

황산용액과 수산화나트륨용액의 침출에 의한 국내산 흑연 정광으로부터 불순물 제거

이준섭*** · §유경근* · 박현규***

*한국해양대학교 에너지자원공학과, **한국광해광업공단 기술연구원, ***한국광해광업공단 비축사업처

The Removal of Impurities from Domestic Graphite Concentrate by H₂SO₄ Solution and NaOH Solution Leaching

Junseop Lee***, §Kyoungkeun Yoo* and Hyunkyoo Park***

* Department of Energy and Resources Engineering, Korea Maritime and Ocean University

**Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation (KOMIR)

***Stockpile Management Department, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation (KOMIR)

요 약

국내산 흑연정광으로부터 불순물을 제거하기 위해 황산용액 및 수산화나트륨용액을 이용하여 침출실험을 진행하였다. 황산용액과 수산화나트륨용액을 각각 사용하여 침출실험을 진행한 결과, 수산화나트륨과 황산의 농도가 2 mol/L 이상에서 제거효과의 차이가 미미하고, 황산용액침출에서 온도가 증가함에 따라 고정탄소함량이 증가하는 것에 비해 수산화나트륨용액에서는 150°C 이상에서 큰 차이가 나타나지 않았다. 수산화나트륨용액침출은 2 mol/L NaOH, 200°C, 1시간의 조건으로 선정하고, 황산용액침출은 2 mol/L H₂SO₄, 100°C, 1시간의 조건으로 선정하여 5회까지 반복하여 침출을 진행하였다. 황산용액침출 후 수산화나트륨용액침출을 5회 반복했을 때 고정탄소는 99.95 %까지 증가하였고, 회분은 0.048 %까지 감소하였다. 수산화나트륨용액침출 후 황산용액침출을 5회 반복한 결과, 고정탄소는 99.98 %, 회분은 0.018까지 감소하여 수산화나트륨용액 침출 후 황산용액침출을 수행한 결과가 다소 높게 나타났다.

주제어 : 흑연정광, 황산용액, 수산화나트륨용액, 연속침출

Abstract

Leaching tests were conducted using sulfuric acid and sodium hydroxide solutions to remove impurities from domestic graphite concentrate. As a result of the leaching experiment using sulfuric acid solution and sodium hydroxide solution, respectively, the difference of removal efficiency was insignificant when the concentration of sodium hydroxide or sulfuric acid was 2 mol/L or more. The fixed carbon content increased with increasing the temperature in the sulfuric acid solution leaching, while it remains constant above 150°C in sodium hydroxide solution. For the repeated sequential leaching tests, the leaching conditions were 2 mol/L NaOH, 200°C, 1 hour in the sodium hydroxide solution leaching and 2 mol/L H₂SO₄, 100°C, 1 hour in the sulfuric acid solution leaching, respectively. When sulfuric acid leaching followed by sodium hydroxide solution leaching was repeated 5 times, the fixed carbon increased to 99.95% and ash content decreased to 0.048%, while the fixed carbon increased to 99.98% and ash content was reduced to 0.018 when sodium hydroxide solution leaching followed by sulfuric acid solution leaching was repeated 5 times.

Key words : graphite concentrate, sulfuric acid solution, sodium hydroxide solution, sequential leaching

· Received : June 8, 2023 · Revised : June 16, 2023 · Accepted : June 19, 2023

§ Corresponding Author : Kyoungkeun Yoo (E-mail : kyoo@kmou.ac.kr)

Department of Energy and Resources Engineering, Korea Maritime and Ocean University, 727 Taejong-ro, Youngdo-gu, Busan 49112, 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.

1. 서 론

흑연(graphite)은 높은 열전도도와 내화학성을 나타내며, 용융온도가 3,650 °C으로 우수한 내열성과 내화성을 특징으로 한다¹⁾. 이와 같은 우수한 특성 때문에 흑연은 주형재료, 탄소강원료, 내화재료, 탄소봉 제조원료, 원자로용 재료, 윤활제 및 포장재 등으로 다양한 산업에서 활용하여 왔다^{1,2)}. 흑연은 우수한 전기전도성으로 인해 리튬이온전지의 음극재 재료로 사용되면서 에너지 전환시대 배터리용 핵심광물 4종 중 하나로 선정되었다³⁾. 우리나라는 배터리 3사를 중심으로 리튬이온전지의 주요 생산국의 위치를 점하고 있으나 흑연을 포함한 배터리용 원료는 대부분 수입에 의존하고 있다^{1,2)}.

흑연은 일반적으로 광산에서 산출되는 천연흑연과 일정 조건에서 생산되는 인조흑연으로 분류할 수 있다^{2,3)}. 인조흑연이 천연흑연보다 균질한 것으로 알려져 있어 재료로서 성능이 더 우수하나 지금까지 인조흑연의 제조는 3,000 °C 이상에서 이루어지기 때문에 공정 운영비용 상승의 원인이 된다⁴⁾. 따라서 현재까지 리튬이온전지용 음극소재로서 천연흑연이 사용되고 있으며⁵⁾, 천연흑연 중 토상흑연(amorphous type)이나 맥상흑연(vein type)보다 인상흑연이 고정탄소 함량이 높아 음극소재로서 활용되고 있다³⁾. 리튬이차전지의 음극소재로서 일반적으로 갖추어야 할 요구조건은 높은 충·방전 용량, 낮은 초기 비가역 용량 손실, 우수한 충·방전 사이클 특성, 높은 활물질내 전기전도성 및 이온확산속도, 리튬이온의 삽입/탈리 진행 시 적은 체적변화 등이다⁶⁾.

인상흑연원료로부터 흑연정광을 얻은 후 음극소재로서 사용하기 위해서는 구형화와 정제(고순도화)공정이 필요하다²⁾. 일반적으로 흑연원료에는 규산염이나 황화광이 함유될 수 있으나 구형화를 위해 단체분리가 충분히 이루어질 수준까지 분쇄공정을 진행할 수 없기 때문에 화학적 처리에 의한 정제가 필요하다. 흑연정광으로부터 규산염의 제거를 위해서는 불산침출이 일반적이나⁷⁾, 알칼리배소 후 산침출⁸⁾, 마이크로파 조사와 산침출⁹⁾, 그리고 구연산침출¹⁰⁾ 등의 연구가 불산침출 대체를 위해서 연구되어

오고 있다.

불순물제거를 위해 불산을 사용하는 경우 폐수 중 불소이온제거는 갑숙투입에 의한 형식으로서 침전이 일반적이거나 환경기준 이하로 제거가 용이하지 않다¹¹⁾. 따라서 불산을 사용하지 않고 흑연정광으로부터 규산염 등의 불순물을 제거하는 공정 개발이 요구된다. 그러나 현재까지 국내산 흑연을 이용한 흑연정제에 대한 연구 보고가 매우 적은 실정이다. 이 연구에서는 국내산 흑연을 이용하여 구형화를 진행한 시료에 대해 황산 및 수산화나트륨 침출을 각각 또는 교차로 시행하고 불순물 제거 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시료는 국내산 천연 인상흑연 정광으로 구형화를 진행한 시료로 평균입도(d_{50})는 16.4 μm 이고, XRF로 분석된 정광의 회분 성분은 주요 불순물이 점토광물인 것을 알 수 있다(Table 1). Fig. 1에 본 연구에서 사용한 흑연정광의 XRD 결과를 나타내었다. 흑연의 피크가 관찰되었고, 흑연의 결정성이 높은 것으로 판단된다. 시료에 함유된 것으로 추정되는 불순물의 피크는 관찰되지 않았다.

침출실험은 산침출과 알칼리 침출이 황산용액과 수산화나트륨용액을 이용하여 각각 진행하였다. 산침출은 pyrex 재질의 5구 반응기에서 진행하였고, 교반기, 온도계, 샘플링튜브, 응축기 등이 설치되어 진행하였다. 알칼리침출은 티타늄재질의 오토클레이브를 자체제작하여 진행하였

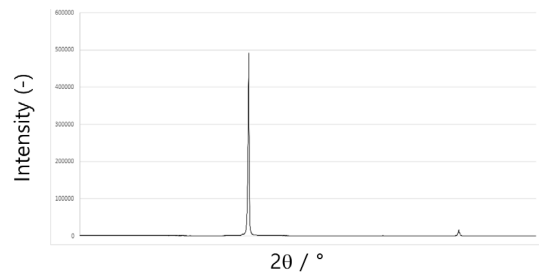


Fig. 1. XRD pattern of the graphite concentrate used in this study.

Table 1. The main chemical components of ash

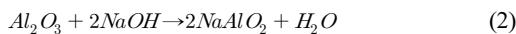
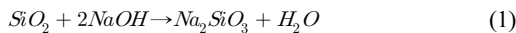
Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
Content (%)	44.1	27.7	19.1	0.75	2.75	0.67	1.58	0.895	0.225	0.19

으며, 교반기, 온도계, 압력계가 설치되었다. 산침출은 광액농도를 10 %로 고정하였고 총 부피는 100 ml로 하였다. 산침출에서 황산농도는 2-4 mol/L, 반응온도는 25-100 °C, 교반속도는 400 rpm으로 진행하였다. 알칼리침출에서 광액농도는 10 %로 고정하고, 수산화나트륨농도는 1-3 mol/L, 반응온도는 25-250 °C, 교반속도는 400 rpm으로 진행하였다.

산과 알칼리만을 사용하는 단일 침출실험과 산침출 후 알칼리침출을 진행하거나 알칼리침출 후 산침출을 진행하는 교차침출실험을 진행하였으며, 교차침출실험을 수행할 때는 침출공정 후 초순수로 세척하고 60 °C에서 24시간 건조한 후 다음 침출실험을 진행하였다. 침출실험 후 정제된 흑연은 ELTRA사의 Thermostep 공업석탄 분석기를 이용하여 고정탄소와 회분을 분석하였다. 불순물 성분의 제거율은 침출용액을 optima 8300 ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometer, PerkinElmer, Inc.)로 분석하여 산출하였다.

3. 실험결과 및 고찰

흑연 중 불순물 제거하여 순도를 향상시키기 위해 불산(HF)을 사용하여 규산염 등을 제거하는 방법이 대표적이다⁷⁾. 불산을 사용하는 경우, 장석이나 운모 등의 용출속도가 매우 느리고, 조업상 취급이 불편할 뿐 아니라 처리 후의 불산처리가 어려워 사용이 제한되는 등 국내에서 상용화에 어려움이 있다¹²⁾. 따라서 본 연구에서는 안정적인고, 상대적으로 가격이 저렴한 황산(H₂SO₄)을 이용하여 Fe, Ca, Mg 등을 제거하고, Si와 Al의 규산염은 오토클레이브에서 수산화나트륨(NaOH)용액 침출로 제거하는 실험을 진행하였다. 수산화나트륨용액에서 Si와 Al은 식 (1)과 식 (2) 반응에 의해 침출되기 쉬운 성분으로 전환된다¹²⁾.



Si를 제거반응의 속도를 향상시키기 위해 가압침출이 유리하며, 이 침출법은 고온(200~300°C)·고압(20~50 bar)의 조건에서 진행되기 때문에, 이 조건을 유지하기 위한 내열·내압성 장비인 오토클레이브(Autoclave)를 사용한다.

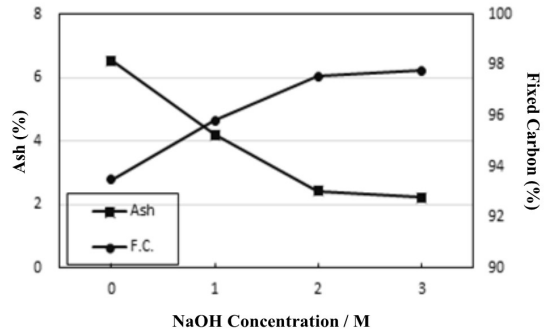


Fig. 2. The effect of NaOH concentration on the removal of ash in NaOH concentration at 200 °C and 400 rpm with 10 % pulp density for 1 hr.

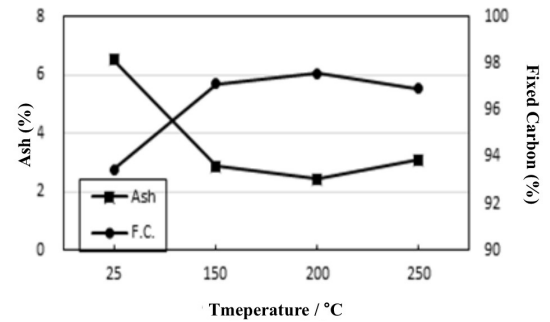


Fig. 3. The effect of leaching temperature on the removal of ash in 2 M NaOH concentration 400 rpm with 10 % pulp density for 1 hr.

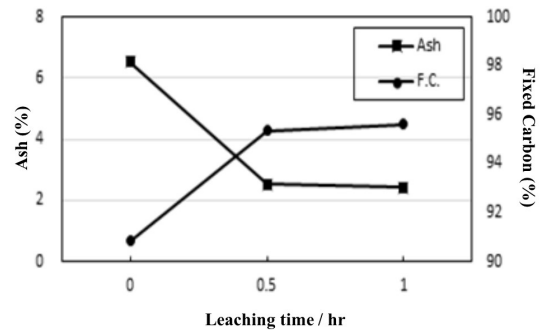


Fig. 4. The effect of leaching time on the removal of ash in 1 mol/L NaOH concentration at 200 °C and 400 rpm with 10 % pulp density.

수산화나트륨용액을 침출제로 사용하여 불순물 제거를 수행한 후, Figs. 2-4에 수산화나트륨농도, 반응온도, 침출시간의 영향을 각각 나타내었다. Fig. 2는 NaOH 농도가 증가함에 따라 고정탄소 함량은 증가하고 회분함량

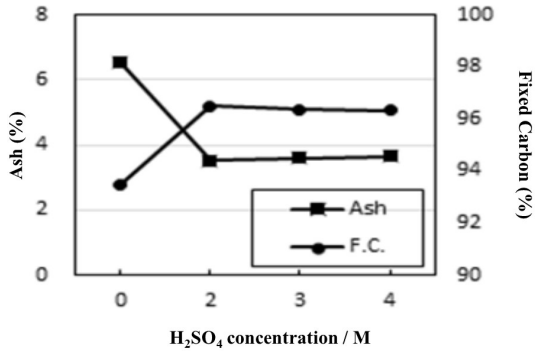


Fig. 5. The effect of H₂SO₄ concentration on the removal of ash in H₂SO₄ solution at 100 °C and 400 rpm with 10 % pulp density for 2 hr.

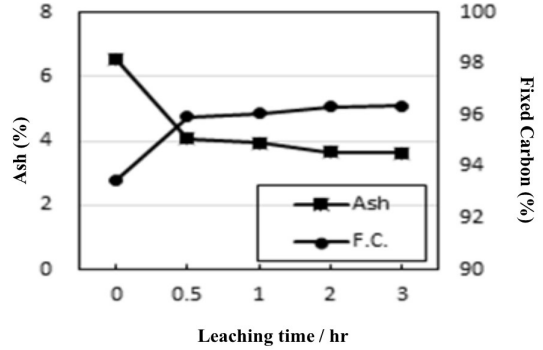


Fig. 7. The effect of leaching time on the removal of ash in 2 mol/L H₂SO₄ solution at 100 °C and 400 rpm with 10 % pulp density.

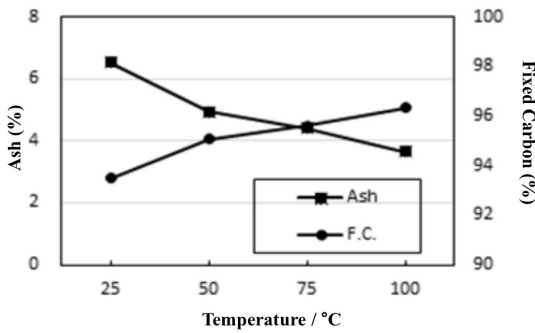


Fig. 6. The effect of leaching temperature on the removal of ash in 2 mol/L H₂SO₄ solution at 400 rpm with 10 % pulp density for 2 hr.

Table 2. The fixed carbon and ash content after sequential leaching

Leaching Procedure	Fixed Carbon (%)	Ash (%)
H ₂ SO ₄ → NaOH	99.75	0.25
NaOH → H ₂ SO ₄	99.64	0.36

Table 3. The concentration of impurities in leach solutions (mg/L)

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Si	Ti
H ₂ SO ₄ only	673	27	1,249	12	88	15	85	10
NaOH only	865	2	5	65	0	0	1,135	1
NaOH → H ₂ SO ₄	133	23	1,145	1	98	14	151	46
H ₂ SO ₄ → NaOH	453	0	9	18	0	0	1,118	0

은 감소하는 것을 알 수 있으며, 2 mol/L 이상에서는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. Fig. 3에 반응온도에 따른 침출결과를 나타냈으며, 상온에서보다 150 °C 이상일 때 고정탄소는 급격히 증가하며, 회분은 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 다만 200 °C 이상으로 증가시켜도 고정탄소와 회분의 함량은 크게 변화가 나타나지 않는다. 침출시간은 30분과 1시간으로 나누어 확인하였으며, Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 침출시간을 증가시켜도 고정탄소와 회분의 함량은 변화가 나타나지 않았다.

황산용액을 침출제로 사용하여 불순물 제거를 수행한 후, Figs. 5-7에 황산농도, 반응온도, 침출시간의 영향을 각각 나타내었다. 황산농도는 2 mol/L의 황산을 사용할 때 고정탄소는 증가하고 회분함량은 감소하나, 황산농도를 증가하여도 고정탄소와 회분 변화는 나타나지 않았다. 반응온도를 25 °C에서 100 °C로 증가시키며 침출거동을

확인한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 온도증가에 따라 고정탄소함량은 꾸준히 증가하고, 회분함량은 감소하는 것을 확인하였다. 침출시간을 30분부터 3시간까지 증가시키며 고정탄소함량과 회분함량을 분석한 결과 30분 이상의 침출시간에서 큰 변화는 나타나지 않았다.

상기의 침출결과에서 수산화나트륨용액침출은 2 mol/L NaOH, 200 °C, 1 시간의 조건으로 선정하고, 황산용액침출은 2 mol/L H₂SO₄, 100 °C, 1 시간의 조건으로 선정하여 교차침출을 진행하였다. 황산용액침출 후 수산화나트륨용액침출을 진행하거나 이의 반대로 진행한 수행 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 황산용액침출 후 수산화나트륨용액침출을 진행할

Table 4. The contents of impurities in leach residue (mg/kg)

Chemical species	Concentrate	H ₂ SO ₄ → NaOH	NaOH → H ₂ SO ₄
Si	11,485	664	916
Al	8,323	359	352
Fe	7,672	257	114
Ca	296	99	8
Mg	939	335	103
Na	250	286	40
K	715	3	163
Ti	298	565	174
P	46	3	2
Mn	86	4	1
As	< 4	< 4	< 4
Cd	< 5	< 5	< 5
Cr	16	6	< 5
Cu	16	< 5	< 5
Ni	21	6	< 5
Pb	< 5	< 5	< 5
Zn	21	< 5	< 5

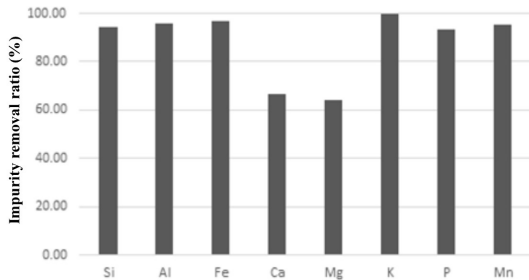


Fig. 8. The removal ratio of impurities after H₂SO₄ leaching followed by NaOH leaching.

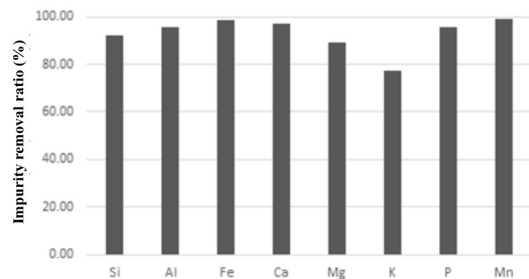


Fig. 9. The removal ratio of impurities after NaOH leaching followed by H₂SO₄ leaching.

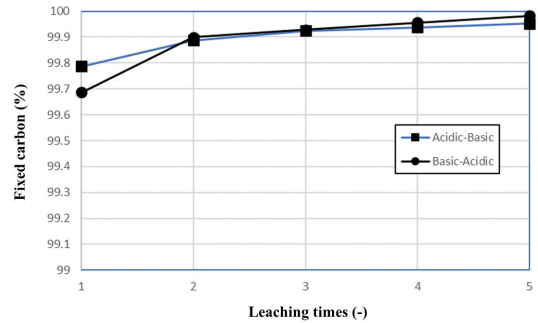


Fig. 10. The effect of leaching time on the fixed carbon after the sequential leaching processes.

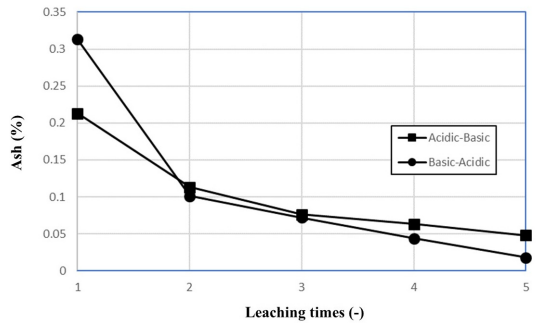


Fig. 11. The effect of leaching time on the ash removal after the sequential leaching processes.

때 고정탄소 값이 좀 더 낮게 나타났으나 큰 차이는 없었다. Table 3에서 알 수 있듯이 황산용액이나 수산화나트륨 단독으로 침출을 진행하였을 때에 비하여 교차침출을 진행했을 때 침출효과가 더 우수한 것을 알 수 있었다. Table 4의 원료의 불순물 함량과 교차침출 후 잔사 중 불순물 함량을 비교한 결과를 나타냈으며, Fig. 8과 Fig. 9에 각각의 교차침출에 의한 불순물 제거율을 나타내었다. 정광에 비해 불순물이 상당량 감소하여 제거율은 대부분의 경우 99% 이상을 나타내고 있으나 Table 4에 정리된 바와 같이 Si, Al, Fe 성분은 100 mg/kg 이상의 결과를 나타내고 있어 음극재용으로 사용하기에 부족하다.

따라서 교차침출을 5회씩 반복한 후 흑연 중 고정탄소와 회분의 양을 Fig. 10과 Fig. 11에 각각 나타내었다. 교차침출 반복횟수를 증가시키에 따라 적은 양일지라도 고정탄소 함량이 증가하며, 회분함량은 조금씩 감소하는 것을 알 수 있다. 5회 교차침출을 반복한 결과 황산용액침출 후 수산화나트륨용액침출을 수행한 경우 고정탄소는 99.95%

까지 증가하였고, 회분은 0.048 %까지 감소하였다. 수산화나트륨용액침출 후 황산용액침출을 수행한 결과 고정탄소는 99.98 %, 회분은 0.018까지 감소하여 수산화나트륨용액 침출 후 황산용액침출을 수행한 결과가 다소 높게 나타나 음극재용 기준을 만족하였다.

4. 결 론

이 연구에서는 국내산 인상흑연정광을 이용하여 구형화 제조를 완료한 시료를 대상으로 황산용액과 수산화나트륨용액을 이용한 흑연정제실험을 수행하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

황산용액과 수산화나트륨용액을 단독으로 사용하여 흑연정제실험을 진행한 결과, 온도를 상승시키에 따라 침출율은 상온에 비해 크게 증가하였으나 수산화나트륨용액은 150 °C 이상에서 큰 변화가 나타나지 않았다. 수산화나트륨과 황산의 농도는 2 mol/L 이상에서 큰 제거효과의 차이가 나타나지 않아 2 mol/L가 불순물 제거에 적합한 것을 알 수 있었다. 황산용액침출 후 수산화나트륨용액 침출을 수행하거나 그 반대의 경우로 교차침출을 진행한 결과 단독 침출에 비해 불순물 제거율은 크게 상승하였으나 두 방법의 차이는 크게 나타나지 않았다. 이 교차침출을 5회까지 반복한 결과 불순물 제거율은 점차적으로 증가하여 황산용액침출 후 수산화나트륨용액침출을 수행한 경우 고정탄소는 99.95 %까지 증가하였고, 회분은 0.048 %까지 감소하였다. 수산화나트륨용액침출 후 황산용액침출을 수행을 5회 반복한 결과 고정탄소는 99.98 %, 회분은 0.018 까지 감소하여 수산화나트륨용액 침출 후 황산용액침출을 수행한 결과가 다소 높게 나타나 음극재용 기준을 만족하였다.

감사의 글

이 논문은 2020~2021년 한국광해광업공단의 기술연구사업비와 2022년도 산업통상자원부의 재원으로 해외자원개발협회의 지원을 받아 수행되었습니다(과제명: 자원개발 산합협력 컨소시엄-스마트마ining 전문인력 양성, 과제번호:2021060003).

References

1. Korea Mineral Resource Information Service (KOMIS), Mineral Information, <https://www.komis.or.kr>, June, 1, 2023.
2. Lee, J., Lim, Y., Yoo, K., et al., 2022 : The Effect of Rotor Speed on the Circularity of Domestic Graphite, Resources Recycling, 31(6), pp.66-72.
3. Kim, R., Lee, J., Park, J., et al., 2022 : Current Status in the Mining Industry of Critical Minerals for Battery (Li, Ni, Co, and C) in the Energy Transition Era, Journal of Mineral and Energy Resources, 59(2), pp.218-232.
4. Park, C. and Oh, S., 1999 : Anodic Properties of Needle Cokes-derived Graphitic Materials in Lithium Secondary Batteries, Journal of the Korean Electrochemical Society, 2(4), pp.221-226.
5. Kim, G. J., Yoon, J. J. and Lee, J. D., 2019 : Electrochemical properties of natural graphite coated with PFO-based pitch for lithium-ion battery anode, Korean Chemical Engineering Research, 57(5), pp.672-678.
6. Lee, S. and Lee, J., 2019 : Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites Bonded with Graphite Surface PVP and Silica Amine Function Group, Korean Chemical Engineering Research, 57(1), pp.118-123.
7. Chehreh Chelgani, S., Rudolph, M., Kratzsch, R., et al., 2016 : A review of graphite beneficiation techniques. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 37(1), pp.58-68.
8. Wang, H., Feng, Q., Tang, X., et al., 2016 : Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process, Separation Science and Technology, 51(14), pp.2465-2472.
9. Li, Y. F., Zhu, S. F. and Wang, L., 2013 : Purification of natural graphite by microwave assisted acid leaching, Carbon, 55, pp.377-378.
10. Yang, J., Fan, E., Lin, J., et al., 2021 : Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching, ACS Applied Energy Materials, 4(6), pp.6261-6268.
11. Kim, Y. I., Baek, M. H. and Kim, D. S., 2007 : Treatment Features of Fluorine-containing Wastewater Using Calcium as a Precipitant for Its Reuse, Resources Recycling, 16(4), pp.27-32.
12. Wang, H., Feng, Q., Tang, X., et al., 2016 : Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process, Separation Science and Technology, 51(14), pp.2465-2472.



이준섭

- 한국해양대학교 에너지자원공학과 석사
- 한국광해광업공단 기술연구원 기술개발처 연구기획팀 과장
- 당 학회지 제31권 6호 참조

유경근

- Hokkaido University 공학박사
- 현재 한국해양대학교 에너지자원공학과 교수
- 당 학회지 제29권 4호 참조



박현규

- 중앙대학교 화학공학과 박사
- 현재 한국광해광업공단 광물자원본부 비축사업처 신산업비축팀 과장
- 당 학회지 제31권 6호 참조