

二次電池 製造工程스크랩으로부터 高效率 親環境 코발트(Co)와 리튬(Li)의 回收에 關한 研究[†]

[†]李廷洲 · 鄭鎮度

湖西大學校 環境工學科

A Study on the Cobalt and Lithium Recovery from the Production Scraps of Lithium Secondary Battery by High Efficient and Eco-friendly Method[†]

[†]Jeong-Joo Lee and Jin-do Chung

Dept. of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

요 약

리튬이차전지 양극스크랩으로부터 코발트와 리튬을 회수하기위해 물리적 전처리, 침출, 용매추출 및 회수실험을 행하였다. 실험 재료로 제조공정에서 발생되는 코발트계 양극스크랩을 사용하여 단위공정별 최적조건을 구하였다. 물리적전처리 최적조건은 온도 500~550°C, 파쇄날 회전속도 1000 rpm이었으며, 침출 최적조건은 300 rpm, 2M H₂SO₄, 2.5M H₂O₂, 95°C이었다. D2EHPA(bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid) 와 PC88A를 각각 알루미눔과 코발트의 추출제로 사용하여 분리·정제하였으며, 코발트는 염기성시약을 사용하여 Co(OH)₂로, 리튬은 탄산나트륨 및 LiOH를 사용하여 탄산리튬(LiCO₃)으로 회수하였다. Co(OH)₂는 열처리를 하여 삼산화코발트(Co₃O₄)로 만들고 분쇄기를 사용하여 10 μm정도의 입자를 만들었다. 최적조건에서 코발트와 리튬 회수율은 99%이상, 리튬회수율은 99%이상이었으며, 삼산화코발트의 순도는 99.98%이상이었다.

주제어 : 삼산화코발트, 리튬, 리튬이차전지 양극스크랩, 코발트

Abstract

A study on the recovery of cobalt and lithium from Lithium Ion Battery(LIB) scraps has been carried out by a physical treatment - leaching - solvent extraction process. The cathode scraps of LIB in production were used as a material of this experiment. The best condition for recovering cobalt from the anode scraps was acquired in each process. The cathode scraps are dissolved in 2M sulfuric acid solution with hydrogen peroxide at 95°C, 700 rpm. The cobalt is concentrated from the leaching solution by means of a solvent extraction circuit with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA) and PC88A in kerosene, and then cobalt and lithium are recovered as cobalt hydroxide and lithium carbonate by precipitation technology. The purity of cobalt oxide powder was over 99.98% and the average particle size after milling was about 10 μm. The over all recoveries are over 95% for cobalt and lithium. The pilot test of mechanical separation was carried out for the recovery of cobalt from the scraps. The Co₃O₄ powder was made by the heat treatment of Co(OH)₂ and the average particle size was about 10 μm after grinding. The recovery was over 99% for cobalt and lithium each other and the purity of cobalt oxide was over 99.98%.

Key words : cobalt trioxide, lithium, cathode scraps of lithium secondary battery, recovery, cobalt

1. 서 론

리튬이온전지는 1991년 일본 소니사에 의해 리튬금속 대신 탄소를 음극으로 사용한 리튬이온전지가 개발되면서 실용화되었다. 최근 휴대전화, 노트북 PC 등 휴

[†] 2010년 10월 15일 접수, 2010년 10월 31일 1차수정
2010년 11월 30일 수리

* E-mail: jilee@recytechkorea.com

대전자기기의 보급량 증가와 용도 확대(Fig. 1)에 따라 매년 생산량이 급속히 증가하고 있으며 이차전지시장이 2008년 132억 달러에서 2015년 247억 달러로 약 2배 성장할 것으로 예측하고 있다. 이차전지는 대량생산되고 있으며 생산량이 매년 증가함에 따라 폐전지 뿐만 아니라 제조공정스크랩의 발생량이 증가하고 있다. 이들 스크랩에는 구리, 니켈, 망간 등 중금속 뿐만 아니라 전지내부의 유기전해액이 함유되어 있어 적정처리 없이 매립할 경우 환경오염의 문제를 발생시킬 수 있다.¹⁾ 리튬이온전지는 종류에 따라 성분과 함량차이가 있으며 코발트(Co)계의 경우 Co(5~10%), Li(5~10%), Cu(5~10%) 등의 유기금속이 함유되어 있고, Ni-Mn계의 경우 Co(0~20%), Li(5~10%), Ni(5~40%), Mn(5~40%) 등의 유기금속과 유기성분(8~15%), 플라스틱(10~15%)으로 구성되어 있다.²⁾ 따라서 다량 배출되고 있는 스크랩의 적정처리가 필요하며 자원이 부족하여 전량 수입하고 있는 우리나라에서는 자원보존 및 자원확보의 차원에서 이들 스크랩에 함유되어 있는 유기금속의 회수가 필수불가결하다. 2005년도부터 폐휴대전화와 함께 생산자책임재활용제도의 재활용 의무대상품목으로 지정되었으며, 이동통신사에 수거된 전지의 경우 폐휴대전화와 함께 재활용업체에 경매되어 처리되고 있다. 유럽에서는 폐전지 및 제조공정스크랩을 고온용융법에 의해 회수하고 있으며, 이 방법은 대량처리에는 유리하지만 초기 시설투자비용이 과다하고 배기가스 처리비용이 많이 드는 단점이 있다. 일본에서는 리튬이온전지제조공정에서 발생하는 스크랩으로부터 코발트 등 유기금속을 회수하는 기술을 개발하여 상용화 중에 있으며 폐전지의 처리기술에 대한 기술개발을 하고 있다. 국내에 코발트 정련회사가 있지만 전처리기술이 부족하여 폐전지나 제



Fig. 1. The cathode scrap sample for physical treatment (Size of sample : 20 cm L × 5 cm W).

조공정스크랩을 직접 회수하지는 못하고 있으며, 국내 국책연구소에서 파쇄 및 선별기술을 활용한 전처리기술을 개발하였으나 회수율문제로 상용화시키지 못하고 있는 실정이다. 따라서 국내실정으로 볼 때 리튬이차전지 스크랩의 리사이클링은 습식처리법이 유리하며 이를 위해서는 고효율 친환경적인 물리적 전처리기술이 반드시 필요하다. 또한, 리튬이차전지에는 고가의 희유금속인 코발트(cobalt)가 다량 함유되어 있으며 코발트의 용도가 리튬이차전지, 촉매, 합금, 자석분야 등 다양하기 때문에 대부분의 연구가 코발트회수에 초점을 맞추고 있다. 코발트 금속의 세계생산량은 1995년 약 21,000톤에서 2009년 약 52,000톤으로 2배 이상 증가하였다.

일본의 경우 이차전지 제조기술이 일찍부터 발달되었으며 재활용 기술개발에 관한 연구가 90년 초부터 진행되어 최근 상용적으로 리사이클링을 하고 있다. 리튬이차전지 재활용 기술개발에 대한 특허는 전체 출원건수의 60%가 넘으며, 전지 재활용을 대별하면 전지의 기능을 회복하여 재사용하는 방법과 전지를 해체하여 물리적 화학적 방법에 의해 원소별로 회수하는 방법으로 나누어진다. Daito 등³⁾은 하소-파쇄-분급으로 이어지는 페리튬일차전지의 재활용공정을 개발하여 수침출-중화법에 의해 목적금속을 회수하는 기술을 개발하였으며, 리튬회수에 중점을 두었다.

Bossert 등⁴⁾은 알칼리와 중성용액에서 반응성이 큰 리튬전지의 파쇄기술을 개발하였다. 이어서 Kawakami⁵⁾ 등은 폭발을 억제할 수 있는 방법으로 전지를 절단한 후 유기용매로 세척하는 방법으로 전해액을 회수하였고 리튬을 수산화물로 회수하고 기타 유기금속은 여과에 의해 회수하였다. Sumitomo metals mining⁶⁾은 페리튬이온전지를 파쇄, 자력선별 후 환원성분위에서 하소하여 코발트를 회수하는 공정을 개발하였다.

GMBH⁷⁾에서는 파쇄-분급-산침출-전해체취 공정을 개발하여 폐전지에서 Ni, Cu, Li, Mn, Co 등을 금속형태로 회수하는 기술을 개발하였다. Okamoto⁸⁾는 리튬이온전지로부터 코발트를 제외한 다른 금속을 전기방전, 열처리, 자력선별, 분류법등을 이용하여 회수하고 회수된 저품위 코발트는 열처리하여 고품위 코발트로 회수하는 공정을 개발하였다. Zhang⁹⁾은 페리튬이온전지에서 코발트와 리튬을 회수하는 연구를 하였으며, 금속 침출제로 염산을 사용하였고 용매추출법으로 코발트와 리튬을 분리하였다. 리튬 및 코발트에 회수율에 대한 침출제농도, 온도, 침출시간, 고/액비율 등의 factor의 영향을 검토하였다. 코발트는 용매추출로 회수하고 리튬

은 탄산나트륨을 사용하여 탄산리튬으로 회수하였다. Contestabile¹⁰⁾은 세가지 침출제를 검토하여 그 중 염산이 가장 효과적인 것을 밝혔다(2001). Catillo¹¹⁾는 질산을 침출제로 사용하는 리튬침출공정을 개발하였다(2002). 손¹²⁾등은 파쇄 선별기술을 이용한 코발트농축기술과 황산용액에서 용매추출공정을 사용한 코발트 및 리튬 회수기술을 개발하였다.

Lee¹³⁾등은 두 종류의 산용액을 선택하여 코발트와 리튬을 동시에 침출하여 유기금속을 회수하였다. 침출속도에 대한 Na₂SO₃, H₂O₂ 등의 영향을 조사하였으며 용매추출, 이온교환, 중화공정에 의해 코발트와 리튬을 분리하고 옥살산을 이용하여 코발트옥살레이트 형태로 유기금속을 회수하였다. Lee와 Rhee¹⁴⁾는 리튬이온전지로부터 리튬과 코발트를 침출하기 위해 질산을 침출제로 사용한 공정을 새로이 개발하였다 (2003). Kim¹⁵⁾은 리튬이온전지스crap으로부터 직접적인 방법으로 산화리튬코발트의 제조에 관한 연구를 행하였다(2004). Shin¹⁶⁾은 파쇄 및 선별처리에 의해 양극활물질을 분리한 후 황산침출하여 코발트를 회수하는 연구를 하였다(2005).

리튬이온전지(Lithium Ion Battery, LIB)의 제조공정에서 발생하는 양극스crap은 알루미늄시트(Aluminum sheet)에 산화리튬코발트(LiCoO₂)분말입자와 카본이 접착제로 코팅되어 있으며 코발트를 습식처리법에 의해 회수할 경우 알루미늄의 침출이 이루어져 침출액소비가 과다하게 소비되고 습식처리에 부하를 주게 된다. 따라서 공정효율성을 위해 알루미늄을 물리적 방법으로 제거한 후 습식처리에 의해 코발트를 회수하는 것이 바람직하다. 이에 본 실험에서는 알루미늄을 제거하고 코발트를 농축시키는 고효율 친환경 물리적전처리기술을 개발하고, 코발트농축물로부터 고순도 코발트를 제조하기 위한 화학적 처리기술개발 및 회수한 고순도 코발트를 소재원료물질로 사용하기 위한 소재화기술을 개발하고자 한다. 배터리 양극활물질 제조 시 사용되는 산화코발트는 순도 99.9%이상, 입자크기 5~15 μm의 입자를 사용하고 있으며, 본 실험에서 배터리양극 원료로의 사용가능성을 알아보기 위해 산화코발트 순도 99.98% 이상, 입자크기10 정도의 분말 제조기술을 개발하고자 한다. 본 연구에서는 리튬이온전지 스크랩으로부터 고가의 회유금속인 코발트를 친환경 고효율적 방법으로 회수하기 위하여 코발트 및 리튬이 함유되어 있는 양극활물질(cathode active material, LiCoO₂)를 알루미늄시트로부터 분리하기 위한 최적의 파쇄, 열처리, 선별기술을 개발하여 Pilot test를 행하였고 분리한 양극활물질로부

터 코발트를 고효율로 회수하기위해 침출, 정제(용매추출), 침전회수기술을 개발하였다. 또한, 회수한 코발트를 리튬이온전지 양극활물질의 소재로의 응용성을 확인하기 위해 회수한 코발트화합물을 열처리와 분쇄에 의해 삼산화코발트(Co₃O₄)를 제조하는 실험을 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 물리적 전처리실험

2.1.1 물리적 전처리실험용 시료

본 연구에서는 리튬이온전지 제조공정에서 발생된 코발트계 양극스crap을 사용하였으며 그 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 시료는 폭 5 cm, 길이 20 cm의 것을 사용하였다.

양극스crap의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 분석은 시료를 왕수로 침출한 후 상온으로 냉각하고 잔사를 여과하여 여액을 ICP(Perkin Elmer사, Optima 2000)로 정량 분석하였다.

2.1.2 물리적 전처리실험

물리적 전처리는 1차 파쇄, 소성, 2차 파쇄실험을 행하였다. 코발트계 양극스crap으로부터 양극활물질(LiCoO₂)을 분리·회수하기 위해 Cut crusher(한국기계엔지니어링, 3HP)로 파쇄한 후 입도별로 분리하여 입도별 유기금속의 함량을 분석하였다. 또한, 양극활물질과 양극물질(Al)의 분리도를 향상시킬 목적으로 접착성분을 제거하기위해 전기로(muffle furnace, MIR RF 1000B)에서 소성실험(소성온도 300~600°C, 소성시간 1~5 hr)을 행하여 분리도를 조사하였다. 또한, 양극활물질과 양극물질(Al)의 단체분리를 위해 소성한 샘플을 파쇄기로 일정시간 동안 파쇄한 후 파쇄산물을 입도별로 분리하고 분리된 산물을 왕수를 사용하여 침출한 후 ICP로 유기

Table 1. Chemical composition of cathode scrap of lithium ion battery(%)

No.	Co	Ni	Mn	Li	Al	Cu	Fe
1	52.2	0.0	0.0	7.3	9.5	0.0168	0.0259
2	48.3	0.0	0.0	6.8	15.0	0.0175	0.0403
3	45.1	0.0	0.0	6.1	20.2	0.0156	0.0613
4	44.7	0.0	0.0	5.9	21.5	0.0156	0.0611
5	19.2	0.0	0.0	2.5	60.3	0.0144	0.1661
6	34.7	0.0	0.0	4.6	36.5	0.0182	0.1080

금속의 함량을 분석하였다.

2.2. 산 침출

2.2.1 산 침출시료

코발트계 양극스크랩으로부터 물리적 전처리에 의해 분리·회수한 양극활물질(LiCoO₂) 분말을 침출실험 재료로 사용하였다(Fig. 2). 물리적 전처리한 양극활물질을 왕수로 침출한 후 ICP로 분석하였으며 화학조성을 Table 2에 나타내었다.

2.2.2 산 침출실험

알루미늄을 분리시킨 양극활물질 분말로부터 금속성분의 침출거동을 알아보기 위해 침출제로 황산(H₂SO₄), 환원제로 과산화수소를 사용 하였으며, 황산농도 1~3 M, 반응온도 40~95°C, 교반속도 0~1500 rpm, 고/액농도 10~100 g/L의 조건에서 침출실험을 행하였다. 침출실험 장치의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다. Bath의 물온도를 실험온도 40~95°C로 조절한 후 3구 플라스크(1L)에 일정량의 침출액을 넣고 침출액의 온도가 실험온도까지 도달하면 양극활물질을 넣고 교반하면서 일정시간 침출실험을 행한 후 침출액의 화학조성을 ICP로 분석하였다.

2.3. 용매추출

2.3.1 시료

고순도 코발트를 제조하기 위해 상기 침출시험(2.2.2)

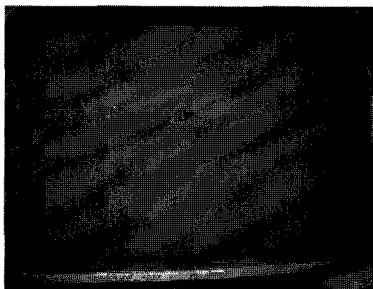


Fig. 2. The cathode active material recovered by physical treatment.

Table 2. Chemical composition of active material after physical treatment(%)

Element	Content, wt%					
	Co	Li	Al	Fe	Ni	Mn
Content	59.8	6.31	0.12	-	-	-

에 의해 만들어진 침출액을 사용하였다.

2.3.2 용매추출실험

추출용매로 D2EHPA와 PC88A를 희석재인 Kerosene에 일정비율 혼합하여 사용하였다. 분별깔대기에 침출용액과 추출용매를 일정비율로 넣은 후 5분 이상 상하로 격렬하게 흔든 다음 유기상과 수용액상이 완전히 분리될 때까지 정치한 후 유기상과 수용액상이 완전히 분리되면 하부에 있는 수용액을 먼저 분리하여 샘플링 후 일정비율로 증류수로 희석하여 ICP분석법으로 금속성분을 분석하였다. 수용액상을 분리하고 깔대기에 남아 있는 유기상내에 추출된 금속성분을 회수하기 위해 농도가 조절된 황산을 깔대기에 넣고 수분간 격렬히 흔들어 일정시간 유지시키면 유기상은 상부에 금속성분이 역추출된 역추출액은 하부에 분리되고 역추출액을 깔대기로부터 분리하여 희석한 후 ICP로 분석하였다. D2EHPA로 알루미늄 및 철의 추출실험을 하였고, PC88A를 사용하여 여액에 잔존하는 코발트 추출실험을 행하였다.

2.4. 코발트 및 리튬 침전회수

2.4.1 시료

용매추출실험을 통하여 알루미늄 및 불순물을 제거한 코발트 함유된 용액과 리튬이 함유된 추출여액을 침전실험용 시료로 사용하였다.

2.4.2. 침전실험

용매추출방법에 의한 정제실험을 통하여 얻어진 정액을 일정량 채취한 후 비이커에 넣고 농도 조절이 된 수산화나트륨용액을 사용하여 pH를 증가(pH 2~9)시키면서 코발트 침전에 대한 pH의 영향을 조사하였다. 코발트를 회수하고 남은 여액에서 리튬을 회수하기 위해

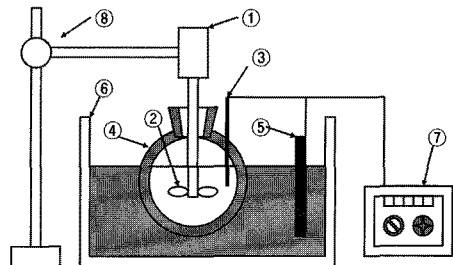


Fig. 3. Schematic diagram of leaching experiment.

- ①motor ②stirrer ③thermometer ④glass reactor
- ⑤heater ⑥bath ⑦controller ⑧stand

탄산나트륨을 첨가시켜 탄산리튬으로 침전시켜 회수하였다.

2.5. 산화코발트분말 제조

2.5.1 시료

침전회수공정에서 만들어진 수산화코발트를 실험 재료로 사용하였다.

2.5.2 분말제조 실험

산화코발트금속분말을 제조하기 위해 침전 회수하여 얻은 수산화코발트를 300~800°C에서 일정시간 유지시킨 후 냉각시켜 산화코발트를 제조하였다.²⁰⁾ 침전반응에 의해 얻어진 산화코발트의 평균입도는 50 μm이상이므로 이를 미세하게 분쇄하기 위해 Planetary micro mill을 사용하여 일정시간 분쇄실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 전처리에 의한 코발트 농축

Fig. 4는 코발트계 양극스크랩 50 g을 평량하여 Cut crusher를 사용하여 20초 간 파쇄한 후 입도별로 선별하여 분석한 결과를 보여준다. Fig. 4에서 보듯이 코발트 입도별 상태함량이 -65 mesh에서 61.2%로 가장 높았고 -18~+65 mesh에서 13.9%, +18 mesh에서 24.9%로 높음을 알 수 있었다. 또한, 코발트와 리튬의 입도별 상대 함량이 비슷하였으나 알루미늄은 파쇄 후 +18 mesh에서 90.9%로 입자크기가 크게 파쇄되었음을 알 수 있

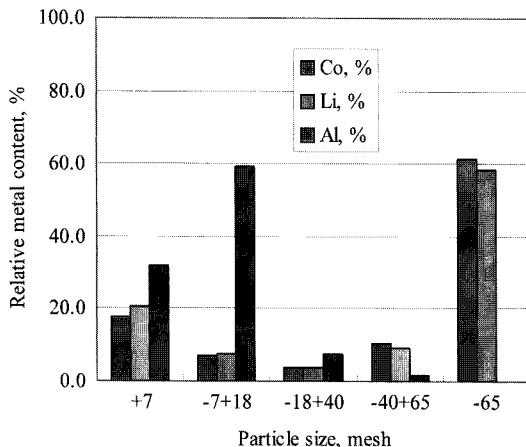


Fig. 4. Metal content according to particle size after cut crushing (sample wt. 50 g, time 20 sec).

었다.

이는 파쇄과정에서 알루미늄에 코팅되어 있는 양극활물질(입경이 5~15 μm)의 일부가 파쇄에 의해 알루미늄으로부터 분리되었으며 일부는 접착력에 의해 분리되지 않고 알루미늄에 그대로 접착되어 있었기 때문이며 활성물질과 알루미늄의 단체분리가 완벽하게 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 단체분리도를 높여 코발트 회수율을 높이기 위해서 +18 mesh에서 분리되지 않은 활성물질을 제거하여야 한다. 이를 달성하기 위해서는 분리를 용이하게 하기 위해 접착제가 제거되어야 하며 이를 위해 열처리가 필요함을 알 수 있었다.

양극활물질과 양극물질(Al)사이의 접착제를 제거하기 위해 전기로(Fig. 5)에서 온도 400, 450, 500°C에서 1~3 hr 동안 가열하면서 접착제 제거실험을 행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 소성온도 400°C에서 소성시간이 1시간에서 3시간 경과함에 따라 유기물제거율이 45.3%에서 59.6%로 증가하였으나 3시간 경과 후에도 유기물 제거율이 충분하지 않았으며, 450°C에서는 2시간 경과 후 유기물이 거의 다 제거 되었으며, 500°C에서는 1시간 이내에 유기물이 거의 다 제거됨을 알 수 있었다. 또한 알루미늄의 용융 온도는 660°C이기 때문에 이 온도보다 높은 온도에서 조업하게 되면 알루미늄이 용융되어 분리하기가 곤란해진다. 따라서 분리효율을 고려할 때 적정 소성온도는 500~550°C임을 알 수 있었다.

양극스크랩을 500에서 1시간 동안 소성한 후 파쇄기에서 20sec간 파쇄한 후 입도별 선별하여 금속함량을

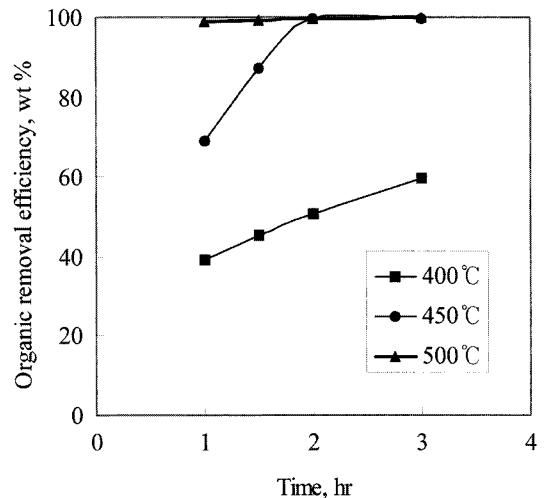
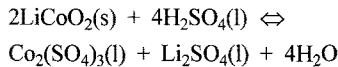


Fig. 5. Effect of reaction time on organic removal efficiency.

분석하여 그 결과를 Table 3에 표시하였다. Table 3에서 보듯이 -40 mesh(<350)에서 입도별 금속의 상대함량이 코발트 98.9%, 리튬 98.3%, 알루미늄 1.1% 이었고 +40 mesh(>350)에서 코발트 1.1%, 리튬 1.7%, 알루미늄 89.9%이었음을 알았다. 또한, 물리적처리 전과 후의 금속함량을 분석하여 Table 4에 표시하였다. Table 4에서 보듯이 전처리 전 양극스크랩 중 알루미늄(Al)함량이 9.91%이었으나 전처리 후에는 스크랩 중 알루미늄 함량이 0.12%로 되었고 알루미늄 제거율이 98.8%로 대부분 제거되었음을 알 수 있었다. 이상의 파쇄-열처리-파쇄-선별실험에서 물리적 전처리에 대한 최적조건을 도출하였고 물리적전처리의 공정도를 Fig. 6에 나타내었다.

3.2. 산 침출

최적침출조건을 구하기 위해 코발트 침출율에 대한 황산(H₂SO₄)농도, 과산화수소수(H₂O₂) 농도, 온도, 침출 시간 및 고액비의 영향을 알아보았다. 침출반응식을 아래에 나타내었다.



침출액으로 H₂SO₄과 H₂O₂를 일정비율 혼합한 후 사용하였고 침출액을 목적온도로 가열한 후 물리적 전처

Table 3. Metal distribution according to particle size after heat treatment and milling(%). (heat treatment : 500°C, 1hr, milling : 20 sec.)

Particle size, mesh	Co	Li	Al
+7	0.2	0.3	20.3
-7+18	0.3	0.6	65.1
-18+40	0.6	0.8	13.4
-40+65	3.4	3.5	0.9
-65	95.5	94.8	0.3
Total	100.0	100.0	100.0

Table 4. Chemical composition of product after heat treatment and milling(%). (heat treatment : 500°C, 1hr, milling : 20 sec.)

Treatment	Content					
	Co	Li	Al	Fe	Ni	Mn
Before	54.3	5.6	9.91	0.0319	-	-
After	59.8	6.31	0.12	-	-	-

리하여 얻은 양극활물질(LiCoO₂)분말을 시료로 사용하여 침출실험을 행하였다.

금속침출율에 대한 교반속도의 영향을 알아보기 위해 황산농도 2 M, 과산화수소농도 0.25 M, 70~90°C, 고액비율 10%, 교반속도 100~400 rpm에서 침출실험을 행하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 교반속도가 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율이 증가하였으며 300 rpm이상에서 침출율이 일정하게 유지됨을 알 수 있었으며 이후의 침출실험에서는 교반속도를 300 rpm으로 고정시켰다.

황산농도 변화에 따른 코발트와 리튬의 침출거동을

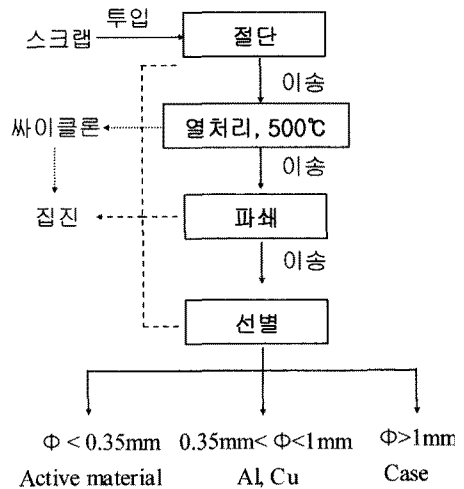


Fig. 6. Flowchart of physical treatment process.

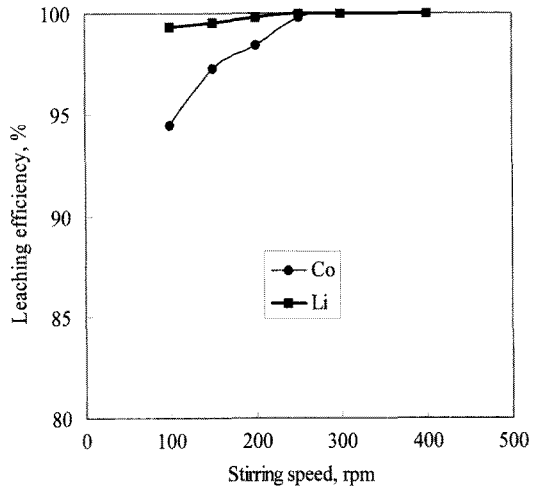


Fig. 7. Effect of stiring speed on leaching efficiency.

알아보기 위해 H_2SO_4 0.5 M~3 M, H_2O_2 0.3 M, 90, 300 rpm에서 침출실험을 행하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 듯이 황산농도가 증가함에 따라 코발트 및 리튬의 침출율이 증가하였으며 2 M이상에서 코발트와 리튬이 100%이었다.

코발트와 리튬의 침출율에 대한 과산화수소 농도의 영향을 알아보기 위해 과산화수소농도 0.1~0.4 M, 황산 2M, 70, 300 rpm, 1시간동안 침출실험을 행한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 과산화수소농도가 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율이 증가하였고 0.2 M이상에서 코발트 및 리튬의 침출율이 100%이었다.

코발트와 리튬의 침출율에 대한 침출온도의 영향을

알아보기 위해 황산 2M, 과산화수소 0.3M, 300 rpm, 1시간, 침출온도 40~95°C에서 침출실험을 행하여 Fig. 10에 표시하였다. Fig. 10에서 침출온도가 증가할수록 코발트 및 리튬침출율이 증가하였으며, 80이상에서 코발트 및 리튬이 100% 침출율을 보였다.

금속침출율에 대한 고/액 비율의 영향을 알아보기 위해 황산농도 2 M, 과산화수소 농도 0.25 M, 교반속도 300 rpm, 침출온도 90, 고/액 비율 10~40%에서 침출실험을 행하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 고/액 비율이 증가할수록 코발트 및 리튬의 침출율은 감소하였으나 고/액 비율 10% 이하에서는 침출율이 99%이상임을 알 수 있었다.

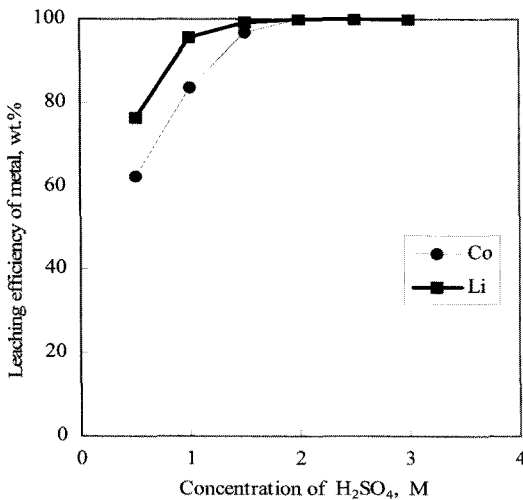


Fig. 8. Effect of H_2SO_4 concentration on leaching efficiency.

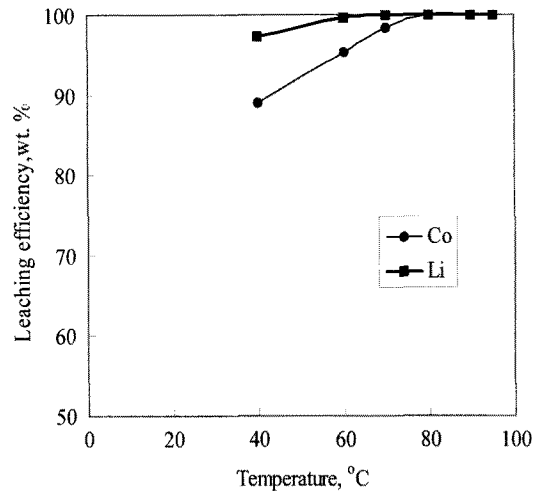


Fig. 10. Effect of temperature on leaching efficiency.

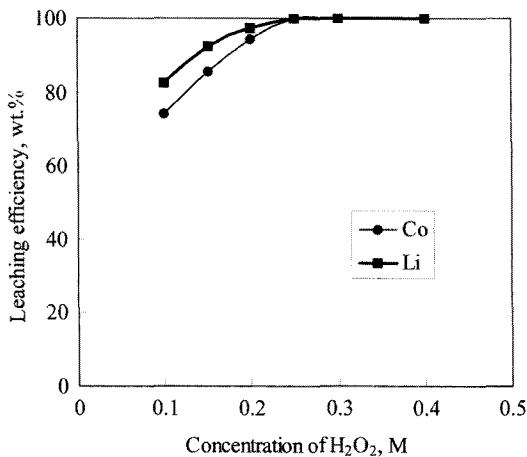


Fig. 9. Effect of H_2O_2 concentration on leaching efficiency.

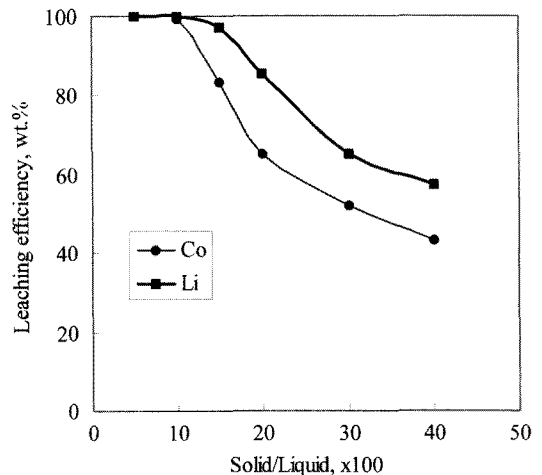


Fig. 11. Effect of solid/liquid ratio on leaching efficiency.

이상의 결과들로부터 코발트 침출에 대한 최적 침출 조건은 황산농도 2 M, 과산화수소농도 0.25 M, 교반속도 300 rpm, 침출온도 90°C, 반응시간 1시간임을 알 수 있었다.

3.3. 용매 추출

황산침출액을 사용하여 양극활물질을 침출하면 코발트 뿐만아니라 알루미늄, 리튬 등이 동시에 침출되어 이들 금속들을 코발트로부터 분리시키기 위해 추출제로 D2EHPA를, 희석제로 kerosene을 사용하여 추출실험을 행하였다.

D2EHPA의 금속 추출순서는 Fe(III)>>Al>>Cu>Co, Ni, Li이며, 추출실험 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 추출조건은 25% D2EHPA, O/A ratio=1/1, pH2, 교반시간 2 min 이었다. Fig. 12에서 알 수 있듯이 알루미늄은 2단 추출에 의해 100% 추출되었으나, 리튬 및 코발트는 추출되지 않고 침출액 중에 잔존하였으며, 코발트로부터 알루미늄을 쉽게 제거시킬 수 있음을 알 수 있었다.

침출액에서 알루미늄을 제거한 용액에서 코발트와 리튬을 분리하기위해 코발트 유기용매 PC88A를 kerosene에 희석시켜 추출제로 사용하여 코발트 추출실험을 행하였고 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 3단 추출에서 코발트가 99.7%추출되었고, 리튬도 40%정도 Co와 함께 추출됨을 알 수 있었다. 유기용매로부터 코발트를 탈리하기 위해 탈리액으로 20%황산을 사용하였고 탈리율

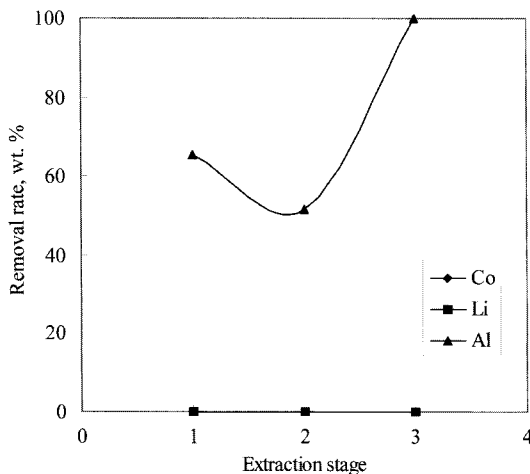
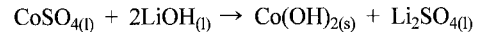


Fig. 12. Effect of extraction stage on metal removal rate using D2EHPA in kerosene.

이 99.5%로 추출된 코발트의 대부분이 탈리되었고 리튬 탈리율은 42%이었다. 따라서 침출액 중에 함유되어 있는 리튬함량의 1/4정도가 정액공정 후에 코발트에 남았다.

3.4. 코발트 및 리튬 침전 회수

정액공정을 거친 후 용액에는 코발트와 리튬이 남아 있게 되고 이 용액으로부터 코발트를 중화침전방법으로 침전시킨 후 여과하여 코발트와 리튬을 분리시켰다. 불순물유입을 방지하기 위해 pH조절제로 수산화리튬(LiOH)을 사용하여 pH를 조절하여 회수실험을 행하였다. 그 결과를 Fig. 14에 나타내었고 pH 5이상에서 코발트가 침전하기 시작하여 pH 8 이상에서 대부분의 코발트가 수산화코발트(Co(OH)₂)로 침전되었고, pH 8 이상에서 리튬의 침전율은 10%정도였으며 대부분 용액 중에 잔존함에 따라 정액에 존재하는 리튬함량의 90%를 분리할 수 있었다. 코발트의 중화반응식은 아래식과 같다.



중화침전법에 의해 코발트를 수산화코발트로 분리한 후 여액에 잔존하는 리튬을 회수하기 위해 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 사용하여 리튬을 탄산리튬으로 침전시켜 회수하였다. 실험결과를 Fig. 15에 나타내었으며 pH가 증가함에 따라 침전율이 증가하였으며 pH 8이상에서 침전율이 98%이상이었으며 리튬의 대부분이 침전에 의해 회수할 수 있음을 알 수 있었다. 침전율이 100%에 미

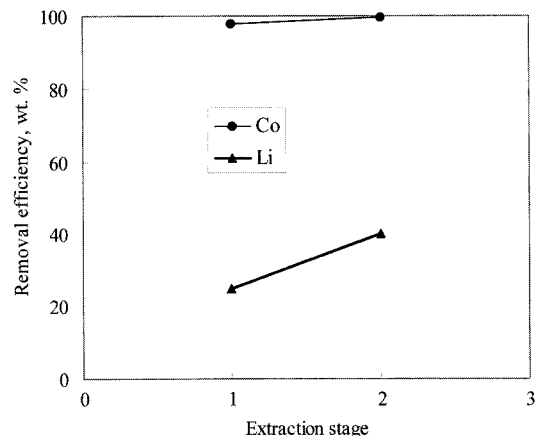


Fig. 13. Effect of extraction stage on metal removal rate using PC88A in kerosene.

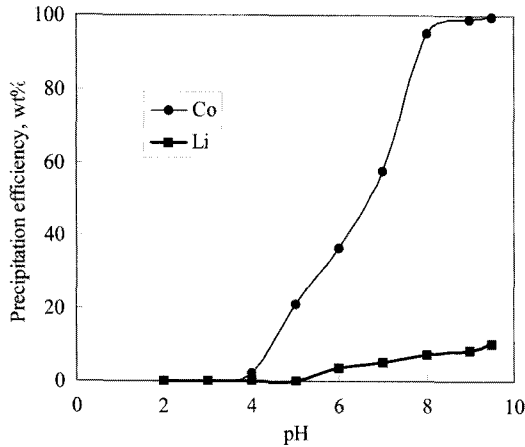


Fig. 14. Effect of pH on precipitation efficiency of cobalt and lithium using LiOH.

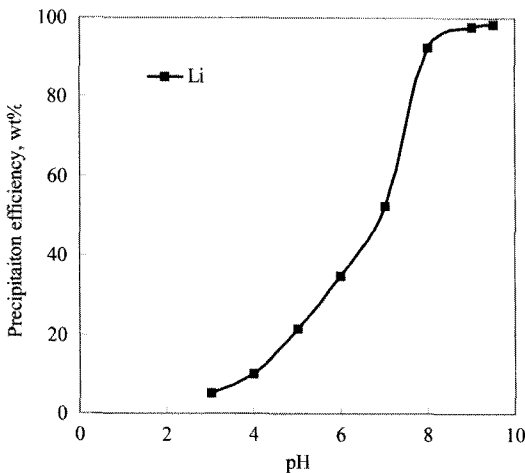


Fig. 15. Effect of pH on precipitation efficiency of lithium using Na₂CO₃.

치지 못하는 이유는 탄산리튬의 용액내 용해도가 0.5~2g/L 이기 때문이다.

4. 결 론

리튬이차전지 양극스crap으로부터 코발트 및 리튬의 회수실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극스crap을 구성하고 있는 알루미늄쉬트를 제거하고 양극활물질(LiCoO₂)을 농축하기 위해 물리적 전처리기술(절단-소성-파쇄-선별)을 개발하여 전처리 공정에서의 코발트 회수율을 99%이상 달성하였으며, 기존 개

발한 전처리기술에서의 코발트회수율이 90%이하인 것과 비교하여 코발트회수율이 월등히 높아 상용화 가능성을 확인하였다.

2. 물리적전처리공정을 거쳐서 얻어진 양극활물질(LiCoO₂)로부터 코발트와 리튬을 습식처리에 의해 분리·회수하기 위해 침출실험을 행하였고, 황산 2.0M, 과산화수소 0.25M, 교반속도 300rpm, 반응온도 90, 고/액 비율 10%에서 최적침출조건임을 알 수 있었다.

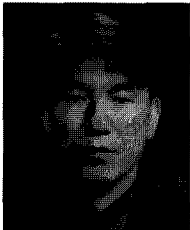
3. 침출액으로부터 코발트와 리튬을 회수하고 금속불순물을 제거하기 위해 용매추출 실험을 행하여, D2EHPA에 의해 알루미늄이 99%이상 제거되었고 PC88A에 의해 코발트의 대부분을 추출할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 용매추출 후 추출액내의 코발트와 리튬을 분리하기 위해 수산화리튬(LiOH)을 사용하여 중화침전법으로 코발트를 수산화코발트(Co(OH)₂)99%이상 회수하였고, 여액에 잔존하는 리튬(Li)은 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 사용하여 탄산리튬(Li₂(CO)₃)으로 대부분 회수하였다.

참고문헌

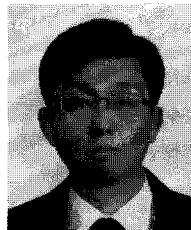
1. 한국자원리사이클링학회, 2009: “폐전지의 재활용”, 2009 자원재활용백서, pp.241-261.
2. Jiang P.H., Wang, C.G, He, F.Y.,Li, D.F., Yin, F., Jie, X., 2009: “Direct Atmospheric Oxidation Leaching of Spent Lithium-ion Batteries in Ammonia Solutions”, The 10th Int. Sympto. on EARTH2009, Nov. 2-6.
3. Daito, K.K., et al., 1993: JP 05,017,832.
4. Bossert, A.J., et al., 1987: US 4,637,928.
5. Kawakami, S., 1994: EP 613198.
6. Sumitomo Metals Mining Co., 1996: JP 08,287,967.
7. Keramchemies GMBH, 1995: EP 650,209.
8. Okamoto, H., Lee, S.H., 2001: “The current situation for recycling of lithium ion batteries”, The 6th international symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Oct. 23-25.
9. Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O. Suzuki, T.M., Inoue, K., 1998: “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries”, Hydrometallurgy
10. Contestabile, M., Panero, S. Scrosati, b.: “A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process”, J. Power Sources 92 (1-2), 65-69, 2001.47(2-3), pp.259-271.
11. Catillo, S., Ansart, F., Laberty-Robert, C., Portal, J., 2002: “Advances in the recovering of spent lithium battery compounds”, J. Power Sources 112(1), pp.247-254.
12. 손정수, 2003: “폐전지로부터 유가금속 회수 및 소재화

- 기술개발”, 21C 프론티어연구개발사업 연구보고서, pp.154-201.
13. 이철경, 김태현, 2000: “폐리튬이온전지로부터 분리한 양극활물질의 침출”, 자원리싸이클링학회지, 9(4), pp.37-43.
 14. Lee C.K., Rhee, K. -I., 2003: “Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes”, Hydrometallurgy 68(1-3), pp.5-10.
 15. Kim, D.S., Sohn, J.S., Lee, C.K., Lee, J.H., Han, K.S., Lee, Y.I., 2004: “Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium-ion rechargeable batteries”, J. Power Sources 132(1-2), pp.145-149.
 16. Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J.S., Yang, D.H., Kim, Y.H., 2005: “Development of a metal recovery process from Lithium battery wastes”, Hydrometallurgy 79, pp.172-181.
 17. Komazawa, I.: “Separation and Recovery of Minor Compounds by Functional Chemical Reactions(in Japanese)”, d. by S. Tone, 115-122, 1989.
 18. Ritcey, G.M., and Ashbrook, A.W., 1984: “Solvent Extraction Part 1 & 2, Process Metallurgy” Elsevier, Amsterdam.
 19. Cole, P.M.: “The introduction of solvent extraction steps during upgrading of a cobalt refinery”, Hydrometallurgy 64, 69-77, 2002.
 20. Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., and Lucas, B.H., 1975: “Development of a solvent extraction process for the Separation of Cobalt from Nickel”, C.I.M. Bulletin 68, 118-123.
 21. Jandova, J., Lisa, K., Vu, H., Vranka, F., 2004: “Separation of copper and cobalt-nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules”, Hydrometallurgy 77, pp.75-79.
 22. Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007: Manganese metallurgy review. Part II. Hydrometallurgy 89, pp.160-177.
 23. Sato, T., Nakamura, T., 1985: “Solvent extraction of divalent metals from sulfuric acid solutions by dialkylphosphoric acid”, J. Min. Metall. Inst. Jpn. 101(1167) pp.309-312.
 24. Sarangi, K., Reddy, B.R., Das, R.P., 1999: “Extraction studies of cobalt(II), nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272”, Hydrometallurgy 52, pp.253-265.



李 廷 洲

- 현재 호서대학교 환경공학과 박사과정
- (주)리싸이클코리아 대표이사



鄭 鎮 度

- 현재 호서대학교 환경공학과 교수
- 충청남도 환경기술개발센터장