

리튬이온電池 製造工程의 廢陽極活物質로부터 濕式製鍊工程에 의한 코발트의 回收†

Basudev Swain*** · 鄭鎮己** · 金珉奭** · *李在天** · 孫廷秀**

*忠南大學校 大學院 化學科, **韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Recovery of Cobalt from Waste Cathodic Active Material Generated in Manufacturing Lithium Ion Batteries by Hydrometallurgical Process†

Basudev Swain***, Jinki Jeong**, Min Seuk Kim**, *Jae-chun Lee** and Jeong-Soo Sohn**

*Chungnam National University, Graduate School, Department of Chemistry, Daejeon, Korea 305-350

**Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea 305-350

요 약

황산을 사용하여 폐양극활물질, LiCoO₂로부터 코발트를 침출한 뒤 용매추출법으로 분리하여 회수하는 습식제련공정을 개발하였다. 최적침출조건은 황산농도 2.0 M, 과산화수소수 첨가량 5 vol.%, 침출온도 75°C, 침출시간 30 min., 초기광액농도 100 g/L 이었으며, 코발트와 리튬의 침출율은 각각 93% 와 94.5% 이었다. 초기 pH 5.0, 유기상과 수용액상의 상비 1.6 : 1, 추출단수 1단의 조건에서 1.5 M Cyanex 272를 추출제로 사용하여 44.72 g/L 코발트와 5.43 g/L 리튬을 함유하는 황산침출액으로부터 85%의 코발트를 추출하였다. 추출잔액에 남아있는 코발트는 Na-Cyanex 272 농도 0.5 M, 초기 pH 5.0, 유기상과 수용액상의 상비 1:1의 조건에서 완전히 추출되었다. 폐LiCoO₂의 황산침출-Na-Cyanex 272에 의한 코발트의 용매추출-탄산소다용액에 의한 리튬의 세정-황산용액에 의한 코발트의 탈거 등 일련의 습식제련공정을 이용하여 폐LiCoO₂로부터 순도 99.99% 이상의 황산코발트용액을 회수할 수 있었다.

주제어 : 폐양극활물질, 리튬이온전지, 코발트, 리튬, 용매추출

ABSTRACT

A hydrometallurgical process to leach cobalt from the waste cathodic active material, LiCoO₂, and subsequently to separate it by solvent extraction was developed. The optimum leaching conditions for high recovery of cobalt and lithium were obtained: 2.0 M sulfuric acid, 5 vol.% hydrogen peroxide, 75°C leaching temperature, 30 minutes leaching time and an initial pulp density of 100 g/L. The respective leaching efficiencies for Co and Li were 93% and 94.5%. About 85% Co was extracted from the sulfuric acid leach liquor containing 44.72 g/L Co and 5.43 g/L Li, using 1.5 M Cyanex 272 as an extractant at the initial pH 5.0 and an organic to aqueous phase ratio of 1.6:1 under the single stage extraction conditions. The Co in the raffinate was completely extracted by 0.5 M Na-Cyanex 272 at the initial pH 5.0, and an organic to aqueous phase ratio of 1 : 1. The cobalt sulfate solution of higher than 99.99% purity could be recovered from waste LiCoO₂, using a series of hydrometallurgical processes: sulfuric acid leaching of waste LiCoO₂ - solvent extraction of Co by Na-Cyanex 272 - scrubbing of Li by sodium carbonate solution - stripping of Co by sulfuric acid solution.

Key words : waste cathodic active material, Lithium Ion Batteries, cobalt, lithium, solvent extraction

1. 서 론

리튬이온전지(lithium ion secondary battery)는 예나

지 밀도가 높고 무게가 가벼운 장점을 갖고 있기 때문에 휴대용 전자제품의 전원으로 수요가 급증하고 있다. 2000년도에 리튬이온전지의 국내 시장규모는 6,700만개이었으나, 2003년도에는 12,200만개로서 거의 2배 가까이 증가하였다.¹⁾ 리튬이온전지에는 전극물질로서 양극

† 2005년 8월 16일 접수, 2005년 9월 16일 수리

*E-mail: jcllee@kigam.re.kr

활물질(cathodic active material)이 존재하는데 이는 주로 LiCoO_2 성분으로 구성되어 있다. LiCoO_2 에 함유되어 있는 코발트(Co)는 비교적 고가의 금속이기 때문에 리튬이온전지의 제조공정에서 발생하는 폐양극활물질 또는 사용 후 폐기되는 폐리튬이온전지의 양극활물질로부터 코발트를 회수하기 위한 연구들이 관심을 모으고 있다.

지금까지 제안된 회수공정들은 주로 폐전지의 파쇄공정, 양극활물질의 산 침출공정, 침전법에 의한 코발트와 리튬의 분리공정 등으로 구성되어 있다. Contestabile 등은 폐전지의 파쇄공정, 양극활물질의 물리적 분리공정, 염산(HCl)침출공정, 수산화코발트(Co(OH)_3) 침전에 의한 회수공정 등으로 이루어진 실험실적 규모의 재활용 공정을 개발하였다.²⁾ 이철경과 양동효 등은 열처리-절단-분급-침출-침전 등으로 이루어진 폐리튬이온전지의 재활용 공정을 보고하였다.^{3,4)} 이들은 과산화수소(H_2O_2)의 존재 하에 황산(H_2SO_4) 또는 질산(HNO_3)으로 양극활물질, LiCoO_2 로부터 코발트와 리튬(Li)을 침출한 뒤 중화침전법으로 순도가 99.8% 이상인 Co(OH)_2 를 회수하였다. Sohn 등¹⁾은 폐리튬이온전지로부터 분리한 LiCoO_2 의 황산침출액에서 옥살산($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$)을 이용하여 코발트를 CoC_2O_4 로 회수하는 공정을 개발하였다. 이때 코발트의 순도는 96.1% 정도이었으며 주요 불순물로서 니켈(Ni)과 동(Cu)이 존재하였다.

폐 LiCoO_2 로부터 코발트와 리튬을 회수하여 고순도 원료소재로 재활용하기 위하여 효율적인 분리정제방법의 개발이 요구된다. 뿐만 아니라 환경규제가 강화됨에 따라 종래의 침전법을 대체할 수 있는 환경친화적인 분리정제기술에 대한 관심이 높아지고 있으며 그 대표적인 방법 중의 하나가 용매추출법이다. Zhang 등⁵⁾은 폐리튬이온전지로부터 코발트와 리튬을 염산으로 침출한 다음 용매추출법으로 코발트를 분리하여 회수하는 습식 제련공정을 개발하였다. 이 공정은 i) 양극활물질의 염산침출공정, ii) PC-88A를 사용하는 용매추출에 의한 코발트의 분리공정, iii) 황산코발트($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 결정화 및 탄산리튬(Li_2CO_3)의 침전에 의한 회수공정 등으로 구성되어 있으며 회수된 코발트의 순도는 99.99% 이상으로 보고되었다.

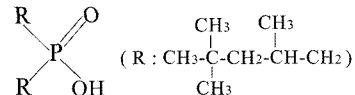
본 연구에서는 리튬이온전지의 제조공정에서 발생하는 폐양극활물질, LiCoO_2 을 황산으로 침출한 뒤 용매추출법으로 코발트와 리튬을 분리하는 연구를 수행하였다. Cyanex 272를 추출제로 사용하는 코발트와 리튬의 용매추출에서 pH_{50} 은 각각 4.35와 8.6으로서 두 금속

의 효율적인 분리가 가능하다. 과산화수소수 첨가량, 황산농도, 반응온도 및 시간 등 실험변수들이 코발트와 리튬의 추출에 미치는 영향을 조사하였으며, 아울러 광액농도에 따른 최적침출조건을 구하였다. 그리고 Na-Cyanex 272를 추출제로 사용하는 용매추출법으로 폐 LiCoO_2 의 황산침출액에서 코발트와 리튬을 분리하는 실험을 행하였다. Na-Cyanex 272의 농도와 수용액의 pH가 코발트와 리튬의 추출거동에 미치는 영향을 조사하였으며 황산용액의 농도를 변화시키면서 코발트의 탈거(stripping)실험을 행하였다. 또한 유기상으로부터 리튬을 제거하기 위한 세정(scrubbing)실험도 행하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

국내의 리튬이온전지 제조공정에서 발생하는 폐양극활물질, LiCoO_2 을 시료로 사용하였다. 폐 LiCoO_2 의 화학조성은 60.2 wt.% Co와 7.09 wt.% Li로서 다른 불순물들은 존재하지 않았으며, 평균입도는 $8.3 \mu\text{m}$ 이었다. 용매추출실험에서 추출제로 사용한 Cyanex 272 (순도 85%)는 Cytec Korea Inc.로부터 공급받아 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 활성성분 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_2\text{H}$ 는 다음과 같은 구조식을 가지고 있는 bis (2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid 이다.⁷⁾



희석제로는 kerosene(bp 180-270°C)을 사용하였으며 TBP(Tri-n-butyl-phosphate)를 상조절제로 첨가하였다. 기타 모든 실험에서 Aldrich사의 1급 시약과 Milli-Q system(Millipore 사)을 이용하여 제조한 순수(18MΩ cm)를 사용하였다.

2.2. 침출실험

폐양극활물질, LiCoO_2 의 침출실험은 응축기가 부착된 2L의 3구 pyrex 반응조를 항온조에 설치하여 수행하였으며 용액의 교반은 임펠러 회전방식을 사용하였다. 침출실험은 먼저 농도가 조절된 황산용액을 반응조에 주입하고 온도를 조절한 다음 일정량의 폐 LiCoO_2 와 과산화수소수를 투입하여 실시하였다. 일정시간 마다 용액시료를 채취하여 코발트와 리튬의 분석을 행하고 이로부터 각각의 침출율을 계산하였다. 침출실험변수는 과산화수소수의 첨가량, 황산농도, 침출온도 및 시간, 광

액농도 등이다. 최적조건에서 얻어진 폐LiCoO₂의 황산 침출액은 용매추출실험을 위한 시료로 사용되었다.

2.3. 용매추출실험

일정량의 Cyanex 272를 kerosene에 희석하여 유기상 모액을 제조하였으며 상조절제로 TBP를 5 vol.% 첨가하였다. 모액에 진한 가성소다(NaOH) 용액을 당량비로 첨가하여 Cyanex 272를 Na-Cyanex 272로 비누화/중화시킨 다음 용매추출실험에 사용하였다. 모액의 비누화 과정에서 균일한 유기상을 얻을 때 까지 용액을 일정하게 교반하였다. 용매추출실험에 사용한 수용액은 폐LiCoO₂의 황산침출액으로서 44.72 g/L 코발트와 5.43 g/L 리튬의 조성을 갖고 있다.

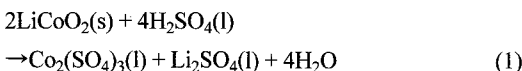
용매추출실험은 분별깔때기(separatory funnel) 을 이용하여 수행하였다. 수용액상의 pH를 조절한 다음 일정한 부피의 유기상과 수용액상을 분별깔때기에 주입하고 진탕기에서 10분 동안 진탕하였다. 예비실험을 통하여 추출평형에 소요되는 시간이 3~4분으로 관찰되었기 때문에 10분은 평형을 위한 충분한 시간으로 판단된다. 10분 동안 진탕하여 평형에 도달한 후 일정시간 동안 정지하여 유기상과 수용액상의 상 분리를 행하였다. 상 분리 후 수용액상의 평형 pH를 측정하였으며 코발트와 리튬의 화학분석을 행하여 추출율, 분배계수 및 분리계수를 구하였다. 유기상으로부터 금속이온들의 세정과 탈거실험은 분별깔때기에서 수행하였으며 세정용액과 탈거용액으로는 각각 탄산소다(Na₂CO₃) 용액과 황산용액을 사용하였다. 수용액상의 초기 pH는 5N 황산용액과 5N 가성소다용액을 사용하여 조절하였으며, 모든 용매추출실험은 실온(25±1°C)에서 행하였다.

수용액상의 코발트 농도는 0.05 M EDTA로 적정하여 측정하였으며 murexide를 지시약으로 사용하였다. 리튬은 원자흡광분석기(AAS, Varian spectra-400)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 폐 LiCoO₂의 황산침출

폐LiCoO₂에 함유되어 있는 코발트는 Co(III)로 존재하며 Li(I)과 복합산화물을 이루고 있다. 황산에 의한 폐LiCoO₂의 침출반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



위의 반응식에 나타난 바와 같이 코발트와 리튬은 각각 Co₂(SO₄)₃와 Li₂SO₄의 형태로 용해되는데, 강산의 조건에서 Co(III)는 Co(II) 보다 불안정하기^{8,9)} 때문에 코발트의 침출율이 낮은 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 따라서 폐LiCoO₂의 산침출 시 Co(III)의 환원제로 과산화수소를 첨가하여 코발트의 침출율을 향상시키는 방법이 연구되었으며 이의 침출반응식은 다음과 같다.

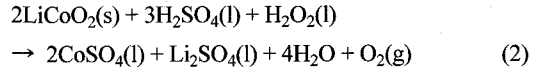


Fig. 1은 과산화수소수의 첨가량이 폐LiCoO₂의 황산 침출에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 침출실험조건은 황산농도 2.0 M, 침출온도 75°C, 침출시간 60 min., 초기광액농도 100 g/L이다. 그림에서 보는바와 같이 과산화수소수의 첨가 없이 황산 단독으로 침출하였을 때 코발트의 침출율은 약 34%로 매우 낮았다. 과산화수소수의 첨가에 따라 코발트의 침출율은 급격히 증가하였으며 첨가량이 5 vol.% 일 때 코발트의 침출율은 약 94% 이었다. 과산화수소수를 5 vol.% 이상으로 첨가함에 따라 침출율의 증가는 둔화되고 거의 일정한 침출율을 나타내었으며 20 vol.%에서 97.4%의 코발트가 침출되었다. 리튬의 침출율은 과산화수소수의 첨가량이 5 vol.% 이하일 때 코발트보다 높았으나 5 vol.% 이상에서는 비슷한 침출율을 나타내었다. 이철경과 양동효 등

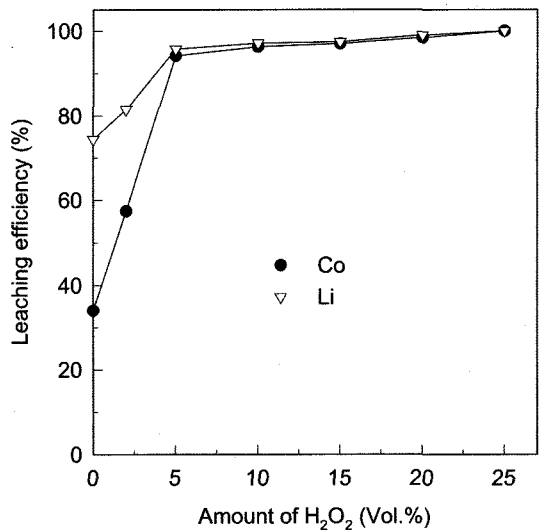


Fig. 1. Effect of H₂O₂ amount on the leaching of waste LiCoO₂ with 2.0 M H₂SO₄ solution at 75°C for 60 min. (Pulp density=100 g/L, agitation speed=300 rpm)

이 보고한 연구결과³⁾에 의하면 과산화수소수의 첨가량이 5 vol.% 일 때 코발트의 침출율은 약 60% 이었다. 그리고 과산화수소수의 첨가량을 20 vol.%까지 증가시키에 따라 페리튬이온전지의 LiCoO₂로부터 코발트의 침출율이 계속적으로 증가하였다. 이것은 시료로 사용

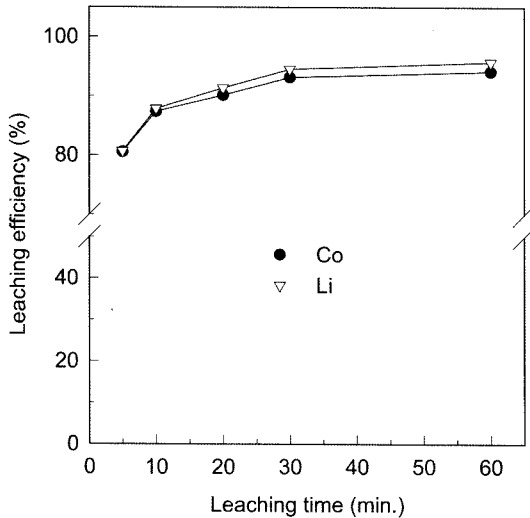


Fig. 2. Effect of leaching time on the leaching of waste LiCoO₂ with 2.0 M H₂SO₄ solution at 75°C. (H₂O₂=5 vol.%, pulp density=100 g/L, agitation speed=300 rpm)

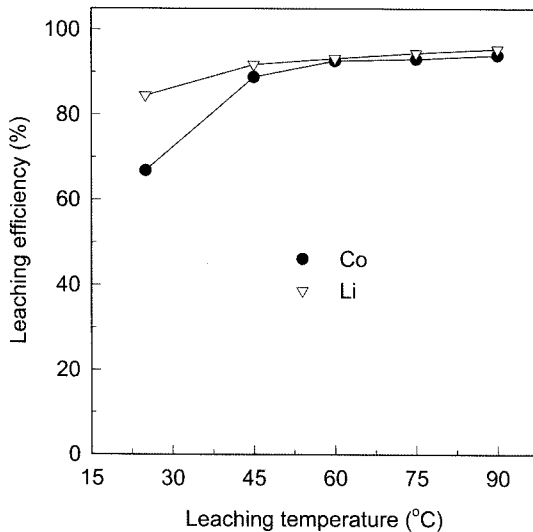


Fig. 3. Effect of leaching temperature on the leaching of waste LiCoO₂ with 2.0 M H₂SO₄ solution for 30 min. (H₂O₂=5 vol.%, pulp density=100 g/L, agitation speed=300 rpm)

한 양극활물질, LiCoO₂의 특성차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 본 연구에서는 리튬이온전지의 제조공정에서 발생하는 폐LiCoO₂를 침출시료로 사용한 반면에, 이철경과 양동효는 사용 후 버려진 페리튬이온전지의 LiCoO₂를 900°C에서 하소한 후 시료로 사용하였다.

침출시간이 폐LiCoO₂의 침출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 황산농도 2.0 M, 과산화수소수의 첨가량 5 vol.%, 침출온도 75°C, 초기광액농도 100 g/L의 실험조건에서 침출시간을 5~60분으로 변화시키며 침출실험을 수행하였다. Fig. 2에서 보는바와 같이 침출시간이 5분 정도 경과한 초기침출단계에서 약 80%의 코발트와 리튬이 침출되었다. 그리고 침출시간이 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율은 계속적으로 증가하여 30분 동안 각각 93%와 94.5%가 침출되었으나 30분 이상에서는 침출율의 증가가 미미하였다. 따라서 앞으로 침출시간을 30분으로 고정하여 침출실험을 행하였다.

Fig. 3은 폐LiCoO₂의 황산침출에 대한 침출온도의 영향을 나타낸 그림이다. 5 vol.% 과산화수소수의 존재 하에 2.0 M 황산용액으로 폐LiCoO₂를 30분 동안 침출하였을 때, 침출온도 25°C에서 코발트와 리튬의 침출율은 각각 67%와 85% 이었다. 침출온도가 높아짐에 따라 침출율은 급격히 증가하였으며 60°C에서 이들의 침출율은 각각 92.7%와 93%에 달하였다. 그러나 60°C 이상에서 침출율의 증가는 미미하여 거의 일정한 침출율을 나타내었다. 본 연구에서는 폐LiCoO₂의 투입 시 온도저하 등을 고려하여 75°C를 최적 침출온도로 설정하였다.

5 vol.% 과산화수소수의 존재 하에 황산으로 폐LiCoO₂를 75°C에서 30분 동안 침출하였을 때 황산농도가 침출에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 황산농도가 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율은 급격히 증가하였으며 2.0 M 황산용액에 의한 침출율은 각각 93%와 94.5% 이었다. 그러나 황산농도가 2.0 M 이상으로 높아짐에 따라 침출율의 증가는 상당히 둔화되었으며 3.0 M과 4.0 M 황산용액에 의한 코발트의 침출율은 각각 95%와 97% 이었다. 고농도 황산용액으로 폐LiCoO₂를 침출함에 따라 코발트의 침출율은 향상되었지만 회수되는 코발트의 부가가치와 황산소모량으로부터 경제성 검토를 수행하여 적절한 황산농도를 선정하여야 한다. 이상의 실험결과에서 폐LiCoO₂로부터 코발트와 리튬을 회수하기 위한 황산침출의 최적조건: 황산농도 2.0 M, 과산화수소수의 첨가량 5 vol.%, 침출온도 75°C, 침출시간 30분을 도출하였다.

Fig. 5는 최적침출조건에서 폐LiCoO₂의 황산침출에 대한 초기광액농도의 영향을 나타낸 것이다. 초기광액농도가 10~20 g/L 일 때 코발트와 리튬의 침출율은 100%이었으나 광액농도가 증가함에 따라 침출율은 점차 감소하였다. 반응식 (2)에 따르면 2 M 황산용액으로 폐

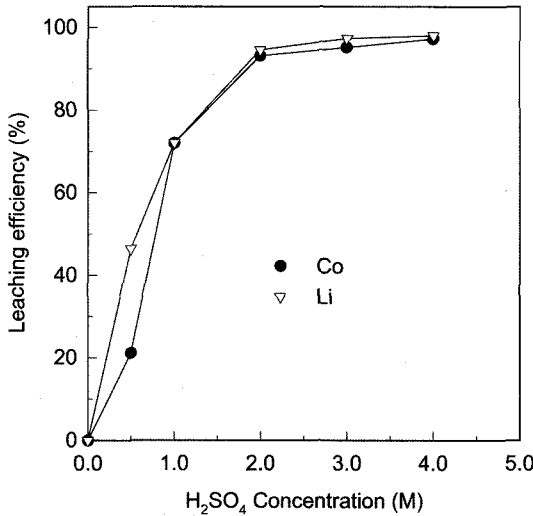


Fig. 4. Effect of H₂SO₄ concentration on the leaching of waste LiCoO₂ with H₂SO₄ solution at 75°C for 30 min. (H₂O₂=5 vol.%, pulp density=100 g/L, agitation speed=300 rpm)

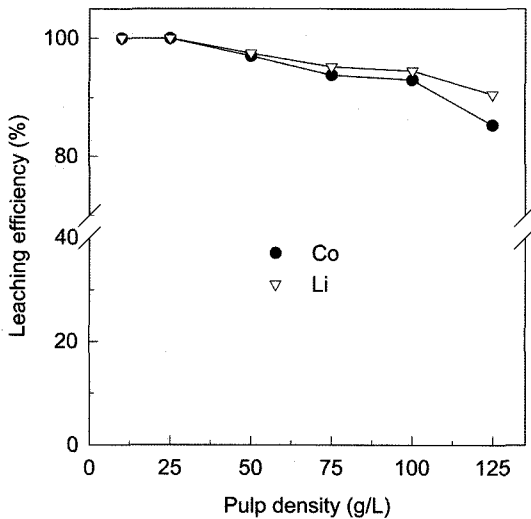


Fig. 5. Effect of pulp density on the leaching of waste LiCoO₂ with 2.0 M H₂SO₄ solution at 75°C for 30 min. (H₂O₂=5 vol.%, agitation speed=300 rpm)

LiCoO₂로부터 코발트를 침출하는 경우 화학양론적으로 침출이 가능한 폐LiCoO₂의 광액농도는 130 g/L 이었으나, 본 연구에서는 125 g/L의 광액농도에서 약 85%의 침출율을 나타내었다. 따라서 회수하고자 하는 금속의 침출율과 투입되는 산의 소모량을 고려하여 적절한 광액농도를 찾아야 하며 본 연구에서는 코발트가 93% 정도 침출되는 100 g/L의 광액농도를 최적조건으로 설정하였다.

3.2. 침출액으로부터 코발트의 회수

용매추출법으로 폐LiCoO₂의 황산침출액으로부터 코발트와 리튬을 분리하여 회수하는 연구를 수행하였다. 용매추출실험에 사용된 폐LiCoO₂의 황산침출액의 조성은 44.72 g/L 코발트, 5.43 g/L 리튬 이었다. 추출제 Cyanex 272는 kerosene에 희석한 다음 Na-Cyanex 272로 비누화(65%)하여 사용하였다. 비누화된 추출제는 단위체 (monomer)로 존재하는 반면, 비누화되지 않은 산성 추출제는 이합체 (dimer)로 존재하며 두 형태 모두 추출반응에 참여한다.¹⁰⁾

Fig. 6은 1.0 M Na-Cyanex 272를 사용하여 황산침출액으로부터 코발트를 추출하였을 때 추출율과 분리계수에 대한 평형 pH의 영향을 나타낸 것이다. 황산침출

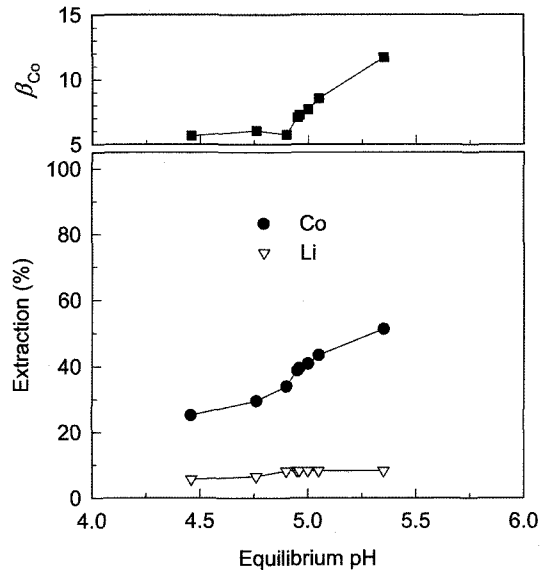


Fig. 6. Effect of equilibrium pH on extraction and separation of Co and Li from H₂SO₄ leach liquor of waste LiCoO₂ using 1.0 M Na-Cyanex 272. (Initial aqueous solution: 44.72 g/L Co and 5.43 g/L Li, O/A=1)

액의 초기 pH는 1.61~5.05로 조절하였으며 용매추출 후 평형 pH는 4.46~5.35 이었다. 유기상과 수용액상의 상비는 1:1이었다. 평형 pH가 높아짐에 따라 코발트의 추출율은 증가하였다. 평형 pH 4.46 (초기 pH 1.61)에서 코발트의 추출율은 25.2% 이었으며 리튬은 약 5.6% 정도 추출되었다. 평형 pH를 4.95, 5.35로 증가시키기에 따라 코발트의 추출율은 각각 38.9%, 51.2%로 증가하였으나 리튬의 추출율은 거의 변화가 없이 일정하였다. 그림에서 보는바와 같이 리튬에 대한 코발트의 분리계수, ($\beta_{D_{Co}/D_{Li}}$)의 값은 평형 pH 4.46~4.90에서 5.6 정도로 거의 일정하였으나 평형 pH 4.95 이상에서는 pH에 따라 증가하였다. 이것은 평형 pH 4.46~4.90에서 코발트 추출율의 증가가 미미한 반면에 평형 pH 4.95 이상에서는 코발트의 추출율은 pH 증가에 따라 계속적으로 증가할 뿐만 아니라 리튬의 추출율이 더 이상 증가하지 않고 일정하기 때문이다. 1.0 M Na-Cyanex 272를 사용하여 44.72 g/L 코발트와 5.43 g/L 리튬을 함유하고 있는 황산침출액에서 코발트와 리튬을 분리하였을 때, 평형 pH 5.35 (초기 pH 5.05)에서 코발트는 51.2%가 추출되었고 이 때 분리계수는 11.74이었다.

44.72 g/L 코발트와 5.43 g/L 리튬을 함유하는 황산침출액으로부터 코발트를 효율적으로 추출하기 위하여 추출제 Na-Cyanex 272의 적절한 농도를 찾는 용매추출 실험을 행하였다. Fig. 7은 추출제 Na-Cyanex 272의

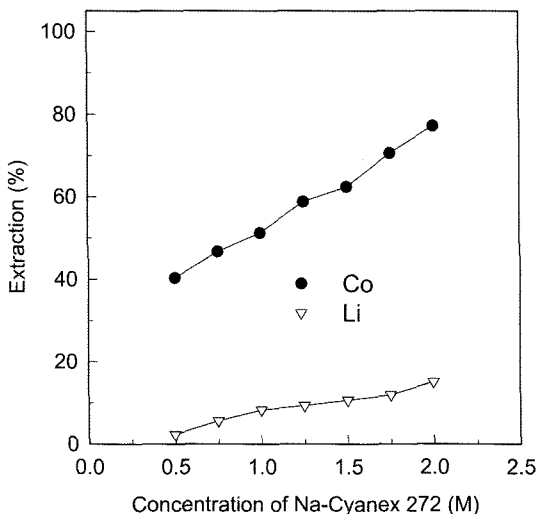


Fig. 7. Effect of Na-Cyanex concentration on extraction of Co and Li from H_2SO_4 leach liquor of waste $LiCoO_2$ at initial pH of 5.0. (Initial aqueous solution: 44.72 g/L Co and 5.43 g/L Li, O/A=1)

농도변화가 황산침출액으로부터 코발트와 리튬의 추출에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 용매추출실험은 초기 pH 5.0 (평형 pH 5.35)에서 행하였으며 유기상과 수용액상의 상비는 1:1 이었다. 그림에서 보는바와 같이 Na-Cyanex 272의 농도가 증가함에 따라 코발트의 추출율은 직선적으로 증가하였다. 또한 리튬의 추출도 Na-Cyanex 272의 농도에 따라 약간씩 증가하였다. 0.5 M Na-Cyanex 272를 사용하였을 때 코발트는 40% 정도 추출되었으며 Na-Cyanex 272의 농도를 1.5 M, 2.0 M으로 증가함에 따라 추출율도 각각 62%, 77%로 증가하였다. 그러나 Na-Cyanex 272의 농도가 높아짐에 따라 코발트의 추출율은 상당히 증가하였지만 유기상의 점도가 높아지고 3상이 형성되어 상 분리에 많은 시간이 소요되었다. 이와 같은 상 분리의 문제점은 mixer-settler를 사용하는 실제 용매추출공정의 운전을 불가능하게 하므로 이를 고려하여 적절한 Na-Cyanex 272의 농도를 선택하여야 한다. 본 연구에서는 분별 깔때기를 이용한 용매추출실험에서 3상의 형성이 없으며 상분리가 용이하게 이루지는 적절한 Na-Cyanex 272의 농도는 1.5 M임을 확인하였으며 앞으로의 용매추출실험에서 1.5 M Na-Cyanex 272를 추출제로 사용하였다.

Na-Cyanex 272 농도 1.5 M, 초기 pH 5.0, 유기상과 수용액상의 상비 1.6:1, 추출단수 1단의 용매추출 실험조건에서 44.72 g/L 코발트와 5.43 g/L 리튬을 함유하는 황산침출액으로부터 코발트를 분리하였을 때 유기상 중 코발트의 함량은 23.87 g/L 이었으며 리튬도 0.59 g/L 정도 추출되었다. 유기상으로부터 코발트를 회수하기 위하여 황산용액으로 탈거하는 경우 리튬도 동시에 탈거되며 결과적으로 회수되는 황산코발트($CoSO_4$) 용액을 오염시킨다. 따라서 본 연구에서는 1.0 M 탄산소다(Na_2CO_3) 용액으로 유기상을 세정하여 리튬을 제거한 다음 코발트의 탈거실험을 행하였다.¹¹⁾

세정 후 23.87 g/L 코발트와 0.002 g/L 리튬을 함유하고 있는 유기상으로부터 코발트를 탈거하여 회수하는 탈거실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 코발트의 회수공정을 고려하여 탈거액으로 황산용액^{12,13)}을 사용하였으며 황산농도는 0.1~1.0 M 이었다. 유기상과 수용액상의 상비는 1:1로 고정하여 탈거실험을 수행하였다. 유기상을 0.1 M 황산용액으로 탈거하였을 때 코발트의 탈거율은 약 17% 정도이었으나 황산농도를 0.3 M, 0.5 M으로 증가함에 따라 탈거율은 각각 66%와 97%로 급격히 증가하였다. 그리고 0.75 M 이상의 황산용액을 사용하여 유기상에 함유되어 있는 코발트를

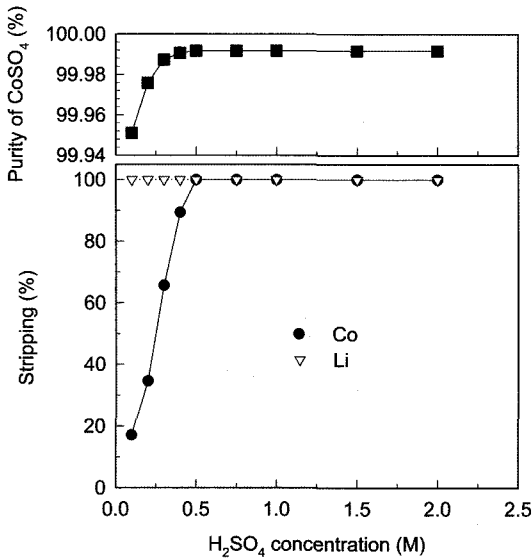


Fig. 8. Effect of H₂SO₄ concentration on stripping of Co and Li from the loaded 1.5 M Na-Cyanex 272. (Initial organic solution: 23.87 g/L Co and 0.002 g/L Li, O/A=1)

완전히 탈거하여 회수할 수 있었다. 유기상에 0.002 g/L 정도 함유되어 있는 리튬은 0.1 M 황산용액으로 100% 탈거되었다. 유기상으로부터 탈거된 황산코발트 (CoSO₄)의 순도는 황산농도가 증가함에 따라 증가하였다. 약 17%의 코발트가 탈거되었을 때 황산코발트 용액의 순도는 99.95% 정도이었으며, 코발트가 완전히 탈거되었을 때 순도가 99.992%인 고순도 황산코발트 용액을 얻을 수 있었다.

3.3. 추출잔액 (raffinate) 으로부터 코발트의 회수

용매추출의 최적조건에서 44.72 g/L 코발트와 5.43 g/L 리튬을 함유하는 황산침출액으로부터 코발트를 추출하고 난 다음 발생하는 추출잔액(raffinate)에는 6.52 g/L 코발트와 4.49 g/L 리튬이 함유되어 있다. 추출잔액으로부터 코발트를 추출하여 회수하는 용매추출연구를 수행하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 용매추출의 실험조건은 0.1~1.0 M Na-Cyanex 272, 초기 pH 5.0, 유기상과 수상의 상비 1:1 이었다. 추출제 Na-Cyanex 272의 농도가 증가함에 따라 코발트의 추출율은 급격히 증가하였으며 0.5 M Na-Cyanex 272를 사용하였을 때 약 97.7%의 추출율을 나타내었다. 리튬의 경우 0.1~0.5 M Na-Cyanex 272으로 추출하였을 때 추출율은 2~10%로 약간씩 증가하였으나 Na-Cyanex 272의 농도가

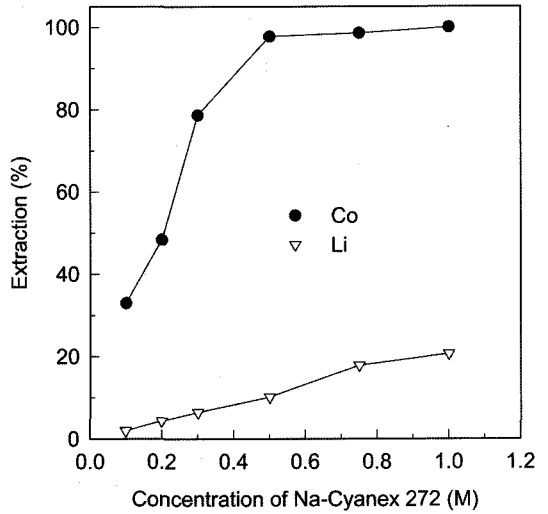


Fig. 9. Effect of Na-Cyanex concentration on extraction of Co and Li from raffinate at initial pH of 5.0. (Initial aqueous solution: 6.52 g/L Co and 4.49 g/L Li, O/A=1)

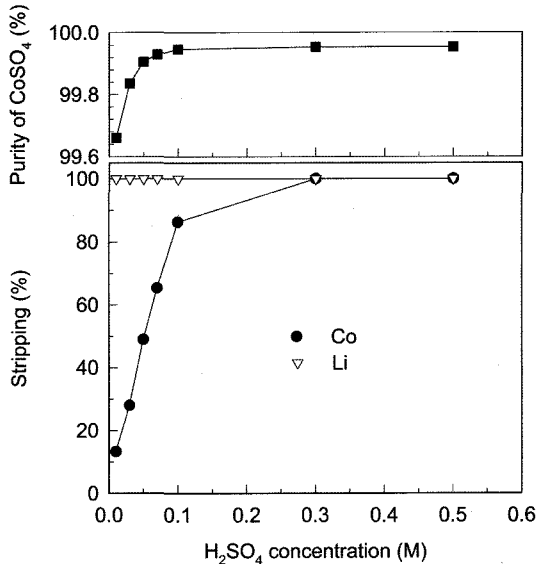


Fig. 10. Effect of H₂SO₄ concentration on stripping of Co and Li from the loaded 0.5 M Na-Cyanex 272. (Initial organic solution: 6.52 g/L Co and 0.003 g/L Li, O/A=1)

0.75 M 이상으로 증가함에 따라 추출율이 급격히 증가하였다. 리튬에 대한 코발트의 분리계수, $\beta(D_{Co}/D_{Li})$ 의 값은 Na-Cyanex 272의 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하였으며 0.5 M에서 최대치 ($\beta=384$)를 나타낸 후

다시 감소하였다. 이것은 코발트와 리튬의 추출거동과 잘 일치하는 것이다. 본 연구에서는 6.52 g/L 코발트와 4.49 g/L 리튬을 함유하고 있는 추출잔액으로부터 코발트를 추출하여 회수할 때 적절한 Na-Cyanex 272의 농도는 0.5 M임을 발견하였다.

0.5 M Na-Cyanex 272를 사용하여 6.52 g/L 코발트와 4.49 g/L 리튬을 함유하고 있는 추출잔액으로부터 코발트를 추출하였으며 이로부터 6.52 g/L 코발트와 0.47 g/L 리튬을 함유하고 있는 유기상을 얻었다. 그리고 앞에서 설명한 바와 같이 0.1 M 탄산소다용액을 이용하여 리튬을 세정하여 제거하였다. 세정 후 유기상에는 6.52 g/L 코발트와 0.003 g/L 리튬이 함유되어 있으며 이로부터 코발트를 회수하는 탈거실험을 행하였다. Fig. 10은 6.52 g/L 코발트와 0.003 g/L 리튬을 함유하고 있는 유기상으로부터 코발트를 탈거하였을 때 황산농도가 탈거율과 황산코발트 용액의 순도에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 황산농도가 증가함에 따라 코발트의 탈거율은 급격히 증가하였으며 황산농도가 0.3 M 이상일 때 100%의 탈거율을 나타내었다. 리튬의 탈거는 낮은 황산농도에서도 효율적으로 일어났으며 0.01 M 황산농도에서 100%의 탈거율을 나타내었다. 0.3 M 황산용액으로 코발트를 완전히 탈거하여 회수하였을 때 얻어진 황산코발트의 순도는 99.95%에 달하였다.

4. 결 론

리튬이온전지의 제조공정에서 발생하는 폐양극활물질, LiCoO_2 로부터 코발트를 황산으로 침출한 후 용매추출법으로 분리하여 회수하는 습식제련공정을 개발하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 황산용액 단독으로 폐 LiCoO_2 를 침출하였을 때 코발트의 침출율이 매우 낮았으나 과산화수소를 첨가함에 따라 침출율이 급격히 증가하였다. 이는 과산화수소에 의하여 Co(III) 가 Co(II) 로 환원되어 침출이 용이해졌기 때문이다.
- 2) 리튬이온전지의 제조공정에서 발생하는 폐 LiCoO_2 로부터 코발트의 침출을 위한 최적조건은 황산농도 2.0 M, 과산화수소 첨가량 5 vol.%, 침출온도 75°C, 침출시간 30 min., 초기광액농도 100 g/L 이었으며 이 때 코발트와 리튬의 침출율은 각각 93%와 94.5% 이었다.
- 3) 폐 LiCoO_2 의 황산침출액(44.72 g/L 코발트, 5.43 g/L 리튬)으로부터 Na-Cyanex 272 농도 1.5 M, 초기 pH 5.0, 유기상과 수용액상의 상비 1.6 : 1, 추출단수 1

단의 조건에서 코발트를 추출한 다음 추출잔액으로부터 Na-Cyanex 272 농도 0.5 M, 초기 pH 5.0, 유기상과 수용액상의 상비 1.2 : 1, 추출단수 1단의 조건에서 코발트를 추출함으로써 황산침출액으로부터 코발트를 완전히 회수할 수 있었다.

4) 폐 LiCoO_2 의 황산침출액 및 추출잔액으로부터 코발트의 용매추출 과정에서 동시에 추출된 리튬은 탄산소다용액으로 유기상을 세정하여 제거하는 것이 가능하였다.

5) 0.75 M 황산용액을 사용하여 23.87 g/L 코발트와 0.002 g/L 리튬을 함유하고 있는 1.5 M Na-Cyanex로부터 코발트를 완전히 탈거할 수 있었으며 회수한 황산코발트용액의 순도는 99.992% 이었다. 그리고 6.52 g/L 코발트와 0.47 g/L 리튬을 함유하고 있는 0.5 M Na-Cyanex 272로부터 코발트의 100% 탈취는 0.3 M 황산용액을 사용하여 달성하였다.

참고문헌

1. Sohn, J.-S. et al., 2004: *Recovery of cobalt in sulfuric acid leaching solution using oxalic acid*, Proceedings of International Symposium on Green technology for Resources and Materials Recycling, pp. 80-84, Industrial Waste Recycling R&D Center and The Korean Institute of Resources Recycling, COEX, Seoul, 24-27 November 2004, Printed in Korea.
2. Contestabile, M., Panero, S. and Scrosati, B., 2001: *A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process*, Journal of Power Sources, **92**, pp. 65-69.
3. 이철경, 양동효, 2001: *폐리튬이온전지로부터 유기금속 회수*, 공업화학, **12**(8), pp. 890-895.
4. Lee, C.K. and Rhee, K.-I., 2003: *Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes*, Hydrometallurgy, **68**, pp. 5-10.
5. Zhang, Pingwei, et al., 1998: *Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries*, Hydrometallurgy, **47**, pp. 259-271.
6. Pranolo, Y. and Cheng, C.Y., 2005: *The recovery of cobalt and lithium from spent battery leach solutions by solvent extraction*, A. J. Parker/CSIRO Minerals Report DMR-2624, pp. 6, The A. J. Parker CRC for hydrometallurgy, February 2005, Murdoch, Australia.
7. Cyanex 272, 1989: *Technical Brochure*, American Cyanamid Company.
8. Han, K.N. and Lawson, F., 1980: *Leaching behaviour of cobaltous and cobalto-cobaltic oxides in ammonia and in acidic solutions*, Hydrometallurgy, **6**, pp. 75-87.

9. Pourbaix, M., 1974: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Huston, TX, USA.

10. Sarangi, K., Reddy, B.R. and Das, R.P., 1999: *Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures*, Hydrometallurgy, **52**(1-2), pp. 253-265.

11. Basudev Swain, 정진기, 이재천, 이계호, 2005: *Recovery of valuable metals from waste cathode active materials of lithium ion battery industry*, 2005 춘계학술발표회 논문집, pp. 259-264, 한국지구시스템공학회, 대전, 2005년 4월 15-16일, 한국.

12. Devi, N.B., Nathsarma, K.C. and Chakravorty, V., 1998: *Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272*, Hydrometallurgy, **49**, pp. 47-61.

13. 박경호 등, 2004: 니켈과 코발트를 함유한 황산용액으로부터 Cyanex 272에 의한 코발트의 용매추출, 대한금속·재료학회지, **42**(11), pp. 947-951.

Basudev Swain

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실

鄭 鎮 己

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실 실장
- 본 학회지 제10권 6호 참조

金 珉 奭

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실
- 본 학회지 제13권 1호 참조

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 부장
- 본 학회지 제10권 6호 참조

孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제12권 1호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 연간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.