



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0048073
(43) 공개일자 2025년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 7/00 (2006.01) C22B 1/02 (2006.01)
C22B 5/10 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 7/00 (2013.01)
C22B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7007469
(22) 출원일자(국제) 2023년08월10일
심사청구일자 2025년03월06일
(85) 번역문제출일자 2025년03월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/029291
(87) 국제공개번호 WO 2024/048247
국제공개일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-139329 2022년09월01일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
나가쿠라 도시히코
일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라초
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 니이하마
젠큐쇼 나이
야베 다카유키
일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라초
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 니이하마
젠큐쇼 나이
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 3 항

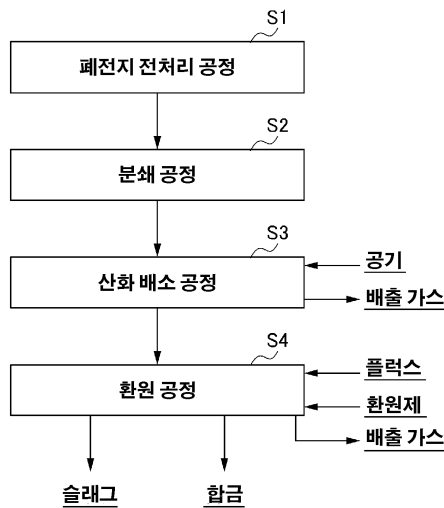
(54) 발명의 명칭 **유가 금속의 회수 방법**

(57) 요약

본 발명은, 페리튬 이온 전지로부터, 건식 제련 프로세스에 의해 저렴하게 유가 금속을 회수하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 페리튬 이온 전지로부터의 유가 금속의 회수 방법으로서, 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료에 대하여 산화 배소 처리를 행하는 산화 배소 공정 S3과, 얻어지는 산화 배소물을 탄소의 존재 하에서 환원하는 환원 공정 S4를 포함한다. 산화 배소 공정 S3에서는, 처리 대상이 되는 원료 중의 탄소의 화학 당량의 1.5배 이상의 산화제를 도입하고, 600℃ 이상 900℃ 이하의 범위에서 선택되는 처리 온도에서 산화 배소 처리를 행하여, 얻어지는 산화 배소물의 탄소 함량을 1.0 질량% 미만으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 5/10 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

Y02P 10/20 (2020.08)

Y02W 30/84 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

페리튬 이온 전지로부터의 유가 금속의 회수 방법으로서,

상기 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료에 대하여 산화 배소 처리를 행하는 산화 배소 공정과,

얻어지는 산화 배소물을 탄소의 존재 하에서 환원하는 환원 공정

을 포함하며,

상기 산화 배소 공정에서는, 처리 대상이 되는 상기 원료 중의 탄소의 화학 당량의 1.5배 이상의 산화제를 도입하고, 600℃ 이상 900℃ 이하의 범위에서 선택되는 처리 온도에서 상기 산화 배소 처리를 행하여, 얻어지는 상기 산화 배소물의 탄소 함량을 1.0 질량% 미만으로 하는,

유가 금속의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환원 공정에서는, 상기 산화 배소물을 탄소의 존재 하에서 환원 용융하여, 슬래그와 유가 금속을 포함하는 합금을 포함하는 용융물을 얻는,

유가 금속의 회수 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료의 탄소 함량이 26 질량% 이하이고,

상기 산화 배소 공정에서는, 상기 산화제의 도입량을, 처리 대상이 되는 상기 원료 중의 탄소의 화학 당량의 2.0배 이상 3.0배 이하로 하고, 또한 상기 산화 배소 처리의 처리 시간을 2시간 이상 3시간 미만으로 하는,

유가 금속의 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 페리튬 이온 전지에 포함되는 유가 금속의 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 경량이며 대출력인 이차 전지로서 리튬 이온 전지가 보급되고 있다. 리튬 이온 전지로서는, 알루미늄이나 철 등의 금속제의 외장재 내에, 동박을 포함하는 부극 집전체에 흑연 등의 부극 활물질을 고착시킨 부극재, 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체에 니켈산리튬이나 코발트산리튬 등의 정극 활물질을 고착시킨 정극재, 폴리프로필렌의 다공질 지지 필름 등을 포함하는 세퍼레이터, 육불화인산리튬(LiPF₆) 등의 전해질을 포함하는 전해액 등을 봉입한 것이 알려져 있다.

[0003] 리튬 이온 전지의 주요 용도 중 하나로, 하이브리드 자동차나 전기 자동차가 있어, 자동차의 라이프 사이클과 함께, 탑재된 리튬 이온 전지도 장래 대량으로 폐기될 전망이다. 이러한 사용이 끝난 전지나, 제조 중에 발생한 불량품(이하, 「페리튬 이온 전지」라고 부름)을 자원으로 재이용하는 제안이 많이 이루어지고 있고, 페리튬 이온 전지의 재이용법으로서, 고온로에서 폐전지를 전량 용해하는 건식 제련 프로세스가 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 1 참조).

[0004] 특허문헌 1에 개시되는 방법은, 구리 제련로에 장입물(구리 정광(精鑛))과 슬래그 형성제를 투입하여 배소(焙燒)한 후의 환원 공정에 있어서, 발열제 및/또는 환원제의 적어도 일부를, 금속철, 금속알루미늄, 및 카본 중 어느 하나 이상을 포함하는 페리튬 이온 전지로 치환하여 첨가한다고 하는 것이다.

[0005] 그런데, 시판되고 있는 리튬 이온 전지의 전해질에는, 전술한 바와 같이 육불화인산리튬이 이용되고 있다. 육불화인산리튬은, 전해액으로서 다용되고 있는 카보네이트에 대한 용해도나 리튬 이온 해리도가 높고, 저렴하다는 이유에서 널리 이용되고 있다. 일반적인 원통형 리튬 이온 전지인, 이른바 18650형 전지가 배소된 페리튬 이온 전지에는 약 0.2 질량% 이상의 비율로, 차재용의 각형 전지가 배소된 페리튬 이온 전지에는 약 0.1 질량% 이상의 비율로, 인(P)이 포함되어 있다. 그리고, 18650형의 경우에는 철제 외장캔을, 각형 전지의 경우에는 알루미늄제 외장캔을 제거했을 때에 있어서의, 전지 내용물 중의 인 함유량은 더욱 높아진다.

[0006] 구리 정련로와 같이, 항상 합금이 존재하는 고온 환경에 인을 포함하는 페리튬 이온 전지를 장입하면, 인은 합금 중에 분배되고, 최종적으로는 인의 거의 전량이 조동(粗銅) 중에 불순물로서 혼입되어 버린다. 조동의 습식 제련 프로세스에 의한 전해 처리에서는, 인의 약 70%는 전해액 중에 분배되기 때문에, 전해가 진행되면 전해액 중의 인 농도가 상승해 버린다고 하는 문제가 있다. 전해액 중의 인 농도를 저감시키기 위해서는, 습식 제련 프로세스에 인을 제거하기 위한 정액(淨液) 공정을 새롭게 마련할 필요가 있다. 그러나, 습식 제련 프로세스에서는 구리만 채취하면 되는 것은 아니며, 다른 회수 대상 원소의 회수율에 영향을 주지 않도록 공정을 추가하는 것은, 기술적으로도 비용적으로도 용이하지 않다. 따라서, 습식 제련 프로세스의 전공정인 건식 제련 프로세스에 있어서, 효과적으로 인을 제거하는 것이 요구되고 있다.

[0007] 예컨대, 특허문헌 2에 개시되는 방법에 따르면, 페리튬 이온 전지의 내용물을 산화 배소 및 환원을 거쳐 용융시킴으로써 얻어진 합금을 부분 황화함으로써, 고농도의 인을 함유하는 내용물이어도, 인을 잔류 합금에 분배하고, 인 함유량이 낮은 황화물로서 구리, 니켈, 코발트 등의 유가 금속을 회수할 수 있다. 그러나, 이 방법에 규정되는 온도 영역의 하한 부근에서 산화 배소 처리를 행한 경우는, 처리 대상이 되는 페리튬 이온 전지의 품위에 기인하여, 산화 배소 처리에 있어서의 탄소(C)의 산화 제거가 불충분해진다. 그 결과, 환원 용융 처리에 있어서 메탈과 슬래그의 분리가 방해되어, 유가 금속의 회수율이 저하되어 버리는 경우가 있었다. 또한, 철이나 인 등의 불순물까지 환원되어 버리는 것에 기인하여, 후공정에서 불순물을 제거하기 위한 비용이 악화되어 버리는 경우가 있었다. 한편, 이 방법에 규정되는 온도 영역의 상한 부근에서 산화 배소 처리를 행한 경우는, 그만큼, 탄소의 산화 제거가 확실하게 행해지게 되지만, 열에너지 비용이 드는 데다가, 온도 제어가 곤란해지는 경우가 있다. 그리고 그 결과, 산화 배소물이 소결되어 버림으로써, 효율적인 배소 처리를 행할 수 없는 경우가 있었다.

[0008] 이와 같이, 종래의 기술에서는, 산화 배소 처리물의 품위와, 산화 배소 처리의 처리 효율의 양립을 도모하는 것은 어려웠다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 제5818798호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2018-197385호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 페리튬 이온 전지로부터, 건식 제련 프로세스에 의해 저렴하게 유가 금속을 회수하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는, 전술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료에 대한 산화 배소 처리에 있어서, 특정량의 산화제를 도입함과 더불어, 특정 온도 범위에서 선택되는 처리 온도로 함으로써, 얻어지는 산화 배소물의 탄소 품위를 1.0 질량% 미만으로 할 수 있고, 효율적으로 탄소를 제거할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] (1) 본 발명의 제1 발명은, 페리튬 이온 전지로부터의 유가 금속의 회수 방법으로서, 상기 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료에 대하여 산화 배소 처리를 행하는 산화 배소 공정과, 얻어지는 산화 배소물을 탄소의 존재 하에

서 환원하는 환원 공정을 포함하며, 상기 산화 배소 공정에서는, 처리 대상이 되는 상기 원료 중의 탄소의 화학 당량의 1.5배 이상의 산화제를 도입하고, 600℃ 이상 900℃ 이하의 범위에서 선택되는 처리 온도에서 상기 산화 배소 처리를 행하여, 얻어지는 상기 산화 배소물의 탄소 품위를 1.0 질량% 미만으로 하는, 유가 금속의 회수 방법이다.

[0013] (2) 본 발명의 제2 발명은, 제1 발명에 있어서, 상기 환원 공정에서는, 상기 산화 배소물을 탄소의 존재 하에서 환원 용융하여, 슬래그와 유가 금속을 포함하는 합금을 포함하는 용융물을 얻는, 유가 금속의 회수 방법이다.

[0014] (3) 본 발명의 제3 발명은, 제1 또는 제2 발명에 있어서, 상기 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료의 탄소 품위가 26 질량% 이하이고, 상기 산화 배소 공정에서는, 상기 산화제의 도입량을, 처리 대상이 되는 상기 원료 중의 탄소의 화학 당량의 2.0배 이상 3.0배 이하로 하고, 또한 상기 산화 배소 처리의 처리 시간을 2시간 이상 3시간 미만으로 하는, 유가 금속의 회수 방법이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 페리튬 이온 전지로부터, 건식 제련 프로세스에 의해 저렴하게 유가 금속을 회수하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 유가 금속의 회수 방법의 흐름의 일례를 나타낸 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명의 구체적인 실시형태(이하, 「본 실시형태」라고 함)에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서 여러 가지 변경이 가능하다.

[0018] <<1. 유가 금속의 회수 방법의 개요>>

[0019] 본 실시형태에 따른 유가 금속의 회수 방법은, 인(P)을 함유하는 페리튬 이온 전지에 포함되는 유가 금속을 회수하는 방법이다. 페리튬 이온 전지로부터 유가 금속을 회수함에 있어서는, 건식 제련 프로세스와, 습식 제련 프로세스가 실행된다. 본 실시형태에 따른 유가 금속의 회수 방법은, 주로 건식 제련 프로세스에 관한 것이다.

[0020] 페리튬 이온 전지(이하, 「폐전지」라고도 함)란, 사용이 끝난 리튬 이온 전지나, 이차 전지를 구성하는 정극재 등의 제조 공정에서 발생한 불량품, 제조 공정 내부의 잔류물, 발생 부스러기 등의 리튬 이온 전지의 제조 공정 내에 있어서의 폐재를 포함하는 개념이다. 그리고, 페리튬 이온 전지에는, 예컨대, 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co) 등의 유가 금속이 포함되어 있다.

[0021] 도 1은 유가 금속의 회수 방법의 흐름의 일례를 나타낸 공정도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시형태에 따른 유가 금속의 회수 방법은, 페리튬 이온 전지의 전해액 및 외장캔을 제거하는 폐전지 전처리 공정 S1과, 전지의 내용물을 분쇄하여 분쇄물로 하는 분쇄 공정 S2와, 분쇄물을 산화 배소하는 산화 배소 공정 S3과, 산화 배소물을 환원하여 유가 금속을 합금화하는 환원 공정 S4를 갖는다.

[0022] 특히, 본 실시형태에 따른 방법에서는, 산화 배소 공정 S3에 있어서, 처리 대상이 되는 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료 중의 탄소의 화학 당량의 1.5배 이상의 산화제를 도입하고, 600℃ 이상 900℃ 이하의 범위에서 선택되는 처리 온도에서 산화 배소 처리를 행하여, 얻어지는 산화 배소물의 탄소 품위를 1.0 질량% 미만으로 하는, 것을 특징으로 하고 있다.

[0023] 이러한 방법에 따르면, 페리튬 이온 전지에 포함되는 탄소를 효율적으로 또한 효과적으로 산화 제거할 수 있고, 그 결과, 불순물인 인을 제거하는 것이 가능해져, 저렴하게 유가 금속을 회수할 수 있다.

[0024] 또한, 인을 유효하게 제거할 수 있기 때문에, 유가 금속의 회수에 있어서의 건식 제련 프로세스 후의 습식 제련 프로세스를 단순화할 수 있다. 구체적으로는, 습식 제련 프로세스에서의 처리량으로서, 건식 제련 프로세스에 투입하는 페리튬 이온 전지의 양에 비해 질량비로 1/4 내지 1/3 정도까지 적게 할 수 있어, 습식 제련 프로세스를 단순화할 수 있다. 따라서, 건식 제련 프로세스(폐전지 전처리 공정 S1~환원 공정 S4)를 광의의 전처리로 함으로써, 불순물(인)이 적은 합금을 얻음과 더불어, 처리량도 대폭 줄임으로써, 건식 제련 프로세스와 습식 제련 프로세스를 조합하는 것이 공업적으로 가능해진다.

- [0025] 또한, 건식 제련 프로세스를 거쳐 얻어진, 유가 금속을 포함하는 합금에 대하여 습식 제련 프로세스를 실행함으로써, 불순물 성분을 제거하고, 구리, 니켈, 코발트 등의 유가 금속을 분리 정제하여, 각각을 회수할 수 있다. 습식 제련 프로세스에 있어서의 처리로서는, 중화 처리나 용매 추출 처리 등의 공지된 방법에 의해 행할 수 있다. 일례를 들면, 구리, 니켈, 코발트를 포함하는 합금의 경우, 황산 등의 산으로 유가 금속을 침출시킨 후(침출 공정), 용매 추출 등에 의해 예컨대 구리를 추출하고(추출 공정), 잔존한 니켈 및 코발트의 함유 용액은, 전지 제조 프로세스에 있어서의 정극 활물질 제조 공정으로 불출하도록 한다.
- [0026] <<2. 회수 방법의 각 공정에 대해서>>
- [0027] 이하, 본 실시형태에 따른 유가 금속의 회수 방법의 각 공정에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0028] [폐전지 전처리 공정]
- [0029] 폐전지 전처리 공정 S1은, 페리튬 이온 전지의 폭발 방지 또는 무해화, 외장캔 제거 등을 목적으로 하여 행해진다. 즉, 페리튬 이온 전지는 밀폐계이며, 내부에 전해액 등을 갖고 있기 때문에, 그대로의 상태로 분쇄 처리를 행하면, 폭발의 우려가 있어 위험하다. 이 때문에, 어떠한 방법으로 방전 처리나 전해액의 제거 처리를 행할 필요가 있다. 또한, 외장캔은 금속인 알루미늄(Al)이나 철(Fe)인 경우가 많아, 이러한 금속제의 외장캔은 그대로 유가 금속으로서 비교적 용이하게 회수할 수 있다. 이와 같이, 폐전지 전처리 공정 S1에 있어서 전해액 및 외장캔을 제거함으로써, 안전성을 높이고, 또한, 구리, 니켈, 코발트 등의 유가 금속의 회수 생산성을 높일 수 있다.
- [0030] 폐전지 전처리 공정 S1에서의 처리의 구체적인 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 바늘형의 날끝으로 폐전지를 물리적으로 개공함으로써, 내부의 전해액을 흘려 보내어 제거할 수 있다. 또한, 폐전지를 그대로 가열하고, 전해액을 연소하여 무해화하여도 좋다.
- [0031] 폐전지를 구성하는 외장캔에 포함되는 알루미늄이나 철을 회수하는 경우에는, 외장캔을 분쇄한 후에 체 진탕기를 이용하여 체 분류를 행할 수 있다. 알루미늄의 경우, 경도의 분쇄여도 용이하게 분말형이 되어, 효율적으로 회수할 수 있다. 또한, 자력에 의한 선별에 의해, 외장캔에 포함되어 있는 철의 회수를 행할 수 있다.
- [0032] [분쇄 공정]
- [0033] 분쇄 공정 S2에서는, 폐전지의 내용물을 분쇄하여 분쇄물을 얻는다. 분쇄 공정 S2에서의 처리는, 건식 제련 프로세스에서의 반응 효율을 높이는 것을 목적으로 하여 행해진다. 반응 효율을 높임으로써, 구리, 니켈, 코발트의 유가 금속의 회수율을 높일 수 있다.
- [0034] 분쇄 공정 S2에서의 처리의 구체적인 분쇄 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 커터 믹서 등의 종래 공지된 분쇄기를 이용하여 분쇄할 수 있다.
- [0035] [산화 배소 공정]
- [0036] 산화 배소 공정 S3에서는, 분쇄물을 산화 배소하여 산화 배소물을 얻는다. 산화 배소 공정 S3에서는, 폐전지의 내용물 중에 포함되는 탄소(C)를 산화 제거하고, 또한, 분쇄물 중에 포함되는, 적어도 알루미늄을 산화하는 것이 가능한 산화도로 처리한다. 또한, 페리튬 이온 전지를 구성하는 주요 원소는, 산소와의 친화력의 차에 의해 일반적으로, 알루미늄(Al)>리튬(Li)>탄소(C)>망간(Mn)>인(P)>철(Fe)>코발트(Co)>니켈(Ni)>구리(Cu)의 순서로 산화되기 쉽다.
- [0037] 이와 같이, 산화 배소 공정 S3에서는, 분쇄물을 산화 배소함으로써, 폐전지의 내용물에 포함되는 탄소를 제거할 수 있다. 그리고 그 결과, 그 후의 환원 공정 S4에 있어서 국소적으로 발생하는 환원 유가 금속의 용융 미립자가, 탄소에 의한 물리적인 장해 없이 응집하는 것이 가능해져, 일체화한 합금으로서 회수할 수 있다. 또한, 환원 공정 S4에 있어서 폐전지의 내용물에 포함되는 인이 탄소에 의해 환원되는 것을 억제하고, 유효하게 인을 산화 제거하여, 유가 금속의 합금 중에 분배되는 것을 억제할 수 있다.
- [0038] 즉, 산화 배소 공정 S3에서는, 얻어지는 산화 배소물 중에 포함되는 탄소의 함유량을 1.0 질량% 미만으로 한다. 이와 같이, 탄소의 함유량이 거의 0 질량%가 되도록 탄소를 제거함으로써, 인을 유효하게 산화 제거할 수 있도록 함과 더불어, 다음 환원 공정 S4에서 유가 금속을 효율적으로 환원하여 합금화하기 위한 탄소량의 조절을 용이하게 한다.
- [0039] 만일, 산화 배소 처리를 행하지 않는 경우, 즉, 폐전지 내용물의 분쇄물을 그대로 노(爐)에 투입하여 환원 용융 처리를 행하면, 폐전지에 포함되는 탄소가, 그 환원 용융 처리에 의해 생성되는 메탈과 슬래그의 분리를 방해하

여, 결과적으로 유가 금속의 회수율을 저하시켜 버린다(혹은 슬래그를 충분히 제거할 수 없다). 또한, 환원 용융 처리에 있어서 산화를 함께 행한다고 해도, 보다 엄밀한 산화도의 조정이 곤란해지고, 이 점에 있어서도 유가 금속의 회수율을 저하시킨다. 또한, 산화 배소 처리에서의 탄소의 제거가 불충분해져, 니켈, 코발트, 구리의 화학 당량 이상의 탄소가 잔류하면, 분쇄물 중에 포함되는 철이나 인 등의 불순물까지도 환원되게 되어, 습식 제련 프로세스에 있어서의 불순물 제거 비용의 악화를 초래하게 된다.

[0040] 그런데, 본 실시형태에 따른 방법에서는, 산화 배소 공정 S3에 있어서, 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료 중의 탄소의 화학 당량(탄소를 산화하는 데 필요한 양)의 1.5배 이상의 산화제를 도입하고, 600℃ 이상 900℃ 이하의 처리 온도에서 산화 배소 처리를 행하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 종래에 비해 단시간에 효율적으로 또한 효과적으로 산화 배소 처리를 완료시킬 수 있는 데다가, 종래와 같이 처리 온도를 고온으로 설정하지 않아도, 용이하게 원료 중의 탄소를 산화 제거할 수 있다.

[0041] 즉, 전술한 조건으로 산화제를 도입하고, 산화 배소 처리의 온도 조건을 600℃ 이상으로 함으로써, 종래보다 단시간의 처리로, 페리튬 이온 전지에 포함되는 탄소를 유효하게 산화 제거할 수 있다. 또한, 산화 배소 온도의 온도 조건을 900℃ 이하로 함으로써, 열에너지 비용을 억제할 수 있고, 또한 용이하게 온도 제어를 행할 수 있다. 이와 같이, 600℃ 이상 900℃ 이하의 처리 온도에서 산화 배소 처리를 행함으로써, 종래보다 산화 배소 처리의 효율을 높일 수 있다.

[0042] 게다가, 산화 배소 처리를 공지된 로터리 킬른 등을 이용하여 행하는 경우에는, 산화 배소 온도를 900℃ 이하로 제어함으로써, 킬른 내벽에 대한 부착물의 부착을 억제할 수 있어, 안정적으로 또한 균일하게 산화 배소 처리를 행할 수 있다.

[0043] 또한, 본 실시형태에 따른 방법에서는, 얻어지는 상기 산화 배소물의 탄소 품위(탄소 함유량)가 1.0 질량% 미만 이 되도록, 산화 배소 처리의 처리 시간을 설정하는 것이 바람직하다. 여기서, 구체적인 처리 시간은, 산화 배소 처리에 있어서의 처리 온도와, 산화제의 도입량과, 얻어지는 산화 배소물 중에 포함되는 탄소의 함유량의 관계를 구하는 시험을 실시하고, 그 시험 결과에 기초하여 설정하면 된다. 예컨대, 산화 배소 처리의 처리 시간을 2시간 이상으로 설정함으로써, 얻어지는 산화 배소물 중의 탄소 품위가 1.0 질량% 미만 이 되기 쉬워진다. 또한, 처리 시간을 3시간 미만으로 설정함으로써, 필요 이상의 처리 시간을 들여 산화 배소 처리가 행해지는 것이 방지되기 때문에, 처리 효율을 한층 더 높이는 것이 가능해진다.

[0044] 여기서, 산화 배소 처리의 처리 온도에 관해서, 처리 온도가 600℃ 미만이면, 전술한 조건으로 산화제를 도입하여도, 탄소가 분해되지 않고 잔류하기 쉬워지는 데다가, 알루미늄의 산화도 표면에만 머물러, 그 후의 환원 공정 S4에 있어서 합금 중에 알루미늄이 확산되기 쉬워진다. 또한, 잔류한 탄소에는, 대체로 인이 포함되어 있기 때문에, 잔류 탄소가 많아지면 비교적 환원되기 쉬운 인이 탄소에 의해 무시할 수 없을 정도로 환원되고, 그 후의 환원 공정 S4에 있어서 그 인이 합금 중에 분배될 가능성이 있어, 바람직하지 않다. 그리고, 이 일련의 공정에 있어서 유효하게 인을 제거할 수 없게 되기 때문에, 합금을 회수한 후에 별도 탈인 공정에서 그 합금으로부터 인을 제거하는 처리를 행하는 것이 필요해진다. 또한, 산화 배소 처리의 온도 조건이 600℃ 미만인 경우는, 탄소의 산화 제거에 장시간이 소요되어 버리기 때문에, 처리 시간이 지나치게 길어져, 조업에 지장을 초래할 우려가 있다.

[0045] 한편, 산화 배소 처리의 처리 온도가 900℃보다 크면, 산화 배소물이 소결되기 쉬워져, 그 후의 환원 공정 S4에서의 처리의 핸들링에 지장을 초래하는 경우가 있다. 또한, 산화 배소 처리에 공지된 로터리 킬른 등을 이용한 경우에는, 노내 내화물에 배소물이 부착 성장하여 노내 폐색을 초래하는 경우가 있어, 환원 공정 S4에서의 처리 효율이 저하되기 쉬워진다. 또한, 그 온도를 유지하기 위한 노체 제조 비용이나 열에너지 비용이 매우 높아져, 효율적인 처리를 행할 수 없다.

[0046] 그런데, 전술한 바와 같이, 처리 대상이 되는 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료 중의 탄소의 화학 당량의 1.5배 이상의 산화제를 도입하는 것을 필수 조건으로 하고 있지만, 산화제의 도입량은, 원료 중의 화학 당량의 2.0배 이상, 3.0배 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 산화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 취급이 용이한 점과 잉여 산화열 냉각의 관점에서, 공기를 이용하는 것이 바람직하다.

[0047] 또한, 산화 배소 처리는, 예컨대 공지된 배소로를 사용하여 행할 수 있다. 또한, 환원 공정 S4에 있어서의 환원 용융 처리에서 사용하는 용융로와는 상이한 노(예비로)를 설치하고, 그 예비로 내에서 행하는 것이 바람직하다. 배소로로서는, 분쇄물을 배소하면서 산소를 공급함으로써 그 내부에서 산화 처리를 행할 수 있는, 모든 형식의 킬른을 이용할 수 있다. 일례로서, 종래 공지된 로터리 킬른, 터널 킬른(하스 퍼니스) 등을 적합하게 이용할 수

있다.

[0048] [환원 공정]

[0049] 환원 공정 S4에서는, 산화 배소 공정 S3에 의해 얻어진 산화 배소물을 환원하여 환원물을 얻는다. 환원 공정 S4는, 산화 배소 처리에 의해 산화된 알루미늄 등의 불필요한 산화물은 산화물인 채로, 산화 배소 처리에 의해 산화되어 버린 구리 등의 유가 금속의 산화물에 대해서는 환원 및 용융시켜, 환원물을 일체화한 합금으로서 회수하는 것을 목적으로 한다.

[0050] 여기서, 환원 공정 S4에서는, 적어도 탄소의 존재 하에서 환원 용융 처리를 행한다. 이러한 환원 용융 처리에 의해, 슬래그와 유가 금속을 포함하는 합금을 포함하는 용융물을 얻는다.

[0051] 탄소는, 회수 대상인 유가 금속의 구리, 니켈, 코발트 등을 용이하게 환원하는 능력이 있는 환원제이다. 예컨대, 탄소 1몰로 구리 산화물이나 니켈 산화물 등의 유가 금속의 산화물 2몰을 환원할 수 있는 흑연 등을 들 수 있다. 또한, 탄소 1몰당 2몰~4몰을 환원할 수 있는 탄화수소 등을 탄소의 공급원으로서 이용할 수 있다. 이와 같이, 환원제로서의 탄소의 존재 하에서 환원 용융 처리를 행함으로써, 유가 금속을 효율적으로 환원하여, 유가 금속을 포함하는 합금을 보다 효과적으로 얻을 수 있다. 또한, 탄소를 이용한 환원에서는, 예컨대 알루미늄 등의 금속 분말을 환원제로서 환원하는 테르밋 반응을 이용하는 경우에 비해, 매우 안전성이 높다는 이점도 있다.

[0052] 또한, 환원제인 탄소로서는, 인공 흑연이나 천연 흑연 외에, 제품이나 후공정에서 불순물을 허용할 수 있는 정도이면, 석탄이나 코크스 등을 사용할 수도 있다. 또한, 환원 용융 처리에서는, 암모니아나 일산화탄소를 첨가하도록 하여도 좋다.

[0053] 이때, 탄소의 존재량을 적절하게 조절하는 것이 바람직하다. 탄소의 존재량이 지나치게 많으면, 산화 배소물 중에 인이 포함되어 있는 경우에, 그 탄소에 의해 인의 대부분이 환원되고, 구리, 니켈, 코발트 등의 유가 금속을 포함하는 합금 중에 분배되어, 유효하게 제거할 수 없어, 인 품위가 높은 합금이 되어 버린다. 한편, 탄소의 존재량이 지나치게 적으면, 인은 유효하게 제거되어 인 품위가 낮은 합금을 얻을 수 있지만, 유가 금속이 유효하게 환원되지 않아, 유가 금속의 회수율이 저하된다. 또한, 탄소의 존재량은, 산화 배소물에 잔존한 인의 함유량 외에, 환원제로서 사용하는 탄소(탄소 공급원)의 가격과 회수하는 유가 금속의 가격의 차(가격차) 등을 고려하여 증감할 수 있다.

[0054] 구체적으로, 환원 공정 S4에 있어서의 환원 용융 처리에서는, 바람직하게는, 처리 대상의 산화 배소물 100 질량%에 대하여 7.5 질량%를 초과하고 10 질량% 이하가 되는 비율, 보다 바람직하게는, 8.0 질량% 이상 9.0 질량% 이하가 되는 비율의 양의 탄소의 존재 하에서 처리한다. 이와 같이 하여 탄소의 존재량을 컨트롤함으로써, 유가 금속을 유효하게 환원하여 회수율을 향상시키는 한편, 인의 환원을 억제함과 더불어 인을 유효하게 분리하여 인 품위가 낮은 합금을 얻을 수 있다.

[0055] 탄소의 존재량은, 전술한 바와 같이, 환원 용융 처리에 있어서 흑연 등을 첨가함으로써 조절할 수 있다. 여기서, 엄밀하게는, 산화 배소 공정 S3에서의 산화 배소 처리에 의해 산화 제거되지 않은 탄소의 양도 포함되어 조절하는 것이 바람직하다. 즉, 탄소의 존재량이란, 환원 용융 처리에서 첨가하는 탄소의 양뿐만 아니라, 산화 배소물 중에 잔류한 탄소의 양도 포함된다. 단, 전술한 바와 같이, 산화 배소 공정 S3에서는, 특정량의 산화제를 도입하고, 또한 특정 온도 범위의 조건으로 산화 배소 처리를 행하고 있기 때문에, 원료에 포함되는 탄소는 유효하게 제거되며, 얻어지는 산화 배소물에는 거의 탄소가 포함되어 있지 않다. 이것으로부터, 환원 용융 처리에 있어서의 탄소량에 관해서는, 탄소의 첨가량이 실질적으로 존재량이 되고, 첨가하는 탄소에 의해 자유롭게 조절할 수 있다.

[0056] 환원 용융 처리에 있어서의 온도 조건(용융 온도)으로서, 특별히 한정되지 않지만, 1320℃ 이상 1600℃ 이하의 범위로 하는 것이 바람직하고, 1450℃ 이상 1550℃ 이하의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 예컨대, 50 질량% 이상의 코발트를 포함하는 구리 합금이면 대략 용점은 1380℃ 이상이 되고, 50 질량% 이상의 니켈을 포함하는 구리 합금이면 대략 용점은 1320℃ 이상이 된다. 따라서, 1320℃ 이상에서의 온도에서 환원 용융함으로써, 구리, 니켈, 코발트 등의 유가 금속을 합금으로서 회수하기 쉬워진다. 또한, 1450℃ 이상에서 환원 용융하면, 얻어지는 합금의 유동성이 매우 양호해지고, 불순물 성분과 유가 금속의 분리 효율이 향상되어 보다 바람직하다. 한편, 용융 온도가 1600℃를 초과하면, 열에너지가 쓸데없이 소비되고, 도가니나 노벽 등의 내화물의 소모도 심해져, 생산성이 저하될 가능성이 있다. 그 때문에, 용융 온도로서는 1600℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0057] 환원 용융 처리에 있어서는, 플럭스를 이용하는 것이 바람직하다. 플럭스를 이용하여 환원 용융함으로써, 알루미늄 등의 산화물을 함유하는 슬래그를 플럭스에 용해시켜 제거할 수 있다.
- [0058] 플럭스로서는, 칼슘(Ca)을 주성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 예컨대, 산화칼슘이나 탄산칼슘을 이용할 수 있다. 인은 산화하면 산성 산화물이 되기 때문에, 슬래그의 조성은 염기성일수록 인을 슬래그에 분배하여 제거하기 쉬워진다. 그 때문에, 슬래그 중에서 염기성 산화물이 되는 칼슘이 많은 쪽이 좋고, 산성 산화물이 되는 규소(Si)는 적은 쪽이 좋다. 특히, 생성되는 슬래그 중의 이산화규소(SiO₂)/산화칼슘(CaO)의 질량비가 0.5 이하가 되도록 플럭스를 첨가하여 처리하는 것이 바람직하다. 또한, 산화알루미늄(Al₂O₃)의 비율이 크면 슬래그의 용점이 상승하기 때문에, 산화알루미늄을 용융하기 위해 충분한 양의 칼슘이 필요하고, 특히 슬래그 중의 산화칼슘(CaO)/산화알루미늄(Al₂O₃)의 질량비가 0.3 이상 2.0 이하가 되도록 플럭스를 첨가하여 처리하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 슬래그가 염기성이 되어, 산성 산화물을 생성하는 인을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0059] 환원 용융 처리에 있어서는, 분진이나 배출 가스 등이 발생하는 경우가 있지만, 종래 공지된 배출 가스 처리를 행함으로써 무해화할 수 있다.
- [0060] 또한, 환원 공정 S4에서의 환원 용융 처리를 거쳐 얻어진 합금에는, 회수 전에 황을 첨가하여도 좋고, 이에 따라 합금을 무르게 하여 파쇄하기 쉽게 할 수 있다. 합금을 파쇄함으로써 비표면적을 크게 할 수 있고, 이에 따라 습식 제련 프로세스에서의 침출성을 향상시킬 수 있다.
- [0061] 또한, 이상에 있어서는, 산화 배소 공정 S3을 거쳐 얻어진 산화 배소물에 대하여 환원 및 용융의 처리를 실행하여, 환원물을 일체화한 합금으로서 회수하는 방법을 설명하였으나, 환원과 용융을 동시에 행하는 것은 필수는 아니며, 각각의 공정을 독립적으로 행할 수도 있다.
- [0062] 구체적으로는, 우선, 환원 공정으로서, 산화 배소 공정 S3에 의해 얻어진 산화 배소물을 환원하여 환원물을 얻는다. 이 환원 공정은, 산화 배소 처리에 의해 산화된 알루미늄 등의 불필요한 산화물은 산화물인 채로, 산화 배소 처리에 의해 산화되어 버린 구리 등의 유가 금속의 산화물에 대해서는 환원하고, 다음 용융 공정에 있어서 환원물을 일체화한 합금으로서 회수한다.
- [0063] 환원 공정에서는, 예컨대, 500℃ 이상 1000℃ 이하의 온도(환원 온도)에서, 또한, 탄소의 존재 하에서 산화 배소물을 가열 환원한다. 환원 온도로서는 특별히 한정되지 않지만, 500℃ 이상 1000℃ 이하의 범위로 함으로써, 환원 시간을 단축할 수 있고, 또한 열에너지 비용을 억제하여, 환원 처리 효율을 높일 수 있다. 또한, 환원 온도가 500℃ 미만이면 환원 반응 효율이 낮아져 처리에 장시간이 소요되어 버리고, 한편, 환원 온도가 1000℃를 초과하면 산화 배소물을 환원하기 전에 소결이 일어나기 쉬워진다.
- [0064] 환원 처리는, 환원로를 사용하여 행할 수 있고, 환원로의 내부를 원하는 온도까지 버너 등을 이용하여 가열하며, 노 내에 장입한 산화 배소물을 가열 환원한다.
- [0065] 다음으로, 용융 공정에 있어서, 환원 공정을 거쳐 얻어진 환원물을 용융하여 합금화한다. 이와 같이 하여 환원물을 용융함으로써, 알루미늄 등의 산화물을 함유하는 슬래그와, 유가 금속인 구리, 니켈, 코발트 등을 포함하는 합금이 포함되는 용융물을 얻을 수 있다.
- [0066] 용융 공정에 있어서, 용융 처리에 있어서의 온도 조건(용융 온도)으로서, 특별히 한정되지 않지만, 1320℃ 이상 1600℃ 이하의 온도로 하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 처리에서는, 산화칼슘이나 탄산칼슘 등의 플럭스를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 처리에서는, 분진이나 배출 가스 등이 발생하는 경우가 있지만, 종래 공지된 배출 가스 처리를 행함으로써 무해화할 수 있다.
- [0067] **실시예**
- [0068] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여, 본 발명을 더욱 상세히 설명하였으나, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 페리튬 이온 전지를 포함하는 원료로부터 유가 금속을 포함하는 합금을 회수함에 있어서, 원료를 산화 배소함으로써 원료에 포함되는 탄소(C)를 제거하기 위한 처리(산화 배소 처리)의 조건에 대해서 검증하였다.
- [0070] (폐전지 전처리 공정)
- [0071] 우선, 처리 대상의 페리튬 이온 전지로서, 18650형 원통형 전지, 차재용의 각형 전지의 사용이 끝난 전지, 및 전지 제조 공정에서 회수한 불량품을 준비하였다. 그리고, 이 페리튬 이온 전지를 염수 중에 침지하여 방전시킨

후, 수분을 날리고, 260℃의 온도에서 대기 중에서 배소하여 전해액 및 외장캔을 분해 제거하여, 전지 내용물을 얻었다.

[0072] (분쇄 공정)

[0073] 다음으로, 전지 내용물을 분쇄기(상품명: 굿커터: (주)우지이에세이사쿠쇼 제조)에 의해 분쇄하였다. 분쇄물(폐전지의 분쇄물) 중의 탄소 함량은 26 질량%였다.

[0074] (산화 배소 공정)

[0075] 다음으로, 얻어진 분쇄물에 대하여, 하기 표 1에 나타내는 조건(처리 온도, 처리 시간, 산화제 첨가량(화학 당량))으로 산화 배소 처리를 행하였다. 산화 배소 처리는, 대기 중에 있어서 로터리 킬른을 가동시킴으로써 실시하였다. 또한, 산화제로서는, 공기를 도입하였다.

[0076] 또한, 처리 시간에 관해서는, 가열 온도를 750℃, 산화제 첨가량을 원료(폐전지의 분쇄물) 중의 탄소의 화학 당량의 2.0배량으로 고정하여 산화 배소 처리의 예비 시험을 행하고, 1.8시간 이상의 조건으로 결정하였다.

[0077] 하기 표 1에, 산화 배소 처리의 조건과, 처리에 의해 얻어진 산화 배소물 중의 탄소 함량(잔류 탄소의 함유량)을 측정된 결과를 나타낸다.

표 1

	처리 시간 (h)	가열 온도 (°C)	산화제 첨가량 (화학 당량)	잔류 C 함량 (질량%)
미처리	-	-	-	26
실시예1	1.8	750	2.0	0.33
실시예2	2.3	750	2.0	0.28
실시예3	2.7	750	2.0	0.08
실시예4	2.7	750	1.5	0.54
실시예5	2.7	750	3.0	0.02
비교예1	2.7	750	1.0	2.7
비교예2	2.7	1000	2.0	반응용 상태가 되어 정지

[0078]

[0079] 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~5에서 얻어진 산화 배소물 중의 탄소 함량은 1.0% 미만인 것이 되어, 유효하게 제거할 수 있었다. 그리고, 이와 같이 효과적으로 탄소를 제거한 산화 배소물에 대하여 환원 처리를 행함으로써, 불순물인 인의 함유를 저감시킨, 유가 금속을 포함하는 합금을 회수할 수 있는 것이 추측되었다.

[0080] 한편, 산화제 첨가량을 원료 중의 탄소의 화학 당량의 1.0배로 한 비교예 1에서는, 산화제의 도입량이 부족했기 때문인지 탄소의 산화 처리가 불충분해져, 산화 배소물 중의 탄소 함량은 2.0%를 초과하였다. 또한, 가열 온도를 1000℃로 한 비교예 2에서는, 산화 배소 처리 도중에 분쇄물이 반응용 상태가 되어 버렸기 때문에, 처리를 계속하는 것이 불가능해졌다.

도면

도면1

