페니켈-카드뮴 침출용액으로부터 황화물 침전법을 이용한 카드뮴 회수에 대한 연구

박일정^{1,*} · 김대원² · 김민준² · 정항철²

¹고등기술연구원 융합소재연구센터

²고등기술연구원 신소재공정센터

Recovery of Cadmium in Nickel-Cadmium Leaching Solution by Sulfide Precipitation Method

Il-Jeong Park^{1,*}, Dae-Weon Kim², Min-Jun Kim², and Hang-Chul Jeong²

¹Material Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Republic of Korea

²Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Republic of Korea

Abstract: A large amount of waste nickel-cadmium batteries are being produced, and various studies have been conducted to recover the valuable metals contained in the batteries. Solvent extraction is mainly used to recover nickel and cadmium, but that method has economic and environmental problems. In this study, to solve these problems, we investigated the recovery of cadmium by a sulfide precipitation method. The electrode powders obtained from the waste nickel-cadmium battery were leached with sulfuric acid to make a nickel-cadmium mixed solution. Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and FeS were used as a precipitant and added in a ratio of $\text{MeS}/\text{Cd} = 0.5 - 2$. Then, the precipitated powders and filtrate were analyzed to obtain CdS characteristics and cadmium recovery. The cadmium was separated by ion substitution which occurred when the sulfide was added to the nickel-cadmium solution. The recovery of cadmium increased with an increasing sulfide addition. Na_2S did not generate any secondary phase, and this study confirmed that 100% of the cadmium in the nickel-cadmium solution was recovered.

(Received April 30, 2019; Accepted September 16, 2019)

Keywords: cadmium, NiCd secondary battery, recycling, sulfide precipitation

1. 서 론

리튬이차전지의 사용으로 인해 니켈계전지의 수요는 지속적으로 감소하고 있으나 아직까지도 많은 양의 니켈계전지가 생산되고, 폐기물로 발생하고 있다. 2015년 산업통상자원부 자원생산성기반구축사업에 의하면 니켈-카드뮴전지의 수입량은 약 900톤에 이르며, 함유되어 있는 니켈과 카드뮴의 양은 각각 약 335톤 및 약 200톤에 달하는 것으로 조사되었다 [1]. 이와 같은 폐전지에는 전지의 종류에 따라서 니켈, 코발트, 희유금속 등이 함유되어 있으며, 유가금속을 회수함으로써 자원을 효율적으로 재활용하고, 폐기로

인해 발생하는 환경적인 문제를 동시에 해결할 수 있다.

페니켈-카드뮴전지 재활용에 대한 연구들이 지속적으로 진행되어 왔으며 니켈과 카드뮴의 비점차를 이용하여 카드뮴을 제거한 후 니켈이 함유되어 있는 분말을 황산에 침출하고, 황산니켈로 회수하는 공정이 개발되었다 [2]. 그러나 카드뮴 제거를 위한 증류법은 다량의 에너지가 소비되며 니켈, 코발트 등 유가금속의 손실이 많은 단점을 가지고 있다. 따라서 고순도의 금속 회수를 위해 습식법이 제안되었으며, 습식법은 선택적 분리 가능, 고순도 제품 생산, 에너지 저감 등의 이점을 지니고 있다. 침출, 침전, 이온 교환 및 용매추출법에 의한 니켈-카드뮴 전지로부터 금속의 회수 방법에 관한 많은 연구들이 보고되었다 [3-8]. 기존의 페니켈-카드뮴전지로부터 유가금속인 니켈과 카드뮴의 회수를 위한 연구에서는 주로 용매추출법을 이용하여 니켈과 카드뮴을 분리하는 방법이 제시되었으나, 분리하고자 하는

- 박일정·김대원·김민준·정항철: 연구원

*Corresponding Author: Il-Jeong Park

[Tel: +82-31-330-7482, E-mail: ij0678@jae.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

카드뮴이 다량으로 들어 있는 경우 함유되어 있는 카드뮴의 함량만큼 용매추출제를 사용하여야 하며 니켈, 코발트, 카드뮴을 분리하기 위해서는 여러 종류의 용매추출제를 사용하여 용매추출공정을 반복해야하는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 문제에 대한 해결방안으로 황화물을 이용한 침전 반응에 대한 연구가 보고되었으며, 황화물 침전법의 경우 낮은 pH에서 금속의 선택적 침전을 통해 재사용이 가능하다고 하였다. 황화물 침전은 금속 황화물의 용해도가 낮기 때문에 용액에서 중금속을 더 효과적으로 제거한다는 것이 많은 연구를 통해 입증되었으며, Na_2S , NaHS , H_2S 등이 침전제로 주로 사용되었다. 또한 금속 황화물의 용해도와 pH에 따라 선택적으로 침전되며 기존 연구에서 다양한 금속을 침전시키기 위한 최적의 pH 값에 대해 보고되었다 [9-13].

본 연구에서는 니켈-카드뮴 폐전지로부터 니켈을 회수하여 재활용하기 위한 방안으로 폐전지에 함유되어 있는 카드뮴을 효율적으로 제거하기 위하여 수행되었다. 니켈-카드뮴 침출용액에서 카드뮴을 황화카드뮴으로 침전시켜 제거하는 황화물 침전반응을 이용하였다. 유사한 pH 영역에서 침전되는 니켈과 카드뮴을 기존에 주로 사용된 Na_2S 와 함께 FeS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 침전제로 사용하여 황화물 종류와 첨가량 변화에 따른 카드뮴 회수율에 대하여 고찰하였다. 이를 통해 니켈-카드뮴 침출용액의 pH 조건에서 최적의 황화물 침전제를 선정하고, 니켈-카드뮴 폐전지 재활용 공정에 적용하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 사용된 시료는 프랑스에서 제작한 산업용 니켈-카드뮴 폐전지(Saft, NCX 125)를 이용하였으며, 전극 분말 회수를 위한 해체 과정을 그림 1에 나타내었다. 그림 2는 폐니켈-카드뮴전지 황화물침전 공정도를 나타낸 것으로 폐니켈-카드뮴전지로부터 회수한 양극 및 음극의 분말을 각각 50 g 씩 1:1 비율로 혼합하여 황산 2M의 조건으로 고액비(L/S) 20, 반응온도 90 °C에서 3시간 침출하여 니켈-카드뮴 혼합용액(pH 0.8)을 얻었으며, 용액의 성분 분석결과를 표 1에 나타내었다. 반응기에 200 ml의 니켈-카드뮴 침출용액을 주입하고, 300 rpm으로 교반하였다. 황화나트륨($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI, 98%), 황화암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, SIGMA-ALDRICH, 20% in H_2O), 황화철(FeS , SIGMA-ALDRICH, 99.9%)을 카드뮴 함량 대비 0.5, 1.0, 1.5, 2.0배로 첨가하여 반응시켰다. 황화나트륨과 황화철은 분말시료, 황화암모늄은 용액상태로 첨가하고 실리콘마개로 밀봉한 후, 1시간 동안 반응시켰다.

여과를 통해 여액샘플을 회수하고, 수세와 여과를 반복하여 침전물을 회수하였으며, 100 °C에서 12시간 건조하였다. 분말의 결정성, 형상을 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffraction, Rigaku Corp., D/MAX-2500), FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, TESCAN, MIRA3)를 이용하였으며, XRF(X-ray Fluorescence analysis, SHIMADZU, XRF-1800)를 이용하여 구성 성분 분석을 실시하였다. 침전물을 제거한 여과액 중 유가금속의 농도는 ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Varian,

Fig. 1. Step-by-step dismantling process of waste industrial Ni-Cd batteries.

Fig. 2. Schematic diagram showing Cd recovery process of waste industrial Ni-Cd batteries.

Table 1. PPM values for respective metals contained in the leaching solution

Elements	Unit	Ni-Cd solution
Ni	ppm	22656
Cd		24987
Fe		4235
Co		711
Mn		13

Liberty RL Sequential)를 이용해 니켈, 카드뮴, 코발트 등 금속의 농도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

니켈-카드뮴 황산용액에서 카드뮴의 선택적 분리를 위한 실험으로서 황화나트륨, 황화철, 황화암모늄을 사용하여 황화카드뮴으로 회수하고자 하였다. Cd^{2+} 의 경우, S^{2-} 와의 반응에 의하여 CdS 형태로 침전되는 것을 이용하여 니켈-카드뮴 용액으로부터 카드뮴을 선택적 분리하고자 하였으며, 반응식은 식 (1)과 같다.

황화물/카드뮴 몰 비에 따른 황화물 침전반응에서 침전된 분말의 결정성을 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 첨가한 경우 몰 비에 관계없이 CdS가 침전되는 것을 확인하였으며, 이는 앞서 제시한 식 (1)과 일치한다. $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{Cd} = 2.0$ 일 때, CdS와 함께 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peak가 나타났으며, 과량의 NH_4^{+} 이온이 Ni^{2+} , SO_4^{2-} 이온과 반응하여 침전된 결과로 판단된다 [14]. 회절패턴은 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 PDF database 및 선행연구결과와 일치하는 것을 확인하였다. FeS의 경우 $\text{FeS}/\text{Cd} \leq 1.0$ 인 경우 FeS peak만 존재하였다. 이러한 결과는 물에 용해되지 않는 FeS의 성질에 의한 결과로 황산을 첨가하여 용액의 pH를 0.2로 조절하고 24시간 이상 반응시켰음에도 FeS가 용해되지 않아서 나타난 결과로 사료된다. $\text{FeS}/\text{Cd} \geq 1.5$ 조건에서는 Fe^{2+} 와 Cd^{2+} 이온 간의 치환반응에 의해 CdS가 침전되는 결과를 보였다.

표 2는 XRF를 이용해 침전분말의 성분분석을 진행한 결과이며, 주요 원소인 Cd, Ni, S, Fe의 함량을 표시하였다. $\text{Na}_2\text{S}/\text{Cd}$ 몰 비가 0.5에서 2.0로 증가함에 따라 침전분말의 카드뮴 함량은 82%에서 74%로 감소하고, 니켈 성분은 2%에서 9%로 증가하는 경향을 보였다. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 첨가한 경우 침전분말의 Cd 함량은 60%까지 감소하며, 니켈 함량은 19%로 증가하였다. 앞선 XRD에서 나타난 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 침전되어 니켈 함량이 증가한 것으로 판단되며 황화물 침전반응을 통해 CdS가 침전되는 것을 확인하였으나, 과량의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 첨가하는 경우 함께 침전되는 니켈의 양이 증가하여 카드뮴과 니켈을 분리하는데 어려움이 존재하였다. FeS를 첨가한 경우 XRD 결과와 마찬가지로 $\text{FeS}/\text{Cd} \leq 1.0$ 의 조건에서 카드뮴이 검출되지 않고, 철의 함량이 70%로 나타나 황화물

Fig. 3. XRD patterns of precipitated powder (a) Na_2S , (b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, (c) FeS.

Table 2. Element component in Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and FeS precipitated powders

Precipitant	Sulfide/Cd ratio	Cd (%)	S (%)	Ni (%)	Fe (%)	etc. (%)	Precipitate (g)
Na_2S	0.5	81.53	15.90	1.97	0.14	0.46	1.52
	1.0	77.47	16.44	5.05	0.23	0.81	3.45
	1.5	79.74	15.22	4.25	0.21	0.58	5.49
	2.0	73.91	16.17	8.71	0.30	0.91	5.94
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	0.5	76.39	18.30	3.80	0.39	1.12	2.13
	1.0	79.61	15.52	3.83	0.23	0.81	4.41
	1.5	77.30	15.41	6.53	0.26	0.50	6.53
	2.0	60.31	18.87	18.60	1.03	1.19	7.35
FeS	0.5	-	28.02	0.20	71.09	0.69	1.09
	1.0	-	29.14	0.27	70.02	0.57	2.01
	1.5	79.17	13.97	0.76	5.65	0.45	6.97
	2.0	66.80	15.38	0.65	16.82	0.35	8.29

침전반응이 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 또한 다른 황화물을 첨가하였을 때 황화물/카드뮴 몰 비가 2.0인 경우 침전분말의 철의 함량은 최대 1%의 결과를 보인 것에 비해 $\text{FeS}/\text{Cd} \geq 1.5$ 조건에서는 니켈 1% 미만, 철 5% 이상의 결과를 보이며 긴 반응시간에도 불구하고 반응이 완료되지 않은 것으로 판단된다.

황화물 침전반응에 의해 침전된 분말을 여과하고, 회수한 여과액 중 유가금속의 농도를 ICP를 이용하여 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 카드뮴과 니켈의 농도 및 카드뮴의 회수율을 계산하여 나타내었다. 황화물 첨가량이 증가함에 따라 황화물 침전반응에 의해 여액의 카드뮴의 함량이 감소하는 결과를 보였다. FeS 를 이용한 경우 앞선 결과와 마찬가지로 $\text{FeS}/\text{Cd} \leq 1.0$ 의 조건에서 카드뮴 함량이 변화하지 않고, 몰 비가 2.0 일 때 카드뮴 함량이 약 4500 ppm으로 감소하였으며 니켈의 함량은 최종적으로 약 6% 감소하여 황화물 침전반응에 의한 카드뮴 회수가 완료되지 않은 것으로 나타났다. 이에 반해 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Cd}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{Cd} \geq 1.5$ 일 때 카드뮴 함량은 0 ppm으로 100% 회수되는 것으로 나타났으며 니켈의 함량도 황화물 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하여, 몰 비가 2.0 일 때 각각 79.2%, 48%로 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 황화물 첨가량이 증가함에 따라 침전되는 카드뮴과 니켈의 양이 증가하는 것을 보여주며, 카드뮴과 니켈의 분리를 위해서는 Na_2S 를 첨가하는 것이 보다 효율적인 것으로 판단된다.

그림 5는 첨가한 황화물의 종류와 몰 비에 따른 침전 반응 후 용액의 pH 변화를 나타낸 것이다. 반응이 진행

됨에 따라 pH가 증가하였으며, 황화물 첨가량이 증가할수록 pH가 증가하는 경향을 나타내었다. Na_2S 를 첨가한 경우 첨가량이 증가함에 따라 pH는 0.8에서 1.3까지 증가하였고, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 의 경우 pH 1.4까지 증가하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 높은 pH를 갖는 Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 가 첨가되면서 나타난 결과로 pH가 증가함에 따라 카드뮴 침전이 증가하였으나 동시에 침전된 니켈이 증가하였다. 선행된 연구에 따르면 니켈의 침전은 pH 0에서 시작되어 pH가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고되었으며, 이는 침전물에서 니켈의 함량이 증가하는 실험 결과와 일치하는 것을 확인하였다 [15]. FeS 첨가량에 따른 pH 변화는 $\text{FeS}/\text{Cd} \leq 1.0$ 의 조건에서 황화물 침전 반응이 일어나지 않고, 과량을 첨가한 경우에도 반응이 완료되지 않은 결과로 인해 초기 pH 0.2에서 $\text{FeS}/\text{Cd} = 2.0$ 일 때 pH 0.3으로 증가하여 다른 두 침전제에 비해 pH의 변화가 크지 않은 것을 확인하였다.

회수한 CdS 분말의 입자 형상 및 크기를 FESEM을 이용하여 확인하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 황화물 침전반응에 의해 침전되는 CdS 입자는 50 nm 이하의 미세한 1차 입자들이 응집하여 2차 입자를 이루어 응집되어 있는 것으로 관찰된다. 1차 입자는 비정형에 가까운 10 nm 정도의 입자들로 구성되어 있고, 1차 입자들이 응집하면서 표면이 거친 구형의 입자로 성장한 형태로 보인다. 크기는 불균일하여 0.1 ~ 1 μm 로 분포되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 실험조건범위에서 결정성장보다는 핵생성이 우세하여 형성된 1차 입자들이 높은 표면 에너지로 인해 서로 응집됨으로써 조대한 입자가 생성된

Fig. 4. Concentration and recovery of Cadmium as a function of Sulfide/Cd ratio (a) Na_2S , (b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, (c) FeS .

것으로 판단된다. 반응방법, 조건 등 변화를 통해 균일한 크기의 입자를 침전시킬 수 있는 방안에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 5. Comparing the variation of pH in different sulfide as a function of Sulfide/Cd ratio

4. 결 론

본 연구에서는 산업용 니켈-카드뮴 폐전지 재활용 공정에서 카드뮴과 니켈을 효율적으로 분리하기 위하여 황화물 침전법을 이용하여 선택적으로 카드뮴을 분리하는 방법과 그 결과에 대하여 고찰하였다.

1) 니켈-카드뮴 침출용액에 황화물을 첨가 시 발생하는 이온치환에 의한 황화물 침전법($\text{S}^{2-} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{CdS}$)을 이용하여 카드뮴을 분리할 수 있었으며 황화물 첨가량이 증가함에 따라 카드뮴 회수율이 향상된다.

2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{Cd} = 2.0$ 의 비율로 첨가한 경우 과량의 NH_4^+ 이온이 Ni^{2+} 이온과 반응하여 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 나타났으며, 침전되는 니켈의 양이 증가하여 카드뮴과 니켈을 분리하는데 어려움이 존재하였다.

3) $\text{FeS}/\text{Cd} \leq 1.0$ 인 경우 FeS 의 용해도에 의해 이온치환반응이 일어나지 않고, 첨가량을 증가시켜도 카드뮴 회수가 완료되지 않았다.

4) Na_2S 첨가량이 증가함에 따라 침전분말의 니켈 함량은 9%로 증가하였으나 이차상이 생성되지 않고, 니켈-카드뮴 용액 내의 카드뮴이 모두 회수되었다.

5) 용액의 pH는 황화물 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 침전되는 니켈의 양이 증가하였다.

6) 본 연구에서 니켈과 카드뮴을 분리하기 위한 황화물로 Na_2S 가 가장 효율적인 침전제임을 확인하였다.

Fig. 6. SEM images of CdS formed from various concentration of sulfide

감사의 글

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

REFERENCES

1. S. H. Jung, D. W. Kim, I. J. Park, J. Y. Choi, D. H. Yang, and H. L. Choi, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* **26**, 3 (2017).
2. J. S. Park, K. H. Park, H. S. Chon, J. S. Shon, and B. G. Kim, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* **8**, 28 (1999).
3. J. H. Kim and K. Y. Nam, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* **9**, 11 (2000).
4. C. Pons, C. A. Nogueira, I. Dalrymple, F. Rodrigues, F. Delmas, F. Margarido, and M. Pena, *The Recycling of Metals – Third ASM Intern. Conf. and Exhibition*, p.489, Barcelona, Spain (1997).
5. C. A. Nogueira and F. Delmas, *Hydrometallurgy* **52**, 267 (1999).
6. B. R. Reddy, D. N. Priya, and J. R. Kumar, *Hydrometallurgy* **74**, 277 (2004).
7. E. Rudnik and M. Nikiel, *Hydrometallurgy* **89**, 61 (2007).
8. V. G. Lacerda, A. B. Mageste, I. J. B. Santos, L. H. M. da Silva, and M. D. C. H. da Silva, *J. Power Sources* **193**, 908 (2009).
9. B. M. Kim and P. A. Amodeo, *Environ. Prog.* **2**, 175 (1983).
10. K. Soya, N. Mihara, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda, and T. Fukuta, *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* **2**, 170 (2008).
11. R. M. M. Sampaio, R. A. Timmers, Y. Xu, K. J. Keesman, and P. N. L. Lens, *J. Hazard. Mater.* **165**, 256 (2009).
12. D. W. Kim, I. J. Park, N. K. Ahn, H. C. Jung, S. H. Jung, J. Y. Choi, and D. H. Yang, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* **27**, 36 (2018).
13. A. E. Lewis, *Hydrometallurgy* **104**, 222 (2010).
14. A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A. D. Lozano-Gorrin, J. M. Palomino, and D. B. H. Chehimi, *Mater. Sci. Eng. B* **240**, 97 (2019).
15. J. J. Wijenayake, *Master Thesis*, pp.28-37, Kyungpook National University, Daegu (2012).