

발명의 설명

발명의 명칭: 황화물 형태의 니켈 매트로부터의 니켈 회수 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈 회수 방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 니켈(Nickel, Ni)은 다양한 산업에서 필수적인 금속으로, 특히 전기 자동차의 배터리, 스테인리스강, 및 전자 장치 제조 분야 등에서 중요한 역할을 한다. 니켈 매트(Nickel Matte)는 황화물 형태로 존재하는 니켈 원료 중 하나로, 이를 효율적으로 처리하여 고순도 니켈을 회수하는 기술이 지속적으로 요구되고 있다.
- [3] 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 대표적인 방법으로는, 산 용액을 이용한 상압 침출 공정이 있다. 하지만, 이러한 상압 침출 공정은 침출 효율을 증가시키기 위해 장시간(예를 들어, 16시간 이상) 지속해야 하므로, 생산 효율이 낮다는 한계가 있다. 또한, 투입되는 가스 또는 스팀의 사용량이 증가되고, 산화제로 투입되는 과산화수소(H_2O_2)의 투입 비용으로 인해 경제성도 떨어진다. 이러한 문제점을 극복하기 위해, 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

발명의 내용

기술적 과제

- [4] 본 발명은 가압 침출 공정 및 용매 추출 공정을 진행하여, 황화물 형태의 니켈 매트로부터의 니켈을 회수하는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명의 일 측면(aspect)에 따른 니켈 회수 방법은, 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법으로서, 상압보다 높은 압력에서 상기 니켈 매트를 가압 침출하는 공정; 상기 가압 침출 공정에서 생성된 가압 침출후액을 중화하는 공정; 상기 중화 공정에서 생성된 중화후액으로부터 니켈을 포함하는 제1 추출후액을 생성하는 제1 용매 추출 공정; 및 상기 제1 추출후액으로부터 니켈을 포함하는 제2 추출후액을 생성하는 제2 용매 추출 공정을 포함한다.
- [6] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 가압 침출 공정은 상기 상압보다 높은 압력에서 산소를 공급하는 것을 포함하고, 상기 상압보다 높은 압력은 2bar 내지 10bar 일 수 있다.
- [7] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 가압 침출 공정은 130°C 내지 180°C의 온도 하에서 수행될 수 있다.
- [8] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 가압 침출 공정은 3시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

- [9] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 용매 추출 공정 또는 상기 제2 용매 추출 공정에서 니켈 함유 부산물이 생성되고, 상기 니켈 함유 부산물은 상기 중화 공정에서 재활용될 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 용매 추출 공정에서 제1 추출후 유기 추출제가 더 생성되고, 상기 니켈 회수 방법은 상기 제1 추출후 유기 추출제로부터 제1 유가 금속을 회수하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 유가 금속은 Cu, Mn, 및 Zn의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 유가 금속 회수 공정에서 유기상이 획득되고, 상기 유기상은 상기 제1 용매 추출 공정에서 재활용될 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 용매 추출 공정에서 제2 추출후 유기 추출제가 더 생성되고, 상기 니켈 회수 방법은 상기 제2 추출후 유기 추출제로부터 제2 유가 금속을 회수하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 유가 금속은 Co 및 Mg의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 가압 침출 공정이 수행되는 상기 니켈 매트 는 제1 니켈 매트이고, 상기 중화 공정에서는, 제2 니켈 매트를 투입하여 상기 제2 니켈 매트를 상기 제1 니켈 매트로부터 생성된 상기 가압 침출후액과 반응시켜 상기 중화후액 및 중화후 잔사를 생성할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 가압 침출후액은 산을 포함하고, 상기 제2 니켈 매트는 상기 가압 침출후액 중의 산 대비 2 내지 10 당량으로 투입될 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 중화 공정에서 추가 산이 더 투입되고, 상기 추가 산의 투입량은, 상기 제2 니켈 매트의 투입량이 상기 가압 침출후액 및 상기 추가 산의 총 산 대비 2 내지 5 당량이 되도록 조절될 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 가압 침출후액 및 상기 중화후액은 산을 포함하고, 상기 중화 공정 이전의 가압 침출후액의 산 농도는 20g/L 내지 30g/L이고, 상기 중화 공정 이후의 상기 중화후액의 산 농도는, 상기 가압 침출후액의 산 농도보다 낮고, 20g/L 이하일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 니켈 회수 방법은 상기 중화후 잔사 및 다른 제1 니켈 매트를 가압 침출하는 공정; 및 상기 다른 제1 니켈 매트에 대한 상기 가압 침출 공정에서 생성된 가압 침출후액을 중화하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 측면에 따른 니켈 회수 방법은, 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법으로서, 상압보다 높은 압력에서 제1 니켈 매트를 가압 침출하여 생성된 가압 침출후액을 중화하는 공정; 상기 중화 공정에서 생성된 중화후액으로부터 니켈을 포함하는 제1 추출후액을 생성하는 제1 용매 추출 공정; 및 상기 제1 추출후액으로부터 니켈을 포함하는 제2 추출후액을 생성하는 제2 용매 추출 공정을 포함할 수 있고, 상기 중화 공정에서는, 제2 니켈 매트를 투입하

여 상기 제2 니켈 매트를 상기 제1 니켈 매트로부터 생성된 상기 가압 침출후액과 반응시켜 상기 중화후액 및 중화후 잔사를 생성할 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따르면, 가압 침출 공정을 통해 니켈 매트에서 니켈 성분의 침출율을 향상시킬 수 있다. 또한, 용매 추출 공정을 통해 니켈 성분의 순도를 향상시키고, 이 과정에서 발생한 부산물을 니켈 회수 공정에서 재활용함으로써, 결과적으로 생산 효율을 향상시킬 수 있다. 나아가, 용매 추출 공정 이후, 유기 추출제 내에 존재하는 유기 금속 회수 공정을 통해 니켈 매트로부터 니켈 외의 유기 금속까지 더 회수할 수 있다.
- [22] 본 발명에 따르면, 중화 공정에서 니켈 매트를 투입하여 가압 침출 공정과 중화 공정을 효율적으로 반복할 수 있고, 결과적으로 니켈 매트 내의 니켈의 침출율을 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 회수 방법을 예시적으로 나타내는 순서도이다.
- [24] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 용매 추출 공정 및 제2 용매 추출 공정을 예시적으로 나타내는 순서도이다.
- [25] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 회수 방법을 예시적으로 나타내는 순서도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.
- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 회수 방법을 예시적으로 나타내는 순서도이다.
- [28] 도 1을 참조하면, 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법은, 가압 침출 공정(S10), 중화 공정(S20), 제1 용매 추출 공정(S30), 제2 용매 추출 공정(S40), 및 증발 농축 공정(S50)을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 니켈 회수 방법은, 제1 유기 금속 회수 공정(S60), 및 제2 유기 금속 회수 공정(S70)을 더 포함할 수 있다.
- [29] 니켈 매트는 산화광 및 황화광을 제련하여 만들어지는 중간 생산물이다. 니켈 매트는 적어도 니켈, 코발트, 구리, 및 철을 포함할 수 있다. 일 예로, 니켈 매트는 니켈 성분을 70wt% 이상 포함할 수 있다. 니켈 매트에서 니켈 성분은 다른 원소들의 성분보다 높을 수 있다. 예를 들어, 니켈 성분은 황화물 형태로 니켈 매트에 포함될 수 있다. 예를 들어, 니켈 매트에 포함되는 황화물 형태의 니켈 성분은 Ni_3S_2 , NiS , 및 Ni_3S_4 의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들

어, 니켈 성분은 니켈 금속 형태로 니켈 매트에 포함될 수 있다. 또한, 니켈 성분 중 일부는 산화물 형태로 니켈 매트에 포함될 수도 있다.

- [30] 니켈 매트는 분쇄된 상태일 수 있다. 일 예로, 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법은 가압 침출 공정(S10) 전의 원료 분쇄 공정을 더 포함할 수 있다. 원료 분쇄 공정에서 니켈 매트 원료가 분쇄될 수 있다. 원료 분쇄 공정은 습식 또는 건식 분쇄기에서 수행될 수 있고, 예를 들어, 볼밀(Ball Mill), 로드밀(Rod Mill), 비드밀(Bead Mill), 어트리션밀(Attrition Mill)과 같은 분쇄기에서 수행될 수 있다. 상기 원료 분쇄 공정을 통해, 니켈 매트에 대한 가압 침출 공정의 효율이 향상된다.
- [31] 가압 침출 공정(S10)
- [32] 가압 침출 공정(S10)이 니켈 매트에 대해 수행될 수 있다. 가압 침출 공정(S10)은 상압보다 높은 압력 하에서 수행될 수 있다. 상압은 대기압일 수 있고, 예를 들어, 0.1MPa 또는 1.0bar일 수 있다. 가압 침출 공정(S10)은 상압보다 높은 2bar 내지 10bar의 압력 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 가압 침출 공정(S10)은 2bar 내지 10bar의 압력으로 산소 가스(O_2 gas)를 공급하는 것을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 수치 범위를 설명함에 있어, "A 내지 B"라는 표현은, A와 B 사이의 수치뿐만 아니라, A와 B 값을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다. 산소 가스는 산화제로 사용될 수 있다.
- [33] 가압 침출 공정(S10)은 가압 장치에서 진행될 수 있다. 일 예로, 가압 장치는 오토클레이브 설비일 수 있다.
- [34] 가압 침출 공정(S10)은 니켈 매트를 가압 장치에 산 액과 함께 투입한 후, 고압의 산소를 공급하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 산 액은 황산 용액일 수 있다. 가압 침출 공정(S10)에서 산 액이 생성될 수 있고, 상기 산 액은 다시 후속의 가압 침출 공정(S10)에 이용될 수 있다. 이로 인해, 가압 침출 공정(S10)에서의 산 투입 비용이 절감된다.
- [35] 가압 침출 공정(S10)에서 투입되는 니켈 매트의 고체 밀도는 100g/L 내지 200g/L일 수 있다. 니켈 매트의 고체 밀도는 가압 침출 공정(S10)이 진행되는 가압 장치 내의 액체의 부피에 대한 니켈 매트의 질량의 비율이다. 니켈 매트의 고체 밀도가 100g/L보다 작을 경우, 원료 투입량 대비 조업 효율이 떨어지게 되고, 이로 인해 공정 단가가 증가할 수 있다. 니켈 매트의 고체 밀도가 200g/L보다 클 경우, 침출 공정의 효율이 감소할 수 있고, 액체 및 고체의 혼합이 용이하지 않을 수 있다.
- [36] 가압 침출 공정(S10)은 130°C 내지 180°C의 온도 하에서 수행될 수 있다. 가압 침출 공정(S10)이 130°C보다 낮은 온도에서 수행되는 경우, 니켈의 침출율이 감소할 수 있고, 이에 따른 니켈 손실로 인해 이익이 감소할 수 있다. 가압 침출 공정(S10)이 180°C보다 높은 온도에서 수행되는 경우, 스팀 및 전기 사용량이 증가하게 되어, 공정 단가가 증가할 수 있다.

- [37] 가압 침출 공정(S10)은 3시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 가압 침출 공정(S10)이 3시간 미만으로 수행되는 경우, 니켈 침출율이 감소할 수 있고, 이에 따른 니켈 손실이 발생한다. 가압 침출 공정(S10)이 10시간보다 오래 수행되는 경우, 투입되는 산소량 및 스팀량이 증가하게 되어, 공정 단가가 증가할 수 있다.
- [38] 가압 침출 공정(S10)에서, 예를 들어, 산 액으로서 황산 용액이 사용되었을 때, 니켈이 침출되는 반응은 아래 [반응식 1] 내지 [반응식 4]로 표시될 수 있다.
- [39] [반응식 1]
- [40] $\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiSO}_4 + 2\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}$
- [41] [반응식 2]
- [42] $4\text{NiS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{Ni}_3\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [43] [반응식 3]
- [44] $\text{NiS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiSO}_4$
- [45] [반응식 4]
- [46] $\text{Ni}_3\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O} + 15/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- [47] 상기 [반응식 1] 내지 [반응식 4]를 통해, 니켈 매트 of 니켈 성분이 침출될 수 있고, 예를 들어, 황산 니켈의 형태로 침출될 수 있다.
- [48] [반응식 1]에 의해 니켈 매트로부터 NiS가 침출될 수 있다. 상기 NiS는 상압에서 안정된 물질이다. 따라서, 상압에서 황산 용액과 NiS가 반응한다면 니켈 성분이 침출되지 않을 수 있다. 본 발명의 실시예에서는, 가압 침출 공정(S10)으로 높은 압력에서 [반응식 2] 내지 [반응식 4]에 따라 NiS가 산소 가스 및 황산 용액과 반응하여 니켈 성분이 침출될 수 있다. 즉, NiS의 니켈 성분도 침출되므로, 니켈 성분의 침출율이 더욱 높아질 수 있다. 또한, 가압 침출 공정(S10)을 수행하는 경우, 상압 침출 공정에 비해 침출 시간이 단축될 수 있고, 이를 통해 생산 효율이 향상될 수 있다.
- [49] 가압 침출 공정(S10)의 수행 시, 투입되는 산소를 통해 철 성분이 Fe^{2+} 형태로 침출될 수 있다. Fe^{2+} 형태의 철 성분은 산소에 의해 Fe^{3+} 형태로 산화될 수 있다. 이는 아래의 [반응식 5] 및 [반응식 6]으로 표시될 수 있다.
- [50] [반응식 5]
- [51] $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
- [52] [반응식 6]
- [53] $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- [54] 그리고 아래 [반응식 7]에 따라 Fe^{3+} 형태로 산화된 철 성분은 헤마타이트(Fe_2O_3) 형태로 침전될 수 있다.
- [55] [반응식 7]
- [56] $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [57] 가압 침출 공정(S10)에서 생성된 가압 침출후액은 산 액을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산 액은 가압 침출 공정(S10)에서 생성된 황산 용액일 수 있다(상

기 [반응식 4] 내지 [반응식 7] 참조). 이를 통해, 가압 침출 공정(S10)을 위해 요구되는 황산 용액의 투입량이 감소할 수 있고, 결과적으로 공정 비용이 감소할 수 있다.

- [58] 가압 침출 공정(S10)에서 생성된 가압 침출후액에서의 산 농도는, 가압 침출 공정(S10)에 투입되는 산 농도를 통해 조절될 수 있다. 가압 침출후액에서의 산 농도는, 가압 침출후액에 포함된 산 액(예를 들어, 황산 용액)의 농도일 수 있다. 일 예로, 가압 침출후액에서의 산 농도는 20g/L 내지 30g/L일 수 있다. 상기 산 농도가 20g/L 내지 30g/L로 유지되는 경우, 니켈 침출율이 99% 이상일 수 있고, 침전을 통한 철의 제거율이 90% 이상일 수 있다. 또한, 후속의 중화 공정(S20)에서 철 제거를 위한 부원료의 사용량이 감소할 수 있어, 결과적으로 공정 절차 및 비용이 감소할 수 있다.
- [59] 예를 들어, 가압 침출 공정(S10) 이후, 리필핑 공정이 더 수행될 수 있다. 리필핑 공정에서, 가압 침출 공정(S10) 이후의 니켈 매트와 가압 침출 잔사가 물과 함께 교반될 수 있다. 리필핑 공정은 가압 침출 잔사에 잔여하는 수용성 니켈 성분을 회수하기 위한 공정일 수 있다. 리필핑 공정을 진행함으로써, 회수되는 니켈 성분의 양이 극대화될 수 있다.
- [60] 리필핑 공정은 1 시간 내지 2 시간의 범위에서 진행될 수 있다. 바람직하기로, 리필핑 공정은 1시간 동안 진행될 수 있다. 리필핑 공정이 1 시간 미만으로 진행되는 경우 니켈 성분의 전량 용해가 어려울 수 있다. 리필핑 공정이 2 시간을 초과하여 진행되는 경우, 공정 단가가 증가될 수 있다.
- [61] 리필핑 공정이 수행됨에 따라, 리필핑후액이 생성될 수 있다. 리필핑후액은 가압 침출 잔사로부터 회수된 니켈 성분을 포함할 수 있다. 일 예로, 리필핑후액은 가압 침출 공정(S10)에 다시 투입될 수 있다. 이를 통해, 니켈 매트로부터의 니켈 회수율을 극대화할 수 있다.
- [62] 중화 공정(S20)
- [63] 중화 공정(S20)이 가압 침출 공정(S10)으로부터 생성된 가압 침출후액에 대해 수행될 수 있다. 중화 공정(S20)에서는 가압 침출후액 중의 산이 중화될 수 있고, 가압 침출후액의 pH가 증가할 수 있다. 이 과정에서, 가압 침출후액 중의 철 성분 및 알루미늄 성분과 같은 불순물이 제거될 수 있고, 남은 가압 침출후액은 중화후액으로 명명된다. 예를 들어, 중화 공정(S20)에서 철 성분이 피타이트(FeO OH) 형태로 침전되어 제거될 수 있고, 철 성분은 중화후액에서 1mg/L 이하로 남을 수 있다.
- [64] 중화 공정(S20)에서는 가압 침출후액에 중화제가 투입될 수 있다. 중화 공정(S20)에서의 중화제는 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼슘(CaCO_3), 니켈 매트 및 니켈 수산화물(Ni(OH)_2)의 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 예로, 니켈 수산화물이 중화 공정(S20)에서의 중화제로 이용될 수 있고, 상기 니켈 수산화물은 후속의 제1 용매 추출 공정(S30) 및 제2 용매 추출 공정(S40)의 군으로부터 선택된 적어도 하나에서 형성된 니켈 함유 부산물일 수 있다. 즉, 니켈 회

수 공정 중에 생성되는 니켈 수산화물을, 다시 니켈 회수 공정에 투입함으로써, 수산화나트륨 및 탄산칼슘과 같은 추가적인 중화제를 투입하지 않거나, 또는 추가적인 중화제의 투입을 줄일 수 있다. 그 결과, 공정 비용이 감소할 수 있다.

- [65] 일 예로, 중화 공정(S20)에서 가압 침출후액에 니켈 매트가 투입될 수 있다. 이에 대해서는 후술하는 도 3을 참조하여 설명한다.
- [66] 제1 용매 추출 공정(S30)
- [67] 제1 용매 추출 공정(S30)이 중화 공정(S20)으로부터 생성된 중화후액에 대해 수행될 수 있다. 제1 용매 추출 공정(S30)을 통해, 제1 추출후 유기 추출제 및 제1 추출후액이 중화후액으로부터 생성될 수 있다.
- [68] 제1 추출후 유기 추출제는 제1 용매 추출 공정(S30)에서 정제된 제1 유가 금속 및 제2 유가 금속을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 추출후 유기 추출제에 포함된 제1 유가 금속 및 제2 유가 금속은 니켈 매트로부터 상기 공정들을 거쳐 유래된 것일 수 있다. 제1 유가 금속을 회수하기 위해, 후술하는 제1 유가 금속 회수 공정(S60)이 제1 추출후 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다. 제1 추출후액은 니켈 및 제2 유가 금속을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 추출후액은 중화후액에 비해 고순도의 니켈을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 유가 금속은 Cu, Mn, 및 Zn의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 예로, 제2 유가 금속은 Co 및 Mg의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [69] 제2 용매 추출 공정(S40)
- [70] 제2 용매 추출 공정(S40)이 제1 추출후액에 대해 수행될 수 있다. 제2 용매 추출 공정(S40)을 통해, 제2 추출후 유기 추출제 및 제2 추출후액이 제1 추출후액으로부터 생성될 수 있다.
- [71] 제2 추출후 유기 추출제는 제2 용매 추출 공정(S40)에서 정제된 제2 유가 금속을 포함할 수 있다. 제2 유가 금속을 회수하기 위해, 후술하는 제2 유가 금속 회수 공정(S70)이 제2 추출후 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다. 제2 추출후액은 니켈을 포함할 수 있다. 일 예로, 제2 추출후액은 제1 추출후액에 비해 고순도의 니켈을 포함할 수 있다.
- [72] 증발 농축 공정(S50)
- [73] 증발 농축 공정(S50)이 제2 추출후액에 대해 수행될 수 있다. 제2 추출후액은 제1 용매 추출 공정(S30) 및 제2 용매 추출 공정(S40)을 거침으로써, 고순도의 니켈 성분을 포함할 수 있고, 예를 들어, 고순도의 황산 니켈을 포함할 수 있다. 예를 들어, 증발 농축 공정(S50)을 통해, 고순도의 니켈 성분(예를 들어, 황산 니켈)을 수화물의 형태로 획득할 수 있다.
- [74] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 용매 추출 공정 및 제2 용매 추출 공정을 예시적으로 나타내는 순서도이다.
- [75] 도 2를 참조하면, 제1 용매 추출 공정(S30)은 제1 로딩 공정(S32) 및 제1 추출 공정(S34)을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 로딩 공정(S32)의 수행 이후, 제1 추출 공정(S34)이 수행될 수 있다. 제2 용매 추출 공정(S40)은 제2 로딩 공정(S42) 및 제2

추출 공정(S44)을 포함할 수 있다. 일 예로, 제2 로딩 공정(S42)의 수행 이후, 제2 추출 공정(S44)이 수행될 수 있다.

[76] 이하에서는, 도 2를 참조하여, 제1 용매 추출 공정(S30) 및 제2 용매 추출 공정(S40)에 대하여 더욱 자세히 설명한다.

[77] 우선, 제1 용매 추출 공정(S30)에 대하여 자세히 설명한다.

[78] 제1 로딩 공정(S32)

[79] 제1 로딩 공정(S32)이 제1 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다. 상세하게는, 제1 로딩 공정(S32)은 니켈 함유 용액으로부터 제1 유기 추출제 내에 니켈을 로딩하는 공정이다. 제1 로딩 공정(S32)을 통해 니켈 함유 용액의 니켈이 제1 유기 추출제로 추출될 수 있고, 이에 따라, 제1 로딩 공정(S32) 이후 제1 유기 추출제는 니켈을 함유할 수 있다. 제1 로딩 공정(S32) 이후 니켈을 함유하는 상기 제1 유기 추출제는 제1 로딩후 유기 추출제로 명명된다. 후술하는 제1 추출 공정(S34)은 상기 제1 로딩후 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다.

[80] 제1 유기 추출제는 Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid, Mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-TRIMETHYLPENTYL) Phosphinic Acid의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[81] 제1 로딩 공정(S32)의 수행 이후의 니켈 함유 용액은 제1 로딩후액으로 명명된다. 제1 로딩후액은, 제1 로딩 공정(S32) 이전의 니켈 함유 용액에 비해 적은 양의 니켈을 포함할 수 있다.

[82] 추가적인 공정(예를 들어, 침출 공정)이 제1 로딩후액에 대해 수행될 수 있고, 이를 통해, 제1 로딩후액으로부터 니켈 함유 부산물을 회수할 수 있다. 상기 니켈 함유 부산물은 중화 공정(S20)에서 재활용될 수 있다. 예를 들어, 니켈 함유 부산물은 니켈 수산화물을 포함할 수 있고, 상기 니켈 수산화물은 중화 공정(S20)에서 중화제로 재활용될 수 있다.

[83] 제1 로딩 공정(S32)에서, 수상(예를 들어, 니켈 함유 용액)의 pH는 4.0 내지 5.2로 조절될 수 있다.

[84] pH를 조절하기 위하여, 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼슘(CaCO_3), 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)의 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 투입될 수 있다.

[85] 제1 로딩 공정(S32)에서, 유기상(예를 들어, 제1 유기 추출제)과 수상의 비율은, 부피를 기준으로 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 니켈 성분의 추출율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.

[86] 제1 추출 공정(S34)

[87] 제1 추출 공정(S34)이 제1 로딩후 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다. 제1 추출 공정(S34)에서는 제1 로딩후 유기 추출제에 대해 중화후액이 공급될 수 있다.

[88] 제1 추출 공정(S34)에서는 유기상(예를 들어, 제1 로딩후 유기 추출제)과 수상(예를 들어, 중화후액)이 혼합될 수 있다. 이 때, 유기상 내의 니켈 성분이 수상으

로 추출될 수 있고, 수상 내의 유가 금속 성분이 유기상으로 추출될 수 있다. 제1 추출 공정(S34)의 수행 이후, 니켈 성분을 함유하는 수상이 제1 추출후액으로 명명되고, 유가 금속 성분을 함유하는 유기상이 제1 추출후 유기 추출제로 명명된다. 제1 추출후액은 니켈 성분 및 제2 유가 금속을 포함할 수 있다. 제1 추출후 유기 추출제는 불순물(예를 들어, 제1 유가 금속 및 제2 유가 금속)을 포함할 수 있다.

- [89] 제1 추출 공정(S34)에서, 수상의 pH는 3.8 내지 4.5로 조절될 수 있다. pH를 조절하기 위하여, 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼슘(CaCO_3), 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)의 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 투입될 수 있다.
- [90] 제1 추출 공정(S34)에서, 유기상과 수상의 비율은, 부피를 기준으로 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 니켈 성분의 추출율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.
- [91] 이후, 제1 추출후액에 대하여 제2 용매 추출 공정(S40)(예를 들어, 제2 추출 공정(S44))이 수행될 수 있고, 제1 추출후 유기 추출제에 대하여 제1 유가 금속 회수 공정(S60)(예를 들어, 플리피케이션 공정(S62))이 수행될 수 있다.
- [92] 그리고, 제2 용매 추출 공정(S40)에 대하여 자세히 설명한다.
- [93] 제2 로딩 공정(S42)
- [94] 제2 로딩 공정(S42)이 제2 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다. 상세하게는, 제2 로딩 공정(S42)은 니켈 함유 용액으로부터 제2 유기 추출제 내에 니켈을 로딩하는 공정이다. 제2 로딩 공정(S42)을 통해 니켈 함유 용액의 니켈이 제2 유기 추출제로 추출될 수 있고, 이에 따라, 제2 로딩 공정(S42) 이후 제2 유기 추출제는 니켈을 함유할 수 있다. 제2 로딩 공정(S42) 이후 니켈을 함유하는 상기 제2 유기 추출제는 제2 로딩후 유기 추출제로 명명된다. 후술하는 제2 추출 공정(S44)은 상기 제2 로딩후 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다.
- [95] 제2 유기 추출제는 Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid, Mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-TRIMETHYLPENTYL) Phosphinic Acid의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [96] 제2 로딩 공정(S42)의 수행 이후의 니켈 함유 용액은 제2 로딩후액으로 명명된다. 제2 로딩후액은, 제2 로딩 공정(S42) 이전의 니켈 함유 용액에 비해 적은 양의 니켈을 포함할 수 있다.
- [97] 추가적인 공정(예를 들어, 침출 공정)이 제2 로딩후액에 대해 수행될 수 있고, 이를 통해, 제2 로딩후액으로부터 니켈 함유 부산물을 회수할 수 있다. 상기 니켈 함유 부산물은 중화 공정(S20)에서 재활용될 수 있다. 예를 들어, 니켈 함유 부산물은 니켈 수산화물을 포함할 수 있고, 상기 니켈 수산화물은 중화 공정(S20)에서 중화제로 재활용될 수 있다.
- [98] 제2 로딩 공정(S42)에서, 수상(예를 들어, 니켈 함유 용액)의 pH는 5.0 내지 7.0으로 조절될 수 있다. pH를 조절하기 위하여, 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼슘(Ca

CO₃), 및 탄산나트륨(Na₂CO₃)의 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 투입될 수 있다.

- [99] 제2 로딩 공정(S42)에서, 유기상(예를 들어, 제2 유기 추출제)과 수상의 비율은, 부피를 기준으로 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 니켈 성분의 추출율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.
- [100] 제2 추출 공정(S44)
- [101] 제2 추출 공정(S44)이 제2 로딩후 유기 추출제에 대해 수행될 수 있다. 제2 추출 공정(S44)에서는 제2 로딩후 유기 추출제에 대해 제1 추출후액이 공급될 수 있다.
- [102] 제2 추출 공정(S44)에서는 유기상(예를 들어, 제2 로딩후 유기 추출제)과 수상(예를 들어, 제1 추출후액)이 혼합될 수 있다. 이 때, 유기상 내의 니켈 성분이 수상으로 추출될 수 있고, 수상 내의 유가 금속 성분이 유기상으로 추출될 수 있다. 제2 추출 공정(S44)의 수행 이후, 니켈 성분을 함유하는 수상이 제2 추출후액으로 명명되고, 유가 금속 성분을 함유하는 유기상이 제2 추출후 유기 추출제로 명명된다. 제2 추출후액은 니켈 성분을 포함할 수 있다. 제2 추출후 유기 추출제는 불순물(예를 들어, 제2 유가 금속)을 포함할 수 있다.
- [103] 제2 추출 공정(S44)에서, 수상의 pH는 4.5 내지 5.5로 조절될 수 있다.
- [104] 제2 추출 공정(S44)에서, 유기상과 수상의 비율은, 부피를 기준으로 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 니켈 성분의 추출율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.
- [105] 제2 추출후액에 대하여 증발 농축 공정(S50)이 수행될 수 있고, 제2 추출후 유기 추출제에 대하여 제2 유가 금속 회수 공정(S70)(예를 들어, 제2 스트리핑 공정(S74))이 수행될 수 있다.
- [106] 이하에서는, 도 2를 참조하여, 제1 유가 금속 회수 공정(S60)에 대해 설명한다.
- [107] 제1 추출후 유기 추출제에 대하여 제1 유가 금속 회수 공정(S60)이 수행될 수 있다. 제1 유가 금속 회수 공정(S60)은 퓨리피케이션 공정(S62) 및 제1 스트리핑 공정(S64)을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 유가 금속 회수 공정(S60)의 수행 시, 퓨리피케이션 공정(S62) 및 제1 스트리핑 공정(S64)이 순차적으로 수행될 수 있다.
- [108] 퓨리피케이션 공정(S62)
- [109] 퓨리피케이션 공정(S62)이 제1 추출후 유기 추출제에 대하여 수행될 수 있다. 퓨리피케이션 공정(S62)에서는 제1 추출후 유기 추출제에 대하여 무기산이 공급될 수 있다. 일 예로, 제1 추출후 유기 추출제 및 무기산이 혼합될 수 있고, 제1 추출후 유기 추출제에 함유된 제2 유가 금속이 무기산으로 회수될 수 있다. 일 예로, 무기산은 황산 및 염산의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [110] 퓨리피케이션 공정(S62)의 진행 후, 제2 유가 금속이 제거된 제1 추출후 유기 추출제는 퓨리피케이션후 유기 추출제로 명명되고, 제2 유가 금속을 포함하는 무기산은 퓨리피케이션후액으로 명명된다. 퓨리피케이션후 유기 추출제에 대하여 후술하는 제1 스트리핑 공정(S64)이 수행될 수 있다. 퓨리피케이션후 유기 추출제는 제1 유가 금속을 포함할 수 있다.
- [111] 퓨리피케이션 공정(S62)에서, 수상(예를 들어, 무기산)의 pH는 1.5 내지 3.5로 조절될 수 있다. 일 예로, 상기 pH를 조절하기 위해, 추가적인 산이 더 투입될 수 있다. 상기 pH 범위를 조절함으로써, 제2 유가 금속이 무기산으로 회수될 수 있다.
- [112] 퓨리피케이션 공정(S62)에서, 유기상(예를 들어, 제1 추출후 유기 추출제)과 수상의 비율은, 부피를 기준으로, 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 제2 유가 금속의 회수율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.
- [113] 제1 스트리핑 공정(S64)
- [114] 퓨리피케이션공정(S62) 이후, 제1 스트리핑 공정(S64)이 퓨리피케이션후 유기 추출제에 대하여 수행될 수 있다. 제1 스트리핑 공정(S64)에서 퓨리피케이션후 유기 추출제에 대하여 무기산이 공급될 수 있다. 일 예로, 퓨리피케이션후 유기 추출제 및 무기산이 혼합될 수 있고, 퓨리피케이션후 유기 추출제에 함유된 제1 유가 금속이 무기산으로 회수될 수 있다.
- [115] 제1 스트리핑 공정(S64) 이후, 제1 유가 금속이 제거된 퓨리피케이션후 유기 추출제는 제1 유기상으로 명명되고, 제1 로딩 공정(S32)에서 재활용될 수 있다. 일 예로, 제1 유기상은 제1 로딩 공정(S32)에서 제1 유기 추출제로서 재활용될 수 있다.
- [116] 제1 스트리핑 공정(S64)에서, 수상(예를 들어, 무기산)의 pH는 1.0 내지 2.0으로 조절될 수 있다. 일 예로, 상기 pH를 조절하기 위해, 추가적인 산이 더 투입될 수 있다. 상기 pH 범위를 조절함으로써, 제1 유가 금속이 무기산으로 회수될 수 있다.
- [117] 제1 스트리핑 공정(S64)에서, 유기상(예를 들어, 퓨리피케이션후 유기 추출제)과 수상의 비율은, 부피를 기준으로, 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 제1 유가 금속의 회수율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.
- [118] 제1 스트리핑 공정(S64) 이후, 제1 유가 금속을 포함하는 무기산은 제1 스트리핑후액으로 명명된다. 제1 스트리핑후액에 대하여 후속 공정이 수행될 수 있고, 이를 통해 제1 유가 금속이 회수될 수 있다. 일 예로, 제1 침전 공정이 제1 스트리핑후액에 대하여 수행될 수 있고, 침전제로서 유화소다(Na_2S), 수유화소다(NaSH), 황화수소 암모늄(NH_4HS) 및 황화수소(H_2S)의 군으로부터 선택되는 적어도

하나가 이용될 수 있다. 여기서 침전된 제1 유가 금속들은 고액 분리를 통해 액상과 분리될 수 있고, 최종적으로 제1 유가 금속이 회수될 수 있다.

- [119] 이하에서는, 도 2를 참조하여, 제2 유가 금속 회수 공정(S70)에 대해 설명한다.
- [120] 제2 추출후 유기 추출제에 대하여 제2 유가 금속 회수 공정(S70)이 수행될 수 있다. 제2 유가 금속 회수 공정(S70)은 제2 스트리핑 공정(S74)을 포함할 수 있다.
- [121] 제2 스트리핑 공정(S74)
- [122] 제2 스트리핑 공정(S74)이 제2 추출후 유기 추출제에 대하여 수행될 수 있다. 제2 스트리핑 공정(S74)에서는 제2 추출후 유기 추출제에 대하여 무기산이 공급될 수 있다. 일 예로, 제2 추출후 유기 추출제 및 무기산이 혼합될 수 있고, 제2 추출후 유기 추출제에 함유된 제2 유가 금속이 무기산으로 회수될 수 있다.
- [123] 제2 스트리핑 공정(S74)의 진행 후, 제2 유가 금속이 제거된 제2 추출후 유기 추출제는 제2 유기상으로 명명되고, 제2 로딩 공정(S42)에서 재활용될 수 있다. 일 예로, 제2 유기상은 제2 로딩 공정(S42)에서 제2 유기 추출제로서 재활용될 수 있다.
- [124] 제2 스트리핑 공정(S74)에서, 수상(예를 들어, 무기산)의 pH는 1.0 내지 3.0으로 조절될 수 있다. 일 예로, 상기 pH를 조절하기 위해, 추가적인 산이 더 투입될 수 있다. 상기 pH 범위를 조절함으로써, 제2 유가 금속이 무기산으로 회수될 수 있다.
- [125] 제2 스트리핑 공정(S74)에서, 유기상(예를 들어, 제2 추출후 유기 추출제)과 수상의 비율은, 부피를 기준으로, 3:1 내지 8:1일 수 있다. 유기상의 비율이 3:1보다 낮으면, 제2 유가 금속의 회수율이 감소할 수 있고, 이에 따라 공정 효율이 감소할 수 있다. 유기상의 비율이 8:1보다 높으면, 유기상의 사용량이 지나치게 증가하여, 공정 단가의 증가를 유발할 수 있다.
- [126] 제2 스트리핑 공정(S74) 이후, 제2 유가 금속을 포함하는 무기산은 제2 스트리핑후액으로 명명된다. 제2 스트리핑후액에 대하여 후속 공정이 수행될 수 있고, 이를 통해 제2 유가 금속이 회수될 수 있다. 일 예로, 상기 후속 공정은 제2 유가 금속을 포함하는 플리피케이션후액에 대하여 함께 수행될 수 있다. 일 예로, 제2 침전 공정이 제2 스트리핑후액 및 플리피케이션후액에 대하여 수행될 수 있고, 침전제로서 유화소다(Na_2S), 수유화소다(NaSH), 황화수소 암모늄(NH_4HS) 및 황화수소(H_2S)의 군으로부터 선택되는 적어도 하나가 이용될 수 있다.
- [127] 여기서 침전된 제2 유가 금속들은 고액 분리를 통해 액상과 분리될 수 있고, 최종적으로 제2 유가 금속이 회수될 수 있다.
- [128] 이하에서, 본 발명의 실시예에 따른 니켈 회수 방법의 수행 과정 및 그 결과에 대하여 설명한다.
- [129] 먼저, 실시예 1 내지 실시예 7에 대하여, 원료는 니켈(Ni) 73.4wt%, 코발트(Co) 0.49wt%, 구리(Cu) 0.18wt%, 철(Fe) 3.61wt%가 함유된 니켈 매트를 사용하였다. 가압 침출 공정의 진행 시, 오토클레이브 설비를 사용하였고, 투입된 원료의 고

체 밀도는 150g/L로 설정하였으며 5시간 동안 반응을 하였다. 반응 온도 및 압력은 150°C, 9.0bar로 조절하였다.

- [130] 산 액으로는 황산 용액을 이용하였고, 다만, 각 실시예의 가압 침출후액에서 산 액의 농도가 서로 달라지도록, 초기 황산 농도를 서로 다르게 조절하였다. 실시예 1 내지 실시예 7에서의 초기 황산 농도에 따른 가압 침출후액에서의 황산 농도, 니켈 침출율 및 철 침전율은 아래 [표 1]과 같다.

- [131] [표1]

	초기 황산 농도 (g/L)	가압 침출후 액의 황산 농도 (g/L)	니켈 침출율 (%)	철 침전율 (%)
실시예 1	110	10	99.8	93.4
실시예 2	120	20	99.9	90.4
실시예 3	130	30	99.9	89.3
실시예 4	140	40	99.9	30.1
실시예 5	180	80	61.4	4.20
실시예 6	190	90	60.8	2.18
실시예 7	200	100	61.2	2.11

- [132] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3과 같이, 가압 침출후액의 황산 농도가 10g/L 내지 30g/L가 되도록 초기 황산 농도를 조절한 경우, 니켈 침출율은 99% 이상이며 니켈 매트에 함유되어 가압 침출 시 침출된 철 성분의 약 90% 이상이 침전되었다. 실시예 4와 같이, 가압 침출후액의 황산 농도를 40g/L가 되도록 초기 황산 농도를 조절한 경우, 니켈 침출율은 99%로 우수하지만, 철의 침전율이 30.1% 수준으로 낮아졌다. 또한, 실시예 5 내지 실시예 7과 같이, 가압 침출후액의 황산 농도가 80g/L 이상이 되도록 초기 황산 농도를 조절한 경우, 니켈의 침출율도 약 60%로 낮아지고, 철의 침전율도 약 4%까지 낮아지는 것이 확인되었다.

- [133] 위 실시예 1 내지 3을 통해, 가압 침출 공정을 수행하는 경우, [반응식 2] 내지 [반응식 4]에 따라 안정된 물질인 NiS로부터 니켈 성분을 효과적으로 침출시킬 수 있음이 확인된다. 다만, 실시예 4 내지 실시예 7과 같이, 용액 중의 황산 농도가 지나치게 높아지면, 황산이 반응물로서 작용하는 [반응식 2]가 우세하게 발생하고, 이에 따라 [반응식 2]의 생성물인 Ni_3S_4 가 다수 생성되어, 결과적으로 니켈 성분의 용해율이 감소하는 것으로 확인된다.

- [134] 아래 [표 2]는, 제1 용매 추출 공정의 수행 이후, 실시예 8 내지 실시예 10에서 제 1 추출 공정에서의 pH 값에 따른 유기상으로의 성분별 추출율을 나타낸다.

- [135] [표2]

	pH	Ni (%)	Co (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cu (%)	Zn (%)
실시예 8	2.8-3.2	1-2	10-15	15-25	85-95	70-80	95-100
실시예 9	3.8-4.5	5-8	50-70	50-70	99-100	90-100	99-100
실시예 10	4.5-4.7	20-25	70-80	70-80	99-100	95-100	99-100

- [136] 실시예 8의 경우, Mn, Cu, Zn, Co, 및 Mg의 추출율이 실시예 9 및 실시예 10의 추출율보다 낮았고, 특히, Co 및 Mg의 경우, 이들의 상당수가 유기상으로 추출되지 않았다. 그러나, Ni의 추출율이 1-2%로 낮았고, 이에 따라, 수상은 다른 실시예들에 비해 상대적으로 다량의 니켈을 함유하였다. 실시예 9에서는, pH가 3.8-4.5로 조절되었고, Mn, Cu, 및 Zn의 대부분이 유기상으로 추출되었고, Co 및 Mg 또한 절반 이상 유기상으로 추출되었다. 이에 반해, Ni는 5-8%로 다른 성분들에 비해 낮은 양이 추출되어, 결과적으로 고순도 니켈 용액을 제조할 수 있었다.
- [137] 실시예 10의 경우, Mn, Cu, Zn, Co, 및 Mg의 추출율이 높았으나, Ni 역시 20-25%로 다량 추출되었다. 즉, 실시예 10에 따라 생성되는 니켈 용액은, 적은 양의 니켈만이 침출되어, 결과적으로 고순도의 니켈 용액을 제조하는데 적합하지 않았다.
- [138] 아래 [표 3]은, 제2 용매 추출 공정의 수행 이후, 실시예 11 및 실시예 12에서 제2 추출 공정에서의 pH 값에 따른 유기상으로의 성분별 추출율을 나타낸다.

[139] [표3]

	pH	Ni (%)	Co (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cu (%)	Zn (%)
실시예 11	4.5-5.5	1-3	95-100	95-100	99-100	99-100	99-100
실시예 12	5.5-5.8	5-8	98-100	98-100	99-100	99-100	99-100

- [140] 실시예 11에서는, pH가 4.5-5.5로 조절되었다. Ni의 추출율은 낮으면서도, 기타 성분의 추출율이 높아 대부분의 불순물이 제거될 수 있음이 확인되었다. 실시예 12에서는, pH가 5.5-5.8로 조절되었다. Ni의 추출율이 실시예 11에 비해 높았으나, 기타 성분의 추출율도 실시예 11에 비해 높아 대부분의 불순물이 제거될 수 있었다.
- [141] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 회수 방법을 예시적으로 나타내는 순서도이다.
- [142] 도 3을 참조하면, 니켈 매트에 대해 침출 공정 및 중화 공정이 수행된다. 예를 들어, 니켈 매트에 대해 가압 침출 공정(S10') 및 중화 공정(S20')이 순차적으로 수행될 수 있다. 아래에 설명되거나 아래에 설명되지 않더라도 통상의 기술자가 이해할 수 있는 차이점을 제외하고는, 가압 침출 공정(S10') 및 중화 공정(S20')은 각각 도 1을 참고하여 설명한 가압 침출 공정(S10) 및 중화 공정(S20)과 유사한 공정일 수 있다. 편의를 위해, 도 3의 실시예를 설명함에 있어 가압 침출 공정(S10') 및 중화 공정(S20')의 대상이 되는 니켈 매트를 제1 니켈 매트라 지칭한다.
- [143] 가압 침출 공정(S10')에서 생성된 가압 침출후액에 대해 중화 공정(S20')이 수행되고, 중화 공정(S20')에서 니켈 매트가 중화제로서 투입된다. 편의를 위해, 도 3

의 실시예를 설명함에 있어 가압 침출 공정(S10')이 수행되지 않은 상태에서 중화 공정(S20')에 투입되는 니켈 매트(제2 니켈 매트라 지칭한다. 중화 공정(S20')에서는 제2 니켈 매트와 가압 침출후액에 포함된 산 액(예를 들어, 황산 용액)이 서로 반응할 수 있고, 이를 통해 제2 니켈 매트의 니켈 성분이 침출될 수 있다. 예를 들어, 제2 니켈 매트의 니켈 성분은 상술한 [반응식 1] 및 [반응식 2]에 따라 침출될 수 있다.

- [144] 제2 니켈 매트는 가압 침출후액 중의 산을 중화시킬 수 있다. 예를 들어, 중화 공정(S20')에서 제2 니켈 매트는 가압 침출후액 중의 산 대비 2 내지 10 당량의 양으로 투입될 수 있다.
- [145] 제2 니켈 매트가 너무 소량 투입된다면(예를 들어, 가압 침출후액 중의 산 대비 2 당량 미만으로 투입된다면), 한 번의 중화 공정(S20')에 투입되는 제2 니켈 매트의 양이 지나치게 적어, 생산성을 증가시키기에 곤란하다. 제2 니켈 매트가 너무 다량 투입된다면(예를 들어, 가압 침출후액 중의 산 대비 10 당량 초과로 투입된다면), 반응에 참여하지 못하고 미용해되는 제2 니켈 매트의 양이 증가하고, 또한 pH가 필요 이상으로 증가하여(예를 들어, pH가 6.5 초과로 증가하여), 결과적으로 니켈 회수율이 감소한다.
- [146] 일 예로, 중화 공정(S20')에서 제2 니켈 매트와 함께 추가적인 산이 더 투입될 수 있다. 이를 통해, 가압 침출후액의 pH가 지나치게 높아지는 것을 막고, 반응에 참여하는 제2 니켈 매트의 양을 극대화할 수 있다. 제2 니켈 매트의 양이 가압 침출후액과 추가 산의 총 산 대비 2 내지 5 당량이 되도록 추가 산의 투입량을 조절할 수 있고, 이를 통해 혼합액의 pH가 4.5 내지 5.0이 되도록 조절할 수 있다.
- [147] 일 예로, 중화 공정(S20') 이전의 가압 침출후액의 산 농도는 20g/L 내지 30g/L 일 수 있다. 중화 공정(S20')을 통해 가압 침출후액의 산 농도가 감소할 수 있고, 일 예로, 중화 공정(S20') 이후의 가압 침출후액(예를 들어, 후술하는 중화후액)의 산 농도는 중화 공정(S20') 이전의 가압 침출후액의 산 농도보다 낮을 수 있고, 20g/L 이하일 수 있다.
- [148] 중화 공정(S20')이 수행된 가압 침출후액은 액체 상태의 중화후액과 고체 상태의 중화후 잔사로 분리될 수 있다. 예를 들어, 중화후액과 중화후 잔사는 각각 니켈을 포함할 수 있다.
- [149] 중화후액에 대해 후속의 용매 추출 공정, 예를 들어 도 1을 참조하여 설명한 제1 용매 추출 공정(S30) 및 제2 용매 추출 공정(S40)이 수행될 수 있다. 이후, 증발 농축 공정을 통해, 고순도의 니켈 성분(예를 들어, 황산 니켈)을 수화물의 형태로 획득할 수 있다. 또한, 중화후액에 대한 용매 추출 공정이 수행됨에 따라, 유가 금속 회수 공정, 예를 들어 도 1 또는 2를 참조하여 설명한 제1 유가 금속 회수 공정(S60) 및 제2 유가 금속 회수 공정(S70)이 더 수행될 수 있다.
- [150] 중화후 잔사는 니켈 매트(예를 들어, 새로운 제1 니켈 매트)와 함께 가압 침출 공정(S10')에 투입될 수 있고, 이 과정에서 중화후 잔사 내의 니켈은 상기 새로운 제1 니켈 매트 내의 니켈과 함께 가압 침출후액에 침출될 수 있다. 이후, 가압 침

출후액에 대해 니켈 매트(예를 들어, 새로운 제2 니켈 매트)를 투입해 중화 공정(S20')이 수행될 수 있고, 새로운 중화후액과 중화후 잔사가 얻어질 수 있다. 새로운 중화후 잔사에 대한 가압 침출 공정(S10') 및 중화 공정(S20')이 다시 수행될 수 있고, 이러한 공정은 반복적으로 수행될 수 있다.

- [151] 중화제로서 니켈 매트가 아닌 물질이 사용되는 경우, 중화후 잔사에 상기 물질로부터 유래된 성분이 포함되어 있어, 가압 침출 공정(S10')에 중화후 잔사를 투입하기 위해서는 가압 침출 공정(S10')의 공정 조건을 새롭게 세팅하거나 별도의 전처리 공정 등이 요구될 수도 있다. 그러나, 본 실시예와 같이 니켈 매트가 중화제로서 사용됨으로써, 가압 침출 공정(S10')을 수행하는 데 불필요한 물질이 중화후 잔사 내에서 최소화될 수 있고, 이로 인해 가압 침출 공정(S10') 및 중화 공정(S20')이 효율적으로 반복될 수 있다. 결과적으로 침출되지 않고 중화후 잔사에 남게 되는 니켈까지 가압 침출 공정(S10')에 투입되면서, 니켈 매트 내의 니켈의 침출율이 극대화될 수 있다.
- [152] 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] 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법으로서,
 상압보다 높은 압력에서 상기 니켈 매트를 가압 침출하는 공정;
 상기 가압 침출 공정에서 생성된 가압 침출후액을 중화하는 공정;
 상기 중화 공정에서 생성된 중화후액으로부터 니켈을 포함하는 제1 추출후액을 생성하는 제1 용매 추출 공정; 및
 상기 제1 추출후액으로부터 니켈을 포함하는 제2 추출후액을 생성하는 제2 용매 추출 공정을 포함하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 가압 침출 공정은 상기 상압보다 높은 압력에서 산소를 공급하는 것을 포함하고, 상기 상압보다 높은 압력은 2bar 내지 10bar인, 니켈 회수 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 가압 침출 공정은 130°C 내지 180°C의 온도 하에서 수행되는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 가압 침출 공정은 3시간 내지 10시간 동안 수행되는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 제1 용매 추출 공정 또는 상기 제2 용매 추출 공정에서 니켈 함유 부산물이 생성되고,
 상기 니켈 함유 부산물은 상기 중화 공정에서 재활용되는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 제1 용매 추출 공정에서 제1 추출후 유기 추출제가 더 생성되고,
 상기 제1 추출후 유기 추출제로부터 제1 유가 금속을 회수하는 공정을 더 포함하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 제1 유가 금속은 Cu, Mn, 및 Zn의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
 상기 제1 유가 금속 회수 공정에서 유기상이 획득되고,
 상기 유기상은 상기 제1 용매 추출 공정에서 재활용되는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 제2 용매 추출 공정에서 제2 추출후 유기 추출제가 더 생성되고,
 상기 제2 추출후 유기 추출제로부터 제2 유가 금속을 회수하는 공정을 더 포함하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 제2 유가 금속은 Co 및 Mg의 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 니켈 회수 방법.

- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 가압 침출 공정이 수행되는 상기 니켈 매트는 제1 니켈 매트이고,
상기 중화 공정에서는, 제2 니켈 매트를 투입하여 상기 제2 니켈 매트를
상기 제1 니켈 매트로부터 생성된 상기 가압 침출후액과 반응시켜 상기
중화후액 및 중화후 잔사를 생성하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 가압 침출후액은 산을 포함하고,
상기 제2 니켈 매트는 상기 가압 침출후액 중의 산 대비 2 내지 10 당량으
로 투입되는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 중화 공정에서 추가 산이 더 투입되고,
상기 추가 산의 투입량은, 상기 제2 니켈 매트의 투입량이 상기 가압 침출
후액 및 상기 추가 산의 총 산 대비 2 내지 5 당량이 되도록 조절되는, 니
켈 회수 방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 가압 침출후액 및 상기 중화후액은 산을 포함하고,
상기 중화 공정 이전의 가압 침출후액의 산 농도는 20g/L 내지 30g/L이고,
상기 중화 공정 이후의 상기 중화후액의 산 농도는, 상기 가압 침출후액
의 산 농도보다 낮고, 20g/L 이하인, 니켈 회수 방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 니켈 회수 방법은:
상기 중화후 잔사 및 다른 제1 니켈 매트를 가압 침출하는 공정; 및
상기 다른 제1 니켈 매트에 대한 상기 가압 침출 공정에서 생성된 가압 침
출후액을 중화하는 공정을 더 포함하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 16] 황화물 형태의 니켈 매트로부터 니켈을 회수하는 방법으로서,
상압보다 높은 압력에서 제1 니켈 매트를 가압 침출하여 생성된 가압 침
출후액을 중화하는 공정;
상기 중화 공정에서 생성된 중화후액으로부터 니켈을 포함하는 제1 추출
후액을 생성하는 제1 용매 추출 공정; 및
상기 제1 추출후액으로부터 니켈을 포함하는 제2 추출후액을 생성하는
제2 용매 추출 공정을 포함하고,
상기 중화 공정에서는, 제2 니켈 매트를 투입하여 상기 제2 니켈 매트를
상기 제1 니켈 매트로부터 생성된 상기 가압 침출후액과 반응시켜 상기
중화후액 및 중화후 잔사를 생성하는, 니켈 회수 방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 가압 침출후액은 산을 포함하고,

상기 제2 니켈 매트는 상기 가압 침출후액 중의 산 대비 2 내지 10 당량으로 투입되는, 니켈 회수 방법.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 중화 공정에서 추가 산이 더 투입되고,
상기 추가 산의 투입량은, 상기 제2 니켈 매트의 투입량이 상기 가압 침출후액 및 상기 추가 산의 총 산 대비 2 내지 5 당량이 되도록 조절되는, 니켈 회수 방법.

[청구항 19] 제16항에 있어서,
상기 가압 침출후액 및 상기 중화후액은 산을 포함하고,
상기 중화 공정 이전의 가압 침출후액의 산 농도는 20g/L 내지 30g/L이고,
상기 중화 공정 이후의 상기 중화후액의 산 농도는, 상기 가압 침출후액의 산 농도보다 낮고, 20g/L 이하인, 니켈 회수 방법.

[청구항 20] 제16항에 있어서,
상기 니켈 회수 방법은:
상기 중화후 잔사 및 다른 제1 니켈 매트를 가압 침출하는 공정; 및
상기 다른 제1 니켈 매트에 대한 상기 가압 침출 공정에서 생성된 가압 침출후액을 중화하는 공정을 더 포함하는, 니켈 회수 방법.