

명세서

발명의 명칭: 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 원료로부터 니켈 및 코발트를 회수한 후, 리튬이온 이차전지의 양극 활물질 제조에 사용할 수 있는 니켈 또는 코발트 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 니켈 및 코발트 혼합 수산화물을 포함하는 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate, MHP) 케이크 원료로부터 니켈과 코발트를 이온화하기 위하여 1단으로 이루어진 상압 가온 반응 침출 공정 또는 상압 가온 반응과 가압 가온반응으로 구성된 2단 침출 공정이 주로 사용되었다.
- [3] 그러나, 1단 상압 가온 반응 침출 공정의 경우 Ni 및 Co의 회수율 저하의 문제가 발생하며, 상압 가온 반응과, 가압 가온 반응으로 구성된 2단 침출 공정의 경우 배관 및 반응기 재질의 침식과 부식, 손상 등에 의해 재질 선택의 폭이 줄어들 뿐만 아니라 소요되는 에너지 비용에 의해 경쟁력이 떨어지는 문제점이 있다.
- [4] 또한, 이온화된 니켈 및 코발트 수용액은 Ion quest 801, Cyanex 272, Versatic Acid 10, LIX 84I 등의 용매 추출제를 사용하여 니켈 및 코발트를 선택적으로 회수하였는데, 용매 추출 과정에서 유기용제 사용에 따른 화재 및 폭발사고 위험을 가지고 있으며, 용매 추출제의 단가가 높아 고순도 황산 니켈 및 코발트 제조 비용을 증가시켜 가격적인 측면에서 경쟁력이 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 니켈 및 코발트 혼합 수산화물을 포함하는 MHP 케이크 원료로부터 니켈 및 코발트를 회수하여 고순도의 수용액을 제조하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 또한, 본 발명은 2단 상압 가온 침출 공정을 이용하여 니켈 및 코발트를 이온화하여 니켈 및 코발트 회수율을 향상시키며 에너지 사용량을 줄이는 것을 목적으로 한다.
- [7] 또한, 본 발명은 고순도 니켈 수용액 제조 공정에서 침전제인 플루오린화 나트륨(NaF)을 사용하여 마그네슘과 칼슘을 분리하고, 고순도 코발트 수용액 제조 공정에서 황화수소나트륨(NaSH)를 사용하여 용해도 차이를 통한 마그네슘, 망간의 분리를 수행하며, 황화수소나트륨(NaSH) 및 플루오린화 나트륨(NaF) 등의 사용을 통해 구리, 마그네슘, 망간 등의 불순물을 추가적으로 분리하여 용매 추출 공정을 줄이는 것을 목적으로 한다.

- [8] 용매 추출 공정은 유기 용제 사용으로 인한 화재 및 폭발사고 위험을 가지고 있으므로, 본 발명은 용매 추출 공정을 최소화함으로써 작업 환경에 적합할 뿐만 아니라 최종 제품 제조 비용도 줄이는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 측면은, (A) 원료를 상압 가온 침출하여 니켈, 코발트, 및 불순물을 포함하는 침출액을 형성하는 제1 상압 가온 침출 공정 및 제2 상압 가온 침출 공정을 포함하는 침출 공정; (B) 상기 침출액에 제1 용매 추출제를 투입하여 니켈 및 불순물을 포함하는 제1 여액 및 코발트 및 불순물을 포함하는 제1 유기층으로 분리하는 제1 추출 공정; 및 (C-i) 상기 제1 여액에 침전제를 투입하여, 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물을 포함하는 불순물을 침전 제거하는 침전 제거 공정; 및 (D-i) 상기 불순물이 침전 제거된 제1 여액에 중화제를 투입하여, 니켈을 포함하는 니켈 케이크(Cake)를 선택적으로 침전하는 목적물 침전 공정;을 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법에 관한 것이다.
- [10] 본 발명의 다른 일 측면은, (A) 원료를 상압 가온 침출하여 니켈, 코발트, 및 불순물을 포함하는 침출액을 형성하는 제1 상압 가온 침출 공정 및 제2 상압 가온 침출 공정을 포함하는 침출 공정; (B) 상기 침출액에 제1 용매 추출제를 투입하여 니켈 및 불순물을 포함하는 제1 여액 및 코발트 및 불순물을 포함하는 제1 유기층으로 분리하는 제1 추출 공정; 및 (C-ii) 상기 제1 유기층에 황산 용액을 투입하여 제2 여액을 제조하고, 제2 여액에 황화물을 투입하여 코발트 침전물을 침전 회수함으로써 마그네슘, 망간, 아연, 구리, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 불순물을 정제하는 정제 공정;을 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법에 관한 것이다.
- [11] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 상압 가온 침출 공정의 여액의 pH는, 상기 제1 상압 가온 침출 공정의 여액의 pH보다 낮은, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 상압 가온 침출 공정의 여액은, 상기 제1 상압 가온 침출 공정으로 송액되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 용매 추출제는 Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 추출 공정은 40°C에서 pH 5.0 초과 5.4 미만의 조건에서 수행되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예는, 상기 침전제는 플루오린화 나트륨인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예는, 상기 침전제는 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물 함량의 2.0 당량 초과 2.4 당량 미만의 함량으로 투입되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.

- [17] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화제는 소듐을 포함하는 염기성 물질인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화제가 투입된 후 제1 여액의 85°C에서 pH는 8 이상인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예는, (E-i) 상기 니켈 케이크를 순수를 이용하여 세척하는 수세 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예는, 상기 황화물은 황화수소나트륨(NaSH)인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예는, 상기 황화물은 코발트 및 아연 함량의 1.0 당량 초과 1.6 당량 미만의 함량으로 투입되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예는, (D-ii) 상기 코발트 침전물을 황산 용액에 용해시킨 후, 구리를 제거하는 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예는, 상기 구리를 제거하는 공정은 황화수소나트륨(NaSH)을 구리 함량의 4.5 당량 초과 5.5 당량 미만의 함량으로 투입하여 수행되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예는, (E-ii) 상기 구리가 제거된 수용액에 제2 용매 추출제를 투입하여 코발트 및 불순물을 포함하는 제3 여액 및 아연 및 불순물을 포함하는 제2 유기층으로 분리하는 제2 추출 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 용매 추출제는 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 추출 공정은 40°C에서 pH 2.4 초과 3.2 미만의 조건에서 수행되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예는, (F) 상기 제3 여액에 침전제를 투입하여, 마그네슘을 포함하는 불순물을 침전 제거하는 침전 제거 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예는, (G) 상기 불순물이 침전 제거된 제3 여액에 중화제를 투입하여, 코발트를 포함하는 코발트 케이크(Cake)를 선택적으로 침전하는 목적물 침전 공정을 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화제가 투입된 후 제3 여액의 85°C에서 pH는 8 이상인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예는, (H) 상기 코발트 케이크를 순수를 이용하여 세척하는 수세 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[31] 본 발명에 따르면 2단 상압 가온 공정을 이용하여 니켈 및 코발트 회수율을 향상시키며 에너지 사용량을 줄일 수 있다.

[32] 또한, 불순물 정제 공정 중 유기 용제 사용으로 인한 화재 및 폭발사고 위험을 갖는 용매 추출 공정을 최소화함으로써, 조업 환경에 적합할 뿐만 아니라 최종 제품 제조 비용도 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈 또는 코발트 수용액을 제조하기 위한 2단 침출 공정 및 제1 추출 공정을 나타내는 도면이다.

[34] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈 수용액을 제조하기 위한 침전 제거 공정 및 목적물 침전 공정을 나타내는 도면이다.

[35] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 코발트 수용액을 제조하기 위한 불순물 정제 공정, 구리 제거 공정, 제2 추출 공정, 침전 제거 공정 및 목적물 침전 공정을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[36] 본 발명의 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것이다. 본 발명에 따른 권리범위가 이하에 제시되는 실시예들이나 이들 실시예들에 대한 구체적 설명으로 한정되는 것은 아니다.

[37] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.

[38] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈 또는 코발트 수용액을 제조하기 위한 2단 침출 공정(S10) 및 제1 추출 공정(S20)을 나타내는 도면이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈 수용액을 제조하기 위한 침전 제거 공정(S31) 및 목적물 침전 공정(S32)을 나타내는 도면이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 코발트 수용액을 제조하기 위한 불순물 정제 공정(S32, S42), 구리 제거 공정(S62), 제2 추출 공정(S72), 침전 제거 공정(S82) 및 목적물 침전 공정(S92)을 나타내는 도면이다.

[39] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일련의 공정들을 거쳐 혼합 수산화 침전물(MHP 케이크)로부터 리튬 이차전지의 양극 활물질 제조에 사용할 수 있는 니켈 또는 코발트 수용액을 제조하는 방법이 제공될 수 있다. 이러한 방법에 의하면, 조업 안정성 및 순도를 향상시키고, 제조 비용을 절감할 수 있다. 이하에서, 각각의 도면을 참고하여 각각의 공정들에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[40] 먼저, 도 1을 참조하면, MHP 케이크에 대하여 2단의 상압 가온 침출 공정을 수행하여 침출액을 형성하는 침출 공정(S10) 및 상기 침출액을 니켈 및 불순물을 포함하는 제1 여액과 코발트 및 불순물을 포함하는 제1 유기층으로 분리하는 제1 추출 공정(S20)을 수행할 수 있다.

[41] **침출 공정(S10)**

[42] 침출 공정(S10)은 수산화물 형태의 MHP 케이크를 이온화하기 위해 황산과 같은 산 용액에 용해시켜 침출액을 형성하는 공정이다. 침출 공정(S10)은 제1 상압

가온 침출 공정(S11) 및 제2 상압 가온 침출 공정(S12)을 포함한다. 상기 상압 가온 침출 공정은 100°C 이하의 온도에서 개방된 반응기 내에 산 용액을 준비하고, 상기 반응기 내로 원료를 투입하여, 하기 반응식 1에 따른 반응에 의해 유가 금속을 침출하는 공정이다. 여기에서 투입되는 상기 원료는 니켈을 40 중량% 함량으로 포함하는 수산화물 형태의 MHP 케이크일 수 있다.

- [43] [반응식 1]
- [44] $M(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + 2H_2O$ (M=Ni, Co, Mg 등의 금속)
- [45] 상기 제1 상압 가온 침출 공정(S11) 및 제2 상압 가온 침출 공정(S12)은 2단으로 구성된 장치 내에서 각각 수행되거나, 또는 하나의 가압 장치 내에서 공정 조건 (예: 온도, 압력, 또는 산도)만 달리하여 수행될 수 있다.
- [46] 제1 상압 가온 침출 공정(S11)을 통해 원료로부터 유가 금속이 침출될 수 있다. 예를 들어, 원료 내의 니켈, 코발트, 망간 등의 유가 금속이 침출될 수 있다. 이외에도, 원료 내의 철, 구리, 알루미늄, 아연, 또는 마그네슘 등의 원소도 침출될 수 있다. 제1 상압 가온 침출 공정(S11)은 50°C 내지 70°C 범위의 온도 및 2.7 내지 3.3 범위의 pH 조건에서 약 2시간 동안 수행될 수 있다. 온도와 pH 범위를 만족함으로써, 최적의 조건에서 높은 침출 효율을 얻을 수 있다.
- [47] 제1 상압 가온 침출 공정(S11)에서 상기 반응기 내에 투입되는 원료의 고체 밀도는 100g/L 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 원료의 고체 밀도는 100g/L 내지 200g/L의 범위일 수 있다. 이 때, 고체 밀도는 반응기에 미리 투입된 산 용액의 부피에 대하여 가압 장치에 투입되는 원료의 질량의 비율로 정의한다. 이를 다시 말하면, 고체 밀도는 단위 용매당 투입되는 원료의 질량의 비율일 수 있으며, 용매 1L당 원료의 질량일 수 있다.
- [48] 제1 상압 가온 침출 공정(S11)에서 여액은 제1 추출 공정(S20)으로 투입되며, 잔사는 제2 상압 가온 침출 공정(S12)으로 후속 처리될 수 있다.
- [49] 제2 상압 가온 침출 공정(S12)에서는 80°C 내지 100°C 범위의 온도에서 약 3시간 동안 제1 상압 가온 침출 공정(S11)에서의 침출 잔사에 대한 침출이 수행될 수 있다. 제2 상압 가온 침출 공정(S12)의 그 외 조건은, 제1 상압 가온 침출 공정(S11)의 조건과 동일할 수 있다.
- [50] 상기 제2 상압 가온 침출 공정(S12)의 여액의 pH는, 상기 제1 상압 가온 침출 공정(S11)의 여액의 pH보다 낮을 수 있다. pH를 조절함으로써, 각 상압 가온 공정에서의 침출율을 높일 수 있다. 이에 따라, 상기 원료에 함유된 유가 금속이 전량 침출될 수 있다. 예를 들어, 원료에 함유된 니켈, 코발트, 망간, 철, 구리, 알루미늄, 아연, 또는 마그네슘 등이 전량 침출될 수 있다.
- [51] 일 실시예에서, 제2 상압 가온 침출 공정(S12)에서 형성된 여액은 도 1에 도시된 것과 같이 제1 상압 가온 침출 공정(S11)으로 송액될 수 있다.
- [52] 일반적으로 사용되는 상압 침출법의 경우, 유가 금속의 침출율을 높이기 위하여 반응 시간을 18시간 이상 지속해야 한다. 이 경우, 연료, 스팀 사용량 증가에 따라 추가 비용이 발생하였고, 하루 처리하는 원료량이 적으므로 생산성이 낮았

다. 하지만, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 2단으로 구성된 상압 가온 침출법을 사용함으로써 니켈 및 코발트 회수율을 향상시키며 에너지 사용량을 줄일 수 있다. 따라서, 제조 비용을 감소시키고 생산성이 향상될 수 있다.

[53] 제2 상압 가온 침출 공정(S12)에서 발생하는 잔사는, 도 1에 도시된 것과 같이, 폐기될 수 있다.

[54] **제1 추출 공정(S20)**

[55] 제1 추출 공정(S20)은 2단의 상압가온 침출 공정을 거쳐 이온화된 니켈 및 코발트 수용액(침출액)에 대하여 제1 용매 추출제를 이용하여, 침출액으로부터 니켈을 선택적으로 분리 또는 추출하는 공정이다.

[56] 여기서, 제1 용매 추출제는 니켈의 로딩율이 낮은 것이라면, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid(Cyanex272)일 수 있다.

[57] 침출액에 제1 용매 추출제를 투입하였을 때, 니켈은 제1 용매 추출제에 로딩되지 않고, 제1 여액(Raffinate)으로 분배되며, 코발트와 기타 불순물(Mg, Mn, Zn 등)은 제1 용매 추출제와 함께 유기층으로 분배되어 분리 또는 추출될 수 있다. 이러한 분리 또는 추출은 하기 반응식 2 및 3에 따른 반응에 의해 일어날 수 있다. 여기서, 반응 식 3에 따른 반응은 반응식 2에 의해 형성되는 H_2SO_4 을 중화하여, pH를 유지하기 위한 반응이다.

[58] [반응식 2]

[59] $2HR(org) + MSO_4(aq) \rightarrow MR_2(org.) + H_2SO_4(aq.)$ (R= Ni 등, M=Co, Mg, Mn 등)

[60] [반응식 3]

[61] $H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$

[62] 상기 제1 추출 공정은 40°C에서 pH 5.0 초과 5.4 미만의 조건에서 수행될 수 있다. 상기 온도 조건에서의 pH 범위를 만족함으로써, 코발트 및 불순물의 로딩률을 높여서, 니켈을 여액 층으로 효율적으로 분리할 수 있다.

[63] 일 실시예에서, 제1 용매 추출제(O)와 수용액(A)의 비율은 액 층의 추출할 성분의 농도에 따라 조절할 수 있다. 예를 들어, 제1 용매 추출제(O)와 수용액(A)의 비율(O:A)은 0.5:1 내지 2:1의 범위일 수 있다. 예를 들어, O:A는 1.5:1로 할 수 있다.

[64] 다음으로, 도 2를 참조하면, 제1 추출 공정(S11)을 거친 제1 여액으로부터 불순물을 침전 제거하는 침전 제거 공정(S31), 고순도의 니켈을 포함하는 니켈 케이크(Cake)를 선택적으로 침전하는 목적물 침전 공정(S41), 및 고순도 니켈 수용액을 제조하는 최종 침출 공정을 수행할 수 있다.

[65] **침전 제거 공정(S31)**

[66] 침전 제거 공정(S31)은 제1 여액 중에 잔존하는 마그네슘, 칼슘, 또는 이들의 혼합물 등의 불순물을 제거하기 위해 수행될 수 있다. 침전 제거 공정(S31) 후 제1 여액은 목적물 침전 공정(S41)으로 송액될 수 있다.

- [67] 예를 들어, 침전 제거 공정(S31)은 액 중에 제거제를 투입할 수 있다. 상기 제거제는 마그네슘 또는 칼슘과 반응하여 침전물을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 플루오린화 나트륨(NaF)일 수 있다.
- [68] 예를 들어, 마그네슘 및 칼슘은 하기 반응식 4와 같은 반응을 통해 불화마그네슘 또는 불화칼슘으로 침전될 수 있다.
- [69] 예를 들어, 50°C 내지 70°C 범위의 반응 온도에서 약 2시간 이상 침전 제거 공정(S31)을 수행하여, 여액 중의 니켈 침전은 줄이고, 마그네슘 및 칼슘만 선택적 침전을 통해 분리할 수 있다.
- [70] [반응식 4]
- [71] $\text{MSO}_4 + 2\text{NaF} = \text{MF}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (M= Mg, Ca)
- [72] 일 실시예에서, 플루오린화 나트륨은 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물 함량의 2.0당량(eq) 초과로 투입될 수 있다. 다른 실시예에서, 플루오린화 나트륨은 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물 함량의 2.4당량(eq) 미만으로 투입될 수 있다.
- [73] **목적물 침전 공정(S41)**
- [74] 목적물 침전 공정(S41)에서 침전 제거 공정(S31) 이후의 제1 여액에 중화제를 투입할 수 있다.
- [75] 예를 들어, 상기 중화제는 소듐을 포함하는 염기성 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 중화제는 탄산나트륨(Na_2CO_3)일 수 있다.
- [76] 마그네슘, 칼슘 등의 불순물을 제거한 후에, 목적물 침전 공정(S41)에서, 니켈을 하기 반응식 5와 같은 반응을 통해 케이크 형태로 침전할 수 있다.
- [77] [반응식 5]
- [78] $3\text{NiSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$
- [79] 목적물 침전 공정(S41)은 8 이상의 pH 및 80°C 내지 90°C 범위의 온도 조건에서, 4시간 이상 수행될 수 있다.
- [80] 목적물 침전 공정(S41)을 통해 니켈을 회수할 수 있으므로, 폭발 및 화재의 위험이 있으며 고가인 유기 용제의 사용량을 줄일 수 있다. 따라서, 조업 안정성 및 생산성을 향상시키고 제조 비용이 절감될 수 있다.
- [81] 도면에 구체적으로 도시하지는 않았으나, 침전된 니켈 케이크 중 소듐 성분이 일부 존재할 수 있으므로, 후단에서 순수를 이용한 수세 공정을 사용하여 수용성인 소듐 성분을 제거할 수 있다. 여기에서, 제거된 소듐 성분을 이용하여 중화제인 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 제조하는데 재사용함으로써, 제조 비용을 절감할 수 있다.
- [82] **최종 침출 공정(S51)**
- [83] 최종 침출 공정(S51)은 제조된 니켈 케이크 중 소듐 등의 성분을 수세 제거한 이후, 황산 용액에 용해하여, 고순도의 니켈 수용액을 제조하는 공정이다.
- [84] 최종 침출 공정(S51)에서, 순수에 150g/L 내지 200g/L 산도로 황산을 혼합한 용액에, 니켈 케이크를 투입할 수 있다. 니켈 케이크에 함유된 니켈, 코발트 및 미

량 불순물이 황산 용액에 용해될 수 있다. pH가 2.0이 될 때까지, 황산 수용액과 니켈 케이크를 반응시킨다. 일 실시예에서, 최종 침출 공정(S51)에서 1.0 내지 3.0 범위의 pH 및 50°C 내지 70°C 범위의 온도 조건으로 4시간 이상 반응이 진행될 수 있다.

- [85] 다음으로, 도 3을 참조하면, 제1 추출 공정(S11)을 거친 제1 유기층에 황산 용액을 투입하는 제2 여액 제조 공정(S32), 제2 여액 중 코발트 침전물을 침전 회수하여, 불순물을 정제하는 정제 공정(S42), 회수된 코발트 침전물을 다시 황산 용액에 용해시키는 공정(S52), 황화수소나트륨을 투입하여 구리를 제거하는 구리 제거 공정(S62), 구리가 제거된 수용액을 코발트 및 불순물을 포함하는 제3 여액 및 아연 및 불순물을 포함하는 제2 유기층으로 분리하는 제2 추출 공정(S72), 제3 여액 중 불순물을 침전 제거하는 침전 제거 공정(S82), 고순도의 코발트를 포함하는 코발트 케이크(Cake)를 선택적으로 침전하는 목적물 침전 공정(S92), 및 고순도 코발트 수용액을 제조하는 최종 침출 공정(S102)을 수행할 수 있다.

[86] **제2 여액 제조 공정(S32)**

- [87] 제2 여액 제조 공정(S32)은 코발트 및 불순물을 포함하는 제1 유기층에 황산 용액을 투입하여, 코발트를 황산 용액에 스트리핑하는 공정이다.

- [88] 스트리핑은 황산과 로딩된 코발트를 반응시켜 코발트를 포함하는 스트리핑 여액을 제조하고, 로딩되어 있던 불순물을 수용액으로 회수되는 공정이다.

[89] **정제 공정(S42)**

- [90] 정제 공정(S32)은 스트리핑된 제2 여액으로부터 코발트 만을 선택적으로 회수하기 위한 공정이다. 침전 제거 공정(31)과 다른 것은 정제 공정(S32)에서는 목적물인 코발트를 침전물 형태로 회수할 수 있다는 것이다.

- [91] 예를 들어, 정제 공정(S32)은 액 중에 황화물을 투입하여 코발트 침전물을 생성할 수 있다. 예를 들어, 상기 황화물은 황화수소나트륨(NaSH)일 수 있고, 하기 반응식 6 및 7에 따른 반응에 의해 코발트를 황화물 형태로 침전 회수할 수 있다.

- [92] [반응식 6]

- [93] $\text{CoSO}_4 + 2\text{NaSH} \rightarrow 2\text{CoS} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

- [94] [반응식 7]

- [95] $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

- [96] 예를 들어, 70°C 내지 90°C 범위의 반응 온도에서 4.5 내지 5.0의 pH를 유지하면서, 약 3시간 이상 정제 공정(S32)을 수행할 수 있다.

- [97] 상기 pH 범위에서 CoS와 ZnS의 용해도는 0.1 mg/L 이하로 매우 낮고, MgS와 MnS의 용해도는 매우 낮기 때문에, 상기 pH 범위 조절을 통해, 코발트와 아연만 선택적 침전을 통해 분리하고, 마그네슘과 망간을 정제할 수 있다.

- [98] 일 실시예에서, 황화물은 코발트 및 아연 함량의 1.0 당량 초과 1.6 당량 미만의 함량으로 투입될 수 있다.

[99] **황산 용액 제조 공정(S52)**

- [100] 황산 용액 제조 공정(S52)은 코발트를 포함하는 침전물을 황산 용액에 용해시켜 수용액을 제조하는 것이다.
- [101] 예를 들어, 황산 용액 제조 공정(S52)은 하기 반응식 8에 따른 반응에 의해 수행될 수 있다.
- [102] [반응식 8]
- [103] $\text{CoS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
- [104] 예를 들어, 황산 용액 제조 공정(S52)에서, 수용액 제조 시 침전물의 황산 용액 중 고체 밀도(Solid density, S/D)는 100 g/L 이상일 수 있다.
- [105] 예를 들어, 80°C 내지 100°C 범위의 반응 온도에서 약 20시간 이상 황산 용액 제조 공정(S52)을 수행할 수 있다.
- [106] 구리 제거 공정(S62)
- [107] 구리 제거 공정(S62)은 액 중에 황화수소나트륨(NaSH)을 투입하여 액 중의 구리(Cu)를 제거하는 공정이다. 구리는 하기 반응식 9와 같은 반응을 통해 황화 구리(CuS) 화합물로 침전될 수 있다.
- [108] [반응식 9]
- [109] $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NaSH} = 2\text{CuS} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- [110] 황화 구리(CuS)는 pH 1.0 이상에서 침전이 가능하다. 이를 위해, 구리 제거 공정(S62)에서 액 중의 pH는 1.0 내지 2.5로 유지될 수 있다. 일 실시예에서, 구리 제거 공정(S62)에서 액 중의 pH는 1.0 내지 1.5로 유지될 수 있다. 액 중의 pH가 1.0 미만인 경우, 액 중의 구리를 20mg/L 이하로 제거하기 어렵고, pH가 2.5 초과인 경우 코발트의 황산에 대한 용해도가 낮아져 코발트의 손실이 발생할 수 있다.
- [111] 한편, 황화수소나트륨(NaSH)은 액 중의 pH가 급격하게 변하지 않도록 천천히 투입될 수 있다. 예를 들어, 침출액을 교반하며 황화수소나트륨(NaSH)을 약 3시간에 걸쳐 투입할 수 있다. 이로써, 액 중의 일부 영역에서 pH가 급격히 증가하여 코발트 손실율이 증가하는 것을 방지할 수 있다.
- [112] 일 실시예에서, 황화수소나트륨(NaSH)은 구리 함량의 4.5 당량(eq) 초과 내지 5.5 당량(eq) 미만으로 투입될 수 있다. 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량이 4.5 당량(eq) 이하인 경우, 구리 제거율은 95% 이하이므로 액 중의 구리를 충분히 제거하기 어렵다. 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량이 5.5 당량(eq) 이상인 경우, 코발트의 제거율이 0.05% 이상이므로 코발트 회수율이 떨어질 수 있다.
- [113] 50°C 내지 70°C 범위의 반응 온도에서 3시간 이상으로 구리 제거 공정(S62)을 수행하여, 여액 중의 코발트 침전은 줄이고, 구리만 선택적 침전을 통해 분리할 수 있다. 황화수소나트륨은 30 wt% 내지 70 wt%의 농도를 갖는 제품을 사용할 수 있다.
- [114] 제2 추출 공정(S72)
- [115] 제2 추출 공정(S72)은 액 중에 제2 용매 추출제를 투입하여 코발트 및 불순물을 포함하는 제3 여액 및 아연 및 불순물을 포함하는 제2 유기층으로 분리하는 공정이다.

- [116] 여기서, 제2 용매 추출제는 코발트의 로딩률이 낮은 것이라면, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)일 수 있다.
- [117] 액에 제2 용매 추출제를 투입하였을 때, 코발트는 제2 용매 추출제에 로딩되지 않고, 제3 여액(Raffinate)으로 분배되며, 아연, 마그네슘, 망간 등은 제2 용매 추출제와 함께 유기층으로 분배되어 분리 또는 추출될 수 있다. 이러한 분리 또는 추출은 하기 반응식 10에 따른 반응에 의해 일어날 수 있다.
- [118] [반응식 10]
- [119] $2\text{HR}(\text{org.}) + \text{ZnSO}_4(\text{aq.}) \rightarrow \text{ZnR}_2(\text{org.}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$ (R= Co 등)
- [120] 상기 제2 추출 공정(S72)은 40°C에서 pH 2.4 초과 3.2 미만의 조건에서 약 10분 이상의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 조건에서의 pH 범위를 만족함으로써, 아연 등의 불순물의 로딩률을 높이고, 코발트의 로딩률을 낮춰서, 코발트를 여액 층으로 효율적으로 분리할 수 있다.
- [121] 일 실시예에서, 제2 용매 추출제(O)와 수용액(A)의 비율은 액 중의 추출할 성분의 농도에 따라 조절할 수 있다. 예를 들어, 제2 용매 추출제(O)와 수용액(A)의 비율(O:A)은 0.5:1 내지 2:1의 범위일 수 있다. 예를 들어, O:A는 1.5:1로 할 수 있다.
- [122] 침전 제거 공정(S82)
- [123] 침전 제거 공정(S82)은 제3 여액 중에 잔존하는 마그네슘 등의 불순물을 제거하기 위해 수행될 수 있다. 침전 제거 공정(82) 후 제3 여액은 목적물 침전 공정(S92)으로 송액될 수 있다.
- [124] 침전 제거 공정(S82)에 대한 상세한 내용은 앞서 침전 제거 공정(S31)에 대하여 설명한 내용을 참조하여 이해될 수 있다.
- [125] 목적물 침전 공정(S92)
- [126] 목적물 침전 공정(S92)에서 침전 제거 공정(S82) 이후의 제3 여액에 중화제를 투입할 수 있다.
- [127] 예를 들어, 상기 중화제는 소듐을 포함하는 염기성 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 중화제는 탄산나트륨(Na_2CO_3)일 수 있다.
- [128] 마그네슘 등의 불순물을 제거한 후에, 목적물 침전 공정(S41)에서, 니켈을 하기 반응식 11과 같은 반응을 통해 케이크 형태로 침전할 수 있다.
- [129] [반응식 11]
- [130] $3\text{CoSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$
- [131] 목적물 침전 공정(S92)은 8 이상의 pH 및 80°C 내지 90°C 범위의 온도 조건에서, 4시간 이상 수행될 수 있다.
- [132] 목적물 침전 공정(S92)을 통해 코발트를 회수할 수 있으므로, 폭발 및 화재의 위험이 있으며 고가인 유기 용제의 사용량을 줄일 수 있다. 따라서, 조업 안정성 및 생산성을 향상시키고 제조 비용이 절감될 수 있다.
- [133] 도면에 구체적으로 도시하지는 않았으나, 침전된 코발트 케이크 중 소듐 성분이 일부 존재할 수 있으므로, 후단에서 순수를 이용한 수세 공정을 사용하여 수용성인 소듐 성분을 제거할 수 있다. 여기에서, 제거된 소듐 성분을 이용하여 중

화제인 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 제조하는데 재사용함으로써, 제조 비용을 절감할 수 있다.

[134] **최종 침출 공정(S102)**

[135] 최종 침출 공정(S102)은 제조된 코발트 케이크 중 소듐 등의 성분을 수세 제거한 이후, 황산 용액에 용해하여, 고순도의 코발트 수용액을 제조하는 공정이다.

[136] 최종 침출 공정(S102)에 대한 상세한 내용은 앞서 최종 침출 공정(S51)에 대하여 설명한 내용을 참조하여 이해될 수 있다.

[137] **실험예**

[138] (1) 실험에 사용된 MHP 케이크 원료의 품위

[139] [표1]

	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
함량(wt%)	38.0	3.80	1.40	6.15	0.90

[140] * 표에 나타나지 않은 함량은 불순물(대부분 수산화기가 붙은 상태로 존재)(2) 2단 상압 가온 침출 공정을 포함하는 침출 공정을 거친 침출 여액의 금속 함량

[141] [표2]

	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
함량(g/L)	100.1	10.3	5.11	9.87	2.33

[142] 표 1 및 표 2를 비교하면 2단 상압 가온 침출 공정을 거친 침출 여액의 니켈 및 코발트 함량이 높아진 것을 확인할 수 있다. (3) 추출 공정에서 pH 조건에 따른 유기층 중 코발트의 함량 비교

[143] Cyanex272 30%를 이용하여, 코발트 및 불순물(Mg, Mn, Zn 등)을 유기층으로 로딩하여 니켈을 수용액인 여액(Raffinate)으로 분리하는 최적의 pH 조건을 검토하기 위하여, pH 5.0, 5.2, 5.4에서 각각 성분의 유기층 중 로딩률을 비교하였다. 40°C에서 10분 반응을 진행하였으며 유기층과 수용액의 비율은 1.5:1로 진행하였다. 로딩률은 각 성분 별로 침출액에 존재하는 함량을 기준으로, 유기층 중 존재하는 함량의 상대적인 비율로 나타냈다.

[144] [표3]

	pH 5.0					pH 5.2				
	Ni	Co	Mg	Mn	Zn	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
로딩률(%)	1.18	94.8	68.2	96.3	99.9	1.20	97.5	70.0	99.0	99.9
	pH 5.4									
	Ni	Co	Mg	Mn	Zn					
로딩률(%)	1.55	97.8	70.5	99.2	99.9					

- [145] 상기 표 3을 참조하면, pH 5.2 조건에서 유기층 중 로딩되는 Co의 함량 과 Ni의 함량 차이가 제일 큰 결과가 나타나, Co와 Ni의 분리가 가장 잘 일어나는 것을 확인할 수 있다.
- [146] pH 5.0인 경우, 유기층 중 로딩되는 Ni의 함량이 적지만, Co 로딩이 비교적 좋지 못하였으며, pH 5.4인 경우, Co 로딩이 우수하였지만, Ni의 분리가 비교적 좋지 못한 것으로 확인된다.
- [147] (4) 침전 제거 공정에서 플루오린화 나트륨 투입량에 따른 여액 중 불순물(Mg, Ca)의 함량 비교
- [148] 플루오린화 나트륨(NaF)를 이용하여 여액 중의 불순물(Mg, Ca)을 침전 제거하는 최적의 투입량을 검토하기 위해, 여액 중 Mg, Ca 함량의 2.0, 2.2, 2.4 당량을 투입하여 여액 중의 불순물(Mg, Ca) 함량을 비교하였다. 60°C에서 2시간 동안 반응을 진행하였다.
- [149] [표4]

		여액 원액		2.0당량 투입		2.2당량 투입		2.4당량 투입	
		Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca
함량	mg/L	1,024	184	252.2	68.2	204.8	55.1	205.0	54.9

- [150] 상기 표 4를 참조하면, 2.2 당량을 투입했을 때, 여액 중 Mg와 Ca의 함량의 합이 제일 작은 것을 확인할 수 있다.(5) 불순물 정제 공정에서 황화수소나트륨(NaSH) 투입량에 따른 코발트 케이크 중 금속(Co, Cu, Zn, Mn, Mg)의 함량 비교
- [151] Cyanex272에 의해 유기층 중 로딩된 코발트는 황산 용액으로 수세(Stripping)한 후 황화수소나트륨(NaSH)을 이용하여 코발트를 황화물 형태로 침전 회수하는 최적의 조건을 검토하기 위해, NaSH의 투입량을 코발트, 아연 함량의 1.0, 1.3, 1.6 당량 별로 투입하여 침전된 케이크의 함량을 비교하였다. 85°C, pH 4.5 내지 5.0 조건에서 3시간 반응하였다.
- [152] [표5]

	1.0 당량 투입					1.3 당량 투입				
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg	Co	Cu	Zn	Mn	Mg
함량(%)	35.2	0.08	7.76	2.82	0.12	37.0	0.04	8.76	2.59	0.05
	1.6 당량 투입									
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg					
함량(%)	37.0	0.05	8.72	2.52	0.03					

- [153] 상기 표 5를 참조하면, NaSH를 1.3 당량의 조건으로 투입했을 때, 케이크 중 코발트의 함량이 높고, NaSH를 1.3 당량을 초과하여 투입하더라도 코발트 함량이 더 이상 높아지지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [154] (6) 구리 제거 공정에서 황화수소나트륨(NaSH) 투입량에 따른 구리 제거율 비교
- [155] 코발트 침전물을 황산 용액에 용해 후 코발트 수용액에 NaSH를 투입하여 구리를 CuS 형태로 침전 제거하는 최적의 조건을 검토하기 위해, NaSH 투입량을 구리 함량의 4.5, 5.0, 5.5당량 별로 투입하여 구리의 제거율을 비교하였다. 60°C, pH 1.0 조건에서 3시간 반응하였다. 제거율은 각 성분 별로 NaSH 투입 전후의 수용액 중 존재하는 함량을 비교하여 나타냈다.
- [156] [표6]

	4.5 당량 투입					5.0 당량 투입				
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg	Co	Cu	Zn	Mn	Mg
제거율 (%)	0.04	94.2	0.03	1.00	1.92	0.04	96.5	0.01	1.01	2.00
	5.5 당량 투입									
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg					
제거율 (%)	0.05	96.3	0.02	1.08	2.21					

- [157] 상기 표 6을 참조하면, NaSH를 5.0 당량으로 투입했을 때, Cu의 제거율이 제일 높은 것을 확인할 수 있다.

[158] (7) 추출 공정에서 pH 조건에 따른 유기층 중 코발트의 함량 비교

[159] 코발트를 침전 제거한 코발트 수용액에 대하여, 용매 추출제인 D2EHPA 30%를 이용하여 수용액 중의 아연을 유기층으로 로딩하여 분리하는 최적의 pH 조건을 검토하기 위하여, pH 2.4, 2.8, 3.2에서 각각 성분의 로딩률을 비교하였다. 40°C에서 10분간 반응을 진행하였으며 유기층과 수용액의 비율은 1.5:1로 진행하였다.

[160] [표7]

	pH 2.4				pH 2.8			
	Co	Zn	Mn	Mg	Co	Zn	Mn	Mg
Loading	0.02	99.6	68.2	30.8	0.10	100	75.0	40.0
률(%)								
	pH 3.2							
	Co	Zn	Mn	Mg				
Loading	0.38	100	80.2	43.3				
률(%)								

[161] 상기 표 7을 참조하면, pH 2.8 조건에서 유기층 중 로딩되는 Zn의 함량과 Co의 함량 차이가 제일 큰 결과가 나타나, Co와 Zn의 분리가 가장 잘 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[162] pH 2.4인 경우, 유기층 중 로딩되는 Co의 함량이 적지만, Zn 로딩이 비교적 좋지 못하였으며, pH 3.2인 경우, Zn 로딩이 우수하였지만, Co의 분리가 비교적 좋지 못한 것으로 확인된다.

[163] (8) 불순물을 제거하는 최종 수세 공정을 거친 니켈 및 코발트 수용액의 금속 함량

[164] [표8]

불순물 정제 후 최종 니켈 수용액의 금속 함량

	Ni(g/L)	Co	Mg	Mn	Zn
함량(mg/L)	131.3	17.9	18.9	2.87	2.88

[165] [표9]

불순물 정제 후 최종 코발트 수용액의 금속 함량

	Co(g/L)	Cu	Zn	Mn	Mg
함량(mg/L)	110.6	3.63	3.38	12.0	11.4

- [166] 표 2 및 표 8, 9를 함께 비교하면 본 발명의 공정들을 거친 니켈 및 코발트 수용액의 순도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [167] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] (A) 원료를 상압 가온 침출하여 니켈, 코발트, 및 불순물을 포함하는 침출액을 형성하는 제1 상압 가온 침출 공정 및 제2 상압 가온 침출 공정을 포함하는 침출 공정;
- (B) 상기 침출액에 제1 용매 추출제를 투입하여 니켈 및 불순물을 포함하는 제1 여액 및 코발트 및 불순물을 포함하는 제1 유기층으로 분리하는 제1 추출 공정; 및
- (C-i) 상기 제1 여액에 침전제를 투입하여, 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물을 포함하는 불순물을 침전 제거하는 침전 제거 공정; 및
- (D-i) 상기 불순물이 침전 제거된 제1 여액에 중화제를 투입하여, 니켈을 포함하는 니켈 케이크(Cake)를 선택적으로 침전하는 목적물 침전 공정;을 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 2] (A) 원료를 상압 가온 침출하여 니켈, 코발트, 및 불순물을 포함하는 침출액을 형성하는 제1 상압 가온 침출 공정 및 제2 상압 가온 침출 공정을 포함하는 침출 공정;
- (B) 상기 침출액에 제1 용매 추출제를 투입하여 니켈 및 불순물을 포함하는 제1 여액 및 코발트 및 불순물을 포함하는 제1 유기층으로 분리하는 제1 추출 공정; 및
- (C-ii) 상기 제1 유기층에 황산 용액을 투입하여 제2 여액을 제조하고, 제2 여액에 황화물을 투입하여 코발트 침전물을 침전 회수함으로써 마그네슘, 망간, 아연, 구리, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 불순물을 정제하는 정제 공정;을 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 제2 상압 가온 침출 공정의 여액의 pH는, 상기 제1 상압 가온 침출 공정의 여액의 pH보다 낮은, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 제2 상압 가온 침출 공정의 여액은, 상기 제1 상압 가온 침출 공정으로 송액되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 제1 용매 추출제는 Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 제1 추출 공정은 40°C에서 pH 5.0 초과 5.4 미만의 조건에서 수행되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 침전제는 플루오린화 나트륨인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

- 상기 침전제는 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합물 함량의 2.0 당량 초과 2.4 당량 미만의 함량으로 투입되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 중화제는 소듐을 포함하는 염기성 물질인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 중화제가 투입된 후 제1 여액의 85°C에서 pH는 8 이상인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
(E-i) 상기 니켈 케이크를 순수를 이용하여 세척하는 수세 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 12] 제2항에 있어서,
상기 황화물은 황화수소나트륨(NaSH)인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 13] 제2항에 있어서,
상기 황화물은 코발트 및 아연 함량의 1.0 당량 초과 1.6 당량 미만의 함량으로 투입되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 14] 제2항에 있어서,
(D-ii) 상기 코발트 침전물을 황산 용액에 용해시킨 후, 구리를 제거하는 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 구리를 제거하는 공정은 황화수소나트륨(NaSH)을 구리 함량의 4.5 당량 초과 5.5 당량 미만의 함량으로 투입하여 수행되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
(E-ii) 상기 구리가 제거된 수용액에 제2 용매 추출제를 투입하여 코발트 및 불순물을 포함하는 제3 여액 및 아연 및 불순물을 포함하는 제2 유기층으로 분리하는 제2 추출 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 제2 용매 추출제는 D2EHPA($\text{Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid}$)인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 제2 추출 공정은 40°C에서 pH 2.4 초과 3.2 미만의 조건에서 수행되는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.
- [청구항 19] 제16항에 있어서,

(F) 상기 제3 여액에 침전제를 투입하여, 마그네슘을 포함하는 불순물을 침전 제거하는 침전 제거 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,

(G) 상기 불순물이 침전 제거된 제3 여액에 중화제를 투입하여, 코발트를 포함하는 코발트 케이크(Cake)를 선택적으로 침전하는 목적물 침전 공정; 을 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.

[청구항 21] 제20항에 있어서,

상기 중화제가 투입된 후 제3 여액의 85°C에서 pH는 8 이상인, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.

[청구항 22] 제20항에 있어서,

(H) 상기 코발트 케이크를 순수를 이용하여 세척하는 수세 공정을 더 포함하는, 니켈 또는 코발트 수용액 제조 방법.