

명세서

발명의 명칭: 니켈 캐소드로부터 이차전지용 황산니켈 용액의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈 캐소드(Cathode)로부터 이차전지용 황산니켈(Nickel Sulfate) 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] IT 산업, 전기차, 에너지 저장 장치(ESS) 시장이 발전하면서 이차전지의 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 이차전지의 양극재의 원료로 사용되는 황산니켈의 수요도 같이 증가하고 있다.
- [3] 종래에는 니켈 정광, 니켈을 함유한 Mixed Hydroxide Precipitates(MHP) Cake 등의 원료를 사용하여 침출 및 불순물 정제 공정을 거쳐 황산니켈 용액을 제조하였다. 그런데, 상압 조건에서 산소 기체 혹은 오존을 산화제로 투입하는 방식으로 니켈 함유 원료를 침출하여 황산니켈 용액을 제조하는 경우, 침출 효율이 떨어진다는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명의 목적은, 황산과 산소 기체 및/또는 질소 기체만을 투입하면서도 침출 효율이 높은, 황산니켈 용액을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명에 따른 일 실시예에 의하면, 니켈 캐소드를 고온 고압에서 황산에 침출하는 침출 공정, 상기 침출 단계에서의 침출액을 중화하는 중화 공정, 상기 중화 단계에서의 중화액을 여과하여 여과액을 제조하는 여과 공정을 포함하는 황산니켈 용액의 제조 방법을 제공한다.
- [6] 본 발명에 따른 일 실시예에 의하면, 상기 침출 공정은 산소 기체를 투입하는 것을 특징으로 한다.
- [7] 본 발명에 따른 일 실시예에 의하면, 상기 침출 공정은 질소 기체를 투입하는 것을 특징으로 한다.
- [8] 본 발명에 따른 일 실시예에 의하면, 상기 침출 공정은 170~200°C 에서 행해지는 것을 특징으로 한다.
- [9] 본 발명에 따른 일 실시예에 의하면, 상기 중화 공정은 니켈 파우더를 투입하는 것을 특징으로 한다.
- [10] 본 발명에 따른 일 실시예에 의하면, 상기 중화 공정 후의 중화액 내의 니켈 농도가 120~140g/L인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따르면, 고온, 고압하에서 산소 기체 및/또는 질소 기체 투입만으로 높은 침출 효율을 나타내는 황산니켈 용액을 제조하는 방법을 제공한다.
- [12] 본 발명에 따르면, 고온, 고압하에서 질소 기체 투입으로 더욱 안전하고 효율적인 황산니켈 용액을 제조하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 니켈 캐소드로부터 이차전지용 황산니켈을 제조하는 공정을 나타내는 순서도이다.
- [14] 도 2는 침출 공정 후 각 실시예 및 비교예의 Ni 용해율을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

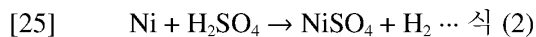
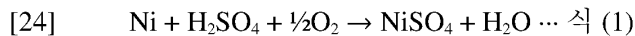
- [15] 본 개시의 실시예들은 본 개시의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것이다. 본 개시에 따른 권리범위가 이하에 제시되는 실시예들이나 이들 실시예들에 대한 구체적 설명으로 한정되는 것은 아니다.
- [16] 본 발명의 니켈 캐소드로부터 이차전지용 황산니켈을 제조하는 방법은 고온, 고압하에서 니켈 캐소드에 물, 황산(H_2SO_4) 및 산소 기체(O_2) 및/또는 질소 기체(N_2)를 투입하는 침출 공정을 포함한다.
- [17] 본 발명의 니켈 캐소드로부터 이차전지용 황산니켈을 제조하는 방법은 침출액에 니켈 파우더(Ni Powder)를 투입하는 중화 공정을 포함한다.
- [18] 본 발명의 니켈 캐소드로부터 이차전지용 황산니켈을 제조하는 방법은 중화액을 여과하여 여과액 및 케이크로 분리하는 여과 공정을 포함한다.
- [19] 이하, 도 1을 참조하여 본발명의 제조 공정을 상세하게 설명한다.

[20] 침출 공정(S100)

- [21] 침출 공정(S100)은 오토클레이브(Autoclave)에 니켈 캐소드를 침출시키기에 적당한 크기로 절단하여 목표 니켈 농도 대비 약 2당량 투입 후, 황산 약 1당량, 산소 기체 및/또는 질소 기체 투입 조건에서 $170^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 의 온도에서 8.5bar ~ 16bar의 압력에서 5~24시간 반응시키는 공정이다. 니켈 캐소드는 예를 들면 2~10cm의 크기로 절단하여 투입할 수 있다. 여기서 목표 니켈 농도란, 후술하는 중화 공정(S200)을 거친 후의 중화액 내의 니켈 농도일 수 있다. 이와 같은 목표 니켈 농도는 니켈의 용해도 및 온도에 따른 결정화를 고려하여 적절한 목표 농도로 설정할 수 있다. 중화 후 니켈 농도가 120g/L보다 작으면 후속 공정인 결정화 과정에서 효율이 떨어지고, 140g/L보다 크면 용액의 온도가 떨어질 경우 중화 과정에서 니켈이 결정화되어 버릴 수 있으므로 이는 여과시 손실이 되기 때문에, 바람직하게는 목표 니켈 농도는 120~140g/L일 수 있다. 침출 공정(S100)을 진행할 때 $170^{\circ}C$ 미만에서 반응시킬 경우 니켈의 용해도가 낮아 효율이 낮아지고, $200^{\circ}C$ 초과인 경우 용해율의 큰 상승이 없다. 따라서, 바람직하게는 침출 공정(S100)은 $170^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 의 온도에서 행해질 수 있다.
- [22] 본 발명에 따른 일 실시예에서 목표 니켈 농도가 120g/L인 경우, 니켈 캐소드를 2~10cm의 크기로 절단하여 2당량(240g/L) 투입하고, 황산 1당량(200g/L)

을 투입할 수 있다. 그 후, 170°C~180°C의 온도에서 산소 기체를 투입하거나, 180°C~200°C의 온도에서 질소 기체를 투입하여 침출 공정(S100)을 진행할 수 있다.

- [23] 산소 기체를 투입하는 경우, 투입된 니켈은 황산과 반응하여 황산니켈이 되고 수소 이온은 산소 기체와 반응하여 물이 생성되는 반응이 일어날 수 있다. 이때, 수소 기체가 발생하는 반응도 동시에 일어날 수 있다. 산소 기체를 투입하면, 산소 기체가 산화제 역할을 하여, 질소 기체를 투입한 경우 대비 니켈 침출 효율이 높을 수 있다. 산소 기체를 투입하는 경우의 반응식은 아래 식 (1) 및 식 (2)와 같다.



- [26] 질소 기체를 투입하는 경우, 투입된 니켈은 황산과 반응하여 황산니켈이 되고, 수소 기체가 발생하는 반응이 일어날 수 있다. 다만, 이 경우 질소 기체는 불활성 기체로 반응성이 매우 낮으므로 질소 기체와 수소 기체를 같이 배출하는 방식으로 수소 기체를 제거할 수 있다. 따라서, 질소 기체를 투입하는 경우 산소 기체를 투입하는 경우보다 안전성을 도모할 수 있다. 질소 기체를 투입하는 경우의 반응식은 상기 식 (2)와 같다.

- [27] 침출 공정(S100)에서 산소 기체와 질소 기체를 같이 투입할 수 있다. 질소 기체는, 산소 기체를 투입하는 경우에 발생하는 수소 기체의 분압을 감소시킴으로써 더욱 안전한 작업을 가능하게 한다.

- [28] 니켈의 침출을 촉진하기 위하여 오토클레이브 내에 교반기를 설치하여 교반하면서 용해할 수 있다.

[29] **중화 공정(S200)**

- [30] 중화 공정(S200)은 상기 오토클레이브 내에서 침출 반응이 진행된 시점에서 상기 침출액에 니켈 파우더(Ni Powder)를 투입하여 목표하는 pH 범위까지 중화시키는 공정이다.

- [31] 향후, 황산니켈 용액을 증발 농축하기 위해서는 산도를 낮출 필요가 있으며, pH 구간 6~7 이상인 경우 더 이상 니켈이 용액에 침출되지 않으므로 목표하는 pH 범위는 pH 5.0~7.0일 수 있다. 바람직하게는 중화 공정(S200)을 거쳐 용액을 pH 6까지 중화할 수 있다. 중화 반응식은 상기 식 (2)와 같다.

- [32] 중화 공정(S200)은 침출액에 존재하는 황산의 산을 중화하는 것이 목적이므로, 목표하는 pH 범위에 효율적으로 도달할 수 있는 적정량의 니켈 파우더를 투입할 수 있다. 중화 공정(S200)에서 니켈 파우더는 예를 들면, 1.5~3당량 투입할 수 있고, 바람직하게는 2당량(예컨대, 침출액의 최종 산도가 10g/L라면 니켈 파우더 12g/L) 투입할 수 있다. 분말화된 니켈 파우더를 사용하는 경우, 반응성이 높아 중화 반응이 잘 일어나게 되므로, 니켈 파우더를 사용하는 것이 바람직하나, 중화 목적을 달성할 수만 있다면 이에 한정되지 않는다.

- [33] 상기 침출액 중, 180°C 조건에서 산소 기체를 이용한 경우, 최종 산도가 약 8g/L 일 수 있고, 180°C 조건에서 질소 기체를 이용한 경우, 최종 산도가 약 50g/L일 수 있다. 또한 200°C 조건에서 질소 기체를 이용한 경우, 최종 산도가 약 38g/L일 수 있다. 질소 기체를 이용한 경우 산소 기체를 이용한 경우보다 최종 산도가 높기 때문에 이를 중화하는데 더 많은 니켈 파우더가 필요할 수 있다. 다만, 산소 기체를 투입하는 경우와 비교하여, 수소 가스 폭발 위험과 관련해서는 질소 기체 투입이 더 안전한 방법일 수 있다.

[34] **여과 공정(S300)**

- [35] 상기 침출 공정(S100) 및 중화 공정(S200)에서 용해되지 않은 금속 니켈은 고체 성분으로 중화액 내에 잔존하고 있으므로, 상기 중화액을 여과 장치로 옮겨서 여과하고, 여과액인 황산니켈 용액은 정제 공정으로 보내고, 케이크는 다시 중화 공정에 투입한다. 상기 여과액 중의 황산니켈은 정제 공정을 거쳐 결정화된다.

[36] **실시예 1**

- [37] 본 실시예에서는 니켈 캐소드를 황산에 침출시켜 황산니켈 용액을 제조하였다. 목표 니켈(Ni) 농도 120g/L대비 니켈 캐소드 2당량, 황산 1당량 및 산소 기체를 투입하였다. 170°C(8.5bar) 및 180°C(10.5bar)에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 시간에 따른 용해율은 표 1에 나타내었다.

- [38] 중화 공정(S200)에서는 Ni 파우더 2당량을 투입하여 90°C, pH 6.0에서 Ni 120g/L의 용액을 만든다.

- [39] 상기 중화 용액을 여과하여 여과된 황산니켈 용액은 정제 공정으로 보내고, 케이크는 다시 중화 공정(S200)에 투입한다.

[40] [표1]

반응시간(hr)		0	3	10	15	20	24
170°C	Ni 용해율(%)	0	37	55	74	80	80
	산도(g/L)	200	127	91	53	41	40
180°C	Ni 용해율(%)	0	52	79	89	95	96
	산도(g/L)	200	97	42	23	10	8

[41] **실시예 2**

- [42] 니켈 캐소드 2당량, 황산 1당량과 산소 기체 대신 질소 기체를 투입하였다. 180°C(10.5bar) 및 200°C(16bar)에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 시간에 따른 용해율은 표 2에 나타내었다.

- [43] 중화 공정(S200) 및 여과 공정(S300)은 실시예 1과 동일하다.

[44] [표2]

반응시간(hr)		0	3	10	15	20	24
180°C	Ni 용해율(%)	0	38	61	69	75	75

	산도(g/L)	200	125	79	63	51	50
200°C	Ni 용해율(%)	0	57	79	80	81	81
	산도(g/L)	200	87	42	40	39	38

[45] 비교예 1

[46] 니켈 캐소드 2당량, 황산 1당량 및 산소 기체를 투입하였다. 95°C(상압)에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 시간에 따른 용해율은 표 3에 나타내었다.

[47] 중화 공정 및 여과 공정은 실시예 1과 동일하다.

[48] 비교예 2

[49] 니켈 캐소드 2당량, 황산 1당량 및 오존을 투입하였다.

[50] 95°C(상압)에서 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 시간에 따른 용해율은 표 3에 나타내었다.

[51] 중화 공정 및 여과 공정은 실시예 1과 동일하다.

[52] [표3]

반응시간(hr)		0	3	10	15	20	24
비교예1	Ni용해율(%)	0	1	2	2	2	2
	산도(g/L)	200	198	197	196	196	196
비교예2	Ni용해율(%)	0	2	6	10	16	17
	산도(g/L)	200	197	189	180	169	167

[53] 상압에서 산소 기체를 투입한 비교예 1 및 상압에서 오존을 투입한 비교예 2에서는 Ni 용해율이 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 1 및 2는 비교예들에 비해 용해율이 매우 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[54] 도 2는 침출 공정 후 각 실시예 및 비교예의 Ni 용해율을 나타내는 그래프이다. 실시예들과 비교예들의 용해율을 비교할 수 있다.

[55] 즉, 실시예 1 및 2는 고온 및 고압 하에서 산소 기체 또는 질소 기체를 투입하여 효율적으로 황산니켈 용액을 제조할 수 있다.

[56] 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] 니켈 캐소드를 고온 고압에서 황산에 침출하는 침출 공정,
상기 침출 공정에서의 침출액을 중화하는 중화 공정,
상기 중화 공정에서의 중화액을 여과하여 여과액을 제조하는 여과 공정을
포함하는 황산니켈 용액의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 침출 공정은 산소 기체를 투입하는 것을 특징으로 하는, 황산니켈 용액의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 침출 공정은 질소 기체를 투입하는 것을 특징으로 하는, 황산니켈 용액의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 침출 공정은 170~200°C에서 행해지는 것을 특징으로 하는, 황산니켈 용액의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 중화 공정은 니켈 파우더를 투입하는 것을 특징으로 하는, 황산니켈 용액의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 중화 공정 후의 중화액 내의 니켈 농도가 120~140g/L인 것을 특징으로 하는, 황산니켈 용액의 제조 방법.