(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0072921
(43) 공개일자 2024년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *B01J 19/00* (2018.01)
B01J 19/28 (2018.01) *C22B 3/02* (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
B01J 19/0053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0145901
(22) 출원일자 2023년10월27일
심사청구일자 2023년10월27일
(30) 우선권주장
1020220154743 2022년11월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
바르토즈 지보브스키
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9(구영1차우미린아파트), 307동 1301호
올게르 시불스키
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 403동 704호
크리스토발 퀸타나
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 플러스

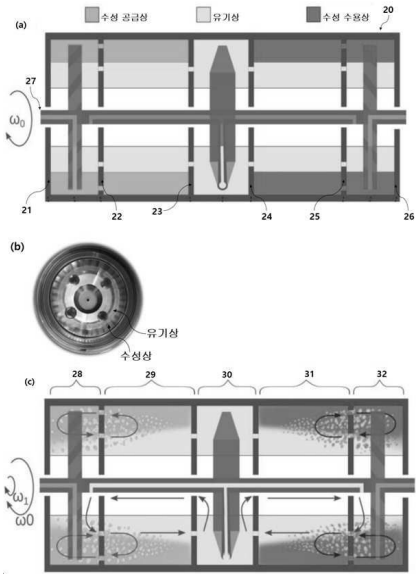
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 분리하는 방법, 및 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 분리하기 위한 반응 시스템**

(57) 요 약

본 발명은 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하는 방법 및 반응 시스템에 관한 것으로, 시간 및 공간적 측면에서 특정 금속을 효율적으로 분리할 수 있는 기반을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 19/28 (2018.01)
C22B 3/02 (2013.01)
C22B 3/165 (2013.01)
B01J 2219/00171 (2013.01)
B01J 2219/00177 (2013.01)
Y02P 10/20 (2020.08)
Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711170995
과제번호 IBS-R020-D1-2022-A00
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 기초과학연구원
연구사업명 캠퍼스연구단 연구사업
연구과제명 연성물질 및 생체물질에 대한 물리적 화학적연구(9/9)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 기초과학연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액(leach solution)으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하는 방법으로서,

a) 회전 중인 반응기의 내부에서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액을 포함하는 수성 공급상(aqueous feed phase), 수성 공급상의 특정 금속을 선택적으로 추출하기 위한 하나 이상의 유기 추출제(organic extractant)를 포함하되 수성 공급상과 인접하게 형성되는 유기상(organic phase), 및 유기상과 인접하게 형성되는 수성 수용상(aqueous acceptor phase)을 각각 동심층(concentric layer)의 형태로 형성하는 단계; 및

b) 유기상의 상기 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하는 단계;를 포함하고,

상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않고,

상기 수성 공급상의 pH는 상기 수성 수용상의 pH보다 높은 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 침출용액은 폐리튬이온전지의 침출용액인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 a)에 있어서, 상기 수성 공급상의 pH는 2 초과 6.8 이하이고, 상기 수성 수용상의 pH는 0 이상 1 이하인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수성 공급상 : 유기상 : 수성 수용상의 부피비는 1 : 1 내지 2.5 : 1 내지 1.5인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기상에서 상기 유기 추출제의 농도는 0.5%(v/v) 내지 40%(v/v)인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기를 회전시키는 구동부;를 포함하고,

상기 단계 a)에 있어서, 회전 중인 상기 원통형 반응기의 내부에, 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질, 상기 유기상의 해당 액상 물질, 및 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 주입함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 상기 원통형 반응기의 내측면에 인접하거나 가까운 순으로 상기 수성 수용상, 상기 유기상 및 상기 수성 공급상을 순차적으로 인접되게 형성하고,

상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

상기 유기상의 밀도는 상기 수성 공급상보다 큰, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도는 주기적으로 가속 및 감속되는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도는 10초 내지 30초 마다 700rpm 내지 2000rpm 사이에서 가속 및 감속되는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기의 양단부의 외벽들의 중심 구멍(center hole)을 통과하는 공통 샤프트(common shaft)가 구비된 내부 로터(rotor);를 포함하고,

상기 원통형 반응기 내에서, 상기 양단부 중 일단부에서 타단부를 향하는 방향으로, 제1 내부벽(internal wall), 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽이 순차적으로 배치됨에 따라, 일단부의 외벽과 제1 내부벽 사이의 제1 세그먼트(segment); 제1 내부벽과 제2 내부벽 사이의 제2 세그먼트; 제2 내부벽과 제3 내부벽 사이의 제3 세그먼트; 제3 내부벽과 제4 내부벽 사이의 제4 세그먼트; 및 제4 내부벽과 타단부의 외벽 사이의 제5 세그먼트;가 구비되고,

상기 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 상기 공통 샤프트가 통과하는 중심 구멍을 구비하고, 상기 제2 내부벽 및 제3 내부벽 각각은 하나의 방사형 위치에 구멍들을 구비하고, 상기 제1 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 2개의 구분되는 방사형 위치들 각각에 구멍들을 구비하고,

상기 내부 로터는 2개의 프로펠러(propeller)들 및 하나의 임펠러(impeller)를 상기 공통 샤프트(common shaft)에 장착한 형태이고, 상기 2개의 프로펠러(propeller)들은 각각 상기 제1 세그먼트 및 상기 제5 세그먼트 내에 위치하고, 상기 하나의 임펠러는 상기 제3 세그먼트 내에 위치하고,

상기 단계 a)에 있어서, 상기 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트 내에서, 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질 및 상기 유기상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 로딩(loading)함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 공급상 및 상기 유기상을 순차적으로 인접되게 형성하고,

상기 단계 a)에 있어서, 상기 제3 세그먼트 내에서, 상기 유기상의 해당 액상 물질을 로딩함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접되게 상기 유기상을 형성하고,

상기 단계 a)에 있어서, 상기 제4 세그먼트 및 제5 세그먼트 내에서, 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질 및 상기 유기상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 로딩함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 수용상 및 상기 유기상을 순차적으로 인접되게 형성하고,

상기 수성 공급상 및 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

상기 단계 a)에 있어서, 상기 원통형 반응기와 상기 내부 로터는 서로 동일한 속도로 회전하고,

상기 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)가 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)보다 큰, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)는 1200 내지 6000 rpm이고, 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)는 800 내지 1000 rpm인, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)가 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)보다 1.2 내지 7.5배 큰, 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 내부 로터의 공통 샤프트의 양단부는 상기 원통형 반응기의 외부에 위치하고,

상기 공통 샤프트의 양단부 각각에 주입 포트(inlet port)가 구비되어 있고,

상기 공통 샤프트의 양단부 중 일단부의 주입 포트를 통하여, 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기의 내부에 주입하고,

상기 공통 샤프트의 양단부 중 타단부의 주입 포트를 통하여, 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기의 내부에 주입하고,

상기 공통 샤프트의 양단부 중 타단부의 주입 포트를 통하여, 상기 유기상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기의 내부에 주입하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 내부 로터의 공통 샤프트에 제1 내부채널(internal channel); 제3 내부채널; 및 제1 내부채널 및 제3 내부채널 사이에 위치하는 제2 내부채널;이 구비되어 있고,

상기 제2 내부채널은 내부 플러그(internal plug)들에 의하여 상기 제1 내부채널 및 제3 내부채널과 격리되어 있고,

상기 제1 내부채널은 상기 공통 샤프트의 일단부의 주입 포트로부터 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기 내의 제1 세그먼트로 이송하기 위한 것이고,

상기 제3 내부채널은 상기 공통 샤프트의 타단부의 주입 포트로부터 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기 내의 제5 세그먼트로 이송하기 위한 것이고,

상기 제2 내부채널은 상기 제3 세그먼트 내의 임펠러에 흡입(sucking)되는 유기상을 상기 원통형 반응기 내의 제1 세그먼트 및 제5 세그먼트에 분배하기 위한 것인, 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 원통형 반응기는 원통형 반응기의 외면(outer surface) 상에 장착된 구동풀리(driving pulley)의 회전력에 의하여 회전되고,

상기 내부 로터는 구동풀리를 공통 샤프트(common shaft)에 추가적으로 장착한 형태이고, 상기 내부 로터는 공통 샤프트에 장착된 구동풀리의 회전력에 의하여 회전되는, 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 원통형 반응기에 포함되는 양단부의 외벽들, 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 투명 플라스틱 재질로 형성되고,

상기 양단부의 외벽들, 제2 내부벽 및 제3 내부벽 각각의 둘레가 탄성 재질의 오링(o-ring)에 의해 밀봉되는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 투명 플라스틱 재질은 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, 상기 탄성 재질의 오링은 플루오로엘라스토머 오링(fluoroelastomer o-ring)인, 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

c) 상기 원통형 반응기의 회전 속도와 상기 내부 로터의 회전 속도를 동일하게 조절하고, 상기 공통 샤프트의 타단부의 주입 포트를 통하여 특정 금속이 함유된 수성 수용상을 샘플링(sampling)하는 단계;를 추가적으로 포함하는, 방법.

청구항 18

회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액(leach solution)으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하기 위한 반응 시스템으로서,

회전 중인 반응기의 내부에서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액을 포함하는 수성 공급상(aqueous feed phase), 수성 공급상의 특정 금속을 선택적으로 추출하기 위한 하나 이상의 유기 추출제(organic extractant)를 포함하되 수성 공급상과 인접되게 형성되는 유기상(organic phase), 및 유기상과 인접되게 형성되는 수성 수용상(aqueous acceptor phase)이 각각 동심층(concentric layer)의 형태로 형성되어 있으며,

유기상의 상기 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하고,

상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않고,

상기 수성 공급상의 pH는 상기 수성 수용상의 pH보다 높은 반응 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기를 회전시키는 구동부;를 포함하고,

회전 중인 상기 원통형 반응기의 내부에, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 상기 원통형 반응기의 내측면에 인접하거나 가까운 순으로 상기 수성 수용상, 상기 유기상 및 상기 수성 공급상이 순차적으로 인접되게 형성되어 있고,

상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

상기 유기상의 밀도는 상기 수성 공급상보다 크고,

상기 원통형 반응기의 회전 속도는 주기적으로 가속 및 감속되는, 반응 시스템.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기의 양단부의 외벽들의 중심 구멍(center hole)을 통과하는 공통 샤프트(common shaft)가 구비된 내부 로터(rotor);를 포함하고,

상기 원통형 반응기 내에서, 상기 양단부 중 일단부에서 타단부를 향하는 방향으로, 제1 내부벽(internal wall), 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽이 순차적으로 배치됨에 따라, 일단부의 외벽과 제1 내부벽 사이의 제1 세그먼트(segment); 제1 내부벽과 제2 내부벽 사이의 제2 세그먼트; 제2 내부벽과 제3 내부벽 사이의 제3 세그먼트; 제3 내부벽과 제4 내부벽 사이의 제4 세그먼트; 및 제4 내부벽과 타단부의 외벽 사이의 제5 세그먼

트;가 구비되고,

상기 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 상기 공통 샤프트가 통과하는 중심 구멍을 구비하고, 상기 제2 내부벽 및 제3 내부벽 각각은 하나의 방사형 위치에 구멍들을 구비하고, 상기 제1 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 2개의 구분되는 방사형 위치들 각각에 구멍들을 구비하고,

상기 내부 로터는 2개의 프로펠러(propeller)들 및 하나의 임펠러(impeller)를 상기 공통 샤프트(common shaft)에 장착한 형태이고, 상기 2개의 프로펠러(propeller)들은 각각 상기 제1 세그먼트 및 상기 제5 세그먼트 내에 위치하고, 상기 하나의 임펠러는 상기 제3 세그먼트 내에 위치하고,

상기 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트 내에서, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 공급상 및 상기 유기상이 순차적으로 인접되게 형성되어 있고,

상기 제3 세그먼트 내에서, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접되게 상기 유기상이 형성되어 있고,

상기 제4 세그먼트 및 제5 세그먼트 내에서, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 수용상 및 상기 유기상이 순차적으로 인접되게 형성되어 있고,

상기 수성 공급상 및 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

상기 원통형 반응기의 회전 속도가 상기 내부 로터의 회전 속도보다 크게 조절되는, 반응 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액(leach solution)으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하기 위한 반응 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 본 출원인은 선행 특허문헌 1 및 비특허문헌 1에 의하여, 회전 반응기 내에서 비혼화성인 액상 동심층들의 적층 구조를 형성하는 반응 방법 및 회전 반응기 내에서 형성되는 비혼화성인 액상 동심층들을 포함하는 반응 시스템을 공개한 바 있다. 상기 특허문헌 1 및 비특허문헌 1에 의하면, 액상 동심층들의 전체적 적층 구조를 손상시키지 않으면서 특정 동심층에 추출 및 혼화성 물질 추가 등의 변형을 가할 수 있는 장점이 확인되며, 또한 시간 및 공간적 측면에서 다단계 반응을 효율적으로 진행할 수 있는 장점도 확인된다.

[0004] 한편, 리튬이온전지는 충전과 방전을 할 수 있는 전지의 한 종류로서, 높은 에너지 밀도 등으로 인하여 휴대용 전자기기, 전기자동차 및 그리드 에너지 저장장치 등에 폭넓게 사용되며, 그 수요는 앞으로도 더욱 증가할 전망이다.

[0005] 이에 따라, 리튬이온전지 폐기물이 증가함에 따른 환경 및 안전 문제를 고려하여, 폐리튬이온전지에서 코발트 및 망간과 같은 유가 금속을 추출하여 재활용하는 기술에도 관심이 모아지고 있다.

[0006] 그러나, 폐리튬이온전지의 유가 금속을 재활용하기 위한 종래의 기술들에 대하여 살피면, 일반적으로 복잡하고 비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 특히, 다수의 반응기를 사용하는 종래의 기술들에 있어서는, 각각의 반응기에 있어서 반응 조건이 세밀하게 조절되어야 하는 관계로, 전반적으로 재활용 공정이 복잡해짐에 따라 공정 비용 역시 크게 증가할 수 있다. 또한, 반응기 내에서 분리막을 사용하는 종래의 기술들에 있어서는, 반응기의 강한 교반에 의하여 분리막이 불안정해지는 문제가 발생할 수 있다.

[0007] 따라서, 종래의 기술들에 대비하여 경제적이고 안정한 형태를 구비함과 동시에, 폐리튬이온전지의 유가 금속에 대한 높은 추출 속도를 달성할 수 있는 새로운 기술이 요구되는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 KR 10-2020-0091358 A

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 1. Cybulski, O. et al. Concentric liquid reactors for chemical synthesis and separation. Nature 586, 57-63 (2020).

(비특허문헌 0002) 2. Kim, K., Raymond, D., Candeago, R. & Su, X. Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control. Nat. Commun. 12, 1-10 (2021).

(비특허문헌 0003) 3. Chagnes, A. & Pospiech, B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 1191-1199 (2013).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하는 특정 방법 및 반응 시스템을 통하여, 시간 및 공간적 측면에서 특정 금속을 효율적으로 분리할 수 있는 기반을 제공하고자 한다.

[0011] 특히, 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 폐리튬이온전지의 침출용액으로부터 특정 유가 금속을 선택적으로 분리하는 특정 방법 및 반응 시스템을 통하여, 시간 및 공간적 측면에서 특정 유가 금속을 효율적으로 분리할 수 있는 기반을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적 달성을 위하여, 본 발명은 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액(leach solution)으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하는 방법으로서,

[0013] a) 회전 중인 반응기의 내부에서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액을 포함하는 수성 공급상(aqueous feed phase), 수성 공급상의 특정 금속을 선택적으로 추출하기 위한 하나 이상의 유기 추출제(organic extractant)를 포함하되 수성 공급상과 인접되게 형성되는 유기상(organic phase), 및 유기상과 인접되게 형성되는 수성 수용상(aqueous acceptor phase)을 각각 동심층(concentric layer)의 형태로 형성하는 단계; 및

[0014] b) 유기상의 상기 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하는 단계;를 포함하고,

[0015] 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0016] 상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않고,

[0017] 상기 수성 공급상의 pH는 상기 수성 수용상의 pH보다 높은 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액(leach solution)으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하기 위한 반응 시스템으로서,

[0020] 회전 중인 반응기의 내부에서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액을 포함하는 수성 공급상(aqueous feed phase), 수성 공급상의 특정 금속을 선택적으로 추출하기 위한 하나 이상의 유기 추출제(organic extractant)를 포함하되 수성 공급상과 인접되게 형성되는 유기상(organic phase), 및 유기상과 인접되게 형성되는 수성 수용상(aqueous acceptor phase)이 각각 동심층(concentric layer)의 형태로 형성되어 있으며,

[0021] 유기상의 상기 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하고,

[0022] 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0023] 상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않고,

[0024] 상기 수성 공급상의 pH는 상기 수성 수용상의 pH보다 높은 반응 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 회전 반응기를 이용하는 본 발명의 방법 및 반응 시스템은 금속 혼합물을 함유하는 침출용액으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하기 위한 것으로서, 시간 및 공간적 측면에서 특정 금속을 효율적으로 분리할 수 있는 장점이 있다.

[0026] 구체적으로, 본 발명의 방법 및 반응 시스템에 의하면, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액에 대하여 낮은 농도의 추출제를 사용한다 하더라도, 우수한 분리 속도를 확보할 수 있을 뿐만 아니라 분리 대상에 대한 고선택성도 확보할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법 및 반응 시스템은 기본적으로 하나의 반응기를 사용하고, 상기 반응기 내에서 별도의 분리막을 장착하지 않으므로, 금속 혼합물의 선택적 분리에 관한 종래의 기술들에 대비하여 경제적이고 안정한 형태도 구비할 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로, 폐리튬이온전지의 침출용액으로부터 특정 유가 금속을 선택적으로 분리하는데 있어서도, 본 발명의 방법 및 반응 시스템은 매우 효과적이다. 먼저, 폐리튬이온전지의 침출용액에 대하여, 종래의 관련 기술들보다 훨씬 낮은 농도의 추출제를 사용한다 하더라도, 우수한 분리 속도를 달성할 수 있다. 특히, 본 발명의 방법 및 반응 시스템의 구체적 양태에 따라, 상기 침출용액에 대한 전례없는 우수한 분리 속도도 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 방법의 구체적 제1 실시양태의 비제한적인 일례에 관한 것으로, 회전 반응기와 액상 동심층들의 적층 구조를 설명하기 위한 단면도(1-(a)) 및 요부 평면도(1-(b))를 나타낸다.

도 2에서, 도 2-(a)는 본 발명의 방법의 구체적 제2 실시양태의 비교반 모드를 나타낸다. 도 2-(b)는 도 2-(a)의 비교반 모드에 의한 회전 반응기의 측면도(회전축을 따라)를 나타낸다. 도 2-(c)는 본 발명의 방법의 구체적 제2 실시양태의 교반 모드의 메커니즘을 나타낸다.

도 3에서, 도 3-(a)는 본 발명의 방법의 구체적 제2 실시양태에 사용되는 회전 반응기의 일례를 나타낸다. 도 3-(b)는 본 발명의 방법의 구체적 제2 실시양태의 회전 반응기에 포함되는 원통형 반응기의 일례의 구조 및 형태를 나타낸다. 도 3-(c)는 본 발명의 방법의 구체적 제2 실시양태의 회전 반응기에 포함되는 내부 로터의 일례의 구조 및 형태를 나타낸다.

도 4에서, 도 4-(a) 및 도 4-(b)는 본 발명의 실시예 1의 반응 도식도를 나타낸다. 도 4-(c)는 실시예 1의 셔틀링 처리 전의 수성 공급상의 금속 분포도를 나타내고, 또한 셔틀링 처리된 각 액상의 금속 분포도도 나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시예 3의 반응 도식도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0031] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본 발명은 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액(leach solution)으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하는 방법으로서,

[0034] a) 회전 중인 반응기의 내부에서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액을 포함하는 수성 공급상(aqueous feed phase), 수성 공급상의 특정 금속을 선택적으로 추출하기 위한 하나 이상의 유기 추출제(organic extractant)를 포함하되 수성 공급상과 인접되게 형성되는 유기상(organic phase), 및 유기상과 인접되게 형성되는 수성 수용상(aqueous acceptor phase)을 각각 동심층(concentric layer)의 형태로 형성하는 단계; 및

[0035] b) 유기상의 상기 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하는 단계;를 포함하고,

[0036] 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0037] 상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않고,

[0038] 상기 수성 공급상의 pH는 상기 수성 수용상의 pH보다 높은 방법을 제공한다.

[0039] 상기 방법에 있어서, 회전 반응기의 형태로는 원통형 반응기가 비제한적으로 예시될 수 있다. 다만, 회전 중인 반응기의 내부에서 상기 수성 공급상, 상기 유기상 및 상기 수성 수용상을 동심층의 형태로 형성할 수 있는 구역이 구비되는 한, 반응기 형태에는 특별한 제한이 없다.

[0040] 상기 방법에 있어서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액으로부터 선택적 분리되는 특정 금속은 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 또한, 상기 특정 금속의 분리를 위한 유기 추출제는 하나 이상으로, 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 또한, 선택적으로 분리되는 상기 특정 금속은 양이온 및/또는 중성 상태일 수 있다.

[0041] 상기 방법에 있어서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액에 대하여 살피면, 폐리튬이온전지의 침출용액; 토륨과 우라늄을 포함하는 희토류 원소 광석의 농축 침출액; 디스프로슘, 프라세오디뮴, 테르븀 및 네오디뮴을 포함하는 침출액; 또는 하프늄 및 지르코늄을 포함하는 침출액;으로 비제한적으로 예시될 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0042] 상기 방법의 예시로, 토륨과 우라늄을 포함하는 희토류 원소 광석의 농축 침출액으로부터 토륨과 우라늄을 선택적으로 분리하는 방법이 제공될 수 있으며, 또한 토륨과 우라늄을 추출할 수 있는 공지의 유기 추출제가 사용될 수 있다.

[0043] 상기 방법의 예시로, 디스프로슘, 프라세오디뮴, 테르븀 및 네오디뮴을 포함하는 침출액으로부터 네오디뮴을 분리하는 방법이 제공될 수 있으며, 또한 네오디뮴을 추출할 수 있는 공지의 유기 추출제가 사용될 수 있다.

[0044] 상기 방법의 예시로, 하프늄 및 지르코늄을 포함하는 침출액으로부터 지르코늄을 분리하는 방법이 제공될 수 있으며, 또한 지르코늄을 추출할 수 있는 공지의 유기 추출제가 사용될 수 있다.

[0045] 상기 방법의 바람직한 예시로 폐리튬이온전지의 침출용액의 금속 혼합물로부터 특정 금속을 분리하는 방법이 제공될 수 있으며, 또한 상기 특정 금속을 추출할 수 있는 공지의 유기 추출제가 사용될 수 있다.

[0046] 상기 폐리튬이온전지의 침출용액은 구체적으로 폐리튬이온전지의 양극의 침출용액일 수 있으며, 보다 구체적으로 폐리튬이온전지의 양극 활물질의 침출용액일 수 있다.

[0047] 상기 양극 활물질은 코발트, 망간 및 니켈에서 선택되는 최소한 1종 및 리튬과의 복합 금속 산화물일 수 있으며, 예시적으로 $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2X}$(x=1, 2), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2X}$(0<x<1), 또는 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$) 등일 수 있다.

[0048] 상기 방법의 보다 바람직한 예시로, 폐리튬이온전지의 양극 활물질($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$)의 침출용액으로부터 코발트, 망간 및 니켈 중 적어도 하나 이상을 선택적으로 분리하는 방법이 제공될 수 있으며, 또한 코발트, 망간 및 니켈 중 적어도 하나 이상을 추출할 수 있는 공지의 유기 추출제가 사용될 수 있다.

[0049] 상기 방법의 가장 바람직한 예시로, 폐리튬이온전지의 양극 활물질($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$)의 침출용액으로부터 코발트 및 망간을 선택적으로 분리하는 방법이 제공될 수 있으며, 또한 코발트 및 망간을 추출할 수 있는 공지의 유기 추출제가 사용될 수 있다. 이때, 상기 유기 추출제는 바람직하게 인계 추출제일 수 있으며, 예시적으로 Cyanex 301(비스(2,4,4-트리메틸펜틸)디티오포스핀산), Cyanex 272(비스(2,4,4-트리메틸펜

틸)포스핀산), PC88A(2-에틸헥실 인산 모노-2-에틸헥실 에스테르) 및 D2EHPA(디-2-에틸헥실인산) 중 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0050] 상기 폐리튬이온전지의 양극 활물질의 침출용액은 바람직하게 산침출용액이고, 구체적으로 선행 비특허문헌 2 및 3의 기재들로 예시되는 공지의 방법에 의하여 제조될 수 있다. 보다 구체적으로, 리튬이온전지를 방전시키고, 방전된 리튬이온전지를 해체하여 양극을 분리하고, 분리된 양극으로부터 양극 활물질을 다시 분리하고, 산 용액을 사용하여 분리된 양극 활물질을 산침출하여 산침출용액을 제조할 수 있다. 이때, 상기 산 용액에 있어서, 황산, 질산 또는 염산 등으로 예시되는 산의 농도는 1 내지 8M일 수 있다. 특히, 바람직하게는, 산 용액과 환원제를 함께 사용하여, 환원 분위기 하에서 상기 산침출을 진행할 수 있다. 상기 환원제로 바람직하게 과산화수소가 사용될 수 있으며, 이때 과산화수소의 농도는 바람직하게 2 내지 10 vol%일 수 있다.

[0051] 상기 방법에 있어서, 회전 중인 반응기의 내부에서, 상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않는다. 또한, 회전 중인 반응기의 내부에서, 상기 수성 공급상과 상기 유기상은 서로 인접되게 형성되므로, 상기 수성 공급상과 상기 유기상 사이에는 막(membrane)이 구비되지 않는다. 또한, 회전 중인 반응기의 내부에서, 상기 유기상 및 상기 수성 수용상 역시 서로 인접되게 형성되므로, 상기 유기상 및 상기 수성 수용상 사이에도 막이 구비되지 않는다.

[0052] 상기 방법에 있어서, 유기상의 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하게 된다. 이때, 유기 추출제 분자는 수성 공급상/유기상 계면 및 유기상/수성 수용상 계면 사이를 여러 번 셔틀(shuttle)할 수 있으며, 각 추출제 분자는 최대 10개의 금속 이온을 전달할 수 있다. 즉, 회전 중인 반응기의 내부에서 수성 공급상, 유기상 및 수성 수용상은 안정된 동심층의 형태로 형성되어 있고, 또한 수성 공급상과 수성 수용상 사이의 pH 차이도 구비되므로, 각 추출제 분자는 상기 양 계면 사이를 여러 번 순환함으로서 수성 공급상으로부터 원하는 특정 금속을 점차적으로 추출하여 수성 수용상으로 전달할 수 있다. 따라서, 상기 방법은 상기 셔틀링(shuttling) 작용에 의하여, 고농축의 공급상에 대하여도 낮은 농도의 추출제를 효과적으로 사용할 수 있으며, 또한 우수한 추출/분리 속도를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 분리 대상에 대한 고선택성도 제공할 수 있다.

[0053] 보다 구체적으로, 유기상의 유기 추출제는 바람직하게 양성자를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 수성 공급상/유기상 계면에서 추출제 분자는 양성자를 금속 양이온과 교환함으로서 배위 종(coordinated species)을 형성할 수 있다. 또한, 상기 형성된 배위 종은 유기상을 통해 이동하여 유기상/수성 수용상 계면에 도달하면, 금속을 수성 수용상에 흘려 보냄으로서 금속을 수성 수용상의 양성자와 교환할 수 있다. 이때, 수성 공급상에서 수성 수용상으로 특정 금속을 전달하는 것은 반대 방향으로의 양성자의 구배와 흐름에 의하여 구동되는 것으로 해석될 수 있다. 상기 양성자를 포함하는 유기 추출제의 비제한적인 일례는 Cyanex 301, Cyanex 272, PC88A 및 D2EHPA 중 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0054] 그러므로, 상기 방법에 있어서, 유기상은 유기용매; 및 분자 셔틀로 작용하는 유기 추출제;를 포함하는 것으로서 셔틀상(shuttle phase)으로 불릴 수도 있다.

[0055] 상기 방법의 단계 a)에 있어서, 바람직하게, 상기 수성 공급상의 pH는 2 초과 6.8 이하일 수 있으며, 상기 수성 수용상의 pH는 0 이상 1 이하일 수 있다. 상기 방법의 단계 a)에 있어서, 보다 바람직하게, 상기 수성 공급상의 pH는 3 초과 6.5 이하일 수 있으며, 상기 수성 수용상의 pH는 0 이상 0.5 이하일 수 있다. 이때, 상기 수성 수용상은 황산, 질산 또는 염산 등으로 예시되는 산을 포함하며, 구체적으로 5%(w/w) 내지 30%(w/w) 농도의 산을 포함할 수 있다. 또한, 상기 수성 수용상의 밀도가 상기 유기상의 밀도보다 크도록 조절하기 위하여, 선택적으로 상기 수성 수용상에 금속염화물(예: NaCl, CsCl) 등의 밀도조절제를 5%(w/w) 내지 30%(w/w) 농도로 포함시킬 수 있다.

[0056] 또한, 상기 방법의 단계 b)의 셔틀링 과정에서 수성 공급상의 pH가 급격하게 저하될 가능성도 있다. 이에 따라, 적절한 완충제(buffer)가 포함된 수성 공급상의 해당 액상 물질을 사용하여 순차적으로 단계 a) 및 b)를 진행함으로서, 단계 b)의 셔틀링 과정에서 수성 공급상의 pH를 유기 추출제의 pKa와 상응하는 범위로 유지시킬 수 있다. 상기 완충제의 비제한적인 일례는 아세테이트 완충제, 포름산 완충제 및 포르메이트(formate) 완충제 중 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0057] 상기 방법에 있어서, 상기 수성 공급상 : 유기상 : 수성 수용상의 부피비는 바람직하게 1 : 1 내지 2.5 : 1 내지 1.5일 수 있으며, 상기 범위의 부피비는 목적하는 추출 및 분리의 효율 향상에 적합할 수 있다. 또한, 상기 수성 공급상 : 유기상 : 수성 수용상의 부피비는 보다 바람직하게 1 : 1 내지 2 : 1일 수 있으며, 가장 바람직

하게 1 : 2 : 1일 수 있다.

[0058] 상기 방법에 있어서, 상기 유기상에서 상기 유기 추출제의 농도는 비제한적으로 0.5%(v/v) 내지 40%(v/v)일 수 있다. 특히, 상기 방법에 있어서는, 종래의 기술들에 대비하여 비교적 낮은 농도의 유기 추출제를 사용하여도 목적하는 추출/분리를 효과적으로 진행함에 충분할 수 있다. 따라서, 종래의 기술들과 동등 이상의 높은 농도의 유기 추출제를 사용하는 경우 역시 상기 방법의 범위에 포함된다.

[0060] 본 발명의 상기 방법에 기반한 구체적인 제1 실시양태를 살피면,

[0061] 상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기를 회전시키는 구동부;를 포함하고,

[0062] 상기 단계 a)에 있어서, 회전 중인 상기 원통형 반응기의 내부에, 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질, 상기 유기상의 해당 액상 물질, 및 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 주입함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 상기 원통형 반응기의 내측면에 인접하거나 가까운 순으로 상기 수성 수용상, 상기 유기상 및 상기 수성 공급상을 순차적으로 인접되게 형성하고,

[0063] 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0064] 상기 유기상의 밀도는 상기 수성 공급상보다 큰 양태일 수 있다.

[0065] 먼저, 상기 제1 실시양태에 있어서, 회전 중인 원통형 반응기의 내부에서 수성 공급상, 유기상 및 수성 수용상을 동심층의 형태로 형성하는 방법으로 특허문헌 1 및 비특허문헌 1이 참조된다.

[0066] 구체적으로, 제1 실시양태의 비제한적인 일례에 따른 도 1-(a)에서와 같이, 제1 실시양태의 회전 반응기(10)는 원통형 반응기(12); 및 상기 원통형 반응기를 회전시키는 구동부(14);를 포함할 수 있다. 또한, 회전 반응기(10)에 포함되는 원통형 반응기(12)는 바람직하게 중력의 수평 방향으로 배치될 수 있다.

[0067] 제1 실시양태의 상기 원통형 반응기의 내측면(inner side surface)은 원통형 반응기의 내벽(inner wall)에 해당하는 것이다. 특히, 상기 원통형 반응기가 바람직하게 중력의 수평 방향으로 배치되면, 상기 내측면 역시 중력의 수평 방향으로 배치된다.

[0068] 제1 실시양태의 상기 원통형 반응기는 원통 형상의 재질로 이루어질 수 있으며, 상기 재질은 비제한적으로 SiN_x, SiO_2, TiO_2, 쿼츠(Quartz) 및 테플론(Teflon, polytetrafluoroethylene)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0069] 특히, 제1 실시양태에 관한 도 1-(a) 및 1-(b)의 도시에서와 같이, 수성 수용상의 해당 액상 물질, 유기상의 해당 액상 물질 및 수성 공급상의 해당 액상 물질을 순차적으로 원통형 반응기의 내부에 주입하는 경우(밀도 크기: 수성 수용상의 해당 액상 물질 > 유기상의 해당 액상 물질 > 수성 공급상의 해당 액상 물질), 첫 번째로 주입되는 수성 수용상의 해당 액상 물질은 원통형 반응기의 내측면(12)에 인접한 수성 수용상 동심층(1)을 형성하며, 두 번째로 주입되는 유기상의 해당 액상 물질은 수성 수용상 동심층에 인접한 유기상 동심층(2)을 형성하며, 마지막으로 주입되는 수성 공급상의 해당 액상 물질은 유기상 동심층에 인접하면서 반응기의 중심부에 가장 가까운 수성 공급상 동심층(3)을 형성하게 된다. 보다 구체적으로, 원통형 반응기 마개(11)의 중심에 위치한 주입부를 통하여 상기 각각의 액상물질을 원통형 반응기의 내부에 주입할 수 있으며, 비제한적으로 주사기(syringe)를 사용하여 상기 각각의 액상물질을 원통형 반응기 내부의 바닥면 상에 떨어뜨릴 수 있다.

[0070] 제1 실시양태의 원통형 반응기 마개의 재질은 비제한적으로 SiN_x, SiO_2, TiO_2 및 쿼츠(Quartz)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0071] 제1 실시양태에 있어서, 회전 중인 원통형 반응기의 내부에 수성 수용상의 해당 액상 물질, 유기상의 해당 액상 물질 및 수성 공급상의 해당 액상 물질을 순차적으로 주입하는 과정에 의하여, 상기 수성 수용상 동심층과 수성 공급상 동심층이 섞이는 것을 방지할 수 있다.

[0072] 제1 실시양태에 있어서, 회전 중인 원통형 반응기의 내부에 주입되는 액상 물질은 원통형 반응기의 바닥면을 향하여 수직 방향으로 층을 형성함으로서, 액상 동심층을 형성할 수 있다. 또한, 회전 중인 상기 원통형 반응기의 내부에 주입된 액상 물질에 있어서, 회전에 의한 구심력이 액상 물질의 표면 장력보다 우세하면, 동심원 모양의 액상층의 형성에 보다 유리할 수 있다. 따라서, 원통형 반응기의 회전 속도 및 액상 물질의 표면 장력에 대한

적절한 조절이 바람직하다.

[0073] 제1 실시양태에 있어서, 원통형 반응기는 크기에 있어 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 60 내지 200 mm의 내경(internal diameter) 및 5 내지 55 mm의 높이(height)를 갖을 수 있다.

[0074] 제1 실시양태의 단계 a)에 있어서, 각각의 액상 동심층을 형성하기 위한 원통형 반응기의 회전 속도는 바람직하게 700rpm 이상이고, 보다 바람직하게 700rpm 내지 2000rpm이다.

[0075] 제1 실시양태의 단계 a)에 있어서, 회전 중인 원통형 반응기의 내부의 각각의 액상 동심층의 두께는 바람직하게 150 μm 이상이고, 보다 바람직하게 1 내지 10 mm 이다. 액상 동심층의 두께가 150 μm 보다 작으면, 액상 동심층의 안정성이 준안정(metastable) 상태에 불과하게 되므로, 액상 동심층의 일 부분이 붕괴되거나 깨질 수 있다. 따라서, 액상 동심층이 150 μm 이상의 두께를 갖게 하기 위하여는, 주입되는 액상 물질의 밀도, 인접하는 액상 동심층과의 밀도 차 및/또는 액상 동심층의 표면 장력 뿐만 아니라 반응기의 크기 및 회전 속도에 대한 적절한 조절이 바람직하다. 예를 들면, 60 내지 200 mm의 내경 및 5 내지 55 mm의 높이를 갖는 원통형 반응기 내에서, 인접하는 액상 동심층과의 밀도 차를 0.05 kg/L 이상으로 하고 회전 속도를 700rpm 이상으로 조절함으로서, 액상 동심층이 150 μm 이상의 두께를 갖게 할 수도 있다.

[0076] 제1 실시양태에 있어서, 상기 구동부는 원통형 반응기의 내부에 액상 동심층들을 형성하도록, 상기 원통형 반응기를 동축을 중심으로 회전시킨다. 상기 구동부는 일례로 전기 모터(electric motor)일 수 있다.

[0077] 제1 실시양태의 셔틀링 작용을 위한 단계 b)에 있어서, 원통형 반응기가 일정한 속도로만 회전하는 고체 회전(solid-body rotation) 상태에 있을 경우, 수성 공급상/유기상 계면 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 특정 금속에 대한 순수한 확산 전달(purely diffusive transport)이 상대적으로 느리고 비효율적일 수 있다. 따라서, 단계 b)에 있어서, 상기 양 계면 사이에서 특정 금속의 전달을 촉진하기 위하여는, 원통형 반응기의 회전 속도는 주기적으로 가속 및 감속되는 것이 보다 바람직하다. 이에 따라, 상기 원통형 반응기의 회전 속도는 10초 내지 30초 마다 700rpm 내지 2000rpm 사이에서 가속 및 감속될 수 있으며, 보다 구체적으로 20초 마다 750rpm 내지 1500rpm 사이에서 가속 및 감속될 수 있다.

[0079] 본 발명의 상기 방법에 기반한 구체적인 제2 실시양태를 살피면,

[0080] 상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기의 양단부의 외벽들의 중심 구멍(center hole)을 통과하는 공통 샤프트(common shaft)가 구비된 내부 로터(rotor);를 포함하고,

[0081] 상기 원통형 반응기 내에서, 상기 양단부 중 일단부에서 타단부를 향하는 방향으로, 제1 내부벽(internal wall), 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽이 순차적으로 배치됨에 따라, 일단부의 외벽과 제1 내부벽 사이의 제1 세그먼트(segment); 제1 내부벽과 제2 내부벽 사이의 제2 세그먼트; 제2 내부벽과 제3 내부벽 사이의 제3 세그먼트; 제3 내부벽과 제4 내부벽 사이의 제4 세그먼트; 및 제4 내부벽과 타단부의 외벽 사이의 제5 세그먼트;가 구비되고,

[0082] 상기 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 상기 공통 샤프트가 통과하는 중심 구멍을 구비하고, 상기 제2 내부벽 및 제3 내부벽 각각은 하나의 방사형 위치에 구멍들을 구비하고, 상기 제1 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 2개의 구분되는 방사형 위치들 각각에 구멍들을 구비하고,

[0083] 상기 내부 로터는 2개의 프로펠러(propeller)들 및 하나의 임펠러(impeller)를 상기 공통 샤프트(common shaft)에 장착한 형태이고, 상기 2개의 프로펠러(propeller)들은 각각 상기 제1 세그먼트 및 상기 제5 세그먼트 내에 위치하고, 상기 하나의 임펠러는 상기 제3 세그먼트 내에 위치하고,

[0084] 상기 단계 a)에 있어서, 상기 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트 내에서, 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질 및 상기 유기상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 로딩(loading)함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 공급상 및 상기 유기상을 순차적으로 인접되게 형성하고,

[0085] 상기 단계 a)에 있어서, 상기 제3 세그먼트 내에서, 상기 유기상의 해당 액상 물질을 로딩함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접되게 상기 유기상을 형성하고,

[0086] 상기 단계 a)에 있어서, 상기 제4 세그먼트 및 제5 세그먼트 내에서, 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질 및 상기 유기상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 로딩함에 따라, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하

여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 수용상 및 상기 유기상을 순차적으로 인접되게 형성하고,

[0087] 상기 수성 공급상 및 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0088] 상기 단계 a)에 있어서, 상기 원통형 반응기와 상기 내부 로터는 서로 동일한 속도로 회전하고,

[0089] 상기 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)가 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)보다 큰 양태일 수 있다.

[0090] 먼저, 상기 제2 실시양태에 있어서, 회전 중인 원통형 반응기의 내부에서 수성 공급상, 유기상 및 수성 수용상을 동심층의 형태로 형성하는 방법은 특허문헌 1 및 비특허문헌 1과 구분된다.

[0091] 제2 실시양태에 있어서, 도 2의 도시에 의하여 회전 반응기의 구조 및 형태가 구체화될 수 있으며, 회전 반응기에 포함되는 원통형 반응기(20)는 바람직하게 중력의 수직 방향인 수평 방향으로 배치될 수 있다. 원통형 반응기(20)의 양단부의 외벽들(21, 26) 중 일단부의 외벽(21)에서 타단부의 외벽(26)을 향하는 방향으로, 제1 내부벽(internal wall, 22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25)이 순차적으로 배치됨에 따라, 일단부의 외벽(21)과 제1 내부벽(22) 사이의 제1 세그먼트(segment, 28); 제1 내부벽(22)과 제2 내부벽(23) 사이의 제2 세그먼트(29); 제2 내부벽(23)과 제3 내부벽(24) 사이의 제3 세그먼트(30); 제3 내부벽(24)과 제4 내부벽(25) 사이의 제4 세그먼트(31); 및 제4 내부벽(25)과 타단부의 외벽(26) 사이의 제5 세그먼트(32);가 구비되어 있다. 따라서, 제2 실시양태의 원통형 반응기의 내부는 다수의 세그먼트들로 분리되어 있는 것이며, 각각의 세그먼트는 액상 동심층을 차별화된 형태로 형성한다.

[0092] 제2 실시양태의 상기 원통형 반응기의 내측면(inner side surface)은 원통형 반응기의 내벽(inner wall)에 해당하는 것이다. 특히, 상기 원통형 반응기가 바람직하게 중력의 수직 방향으로 배치되면, 상기 내측면 역시 중력의 수직 방향으로 배치된다.

[0093] 구체적으로, 액상 동심층의 형성을 위한 상기 단계 a)에 있어서, 제1 세그먼트(28) 및 제2 세그먼트(29) 내에서, 수성 공급상의 해당 액상 물질 및 유기상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 로딩(loading)함에 따라, 원통형 반응기(20)가 회전하는 원심력에 의하여, 원통형 반응기의 내측면(20)과 인접한 순으로 수성 공급상 및 유기상이 순차적으로 인접되게 형성된다. 또한, 상기 단계 a)에 있어서, 제3 세그먼트(30) 내에서, 유기상의 해당 액상 물질을 로딩함에 따라, 원통형 반응기(20)가 회전하는 원심력에 의하여, 원통형 반응기의 내측면과 인접되게 유기상이 형성된다. 또한, 상기 단계 a)에 있어서, 제4 세그먼트(31) 및 제5 세그먼트(32) 내에서, 수성 수용상의 해당 액상 물질 및 유기상의 해당 액상 물질 순으로 순차적으로 로딩함에 따라, 원통형 반응기(20)가 회전하는 원심력에 의하여, 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 수성 수용상 및 유기상이 순차적으로 인접되게 형성된다.

[0094] 제2 실시양태에 있어서, 액상 동심층들의 형성을 위한 상기 단계 a)는 비교반 모드(non-stirring mode)에서 진행된다. 이때, 비교반 모드는 회전 반응기에 포함되는 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27)가 서로 동일한 속도로 회전함을 의미한다. 비록, 제2 실시양태의 회전 반응기에서 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27)는 동일한 회전 축을 중심으로 서로 독립적으로 회전하지만, 비교반 모드에서는 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27)의 회전 속도가 서로 동일하게 조절된다. 보다 구체적으로, 도 2-(a)는 비교반 모드 하에서 회전 중인 원통형 반응기(20) 내부에서 액상 동심층들이 형성된 형태를 나타낸다. 또한, 비교반 모드의 도 2-(a)에 의한 회전 반응기의 측면도(회전축을 따라)는 도 2-(b)로 도시될 수 있으며, 도 2-(b)에 의하여 원통형 반응기의 내측면에 인접한 순으로 수성상(수성 공급상 또는 수성 수용상) 및 유기상이 동심층의 형태로 형성된 것으로 확인된다.

[0095] 제2 실시양태에 있어서, 원통형 반응기(20)의 양단부의 외벽들(21, 26)의 중심 구멍을 통과하는 공통 샤프트(common shaft)가 상기 내부 로터(27)에 구비되어 있다. 이에 따라, 상기 제1 내부벽(22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25) 각각은 상기 공통 샤프트가 통과하는 중심 구멍을 구비한다. 또한, 상기 제2 내부벽(23) 및 제3 내부벽(24) 각각은 하나의 방사형 위치에 구멍들을 구비하고, 상기 제1 내부벽(22) 및 제4 내부벽(25) 각각은 2개의 구분되는 방사형 위치들 각각에 구멍들을 구비한다. 이때, 방사형 위치는 원통형 반응기(20)의 회전 축(rotation of axis)을 기준으로 한 것이다. 구체적으로, 도 2-(a)의 도시에서와 같이, 상기 제1 내부벽(22) 및 제4 내부벽(25) 각각은 2개의 구분되는 방사형 위치들 각각에 구멍들을 구비함으로서, 수성상(수성 공급상 또는 수성 수용상)과 유기상이 모두 투과할 수 있게 한다. 반면에, 도 2-(a)의 도시에서와 같이, 상기 제2 내부벽(23) 및 제3 내부벽(24) 각각은 하나의 특정한 방사형 위치에 구멍들을 구비함으로서, 유기상만 투과할 수 있게 한다. 따라서, 수성 공급상 및 수성 수용상은 각각 제1-2 세그먼트(28, 29) 및 제4-5 세그먼트

(31, 32) 내로 제한되지만, 유기상은 모든 세그먼트들 내에 분포하게 된다.

[0096] 제2 실시양태에 있어서, 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27)를 포함하는 회전 반응기의 구조 및 형태는 도 2 및 도 3의 도시를 종합 시 보다 구체화될 수 있다. 먼저, 도 3-(a)는 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27)를 모두 구비한 회전 반응기의 일례에 관한 것이며, 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27) 모두 볼 베어링(ball bearing, 33)을 통하여 고정 프레임(static frame)에 의하여 지지될 수 있다.

[0097] 도 3-(b)는 원통형 반응기(20)의 구조 및 형태를 보다 구체화한 것으로서, 양단부의 외벽들(21, 26), 제1 내부벽(22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25) 각각의 구조 및 형태를 보다 구체화할 수 있다. 이때, 양단부의 외벽들(21, 26), 제1 내부벽(22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25) 각각의 평면 형상은 원형일 수 있으며, 추가적으로 1 내부벽(22) 및 제4 내부벽(25)의 둘레(circumference)에는 반원형 절개부(semicircular incision)들이 형성되어 있을 수 있다. 이때, 원통형 반응기(20) 내에서, 1 내부벽(22) 및 제4 내부벽(25)의 둘레에 형성된 반원형 절개부들은 수성상의 투과를 위한 방사형 위치(radial position)의 구멍들로도 작용할 수 있다. 한편, 원통형 반응기(20)에는 반응기의 분해 및 조립에 필요한 다수의 액세서리 볼트(accessory bolt, 예시적으로 35)가 장착될 수 있으며, 하나 이상의 액세서리 볼트에는 반응기 내부의 공기압과 대기압 사이의 평형을 이루기 위한 통기 바늘(venting needle, 36)이 추가로 장착될 수 있다.

[0098] 도 3-(c)에 의하면, 상기 내부 로터(27)는 2개의 프로펠러들(propeller, 38, 40) 및 하나의 임펠러(impeller, 39)를 공통 샤프트에 장착한 형태이다. 원통형 반응기(20) 내에서, 상기 2개의 프로펠러들(38, 40)은 각각 상기 제1 세그먼트(28) 및 상기 제5 세그먼트(32) 내에 위치하고, 상기 하나의 임펠러(39)는 상기 제3 세그먼트(30) 내에 위치한다.

[0099] 상기 내부 로터(27)의 공통 샤프트의 재질은 바람직하게 내산성 강철(acid resistant steel)일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0100] 특히, 제2 실시양태에 있어서는, 원통형 반응기(20) 내부에 형성된 수성 공급상 및 수성 수용상의 밀도가 공통적으로 유기상의 밀도보다 크기만 하면 된다. 따라서, 제2 실시양태에서는 제1 실시양태에서와 같이 '수성 수용상 > 유기상 > 수성 공급상' 순으로 단조롭게 밀도를 증가시킬 필요는 없다.

[0101] 제2 실시양태의 셔틀링 작용을 위한 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기(20)의 회전 속도(ω_0)는 상기 내부 로터(27)의 회전 속도(ω_1)보다 크게 조절된다. 이에 따라, 상기 단계 b)는 교반 모드(stirring mode)에서 진행됨으로서, 목적하는 추출/분리를 본격적으로 진행한다.

[0102] 구체적으로, 상기 교반 모드의 메커니즘을 나타내는 도 2-(c)의 도시에 의하면, 유기상은 제3 세그먼트(30)내의 임펠러(39)에 흡입(sucking)되고, 흡입된 유기상은 내부 로터(27)의 공통 샤프트의 내부채널을 통하여 제1 세그먼트(28) 및 제5 세그먼트(32)로 각각 펌핑(pumping)된다. 이에 따라, 제1 세그먼트(28) 내의 프로펠러(38)의 교반에 의하여 유기상이 수성 공급상과 유화(emulsify)되어 에멀젼(emulsion)이 형성되고, 상기 형성된 에멀젼이 상기 프로펠러(38)에 의하여 인접한 제2 세그먼트(29)로 펌핑(pumping)되고, 제2 세그먼트(29) 내에서 원심력에 의하여 에멀젼이 유기상과 수성 공급상으로 다시 분리되고, 상기 분리된 수성 공급상이 다시 제1 세그먼트(28)로 돌아가게 된다. 동시에, 제5 세그먼트(32) 내의 프로펠러(40)의 교반에 의하여 유기상이 수성 수용상과 유화되어 에멀젼(emulsion)이 형성되고, 상기 형성된 에멀젼이 상기 프로펠러(40)에 의하여 인접한 제4 세그먼트(31)로 펌핑(pumping)되고, 제4 세그먼트(31) 내에서 원심력에 의하여 에멀젼이 유기상과 수성 수용상으로 다시 분리되고, 상기 분리된 수성 수용상이 다시 제5 세그먼트(32)로 돌아가게 된다. 또한, 유기상은 제3 세그먼트(30)내의 임펠러(39)에 추가 흡입되고, 내부 로터(27)의 공통 샤프트의 내부채널을 통하여 제1 세그먼트(28) 및 제5 세그먼트(32)로 각각 재분배된다. 즉, 상기 방식에 의하여, 제1 세그먼트(28)와 제2 세그먼트(29) 사이 및 제4 세그먼트(31)와 제5 세그먼트(32) 사이에서 액체가 강하게 순환되고, 내부 로터(27)의 공통 샤프트의 내부채널을 통하여 유기상이 제1 세그먼트(28) 및 제5 세그먼트(32)로 다시 펌핑된다. 따라서, 상기 방식에 의하여, 수성 공급상 및 수성 수용상은 각각 제1-2 세그먼트(28, 29) 및 제4-5 세그먼트(31, 32) 내로 제한되는 반면에, 유기상은 모든 세그먼트들 내에 분포하므로(또한 세그먼트들 사이를 순환하므로) 상기 두 수성상과 함께 강하게 교반될 수 있다. 특히, 유화가 적용되는 상기 방식에 의하면, 액상 간의 계면의 면적이 늘어날 수 있고, 또한 상(phase) 근처 및 상(phase) 내부에서의 혼합이 더욱 향상될 수 있으므로, 수성 공급상/유기상 계면 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 셔틀링 시간을 보다 효과적으로 단축할 수 있다.

[0103] 제2 실시양태의 단계 b)에 있어서, 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)는 바람직하게 1200 내지 6000 rpm일

수 있고, 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)는 바람직하게 800 내지 1000 rpm일 수 있다. 또한, 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)는 보다 바람직하게 1500 내지 4000 rpm일 수 있다.

[0104] 제2 실시양태의 단계 b)에 있어서, 바람직하게 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)는 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)보다 1.2 내지 7.5배 클 수 있다. 또한, 보다 바람직하게 상기 원통형 반응기의 회전 속도(ω_0)는 상기 내부 로터의 회전 속도(ω_1)보다 1.5 내지 5배 클 수 있다.

[0105] 제2 실시양태에 있어서, 상기 내부 로터의 공통 샤프트의 양단부는 상기 원통형 반응기의 외부에 위치할 수 있고, 상기 공통 샤프트의 양단부 각각에 주입 포트(inlet port)가 구비되어 있을 수 있고, 상기 공통 샤프트의 양단부 중 일단부의 주입 포트를 통하여 수성 공급상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기의 내부에 주입할 수 있고, 상기 공통 샤프트의 양단부 중 타단부의 주입 포트를 통하여 수성 수용상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기의 내부에 주입할 수 있고, 상기 공통 샤프트의 양단부 중 타단부의 주입 포트를 통하여, 상기 유기상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기의 내부에 주입할 수 있다.

[0106] 보다 구체적으로, 도 3-(c)의 도시에 의하면, 내부 로터(27)의 공통 샤프트의 양단부(37, 42) 각각에 주입 포트가 구비될 수 있다. 또한, 도 3-(a) 및 3-(b)의 도시까지 추가로 살피면, 내부 로터(27)와 원통형 반응기(20)의 조합된 구조에 있어서, 상기 양단부(37, 42)는 원통형 반응기(20)의 외부에 위치할 수 있다. 또한, 제2 실시양태의 단계 a)의 진행에 있어서, 상기 양단부(37, 42)중 일단부(37)의 주입 포트를 통하여 수성 공급상의 해당 액상 물질을 원통형 반응기(20)의 내부에 주입할 수 있고, 타단부(42)의 주입 포트를 통하여 수성 수용상의 해당 액상 물질을 원통형 반응기(20)의 내부에 주입할 수 있다.

[0107] 제2 실시양태에 있어서, 상기 내부 로터의 공통 샤프트에 제1 내부채널(internal channel); 제3 내부채널; 및 제1 내부채널 및 제3 내부채널 사이에 위치하는 제2 내부채널;이 구비되어 있을 수 있고, 상기 제2 내부채널은 내부 플러그(internal plug)들에 의하여 상기 제1 내부채널 및 제3 내부채널과 격리되어 있을 수 있고, 상기 제1 내부채널은 상기 공통 샤프트의 일단부의 주입 포트로부터 상기 수성 공급상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기 내의 제1 세그먼트로 이송하기 위한 것일 수 있고, 상기 제3 내부채널은 상기 공통 샤프트의 타단부의 주입 포트로부터 상기 수성 수용상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기 내의 제5 세그먼트로 이송하기 위한 것일 수 있고, 상기 제2 내부채널은 상기 제3 세그먼트 내의 임펠러에 흡입(sucking)되는 유기상을 상기 원통형 반응기 내의 제1 세그먼트 및 제5 세그먼트에 분배하기 위한 것일 수 있다.

[0108] 보다 구체적으로, 도 3-(c)의 도시에 의하면, 내부 로터(27)의 공통 샤프트에는 제1 내부채널(47); 제3 내부채널(50); 및 제1 내부채널(47) 및 제3 내부채널(50) 사이에 위치하는 제2 내부채널(48, 49);이 구비될 수 있고, 상기 제2 내부채널(48, 49)은 내부 플러그(43, 44)들에 의하여 상기 제1 내부채널(47) 및 제3 내부채널(50)과 격리되어 있을 수 있다. 또한, 제2 실시양태의 단계 a)의 진행에 있어서, 상기 제1 내부채널(47)은 상기 공통 샤프트의 일단부(37)의 주입 포트로부터 수성 공급상의 해당 액상 물질을 원통형 반응기(20) 내의 제1 세그먼트(28)로 이송하기 위한 것일 수 있고, 상기 제3 내부채널(50)은 상기 공통 샤프트의 타단부(42)의 주입 포트로부터 수성 수용상의 해당 액상 물질을 상기 원통형 반응기(20) 내의 제5 세그먼트(32)로 이송하기 위한 것일 수 있다. 또한, 제2 실시양태의 단계 b)의 교반 모드의 진행에 있어서, 상기 제2 내부채널(48, 49)은 제3 세그먼트(30) 내의 임펠러(39)에 흡입되는 유기상을 오리피스(orifice, 45, 46)를 통하여 제1 세그먼트(28) 및 제5 세그먼트(32)에 분배하기 위한 것일 수 있다.

[0109] 보다 더욱 구체적으로, 제2 실시양태의 단계 a)에서, 상기 제1 내부채널(47)을 통하여 상기 공통 샤프트의 일단부(37)의 주입 포트로부터 수성 공급상의 해당 액상 물질이 원통형 반응기(20) 내의 제1 세그먼트(28)로 이송되고, 제1 세그먼트(28) 내에서 원통형 반응기(20)가 회전하는 원심력에 의하여 원통형 반응기(20)의 내측면과 인접하게 수성 공급상이 형성되고, 형성된 수성 공급상은 제1 내부벽(22)의 방사형 위치의 구멍들(반응기의 내측면에 보다 가까운 것들)을 투과하여 제2 세그먼트(29)의 반응기 내측면의 인접 부분에까지 분포할 수 있다. 또한, 상기 제3 내부채널(50)을 통하여 상기 공통 샤프트의 타단부(42)의 주입 포트로부터 수성 수용상의 해당 액상 물질이 원통형 반응기(20) 내의 제5 세그먼트(32)로 이송되고, 제5 세그먼트(32) 내에서 원통형 반응기(20)가 회전하는 원심력에 의하여 원통형 반응기(20)의 내측면과 인접하게 수성 수용상이 형성되고, 형성된 수성 수용상은 제4 내부벽(25)의 방사형 위치의 구멍들(반응기의 내측면에 보다 가까운 것들)을 투과하여 제4 세그먼트(31)의 반응기 내측면의 인접 부분에까지 분포할 수 있다. 이러한 방식에 의하여 원통형 반응기(20) 내에서 수성 공급상 및 수성 수용상이 형성되고, 상기 공통 샤프트의 타단부(42)의 주입 포트로부터 유기상의 해당 액상 물질이 원통형 반응기(20) 내의 제5 세그먼트(32)로 이송되고, 제5 세그먼트(32) 내에서 원통형 반응기(20)가

회전하는 원심력에 의하여 수성 수용상과 인접되게 유기상이 형성되고, 형성된 유기상은 제4 내부벽(25), 제3 내부벽(24), 제2 내부벽(23) 및 제1 내부벽(22)의 방사형 위치의 구멍들(제1 내부벽 및 제4 내부벽의 경우, 벽의 중심 구멍에 보다 가까운 것들)을 투과하여 모든 세그먼트들 내에 분포할 수 있다.

[0110] 제2 실시양태에 관한 도 3-(b)에 의하면, 원통형 반응기(20)의 외면(outer surface) 상에는 구동풀리(driving pulley, 34)가 장착될 수 있으며, 상기 원통형 반응기(20)는 상기 구동풀리의 회전력에 의하여 회전될 수 있다. 또한, 도 3-(c)에 의하면, 내부 로터(27)의 공통 샤프트에는 구동풀리(41)가 추가로 장착될 수 있으며, 이때 상기 내부 로터(27)는 공통 샤프트에 장착된 구동풀리(41)의 회전력에 의하여 회전될 수 있다. 따라서, 원통형 반응기(20)와 내부 로터(27)는 각각의 구동풀리(34, 41)에 연결된 각각의 전기 모터에 의하여, 서로 독립적으로 회전될 수 있다.

[0111] 제2 실시양태에 있어서, 상기 원통형 반응기에 포함되는 양단부의 외벽들, 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 투명 플라스틱 재질로 형성될 수 있으며, 상기 양단부의 외벽들, 제2 내부벽 및 제3 내부벽 각각의 둘레가 탄성 재질의 오링(o-ring)에 의해 밀봉될 수 있다. 또한, 상기 투명 플라스틱 재질은 비제한적으로 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 탄성 재질의 오링은 비제한적으로 플루오로엘라스토머 오링(fluoroelastomer o-ring)일 수 있다. 특히, 상기 재질의 양단부의 외벽들, 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽을 구비하는 원통형 반응기는 전체적으로 투명 재질로 형성된 것일 수 있다. 따라서, 원통형 반응기가 전체적으로 투명 재질로 형성된 것이라면, 육안에 의하여 반응 상태의 관찰도 가능하다.

[0112] 제2 실시양태에 있어서, 상기 원통형 반응기는 크기에 있어 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 60 내지 75 ㎜의 내경(internal diameter), 80 내지 95 ㎜의 외경(external diameter) 및 250 내지 350 ㎜의 길이(length)를 갖을 수 있다. 한편, 상기 공통 샤프트 역시 크기에 있어 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 8 내지 20 ㎜의 직경(diameter) 및 380 내지 450 ㎜의 길이를 갖을 수 있다. 또한, 상기 공통 샤프트의 내부채널의 폭(width)은 3 내지 5 ㎜일 수 있다.

[0113] 또한, 제2 실시양태에 있어서, 단계 b)의 진행 후, c) 상기 원통형 반응기의 회전 속도와 상기 내부 로터의 회전 속도를 동일하게 조절하고, 상기 공통 샤프트의 타단부의 주입 포트를 통하여 특정 금속이 함유된 수성 수용상을 샘플링(sampling)하는 단계;를 추가적으로 진행할 수 있다. 보다 구체적으로, 교반 모드의 단계 b)에 의하여 목적하는 추출/분리가 완료되면, 비교반 모드로 전환한 상태에서 상기 공통 샤프트의 타단부(42)의 주입 포트를 통하여 특정 금속이 함유된 수성 수용상을 샘플링할 수 있다.

[0115] 나아가, 본 발명의 상기 방법에 의하여, 회전 반응기를 이용하여 금속 혼합물을 함유하는 침출용액으로부터 특정 금속을 선택적으로 분리하기 위한 반응 시스템이 형성된다.

[0116] 상기 반응 시스템은,

[0117] 회전 중인 반응기의 내부에서, 금속 혼합물을 함유하는 침출용액을 포함하는 수성 공급상(aqueous feed phase), 수성 공급상의 특정 금속을 선택적으로 추출하기 위한 하나 이상의 유기 추출제(organic extractant)를 포함하되 수성 공급상과 인접되게 형성되는 유기상(organic phase), 및 유기상과 인접되게 형성되는 수성 수용상(aqueous acceptor phase)이 각각 동심층(concentric layer)의 형태로 형성되어 있으며,

[0118] 유기상의 상기 유기 추출제가 수성 공급상/유기상 계면(interface) 및 유기상/수성 수용상 계면 사이에서 분자 셔틀(shuttle)로 작용함으로서, 수성 공급상의 특정 금속을 수성 수용상으로 전달하고,

[0119] 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0120] 상기 수성 공급상과 상기 수성 수용상은 서로 인접되게 형성되지 않고,

[0121] 상기 수성 공급상의 pH는 상기 수성 수용상의 pH보다 높은 반응 시스템이다.

[0122] 본 발명의 상기 반응 시스템에 기반한 구체적인 제1 실시양태를 살피면,

[0123] 상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기를 회전시키는 구동부;를 포함하고,

[0124] 회전 중인 상기 원통형 반응기의 내부에, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 상기 원통형 반응기의 내측면에 인접하거나 가까운 순으로 상기 수성 수용상, 상기 유기상 및 상기 수성 공급상이 순차적으로 인접

되게 형성되어 있고,

[0125] 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0126] 상기 유기상의 밀도는 상기 수성 공급상보다 크고,

[0127] 상기 원통형 반응기의 회전 속도는 주기적으로 가속 및 감속되는 양태일 수 있다.

[0128] 본 발명의 상기 반응 시스템에 기반한 구체적인 제2 실시양태를 살피면,

[0129] 상기 회전 반응기는 원통형 반응기; 및 상기 원통형 반응기의 양단부의 외벽들의 중심 구멍(center hole)을 통과하는 공통 샤프트(common shaft)가 구비된 내부 로터(rotor);를 포함하고,

[0130] 상기 원통형 반응기 내에서, 상기 양단부 중 일단부에서 타단부를 향하는 방향으로, 제1 내부벽(internal wall), 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽이 순차적으로 배치됨에 따라, 일단부의 외벽과 제1 내부벽 사이의 제1 세그먼트(segment); 제1 내부벽과 제2 내부벽 사이의 제2 세그먼트; 제2 내부벽과 제3 내부벽 사이의 제3 세그먼트; 제3 내부벽과 제4 내부벽 사이의 제4 세그먼트; 및 제4 내부벽과 타단부의 외벽 사이의 제5 세그먼트;가 구비되고,

[0131] 상기 제1 내부벽, 제2 내부벽, 제3 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 상기 공통 샤프트가 통과하는 중심 구멍을 구비하고, 상기 제2 내부벽 및 제3 내부벽 각각은 하나의 방사형 위치에 구멍들을 구비하고, 상기 제1 내부벽 및 제4 내부벽 각각은 2개의 구분되는 방사형 위치들 각각에 구멍들을 구비하고,

[0132] 상기 내부 로터는 2개의 프로펠러(propeller)들 및 하나의 임펠러(impeller)를 상기 공통 샤프트(common shaft)에 장착한 형태이고, 상기 2개의 프로펠러(propeller)들은 각각 상기 제1 세그먼트 및 상기 제5 세그먼트 내에 위치하고, 상기 하나의 임펠러는 상기 제3 세그먼트 내에 위치하고,

[0133] 상기 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트 내에서, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 공급상 및 상기 유기상이 순차적으로 인접되게 형성되어 있고,

[0134] 상기 제3 세그먼트 내에서, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접되게 상기 유기상이 형성되어 있고,

[0135] 상기 제4 세그먼트 및 제5 세그먼트 내에서, 상기 원통형 반응기가 회전하는 원심력에 의하여, 상기 원통형 반응기의 내측면과 인접한 순으로 상기 수성 수용상 및 상기 유기상이 순차적으로 인접되게 형성되어 있고,

[0136] 상기 수성 공급상 및 상기 수성 수용상의 밀도는 상기 유기상의 밀도보다 크고,

[0137] 상기 원통형 반응기의 회전 속도가 상기 내부 로터의 회전 속도보다 크게 조절되는 양태일 수 있다.

[0138] 본 발명의 상기 반응 시스템의 구성들에 대한 내용은 앞서 본 발명의 상기 방법에서 설명한 내용과 중복되므로, 그에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

[0140] 실시예

[0141] 이하 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다.

[0142] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0144] <실시예 1>

[0145] 본 실시예 1은 본 발명의 방법의 구체적인 제1 실시양태에 의한 것이다.

[0146] 양극 활물질 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$을 포함하는 LG 화학제 리튬이온전지를 사용하였으며, 비특허문헌 2의 기재에 의한 공지의 방법에 의하여 양극 활물질의 산침출용액을 다음과 같이 제조하였다.

[0147] 10%(w/v) 농도의 NaCl를 포함하는 염수(brine)에 상기 전지를 24시간 동안 담금으로서, 상기 전지를 완전히 방전시켰다. 방전된 상기 전지를 수동으로 해체하였으며, 작은 조각 형태로 양극 스크랩(cathode scrap)을 분리하였다. 상기 작은 조각 형태의 양극 스크랩을 100° C에서 24시간 동안 NMP(N-메틸피롤리돈)로 처리함으로서 양극 활물질을 알루미늄 집전체로부터 분리하였으며, 분리된 양극활물질을 진공 여과하고 140° C에서 건조시켰다. 이

어서, 상온에서 250 mL의 에를렌마이어 플라스크(Erlenmeyer flask)에 황산 용액 및 과산화수소를 모두 투입하였으며, 상기 여과 및 건조된 양극활물질을 상기 플라스크에 천천히 첨가한 후 300rpm으로 2시간 동안 계속 교반하였다. 침출 후 불용성 잔류물을 여과하여 분리하였으며, 최종 제조된 산침출용액에서의 Co, Ni 및 Mn의 농도를 ICP-OES(유도 결합 플라즈마 분광분석기)에 의하여 측정하였다.

[0148] 상기의 과정으로 최종 제조된 산침출용액은 수성 공급상의 액상 물질에 해당한다. 구체적으로, 본 실시예 1에 사용된 수성 공급상, 유기상(organic phase, shuttle phase) 및 수성 수용상(acceptor phase, collector phase)의 해당 액상 물질들의 특성 및 조성은 하기 표 1의 기재에서와 같다.

표 1

[0149]

수성 공급상 물질 (산침출용액)	부피: 10 mL; 밀도: 1.010 kg/L; pH: 4; 함유된 금속 농도: Li^{+} 21.0 mM, Ni^{2+} 18.3 mM, Mn^{2+} 1.1 mM, Co^{2+} 2.5 mM
유기상 물질	부피: 20 mL; 밀도: 1.085 kg/L; 함유된 유기 추출제 농도: Cyanex 301 15%(v/v), D2EHPA 15%(v/v); 함유된 유기 용매 농도: n-데칸 37%(v/v), TCE(테트라클로로에틸렌 33%(v/v)
수성 수용상 물질	부피: 10 mL; 밀도: 1.150 kg/L; pH: 0; 함유된 황산 농도: 20%(w/w); 함유된 NaCl 농도: 20%(w/w)

[0151] 또한, 중력의 수평 방향으로 배치된 도 1의 형태의 반응기를 사용하였으며, 원통형 반응기(내경: 75 mm, 높이: 11 mm)를 회전시키기 위한 구동부로 전기 모터를 사용하였다. 상기 원통형 반응기의 내부의 측면 및 바닥면의 재질로 테플론(Teflon, polytetrafluoroethylene)이 사용되었다. 쿼츠(Quartz) 재질의 원통형 반응기 마개는 증기 증착된 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸트리클로로실란(vapor-deposited 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane)으로 실란화(silanized) 처리되었다. 또한, 스테인리스강(stainless steel) 재질의 맨드릴(13)이 사용되었다.

[0152] 먼저, 1500 rpm의 회전 속도로 회전하는 원통형 반응기에 수성 수용상의 액상 물질, 유기상의 액상 물질, 및 수성 공급상의 액상 물질을 순차적으로 주입하였다. 이에 따라, 원통형 반응기의 내측면에 인접한 순으로, 수성 수용상, 유기상 및 수성 공급상이 동심층의 형태로 형성된 것을 확인하였다(도 4-(a)의 't = 0').

[0153] 이어서, 원통형 반응기의 회전 속도를 20초 마다 750rpm 내지 1500rpm 사이에서 가속 및 감속함으로서, 도 4-(b)의 도식에 의한 셔틀링 과정을 효과적으로 진행하였다. 도 4-(b)의 도식에 의하면, 수성 공급상/유기상 계면에서 추출제(Cyanex 301 및 D2EHPA) 분자는 양성자를 금속 양이온(Co^{2+} 및 Mn^{2+})과 교환함으로서 배위 종을 형성한다. 또한, 상기 형성된 배위 종은 유기상을 통해 이동하여 유기상/수성 수용상 계면에 도달하면, 금속 양이온(Co^{2+} 및 Mn^{2+})을 수성 수용상에 흘려 보냄으로서 금속 양이온(Co^{2+} 및 Mn^{2+})을 수성 수용상의 양성자와 교환하게 된다. 이때, 수성 공급상에서 수성 수용상으로 특정 금속(Co^{2+} 및 Mn^{2+})을 전달하는 것은 반대 방향으로의 양성자의 구배와 흐름에 의하여 구동되는 것이다.

[0154] 최종적으로, 원통형 반응기의 회전 속도의 주기적 가속 및 감속을 2시간 동안 진행한 후(도 4-(a)의 't = 2h'), 반응을 종료하고 셔틀링 처리된 각 액상의 금속 분포도를 ICP-OES에 의하여 측정하였다. 이에 따라, 도 4-(c)는 처리 전의 수성 공급상(Leachate)의 금속 분포도를 나타내고, 또한 처리된 각 액상(Feed, Shuttle, Collector)의 금속 분포도도 나타낸다. 구체적으로, 처리된 수성 공급상(Feed)은 풍부한 함량(Li^{+} 97.6 mol%)의 Li^{+}을 포함하는 반면에, 처리된 수성 수용상(Collector)에서는 Co^{2+} 및 Mn^{2+}의 합계 함량이 풍부한 것으로 확인되었다. 보다 구체적으로, 처리 전의 수성 공급상에서의 Co^{2+} 및 Mn^{2+}의 농도를 기준으로 하여, Co^{2+} 및 Mn^{2+}의 99%가 수성 수용상으로 전달된 것으로 확인되었다.

[0155] 따라서, 본 실시예 1에 적용된 방법에 의하면, 폐리튬이온전지의 양극 활물질의 산침출용액으로부터 특정 금속(Co^{2+} 및 Mn^{2+})을 고선택성으로 추출 및 분리할 수 있으므로, 하나의 반응기 내에서 목적하는 추출/분리를 시간 및 공간적 측면에서 효율적으로 진행할 수 있다.

[0157] <실시예 2>

[0158] 본 실시예 2는 본 발명의 방법의 구체적인 제1 실시양태에 의한 것이다.

[0159] 양극활물질 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$을 포함하는 LG 화학제 리튬이온전지를 사용하였으며, 비특허문헌 2의 기재에 의한 공지의 방법에 의하여 양극 활물질의 산침출용액을 다음과 같이 제조하였다.

[0160] 10%(w/v) 농도의 NaCl를 포함하는 염수(brine)에 상기 전지를 24시간 동안 담금으로서, 상기 전지를 완전히 방전시켰다. 방전된 상기 전지를 수동으로 해체하였으며, 작은 조각 형태로 양극 스크랩(cathode scrap)을 분리하였다. 상기 작은 조각 형태의 양극 스크랩을 100° C에서 24시간 동안 NMP(N-메틸피롤리돈)로 처리함으로서 양극 활물질을 알루미늄 집전체로부터 분리하였으며, 분리된 양극활물질을 진공 여과하고 140° C에서 건조시켰다. 이어서, 상온에서 250 mL의 에를렌마이어 플라스크(Erlenmeyer flask)에 황산 용액 및 과산화수소를 모두 투입하였으며, 상기 여과 및 건조된 양극활물질을 상기 플라스크에 천천히 첨가한 후 300rpm으로 2시간 동안 계속 교반하였다. 침출 후 불용성 잔류물을 여과하여 분리하였으며, 최종 제조된 산침출용액에서의 Co, Ni 및 Mn의 농도를 ICP-OES(유도 결합 플라즈마 분광분석기)에 의하여 측정하였다.

[0161] 본 실시예 2는 상기의 과정으로 최종 제조된 산침출용액을 아세테이트(CH_3COO^-, OAc^-) 완충제로 추가적으로 완충함으로서, 수성 공급상의 액상 물질을 제조하였다. 구체적으로, 본 실시예 2에 사용된 수성 공급상, 유기상 및 수성 수용상의 해당 액상 물질들의 특성 및 조성은 하기 표 2의 기재에서와 같다.

표 2

[0162]

수성 공급상 물질	부피: 13 mL; 밀도: < 1.08 kg/L; pH: 6.5; 함유된 성분 농도: Li^+ 600 mM, Ni^{2+} 555 mM, Co^{2+} 75 mM, Mn^{2+} 30 mM, SO_4^{2-} 405 mM, OAc^- 1110 mM
유기상 물질	부피: 17 mL; 밀도: 1.08 kg/L; 함유된 유기 추출제 농도: PC88A 5%(v/v); 함유된 유기 용매 농도: n-데칸 56%(v/v), TCE(테트라클로로에틸렌 39%(v/v)
수성 수용상 물질	부피: 13 mL; 밀도: > 1.08 kg/L; pH: 0; 함유된 황산 농도: 20%(w/w); 함유된 CsCl 농도: 20%(w/w)

[0164] 또한, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 반응기를 사용하였으며, 액상 동심층들의 형성 및 셔틀링 과정 역시 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0165] 최종적으로, 원통형 반응기의 회전 속도의 주기적 가속 및 감속을 5.5시간 동안 진행한 후, 반응을 종료하고 셔틀링 처리된 각 액상의 금속 분포도를 ICP-OES에 의하여 측정하였다. 구체적으로, 처리된 수성 공급상은 Li 50.07 mol%, Ni 49.86 mol% 및 Co 0.07 mol%를 포함하는 것으로 확인되었다. 반면에, 처리 전의 수성 공급상에서의 Co^{2+} 및 Mn^{2+}의 농도를 기준으로 하여, Co^{2+} 및 Mn^{2+}의 99% 이상이 수성 수용상으로 전달된 것으로 확인되었다.

[0166] 비록, 본 실시예 2는 실시예 1의 경우보다 농축도가 훨씬 높은 수성 공급상을 사용하였지만, 실시예 1의 경우보다 훨씬 낮은 농도의 추출제를 사용하였음에도 우수한 분리 속도를 나타냈을 뿐만 아니라 분리 대상(Co^{2+} 및 Mn^{2+})에 대한 고선택성도 제공하였다.

[0168] <실시예 3>

[0169] 본 실시예 3은 본 발명의 방법의 구체적인 제2 실시양태에 의한 것이다.

[0170] 양극활물질 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$을 포함하는 LG 화학제 리튬이온전지를 사용하였으며, 비특허문헌 2의 기재에 의

한 공지의 방법에 의하여 양극 활물질의 산침출용액을 다음과 같이 제조하였다.

[0171] 10%(w/v) 농도의 NaCl를 포함하는 염수(brine)에 상기 전지를 24시간 동안 담금으로서, 상기 전지를 완전히 방전시켰다. 방전된 상기 전지를 수동으로 해체하였으며, 작은 조각 형태로 양극 스크랩(cathode scrap)을 분리하였다. 상기 작은 조각 형태의 양극 스크랩을 100° C에서 24시간 동안 NMP(N-메틸피롤리돈)로 처리함으로서 양극 활물질을 알루미늄 집전체로부터 분리하였으며, 분리된 양극활물질을 진공 여과하고 140° C에서 건조시켰다. 이어서, 상온에서 250 mL의 에를렌마이어 플라스크(Erlenmeyer flask)에 황산 용액 및 과산화수소를 모두 투입하였으며, 상기 여과 및 건조된 양극활물질을 상기 플라스크에 천천히 첨가한 후 300rpm으로 2시간 동안 계속 교반하였다. 침출 후 불용성 잔류물을 여과하여 분리하였으며, 최종 제조된 산침출용액에서의 Co, Ni 및 Mn의 농도를 ICP-OES(유도 결합 플라즈마 분광분석기)에 의하여 측정하였다.

[0172] 본 실시예 3은 상기의 과정으로 최종 제조된 산침출용액을 아세테이트(CH_3COO^-, OAc^-) 완충제로 추가적으로 완충함으로서, 수성 공급상의 액상 물질을 제조하였다. 구체적으로, 본 실시예 3에 사용된 수성 공급상, 유기상 및 수성 수용상의 해당 액상 물질들의 특성 및 조성은 하기 표 3의 기재에서와 같다. 다만, 수성 공급상 물질과 수성 수용상 물질의 밀도는 공통적으로 유기상 물질의 밀도보다 크다.

표 3

[0173]

수성 공급상 물질	부피: 150 mL; pH: 6.5; 함유된 성분 농도: Li^+ 600 mM, Ni^{2+} 600 mM, Co^{2+} 75 mM, Mn^{2+} 30 mM, SO_4^{2-} 405 mM, OAc^- 1200 mM
유기상 물질	부피: 250 mL; 함유된 유기 추출제 농도: PC88A 1%(v/v); 함유된 유기 용매 농도: 옥탄 99%(v/v)
수성 수용상 물질	부피: 150 mL; pH: < 0.5; 함유된 황산 농도: 10%(w/w)

[0175] 또한, 도 3-(b)의 형태의 원통형 반응기 및 도 3-(c)의 형태의 내부 로터를 조합한 회전 반응기가 사용되었으며, 중력의 수직 방향으로 배치된 회전 반응기의 형태는 도 2 및 도 3-(a)에 도시되어 있다.

[0176] 원통형 반응기는 70 mm의 내경, 80 mm의 외경 및 300 mm의 길이를 갖고, 원형 평면 형상의 양단부의 외벽들(21, 26), 제1 내부벽(22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25)을 구비하고, 전체적으로 투명한 PMMA 재질로 형성된 것이다. 추가적으로, 양단부의 외벽들(21, 26), 제2 내부벽(23) 및 제3 내부벽(24) 각각의 둘레는 플루오로엘라스토머 오링에 의해 밀봉되어 있다. 조합된 회전 반응기에 있어서, 내부 로터의 공통 샤프트는 내산성 강철 재질로 형성된 것이며, 양단부의 외벽들(21, 26)의 중심 구멍을 통과한다. 따라서, 양단부의 외벽들(21, 26)의 중심 구멍과 상기 공통 샤프트 사이의 틈새를 통하여 액체가 증발하거나 튀는 것을 방지하게 위하여, 양단부의 외벽들(21, 26)의 중심 구멍 주위에 회전식 밀봉 칼라(rotary sealing collar)가 코팅되어 있다. 양단부의 외벽들(21, 26) 각각에 4개의 액세서리 볼트가 장착되어 있으며, 제1 내부벽(22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25) 역시 상기 공통 샤프트가 통과하는 중심 구멍을 갖는다. 제1 내부벽(22), 제2 내부벽(23), 제3 내부벽(24) 및 제4 내부벽(25)은 공통적으로 특정 방사형 위치(원통형 반응기의 회전 축을 기준으로 24 mm)에서 원형 3mm의 관통 구멍(through hole)들을 구비한다. 추가적으로, 1 내부벽(22) 및 제4 내부벽(25)의 둘레에는 3mm의 반원형 절개부들이 형성되어 있으며, 상기 반원형 절개부들은 수성상의 투과를 위한 방사형 위치의 구멍들로 작용한다. 내부 로터의 공통 샤프트는 10 mm의 직경 및 400 mm의 길이를 갖고, 공통 샤프트의 내부채널의 폭은 5 mm이다. 또한, 상기 공통 샤프트의 양단부(37, 42) 각각의 주입 포트 주위에는 테프론 캡(teflon cap)이 코팅되어 있다. 원통형 반응기와 내부 로터는 각각의 구동풀리(34, 41)에 연결된 각각의 전기 모터에 의하여, 동일한 회전 축을 중심으로 서로 독립적으로 회전하게 된다.

[0177] 회전 반응기의 원통형 반응기(ω_0) 및 내부 로터(ω_1)의 회전 속도가 1800 rpm으로 서로 동일한 비교반 모드 하에서, 공통 샤프트의 제1 내부채널(47)을 통하여 공통 샤프트의 일단부(37)의 주입 포트로부터 수성 공급상 물질이 원통형 반응기 내의 제1 세그먼트(28)로 이송되었고, 제1 세그먼트(28) 내에서 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 반응기 내측면과 인접하게 수성 공급상이 동심층의 형태로 형성되었고, 형성된 수성 공급상은 제1 내

부벽(22)의 방사형 위치의 구멍들(반원형 절개부들)을 투과하여 제2 세그먼트(29)의 반응기 내측면의 인접 부분에까지 확장되었다. 다음으로, 공통 샤프트의 제3 내부채널(50)을 통하여 공통 샤프트의 타단부(42)의 주입 포트로부터 수성 수용상 물질이 원통형 반응기 내의 제5 세그먼트(32)로 이송되었고, 제5 세그먼트(32) 내에서 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 반응기 내측면과 인접하게 수성 수용상이 동심층의 형태로 형성되었고, 형성된 수성 수용상은 제4 내부벽(25)의 방사형 위치의 구멍들(반원형 절개부들)을 투과하여 제4 세그먼트(31)의 반응기 내측면의 인접 부분에까지 확장되었다. 다음으로, 공통 샤프트의 타단부(42)의 주입 포트로부터 유기상 물질이 원통형 반응기 내의 제5 세그먼트(32)로 이송되었고, 제5 세그먼트(32) 내에서 반응기가 회전하는 원심력에 의하여 수성 수용상과 인접되게 동심층 형태의 유기상이 형성되었고, 형성된 유기상은 제4 내부벽(25), 제3 내부벽(24), 제2 내부벽(23) 및 제1 내부벽(22)의 방사형 위치(원통형 반응기의 회전 축을 기준으로 24 mm)의 구멍들을 투과하여 모든 세그먼트들 내에 확장되었다. 상기 일련의 과정들이 비교반 모드 하에서 진행됨에 따라, 원통형 반응기 내의 액상 동심층들의 분포 형태는 도 2-(a)의 도시와 같음이 확인되었다. 또한, 원통형 반응기가 전체적으로 투명 재질로 형성된 것이므로, 육안에 의하여 액상 동심층들의 색을 관찰하였다. 반응기 내에 형성된 수성 공급상, 유기상 및 수성 수용상은 각각 더러운 녹색, 무색 및 무색으로 관찰되었다.

[0178] 이어서, 원통형 반응기(ω_0) 및 내부 로터(ω_1)의 회전 속도를 각각 1800 rpm 및 900 rpm으로 서로 상이하게 조절함으로서, 교반 모드 하에서 도 5의 도식 및 도 2-(c)의 메커니즘에 의한 셔틀링 과정을 본격적으로 진행하였다. 상기 셔틀링 과정의 진행 동안, 유기상은 PC88A-Co^{2+} 배위 종을 포함함에 따라 파란색으로 변하고, 수성 수용상은 Co^{2+} 및 Mn^{2+}을 전달받음에 따라 분홍색으로 서서히 변하고, 수성 공급상은 연한 녹색으로 변하는 것으로 관찰되었다. 최종적으로, 상기 셔틀링 과정을 50분 동안 진행한 후 유기상이 다시 투명해진 것으로 관찰되었으며(반응기의 중간 영역인 제3 세그먼트(30)에서 관찰), 이는 추가로 전달할 Co^{2+}가 거의 없으므로 셔틀링 과정이 종료되었다는 의미이다.

[0179] 상기와 같이 셔틀링 과정의 종료를 확인한 후, 원통형 반응기(ω_0) 및 내부 로터(ω_1)의 회전 속도를 1800 rpm으로 서로 동일하게 조절함으로서, 다시 비교반 모드로 전환하였다. 비교반 모드 하에서, 공통 샤프트의 양단부(37, 42) 각각의 주입 포트를 통하여 수성 공급상 및 수성 수용상을 샘플링하였다. 셔틀링 처리된 수성 공급상의 금속 분포도를 ICP-OES에 의하여 측정한 결과, Li^{+} 및 Ni^{2+}의 순도가 99%인 것으로 확인되었다.

[0180] 따라서, 본 실시예 3에 적용된 방법에 의하면, 실시예 1 및 2의 경우보다 낮은 농도의 추출제를 사용하였음에도 훨씬 빠른 분리 속도를 나타낸 것으로 확인되었다. 특히, 본 실시예 3은 제1 실시양태에 의한 실시예 2와 마찬가지로 고농축 수성 공급상을 사용하였음에도, 분리 대상에 대하여 6배 이상 빠른 분리 속도를 나타내었다. 즉, 본 실시예 3에서는, 폐리튬이온전지의 양극 활물질의 침출용액에 대한 전례없는 우수한 분리 속도가 달성된 것이다.

[0182] <실시예 4>

[0183] 하기 표 4에 기재된 특성 및 조성을 갖는 유기상 물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

표 4

[0184]

유기상 물질	부피: 250 mL; 함유된 유기 추출제 농도: PC88A 5%(v/v); 함유된 유기 용매 농도: 옥탄 95%(v/v)

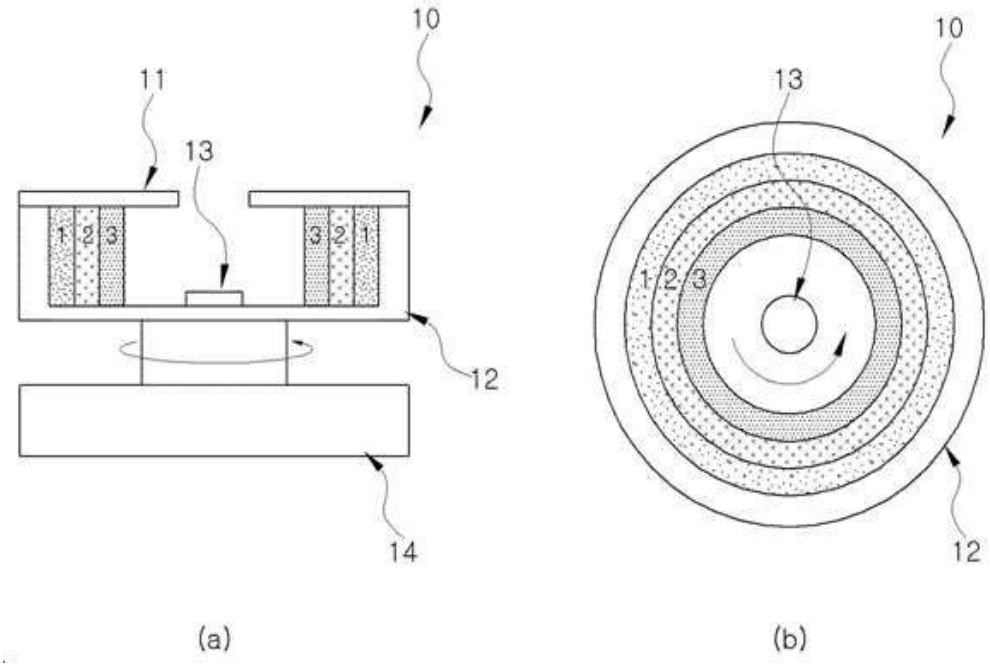
[0186] 셔틀링 과정을 10분 동안 진행한 후, 원통형 반응기의 유기상이 다시 투명해진 것으로 관찰되었다. 상기와 같이 셔틀링 과정의 종료를 확인한 후, 셔틀링 처리된 수성 공급상에서 Li^{+} 및 Ni^{2+}의 순도가 99%인 것을 확인하였다.

[0187] 따라서, 본 실시예 4는 제1 실시양태에 의한 실시예 2와 마찬가지로 고농축 수성 공급상을 사용하였음에도, 분리 대상에 대하여 30배 이상 현저히 빠른 분리 속도를 나타내었다. 즉, 본 실시예 4에서는, 폐리튬이온전지의

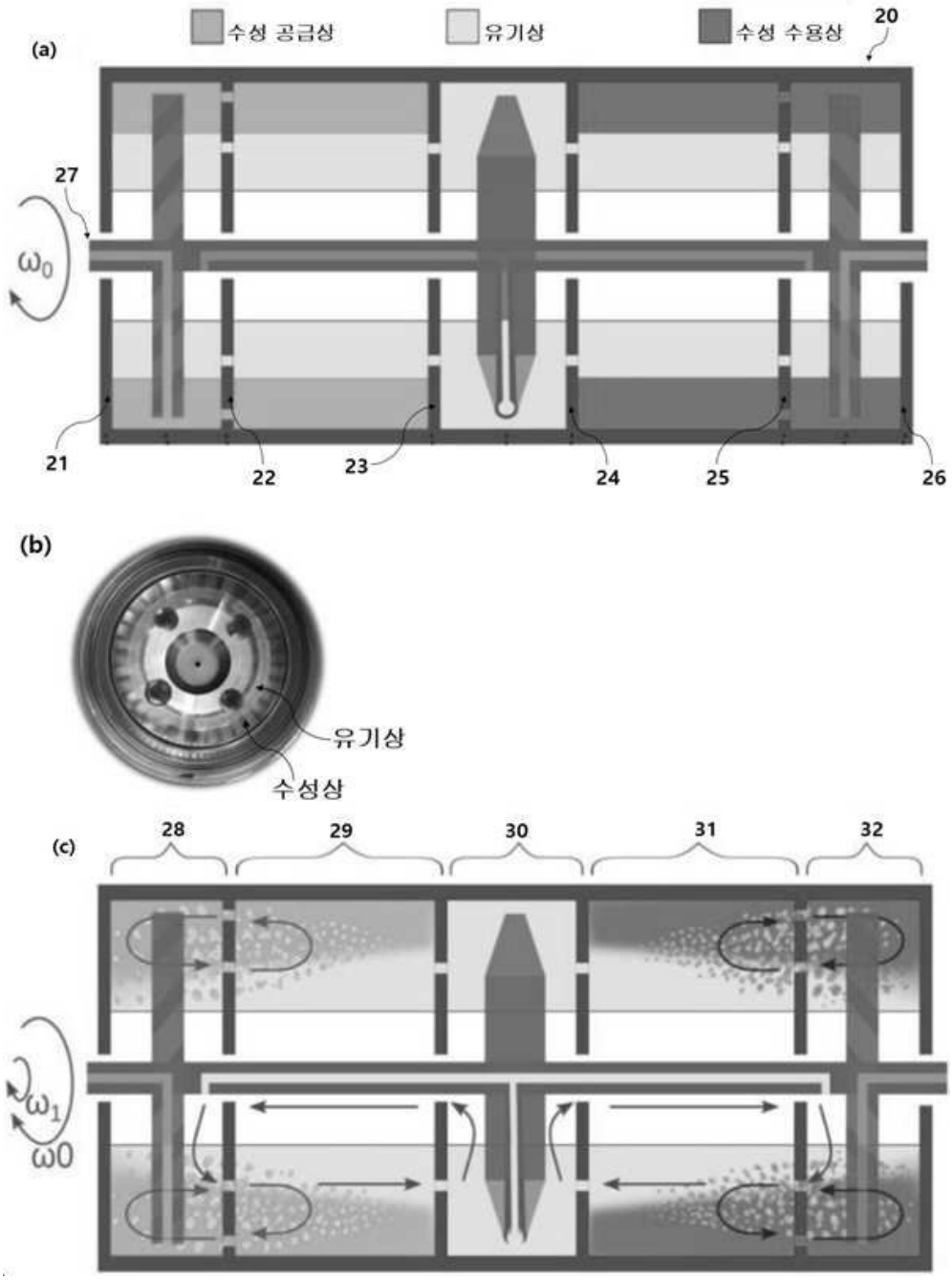
양극 활물질의 침출용액에 대한 전례없는 우수한 분리 속도가 달성된 것이다.

도면

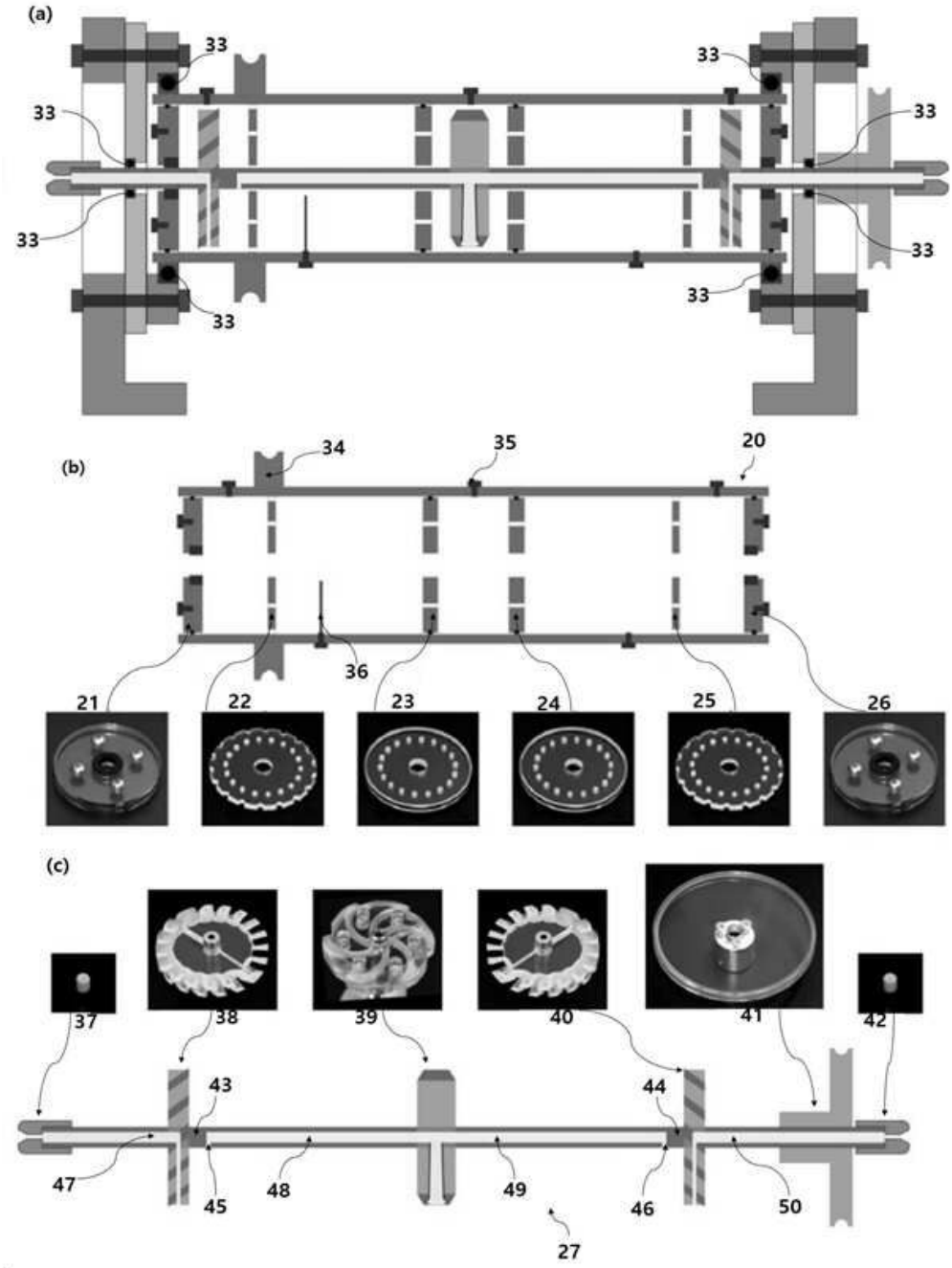
도면1



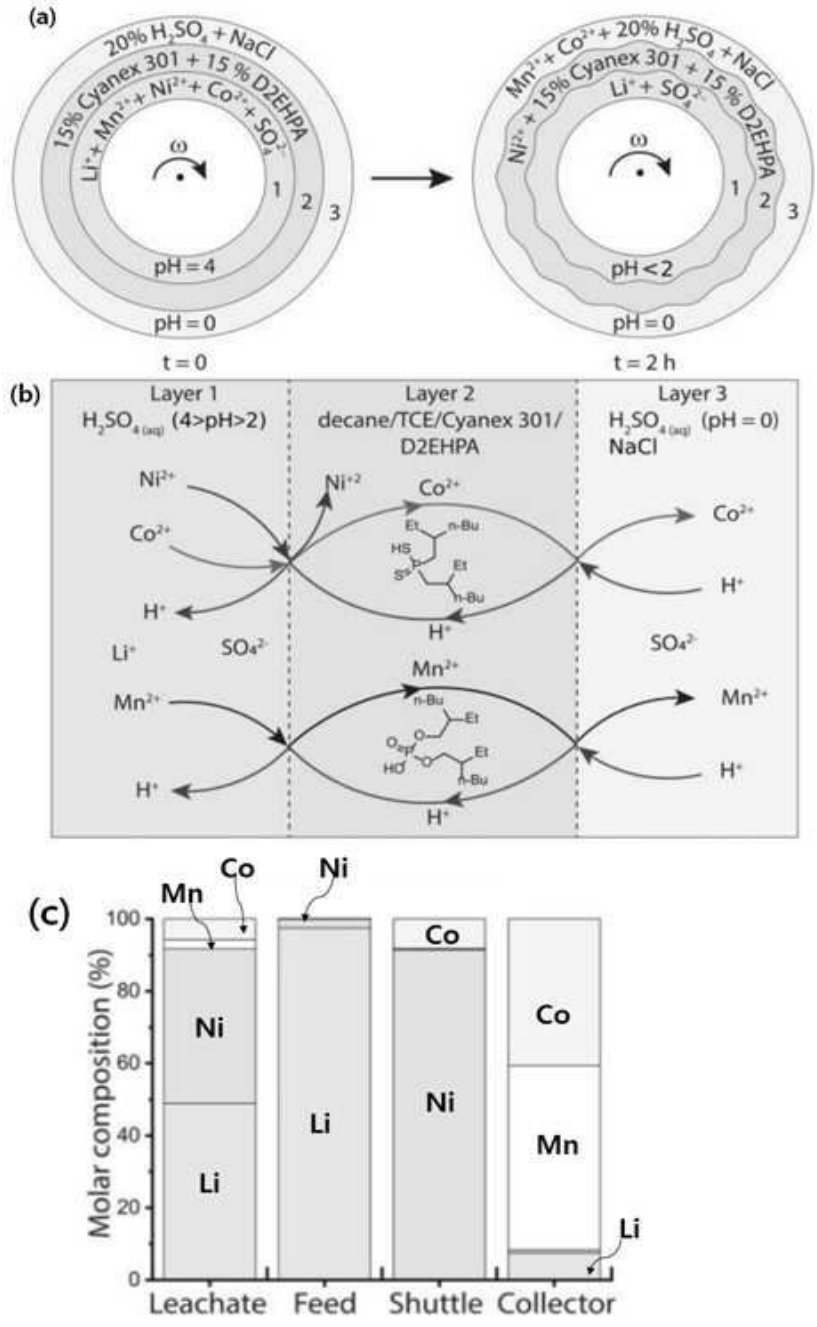
도면2


(a)
수성 공급상
유기상
수성 수용상
20
27
ω0
21
22
23
24
25
26
(b)
유기상
수성상
(c)
28
29
30
31
32
ω1
ω0

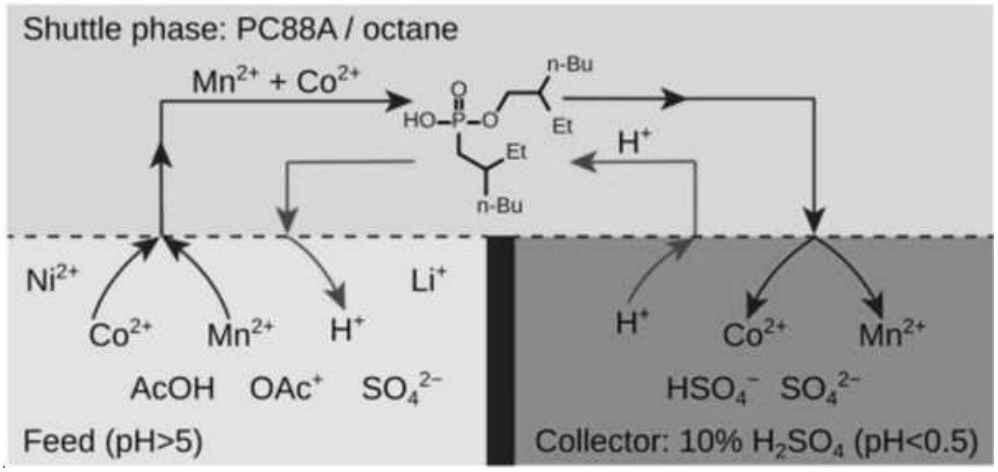
도면3


(a)
33
33
33
33
33
33
33
33
(b)
34
35
20
36
21
22
23
24
25
26
(c)
37
38
39
40
41
42
43
44
47
45
48
49
46
50
27

도면4


(a)
20% H_2SO_4 + NaCl
15% Cyanex 301 + 15 % D2EHPA
Li^+ + Mn^{2+} + Ni^{2+} + Co^{2+} + SO_4^{2-}
ω
1
2
3
pH = 4
pH = 0
t = 0
Mn^{2+} + Co^{2+} + 20% H_2SO_4 + NaCl
Ni^{2+} + 15% Cyanex 301 + 15 % D2EHPA
Li^+ + SO_4^{2-}
pH < 2
pH = 0
t = 2 h
(b)
Layer 1
H_2SO_4 (4>pH>2)
Layer 2
decane/TCE/Cyanex 301/
D2EHPA
Layer 3
H_2SO_4 (pH = 0)
NaCl
Ni^{2+}
Co^{2+}
H^+
Li^+
SO_4^{2-}
Mn^{2+}
(c)
Molar composition (%)
Mn
Co
Ni
Li
Leachate
Feed
Shuttle
Collector

도면5


Shuttle phase: PC88A / octane
Mn2+ + Co2+
HO–P–O
O
n-Bu
Et
Et
n-Bu
H+
Ni2+
Co2+
Mn2+
H+
Li+
AcOH
OAc+
SO4 2−
Feed (pH>5)
H+
Co2+
Mn2+
HSO4−
SO4 2−
Collector: 10% H2SO4 (pH<0.5)