한 다양한 고도산화공정이 개발되고 정립되어 왔으며, 개개의 AOP 기술들의 특징을 효과적으로 활용하기 위하여 폐수의 조성·공정의 크기 및 처리 목적에 따라 여러 AOP 기술을 혼합하거나 생물학적 공정과의 융합을 통해 성능 향상을 꾀하고 있다. 때문에 AOP 기술은 수처리[7-10] 외에도 토양 및 침전물 처리[11], 슬러지 컨디셔닝[12], 그리고 휘발성 유기물 처리[13] 등에 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 무전해 니켈도금 폐액의 효율적 재처리 관점에서, 특히 폐수 발생 억제 측면에서 유기물 분해와 함께 차인산염 및 아인산염을 인산염으로 전환하여 침전·제거가 가능하도록 하여 인 기원 화합물을 처리하고자 하였다. 특히, AOP 기술 중 촉매를 사용하는 Fenton법 기반이 아닌 UV/H₂O₂ 기반의 광화학법을[14-16] 사용하여 고농도, 대용량의 도금 폐액을 처리하고자 공정 최적화를 수행하였으며, 투입되는 H₂O₂ 양을 절감하고자 오존산화법과의 융합을 꾀하였다. 더불어 촉매 사용에 따라 유발되는 스케일 현상을 방지할 수 있으며, 최종적으로 얻어진 인산염 화합물의 순도를 높일 수 있기 때문에 산업적 활용도를 높일 수 있는 장점이 있다.

2. 실험

본 실험에서는 국내 A업체의 도금공정에서 발생한 인(P)과 탄소함량이 고농도인 무전해 니켈도금 폐액을 처리하기 위하여 Figure 1의 AOP 장치를 설계, 제작하였다. AOP 시스템은 관형 광반응기 2개가 직렬로 구성되어 있으며, 광반응기 내에는 254 nm 파장, 250W 강도의 UV lamp가 설치되어 있다. 반응기 용량은 20 L 폐액을 처리할 수 있도록 설계되었으며, 펌프를 통해 연속 순환시키면서 반응시키며 정해진 일정시간 간격으로 채취한 시료의 COD 및 PO₄-P 농도를 분석하였다.

니켈도금 폐액의 초기 pH 4.0~4.5이며 AOP 처리를 위해 염산(HCl)을 첨가하여 pH를 2.0으로 조정하였다. 폐액 및 처리수의 COD는 과망간산칼륨법으로 분석하였으며, 분광광도계(Humas, HS-2300Plus)를 이용하여 정량하였고, PO₄-P의 농도 또한 분광광도계(Merck, NOVA60)

로 분석하였다.

산화제로써 반응에 주입되는 과산화수소는 1,000 ppm씩의 단위부피로 투입하여 라디칼의 자가 소모분을 보충하고자 하였다. 반응기 내 과산화수소의 잔량이 0.5 ppm 이하로 존재하게 될 때마다 재주입하였다.

니켈이온의 존재 유무에 따른 처리효율을 분석하고자 이온교환수지를 이용하여 니켈이온을 흡착·제거하였다. 이온교환수지는 imino-diacetic 기능을 가진 chelating resin을 사용하였으며, pH 5~8 영역에서 98% 이상의 회수율을 나타내었다.

오존 발생을 위해서 사용된 오존 생성 램프는 185 nm 파장, 15 W 강도로, 반응기 내에 3개를 설치하여 실험하였으며, 오존 램프 적용 유무에 따른 COD 제거 및 PO₄-P 산화효율을 비교하였다.

본 실험에서 사용한 시약은 모두 Daejung Pure Chemicals Co.의 EP Grade를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고도산화공정(AOPs)은 강력한 산화제인 자유 라디칼(주로 HO·)을 생성시켜 대부분의 난분해성 유기물을 효과적으로 분해시킬 수 있는 기술이다. 하지만 무전해 도금 폐액을 처리하기 위해서는 유기물 분해와 함께 차인산염 및 아인산염의 인산염으로 전환반응에 아래의 (1)~(4) 반응식과 같이 라디칼이 다량 사용되기 때문에 고농도 도금 폐액을 처리하기 위하여 적절한 수준의 라디칼 농도 유지가 중요한 공정변수가 된다[17].

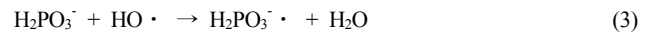
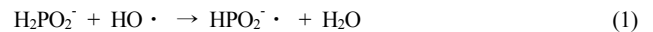
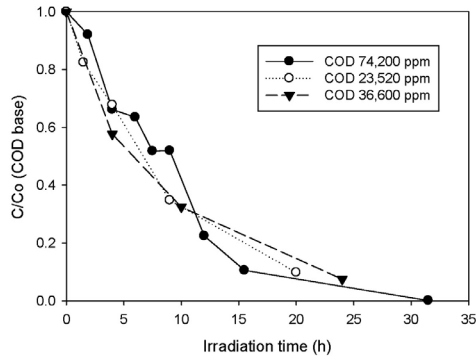
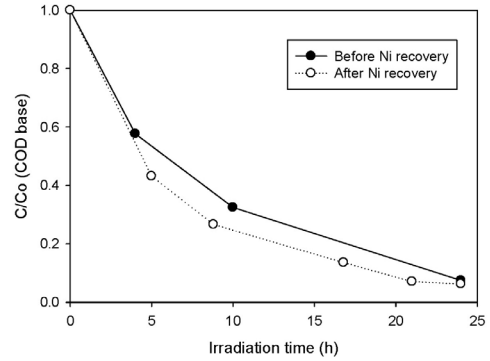


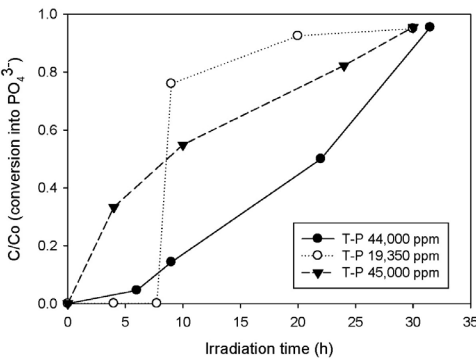
Figure 2는 UV/H₂O₂ 기반 AOP에 의하여 무전해 니켈도금 폐액 내의 유기물과 무기물의 산화 분해효율을 나타내었다. 사업장에서 배출되는 실제 도금 폐액을 대상으로 실험하였기 때문에 초기상태가 일정하지 않으며, COD와 인산염 농도 외의 기타 첨가물의 함량은 본 실험에 직접적인 영향을 미치지 않을 것으로 예상하여 분석값을 별도로 표시하지 않았으나 암모니아성 질소와 미량의 금속 성분이 일부 포함되어 있다고 보고되고 있다[3]. 산화효율은 초기 COD와 관계없이 일정하게 나타났으며, 30 h 전후의 조사 이후에 100 ppm 이하의 COD 수치를 보여주었다. 이에 반해 인산염으로의 산화효율은 초기 T-P (Total Phosphorous) 농도가 유사하더라도 반응속도에 차이가 발생하는 것으로 나타났다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 전체공정에서 초기 여과공정과 pH 조정을 통해 초기상태를 일정하게 유지하려고 하였지만, 용액 내 첨가제의 잔류량과 상태를 정확하게 분석할 수 없기 때문에 비선형적인 거동을 보이게 된다. 흥미로운 것은 T-P 농도가 유사하더라도 COD가 높게 되면 인산염으로의 초기 산화속도는 더디게 되지만, 95% 이상의 효율을 얻기 위해서 필요한 시간까지의 도달시간은 유사한 것으로 나타났다. 유기물 산화와 인산염으로의 산화반응의 메커니즘의 복잡성으로 정확한 반응경로를 도출하는 것은 불가능하며, 다만 적정 수준으로 과산화수소 농도를 유지하며 적정량의 과산화수



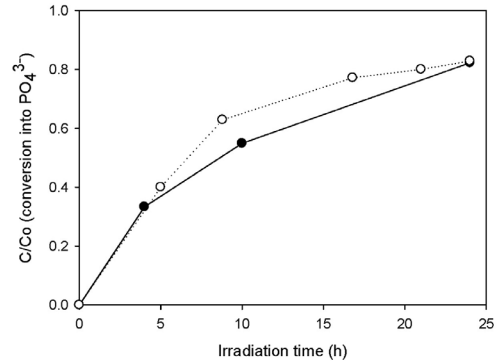
(a)



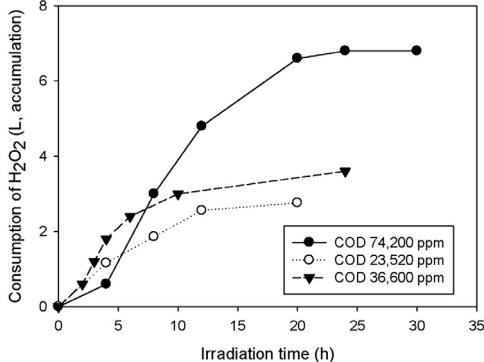
(a)



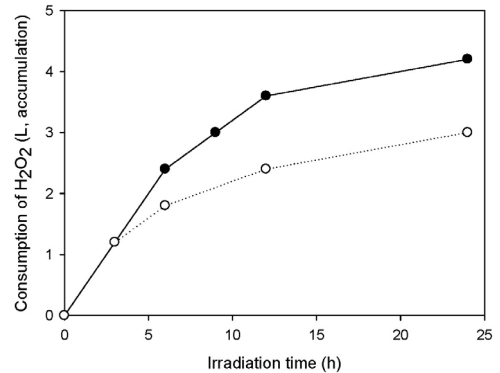
(b)



(b)



(c)



(c)

Figure 2. Normalized COD (a), PO₄-P (b) variation and H₂O₂ consumption (c) as a function of irradiation time with three different samples.

Figure 3. Normalized COD (a), PO₄-P (b) variation and H₂O₂ consumption (c) as a function of irradiation time before and after Ni recovery. Initial COD is 36,600 ppm and T-P is 45,000 ppm, respectively.

소를 투입함으로써 결과적으로 처리시간은 동일하게 유지하게 된다. 결과적으로 COD와 T-P가 높게 되면 그만큼의 과산화수소 소모량이 필요하게 된다. 하지만 모든 경우에서 24 h 이내에 적정 수준으로 처리하는 것은 쉽지 않은 것으로 나타났다. 물론 과산화수소의 양을 일정하게 연속적으로 투입함으로써 산화효율을 높이고, 처리시간을 단축시킬 수 있다[16].

도금 폐액 내 포함되어 있는 니켈염 및 니켈 착화합물의 영향을 평가하기 위하여 니켈 회수를 위한 여과공정 유무에 따른 유/무기물의 처리효율을 측정하였다. Figure 3에서 보는 것처럼 니켈 회수공정을 거치게 되면 COD 및 T-P 처리효율이 증가하게 되는데, 이것은 니켈

착화합물 역시 라디칼 소모에 기여하기 때문이다. 더불어 과산화수소 소모량도 현저하게 감소하게 된다. 본 연구에서 적용된 이온교환수지에 의한 니켈 성분의 제거 효율은 98% 이상이었으며, pH 조절에 의해서 효과적으로 불순물을 제거할 수 있었다. 니켈 금속의 회수는 그림에서처럼 폐수처리에 투입되는 화학물질, 즉 과산화수소의 양을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 산업적 이용도가 높은 니켈의 재활용 관점에서 중요한 공정이기 때문에[3] 효과적으로 공정설계를 수행하여 경제성과 효율 측면에서의 최적화가 필요하다.

본 연구의 AOP 기술의 상업화를 위해서는 과산화수소의 경제적 사

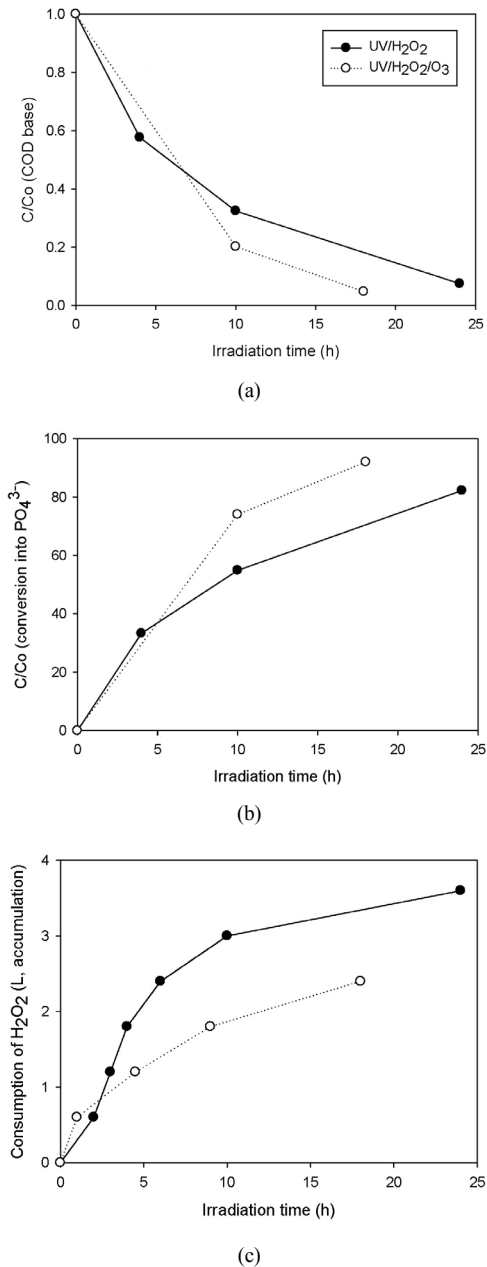


Figure 4. Normalized COD (a), PO₄-P (b) variation and H₂O₂ consumption (c) as a function of irradiation time with and without O₃ generator. Initial COD is 36,600 ppm and T-P is 45,000 ppm, respectively.

용이 중요하게 된다. Figure 4는 오존산화법을 병행하여 AOP 처리효율과 과산화수소 소모량을 측정된 결과로 향후 경제성 평가의 기초자료로 사용하고자 하였다. 통상 오존산화법은 오존발생장치가 고전압으로 전력비용이 높기 때문에 대형화에 따른 비용 부담이 크고, 대다수의 유기물과 반응이 느리거나 어떤 유기물과는 전혀 반응이 일어나지 않는 선택성이 있다는 단점이 있으나 식 (5)처럼 용존 산소를 증가시키는 특징이 있다.

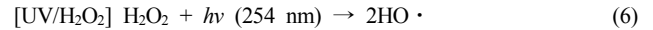
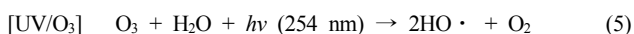


Figure 4에서 볼 수 있듯이 오존발생 Lamp를 장착할 경우 처리효율이 현저하게 증가하게 되어 동일 전환율에 도달하는 시간이 약 6 h 정도 짧아지게 된다. 특히, 과산화수소 소모량을 30% 가량 절감할 수 있기 때문에 상당한 경제성 제고 효과를 얻을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 고도산화공정 기술을 이용하여 고농도 무전해 니켈도금 폐액을 대상으로 니켈 금속을 회수하고 폐수를 방류수 수준으로 처리하여 재활용할 수 있는 공정을 개발하고자 하였다. 특히, 광화학적 방법인 UV/H₂O₂ 및 UV/H₂O₂/O₃ 방식을 채택하여 COD 및 PO₄-P 변화 효율 및 과산화수소의 소모량을 평가함으로써 화학약품 사용량과 에너지 소모량을 고려한 환경성 및 경제성을 평가할 수 있는 기초 자료를 도출하였다. Figure 1에 도식화된 것처럼 니켈 금속은 산세, 농축 및 전해채취공정을 거쳐 회수되어, 니켈기반 화학물질을 제조에 효과적으로 사용될 수 있으며, 향후 과산화수소 투입 조건 개선 및 UV/O₃ lamp의 적절한 위치선정 등을 최적화하여 처리효율을 개선하고, 철(Fe)계 침전제의 사용으로 인산염 침전물을 고순도 인산철로 활용할 수 있다면[18] 궁극적으로 도금 폐액을 온전하게 재활용할 수 있는 그린공정을 구현할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 중소기업기술개발 지원사업인 “융복합기술개발사업-산연협력”으로 지원받은 과제임.

References

1. W. C. Ying, R. R. Bonk, and M. E. Tucker, Precipitation treatment of spent electroless nickel plating baths, *J. Hazard. Mater.*, **18**, 69-89 (1988).
2. D. H. Cheng, W. Y. Xu, Z. Y. Zhang, and Z. H. Yiao, Electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent, *Met. Finish.*, **95**, 34-37 (1997).
3. H-Y. Lee, Recovery of nickel from electroless plating wastewater by electrolysis method, *J. Kor. Inst. Resour. Recycl.*, **21**, 41-46 (2012).
4. L. E. de-Bashan and Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorous from waste water and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Res.*, **38**, 4222-4246 (2004).
5. E. Neyens and J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.*, **98**, 33-50 (2003).
6. A. D. Bokare and W. Choi, Review of iron-free fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, **275**, 121-135 (2014).
7. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 102-116 (2002).
8. P. R. Gogate and A. B. Pandit, A review of imperative technologies for waste water treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501-551 (2004).

9. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poullos, and D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 769-776 (2008).
10. J. M. Poyatos, M. M. Muñoz, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, and F. Osorio, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art, *Water Air Soil Pollut.*, **205**, 187-204 (2010).
11. J. Pawlat, H. D. Stryczewska, and K. Ebihara, Sterilization techniques for soil remediation and agriculture based on ozone and AOP, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **13**, 138-145 (2010).
12. F. A. Al Momani, Potential use of solar energy for waste activated sludge treatment, *Int. J. Sust. Eng.*, **6**, 82-91 (2013).
13. C. Domeño, A. Rodríguez-Lafuente, J. Martos, R. Bilbao, and C. Nerín, VOC removal and deodorization of effluent gases from an industrial plant by photo-oxidation, chemical oxidation and ozonization, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 2585-2591 (2010).
14. R. Sapach and T. Viraraghavan, An introduction to the use of hydrogen peroxide and ultraviolet radiation: An advanced oxidation process, *J. Environ. Sci. Health, A.*, **32**, 2355-2366 (1997).
15. S. Vilhunen, M. Vilve, M. Vepsäläinen, and M. Sillanpää, Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method, *J. Hazard. Mater.*, **179**, 776-782 (2010).
16. P. Liu, C. Li, X. Liang, J. Xu, G. Lu, and F. Ji, Advanced oxidation of hypophosphite and phosphite using a UV/H₂O₂ process, *Environ. Technol.*, **34**, 2231-2239 (2013).
17. Y.-J. Shih, C.-P. Lin, and Y.-H. Huang, Application of fered-fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, **104**, 100-105 (2013).
18. P. Liu, C. Li, X. Liang, G. Lu, J. Xu, X. Dong, W. Zhang, and F. Ji, Recovery of high purity ferric phosphate from a spent electroless nickel plating bath, *Green Chem.*, **16**, 1217-1224 (2014).