(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월09일
(11) 등록번호 10-1828168
(24) 등록일자 2018년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 7/07 (2006.01) *C01D 1/20* (2006.01)
C01D 7/26 (2006.01) *C22B 23/02* (2006.01)
C22B 5/12 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 7/07 (2013.01)
C01D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0107012
(22) 출원일자 2016년08월23일
심사청구일자 2016년08월23일
(56) 선행기술조사문헌
JP2012229481 A*
JP2013001990 A*
KR1020110024856 A
JP2004011010 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
왕제필
부산광역시 남구 용호로110번길 28
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

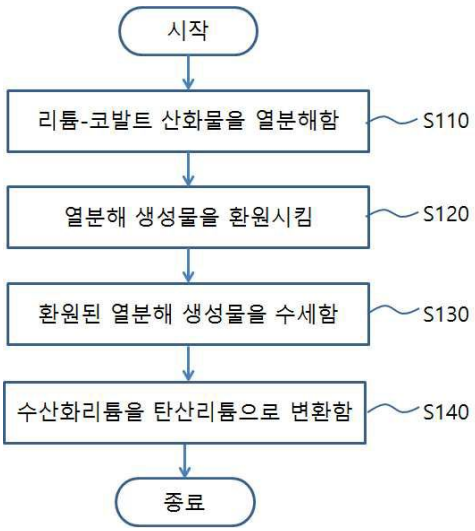
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 **탄산리튬 회수 방법 및 탄산리튬 회수 시스템**

(57) 요 약

본 발명의 탄산리튬 회수 방법은 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 무산소 조건의 환원 분위기에서 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO)로 열분해시키는 단계, 열분해 공정에서 생성된 열분해 생성물을, 무산소 조건의 환원 분위기에서 산화리튬(Li_2O) 및 코발트(Co)로 환원시키는 단계, 환원된 열분해 생성물을 수세하여 수산화리튬(LiOH)을 형성하는 단계 및 수산화리튬(LiOH)에 이산화탄소(CO_2)를 가하여, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 회수하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01D 1/20 (2013.01)
C01D 7/26 (2013.01)
C22B 23/021 (2013.01)
C22B 5/12 (2013.01)
H01M 10/54 (2013.01)
Y02P 10/224 (2015.11)
Y02W 30/84 (2015.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 무산소 조건의 환원 분위기에서 600℃ 내지 800℃의 온도에서 열분해시켜 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO)로만 이루어진 열분해 생성물을 얻는 단계;

열분해 공정에서 생성된 열분해 생성물을, 무산소 조건의 환원 분위기에서 1,000℃ 내지 1,300℃의 온도에서 산화리튬(Li_2O) 및 코발트(Co)로 환원시키는 단계;

환원된 열분해 생성물을 수세하여 수산화리튬(LiOH)을 형성하는 단계; 및

수산화리튬(LiOH)에 이산화탄소(CO_2)를 가하여, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 회수하는 단계를 포함하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

수산화리튬을 형성하는 단계는

환원된 열분해 생성물을 물에 혼합하여 액상의 수산화리튬과 고체상의 코발트로 이루어진 용액을 형성하는 단계; 및

상기 용액에서 액상의 수산화리튬을 분리해내는 단계를 포함하고,

상기 탄산리튬을 회수하는 단계에서 액상의 수산화리튬에 이산화탄소 기체를 주입함으로써 탄산리튬을 침전시키는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

수산화리튬을 형성하는 단계는

환원된 열분해 생성물을 물에 혼합하여 액상의 수산화리튬과 고체상의 코발트로 이루어진 용액을 형성하는 단계; 및

상기 용액에서 액상과 고체상을 분리하는 단계를 포함하고,

상기 탄산리튬 회수 방법은 분리된 고체상을 건조하여 코발트 분말을 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계는

열분해 챔버 내로 이산화탄소 및 일산화탄소 중 적어도 어느 하나를 직접 주입한 상태에서 리튬-코발트 산화물을 열분해시키는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 이산화탄소 및 일산화탄소 중 적어도 어느 하나를 주입하는 공정은 열분해 챔버의 온도가 600 내지 800℃인 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계는

열분해 챔버 내에 리튬-코발트 산화물을 탄산칼슘($CaCO_3$)과 함께 배치시키는 단계;

리튬-코발트 산화물과 탄산칼슘이 모두 존재하는 열분해 챔버 내의 온도를 600℃ 내지 800℃으로 상승시켜 이산화탄소를 생성시키는 단계; 및

이산화탄소 분위기 하에서 리튬-코발트 산화물이 열분해되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계 전에 열분해 챔버 내에 포함된 산소를 제거하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 환원시키는 단계는

열분해 생성물에 탄소 소스를 제공하여, 열분해 생성물은 환원되고 탄소 소스는 산화되는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 방법.

청구항 11

무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 600℃ 내지 800℃의 온도에서 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO)로만 이루어진 열분해 생성물을 얻도록 열분해시키는 열분해 챔버;

상기 열분해 챔버와 연결되어 상기 열분해 챔버로부터 열분해 생성물을 제공받고, 상기 열분해 생성물은 무산소 조건의 환원 분위기에서 1,000℃ 내지 1,300℃의 온도에서 산화리튬(Li_2O) 및 코발트(Co)로 환원시키는 환원 챔버;

상기 환원 챔버와 연결되어 환원된 열분해 생성물을 상기 환원 챔버로부터 제공받고, 상기 환원된 열분해 생성물을 수세하는 수세 챔버; 및

상기 수세 챔버와 연결되어 상기 수세 챔버로부터 물에 용해된 수산화리튬(LiOH)을 제공받고, 수산화리튬과 이산화탄소를 반응시켜 탄산리튬을 생성하는 탄산리튬 회수 챔버를 포함하는,

탄산리튬 회수 장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 수세 챔버와 연결되되 상기 탄산리튬 회수 챔버와 독립적을 배치되고, 상기 수세 챔버로부터 분리된 코발트를 건조시켜 코발트 분말을 회수하는 코발트 분말 회수 챔버를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

탄산리튬 회수 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄산리튬 회수 방법 및 탄산리튬 회수 시스템에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폐 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)로부터 탄산리튬을 얻고 동시에 코발트 분말을 수득할 수 있는 탄산리튬 회수 방법 및 탄산리튬 회수 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 코발트(cobalt, Co)는 전이금속의 하나로서, 이차전지의 양극재, 초내열합금, 초경량 합금, 촉매 등으로 산업 전반에 걸쳐 다양하게 이용되고 있다. 특히, 코발트는 이차전지 분야에서 가장 많이 사용되고 있으며, 전량을 수입에 의존하고 있는 전략적 희유금속이다.

[0003] 이차전지의 양극재 제조 과정에서 불량으로 폐기되는 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 대량 발생하고 있는데, 리튬-코발트 산화물의 재활용을 위해서 황산코발트, 산화코발트, 코발트 입자 등으로 변환하여 제조하는 것과 관련된 연구가 계속 진행 중이다.

[0004] 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 이용하여 코발트 입자를 제조하는 방법으로는, 열분해, 기상응축, 수소환원, 액상환원 등이 주로 이용되고 있고, 그중에서도 특히 액상환원법이 타 공정에 비해 반응속도가 빠르고 수득률이 높아 주로 이용되고 있다. 또한, 액상환원법에 의한 경우, 코발트 입자의 입도나 형상 제어가 용이한 장점이 있다. 그럼에도 불구하고, 액상환원법은 환경에 유해한 강산과 같은 유기물이나 약품을 사용하기 때문에 폐기물 용액 발생량이 증가하는 문제가 있고, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용이 추가되어 생산 단가를 높이는 요인이 된다. 또한, 액상환원법에 의해 코발트 입자를 제조하는 공정 중에서, 중간 생성물이 다량 발생하여 이를 처리하기 위해 생산 공정이 복잡한 단점이 있다.

[0005] 또한, 리튬-코발트 산화물의 열분해 공정의 조건에 따라서 열분해 산물로서 생성되는 화합물이 달라지는데, 열분해 산물로서 많은 화합물을 포함하고 있을수록 회수하려고 하는 리튬 화합물이나 코발트 화합물이 아닌 다른 부산물들이 불순물로 포함되어 리튬 화합물이나 코발트 화합물의 회수율이 낮은 단점이 있다. 특히, 리튬-코발트 산화물의 열분해 공정이 산화 조건에서 수행되는 경우에는 탄산리튬(Li_2CO_3)과 산화코발트(CoO)로 두 상이 이분해서 분해되지 않고, 복합 화합물을 형성함에 따라 탄산리튬의 회수율 향상에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 친환경적이고, 단순한 공정을 통해서 탄산리튬을 회수하고 동시에 코발트 분말 또한 회수할 수 있는 탄산리튬의 회수 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기와 같은 탄산리튬의 회수 방법을 수행할 수 있는 탄산리튬 회수 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 목적을 위한 탄산리튬의 회수 방법은 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 무산소 조건의 환원 분위기에서 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO)로 열분해시키는 단계, 열분해 공정에서 생성된 열분해 생성물을, 무산소 조건의 환원 분위기에서 산화리튬(Li_2O) 및 코발트(Co)로 환원시키는 단계, 환원된 열분해 생성물을 수세하여 수산화리튬(LiOH)을 형성하는 단계 및 수산화리튬(LiOH)에 이산화탄소(CO_2)를 가하여, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 회수하는 단계를 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 수산화리튬을 형성하는 단계는 환원된 열분해 생성물을 물에 혼합하여 액상의 수산화리튬과 고체상의 코발트로 이루어진 용액을 형성하는 단계와, 상기 용액에서 액상의 수산화리튬을 분리해내는 단계를 포함하고, 상기 탄산리튬을 회수하는 단계에서 액상의 수산화리튬에 이산화탄소 기체를 주입함으로써 탄산리튬을 침전시킬 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 수산화리튬을 형성하는 단계는 환원된 열분해 생성물을 물에 혼합하여 액상의 수산화리튬과 고체상의 코발트로 이루어진 용액을 형성하는 단계와, 상기 용액에서 액상과 고체상을 분리하는 단계를 포함하고, 상기 수산화리튬 회수 방법은 상기 탄산리튬 회수 방법은 분리된 고체상을 건조하여 코발트 분말을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계는 600℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계는 열분해 챔버 내로 이산화탄소 및 일산화탄소 중 적어도 어느 하나를 직접 주입한 상태에서 리튬-코발트 산화물을 열분해시시킬 수 있다. 이때, 상기 이산화탄소 및 일산화탄소 중 적어도 어느 하나를 주입하는 공정은 열분해 챔버의 온도가 600 내지 800℃인 상태에서 수행될 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계는 열분해 챔버 내에 리튬-코발트 산화물을 탄산칼슘($CaCO_3$)과 함께 배치시키는 단계, 리튬-코발트 산화물과 탄산칼슘이 모두 존재하는 열분해 챔버 내의 온도를 600℃ 내지 800℃으로 상승시켜 이산화탄소를 생성시키는 단계 및 이산화탄소 분위기 하에서 리튬-코발트 산화물이 열분해되는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 환원시키는 단계는 1,000 내지 1,300℃에서 수행될 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 탄산리튬 회수 방법은 상기 열분해하는 단계 전에 열분해 챔버 내에 포함된 산소를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 환원시키는 단계는 열분해 생성물에 탄소 소스를 제공하여, 열분해 생성물은 환원되고 탄소 소스는 산화될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 목적을 위한 탄산리튬의 회수 장치는 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO)로 열분해시키는 열분해 챔버, 상기 열분해 챔버와 연결되어 상기 열분해 챔버로부터 열분해 생성물을 제공받고, 상기 열분해 생성물은 무산소 조건의 환원 분위기에서 산화리튬(Li_2O) 및 코발트(Co)로 환원시키는 환원 챔버, 상기 환원 챔버와 연결되어 환원된 열분해 생성물을 상기 환원 챔버로부터 제공받고, 상기 환원된 열분해 생성물을 수세하는 수세 챔버, 및 상기 수세 챔버와 연결되어 상기 수세 챔버로부터 물에 용해된 수산화리튬(LiOH)을 제공받고, 수산화리튬과 이산화탄소를 반응시켜 탄산리튬을 생성하는 탄산리튬 회수 챔버를 포함한다.

[0018] 일 실시예에서, 상기 탄산리튬 회수 장치는 상기 수세 챔버와 연결되되 상기 탄산리튬 회수 챔버와 독립적을 배

치되고, 상기 수세 챔버로부터 분리된 코발트를 건조시켜 코발트 분말을 회수하는 코발트 분말 회수 챔버를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 탄산리튬 회수 방법 및 탄산리튬 회수 시스템에 따르면, 폐 리튬-코발트 산화물을 건식 공정의 환원 분위기에서 열분해시킴으로써 후에 환원 공정을 통해서 최종적으로 수득하고자 하는 화합물 이외의 다른 부산물이 생성되는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 탄산리튬의 회수율을 최대화시킬 수 있고, 탄산리튬을 회수하는 공정에서 동시에 코발트 분말을 용이하게 회수할 수 있는 장점이 있다. 폐 리튬-코발트 산화물을 환원 분위기에서 열분해하는 건식 공정은 종래의 액상환원 공정과 달리 환경에 유해한 물질을 전혀 사용하지 않으므로 친환경적이며, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용을 원천적으로 절감할 수 있다.

[0020] 또한, 탄산리튬 회수 시스템은 열분해 공정 및 환원 공정을 포함하는 상기 탄산리튬 회수 방법의 각 단계를 안정적으로 수행할 수 있는 챔버들을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산리튬의 회수 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산리튬 회수 시스템을 설명하기 위한 개념도이다.

도 3은 비교샘플 1과 본 발명의 실시예 1에 따라 회수된 샘플 1의 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프들을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 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. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0023] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 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 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산리튬의 회수 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 탄산리튬의 회수를 위해서, 먼저 환원분위기의 건식 공정으로 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 열분해한다(단계 S110).

[0027] 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해는 환원분위기의 건식 공정으로 수행되는데, 환원분위기의 건식 공정은 이산화탄소(CO_2) 및/또는 일산화탄소(CO)가 제공되는 건식 공정으로 수행되며 산소가 전혀 없는 무산소 분위기에서 수행되는 것을 의미한다. 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해가 수행되는 챔버에 대해서, 열분해가 수행되기 전에 미량으로라도 존재하는 산소를 완전히 제거하기 위한 퍼징(purging) 공정이 추가적으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0028] 환원분위기의 건식 공정을 위한 일 방법으로서, 이산화탄소 및/또는 일산화탄소가 열분해를 위한 챔버로 직접 주입될 수 있다. 이산화탄소 및/또는 일산화탄소가 외부에서 열분해 챔버로 직접 주입되기 때문에 열분해 챔버

는 환원분위기를 계속 유지할 수 있다. 이산화탄소 및/또는 일산화탄소는 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 배치된 열분해 챔버의 온도를 적어도 600℃까지 상승시킨 후에, 온도가 상승된 상태의 열분해 챔버에 주입될 수 있다. 구체적으로, 열분해 챔버의 온도를 600℃ 내지 800℃로 상승시킨 후에, 이산화탄소 및/또는 일산화탄소가 주입된다.

[0029] 이와 달리, 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 배치된 열분해 챔버에 탄산칼슘($CaCO_3$)을 배치시킨 후, 열분해 챔버의 온도를 상승시킴으로써 환원분위기의 건식 공정으로 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해를 수행할 수 있다. 탄산칼슘($CaCO_3$)이 배치된 상태에서 600℃ 내지 800℃로 열분해 챔버의 온도를 상승시킬 수 있다. 열분해 챔버에 배치된 탄산칼슘이 열분해 챔버의 온도가 상승되는 과정에서 이산화탄소를 생성한다. 탄산칼슘의 열분해로 생성된 이산화탄소에 의해서 환원분위기의 건식 공정으로 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 열분해될 수 있다. 탄산칼슘을 이용하는 경우, 탄산칼슘이 분해되어 이산화탄소 기체가 되기 때문에 별도의 이산화탄소를 주입하는 공정이 생략되고, 저렴한 탄산칼슘을 이산화탄소의 소스(source)로서 이용할 수 있다.

[0030] 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해 공정은 600℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다. 이때, 열분해 공정의 반응 시간은 1 내지 3 시간동안 수행될 수 있다. 열분해 공정이 500℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우, 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 열분해되지 않고, 1,100℃를 초과하는 경우 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO) 이외의 다른 화합물들, 예를 들어 2가 코발트 산화물, 산화리튬, 리튬-코발트 복합 화합물 또는 폐 리튬-코발트 산화물에 포함된 미량의 다른 금속과 함께 포함된 복합 화합물 등이 부산물들이 생성되는 문제가 있다. 열분해 공정의 반응 시간을 1 시간미만으로 수행하게 되면, 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 탄산리튬과 산화코발트로 완전히 분해가 되지 않는 반면, 반응 시간을 3시간을 초과하여 10시간 까지 유지하더라도 3시간 초과 후에는 열분해 반응에 시간이 미치는 영향이 거의 없이 동일한 열분해 결과를 얻을 수 있으므로 열분해 공정의 반응시간은 1시간 내지 3시간 동안 수행되는 것이 효율적이다. 따라서 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 무산소 환원 분위기에서의 건식 공정으로 수행되는 열분해 반응은 600℃ 내지 800℃에서 1시간동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0031] 상기와 같은 무산소 환원 분위기에서의 건식 공정으로 수행되는 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해 반응의 결과물인 열분해 생성물로서, 열분해 챔버에서는 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO)만이 생성된다. 탄산리튬(Li_2CO_3)의 회수율을 최대로 하면서 열분해 챔버에서 탄산리튬(Li_2CO_3)을 회수하는데 한계가 있으므로, 이후의 환원 공정을 수행한다.

[0032] 이어서, 열분해 생성물을 환원시킨다(단계 S120).

[0033] 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해 생성물의 환원을 위해서 상기 열분해 생성물은 열분해 챔버와 독립적으로 정의되는 공간인 환원 챔버로 이동될 수 있다. 환원 공정의 수행을 위한 환원 챔버 또한 무산소 조건으로 유지되며, 완전히 산소를 제거하기 위한 퍼징 공정을 수행한 후에 상기 열분해 생성물이 환원 챔버로 이동될 수 있다. 또는, 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)의 열분해 챔버를 환원 공정의 수행을 위한 챔버로 새롭게 세팅함으로써 1개의 챔버 내에서 열분해 및 환원 공정을 순차적으로 수행할 수 있다.

[0034] 환원 공정에서는, 상기 열분해 생성물이 무산소 조건에서 탄소 소스가 존재하는 상태에서 수행된다. 이에 따라, 상기 열분해 생성물 중에서, 탄산리튬(Li_2CO_3)은 산화리튬(Li_2O)이 되고, 산화코발트(CoO)는 코발트(Co)로 변환된다. 상기 탄소 소스는 탄소로 이루어진 물질로서, 상기 열분해 생성물을 환원시킬 수 있는 물질이면 제한 없이 이용될 수 있다.

[0035] 환원 공정의 반응 온도는 1,000 내지 1,300℃에서 수행될 수 있다. 또한, 환원 공정은 1 내지 3시간동안 수행될 수 있다.

[0036] 상기와 같은 환원 공정이 수행된 후에, 환원된 열분해 생성물을 수세(water washing)한다(단계 S130).

[0037] 수세 공정은 증류수를 이용하며, 환원된 열분해 생성물, 즉, 산화리튬(Li_2O)과 코발트(Co)의 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 이들을 분리하기 위한 공정이다. 수세 공정을 통해서, 물에 산화리튬(Li_2O)이 용해되어 액체상으로 수산화리튬(LiOH)이 되고, 고체상의 코발트(Co)는 액체상에 그대로 고체상으로 유지된다.

[0038] 수세 공정에서, 환원된 열분해 생성물과 물의 부피비는 1:5 내지 1:30일 수 있다. 또한, 수세 공정은 1회 내지

3회 반복될 수 있고, 수세 공정 1회의 공정 시간은 30분 내지 2시간일 수 있다.

[0039] 수세 공정에서 수산화리튬 및 고체상의 코발트(Co)를 포함하는 용액이 형성되면, 상기 용액에서 액상과 고체상을 분리시킨다.

[0040] 이어서, 상기 용액에서 분리된 수산화리튬을 탄산리튬으로 변환한다(단계 S140).

[0041] 수산화리튬에 이산화탄소(CO_2)를 주입함으로써, 고체상의 탄산리튬(Li_2CO_3)과 물(H_2O)이 생성되고 물을 제거함으로써 탄산리튬을 회수할 수 있다. 수산화리튬은 액상으로서 기체상의 이산화탄소가 주입되고, 탄산리튬이 고체상으로 침전될 수 있다. 이러한 탄산리튬으로 변환하는 공정은 상온에서 수행될 수 있다. 침전된 탄산리튬은 건조시키는 공정을 통해서 건조됨으로써 탄산리튬으로 수득될 수 있다.

[0042] 탄산리튬을 회수하는 동시에, 수산화리튬 및 고체상의 코발트(Co)를 포함하는 용액으로부터 분리된 고체상의 코발트(Co)는 건조하여 코발트 분말로 회수할 수 있다.

[0043] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산리튬 회수 시스템을 설명하기 위한 개념도이다.

[0044] 도 2를 도 1과 함께 참조하면, 도 1에서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따라 탄산리튬을 회수하는 방법을 수행하기 위한 탄산리튬 회수 장치(200)는 열분해 챔버(210), 환원 챔버(220), 수세 챔버(230) 및 탄산리튬 회수 챔버(240)를 포함하도록 구성할 수 있다. 이때, 탄산리튬 회수 장치(200)는 탄산리튬 회수 챔버(240)와 별도로 코발트 분말 회수 챔버(250)를 더 포함할 수 있다.

[0045] 열분해 챔버(210)가 무산소 조건의 환원 분위기의 건식 공정으로 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 열분해하는 부분으로서, 열분해 챔버(210)는 내부에 존재하는 산소를 제거하는 장치와 연결되어 무산소 조건으로 유지할 수 있으며, 이산화탄소 및/또는 일산화탄소 공급 파이프와 직접적으로 연결되어 이산화탄소 및/또는 일산화탄소를 기체상으로 직접 공급받을 수 있다. 이와 달리, 탄산칼슘을 열분해 하여 이용하는 경우에는 상기 공급 파이프는 생략될 수 있다.

[0046] 환원 챔버(220)는 열분해 챔버(210)와 연결되고, 열분해 챔버(210)에서 열분해가 종료된 후 열분해 생성물을 열분해 챔버(210)로부터 제공받아 열분해 생성물을 환원시키는 부분이다. 환원 챔버(220) 또한 무산소 조건의 환원 분위기를 유지한다. 환원 챔버(220)로 열분해 생성물인 탄산리튬(Li_2CO_3)과 산화코발트(CoO)가 제공되며, 이들이 탄소 소스의 존재 하에서 환원됨으로써 산화리튬(Li_2O)과 코발트(Co)가 생성된다. 환원 공정에 의해서 생성되는 일산화탄소는 환원 챔버(220)의 외부로 배기되고, 배기된 일산화탄소는 열분해 챔버(210)에서 열분해 공정에 재활용될 수 있다.

[0047] 수세 챔버(230)는 환원 챔버(220)와 연결되어 환원 챔버(220)에서 환원된 열분해 생성물을 수세(water washing)하는 부분이다. 수세 챔버(230)에서 고체상의 코발트(Co)와 액체상의 수산화리튬(LiOH)을 포함하는 용액이 형성되고, 이 중에서 액체상의 수산화리튬(LiOH)은 탄산리튬 회수 챔버(240)로 제공되며 고체상의 코발트(Co)는 코발트 분말 회수 챔버(250)로 제공된다.

[0048] 수산화리튬(LiOH)을 제공받은 탄산리튬 회수 챔버(240)에, 이산화탄소가 공급되고 수산화리튬(LiOH)과 이산화탄소가 반응하여 탄산리튬(Li_2CO_3)과 물이 생성되며 물을 제거하는 건조 공정을 통해서 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득할 수 있다. 동시에, 코발트 분말 회수 챔버(250)로 제공된 고체상의 코발트(Co) 중에서 수분이 제거됨으로써 코발트 분말을 회수할 수 있다.

[0049] 상기에서 설명한 바에 따르면, 열분해 공정, 환원 공정, 수세 공정 및 회수 공정으로 이루어진 4 단계의 단순한 공정을 통해서 탄산리튬(Li_2CO_3)과 코발트 분말(Co)을 용이하게 회수할 수 있다. 상기 4 단계 공정은 환원 분위기에서 수행되는 건식 공정으로서, 종래의 액상환원 공정과 달리 환경에 유해한 물질을 전혀 사용하지 않으므로 친환경적이며, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용을 원천적으로 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0050] 동일한 공정을 통해서 폐전지 분말을 회수하되, 열처리 공정을 산화분위기에서 수행하여 비교샘플 1을 얻고, 열분해를 위한 열처리 공정을 무산소 조건의 환원 분위기에서 수행하여 실시예 1에 따라 샘플 1을 얻은 후에 이를 분석하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

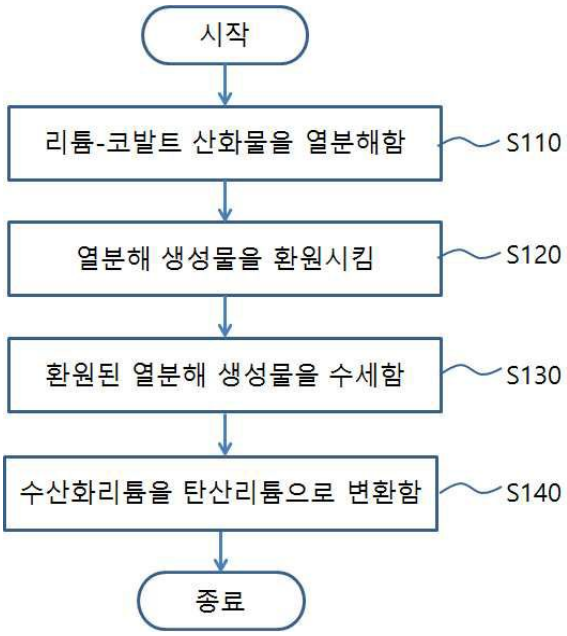
[0051] 도 3은 비교샘플 1과 본 발명의 실시예 1에 따라 회수된 샘플 1의 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프들을 도시한 도면이다.

[0052] 도 3에서, (a)가 비교샘플 1에 대한 XRD 분석 결과이고, (b)가 샘플 1의 XRD 분석 결과로서, 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)을 산화분위기에서 열처리하여 회수한 비교샘플 1의 경우에는 (a)에서 보는 바와 같이 리튬-코발트 산화물 상들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 비교하여, 무산소 환원 분위기에서 열분해 공정을 수행한 후 회수한 샘플 1의 경우에는 탄산리튬(Li_2CO_3)과 산화코발트(CoO)의 두상으로 정확히 분리가 됨을 알 수 있다. 이와 같이 두상으로 분리된 결과물을 후속 공정, 즉 환원 공정, 수세 공정 및 회수 공정으로 이루어진 4 단계의 단순한 공정을 통해서 탄산리튬(Li_2CO_3)과 코발트 분말(Co)을 용이하게 회수할 수 있다.

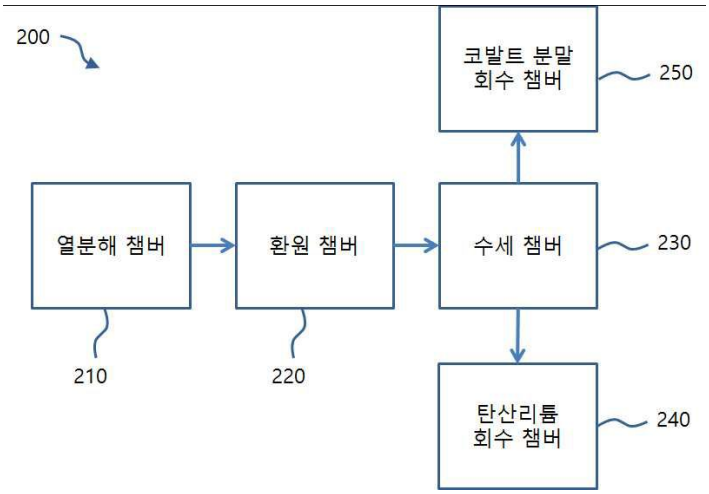
[0053] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

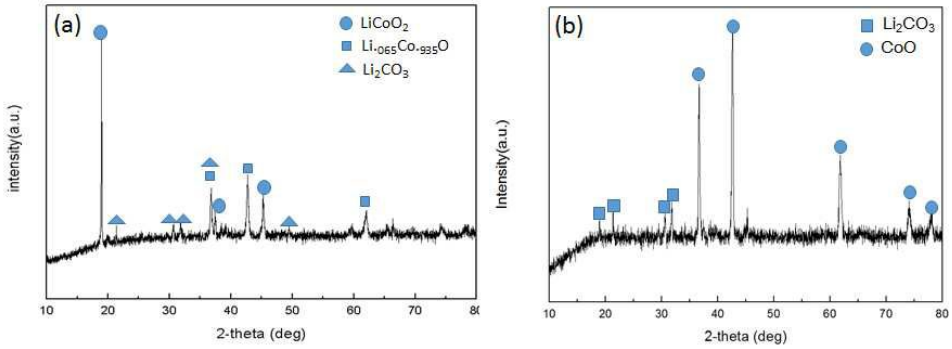
도면1



도면2



도면3


(a)
LiCoO2
Li.065Co.935O
Li2CO3
intensity(a.u.)
2-theta (deg)
(b)
Li2CO3
CoO
Intensity(a.u.)
2-theta (deg)