

명세서

발명의 명칭: 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지 스크랩에서 회수된 블랙 매스(Black Mass)로부터 리튬 및 이차전지의 전구체 원료(니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn))의 이차 전지 소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 이차전지 스크랩에서 회수된 블랙 매스에 함유되어 있는 리튬을 회수하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 블랙 매스를 환원 소성하여 과산화 형태의 리튬을 탄산리튬으로 변형시켜 리튬 수용액으로 분배하여 추출하는 선추출 방법 또는 블랙 매스를 복합 황산염 용액으로 침출하여 후단 공정에서 리튬을 분리하여 추출하는 후추출 방법 등이 사용되고 있다.
- [3] 선추출 방법은 블랙 매스를 질소 분위기에서 환원 소성하여 블랙 매스에 포함된 리튬을 탄산리튬으로 환원시킨 후, 수침출 공정으로 회수하기 때문에, 불순물 농도가 매우 낮아 고순도의 탄산리튬을 회수할 수 있다. 하지만 리튬 환원율이 제한적이기 때문에 리튬 회수율이 약 85%에 그친다.
- [4] 후추출 방법은 블랙 매스를 복합 황산염 용액으로 추출한 뒤 리튬을 분리하기 때문에 공정을 비교적 단순화시킬 수 있다. 하지만 여러 불순물 제거 공정을 거치며 발생하는 공정 부산물로 인한 리튬 폐기율이 높아 리튬 회수율은 약 80%에 그친다.
- [5] 또한, 블랙 매스를 황산 용액에 추출 시 투입되는 과산화수소와 같은 부원료가 블랙 매스의 소성 여부에 따라 그 양이 2배 이상 차이가 나는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 블랙 매스로부터 리튬을 선추출하는 공정 및 후추출하는 공정에 따른 문제점을 해결하고, 리튬 및 이차전지 전구체 금속의 회수율을 향상시키는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 이러한 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 블랙 매스를 소성하는 소성공정(S10), 상기 소성공정(S10)으로부터 소성된 블랙 매스를 물로 용해하여 리튬(Li) 용액과 케이크로 분리하는 선추출공정(S20), 상기 선추출공정(S20)에서 생성된 리튬(Li) 용액을 증발농축하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정을 제조하는 제1 증발농축공정(S30), 상기 선추출공정(S20)에서 분리된 케이크를 침출하는 침출공정(S40), 상기 침출공정(S40)에 의해 생성된 침출 용액에서 구리 및 알루미늄을 제거하는 제1 정액공정(S50), 상기 제1 정액공정(S50)으로부터의 용액을 중화하여 리튬(Li)

용액과 Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 케이크(NCM 케이크)로 분리하는 후추출공정(S60), 상기 제1 증발농축공정(S30)에 의해 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정과 상기 후추출공정(S60)에 의해 분리된 리튬(Li) 용액을 수산화리튬(LiOH) 제조공정으로 이송하는 이송 공정을 포함한다.

- [8] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 상기 후추출공정(S60)에 의해 분리된 리튬(Li) 용액에 인산(H_3PO_4) 및 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 인산리튬(Li_3PO_4) 케이크를 생성하는 인산염 침전공정(S70), 상기 제1 증발농축공정(S30)에 의해 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정과 상기 인산염 침전공정(S70)의 인산리튬(Li_3PO_4) 케이크를 황산으로 용해하여 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 제조하는 황산염 제조공정(S80), 상기 황산염 제조공정(S80)에서 생성된 황산리튬(Li_2SO_4)에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 투입하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 침전시키는 탄산염 침전공정(S90), 상기 탄산리튬(Li_2CO_3)에 산화칼슘(CaO) 및 물을 투입하여 수산화리튬(LiOH) 용액을 제조하는 수산화염 제조공정(S100) 및 상기 수산화염 제조공정(S100)에서 생성된 수산화리튬(LiOH) 용액을 증발농축하는 제2 증발농축공정(S110)을 더 포함한다.
- [9] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 상기 후추출공정(S60)에서 생성된 NCM 케이크를 황산으로 용해하여, Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 용액(NCM 용액)을 제조하는 약산침출공정(S120), 상기 약산침출공정(S120)에서 생성된 NCM 용액으로부터 불순물을 제거하는 제2 정액공정(S130), 상기 제2 정액공정(S130)을 거친 NCM 용액을, 예를 들어, 전구체 원료를 생산하는 공장이나 시설로 송액하는 공정(S140)을 더 포함한다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 상기 후추출공정(S60)에서 생성된 NCM 케이크를 2회 이상 리필핑하여 잔류 나트륨 염을 제거하는 공정을 더 포함한다.
- [11] 상기 제1 정액공정(S50)은 황화수소나트륨(NaHS)을 투입하여 구리(Cu)를 제거하고, 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 알루미늄(Al)을 제거하는 공정을 포함한다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 상기 황산염 제조공정(S80)에서 생성된 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 증발농축하여 황산리튬(Li_2SO_4) 결정과 인산(H_3PO_4) 여액으로 분리하는 공정을 더 포함한다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 상기 탄산염 침전공정(S90)에서 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 케이크 중 잔류 나트륨 염을 제거하기 위한 리필핑 공정을 더 포함한다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법은, 상기 황산염 제조공정(S80)에서 용액에 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)을 투입하여 불순물을 제거하는 공정을 더 포함한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따르면, 이차전지에서 회수한 블랙 매스를 이용하여 고수율 공정을 통해 리튬(Li)의 회수율을 92% 이상을 달성할 수 있으며, 이차전지 원료인 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 회수율은 95% 이상을 달성할 수 있다. 또한 많은 양의 배터리 부산물을 재활용 처리하여 환경 오염 문제를 줄일 수 있는 효과가 있다.
- [16] 본 발명에 따르면, 리튬 선추출을 위해 환원 소성을 하는 과정을 통하여 황산 침출 시 투입되는 부원료의 사용량이 줄어드는 효과가 있다.
- [17] 본 발명에 따르면, 정액공정의 희트와 pH를 조절함으로써 고순도 NCM 복합 황산염 용액을 제조하기 위한 농도까지 불순물을 제거할 수 있다.
- [18] 본 발명에 따르면, 건식 공정인 선추출공정과 습식 공정인 후추출공정을 혼합 구성함으로써, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 등의 유가금속 회수율을 향상시키고 블랙 매스로부터 리튬(Li)을 효과적으로 분리할 수 있다.
- [19] 본 발명에 따르면, 불순물 함량이 높은 후추출공정의 리튬(Li) 용액으로부터 리튬을 회수하는 공정과, 상대적으로 불순물 함량이 낮은 선추출공정의 리튬(Li) 용액을 증발 농축 후 탄산리튬(Li₂CO₃)으로 회수하는 공정을 분리하여 별도의 정제공정으로 운영함으로써, 리튬 정제 공정에서 리튬의 손실을 줄이고 가공비를 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 블랙 매스로부터 선추출공정 및 후추출공정을 거쳐 제조된 리튬(Li)을 수산화리튬(LiOH) 제조공정으로 이송하는 공정도이다.
- [21] 도 2는 고순도 수산화리튬(LiOH)을 제조하는 공정도이다.
- [22] 도 3은 고순도 NCM(Ni, Co, Mn) 용액을 제조하는 공정도이다.

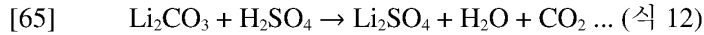
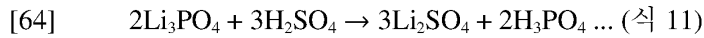
발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이하, 도면을 참조하면서 본 발명을 설명한다.
- [24] 도 1은 블랙 매스로부터 선추출공정 및 후추출공정을 거쳐 제조된 리튬(Li)을 수산화리튬(LiOH) 제조공정으로 이송하는 공정도이다.
- [25] **소성공정(S10)**
- [26] 소성로에 블랙 매스를 투입하여 질소(N₂) 분위기, 800~900°C에서 1~3시간 환원 소성하는 공정이다. 로내의 반응식은 아래 (식 1)과 같다.
- [27]
$$2\text{Li}(\text{NCM})\text{O}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NCM} + (\text{NCM})\text{O} + \text{CO}_2 \dots (\text{식 } 1)$$
- [28] 비활성 기체인 질소 분위기에서 블랙 매스를 소성함으로써, 리튬(Li)을 물에 녹일 수 있는 형태로 전환시킬 수 있다. 리튬 선추출을 위해 블랙 매스를 환원 소성을 하는 과정에서 일부 고산화물(Me₂O₃, Me=Ni, Co, Mn)이 저산화물(MeO, Me=Ni, Co, Mn)로 환원되어 황산 침출 시 투입되는 부원료(H₂O₂, 과산화수소)의 사용량이 줄어든다.
- [29] **선추출공정(S20)**

- [30] 소성공정(S10)에서 환원 소성된 소성된 블랙 매스에 물을 첨가하여 20~30°C에서 1~3시간 리튬(Li)을 침출하여 분리하는 공정으로, 탄산리튬(Li₂CO₃) 용액이 제조된다. 환원 소성된 블랙 매스로부터 총 리튬(Li)의 65% 이상을 물을 사용하여 분리하여 얻을 수 있다.
- [31] 선추출공정(S20)을 통해, 뒤의 공정인 인산염 침전공정(S70) 운전 비용 및 부원료비를 절감할 수 있고, 고순도 수산화리튬(LiOH) 제조공정으로의 불순물 혼입을 최소화하며, 수산화리튬(LiOH) 제조공정 가공비를 절감할 수 있다.
- [32] **제1 증발농축공정(S30)**
- [33] 상기 선추출공정(S20)의 여액을 증발 농축하여 탄산리튬(Li₂CO₃) 결정을 제조하는 공정이다.
- [34] **침출공정(S40)**
- [35] 상기 선추출공정(S20)에서 리튬을 선추출하고 생성된 케이크를 황산(H₂SO₄) 및 과산화수소(H₂O₂)로 80~85°C에서 8시간 환원 침출시키는 공정이며, 반응식은 다음과 같다.
- [36] $\text{MeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ [Me=Ni/Co/Mn] ... (식 2)
- [37] $\text{Me}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$... (식 3)
- [38] $\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MeSO}_4 + \text{H}_2$ [Me=Ni/Co/Mn] ... (식 4)
- [39] 선추출공정(S20)을 통해 리튬(Li)이 선추출된 케이크로부터 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 침출하는 경우, 부원료 사용량을 최소화하고 연속 공정에서의 안정적인 공정 관리가 가능하다.
- [40] **제1 정액공정(S50)**
- [41] 복잡한 설비 구성, 환경적 리스크, 높은 가공비가 필요한 용매 추출(Solvent Extraction)과 대비하여 간단한 침전 반응만으로 침출공정(S40)에서 제조된 침출 용액(황산염 용액) 중의 구리(Cu), 알루미늄(Al), 규소(Si) 등의 불순물을 제거할 수 있도록 구성된 1차 정액공정이며, 불순물 제거 효율을 향상시킨다.
- [42] 탈 구리(Cu) 공정은 황화수소나트륨(NaHS)을 투입(1.2eq)하여 60~80°C에서 4시간 동안 반응시켜 액중의 Cu를 CuS로 침전 제거하는 공정이며 반응식은 다음(식 5)와 같다. 여기에서 단위 eq는 당량을 의미하는 것으로, 화학반응에서 물질의 양적 관계를 근거로 각 원소 또는 화합물마다 할당된 일정량을 의미한다.
- [43] $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NaHS} \rightarrow 2\text{CuS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$... (식 5)
- [44] 탈 알루미늄(Al) 공정은 수산화나트륨(NaOH)을 투입(pH 4.0)하여 70~85°C에서 8시간 동안 반응시켜 알루미늄(Al)을 Al(OH)₃로 침전 제거하는 공정이며 반응식은 다음(식 6)과 같다.
- [45] $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$... (식 6)
- [46] 알루미늄(Al)이 Al(OH)₃로 침전되는 과정에서 Fe 및 Si 일부가 공침 제거된다.
- [47] **후추출공정(S60)**

- [48] 상기 제1 정액공정(S50)의 여액을 수산화나트륨(NaOH)으로 중화(pH 10 내지 12)하여 70~85°C에서 4시간 동안 반응시켜 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)은 침전 회수하고, 리튬(Li)은 여액으로 분배되어 분리되는 공정이다. 후추출공정(S60)에서 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)의 침전율은 99.9% 이상이다.
- [49] 여과된 NCM 케이크를 2회 이상 리펄핑(Repulping)하여 잔류 나트륨염(Na Salt)을 제거한다. 케이크 중의 나트륨(Na) 함량은 3.43% → 0.4%까지 제거된다.
- [50] 도 2는 고순도 수산화리튬(LiOH)을 제조하는 공정도이다.
- [51] 고순도 수산화리튬(LiOH) 제조공정은, 전술한 선추출공정(S20) 및 제1 증발농축공정(S30)을 통해 회수한 탄산리튬(Li₂CO₃), 및 후추출공정(S60)을 통해 분리 회수한 리튬용액으로부터 침전 제조된 인산리튬(Li₃PO₄)에 황산을 첨가하여 황산리튬(Li₂SO₄)을 제조하고, 황산리튬에 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 첨가하여 탄산리튬(Li₂CO₃)을 제조한 후, 탄산리튬(Li₂CO₃)에 산화칼슘(CaO)을 첨가하여 수산화리튬(LiOH) 용액을 제조 및 증발 농축하는 공정으로 구성되며, 리튬 회수율이 우수한 고순도 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 고순도 수산화리튬(LiOH·H₂O)을 제조하는 공정이다. 구체적인 고순도 수산화리튬(LiOH) 제조공정은 아래와 같다.
- [52] **제1 증발농축공정(S30)**
- [53] 전술한 바와 같이, 선추출 공정(S20)의 여액을 증발 농축하여 탄산리튬(Li₂CO₃) 결정을 제조하는 공정이다.
- [54] **인산염 침전공정(S70)**
- [55] 후추출공정(S60)에서 생성된 리튬(Li) 용액에 인산(H₃PO₄)을 투입(1.2eq)하여 70~85°C에서 2시간 동안 반응시켜 리튬(Li)을 인산리튬(Li₃PO₄)의 형태로 침전 회수하는 공정이다. 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 pH 10.0~12.0으로 중화하며, 반응식은 다음과 같다.
- [56] $3\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{PO}_4\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \dots$ (식 7)
- [57] $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \dots$ (식 8)
- [58] $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \dots$ (식 9)
- [59] 인산리튬(Li₃PO₄)은 탄산리튬(Li₂CO₃)에 비하여 용해도가 낮아 리튬(Li) 침전 회수율(94.0%)이 높다(인산리튬(Li₃PO₄)의 용해도는 Li 0.07g/L, 25°C이며, 탄산리튬(Li₂CO₃)의 용해도는 Li 2.4g/L, 25°C이다). 인산염 침전공정(S70)의 여액 중 리튬(Li)의 농도는 0.1g/L이며, 리튬 손실은 6.0%이다.
- [60] 바람직하게는 인산염 침전공정(S70)의 여액을 정수 처리하기 위해 P(0.5g/l)을 제거하기 위한 공정(탈 인(P) 공정)이 필요할 수도 있다. 상기 탈인 공정은 50~70°C, pH 5.5~6.5에서 4시간 동안 반응시킬 수 있다. 그 반응식은 다음과 같다.
- [61] $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \dots$ (식 10)
- [62] **황산염 제조공정(S80)**
- [63] 인산염 침전공정(S70)에서 생성된 인산리튬(Li₃PO₄)을 포함하는 케이크 및 제1 증발농축공정(S30)에서 생성된 탄산리튬(Li₂CO₃) 결정을 황산에 침출하여 황산

리튬(Li_2SO_4) 용액(Li 35g/l)을 제조하는 공정이다. 이때 온도는 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 이며, 반응 시간은 2시간이고 pH는 2.0 이하이다. 반응식은 다음과 같다.



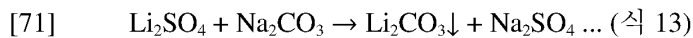
[66] 리튬(Li) 선추출공정(S20)으로부터 제조된 용액(탄산리튬(Li_2CO_3) 용액)을 증발농축하여 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3)을 황산염 제조공정(S80)으로 투입한다.

[67] 상기 탄산리튬(Li_2CO_3)은 인산염 침전공정(S70)을 거치지 않기 때문에 인산(H_3PO_4) 및 수산화나트륨(NaOH)의 사용량이 40% 이상 절감되며, 인산염 침전공정(S70)의 여액으로 분배되는 리튬(Li)의 손실이 크게 줄어든다.

[68] 바람직하게는, 상기 황산염 제조공정(S80)에서 제조된 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 증발농축하여 황산리튬(Li_2SO_4) 결정과 인산(H_3PO_4) 여액으로 분리할 수 있다. 인산(H_3PO_4) 여액은 인산염 침전 공정(S70)으로 리사이클하여 리튬 침전 부원료로 사용될 수 있다. 상기 증발농축 공정에서 발생된 증발 응축수를 리튬(Li) 선추출공정의 공정액으로 재활용할 수 있다. 이를 통해, 제외로의 폐액 발생량 감소 및 계내 신수 유입량을 감소시킬 수 있다.

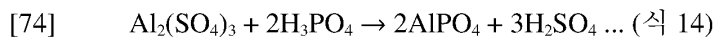
[69] 탄산염 침전공정(S90)

[70] 황산염 제조공정(S80)에서 제조된 황산리튬(Li_2SO_4)에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 투입하여 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 반응시켜 탄산리튬(Li_2CO_3)을 침전시키는 공정이다. 반응식은 다음과 같다.



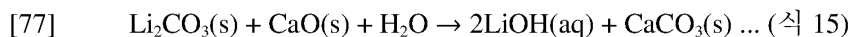
[72] 바람직하게는 탄산염 침전공정(S90)의 케이크 중 잔류 나트륨(Na) 염의 제거를 위해 리펄핑(Repulping) 공정을 수행할 수 있다. 리튬(Li)의 손실을 최소화하기 위해 80°C (Li 1.6g/L)에서 리펄핑한다. 탄산염 침전공정(S90)의 여액(Li 1.6g/L)은 인산염 침전공정(S70)으로 리사이클된다.

[73] 바람직하게는, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 침전시키기 전에, 탈 인(P) 공정을 통하여 황산염 제조공정(S80)의 용액 중 불순물(P, Fe 등)을 제거할 수 있다. 황산염 제조공정(S80)에서 제조된 용액에 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)을 투입하여 pH 5.0~6.0으로 조절하고 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 반응시킴으로써, 대부분의 인(P)을 침전 제거할 수 있으며, 철(Fe) 및 기타 불순물도 공침 제거할 수 있다. 반응식은 다음과 같다.



[75] 수산화염 제조공정(S100)

[76] 탄산염 침전공정(S90)에서 제조된 탄산리튬(Li_2CO_3) 케이크에 산화칼슘(CaO) 및 물을 투입하고 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응시켜, 수산화리튬(LiOH) 용액으로 전환하는 공정이다. 반응식은 다음과 같다.



- [78] 용액 중 리튬(Li)의 농도가 최대 10g/L 조건에서 수산화리튬(LiOH)으로의 전환율은 95% 이상이다.
- [79] 바람직하게는 수산화염 제조공정(S100)을 2회 실시할 수 있다.
- [80] 바람직하게는 수산화염 제조공정(S100)에서 생성된 탄산칼슘(CaCO_3) 잔사 중에 내재된 리튬(Li)의 회수를 위한 리필핑 공정을 수행할 수 있다.
- [81] **제2 증발농축공정(S110)**
- [82] 수산화염 제조공정(S100)에서 제조된 수산화리튬(LiOH) 용액을 질소(N_2) 분위기에서 증발농축하여 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 제품을 제조하는 공정이다. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 제조공정까지의 리튬(Li)의 총회수율은 92% 이상이다.
- [83] 도 3은 고순도 NCM(Ni, Co, Mn) 용액을 제조하는 공정도이며, 후추출공정(S60)에서 생성된 케이크를 황산 침출 및 정제하여, NCM 용액을 제조하는 공정에 관한 것이다.
- [84] 제1 정액공정(S50)에서 pH 4까지 pH를 단계적으로 올려 1차적으로 불순물을 제거한 뒤 제2 정액공정(S130)에서 pH 5로 조절하여 고순도 NCM 복합 황산염 용액을 제조하기 위한 농도까지 불순물을 제거할 수 있다. 제2 정액공정(S130)의 잔사는 침출공정(S40)에서 재사용함으로써 공정 부산물로 분배되는 유가금속(Ni, Co, Mn 및 Li)을 최소한으로 하여 회수율을 증가시킬 수 있다. 구체적인 공정은 아래와 같다.
- [85] **약산침출공정(S120)**
- [86] 후추출공정(S60)에서 리튬(Li)이 분리된 NCM 케이크를 60~80°C에서 4시간 동안 황산(H_2SO_4)으로 침출(pH 1.5~2.5)한다. NCM 케이크의 용해율 향상을 위해 소량의 환원제를 투입할 수 있으며, 이 때 환원제는 과산화수소(H_2O_2)를 사용한다.
- [87] **제2 정액공정(S130)**
- [88] 상기 약산침출공정(S120)에 의해 제조된 NCM 용액 중에 포함된 구리(Cu)와 알루미늄(Al)을 각각 5mg/L 이하까지 제거하는 2차 정제공정이다. 탈 구리 공정은 황화수소나트륨(NaHS) 1.2eq 를 투입하여 60~80°C에서 4시간 동안 반응시킨다. 탈 알루미늄 공정에서는 pH 4.0~5.5, 온도 70~85°C에서 8시간 동안 반응시킨다.
- [89] **NCM 용액 송액 공정(S140)**
- [90] 제2 정액공정(S130)을 통해 구리 및 알루미늄이 제거된 NCM 용액은, 예를 들어, 전구체 원료를 생산하는 공장 또는 시설로 송액되어 조성별로 제조된다.
- [91] **실시예**
- [92] 본 실시예에서는 전술한 공정들을 통해 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 제품과 NCM 용액을 제조하였다. 각 공정에 따른 상세 조건은 아래와 같다.
- [93] 소성공정(S10) - 소성로 온도 900°C, 질소(N_2) 분위기에서 2시간 동안 소성을 진행하였다.
- [94] 선추출공정(S20) - 소성공정(S10)에서 환원 소성된 소성된 블랙 매스에 25°C의 물을 첨가하였으며, 2시간 동안 침출을 진행하였다.

- [95] 제1 증발농축공정(S30) - 선추출공정(S20)의 여액을 증발농축하였다.
- [96] 침출공정(S40) - 선추출공정(S20)에서 리튬을 선추출하고 생성된 케이크에 황산 및 60% 과산화수소(H_2O_2)를 투입하여 여액 중 니켈(Ni) 농도 100g/L, 최종 pH 3.0 기준으로 80°C 온도에서 8시간동안 침출을 진행하였다. 과산화수소(H_2O_2)의 양은 케이크 원료의 5wt%를 투입하였다.
- [97] 제1 정액공정(S50) - 침출공정(S40)에서 제조된 침출 용액에 30% 황화수소나트륨($NaHS$)을 1.2eq 투입하고, 70°C 온도에서 4시간동안 탈 구리(Cu) 공정을 진행하였다. 이후, 수산화나트륨($NaOH$)을 투입(pH 4.0)하고, 85°C 온도에서 8시간 동안 탈 알루미늄(Al) 공정을 진행하였다.
- [98] 후추출공정(S60) - 제1 정액공정(S50)의 여액에 수산화나트륨($NaOH$)을 투입하여 pH를 11.0으로 조절하고, 85°C 온도에서 4시간 동안 분리공정을 진행하였다.
- [99] 인산염 침전공정(S70) - 후추출공정(S60)에서 생성된 리튬(Li) 용액에 85% 인산(H_3PO_4)을 1.2eq 투입하였으며, 수산화나트륨($NaOH$)을 투입하여 pH를 11.0으로 조절하였다. 70°C 온도 조건에서 2시간 동안 침전공정을 진행하였다. 또한, 침정 공정에서 생성된 여액을 정수 처리하기 위해 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3$)을 1.5eq 투입하고, pH 6.0, 60°C 온도 조건에서 4시간 동안 탈 인(P) 공정을 진행하였다.
- [100] 황산염 제조공정(S80) - 인산염 침전공정(S70)에서 생성된 인산리튬(Li_3PO_4)을 포함하는 케이크 및 제1 증발농축공정(S30)에서 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정에 리튬(Li) 농도 35g/L를 기준으로 황산을 1.1eq 투입하고, pH<2.0 조건에서 2시간동안 진행하였다. 또한, 황산염 제조공정(S80)에서 제조된 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 증발농축하여, 황산리튬(Li_2SO_4) 결정과 인산(H_3PO_4) 여액으로 분리하였다.
- [101] 탄산염 침전공정(S90) - 황산염 제조공정(S80)에서 제조된 황산리튬(Li_2SO_4)에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 1.2eq 투입하고, 85°C 온도에서 4시간 동안 침전공정을 진행하였다.
- [102] 수산화염 제조공정(S100) - 탄산염 침전공정(S90)에서 제조된 탄산리튬(Li_2CO_3) 케이크에 산화칼슘(CaO) 1.05eq 및 물을 투입하고, 70°C 온도에서 2시간 동안 진행하였다.
- [103] 제2 증발농축공정(S110) - 수산화염 제조공정(S100)에서 제조된 수산화리튬($LiOH$) 용액을 질소(N_2) 분위기에서 증발농축하였다.
- [104] 약산침출공정(S120) - 후추출공정(S60)에서 리튬(Li)이 분리된 NCM 케이크에 황산(H_2SO_4) 1.0eq 및 60% 과산화수소(H_2O_2)를 NCM 케이크의 5wt% 만큼 투입하여 침출공정을 진행하였다.
- [105] 제2 정액공정(S130) - 약산침출공정(S120)에 의해 제조된 NCM 용액에 30% 황화수소나트륨($NaHS$)을 1.2eq 투입하고, 60°C 온도에서 4시간 동안 탈 구리(Cu) 공정을 진행하였다. 이후, 수산화나트륨($NaOH$)을 투입하여 pH를 5.0으로 조절하고, 85°C 온도에서 8시간 동안 탈 알루미늄(Al) 공정을 진행하였다.

- [106] 본 실시예에 따라 공정을 수행한 결과, 블랙 매스에 함유된 리튬(Li) 양의 92%에 해당하는 수산화리튬(LiOH)을 회수할 수 있었으며, 이는 종래의 선추출 방법을 통한 리튬 회수율(85%) 및 후추출 방법을 통한 리튬 회수율(80%)에 비해 높은 회수율이다.
- [107] 또한, 본 실시예에 따라 공정을 수행한 결과, 블랙 매스에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 95%를 회수할 수 있었다.
- [108] 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] 블랙 매스를 소성하는 소성공정(S10);
 상기 소성공정(S10)으로부터 소성된 블랙 매스를 물로 침출하여 리튬(Li) 용액과 케이크로 분리하는 선추출공정(S20);
 상기 선추출공정(S20)에서 생성된 리튬(Li) 용액을 증발농축하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정을 제조하는 제1 증발농축공정(S30);
 상기 선추출공정(S20)에서 분리된 케이크를 침출하는 침출공정(S40);
 상기 침출공정(S40)에 의해 생성된 침출 용액에서 구리 및 알루미늄을 제거하는 제1 정액공정(S50);
 상기 제1 정액공정(S50)으로부터의 용액을 중화하여 리튬(Li) 용액과 Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 케이크(NCM 케이크)로 분리하는 후추출공정(S60); 및
 상기 제1 증발농축공정(S30)에 의해 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정과 상기 후추출공정(S60)에 의해 생성된 리튬(Li) 용액을 수산화리튬(LiOH) 제조공정으로 이송하는 이송공정을 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 후추출공정(S60)에 의해 생성된 리튬(Li) 용액에 인산(H_3PO_4) 및 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 인산리튬(Li_3PO_4) 케이크를 생성하는 인산염 침전공정(S70);
 상기 제1 증발농축공정(S30)에 의해 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 결정과 상기 인산염 침전공정(S70)의 인산리튬(Li_3PO_4) 케이크를 황산으로 침출하여 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 제조하는 황산염 제조공정(S80);
 상기 황산염 제조공정(S80)에서 생성된 황산리튬(Li_2SO_4)에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 투입하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 침전시키는 탄산염 침전공정(S90);
 상기 탄산리튬(Li_2CO_3)에 산화칼슘(CaO) 및 물을 투입하여 수산화리튬(LiOH) 용액을 제조하는 수산화염 제조공정(S100); 및
 상기 수산화염 제조공정(S100)에서 생성된 수산화리튬(LiOH) 용액을 증발농축하는 제2 증발농축공정(S110)을 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 후추출공정(S60)에서 생성된 NCM 케이크를 황산으로 침출하여, Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 용액(NCM 용액)을 제조하는 약산침출공정(S120);
 상기 약산침출공정(S120)에서 생성된 NCM 용액으로부터 불순물을 제거하는 제2 정액공정(S130);

- 상기 제2 정액공정(S130)을 거친 NCM 용액을 전구체 원료를 생산하는 공장으로 송액하는 공정(S140)을 더 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 후추출공정(S60)에서 생성된 NCM 케이크를 2회 이상 리필핑하여 잔류 나트륨 염을 제거하는 공정을 더 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 제1 정액공정(S50)은 황화수소나트륨(NaHS)을 투입하여 구리(Cu)를 제거하고, 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 알루미늄(Al)을 제거하는 공정을 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 황산염 제조공정(S80)에서 생성된 황산리튬(Li_2SO_4) 용액을 증발농축하여 황산리튬(Li_2SO_4) 결정과 인산(H_3PO_4) 여액으로 분리하는 공정을 더 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 탄산염 침전공정(S90)에서 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 케이크 중 잔류 나트륨 염을 제거하기 위한 리필핑 공정을 더 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.
- [청구항 8] 제2항에 있어서,
상기 황산염 제조공정(S80)에서 용액에 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)을 투입하여 불순물을 제거하는 공정을 더 포함하는, 블랙 매스로부터 이차전지 소재의 제조방법.