

산업용 니켈-카드뮴 폐 이차전지 습식 재활용을 위한 전처리 및 산 침출에 대한 연구

정수훈 · §김대원* · 박일정* · 최종엽 · 양대훈 · 최희락**

(주)지엠텍, *고등기술연구원 신소재공정센터, **부경대학교 재료공학과

A Study on Pretreatment and Acid Leaching for Wet Recycling of Waste Industrial Ni-Cd Secondary Battery

Soo-Hoon Jung, §Dae-Weon Kim*, Il-Jeong Park*, Joong-Yup Choi,
Dae-Hoon Yang and Hee-Lack Choi**

GM-Tech, Chilgok 39831, Korea

*Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

**Department of Materials Science & Engineering, Pukyong University, Busan 48547, Korea

요 약

산업용 폐 니켈-카드뮴 전지를 효율적으로 재활용하기 위하여 케이스에서 분리된 양극 및 음극 스크랩을 cut mill로 분쇄하여 분급하였으며, 철 성분 제거를 위하여 습식 자력선별법을 이용하였다. 또한 얻어진 양극 및 음극 분말을 습식법을 이용하기 위하여 다양한 조건에서의 산 침출 실험을 실시하였다. 최적 침출조건으로 2.0 M H₂SO₄, 반응온도 90°C, 15 wt% H₂O₂, L/S=20의 조건에서 3시간 침출을 하여 유기금속인 니켈 및 카드뮴의 침출율을 99% 이상 얻을 수 있었다.

주제어 : 니카드, 이차전지, 재활용, 전처리, 산 침출

Abstract

In order to efficiently recycle waste industrial nickel-cadmium batteries, anodic and cathodic materials were crushed by a cut mill and classified by sieves. We used wet magnetic separation method for eliminating iron components from the crushed powders. In addition, the acid leaching test for the obtained anode and cathode powders was carried out under various conditions by means of the wet process. At the optimum leaching conditions with 2.0 M H₂SO₄ at 90°C, 15 wt H₂O₂ and L/S=20 for 3 hours, the leaching efficiency of nickel and cadmium was 99%, respectively.

Key words : NiCd, secondary battery, recycling, pretreatment, acid leaching

1. 서 론

최근 리튬계 전지의 개발로 니켈-카드뮴 전지의 수요

는 점차로 감소하고 있다. 그러나 아직도 많은 양의 니켈-카드뮴 전지는 폐기물로 발생하고 있으며, 유용자원인 니켈 및 카드뮴을 함유하고 있기 때문에 현재 국내

· Received : August 16, 2017 · 1st Revised : September 1, 2017 · 2nd Revised : October 10, 2017 · Accepted : October 13, 2017

§ Corresponding Author : Dae-Weon Kim (E-mail : mdsimul@naver.com)

Advanced Material & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28 Goan-ro 51 beon-gil, Baegam-myeon, Cheongju, Gyeonggi-do, 17180, Korea

© 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.

에서도 재활용되고 있다. Table 1에 2014년도 니켈계 이차전지에 대한 유통량에 대하여 나타내었다. 2015년 산업통상자원부 자원생산성기반구조촉진사업에 의하면 니켈-카드뮴 전지의 니켈에 대한 국내 수급량은 식 (1)과 같이 계산한 결과 $161+198-21-3 = 335$ 톤이었다. 또한 니켈-카드뮴 전지에는 니켈 이외에 유가금속으로 카드뮴이 약 14.5% 함유되어 있으므로 식 (1)과 같은 방법으로 계산하면 약 220톤 규모의 카드뮴이 자원으로 활용할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{국내 니켈 수급량(니켈 카드뮴 전지)} = & \\ & (\text{전지생산량} \times \text{자원함유량}) + (\text{전지수입량} \times \text{자원함유량}) \\ & - (\text{전지수출량} \times \text{자원함유량}) - (\text{공정중 스크랩 발생량} \\ & \times \text{자원함유량}) \end{aligned} \quad (1)$$

니켈-카드뮴 폐 이차전지에 함유되어 있는 유가금속을 회수함으로써 자원의 효율적 활용과 폐기로 인한 환경적인 문제를 동시에 해결할 수 있다. 국내에서도 일부 업체가 니켈-카드뮴 폐 이차전지 재활용을 하고 있지만, 그 회수 방법은 니켈과 카드뮴의 비점차를 이용한 건식 방법이 사용되어지고 있다. 이러한 방법은 다량의 에너지 소비 및 카드뮴에 의한 대기오염이라는 근본적인 문제를 포함하고 있어 좀 더 친환경적이고 경제적인 방법으로 습식법이 제안되고 있으나 아직 국내에서는 양산되고 있지 않은 실정이다.

니켈-카드뮴 폐 이차전지에 대한 국내의 재활용 연구는 Park 등¹⁾이 증류법에 의하여 카드뮴을 제거한 후 니켈 함유량 분말을 황산용액에 침출하여 불순물 제거 및 결정화 공정을 거쳐 황산니켈의 형태로 회수하는 연구를 실시하였다. 그리고 2000년 Kim과 Nam²⁾이 휴대폰 배터리의 폐전지를 이용하여 염산 및 암모늄염 침출에 대한 연구를 하였으며, 염산에 있어서는 사용된 농도에서 니켈 및 카드뮴의 경우 거의 침출이 되었으며, 외장의 성분인 철의 경우에는 미량 침출되어 잔사로서 상호분리가 가능하다고 보고하였다.

또한, 국외의 재활용 연구는 1997년 Pons 등³⁾이 여러 가지 크기의 니켈-카드뮴 폐 이차전지에 대하여 황산을 이용한 침출실험을 하였으며, 용매추출을 통하여 황산카드뮴 및 황산코발트로 회수하였으며, 니켈은 전해채취를 통하여 회수하는 연구를 수행하였다. 2003년 Yang⁴⁾은 각종 산을 이용한 침출실험과 정전위전착법을 이용한 유가금속의 회수에 대하여 보고하였다. 2005년 Freitas와 Rosalem⁵⁾은 황산침출 및 전기화학 방법을 이용한 카드뮴의 회수에 대한 연구를 수행하여 5~10

Table 1. The domestic circulation amount of nickel-based batteries and its Ni content in 2014

		NiCd battery	NiMH battery	Li battery
Ni content (%)		22	40	1.24
Circulation amount in domestic	import (ton)	903	358	6,669
	export (ton)	96	24	55,796

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 85%의 효율을 달성하였다고 보고하였다. 2007년 Rudnik과 Nikiel⁶⁾은 선택적 습식 방법에 의하여 카드뮴과 니켈을 회수하는 연구를 하였으며 최종적인 카드뮴 및 니켈의 회수율은 약 92% 및 67%를 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는 산업용 니켈-카드뮴 폐전지의 국내에서의 산업적 재활용을 위하여 습식법에 의한 재활용에 대한 기초연구로서 폐전지 단위 셀의 분해, 전극소재 분리/분급 그리고 각종 산에 의한 침출효과에 대하여 종합적으로 고찰하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 사용된 시료는 UPS에서 발생한 산업용 Ni-Cd 폐전지(100Ah)를 이용하였으며, 이에 대한 분해공정 및 구성 성분을 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다. 분리된 전극 성분은 우선 양극 및 음극을 별도로 분쇄기(Cut-mill, FRITSCH, Pulverisette 19)를 이용하여 분쇄하였으며, 이를 메쉬 크기별로 분급하였다. Cut-mill의 경우 충격 방식으로는 분쇄가 어려운 재료를 여러 개의 칼날로 커팅하여 미세 분말을 회수하는 방식으로 다양한 형태와 크기의 스크린으로 분말의 입도를 제어할 수 있다. 그리고 전극 성분 중에 함유되어 있는 철 성분을 제거하기 위하여 습식 자력선별법을 이용하였다.

그 후 얻어진 양극, 음극 분말을 XRF(X-ray Fluorescence analysis, SHIMADZU, XRF-1800)를 이용하여 구성 성분 분석을 실시하고, 스크랩의 표면, 단면 형상, 스크랩 성분의 정성적인 분석 및 분말의 결정성을 확인하기 위해 XRD (X-ray Diffraction, Rigaku Corp., D/MAX-2500), FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-4800) 및 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하였다. 침출실험은 양극, 음극으로 분류된 각각의 스크랩을 무기산의

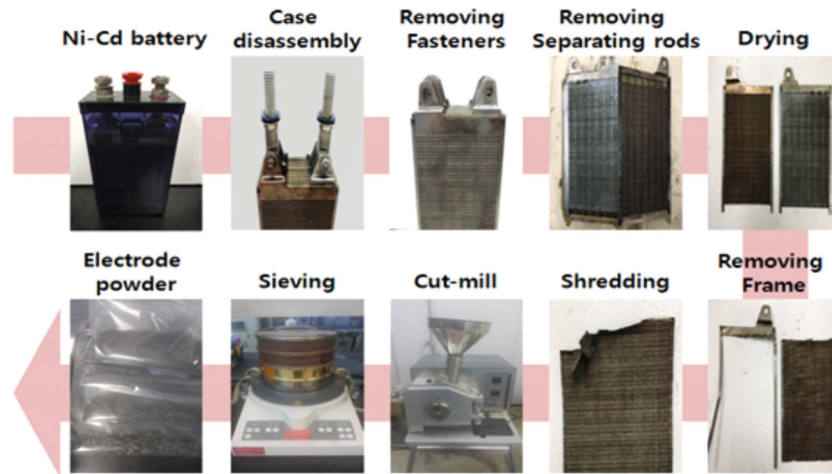


Fig. 1. Dismantling process of waste industrial Ni-Cd batteries generated in UPS industry.

Table 2. Details of components for waste industrial Ni-Cd batteries from UPS industry

Components		Weight (g)	Proportion (%)
Nuts and Bolts		920	8.80
Case		1,100	10.53
Cathode	Frame	730	6.99
	Ni	384	3.68
	Cd	5	0.05
	Co	18	0.17
	Fe	713	6.82
	Mn	1	0.01
	etc.	549	5.25
	Sub total	2,400	22.97
Anode	Frame	660	6.32
	Ni	7	0.06
	Cd	530	5.07
	Co	-	0.00
	Fe	787	7.53
	Mn	1	0.01
	etc.	176	1.68
	Sub total	2,160	20.67
Separator		200	1.91
Electrolyte		3,670	35.12
Total		10,450	100

종류, 농도, 환원제의 농도, 반응온도, 고액비 등의 변수 조건에서 침출하였다. 이때 침출액 중 유기금속의 농도는 AAS (Atomic Absorption Spectroscopy, Varian, AA240FS) 및 ICP (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Varian, Liberty RL Sequential)를 이용해 니켈, 카드뮴, 코발트 등 금속의 농도를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분쇄, 분급 및 자력선별에 의한 물리적 분리 실험

Table 2의 결과에 의하면 산업용 니켈-카드뮴 폐전지의 전체 무게에서 유기금속을 함유한 양극 및 음극의 전극이 차지하는 중량 %는 약 43.7%이었으며, 이중 회수하려고 하는 유기금속인 니켈 및 카드뮴의 중량%는 전체 무게에서 약 8.9%, 전극 무게에서 약 20.3% 차지하는 것으로 나타났다. 이는 1997년 Pons 등³⁾이 니켈-카드뮴 폐전지의 재활용 실험에 사용한 플라스틱 재질의 각기둥 모양의 전지도 5 Kg 전체 무게에서 유기금속이 차지하는 비율은 약 10.5%라고 언급하였다. 본 연구에서 사용한 산업용 니켈-카드뮴 폐전지는 일반적인 건전지 형태(AA 및 AAA형)에 비하여 유기금속이 차지하는 비율은 낮지만, 대체적으로 산업용 폐전지는 물리적 전처리 후 전극 부분을 쉽게 분리할 수 있으며, 유기금속의 중량도 건전지 1개당 약 75배에서 약 200배 차이가 있기 때문에 경제적 측면에서 매우 유리하다.

Table 3. Chemical composition (%w/w) of electrode materials of waste industrial Ni-Cd batteries

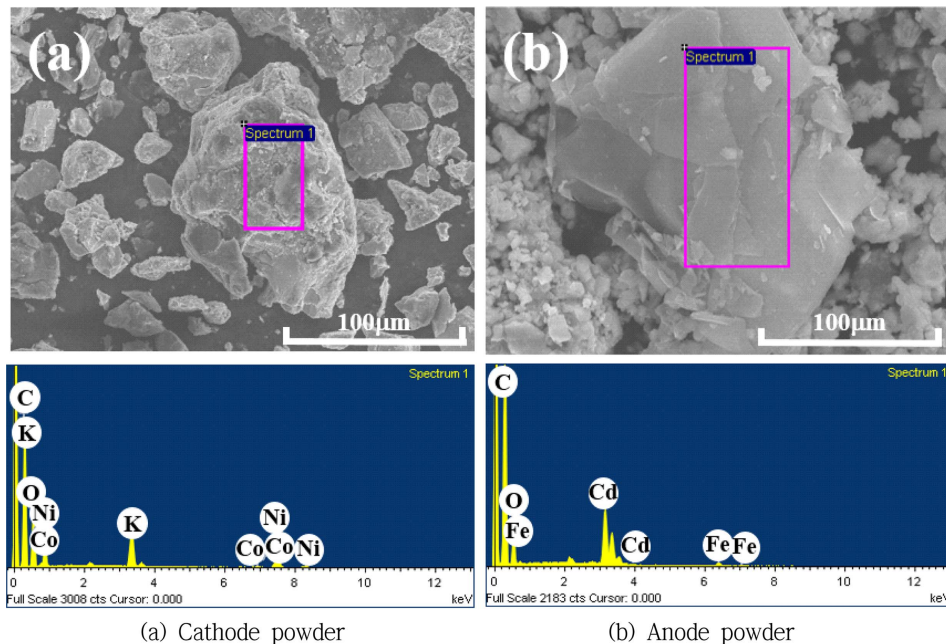
Element	The previous study				This study (ICP)		
	Ref. (7) (AAS)		Ref. (3)		Before magnetic separation		After magnetic separation
	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Mixed powder
Ni (%)	62.5	43.8	66	37	22.6	0.4	30.0
Cd (%)	5.2	39.4	3.2	40	0.3	30.0	31.8
Co (%)	1.8	-	1.1	-	1.0	-	1.4
Fe (%)	0.02	0.1	0.3	0.5	45.7	55.7	1.6

우선 산업용 니켈-카드뮴 폐전지를 분해하여 유기금속이 함유된 전극성분인 양극 및 음극 파트를 Cut-mill(1mm screen)을 이용하여 분쇄하였으며, 기존 연구에서 발표한 전극 성분 및 본 연구에서 분석한 전극 성분을 Table 3에 비교분석하였다. 그리고 본 실험에서 매쉬별로 분해한 결과를 Table 4에 정리하였다.

Table 3에 사용한 전극 분말의 경우, 1997년 Pons 등³⁾의 연구에서 사용한 전극 샘플은 0.425 Kg의 각형 니켈-카드뮴 폐전지에서 양극 및 음극 전극을 분리하여 얻은 분말에 대한 성분이며, 2007년 Nogueira과 Margarido⁷⁾가 사용한 샘플은 포르투갈 군에서 제공받은 원기둥 mono 형태의 니켈-카드뮴 폐전지를 이용하여 전지를 각 부분별로 해체하고 얻어진 전극을 세척하고

건조하여 얻어진 분말을 사용하였다. 본 연구에서는 분쇄 후 분말의 경우, 양극의 니켈 함량은 22.6%, 음극의 카드뮴 함량은 30.0%, 철 성분은 45.7%, 55.7%로 양극 및 음극에서 모두 높게 차지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 그 외 불순물로서 카본이 양극에 약 7.6% 및 음극에 약 1.3% 함유되어 있었으며, 알루미늄 및 망간이 1% 미만 존재하였다. 또한 습식 자력선별을 통해 철 성분을 제거한 양극 및 음극의 혼합분말에 대하여 비교하여 본 결과, 니켈과 카드뮴이 30.0% 및 31.8%이며 철은 1.6%로 매우 양호하게 제거되어 있음을 알 수 있었다.

또한, 양극 및 음극 시료에 대한 SEM과 EDS를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Table 3의 결과와

**Fig. 2.** Micrograph images of SEM and EDS for the (a) cathode and (b) anode electrode of waste industrial Ni-Cd batteries.

마찬가지로 양극에서는 니켈 15.6%로 금속 중 높게 차지하고 있는 것을 확인할 수 있고, 음극에서도 카드뮴이 29.9%로 높게 차지하고 있음을 확인하였으며, 양극 및 음극 분말의 형태는 수 십 μm 의 무정형의 모양을 나타내었다.

Fig. 3에 양극 및 음극에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 하기 니켈-카드뮴 전지 반응식과 마찬가지로 Fig. 3(a)에서는 양극에서는 Ni(OH)_2 가 주 peak를 이루고 있었으며, 26° 부근의 피크는 카본으로 확인되었으며, Ni 및 Fe 성분도 나타났다. Fig. 3(b)는 음극에서는 Cd(OH)_2 가 주 peak를 이루고 있었으며, CdO 및 Fe 피크도 확인되었다.

니켈-카드뮴 전지의 양극과 음극에서의 전기화학적 반응식은 아래와 같다.

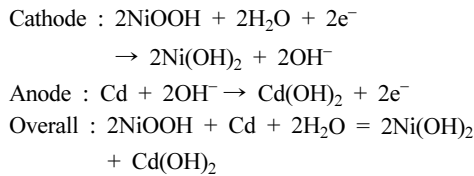


Table 4(a)에 나타낸 결과에 의하면 Cut-mill 분쇄를 실시하고 1 mm의 스크린을 통과시킨 전극분말을 각 mesh별로 분급하면, 양극 중 철 함량은 입도가 감소함에 따라 약 59% (25 mesh 이상)에서 약 6% (80 mesh 이하)로 크게 감소하였으며, 반면 니켈은 약 40%에서 약 86%로 증가하는 결과를 나타내었다. 양극 분쇄 분말 중 +25 mesh 스크랩의 무게 분율은 46.7 wt%로 가장 많은 비율을 차지하였으며, -25+50 mesh, -50+80 mesh 이상, +80 mesh의 입도를 갖는 분말은 각각 7.3 wt%, 31.7 wt%, 14.3 wt%를 나타내었다. 분쇄 분말의

입도 차이를 통해 철 성분을 대부분 제거할 수 있었지만, 전체 전극분말 대비 스크랩의 양이 많아 분리효율은 낮은 것으로 나타났다. Cut-mill 분쇄를 이용하여 분쇄한 전극 분말 중 스크랩 형태에 철 성분이 많이 존재하고, 내부 분말은 대부분 니켈 성분인 것으로 판단하였으며, 입도 차이에 따른 분급을 통해 철 성분을 제거할 수 있었다. 음극은 카드뮴과 철이 주성분으로 나타내었으며, 철 함량은 25 mesh 이상에서 약 93%에서 80 mesh 이하에서 약 12%로 분급함에 따라 크게 감소하였으며, 카드뮴은 약 4%에서 약 85%로 증가하는 결과를 나타내었다. 음극 분쇄 분말의 mesh에 따른 무게 분율을 살펴보면 25 mesh 이상인 스크랩은 24.8 wt%로 양극에 비해 적은 양을 차지하였고, 80 mesh 이하의 분말이 39 wt%로 가장 많은 것을 알 수 있었다.

양극 및 음극 전극 분말에 Fe 성분을 최대한 제거하기 위하여 cut-mill 분쇄 시 스크린을 사용함으로써 철 성분이 분쇄가 덜 되도록 스크린의 크기를 2 mm로 증가시켰으며, 그 결과를 Table 4(b)에 나타내었다. 전극 내 주요 성분의 변화는 1 mm 스크린을 이용하여 분쇄한 결과와 유사하였으며, 최종적으로 얻은 분말의 철 함량이 더 적게 함유된 결과를 보였다. 전극 분말의 입도에 따른 분급을 통해 철과 니켈/카드뮴의 분리가 가능하였고 음극은 대부분의 카드뮴이 미세분말로 존재하는 것으로 나타났으며, 양극의 경우 스크랩 형태의 샘플의 양이 43% 이상을 차지하여, 전체 전극 대비 니켈의 회수율이 낮았다.

양극 및 음극 전극 분말에 함유되어 있는 철 성분을 별도로 분리하기 위하여 약 2,300가우스의 습식 자력선별법을 통한 철과 니켈의 분리 효율을 살펴보았으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 자성분말의 무게 분율을

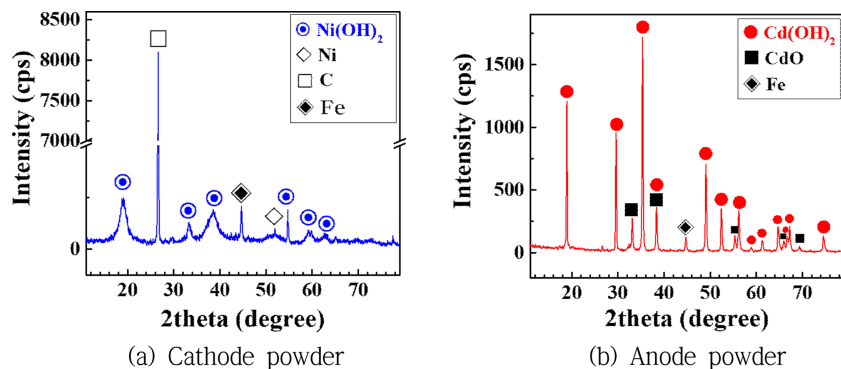


Fig. 3. The XRD results of the cathode and anode electrode for waste industrial Ni-Cd batteries.

Table 4. Valuable metals contents in different particle size on sample

(a) Cut mill screen (1 mm)

Cut-mill Screen (1 mm)	Particle size							
	(+25 mesh)		(-25+50 mesh)		(-50+80 mesh)		(-80 mesh)	
Cathode	wt%	46.7	wt%	7.3	wt%	31.7	wt%	14.3
	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%
	Fe	58.79	Fe	54.94	Ni	87.32	Ni	86.06
	Ni	40.19	Ni	43.49	Fe	7.19	Fe	6.43
	Co	0.25	Co	0.69	Co	3.41	Co	4.16
	etc.	0.77	etc.	0.88	Cd	1.55	Cd	1.85
					etc.	0.53	etc.	1.50
Anode	wt%	24.8	wt%	27.1	wt%	9.0	wt%	39.1
	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%
	Fe	93.19	Fe	77.74	Cd	85.39	Cd	85.29
	Cd	4.44	Cd	20.40	Fe	13.10	Fe	12.20
	Ni	1.23	Ni	0.96	Ni	1.05	Ni	2.02
	etc.	1.14	etc.	0.90	etc.	0.46	etc.	0.49

(b) Cut mill screen (2 mm)

Cut-mill Screen (2 mm)	Particle size							
	(+25 mesh)		(-25+50 mesh)		(-50+80 mesh)		(-80 mesh)	
Cathode	wt%	43.5	wt%	8.4	wt%	11.9	wt%	34.2
	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%
	Fe	55.69	Ni	89.08	Ni	92.17	Ni	89.14
	Ni	43.10	Fe	4.77	Co	4.38	Co	4.13
	Co	0.21	Co	3.78	Cd	2.04	Fe	3.06
	etc.	1.00	Cd	1.66	Fe	0.73	Cd	2.64
			etc.	0.71	etc.	0.68	etc.	1.03
Anode	wt%	52.9	wt%	14.7	wt%	8.3	wt%	24.1
	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%	Analyte	%
	Fe	94.97	Cd	84.07	Cd	91.33	Cd	87.32
	Ni	3.91	Fe	14.15	Fe	7.64	Fe	11.43
	Co	0.24	Ni	1.49	Ni	0.74	Ni	1.15
	etc.	0.88	etc.	0.29	etc.	0.29	etc.	0.10

살펴보면, 양극분말은 약 50%, 음극분말은 약 42%, 혼합분말은 약 54%로 대부분 스크랩 형태로, 나머지 부분은 비 자성분말 형태로 회수되었다. 자력선별한 분말을 성분 분석한 결과, 양극의 자성분말의 경우에는 철

함량은 약 60%, 니켈함량은 약 39%이었으며, 비자성분말의 경우, 철 함량은 약 1%, 니켈 함량은 90% 이상으로 대부분의 철 성분이 분리되었다. 또한 음극의 자성분말의 경우에는 철 함량은 약 95%, 카드뮴 함량은

Table 5. The result of wet magnetic separation on samples crushed by cut-mill with 2 mm screen

Cut-mill screen (2 mm)	Magnetic		Nonmagnetic	
	wt%		wt%	
Cathode	Analyte	%	Analyte	%
	Fe	59.80	Fe	1.28
	Ni	39.08	Ni	91.53
	Cd	-	Cd	2.09
	Co	0.18	Co	4.57
	etc.	0.94	etc.	0.53
	Anode	wt%	42.18	wt%
Analyte		%	Analyte	%
Fe		94.64	Fe	5.44
Ni		1.18	Ni	0.85
Cd		3.23	Cd	93.49
Co		0.18	Co	-
etc.		0.77	etc.	0.22
Cathode + Anode	wt%	53.74	wt%	46.26
	Analyte	%	Analyte	%
	Fe	84.65	Fe	1.79
	Ni	10.58	Ni	56.86
	Cd	3.72	Cd	38.13
	Co	0.30	Co	3.10
	etc.	0.75	etc.	0.12

약 3%이었으며, 비자성분말의 경우, 철 함량은 약 5%, 카드뮴 함량은 93% 이상으로 대부분의 Fe가 분리되었다. 또한, 혼합분말의 경우, 자성분말의 경우에는 철 함

량은 약 85%, 니켈 함량은 약 11%, 카드뮴 함량은 약 4%이었으며, 비자성분말의 경우, 철 함량은 약 2%, 니켈 함량은 약 57%, 카드뮴 함량은 38% 이상으로 대부분의 철 성분이 분리되었다. 이는 cut-mill을 이용하여 분쇄한 후 별도의 분급공정 없이 바로 습식의 자력선별을 통하여 유기금속인 니켈과 카드뮴을 회수할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2. 무기산 종류에 따른 침출실험

무기산 종류에 따른 침출실험에서는 왕수, 질산, 염산, 황산을 이용하여 양극 및 음극에 대하여 각각 침출을 진행하였으며, 비교로 기존에 연구한 침출실험에 대한 최적 결과를 Table 6에 나타내었다. 본 연구에서의 실험조건은 우선 각 산의 2 M 조건으로 고액비 20에서 반응온도 90°C에서 3시간 동안 진행하였으며, 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7에 따르면 양극의 경우 각 산의 침출 시 니켈의 함량을 비교하여 보면 왕수 > 염산 > 황산 순으로 침출이 되었으며, 음극의 경우 카드뮴은 왕수 > 황산 > 염산 순으로 침출되었다. 그러나 2 M 질산에서의 침출 실험에서는 침출 잔사가 미세하여 여과에 의한 고액 분리가 불가능하여 ICP에 의한 정량분석을 실시하지 못하였다. Table 6의 기존 연구와 비교하여 보면 황산의 경우 2.5 M~3 M 사이의 농도에서 니켈, 카드뮴, 그리고 코발트는 거의 침출이 이루어졌으며, 염산의 경우에도 고액비의 차이는 존재하지만 1.5 M~4 M의 영역에서 유기금속의 침출이 거의 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 상용화를 전제로 한 Pilot plant에서는 효율성 및 경제성을 고려하면 염산이나 왕수보다 황산을 사용하는 것이 유리하기 때문에 본 실험에서는 황산에 대한 실험 위주로 실시하였다.

Table 6. Summary of the acid leaching result for spent Ni-Cd batteries in previous studies

Leaching agent	Temp. (°C)	Time (hr)	S/L ratio	Reduction agent	Results	Ref.	
H ₂ SO ₄	4.0 M	95	3	1/20	No	Complete dissolution 100% leaching of Ni, Cd and Co	(3)
	2.5 M	95	4	1/17	No	Complete dissolution 100% leaching of Ni, Cd and Co	(8)
HCl	6 N	room temp.	2	1/8	No	Complete dissolution 100% leaching of Ni and Cd Little leaching of Fe	(2)
	1.5 M	85	8	4% w/w	No	Complete dissolution 100% leaching of Ni, Cd and Co	(9)
	4.0 M	60	2	1/15 ~ 1/45	No	Best leach capability	(4)

Table 7. Contents of metallic elements on leaching as a function of acid type

Element	Unit	Cathode				Anode			
		Aqua regia	2 M HNO ₃	2 M H ₂ SO ₄	2 M HCl	Aqua regia	2 M HNO ₃	2 M H ₂ SO ₄	2 M HCl
Ni	g/L (L.E.)	244.4 (100%)	-	209.0 (92.5%)	211.5 (93.6%)	3.9 (100%)	-	3.9 (100%)	3.7 (100%)
Mn	g/L (L.E.)	0.6 (100%)	-	0.3 (50.0%)	0.6 (100%)	0.7 (87.5%)	-	0.5 (62.5%)	0.6 (75.0%)
Co	g/L (L.E.)	11.1 (100%)	-	8.6 (86.9%)	9.1 (91.9%)	N.D	-	N.D	N.D
Cd	g/L (L.E.)	4.3 (100%)	-	3.1 (100%)	3.1 (100%)	322.4 (100%)	-	322.0 (100%)	307.4 (100%)
Fe	g/L (L.E.)	466.1 (100%)	-	473.9 (100%)	479.5 (100%)	516.2 (92.7%)	-	506.1 (90.9%)	522.2 (93.8%)

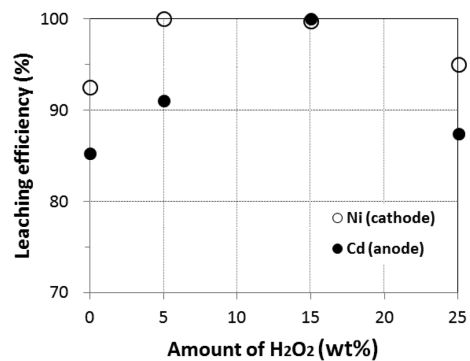
*L.E.: Leaching Efficiency

3.3. 황산농도, 고액비 및 침출온도에 따른 침출실험

상기 산 종류에 실험에 의해 선택된 황산을 이용하여 농도별로 양극 및 음극 전극에 대하여 침출실험을 진행하였다. 우선 L/S비는 20으로 고정하고, 침출온도 90°C에서 침출 시간을 3시간으로 고정하여 황산 1 M, 2 M, 3 M 및 4 M의 조건으로 실험하였다. Table 8은 황산 농도에 변화에 따라 침출 결과를 나타냈었으며, 양극에서는 3 M 황산의 농도에서, 음극에서는 1 M 황산의 농도에서 각각 니켈 22.08%와 카드뮴 32.70%로 가장 많이 침출되었다.

또한 과산화수소의 첨가 영향을 살펴보기 위하여 실험조건을 L/S비는 20으로 고정하고, 침출온도 85 ~ 95°C에서 침출 시간을 3시간으로 고정하고 과산화수소를 황산용액 대비 5 wt%, 15 wt%, 그리고 25 wt%의 3가지 조건으로 유기금속인 니켈과 카드뮴에 대한 침출실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 환원제

15 wt%의 조건에서 니켈 및 카드뮴의 침출율이 가장 높았으며, 과산화수소를 첨가하지 않은 경우보다 니켈의 경우에는 약 8% 정도, 카드뮴의 경우 약 15%까지

**Fig. 4.** Leaching efficiency of Ni and Cd as a function of H₂O₂ (2 M H₂SO₄, Temp. 90°C, L/S=20).**Table 8.** Contents of metallic elements on leaching as a function of H₂SO₄ concentration

Item		Cathode				Anode			
H ₂ SO ₄ concentration		1 M	2 M	3 M	4 M	1 M	2 M	3 M	4 M
Ni	g/L	198.8	209.0	220.8	219.6	3.9	3.9	4.0	3.9
Mn	g/L	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
Co	g/L	9.3	8.6	9.3	9.3	N.D	N.D	N.D	N.D
Cd	g/L	3.0	3.1	3.4	3.4	327.0	328.0	314.0	303.7
Fe	g/L	392.3	473.9	433.3	452.4	505.6	515.1	499.1	497.7

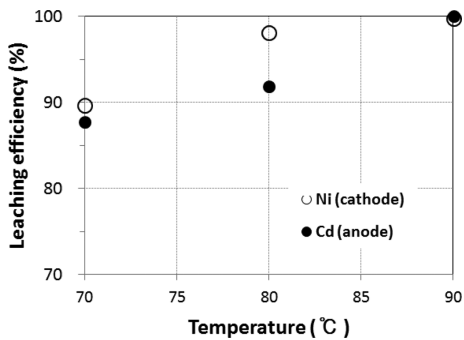


Fig. 5. Leaching efficiency of Ni and Cd as a function of temperature (2 M H₂SO₄, L/S=20, 15 wt%).

침출율이 증가하였다. 또한 니켈 및 카드뮴 침출에 대한 온도의 영향은 실험 조건으로 L/S비는 20으로 고정하고, 과산화수소 15 wt%, 침출 시간을 3시간으로 고정하여 하여 실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 70°C와 90°C와의 침출율을 비교하여 볼 때 침출온도가 증가함에 따라 니켈과 카드뮴의 침출율이 증가하는 경향이 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업용 폐 니켈-카드뮴 전지를 효율적으로 재활용하기 위하여 케이스에서 분리된 양극 및 음극 스크랩을 cut-mill로 분쇄하여 크기별로 분급하였으며, 철 성분 제거를 위하여 습식 자력선별법을 이용하였다. 또한 얻어진 양극 및 음극 분말을 습식법을 이용하기 위하여 다양한 조건에서의 산 침출 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 산업용 폐 니켈-카드뮴 전지를 cut-mill로 1 mm 및 2 mm 스크린을 사용하여 분쇄하여 크기별로 분급한 결과, 1 mm 스크린을 이용한 80 mesh 이상 분급된 분말에서는 양극분말의 경우 니켈/철의 비율이 약 14.3, 음극분말의 경우 카드뮴/철의 비율이 약 7.0 이었다.
- 2) 80 mesh 이상 분급된 분말에 대해 2 mm 스크린을 이용한 cut-mill 분쇄의 경우, 니켈/철의 비율이 약 29.7, 카드뮴/철의 비율이 약 7.6으로 1 mm 스크린을 이용하였을 경우보다 유가금속인 니켈/카드뮴과 철 성분의 분리 효율이 향상되었다.
- 3) 습식 자력선별법을 이용하여 니켈/카드뮴과 철 성분의 분리 효율의 보면, 양극분말의 경우 니켈/철의 비율이 약 70.4, 음극분말의 경우 카드뮴/철의 비율이 약

17.3으로 분급기를 이용한 경우보다 훨씬 효과가 좋았다.

4) 산업용 폐 니켈-카드뮴 전지의 효율적 침출을 살펴보기 위하여 염산, 질산, 황수 및 황산으로 침출실험을 실시한 결과, 황수 및 염산에서의 침출이 황산보다 침출율이 높았지만 그 차이가 4% 미만이었으며, 질산의 경우에는 침출 잔사의 여과가 힘들어 양산 적용에는 적당하지 않았다.

5) 산업적 효율성 및 경제성을 고려하여 볼 때, 침출산으로 황산이 적당하였으며, 이에 대한 최적 침출조건으로 2.0 M H₂SO₄, 반응온도 90°C, 15 wt% H₂O₂, L/S=20의 조건에서 3시간 침출하였을 때 유가금속인 니켈 및 카드뮴의 침출효율을 99% 이상 얻을 수 있었다.

향후 본 연구의 결과를 바탕으로 산업적으로 폐 니켈-카드뮴 전지의 효율적인 재활용을 위하여 유용한 자료로서 활용하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2016502101280).

References

1. J. S. Park et al., 1999 : *Recovery of nickel from the spent nickel-cadmium battery*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 8(5), pp28-33.
2. J. H. Kim and K. Y. Nam, 2000 : *Recovery and separation of nickel from the spent Ni-Cd batteries*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 9(2), pp11-17.
3. C. Pons et al., 1997 : *Development of a hydrometallurgical process for the recycling of metals from nickel-cadmium batteries and other similar wastes*, The Recycling of Metals-Third ASM Intern. Conf. and Exhibition, Barcelona, Spain, June, pp489.
4. C. C. Yang, 2003 : *Recovery of heavy metals from spent Ni-Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique*, Journal of Power Sources 115, pp352-359.
5. M. B. J. G. Freitas and S. F. Rosalem, 2005 : *Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni-Cd batteries*, Journal of Power Sources 139, pp366-370.
6. E. Rudnik and M. Nikiel, 2007 : *Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni-Cd batteries*, Hydrometallurgy 89, pp61-71.
7. C. A. Nogueira and F. Margarido, 2007 : *Chemical and physical characterization of electrode materials of spent*

- sealed Ni-Cd batteries*, Waste Management 27, pp1570-1579.
8. C. A. Nogueira and F. Margarido, 2004 : *Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media*, Hydrometallurgy 72, pp111-118.
9. B. Ramachandra Reddy and D. Neela Priya, 2006 : *Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272*, Journal of Power Sources 161, pp1428-1434.

정 수 훈

- 현재 (주) 지엠텍 대리

김 대 원

- 동경공업대학 재료과학과 박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 수석연구원
- 당 학회지 제26권 2호 참조

박 일 정

- 성균관대학교 신소재공학과 박사
- 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원
- 당 학회지 제26권 2호 참조

최 중 엽

- 현재 (주) 지엠텍 과장

양 대 훈

- 현재 (주) 지엠텍 연구소장

최 희 락

- 동경공업대학 재료과학과 박사
 - 현재 부경대학교 재료공학과 교수
 - 당 학회지 제26권 2호 참조
-