



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월28일
(11) 등록번호 10-2812639
(24) 등록일자 2025년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/10 (2006.01) C01G 53/00 (2025.01)
C22B 3/08 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/10 (2013.01)
C01G 53/82 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2022-0163898
(22) 출원일자 2022년11월30일
심사청구일자 2022년11월30일
(65) 공개번호 10-2024-0081568
(43) 공개일자 2024년06월10일
(56) 선행기술조사문헌
CN112176191 A*
CN113106257 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 플랜텍
경상북도 포항시 남구 대송로83번길 61(장흥동)
(72) 발명자
박관
경북 포항시 남구 대이로 100 (이동현대홈타운)
111동 1503호
권태원
울산광역시 남구 팔등로 85, 101동 2003호 (신정
동, 울산신정푸르지오)
박일룡
대구광역시 북구 공향로 15길, 8 (북현동, 북현2
차서한타운) 103동 102호
(74) 대리인
특허법인씨앤에스(유)

전체 청구항 수 : 총 5 항

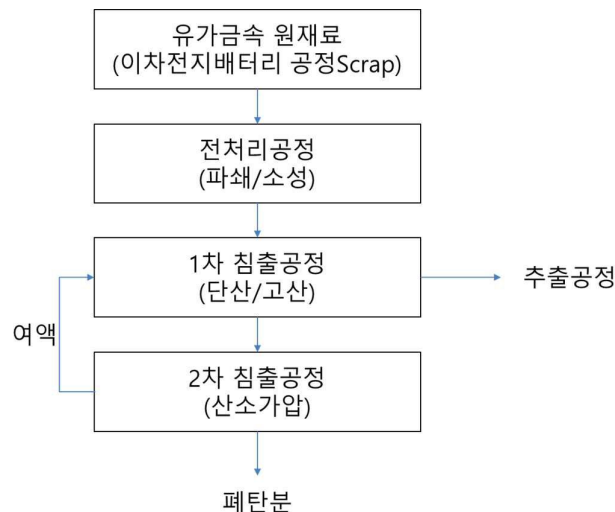
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 이차전지 폐기물로부터 황산염 용액을 제조하는 방법

(57) 요약

일 구현예에 따른 이차전지 폐기물로부터 황산염 용액을 제조하는 방법은 공정 스크랩을 파쇄하여 미분광(Black Powder)을 획득하는 파쇄단계; 상기 미분광(Black Powder)을 소성시켜 소성 미분광을 얻는 소성단계; 상기 소성 미분광을 제1 산성 용액으로 용해하여 1차 슬러리를 얻는 1차 침출단계; 및 상기 1차 슬러리를 가압 하에서 제2 산성 용액으로 용해하여 2차 슬러리를 얻는 2차 침출단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 3/08 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

Y02W 30/84 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

공정 스크랩을 파쇄하여 미분광(Black Powder)을 획득하는 파쇄단계;
상기 미분광(Black Powder)을 소성시켜 소성 미분광을 얻는 소성단계;
상기 소성 미분광을 제1 산성 용액으로 용해하여 1차 슬러리를 얻는 1차 침출단계; 및
상기 1차 슬러리를 가압 하에서 제2 산성 용액으로 용해하여 2차 슬러리를 얻는 2차 침출단계;를 포함하며,
상기 1차 침출 단계는 0 내지 1.5 pH의 황산 수용액으로 3 시간 이상 내지 6 시간 동안 수행되는 단산 침출 단계; 및 1 내지 3 pH의 황산 수용액으로 4 시간 내지 8 시간 동안 수행되는 고산 침출 단계를 포함하는, 황산염 용액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 공정 스크랩은 이차전지 제조 과정에서 발생하는 페스크랩인, 황산염 용액의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 페스크랩은 폐양극재, 폐음극재, 폐전해질 및 폐분리막에서 선택되는 적어도 일종 이상을 포함하는 황산염 용액의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 소성은 고온 분위기 하, 300 내지 550 °C의 온도에서, 1 내지 1.5 시간 동안 수행되는, 황산염 용액의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 2차 침출 단계는 200 내지 300°C의 온도 하, 2 bar 내지 30bar 압력의 산소 분위기에서 8시간 내지 32 시간 동안 수행되는, 황산염 용액의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 폐기물로부터 황산염 용액을 제조하는 방법으로, 구체적으로 유기금속을 함유한 이차전지 폐기물로부터 황산염 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 화석연료를 대신하여 자동차의 동력원으로 이차전지가 사용되면서 리튬 이차전지의 사용량이 급증하고 있다. 전 세계가 사용하는 이차전지 생산의 큰 비중을 차지하는 우리나라는 늘어나는 수요에 따른 전지 원료의 사용량도 급격히 증가하고 있는 상황이며,

[0004] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하는 양극과, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 미세 다공성 분리막이 개재된 음극 조립체에 리튬 이온을 함유한 비수 전해질이 포함되어 있는 전지를 의미한다.

[0005] 그러나, 양극 활물질로 사용되는 리튬, 코발트, 망간, 니켈 등은 전략금속으로 대부분 수입에 의존하고 있어 자원 보유국의 자원민족주의의 대두와 안정적 원료 확보가 상충되고 있다.

[0006] 이에 대한 해결책으로서 이차전지 제조공정에서 발생하는 스크랩을 재활용하여 다시 이차전지 전극물질로 공급하는 기술이 최근 주목을 받고 있으며,

[0007] 이러한 금속을 효과적으로 추출하기 위해, 선행기술들은 대부분 황산을 이용한 침출공정을 사용하는데, 황산을 이용한 침출공정은 금속 침출이 효과적으로 이루어지지 않아 금속 회수율이 현저히 낮은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 등록특허 제10-0443416호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 일 구현예의 목적은 이차전지 폐기물에 포함된 유기금속의 용해율이 높은 황산염 용액을 제조하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 일 구현예에 따른 황산염 용액의 제조방법은 공정 스크랩을 파쇄하여 미분광(Black Powder)을 획득하는 파쇄단계; 상기 미분광(Black Powder)을 소성시켜 소성 미분광을 얻는 소성단계; 상기 소성 미분광을 제1 산성 용액으로 용해하여 1차 슬러리를 얻는 1차 침출단계; 및 상기 1차 슬러리를 가압 하에서 제2 산성 용액으로 용해하여 2차 슬러리를 얻는 2차 침출단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0014] 일 구현예에 따르면 이차전지 폐기물에 포함된 유기금속을 회수함에 있어, 다단 침출공정을 활용하여 유기금속의 용해율이 높은 황산염 용액을 제조할 수 있다.

[0015] 또한, 일 구현예에 따른 제조방법은 별도의 후처리 없이 금속을 재활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 구현예의 일 실시 형태에 따른 황산염의 제조방법을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 도면에서 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다.

- [0020] 일 구현예에 따른 황산염 용액의 제조방법은 공정 스크랩을 파쇄하여 미분광(Black Powder)을 획득하는 파쇄단계; 상기 미분광(Black Powder)을 소성시켜 소성 미분광을 얻는 소성단계; 상기 소성 미분광을 제1 산성 용액으로 용해하여 1차 슬러리를 얻는 1차 침출단계; 및 상기 1차 슬러리를 가압 하에서 제2 산성 용액으로 용해하여 2차 슬러리를 얻는 2차 침출단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 방법이 적용될 수 있는 상기 공정 스크랩은 이차전지 제조 과정에서 발생하는 페스크랩인 것일 수 있으며, 이때 상기 페스크랩은 폐양극재와 폐음극재, 폐전해질, 폐분리막 등을 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어 니켈, 코발트, 망간, 리튬 등의 유가 금속을 함유하는 것이다. 예를 들어 상기 공정 스크랩은 스크랩 전체 중량을 기준으로 니켈 23.0 내지 26.0 중량%, 코발트 7.0 내지 7.8 중량%, 망간 8.0 내지 8.9 중량%, 리튬 4.6 내지 5.1 중량%, 동 0.9 내지 1.0 중량%, 알루미늄 2.0 내지 2.2 중량% 및 기타 잔부를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 공정 스크랩은 바람직하게는 파쇄하여 미분광(Black Powder)을 획득하는 파쇄단계에 의해 미분화되는 것이 바람직하며, 이때 파쇄 방법은 특히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 볼 밀링 등 파쇄설비의 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0026] 그 결과 획득되는 미분광의 분말의 입경은 20 mesh 내지 200 mesh인 것이 바람직하다.
- [0028] 나아가, 상기 미분광(Black Powder)을 소성시켜 소성 미분광을 얻는 소성단계를 수행하며, 상기 소성은 고온 분위기 하에서 수행되어 미분광 내 유기물 및 분리막을 휘발시킬 수 있다. 상기 고온 분위기는 300 내지 550 °C의 온도일 수 있으며, 1 내지 1.5 시간 동안 소성과정이 수행될 수 있다.
- [0030] 상기 소성이 300°C의 온도 미만에서 수행되는 경우에는 미분광 내 유기물을 제거하지 못하는 문제가 있고, 550 °C의 온도 초과에서 수행되는 경우에는 더 이상 질량변화가 없는 조건에서 에너지만 낭비되는 문제가 있다.
- [0032] 한편, 상기 소성 단계가 1시간 미만에서 수행되는 경우에는 유기물 제거효율이 저하가 되는 문제가 있을 수 있으며, 2 시간을 초과하여 수행되는 경우에는 에너지 낭비되어 추가적인 비용발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0034] 본 발명에 있어서 침출 단계는 1차 및 2차 침출 단계나 나누어 수행된다.
- [0036] 상기 1차 침출 단계는 0 내지 1.5 pH의 황산 수용액으로 3 시간 이상 내지 6 시간 동안 수행되는 단산 침출 단계; 및 0 내지 1.0pH의 황산 수용액으로 4 시간 내지 8 시간 동안 수행되는 고산 침출 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 1차 침출 단계의 단산침출에 사용될 수 있는 산성 용액은 150 내지 250g/L 농도범위의 황산 수용액일 수 있으며, 1차 침출 단계의 고산침출에 사용될 수 있는 산성 용액은 250 내지 350g/L 농도범위의 황산 수용액일 수 있다.
- [0040] 나아가 상기 2차 침출 단계는 200 내지 300°C의 온도 하, 2 bar 내지 30bar 압력의 산소 분위기에서 8시간 내지 32 시간 동안 수행되는 것으로, 예를 들어 230 내지 280°C의 온도 하, 15 bar 내지 25bar 압력의 산소 분위기에서 11 시간 내지 21 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0042] 2차 침출 단계가 산소 분위기가 아닌 분위기에서 수행되는 경우에는 침출반응이 이루어지지 않는 문제가 있을 수 있다.
- [0044] 또한, 2차 침출 단계가 200 °C의 온도 미만에서 수행되는 경우에는 동일한 침출조건 하에서 완전한 침출이 어렵고 침출시간이 길어지는 반응효율 저하되는 문제가 있고, 300 °C의 온도 초과에서 수행되는 경우에는 과도한 에너지 소비 문제가 있다.
- [0046] 한편, 상기 소성 단계가 8 시간 미만에서 수행되는 경우에는 미 반응물로 인한 유가금속이 완전히 침출되기 어려우며, 21 시간을 초과하여 수행되는 경우에는 공정운영시간이 과도하게 길어지며 생산성 미달 및 에너지 과도한 소비 등 경제적이지 않는 문제가 있을 수 있다.
- [0048] 2차 침출 단계에 사용될 수 있는 산성 용액은 80 내지 160 g/L 농도범위의 황산 수용액일 수 있다.
- [0050] 본 발명에 의하면, 이와 같은 다단 침출공정을 활용하여 금속 회수율을 99mol%까지 증가시킬 수 있다.
- [0052] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] **실시예**

[0056] 1. 황산염 용액의 제조

[0057] (1) 공정 스크랩의 파쇄

[0058] 공정 스크랩을 Jaw Crusher로 1차 파쇄하여 입자크기 10mm이하로 준비한 후 Rod Mill로 2차 분쇄하여 입자크기 100mesh 이하의 미분광을 준비하여, 하기 표 1 및 표 2의 투입량으로 투입하였다.

[0059] (2) 소성 단계

[0060] 미분광내 함유된 유기물을 제거하기 위하여 전기가열식 Rotary Kiln 사용하여 450℃, 1.5시간동안 소성하였다.

[0061] (3) 1차 침출 단계

[0062] 상기 소성된 미분광을 pH 1.5 이하의 황산 수용액으로 6시간동안 1차 단산으로 침출하는 단계를 수행하였으며, pH 0.5 이하의 황산 수용액으로 8시간동안 1차 고산으로 침출하는 단계를 수행하였다.

[0063] 1차 단산 침출 및 1차 고산 침출 단계에서, 슬러지에 포함된 Co, Ni, Mn, Li, Cu, Al 및 기타성분의 함량을 하기 표 1에, 슬러지에 포함된 Co, Ni, Mn, Li, Cu, Al 및 기타성분이 단위시간당 투입 중량을 하기 표 2에 표시하였다.

[0064] (4) 2차 침출 단계

[0065] 20bar의 산소 분위기에서 pH 1.5의 황산 수용액으로 16 시간동안 2차 침출하는 단계를 수행하여 황산염 용액을 얻었다.

[0066] 2차 산소가압 침출 단계에서, 슬러지에 포함된 Co, Ni, Mn, Li, Cu, Al 및 기타성분의 함량을 하기 표 1에, 슬러지에 포함된 Co, Ni, Mn, Li, Cu, Al 및 기타성분이 단위시간당 투입 중량을 하기 표 2에 표시하였다.

표 1

[0068]

		투입량(ton/day)	함량(mol%)						
			Co	Ni	Mn	Li	Cu	Al	기타
Black Powder	미소성	15.0	7.00	23.00	8.00	4.60	0.90	2.00	54.50
	소성 후	13.5	7.78	25.56	8.89	5.11	1.0	2.22	50.34
Black Powder	소성	15.74	7.00	23.00	8.00	4.60	0.90	2.00	54.50
Black Power (합계)		29.24	7.36	24.18	8.41	4.84	0.95	2.10	52.16
1차 (단산) 침출		18.2	5.8	19.1	6.6	3.1	1.5	0.00	63.90
1차 (고산) 침출		11.46	2.82	9.26	3.22	0.62	0.48	0.00	83.60
2차(산소가압) 침출		8.78	0.20	0.30	0.20	0.10	0.03	0.00	99.17

표 2

[0070]

		투입량(ton/day)	단위시간당 투입 중량(ton/day)						
			Co	Ni	Mn	Li	Cu	Al	기타
Black Powder	미소성	15.0	1.05	3.45	1.20	0.69	0.14	0.30	8.18
	소성 후	13.5	1.05	3.45	1.20	0.69	0.14	0.30	6.80
Black Powder	소성	15.74	1.10	3.62	1.26	0.72	0.14	0.31	8.58
Black Powder (합계)		29.24	2.15	7.07	2.46	1.41	0.28	0.61	15.37
1차 (단산) 침출		18.2	1.06	3.48	1.20	0.56	0.27	0.00	11.63
1차 (고산) 침출		11.46	0.32	1.06	0.37	0.07	0.06	0.00	9.58
2차(산소가압) 침출		8.78	0.018	0.026	0.018	0.009	0.003	0.000	8.707

[0072] 2. 회수율 확인

[0073] 상기 제조된 황산염 용액에 포함된 금속의 농도는 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석을 통해 Co, Ni, Li 등의 금속의 농도를 확인하여 각 성분의 회수율을 계산하여 하기 표 3에 나타내었다

표 3

[0075]

	회수율(mol%)					
	Co	Ni	Mn	Li	Cu	Al
1차 (단산) 침출	50.95	50.84	51.16	60.10	1.32	100.00
1차 (고산) 침출	84.98	84.99	85.00	94.97	80.12	100.00
2차(산소가압) 침출	99.18	99.63	99.29	99.38	99.05	100.00

[0076]

상기 표 3을 참조하면, 본 발명에 의한 황산염 용액의 제조 과정에 따라 공정 스크랩으로부터 회수한 금속의 회수율은 Co 99.18mol%, Ni 99.63mol%, Mn 99.29mol%, Li 99.38mol%, Cu 99.05mol%, Al 100mol% 인 것을 확인할 수 있었다.

[0078]

이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

도면

도면1

