

A study on recovery of rare earth oxide powders from waste NiMH batteries

Nak-Kyoon Ahn, Dae-Weon Kim[†], Hyun-Woo Shim, Jae-Hun Park* and Jeung-Jin Park*

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea
*Research Institute of EnCo Co. Ltd., Gumi 39822, Korea

(Received January 18, 2018)
(Revised February 23, 2018)
(Accepted February 25, 2018)

Abstract For the recovering rare earths in the spent nickel-metal hydride batteries, 10 M NaOH is added to the solution leached with sulfuric acid. The rare earth powders were precipitated at rate of 98 % at the condition of pH 2.0 or less. The recovered rare earth complex precipitate increased the leaching rate to nitric acid by heat treatment at 800°C for 4 hours. Subsequently secondary precipitation was performed by adding oxalic acid to the solution in which the rare earth complex precipitate was dissolved. The re-precipitated rare earth powders were converted into oxide form through heat treatment at 800°C for 4 hours with purity of 99.5 %.

Key words NiMH batteries, Rare earth, Oxide power, Solvent extraction, Recovery

폐니켈수소전지로부터 희토류 산화물 분말의 회수에 대한 연구

안낙균, 김대원[†], 심현우, 박재훈*, 박정진*

고등기술연구원, 용인, 17180
*(주)엔코, 구미, 39822
(2018년 1월 18일 접수)
(2018년 2월 23일 심사완료)
(2018년 2월 25일 게재확정)

요약 폐니켈수소전지에 함유되어 있는 희토류를 회수하기 위하여 H₂SO₄로 침출한 용액에 10 M NaOH를 첨가하여 희토류를 pH 2.0 이하에서 약 98 % 침전시켰다. 이후 회수된 희토류 복합 침전물은 800°C에서 4시간 동안 열처리를 통해 HNO₃에 대한 침출률을 증가시켰으며, 희토류 복합 침전물이 용해된 용액에 oxalic acid를 첨가하여 2차 침전을 실시하였다. 재침전된 희토류는 다시 800°C에서 4시간 열처리를 통해 산화물 형태로 변환되었으며, 이때 희토류 산화물의 순도는 약 99.5 %를 나타내었다.

1. 서론

니켈수소전지(Nickel-Metal Hydride battery)는 리튬이차전지와 더불어 산업 전반적으로 활용되는 이차전지로 주로 중대형 용량의 전지에 적용되고 있으며, 특히 하이브리드 전기자동차(HEV: Hybrid Electric Vehicle)가 보급되기 시작한 2000년경에는 현재 많이 사용되고 있는 리튬이온전지 대신 니켈수소전지가 주로 사용되었다. 일본의 경우, 산요전기를 인수한 파나소닉에서 자동차 탑재용 니켈수소전지를 제조하고 있으며, 혼다, 폭스바겐 그리고 포드 등의 하이브리드 자동차에 사용되고 있다.

최근 니켈수소전지 탑재 하이브리드 자동차에서 사용 후 폐기되는 니켈수소전지가 다량 발생하고 있다. 2015년에 산업통상자원부 자원생산성기반구축사업에서 발표한 NiCd, NiMH, 그리고 Li 배터리에 대한 국내 수출입 통계(Table 1)를 보면 2014년도에 약 360톤의 니켈수소

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)	358	6,669
	Export (ton)	24	55,796

[†]Corresponding author
E-mail: mdsimul@naver.com

전지가 국내에 수입된 것으로 보아 향후에는 더 많은 폐 니켈수소전지가 발생할 것으로 사료된다.

폐니켈수소전지에는 유기금속인 코발트나 니켈 이외에도 희토류가 함유되어 있어 산업적으로 재활용을 통해 자원 확보하기에 적합한 원료로 판단된다. 그러나 니켈 수소전지의 재활용 연구는 주로 니켈 및 코발트 위주로 연구되고 있으며, 희토류에 대해서는 기술적인 어려움으로 인하여 회수에 대한 연구가 그다지 활발하게 진행되고 있지 않다.

희토류의 경우, 전 세계적으로 중국이 주요 희토류 생산을 독점하고 있으며, 지역적 편중이 매우 심한 자원으로 안정적인 자원 확보 및 수입의존성을 줄이기 위한 폐 자원에서의 희토류 회수는 그 의미가 매우 중요하다고 볼 수 있다.

이차전지에 대한 재활용 연구는 NiCd[1, 2] 및 NiMH 폐전지에 비해 주로 Li계 폐이차전지에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며[3-8], 국외에 비해 국내에서의 폐니켈수소전지에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 폐니켈수소전지에 대한 국외의 연구내용을 살펴보면, 1998년 Zhang 등이 3 M의 HCl을 이용하여 코발트, 니켈 및 희토류에 대한 침출실험을 한 후 용매추출을 통하여 코발트 및 니켈에 대한 회수율을 약 98% 및 96%로 보고하였다[9]. 또한 2009년 브라질의 Bertuol 등은 폐니켈수소전지에서 유기금속을 회수하기 위한 선택적 침전법에 대하여 실험을 하였으며, H₂SO₄, HCl, HNO₃, 왕수에 의한 침출, 알칼리 침전에 의한 희토류 및 불순물 분리 그리고 최종적으로 남은 코발트/니켈액은 전해채취로 회수하는 것을 제안하였다[10]. 2010년 브라질의 Rodrigues 등은 사용 후 NiMH 전지에서 희토류와 코발트/니켈의 습식제련을 통한 분리에 대하여 보고하였으며, H₂SO₄에 의한 원료 침출 후 금속의 분리는 D2EHPA 및 Cyanex 272로 실시하였고 침출액으로부터 희토류 분리에 대한 내용은 언급하지 않았다[11]. 2015년 체코의 Dvorak와 Vu는 폐니켈수소전지에 대하여 H₂SO₄에 의한 침출실험 및 D2EHPA를 이용한 용매추출 실험을 통하여 불순물로 존재하는 철, 아연, 그리고 망간에 대한 제거결과를 보고하였다[12].

본 저자들이 이전 연구에서는 폐니켈수소전지에 함유된 희토류를 국내에서의 산업적 재활용을 위해 습식침출법으로 유기금속(니켈, 코발트, 희토류)을 침출하고, NaOH를 이용한 침전법을 통해 희토류를 선택적으로 분리하였다[13]. 침전법을 통해 분리된 희토류는 NaRE(SO₄)₂·H₂O의 결정상으로 존재하며 이러한 분말은 산업적으로 사용되지 않고 취급이 어려워 희토류가 주로 사용되는 산화물이나 메탈형태로의 변형이 필요하다. 산화물로 회수된 희토류는 연마재나 고성능 자석, 니켈수소전지 등에서 재활용이 가능하며 국내에서 희토류 자원을 확보하기 위

한 연구도 활발히 진행중에 있다.

따라서 본 연구는 기존 연구(폐니켈수소전지 H₂SO₄ 침출액에 NaOH를 첨가하여 NaRE(SO₄)₂·H₂O 형태로 희토류를 분리하는 연구)에서 분리된 희토류를 산업적으로 취급이 용이한 산화물 형태로 변형시키기 위하여 무기산에 의한 침출과 oxalic acid를 이용한 침전법 그리고 회수된 분말의 열처리를 통해 희토류 산화물 형태로 회수하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시료는 일본에서 발생한 원형 타입의 폐니켈수소전지(Type: HHR-33AH72W6, Hitachi) 모듈을 이용하였으며, 확보된 모듈은 활성화를 억제하기 위하여 염수에서 방전을 하였다. 방전된 폐전지는 분쇄기로 분쇄하고 유기물질 등을 제거하기 위해 소성한 후 80 mesh로 분급하여 전극분말을 회수하였고, 폐니켈수소전지를 구성하고 있는 성분은 Table 2에 나타내었다.

폐니켈수소전지에 함유된 유기금속과 희토류를 침출하기 위하여 90°C의 1 M H₂SO₄(98%, DAEJUNG)에서 4시간 동안 용해하였고, 이후 침출액으로부터 희토류를 선택적으로 회수하기 위하여 NaOH를 이용한 침전법을 실시하였다. 침출 실험은 이중 반응조와 impellar를 이용한 일반적인 방법을 사용하였으며, 침전 실험은 비커에 일정 용액을 넣고 첨가제를 투입하는 방법으로 진행하였다. 희토류를 선택적으로 침전시키기 위해 NaOH를 첨가하여 용액의 pH가 증가시키고 적정 pH에서 침전된 희토류는 filter paper(F1001, CHMLAB)를 사용하여 여과하였다.

이렇게 회수된 희토류 복합 침전물은 희토류 산화물 형태로 변환시키기 위해 재용해하고자 하였으며, 800°C에서 4시간 동안 열처리를 진행한 분말과 열처리를 진행하지 않은 분말을 HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH 4가지 용액에 침출하고 침출률을 비교하였다. 이후 HNO₃ 침출

Table 2
Details of components for spent NiMH batteries (1 EA)

Components	Weight (g)	Proportion (%)	
Poly cap	0.15	0.3	
Iron case	11.86	20.6	
Separator	3.49	6.1	
Electrode powder	42.12	73.1	
Elements	Ni	19.63	46.6
	Co	2.91	6.9
	Rare earth elements	4.63	11.0
	etc.	14.95	35.5
	Total	57.62	100

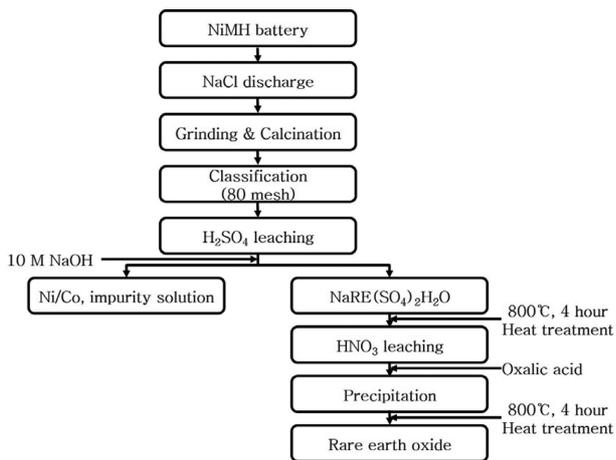


Fig. 1. Experimental procedure for the recovery of rare earth oxide.

액에 oxalic acid를 투입하여 2차 침전을 진행하였으며, 2차 침전 후 발생한 분말은 여과 후 다시 800°C에서 4 시간 동안 열처리를 진행하여 산화물 형태로 변환하였다. Fig. 1에 본 연구에서 수행된 폐니켈수소전지로부터 희토류 산화물 분말의 회수하는 과정의 제조 공정에 대한 흐름도를 나타내었다.

침전법에 의해 회수된 복합 희토류 산화물은 XRD(X-Ray Diffraction spectroscopy, XRD-6100, SHIMADZU)를 이용하여 결합상을 확인하였고, 침출액 및 복합 희토류 산화물의 농도는 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, SHIMADZU)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

폐니켈수소전지 분말을 기존 최적 침출효율 조건(H₂SO₄ = 1 M, 고액 농도 = 25 g/L, 침출 온도 90°C, 침출 시간 4 hour)에서 침출한 용액으로부터 희토류 금속을 선택적으로 분리하기 위하여 NaOH를 이용한 침전법을 실시하였다. 10 M NaOH를 천천히 적하하여 희토류를 적정 pH에서 침전시켰으며, Table 3에 침전 전후의 용액에 대한

Table 3 Results of solution after rare earth precipitation

Element	Concentration [mg/kg]									
	Zn	Fe	Ni	Co	La	Nd	Ce	K	Mn	Al
Initial solution	316	131	10,641	1,986	1,460	855	966	478	842	310
pH = 0.78	316	131	10,641	1,986	50	108	26	347	819	310
pH = 0.97	312	122	10,641	1,986	37	43	16	326	828	310
pH = 1.6	306	111	10,599	1,986	18	21	3	309	819	310
pH = 2.1	301	98	9,953	1,986	15	20	3	312	800	310
pH = 2.6	279	78	9,078	1,934	15	20	3	294	742	291

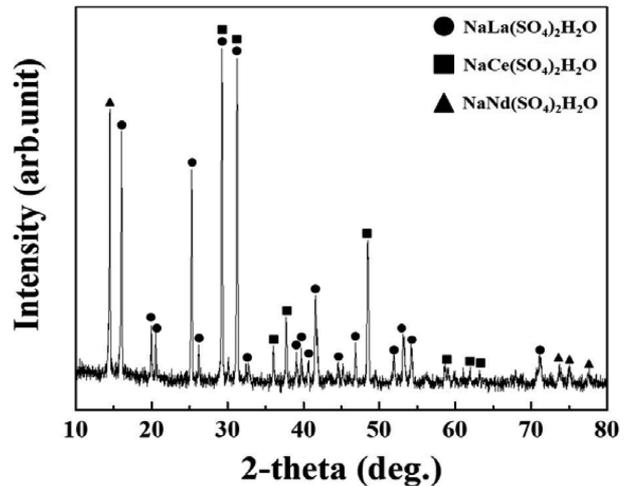


Fig. 2. XRD patterns of the rare earth precipitates.

결과를 나타내었다.

초기 용액의 pH는 약 0.05였으며, 주요 금속의 함량은 니켈 약 10.6 g/L, 코발트 약 2.0 g/L, 희토류(La, Nd, Ce) 약 3.3 g/L로 분석되었다. pH가 2.6일 경우, 희토류는 약 98.8% 침전되었지만 코발트 및 니켈도 약 2.6% 및 약 14.7% 정도 침전되었다. pH가 2.1일 경우는 희토류는 약 98.8%, 니켈은 약 6.5% 침전되었으나 코발트는 침전되지 않았다. pH가 1.6일 경우에는 희토류의 침전률이 약 98.8%를 나타내었으며, 니켈은 약 0.4% 정도 미량 침전되어 희토류를 선택적으로 분리가 가능하였다.

pH 1.6에서 침전시켜 회수된 희토류 침전물은 어떠한 결정상으로 존재하는지 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 희토류 중에서도 함유량이 높은 Ce, La, 그리고 Nd이 NaRE(SO₄)₂·H₂O 형태로 존재하고 있으며, 백색 분말로 침전되어 회수하였다.

2009년에 Bertuol 등[10]이 발표한 연구에서도 NaOH를 첨가하여 pH 1.6에서 희토류 침전물을 만들었으며 XRD peak 또한 본 연구에서 나타난 결과와 매우 유사한 형태로 나타나는 것을 확인하였다. 2002년 L. Pietrelli 등[14]이 발표한 연구에 따르면 폐니켈수소전지 H₂SO₄

Table 4

The composition and concentration of the rare earth powders precipitated from leaching solution $\{NaRE(SO_4)_2 \cdot H_2O\}$

Element	La	Ce	Nd	Zn	Na	K
Contents [mg/kg]	102,120	130,614	52,017	84,092	114,574	12,695

침출용액에 NaOH를 투입할 경우 pH 1.5에서 H₂SO₄에 용해도가 낮은 NaRE(SO₄)₂ · H₂O 침전물이 형성된다고 보고하였다. 또한 2010년에 R.D. Abreu 등[15]이 보고한 내용에도 모나자이트 광석을 H₂SO₄로 침출 후 희토류를 선택적으로 회수하기 위해 NaCl, Na₂SO₄, NaOH를 투입한 결과 NaOH를 이용한 희토류 침전이 가장 효과적임을 발표하였고, 본 실험의 결과와 유사하게 나타났다.

Table 4에는 NaRE(SO₄)₂ · H₂O 분말의 성분을 분석한 결과를 나타내었다. 희토류 외의 기타 금속은 주로 아연이 제거되지 않은 상태로 존재하였고, 이는 NaOH로 침전 시 pH 1.6의 조건에서 공침으로 떨어진 것이라 판단되고 나트륨 및 칼륨은 희토류 복합 침전물로 존재하는 것으로 사료된다.

NaRE(SO₄)₂ · H₂O 분말을 산화물 결정으로 회수하기 위해 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 그리고 NaOH을 이용하여 침출을 진행하였고, 침출액 농도 2 M, 고액농도 50 g/L, 침출온도 80°C, 4시간의 침출조건에서 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다. 2 M H₂SO₄ 및 NaOH 용액에서는 희토류가 거의 침출되지 않았으나, HCl 및 HNO₃ 용액에서는 희토류(La, Ce, Nd)가 일부만 침출되는 결과를 나타내었다. 2002년 L. Pietrelli 등[14]이 발표한 내용과 같이 NaRE(SO₄)₂ · H₂O 분말은 H₂SO₄에서의 용해도가 매우 낮아 용해되지 않는 것을 확인하였고, 침출률을 높이기 위한 전처리가 필요할 것으로 판단되어 열처리를 진행하였다.

NaRE(SO₄)₂ · H₂O 분말의 불순물 감소효과와 침출률 증가, 열처리에 의한 산화물 생성 등을 확인하기 위하여

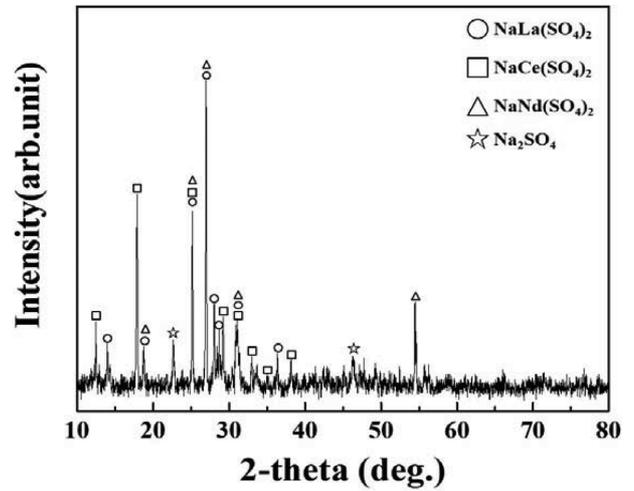


Fig. 3. XRD patterns of rare earth precipitate after heat treatment.

증류수로 수세한 후 약 800°C에서 4시간 동안 열처리를 진행하였고, 그 결정상을 Fig. 3에 나타내었다. 열처리에 의해 희토류 침전물은 산화물로 변화하지 않고 Fig. 2에 비해 H₂O 분자만 제거된 결정상으로 Na와 희토류, SO₄가 아직 결합한 상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 열처리 후의 희토류 침전물에 대한 분석결과를 살펴보면 희토류 원소 및 금속원소의 함량이 수분의 감소로 인하여 증가하였으며, 나트륨 및 칼륨 성분은 수세에 의하여 약 48%, 30% 정도 감소한 결과를 나타내었다.

열처리한 NaRE(SO₄)₂ 분말은 상기와 같은 조건인 침출농도 2 M, 고액농도 50 g/L, 침출온도 80°C, 4시간에서 침출할 경우 열처리 전 희토류 침전물 분말과 마찬가지로

Table 5

The leaching results of rare earth complex precipitates using various leaching solution

	HCl		HNO ₃		H ₂ SO ₄		NaOH	
	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]
La	1,890	33	2,565	45	0	0	0	0
Ce	1,675	37	2,525	56	0	0	0	0
Nd	1,100	47	1,590	68	0	0	0	0

Table 6

The results of powder analysis after heat treatment

Element	La	Ce	Nd	Zn	Na	K
Contents [mg/kg]	118,291	174,419	64,401	5,796	59,928	8,855

Table 7
The leaching results of rare earth complex precipitates using various leaching solution after heat treatment

	HCl		HNO ₃		H ₂ SO ₄		NaOH	
	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]	Content [mg/kg]	Leaching rate [%]
La	2,577	45	5,700	100	0	0	0	0
Ce	2,128	47	4,510	100	0	0	0	0
Nd	1,311	56	2,338	100	0	0	0	0

Table 8
Analysis results of precipitates by oxalic acid before and after heat treatment

Element	Concentration [mg/kg]					
	La	Ce	Nd	Zn	Na	K
Before heat treatment	154,873	240,086	93,637	0	823	599
After heat treatment	254,727	378,649	148,935	0	1,308	1,762

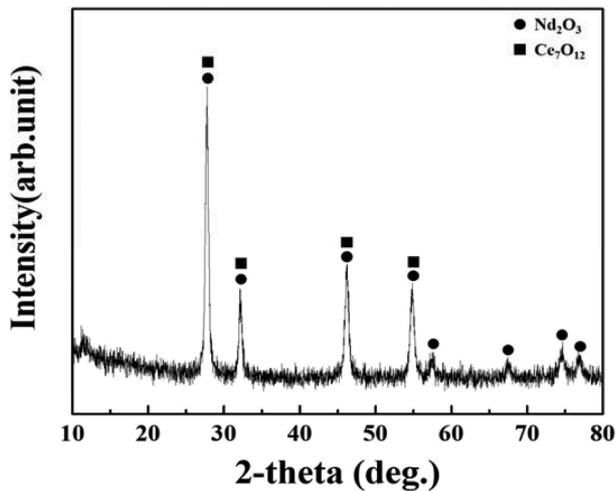


Fig. 4. XRD patterns of rare earth oxide.

지로 H₂SO₄ 및 NaOH에는 전혀 용해되지 않았다. 그러나 HNO₃을 침출제로 사용한 경우 100% 완전히 용해된 것을 확인할 수 있었으며, HCl을 침출제로 사용한 경우에는 침출율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

HNO₃에 용해된 NaRE(SO₄)₂ 분말을 산화물로 회수하기 위하여 oxalic acid를 투입하여 재침전시켰고, 이렇게 회수된 침전물은 다시 800°C, 4시간 동안 열처리를 하였다. 열처리가 완료된 분말은 Fig. 4와 같이 Nd₂O₃와 Ce₂O₁₂와 같은 희토류 산화물 형태로 존재하는 것을 알 수 있었고, La의 경우 peak가 확인되지 않아 비정질로 존재하는 것으로 판단된다. Oxalic acid를 사용하여 침전된 희토류 분말의 조성과 농도에 대한 결과를 Table 8에 나타내었고 La, Ce, Nd, Na, K 등이 함유되어 있음을 확인하였다. Ce이 가장 많은 농도로 함유되어있고 La, Nd 순으로 높은 농도를 나타내었으며 Na, K 또한

미량 함유되어있음을 알 수 있었다. 따라서 최종적으로 약 순도 99.5%의 희토류 복합 산화물을 얻을 수 있었으며, Zn의 경우 완벽히 제거가 가능하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 페니켈수소전지에 함유된 희토류를 선택적으로 회수한 뒤 산업적으로 취급이 용이한 희토류 복합 산화물 분말을 확보하고자 하였다. H₂SO₄에 의해 침출된 희토류는 NaOH를 투입하여 pH 2.0 이하에서 NaRE(SO₄)₂·H₂O 화합물 형태로 선택적 침전이 가능하였고, 이 침전물의 경우 H₂SO₄과 NaOH에 대한 용해도가 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 또한 800°C에서 4시간 동안 열처리를 통해 희토류 산화물로 변하지 않고 NaRE(SO₄)₂ 화합물 결정성으로 변함을 알 수 있었다. 이러한 화합물은 HNO₃에 의해 완전 침출이 가능하였으며, HNO₃에 침출된 희토류는 다시 oxalic acid를 이용하여 2차 침전시킨 후 800°C에서 4시간 열처리를 통해 최종적으로 Nd₂O₃와 Ce₂O₁₂ 형태의 희토류 산화물을 얻을 수 있었으며, 희토류 산화물의 순도는 약 99.5%로 나타났다. 회수된 희토류 산화물은 각종 연마재, 자석, 니켈수소전지에서 사용이 가능할 것으로 판단되며 중국에 편중된 희토류 자원을 폐자원으로부터 회수하여 자원 확보가 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 산업기술평가평가원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구

과제입니다(소재부품기술개발사업 No. 10077752).

References

- [1] J.S. Park, K.H. Park, H.S. Chon, J.S. Shon and B.G. Kim, "Recovery of nickel from the spent nickel-cadmium battery", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 8 (1999) 28.
- [2] J.H. Kim and K.Y. Nam, "Recovery and separation of nickel from the spent Ni-Cd batteries", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 9 (2000) 11.
- [3] D.W. Kim, S.T. Jang and K.M. Baek, "Recovery of lithium and leaching behavior of NCM powder by hydrogen reductive treatment from NCM System Li-ion battery scraps", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 22 (2013) 43.
- [4] D.W. Kim and S.T. Jang, "Recovery of lithium and leaching behavior of NCM powder by carbon reductive treatment from Li(NCM)O₂ system secondary battery scraps", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 22 (2013) 62.
- [5] J.W. Lee, D.W. Kim and S.T. Jang, "Preparation of cathode materials for lithium rechargeable batteries using transition metals recycled from Li(Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)O₂ secondary battery scraps", *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 21 (2014) 131.
- [6] H.C. Jung, G.H. Kim, H.S. Hong and D.W. Kim, "Overview and future concerns for lithium-ion batteries materials", *J. Korean Powder Metallurgy Institute* 17 (2010) 175.
- [7] H.K. Park, "The research and development trend of cathode materials in lithium ion battery", *J. Korean Electrochem. Soc.* 11 (2008) 197.
- [8] H.S. Hong, H.C. Jung, G.H. Kim and Y.D. Ko, "Overview and Prospects for cathode materials of lithium secondary batteries", *Trend in Metals & Materials Engineering* 24 (2011) 26.
- [9] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T.M. Suzuki and K. Inoue "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries", *Hydrometallurgy* 50 (1998) 61.
- [10] D.A. Bertuol, A.M. Bernardes and J.A.S. Tenorio, "Spent NiMH batteries - The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals", *J. of Power Sources* 193 (2009) 914.
- [11] L.E.O.C. Rodrigues and M.B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries", *J. of Power Sources* 195 (2010) 3735.
- [12] P. Dvorak and H.N. Vu, "Obtaining nickel and cobalt from spent NiMH batteries", *Journal of the Polish Mineral Engineering Society* 16 (2015) 1.
- [13] N.K. Ahn, D.W. Kim and D.H. Yang, "A study on recovery of rare earth and acid leaching for wet recycling of waste NiMH secondary battery", *J. Korean Inst. of Resources Recycling* 27 (2018) 22.
- [14] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana and M.R. Montereali, "Rare earths recovery from NiMH spent batteries", *Hydrometallurgy* 66 (2002) 135.
- [15] R.D. Abreu and C.A. Morais, "Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide", *Minerals Engineering* 23 (2010) 536.