

## A study on the preparation of high purity nickel carbonate powders in solvent extraction processing solution from waste iron-nickel alloy etchant

Byung-man Chae, Sung-ok Hwang, Seok-Hwan Lee, Deuk-Hyeon Kim, Sang-Woo Lee, Dae-Weon Kim\*<sup>†</sup> and Hee-Lack Choi\*\*

KMC, Gumi 39414, Korea

\*Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

\*\*Department of Materials Science & Engineering, Pukyong University, Busan 48547, Korea

(Received September 13, 2017)

(Revised October 20, 2017)

(Accepted October 24, 2017)

**Abstract** The FeCl<sub>3</sub> waste solution used to etch various metals contains valuable metal such as nickel. In this study, we recovered as high purity nickel carbonate crystalline powders from nickel-containing etching waste solution after regeneration of iron chloride. Firstly we eliminated about of the iron impurities under the condition of pH 4 using 5 % NaOH aqueous solution and then removed the remaining impurities such as Ca, Mn and Zn etc. by using solvent extractant D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid). Thereafter, nickel carbonate powder having a purity of 99.9 % or more was obtained through reaction with sodium carbonate in a nickel chloride solution.

**Key words** Ferric chloride, Oxidation process, Nickel carbonate, Solvent extraction, Regeneration, Etching solution, Waste iron-nickel alloy etchant

## 철-니켈 합금 에칭구액 용매추출 공정 용액으로부터 고순도 탄산니켈 제조에 관한 연구

채병만, 황성욱, 이석환, 김득현, 이상우, 김대원\*<sup>†</sup>, 최희락\*\*

(주)케이엠씨, 구미, 39414

\*고등기술연구원, 용인, 17180

\*\*부경대학교, 부산, 48547

(2017년 9월 13일 접수)

(2017년 10월 20일 심사완료)

(2017년 10월 24일 게재확정)

**요약** 여러 가지 금속을 에칭하기 위하여 사용된 FeCl<sub>3</sub> 폐용액은 유가금속인 니켈을 함유하고 있다. 본 연구에서는 염화철을 재생하고 남은 니켈 함유 에칭폐액으로부터 니켈을 고순도의 탄산니켈 결정분말로 회수하고자 하였다. 5 % NaOH 수용액을 이용하여 pH 4의 조건에서 1차적으로 철 성분의 불순물을 약 97 % 제거하고 추가적으로 남은 불순물을 제거하기 위하여 용매추출제 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)를 사용하여 불순물로서 존재하는 금속이온들을 약 99% 제거하였다. 그 후 불순물이 제거된 염화니켈 용액에 탄산나트륨과의 반응을 통하여 99.9 % 이상의 순도를 가진 탄산니켈 분말을 얻을 수 있었다.

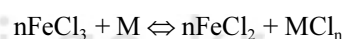
### 1. 서 론

전자 제조 분야에서 철, 구리, 알루미늄 니켈 등을 포함한 다양한 금속을 식각하는 염화제이철(ferric chloride, FeCl<sub>3</sub>)은 강한 산화력을 보유하고 있기 때문에 널리 사

용되고 있다[1-6]. 식각 공정은 염화제이철의 사용량 및 반응 정도에 따라 염화철 용액은 Fe<sup>3+</sup>이 Fe<sup>2+</sup>로 환원되는 양이 달라지며, 공정 후의 용액은 식각된 금속이온이 함유된 용액 형태로 배출된다. 관련 반응을 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며[2], 일반적으로 배출된 용액은 Table 1과 같은 조성을 가진다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: mdsimul@naver.com



(1)

Table 1  
The typical composition of waste iron etching solution

Metal ion	Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Ni	Cu	Cr	Mn	Zn	Al
Unit	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm
Content	6~12	2~8	1~3	2~3	1~3	1,500	200	50

상기와 같이 에칭이 완료된 염화철 에칭폐액의 재활용을 위하여 FeCl<sub>2</sub> 용액을 산화시키고 용매추출을 통해 수상으로 역추출된 염화철 용액을 재생시킬 수 있다. 또한 추산액(raffinate)에는 유기금속인 니켈을 함유하고 있으며, 불순물을 제거하여 니켈을 재활용할 수 있다. 염화철 에칭폐액에서 염화철 재생을 위한 용매추출에 대한 연구는 다수 보고되었으며 [7-11], 특히 용매추출 후 니켈회수에 대한 연구는 2005년 Lee 등이 용매추출제 Alamine336을 이용하여 철과 니켈을 분리하고 추출액으로부터 화학환원법을 이용하여 니켈금속을 회수하는 방법을 제시하였다[8]. 이러한 연구의 일환으로 본 연구진의 이전 연구에서 염화철 에칭폐액에 대한 재활용 연구로서 각종 산화제에 의한 산화연구 및 KMC-P 용매를 사용한 용매추출 공정을 통하여 염화철 용액을 재생시키는 연구를 수행하였다[12-15].

본 연구에서는 니켈금속을 함유하고 있는 염화철 에칭폐액에서 용매추출법을 이용하여 염화철을 재생시키고, 정제공정을 통하여 용매추출 공정 용액 중에 함유되어 있는 유기금속인 니켈을 탄산니켈 형태로 회수하고자 하였다. 탄산니켈은 니켈 Flash용 도금 시 pH 조절제로서 활용되고 있으며, 또한 니켈 도금, 무전해 니켈 도금 및 촉매용 고순도 니켈 분말을 합성하는데 출발원료로서 활용되고 있다. 이러한 도금약품의 개발은 폐니켈 자원을 극대화하고 특히 수입에 의존하고 있는 탄산니켈의 국산화에 따른 수입대체효과를 이룰 수 있다. 본 실험에서는 폐자원인 니켈함유 에칭폐액으로부터 분말의 형태인 탄산니켈 결정분말로 제조하였으며, 그 결정분말에 대하여 순도, 결정성 및 입자크기를 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시료는 염화철 에칭폐액을 출발용

Table 2  
Component of the iron chloride waste solution before and after regeneration process

Analysis item	Unit	Waste solution	Oxidation solution	After solvent extraction & concentration	Test method
FeCl <sub>3</sub>	%	29	38	41	KS M 1118
FeCl <sub>2</sub>	%	10	0.1	-	KS M 1118
Ni	ppm	17,300	18,600	71	ICP
Cr	ppm	243	244	3	ICP
Cu	ppm	17	15	N.D	ICP

Table 3  
Element content of raffinate solution used in this experimental

Element	Ni	Fe	Mn	Ca	Zn	Mg
Unit	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Content	10.9	6,289	1,254	327	745	11

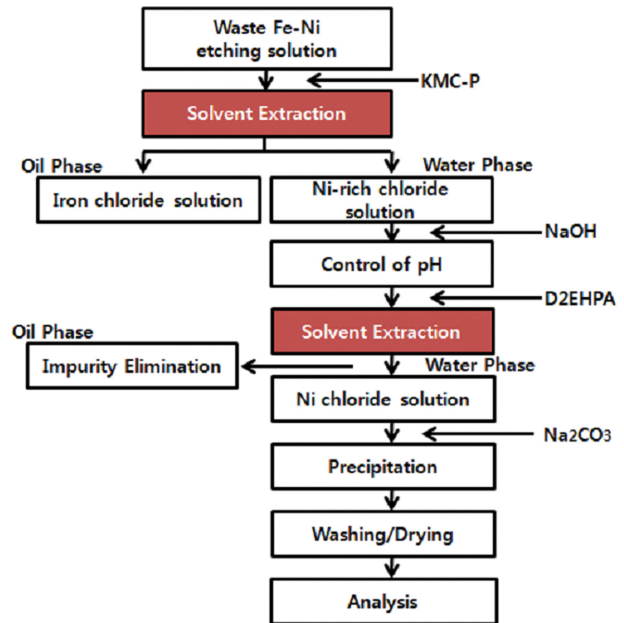


Fig. 1. Experimental process chart for the preparation of nickel carbonate.

액으로, 염화철용액을 재생하기 위하여 식(2)와 같이 염소 가스를 이용하여 Fe<sup>2+</sup>를 Fe<sup>3+</sup>로 산화시킨 후 용매 KMC-P를 이용하여 추출 12단, 탈거 12단으로 이루어진 10 L/hr급 Mixer-Settler type 용매추출 Pilot 시스템을 이용한 용매추출 공정용액을 이용하였다[15].



Table 2와 Table 3에 재활용된 염화철 용액의 조성 과 추산액으로 분리된 니켈이 함유된 용액의 조성을 나타내었으며, 세부적 실험 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. 식 각공정을 통하여 배출된 염화철 용액은 Fe<sup>2+</sup>로 환원되어

Table 2와 같이 10 %의 +2의 철 이온으로 존재하며, 산화 및 용매추출 공정을 거쳐 41 %의 FeCl<sub>3</sub>로 재생되었다. 또한 invar 합금의 식각으로 인하여 염화철 폐액에는 불순물로서 니켈, 크롬 및 구리가 함유되어 있으며, 본 연구에서 회수하고자 하는 니켈의 경우에는 폐액 중에 약 1.7 %가 존재하고 있으며, 용매추출 공정을 통하여 추출액으로 배출되는 용액에는 약 11 %의 니켈이 함유되어 있는 것으로 분석되었다.

탄산니켈 결정 분말은 약 1.7 %의 니켈을 함유한 에칭폐액을 출발물질 원료로 하여 Organophosphorus acid 계인 KMC-P를 이용하여 용매추출 공정을 거쳐 수상에 남은 니켈함유 염화수용액을 이용하여 제조하였다. 또한, 고순도의 탄산니켈을 제조하기 위하여서는 불순물을 정제하는 공정이 필요하며, 이를 위하여 수산화나트륨을 투입하여 pH를 조절하여 불순물로 존재하는 철 성분을 제거하는 공정과 상용중인 용매추출 용매인 D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; IS CEM. 순도 95 %)을 kerosene(DAEJUNG, 순도 90 %)과 1 : 9의 비율로 희석한 용액을 이용하여 2차 용매추출 실험을 실시하였다.

2차 용매추출을 실시하고 나온 염화니켈 수용액에 탄산나트륨(DUKSAN, 99 %)을 투입하여 탄산니켈을 침전 및 형성시켰으며, 침전된 분말을 증류수에서 3회 수세를 거쳐 부산물로 생성되는 NaCl를 제거하여 건조하여 제조하였다.

회수된 탄산니켈 결정 분말의 미세구조 및 입자 크기는 전계방사형 주사전자현미경(FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 분석하였으며, 탄산니켈의 결정성은 X선 회절장치(XRD, X-ray Diffractometer, Rigaku, X-MAX2500)을 이용하였다. 또한 순도는 ICP(PerkinElmer, OPTIMA 5300DV)를 이용하여 분석하여 불순물의 함유량을 파악하였으며, 입도분포는 PSA(Malvern Instruments, MasterSizer2000)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 염화철 에칭폐액의 경우 염화철의 재생을 위하여 KMC-P 용매를 이용한 용매추출 공정을 거치게 되면 염화철용액은 재활용되고 니켈은 추출액으로 배출된다. Table 2와 Table 3에서 염화철의 함량은 KS M 1118법에 의하여 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 양을 측정하였으며[12], 니켈 및 불순물로 존재하는 금속불순물들은 ICP 측정하였다. 그 결과를 살펴보면 용매추출에 의해 니켈 성분의 99.6 % 이상이 분리되어 있으며, 또한 불순물로서 철, 망간, 아연 등 염화철 폐액에 존재하였던 성분들

이 다량 남게 된다. 특히, 철의 경우 유기상으로 추출되지 않은 약 6,000 ppm 정도가 존재하여 고순도의 탄산니켈로 회수하기 위하여서는 반드시 제거하여야 하며, 철 성분의 경우 간단히 pH를 조절하는 것으로 니켈의 손실 없이 제거할 수 있다.

추출액인 염화니켈 수용액의 pH를 조절하기 위하여서는 일반적으로 수산화나트륨 용액 혹은 암모니아 용액을 사용된다. Lee 등의 연구에 의하면 수산화나트륨 용액의 경우 pH가 증가함에 따라 니켈수산화물로 침전되며, 전형적인 강산-강알칼리의 적정곡선과 잘 일치하지만, 암모니아 용액의 경우 pH가 증가함에도 불구하고 침전물이 형성되지 않는다고 보고하였다[8]. 이 이유로는 암모니아의 일부가 니켈이온과 착물을 형성하여 자유니켈이온의 농도가 감소하면서 니켈수산화물의 침전반응이 억제되기 때문이라고 하였다.

Fig. 2에 수산화나트륨에 의한 pH 증가에 용액 내에 존재하는 니켈의 양 및 제거된 불순물의 농도 변화를 나타내었으며, Table 4에 pH = 4의 조건에서 불순물을 제거한 후의 효율을 나타내었다. Fig. 2의 결과에 의하면 니켈의 경우 pH가 약 5.5부터 침전되기 시작하여 pH = 13에서 침전이 완료되어 수산화니켈 분말 형태로 얻을 수 있었다. 본 실험에서는 니켈은 거의 손실되지 않고 철 성분만 제거하기 위하여 5 % 수산화나트륨 수용액을 pH가 약 4가 되도록 천천히 적하하였다. 침전된 철 성

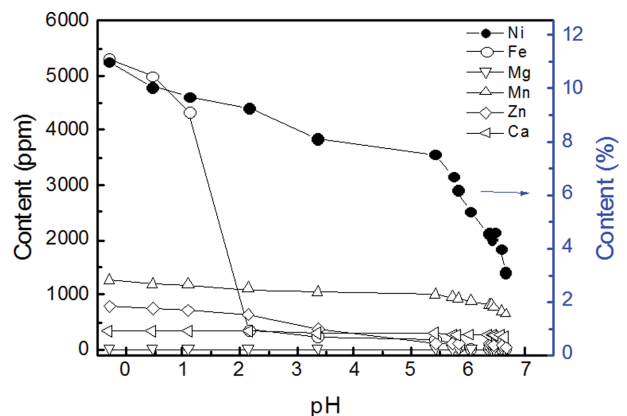


Fig. 2. Change of metal ion concentration in solution according to pH.

Table 4  
Element content of raffinate solution after the elimination of impurities at the condition of pH = 4

Element	Fe	Mn	Ca	Zn	Mg
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Before process	6,289	1,254	327	745	11
After process	148	971	281	553	10
Removal efficiency (%)	97.6	22.6	14.1	25.9	18.2

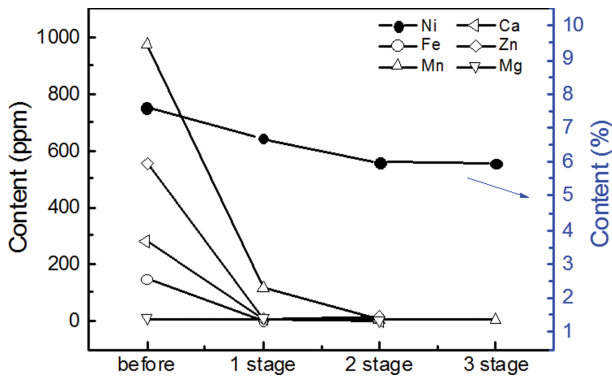


Fig. 3. Change of metal ion concentration in solution according to D2EHPA solvent extraction stages.

분은 여과하여 제거하였으며 남은 액에 대하여 ICP를 이용하여 불순물을 분석하여 제거효율을 계산하였다. 용액 속에 존재하는 불순물인 철, 망간, 칼슘, 아연 및 마그네슘은 대체적으로 약 pH = 4의 조건에서 감소하는 경향을 보였으며, 특히 철 성분의 경우 약 97% 정도, 아연과 망간의 경우에는 약 26% 및 23% 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 전체적인 불순물의 양이 약 2,000 ppm 정도가 남아 있기 때문에 고순도의 탄산니켈 결정 분말을 얻기 위하여서는 추가적인 정제 공정이 필요하다.

수산화나트륨에 의한 pH 조절에 의해 대부분의 철 성분을 제거한 용액에는 제거되지 않은 망간, 칼슘, 아연 및 마그네슘과 같이 이온들이 존재하는데 이러한 이온들을 제거하기 위하여서는 일반적으로 사용되고 있는 용매추출제 D2EHPA를 사용하게 된다. 본 실험에서는 pH가 약 4.5의 조건에서 D2EHPA와 kerosene과 1 : 9의 비율로 희석한 용액을 이용하여 2차 용매추출을 시행하였다. Fig. 3에 용매추출제 D2EHPA 용액을 이용한 2차 용매추출로 인한 불순물의 변화를 나타내었다. Table 5에 나타낸 바와 같이 2차 용매추출을 한 결과, 1단 추출 후에는 철 1 ppm, 망간 115 ppm, 칼슘 4 ppm, 아연 7 ppm, 마그네슘 7 ppm로 전체 불순물이 감소하였다. 3단 추출 후에는 불순물들은 약 99% 이상 제거되었다.

탄산니켈 결정 분말은 D2EHPA 용매추출을 통해 얻어진 염화니켈용액(Ni 약 6%)에 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 첨가하여 반응온도 55°C에서 제조하였다. 염화 니켈용액

Table 6  
The component of manufactured nickel carbonate in this experiment

Element	Ni	Fe	Mn	Ca	Zn	Mg	Na
Unit	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Content	46.6	9	3	33	4	11	15

이 약산성(pH = 3)이기 때문에 중화 반응을 고려하여 탄산나트륨을 당량비보다 과량 투입하여 실험하였다. 부산물로 발생하는 NaCl은 증류수에 수세하여 제거가 가능하며 3회 수세 후 여과/건조하여 탄산니켈 결정 분말을 제조하였다. Table 6에 염화니켈 전구체 용액과 탄산나트륨을 반응시켜 제조된 탄산니켈의 성분 분석 결과를 나타내었으며, 니켈함량 46.6%, 불순물 함유량 100 ppm 미만의 3 N급 이상의 순도를 가진 탄산니켈 결정분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 제조한 탄산니켈의 물리적 특성을 측정한 결과로서 Fig. 4(a)는 제조된 탄산니켈의 입도분석, Fig. 4(b)는 XRD 분석, (c)와 (d)는 SEM 사진을 나타내었다. 입도분석의 결과를 보면 D50이 약 7.1 μm으로 측정되었으며, D10은 1.3 μm, D90은 20.7 μm로 입도 분포를 보였으며, 입도 분포의 span 값인(D90-D10)/D50 = 2.7을 나타내었다. XRD 분석결과 전형적인 탄산니켈 분말의 peak로 탄산니켈수산화물의 형태인 NiCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>의 peak를 포함하는 것으로 확인되었으며, 탄산니켈의 함량이 이론함량보다 낮은 이유를 설명하였다[16]. SEM을 통한 미세구조 관찰 결과 비교적 구형의 입자들이 뭉쳐져 있는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

니켈 함유 에칭폐액으로부터 용매추출제 KMC-P를 이용하여 염화철을 재생하고 남은 추진액에서 니켈을 회수하여 고순도의 탄산니켈 결정 분말을 제조하였다. 추진액 속에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 5% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 4의 조건에서 1차적으로 철 성분의 불순물을 약 97% 제거하고 추가적으로 남은 불순물을 제거하기 위하여 용매추출제 D2EHPA를 사용

Table 5  
Element contents of solution after the D2EHPA solvent extraction stages

Solvent extraction	Ni (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)	Zn (ppm)	Mg (ppm)
Before	7.6	148	971	281	553	10
Stage 1	6.7	1	115	4	7	7
2	6.0	N.D	8	1	11	4
3	6.0	N.D	5	N.D	N.D	N.D

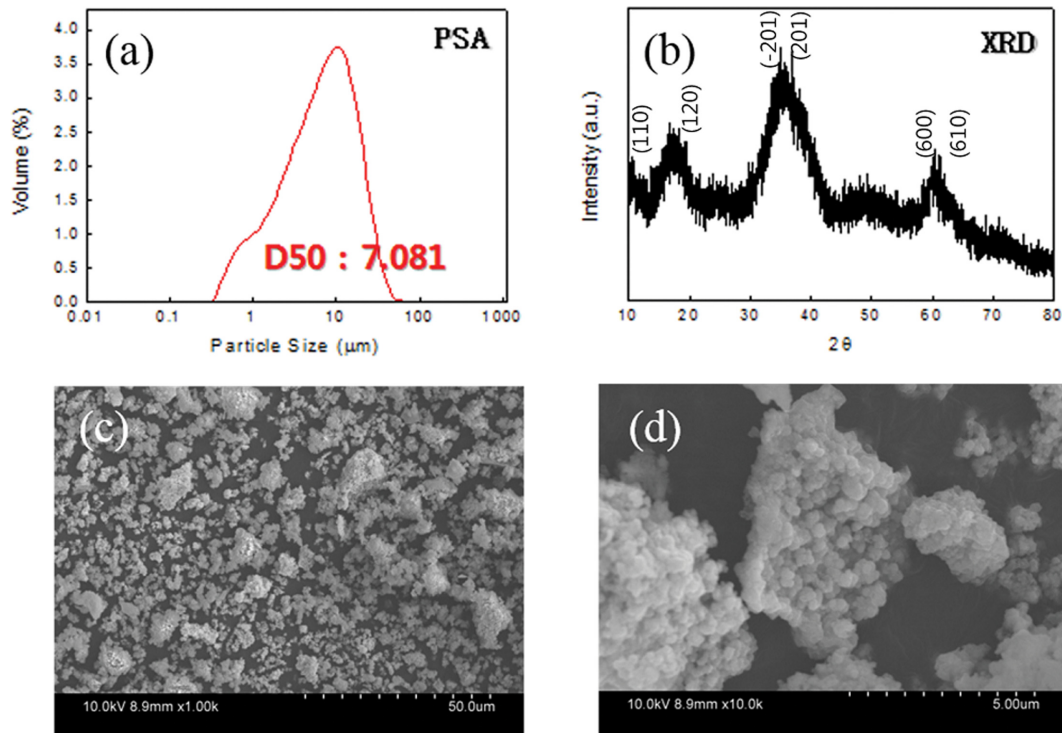


Fig. 4. (a) PSA particles distribution, (b) XRD pattern, (c) and (d) SEM images of the manufactured nickel carbonate.

하여 불순물로서 존재하는 금속이온(망간, 칼슘, 아연 및 마그네슘)들을 약 99% 이상 제거하였다.

불순물이 제거된 염화니켈 용액에 탄산나트륨을 첨가하여 침전 및 가열 반응시켰으며, 같이 침전된 나트륨 성분을 제거하기 위하여 약 3번 정도 수세하여 90°C에서 건조하여 탄산니켈 분말을 제조할 수 있었다. 제조된 탄산니켈은 순도 99.9% 이상, 입도 7.1 μm를 가진 비교적 구형의 결정 분말을 얻을 수 있었다.

## 감사의 글

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

## References

- [1] H.M. Lee, M.Y. Park, G.H. Park and C.H. Park, "Wet etching of stainless steel foil by aqueous ferric chloride solution", *Korean Chem. Eng. Res.* 50 (2012) 211.
- [2] D.S. Yoon, G.W. Lee and C.H. Park, "Studies on the ferric chloride etching of shadow masks", *HWAHAK KONGHAK* 38 (2000) 393.
- [3] D.M. Allen and L.T. Ler, "Increasing utilisation efficiency of ferric chloride etchant in industrial photo-chemical machining", *J. Environ. Monit.* 1 (1999) 103.
- [4] H.Y. Lee, E.S. Ahn, C.H. Park and Y.S. Tak, "Regeneration of waste ferric chloride etchant HCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Appl. Chem. Eng.* 24 (2013) 67.
- [5] D.M. Allen and H.J.A. Almond, "Characterisation of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photo-chemical machining", *J. Materials Processing Technology* 149 (2004) 238.
- [6] K.K. Yoo, M.K. Jha, M.S. Kim, J.M. Yoo, J.K. Jeong and J.C. Lee, "Separation of Ni and Fe from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching solution of scrapped Fe-Ni alloy", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 17 (2008) 80.
- [7] J.W. Ahn and J.W. Yang, "Solvent extraction for the recovery of copper from hydrochloric etching solutions by alamine336", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 6 (1997).
- [8] M.S. Lee and M.S. Kim, "Recovery of nickel metal from the spent FeCl<sub>3</sub> etching solution by solvent extraction and chemical reduction", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 14 (2005) 48.
- [9] M.S. Lee and J.G. Chae, "Stripping of chloride by mineral acid solution from the loaded alamine336 phase", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 17 (2008) 37.
- [10] M.S. Lee and Y.K. Kwak, "Comparison of solvent extraction of iron(III) from chloride solution between alamine336 and TBP by using extraction isotherm", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 17 (2008) 29.
- [11] T. Sato, "Liquid-liquid extraction of iron(III) from hydrochloric acid solutions by tributyl phosphate", *Shigen to Sozai* 118 (2002) 612.
- [12] D.W. Kim, I.J. Park, G.H. Kim, S.W. Lee, H.L. Choi and H.C. Jung, "A study on the oxidation for regeneration of ferric chloride etchant", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 17 (2008) 37.

- tion of ferric chloride etching solution”, J. of Korean Inst. of Resources Recycling 26 (2017) 18.
- [13] D.W. Kim, I.J. Park, G.H. Kim, B.M. Chae, S.W. Lee, H.L. Choi and H.C. Jung, “A study on the oxidation process for the etching solution regeneration of ferric chloride using liquid and solid oxidizing agent”, Clean Technology 23 (2017) 158.
- [14] I.J. Park, D.W. Kim, G.H. Kim, H.J. Chae, S.W. Lee and H.C. Jung, “A study on the optimization of solvent extraction process of iron chloride etching waste solution”, Clean Technology 23 (2017) 279.
- [15] B.M. Chae, D.W. Kim, S.O. Hwang, D.H. Kim and S.W. Lee, “A study on the pilot scale experiment for the recovery of iron-nickel alloy etching waste solution”, Clean Technology (2017) in press.
- [16] Y. Gao, J. Wu, W. Zhang, Y. Tan, J. Gao, B. Tang and J. Zhao, “Synthesis of nickel carbonate hydroxide/zeolitic imidazolate framework-8 as a supercapacitors electrode”, RSC Advances 4 (2014) 36366.