

부유선별 기술을 이용한 폐리튬이온전지로부터 유가 금속의 회수

김영훈, 공봉성, 이상훈*
대한광업진흥공사 기술연구소 소재개발부, 한양대학교 공학대학원 환경공학과*

Recovery of LiCoO_2 from Spent Lithium Ion batteries by using flotation

Kim Younghun, Kong Bongsung, Lee Sanghoon*
Technology Research Institute, KORES(Korea Resources Corporation), Hanyang University*

요약

리튬이온 2차전지(Lithium ion battery, LIB)는 기존에 사용되던 전지에 비해 에너지 밀도가 높고 충방전 사이클이 우수하다. 이 때문에 휴대전화와 노트북 등에 수요가 급속하게 증가하고 있으며 1995년 LIB의 생산량은 4천만 개에서 2004년에는 약 8억 개로 20배 이상 증가하였다. 이에 따라 폐LIB도 급속하게 증가하게 되어 전국적인 재활용 시스템의 확보가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 폐LIB에 함유되어 있는 유가금속 중에서 리튬코발트옥사이드(이하 LiCoO_2)를 회수하기 위하여 분쇄기(orient vertical cutting mill)와 진동 Screen을 사용하여 유기분리막, 금속류(Aluminium foil, Copper foil, case 등) 그리고 전극물질(lithium cobalt oxide와 graphite 등의 혼합 분말)로 분리하였다.

전극물질에서 LiCoO_2 와 graphite 분리를 위한 전처리 단계로서 500°C 정도의 열처리를 하여 LiCoO_2 의 표면 성질을 변화시켜 부유선별에 의해 LiCoO_2 와 graphite의 분리가 가능하도록 하였다. 부유선별 실험 결과 93% 이상의 순도를 가지는 LiCoO_2 를 92% 이상 회수할 수 있었다.

1. 서론

최근 노트북 컴퓨터와 휴대전화로 대표되는 정보통신기기·소형휴대 기기의 생산량이 급속하게 증가하고 기기의 경량, 소형화가 진행되고 있다. 이들 각종 기기를 작동시키기 위한 전원전지로 현재 주류를 이루고 있는 것이 리튬이온 2차 전지가 거론되고 있다. 2차 전지는 반복 충전이 가능한 전지로서 일반적으로 자동차용의 연축전지(Lead-acid battery), 소형 2차 전지로는 니켈-카드뮴 전지(Ni-Cd battery), 니켈-수소 전지(Ni-MH battery) 그리고 전

술한 LIB 등이 있다.

LIB의 특징은 종래의 니켈-카드늄 전지와 니켈-수소 전지에 비해서 작동전압이 3배 정도 높고, 또한 같은 에너지를 가진 니켈-카드늄 전지와 니켈-수소 전지와 비교한 경우, 중량이 약 50%, 체적으로도 약 20~50%로 소형·경량화가 가능하다. 게다가 충방전을 반복한 경우 니켈-카드늄 전지에서 발생하는 메모리 효과가 발생하지 않고 우수한 사이클 타임을 가지고 있는 것이 특징이다. 이와 같은 특징으로 LIB는 각종 휴대 기기와 소형 전기 전자 부품에서 폭넓게 사용되고 있다.

1995년에 약 4천만개의 생산량이 2004년도에는 약 8억 개로 20배 이상 증가하였다. 하지만 수년간의 급속한 사용량의 증가에 수반하여 폐기물로서 발생하는 폐LIB의 증가가 문제가 되고 있다. LIB에는 aluminum foil, copper foil 등의 금속류와 LiCoO_2 가 다량 함유되어 있어 자원적으로 가치가 매우 높은 것으로 주목되고 있다.

현재 상업화되고 있는 폐LIB의 리사이클링 프로세스의 예를 들면 집하된 다양한 폐LIB를 종류별로 선별한 후, 소형 로타리킬른에서 특정 조업 조건 아래에서 배소한 후, 파쇄기, 자선기, 사별기 등을 이용해서 코발트, 동, 철 등을 분리 회수하고 있다. 이 프로세스에서는 많은 양의 폐LIB를 처리하고 있지만 회수한 산물 중에 코발트 품위가 55% 정도로 낮기 때문에 현 상태에서는 고품위 회수 프로세스를 검토하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 이들의 단점을 보완하고 실제로 폐기되고 있는 LIB를 대상으로, 폐LIB 중의 금속자원으로서 aluminum foil, copper foil을 회수하고 LiCoO_2 분말을 부유선별 기술에 의해 회수 가능한 일련의 리사이클링 프로세스의 개발을 실험하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 실험재료

일반적인 LIB 구조는 정극(cathode electrode)은 LiCoO_2 와 aluminum foil의 집전체(collector electrode)로 구성되어 있고 부극(anode electrode)은 graphite와 copper foil의 집전체로 구성되어 있다. 정극은 활물질(active material)인 LiCoO_2 가 얇은 aluminum foil에 도포되어 있고 부극에는 copper foil 위에 석유 코크스 계의 탄소재와 graphite가 도포되어 있다. 또 정극과 부극 사이에는 제조 회사에 따라 다르지만 separator라고 불리는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 계의 다공막 수지가 있어 충방전 전류가 흐르도록 구성되어 있다. 게다가 전도성을 가지기 위해 전해질로서 LiPF_6 를 용해한 비프로톤성 유기용매가 사용되고 있다.

본 연구에서는 휴대전화와 휴대형 정보통신기기 등에 사용되고 있는 각종 LIB를 실험재료로 이용하였다. 또한 실험에 사용한 시료는 플라스틱 케이스를 벗겨낸 후 aluminum 재질의 금속 케이스가 노출된 상태의 것을 사용하였다. Fig. 1에 폐LIB 내부의 사진을 나타내었다. 또 본 실험에서 사용한 각종 LIB의 주요 규격을 Table 1에 나타내었다.

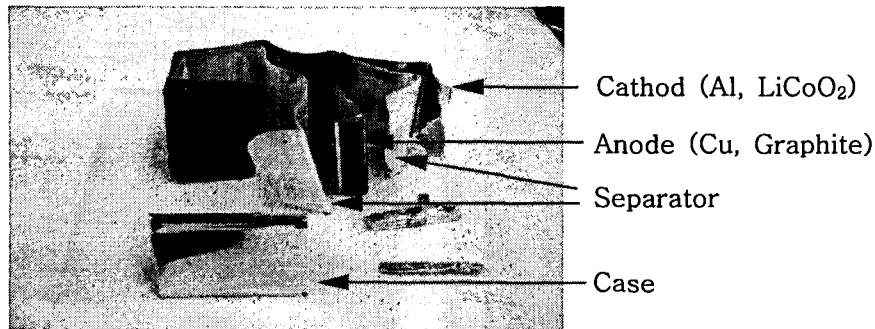


Fig. 1. Structure of Lithium ion battery(LIB).

Table 1. The typical experimental sample of waste Lithium ion battery(LIB)

sample	Width×Length (mm)	Thickness (mm)	Unit weight (g)
Waste LIB	46.7 × 28.5	4.15	13.2

2-2. 실험방법

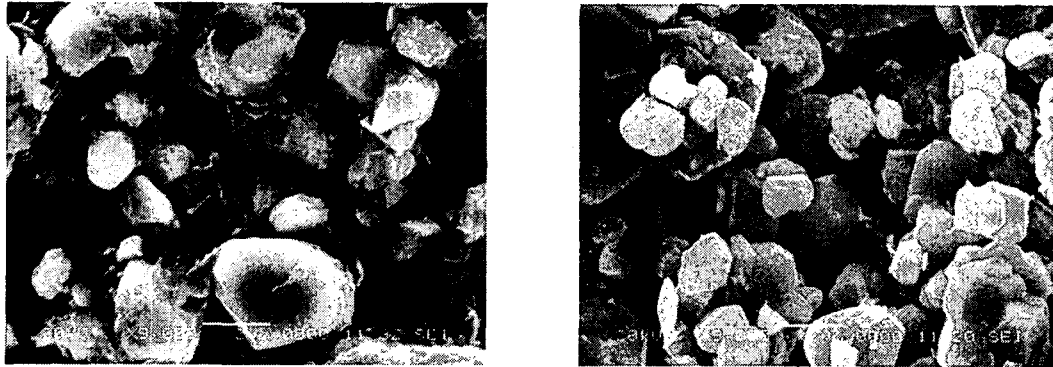
각형 LIB를 회전식 고속 파쇄기에 투입해서 일정 시간 파쇄 후 진동스크린을 이용해서 입도 분리 실험을 행하였다. 입도 분리된 산물은 최종적으로 LiCoO₂와 graphite을 주체로 한 흑색 혼합 분말이 회수된다. 이 흑색 혼합 분말을 부유선별을 통해서 LiCoO₂와 graphite를 각각 분리 회수를 하였다.

실험 조건으로 포수제는 케로신을, 기포제는 MIBC(Methyl Iso Butyl Carbinol)을 사용하였다. 흑색 혼합 분말의 특성을 시차열분기 장치(TG-DTA; TG8120, (주) Rigaku)로 분석하였고 부유선별(flotation) 실험에서 회수한 부상 산물과 침하 산물은 질산에 용해시켜 ICP 발광분광분석장치(OPS3000, Seiko Instruments Inc.)로 분석 하였으며, 또 분말의 표면 관찰을 주사형 전자 현미경(SEM ; JSM-5900LV, Jeol 제조)으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

분쇄한 폐LIB로부터 체 분리 등의 선별 조작에 의해서 LiCoO₂ 입자를 함유한 흑색 혼합 분말을 이용하여 부유선별 실험을 행하였다. 일반적으로 순수한 LiCoO₂의 표면은 친수성으로 되어 있고 graphite의 표면은 소수성의 성질을 가졌기 때문에 부유선별법에 의해 양자의 분리가 가능하다는 것이 예상되었지만 흑색 혼합 분말을 수중에 넣고 교반시킨 경우 LiCoO₂ 및 graphite 양쪽 모두 입자들이 부유되어 개별적으로 분리하는 것이 불가능하였다. 이것은 LiCoO₂와 graphite의 양 표면이 각각 binder라고 불리는 테프론계 접착제(예를 들어 PVDF(polyvinyliden difluoride)가 사용되고 있음)에 덮여 있기 때문에 입자 표면이 소수성으로 변화되었다고 판단되었다. 따라서 LiCoO₂의 표면 성질을 소수성에서 친수성으로 변화

시키기 위해 열처리에 의한 LiCoO₂ 표면의 binder를 휘발 제거시키하고자 하였다. Fig. 2에 열처리 시킨 LiCoO₂ 입자의 표면 사진을 나타내었다.



(a) LiCoO₂가열(no treatment)

(b) LiCoO₂(500°C, 2hr)

Fig. 2 .SEM image of LiCoO₂ for different heating temperature.

Fig. 2 (a)에서 열처리하지 않은 시료의 경우 LiCoO₂ 입자 표면 및 입자 사이에 binder라고 추정되는 물질이 불규칙적으로 부착되어 있는 상태가 관찰되었다. 하지만 500°C에서 2시간 가열 처리한 시료 (Fig. 2 (b))에서는 LiCoO₂ 표면과 입자 사이에 부착하고 있던 물질의 대부분이 휘발 제거되어 입자 표면이 명확하게 되고 있는 것이 확인되었다.

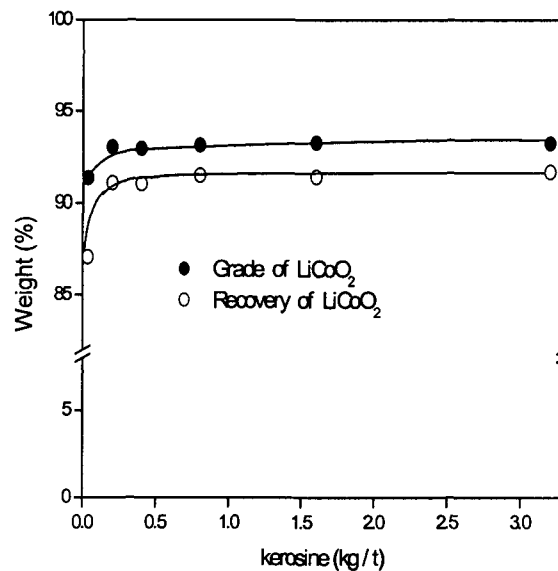


Fig. 3. Effect of kerosene concentration on the flotation for the powder of crushed waste LIB.

분쇄한 폐LIB의 LiCoO₂ 입자와 graphite의 혼합 분말에 대해서 열처리 한 후 포수제 사용량에 따른 부유선별 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. MIBC는 0.14 kg/t, 광액 농도(pulp density)는 10%, 부선시간은 10분으로 고정하고 케로신 사용량을 0 kg/t 으로부터 3.2 kg/t 까지 변화시켰다. 케로신 사용량을 0.2 kg/t에서 3.2 kg/t까지 변화시키더라도 LiCoO₂의 품위는 약 93%, 회수율은 92% 정도로 케로신 사용량은 품위 및 회수율에 큰 영향을 부여하는 요인은 아니라고 판단되지만 케로신을 사용하지 않은 경우에는 LiCoO₂의 품위가 91% 정도로 저하하고 회수율도 87% 정도로 저하되는 것이 확인되었다. 따라서 부유선별법에 의해서 LiCoO₂ 입자와 graphite을 분리 선별할 경우에는 포수제로서 케로신의 농도는 0.2 kg/t이 가장 경제적이고 우수한 것이 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 부유선별법을 중심으로 각종의 선별법에 의해서 폐LIB에 함유되어 있는 유가 금속과 LiCoO₂ 입자를 회수하는 연구를 행하였다. 그 결과를 다음에 나타내었다.

1) 폐LIB를 회전식 고속 파쇄기와 진동스크린을 이용한 선별 처리를 행한 결과 separator 등의 수지류, aluminium foil, copper foil, aluminium case 등의 금속류와 LiCoO₂ 입자와 graphite를 함유한 혼합 분말로 분리하는 것이 가능하였다.

2) LiCoO₂를 500℃에서 2시간 열처리하는 것에 의해 표면에 피복되어 있던 binder를 휘발 제거하는 것이 가능하여 이것에 의해 표면 성질을 소수성에서 친수성으로 개질 하는 것이 가능하였다.

3) 폐LIB의 분쇄 선별 후에 회수한 혼합 분말을 부유선별법으로 효과적으로 선별하기 위해서 포수제로서 케로신을 0.2 kg/t, 포수제로서 MIBC를 0.14 kg/t, 광액 농도 10% 그리고 부선시간을 10분으로 하는 조건에 의해 93% 이상의 품위를 가지는 LiCoO₂ 입자를 92% 이상의 회수율로서 회수하는 것이 가능하였다.

5. 참고문헌

1. Johnson B. A. and Ralph E. White (1998): J. of power sources, Vol.70, p.48-54
2. Moshtev R. and Johnson B. (2000): J. of power sources, Vol.91, p.86-91
3. Nishi Y. (2001): J. of power sources, Vol.100, p.101-106
4. Sabin M. (1997): U.S. Patent 5,690,718
5. Suita O. (1990): U.S. Patent 4,908,462
6. Lee C. K. and Rhee K. I. (2002): J. of power sources, Vol.109, p.17-21
7. Sarikaya M. and Ozbayoglu G. (1995): Fuel, Vol.74, No.2, p.291-294
8. Tobishima S., Takei K., Sakurai Y. and Yamaki J. (2000): J. of power sources, Vol.90, p.188-195
9. Qunwei W., Wenquan L. and Jai P. (2000): J. of power sources, Vol.88, p.237-242