



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월12일  
(11) 등록번호 10-2178219  
(24) 등록일자 2020년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 3/00 (2006.01) C22B 23/02 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22B 23/0407 (2013.01)  
C22B 23/021 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0016710  
(22) 출원일자 2019년02월13일  
심사청구일자 2019년02월13일  
(65) 공개번호 10-2020-0098949  
(43) 공개일자 2020년08월21일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020180074569 A\*  
KR1020090042996 A\*  
KR1020070094819 A  
KR1020010022941 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
고려아연 주식회사  
서울특별시 강남구 강남대로 542 (논현동, 영풍빌딩)  
코리아 니켈 주식회사  
경기도 성남시 중원구 둔촌대로 400 (상대원동)  
(72) 발명자  
최창영  
서울특별시 강남구 압구정로75길 33, 1동 202호(청담동, 현대빌라)  
김병문  
울산광역시 남구 야음로26번길 34,203동 2301호(야음동, 대현 더샵 2단지)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 22 항

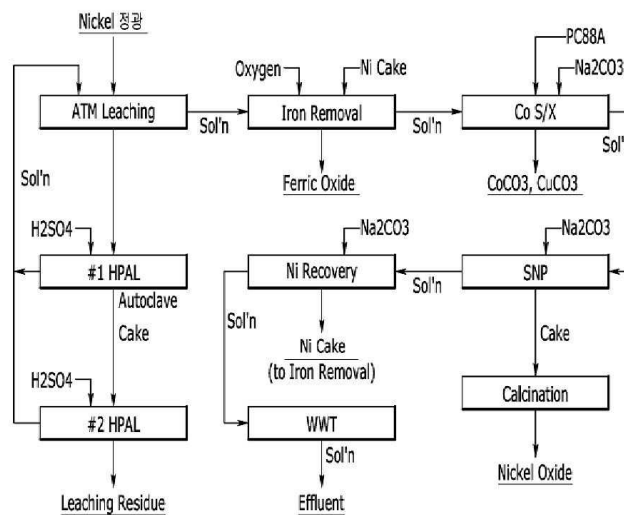
심사관 : 정현목

(54) 발명의 명칭 니켈 황화광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련공법

(57) 요약

니켈이 포함된 황화물 정광을 강산으로 침출하여 침출액 및 침출 케이크로 분리하는 단계; 상기 침출액에 산소를 투입하여 제1여액 및 철이 포함된 제1불순물로 분리하는 단계; 상기 제1여액에 추출제를 투입하여 제2여액 및 코발트가 포함된 제2불순물로 분리하는 단계; 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하여 제3여액 및 니켈이 포함된 침전물로 분리하는 단계; 및 상기 침전물을 하소하여 니켈 생성물을 제조하는 단계;를 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법이 소개된다.

대표도 - 도1



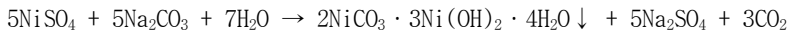
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

니켈이 포함된 황화물 정광을 강산으로 침출하여 침출액 및 침출 케이크로 분리하는 단계;  
 상기 침출액에 산소를 투입하여 제1여액 및 철이 포함된 제1불순물로 분리하는 단계;  
 상기 제1여액에 추출제를 투입하여 제2여액 및 코발트가 포함된 제2불순물로 분리하는 단계;  
 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하여 제3여액 및 니켈이 포함된 침전물로 분리하는 단계; 및  
 상기 침전물을 하소하여 니켈 생성물을 제조하는 단계;를 포함하고,  
 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서,  
 하기 반응식을 포함하는 반응이 이루어지는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

[반응식]



**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 침출하는 단계 이후,  
 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 가압 침출액을 회수하는 단계;를 더 포함하고,  
 상기 침출하는 단계에서,  
 상기 가압 침출액을 상기 정광과 함께 강산으로 침출하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,  
 상기 가압 침출하는 단계는,  
 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 중간 침출액 및 중간 케이크로 분리하는 단계; 및  
 상기 중간 케이크를 강산으로 가압 침출하여 상기 가압 침출액 및 침출 잔사로 분리하는 단계;를 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후,  
 상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하여 니켈 회수(recovery) 여액 및 니켈 케이크로 분리하는 단계;를 더 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,  
 상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후,

상기 니켈 회수(recovery) 여액에 수산화칼슘을 투입하여 석고 여액 및 잔여물로 분리하는 단계;를 더 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 침출하는 단계에서,

75 내지 95℃의 온도에서 상기 정광을 강산으로 침출하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 침출하는 단계는,

상기 침출액 중의 철을 환원시키는 단계;

상기 침출액 중의 니켈을 용해하는 단계; 및

상기 침출액 중의 니켈이 강산에 용해되는 과정에서 발생된 황화수소를 제거하는 단계;를 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 8**

제2항에 있어서,

상기 가압 침출하는 단계에서,

170 내지 190℃의 온도에서 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 9**

제2항에 있어서,

상기 가압 침출하는 단계에서,

오토클레이브를 이용하여 13 내지 20bar의 압력에서 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 10**

제2항에 있어서,

상기 가압 침출하는 단계에서,

상기 니켈은 황산니켈 형태로 용해되며, 상기 니켈의 용해율은 전체 니켈 중량 100 중량%에 대하여, 98 중량% 이상인 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 침출액에 산소를 투입하는 단계에서,

상기 산소와 함께 중화제를 투입하여 상기 제1여액 및 상기 제1불순물로 분리하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 12**

제2항에 있어서,

상기 침출액에 산소를 투입하는 단계 이후,

상기 제1불순물을 물로 수세하여 수세 여액 및 산화철이 포함된 수세 잔사로 분리하는 단계;를 더 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 제1여액에 추출제를 투입하는 단계에서,

상기 추출제와 함께 탄산나트륨을 투입하여 상기 제2여액 및 상기 제2불순물로 분리하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 추출제는 PC88A(2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)인 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서,

70 내지 90℃의 온도에서 상기 제2여액과 상기 탄산나트륨을 반응시키는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서,

상기 탄산나트륨의 투입으로 pH를 6 내지 8로 조절하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제1항에 있어서,

상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후,

상기 침전물에 수산화나트륨을 투입하여 물로 수세하는 단계;를 더 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 침전물에 수산화나트륨을 투입하는 단계에서,

상기 수세를 복수회 실시하여 상기 침전물 중 황의 함량을 0.2 중량% 이하로 조절하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 20**

제4항에 있어서,

상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서,

70 내지 90℃의 온도에서 상기 제3여액과 상기 탄산나트륨을 반응시키는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 21**

제4항에 있어서,

상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서,

상기 탄산나트륨의 투입으로 pH를 6 내지 8로 조절하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 22**

제1항에 있어서,

700 내지 900℃의 온도에서 상기 침전물을 하소하며, 상기 침전물은 산화니켈을 포함하는 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**청구항 23**

제1항에 있어서,

상기 니켈 생성물 전체 100 중량%에 대하여, 황은 0.1 중량% 이하인 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 황화물 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 세계 니켈 자원은 황화물 광석 및 라테라이트 광석 등 두 개의 주요 범주로 분류된다. 이들은 통상적으로 상당히 다른 장소에서 발견되고, 이들 종류의 광석은 독립적으로 처리되는 것이 보통이다.

[0004] 황화물 광석의 개발 공정은 노천굴(Open Pit) 또는 지하 채광과, 광석을 1차적으로 분쇄한 후 광석을 선광하기 위해 부유선광(Flotation)에 의하여 불순물을 분리하는 광석의 선광 처리(Beneficiation)를 포함하는 본질적으로 건식야금 공정이다.

[0005] 선광된 황화물 정광은 니켈 매트로의 제련(Smelt) 및 니켈 회수를 위한 정련 공정(Refining process)을 거친다. 그러나 비금속(Base metal) 황화물 제련 공정은 황화물의 불완전한 산화 및 가스, 슬래그 및 산출물을 통한 열 손실 때문에 에너지 사용측면에서 비효율적이다.

[0006] 다른 비효율성은 제련된 니켈 광석 또는 정광으로부터의 슬래그에 코발트 유가물(cobalt value)의 손실이 크다는 것이다. 제련 공정은 또한 이산화황을 발생시키고, 종종 대기로 이산화황의 방출을 막기 위한 황산 설비 증축부가 복잡해지는 문제가 발생한다.

[0007] 황화물 정련과 관련된 문제들의 몇몇을 해결하기 위하여, 니켈 황화물 정광을 처리하기 위한 많은 습식야금 방법들이 학문적으로 토의되어 왔고, 이들 방법들은 일반적으로 분쇄 또는 정광의 미세 분쇄 후에, 침출 공정에서 황산에 의한 황화물의 산화성 가압 침출(Oxidative Pressure Leaching)되는 것에 의지한다.

[0008] 니켈 황화물의 생물학적 처리 또한 설명되어 있는데, 박테리아 보조 침출 후에 용액 정제, 금속 분리 및 전해 추출(Electrowinning)이 뒤따른다.

[0009] 이런 형태의 공정에 요구되는 장기 체류 시간은 침출 단계에 있어서 아주 큰 반응기를 요구하고, 이에 따라 이러한 공정은 대규모 자본을 필요로 하기 때문에 상업적 성공을 달성할 수가 없다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 본 발명에서는 황화물 니켈 정광으로부터 산화니켈을 포함하는 니켈 생성물을 수득하는 것이 가능한 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의한 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법은 니켈이 포함된 황화물 정광을 강산으로 침출하여 침출액 및 침출 케이크로 분리하는 단계; 상기 침출액에 산소를 투입하여 제1여액 및 철이 포함된 제1불순물로 분리하는 단계; 상기 제1여액에 추출제를 투입하여 제2여액 및 코발트가 포함된 제2불순물로 분리하는 단계; 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하여 제3여액 및 니켈이 포함된 침전물로 분리하는 단계; 및 상기 침전물을 하소하여 니켈 생성물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0014] 상기 침출하는 단계 이후, 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 가압 침출액을 회수하는 단계;를 더 포함하고, 상기 침출하는 단계에서, 상기 가압 침출액을 상기 정광과 함께 강산으로 침출할 수 있다.

[0015] 상기 가압 침출하는 단계는, 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 중간 침출액 및 중간 케이크로 분리하는 단계; 및 상기 중간 케이크를 강산으로 가압 침출하여 상기 가압 침출액 및 침출 잔사로 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후, 상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하여 니켈 회수(recovery) 여액 및 니켈 케이크로 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후, 상기 니켈 회수(recovery) 여액에 수산화칼슘을 투입하여 석고 여액 및 잔여물로 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 침출하는 단계에서, 75 내지 95℃의 온도에서 상기 정광을 강산으로 침출할 수 있다.

[0019] 상기 침출하는 단계는, 상기 침출액 중의 철을 환원시키는 단계; 상기 침출액 중의 니켈을 용해하는 단계; 및 상기 침출액 중의 니켈이 강산에 용해되는 과정에서 발생된 황화수소를 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 가압 침출하는 단계에서, 170 내지 190℃의 온도에서 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출할 수 있다.

[0021] 상기 가압 침출하는 단계에서, 오토클레이브를 이용하여 13 내지 20bar의 압력에서 상기 침출 케이크를 강산으로 가압 침출할 수 있다.

[0022] 상기 가압 침출하는 단계에서, 상기 니켈은 황산니켈 형태로 용해되며, 상기 니켈의 용해율은 전체 니켈 중량 100 중량%에 대하여, 98 중량% 이상일 수 있다.

[0023] 상기 침출액에 산소를 투입하는 단계에서, 상기 산소와 함께 중화제를 투입하여 상기 제1여액 및 상기 제1불순물로 분리할 수 있다.

[0024] 상기 침출액에 산소를 투입하는 단계 이후, 상기 제1불순물을 물로 수세하여 수세 여액 및 산화철이 포함된 수세 잔사로 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0025] 상기 제1여액에 추출제를 투입하는 단계에서, 상기 추출제와 함께 탄산나트륨을 투입하여 상기 제2여액 및 상기 제2불순물로 분리할 수 있다.

[0026] 상기 추출제는 PC88A(2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)일 수 있다.

[0027] 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서, 70 내지 90℃의 온도에서 상기 제2여액과 상기 탄산나트륨을 반응시킬 수 있다.

[0028] 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서, 상기 탄산나트륨의 투입으로 pH를 6 내지 8로 조절할 수 있다.

[0029] 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서, 하기 반응식을 포함하는 반응이 이루어질 수 있다.

[0030] [반응식]

- [0031]  $5\text{NiSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$
- [0032] 상기 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후, 상기 침전물에 수산화나트륨을 투입하여 물로 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 침전물에 수산화나트륨을 투입하는 단계에서, 상기 수세를 복수회 실시하여 상기 침전물 중 황의 함량을 0.2 중량% 이하로 조절할 수 있다.
- [0034] 상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서, 70 내지 90℃의 온도에서 상기 제3여액과 상기 탄산나트륨을 반응시킬 수 있다.
- [0035] 상기 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서, 상기 탄산나트륨의 투입으로 pH를 6 내지 8로 조절할 수 있다.
- [0036] 700 내지 900℃의 온도에서 상기 침전물을 하소하며, 상기 침전물은 산화니켈을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 니켈 생성물 전체 100 중량%에 대하여, 황은 0.1 중량% 이하일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0039] 본 발명의 일 실시예에 의한 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법에 따르면 황화물 니켈 정광으로부터 고순도의 산화니켈을 포함하는 니켈 생성물을 수득하는 것이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법의 공정도를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법의 공정도를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 니켈이 포함된 황화물 정광의 조성을 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0042] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.
- [0043] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 “포함하는”의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0044] 어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.
- [0045] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다.
- [0046] 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0047] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0049] 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법

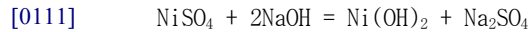
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 의한 니켈 정광으로부터 습식 및 건식 공정을 조합한 경제적 니켈 제련 공법은 도 1을 참고할 때, 니켈이 포함된 황화물 정광을 강산으로 침출하여 침출액 및 침출 케이크로 분리하는 단계, 침출액에 산소를 투입하여 제1여액 및 철이 포함된 제1불순물로 분리하는 단계, 제1여액에 추출제를 투입하여 제2여액 및 코발트가 포함된 제2불순물로 분리하는 단계, 제2여액에 탄산나트륨을 투입하여 제3여액 및 니켈이 포함된 침전물로 분리하는 단계 및 침전물을 하소하여 니켈 생성물을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0052] 먼저, 침출하는 단계에서는 니켈이 포함된 황화물 정광을 강산으로 침출하여 침출액 및 침출 케이크로 분리하는 Atmospheric Leaching(ATM) 공정을 수행한다.
- [0053] 정광 전체 중량 100%를 기준으로, 니켈은 25% 이상이 포함될 수 있다. 정광에 포함된 니켈은 황화니켈(Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) 형태로 존재할 수 있다. 정광은 니켈 외에도 마그네슘(Mg), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 실리콘(Si) 등을 더 포함할 수 있다. 75 내지 95℃의 온도에서 정광을 강산으로 침출할 수 있다. 강산은 황산으로 구성될 수 있다.
- [0054] 구체적으로, 침출하는 단계는 침출액 중의 철을 환원시키는 단계, 침출액 중의 니켈을 용해하는 단계 및 침출액 중의 니켈이 강산에 용해되는 과정에서 발생된 황화수소를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0055] 침출액 중의 철을 환원시키는 단계에서는 황화니켈과의 반응을 통해 +3가의 철이 +2가로 환원될 수 있으며, 하기의 화학식 1을 포함하는 반응이 이루어질 수 있다. 이와 같이, 철을 환원시킴으로써 추후, 산소를 이용하여 철을 Ferric Oxide 형태로 제거할 수 있다.
- [0057] [화학식 1]
- [0058] 
$$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{NiSO}_4 + 6\text{FeSO}_4 + 2\text{S}$$
- [0060] 침출액 중의 니켈을 용해하는 단계에서는 황화니켈이 황산에 용해될 수 있으며, 하기의 화학식 2를 포함하는 반응이 이루어질 수 있다.
- [0062] [화학식 2]
- [0063] 
$$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$$
- [0065] 황화수소를 제거하는 단계에서는 상기 화학식 2에서와 같이 침출액 중의 니켈이 강산에 용해되는 과정에서 발생된 황화수소를 스크러빙(Scrubbing)하여 제거할 수 있다. 이때 수산화나트륨(NaOH)을 이용할 수 있다.
- [0066] 구체적으로, 침출하는 단계 이후, 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 가압 침출액을 회수하는 단계를 더 수행하고, 침출하는 단계에서, 가압 침출액을 정광과 함께 강산으로 침출할 수 있다.
- [0067] 가압 침출하는 단계에서는 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 가압 침출액을 회수하는 High Pressure Acid Leaching(HPAL, Autoclave) 공정을 수행할 수 있다.
- [0068] 구체적으로, 가압 침출하는 단계는 침출 케이크를 강산으로 가압 침출하여 중간 침출액 및 중간 케이크로 분리하는 단계 및 중간 케이크를 강산으로 가압 침출하여 가압 침출액 및 침출 잔사로 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0069] 가압 침출하는 단계에서, 오토클레이브를 이용하여 13 내지 20bar의 압력 및 170 내지 190℃의 온도에서 침출 케이크를 강산으로 가압 침출할 수 있다. 강산은 황산으로 구성될 수 있다.
- [0070] 가압 침출에 따라 니켈은 황산니켈 형태로 용해되며, 니켈의 용해율은 전체 니켈의 100 중량%에 대해, 98 중량% 이상일 수 있다. 보다 구체적으로 99.8 중량% 이상일 수 있다. 상압 조건에서 니켈의 용해율은 50 중량% 이하에 불과할 수 있다. 오토클레이브(Autoclave)를 이용한 2단 가압 침출에 따라 니켈의 용해율을 증가시킬 수 있다.
- [0071] 니켈은 황산니켈(NiSO<sub>4</sub>) 형태로 용해될 수 있으며, 하기의 화학식 3 내지 화학식 6을 포함하는 반응이 이루어질 수 있다.
- [0073] [화학식 3]
- [0074] 
$$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{O}_2 = 3\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$$
- [0076] [화학식 4]



- [0077]  $Ni_3S_2 + H_2SO_4 + 4.5O_2 = 3NiSO_4 + H_2O$
- [0079] [화학식 5]
- [0080]  $2FeS + 2H_2SO_4 + O_2 = 2FeSO_4 + 2H_2O + 2S$
- [0082] [화학식 6]
- [0083]  $2FeS + H_2SO_4 + 4.5O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
- [0085] 2단의 가압 침출을 거친 침출 잔사에는 2 중량% 이하의 니켈이 포함될 수 있다. 보다 구체적으로, 0.2 중량% 이하의 니켈이 포함될 수 있다. 이외에 20 내지 30 중량%의 철 및 10 내지 20 중량%의 실리콘이 더 포함될 수 있으며, DRS의 주물사 또는 가철재로 대체 사용 가능할 수 있다.
- [0086] 또한, 침출 잔사에는 금, 은, 백금 및 팔라듐 중에서 1종 이상을 포함하는 귀금속이 용해되지 않고 농축된 상태로 존재할 수 있다.
- [0087] 가압 침출액은 정광과 함께 강산으로 재차 침출하여 니켈 손실율을 최소화시킬 수 있다.
- [0088] 다음으로, 침출액에 산소를 투입하는 단계에서는 침출액에 산소를 투입하여 제1여액 및 철이 포함된 제1불순물로 분리하는 Iron Removal 공정을 수행한다.
- [0089] 구체적으로, 침출액에 산소를 투입하는 단계에서, 산소와 함께 중화제를 투입하여 제1여액 및 제1불순물로 분리할 수 있다. 중화제는 Ni Recovery 공정에서 수득된 니켈 케이크를 이용할 수 있다. 니켈 케이크에는 탄산니켈( $NiCO_3$ )이 포함될 수 있다.
- [0090] 하기의 화학식 7 및 화학식 8을 포함하는 반응이 이루어질 수 있다.
- [0092] [화학식 7]
- [0093]  $2FeSO_4 + 2NiCO_3 + H_2O + 0.5O_2 = 2FeOOH + 2NiSO_4 + 2CO_2$
- [0095] [화학식 8]
- [0096]  $2FeSO_4 + 2H_2O + 0.5O_2 = Fe_2O_3 + 2H_2SO_4$
- [0098] 침출액에 산소를 투입하는 단계 이후, 제1불순물을 물로 수세하여 수세 여액 및 산화철이 포함된 수세 잔사로 분리하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0099] 다음으로, 제1여액에 추출제를 투입하는 단계에서는 제1여액에 추출제를 투입하여 제2여액 및 코발트가 포함된 제2불순물로 분리하는 Co S/X 공정을 수행한다.
- [0100] 이때, 추출제는 PC88A(2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)일 수 있다. 이에 따라 제2불순물 중의 코발트는 탄산코발트( $CoCO_3$ )로 침전된 상태로 존재할 수 있다. 또한, 제2불순물 중의 구리는 탄산구리( $CuCO_3$ )로 침전된 상태로 존재할 수 있다.
- [0101] 다음으로, 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서는 제2여액에 탄산나트륨을 투입하여 제3여액 및 니켈이 포함된 침전물로 분리하는 Selective Nickel Precipitation(SNP) 공정을 수행한다.
- [0102] 이를 통해 제2여액 중의 니켈만을 선택적으로 침전시킨 다음, 회수하는 것이 가능하다. 70 내지 90℃의 온도에서 제2여액과 탄산나트륨을 반응시킬 수 있고, 탄산나트륨의 투입으로 pH를 6 내지 8로 조절할 수 있다.
- [0103] 하기의 반응식과 같이, 니켈은  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 으로 표현될 수 있는 Basic Nickel Carbonate 형태로 침전될 수 있다.
- [0105] [반응식]
- [0106]  $5NiSO_4 + 5Na_2CO_3 + 7H_2O \rightarrow 2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O \downarrow + 5Na_2SO_4 + 3CO_2$
- [0108] 구체적으로, 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후, 침전물에 수산화나트륨을 투입하여 물로 수세하는 단계를 더 수행할 수 있다. 수세를 복수회 실시하여 하기의 화학식 9와 같이, 미반응 황산니켈을 제거함으로써 침

전물 중 황의 함량을 0.2 중량% 이하로 조절할 수 있다.

[0110] [화학식 9]



[0113] 구체적으로, 제2여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후, 제3여액에 탄산나트륨을 투입하여 니켈 회수(recovery) 여액 및 니켈 케이크로 분리하는 니켈 케이크를 제조하는 Ni Recovery 공정을 수행할 수 있다.

[0114] 구체적으로, 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계에서, 70 내지 90℃의 온도에서 제3여액과 상기 탄산나트륨을 반응시킬 수 있고, 탄산나트륨의 투입으로 pH를 6 내지 8로 조절할 수 있다. pH를 조절함으로써 마그네슘 전체 100 중량%에 대해 25 중량% 이상의 마그네슘을 니켈 케이크로 혼입시킬 수 있다. 이에 따라 마그네슘의 회수량을 증대시킬 수 있다. pH가 너무 높으면 불순물인 마그네슘이 니켈 케이크에 많이 혼입될 수 있고, pH가 너무 낮으면 니켈 회수율이 감소할 수 있다

[0115] 또한, 상기에서 언급한 바와 같이, 중화제로서, 니켈 케이크를 산소와 함께 투입하여 제1여액 및 제1불순물로 분리할 수 있다. 니켈 케이크에는 탄산니켈(NiCO<sub>3</sub>)이 포함될 수 있다. 이에 따라 니켈 손실율을 최소화시킬 수 있다.

[0116] 구체적으로, 제3여액에 탄산나트륨을 투입하는 단계 이후, 니켈 Recovery 여액에 수산화칼슘을 투입하여 석고 여액 및 잔여물로 분리하고, 방류하는 Waste Water Treatment(WWT) 공정을 수행할 수 있다.

[0117] 수산화칼슘의 투입으로 pH를 9.5 이상으로 조절할 수 있다. 방류수 기준(니켈 함량 1mg/L 이하)을 충족시키기 위해 수산화칼슘을 투입하여 pH를 9.5 이상으로 조절할 수 있다. 하기 표 1에서는 온도가 40℃일 때, pH에 따른 니켈 함량 변화를 확인할 수 있다.

표 1

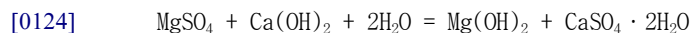
[0119]

	pH 8.0	pH 9.0	pH 9.5
니켈 함량(mg/L)	16	3.5	0.1

[0120] 상기 표 1에서와 같이, pH가 9.5일 때, 니켈의 함량이 0.1mg/L가 되어 방류수 기준을 만족시킴을 확인할 수 있다.

[0121] 한편, pH가 9.5일 때, 하기의 화학식 10과 같이, 마그네슘은 3.4mg/L가 잔류하며, 나머지는 수산화마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>)으로 침전되고, 석고가 함께 생성되므로 잔사량이 크게 증가하여 폐기처리가 요구될 수 있다.

[0123] [화학식 10]



[0126] 다음으로, 니켈 생성물을 제조하는 단계에서는 침전물을 하소하여 니켈 생성물을 제조하는 Calcination 공정을 수행한다.

[0127] 구체적으로, 700 내지 900℃에서 침전물을 하소하며, 침전물은 산화니켈을 포함할 수 있다.

[0128] 120℃ 이상에서 수분 및 결정수가 증발하게 되고, 230℃ 이상에서 니켈수산화물이 산화니켈로 분해되며, 400℃ 이상에서 탄산니켈이 산화니켈로 분해될 수 있다. 800℃ 이상에서 니켈 생성물 전체 100 중량%에 대하여, 황 함량이 0.1 중량% 이하가 될 수 있다.

[0130] 이하 본 발명의 구체적인 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0132] **실시예**

[0134] 도 2를 기준으로 실시예에 대해 설명한다.

[0136] **(1) 정광을 강산으로 침출(Atmospheric Leaching)**

[0137] 니켈이 포함된 황화물 정광의 성분은 도 3에 나타내었다. 산화니켈이 포함된 황화물 정광을 85℃에서 8시간 동

안 침출하였다. 침출액의 최종 pH는 2.0이었다.

[0138] 침출액인 ATM lea. o/f Sol'n의 조성은 하기 표 2와 같았고, 침출 케이크의 조성은 하기 표 3과 같았다. 가압 침출액인 HPAL o/f Sol'n의 조성은 하기 표 4와 같았다.

표 2

[0140]

구분	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn
g/L	55.6	32.1	16.9	0.27	1.65	0.29	0.79	0.08

표 3

[0141]

구분	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn
중량%	24.1	23.6	4.52	6.68	0.74	0.04	0.50	0.04

표 4

[0142]

	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
g/L	58.0	34.3	14.1	0.32	1.73	0.20	1.00	0.08	58.2

[0143] (2) 침출 케이크에 강산을 투입하여 가압 침출(High Pressure Acid Leaching)

[0144] 침출 케이크에 황산, 산소, 증기를 투입하여 180℃, 15bar에서 3시간 동안 오토클레이브로 가압 침출하였다. 2 단으로 가압 침출하였다. 중간 케이크인 #1 HPAL Cake과 침출 잔사인 #2 HPAL Residue는 하기 표 5 및 표 6과 같았다.

표 5

[0146]

	Ni	Fe	Mg	Si
함량(중량%)	3.24	19.8	0.07	22.2

표 6

[0147]

	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn	Pt	Pd	T.S
함량	0.17Wt%	25.2	0.05	18.7	0.02	0.002Wt%	0.01	0.02	8.6	17	1.28
		Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	%	Wt%	Wt%	g/t	g/t	Wt%

[0148] (3) 침출액에 산소를 투입하여 제1불순물을 분리(Iron Removal)

[0149] 침출액인 ATM Lea. o/f Sol'n에 산소, 증기 및 중화제로서 니켈 케이크를 투입하여 제1여액인 Iron Removal Sol'n과 제1불순물을 분리하였다. 이후, 제1불순물을 물과 증기를 이용하여 수세함으로써 Ferric Oxide를 분리하였다.

[0150] 제1여액인 HYD Sol'n과 Ferric Oxide는 하기 표 7 및 표 8과 같았다.

표 7

[0152]

	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn
g/L	53.6	0.15	18.3	0.15	1.40	0.001	0.65	0.06

표 8

[0153]

	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn
중량%	0.30	40.0	0.02	0.10	0.003	0.03	0.001	0.004

[0154] (4) 제1여액에 추출제를 투입하여 제2불순물을 분리(Co S/X)

[0155] 제1여액인 HYD Sol'n에 탄산나트륨과 추출제인 PC88A(2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 투입하여 제2여액인 Co Rec. Sol'n과 제2불순물을 분리하였다. 이에 따라 40 중량% 이상의 코발트가 포함된 탄산코발트 및 40 중량% 이상의 구리가 포함된 탄산구리를 포함하는 제2불순물을 분리하였다.

[0156] 제2여액인 Co Rec. Sol'n은 하기 표 9와 같았다.

표 9

	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cr	Cu	Mn
g/L	53.6	0.001	18.3	0.15	0.03	0.0003	0.03	0.0002

[0159] (5) 제2여액에 탄산나트륨을 투입하여 침전물을 제조(Selective Nickel Precipitation)

[0160] 제2여액인 Co Rec. Sol'n에 탄산나트륨 및 증기를 투입하였다. 온도는 80℃였으며, pH는 7.3이었다. 이에 따라 제3여액 및 니켈이 포함된 침전물로 분리하였다.

[0161] 이후, 침전물을 수산화나트륨, 물 및 증기를 이용하여 2회 수세하여 SNP Cake를 수득하였다. 수세 온도는 70℃였고, pH는 10이었다.

[0162] SNP Cake의 조성은 하기 표 10과 같았다.

표 10

	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cu	Mn	T.S
중량%	45.0	0.0005	1.94	0.14	0.0265	0.031	0.0002	0.20

[0165] (6) 제3여액에 탄산나트륨을 투입하여 니켈 케이크를 제조(Ni Recovery)

[0166] 제3여액에 탄산나트륨과 증기를 투입하였다. 온도는 80℃였으며, pH는 7.5이었다. 3시간 동안 반응시켰다. 이에 따라 니켈 케이크를 수득하였다.

[0167] 니켈 케이크의 조성은 하기 표 11과 같았다.

표 11

	Ni	Mg
중량%	16.9	11.5

[0170] (7) 니켈 회수(recovery) 여액에 수산화칼슘을 투입하여 처리한 후, 방류(Waste Water Treatment)

[0171] 니켈 케이크가 분리되고 남은 니켈 회수(recovery) 여액에 수산화칼슘 및 물을 투입하였다. 온도는 40℃였으며, pH는 9.5이었다. 3시간 동안 반응시켰다. 이에 따라 석고인 Gypsum과 잔여물인 Effluent를 수득하였다. Effluent의 COD는 49mg/L이었다.

[0172] Gypsum의 조성은 하기 표 12와 같았고, Effluent의 조성은 하기 표 13과 같았다. 이를 통해 방류기준을 만족하였음을 확인할 수 있다.

표 12

	Ni	Mg	CaO	SO <sub>3</sub>	수분
중량%	0.05	7.74	11.1	16.7	40.0

표 13

[0175]

	As	Cd	Co	F	Hg	Mg	Mn	N	Ni	Sb	Se	Si	Zn
mg/L	0.1	<0.01	N.D	<1	N.D	3.5g/L	<1	2.5	<1	<0.1	N.D	1.3	<0.01

[0176]

(8) 침전물을 하소하여 니켈 생성물을 제조(Calcination)

[0177]

침전물인 SNP Cake를 하소하여 니켈 생성물인 Nickel Oxide를 수득하였다. 온도는 800℃였고, 1시간 동안 진행시켰다.

[0178]

니켈 생성물인 Nickel Oxide의 조성은 하기 표 14와 같았다.

표 14

[0180]

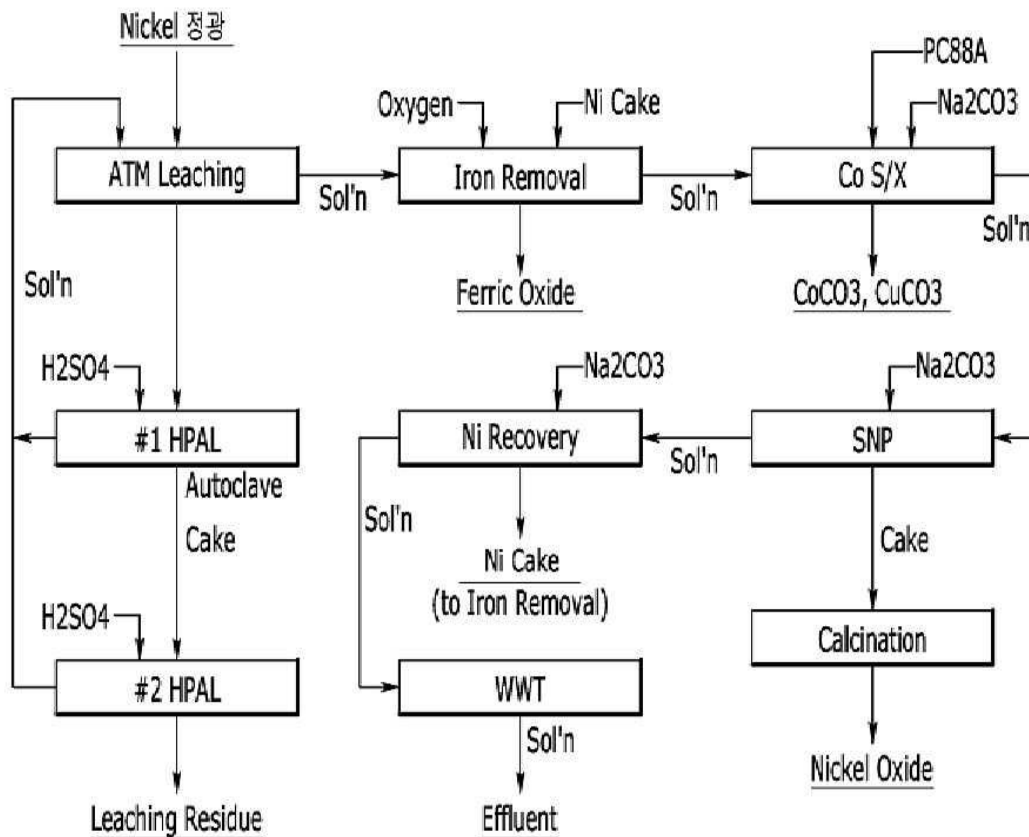
	Ni	Fe	Mg	Si	Co	Cu	Mn	T.S
중량%	70.0	0.001	3.02	0.22	0.0412	0.048	0.0002	0.05

[0181]

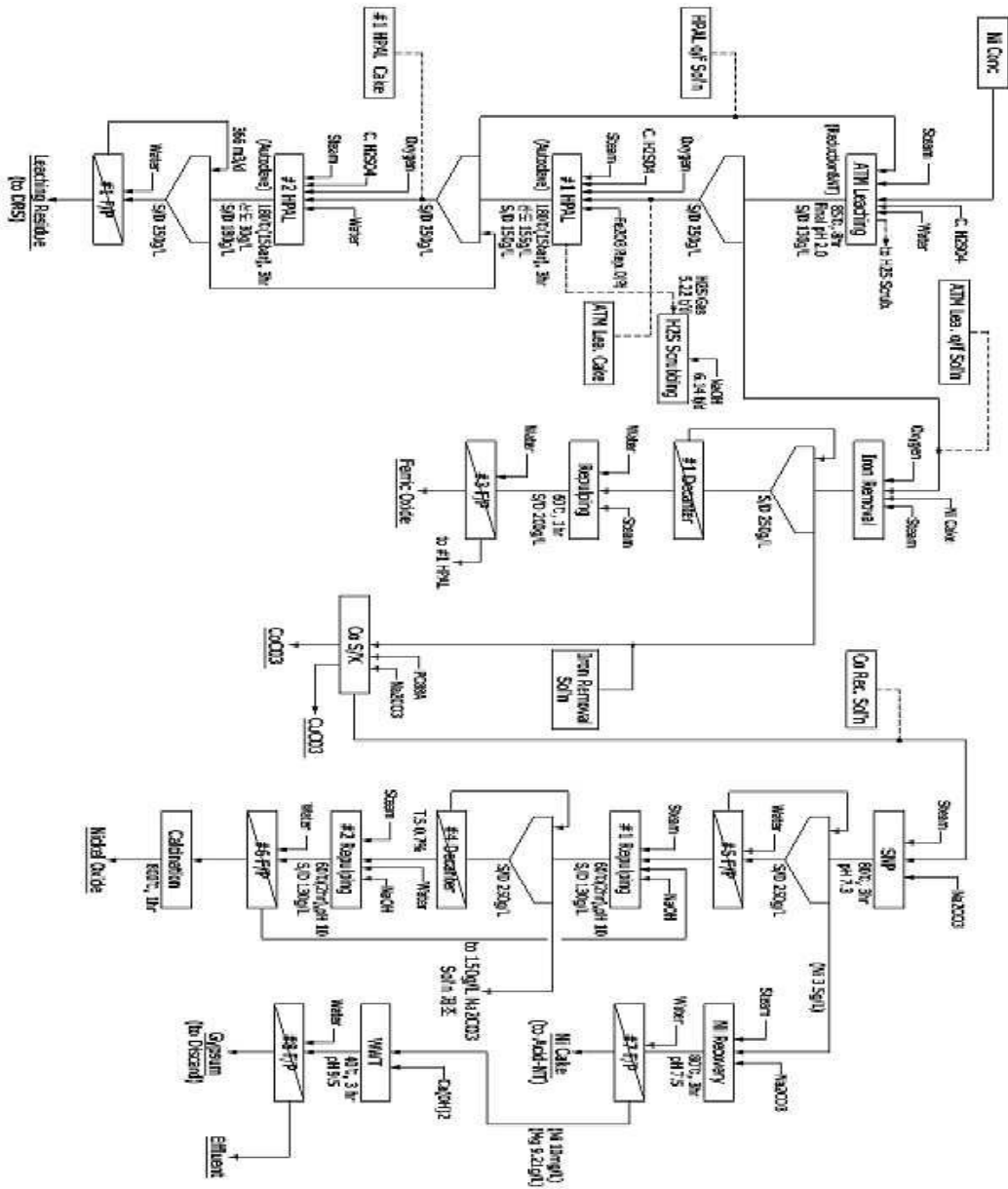
본 발명은 상기 구현에 및/또는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현에 및/또는 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

		함량
Ni	%	29.0
Fe	%	23.5
Mg	%	8.65
Si	%	5.36
T.S	%	17.2
Co	g/t	8.466
Al	g/t	1.040
Ca	g/t	3.4
Cr	g/t	1.500
Cu	g/t	4.017
Ag	g/t	0
Au	g/t	0
Pt	g/t	2.40
Pd	g/t	4.68