



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063786
(43) 공개일자 2017년06월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 26/12 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01) C22B 47/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/54 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)
C22B 23/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7010985
(22) 출원일자(국제) 2015년09월29일
심사청구일자 2017년04월24일
(85) 번역문제출일자 2017년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/077622
(87) 국제공개번호 WO 2016/052569
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-202069 2014년09월30일 일본(JP)
- (71) 출원인
제이엑스금속주식회사
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 1방 2고
- (72) 발명자
요코타 다쿠야
일본 3170056 이바라키켄 히타치시 시로가네초 1
초메 1-2 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키
가이샤 기주즈 카이하즈 센터 내
- 이토 주니치
일본 9140027 후쿠이켄 츠루가시 와카이즈미초 1
반치 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키가이
샤 츠루가 고오쥬오 내
- (74) 대리인
장수길, 성재동

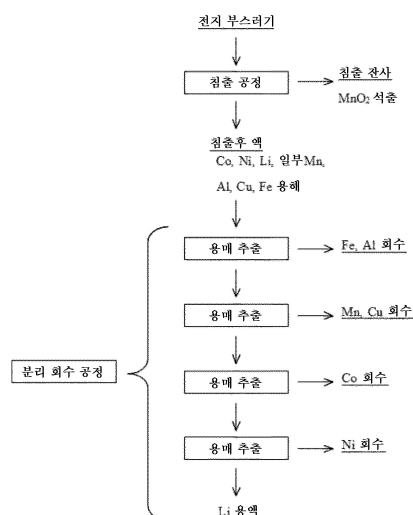
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법 및 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법

(57) 요약

처리 비용을 유효하게 저감시킬 수 있는 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법, 및 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법을 제공한다. 본 발명의 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법은, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철을 포함하는 리튬 이온 전지의 스크랩을, 산성 용액에서 침출시키는 것에 있어서, 상기 스크랩을 산성 용액에 첨가하고, 먼저, 상기 망간 및/또는 철이 침출되어, 상기 산성 용액 중에 망간 및/또는 철의 금속 이온을 존재시키고, 그 후, 망간 및/또는 철의 금속 이온이 존재하는 당해 산성 용액 중에서, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 접촉시킴으로써, 니켈 및/또는 코발트를 침출시키는 금속 침출 공정을 포함하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 3/08 (2013.01)

C22B 47/00 (2013.01)

C22B 7/00 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/54 (2013.01)

Y02P 10/234 (2015.11)

Y02W 30/54 (2015.05)

명세서

청구범위

청구항 1

니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철을 포함하는 리튬 이온 전지의 스크랩을, 산성 용액에서 침출시키는 것에 있어서,

상기 스크랩을 산성 용액에 첨가하고, 먼저, 상기 망간 및/또는 철이 침출되어, 상기 산성 용액 중에 망간 및/또는 철의 금속 이온을 존재시키고, 그 후, 망간 및/또는 철의 금속 이온이 존재하는 당해 산성 용액 중에서, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 접촉시킴으로써, 니켈 및/또는 코발트를 침출시키는 금속 침출 공정을 포함하는, 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 침출 공정에서, 상기 망간 및/또는 철이 침출된 후, 당해 망간 및/또는 철의 금속 이온을, 산화에 의해 산화물로서 침전시키는, 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 단체, 당해 동일한 원소의 금속의 화합물, 및 당해 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액 중 적어도 1종을, 상기 금속 침출 방법으로, 상기 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하는, 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 금속 침출 공정에서, 리튬 이온 전지 정극 활물질의 원료를, 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하고, 당해 리튬 이온 전지 정극 활물질의 원료에, 망간 및/또는 철의 화합물이 포함되는, 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법의 금속 침출 공정과, 상기 금속 침출 공정에서 얻어진 침출후 액으로부터, 당해 침출후 액에 침출된 망간 및/또는 철을, 용매 추출에 의해 니켈 및/또는 코발트와 분리시켜 회수하는 분리 회수 공정을 포함하는, 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 침출 공정에서, 상기 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속 화합물, 및/또는 당해 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액을, 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하고,

당해 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액이, 상기 분리 회수 공정에 있어서의 망간 및/또는 철을 포함하는 용매로부터 역추출한 산성액이고, 상기 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속 화합물이, 상기 산성액으로부터 생성된 망간 및/또는 철의 화합물인, 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 리튬 이온 전지 스크랩을 침출시키는 방법, 및 그 리튬 이온 전지 스크랩으로부터 소정의 금속을 회수하는 방법에 관한 것이며, 특히, 리튬 이온 전지 스크랩의 처리에 필요로 하는 비용의 저감에 기여할 수 있는 기술을 제안하는 것이다.

배경기술

[0002] 각종 전자 디바이스를 비롯하여 많은 산업 분야에서 사용되고 있는 리튬 이온 전지는, 망간, 니켈 및 코발트를 함유하는 리튬 금속염을 정극재로서 사용한 것이며, 최근에는, 그 사용량의 증가 및 사용 범위의 확대에 수반하여, 전지의 제품 수명이나 제조 과정에서의 불량에 의해 폐기되는 양이 증대되고 있는 상황에 있다.

[0003] 이러한 상황하에서는, 대량으로 폐기되는 리튬 이온 전지 스크랩으로부터, 상기한 니켈 및 코발트 등의 고가의 원소를 재이용하기 위해 비교적 저비용으로 용이하게 회수하는 것이 요망된다.

[0004] 유가 금속의 회수를 위해 리튬 이온 전지 스크랩을 처리하는 데는, 먼저, 예를 들어 소요에 따라서 배소, 파쇄 및 사별 등의 각 공정을 거쳐 얻어진 분말상 내지 입상의 리튬 이온 전지 스크랩을, 과산화수소수를 사용하여 산 침출하고, 거기에 포함될 수 있는 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 철, 구리, 알루미늄 등을 용액 중에 용해시켜 침출후 액을 얻는다.

[0005] 이어서, 그 침출후 액에 대해 용매 추출법을 실시하여, 각 금속 원소를 순차 분리시킨다. 여기서는, 먼저, 철 및 알루미늄을 회수하고, 계속해서 망간 및 구리, 그리고 코발트, 그 후에 니켈을 회수하여, 마지막으로 수상에 리튬을 잔류시킴으로써, 각 유가 금속을 회수할 수 있다.

[0006] 또한, 리튬 이온 전지 등의 이차 전지로부터 유가 금속을 회수하는 방법으로서, 특허문헌 1 및 2에는 각각, 「Co, Ni, Mn 함유 리튬 전지 부스러기로부터의 유가 금속 회수 방법」 및 「폐이차전지로부터의 금속의 회수 방법」이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-193778호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-149889호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그런데, 상술한 리튬 이온 전지 스크랩의 처리 방법에서는, 리튬, 니켈 및 코발트 등의 회수 대상의 금속의 회수율을 향상시키기 위해, 리튬 이온 전지 스크랩에 포함되는 니켈 및/또는 코발트를 산 침출하는 것에 있어서, 환원제로서 과산화수소수를 첨가하는 것이 필요해진다. 특히, 리튬 이온 전지 스크랩에 포함되는 경우가 있는 정극 활물질은, 리튬 등이 산화물의 형태를 이루기 때문에, 이것을 충분히 침출시키는 데는, 환원제로서의 과산화수소수의 양도 다량이 된다.

[0009] 그런데, 이 과산화수소수는 비교적 고가의 것이므로, 상기한 처리 방법은, 다량의 과산화수소수의 첨가에 기인하여 처리 비용이 크게 증가한다고 하는 문제가 있었다.

[0010] 또한, 상기한 처리 방법에서 침출후 액에 포함되는 망간 등의, 고가의 금속 이외의 금속은, 상술한 바와 같이 후공정에서 용매 추출법에 의해 회수하는 것이 가능하지만, 이 경우, 당해 금속을 용매 추출하기 위해 공정 수가 증대되어 비용이 증가하는 것 외에, 용매 추출 후의 회수되는 당해 금속의 형태에 따라서는, 그것을 그대로 재이용할 수 없어, 추가의 처리가 필요해진다고 하는 문제도 있다.

[0011] 본 발명은, 종래 기술이 안고 있는 이러한 문제를 해결하는 것을 과제로 하는 것이며, 그것의 목적으로 하는 바는, 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 시에 첨가하는 고가의 과산화수소수의 양을 저감시키거나, 또는 과산화수소수의 첨가를 불필요하게 하고, 또한 유가 금속 이외의 금속 등을 용이하게 회수 가능하게 하여, 처리 비용을 유

효하게 저감시킬 수 있는 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법, 및 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 발명자는, 산성 용액에서 침출시키는 리튬 이온 전지 스크랩에, 침출 대상으로 하는 니켈 및/또는 코발트와 함께, 망간 및/또는 철이 애당초 포함되어 있는 점에 착안하여, 스크랩을 산성 용액에서 침출시키는 것에 있어서, 스크랩을 산성 용액에 첨가하였을 때, 먼저, 이 망간 및/또는 철이 침출되고, 그것에 의해 산성 용액 중에 존재하게 되는 망간 및/또는 철의 금속 이온이, 니켈 및/또는 코발트의 침출을 유효하게 촉진시킬 수 있는 것을 발견하였다.
- [0013] 또한, 스크랩을 산성 용액에서 침출할 때, 그것에 포함되는 일부의 망간 및/또는 철이 일단 용해된 후에 석출되고, 그 침출후 액으로부터 고액 분리 등에 의해 회수 가능한 것을 발견하였다.
- [0014] 그리고, 이들의 것을 이용함으로써, 종래는 다량으로 첨가하는 것이 필요했던 과산화수소수를 감소시키거나, 또는 삭감할 수 있어, 처리 비용을 저감시킬 수 있다고 생각하였다.
- [0015] 이러한 지견하에서, 본 발명의 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법은, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철을 포함하는 리튬 이온 전지의 스크랩을, 산성 용액에서 침출시키는 것에 있어서, 상기 스크랩을 산성 용액에 첨가하고, 먼저, 상기 망간 및/또는 철이 침출되어, 상기 산성 용액 중에 망간 및/또는 철의 금속 이온을 존재시키고, 그 후, 망간 및/또는 철의 금속 이온이 존재하는 당해 산성 용액 중에서, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 접촉시킴으로써, 니켈 및/또는 코발트를 침출시키는 금속 침출 공정을 포함하는 것이다.
- [0016] 여기서, 상기 금속 침출 공정에서는, 상기 망간 및/또는 철이 침출된 후, 당해 망간 및/또는 철의 금속 이온을, 산화에 의해 산화물로서 침전시키는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한 여기서, 상기 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 단체, 당해 동일한 원소의 금속의 화합물, 및 당해 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액 중 적어도 1종을, 상기 금속 침출 방법으로, 상기 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0018] 그리고 또한 이 경우, 상기 금속 침출 공정에서는, 리튬 이온 전지 정극 활물질의 원료를, 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하는 것이 바람직하고, 이 리튬 이온 전지 정극 활물질의 원료에는, 망간 및/또는 철의 화합물이 포함되는 것으로 한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법은, 상기 어느 하나의 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법의 금속 침출 공정과, 상기 금속 침출 공정에서 얻어진 침출후 액으로부터, 당해 침출후 액에 침출된 망간 및/또는 철을, 용매 추출에 의해 니켈 및/또는 코발트와 분리시켜 회수하는 분리 회수 공정을 포함하는 것이다.
- [0020] 이 회수 방법에서는, 상기 금속 침출 공정에서, 상기 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 화합물, 및/또는 당해 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액을, 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하고, 당해 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액이, 상기 분리 회수 공정에 있어서의 망간 및/또는 철을 포함하는 용매로부터 역추출된 산성액이며, 상기 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 화합물이, 상기 산성액으로부터 생성된 망간 및/또는 철의 화합물인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0021] 이 발명에서는, 먼저, 상기 망간 및/또는 철이 침출되어, 상기 산성 용액 중에 망간 및/또는 철의 금속 이온을 존재시킴으로써, 산성 용액 중에서, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 접촉함으로써, 니켈 및/또는 코발트의 침출을 유효하게 촉진시킬 수 있다.
- [0022] 또한, 산성 용액 중에서 니켈 및/또는 코발트와 망간 및/또는 철의 금속 이온이 접촉함으로써, 망간 및/또는 철의 산화물로서 석출·침전되어, 이 망간 및/또는 철을 침출후 액으로부터 용이하게 회수할 수 있다.
- [0023] 그 결과로서, 본 발명에 따르면, 종래의 방법에 비해, 리튬 이온 전지 스크랩의 처리에 필요로 하는 비용을 유효하게 저감시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법을 개략적으로 나타내는 공정도이다.
- 도 2는 다른 실시 형태에 관한 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법을 개략적으로 나타내는 공정도이다.
- 도 3은 시험예 1의 발명에 1에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 시험예 1의 발명에 2에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 시험예 2의 발명에 3에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 시험예 2의 발명에 4에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 시험예 2의 발명에 5에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 시험예 2의 발명에 6에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 시험예 2의 발명에 7에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 시험예 3의 발명에 8의 처리 방법에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 11은 시험예 3의 발명에 9의 처리 방법에서의 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대해 상세하게 예시 설명한다.
- [0026] 본 발명의 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법의 일 실시 형태는, 니켈 및 코발트 중 적어도 1종의 금속과, 망간 및 철 중 적어도 1종의 금속을 포함하는 리튬 이온 전지의 스크랩을, 산성 용액에서 침출시키기 위한 방법이며, 이것에는, 상기 스크랩을 산성 용액에 첨가하고, 먼저, 상기 망간 및/또는 철이 침출되어, 상기 산성 용액 중에 망간 및/또는 철의 금속 이온을 존재시키고, 그 후, 망간 및/또는 철의 금속 이온이 존재하는 당해 산성 용액 중에서, 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 접촉시킴으로써, 니켈 및/또는 코발트를 침출시키는 금속 침출 공정이 포함된다.
- [0027] (리튬 이온 전지 스크랩)
- [0028] 본 발명에서 대상으로 하는 리튬 이온 전지 스크랩은, 전지 제품의 수명이나 제조 불량 또는 그 밖의 이유에 의해 폐기된, 이른바 전지 부스러기, 알루미늄박 부착 정극재 혹은 정극 활물질, 또는 이들 중 적어도 1종, 혹은 예를 들어 전지 슬래그 등을, 필요에 따라서 후술하는 바와 같이 배소하고, 화학 처리하고, 파쇄하고, 및/또는 사별한 것 등으로 할 수 있다. 단, 리튬 이온 전지 스크랩의 종류 등에 따라서는, 이러한 배소나 화학 처리, 파쇄, 사분은, 반드시 필요한 것은 아니다.
- [0029] 또한 여기서, 예를 들어 리튬 이온 전지 스크랩이 전지 슬래그인 경우, 이 리튬 이온 전지 스크랩에는 일반적으로, 정극 활물질을 구성하는 리튬, 니켈, 코발트, 망간 중, 1종 이상의 원소로 이루어지는 단독 금속 산화물, 또는 2종 이상의 원소로 이루어지는 복합 금속 산화물 외에, 알루미늄, 구리, 철 등이 포함되는 경우가 있다.
- [0030] 혹은, 정극 활물질인 경우, 이 리튬 이온 전지 스크랩에는 일반적으로, 상기한 단독 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물이 포함될 수 있다. 또한, 알루미늄박 부착 정극재인 경우는, 당해 단독 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물 외에도, 알루미늄이 더 포함되는 경우가 있다.
- [0031] (배소 공정)
- [0032] 상기한 리튬 이온 전지 스크랩은, 필요에 따라서, 이미 공지의 방법에 의해 배소할 수 있다. 이에 의해, 리튬 이온 전지 스크랩에 포함되는 불필요한 물질을 분해, 연소 혹은 휘발시킬 수 있다. 배소를 행하는 가열로로서는, 고정상로, 전기로, 중유로, 킬른로, 스토키로, 유동상로 등을 이용할 수 있다.
- [0033] 또한, 이러한 배소와 함께 소요의 화학 처리를 실시하는 것이 가능하고, 그리고 1축 파쇄기나 2축 파쇄기 등을

사용하여 리튬 이온 전지 스크랩을 파쇄함으로써 적당한 크기로 조정한 후, 하기의 사별 공정을 실시할 수 있다.

- [0034] (사별 공정)
- [0035] 이 사별 공정에서는, 상술한 바와 같이 파쇄한 후의 리튬 이온 전지 스크랩을 사별함으로써, 알루미늄 등의 일부를 제거할 수 있다. 효과적으로 사별하기 위해서는, 사전에 리튬 이온 전지 스크랩에 대해 상술한 열처리나 화학 처리를 실시해 두는 것이 바람직하다.
- [0036] 이러한 사별은 필수는 아니지만, 사별을 행하지 않는 경우는, 후술하는 침출 공정에 있어서의 산 침출이나 중화에서의 시약의 사용량이 증가하는 경우가 있다.
- [0037] (금속 침출 공정)
- [0038] 금속 침출 공정에서는, 상기한 바와 같이 하여 얻어진 분말상 내지 입상의 리튬 이온 전지 스크랩을, 황산 등의 산성 용액에 첨가하여 침출시킨다.
- [0039] 여기에 있어서, 이 실시 형태에서는, 스크랩에, 침출 대상인 니켈 및/또는 코발트와, 망간 및/또는 철이 포함되어 있고, 이러한 스크랩을 산성 용액에 첨가하면, 먼저, 스크랩에 포함되는 망간 및/또는 철이 산성 용액 중에 용해된다.
- [0040] 그것에 의해, 산성 용액에는, 망간 및/또는 철의 금속 이온이 존재하게 된다.
- [0041] 그 후, 산성 용액 중에서는, 상기한 망간 및/또는 철의 금속 이온과 니켈 및/또는 코발트가 접촉하고, 니켈 및/또는 코발트와 망간 및/또는 철의 금속 이온의 산화 환원 반응에 기초하여, 니켈 및/또는 코발트의 침출을 촉진하게 된다.
- [0042] 그 결과로서, 산성 용액에, 다량의 과산화수소수를 첨가할 필요가 없어지므로, 침출에 필요로 하는 고가의 과산화수소수의 양을 저감 또는 삭감할 수 있어, 처리 비용을 유효하게 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0043] 여기서, 침출의 대상으로 하는 금속은, 예를 들어 리튬, 니켈 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속으로 할 수 있다.
- [0044] 이들 금속의, 산성 용액 중에서의 침출을 유효하게 촉진시키기 위해, 스크랩은, 망간, 철로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 것으로 한다.
- [0045] 스크랩에 포함되는 망간 및/또는 철은, 니켈 및/또는 코발트에 있어서의 산화 환원 반응의 산화 환원 평형 전위에 비해, 산화 환원 반응의 산화 환원 평형 전위가 낮은 금속이다. 이에 의해, 산성 용액 중에서의 망간 및/또는 철의 금속 이온과 니켈 및/또는 코발트의 산화 환원 반응을 효과적으로 촉진시켜, 니켈 및/또는 코발트를 더 유효하게 침출시킬 수 있다.
- [0046] 또한 여기서, 망간 및/또는 철은, 상이한 산화 수를 취할 수 있는 금속이며, 그것에 의해, 니켈 및/또는 코발트를 환원하여 용해시키고 함께 스스로가 산화되어 산화물로서 침전되기 쉬워진다.
- [0047] 금속 침출 공정에서는, 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 단체, 그 동일한 원소의 금속의 화합물, 및 당해 동일한 원소의 금속의 금속 이온을 포함하는 용액 중 적어도 1종을, 상기 금속 침출 방법으로, 상기 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가하는 것이, 니켈 및/또는 코발트의 침출을 한층 더 촉진시킨다는 관점에서 바람직하다.
- [0048] 이 경우, 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 단체나, 그 동일한 원소의 금속의 화합물은, 산성 용액 중에서 용해되어, 또한 망간 및/또는 철의 금속 이온을 포함하는 용액은 그대로의 상태에서, 산성 용액 중의 망간 및/또는 철의 금속 이온을 증가시킨다. 즉, 여기서, 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 금속의 첨가 전의 형태는 불문하며, 첨가 후에 산성 용액 중에서 망간 및/또는 철의 금속 이온이 증가되게 되면 된다.
- [0049] 이 경우, 망간 및/또는 철과 동일한 원소의 화합물로서는, 상술한 바와 같은 망간 및/또는 철의 염화물, 황화물, 수산화물 또는 탄산염으로 할 수 있다.
- [0050] 상기한 금속 침출 공정을 거침으로써, 후술하는 회수 방법과 같이, 금속 침출 공정 후, 니켈 및/또는 코발트, 리튬 등을 회수할 때, 금속 침출 공정에서 얻어지는 침출후 액에 망간 및/또는 철이, 소량만 포함되거나 또는 전혀 포함되지 않게 되므로, 니켈 및/또는 코발트를 회수할 때의 망간 및/또는 철의 분리에 필요로 하는 수고

및 비용도 삭감할 수 있다.

- [0051] 예를 들어 망간은, 이 금속 침출 공정에서는, 산성 용액 중에 이산화망간으로서 석출되어, 이것을 회수할 수 있다.
- [0052] 그런데, 리튬 이온 전지 정극 활물질의 원료(이른바 정극재 전구체 등)에는, 예를 들어 리튬, 코발트, 니켈 및/또는 망간 등의 화합물을 포함하는 것이며, 여기에는 망간 및/또는 철의 화합물, 예를 들어 염화물, 황화물, 수산화물 또는 탄산염이 포함되는 경우가 있다.
- [0053] 이와 같이 정극 활물질의 원료가 망간 및/또는 철의 화합물을 포함하는 것인 경우는, 그 정극 활물질의 원료를, 금속 침출 공정에서, 스크랩과 함께 산성 용액에 첨가함으로써, 상술한 바와 같은 산화 환원 반응하에서, 니켈 및/또는 코발트의 침출을 유효하게 촉진시킬 수 있으므로 적합하다. 산성 용액에 첨가하는 정극 활물질의 원료는, 망간 화합물 중에서도 탄산망간(II)을 포함하는 것인 것이 특히 바람직하다.
- [0054] 또한, 이러한 정극 활물질의 원료는, 예를 들어 정극 활물질 제조 과정의 공정 스크랩으로서 얻을 수 있다.
- [0055] 가령, 이 정극 활물질의 원료만을 산 침출하는 경우는, 그것에 포함될 수 있는 코발트, 니켈, 망간, 리튬 등은 용해되기 쉽고, 일단 용해된 망간의 석출 반응이 충분히 행해지지 않아, 후공정에서 다량의 망간 이온을 처리할 필요가 있다.
- [0056] 이에 대해, 상술한 바와 같이, 정극 활물질의 원료를, 산성 용액 중에서 스크랩과 혼합시켜 산 침출한 경우는, 정극 활물질의 원료에 포함될 수 있는 탄산망간(II) 등으로부터 일단 용해된 망간 이온이 환원제로서 작용함으로써, 스크랩 중의 코발트, 니켈의 침출을 촉진하고, 한편으로는, 용해된 망간의, 산화망간으로서의 석출 반응이 진행되므로, 스크랩만, 또는 정극 활물질의 원료만을 단독으로 산 침출하는 경우에 비해, 리튬, 코발트, 니켈 등을 더 유효하게 침출시킬 수 있음과 함께, 더 많은 이산화망간 등을 침전시킬 수 있다.
- [0057] 이상에 서술한 금속 침출 공정에서 망간 및/또는 철을 첨가하는 경우는, 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 개시부터, 0시간~12시간이 경과한 후에, 망간 및/또는 철을 첨가하는 것이, 금속 침출 공정의 처리 시간의 단축화의 관점에서 바람직하다.
- [0058] 또한, 금속 침출 공정에서의 망간 및/또는 철의 첨가량은, 침출시키는 리튬 이온 전지 스크랩 중의 니켈 및/또는 코발트의 함유량에 대해, 0.1배~5배로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 니켈 및/또는 코발트의 용해를 유효하게 촉진시키고와 함께, 망간 및/또는 철을 충분히 침전시킬 수 있다.
- [0059] 또한, 처리 시간을 단축화하기 위해, 금속 침출 공정에서, 금속 침출 공정에 있어서의 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 시간은, 1시간~24시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0060] 이 금속 침출 공정에서 사용하는 산으로서는, 황산, 염산 등의 무기산, 및 과산화수소수 등을 들 수 있다.
- [0061] 또한, 망간 및/또는 철을 산성 용액 중에 첨가한 후, 20℃~80℃의 온도하에서, 산성 용액을, 0rpm~750rpm의 속도로 교반하는 것이 바람직하다.
- [0062] (분리 회수 공정)
- [0063] 본 발명의 리튬 이온 전지 스크랩으로부터의 금속의 회수 방법의 일 실시 형태에서는, 상술한 금속 침출 공정 후, 분리 회수 공정을 실시한다. 더 상세하게는, 이 실시 형태는, 리튬 이온 전지 스크랩에 포함되는 금속 원소에 따라서, 예를 들어 도 1 또는 도 2에 예시하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0064] 이 분리 회수 공정에서는, 금속 침출 공정에서 얻어진 침출후 액에 대해, 예를 들어 일반적인 용매 추출법 또는 전해법 등을 이용하여, 거기에 용해되어 있는 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 각 원소를 회수하는 것 외에, 그 침출후 액에 망간 및/또는 철이 용해된 상태로 잔류한 경우에, 망간 및/또는 철을 니켈 및/또는 코발트와 분리시켜 회수한다.
- [0065] 도 1에 나타내는 것에서는, 대상인 리튬 이온 전지 폐기물에 포함되어 침출후 액 내에 용해되어 있는 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 구리, 철 등 중, 먼저, 철 및 알루미늄을 용매 추출한다.
- [0066] 계속해서, 그것에 의해 얻어지는 용액으로부터, 망간 및 구리를 회수한다. 단, 여기서는, 상술한 바와 같이 침출 공정에서의 이산화망간의 석출 반응의 촉진에 의해, 용액 중에 포함되는 망간의 양은 적어진다. 또한 조건에 따라서는, 용액 중에 망간이 포함되지 않는 경우도 있고, 이 경우는, 망간의 회수가 불필요해진다. 그 결과로서, 여기서의 망간의 회수에 필요로 하는 비용을 유효하게 저감 내지 삭감할 수 있다.

- [0067] 그 후에는, 코발트 및 니켈 각각을 순차 회수하고, 마지막으로 용액 중에 리튬을 잔류시켜, 각 금속을 회수할 수 있다.
- [0068] 한편, 도 2에 나타내는 것에서는, 리튬 이온 전지 폐기물에 포함되는 원소는, 리튬, 니켈, 코발트, 망간뿐이므로, 침출후 액으로부터 망간, 코발트 및 니켈을 순차 회수하여, 리튬만이 잔류하는 용액으로 함으로써, 도 1에 나타내는 방법보다 간이하게 행할 수 있다.
- [0069] 여기서, 이러한 분리 회수 공정에서는, 망간 및/또는 철을 포함하는 용매로부터 역추출한 산성액을 얻을 수 있고, 망간 및/또는 철을 포함하는 이 산성액을, 상술한 금속 침출 공정에서, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 포함하는 용액으로서 산성 용액에 첨가하여 사용하는 것이 바람직하다. 그것에 의해, 금속 침출 공정에서 첨가하는 과산화수소수의 양의 저감, 또는 과산화수소수의 삭감에 수반되는, 처리 비용의 저감에 기여할 수 있다.
- [0070] 이 산성액으로서는, 황산염 용액, 염산 용액 또는 질산 용액으로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 황산망간(II) 용액으로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0071] 또한, 특히 황산망간(II) 용액은 일반적으로, 별도로 재이용하는 경우, 그 상태 그대로는 사용할 수 없어, 추가 처리가 필요해져 비용 및 공정 수가 증대되므로, 이 금속 침출 공정에서 사용하는 것이 유효하다.
- [0072] 금속 침출 공정에서 산성 용액에 첨가된 황산망간(II)은 환원제로서 작용하여, 니켈 및/또는 코발트의 침출을 효과적으로 촉진시킬 수 있다.
- [0073] 상기한 산성액을, 금속 침출 공정에서, 망간 및/또는 철의 금속 이온을 포함하는 용액으로서 첨가하는 경우, 산성액 중의 망간 및/또는 철의 농도는, 1g/L~50g/L로 하는 것이 바람직하다.
- [0074] 혹은, 상기한 산성액에, 탄산화, 수산화, 정석 등의 처리를 실시함으로써 생성된 망간 및/또는 철의 화합물을, 금속 침출 공정에서 산성 용액에 첨가하여 사용하는 것도 유효하다.
- [0075] 이와 같이 하여 생성되는 망간 및/또는 철의 화합물로서는, 예를 들어 망간 및/또는 철의 탄산염, 수산화물 또는 황산염 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 탄산망간(II)이, 금속 침출 공정에서의 첨가제로서 사용하는 것에 가장 적합하다.
- [0076] 실시예
- [0077] 다음으로, 본 발명의 리튬 이온 전지 스크랩의 침출 방법을 시험적으로 실시하여, 그 효과를 확인하였으므로 이하에 설명한다. 단, 여기서의 설명은, 단순한 예시를 목적으로 한 것이며, 이것에 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0078] (시험예 1)
- [0079] 표 1에 나타내는 함유량으로 망간, 코발트, 니켈 및 리튬을 포함하는 리튬 이온 전지 폐기물을, 산성 용액에 첨가하여 침출하였다.
- [0080] 여기서, 발명예 1에서는, 본 발명에 따르는 방법에 의해 처리하고, 분리 회수 공정에서 회수한 황산망간(II) 용액 100mL를 사용하는 것으로 하였다. 이 황산망간(II) 용액 중의 망간의 농도는 13.1g/L였다. 한편, 발명예 2에서는, 침출 공정에서 황산망간(II)을 사용하지 않는 대신에, 순수 100mL를 사용하였다.
- [0081] 또한, 어느 발명예 1 및 2에 있어서도, 원료로서의 리튬 이온 전지 폐기물의 질량을 10g으로 하고, 또한 침출 공정에서는, 황산망간(II) 용액 또는 순수에 대해 1배 당량의 황산을 사용하는 것으로 하고, 침출 온도 60℃ 하에서, 속도 250rpm으로 교반하였다. 또한 발명예 1 및 2에서는, 과산화수소수를 사용하지 않았다.

표 1

	Mn(질량%)	Co(질량%)	Ni(질량%)	Li(질량%)
발명예 1, 2	18.2	19.9	20	7.2

[0082]

- [0083] 그리고, 각각의 발명예 1 및 2에서, 침출 공정에 있어서의 소정의 시간 경과 후의 액 중의 각 원소의 농도를, ICP 발광 분광 분석으로 측정하여, 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 산출하였다. 그것들의

결과를, 도 3 및 도 4 각각에 그래프로 나타낸다.

[0084] 도 3 및 도 4에 나타내는 결과로부터, 황산망간(II) 용액을 첨가한 발명에 1에서는, 황산망간(II)을 첨가하지 않은 발명에 2에 비해, 특히 니켈 및 코발트의 침출률이, 침출 초기부터 크게 상승하여, 중반에는, 니켈, 코발트 및 리튬의 거의 전부가 침출된 것을 알 수 있다.

[0085] (시험예 2)

[0086] 발명에 3~5에서는, 본 발명에 따르는 방법에 의해, 정극 활물질과 정극재 전구체를 혼합하고, 표 2에 나타내는 함유량으로 망간, 코발트, 니켈 및 리튬을 포함하는 혼합물을 얻었다.

[0087] 한편, 발명에 6에서는 정극 활물질만으로 하고, 발명에 7에서는 정극재 전구체만으로 하였다. 또한, 발명에 3~5에서, 정극 활물질과 혼합시킨 정극재 전구체의 조성은, 정극재 전구체만으로 한 발명에 7의 조성고 동일하다.

[0088] 각각의 발명에 3~7에 대해, 혼합물, 정극 활물질 내지 정극재 전구체 10g을 순수 100mL, 황산 1배 당량으로 산 침출하고, 침출 온도 60℃ 하에서, 속도 250rpm으로 교반하였다. 어느 발명에 3~7에 있어서도, 과산화수소수를 사용하지 않았다.

표 2

	정극 활물질: 전구체 (질량비)	Mn(질량%)	Co(질량%)	Ni(질량%)	Li(질량%)
발명에3	2:8	16.8	16.3	16.5	5.5
발명에4	3:7	17	16.7	16.9	5.7
발명에5	4:6	17.1	17.2	17.3	5.9
발명에6	10:0 (정극 활물질만)	18.2	19.9	20	7.2
발명에7	0:10 (전구체만)	16.4	15.4	15.6	5.1

[0089]

[0090] 그리고, 각각의 발명에 3~7에서, 침출 공정에 있어서의 소정의 시간 경과 후의 액 중의 각 원소의 농도를, ICP 발광 분광 분석으로 측정하여, 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출률의 변화를 산출하였다. 그것들의 결과를, 도 5~도 9 각각에 그래프로 나타낸다.

[0091] 도 5~도 9에 나타내는 결과에 의해, 정극 활물질과 정극재 전구체를 혼합시켜 산 침출한 발명에 3~5에서는, 과산화수소수를 첨가하고 있지 않음에도 불구하고, 정극 활물질만 또는 정극재 전구체만을 산 침출한 발명에 6, 7에 비해, 특히 코발트 및 니켈의 침출률이 침출 당초부터 크게 증가하고, 최종적으로는 코발트, 니켈 및 리튬이 거의 완전히 침출되어 있는 것을 알 수 있다.

[0092] 또한, 정극재 전구체만을 산 침출한 발명에 7에서는, 침출 도중에 망간의 침출률이 그다지 저하되지 않아, 이산화망간이 충분히 석출되지 않은 것에 반해, 발명에 3~5에서는, 이산화망간의 석출 반응이 촉진되어, 망간의 침출률이 크게 저하되어 있는 것을 알 수 있다.

[0093] (시험예 3)

[0094] 발명에 8 및 9에서는, 표 3에 나타내는 함유량으로 망간, 코발트, 니켈 및 리튬을 포함하는 정극 활물질을 사용하였다. 발명에 8에서는, 이 정극 활물질을, 표 4에 나타내는 바와 같은, 주로 탄산망간(II)으로 이루어지는 물질에 혼합시켜 산 침출하였다. 한편, 발명에 9에서는, 탄산망간(II)에 혼합하지 않고 정극 활물질의 산 침출을 실시하였다.

[0095] 또한, 발명에 8 및 9에 있어서 모두, 원료로서의 정극 활물질의 질량을 10g으로 하고, 또한 침출 공정에서는, 과산화수소수를 사용하지 않고, 순수 100mL, 순수에 대해 1배 당량의 황산을 사용하는 것으로 하고, 침출 온도 60℃ 하에서, 속도 250rpm으로 교반하였다. 또한, 발명에 8에서 정극 활물질에 혼합시킨 탄산망간(II)의 질량

은 2.57g으로 하였다.

표 3

	Mn(질량%)	Co(질량%)	Ni(질량%)	Li(질량%)
발명예 8, 9	18.2	19.9	20	7.2

[0096]

표 4

	Mn(질량%)	Co(질량%)	Ni(질량%)	Li(질량%)	Na(질량%)
탄산망간(II)	42.5	>0.1	>0.1	>0.1	3.4

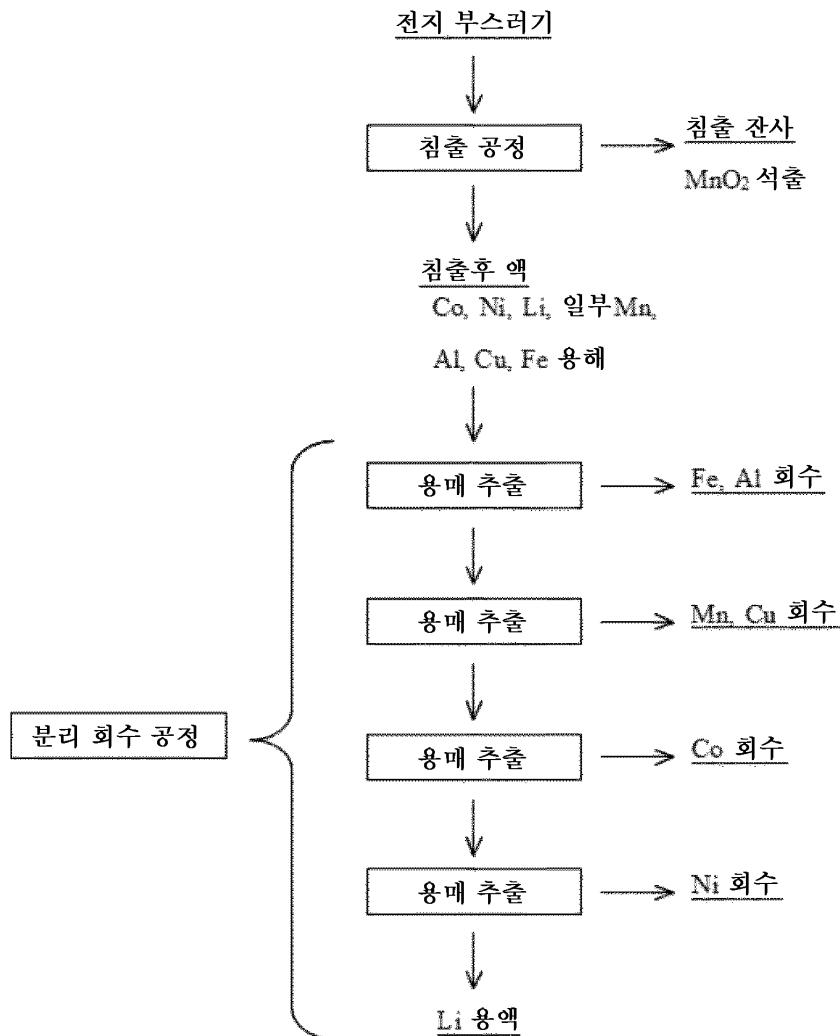
[0097]

[0098] 그리고, 각 발명예 8 및 9에서, 침출 공정에 있어서의 소정의 시간 경과 후의 액 중의 각 원소의 농도를, ICP 발광 분광 분석으로 측정하여, 시간의 경과에 수반되는 각 원소의 침출물의 변화를 산출하였다. 그것들의 결과를, 도 10 및 도 11의 각각에 그래프로 나타낸다.

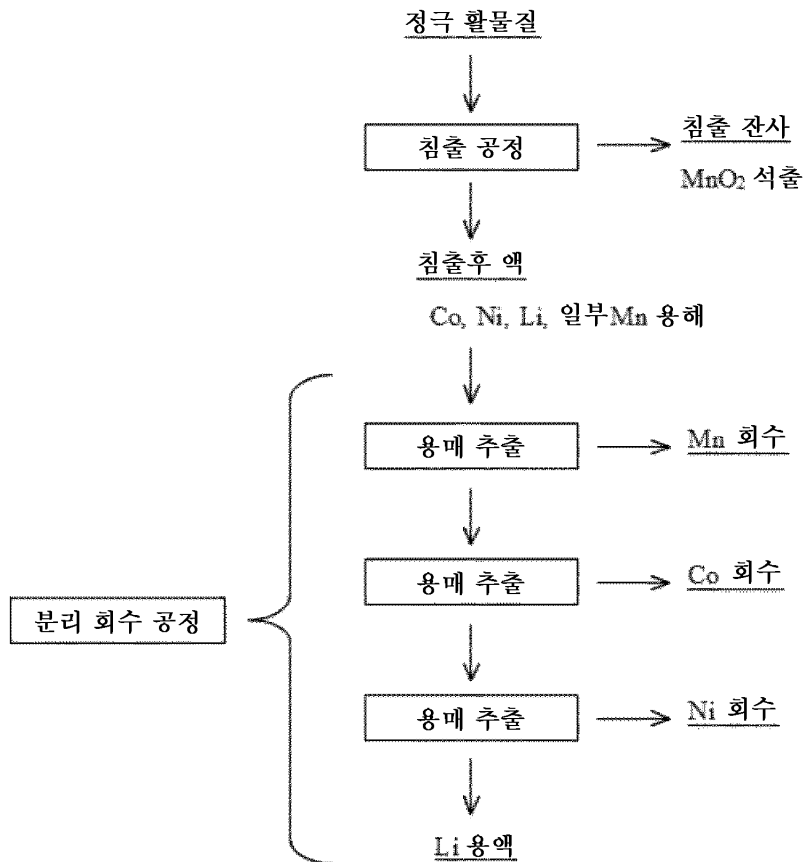
[0099] 도 10 및 도 11의 결과로부터 명백한 바와 같이, 정극 활물질만을 산 침출시킨 발명예 9에서는, 코발트 및 니켈의 침출물이 상승하지 않은 것에 반해, 탄산망간(II)과 정극 활물질을 혼합시킨 발명예 8에서는, 코발트 및 니켈의 침출물이 크게 상승한 것을 알 수 있다.

도면

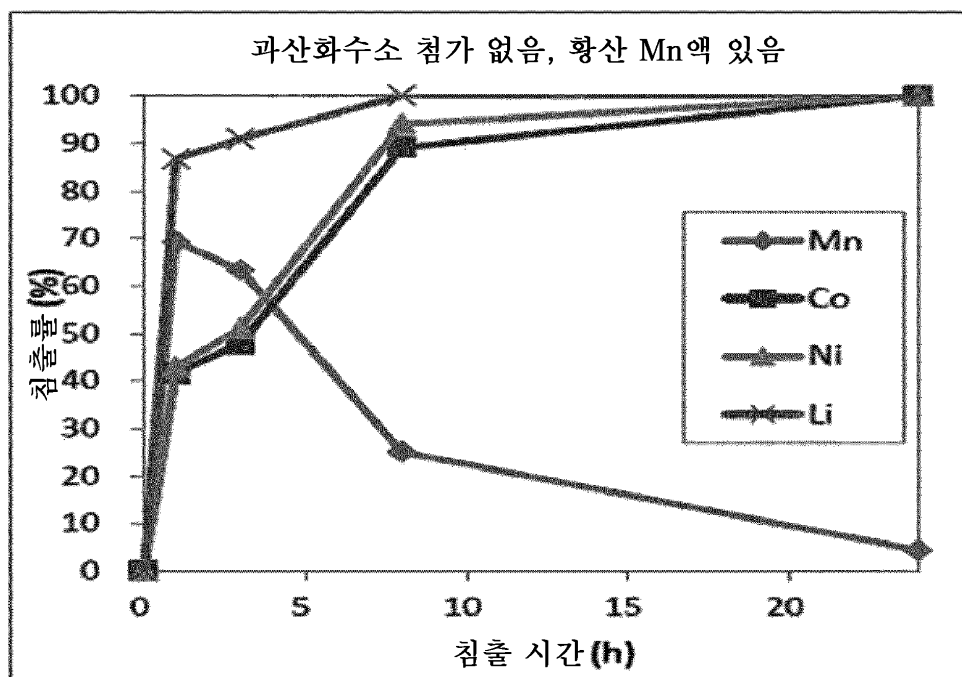
도면1



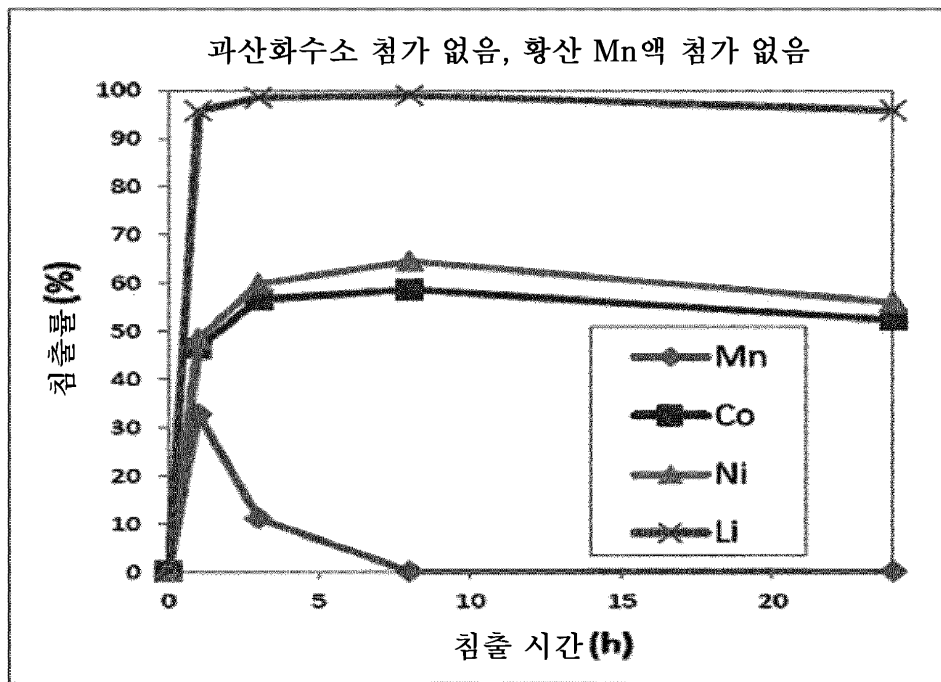
도면2



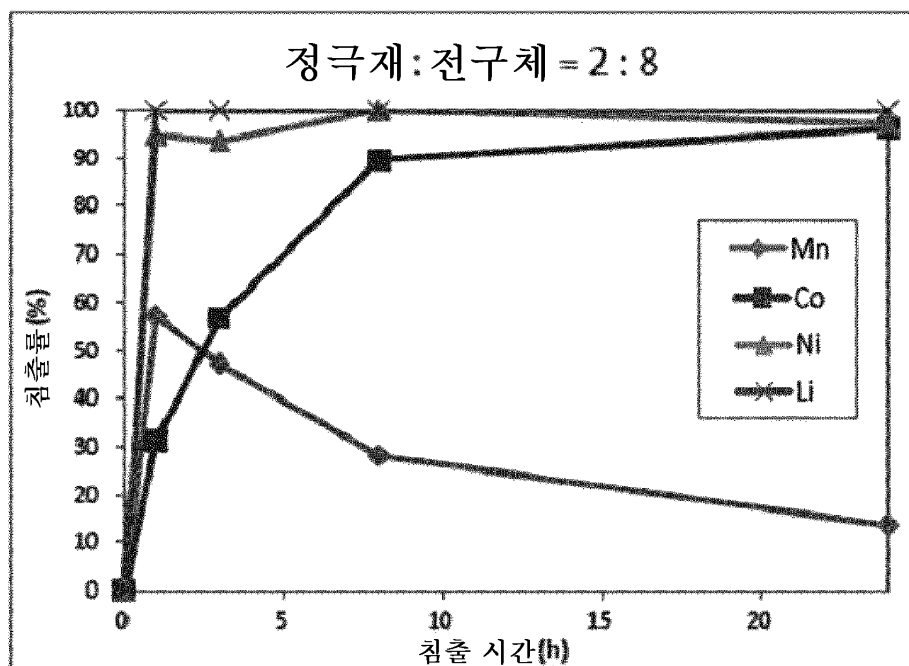
도면3



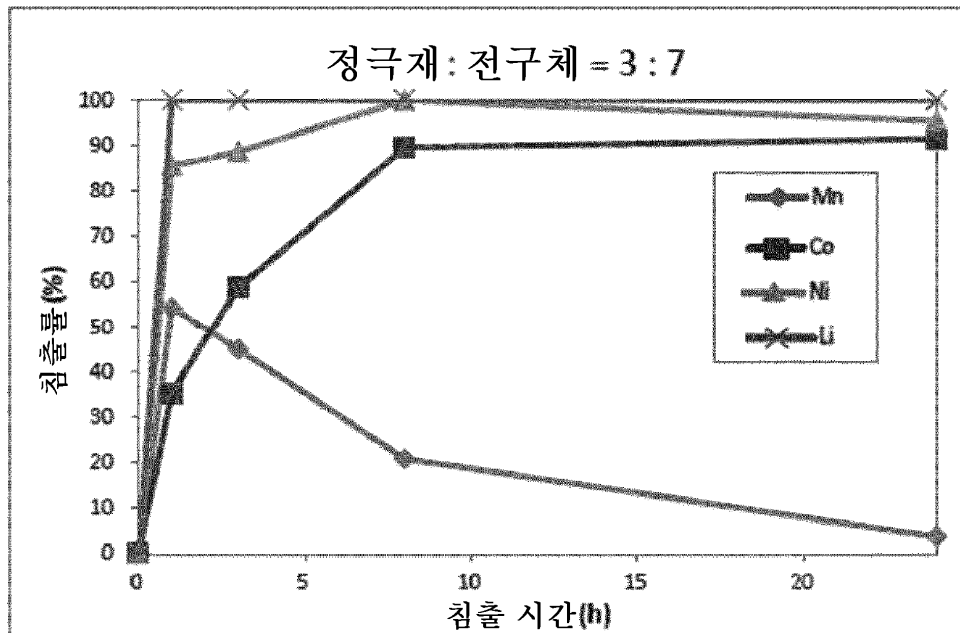
도면4



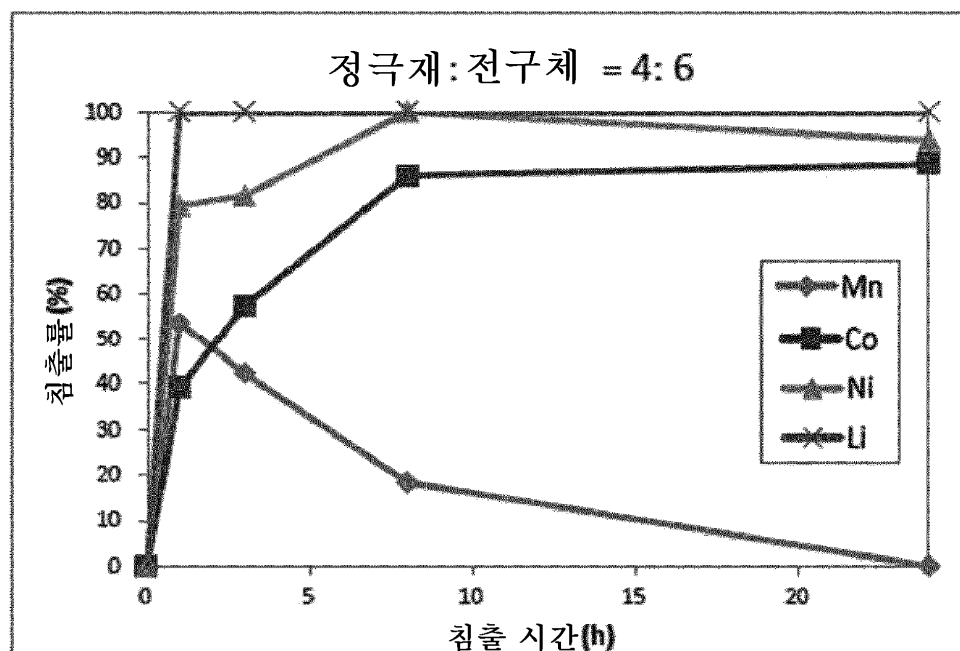
도면5



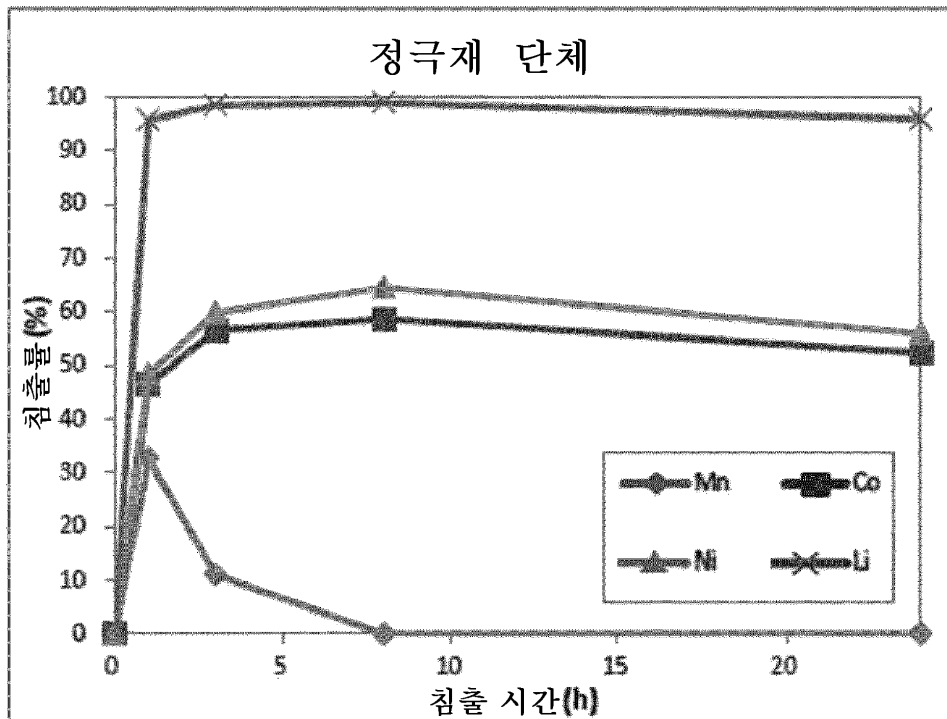
도면6



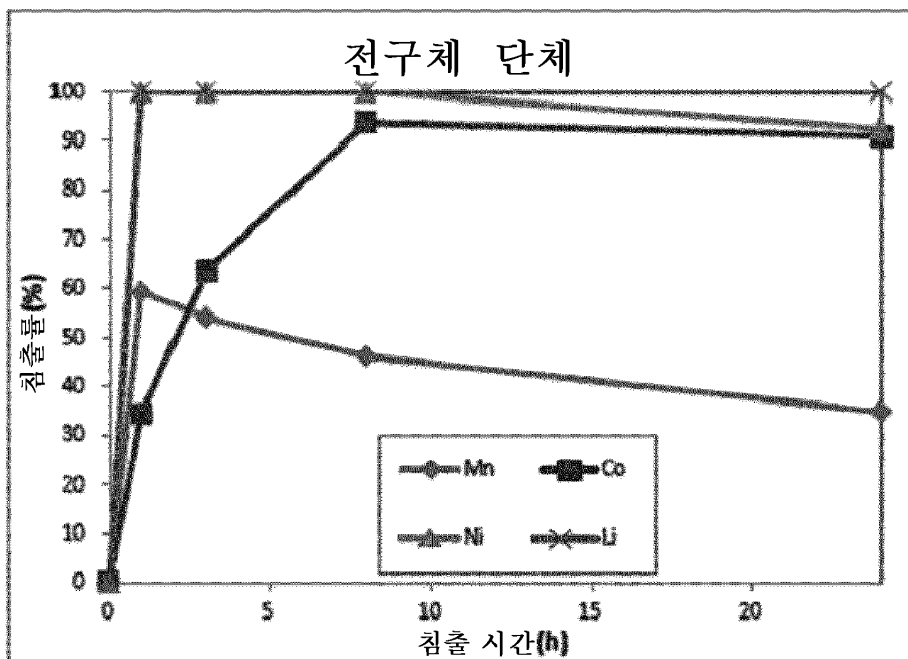
도면7



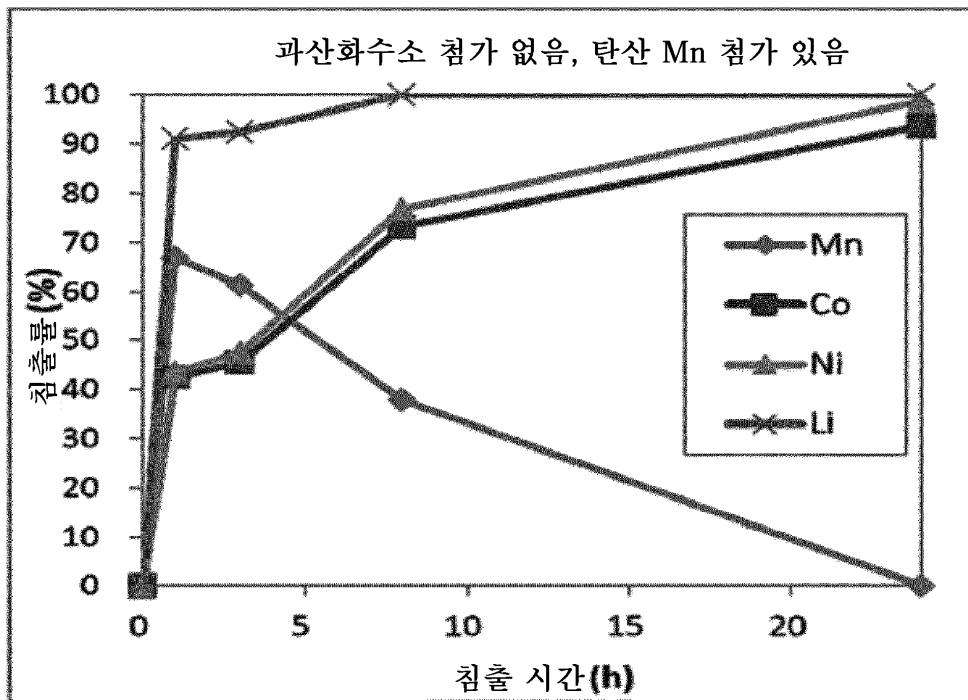
도면8



도면9



도면10



도면11

