



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월16일
(11) 등록번호 10-2565372
(24) 등록일자 2023년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) C22B 23/02 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01) C22B 47/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
C22B 23/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0060461
(22) 출원일자 2022년05월17일
심사청구일자 2022년05월17일
(65) 공개번호 10-2022-0170745
(43) 공개일자 2022년12월30일
(30) 우선권주장
1020210081584 2021년06월23일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR101618738 B1*
KR1020010106562 A*
KR1020160063433 A*
KR1020200055235 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 알디솔루션
전라북도 완주군 이서면 안전로 139 ,502케이호(스페이스코워)
(72) 발명자
손일
서울특별시 서대문구 통일로 510, 104동 1104호(홍은동, 북한산더샵)
권오성
서울특별시 서대문구 신촌로7길 50, 202호 (창천동)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 7 항

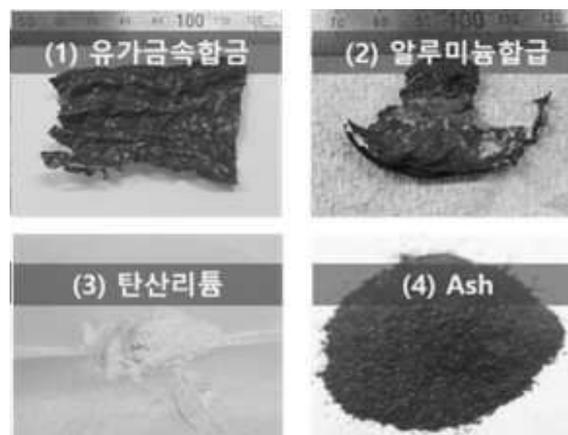
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 폐전지로부터 유가금속을 회수하는 시스템

(57) 요약

본 발명은 페리튬 이온 전지로부터 유가금속을 회수하는 방법으로서, 이산화탄소의 분압값을 일산화탄소의 분압값으로 계산한 값의 대수값인 $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 가 -2.15 이상 2.5 이하의 범위 내의 값을 나타내는 이산화탄소(CO2)와 일산화탄소(CO)의 혼합 환원 가스 분위기 하에서, 페리튬 이온 전지를 열처리하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C22B 26/12 (2013.01)
- C22B 47/0036 (2013.01)
- C22B 7/001 (2013.01)
- Y02P 10/20 (2020.08)
- Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711122950
과제번호	2020-JB-RD-0082
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	연구개발특구진흥재단(전북특구)
연구사업명	2020년 기술사업화 역량강화 사업(연구소기업 R&BD)
연구과제명	페Li이온 이차전지 자원화를 위한 친환경 기술개발
기여율	1/1
과제수행기관명	주식회사 알디솔루션
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

열처리 온도가 800℃ 초과 내지 1,000℃ 이하에서 하기 수학적 1의 분압비를 만족하는 이산화탄소(CO₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합 환원 가스 분위기를 조성하는 단계; 및

상기 혼합환원 가스 분위기 하에서 페리튬 이온 전지를 열처리하는 단계를 포함하는 것인, 페리튬 이온 전지로부터 유가금속을 회수하는 방법으로서,

상기 페리튬 이온 전지가 리튬니켈코발트망간 산화물 또는 리튬코발트산화물을 양극 활물질로 포함하는 전지이고,

상기 분압비를 만족하는 혼합 환원 가스 분위기에 의해 탄소의 석출을 억제하고 열처리 공정 시간을 단축할 수 있고,

상기 열처리 단계에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 가 작아지도록 조정하는,

페리튬 이온 전지로부터 유가금속을 회수하는 방법.

[수학적 1]

$$-2.15 \leq \log(P_{CO_2}/P_{CO}) \leq 1.60$$

이때, P_{CO₂} 는 이산화탄소의 분압값이고, P_{CO} 는 일산화탄소의 분압값이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유가 금속은 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 및 리튬(Li)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리에 의해 Co, Ni, Mn, CoO, NiO, MnO, Li₂CO₃, 및 LiAlO₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을

포함하는 회수체가 수득되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열처리하여 수득한 회수체를 700℃ 이상에서 산소(O₂) 또는 이산화탄소(CO₂)의 분위기 하에서 열처리하는 추가 열처리 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 추가 열처리 단계에서 CO 가스가 발생하고 상기 CO 가스를 전술한 열처리 단계의 혼합 환원 가스로 공급하여 log(P_{CO2}/P_{CO})를 조정하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열처리하여 수득한 회수체로부터 유가금속 함유물을 분리하는 분리 단계를 추가로 포함하고, 상기 분리는 분급(sieving)에 의한 분리 공정, 자성에 의한 분리 공정, 및 산 또는 물을 사용한 침출에 의한 분리 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 분리 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 추가 열처리 단계에서 CO 가스가 발생하고 상기 CO 가스의 산화에 의한 발열 반응으로 발생한 열을 전술한 열처리 단계, 또는 상기 열처리 단계 이후에 수행되는 유가금속 분리 단계에서 열원으로 제공하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐전지로부터 유가금속을 회수하는 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지는 에너지밀도가 높고, 자가방전효과가 적어 휴대용 전자기기 등에 많이 사용되고 있으며, 특히 전기자동차 (EV, HEV, PHEV)의 보급률이 증가하고 신재생 에너지 산업의 확장에 따라 리튬 이온 이차 전지의 사용은 더욱 가속화 될 전망이다. 이처럼 리튬 이온 이차 전지의 사용이 가속화 될수록 폐배터리 발생량 또한 늘어날 전망이며, 2040년 이전엔 약 570만개의 전기자동차용 폐배터리가 발생할 예정이다.

[0003] 리튬 이차전지의 양극은 양극 집전체의 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질은 리튬과 함께, 니켈, 코발트, 망간 등을 비롯한 전이금속을 포함하는데, 상기 니켈 및 코발트는 비교적 고가의 금속이며, 특히 코발트는 생산국의 수가 한정되어 있어, 세계적으로 그 수급이 불안정한 금속으로 알려져 있다. 따라서, 폐전지, 특히 폐양극으로부터 양극 활물질에 포함되는 유가 금속을 회수하여 원료로서 재활용할 경우, 가격 경쟁력을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 부가 수익의 창출이 가능하다. 최근에는 폐전지로부터 유가 금속을 회수하여 재활용하는 방법에 대한 연구들이 시도되고 있다.

[0004] 현행 배터리 재활용 기술은 다량의 산(acid)을 사용하여 유가금속을 회수하는 습식법과 고온에서 배터리를 용융하여 유가금속을 회수하는 건식법이 있으나, 습식법의 경우 재활용 공정 중 많은 물이 사용되며, 산 폐액 처리 공정의 복잡성과 대용량 처리가 불가능하다는 단점을 지닌다. 건식법의 경우에는 공정 중 무분별한 지구온난화 가스(CO₂)의 배출과 다량의 공정 부산물이 발생하며, 부수적인 처리공정이 필요하다는 단점을 지닌다.

[0005] 국내·외적인 폐배터리 발생량을 고려해 보면 이러한 장기적인 산업은 우리나라뿐만 아니라, 전 세계적인 환경

오염을 초래할 수 있으므로 친환경/고효율의 기술개발이 이루어져야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 건식법을 활용하여 페리튬 이온 전지로부터 유가 금속을 회수하는 방법에 있어서, 유가 금속을 회수 하는데 불필요한 에너지 소모를 비롯한 전지 내의 음극재인 그래파이트의 산화로 인해 무분별한 지구온난화 가스(CO₂)의 배출을 초래하는 기존의 건식법의 문제를 해결하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따른 페리튬 이온 전지로부터 유가금속을 회수하는 방법은 하기 수학적 1의 분압비를 만족하는 이산화탄소(CO₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합 환원 가스 분위기를 조성하는 단계; 및 상기 혼합환원 가스 분위기 하에서 페리튬 이온 전지를 열처리하는 단계를 포함한다.

[0008] [수학적 1]

[0009] $-2.15 \leq \log(P_{CO_2}/P_{CO}) \leq 2.5$

[0010] 이때, P_{CO₂} 는 이산화탄소의 분압값이고, P_{CO} 는 일산화탄소의 분압값이다.

[0011] 상기 유가 금속은 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 및 리튬(Li)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0012] 상기 열처리 단계에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 상기 $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 가 작아지도록 조정할 수 있다.

[0013] 상기 열처리 온도가 500℃ 이상 600℃ 이하, 600℃ 초과 내지 700℃ 이하, 700℃ 초과 내지 800℃ 이하, 800℃ 초과 내지 900℃ 이하, 또는 900℃ 초과 내지 1,000℃ 이하일 경우, $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 를 각각, 0.45 이상 2.50 이하, -0.20 이상 2.15 이하, -0.90 이상 1.85 이하, -1.55 이상 1.60 이하, 또는 -2.15 이상 1.40 이하의 범위 내의 값이 되도록 조정할 수 있다.

[0014] 상기 페리튬 이온 전지가 리튬니켈코발트망간 산화물 또는 리튬코발트산화물을 양극 활물질로 포함하는 전지일 수 있다.

[0015] 상기 열처리가 650 내지 850℃ 사이의 온도에서 수행될 수 있다.

[0016] 상기 열처리 온도에서, $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 가 -1.20 이상 2.00 이하의 범위 내의 값이 되도록 조정된 이산화탄소와 일산화탄소의 혼합 환원 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0017] 상기 열처리에 의해 Co, Ni, Mn, CoO, NiO, MnO, Li₂CO₃, 및 LiAlO₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 회수체가 수득될 수 있다.

[0018] 상기 열처리하여 수득한 회수체를 700℃ 이상에서 산소(O₂) 또는 이산화탄소(CO₂)의 분위기 하에서 열처리하는 추가 열처리 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0019] 상기 추가 열처리 단계에서 CO 가스가 발생하고 상기 CO 가스를 전술한 열처리 단계의 혼합 환원 가스로 공급하여 $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ 를 조정할 수 있다.

[0020] 상기 열처리하여 수득한 회수체로부터 유가금속 함유물을 분리하는 분리 단계를 추가로 포함하고, 상기 분리는 분급(sieving)에 의한 분리 공정, 자성에 의한 분리 공정, 및 산 또는 물을 사용한 침출에 의한 분리 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 분리 공정을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 추가 열처리 단계에서 CO 가스가 발생하고 상기 CO 가스의 산화에 의한 발열 반응으로 발생한 열을 전술한 열처리 단계 또는 상기 열처리 단계 이후에 수행되는 유가금속 분리 단계에서 열원으로 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면 페리튬 이온 전지로부터 유가금속을 효율적으로 회수할 수 있다. 특히, 페리튬 이온 전지

내의 음극재(Graphite)는 재활용 공정 중 환원제로 작용하여 MeO 계통의 유기금속 산화물을 환원시켜 지구온난화가스(CO₂)를 발생시키는데, 본 발명에 따르면 열처리 공정 중 분위기 가스 제어를 통해 지구온난화가스의 배출을 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실시예에 따라 리튬이온 이차전지로부터 유기금속을 회수한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0025] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 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.

[0026] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것이 아니다.

[0028] 본 발명에 따라 페리튬 이온 전지로부터 유기금속을 회수하는 방법은 하기 수학적 1의 분압비를 만족하는 이산화탄소(CO₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합 환원 가스 분위기를 조성하는 단계, 및 상기 혼합환원 가스 분위기 하에서 페리튬 이온 전지를 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0029] [수학적 1]

[0030]
$$-2.15 \leq \log(P_{CO_2}/P_{CO}) \leq 2.5$$

[0031] 이때, P_{CO₂} 는 이산화탄소의 분압값이고, P_{CO} 는 일산화탄소의 분압값이다.

[0033] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명의 상기 방법은 페리튬 이온 전지를 전처리하는 단계, 전처리한 페리튬 이온 전지를 열처리 장치(예를 들어, 열처리 로(furnace))에 투입하는 단계, 상기 열처리 장치를 CO₂와 CO의 혼합 가스 분위기로 조성시키는 단계, 상기 혼합가스 분위기로 조성시킨 열처리 장치를 열처리하는 단계, 및 상기 열처리에 의해 수득한 회수체로부터 유기금속을 분리하는 단계를 포함하며, 상기 열처리 단계와 상기 유기금속의 분리 단계 사이에 700℃ 이상에서 O₂ 또는 CO₂ 조건 하에 추가 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0035] 이하 각 단계에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0036] 상기 페리튬 이온 전지를 전처리 하는 단계는 리튬 이온 폐전지의 폭발 방지 또는 무해화, 외장캔 제거 등을 목적으로 하여 행해진다. 즉, 예컨대 사용이 끝난 리튬 이온 전지 등의 리튬 이온 폐전지는 밀폐계이고, 내부에 전해액 등을 가지고 있기 때문에, 그 대로의 상태에서 분쇄 처리를 행하면, 폭발의 우려가 있어 위험하다. 이 때문에, 어떠한 방법으로 방전 처리나 전해액의 제거 처리를 실시할 필요가 있다. 이와 같이, 폐전지 전처리 공정에 있어서 전해액 및 외장캔을 제거함으로써, 안전성을 높이고, 또한, 구리, 니켈, 코발트 등의 유기 금속의 회수 생산성을 높일 수 있다. 상기 방전 처리의 경우, 알칼리금속 또는 알칼리 토금속 이온이 함유된 수용액 중에 전지를 담그어서 수행할 수 있다.

[0037] 이와 같이 전처리된 페리튬 이온 전지는 필요에 따라 분쇄 공정을 거칠 수 있다. 상기 분쇄 공정에서는 전지 내용물을 분쇄하여 분쇄물을 얻는다. 분쇄 공정은, 후속 공정에서의 반응 효율을 높임으로써, 구리, 니켈, 코발트의 유기 금속의 회수율을 높이려는 목적으로 행해질 수 있다. 구체적인 분쇄 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 커터 믹서 등의 종래 공지의 분쇄기를 이용하여, 전지의 내용물을 분쇄하거나 절단하여 수행할 수 있다.

[0038] 다음으로, 페리튬 이온 전지는 열처리 장치, 예를 들어 열처리 로(furnace)에 투입할 수 있다. 상기 열처리로(furnace)는 내부에 폐전지를 장입할 수 있는 공간을 구비하고, 그 내부 또는 그 외부에 열원을 포함하며, 상기 열처리로의 일 측부에는 폐전지를 투입할 수 있는 투입로를 구비하고, 반응이 완료된 결과물을 회수할 수 있는 배출부를 가지는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며; 예를 들면, 머플로(muffle furnace), 화로(hearth furnace), 로터리 킬른로(rotary kiln furnace) 중 어느 하나를 용하는 것일 수 있다. 상기 열원으로

는 가스 버너(burner), 석탄 버너, 저항 가열체 또는 IR 램프 등을 사용할 수 있으나, 이에 한되지 않을 수 있다. 열처리 이후의 회수체에는 Me(M=Co or Ni, or Mn) 또는 MeO(M=Co or Ni, or Mn) 그리고 Li₂CO₃와 LiAlO₂, Graphite(C) 그리고 Al, Cu 등으로 구성되어 있다.

[0039] 이어서, 상기 열처리 장치로 투입된 폐전지를 열처리한다.

[0040] 먼저 열처리를 아래 표 1에 보이는 조업 온도에 따른 CO₂와 CO의 혼합 가스 분위기에서 환원할 수 있다. 상기 혼합 가스는 이산화탄소의 분압값을 일산화탄소의 분압값으로 계산한 값의 대수값인 log(PCO₂/PCO)가 -2.15 이상 2.5 이하의 범위 내의 값을 나타내도록 조정할 수 있다. 열처리의 온도는 배터리의 종류와 형태에 따라 결정되며, 상기 열처리 단계에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 log(PCO₂/PCO)가 작아지도록 조정할 수 있다. LCO와 NMC 계통의 파우치 형 배터리는 650 ~ 850℃ 이의 온도로 열처리를 진행하며, 이 때 열처리는 log(PCO₂/PCO)가 -1.20 이상 2.00 이하의 범위 내의 값이 되도록 조정된 이산화탄소와 일산화탄소의 혼합 환원 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다. 다른 일 구현예에 따르면, 상기 열처리 온도가 500℃ 이상 600℃ 이하, 600℃ 초과 내지 700℃ 이하, 700℃ 초과 내지 800℃ 이하, 800℃ 초과 내지 900℃ 이하, 또는 900℃ 초과 내지 1,000℃ 이하일 경우 log(PCO₂/PCO)를 각각, 0.45 이상 2.50 이하, -0.20 이상 2.00 이하, -0.90 이상 1.85 이하, -1.55 이상 1.60 이하, 또는 -2.15 이상 1.40 이하의 범위 내의 값이 되도록 조정될 수 있다. 조업 온도에 따라 log(PCO₂/PCO)의 최대값과 최소값을 조정함으로써, 각각의 열처리 온도 조건에 따라 CO₂/CO 혼합 가스를 하한(Min) 값 이상으로 설정하여 탄소의 석출을 억제하고, 상한(Max) 값 이하로 설정하여 열처리 공정 시간을 단축할 수 있다.

표 1

[0041]

		Temperature(℃)										
		500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
log $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$	Max	2.50	2.30	2.12	1.97	1.83	1.70	1.58	1.48	1.38	1.29	1.21
	Min	1.20	0.83	0.49	0.16	-0.17	-0.51	-0.86	-1.20	-1.53	-1.83	-2.11

[0042] 열처리가 끝난 후 열처리 회수체에 대해 추가 열처리를 진행하여 회수체 중 잔류 탄소를 제거한다. 이 때 열처리 온도를 700℃ 이상으로 설정하고, 바람직하게는, 700℃ 내지 800℃의 온도에서 분위기 조건을 O₂ 또는 CO₂로 설정하여 잔류 탄소를 제거함과 동시에 CO 가스를 발생시켜 이를 열처리의 분위기 제어에 사용하거나, CO의 산화에 의한 발열반응을 열처리 공정 또는 분리공정의 열원으로 사용한다. 추가 열처리 이후의 회수체는 Me(M=Co or Ni, or Mn) 또는 MeO(M=Co or Ni, or Mn) 그리고 Li₂CO₃와 LiAlO₂, 그리고 Al, Cu 등으로 구성되어 있다.

[0043] 상기의 열처리 공정을 거친 후 회수체의 물리적 성질에 맞게 유가금속을 회수할 수 있으며, 자성금속의 경우 분리 공정 중 자장을 이용하여 분리할 수 있고, ash의 경우 분급(sieving)에 의해 크기별로 분류할 수 있다. 또한 공정 생성물 중 Li 농축상인 Li₂CO₃와 LiAlO₂는 물이나 산을 이용한 침출 공정에 의해 회수할 수 있다. 해당 분리 공정은 목적에 맞게 추가 열처리 전이나 후에 수행될 수 있다.

[0044] 예를 들어, 애쉬(ash)의 경우, 수 mm 내지 수 cm의 크기를 갖는 플레이크(flake) 형태의 자성 유가금속 함유물이나 비자성 유가금속 함유물에 비해 크기가 작으며, 체 분급(sieving)을 위한 분급 필터를 통과하도록 설계될 수 있다. 상기 분급 필터는, 예를 들면, 80 μm 내지 110 μm의 평균 구멍 크기를 갖는 메시(mesh)일 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 분급은 유동화 유체, 예를 들면 기류(gas stream) 속에서 입자에 인가되는 원심, 관성력 또는 중력을 이용한 기류식 분급 장치, 원심 분리, 또는 물리적 진동에 의한 분급 또는 액체 내의 침강 속도 차이를 이용한 습식 분급 장치가 적용될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 자성 분리는 전자석 또는 영구자석에 의한 자기장을 이용하여 자성을 갖는 제 1 유가금속 함유물과 자성을 갖지 않는 제 2 유가금속 함유물을 분리한다. 또 다른 구현예에서는, 제 1 및 제 2 유가금속 함유물의 혼합물에 적당한 진동을 부여하면서 자기장을 인가하여 자석에 붙는 제 1 유가금속 함유물을 선별하는 것에 의해 제 2 분리 단계가 수행될 수도 있다.

[0046] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0048] 실시예 1 : 이산화탄소(CO₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합 환원 가스 분위기에서의 유가금속 회수

[0049] 리튬니켈코발트망간 산화물을 양극활물질로 포함하는 폐 리튬 이온 전지를 알칼리 토금속 이온이 함유된 수용액 속에 전지를 담그고 24H 동안 방전 시켜 전처리 하였다. 그 다음, 열처리로(furnace) 내에 잘 투입되도록, crushing or cutting 공정을 통해 분쇄공정을 진행하였다. 그 다음, 상기 표 1 및 표 2와 같이 이산화탄소(CO

$\log \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) = 0$ 으로 15분 처리하였다. 그 다음, 700° C 이상 800° C 이하, O₂ 또는 CO₂ 조건에서 추가 열처리를 수행하여 회수체 중 잔류 탄소를 제거하였다. 그 다음, 상기 회수체를 Sieving 하여 열처리 공정 중 생성된 Li₂CO₃와 LiAlO₂을 Ash의 형태로 회수하였다. 한편, 자성/비자성 금속은 회수체에 자장을 걸어 회수하고, Li 농축상인 Li₂CO₃와 LiAlO₂는 water leaching과 acid leaching을 통해 회수하였다.

[0051] **비교예 1 : 기타 가스 분위기에서의 유가금속 회수**

[0052] 실시예 1과 비교했을 때, 가스 분위기를 실시예 1의 혼합 환원 가스 분위기 대신, 하기 표 2와 같이 여러 가스 분위기에서 유가금속을 회수하였다.

[0054] **실험예 1 : 회수된 유가 금속 확인**

[0055] 실시예 1에 따라 유가금속을 회수하고 그 회수한 유가금속을 도 1에 나타내었다.

[0056] 도 1을 참고하면, (1) 자성을 갖는 Ni or Co or Mn을 포함하는 합금 형태의 금속 (2) 배터리 case로 Al을 사용했을 경우의 비자성 Al 합금 (3) Water leaching 법을 활용하여 회수한 탄산리튬 (4) MnO와 LiAlO₂ 그리고 2차 열처리에서 산화되지 않은 잔류 탄소 등의 네 가지 그룹으로 유가금속을 회수할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0058] **실험예 2 : 환원 가스 종류에 따른 유가금속 회수 여부 분석**

[0059] 하기 표 2에 따라, 유가금속을 회수하고 그 회수한 유가금속의 수율을 각각 나타내었다.

표 2

회수금속 분위기 조건		Li2CO3	LiAlO2	Al dross	Co	Cu	C
비교예 1	Ar	97	68	94	69	98	67
실시예 1	$\log \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) = 0$	97	70	98	95	98	80
비교예 1	CO ₂	98	70	96	95	97	52
비교예 1	CO	96	69	97	95	96	83

[0062] 상기 표 2를 참고하면, 비교예 1인 Ar 분위기에선 C가 환원제로 사용되어 Co metal로 환원되는 것을 확인할 수 있었다(solid-solid reaction에 의함).

[0063] 이에, 실시예 1에 따른 조건으로 유가금속을 회수하였을 경우, 유가금속의 회수율이 높으면서도 CO₂ 발생량이 현저히 줄어든다는 것을 확인할 수 있었다.

[0065] **실험예 3 : 이산화탄소(CO2)와 일산화탄소(CO)의 혼합 환원 가스 분위기 조건에 따른 유가금속 회수 분석**

[0066] 상기 표 2에 따라, 유가금속을 회수하고 그 회수한 유가금속의 수율을 각각 나타내었다.

[0067] 상기 표 2를 참고하면, 비교예 1인 CO₂ 만 있는 분위기는 탄소의 소모가 극명한 것을 확인할 수 있었고, CO만 있는 분위기에선 탄소가 석출되어 C 함량이 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 실시예 1에 따라 CO₂와 환원성 가스인 CO 분위기가 Log 값을 만족할 경우 Co metal이 환원되어(gas-solid reaction) C의 소모를 낮출 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0068] 이에 따라, 각각의 열처리 온도 조건에 따라 CO₂/CO 혼합 가스를 하한(Min) 값 이상으로 설정하여 탄소의 석출을 억제하고, 상한(Max) 값 이하로 설정하여 열처리 공정 시간을 단축할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0070]

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

