電氣分解法을 이용한 無電解 니켈 鍍金廢液으로부터 니켈 回收[†]

✉李 華 永

韓國科學技術研究院 에너지貯藏研究中心

Recovery of Nickel from Electroless Plating Wastewater by Electrolysis Method[†]

✉Hwa-Young Lee

Energy Storage Research Center, Korea Institute of Science & Technology, Haweolgok-dong 39-1, Seongbuk-gu, Seoul

요 약

전해채취법을 이용하여 무전해 니켈 도금폐액으로부터 니켈을 회수하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위해 우선 가성소다를 첨가하는 방법으로 무전해 니켈 도금폐액중의 니켈을 수산화물 형태로 침전분리하였다. 또한, 니켈 수산화물을 황산 용액으로 용해시킨 니켈 수용액을 대상으로 전기분해를 실시하였다. 실험결과, 가성소다를 첨가하여 pH 10 이상으로 조절하면 99% 이상의 Ni를 수산화물로 침전시킬 수 있는 것으로 나타났다. 한편, 니켈 수용액으로부터 전해채취를 통한 Ni의 석출시 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 감소하는 것으로 나타났다.

주제어 : 무전해 도금, 환원제, 차아인산, 전기분해

Abstract

An investigation on the recovery of nickel from spent electroless plating solutions has been performed using the electrowinning method. For this aim, nickel in spent electroless plating solutions was separated as nickel hydroxide through the addition of caustic soda. Nickel hydroxide was completely dissolved with sulfuric acid and an electrolysis was performed for electrowinning of nickel from nickel solutions. As a result, it was found that more than 99% of nickel in spent electroless plating solutions could be precipitated as nickel hydroxide above pH 10 with the addition of caustic soda. As far as the current efficiency in electrowinning of nickel was concerned, it was decreased with increase in the current density.

Key words : Electroless Plating, Reductant, Hypophosphite, Electrolysis

1. 서 론

무전해 도금공정은 일반 도금과는 달리 외부 전원을 사용하지 않고 환원제를 사용하여 촉매화된 소지(substrate)위에 자발적으로 금속 도금층을 형성시키는 방법으로써, 이론적으로 매우 다양한 금속에 대해 적용이 가능하나 산업적으로 가장 많이 활용되고 있는 금속은 Ni 및 Cu 무전해 도금¹⁻³⁾이며 반도체 회로도금, 인쇄회로기판(PCB) 도금, 자동차 피스톤, 브레이크, 베어링, 밸브 등의 각종 부품 도금, 플라스틱 도금 등에 매우 광범위하게 응용되고 있다.

이와 같은 무전해 도금액은 매우 고가이며, 일정기간 사용한 도금액은 불가피하게 폐액으로 배출되나 현재 국내에서는 이들 폐액의 효율적 재처리가 이루어지지 않아 고가의 유효금속 자원이 그대로 폐기되는 실정에 있다. 특히, 무전해 니켈 도금폐액의 경우 니켈 농도 5,000 mg/l 내외의 폐액이 폐기되는 경우 고가의 니켈 자원 낭비를 초래하고, COD 함량과 인(P) 함량이 매우 높은 고농도 폐수의 배출로 인하여 심각한 환경오염문제를 야기시킬 수 있다⁴⁻⁹⁾. 즉, 무전해 도금액의 구성 성분은 주성분으로 금속염과 환원제, 보조성분으로 착

[†] 2011년 11월 11일 접수, 2012년 1월 16일 1차수정

2012년 2월 2일 수리

✉E-mail: hylee@kist.re.kr

화제, 촉진제, 안정제 등으로 구성되는데, 니켈 도금의 경우 금속염은 니켈 이온을 함유한 염으로써 염화니켈($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이 사용된다.

또한, 니켈이온에 전자를 공급하여 촉매화된 소지표면에 니켈로 환원시키는 환원제는 차아인산나트륨($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 수소화붕소화합물, 하이드라진(N_2H_4) 등이 사용된다. 착화제는 유기산이나 유기염이 사용되며 이들은 용액중에 첨가되어 유리 금속이온을 구속함으로써 도금속도를 지배하고, 도금시 발생하는 수소이온에 의한 용액의 급격한 pH 변화를 막는 완충제의 역할도 한다. 또한 착화제는 도금 진행에 따라 생성된 아인산염의 용해도를 높여 아인산니켈의 석출을 지연시킴으로써 욕의 자발적 분해를 방지하여 안정성을 높이는 작용도 한다. 따라서 착화제의 첨가는 용액의 안정성을 높이는 반면 도금속도를 지연시킨다. 촉진제는 용액의 도금속도를 증가시키기 위해 첨가되는데 이들은 용액중 차아인산이온의 반응성을 높이는 작용을 한다.

따라서, 무전해 니켈 도금폐액에는 위에서 언급한 각종 환원제, 착화제 등의 매우 고농도 유기화합물과 인이 함유되어 있으며, 이로 인하여 니켈 회수 및 폐수처리에 상당한 저해요인으로 작용하고 있다¹⁰⁻¹²⁾.

본 연구에서는 아직 체계적인 회수방법이 마련되어 있지 않아 그대로 폐기되고 있는 무전해 니켈 도금폐액 중의 고가의 금속 자원인 니켈을 효율적으로 회수하여 제품화하기 위한 기술로써, 알칼리 침전을 통한 니켈의 침전 및 재용해에 이어서 전해채취하는 방법으로 고순도 니켈 금속을 제조하고자 하였다.

2. 시료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 무전해 니켈 도금폐액은 국내 A 업체의 무전해 도금공정에서 발생한 폐액¹⁾으로써 이의 주요 성분은 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 것처럼 인(P)과 탄소함량은 각각 44,000 mg/l 및 14,500 mg/l로써, 예상한 바와 같이 상당히 고농도가 함유되어 있었다. 이것은 환원제로 차아인산나트륨을 사용하고, 착화제로 각종 유기산염을 사용하였기 때문이다. 또한, 암모니아(NH_4) 함량이 4,150 mg/l 이고 총질소 함량이 3,340 mg/l임을 볼 때 도금폐액중의 질소는 대부분 암모니아 성분으로부터 비롯된 것이라는 사실을 알 수 있었다.

이와 같이 암모니아에 함유된 질소 이외에는 질소가 거의 없다는 사실로부터 수용액중의 각종 금속에 대한 착화제로 많이 사용되는 EDTA(ethylenediaminetetraacetic

acid)는 첨가되지 않은 것으로 확인되었다. 한편, 금속 성분의 경우 Ni 이외의 원소는 미량의 Fe 성분을 제외하고는 거의 없는 것으로 나타났다.

본 실험에서는 전기분해를 이용한 Ni 석출에 앞서 우선 무전해 니켈 도금폐액중의 인 및 유기화합물을 제거하기 위해 분리침전을 실시하였으며, 일단 폐액으로부터 분리된 침전산물은 황산을 사용하여 재용해시켰다.¹⁾ 한편, 수용액중 니켈의 전기분해 실험은 양극으로 백금전극($50 \times 50 \text{ mm}$)을, 음극으로 스텐레스 전극($50 \times 50 \text{ mm}$)을 각각 사용하여 니켈을 전해석출시켰다. 또한, 전해조건에 따른 전류효율의 변화특성을 조사하고 석출된 니켈의 표면을 SEM 사진으로 관찰하였다. 일정시간 경과후 수용액중의 Ni 석출을 및 Ni 석출에 따른 전류효율(current efficiency) 계산은 각각 다음식에 의해 산출하였다.

$$\text{Ni 석출율(\%)} = \frac{(\text{초기 Ni 농도} - \text{전해후 Ni 농도}) \times 100}{\text{초기 Ni 농도}} \quad (1)$$

$$\text{전류효율(\%)} = \frac{W \times F \times 2 \times 100}{I \times t \times 58.7} \quad (2)$$

(W: 니켈석출량(g), F: Faraday Constant, I:전류량(A), t:전해시간(sec))

한편, 수용액중 Ni 농도분석은 ICP Spectrophotometer(Perkin Elmer, Model: Optima 5300 DV)를 사용하여 측정하였으며, pH 측정은 pH Meter(pH Meter, Fischer Scientific, Accumet Model 20)을 사용하는 한편 석출된 Ni은 SEM(Model: FEI XL 30 ESEM)을 각각 사용하여 분석하였다¹⁾. 또한, Ni의 전해석출 실험은 정전류(constant current) Power Supply (Jisang Electric Corp., Model: CC350A)를 사용하여 실시하였다. 본 실험에서 사용한 시약은 모두 Daejung Pure Chemicals Co. 및 Yakuri Pure Chemicals Co.의 EP Grade 를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 무전해 니켈 도금폐액으로부터 니켈의 분리침전

Fig. 1은 무전해 니켈 도금폐액에 calcium chloride를 첨가하였을 때, calcium chloride 첨가량에 따른 폐액중의 Ni 및 P 함량 변화를 나타낸 것이다. 무전해 니켈 도금폐액에는 환원제로 첨가한 차아인산(hypophosphite) 및 이로부터 산화된 아인산(phosphite) 및 인산(phosphate) 이온이 다량으로 존재하게 된다. 무전해 니켈도금 공정

Fig. 1. Effect of amount of CaCl_2 added on precipitation of Ni & P.

에서 니켈이 환원되어 피도금체 표면에 도금되는 반응식은 다음과 같다.

이 식에서 보는 것처럼 Ni이 도금되면서 환원제로 첨가한 차아인산은 아인산으로 산화되고, 또한 이 과정에서 Ni 과 함께 P이 일부 환원석출되면서 도금층은 약 7~9 %의 P를 함유하게 된다. 따라서, 폐액중에는 Ni 과 함께 여러 가지 형태의 인화합물이 존재하게 되며, 위와 같이 폐액에 Ca 이온을 첨가해 주는 경우 인화합물과 칼슘이 결합하여 불용성 침전물로 침전하게 된다. 이때의 반응식은 다음과 같다.

Fig. 1에 의하면, calcium chloride 첨가량이 증가할수록 P 화합물의 침전율이 지속적으로 증가하여

Table 1. Chemical Analysis of Electroless Ni-Plating Solution Used in the Work (unit: mg/l)

Component	P	C	NH_4	N	Ni	Fe
Content	44,000	14,500	4,150	3,340	5,050	27

Fig. 2. Effect of addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on precipitation of Ni & P.

calcium chloride 첨가량이 300 g/l 일 때 P 화합물 침전율은 40%를 상회하는 것으로 나타났다. 주목할 점은 P 화합물 침전율이 증가하면서 Ni 침전율도 동시에 증가한다는 사실로써, 본 실험에서 calcium chloride 가 첨가되어도 폐액의 pH는 변하지는 않기 때문에 상기 Ni 침전은 수산화물 형태의 침전은 아닌 것으로 파악된다. 따라서, Ni 침전은 폐액내에서 Ca에 의한 P 화합물 침전이 이루어지면서 Ni이 이에 부착되어 침전되는 공침 현상에 의한 것으로 사료된다. 실제로 그림에서 보는 것처럼 calcium chloride 첨가량이 증가하면서 Ni 및 P 침전율 비가 거의 일정한 값을 보이는 것이 이와 같은 공침 현상의 근거로 생각되고 있다.

Fig. 2는 무전해 니켈 도금폐액에 calcium hydroxide를 첨가하였을 때, pH 변화에 따른 Ni 및 P 함량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 calcium hydroxide 첨가량이 증가함에 따라 도금폐액의 pH가 증가하게 되고 Ni 및 P 화합물 침전율이 증가하는 것으로 나타났다. calcium chloride에 의한 침전과는 달리 calcium hydroxide 첨가는 도금폐액의 pH 변화를 수반하며, 이에 따라 Ni이 수산화물 형태로 침전됨을 알 수 있었다. 그림에서 보면, pH 10 이상에서 99% 이상의 Ni 침전이 이루어지는 것으로 나타났다.

한편, Fig. 3은 NaOH를 첨가하여 도금폐액의 pH를 변화시켰을 때, Ni 및 P 함량의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 Ca 이온을 첨가하는 경우와는 달리 NaOH를 첨가하는 경우 pH 12 이상으로 증가시켜도 P 함량 변화는 나타나지 않았으며, Ni 만이 pH 가 증가하면서 수산화물 형태로 침전됨을 알 수 있었다. Fig. 2와 비교하여 볼 때 pH 에 따른 Ni 침전율은 calcium

Fig. 3. Effect of addition of NaOH on precipitation of Ni & P.

hydroxide의 경우와 sodium hydroxide의 경우가 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서, 무전해 니켈 도금폐액에 sodium hydroxide를 첨가하여 pH 10 이상으로 조절하면, P 화합물을 그대로 폐액에 잔류시키고 Ni를 수산화물 침전물로 99% 이상 회수할 수 있게 된다.

3.2. Ni의 전해석출

Fig. 4 및 5는 무전해 니켈 도금폐액으로부터 회수한 니켈 수산화물을 황산 수용액에 일정 농도로 용해시킨 니켈 수용액을 대상으로 전기분해한 결과를 도시한 것이다. 본 실험에서는 전기분해에 앞서 NaOH 및 황산을 사용하여 니켈 수용액의 초기 pH를 3.5 ± 0.1 의 범위로 일정하게 조절하였으며, Ni 이 전해석출되면서 수용액 pH 값이 지속적으로 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 4에서 보면, 전류밀도 8 mA/cm^2 , 초기 Ni 농도 $4,400 \text{ mg/l}$ 인 경우 전해시간 1시간에서 Ni 석출율은 약 18%이고 이때의 전류효율은 거의 100%에 가까우나 전해시간이 경과함에 따라서 Ni 석출속도는 계속 느려지고 이에 따라 전류효율이 급격히 떨어지는 모습을 볼 수 있다. 즉, 전해시간 5시간 경과후 Ni 석출율은 약 35% 정도이고 이때까지의 전류효율은 47%로써 비교적 낮은 값을 보이고 있다. 이와 같이 전해시간이 경과할수록 Ni 석출속도가 느려지고 전류효율이 떨어지는 이유는 수용액중의 Ni 농도가 지속적으로 감소하는 것과 함께 Ni이 석출되면서 수용액 pH가 낮아지기 때문으로 풀이된다.

Fig. 5는 초기 Ni 농도를 $8,900 \text{ mg/l}$ 로 증가시킨 상태에서 전해시간을 12시간으로 늘렸을 때의 전해특성을 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 전해시간에 따른

Fig. 4. Variation of current efficiency and deposition of Ni with electrolysis time (Initial Concentration of Ni: $4,400 \text{ mg/l}$).

Fig. 5. Variation of current efficiency and deposition of Ni with electrolysis time (Initial Concentration of Ni: $8,900 \text{ mg/l}$).

Ni 석출율 및 전류효율 변화 특성은 Fig. 4의 결과와 마찬가지로 전해시간이 경과할수록 Ni 석출속도와 전류효율이 지속적으로 감소하는 현상을 나타내고 있다. 즉, 전해시간 3시간후 Ni 석출율은 약 17%이고 이때의 전류효율은 79% 정도이나, 전해시간을 12시간으로 증가시켜도 Ni 석출율은 36%에 머무르고 전류효율은 41%로 급격히 감소하는 모습을 볼 수 있었다. 그러나, 동일한 전해시간에 있어서의 전류효율을 Fig. 4의 경우와 비교해 보면 Fig. 5의 경우 전해시간 3시간에서 전류효율 79%를 보이나 Fig. 4에서는 63% 정도로써 수용액중의 초기 Ni 농도가 증가할수록 전류효율이 높은 것으로 나타났다.

Table 2는 초기 Ni 농도 $8,900 \text{ mg/l}$ 에서 3시간 전

Table 2. Variation of deposition of Ni and current efficiency with current density (Initial concentration of Ni: 8,900 mg/l, Electrolysis time: 3 h)

Current Density, mA/cm ²	Deposition of Ni, %	Current Efficiency, %
8	16.7	79.2
20	38.6	73.2
40	52.1	49.4
80	59.8	28.4

기분해하였을 때 전류밀도에 따른 Ni 석출율과 전류효율 변화를 나타낸 것으로써, 표에서 보는 것처럼 전류밀도가 증가할수록 Ni 석출율은 증가하나 전류효율이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 즉, 전류밀도 20 mA/cm² 이하에서는 3시간 전기분해시 전류효율 70% 이상을 보이나 전류밀도 40 mA/cm² 이상에서는 전류효율이 50% 미만인 것으로 나타났다.

따라서, 니켈 수용액으로부터 전기분해를 통한 Ni의 석출시 전류밀도는 20 mA/cm² 이하로 유지하는 것이 경제적인 것으로 사료된다.

Fig. 6은 음극표면에 석출된 Ni의 표면조직을 SEM 사진으로 보여주는 것으로써, 그림에서 보는 것처럼 전류밀도에 따라 석출된 Ni의 표면조직이 약간씩 다른 모습을 보여 주었다. 즉, 전류밀도 8 mA/cm²의 경우 Ni 입자가 chain 상으로 길게 성장하는 형태로 석출되는 반면, 전류밀도 40 mA/cm²의 경우에는 각 방향으로 균일하게 입자가 성장하는 형태를 나타내고 있다.

이상의 결과를 토대로 본 실험에서는 NaOH를 첨가하여 무전해 니켈 도금폐액으로부터 우선 니켈 수산화물을 분리 및 회수하고 이를 황산 용액에 용해시켜 전해채취하는 방법으로 금속 Ni를 얻는 매우 효과적인 무전해 니켈 도금폐액의 처리공정을 제공할 수 있었다.

4. 결 론

무전해 니켈 도금폐액으로부터 니켈 수산화물을 분리한 다음 이를 용해시켜 전해채취하는 방법으로 금속 Ni를 제조하기 위한 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 무전해 니켈 도금폐액에 calcium chloride를 첨가하는 경우 calcium chloride 첨가량이 증가할수록 P 화합물의 침전율이 지속적으로 증가하여 첨가량이 300 g/l 일 때 P 화합물 침전율은 40%를 상회하는 것으로 나타났다. 또한, P 화합물이 침전되면서 Ni의 공침 현상

Fig. 6. SEM photos of Ni electrodeposited on cathode.

이 일어나 P 화합물 침전율이 증가할수록 Ni 침전율도 동시에 증가하였다.

(2) 무전해 니켈 도금폐액에 calcium hydroxide를 첨가하는 경우 pH가 증가함에 따라 Ni 및 P 화합물 침전율이 지속적으로 증가하였으며, pH 10 이상에서 Ni 침전율은 99% 이상인 것으로 나타났다. 그러나, sodium hydroxide를 첨가하는 경우 pH 12 이상으로 증가시켜도 P 화합물 침전은 나타나지 않았으며, Ni 만이 수산화물 형태로 침전됨을 알 수 있었다.

(3) 니켈 수용액의 전기분해시 전해시간 1시간까지는 전류효율이 거의 100%에 가까운 값을 보이나, 전해시간이 증가할수록 수용액중의 Ni 농도는 지속적으로 감소하는 한편 Ni이 석출되면서 수용액 pH가 계속해서 낮아지기 때문에 점차 Ni 석출속도는 느려지고 전류효율이 떨어지는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한, 초기 Ni 농도 8,900 mg/l의 조건에서 전류밀도 20 mA/cm² 이하에서 3시간 전기분해시 전류효율은 70% 이상을 보이나 전류밀도 40 mA/cm² 이상에서는 전류효율이 50% 미만인 것으로 나타났다.

(4) 음극표면에 석출된 Ni의 표면조직을 SEM을 통해 관찰한 결과 전류밀도에 따라 석출된 Ni의 표면조직이 약간씩 다른 모습을 보여 주었으며, 전류밀도 8 mA/cm²의 경우 Ni 입자가 chain 상으로 길게 성장하는 형태로 석출되는 반면, 전류밀도 40 mA/cm²의 경우에는 각 방향으로 균일하게 입자가 성장하는 형태를 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 중소기업청 제조현장 녹색화기
술개발사업(SL122695)의 연구비 지원으로 수행되었으
며, 이에 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

1. 이화영, 조민구, 2011: *무전해 니켈 도금폐액으로부터 니켈의 회수 연구*, 한국자원리싸이클링학회 2011년도 추계 총회 및 제37회 학술발표논문집, 2011년 10월 6-7일, 수원과학대학, pp. 229-232.
2. Li, P. P., et al., 2011: *Copper and Nickel Recovery from Electroplating Sludge by the Process of Acid-leaching and Electro-depositing*, International Journal of Environmental Research, **5**(3), pp. 797-804.
3. Robert, S. C, Robert, K. G., 1989: *Wastewater Treatment for Electroless Nickel Plating*, Products Finishing, August 1989, pp. 45-53.
4. Lobanova, L. L., Batalova, E. V., Khranilov, Y. P., 2008: *Reagent Techniques for Nickel Recovery from Spent Electroless Nickel-Plating Solutions*, Russian Journal of Applied Chemistry, **81**(2), pp. 202-208.
5. Li, C. L., et al., 1999: *Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrolysis*, Journal of Membrane Science, **157**, pp. 241-249.
6. Plokhov, E. S., Mikhaleenko, M. G., Plokhov, S. V., 2006: *Ion-Exchange Recovery of Nickel from Wash Water Formed in Electroless Plating in Acid Hypophosphite Solutions*, Russian Journal of Applied Chemistry, **79**(10), pp. 1571-1575.
7. Bolger, P. T., Szlag, D. C., 2001: *Current and emerging technologies for extending the lifetime of electroless nickel plating baths*, Clean Products and Processes, **2**, pp. 209-219.
8. Mahmoud, S. S., 2009: *Electroless deposition of nickel and copper on titanium substrates*, Journal of Alloys and Compounds, **472**, pp. 595-601.
9. Wong, F. S., et al., 2002: *A pilot study on a membrane process for the treatment and recycling of spent final rinse water*, Separation and Purification Technology, **29**, pp. 41-51.
10. Mohammad, A. W., Othaman, R., Hilal, N., 2004: *Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating*, Desalination, **168**, pp. 241-252.
11. Murthy, Z. V. P., Chaudhari, L. B., 2009: *Rejection behavior of nickel ions from synthetic wastewater*, Desalination, **247**, pp. 610-622.
12. Qin, J. J., et al., 2003: *Effect of feed pH on an integrated membrane process for the reclamation of a combined rinse water from electroless nickel plating*, Journal of Membrane Science, **217**, pp. 261-268.

李 華 永

- 한국과학기술연구원 에너지저장연구센터 책임연구원
 - 당 학회지 제10권 4호 참조
-