

## 컬럼식 連續抽出裝置에 의한 酸洗廢液중 Ni의 回收

金成奎 · 李華永 · 吳鍾基

韓國科學技術研究院 金屬工程研究中心

### Recovery of Nickel from Waste Pickling Solution with Column Extractor

Sung Gyu Kim, Hwa Young Lee and Jong Kee Oh

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

#### 요 약

유리질산 및 불산이 제거된 산세폐액으로부터 Ni를 회수하기 위하여 컬럼식 연속추출장치에 의한 연속실험을 수행하였다. 먼저 Ni 회수 실험에 앞서 폐액중 다량 함유되어 있는 Fe나 Cr을 효과적으로 침전 제거하기 위해서는 중화제로  $\text{CaCO}_3$ 가 적절하며 이때 Ni은 전혀 침전되지 않는다. 한편 컬럼식 연속추출장치에 의한 Ni의 추출특성을 살펴보면 pulse velocity(Amplitude×Frequency)가 증가함에 따라 수상과 유기상의 혼합효과가 증대되어 Ni의 추출율이 높아지고 이에 따라 HETS도 감소하고 있으나, pulse velocity가 임계치 이상으로 증가하게 되면 수상과 유기상의 강력한 혼합에 의해 원판과 원판사이에 분리층이 형성되지 못하고 컬럼 전체가 완전한 혼합 형태로 되어 추출율이 낮아지고 HETS도 길어지게 된다. 유기상에 추출된 Ni은 탈거시 탈거액으로 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액을 사용하면 효과적으로 농축 회수할 수 있다. 그리고  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액중  $\text{NiSO}_4$ 의 용해도는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농도가 증가함에 따라 감소하여 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에서는 55 gr/l 정도로 나타나고 있으며, 이같은  $\text{NiSO}_4$ 의 과포화특성을 이용하면 탈거액의 증발과정을 거치지 않고  $\text{NiSO}_4$  결정을 얻을 수 있다.

#### ABSTRACT

A study on the recovery of nickel from waste pickling solutions removed free nitric acid and hydrofluoric acid is carried out with pulsed column extractor for the industrial application. The results show that the iron and chromium are effectively eliminated from the waste solution by precipitation as the form of hydroxide with the adjustment of pH with  $\text{CaCO}_3$ , while the nickel is not precipitated. The extraction efficiency of nickel with column extractor generally improves as the pulse velocity (product of amplitude and frequency) increases, optimum performance typically occurring slightly below an amplitude-frequency product which results in flooding the column because of excessive emulsification. And the nickel loaded in the organic is effectively concentrated by 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the stripping stage. The solubility of  $\text{NiSO}_4$  in the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution decreases with the higher  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration and appears to be 55 gr/l in the 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

#### 1. 서 론

제강공장의 산세공정에서 사용되는 황산, 질산 및 질산과 불산의 혼합물 등 여러종류의 산용액은 산세공정후 상당량의 중금속을 함유하는 폐산으로 배출된다. 그러나 국내에서는 현재까지 이들 폐산의 처리법으로 석회를 사용한 단순중화법에 의존하고 있어 중화 후 다량의 복합금속 수산화물을 슬러지가 발생되고 이로 인해 매립시 2차 공해문제가

야기되고 있다. 한편 선진외국에서는 자국실정에 맞는 독자적인 폐산처리기술<sup>1-5)</sup>을 개발하여 수질오염방지와 함께 폐산된 제철용의 효과를 도모하고 있으나 국내에서는 위에서 설명한 바와 같이 아직까지 효과적인 처리기술이 개발되어 있지 않으며 더욱이 외국기술을 그대로 도입할 경우 막대한 로열티 지불과 함께 폐산 방출량 및 성분 그리고 각종 원소의 함량이 맞지 않아 많은 위험이 뒤따르게 되게 된다. 이러한 맥락에서 국내 산세폐액을 대상으로 산 및 유기

금속인 Ni를 회수하기 위한 연구를 시도하여 정제산(질산 및 불산)과 니켈 회수에 대한 기초연구<sup>6,7)</sup>가 보고된 바 있으며, 특히 정제산 회수의 경우는 기초실험 결과를 토대로 산업화에 필요한 자료를 얻기 위해 컬럼식 연속추출장치에 의한 연속실험을 행하였다.<sup>8)</sup> 이들 결과에 따르면 우선 정제산을 회수하는데 있어 질산과 불산을 각각 분리 회수하는 것보다는 혼합산의 형태로 회수하여 산세공정으로 재순환시키는 것이 효과적이며, 유기금속의 경우 Fe는 경제적 가치가 그리 크지 않고 Cr은 대부분이 3가로 존재하고 있어 비교적 부가가치가 높은 도금용액으로의 사용이 불가능하며 또 Cr만 따로 분리하는 것도 복잡한 공정을 요하게 되므로 중화제를 사용하여 Fe와 Cr은 수산화물로 제거하는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 정제산이 회수된 폐액으로부터 Ni를 회수하기 위한 기초 실험 결과를 토대로 하여 산업화를 위한 기술자료를 얻기 위해 정제산의 경우와 마찬가지로 컬럼식 연속추출장치를 사용하여 연속실험을 행하고자 하였다.

일반적으로 용매추출법의 연속조업을 위한 적용에는 크게 교반-분리기(Mixer-Settler)방식과 컬럼 연속추출방식(Column Extractor)등이 있다.<sup>9)</sup> 교반-분리기방식은 기존에 산업화 되어 있는 방법으로 각 단마다 교반조와 분리조로 구분되어 있으며 두상이 교반조에서 평형에 도달한 후 분리조에서 분리되어 정제된다. 대부분의 경우 분리되는 속도가 느려서 분리조가 커야하며 이에 따라 장비 설치면적도 상당히 크게 되고 또 각 단마다 level을 조절해야 하는 등 조업이 복잡하며 처리용량도 그리 크지 않은 것이 단점으로 지적되고 있다. 이에 반해 컬럼식 연속추출방식은 그 모양이 수직으로 되어 있어 설치면적이 상당히 줄어들 뿐만 아니라 추출율도 양호하고 처리용량도 많아 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이같은 컬럼식 연속추출방식은 조업방법과 장치면에서 크게 Unagitated-Column, Mechanical Agitated Column 및 Pulsed Column 등 세가지로 나누어져 있는데 Unagitated-Column은 추출율이 다른 것에 비해 높지 않고 backmixing 현상이 일어나기 쉬우며, Agitated Column은 추출율은 이에 비해 높으나 처리용량이 다소 적다는 것이 단점으로 지적되고 있는데 반해 Pulsed Column은 pulse에 의해 turbulence와 계면적의 증가로 추출율이 상당히 높고 처리용량도 매우 큰 것으로 알려져 있다.<sup>10-13)</sup>

본 연구에서는 국내 산세폐액중 정제산이 회수 제거된 폐액으로부터 Ni를 컬럼식 연속추출장치를 사용하여 효과적으로 회수하기 위한 실험을 수행하였다. 먼저 Ni의 회수 실험에 앞서 폐액중 Ni와 함께 존재하는 Fe와 Cr에 대한 중화 침전실험을 병행하였으며, Ni의 회수에 있어서

는 컬럼식 연속추출장치에 의한 조업특성을 조사하여 여가서 얻어진 추출율로부터 몇단의 추출효과가 있으며 이에 따른 HETS(1단추출에 대한 이론적인 컬럼길이)도 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

산세폐액중 유리질산과 유리불산이 정제산으로 추출제거된 폐액중에는 다량의 중금속들이 함유되어 있는데 Fe는 대부분  $FeF_2$ 의 형태로 존재하고 Ni와 Cr도  $Ni(NO_3)_2$ 이나  $Cr(NO_3)_3$ 의 형태로 존재하고 있다. Table 1은 국내업체의 스텔레스 산세공정에서 채취한 산세폐액으로 유리산이 제거된 폐액의 화학분석치를 나타낸 것이다. 이 표에서 보면 Fe가 41.3 g/l 그리고 Ni와 Cr이 각각 8.7 g/l 및 7.9 g/l가 함유되어 있고 이외에 Cu, Co, Mn이 소량 함유되어 있음을 알 수 있다.

한편 중화 침전실험에 사용한 중화제로는 시약급의  $CaCO_3$ 와  $Na_2SO_4$ 를 사용하였으며, 니켈의 추출실험에 사용한 추출제로는 D2EHPA를 그리고 회석제로는 kerosene를 각각 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 중화 침전실험

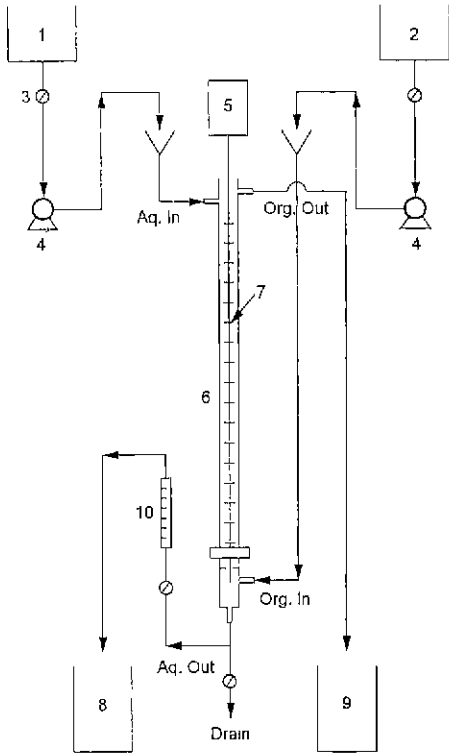
유리산이 제거된 폐액중의 각 금속성분을 분리하기 위한 방법으로 pH조절에 의한 중화분리 침전실험을 행하였다. 이때 중화제로는  $CaCO_3$ 를 사용하였으며 pH meter를 사용하여 용액의 pH를 측정하였고 Fe의 수산화물 침전과 함께 Ni와 Cr의 분리 가능성을 검토하였다.

#### 2.2.2. Ni 회수실험

Fig. 1은 본 실험에 사용한 컬럼식 연속추출장치를 나타낸 것으로 컬럼은 직경이 3 cm의 아크릴관을 사용하였으며 컬럼길이는 100 cm로 제작하였다. 또한 컬럼내에서 수상과 유기상을 혼합해주기 위한 원판(plate)은 직경 26 mm, 두께 2 mm의 아크릴 원판에 직경 2 mm의 구멍을 여러개 뚫었으며 원판면적에 대한 구멍의 총면적비는 25% 정도이다. 이때 원판간의 간격은 4 cm로 하였으며 연속실험시 왕복거리(pulse amplitude)와 왕복횟수(pulse frequency)는 특수 제작한 Cam-

Table 1. Composition of pickling solution removed free acid by solvent extraction (g/l)

Element	Fe	Ni	Cr	Cu	Co	Mn
Composition	41.3	8.7	7.9	0.253	0.107	0.66



- 1. Aqueous Feed Tank
- 2. Organic Feed Tank
- 3. Stopcock
- 4. Masterflex Pump
- 5. Cam-motor
- 6. Column
- 7. Sieved-plate
- 8. Raffinate Tank
- 9. Organic Extract Tank
- 10. Flowmeter

Fig. 1. Schematic diagram of column extractor.

motor를 사용하여 조절하였다. 한편 실험방법으로 컬럼내에 수상(중화 침전실험후 니켈함유 폐액)과 유기상(D2EHPA를 kerosene에 의해 일정농도로 희석하여 사용)을 일정상비로 채운후 amplitude와 frequency를 일정하게 조절한 다음 Masterflex pump를 사용하여 수상과 유기상의 유속을 상비와 같은 비로 하여 실험하였으며, 일정시간 간격으로 수상을 채취하여 Ni의 농도를 원자흡광분석기에 의해 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 중화 침전실험

유리 질산과 불산이 추출제거된 폐액중에는 Table 1에서 보는 것과 같이 다량의 Fe와 함께 Ni과 Cr이 함유되어 있으므로 폐액중 유기금속인 Ni을 효과적으로 회수하기 위해서는 Fe와 Cr을 미리 제거해 주어야 한다. 이에 따라 이들 금속

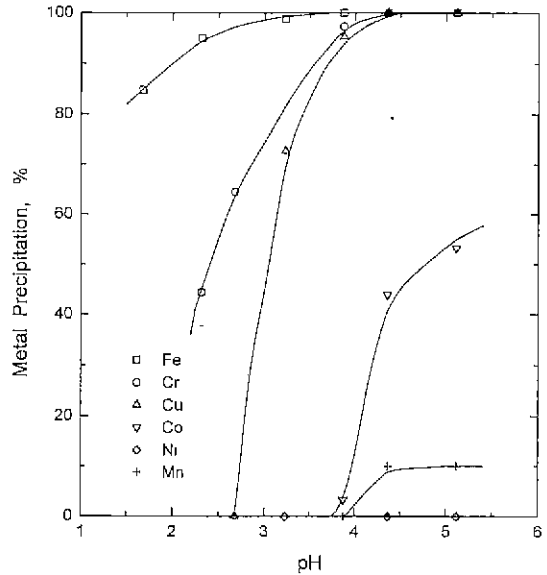


Fig. 2. Effect of pH on the precipitation of metal ions from waste solution removed free acid with  $\text{CaCO}_3$ .

의 분리 침전을 위하여 중화제로 생석회( $\text{CaCO}_3$ )에 의한 침전 실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보면 Fe는 pH 증가에 따라 침전율이 급격히 증가하여 pH 2에서 90%이상이 침전되며 pH 4에서는 100% 침전되고 있으며 Cu나 Cr도 pH 4 이상에서 100% 침전되고 있음을 알 수 있다. 이 경우 관심대상인 Ni은 pH 5 이상이 되어도 전혀 침전되지 않고 있어 폐액중 다량 함유되어 있는 Fe, Cr 등의 금속성분과 효과적인 분리가 가능함을 알 수 있다. 이상의 결과에서 보면 폐액중 Ni만을 효과적으로 분리하기 위해서는 중화제로  $\text{CaCO}_3$ 를 사용하는 것이 적절하며 여기서 침전된 sludge는  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  및  $\text{Cr(OH)}_3$  등의 금속 수산화물이 혼합된 것으로 본 방법에 의해 산세폐액을 처리할 경우 상당량의 유리질산 및 유리불산이 이미 제거되었기 때문에 중화시 발생하는 고형폐기물의 양이 상당히 줄어드는 장점이 있으며, 이는 산세폐액 원액과 유리산이 추출제거된

Table 2. Results for neutralization of pickling solution with  $\text{CaCO}_3$ .

용액종류 (각 300 cc)	pH	$\text{CaCO}_3$ 첨가량(gr)	고형 폐기물(gr)		
			여과후	건조후	수분함량
원 액	4.6	152.8	303.2	166.8	45%
유리산이 제거된 폐 액	4.56	63	161.9	85.8	47%

폐액을 CaCO<sub>3</sub>로 중화할 경우 발생하는 폐기물의 양을 비교 조사한 Table 2에서 확실히 알 수 있다. 즉 Fe 및 Cr 등이 완전히 제거되는 pH 4.5 부근에서 CaCO<sub>3</sub>의 첨가량과 고행폐기물의 발생량을 비교하여 보면 산세폐액 원액은 300 cc당 CaCO<sub>3</sub>가 152.8 gr 정도가 첨가되며 발생하는 고행폐기물은 건조후를 기준으로 166.8 gr 정도로 나타나고 있으나 유리산이 제거된 폐액의 경우에는 폐액 300 cc당 CaCO<sub>3</sub>의 양이 63 gr 정도로 약 2.5배가 감소하고 발생하는 고행폐기물의 양도 85.8 gr 정도로 상당히 줄어들고 있음을 알 수 있다.

한편 중화 침전후 여액에는 Ni과 함께 상당량의 Ca(약 9 gr/l)이 존재하는데 이 여액을 그대로 용매추출하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 탈거할 경우에는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온과 반응하여 CaSO<sub>4</sub>의 침전물이 형성될 우려가 있으므로 Ca를 미리제거해 주는 것이 바람직하다. 따라서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 Ca 제거실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig 3에 나타내었다 이 그림에서 보면 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 Ca의 침전율이 증가하여 Ca와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 몰비가 1에서는 95% 정도가 침전 제거되며, 몰비 1.5에서는 약 99%정도가 침전되는 등 여액중 Ca를 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의해 효과적으로 제거할 수 있다.

3.2. 니켈 회수실험

산세폐액중 Ni의 용매추출시 추출제로는 D2EHPA를 사용하는 것이 적절하며 농도는 40%(이하 부피비임)로 하는

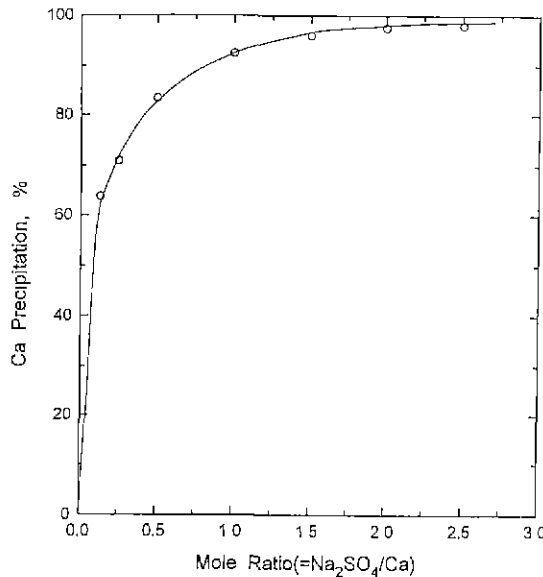


Fig. 3. Effect of mole ratio of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Ca on the precipitation of Ca from waste solution.

것이 효과적인 것으로 나타났다.<sup>7)</sup> 이에 따라 컬럼식 연속추출장치에 의한 Ni의 회수실험에 앞서 기초실험으로 D2EHPA 40%에서 금속농도 변화에 따른 Ni의 추출율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 보면 금속농도가 증가할수록 Ni의 추출율이 감소하는 것으로 나타나고 있다. 초기 Ni농도가 4 gr/l인 경우에는 pH 3 부근에서 추출이 급격히 이루어지고 있으며 pH 5에서 추출율은 95% 정도를 상회하고 있으나, 초기 Ni농도가 8 gr/l인 경우에는 pH 5에서도 50% 정도만이 추출되고 있다. Fig. 5는 D2EHPA 40%로 Ni을 추출할 경우 추출등온곡선을 나타낸 것으로 초기 Ni농도가 4 gr/l일 때 수상과 유기상의 상비는 A/O=1/2로 하는 것이 효과적이며, 이 상비에서 추출율이 80.8%이면 1단의 추출효과가 있고 추출율이 96% 정도일때는 2단의 추출효과를 그리고 99% 정도가 추출될 경우에는 3단의 추출효과를 나타내고 있다. 따라서 위의 기초실험 결과를 토대로 컬럼식 연속추출장치에 의해 Ni을 추출할 경우 추출특성과 함께 추출등온곡선으로부터 각 조업조건에 따라 몇단의 추출효과가 있는지와 아울러 이에 따른 HETS (Height equivalent of theoretical stage, 1단 추출에 대한 이론적인 컬럼길이)를 (1)식에 의해 조사하였다.

$$HETS = \frac{\text{컬럼길이}}{\text{이론적인 추출단수}} \quad (1)$$

Fig. 6은 컬럼식 연속추출장치에 의해 상비 A/O=1/2에서 총

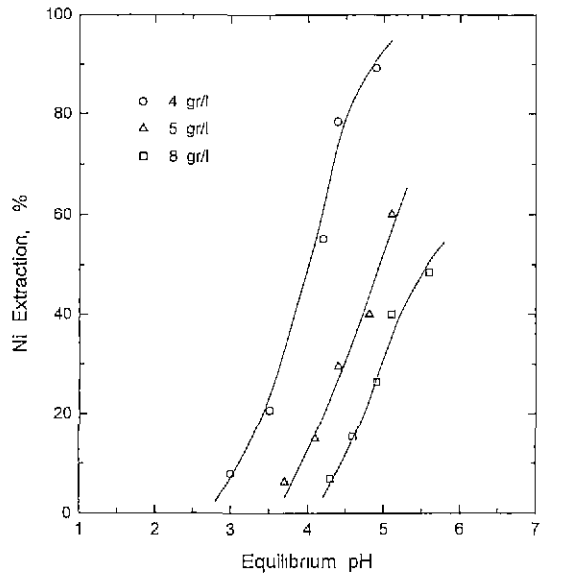


Fig. 4. Effect of nickel concentration on the extraction of nickel with 40 vol.% D2EHPA

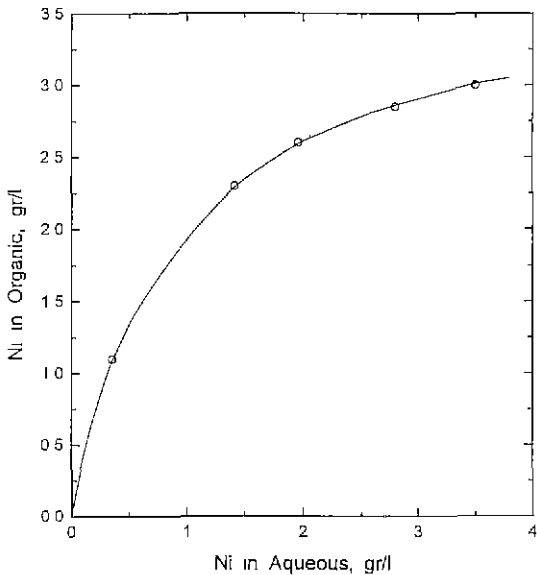


Fig. 5. Equilibrium isotherm of nickel with 40 vol.% D2EHPA (Equilibrium pH 5)

유량을 9 ml/min(수상 3 ml/min, 유기상 6 ml/min)으로 하여 Ni(초기농도 4 g/l)을 추출할 경우 pulse velocity(amplitude와 frequency의 곱, 이하 A×F로 칭함)변화에 따른 추출율을 나타낸 것이다 이 그림에서 보면 A×F가 70 cm/min

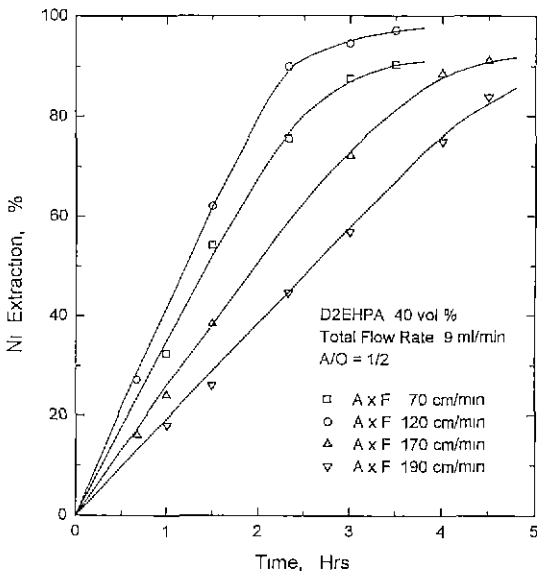


Fig. 6. Effect of pulse velocity on the extraction of nickel from waste solution.

일때는 3시간 반응후 Ni의 추출율이 90% 정도인데 A×F를 120 cm/min으로 증가하여도 추출율은 96% 정도로 약 6%의 추출율 증가를 보이고 있다. 한편 A×F가 170 cm/min으로 증가하게 되면 Ni의 추출율은 도리어 감소하여 90% 정도로 낮아지고 있으며 190 cm/min 일때는 85% 정도까지 낮아지고 있다. 이와 함께 Ni의 추출율에 따른 추출단수는 수상과 유기상의 상비가 A/O=1/2일 때 A×F가 70 cm/min에서는 90%의 추출율을 나타내고 있어 1.5단의 추출효과를 보이고 있으며 A×F가 120 cm/min에서는 추출율이 96%로 약 2단의 추출효과를 나타내고 있으나 A×F가 190 cm/min으로 증가하게 되면 추출율은 85% 정도가 되어 추출효과는 0.9단 정도로 낮아지게 된다. 이같은 추출효과로부터 pulse velocity변화에 따른 Ni의 HETS를 검토하면 Fig 7에 보인 바와 같이 A×F가 70 cm/min에서는 1.5단의 추출효과를 보여 HETS가 66.7 cm 정도이고, A×F가 120 cm/min에서는 47 cm 정도로 낮아지고 있으나 이후 A×F의 증가에 따라 HETS도 길어져 A×F가 190 cm/min에서는 85 cm 정도에 이르고 있다. 이것은 어느정도까지는 pulse velocity(A×F)가 증가함에 따라 수상과 유기상의 혼합효과가 증대되어 Ni의 추출율이 높아지고 이에 따라 HETS도 감소하고 있으나, A×F가 임계치 이상으로 증가하게 되면 수상과 유기상의 강력한 혼합에 의해 원판과 원판사이에 분리층(separation zone)이 형성되지 못하고 컬럼 전체가 완전한 혼합 형태로 되어 추출율이 낮아지고

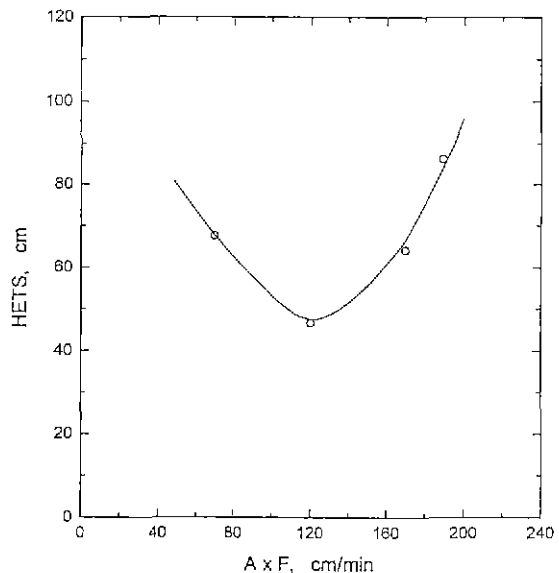


Fig. 7. Effect of pulse velocity on the HETS in the extraction of nickel.

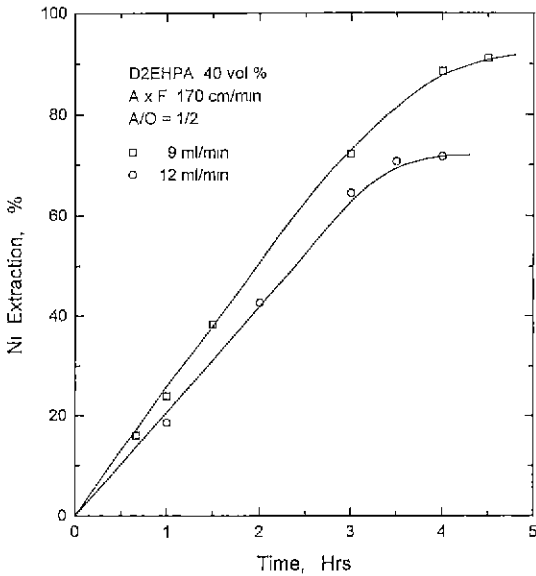


Fig. 8. Effect of total flow rate on the extraction of nickel from waste solution.

HETS도 길어지는 것으로 사려된다. 따라서 본 실험결과 컬럼식 연속추출장치에 의한 Ni의 추출시 pulse velocity(A×F)를 120 cm/min 부근으로 하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

한편 수상과 유기상의 총유량 변화에 따른 Ni의 추출특성을 pulse velocity(A×F)170 cm/min, 상비 A/O=1/2에서 조사하였으며 그 결과를 Fig 8에 나타내었다. 이 그림에서 보면 유량이 12 ml/min(수상 4 ml/min, 유기상 8 ml/min)로 빨라지게 되면 유량이 9 ml/min인 경우에 비하여 추출속도와 추출율이 감소하여 4시간후 Ni의 추출율은 70% 정도에 그치고 있으며, 이경우(유량 12 ml/min)추출효과는 0.67단 정도로 나타나고 있어 HETS는 150 cm 정도로 상당히 길어지고 있다. 이와 함께 그림으로부터 알 수 있듯이 반응이 평형에 도달하기 위해서는 유량에 따라 약 3.5~4시간 이상이 소요되고 있는데 이는 컬럼용적의 3~4배에 해당하는 유량으로 일반적으로 컬럼식 연속추출장치에 의해 추출할 경우 반응이 평형에 도달하려면 컬럼용적의 3~4배에 달하는 유량이 흘러야 한다는 결과와 일치하고 있다. 이상의 결과로부터 컬럼식 연속추출장치에 의해 폐액중 Ni를 효과적으로 추출하기 위해서는 D2EHPA농도를 40%로 하여 상비 A/O=1/2에서 pulse velocity(A×F)를 120 cm/min으로 하고 수상과 유기상의 총유량을 9 ml/min으로 하는 것이 적절하며 이 경우 Ni은 96%이상이 추출되고 있다.

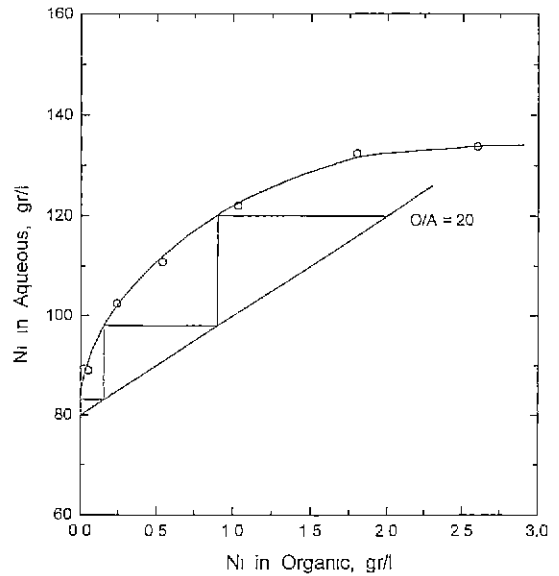


Fig. 9. Stripping isotherm of nickel from 40 vol.% D2EHPA with 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

한편 니켈 탈거시 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 주로 사용하는 이유는 니켈과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 친화력이 크고 NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>계의 용해도가 상당히 높기 때문으로 이론적으로는 NiSO<sub>4</sub>의 용해도 만큼 탈거가 가능하다 따라서 유기상으로 추출된 Ni의 탈거는 탈거액으로 미리 80 gr/l의 Ni을 함유한 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에 사용하여 실험하였으며 Fig. 9는 Ni의 탈거등온곡선을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 유기상중으로 추출된 Ni은 최대 140 gr/l 정도가 탈거액에 농축될 수 있으며, 컬럼식 연속추출장치에 의해 탈거할 경우 초기 2 gr/l 정도의 Ni이 함유된 유기상을 수상과의 상비 O/A=20에서 추출시와 동일한 조건으로 탈거하면 약 120 gr/l의 고농도로 농축된 Ni을 얻을 수 있다.

Fig. 10은 NiSO<sub>4</sub>의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에 대한 용해도를 나타낸 것으로 순수한 물에서 Ni의 용해도는 150 gr/l에 달하고 있으나 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 Ni의 용해도가 급격히 감소하여 2M 이상에서는 55~60 gr/l 정도로 일정하게 나타나고 있다. 이같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도 증가에 따라 NiSO<sub>4</sub>의 용해도가 감소하는 것은 용액내의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 공통이온효과 때문인 것으로 사려된다. 따라서 Ni의 황산용액에 의한 탈거시 앞의 탈거등온곡선에서 보면 NiSO<sub>4</sub>의 과포화상태를 확인할 수 있으며 따라서 결정화시 종결정(seed crystal)을 사용하면 수용액의 증발 농축과정을 거치지 않고 손쉽게 NiSO<sub>4</sub>로 결정화 시킬 수 있다.

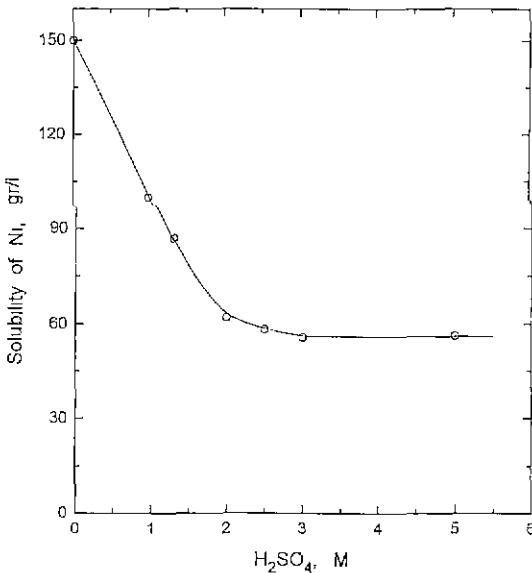


Fig. 10. Variation of the solubility of nickel depending upon H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration.

4. 결 론

- 유리질산 및 불산이 제거된 폐액중 Fe, Cr을 효과적으로 침전제거 하기 위해서는 중화제로 CaCO<sub>3</sub>가 효과적이며 이 경우 pH 5에서 Fe, Cr은 100% 침전되나 Ni은 침전되지 않는다. 한편 Fe, Cr 등이 제거된 여액중에는 Ca가 다량 함유되어 있는데 Ni 추출전에 미리 제거해 주어야 하며, 침전제로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 Ca와의 몰비 1.5 정도로 첨가하면 Ca를 대부분 제거할 수 있다.
- 컬럼식 연속추출장치에 의해 유리질산 및 불산이 제거된 폐액중 Ni을 추출할 경우 pulse velocity(A×F)가 증가함에 따라 수상과 유기상의 혼합효과가 증대되어 Ni의 추출율이 높아지고 이에 따라 HETS도 감소하고 있으나, A×F가 임계치 이상으로 증가하게 되면 수상과 유기상의 강력한 혼합에 의해 원판과 원판사이에 분리층이 형성되지 못하고 컬럼 전체가 완전한 혼합 형태로 되어 추출율이 낮아지고 HETS도 길어지게 된다.
- 컬럼식 연속추출장치에 의해 폐액중 Ni을 회수할 경우 추출시에는 D2EHPA 40%로 pulse velocity 120 cm/min 및 총유량 9 ml/min에서 상비를 A/O=1/2로 하면 96% 이상 추출이 가능하고 탈거시에는 탈거액으로 80 gr/l의 Ni이 함유된 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하여 추출시와 동일한 조건으로 유기상과 수상의 상비 O/A=20으로 탈거

하면 Ni을 효과적으로 농축 회수할 수 있다.

- NiSO<sub>4</sub>의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 대한 용해도는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도가 증가할수록 감소하여 2M 이상에서는 약 55 gr/l 정도로 나타나고 있다. 또 이같은 NiSO<sub>4</sub>의 과포화특성을 이용하면 탈거액의 증발과정을 거치지 않고 NiSO<sub>4</sub>결정을 얻을 수 있다.

참고문헌

- H Reinhardt : "Solvent Extraction for Recovery of Metal Waste", Chemistry and Industry, 1, 210-213 (1975).
- G. Casamatta *et al.* : "Liquid Membrane Separation: Modeling and Development of A Continuous Counter-Current Pilot Scale Contactor", Chemical Engineering Science, 33, 145-152 (1978).
- T. Yamamoto : "Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for Stainless Steel", 日本鐵鋼技報, 40, 49-54 (1979).
- S. Nishimura : "Application of Solvent Extraction in Iron and Steel Making Industry", 鐵と鋼, 69, 1556-1566 (1983).
- J. Sato : "Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis", 實務表面技術, 32, 220-226 (1985).
- 조윤주, 김성규, 이동휘 : "스테인레스강 산세폐액으로부터 용매추출법에 의한 질산 및 불산의 회수", 한국자원공학회지, 29(2), 83-90 (1992).
- 김성규, 이화영, 오종기, 이동휘 : "스테인레스 산세폐액으로부터 산 및 유기금속의 회수", 한국자원리사이클링학회지, 1(1), 23-28 (1992).
- 오종기, 이화영, 김성규 : '산업폐수중 산 및 유기금속 회수에 관한 연구', 한국과학기술연구원 연구보고서 UCN 1025-4891-1 (1993).
- H.F. Wiegandt and R.L. Von Berg : "Key to Better Extraction", Chemical Engineering, July, 183-188 (1954).
- G. Sege and F.W. Woodfield : "Pulse Column Variables", Chemical Engineering Progress, 50, 396-402 (1954).
- A.E. Karr : "Performance of A Reciprocating-Plate Extraction Column", A.I. Ch. E. Journal, 5, 446-452 (1959).
- R.H. Sobotik and D.M. Himmelblau : "The Effect of Plate Wetting Characteristics on Pulse Column Extraction Efficiency", A.I. Ch. E. Journal, 6, 619-624 (1960).
- A.E. Karr and S. Ramanujam : "Scaleup and Performance of 5 ft(1.52 m) Diameter Reciprocating Plate Extraction Column", Solvent Extraction and Ion Exchange, 6, 221-231 (1988).