

니켈 도금 공정에서 발생하는 니켈염 회수에 관한 이온교환 시스템 연구

엄태형, 이진우, 이창환*, 이철호

공주대학교 화학공학과

*RRC/NMR, 공주대학교

A Study on Ion Exchange System to Recovery Nickel Salt from Plating Rinse water

Tae-Hyoung Lee, Jin-Woo Lee, Chang-Hwan Lee*, Choul-Ho Lee

Dept. of Chemical Engineering, Kong-Ju National University, Kong-Ju, 314-701, Korea.

*RRC/NMR, Kong-Ju National University, Kong-Ju, 314-701, Korea.

서론

최근 산업 발전과 인구 증가로 인하여 환경 문제가 사회적인 관심사로 대두되고 있다. 이러한 환경오염의 주 원인은 공장에서 발생하는 공업폐수가 큰 요인이 되고 있어 이들 폐수의 효과적인 처리 매우 중요하다고 할 수 있다.

금속의 표면이나 비금속 표면에 다른 금속을 사용하여 피막을 만드는 금속 표면처리의 한 분야인 도금(plating) 공정에서 발생하는 폐수의 대부분은 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 아연(Zn), 납(Pb), 철(Fe) 등과 같은 중금속들이다. 이러한 중금속들은 주로 도금후의 수세 공정과 도금욕 교체 시에 배출된다. [1,8]

환경문제와 관련되어 도금 업계의 과제를 살펴보면 과거에는 유해 물질의 제거에 초점을 맞추어 연구가 진행되었으나, 최근에는 생산 공정에서의 오염 물질 배출을 최소한으로 억제하면서 배출 물질의 재활용을 추진하는 연구로 변화되고 있다.[3]

폐수중의 중금속을 제거하기 위한 방법 중에서 이온 교환법은 도금 수세수와 같이 매우 낮은 농도와 많은 양의 중금속을 경제적으로 회수하거나 제거할 수 있으며, 회수된 중금속은 재활용이 가능하다는 장점도 갖고 있다.[2,6,9]

현재 도금 공정에서 배출되는 중금속을 회수하기 위하여 캐나다, 미국 일본 등에서 이온 교환 시스템을 개발하여 도금 공정 배출 폐수 중에 함유된 중금속을 회수하고 있다. 반면 국내의 경우 이온 교환 기술을 단지 보일러 용수 등 공정의 연수화에는 널리 사용되고 있으나 이를 이용하여 도금 수세수 중의 니켈 회수에 적용한 예는 국내에서는 아직까지 없는 실정이다.[4]

본 연구에서는 니켈 도금 공정에서 발생하는 폐수중의 니켈을 니켈염의 형태로 회수하는 실험을 수행하였다. 이를 위하여 도금 공정 내에서 재활용하기 위한 이온 교환 시스템을 만들고, 시스템에 필요한 unit을 Nickel Recovery Unit(NRU)과 Acid Retardation Unit(ARU)나누고, 각 unit들에서 요구되는 공정 변수를 확립하고, bench scale과 pilot plant scale에 적용하여 니켈염을 회수하는 실험을 수행하였다.

실험

NRU 실험에 사용된 수지의 경우 Gel-type의 Na^+ 형인 강산성 양이온 교환수지 PK228 (제조사: Mitsubishi Kasei Co. Japan)을 사용하였고, ARU는 Cl^- 형의 Gel-type 강염기성 음이온 교환 수지인 PA312(제조사: Mitsubishi Kasei Co. Japan)를 전처리 한 후 이용하였다. 전처리 과정은 2N NaOH 수용액을 과잉으로 통액시킨 후 DI Water로 잔류이온을 충분히 세척하고, 5vol% 황산 수용액을 과잉으로 통액시킨 후 DI Water로 잔류 이온을 충분히 세척하여, 양이온 교환 매체는 H^+ 형으로 음이온 교환 매체는 SO_4^{2-} 형으로 만들어 실험에 사용하였다.

(1) 연속식 실험

연속식 실험은 이온 교환 수지 200ml를 길이 500mm, 내경 20mm의 뷰렛 타입 column에 Packing하여 Nickel Recovery Unit(NRU)와 NRU에서 회수된 니켈염의 제산을 위한 Acid Retardation Unit(ARU)로 나누어 실험하였다.

NRU는 도금 수세수로부터 유출되는 수세수중에 함유된 니켈염을 회수 및 농축하기 위한 실험으로 실험에 사용된 모델 수세수는 도금 공장에서 발생하는 반출수량(Drag-out)과 수세수의 공급량의 비를 기준하여 반출수량(Drag-out)과 수세수의 공급량의 비를 기준하여 Nickel (II) Sulfate 수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 6.2g과 Nickel Chloride 수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.6g을 1L의 DI water에 용해시켜 니켈 이온을 기준으로 한 농도 1.8 g/L 모델 수세수를 제조하였다. 제조된 모델 용액은 편류를 방지하기 위하여 여 칼럼 하부에서 상부로 공간 속도(SV) 10, 25, 50, 75/hr의 유량으로 공급하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하였다. 이온교환 매체에 흡착된 니켈은 황산 수용액을 이용하여 재생하였다. 황산 수용액의 유량에 따른 농도 변화를 알아보기 위하여 칼럼에 공급되는 황산 수용액의 농도를 2N로 유지하면서 유량을 공간 속도 2, 3, 4, 5/hr로 변화시키면서 실험하였다. 또한 황산의 농도 변화에 따라 회수되는 니켈염의 농도 변화를 확인하기 위하여 황산 수용액의 농도를 1N(2.8vol%), 2N(5.3vol%), 3N(8vol%), 4N(10.7%), 5N(13.3%)로 변화시키며 유출수를 채취하여 니켈염의 농도를 측정하였다.

농축된 니켈염의 제산 능력 및 이에 따른 니켈염 회수율을 알아보기 위한 ARU 실험은 NRU에서 재생한 농축 니켈염의 농도를 기준으로 37.3 g-Ni/L를 제조하여 공간속도 2와 10/hr의 유량으로 ARU Column에 공급하였다. 흡착된 ARU의 이온 교환 수지를 재생하기 위한 재생액으로는 DI Water를 NRU에서와 같은 방식으로 Column에 공간속도를 10, 20, 30/hr로 변화시키면서 실험하였다.

(2) 이온 교환 System 실험

연속식 실험을 통하여 선택된 조건을 도금 수세수에 함유된 니켈염의 회수 및 재활용에 대한 이온 교환 기술을 적용하기 위하여 각각 독립적으로 수행되던 NRU 실험과 ARU 실험을 통합해 시스템화(Fig. 1)하여 자체 제작한 Bench scale과 Pilot Plant scale로 실험을 수행하였다.

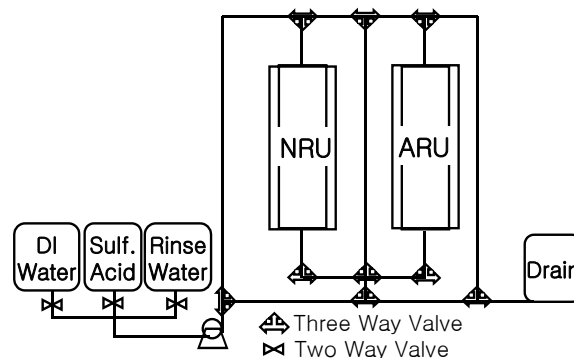


Fig. 1 Schematic Diagram For Ion Exchange System

유량의 변화에 의해 얻어지는 농축 니켈염의 농도를 확인하기 위하여 공간 속도를 변화시키며 모델 수세수를 통액시킨 후 칼럼에 충전된 수지 사이에 존재하는 용액을 Air Blowing했고, 공간 속도 2/hr의 황산 수용액에 의해 재생된 농축 용액은 바로 ARU로 공급하였다. ARU에 흡착된 니켈은 DI Water로 재생하여 그 용액은 다시 NRU의 모델 수세수의 공급 방향과 동일하게 하여 황산으로 재생한 NRU의 수지의 세척에 이용하는 것과 동시에 용액에 함유되어 있는 니켈 이온을 NRU 칼럼을 흐르게 하여 유출되는 니켈이 없도록 하였다. 각 과정이 끝났을 때 Column을 Air Blowing 하였으며, 이때 각 Step

에서 채취한 시료들은 ICP-AES(PerkinElmer사의 Optima2000DV)를 이용해 시간에 따른 니켈염의 농도를 알아보았다.

결과 및 고찰

연속식 실험: NRU Loading의 경우 모델 수세수를 공간 속도 25, 50, 75/h로 유량을 변화시키며 칼럼에 통액시켰을 때 공급되는 유량에 관계없이 모델 수세수를 칼럼에 bed 볼륨의 25배를 통액시켰을 때 leak가 발생했다. 이때의 EC는 29mS/cm이고, pH는 약2, 유출되는 니켈 이온의 농도는 5.7ppm로 확인되었다. 공간 속도 변화에 따른 니켈 이온의 농도를 공급된 Feed량의 함수로 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

NRU 재생의 황산 수용액의 농도 변화에 따라 얻어지는 농축 니켈염의 농도를 알아보기 위한 실험을 수행한 결과, 황산 수용액의 농도가 높아질수록 높은 농도의 농축 용액을 얻을 수 있었는데 이것은 수소이온의 농도가 높아 이온 교환매체에 흡착된 니켈 이온을 더 빨리 탈착하기 때문으로 판단되었다. 이때의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 황산 수용액의 농도가 일정할 때 유량 변화에 대한 실험에서는 유량이 2/hr일 때 가장 높은 농도의 농축 니켈염을 얻을 수 있었는데 이때의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이것은 재생액의 유량이 증가할수록 탈착에 의해 재생되는 니켈이온이 수용액에 희석되기 때문으로 사료된다.

NRU에 의해 농축된 용액의 생산 능력과 니켈염 회수율을 알아보기 위한 ARU 실험의 결과 pH 3.5 이상의 30g-Ni/L의 농축액을 얻을 수 있었다. 이때 회수하는데 도달하는 시간만 다를 뿐 칼럼에 흐르는 유량의 변화에 따른 농축액의 조성에는 변화가 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 유량의 변화에 따른 농축액의 농도와 pH의 관계를 Fig.5 와 Fig. 6에 나타내었다. Fig.7은 재생시 유출되는 니켈 이온의 농도 변화를 보여준다.

이온교환 시스템 실험: 연속식 실험을 통하여 얻어진 조건들을 이온교환 시스템에 적용하여 실험한 결과 pH 3.5이상, 니켈염의 농도 30g-Ni/L 이상의 용액을 얻을 수 있었다. 또한 시스템 실험에서는 수지의 Capacity의 약 1/3의 용량 정도만 흡착하도록 하였는데 이것은 수지의 표면에만 니켈이 흡착하도록 하여 이온 교환의 효율을 높이기 위한 것이다.

결론

1. NRU 실험의 결과 공급되는 유량에 관계없이 bed 볼륨의 25배의 모델 수세수를 통액시켰을때 leak가 발생하였다. 흡착된 수지의 재생시 공급되는 황산의 유량이 공간속도 2/hr이고, 농도가 4N일때 니켈염의 농도가 가장 높게 나타났다.
2. ARU 실험 결과 pH 3.5 이상, 농도 30g-Ni/L의 니켈염 얻는데 걸리는 시간만 다를 뿐 공급되는 유량에는 관계가 없는 것을 알 수 있었다.
3. NRU와 ARU의 운전 조건을 적용한 시스템 실험의 결과 연속식 실험의 조성과 같은 용액을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] 도갑수, 이근원, 백경일, “이온 교환 수지에 의한 중금속의 제거 및 회수”, 한국 폐기물 학회지, 7(1), p17, 1990.
- [2] 염희택, 이주성, “도금·표면 처리”, 문운당, 2000.
- [3] 첨단 환경 기술 편집부, “도금 폐수 처리 현상 및 동향”, 첨단 환경 기술, p19, 11, 2001.
- [4] 황택성, 황대성, 이정미, 황의환, “방사선중합에 의한 폴리술폰-아크릴산 그래프트 공중합체의 합성 및 그 금속이온 흡착특성에 관한 연구, Polymer, 23(5), p632, 1999.
- [5] Francis DeSilva, “The ion exchange deal-Trading off ionic contaminants produces ultra pure process water” , Chemical Engineering, July, p86, 1944.

- [6] J. Michael Hosea, Patrick M. Nelis and Michael D. Mayne, "Metal Recovery by Ion Exchange - Five Crucial Issues", Metal Finishing, 8, p67, 1988.
- [7] Mitsubishi Kasei Co.(Specialty Polymers Division), "Diaion-ion exchange manual", Mitsubishi Kasei Co., 1992.
- [8] Mohammad Ajmal, Rifaqat Ali Khan Rao, Rais Ahmad, Jameel Ahmad, "Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange):removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater", Journal of Hazardous Materials, B79, p117, 2000.
- [9] Ronald p. Gouthro, "Recovery and purification of Nickel salts and Chromic acid using the Recoflo^R System", Eco-Tech, 1999.

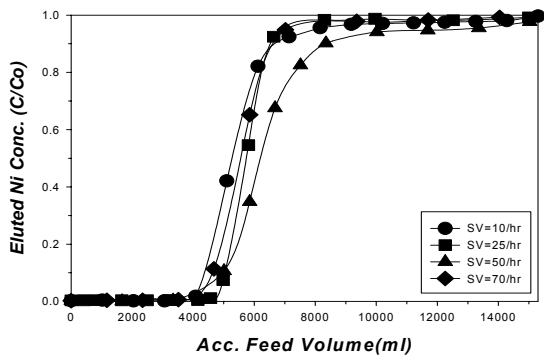


Fig.2 The Effect of Space Velocity on Eluted Nickel Concentration in Case of Loading at NRU.

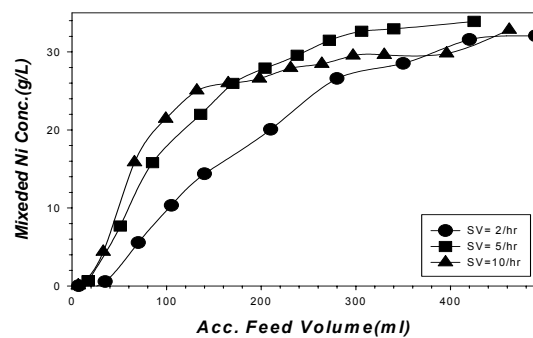


Fig.5 The Effect of Space Velocity on the Mixed Nickel Concentration with Accumulated Feed Volume in case of Loading at ARU Unit

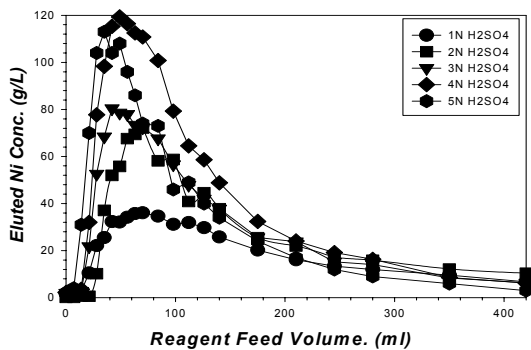


Fig.3 The Effect of Regeneration Solution(H₂SO₄) Concentration on Eluted Nickel Concentration in Case of Regeneration at Nickel Recovery unit.

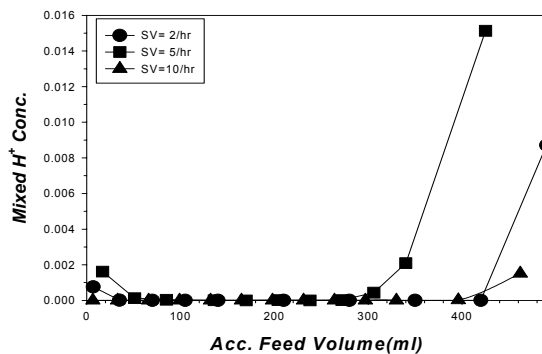


Fig.6 The Effect of Space Velocity on pH of the Mixed Solution in case of Loading at ARU Unit.

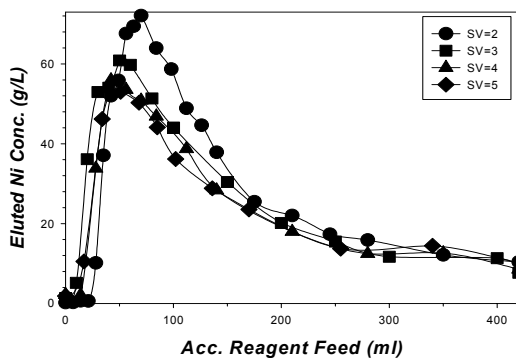


Fig.4 The Effect of The Space Velocity of Regeneration Solution (H₂SO₄) on Eluted Nickel Concentration in Case of Regeneration at Nickel Recovery unit.

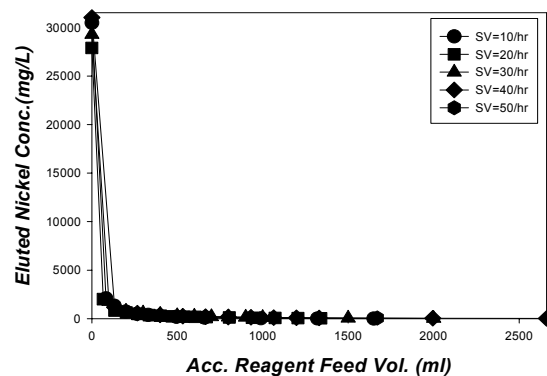


Fig.7 The Effect of Space Velocity on Eluted Nickel Concentration in case of Regeneration at ARU Unit.