

명세서

발명의 명칭: 니켈을 함유하는 원료로부터 황산 니켈 수용액을 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈을 함유하는 원료로부터 황산 니켈 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 니켈을 함유하는 원료로부터 다양한 용도(특히, 리튬이차전지의 양극 활물질 원료인 전구체 원료 용도)로 사용할 수 있는 고순도 황산 니켈 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 니켈 금속, 니켈 매트, 니켈 정광 및 니켈 함유 공정 부산물 등의 다양한 원료를 이용하여, 니켈을 회수할 수 있으며, 니켈의 다양한 회수 형태 중 하나인 황산 니켈 수용액은, 통상적으로 니켈 함량이 110g/L 이상, 그 외 불순물 함량이 수백 mg/L 이하가 바람직한 것으로 알려져 있다.
- [3] 이러한 황산 니켈 수용액을 제조하기 위해서 종래에는 무기산을 이용한 상압에서 침출, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨 등을 이용한 중화 및 불순물 제거 등을 거쳐 고순도 황산 니켈 수용액을 제조하였다.
- [4] 하지만, 종래의 방법은 특정 무기산에 용해도가 좋은 원료 물질이 한정적이며, 중화제로 투입한 물질(예를 들어, Na)를 제거하기 위해 슬러지 여과 후 수세를 통해서 Na를 제거하는 방법을 사용하였으나, 이러한 방법은 폐수량 증가와 공정 시간이 많이 소요되는 단점이 있어 생산량 저하 및 폐수처리 비용 증가 문제를 야기하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명에서는 니켈 함유 복합원료로부터 고순도의 황산 니켈 수용액을 제조하기 위해, 건식제련과 습식제련 기술이 혼합된 하이브리드 공정으로, 니켈 함유 원료에 따른 유동적인 대응이 가능한 올인원 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 본 발명에서는 공정 부산물 리사이클링이 가능한 경제적이고 친환경적인 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 본 발명에서는 건식제련 방식의 전처리를 통해 리튬의 선택적 분리와 복합 화합물의 단일 화합물로의 전환 및 유해가스로부터 무기산 회수가 가능한 친환경적인 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 본 발명에서는 공정액의 리사이클링을 통한 부원료 사용량을 줄일 수 있는 용매 추출 공정을 포함하는 습식제련을 사용하여, 침전제 또는 부원료에서 유입되는 불순물 유입을 최소화하여 추가적인 폐수처리 비용을 줄일 수 있는 경제적이고 친환경적인 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 측면은, (A-i) 니켈 및 리튬을 함유하는 제1 원료를 열처리하는 환원 열처리 공정; (B) 상기 환원 열처리 공정에 의해 생성된 열처리 산물을 침출하는 제1 침출 공정; (A-ii) 니켈 및 황을 함유하는 제2 원료를 열처리하는 배소 공정; (C) 상기 제1 침출 공정에 의해 생성된 제1 침출 잔사와, 상기 배소 공정에 의해 생성된 배소광을 침출하는 제2 침출 공정; (D) 상기 제2 침출 공정에 의해 생성된 제2 침출후액을 중화하는 중화 공정; 및 (E) 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액에서 니켈을 정제하는 용매 추출 공정을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법에 관한 것이다.
- [10] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 원료 및 제2 원료는 서로 독립적으로, 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물은 서로 독립적으로, 정광(Ore), 매트(Matte), 블랙 매스(Black Mass, BM), 블랙 파우더(Black Powder, BP), 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate, MHP), 혼합 탄산염 침전물(Mixed Carbonate Precipitate, MCP), 혼합 황화물 침전물(Mixed Sulfide Precipitate, MSP) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 원료는 니켈을 산화 니켈 또는 니켈 금속 복합산화물의 형태로 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 원료는 니켈을 황화 니켈의 형태로 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예는, 상기 환원 열처리 공정은 열처리 기기에 제1 원료를 투입하고, 질소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950°C의 온도에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 침출 공정은 무기산, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제1 침출제를 이용하여 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 침출 공정에 의해 얻어진 제1 침출후액은 리튬을 포함하고, 제1 침출 잔사는 니켈을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예는, 상기 배소 공정은 열처리 기기에 제2 원료를 투입하고, 산소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950°C의 온도에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정에서 제1 침출 잔사는 상압 반응기에서 침출되고, 배소광은 고온 고압 반응기에서 침출되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정은 무기산, 또는 무기산 및 물의 혼합물을 포함하는 제2 침출제를 이용하여 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정은 150 내지 250°C의 온도와 800 내지 4300 kPa의 압력에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정은 산도가 100 내지 200 g/L인 분위기에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정은 MHP, MCP, 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중화제를 이용하여 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정은 80°C에서 pH 2 내지 4.5의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정은 2시간 이상 수행되고, 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액의 잔류 산도는 10g/L 이하인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예는, 상기 용매 추출 공정은, (E-i) 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액에서 니켈을 정제하는 제1 용매 추출 공정; (E-ii) 상기 제1 용매 추출 공정에 의해 생성된 제1 추출후액에서 니켈을 정제하는 제2 용매 추출 공정을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 용매 추출 공정은 (i) 황산 니켈 수용액에 제1 유기 추출제를 투입하여 니켈을 유기상으로 로딩하는 제1 로딩 공정; (ii) 중화후액에 제1 로딩 후 유기 추출제를 투입하여 니켈을 수상으로 역추출하는 제1 추출 공정; (iii) 제1 추출 후 유기 추출제에 무기 추출제를 투입하여 코발트를 수상으로 회수하는 제1 스크러빙 공정; (iv) 제1 스크러빙 공정 후 유기 추출제에 무기 추출제를 투입하여 구리를 수상으로 회수하는 제1 스트리핑(stripping) 공정, 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 로딩 공정에서 황산 니켈 수용액 대비 제1 유기 추출제의 부피비가 3.5 내지 6.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 로딩 공정에 의해 생성된 제1 로딩후액을 침전한 후, 침전된 니켈 함유 부산물을 상기 중화 공정에서 중화제로 사용하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

- [28] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 추출 공정에서 중화후액 대비 제1 로딩후 유기 추출제의 부피비가 1.5 내지 4.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 스크러빙 공정에서 무기 추출제 대비 유기 추출제의 부피비와 상기 제1 스트리핑 공정에서 무기 추출제 대비 유기 추출제의 부피비가 각각 9.5 내지 12.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 스크러빙 공정은 pH 2 내지 3의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 스트리핑 공정은 pH 0.5 내지 1.5의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 스트리핑후 유기 추출제는 제1 유기 추출제로 재사용되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 스크러빙 공정에 의해 생성된 제1 스크러빙후 액에 제1 침전제를 투입하여, 코발트를 회수하는 제1 침전 공정을 더 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 스트리핑 공정에 의해 생성된 제1 스트리핑후 액에 제2 침전제를 투입하여, 구리를 회수하는 제2 침전 공정을 더 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [35] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 용매 추출 공정은 (i) 황산 니켈 수용액에 제2 유기 추출제를 투입하여 니켈을 유기상으로 로딩하는 제2 로딩 공정; (ii) 제1 추출후액에 제2 로딩 후 유기 추출제를 투입하여 니켈을 수상으로 역추출하는 제2 추출 공정; (iii) 제2 추출 후 유기 추출제에 무기 추출제를 투입하여 불순물을 수상으로 회수하는 제2 스트리핑(stripping) 공정, 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 로딩 공정에서 황산 니켈 수용액 대비 제2 유기 추출제의 부피비가 4.5 내지 8.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 로딩 공정에 의해 생성된 제2 로딩후액을 침전한 후, 침전된 니켈 함유 부산물을 상기 중화 공정에서 중화제로 사용하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 추출 공정에서 제1 추출후액 대비 제2 로딩후 유기 추출제의 부피비가 0.3 내지 1.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 스트리핑 공정에서 무기 추출제 대비 유기 추출제의 부피비가 3.5 내지 7.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 스트리핑 공정은 pH 0.25 내지 1.5의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

- [41] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 스트리핑후 유기 추출제는 제2 유기 추출제로 재사용되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [42] 본 발명에 따르면, 다양한 니켈 함유 원료로부터 고순도의 황산 니켈 수용액을 제조할 수 있다.
- [43] 본 발명에 따르면 환원 열처리 공정을 이용하여 화학적 결합의 형태가 강한 리튬을 함유하는 원료의 열처리를 통해 리튬의 선택적 침출 및 회수가 가능할 수 있다.
- [44] 본 발명에 따르면 배소 공정을 이용하여 화학적 결합의 형태가 다양한 니켈 함유 원료를 단일상으로 상변화시켜, 후속 공정의 통일성을 확보하여, 급변하는 니켈 원료시장에 유연하게 대응이 가능한 공정으로 전체 공정의 활용성을 향상시킬 수 있다.
- [45] 본 발명에 따르면 중화 공정에서 중화제로 공정 부산물을 활용하여, 통상적으로 사용되는 중화제 또는 침전제에서 유입되는 불순물의 유입을 차단하며, 목적 금속인 니켈의 농도를 향상시키는 효과를 함께 발휘할 수 있다.
- [46] 본 발명에 따르면 황산 니켈은 리튬 이차전지의 양극 활물질 원료 중 전구체의 원료로 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [47] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 황산 니켈 수용액을 제조하기 위한 전체 공정을 나타내는 도면이다.
- [48] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 황산 니켈 수용액을 제조하기 위한 공정 중 제1 용매 추출 공정을 나타내는 도면이다.
- [49] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 황산 니켈 수용액을 제조하기 위한 공정 중 제2 용매 추출 공정을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 본 명세서에서, "%"는 특별한 언급이 없으면, 중량(weight, wt)를 기준으로 측정된 것으로 이해된다.
- [53] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.
- [54] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 황산 니켈 수용액을 제조하기 위한 전체 공정을 나타내는 도면이다. 도 2 및 도 3은 각각 본 발명의 일 실시예에 따른, 황산

니켈 수용액을 제조하기 위한 공정 중 제1 용매 추출 공정과 제2 용매 추출 공정을 나타내는 도면이다.

- [55] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일련의 공정들을 거쳐 니켈을 고순도로 제련하고, 이러한 니켈을 이용하여 니켈 수용액을 제조하는 방법이 제공될 수 있다. 이러한 방법에 의하면, 다양한 원료와 제품에 대한 범용성, 조업 안정성 및 순도를 향상시키고, 제조 비용을 절감할 수 있다. 이하에서, 각각의 도면을 참고하여 각각의 공정들에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[56] 원료

- [57] 본 발명의 출발 물질인 제1 원료 및 제2 원료는 주로 니켈을 함유하는 원료로서, 서로 독립적으로, 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물은 서로 독립적으로, 정광(Ore), 매트(Matte), 블랙 매스(Black Mass, BM), 블랙 파우더(Black Powder, BP), 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate, MHP), 혼합 탄산염 침전물(Mixed Carbonate Precipitate, MCP), 혼합 황화물 침전물(Mixed Sulfide Precipitate, MSP) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [58] 예를 들어, 상기 제1 원료는 블랙 매스(BM), 블랙 파우더(BP), 혼합 수산화 침전물(MHP), 혼합 탄산염 침전물(MCP), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 원료는 니켈(Ni), 리튬(Li) 이외에 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 실리콘(Si), 또는 이들의 조합 등을 불순물로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 원료의 조성은 하기 표 1과 같을 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 원료는 니켈을 니켈 산화물(NiO), 또는 기타 금속과 혼합된 니켈 금속 복합 산화물의 형태로 포함할 수 있다.

[59] [표1]

(단위 wt%)

	Ni	Li	Fe	Co	Cu	Zn	Mg	Al	Si	Mn
함량	5-35	0.001-5	0.001-1.5	0.1-10	0.1-7	0.01-2.0	0.01-18	0.01-2.0	0.01-35	0.01-5.5

- [60] 예를 들어, 상기 제2 원료는 정광, 매트, 혼합 황화물 침전물(MSP), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 원료는 니켈(Ni), 황(S) 이외에 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 실리콘(Si), 또는 이들의 조합 등을 불순물로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 원료의 조성은 하기 표 2와 같을 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 원료는 니켈을 니켈 황화물(NiS)의 형태로 포함할 수 있다.

[61] [표2]

(단위 wt%)

	Ni	Fe	Co	Cu	Zn	Mn	Mg	Al	Si
함량	6-30	5-45	0.1-1.0	0.1-5.0	0.01-1.0	0.01-1.0	0.3-15	0.1-1.0	10-30

[62] 환원 열처리 공정(S10)

[63] 상기 제1 원료의 전처리 과정으로 환원 열처리 공정(S10)이 수행될 수 있다.

[64] 환원 열처리 공정(S10)에서는, 다양한 금속들과 결합될 수 있는 복합 산화물 형태의 니켈 및 리튬을 함유하는 제1 원료에 대하여, 환원 분위기에서 열처리를 통해 산화물 및/또는 탄산화물로의 상변화를 일으켜, 리튬 함유 화합물을 물 또는 무기산에 대한 용해도가 높은 물질로 변환하는 열처리가 수행될 수 있다.

[65] 이와 같이, 후술되는 리튬을 침출/추출하는 제1 침출 공정(S20)을 수행하기 전 환원 열처리 공정(S10)을 통해 리튬을 함유하는 제1 원료의 화합물 형태를 전환해줌으로써, 리튬을 침출/추출하는 제1 침출 공정(S20)에서의 침출 효율을 높일 수 있다.

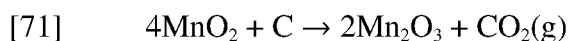
[66] 예를 들어, 환원 열처리 공정(S10)은 전기로(예를 들어, 박스 전기로(Box Furnace)), 관상로(Rotary Kiln) 등의 열처리 기기를 이용하여 수행될 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 환원 열처리 공정(S10)은 열처리 기기에 제1 원료를 투입하고, 질소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950°C의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리 기기에 제1 원료를 일정량 장입하고, 질소 가스(N₂ gas)를 환원 분위기가 유지되도록 충분히 주입하면서 650 내지 950°C에서 환원 열처리가 진행될 수 있다. 이 과정에서 리튬 뿐만 아니라 다른 금속들도 함께 반응하여 아래 [반응식 1]에 따른 반응을 통해 상변화가 일어날 수 있다. 또한 아래 [반응식 2], [반응식 3]의 반응식을 통해 추가적인 반응이 일어날 수 있다.

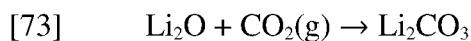
[68] [반응식 1]



[70] [반응식 2]



[72] [반응식 3]

[74] 제1 침출 공정(S20)

[75] 제1 침출 공정(S20)에서, 환원 열처리 공정(S10)에 의해 상변화된 니켈 및 리튬 함유 원료가 침출될 수 있다.

[76] 제1 침출 공정(S20)은 환원 열처리 공정(S10) 후에 수행될 수 있다. 예를 들어, 제1 침출 공정(S20)은 습식 분쇄기에서 수행될 수 있다. 상기 습식 분쇄기는 볼밀(Ball Mill), 로드밀(Rod Mill), 비드밀(Bead Mill), 어트리션밀(Attrition Mill) 등일 수 있다. 제1 침출 공정은 제1 침출제(예를 들어, 무기산, 물, 또는 이들의 혼합물)를 이용하여 열처리된 리튬을 선택적으로 침출할 수 있다.

- [77] 일 실시예에서, 무기산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 및 질산(HNO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 물로 희석한 무기산을 사용할 수 있으며, 후단의 배소 공정(S30)에서 발생하는 아황산가스의 포집을 통해 제조된 황산을 사용할 수 있다.
- [78] 일 실시예에서, 물이 제1 침출제로 사용될 수 있다. 이러한 경우, 아래 [반응식 4]를 통해 리튬 함유 원료로부터 리튬이 수산화리튬(LiOH)의 형태로 침출되어 제1 침출후액이 생성될 수 있다. 상기 제1 침출후액은 리튬을 포함할 수 있다.
- [79] [반응식 4] $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- [80] 일 실시예에서, 리튬 이외의 다른 금속들은 잔사에 잔류될 수 있다. 예를 들어, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 등과 같은 금속이 잔사에 잔류하여 제1 침출잔사에 포함될 수 있다.
- [81] 제1 침출 공정에서 얻어지는 제1 침출후액의 리튬 농도는 약 0.1 내지 8.5g/L일 수 있다. 이를 리튬이온 배터리 양극재의 원료로 사용하기 위해서는 일반적으로 알려진 침전 및 결정화를 통해 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 탄산리튬(Li_2CO_3), 인산리튬(Li_3PO_4) 등으로 제조할 수 있다.
- [82] 리튬이온배터리 리사이클링 공정에서 발생하는 MHP, MCP의 경우 Ni , Co , Mn 이외에서 Li 을 포함할 수 있어, 제1 침출 공정을 수행하기 위한 제1 원료로 사용할 수 있다.
- [83] **배소 공정(S30)**
- [84] 상기 제2 원료의 전처리 과정으로 배소 공정(S30)이 수행될 수 있다.
- [85] 배소 공정(S30)에서는, 다양한 화합물과 결합되어 있는 니켈 함유 원료의 상변화와 함께, 열처리 과정에서 발생하는 아황산가스(SO_2 gas)의 재활용을 통한 무기산 제조가 수행될 수 있다.
- [86] 배소 공정(S30)이 수행되기 전 니켈을 함유하는 제2 원료는 황화물(Sulfide) 형태일 수 있으며, 배소 공정(S30)에 의해 산화물(Oxide)로 전환될 수 있다. 니켈 함유 제2 원료를 황화물 상태 그대로 침출할 경우 황화수소 가스(H_2S gas) 발생으로 인해 금속의 재침전 반응으로 침출율이 낮아질 수 있다. 이에 따라, 제2 침출 공정(S40)을 수행하기 전 배소 공정(S30)을 통해 니켈 함유 제2 원료의 화합물 형태를 전환해줌으로써 제2 침출 공정(S40)에서의 침출 효율을 높일 수 있다. 여기에, 배소 공정(S30)은 전기로(Box Furnace), 관상로(Rotary Kiln) 등의 열처리 기기를 이용하여 수행될 수 있다.
- [87] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 배소 공정(S30)은 전기로에 니켈 함유 원료를 일정량 장입하고, 니켈 산화물로의 전환을 위해 산소(O_2)가 충분히 주입될 수 있으며, 650 내지 950°C에서 배소가 진행될 수 있다. 이 과정에서 니켈뿐만 아니라 다른 불순물도 함께 반응하여 아래 [반응식 5]의 반응식을 통해 상변화가 일어날 수 있다. 또한 배소 공정(S30)에서 발생하는 이산화황 가스는 별도의 포집 설비를

거쳐 물과의 혼합을 통한 황산(H_2SO_4)로 제조하여 후단의 침출에 사용될 수 있다.

[88] [반응식 5] $2\text{NiS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2$

[89] **제2 침출 공정(S40)**

[90] 제2 침출 공정(S40)에서, 배소 공정(S30)에 의해 상변화된 배소후 잔사(배소광)와 함께 제1 침출 공정(S20)에 의해 잔사에 잔류한 제1 침출잔사가 침출될 수 있다. 제2 침출 공정(S40)은 배소 공정(S30)과 제1 침출 공정 후에 수행될 수 있다. 제2 침출 공정에서 배소후 잔사는 고온 고압 반응기에서 침출될 수 있으며, 제1 침출잔사는 상압 반응기에서 침출될 수 있다. 제2 침출 공정(S40)에서는 제2 침출제(예를 들어, 무기산, 또는 무기산 및 물의 혼합물)를 이용하여 침출할 수 있다. 일 실시예에서, 제2 침출 공정(S40)은 무기산을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어 무기산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 및 질산(HNO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 물로 희석한 무기산을 사용할 수 있으며, 앞선 배소 공정(S30)에서 발생하는 아황산가스의 포집을 통해 제조된 황산을 사용할 수 있다.

[91] 일 실시예에서, 황산이 제2 침출제로 사용될 수 있다. 이러한 경우, 아래 [반응식 6]을 통해 니켈을 함유하는 제1 침출잔사 및 배소후 잔사로부터 니켈이 황산 니켈(NiSO_4)의 형태로 침출되어 제2 침출후액이 생성될 수 있다.

[92] [반응식 6] $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

[93] 제2 침출 공정(S40)은 약 150 내지 250°C의 온도에서 수행될 수 있으며, 800 내지 4300 kPa의 압력에서 수행될 수 있다. 반응 온도 상승에 따라 포화 수증기압에 의해 일정 수준의 압력이 유지되며, 완전한 반응을 위해서는 추가적인 압력을 가해줄 수 있다.

[94] 예를 들어, 상기 제2 침출 공정(S40)은 산도가 100 내지 200 g/L인 분위기에서 수행될 수 있다. pH가 낮은 산성 분위기에서 제2 침출 공정(S40)을 수행하여 충분한 제2 침출후액을 확보한 후, 후단의 중화 공정(S50)을 수행할 수 있다.

[95] 일 실시예에서, 니켈뿐만 아니라, 다른 불순물도 함께 침출될 수 있다. 예를 들어, 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 아연(Zn) 등과 같은 불순물이 니켈과 함께 침출되어, 제2 침출후액에 포함될 수 있다.

[96] 제2 침출 공정(S40)에서 얻어지는 제2 침출후액의 니켈 농도는 약 45 내지 105g/L일 수 있으며, 잔류 산도는 10 내지 80g/L일 수 있다.

[97] **중화 공정(S50)**

[98] 중화 공정(S50)에서, 제2 침출 공정(S40)에 의해 생성된 제2 침출후액이 중화될 수 있다. 중화 공정(S50)은 제2 침출 공정(S40) 후 수행될 수 있다.

[99] pH가 높은 분위기에서 제2 침출후액이 생성되는 경우, 제2 침출후액이 적게 생성될 수 있다.

- [100] 일 실시예에서, pH가 낮은 산성 분위기에서 제2 침출 공정(S40)을 수행하여 충분한 제2 침출후액을 확보한 후, 중화 공정(S50)을 수행할 수 있다.
- [101] 중화 공정(S50)에서는, 제2 침출 공정(S40)에서 생성된 제2 침출후액의 pH를 높이기 위해 중화제가 투입될 수 있다. 또한, 중화제의 투입은 향후 수행될 용매 추출 공정을 위한 것일 수 있다.
- [102] 일 실시예에서, 중화제는 니켈 함유 부산물(MHP, MCP), 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 및 산화마그네슘(MgO)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있다.
- [103] MHP, MCP를 원료로 사용하면서도 중화제로 사용하는 이유는, 수산화물, 탄산화물은 배소를 거치지 않더라도 일반적으로 산에 대한 용해도가 높아, 가공비가 높은 고온 고압 침출 조건에서 처리할 필요가 없으며, 제2 침출 공정(S40) 이후 잔류하는 산(H_2SO_4)을 소비하여 높은 pH 영역에서 이루어지는 정제 공정(S60)을 사전에 준비하는 효과가 있다.
- [104] 일 실시예에서, 중화 공정(S50)에서 중화제로서 니켈 함유 부산물은 수분이 함유된 케이크 상태의 니켈 함유 부산물 형태로 사용하여 수행될 수 있다. 니켈 함유 부산물을 사용하여 수행되는 경우, 공정에서 발생하는 부산물 활용에 의해 별도의 투입되는 중화제의 양을 줄일 수 있어 비용이 절감될 수 있다. 또한, 추가적인 다른 불순물의 유입이 방지될 수 있고, 중화후액 내 니켈의 농도가 높아질 수 있다.
- [105] 일 실시예에서, 중화 공정(S50)은 80°C에서 pH 약 2 내지 4.5의 조건에서 수행될 수 있다. 이 과정에서 철(Fe), 알루미늄(Al) 등을 포함한 불순물 일부가 침전되어 제거될 수 있다.
- [106] 일 실시예에서, 중화 공정(S50)은 2시간 이상 수행되고, 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액의 잔류 산도는 10g/L 이하일 수 있다. 예를 들어, 중화 공정(S50)은 10시간 이하로 수행될 수 있다.
- [107] **용매 추출 공정(S60)**
- [108] 용매 추출 공정(S60)에서, 중화 공정(S50)에 의해 생성된 중화후액에서 니켈이 정제될 수 있다. 용매 추출 공정(S60)은 중화 공정(S50) 후 수행될 수 있다.
- [109] 일 실시예에서, 용매 추출 공정(S60)은, 중화 공정(S50)에 의해 생성된 중화후액에서 니켈을 정제하는 제1 용매 추출 공정(S70); 및 제1 용매 추출 공정에 의해 생성된 제1 추출후액에서 니켈을 정제하는 제2 용매 추출 공정을 포함할 수 있다.
- [110] **제1 용매 추출 공정(S70)**
- [111] 제1 용매 추출 공정(S70)에서 중화 공정(S50)에 의해 생성된 중화후액에서 니켈이 정제될 수 있다. 중화후액은 중화된 침출후액일 수 있다. 제1 용매 추출 공정(S70)은 중화 공정(S50) 후 중화후액에서 불순물을 제거하여 니켈을 정제하기 위한 공정으로, 유기 추출제(제1 유기 추출제)가 사용될 수 있다.

- [112] 제1 용매 추출 공정(S70)은 제1 로딩 공정(S71), 제1 추출 공정(S72), 제1 스크리빙 공정(S73), 제1 스트리핑 공정(S74)을 포함할 수 있다. 유기 추출제로는, Di-2-Ethylhexyl phosphoric acid, Mono-2-ethylhexyl (2-ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [113] **제1 로딩 공정(S71)**
- [114] 제1 로딩 공정(S71)은 유기상의 니켈 농도를 상승시키는 공정일 수 있다. 제1 로딩 공정(S71)은 황산니켈(NiSO_4) 수용액과 제1 유기 추출제를 이용하여 황산니켈 수용액에 함유되어 있는 니켈을 제1 유기 추출제에 로딩하여 유기상으로 이동하는 공정일 수 있다.
- [115] 제1 로딩 공정(S71)의 황산 니켈 수용액(수상) 대비 제1 유기 추출제(유기상)의 부피비는 3.5 내지 6.5일 수 있다. 제1 로딩 공정(S71)의 수상 대비 유기상의 부피비가 3.5 미만일 경우, 목적 금속(니켈)과 유기 추출제의 결합이 불완전하여 추출율이 낮을 수 있다(예를 들어, 85% 이하). 제1 로딩 공정(S71)의 수상 대비 유기상의 부피비가 6.5 초과일 경우, 제1 유기 추출제의 과도한 사용으로 인해 공정비가 증가할 수 있다.
- [116] 제1 로딩 공정(S71)은 4.5 내지 6.0의 pH 범위에서 수행될 수 있으며, 이러한 pH 범위로 조절하기 위해, 수산화나트륨(NaOH), 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있다.
- [117] 수상과 유기상의 혼합으로 유기상으로의 니켈 추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제1 로딩후액(수상)이 생성될 수 있다. 제1 로딩후액은 니켈이 대부분 추출된 니켈 함유 수용액으로 니켈 함량은 0.1 내지 4.5g/L일 수 있다.
- [118] 상기 제1 로딩후액을 침전한 후, 침전된 니켈 함유 부산물을 중화 공정(S50)에서 중화제로 사용할 수 있다. 예를 들어, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 등의 침전제를 이용하여, 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 탄산니켈(NiCO_3) 등의 니켈 함유 부산물이 침전될 수 있다.
- [119] **제1 추출 공정(S72)**
- [120] 제1 추출 공정(S72)에서 중화후액과 니켈을 함유한 제1 로딩후 유기추출제의 혼합으로 중화후액에 함유된 불순물을 제거함과 동시에 중화후액 중 니켈의 농도가 증가할 수 있다. 제1 추출 공정(S72)은 제1 로딩 공정(S71) 후에 수행될 수 있다. 제1 추출 공정(S72)에서 불순물을 정제하기 위해 상기 제1 로딩후 유기 추출제가 사용될 수 있다.
- [121] 제1 추출 공정(S72)에서 중화후액(수상) 대비 제1 로딩 후 유기 추출제(유기상)의 부피비는 1.5 내지 4.5일 수 있다. 제1 추출 공정(S72)의 수상 대비 유기상의 부피비가 1.5 미만인 경우, 불순물의 추출 효율이 감소할 수 있다(예를 들어, 75% 미만). 제1 추출 공정(S72)의 수상 대비 유기상의 부피비가 4.5 초과인 경우, 유기상

내 잔류하는 니켈이 증가하여 공정 효율을 저하시킬 수 있다. 제1 추출 공정(S72)의 pH 범위는 약 3.5 내지 5.0일 수 있다.

- [122] 수상과 유기상의 혼합으로 수상으로의 니켈 역추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제1 추출후액(수상)이 생성될 수 있다. 제1 추출후액은 니켈을 주성분으로 함유한 수용액으로 니켈 함량은 75 내지 110g/L일 수 있다.

[123] **제1 스크러빙 공정(S73)**

- [124] 제1 스크러빙 공정(S73)에서 코발트(Co), 마그네슘(Mg), 또는 망간(Mn) 등을 포함한 기타 불순물을 함유한 제1 추출 후 유기 추출제와 무기 추출제와의 혼합으로 제1 추출 후 유기 추출제에 함유된 코발트를 수상으로 회수할 수 있다. 제1 스크러빙 공정(S73)은 제1 추출 공정(S72) 후에 수행될 수 있다.

- [125] 상기 무기 추출제는 무기산, 물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

- [126] 제1 스크러빙 공정(S73)의 무기 추출제(수상) 대비 제1 추출 후 유기 추출제(유기상)의 부피비는 9.5 내지 12.5일 수 있다. 제1 스크러빙 공정(S73)의 수상 대비 유기상의 부피비가 12.5를 초과할 경우, 코발트 회수율이 감소할 수 있다(예를 들어, 65% 미만). 제1 스크러빙 공정(S73)의 수상 대비 유기상의 부피비가 9.5 미만인 경우, 코발트의 회수율이 증가할 수 있으나, 불필요한 무기 추출제의 사용으로 공정 비용이 상승할 수 있다. 제1 스크러빙 공정(S73)의 pH 범위는 약 2.0 내지 3.0일 수 있다.

- [127] 수상과 유기상의 혼합으로 수상으로의 코발트를 포함한 불순물의 역추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제1 스크러빙후액(수상)이 생성될 수 있다. 제1 스크러빙후액은 코발트를 주성분으로 함유한 수용액으로 코발트 함량은 3.5 내지 8.5g/L일 수 있다.

[128] **제1 스트리핑 공정(S74)**

- [129] 제1 스트리핑 공정(S74)에서 구리를 함유한 제1 추출 후 유기 추출제와 무기 추출제와의 혼합으로 제1 추출 후 유기 추출제에 함유된 구리를 수상으로 회수하고, 순수한 유기 추출제를 회수할 수 있다. 제1 스트리핑 공정(S74)은 제1 스크러빙 공정(S73) 후에 수행될 수 있다.

- [130] 상기 무기 추출제는 무기산, 물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

- [131] 제1 스트리핑 공정(S74)의 무기 추출제(수상) 대비 제1 추출 후 유기 추출제(유기상)의 부피비는 9.5 내지 12.5일 수 있다. 제1 스트리핑 공정(S74)의 수상 대비 유기상의 부피비가 12.5를 초과할 경우, 구리 회수율이 감소할 수 있다(예를 들어, 90% 미만). 제1 스트리핑 공정(S74)의 수상 대비 유기상의 부피비가 9.5 미만인 경우, 구리의 회수율이 증가할 수 있으나, 불필요한 무기 추출제의 사용으로 공정 비용이 상승할 수 있다. 제1 스트리핑 공정(S74)의 pH 범위는 약 0.5 내지 1.5일 수 있다.

- [132] 수상과 유기상의 혼합으로 수상으로의 구리 역추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제1 스트리핑후액(수상)

과 제1 스트리핑후 유기 추출제(유기상)가 생성될 수 있다. 제1 스트리핑후액은 구리를 주성분으로 함유한 수용액으로 구리 함량은 40 내지 50g/L일 수 있다. 제1 스트리핑후 유기 추출제는 제1 로딩 공정(S71)의 제1 유기 추출제로 재사용될 수 있다(도 2 참조).

[133] **제2 용매 추출 공정(S80)**

[134] 제2 용매 추출 공정(S80)에서 제1 용매 추출 공정(S70)에 의해 생성된 제1 추출 후액에서 니켈이 정제될 수 있다. 제2 용매 추출 공정(S80)은 제1 용매 추출 공정(S70) 후 수행될 수 있다. 제2 용매 추출 공정(S80)은 제1 추출후액에서 불순물을 제거하여 니켈을 정제하기 위한 공정으로, 유기 추출제(제2 유기 추출제)가 사용될 수 있다.

[135] 제2 용매 추출 공정(S80)은 제2 로딩 공정(S81), 제2 추출 공정(S82), 제2 스트리핑 공정(S84)을 포함할 수 있다. 유기 추출제로는, Di-2-Ethylhexyl phosphoric acid, Mono-2-ethylhexyl (2-ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[136] **제2 로딩 공정(S81)**

[137] 제2 로딩 공정(S81)은 유기상의 니켈 농도를 상승시키는 공정일 수 있다. 제2 로딩 공정(S81)은 황산니켈(NiSO_4) 수용액과 제2 유기 추출제를 이용하여 황산니켈 수용액에 함유되어 있는 니켈을 제2 유기 추출제에 로딩하여 유기상으로 이동하는 공정일 수 있다.

[138] 제2 로딩 공정(S81)의 황산 니켈 수용액(수상) 대비 제2 유기 추출제(유기상)의 부피비는 4.5 내지 8.5일 수 있다. 제2 로딩 공정(S81)의 수상 대비 유기상의 부피비가 4.5 미만일 경우, 목적 금속(니켈)과 유기 추출제의 결합이 불완전하여 추출율이 낮을 수 있다(예를 들어, 90% 이하). 제2 로딩 공정(S81)의 수상 대비 유기상의 부피비가 8.5 초과일 경우, 제2 유기 추출제의 과도한 사용으로 인해 공정비가 증가할 수 있다.

[139] 제2 로딩 공정(S81)은 5.5 내지 6.5의 pH 범위에서 수행될 수 있으며, 이러한 pH 범위로 조절하기 위해, 수산화나트륨(NaOH), 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있다.

[140] 수상과 유기상의 혼합으로 유기상으로의 니켈 추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제2 로딩후액(수상)이 생성될 수 있다. 제2 로딩후액은 니켈이 대부분 추출된 니켈 함유 수용액으로 니켈 함량은 0.1 내지 9.5g/L일 수 있다.

[141] 상기 제2 로딩후액을 침전한 후, 침전된 니켈 함유 부산물을 중화 공정(S50)에서 중화제로 사용할 수 있다. 예를 들어, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 등의 침전제를 이용하여, 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 탄산니켈(NiCO_3) 등의 니켈 함유 부산물이 침전될 수 있다.

[142] **제2 추출 공정(S82)**

- [143] 제2 추출 공정(S82)에서 제1 용매 추출 공정(S70) 내 제1 추출후액과 니켈을 함유한 제2 로딩후 유기추출제의 혼합으로 제1 추출후액에 함유된 불순물을 제거함과 동시에 제1 추출후액 중 니켈의 농도가 증가할 수 있다. 제2 추출 공정(S82)은 제2 로딩 공정(S81) 후에 수행될 수 있다. 제2 추출 공정(S82)에서 불순물을 정제하기 위해 상기 제2 로딩후 유기 추출제가 사용될 수 있다.
- [144] 제2 추출 공정(S82)에서 제1 추출후액(수상) 대비 제2 로딩 후 유기 추출제(유기상)의 부피비는 0.3 내지 1.5일 수 있다. 제2 추출 공정(S82)의 수상 대비 유기상의 부피비가 0.3 미만인 경우, 불순물의 추출 효율이 감소할 수 있다(예를 들어, 90% 미만). 제2 추출 공정(S82)의 수상 대비 유기상의 부피비가 1.5 초과인 경우, 유기상 내 잔류하는 니켈이 증가하여 공정 효율을 저하시킬 수 있다. 제2 추출 공정(S82)의 pH 범위는 약 4.5 내지 5.5일 수 있다.
- [145] 수상과 유기상의 혼합으로 수상으로의 니켈 역추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제2 추출후액(수상)이 생성될 수 있다. 제2 추출후액은 니켈을 주성분으로 함유한 수용액으로 니켈 함량은 85 내지 125g/L일 수 있다. 상기 제2 추출후액은 리튬 이차전지의 양극활물질 원료의 전구체 원료로 사용될 수 있다.
- [146] **제2 스트리핑 공정(S84)**
- [147] 제2 스트리핑 공정(S84)에서 불순물을 함유한 제2 추출 후 유기 추출제와 무기 추출제와의 혼합으로 제2 추출 후 유기 추출제에 함유된 불순물을 수상으로 회수하고, 순수한 유기 추출제를 회수할 수 있다. 제2 스트리핑 공정(S84)은 제2 추출 공정(S82) 후에 수행될 수 있다.
- [148] 상기 무기 추출제는 무기산, 물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [149] 제2 스트리핑 공정(S84)의 무기 추출제(수상) 대비 제2 추출 후 유기 추출제(유기상)의 부피비는 3.5 내지 7.5일 수 있다. 제2 스트리핑 공정(S84)의 수상 대비 유기상의 부피비가 7.5를 초과할 경우, 불순물 제거율이 감소할 수 있다(예를 들어, 85% 미만). 제2 스트리핑 공정(S84)의 수상 대비 유기상의 부피비가 3.5 미만인 경우, 불순물 제거율이 증가할 수 있으나, 불필요한 무기 추출제의 사용으로 공정 비용이 상승할 수 있다. 제2 스트리핑 공정(S84)의 pH 범위는 약 0.25 내지 1.5일 수 있다.
- [150] 수상과 유기상의 혼합으로 수상으로의 불순물 역추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제2 스트리핑후 유기 추출제(유기상)가 생성될 수 있다. 제2 스트리핑후 유기 추출제는 제2 로딩 공정(S81)의 제2 유기 추출제로 재사용될 수 있다(도 3 참조).
- [151] **제1 침전 공정(S90)**
- [152] 제1 침전 공정(S90)에서 제1 용매 추출 공정(S70) 내 제1 스크러빙 공정(S73)에 의해 생성된 제1 스크러빙후액이 정제될 수 있다. 제1 침전 공정(S90)은 제1 스크러빙 공정(S73) 후에 수행될 수 있다. 제1 침전 공정(S90)은 제1 스크러빙후액 내의 마그네슘을 제거하고 코발트를 회수하기 위한 공정이다.

- [153] 일 실시예에서, 제1 침전 공정(S90)에서 마그네슘을 제거하기 위해 제1 침전제가 사용될 수 있다. 제1 침전제로는 플루오린화 나트륨(NaF), 옥살산($C_2H_2O_4$), 옥살산나트륨($Na_2C_2O_4$), 수산화나트륨(NaOH) 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어, 제1 침전제로 플루오린화 나트륨을 사용할 경우 반응식은 아래 [반응식 7]과 같다.
- [154] [반응식 7] $MgSO_4 + 2NaF \rightarrow MgF_2\downarrow + Na_2SO_4$
- [155] 제1 침전 공정(S90)에서 제1 침전제는 제1 스트리핑후액에 포함되어 있는 마그네슘 대비 약 1.0 내지 3.0의 당량비로 투입될 수 있다. 마그네슘 대비 1.0 미만의 당량비로 제1 침전제가 투입되면, 마그네슘 침전율이 80% 이하로, 완전한 반응이 일어나지 않을 수 있다. 마그네슘 대비 3.0 초과인 당량비로 제1 침전제가 투입되면, 제1 침전제에서 기인하는 불순물이 초과 유입되어 전체 공정에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 제1 침전 공정(S90)의 pH 범위는 약 4.5 내지 5.5일 수 있다.
- [156] 제1 침전 공정(S90)의 침전 반응이 종료되면, 통상적으로 사용되는 고액분리 공정을 통하여 고상과 액상의 분리가 가능하다. 고액분리를 통해 제1 침전후액이 생성될 수 있다. 제1 침전후액은 불순물이 대부분 제거된 코발트 함유 수용액으로 코발트 함량은 20 내지 45g/L일 수 있다. 상기 제1 침전후액은 추가적인 정제를 통해 리튬 이차전지의 양극활물질의 원료의 전구체 원료로 사용될 수 있다.
- [157] **제2 침전 공정(S100)**
- [158] 제2 침전 공정(S100)에서 제1 용매 추출 공정(S70) 내 제1 스트리핑 공정(S74)에 의해 생성된 제1 스트리핑후액이 정제될 수 있다. 제2 침전 공정(S100)은 제1 스트리핑 공정(S74) 후에 수행될 수 있다. 제2 침전 공정(S100)은 제1 스트리핑후액 내의 구리를 회수하기 위한 공정이다.
- [159] 일 실시예에서, 제2 침전 공정(S100)에서 구리를 제거하기 위해 제2 침전제가 사용될 수 있다. 제2 침전제로는 유화소다(Na_2S), 수유화소다(NaSH), 황화수소암모늄(NH_4HS), 황화수소(H_2S), 및 황화나트륨(Na_2S)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어, 제2 침전제로 유화소다를 사용할 경우 반응식은 아래 [반응식 8]과 같다.
- [160] [반응식 8] $2CuSO_4 + 2NaSH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 2CuS\downarrow$
- [161] 제2 침전 공정(S100)에서 제2 침전제는 제1 스트리핑후액에 포함되어 있는 구리 대비 약 0.8 내지 2.0의 당량비로 투입될 수 있다. 구리 대비 0.8 미만의 당량비로 제2 침전제가 투입되면, 구리 회수율이 80% 이하로, 완전한 반응이 일어나지 않을 수 있다. 구리 대비 2.0 초과인 당량비로 제2 침전제가 투입되면, 제2 침전제에서 기인하는 불순물이 초과 유입되어 전체 공정에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 제2 침전 공정(S100)의 pH 범위는 약 2.0 내지 3.0일 수 있다.
- [162] 제2 침전 공정(S100)의 침전 반응이 종료되면, 통상적으로 사용되는 고액분리 공정을 통하여 고상과 액상의 분리가 가능하다. 고액분리를 통해 제2 침전후 잔

사가 생성될 수 있다. 제2 침전후 잔사는 구리를 함유한 침전물로 구리 함량은 45 내지 55 중량%일 수 있다. 상기 제1 침전후액은 추가적인 정제를 통해 리튬 이차 전지의 양극활물질의 원료의 전구체 원료로 사용될 수 있다.

[163] **실험예**

[164] **[원료]**

[165] 각각 아래 표 3의 원소를 함유한 A 내지 C를 소정의 비율로 혼합한 제1 원료를 준비하였다.

[166] **[표3]**

(단위 wt%)

	Ni	Li	Co	Cu	Fe	Zn	Mg	Al	Mn
A	26.0	4.5	5.0	0.7	0.01	0.005	0.004	0.5	4.5
B	12.0	0.001	0.3	2.7	34.0	0.02	2.0	0.4	0.02
C	35.0	0.1	3.0	0.01	0.05	0.5	3.0	0.06	6.0

[167] * 상기 금속이온 이외에 황(S), 산소(O), 수소(H)를 포함하는 이온의 합을 통해 중량비 100이 된다.

[168] 아래 표 4의 원소를 함유한 제2 원료를 준비하였다.

[169] **[표4]**

(단위 wt%)

Ni	Fe	Co	Cu	Zn	Mn	Mg	Al	S
13.6	32.8	0.3	2.0	0.02	0.02	2.5	0.4	25.7

[170] * 상기 금속이온 이외에 산소(O), 수소(H)를 포함하는 이온의 합을 통해 중량비 100이 된다.

[171] **[환원 열처리 공정]**

[172] 니켈, 리튬 등을 함유하는 제1 원료의 환원 열처리를 수행하였다. 구체적으로, 관상로에서 2.0kg의 원료를 장입 후, 질소(N₂) 기체를 이용해 환원 분위기를 유지 하면서, 850°C에서 3시간 동안 환원 열처리하여 리튬 산화물(Li₂O) 형태에서 탄 산리튬(Li₂CO₃) 형태로 전환된 환원 열처리후 잔사를 확보하였다.

[173] **[제1 침출 공정]**

[174] 환원 열처리 후 잔사의 수(water)침출을 통한 리튬 회수를 수행하였다. 구체적으로, 불밀에서 100g의 원료를 장입 후, 2.5L의 물(H₂O)과 함께 2시간 동안 분쇄 및 수침출한 후, 감압 여과를 이용한 고액 분리를 통해 아래 표 5의 원소를 함유하는 제1 침출 잔사와 아래 표 6의 원소를 함유하는 제1 침출후액을 확보하였다.

[175] **[표5]**

(단위 wt%)

Ni	Co	Fe	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
36.0	7.0	0.02	0.001	0.6	0.9	6.5	0.007

[176] * 상기 금속이온 이외에 산소(O), 수소(H)를 포함하는 이온의 합을 통해 중량비 100이 된다.

[177] [표6]

(단위 g/L)

Li	Na	Co	Fe	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
1.8	24.0	0.1	0.02	0.01	0.05	0.1	0.05	0.01

[178] [배소 공정]

[179] 니켈, 황 등을 함유하는 제2 원료의 배소 공정을 수행하였다. 구체적으로, 관상 로에서 2kg의 원료를 장입 후, 산소(O₂)를 충분히 주입하면서, 850°C에서 3시간 동안 배소하여 니켈 황화물(NiS) 형태에서 니켈 산화물(NiO) 형태로 전환된 배소 후 잔사(배소광)를 수득하였다.

[180] [제2 침출 공정]

[181] 상기 환원 열처리후 잔사와 배소후 잔사를 중량비로 2 : 8로 혼합한 원료를 고온 고압 침출하였다.

[182] 오토클레이브(autoclave)에서 혼합원료 450g과 물 3L를 혼합하여 초기 산도 120 g/L에서 240°C, 3시간 동안 3500 kPa를 유지한 결과, 니켈 침출율 95%로 니켈 농도 60 g/L인 제2 침출후액을 수득하였다.

[183] [중화 공정]

[184] 제2 침출후액의 니켈 함유 부산물을 활용한 중화 공정을 수행하였다.

[185] 제2 침출후액 2L를 니켈 함유 부산물 투입으로 pH 2.5로 3시간 동안 80°C로 유지한 결과, 니켈 농도가 82g/L인 중화후액을 확보하였다.

[186] [제1 용매 추출 공정]

[187] 중화후액에 함유된 니켈을 정제하기 위해 제1 용매 추출 공정을 수행하였다.

[188] 제1 로딩 공정은 황산 니켈 수용액에 함유되어 있는 니켈을 Di-2-Ethylhexyl phosphoric acid 추출제로 추출하여 니켈 함유 유기 추출제를 제조하는 과정으로, 니켈을 100g/L 농도로 함유하는 황산니켈 수용액 500mL와 유기 추출제 2,000mL를 혼합하여 pH 5.0에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 니켈 95%를 추출하였다.

[189] 이어서, 중화후액에 함유되어 있는 불순물을 유기상으로 추출함과 동시에 제1 로딩 후 유기 추출제에 함유되어 있는 니켈을 수상으로 역추출하는 제1 추출 공정을 수행하였다. 중화후액 500mL와 제1 로딩후 유기추출제 1,500mL를 혼합하여 pH 4.0에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 니켈이 105g/L인 제1 추출후액을 확보하였다.

- [190] 이어서, 제1 추출후 유기 추출제에 함유되어있는 코발트를 수상으로 추출하는 제1 스크러빙 공정을 수행하였다. 제1 추출후 유기 추출제 1,000mL와 증류수 100mL를 혼합하여 pH 2.5에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 코발트를 95% 역추출하였다.
- [191] 이어서, 제1 스크러빙후 유기 추출제에 함유되어있는 구리를 수상으로 추출하는 제1 스트리핑 공정을 수행하였다. 제1 스크러빙후 유기 추출제 1,000mL와 증류수 100mL를 혼합하여 pH 1.0에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 구리를 95% 역추출하였다.
- [192] **[제2 용매 추출 공정]**
- [193] 제1 용매 추출 내 제1 추출후액에 함유된 니켈을 추가로 정제하기 위해 제2 용매 추출 공정을 수행하였다.
- [194] 제2 로딩 공정은 황산니켈 수용액에 함유되어 있는 니켈을 Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid 추출제에 추출하여 니켈 함유 유기 추출제를 제조하는 과정으로, 니켈 110g/L 함유 황산니켈 수용액 1,000mL와 유기 추출제 5,500mL를 혼합하여 pH 6.5에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 니켈 95%를 추출하였다.
- [195] 이어서, 제1 추출후액에 함유되어 있는 불순물을 유기상으로 추출함과 동시에 제2 로딩 후 유기 추출제에 함유되어 있는 니켈을 수상으로 역추출하는 제2 추출 공정을 수행하였다. 중화후액 1,000mL와 제1 로딩후 유기추출제 500mL를 혼합하여 pH 5.0에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 니켈이 115g/L 인 제2 추출후액을 확보하였다.
- [196] 이어서, 제2 추출후 유기 추출제에 함유되어있는 불순물을 수상으로 추출하는 제2 스트리핑 공정을 수행하였다. 제2 추출후 유기 추출제 500mL와 증류수 50mL를 혼합하여 pH 1.0에서 10분간 교반하고, 비중차에 의한 상분리를 통해 불순물을 95% 역추출하였다.
- [197] **[제1 침전 공정]**
- [198] 제1 용매 추출 내 제1 스크러빙후액에 함유되어있는 마그네슘을 제거하기 위해 제1 침전 공정을 수행하였다.
- [199] 제1 스크러빙후액 1L를 플루오린화 나트륨과 탄산나트륨 투입으로 pH를 5.5로 2시간 동안 유지한 결과, 마그네슘이 제거되고 코발트 농도가 27g/L인 제1 침전 후액을 확보하였다.
- [200] **[제2 침전 공정]**
- [201] 제1 용매추출 내 제1 스트리핑후액에 함유되어있는 구리를 회수하기 위해 제2 침전 공정을 수행하였다.
- [202] 제1 스트리핑후액 1L를 수유화소다로 pH를 2.5로 2시간 동안 유지하고, 감압 여과를 이용한 고액 분리를 하였으며, 증류수(DIW) 1L를 이용한 수세척을 거쳐 구리 51%를 함유하는 제2 침전 잔사를 확보하였다.

- [203] 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.
- [204] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이지 않은 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-i) 니켈 및 리튬을 함유하는 제1 원료를 열처리하는 환원 열처리 공정;
(B) 상기 환원 열처리 공정에 의해 생성된 열처리 산물을 침출하는 제1 침출 공정;
(A-ii) 니켈 및 황을 함유하는 제2 원료를 열처리하는 배소 공정;
(C) 상기 제1 침출 공정에 의해 생성된 제1 침출 잔사와, 상기 배소 공정에 의해 생성된 배소광을 침출하는 제2 침출 공정;
(D) 상기 제2 침출 공정에 의해 생성된 제2 침출후액을 중화하는 중화 공정; 및
(E) 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액에서 니켈을 정제하는 용매 추출 공정을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 원료 및 제2 원료는 서로 독립적으로, 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고,
상기 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물은 서로 독립적으로, 정광(Ore), 매트(Matte), 블랙 매스(Black Mass, BM), 블랙 파우더(Black Powder, BP), 혼합 수산화 침전물(Mixed Hydroxide Precipitate, MHP), 혼합 탄산염 침전물(Mixed Carbonate Precipitate, MCP), 혼합 황화물 침전물(Mixed Sulfide Precipitate, MSP) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 원료는 니켈을 산화 니켈 또는 니켈 금속 복합 산화물의 형태로 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 원료는 니켈을 황화 니켈의 형태로 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 환원 열처리 공정은 열처리 기기에 제1 원료를 투입하고, 질소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950°C의 온도에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 침출 공정은 무기산, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제1 침출제를 이용하여 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 침출 공정에 의해 얻어진 제1 침출후액은 리튬을 포함하고, 제1 침출 잔사는 니켈을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 배소 공정은 열처리 기기에 제2 원료를 투입하고, 산소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950°C의 온도에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제2 침출 공정에서 제1 침출 잔사는 상압 반응기에서 침출되고, 배소 광은 고온 고압 반응기에서 침출되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 중화 공정은 MHP, MCP, 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중화제를 이용하여 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 중화 공정은 80°C에서 pH 2 내지 4.5의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 중화 공정은 2시간 이상 수행되고, 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액의 잔류 산도는 10g/L 이하인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 용매 추출 공정은,
(E-i) 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액에서 니켈을 정제하는 제1 용매 추출 공정; 및
(E-ii) 상기 제1 용매 추출 공정에 의해 생성된 제1 추출후액에서 니켈을 정제하는 제2 용매 추출 공정을 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 제1 용매 추출 공정은 (i) 황산 니켈 수용액에 제1 유기 추출제를 투입하여 니켈을 유기상으로 로딩하는 제1 로딩 공정; (ii) 중화후액에 제1 로딩 후 유기 추출제를 투입하여 니켈을 수상으로 역추출하는 제1 추출 공정; (iii) 제1 추출 후 유기 추출제에 무기 추출제를 투입하여 코발트를 수상으로 회수하는 제1 스크러빙 공정; (iv) 제1 스크러빙 공정 후 유기 추출제에 무기 추출제를 투입하여 구리를 수상으로 회수하는 제1 스트리핑(stripping) 공정, 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 제1 로딩 공정에서 황산 니켈 수용액 대비 제1 유기 추출제의 부피비가 3.5 내지 6.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,

상기 제1 로딩 공정에 의해 생성된 제1 로딩후액을 침전한 후, 침전된 니켈 함유 부산물을 상기 중화 공정에서 중화제로 사용하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 17] 제14항에 있어서,
상기 제1 추출 공정에서 중화후액 대비 제1 로딩후 유기 추출제의 부피비가 1.5 내지 4.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 제1 스크러빙 공정에서 무기 추출제 대비 유기 추출제의 부피비와
상기 제1 스트리핑 공정에서 무기 추출제 대비 유기 추출제의 부피비가 각각 9.5 내지 12.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 19] 제14항에 있어서,
상기 제1 스크러빙 공정은 pH 2 내지 3의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 20] 제14항에 있어서,
상기 제1 스트리핑 공정은 pH 0.5 내지 1.5의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 21] 제14항에 있어서,
상기 제1 스트리핑후 유기 추출제는 제1 유기 추출제로 재사용되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 22] 제14항에 있어서,
상기 제1 스크러빙 공정에 의해 생성된 제1 스크러빙후액에 제1 침전제를 투입하여, 코발트를 회수하는 제1 침전 공정을 더 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 23] 제14항에 있어서,
상기 제1 스트리핑 공정에 의해 생성된 제1 스트리핑후액에 제2 침전제를 투입하여, 구리를 회수하는 제2 침전 공정을 더 포함하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 24] 제13항에 있어서,
상기 제2 용매 추출 공정은 (i) 황산 니켈 수용액에 제2 유기 추출제를 투입하여 니켈을 유기상으로 로딩하는 제2 로딩 공정; (ii) 제1 추출후액에 제2 로딩 후 유기 추출제를 투입하여 니켈을 수상으로 역추출하는 제2 추출 공정; (iii) 제2 추출 후 유기 추출제에 무기 추출제를 투입하여 불순물을 수상으로 회수하는 제2 스트리핑(stripping) 공정, 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 25] 제24항에 있어서,
상기 제2 로딩 공정에서 황산 니켈 수용액 대비 제2 유기 추출제의 부피비가 4.5 내지 8.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

[청구항 26] 제24항에 있어서,

상기 제2 로딩 공정에 의해 생성된 제2 로딩후액을 침전한 후, 침전된 니켈 함유 부산물을 상기 중화 공정에서 중화제로 사용하는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.

- [청구항 27] 제24항에 있어서,
상기 제2 추출 공정에서 제1 추출후액 대비 제2 로딩후 유기 추출제의 부피비가 0.3 내지 1.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 28] 제24항에 있어서,
상기 제2 스트리핑 공정에서 무기 추출제 대비 유기 추출제의 부피비가 3.5 내지 7.5인, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 29] 제24항에 있어서,
상기 제2 스트리핑 공정은 pH 0.25 내지 1.5의 조건에서 수행되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.
- [청구항 30] 제24항에 있어서,
상기 제2 스트리핑후 유기 추출제는 제2 유기 추출제로 재사용되는, 황산 니켈 수용액의 제조 방법.