

# 금속이온을 함유한 황산폐액으로부터 니켈의 회수

김미애, 이재천, 정진기  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Recovery of Nickel from Waste Sulfuric acid Containing Metal Ions

Mi-Ae Kim, Jae-chun Lee, Jinki Jeong  
Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral  
Resources, Daejeon, Korea

### 1. 서론

인조 다이아몬드는 원료물질인 흑연분말, 촉매인 니켈과 철 분말을 고온, 고압하에서 반응시켜 제조한다. 합성이 완료되면 다이아몬드가 흑연과 촉매사이에 박혀있는 형태로 존재하게 되는데 다이아몬드를 회수하기 위하여 고농도의 황산 등을 이용하여, 촉매가 고온, 고압에서 용융하여 만들어진 결합구조를, 용해하는 공정을 거친다. 이로 인하여 유가금속인 니켈 등을 포함한 폐산이 발생하게 된다<sup>1</sup>. 본 연구는 이 폐황산으로부터 니켈의 회수에 관한 것이다.

산의 농도가 높기 때문에 이 폐산으로부터 직접 금속을 회수하는 것은 적합하지 못하므로 확산투석법을 사용하여 황산을 회수하고 남은, 산 농도가 높지 않은, 폐액에서 니켈을 회수하고자 하였다. 니켈의 회수를 위하여 세멘테이션법과 용매추출법을 이용하였다. 세멘테이션법에서는 철 분말을 환원제로 사용하였다. 환원제의 농도, 반응온도 등이 니켈 환원 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 용매추출법에서는 D2EHPA, PC 88A 등의 추출제를 사용하였으며 수상의 초기 pH 및 추출제의 농도 등의 조건들을 변화하며 용매추출실험을 행하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시료

본 연구에서 사용한 시료는 다이아몬드 제조 공정에서 발생하는 용액 중 확산투석기를 통해 배출된 폐액으로 그 화학조성은 Table 1과 같다.

세멘테이션법에서는 입자크기가 -325 mesh(-45  $\mu\text{m}$ )인 철 분말(Acros organics Co.)을 환원제로 사용하였다.

용매추출 실험에서는 폐액의 산 농도가 높아 증류수로 2배 희석하여 사용하였다. 용매추출 실험전에 Fe(II)의 산화를 위하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 뷰렛으로 주입하였으며 용매추출실험은 반응시간을 변화시키면서 상온에서 행하였다. 폐액도 황산 1M의 강산이므로 추출에 필요한 적절

한 pH로 조절하기 위하여 NH<sub>4</sub>OH(Oriental Chemical Industries)를 사용하였다. 추출제로는 LIX 84i(2-hydroxy-5-nonylaceto-phenone oxime, Cognis Inc.), LIX 54(major component is α-acetyl-m-dodecylacetophenone, Cognis Inc.), PC 88A(2-ethylhexyl phosphonic acid, Daihachi Co.), D2EHPA(Di-2-ethylhexyl phosphoric acid, Sigma Chemical Co.), 네 종류를 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of waste acid

Elements	Fe(II)	Fe(III)	Ni	Na	Zn	Ca	Mg	Co	Ti	Mn	Al
Composition (ppm)	23,800	23,200	23,500	640	110	35.8	93.0	6.8	14.6	1.8	10.0

## 2.2 실험방법

### 2.2.1. 세멘테이션

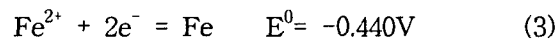
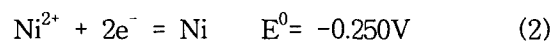
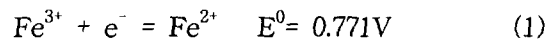
실험을 위하여 1L 용량의 이중으로 된 유리 반응조를 사용하였으며 항온조와 연결하여 설정한 온도로 유지하였다. 교반을 위하여 6개의 평면날이 있는 impeller를 사용하였으며 고온 반응시 증발되는 용액의 회수를 위하여 응축기를 설치하였다. 폐액 500ml를 반응조에 주입하고 철 분말을 투입하여 니켈을 환원하여 회수하였으며 시간에 따른 용액을 분석하여 환원율을 계산하였다.

### 2.2.2. 용매추출

희석제로 추출제의 농도를 조절한 유기상과 수상을 상비 1로 하여 항온조를 겸한 교반기(SWB 20, JEIO TECH)에서 3시간 동안 교반한 다음 정치하여 상분리를 하였다. 추출이 완료된 후 수상의 용액을 채취하여 철과 니켈의 농도를 분석하였다. 니켈 이온은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Jobin Yvon JY 38plis)로 분석하였으며 Fe(II), Fe(III)는 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>를 이용한 적정법으로 분석하였다<sup>2</sup>. 모든 실험은 25℃에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 세멘테이션



다이아몬드 제조 과정에서 발생하는 폐액으로부터 니켈을 회수하기 위하여 철 분말을 환원제로 사용하였다. 철 분말을 폐액속에 첨가하게 되면 식 (1)과 같이 폐액 속의 Fe(III)가 Fe(II)로 환원되는 반응이 먼저 일어나게 된다. 그 후 Fe(II)로의 환원 반응에 소모되고 남은 철 분말에 의해 니켈 환원 반응이 일어나게 된다(식 (2)).

#### 철의 첨가량에 따른 니켈의 환원

Fig. 1은 반응온도 및 반응시간이 60℃, 2시간에서 철 분말의 첨가량을 변화시켰을 때 니

켈의 환원율을 나타낸 것이다.

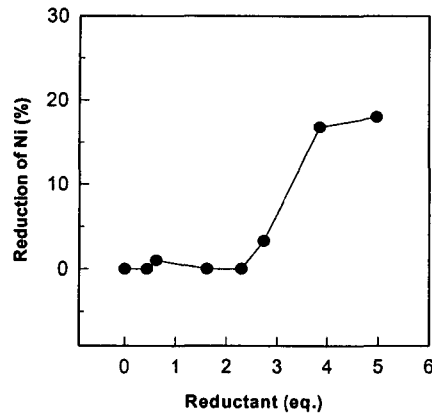


Fig. 1. Effect of the amount of Iron on the reduction of Ni.  
(Reaction time: 2hours, temperature: 60°C)

#### 반응온도에 따른 니켈의 환원

반응온도가 니켈의 환원에 미치는 영향을 조사하기 위하여 3.9당량에서 환원실험을 행하였다. 반응온도가 40°C, 60°C, 70°C로 상승함에 따라 니켈의 환원율은 각각 0%, 17%, 18%로 증가하는 경향을 보였다.

이처럼 니켈의 환원율이 낮은 것은 위의 식에서 보듯이 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시키는 반응에 철이 대부분 소모되고 남은 철 분말에 의해서 니켈이 환원되기 때문인 것으로 사료된다. 이를 규명하기 위하여 Fe(III)를 Fe(II)로의 환원실험을 행하였다.

#### Fe(III)에서 Fe(II)로의 환원

Fig. 2는 반응온도 60°C, 반응시간 2시간에서 철의 첨가량에 따른 용액속의 Fe(III), Fe(II)의 함량을 나타낸 것이다. Fe(III)를 Fe(II)로 환원하기 위하여 요구되는 화학당량의 1.1배를 첨가하였을 때 98.7%의 Fe(III)가 Fe(II)로 환원되었다. 철의 첨가량이 증가함에 따라 철의 환원율은 증가하는 경향을 보였으며 1.1 당량 이상에서는 거의 일정한 값을 보였다.

#### 반응시간에 따른 철의 환원

반응온도, 철 분말의 양은 60°C, 1.1당량에서 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시킬 때 반응시간에 따른 용액속의 Fe(III)와 Fe(II)의 양을 조사하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 15분에서 98.7%의 Fe(II)로의 환원율을 나타내었으며, 시간이 증가하여도 환원율은 더 이상 증가하지 않음을 확인할 수 있었다.

위의 결과에서와 같이, 세멘테이션 실험 결과 20%내의 낮은 니켈 환원율을 보였다. 폐액에 다량 존재하는 철 이온과 다른 불순물들을 제거한 뒤 니켈을 회수하기 위하여 용매추출을 수행하였다.

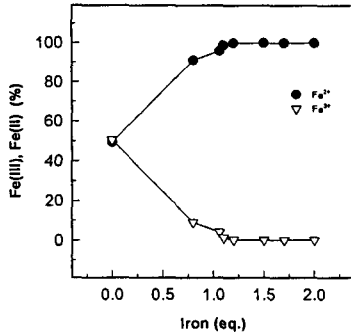


Fig. 2. Effect of the amount of Iron on the reduction of  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . (Reaction time: 2hours, temperature:  $60^{\circ}C$ )

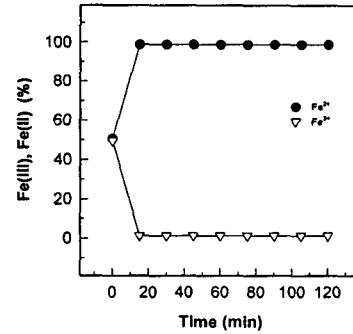


Fig. 3. Effect of the reaction time on the reduction of  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . (The amount of Iron: 1.1eq, temperature:  $60^{\circ}C$ )

### 3.2. 용매추출

#### 수상의 초기 pH 및 추출제 종류의 영향

폐액의 초기 pH 및 추출제의 종류가 철과 니켈의 추출에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4(a)와 (b)는  $NH_4OH$ 를 첨가하여 수상의 초기 pH를 조절한 뒤 LIX 84i, LIX 54, PC 88A, D2EHPA를 추출제로 사용하여 용매추출한 결과이다. Oxime 계열의 양이온 추출제인 LIX를 사용한 경우 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 철과 니켈이 함께 추출되는 경향을 보였으며 pH가 증가함에 따라 철과 니켈의 추출율이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 4(b)는 양이온 교환 추출제인 PC 88A, D2EHPA를 추출제로 사용하여 용매추출한 결과이다. 이 경우에는 니켈은 전혀 추출되지 않았으며 철 이온만 선택적으로 추출되었다. 이 결과를 근거로 다음 실험들은 PC 88A, D2EHPA를 추출제로 하여 실험을 행하였다.

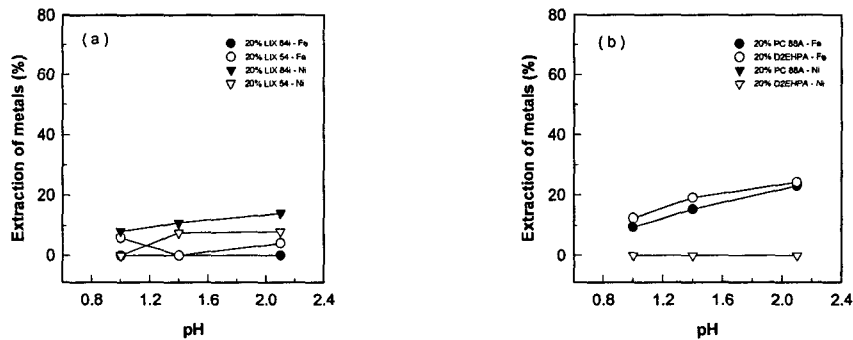


Fig. 4. Effects of extractant type and initial pH in the aqueous phase on the metal extraction. (a) chelating extractants (b) acidic extractants (O/A: 1.0, reaction time: 3hours, temperature:  $25^{\circ}C$ )

#### 추출제 농도의 영향

수상의 초기 pH와 추출제인 PC 88A, D2EHPA의 농도 변화에 따른 철과 니켈의 추출율을 조사하였다. PC 88A, D2EHPA의 경우 수상의 초기 pH와 추출제의 농도가 증가함에도 불구하고 Fe(II)와 니켈은 거의 추출되지 않았다. 반면에 Fe(III)의 추출율은 pH와 PC 88A, D2EHPA의 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하였다.

### 반응시간에 따른 철의 산화

앞에서 PC 88A와 D2EHPA는 Fe(III)에 대해서 효과적인 추출제임을 알 수 있었다. 폐액에 존재하는 Fe(II)를 Fe(III)로 산화시키기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 선택하여 산화실험을 행하였다. 반응시간 5분 이내에 모든 산화반응이 완료되었으며 같은 당량이어도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 높을수록 철의 산화율이 증가하였다.

### 철의 추출

위에서 얻은 결과들을 토대로 Fe(II)를 Fe(III)로 모두 산화시킨 용액으로부터 철의 용매추출실험을 행하였다. 실험시 각 추출단계마다 새로운 유기상을 주입하여 용매추출을 행하였다. 유기상과 수상의 비(O/A) 1.0, D2EHPA 20%, 수상의 초기 pH 1.0과 1.2에서 각각 추출실험을 행하였다. pH 1.2에서 첫번째 추출시 48%의 철이 추출되었다. 두번째 추출시 81%, 세번째 추출시 99%, 네번째 추출시 99.6%의 철이 추출되었다. pH 1.0에서는 네번째 추출시 99.6%의 추출율을 나타내었다. pH 1.2와 1.0에서 각각 네번의 추출후 성분들의 농도는 Table 2와 같다. pH 1.2와 1.0에서 각각 95.9%, 95.8% 순도의 NiSO<sub>4</sub> 용액을 얻을 수 있었다.

Table 2. Chemical composition after solvent extraction

Elements	Fe(II)	Fe(III)	Ni	Na	Zn	Ca	Mg	Co	Ti	Mn	Al	
Composition (ppm)	pH 1.0	80.0	94.0	22,400	640	46.8	30.0	84.4	< 1	< 1	0.2	2.6
	pH 1.2	80.0	94.0	23,000	640	53.4	38.8	68.0	< 1	< 1	0.6	1.8

## 4. 결론

1. 세멘테이션 실험에서 첨가된 철 분말이 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시키는 반응을 먼저 일으킨 다음 니켈 환원 반응에 참여함을 확인하였다. Fe(III)의 Fe(II)로의 환원 실험에서 필요한 화학당량의 1.1배를 첨가하였을 때 60°C에서, 15분 이내에 98.7%의 환원율을 보였다.
2. 세멘테이션시 반응온도, 반응시간, 환원당량이 각각 60°C, 2시간, 3.9당량일 때 니켈의 환원율이 17%였다.
3. 용매추출을 행하여 철 이온을 선택적으로 추출하기 위해서는 PC 88A, D2EHPA가 효과적인 추출제임을 알 수 있었다. 또한 수상의 초기 pH와 추출제의 농도가 증가하였을 때 2가의 철과 니켈은 추출율에 거의 변화가 없었으며 Fe(III)의 추출율은 급격히 증가하였다.
4. 용매추출 실험시 Fe(II)를 Fe(III)로 산화시키기 위한 산화실험에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 철의 산화율은 증가하였다. 산화반응은 5분 이내에 완료되었다.
5. Fe(II)를 Fe(III)로 모두 산화시킨 용액으로부터 수상의 초기 pH 1.2, 1.0에서 각각 D2EHPA를 추출제로 하여 4번의 용매추출시 99.6%의 철이 추출됨으로써 95.9%, 95.8% 순도의 NiSO<sub>4</sub> 용액을 얻을 수 있었다.

## 5. 참고문헌

1. 정진기, 박경호, 2001: *다이아몬드 제조 폐액 중의 황산 및 니켈 회수 기술개발*, 산업자원부 연구보고서, 한국지질자원연구원, pp. 1-17.
2. Skoog, D. A. and West, D. M., 1980: *Titration with Potassium Dichromate*, Analytical Chemistry, pp. 602-603.