



등록특허 10-2136961



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월23일
(11) 등록번호 10-2136961
(24) 등록일자 2020년07월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7030100
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월15일
심사청구일자 2019년10월14일
- (85) 번역문제출일자 2019년10월14일
- (65) 공개번호 10-2019-0121857
- (43) 공개일자 2019년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/056567
- (87) 국제공개번호 WO 2018/167224
국제공개일자 2018년09월20일
- (30) 우선권주장
62/471,575 2017년03월15일 미국(US)
17176339.4 2017년06월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

EP02784166 A1

(뒷면에 계속)

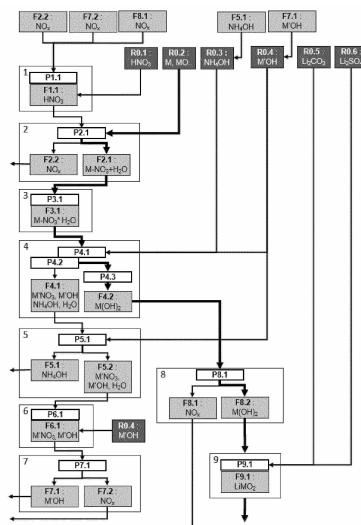
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 전이금속 수산화물 전구체를 제조하기 위한 질산염 공정

(57) 요 약

본 발명은 2차 리튬 이온 배터리에 사용된 리튬 전이금속 산화물을 위한 수산화물 전구체를 제조하는 산업적인 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 이 방법은 고농축 질산염을 이용하고, 폐기물 생성을 경감하도록 설계된다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

반호우테 디르크

벨기에 2250 올렌 바터토렌슈트라트 33 유미코아 -
특허부

넬리스 다니엘

벨기에 2250 올렌 바터토렌슈트라트 33 유미코아 -
특허부

데 필마 란디

벨기에 2250 올렌 바터토렌슈트라트 33 유미코아 -
특허부

김 대현

충청남도 천안시 서북구 3공단2로 71(차암동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130105030 A

KR1020140101915 A

US20130312254 A1

WO2011056548 A2

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 2차 리튬계 배터리에 적합한 캐소드 재료의 합성을 위한 금속-보유 전구체의 제조 방법:

- 수용액 중의 HNO_3 를 이용하여 1종 이상의 금속 및/또는 금속 화합물의 금속 용출(P2.1)에 의해, 금속 질산염을 함유하는 수용액, 및 분리되는, NO_x 를 함유하는 제1 기체 상을 생성하는 단계;
- 수용액 중의 알칼리 수산화물 또는 탄산염을 이용하여 금속 질산염을 함유하는 용액으로부터 전구체 침전(P4.1)에 의해, 알칼리 질산염을 함유하는 용액, 및 분리되는(P4.3), 금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상을 생성하는 단계;
- 알칼리 질산염을 함유하는 용액 중의 알칼리 질산염의 알칼리 질산염 분해(P7.1)에 의해, 알칼리를 함유하는 고체 또는 액체 상, 및 분리되는, NO_x 를 함유하는 제2 기체 상을 생성하는 단계;
- 용해 단계 및 분해 단계에서 분리된 제1 및 제2 NO_x 기체 상을 이용하여 HNO_3 의 HNO_3 재생(P1.1), 및 용해 단계로의 HNO_3 의 재순환 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 용출 단계(P2.1)에서, 금속 및/또는 금속 화합물은 니켈, 망간, 및 코발트로 구성되는 목록으로부터의 1종 이상의 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 용출 단계(P2.1)에서, 금속 및/또는 금속 화합물은 금속성 화합물, 합금, 산화물, 또는 수산화물인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 금속 용출 단계(P2.1)에서, 수용액 중의 HNO_3 는 적어도 50%로 농축되는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 금속 용출 단계(P2.1)에서, 금속 질산염을 함유하는 수용액은 적어도 4 mol/L의 금속 농도를 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 금속 질산염을 함유하는 용액은 물의 증발에 의한 농축 단계(P3.1)를 거치고, 이에 의해, 전구체 침전 단계(P4.1)에서 추가로 처리될 수 있는, 금속 질산염을 함유하는 염수를 수득하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 전구체 침전 단계(P4.1)에서, 알칼리 수산화물 또는 탄산염은 적어도 4 mol/L의 알칼리를 함유하는 용액 또는 슬러리 중의 NaOH , Na_2CO_3 , KOH , K_2CO_3 , LiOH 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 전구체 침전 단계(P4.1)에서, 금속 질산염을 함유하는 용액, 및 수용액 중의 알칼리 수산화물 또는 탄산염 중 어느 하나 또는 둘 다는 적어도 30°C의 온도로 예열되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 전구체 침전 단계(P4.1)에서, 알칼리 질산염을 함유하는 용액은 적어도 30°C의 온도로 유지되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 전구체 침전 단계(P4.1)는 암모니아 무함유 조건에서 수행되는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 전구체 침전 단계(P4.1)에서, 암모니아 또는 암모니아 염으로부터 선택되는 암모늄 화합물이 착화제로서 첨가되는 것인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항에 있어서, 알칼리를 함유하는 고체 또는 액체 상은, 알칼리 수산화물 또는 탄산염으로 반응되어 전구체 침전 단계(P4.1)로 재순환되는 알칼리 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서, 알칼리 질산염 분해 단계(P7.1)에서, SiO₂가 알칼리 질산염을 함유하는 염수에 첨가되고, 이에 의해, 알칼리 규산염을 포함하는 알칼리를 함유하는 고체 상을 생성하는 것인 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 있어서, 금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상은 200°C 내지 700°C의 온도에서 로스팅 단계(P8.1)를 거치고, 이에 의해, 금속-보유 전구체를 함유하는 질산염 무함유 고체 상, 및 분리되는, NO_x를 함유하는 제3 기체 상을 생성하는 것인 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항에 있어서, 금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상은 리튬 공급원과 블렌딩되고, 그 후, 고온 소성에 의한 리튬화 단계(P9.1)를 거치며, 이에 의해, 2차 리튬계 배터리에 사용하기 위한 캐소드 재료를 생성하는 것인 방법.

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2차 리튬 이온 배터리에 사용된 리튬 전이금속 산화물을 위한 수산화물 전구체를 제조하는 산업적인 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 방법은 고도로 농축된 질산염을 이용하고, 폐기물 생성을 경감하도록 설계된다.

배경기술

[0002] 1992년 소니에 의해 애노드로서 탄소를 이용하고, 캐소드로서 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)을 이용하는 리튬 이온 배터리의 최초의 상업적인 성공이 이루어진 이래, 재충전 가능한 리튬 이온 배터리는 휴대용 전자 장치를 위한 가장 유망한 화학-전기 에너지 변환기였다. 현재, 이러한 기술은 녹색 교통 시스템, 예를 들어 전기 차량(EV), 하이브리드 EV(HEV), 및 고정 저장 용도를 포함하는 대형 용도에 적용된다. 리튬 이온 배터리의 세계 시장은 2020년까지 300억 달러를 상회할 것으로 예상된다. 대형 전지 용도에서 증가하는 시장 침투는 더 높은 전력 밀도, 더 높은 에너지 밀도, 탁월한 사이클 성능, 및 높은 안전성을 요구한다.

[0003] 전지의 성능을 결정하는 본질적인 요소 중 하나는 양극의 활물질이다. 십년 동안, Li^+ 이온의 수송을 위한 바람직한 결정 구조를 보유하는 전이금속 산화물계 화합물을 개발하기 위한 노력이 계속되어 왔다. 유망한 후보는 LiCoO_2 층상 구조(layered structure), LiMnO_4 스피넬 구조, 및 LiMPO_4 (M=Fe, Mn 등) 올리빈 패밀리를 포함한다. 층상 재료는 자동차 분야에서 특히 요구되는 고-에너지의 이점을 가진 올리빈 재료 및 스피넬 산화물이 주를 이룬다. 그러나, LiCoO_2 와 같은 전형적인 층상 재료는 Co의 희소성에 기인하는 고비용이라는 문제에 직면하고; 더구나, 탈리튬화된 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 는 고온에서 유기 전해질과 발열반응을 나타내기 때문에 안전성 문제도 존재한다. 상기 문제점 둘 다는 대형 전지에서 LiCoO_2 층상 재료의 대량 사용을 제한한다. 대안적인 해결책은 LiCoO_2 층상 재료에서 Co를 Mn 및 Ni로 치환하는 것이다. 이는 "NMC"로 공지된 리튬, 니켈, 망간, 및 코발트 산화물 층상 재료를 생성한다. 망간 및 니켈은 자연계에 풍부하게 존재하고, 코발트보다 훨씬 저렴하다. 그 이외에, 망간 및 니켈에 의한 치환은 개선된 열적 및 화학적 안정성, 예를 들어 더 낮은 금속 해리 및 더 높은 용량 보유를 제공한다. 따라서, 저비용과 함께 탁월한 성능은 대형 용도, 특히 자동차 시장에서 리튬 이온 배터리의 최근의 이용에서 NMC 재료를 위한 상황을 조성할 수 있다.

[0004] NMC 재료는 "ABCAABC" 타입 최밀 층전을 이용하여 공간군 R-3m으로 결정화되는데, 이때 결정 구조는 "03" 구조를 보유하는 것으로 생각된다. 전이금속 이온은 상기 구조의 팔면체 부위에서 교호 층을 점유한다. NMC 화합물에서, 니켈은 대부분의 전기화학적 활성에 기여하는 반면, 코발트는 높은 전위에서만 능동적인 역할을 수행할 수 있다. 망간은 산화환원 반응에 참여하지 않지만, 층상 구조를 안정화시킨다. NMC 재료의 성능은 조성에 따라 달라지고, 이는 일반적으로 니켈, 망간, 및 코발트 함량에 따라 분류되고, 명명된다. NMC계 재료는 전형적으로, 전이금속(화학식 LiMO_2 에서 M으로 언급됨)의 조성이 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 인 경우 "111"로 지정되거나, M이 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 인 경우 "532"로 지정되거나, 또는 M이 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 인 경우 "622"로 지정된다.

[0005] 일반적으로 NMC 재료는 고체 상태 반응에 의해 제조되는데, 이때 리튬 공급원, 예를 들어 Li_2CO_3 는 혼합된 Ni-Mn-Co 전구체와 블렌딩되고, 블렌드는 산소 함유 분위기, 예를 들어 공기 중에서 소성(firing)되어 최종 리튬 전이금속 산화물 분말을 얻는다. NMC가 비혼합된 전구체로부터 제조될 수 없다는 것은 공지되어 있다. 비혼합된 전구체, 예를 들어 NiO , Mn_2CO_3 , 및 Co_3O_4 의 사용은 실제로 불량한 캐소드 성능을 초래한다. 캐소드가 배터리에서 잘 작동하도록 하기 위해, NiO , Mn_2CO_3 , 및 Co_3O_4 양이온은 원자 스케일로 잘 혼합될 필요가 있다. 표준 방법에서, 이는 혼합된 전이금속 전구체를 사용함으로써 달성되는데, 이때 전이금속 원자는 나노미터 스케일로 잘 혼합된다. NMC 캐소드 제조의 경우, 전형적으로 혼합된 금속 수산화물 또는 옥시-수산화물이 전구체로서 사용된다. 산업 규모에서, 혼합된 수산화물 전구체는 예를 들어 NaOH 용액, 및 NH_4OH 용액에 첨가된 황산니켈, 황산망간, 및 황산코발트를 함유하는 혼합 용액을 제조하는 단계를 포함하는 공침전 방법에 의해 제조된다.

[0006] 일반적으로 금속 황산염 용액은 습식제련 방법에 의해 제조되는데, 이때 금속 보유 광석은 제련되고, 후속적으로 고온에서 가압 하에 황산 중에서 용출된다. 용출 중에, 금속, 산화물 또는 탄산염 형태의 니켈, 망간, 및 코발트는 산과 반응할 것이고, 그에 따라 금속 황산염 용액이 생성된다. 혼합된 수산화물 전구체의 공침전 중에, 암모니아는 퀄레이트제로서 첨가될 수 있다. 암모니아 착물이 형성되고, 금속 용해도가 증가하며, 따라서 침전 중 핵형성 속도가 감소된다. 이는 10 μm 를 초과하는 입자를 보유하는 원하는 고밀도의 수산화물의 형성을 용이하게 한다.

[0007] 상기한 종래기술의 "황산염 공정(sulfate process)"은 여전히 많은 문제점이 존재한다.

[0008] 먼저, 침전 공정에서 존재하는 임의의 암모니아는 필터 용액 중에 잔류한다. 일반적으로 질소 함유 폐수의 방출은 환경적인 이유로 제한된다. 정부 규제의 예는 유럽 방침에 따르면 총 질소 방출에 대해 2-10 mg/L로 제한되어 있고, 중국에서는 암모니아 질소에 대해 5-8 mg/L 및 총 질소에 대해 15-20 mg/L으로 제한되어 있으며, 한국에서는 총 질소에 대해 60 ppm으로 제한되어 있다. 공침전 방법으로부터 초래되는 암모니아 함량은 리터당 수 그램일 수 있기 때문에, 폐수는 직접 환경에 방출될 수 없다. 따라서, 폐수는 처리하여 제거되어야 하고, 암모니아를 재순환하는 것이 바람직하다.

[0009] 일반적으로, 암모니아 용액은 기체 스크리빙 장치와 유사한 전용 스트리핑 탑(tower)에서 공기 스트리핑 또는 스템 스트리핑 방법을 이용하여 재생될 수 있다. 설치 및 운전 비용은 상당하다. 공기 스트리핑을 이용하는 경우, 탑의 저부로부터 진입하는 기체는 상부에서 진입하는 예열된 암모니아가 농후한 물로부터 암모니아를 스트리핑한다. 처리된 용액은 스트리퍼의 저부에서 수집되는 한편, 암모니아 농후한 기체는 상부에서 탑으로부터 흘러나가고, 추가의 처리를 위해 흡수기에 수집된다. 암모니아 재순환 방법은 자본집약적이기 때문에, 더 작은 암모니아 탑을 사용하거나, 또는 폐수의 양을 감소시킴으로써 투자 비용을 절감하는 것이 바람직하다.

[0010] 둘째로, 공침전 방법에서, 금속 황산염의 농도는 전형적으로 단지 2 mol/L로 제한되는데, 그 이유는 실온에서 이들 염의 수중 용해도가 낮기 때문이다. 따라서, 특정 양의 금속 수산화물 전구체를 제조하는 경우, 다량의 폐수가 생성될 것이다. 암모니아의 재생 중, 공침전 방법에서 유래하는 다량의 폐수는 암모니아의 농도를 감소시키고, 이는 폐수로부터 암모니아를 스트리핑하기 위해, 크고, 따라서 고가인 암모니아 탑을 요구하게 된다.

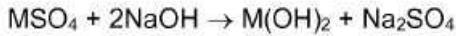
[0011] 공지된 방법에 따르면, 공침전은 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 발생하는데, 이때 공급물은 연속적으로 펌핑되고, 생성물은 상부에서 오버플로우되는 용액으로부터 회수된다. 그렇게 제조된 금속 수산화물 전구체의 일반적으로 형상, 및 구체적으로 입자 크기가 최종 NMC 생성물의 물리적 및 전기화학적 특성과 관련된다는 것은 공지되어 있다. 특정 최소 체류 시간은 적합한 형상을 담보하기 위해 요구된다. 따라서, 공침전 방법의 처리율은 하기 식으로 평가될 수 있다:

$$\text{처리율 } \left(\frac{\text{mol}}{\text{hr}} \right) = \frac{\text{반응 탱크의 부피 (L)}}{\text{체류 시간 (hr)}} \times \text{생성물의 농도 } \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

[0012]

[0013] 여기서, 생성물의 농도는 금속 황산염 용액의 농도에 의해 비례적으로 결정된다. 따라서, 고정된 반응기 크기 및 체류 시간을 이용하면, 처리율은 수 중에서 금속 황산염의 낮은 용해도에 의해 제한된다. 처리율은 탱크를 크게 하면 증가될 수 있지만, 이는 비용 부담이 있다. 이는 황산염 공정의 다른 단점이다.

[0014] 셋째로, 황산염 공정에서, 반응기로부터 유출되는 폐수는 암모니아뿐만 아니라 1-2 mol/L 농도의 황산나트륨을 포함한다. 이론적으로, 및 하기 침전 반응에 따라, NMC 전구체 각 킬로그램의 제조는 약 1.3 kg의 황산나트륨을 필요로 한다:



[0015]

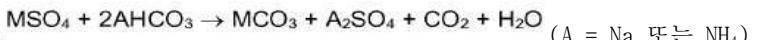
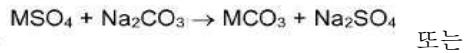
[0016] 일반적으로, 황산나트륨은 단지 폐수와 함께 버려지므로, 이는 지속 가능한 접근법은 아니다. 이는 황산나트륨 용액의 방출에 대한 법적 제한을 고려하더라도 허용될 수 없다. 예를 들어, 중국에서 상기 제한은 600 mg/L의 황산염이다.

[0017] 따라서, 폐수는 버려지기 전에 황산염을 스트리핑하도록 처리되어야 한다. 가장 통상적인 방법은 석회 침전인데, 이때 수화된 석회의 첨가는 석고로서 대부분의 황산염을 침전시키고; 황산염의 잔류 레벨은 대략 2000 mg/L이며, 이는 비용 효율적인 황산염 제거(CESR) 공정에 의해 추가로 재생될 수 있다.

[0018] 그러한 회수 방법이 비용 효율적임에도 불구하고, 종합 공정에는 여전히 비용이 투입되는 한편, 재생된 황산칼슘은 NMC 전구체의 제조에 재사용될 수 없다. 문헌[참조: Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 2]에서, 황산나트륨을 위한 재생 방법은 2 단계로 황산나트륨을 수산화나트륨과 황산으로 전환시켜 소다 용액과 농축 황산의 회수를 유도하도록 제안된다. 회수는 고에너지 소비를 수반하고, 복합한 조작을 포함한다.

[0019] 일반적으로, 황산 및 NaOH는 저렴하기 때문에, 재생된 Na₂SO₄로부터 NaOH를 회수하는 것에는 재정적인 이점이 거의 없다. 따라서, 폐기물의 생성은 황산염 침전 경로의 일반적인 문제점이다.

[0020] 혼합 금속 수산화물 전구체 대신에, 또한 혼합 탄산염 전구체도 하기 모식적인 반응식에 따라 NMC 캐소드 재료를 제조하기 위해 사용될 수 있다:



[0023] 황산염을 사용하는 경우, 이들 탄산염 전구체는 1 몰의 M(OH)_2 전구체당 1 몰의 황산염 폐기물을 생성한다는 동일한 폐기물 문제점을 보유한다. 또한, NaOH 와 비교하여 탄산염의 용해도가 낮기 때문에, 여전히 더 많은 폐수가 생성된다.

[0024] 다른 잠재적으로 대안적인 공침전 방법은 "질산염 공정(nitrate process)", "염화물 공정(chloride process)" 및 "아세트산염 공정(acetate process)"을 포함하는데, 이때 이들 방법은 공침전에서 설피아이트 음이온 대신에 각각 니트레이트 음이온, 클로라이드 음이온, 및 아세테이트 음이온으로부터 출발한다(참조: 특히 공보 CN102306765A). 문헌[참조: Journal of Power Sources (2014), 268, 349-355]에 기재된 바와 같이, 금속 황산염과 동일한 공침전 공정에서 금속 질산염을 사용하는 경우, 전구체 형상 및 크기의 관점에서 유사한 결과가 얻어질 수 있다. 또한, 이러한 질산염 공정에서, 암모니아의 첨가는 전구체 입자의 성장을 제어하기 위한 킬레이트제로서 작용한다. 이 질산염 공정은 산업적으로 NMC 전구체를 대량 생산하기 위해서는 매력적이지 않은데, 그 이유는 전이금속 질산염(또는 금속 용출에 의해 이들을 제조하기 위한 질산)의 가격이 상응하는 황산염에 비해 매우 고가이기 때문이다. 또한, 이 질산염 공정 유래의 폐수는 질산염을 함유하는데, 이는 수생 종에 독성이 있고, 환경에 유해하다. 고도로 진한 질산나트륨의 존재는 환원제와 접촉 시 발화 및 폭발의 위험을 수반한다. 또한, NMC 전구체 중에 질산염의 잔류물이 존재하는 경우, NO_x 기체는 NMC 생성물의 정상적인 연소 시에 생성된다. 그러한 기체는 인간 및 환경에게 독성이 있고, 유해하다. 따라서, 상기 질산염 공정을 통한 NMC 전구체의 제조는, 상기한 문제점을 해결되지 않으면, 산업적인 적용에는 적합하지 않다.

[0025] KR20130059029는 최대 8 mol/L의 고도로 농축된 금속 질산염 용액으로부터의 공침전 공정을 기재하는데, 단지 2 mol/L의 황산염 용액으로부터의 전형적인 공침전에 비해 제조 효율을 개선시키는 것을 목적으로 한다. 황산염에 비해 질산염이 더 고가인 것을 고려하여, 상기 문헌은 제조 비용을 절감하기 위해 질산염 용액에 황산염 용액을 첨가하는 것을 제안하고 있다. 그러나, 이러한 접근법은 유해 잔류물의 형성과 같은 문제점을 해결하지 못한다. 더구나, 상기 방법의 실행 가능성에는 의문이 제기될 수 있는데, 그 이유는 공침전 반응기에서 고도로 농축된 혼합물을 고점성 유체가 될 가능성이 높고, 더구나 원하지 않는 결정화를 초래할 수도 있기 때문이다.

[0026] 현재, 차량용 리튬 배터리 시장은 빠르게 성장하고 있고, 이는 리튬 배터리 및 상기 배터리 내의 캐소드 NMC 재료의 생산 능력을 증가시킨다. 따라서, NMC 캐소드 재료의 제조 중 폐기물 처리 및 에너지 소비는 갈수록 중요한 관심사가 되고 있다. 정부는 리튬 이온 배터리의 제조 방법에 대해 규제 또는 심지어 법제화하려고 시도하고, 폐기물이 없고 환경 친화적인 제조 방법을 강제하고 있다. 따라서, 더 지속 가능한 방법에 의해 이들 배터리에서 사용되는 캐소드 재료를 제조하기 위한 방법을 개발하기 위한 강한 요구가 발생된다. 특히, 폐수의 양 및 그의 Na_2SO_4 함량을 감소시키는 것이 중요하다. 대안적인 지속 가능한 공침전 방법이 절실히 요구된다.

[0027] 따라서, 본 발명은 폐기물 최소화 및 에너지 절약에 중점을 둔 NMC 수산화물 또는 탄산염 전구체의 상업적인 제조에 대한 지속 가능하고 경제적인 해결책을 제공하는 것을 목적으로 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 리튬화 전이금속 산화물을 제조하기 위한 공정의 흐름도이다. 그래프는 공정(P), 재료 흐름(F) 및 원료(R)를 포함한다. 원료 화학식을 대체하는 것이 가능한 폐쇄 루프 접근이 적용되는데, 이는 단지 "읽기 편의성"을 위한 것이고, 상세히 후술될 것이다.

도 2는 암모니아-물 시스템의 중류를 위한 맥캐브-티엘(McCabe-Thiele) 다이어그램이다: a) 공급물 중 저농도의 암모니아 및 b) 공급물 중 고농도의 암모니아.

도 3은 문헌(C.R. Acad. Sc. Paris 262, Serie C, 1051-1054, 1966)에 기재된 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$ 시스템의 상 다이어그램이다.

도 4는 문헌(Anal. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 25, 212 (1954))에 기재된 NaOH-NaNO₃ 시스템의 상다이어그램이다.

도 5는 가열 및 냉각 중 온도의 함수로서 8 mol/L의 농도를 가진 금속 질산염 용액의 저장 모듈러스 G'이다.

도 6은 (a) EX2-P-02 및 (b) EX2-P-10에 대한 SEM 이미지이다.

도 7은 NMC 캐소드 재료의 XRD 패턴이다.

도 8은 N₂ 분위기 하에서 LiNO₃의 분해 중 TGA 및 MS 측정치이다.

도 9는 Ar 분위기 하에서 NaNO₃의 분해 중 기체 질량 분광법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 발명은 재충전 가능한 배터리에서 캐소드로서 사용될 수 있는 리튬화된 전이금속 산화물의 제조 방법을 개시한다. 종래기술과는 반대로, 원료의 소비를 감소시킬 수 있고, 폐기물을 덜 생성시키는 폐쇄 루프 접근법이 적용된다. 상기 방법은 도 1 및 표 1에 모식적으로 나타낸다.

[0030]

본 발명의 방법은 다수의 단계를 포함하고, 이들 중 일부는 임의적이다:

[0031]

1. 질산의 제조를 위한 후속 단계로부터 NO_x 폐기물 스트림의 회수 단계;

[0032]

2. 후속 단계로부터 재순환된 질산, 또는 단계 1에서 회수된 질산의 이용하여, 적합한 전이금속 또는 그들의 화합물을 용출(leaching)함으로써 전이금속 질산염 용액을 제조하는 단계. 생성되는 경우, NO_x는 단계 1로 재순환하여 질산을 형성하는 것이 바람직하다;

[0033]

3. 경우에 따라, 더 고도로 농축된 전이금속 질산염을 제조하기 위해, 염수(brine)로도 언급되는 전이금속 질산염 용액으로부터 물의 추출 단계;

[0034]

4. 공침전 반응에 의한 혼합된 전이금속 중간체의 제조 단계. 전이금속 질산염 또는 염수의 흐름뿐만 아니라 염기 용액(예를 들어, NaOH)의 흐름은 침전 반응기로 공급된다. 경우에 따라, 치화제(예를 들어, NH₄OH)도 상기 반응기에 첨가된다. 전이금속 질산염은 고농도, 전형적으로 2 mol/L 초과를 보유한다. 수득된 슬러리는 분리되어 결과적으로 알칼리 질산염(및 치화제로서 암모니아가 사용되는 경우, 암모니아) 및 고체 생성물을 함유하는 여과 용액을 생성하는데, 이는 세척 및 건조 후에 수득되고, 결과적으로 혼합된 전이금속 중간체이다. 몇몇 실시에서, 혼합된 전이금속 중간체는 잔류 질산염을 함유한다.

[0035]

5. 침전 중 암모니아가 치화제로서 사용된 경우, 단계 4 유래의 여과 용액으로부터 암모니아를 재순환하는 단계;

[0036]

6. 여과 용액으로부터 물을 증발시켜 그의 알칼리 질산염 농도를 증가시키는 단계;

[0037]

7. 적합한 방식으로 단계 6 유래의 농축된 알칼리 질산염 용액을 처리하여 NO_x를 회수하고, 경우에 따라 알칼리 산화물 또는 수산화물 화합물을 회수하는 단계. NO_x는 단계 1로 재순환되어 질산을 형성하고, 알칼리 화합물은 공침전 반응을 위한 염기로서 단계 4로 재순환된다;

[0038]

8. 경우에 따라 열처리(로스팅)에 의해 혼합된 전이금속 중간체로부터 잔류 질산염을 제거하여 본질적으로 질산염을 함유하지 않는 혼합된 전이금속 전구체(예를 들어, 전이금속 옥시-수산화물 또는 산화물)를 생성하는 단계. NO_x의 폐기물 스트림이 생성되고, 이는 폐기되거나, 또는 단계 1에서 회수되거나, 또는 단계 2로 재순환되는 질산의 제조를 위해 사용된다.

[0039]

9. 재충전 가능한 리튬 배터리를 위한 캐소드 재료 또는 캐소드 재료의 제조를 위한 중간 생성물인 리튬화된 전이금속 산화물의 제조 단계. 단계 7 또는 8 유래의 혼합된 전이금속 전구체와 리튬 공급원(예를 들어, Li₂CO₃)이 블렌딩되고, 경우에 따라 황 함유 첨가제가 첨가되고, 블렌드는 소성되어 결과적으로 리튬화된 전이금속 산화물이 생성된다.

표 1

개략적인 공정 개요

흐름 / 생성물 유입		공정 명칭		흐름 / 생성물 유출	
1. HNO₃ 재생					
F2.2	제 1 NO _x	P1.1	질산 재순환	F1.1	질산 (농축)
F7.2	NO _x				
F8.1	NO _x				

[0040]

[0041]

[0042]

2. 금속 용출

R0.1	금속 및/또는 금속 화합물 (금속, 산화물, 탄산염 등)	P2.1	금속 질산염의 제조	F2.1	금속 질산염을 함유하는 용액
R0.2	새로운 HNO ₃			F2.2	제 1 NO _x 스트림
F1.1	재순환된 HNO ₃				

3. 질산염 농축

F2.1	금속 질산염을 함유하는 용액	P3.1	물 증발	F3.1	금속 질산염을 함유하는 염수
------	--------------------	------	------	------	--------------------

4. 전구체 침전					
F2.1/ F3.1	금속 질산염을 함유하는 용액 또는 금속 질산염을 함유하는 염수	P4.1	침전 반응	슬러리	
R0.3/ F5.1	임의의 암모늄 화합물				
R0.4/ F7.1	알칼리 수산화물 또는 탄산염				
F5.2/ F7.1	재순환된 알칼리 금속 수산화물				
		P4.2	분리 (예를 들어, 여과)	여과 케이크	
	슬러리			F4.1	알칼리 질산염을 함유하는 용액 잔류 암모니아, 알칼리 금속 수산화물
	필터 케이크	P4.3	세척 및 건조	F4.2	금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상 잔류 질산염

[0043]

5. 암모니아 회수					
F4.1	알칼리 질산염을 함유하는 용액	P5.1	NH ₄ OH 스트리핑	F5.1	단계 4에서 재사용되는 암모늄 화합물, 예를 들어 NH ₄ OH
R0.4/ F7.1	알칼리 금속 수산화물			F5.2	알칼리 질산염을 함유하는 암모니아 무함유 용액은 여전히 미량의 NH ₄ OH 를 함유할 수 있다.

[0044]

6. 알칼리 질산염 농축					
F5.2	알칼리 질산염 함유 용액	P6.1	물 증발	F6.1	알칼리 질산염을 함유하는 염수 농축된 용융물 또는 염 잔류 알칼리 수산화물
R0.4/ F7.1	임의의 알칼리 금속 수산화물				

[0045]

7. 알칼리 질산염 분해					
F5.2/ F6.1	알칼리 질산염을 함유하는 용액 또는 알칼리 질산염을 함유하는 염수	P7.1	적합한 분해 반응	F7.1	알칼리를 함유하는 고체 또는 액체 상
				F7.2	제 2 NO _x 스트림

[0046]

8. 전구체 로스팅					
F4.2 금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상	P8.1 열 처리		F8.1 제 3 NO _x 스트림	F8.2 금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상 혼합된 전이금속 전구체 기본적으로 NO ₃ 무함유	

[0047]

9. 리튬화					
F8.2 금속-보유 전구체를 함유하는 고체 상	P9.1 블렌딩, 소성		F9.1 2 차 리튬계 배터리에서 사용하기 위한 캐소드 재료	경우에 따라, 제 4 NO _x 스트림	
R0.5 리튬 공급원, 예를 들어 Li ₂ CO ₃					
R0.6 황 또는 염소 공급원					

[0048]

단계 1의 설명: 질산 재순환

[0049]

질산은 고가이기 때문에, 또한 폐수 중의 잔류 질산염 또는 공기 중의 NO_x의 환경적 영향으로 인해, 폐수 중의 모든 질산염 및 기체 중의 모든 NO_x를 수집하고, 금속 용출 공정에서 소비된 질산을 가능한 한 많이 회수하기 위해 이들을 사용하는 것이 바람직하다. NO_x로부터 농축 질산 HNO₃를 제조하기 위한 산업적인 방법은 공지되어 있고, 후술될 것이다. 하나의 중요한 문제점은, 산소 및 질소가 열역학적으로 안정한 종이지만, NO_x는 아니라는 것이다. 그러나, 질산 회수는 투입물로서 NO_x를 필요로 한다. 따라서, N₂를 유도하는 반응은 회수될 수 있는 질산의 분율을 감소시킬 것이다.

[0050]

HNO₃의 산업적인 제조를 위해, NH₃의 연소에 의해 생성된 NO_x 기체는 가압되고, 흡수 탑으로 보내지고, 가압 공기와 혼합된다. 흡수 플레이트의 스택으로서 구성된 흡수 탑의 경우, 흡수 플레이트는 빈 기체 공간에 의해 분리된다. 기체 및 액체는 반대 방향으로 흐른다.

[0051]

금속 용출(P2.1), 알칼리 질산염 분해(P7.1) 및 전구체 로스팅(P8.1) 도중에 생성된 NO_x 기체(F2.2, F7.2 및 F8.1)는 표준 산업 공정(P8.1)에 의해 질산으로 재순환될 수 있다. NO_x 기체는 NO_x 기체의 질산으로의 재순환을 목적으로 하는 흡수 탑으로 보내지는데, 이때 NO_x 기체는 하기 반응에 따라 O₂ 및 H₂O₂에 의해 질산으로 산화된다:



및,



[0052]

약 10-14 mol/L 농도의 질산은 기체 다단 흡수 탑을 이용하는 재순환 공정(P1.1)에 의해 달성될 수 있다. 재순환된 질산(F1.1)은 금속 용출(P2.1) 반응기 내에 연속적으로 재주입되어 폐쇄 루프를 형성할 수 있다.

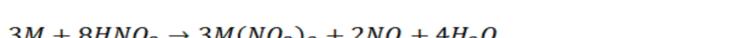
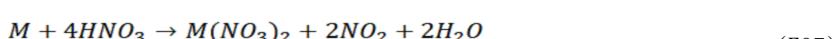
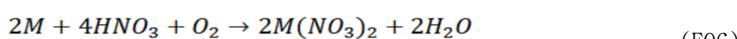
[0053]

적어도 금속 용출 및 질산염 분해 단계 유래의 NO_x는 질산의 합성을 위해 사용된다. 이는 50% 초과, 바람직하게는 70% 초과, 더 바람직하게는 90% 초과의 질산 회수율을 초래할 것이다. 또한, 전구체 로스팅 및 리튬화 단계 유래의 NO_x도 사용될 수 있다. 이는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 더 바람직하게는 99% 초과의 총 질산 회

수율을 초래할 것이다.

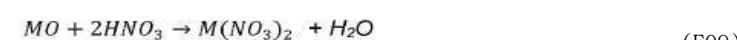
[0060] 단계 2의 설명: 금속 용출

[0061] 금속 용출(P2.1) 중, 니켈, 망간, 및 코발트 금속 또는 그들의 화합물(R0.2)은 질산(F1.1)에서 용해되어 금속 질산염 용액(F2.1)을 제조할 수 있다. H_2 , NO 및 NO_2 는 이 단계 중에 하기 반응식에 따라 생성될 수 있다:

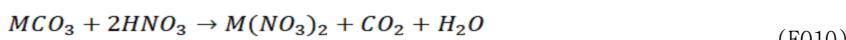


[0066] 이때, M은 Ni, Mn, Co 중 하나 이상일 수 있다. H_2 는 바람직하지 않은 부산물인데, 그 이유는 H_2 가 공정 안전성에 영향을 미치기 때문이다. O_2 의 첨가는 H_2 의 형성을 억제할 수 있다. 질산을 이용하면, H_2 의 형성이 부분적으로 억제되는데, 그 이유는 질산도 산화제로서 작용하기 때문이다: NO 및 NO_2 둘 다가 전형적으로 형성된다.

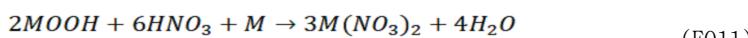
[0067] 용출 단계는 상기 반응식으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 산화물 전구체가 가용한 경우, 용출은 NO_x 기체의 생성없이 수행될 수 있다. 한 예는 다음과 같다:



[0069] 사용할 수 있는 매우 다양한 금속 전구체가 존재한다. 예를 들어, 탄산염 전구체, 수산화물 전구체, 또는 더 높은 산화 상태의 전구체(예를 들어, 옥시-수산화물, 또는 더 높은 산화물)를 이용하는 것도 가능하다. 한 예는 다음과 같다:



[0071] 더 높은 산화물을 처리하는 경우, 환원제, 예를 들어 금속성 형태의 금속이 요구될 수 있다:



[0073] $NiCO_3$, NiO , MnO , $MnCO_3$, 또는 MnO_2 는 적합한 선택일 것이고, 뿐만 아니라 순수한 Ni 금속 또는 순수한 Mn 금속도, 그들이 상업적으로 관심이 있는 경우, 적합한 선택일 것이다. 순수한 금속성 Co를 이용하여 H_2 형성이 없어야 하기 때문에, 이는 용출 공정을 위해 좋은 선택이 될 것이다. EQ7 또는 EQ8의 반응에 따라 H_2 의 형성이 성공적으로 억제되는 경우, 그 후 NO_x 기체는 상기한 바와 같이 질산 재순환(P1.1)에서 바람직하게 사용된다. 전구체를 형성하는 금속은 동일한 시간에 모두 용출될 수 있거나, 또는 별개로 용출되고 후속 단계에서 혼합될 수 있다.

[0074] 일부의 NH_3 는 용출의 부산물로서 생성될 수 있다.

[0075] 산업적인 규모의 금속 용출 공정에서, 승온(예를 들어, 80°C)은 금속의 용해를 용이하게 할 수 있다. 또한, 승압도 NO 산화(EQ1)의 속도를 증가시켜 결과적으로 HNO_3 로의 NO_x 의 재생 속도를 증가시키는 경향이 있다. 그 이외에, 질산을 부분 첨가하는 것은 제어된 방식으로 반응을 진행시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0076] 용출을 위해 사용된 질산(F1.1)의 농도는 제조 비용을 절감하고, 용출 공정의 효율을 증가시키기 위해 높은 것이 바람직하다. 농도가 68 wt.%인 시판되는 질산이 널리 사용되는데, 그 이유는 질산이 물과의 공비 조성물이기 때문이다. 질산은 395K의 비등점을 가지며, 종류에 의해 추가로 농축될 수 없다. NO_x 기체의 재순환이 10-14 mol/L(50 내지 65 wt.%) 농도의 질산을 제공할 수 있다는 점을 고려하면, 금속 용출 공정에서 질산염 농도는 추출 반응 스Kim에 따라 3-7 mol/L에 도달할 것이다.

[0077] 문헌[참조: *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5375-5383]은, 진한 HNO_3 는 Co 및 Ni를 부동태화하고, 금속의 용해를 차단한다고 시사한다. 그러나, 60% 초과의 농도를 가진 적당한 초과량의 질산을 사용하는 경우, 부동태화는

일어나지 않는다는 것이 확인되어 왔는데, 이때 "적당한 초과량"은 금속에 대한 질산의 몰비가 1 내지 2 사이임을 의미한다. 또한, 금속을 탈부동태화하기 위해 열을 적용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 80°C 이상으로 가열하는 것은 Ni 상에서 부동태화를 회피한다. 이론에서, 농축 질산은 상당히 산화성이어서 Co²⁺의 Co³⁺로의 바람직하지 않은 산화가 금속 용출 중에 발생할 수 있다. 다행스럽게도, 치화제의 부재 하에서, Co³⁺ 종은 물에서 안정하지 않다. 따라서, 50% 농도 및 심지어 최대 68% 농도의 시판되는 질산은 상기한 부동태화 또는 바람직하지 않은 산화의 문제를 야기하지 않을 것이다.

[0078] 용출 후 금속 질산염 공급물(F2.1)의 농도는 금속 용출 공정에서 사용된 질산(F1.1)의 농도 및 관련된 정확한 반응에 따라 달라진다. 10 mol/L의 질산을 이용하는 경우, 수득된 금속 농도는 약 5 mol/L가 될 것이다. 반응식 EQ5 또는 EQ6은 EQ8보다 더 높은 농도를 초래할 것이다. 실온에서, 최고의 실행 가능한 총 금속 농도는 약 4 mol/L임이 관찰된다. 그러한 조건 하에서, 질산염의 결정화는 없으며, 점도는 적절하게 낮게 유지된다.

[0079] 단계 3의 설명: 질산염 농축

[0080] 효율적인 침전(P4.1)을 위해, 즉 높은 공정 처리율을 달성하기 위해, 전이금속 질산염 공급물(F2.1)의 농도를 더욱 증가시키는 것이 바람직하다. 이는 전형적으로 수득된 M(NO₃)₂ 용액(F2.1)의 물 증발(P3.1)에 의해 달성되고, 궁극적으로 염수 또는 용융된 염(F3.1)을 초래한다. 농도를 더 높게 하면, 침전 반응 중의 처리율이 더 높아지지만; 반응기 및 펌프 등의 온도가 염수 또는 용융된 염의 융점 이상으로 유지되지 않는 경우, 너무 높은 농도는 재결정화와 같은 침전 중의 문제점을 야기할 수 있다. 바람직하게는, 금속 질산염 용액은 후술하는 바와 같이 4~8 M의 전이금속 농도를 보유한다. 염수의 융점은 그의 금속 농도 및 조성에 따라 달라진다. 상기 농도가 너무 높으면, 용액은 상대적으로 높은 농도에서 동결될 것이다. 예를 들어, 6:2:2의 Ni:Mn:Co 비에 상응하는 조성의 경우, 질산염 염수는 농도가 5.6 mol/L인 경우 약 50°C에서 용융되고, 농도가 8 mol/L인 경우 약 85°C에서 용융된다. 주어진 온도에서 농도가 특정 한계 이상인 경우, 용액은 점성으로 되고, 심지어 결정화될 수 있다.

[0081] 침전 반응(P4.1) 중 높은 처리율을 얻기 위해, 그리고 일반적으로 후속 공정 단계의 비용을 절감하기 위해, 매우 높은 농도의 질산염 염수가 바람직하다.

[0082] 통상, 높은 농도는 결정화로 인한 장애를 회피하기 위해 송온에서 전체 장치(파이프, 펌프 등)를 유지하기 위해 필요하다고 예상된다. 완전하게 실행 가능함에도 불구하고, 이는 비용 및 복잡성을 증가시키는데, 특히 침전 단계(P4.1)에서 그러하다. 8 mol/L의 금속 질산염 염수를 사용하는 경우, 파이프라인을 포함하는 펌핑 시스템은 충분한 고온, 예를 들어 85°C에서 유지되어 융점 이상으로 유지하고, 따라서 염수가 공침전 반응기 내로 파이프를 통해 유동하도록 담보하여야만 한다.

[0083] 그러나, 금속 질산염 염수(F3.1)는 전단 박화 거동(shear-thinning behavior)을 나타내는 것이 관찰되어 왔는데, 이는 전단 속도가 증가되는 경우, 그의 점도가 감소되어 외력, 예를 들어 펌핑이 염수의 유동을 크게 촉진시키는 것을 의미한다.

[0084] 또한, 포화된 금속 질산염 염수는 과냉각될 수 있다는 것이 관찰되어 왔다. 이는, 이러한 염수는 심지어 온도가 그의 융점(어는점) 이하인 경우에도 쉽게 재결정화되지 않을 것임을 의미하고; 이는, 전단이 용융물에 적용되는 경우, 특히 사실이다.

[0085] 이들 두 가지 관찰은 바람직한 실시양태를 가능하게 하는데, 이때 과냉각(또는 과포화)된 금속 질산염 공급물(F3.1)은 실온에서 파이프를 통해 펌핑된다.

[0086] 그러한 실시양태에서, 8 mol/L의 금속 질산염 염수는 80°C로 가열되고, 냉각 중에 계속 교반된다. 염수는 재결정화 없이 냉각될 수 있는데, 이는 염수의 점도가 갑자기 현저하게 증가되는 25°C의 온도에 도달하는 경우에만 가능하다. 냉각 중의 큰 이력 현상은 염수의 과냉각 특성에 의해 설명된다. 이 특성은 실시예 1에서 추가로 기재될 것이다. 이러한 특성에 기초하여, 과냉각된 금속 질산염 염수의 도입은 침전(P4.1)의 비용을 감소시킬 것인데, 그 이유는 반응기 셋업이 반응기, 펌프 및 파이프의 과도한 가열에 대한 요구없이 단순 설계될 수 있기 때문이다.

[0087] 반응식 EQ5에 따른 용출 단계(P2.1) 중에 10 mol/L의 진한 질산(F1.1)이 금속을 용출하기 위해 사용되는 경우, 용액(F2.1) 중의 금속의 농도는 약 5 mol/L로 제한된다. 이는 종래기술인 황산염 기반 용출에 비해 훨씬 더 높은 것이다. 공침전 공정(P4.1)의 처리율을 추가로 증가시키는 것이 바람직할 수 있다. 이는 8 mol/L의 금속을 함유하는 질산염 염수(F3.1)를 달성하기 위해 금속 질산염을 추가로 농축함으로써 달성될 수 있다. 예를 들어,

해수의 탈염화를 위해 사용되는 표준 산업적인 방법이 사용될 수 있다. 높은 에너지 효율은 물 1 m³ 당 약 90 MJ의 에너지 소비를 이용하여 달성될 수 있는데, 이는 단일 단계 중류를 이용하는 것보다 거의 25배 적은 것이다.

[0088] 단계 4의 설명: 침전

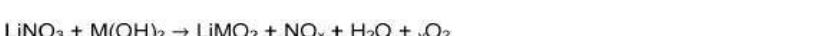
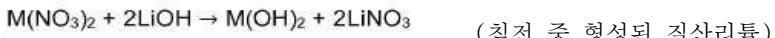
[0089] 침전 공정(P4.1) 중, 상기 제조된 금속 질산염 염수(F3.1)는 연속 교반 탱크 반응기(CSTR) 또는 다른 타입의 반응기 내로 펌핑된다. 동시에, 알칼리 수산화물 용액(R0.4)은 전체 금속염 용액의 pH를 10 내지 13의 값으로 유지하기 위해 상기 반응기 내에 도입된다.

[0090] 착화제로서 작용하는 암모니아 용액(R0.3)은 경우에 따라 도입될 수 있다. 암모니아 대신에, 다른 착화제가 사용될 수 있다. 그 예는 암모늄 염, 옥살레이트 염 등이다. 유속 및 온도는 기술의 상태에 따라 제어되어야 한다. 침전은 회분식 또는 연속식, 예를 들어 CSTR을 이용하여 수행될 수 있다. 대안적으로, 본 공정은 반복되거나(예를 들어, 중간 디켄팅과 함께), 또는 반연속식(예를 들어, 연속 디켄팅과 함께)으로 수행될 수 있다.

[0091] NMC 전구체(F4.2)의 적합한 입자 형상 및 크기는 상기한 고도로 농축된 금속 질산염 염수로부터 출발하여 수득되는 것으로 관찰된다. 더 상세한 설명은 실시예 2에 제공된다. 상기한 바와 같이, 고도로 농축된 금속 질산염 염수(F3.1)를 이용하는 큰 이점은 전이금속 전구체(F4.2) 제조의 높은 처리율이다. 금속 황산염의 전형적인 농도인 2 mol/L와 비교하여, 4~8 mol/L 또는 심지어 더 높은 농도의 금속 질산염 염수가 사용될 수 있어서, 질산염 공정(P4.1)의 처리율을 동일한 반응기 및 동일한 체류 시간을 이용하면서 표준 황산염 공정을 이용하는 경우 보다 적어도 2배 더 높일 수 있다.

[0092] 종래의 침전에서, 바람직한 알칼리 수산화물 전구체(R0.4)는 수산화나트륨 NaOH이다. NaOH는 물에서 매우 가용성이며, 저렴하다. 대안적으로 다른 알칼리 수산화물, 예를 들어 LiOH, KOH, 또는 탄산염 또는 중탄산염이 사용될 수 있지만; 비용이 더 많이 들거나, 또는 용해도가 더 낮다. 침전 공정(P4.1)에서, 바람직한 염기(R0.4)는 수산화리튬, 수산화나트륨, 및 수산화칼륨이다.

[0093] 수산화리튬이 염기 용액으로 사용되는 경우, 금속 수산화물(F4.2) 중의 임의의 잔류 Li는 세척 제거할 필요가 없는데, 그 이유는 외부 첨가 Li가 리튬화 단계(F9.1)에서 첨가되어야 하기 때문이다. 공침전 단계 중에 형성된 총 질산리튬의 최대 50%는 리튬화 반응(P9.1)으로 가는 생성물 내에서 용인될 수 있다. 도식화하면 다음과 같다:



[0097] 수산화리튬 이용에 따르는 중요한 단점은 수산화나트륨과 비교하여 그의 낮은 용해도인데, 이는, 수득된 질산염 여과물의 농도를 가능한 한 높게 유지하려는 경우, 고체 LiOH를 포함하는 슬러리를 이용하여 수행되는 침전 단계를 필요로 한다. 또한, NO_x 관리는, 질산리튬이 리튬 공급원으로 사용되는 경우, 리튬화 단계(P9.1) 중에 필요하다.

[0098] US5728367은 리튬 금속 산화물을 합성하기 위해 리튬 공급원으로서 질산리튬을 이용하는 리튬화 공정을 제안한다. 본 공정에서, NO_x는 부산물로서 형성되고, 리튬 금속 산화물은 금속 수산화물과 질산리튬 사이의 반응의 결과로서 최종 생성물로서 형성된다. 질산리튬은 리튬화 단계에서 재사용된다. 본 개시 내용에 따라, 더 좋은 접근법이 제공되는데, 그 이유는 질산(F1.1)이 용출 단계(P2.1)에서 사용되어, 금속으로부터 리튬 금속 산화물로의 폐쇄 루프 접근법을 가능하게 할 수 있기 때문이다.

[0099] 수산화나트륨은 높은 용해도 및 낮은 비용을 제공하는데, 이는 고처리율의 단순한 공정을 가능하게 한다. 그러나, 금속 수산화물(F4.2) 중의 잔류 Na는 매우 낮아야 하기 때문에, 여과/세척 단계(P4.3) 중에 여과물은 분리되어야 하고, 금속 수산화물(P4.2)은 세척되어야 한다. KOH는 NaOH와 유사하게 적합하지만; KOH는 더 비싸고, 더 낮은 용해도를 보유한다. 대안적으로, KOH는 알칼리 질산염 분해(P7.1)에 의해 폐 KNO₃(F6.1)로부터 회수될 수 있다.

[0100] 바람직하게는, 알칼리 수산화물 용액(R0.4)의 높은 농도는 침전(P4.1) 및 세척/여과(P4.2)의 여과 용액(F5.1)

중의 물의 양을 감소시키기 위해 선택된다. 그러나, 너무 높은 농도는 침전 공정 자체에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 금속 질산염 염수 및 NaOH 용액 둘 다가 고도로 농축되는 경우, 상기 용액은 너무 점성이 높아져 슬러리가 너무 무거워질 수 있다. 이는 공정 문제를 야기할 수 있거나, 또는 금속 수산화물(F4.2)의 불량한 품질을 초래할 수 있다.

[0101] 표 2에는 다양한 농도 및 온도에서 수산화나트륨 용액의 점도($\text{mP} \cdot \text{s}$)가 정리되어 있다. 60-70°C 범위의 온도에서 공침전을 조작하는 경우, 16 mol/L 농도의 수산화나트륨의 경우에도 수산화나트륨의 점도는 문제가 되지 않는다. Bruce D. Craig에 의한 "Handbook of Corrosion Data" 내의 응력 부식 크래킹 데이터는, 모든 스테인리스 강이 최대 약 65°C까지 수산화나트륨 용액의 모든 농도에서 내성이 있음을 나타낸다. 스테인리스 강 타입 304 및 316은 80°C 이하에서 내성이 있는 것으로 생각된다. 따라서, 고도로 농축된 수산화나트륨은 상기 조작 조건 하에서 통상의 스테인리스 강으로 제조된 반응기 내에서 사용될 수 있다.

표 2

NaOH 용액의 점도($\text{mP} \cdot \text{s}$)

NaOH (wt.%)	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
10	1.7	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
20	4.5	3.2	2.5	1.9	1.6	1.3	1.1	0.9	0.7
30	13.0	8.5	6.0	4.5	3.3	2.5	2.0	1.6	1.3
33	19.0	12.0	7.5	5.4	3.9	3.1	2.4	1.9	1.5
40	39.0	22.0	14.0	9.0	6.4	4.8	3.7	2.9	2.4
45	57.0	29.0	18.5	11.5	7.9	5.9	4.5	3.5	2.8
50	79.0	44.0	25.0	16.0	10.0	7.5	5.5	4.4	3.4

[0102]

[0103] 종래 기술의 황산염 기반 침전 공정에 의한 NMC 전구체의 제조는 전형적으로 NH_4OH 와 같은 착화제의 첨가를 필요로 한다. 질산염 염수로부터의 침전은 착화제에 대한 요구를 감소시키거나, 심지어 제거할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 착화제는 사용되지 않고, 따라서 비용이 절감된다. 하기 실시예 1의 표 4에서 EX2-P-01 및 EX2-P-02를 참조할 수 있다.

[0104]

침전 단계(P4.1)에서, 슬러리가 수득되는데, 슬러리는 알칼리 질산염 용액(잔류하는 알칼리 수산화물, 경우에 따라 암모니아와 함께 알칼리 질산염) 내에 분산된, 침전물(전형적으로 NMC 수산화물인 혼합된 전이금속 전구체)을 포함한다. 고체는 여과/세척 단계(P4.2)에 의해 용액으로부터 분리된다. NMC 수산화물은 건조된다(P4.3). 여과된 용액은 알칼리 질산염 분해 반응(P7.1)에 의해 질산을 회수하기 위해 사용된다.

[0105]

단계 5의 설명: 암모니아 재순환

[0106]

침전 단계(P4.1)가 암모니아 또는 암모늄 염(R0.3)을 이용하는 경우, 여과 용액(F4.1)은 환경 내로 버려지지 않아야 한다. 실제로 암모니아는 재순환되는 것이 바람직하다. 높은 농도의 $\text{M}'\text{NO}_3$ (F6.1)를 달성하기 위해, 침전(P4.1)에서 사용된 NH_4OH 농도는 높아야 한다는 것이 추천된다. 따라서, 고도로 농축된 NH_4OH (F4.1)를 허용하는 스텁 스트리핑이 바람직한 선택이다.

[0107]

침전 단계(P4.1)가 암모니아 없이 수행되는 경우, 암모니아 재순환은 요구되지 않고, 이 재순환 단계는 생략될 수 있다. 또한, 이 단계는, 단지 소량의 암모니아가 사용되는 경우, 생략될 수 있다. 그 이유는 폐수(F6.1)가 버려지지 않고, 질산염 분해 단계(P7.1)를 위한 공급물로서 사용되기 때문이다. 이 공정 단계에서, 일부 NH_4OH 오염은 실제로 용인될 수 있다.

[0108]

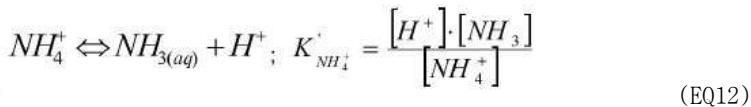
본 개시 내용은 지속 가능한 방식으로 폐기물 용액(F4.1)의 재순환을 위해 잘 설계된 폐쇄 루프를 제공한다. 암모니아(R0.3) 또는 암모늄 염이 공침전 공정(P4.1)에서 사용되는 경우, 암모니아는 공기 스트리핑 및 스텁 스트리핑을 포함하는 전형적인 산업적인 스트리핑 방법에 따라 먼저 재순환된다. 암모니아 스트리핑 효율을 증가시키기 위해, 염기(R0.4), 예를 들어 NaOH 를 첨가함으로써 폐기물 용액(F4.1)의 pH를 증가시키는 것이 바람직할 수 있다. NaOH 는 더 효율적인 암모니아 재순환(P5.1)을 가능하게 할 뿐만 아니라, 하기 설명되는 바와 같이 알칼리 질산염 분해 중에 이로울 수 있다. 공기 스트리핑은 10 내지 100 mg/1의 암모니아 레벨을 보유하는 폐수에 매우 적당하다. 폐수에서 또는 알칼리 질산염(F4.1)를 함유하는 용액에서 존재할 수 있는 바와 같이, 더 높은

암모니아 함량(100 mg/l 초과)은 교호 제거 기법(예를 들어, 스텀 스트리핑)의 이용을 필요로 할 수 있다.

[0109] 스텀 스트리핑 공정은 무작위 패킹 또는 트레이 컬럼에서 수행된다. 유입(여과 후 폐수) 스트림(F4.1)은 컬럼의 상부 섹션으로부터 도입되고, 하부로 유동하는 한편, 스텀은 컬럼 상부로 유동한다. 저비등 암모니아는 증기 상에서 농축되는 경향이 있는 반면, 고비등 성분(물, 알칼리 질산염 및 알칼리 수산화물)은 액체 상에 잔류하는 경향이 있다. 따라서, 암모니아는 증기 상에서 점진적으로 농축된다. 증기 상은 오버헤드 응축기에 의해 고도로 농축된 암모니아 용액(F5.1)으로서 응축될 수 있는 반면, 알칼리 질산염 폐수 스트림(F5.2)은 저부에서 수집된다. 추가 농축(P6.1) 후, 알칼리 질산염 폐수(F6.1)는 알칼리 질산염 분해 공정(P7.1)으로 공급될 수 있다.

[0110] 폐수로부터 암모니아의 전체적인 분리는 폐수의 pH 및 그의 온도에 의해 결정되는 바와 같이 암모니아의 상대적인 휘발성, 이론적인 플레이트의 수, 및 증기 상 유속에 대한 액체 상 유속의 비율에 따라 달라 달라진다.

[0111] 스트리핑 공정의 이론은 암모니아의 해리, 및 기체-액체 상 평형을 포함하는데, 이때 암모니아의 해리는 하기 반응 및 반응식에 의해 규정된다:



[0112] [0113] 이때, 해리 상수($K_{NH_4^+}$)는 온도 및 pH에 의존적이고; 온도 및 pH의 증가는 반응을 해리쪽으로 강제할 것이며;

[0114] 기체-액체 평형은 헨리의 법칙에 따른 각각의 균등한 트레이에서 암모니아의 물질 전달을 의미한다:

$$H = \frac{[NH_3]_{gas}}{[NH_3]_{aq}} \quad (EQ13)$$

[0115] [0116] 이때, H는 헨리 상수이고, 암모니아/물 시스템의 고유 특성으로서 규정되며, 온도에 비례적으로 의존하며, $[NH_3]_{gas}$ 및 $[NH_3]_{aq}$ 는 각각 기체 및 액체 상에서 평형 암모니아 농도이다. 따라서, 암모니아의 해리 및 암모니아의 물질 전달 둘 다에서, 더 높은 온도뿐만 아니라 더 높은 pH는 물로부터 암모니아의 스트리핑을 촉진시킬 수 있다.

[0117] 도 2는 암모니아 스트리핑 공정을 위한 맥캐브-티엘 다이어그램을 나타내는데, 이때 1 기압에서 암모니아-물 시스템의 증기-액체 평형은 문헌[참조: J. Phys. Chem., 1933, 37 (1), pp 101-118]으로부터 재현된다. 보정 라인의 기울기는 증기 유속에 대한 액체 유속의 비율에 의해 결정되고, q 라인의 위치는 공급물 용액의 암모니아의 농도(x_F 로 나타냄)에 의해 제어된다. 스트리핑 후 액체 및 증기 내의 암모니아의 타겟 농도는 각각 x_B 및 x_D 로 나타낸다. 도 2a) 및 도 2b) 사이의 차이는 공급물 용액 중 암모니아 함량인데, 이는 컬럼 내의 상이한 수의 단(stage) 또는 패킹된 유닛을 초래한다. 상기 플롯에서, 단은 점선으로 나타낸다. 공급물 용액 내의 더 높은 암모니아 함량은 더 적은 패킹된 유닛을 필요로 하고, 따라서 스트리핑 탑의 높이는 줄어들고, 자본 투자는 감소된다. 본 개시 내용에서, 금속 질산염의 높은 용해도 및 그들의 과냉각 특성으로 인해, 감소된 양의 물이 사용되어 암모니아 농도는 종래의 황산염 공정에 비해 더 높다. 본 개시 내용의 NO_3^- 기반 공정에서, 물은 방출되지 않고, 추가의 알칼리 질산염 분해 단계(P7.1)를 수행한다. 이러한 이유로 암모니아 탑의 크기 및 비용은 절감될 수 있다.

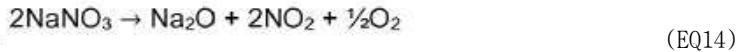
단계 6: 알칼리 질산염 농축, 및 단계 7: 알칼리 질산염 분해의 설명

[0118] [0119] 암모니아뿐만 아니라, 본 발명은 또한 폐수 중의 알칼리 질산염을 위한 재순환 공정을 제공한다. 폐수 스트림은 분해 공정(P7.1)으로 고도로 농축된 염수를 공급하기 위해 증발(P6.1)에 의한 전처리를 수행할 수 있다. 한 가지 처리 방법은 고온 벽 반응기 내에서 물을 증발시키는 것이다: 알칼리 질산염 용액은 가열된 벽을 따라 반응기 내로 공급됨으로써 염수를 점진적으로 건조하고 농축시킨다. 용융된 염의 베스가 수득되는데, 이때 질산염은 추가 가열 시 분해된다. 따라서, 농축된 또는 고체 $M'NO_3$ 는 분해되어, NO_x (F7.2) 및 알칼리 화합물을 유도하는데, 이는 물과 반응하여 알칼리 수산화물(F7.1)을 재생할 수 있다. 이는 공급물(R0.4)로서 재사용될 수 있다. 대안적으로, 공급물(R0.4)이 NaOH인 경우, 알칼리는 환경적으로 무해한 화합물로 전환된 후 방출될 수 있

다.

[0120] 질산(R0.2)은 더 고가이기 때문에, 우선 순위는 높은 효율로 질산염(F6.1)을 질산(F1.1)으로 재순환하는 것이다.

[0121] 한 가지 접근법은 직접적인 분해이고, 이는 다음과 같이 모식적으로 나타낼 수 있다:

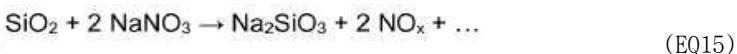


[0123] 이론적으로, 용융된 알칼리 질산염은 고온에서 분해되어 알칼리 산화물 및 산소와 질소의 혼합물을 형성할 수 있다. 이 반응은 광범위하게 연구 및 보고되어 왔는데, 예를 들어 문헌[참조: Int. J. Thermophys. 33, 91 (2012)", "The Journal of Physical Chemistry, 70(11), pp. 3442-3446] 및 문헌[참조: The Journal of Physical Chemistry, 77(14), pp. 1810-1813]을 들 수 있다. 상기 문헌들의 저자들은 용융된 질산나트륨의 분해가 두 단계를 포함함을 명백히 밝히고 있다. 제1 단계는 450 내지 700°C에서 용융된 질산나트륨의 용융된 아질산나트륨 및 산소로의 전환이다. 제2 단계는 700°C 이상의 온도에서 용융된 아질산나트륨의 고체 산화나트륨, 및 산소와 질소로의 분해이다. 문헌[참조: J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (3) (1972) 747-772]에 기재된 바와 같이, 다른 질소 산화물 기체, 예를 들어 NO, NO₂ 및 N₂O는 온도 및 분위기에 따라 제2 단계에서 형성될 수 있다. NO 및 NO₂는 질산으로 전환될 수 있다. 알칼리 산화물은 물과 반응함으로써 알칼리 수산화물을 형성할 수 있다. 질산 및 알칼리 수산화물은 NMC 수산화물 전구체의 제조에서 재사용될 수 있다. 알칼리 질산염의 직접 분해에 대한 상세한 설명은 실시예 3에 기재될 것이다. 알칼리 질산염은 NaNO₃일 수 있지만, 또한 LiNO₃ 또는 KNO₃일 수도 있어, 각각 LiOH 및 KOH의 재생을 유도하고, 이는 이어서 NMC 수산화물 전구체의 제조에서 재사용된다.

[0124] 수산화나트륨(R0.4)이 침전 단계(P4.1)에서 사용되는 경우, 용융된 질산나트륨(F6.1)의 분해는 먼저 산화나트륨을 생성할 것이다. 산화나트륨은 1000°C 이상의 융점을 보유한다. 이는 질산염 분해 단계(P7.1)에서 고체로 잔존하는데, 그 이유는 상기 단계가 900°C에서, 바람직하게는 600 내지 800°C에서 수행되기 때문이다. 더구나, 산화나트륨은 질산나트륨의 추가의 분해를 차단할 크러스트(crust)를 형성할 수 있기 때문이다. 본 출원에서 수산화나트륨은 Na₂O를 이용하여 저융점 공용(eutectic)을 형성함으로써 그러한 크러스트의 형성을 예방할 수 있기 때문이다. Na₂O-NaOH 시스템의 상 다이어그램은 문헌[참조: C.R. Acad. Sc. Paris 262, Series C, 1051-1054, 1966]에 따라 도 3에 나타낸다. 50%의 NaOH가 상기 혼합물에 존재하는 경우, 융점은 700 내지 800°C 범위로 감소되고, 따라서 용융된 질산나트륨의 분해 중 크러스트는 형성되지 않는다. 더구나, 산화나트륨의 수산화나트륨으로의 전환은 고온 발광과 함께 격렬하게 발생할 수 있는데, 이는 대규모 산업 공정에서 쉽게 제어되지 않는다. 수산화나트륨의 존재는 전환 반응의 격렬함을 완화시키는데 도움이 될 수 있다.

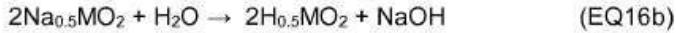
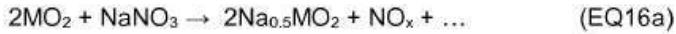
[0125] 도 4는 문헌[참조: Anal. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 25, 212 (1954)]에 따라 NaNO₃-NaOH의 상 다이어그램을 나타낸다. 플롯에서 확인할 수 있는 바와 같이, G 포인트에서 공용 조성물은 245°C의 공용 온도에서 83.2% NaNO₃ 및 16.8% NaOH이다.

[0126] 상기한 바와 같이, NaNO₃의 NO_x 기체 및 NaOH 또는 Na₂O로의 직접 분해뿐만 아니라, 다른 NO₃ 재순환 접근법도 가능하다. 금속 전구체를 용해 또는 용출하기 위해 사용된 HNO₃는 침전 반응에 사용된 NaOH보다 더 고가이다. 또한, 나트륨은 자연계에 풍부하고, 환경적인 문제가 없는 반면, NO₃ 또는 NO_x의 방출은 실제로 문제가 된다. 따라서, NO₃의 높은 회수율은 NaOH의 높은 회수율보다 더 중요하다. NaOH의 회수율에 손상이 가해지는 경우라도, HNO₃의 회수율이 증가된 공정이 바람직하다. 한 가지 가능성은 하기 모식적인 반응식에 따라 NaNO₃와 반응하는 시약, 예를 들어 SiO₂를 첨가함으로써 NaNO₃ 분해를 촉진시키는 것이다:



[0127] SiO₂(모래)는 폭넓게 이용할 수 있고, 규산나트륨이 재사용할 수 있는 재료이다.

[0128] 대안적으로, NaNO₃의 분해는 별도의 단계에서 NaOH(F6.1)를 회수할 수 있는 화학물질을 이용하여 수행될 수 있다. 하기 반응식은 그 개념을 설명한다:



[0130]

[0131] 이 경우에서, M은 전형적으로 망간, 철, 티타늄 산화물 등과 같은 전이금속인데, 이들은 NaNO_3 와 같은 Na 전구체와 반응하는 경우 나트륨 화합물 Na_xMO_2 를 형성한다. 나트륨의 적어도 일부는 물로 추출되어 침전 반응에서 재사용되는 NaOH 를 형성할 수 있다. 일부 나트륨을 여전히 함유할 수 있는 잔류하는 수화 금속 산화물은 가열에 의해 산화물 전구체로 전달될 수 있고, 반응식 EQ16a에 따라 NaNO_3 를 분해하기 위해 재사용된다. 반응식 EQ16a 및 EQ16c는 동일한 내에서 동시에 일어날 수 있다.

[0132] 단계 8의 설명: 전구체 로스팅 및 단계 9의 설명: 리튬화 및 소성

[0133] 침전(P4.1)에 이어 세척, 여과(P4.2) 및 건조(P4.3) 후, 수득된 NMC 전구체(F4.2)는 잔류 질산염을 함유할 수 있다. 이 질산염은 리튬화 소성 단계(P9.1)에서 용이하게 연소 제거된다. 소성은 산화성 기체 내의 고온, 전형적으로 700°C 이상에서 일어난다. 금속 조성 $M=\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 인 LiMO_2 가 공기 중에서 용이하게 제조되는 반면, 높은 Ni 함량을 갖는 화합물의 제조는 산소 중에서, 바람직하게는 높은 유속에서의 소성을 필요로 한다. 소성 중, 임의의 잔류 NO_3 는 분해되어 NO_x 를 형성할 것이다. 환경 규제에 따라, 기체로부터 NO_x 를 제거할 필요가 있을 수 있다. 특히, NO_x 가 희석되는 경우, 이러한 제거는 어려울 수 있고, 추가 비용을 초래할 수 있다.

[0134] 따라서, 리튬화(P9.1) 이전에 질산염 잔류물을 제거하는 것이 바람직하다. 전구체 로스팅(P9.1)은 이러한 제거를 용이하게 한다. 바람직하게는, 로스팅은 진공에서 또는 낮은 기체 유속에서 일어난다. 이 경우, 농축된 NO_x (F8.1)가 수득되는데, 이는 HNO_3 회수 공정(P1.1)의 추가 공급물로서 첨가될 수 있다. 로스팅은 불활성 기체, 산화성 기체 내에서, 또는 진공 하에서 수행될 수 있다. 온도는 대량 분율의 잔류 질산염을 제거하기 위해 충분히 높을 필요가 있다. 온도가 너무 높은 경우, NMC 전구체(F8.2)는 너무 많이 소결되고, 높은 품질의 최종 생성물(F9.1)을 얻기 어려워 진다. 바람직하게는, 전구체 로스팅(P8.1) 및 리튬화 공정(P9.1)은 별도로 수행된다.

[0135] 통상적인 NMC 캐소드 재료는 황산염 침전법을 이용하여 제조된다. 전형적으로, 일부 황산염 잔류물을 제거하는 것은 어렵다. 더구나, 황은 성능을 개선시키는 것으로 보인다. 따라서, 리튬화 및 소성 단계 중에 황 함유 첨가제(R0.6)를 첨가하는 것이 유용할 수 있다. 유사하게, 염소 함유 첨가제를 첨가하는 것이 유용할 수 있는데, 그 이유는 염소도 캐소드 성능을 개선시킬 수 있기 때문이다. 적합한 첨가제는 알칼리 황산염 또는 중황산염, 예를 들어 Li_2SO_4 , LiHSO_4 , NaHSO_4 , 황 풍부 염, 예를 들어 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 전이금속 황산염, 예를 들어 CoSO_4 , S 이다. 첨가된 황의 전형적인 양은 캐소드 내의 전이금속 1 몰당 0.1 내지 1 몰의 S이다. Cl의 경우, 첨가량은 전이금속 1 몰당 0 내지 1 몰이다.

[0136] 본 발명은 더 지속 가능하고, 폐기물을 덜 생성하며, 또한 산업적인 규모의 적용에서 비용이 덜 드는 NMC 전구체, 특히 혼합된 수산화물 전구체를 제조하기 위한 개선된 공정을 특징으로 한다. 이는 종래의 황산염 기반 공침전 공정과는 대조적이다. 본 출원에 개시된 방법은 NMC 전구체 및 알칼리 질산염을 제조하기 위해 NaOH 와 같은 알칼리 수산화물의 공급물 및 전이금속 질산염의 공급물을 이용하는 폐쇄 루프 접근 공침전 방법을 구현한다. 전이금속 질산염 공급물은 높은 금속 농도를 보유하고, 전형적으로 질산니켈, 질산코발트 및 질산망간의 예비혼합된 용액이다. 금속 조성은 NMC 전구체의 타겟 금속 조성에 의해 결정된다. 질산염 용액 및 알칼리 금속 수산화물 용액은 반응기 내로 공급된다. 경우에 따라, 침전 공정을 개선하기 위해, NH_4OH 와 같은 퀼레이트 제도 첨가된다. 전형적으로 상기 공급물은 반응기 내로 동시에 공급된다. 생성되는 알칼리 금속 질산염은 전이금속 질산염 공급물을 제조하기 위해 재사용되는 질산을 제조하기 위해 재순환된다. NMC 전구체는 소성 공정에 의해 재충전 가능한 리튬 배터리를 위한 캐소드 재료를 제조하기 위해 사용된다. 소성 공정은 황산염 함유 화합물과 같은 첨가제의 첨가를 포함한다.

[0137] 종래의 황산염 기반 공침전 공정과는 대조적으로, 질산염 공정은 금속 질산염의 용해도가 금속 황산염의 용해도 보다 훨씬 더 크다는 장점을 보유한다. 이론적으로, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간은 20°C 의 물에서 각각 대략 4.2 mol/L , 2.4 mol/L , 및 3.9 mol/L 의 용해도를 보유한다. 따라서, 대량 생산에 사용된 금속 황산염의 전형적인 농도는 대략 2 mol/L 인데, 이는 황산염 용액 1 리터당 200 g의 금속 수산화물의 생성 수율을 나타낸다.

대조적으로, 질산니켈, 질산코발트 및 질산망간은 20°C의 물에서 각각 대략 7.6 mol/L, 7.1 mol/L, 및 5.1 mol/L의 용해도를 보유한다. 따라서, 금속 질산염의 농도는 20°C에서 금속 황산염의 농도보다 적어도 2배 더 높다. 온도가 상승하는 경우, 금속 질산염의 물에서의 용해도는 금속 황산염에 비해 훨씬 더 빠르게 증가한다. 이론적으로, 물의 첨가는 전혀 필요하지 않은데, 그 이유는 수화된 전이금속 질산염은 상대적으로 낮은 온도에서 용융된 염을 형성하기 때문이다. 따라서, 금속 수산화물 전구체의 생성 효율은 질산염 공정을 이용함으로써 적어도 2배 더 높을 수 있다. 이는 폐수의 양을 현저하게 감소시킨다.

[0138] 도 1은 상기 공정을 모식적으로 요약한 것이다. 상기 공정은 폐쇄 루프 개념을 적용하는데, 그 이유는 각 단계 유래의 폐기물은 대부분 재순환되어 제조의 다음 단계를 위해 재사용될 수 있기 때문이다. 특히, 질소 함유 부산물, 예를 들어 질소 산화물 기체 및 알칼리 질산염 용액은 다시 효율적으로 질산 및 알칼리 수산화물로 회수된다.

분석 방법의 설명

[0140] 금속 수산화물의 입자 크기 분포는 말번 매스터사이저 2000을 이용하여 측정되었다.

[0141] 본 발명에서 텁 밀도(TD) 측정은 전구체 샘플(질량 W, 약 60-120 g)을 함유하는 눈금 메스실린더(100 mL)를 기계적으로 텁抨함으로써 수행되었다. 초기 분말 부피를 관찰할 후, 메스실린더를 기계적으로 400회 텁抨하여 추가의 부피(V, cm³) 또는 질량(W) 변화가 관찰되지 않도록 한다. TD는 TD = W/V로서 계산된다. TD 측정은 ERWEKA 장비를 이용하여 수행된다.

[0142] 질소 함량 및 나트륨 함량은 LECO 질소 분석기 및 ICP-OES (유도 결합 플라즈마 광학 방출 분광분석법) 방법에 의해 측정된다.

[0143] X-선 회절 및 코인셀(coin cell) 분석은 각각 결정 구조 및 전기화학적 특성을 평가하기 위해 리튬화된 재료에 대해 수행되었다. XRD 회절 패턴은 Rigaku X-선 회절분석기(D/MAX-2200/PC)로 수집되었다. 주사 속도는 1분당 1도의 연속 주사로 설정되었다. 스텝-크기는 0.02도였다. 주사는 15 내지 85도에서 수행되었다. 변동을 방지하기 위해, 실온은 항온 24°C로 유지되었다.

[0144] 코인셀 분석은 하기 단계에 따라 수행되었다:

[0145] 단계 1) 양극의 제조: 전기화학적 활물질, 컨덕터(Super P, Timcal), 결합제(KF#9305, Kureha) 및 용매(NMP, Sigma-Aldrich)를 함유하는 슬러리가 고속 균질화기에서 제조되었으며, 이때 조성은 90:5:5였다. 균질화된 슬러리는 230 μm 캡의 닥터 블레이드 코터를 이용하여 알루미늄 호일의 한 측면에 스프레딩되었다. 120°C의 오븐에서 건조되고, 캘린더링 도구를 이용하여 압착되고, 및 진공 오븐에서 다시 건조되어 용매를 완전히 제거하였다.

[0146] 단계 2) 코인셀의 조립: 코인셀은 불활성 기체(아르곤)로 충전된 클로브박스 내에서 조립되었다. 세퍼레이터(Celgard)는 양극과 음극으로서 사용된 리튬 호일 조각 사이에 위치되었다. EC/DMC(1:2) 내의 1M LiPF6는 전해질로 사용되었고, 세퍼레이터와 전극 사이에 드롭핑되었다.

[0147] 단계 3) 코인셀 테스트: 본 발명에서 코인셀 테스트는 표 3에 나타낸 절차에 따른다. 각각의 셀은 Toscat-3100 컴퓨터-제어된 정전류 사이클링 스테이션(Toyo)을 이용하여 25°C에서 사이클링되었다. 코인셀 테스트 스케줄은 160 mA/g의 1 C 전류를 사용하였고, 3가지 파트를 포함하였다.

[0148] 파트 I은 4.3~3.0 V/Li 금속 원도우 범위의 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 및 3 C에서 울속 특성(rate performance)의 평가이다. 초기 충전 용량 CQ1 및 방전 용량 DQ1이 일정한 전류 모드(CC)에서 측정되는 제1 사이클을 제외하고, 모든 후속 사이클은 0.05 C의 최종 전류 기준으로 충전 중 일정한 전류-일정한 전압을 특징으로 한다. 제1 사이클을 위한 30분 및 모든 후속 사이클을 위한 10분의 휴지 시간이 각각의 충전 및 방전 사이에서 허용되었다. 비가역적인 용량 Qirr.는 %로 표현되고, 다음과 같이 나타낸다:

$$Q_{Irr.} = \frac{(CQ1 - DQ1)}{CQ1} \times 100(\%)$$

[0150] 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 및 3 C에서 울속 특성은 각각 nC=0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C 및 3 C에 대해 보유된 방전 용량 DQn(이 때, n=2, 3, 4, 5 및 6) 사이의 비율로서 다음과 같이 표현된다:

$$nC \text{ 레이트} = \frac{DQn}{DQ1} \times 100 (\%)$$

[0151]

$$3C \text{ 레이트 (\%)} = \frac{DQ6}{DQ1} \times 100$$

[0152] 예를 들어, $DQ6 = 100$, $DQ1 = 100$ 이다.

[0153] 파트 II는 1 C에서 용량 유지율(cycle life)의 평가이다. 충전 컷오프 전압은 4.5 V/Li 금속으로 설정되었다. 4.5 V/Li 금속에서 방전 용량은 사이클 7에서 0.1 C 및 사이클 8에서 1 C에서 측정되었다. 0.1 C 및 1 C에서 용량 감쇠는 다음과 같이 계산되고, 100 사이클당 %로 표현된다:

$$0.1C QFad. = \left(1 - \frac{DQ34}{DQ7}\right) \times \frac{1000}{27} \% / 100 \text{ 사이클}$$

[0154]

$$1C QFad. = \left(1 - \frac{DQ35}{DQ7}\right) \times \frac{1000}{27} \% / 100 \text{ 사이클}$$

[0155]

[0156] 파트 III는 4.5 내지 3.0 V/Li 금속에서 충전을 위해 1 C 레이트(rate) 및 방전을 위해 1 C 레이트를 이용하는 가속 용량 유지율 실험이다. 용량 감쇠는 다음과 같이 계산된다:

$$1C/1C QFad. = \left(1 - \frac{DQ60}{DQ36}\right) \times \frac{1000}{24} \% / 100 \text{ 사이클}$$

[0157]

표 3

코인셀 테스트 스케줄

타입	사이클 No	충전				방전			
		C 레이트	최종 전류	휴지 시간 (min)	V/Li 금속 (V)	C 레이트	최종 전류	휴지 시간 (min)	V/Li 금속 (V)
파트 I: 율속 특성	1	0.10	-	30	4.3	0.10	-	30	3.0
	2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	-	10	3.0
	3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	-	10	3.0
	4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	-	10	3.0
	5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	-	10	3.0
	6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	-	10	3.0
파트 II: 1C 용량 유지율	7	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0
	8	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
	9~33	0.50	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
	34	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0
	35	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0
파트 III: 1C/1C 용량 유지율	36~60	1.00	-	10	4.5	1.00	-	10	3.0

[0158]

[0159] 상기 방법은 후술하는 실시예에 의해 추가로 기술된다.

실시예 1: 금속 질산염 염수의 특별한 특성

[0160] 8 mol/L 농도의 금속 질산염의 용점 및 결정점을 결정하기 위해, 금속 질산염 염수는 1분당 7°C의 속도로 80°C 까지 가열되고, 그 후 1분당 6°C의 속도로 20°C 까지 냉각된다. 금속에 대한 Ni, Mo 및 Co의 몰비는 각각 60%, 20%, 및 20%이다. 온도 사이클 중에, 동적 탄성률이 측정되었다. 도 5는 온도의 함수로서 저장 탄성률을 나타낸다. 높은 저장 탄성률은, 재료가 더욱 고체 유사 특성을 보유한다는 것을 의미하는데, 이는 산업적인 방법을 위해 바람직하지 않다. 가열 중, 저장 탄성률은 69.5°C에서 감소하기 시작하는데, 이는 금속 질산염 염수가 용융되기 시작하고, 80°C에서 급격히 감소됨을 의미한다. 놀랍게도, 냉각 중, 저장 탄성률은 25°C까지 감소되지 않는다. 온도가 24.9°C 이하인 경우, 저장 탄성률은 갑자기 증가하는데, 이는 결정화의 표시이다. 과냉각이라고 하는, 가열 및 냉각 시의 이러한 이력현상을 이용하여, 산업적인 침전 방법을 위해 매우 고도로 농축된 금속 질산염 염수를 이용할 수 있다. 예를 들어, 고도로 농축된 금속 질산염 염수가 최대 80°C로 가열되고, 그 후 대략 30°C로 냉각되는 경우, 이는 일정 시간 동안 저장되고, 결정화 없이 파이프를 통해 침전 반응기로 이송될 수 있

다. 이는 산업적인 침전의 복잡성 및 비용을 감소시킨다.

[0162] 실시예 2: 질산염 기반 공침전 공정

[0163] 10 mol/L 수산화나트륨 용액은 탈이온수 중에 수산화나트륨을 용해함으로써 제조되었다. 4 mol/L 농도의 혼합된 금속 질산염 용액도 제조되었는데, 이때 금속은 각각 60%, 20% 및 20%의 몰비로 Ni, Mn 및 Co로 구성된다. 침전은 10 L 교반 탱크 반응기에서 수행되었다. 금속 수산화물을 위한 침전 방법은 하기 파라미터에 의해 주로 제어된다: 임펠러의 교반 속도(교반을 위한 에너지), 온도, 체류 시간, 금속 농도, OH/M 몰비, 및 NH₃/M 몰비.

[0164] 수산화나트륨 용액 및 금속 질산염 용액은 유량비를 일정하게 유지하면서 여러 가지 OH/M, NH₃/M 몰비 및 체류 시간을 이용하여 반응기 내로 펌핑되었다. 반응기로부터 넘쳐 흐르는 슬러리는 수집되고, 고체-액체 분리는 가압 필터를 이용하여 수행되었다. 수득된 고체 금속 수산화물은 여과된 물의 전도도가 500 μS/m 아래로 떨어질 때까지 탈이온수로 수회 세척되었다.

[0165] 표 4는 다양한 침전 조건의 함수로서 생성물 특성을 나타낸다. 일반적으로, 원하는 고품질의 금속 수산화물은 4 mol/L 농도의 금속 질산염 용액으로부터 출발하여 수득될 수 있다. 일반적으로, 수득된 M(OH)₂는 2 mol/L의 농도로 황산염 공정에 의해 제조된 시판되는 금속 수산화물(예를 들어, CEX2-SP; 유미코아에 의해 공급되는 셀코어 PHX12)과 유사하다. 2.0 미만의 OH/M 비를 적용하는 경우, 15 μm 미만의 D50 입자 크기가 수득되었다.

[0166] 황산염 공정은 칼레이트제로서 암모니아를 첨가하지 않고 양호한 M(OH)₂를 거의 획득할 수 없는 반면, 암모니아 무함유 NO₃ 공정은 표 3의 EX2-P-01 및 EX2-P-02와 비교하여 입증된다. 그렇게 수득된 생성물의 형상은 도 6(a)에 나타낸다. 이는, 텁 밀도가 암모니아를 사용하는 경우와 같이 높지 않음에도 불구하고, 적합한 생성물이 수득됨을 나타낸다.

[0167] EX2-P-10은 암모니아를 이용하여 수득되었다. 그의 형상 및 물리적 특성은 표 4 및 도 6(a)에 나타낸다. 결론적으로, EX2-P-10은 텁 밀도, 입자 크기 분포, 및 구형도의 관점에서 캐소드 재료의 적합한 전구체이다. 더구나, EX2-P-10에 대한 침전 공정 후 여과물 용액 내의 측정된 암모니아 함량은 2.55 g/1인데, 이는 스팀 스트리핑을 위해 적합한 양이다.

표 4

다양한 공침전 조건(4 mol/L 농도의 금속 질산염을 이용하는 질산염 공정으로부터의 금속 수산화물)

생성물 ID	침전 조건					분석 결과				
	OH/M	NH ₃ /M	체류 시간 (hours)	RPM	온도 (°C)	D50	스팬 (μm)	텅 밀도 (g/cm ³)	N (ppm)	Na (ppm)
						(μm)		(ppm)	(ppm)	
CEX2-SP	황산염 공정으로 제조된 시판되는 M(OH) ₂ 제품					11.9	1.26	2.45	/	43
EX2-P-01	1.97	0.00	2.0	1000	80	8.8	0.75	0.80	7900	10
EX2-P-02	2.26	0.00	3.0	1000	90	16.2	1.30	1.57	4400	10
EX2-P-03	1.97	0.30	2.0	1000	60	13.9	1.34	2.41	3200	140
EX2-P-04	1.97	0.60	2.0	800	60	13.8	1.46	2.40	2600	140
EX2-P-05	1.97	0.60	2.0	1000	60	13.0	1.30	2.43	2400	170
EX2-P-06	1.97	0.60	1.0	1000	60	9.6	1.34	2.35	2700	170
EX2-P-07	1.95	0.60	1.0	1000	60	9.7	1.34	2.19	2700	230
EX2-P-08	1.97	0.60	3.0	800	60	16.7	1.47	2.35	2300	140
EX2-P-09	1.97	0.60	1.5	800	60	12.0	1.35	2.38	2500	150
EX2-P-10	1.97	0.60	1.5	1000	60	11.4	1.29	2.42	2700	340
EX2-P-11	1.97	0.90	3.0	800	60	13.6	1.33	2.18	1500	130
EX2-P-12	2.00	0.90	3.0	800	60	8.6	1.34	2.15	1600	61
EX2-P-13	2.04	0.90	3.0	800	60	8.5	1.42	2.02	/	99

[0168]

[0169] 질산염 용액으로부터 침전된 금속 수산화물에 대한 한 가지 가능한 염려는 2000 내지 3000 ppm에 이르는 그들의

상대적으로 높은 질소 함량이다. 이는 캐소드 재료에 대한 바람직하지 않은 영향을 보유할 수 있다. 표 5의 EX2-P-14는 그러한 생성물이다. 최대 500°C에서 온화한 가열 단계가 분해된 질산염에 적용될 수 있다. 방출 NO_x는 산의 제조를 위해 재순환될 수 있다.

표 5

공기 중의 건조 온도의 함수로서 질산염 공정으로부터의 금속 수산화물 중의 질소 함량

생성물 ID	건조 온도 (°C)	N (ppm)
EX2-P-14		2900
EX2-P-14A	150	3000
EX2-P-14B	200	2900
EX2-P-14C	300	1400
EX2-P-14D	350	500
EX2-P-14E	400	500
EX2-P-14F	800	<5
EX2-P-14G	900	<5
EX2-P-14H	1000	<5

[0170]

[0171] NMC 캐소드 재료의 전구체로서 질산염 공정으로부터의 금속 수산화물을 이용하는 것에 대한 실행 가능성을 확인하기 위해, 선택된 금속 수산화물(표 4의 EX2-P-05 및 EX2-P-10)은 상이한 리튬 공급원, 합성 온도, 시간, 및 첨가제를 이용하여 리튬화되어 NMC 캐소드 재료($\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1+x}\text{O}_2$)를 형성하였다. 리튬화 공정은 하기 단계에 따라 수행되었다:

[0172]

단계 1) 250 ml PP 병 내에서 관형 혼합기를 이용하여 금속 수산화물과 리튬 공급원(예를 들어, Li₂CO₃ 또는 LiOH)을 블렌딩하는 단계;

[0173]

단계 2) 고온의 챔버 용광로에서 블렌드를 가열하는 단계로서, 이때 30 g의 블렌드가 알루미나 트레이에 놓이고, 분위기는 공기와 같은 산화 가스인 단계;

[0174]

단계 3) 분쇄 및 270 메쉬 체를 이용하는 스크리닝을 포함하는 후처리 단계.

[0175]

CEX2-NMC는 시판되는 NMC622 등급(유미코아에 의해 공급되는 셀코어 HX12)인데, 이는 황산염 공침전 공정 유래의 금속 수산화물에 의해 합성된 참조물질일 수 있다. EX2-NMC-01 및 EX2-NMC-02는 Li 공급원으로서 Li₂CO₃를 이용하는 질산염 공침전 공정으로부터의 금속 수산화물(각각 EX2-P-05 및 EX2-P-10)에 의해 합성되었고, 이때 상대적으로 낮은 소결 온도(860°C) 및 긴 소결 시간(860°C에 도달한 후 20 시간)을 사용하는데, 그 이유는 Li₂CO₃가 긴 평형 시간을 필요로 하기 때문이다. 일반적으로, 캐소드 재료 내의 황은 전기화학적 성능에 중요한 역할을 수행할 수 있다. 황은 리튬 공급원과의 반응 후 황산리튬으로 전환될 것이고, 캐소드 재료의 입자 표면상에 잔류할 것이다. 너무 많은 황산리튬은 전하 용량 손실의 원인이 될 것이므로, 바람직하지 않다. 그러나, 입자 표면을 커버하는 특정량의 황산리튬은 그레인 경계를 보호하여 리튬 추출 및 삽입 중 입자 깨짐을 회피할 수 있다. 질산염 공침전 공정으로부터의 금속 수산화물을 이용하여 합성된 NMC는 황산염 공정 유래의 것과 비교하여 매우 낮은 황 함량을 보유하기 때문에, 황은 리튬화 중에 첨가될 수 있다. EX2-NMC-03은 Li 공급원으로서 LiOH 및 황 공급원으로서 0.5 mol%(vs. M)의 Li₂SO₄ 및 상대적으로 짧은 소결 시간(870°C에 도달한 후 10 시간)을 이용하여 합성되었다. 본 실시예에서 모든 생성물에 대한 타겟 Li/M 몰비는 1.035이다. 도 7은 NMC 생성물의 XRD 패턴을 나타내는데, 이는 모든 생성물이 본질적으로 불순물을 함유하지 않는 올바른 결정 구조를 보유함을 나타낸다. 표 6은 코인셀의 전기화학적 특성을 나타낸다. 리튬화 조건을 조정함으로써, 시판되는 NMC(CEX2-NMC)의 전기화학적 특성에 상응하는 전기화학적 특성을 보유하는 적절한 NMC 생성물(EX2-NMC-03)이 수득되었다.

표 6

질산염 공정으로부터의 금속 수산화물에 의해 합성된 NMC 캐소드 재료의 전기화학적 특성

생성물 ID	M(OH) ₂	리튬화 조건			코인셀 분석					
		Li 공급원	온도 (°C)	시간 (Hour)	DQ1 (mAh/g)	Qirr. (%)	3C 레이트 (%)	0.1C QFad. (%)	1C QFad. (%)	1C/1C QFad. (%)
CEX2-NMC		시판되는 NMC622			177.5	10.6	87.2	3.6	9.2	21.8
EX2-NMC-01	EX2-P-05	Li ₂ CO ₃	860	20	174.6	12.3	87.3	11.7	18.7	42.8
EX2-NMC-02	EX2-P-10	Li ₂ CO ₃	860	20	176.3	11.9	87.6	12.7	19.3	45.9
EX2-NMC-03	EX2-P-10	LiOH	870	10	176.9	9.4	88.0	5.2	9.1	20.9

[0176]

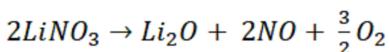
[0177] 실시예 3: 단계 6에서 용융된 알칼리 질산염의 분해

[0178]

침전(P4.1) 또는 암모니아 스트리핑(P5.1) 후, 알칼리 수산화물 불순물을 보유하는 알칼리 질산염이 부산물로서 용액 중에 잔류한다. 본 실시예는 물 증발(P6.1) 후 용융된 금속 질산염을 재순환하기 위한 방식을 제안한다.

[0179]

N₂ 하에서 수행된 TGA 실험에 기초하여, 산화리튬이 침전(P4.1)에서 사용되는 경우의 부산물인 질산리튬은 600 내지 750°C의 온도에서 분해됨으로써 Li₂O를 형성할 수 있다. 도 8은 N₂ 분위기 하에서 질산리튬의 분해 중의 TGA-MS 측정의 결과이다. 하기 반응이 관찰된다.



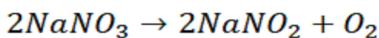
(EQ17)

[0180]

EQ5에서 NO는 질산을 형성하기 위해 회수되고, Li₂O는 물과 반응하여 LiOH를 형성할 수 있다. 생성물 물 다는 재순환될 수 있다. 온도 및 분위기에 따라, 또한, 몇몇 바람직하지 않은 N₂ 기체가 NO 대신에 생성될 수 있다.

[0182]

침전 단계(P4.1)에서 염기 공급원으로서 수산화나트륨이 사용되는 경우, 질산나트륨은 부산물로서 형성된다. 질산나트륨은 2단계로 분해된다. 제1 단계는 하기 반응식에 따른다:



(EQ18)

[0183]

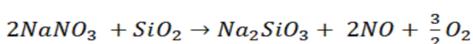
제2 단계에서, N₂, O₂, 및 상이한 타입의 NO_x 기체는 가열 온도 및 분위기에 따라 NaNO₃의 분해에 의해 생성될 수 있다. NO_x가 바람직한데, 그 이유는 이것이 질산으로의 전환 후 루프를 폐쇄할 수 있기 때문인데, 이 전환은 N₂가 형성되는 경우 불가능하다.

[0185]

도 9는 질산나트륨이 Ar 분위기 하의 Pt 도가니에서 1분당 5°C의 가열비로 750°C까지 가열된 경우, 질산나트륨의 분해 중 TGA-MS 결과를 나타낸다. 750°C의 온도에 도달한 경우, 그 온도는 실험의 나머지 기간 동안 유지되었다. O₂ 및 NO가 주로 형성되는 것이 관찰된다. N₂의 형성은 관찰되지 않는다. 이는 주목할 만하고 또한 이로운데, 그 이유는 그렇게 되지 않으면 HNO₃ 재생 수율의 감소를 초래하기 때문이다. 곡선의 단순 통합은 질산나트륨이 완전히 분해됨을 나타낸다.

[0186]

대안적으로, 실리카(SiO₂)를 첨가하는 것은 규산염(예를 들어, Na₂SiO₃)으로서 알칼리의 안정화 덕분에 알칼리 질산염의 분해 온도를 감소시킬 수 있다. 규산염은 일반적으로 불활성이기 때문에, 이들은 허용 가능한 고체 폐기물로서 간주될 수 있다. 실제로, 하기 분해 반응(EQ7)은 거의 700°C에서 완결되고, X-선 회절 분석에 기초하여 매우 결정성인 Na₂SiO₃ 및 Na₂Si₂O₅ 생성물이 생성되는 것으로 확인되었다:



(EQ19)

[0187]

이러한 대안의 단점은 알칼리 수산화물이 형성 및 재순환될 수 없다는 것이다.

[0189] 실시예 4: 순수한 NaNO₃의 분해 및 HNO₃ 재생

[0190] 500 g의 NaNO₃를 알루미나 도가니 내에 넣는다. 이 도가니는 전기로 내에서 875°C의 온도로 5 시간 동안 가열된다.

[0191] 공기는 10 l·min⁻¹의 유량으로 노내로 도입된다. 이 공기 흐름은 분해에 의해 생성된 NO_x 화합물을 흡수 시스템내로 운반한다.

[0192] 흡수 시스템은 10 리터 용량의 산화용기, 이어서 직경 1.0 m 및 패킹 높이 1 m의 2개의 NO_x 패킹층 스크러버로 구성된다.

[0193] 산화용기에서, O₂는 10 리터 용기 내에서 노가스(furnace gas)와 혼합되고, 40°C로 냉각된다. O₂ 유량은 3 L/min으로 유지된다. 산화용기 내에서 체류시간은 상기 EQ1에 따라 NO_x 화합물의 산화를 가능하게 한다.

[0194] 스크러버 둘 다는 그들의 저부에 각각 10 L의 HNO₃ 용액을 유지하는 액체 저장용기를 보유한다. 이들은 각각의 용기 내부의 냉각 코일에 의해 40°C로 유지된다.

[0195] HNO₃ 용액은 패킹층 위에서 순환된다.

[0196] 스크러빙 조작 개시 시, 제1 스크러버의 저장용기는 10 리터의 50% HNO₃ 용액(10.4 mol/L HNO₃)으로 충전되고, 제2 스크러버는 10 리터의 20% HNO₃ 용액(3.5 mol/L HNO₃)으로 충전된다. 개시 시, 100 mL의 H₂O₂(35% 용액)가 각각의 스크러버에 첨가된다.

[0197] 스크러빙 조작 중, 50 mL의 H₂O₂ 용액은, 제1 스크러버에 첨가된 H₂O₂의 총량이 500 mL에 도달할 때까지 30분 간격으로 제1 스크러버에 첨가된다. 제2 스크러버에서, 25 mL의 H₂O₂ 용액이, 제2 스크러버에 첨가된 H₂O₂의 총량이 250 mL에 도달할 때까지 30분 간격으로 제2 스크러버에 첨가된다.

[0198] 조작 중, 순환하는 HNO₃의 온도는 액체 저장용기 내부의 냉각 코일에 의해 40°C 이하로 유지된다.

[0199] 공급물 중의 질산염의 90% 초과는 기체 스크러버에서 HNO₃로서 회수된다. NO_x의 유의미한 농도는 제2 스크러버의 오프 가스에서 검출되지 않는다. 결론적으로, 공급물 중의 질산염의 단지 10% 이하만이 HNO₃의 재생을 위해 소실된다.

[0200] 조작의 말미에서 HNO₃의 농도는 제1 스크러버에서 10.4 mol/L이고, 제2 스크러버에서 3.6 mol/L이다. H₂O₂에 의한 H₂O의 도입에 기인하는 부피 증가를 고려하면, 결론적으로 질산염의 72%가 제1 스크러버에서 회수되고, 18%가 제2 스크러버에서 회수된다.

[0201] 따라서, 연속 공정으로서 작동되는 경우, 동일한 장치는 10.4 mol/L(50%)의 질산농도를 산출할 것인데, 이는 용출 단계의 바람직한 요구조건과 완전히 양립될 수 있다.

[0202] 더구나, 이 공정의 산업적인 규모의 실현은 훨씬 더 높은 질산전환율, 예를 들어 95% 또는 심지어 99%를 유도할 것으로 생각된다. 실제로, N₂ 형태의 질소 손실은 거의 없거나, 없다는 것은 탈질화 단계 중에 관찰되어왔다.

[0203] 더욱이, 산업적 실현은 산화를 위한 O₂에 전적으로 의존하는데, 따라서 산화제로서 H₂O₂ 용액의 사용에 의해 야기되는 회색을 회피한다. 따라서, 13 mol/L(65%) 초과의 산농도를 예상하는 것은 합리적이다.

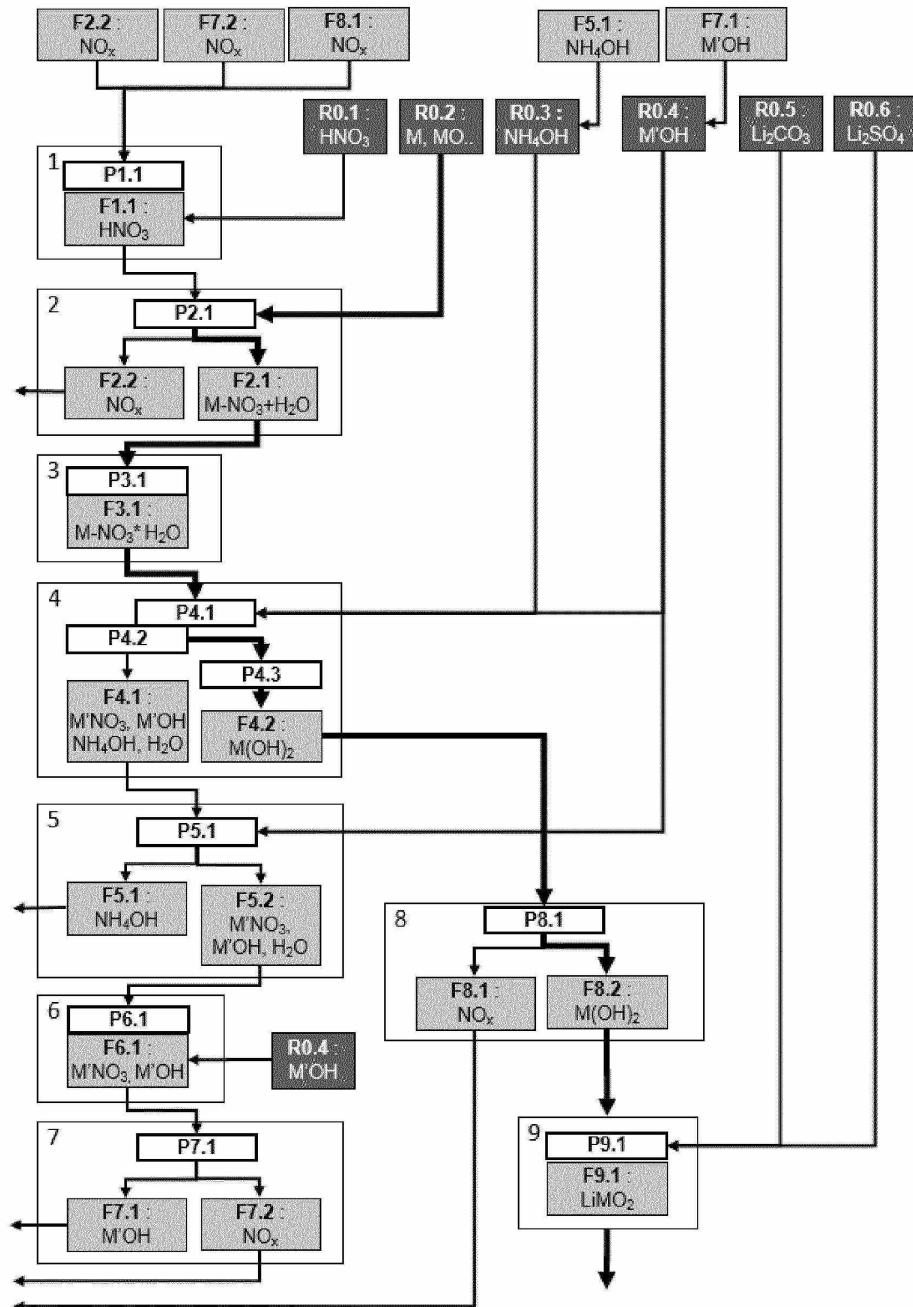
[0204] 본 실시예는 알칼리 질산염 분해(단계 7, 스트림 F7.2) 유래의 기체의 전환을 설명하는데, 그 이유는 이 단계가 NO_x의 대부분을 담당하는 것으로 예상되기 때문이다. 금속 용출(단계 2, 스트림 F1.1), 또는 임의의 전구체로 스텝(단계 8, 스트림 F8.1)으로부터 유래하는 임의의 NO_x 보유 기체는 본 실시예에서와 같이 동일한 수단을 이용하여 동일한 수율로 재순환될 수 있다.

[0205] 실시예 5: NaOH의 재생

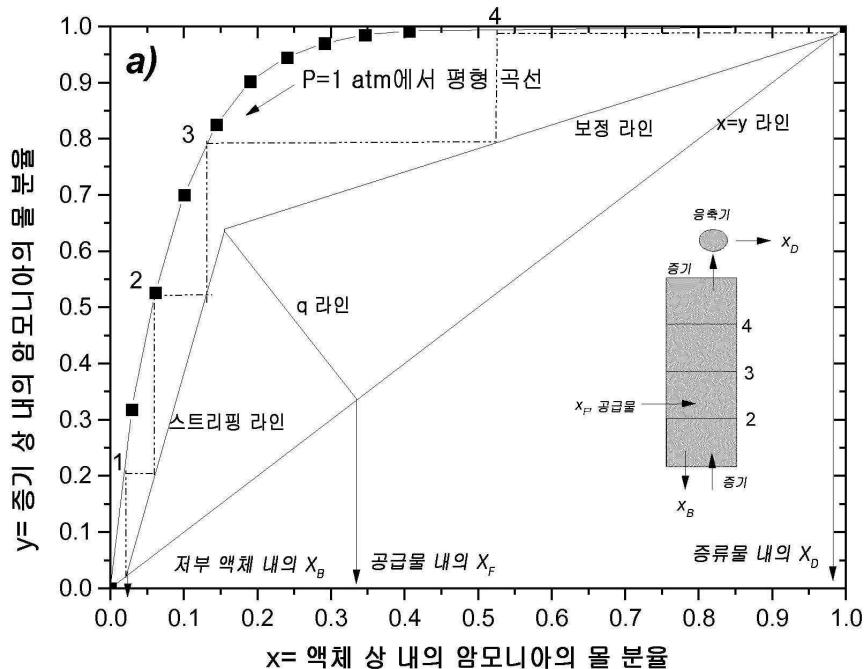
- [0206] 실시예 4의 도가니는 공기 중에서 실온으로 냉각되고, 청량된다. 관찰된 질량 손실은 56.7%이다. 도가니 내의 백색 잔류 고체는 XRD에 의해 분석되는데, 일부 Na_2CO_3 와 함께 Na_2O 로 구성된다. 잔류 질산염 또는 아질산염은 관찰되지 않는데, 이는 질산염의 완전한 분해를 나타낸다. Na_2CO_3 의 존재는 Na_2O 와 공기 중의 CO_2 의 반응에 기인하고, 이는 왜 질량 손실이 순수한 Na_2O 로의 분해를 위한 이론적인 값보다 더 작은지를 설명한다.
- [0207] 질소로 플러싱한 시스템에서 작동하는 경우, 탄산염으로의 이러한 전환은 회피될 수 있다. 그 경우, 분해 생성물은 Na_2O 뿐인데, 이는 수 중에서의 해리에 의해 NaOH 로 쉽게 전환될 수 있다.
- [0208] 실시예 6: $\text{NaNO}_3/\text{SiO}_2$ 혼합물의 분해 및 HNO_3 재생
- [0209] 243 g의 NaNO_3 및 257 g의 SiO_2 의 혼합물(총 500 g)의 혼합물을 알루미나 도가니 내에 넣는다. 이 도가니는 전기로 내에서 793°C의 온도로 2 시간 동안 가열된다.
- [0210] 오프 가스는 실시예 4에서와 동일한 초기 조건에서 동일한 장치 내에서 포획된다. 이 경우, 100 mL의 H_2O_2 35%가 작동 개시 시에 각각의 스크러버에 첨가되고, 이어서 300 mL의 H_2O_2 가 제1 스크러버에 첨가될 때까지 30분 간격으로 50 mL 첨가된다. 제2 스크러버에 총 150 mL가 첨가될 때까지 30분 간격으로 25 mL가 첨가된다.
- [0211] 또한, 이 경우에서, 질산염 함량의 90% 초과가 HNO_3 로서 회수된다.

도면

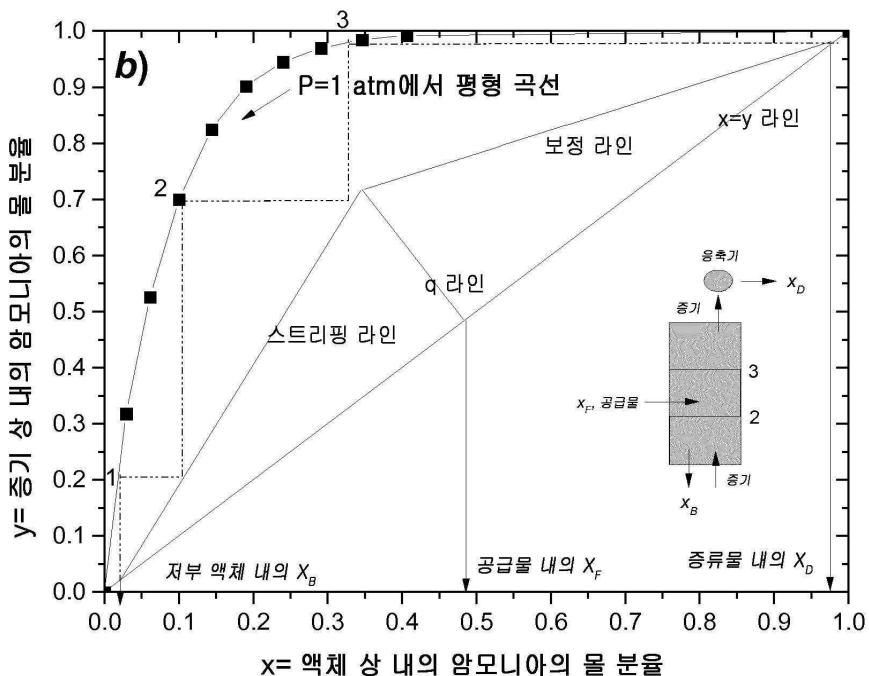
도면1



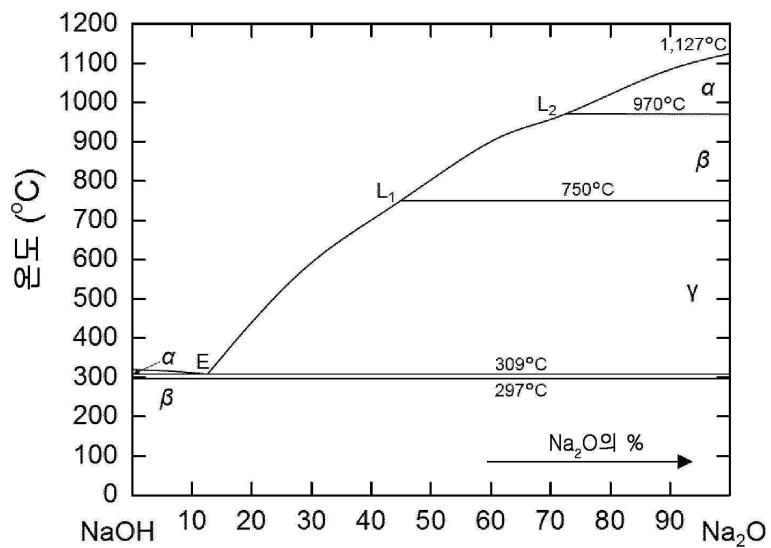
도면2a



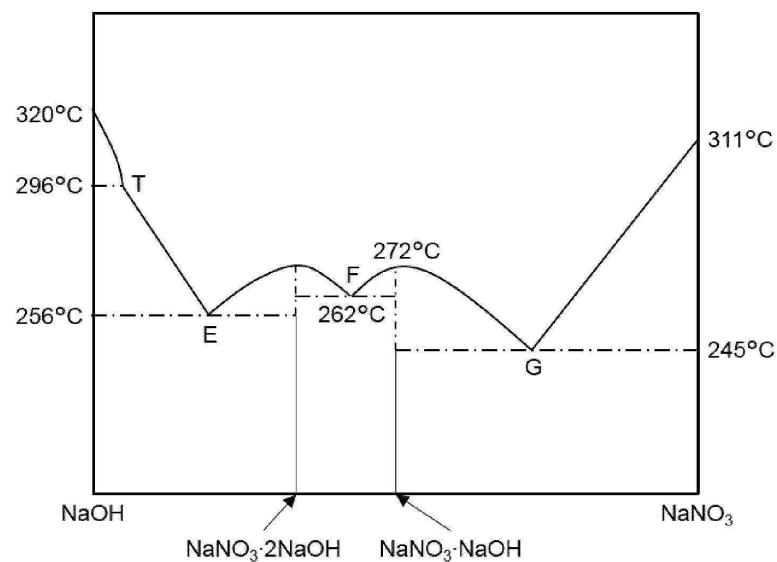
도면2b



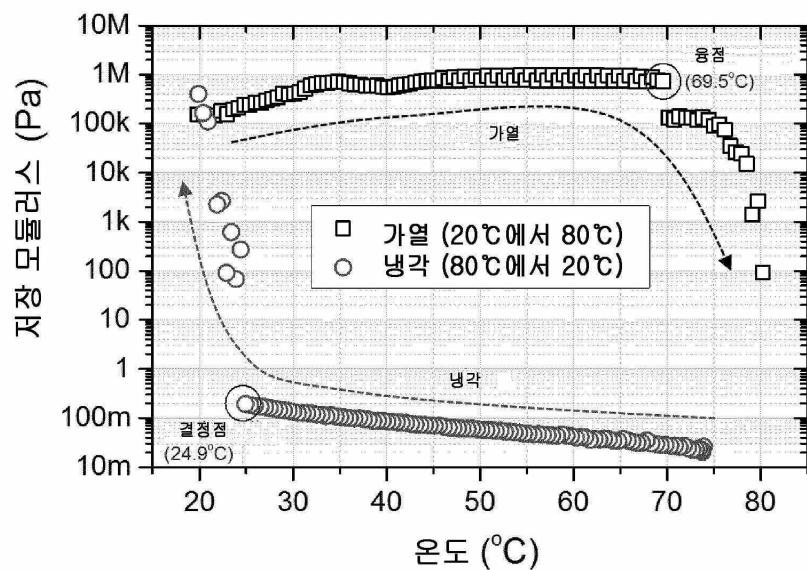
도면3



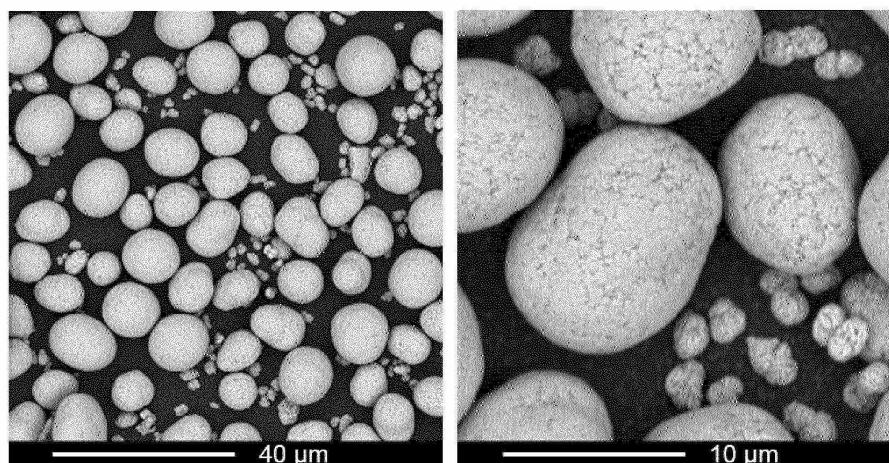
도면4



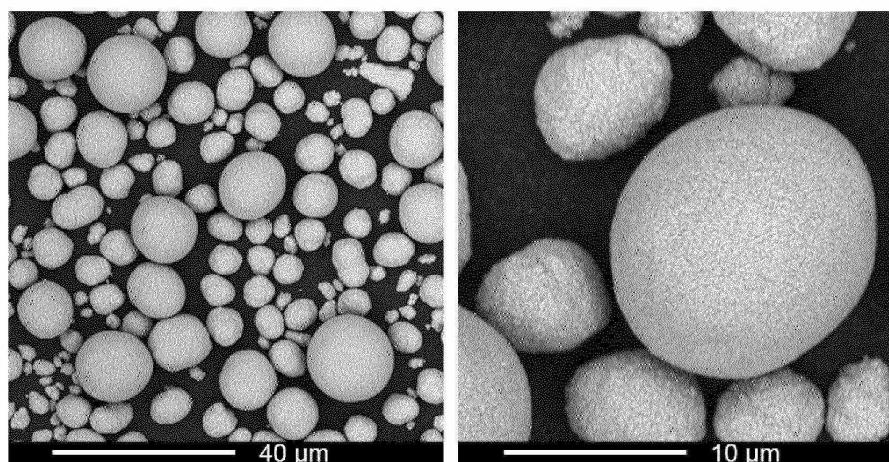
도면5



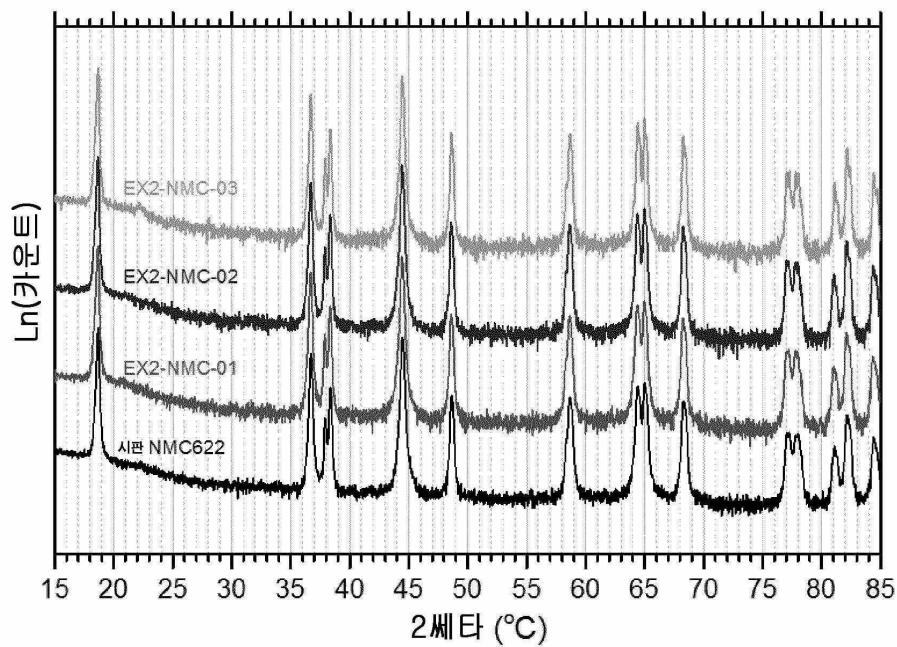
도면6a



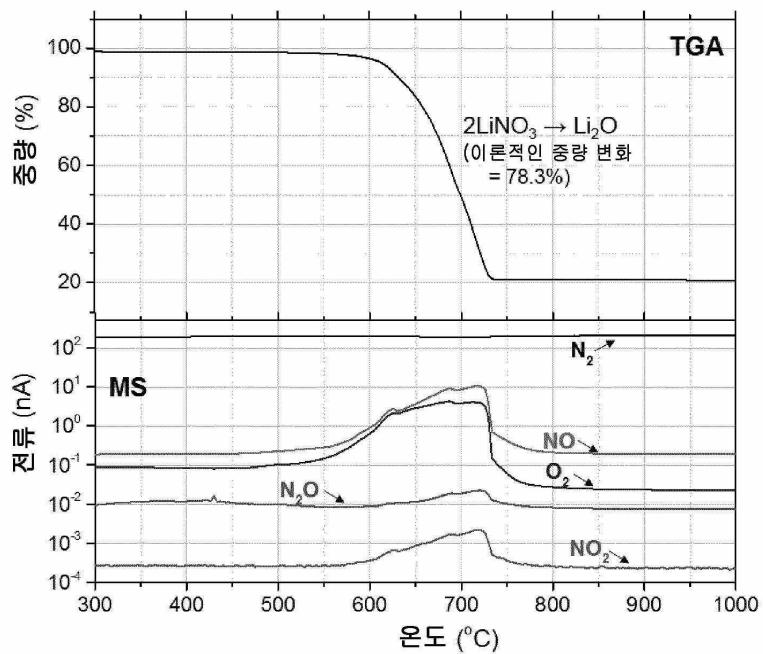
도면6b



도면7



도면8



도면9

