

# 황산침출용액으로부터 옥살산을 이용한 코발트의 회수

양동호, 김낙형, 손현태, 신선명, 손정수  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Recovery of cobalt in sulfuric acid leaching solution using oxalic acid

D.H. Yang, N.H. Kim, H.T. Son, S.M. Shin, J.S. Sohn

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources  
30 Gajung-dong, Yusung-ku, Daejeon, Korea

### 1. 서론

국내의 리튬이차전지 시장규모는 이동통신 단말기 급증에 힘입어 2000년 67백만개에서 2003년에는 122백만개로 급증하고 있다. 리튬이차전지는 이동통신 단말기, PDA, 노트북 전원 등 휴대전자 제품의 전원으로 사용되며 그 수요는 매년 증가할 것으로 예상된다.

이와 같이 리튬이차전지의 성장과 더불어 폐기되는 양은 지금 현재로서는 통계적으로는 나타나지 않지만 약 2,500만 cell 정도로 예상하고 있다. 리튬전지는 이차전지 제조사에 따라 성분의 차이는 있지만, Co(5-15%), Ni(5-10%), Li(2-7%) 정도의 유가성분이 함유되어 있으며, 약 15%의 유기용액, 약 7%의 플라스틱으로 구성되어 있다.

리튬이차전지로부터 코발트를 회수하기 위한 공정이 개발되고 있으나, 국내에서는 아직 미비한 실정이다. 국외에서는 일본을 비롯한 여러곳에서 코발트 회수 공정을 개발하고 있는데, 대부분이 산침출 후에 전해채취, 용매추출, 중화침전의 방법 등으로 코발트를 회수하고 있다.

Contestabile은 리튬전지로부터  $\text{LiCoO}_2$ 를 분리하여 염산침출한 후 NaOH를 첨가하여 코발트를 회수하였고, Okamoto는 리튬이온전지로부터 코발트를 제외한 다른 금속들을 전기방전과 열처리, 자력선별등의 방법을 이용하여 분리해낸 후 회수된 저품위의 코발트를 gas분위 기에서 열처리하여 고품위의 코발트를 회수하였다. 또한, Zhang은 페리튬이온전지로부터 코발트와 리튬을 회수하기 위하여 염산침출과 용매추출법을 이용하였다.

본 연구에서는 리튬이온전지 파쇄산물을 황산침출하여 그 용액으로부터 코발트를 코발트 옥살레이트로 침전 회수하기 위한 방법으로 옥살산을 이용하였다. 침출용액내의 코발트와 옥살산의 몰비를 조정하여 코발트를 회수하였으며 코발트의 침전시 용액내 다른 금속들의 변화도 알아보았다. 또한 침전 회수된 코발트 침전물의 열처리에 따른 상변화도 알아보았다.

### 2. 실험 방법

황산침출액으로부터 옥살산을 첨가하여 코발트를 회수하기 위해 페리튬이온전지 파쇄산물을 침출하였다. 250g/5L 고액농도, 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 환원제로 20 vol.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%), 75°C, 300rpm의

조건에서 실험하였다. 초기농도 2M 황산 4L를 항온조에 담긴 반응조에 넣고 항온조를 가열하여 반응조의 온도가 75℃까지 상승한 후 리튬전지 파쇄산물 250g을 넣고 30% 과산화수소 1L를 45분 동안 첨가하였다. 과산화수소 첨가시 급격한 반응으로 인해 과산화수소 첨가시간이 길어져 첨가 후 반응시간을 30분만 실시하여 총반응 시간은 75분이었다.

황산침출 용액으로부터 코발트를 회수하기 위하여 옥살산을 첨가하였다. 침출액 중의 코발트와 옥살산의 몰비를 1:1 ~ 1:4까지 조정하여 반응을 시켰다. 침전 반응 후 여과하였고, 침전물은 세척 후 50℃에서 건조하였다. 코발트 침전물은 열처리하여 질량변화와 상변화를 보았으며, 침출액과 침전 후 여과액은 ICP로 분석하였고, 침전물은 XRD와 ICP로 분석하였다.

### 3. 결과

250g/5L 고액농도, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 환원제 20 vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%), 75℃, 300rpm, 반응시간 75분의 조건에서 침출실험한 침출용액의 농도와 침출효율을 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에 보여지는 것과 같이 Co, Li을 비롯한 모든 금속이 99%의 침출효율을 보였다.

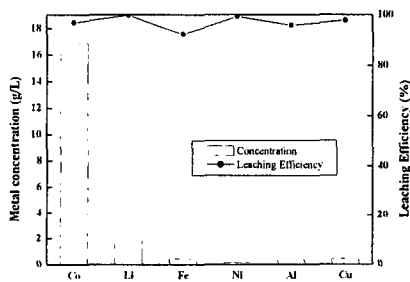


Fig. 1 Metal concentration and leaching efficiency on sulfuric acid leaching solution.

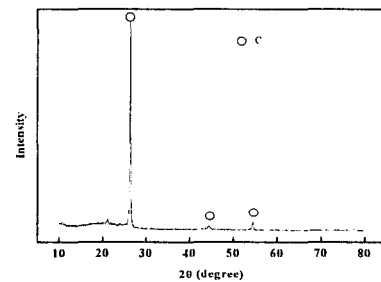
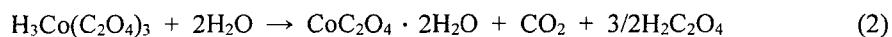
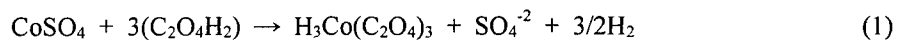


Fig. 2 X-ray pattern of leaching slags.

파쇄산물에 함유되어 있는 코발트와 리튬을 비롯한 다른 금속들이 99%이상 침출된 것을 침출잔사의 X-ray pattern으로도 확인할 수 있었다(Fig.2).

침출용액으로부터 코발트를 침전회수하기 위하여 침출용액내의 코발트 농도와 옥살산 몰비를 1:1~1:4로 변화시키면서 침출용액 500ml에 옥살산 500ml를 혼합하여 90분동안 교반하면서 반응시켰다. 몰비가 1:1일 때 12.35g의 침전물이 생성되었으며, 1:4일 때는 25.04g으로 증가하였다.



코발트와 옥살산의 몰비 1:4일 때의 침전물을 분석하여 Fig. 3에 나타내었다.

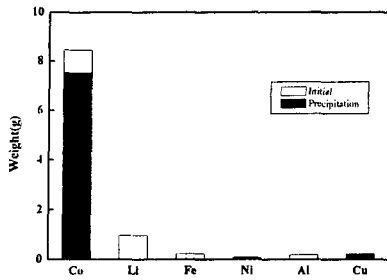


Fig. 3 Analysis of precipitate by added oxalic acid on sulfuric acid leaching solution.

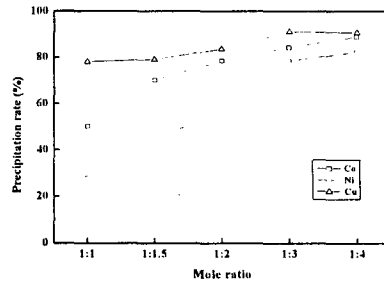


Fig.4 Precipitation rate of metal.

Fig.3에서 보여지는 것과 같이 리튬이온전지 파쇄산물을 침출시킨 황산침출용액으로부터 옥살산을 첨가하여 코발트를 비롯한 금속들을 회수한 결과 Ni, Cu 등은 코발트와 함께 90% 이상 침전 회수 되었으며, Li, Fe, Al 등은 반응이 거의 없었다.

Fig.4에서 보면 침전물 중에 Cu는 옥살산 농도에 크게 영향을 받지 않았으나, Co와 Ni은 옥살산 농도가 증가할수록 침전량이 증가하였다.

침전물의 열분석을 통해 코발트의 상변화를 알아보았다.

TGA를 통해 온도에 따른 질량변화를 알아보고, X-ray pattern으로 각 온도에 따른 코발트의 변화를 알아보았다. Fig.5에서 나타난 온도에 따른 질량변화를 보면 리튬이온전지 파쇄산물을 황산침출한 용액에 옥살산을 첨가하여 침전시킨 코발트 침전물과 시약급  $\text{LiCoO}_2$ 를 황산침출한 용액에 옥살산을 첨가하여 침전시킨 코발트 침전물의 열분석 결과가 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

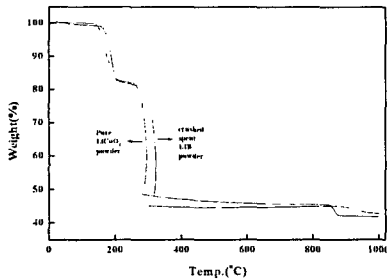


Fig. 5 Thermal analysis of precipitate.

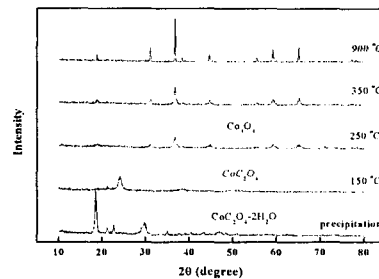


Fig. 6 X-ray pattern of precipitate.

리튬이온전지 파쇄산물의 황산침출용액에 옥살산을 첨가하여 코발트를 침전시키면  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 침전되는 것을 X-ray pattern으로 확인할수 있었다. 코발트 침전물을 열분석 결과에 따라 150~900°C까지 열처리하였다. 150°C에서  $\text{H}_2\text{O}$ 가 증발하여  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ 가 형성됨을 알 수 있었고, 250°C 이상에서는 코발트가 oxalate 형태에서 oxide 형태로 상변화하는 것을 확인하였다.

#### 4. 결론

페리튬전지 파쇄산물을 황산침출한 용액으로부터 코발트를 회수하기 위하여 황산침출용액에 옥살산을 첨가하였다. 옥살산 첨가량은 용액내의 코발트와 옥살산의 몰비에 따라 첨가하였다. 코발트가 oxalate 형태로 침전될 때 용액내의 Ni, Cu는 코발트와 같이 침전되었고, Li, Fe, Al 등은 반응이 거의 없었다.

코발트와 옥살산의 몰비가 1:1일 때 코발트의 침전율은 50%였으며, 옥살산 첨가량을 증가시켜 몰비가 1:4일 때 코발트의 침전율은 90%까지 증가하였다. 몰비 1:4에서 Ni과 Cu도 80%이상 침전되었으나, 용액내의 양이 적어 침전물 내에서 Ni과 Cu가 차지하는 양은 1%미만이였다.

또한 oxalate 형태로 침전된 코발트를 250℃이상에서 열처리하면 oxide 형태로 상변화 하였다.

#### 5. 참고문헌

1. Churl Kyoung Lee and Kang-In Rhee : "Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes", Hydrometallurgy, vol. 68, Issues 1-3, February 2003, pp.5-10.
2. Hiroshi Okamoto, Sang-Hoon Lee, "The current situation for recycling of lithium ion batteries", The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, October 23-25, 2001.
3. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, "A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process", Journal of Power Sources, 92, 2001, pp.65-69.
4. I.I. Tarasova, A.W.L. Dudeney, S. Pilurzu, "Glass sand processing by oxalic acid leaching and photocatalytic effluent treatment, Minerals Engineering, vol. 14 No. 6, pp.639-646, 2001