

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0056870 (43) 공개일자 2016년05월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01D 3/00</i> (2006.01) <i>B01D 9/02</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/54</i> (2006.01)		(71) 출원인 산와유카 고교 가부시키키가이샤 일본 아이치켄 가리야시 이치리야마쵸 후카다 15 반치
(52) CPC특허분류 <i>B01D 3/009</i> (2013.01) <i>B01D 9/02</i> (2013.01)		(72) 발명자 우치노 유키 일본 아이치켄 가리야시 이치리야마쵸 후카다 15 반치 산와유카 고교 가부시키키가이샤 나이
(21) 출원번호 10-2016-7002555		도리이 히로미 일본 아이치켄 가리야시 이치리야마쵸 후카다 15 반치 산와유카 고교 가부시키키가이샤 나이
(22) 출원일자(국제) 2014년09월11일 심사청구일자 없음		모리모토 아키 일본 아이치켄 가리야시 이치리야마쵸 후카다 15 반치 산와유카 고교 가부시키키가이샤 나이
(85) 번역문제출일자 2016년01월28일		(74) 대리인 특허법인코리아나
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/074052		
(87) 국제공개번호 WO 2015/041131 국제공개일자 2015년03월26일		
(30) 우선권주장 JP-P-2013-192526 2013년09월18일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **혼합 용액의 처리 방법**

(57) 요약

특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액을, 안전하게, 또한 경제적으로 처리하는 것이 가능한 방법을 제공하는 것. 헥사플루오로인산리튬, 테트라플루오로붕산리튬, 헥사플루오로인산나트륨, 헥사플루오로비산리튬 및 헥사플루오로안티몬산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물과 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액에, 테트라메틸암모늄 화합물 (단, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 제외한다) 을 첨가하고, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 석출시킨 후에, 이러한 석출물을 제거한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/54 (2013.01)

Y02W 30/84 (2015.05)

명세서

청구범위

청구항 1

헥사플루오로인산리튬, 테트라플루오로붕산리튬, 헥사플루오로인산나트륨, 헥사플루오로비산리튬 및 헥사플루오로안티몬산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물과 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액에, 테트라메틸암모늄 화합물 (단, 플루오로 작물의 테트라메틸암모늄염을 제외한다) 을 첨가하고, 플루오로 작물의 테트라메틸암모늄염을 석출시킨 후에, 이러한 석출물을 제거하는 것을 특징으로 하는 혼합 용액의 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 테트라메틸암모늄 화합물이 강염기성 화합물이고, 이러한 강염기성 화합물을, pH 가 14 미만으로 조제된 수용액의 형태로 상기 혼합 용액에 첨가하는 혼합 용액의 처리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 테트라메틸암모늄 화합물이 강염기성 화합물이고, 이러한 강염기성 화합물을, 물과 1 : 1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 가 14 미만이 되도록 조제된, 유기 용매를 용매로 하는 용액의 형태로 첨가하는 혼합 용액의 처리 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 강염기성 화합물이 수산화테트라메틸암모늄인 혼합 용액의 처리 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라메틸암모늄 화합물이 첨가된 상기 혼합 용액을 가열하면서, 상기 플루오로 작물의 테트라메틸암모늄염을 석출시키고, 석출된 그 플루오로 작물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편, 그 여과 처리에 의해 얻어지는 여과액을 증류함으로써 상기 탄산에스테르류를 회수하는 혼합 용액의 처리 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

석출된 상기 플루오로 작물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편, 그 여과 처리에 의해 얻어지는 여과액을 가열하고, 이러한 가열 후의 여과액을 증류함으로써 상기 탄산에스테르류를 회수하는 혼합 용액의 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 혼합 용액의 처리 방법에 관한 것으로, 특히, 리튬 전지 등의 전해액으로서 사용되는 혼합 용액을 유리하게 처리할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 탄산에스테르류를 용매로 하고, 헥사플루오로인산리튬 등의 전해질을 함유하는 혼합 용액은, 리튬 전

지나 리튬 이온 전지, 리튬 이온 캐패시터 등에 있어서, 전해액으로서 널리 사용되고 있고, 이러한 혼합 용액은, 리튬 이온 전지 등의 제조 공정에 있어서, 혹은, 제조 품종의 전환이나 불량품이 발생하거나 할 때에, 폐액으로서 대량으로 배출되고 있다.

[0003] 여기서, 상기 전해액에 함유되는, 핵사플루오로인산리튬 등의 전해질 (이하, 불소 함유 전해질이라고 한다) 은, 열적 및 화학적으로 불안정한 화합물이기 때문에, 이것을 함유하는 혼합 용액을 그대로 소각 처분에 제공하면, 독성이 있고 부식성이 높은 불화수소 가스가 발생한다. 그럼에도 불구하고, 현재로서는, 소각 처분 외에 유효한 처분 (처리) 방법이 존재하고 있지 않으므로, 전해액의 폐액 등으로서 배출되는, 불소 함유 전해질을 함유하는 혼합 용액에 있어서는, 다른 폐액이나 연료 등과 혼합한 상태로 소량씩 소각 처분에 제공되고 있는 것이다.

[0004] 그러한 현상상의 소각 처분에 있어서는, 불화수소 가스의 처리 능력이 보틀넥 (애로) 이 되기 때문에, 예를 들어 한 번에 다량의 혼합 용액이 발생했을 때에 있어서는, 수용 제한 등에 의해 전체량을 처리할 수 없는 경우나, 대체가 되는 처리처가 발견되지 않는 등의 문제가 발생하고 있었다. 또, 불소 함유 전해질을 함유하는 혼합 용액을, 다른 폐액이나 연료 등과 혼합한 상태에서 소량씩 소각 처분에 제공하는 경우라도, 발생하는 불화수소 가스에 의한 설비 (소각로 등) 의 부식이나 열화 등을 피할 수는 없기 때문에, 통상에 비해 단기간으로 설비가 손상된다는 문제가 있었다.

[0005] 그 한편으로, 불화수소 가스에 내성이 있는 소각로로서, 불소 화합물을 함유한 오니를 고형 연료로서 이용할 수 있는 타입인 것이 알려져 있고, 시멘트 메이커등에 있어서 채용되고 있다. 그러한 소각로를 사용하는 경우에는, 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액을 고형 연료로 하기 위해서, 이러한 혼합 용액을 소석회로 처리하여, 반응성이 낮은 안정된 염의 형태로 바꿀 필요가 있다.

[0006] 그러나, 상기 서술한 바와 같이 소석회를 사용한 처리는, 혼합 용액 중의 불소 함유 전해질뿐만 아니라, 그 용매인 탄산에스테르류까지도 매우 급속히 분해되고, 그 반응열에 의해 고온 상태가 되어 인화 등의 위험성이 높아지기 때문에, 취급이 매우 어렵다는 문제를 내재하고 있다. 또, 소석회를 사용한 처리 방법에 있어서는, 전술한 분해 반응에 의한 에너지의 방출 손실이 커, 연료로서의 열량이 작은 불화칼슘이나 탄산칼슘이 반응 생성물로서 얻어지는 것이고, 에너지 회수라는 관점에서 감안하면, 소석회를 사용하여, 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액을 처리하는 것에 대해서는, 그 이용 가치가 매우 낮다고 하지 않을 수 없는 것이다.

[0007] 한편으로, 불소 함유 전해질은, 물과의 접촉에 의해서도 분해되어, 수용성의 불화수소산을 발생시킨다. 이 성질을 이용하여, 불소 함유 전해질을 함유하는 혼합 용액을 처리하는 것도 생각할 수 있지만, 이러한 처리에 있어서는, 발생하는 불화수소산을 소석회 등의 알칼리로 고정화시켜, 무해화 처리를 실시할 필요가 있다. 또, 일반적으로, 물과의 접촉에 의한 불소 함유 전해질의 분해 속도는 느려, 다량의 물과 시간이 필요하게 되기 때문에, 비용적으로도 문제가 있다.

[0008] 또, 특허문헌 1 (일본 공개특허공보 평6-170380호) 에는, 플루오로인산 이온을 함유하는 폐액의 불소 고정 방법으로서, 황산과 칼슘 화합물을 병용하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 상기 서술한 바와 같이, 칼슘 화합물을 사용한, 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액의 처리 방법은, 얻어지는 생성물이 연료로서 사용되기 어렵다는 문제를 내재하고 있는 것으로, 이러한 혼합 용액의 처리 방법으로서, 소각 처분 이외의, 안전하고, 또한 경제적인 방법의 확립이 요망되고 있는 것이 현상이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평6-170380호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 여기에 있어서, 본 발명은, 이러한 사정을 배경으로 하여 이루어진 것으로서, 그 해결해야 할 과제로 하는 바는, 리튬 전지 등의 폐액으로서 배출되는, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액

을, 안전하게, 또한 경제적으로 처리하는 것이 가능한 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 그리고, 본 발명자들이, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액의 처리 방법에 대해 예의 검토한 결과, 이러한 혼합 용액에 소정의 테트라메틸암모늄 화합물을 첨가함으로써, 탄산에스테르류의 분해를 억제하면서, 혼합 용액에 함유되는 불소 함유 전해질을, 안정된 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염의 고체로서 석출시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀던 것이다. 즉, 본 발명은, 헥사플루오로인산리튬, 테트라플루오로붕산리튬, 헥사플루오로인산나트륨, 헥사플루오로비산리튬 및 헥사플루오로안티몬산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물과 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액에, 테트라메틸암모늄 화합물 (단, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 제외한다) 을 첨가하여, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 석출시킨 후에, 이러한 석출물을 제거하는 것을 특징으로 하는 혼합 용액의 처리 방법을 그 요지로 하는 것이다.
- [0012] 또한, 그러한 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서의 바람직한 제 1 양태에 있어서는, 상기 테트라메틸암모늄 화합물이 강염기성 화합물이고, 이러한 강염기성 화합물을, pH 가 14 미만으로 조제된 수용액의 형태로 상기 혼합 용액에 첨가한다.
- [0013] 또, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서의 바람직한 제 2 양태에 있어서는, 상기 테트라메틸암모늄 화합물이 강염기성 화합물이고, 이러한 강염기성 화합물을, 물과 1:1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 가 14 미만이 되도록 조제된, 유기 용매를 용매로 하는 용액의 형태로 첨가한다.
- [0014] 여기서, 상기한 본 발명의 바람직한 각 양태에 있어서는, 유리하게는, 상기 강염기성 화합물이 수산화테트라메틸암모늄이다.
- [0015] 또, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서의 바람직한 제 3 양태에 있어서는, 상기 테트라메틸암모늄 화합물이 첨가된 상기 혼합 용액을 가열하면서, 상기 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 석출시키고, 석출된 그 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편, 그 여과 처리에 의해 얻어지는 여과액을 증류함으로써 상기 탄산에스테르류를 회수한다.
- [0016] 추가로, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서의 바람직한 제 4 양태에 있어서는, 석출된 상기 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편, 그 여과 처리에 의해 얻어지는 여과액을 가열하고, 이러한 가열 후의 여과액을 증류함으로써 상기 탄산에스테르류를 회수한다.

발명의 효과

- [0017] 이와 같이, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서는, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액에, 소정의 테트라메틸암모늄 화합물을 첨가시키는 것이고, 탄산에스테르류에 대해서는 그 분해가 억제되는 한편으로, 불소 함유 전해질에 있어서는, 안정된 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염의 고체로서 석출하게 된다. 따라서, 이러한 고체의 석출물을 제거함으로써, 피처리물인 혼합 용액으로부터, 불소 함유 전해질에서 유래하는 불소 성분이 효과적으로 제거되게 되는 것이고, 종래의 소량씩 소각 처리를 실시하는 방법과 비교하여, 본 발명의 처리 방법은, 안전하고, 또한 경제적인 것이 되고 있는 것이다.
- [0018] 또, 고체로서 석출되는 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염, 및 특정한 불소 함유 전해질에서 유래하는 불소 성분이 제거된 혼합 용액 (주성분은 탄산에스테르류) 에 있어서는, 양자 모두 연료로서의 열량이 비교적 높은 것인 점에서, 그것들은, 모두 연료로서 유효 이용이 가능하다. 이와 같이, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법은, 에너지의 재이용이라는 관점에서도 매우 우수한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 그런데, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서, 그 처리 대상인 용액은, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액 (이하, 적절히 「피처리 용액」이라고도 한다) 이다.
- [0020] 여기서, 피처리 용액에 함유되는 불소 함유 전해질은, 헥사플루오로인산리튬 (LiPF_6), 테트라플루오로붕산리튬 (LiBF_4), 테트라플루오로인산나트륨 (NaPF_6), 헥사플루오로비산리튬 (LiAsF_6) 및 헥사플루오로안티몬산리튬 (LiSbF_6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물이다. 또, 피처리 용액에 함유되는 탄산에스

테르류로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-n-프로필카보네이트, 디-i-프로필카보네이트, n-프로필-i-프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸-n-프로필카보네이트, n-부틸메틸카보네이트, i-부틸메틸카보네이트, t-부틸메틸카보네이트, 에틸-n-프로필카보네이트, n-부틸에틸카보네이트, i-부틸에틸카보네이트, t-부틸에틸카보네이트 등을 예시할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 각각 1 종 이상 함유하는 혼합 용액이 처리 대상이 된다. 보다 구체적으로, 이러한 혼합 용액으로는, 리튬 전지나 리튬 이온 전지, 리튬 이온 캐패시터 등에 있어서, 전해액으로서 널리 사용되고 있는 것이 예시되고, 그것들 전지 등의 제조 과정이나 폐기 처리하거나 할 때에 배출된 혼합 용액에 대해, 본 발명의 처리 방법을 유리하게 적용할 수 있다.

[0021] 또한, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류 이외의 성분을 함유하는 혼합 용액이라도, 이러한 성분이 본 발명의 효과를 저해하는 것이 아니고, 또, 그 함유량이 본 발명의 효과를 저해하는 것은 아닌 한에 있어서, 본 발명의 처리 방법에 따라 처리하는 것이 가능하다.

[0022] 그리고, 본 발명에 관련된 혼합 용액의 처리 방법에 있어서는, 상기 서술한 바와 같이 피처리 용액에 대해, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 제외한 테트라메틸암모늄 화합물을 첨가하는 데에, 큰 기술적 특징이 있는 것이다. 즉, 피처리 용액에, 테트라메틸암모늄 화합물 (단, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 제외한다) 을 첨가하면, 탄산에스테르류의 분해는 억제되는 한편으로, 특정한 불소 함유 전해질은, 상기한 소정의 테트라메틸암모늄 화합물과 용이하게 중화 반응 또는 염 교환 반응을 일으켜, 안정된 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염의 고체를 석출한다. 이 석출물을 제거함으로써, 불소 함유 전해질에서 유래하는 불소 성분이 피처리 용액 중으로부터 유리하게 제거될 수 있게 되는 것이다.

[0023] 본 발명에 관련된 혼합 용액의 처리 방법에 있어서는, 테트라메틸암모늄 화합물로서, 상기한 특정한 불소 함유 전해질과의 사이에서 반응을 일으키지 않는 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염 (예를 들어, 헥사플루오로인산 테트라메틸암모늄이나 테트라플루오로붕산테트라메틸암모늄 등) 을 제외한, 모든 테트라메틸암모늄 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에 있어서 사용 가능한 테트라메틸암모늄 화합물로는, 수산화테트라메틸암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 질산테트라메틸암모늄, 황산테트라메틸암모늄, 인산테트라메틸암모늄, 아세트산테트라메틸암모늄, 브롬화테트라메틸암모늄, 요오드화테트라메틸암모늄 등을 예시할 수 있다.

[0024] 또, 그러한 테트라메틸암모늄 화합물의 피처리 용액에 대한 첨가량은, 이러한 피처리 용액 중의 특정한 불소 함유 전해질의 함유량에 따라 적절히 결정되게 되지만, 피처리 용액에 함유되는 불소 함유 전해질의 몰량에 대해 1 당량 (몰비) 미만인 경우에는, 처리 후의 피처리 용액 중에, 불소 함유 전해질에서 유래하는 불소 성분이 잔류하게 된다. 따라서, 피처리 용액으로부터 불소 성분을 충분히 제거하기 위해서는, 피처리 용액에 함유되는 불소 함유 전해질의 몰량에 대해, 1 당량 (몰비) 이상, 바람직하게는 1.1 당량 (몰비) 이상의 양적 비율에 있어서, 테트라메틸암모늄 화합물이 첨가되게 된다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 서술한 바와 같이 소정의 테트라메틸암모늄 화합물은, 피처리 용액에 대해, 고체상인 것을 그대로 첨가 가능한 것은 물론, 물에 용해시킨 수용액의 형태로, 혹은, 소정의 유기 용매에 용해시킨 용액의 형태로 첨가할 수도 있다. 또한, 아세트산테트라메틸암모늄과 같이, 염기성도가 강하지 않은 테트라메틸암모늄 화합물을 사용하는 경우, 수용액의 형태로 사용하는 것보다 고체상인 것을 그대로 사용하는 편이 바람직하다. 왜냐하면, 고체상의 테트라메틸암모늄 화합물을 사용함으로써, 처리 후에 얻어지는, 불소 성분이 제거되어 탄산에스테르류를 주성분으로 하는 피처리 용액에 있어서는, 수분의 함유량이 낮게 억제되는 것이고, 그러한 수분 함유량이 낮은 피처리 용액은, 수분 함유량이 많은 것과 비교하여 발열량이 클 뿐만 아니라, 증류 재생하여 용매 (탄산에스테르류) 를 회수할 때의 비용 삭감이나 수율 향상에 크게 기여하기 때문이다.

[0026] 한편, 피처리 용액에 첨가하는 테트라메틸암모늄 화합물이, 수산화테트라메틸암모늄 등의 강염기성 화합물인 경우에는, pH 가 14 미만으로 조제된 수용액의 형태로, 혹은, 물과 1:1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 가 14 미만으로 조제된, 유기 용매를 용매로 하는 용액의 형태로 피처리 용액에 첨가하는 것이 바람직하다. 또, 특히 바람직하게는, pH 가 13 미만으로 조제된 수용액의 형태로, 혹은, 물과 1:1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 가 13 미만으로 조제된, 유기 용매를 용매로 하는 용액의 형태로 피처리 용액에 첨가한다. 또한, 테트라메틸암모늄 화합물을 용액의 형태로 사용하는 경우, 이러한 용액을 조제할 때에 사용되는 유기 용매로는 메틸알코올 등이 예시된다.

[0027] 이와 같이 염기성도를 낮춘 상태에서 테트라메틸암모늄 화합물을 첨가함으로써, 피처리 용액에 함유되는 탄산에스테르류의 분해가 효과적으로 억제되고, 불소 함유량이 저감된 탄산에스테르류를 효율적으로 회수하는 것이 가능해진다. 또한, 테트라메틸암모늄 화합물이 강염기성 화합물인 경우, 이것을 고체의 형태로, 혹은, pH 가

14 이상인 수용액의 형태로, 혹은, 물과 1:1 (체적비)의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH가 14 이상인, 유기 용매를 용매로 하는 용액의 형태로 피처리 용액에 첨가하면, 탄산에스테르류의 분해 반응이 현저하게 진행되어, 탄산에스테르류의 회수량이 저하되거나, 분해 반응시의 반응열로 액온이 상승할 우려가 있다. 또, 탄산에스테르류의 분해에 의해, 인화점이 낮은 알코올류가 발생하여 인화나 발화의 위험성이 증대될 우려가 있다.

[0028] 상기 서술한 바와 같이, 강염기성의 테트라메틸암모늄 화합물을 수용액 또는 용액의 형태로 사용할 때에는, 강염기성을 저감시키기 위한 화합물이, 수용액 또는 용액에 첨가되는 것이 바람직하다. 그러한 화합물로는, 강염기성 화합물인 테트라메틸암모늄 화합물의 염기성을 저감시키는 것이 가능한 것이면, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한에 있어서, 어떠한 것이어도 사용 가능하다. 구체적으로는, 무기산이나 유기산, 및 이들에 준하는 것을 들 수 있고, 예를 들어, 무기산 또는 유기산으로는, 질산, 염산, 황산, 인산, 아세트산이나 옥살산 등을, 또, 이들 산에 준하는 것으로는, o-톨루일산클로라이드, 카프로산클로라이드, 스테아르산클로라이드 등의, 염기와 반응에 의해 분해되어 산을 발생시키는 화합물 등을 들 수 있다. 특히, 후술하는 수법에 따라, 피처리 용액에 함유되는, 특정한 불소 함유 전해질에서 유래하는 리튬을 회수할 때에는, 아세트산 또는 질산을, 강염기성의 테트라메틸암모늄 화합물의 염기성을 저감시키기 위해서 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 상기한 특정한 불소 함유 전해질과 적극적으로 반응하여 안정된 염을 형성하는 화합물로는, 상기 서술한 소정의 테트라메틸암모늄 화합물 외에도, 예를 들어, 테트라에틸암모늄 화합물 등의 4 급 암모늄 화합물, 트리메틸아민 등의 3 급 암모늄 화합물, 및 무기 암모늄 화합물 등을 들 수 있다. 그러나, 상기 소정의 테트라메틸암모늄 화합물 이외의 4 급 암모늄 화합물을 사용하면, 불소 함유 전해질과의 반응에 의해 생성되는 플루오로 착물의 4 급 암모늄염이 탄산에스테르류에 다량으로 용해되어 버려, 피처리 용액으로부터 불소 성분을 충분히 제거할 수 없다. 또, 3 급 암모늄 화합물이나 무기 암모늄 화합물을 사용하면, 불소 함유 전해질과의 반응이 충분히 진행되지 않을 우려가 있고, 또, 불소 함유 전해질과의 반응에 의해 생성되는 플루오로 착물의 암모늄염이 탄산에스테르류에 다량으로 용해되어 버려, 피처리 용액으로부터 불소 성분을 충분히 제거할 수 없다.

[0030] 또, 본 발명에 관련된 처리 방법에 있어서, 피처리 용액에 소정의 테트라메틸암모늄 화합물을 첨가하고, 이러한 테트라메틸암모늄 화합물과 특정한 불소 함유 전해질을 반응시켜 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 석출시키기 위해서 필요로 하는 시간은, 피처리 용액에 함유되는 불소 함유 전해질의 양에 따라 적절히 변동하게 되지만, 일반적으로는, 양자를 혼합하고 나서 수 분 ~ 수 시간 경과 후에 석출은 완료된다.

[0031] 본 발명에 관련된 혼합 용액의 처리 방법은, 예를 들어, 이하의 순서에 따라 실시된다. 먼저, 반응조 (반응용기) 내에, 피처리 용액인, 특정한 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액이 투입된다. 이어서, 소정의 테트라메틸암모늄 화합물이, 고체상인 채로, 혹은, pH가 조절된 수용액의 형태로, 혹은, 소정의 유기 용매를 용매로서 사용한 용액의 형태로 반응조 내에 투입되어, 소정의 테트라메틸암모늄 화합물이 첨가된 피처리 용액 (이하, 반응액이라고도 한다)을 교반함으로써, 특정한 불소 함유 전해질과 테트라메틸암모늄 화합물을 반응시킨다. 그리고, 이러한 반응에 의해 석출된 생성물 (플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염)을 함유하는 피처리 용액을, 종래부터 공지된 수법에 따라 여과함으로써, 여과액과 고형물 (생성물)로 분리하여, 각각을 회수하는 것이다.

[0032] 여과 처리에 의해 고형물로서 회수되는, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염에 있어서는, 통상의 취급 조건하에 있어서는 안정적인 화합물이고, 또, 연료로서 일정한 열량을 갖는 것인 점에서, 고체 연료로서 이용할 수 있다. 또한, 본 발명에 관련된 처리 방법에 있어서 사용되는, 소정의 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로는, 예를 들어 반도체 등의 세정 공정에서 배출되는 폐액을 이용하는 것이 가능하고, 이러한 폐액을 이용함으로써, 보다 더욱, 불소 함유 전해질 및 탄산에스테르류를 함유하는 혼합 용액의 처리 비용을 저감시키는 것이 가능해진다.

[0033] 한편, 여과 처리에 의해 회수되는 여과액은, 피처리 용액으로부터 특정한 불소 함유 전해질에서 유래하는 불소 성분이 충분히 제거된, 처리 전의 피처리 용액으로부터 존재하는 탄산에스테르류를 주성분으로 하는 것이고, 또, 탄산에스테르류의 분해도 효과적으로 억제되어 있는 점에서, 연료로서 유효 이용하는 것이 가능하다. 또한, 여과액이 물을 다량으로 함유하는 것이라도, 여러 가지 수용성 용제나 계면 활성제 등을 함유하는 혼합액과 혼합함으로써, 대체 연료로서 이용 가능하다.

[0034] 이와 같이, 여과 처리에 의해 회수되는 여과액은, 탄산에스테르류를 주성분으로 하는 것인 점에서, 이러한 여과액을 증류 정제함으로써, 탄산에스테르류를 회수하는 것이 가능하다.

[0035] 여기서, 본 발명자들이 지득한 바에 의하면, 여과 처리에 의해 얻어지는 여과액 (플루오로 착물의 테트라메틸암

모늄염이 제거된 반응액) 이, 피처리 용액인 혼합 용액의 종류에 따라서는 매우 강한 산성도를 갖는 경우가 있다. 피처리 용액인 리튬 전지 등의 폐액 (전해액) 에는, 전해액으로서의 특성 향상을 위해서, 불소 함유 전해질이나 탄산에스테르류 이외의 다른 성분이 첨가되어 있는 경우가 많아, 이러한 성분의 존재에 의해, 상기한 여과액이 매우 강한 산성도를 나타내는 것으로 본 발명자들은 이해하고 있다.

[0036] 그러한 매우 강한 산성도를 나타내는 여과액에 대해, 증류 처리를 실시하면, 강한 산성도를 나타내는, 처리액 (여과액) 및/또는 처리 후에 장치 내에 잔류하는 가마 찌꺼기에 의해, 증류 장치가 부식될 우려가 있다. 처리액 (여과액) 및/또는 가마 찌꺼기의 산성도를 효과적으로 저감시켜, 증류 장치의 부식 등을 방지하기 위해서는, i) 소정의 테트라메틸암모늄 화합물이 첨가된 피처리 용액 (반응액) 을 가열하면서, 이러한 테트라메틸암모늄 화합물과 소정의 불소 함유 전해질을 반응시켜, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 석출시켜 석출물을 여과 처리에 의해 제거하는 한편으로, 이러한 여과 처리에 의해 얻어지는 여과액에 대해 증류 처리를 실시하는 것, ii) 소정의 테트라메틸암모늄 화합물이 첨가된 피처리 용액으로부터, 석출된 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편, 여과액에 대해서는 가열하고, 이러한 가열 후의 여과액에 대해 증류 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 i) 에 있어서의 반응액의 가열 조건, 및 상기 ii) 에 있어서의 여과액의 가열 조건은, 각각, 피처리 용액인 혼합 용액에 함유되는 성분 등에 따라 적절히 결정되게 되지만, 일반적으로는, 가열 온도로는 40 ~ 80 ℃, 가열 시간으로는 1 ~ 10 시간 정도가 채용된다. 또, 강염기성의 테트라메틸암모늄 화합물의 염기성도를 저감시키기 위해서, 산성 수용액을 사용했을 경우에 있어서는, 여과액에 많은 물이 함유되어 있는 점에서, 예를 들어, 소정의 가열 후의 여과액을 가만히 정지시켜, 유기상과 수상으로 분액한 후, 얻어진 유기상에 대해 증류 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0037] 한편, 불소 함유 전해질로서 리튬염 (헥사플루오로인산리튬, 테트라플루오로붕산리튬, 헥사플루오로비산리튬 및 헥사플루오로안티몬산리튬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물) 을 함유하는 혼합 용액을, 본 발명에 따라, 강염기성의 테트라메틸암모늄 화합물의 염기성도를 저감시키기 위해서 아세트산 또는 질산을 사용하여 처리함으로써, 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염이 제거된 반응액 (여과액) 의 수상 중으로, 불소 함유 전해질로서의 리튬염에서 유래하는 리튬을, 아세트산 또는 질산 사이에서 생성되는 수용성의 아세트산리튬 또는 질산리튬으로서 유리하게 회수하는 것이 가능하다. 여기서, 강염기성의 테트라메틸암모늄 화합물의 염기성도를 저감시키기 위한 산을 사용하지 않으면, 탄산에스테르류가 가수 분해됨으로써 발생하는 탄산과 리튬이 반응하여, 물에 대한 용해도가 낮은 탄산 리튬을 생성하여, 수상 중으로 회수하는 것이 곤란해진다. 또, 강염기성의 테트라메틸암모늄 화합물의 염기성도를 저감시키기 위해서 인산을 사용해도, 물에 대한 용해도가 낮은 인산 리튬을 생성하여, 수상 중으로 회수하는 것이 곤란해진다. 또한, 수용액 중으로부터의 리튬의 회수 방법으로는, 종래부터 공지된 각종 수법 중에서 적절히 선택하여 채용하는 것이 가능하다. 수용액 중으로부터의 리튬의 회수 방법으로는, 일본 특허공보 평4-23577호에 개시된 리튬 흡착제나, 일본 공개특허공보 2001-224957호에 개시된 선택적 리튬 분리제를 사용하는 수법이나, 일본 공개특허공보 2007-122885호에 개시된 회수 방법 등을 예시할 수 있다.

[0038] 실시예

[0039] 이하에, 본 발명의 실시예를 몇 가지 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 분명히 하는 것으로 하지만, 본 발명이, 그와 같은 실시예의 기재에 의해, 어떠한 제약도 받는 것이 아닌 것은 말할 필요도 없는 바이다. 또, 본 발명에는, 이하의 실시예 외에도, 나아가서는 상기한 구체적 기술 이외에도, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한에 있어서, 당업자의 지식에 기초하여, 다양한 변경, 수정, 개량 등을 추가할 수 있는 것인 것이 이해되어야 한다.

[0040] -실시예 1-

[0041] 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트를 용매로 하고, 헥사플루오로인산리튬 (LiPF₆) 을 10 중량% (헥사플루오로인산리튬으로서 0.26 mol 에 상당하고, 불소 농도로서 7.5 중량%에 상당) 함유하는 혼합 용액의 400 g 을, 피처리 용액으로서 준비하였다. 한편, 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 농도가 이미 알려진 수산화테트라메틸암모늄 (TMAH) 수용액 (pH 14 이상) 에 적당량의 아세트산을 첨가하여, pH 를 13.0 으로 조정 한 수용액을 180 g 준비하였다. 또한, 이러한 수용액은, 0.29 mol 에 상당하는 양의 테트라메틸암모늄 이온을 함유하고 있다.

[0042] 피처리 용액의 전체량 및 수용액의 전체량을, 교반기를 구비한 반응 용기 내 (용량: 1 ℓ 정도) 에 각각 투입하고, 실온하에서 5 분간, 용기 내를 교반하여, 처리를 실시하였다. 그 후, 용기 내의 반응액을 여과하여, 여

과액과 고형물을 분리 회수하였다.

[0043] 회수한 여과액을 용기 내에서 가만히 정지시켜, 유기상과 수상의 2 액상으로 분리시킨 후, 그것들 각 상의 불소 함유량을, JIS-K-0102 : 2008 「공장 배수 시험 방법」에 규정되어 있는 정량 분석법에 따라 측정하고, 각 상의 불소 농도 (중량%) 및 불소 제거율 (%) 을 산출하였다. 또한, 불소 제거율은, 하기 식 (I) 로부터 산출하였다. 그 결과, 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.2 중량%, 수상 중의 불소 농도는 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은 97 % 였다. 또, 피처리 용액 중의 탄산에스테르류 함유량 (g) 과, 여과액의 유기상 중의 탄산에스테르류 함유량 (g) 을 측정하여, 하기 식 (II) 로부터, 탄산에스테르류의 회수율을 산출하였다. 이들 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

수학식 1

식 (I) :

$$\text{불소 제거율}(\%) = \left(1 - \frac{\text{여과액 중의 불소 함유량 (mg)}}{\text{피처리 용액 중의 불소 함유량 (mg)}} \right) \times 100$$

수학식 2

식 (II) :

$$\text{탄산에스테르류의 회수율}(\%) = \frac{\text{여과액의 유기상 중의 탄산에스테르류 함유량 (g)}}{\text{피처리 용액 중의 탄산에스테르류 함유량 (g)}} \times 100$$

[0046] -실시예 2-

[0047] 헥사플루오로인산리튬 대신에 테트라플루오로붕산리튬 (LiBF_4) 을 함유하는, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트를 용매로 하는 혼합 용액의 400 g (테트라플루오로붕산리튬으로서 0.26 mol 에 해당하는 양을 함유한다) 을 피처리 용액으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.1 중량%, 수상 중의 불소 농도는 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은 98 % 였다.

[0048] -실시예 3 ~ 실시예 5-

[0049] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 하기 표 1 에 나타내는 각 테트라메틸암모늄 (TMA) 염의 수용액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 또한, 사용한 각 수용액은, 테트라메틸암모늄 이온으로서 0.29 mol 에 해당하는 양을 함유하는 것이다. 실시예 3 ~ 실시예 5 중 어느 것에 있어서도, 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.2 중량%, 수상 중의 불소 농도는 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은 97 % 였다.

[0050] -실시예 6, 실시예 7-

[0051] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 실시예 6 에 있어서는, 수산화테트라메틸암모늄 수용액 (pH 14 이상) 에 적당량의 아세트산을 첨가하여, pH 를 13.0 으로 조정한 수용액을 167 g 사용하고, 또, 실시예 7 에 있어서는, 동 수용액을 245 g 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는, 실시예 6 이 0.4 중량%, 실시예 7 이 0.1 중량%, 수상 중의 불소 농도는, 실시예 6 및 실시예 7 모두 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은, 실시예 6 이 95 %, 실시예 7 이 98 % 였다.

[0052] -실시예 8, 실시예 9-

[0053] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 실시예 8 에 있어서는, 수산화테트라메틸암모늄 수용액 (pH 14 이상) 에 적당량의 아세트산을 첨가하여 pH 를 13.5 로 조정한 수용액을, 또, 실시예 9 에 있어서는, 수산화

테트라메틸암모늄 수용액 (pH 14 이상) 에 적당량의 아세트산을 첨가하여 pH 를 12.0 으로 조정한 수용액을 각각 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 실시예 8 및 실시예 9 에 있어서, 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 모두 0.2 중량%, 수상 중의 불소 농도는 모두 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은 모두 97 % 였다.

[0054] -실시예 10, 실시예 11-

[0055] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액의 사용량을, 실시예 10 에 있어서는 131 g 으로 하고, 실시예 11 에 있어서는 82 g 으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는, 실시예 10 이 1.8 중량%, 실시예 11 이 4.4 중량%, 수상 중의 불소 농도는, 실시예 6 및 실시예 7 모두 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은, 실시예 10 이 78 %, 실시예 11 이 49 % 였다.

[0056] -실시예 12-

[0057] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 수산화테트라메틸암모늄의 메탄올 용액 (물과 1 : 1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 는 14 이상) 에 아세트산을 첨가하여, 염기성도를 낮춘 용액 A 의 130 g 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 또한, 용액 A 는, 물과 1 : 1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 는 13.0 이고, 테트라메틸암모늄 이온으로서 0.29 mol 에 상당하는 양을 함유하는 것이다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.1 중량% 이고, 불소 제거율은 98 % 였다.

[0058] -실시예 13-

[0059] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액 대신에, 고체상의 아세트산테트라메틸암모늄을 39 g (테트라메틸암모늄 이온으로서 0.29 mol 에 상당하는 양) 사용하고, 반응 용기 내의 교반 시간을 30 분간으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.5 중량% 이고, 불소 제거율은 94 % 였다.

[0060] -실시예 14-

[0061] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 수산화테트라메틸암모늄 수용액 (pH 14 이상) 을 그대로 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 또한, 사용한 수산화테트라메틸암모늄 수용액은, 테트라메틸암모늄 이온으로서 0.40 mol 에 상당하는 양을 함유하는 것이다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.2 중량%, 수상 중의 불소 농도는 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은 97 % 였다. 또한, 처리의 과정에 있어서, 에틸렌카보네이트 및 디메틸카보네이트의 분해에 의한 발열이 확인되어, 탄산에스테르류의 회수율이 실시예 1 ~ 실시예 13 과 비교하여 낮은 것이었다.

[0062] -실시예 15-

[0063] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 수산화테트라메틸암모늄의 메탄올 용액 (물과 1 : 1 (체적비) 의 비율로 혼합시켰을 때의 수상의 pH 는 14 이상) 을 그대로 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 또한, 사용한 수산화테트라메틸암모늄 수용액은, 테트라메틸암모늄 이온으로서 0.40 mol 에 상당하는 양을 함유하는 것이다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.1 중량% 이고, 불소 제거율은 98 % 였다. 또한, 처리의 과정에 있어서, 에틸렌카보네이트 및 디메틸카보네이트의 분해에 의한 발열이 확인되어, 탄산에스테르류의 회수율이 실시예 1 ~ 실시예 13 과 비교하여 낮은 것이었다.

[0064] -실시예 16-

[0065] 헥사플루오로인산리튬 대신에 헥사플루오로인산나트륨 (NaPF_6) 을 함유하는, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트를 용매로 하는 혼합 용액의 400 g (헥사플루오로인산나트륨으로서 0.26 mol 에 상당하는 양을 함유한다) 을 피처리 용액으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 처리 후의 여과액의 유기상 중의 불소 농도는 0.2 중량%, 수상 중의 불소 농도는 0.2 중량% 이고, 불소 제거율은 97 % 였다.

[0066] 상기한 실시예에 있어서 얻어진 고형물 (플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염) 및 여과액에 대해, 각각 연료로서의 평가를 실시하였다. 구체적으로는, 고형물 및 여과액이 갖는 연료로서의 발열량을, 연연식 (燃研式)

자동 bombe 열량계 CA-4AJ 형 (주식회사 시마즈 제작소 제조) 을 사용하여, JIS-M-8814, JIS-K-2279 에 준하여 측정하였다. 그 결과, 실시예에 있어서 얻어진 고형물 (플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염) 모두 3000 cal/g 의 발열량을, 또, 여과액 모두 4200 cal/g 의 발열량을 가지고 있는 것이 확인되어, 연료로서 유효 이용 가능한 것이 인정되었다.

[0067] -비교예 1-

[0068] 헥사플루오로인산리튬 대신에 트리플루오로메탄술폰산리튬 (LiCF_3SO_3) 을 함유하는, 에틸렌카보네이트와 디메틸 카보네이트를 용매로 하는 혼합 용액의 400 g (트리플루오로메탄술폰산리튬으로서 0.26 mol 에 상당하는 양을 함유한다) 을 피처리 용액으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 또한, 트리플루오로메탄술폰산리튬은, 주로 1 차 전지용의 전해액에 있어서 사용되는 대표적인 전해질이다. 그러나, 반응 용기 내를 교반한 후에 있어서도, 고체물의 석출은 확인되지 않았다. 또, 피처리 용액 중의 불소 성분의 대부분은 유기상 중에 잔류하고 있는 것으로 생각되기 때문에, 불소 제거율을 0 % 로 하였다.

[0069] -비교예 2 ~ 비교예 4-

[0070] 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액 대신에, 하기 표 1 에 나타내는 별종의 암모늄 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조건에 따라, 피처리 용액의 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 비교예 2 에 있어서는, 수산화테트라에틸암모늄 수용액에 적당량의 아세트산을 첨가하여 pH 를 13.0 으로 조정한 수용액을, 비교예 3 에 있어서는, 트리메틸아민 수용액에 적당량의 아세트산을 첨가하여 pH 를 13.0 으로 조제한 수용액을, 비교예 4 에 있어서는 염화암모늄 수용액을 각각 사용하였다. 또, 그것들 각 수용액은, 모두 암모늄 화합물로서 0.29 mol 에 상당하는 양을 함유하는 것이다. 그러나, 비교예 2 ~ 비교예 4 중 어느 것에 있어서도, 반응 용기 내를 교반한 후에 고체물의 석출은 확인되지 않았다. 또, 피처리 용액 중의 불소 성분의 대부분은 유기상 중에 잔류하고 있는 것으로 생각되기 때문에, 불소 제거율을 0 % 로 하였다.

표 1

	불소 함유 전해질	테트라메틸암모늄 화합물과 pH 조정제의 조합, 및, pH 조정제		단량 ^{※1}	여과액의 불소 농도 [중량%]		불소 제거율 [%]	탄산에스테르류의 회수율 [%]	처리시의 발열
		테트라메틸암모늄 화합물	pH 조정제		유기상	수상			
1	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	1.1	0.2	0.2	97	92	없음
2	LiBF ₄	TMAH 수용액	아세트산	1.1	0.1	0.2	98	91	없음
3	LiPF ₆	아세트산 TMA 수용액	—	1.1	0.2	0.2	97	91	없음
4	LiPF ₆	질산 TMA 수용액	—	1.1	0.2	0.2	97	90	없음
5	LiPF ₆	염산 TMA 수용액	—	1.1	0.2	0.2	97	90	없음
6	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	1.02	0.4	0.2	95	91	없음
7	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	1.5	0.1	0.2	98	90	없음
8	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	1.1	0.2	0.2	97	90	없음
9	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	1.1	0.2	0.2	97	91	없음
10	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	0.8	1.8	0.2	78	92	없음
11	LiPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	0.5	4.4	0.2	49	93	없음
12	LiPF ₆	TMAH 메탄올 용액	아세트산	1.1	0.1	—	98	95	없음
13	LiPF ₆	아세트산 TMA	—	1.1	0.5	—	94	96	없음
14	LiPF ₆	TMAH 수용액	—	1.5	0.2	0.2	97	83	있음
15	LiPF ₆	TMAH 메탄올 용액	—	1.5	0.1	—	98	85	있음
16	NaPF ₆	TMAH 수용액	아세트산	1.1	0.2	0.2	97	92	없음
1	LiCF ₃ SO ₃	TMAH 수용액	아세트산	1.1	3.9	0.2	0	94	없음
2	LiPF ₆	TEAH 수용액	아세트산	1.1	8.0	0.4	0	94	없음
3	LiPF ₆	트리메틸아민	아세트산	1.1	5.3 ^{※3}		0	99	없음
4	LiPF ₆	염화암모늄 수용액	—	1.1	7.7	0.4	0	93	없음

※1: 불소 함유 전해질 1 ml에 대해 첨가한 테트라메틸암모늄 화합물의 몰 당량.

※2: 수용액에 있어서는 그 pH, 수용액이 아닌 경우에는, 물과 1 : 1 (체적비)로 혼합시켰을 때에 발생하는 수성의 pH.

※3: 2 액상으로 분리하지 않고, 혼합액으로 하여 측정하였다.

[0071]

[0072]

표 1의 결과로부터도 분명한 바와 같이, 본 발명에 따른 혼합 용액의 처리 방법에 있어서는, 처리 대상인 혼합 용액에 함유되는 탄산에스테르류의 분해를 억제하면서, 특정한 불소 함유 전해질에서 유래하는 불소 성분을 안전하게 제거시킬 수 있는 것인 것이 인정되는 것이다.

[0073]

본 발명에 따라, 석출된 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편으로, 여과액으로부터 탄산에스테르류를 회수하기 위하여, 이하의 실험을 실시하였다.

[0074]

먼저, 피처리 용액으로서, 이하에 나타내는 2 종류의 전해액 (리튬 전지의 폐액)을 각각 400 g 준비하였다. 또, 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서, 농도가 이미 알려진 수산화테트라메틸암모늄 (TMAH) 수용액 (pH 14 이상)에 적당량의 아세트산을 첨가하여, pH를 13.0으로 조제한 수용액을 180 g 준비하였다. 또한, 이러한 수용액은, 0.29 mol에 상당하는 양의 테트라메틸암모늄 이온을 함유하고 있다.

[0075]

· 전해액 A: 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸카보네이트 (EMC)를 용매로 하고, 헥사플루오로인산리튬 (LiPF₆)을 10 중량% (헥사플루오로인산리튬으로서 0.26 mol에 상당하고, 불소 농도로서 7.5 중량%에 상당) 함유하는 전해액.

- [0076] · 전해액 B : 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 용매로 하여, 헥사플루오로인산리튬 (LiPF_6) 을 10 중량% (헥사플루오로 인산리튬으로서 0.26 mol 에 상당하고, 불소 농도로서 7.5 중량% 에 상당) 함유하는 전해액.
- [0077] -실시예 17-
- [0078] 전해액 A 의 전체량 및 상기 수용액의 전체량을, 교반기를 구비한 반응 용기 내 (용량 : 1 ℓ 정도) 에 각각 투입하고, 실온하에서 5 분간, 용기 내를 교반하여, 처리를 실시하였다. 그 후, 용기 내의 반응액을 여과하여, 여과액과 고형물을 분리 회수하였다.
- [0079] 회수한 여과액을, 60 ℃ 로 가열한 상태에서 4 시간 교반하였다. 이러한 가열 교반 후에, 여과액을 용기 내에서 가만히 정지시켜, 유기상과 수상의 2 액상으로 분리시켰다. 그것들 각 상의 불소 함유량을 상기한 정량 분석법에 따라 측정하고, 불소 제거율을 산출한 결과, 97 % 였다. 얻어진 유기상을 증류하여, 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 유분 (留分) 으로서 회수하였다. 증류 전의 유기상, 유분 및 가마 찌꺼기의 pH, 그리고, 유분에 있어서의 EMC 의 순도 (중량%) 를 측정한 결과를 하기 표 2 에 나타낸다. 또한, 유분에는, 흔적량의 알코올이 확인되었다.
- [0080] -실시예 18-
- [0081] 전해액 A 의 400 g 과 상기 수용액의 180 g 을, 교반기를 구비한 반응 용기 내 (용량 : 1 ℓ 정도) 에 각각 투입하고, 반응액을 60 ℃ 로 가열한 상태에서 4 시간, 용기 내를 교반함으로써 처리를 실시하였다. 그 후, 용기 내의 반응액을 여과하여, 여과액과 고형물을 분리 회수하였다.
- [0082] 회수한 여과액을 용기 내에서 가만히 정지시켜, 유기상과 수상의 2 액상으로 분리시켰다. 그것들 각 상의 불소 함유량을 상기한 정량 분석법에 따라 측정하고, 불소 제거율을 산출한 결과, 97 % 였다. 얻어진 유기상을 증류하여, 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 유분으로서 회수하였다. 증류 전의 유기상, 유분 및 가마 찌꺼기의 pH, 그리고, 유분에 있어서의 EMC 의 순도 (중량%) 를 측정한 결과를 하기 표 2 에 나타낸다. 또한, 유분에는, 흔적량의 알코올이 확인되었다.
- [0083] -실시예 19-
- [0084] 전해액 A 의 400 g 대신에, 전해액 B 의 400 g 을 사용한 것 이외에는 실시예 17 과 동일한 수법에 따라, 최종적으로 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 유분으로서 회수하였다. 또한, 불소 제거율은 98 % 였다. 증류 전의 유기상, 유분 및 가마 찌꺼기의 pH, 그리고, 유분에 있어서의 EMC 의 순도 (중량%) 를 측정한 결과를 하기 표 2 에 나타낸다. 또한, 유분에는, 흔적량의 알코올이 확인되었다.
- [0085] -실시예 20-
- [0086] 회수한 여과액에 가열 처리를 실시하지 않고, 용기 내에 가만히 정지시킴으로써 유기상과 수상의 2 액상으로 분리시킨 것 이외에는 실시예 17 과 동일한 수법에 따라, 최종적으로 에틸메틸카보네이트 (EMC) 를 유분으로서 회수하였다. 또한, 불소 제거율은 97 % 였다. 증류 전의 유기상, 유분 및 가마 찌꺼기의 pH, 그리고, 유분에 있어서의 EMC 의 순도 (중량%) 를 측정한 결과를 하기 표 2 에 나타낸다. 또한, 유분에는, 흔적량의 알코올이 확인되었다.

표 2

	전해액의 종류	불소 제거율 [%]	pH의 저하를 억제하기 위한 수단	pH			유분에 있어서의 EMC의 순도 [중량%]
				증류 전	유분	가마 찌꺼기	
실시예 17	전해액 A	97	분액 전의 여과액을 가열하면서 교반.	5.6	6.2	5.4	99.9
실시예 18	전해액 A	97	중화 처리 중의 반응액을 가열하면서 교반.	6.5	5.5	4.2	99.9
실시예 19	전해액 B	98	분액 전의 여과액을 가열하면서 교반.	5.6	6.5	4.8	99.9
실시예 20	전해액 A	97	없음	2.4	4.0	1.9	99.9

[0087]

[0088]

이러한 표 2로부터 분명한 바와 같이, 여과액을 가열 처리한 후에 유기상과 수상으로 분리하고, 이러한 유기상을 증류한 실시예 17 및 실시예 19, 그리고, 반응액을 가열 교반하면서 중화 처리를 진행시킨 실시예 18에 있어서는, 증류 전의 유기상, 및 증류 조작 후의 장치 내에 잔존하는 가마 찌꺼기 모두 산성도가 극단적으로 강한 것은 아닌 것이 확인되었다. 이에 대하여, 상기한 가열 처리를 일괄 실시하고 있지 않은 실시예 20에 있어서는, 유분에 있어서의 EMC의 순도는 높기는 하지만, 증류 전의 유기상 및 가마 찌꺼기가 강한 산성도를 나타내고 있어, 증류 장치의 부식 등을 일으킬 우려가 있는 것이 확인되었다.

[0089]

이어서, 본 발명에 따라, 석출된 플루오로 착물의 테트라메틸암모늄염을 여과 처리에 의해 제거하는 한편으로, 여과액으로부터 리튬을 회수하기 위하여, 이하의 실험을 실시하였다.

[0090]

-실시예 21 ~ 실시예 23-

[0091]

피처리 용액으로서 상기한 전해액 A를 준비하였다. 또, 테트라메틸암모늄 화합물을 함유하는 용액으로서,

농도가 이미 알려진 수산화테트라메틸암모늄 (TMAH) 수용액 (pH 14 이상) 에, a) 적당량의 아세트산을 첨가하여 pH 를 13.0 으로 조제한 수용액 a 와, b) 적당량의 질산을 첨가하여 pH 를 13.0 으로 조제한 수용액 b와, c) 적당량의 인산을 첨가하여 pH 를 13.0 으로 조제한 수용액 c 를 각각 180 g, 준비하였다. 또한, 수용액 a ~ 수용액 c 모두, 0.29 mol 에 상당하는 양의 테트라메틸암모늄 이온을 함유하고 있다.

[0092] 실시예 21 에 있어서는 400 g 의 전해액 A 와 수용액 a 의 전체량을, 또, 실시예 22 에 있어서는 400 g 의 전해액 A 와 수용액 b 의 전체량을, 나아가서는, 실시예 23 에 있어서는 400 g 의 전해액 A 와 수용액 c 의 전체량을, 교반기를 구비한 반응 용기 내 (용량 : 1 ℓ 정도) 에 각각 투입하고, 실온하에서 5 분간, 용기 내를 교반하여, 처리를 실시하였다. 그 후, 용기 내의 반응액을 여과하여, 여과액과 고형물을 분리 회수하였다.

[0093] 회수한 여과액을, 용기 내에서 가만히 정지시켜, 유기상과 수상의 2 액상으로 분리시켰다. 그것들 각 상의 불소 함유량을 상기한 정량 분석법에 따라 측정하고, 불소 제거율을 산출한 결과, 실시예 21 에 있어서는 불소 제거율은 97 %, 실시예 22 에 있어서는 불소 제거율은 97 %, 실시예 23 에 있어서는 불소 제거율은 97 % 였다. 얻어진 수상의 리튬 농도 (중량%) 를, JIS-K-0121 에 규정되는 「원자 흡광 분석 통칙」에 준하여 측정하였다. 또, 수상 중의 리튬 함유량에 대해, 피처리 용액인 전해액 A 에 함유되는 리튬에 대한 회수율 (%) 을 산출하였다. 수상에 있어서는 리튬 농도 (Li 농도) 및 회수율 (Li 회수율) 을 하기 표 3 에 나타낸다.

표 3

	pH조정제	수상	
		Li 농도 [중량%]	Li 회수율 [%]
실시예 21	아세트산	0.9	92
실시예 22	질산	1.0	95
실시예 23	인산	0.02	2

[0094]

[0095] 이러한 표 3 의 결과로부터도 분명한 바와 같이, pH 조정제로서 아세트산 또는 질산을 사용한 경우 (실시예 21, 실시예 22) 에 있어서는, pH 조정제로서 인산을 사용한 경우 (실시예 23) 와 비교하여, 보다 효과적으로 리튬을 회수 가능한 것이 확인된 것이다.