

폐리튬 이온전지 침출용액으로부터 유가금속 회수

강은희, 김낙형, 양동효, 신선명, 손정수
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Reclamation of valuable metals from the leachate of spent lithium ion batteries.

Eun-hee Kang, Nak-hyung Kim, Dong-hyo Yang, Shun-myung Shin, Jung-su Shon
Recycling Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
30 Gajung-dong, Yusung-ku, Daejeon, Korea

1. 서론

고도 경제성장에 따른 대량생산과 대량소비로 생겨나는 폐기물의 양은, 매년 증가하고 있다. 지구온난화, 산성비, 오존층 파괴 및 유해 폐기물등 여러 가지 형태의 지구환경문제는 대부분 폐기물이 원인이라는 것을 누구도 부정할 수 없다. 또한 자원이 부족한 우리나라의 경우는 이들 폐자원의 재활용에 대한 연구가 중요하다.

리튬이온 이차전지는 대량생산과 더불어 폐기 되어지는 양도 매년 증가하고 있는 추세이며 이들을 폐기 처분하였을 경우에 이차 전지에 포함되어져 있는 구리, 니켈 등의 중금속뿐만 아니라 전지내부의 유기 전해액을 매립할 경우 토양오염의 문제를 유발시킬 수 있다. 또한 리튬이온 전지는 종류에 따라 성분의 차이는 있지만 Co(5-20 %), Ni(5-10 %), Li(5-7 %) 정도의 유가 성분이 함유되어 있으며, 약 15 %의 유기용액, 약 7 %의 플라스틱으로 구성되어 있다. 따라서 리튬전지 스크랩을 리사이클링 하면 유가금속을 회수할 수 있으므로 유효자원의 확보와 지구환경보전의 측면에서 반드시 필요하다.

2. 이론

폐리튬 이차전지의 구조와 성분은 제조회사에 따라 다르지만 일반적으로 음극은 탄소, 양극은 LiCoO_2 를 활물질로 사용하고 있으며, 도전체로 carbon black을 유기 결합체와 함께 사용하고 있다. 그리고 휴대용 전자기기가 기술의 발달로 가볍고 작아지면서 동력원인 리튬전지의 개발방향도 고밀도화, 경량화로 초점이 맞춰지면서 리튬전지의 구조와 성분이 큰 변화를 이루고 있다. 특히 최근 리튬 셀이 원통형에서 박막형으로 구조가 크게 바뀌고 있다.

국내에서 발생하는 폐리튬 전지를 수집하여 분석한 결과 대략적인 전지의 구조는 Fig. 1과 같으며, 리튬전지의 구성성분별 및 원소별 성분 분석한 결과는 Table 1 및 Table 2와 같다.

Table 1. Chemical composition of Lithium ion secondary battery. (wt %)

Cathode (LiCoO ₂)	Case (SS)	Collector (Cu/Al)	Tap (Ni)	Cap (Ni Steel)	Vent (Al)	Anode (Carbon)	Electrolyte (PC/EC)	Separator (PP/PE)	Gasket (PP)
27.4	22.8	13.7	1.1	1.1	0.7	16.0	13.7	2.3	1.1

Table 2. Composition of cathode, Anode. (wt %)

Cathode	Co 50%, Li 7.2 %, Acetylene black 1%, O & binder
Anode	Graphite >95%, Acetylene black, binder
Mise.	SS 60.7%, Cu 28%, Al 7%, Ni 4%

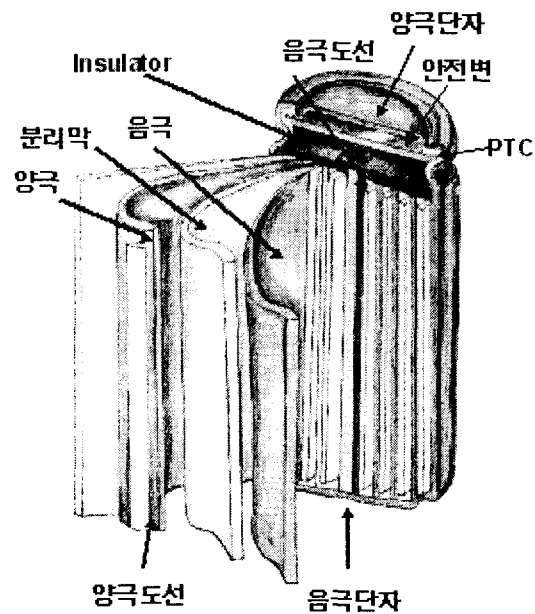


Fig. 1 Schematic diagram of lithium ion secondary battery.

3. 실험

침출재료는 페리튬 이온전지를 파·분쇄하여 회수한 20mesh (850 μ m)이하크기의 파쇄물인 양극활 물질을 사용하였다. 침출 반응시 황산농도와 H₂O₂의 첨가량을 변수로 하여 황산 환원침출을 하였다.

침출 용액을 여과하여 여과액을 성분 분석하였고, 여과액으로부터 코발트를 회수하기 위하여 중화 침전법을 이용하였으며, 불순물의 유입을 막기위해 LiOH를 사용하여 침출 용액의 pH를 조절하면서 코발트를 침전 회수하였는데 초기 용액의 pH는 0.5이었다. 침전후 여과하여 여액에 잔류하고 있는 리튬은 Na₂CO₃를 이용하여 리튬 탄화물로 회수하였다. 반응온도와 Na₂CO₃의 농도를 반응 변수로 하여 실험하였다. 침출실험시 여액(filtrate)과 여재(cake)를 분리하고 침출여액으로부터 코발트와 리튬의 함량을 분석하였다. 고체 및 용액의 성분분석은 원자흡광분석기(Atomic Absorption spectrophotometer, SpectrAA-400, Perkin-Elmer M3100)와 유도결합 플라즈마분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, JEOL, JY-38)를 사용하였다.

4. 결과 및 토론

4-1. 황산침출 및 환원제의 영향

황산농도 2 M, 반응온도 75 $^{\circ}$ C, 교반속도 300rpm, 초기 광액농도 50g/L의 조건에서 분쇄산물의 황산침출실험을 수행하였다. 용액중의 Co와 Li의 농도로부터 계산한 침출율과 침출시간과의 관계를 보면, 60 분 이내에 용해반응이 거의 이루어졌으며, 이후 시간 변화에 의한 침출율의 증가는 크지 않았다. 특히 환원제를 첨가하지 않은 경우, Li의 침출율은 100%에 이르는 반면에 Co의 침출율은 60%이었다.

LiCoO₂에서 코발트는 Co(III)로 Li(I)과 복합산화물 형태로 존재하며, 황산용액에서 LiCoO₂을 용해시키면 코발트와 리튬은 각각 Co(III)와 Li(I) 황산염(sulfate) 형태로 용해가 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서 과산화 상태인 Co(III)는 Co(II) 보다 강산에서 불안정한 상태이 때문에 Co의 침출율이 낮아지는 것으로 생각된다.

따라서 리튬이온이차전지 재활용 목표가 되는 Co의 회수율을 향상시키기 위해서 침출율을 향상시켜야 하며, Co(III)에서 Co(II)로 환원시킬 수 있는 환원침출이 유리할 것으로 생각된다.

반응시간에 따른 Co와 Li의 침출율을 보면, H₂O₂의 첨가량이 증가할수록 Co의 침출율이 증가함을 알 수 있다. 전체적으로 보면 황산농도 2 M, 반응온도 75 $^{\circ}$ C, 교반속도 300rpm, 초기 광액농도 50g/L의 조건에서 Li는 황산만으로 전량 침출시킬 수 있으나 Co를 95% 이상 침출시키기 위해서는 H₂O₂ 첨가량이 15 vol% 이상이 되어야함을 알 수 있다.

4-2. Li, Co의 회수

침출 실험에서 얻은 최적 조건인 황산농도 2 M, 침출온도 75 $^{\circ}$ C, 초기 광액농도 50 g/L,

과산화수소 첨가량 15 vol%에서 10분의 반응시간을 통하여 얻은 침출용액에서 Co를 회수하기 위하여 중화 적정법을 이용하였다.

침출 용액의 pH를 변화시키기 위한 적정 용액으로 LiOH를 사용하였다. LiOH를 사용한 이유는 적정시 불순물 유입을 억제하기 위해서이다. 또한 pH에 따른 성분들의 조성을 살펴보면 Table 3.와 같다.

Table 3. Composition of solution by pH.

(단위 : g/L)

Co	2.74	2.65	2.56	2.91	4.589	4.768
Li	1.92	2.00	2.09	2.14	2.60	2.64
Cu	0.38	0.53	0.77	0.79	0.79	0.79
Ni	0.77	0.83	0.77	1.21	1.79	1.79

황산으로 침출한 여액의 조성을 보면 Co의 양은 4.4 g/L, Li의 양은 0.97 g/L, Cu 0.79g/L, Ni 1.79g/L로 구성되어 있는 것을 알 수가 있었다. 이때의 초기 pH는 0.5이었다.

LiOH 용액을 투여하면서 pH를 조절할 때, pH 1에서도 침전물이 생기나 용액이 강산인 관계로 이 침전물들이 다시 용해되고, pH 3.5 이상이 되어야 침전물들이 다시 용해되지 않는다. 용액의 pH가 9가 되면 Co의 농도는 10 ppm이하이다.

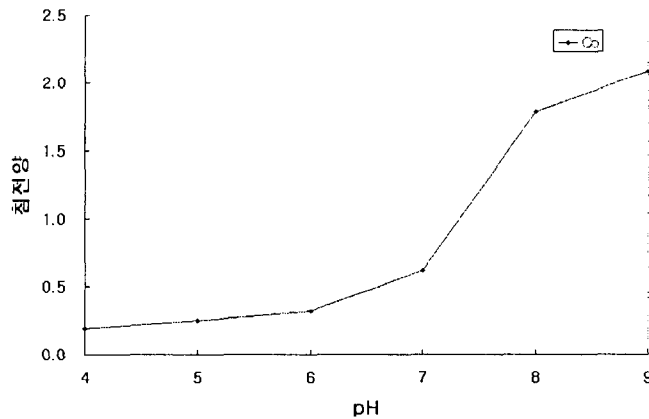


Fig 2. Precipitation of Co(OH)₂ by pH.

pH에 따른 침전율은 pH가 높아질수록 코발트가 침전되면서 리튬도 같이 침전되는 것을 알 수 있었다. 이때 리튬의 침전율은 약 10 %이었다.

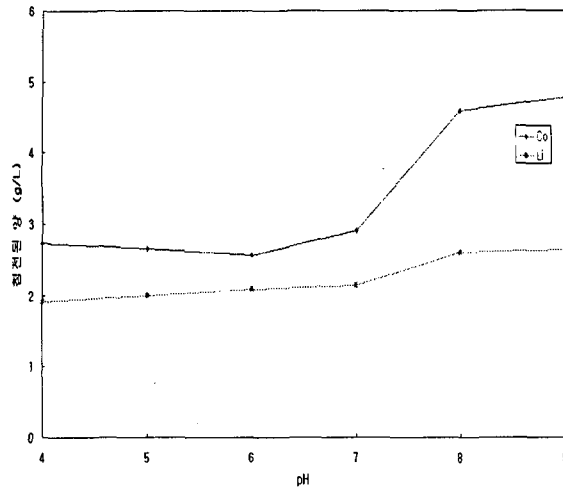


Fig 3. Recovery of Co, Li by pH.

코발트를 회수하고 난 후의 여액으로부터 Na_2CO_3 를 사용하여 Li을 탄화물로 침전 회수하였는데 Li_2CO_3 는 0 °C에서 1.54 g/L, 100 °C에서 0.72 g/L의 용해도를 보인다. 이것으로 Li_2CO_3 는 낮은 온도에서 침전이 잘 일어남을 알 수 있다.

5. 참고문헌

1. 조선일보 1999년 3월 26일
2. 일본경제신문(일본), 2000년 9월 27일
3. 일간공업신문(일본), 1999년 7월 29일
4. P. Zhang, T. Yokoyama, Hydrometallurgy, 47, 1998, p259
5. USGS, Mineral Yearbook, USGS, 1998
6. K. K. Daito, et al, JP 05,017,832, 1993. 1
7. Keramchemies GMBHGMBH, EP 650,209, 1995. 4,
8. A. J. Bossert, et al., US 4,637,928, 1987. 1
9. H. A. Goto, et al., EP 618,633, Hitachi LTD., 1994. 10
10. S. Kawakami, EP 613198, 1994. 8
11. T. Kellermann, DE 4,424,825, Ingenieurkontor Luebeck Gabler, 1996. 1