

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0077108
(43) 공개일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/54 (2006.01) *B02C 23/08* (2006.01)
B03C 1/30 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/54 (2013.01)
B02C 23/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0166298

(22) 출원일자 2018년12월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

동우 화인켐 주식회사

전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)

(72) 발명자

이지훈

경기도 성남시 분당구 미금로 251, 709동 401호(금곡동, 청솔마을성원아파트)

최봉진

충청남도 아산시 배방읍 배방로 131, 108동 405호(한라비발디아파트)

(74) 대리인

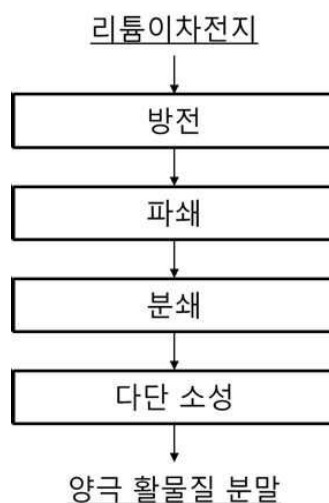
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법은 리튬이차전지 폐기물을 방전시키는 단계; 상기 방전된 리튬이차전지 폐기물을 파쇄하는 단계; 상기 파쇄된 파쇄물을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄물을 소성하는 단계;를 포함하고, 상기 소성하는 단계는 제1 소성 단계, 제2 소성 단계 및 제3 소성 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B03C 1/30 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬이차전지 폐기물을 방전시키는 단계;
 상기 방전된 리튬이차전지 폐기물을 파쇄하는 단계;
 상기 파쇄된 파쇄물을 분쇄하는 단계; 및
 상기 분쇄물을 소성하는 단계;
 를 포함하고,
 상기 소성하는 단계는 제1 소성 단계, 제2 소성 단계 및 제3 소성 단계를 포함하는,
 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제1 소성 단계는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되고,
 상기 제2 소성 단계는 500℃ 내지 750℃의 온도에서 수행되며,
 상기 제3 소성 단계는 800℃ 내지 1,000℃의 온도에서 수행되는 것인,
 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
 상기 제1 소성 단계는 0.1시간 내지 10시간 동안 수행되고,
 상기 제2 소성 단계는 0.1시간 내지 10시간 동안 수행되며,
 상기 제3 소성 단계는 0.1시간 내지 10시간 동안 수행되는 것인,
 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 분쇄된 분쇄물을 분급하는 단계;를 더 포함하는 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 분쇄물은 크기가 0.1mm 내지 10mm 로 분쇄된 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 리튬이차전지 폐기물은 전해질, 분리막, 전극 복합체 및 집전체로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬이차전지 폐기물은 폐리튬이차전지 및 리튬이차전지의 생산과정에서 발생하는 공정 스크랩(scrap) 중 1 이상을 포함하는 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방전은 상기 리튬이차전지를 천공; 또는,

염수(NaCl) 또는 증류수를 포함하는 방전 용액으로 부식시키는 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 분급하는 단계는 공기 비중 분리 단계를 포함하는 제1 분급 단계; 및 체거름 분리 단계를 포함하는 제2 분급 단계;를 포함하는 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬이차전지 폐기물은 SUS를 포함하고,

상기 분급된 파쇄물을 자력선별(magnetic separation)하여 상기 SUS를 제거하는 자력선별 단계;를 더 포함하는 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 자력선별 단계의 자석의 세기는 500 내지 30,000 가우스인 것인 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 그 중에서도, 특히 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 설퍼레이터 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충전 및 방전이 이루어진다. 리튬 이차전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고, 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질은 리튬과 함께, 니켈, 망간, 코발트와 같은 전이금속을 포함하는데, 상기 리튬 및 전이금속은 비교적 고가의 금속이며, 특히 코발트는 생산국의 수가 한정되어 있어, 세계적으로 그 공급이 불안정한 금속으로 알려져 있다. 따라서, 폐기 전극, 특히 양극으로부터 상기 리튬 및 니켈, 망간, 코발트와 같은 전이금속을 회수하여 원료로서 재활용하기 위한 시도가 계속되고 있다.

[0005] 대한민국 공개특허 제2012-0126946호는 리튬이온전지의 재생공정을 위한 전처리방법에 관한 것으로서, (1) 전해질, 분리막, 전극 복합체 및 집전체를 포함하고 있는 리튬이온전지 폐기물을 5 내지 15 mm의 크기로 파쇄하는 단계; (2) 파쇄물을 물로 세척하여 전해질을 제거한 후, 전해질이 제거된 파쇄물을 비중분리하여 분리막을 제거

하는 단계; 및 (3) 전해질 및 분리막이 제거된 과쇄물을 1~4M 농도의 황산 용액으로 처리하여 과쇄물 중 집전체에 부착되어 있는 전극 복합체를 집전체와 박리시켜 회수하는 단계를 포함하는, 리튬이온전지 재생공정의 전처리방법에 대한 내용을 개시하고 있다.

[0006] 대한민국 등록특허 제1,830,309호는 배터리 소성 및 소성가스 집진 처리방법에 관한 것으로서, 폐쇄형 관을 통해 일 방향으로 이송되는 전기자동차 폐 배터리를 400 ℃ 내지 1000 ℃의 의 온도로 소성하며 배출하고, 소성 시 발생하는 가스를 600 ℃ 내지 900 ℃의 온도로 열처리한 다음, 냉각 및 집진 처리하는 단계를 포함하고, 상기 냉각 처리는 열교환기를 통해 150 ℃ 내지 250 ℃의 온도로 상기 소성 시 발생하는 가스를 냉각시키고, 냉각 타워를 통해 상기 폐쇄형관 말단과 상기 열교환기에 냉각수의 공급 및 순환이 수행되는 것을 특징으로 하는, 배터리 소성 및 소성가스 집진 처리방법에 관한 내용을 개시하고 있다.

[0007] 그러나 종래의 전처리 방법의 경우 분쇄시 폭발 위험이 있으며, 전해질, 분리막, 집전체 등을 제거하는 공정이 다소 길고, 황산과 같은 용매를 사용하기 때문에 폐수처리 문제가 발생하거나, 또는 폐배터리를 일괄 소성하기 때문에 바인더, 전해액에 포함되었던 불순물이 존재할 수 있는 문제점이 있다.

[0008] 그러므로, 공정이 단축되고, 생산성이 우수한 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2012-0126946호 (2012.11.21)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제1,830,309호 (2018.02.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 종래의 복잡한 공정을 단축시킬 수 있고, 생산성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 리튬이차전지 폐기물을 방전시키는 단계; 상기 방전된 리튬이차전지 폐기물을 과쇄하는 단계; 상기 과쇄된 과쇄물을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄물을 소성하는 단계;를 포함하고, 상기 소성하는 단계는 제1 소성 단계, 제2 소성 단계 및 제3 소성 단계를 포함하는 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법은, 복잡한 단계의 공정 대신 소성 공정을 통하여 효율적으로 분리막, 전해질, 집전체, 전극 복합체의 분리·제거가 가능한 이점이 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정은 배치(batch)식 공정이 아닌 연속식 공정이 가능하기 때문에 배치간에 발생하는 분말 로스(loss)를 억제할 수 있고, 폐분말 생산성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법의 소성 profile을 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 분급 후 이미지(좌: 분급된 분리막, 케이스,극판; 우: 양극활물질)이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 다단 소성을 거쳐 얻은 양극활물질을 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 본 발명의 한 양태는, 리튬이차전지 폐기물을 방전시키는 단계; 상기 방전된 리튬이차전지 폐기물을 파쇄하는 단계; 상기 파쇄된 파쇄물을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄물을 소성하는 단계;를 포함하고, 상기 소성하는 단계는 제1 소성 단계, 제2 소성 단계 및 제3 소성 단계를 포함하는 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 리튬이차전지 폐기물은 전해질, 분리막, 전극 복합체 및 집전체로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 리튬이차전지 폐기물은 폐리튬이차전지 및 리튬이차전지의 생산과정에서 발생하는 공정 스크랩(scrap) 중 1 이상을 포함할 수 있다.
- [0021] 이하, 본 발명에 대하여 도 1을 참조하여 단계별로 구분하여 설명한다.
- [0023] **방전 단계**
- [0024] 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법은, 리튬이차전지 폐기물을 방전시키는 단계를 포함한다.
- [0025] 상기 방전은, 추후 폐리튬전지의 폭발을 방지하기 위하여 수행된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 방전은 상기 리튬이차전지를 천공; 또는, 염수(NaCl) 또는 증류수를 포함하는 방전용액으로 부식시키는 것일 수 있다.
- [0027] 바람직하게는, 상기 방전은 상기 리튬이차전지를 천공기를 이용하여 구멍을 뚫고, 염수로 부식시킴으로써 이루어질 수 있다.
- [0028] 상기 방전용액으로 부식시키는 시간과 염수의 농도는, 리튬이차전지의 형태에 따라 수소가스 발생량과 수산화물의 침전 발생량을 최소로 감소시킬 수 있도록, 적절히 조절할 수 있다.
- [0029] 예컨대, 농도가 0.1% 내지 4.0%인 NaCl과 같은 염수로 상온에서 12시간 이하, 바람직하게는 농도가 0.3% 내지 2.0%인 염수로, 상온에서 6시간 이하, 더욱 바람직하게는 농도가 0.5% 내지 1.0%인 염수로, 상온에서 4시간 이하로 부식시켜 방전시킬 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [0030] 상기 리튬이차전지 폐기물을 상기 천공 또는 염수로 부식시켜 방전하는 경우, 방전기를 이용하는 경우보다 작업자의 안전과 효율면에서 바람직하다. 방전기를 이용하는 경우 잔존하는 전압이 다소 남아있어 완전 방전까지 시간이 다소 소요될 수 있으나, 상기 천공 또는 염수로 부식시켜 방전하는 경우에는 시간의 시간의 단축이 가능하여 작업이 효율적인 이점이 있다.
- [0031] 방전의 완료 정도는 시간에 따른 전압감소를 통해 확인할 수 있다.
- [0032] 상기 방전 단계를 통하여 상기 리튬이차전지 내에 포함된 전해질의 대부분이 제거될 수 있다.
- [0034] **파쇄 단계**
- [0035] 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법은, 상기 방전된 리튬이차전지를 파쇄하는 단계를 포함한다.
- [0036] 상기 파쇄는 파쇄기에 의해 이루어질 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [0037] 상기 파쇄 단계를 통하여 파쇄물을 얻을 수 있다.
- [0038] 상기 파쇄 단계를 통하여 얻어지는 파쇄물은 크기가 0.1cm 내지 7cm, 바람직하게는 0.3cm 내지 5cm, 더욱 바람직하게는 0.5cm 내지 3cm일 수 있으며, 이 경우 이차전지 배터리를 파쇄 및 분해하여 양극활물질을 좀 더 수월

하게 회수할 수 있게 하는 이점이 있어 바람직하다.

[0039] 본 발명에 있어서, 상기 "파쇄물의 크기"는 파쇄물 입자의 바깥 치수 중 가장 큰 치수 값을 의미할 수 있다.

[0040] 상기 파쇄는 Shredder cutter를 이용하여 1차 파쇄하고, Cut crusher/Hammer crusher/ Roll crusher를 이용하여 2차 파쇄할 수도 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 상기 2차 파쇄 단계를 통하여 얻어지는 파쇄물은 크기가 0.1cm 내지 3cm, 바람직하게는 0.3cm 내지 2cm, 더욱 바람직하게는 0.5cm 내지 1cm 일 수 있으며, 이 경우 파쇄된 이차전지 배터리에서 부분적으로 분리막 및 양극/음극판의 분리가 용이한 이점이 있어 바람직하다.

[0043] 분쇄 단계

[0044] 상기 파쇄하는 단계에서 파쇄된 파쇄물은 분쇄 단계를 거침으로써 리튬 이차전지의 배터리케이스, 분리막, 극판, 양극물질/음극물질을 대부분 탈거하게 된다.

[0045] 상기 분쇄는 밀링(milling)에 의해 이루어질 수 있고, 구체적으로 상기 밀링은 기계적 밀링일 수 있다. 더욱 구체적으로, 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 제트 밀(jet-mill), 유성밀(planetary-mill) 및 어트리션밀(attrition-mill)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상에 의해 이루어질 수 있다. 구체적으로 전극 또는 전극 조립체의 경우 전술한 기계적 밀링을 통하여 분쇄될 수 있다.

[0046] 상기 분쇄의 대상이 활물질 슬러리일 경우에는 필터프레스(Filter press) 또는 원심분리기를 사용하여 포함하고 있는 용매(NMP)분리하고 건조기를 통해서 잔존하는 용매를 제거 후 응집된 활물질을 기계적 밀링기로 분쇄할 수 있다.

[0047] 상기 전극 또는 전극 조립체를 파쇄함에 따라 얻어진 파쇄물 중의 활물질을 추가적으로 파쇄할 경우에는 어트리션밀이 이용될 수 있으며, 상기 어트리션밀을 이용하여 습식 분쇄할 경우 분쇄 효율을 높일 수 있다. 상기 밀링은 0.1시간 내지 4.0시간, 바람직하게는 0.2시간 내지 2.0시간, 더욱 바람직하게는 0.3시간 내지 1.0시간 동안 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 다만, 상기 밀링이 상기 범위 내로 이루어지는 경우 공정시간이 단축되면서도 효율이 우수한 이점이 있어 바람직하다.

[0048] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 분쇄물은 크기가 0.1mm 내지 10mm, 바람직하게는 0.1mm 내지 7mm, 더욱 바람직하게는 0.1mm 내지 5mm일 수 있으며, 이 경우 분급단계에서의 양극활물질 회수 효율이 극대화될 수 있으므로 바람직하다.

[0049] 상기 "분쇄물의 크기"는 분쇄물 입자의 바깥 치수 중 가장 큰 치수 값을 의미할 수 있다.

[0051] 소성 단계

[0052] 본 발명에 따른 리튬이차전지의 재생공정을 위한 전처리 방법은 상기 분쇄물을 소성하는 단계를 포함하고, 상기 소성하는 단계는 제1 소성 단계, 제2 소성 단계 및 제3 소성 단계를 포함한다.

[0053] 상기 분쇄 단계를 거친 분쇄물은 상기와 같은 다단 소성 단계를 거침으로써, 바인더, 분리막, 전해액, 음극 물질 등이 제거되고 양극 집전체와 양극 활물질이 분리될 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 제1 소성 단계는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되고, 상기 제2 소성 단계는 500℃ 내지 750℃의 온도에서 수행되며, 상기 제3 소성 단계는 800℃ 내지 1,000℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0055] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 제1 소성 단계는 0.1시간 내지 10시간 동안 수행되고, 상기 제2 소성 단계는 0.1시간 내지 10시간 동안 수행되며, 상기 제3 소성 단계는 0.1시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

[0056] 상기 제1 소성 단계는 바람직하게는 0.3시간 내지 5시간, 더욱 바람직하게는 0.5시간 내지 3시간 수행될 수 있으며, 바람직한 온도는 120℃ 내지 180℃, 더욱 바람직한 온도는 140℃ 내지 160℃일 수 있다.

[0057] 상기 분쇄물은 상기 제1 소성 단계를 거침으로써 바인더, 분리막, 전해액 등이 제거된다.

- [0058] 상기 제2 소성 단계는 바람직하게는 0.3시간 내지 5시간, 더욱 바람직하게는 0.5시간 내지 3시간 수행될 수 있으며, 바람직한 온도는 520℃ 내지 680℃, 더욱 바람직한 온도는 550℃ 내지 650℃일 수 있다.
- [0059] 상기 분쇄물은 상기 제2 소성 단계를 거침으로써 그라파이트, 카본 블랙과 같은 탄화수소계 물질들이 제거된다.
- [0060] 상기 제3 소성 단계를 바람직하게는 0.3시간 내지 5시간, 더욱 바람직하게는 0.5시간 내지 3시간 수행될 수 있으며, 바람직한 온도는 820℃ 내지 980℃, 더욱 바람직한 온도는 850℃ 내지 950℃일 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 제3 소성 온도는 1000℃를 초과하지 않으므로 Li이 휘발되는 현상을 억제할 수 있다.
- [0062] 상기 분쇄물은 상기 제3 소성 단계를 거침으로써 양극집전체와 양극 활물질이 분리될 수 있다.
- [0063] 상기 제1 소성 단계, 상기 제2 소성 단계, 상기 제3 소성 단계는 에너지 효율 측면에서 상기 온도 범위의 상기 제1 소성 단계, 상기 제2 소성 단계, 상기 제3 소성 단계를 순차적으로 거치는 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명에 따른 소성 단계는 일괄 소성이 아니라, 제1 소성 단계, 제2 소성 단계, 제3 소성 단계를 포함하기 때문에, 일괄 소성시 분말에 음극 집전체, 양극 집전체, 케이스의 구성 성분 등에서 불순물로서 포함될 수 있는 Cu, Al, Fe 등과 같은 가 다량 존재하던 현상을 억제할 수 있고, 바인더, 전해액 등이 완전히 제거되지 않고 잔존하던 문제를 억제할 수 있는 이점이 있다.
- [0065] 또한, 기존의 전해액, 분리막, 음극 물질 등을 개별적으로 제거할 필요 없이 다단 소성공정을 통하여 단일화 함으로써 공정 시간의 단축은 물론 최종적으로 얻어지는 양극활물질 분말의 효율도 높일 수 있는 이점이 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 리튬이차전지의 재생공정을 위한 전처리 방법은 전해질, 분리막, 집전체, 전극 복합체 등을 제거할 때 물, 황산과 같은 용매를 사용하지 않고, 다단 소성 단계를 이용하기 때문에 폐수처리 문제의 발생도 억제할 수 있다.
- [0068] **분급 단계**
- [0069] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 분쇄된 분쇄물을 분급하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 분급 단계를 더 포함하는 경우, 소성 단계의 소성 효율이 높아지고, 분리막 제거시 다량의 가스가 발생하는 현상을 억제할 수 있어 바람직하다.
- [0071] 구체적으로 상기 분급 단계는 상기 소성 단계 이전에 수행될 수 있으며, 이 경우 분리막, 케이스, 양극/음극 집전체와 양극활물질이 우선적으로 분리되어 상기 다단 소성 단계에서 발생할 수 있는 불순물을 저감할 수 있는 이점이 있어 바람직하다.
- [0072] 더욱 구체적으로, 상기 분급은 상기 분쇄된 분쇄물을 기계적인 분리 방법, 예컨대 공기 분급화 등을 이용한 비중 차이 또는 체거름 분리법에 의하여 분리막, 극판, 음극 물질, 전극 복합체, 집전체와 양극활물질을 분리할 수 있다.
- [0073] 필요에 따라 상기 분급하는 단계는 상기 파쇄된 파쇄물을 분리하는 단계와 연속적으로 수행될 수 있으며, 이 경우 예컨대 분쇄 공정 동안 분쇄된 물질을 분리할 부품들로부터 연속적으로 분리하는 밀(mill)을 이용하여 수행될 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [0074] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 분급하는 단계는 공기 비중분리 단계를 포함하는 제1 분급 단계; 및 체거름 분리 단계를 포함하는 제2 분급 단계;를 포함할 수 있다.
- [0075] 구체적으로, 상기 제2 분급 단계는 체거름(sieving)분리 하는 단계일 수 있다. 상기 분쇄물을 체거름하는 경우 체의 메쉬는 50 내지 500, 바람직하게는 100 내지 400, 더욱 바람직하게는 200 내지 300일 수 있다.
- [0076] 분급시 상부에 걸려진 분리막, 케이스, 양극판, 음극판은 필요시에 따라 재분리할 수도 있다. 체거름하여 분급된 분말에는 대부분이 양극활물질이지만, 소량의 양극바인더, 바인더, 음극활물질, 양극판, 음극판이 혼재될 수도 있다.
- [0077] 구체적으로, 상기 분급하는 단계는 분리막, 케이스, 극판과 전극물질을 분리하는 제1 분급 단계와 케이스, 극판, 집전체, 분리막을 분리하는 제2 분급 단계를 포함할 수 있으며, 상기 제2 분급 단계는 후술할 자력 선별 단계 이후에 수행될 수도 있으나 이에 한정되지는 않는다.

- [0078] 상기 분류 단계가 상기 제1 분류 단계 및 상기 제2 분류 단계를 포함하는 경우 양극활물질의 회수 효율이 높아지는 이점이 있어 바람직하다.
- [0080] **자력선별 단계**
- [0081] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 리튬이차전지 폐기물이 SUS를 포함하고, 상기 분류된 파쇄물을 자력선별(magnetic separation)하여 상기 SUS를 제거하는 자력선별 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 자력선별 단계의 자석세기는 500 가우스 내지 30,000 가우스, 바람직하게는 1,000 가우스 내지 20,000 가우스, 더욱 바람직하게는 5,000 가우스 내지 15,000 가우스일 수 있다. 상기 자석세기가 상기 범위 내인 경우 SUS 제거가 효과적이므로 바람직하다.
- [0083] 자력선별은 연속식으로 SUS를 제거할 수 있으나 이 방법으로 한정되지 않는다. 구체적으로 본 발명에 있어서, 상기 자력선별 단계는 연속식 공정일 수 있다.
- [0084] 구체적으로, 상기 리튬이차전지 폐기물이 스테인레스 스틸(SUS)을 추가로 포함할 경우 자력선별(magnetic separation)에 의해 SUS를 제거할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0085] 상기 자력선별은 상기 1차 분류된 분쇄물을 자력선별하여 SUS를 제거할 수도 있고, 2차 분류 후 자력선별하여 SUS를 제거할 수도 있다. 바람직하게는, 2차 분류 후 자력선별하는 것이 양극활물질의 손실을 줄이고 스틸(SUS)만을 효과적으로 제거할 수 있으므로 바람직하다.
- [0086] 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법은, 기존의 복잡한 공정 대신 다단 소성공정만으로도 효율적으로 양극활물질 분말을 얻을 수 있는 이점이 있다. 또한, 배치식이 아닌 연속식 공정이 가능하며, 배치간에 발생하는 분말 로스를 억제할 수 있는 이점이 있으며, 황산과 같은 유해한 용매를 사용하지 않기 때문에 폐수처리에 따라 발생하는 문제를 억제할 수 있다.
- [0088] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0090] 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법을 수행하되, 이때 제1 소성 단계, 제2 소성 단계 및 제3 소성 단계에 따른 다단 소성의 profile을 도 2에 나타내었으며, 이렇게 진행한 실시예와 기존 공정에 따른 비교예를 비교하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0091] 한편, 도 3은 전처리 과정 중, 분류 후 이미지(좌: 분류된 분리막, 케이스, 극판, 우: 양극활물질)이고, 도 4는 다단 소성이 완료된 후의 양극활물질 이미지이다.

표 1

	비교예 (기존 공정)	실시예 (다단소성)
시간	24 시간 이상	12시간 이하
공정	전해질/분리막/박리공정 등 3개이상 음극재는 별도분리無	전해질/분리막 150℃ 음극재 : 700℃ 박리 : 900℃
공정 수	3개 공정 이상	1개 공정
침출후 잔존 메탈	Cu : 11.2 mg/L Al : 734 mg/L Fe : 22.9 mg/L	Cu : 16.3 mg/L Al : 521 mg/L Fe : < 0.1 mg/L

[0095] 상기 표 1을 보면 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 리튬이차전지 재생공정을 위한 전처리 방법은, 다단 소성공정에 해당되는 기존 공정시간의 단축이 가능하고, 전해질/분리막/박리 공정 등 3개 이상의 공정을 다단소성의 1개의 공정으로 저감할 수 있어, 생산성 및 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

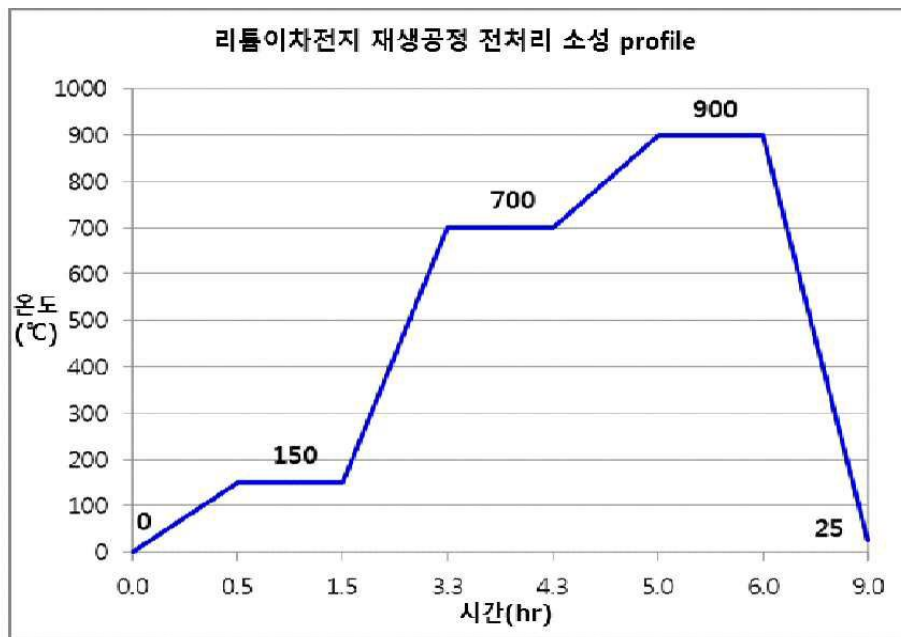
[0096] 또한, 소성한 폐양극활물질 분말을 2M H_2SO_4 , 5vol% H_2O_2 용액에 녹여 ICP 분석을 통하여 침출 후 Ni, Co, Mn 이외의 잔존 메탈(Cu, Al, Fe)을 비교할 때, 기존 공정 대비 동등 이상의 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

