

에칭 폐액으로부터 용매추출과 가수분해를 이용한 니켈분말제조에 관한 연구

이석환^{1,§}, 채병만^{1,2,§}, 이상우^{1,*}, 이승환^{2,*}

¹(주) 케이엠씨
경북 구미시 3공단3로 40
²금오공과대학교 환경공학과
경북 구미시 대학로 61

(2018년 10월 8일 접수; 2018년 12월 11일 수정본 접수; 2018년 12월 12일 채택)

Recovery of Nickel from Waste Iron-Nickel Alloy Etchant and Fabrication of Nickel Powder

Seokhwan Lee^{1,§}, Byungman Chae^{1,2,§}, Sangwoo Lee^{1,*}, and Seunghwan Lee^{2,*}

¹R&D center, KMC CO., LTD
40, 3gongdan 3-ro, Gumi-si, Gyeongbuk, 39414, Korea
²Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology
61 Daehak-ro (yangho-dong), Gumi, Gyeongbuk, 39177, Korea

(Received for review October 8, 2018; Revision received December 11, 2018; Accepted December 12, 2018)

요 약

여러 금속 부품을 가공하기 위하여 사용된 염화제이철 에칭 폐액은 유가금속인 니켈 등을 함유하고 있다. 본 연구에서는 식각공정을 완료한 에칭폐액을 재생하고 부산물로 나온 니켈 함유 폐액으로부터 정제하여 니켈 금속분말로 제조하는 공정을 개발하였다. 부산물인 니켈함유용액을 철 등의 불순물을 침전 제거하기 위하여 수산화나트륨 수용액을 실험을 통하여 가수분해 중화제로서 선정하였고, 이를 통하여 철 등의 불순물을 pH = 4 조건하에 침전 제거하였다. 그 후, 불순물로 잔류하는 망간 및 아연과 같은 금속이온들을 D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)를 사용하여 용매추출 하였다. 정제된 염화니켈은 99% 이상의 순도를 가지고 있으며, 그 후 환원제로 하이드라진을 이용하여 99% 이상의 순도와 약 150 nm의 크기를 가지는 니켈 금속분말로 제조하였다. 염화니켈 및 니켈 금속분말의 성분은 EDTA 적정법과 유도결합 플라즈마 방출분광법 (inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)을 이용하여 확인하였으며, 전계방사 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM), X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD) 및 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM)을 통하여 금속분말의 형태, 입자 크기 및 결정성과 같은 물리적 특성을 확인하였다.

주제어 : 염화제이철, 자원재활용, 용매추출, 나노분말

Abstract : In general after the etching process, waste etching solution contains metals. (ex. Nickel (Ni), Chromium (Cr), Zinc (Zn), etc.) In this work, we proposed a recycling process for waste etching solution and refining from waste liquid contained nickel to make nickel metal nano powder. At first, the neutralization agent was experimentally selected through the hydrolysis of impurities such as iron by adjusting the pH. We selected sodium hydroxide solution as a neutralizing agent, and removed impurities such as iron by pH = 4. And then, metal ions (ex. Manganese (Mn) and Zinc (Zn), etc.) remain as impurities were refined by D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid). The nickel powders were synthesized by liquid phase reduction method with hydrazine (N₂H₄) and sodium hydroxide (NaOH). The resulting nickel chloride solution and nickel metal powder has high purity (> 99%). The purity of nickel chloride solution and nickel nano powders were measured by EDTA (ethylenediaminetetraacetic) titration method with ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometer). FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) was used to investigate the morphology, particle size and crystal structure of the nickel metal nano powder. The structural properties of the nickel nano powder were characterized by XRD (X-ray diffraction) and TEM (transmission electron microscopy).

Keywords : Iron (III) chloride, Recovery, Solvent extraction, Nano powder

* To whom correspondence should be addressed. § These authors contributed equally.
E-mail: kmc0051@hanmail.net; Tel: +82-54-472-0051; Fax: +82-54-472-5095

doi: 10.7464/ksct.2019.25.1.014 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

최근 에너지 및 자원 회수에 대한 관심이 높아지고 있다. 물, 원유 및 희귀금속에 대한 수요가 점점 늘어나면서 이러한 자원을 확보하기 위한 정책 및 기술을 장려하고 있는 상황이다. 하지만 그에 따른 부작용으로써 환경적인 부분을 항상 고려해야 할 상황이며 이러한 기술은 아직 부족한 실정이다. 이에 대한 해결책 중 하나로써 생산, 유통, 소비, 폐기 등 전 과정에서 폐기물을 억제하고 재이용한 자원으로 활용하는 폐기물 재활용은 매우 중요하다.

종래의 전자제조 분야에서 금속을 가공할 수 있는 방법 중 하나인 식각공정에서 염화제이철 수용액(ferric chloride, FeCl₃)은 강한 부식력을 보유하고 있기 때문에 OLED용 웨도우마스크와 PCB 등 전자부품 가공에 주로 쓰이고 있다[1-3]. 식각공정을 진행함에 따라 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되면서 식각된 금속이온이 염화제이철 수용액에 함유되어 배출된다. 이렇게 금속이온이 포함된 염화제이철 에칭폐액은 폐수나 오폐수로서 폐기물로 배출된다. 식각이 완료된 염화제이철 에칭폐액에 대한 재활용은 FeCl₂용액을 산화시킨 후 용매추출을 이용해 염화제이철 용액을 재생시키고, 니켈과 같은 금속이온을 회수할 수 있다. 염화제이철 에칭폐액에 대한 연구는 다수 보고되어 있으며, 2005년 Lee et al. [4-8]이 용매추출제 Alamine336에 의한 염화제이철 에칭폐액으로부터 용매추출 및 화학환원법에 의한 니켈회수에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구진은 선행 연구에서 산화제에 의한 산화연구 및 용매추출공정을 이용한 염화제이철 에칭폐액 재활용에 대한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 염화제이철 에칭폐액으로부터 용매추출 파일럿 시스템을 이용하여 염화제이철을 재생시키고, 불순물 정제 공정을 적용하여 폐기 부산물로부터 니켈을 염화니켈 및 니켈분말의 형태로 회수하였다. 니켈분말은 촉매, 조연제 및 전극 등 다양하게 활용되고 있으며, 표면전도성이 좋아 소성첨가제 및 전도성 공정을 위한 코팅처리용 원료로서 활용되고 있다. 이러한 재활용 기술의 가장 큰 목적은 폐 니켈 자원을 극대화 하고 수입에 의존하고 있는 니켈자원의 국산화에 따른 수입대체효과를 기대 할 수 있다. 본 실험에서는 폐 자원인 에칭폐액으로부터 염화제이철을 회수하고, 부산물로부터 염화니켈용액 및 니켈 금속분말로 제조하였다.

2. 실험

본 실험에서는 니켈계 합금의 실제 에칭공정에서 발생한 에칭폐액을 산화하여 사용하였다. 산화는 Equation (1)과 같이 염소가스를 이용하여 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시킨 후 용매 KMC-P를 이용하여 추출 12단, 탈거 12단으로 이루어진 10 L hr⁻¹ 급 Mixer-Settler type 용매추출 파일럿 시스템을 이용하여 용매추출을 시행하였다.



식각 공정을 거친 염화제이철 에칭용액은 Fe²⁺로 환원되어 존재하며, 산화 및 용매추출을 거쳐 41%의 재생 염화제이철 용액으로 재생하였다[7,8]. 니켈계 합금 식각으로 인하여 염화제이철 에칭폐액에는 니켈, 망간, 구리 등이 함유되어 불순물로서 존재하게 되며[9], 용매추출 파일럿 시스템을 이용하여 부산물로 배출하게 되는 니켈함용액은 약 10%의 니켈과 철, 망간, 아연 등이 함유되어 있는 것으로 확인하였다.

부산물인 니켈함용액으로부터 니켈의 손실을 최소화 하여 니켈을 회수하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 니켈함용액에서 다수 존재하고 있는 철을 수화물 상태로 침전 제거하기 위해 pH를 조절하여 가수분해를 이용하였다. 가수분해 정제를 위한 중화제를 선정하기 위해서 대표적으로 알려져 있는 중화제인 수산화나트륨(DUKSAN, 99%) 용액 5 wt%와 암모니아용액(DUKSAN, 35%) 5 wt%를 2000 mL 니켈함용액에 10 mL 씩 투입하였다. 상온에서 교반속도 400 rpm, 교반 및 정치 후 여과하여 중화제 첨가량에 따른 pH, 금속이온 함량변화를 측정 하였다. 침전 분리 후 망간, 아연과 같은 잔류 금속이온을 제거하기 위하여 흔히 알려져 있는 용매 중의 하나인 D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; ISCEM, 95%)와 kerosene (DAEJUNG, 90%)을 희석하여 망간, 아연과 같은 잔여 불순물을 용매추출 하여 염화니켈 수용액으로 분리하였다.

정제 공정을 마치고 나온 염화니켈 수용액 하이드라진 수화물(hydrazine monohydrate, 98%)을 질량비 10:3으로 교반기를 이용하여 보라색 현탁액이 생기도록 희석하였다. 생성된 현탁액 (1300 g)에 30 wt%의 수산화나트륨 용액 400 g을 70 °C의 온도에서 400 rpm의 교반속도를 유지하여 니켈 금속분말을 침전 및 형성 시켰으며, 잔류 유기물을 제거하기 위해 증류수 및 에틸알콜을 사용하여 세척한 후 회수하였다. 본 실험의 공정과정은 Figure 1에 나타내었다.

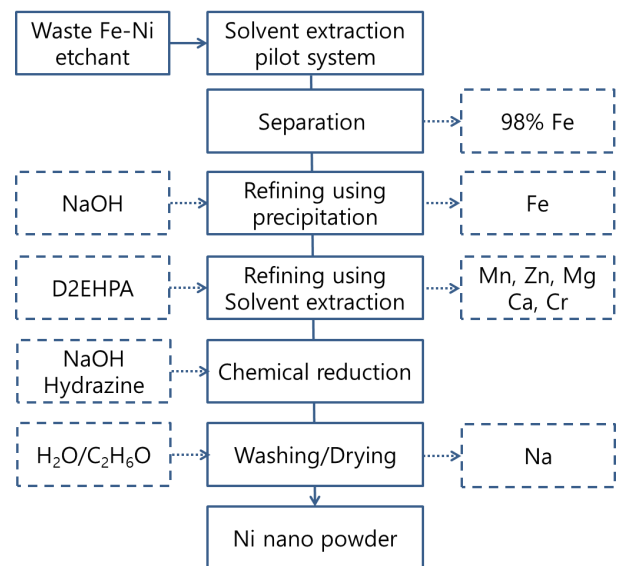


Figure 1. Process flow diagram of fabrication Ni nano powder from waste iron-nickel alloy etchant.

회수된 염화니켈 용액과 니켈분말의 순도 및 불순물 함량은 EDTA (ethylenediaminetetraacetic) 적정법과 유도결합 플라즈마 방출분광법(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)을 이용하였고, 니켈분말의 형태, 입자 크기 및 결정구조는 전계방사 주사전자현미경(filed scanning electron microscope, FE-SEM), 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)과 X-선 회절분석기(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 염화제이철 에칭 폐액을 선형연구를 통한 파일럿 시스템을 이용한 용매추출 공정을 거치게 되면 재생된 염화제이철 용액과 니켈함유용액이 부산물로 배출된다 [8]. 각각의 함량은 Table 1에서 나타내었으며, 니켈 외 금속 불순물들이 염화제이철 용액으로부터 99% 이상 분리되어 있으며, 니켈함유용액에 철을 포함한 불순물이 약 1% 정도 존재하여 고순도의 니켈분말로 회수하기 위해서는 정제 공정이 필요하다.

Figure 2는 각 공정을 통한 용액의 금속 구성변화를 나타내었다. Figure 2의 (a)는 수산화나트륨용액을 이용한 수산화물 침전 공정 후의 용액이며 (b)는 암모니아용액을 이용한 침전 공정 후의 용액의 결과이다. R.S.는 부산물인 니켈함유용액이고, H.P.는 수산화물 침전 공정 후 용액이며, S.X.은 D2EHPA를 이용한 용매추출 공정 후 용액 내 함량이다.

Table 1. The metal composition of waste solution

Metal ion	Fe	Ni	Cu	Cr	Mn	Zn	Al
Unit	ppm						
Refined Ferric chloride	410,964	117	N.D	N.D	N.D	10	20
Ni raffinate	6,259	109,124	254	601	1,254	770	80

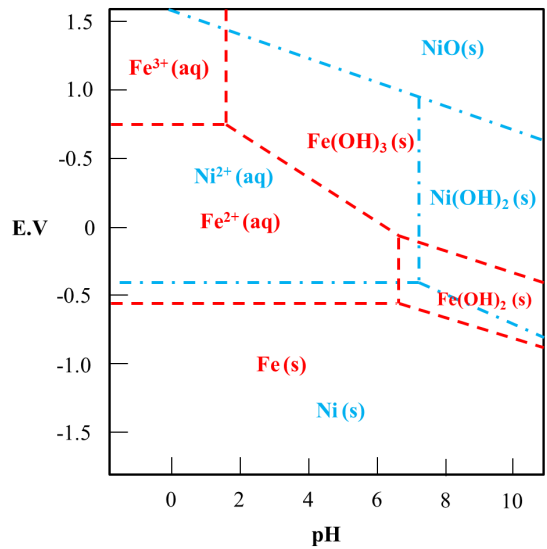


Figure 3. Simplified Pourbaix diagram for Fe/Ni.

배출된 니켈함유용액의 pH를 조절하여 불순물을 침전 제거하기 위해 중화제로서 수산화나트륨용액 혹은 암모니아용액을 사용하였다. pH 조건에 대한 Pourbaix diagram은 Figure 3에 나타내었다. 니켈함유용액 내의 철의 형태가 3가 철(Fe^{3+})로 존재하기 때문에, pH = 2 조건에서부터 $FeCl_3$ 은 $Fe(OH)_3$ 과 같은 수산화물이 되어 침전됨을 알 수 있다. 수용액 상의 니켈 또한 pH에 증가함에 따라 pH 7 이후부터 $Ni(OH)_2$ 와 같은 수산화물 침전이 생기지만 pH 조건을 4로 함으로서 니켈의 손실률 없이 철을 제거할 수 있었다. 5 wt%의 중화제 용액을 천천히 적하하여 pH = 4의 조건에서 철을 수산화물로 침전하였다.

수산화나트륨용액을 이용한 수산화물침전 시 불순물로서 나트륨의 함량은 늘어나지만, 환원 반응 후 분말을 수세함으로써 나트륨을 제거 할 수 있다. 수산화물 침전 공정에 쓰인 중화제에 따라 니켈 분말 생성을 위한 환원반응이 힘들다는 것이 Lee et al. [10]의 연구로 보고된바 있다. 용액의 pH를 조

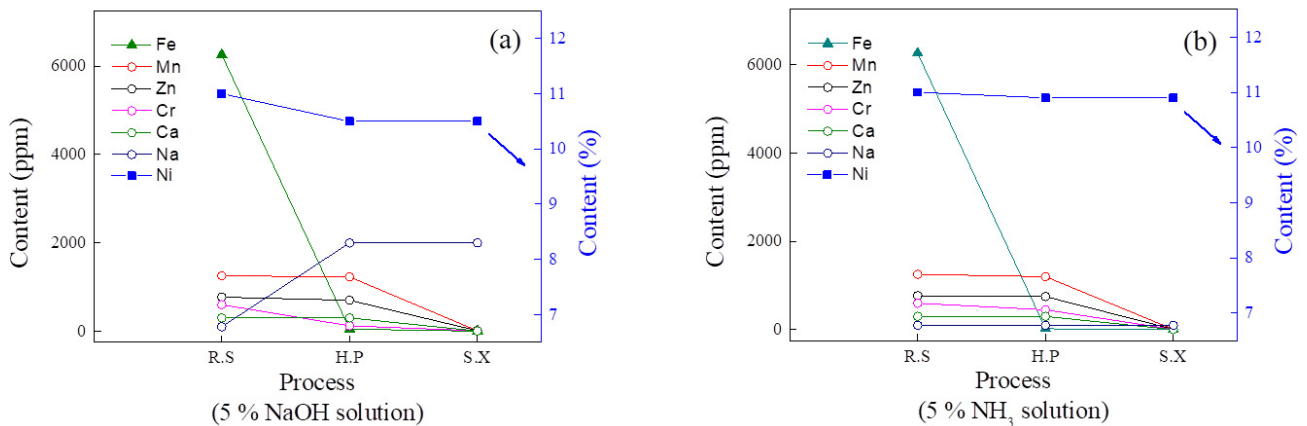


Figure 2. The change of metal concentrations through each processes hydroxide precipitation by (a) NaOH solution and (b) NH_3 solution.

절하기 위해 첨가된 수산화나트륨 용액의 경우 pH가 증가함에 따라 니켈수화물이 생성되지만, 암모니아용액을 사용한 경우, 암모니아의 일부가 니켈이온과 착물을 형성하여 니켈수화물의 침전반응이 일어나지 않는다고 보고하였다. 그러나 착물의 형성으로 자유니켈이온의 농도가 감소하면서 니켈의 환원반응 또한 억제됨을 보고하였다. 수산화나트륨용액을 이용한 침전 공정이 니켈의 손실률 또한 암모니아용액에 비하여 늘어나지만, 이후 니켈 분말 형성에 있어 수산화나트륨이 중화제로 적합하다고 판단되어 pH 조절에 의해 철 수화물을 침전 제거하였다.

pH를 조절하여 철을 99% 이상 제거할 수 있었으나, 용액 내 망간, 아연, 칼슘, 마그네슘 등과 같은 이온들이 2000 ppm 이상 불순물로 잔존하는데 이러한 금속이온을 제거하기 위해 용매추출제 D2EHPA를 kerosene과 질량비로 희석한 용액을 이용하여 O/A ratio = 3 조건으로 불순물 정제를 위한 용매추출을 시행하였다. Figure 2에 보면 나트륨을 제외한 망간, 아연, 크롬 등의 불순물들이 D2EHPA를 이용한 용매추출에서 감소하는 것을 확인할 수 있다. Table 2에서와 같이 D2EHPA를 이용한 용매추출 결과, 철 1 ppm, 망간 11 ppm, 아연 8 ppm, 크롬 9 ppm, 칼슘 4 ppm으로 감소하였다.

정제 공정을 마치고 나온 염화니켈 수용액(~6%)에 하이드라진 수화물(Hydrazine monohydrate, 98%)를 보라색 현탁액이 생기도록 희석하였다. 생성된 현탁액은 니켈-하이드라진 복합체라고 볼 수 있으며, 30 wt% 수산화나트륨 용액을 70 °C의

Table 2. The metal composition through each process

Metal ion	Ni	Fe	Cu	Cr	Mn	Zn	Al	Ca	Na
Unit	ppm								
Raffinate (R.S)	109,124	6,259	254	601	1,254	770	80	298	57
Hydrolysis (H.P)	106,576	47	51	120	1,230	700	70	280	2,140
Solvent extraction (S.X)	105,984	1	6	9	8	11	20	9	2,016

Table 3. The composition of manufactured nickel nano powder in this experiment

Metal ion	Ni	Fe	Cu	Cr	Mn	Zn	Al	Ca	Na
Unit	%								
Ni nano powder	99.8%	-	-	-	-	-	-	0.005	0.006

온도에서 니켈 금속분말을 침전 및 형성시켰다. Lee and Park [10,11]의 연구 결과에 따르면 pH 9.5 이상의 조건에서 생성시키는 것이 유리하다고 보고하였으며, 하이드라진이 수용액에 첨가할 경우, 대부분의 하이드라진이 N₂H₄ 상태로 존재해야 알칼리용액에서 환원제로 작용하는 것을 보고하였다. 염화 니켈 용액이 약산성(pH = 3)이기 때문에 중화반응을 고려하여 화학당량 적으로 약간 과잉으로 첨가 및 반응시켜 검은색의 니켈 금속분말을 생성시켰다. 공정 상 불순물이라 볼 수 있는 나트륨은 증류수 및 에틸알콜에 세척하여 제거가 가능하다. Table 3에 염화니켈용액을 액화환원시켜 제조된 니켈 금속분말의 성분 분석 결과를 나타내었다. EDTA 적정법 및 ICP로 측정된 결과, 니켈함량 99.87%, 불순물금속 함유량 0.2% 미만의 순도 99% 니켈분말로 측정되었다. Figure 4는 니켈 분말의 SEM 이미지를 확인 결과 구형에 가까운 형태로 이루고 있는 것을 확인하였다. XRD 분석을 통해 확인하니 니켈 분말은 FCC 구조로서 (111), (200), (220) peak로 순수한 니켈임을 확인할 수 있었다[12]. Figure 4의 삽입된 그림은 니켈 분말의 TEM 이미지로서, 니켈 파우더는 150 nm의 입자크기와 구형의 형태를 이루고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

니켈계 합금 에칭 과정에서 발생한 염화제이철 에칭 폐액으로부터 용매추출과 화학환원 실험을 수행하여 고순도의 나노사이즈 니켈 금속분말을 제조하였다. 추출제로 KMC-P를 사용하여 에칭폐액에 함유된 철과 니켈을 침전 분리하였으며, 부산물인 니켈함유용액 속에 포함된 불순물을 제거하기 위해 5 wt%의 수산화나트륨 수용액을 이용하여 용액에 미량 함유

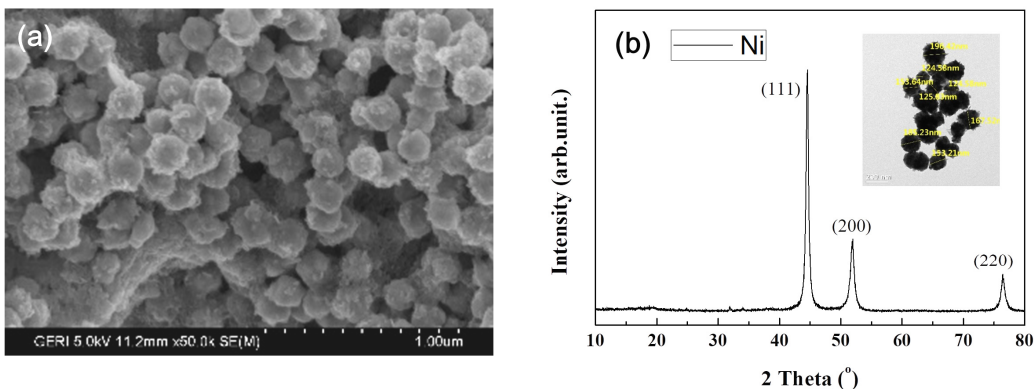


Figure 4. (a) SEM image (b) XRD pattern and TEM images (insets) of the fabricated nickel nano powder layer.

된 철을 침전시켜 제거할 수 있었다. 철이 제거된 염화니켈을 고순도로 정제하기 위해 D2EHPA로 불순물로 작용되는 금속 이온들을 제거하였다. 불순물이 제거된 염화니켈 수용액에 환원제로 하이드라진을 첨가하여 99%의 순도를 가진 나노사이즈의 니켈 금속분말을 얻을 수 있었다. 본 연구진에서 수행한 실험조건 및 결과를 토대로 에칭폐액으로부터 니켈 금속을 회수하고, 에칭액을 재생할 수 있는 공정을 제시하였다.

감사

본 연구는 2016년 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20165020301150).

References

1. Lee, H. M., Park, M., Park, G. H., and Park, C., "Wet Etching of Stainless Steel Foil by Aqueous Ferric Chloride Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 211-216 (2012).
2. Allen, D. M., and Heather, J. A. A., "Characterisation of Aqueous Ferric Chloride Etchants used in Industrial Photochemical Machining," *J. Mater Process Technol.*, **149**(1-3), 238-245 (2004).
3. Lee, H. Y., Ahn, E., Park, C., and Tak, Y., "Regeneration of Waste Ferric Chloride Etchant Using HCl and H₂O₂," *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 67-71 (2013).
4. Kim, D. W., Park, I., Kim, G. H., Lee, S. W., and Choi, H. L., "A Study on the Oxidation for Regeneration of Ferric Chloride Etching Solution," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **26**(2), 18-24 (2017).
5. Kim, D. W., Park, I., Kim, G. H., Chae, B. M., Lee, S. W., Choi, H. L., and Jung, H. C., "Oxidation Process for the Etching Solution Regeneration of Ferric Chloride Using Liquid and Solid Oxidizing Agent," *Clean Technol.*, **23**(2), 158-162 (2017).
6. Park, I. J., Kim D. W., Kim, G. H., Chae, B. M., Lee, S. W., and Jung, H. C., "The Optimization of Solvent Extraction Process of Iron Chloride Etching Waste Solution," *Clean Technol.*, **23**(3), 279-285 (2017).
7. Chae, B. M., Hwang, S. O., Lee, S. H., Kim D. H., Lee, S. W., Kim, D. W., and Choi, H. L., "A Study on the Preparation of High Purity Nickel Carbonate Powders in Solvent Extraction Processing Solution from Waste Iron-Nickel Alloy Etchant," *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technol.*, **27**(6), 303-308 (2017).
8. Chae, B. M., Kim, D. W., Hwang, S. O., Lee, S. H., and Kim, D. H., "Recovery of Iron-Nickel Alloy Etching Waste Solution in Pilot Scale," *Clean Technol.*, **23**(4), 393-400 (2017).
9. Yun, D. S., Lee, G. S., and Park, J. H., "Studies on the Ferric Chloride Etching of Shadow Masks," *Korean Chem. Eng. Res.*, **38**(3), 393-393 (2000).
10. Lee, M. S., and Kim, M. S., "Recovery of Nickel Metal from the Spent FeCl₃ Etching Solution by Solvent Extraction and Chemical Reduction," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **14**(3), 48-54 (2005).
11. Park, J. W., Chae, E. H., Kim, S. H., Lee, J. H., Kim, J. W., Yoon, S. M., and Choi, J. Y., "Preparation of Fine Ni Powders from Nickel Hydrazine Complex," *Mater Chem. Phys.*, **97**(2-3), 371-378 (2006).
12. Hwang, S. O., Chae, B. M., Kim D. H., Park, K. S., Go, A. R., and Lee, S. W., "Recovery of Nickel from Waste Lithium Ion Secondary Battery and Fabrication of Nickel Nanopowder," *Key Eng. Mater.*, **733**, 22-26 (2017).