



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0028033
(43) 공개일자 2020년03월13일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22B 3/00 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C22B 23/0438 (2013.01) C22B 3/065 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7006158 (22) 출원일자(국제) 2018년09월11일 심사청구일자 2020년03월02일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월02일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/033683 (87) 국제공개번호 WO 2019/082533 국제공개일자 2019년05월02일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2017-204697 2017년10월23일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3</p> <p>(72) 발명자 히가키 다츠야 일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸 17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 니이하마 켄큐쇼 나이 다케노우치 히로시 일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸 17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 니이하마 켄큐쇼 나이 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 김태홍, 김진희</p>
--	---

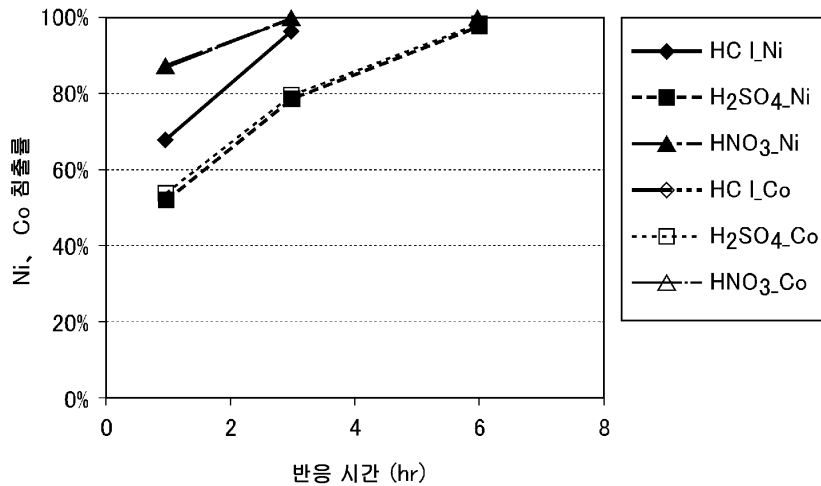
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **동과 니켈 및 코발트의 분리 방법**

(57) 요약

폐(廢)리튬 이온 전지를 건식 처리하여 얻어지는 동과 니켈과 코발트를 포함하는 내식성이 높은 합금 등의, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금으로부터, 효율 좋게 선택적으로 동과, 니켈 및 코발트를 분리할 수 있는 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법을 제공한다. 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금을, 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시켜, 동을 함유하는 고체와 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액을 얻는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 3/44 (2013.01)

C22B 7/007 (2013.01)

(72) 발명자

고바야시 히로시

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이
하마 겐큐쇼 나이

아사노 사토시

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이
하마 겐큐쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금을 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시켜, 동을 함유하는 고체와 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액을 얻는 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 황화제가 유황, 황화수소 가스, 황화수소나트륨 및 황화나트륨에서 선택되는 1종류 이상인 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금에 대하여, 상기 질산과 상기 황화제를 동시에 접촉시키거나, 또는 상기 황화제를 접촉시킨 후에 상기 질산을 접촉시키는 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금이, 리튬 이온 전지의 스크랩을 가열 용융하고, 환원하여 얻은 합금인 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금이 분상물이고, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금의 입경이 300 μm 이하인 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 동을 함유하는 고체와 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액을 분리한 후, 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액에 잔존하는 동을 제거하는 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 황화, 전해 채취 및 중화 침전에서 선택되는 1종 이상의 방법에 따라, 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액에 잔존하는 동을 제거하는 것인 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금으로부터 동과 니켈 및 코발트를 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기 자동차나 하이브리드 자동차 등의 차량 및 휴대 전화, 스마트 폰이나, 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기에는, 경량이며 대출력이라고 하는 특징을 갖는 리튬 이온 전지(이하 「LIB」라고도 칭함)가 탑재되어 있다.

[0003] LIB는 알루미늄이나 철 등의 금속제 또는 염화비닐 등의 플라스틱제의 외장관의 내부에, 동박을 부극 집전체에 이용하여 표면에 흑연 등의 부극 활물질을 고착시킨 부극재와, 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체에 니켈산리튬이나 코발트산리튬 등의 정극 활물질을 고착시킨 정극재를, 폴리프로필렌의 다공질 수지 필름 등을 포함하는 세퍼레이터와 함께 장입하고, 육불화인산리튬(LiPF₆) 등의 전해질을 포함한 유기 용매를 전해액로서 함침시킨 구조를 갖는다.

- [0004] LIB는 상기와 같은 차량이나 전자 기기 등의 속에 삽입되어 사용되면, 이속고 자동차나 전자 기기 등의 열화 또는 LIB의 수명 등으로 사용할 수 없게 되어, 폐(廢)리튬 이온 전지(폐LIB)가 된다. 또한 폐LIB는, 처음부터 제조 공정 내에서 불량품으로서 발생하는 경우도 있다.
- [0005] 이들 폐LIB에는, 니켈, 코발트나 동 등의 유가 성분이 포함되어 있고, 자원의 유효 활용을 위해서도, 유가 성분을 회수하여 재이용하는 것이 요구된다.
- [0006] 일반적으로 금속으로 만들어진 장치, 부재나 재료로부터 유가 성분을 효율적으로 회수하고자 하는 경우, 노 등에 투입하여 고온 하에서 전부 용해하고, 유가물의 메탈과, 폐기 처분 등이 이루어지는 슬래그로 분리하는 건식 제련의 기술을 이용한 건식 처리가 손쉽다고 생각된다.
- [0007] 예컨대 특허문헌 1에는, 건식 처리를 이용하여 유가 금속의 회수를 행하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 1의 방법을 폐LIB에 적용함으로써, 니켈, 코발트를 포함하는 동 합금을 얻을 수 있다.
- [0008] 이 건식 처리는, 고온으로 가열하기 위한 에너지가 필요하다고 하는 과제는 있지만, 여러 가지 불순물을 간단한 공정으로 처리하고, 일괄하여 분리할 수 있는 이점이 있다. 또한, 얻어지는 슬래그는 화학적으로 비교적 안정된 성상이기 때문에, 환경 문제를 야기할 염려가 없어, 폐기 처분하기 쉬운 이점도 있다.
- [0009] 그러나, 건식 처리로 폐LIB를 처리한 경우, 일부의 유가 성분, 특히 코발트의 대부분이 슬래그에 분배되어, 코발트의 회수 손실이 되는 것을 피할 수 없다고 하는 과제가 있었다.
- [0010] 또한, 건식 처리로 얻은 메탈은, 유가 성분이 공존한 합금이며, 재이용하기 위해서는, 이 합금으로부터 성분마다 분리하여, 불순물을 제거하는 정제가 필요하다.
- [0011] 건식법으로 일반적으로 이용되어 온 원소 분리의 방법으로서, 고온의 용해 상태에서부터 서냉함으로써, 예컨대 동과 납의 분리나 납과 아연의 분리를 행하는 방법이 있다. 그러나, 폐LIB와 같이 동과 니켈이 주된 성분인 경우, 동과 니켈은 전체 조성 범위에서 균일 용융하는 성질을 갖기 때문에, 서냉하여도 동과 니켈이 층형으로 혼합 고화할 뿐으로, 분리는 할 수 없다.
- [0012] 또한, 일산화탄소(CO) 가스를 이용하여 니켈을 불균화 반응시켜 동이나 코발트로부터 휘발시켜 분리하는 정제도 있지만, 맹독성의 CO 가스를 이용하기 때문에 안전성의 확보가 어렵다.
- [0013] 또한, 공업적으로 행해져 온 동과 니켈을 분리하는 방법으로서 혼합 매트(황화물)를 조분리(粗分離)하는 방법이 있다. 이 방법은, 제련 공정에서 동과 니켈을 포함하는 매트를 생성시키고, 이것을 전술한 경우와 동일하게 서냉함으로써, 동을 많이 포함하는 황화물과 니켈을 많이 포함하는 황화물로 분리하는 것이다. 그러나 이 방법에서도 동과 니켈의 분리는 조분리 정도에 머물기 때문에, 순도가 높은 니켈이나 동을 얻기 위해서는, 별도 전해 정제 등의 공정이 필요해지는 과제가 있다.
- [0014] 그 외의 방법으로서, 염화물을 거쳐 증기압차를 이용하는 방법도 검토되어 왔지만, 유독한 염소를 대량으로 취급하는 프로세스가 되기 때문에, 장치 부식 대책이나 안전 대책 등에서 공업적으로 알맞은 방법이라고는 말하기 어렵다고 하는 과제가 있었다.
- [0015] 또한, 동과 코발트의 분리, 코발트와 니켈의 분리에 관해서도 동일하다.
- [0016] 이와 같이, 습식법과 비교하여 건식법에서의 각 원소 분리 정제는, 조분리 레벨에 머무르거나 또는 고비용이라고 하는 결점을 가지고 있다.
- [0017] 한편, 산이나 중화나 용매 추출 등의 방법을 이용하는 습식 제련의 방법을 이용한 습식 처리는, 소비하는 에너지가 적고, 혼재하는 유가 성분을 개개로 분리하여, 직접 고순도의 품위로 회수할 수 있다고 하는 메리트가 있다.
- [0018] 그러나, 습식 처리를 이용하여 폐LIB를 처리하는 경우, 폐LIB에 함유되는 전해액 성분의 육불화인산 아니온(anion)은, 고온, 고농도의 황산이라도 완전히 분해시킬 수 없는 난처리물이며, 유가 성분을 침출한 산 용액에 혼합하게 된다. 또한, 이 육불화인산 아니온은 수용성의 탄산에스테르이기 때문에, 유가물을 회수한 후의 수용액으로부터 인이나 불소를 회수하는 것도 곤란하며, 배수 처리에 의해 공공 해역 등에 방출하는 것을 억제하기 어려워진다고 하는 과제가 있다.
- [0019] 또한, 산으로만 폐LIB로부터 유가 성분을 효율적으로 침출하여 정제에 제공할 수 있는 용액을 얻는 것은 용이하지 않다. 폐LIB 그 자체는 침출하기 어려워 유가 성분의 침출률이 부족하거나, 산화력이 강한 산을 이용하는 등

에 의해 강제적으로 침출하면, 유가 성분과 함께 회수의 대상이 아닌 알루미늄, 철이나 망간 등의 성분까지도 대량으로 침출되어, 이들을 처리하기 위한 중화제 첨가량이나 취급하는 배수량이 증가하거나 한다는 과제가 있다.

- [0020] 또한 산성의 침출액으로부터 용매 추출이나 이온 교환 등의 분리 수단을 거치기 위해 액의 pH를 조정하거나, 불순물을 중화하여 전물(澱物)에 고정하거나 하는 경우, 중화 전물의 발생량도 증가하기 때문에, 처리 장소의 확보나 안정성의 확보 등의 면에서 많은 과제가 있다.
- [0021] 또한 폐LIB에는 전하가 잔류하고 있는 경우가 있어, 그대로 처리하고자 하면 발열이나 폭발 등을 야기할 우려가 있어, 염수에 침지하여 방전하는 등의 수고가 드는 처치도 필요하다.
- [0022] 이와 같이 습식 처리만을 이용하여 폐LIB를 처리하는 것도, 반드시 유리한 방법이라고는 말할 수 없었다.
- [0023] 그래서, 전술한 건식 처리나 습식 처리 단독으로는 처리가 곤란한 폐LIB를 건식 처리와 습식 처리를 조합한 방법, 즉 폐LIB를 배소하는 등 건식 처리에 의해 불순물을 뿜 수 있는 한 제거하여 균일한 폐LIB 처리물로 하고, 이 처리물을 습식 처리하여 유가 성분과 그 이외의 성분으로 나누고자 하는 시도가 행해져 왔다.
- [0024] 이 건식 처리와 습식 처리를 조합한 방법에서는, 전해액의 불소나 인은 건식 처리에 의해 휘발하는 등에 의해 제거되고, 폐LIB의 구조 부품인 플라스틱이나 세퍼레이터 등의 유기물에 의한 부재는 분해된다.
- [0025] 그러나, 전술한 바와 같이 건식 처리를 거치면, 폐LIB에 함유되는 코발트가 슬래그에 분배됨으로써 생기는 회수 손실의 문제는 여전히 남는다.
- [0026] 건식 처리에 있어서의 분위기, 온도나 환원도 등을 조정함으로써, 코발트를 메탈로서 분배시켜, 슬래그에의 분배를 줄이도록 환원 용융하는 방법도 생각되지만, 이번에는 그와 같은 방법으로 얻어지는 메탈이 동을 베이스로 하여 니켈·코발트를 함유하는 난용성의 내식 합금을 형성해 버려, 유가 성분을 분리하여 회수하기 위해 산으로 용해하려고 해도 용해가 어려워진다고 하는 과제가 생겨 버린다.
- [0027] 또한, 예컨대 염소 가스를 이용하여, 상기 내식 합금을 산 용해하여도, 얻어지는 용해액(침출액)은 고농도의 동과 비교적 저농도의 니켈이나 코발트를 함유하게 된다. 이 중에서 니켈과 코발트는 용매 추출 등 공지의 방법을 이용하여 분리하는 것은 그다지 어렵지 않다. 그러나, 대량의 동을 니켈이나 코발트와 용이하게 또한 저비용으로 분리하는 것은 용이하지 않았다.
- [0028] 이와 같이 유가 성분인 동, 니켈이나 코발트 외에 여러 가지 회수 대상이 아닌 성분을 함유하는 폐LIB로부터, 효율적으로 동, 니켈, 코발트만을 분리하는 것은 어려웠다.
- [0029] 또한, 전술한 과제는, 폐LIB 이외의 동과 니켈과 코발트를 포함하는 폐전지로부터 동, 니켈 및 코발트를 분리하는 경우에 있어서도 동일하게 존재하고, 또한 폐전지 이외에 유래하는 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금으로부터 동, 니켈 및 코발트를 분리하는 경우에 있어서도, 동일하게 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0030] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2012-172169호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 소화63-259033호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0031] 본 발명은 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 페리튬 이온 전지를 건식 처리하여 얻어지는 동과 니켈과 코발트를 포함하는 내식성이 높은 합금 등의, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금으로부터, 효율 좋게 선택적으로 동과, 니켈 및 코발트를 분리할 수 있는 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0032] 본 발명자들은 전술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금을 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시킴으로써, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금으로부터 침출한 동을 황화동(고체)으로서 석출시키고 또한 침출한 니켈 및 코발트를 침출액 중에 잔류시킬 수 있기 때문에, 효율 좋게 선택적으로, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금으로부터, 동과, 니켈 및 코발트를 분리할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하의 것을 제공한다.
- [0033] (1) 본 발명의 제1 발명은, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금을, 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시켜, 동을 함유하는 고체와 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액을 얻는 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.
- [0034] (2) 본 발명의 제2 발명은, 상기 황화제가, 유황, 황화수소 가스, 황화수소나트륨 및 황화나트륨에서 선택되는 1종류 이상인 제1 발명에 기재된 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.
- [0035] (3) 본 발명의 제3 발명은, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금에 대하여, 상기 질산과 상기 황화제를 동시에 접촉시키거나, 또는 상기 황화제를 접촉시킨 후에 상기 질산을 접촉시키는 제1 또는 제2 발명 중 어느 하나에 기재된 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.
- [0036] (4) 본 발명의 제4 발명은, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금이, 리튬 이온 전지의 스크랩을 가열 용융하고, 환원하여 얻은 합금인 제1~제3 발명 중 어느 하나에 기재된 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.
- [0037] (5) 본 발명의 제5 발명은, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금이 분상물이고, 상기 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금의 입경은 300 μm 이하인 제1~제4 발명 중 어느 하나에 기재된 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.
- [0038] (6) 본 발명의 제6 발명은, 상기 동을 함유하는 고체와 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액을 분리한 후, 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액에 잔존하는 동을 제거하는 제1~제5 발명 중 어느 하나에 기재된 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.
- [0039] (7) 본 발명의 제7 발명은, 황화, 전해 채취 및 중화 침전에서 선택되는 1종 이상의 방법에 따라, 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액에 잔존하는 동을 제거하는 제6 발명에 기재된 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법이다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따르면, 동과 니켈과 코발트를 함유하는 합금으로부터, 효율 좋게 선택적으로 동과 니켈 및 코발트를 분리할 수 있고, 예컨대 페리튬 이온 전지를 가열 용융하여 환원하여 얻어지는 니켈과 코발트를 함유하며 난용성인 동 합금으로부터, 선택적으로 니켈과 코발트를, 동으로부터 효율 좋게 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0041] 그리고, 본 발명에 따라 합금으로부터 분리된 니켈과 코발트는 공지의 방법으로 분리하여, 각각 유효하게 고순도의 니켈이나 코발트의 메탈이나 염류로서 재이용할 수 있다. 또한, 합금으로부터 분리된 동은 동 제련에 알맞은 황화물의 형태이고, 그대로 동 제련로의 전로 등에 투입하여 전해 정제 등의 수단에 따라 고순도의 동을 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 질산, 염산 또는 황산 각각의, 2 당량에서의 반응 시간과 니켈, 코발트의 침출률의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 질산, 염산 또는 황산 각각의, 2 당량에서의 반응 시간과 동의 침출률의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「X~Y」(X, Y는 임의의 수치)라는 표기는, 「X 이상 Y 이하」의 의미이다.
- [0044] 본 실시형태에 따른 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법(이하, 단순히 「분리 방법」이라고 함)은, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금(이하, 단순히 「합금」이라고도 함)으로부터, 동과, 니켈 및 코발트를 분리하는 방법이다. 구체적으로, 이 분리 방법은, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금을, 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시켜, 동을 함유하는 고체와 니켈 및 코발트를 함유하는 침출액을 얻는다.

- [0045] 본 실시형태에 따른 분리 방법의 처리 대상은, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금이다. 상기 합금으로서는, 예컨대 자동차나 전자 기기 등의 열화에 의한 폐기나, 리튬 이온 전지의 수명에 따라 발생한 리튬 이온 전지의 스크랩(「폐리튬 이온 전지」라고도 칭함) 등의 폐전지를, 가열 용융하고 환원하여 얻어지는 합금, 즉 폐전지를 건식 처리하여 얻어지는 합금을 들 수 있다. 또한, 건식 처리를 행함으로써, 유기 용매, 알루미늄, 철, 망간, 인, 불소, 카본 등의 성분을 제거할 수 있다.
- [0046] 또한, 폐전지를 가열 용융하고 환원하여 얻어지는 합금을, 예컨대 판형으로 주조한 것을, 본 실시형태의 분리 방법의 처리 대상으로 하여도 좋다. 또한, 이 폐전지를 가열 용융하고 환원하여 얻어진 합금의 용탕에, 아토마이즈법을 적용하여 얻어지는 합금분 등의 분상물을, 처리 대상으로 하여도 좋다. 또한, 아토마이즈법이란, 고압의 가스나 물을 접촉시켜, 용탕을 비산 및 급냉(응고)시켜 분말을 얻는 방법이다. 그 외에, 선형으로 뽑아 적절하게 절단하여 봉재로 한 것을, 처리 대상으로 하여도 좋다.
- [0047] 분상물로 할 때에는, 합금의 입경은, 대략 300 μm 이하이면, 처리하기 쉽기 때문에 바람직하다. 한편, 지나치게 미세하면 비용이 드는 데다가, 먼지 발생이나 발화의 원인도 되기 때문에, 합금의 입경은, 대략 10 μm 이상이 바람직하다.
- [0048] 리튬 이온 전지를 건식 처리하여 얻어지는 합금은, 난용성의 내식성이 풍부한 동 합금으로, 종래 동, 니켈, 코발트를 효율 좋게 선택적으로 분리하기 어려웠지만, 본 실시형태에 따른 분리 방법에 의해, 효율 좋게 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 명세서에 있어서의 폐전지란, 사용이 끝난 전지뿐만 아니라, 제조 공정 내의 불량품 등도 포함하는 의미이다. 또한, 처리 대상에 폐전지를 포함하고 있으면 좋고, 폐전지 이외의 그 외의 금속이나 수지 등을 적절하게 더하는 것을 배제하는 것이 아니다. 그 경우에는 그 외의 금속이나 수지를 포함하여 본 명세서에 있어서의 폐전지이다.
- [0050] 본 실시형태에 있어서는, 이러한 합금을, 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시킨다. 이에 의해, 합금으로부터 침출된 동을 황화동으로서 석출시킬 수 있어, 동을 포함하는 고체가 얻어진다. 한편, 침출한 니켈 및 코발트는 침출액 중에 잔류한다. 이에 의해, 실시예에 나타내는 바와 같이, 효율 좋게 선택적으로 동과, 니켈 및 코발트를 분리할 수 있다. 동은 황화물로서 석출하기 때문에, 침출액 중에는 거의 존재하지 않도록 할 수 있고, 또한 니켈 및 코발트를 매우 높은 비율로 산성 용액(침출액)에 존재시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 매우 선택성이 높게, 동과, 니켈 및 코발트를 분리할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 실시형태와 같이 질산을 사용함으로써, 질산 이외의 산인 염산이나 황산을 사용하는 경우에 비해서, 니켈이나 코발트의 반응 속도, 즉 니켈이나 코발트의 침출액으로의 침출 속도를 크게 할 수 있다.
- [0052] 황화제 및 질산을 합금에 접촉시킴으로써 생기는 반응을 하기 반응식으로 나타낸다. 하기 식에 있어서는, 황화제로서 고체 유황(S)을 이용한 예를 나타낸다. 하기 식에 나타내는 바와 같이, 합금을 황화제와 접촉시켜 반응시킴으로써, 침출한 동의 황화물이 생성된다. 또한, 니켈이나 코발트는 질산으로 침출되어, 침출액 중에 이온으로서 존재한다. 또한, 침출한 니켈이나 코발트가 황화제와 반응하여 황화물이 생성된 경우라도, 질산이 존재하기 때문에, 니켈이나 코발트의 황화물은 분해되어, 니켈이나 코발트는 침출액 중에 존재하게 된다.
- [0053] 반응식
- [0054] $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$ (1)
- [0055] $\text{Ni} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$ (2)
- [0056] $\text{NiS} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$ (2)'
- [0057] $\text{Co} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$ (3)
- [0058] $\text{CoS} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$ (3)'
- [0059] 황화제로서, 단체(單體)의 유황을 이용할 수 있지만, 황화수소나트륨(수소화황화나트륨), 황화나트륨, 황화수소 가스와 같은 액체나 기체의 황화제를 이용하여도 좋다.
- [0060] 합금과 접촉시키는 질산의 양은, 예컨대 합금 중에 포함되는 니켈 및 코발트의 합계량에 대하여, 황산이 상기 식 (2)~(3) 등으로 구해지는 1 당량 이상, 바람직하게는 1.2 당량 이상, 보다 바람직하게는 1.2 당량 이상 11

당량 이하가 되는 양을 이용한다. 또한, 산 농도를 높게 함으로써 반응 속도를 크게 할 수 있다.

- [0061] 또한, 황화제의 양은, 합금 중에 포함되는 동의 양에 대하여, 상기 (1) 식으로 구해지는 1 당량 이상을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0062] 합금에 질산 및 황화제를 첨가하는 등에 의해 얻어지는 슬러리 농도, 즉 슬러리의 체적에 대한 합금의 질량의 비율(동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금의 질량/슬러리의 체적)은, 바람직하게는 20 g/ℓ 이상이다.
- [0063] 또한, 질산은 산화력이 강하기 때문에, 농질산을 이용하면 취급이 위험할 뿐만 아니라 동이 황화하지 않고 용출하거나, 또는 유황 등의 황화제를 분해하여 버릴 우려가 있다. 따라서, 질산은, 20~50 질량% 정도의 농도로 희석하여 이용하는 것이 바람직하다.
- [0064] 반응 온도는, 예컨대 50℃ 이상, 바람직하게는 75℃ 이상, 보다 바람직하게는 95℃ 이상이고, 이것을 반응 중 유지하는 것이 바람직하다. 95℃ 이상에서는, 예컨대 75℃ 미만에서의 반응과 비교하여, 반응 속도를 현저히 증가시킬 수 있다. 또한, 반응 시간은, 예컨대 1~6시간이다.
- [0065] 또한, 합금에 대하여 질산과 황화제를 동시에 접촉시키거나, 또는 황화제를 먼저 합금에 접촉시킨 후에 질산을 접촉시키는 것이 바람직하다. 황화제가 존재하지 않는 상태에서 합금에 질산을 접촉시키면, 종래와 같이 유가 성분의 침출률이 불충분한 데다가 합금에 일부 함유되는 철 등의 회수 대상이 아닌 성분까지도 침출하는 경우가 있어, 이후의 정제 공정에서의 부하가 증가하여 버린다고 하는 문제가 생긴다.
- [0066] 합금에, 질산이나 황화제를 접촉시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예컨대 질산에 합금이나 황화제를 첨가하는 등에 의해 혼합하고, 필요에 따라 교반하면 좋다. 또한, 황화제를 합금에 접촉시키기 위해, 건식 처리에 있어서 합금에 고체의 황화제를 함유 또는 도포하는 수단을 이용하여도 좋다.
- [0067] 본 실시형태에 따르면, 동과 니켈 및 코발트를 분리할 수 있지만, 합금으로부터 침출된 동이 일부 침출액에 잔존한 경우에 이 동이 침출 설비 등으로부터 그대로 배출되면, 니켈과 코발트를 분리하는 공정에서의 부하가 늘게 되어 바람직하지 못하다.
- [0068] 이 때문에, 본 실시형태의 분리 방법을 행하는 반응조의 출구에, 침출액에 잔존하는 동을 제거하는 탈동 설비를 마련하여, 탈동을 완전하게 행하고, 니켈·코발트의 분리 공정에 공급하도록 하여도 좋다. 침출액에 잔존하는 동을 제거하는 방법로서는, 황화제의 첨가, 전해 채취나, 중화제의 첨가에 의한 중화 전물의 생성 등을 들 수 있다.
- [0069] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법에 따라, 동과 니켈과 코발트를 함유하는 합금 중의 동을 황화하여 황화동으로서 침출 잔사를 형성하여, 침출액 중에 잔류하는 니켈 및 코발트와 효율 좋게 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0070] 또한, 본 실시형태의 동과 니켈 및 코발트의 분리 방법으로 얻어진 황화동은, 그대로 기존의 동 제련 공정의 원료로서 공급하여 애노드를 얻고, 이 애노드를 전해 정제하여 고순도의 동을 얻을 수 있다.
- [0071] 또한, 침출액에 침출된 니켈과 코발트는, 기존의 니켈 제련 공정에 공급하고, 용매 추출 등의 수단을 이용하여 니켈과 코발트를 분리하고, 전해 채취하여 니켈 메탈이나 코발트 메탈을 얻거나, 니켈염이나 코발트염으로서 정제하여, 재차 리튬 이온 전지의 원료로서 리사이클할 수 있다.
- [0072] **실시예**
- [0073] 이하에, 본 발명에 대해서 실시예를 나타내어 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 조금도 한정되는 것이 아니다.
- [0074] (실시예 1~3) 질산
- [0075] 페리튬 이온 전지(페리LIB)를 가열 용융하여 환원하는 건식 처리에 따라, 동과 니켈과 코발트를 함유하는 합금의 용탕을 얻고, 이것을 저면에 구멍을 뚫은 작은 도가니에 유입시키고, 구멍으로부터 흘러나온 용탕에, 고압의 가스나 물을 분무하여, 용탕을 비산, 응고시키고, 체질하여, 입경이 300 μm 이하인 분말형의 합금분(이하 편의적으로 이 합금분을 「아토마이즈분」이라고도 칭함)을 얻었다. 얻어진 합금분에 대해서, ICP 분석 장치를 이용하여 분석한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0076] 다음에 상기 합금분을 1.0 g 채취하였다. 또한, 합금분에서의 동 품위에 대하여 상기 (1) 식으로 나타낸 황화동을 형성하는 1 당량이 되는 0.35 g의 단체 유황(유황의 고체)을 준비하였다.

[0077] 또한, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여 상기 (2) 식 및 (3) 식으로 계산하는 2 당량이 되는 양의 14N-질산을 10 ml 취하여, 이것을 50 ml에 희석한 것을 준비하였다.

[0078] 이것을 95℃로 승온하고, 상기 1.0 g의 합금분과 0.35 g의 유황을 동시에 첨가하여, 1시간 내지 6시간 교반하였다. 각 시간 교반 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여, 동, 니켈, 코발트, 철, 유황의 각 성분의 농도를 구하였다. 각 실시예의 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2에 있어서, 교반 시간을 「시간」으로, 승온 온도를 「온도」로 기재한다. 여과 잔사의 질량 및 여과 후의 액량, pH, 산화 환원 전위 ORP(은/염화은 전극 기준)를 측정된 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을 구한 결과를 표 3에 나타낸다. 침출률은, 여액 중의 대상 원소의 질량을 아토마이즈분 중의 대상 원소의 질량으로 나눔으로써 구하였다. 반응 시간과 니켈, 코발트의 침출률의 관계를 도 1에, 반응 시간과 동의 침출률의 관계를 도 2에 나타낸다.

표 1

[0079]

	ICP 분석값 (%)					
	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	S
아토마이즈분	76%	12%	12%	1.5%	0.06%	<0.1%

표 2

	아톰마 이조민 (%)	산			S		시간 (hr)	온도 (°C)	전사 (%)	여과물			여액: ICP 분석값 (g/l)					
		종류	당량 (vsCo, Ni)	액량 (ml)	당량 (vsCu)	양 (g)				액량 (ml)	pH	ORP (mV)	Cu	Ni	Co	Fe	S	
실시예 1	1.0	HNO ₃ (14N)	2	1.2	1	0.35	1	95	-	50	-	-	3.08	2.09	2.10	0.25	0.03	
실시예 2	1.0	HNO ₃ (14N)	2	1.2	1	0.35	3	95	-	49	-	-	3.25	2.46	2.48	0.041	0.032	
실시예 3	1.0	HNO ₃ (14N)	2	1.2	1	0.35	6	95	1.01	48.5	4.78	387	2.98	2.51	2.51	0.0003	0.006	
비교예 1	1.0	HNO ₃ (14N)	2	1.2	-	-	3	95	1.01	50	4.9	370	14.2	2.36	2.34	0.29	0.031	
시험예 1	1.0	HCl(11.64N)	2	1.44	1	0.35	3	95	0.98	44	0.81	274	0.002	2.62	2.64	0.32	0.017	
시험예 2	1.0	HCl(11.64N)	2	1.44	1	0.35	1	95	1.09	47.5	0.75	120	0.0002	1.72	1.78	0.22	0.004	
비교예 2	1.0	HCl(11.64N)	3.7	2.6	-	-	2	75	-	12	-	-	31	6.0	6.1	0.76	-	
시험예 3	1.0	H ₂ SO ₄ (64%)	2	0.84	1	0.35	1	95	-	50	-	-	0.009	1.25	1.29	0.16	4.36	
시험예 4	1.0	H ₂ SO ₄ (64%)	2	0.84	1	0.35	3	95	-	49	-	-	0.019	1.93	1.95	0.24	4.45	
시험예 5	1.0	H ₂ SO ₄ (64%)	2	0.84	1	0.35	6	95	0.99	47	1.3	350	0.370	2.45	2.47	0.3	5.13	
비교예 3	1.1	H ₂ SO ₄ (64%)	23.8	10.2	-	-	1	75	-	50	-0.36	562	0.51	0.16	0.17	0.027	-	
비교예 4	0.17	H ₂ SO ₄ (64%)	70	5	-	-	4	75	-	20	-	>1000	6.7	1.0	1.1	0.13	-	

표 3

	침출물(여액/아토마이즈분)			
	Cu	Ni	Co	Fe
실시예 1	20%	87%	88%	83%
실시예 2	21%	100%	100%	13%
실시예 3	19%	100%	100%	0.1%
비교예 1	93.4%	98%	98%	97%
시험예 1	0.0%	96%	97%	94%
시험예 2	0.0%	68%	70%	70%
비교예 2	49%	60%	61%	61%
시험예 3	0.1%	52%	54%	53%
시험예 4	0.1%	79%	80%	78%
시험예 5	2.3%	96%	97%	94%
비교예 3	3%	6%	6%	8%
비교예 4	100%	98%	100%	100%

[0081]

[0082]

(비교예 1) 질산

[0083]

실시예 1과 동일하게 하여 얻은 입경 300 μm 이하의 합금분을 1.0 g 채취하였다. 다음에, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여 2 당량이 되는 질산을 50 ml에 희석한 용액을 준비하고, 이 용액을 95℃로 승온하였다.

[0084]

계속해서 1.0 g의 상기 합금분을 첨가하여, 3시간 교반하였다. 그 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 실시예 1~3과 동일하게 하여, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여 각 성분의 농도를 구하였다. 비교예 1의 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 여과 잔사의 질량 및 여과 후의 액량, pH, 산화 환원 전위 ORP(은/염화는 전극 기준)를 측정된 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을, 실시예 1~3과 동일하게 하여 구한 결과를 표 3에 나타낸다.

[0085]

(시험예 1~2) 염산

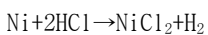
[0086]

실시예 1과 동일하게 하여 얻은 입경 300 μm 이하의 합금분을 1.0 g 채취하였다. 또한, 합금분에서의 동 품위에 대하여 상기 (1) 식으로 나타낸 황화동을 형성하는 1 당량이 되는 0.35 g의 단체 유황(유황의 고체)을 준비하였다.

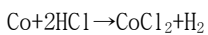
[0087]

또한, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여, 하기 식으로 계산하는 2 당량이 되는 양의 염산을 분취하고, 이것을 50 ml에 희석한 것을 준비하였다.

[0088]



[0089]



[0090]

이것을 95℃로 승온하고, 상기 1.0 g의 합금분과 0.35 g의 유황을 동시에 첨가하여, 1시간 내지 3시간 교반하였다. 각 시간 교반 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 실시예 1~3과 동일하게 하여, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여 각 성분의 농도를 구하였다. 각 시험예의 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 여과 잔사의 질량 및 여과 후의 액량, pH, 산화 환원 전위 ORP(은/염화는 전극 기준)를 측정된 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을, 실시예 1~3과 동일하게 하여 구한 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 반응 시간과, 니켈, 코발트의 침출률의 관계를 도 1에 나타낸다.

[0091]

(비교예 2) 염산

[0092]

실시예 1과 동일하게 하여 얻은 입경 300 μm 이하의 합금분을 1.0 g 채취하였다. 다음에, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여 3.7 당량이 되는 염산을 15 ml에 희석한 용액을 준비하고, 이 용액을 75℃로 승온하였다.

- [0093] 계속해서 1.0 g의 상기 합금분을 첨가하여, 2시간 교반하였다. 그 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 실시예 1~3과 동일하게 하여, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여 각 성분의 농도를 구하였다. 비교예 2의 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 여과 후의 액량을 측정한 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을, 실시예 1~3과 동일하게 하여 구한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0094] (시험예 3~5) 황산
- [0095] 실시예 1과 동일하게 하여 얻은 입경 300 μm 이하의 합금분을 1.0 g 채취하였다. 또한, 합금분에서의 동 품위에 대하여 상기 (1) 식으로 나타낸 황화동을 형성하는 1 당량이 되는 0.35 g의 단체 유황(유황의 고체)을 준비하였다.
- [0096] 또한, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여 하기 식으로 계산하는 2 당량이 되는 양의 황산을 분취하고, 이것을 50 ml에 희석한 것을 준비하였다.
- [0097] $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$
- [0098] $\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$
- [0099] 95℃로 승온하고, 상기 1.0 g의 합금분과 0.35 g의 유황을 동시에 첨가하여, 1시간 내지 6시간 교반하였다. 각 시간 교반 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 실시예 1~3과 동일하게 하여, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여 각 성분의 농도를 구하였다. 각 시험예의 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2에 있어서, 교반 시간을 「시간」으로, 승온 온도를 「온도」로 기재한다. 여과 잔사의 질량 및 여과 후의 액량, pH, 산화 환원 전위 ORP(은/염화은 전극 기준)를 측정한 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을, 실시예 1~3과 동일하게 하여 구한 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 반응 시간과, 니켈, 코발트의 침출률의 관계를 도 1에 나타낸다.
- [0100] (비교예 3) 황산
- [0101] 실시예 1과 동일하게 하여 얻은 입경 300 μm 이하의 합금분을 1.1 g 채취하였다. 다음에, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여, 23.8 당량이 되는 황산을 분취하고, 이것을 50 ml에 희석한 것을 준비하여, 이 용액을 75℃로 승온하였다.
- [0102] 계속해서 상기 합금분을 첨가하여, 4시간 교반하였다. 이때, 황화제는 첨가하지 않았다. 그 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여, 동, 니켈, 코발트, 철, 유황의 각 성분의 농도를 구하였다. 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 여과 후의 액량, pH, ORP를 측정한 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을 구한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0103] (비교예 4)
- [0104] 실시예 1과 동일하게 하여 얻은 입경 300 μm 이하의 합금분을 0.17 g 채취하였다. 다음에, 합금분에 함유되는 니켈과 코발트의 합계량에 대하여, 70 당량이 되는 황산을 분취하고, 이것을 20 ml에 희석한 것을 준비하여, 이 용액을 75℃로 승온하였다.
- [0105] 계속해서 상기 합금분을 첨가하여, 4시간 교반하였다. 또한, 그동안, 70 당량의 황산으로 용해 중인 용액에 ORP가 1000 mV 이상이 될 때까지 과황산 Na를 첨가하였다. 그 후, 여과를 행하여 고액 분리하고, 여액을 ICP 분석 장치를 이용하여 분석하여, 동, 니켈, 코발트, 철, 유황의 각 성분의 농도를 구하였다. 상기 침출 조건 및 ICP 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 여과 후의 액량, ORP를 측정한 결과도 표 2에 나타낸다. 또한, 동, 니켈, 코발트, 철의 각 원소의 침출률을 구한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0106] 표 2~3 및 도 1~2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~3에서는, 니켈, 코발트의 침출이 가능하고, 동도 동시에 약간 침출되고 있지만, 본 발명의 기본인 선택성이 있는 니켈, 코발트의 침출이 확인되었다. 구체적으로는, 니켈, 코발트의 침출률은 80% 이상이고, 각 실시예에 있어서의 동의 침출률보다 대폭 높았다. 이들 결과로부터, 동과 니켈과 코발트를 포함하는 합금을 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시킴으로써, 동을 황화동으로서 석출시키고, 침출액에 선택적으로 니켈과 코발트를 침출시켜, 동과, 니켈 및 코발트를 합금으로부터 효율 좋게 선택적으로 분리할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0107] 또한, 표 2~3 및 도 1~2에 나타내는 바와 같이, 황화제가 공존하는 조건 하에서 질산과 접촉시킨 실시예 1~3은, 황화제가 공존하는 조건 하에서 염산과 접촉시킨 시험예 1~2나 황산과 접촉시킨 시험예 3~5보다 반응 속

도가 컸다.

[0108] 또한, 황화제를 공존시키지 않고 질산과 접촉시킨 비교예 1에서는, 표 2~3에 나타내는 바와 같이, 동, 니켈, 코발트, 철은 거의 전량 용해되어, 선택성 없이 침출되어, 동과, 니켈 및 코발트를 분리하기 어려운 것이 확인되었다.

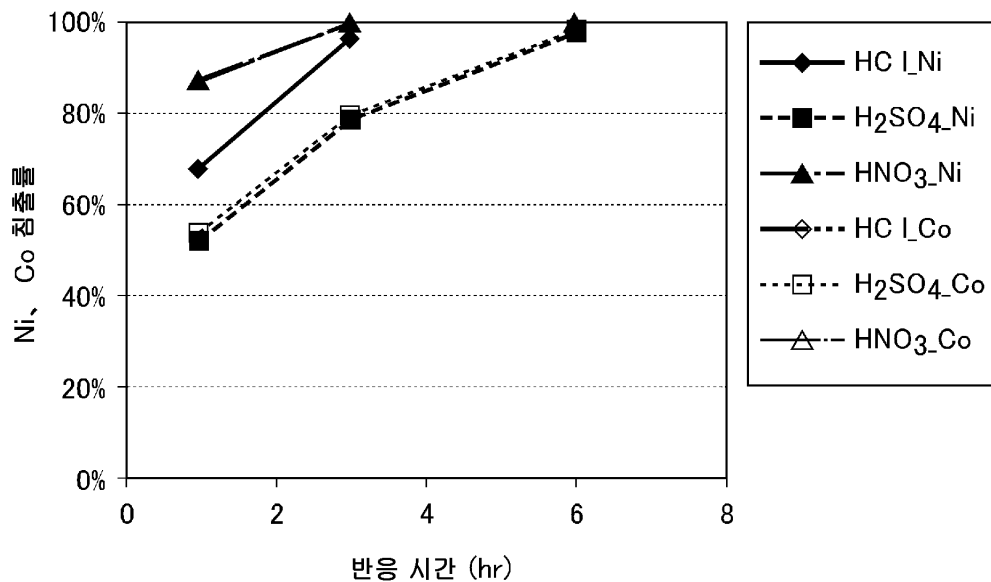
[0109] 황화제를 공존시키지 않고 염산과 접촉시킨 비교예 2에서는, 표 2~3에 나타내는 바와 같이, 동, 니켈, 코발트, 철이 함께 50% 내지 60% 정도의 침출률이 되어, 유가 성분의 침출률로서는 불충분한 값이고, 동시에 일률적으로 침출되었을 뿐으로, 유가 성분과 회수 불필요 성분의 분리도 불충분하였다.

[0110] 또한, 황화제를 공존시키지 않고 황산과 접촉시킨 경우는, 표 2~3에 나타내는 바와 같이, 과황산 Na를 첨가하지 않은 비교예 3에서도 동, 니켈, 코발트, 철은 5% 전후의 침출률이 되어, 선택성 없이 침출되는 것이 확인되었다. 또한, 황화제가 아니라 산화제인 과황산 Na를 첨가한 비교예 4에서는, 동, 니켈, 코발트, 철은 거의 전량 용해되어, 선택성 없이 침출되는 것이 확인되었다.

[0111] 이와 같이, 황화제를 첨가하지 않은 비교예 1~4에서는, 선택성 없이 침출되어, 동과, 니켈 및 코발트를 분리하기 어려운 것이 확인되었다.

도면

도면1



도면2

