



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월16일
 (11) 등록번호 10-1420501
 (24) 등록일자 2014년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 3/04 (2006.01) C22B 3/26 (2006.01)
 C22B 7/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0092417
 (22) 출원일자 2012년08월23일
 심사청구일자 2012년08월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0076686
 (43) 공개일자 2013년07월08일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-289867 2011년12월28일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP11050167 A*
 KR1019940007372 A*
 JP2011074410 A
 JP07138670 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이사
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고
 (72) 발명자
야마구찌 요스케
 일본 후쿠이켄 쓰루가시 와카이즈미쵸 1반지 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이사 쓰루가코오쵸오 내
고가 게이따로오
 일본 후쿠이켄 쓰루가시 와카이즈미쵸 1반지 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이사 쓰루가코오쵸오 내
아라카와 준이찌
 일본 이바라기켄 히따찌시 시로가네쵸 1쵸메 1방 2고 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이사 기쥬쵸 가히하쵸 센터 내
 (74) 대리인
성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이학왕

(54) 발명의 명칭 **금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법**

(57) 요약

본 발명의 과제는, 코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 금속 혼합 용액으로부터 효율적으로 금속군 B를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.

코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 금속 혼합 용액에 대해, 인산 에스테르계 추출제(이하, 「제1 추출제」라 함)와 옥심계 추출제(이하, 「제2 추출제」라 함)를 함유하는 혼합 추출제를 사용하여 용매 추출하고, 당해 금속 혼합 용액으로부터 금속군 B를 분리하는 것을 포함하는 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법이다.

특허청구의 범위

청구항 1

코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는, 리튬 이온 전지의 정극 활물질을 포함하는 폐재를 산 침출하여 얻어진 침출 후액인 금속 혼합 용액에 대해, 인산 에스테르계 추출제(이하, 「제1 추출제」라 함)와 옥심계 추출제(이하, 「제2 추출제」라 함)를 함유하는 혼합 추출제를 사용하여 용매 추출하고, 당해 금속 혼합 용액으로부터 금속군 B를 분리하는 것을 포함하는, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 추출제 및 제2 추출제의 체적비는, 제1 추출제:제2 추출제=1:1 내지 50:1인, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 혼합 용액의 pH가 1.5 내지 4.5인, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 추출제가 디-2-에틸헥실인산이고, 제2 추출제가 알도옥심계 추출제인, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 혼합 추출제 중의 제1 추출제 및 제2 추출제의 합계 농도는 10 내지 30체적%인, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, O/A비가 1 내지 5인, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법을 실시함으로써 얻어진 추출제(유기상)에 대해, 산성 수용액을 사용하여 세정함으로써, 당해 추출제(유기상)로부터 금속군 A를 분리하는 것을 포함하는, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 세정 후, 세정에 사용한 산성 수용액보다도 pH가 낮은 산성 수용액을 사용하여 역추출을 실시함으로써, 세정 후의 추출제(유기상)로부터 금속군 B를 분리하는 것을 포함하는, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 역추출 후, 역추출에 사용한 산성 수용액보다도 pH가 낮은 산성 수용액을 사용하여 스카벤징을 실시함으로써, 역추출 후의 추출제(유기상)에 잔류하고 있는 금속을 분리하는 것을 포함하는, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법.

명세서

기술분야

본 발명은, 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 리튬 이온 전지의 정극 활

[0001]

물질을 포함하는 폐재(廢材)를 산 침출함으로써 얻어진 금속 혼합 용액으로부터 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이온 전지는 하이브리드 자동차용으로서 급속하게 용도가 확대되고 있다. 나아가서는, 유닛의 고용량화에 의해 대형 전지의 생산량이 급증할 것이 예상된다. 또한, 리튬 이온 전지의 수요 확대에 수반하여, 리튬 이온 전지로부터의 유가 금속 회수 방법의 확립이 요구되고 있다.
- [0003] 리튬 이온 전지는, 주로 정극, 부극, 세퍼레이터, 하우징으로 이루어져 있고, 정극은 알루미늄박 등의 집전체 상에 망간, 코발트, 니켈 및 리튬 등을 포함하는 정극 활물질이 불소계 등의 바인더를 통해 집착된 구조로 되어 있다.
- [0004] 리튬 이온 전지의 리사이클 방법으로서, 사용 완료된 리튬 이온 전지를 소각, 파쇄하여 선별한 후의 원료를 사용하여 산 침출을 행한 후, 얻어진 침출액으로부터 용매 추출에 의해 각각의 금속을 추출 분리하는 방법이 제안되어 있다. 그러나 원료 중에 불순물로서 구리, 아연, 칼슘, 알루미늄 및 철이 포함되어 있으면, 산 침출에 의해 구리, 아연, 칼슘, 알루미늄 및 철이 침출되어, 목적 회수물인 코발트, 니켈 및 리튬의 품질을 저하시킨다. 그로 인해, 원료를 산 침출한 침출액 중에 구리, 아연, 칼슘, 알루미늄 및 철이 포함되어 있는 경우는, 구리, 아연, 칼슘, 알루미늄 및 철의 제거가 필요해지고 있었다.
- [0005] 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 제2010-180439호 공보(특허문헌 1)에서는, 중화 처리에 의해 철 및 알루미늄을 제거하는 방법이 기재되어 있다. 구체적으로는, 니켈 및 코발트와 철, 알루미늄 및 망간 그 밖의 불순물 원소를 함유하는 황산 산성 수용액으로부터 니켈을 회수하는 방법이며, 하기하는 공정 (1) 내지 (5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 황산 산성 수용액으로부터의 니켈 회수 방법이 개시되어 있다.
- [0006] 공정 (1):상기 황산 산성 수용액에, 아황산 가스와 공기 또는 산소 가스로 이루어지는 혼합 가스를 불어 넣으면서, 탄산칼슘을 첨가하여 산화 중화 처리를 행하여, 생성된 철 및 알루미늄을 함유하는 침전물 (a)를 제거한다.
- [0007] 공정 (2):상기 공정 (1)에서 얻어진 산화 중화 처리 후액에, 수산화칼슘을 첨가하여 중화 처리를 행하여, 니켈 및 코발트를 함유하는 혼합 수산화물을 분리 회수한다.
- [0008] 공정 (3):상기 공정 (2)에서 얻어진 혼합 수산화물을, 농도 50질량% 이상의 황산 용액 중에서 용해 처리를 행하여, 생성된 망간 및 석고를 함유하는 침전물 (b)를 제거하여 니켈 및 코발트의 농축액을 얻는다.
- [0009] 공정 (4):상기 공정 (3)에서 얻어진 농축액을, 인산 에스테르계 산성 추출제를 사용하여 용매 추출 처리를 행하여, 니켈을 함유하는 추출 잔액과 코발트를 함유하는 역추출액을 얻는다.
- [0010] 공정 (5):상기 공정 (4)에서 얻어진 추출 잔액에, 중화제를 첨가하여 중화 처리를 행하여, 생성된 수산화 니켈을 분리 회수한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2010-180439호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 그러나 일본 특허 출원 공개 제2010-180439호 공보(특허문헌 1)의 방법과 같이 중화 처리에 의해 철 및 알루미늄을 제거하는 방법이라면, 코발트 및 니켈이 중화시에 공침(共沈)되어 손실되는 비율이 높다고 하는 문제가 있다. 또한, 중화 처리에 의해 생성된 수산화 알루미늄, 수산화 철, 수산화 코발트 및 수산화 니켈은 여과성이 나빠, 고액(固液) 분리에 상당히 시간을 가지므로, 이 공정에 맞추어 다른 처리 공정 전체의 처리 속도를 느리게 조정할 필요가 있다.
- [0013] 따라서 본 발명은, 코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘,

알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 금속 혼합 용액으로부터 효율적으로 금속군 B를 분리하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 특정한 추출제를 조합하여 용매 추출하면, 매우 효율적으로 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철의 분리가 가능해지는 것을 발견하였다.
- [0015] 이상의 지식을 기초로 하여 완성한 본 발명은 일 측면에 있어서,
- [0016] 코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 금속 혼합 용액에 대해, 인산 에스테르계 추출제(이하, 「제1 추출제」라 함)와 옥심계 추출제(이하, 「제2 추출제」라 함)를 함유하는 혼합 추출제를 사용하여 용매 추출하고, 당해 금속 혼합 용액으로부터 금속군 B를 분리하는 것을 포함하는 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법이다.
- [0017] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 일 실시 형태에 있어서는, 제1 추출제 및 제2 추출제의 체적비는, 제1 추출제:제2 추출제=1:1 내지 50:1이다.
- [0018] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 다른 일 실시 형태에 있어서는, 금속 혼합 용액의 pH가 1.5 내지 4.5이다.
- [0019] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, 제1 추출제가 디-2-에틸헥실인산이고, 제2 추출제가 알도옥심계 추출제이다.
- [0020] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, 혼합 추출제 중의 제1 추출제 및 제2 추출제의 합계 농도는 10 내지 30체적%이다.
- [0021] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, O/A비가 1 내지 5이다.
- [0022] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, 상기 금속 혼합 용액이 리튬 이온 전지의 정극 활물질을 포함하는 폐재를 산 침출하여 얻어진 침출 후액이다.
- [0023] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, 상기한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법을 실시함으로써 얻어진 추출제(유기상)에 대해, 산성 수용액을 사용하여 세정함으로써, 당해 추출제(유기상)로부터 금속군 A를 분리하는 것을 포함한다.
- [0024] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, 세정 후, 세정에 사용한 산성 수용액보다도 pH가 낮은 산성 수용액을 사용하여 역추출을 실시함으로써, 세정 후의 추출제(유기상)로부터 금속군 B를 분리하는 것을 포함한다.
- [0025] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 또 다른 일 실시 형태에 있어서는, 역추출 후, 역추출에 사용한 산성 수용액보다도 pH가 낮은 산성 수용액을 사용하여 스카벤징(scavenging)을 실시함으로써, 역추출 후의 추출제(유기상)에 잔류하고 있는 금속을 분리하는 것을 포함한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, 코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 금속 혼합 용액으로부터 효율적으로 금속군 B를 분리할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명에 관한 금속 혼합 용액 중의 금속의 분리 방법의 일 실시 형태에 있어서는, 코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 금속 혼합 용액에 대해, 인산 에스테르계 추출제(이하, 「제1 추출제」라 함)와 옥심계 추출제(이하, 「제2 추출제」라 함)를 함유하는 혼합 추출제를 사용하여 용매 추출하고, 당해 금속 혼합 용액으로부터 금속군 B를 분리하는 것을 포함한다.

- [0028] 본 발명의 처리 대상이 되는 금속 혼합 용액으로서는, 코발트, 니켈 및 리튬 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 A와, 구리, 아연, 망간, 칼슘, 알루미늄 및 철 중 적어도 1종으로 이루어지는 금속군 B를 함유하는 한 특별히 제한은 없지만, 전형적으로는, 리튬 이온 전지의 정극 활물질을 포함하는 폐재를 산 침출하여 얻어진 침출 후액을 들 수 있다. 구체적으로는, 정극 활물질 메이커로부터 나오는 폐정극 활물질, 전지 메이커로부터 나오는 정극 활물질[경우에 따라서는, 부극 활물질 및 용제(PVDF나 NMP)가 혼련되어 있음]을 소각·건조한 것, 알루미늄박 등의 집전체에 바인더를 통해 정극 활물질이 접촉된 정극재, 정극재로부터 정극 활물질을 분리한 것, 일반적으로 전지 찌꺼기나 전지 파쇄분이라 불리는 전지 자체를 소각·파쇄·체 선별하거나 하여 정극 활물질을 분리한 것과 같은 것을 황산 등으로 산 침출하여 얻어진 침출 후액이다. 리튬 이온 전지 이외에 유래하는 것으로서는, Cu와 Ni를 함유하는 도금 슬러지 등을 들 수 있다.
- [0029] 전형적인 실시 형태에 있어서는, 침출 후액은 산성이다. 이러한 침출 후액은, 전형적으로는, 0.1 내지 100g/L의 코발트, 0.1 내지 100g/L의 니켈, 0.001 내지 50g/L의 리튬, 0.001 내지 20g/L의 구리, 0.001 내지 20g/L의 아연, 0.1 내지 100g/L의 망간, 0.001 내지 20g/L의 칼슘, 0.001 내지 20g/L의 알루미늄, 0.001 내지 20g/L의 철을 함유한다. 이러한 침출 후액은, 보다 전형적으로는, 1 내지 80g/L의 코발트, 1 내지 80g/L의 니켈, 0.01 내지 20g/L의 리튬, 0.01 내지 10g/L의 구리, 0.01 내지 10g/L의 아연, 1 내지 80g/L의 망간, 0.01 내지 10g/L의 칼슘, 0.01 내지 10g/L의 알루미늄, 0.01 내지 10g/L의 철을 함유한다.
- [0030] 철의 함유량이 많은 경우는, 철은 용매 추출에 의해 추출되기 쉽지만 역추출하는 데 매우 높은 산 농도(낮은 pH)의 산과 접촉시킬 필요가 있고, 200g/L 정도의 산 농도(pH -0.6 정도)라면 용매 중에 남아 용매 중에 축적되어 가므로, 추출제를 별도로 뽑아내어 철을 제거하기 위한 작업이 필요해지므로, 고농도의 철은 용매 추출에 부적합하다. 따라서, 용매 추출 전에 미리 탈철(脫鐵)해 두는 것이 바람직하다. 탈철 방법으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 수용액 중의 2가의 철을 3가의 철로 산화시키면서 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 중화한 후, 고액 분리하는 방법이 있다. 철의 산화 중화 처리는, 금속 혼합 용액을 60 내지 80℃(예:70℃)로 가온하고, pH 3.5 내지 4.0으로 조정하면서 공기 불어넣기 방법이나, 40 내지 60℃(예:50℃)로 가온하고, pH 3.5 내지 4.0으로 조정하면서 과산화수소 등의 산화제를 용액 중으로 송입하는 방법 등이 있다.
- [0031] 금속 혼합 용액의 pH는 지나치게 낮으면 용매 추출시의 pH 조정이 곤란해지는 한편, 지나치게 높으면 코발트나 니켈까지 추출되는 경우가 있다. 따라서, 금속 혼합 용액의 pH는 1.5 내지 4.5로 조정하는 것이 바람직하고, 2.5 내지 4.0으로 조정하는 것이 보다 바람직하다. pH의 조정 방법은 특별히 제한은 없고, 공지의 임의의 방법을 사용하면 좋지만, 예를 들어 알칼리 또는 산을 첨가하는 것을 들 수 있다. 전형적인 침출 후액은 pH가 1.0 내지 3.0 정도로 낮으므로 알칼리를 첨가하는 일이 많지만, 그 경우는, 가성 소다나 암모니아의 알칼리를 사용하는 것이 바람직하고, 가성 소다를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0032] 본 발명에 있어서는 특정한 추출제를 혼합하여 사용하는 것을 특징 중 하나로 하고 있다. 제1 추출제 및 제2 추출제를 병용함으로써, 금속 혼합 용액으로부터의 금속군 B의 분리 효율이 현저하게 향상된다.
- [0033] 제1 추출제는 인산 에스테르계의 추출제이며, 인산 에스테르로서는 한정적은 아니지만 디-2-에틸헥실인산(상품명:D2EHPA 또는 DEHPA) 등을 들 수 있다.
- [0034] 제2 추출제는 옥심계 추출제이며, 바람직하게는 알도옥심이나 알도옥심이 주성분인 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 한정적은 아니지만, 2-히드록시-5-노닐아세토페논옥심(상품명:LIX84), 5-도데실살리실알도옥심(상품명:LIX860), LIX84와 LIX860의 혼합물(상품명:LIX984), 5-노닐살리실알도옥심(상품명:ACORGA M5640)을 들 수 있고, 그 중에서도 주로 가격면의 이유에 의해 5-노닐살리실알도옥심이 바람직하다.
- [0035] 제1 추출제 및 제2 추출제의 체적비에는 특별히 제한은 없지만, 제2 추출제는 본래 구리를 선택적으로 추출하는 추출제이며, 제2 추출제는 구리의 추출을 촉진하는 역할을 담당하는 것과, 제2 추출제의 비율이 많으면 구리를 역추출하는 데 많은 산을 필요로 한다는 이유에 의해, 제1 추출제에 대해 제2 추출제의 체적이 적은 것이 바람직하다. 예를 들어, 제1 추출제 및 제2 추출제의 체적비는 제1 추출제:제2 추출제=1:1 내지 50:1로 하는 것이 바람직하고, 5:1 내지 15:1로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0036] 추출제는, 전형적으로는 탄화수소계 유기 용제로 희석하여 사용할 수 있다. 유기 용제로서는 방향족계, 파라핀계, 나프텐계 등을 들 수 있다. 본 발명에 관한 금속 혼합 용액의 분리 방법의 일 실시 형태에 있어서는, 혼합 추출제 중의 제1 추출제 및 제2 추출제의 합계 농도가 10 내지 30체적%로 되도록 희석할 수 있고, 점도, 분상성(分相性), 추출 속도, 추출 용량의 이유에 의해, 20 내지 25체적%로 되도록 희석하는 것이 바람직하다.
- [0037] 추출의 순서는 통상의 방법을 따르면 된다. 일례를 들면, 금속 혼합 용액(수상)과 상기 추출제(유기상)을 접촉

시키고, 전형적으로는 믹서로 이들을 교반 혼합(예:200 내지 500rpm으로 5 내지 60분)하여, 금속군 B의 이온을 추출제와 반응시킨다. 추출은, 상온(예:15 내지 25℃) 내지 60℃ 이하에서 실시하고, 추출 속도, 분상성, 유기 용제의 증발의 이유에 의해 35 내지 45℃에서 실시하는 것이 바람직하다. 추출시의 평형 pH는 2.0 내지 4.0으로 하는 것이 바람직하지만, 추출물이나 A1의 수산화물 발생의 이유에 의해 2.7 내지 3.0으로 하는 것이 보다 바람직하다. 추출 반응이 일어나면 pH가 저하되는 경향이 있지만, 추출시에 가성 소다 등의 알칼리를 적절하게 첨가함으로써 pH 조정할 수 있다. 그 후, 세틀러에 의해, 혼합한 유기상과 수상을 비중차에 따라 분리한다. 용매 추출은 반복하여 행해도 좋고, 예를 들어 유기상과 수상이 향류(向流) 접촉하도록 한 다단 방식으로 할 수도 있다.

[0038] O/A비(수상에 대한 유상의 체적비)는, 추출하고자 하는 금속의 함유량에 의존하지만, 믹서 세틀러에 의한 조업을 고려하면 0.1 내지 10으로 하는 것이 바람직하고, 1 내지 5가 보다 바람직하다.

[0039] 용매 추출 후의, 금속군 A 및 금속군 B를 함유하는 추출제(유기상)에 대해서는, 세정을 행할 수 있다. 세정은 역추출액이나 황산, 염산 등의 산성 수용액을 사용하여, 믹서 등에 의해 교반 혼합(예:200 내지 500rpm으로 5 내지 60분)함으로써 실시할 수 있다. 액으로서의 제품 품질, 설비 부식 방지, 배수 중의 염화물 이온 농도 제한의 이유에 의해 황산을 사용하는 것이 바람직하고, 고농도의 Mn, 예를 들어 30 내지 60g/L의 Mn을 포함하는 황산 수용액을 세정에 사용하면 추출되기 쉬운 Mn이 유기상으로 추출되고, 반대로 추출되기 어려운 Co는 수상으로 이행하기 쉽다. 세정 후액은 추출 전액으로 복귀시킬 수 있다. 세정액의 pH는 추출한 금속군 A를 세정한다고 하는 이유에 의해 1.0 내지 2.5로 조정하는 것이 바람직하고, 1.5 내지 2.3으로 조정하는 것이 보다 바람직하다. 세정은, 상온(예:15 내지 25℃) 내지 60℃ 이하에서 실시할 수 있고, 세정 속도, 분상성, 유기 용제의 증발의 이유에 의해 35 내지 45℃에서 실시하는 것이 바람직하다. 세정함으로써, 금속군 B는 유기상측에 가능한 한 유지한 상태에서, 용매 추출시에 유기상측에 잔류한 금속군 A의 대부분을 수상측으로 이동시킬 수 있어, 금속군 A의 회수율을 높일 수 있다.

[0040] 세정 후의, 금속군 B를 함유하는 추출제(유기상)에 대해서는, 역추출을 행할 수 있다. 역추출은 황산, 염산 등의 산성 수용액을 사용하여, 믹서 등에 의해 교반 혼합(예:200 내지 500rpm으로 5 내지 60분)함으로써 실시할 수 있다. 역추출액으로서의 제품 품질, 설비 부식 방지, 배수 중의 염화물 이온 농도 제한의 이유에 의해 황산을 사용하는 것이 바람직하다. 역추출액의 pH는 추출한 금속 B를 역추출하는 것과, 후공정으로 이행하는 산의 양을 적게 하는 이유에 의해, 세정에 사용하는 산성 수용액보다도 pH를 낮게 하고, -0.6 내지 2.0(황산 농도 0.5 내지 200g/l)으로 조정하는 것이 바람직하고, -0.3 내지 0.3(황산 농도 25 내지 100g/l)으로 조정하는 것이 보다 바람직하다. 역추출은, 상온(예:15 내지 25℃) 내지 60℃ 이하에서 실시할 수 있고, 역추출 속도, 분상성, 유기 용제의 증발의 이유에 의해 35 내지 45℃에서 실시하는 것이 바람직하다. 역추출함으로써, 금속군 B의 대부분을 수상측으로 이동시킬 수 있다. 이에 의해, 수상측으로 이동한 금속군 B를 중화 등에 의해 다시 처리할 수 있다.

[0041] 역추출 후의 추출제(유기상)에 대해서는, 추출제(유기상) 중에 남아 있는 금속을 제거하는 것을 목적으로 하여 스카벤징을 실시할 수 있다. 스카벤징은, 황산, 염산 등의 산성 수용액을 사용하여, 믹서 등에 의해 교반 혼합(예:200 내지 500rpm으로 5 내지 60분)함으로써 실시할 수 있다. 스카벤징액으로서의, 제품 품질, 설비 부식 방지, 배수 중의 염화물 이온 농도 제한의 이유에 의해 황산을 사용하는 것이 바람직하다. 스카벤징액의 pH는 역추출 후에 추출제(유기상) 중에 남아 있는 금속을 가능한 한 많이 제거하는 것과, 후공정으로 이행하는 산의 양을 적게 하는 이유에 의해 역추출에 사용하는 산성 수용액보다도 pH를 낮게 하고, -0.9 내지 0.3(황산 농도 25 내지 400g/L)으로 조정하는 것이 바람직하고, -0.7 내지 -0.3(황산 농도 100 내지 250g/L)으로 조정하는 것이 보다 바람직하다. 스카벤징은, 상온(예:15 내지 25℃) 내지 60℃ 이하에서 실시할 수 있고, 스카벤징 속도, 분상성, 유기 용제의 증발의 이유에 의해 35 내지 45℃에서 실시하는 것이 바람직하다. 스카벤징함으로써, 금속군 B의 역추출 후에 추출제(유기상) 중에 남아 있는 금속의 대부분을 수상측으로 이동시킬 수 있다. 이에 의해, 추출제를 재이용할 수 있다.

[0042] [실시예]

[0043] 이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 실시예는 예시 목적이며 발명이 한정되는 것을 의도하지 않는다.

[0044] (제1 실시예)

[0045] 리튬 이온 전지의 전지 파쇄분을 황산 침출하여 얻어지는 침출 후액을 모방한 각종 금속을 포함하는 추출 전액(pH:3.8)을 준비하였다. 각 금속의 농도는 표 1에 나타내고 있다.

[0046] 또한, 각 금속의 농도는 ICP에 의해 측정하였다.

[0047] 또한, 디-2-에틸헥실인산(상품명:D2EHPA)을 23체적%, 5-노닐살리틸알도옥심(상품명:ACORGA M5640)을 2체적%, 직쇄계 탄화수소가 주성분인 유기 용제(상품명:ShellSol D70)를 75체적%를 함유하는 추출제를 준비하였다.

[0048] 추출 전액과 추출제를 O/A비=3이 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(추출단수:3단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm)하여, 용매 추출을 행하였다. 이때, 믹서 세틀러 중에 pH 조정을 위한 가성 소다를 첨가하였다. 추출시의 평균 pH는 2.9였다. 각 단의 추출단에 있어서의 교반 시간은 15분으로 하였다. 추출시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 추출 후액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 2에 나타낸다. 분배율은 (추출 후액 중의 금속량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(추출 후액 중의 Na량)/(추출 전액 중의 Na량+첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

표 1

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	9000	48000	9700	5900	8100	1200	63	1500	92	210

[0049]

표 2

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	30	38000	8000	6100	15000	<0.1	<0.1	44	<0.1	<0.1
분배율 (%)	0.3	96	99	95	99	<0.1	<0.1	2.6	<0.1	<0.1

[0050]

[0051] 상기한 결과로부터, Mn, Fe, Al, Cu, Zn 및 Ca의 대부분은 유상층으로 이행한 것을 알 수 있다. 그리고 용매 추출 후에도 Co, Ni 및 Li는 거의 손실되는 일 없이, 수상층에 남아 있는 것을 알 수 있다.

[0052] 다음에, 추출 후의 유기상을 세정액(pH=1.7의 Mn 농도가 51,000mg/L의 황산 수용액)을 사용하여 세정하였다. 세정은 추출 후의 유기상과 세정액을 O/A비=1이 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(세정단수:1단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm)함으로써 행하였다. 세정단에 있어서의 교반 시간은 29분으로 하였다. 세정시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 세정액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 3에 나타낸다. 분배율은 (세정액 중의 금속량 증가량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(세정액 중의 Na량 증가량)/(추출 전액 중의 Na량+첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

표 3

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	51000	3700	210	530	240	1300	1	390	17	310
분배율 (%)	<0.1	4.5	1.2	5.0	1.3	54	<0.1	9.6	4.8	23

[0053]

[0054] 상기한 결과로부터, 추출된 Co, Ni 및 Li는 세정에 의해 대부분이 수상층으로 이행한 것을 알 수 있다. 세정액은 추출 전액으로 반복으로 한다.

[0055] 다음에, 세정 후의 유기상을 황산 수용액(H₂SO₄ 농도:75g/L;pH=-0.18)을 역추출액으로서 사용하여 역추출하였다. 역추출은 세정 후의 유기상과 역추출제를 O/A비=1이 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(역추출단수:1단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm)함으로써 행하였다. 역추출단에 있어서의 교반 시간은 29분으로 하였다. 추출시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 역추출 후액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 4에 나타낸다. 분배율은 (역추출액 중의 금속량 증가량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(역추출액 중의 Na량 증가량)/(추출 전액 중의 Na량+첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

표 4

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	41000	1500	80	200	84	2900	4	2800	230	750
분배율 (%)	97	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	44	0.7	73	89	74

[0056]

[0057] 상기한 결과로부터, Mn, Cu, Al, Zn 및 Ca의 대부분이 수상층으로 이행한 것을 알 수 있다. Co, Ni 및 Na가 검출되어 있지만, 대부분이 역추출액 중에 원래 혼입되어 있었던 분이다.

[0058] 역추출 후의 유기상에 대해서는, 다시 황산 수용액(H₂SO₄ 농도:200g/L;pH=-0.61)을 스카벤징액으로서 사용하여 스카벤징을 실시하였다. 스카벤징은 역추출 후의 유기상과 스카벤징액을 O/A비=1이 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(스카벤징단수:1단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm)함으로써 행하였다. 스카벤징단에 있어서의 교반 시간은 29분으로 하였다. 추출시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 스카벤징액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 5에 나타낸다. 분배율은 (스카벤징액 중의 금속량 증가량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(스카벤징액 중의 Na량 증가량)/(추출 전액 중의 Na량+첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

표 5

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	1600	72	1	27	29	210	11	1400	29	45
분배율 (%)	3.2	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	2.5	1.7	15	6.0	2.8

[0059]

[0060] 상기한 결과로부터, 역추출 후에 추출제(유기상) 중에 남아 있는 금속인 Mn, Cu, Fe, Al, Zn 및 Ca 중, Mn, Cu, Al, Zn 및 Ca의 거의 전량이 수상층으로 이행하고, Fe는 추출제(유기상) 중에 남았던 것을 알 수 있다. Co, Ni 및 Na가 검출되어 있지만, 대부분이 역추출액 중에 원래 혼입되어 있었던 분이다.

[0061] (제1 비교예)(D2EHFA만)

[0062] 리튬 이온 전지의 전지 파쇄분을 황산 침출하여 얻어지는 침출 후액을 모방한 각종 금속을 포함하는 추출 전액(pH:4.0)을 준비하였다. 각 금속의 농도는 표 6에 나타내고 있다.

[0063] 또한, 각 금속의 농도는 ICP에 의해 측정하였다.

[0064] 또한, 디-2-에틸헥실인산(상품명:D2EHFA)을 25체적%, 직쇄계 탄화수소가 주성분인 유기 용제(상품명:Shellsol D70)를 75체적%를 함유하는 추출제를 준비하였다.

[0065] 추출 전액과 추출제를 O/A비=4가 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(추출단수:3단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm)하여, 용매 추출을 행하였다. 이때, 믹서 세틀러 중에 pH 조정을 위한 가성 소다를 첨가하였다. 추출시의 평

형 pH는 2.9였다. 각 단의 추출단에 있어서의 교반 시간은 15분으로 하였다. 추출시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 추출 후액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 7에 나타낸다. 분배율은 (추출 후액 중의 금속량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(추출 후액 중의 Na량)/(추출 전액 중의 Na량+ 첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

표 6

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	6900	37000	7400	5200	6700	31	73	1200	2100	200

[0066]

표 7

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	<0.1	25000	6000	4200	15000	5	9	42	<0.1	<0.1
분배율 (%)	<0.1	71	85	85	99	17	13	3.7	<0.1	<0.1

[0067]

상기한 결과로부터, 제1 실시예에 비해 수상에 잔류한 Cu의 양이 많은 것을 알 수 있다. Cu가 수상에 잔류하고 있으면, 이 후에 Co를 추출할 때에 Cu도 함께 추출되어, Co의 추출액으로 Co 전해 채취를 행하는 경우이면 Co 전해 채취시에 함께 전착된다고 하는 문제가 발생한다. 또한, O/A비가 높은 편으로, 제1 실시예보다도 Co의 수상에의 분배율이 저하되었다.

[0068]

(제2 비교예)

[0069]

(ACORGA M5640만)

[0070]

리튬 이온 전지의 전지 파쇄분을 황산 침출하여 얻어지는 침출 후액을 모방한 각종 금속을 포함하는 추출 전액 (pH:3.5)을 준비하였다. 각 금속의 농도는 표 8에 나타내고 있다.

[0071]

또한, 각 금속의 농도는 ICP에 의해 측정하였다.

[0072]

또한, 5-노닐살리실알도옥심(상품명:ACORGA M5640)을 25체적%, 직쇄계 탄화수소가 주성분인 유기 용제(상품명:ShellSol D70)를 75체적%를 함유하는 추출제를 준비하였다.

[0073]

추출 전액과 추출제를 O/A비=1이 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(추출단수:3단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm)하여, 용매 추출을 행하였다. 이때, 믹서 세틀러 중에 pH 조절을 위한 가성 소다를 첨가하였다. 추출시의 평형 pH는 2.8이었다. 각 단의 추출단에 있어서의 교반 시간은 15분으로 하였다. 추출시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 추출 후액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 9에 나타낸다. 분배율은 (추출 후액 중의 금속량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(추출 후액 중의 Na량)/(추출 전액 중의 Na량+ 첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

[0074]

표 8

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	21000	17000	20000	6600	1000	860	2100	6200	440	미 분석

[0075]

표 9

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	21000	17000	20000	6600	1100	<0.1	2100	6200	440	미 분석
분배율 (%)	>99	>99	>99	>99	>99	<0.1	>99	>99	>99	-

[0076]

[0077] 상기한 결과로부터, Cu 이외에는 거의 추출되지 않고 수상에 잔류한 것을 알 수 있다.

[0078] (제2 실시예)

[0079] 리튬 이온 전지의 전지 파쇄분을 황산 침출하여 얻어지는 침출 후액을 모방한 각종 금속을 포함하는 추출 전액 (pH:3.8)을 준비하였다. 각 금속의 농도는 표 10에 나타내고 있다.

[0080] 또한, 각 금속의 농도는 ICP에 의해 측정하였다.

[0081] 또한, 디-2-에틸헥실인산(상품명:D2EHPA)을 20체적%, 5-노닐살리실알도옥심(상품명:ACORGA M5640)을 5체적%, 직쇄계 탄화수소가 주성분인 유기 용제(상품명:Shellsol D70)를 75체적%를 함유하는 추출제를 준비하였다.

[0082] 추출 전액과 추출제를 O/A비=4가 되도록 향류 다단 믹서 세틀러(추출단수:3단)를 사용하여 혼합 교반(400rpm) 하여, 용매 추출을 행하였다. 이때, 믹서 세틀러 중에 pH 조정을 위한 가성 소다를 첨가하였다. 추출시의 평형 pH는 3.2였다. 각 단의 추출단에 있어서의 교반 시간은 15분으로 하였다. 추출시의 액온은 25 내지 30℃로 유지하였다. 추출 후액(수상) 중의 각 원소의 농도 및 수상층에의 분배율을 표 11에 나타낸다. 분배율은 (추출 후액 중의 금속량)/(추출 전액 중의 금속량)의 계산식에 의해 산출하고, Na만(추출 후액 중의 Na량)/(추출 전액 중의 Na량+첨가한 가성 소다의 Na량)의 계산식에 의해 산출하였다.

표 10

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	7800	40000	7800	5800	7700	1200	59	1300	1900	180

[0083]

표 11

원소	Mn	Co	Ni	Li	Na	Cu	Fe	Al	Zn	Ca
농도 (mg/L)	0	14000	4500	4400	20000	<0.1	<0.1	8	<0.1	<0.1
분배율 (%)	<0.1	36	60	80	99	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	<0.1

[0084]

[0085] 제1 실시예에 비해 Co, Ni 및 Li의 수상에의 분배율이 낮았던 것을 알 수 있다. 이는, O/A비가 높은 편으로, 제1 실시예보다도 Co, Ni의 수상에의 분배율이 저하되었다. 또한, pH가 제1 실시예에 비해 높아, Al의 수산화물이 25%분 발생하였다. 이로 인해 실제로는, 추출 74%+수산화물로서 침전 25%+미추출 0.6%=100%(토탈)였다.