

명세서

발명의 명칭: 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법 기술분야

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

배경기술

- [2] 니켈, 코발트 및 망간과 같은 유가 금속(valuable metal)은 주로 저품위의 광석과 같은 원료를 산에 용해시킨 후, 용매 추출(Solvent Extraction)법을 이용하여 회수하고 있다. 용매 추출법은 금속 이온이 수용액에서 유기용제로 추출되는 원리를 이용한 것이다. 용매 추출법에 사용되는 유기용제는 화재 및 폭발 사고의 위험이 있으므로, 조업 안정성이 저하된다. 또한, 유기용제는 단가가 높으므로, 용매 추출법을 이용하여 유가 금속의 회수 효율을 증가시키기 위해서는 비용이 증가하게 된다. 또한, 용매 추출법은 용매 추출 공정부터, 스크러빙(scrubbing) 공정, 및 스트리핑(stripping) 공정을 이용하므로, 특정 성분들을 용매 추출법을 이용하여 분리할 경우 각 성분들에 따른 다수의 공정 단계들이 필요하여 조업이 복잡해진다.
- [3] 한편, 유가 금속의 회수를 위해 원료를 산과 반응시키는 침출 공정이 수행된다. 침출 공정에서 상압 침출법이 일반적으로 사용된다. 하지만 정광을 상압 침출법을 사용하여 침출할 경우, 침출 효율을 증가시키기 위해 반응 시간을 30 시간 이상 지속해야 하므로, 생산 효율이 저하된다. 또한, 상압 침출법을 사용할 경우 불순물인 철(Fe)이 함께 침출되므로, 상압 침출법은 선택적 침출에는 적합하지 않다.
- [4] 한편, 원료에 함유된 불순물인 마그네슘(Mg)은 불화나트륨(NaF)과 같은 제거제를 사용하여 제거된다. 하지만, 제거제를 사용하여 마그네슘을 전량 제거한다면, 제거제 사용에 따른 불순물의 잔사가 대량으로 발생하여 폐기물 매립 비용이 증가하고, 제거제 사용량 증가에 따라 추가 비용이 발생한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 가압 침출 공정, 불순물 제거 공정, 및 목적물 침전 공정을 이용하여 원료로부터 니켈, 코발트, 망간과 같은 유가 금속을 회수할 수 있고, 용매 추출제의 사용을 줄여 안정적 조업 환경을 제공하고, 생산성을 향상시키고 제조 비용을 감소시키는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 실시예는, 원료를 가압 침출하여 니켈, 코발트, 망간, 및 불순물을 포함하는 침출액을 형성하는 가압 침출 공정을 포함하는 침출 공정; 상기 침출액 내의 상기 불순물을 제거하는 불순물 제거 공정; 상기 불순물이 제거된 여액에 중화제를 투입하여, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate)을 침전하는 목적물 침전 공정; 및 상기 혼합 수산화 침전물을 산에 용해하는 용해 공정을 포함하고, 상기 가압 침출 공정은 1단 가압 침출 공정 및 상기 1단 가압 침출 공정의 산도보다 높은 산도로 상기 1단 가압 침출 공정의 잔사를 가압 침출하는 2단 가압 침출 공정을 포함하고, 상기 불순물 제거 공정은, 제1 용매 추출제를 투입하여 상기 불순물 내의 아연을 선택적으로 추출하는 1단 용매 추출 공정 및 제2 용매 추출제를 투입하여 상기 불순물 내의 마그네슘을 선택적으로 추출하는 2단 용매 추출 공정을 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [7] 본 발명의 일 실시예는, 상기 2단 가압 침출 공정의 여액은, 상기 1단 가압 침출 공정으로 송액되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [8] 본 발명의 일 실시예는, 상기 가압 침출 공정은 150°C 내지 200°C 범위의 온도와 8 barg 내지 43 barg 범위의 압력 조건에서 수행되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [9] 본 발명의 일 실시예는, 상기 1단 가압 침출 공정의 여액의 산도는 10g/L 이하이고, 상기 2단 가압 침출 공정의 여액의 산도는 50g/L 이상인, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예는, 상기 가압 침출 공정에서 산소가 2 barg 내지 8 barg 범위의 압력을 갖도록 가압 장치 내로 투입되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예는, 상기 침출 공정은, 상기 혼합 수산화 침전물을 투입하여 pH를 조절하는 중화 공정을 더 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정의 여액 중의 철은 산화철 화합물 형태로 침전하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정에서 pH는 2.5 내지 4.0으로 조절되고, 철 농도는 100mg/L 이하인, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정에서 발생하는 잔사는 상기 1단 가압 침출 공정으로 투입되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 용매 추출제 및 상기 제2 용매 추출제는 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)인, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.

- [16] 본 발명의 일 실시예는, 상기 불순물 제거 공정은, 구리 제거 공정, 알루미늄 제거 공정, 및 마그네슘 제거 공정을 더 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예는, 상기 구리 제거 공정은, 황화수소나트륨(NaSH)을 투입하여 상기 구리를 침전시키는 단계를 포함하고, 상기 알루미늄 제거 공정은, 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 상기 알루미늄을 침전시키는 단계를 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예는, 상기 마그네슘 제거 공정은, 상기 2단 용매 추출 공정 이후에, 불화나트륨(NaF)을 투입하여 마그네슘을 추가적으로 제거하는 단계를 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예는, 상기 불화나트륨은 1.4당량(eq) 이상으로 투입되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예는, 상기 목적물 침전 공정에서, 중화제 투입에 의해 pH가 9.0 내지 10.0 범위로 조절되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예는, 상기 침출 공정 이전에, 상기 원료를 준비하는 원료 준비 공정을 더 포함하고, 상기 원료 준비 공정은 니켈 황화광으로부터 니켈 산화광을 형성하는 배소 공정을 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예는, 상기 배소 공정에서 제조된 이산화황을 이용하여 황산을 제조하고, 상기 황산은 상기 침출 공정의 모액으로 사용되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 폭발 및 화재의 위험이 있으며 고가인 유기용제의 사용량을 줄일 수 있으므로, 작업 안정성 및 생산성을 향상시키고 제조 비용이 절감된다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 유기용제의 사용량을 줄이면서 불순물을 분리하는 정제 공정을 효율적으로 수행할 수 있어, 작업 생산성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조를 위한 배소 공정 및 침출 공정을 나타내는 도면이다.
- [26] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조를 위한 불순물 제거 공정 및 목적물 침전 공정을 나타내는 도면이다.
- [27] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조를 위한 용해 공정 및 후단 불순물 제거 공정을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 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.
- [29] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.
- [30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조를 위한 배소 공정(S10) 및 침출 공정(S20)을 나타내는 도면이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조를 위한 불순물 제거 공정(S30) 및 목적물 침전 공정(S40)을 나타내는 도면이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조를 위한 용해 공정(S50) 및 후단 불순물 제거 공정(S60)을 나타내는 도면이다.
- [31] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일련의 공정들을 거쳐 정광(니켈 황화광)으로부터 리튬이온 이차전지의 양극 활물질 제조에 사용할 수 있는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액을 제조하는 방법이 제공될 수 있다. 이러한 방법에 의하면, 조업 안정성 및 생산성을 향상시키고, 제조 비용을 절감할 수 있다. 이하에서, 각각의 도면을 참고하여 각각의 공정들에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [32] 먼저, 도 1을 참조하면, 정광(니켈 황화광)을 소광(니켈 산화광)으로 변화시키는 배소 공정(S10) 및 상기 소광을 산에 용해하여 유가 금속을 침출하는 침출 공정(S20)을 수행할 수 있다.
- [33] **배소 공정(S10)**
- [34] 배소 공정(S10)은 니켈 황화광을 열과 산소를 이용하여 산화물로 변화시키는 공정이며, 이에 의해 니켈 산화광이 형성된다. 배소 공정(S10)은 600°C 이상의 온도, 바람직하게는 700°C 이상의 온도에서 수행될 수 있다.
- [35] 니켈 황화광을 황산 용액에 침출할 경우, 아래 [반응식 1]과 같이 유독 물질인 황화 수소(H_2S)가 발생하나, 니켈 산화광을 황산 용액에 침출할 경우, 아래 [반응식 2]와 같이 물(H_2O)이 발생한다. 따라서, 배소 공정(S10)을 통해 니켈 황화광을 니켈 산화광으로 제조한 뒤, 니켈 산화광을 이용하여 침출 공정(S20)을 수행하면, 유독 물질의 발생을 줄일 수 있다. 또한, [반응식 1]의 깁스 자유 에너지(ΔG)는 -8.4kcal이고, [반응식 2]의 깁스 자유 에너지(ΔG)는 -22kcal이므로, [반응식 2]가 [반응식 1]보다 열역학적으로 안정하다.
- [36] [반응식 1]
- [37] $\text{NiS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
- [38] [반응식 2]
- [39] $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- [40] 일 실시예에서, 배소 공정(S10)에서는 니켈 황화광으로부터 이산화 황(SO_2)이 제조될 수 있는데, 이산화 황을 산화시켜 삼산화황(SO_3)으로 만든 뒤, 삼산화황을 물에 용해시켜 황산(H_2SO_4)을 제조할 수 있다. 제조된 황산은 침출 공정(S20)의 모액으로 사용이 가능하므로, 제조 비용을 절감할 수 있다.

- [41] 일 실시예에서, 배소 공정(S10)을 생략하고, 니켈 황화광을 침출 공정(S20)에 바로 투입할 수도 있다.
- [42] 침출 공정(S20)
- [43] 침출 공정(S20)은 배소 공정(S10)에서 생성된 소광을 황산과 같은 산 용액에 용해시켜 침출액을 형성하는 공정이다. 침출 공정(S20)은 가압 침출 공정 및 중화 공정(S26)을 포함할 수 있다. 상기 가압 침출 공정은 가압 장치 내에 산 용액을 준비하고, 상기 가압 장치 내로 원료와 산소를 투입하여, 유가 금속을 가압 침출하는 공정이다. 여기에서 투입되는 상기 원료는 니켈 산화광 또는 니켈 황화광일 수 있다.
- [44] 일 실시예에서, 상기 가압 침출 공정은, 2단 침출법을 사용할 수 있다. 상기 가압 침출 공정은 가온가압 침출 공정일 수 있다. 예를 들어, 상기 가압 침출 공정은 1단 가압 침출 공정(S22) 및 2단 가압 침출 공정(S24)을 포함할 수 있다. 1단 가압 침출 공정(S22) 및 2단 가압 침출 공정(S24)은 2단으로 구성된 가압 장치 내에서 각각 수행되거나, 또는 하나의 가압 장치 내에서 공정 조건(예: 온도, 압력, 또는 산도)만 달리하여 수행될 수 있다. 1단 가압 침출 공정(S22) 및 2단 가압 침출 공정(S24) 각각은 가압 장치 내에 산소를 투입하며 수행될 수 있다.
- [45] 1단 가압 침출 공정(S22)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. 1단 가압 침출 공정(S22)은 150°C 내지 250°C 범위의 온도 및 8 barg 내지 43 barg 범위의 압력 조건에서 수행될 수 있다. 상기 압력 조건에서 온도에 따른 자연 증기 압력은 3barg 내지 38barg의 범위일 수 있다. 상기 압력 조건에서 산소투입압력은 2 barg 내지 8 barg, 또는 바람직하게 4 barg 내지 6 barg의 범위를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 상기 압력 조건에서 산소투입압력은 5 barg일 수 있다. 산소투입압력이 상기 범위보다 작은 경우, 유가 금속의 침출율이 떨어질 수 있다.
- [46] 1단 가압 침출 공정(S22)에서 여액의 산도를 10g/L 이하로 조절함으로써, 원료에 함유된 불순물인 철(Fe)이 과도하게 침출되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 후단에서 별도의 철 제거 공정이 필요하지 않을 수 있다. 예를 들어, 1단 가압 침출 공정(S22)에서 액 중의 철(Fe) 농도는 1g/L 내지 3g/L의 범위를 가질 수 있다. 1단 가압 침출 공정(S22)에서 여액은 중화 공정(S26)으로 투입될 수 있으며, 잔사는 2단 가압 침출 공정(S24)으로 후속 처리될 수 있다. 1단 가압 침출 공정(S22)은 중화 공정(S26) 전단에 액 중의 산도를 낮추는 공정이므로, 중화 공정(S26)에서 중화제 투입량을 감소시킬 수 있다.
- [47] 2단 가압 침출 공정(S24)에서는 150°C 내지 250°C 범위의 온도 및 8 barg 내지 43 barg 범위의 압력 조건에서 1단 가압 침출 공정(S22)에서의 침출 잔사에 대한 침출이 수행될 수 있다. 2단 가압 침출 공정(S24)의 자연 증기 압력 및 산소 투입 압력의 조건은, 1단 가압 침출 공정(S22)의 자연 증기 압력 및 산소 투입 압력의 조건과 동일할 수 있다.

- [48] 2단 가압 침출 공정(S24)의 여액의 산도는, 1단 가압 침출 공정(S22)의 여액의 산도보다 높을 수 있다. 예를 들어, 2단 가압 침출 공정(S24)에서 여액의 산도를 50g/L 이상으로 조절함으로써, 가압 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.
- [49] 또한, 2단 가압 침출 공정(S24)에서 산도 증가에 의해 철의 침출율이 증가하므로, 액 중의 철(Fe) 농도는 5g/L 정도로 증가한다. 다만, 산도를 50g/L 이상으로 함으로써 철 성분을 선택적으로 분리할 수 있다. 이 경우, 철(Fe)은 산화철 화합물 형태로 침전되어 잔사로 제거된다. 예를 들어, 2단 가압 침출 공정(S24)의 산성 분위기에서 산소는 산화제로 사용되며, 액 중의 철은 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로 산화되며, 자로사이트 또는 산화철 형태로 침전된다.
- [50] 일 실시예에서, 2단 가압 침출 공정(S24)에서 형성된 여액은 도 1에 도시된 것과 같이 1단 가압 침출 공정(S22)으로 다시 투입될 수 있다. 이 경우, 1단 가압 침출 공정(S22)을 통해 산도가 낮아진 액이 후단의 중화 공정(S26)으로 송액되므로, 중화 공정(S26)에서 중화제인 혼합 수산화 침전물(MHP)의 투입량을 감소시킬 수 있어, 공정 비용을 절감할 수 있다.
- [51] 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 낮았다. 또한, 상압 침출법을 사용할 경우 철 성분도 함께 침출되어 후단의 철 성분 제거 공정이 추가로 필요하였다. 하지만, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 2단으로 구성된 가압 침출법을 사용함으로써 유가 금속의 침출 효율을 향상시키고, 철 성분의 선택적 침전을 통해 후단 공정이 생략될 수 있다. 따라서, 제조 비용을 감소시키고 생산성이 향상될 수 있다.
- [52] 일 실시예에서, 상기 가압 장치는 오토클레이브 설비일 수 있다. 상기 원료는 상기 오토클레이브 설비의 주입부를 통해 상기 오토클레이브 설비 내로 주입될 수 있고, 반응 후의 가압 침출액은 배출부를 통해 상기 오토클레이브 설비 외부로 배출될 수 있다. 상기 가압 침출액은 중화 공정(S26)으로 송액될 수 있다.
- [53] 일 실시예에서, 상기 가압 장치 내에 투입되는 원료의 고체 밀도는 200g/L 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 원료의 고체 밀도는 200g/L 내지 300g/L의 범위일 수 있다. 이 때, 고체 밀도는 가압 장치에 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.
- [54] 중화 공정(S26)에 가압 침출액의 pH를 조절하는 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate, MHP)과 산소가 투입될 수 있다. 혼합 수산화 침전물(MHP)은 후술할 목적물 침전 공정(S40)에서 생성된 것일 수 있다. 중화 공정(S26)으로 철은 산화철 형태로 침전될 수 있다. 중화 공정(S26)에서 pH는 2.5 내지 4.0으로

조절될 수 있고, 여액 중의 철(Fe) 농도는 100mg/L 이하로 조절될 수 있다. 중화 공정(S26)은 70°C 내지 90°C의 온도에서 3시간 이상 수행될 수 있다. 중화 공정(S26)에서 pH가 2.5 미만인 경우, 철의 침전율이 떨어지고 pH 증가를 위해 혼합 수산화 침전물(MHP)의 투입량이 증가하므로, 공정 비용이 증가할 수 있다.

[55] 가압 침출액의 산과 혼합 수산화 침전물(MHP)은 반응성이 우수하므로, 중화 공정(S26)은 상압 침출법을 이용하여도 짧은 반응 시간과 낮은 온도에서 반응할 수 있다.

[56] 중화 공정(S26)에서 발생하는 잔사는, 니켈, 코발트, 망간 등의 유가 금속의 함량이 높으므로, 상기 잔사는 도 1에 도시된 것과 같이, 1단 가압 침출 공정(S22)에 사용되는 가압 장치로 다시 투입될 수 있다. 이로써, 유가 금속의 손실율을 감소시킬 수 있다. 또한, 중화 공정(S26)을 통해 pH가 다소 상승된 침출액이 후단 공정으로 송액되므로, 후단 공정에서 pH 조절을 위한 부원료 투입량을 감소시킬 수 있다. 중화 공정(S26)의 여액인 침출액은 불순물 제거 공정(S30)으로 송액된다.

[57] 다음으로, 도 2를 참조하면, 침출액으로부터 불순물을 제거하는 불순물 제거 공정(S30) 및 혼합 수산화 침전물(MHP)을 침전하는 목적물 침전 공정(S40)을 수행할 수 있다.

[58] **불순물 제거 공정(S30)**

[59] 불순물 제거 공정(S30)은 침출액으로부터 유가 금속 이외의 불순물을 제거하는 공정이다. 불순물 제거 공정(S30)은 여러 단계들을 거쳐 수행될 수 있다. 예를 들어, 불순물 제거 공정(S30)은 순서대로 진행되는 구리 제거 공정(S31), 알루미늄 제거 공정(S32), 아연 추출 공정(S33), 마그네슘 추출 공정(S34), 및 마그네슘 제거 공정(S35) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 다만, 불순물 제거 공정(S30)의 여러 공정들의 순서는 실시예들에 따라 달라질 수 있으며, 도면에 도시된 순서에 한정되지 않는다.

[60] 구리 제거 공정(S31)은 액 중에 황화수소나트륨(NaSH)을 투입하여 액 중의 구리(Cu)를 제거하는 공정이다. 구리는 [반응식 3]과 같은 반응을 통해 황화 구리(CuS) 화합물로 침전될 수 있다. 구리 제거 공정(S31) 후 여액은 알루미늄 제거 공정(S32)으로 송액될 수 있다. 황화 구리(CuS)는 pH 1.0 이상에서 침전이 가능하다. 이를 위해, 구리 제거 공정(S31)에서 액 중의 pH는 1.0 내지 2.5로 유지될 수 있다. 일 실시예에서, 구리 제거 공정(S31)에서 액 중의 pH는 2.0 내지 2.5로 유지될 수 있다. 액 중의 pH가 1.0 미만 또는 2.0 미만인 경우, 액 중의 구리를 20mg/L 이하로 제거하기 어렵고, pH가 2.5 초과인 경우 니켈의 황산에 대한 용해도가 낮아져 니켈의 손실이 발생할 수 있다. 실시예에 따르면, 구리 제거 공정(S31)에서 액 중의 pH를 2.5로 유지할 경우, 액 중의 구리를 20mg/L 이하로 제거하면서 니켈 손실을 최소화할 수 있었다.

[61] 한편, 황화수소나트륨(NaSH)은 액 중의 pH가 급격하게 변하지 않도록 천천히 투입될 수 있다. 예를 들어, 침출액을 교반하며 황화수소나트륨(NaSH)을 1 시간

내지 2시간에 걸쳐 투입할 수 있다. 이로써, 액 중의 일부 영역에서 pH가 급격히 증가하여 니켈 손실율이 증가하는 것을 방지할 수 있다.

[62] 일 실시예에서, 황화수소나트륨(NaSH)은 1.0 당량(eq) 내지 1.5 당량(eq)으로 투입될 수 있다. 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량이 1.0 당량(eq) 미만인 경우, 구리 제거율은 98% 이하이므로 액 중의 구리를 충분히 제거하기 어렵다. 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량이 1.5 당량(eq) 초과인 경우, 니켈의 제거율이 4% 이상이므로 니켈 회수율이 떨어지고, 이는 이차전지 소재 제조를 위한 공정에 적합하지 않다. 한편, 실시예에 따르면, 구리 제거 공정(S31)에서 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량을 1.4 당량(eq)으로 하였을 때, 액 중의 구리를 20mg/L 이하로 제거하면서 니켈 손실을 최소화할 수 있었다.

[63] 60°C 내지 80°C 범위의 반응 온도에서 3시간 이상으로 구리 제거 공정(S31)을 수행하여, 여액 중의 니켈 침전은 줄이고, 구리만 선택적 침전을 통해 분리할 수 있다. 황화수소나트륨은 30 wt.% 내지 70 wt. %의 농도를 갖는 제품을 사용할 수 있다.

[64] [반응식 3]

[65] $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NaSH} = 2\text{CuS} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

[66] 알루미늄 제거 공정(S32)은 액 중에 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 액 중의 알루미늄(Al)을 제거하는 공정이다. 알루미늄은 [반응식 4]와 같은 반응을 통해 수산화 알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$) 화합물로 침전될 수 있다. 알루미늄 제거 공정(S32) 후 여액은 아연 추출 공정(S33)으로 송액될 수 있다. pH가 6.0 이상이면 액 중의 니켈(Ni)이 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 화합물로 침전되어 니켈의 손실율이 증가하므로, 알루미늄 제거 공정(S32)에서 액 중의 pH는 6.0 이하, 바람직하게는 4.0 이하로 유지할 수 있다. 80°C 내지 90°C 범위의 반응 온도에서 8시간 이하로 알루미늄 제거 공정(S32)을 수행하여, 여액 중의 니켈 침전은 줄이고, 알루미늄만 선택적 침전을 통해 분리할 수 있다. 투입되는 수산화나트륨(NaOH)은 100g/L 내지 150g/L 범위의 농도를 가질 수 있다. 수산화나트륨(NaOH)의 투입 농도가 100g/L 이하인 경우, 액량의 증가로 인하여 공정의 효율 저하 및 전체 공정의 액량이 증가하게 되어 설비의 규모가 커지게 된다. 이 경우, 초기 투자비가 증가하므로 공정의 효율 및 경제성 측면에서 바람직하지 않다.

[67] [반응식 4]

[68] $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

[69] 1단 용매 추출 공정인 아연 추출 공정(S33)은 pH 2.0에서 용매 추출제인 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)를 투입하는 공정이고, 2단 용매 추출 공정인 마그네슘 추출 공정(S34)은 pH 3.5에서 용매 추출제(D2EHPA)를 투입하는 공정이다. 1단 용매 추출 공정에서 생성된 수용액은 2단 용매 추출 공정으로 투입될 수 있다. 아연 및 마그네슘은 [반응식 5]와 같은 반응을 통해 유기용제로

선택적으로 분리될 수 있다. 아연 추출 공정(S33)과 마그네슘 추출 공정(S34)은 각각, 30°C 내지 50°C 범위의 온도에서 20분 이상 수행될 수 있다.

- [70] 1단 용매 추출 공정에서 아연이 전량 추출되고, 망간도 63% 정도 추출된다. 1단 용매 추출 공정에서 나온 수용액을 2단 용매 추출 공정으로 투입한다. 2단 용매 추출 공정에서 마그네슘은 40% 이상 추출되고, 망간은 90% 이상 추출된다. 2단 용매 추출 공정에서 나온 수용액은 니켈, 코발트, 마그네슘을 함유하고 있으며, 망간은 소량 함유하고 있다.
- [71] 1단 용매 추출 공정에서 아연을 추출하기 위한 pH의 바람직한 범위는 1.5 내지 2.5일 수 있다. 2단 용매 추출 공정에서 마그네슘을 추출하기 위한 pH의 바람직한 범위는 3.0 내지 4.0일 수 있다. 2단 용매 추출 공정에서 pH가 3.0보다 작은 경우 마그네슘 추출율이 감소하여 후단 공정에서 마그네슘을 추가적으로 제거하기 위해 투입되는 불화나트륨(NaF)의 투입량이 증가할 수 있다. 2단 용매 추출 공정에서 pH가 4.0보다 큰 경우, 니켈과 코발트 추출율이 증가하여 니켈과 코발트 손실율이 증가할 수 있다.
- [72] [반응식 5]
- [73] $2HR(org.) + MeSO_4(aq.) = MeR_2(org.) + H_2SO_4(aq.)$ (R = organic solvent, Me = Zn 또는 Mg)
- [74] 1단 용매 추출 공정의 추출 후 제1 유기 용제에 대하여 스크러빙(scrubbing) 공정 및 스트리핑(stripping) 공정을 차례로 수행할 수 있다.
- [75] 스크러빙 공정에서, 아연 침출액을 투입하여 니켈 및 코발트를 회수할 수 있다. 상기 아연 침출액은 아연 제련 공정에서 제조된 액일 수 있다. 예를 들어, 상기 아연 침출액은 아연 제련 공정에서 소광을 황산에 침출시켜 얻은 액일 수 있다. 아연은 D2EHPA에 대하여 니켈, 코발트, 마그네슘, 구리 및 망간 등 보다 반응성이 더 우수하므로, 스크러빙 공정을 수행하면 니켈 및 코발트가 수용액 내로 회수될 수 있다. 이렇게 회수된 니켈 및 코발트를 포함하는 수용액은 다시 침출 공정(S20), 예컨대 1단 가압 침출 공정(S22)이 수행되는 가압 장치 내로 투입될 수 있다. 따라서, 니켈 및 코발트의 손실율을 줄일 수 있다. 또한 이렇게 회수된 수용액에는, 마그네슘, 구리 및 망간도 포함될 수 있다.
- [76] 스트리핑 공정에서 황산을 투입하여 제1 유기 용제 내의 D2EHPA로부터 아연을 분리하고, 재생성되어 회수된 D2EHPA는 다시 1단, 2단 용매 추출 공정에 사용될 수 있다. 따라서, D2EHPA의 리사이클링이 가능하여 공정 비용을 줄일 수 있다. 스트리핑 공정은 황산과 로딩된 제1 유기 용제를 반응시켜 수소 이온이 유기 용제로 로딩되고, 로딩되어 있던 불순물인 아연 등이 수용액으로 회수되는 공정이다.
- [77] 2단 용매 추출 공정의 추출 후 제2 유기 용제에 대하여 스트리핑 공정을 수행할 수 있다. 제2 유기 용제에 대한 스트리핑 공정은, 황산을 투입하여 제2 유기 용제 내의 D2EHPA로부터 니켈을 수용액 내로 분리하는 단계 및 상기 수용액 내로 분리된 니켈을 침출시키는 선택적 니켈 침출(Selective Nickel Precipitation) 공정을

수행하는 단계를 포함할 수 있다. 선택적 니켈 침출 공정은 중화제를 투입하여 pH를 7.5까지 올려 니켈을 니켈수산화물($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 형태로 침전시키는 공정일 수 있다. 선택적 니켈 침출 공정의 잔사는 침출 공정(S20)에 투입될 수 있다. 따라서, 니켈의 손실율을 줄일 수 있다.

- [78] 한편, 용매 추출 공정을 한 개의 단으로만 수행할 경우, 아연, 마그네슘, 및 미량의 니켈이 스트리핑 액으로 분배된다. 여기서, 선택적 니켈 침출 공정을 수행하면, 아연과 니켈이 함께 침전된다. 이에 따라 아연을 선택적으로 제거하는 공정이 별도로 수행되지 않는다면 아연은 계속해서 축적되므로, 니켈을 효율적으로 회수하기 어렵다. 다시 말해, 용매 추출 공정을 한 개의 단으로 수행하는 경우보다, 2단으로 수행할 경우 아연과 마그네슘을 선택적으로 제거할 수 있고, 이로써 니켈 회수의 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [79] 일 실시예에서, 유기용제(O)와 수용액(A)의 비율은 액 중의 추출할 성분의 농도에 따라 조절할 수 있다. 예를 들어, 유기용제(O)와 수용액(A)의 비율(O:A)은 0.5:1 내지 2:1의 범위일 수 있다. 예를 들어, O:A는 1:1로 할 수 있다. 이 경우, 액 중의 아연 농도는 2mg/L까지 제거할 수 있었다.
- [80] 일 실시예에서, 상기 2단 용매 추출 공정에서, 아연을 선택적으로 분리할 수 있고, 마그네슘은 40% 이상 선택적으로 분리할 수 있다. 상기 2단 용매 추출 공정에서 망간은 90% 이상 선택적으로 분리할 수 있다.
- [81] 일 실시예에서, D2EHPA는 30 wt.% 내지 40 wt.%의 농도를 가질 수 있고, 나머지 60 wt.% 내지 70 wt.%는 등유로서, 예를 들어 케로신(kerosin) 또는 Escaid 110을 사용할 수 있다. D2EHPA의 농도가 40 wt.% 초과인 경우, 유기 용제의 점성이 높아 액의 유동성을 감소시키므로, 배관 및 수용액의 송액, 액 교환이 힘들어질 수 있다.
- [82] 마그네슘 제거 공정(S35)은 마그네슘 추출 공정(S34) 이후에 액 중에 잔존하는 마그네슘을 추가적으로 제거하기 위해 수행될 수 있다. 마그네슘 제거 공정(S35) 후 여액은 목적물 침전 공정(S40)으로 송액될 수 있다. 수용액 중에 존재하는 마그네슘은 앞단의 마그네슘 추출 공정(S34)에서 절반 가량 제거되나, 잔존하는 절반 가량의 마그네슘은 추가적인 공정을 통해 제거될 필요가 있다. 예를 들어, 마그네슘 제거 공정(S35)은 액 중에 불화나트륨(NaF)을 투입하여 액 중에 잔존하는 마그네슘을 제거하는 공정이다. 마그네슘 제거 공정(S35)에서 pH 상승을 위해 탄산나트륨(Na_2CO_3)이 투입될 수 있다. 마그네슘은 [반응식 6]과 같은 반응을 통해 불화마그네슘으로 침전될 수 있다. 마그네슘 제거 공정(S35)에서 액 중의 마그네슘은 2mg/L까지 제거될 수 있다. 마그네슘 제거 공정(S35)에서 액 중의 pH는 5.2 내지 6.2로 조절될 수 있다. 50°C 내지 70°C 범위의 반응 온도에서 3시간 이상 마그네슘 제거 공정(S35)을 수행하여, 여액 중의 니켈 침전은 줄이고, 마그네슘만 선택적 침전을 통해 분리할 수 있다.
- [83] [반응식 6]
- [84] $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaF} = \text{MgF}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

- [85] 일 실시예에서, 불화나트륨은 1.4당량(eq) 이상으로 투입될 수 있다. 실시예에 따르면, 불화나트륨을 1당량(eq)으로 투입시에는 마그네슘을 2mg/L 이하로 제거하기 어려웠으나, 1.4당량(eq)으로 투입시 마그네슘을 2mg/L 이하로 제거할 수 있었다. 즉, 2단 용매 추출 공정이 없는 경우에 마그네슘 전량 제거를 위해 적어도 2.0당량(eq)의 불화나트륨 투입이 필요하였으나, 실시예에 따르면, 1.4당량(eq)의 불화나트륨 투입으로 액 중의 마그네슘을 1.7mg/L까지 줄일 수 있다. 일 실시예에서, 마그네슘 제거 공정(S35)에서 불화나트륨의 투입량은 2.0당량(eq) 미만인, 1.0당량(eq) 내지 1.5당량(eq)의 범위일 수 있다.
- [86] **목적물 침전 공정(S40)**
- [87] 목적물 침전 공정(S40)에서 불순물 제거 공정(S30) 이후의 여액에 중화제로서 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 투입할 수 있다. 불순물 제거 후에, 목적물 침전 공정(S40)에서, 니켈, 코발트 및 망간을 혼합 수산화 침전물로 침전하므로, 니켈, 코발트 및 망간을 선택적으로 추출하기 위해 사용하던 용매 추출제를 사용할 필요가 없다. 니켈, 코발트 및 망간은 [반응식 7]과 같은 반응을 통해 혼합 수산화 침전물로 침전할 수 있다. 목적물 침전 공정(S40)은 9.0 내지 10.0 범위의 pH 및 80°C 내지 90°C 범위의 온도 조건에서, 4시간 이상 수행될 수 있다.
- [88] 목적물 침전 공정(S40)을 통해 니켈, 코발트 및 망간을 회수할 수 있으므로, 폭발 및 화재의 위험이 있으며 고가인 유기용제의 사용량을 줄일 수 있다. 따라서, 작업 안정성 및 생산성을 향상시키고 제조 비용이 절감될 수 있다.
- [89] [반응식 7]
- [90] $3\text{MeSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MeCO}_3\cdot 2\text{Me}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$ (Me = Ni, Co, 또는 Mn)
- [91] 한편, 혼합 수산화 침전물에는 나트륨(Na)이 소량 존재하므로, 후단에서 순수를 이용한 2단 수세 공정을 사용하여 나트륨(Na)을 제거할 수 있다. 여기에서, 2단 수세 공정 중에 발생된 여액은 중화제인 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 제조하는데 재사용되므로, 제조 비용을 절감할 수 있다.
- [92] 다음으로, 도 3을 참조하면, 혼합 수산화 침전물(MHP)을 산에 용해하는 용해 공정(S50) 및 미량 불순물을 제거하는 후단 불순물 제거 공정(S60)을 수행할 수 있다.
- [93] **용해 공정(S50)**
- [94] 용해 공정(S50)에서, 순수에 150g/L 내지 200g/L 산도로 황산을 혼합한 용액에, 혼합 수산화 침전물(MHP)을 투입할 수 있다. 혼합 수산화 침전물에 함유된 니켈, 코발트, 망간, 및 미량 불순물이 황산 용액에 용해될 수 있다. pH가 2.0이 될 때까지, 황산 수용액과 혼합 수산화 침전물(MHP)을 반응시킨다. 일 실시예에서, 용해 공정(S50)에서 용해율을 향상시키기 위하여 과산화수소(H_2O_2)를 투입할 수 있다. 용해 공정(S50)에서 1.0 내지 3.0 범위의 pH 및 50°C 내지 70°C 범위의 온도 조건으로 4시간 이상 반응이 진행될 수 있다.

[95] 후단 불순물 제거 공정(S60)

[96] 용해 공정(S50)의 여액은 고품위 니켈, 코발트, 망간 수용액이지만, 불순물이 1mg/L 내지 20mg/L의 범위로 소량 존재한다. 따라서, 이를 제거하기 위하여, 앞단의 불순물 제거 공정(S30)과 다른 후단 불순물 제거 공정(S60)을 추가적으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 후단 불순물 제거 공정(S60)은 구리 제거 공정(S62)과 알루미늄/철 제거 공정(S64)을 포함할 수 있다. 구리 제거 공정(S62)은 pH 2.0에서 황화수소나트륨(NaSH)을 투입하는 공정이다. 알루미늄/철 제거 공정(S64)은 pH 5.0에서 수산화나트륨(NaOH)을 투입하는 공정이다. 일 실시예에서, 수산화나트륨을 투입하여 액 중의 규소(Si)도 제거할 수 있다. 후단 불순물 제거 공정(S60)을 통해 최종적으로 불순물이 제거된 니켈코발트망간 수용액이 제조될 수 있으며, 제조된 니켈코발트망간 수용액은 이차전지 양극 활물질 제조를 위한 전구체 공장에 사용될 수 있다.

[97] 실험예

[98] (1) 실험에 사용된 니켈 정광의 품위

[99] [표1]

	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	Al(%)	Cu(%)	Mn(%)	Zn(%)	S(%)
A	13.0	0.3	28.7	3.8	0.4	0.7	0.02	0.02	25.7
B	13.7	0.4	40.2	0.5	0.4	0.7	0.01	0.01	25.7
C	14.0	0.3	29.6	3.1	0.4	4.5	0.03	0.01	25.7
D	7.8	0.5	40.1	0.4	0.6	4.9	0.01	0.04	25.7
E	29.7	0.1	5.5	14.1	0.2	0.1	0.05	0.01	11.2

[100] (2) 상압 조건에서 니켈 황화광과 니켈 산화광의 침출율 비교

[101] 상압 조건에서 니켈 황화광과 니켈 산화광의 침출율을 비교하기 위해, [표 1]의 A 내지 D 정광을 혼합하여 배소 공정을 수행하고, 니켈 황화광과 니켈 산화광을 각각 황산 용액에 침출한 결과를 [표 2] 및 [표 3]에 나타내었다. [표 2]는 초기 산도가 150g/L인 경우 각 성분의 침출율(%)을 나타내며, [표 3]은 초기 산도가 200g/L인 경우 각 성분의 침출율(%)을 나타낸다.

[102] 반응시간은 18시간이었으며, 온도는 95°C 내지 98°C로 유지하였으며, 투입된 정광의 고체 밀도는 150g/L로 유지하였다.

[103] [표 1]의 E 정광은 황(S)의 함량이 11.2% 이므로, 배소 공정을 수행하기 어렵고, 배소 공정을 진행하더라도 A 내지 D 정광처럼 황산 제조에 사용 가능한 부원료를 얻기 어렵기 때문에, 본 실험에 적합하지 않았다.

[104] 또한, 침출시 산소 투입 여부에 따른 반응 효율도 비교하였다. 아래 실험예에서 초기 산도는 본 발명의 일 실시예에서 1단 가압 침출 공정(S22)의 산도에 대응할 수 있다. 한편, [표 2] 및 [표 3]의 실험예를 참고하면, 상압 조건에서 초기 산도를

더 높더라도 가압 조건에서 침출율 (아래 [표 4], [표 5], [표 6] 참조)보다 침출율을 향상시키기는 어렵다.

[105] [표2]

	산소 투입				산소 미투입			
	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)
황화광	55.6	47.5	74.7	94.0	11.9	4.8	57.3	99.9
산화광	53.8	66.6	41.4	91.9	42.5	63.5	45.0	91.9

[106] [표3]

	산소 투입				산소 미투입			
	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)
황화광	56.4	50.1	66.9	95.5	18.0	14.5	52.6	91.4
산화광	56.2	72.0	54.4	92.0	52.6	70.2	54.6	96.5

[107] (3) 가압 조건에서 니켈 황화광과 니켈 산화광의 침출율 비교

[108] 가압 조건에서 오토클레이브 설비 내에 니켈 황화광과 니켈 산화광을 각각 투입하여 침출율을 비교한 결과를 [표 4]에 나타내었다. 반응시간은 3시간이었으며, 온도는 200°C로 실시하였으며, 투입된 정광의 고체 밀도는 150g/L로 유지하였다. 초기 산도는 200g/L이었다. 또한, 침출시 산소 투입 여부에 따른 반응 효율도 비교하였다.

[109] [표 4]의 실험예를 참고하면, 니켈 산화광의 투입 시, 산소를 미투입한 경우보다 산소를 투입한 경우 철의 침출율이 상당히 감소하였다. 산소가 투입됨에 따라 철이 고온 가압 조건에서 자로사이트 및 산화철 형태로 침전되므로 철이 액 중에 침출되지 않아 철의 침출율이 낮게 측정된 것으로 확인된다.

[110] [표4]

	산소 투입(14barg+6barg(O ₂))				산소 미투입(14barg)			
	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)
황화광	95.4	96.8	83.2	99.4	59.0	39.7	46.1	90.1
산화광	94.7	97.5	27.7	97.4	96.6	96.0	88.4	97.3

[111] (4) 가압 조건에서 초기 산도, 압력, 및 온도에 따른 침출율 비교

[112] 가압 조건에서 니켈 산화광을 이용하여 침출하되, 초기 산도, 압력, 및 온도 조건을 달리하여 가압 침출을 수행한 결과를 [표 5] 및 [표 6]에 나타내었다. [표 5]는 220°C의 온도와 22barg+5barg(O₂)의 압력 조건에서, 초기 산도에 따른 각 성분의 침출율을 나타낸다. [표 6]은 240°C의 온도와 32barg+5barg(O₂)의 압력 조건에서, 초기 산도에 따른 각 성분의 침출율을 나타낸다. 산소는 5barg의 투입압력으로 가압 장치 내에 투입되었다. 최종액 중의 산도는 50g/L 내지 60g/L로 조절하였다.

- [113] [표 5] 및 [표 6]의 실험예를 참고하면, 서로 다른 압력 조건에서 초기 산도에 따른 침출율을 비교한 결과, 압력이 더 높은 경우 각 성분들의 침출율이 증가한 것을 알 수 있다. 한편, 초기 산도가 더 높은 경우 니켈, 코발트 등과 함께 철의 침출율도 증가하므로, 후단에서 철 제거를 위한 별도의 공정이 필요할 수 있기 때문에, 초기 산도는 적절히 조절될 필요가 있다.

- [114] [표5]

	초기 산도 110g/L				초기 산도 120g/L			
	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)
산화광	97.8	94.4	8.3	98.1	96.6	93.0	12.5	97.8

- [115] [표6]

	초기 산도 110g/L				초기 산도 120g/L			
	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)
산화광	98.4	97.3	9.9	98.4	99.3	98.5	12.5	98.8

- [116] (5) 중화 공정에서 투입 중화제의 종류에 따른 반응 효율 비교

- [117] 85°C의 온도에서 산소를 60NL/hr로 투입하며 중화 공정인 중성 침출을 수행한 결과를 [표 7] 및 [표 8]에 나타내었다. [표 7]은 중화제로 니켈 산화광을 사용할 경우, 반응 시간에 따른 각 성분의 침출율 및 산도를 나타낸다. [표 8]은 중화제로 혼합 수산화 침전물을 사용할 경우, 반응 시간에 따른 각 성분의 침출율 및 산도를 나타낸다. 중화제로서 니켈 산화광을 사용하거나, 또는 혼합 수산화 침전물(MHP)을 사용하였다. 여액 중의 산도 및 pH를 측정하여 중화제의 적합성을 검토하였다.

- [118] [표 7] 및 [표 8]의 실험예를 참고하면, 중화제로 니켈 산화광을 사용할 경우보다 혼합 수산화 침전물(MHP)을 사용할 경우, 중화 공정 시간을 단축할 수 있고, 철을 더욱 효과적으로 제거할 수 있었다.

- [119] [표 8]에서, 철의 침출율이 음의 값을 갖는 것은, 철이 침전되는 것을 의미한다.

- [120] [표7]

	반응 시간 10hr					반응 시간 20hr				
	Ni(%)	Fe(%)	Cu(%)	Mg(%)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Ni(%)	Fe(%)	Cu(%)	Mg(%)	H ₂ SO ₄ (g/L)
산화광	24.8	3.03	42.1	38.3	32.0	47.7	6.18	75.2	87.1	11.0

- [121] [표8]

	반응 시간 1hr					반응 시간 3hr				
	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Ni(%)	Co(%)	Fe(%)	Mg(%)	pH

MHP	43.5	48.4	-42.7	54.1	16.0	98.8	98.8	-99.9	98.4	2.5
-----	------	------	-------	------	------	------	------	-------	------	-----

[122] (6) 황화수소나트륨(NaSH) 투입 당량(eq)에 따른 니켈, 코발트, 구리의 제거율(%)

[123] 황화수소나트륨(NaSH) 투입량의 최적 조건을 검토하기 위하여, 액 중의 구리 농도 대비하여 1.2eq, 1.3eq, 1.5eq를 각각 투입하였을 때의 구리 제거율을 비교한 결과를 [표 9]에 나타내었다. 또한, pH에 따른 구리 제거율 및 니켈 손실율에 대해서 비교한 결과를 [표 10]에 나타내었다. [표 9]는 황화수소나트륨(NaSH)의 투입 당량(eq)에 따른 니켈, 코발트 및 구리의 제거율(%)을 나타낸다. [표 8]은 pH에 따른 액 중의 니켈, 코발트, 구리 및 마그네슘의 제거율(%)을 나타낸다. 70°C에서 3 시간 반응을 진행하였다.

[124] [표 9] 및 [표 10]의 실험예를 참고하면, 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량과 pH가 증가할수록 구리 제거율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 실시예에 따르면, pH 2.5에서 황화수소나트륨(NaSH)의 투입량을 1.4 당량(eq)으로 하였을 때, 액 중의 구리를 20mg/L 이하로 제거하면서 니켈 손실을 최소화할 수 있었다.

[125] [표9]

	1.2eq			1.3eq			1.5eq		
	Ni(%)	Co(%)	Cu(%)	Ni(%)	Co(%)	Cu(%)	Ni(%)	Co(%)	Cu(%)
제거율	1.38	2.94	98.7	2.13	5.41	99.4	4.92	7.18	100.0

[126] [표10]

	pH 1.5				pH 2.0				pH 2.5			
	Ni(%)	Co(%)	Cu(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Cu(%)	Mg(%)	Ni(%)	Co(%)	Cu(%)	Mg(%)
제거율	2.74	4.20	99.7	0.81	3.12	4.84	99.8	1.01	3.90	5.65	99.9	1.20

[127] (7) D2EHPA를 이용한 아연 추출법에서 최적 pH 비교

[128] pH 1.6, 1.8, 2.0에서 각각 불순물의 제거율을 비교한 결과를 [표 11]에 나타내었다. 40°C에서 20분 동안 반응을 진행하였으며, 유기 용제와 수용액을 교반한 뒤 수용액을 분리하기 위해서 20분간 교반을 하지 않고 유지하여 액 중의 불순물 로딩률을 비교하였다.

[129] [표 11]의 실험예를 참고하면, D2EHPA의 투입 시 pH 1.6 내지 2.0의 범위에서 아연 로딩률이 99.6% 이상이었으며, 실시예에 따르면, pH 2.0 조건에서 유기용제(O)와 수용액(A)의 비율을 1:1로 하였을 때, 액 중의 아연 농도를 2mg/L까지 제거할 수 있었다.

[130] [표11]

	pH 1.6	pH 1.8	pH 2.0
--	--------	--------	--------

	Ni((%))	Mg (%)	Mn (%)	Zn((%))	Ni((%))	Mg (%)	Mn (%)	Zn((%))	Ni((%))	Mg (%)	Mn (%)	Zn((%))
로 딩률	0.17	4.49	44.8	99.6	0.17	6.83	52.4	99.7	0.47	8.72	63.3	99.6

[131] (8) D2EHPA를 이용한 마그네슘 추출법에서 최적 pH 비교

[132] pH 3.0, 3.5, 3.8에서 각각 불순물의 제거율을 비교한 결과를 [표 12]에 나타내었다. 40°C에서 20분 동안 반응을 진행하였으며, 유기 용제와 수용액을 교반한 뒤 수용액을 분리하기 위해서 20분간 교반을 하지 않고 유지하여 액 중의 불순물 로딩률을 비교하였다.

[133] [표 12]의 실험예를 참고하면, D2EHPA의 투입 시 pH 3.0 내지 3.8의 범위에서 마그네슘의 로딩률이 40% 이상이었다.

[134] [표12]

	pH 3.0				pH 3.5				pH 3.8			
	Ni((%))	Co (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni((%))	Co (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni((%))	Co (%)	Mg (%)	Mn (%)
로 딩률	5.3	19.4	43.1	93.7	10.4	36.9	43.0	96.7	14.3	42.1	43.3	96.5

[135] (9) 불화나트륨(NaF) 투입량에 따른 불순물 제거율(%)

[136] 불화나트륨(NaF)의 최적 투입량을 검토하기 위하여, 마그네슘 대비 불화나트륨의 투입량에 따른 성분 제거율을 비교한 결과를 [표 13]에 나타내었다. pH 5.2와 60°C에서 3시간 동안 반응을 진행하였다.

[137] [표 13]의 실험예를 참고하면, 불화나트륨(NaF)의 최적 투입량은 1.5 당량(eq)임을 알 수 있다.

[138] [표13]

	NaF 1.0eq 투입			NaF 1.2eq 투입			NaF 1.5eq 투입		
	Ni(%)	Mg(%)	Mn(%)	Ni(%)	Mg(%)	Mn(%)	Ni(%)	Mg(%)	Mn(%)
제 거율	0.25	92.1	1.10	0.60	98.9	1.92	1.30	99.8	2.77

[139] (10) 불화나트륨(NaF) 1.5당량(eq) 투입 경우의 pH에 따른 성분 제거율(%)

[140] 불화나트륨의 최적 pH 조건을 검토하기 위하여, 액 중의 pH 조건에 따른 성분 제거율 결과를 [표 14]에 나타내었다. pH 4.2, 5.2, 6.2에서 60°C에서 3시간 동안 반응을 진행하였다.

[141] [표 14]의 실험예를 참고하면, 불화나트륨(NaF)의 1.5당량(eq) 투입 시 최적 pH는 5.2 내지 6.2의 범위임을 알 수 있다.

[142] [표14]

	pH 4.2			pH 5.2			pH 6.2		
	Ni(%)	Mg(%)	Mn(%)	Ni(%)	Mg(%)	Mn(%)	Ni(%)	Mg(%)	Mn(%)
제거율	0.81	95.1	1.82	1.30	99.8	2.77	5.8	100.0	6.12

- [143] 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.
- [144] 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] 원료를 가압 침출하여 니켈, 코발트, 망간, 및 불순물을 포함하는 침출액을 형성하는 가압 침출 공정을 포함하는 침출 공정;
 상기 침출액 내의 상기 불순물을 제거하는 불순물 제거 공정;
 상기 불순물이 제거된 여액에 중화제를 투입하여, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate)을 침전하는 목적물 침전 공정; 및
 상기 혼합 수산화 침전물을 산에 용해하는 용해 공정을 포함하고,
 상기 가압 침출 공정은 1단 가압 침출 공정 및 상기 1단 가압 침출 공정의 산도보다 높은 산도로 상기 1단 가압 침출 공정의 잔사를 가압 침출하는 2단 가압 침출 공정을 포함하고,
 상기 불순물 제거 공정은, 제1 용매 추출제를 투입하여 상기 불순물 내의 아연을 선택적으로 추출하는 1단 용매 추출 공정 및 제2 용매 추출제를 투입하여 상기 불순물 내의 마그네슘을 선택적으로 추출하는 2단 용매 추출 공정을 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 2단 가압 침출 공정의 여액은, 상기 1단 가압 침출 공정으로 송액되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 가압 침출 공정은 150°C 내지 200°C 범위의 온도와 8 barg 내지 43 barg 범위의 압력 조건에서 수행되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 1단 가압 침출 공정의 여액의 산도는 10g/L 이하이고,
 상기 2단 가압 침출 공정의 여액의 산도는 50g/L 이상인, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 가압 침출 공정에서 산소가 2 barg 내지 8 barg 범위의 압력을 갖도록 가압 장치 내로 투입되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 침출 공정은, 상기 혼합 수산화 침전물을 투입하여 pH를 조절하는 중화 공정을 더 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 중화 공정의 여액 중의 철은 산화철 화합물 형태로 침전하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.

- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 중화 공정에서 pH는 2.5 내지 4.0으로 조절되고, 철 농도는 100mg/L 이하인, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 중화 공정에서 발생하는 잔사는 상기 1단 가압 침출 공정으로 투입되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제1 용매 추출제 및 상기 제2 용매 추출제는 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)인, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 불순물 제거 공정은, 구리 제거 공정, 알루미늄 제거 공정, 및 마그네슘 제거 공정을 더 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 구리 제거 공정은, 황화수소나트륨(NaSH)을 투입하여 상기 구리를 침전시키는 단계를 포함하고,
상기 알루미늄 제거 공정은, 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 상기 알루미늄을 침전시키는 단계를 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 마그네슘 제거 공정은, 상기 2단 용매 추출 공정 이후에, 불화나트륨(NaF)을 투입하여 마그네슘을 추가적으로 제거하는 단계를 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 불화나트륨은 1.4당량(eq) 이상으로 투입되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 목적물 침전 공정에서, 중화제 투입에 의해 pH가 9.0 내지 10.0 범위로 조절되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 침출 공정 이전에, 상기 원료를 준비하는 원료 준비 공정을 더 포함하고,
상기 원료 준비 공정은 니켈 황화광으로부터 니켈 산화광을 형성하는 배소 공정을 포함하는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,

상기 배소 공정에서 제조된 이산화황을 이용하여 황산을 제조하고, 상기 황산은 상기 침출 공정의 모액으로 사용되는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액 제조 방법.