



등록특허 10-2819038



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월10일  
(11) 등록번호 10-2819038  
(24) 등록일자 2025년06월05일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)  
*C22B 3/00* (2006.01) *C22B 1/00* (2006.01)  
*H01M 10/54* (2006.01) *H01M 6/52* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C22B 23/0461* (2013.01)  
*C22B 1/005* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7037874
- (22) 출원일자(국제) 2020년04월17일  
심사청구일자 2023년04월10일
- (85) 번역문제출일자 2021년11월19일
- (65) 공개번호 10-2021-0154840
- (43) 공개일자 2021년12월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2020/060890
- (87) 국제공개번호 WO 2020/212587  
국제공개일자 2020년10월22일
- (30) 우선권주장  
19170392.5 2019년04월19일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
CN107666022 A\*
- \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
유미코아  
벨기에, 브뤼셀 1000, 뤼 드 마리 31
- (72) 발명자  
베르히스 피에테르  
벨기에 2250 올렌 바테르토렌스트라트 33 유미코아  
클라슨 바트  
벨기에 2250 올렌 바테르토렌스트라트 33 유미코아  
칼레바으트 빌름  
벨기에 2660 호보켄 아돌프 그레이너스트라트 14 유미코아
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

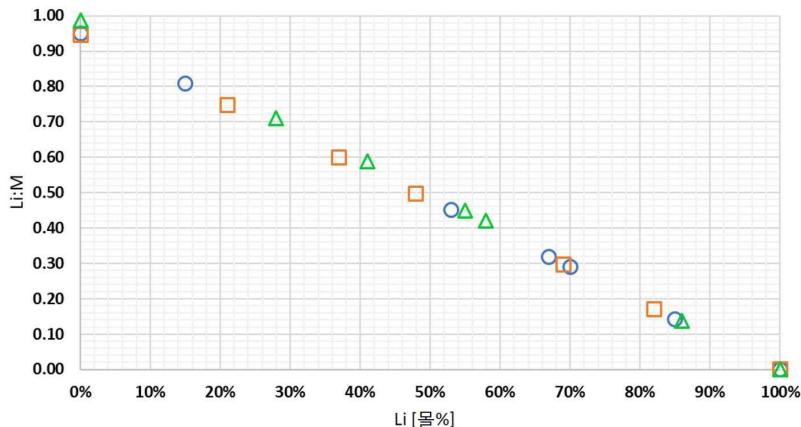
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박선아

## (54) 발명의 명칭 배터리 전구체의 제조 방법

**(57) 요약**

본 발명은 Li 함유 출발 물질로부터 Ni 및 Co와 같은 금속의 회수 방법에 관한 것이다. 특히, 본 방법은 Li 함유 출발 물질로부터, Ni 및 Co를 포함하는 금속 M의 회수 방법으로서, 단계 1: Li 이온 배터리 또는 이의 파생품을 포함하는, 상기 출발 물질을 제공하는 단계; 단계 2: 후속 산성 침출 단계에서 (1) 상기 출발 물질에 존재하는 (뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1

Li의 30%, 및 (2) 0.70 이하의 Li:M 비를 얻기 위해 결정된 상기 출발 물질에 존재하는 Li의 백분율 중 최대값보다 많은 양으로 Li를 제거하는 단계; 단계 3: 단계 2에서 수득한, 상대적인 양의 Li-고갈된 Ni-Co-함유 물질, 및 무기산을 사용하여 후속 침출하고, 이에 의해 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계; 및 단계 4: Ni, Co 및 선택적으로 Mn을 결정화하는 단계를 포함하는 회수 방법에 관한 것이다. 습식 야금 공정 동안 더 낮은 시약 소비 및 더 높은 Ni 및/또는 Co 농도로 인해, 본 발명은 배터리 물질 생산에 적합한 결정의 효율적이고 경제적인 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/54* (2023.01)

*H01M 6/52* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Li 함유 출발 물질로부터, Ni 및 Co를 포함하는 금속 M을 회수하는 방법으로서,

단계 1: Li 이온 배터리 또는 이의 파생품을 포함하는, 상기 출발 물질을 제공하는 단계;

단계 2: 하기 공정들 중 하나를 사용함으로써, (1) 상기 출발 물질에 존재하는 Li의 30 wt%, 및 (2) 후속 산성 침출 단계에서 0.70 이하의 Li:M 비를 얻도록 결정된 상기 출발 물질에 존재하는 Li의 백분율 중 최대값보다 많은 양의 Li를 제거하는 단계:

- 슬래그 형성제를 사용하는 건식 야금 제련 공정, 이에 의해 Li 함유 슬래그 상 및 Li-가스(fumes), 및 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 상 중 하나 이상을 생성함;

- 환원제를 사용하는 열처리 공정, 이에 의해 적어도 하나의 수용성 Li-화합물을 함유하는 Ni-Co-함유 잔류물을 생성하고, 수용액으로 세척함으로써 상기 적어도 하나의 Li-화합물을 제거하고, 이에 의해 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 잔류물을 수득함;

- 수성 또는 산성 용액을 사용한 습식 야금 침출 공정, 이에 의해 상기 출발 물질로부터 Li를 침출하고, Ni 및 Co는 적어도 부분적으로 불용성이고, 고체 액체를 분리시키고, 이에 의해 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 잔류물을 수득함;

단계 3: 단계 2에서 수득한, 상대적인 양의 Li-고갈된 Ni-Co-함유 물질, 및 무기산을 사용하여 후속 침출하고, 이에 의해 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계; 및

단계 4: Ni, Co 및 선택적으로 Mn을 결정화하는 단계로서, 단계 4는 Ni- 및 Co-함유 용액의 온도를 낮추는 것, Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 물을 제거하는 것, 및 용매 치환 결정화 중 적어도 하나에 의해 수행되는 것인 단계

를 포함하고, 상기 방법은 Ni 및 Co 중 적어도 하나가 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 추출되는 용매 추출 또는 이온 교환 단계가 없는 것을 특징으로 하는, Li 함유 출발 물질로부터, Ni 및 Co를 포함하는 금속 M을 회수하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 2의 열처리 공정은 250°C 초과의 온도에서 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수용액으로 세척함으로써 상기 적어도 하나의 수용성 Li-화합물을 제거하는 단계는 pH 2.5 이상에서 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 2의 상기 적어도 하나의 수용성 Li-화합물이 Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiHCO<sub>3</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiF, LiOH 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기산이 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 HCl 중 하나 이상인 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 2의 건식 야금 제련 공정의 Ni-Co-함유 상은 10 mm 이하의 평균 직경을 갖는 입자 크기 분포로 세분화되는 것인 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 3으로부터의 Ni- 및 Co-함유 용액이 Cu, Fe, 및 Al 중 적어도 하나를 또한 함유하고, 여기서 방법은 단계 3과 단계 4 사이에 정제 단계를 포함하고, Cu, Fe, 및 Al 중 적어도 하나는 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 제거되는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 3으로부터의 Ni- 및 Co-함유 용액이 또한 Mn을 함유하고, 여기서 방법은 단계 3과 단계 4 사이에 Mn 제거 단계를 포함하고, 여기서 Mn은 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 제거되는 것인 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 4 전에 Ni- 및 Co-함유 용액에서의 Ni 대 Co의 비가 Ni 및 Co 중 적어도 하나를 용해된 형태로 또는 Ni- 및 Co-함유 용액에 가용성인 하나 이상의 화합물로서 첨가하여 원하는 값으로 조정되는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 4 전에 Ni- 및 Co-함유 용액에서의 Ni 대 Co 대 Mn의 비가 Ni, Co 및 Mn 중 하나 이상을 용해된 형태로 또는 Ni- 및 Co-함유 용액에 가용성인 하나 이상의 화합물로서 첨가하여 원하는 값으로 조정되는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, Ni- 및 Co-함유 용액이 g/l로 표시될 때, Co보다 더 많은 Ni를 함유하는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, Ni- 및 Co-함유 용액이 g/l로 표시될 때, Co와 Mn의 합보다 더 많은 Ni를 함유하는 것인 방법.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 3과 단계 4 사이에 정제 단계를 포함하고, 여기서 Co는 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 선택적으로 제거되어, Co-고갈된, Ni-함유 용액을 생성하는 것인 방법.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서, 출발 물질이 Ni, Co, Li, Al, F, 및 Cu와 Fe 중 하나 이상을 함유하고, 여기서 단계 2의 건식 야금 제련 공정이 플러싱제를 사용한 출발 물질의 환원 제련이고, 여기서 Ni-Co-함유 상은 출발 물질에 존재했던 Ni, Co 및 Cu의 총량의 적어도 50 wt% 및 적어도 일부의 Fe를 포함하는 합금이고, 합금은 Li, Al 및 F가 고갈된 것인 방법.

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 개시내용은 Ni 및 Co를 포함하는, 출발 물질로부터 금속을 회수하는 방법, 및 리튬 이온 재충전 가능한 배터리에 사용되는 배터리 전구체의 후속 생산에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 주요한 배터리 화학 물질 중 하나는 본질적으로 금속 리튬, 니켈, 망간 및 코발트(NMC)를 함유하는 캐소드 분말을 포함한다. 많이 사용되는 또 다른 화학 물질은 리튬, 니켈, 코발트 및 알루미늄(NCA)을 함유하는 캐소드 분

말을 사용한다.

- [0003] 리튬 이온 배터리의 수명 주기 동안, 환경 규제 및 법규를 준수하기 위해 재활용될 필요가 있는 다양한 폐기물이 생산된다. 이미 배터리의 제작 공정에서, 품질 기준을 충족시키기 어렵기 때문에 생산 폐기물이 발생한다. 이러한 물질은 캐소드 분말, 전극 호일, 분리막 호일로부터, 충전되고 전해질을 포함하는 완전한 배터리 셀 또는 모듈에 이르기까지 다양하다.
- [0004] 생산 폐기물 외에도, 수명이 다한 배터리도 또한 재활용될 필요가 있다. 이는 전기 또는 전자 부품과 함께 리튬 배터리의 모든 성분을 포함하는 리튬 배터리를 주로 포함하지만, 가능하게는 또한 일정량의 비-리튬 배터리, 예컨대 니켈-카드뮴, 니켈-금속-수소화물 및 아연 배터리를 포함하는, 훨씬 더 복잡한 폐기물 스트림을 초래한다. 이러한 생산 폐기물 및 수명이 다한 배터리의 폐생물은 또한 기계적 및/또는 열적 전처리의 결과인, 분말 분획 또는 검은색 덩어리 형태로, 재활용에 이용 가능하다.
- [0005] 폐기된 물질의 화학적 복잡성은 제품에 점점 더 많은 성분이 추가됨에 따라, 제작 공정의 종점으로 갈수록 증가한다. 따라서, 배터리 셀 및 모듈은 엄청나게 많은 상이한 원소, 예를 들어, 캐소드에는 Ni, Co, Mn, Li, Fe, Al, V, P, F, C, Ti 및 Mg, 애노드에는 Li, Ti, Si, C, Al, 및 Cu, 전해질에는 Li, F, P, 및 휘발성 유기 화합물, 및 케이싱에는 Al, Fe, Cu, Ni, Cr, 그리고 Cl 및 Br이 있는 플라스틱을 함유할 수 있다.
- [0006] 앞으로 10년 동안, 폐 배터리의 양은 주로 자동차 산업의 지속적인 전동화(electrification)로 인해 연간 100,000 톤을 초과할 것으로 예상된다. 이에 따라 배터리 재활용 사업도 성장할 것이다.
- [0007] 한 가지 종래 공정은 Li를 함유하는 정제된 침출 용액으로부터 Co 및 Ni를 추출하기 위해 용매 추출을 사용한다. 또 다른 이러한 공정에서, Co 및 Ni는 침전에 의해 침출 용액으로부터 분리되고, 또한 Ni 및 Co가 고갈된 Li 함유 스트림을 생성한다. 금속 추출 또는 침전 후 용액 내의 Li는 일반적으로 예를 들어, 리튬과 화학량론적인  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 를 사용하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  염 또는  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  염으로서 용액으로부터 제거된다. 메쉬람 (Meshram) 등의 [Hydrometallurgy, V. 150, p. 192-208, 2014]은 Ni 및 Co의 습식 야금 정련 동안, Ni 및 Co가 용매 추출에 의해 침출 용액으로부터 추출되는 공정을 기재한다. CN107666022A는 Ni 및 Co의 습식 야금 정련 전에 Li가 회수되고, Ni, Co 및 Mn은 가수분해를 수행함으로써 용액으로부터 추출되는 공정을 기재한다. CN109244580은 또한 염기를 소비하는, 수산화물로서의 금속의 침전을 기재한다. 이러한 공정은 Ni 및 Co에 대하여 화학량론적 초과의  $\text{NaOH}$ 와 같은 염기를 소비한다는 단점이 있다.
- [0008] CN108439438로부터, 소성된 리튬 함유 배터리 폐기물을 산 침출시키켜, Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Cu 함유 용액을 생성하고, 이로부터 먼저 Cu, Fe 및 Al을 제거하고, 이후 Li를 추출제를 사용하여 추출에 의해 제거하고, 이어서 혼합된 Ni, Co, Mn 황산염을 결정화하는, 또 다른 공정이 공지되어 있다. 이러한 공정은 또한 CN107768763로부터 공지되어 있는데, 여기서 배터리 폐기물을 산에서 침출시키고, 이후 Cu, Fe 및 Al을 침전에 의해 수득된 용액으로부터 제거하고, 이후 Li를  $\text{LiF}$ 로 제거하고, 이어서 혼합된 Ni, Co, Mn 황산염을 결정화한다.
- [0009] 그러나, 이러한 공지된 공정은 예를 들어 용해된 Li의 존재하에서,  $\text{NiSO}_4$ 의 용해도가 상당히 감소된다는 단점이 있다. 이는 처리 장비, 예컨대 재활용 공장의 반응기가, 소정의 부피에 대해 제한된 양의 Ni만을 보유할 수 있어, 장비의 Ni 생성 용량을 제한할 수 있음을 의미한다.
- [0010] 이러한 공지된 공정 동안, 함유된 Li를 용해시키기 위해 상당한 양의 산이 소비된다. 이는 일반적인 배터리 폐기물을 위한 총 산 소비량의 33%에 달할 수 있다. 이후 추가 시약을 사용하여 Li를 제거한다. 결과적으로, Li 용해 및 제거는 추가적인 염 배출을 초래한다.
- [0011] 또한, 추출 단계는 일반적으로 고가의 추출제 및 제거될 금속 또는 금속들과 함께 추출제를 로딩하고 추출제를 제거하는 것과 같은 추가 공정 단계를 필요로 하기 때문에 비용이 많이 듈다.
- [0012] 따라서 경제적 및 환경적 이유 때문에, 바람직하게는 용해를 위한 산 소비도 더 적고, 침출 용액으로부터 Li를 제거하기 위한 시약의 소비가 적거나 전혀 없으며, 결과적으로, 더 낮은 염 배출과 함께, 이러한 공지된 공정에서 가능한 것보다 침출된 용액에서 더 높은 Ni 농도를 달성할 필요가 있다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 Li 이온 배터리 또는 이의 폐생물을 함유하는 출발 물질로부터 금속 M을 회수하는 방법을 제공하는 것이고, 여기서 M은 Ni 및 Co, 및 선택적으로 Mn을 나타내고, 이는 침출된 용액에서 더 높은 농도의 M을 달성할 수 있고 시약 소비를 줄일 수 있다는 점에서 유리하다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

### [0014] 본 발명의 요약

이러한 목적은 제1항에 따른 방법을 제공함으로써 달성된다. 특히, 출발 물질로부터 Li를 적어도 부분적으로 제거함으로써 달성된다. Ni 및 Co를 침출하기 전에 Li를 부분적으로 또는 완전히 제거하는 것은 소정의 부피에 대해 더 높은 금속 농도, 예컨대 더 높은 Ni 농도에 도달하고 나중에 처리 단계 동안 이를 유지하는 데 필수적이다. 이에 의해 가공 장비의 증가된 처리 용량 뿐만 아니라 시약 소비의 감소가 달성된다.

## 과제의 해결 수단

[0016] 따라서, 본 발명은 다음 단계를 포함하는, Li 함유 출발 물질로부터 Ni 및 Co를 포함하는 금속 M을 회수하는 방법에 관한 것이다:

[0017] 단계 1: Li 이온 배터리 또는 이의 파생품을 포함하는 상기 출발 물질을 제공하는 단계;

[0018] 단계 2: 다음 중 하나 이상을 사용함으로써, 후속 산성 침출 단계에서 (1) 상기 출발 물질에 존재하는 Li의 30%, 및 (2) 0.70 이하의 Li:M 비를 얻기 위해 결정된 상기 출발 물질에 존재하는 Li의 백분율 중 최대값보다 많은 양으로 Li를 제거하는 단계:

[0019] - 슬래그 형성제를 사용하는 건식 야금 제련 공정, 이에 의해 Li 함유 슬래그 상 및 Li-가스(fumes), 및 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 상 중 하나 이상을 생성함;

[0020] - 환원제를 사용하는 열처리 공정, 이에 의해 적어도 하나의 수용성 Li-화합물을 함유하는 Ni-Co-함유 잔류물을 생성하고, 수용액으로 세척함으로써 상기 적어도 하나의 Li-화합물을 선택적으로 제거하고, 이에 의해 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 잔류물을 수득함;

[0021] - 수성 또는 산성 용액을 사용한 습식 야금 침출 공정, 이에 의해 Ni 및 Co가 적어도 부분적으로 불용성인 상기 출발 물질로부터 Li를 선택적으로 침출함, 및 고체-액체 분리, 이에 의해 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 잔류물을 수득함;

[0022] 단계 3: 단계 2에서 수득한, 상대적인 양의 Li-고갈된 Ni-Co-함유 물질, 및 무기산을 사용하여 후속 침출하고, 이에 의해 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계; 및

[0023] 단계 4: Ni, Co 및 선택적으로 Mn을 결정화하는 단계로서, 단계 4는 Ni- 및 Co-함유 용액의 온도를 낮추는 것에 의해 및/또는 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 물을 제거하는 것에 의해 및/또는 용매 치환 결정화에 의해 수행되는 것인 단계.

[0024] 산업 환경에서, 공정을 위한 출발 물질은 때때로 "공급물" 또는 "야금 충전물"이라고도 하며, 후자는 특히 야금 공정, 예컨대 제련 또는 금속 정련에 대해 말할 때 더욱 그렇다.

[0025] 파생품에는 배터리 생산의 상이한 단계로부터의 모든 종류의 생산 스크랩, 검은 렁어리(black mass), 전극 호일, 수명이 다한 배터리 또는 모듈이 포함될 수 있다. Li-이온 배터리는 Li를 충전 캐리어로 사용하는 배터리를 의미하며, 여기에는 예를 들어, 현재 시판되는 상이한 배터리 유형뿐만 아니라, 향후 새로운 배터리 기술, 예컨대, 이에 제한되지는 않는, 전고체 배터리도 포함된다.

[0026] Li:M 비는 금속 M의 총 몰 농도에 대한 Li의 몰 농도이고, 여기서 M은 Ni + Co + Mn의 총 몰 농도이다.

[0027] 도 1은 3개의 상이한 배터리 스크랩: Al 및 Cu가 없는 배터리 스크랩(원); Al 및 Cu 함량이 낮은 배터리 스크랩(정사각형); Al 및 Cu 함량이 높은 배터리 스크랩(삼각형)에 대해 단계 3에서 얻은 Li:M 비가 단계 2에서 얻은 상이한 Li 제거 수율의 함수로서 변화하는 방식을 나타낸다.

[0028] Li:M 비를 낮추는 것은 예를 들어, Ni의 용해도를 증가시킨다. Ni와 같은 금속의 용해도는 Li가 존재할 때보다 용해된 Li가 부재할 때 훨씬 더 높다. 이는 Li가 존재하는 경우, 상응하는 음이온, 예컨대 황산염의 농도가 증가하기 때문이다. 도 2는  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  및  $\text{NiSO}_4$ 를 함유하는 용액의 경우에 Li:M 비의 함수로서 Ni 용해도를 나타낸다. 이는  $\text{NiSO}_4$  및  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 만을 함유하는 용액의 경우에 Li:M 비가 증가하면 Ni 용해도가 감소함을 보여준다.

[0029] 금속 황산염과 유사하게, 다른 무기 금속 염, 예컨대 질산염, 염화물 및 이들의 혼합물에도 동일한 고려 사항이 적용되며, 이에 따라 이러한 금속은 Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Al 등일 수 있다.

- [0030] 방법의 단계 2는 제거할 Li의 양을 적용하기 위해 두 가지 기준 (1)과 (2)를 정의한 다음 둘 중 더 높은 것이 선택되는 점에 주목한다. 기준 (1)은, 원칙적으로, 모든 출발 물질에 적용되지만, 기준 (2), 즉 후속 산성 침출 단계에서 0.70 이하의 Li:M 비를 얻기 위한 Li의 제거는, 이전에 출발 물질에서 0.70 초과의 Li:M 비를 갖는 출발 물질에 대해 바람직하다.
- [0031] 0.70 이하의 Li:M 비는 (동일한 부피를 사용하는 종래의 방법과 비교하여) 장치의 생산 용량을 상당히 증가시키기 때문에, 산업적 환경에서 경제적인 이유와 관련이 있는 것으로 간주된다. 0.70 이하의 Li:M 비는 본 발명의 후속 침출 단계 3에서 (황산염 매트릭스에서) 120 g/L 이상의 금속 농도(Li 제외)에 상응한다. 특히 결정화 단계 4의 경우, 높은 금속 농도가 유리하다.
- [0032] 다른 실시양태에서, 단계 2, 기준 (2)의 Li:M 비는 0.50 이하이다. 방법이 0.50 이하의 Li:M 비에 상응하는 (황산염 매트릭스에서) 128 g/L 이상의 금속 농도를 갖는 것이 유리하다. 방법의 단계 2에서 Li를 제거함으로써, 침출 용액에서 이러한 더 낮은 Li:M 비가 얻어진다.
- [0033] 다른 실시양태에서, 상기 방법의 단계 1 및 단계 2는 다음과 같이 이해된다:
- [0034] Li-이온 배터리 또는 이의 파생된 제품을 포함하는, Li-함유 출발 물질로부터 Ni 및 Co를 포함하는 금속 M을 회수하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0035] 단계 1: 0.50 초과의 Li:M 비를 갖는, 상기 출발 물질을 제공하는 단계;
- [0036] 단계 2: 다음 중 하나 이상을 사용함으로써, 후속 산성 침출 단계에서 0.50 이하의 Li:M 비를 얻기 위해 결정된 상기 출발 물질에 존재하는 Li의 백분율을 제거하는 단계:
- [0037] - 슬래그 형성제를 사용하는 건식 야금 제련 공정, 이에 의해 Li-함유 슬래그 상 및 Li-가스, 및 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 상 중 하나 이상을 생성함;
- [0038] - 환원제를 사용하는 열처리 공정, 이에 의해 적어도 하나의 수용성 Li-화합물을 함유하는 Ni-Co-함유 잔류물을 생성하고, 수용액으로 세척함으로써 상기 적어도 하나의 Li-화합물을 선택적으로 제거하고, 이에 의해 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co 함유 잔류물을 수득함;
- [0039] - 수성 또는 산성 용액을 사용하는 습식 야금 침출 공정, 이에 의해 Ni 및 Co가 적어도 부분적으로 불용성인 상기 출발 물질로부터 Li를 선택적으로 침출함, 및 고체-액체 분리, 이에 의해 산 침출되기 쉬운 Li-고갈된 Ni-Co-함유 잔류물을 수득함.
- [0040] 그러나, 방법의 단계 2에서 더 많은 Li를 제거하는 것이 후속 침출 단계 3에서 Li:M 비를 훨씬 더 낮추고 유리한 효과를 증가시키기 때문에 더욱 바람직하다. 따라서, 또 다른 실시양태에서, 금속 농도는 (황산염 매트릭스에서) 135 g/L 이상이고, 이는 0.30 이하의 Li:M 비에 상응하고, 더욱 바람직하게는 (황산염 매트릭스에서) 139 g/L 이상이고, 이는 0.20 이하의 Li:M 비에 상응한다. 황산염 매트릭스에 대해 설명한 것과 유사한 유익한 효과가 염화물 또는 질산염 매트릭스에 대해 관찰된다.
- [0041] Li:M 비를 0.50 이하, 바람직하게는 0.30 이하, 더욱 바람직하게는 0.20 이하로 낮추는 것은 더 순수한 결정, 즉 Li로 오염되지 않은 결정이 생성될 수 있기 때문에 본 발명의 결정화 단계 4에서 유리하다. 더 순수한 Ni- 및/또는 Co-결정을 수득하는 것은 예를 들어, 캐소드 황물질의 생산에 유리하여, 잠재적으로 추가 공정 또는 경제 단계를 회피할 수 있다.
- [0042] 또한, 침출 단계 전에 Li를 제거하는 경우 시약 소비를 상당히 낮춘다. 예를 들어, 방법의 단계 3 동안의 산 소비는 단계 2에서 출발 물질 중 Li의 약 30%가 제거되는 경우 이미 5% 낮춰진다.
- [0043] 또 다른 실시양태에서, 단계 2의 열처리 공정은 250°C 초과의 온도에서 수행된다. 다양한 환원제, 예를 들어, 이에 제한되지는 않는, 금속 분말, 애노드 물질, 황, 탄소, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>4</sub> 또는 H<sub>2</sub>가 열처리 공정에서 사용될 수 있다. 애노드 물질은 환원제로 작용할 수 있다.
- [0044] 다른 실시양태에서, 수용액으로 세척함으로써 적어도 하나의 수용성 Li 화합물을 선택적으로 제거하는 단계는 pH 2.5 이상에서 수행된다. 선택적 제거는 Ni 및 Co에 대해 선택적인 것을 의미한다.
- [0045] 방법의 또 다른 실시양태에서, 단계 2의 수용성 Li 화합물은 Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiHCO<sub>3</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiF, LiOH 중 하나 이상을 포함한다. Li에 대한 각각의 반대 이온은 재활용 공정에 사용된 잠재적으로 상이한 종류의 출발 물질 또는 첨가된 환원제로부터 유래할 수 있다.

- [0046] 방법의 다른 실시양태에서, 단계 2의 건식 야금 제련 공정의 Ni-Co-함유 상은 10 mm 이하, 바람직하게는 1 mm 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 mm 이하의 평균 직경을 갖는 입자 크기 분포로 세분화된다. 이는 방법 단계 3에서 효율적이고 빠른 침출에 유리하다. 이러한 평균 입자 크기 분포로의 세분화는 당해 분야 기술자에게 공지된 표준 방법, 예컨대 과립화, 미립화 또는 밀링에 의해 수행된다.
- [0047] 또 다른 실시양태에서, 방법 단계 2는 특정 pH, 온도 및 산화-환원 전위의 정밀한 제어 하에 자동함으로써 리튬을 선택적으로 침출시키는 습식 야금 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 선택적 용해는 선택적 세척이라고 하는, 물로, 또는 특정 침출제, 예를 들어, 이에 제한되지는 않는, 인산 또는 옥살산의 첨가 시, 또는 산화제, 예컨대, 이에 제한되지는 않는, 과황산염, 오존, 염소의 존재 하에 수행할 수 있다. 다른 습식 야금 공정은 배터리 스크랩을 정상 침출 조건보다 높은 온도(예를 들어,  $> 80^{\circ}\text{C}$ )로 처리하거나, 기계적 에너지, 예컨대, 이에 제한되지는 않는, 리튬을 가용성 Li 염으로 유리시키는 습식 분쇄 공정을 사용한다.
- [0048] 바람직한 실시양태에서, 무기산은  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및  $\text{HCl}$  중 하나 이상이다.
- [0049] 경제적인 이유로, 방법의 단계 3 이후의 Li-고갈된, Ni- 및 Co-함유 용액은 출발 물질에 존재했던 Ni 및 Co의 바람직하게는 적어도 35%, 더욱 바람직하게는 적어도 50%, 더욱 바람직하게는 적어도 75%, 가장 바람직하게는 적어도 90% 이상을 함유한다. 이후 Ni 및 Co의 나머지 부분을 함유하는 하나 이상의 부산물도 수득되며, 이는 추가 재활용 공정을 거칠 수 있다.
- [0050] 방법 3의 침출 수율은 환원제 또는 산화제를 첨가함으로써 최적화될 수 있다. 단계 3에서 사용될 수 있는 환원제는 황화물 성분, 황, 이산화황, 아황산염 성분, 과산화수소, 금속 화합물, 수소이지만 이에 제한되지는 않는다. 단계 3에서 사용할 수 있는 산화제는 과황산염, 산소, 과산화수소, 염소, 오존이지만 이에 제한되지는 않는다.
- [0051] 선택적으로, 방법 단계 3은 특정 조건, 제어된 pH 및 산화 환원 전위 하에 및/또는 특정 시약으로 수행되고, 이에 의해 불순물, 예컨대 Mn, Fe, Cu, Al의 용해를 최소화할 수 있다. 이는 침출 후 Ni- 및 Co-함유 용액에서 Ni 및 Co 농도를 증가시키기 때문에 이 방법 단계의 분명한 이점이다.
- [0052] Cu의 용해를 피하기 위한 이러한 방법은  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 에 대한 산성 용액의 산화 환원 전위를 200 mV 미만으로 제어함으로써, 그리고 산성 용액의 pH를 4 미만으로 유지함으로써 얻어진다. 또 다른 이러한 방법에서 Co 및 Ni는 황을 함유한 시약의 존재 하에 Cu로부터 선택적으로 침출되어 Co- 및 Ni-함유 용액 및 Cu를 함유하는 침출 잔류물이 생성된다.
- [0053] 또 다른 실시양태에서, 방법은 단계 3과 단계 4 사이에 정제 단계를 포함하고, 여기서 단계 3으로부터의 Ni- 및 Co-함유 용액은 또한 Cu 및/또는 Fe 및/또는 Al을 함유하고, 여기서 정제 단계에서 Cu 및/또는 Fe 및/또는 Al은 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 제거된다. 하나 이상의 불순물의 제거는 단계 3에서의 고체-액체 분리 전에 수행될 수 있다.
- [0054] Fe의 제거는  $\text{Fe}^{3+}$  화합물을 침전시키기 위해 용액에 산화 조건을 부여함으로써, 바람직하게는  $\text{O}_2$  또는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 산화제로 사용함으로써 처리될 수 있다.
- [0055] Cu 제거는 당해 분야 기술자에게 공지된 표준 공정, 예컨대 시멘트화 또는 이온 교환에 의해 수행될 수 있다.
- [0056] Al은 당해 분야 기술자에게 공지된 표준 공정, 예컨대 용매 추출 또는 가수분해에 의해 제거될 수 있다.
- [0057] 또 다른 실시양태에서, 단계 3으로부터의 Ni- 및 Co-함유 용액은 또한 Mn을 함유하고, 여기서 방법은 단계 3과 단계 4 사이에 Mn-제거 단계를 포함하고, 여기서 Mn은 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 제거된다. Mn은 예를 들어,  $\text{Mn}^{4+}$  화합물로서 용매 추출 또는 산화 침전에 의해 이러한 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 제거될 수 있다.
- [0058] 방법 단계 4에서의 결정화는 Ni- 및 Co- 화합물의 동시 공결정화, Ni- 및 Co- 및 Mn- 화합물 각각의 동시 공결정화를 포함함을 주목한다.
- [0059] 바람직하게는, 방법은 Ni 및/또는 Co가 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 추출되는 용매 추출 또는 이온 교환 단계가 없다. 이는 충분히 순수한 Co- 및/또는 Ni 염을 얻기 위해 상기 방법을 특이적으로 적용함으로써 Ni- 및/또는 Co-함유 용액으로부터 Ni 및/또는 Co를 추출하는, 종래의 사용되는 공정과 대조된다. 따라서, 이 방법의 장점은 이온 교환 고체 또는 용매 추출을 위한 용매와 같은 값비싼 화학물질뿐만 아니라, 이들의 스트리핑제가, 원하는 원소 Ni 및 Co, 및 가능하게는 Mn이 용액으로부터 추출될, 대부분의 금속을 추출하는 공정과 비교하여

필요하지 않다는 것이다. 반면에, Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 특정 금속을 제거하기 위해 최종 결정화 단계 전에 정제 단계를 추가하는 것은 항상 가능하다. 예를 들어, 순수한 니켈 결정을 생성하는 것이 목표라면, 결정화 전에 코발트를 제거할 수 있다.

[0060] 추가적인 이점으로, 결정화 단계인, 단계 4는 단계 3 및 가능한 정제 단계 후에도 용액에 여전히 존재하는 미량 불순물에 대한 정제 단계를 제공한다. 또한, 결정화는 잔류 Li에 대한 정제 단계를 제공한다. Li:M 비가 낮으면, Li는 바람직하게는 Ni 및/또는 Co의 결정화 동안 액체 용액에 대해 보고된다. 잔류 Li는 단계 2 동안 제거되지 않고, 결과적으로, 단계 3에서 수득한 Ni- 및 Co-함유 용액에 존재할 수 있는 Li이다.

[0061] 또 다른 실시양태에서, 방법의 단계 4 전에 Ni- 및 Co-함유 용액 중 Ni 대 Co의 비는 Ni 및/또는 Co를 용해된 형태로 또는 Ni- 및 Co-함유 용액에 가용성인 하나 이상의 화합물로서 첨가함으로써 원하는 값으로 조정된다. 이러한 방식으로, 선택된 특정 캐소드 활물질에 대해 이미 원하는 Ni 대 Co 비를 갖는 결정화된 생성물이 제조될 수 있고, 잠재적으로 그러한 물질의 생성 동안 추가 공정 또는 정제 단계를 회피할 수 있다.

[0062] 또 다른 실시양태에서, 방법의 단계 4 전에 Ni- 및 Co-함유 용액 중 Ni 대 Co 대 Mn의 비는 Ni, Co 및 Mn 중 하나 이상을 용해된 형태로 또는 Ni- 및 Co-함유 용액에 가용성인 하나 이상의 화합물로서 첨가함으로써 원하는 값으로 조정된다. 이러한 방식으로, 선택된 특정 캐소드 활물질에 대해 이미 원하는 Ni 대 Co 대 Mn 비를 갖는 결정화된 생성물이 제조될 수 있고, 잠재적으로 그러한 물질의 생성 동안 추가 공정 또는 정제 단계를 회피할 수 있다.

[0063] 출발 물질 중 Mn의 존재는 선택적이다. 적절한 Mn 함유 화학물질의 저렴한 비용과 우수한 이용가능성을 고려할 때, Mn이 없는 Ni- 및 Co- 함유 용액도 Mn 공급원을 나중에 첨가하여 Ni-Co-Mn 함유 배터리용 활물질을 위한 전구체를 제조하는 데 사용할 수 있다.

[0064] 또 다른 실시양태에서, Ni- 및 Co-함유 용액은 g/l로 표시될 때, Co보다 더 많은 Ni를 함유한다.

[0065] 또 다른 실시양태에서, Ni- 및 Co-함유 용액은 g/l로 표시될 때, Co 및 Mn의 합보다 더 많은 Ni를 함유한다.

[0066] 또 다른 실시양태에서, 방법은 단계 3과 단계 4 사이에 정제 단계를 포함하며, 여기서 Co는 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 선택적으로 제거되어, Ni 결정을 수득하기에 적합한, Co-고갈된, Ni-함유 용액을 생성한다.

[0067] 방법의 또 다른 실시양태에서, 출발 물질은 Ni, Co, Li, Al, F, 및 Cu와 Fe 중 하나 이상을 함유하고, 여기서 단계 2의 건식 야금 제련 공정은 플럭싱제(fluxing agent)로 출발 물질의 환원 제련이고, 여기서 Ni-Co-함유 상은 대부분의 Ni, Co, Cu 및 적어도 일부의 Fe를 포함하는 합금이고, 합금은 Li, Al 및 F가 고갈되어 있다.

[0068] "대부분"은 출발 물질에 존재했던 Ni, Co 및 Cu의 총량의 적어도 50%, 바람직하게는 75%, 더욱 바람직하게는 90% 이상을 의미한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 도면 및 다음의 상세한 설명에서, 본 발명의 실시를 가능하게 하는 바람직한 실시양태가 상세히 설명된다. 본 발명은 이러한 특정 바람직한 실시양태를 참조하여 설명되지만, 본 발명은 이러한 바람직한 실시양태에 제한되지는 않는다는 것을 이해할 것이다. 그러나 대조적으로, 본 발명은 다음의 상세한 설명을 고려하여 명백해지는 바와 같이 수많은 대안, 수정 및 등가물을 포함한다.

[0070] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 예시된다:

#### 실시예 1

[0072] 수명이 다한 배터리는 60리터 알루미나 도가니에서 재활용된다. 수명이 다한 배터리는 10wt% Al, 2wt% Fe, 4wt% Mn, 4wt% Co, 9wt% Cu, 13wt% Ni, 2.5wt% Li, 25wt% C를 함유한다. 나머지는 예를 들어 수소, 산소 및 불소와 같은 원소를 포함한다.

[0073] 출발 슬래그는 유도로(induction furnace)를 사용하여 1450 °C의 온도로 가열된다. 이 온도에 도달하면, 수명이 다한 배터리와 플럭스의 혼합물이 2시간에 걸쳐 액체 슬래그에 점차적으로 첨가된다. 이 시간에 걸쳐, 50 kg의 배터리가 10 kg의 석회석 및 5 kg의 모래와 함께 첨가된다. 본원에 설명된 수명이 다한 배터리, 출발 슬래그 및 플럭싱제를 포함하는 출발 물질의 경우 Li:M 비는 1.53이다. 배터리에 있는 임의의 금속 Al과 탄소를 연소시키기 위해 공급물을 로딩하는 동안 배쓰 위로 220 L/h의 속도로 O<sub>2</sub>를 휘입시킨다. 최종 첨가가 이루어지면, 원하는 환원 정도를 얻기 위해 1시간 동안 300 L/h의 속도로 CO를 배쓰에 휘입시킨다. 이에 의해, 슬래그 상 및 합

금 상이 형성된다. 슬래그 및 합금으로부터 샘플을 채취하고 냉각 후 상을 분리한다. 생성된 상의 조성을 표 1.1에 나타내고, 질량의 나머지는 가스이다. 이러한 건식야금 제련 단계 동안, Li의 제거 수율은 100%이다.

[0074] [표 1.1]

[0075] 중량%의 조성으로의 제련 작업의 상세한 물질 수지

유입물	질량 (kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
출발 슬래그	20	20	13	19	-	3	0.2		0.1	4	
석회석	10	-	2.2	38.0	-	-	-	-	-	-	11.7
모래	5	-	46.7	-	-	-	-	-	-	-	-

[0076]

유출물	질량 (kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
합금	15	<0.1	<0.1	<0.1	6.6	5.8	13.6	30.0	43.5	<0.1
슬래그	43	19.8	11.8	17.6	0.1	4.0	0.2	<0.1	0.1	3.0

분포(%)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
합금	<0.1	<0.1	<0.1	92.0	33.3	95.9	99.1	99.1	<0.1
슬래그	100.0	100.0	100.0	8.0	66.7	4.1	0.9	0.9	100.0

[0077]

[0079] 제련 작업으로부터의 합금 상의 일부는 불활성 분위기 하에 재용융되고 워터젯에서 미립화된다. 이는 0.2 mm의 평균 입자 직경을 갖는 분말 분획을 생성한다.

[0080] 미립화된 분말 600 g을 물 3.2 L로 채워진 유리 비커에 첨가한다. 교반기는 분말을 혼탁시키고 비커 바닥에 주입되는 산소 가스의 분배를 위해 사용된다. 산소는 침출 동안 산화제로 작용한다. 혼합물을 가열하고 80°C에서 유지한다. 1.05 L의 998 g/L 황산을 공급하여 8시간에 걸쳐 분말을 용해시킨다. 9시간 후, 침출 단계가 완료되고, 이 단계에서 기본적으로 모든 금속이 용해된다. 비커를 냉각시키고, 내용물을 여과시킨다. 수득된 침출 여액의 부피는 4.05 L이고 여액은 60g/L Ni, 19 g/L Co, 8.0 g/L Mn, 38 g/L Cu, 9.1 g/L Fe, <0.1 g/L Al을 포함하며, Li:M 비는 0이다.

[0081] 다음으로, Cu는 Ni 분말과의 시멘트화에 의해 이 용액에서 선택적으로 제거된다. 이는 침출 용액을 또 다른 가열되고 교반된 비커에 천천히 펌핑하면서 동시에 184 g의 금속 Ni 분말을 동일한 비커에 첨가함으로써 수행된다. 이 과정에서, Ni는 용액에서 Cu와 교환된다. 여과 후, 혼합된 Cu-Ni 시멘트, 및 구리가 제거된 용액이 수득된다.

[0082] 다음 단계에서, Fe는 수산화물로서 침전에 의해 제거된다. 이는 구리가 제거된 용액을 80°C로 재가열함으로써 수행된다. 교반된 비커에 산소 가스를 주입하고  $\text{NiCO}_3$  135 g을 3시간 동안 첨가한다. 이러한 조건 하에서,  $\text{Fe(OH)}_3$ 가 침전된다. 여과 후, 철이 풍부한 케이크 및 3.9 L의 여액이 수득된다. 여액은 108 g/L Ni, 18 g/L Co, 7.7 g/L Mn, <0.01 g/L Cu, <0.01 g/L Fe, <0.1 g/L Al을 포함한다.

[0083] 이후 Co, Mn 및 Ni 농도는 혼합된 Ni-Co-Mn 황산염의 최종 결정화 전에 원하는 Ni 대 Co 대 Mn 비를 달성하도록 보정된다. 이러한 실시예에서 본 발명자들은 6:2:2의 Ni:Co:Mn의 몰비를 목표로 한다. 이는 교반된 비커에서 용액을 80°C로 재가열하고, 황산코발트 칠수화물 323g 및 황산망간 일수화물 결정 336g을 첨가하여 달성된다. 또한 1.3 L의 물을 이 단계에서 첨가하여 80 g/L Ni, 27 g/L Co, 26 g/L Mn, <0.01 g/L Cu, <0.01 g/L Fe, <0.1 g/L Al을 포함하는 여액을 수득한다.

[0084] 증발 결정화는 45°C 및 진공 하에 수행된다. 결정화 단계가 종료되면, 혼합된 니켈, 코발트 및 망간 황산염 결정이 수득된다. 결정은 16.1% Ni, 4.6% Co, 3.5% Mn, <0.002% Cu, <0.002% Fe, <0.002% Al을 포함한다. 나머지는 황산염 및 수화수로 이루어진다.

[0085] 실시예 2

[0086] 검은 덩어리라고 불리는, 기계적으로 전처리된 캐소드 호일 생산 폐기물은, 침출 전에 Li를 제거하기 위해 환원제 C의 존재 하에 먼저 열적으로 전처리된다. 검은 덩어리는 33% Ni, 11% Co, 10% Mn, <0.1% Cu, <0.1% Fe, 0.4% Al, 6.1% Li를 함유한다. 나머지는 예를 들어 산소, 탄소 및 불소와 같은 원소를 포함한다. 출발 물질의 Li:M 비는 0.94이다.

[0087] 위에서 언급한 조성을 갖는 기계적으로 전처리된 캐소드 호일 생산 폐기물인 검은 덩어리 300g을, 탄소 15.6g 및  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  244.8g과 혼합한다. 이 혼합물을 트레이에 넣고 전기로에서 700°C의 온도로 가열하는 동안 노는  $\text{N}_2$  흐름으로 지속적으로 퍼진다. 700°C의 온도는 6시간 동안 유지된다. 이 시간에 걸쳐, Ni, Mn 및 Co 산화물이 (부분적으로) 환원되고 수용성 Li 염, 즉  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및/또는  $\text{LiCl}$ 이 형성된다. 6시간 후, 혼합물이 있는 노를  $\text{N}_2$  분위기 하에 실온으로 냉각시킨다.

[0088] 생성된 혼합물 350g을 물 1L가 채워진 유리 비커에 첨가한다. 분말을 혼탁시키기 위해 교반기가 사용된다. 혼합물을 가열하고 80°C에서 유지한다. 황산 32 mL(970 g/L)를 3시간에 걸쳐 천천히 공급하여 Li의 용해를 최적화한다. 5시간 후, 비커를 냉각시키고, 내용물을 여과시킨다. 열분해 및 세척이 종료되면, Ni, Co 및 Mn 함유 농축물 261g 및 Li 여액 1.3L이 수득된다. 이러한 전처리 작업의 물질 수지는 표 2.1에 나타낸다. 이 단계 동안 Li의 88%가 제거된다.

[0089] [표 2.1]

[0090] 열분해 및 세척 작업의 상세한 물질 수지. Ni-Co-Mn 농축물의 조성은 건조 후 잔류물에 기초한다.

유입물	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al	Li
Li 여액 (g/L)	0.1	0.05	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	10.5
Ni-Co-Mn 농축물 (wt%)	30	10	9	<0.1	<0.1	0.4	0.7

[0091]

[0092] 후속적으로, Ni, Mn, Co 농축물 261g을 물 0.8 L로 채워진 유리 비커에 첨가한다. 분말을 혼탁시키기 위해 교반기가 사용된다. 혼합물을 가열하고 80°C에서 유지한다. 황산 241 mL(998 g/L)를 3시간 동안 천천히 공급하여 분말을 용해시킨다. 침출이 종료되면, 35% 과산화수소 56 mL를 환원제로서 첨가한다. 총 4시간 후에, 침출 단계가 완료되고, 이 단계에서 기본적으로 모든 금속이 용해된다. 비커를 냉각시키고 내용물을 여과시킨다. 1.02 L의 침출 여액이 수득되고 용액은 76g/L Ni, 25g/L Co, 23g/L Mn, <0.01g/L Cu, <0.01g/L Fe, 0.7g/L Al, 1.5g/L Li을 함유하며, Li:M 비는 0.10이다.

[0093] 다음으로, 이 용액에서 Al을 선택적으로 제거하기 위해 여액의 pH를 증가시킨다. 먼저, 침출 여액을 유리 비커에 넣고 가열하고 80°C로 유지한다. 균질한 용액을 보장하기 위해 교반기를 사용한다. 8.5 g의  $\text{CoCO}_3$ 가 침출 용액에 첨가된다. 3시간 후, 용액으로부터 Al를 매우 낮은 수준으로 제거하고 내용물을 여과시킨다. 정제된 용액은 76g/L Ni, 27g/L Co, 23g/L Mn, <0.05g/L Cu, <0.05g/L Fe, <0.05g/L Al, 1.5g/L Li를 함유한다.

[0094] 증발 결정화는 60°C에서 수행된다. 결과적으로, 혼합된 니켈, 코발트 및 망간 황산염 결정이 형성된다. 결정은 15.7% Ni, 5.2% Co, 2.3% Mn, <0.002% Cu, <0.002% Fe, <0.002% Al, <0.01% Li를 함유한다. 나머지는 황산염과 수화수로 구성된다.

[0095] 실시예 3

[0096] 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 캐소드 생산 스크랩 200 g이 처리된다. 생산 스크랩은 48% Ni, 9% Co, <0.1% Mn, 2% Al, 7% Li를 함유한다. 나머지는 예를 들어 산소와 같은 원소를 포함한다. 출발 물질의 Li:M 비는 1.04이다.

[0097] 캐소드 생산 스크랩 200 g을 물 1L와 함께 2L 반응기에 첨가한다. 이 혼합물을 교반하고 가열판 상에서 80°C의 온도로 가열한다. 987 g/L의 농도를 갖는 황산 220 mL를 6시간 내에 첨가한다. 이러한 조건에서, Li는 용해되는 반면, 삼가 Co 및 Ni는 용해되지 않는다. 6시간 후, 고체-액체 혼합물을 Buchner 필터 상에서 여과시킨다. 약 1.1L의 여액이 회수된다. 이 작업에 의해, 대부분의 리튬이 침출되어 여액에 존재한다. Ni 및 Co가 풍부한 Li-고갈된 잔류물이 107 g이 수득된다. 여액 및 건조 후 잔류물의 조성은 표 3.1에서 확인할 수 있다. Li 제거 수율은 선택적 Li 침출 단계에서 99% 초과이다.

[0098] [표 3.1]

[0099]

습식 야금 전처리 작업의 상세한 물질 수지

	Ni	Co	Mn	Al	Li
여액 (g/L)	35	5.3	<0.05	1.6	13
Ni-Co 농축물 (wt%)	54	10	<0.1	2	0.1

[0100]

Ni-Co 농축물을 0.4L 물이 채워진 유리 비커에 첨가한다. 분말을 혼탁시키기 위해 교반기가 사용된다. 혼합물을 가열하고 80°C에서 유지한다. 농축된 황산(998 g/L) 130mL를 천천히 공급하여 분말을 용해시킨다. 침출 동안 환원제로 35% 과산화수소 77mL를 첨가한다. 8시간 후, 침출 단계가 완료된다. 비커를 냉각시키고, 내용물을 여과시킨다. 침출 용액(550 mL)은 102g/L Ni, 19g/L Co, <0.05g/L Mn, 3.8g/L Al, 0.2g/L Li를 함유하며 Li:M 비는 0.01이다.

[0101]

이후 침출 용액을 유리 비커에서 80°C로 가열한다. 온도가 높을 때,  $\text{NiCO}_3$  16.4g 및  $\text{CoCO}_3$  2.7g을 첨가한다. 균질한 용액을 보장하기 위해 교반기가 사용된다. 이에 의해 Ni와 Co는 용해되는 반면, Al은 선택적으로 침전되어 용액으로부터 제거된다. 정제된 여액은 112g/L Ni, 21g/L Co, <0.05g/L Mn, <0.05g/L Al, 0.2g/L Li를 함유한다.

[0102]

이후 Ni- 및 Co-농도는 혼합된 Ni-Co 황산염 결정의 최종 결정화 전에 원하는 Ni 대 Co 비를 달성하도록 보정된다. 이러한 경우 본 발명자들은 6:2의 Ni:Co의 몰비를 목표로 한다. 이는 교반된 비커 내의 용액을 80°C로 재가열하고, 45g의 황산코발트 칠수화물 결정을 첨가함으로써 달성된다. 또한 100 mL의 물을 이 단계에서 첨가하여 96g/L Ni, 32g/L Co, <0.05g/L Mn, <0.05g/L Al, 0.2g/L Li를 함유하는 여액을 수득한다.

[0103]

증발 결정화는 20°C에서 수행된다. 결과적으로, 혼합된 니켈, 코발트 및 황산염 결정이 형성된다. 결정은 17.6% Ni, 5.8% Co, <0.001% Mn, <0.001% Al, 0.001% Li를 함유한다.  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합물이 형성되고 나머지는 황산염 및 수화수를 포함한다고 추정된다. Ni 대 Co의 중량비는 3.03으로, 원하는 몰비를 보여준다.

증발 결정화는 20°C에서 수행된다. 결과적으로, 혼합된 니켈, 코발트 및 황산염 결정이 형성된다. 결정은 17.6% Ni, 5.8% Co, <0.001% Mn, <0.001% Al, 0.001% Li를 함유한다.  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합물이 형성되고 나머지는 황산염 및 수화수를 포함한다고 추정된다. Ni 대 Co의 중량비는 3.03으로, 원하는 몰비를 보여준다.

도면2

