

리튬함유 폐액으로부터 D₂EHPA에 의한 리튬의 회수

안효진 · *안재우 · 이기웅* · 손현태*

대진대학교, *(주)성일하이텍

Recovery of Li from the Lithium Containing Waste Solution by D₂EHPA

Hyo-Jin Ahn, *Jae-Woo Ahn, Ki-Woong Lee* and Hyun-Tae Son*

Dept. of Materials Sci. & Eng. Daejin University, Korea

*Sung Eel Hitech Co., LTD., Incheon, Korea

요 약

리튬함유 폐액에서 D₂EHPA를 추출제로 사용하여 용매추출법에 의해 리튬의 회수에 관한 연구를 실시하였다. 수용액상의 pH, 추출제 농도 및 상비 변화 등 리튬의 추출에 영향을 미칠 수 있는 인자들에 대한 실험을 실시하였다. 실험 결과, 평형 pH가 증가할수록 리튬의 추출율이 증가하였고, pH 6.0에서 20% D₂EHPA에 의해 최대 50%의 리튬 추출율을 보였다. McCabe-Thiele diagram 분석으로 부터 리튬은 상비(O/A) 3.0에서 4단으로 95%이상 추출이 가능하였다. 한편 탈거액으로 황산을 사용하였고, 리튬 탈거의 최적 황산 농도는 90 ~ 120 g/L 이었다. 연속탈거 공정을 통하여 리튬이 11.85 g/L까지 농축 가능하였으며, 이 용액으로 부터 침전법에 의해 탄산리튬의 제조가 가능하였다.

주제어 : 용매추출, D₂EHPA, 리튬, 탄산리튬, McCabe-Thiele diagram

Abstract

A study on the solvent extraction for the recovery of Li from lithium-containing waste solution was investigated using D₂EHPA as an extractant. The experimental parameters, such as the pH of the aqueous solution, concentration of extractant and phase ratio were observed. Experimental results showed that the extraction percentage of Li was increased with increasing the equilibrium pH. More than 50% of Li was extracted in eq. pH 6.0 by 20% D₂EHPA. From the analysis of McCabe-Thiele diagram, 95% of Li was extracted by four extraction stage at phase ratio(O/A) of 3.0. Stripping of Li from the loaded organic phases can be accomplished by sulfuric acid as a stripping reagent and 90 ~ 120 g/L of H₂SO₄ was effective for the stripping of Li. Finally, Li was concentrated about 11.85 g/L by continuous stripping process, and then lithium carbonate was prepared by precipitation method.

Key words : Solvent extraction, D₂EHPA, Lithium, Lithium carbonate

· Received : July 10, 2014 · Revised : August 22, 2014 · Accepted : September 4, 2014

*Corresponding Author : Jae-woo Ahn (E-mail : jwahn@daejin.ac.kr)

Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, Hoguk-ro 1007, Pocheon-si, Gyeonggi-do 487-711, Korea

Tel : +82-31-539-1982 / Fax : +82-31-539-1980

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

리튬 시장은 배터리, 요업, 의약, 폴리머 등 다양한 산업의 기초 원료로 사용되고 있으며, 금속 리튬은 의약품, 폴리머, 리튬 1차 전지의 필수 원료로서 영향력이 가장 높은 원소이다. 또한 리튬 시장은 매년 5~10%의 지속적인 성장을 하고 있으며 2018년 9.5조 이상의 시장으로 성장 할 것으로 예상되고 있다. 하지만 이러한 필요성과 시장 규모에 비하여 리튬의 지각 존재량은 무게비로 0.002~0.007%에 불과하고, 해수에는 0.1~0.2 ppm단위로 존재하는 상황이어서, 현재 폐기되고 있는 폐액이나 폐자원에서 리튬의 회수 공정이 시급한 상황이다.¹⁻²⁾ 이중 하나가 페리튬이차전지에 함유되어 있는 리튬이라 할 수 있다. 리튬이차전지는 하이브리드 자동차용으로 급속도로 용도가 확대되고 있어 사용량이 급증할 것으로 예상된다. 페리튬전지에서 유기금속을 회수하는 공정은 여러 문헌에 소개되어 있다³⁻⁸⁾. 먼저 선별과정 등의 전처리 공정을 거친 후 시료를 황산을 이용하여 금속 성분을 침출시킨다. 이후 일차적으로 침출액 중에 존재하는 금속성분을 pH를 조절하여 철, 알루미늄 등을 침전 제거시키고, 용액중의 망간을 용매추출이나 $KMnO_4$ 를 사용하여 제거를 하게 되면 용액 중에는 코발트, 니켈 및 리튬의 3성분이 주로 존재하게 된다. 이중에서 코발트는 추출제로 Cyanex272나 PC88A를 사용하여 니켈 및 리튬 이온과 선택적으로 분리를 하여 회수한다. 코발트를 추출하고 남은 추출잔액에는 니켈과 리튬이 존재하게 되는데 이 용액에서 Versatic acid 10이나 PC88A를 사용하여 니켈을 분리하면 추출 여액 중에는 리튬이 약 2-3 g/L 정도 존재한다. 이 폐액은 현재는 회수를 못하고 전량 폐기 처리를 하고 있으며 이에 대한 연구 결과도 미미하다⁹⁾. Fig. 1에 페리튬전지의 재활용 공정의 개략도를 나타냈다¹⁰⁾.

현재까지 알려진 리튬의 회수 기술로는 염수(brine)에서 자연증발법 등을 이용하여 회수하고 있는데 에너지 비용이 많이 들고 효율이 낮아 우리나라 실정에서는 적용이 불가능 하다. 또한 해수에서 흡착법을 이용하여 회수하려는 기술이 개발 중이나 경제성면에서 문제가 있어 상용화 시에는 많은 어려움이 예상된다.

따라서 본 연구에서는 저농도의 용액에서 고농도로 분리·농축효과가 우수한 용매추출 기술을 적용하여 리튬을 회수하는 기술을 개발하고자 하였다. 기초 연구를 통해 4종의 양이온 교환 추출제를 비교한 결과

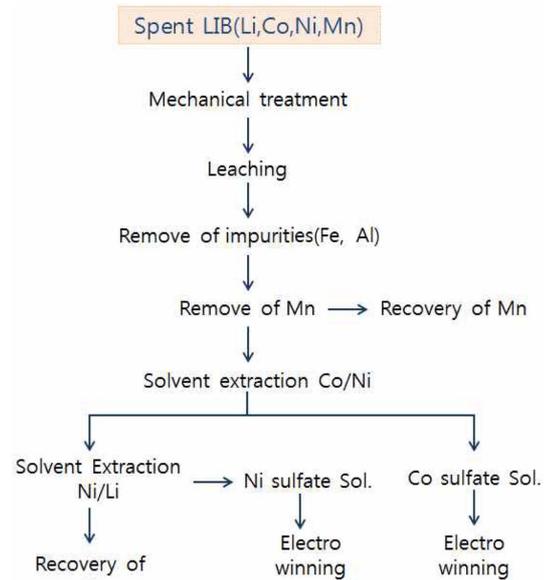


Fig. 1. Flowsheet for the recovery of Co/Ni/Li from spent LIBs.

D_2EHPA 가 효과적임을 확인하고, 본 연구에서는 추출제로 D_2EHPA 를 사용하였다. 일반적으로 리튬을 탄산리튬으로 침전하여 회수하기 위해서는 황산리튬용액중의 리튬이온농도가 적어도 11 g/L 이상은 되어야한다¹¹⁾. 본 연구에서는 1차적으로 저농도의 리튬 용액으로부터 용매추출 기술을 이용하여 11 g/L 이상의 고농도의 황산리튬 용액을 얻는 것이 목적이며, 리튬의 분리 및 농축에 관한 최적 조건을 도출하고 최종적으로 탄산리튬을 제조하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

실험에 사용된 폐액은 국내 S사에서 제공받은 것으로 리튬이차전지 양극활물질의 황산 침출 용액에서 코발트 및 니켈을 추출하고 남은 여액이며 용액 중에 리튬이 약 2.8 g/L 정도 함유되어 있고 그 외에 소량의 불순물이 함유 되어 있다. 이때 용액의 pH는 4.85이었다.

용매추출 실험을 위하여 추출제로는 양이온 교환계인 D_2EHPA (Di-2-ethylhexyl phosphoric acid: Daihachi Chemical Co.)를 사용하고, 협동효과(synergistic effect)를 고찰하기 위하여 TBP(Tri-Butyl Phosphate: Junsei Chemicals)를 사용 하였으며, 희석제로는 Exxol D80(Exxon mobil corp.)을 사용 하였다.

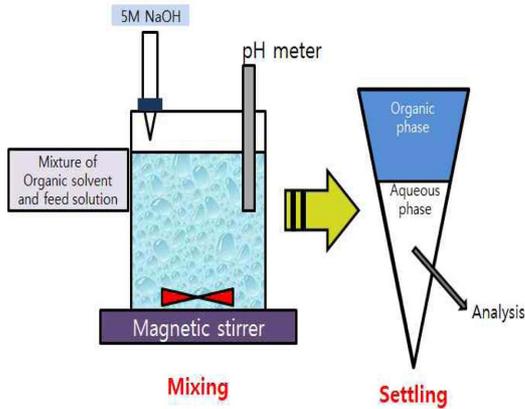


Fig. 2. Experimental method.

실험 방법으로는 Fig. 2와 같이 수상과 추출제가 함유된 유기상을 혼합하고 pH를 조절한 후에 일정시간 반응시켰다. 이후 약 20분간 정지시켜 상분리가 완료한 후 수용액을 여과하고 금속이온의 농도를 측정하여 금속이온의 추출율을 구하였다. 탈거실험도 추출실험과 같은 방법으로 실시하였다. pH 측정에는 Orion사의 3 Star pH meter를 사용하였고, 수용액상의 금속이온 농도는 ICP-AES(Perkinelmer Optima-4300DV)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 추출제별 pH에 따른 리튬의 추출 거동

리튬전지의 양극활물질 황산침출액에서 코발트 및 니켈을 추출하고 남은 폐액의 리튬은 양이온으로 존재하고 있으며, 이러한 용액에서 금속을 추출하기 위해서는 일반적으로 양이온 교환반응 기구에 의해 추출되는 산성 추출제를 사용한다. 산성추출제에 의한 추출반응식은 다음 (1)식과 같으며 수용액상의 산도에 민감하다는 것을 알 수 있다.



본 연구에서는 산성추출제로 D₂EHPA, PC88A, Cyanex272, Versatic acid 10을 사용하여 평형 pH를 4.0에서 8.0까지 조절하면서 pH 변화에 따라 리튬의 추출 거동을 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그림으로부터 모든 추출제의 경우에서 pH 증가와 함께 리튬의 추출율이 증가 하는 경향을 보였다. 그러나

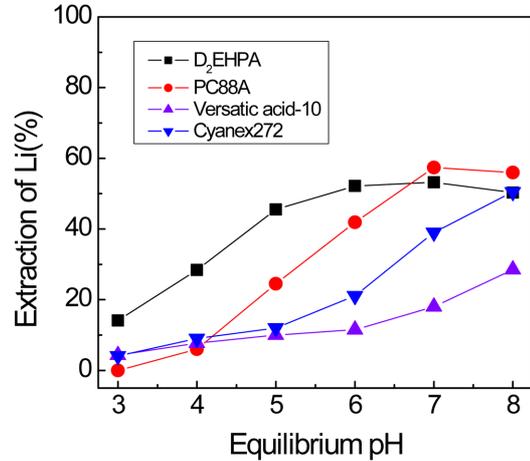


Fig. 3. Effect of equilibrium pH on the extraction of Li.

추출율 면에서는 낮은 pH에서 D₂EHPA의 경우가 조금 높았고 pH 6.0 ~ 7.0에서 50%정도의 최대 추출율을 보였다. 그러나 pH 7.0 이상에서는 3상(third phase)이 형성되어 오히려 추출효과가 감소됨을 확인하였다. 한편 PC88A의 경우는 초기에 추출율이 낮다가 pH 7.0 부근에서는 D₂EHPA보다 약간 증가하는 경향을 보였으며, Cyanex272와 Versatic acid 10의 경우는 상대적으로 추출율이 낮았다. 따라서 상기 결과, 산성 추출제 중에서 리튬 추출을 위해서는 D₂EHPA를 사용하는 것이 추출제의 추출효율이나 가격 측면 등을 고려할 경우 가장 효과적이라는 것을 확인하였다. 이하 추출제로 D₂EHPA를 사용하여 실험을 진행하였다.

3.2. 추출제 (D₂EHPA) 농도에 따른 리튬의 추출 거동

추출과정에서 추출제의 농도 변화에 따른 추출 거동을 알아보기 위하여 추출제의 농도를 변화시키면서 실험을 실시하였다. 추출제 농도를 10 vol.%에서 40 vol.%까지 변화시켜 실험을 진행 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 10% D₂EHPA에서는 14%의 리튬 추출율을 보였는데 추출제 농도가 증가함에 따라 추출율도 증가하여 40% D₂EHPA에서는 48.6%의 리튬 추출율을 나타내었다. 그러나 추출제 농도 30 %이상에서는 추출율의 증가 폭이 크지 않아 추출제 농도는 25 ~ 30 vol.%가 적당함을 알 수 있었다.

3.3. 추출 단수 (Extraction stage) 결정

Mixer settler를 사용하여 연속공정에 의해 금속이온

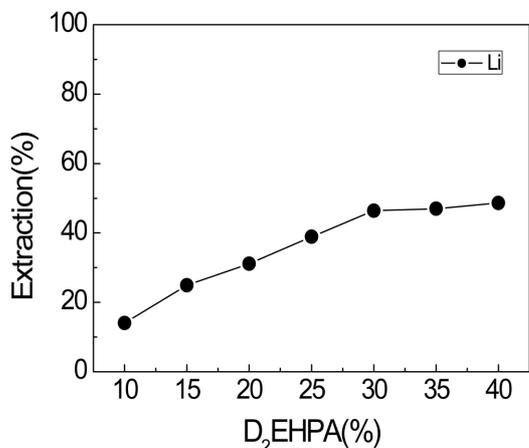


Fig. 4. Effect of concentration in organic acid on the extraction of Li (Eq. pH 5.7, O/A:1, Li : 2.8 g/L).

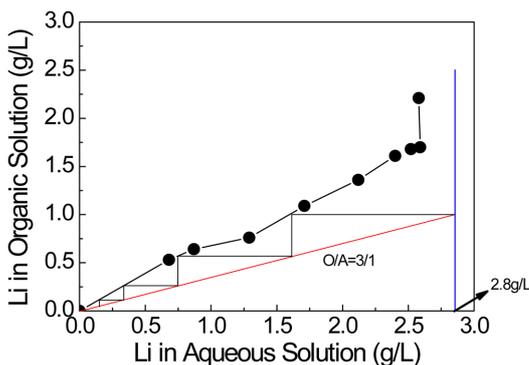


Fig. 5. McCabe-Thiele diagram of Li by 20% D₂EHPA (Eq. pH=5.7, Li : 2.8 g/L).

을 추출하고자 할 경우 일반적으로 McCabe-Thiele 도표 분석을 통해 이론적인 추출단수를 결정하는데, 수용액상과 유기상의 상대적인 부피와 분배계수를 같이 도표에 나타낸 것이 McCabe-Thiele diagram이다. Fig. 5에서 곡선으로 표시된 것이 유기상으로 추출된 리튬과 수용액 상에 남아있는 리튬의 분배를 나타낸 추출등온곡선(Extraction isotherm)이며, 직선으로 나타낸 것은 수용액상과 유기상의 부피비를 나타낸 공정선(operating line)이다. 따라서 공정선, 즉 상비를 변화시킴으로써 추출단수를 조절할 수 있음을 알 수 있다. 그림으로부터 리튬의 초기 농도가 2.8 g/L인 경우 평형 pH 5.7에서 O/A비를 3.0으로 조절할 경우 4단(stages)에 의해 95% 이상의 리튬이 추출 가능하다는 것을 알 수 있다.

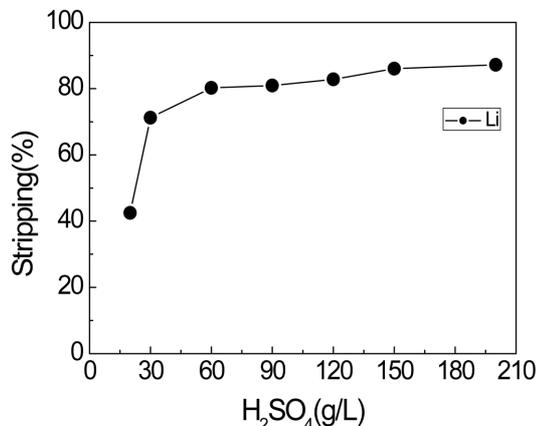
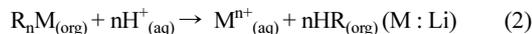


Fig. 6. Stripping percentage of Li with H₂SO₄ concentration (Organic phase Li : 0.96 g/L, O/A=1, 25°C).

3.4. 리튬 탈거 시 황산농도 영향

유기상으로 추출된 리튬을 원하는 형태의 화합물이나 금속으로 회수하기 위하여 탈거공정을 거치게 된다. 이 경우 반응식은 (2)와 같으며 수용액의 산도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 황산(H₂SO₄)을 탈거액으로 선정하여 실험을 진행하였다.



20% D₂EHPA, 평형 pH 5.7, O/A = 1의 조건에서 1회 추출된 유기상을 사용하여 상비(O/A) 1.0 에서 황산 농도에 따른 탈거율을 확인한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 황산농도 10 g/L일 때 45 %정도의 리튬 탈거율을 보였으나 황산농도가 증가할수록 리튬의 탈거율은 증가하여 120 g/L에서 91%의 최대 탈거율을 확인하였다. 그러나 황산농도 60 g/L이상에서는 탈거율이 크게 증가하지 않았다. 따라서 탈거제로 황산농도는 90~120 g/L 정도가 적당하다고 사료된다.

3.5. 연속 탈거를 통한 리튬의 농축

침전법을 이용하여 황산리튬용액에서 탄산리튬 제조를 위해서는 황산리튬 용액 중의 리튬농도가 11 g/L 이상 필요로 한다¹¹⁾. 따라서 저농도의 리튬 용액을 농축해야 할 필요가 있기 때문에 리튬이 추출된 유기상을 탈거반응시에 농축시키기 위하여 탈거 과정 중 상비 조절 및 연속적인 탈거를 통하여 탈거액 중의 리튬을 농축시키고자 하였다. 실험 조건으로는 먼저 리튬이 추출된 유기상을 이용하여 하나의 탈거액에 여러 유기상

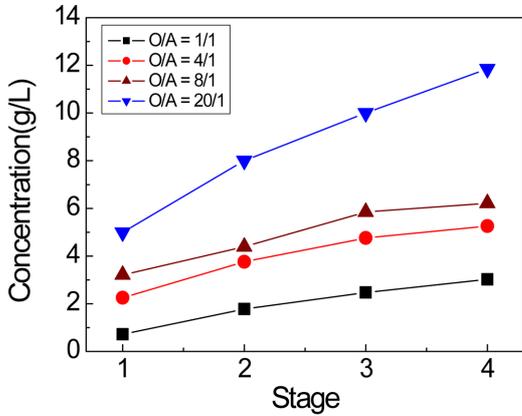


Fig. 7. Enrichment of Li at Various phase ratio with continuous stripping test.

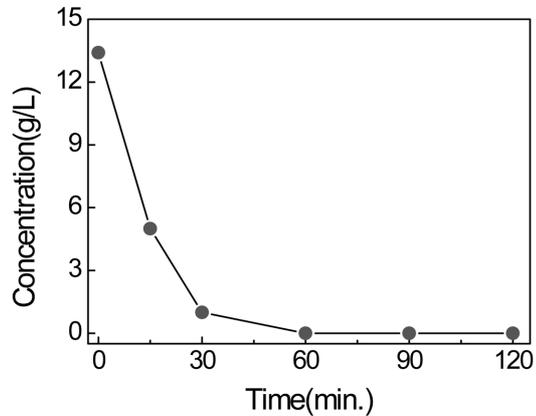


Fig. 9. Precipitation of Li₂CO₃ with time.(60°C)

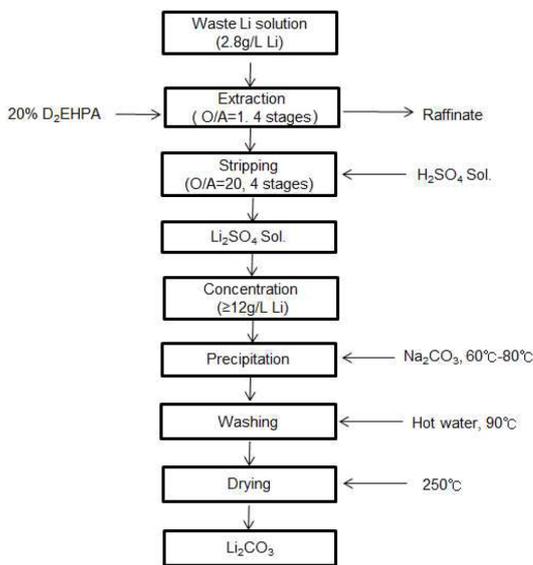


Fig. 8. Flow sheet for preparation of Li₂CO₃ from waste Li solution.

을 교체해 가면서 탈거 시 pH를 조절하면서 탈거반응을 시키는 방식의 연속식 탈거 방법을 채택하였다. 탈거 시 상비(O/A)를 각각 1/1, 4/1, 8/1, 20/1로 하고, 탈거액으로 진한 황산(H₂SO₄)을 이용하여 평형 pH를 0.2로 조절하여 탈거 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림으로부터 상비(O/A) 증가와 단수 증가에 따라 탈거액 중의 리튬 농도는 증가하는 경향을 보였고, 상비(O/A)가 20/1에서 탈거 4단을 거칠 경우 최대 11.85 g/L까지 리튬이 농축된다는 것을 알 수 있었다.

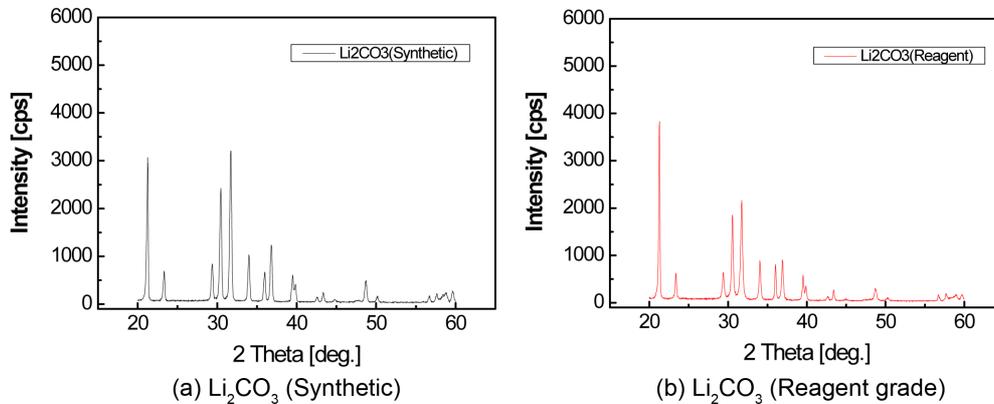
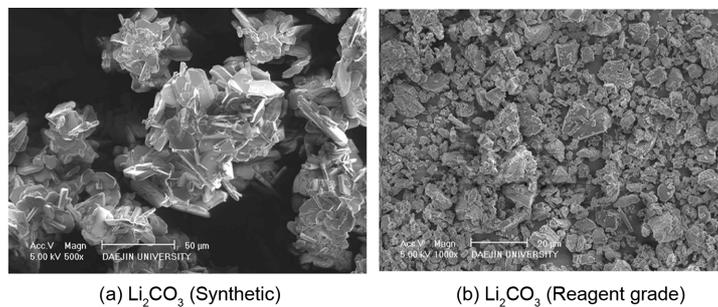
3.6. 리튬농축액으로부터 탄산리튬(Li₂CO₃)분말 제조

리튬폐액으로부터 용매추출법을 이용하여 리튬을 회수한 용액을 이용 하여 습식법으로 탄산리튬(Li₂CO₃)을 제조하기 위한 기초 실험을 진행하였다. 1차적으로 리튬폐액에서 추출과 탈거공정을 거쳐 리튬을 농축한 황산리튬(Li₂SO₄)용액을 사용하여 탄산리튬을 제조하는 원료로 사용하였고 다음과 같은 순서로 진행하였고 이에 대한 전체 공정도를 Fig. 8에 나타내었다.

3.6.1 탄산리튬 침전

1차적으로 폐액에서 용매추출 기술을 이용하여 농축한 Li₂SO₄ 용액의 경우는 리튬이 적어도 12 g/L 이상 농축한 황산리튬 용액을 원료로 사용하고, 200 g/L의 Na₂CO₃용액을 조제한 후 1 L 반응기에서 황산리튬용액과 반응시켰다. 이때 반응온도는 60°C로 유지하고 탄산리튬 용액을 뷰렛을 사용하여 서서히 적하시켜 반응시켜 백색의 침전물을 얻을 수 있었다. 이때 탄산나트륨의 첨가량은 황산리튬(Li₂SO₄)용액과 탄산나트륨 용액의 부피비는 2 : 1(600 ml : 300 ml)로 하였다. Fig. 9는 백색의 탄산리튬 침전반응 시 용액 중의 리튬의 농도를 분석한 결과로 반응초기 30분이면 99.7%의 침전이 일어나고 이후에는 큰 차이가 없어 반응은 30분이면 충분하였다.

이 경우 탄산리튬 침전반응식은 다음 (3)식과 같이 나타낼 수 있다. 탄산리튬의 용해도는 온도가 증가할수록 감소하기 때문에 가급적 고온에서 반응이 필요하나 80°C 이상이 되면 반응조나 반응장치의 내열재료 선정 문제가 있고 90°C 이상이 되면 비등점에 가까워지기 때문에 60°C ~ 80°C가 적당하다.

Fig. 10. XRD patterns of Li_2CO_3 .Fig. 11. SEM image of Li_2CO_3 

3.6.2 수세 및 건조 공정

백색의 침전물을 95~100°C의 hot water에서 2회 정도 충분히 세척하여 잔류 Na_2SO_4 와 과잉의 Na_2CO_3 를 제거한다. 수세의 정도에 따라 불순물인 나트륨의 함량이 결정될 수 있으므로 충분한 수세가 필요하다. 수세를 마친 후 여과하여 250°C에서 1시간 정도 건조시켜 탄산리튬 분말을 제조하였다. 이때 여과 용액으로 손실되는 리튬의 농도는 약 1.0 g/L 이었다.

3.6.3 탄산리튬의 특성 분석

제조한 분말의 특성 분석을 위하여 시판 탄산리튬 분말과 제조한 탄산리튬 분말의 X-ray diffractometer (XRD)분석을 비교 실시한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림 (a)는 실제 합성한 샘플이고 (b)는 시약급 분말인데 그림으로부터 두 분말의 peak이 비슷하여 순수한 탄산리튬 분말이라는 것을 알 수 있다. 한편, 분말의 입도와 형상을 분석하기 위해 시판 샘플과 합성한 샘플의

전자현미경(SEM)사진을 1,000배로 확대하여 Fig. 11에 나타내었다. 그림으로부터 시판 시약급 샘플의 입도는 10 μm 이하를 나타내고 있으나 합성 샘플의 경우에는 입도가 다소 크며 서로 엉켜있는 형태로 존재하고 있다. 따라서 이 경우는 분말을 분쇄하면 입도차이는 크지 않을 것으로 판단된다.

4. 결 론

리튬 함유 폐액으로부터 D_2EHPA 를 추출제로 사용하여 용매추출 공정을 거쳐 탄산리튬을 제조하기 위한 기초 실험 결과 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) D_2EHPA 를 추출제로 사용하여 리튬 추출을 위해서는 D_2EHPA 와 5% TBP를 혼합 사용하여 pH 6.0 이하에서 추출하는 것이 적절하다는 것을 알 수 있었다.
- 2) D_2EHPA 의 농도에 따른 추출 거동을 확인한 결과 추출제 농도가 높을수록 추출율이 증가하였으나 30% 이상에서는 그 효과가 크지 않음을 확인 하였다.
- 3) McCabe-Thiele diagram을 이용한 이론적 추출

단수를 분석한 결과 상비(O/A) 3.0인 조건에서 4단 추출에 의해 약 95% 이상 리튬을 추출할 수 있었다.

4) 리튬 탈거 시 상비(O/A) 1.0인 조건에서 황산(H₂SO₄) 농도 60 g/L 이상에서는 80% 이상의 높은 리튬 탈거율을 보였으나, O/A비가 증가할수록 상대적 황산 농도 부족으로 탈거율이 감소하였다.

5) 리튬이 추출된 유기상을 상비(O/A) 20이고, 탈거 평형 pH 0.2에서 연속 4단 탈거를 할 경우 탈거액 중으로 리튬이 약 11.85 g/L까지 농축이 가능하였다. 또한 이 탈거액으로부터 탄산리튬을 효과적으로 제조할 수 있었다.

6) 리튬이 농축된 용액과 탄산나트륨 용액을 사용하여 60~80°C에서 반응시키면 백색의 탄산리튬 침전물을 얻을 수 있었고, 이 침전물을 Hot water에서 세척 여과한 후 건조하여 탄산리튬 분말을 얻을 수 있었다.

References

1. KERI. Oversea Economic Research Institute "Industrial trend of Lithium secondary batteries", Vol. 2011-2012.
2. Uong Chon, Gichun Han, Kiyoung Kim and Ki Hong Kim, 2010 : "Current Status of Lithium Resources" J. of Korean Inst. of Resources Recycling. 19(3), 3-8.
3. J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, et al., 2008 : "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-

- ion secondary batteries." J. Power sources 177, 512-527.
4. Dorella, G., Mansur, M., 2007 : "A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues." J. Power sources 170, 210-215.
5. Swain, B., Jeong, Lee, J.C. et al., 2007 : "Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium batteries." J. Power sources 167, 536-544.
6. Zhang, W.P., Yokoyama, T., Itabashi, O., et al., 1998 : "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries." Hydrometallurgy 47, 259-271.
7. Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J. S., 2005 : "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes." Hydrometallurgy 79, 172-181.
8. T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, 2012 : "Development of a recycling process for Li-ion batteries" J. of Power Source 207, 173-182.
9. JP Patent 2006-57142 "Method for recovery of lithium"
10. Jae-Woo Ahn, Hyo-Jin Ahn, Seong-Ho Son and Ki-Woong Lee, 2012 : "Solvent extraction of Ni and Li from sulfate leach liquor of the cathode active materials of spent of Li-ion batteries by PC88A" J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 21(6), 58-64.
11. O. Sitando, P.L. Crouse, 2012 : "Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate" Internal Journal of Mineral Processing, 102-103, 45-50.

안 호 진

- 대전대학교 신소재공학과 석사
- 현재 성일하이텍(주) 부설연구소 연구원

안 재 우

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

이 기 용

- 현재 성일하이텍(주) 부설연구소 소장
- 당 학회지 제18권 5호 참조

손 현 태

- 한밭대학교 재료공학과 공학석사
- 성일하이텍(주) 부설연구소 연구원
- 현재 성일하이텍(주) 부설연구소 책임연구원