



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년09월20일  
(11) 등록번호 10-1066166  
(24) 등록일자 2011년09월14일

(51) Int. Cl.

*C22B 23/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0112706  
(22) 출원일자 2009년11월20일  
심사청구일자 2009년11월20일  
(65) 공개번호 10-2011-0056033  
(43) 공개일자 2011년05월26일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100358528 B1  
KR1020010107390 A  
JP2004300490 A  
JP2008231522 A

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

신선명

대전광역시 유성구 신성동 214-2

강진구

대전광역시 유성구 신성동 210-59번지 201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

채희각, 박명식

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 강구환

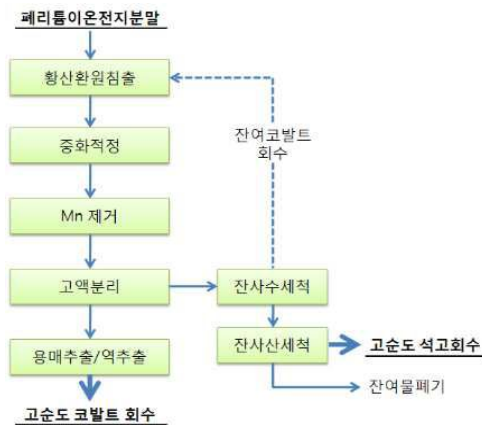
**(54) 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법**

**(57) 요약**

본 발명은 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 페리튬이온전지 시료를 황산환원침출, 중화적정, 고액분리 및 용매추출/역추출 공정에 순차적으로 적용시킨 뒤, 코발트를 회수하는 것을 특징으로 하는, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 페리튬이온전지로부터 코발트를 회수하되, 불순물의 제거율 및 코발트의 회수율을 높임으로써, 고순도의 코발트를 회수할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자  
**손정수**  
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 135동 102호  
**양동효**  
대전광역시 유성구 하기동 송림5단지 504동 1101호

**김수경**  
대전광역시 서구 가장동 삼성래미안아파트 209동  
808호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2006-028-02

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 특정연구개발사업

연구과제명 폐전지로부터 유가금속회수 및 기능성소재 제조 실용화기술개발(망간전지)

기여율

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006년 05월 01일 ~ 2010년 03월 31일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

다음 단계를 포함하는, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법:

- (a) 페리튬이온전지 분말을 황산환원침출하는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계에서 황산환원침출한 후 수득한 침출용액을 중화적정하여 불순물을 제거하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 중화적정된 침출용액에 산화제를 첨가하여 Mn을 제거하는 단계;
- (d) 상기 (c) 단계에서 Mn이 제거된 용액을 용액과 잔사로 고액분리하는 단계; 및
- (e) 상기 (d) 단계에서 고액분리된 용액을 용매추출 및 역추출하여 코발트를 회수하는 단계.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 (b)단계의 중화적정은 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>로 구성된 군에서 선택되는 칼슘화합물; NaOH 또는 NH<sub>4</sub>OH인 알칼리용액; 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 물질에 의해 pH 5.5~6.5로 조정되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 불순물은 Fe, Cu, Al 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계의 산화제는 공기, 산소, 오존, KMnO<sub>4</sub> 및 NaClO으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 (d)단계에서 고액분리된 잔사를 수세척한 후, 상기 잔사 내에 함유되어 있는 잔여 코발트를 회수하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 수세척된 잔사를 산세척하여 석고를 회수하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 (e)단계의 용매추출시 사용되는 용매는 di-2-ethyl hexyl phosphoric acid 계 용매, 2-ethyl hexyl phosphonic acid 계 용매, mono-2-ethyl hexyl ester 계 용매, di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinic acid 계 용매, di-2-ethyl hexyl phosphinic acid 계 용매, di-2,4,4-trimethyl pentyl dithiophosphinic acid 계 용매 및 di-2,4,4-trimethyl pentyl monothiophosphinic acid 계 용매로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 용매는 알칼리용액에 의해 비누화된 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 용매는 30~50% 비누화된 용매인 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 페리튬이온전지 시료를 황산환원침출, 중화적정, 고액분리 및 용매추출/역추출 공정에 순차적으로 적용시킨 뒤, 코발트를 회수하는 것을 특징으로 하는, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬전지 중 최근에 들어 그 사용량이 급증하고 있는 리튬이차전지는 양극(cathod), 음극(anode), 유기전해질(organic electrolyte) 및 유기분리막(organic separator)으로 구성되어 있다. 그리고, 양극 활물질(active materials)로는 가역성이 우수하고, 낮은 자가방전율, 고용량 및 고에너지밀도를 가지며, 합성이 용이한 리튬코발트 산화물이 상용화되어 있다.

[0003] 특히, 리튬이온전지는 경량성으로 인하여 소형 휴대장비의 동력원으로 많이 사용되고 있으며, 최근에는 이동통신 단말기의 폭발적인 증가로 그 수요도 이에 비례하여 증가하고 있다. 또한, 리튬이온전지의 수요가 증가하는 만큼 페리튬이온전지의 발생량도 급증하고 있는 추세이다.

[0004] 이러한 페리튬이온전지는 성상이 간단하고 양극활물질로서 비교적 고가인 리튬과 코발트 등의 유가금속이 다량 함유되어 있어 경제적인 가치가 있는 폐자원으로 인식되어 재활용이 요구된다.

[0005] 그러나, 양극활물질로서 리튬코발트 산화물을 채택한 리튬이온전지의 경우에는 코발트나 리튬과 같은 유가금속이 재활용되어야하고, 리튬이온전지의 효율적 재활용을 위해서는 유가금속의 효율적인 회수뿐만 아니라 페리튬전지의 재활용 공정중에서 발생하는 유해폐기물도 적절히 처리하여야만 한다.

[0006] 특히, 페리튬이온전지를 기계적으로 처리하는 방법 중에 금속리튬은 수분과 격렬하게 반응하면서 산화되므로 매우 위험할 수 있어 페리튬이온전지로부터 코발트를 효율적으로 회수하기 위해서는 안정적인 기계적 처리 및 유해성분을 최소화시키는 것이 중요하다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 페리튬이온전지로부터 효율적인 코발트 회수방법을 개발하고자 예의 노력한 결과, 페리튬이온전지를 대상으로 황산환원침출, 불순물 제거(중화적정 및 고액분리) 및 용매추출/역추출의 공정을 순차적으로 적용시킬 경우, 불순물이 제거된 고순도의 코발트를 회수할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

**발명의 내용**

**해결하고자하는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 효율적인 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법을 제공하는데 있다.

**과제 해결수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, (a) 페리튬이온전지 분말을 황산환원침출하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 황산환원침출한 후 수득한 침출용액을 중화적정하여 불순물을 제거하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 중화적정된 침출용액에 산화제를 첨가하여 Mn을 제거하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 Mn이 제거된 용액을 용액과 잔사로 고액분리하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 고액분리된 용액을 용매추출 및 역추출하여 코발트를 회수하는 단계를 포함하는, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법을 제공한다.

**효과**

[0010] 본 발명에 따르면, 페리튬이온전지로부터 코발트를 회수하되, 불순물의 제거율 및 코발트의 회수율을 높임으로써, 고순도의 코발트를 회수할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0011] 본 발명은 일 관점에서, (a) 페리튬이온전지 분말을 황산환원침출하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 황산환원침출한 후 수득한 침출용액을 중화적정하여 불순물을 제거하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 중화적정된 침출용액에 산화제를 첨가하여 Mn을 제거하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 Mn이 제거된 용액을 용액과 잔사로 고액분리하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 고액분리된 용액을 용매추출 및 역추출하여 코발트를 회수하는 단계를 포함하는, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것이다 (도 1).

[0012] 본 발명에서 사용하는 페리튬이온전지 분말은 본 발명자의 선행특허인 한국등록특허 제860972호의 물리적 처리방법으로 수득할 수 있다.

[0013] 페리튬이온전지에는 코발트, 리튬 등의 유가금속 이외에도 다량의 불순물이 함유되어 있다. 따라서, 상기 (a) 단계에서 페리튬이온전지 분말을 황산환원침출시킨 후 수득한 용액으로부터 불순물을 제거하기 위하여, 중화적정을 실시한다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 (b)단계의 중화적정은 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>로 구성된 군에서 선택되는 칼슘화합물; NaOH 또는 NH<sub>4</sub>OH인 알칼리용액; 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 물질에 의해 pH 5.5~6.5로 조정되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 중화적정에 의해 침출용액으로부터 제거될 수 있는 불순물은 Fe, Cu, Al 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으나, Co, Li 등과 같이 재활용 가능한 유가금속 이외의 불순물이라면 이에 국한되는 것은 아니다.

[0016] 중화적정에 의해 불순물이 제거된 침출용액에 있어서, 산화제에 이용하여 상기 침출용액 내에 포함되어 있는 Mn을 제거할 수 있다. 이때, 상기 (c) 단계의 산화제는 공기, 산소, 오존, KMnO<sub>4</sub> 및 NaClO로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으나, Mn을 제거할 수 있는 산화제라면 이에 국한되는 것은 아니다.

[0017] 또한, 상기 잔사에는 Fe, Cu, Al 등의 불순물 뿐만 아니라, Co도 일부 포함되어 있어, (d)단계에서 고액분리된 잔사를 수세척한 후, 상기 잔사 내에 함유되어 있는 잔여 코발트를 회수하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 한편, Co 이외에 잔사에 포함되어 있는 Fe, Cu, Al 등의 불순물은 제거한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 수세척된 잔사를 산세척하여 석고를 회수하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 잔사를 산세척하여 고순도의 석고를 회수하고 여기서 발생한 잔여물은 폐기한다.

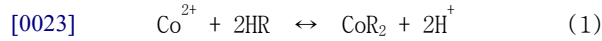
[0019] 한편, 고액분리 후, 중화적정 및 산화제에 의해 Mn이 제거된 침출용액을 용매추출 및 역추출하여 Co를 회수할 수 있다. 여기서, 역추출이란, 용매추출의 역조작으로서, 추출 용매로 유기 물질을 썼을 경우, 유기층에 추출된 물질을 거꾸로 물층으로 넘기는 조작이다.

[0020] 이때, 상기 (e)단계의 용매추출시 사용되는 용매는 di-2-ethyl hexyl phosphoric acid 계 용매, 2-ethyl hexyl phosphoric acid 계 용매, mono-2-ethyl hexyl ester 계 용매, di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinic acid 계 용매, di-2-ethyl hexyl phosphinic acid 계 용매, di-2,4,4-trimethyl pentyl dithiophosphinic acid 계

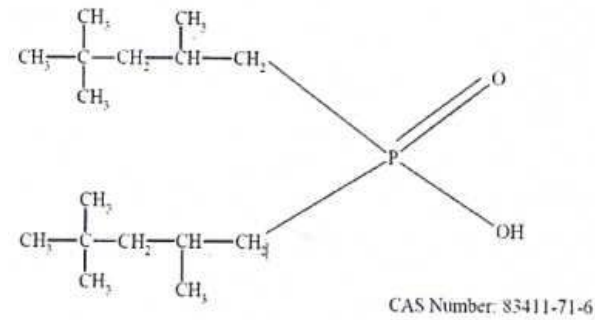
용매 및 di-2,4,4-trimethyl pentyl monothiophosphinic acid 계 용매로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 용매추출시 사용되는 상기 용매는 알칼리용액에 의해 비누화된 것이 바람직하며, 이때, 30~50% 비누화된 용매를 사용함으로써, Co의 회수율을 높이고 불순물의 발생은 최소화할 수 있다. 또한, 상기 용매추출시 사용되는 용매를 비누화하면 용매추출시 pH 변화를 방지하여 용매추출의 효율을 높일 수 있다.

[0022] 예를 들어, 용매추출시 bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid(Cyanex 272, Cytec Inc., USA)를 용매로 사용하여 Co를 추출 및 역추출(탈거)하는 반응은 반응식 (1)과 같다. 여기서, R은 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>이다.

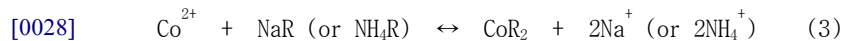
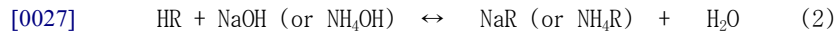


[0024] 이때, 상기 Cyanex 272은 분자량 290, 점도 142cp(25℃), 비중 0.92gm/cc(24℃) 및 순도 85%이며, 분자식은 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>PO<sub>2</sub>H이고, 화학식 I과 같은 구조를 가진다.



[0025] (1)

[0026] 반응식 (1)의 반응이 진행됨에 따라 (e) 단계의 고액분리된 용액의 pH가 감소하므로, pH 감소를 억제하기 위하여 용매추출시 사용하는 용매를 NaOH, NH<sub>4</sub>OH 등과 같은 알칼리용액을 이용하여 비누화한 다음(반응식 (2)), 용매추출에 사용하였다 (반응식 (3)).



[0029] 반응식 (2)는 용매의 비누화 과정을 나타낸 반응식으로, 용매의 H<sup>+</sup> 이온을 Na<sup>+</sup> 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온으로 치환하게 되며, 따라서 반응식 (3)과 같이 용매에 의해 Co<sup>2+</sup> 이온이 추출될 때 반응식 (2)에서 치환되어진 Na<sup>+</sup> 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 용액상으로 배출되기 때문에 용액의 pH 변화를 방지할 수 있다.

### 실시예

[0030] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니라는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0031] **실시예 1: 페리튬이온전지로부터 코발트 회수**

[0032] **1-1: 황산환원침출**

[0033] 침출액으로서 2M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 환원제인 6vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 혼합용액을 이용하여 16mesh의 페리튬이온전지 분말을 침출시켰다. 이때, 반응조건은 반응온도 60℃, 교반응속도 250rpm, 고액비 100g/L 및 반응시간 2hr로 하여, 페리튬이온전지 분말을 황산환원침출하였다.

[0034] 이때, 상기 페리튬이온전지 분말은 한국등록특허 제860972호에 개시된 바와 같은 물리적 처리에 의해서 수득하였다.

[0035] 1-2: 중화적정

[0036] 1-1에서 황산환원침출 후 수득한 침출용액 500mL에 대하여 50% CaCO<sub>3</sub> 용액 150mL 및 4M NaOH 용액 25mL를 이용하여 상온에서 400rpm으로 교반하면서 중화적정한 후, pH를 6으로 조정하였다.

[0037] 1-3: 산화제를 이용한 Mn 제거

[0038] 1-2에서 중화적정된 용액 500mL에 10% KMnO<sub>4</sub> 용액 1.75ml를 첨가한 후, 상온에서 200rpm으로 10분 동안 교반하여 Mn을 제거하였다. 이때, 상기 Mn이 제거된 용액에서 Co의 농도는 19420mg/L였다.

[0039] 표 1에 나타난 바와 같이, 산화제를 이용한 Mn의 제거효율은 82.57%의 높은 효율을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

**표 1**

[0040] KMnO<sub>4</sub>에 의한 Mn 제거효율 및 Mn 제거반응 전후의 유가금속 조성(%)

용액분석결과	Co	Li	Ni	Cu	Fe	Al	Mn	Na
반응전	14600	2230	27.34	1.95	1.37	0.92	12.07	4060
반응후	14430	2180	26.94	0.95	0.638	0.41	2.104	3940
제거율(%)	1.16	2.24	1.46	51.28	53.43	55.43	82.57	2.96

[0041] 표 2 및 도 2는 용매추출 전 각 공정에서 수득한 용액의 조성을 나타낸 것으로, 실시예 1-1(황산환원침출 용액), 1-2(중화적정 후 불순물 제거용액) 및 1-3(고액분리 후 잔여물을 세척한 용액)의 각 공정이 끝난 후 용액의 조성 및 각 조성물의 제거율이며, Fe, Cu 및 Al이 대부분 제거된 것을 확인할 수 있었다.

**표 2**

[0042] 용매추출 전의 용액 조성(ppm)

	Co	Li	Ni	Fe	Mn	Cu	Al	Ca	Na	K	pH
실시예 1-1	24880	3000	37.94	159.5	16.06	782.7	1800	13	37.6	6.45	0.17
실시예 1-2	13800	2040	14.84	0.429	5.75	0.422	3.4	480	4200	239.1	6.58
실시예 1-3	9425	912	15.74	0.52	3.1	0.247	0.214	430	1570	75.4	5.72
제거율(%)	6.7	1.6	19.4	99.4	55.1	99.9	99.8	-	-	-	-

[0043] 1-4: 고액분리

[0044] 1-3에서 중화적정 및 Mn이 제거된 침출용액을 필터프레스로 고액분리하여, 용액과 잔여물로 분리하였다. 여기서, 상기 필터프레스 대신 여과지를 사용하는 것도 가능하다.

[0045] 이때, 잔여물은 증류수를 이용하여 세척한 후, 잔여물에 포함되어 있는 잔여 Co는 회수하여 1-1의 황산환원침출

단계에서 재사용하고, 잔여물에 포함되어 있는 Fe, Cu, Al 등의 불순물은 제거하였다.

[0046] 1-5: 용매추출 및 역추출

[0047] 1-4에서 고액분리 후 수득한 용액(Co 농도 19420mg/L)에 대하여, Mixer-settler를 이용하여 Co 용매추출 및 탈거(역추출)실험을 실시하였다.

[0048] Co 용매추출 및 탈거(역추출)시에, 추출 용매로 40% 비누화된 0.7M bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid(Cyanex 272, Cytec Inc., USA) 및 탈거 용매로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다. 이때, 상기 Cyanex 272은 유기상(organic phase)이고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>은 수상(aqueous phase)이며, O/A(Organic/Aqueous) = 2 에서 수상의 flow rate가 7.5ml/min인 조건으로 실험을 실시하였다. Co 용매추출 및 탈거실험 후 3시간 경과 뒤의 모습을 관찰하였다.

[0049] 그 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 라피네이트(raffinate)는 무색으로 코발트가 모두 추출된 것을 확인할 수 있었고(도 2의 (c)), 탈거 후 Cyanex 272 및 탈거 후 용매(도 2의 (a))의 색으로부터 코발트가 없음을 알 수 있었다. 또한, 3상의 발생이 전혀 없이 추출, 탈거가 잘 이뤄지는 것을 확인할 수 있었다. 8시간째까지 추출실험을 진행한 결과, Mixer-settler 내에 3상이 생기지 않는 조건에서 추출반응이 비교적 잘 이뤄진 것을 알 수 있었다. 이때, 3상이란 용매추출을 위한 유기상과 수상의 섞임 과정에서 유기상과 수상이 에멀전 형태로 결합하여 분리되지 않는 상을 의미한다.

[0050] 40% 비누화된 0.7M bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid(Cyanex 272, Cytec Inc., USA) 용매를 이용한 Mixer-settler 실험결과 하기 표 2, 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[0051] 그 결과, 표 3에 나타난 바와 같이, Mixer-settler에서 8시간 경과 후 raffinate의 Co 손실은 약 1~2mg/L 정도로 Co의 추출율이 약 99.9% 이상임을 확인할 수 있었다.

**표 3**

[0052] Raffinate 분석 결과(mg/L)

시간	Co	Li	Ni	Cu	Fe	Mn	Na	K	pH
2	316.7	2150	10.43	0.549	0.515	0.272	12080	9.34	6.28
3	118.6	1730	3.898	0.535	0.487	0.169	13150	7.65	6.87
4	33.15	1609	2.319	0.465	0.465	0.134	12890	10.94	6.97
5	7.115	1662	1.439	0.447	0.482	0.132	12920	7.56	6.96
6	3.171	1870	1.247	0.411	0.489	0.14	12410	7.62	7.08
7	2.291	2430	1.285	0.384	0.507	0.161	12310	8.12	6.91
8	1.654	2560	1.617	0.402	0.539	0.178	12650	8.8	6.9

[0053] 또한, 표 4에 나타난 바와 같이, 탈거액 내의 Co 함량은 8.1% 정도이나, 불순물로서 Li 22mg/L와 Na 17.8mg/L이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

**표 4**

[0054] 탈거액의 분석 결과 (mg/L)

시간	Co	Li	Ni	Cu	Fe	Mn	Na	K
2	38420	10.2	1.842	10.5	1.234	5.47	59.7	1.878
3	41920	9.27	1.878	10.97	1.604	5.62	59.3	1.416
4	49440	10.3	1.921	11.42	1.526	5.95	53.2	2.037
5	58390	17.3	2.354	11.23	1.261	6.64	51.7	1.454
6	70070	18.7	2.431	12.27	1.16	7.52	30.8	2.002



7	73470	21.6	2.649	11.82	1.067	7.43	19.8	1.34
8	81240	22.0	2.663	12.34	1.063	8.72	17.8	0.833

[0055] 또한, 표 5에 나타난 바와 같이, 탈거 후 최종적으로 제조된 황산코발트 용액 내의 Co 함량이 96000mg/L이고, 불순물 함량이 50.2mg/L였다.

**표 5**

[0056] 탈거 후 제조된 황산코발트 용액의 조성 (mg/L)

	Co	Li	Ni	Cu	Fe	Mn	Al	Na	Ca	불순물합
탈거액	96000	3.4	1.6	1.1	2.3	22	4	11.7	4.1	50.2

[0057] **실험예 1: 용매의 비누화도에 따른 Co 추출 효율 시뮬레이션 테스트**

[0058] 실시예 1-4에서 Mn이 제거된 용액(Co 농도 19420mg/L)에 대하여, 추출 용매로 0.7M bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid(Cyanex 272, Cytec Inc., USA)를 사용하여 Co 추출 효율 시뮬레이션 테스트를 실시하였다.

[0059] 상기 추출 용매의 비누화도에 따른 Co 추출 효율을 비교하기 위하여, 0.7M Cyanex 272의 30%, 35%, 40% 및 50% 비누화 용매의 2 step count current simulation extraction (향류다단 모의 추출) 테스트를 실시하였다 (도 4).

[0060] 그 결과, 표 6에 나타난 바와 같이, 추출 용매의 비누화도가 40%인 경우에 추출되는 총 Co 추출 효율은 높으면서, Li 및 Ni의 추출 효율은 낮아 Co의 선택적인 추출이 가능한 것으로 나타났다.

**표 6**

[0061] 0.7M Cyanex 272의 30%, 35%, 40% 및 50% 비누화 용매의 시뮬레이션 테스트 결과(1단 Raffinate: 1단 추출 후 수득한 Raffinate, 2단 Raffinate: 2단 추출 후 수득한 Raffinate)

mg/L		Co	Li	Ni	pH
원액		19420	2010	26.42	7.17
30%	1단 Raffinate	18550	2050	25.64	3.97
	2단 Raffinate	2536	2540	45.7	4.6
35%	1단 Raffinate	14670	2480	59.36	4.33
	2단 Raffinate	2.10	2390	8.465	6.49
40%	1단 Raffinate	9300	3230	66.79	4.22
	2단 Raffinate	0.13	1720	1.003	7.05
50%	1단 Raffinate	3020	2.82	0.0673	5.2
	2단 Raffinate	0.12	1.704	0.00087	7.03

[0062] **실시예 2: 중화적정 및 Mn 제거시 발생된 잔사의 재활용**

[0063] 실시예 1-2에서 중화적정 및 Mn 제거시 발생된 잔사를 증류수로 세척하고, 고액분리하여 잔여 Co를 회수하고 세척잔사를 분리하였다. 이때, 고체로 남는 것은 불순물을 포함하고 있는 석고이므로, 석고 내의 불순물을 제거한 뒤 순수한 석고를 회수하는 실험을 실시하였다.

[0064] 상기 불순물을 포함하고 있는 석고에서 불순물을 제거하기 위하여, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 이용하여 60℃, 250rpm 고액비

50g/500mL의 반응 조건에서 1시간 동안 침출시켰다.

[0065] 그 결과, 표 7 및 표 8에 나타난 바와 같이, pH 조절 잔사를 침출 후 수득한 석고 내의 불순물 함량이 0.0547%에 불과한 반면, 표 9 및 도 5에 나타난 바와 같이, 회수된 석고의 불순물 제거율이 높게 나타나, 순수한 석고를 수득할 수 있음을 확인하였다.

[0066] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, pH 조절 잔사를 침출 후 수득한 석고에 대한 XRD 분석 결과에서도 순수한 석고를 수득할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0067] 또한, 도 7에 나타난 바와 같이, 석고의 불순물 제거 전후의 색변화를 통해서, 불순물 제거후에 순수한 석고를 수득할 수 있다는 것을 확인하였다.

**표 7**

[0068] pH 조절잔사의 분석결과(%)

	Co	Mn	Fe	Ni	Li	Cu	Na	K	불순물합
pH 조절잔사(원시료) %	3.03	0.0325	0.105	0.0595	0.0285	1.684	0.0956	0.0074	5.0425

[0069]

**표 8**

[0070] 침출 후 회수된 석고의 불순물 함량(%)

	Co	Mn	Fe	Ni	Li	Cu	Na	K	불순물합
회수된 석고의 순도(%)	0.003	0.001	0.0128	0.0057	0.0015	0.0046	0.0205	0.0056	0.0547

[0071]

**표 9**

[0072] 원시료 불순물 함량에 대한 회수된 석고의 불순물 제거율(%)

	Co	Mn	Fe	Ni	Li	Cu	Na	K	비고
불순물 제거율	99.83	94.46	86.67	90.92	94.04	99.52	76.15	20.27	

**[0073] 실시예 3: 용매의 재생**

[0074] 실시예 1-5의 Mixer-settler 실험시 사용한 40% 비누화된 0.7M bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid(Cyanex 272, Cytec Inc., USA) 용매를 재생하기 위하여 산세 및 수세를 실시하였다. 이때, 산세는 2M의 황산용액을 이용하였고, 수세는 증류수를 이용하여 실시하였다.

[0075] 산세 및 수세가 완료된 용매를 샘플링하여 실험실에서 세척된 용매의 세척산용액 및 증류수세척액의 Na 농도 분석 결과, 표 9에 나타난 바와 같이, 0.2mg/L인 것으로 측정되었다. 따라서, 상기 용매 내에 Na가 거의 없으며, 용매재생과정에서 Na가 모두 씻겨나감을 확인할 수 있었다.

**표 10**

[0076] 재생된 용매들의 산세 및 수세 후 수상의 Na농도 (mg/L)

종류	산세 후 Na농도	수세 후 Na농도	수세 후 pH
산세 및 수세를 거친 용매 시료	0.2	0.2	3.02

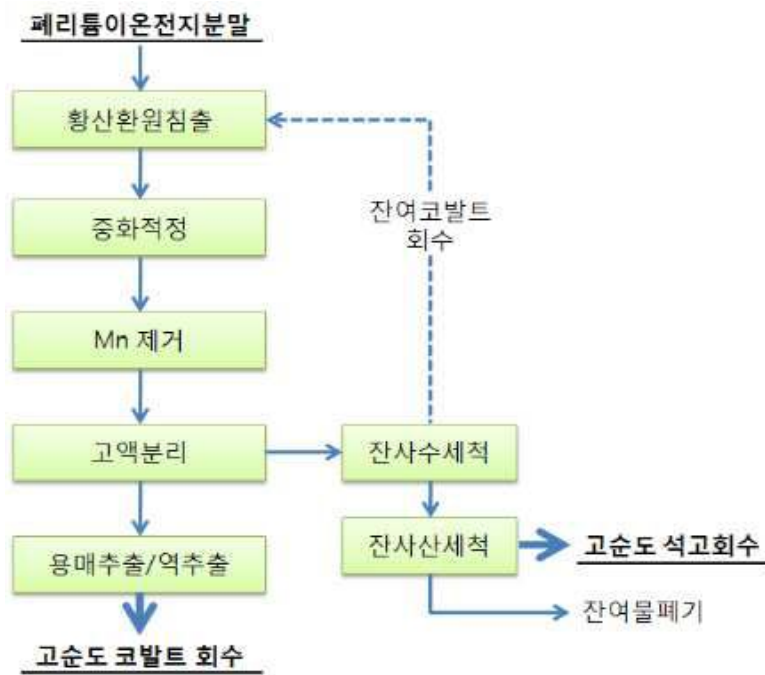
[0077] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

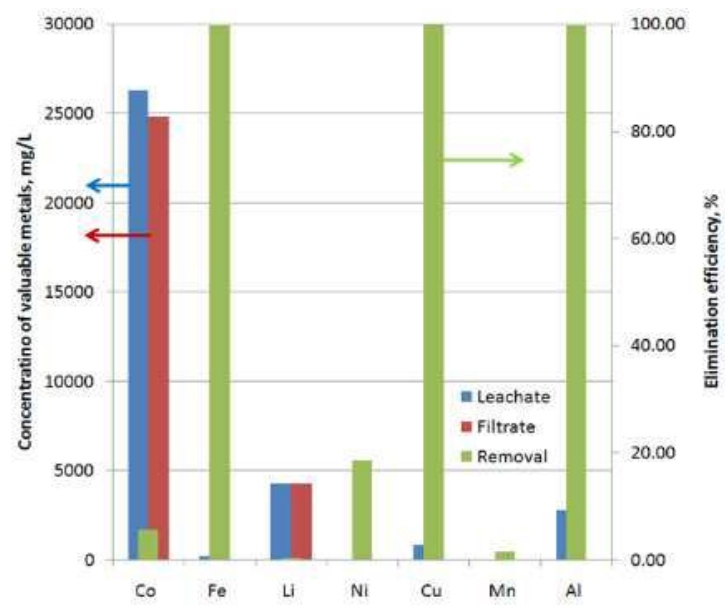
- [0078] 도 1은 페리튬이온전지로부터 코발트를 회수하는 공정도를 나타낸 것이다.
- [0079] 도 2는 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에서 각 단계별로 수득한 용액의 조성 및 불순물 제거율을 나타낸 그래프이다.
- [0080] 도 3은 Co 용매추출 및 탈거실험 후의 모습을 관찰한 사진이다 (a: 탈거 후 용매, b: 탈거액, c: raffinate).
- [0081] 도 4는 0.7M Cyanex 272 각각의 30% (a), 35% (b), 40% (c) 및 50% (d) 비누화 용매를 이용한 Co 회수 시물레이션 테스트 모식도이다.
- [0082] 도 5는 중화적정시 증류수로 세척한 pH 조절 잔사를 고액분리하여 회수한 석고에서의 불순물 제거율을 나타낸 그래프이다.
- [0083] 도 6은 중화적정시 증류수로 세척한 pH 조절 잔사를 고액분리하여 회수한 석고에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- [0084] 도 7은 중화적정시 증류수로 세척한 pH 조절 잔사를 고액분리하여 회수한 석고의 불순물 제거 전·후의 색변화를 관찰한 결과이다.

도면

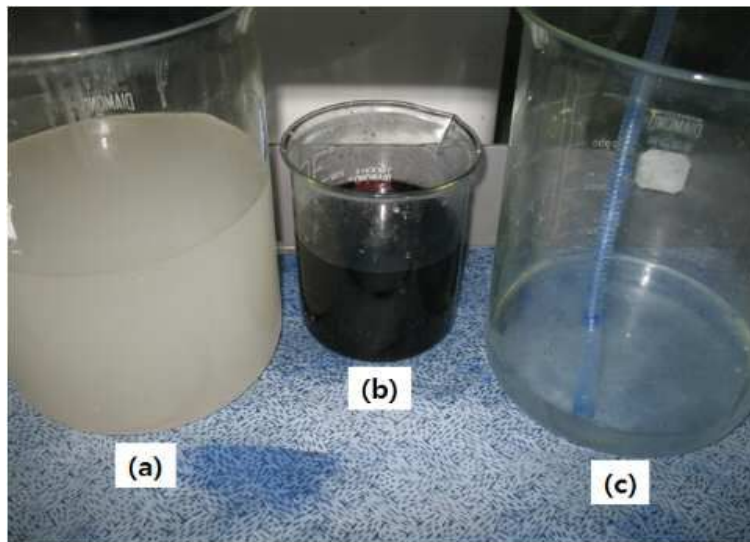
도면1



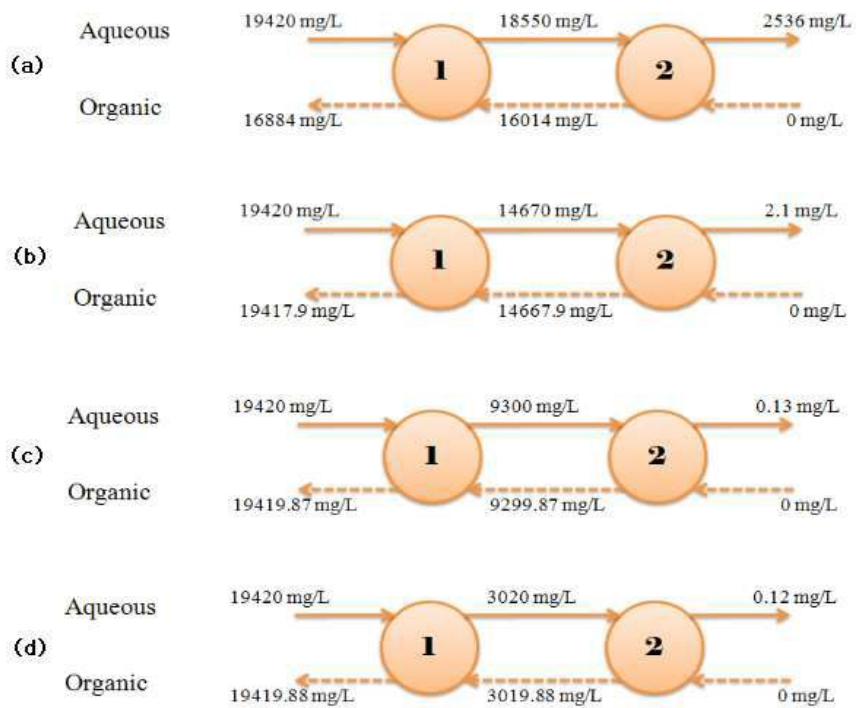
도면2



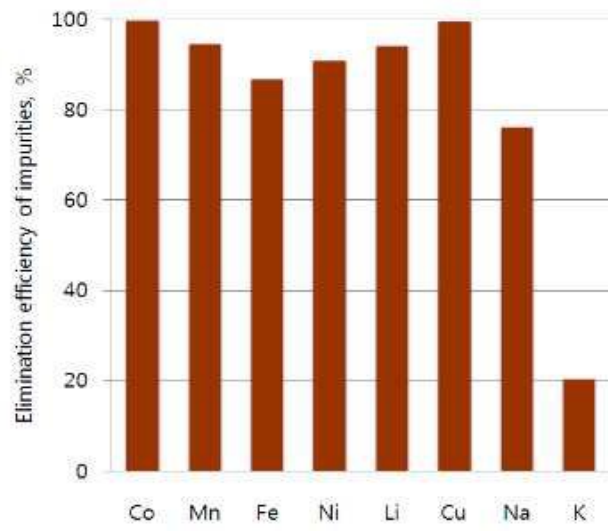
도면3



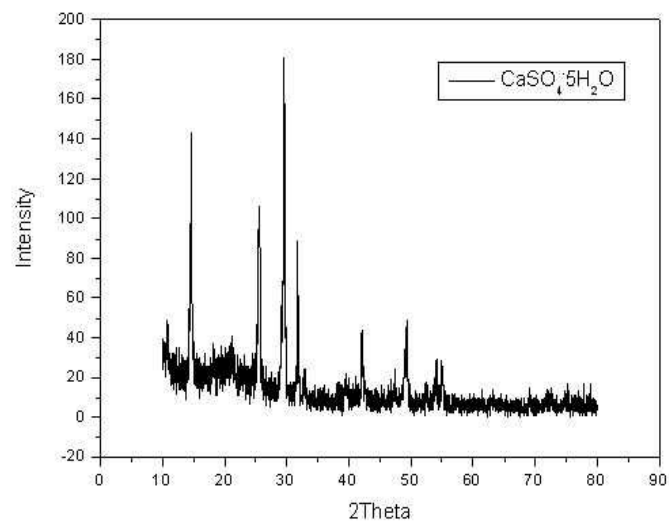
도면4



도면5



도면6



도면7

