재활용 황산니켈의 국내·외 품질기준현황 및 생산제품의 전해도금 성능 비교

박성철* · 김용환* · 신호정* · 이만승** · §손성호*

*한국생산기술연구원, **목포대학교 신소재공학과

The Status of Domestic and International Quality Standards for Recycled Nickel Sulfate and Comparison of Electroplating Performance Between Reagent and Recycled Products

Sung Cheol Park*, Yong Hwan Kim*, Ho Jung Shin*, Man Seung Lee** and §Seong Ho Son*

*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, 406-840, Korea

**Department of Advanced Materials Science and Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Jeonnam, 58554, Korea

요 약

국내에서는 1997년 우수 재활용제품(good recycled product, GR) 인증 제도를 도입하여 자원과 에너지 사용효율 개선을 증진하고 있으나 산업계 및 사회 전반적으로 재활용 소재에 대한 인식 부족으로 인해 재활용 제품 사용이 잘되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 니켈 소재의 국내·외 품질 기준 현황을 조사하였고, 광석으로부터 제조된 황산니켈과 폐리튬이온전지로부터 재소재화 된 황산니켈에 대하여 전해도금 공정에서의 순도 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 평가 결과, 전해도금 산업에서 사용 시 재활용 황산니켈과 고순도 황산니켈 시약의 품질은 차이가 없는 것으로 판단된다.

주제어 : 황산니켈, 유가금속, 재활용, 품질, 성능시험

Abstract

In Korea, a good recycled product (GR) certification system was introduced in 1997 to improve resource and energy use efficiency. However, in industry and society, recycled products are not used well because of the lack of awareness of recycled materials. In this study, the status of domestic and international quality standards for nickel materials was investigated, and the purity and electrochemical properties of nickel sulfate prepared from ore and nickel sulfate recovered from waste lithium-ion batteries were evaluated during the electroplating process. As a result of the test, it was found that there is no quality difference between recycled nickel sulfate and high-purity nickel sulfate reagents when used in the electroplating industry.

Key words : Nickel sulfate, Valuable metal, Recycling, Quality standard, Performance test

· Received : May 6, 2021 · Revised : May 26, 2021 · Accepted : June 3, 2021

§ Corresponding Author : Seong Ho Son (E-mail : shson@kitech.re.kr)

Advanced Functional Technology R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, 156 Gaetbeol-ro, Yeosu-gu, Incheon 21999, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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. 서 론

최근 니켈 사용이 증가함에 따라 가격이 급등하고 있으며, 니켈 원광 주요 생산국 중 하나인 인도네시아의 니켈 원광 금수조치가 이루어짐에 따라 국내 니켈 생산부족 문제가 예상되고 있다¹⁾. 중국에서는 희토류 자원 무기화 정책을 시도하고 있으며, 이는 희토류 및 유가금속에 대한 재활용 기술개발의 촉매로 작용하고 있다. 안정적인 희토류 및 금속자원 확보를 위해 환경부에서는 2009년 「폐금속자원 재활용 대책」, 2016년 「자원순환기본법」, 산업통상자원부에서는 2009년 「희소금속 소재산업 발전 종합대책」 등을 통해 자원을 효율적으로 이용하여 폐기물의 발생을 최대한 억제하고 발생된 폐기물의 순환이용 및 적정한 처분을 촉진하여 천연자원과 에너지의 소비를 줄임으로써 환경을 보전하고 지속 가능한 자원순환사회를 만들어 장차 희소금속 및 유가금속의 안정적 확보 가능한 대책을 발표하였다²⁻⁴⁾. 현재 니켈 함유 폐자원은 니켈 합금 스크랩, 건전지, 도금 폐액 및 슬러지 등 다양한 형태로 수거된다. 수거된 니켈 함유 폐자원은 선별 후 파쇄·분쇄, 비중 선별 후 환원반응을 통한 저품질 니켈 조금속을 제조하고 전해정련 공정을 거쳐 99.9% 이상 순도의 니켈 잉곳을 생산하는 공정이 일반적이다^{5,6)}. 최근 리튬이온전지 사용이 증가하면서 공정부산물 및 폐리튬이온배터리 발생량이 증가하고 있으며, 이를 회수하여 건식 및 습식 재활용 공정을 통해 유가금속을 회수하고 있다. 하지만 산업계에서 요구되는 회수 유가금속 및 화합물 성능의 신뢰성 부족으로 인하여 활발히 사용되고 있지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위해 정부에서는 1997년부터 우수재활용제품(Good Recycled product, GR) 인증 제도를 제정, 운영하여 오고 있으며 자원순환 산업 제품의 소비자 인식 개선을 위해 노

력하고 있다⁸⁾. 본 연구에서는 합금, 도금, 배터리 등에 주로 사용되는 광석으로부터 기인한 황산니켈과 페리튬이온전지부터 재소재화 된 황산니켈에 대한 성분분석, 전해도금 성능 및 도금층 특성 분석을 통해 재자원화 소재의 특성을 비교 분석하고자 하였다.

2. 국내·외 황산니켈의 품질 기준 현황

국내 황산니켈의 시약 품질 기준은 산업통상자원부 국가기술표준원의 규격인 ‘KS M 8440 : 2008’, ‘황산니켈(II)·6수화물’이라는 명칭으로 1997년 12월 31일 제정되어 시행되어오고 있다⁷⁾. Table 1에서와같이 황산니켈(II)·6수화물의 순도 기준은 99.0 ~ 102.0 % 이고, 불순물 관리 원소는 염소(Cl), 질소(N), 나트륨(Na), 칼륨(K), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 아연(Zn), 납(Pb), 망간(Mn), 철(Fe) 및 코발트(Co) 성분에 대한 불순물 한계치를 설정하고 있다. 국내 재활용 황산니켈 품질 기준은 우수재활용 제품(GR) 품질인증 기준번호 ‘GR M 8003-2016’, ‘재활용 황산니켈’이라는 인증대상 품목으로 2016년 5월 23일 제정되어 시행되어오고 있다⁸⁾. 이 기준은 “페니켈 촉매, 폐 전기 전자제품 등 산업폐기물로부터 회수된 황산니켈과 페니켈 도금액 등의 원료로부터 제조한 재활용 황산니켈(II)·6수화물(NiSO₄·6H₂O)”로 정의되며, 순도를 명시하지 않았다. Table 2에서 Ni과 Co 합이 18 % 이상 함유하여야 하며, 불순물 관리 원소는 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 아연(Zn), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr) 성분에 대한 불순물 한계치를 설정하고 있다. 국외 황산니켈 시약 품질 기준으로 일본은 Table 3에서와같이 ‘JIS K 8989:1995’명칭으로 규격⁹⁾이 명시되어 있고, 국내 황산니켈(II)·6수화물 KS규격과 비교하여 순도 및 불순물

Table 1. Quality standard of nickel sulfate hexahydrate in Korea (KS M 8440 : 2008)

Purity (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	impurity composition, %											
	Cl	N	Na	K	Cu	Mg	Ca	Zn	Pb	Mn	Fe	Co
99.0 ~ 102.0	≤0.001	≤0.002	≤0.01	≤0.01	≤0.001	≤0.01	≤0.01	≤0.002	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.03

Table 2. Quality standard of recycled nickel sulfate hexahydrate in Korea (GR M 8003-2016)

metal composition, %								
Ni and Co	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Cd	Hg	Cr
≥18.0	≤0.05	≤0.04	≤0.04	≤0.10	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04

Table 3. Quality standard of nickel sulfate in Japan (JIS K 8989:1995)

Purity (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	impurity composition, %											
	Cl	N	Na	K	Cu	Mg	Ca	Zn	Pb	Mn	Fe	Co
99.0 ~ 102.0	≤0.001	≤0.002	≤0.01	≤0.01	≤0.001	≤0.01	≤0.01	≤0.002	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.03

Table 4. Quality standard of tin in Germany (DIN 50970:1995-12)

Purity (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	metal composition, %	impurity composition, %						
	Ni	Co	Fe	Pb	Cu	Zn	Cd	As
99.0 ~ 102.0	≥ 24.0	≤0.01	≤0.001	≤0.005	≤0.005	≤0.001	≤0.004	≤0.0001

Table 5. Metal composition analysis of recycled nickel sulfate and nickel sulfate reagents by ICP-OES

Classification	Chemical composition of Nickel sulfate (wt.%)														
	Ni	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Cd	Hg	Cr	Li	Co	Mg	Na	K	Ca
Guaranteed Reagent Nickel sulfate from A company	21.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0031	0.0025
Extra pure Nickel sulfate from B company	21.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0050	0.0025	0.0008
Recycled Nickel sulfate from C company	21.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0015	0.0014	0.0015	0.0008	0.0006
Recycled Nickel sulfate from D company	21.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0157	-	-	0.0056	0.0012	-

관리기준이 동일하였다. 독일은 Table 4에서와같이 ‘DIN 50970:20002b’ 규격¹⁰⁾의 품질 기준이 지정되어 있고, 국내 KS 기준과는 달리 24 % 이상의 니켈이 함유하여야 하며, 불순물 관리 원소는 코발트(Co), 철(Fe), 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 비소(As) 성분에 대한 불순물 한계치를 설정하고 있다. 일본과 독일은 국내 GR규격과 같은 재활용 황산니켈(II)·6수화물 품질 기준 규격은 없었다.

3. 천연자원 및 재활용 황산니켈의 성능 및 특성 평가

3.1. 천연자원 및 재활용 황산니켈의 성분분석

천연자원에서부터 시약급 황산니켈을 제조하여 판매하고 있는 국내 1개사 및 해외 1개사 제품과 국내 재활용을 사업화하고 있는 2개 회사의 재활용 황산니켈 제품에 대하여 니켈 함유량 및 불순물 농도를 ICP-OES(Inductively

coupled plasma optical emission spectrometry)으로 분석하여 Table 5에 나타내었다. 분석 결과 황산니켈 내 니켈 함량은 21.1 wt.%에서 21.9 wt.% 가량으로 측정되었다. 시약급 황산니켈의 불순물은 비금속인 Na, K 및 Ca가 검출되었고, 재활용 황산니켈에서는 비금속인 Na, K 및 Ca 불순물 이외에도 폐니켈자원 원료에 따른 금속 불순물 Co 및 Li 이 검출되거나 Mg 이 검출되었다. 재활용 황산니켈을 분석한 결과 2개 회사 제품 모두 재활용 황산니켈 표준 규격인 ‘GR M 8003-2016’의 불순물 관리기준을 모두 만족하였다. 고순도 황산니켈 시약과 재활용 황산니켈의 순도는 모두 99.9% 이상으로 분석되었다. 황산니켈의 주요 성분인 황산이온(SO₄²⁻) 농도를 IC(Ion chromatography)를 사용하여 분석하였고, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 초고순도 황산니켈 시약(A 사) 및 재활용 황산니켈(C 사, D 사)의 황산이온 농도는 약 365 ppm으로 함유량이 비슷하였고, B사 고순도 황산니켈 시약의 황산이온 농도는 약 350 ppm으로 다소 낮게 측정되었다. 따라서, 황산

Table 6. Sulfate ion concentration analysis of recycled nickel sulfate and nickel sulfate reagents by ion chromatography

Classification	Guaranteed Reagent Nickel sulfate from A company	Extra pure Nickel sulfate from B company	Recycled Nickel sulfate from C company	Recycled Nickel sulfate from D company
SO ₄ ²⁻ ion concentration	365.72 ppm	349.61 ppm	364.57 ppm	365.54 ppm

Table 7. Make-up electrolyte condition of nickel electroplating for the parts of bright decorative

Composition	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiSO ₄ ·6H ₂ O	H ₃ BO ₃	Brightener A	Brightener B	Organic Additive C
Ni Electrolyte	300 g/L	80 g/L	45 g/L	10 ml/L	0.8 ml/L	2 ml/L

니켈의 순도 및 황산이온 농도 분석을 통해 천연자원으로부터 제조한 고순도 시약급 황산니켈과 재활용 황산니켈 성분의 유의미한 차이는 없는 것으로 판단된다.

3.2. 천연자원 및 재활용 황산니켈의 전해도금 특성평가

니켈 도금은 원하는 만큼 두께를 올릴 수 있고, 유광 및 무광 도금이 가능하며, 내식성 및 내마모성이 우수한 장점이 있어 IT 및 자동차 외장부품 등 다양한 분야에서 하지 및 중간 도금으로 주로 사용된다. 또한 Cr/Ni/Cu 다층 도금 공정은 금속 및 플라스틱 소재의 장식성과 내식성을 향상시킬 수 있는 주요공정 중 하나이다. 현재 고순도 황산니켈의 주요 사용처 중 하나인 니켈도금액 제조하여 전해도금 특성을 평가하고자 하였다. 고순도 황산니켈 시약 및 재활용 황산니켈을 사용하여 현재 장식용 제품 제조에 적용되고 있는 고광택 니켈 전해도금액 조성과 유기 첨가제를 Table 7의 조성으로 합성하여 제조하였다. Fig. 1은 니켈 전해도금액의 환원전위 및 한계 전류밀도 등 전기화학적 특성을 평가하기 위해 LSV(Linear Sweep Voltammetry)

법으로 측정한 결과이다. 전해도금이 시작되는 환원전위가 약 0.8 V이고, 전압이 안정적인 니켈 전해도금이 가능한 최대 전류밀도 범위는 25 A/dm²으로 분석되었다. 고순도 황산니켈 시약 및 재활용 황산니켈을 사용한 도금액에서 전해도금 공정 시 유사한 전압-전류 특성을 나타내었다. 전해도금 중 전해액의 불순물, 도금공정 중 기공 및 응력으로 인한 pin-hole, crack 및 blister 등의 불량 발생 할 수 있다. 시약급 황산니켈 및 재활용 황산니켈으로 제조한 도금액으로부터 니켈 전해도금을 수행하여 도금층의 표면 특성을 평가하였다. 니켈 전해도금 공정조건은 전해액 온도 50°C, 99% 순도의 니켈판을 양극, 구리판을 음극으로 사용하였다. 5 A/dm² 전류밀도를 6분간 인가하여 구리판 위에 약 5 µm 두께의 니켈 도금을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시약급 황산니켈 및 재활용 황산니켈로 제조한 전해액에서 도금한 샘플 모두 고광택을 띄는 균일 성장한 도금층이 관찰되었다. 니켈 도금층 표면의 pin-hole, crack 불량을 확인하기 위해 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 시약급 황산니켈 시약 및 재활용 황산니켈 사용 도금액에서 제조한 니켈 도금층의 표면 분석 결과 구리판 표면에 있는 line 형상이 관찰되었고, 일부 영역에서 세척 및 건조과정에서 오염된 것으로 보이는 검은색 형상이 발견되었으나, pin-hole 및 crack 불량은 발생하지 않았다.

Fig. 1. LSV measurement of nickel electroplating using reagent and recycled nickel sulfate.

3.3. 천연자원 및 재활용 황산니켈 도금액으로부터 제조된 니켈 도금층의 표면특성 평가

니켈 도금 표면의 외관 균일성은 제품의 외관 품질의 가장 중요한 요소 중 하나로, 일반적인 정량적 측정 방법은 광택도, 백색도, 표면 조도로 분석하는 방법이 있다. 니켈 도금층 표면의 광택도를 분광색차계를 통해 분석하여 Table 8에 나타내었다. 시약급 황산니켈 및 재활용 황산

Fig. 2. Nickel electroplating with reagent and recycled nickel sulfate electrolyte.

Classification	Observation position 1	Observation position 2	Observation position 3
Guaranteed Reagent Nickel sulfate from A company
Extra pure Nickel sulfate from B company
Recycled Nickel sulfate from C company
Recycled Nickel sulfate from D company

Fig. 3. The analysis of pin-hole and crack on the surface of nickel electrodepositon using reagent and recycled nickel sulfate.

Table 8. The Spectrophotometric analysis of nickel electroplating using reagent and recycled nickel sulfate

Classification	Spectrophotometer Analysis			
	Brightness (D65)	Saturation (D65)	Hue (D65)	Whiteness
Guaranteed Reagent Nickel sulfate from A company	83.25	6.82	0.83	81.89
Extra pure Nickel sulfate from B company	83.35	6.73	0.81	81.72
Recycled Nickel sulfate from C company	83.27	6.79	0.81	81.62
Recycled Nickel sulfate from D company	83.26	6.77	0.82	81.61

Table 9. The surface hardness of nickel electroplating using reagent and recycled nickel sulfate

Classification	Guaranteed Reagent Nickel sulfate from A company	Extra pure Nickel sulfate from B company	Recycled Nickel sulfate from C company	Recycled Nickel sulfate from D company
Surface Hardness	645 HV	632 HV	648 HV	639 HV

Fig. 4. Potentiodynamic polarization test results of nickel electrodeposition using reagent and recycled nickel sulfate.

니켈 사용 니켈 전해도금액으로 제조한 니켈 도금층 표면을 분광색차계로 측정된 결과 명도, 채도, 색상 및 백색도 값이 차이가 없는 것을 확인하였다. 장식부품의 표면 특성 중 중요 요소인 니켈 도금층의 경도를 측정하기 위해 비커스 경도기를 이용 KS D 8515:2015 시험법¹¹⁾으로 측정하였다. Table 9의 표면경도 측정결과 시약급 황산니켈 용액으로 도금한 니켈 도금층의 경도는 645 Hv와 632 Hv였고, 재활용 황산니켈 도금액을 사용하여 도금한 니켈 도금층 경도는 648 Hv와 639 Hv으로 차이가 나지 않았다. 표면장식용 고품택 니켈 전해도금에서는 내식성이 중요 요소 중 하나이다. 금속 도금층의 부식 거동을 관찰하기에는 많은 시간이 필요하므로 전기화학적 부식 시험을 통해 단시간 부식 특성을 평가하거나, 염수분무시험과 같

이 부식을 가속시켜서 시험시간을 단축시킬 수 있다. 니켈 도금층의 부식전위 및 부식 전류밀도 분석은 Potentiostat (Versastat 4, Ametek) 및 flat cell을 사용하여 측정하였다. Pt mesh의 상대 전극, SCE(Saturated Calomel Electrode)의 기준전극을 사용하였고, 상온 5% NaCl 용액에서 -0.6 ~ 0.3 V의 전압 범위 및 1 mV/sec의 scan rate로 실험하였다. Fig. 4의 tafel 분극 곡선에서 나타난 것과 같이 황산니켈 종류에 따른 니켈 도금층의 부식전위는 및 부식 전류밀도는 유사한 값으로 측정되었다. 장식용 고품택 니켈 전해도금에서 부식 시험으로 주로 사용되는 염수분무시험을 수행하였다. Erichsen 608-400L의 염수분무시험장치에 장입 후 KS D 8334:2015 시험법¹²⁾으로 240시간 유지 후 니켈 도금층의 표면 형상 변화를 관찰하였고 Fig. 5에 나타내었다. 고순도 시약급 황산니켈 및 재활용 황산니켈 도금액으로 제조한 니켈 도금층에서 240시간 염수분무결과 시험 시편 모두 백색 발생이 없었고, 외관의 변화가 없었다.

4. 결론 및 제언

본 논문에서는 광물자원에서부터 제조된 고순도 시약급 황산니켈과 폐리튬전지로부터 재자원화된 황산니켈의 국내·외 품질 기준 현황과 성분 및 순도 분석, 전해도금 성능 및 도금층 표면 특성을 평가하였다. 국내 황산니켈(II)-6수화물의 품질 기준은 천연자원과 재자원화 소재 품질 기준이 각각 마련되어 시행되고 있다. 일본과 독일의 경우 재자원화 황산니켈(II)-6수화물의 기준은 없었으

	Salt spray test time				
	Bare	48 hours	120 hours	192 hours	240 hours
Guaranteed Reagent Nickel sulfate from A company
Extra pure Nickel sulfate from B company
Recycled Nickel sulfate from C company

Fig. 5. The salt spray test result of nickel electrodeposition using reagent and recycled nickel sulfate.

며, 천연자원의 경우 국내 기준과 일본 기준이 동일하였고, 독일 품질 기준은 국내 품질 기준보다 제한되는 불순 금속 수가 적었다. 시약급 황산니켈과 재활용 황산니켈의 성분분석, 전해도금 및 도금층 표면 특성 평가 결과를 종합하여 비교해 보면 천연소재와 재자원화된 황산니켈 간 성능 차이는 없는 것으로 판단된다. 재자원화 금속 화합물 사용에 대한 산업계 및 사회 인식 개선을 위해서는 다양한 금속 순환 제품의 실제 사용환경 및 공정조건에서의 특성 평가를 통해 재자원화 소재에 대한 인식 개선이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구

과제(No. 20185210300010)로서 이에 감사드립니다.

References

1. Korea Resources Corporation (KORES), 2019 : Analysis of the recent nickel market share and prospects, Mineral Resources Information Focus v.2019-05, KOMIS Service
2. Ministry of Environment, 2009 : Waste metal resources recycling measures.
3. Ministry of Environment, 2016 : Framework Act on Resource Circulation.
4. Ministry of Trade, Industry and Engery, 2009 : Rare metal industry development measures.
5. Ho-Sang Sohn, 2021 : Current Status of Nickel Smelting Technology, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 30(2), pp.3-13.
6. Jae-Woo Ahn, Hyo-Jin Ahn, Seong Ho Son, et al., 2012 :

Solvent Extraction of Ni and Li from Sulfate Leach Liquor of the Cathode Active Materials of Spent Li-ion Batteries by PC88A, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 21(6), pp. 58-64.

7. Korean Agency for Technology and Standards, 2018 : Nickel (II) sulfate hexahydrate, KS M 8440.
8. Korean Agency for Technology and Standards, 2016 : Recycled nickel sulfate, GR M 8003-2016.
9. Japanese Standards Association, 1996 : Tin Metal, JIS H 2108:1996.

10. Deutsches Institute fuer Normung, 2013 : Electroplated coatings - Nickel chemicals for nickel baths - Requirements and testing, Corrigendum to DIN 50970:1995-12.

11. Korean Agency for Technology and Standards, 2020 : Metallic and related coatings - Vickers and knoop micro-hardness tests, KS D 8515:2020.
12. Korean Agency for Technology and Standards, 2016 : Methods of corrosion resistance test of metallic coating, KS D 8334:2015.

박 성 철

- 현재 한국생산기술연구원 부품기능연구부문 연구원
 - 당 학회지 제25권 4호 참조
-

김 용 환

- 현재 한국생산기술연구원 융합소재공정연구부문 수석연구원
 - 당 학회지 제25권 4호 참조
-

신 호 정

- 현재 한국생산기술연구원 자원순환기술정책실 실장
 - 당 학회지 제25권 5호 참조
-

이 만 승

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

손 성 호

- 현재 한국생산기술연구원 부품기능연구부문 수석연구원
 - 당 학회지 제25권 4호 참조
-