

명세서

발명의 명칭: 폐전지 처리 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폐전지를 처리하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수명이 종료된 팩(Pack) 형태의 전지로부터 화합물 형태의 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전기 자동차(Battery Electric Vehicle, BEV) 시장의 확산으로 이차 전지의 수요가 증가하는 추세이다. 이차 전지는 영구적인 사용이 불가하며 특정 사용 기간이 존재한다. 수명이 종료된 이차 전지는 폐기, 재사용 또는 재활용될 수 있으며, 최근에는 이차 전지의 재활용을 통해 전지 내 유용 자원인 희소 금속을 회수하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.
- [3] 종래에는 주로 소형 전지 형태의 폐전지에 대한 처리 기술 개발이 진행되었기에 통합적인 공정 기술 보다는 요소 기술의 개발이 이루어졌다. 다만, 최근 증가하고 있는 전지 수요의 대부분은 전기 자동차의 전력 공급원으로 사용되는 팩 단위의 중대형 전지이므로, 중대형 전지를 대상으로 하는 폐전지 처리 기술이 요구된다. 또한, 기존의 요소 기술 별 개발보다는 완전체 형태의 전지로부터 최종 목적인 금속 화합물까지 통합적인 재활용 기술 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 수명이 종료된 팩 형태의 전지로부터 방전 공정, 해체 공정, 파쇄 공정, 소성 공정, 분쇄 공정 및 습식 공정을 통해 전지 내 금속을 화합물 형태로 효율적으로 회수할 수 있는 폐전지 처리 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐전지 처리 방법은, 폐전지를 방전시키는 방전 공정; 상기 방전된 폐전지를 셀 단위로 해체하는 해체 공정; 상기 셀 단위로 해체된 폐전지를 파쇄하는 파쇄 공정; 상기 파쇄된 폐전지를 소성하는 소성 공정; 상기 소성된 폐전지를 분쇄하는 분쇄 공정; 및 상기 분쇄된 폐전지로부터 금속을 추출 및 회수하는 습식 공정을 포함한다.
- [6] 상기 폐전지는 수명이 종료된 팩 단위의 전지일 수 있다.
- [7] 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법은 상기 방전 공정을 통해 상기 폐전지의 전압이 30 V 이하가 되도록 상기 폐전지를 방전시킬 수 있다.
- [8] 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법은 상기 파쇄 공정을 통해 셀 단위의 전지를 20cm 이하의 크기로 파쇄할 수 있다.
- [9] 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법은 상기 분쇄된 폐전지로부터 블랙 매스를 분리하는 공정이 생략될 수 있다.

- [10] 본 발명의 폐전지 처리 방법에서, 상기 방전 공정, 상기 해체 공정, 상기 파쇄 공정, 상기 소성 공정 및 상기 분쇄 공정은 자동화 설비에 의해 연속적으로 수행될 수 있다.
- [11] 본 발명의 폐전지 처리 방법에서, 상기 방전 공정, 상기 해체 공정 및 상기 파쇄 공정은 로봇을 이용한 자동화 설비에 의해 수행될 수 있다.
- [12] 본 발명의 폐전지 처리 방법에서는 상기 습식 공정을 통해 금속 화합물이 회수될 수 있다.
- [13] 상기 금속 화합물은 수산화리튬, 탄산리튬 및 인산리튬으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [14] 상기 금속 화합물은 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 황산염을 포함할 수 있다.
- [15] 상기 금속 화합물은 용액 상태의 니켈코발트망간계 화합물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따르면, 방전된 폐전지를 셀 단위로 해체한 다음 습식 공정을 수행함으로써 전지로부터 화합물 형태의 금속을 회수하는데 소요되는 시간을 단축시킬 수 있고, 공정 운영에서 발생하는 부산물을 저감시켜 금속 회수율을 증대시킬 수 있다.
- [17] 특히, 본 발명은 셀 단위의 전지를 파쇄/분쇄한 후 블랙 매스(Black Mass)를 분리하는 별도의 공정 없이 곧바로 습식 공정을 통해 금속을 회수하기에, 팩 형태의 전지 내에 존재하는 금속 성분의 손실률을 최소화할 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명은 습식 공정을 제외한 방전, 해체, 파쇄, 소성 및 분쇄 공정이 자동화로 진행됨으로써 팩 형태의 전지로부터 화합물 형태의 금속을 회수하는데 소요되는 시간을 획기적으로 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법의 전체 공정도이다.
- [20] 도 2는 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법의 세부 공정이 표현된 전체 공정도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법은 폐전지를 방전시키는 방전 공정, 상기 방전된 폐전지를 셀 단위로 해체하는 해체 공정, 상기 셀 단위로 해체된 폐전지를 파쇄하는 파쇄 공정, 상기 파쇄된 폐전지를 소성하는 소성 공정, 상기 소성된 폐전지를 분쇄하는 분쇄 공정, 및 상기 분쇄된 폐전지로부터 금속을 추출 및 회수하는 습식 공정을 포함한다.
- [22] 이하, 도면을 참조하면서 본 발명을 설명한다. 도 1은 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법의 전체 공정도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 일 실시예에 따른 폐전지 처리 방법은 방전 공정(S100), 해체 공정(S200), 파쇄 공정(S300), 소성 공정(S400), 분쇄 공정(S500) 및 습식 공정(S600)을 포함할 수 있다.

[23] **방전 공정(S100)**

[24] 방전 공정(S100)은 후속 공정 중 발생할 수 있는 폐전지의 폭발을 방지하기 위하여 폐전지에 축적되어 있는 전력을 방전시키는 공정이다. 예를 들어, 방전 공정(S100)에서 폐전지는 방전기에 연결되어 폐전지의 전압이 30 V 이하, 바람직하게는 0.2 V 이하가 되도록 방전될 수 있다. 방전 공정(S100)을 통해 폐전지를 상기 수치 범위의 전압까지 방전시킴으로써 후속하는 해체 공정(S200)에서의 폐전지의 폭발을 방지하고 안정성을 확보할 수 있다.

[25] 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법은 전기 자동차에 사용되는 중대형 크기의 전지를 대상으로 수행될 수 있다. 이 경우, 방전 공정(S100)을 통해 방전시키는 폐전지는 수명이 종료된 팩 단위의 전지일 수 있다.

[26] 방전 공정(S100)은 방전기를 이용한 기계적 방전, 또는 염수를 이용한 염수 방전 등을 통해 수행될 수 있다. 바람직하게는, 방전 공정(S100)은 기계적 방전을 통해 수행될 수 있다. 기계적 방전을 이용하는 경우, 화재 및 폭발에 대해 안정성을 확보할 수 있고 방전 상태의 확인이 가능하며 방전 소요 시간 및 부대 비용 지출을 줄일 수 있다.

[27] **해체 공정(S200)**

[28] 해체 공정(S200)은 팩 단위의 폐전지를 더 작은 단위로 해체하는 공정이다. 본 발명에 따른 해체 공정(S200)은 팩 형태의 폐전지를 셀 단위로 해체한다. 예를 들어, 해체 공정(S200)은 팩 형태의 폐전지를 모듈 단위로 해체한 다음 셀 단위까지 해체할 수 있다.

[29] 팩 단위의 폐전지를 재활용에 직접 이용하면 편리함은 존재하지만, BMS(Battery Management System) 및 각종 제어 장치도 함께 유입되므로 불순물 유입이 증가하는 문제가 있다. 따라서 전지를 재활용하기 위해서는 최소한 모듈 단위까지 해체하여야 하며, 본 발명은 팩 형태의 폐전지를 모듈 단위가 아닌 셀 단위까지 해체하는 것을 그 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 팩 형태의 폐전지를 모듈 단위까지 해체하는 경우와 비교하여, 본 발명은 팩 형태의 폐전지를 셀 단위까지 해체함으로써 회수된 금속 물질 중 불순물(예를 들어, Al 및 Fe)의 유입량을 현저히 줄일 수 있다. 또한, 회수된 금속 물질 내 알루미늄 유입량이 현저히 적으므로, 금속 물질 회수에 있어서 알루미늄 제거를 위한 별도의 공정을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

[30] 한편, 팩 형태의 폐전지를 모듈 단위까지만 해체하는 경우 최소 1200°C의 고온에서 건식 공정(소성 공정)이 수행됨에 따라, 망간(Mn)이 산화망간(MnO) 형태의 슬래그로 배출되어 망간의 회수가 불가능하고, 리튬이 기체 상태로 휘발되어 리튬 회수율이 감소할 수 있다. 반면, 본 발명과 같이 팩 형태의 폐전지를 셀 단위까지 해체하는 경우 건식 공정에서의 온도를 상대적으로 낮출 수 있으므로, 팩 형태의 폐전지를 모듈 단위까지 해체하는 경우와 달리 망간의 회수가 가능하고, 모듈 단위까지 해체하는 경우 대비 리튬(Li) 회수율을 현저히 높일 수 있다.

- [31] 일 실시예에 따르면, 도 1에 도시된 바와 같이 해체 공정(S200)은 방전 공정(S100) 후에 수행될 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 다른 실시예에 따르면 도 1에 도시된 바와 달리, 해체 공정(S200)이 먼저 수행된 후에 방전 공정(S100)이 수행될 수 있다.
- [32] **파쇄 공정(S300)**
- [33] 파쇄 공정(S300)은 셀 단위로 해체된 폐전지를 파쇄하는 공정이다. 파쇄 공정(S300)은 셀 단위의 전지를 20cm 이하, 구체적으로는 15cm 이하, 보다 구체적으로는 10cm 이하의 크기로 파쇄할 수 있다. 파쇄 공정(S300)을 통해 상기 수치 범위의 크기로 전지를 파쇄함으로써 소성 공정(S400)에서 파쇄된 전지가 보다 균일하게 환원 소성될 수 있다.
- [34] 파쇄 공정(S300)은 스파크 및 폭발 방지를 위하여 질소(N_2) 분위기 하에서 물을 분무하면서 진행될 수 있다. 파쇄가 진행된 후, 분무된 물 및 폐전지로부터 흘러나온 전해질은 제거될 수 있다. 예를 들어, 물과 전해질은 로터리 배럴(rotary barrel)을 통해 원심 분리 방법으로 제거될 수 있다.
- [35] 파쇄 공정(S300)은 파쇄된 전지를 건조하는 건조 공정(미도시)을 포함할 수 있다.
- [36] 본 발명에 따르면, 전술한 방전 공정(S100), 해체 공정(S200) 및 파쇄 공정(S300)은 로봇을 이용한 자동화 설비에 의해 수행될 수 있으며, 이에 따라 폐전지로부터 금속을 회수하는 소요 시간을 현저히 감축시킬 수 있다.
- [37] **소성 공정(S400)**
- [38] 소성 공정(S400)은 파쇄된 전지를 건식 처리하는 공정이다. 구체적으로, 소성 공정(S400)은 파쇄된 전지를 비활성 기체 분위기에서 환원 소성하는 공정(IAR: Inert Atmospheric Roaster)일 수 있다. 예를 들어, 소성 공정(S400)에서는 5cm 내지 10cm의 크기로 파쇄된 전지를 질소(N_2) 분위기에서 800°C 내지 900°C의 온도로 1시간 내지 3시간동안 환원 소성할 수 있다. 비활성 기체 분위기에서 파쇄된 전지를 소성함으로써, 리튬(Li)이 물에 녹을 수 있는 Li_2CO_3 형태로 전환될 수 있다. 리튬 선분리를 위해 파쇄된 전지를 환원 소성을 하는 과정에서 일부 고산화물(Me_2O_3 , $Me=Ni, Co, Mn$)이 저산화물(MeO , $Me=Ni, Co, Mn$)로 환원되어 황산 침출 시 투입되는 부원료(H_2O_2 , 과산화수소)의 사용량이 줄어들 수 있다.
- [39] **분쇄 공정(S500)**
- [40] 분쇄 공정(S500)은 소성 공정(S400)을 통해 건식 처리된 전지를 분쇄하는 공정이다. 예를 들어, 분쇄 공정(S500)에서는 볼 밀(Ball Mill)을 통해 환원 소성된 전지를 200 mesh 이하에서 80% 이상으로 분급할 수 있다.
- [41] 분쇄 공정(S500)은 스파크 및 폭발 방지를 위하여 질소(N_2) 분위기 하에서 물을 분무하면서 진행될 수 있다. 분쇄가 진행된 후, 분무된 물 및 폐전지로부터 흘러나온 전해질은 제거될 수 있다. 예를 들어, 물과 전해질은 로터리 배럴(rotary barrel)을 통해 원심 분리 방법으로 제거될 수 있다.

- [42] 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법에서는, 셀 단위의 전지를 파쇄/분쇄한 후에 블랙 매스(Black Mass)를 분리하는 별도의 공정이 생략된다. 본 발명은 블랙 매스를 분리하는 별도의 공정 없이 곧바로 습식 공정을 통해 금속을 회수하기에, 팩 형태의 전지 내에 존재하는 금속 성분의 손실률을 최소화할 수 있다.
- [43] 본 발명에 따른 방전 공정(S100), 해체 공정(S200), 파쇄 공정(S300), 소성 공정(S400) 및 분쇄 공정(S500)은 자동화 설비에 의해 연속적으로 수행될 수 있다. 따라서, 팩 형태의 폐전지로부터 최종 목적인 금속 화합물까지 통합적인 재활용 공정 기술의 구현이 가능하며, 폐전지로부터 금속을 회수하는 소요 시간을 현저히 감축시킬 수 있다.
- [44] **습식 공정(S600)**
- [45] 습식 공정(S600)은 분쇄된 전지를 이용하여 금속 물질을 회수하기 위한 공정이다. 습식 공정(S600)을 통해 회수되는 금속은 화합물 형태일 수 있다. 예를 들어, 습식 공정(S600)은 분쇄 공정(S500) 후의 분쇄된 전지로부터 금속 물질을 화합물 형태로 회수할 수 있다.
- [46] 습식 공정(S600)을 통해 회수되는 금속 화합물은 수산화리튬, 탄산리튬 및 인산리튬으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 습식 공정(S600)을 통해 리튬 회수율이 우수한 고순도 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 고순도 수산화리튬($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)의 제조가 가능하다. 수산화리튬은 후술하는 바와 같이 선분리 공정(S610), 약산 침출 공정(S612), 후분리 공정(S614), 인산리튬 제조 공정(S616), 황산리튬 용액 제조 공정(S618), 탄산리튬 제조 공정(S620), 수산화리튬 용액 제조 공정(S622), 및 이온교환수지 공정(S624)을 거쳐 제조될 수 있다.
- [47] 또한, 습식 공정(S600)을 통해 회수되는 금속 화합물은 황화 구리(II)(CuS)를 포함할 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 실시예에서, 습식 공정(S600)을 통해 회수되는 금속 화합물은 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 황산염을 포함할 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에서 습식 공정(S600)을 통해 회수되는 금속 화합물은 용액(solution) 상태의 니켈코발트망간계 화합물, 예를 들어 NCM(Ni, Co, Mn) 용액을 포함할 수 있다.
- [49] 니켈 황산염은, 후술하는 바와 같이 선분리 공정(S610), 약산 침출 공정(S612), 후분리 공정(S614), 2단 침출 공정(S626), 제1 용매 추출 공정(S628) 및 제1 불순물 제거 공정(S630)을 거쳐 제조될 수 있다.
- [50] 코발트 황산염은 후술하는 바와 같이 선분리 공정(S610), 약산 침출 공정(S612), 후분리 공정(S614), 2단 침출 공정(S626), 제1 용매 추출 공정(S628), 제2 용매 추출 공정(S632) 및 제2 불순물 제거 공정(S634)을 거쳐 제조될 수 있다.
- [51] 망간 황산염은 후술하는 바와 같이 선분리 공정(S610), 약산 침출 공정(S612), 후분리 공정(S614), 2단 침출 공정(S626), 제1 용매 추출 공정(S628), 제2 용매 추출 공정(S632) 및 제3 불순물 제거 공정(S636)을 거쳐 제조될 수 있다.

- [52] 이하, 도 2를 참조하여 습식 공정(S600)의 각 단계를 보다 자세히 설명한다. 도 2는 본 발명에 따른 폐전지 처리 방법 중 습식 공정(S600)의 공정도이다.
- [53] **선분리 공정(S610)**
- [54] 선분리 공정(S610)은 소성 후 분쇄된 전지에 물을 첨가하여 리튬(Li)을 침출 분리하는 공정이다. 예를 들어, 선분리 공정(S610)에서는 분쇄 공정(S500) 후의 분쇄된 전지를 물로 용해하여 10°C 내지 30°C에서 1시간 내지 3시간 동안 리튬(Li) 용액을 침출하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 용액을 제조하고 케이크를 분리할 수 있다. 선분리 공정(S610)을 통해, 후술할 인산리튬 제조 공정(S616)의 운전 비용 및 부원료비를 절감할 수 있고, 고순도 수산화리튬 제조 시 불순물 혼입을 최소화할 수 있으며, 수산화리튬 제조 시 가공비를 절감할 수 있다.
- [55] 선분리 공정(S610) 후에는 제1 증발농축공정(미도시)이 수행될 수 있다. 제1 증발농축공정은 선분리 공정(S610)에서 생성된 리튬(Li) 용액(여액)을 증발 농축하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정을 제조하는 공정이다. 선분리 공정(S610) 및 제1 증발농축공정을 통해 탄산리튬 결정을 제조함으로써, 후술할 인산리튬 제조 공정(S616)에서의 인산(H_3PO_4) 및 수산화나트륨(NaOH)의 사용량을 50% 이상 절감할 수 있으며, 인산리튬 제조 공정(S616)에서 여액으로 분배되는 리튬(Li)의 손실을 크게 줄일 수 있다.
- [56] **약산 침출 공정(S612)**
- [57] 약산 침출 공정(S612)은 선분리 공정(S610)에서 분리된 케이크를 황산(H_2SO_4)을 사용하여 침출하는 공정이다. 구체적으로 약산 침출 공정(S612)은 선분리 공정(S610)에서 리튬을 선분리한 후 생성된 케이크를 황산 및 과산화수소(H_2O_2)로 80°C 내지 85°C에서 1시간 내지 4시간 동안 환원 침출하는 공정이다. 선분리 공정(S610)을 통해 리튬(Li)이 선분리된 케이크로부터 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 용해하는 경우, 부원료 사용량을 최소화하고 연속 공정에서의 안정적인 공정 관리가 가능하다.
- [58] **후분리 공정(S614)**
- [59] 후분리 공정(S614)은 약산 침출 공정(S612)에서 생성된 침출 여액을 중화하여 리튬(Li) 용액과 니켈코발트망간계 케이크(이하, NCM 케이크)로 분리하는 공정이다. 구체적으로, 후분리 공정(S614)에서는 약산 침출 공정(S612)에서의 침출 여액을 수산화나트륨(NaOH)으로 중화(pH 10 내지 pH 12)하여 70°C 내지 85°C에서 4시간 내지 8시간 동안 반응시킴으로써, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)을 침전 회수하고, 리튬(Li)을 여액으로 분배시켜 분리할 수 있다. 후분리공정(S614)에서 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)의 침전율은 99.9% 이상일 수 있다.
- [60] 추가적으로, 후분리 공정(S614)에서는 여과된 NCM 케이크를 2회 이상 리펄핑(Repulping)하여 잔류 나트륨염(Na Salt)을 제거할 수 있다. 예를 들어, NCM 케이크 중의 나트륨(Na) 품위는 3.43%에서 0.4%까지 제거될 수 있다. 본 명세서에서,

리펄핑(Repulping) 공정은 고체 상태의 케이크를 물로 리펄핑하여 케이크에 존재하는 여액 성분(예를 들어, 잔류 나트륨염)을 세척하는 공정을 의미한다.

[61] 인산리튬 제조 공정(S616)

[62] 인산리튬 제조 공정(S616)은 후분리 공정(S614)에 의해 분리된 리튬(Li) 용액에 인산(H_3PO_4) 및 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 인산리튬(Li_3PO_4) 케이크를 생성하는 공정이다. 구체적으로, 후분리 공정(S614)에서 분리된 리튬(Li) 용액에 인산(H_3PO_4)을 투입하여 70°C 내지 85°C에서 1시간 내지 4시간 동안 반응시켜 리튬(Li)을 인산리튬(Li_3PO_4)의 형태로 침전 회수할 수 있다. 또한, 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 pH 10.0 내지 pH 12.0로 중화할 수 있다.

[63] 황산리튬 용액 제조 공정(S618)

[64] 황산리튬 용액 제조 공정(S618)은 선분리 공정(S610)으로부터 제조된 용액(탄산리튬(Li_2CO_3) 용액)을 증발 농축하여 회수한 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정, 및 인산리튬 제조 공정(S616)에서 생성된 인산리튬(Li_3PO_4) 케이크를 각각 황산으로 용해하여 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 제조하는 공정이다. 예를 들어, 황산리튬 용액 제조 공정(S618)에서의 온도는 60°C 내지 80°C이고, 반응 시간은 0.5시간 내지 3시간이며, pH는 2.0 이하이다.

[65] 황산리튬 용액 제조 공정(S618) 후에는 제2 증발농축공정(미도시)이 수행될 수 있다. 제2 증발농축공정은 황산리튬 용액 제조 공정(S618)에서 생성된 황산리튬 용액을 증발농축하여 황산리튬(Li_2SO_4) 결정과 인산(H_3PO_4) 여액을 분리하는 공정이다. 인산(H_3PO_4) 여액은 인산리튬 제조 공정(S616)으로 재활용되어 리튬 침전 부원료로 사용될 수 있다. 제2 증발농축공정에서 발생된 증발 응축수는 리튬(Li) 선분리 공정(S610)의 공정액으로 재활용될 수 있다. 이를 통해, 계외로의 폐액 발생량 감소 및 계내 신수 유입량을 감소시킬 수 있다.

[66] 제1 인 제거공정(미도시)은 상기 제2 증발농축공정에서 제조된 황산리튬(Li_2SO_4) 결정을 순수에 투입하여 용해시킨 후, 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)과 가성소다(NaOH)를 이용하여 인(P)을 제거하는 공정이다. 예를 들어, 황산리튬 용액 제조 공정(S618)에서 제조된 용액에 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)을 투입하여 pH 5.0 내지 6.0으로 조절하고 50°C 내지 70°C에서 4시간 내지 8시간 동안 반응시킴으로써, 대부분의 인(P)을 침전 제거할 수 있으며, 철(Fe) 및 기타 불순물도 공침 제거할 수 있다.

[67] 탄산리튬 제조 공정(S620)

[68] 탄산리튬 제조 공정(S620)은 황산리튬 용액 제조 공정(S618)에서 제조된 황산리튬(Li_2SO_4)에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 투입하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 침전시키는 공정이다. 예를 들어, 탄산리튬 제조 공정(S620)에서는 제1 인 제거공정에서 생성된 여액에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 투입하여 80°C 내지 85°C에서 1시간 내지 6시간 동안 반응시켜 탄산리튬을 침전시키는 공정이다.

- [69] 바람직하게는, 탄산리튬 제조 공정(S620)에서의 케이크 중 잔류 나트륨(Na) 염의 제거를 위해 리펄핑(Repulping) 공정을 수행할 수 있다. 이 경우, 리튬(Li)의 손실을 최소화하기 위해 80°C에서 리펄핑할 수 있다. 탄산리튬 제조 공정(S620)에서의 여액은 인산리튬 제조 공정(S616)으로 재활용될 수 있다.
- [70] 수산화리튬 용액 제조 공정(S622)
- [71] 수산화리튬 용액 제조 공정(S622)은 상기 탄산리튬에서 생성된 탄산리튬 케이크를 순수에 투입하여 용해시킨 후, 산화칼슘(CaO)을 투입하여 수산화리튬(LiOH) 용액을 제조하는 공정이다. 예를 들어, 탄산리튬 제조 공정(S620)에서 제조된 탄산리튬 케이크에 산화칼슘(CaO) 및 물을 투입하고 80°C 내지 100°C에서 3시간 이하로 반응시킨 후, 80°C 내지 100°C에서 2시간 이하로 반응시켜 수산화리튬(LiOH) 용액을 제조할 수 있다. 바람직하게는, 수산화리튬 용액 제조 공정(S622)에서 생성된 탄산칼슘(CaCO_3) 잔사 중에 내재된 리튬의 회수를 위한 리펄핑 공정이 수행될 수 있다.
- [72] 이온교환수지 공정(S624)
- [73] 이온교환수지 공정(S624)은 상기 제조된 수산화리튬(LiOH) 용액의 불순물인 칼슘(Ca) 및 마그네슘(Mg)을 제거하기 위한 공정이다.
- [74] 제3 증발농축공정(미도시)은 상기 수산화리튬 용액 제조 공정(S622)에서 제조된 수산화리튬(LiOH) 용액, 및/또는 상기 이온교환수지 공정(S624)을 거쳐 불순물이 제거된 이온교환수지 처리액을 증발농축하여 수산화리튬(LiOH) 결정을 제조하는 공정이다. 구체적으로, 제3 증발농축공정에서는 수산화리튬(LiOH) 용액 및/또는 이온교환수지 처리액을 증발농축하여 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 제품을 제조할 수 있다.
- [75] 2단 침출 공정(S626)
- [76] 2단 침출 공정(S626)은 약산 침출 공정(S612)에서 생성된 약산침출공정 케이크와 후분리 공정(S614)에서 발생한 NCM 케이크를 황산과 과산화수소(H_2O_2)를 사용하여 침출하는 공정이다. 예를 들어, 2단 침출 공정(S626)에서는 약산침출공정 케이크와 리튬이 분리된 NCM 케이크를 60°C 내지 80°C에서 2시간 내지 4시간 동안 황산(H_2SO_4)으로 용해(pH 1.5~2.5)할 수 있다. NCM 케이크의 용해율 향상을 위해 소량의 환원제를 투입할 수 있으며, 이 때 환원제는 과산화수소(H_2O_2)를 사용할 수 있다.
- [77] 바람직하게는, 2단 침출 공정(S626)에서 생성된 여액으로부터 불순물을 제거하기 위해 불순물 제거 공정이 수행될 수 있다. 이 경우, 불순물 제거 공정은 제1 구리 제거 공정 및 제1 알루미늄&인 제거 공정을 포함할 수 있다. 제1 구리 제거 공정(미도시)은 2단 침출 공정(S626)에서 생성된 여액으로부터 불순물인 구리(Cu)를 제거하기 위해 NaSH를 투입하는 공정이다. 제1 알루미늄&인 제거공정(미도시)은 제1 구리 제거공정에서 생성된 여액으로부터 추가적인 불순물인 알루미늄(Al) 및 인(P)을 제거하기 위하여 가성소다(NaOH)와 산소 가스(O_2)를 주입하는 공정이다.

[78] **제1 용매 추출 공정(S628)**

[79] 제1 용매 추출 공정(S628)은 2단 침출 공정(S626)에서 생성된 여액 및/또는 전술한 불순물 제거 공정에서 생성된 여액으로부터 추출제를 이용하여 코발트를 추출하는 공정이다.

[80] 바람직하게는, 제1 용매 추출 공정(S628)으로부터 생성된 여액에 대하여 수산화니켈 제조 공정 및 니켈 약산침출공정이 수행될 수 있다. 예를 들어, 수산화니켈 제조 공정(미도시)은 제1 용매 추출 공정(S628)에서 생성된 여액에 가성소다(NaOH)를 사용하여 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)을 제조하는 공정이다. 니켈 약산침출 공정(미도시)은 상기 수산화니켈 제조 공정에서 생성된 케이크에 물, 황산(H_2SO_4), 과산화수소(H_2O_2)를 투입하여 용해시키는 공정이다.

[81] **제1 불순물 제거 공정(S630)**

[82] 제1 불순물 제거 공정(S630)은 제1 용매 추출 공정(S628)으로부터 생성된 여액, 및/또는 수산화니켈 제조 공정 및 니켈 약산침출공정으로부터 생성된 여액에서 불순물을 제거하기 위한 공정이다. 구체적으로, 제1 불순물 제거 공정(S630)은 제2 구리 제거 공정 및 제1 알루미늄 제거 공정을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 구리 제거 공정은 상기 니켈 약산침출공정에서 생성된 여액에서 불순물인 구리(Cu)를 제거하기 위하여 황화 수소 나트륨(NaSH)을 투입하는 공정이다. 제1 알루미늄 제거 공정은 상기 제2 구리 제거 공정에서 생성된 여액에 추가적인 불순물인 알루미늄(Al)을 제거하기 위하여 가성소다(NaOH)를 투입하고 산소 가스(O_2)를 주입하는 공정이다.

[83] 제4 증발농축공정(미도시)은 제1 불순물 제거 공정(S630)에서 생성된 용액을 증발 농축하여 황산니켈(NiSO_4) 결정을 제조하는 공정이다.

[84] **제2 용매 추출 공정(S632)**

[85] 제2 용매 추출 공정(S632)은 제1 용매 추출 공정(S628)에서 생성된 탈거액으로부터 추출제를 이용하여 망간을 추출하는 공정이다.

[86] 바람직하게는, 제2 용매 추출 공정(S632)으로부터 생성된 여액에 대하여 제1 코발트 추출 공정(미도시)이 수행될 수 있다. 제1 코발트 추출공정은 제2 용매 추출 공정(S632)에서 발생된 여액에 추출제를 이용하여 코발트를 추출하는 공정이다.

[87] **제2 불순물 제거 공정(S634)**

[88] 제2 불순물 제거 공정(S634)은 제2 용매 추출 공정(S632)으로부터 생성된 여액, 및/또는 제1 코발트 추출 공정으로부터 생성된 여액에서 불순물을 제거하기 위한 공정이다. 구체적으로, 제2 불순물 제거 공정(S634)은 제3 구리 제거 공정(미도시) 및 제2 알루미늄 제거 공정(미도시)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제3 구리 제거 공정은 상기 제1 코발트 추출공정에서 발생된 탈거액에서 불순물인 구리(Cu)를 제거하기 위하여 황화 수소 나트륨(NaSH)을 투입하는 공정이다. 제2 알루미늄 제거 공정은 상기 제3 구리 제거공정에서 생성된 여액으로부터 추가적인

불순물인 알루미늄(Al)을 제거하기 위하여 가성소다(NaOH)를 투입하고 산소 가스(O_2)를 주입하는 공정이다.

[89] 제5 증발농축공정(미도시)은 상기 제2 불순물 제거 공정(S634)에서 생성된 여액을 증발 농축하여 황산 코발트($CoSO_4$) 결정을 제조하는 공정이다.

[90] 제3 불순물 제거 공정(S636)

[91] 제3 불순물 제거 공정(S636)은 제2 용매 추출 공정(S632)에서 생성된 탈거액에서 불순물을 제거하기 위한 공정이다. 구체적으로, 제3 불순물 제거 공정(S636)은 제4 구리 제거 공정(미도시) 및 제3 알루미늄 제거 공정(미도시)을 포함할 수 있다. 제4 구리 제거 공정은 상기 제2 용매 추출 공정(S632)에서 발생된 탈거액에서 구리(Cu)를 제거하기 위하여 황화 수소 나트륨($NaSH$)을 투입하는 공정이다. 제3 알루미늄 제거공정은 상기 제4 구리 제거 공정에서 생성된 여액으로부터 추가적인 불순물인 알루미늄(Al)을 제거하기 위하여 가성소다(NaOH)와 산소 가스(O_2)를 주입하는 공정이다.

[92] 제6 증발농축공정(미도시)은 상기 제3 불순물 제거 공정(S636)에서 생성된 여액을 증발농축하여 황산망간($MnSO_4$) 결정을 제조하는 공정이다.

[93] 이하에서는, 실시예와 비교예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다. 실시예에서는 전술한 공정들을 통해 폐전지로부터 유가 금속을 회수하였다. 한편, 비교예에서는 해체 공정(S200)에서 팩 단위의 폐전지를 모듈 단위까지 해체하였다는 점을 제외하고는, 실시예와 동일한 방법으로 유가 금속을 회수하였다.

[94] 실시예와 비교예에서 회수된 물질 중 불순물의 유입량을 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 불순물의 유입량을 계산하는 방법은 다음과 같다. 구체적으로, 1일동안 처리되는 NCM622 폐전지의 양은 팩 기준으로 285.7 톤(ton), 상기 팩을 해체한 후 기타 부품을 제외한 모듈 기준으로 205.5 톤, 상기 모듈을 해체한 후 기타 부품을 제외한 셀 기준으로 168.2 톤이었다. 이때, 모듈 형태의 폐전지로부터 회수된 물질 중 알루미늄(Al) 및 철(Fe)의 비율을 도출함으로써 불순물의 유입량을 계산하였다.

[95] [표1]

		비교예	실시예
		모듈 단위까지 해체	셀 단위까지 해체
Al	성분 비율 (%)	12.20	2.63
	유입량 (ton/day)	25.10	4.42
Fe	성분 비율 (%)	3.00	0.00

	유입량(ton/day)	6.17	0.00
--	------------------	------	------

[96] 표 1에 따르면, 폐전지를 팩 단위에서 셀 단위까지 해체하는 실시예의 경우 알루미늄(Al) 및 철(Fe)의 유입량이 비교예 대비 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예의 알루미늄(Al) 유입량은 비교예 대비 82.4% 감소하였고, 철(Fe) 유입량은 100% 감소하였다.

[97] 한편, 실시예와 비교예에서 회수된 물질 중 유가 금속 각각의 회수율을 하기 표 2에 나타내었다. 개별 유가 금속의 회수율은 목적 금속(예를 들어, Li)을 상용 형태(예를 들어, LiOH)로 회수하는 과정에서 로스(loss)를 제외하고 계산한 값을 의미한다. 이때, 목적 금속이 포함된 원료 (및 슬래그)의 무게를 저울을 이용하여 측정하였고, 침출된 화합물 형태의 금속의 농도를 ICP-AES 분광 분석법을 통해 측정하였으며, 이로부터 각 금속의 회수율을 계산하였다.

[98] [표2]

	비교예		실시예	
	모듈 단위까지 해체		셀 단위까지 해체	
회수율 (%)	Li	88.4	Li	98.3
	Ni	96.5	Ni	95.1
	Co	96.5	Co	94.7
	Mn	-	Mn	95.1
	Cu	97.9	Cu	99.9

[99] 표 2에 따르면, 실시예에서의 리튬(Li) 회수율이 비교예 대비 현저히 증가하였음을 확인할 수 있다. 또한, 실시예에서는 비교예와 달리 망간(Mn)의 회수가 가능함을 확인할 수 있다.

[100] 본 명세서에서는 본 발명이 일부 실시예들과 관련하여 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 이해할 수 있는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알아야 할 것이다. 또한, 그러한 변형 및 변경은 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 폐전지를 방전시키는 방전 공정;
 상기 방전된 폐전지를 셀 단위로 해체하는 해체 공정;
 상기 셀 단위로 해체된 폐전지를 파쇄하는 파쇄 공정;
 상기 파쇄된 폐전지를 소성하는 소성 공정;
 상기 소성된 폐전지를 분쇄하는 분쇄 공정; 및
 상기 분쇄된 폐전지로부터 금속을 추출 및 회수하는 습식 공정을 포함하는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 폐전지는 수명이 종료된 팩 단위의 전지인, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 방전 공정을 통해 상기 폐전지의 전압이 30 V 이하가 되도록 상기 폐전지를 방전시키는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 파쇄 공정을 통해 셀 단위의 전지를 20cm 이하의 크기로 파쇄하는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 분쇄된 폐전지로부터 블랙 매스를 분리하는 공정이 생략된, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 방전 공정, 상기 해체 공정, 상기 파쇄 공정, 상기 소성 공정 및 상기 분쇄 공정은 자동화 설비에 의해 연속적으로 수행되는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 방전 공정, 상기 해체 공정 및 상기 파쇄 공정은 로봇을 이용한 자동화 설비에 의해 수행되는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 습식 공정을 통해 금속 화합물이 회수되는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 금속 화합물은 수산화리튬, 탄산리튬 및 인산리튬으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
 상기 금속 화합물은 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 황산염을 포함하는, 폐전지 처리 방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
 상기 금속 화합물은 용액 상태의 니켈코발트망간계 화합물을 포함하는, 폐전지 처리 방법.