

## 廢 Ni-Cd 電池로부터 Ni 의 分離 및 回收에 관한 研究

✉金鍾和 · 南技列

昌原大學校 工業化學科

### Recovery and Separation of Nickel from the Spent Ni-Cd Batteries

✉Jong-Hwa Kim and Kee-Yeul Nam

Dept. of Chemical Technology, Changwon National Univ.

#### 요 약

니켈의 소비량은 계속 증가 추세에 있으며, 이와 함께 2차전지, 페라이트, 폐촉매는 사용 후의 폐기물이 연속적으로 발생하고 있다 이들 중 본 연구에서는 Ni-Cd 2차전지 폐기물을 이용하여 니켈 회수를 수행하였다. 폐전지의 구성은 니켈이 24 wt%, 철이 30 wt%, 카드뮴이 18.5 wt%. 그리고 산소와 절연물 등으로 이루어져 있었다. 금속 회수의 방법은 침출 후 용매추출법을 적용하였다. 염산침출에서는 1N 이상의 농도에서 카드뮴이 100% 침출되었고, 니켈은 20,000 ppm이상 침출되어 70% 이상의 침출율을 보였다. 산침출에서 얻은 침출액은 30 vol%의 MSP-8로서 카드뮴만 추출하고 니켈은 잔류액으로 분리할 수 있었다. 그리고 암모늄염에 의한 침출에서는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>에 의한 침출 시 니켈과 카드뮴만을 선택적으로 침출하는데 우수하였다. 질산암모늄에 의해 얻은 침출액 중의 Ni은 LIX계 추출제를 이용하여 100% 회수할 수 있었고, 잔류액 중의 카드뮴은 D2EHPA로 75% 이상 회수할 수 있었다.

주제어 : 니켈 카드뮴 전지, 암모늄 침출, 용매추출법 니켈의 회수

#### ABSTRACT

Consumption of nickel is continuously increasing and the wastes of secondary battery, ferrite and catalyst containing Ni are also generated periodically. Among those wastes, the aim of this research is the recovery of nickel from used Ni-Cd recharge battery. Battery consisted of Ni 24 wt%, Fe 30 wt% and Cd 18.5 wt%. Metal was recovered by solvent extraction after leaching. Cadmium was leached completely in 1N-HCl and Ni was recovered above 70%. 30 vol% MSP-8 separated Cd and Ni completely from acidic leaching solution. In addition NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> as one of ammonium salt type leachants showed an excellent leaching selectivity to Ni and Cd. Ni in leached solution was recovered completely by LIX-extractant and more than 70% of Cd in raffinate was by D2EHPA.

Key words: Ni-Cd battery, ammonical leaching, solvent extraction, recovery of nickel.

#### 1. 서 론

광석으로부터의 니켈 생산은 황화광인 펜트란다이트 (pentlandite; 2FeS · NiS)와 친니켈광(millerite, NiS) 등으로부터 얻어지고 있다. 황화광의 조성은 산지에 따라 다르지만 니켈함량이 1~4% 정도이다. 이 황화광의 제련에 의한 생산이 니켈의 주요원으로 활용되고 있지

만, 현재 황화광의 고갈로 인하여 산화니켈광의 제련으로 얻는 니켈의 양이 증가하고 있는 추세이다.<sup>1)</sup> 이와 같이 한정된 부존 자원은 점점 고갈되어 가고 있으며, 한번 사업장에서 사용되었던 자원은 폐기물로 발생하여 폐기되고 있다. 이 과정에서 환경오염원으로 취급되어 폐기물처리에는 부수적인 경비를 요구하고 있다. 하지만 산업폐기물을 적절한 기술을 도입하여 특정 오염물질이나 고가금속을 분리, 회수할 수 있다면 오염에 대한 우려, 자원고갈의 문제, 폐기물 처리비용,

✉ 1999년 12월 31일 접수, 2000년 2월 8일 수리

✉ E-mail: jongkim@sarim.changwon.ac.kr

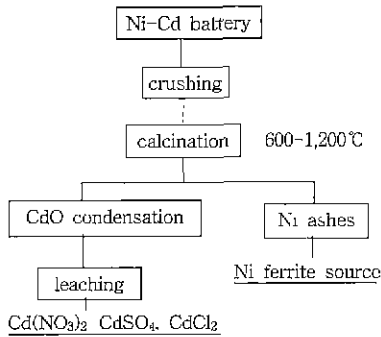


Fig. 1. Process of Ni-Cd battery recovery.

원료의 원활한 공급 등의 긍정적 효과를 기대할 수 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 니켈의 다양한 폐기물 중에서 Ni-Cd 전지 폐기물을 대상으로 하여 이 폐기물 중에서 니켈만을 선택적으로 회수하는 방법을 알아보았다. Ni-Cd 전지는 새로운 2차전지의 개발에 의하여 생산량은 줄고 있지만,<sup>3)</sup> 현재 사용중인 전지 수명이 다하여 폐기물로 발생하게 되면 합니켈 자원으로 유용하게 사용될 수 있을 뿐만 아니라 Ni-Cd 전지에서 발생하는 심각한 유해폐기물인 카드뮴을 제거하는 기술을 부가시켜 환경적인 문제도 동시에 해결할 수 있다는 장점이 있다.

현재 Ni-Cd 폐전지의 재활용은 Fig. 1 과 같은 방법으로 니켈과 카드뮴의 비점차를 이용하여 분리하는 건식법이 응용되고 있다.<sup>4)</sup>

Fig. 1 의 건식법에서는 많은 에너지의 소비와 카드뮴에 의한 대기오염 문제를 내재하고 있다.

이에 본 연구에서는 에너지 소비를 줄이고, 카드뮴에 의한 오염을 방지할 수 있는 방법으로 습식법을 도입하였다.

시료를 산과 암모늄염 용액의 침출제를 이용, 침출을 실시하여 그 침출액에서 Ni과 Cd만을 선택적으로 분리할 수 있는 방법<sup>5-6)</sup>으로 산성추출제 및 킬레이트 추출제에 의한 추출을 실시하여 회수하였다

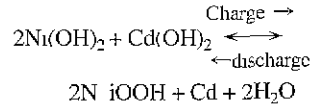
## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 Ni-Cd 폐전지는 휴대폰용 Ni-Cd 2차전지를 사용하였다. Ni-Cd 전지의 2차전지로서의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>7)</sup>

Table 1. Components of Ni-Cd Battery

Component	Ni	Fe	Cd	polymer & et al.
Wt %	24	30	18.5	27.5



시료전지를 수작업으로 휴대폰 배터리의 플라스틱 외장을 제거하면 내부에는 5개의 소형 AA형 전지가 직렬로 연결되어 있는데 이 전지 각각을 하나의 실험시료로 사용하였다 시료 전지 하나를 완전 용해하여 주요 금속에 대해서만 분석한 결과 Table 1 과 같은 조성을 나타내었다.

한편 침출에 사용한 염산 및 암모늄염은 특급시약을 사용하였고, 침출액으로부터 니켈을 회수하기 위한 추출실험에서 사용한 추출제는 다음과 같다.

킬레이트 추출제로서 LIX 65N(2-hydroxy-5-nonylbenzophenoxime), LIX 84(2-hydroxy-5-nonylacetophenoxime + 5-dodecylsalicylaldoxime)는 Henkel사의 공업용 추출제를 사용하였고, 산성추출제로는 Danbachi사의 D2EH PA(di-2-ethylhexylphosphoric acid), MSP-8(alkylmonothio-phosphoric acid)를 사용하였다 추출제의 농도를 조절하기 위한 희석제로는 Yakuri chem.사의 시약급 케로신(kerosene)을 사용하였다.

### 2.2. 분석 기기

용액의 pH는 pH meter(Model Metrohm 713, Swiss)를 사용하여 측정하였으며, 수용액 중의 금속이온의 농도는 원자흡광분광광도계(AAS; Atomic Absorption Spectrophotometer, model · Shimadzu AA-6701F)를 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 침출실험

산침출실험을 위해서 500 mL 의 3구 pyrex 반응조를 항온유조에 설치 사용하였다. 산침출제로는 염산을 선택하였으며 침출실험 변수로는 온도의 변화, 염산 농도의 변화, 침출시간의 변화를 설정하여 실험을 실시하였다.

실험은 먼저 온도가 조절된 반응유조에 염산 농도를 조절한 염산용액 200 mL 를 주입한 뒤 염산용액의 온도가 목적온도에 이르면 시료로 준비한 조각 낸 폐건전지 1 개를 첨가하여 1EA/200 mL 의 비율로, 정해진 침출시간까지 침출을 실시하였다. 폐전지 한 개의 무게

는 약 25g이었다. 또 반응기의 회전속도는 500 rpm 으로 일정하게 유지하였다. 침출시간의 변화에 대한 침출량을 알아보기 위해서는 일정시간이 경과되면 소량 시료를 채취하여 침출액 중의 금속 이온 농도를 확인하였다.

침출실험 조건으로 염산의 농도가 1~6N, 침출온도는 상온에서 90°C 까지, 침출시간의 변화는 1시간에서 6시간까지 변화를 주어 실시하였다.

암모늄염 수용액에 의한 침출실험은 기체 암모니아의 발생을 고려하여 가열하지 않고 상온에서만 실시하였다. 농도를 적당히 조절된 암모늄염 용액 200 mL를 500 mL 삼각플라스크에 시료와 함께 넣고, 왕복거리 3 cm, 왕복속도 200 rpm, 반응시간 2시간의 조건에서 항온진탕기를 이용하여 침출 실험하였다. 암모늄 침출에서도 폐전지 1EA/200 mL로 침출하였다.

암모늄염의 종류로는 암모니아수, 염화암모늄, 질산암모늄, 탄산암모늄, 황산암모늄을 사용하였고, 침출액의 농도는 1~5N로 변화시키며 침출하였다.

### 2.4. 추출실험

니켈회수 실험을 위해 사용한 추출제로 킬레이트 추출제 LIX 65N, LIX 84을 산성추출제로는 D2EHPA, MSP-8을 사용하였다. 추출제의 농도조절을 위해서는 등유(Kerosine)을 이용하였다.

추출평형실험을 위해서 추출제를 100 mL 삼각플라스크에 희석한 유기상 20 mL, pH를 조절한 수용상 20 mL를 첨가하여 O/A비를 1로 하여 25°C 항온진탕기로 두 시간 동안 충분히 반응시켜 평형에 도달시킨 후 유기상과 수용상이 완전히 분리되게 1시간 이상 정

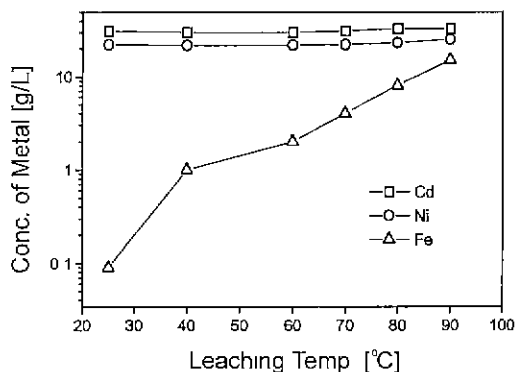


Fig. 2. Ni-Cd battery leaching at various temperatures. [Leachant volume = 200 mL, [HCl] = 6N, shaking time = 2 hr]

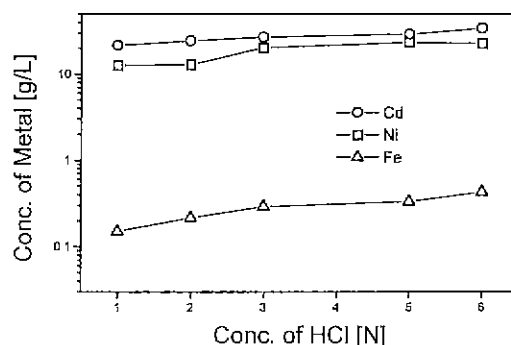


Fig. 3. Ni-Cd battery leaching at various HCl concentrations. [Leachant volume = 200 mL, 25°C, shaking time=2 hr]

지한 후, 층 분리된 수용상 중에 잔존된 금속 양을 원자흡광분광광도계를 이용하여 분석하였다.

다만 추출 역시 동일한 추출제를 사용하여 250 mL 분별깔때기에 유기상과 수용상을 각각 50 mL 씩 이용하였으며 50 mL, O/A비를 1로 하여 향류집속 추출방식으로 추출실험을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 신침출 실험결과

#### 3.1.1. 온도에 따른 침출량의 변화

폐전지의 침출에서 먼저 온도에 따른 침출특성을 살펴보았다. 침출실험은 염산 6N 200 mL의 침출액에 폐전지 1개를 분해하여 실시하였는데 온도에 따른 침출량의 변화는 Fig. 2와 같이 나타났다.

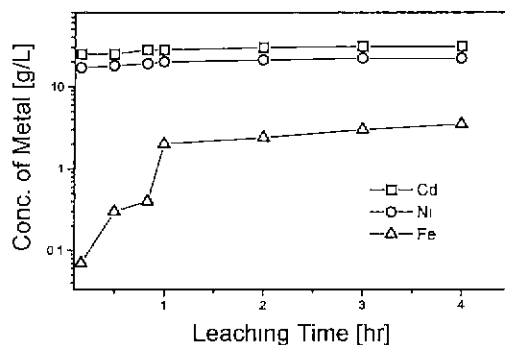


Fig. 4. Ni-Cd battery leaching at various shaking times. [Leachant volume = 200 mL, [HCl] = 6N, shaking time = 2 hr]

실험에서 사용된 농도 범위에서는 상온에서도 니켈과 카드뮴이 거의 전량이 침출되고, 외장의 주성분인 철은 극미량 침출됨으로서 니켈과 카드뮴은 침출용액으로 분리하고 철은 잔사로 남김으로서 상호 분리가 가능함을 알 수 있다.

3.1.2. 침출농도와 시간에 따른 변화

염산의 농도를 변화시켜 각 금속의 침출특성을 살펴 본 결과를 Fig. 3에 나타내었다 농도에 따른 금속의 침출은 그림에서 보는 바와 같이 니켈과 카드뮴의 변화는 매우 미미하다. 니켈과 카드뮴은 낮은 농도에서도 거의 전량이 침출되었으나 철은 산의 농도가 증가하여도 온도의 증가 분에 비해 그 증가 추이가 낮음을 볼 수 있다.

폐전지의 전량 침출에 있어서는 온도를 높여서 전량 용해할 수 있으나 선택적으로 금속을 분리하고자 하는 본 실험에서는 온도는 상온으로 설정하여 조작을 용이하게 하였다.

Fig. 4는 상온에서 침출시간을 변화시키면서 금속의 침출량을 살펴 본 결과이다. 침출 1시간만에 니켈과 카드뮴의 경우 거의 전량이 침출되고 3 시간동안 완만히 증가하고 있음을 볼 수 있다.

이와 같은 실험의 결과로 Ni-Cd 전지의 침출특성은 온도는 상온에서도 충분히 목적 금속을 침출할 수 있으며 염산에 의한 침출농도 역시 3N 정도로도 충분히 높은 침출율을 나타내고 있다. 또 2 시간 침출로 거의 평형상태에 도달함을 볼 수 있었다. 침출농도에 따라 얻게된 침출액을 MSP-8을 이용하여 용매추출을 실시하였다. Fig. 5에서는 침출액으로부터 용매추출한 결과를 나타낸 그래프이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 침출

농도에 따라 추출율은 현격하게 차이를 보임을 알 수 있다. 특히 MSP-8의 니켈에 대한 선택성이 없음을 알 수 있는데 이를 이용하여 니켈과 카드뮴을 쉽게 분리할 수 있었다.

본 연구에서 도입한 침출에서는 철의 침출 농도가 500 ppm 이하였기 때문에 추출된 양은 무시할 수 있는 양으로 고려하였다.

즉 낮은 농도의 염산으로 침출을 실시하여 철과 니켈, 카드뮴을 분리하고, 이때 얻게 된 산침출액을 MSP-8을 이용하여 카드뮴은 추출하여 분리할 수 있고, 니켈은 raffinate로서 분리할 수 있었다.

3.2. 암모늄염 침출실험결과

산에 의한 침출은 금속의 선택성이 적고 전량을 녹일 수 있는 특징이 있는 반면 암모늄염 용액에 의한 침출은 금속과 암모니아가 리간드를 형성하여 착체를 형성함으로써 침출되는 특징이 있기 때문에 특정 금속에 대한 선택이 뛰어나다.

Fig. 6과 7은 다양한 암모늄염에 의한 침출결과를 보인 것이다. Fig. 6은 카드뮴의 침출특성을 나타낸 것으로 다양한 침출제에 의한 상이한 침출결과를 보이고 있는데 그 중 질산암모늄에 의한 침출이 우수함을 볼 수 있다. 특히 카드뮴은 질산암모늄의 낮은 농도에서도 거의 전량이 침출되는 반면 Fig. 7에서 보이는 니켈의 침출은 농도에 따라 침출량의 많은 차이를 보이고 있다.

여러 침출제에 따라 카드뮴과 니켈의 침출율의 차이를 많이 보이고 있긴 하지만 철에 대한 침출능은 전혀 없었다. 즉 모든 침출제에서 철은 침출액으로부터 검출되지 않으므로 잔사로 철을 분리할 수 있었다.

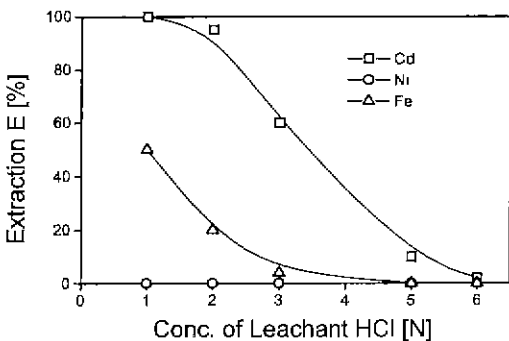


Fig. 5. Effect of extraction by MSP-8 at various HCl concentrations. [Organic phase=30 vol% in kerosene, room temp. 200 rpm. 2 hr]

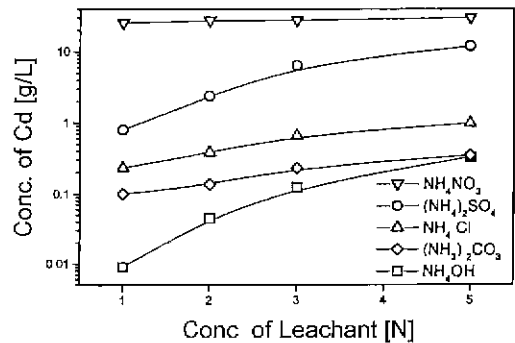


Fig. 6. Ni-Cd battery leaching at various ammonium concentrations. [Leachant volume = 200 mL, 200 rpm, 25°C, shaking time = 2 hr]

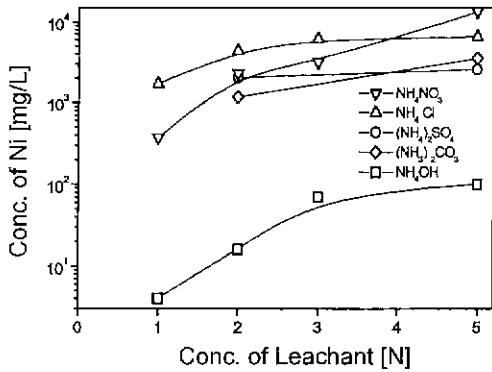


Fig. 7. Ni-Cd battery leaching at various ammonium concentrations. [Leachant volume = 200 mL, 200 rpm, 25°C. shaking time = 2hr]

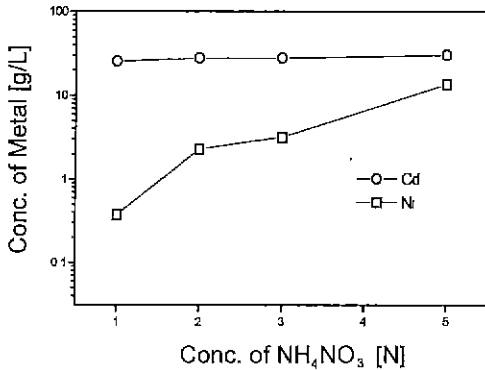


Fig. 8. Ni-Cd Battery Leaching by NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. [Leachant volume = 200 mL, 200 rpm, 25°C. shaking time = 2 hr]

Fig. 8 에 나타내었는데 질산암모늄에 의한 침출의 결과이다. 침출효율이 뛰어난 침출제의 실험결과를 위해 저농도에서 침출을 실시할 경우 고농도의 카드뮴 침출액을 얻을 수 있을 것이다. 하지만 이 경우 잔사 중의 철과 니켈의 분리를 위해 또 다른 침출공정을 도입하게 되는데 본 실험에서 5N-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 침출제로 이용한 침출로 니켈과 카드뮴을 다량 침출하고 잔사 이후에 용매추출법을 도입하여 침출액 중의 니켈과 카드뮴을 분리하고자 하였다.

### 3.3. 용매추출실험 결과

암모늄 침출에서 얻게 된 침출액에서 중에서 질산 암모늄 침출에 의해 얻게된 침출액을 대상으로 용매추출을 실시하였다.

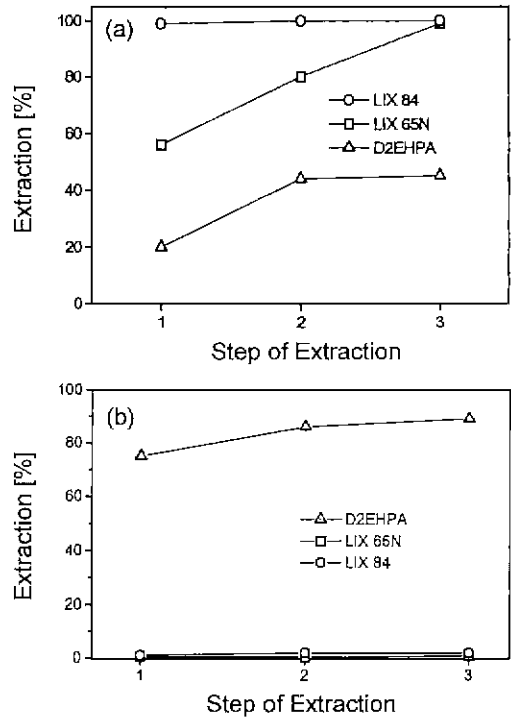


Fig. 9. Extraction of Ni, Cd with several extractants. (a) Ni (b) Cd [Extract 20 Vol%, O/A = 1, 200 rpm, 25°C, 2 hr]

추출제로는 LIX 65N과 LIX 84, D2EHPA를 사용하였다. 각 추출제에 의한 추출실험 결과, LIX 65N에 의하여 Ni 은 pH 4 전후에서 반추출 pH 를 보이고 있으며, Cd 은 전혀 추출되지 않았다. pH 의 증가에 따라서 추출율은 향상되었으며 pH 6 이상에서는 정량적인 추출이 가능하였다. 한편, Cu, Ni 등의 착이온에 대한 추출능이 보다 뛰어난 LIX 84의 경우 pH 3.7 전후에서 반추출 pH 를 나타내었다. Cd의 D2EHPA에 의한 추출의 경우, pH 2.5 전후에서 반추출 pH 의 값을 보였다.

한편, 다단추출실험결과를 Fig. 9 에 나타내었다. LIX 계의 추출제는 니켈에 대한 선택성이 우수하고, D2EHPA는 카드뮴에 선택성이 우수함을 보였다. 약알칼리성의 암모늄염 침출액을 다단으로 추출할 경우 산성추출제인 D2EHPA는 금속이온과 프로톤이 이온교환<sup>8)</sup>하는 메카니즘으로 추출이 이루어지면서 금속이 추출됨에 따라 약알칼리성에서 pH 4이하로 낮아지면서 추출율이 급격히 감소하는 모습을 보였다. 질산암모늄에 의한 침출액으로부터 니켈과 카드뮴을 분리하는 방법으로 먼저

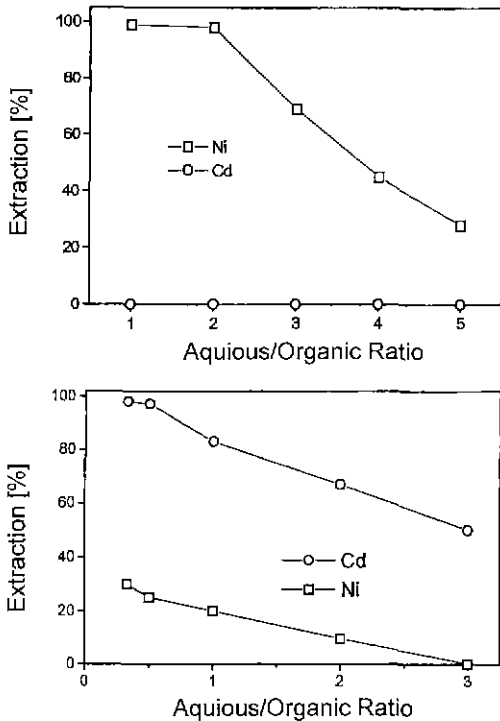


Fig. 10. Extraction of Ni, Cd with several extractants. (a) LIX 84 (b) D2EHPA [Extractant = 20Vol%, O/A=1, 200 rpm, 25°C, 2 hr]

LIX계를 사용한 추출로 니켈을 회수한 후 그 여액 중에서 카드뮴은 D2EHPA를 사용하여 회수할 수 있었다. 니켈에 대해서는 LIX 84에 의한 추출이 우수하므로 LIX 84의 O/A비를 조절하여 최대 추출능을 조사했다. 그 결과를 Fig. 10(a)에 나타내었다. 침출제의 양을 추출제보다 더 많게 하여 O/A비를 0.5로 하여 추출한 결과에 있어서도 침출제 중의 니켈을 거의 100% 추출할 수 있는 추출능을 보였지만 카드뮴에 대한 선택성은 전혀 없는 것을 알 수 있다. 즉 20 vol%의 LIX 84를 이용하여 질산암모늄에 의한 침출액 중의 니켈과 카드뮴을 완전분리 회수가 가능하였다. Fig. 10의 (b)는 D2EHPA를 이용한 용매추출결과를 보인 것이다. 추출제의 양(O/A비)을 크게 함으로서 카드뮴을 100% 회수할 수 있다. Fig. 9의 (b)에서 2단추출하여 85%정도의 추출율을 보인 것에 비하면 추출제의 양을 두배로 한 O/A=2인 경우가 더 효율적인 추출효과를 나타내고 있었다. 따라서 침출액 중의 니켈은 LIX 84를 이용하여 효율적으로 회수하고, raffinate 중의 카드뮴은 20 vol%의 D2EHPA, O/A=2의 조건으로 회수할 수 있었다.

## 5. 결 론

위와 같은 실험의 결과로 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. Ni-Cd 건전지를 전량 분석한 결과 니켈이 24%, 철이 30%, 카드뮴이 18.5%를 나타내었고, 산화물을 이룬 산소와 비금속인 절연물 등으로 이루어져 있었다.
2. 산침출에 의한 폐전지의 침출시 니켈과 카드뮴은 낮은 농도의 염산으로 100% 침출이 가능하였으나 철의 침출량은 침출제의 농도나 침출시간에 의한 영향보다는 온도에 의한 영향이 매우 높았다.
3. 3N 이하의 HCl에 의해 얻은 침출액은 30 vol%의 MSP-8로 카드뮴을 60% 이상 추출되었지만 니켈의 경우는 전혀 추출이 이루어지지 않아 니켈과 카드뮴을 완전 분리할 수 있었다.
4. 전지의 암모늄염에 의한 침출에서  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 에 의한 침출이 가장 우수하고, 5N- $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 에 의해서 카드뮴은 100%, 니켈은 70% 침출되었으나 철은 전혀 침출이 이루어지지 않았다.
5. 질산암모늄에 의해 얻은 침출액 중의 니켈은 20 vol%의 LIX 84의 추출제, O/A=0.5로 하여 100% 회수할 수 있었고, 잔류액 중의 카드뮴은 20 vol% D2EHPA, O/A=2로 추출하여 100% 회수할 수 있었다.

## 참고문헌

1. 이종문 : "주요 비철금속의 제련법", 일반야금학, pp 363-370, 초판, 형설출판사, 서울 (1988).
2. 이희선, 구현정 : "폐기물의 유효성", 유해폐기물 재활용사업의 활성화방안, pp. 20-23, 한국환경정책 평가연구원, 서울 (1998).
3. G.R. Palmer, J.W. Lyman : "Nickel-Metal Hydride Battery Recycling", The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 1209-1225 (1994).
4. J.H. Kim, et al. "Recovery & Separation of Nickel from Nickel Contained Wastes" KIRR, Vol. 13, pp 155-156 (1998).
5. Isao Komasa, et al, "Separation of Cobalt and Nickel using solvent Extraction with Acidic Organophosphorus compounds", J. of chemical Eng. of Japan. Vol. 16, No. 5, pp. 384-388 (1998).
6. Yong-II Doh, et al, "Removal of Nickel from the Etching Waste Solution of Chloride", J. of Korean Ind. & Eng.

Chemistry, Vol. 7, No. 4, August pp. 614-622 (1996).

7. C J Beyke, "Household Battery Recycling in the United States" EPD Congress, The Minerals, Metals & Materials

Society, pp. 491-502 (1995).

8. Gary D. Christian : "Solvent Extraction", Analytical Chemistry, 5th, Wiley, Canada, pp 497-514 (1997).



金 鍾 和

- 1990 오사카대학 화학공학과 공학박사
- 현재 창원대학교 공업화학과 부교수



南 技 測

- 1998 창원대학교 공업화학과 공학사
- 2000 창원대학교 공업화학과 공학석사

## 學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會議의 報告, 國內外的 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.