

자동차 휠 도금박리 폐액으로부터 용매추출법을 이용한 질산과 구리추출 및 니켈회수

Recovery of Nitric acid, Copper and Nickel from Plating Waste of Automobile

안중관^{a*}, 손성호^b, 이원식^b, 강윤지^a
^{a*}중원대학교 자원순환환경공학과(E-mail:dran@jwu.ac.kr), ^b한국생산기술연구원

초 록 : 자동차용 고풍택 크롬 도금 박리액에는 질산과 유가금속인 구리 및 니켈이 다량 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 질산(HNO₃) 및 유가금속은 고가이며 유독하므로 경제적 및 친환경적으로 반드시 회수하여 재활용하여야 한다. 본 연구에서는 도금박리액으로부터 질산과 구리, 니켈을 용매 추출법을 이용하여 분리하였다. 수상에 존재하는 질산의 농도는 0.01 ~ 1N NaOH를 이용하여 적정하여 분석하고, 금속의 농도는 ICP-MS 및 ICP-AES 등을 이용하여 분석하였다. 도금 박리액을 분석한 결과 Cu(76850mg/L), Ni(51990 mg/L)이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 용액 내 질산의 양을 NaOH 용액을 이용하여 적정법으로 측정하였을 때, 질산의 양은 대략 1.02 M임을 알 수 있었다. 50 % Tributylphosphate (TBP)를 이용하여 3단 추출한 유기층의 용액을 증류수를 이용하여 3회의 역추출을 하였을 때, 원액으로부터 48.1 %의 질산을 회수할 수 있음을 알 수 있었으며, 순도는 99.5% 이상이였다. 질산 회수 후 용액 내에 남은 구리와 니켈은 ISE-106로 구리를 추출하여 니켈을 분리한 후 황산을 이용해 역추출 하였다. 회수된 구리는 NaOH를 이용하여 pH를 조절하고 수산화구리 형태로 침전시킨 후 N₂H₄를 이용하여 환원시켰고, 온도와 pH 및 환원제를 이용하여 다양한 조건 하에 구리 분말을 제조하였다. 구리를 추출하여 라피네이트 용액으로 분리된 니켈은 NaBH₄를 이용하여 환원시켰고, 다양한 조건 하에서 니켈 분말을 제조하였다. 환원 된 분말은 분석결과 99%의 순수한 분말임을 알 수 있었다.

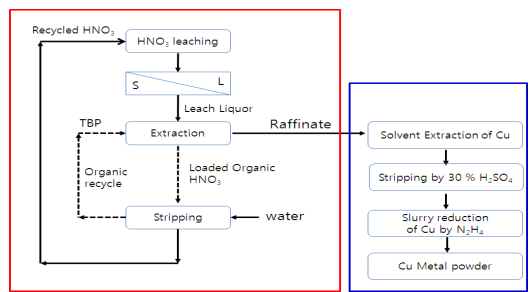
1. 서론

고광택 Cr 도금 Al wheel 제조를 위한 습식표면처리 공정은 공정 특성상 탈지 및 산세 공정 등에서 다량의 공정폐액이 발생한다. 이들 박리액 중 질산(HNO₃) 및 유가금속인 구리와 니켈은 고가이며 매우 유독하므로 경제적 및 친환경적으로 반드시 회수하여 재활용하여야 한다. 폐액속의 금속을 분리정제하기 위해서는 질산을 먼저 회수하는 것이 필요하다. 질산이 회수된 여액은 질산농도가 낮기 때문에 액-액 추출법에 의해 쉽게 구리와 니켈 분리가 가능하며, 분리된 구리 및 니켈 용액을 슬러리화하여 고순도의 구리 및 니켈 분말을 직접 제조하여 부가가치 향상을 도모할 수 있다. 본 연구에서는 도금 폐액 중 질산의 추출제로 TBP를 이용하였다. 도금 폐액 시료에는 고농도의 금속이온이 존재하는데, 금속이온의 간섭없이 질산을 선택적으로 추출하는 것은 고순도의 질산 추출에 있어서 우선적으로 고려될 사항이므로, 중성 추출제인 TBP가 질산 추출에 적합한 것으로 사료되었다. 본 연구에서는 등유, dodecane 등의 희석용매를 사용하여 농도별 TBP 용액을 제조하고 가장 효율적인 질산 추출 공정을 연구하고자 하였다. 도금 박리폐액으로부터 질산을 추출한 후에 용액의 pH가 증가하게 되며, 용액 내에 금속이온을 추출제를 이용하여 용매추출이 가능하다. 질산 회수 후 추출제인 ISE-106을 이용하여, 구리를 회수하였고 라피네이트로 용액으로 니켈을 분리하였다. 구리와 니켈의 산업적 고부가 가치 활용을 위해서, 환원제인 N₂H₄와 NaBH₄를 이용하여 구리 금속 분말의 제조를 시도하였다.

2. 본론

1. 실험방법

실험에 사용한 시약은 Tributylphosphate (Ischemical, 99.0 %), Escaid 110 (Ischemical 99.0 %), ISE-106 (Ischemical, 99.0 %), NaOH(98 %이상, DC chemical), N₂H₄ · H₂O (Junsei), NaBH₄(Samchun chemicals)를 사용하였고, 자동차 알루미늄 휠 도금 폐액은 주식회사 에치피시 (경기도 안산 소재)에서 제공한 시료를 사용하였다. 전체 공정도는 [Fig. 1]에 제시하였다. 우선 질산을 추출하는 공정을 실시하고, 잔여 금속이온으로부터 구리를 용매 추출제를 이용하여 회수한 후 라피네이트 용액으로 니켈을 분리하였다. 회수된 구리와 니켈 이온으로부터 환원제를 이용하여 분말을 합성하고자 하였다.



[Fig. 1] Scheme of extraction process of nitric acid and copper from plating waste

1. 도금폐액의 알루미늄, 구리, 니켈 및 질산의 함량

가. 자동차 휠 도금박리폐액을 ICP-MS (PerkinElmer ELAN DRC-e) 및 ICP-AES (Geoplasma, BGY-70plus)를 이용하여 분석한 결과, 알루미늄 이온(1,492 mg/L), 구리 이온(76,850mg/L), 니켈 이온(51,990 mg/L)이 함유되어 있음을 알 수 있었다 (Table 1). 용액 내 질산의 양을 측정하기 위해서 0.1 N ~ 1 N 농도의 NaOH 용액을 이용하여 적정법으로 측정하였을 때, 5.37 M 을 확인할 수 있었다. 그러나 적정과정에서 수산화 이온이 용액의 수소이온과 반응하지 않고, 용액 내 존재하는 알루미늄, 구리, 니켈 등의 금속이온과 반응할 수 있으므로 실제 수소이온농도보다 높음을 알 수 있다. 따라서 금속의 농도를 이용하여 이를 제외하고 순수한 수소이온농도를 계산하였을 때, 실제 질산의 양은 1.02 M 임을 알 수 있었다 (Table 1).

Element	sp 1	sp 2	sp 3
Al (mg/L)	1.8	718.2	1492
Cu (mg/L)	428.7	43150	76850
Ni (mg/L)	2.5	24610	51990
HNO ₃ measured (M)	9.16	7.37	5.37
HNO ₃ calculated (M)	9.15	5.10	1.02

Table 1. Concentration of metal ions contained in the plating waste solution. sp 1 : Initial Make-up of stripping bath. sp 2 : After 30 times of stripping with nitric acid. sp 3 : After 164 times of stripping with nitric acid.

2. 질산 추출

- 가. 추출실험(Extraction): 분액여두에 수용액과 유기상을 O/A 비 1 : 3으로 하여, 25 °C 에서 30분간 교반 후 분액깔때기에서 1시간 정치하고 이를 3회 반복한 뒤 수상과 유기상을 분리하였다.
- 나. 역추출 실험(Stripping): 추출 후 유기상의 용액을 분액 깔대기에 넣고 증류수와 O/A 비 1 : 1로 혼합하여 30분간 교반 후 1시간정도 상온에서 정치시켰다. 수상의 용액을 모아서 0.1 ~ 1N NaOH를 이용하여 적정하여 질산의 농도를 계산하였다. 유기상을 다시 증류수를 이용하여 2회 같은 과정을 반복하였다.

3. 구리의 용매추출 및 니켈 라피네이트 용액 회수

도금박리폐액으로부터 질산을 회수한 후 라피네이트 용액으로부터 구리를 추출제 ISE-106를 사용하여 질산을 회수한 방법과 동일하게 사용하여 추출하였다. 이때 역추출 과정에서 10%의 H₂SO₄ 세정용액과 30% H₂SO₄의 역추출 용액을 사용하였으며, 3회 역추출을 통해 99%의 구리를 회수하였다. 구리를 회수한 뒤 발생한 최종 라피네이트 용액에서는 분석결과 니켈 이온만이 존재함을 확인하였다. 추출제 ISE - 106은 가격적인 면에서 기존에 구리를 추출하기 위한 추출제인 LIX-84보다 경제적이면서도 환경에 덜 유해한 것으로 알려져 있다.

4. 구리 및 니켈 분말의 제조

선택적으로 추출된 구리와 니켈을 산업화에 사용하기 위해서, 고부가 가치의 소재로써, 현재 산업적 수요가 높은 마이크로 혹은 나노사이즈의 분말의 제조를 시도하였다. pH 생성 및 전구체 형성을 위해서 NaOH를 사용하여 구리와 니켈을 수산화물로 침전하였으며, 각각의 침전물은 구리의 경우 N₂H₄, 니켈은 NaBH₄를 환원제로 선택하여 물비 1:5로 반응시켜 환원하였다. 제조한 구리와 니켈 분말은 전자현미경(JSM6380, JEOL)을 이용하여 그 모양과 크기를 관찰하였고, XRD를 이용하여 성분을 분석하였다. 분석결과로 1 μm 크기의 정육면체 혹은 구형의 금속분말을 제조되었음을 확인하였다.

3. 결론

본 연구에서는, 자동차 휠의 도금 박리폐액으로부터 고순도 질산을 회수하고, 유가금속인 구리와 니켈의 회수 및 나노 분말제조에 대한 연구를 진행하였다. 우선, 도금 박리 폐액의 용액 성분을 분석하였을 때, Al(1.5 g/L), Cu(76.9 g/L), Ni (52.0 g/L) 이 검출되었다. 용액 내 질산의 양을 측정하기 위해 NaOH 용액을 이용하여 적정법으로 측정하였을 때, 5.37 M 을 확인할 수 있었으나, 용액 내 존재하는 금속이온이 첨가한 NaOH와의 반응을 고려하여 계산할 경우, 실제 질산의 양은 1.02 M 임을 알 수 있었다. Escaid 110을 회석제로 하여, TBP의 농도 50%로 고정된 후 질산의 추출률을 살펴보았을 때 O/A비 1:3에서 3단 추출 시 48 %까지 추출이 가능함을 알 수 있었다. 도금 폐액에 대해 3차 추출 후, 증류수로 3회 역추출하여 99% 질산회수가 가능함을 알 수 있었다. 회수 후 질산 용액의 순도를 ICP를 이용하여 분석한 결과, 99.9 % 이상의 고순도임을 확인할 수 있었다. ISE-106를 이용하여 용매추출을 이용하여 구리의 회수를 시도하였으며, ISE 106의 추출제를 이용한 경우, 3단 추출 후 30% H₂SO₄를 이용하여 3회 역추출로 99% 구리의 회수가 가능함을 알 수 있었다. 회수된 구리와 니켈은 NaOH를 이용하여 pH를 조절하고 수산화물 형태로 침전 시킨 후, 각각 환원제 N₂H₄와 NaBH₄ 이용하여 환원시킨 결과, 1 μm 크기의 정육면체 혹은 구형의 금속분말을 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. Lebedev, V.N., "Extraction of nitric acid from chloride-nitrate solutions". Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 7, no. 11, pp. 1772-1774. 2005

2. Kim, J.-Y., H.-S. Kim, and W.-K. Bae, "Study on Recovery of Separated Hydrofluoric Acid, Nitric Acid and Acetic Acid Respectively from Mixed Waste Acid Produced during Semiconductor Wafer Process", Journal of Korean Institute of Resources Recycling, Vol 18, no. 4, pp. 62-69, 2009
3. Ahn, J.-W., A "Study on the Recovery of Nitric Acid from Spent Nitric Etching Solutions by Solvent Extraction", Journal of Korean Institute of Resources Recycling, Vol 7, no. 5, pp. 46-51, 1998.
4. Ochkin, A.V., et al., "Extraction of nitric acid by tributyl phosphate solution in n-dodecane", Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010. 84(9): pp. 1526-1531.
5. Ahn, J.-W., J.-G. Ahn, and M.-S. Lee, "Recovery of Nitric Acid and Valuable metals from spent Nitric Etching Solutions of Printed Circuit Board", Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, Vol 40, no. 1, pp. 116-121, 2002
6. Geist, A., "Extraction of Nitric Acid into Alcohol: Kerosene Mixtures", Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol 28, no. 5, pp. 596-607, 2010
7. 조단이, 백중환, 박중학, 이선영, "1-Octanethiol이 코팅된 나노 구리 분말을 이용한 나노 잉크의 분산도에 대한 연구", 한국세라믹학회지, Vol 49, no. 5, pp. 417-422, 2012,
8. 안종관, 윤치호, 김동진, 조성욱, 박계신, "화학환원법을 이용한 은 코팅 구리 분말 제조 시 환원제의 영향 및 전기비저항 특성", 대한금속재료학회지, Vol 48, no. 12, pp.1097-1102, 2010