

폐리튬이온전지 황산침출용액으로부터 용매추출법에 의한 코발트의 분리연구

손정수, 신선명, 양동효, 강진구, 추용첵*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*AJ Parker CRC for Hydroemntallurgy (CSIRO Minerals)

Recovery of Cobalt and Lithium from Leaching Solution of Spent Lithium-ion Battery by Solvent Extraction

J.S Sohn, S.M. Shin, D.H Yang, J.G. Kang, C.Y. Cheng*

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

*AJ Parker CRC for Hydroemntallurgy (CSIRO Minerals)

1. 서론

리튬이온전지의 재활용을 위하여 황산침출을 행한 결과 침출용액 내에는 코발트, 니켈, 리튬, 알루미늄, 철, 구리 등의 금속성분이 존재함을 확인하였다. 전해채취법은 코발트를 금속으로 회수하는 일반적인 방법이지만 본 연구에서는 불순물로서 여러 금속이온들이 혼재하고 있으며 특히 코발트와 물성이 유사한 니켈이 최근 양극활물질로서 코발트를 대체하거나 함께 사용되고 있어 이의 제거에 대한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전해채취에 앞서 불순물을 제거하는 공정으로 용매추출실험을 행하였다. 첫 번째 용매추출공정에서는 추출제로 lonquest 801/Acorga M5640 system or D2EHPA/ Acorga M5640를 사용하여 철, 알루미늄과 구리를 제거하고 코발트, 니켈 및 리튬은 세정을 거쳐 여액으로 남게 하였다. 두 번째 용매추출공정에서는 Cyanex 272를 사용하여 pH 7.5에서 코발트와 니켈 만을 추출하였으며 니켈의 농축은 pH 6-6.5에서 선택적 탈거를 이용하여 분리하였다. 유기상에 남아있는 니켈은 코발트 수용액을 접촉시켜 세정시켰으며 유기상에 남은 코발트는 pH 3 이하의 산성용액을 사용하여 회수하였다.

2. 실험방법

pH에 따른 추출등온곡선은 시약급을 사용하여 작성하였으며 여러 금속들이 혼합되어 있는 경우의 용매추출실험 역시 시약급을 사용하여 실험하였다. 실험에 사용한 여러 금속이 용해되어 있는 용액은 황산침출용액과 같은 조성으로 시약급을 이용하여 준비하였으며 D2EHPA와 lonquest 801을 사용한 용매추출실험에 사용된 용액의 조성은 코발트 16.9 g/l, 리튬 3.8 g/l, +3가 철 0.6g/l, 니켈 0.15 g/l, 알루미늄 0.4 g/l, 구리 0.4 g/l이었다. 한편 Cyanex272를 사용한 용매추출실험의 경우 용액의 조성은 코발트 16.9 g/l, 리튬 3.8 g/l, 니켈 0.15 g/l이었다.

D2EHPA와 lonquest 801(2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)은 Albright Wilson Australia Limited에서 공급받았으며 Acorga M5640 (5-nonylsalicylaldoxime)은 Avecia에서 구입하였고

Cyanex272 (di-2,4,4- trimethylpentyl phosphinic acid)는 Cytec에서 구입하였다. 회석제로는 Shellsol D70을 사용하였으며 추출제의 농도는 D2EHPA와 lonquest 801의 경우 7%(V/V)로 2%(V/V)의 Acorga M5640을 함께 사용하였다. Cyanex272의 경우 추출제 농도는 15%(V/V)를 유지하였다.

용매추출실험에서 수상과 유기상의 비는 2:1을 유지하였으며 Cyanex272의 경우는 1:1.5, Acorga M5640은 1:1로 실험하였다. 수용액의 pH 조절은 15%(V/V) 암모니아용액과 100g/l농도의 황산용액으로 하였다. pH에 따른 추출등온곡선 작성을 위한 실험은 용액의 pH를 0.5 간격으로 0.5에서 7까지 변화시키면서 실험을 하였다. 5분간의 용매추출 실험 후 용액 40ml를 채취하여 분석을 하였다. 또한 유기상을 10 ml 회수하여 400 g/l의 황산용액으로 탈거하여 수용액상과 유기상 내의 금속이온농도를 ICP를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 logquest 801에 의한 혼합용액으로부터 철, 구리 및 알루미늄의 분리

그림 1은 추출제로 logquest 801을 사용하여 철, 구리, 알루미늄, 코발트, 니켈 및 리튬의 추출분배계수를 pH 변화에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 추출율은 Fe(III)>>Al>>Cu>Co, Ni, Li의 순으로 나타났다.

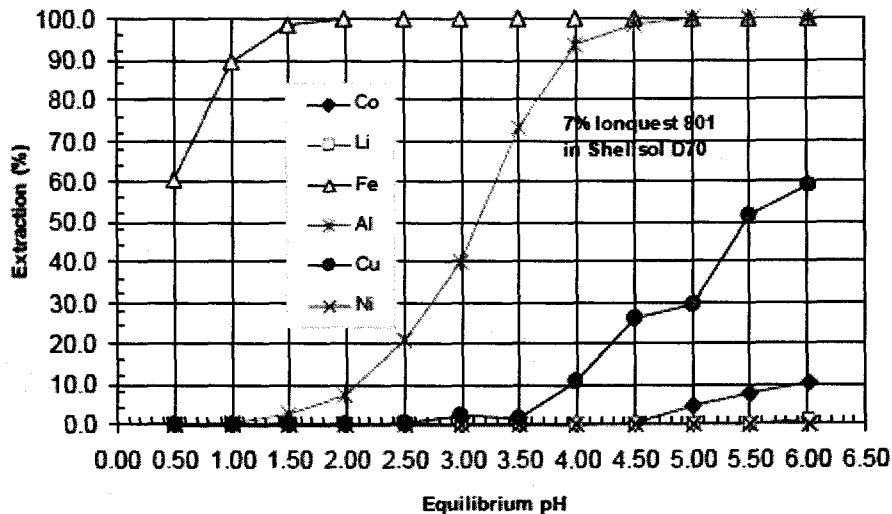


Figure 1: pH isotherms of metals in a synthetic spent battery leach solution using 7% lonquest 801 in Shellsol D70 at an A:O ratio of 2:1 and 22°C.

또한 Acorga M5640의 경우에는 그림 2에서 보는 바와 같이 Cu>Fe(III)>>Co,Ni,Li로 나타났으며 이 경우 알루미늄은 추출되지 않음을 알 수 있다. 한편 Acorga M5640을 lonquest 801에 첨가하여 용매추출한 실험결과는 구리와 알루미늄의 추출순서가 바뀐 결과를 나타내고 있다. 이와같이 혼합추출제를 사용한 경우 그림 3에서 보는 바와 같이 구리의 추출율이 상승하는 효과를 나타내어 pH 4-4.5에서 구리와 코발트를 분리하는 효율이 높아짐을 알 수 있다. 따라서 Acorga M5640을 lonquest 801에 첨가하는 경우 철, 알루미늄, 구리를 코발트, 니켈 및 리튬으로부터 분리하는 것이 가능함을 알 수 있다.

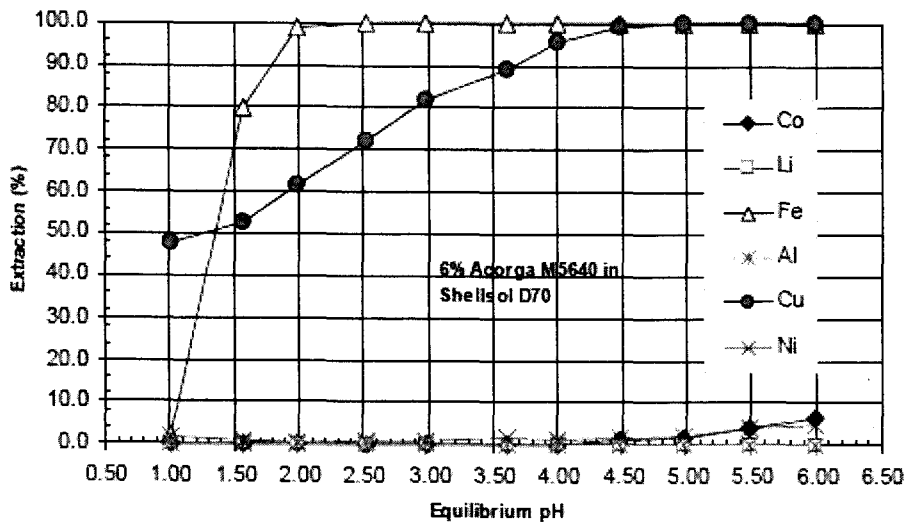


Figure 2: pH isotherms of metals in a synthetic spent battery leach solution using 6% Acorga M5640 in Shellisol D70 at an A:O ratio of 1:1 and 22°C.

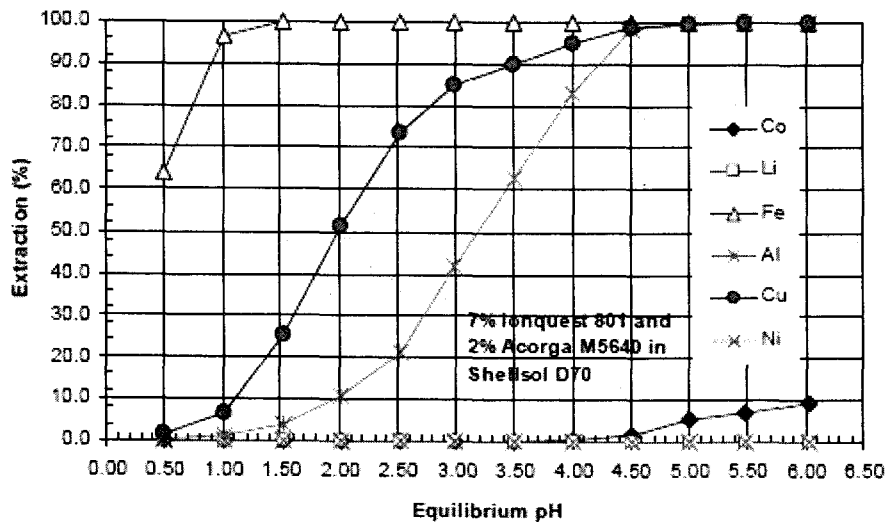


Figure 3: pH isotherms of metals in a synthetic spent battery leach solution using 7% Ionquest 801 and 2% Acorga M5640 in Shellisol D70 at an A:O ratio of 2:1 and 22°C.

3.2 D2EHPA에 의한 혼합용액으로부터 철, 구리 및 알루미늄의 분리

그림 4는 추출제로 D2EHPA를 사용하여 pH를 변화시키면서 용매추출실험한 결과를 나타낸 것으로 앞의 결과와 유사하게 Fe(III)>>Al>>Cu>Co,Ni,Li로 나타나 구리의 추출율이 낮아 코발트, 니켈 등과의 분리가 어려움을 알 수 있다.

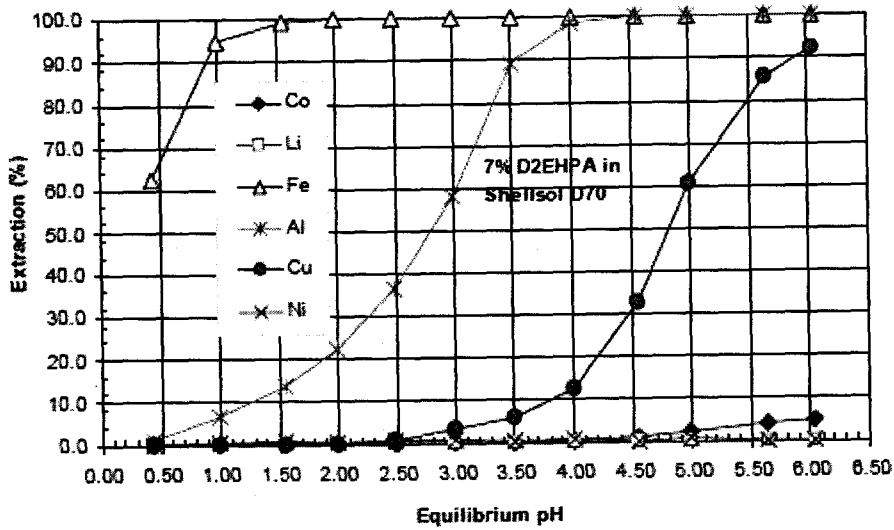


Figure 4: pH isotherms of metals in a synthetic spent battery leach solution using 7% (v/v) D2EHPA in Shellisol D70 at an A:O ratio of 2:1 and 22°C.

그림 5에서 보는 바와 같이 D2EHPA에 Acorga M5640을 첨가한 경우 구리의 추출율이 증가하여 Fe(III)>>Cu>Al>>Co,Ni,Li의 순으로 추출됨을 알 수 있어 역시 상승효과가 나타남을 알 수 있다. 이 경우 철, 구리, 알루미늄의 분리가 pH 3.5-4에서 가능함을 알 수 있었는데 앞의 경우와 다르게 탈거에 염산 6몰을 사용하여 철을 탈거해야 하는 단점이 있다.

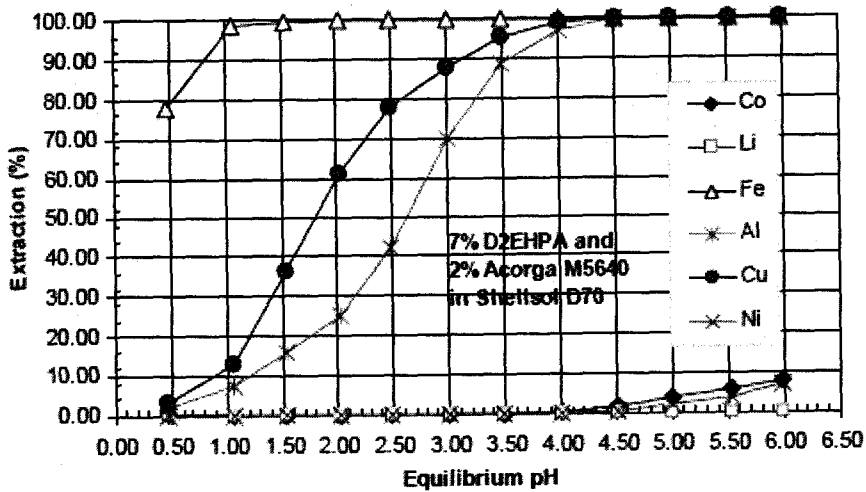


Figure 5: pH isotherms of metals in a synthetic spent battery leach solution using 7% (v/v) D2EHPA / 2% (v/v) Acorga M5640 in Shellisol D70 at an A:O ratio of 2:1 and 22°C.

3.3 Cyanex 272에 의한 혼합용액으로부터 코발트, 니켈 및 리튬의 분리

그림 6은 추출제로 Cyanex 272를 사용하여 철, 구리 및 알루미늄이 제거된 용액으로부터 코발트, 니켈 및 리튬을 분리, 회수하기 위하여 pH를 변화시키면서 용매추출실험한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 추출율은 Co>>Ni>Li으로 나타나 pH 5.5-6.0에서 코발트를 니켈과 리튬으로부터 분리할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 pH 7.5에서 니켈과 리튬의 분리가 가능함을 알 수 있다. 이 경우 니켈로부터 리튬을 완전히 분리하기 위해서는 추출후 유기상의 세정과정을 통하여 리튬을 여액으로 분리할 수 있다.

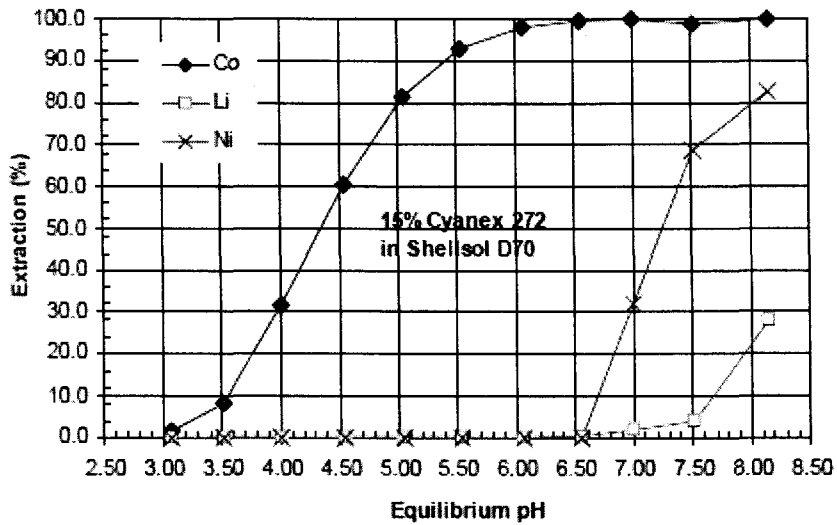


Figure 6: pH isotherms of metals in a synthetic spent battery leach solution using 15% (v/v) Cyanex 272 in Shellsol D70 at an A:O ratio of 1:2 and 22°C.

4. 결론

리튬이온전지 분쇄산물을 황산으로 침출한 용액으로부터 코발트를 회수하기 위한 방법으로 용매추출법을 도입하였다. 1차 용매추출 공정에서 철, 구리, 알루미늄 등을 제거한 후 Cyanex 272를 사용하여 코발트를 회수할 수 있었다. 추출공정에서 용액의 pH를 7.5로 유지하면 코발트, 니켈이 추출되고 세정 과정에서 일부 추출된 리튬을 여액으로 분리할 수 있었다. 리튬이 제거된 유기상은 탈거액의 pH를 6-6.5로 유지하여 니켈을 우선적으로 탈거시킬 수 있었으며 코발트 수용액을 사용하여 유기상을 세정함으로써 유기상에 남아있는 니켈이 수용액상으로 분리되도록 하였다. 코발트 탈거는 pH 3 이하에서 실시하여 순수한 코발트를 회수할 수 있었다.

참고문헌

- Ahn, J.G., et al., "Solvent extraction separation of Co, Mn and Zn from Ni-rich leaching solution by Na-PC88A", Materials Transactions, 43(8), 2002, 2069-2072
- Lee, C.K. & Rhee K.I., "Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries", J of Power Sources, 109, 17-21, 2002