» 研究論文 «

廢리튬이온電池 陽極活物質의 黃酸 浸出溶液에서 PC88A에 의한
Ni 및 Li의 溶媒抽出

安在禹 · 安孝眞 · 孫誠皓 · 李基雄**

大眞大學校 新素材工學科, *韓國生產技術研究院, **성일하이텍(주)

Solvent Extraction of Ni and Li from Sulfate Leach Liquor
of the Cathode Active Materials of Spent Li-ion Batteries by PC88A.

Jae-Woo Ahn, Hyo-Jin Ahn, Seong-Ho Son and Ki-Woong Lee**

Dept. of Advanced materials & Science, Daejin University, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, Korea

**SungEel Hitech Co., LTD., Incheon, Korea

요 약

리튬이온전지 양극활물질의 황산침출액으로부터 니켈과 리튬을 분리·회수를 위하여 PC88A를 사용하여 니켈 및 리튬의 용매추출 연구를 실시하였다. 수용액상의 pH, 추출제의 농도 및 상비 변화 등 니켈과 리튬의 추출에 영향을 미칠 수 있는 인자들에 대한 추출 실험을 실시하였다. 실험 결과 평형 pH가 증가할 수록 니켈 및 리튬의 추출율 및 분리계수값이 증가하였고, pH 8.5에서 25% PC88A에 의해 니켈의 경우 99.4%, 리튬의 경우 28.7%의 최대 추출율을 보였다. 이 경우 분리인자값은 411.6을 나타내었다. McCabe-thiele 도표 분석 결과로 부터 니켈의 경우 상비(A/O) 1.5에서 3단으로 99%이상 추출이 가능하였다. 한편 탈거액으로 황산을 사용하였고, 최적의 Ni의 탈거를 위해서 필요한 황산농도는 50-60 g/L 이었다.

주제어 : 용매추출, PC88A, 니켈, 리튬, 리튬이온전지

Abstract

A study on the solvent extraction for the separation and recovery of Ni and Li from the leaching solution of active cathode materials of Li-ion batteries was investigated using PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester). The experimental parameters, such as the pH of the solution, concentration of extractant and phase ratio were observed. Experimental results showed that the extraction percent of Ni and Li and separation factor of Ni/Li were increased with increasing the equilibrium pH. More than 99.4% of Ni and 28.7% of Li were extracted in eq. pH 8.5 by 25% PC88A and the separation factor of Ni/Li was 411.6. From the analysis of McCabe-Thiele diagram, 99% of Ni was extracted by three extraction stages at phase ratio(A/O) of 1.5. Stripping of Ni and Li from the loaded organic phases can be accomplished by sulfuric acid as a stripping reagent and 50-60g/L of H₂SO₄ was effective for the stripping of Ni.

Keywords : Solvent extraction, PC88A, Nickel, Lithium, Lithium ion battery

* Received : September 19, 2012 · Revised : October 12, 2012 · Accepted : November 12, 2012

*Corresponding Author : Jae-Woo Ahn (E-mail: jwahn@daejin.ac.kr)

Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Hoguk-ro 1007, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 487-711, Korea
Tel : +82-31-539-1982 / Fax : +82-31-539-1980

©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

리튬이차전지는 하이브리드 자동차용으로 급속도로 용도가 확대되고 있어 사용량이 급증할 것으로 예상된다. 이러한 리튬이차전지의 양극활물질에는 망간, 코발트, 니켈 및 리튬 등이 사용되고 있으며 폐리튬전지 발생량이 증가함에 따라 자원재활용 측면에서 회수 방법에 대한 관심이 집중되고 있다.¹⁻⁶⁾ 리튬이차전지의 경우 초기에는 리튬과 코발트가 주성분인 LCO(LiCoO₂)계가 주축이었으나 고가의 코발트를 대체하기 위해 니켈, 망간이 많이 함유된 NCM(NiCoMn)계로 급격히 이동됨에 따라 단순 코발트만을 회수하는 공정에서 코발트, 니켈, 리튬을 동시에 분리·회수하는 공정 개발이 요구되고 있다. Table 1에 리튬이차전지 양극활물질중에 함유된 금속성분의 조성을 나타내었다.

이러한 리튬이차전지 양극활물질에서 유기금속을 회수할 경우 여러 가지 단위공정으로 연결되어 연속공정으로 조업이 진행되는 데 대표적인 예로 최근에 국내 S사에서 개발한 공정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 전처리한 한 시료를 황산을 이용하여 코발트 등의 금속 성분을 침출시킨 다음, 일차적으로 침출액중에 존재하는 철, 알루미늄, 구리 등의 금속성분을 pH를 조절하여 침전 제거시킨다. 이후에 용액중의 망간을 KMnO₄를 이용하여 제거를 하게 되면 용액중에는 코발트, 니켈 및 리튬의 3성분이 주로 존재하게 된다. 이 용액에서 추출제로 Cyanex272나 PC88A를 사용하여 코발트를 니켈 및 리튬이온과 선택적으로 분리하여 코발트를 황산코발트 또는 금속 코발트로 회수를 하게 된다. 한편, 코발트를 추출·분리하고 남은 추출잔액에는 니켈과 리튬이 존재하게 되는데 이 용액에서 니켈과 리튬을 각각 분리·회수하기 위하여 용매추출 기술을 적용하고자 하였다. 일본 공개특허(제 2004-307983호)에 의하면 니켈 추출제로 β-hydroxyl oxime계(LIX-84I) 추출제를 사용할 경우 리튬과의 분리성이 우수하나 유기상에 추출된 니켈을 탈거하는데 어려움이 있다는 단점

이 있다고 보고하였고,⁷⁾ 일반적으로는 D2EHPA나 PC88A 또는 Versatic acid 10 등과 같은 산성추출제가 니켈과 리튬의 분리 추출을 하는데 가능성이 있는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

본 연구에서는 상기 NCM계 양극활물질의 황산침출 용액에서 1차적으로 철, 알루미늄, 구리, 망간 및 코발트가 제거된 용액에서 니켈과 리튬을 분리·회수하기 위하여 추출제로 PC88A를 사용한 니켈 및 리튬의 추출 특성을 조사하고 두 성분의 최적 분리 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

실험에 사용한 침출용액은 국내 S사에서 제공받아 사용하였다. 먼저 파쇄·분쇄 등 전처리 공정을 거친 후 황산을 사용하여 침출하였으며 그 후 pH 조절과 용매추출법을 이용하여 Fe, Cu, Mn, Al 그리고 Co를 분리·제거하였다. 이 용액의 화학조성은 Table 2와 같으며 Ni 16.23 g/L, Li 5.45 g/L이며 다른 금속성분은 거의 존재하지 않았으나 용액의 중화과정에서 NaOH의 사용이 많아 Na 성분이 다소 많이 존재하는 것으로 확인되었다.

용매추출 실험을 위해 사용한 추출제로는 산성추출제인 PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 사용하였고, 협동효과(Synergistic

Table 1. Chemical composition of active cathode materials of Li-ion battery.

Elements	Metal Contents(%)						
	Co	Ni	Mn	Li	Fe	Cu	Al
LCO	48.51	1.81	1.06	6.68	0.03	0.002	0.28
NCM	10.84	25.57	17.56	7.14	0.006	0.002	0.78

Fig. 1. Flow sheet for the recovery of Co/Ni/Li from active cathode materials of lithium secondary ion battery.

Table 2. Chemical composition of leaching solution after removal of Fe, Cu, Mn, Al and Co.

Component	Mn	Co	Ni	Li	Na
Concentration(g/L)	-	-	16.23	5.45	28.88

Fig. 2. Experimental method.

effect)를 고찰하기 위하여 TBP(Tri-butyl phosphate)를 사용하였으며, 희석제로는 Exxsol D80 (Exxon Mobil Chemicals)을 사용하였다.

실험 방법으로는 Fig. 2와 같이 침출용액(수상)과 추출제가 함유된 유기상을 혼합하여 pH 조절을 한 후에 일정시간 반응을 시켰다. 이후에 약 20분간 정치시킨 다음 상분리를 한 후에 수용액상을 여과하고 금속 이온 농도를 측정하여 각 금속의 추출율을 구하였다. pH측정 및 조절은 Orion사의 pH미터(Model : 720A)를 사용하였고, 수용액상의 금속농도는 ICP-AES(PerkinElmer / Optima-4300 DV)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 평형 pH에 변화에 따른 Ni 및 Li의 추출율 및 분리인자값 분석

양극활물질을 황산을 사용하여 침출할 경우 코발트, 니켈, 리튬 등의 금속성분은 침출용액중으로 용해되어 양이온으로 존재하게 된다. 이러한 용액에서 금속을 추출하기 위해서는 일반적으로 양이온 교환반응 기구에 의해 추출되는 산성추출제를 사용하며 산성추출제의 일종인 PC88A를 사용할 경우 추출 반응식은 (1)과 같다. 따라서 수용액중의 pH(산도)가 추출 반응에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3. Effect of equilibrium pH on the extraction of Ni and Li.(25°C, O/A : 1)

따라서 본 연구에서는 평형 pH를 6.0에서 8.5까지에 조절하면서 Ni 과 Li의 추출 거동을 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로 부터 Ni의 경우는 초기 평형 pH가 6.0에서 약 73%의 추출율을 나타내다가 pH 증가에 따라 추출율이 꾸준히 증가하여 pH 8.5에서는 99.4%의 추출율을 보였다. 반면에 Li의 경우는 초기 15%정도의 추출율을 보이다가 pH 증가에 따라 조금씩 증가하여 평형 pH가 7.5에서부터 추출율이 25-30%정도로 추출율이 다소 낮은 값을 나타내었다. 한편, 추출제인 PC88A에 TBP를 약 10% 첨가하여 협동효과를 고찰하여 결과를 Fig. 3에 같이 나타내었다. 이 결과로부터 PC88A에 TBP를 10% 첨가하여 추출한 경우 니켈은 추출율에 크게 영향을 미치지 않았으나 리튬의 경우에는 추출율 항상에 크게 기여하는 것으로 관찰되었다. Table 3에는 상기 결과에 대해 니켈 및 리튬 성분에 대해 분리성을 고찰하기 위해 분배계수(distribution coefficient : D)와 분리계수(Separation factor : β) 그리고 추출율(Extraction percentage: E)을 구하여 나타내었다. 각 금속의 분배계수(distribution ratio : D)는 다음과 같이 정의된다.

$$D = C_{MO}/C_{MA} \quad (2)$$

여기서 C_{MO} , C_{MA} 는 평형시의 유기상 및 수상중의 금속농도이다.

Table 3. Effect of equilibrium pH on the extraction of Ni and Li (Ni 16.5 g/L, Li 5.42 g/L, O/A = 1)

Eq. pH		25%PC88A			25%PC88A + 10%TBP		
		D	β (D_{Ni}/D_{Li})	E	D	β (D_{Ni}/D_{Li})	E
6.0	Ni	2.70	15.32	73.0	3.76	6.14	79.0
	Li	0.18		15.0	0.61		38.0
6.5	Ni	4.88	25.63	83.0	6.32	8.57	86.34
	Li	0.19		16.0	0.74		42.44
7.0	Ni	10.36	46.89	91.2	11.12	14.28	91.75
	Li	0.22		18.1	0.78		43.78
7.5	Ni	19.41	59.81	95.1	21.90	25.46	95.63
	Li	0.32		24.5	0.86		46.24
8.0	Ni	46.62	135.49	97.9	87.26	80.20	98.87
	Li	0.34		25.6	1.09		52.11
8.5	Ni	165.67	411.57	99.4	320.94	278.05	99.69
	Li	0.40		28.7	1.15		53.58

추출률(E)은 다음과 같이 정의되고, 추출율과 분배계수는 다음과 같은 관계가 있다.

$$E(\%) = (100 \times C_{MO}V_O) / (C_{MO}V_O + C_{MA}V_A) \\ = (100 \times D) / (D + V_A/V_O) \quad (3)$$

여기서는 유기상 및 수상에의 부피를 나타낸다.

한편, 두 성분간의 분리성을 나타내는 분리계수(separation factor: β)값은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta = D_{Ni} / D_{Li} \quad (4)$$

여기서 D_{Ni} , D_{Li} 는 분리하고자 하는 두금속 니켈과 리튬의 분배계수이다.

표에서부터 분리계수값은 두 추출제의 경우 모두 pH가 증가함에 따라 증가하여 pH 8.5에서 단독추출제(25% PC88A)인 경우 411.6, 그리고 혼합추출제(25% PC88A + 10% TBP)를 사용한 경우에는 278.1을 나타내고 있어 두 성분의 분리를 위해서는 pH 8.5 부근이 효과적이라는 것을 알 수 있다. 그러나 실제 조업에서는 니켈의 침전이 일어날 수 있고 또한 중화에 필요한 가성소다 사용량이 많아 지기 때문에 평형 pH는 7.0 내외가 적당하다고 생각된다. 한편, 리튬의 경우 혼합추출제를 사용할 경우 추출율이 다소 증가하는 경향을 보였다.

3.2. 추출제 농도 변화에 따른 추출거동

추출과정에서 추출제의 농도 변화에 따른 추출거동을 알아보기 위하여 추출제의 농도를 변화시키면서 실험을 실시하였다. 추출제의 농도는 5 vol.%에서 40 vol.%까지 5%간격으로 추출제의 농도를 변화시켜 실험을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Ni의 경우 추출제 농도 5%에서 40%까지 99%이상의 높은 추출율을 보이고 있다. 반면에, Li의 경우에는 5% PC88A에서 약12%의 추출율을 보이다가 추출제 농도가 증가할수록 추출율도 증가하여 40% PC88A인 경우에는 약 48%의 추출율을 나타내었다. 따라서 Ni과 Li의 선택적 분리를 위해서는 추출제 농도가 낮은 5% PC88A를 사용하는 것이 적절하다는 것을 알 수 있다.

3.3. 상비 변화에 따른 추출거동

추출과정에서 상비(유기상 및 수상의 부피 비) 변화에 따른 추출거동을 알아보기 위하여 O/A비를 변화시키면서 실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림 a)의 경우 Ni의 추출율은 O/A비가 증가하여도 99%이상의 일정한 값을 보였으나, Li의 경우는 O/A비가 증가함에 따라 추출율이 증가하여 O/A 3.5에서는 약 55%까지 증가하는 경향을 보였다. 이 경우 유기상중의 금속이온 농도는 그림 b)와 같이 유기상의 부피비가 증가하기 때문에 급격히 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 4. Effect of PC88A concentration on the extraction percentage of Ni and Li. (Eq pH 8.5, 25°C, O/A : 1)

따라서 O/A비가 증가할수록 두 금속의 분리성은 감소하는 것을 알 수 있다. 한편, A/O비 증가(O/A비 감소)시키는 경우에는 Ni의 경우는 별 영향이 없이 추출율이 높으나 Li의 경우는 추출율이 감소하는 경향을 보였고, Ni의 경우 유기상중의 농도가 증가하여 A/O 3.5에서 약 60 g/L 정도로 농축됨을 알 수 있었다. 따라서 Ni와 Li의 분리성 측면에서는 A/O비를 증가시켜 추출하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다.

3.4. McCabe-Thiele diagram

Mixer settler를 사용하여 연속공정에 의해 금속이온을 추출하고자 할 경우 일반적으로 McCabe-Thiele 도표 분석을 통해 이론적인 추출단수를 결정하는데, 수용액상과 유기상의 상대적인 부피와 분배계수(distribution coefficient)를 같이 도표에 나타낸 것이 McCabe-Thiele diagram이다. Fig. 6에서 곡선으로 표시된 것이 유기용매층(유기상)으로 추출된 금속과 수용액상에 남아있는

Fig. 5. Effect of phase ratio(O/A) on the extraction of Ni and Li by PC88A. (25% PC88A, Eq. pH8.5, 25°C)

Fig. 6. McCabe-Thiele diagram of Ni by 25% PC88A. (Eq. pH = 7.0, 25°C)

금속의 분배를 나타낸 추출등온곡선(Extraction isotherm)이며, 직선으로 나타낸 것은 수용액상과 유기상의 비를 나타낸 공정선(operating line : A/O비)이다. 본 연구의 경우 침출 용액 중에 Ni의 이론적인 추출단수를 결정하기 위해 분석하였는데, 초기농도가 15.0 g/L인 경우 평형 pH 7.0에서 상비(A/O) 1.0으로는 점선으로 표시한 바와 같이 2단으로 99%이상의 Ni이 추출 가능하다는 것을 알 수 있고, A/O비가 1.5인 경우에는 3단으로 99% 이상 추출이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

3.5. 황산 농도에 변화에 따른 Ni 및 Li의 탈거 거동

유기상으로 추출된 니켈과 리튬을 원하는 형태의 화합물이나 또는 금속으로 회수하기 위하여 탈거(stripping)공정을 거치게 된다. 이 경우 반응식은 다음과 같으며 수용액의 산도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 따라서 황산을 탈거액으로 선정하여 실험을 실시하였다.

25% PC88A를 사용하여 O/A = 1에서 Ni 과 Li가 추출된 유기상으로부터 황산농도를 20 g/L, 30 g/L, 50 g/L, 70 g/L로 변화시켜 가면서 상온에서 탈거율의 변화를 분석하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 Ni의 경우는 황산농도가 증가함에 따라 탈거율이 증가하여 50 g/L에서 73% 정도의 탈거율을 보였는데 Li의 경우는 오히려 초기에 탈거율이 80%내외로 높다

Fig. 7. Stripping % of Ni & Li with H₂SO₄ concentration. (Org. phase: 15.88 g/L Ni, 1.69 g/L Li, 25°C, O/A = 1.0)

Fig. 8. Effect of O/A ratio on the stripping of Ni & Li. (25% PC88A, 25°C, H₂SO₄: 50 g/L)

가 황산농도가 증가함에 따라 탈거율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 따라서 Ni의 탈거를 위해서는 황산 농도 50-60 g/L 정도가 효과적이라는 것을 알 수 있다. 한편, 금속이 추출된 유기상과 탈거액으로 50 g/L 황산 용액을 사용하여 상비(O/A) 변화에 따른 Ni와 Li의 탈거율을 조사하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림으로 부터 Ni의 경우, O/A = 1.0에서 탈거율이 75.5%였는데 O/A가 2.5로 증가함에 따라 48.36%로 감소하는 경향을 보였다. 한편 Li의 경우에도 Ni와 비슷

한 탈거 경향을 보였으나 O/A 2.5에서 탈거율이 Ni보다 다소 높았다.

4. 결 론

Ni과 Li이 함유된 황산용액에서 PC88A를 이용하여 두 성분의 추출·분리성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ni의 경우 평형 pH가 5.5에서 약 55%의 추출율을 pH 8.5에서는 99%이상의 추출율을 보였고, 반면에 Li의 경우는 초기 17%의 추출율을 보이다가 평형 pH 7.5에서부터 추출율이 25-30%를 나타내고 있어, 평형 pH 8.0-8.5 부근이 Ni의 추출율 및 Li와의 분리성이 우수하였다.

2) 상비변화 추출실험 결과로부터 A/O비를 증가시키는 것이 Li의 농축율을 높일수 있고 두 금속의 Li와의 분리성도 증가한다는 것을 알 수 있었다.

3) 니켈의 경우 초기농도가 15.0 g/L인 경우 평형 pH 7.0에서 상비(A/O) 1.0에서 2단으로, A/O비가 1.5인 경우에는 3단으로 99% 이상의 추출이 가능하다는 것을 알 수 있다.

4) 황산농도 증가에 따라 Ni의 탈거율은 증가하는 경향을 보이는데 Li의 경우는 오히려 감소하는 경향을 보였으며, Ni의 탈거를 위한 최적 황산농도는 50-60 g/L이었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 “제조현장 녹색화 사업”의 지원으로 수행되었습니다.”

참고문헌

1. J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, et al., 2008 : “A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries,” J. Power sources 177, 512-527.
2. Dorella, G., Mansur, M., 2007 : “A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues,” J. Power sources 170, 210-215.
3. Swain, B., Jeong., Lee, J.C. et al., 2007 : “Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium batteries,” J. Power sources 167, 536-544.
4. Zhang, W.P., Yokoyama, T., Itabashi, O., et al., 1998 : “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries,” Hydrometallurgy 47, 259-271.
5. Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J. S., 2005 : “Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes,” Hydrometallurgy 79, 172-181.
6. T. Georgi-Maschler., B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, 2012 : “Development of a recycling process for Li-ion batteries,” J. of Power Source 207, 173-182.
7. JP Patent 2004-307983 “Recovery of nickel from nickel containing solution.”
8. JP Patent 2006-57142 “Method for recovery of lithium”

安 在 禹

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

安 孝 眞

- 대전대학교 신소재공학과 학사
- 현재 대전대학교 신소재공학과 대학원

孫 誠 皓

- 고려대학교 금속공학과 학사
- 고려대학교 금속공학과 석사
- 고려대학교 금속공학과박사
- LG 전선 기술개발팀장
- 현재 한국생산기술연구원 수석연구원

李 基 雄

- 현재 성일하이텍(주) 부설연구소 소장
- 당 학회지 제18권 5호 참조