

FeCl₃ 에칭廢液으로부터 溶媒抽出과 化學沈澱에 의한 니켈金屬 回收

*李晚承 · 金明植

木浦大學校 新素材工學科

Recovery of Nickel Metal from the Spent FeCl₃ Etching Solution by Solvent Extraction and Chemical Reduction

*Man-Seung Lee and Myoung-Sik Kim

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National Univ., Chonnam 534-729, Korea

요 약

FeCl₃ 용액으로 니켈프레임을 에칭하는 과정에서 발생한 폐액으로부터 철과 니켈을 분리, 회수하기 위해 용매추출과 환원실험을 수행했다. 추출제로 Alamine336을 사용하여 철과 니켈의 분리가 가능했으며, 유기상과 에칭폐액의 부피비가 7이상의 조건에서 99%의 철의 추출율을 얻었다. 0.01 M 농도의 염산용액을 탈거액으로 사용하여 탈거액과 유기상의 부피비가 7인 조건에서 99%의 철 탈거율을 얻었다. 추출여액의 pH가 10.5이고 반응온도가 100°C인 조건에서 환원제로 히드라진을 첨가하여 99%의 순도를 지닌 니켈 금속 분말을 얻었다. 용매추출과 화학환원을 이용하여 에칭폐액으로부터 니켈금속을 회수하고, 에칭액을 재생할 수 있는 공정을 제시하였다.

주제어 : 에칭폐액, Alamine336, 탈취, 히드라진, 니켈

Abstract

Solvent extraction and chemical reduction experiments have been performed to separate iron and nickel from a spent FeCl₃ etching solution and to recover nickel metal. It was possible to separate iron and nickel by extracting the spent solution with Alamine336. At the O/A ratio of 7:1, iron extraction percentage of 99% was obtained. In the stripping of the loaded organic with 0.01M HCl solution, iron stripping percentage of 99% was obtained when the A/O ratio was 7:1. When the pH of the raffinate was controlled to be 10.5, nickel metal powder with 99% purity was obtained by using hydrazine as a reducing agent at 100°C. A process was suggested to recover nickel metal from the spent FeCl₃ solution and to regenerate etching solution.

Key words : spent etching solution, Alamine336, stripping, hydrazine, nickel

1. 서 론

니켈프레임을 FeCl₃로 에칭하면 니켈이온과 함께 2가 및 3가 철이온이 공존하는 에칭폐액이 발생한다. 이와 같은 에칭폐액을 처리하기 위해 폐액에 미세한 철가루를 첨가하여 니켈이온과 철의 치환반응으로 니켈을 니켈머드르 제거한 다음 에칭액을 재생하고 있다. 그러나 치환반응만으로 에칭폐액에 존재하는 니켈을 완전히 제

거하는 것이 어렵고, 또한 니켈머드르로부터 니켈을 회수하기 위해서는 철과 니켈을 분리할 수 있는 별도의 공정이 필요하다. 이에 비해 에칭폐액에 함유된 철과 니켈을 분리할 수 있는 공정이 개발되면, 에칭액을 재생하면서 니켈을 회수할 수 있는 장점이 있다.

본 저자들은 염산용액에서 철과 니켈용액의 이온평형을 해석하여 발표하였다.^{1,2)} 이온평형 해석결과 철은 염소이온과 FeCl₄와 같은 음이온착물을 형성할 수 있는데 반해, 대부분의 니켈은 양이온으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 음이온추출제를 이용하여 철과 니켈

*2005년 2월 16일 접수, 2005년 5월 12일 수리

*E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

을 분리하는 것이 가능하며, 음이온추출제의 일종인 Alamine336으로 FeCl₃ 합성용액의 추출실험을 행하고 추출반응식과 평형상수를 발표하였다.³⁾

수용액에서 니켈금속을 얻는 방법은 주로 고온고압조건에서 수소에 의한 환원법과 전해채취법이 일반적이다.⁴⁾ 최근에는 비교적 낮은 온도에서 니켈이온이 함유된 황산용액이나 글리코올용액에 환원제를 첨가하여 니켈금속 분말제조에 대한 연구결과가 발표되었다.⁵⁻⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 니켈프레임 에칭과정에서 발생한 폐액에 함유된 철과 니켈을 분리하여, 에칭액을 재생하면서 니켈금속을 회수하는 공정에 대해 조사하였다. 먼저 Alamine336을 추출제로 사용하여 에칭폐액과 유기상의 부피비에 따른 철과 니켈의 분리정도 및 철의 추출율을 조사하였다. 또한 염산용액으로 철이 추출된 유기상을 탈거하는 경우 탈거액과 유기상의 부피비에 따른 철의 탈거율을 조사하였다. 환원제로 히드라진을 사용하여 염화니켈용액에서 니켈금속 분말을 제조할 수 있는 조건을 조사하여, 실제 에칭폐액으로부터 니켈금속을 회수할 수 있는 공정을 제시하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 실험에서는 니켈프레임의 실제 에칭과정에서 발생된 FeCl₃ 에칭폐액을 사용하였으며, 에칭폐액의 조성은 Table 1에 나타났다. 먼저 에칭폐액에 염소가스를 주입하여 염화 제1철을 염화 제2철로 산화시켜, 추출실험시 수상으로 사용하였다. 에칭폐액의 용매추출실험을 위해 추출제인 Alamine336을 염산과 미리 1시간동안 반응시켜 Alamine336을 염산으로 포화시켰다. 희석제로 톨루엔을 사용하여 Alamine336의 농도를 1.0M로 조절한다. 다음 추출제로 사용하였다. 일정 부피의 수상과 유기상을 혼합한 다음 교반기로 1시간동안 교반하고, 2시간동안 정치하여 수상과 유기상을 분리하였다. 수상에 존재하는 철과 니켈의 농도는 ICP-AES (Spectroflame EOP)로 분석하였으며, 유기상에서 농도는 물질수지로 계산

Table 1. Chemical composition of a spent FeCl₃ solution resulted from the etching of lead frame.

Element	Concentration (g/L)
Total iron	144.0
Fe(III)	114.8
Total chloride	312.3
Ni	4.8

하였다.

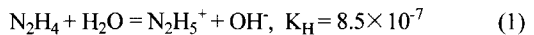
염산용액에서 니켈환원실험을 위해 환원제로 히드라진을 사용했다. 먼저 니켈이 함유된 용액의 pH를 NaOH용액으로 조절한 다음, 용액의 온도를 조절하면서 히드라진을 조금씩 용액에 첨가하여 환원반응을 진행시켰다. 환원반응이 완료되면 니켈금속 분말을 분리하여 물과 알코올로 세척한 다음, 진공건조기를 이용하여 80°C에서 5시간 동안 건조한 다음 물성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

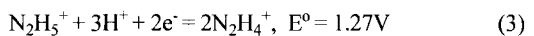
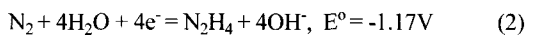
3.1. 히드라진에 의한 니켈환원

무전해 니켈도금시 니켈이온의 환원제로 차아인산나트륨, 수소화붕소나트륨 및 히드라진등이 사용된다. 차아인산나트륨과 수소화붕소나트륨으로 니켈이온을 환원하는 경우에는 환원된 니켈금속에 각각 인과 붕소가 함유되므로 니켈금속의 순도가 떨어지는 단점이 있다.⁸⁾ 히드라진은 차아인산나트륨과 수소화붕소나트륨에 비해 환원력은 약하지만, 환원된 니켈금속의 순도가 높다. 이러한 이유로 인해 니켈용액으로부터 고순도 니켈분말을 제조하는 경우 환원제로 히드라진이 많이 사용되고 있다.

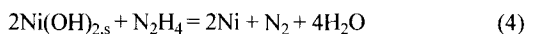
수용액에 히드라진을 첨가하면 다음 반응에 의해 용액의 pH가 증가한다.⁹⁾



수용액에서 히드라진은 N₂H₄와 hydrozinium (N₂H₅⁺)으로 존재하며, 이들의 표준 산화환원전위를 다음에 나타냈다.⁹⁾



N₂H₄는 알칼리용액에서 환원제로 작용하는데 반해, N₂H₅⁺는 산성용액에서 산화제로 작용하는 것을 식 (2)와 (3)에서 알 수 있다. 따라서 히드라진으로 니켈이온을 환원시키기 위해서는 히드라진이 알칼리용액에서 N₂H₄상태로 존재해야 하는 것을 알 수 있다. 이때 알칼리용액에서 N₂H₄에 의한 니켈이온의 환원반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



히드라진의 농도가 일정한 조건에서 용액의 pH에 따라 히드라진이 N₂H₄와 N₂H₅⁺로 존재하는 농도분율을

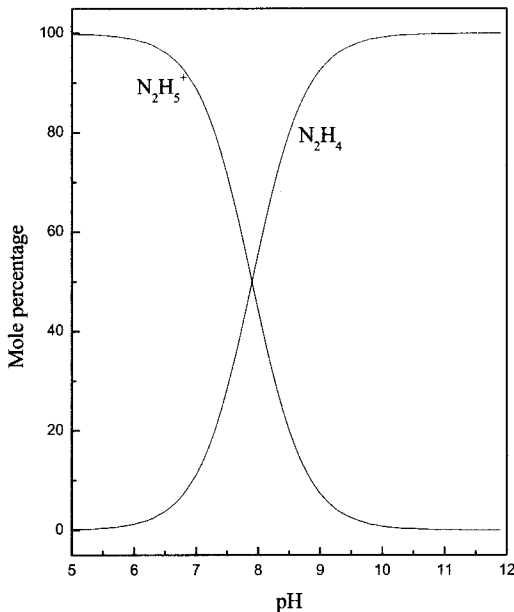


Fig. 1. Variation of the mole percentage of hydrazine species with the solution pH.

조사하기 위해 식 (1)과 다음의 물질수지를 이용하였다.

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{total}} = [\text{N}_2\text{H}_4] + [\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad (5)$$

식 (1)의 평형상수인 K_H 의 정의를 물질수지식 (5)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{total}} = [\text{N}_2\text{H}_4] \left\{ 1 + \frac{K_H}{[\text{OH}^-]} \right\} \quad (6)$$

히드라진의 농도가 0.1M인 용액에서 pH에 따른 N_2H_4 의 농도 백분율을 식 (6)으로 구해 Fig. 1에 나타냈다. 용액의 pH가 7이상인 조건에서 N_2H_4 의 농도 백분율이 급격히 증가하여, pH 9.5이상의 용액에서는 대부분의 히드라진이 N_2H_4 로 존재하는 것을 Fig. 1에서 알 수 있다. 따라서 히드라진을 사용하여 니켈이온을 환원하기 위해서는 용액의 pH를 9.5이상으로 조절하는 것이 유리함을 알 수 있다.

히드라진에 의한 니켈환원반응을 분석하기 위해서는 히드라진용액의 이온평형에 대한 자료가 필요하다. 이러한 목적을 위해 히드라진의 농도($[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{total}}$)에 따른 용액의 pH를 다음과 같이 계산했다. 증류수에 히드라진을 첨가하면 용액에는 N_2H_4 , N_2H_5^+ , H^+ 와 OH^- 이 존

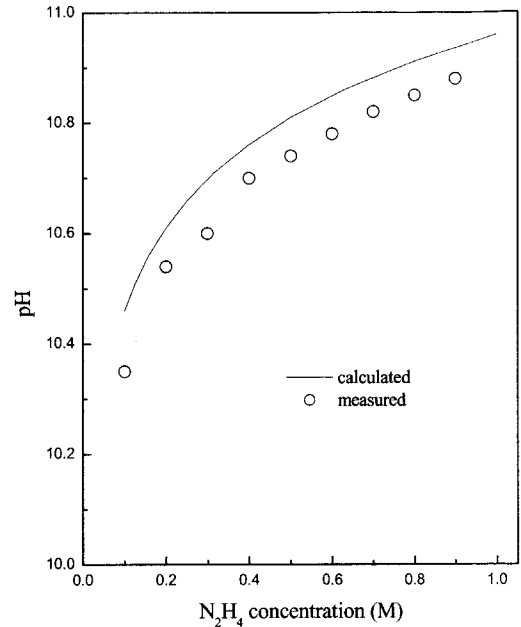
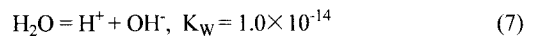


Fig. 2. Comparison of the pH values between measured and calculated in this study.

재한다. 히드라진의 농도변화에 따른 용질들의 농도를 구하기 위해 식 (1), (5)와 함께 물의 해리반응과 전기적 중성식을 고려하였다.



$$[\text{H}^+] + [\text{N}_2\text{H}_5^+] = [\text{OH}^-] \quad (8)$$

용질의 활동도계수를 1로 가정하여 식 (1), (5), (7), (8)을 정리하면, 히드라진 농도($[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{tot}}$)에 따른 OH^- 의 농도변화를 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$[\text{OH}^-]^3 + K_H[\text{OH}^-]^2 - (K_H[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{tot}} + K_W)[\text{OH}^-] - K_H K_W = 0 \quad (9)$$

히드라진의 농도를 0.1부터 1.0M까지 변화시킨 용액의 pH 측정값과 식 (9)로 계산한 pH값을 Fig. 2에 같이 나타냈다. 히드라진 농도 0.1에서 1.0M사이의 범위에서 pH 계산값에 비해 측정값이 0.1정도 낮았으나, 전반적으로 측정값과 계산값이 잘 일치하였다.

히드라진으로 니켈이온을 환원하기 위한 적정조건을 도출하기 위해 시약급 염화니켈을 증류수에 용해시켜 염화니켈의 농도가 0.17M인 합성용액을 준비하였다. 이 합성용액의 pH를 조절하기 위해 NaOH용액과 암모니

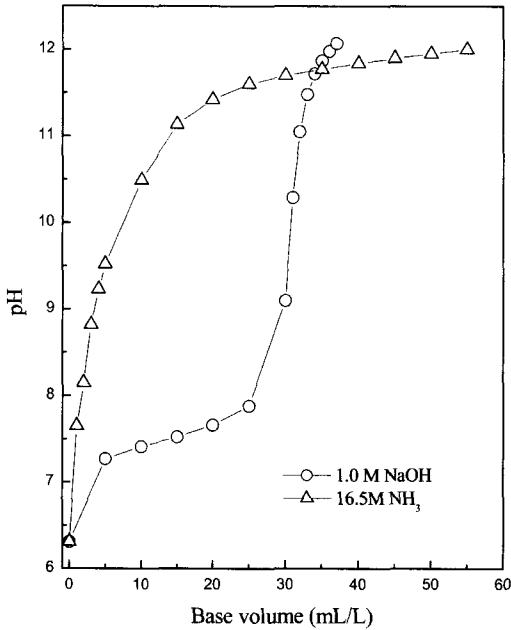


Fig. 3. Titration curves for the 0.17M NiCl₂ with NaOH and NH₃ solution.

이수를 사용하는 경우, pH 조절용액의 첨가부피에 따른 합성용액의 pH변화를 Fig. 3에 나타냈다. NaOH용액으로 pH를 조절하는 경우에는 니켈수산화물이 침전되었고, 적정곡선이 전형적인 강산-강염기의 적정곡선과 잘 일치하였다. 그러나 암모니아수를 첨가한 경우에는 침전물이 형성되지 않았고, 암모니아 첨가부피에 대해 용액의 pH가 급격히 증가하다 pH 12에 근접하였다. 암모니아로 염화니켈용액의 pH를 조절하는 경우 적정곡선의 모양과 니켈수화물의 침전이 억제된 것은 다음의 착물형성반응에 기인한다.



즉, 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가한 암모니아의 일부가 니켈이온과 착물을 형성하여 자유니켈이온(Ni²⁺)의 농도가 감소하면서 니켈수화물의 침전반응이 억제된다.

염화니켈용액에 히드라진을 첨가하여 니켈이온을 환원시키는 경우 반응온도와 용액의 pH는 매우 중요하다.⁵⁻⁷⁾ 따라서 니켈용액의 pH를 9, 9.5, 10, 10.5로 변화시켜 여러 반응온도에서 환원반응을 진행시켰다. 본 연구에서 시도한 조건중에서는 용액의 pH가 10.5인 조건에서 용액을 끓는 온도까지 가열한 다음, 히드라진을 니켈이온

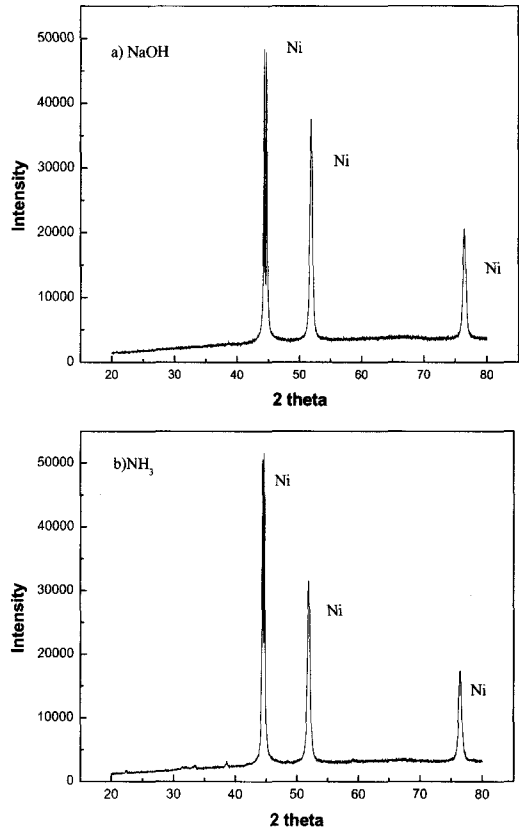


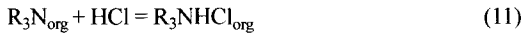
Fig. 4. XRD patterns of nickel metal powder obtained from a synthetic NiCl₂ solution.

에 대해 화학당량적으로 약간 과잉으로 첨가한 경우에 검은색의 니켈금속을 얻을 수 있었다. 용액이 끓는 온도에서 니켈이온의 환원반응은 매우 격렬하게 일어나, NaOH용액으로 pH를 조절한 경우에는 반응개시 5분 이내에 환원반응이 완료되었다. 그러나 암모니아수로 용액의 pH를 조절한 경우에는 검은색의 니켈금속분말이 육안으로 확인되기까지 많은 시간이 필요했는데, 이것은 암모니아와 니켈이온이 강력한 착물을 형성했기 때문으로 생각된다. NaOH용액과 암모니아수로 pH를 조절한 각각의 염화니켈용액에서 얻은 분말의 X선 회절결과를 Fig. 4에 같이 나타냈다. 두 용액 모두에서 얻은 분말의 X선 회절결과는 동일하며, 모두 순수한 니켈금속으로 확인되었다.

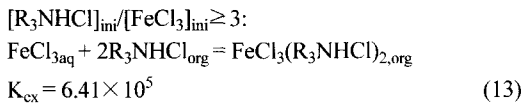
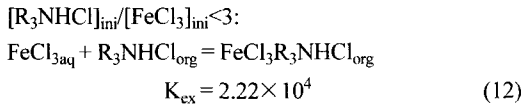
3.2. 에칭폐액으로부터 용매추출에 의한 철과 니켈의 분리

FeCl₃용액으로 니켈프레임을 에칭한 폐액에는 Fe²⁺와

함께 Fe³⁺가 공존한다. 용매추출로 에칭폐액에 존재하는 철과 니켈을 분리하여 니켈금속을 회수하고, 에칭액을 재생하기 위해서는 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시켜야 한다. 따라서 에칭폐액에 염소가스를 주입하여 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킨 다음 Alamine336을 추출제로 사용하여 추출 실험을 수행했다. 이때 Alamine336을 염산과 미리 반응시키면 다음 반응에 의해 Alamine336이 염산에 의해 포화된다.



본 저자들은 염산용액에서 Alamine336에 의한 FeCl₃ 용매추출실험결과로부터 초기 추출조건에 따른 추출반응과 평형상수를 다음과 같이 발표하였다.³⁾



Alamine336의 농도가 너무 높으면, 유기상의 점도가 증가하여 mixer-settler와 같은 연속공정시 문제가 발생될

수 있다. 따라서 이러한 점을 고려하여 희석제로 톨루엔을 사용하여 Alamine336의 농도를 1.0M로 조절하였다. 에칭폐액에서 철의 농도는 약 2.53M이므로, Alamine336에 의한 철의 추출반응은 식 (12)로 나타낼 수 있다.

에칭폐액의 부피가 일정한 조건에서 유기상의 부피 변화에 따른 철의 추출율을 다음 식으로 구해 Fig. 5에 나타냈다.

$$\text{Extraction percentage} = 1 - \frac{\text{equilibrium iron concentration in aqueous phase}}{\text{initial iron concentration in aqueous phase}} \times 100 \quad (14)$$

본 연구에서 수행한 모든 실험조건에서 니켈은 유기상으로 추출되지 않아, Alamine336을 추출제로 사용하여 에칭폐액으로부터 철과 니켈을 분리하는 것이 가능하였다. 또한 유기상과 에칭폐액의 부피비가 증가할수록 철의 추출율이 급격히 증가하여, 유기상과 수상의 부피비가 7이상의 조건에서 99% 이상의 철 추출율을 얻었다.

에칭액을 재생하기 위해서는 유기상으로 추출된 철을 탈거해야 한다. 탈거액중 염산농도가 철의 탈거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 유기상과 수상의 부피비가 동일한 조건에서 염산농도를 0.01M부터 3.0M까지 변

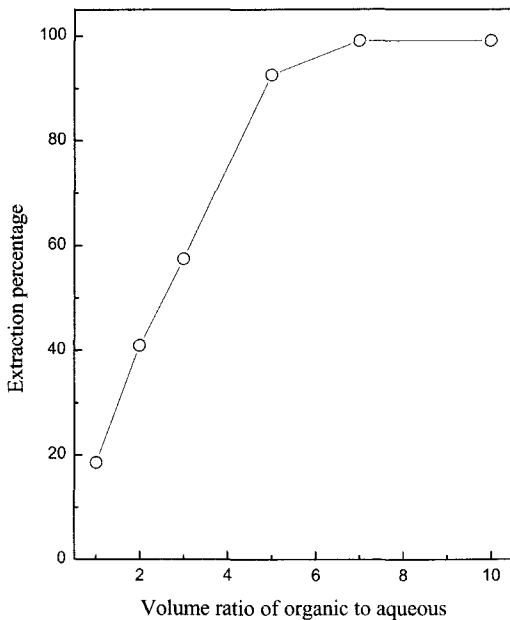


Fig. 5. Variation of extraction percentage of iron with the volume ratio of organic to aqueous.

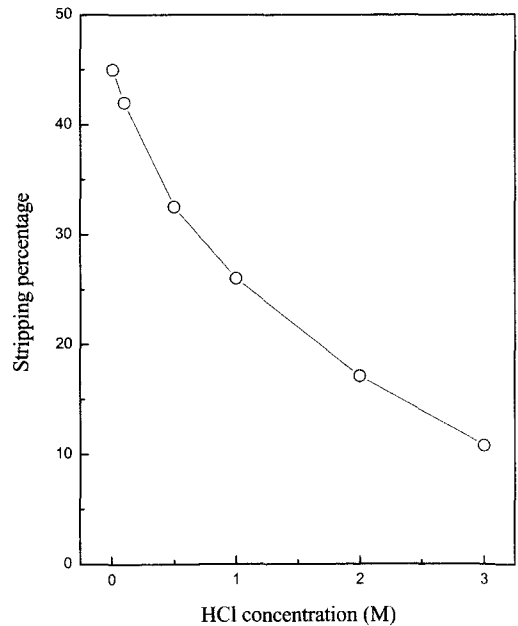


Fig. 6. Effect of Hcl concentration on the stripping percentage of iron.

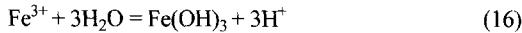
화시켜 탈거실험을 수행했다. 다음 식으로 탈거율을 구해 염산농도에 따른 탈거율을 Fig. 6에 나타냈다.

Stripping percentage

$$= \frac{\text{equilibrium iron mass in aqueous phase}}{\text{initial iron mass in organic phase}} \times 100 \quad (15)$$

탈거액중 염산농도가 낮을수록 탈거율이 급격히 증가하는 것을 Fig. 6에서 알수 있다. 따라서 탈거액의 염산농도를 0.01M로 조절한 다음 일정한 유기상의 부피에 대해 탈거액의 부피에 따른 철의 탈거율을 Fig. 7에 나타냈다. 유기상에 대해 탈거액의 부피가 증가할수록 철의 탈거율이 급격히 증가하여, 탈거액과 유기상의 부피비가 7인 조건에서 약 99%의 탈거율을 얻었다.

FeCl₃ 에칭폐액을 Alamine336으로 추출한 추출여액에는 대부분의 니켈과 함께 미량의 철이 존재한다. 따라서 고순도 니켈금속을 회수하기 위해서는 추출여액에 함유된 철을 제거해야 한다. 본 연구에서는 추출여액에 미량 함유된 철을 제거하기 위해 침전법을 이용하였다. 이때 수용액에서 철의 침전반응은 식 (16)과 같고, 철이온의 농도와 침전 pH와의 관계는 식 (17)과 같다.¹⁰⁾



$$\log[\text{Fe}^{3+}] = 4.84 - 3\text{pH} \quad (17)$$

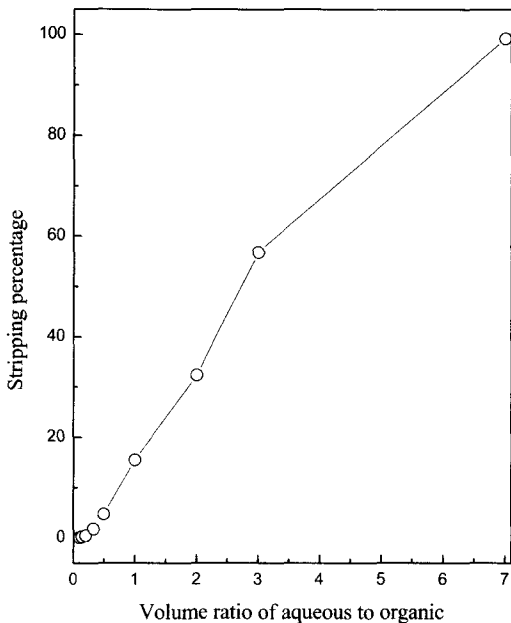


Fig. 7. Variation of stripping percentage of iron with the volume ratio of 0.01M HCl solution to organic.

추출여액에서 철이온의 농도 0.1 g/L (1.8×10⁻³ M)을 식 (17)에 대입하면 철이온이 pH 2.53에서 침전하는 것을 알 수 있다. 식 (17)로 구한 pH값은 열역학적 계산값으로 실제 침전공정에서 침전이 일어나기 시작하는 pH는 침전방법에 의존한다. 본 연구에서는 철을 침전법으로 제거하기 위해 상온에서 추출여액을 교반하면서 1.0M의 NaOH용액을 첨가하였다. 이때 추출여액의 pH를 연속적으로 측정된 결과 pH 4.2에서 철이 침전되기 시작했으며, 추출여액의 pH를 4.5로 조절하여 철을 제거시켰다.

철이 제거된 염화니켈용액에 NaOH용액을 첨가하여 pH를 10.5로 조절한 다음, 끓는 온도에서 히드라진을 첨가하여 얻은 분말의 X선회절결과를 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 4와 8을 비교하면 합성용액에서 얻은 니켈금속분말과 달리, 에칭폐액에서 회수한 분말에는 니켈금속외에 다른 성분이 혼합되어 있는 것을 알 수 있다.

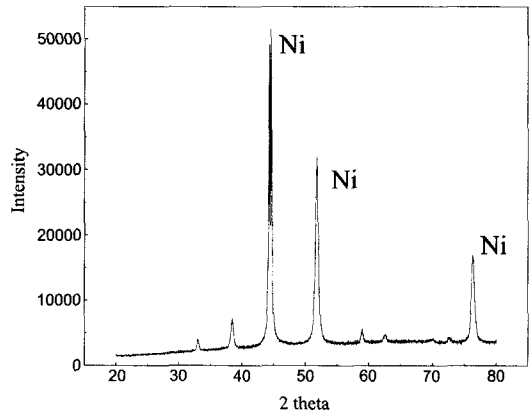


Fig. 8. XRD pattern of nickel metal powder obtained from the spent FeCl₃ etching solution.

Table 2. Chemical composition of nickel powder obtained from the spent FeCl₃ etching solution by solvent extraction and chemical reduction with hydrazine.

Element	Weight percentage
Ni	> 99
Mn	< 0.1
Si	< 0.01
Ca	< 0.01
Al	< 0.001
Cr	< 0.001
Cl	< 0.001

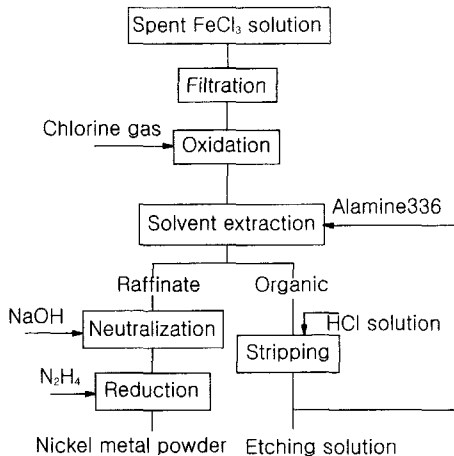


Fig. 9. Flow diagram for the proposed process to recover nickel from the spent FeCl_3 etching solution.

따라서 본 연구에서 얻은 니켈금속에 함유된 성분을 ICP로 조사하여 그 결과를 Table 2에 나타냈다. 에칭폐액에서 회수한 니켈분말에서 니켈의 순도는 99% 이상이며, 망간이 0.1% 이하, 실리콘이 0.01% 이하 함유되어 있었다.

철과 니켈이 공존하는 FeCl_3 에칭폐액으로부터 철과 니켈을 분리하여 니켈금속을 회수하고, 에칭액을 재생하기 위해 본 연구에서 제안한 공정도를 Fig. 9에 나타냈다. 본 연구에서 얻은 니켈금속분말의 순도는 99% 이상이므로, 전해정련처리를 통해 고순도화가 가능하다.

4. 결 론

니켈프레임 에칭과정에서 발생한 FeCl_3 에칭폐액으로부터 니켈금속을 회수하고, 에칭액을 재생하기 위해 용매추출과 탈기 및 화학환원실험을 수행했다. 추출제로 Alamine336을 사용하여 에칭폐액에 함유된 철과 니켈을 분리하는 것이 가능했으며, 유기상과 수상에 부피비가 7이상의 조건에서 99%의 철의 추출율을 얻었다. 용

매추출 후 추출여액의 pH를 4.5로 조절하여 여액에 미량 함유된 철을 침전시켜 제거할 수 있었다. 철이 제거된 염화니켈용액에 NaOH 용액을 첨가하여 용액의 pH를 10.5로 조절한 다음 끓는 온도에서 환원제로 히드라진을 첨가하여 99%의 순도를 지닌 니켈금속 분말을 얻었다. 본 연구에서 수행한 실험조건 및 결과를 토대로 에칭폐액으로부터 니켈금속을 회수하고, 에칭액을 재생할 수 있는 공정을 제시하였다.

참고문헌

1. 이만승, 이광섭, 2003 : 염산용액에서 Bromley식을 이용한 염화니켈의 이온평형해석, 자원리싸이클링, 12(3), pp. 38-45.
2. Lee, M.S., Ahn, J.G and Oh, Y.J., 2003 : Chemical model of the FeCl_3 -HCl- H_2O solutions at 25°C, Materials. Trans., 44(5), pp. 957-961.
3. 이만승, 이경주, 2004 : Almine336염에 의한 FeCl_3 용매추출평형, 대한금속재료학회지, 42(2), pp. 205-211.
4. Habashi, F., 1997 : "Handbook of extractive metallurgy Vol. II", Wiley-VCH, Weinheim, pp. 750-758.
5. Saarinen, T., Lindfors, L.E. and Fugeleberg, S., 1998 : A review of the precipitation of nickel from salt solution by hydrogen reduction, Hydrometallurgy, 47, pp. 309-324.
6. Wu, S.H. and Chen, D.H., 2003 : Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol, J. of Colloid and Interface Science, 259, pp. 282-286.
7. Li, Y.D., et al., 1999 : Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction, Materials Chemistry and Physics, 59, pp. 88-90.
8. 김남일, 장시성, 1996 : "무전해도금", 동화기술, pp. 86-87.
9. Chen, J.P. and Lim, L.L., 2002 : Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals, Chemosphere, 49, 363-370.
10. Pourbaix, M. 1966: "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, pp. 308-310.

李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 1호 참조



金 明 植

- 1998년 목포대학교 신소재공학과 입학
- 현재 목포대학교 신소재공학과 4학년 재학