

廢Ni-Cd전지로부터 니켈의 회수

*朴帝信 · 朴庚鎬 · 全好錫 · 孫廷秀 · 金炳圭

韓國資源研究所 活用研究部

Recovery of nickel from the spent nickel-cadmium battery

*Je-Shin Park, Kyung-Ho Park, Ho-Seok Chon, Jung-Soo Shon and Byoung-Gyu Kim

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

요 약

본 연구에서는 증류법에 의해 카드뮴이 제거된 폐Ni-Cd전지를 습식법에 의하여 황산니켈로서 유기금속을 회수하기 위한 실험을 행하였다. 먼저, 물리적 선별분리에 의하여 니켈 함유량이 80%이상인 시료를 얻을 수 있었으며, 이들 시료는 황산용액에 의한 침출처리에 의하여 99%이상의 침출율을 얻었다. 침출액으로부터 철을 산화, 제거하고, 결정화 과정을 통하여 황산니켈을 제조하였다.

주제어: 니카드전지, 물리적선별, 침출, 제철정, 황산니켈

ABSTRACT

This paper presents a hydrometallurgical process for recovering nickel as nickel sulfate from the spent nickel-cadmium battery in which cadmium was removed by vapouring method in vacuum. First, selective crushing and classification method were performed to separate iron physically and the nickel-rich sample (over 80% nickel) was obtained. This sample was dissolved in sulfuric acid to obtain a nickel sulfate solution close to its saturation point. The free acid in the unpurified nickel solution was neutralized and iron was removed from the solution. The nickel sulfate solution was crystallized at around 45°C to obtain nickel sulfate hexahydrate.

Key words: nickel-cadmium battery, physical separation, dissolution, recrystallization, nickel sulfate

1. 서 론

각종 전지를 사용하는 생활용품의 발달로 전지는 그 수요와 성능에 있어서 급속한 발전을 거듭하고 있다. 특히 충전용 전지는 전자제품의 발달과 함께 그 수요가 급속히 증가하고 있으며, 또한 폐기되는 전지의 양도 증가하고 있는 실정에 있다.¹⁾ 이들 전지에는 환경적으로 유해한 카드뮴, 수은, 납 등의 중금속이 포함되어 있어 폐전지를 단순 매립하거나 소각하는 경우에는 인체에 치명적인 손상을 유발할 수 있다. 반면에 전지의 종류에 따라서는 니켈, 코발트, 희유금속 등의 부가가치가 높은 유기금속등이 포함되어 있어 자원이 빈약한 우리

의 실정을 감안할 때 이들의 재활용이 절실히 요구되고 있다. 또한 날로 증가하고 있는 폐기물의 양을 줄이고 환경 유해성분을 분리, 회수하여 자원으로 재활용한다면 이들 대부분을 수입에 의존하고 있는 우리의 실정을 감안할 때 지속적인 자원의 확보 및 외화 절감효과를 가져올 수 있다. 이러한 점에서 Ni-Cd 폐전지로부터 유기금속을 회수하는 것은 환경적인 면과 자원의 효율적인 활용의 두 가지 측면을 동시에 만족시키는 효과적인 방법이라 할 수 있다.

우리나라의 경우 환경운동과 폐자원의 재활용화의 관심이 확산되어 여러 기관 및 단체에서 폐전지의 수거에 관심을 기울여 왔으나 1993년 무수은 전지가 시판된 이후 망간전지, 알칼리망간전지 등은 일반 쓰레기와 함께 처리되고 있고 Ni-Cd전지의 경우 제조 수입 업자에

* 1999년 7월 21일 접수, 1999년 9월 6일 수리

* E-mail: jspark@rock25t.kigam.re.kr

계 개당 2원의 폐기물 분담금을 부과하고 있을 뿐. 정부차원에서 구체적 수거 처리체계는 갖춰져 있지 않은 실정이다. 단지 경남 창원시 소재 한일 재생금속(주)에서 연간 2,700 ton정도의 폐Ni-Cd전지를 국내, 외로부터 수거하여 Cd만을 분리 회수하고 남은 증류잔사는 전량 수출하고 있다.

본 연구에서는 진공 증류법으로 카드뮴을 제거한 Ni-Cd폐전지 증류잔사로부터 니켈을 회수하기 위한 기초 연구로서 황산을 침출제로 사용한 침출실험을 행하였고 침출용액으로부터 철을 제거하고 결정화 과정을 통하여 황산니켈을 제조하는 실험을 수행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

Table 1은 증류법에 의하여 Cd를 제거한 Ni-Cd폐전지 증류잔사중에 포함되어 있는 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 카드뮴(Cd)의 함유량을 나타낸 것이다. 본 시료는 주로 니켈(Ni)과 철(Fe)로 구성되어 있으며, 전지의 성능을 향상시키기 위하여 첨가한 소량의 코발트(Co)가 포함되어 있다. 이와 같은 시료를 Hammer Crusher로 파쇄한 후 체가름에 의하여 입도분리를 행하였다.

2.2. 실험방법

Fig. 1은 폐전지로부터 니켈을 회수하는 전체 공정을 나타낸 것이다. 먼저 카드뮴을 제거한 폐전지를 Hammer crusher에 의하여 파쇄한 후 체가름에 의하여 니켈품위가 높은 시료와 철함량이 많은 스크랩으로 분리하였다. 철스크랩의 경우 소량의 니켈이 함유되어 있기 때문에 페로니켈로의 재활용이 가능하며,²⁾ 니켈품위가 높은 시료는 침출에 앞서 전해질성분을 제거하기 위하여 수세를 행한 뒤 침출실험에 사용하였다. 침출실험은 1000 ml 용량의 5구 플라스크 반응조를 이용하여 행하였으며, 이 반응조는 온도 조절기가 부착된 가열멘틀(heating mantle)에서 가온 및 일정한 온도를 유지하도록 하였다. 황산을 증류수와 적당량 섞어 일정한 농도로 조절한 용액 500 ml를 반응조 안에 넣고 실험온도까지 가온하였다. 반응조내 용액의 온도가 실험온도에 도달하면

Table 1. Chemical analysis of waste battery used in this tests

Sample	Chemical components			
	Ni(%)	Fe(%)	Co(%)	Cd(ppm)
Roll type	55.02	33.37	1.82	486

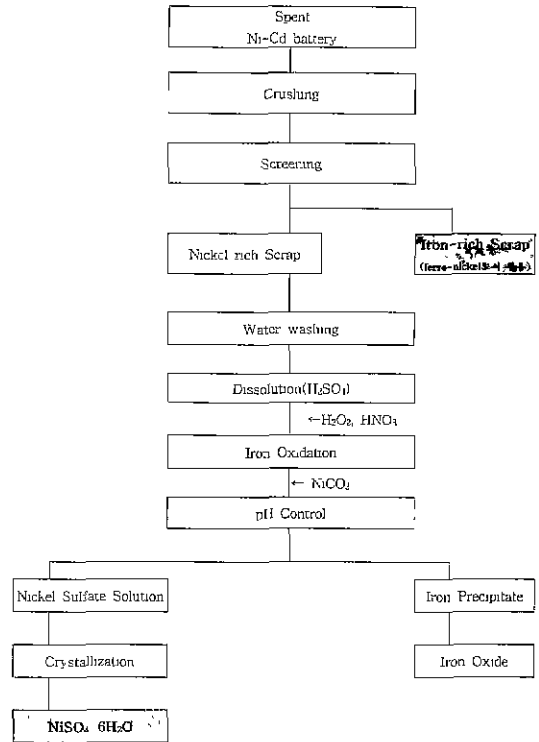


Fig. 1. Simplified flow sheet of reclaiming nickel sulfate from spent Ni-Cd battery.

달하면 Ni-Cd폐전지 증류잔사 시료 일정량을 반응조에 넣고 침출 시키면서 일정 시간간격으로 용액을 5 ml씩 채취하여 용액 중에 녹은 Ni 및 Fe의 양을 원자흡광분석기(SpectraAA-20, Varian)로 분석하여 침출율을 계산하였다. 침출액은 질산 및 과산화수소에 의하여 Fe(II)를 Fe(III)로 산화시키고 NiCO₃에 의하여 pH를 4.0이상으로 조정하여 철을 제거하였다. 철을 제거한 침출액은 80°C로 가열하여 수분을 증발시킨 후, 45°C에서 결정화 및 재결정화실험을 행하여 황산니켈을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 선별

Ni-Cd전지는 철합금의 망사 위에 양극의 경우 니켈 페이스트, 음극의 경우 카드뮴 페이스트가 부착되어 있는 전극과 철합금의 외피로 이루어져 있는데, 물리적선별에서는 철합금으로 만들어진 외피 및 전극로부터 니켈 페이스트를 분리하기 위한 공정이다. 본 실험에서는 Hammer crusher를 사용하여 파쇄처리하였는데, 실험결

Table 2. Results of particle size analysis on sample crushed by hammer crusher

Particle Size (mesh)	Products wt (%)	Chemical components (%)				Ni (-)	
		Ni	Fe	Co	Cd(ppm)	Grade	Recovery
+4	13.8	27.95	60.90	0.70	168	56.91	100
4/8	13.2	24.25	64.71	0.56	156	61.55	93.16
8/14	15.0	28.26	59.95	0.82	196	68.29	87.53
14/20	8.7	54.15	36.89	1.41	428	78.65	80.09
20/28	9.2	80.53	8.88	2.60	616	82.98	72.61
28/35	16.1	86.63	4.52	2.99	652	83.53	58.86
35/48	9.9	85.71	4.02	2.98	744	81.45	34.35
48/65	6.6	84.05	4.71	2.98	876	78.41	19.44
65/100	2.7	75.60	7.44	2.74	984	73.55	9.69
100/200	2.7	72.95	11.10	2.64	1,100	72.39	6.11
-200	2.1	71.67	11.59	2.49	1,200	71.67	2.64
Total	100	56.91	32.14	1.82	485	100	

Table 3 Chemical analysis of the residuc samples before and after washing

Elements wasing	Ni(%)	Fe(%)	K(%)	Mn(%)	Ti(ppm)	Co(%)	Zn(ppm)	Zi(ppm)	Cd(ppm)	Y(%)	Li(ppm)
Before	87.60	7.98	0.52	0.029	53	3.17	0.88	24	394	0.14	233
After	89.63	7.22	0.003	0.026	41	3.28	0.92	22	327	0.081	148

과 hammer의 회전속도 1,500 rpm에서 폐전지 시료를 1회 통과시킨 경우에 니켈의 회수율과 함유율이 가장 높게 나타났으며, 최종산물의 입도분포결과를 Table 2에 나타냈다. 각 입도별 니켈 함량을 분석하여 분쇄에 따른 니켈의 이동특성과 철분의 분리 입도를 알 수 있었는데, -20 mesh부터는 니켈의 함량이 80 wt.%이상으로 되며, 철의 혼입량이 10 wt.%이하로써 대단히 양호한 분리특성을 나타내고 있다. 이는 본래 분말 상태인 니켈 페이스트가 철합금인 망상의 전극면에 물리적으로 부착되어 있기 때문에 파쇄기 내에서 잘 파쇄되지 않는 전극과 분말상태인 페이스트를 Hammer가 털어 주는 역할을 하기 때문으로 판단된다.

3.2. 침출

3.2.1. 침출 전처리

물리적 선별에 의하여 시료중 니켈의 함유량이 80 wt.%이상인 -20 mesh의 시료에 대하여 산용액중에서 침출실험을 행하기 전, 시료 중에는 전해질로서 탄소(C) 및 칼륨(K)가 상당량 함유되어 있는데 이들 물질들은 수세(水洗)에 의하여 제거할 수 있다. Table 3은 시료를 수세하기 전후의 조성변화를 나타내고 있다.

위의 결과로부터 폐전지 시료 중에는 니켈, 철 및 카드뮴 이외에도 다양한 원소들이 전지의 성능 향상을 위해서 첨가되어 있다는 것을 알 수 있다.

3.2.2. 침출처리

침출에는 온도와 산의 농도 등이 큰 영향을 미치게 되는데 폐전지 시료의 주요성분인 니켈과 철의 침출에 이들 인자들이 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 2는 광액농도를 0.2 g/l로 하고 60분간 침출하였을 때 각각의 황산농도별로 니켈과 철의 침출율에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것이다. 침출액의 농도가 높을수록 니켈과 철의 침출율에 대한 온도의 영향이 크게 나타남을 알 수 있었다. 니켈의 침출거동은 각각의 황산농도별로 용액의 온도증가에 따라 침출율이 완만하게 증가하였는데 반하여 철의 경우는 온도가 증가함에 따라 침출율이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이로부터 침출시 철이 니켈보다 온도에 대하여 큰 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 광액농도를 0.2 g/l로 하고 60분간 침출시켰을 때 각각의 온도에서 니켈과 철의 침출율에 대한 황산농도의 영향을 나타낸 것이다. 침출용액의 온도가 50°C이하일 때는 철, 니켈 모두 황산농도에 관

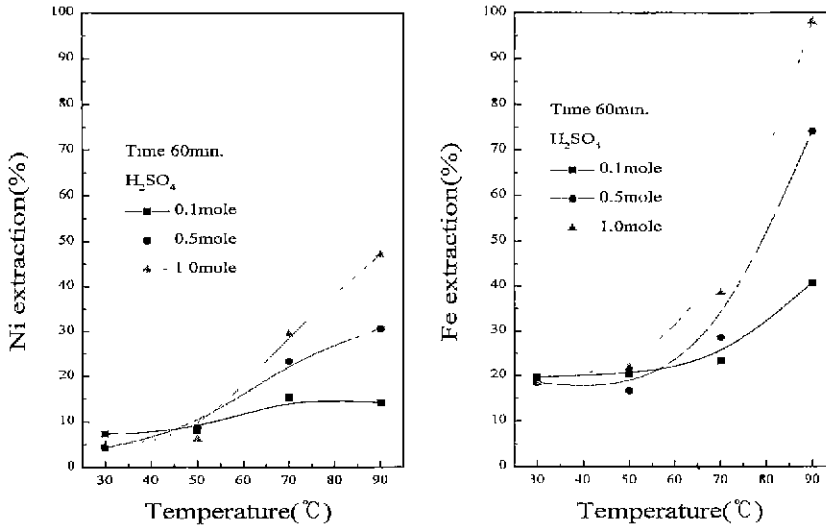


Fig. 2. The effects of temperature on the extraction rate of Ni and Fe.

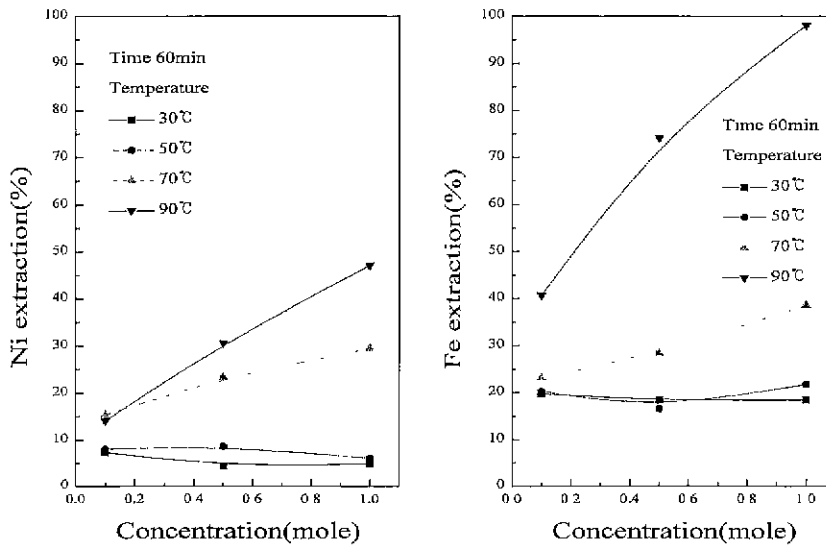


Fig. 3. The effects of H₂SO₄ concentration on the extraction rate of Ni and Fe.

계없이 20%이하의 낮은 침출율을 나타냈으며, 70°C, 90°C 등의 고온에서는 농도변화에 따른 침출율의 변화가 크게 나타났다. 또한 고온에서 니켈보다는 철의 침출율이 황산농도에 대한 영향을 많이 받는다는 것을 알 수 있었다.

철의 침출은 반응 초기에 급격히 이루어지는 것을 알 수 있었으며, 1~2시간 이후에는 황산농도별로 일정한 침출율이 유지되는 현상이 나타났다. 니켈의 경우는 반

응초기에 철과 같은 급격한 침출현상은 나타나지 않았으며 약 7시간까지 지속적인 침출이 이루어짐을 알 수 있었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 70°C, 4M 황산용액에서 7시간 침출 시켰을 때 니켈의 침출율은 99.6% 까지 높일 수 있었다. 이때 420분 반응후의 용액의 pH는 0.7~1.0을 나타냈으며 4M 용액의 경우에는 높은 침출율과 용액의 증발로 일부 용액내 황산니켈이 결정화 되는 현상이 나타났다.

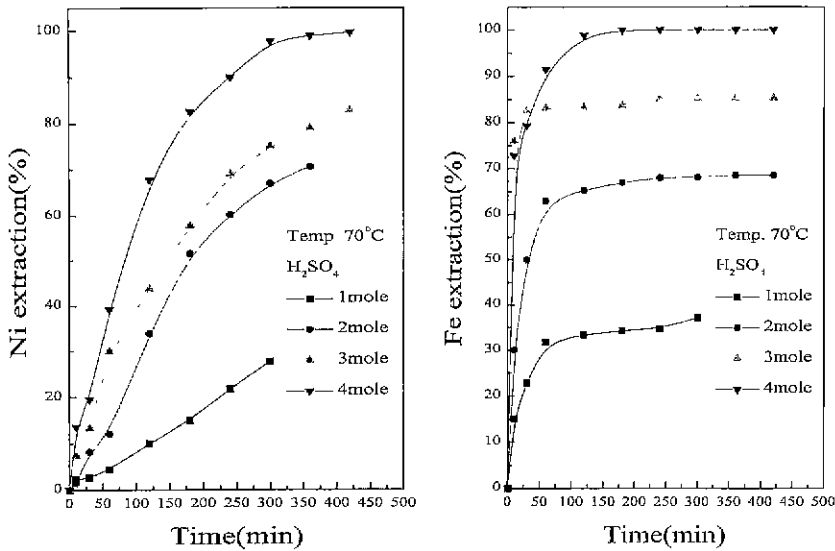


Fig. 4. Effect of time with different concentration of H₂SO₄ in solution on Ni and Fe extraction 70°C.

Table. 4 Fe concentration in leaching solution after oxidation and precipitation of ferrous sulfate by H₂O₂ and HNO₃

Amount added (equivalent)	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
H ₂ O ₂ (g/L)	0.22	0.12	0.05	0.02	0.01	0.01
Removal(%)	96.3	98.0	99.2	99.7	99.8	99.8
HNO ₃ (g/L)	1.8	0.9	0.4	0.3	0.3	0.3
Removal(%)	70.0	85.0	93.3	95.0	95.0	95.0

3.3. 탈철 및 결정화

황산니켈 제조를 위해서는 전 단계에서 니켈과 함께 녹아 있는 철을 제거하여야만 하는데, 그 방법에는 1. 수산화철 침전법, 2. 용매 추출법, 3. 이온교환, 4. 재결정화법 등이 사용되고 있다. 본 연구에서는 먼저 수산화철 침전법을 사용하여 용액중의 철을 대부분 제거하고 다음의 황산니켈 제조시 재결정화 단계에서 최종적으로 제거하는 방법을 채택하였다. 철은 수용액 중에서 Fe(II)와 Fe(III)의 2가지 이온종으로 존재하여 pH 8과 pH 3이상에서 Fe(OH)₂와 Fe(OH)₃ 형태로 침전된다. 한편 니켈은 Fe(II)와 유사하게 pH 8 이상에서 Ni(OH)₂로 침전된다. 따라서 니켈 용액 중에서 철을 제거하기 위해서는 철을 Fe(III)로 우선 산화시킨 후 용액의 pH를 4이상으로 하여 Fe(OH)₃로 침전 시켜야만 한다.

용액중의 철을 산화시키기 위해서는 산화제가 필요하며 일반적으로 널리 사용되는 산화제로는 산소, 질소 그리고 과산화수소가 있으며, 본 실험에서는 먼저 질산과 과산화수소를 산화제로서 사용하였다. 시료를 4M 황산에 완전 침출시킨 용액에 일정량의 질산과 과산화수소

를 첨가하여 철을 산화시킨 후 용액의 pH를 4.5로 조정하여 수산화철로 침전시킨 후 용액 중에 잔존하는 철의 함량을 분석하였으며 그 결과를 Table 4에 나타냈다. 용액중의 니켈과 철의 농도는 각각 68.4 g/l과 6.0 g/l이었으며, 상온에서 1시간동안 반응시켰다. 과산화수소를 첨가한 경우 당량비의 1.6배에서 용액중의 철의 농도는 0.02 g/l까지 감소하였으나, 질산의 경우 당량비의 2.0배를 첨가해도 철의 농도가 0.3 g/l로 상당히 높게 잔존하고 있다. 즉 과산화수소가 질산보다는 강력하고 효율적인 산화제임을 알 수 있었으며 당량비의 2배 투입시 철의 제거율은 99.8%로 나타났다.

탈철을 위해 pH 4이상으로 유지하여, 80°C정도로 가열 수분을 증발 시킨 후 황산니켈 6수화물(NiSO₄ · 6H₂O)의 형성온도인 45°C에서 온도에 따른 용해도차를 이용하여 결정화를 행하였으며,³⁾ 용액중에 잔존하는 불순물을 제거하기 위하여 1차 결정화된 시료를 재결정화하였다. Table 5은 생성된 황산니켈의 조성을 나타낸 것이다. 1차 결정화를 통하여 황산니켈중의 니켈의 함유량은 19.25%이었으나, 재결정화를 통하여 20.3%로

Table. 5 Chemical composition of crystallized nickel sulfate

	Ni (%)	Co (%)	Fe (%)	Cd (ppm)
Crystallization	19.25	0.23	0.08	28
Recrystallization	20.3	0.20	0.01	10

증가하였으며 SK규격에 만족하는 황산니켈 6수화물(Ni SO₄ · 6H₂O : nickel sulfate hexahydrate)을 제조하였다.

5. 결 론

Ni-Cd폐전지로부터 유가금속의 회수를 위한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

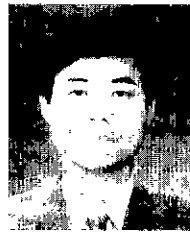
1. 물리적 선별을 통하여 폐전지 시료중 49.3wt% 니켈품위는 83.1%의 침출용 시료를 얻을 수 있었으며, 부산물인 50.7%의 철스크랩에는 31.6%의 니켈을 함유하고 있어 ferro-nickel로의 활용이 가능하다.
2. 폐전지중의 Ni과 Fe의 침출시 Fe는 반응초기에 급격히 침출되었으며, Ni의 경우 반응시간의 경과에 따라 지속적으로 침출율이 증가하였고, 황산농도 4.0 mole에서 침출시 99.6%의 니켈 침출율을 얻을 수 있었다.
3. 용액중 철의 산화제로서 과산화수소수(H₂O₂) 및 질산(HNO₃)등을 사용하였으며, 탄산니켈(NiCO₃)를 첨가하여 용액의 pH가 4.5에 도달하면 Fe(OH)₃로 침전, 제거하였으며 철의 제거율은 최

고 99.8%로 나타났다.

4. 탈철용액을 80°C로 가열 · 증발시켜 농축한 후 45 °C부근에서 결정화를 행하여 KS규격에 만족하는 황산니켈 6수화물(NiSO₄ · 6H₂O : nickel sulfate hexahydrate)을 제조하였다

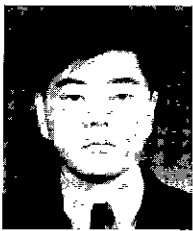
참고문헌

1. P.J. Meiker, Z.I. Lohhuizen: "Information document batteries", RIVM, Bilthoven, Netherlands (1991).
2. J. David. "Cadmium nickel battery treatment-An economic point of view", Proc. 1st ISBWM, Florida, November (1989).
3. Lung Tsuen-Ni, Lin Jng-Clie and Huang The-Chung. "Chemical reclaiming of nickel sulfate from nickel-bearing wastes", Conservaton recycling, 6(1/2), 55-62 (1983)



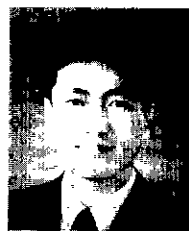
朴 庚 鎬

- 1976 연세대학교 공과대학 금속공학과 학사
- 1979 연세대학교 대학원 금속공학과 석사
- 1987 호주 Monash University 화학공학과 박사
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 책임연구원



朴 帝 信

- 1985 전북대학교 금속공학과 공학사
- 1987 전북대학교 대학원 금속공학전공 공학석사
- 1995 일본 동북대 대학원 재료물성전공 공학박사
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 선임연구원



孫 廷 秀

- 1985 서울대학교 공과대학 자원공학과 학사
- 1987 서울대학교 대학원 자원공학과 석사
- 1992 서울대학교 대학원 자원공학과 박사
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 선임연구원