



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월26일
 (11) 등록번호 10-1841700
 (24) 등록일자 2018년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/54 (2006.01) C22B 26/10 (2006.01)
 C22B 3/00 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)
 H01M 10/26 (2006.01) H01M 10/34 (2006.01)

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지
 질자원연구원)

(52) CPC특허분류
 H01M 10/54 (2013.01)
 C22B 23/0423 (2013.01)

(72) 발명자
 신선명
 대전광역시 유성구 신성로72번길 48 (신성동)

(21) 출원번호 10-2017-0081561
 (22) 출원일자 2017년06월28일
 심사청구일자 2017년06월28일

신동주
 대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 402동
 1101호 (지족동, 열매마을아파트4단지)
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2016180125 A*
 KR1020130093237 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(74) 대리인
 인비전 특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

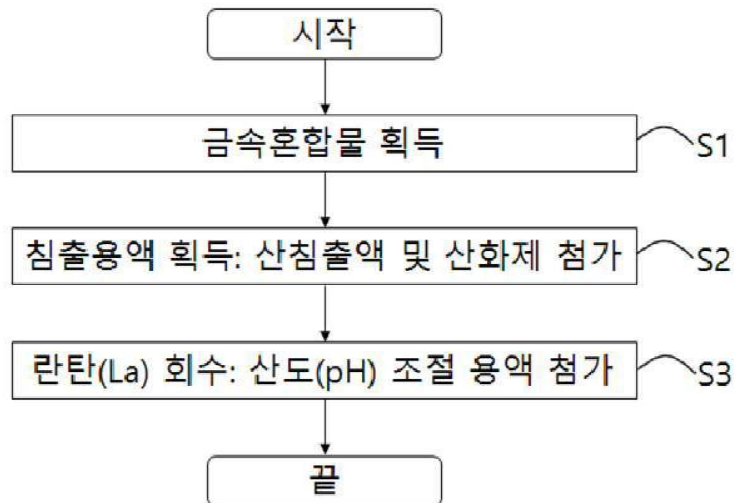
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 **폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법**

(57) 요약

본 발명은 (a) 폐Ni-Mh전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는 단계와; (b) 상기 금속혼합물에 산침출액 및 Eh값을 증가시켜 니켈(Ni)의 침출을 증가시키며, 란탄(La)을 침전시키는 산화제를 가하여 침출용액을 얻는 단계; 상기 침출용액은 철(Fe) 및 란탄(La)이 침전되어 있는 잔사를 포함한다. (c) 상기 잔사에 산도(pH)가 조절된 용액을 가하여 란탄(La)을 회수하는 단계를 포함하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C22B 23/043 (2013.01)
- C22B 23/0438 (2013.01)
- C22B 26/10 (2013.01)
- C22B 59/00 (2013.01)
- H01M 10/26 (2013.01)
- H01M 10/345 (2013.01)
- Y02E 60/124 (2013.01)
- Y02W 30/54 (2015.05)

(72) 발명자

주성호

경상남도 진주시 도동천로 120, 103동 310호 (상대동, 상대한보아파트)

오창현

대전광역시 서구 관저북로 52, 104동 2203호 (관저동, 대자연마을아파트)

왕제필

부산광역시 남구 용호로110번길 28 (용호동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485013999
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	유용자원재활용기술개발사업단 Phasse II
연구과제명	소형 혼합폐전지 안정화 및 유용자원회수 상용시스템 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2016.08.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 페Ni-Mn전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는 단계와;

(b) 상기 금속혼합물에 산침출액 및 Eh값을 증가시켜 니켈(Ni)의 침출을 증가시키며, 란탄(La)을 침전시키는 산화제를 가하여 침출용액을 얻는 단계; 상기 침출용액은 철(Fe) 및 란탄(La)이 침전되어 있는 잔사를 포함한다.

(c) 상기 잔사에 산도(pH)가 조절된 용액을 가하여 란탄(La)을 회수하는 단계를 포함하며,

상기 (b) 단계는 과산화수소(H₂O₂), 산소(O₂), 오존(O₃), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과망간산칼륨(KMnO₄)에서 선택되는 적어도 하나의 제1 산화제를 가하는 단계; 및

과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 및 과황산칼륨(K₂S₂O₈) 중 적어도 어느 하나로 이루어진 제2 산화제를 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법..

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 폐혼합전지는 페리튬이온전지, 페리튬1차전지, 페니켈 카드뮴전지 및 폐망간 알카라인 전지 중 적어도 어느 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 금속혼합물에는 코발트(Co), 망간(Mn), 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및 아연(Zn)이 더 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 산침출액은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서는 상기 제1 산화제를 가한 후에 상기 제2 산화제를 가하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 7

제1항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni) 및 상기 란탄(La)의 침출을 증가시키고, 상기 철(Fe)을 결정형의 FeOOH로 침전시키는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 8

제1항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni)의 침출을 증가시키고, 상기 란탄(La)을 $\text{La}(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 으로 침전시키는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (c)단계에서 상기 잔사는 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 잔사추가금속을 더 포함하며,

상기 잔사에 제1 산도를 가진 용액을 가하여 상기 잔사추가금속을 세정하는 단계; 및

상기 세정 후 수득한 잔사에 제2 산도를 가진 용액을 가하여 철(Fe)과 란탄(La)을 분리하고, 선택적으로 란탄(La)을 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 산도는 산도(pH)가 2 내지 6이고,

상기 제2 산도는 산도(pH)가 0 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 11

(a) 폐Ni-Mh전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는 단계와;

(b) 상기 금속혼합물에 산침출액을 가하여 제1 침출용액을 얻는 단계;

(c) 상기 제1침출용액에 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni)의 침출을 증가시키는 산화제를 가하여 제2 침출용액을 얻는 단계; 상기 제2침출용액은 상기 철(Fe) 및 란탄(La)이 침전되어 있는 잔사를 포함한다.

(d) 상기 잔사에 산도(pH) 2 내지 6인 용액을 가하여 잔사추가금속을 세정하는 단계; 상기 잔사추가금속은 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함한다.

(e) 상기 세정 후 수득한 잔사에 산도(pH) 0 내지 1.5인 용액을 가하여 철(Fe)과 란탄(La)을 분리하고, 선택적으로 란탄(La)을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (b) 단계에서의 산침출액은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl) 및 질산(HNO_3)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 (c) 단계는 과산화수소(H_2O_2), 산소(O_2), 오존(O_3), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과망간산칼륨(KMnO_4)에서 선택되는 적어도 하나의 제1산화제를 가하는 단계; 및

과산화이중황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 및 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 중 적어도 어느 하나로 이루어진 제2 산화제를 가하는 단

계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 14

제13항에 있어서

상기 (c) 단계에서는 상기 제1 산화제를 가한 후에 상기 제2 산화제를 가하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 15

제13항 및 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni) 및 상기 란탄(La)의 침출을 증가시키고, 상기 철(Fe)을 결정형의 FeOOH로 침전시키는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 16

제13항 및 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni)의 침출을 증가시키고, 상기 란탄(La)을 $La(SO_4)_2Na \cdot H_2O$ 으로 침전시키는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자기기, 완구, 전자제품 등의 수요가 급증함에 따라 전원으로 사용되는 각종 전지의 수요량 또한 연간 20%씩 증가하고 있다. 이들 전지는 크게 재사용이 불가능한 1차 전지(망간건전지, 알카리망간건전지, 수은전지, 산화은전지, 리튬전지)와 재충전 할 수 있는 2차 전지(납축전지, 니켈-카드뮴전지)로 나눌 수 있다.

[0003] 종류별로 1차 전지가 전체 전지의 55%인데 이 중에서 망간전지가 80%로 대부분을 차지하고 있으며 2차 전지는 45%를 차지하고 있다. 또한 현재 사용 중인 전지의 70% 이상이 카드뮴, 납, 수은과 같은 유해중금속을 함유하고 있는 것으로 추정된다. 더불어 현재 전지의 많은 양이 중국, 홍콩, 대만 등지에서의 수입에 의해 수요가 충족되고 있는 실정이다.

[0004] 이러한 상황에서 다양한 유가금속 및 중금속을 함유한 폐전지로부터 재활용 기술공정의 개발은 경제적, 환경적 관점에서 매우 중요하다.

[0005] 현재 개발된 재활용 공정 중 망간 및 알카라인 전지의 경우 700℃ 온도에서 알카리망간전지를 열처리하여 수은을 제거한 후 1500℃ 까지 온도를 상승시켜 아연(Zn)은 기화시켜 회수하고 철(Fe)과 망간(Mn)은 페로 망간을 제조하는 BATRE 공정, 파분쇄 및 자력선별 후 침출하여 황산 망간, 황산 아연을 제조하는 REVABAT 공정 그리고 REVABAT 공정과 유사하게 습식제련법을 응용하여 용매추출 후 아연(Zn)을 회수 및 금속으로 제조하는 BATENUS 공정 등 다양한 공정들이 상업화 되어있다.

[0006] 반면 니켈 카드뮴 전지의 경우 중금속인 카드뮴(Cd)을 기화시켜 회수한 후 니켈(Ni)과 철(Fe)은 페로 니켈의 원료로서 공급하거나 니켈 수소전지는 황산 또는 염산으로 침출하고 희토류 성분들은 sodium sulfate의 형태로 침전시켜 회수하게 된다.

[0007] 하지만, 상업화된 니켈 수소전지의 재활용 공정은 주로 니켈(Ni), 철(Fe)을 로터리 킬른(rotary kiln)에서 페로 니켈의 형태로 회수하게 되며, 상기 위와 같은 재활용 기술들은 단일 전지에 의한 공정으로서 수거의 불편함이

발생하게 된다.

[0008] 또한, 니켈 카드뮴 및 수소전지의 경우 단순 열처리를 통해 니켈(Ni)을 금속으로 회수하지 않고 페로니켈의 원료로 판매하거나 페로 니켈의 형태로 제조하고 있다. 하지만 니켈 페라이트의 원료가 되는 마지막 산물에 니켈(Ni)과 철(Fe)뿐만 아니라 소량의 불순물인 코발트(Co), 망간(Mn), 희토류 등이 포함되어 있기 때문에 니켈 페라이트 제조공정에서 불순물을 제거해야 하는 문제점이 발생하게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1011260호 (2011년 01월 20일 등록)

(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1623930호 (2016년 05월 18일 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서 본 발명은 상기와 같은 불편함 및 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적은 (a) 페Ni-Mh전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는 단계와; (b) 상기 금속혼합물에 산침출액 및 Eh값을 증가시켜 니켈(Ni)의 침출을 증가시키며, 란탄(La)을 침전시키는 산화제를 가하여 침출용액을 얻는 단계; 상기 침출용액은 철(Fe) 및 란탄(La)이 침전되어 있는 잔사를 포함한다. (c) 상기 잔사에 산도(pH)가 조절된 용액을 가하여 란탄(La)을 회수하는 단계를 포함하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 의해 달성된다.

[0015] 상기 (a) 단계의 폐혼합전지는 페리튬이온전지, 페리튬1차전지, 페니켈 카드뮴전지 및 폐망간 알카라인 전지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 (a) 단계의 금속혼합물에는 코발트(Co), 망간(Mn), 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및 아연(Zn)이 더 함유되어 있을 수 있다.

[0017] 상기 (b) 단계에서의 산침출액은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[0018] 상기 (b) 단계는 과산화수소(H₂O₂), 산소(O₂), 오존(O₃), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과망간산칼륨(KMnO₄)에서 선택되는 적어도 하나의 제1 산화제를 가하는 단계; 및 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 및 과황산칼륨(K₂S₂O₈) 중 적어도 어느 하나로 이루어진 제2 산화제를 가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 (b) 단계에서는 상기 제1 산화제를 가한 후에 상기 제2 산화제를 가하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 상기 제1 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni) 및 상기 란탄(La)의 침출을 증가시키고, 상기 철(Fe)을 결정형의 FeOOH로 침전시킬 수 있다.

[0021] 상기 제2 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni)의 침출을 증가시키고, 상기 란탄(La)을 La(SO₄)₂Na · H₂O으로 침전시킬 수 있다.

[0022] 상기 (c) 단계에서 상기 잔사는 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 잔사추가금속을 더 포함하며, 상기 잔사에 제1 산도를 가진 용액을 가하여 상기 잔사추가금속을 세정하는 단계; 및 상기 세정 후 수득한 잔사에 제2 산도를 가진 용액을 가하여 철(Fe)과 란탄(La)을 분리하고, 선택적으로 란탄(La)을 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 제1 산도는 산도(pH)가 2 내지 6이고, 상기 제2 산도는 산도(pH)가 0 내지 1.5인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 상기 본 발명은 (a) 페Ni-Mh전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는 단계와; (b) 상기 금속혼합물에 산침출액을 가하여 제1 침출용액을 얻는 단계; (c) 상기 제1 침출용액의 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni)의 침출을 증가시키는 산화제를 가하여 제2 침출용액을 얻는 단계; 상기 제2 침출용액은 상기 철(Fe) 및 란탄(La)이 침전되어 있는 잔사를 포함한다. (d) 상기 잔사에 산도(pH) 2 내지 6인 용액을 가하여 잔사추가금속을 세정하는 단계; 상기 잔사추가금속은 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함한다. (e) 상기 세정 후 수득한 잔사에 산도(pH) 0 내지 1.5인 용액을 가하여 철(Fe)과 란탄(La)을 분리하고, 선택적으로 란탄(La)을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 의해 달성된다.

[0025] 상기 (b) 단계에서의 산침출액은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[0026] 상기 (c) 단계는 과산화수소(H₂O₂), 산소(O₂), 오존(O₃), 차아염소산나트륨(NaClO) 및 과망간산칼륨(KMnO₄)에서 선택되는 적어도 하나의 제1 산화제를 가하는 단계; 및 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 및 과황산칼륨(K₂S₂O₈) 중 적어도 어느 하나로 이루어진 제2 산화제를 가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 (c) 단계에서는 상기 제1 산화제를 가한 후에 상기 제2 산화제를 가하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0028] 상기 제1 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni) 및 상기 란탄(La)의 침출을 증가시키고, 상기 철(Fe)을 결정형의 FeOOH로 침전시킬 수 있다.

[0029] 상기 제2 산화제는 Eh값을 증가시켜 상기 니켈(Ni)의 침출을 증가시키고, 상기 란탄(La)을 La(SO₄)₂Na · H₂O으로 침전시킬 수 있다.

[0030] 또 다른 상기 본 발명의 목적은 페Ni-Mh전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는 단계와; 상기 금속혼합물에 산침출액 및 Eh값을 증가시켜 니켈(Ni)의 침출을 증가시키며, 란탄(La)을 침전시키는 산화제를 가하여 침출용액을 얻는 단계; 상기 침출용액은 철(Fe) 및 란탄(La)이 침전되어 있는 잔사를 포함한다. 상기 잔사에 산도(pH)가 조절된 용액을 가하여 란탄(La)을 회수하는 단계에 있어서, 상기 산화제의 공급에 따른 Eh값이 증가 및 니켈(Ni)의 침출이 증가할수록, 상기 란탄(La)의 회수율이 증가되는 것을 특징으로 하는 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면 폐혼합전지를 일괄 혼합하여 처리함으로써 수거 및 분류의 수고를 줄이고 보다 경제적으로 유가 금속의 선택적 회수 방법이 제공되며, 보다 상세하게는 폐혼합전지로부터 단일 침출 공정을 통해 니켈(Ni)의 침출율을 증가시키는 것과 동시에 란탄(La)을 회수하는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 대한 공정도이며,
 도 2는 [제조예 1]에서 얻는 유가금속의 XRD 분석 결과이며,
 도 3은 [제조예 1]에서 얻는 유가금속의 Eh-pH diagram 상에서의 분포도 결과이며,
 도 4는 산침출액을 첨가한 [비교예 1]에서의 XRD 분석 결과이며,
 도 5는 산침출액 및 제1 산화제를 첨가한 [실시예 1]에서의 XRD 분석 결과이며,
 도 6은 산침출액 및 제1 산화제를 첨가한 [실시예 1]에서의 잔사 내 니켈(Ni)과 철(Fe)의 Eh-pH 상에서의 분포도를 나타낸 결과이며,
 도 7은 산침출액 및 제2 산화제를 첨가한 [실시예 2]에서의 XRD 분석 결과이며,
 도 8은 [실시예 4]에서의 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 침출 후 획득한 잔사 내 유가금속의 XRD 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

- [0034] 침부된 도면은 본 발명의 기술적 사상을 더욱 구체적으로 설명하기 위하여 도시한 일예에 불과하므로 본 발명의 사상이 침부된 도면에 한정되는 것은 아니다. 또한 침부된 도면은 각 구성요소 간의 관계를 설명하기 위해 크기와 간격 등이 실제와 달리 과장되어 있을 수 있다.
- [0036] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 대하여 설명한다.
- [0037] 도 1은 본 발명에 따른 폐혼합전지로부터 유가 금속의 선택적 회수 방법에 대한 공정도이다.
- [0038] 먼저 폐Ni-Mh전지를 포함하는 폐혼합전지로부터 철(Fe), 니켈(Ni) 및 란탄(La)을 함유하고 있는 금속혼합물을 얻는다.(S1)
- [0039] 이 단계에서 사용된 폐혼합전지는 페리튬이온전지, 페리튬1차전지, 페니켈 카드뮴전지 및 폐망간 알카라인 전지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있으며, 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0040] 금속혼합물은, 이에 한정되지 않으나, 폐혼합전지를 100-500℃의 온도에서 열처리 한 후, 물리적 전처리 공정을 거쳐 100 mesh under size 분말형태로 획득할 수 있다.
- [0041] 금속혼합물의 성분은 폐혼합전지에 포함되는 전지의 종류에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 코발트(Co), 망간(Mn), 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및/또는 아연(Zn)이 더 함유되어 있을 수 있다.
- [0042] 다음으로 금속혼합물에 산침출액 및 Eh값을 증가시켜 니켈(Ni)의 침출을 증가시키며, 란탄(La)을 침전시킬 수 있는 산화제를 가하여 침출용액을 얻는다.(S2)
- [0043] 산침출액은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며 예를 들어, 순도 95%-98%, 농도 1M 내지 4M의 황산(H₂SO₄)을 사용할 수 있다.
- [0044] 이에 한정되는 것은 아니지만, 산화제는 과산화수소(H₂O₂), 산소(O₂), 오존(O₃), 차아염소산나트륨(NaClO), 과망간산칼륨(KMnO₄), 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 및 과황산칼륨(K₂S₂O₈) 등이 사용될 수 있다.
- [0045] 이 단계에서 산화제는 과산화수소(H₂O₂), 산소(O₂), 오존(O₃), 차아염소산나트륨(NaClO) 및/또는 과망간산칼륨(KMnO₄)을 제1 산화제로, 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 및/또는 과황산칼륨(K₂S₂O₈)을 제2 산화제로 사용될 수 있다.
- [0046] 이 단계에서 산침출액에 제1 산화제를 가하여 Eh값을 증가시키고 니켈(Ni) 및 상기 란탄(La)의 침출을 증가시키며, 철(Fe)을 결정형의 FeOOH로 침전시킬 수 있다.
- [0047] 또한 이 단계에서 산침출액에 제2 산화제를 가하여 Eh값을 추가로 증가시키고 니켈(Ni)의 침출을 증가시키며, 란탄(La)을 침전시킬 수 있다. 란탄의 침전은, 예를 들어 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈)를 사용한 경우에는 La(SO₄)₂Na·H₂O형태로 침전될 수 있다.
- [0048] 이 단계에서 산침출액에 가하는 산화제의 공급은 제1 산화제를 가한 후 제2 산화제를 가할 수 있으며, 제1 산화제를 가한 후 제2 산화제를 가함으로써 Eh값을 증가시킬 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 제1 산화제 공급 이후 제2 산화제의 공급에 따른 Eh값의 증가 및 니켈(Ni)의 침출이 증가할수록, 란탄(La)의 회수율이 증가 될 수 있다.
- [0050] 다음으로 (S2)로부터 얻은 침출용액의 잔사에 산도(pH)가 조절된 용액을 가하여 란탄(La)을 회수한다.(S3)
- [0051] 이 단계는 잔사에 제1 산도를 가진 용액을 가하여 잔사추가금속을 세정하는 단계 및 세정 후 수득한 잔사에 제2 산도를 가진 용액을 가하는 단계로 나눌 수 있다. 여기서 잔사추가금속은 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0052] 제1 산도는 산도(pH)가 2 내지 6일 수 있고, 제2 산도는 산도(pH)가 0 내지 1.5일 수 있다.
- [0053] 이 단계에서 제1 산도 용액은 란탄(La) 및 철(Fe)보다는 잔사추가금속을 잘 녹여 선택적으로 세정할 수 있으며, 제2 산도 용액은 철(Fe)과 란탄(La)을 분리하고, 선택적으로 란탄(La)을 회수할 수 있다.
- [0055] 이하, 비교예 및 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 비교예 및 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 비교예 및 실시

예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0057] [제조예 1: 폐혼합전지로부터 유가금속의 획득]

[0059] 폐혼합전지는 페Ni-Mh전지, 페리튬이온전지, 페리튬1차전지, 페니켈 카드뮴전지 및 폐망간 알카라인 전지가 사용되었으며, 폐혼합전지로부터 획득한 유가금속 성분은 AAS(원자 흡광도 분석기) 분석을 통해 표 1에 나타내었고, 화학구조를 XRD(X-ray 회절분석법) 분석을 통해 도 2(폐혼합전지 내 유가금속 화학구조)에 나타내었다. 또한, Eh-pH diagram 상에서 폐혼합전지로부터 획득한 유가금속의 분포도를 도 3을 통하여 나타내었다.

표 1

[0061] 폐혼합전지 내 유가금속 조성 단위:[%]

Element	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La
%	1.6	18.2	15.5	0.03	2.4	6.7	11.5	2.4

[0063] 표 1 및 도 2에서 나타나듯이 폐혼합전지 내 유가금속 성분은 ZnO, MnO, CdO, Ni₃Fe, La₂O 그리고 Co로 분석되었다. ZnO와 MnO는 망간-알카라인 전지 내 주요 성분으로, CdO는 Ni-Cd 전지의 주요성분, 그리고 니켈(Ni)과 철(Fe) 금속은 Ni-Cd 전지와 Ni-MH 전지의 주요성분으로 La₂O는 Ni-MH 전지의 수소저장합금 내 함유되어 있음을 확인할 수 있다.

[0065] [비교예 1: 산침출액 첨가에 따른 폐혼합전지 내 유가금속의 침출]

[0067] [제조예 1]에 따른 폐혼합전지로부터 획득한 금속혼합물에 산침출액 첨가에 따른 유가금속의 침출율을 표 2에 나타내었으며, 화학구조를 XRD 분석을 통해 도 4(산침출액 첨가 후 발생한 잔사 내 유가금속 화학구조)에 나타내었다.

[0068] 산침출액은 순도 95%-98%, 농도 1M 내지 4M의 황산(H₂SO₄)을 사용하였다. 실험은 상온 - 90℃, 고액비 0.1-0.5, 교반속도 50 RPM-400 RPM 사이에서 수행하였다.

표 2

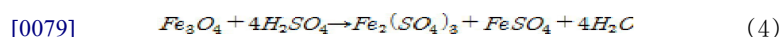
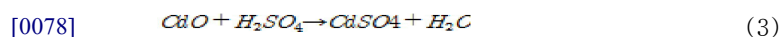
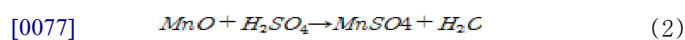
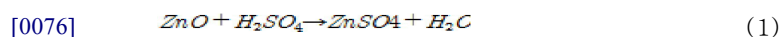
[0070] 산침출액 첨가에 따른 유가금속의 침출 단위:[%]

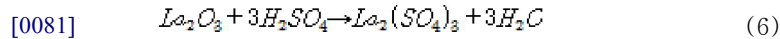
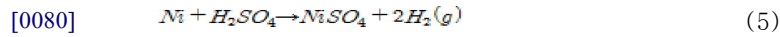
황산	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	Eh	pH
1M	48.0	99.9	49.5	95.2	64.7	96.8	99.9	33.8	536	2.51
2M	54.9	99.9	59.4	98.6	77.2	98.9	99.9	54.1	549	0.1
3M	68.3	99.9	72.1	99.9	83.0	99.9	99.9	54.8	564	-0.32
4M	76.1	99.9	84.4	99.9	84.2	99.9	99.9	54.8	566	-1.10

[0072] 표 2 및 도 4에서 나타나듯이 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 리튬(Li), 망간(Mn)과 같은 유가금속들은 황산(H₂SO₄)의 농도와 관계없이 전량 침출되었다.

[0073] 하지만 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 란탄(La)은 황산(H₂SO₄)의 농도가 증가함에 따라 침출율이 증가하였으나, 전량 침출되지는 못하였고 4M 황산(H₂SO₄)에서 코발트(Co) 76.1%, 니켈(Ni) 84.4%, 철(Fe) 84.2%, 란탄(La) 54.8%만 침출되었다.

[0075] 황산을 이용한 폐혼합전지 침출 시 반응식은 아래와 같다.





[0083] [실시예 1: 산침출액 및 제1 산화제 첨가에 따른 폐혼합전지 내 유가금속의 침출]

[0085] [제조예 1]에 따른 폐혼합전지로부터 획득한 금속혼합물에 산침출액 및 제1산화제의 첨가에 따른 유가금속의 침출율을 표 3에 나타내었으며, 화학구조를 XRD 분석을 통해 도 5(산침출액 및 제1 산화제 첨가 후 발생한 잔사 내 유가금속 화학구조)에 나타내었다. 또한, 산침출액 및 제1 산화제 첨가 후 발생한 잔사 내 니켈(Ni)과 철(Fe)의 Eh-pH상에서의 분포도를 도 6에 나타내었다.

[0086] 산침출액은 순도 95%-98%, 농도 1M 내지 3M의 황산(H2SO4)을 사용하였으며, 실험은 상온 - 90℃, 고액비 0.1-0.5, 교반속도 50 RPM - 400 RPM 사이에서 수행하였다.

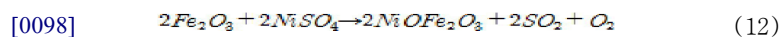
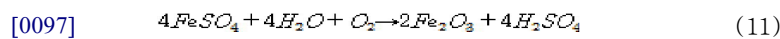
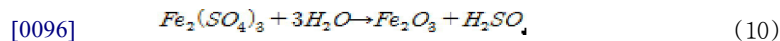
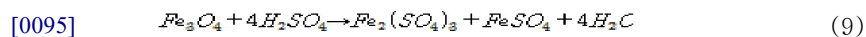
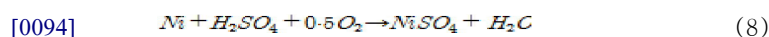
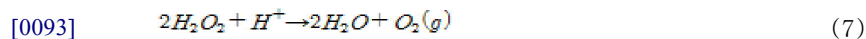
[0087] 또한, 제1 산화제는 10 vol.% 내지 15 vol.%의 과산화수소(H2O2)를 사용하여 수행하였다.

표 3

산침출액 및 제1산화제 첨가에 따른 유가금속의 침출 단위:[%]

황산/ M	과수 /vol.%	Co	Ni	Mn	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
1	15	76.2	72.3	96.0	99.2	0.0	97.4	99.2	63	5.92	590
1	10	87.6	83.0	97.3	89.0	0.0	97.2	99.7	67.1	4.77	529
1.5	10	95.2	92.5	100.6	99.2	61.0	99.1	98.9	83.6	0.79	741
2	10	96.0	95.4	98.3	99.5	78.7	100.0	98.7	93.5	0.27	752
3	10	97.5	95.6	99.9	99.3	80.6	99.6	98.6	94.8	-0.26	845

[0091] 표 3에서 볼 수 있듯이 1M 황산, 10 vol.% 과산화수소를 첨가하였을 경우 니켈(Ni)의 침출율은 과산화수소(H2O2)를 첨가하지 않은 표 2와 비교하여 83%까지 증가한 것을 볼 수 있다. 이때 철(Fe)은 전혀 침출되지 않았는데 그 이유로는 최종 산도(pH)가 4.77을 보임으로써 철(Fe)은 침전된 것으로 판단된다. 이와 동일하게 1M 황산, 15 vol.% 과산화수소를 첨가하였을 시 철(Fe)의 침출은 이루어 지지 않았다. 침전된 철(Fe)의 화학조성은 다양하게 Fe2O3, Fe3O4, NiOFe2O3로 XRD를 통해 분석되었다.(도 5) 특히 도 5를 살펴보면 잔사 내 NiOFe2O3의 피크가 분석되었음을 알 수 있으며 이는 Eh-pH diagram 상 (도 6) pH 4 이상, Eh 0V ~ 1.5V에서 발생 될 수 있다. 이에 대한 반응식을 아래에 나타내었다.



[0100] 실험 결과 1M 황산의 농도 하에 산화제인 과산화수소(H2O2)를 10 vol.% 이상 투입 시 니켈(Ni)과 란탄(La)을 철(Fe)로부터 회수할 수 있었다. 하지만 니켈(Ni)과 란탄(La)의 침출율은 최대 83%, 67.1%로 전량 회수할 수는 없었다.

[0101] 이에 과산화수소(H2O2)의 투입량을 10 vol.%로 고정하고 황산(H2SO4)의 농도를 높일수록 니켈(Ni)과 철(Fe) 그리고 란탄(La)의 침출율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0104] [실시예 2: 산침출액 및 제2 산화제 첨가에 따른 폐혼합전지 내 유가금속의 침출]

[0106] [제조예 1]에 따른 폐혼합전지로부터 획득한 금속혼합물에 산침출액 및 제2 산화제의 첨가에 따른 유가금속의 침출율을 표 4에 나타내었으며, 화학구조를 XRD 분석을 통해 도 7(산침출액 및 제2 산화제 첨가 후 발생한 잔사 내 유가금속 화학구조)에 나타내었다.

[0107] 산침출액은 순도 95%~98%, 농도 2M의 황산(H₂SO₄)을 사용하였으며, 실험은 상온 - 90℃, 고액비 0.1~0.5, 교반 속도는 50 RPM - 400 RPM 사이에서 수행하였다.

[0108] 제2산화제는 2 vol.% 내지 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈)를 사용하여 수행하였다.

표 4

[0110] 산침출액 및 제2산화제 첨가에 따른 유가금속의 침출 단위:[%]

Na ₂ S ₂ O ₈ /vol.%	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
2	90.9	99.9	88.5	99.4	90.8	99.4	99.1	43.5	0.21	696.5
5	92.7	99.9	91.9	95.4	90.1	99.3	99.1	10.2	0.24	756.3
10	91.9	99.9	90.0	94.3	90.3	99.5	99.1	4.8	0.21	796.5

[0112] 표 4에서 볼 수 있듯이 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈)의 투입량이 증가할수록 란탄(La)의 침출율은 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 란탄(La)이 La(SO₄)₂Na · H₂O의 형태로 침전되었기 때문이다. 반면 나머지 유가금속의 경우 모두 90% 이상의 침출율을 달성하였다. 이때 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 투입량의 증가할수록 Eh값을 증가시키는 산화제의 기능도 동시에 함을 알 수 있다. 표 2 및 표 3과 비교하여 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈)의 첨가에 의한 산화침출은 니켈(Ni) 및 철(Fe)의 침출율을 증가시키며 동시에 란탄(La)을 선택적으로 침전시킬 수 있음을 보여주고, XRD 분석(도 7)을 통해 잔사 내 란탄(La)이 La(SO₄)₂Na · H₂O으로 침전될 수 있음을 확인하였다.

[0114] [실시예 3: 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 폐혼합전지 내 유가금속의 침출]

[0116] [제조예 1]에 따른 폐혼합전지로부터 획득한 금속혼합물에 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제의 첨가에 따른 유가금속의 침출율을 표 5, 표 6 및 표 7에 나타내었다. 실시예 3에서는 산침출액 및 제2 산화제의 농도는 고정하고 제1 산화제의 농도를 변화시켰다.

[0118] 산침출액은 순도 95%~98%, 농도 2M의 황산(H₂SO₄)을 사용하였으며, 실험은 상온 - 90℃, 고액비 0.1~0.5, 교반 속도 50 RPM - 400 RPM 사이에서 수행하였다.

[0119] 제1 산화제는 1 vol.%, 5 vol.% 및 10 vol.%의 과산화수소(H₂O₂)를 사용하였으며, 제2 산화제는 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈)을 사용하였다. 투입 순서는 산침출액과 제1 산화제를 첨가한 후에 제2 산화제를 첨가하였으며, 시간(5 min 120 min)에 따른 유가 금속의 침출율을 통해 결과를 확인하였다.

[0121] 표 5는 2M 황산(H₂SO₄), 1 vol.%의 과산화수소(H₂O₂) 첨가 후 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 첨가 하였을 시 폐혼합전지 내 유가금속의 침출율을 나타낸다.

표 5

[0123] 2M H₂SO₄, 1 vol.% H₂O₂ 첨가 후 10 vol.% Na₂S₂O₈ 첨가 단위:[%]

Time	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
5	89.1	99.9	90.2	99.9	59.7	97.6	99.3	19.2	1.08	1130
10	90.5	99.9	91.7	99.9	62.8	98.3	99.3	13.1	1.08	1109
15	93.2	99.9	93.1	99.9	62.0	97.9	99.3	9.0	1.07	1113
30	95.3	99.9	92.9	99.9	62.2	99.1	99.7	7.2	1.08	1121
45	92.6	99.9	93.2	99.9	63.4	98.8	99.5	5.9	1.07	1105
60	94.5	99.9	94.3	99.9	62.0	100.3	99.4	4.5	1.08	1097
90	96.0	99.9	94.9	99.9	62.4	99.4	99.2	4.2	1.09	1037
120	96.2	99.9	95.5	99.9	63.0	98.6	99.3	3.9	1.09	1029
잔사%	0.36	0.12	4.8	0.008	5.23	0.22	0.45	9.9	-	-

[0125] 표 5에서 확인할 수 있듯이 니켈(Ni)은 시간에 따라 소폭 증가함을 볼 수가 있으며 120분 시점에서 최대 95.5% 침출되었다. 이때 철(Fe)의 침출율은 63%로 표 4와 비교하였을 시 약 27% 감소하였고 Eh값은 1000mV를 초과하였다. 이와 동시에 란탄(La)은 3.9%만 침출되었다.

[0126] 철(Fe)은 혼합산화제의 영향에 의한 Eh값의 증가로 Fe₂O₃ 또는 FeOOH로 산화되어 침전되었고, La는 Na₂S₂O₈의 영향에 의해 La(SO₄)₂Na · H₂O의 금속 복합염의 형태로 침전되어 있음을 확인할 수 있다.

[0127] 란탄(La)의 침출은 3.9%정도만 이뤄져 잔사 내 약 9.9% 존재하며, 니켈(Ni)은 97.8% 침출되었지만 원시료 내 그 함량이 란탄(La)과 비교하였을 때 7~8배 많아 잔사 내 함량은 4.8%를 차지하고, 철(Fe)은 5.23%를 차지하는 것을 알 수 있다.

[0129] 표 6은 2M 황산(H₂SO₄), 5 vol.%의 과산화수소(H₂O₂) 첨가 후 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 첨가 하였을 때 폐혼합전지 내 유가금속의 침출율을 나타낸다.

표 6

[0131] 2M H₂SO₄, 5 vol.% H₂O₂ 첨가 후 10 vol.% Na₂S₂O₈ 첨가 단위:[%]

Time	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
5	96.9	96.9	93.3	93.1	57.2	89.2	94.4	16.8	0.2	1130
10	98.1	104.8	92.8	95.2	58.0	99.1	97.6	11.2	0.16	1109
15	94.5	99.3	94.6	96.3	58.7	96.6	97.7	9.7	0.16	1113
30	97.0	99.6	95.9	96.3	59.3	97.6	104.7	7.9	0.16	1121
45	98.2	97.5	92.9	97.2	59.5	99.3	97.4	7.3	0.16	1105
60	97.4	96.7	97.7	99.1	60.9	100.7	97.3	5.6	0.16	1097
90	98.5	96.2	96.8	97.0	62.3	99.8	96.9	5.3	0.16	1037
120	99.3	95.5	97.8	97.7	61.3	99.5	99.5	5.0	0.16	1029
잔사%	0.12	4.4	1.7	0.004	5.3	0.18	0.25	8.3		

[0133] 표 6에서 확인할 수 있듯이 니켈(Ni)은 시간에 따라 소폭 증가함을 볼 수가 있으며 120분 시점에서 최대 97.8% 침출되었다. 이때 철(Fe)은 61.3%만 침출되었으며 란탄(La)은 5.0%만 침출되었다. 표 5와 비교하여 니켈(Ni)과 란탄(La)의 침출율이 소폭 증가한 이유는 과산화수소(H₂O₂)의 투입량이 1 vol.% 에서 5 vol.%로 증가하였기 때문인 것으로 추정된다. 또한 망간(Mn)의 침출율은 95.5%로 표 5와 비교하여 소폭 감소하였다.

[0134] 란탄(La)의 침출은 5.0%정도만 이뤄져 잔사 내 약 8.8% 존재하며, 니켈(Ni)은 97.8% 침출되었지만 원시료 내 그 함량이 란탄(La)과 비교하였을 때 7~8배 많아 잔사 내 함량은 1.7%를 차지하고, 철(Fe)은 5.3%를 차지하는 것을 알 수 있다.

[0136] 표 7은 2M 황산(H₂SO₄), 10 vol.%의 과산화수소(H₂O₂) 첨가 후 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 첨가 하였을 때 폐혼합전지 내 유가금속의 침출율을 나타낸다.

표 7

[0138] 2M H₂SO₄, 10 vol.% H₂O₂ 첨가 후 10 vol.% Na₂S₂O₈ 첨가 단위:[%]

Time	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
5	94.7	100.3	91.4	103.6	55.1	100.0	97.6	19.6	1.08	1212
10	97.0	98.2	92.6	95.3	55.9	100.5	100.2	14.6	1.08	1231
15	97.1	99.1	94.5	95.4	54.9	100.7	99.9	12.2	1.07	1288
30	98.6	99.6	95.9	96.2	54.9	100.3	100.6	9.4	1.08	1332
45	97.4	98.2	96.5	99.5	56.2	100.0	100.8	8.5	1.07	1324
60	99.6	98.5	96.0	98.8	56.3	99.8	100.0	7.5	1.08	1365
90	98.2	96.2	97.3	99.8	57.4	98.8	100.5	6.5	1.09	1367
120	97.4	94.9	97.7	100.0	56.7	99.6	99.6	5.9	1.09	1369
잔사%	0.1	4.9	1.7	0	6.2	0.1	0.2	9.8		

- [0140] 표 7에서 확인할 수 있듯이 니켈(Ni)은 시간에 따라 소폭 증가함을 볼 수가 있으며 120분 시점에서 최대 97.7% 침출되었다. 표 6과 비교하여 니켈(Ni)의 침출율은 거의 동일하였다. 더 이상의 과산화수소(H₂O₂)의 첨가는 니켈(Ni)의 침출율의 상승에 기여하지 못하였다. 또한, 표 6과 비교하여 철(Fe)의 침출율은 56.7%만 침출되어 침출율이 감소 되었는데, 이는 과산화수소(H₂O₂)의 첨가량을 증가시킴으로써 산도(pH)가 상승하였기 때문인 것으로 추정된다.
- [0141] 란탄(La)은 5.9%로 표 6의 결과와 유사하게 침출되었다. 이때 망간(Mn)의 침출율은 94.9% 침출되어 표 5와 비교하여 소폭 감소하였다.
- [0142] 망간(Mn)의 침출율이 감소한 이유는, Eh값이 약 1300mV로 증가하면서 Mn²⁺ 용액을 MnO₂로 산화시켰기 때문이다.
- [0143] 상기 실험에서 과산화수소(H₂O₂) 첨가량의 증가는 니켈(Ni)의 침출율의 상승에는 더이상 기여하지 않지만 철(Fe) 및 망간(Mn)의 침출율은 감소시킴을 알 수 있다.
- [0144] 란탄(La)의 침출은 5.9% 정도만 이뤄져 잔사 내 약 9.8% 존재한다. 니켈(Ni)은 97.7% 침출되었지만 원시료 내 그 함량이 란탄(La)과 비교하였을 때 7~8배 많아 잔사 내 함량은 1.7%를 차지하며 철(Fe)은 6.2%를 차지하는 것을 알 수 있다.
- [0145] 상기 실험 결과 니켈(Ni)을 전량 침출하면, 즉 잔사 내 니켈(Ni)의 함량을 감소시킬수록 니켈(Ni)로부터 란탄(La)을 보다 쉽게 회수할 수 있음이 확인되었다.
- [0146] [실시에 4: 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 폐혼합전지 내 유가금속의 침출]
- [0148] [제조예 1]에 따른 폐혼합전지로부터 획득한 금속혼합물에 산침출액 제1 산화제 및 제2 산화제의 첨가에 따른 유가금속의 침출율을 표 8, 표 9 및 표 10에 나타내었다.
- [0149] 실시예 4에서는 산침출액 및 제2 산화제의 농도는 고정하고, 제1 산화제의 농도를 달리하였다.
- [0150] 산침출액은 순도 95%~98%, 농도 4M의 황산(H₂SO₄)을 사용하여 수행하였으며, 실험은 상온 - 90℃, 고액비 0.1~0.5, 교반속도 50 RPM - 400 RPM 사이에서 수행하였다.
- [0151] 제1 산화제 첨가의 경우 2 vol.%, 5 vol.% 및 10 vol.%의 과산화수소(H₂O₂)를 첨가하였으며, 제2 산화제는 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈)을 첨가하였다. 산침출액과 제1 산화제를 첨가한 후에 제2 산화제를 첨가하였으며, 시간(2 min 120 min)에 따른 유가 금속의 침출율을 결과를 통해 확인하였다.
- [0153] 표 8은 4M 황산(H₂SO₄), 2 vol.%의 과산화수소(H₂O₂) 첨가 후 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 첨가 하였을 때 폐혼합전지 내 유가금속 침출율을 나타낸다.

표 8

[0154] 4M H₂SO₄, 2 vol.% H₂O₂ 첨가 후 10 vol.% Na₂S₂O₈ 첨가 단위:[%]

Time	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
2	93.6	99.9	90.0	96.2	71.2	98.7	99.3	7.4	-0.37	1429.7
5	94.0	99.9	94.0	96.2	73.8	98.7	99.6	3.9	-0.36	1426.8
10	95.8	99.9	94.9	96.2	73.7	98.8	96.4	2.6	-0.35	1414.1
15	96.8	99.9	96.9	96.2	74.0	98.9	99.7	2.1	-0.35	1408.2
30	98.6	99.9	98.1	96.2	75.0	99.0	99.7	1.6	-0.32	1401.9
45	98.9	99.9	98.9	96.2	73.0	99.3	99.7	1.5	-0.34	1395
60	99.1	99.9	99.2	96.2	75.1	99.3	99.8	1.5	-0.33	1390.2
90	98.9	99.9	99.8	96.2	75.9	99.3	99.8	1.4	-0.34	1384.7
120	99.1	99.9	99.4	99.2	75.3	99.4	99.8	1.3	-0.33	1375.5
잔사, %	0.1	0.1	0.5	0.0	3.8	0.2	0.1	11.8		

- [0156] 표 8에서 확인할 수 있듯이 초기 시간 2분부터 대부분의 유가금속의 침출율은 90% 이상을 나타내었다. 니켈(N

i)은 시간에 따라 소폭 증가함을 확인할 수 있으며 120분 시점에서 최대 99.4% 침출되었다. 철(Fe)은 최종적으로 75.3%의 침출율을 보였다. 2M 황산에 혼합산화제를 첨가한 실험(실시예 3)과 비교하였을 시 니켈(Ni)은 대부분 침출된 것을 확인할 수 있었고 잔사 내 니켈(Ni)의 함유량은 0.5%, 철(Fe)은 3.8%, 란탄(La)은 11.8% 함유되어 있었으며 나머지 유가금속의 경우 잔사 내 함량은 0.2% 이하임을 확인할 수 있다.

[0158] 표 9는 4M 황산(H₂SO₄), 5 vol.%의 과산화수소(H₂O₂) 첨가 후 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 첨가 하였을 때 폐혼합전지 내 유가금속 침출율을 나타낸다.

표 9

[0160] 4M H₂SO₄, 5 vol.% H₂O₂ 첨가 후 10 vol.% Na₂S₂O₈ 첨가 단위:[%]

Time	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
2	96.7	95.6	93.3	92.3	65.7	96.6	101.8	7.2	-0.28	1424
5	97.9	95.9	93.9	0.0	67.6	0.0	101.3	3.3	-0.3	1420
10	98.6	97.2	94.6	0.0	67.1	0.0	99.6	2.4	-0.35	1411
15	98.2	95.6	97.3	0.0	68.1	0.0	99.1	2.0	-0.34	1413
30	97.8	95.8	97.0	0.0	68.6	0.0	99.3	1.6	-0.29	1409
45	97.5	97.9	98.2	0.0	69.8	0.0	100.9	1.4	-0.38	1398
60	100.1	98.6	97.9	0.0	69.4	0.0	101.1	1.3	-0.35	1392
90	99.2	98.9	98.1	0.0	73.2	0.0	100.1	1.3	-0.37	1399
120	99.1	99.9	99.4	100.0	70.9	94.3	99.8	1.2	-0.36	1387
잔사, %	0.1	0.1	0.5	0.0	4.1	0.2	0.1	11.7		

[0162] 표 9에서 확인할 수 있듯이 표 8과 비교하였을 시 대부분의 유가금속의 침출율은 초기 2분에서 90% 이상을 보였다. 이는 황산(H₂SO₄)의 농도가 4M로 매우 높기 때문인 것으로 판단된다. 니켈(Ni)은 99.4% 침출되었고 철(Fe)은 70.9%, 란탄(La)은 1.2%만 침출되었다. 망간(Mn)의 경우 표 7과 비교하여 침출율이 상승하였는데 이는 현 공정이 높은 산화력을 가지고 있음에도 불구하고 낮은 산도(pH) 상에서 망간(Mn)이 MnO₂로 침전되는 것이 어렵기 때문일 것으로 추정된다. 따라서 망간(Mn) 역시 전량 침출되었다.

[0163] 대부분의 유가금속들이 거의 전량 침출되어 잔사 내 란탄(La)의 함량은 11.7%로 증가하였고 나머지 유가금속의 경우 잔사 내 함량은 0.2% 이하였다. 하지만 최대 불순물인 철(Fe)은 약 4.1% 존재하는 것을 알 수 있다.

[0165] 표 10은 4M 황산(H₂SO₄), 10 vol.%의 과산화수소(H₂O₂) 첨가 후 10 vol.%의 과산화이중황산나트륨(Na₂S₂O₈) 첨가 하였을 때 폐혼합전지 내 유가금속의 침출율을 나타낸다.

표 10

[0167] 4M H₂SO₄, 10 vol.% H₂O₂ 첨가 후 10 vol.% Na₂S₂O₈ 첨가 단위:[%]

Time	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La	pH	Eh
2	96.6	98.7	92.5	97.5	65.2	96.3	98.4	9.6	-0.23	1424
5	97.4	99.9	93.3	101.0	80.1	98.3	101.0	8.4	-0.37	1420
10	98.3	99.7	93.9	100.6	80.6	97.9	100.1	4.2	-0.36	1418
15	99.3	99.3	95.3	100.0	81.3	99.1	100.5	3.4	-0.36	1418
30	99.7	99.9	96.2	100.3	81.3	98.8	100.3	2.4	-0.35	1399
45	99.1	99.6	97.9	101.9	81.2	100.3	100.1	2.0	-0.34	1385
60	99.4	99.5	99.0	100.3	82.8	99.5	100.0	1.8	-0.35	1374
90	99.5	99.5	99.3	98.7	82.5	99.5	100.1	1.4	-0.34	1365
120	99.6	99.8	99.1	100.3	83.2	99.5	100.1	1.2	-0.34	1354
잔사, %	0.1	0.2	0.1	0.0	2.6	0.2	0.1	12.59		

[0168] 표 10에서 확인할 수 있듯이 초기 시간 2분부터 대부분의 유가금속의 침출율이 90% 이상을 보였다. 니켈(Ni)은 시간에 따라 소폭 증가함을 볼 수 있으며 120분 시점에서 최대 99.1% 침출되었다. 철(Fe)은 최종적으로 83.2%의

침출율을 보였다. 2M 황산(H₂SO₄)에 혼합산화제를 첨가한 실험(실시에 3)과 비교하였을 시 니켈(Ni)은 대부분 침출된 것을 확인할 수 있고 잔사 내 니켈(Ni)의 함유량은 0.1%, 철(Fe)은 2.6%, 란탄(La)은 12.59% 함유되어 있었으며 나머지 유가금속의 경우 잔사 내 함량은 0.2% 이하임을 알 수 있다.

[0171] [실시에 5: 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 폐혼합전지 내 유가금속의 침출 후 획득한 잔사로부터의 란탄(La)의 회수]

[0173] [제조예 1]에 따른 폐혼합전지로부터 획득한 금속혼합물에 산침출액 제1 산화제 및 제2 산화제의 첨가에 따른 유가금속의 침출 후 획득한 잔사로부터 란탄(La)을 선택적으로 회수하기 위한 잔사 침출 실험을 수행하였다.

[0174] 잔사 내 유가 금속의 성분은 표 11에 나타내었으며, 화학구조를 XRD분석을 통해 도 8(산침출액 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 유가금속의 침출 후 획득한 잔사 내 유가금속 화학구조)에 나타내었다.

[0175] 잔사 침출실험에서는 산도(pH)를 0 내지 6까지 조절된 용액을 침출액으로 사용하였고, 상온, 고액비 1:10에서 2시간 동안 2회 연속 수행하였다. 그 결과를 표 12에 나타내었다.

표 11

[0177] 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 유가금속의 침출 후 획득한 잔사 내 유가금속 조성
단위:[%]

Element	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La
%	0.1	0.2	2.2	0.1	2.7	0.1	0.1	8.9

[0179] 표 11 및 도 8에서 나타나듯이 획득한 잔사 내 란탄(La)은 La(SO₄)₂Na · H₂O의 구조를 가짐을 XRD분석(도 8)을 통해 확인하였고, 철(Fe)과 니켈(Ni)은 합금구조 및 금속산화물 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

표 12

[0181] 산침출액, 제1 산화제 및 제2 산화제 첨가에 따른 유가금속의 침출 후 획득한 잔사로부터 산도(pH)에 따른 유가금속의 침출
단위:[%]

횟수	pH	Co	Mn	Ni	Li	Fe	Cd	Zn	La
1회	6	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	74	-	68	61	-
	3	-	-	-	100	-	100	100	-
	2	-	-	-	100	-	100	100	-
	1.5	-	-	0.9	100	0.01	100	100	56
	1	1.2	0.1	1.1	100	0.3	100	100	91
	0	1.4	0.1	3.5	100	3	100	100	100
2회	6	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.5	0.2	-	0.4	-	-	-	-	41
	1	0.24	-	0.3	-	0.21	-	-	6
	0	0.38	-	0.3	-	0.21	-	-	-

[0183] 표 12에서 알 수 있듯이 1회 및 2회 연속 잔사 침출실험을 수행하였는데 산도(pH) 2부터 6까지는 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 란탄(La) 및 철(Fe)은 침출되지 않았으며 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및 아연(Zn)은 전량 침출되었다. 잔사 내 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및 아연(Zn)의 함량이 모두 0.1 % 미만이므로 전량 침출되었지만 그 함량은 모두 100ppm 이하임을 알 수 있다.

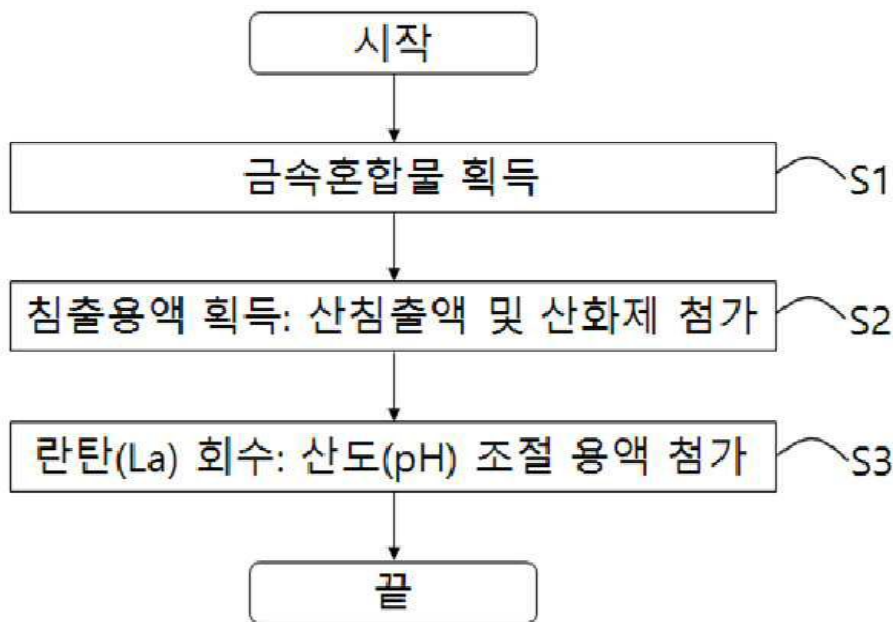
[0184] 또한 침출용액 산도(pH) 3의 조건에서 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및 아연(Zn)을 선택적으로 세정할 수 있었다. 반면 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 란탄(La) 및 철(Fe)은 산도(pH) 2까지 침출되지 않았지만 산도(pH) 1.5부터

침출되었다.

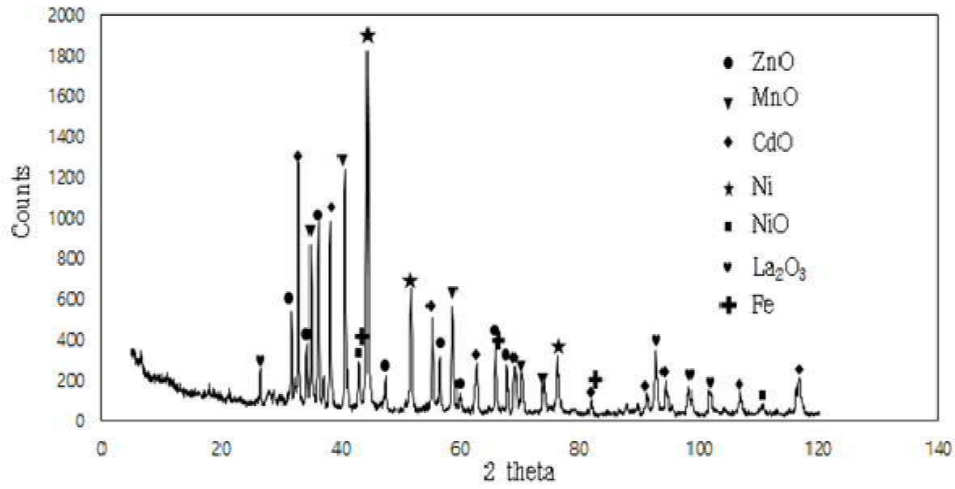
- [0185] 1회 잔사 침출 시 산도(pH) 1.5에서 56% 란탄(La), 0.01% 철(Fe), 0.9% 니켈(Ni)이 침출되었다. 산도(pH) 1에서 91% 란탄(La), 0.3% 철(Fe), 1.1% 니켈(Ni)이 침출되었다. 산도(pH) 0에서 100% 란탄(La), 3% 철(Fe), 3.5% 니켈(Ni)이 침출되었다.
- [0186] 2회 잔사 침출 시 산도(pH) 1.5에서 41% 란탄(La), 0.4% 니켈(Ni)이 침출되었다. 산도(pH) 1에서 6% 란탄(La), 0.21% 철(Fe), 0.3% 니켈(Ni)이 침출되었다. 산도(pH) 0에서 0.21% 철(Fe), 0.3% 니켈(Ni)이 침출되었다.
- [0187] 실험 결과 잔사 내 란탄(La)을 선택적으로 회수하기 위해 산도(pH) 2내지 6인 침출용액을 이용하여 리튬(Li), 카드뮴(Cd) 및 아연(Zn)을 세정한 후 산도(pH) 0 내지 1.5인 침출용액을 사용하여 란탄(La)을 니켈(Ni) 및 철(Fe)로 부터 회수할 수 있었다. 또한 란탄(La)의 회수율에 따라 연속 2회 잔사 침출실험을 통해 란탄(La)의 순도 및 회수율을 97% 까지 상승시킬 수 있었다.
- [0188] 전술한 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

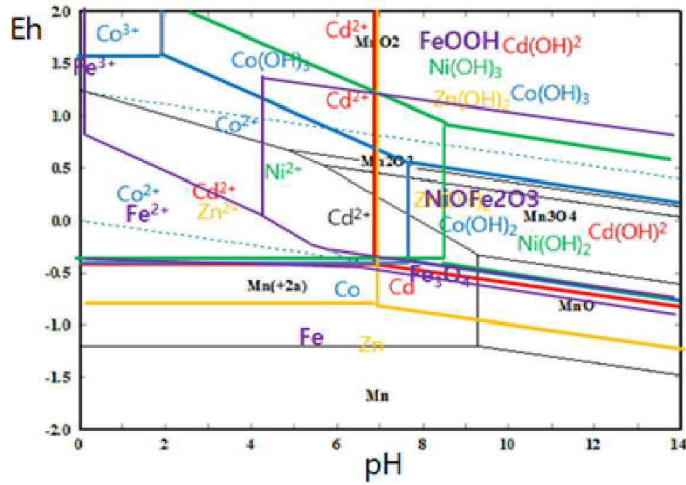
도면1



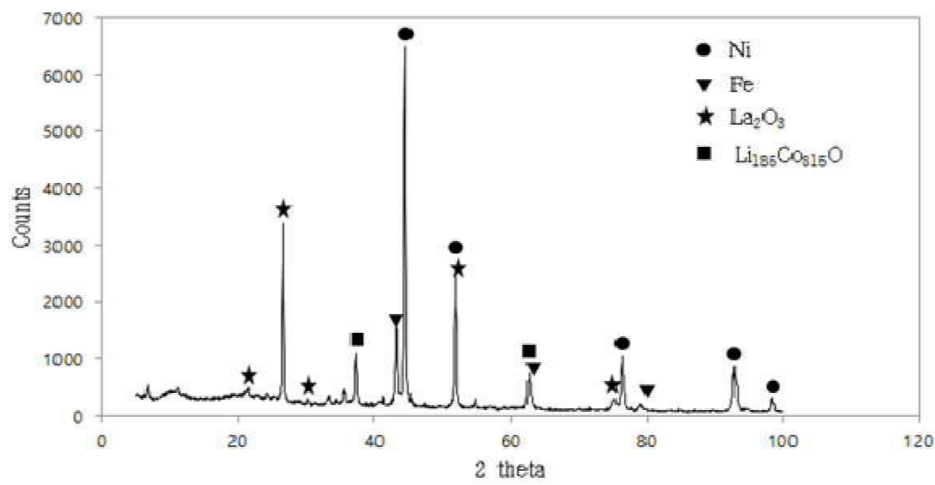
도면2



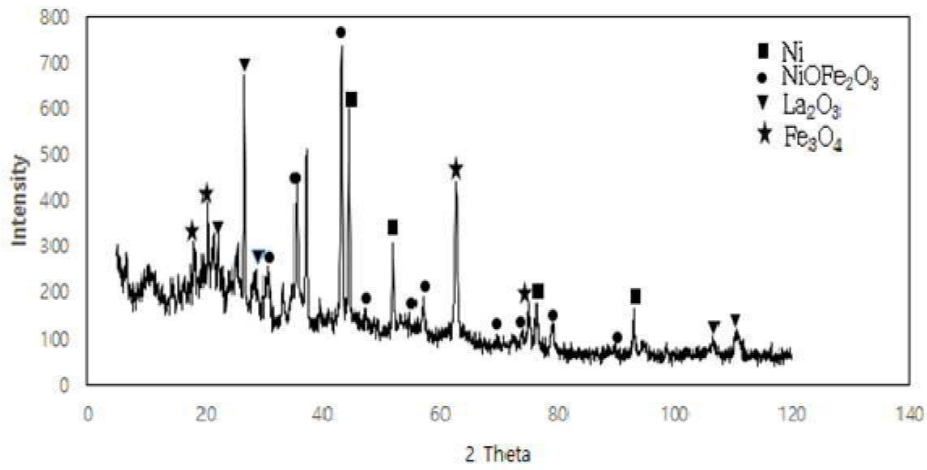
도면3



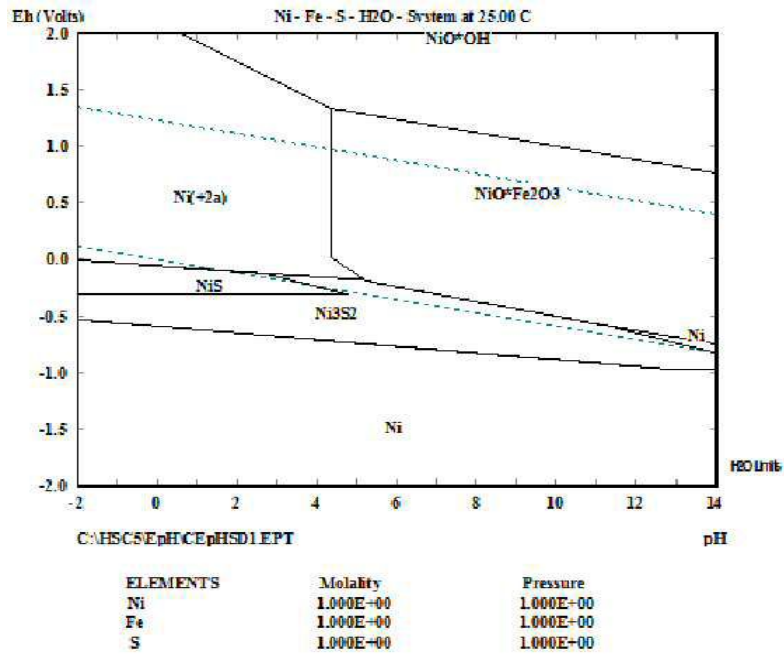
도면4



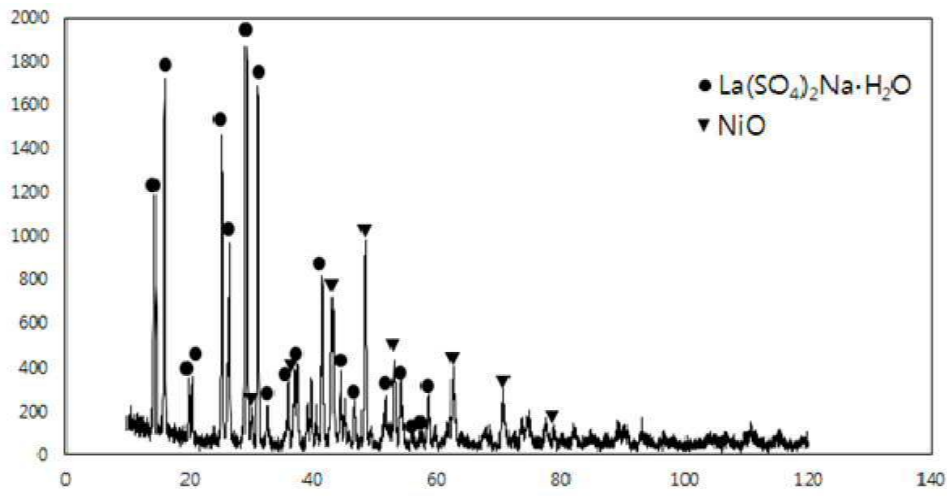
도면5



도면6



도면7



도면8

