



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월12일

(11) 등록번호 10-1528507

(24) 등록일자 2015년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *C22B 23/00* (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01) *C25C 3/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2013.01)
C22B 23/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0006457

(22) 출원일자 2015년01월13일

심사청구일자 2015년01월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110062307 A

JP2012092447 A

KR1020030073820 A

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

신선명

대전광역시 유성구 신성로72번길 48

주성호

경상남도 진주시 도동천로 120 상대한보아파트

103-310

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인남춘

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬계 전지로부터 코발트 및 망간의 동시 회수 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬계 전지로부터 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 동시에 회수하는 방법에 관한 것으로서, 코발트와 망간을 다량으로 함유하고 있는 순화자원으로서의 리튬계 전지로부터 다단 침출 및 전해 채취의 방법으로 코발트와 망간을 고순도로 동시에 회수할 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따르면, 순화자원으로서의 리튬계 전지로부터 코발트와 망간을 동시에 고순도로 회수할 수 있으며, 기존의 방법과 비교하여 경제성을 갖춘 회수 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

- (52) CPC특허분류
C22B 47/00 (2013.01)
C25C 3/02 (2013.01)

왕제필
부산광역시 남구 용호로 94

- (72) 발명자
신동주
대전광역시 유성구 월드컵대로316번길 28-16 206호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GT-11-C-01-060-0
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	폐금속·유용자원재활용기술개발사업(환경부 글로벌탑 환경기술개발사업)
연구과제명	리튬계 및 1,2차 혼합전지 재활용 상용화 기술개발
기여율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2011.08.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계들을 포함하는 리튬계 전지로부터 코발트 및 망간의 동시 회수 방법:

- (1) 리튬계 전지를 열처리하는 단계;
- (2) 분쇄하여 12메쉬(mesh) 이하의 입도를 분리하는 단계;
- (3) 다단 침출하는 단계;
- (4) PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 사용하여 전해 채취용 용액을 수득하는 단계;
- (5) 순환방식의 전극을 사용하여 전해 채취하되, 상기 전극은 양극으로 스테인리스 스틸을 사용하고, 음극으로 93%Pb-7%Sn 합금을 사용하는 단계; 및
- (6) 세척하는 단계.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 리튬계 전지는 리튬이온전지 또는 리튬이온전지와 리튬일차전지의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 전해 채취는 전해조의 pH가 2 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 전해 채취는 전해조의 전류밀도가 0.025~0.065A/cm²인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 전해 채취는 전해조의 온도가 30~60℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 전해 채취는 코발트 이온의 농도가 15~20g/L 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 세척은 황산을 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 리튬계 전지로부터 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 동시에 회수하는 방법에 관한 것으로서, 코발트와 망간을 다량으로 함유하고 있는 순화자원으로서의 리튬계 전지로부터 다단 침출 및 전해 채취의 방법으로 코발트와

[0001]

망간을 고순도로 동시에 회수할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] Co와 Mn은 물리화학적 거동이 매우 유사하여 각각의 분리 및 회수가 매우 까다롭다. Co와 Mn을 분리하는 방법으로는 산화제를 투입하여 Mn만을 선택적으로 침전시키거나, Na₂S를 투입하여 Co를 선택적으로 침전하는 침전법이 있으며, 용매추출 방법으로는 DEHPA를 이용한 Mn의 회수, 그리고 Cyanex 301을 이용한 Co의 회수가 존재한다.
- [0003] 하지만, 언급한 모든 회수법들은 Co와 Mn을 각각 회수하기 위해 값 비싼 산화제가 투입되어야 하는 점, 그리고 가격이 상당히 고가의 용매인 Cyanex 301을 사용해야 한다는 점 등의 문제점이 있다.
- [0004] 따라서, 본 발명은 Co 및 Mn을 함유한 순화자원으로부터 위에서 언급한 값 비싼 산화제 및 추출제의 투입에 따른 분리정제공정의 문제점을 해결하고자 하였으며, 또한 Co를 Co 금속, Mn을 EMD(electrolytic manganese dioxide)로 동시에 회수하여 순도가 높은 제품을 생산하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) KR 1020140126943 A
- (특허문헌 0002) KR 101438272 B

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 순화자원으로서의 리튬계 전지에 다량으로 함유되어 있는 코발트와 망간을 고순율로 동시에 경제적으로 회수할 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 다음의 단계들을 포함하는 리튬계 전지로부터 코발트 및 망간의 동시 회수 방법을 제공한다:
- [0008] (1) 리튬계 전지를 열처리하는 단계;
- [0009] (2) 분쇄하여 12메쉬(mesh) 이하의 입도를 분리하는 단계;
- [0010] (3) 다단 침출하는 단계;
- [0011] (4) PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 사용하여 전해 채취용 용액을 수득하는 단계;
- [0012] (5) 순환방식의 전극을 사용하여 전해 채취하되, 상기 전극은 양극으로 스테인리스 스틸을 사용하고, 음극으로 93%Pb-7%Sn 합금을 사용하는 단계; 및
- [0013] (6) 세척하는 단계.
- [0014] 상기 리튬계 전지는 리튬이온전지 또는 리튬이온전지와 리튬일차전지의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 전해 채취는 전해조의 pH가 2 이상인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 전해 채취는 전해조의 전류밀도가 0.025~0.065A/cm²인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 전해 채취는 전해조의 온도가 30~60℃인 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 전해 채취는 코발트 이온의 농도가 15~20g/L 이상인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 세척은 황산을 이용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 방법에 따르면, 순화자원으로서의 리튬계 전지로부터 코발트와 망간을 동시에 고순도로 회수할 수 있으며, 기존의 방법과 비교하여 경제성을 갖춘 회수 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명의 발명자들은 종래의 리튬계 전지로부터 고가의 산화제를 사용하여 코발트 및 망간을 회수하는 방법의 문제점을 해결하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 다단 침출과 특정 pH, 온도 및 전류밀도 하에서의 전해채취에 의하여 코발트와 망간을 동시에 고 효율로 회수할 수 있는 방법을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

[0023] 따라서, 본 발명은 다음의 단계들을 포함하는 리튬계 전지로부터 코발트 및 망간의 동시 회수 방법을 제공한다:

- [0024] (1) 리튬계 전지를 열처리하는 단계;
- [0025] (2) 분쇄하여 12메쉬(mesh) 이하의 입도를 분리하는 단계;
- [0026] (3) 다단 침출하는 단계;
- [0027] (4) PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 사용하여 전해 채취용 용액을 수득하는 단계;
- [0028] (5) 순환방식의 전극을 사용하여 전해 채취하되, 상기 전극은 양극으로 스테인리스 스틸을 사용하고, 음극으로 93%Pb-7%Sn 합금을 사용하는 단계; 및
- [0029] (6) 세척하는 단계.

[0030] 상기 리튬계 전지는 리튬이온전지 또는 리튬이온전지와 리튬일차전지의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0031] 바람직한 구체예로서, 상기 리튬계 전지는 리튬이온전지:리튬일차전지가 4:1의 질량비로 혼합된 형태일 수 있다.

[0032] 바람직한 구체예로서, 상기 리튬계 전지의 열처리는 리튬이온전지:리튬일차전지를 4:1의 질량비로 혼합하고, 불활성가스를 1L/min의 속도로 열처리로에 주입한 후, 500℃에서 열처리할 수 있다.

[0033] 바람직한 구체예로서, 상기 다단 침출은, 예를 들어, 종래 기술, 즉, 3원계 양극활물질로부터 CMB의 제조 방법 또는 폐 CMB 촉매로부터 CMB의 제조 방법 등을 참조하여 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는, 1단 침출은 12mesh 이하의 입도를 가지는 분말을 대상으로 고·액비 1:1, 0.5~2M 황산, 온도 50~80℃, 교반 속도 150~400rpm의 조건하에서 과산화수소 5~10%를 투입하여 황산 환원 침출을 수행할 수 있다. 상기 1단 침출 후, 고·액 분리하여 획득한 여과액을 2단 침출의 침출액으로 사용하여 12mesh 이하의 입도를 가지는 분말을 대상으로 온도 50~80℃, 교반 속도 150~400rpm의 조건하에서 과산화수소 5~10%를 투입하여 2단 침출을 수행할 수 있다.

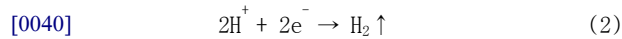
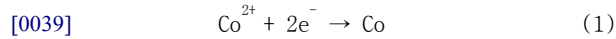
[0034] 상기 전해 채취는 전해조의 pH가 2 이상인 것이 바람직하다. 상기 pH가 2 미만인 경우에는 코발트의 수득량이 낮아질 뿐만 아니라, 전류효율을 90% 이상 유지하기가 어려운 문제점이 있다.

[0035] 상기 전해 채취는 전해조의 전류밀도가 0.025~0.065A/cm²인 것이 바람직하고, 0.05A/cm²에서 가장 바람직한데, 이러한 전류밀도 하에서 수득율이 높을 뿐만 아니라 코발트 시트가 매우 매끈한 형태를 취할 수 있기 때문이다.

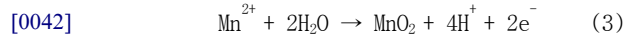
[0036] 상기 전해 채취는 전해조의 온도가 30~60℃인 것이 바람직하고, 50~60℃인 것이 수득량과 전류효율을 고려하여 가장 바람직하다.

[0037] 본 발명의 전해 채취 공정의 장점은 단일 cell로 전해 공정이 구성될 경우, 전해채취 동안 전해조 내 Co 이온의 농도가 감소되며, 이는 Co metal 제조의 전류밀도에 따른 전류효율을 감소시키는 문제가 발생한다. 또한, 수소 이온이 cathode에서 발생함으로써 Co metal 생성반응과 경쟁반응을 일으켜 이 역시 Co metal 생성의 전류효율을 감소시키는 원인이 된다. 따라서, 이를 해결하고자 순환방식을 사용하였다. 용액 공급조는 Co 이온의 농도가 감소되는 것을 방지하고 pH 조절조는 전해액으로부터 나오는 감소된 용액의 pH를 Na₂CO₃ 용액을 투입하여 상승시켜 주는 역할을 한다. 본 발명의 전해조의 양극과 음극에서의 반응은 다음과 같다.

[0038] Cathode 에서의 반응



[0041] Anode에서의 반응



[0043] 상기 세척은 황산을 이용하는 것이 바람직하다. 바람직한 구체예로서, 상기 황산을 이용한 세척은 일정한 농도, 예를 들어 1M, 2M 또는 3M의 황산을 사용하여 획득된 EMD를 세척한다. 보다 구체적으로는, 고·액비 1:10, 상온 및 교반 속도 150~250rpm의 조건하에서 세척을 수행할 수 있다.

[0044] 이하에서는, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0045] **[실시예]**

[0046] **1. Co metal 및 EMD 동시 제조 방법**

[0047] **1.1. 전해 채취용 용액의 제조**

[0048] 리튬 1차 전지와 리튬 이온 전지 = 1:4의 질량비로 혼합한 리튬계 혼합전지를 열처리하였다. 열처리된 전지는 슈레더 및 핀밀로 파분쇄되었으며 12메쉬(mesh) 기준입도로 단체 분리되었다. 단체분리된 12메쉬 이하 크기의 전지분말을 대상으로 다단 침출이 수행되었으며, 다단 침출로부터 획득한 용액을 대상으로 PC88A를 사용하여 Co와 Mn을 Ni로부터 분리 및 농축하였다.

[0049] 표 3의 용액 내 존재하는 유기물을 제거하기 위해 액상용 야자수 계열의 활성탄을 사용하여 전해 채취를 위한 전해액을 획득하였다. 획득한 전해액의 조성을 표 3에 나타내었다.

표 1

12mesh 기준으로 단체분리된 리튬계 혼합전지 내 유가금속 성분, wt. %

	Co	Mn	Ni	Li	Cu	Fe	Al
12 under	16.24	0.28	2.38	3.18	4.83	2.70	9.07
12 over	0.54	0.16	0.58	0.009	0.59	4.25	24.91

[0050]

표 2

12mesh under size 분말의 다단 침출 결과, mg/L

	Co	Mn	Ni	Li	Cu	Fe	Al
1차 침출	18700	270	880	5340	5310	3100	7840
2차 침출	23010	690	1300	6200	200	-	-

[0051]

표 3

전해채취 용액의 조성(용매추출에 의한 Co 및 Mn의 회수 및 농축 및 활성탄에 의한 유기물 제거)

	Co	Mn	Ni	Li	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Ca	Mg	Al	pH
탈거액	72g/L	1.7g/L	12	1.3	175	0	0	0	0	0	0	6.7	2.47
활성탄으로 제거 후 탈거액	72g/L	1.7g/L	12	1.3	0	0	0	0	0	0	0	0	2.47

[0052]

[0053]

1.2. 전해 채취

[0054]

전해채취 실험에 사용된 전극은 cathode는 Stainless steel(SS)을 사용하였으며 93%Pb-7%Sn 합금을 Anode로 사용하였다. 전해조는 1개의 cathode와 1개의 anode가 구성될 수 있게 하였으며, 또한 히터기를 넣어 전해조와 용액 공급조의 온도가 하락하는 것을 방지하였고, pH 측정기가 전해조, 용액 공급조, pH 조절조에 설치되었다. 또한, 투입 용액과 전해조 내 용액을 원하는 pH로 조절하기 위해 pH 조절조 내 pH 센서를 장착하여 자동으로 pH가 조절되게 하여 Na₂CO₃ 저장조 탱크로부터 Na₂CO₃ 용액이 pH 조절조로 자동 공급되게 하였다. 전해채취 실험 변수로는 전류 밀도, 온도, pH에 따라 수행되었다.

[0055]

1.3. 세척

[0056]

상기 1.2.로부터 EMD를 황산으로 세척하였다. 사용된 황산은 1~3M 농도로 처리하였다.

[0057]

2. Co metal 및 EMD 동시 제조 결과

[0058]

2.1. pH에 따른 Co metal 및 EMD 제조

[0059]

표 4에 pH에 따른 Co metal의 전류효율 및 수득량을 나타내었다. 실험조건은 12hr 동안 전류밀도와 온도를 0.025A/cm², 60°C로 유지시키면서 수행하였다. 그 결과 전류효율이 90% 이상 나타나기 위해서는 전해조 내 pH를 2 이상 유지시키는 것이 가장 바람직하다고 판단하였고, 그 이하의 pH에서 69%, 77.2%, 80.8%, 88.3%의 전류밀도가 pH 0.8, 1, 1.5, 1.8에서 각각 나타났다. 그 이유는 cathode에서 수소가스의 발생과 Co metal의 생성반응이 서로 경쟁반응이기 때문에 전해조 내의 pH의 감소는 전류효율을 감소라는 결과를 초래하였다. 따라서, 용액 내 수소이온을 감소시키고 전류효율을 최대로 높일 수 있는 pH는 전해조 내 pH 2라고 판단하였다.

[0060]

EMD의 경우 용액 내 Mn의 함유량이 Co보다 상대적으로 낮아 모든 Mn이 EMD로 제조되었으며 전해채취 후 용액 내 Mn의 농도는 1mg/L 이하로 나타났다.

표 4

pH에 따른 Co metal EMD 전류효율 실험결과(12hr. 0.025A/cm², 60°C)

	pH	0.8	1	1.5	1.8	2	3.5
Co	수득량 g	16.931	18.943	19.827	21.667	23.016	22.760
	전류효율, %	69	77.2	80.8	88.3	93.8	92.9

[0061]

[0062]

2.2. 전류밀도에 따른 Co metal 및 EMD 제조 효율

[0063]

표 5와 표 6의 결과는 온도와 pH가 고정되었을 시 전류밀도에 따른 전류효율 및 Co의 순도를 보여준다. 전류 밀도의 경우 모든 조건에서 90% 이상을 보였으며 이때 Anode에 전착되는 Co의 손실양도 1.2g 정도를 보였다. 또한, Co의 순도 역시 99.8% 이상을 보였다. 따라서, 전류밀도에 따른 Co의 전해채취는 관계가 없어 보이나 생

성된 Co sheet를 살펴보았을 때 표면이 0.05A/cm²까지는 매우 매끈하였으나, 0.065A/cm²의 전류밀도를 가하면 생성된 Co sheet는 약간 불규칙적으로 돌기가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 인가 전류가 cathode에 한쪽으로 쏠리기 때문에 발생한 현상이다. 따라서 0.05A/cm²이 가장 만족스러운 결과를 줄 수 있었다.

표 5

전류밀도에 따른 Co metal 및 EMD 실험결과(12hr, 60°C, pH2)

전류밀도에 따른 실험	0.025A /cm ²	0.03A /cm ²	0.04A /cm ²	0.05A /cm ²	0.065A /cm ²
수득량	18.07g	21.51g	28.09g	34.30g	44.07g
전류효율	98.2	97.4	95.4	93.2	92.1
Co 손실량	1.212g	1.181	1.231g	1.220g	1.231g

[0064]

표 6

전해채취 각 실험조건에 따른 Co 순도, %

	Co	Mn	Ni	Li	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Ca	Mg	Al
0.025A /cm ²	99.93	0.005	-	-	-	0.031	0.026	-	-	-	-	-
0.03A /cm ²	99.96	0.004	0.001	-	-	0.001	0.03	-	-	-	-	-
0.04A /cm ²	99.95	0.007	-	-	-	0.0026	0.031	-	-	-	-	-
0.05A /cm ²	99.92	0.008	0.018	-	-	0.0045	0.043	-	-	-	-	-
0.065A /cm ²	99.86	0.07	0.012	-	0.001	0.0038	0.053	-	-	-	-	-

[0065]

2.3. 온도에 따른 Co metal 및 EMD 제조 효율

전류밀도를 0.05A/cm²으로 고정하고 전해조 내 pH를 2로 유지시켰을 때의 온도에 따른 실험결과를 표 7과 표 8에 나타내었다. 30~60°C의 실험에서 cathode에 전착된 Co metal은 충분히 전착되어 제조된 모든 Co metal은 99.9% 이상의 순도를 보여주었다.

[0066]

[0067]

표 7

온도에 따른 전해채취 실험

온도에 따른 전해채취 실험	30	40	50	60
수득량[g]	2.898	10.73	35.15	35.04
전류효율, %	94.5	94.8	95.5	95.2
Co 손실량[g]	-	0.2	1.271g	1.230g

[0068]

표 8

전해채취 각 실험조건에 따른 Co 순도, %

온도℃	Co	Mn	Ni	Li	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Ca	Mg	Al
30	99.99	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	99.95	0.002	0.014	-	-	0.0036	0.024	-	-	-	-	-
50	99.93	0.007	0.012	-	-	0.0088	0.043	-	-	-	-	-
60	99.94	0.004	0.018	-	-	-	0.037	-	-	-	-	-

[0069]

[0070]

2.4. 제조한 EMD의 세척 결과

[0071]

모든 실험의 경우 용액 내 Mn이 Co보다 상대적으로 상당히 낮은 농도로 존재하므로 12시간 후 모든 Mn이 EMD로 제조 가능하였다. 따라서, 전류효율을 구하지 못하였다. 각 실험마다 획득한 EMD를 혼합하여 EMD의 성분분석을 실시하였다. 그 결과, EMD의 순도는 95.24%를 보였으며 최대 불순물로 3.3%의 Co, 그리고 1.21%의 Pb이 EMD내 존재하였다. 따라서, 이런 불순물을 세척하고자 황산농도에 따른 EMD의 세척 실험을 수행하였다. 그 결과를 표 9에 나타내었다. 불순물인 Co의 경우 황산농도의 증가에 따라 소량 제거 가능하였지만 Pb의 경우 거의 제거되지 않음을 알 수 있었다. 하지만 제조된 EMD의 순도는 세척 후 모두 97% 이상으로 증가하였다.

표 9

제조된 EMD의 순도, %

	EMD	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Ca	Mg	Al
Anode, %	95.24	3.3	-	-	-	0.25	1.21	-	-	-	-	-
1M 황산	97.16	1.7	-	-	-	-	1.14	-	-	-	-	-
2M 황산	97.22	1.6	-	-	-	-	1.18	-	-	-	-	-
3M 황산	97.64	1.2	-	-	-	-	1.16	-	-	-	-	-

[0072]

[0073]

3. 결론

[0074]

Co와 Mn의 분리 없이 동시에 한 에너지원으로부터 Co metal과 EMD의 제조가 가능하였다.

[0075]

또한, Co의 회수율 및 전류효율을 증가시키기 위해 전해조 내 pH, 온도, 전류밀도에 따른 연구를 수행하였으며, 그 결과 전류효율을 증가시키는 방법으로는 전해조 내 pH를 2 이상 유지시켜야 했으며, 이때 약 93% 이상의 전류효율이 나타났다. Co metal의 생성속도를 증가시키기 위해서는 0.05A/cm²의 전류밀도를 흘려 보내 주는 것이 가장 바람직하였다.

[0076]

또한, 모든 경우에 Co의 순도는 99% 이상을 보였으며, 12hr 후 용액 내 Mn은 모두 EMD로 제조 가능하였다.

[0077]

획득한 EMD의 순도는 95.24%를 나타내었으나, 황산을 이용한 세척실험 후 불순물인 Co가 소량 세척되어 EMD의 순도가 97% 이상 소폭 상승하였다. Pb의 경우 거의 제거되지 않았다.