



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C22B 3/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0005669

C22B 3/06 (2006.01)

(43) 공개일자 2007년01월10일

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 7/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7021217

(22) 출원일자 2006년10월12일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월12일

(87) 국제공개번호 WO 2005/093107

(86) 국제출원번호 PCT/AU2005/000426

국제공개일자 2005년10월06일

국제출원일자 2005년03월24일

(30) 우선권주장 2004901591 2004년03월25일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인 인텍 엘티디

오스트레일리아 뉴 사우쓰 웨일즈 시드니 유니버시티 오브 시드니 메이즈 크레슨트 디파트먼트 오브 케미컬 엔지니어링 제이01 고든 췄 빌딩 (우:2006)

(72) 발명자 모이 예스, 존

오스트레일리아, 뉴사우쓰웨일즈 2006, 시드니, 유니버시티 오브시드니, 메이즈 크레슨트, 디파트먼트 오브 케미컬 엔지니어링제이01 고든 췄 빌딩, 씨/오

홀리스, 프랭크

오스트레일리아, 뉴사우쓰웨일즈 2006, 시드니, 유니버시티 오브시드니, 메이즈 크레슨트, 디파트먼트 오브 케미컬 엔지니어링제이01 고든 췄 빌딩, 씨/오

통, 앤드류

오스트레일리아, 뉴사우쓰웨일즈 2006, 시드니, 유니버시티 오브시드니, 메이즈 크레슨트, 디파트먼트 오브 케미컬 엔지니어링제이01 고든 췄 빌딩, 씨/오

(74) 대리인 이건주

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 산화된 금속함유 재료로부터 금속을 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 산화된 금속함유 재료로부터 목적하는 금속을 회수하는 방법으로서, 상기 산화된 금속함유 재료를 산성 할라이드 수용액으로 용출하여 상기 목적 금속을 용액 내로 용출시키고, 금속 할라이드를 포함하는 용액에 황산을 첨가하여 상기

용출 용액을 생성하는 용출 단계; 상기 용출 단계로부터 얻은 용액을 목적 금속 회수 단계로 공급하여, 상기 목적 금속을 상기 용액으로부터 회수하는 한편 상기 금속 할라이드는 상기 용액 내에 유지시키는 단계; 및 상기 금속 할라이드를 함유하는 용액을 상기 목적 금속 회수 단계로부터 상기 용출 단계로 복귀시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

산화된 금속함유 재료로부터 목적하는 금속을 회수하는 방법으로서,

- 상기 산화된 금속함유 재료를 산성 할라이드 수용액으로 용출하여 상기 목적 금속을 용액 내로 용출시키고, 금속 할라이드를 포함하는 용액에 황산을 첨가하여 용출 용액을 생성하는 용출 단계;
- 상기 용출 단계로부터 얻은 용액을 목적 금속 회수 단계로 공급하여, 상기 목적 금속을 상기 용액으로부터 회수하는 한편 상기 금속 할라이드는 상기 용액 내에 유지시키는 단계; 및
- 상기 금속 할라이드를 함유하는 용액을 상기 목적 금속 회수 단계로부터 상기 용출 단계로 복귀시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 금속 할라이드 용액의 금속은 황산의 황산 음이온과 침전을 형성하여 상기 용출 용액을 생성하고, 상기 금속 황산염의 침전물과 함께 할로겐화수소산을 형성하는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 금속 할라이드 용액의 금속이 칼슘이며, 상기 금속 황산염 침전물은 황산칼슘인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 할라이드 용액의 할라이드가 클로라이드인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화된 금속함유 재료가 귀금속(들)을 포함하고, 상기 금속 할라이드 용액의 할라이드는 클로라이드와 브로마이드를 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용출 단계가 역류식으로 수행되는 제1 용출 단계 및 제2 용출 단계를 포함하고,

- 상기 산화된 금속함유 재료를 제1 용출 단계에 첨가하여 상기 용액을 접촉시키고 목적 금속을 용액 내로 용출시키며;
- 상기 제1 용출 단계로부터 얻은 용액을 제1 단계 용출 고체로부터 분리하여 목적 금속 회수 단계로 공급하고;
- 상기 제1 단계 용출 고체는 제2 용출 단계로 공급하여 용출 용액과 혼합하며;
- 상기 제2 용출 단계로부터 얻은 용액을 제2 단계 용출 고체로부터 분리시켜서 제1 용출 단계로 공급하고, 상기 제2 단계 용출 고체는 잔류물로서 폐기하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 용출 용액은, 금속 할라이드를 포함하는 용액에 황산을 첨가하는 별도의 할로겐화수소산 생성 단계에서 생성시키며, 그 다음 이 용출 용액은 제2 용출 단계로 공급되어 제1 단계 용출 고체와 혼합되는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 제2 용출 단계로부터 제1 용출 단계로 공급되는 용액의 일부분을 분류하여 할로겐화수소산 생성 단계로 공급하여 금속 할라이드를 포함하는 용액을 마련하며, 이때 용출 용액의 잔여물은 첨가된 황산의 용액을 포함하는 방법.

청구항 9.

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 금속 또는 금속 할라이드 용액은 황산의 황산 음이온과 함께 침전을 형성하여 용출 용액을 생성하는 것이며, 금속 황산염의 침전물과 함께 할로겐화수소산을 생성하고, 상기 금속 황산염 침전물은 할로겐화수소산 생성 단계로부터 고체 잔류물 스트림으로서 제거되는 방법.

청구항 10.

제6항에 있어서, 상기 황산을 직접 제2 용출 단계에 첨가하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 금속 할라이드 용액의 금속이 황산의 황산 음이온과 함께 침전을 형성하여 용출 용액을 생성하고, 금속 황산염의 침전물과 함께 할로겐화수소산을 형성하며, 상기 금속 황산염 침전물은 제2 단계 용출 고체와 함께 제거되어 잔류물로서 폐기되는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 목적 금속 회수 단계는 침전 단계를 포함하고, 상기 침전 단계에서는 상기 용액에 침전제를 첨가하여 목적 금속의 침전을 형성하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 침전제는 상기 금속 할라이드 용액의 금속과 동일한 금속을 포함하며, 침전제의 첨가시 용액 중에 상기 금속을 소정 농도로 유지시킬 수 있는 것인 방법.

청구항 14.

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 산화된 금속함유 재료가 1종 이상의 목적 금속을 포함하며, 각각의 목적 금속에 대해 각각의 침전 단계가 제공되는 방법.

청구항 15.

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화된 금속 함유 재료가 철을 포함하며, 이때 철의 일부분은 용출 단계에서 용액 내로 용출되고, 용출된 철의 적어도 일부분은 철 침전 단계에서 탄산칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 산화철 형태로 침전되는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 산화된 금속함유 재료는 상기 용출 단계에서 용출된 철이 헤마타이트로 완전히 산화되기에 충분한 체류 시간을 갖는 방법.

청구항 17.

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 목적 금속이 구리를 포함하고, 귀금속이 구리 침전 단계에서 탄산칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 침전되는 방법.

청구항 18.

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 목적 금속이 귀금속을 포함하고, 상기 귀금속은 귀금속 침전 단계에서 NaSH를 침전제로서 첨가함으로써 침전되는 방법.

청구항 19.

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 목적 금속이 니켈 및/또는 코발트를 포함하고, 상기 니켈 및/또는 코발트는 니켈/코발트 침전 단계에서 수산화칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 침전되는 방법.

청구항 20.

제12항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 목적 금속이 마그네슘을 포함하고, 상기 마그네슘은 마그네슘 침전 단계에서 수산화칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 침전되는 방법.

청구항 21.

제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 수산화칼슘이 소석회인 방법.

청구항 22.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 목적 금속 회수 단계가 전해 회수 단계를 포함하며, 이때 상기 용출 단계로부터 얻은 용액은 하나 이상의 전해 전자로 공급되어 전기침착에 의해 금속을 회수하는 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 상기 산화된 금속함유 재료가 1종 이상의 목적 금속을 포함하며, 각각의 금속에 대해 각각의 전해 회수 단계가 제공되는 방법.

청구항 24.

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 황산은 pH가 0 내지 1 범위이고 용액의 Eh가 약 -600 mV가 되도록 용출 단계에 첨가되는 방법.

청구항 25.

제1항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용출 단계에서 용액의 온도가 85°C 내지 95°C 범위인 방법.

청구항 26.

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할라이드가 클로라이드이고, 클로라이드의 총 농도는 6M 내지 8M 범위인 방법.

청구항 27.

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 할라이드가 클로라이드이고 상기 용액의 금속이 칼슘이며, 용출 단계에서 30 g/l 이상의 CaCl_2 를 유지시키는 방법.

청구항 28.

산화된 금속함유 재료로부터 목적 금속을 용출하는 방법으로서,

제1 용출 단계와 제2 용출 단계를 포함하고, 황산으로부터 생성되고 목적 금속을 용액 내로 용출하는데 사용되는 산성 할라이드 수용액을 상기 제1 용출 단계와 제 2 용출 단계에 역류식으로 통과시키며, 또한 황산으로부터 생성된 산은 제2 용출 단계에 첨가하고, 산화된 금속함유 재료는 제1 용출 단계로 공급하여 제2 용출 단계로부터 얻은 용액 중의 재순환된 잔류하는 산과 접촉시켜서 상기 재료를 용출시킴으로써 제1 단계 용출 고체를 생성하고, 상기 용액을 제1 단계 용출 고체로부터 분리하여 목적 금속 회수 단계로 공급하는 한편, 상기 제1 단계 용출 고체는 제2 용출 단계로 공급하여 첨가된 산과 접촉시켜서 상기 고체를 추가로 용출하는 동시에 잔류하는 산 재순환 용액을 생성하는 방법.

청구항 29.

제28항에 있어서, 상기 황산으로부터 생성된 산은 제2 용출 단계와는 별도의 단계에서 생성한 후에 제2 용출 단계에 첨가하거나, 제2 용출 단계에서 생성하는 것인 방법.

청구항 30.

제28항 또는 제29항에 있어서, 상기 산화된 금속함유 재료가 철을 포함하며, 철의 일부분은 제1 용출 단계에서 용액 내로 용출되고 산화철 형태로서 침전되며, 산화철 침전물은 고체와 함께 제2 용출 단계로 공급되는 방법.

청구항 31.

제28항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용출 방법이 제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에서 정의한 바와 같은 것인 방법.

청구항 32.

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에서 정의한 방법에 의해 회수한 목적 금속.

명세서

기술분야

본 발명은 산화된 금속함유 재료로부터 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다. "산화된 금속함유 재료"라는 용어는 라테라이트성(lateritic) 재료, 전기 아크로(EAF, electric arc furnace) 더스트(dust) 및 잔류물, 전해 아연 플랜트 잔류물, 산화아연, 아연 페라이트(ferrite), 고에타이트(goethite), 삼산화비소 등을 포함한다. 상기 라테라이트성 재료는 통상 라테라이트성 광석을 의미하며, 그 예로는 니켈, 코발트 및 기타 임의의 금속 라테라이트(laterite)를 들 수 있다.

배경기술

산화된 금속함유 재료, 예를 들면 라테라이트는 내화성을 가질 수 있다. 이러한 이유에서, 상기 재료로부터 니켈 및 코발트와 같은 금속을 회수하기 위해 제련(smelting) 공정을 사용하고 있다. 그러나, 제련 공정이 환경에 미치는 악영향이 심한 이유로, 일부의 산화된 금속함유 재료에 대해서는 습식야금(hydrometallurgical) 회수 공정이 개발되기에 이르렀다.

니켈 및/또는 코발트와 같은 금속을 라테라이트 광석으로부터 회수하기 위한 공지의 습식야금 공정은 일반적으로 고압하에서 황산을 사용하는 가압 산 용출(pressure acid leaching) 단계를 주로 포함한다. 황산은 그 입수 원천이 풍부하고, 비용도 저렴하며 잘 알려진 화학물질이라는 이유에서 사용되고 있다. 미국 특히 제 6,261,527호는 대기압을 이용하여 라테라이트 광석으로부터 니켈 및/또는 코발트를 회수하는 습식야금 방법을 개시하고 있으나, 이 방법도 역시 황산 용출 단계를 사용하는 방법이다.

최근에, 황산 용출과 달리 클로라이드 산 용출에 근거한 방법이 제안된바 있다. 클로라이드 용출 매체는 강력한 용해 추출제(lixiviant)인 반면, 부식성이 있어서 클로라이드에 대한 내성이 있는 장치를 필요로 한다. 또한, 클로라이드 매체는 산 소모량이 많고, 라테라이트에 통상 존재하는 철과 마그네슘 용출을 제어하기 곤란하다는 이유로 그 사용이 회피되고 있다.

Chesbar Resources사(현재는 Jaguar Nickel Inc.로 개명)는 2003년 5월 18-20일에 웨스턴 오스트레일리아의 퍼쓰에서 개최된 ALTA 2002 컨퍼런스(Nickel/Cobalt-9 session)에서 논문을 발표하였다. 상기 논문의 제목은 "Beyond PAL: The Chesbar Option, AAL"로서, 니켈 라테라이트 광석의 대기압하의 클로라이드 산 용출 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 현재 WO2004/101833호로 공개되었다.

상기 Chesbar의 방법에서는, 공정에 사용된 HCl 증류로부터 용출 단계로 재순환시키기 위한 가스를 재생하고, 니켈/코발트 침전 단계에 사용하기 위한 산화마그네슘을 재생하기 위한 열가수분해(pyrohydrolysis) 단계를 사용할 필요가 있다. 그러나, HCl 가스는 취급하기 곤란하고 부식성이 크다. 또한, 열가수분해 단계는 흡열 과정으로서, 상당한 에너지 입력을 필요로 하므로, 투자 및 운용 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

할라이드(halide)를 사용한 방법이 산화된 금속함유 재료로부터 니켈, 코발트, 구리, 귀금속, 마그네슘 등과 같은 금속들을 회수하기 위한 방법으로서 제공되고, 열가수분해 단계를 필요로 하지 않을 뿐만 아니라 산 용출 단계에 사용하기 위한 부식성 가스의 재순환 단계도 필요로 하지 않는다면, 매우 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 첫째로 산화된 금속함유 재료로부터 목적하는 금속을 회수하는 방법을 제공하며, 상기 본 발명의 방법은,

- 상기 산화된 금속함유 재료를 수성 산 할라이드 용액으로 용출하여 목적하는 금속을 용액 내로 추출하고, 금속 할라이드를 포함하는 용액에 황산을 첨가함으로써 용출 용액을 생성시키는 용출 단계;
- 상기 용출 단계로부터 얻은 용액을 목적 금속 회수 단계에 공급하여 목적 금속을 용액으로부터 회수하는 동시에, 금속 할라이드는 용액에 유지시키는 단계; 및
- 상기 금속 할라이드를 포함하는 용액을 상기 목적 금속 회수 단계로부터 상기 용출 단계로 복귀시키는 단계를 포함한다.

상기 방법에 의하면, 황산 용출 단계를 사용할 때와 다르게 산성 할라이드 수용액이 생성된다. 결과적인 할라이드를 사용한 용출 방법은 대개 대기압 하에서 수행된다. 높은 용출 압력을 사용할 수도 있지만 (예를 들면, 고압솥에서 용출하는 방법), 사용 압력은 용출하고자 하는 산화된 금속 함유 재료와 목적 금속의 고속 추출을 요하는지 여부에 좌우된다.

또한, 황산을 첨가하여 산성 할라이드 수용액을 생성하는 반응은 발열 반응이므로, 종래 기술의 열가수분해 단계를 사용할 필요가 없다. 또한, 본 발명의 방법에서 상기 단계는 염화수소 기체를 종래 기술에서와 같이 재순환시킬 필요성도 제거한다. 따라서, 황산 첨가 및 산성 할라이드 수용액의 생성을 통해서, 황산을 제조하는 비용을 훨씬 초과하는 투자 및 운영 비용을 실질적으로 절감할 수 있다.

그러나, 전해 아연 플랜트 잔류물의 처리와 같은 용도에 있어서는, 황산이 전해 아연 플랜트 공정의 부산물이므로, 이 황산을 당해 잔류물을 처리하는 방법에 경제적으로 활용할 수 있다.

황산 플랜트를 사용하여 본 발명의 방법에 첨가하기 위한 황산을 제조하는 경우에, 상기 플랜트는 다량의 과잉열(발열 반응 결과)을 생성하므로, 이 열을 사용하여 공정 용액을 가열할 수 있고, 따라서 투자 및 운영 비용이 더욱 절감된다.

처리하고자 하는 산화된 금속함유 재료에 따라서, 목적 금속은 니켈, 코발트, 아연, 구리, 비소, 철, 마그네슘, 귀금속, 예를 들면 금, 은, 백금 등을 포함할 수 있다.

통상, 금속 할라이드 용액으로서 선택되는 금속은 목적 금속의 용출 또는 침전 형태로 상기 금속을 회수하는 것을 방해하지 않는 금속이다. 산의 황산 음이온과 침전을 형성하여 용출 용액을 생성함과 동시에 할로겐화수소산(hydrohalous acid)이 금속 황산염의 침전과 함께 형성될 수 있는 금속을 선택할 수 있다. 이러한 견지에서, 상기 금속은 칼슘일 수 있으며, 이 경우에 침전하는 금속 황산염은 황산칼슘이 되고, 이는 시판 가능한 부산물을 형성할 수 있다. 그러나, 할라이드가 할로겐화나트륨 염으로부터 유래하는 경우에는, 나트륨이 용액 금속으로서 존재할 수 있다. 또한, 상기 재료가 고농도의 마그네슘을 함유하는 경우에는 염화마그네슘을 사용할 수도 있다(예를 들면 Mg 추출을 억제하기 위해서).

통상적으로, 또한 바람직하게는, 금속 할라이드 용액의 할라이드는 클로라이드인데, 이 또한 NaCl과 같은 저렴한 클로라이드 염이 풍부함에서 비롯한 것이다. 이 경우에, 염산은 황산과 침전하는 용액 금속으로서 연속적으로 형성될 것이며, 종래 기술의 경우와 같이 염화수소 가스를 형성하고 첨가하거나 재순환시킬 필요는 없다. 이로 인하여, 염화수소 가스와 관련된 취급상의 문제와 위험이 배제된다. 그러나, 예를 들어서 금속함유 재료가 귀금속을 포함할 경우에는 브로마이드(bromide) 또는 아이오다이드(iodide)와 같은 기타 할라이드를 사용할 수도 있다. 이러한 견지에서, NaBr을 용액에 첨가할 수 있으며, 브롬화 칙물은 염화물보다 더욱 강하므로 귀금속을 용액 중에서 안정화시킬 수 있다.

산화된 금속함유 재료의 유형에 따라서, 상기 용출 단계는 다음과 같이 역류식으로 수행되는 제1 용출 단계 및 제2 용출 단계를 포함할 수 있다:

- 산화된 금속함유 재료를 제1 용출 단계에 첨가하여 용액과 접촉시켜서 목적하는 금속을 용액 내로 용출시키고;

- 상기 제1 용출 단계로부터 얻은 용액을 제1 단계에서 용출된 고체로부터 분리시켜 목적 금속 회수 단계로 공급하며;
- 상기 제1 단계에서 용출된 고체를 제2 용출 단계에 공급하여 용출 용액과 혼합하고;
- 상기 제2 용출 단계로부터 얻은 용액을 제2 단계 용출 고체로부터 분리하여 제1 용출 단계로 공급하며, 제2 단계에서 용출된 고체는 잔류물로서 폐기하는 단계.

이와 같은 2단계 용출 방법을 사용함으로써, 목적하는 금속(들)을 제1 용출 단계에서 산화된 금속함유 재료로부터 부분적으로 용출시킨 후에, 제1 단계 고체와 할로겐화수소산을 접촉시킴으로써 제2 용출 단계에서 상기 금속(들)을 추가로 용액 내로 용출시킬 수 있다. 이어서, 용출된 목적 금속(들)을 제2 용출 단계로부터 용액과 함께 제1 용출 단계로 재순환시키고, 이어서 제1 용출 단계에서 분리된 용액과 함께 목적 금속 회수 단계로 공급할 수 있다.

또한, 상기 제1 용출 단계로부터 얻은 고체를 제2 용출 단계로 공급할 경우에, 상기 고체는 비교적 산도가 높은 용액과(제1 용출 단계에서의 용액 산도와 비교) 효과적으로 접촉함으로써, 고체 내에 남아있는 일부의 목적 금속이 용액 내로 용출되어 차후 회수 가능하다.

한 실시예에서, 상기 용출 용액은 별도의 할로겐화수소산 생성 단계에서 생성시킬 수 있으며, 상기 생성 단계에서는 황산을 금속 할라이드를 포함하는 용액에 첨가하고, 상기 용출 용액을 다시 제2 용출 단계로 공급하여 제1 단계에서 용출된 고체와 혼합한다. 이러한 단계를 거치면, 금속 황산염 침전이 형성되고 용출 용액으로부터 용이하게 분리될 수 있으며, 이때 금속 황산염은 비교적 높은 순도를 갖는다. 예를 들면, 금속 할라이드 용액의 금속은 황산의 황산염 음이온과 침전을 형성함으로써 용출 용액을 생성함과 동시에 할로겐화수소산을 금속 황산염의 침전과 함께 형성하며, 이때 상기 금속 황산염 침전은 할로겐화수소산 생성 단계로부터 고체 잔류물 스트림으로서 (예를 들면, 황산칼슘과 같은 시판가능한 부산물로서) 제거된다.

또한, 제2 용출 단계로부터 제1 용출 단계로 공급되는 용액의 일부분은 할로겐화수소산 생성 단계로 분류시킴으로써, 금속 할라이드를 포함하는 용액을 용이하게 제공할 수 있으며, 이 경우에 용출 용액의 잔여 부분은 첨가된 황산 용액으로 이루어진다.

다른 실시예에서, 황산을 직접 제2 용출 단계에 첨가할 수 있다. 마찬가지로, 금속 할라이드 용액의 금속은 황산의 황산 음이온과 침전을 형성하여 용출 용액을 생성함과 동시에 할로겐화수소산을 금속 황산염의 침전과 함께 형성하며, 이때 상기 금속 황산염 침전은 제2 단계에서 용출된 고체와 함께 제거하여 잔류물로서 폐기한다.

통상, 목적 금속 회수 단계는 상기 용액에 침전제를 첨가하여 목적 금속의 침전을 형성하는 침전 단계를 포함한다. 이는 각각의 목적 금속을 제거하는 간단하고 적당한 방법이다. 산화된 금속함유 재료가 1종 이상의 목적 금속을 포함할 경우에, 한가지 목적 금속을 위해 개별적인 침전 단계가 제공될 수 있다. 이러한 단계들은 공정상 직렬로 배열될 수 있다.

또한, 침전제의 음이온은 목적 금속의 침전을 일으킬 수 있는 한편, 상기 침전제는 금속 할라이드 용액의 금속을 도입하는데에도 사용할 수 있다(예를 들면 침전제의 양이온은 칼슘일 수 있다). 따라서, 침전제를 첨가하여 용액 중에서 해당 금속을 소정 농도로 유지시킬 수 있으며, 할로겐화수소산을 형성할 때 금속 황산염 침전으로서 제거될 수 있는 금속을 공정 중에 남길 수 있다.

산화된 금속함유 재료는 1종 이상의 목적 금속을 포함할 수 있으며, 각각의 침전 단계는 각각의 목적 금속을 위해 제공할 수 있다.

예를 들면, 산화된 금속함유 재료가 철을 포함할 경우에, 철의 일부분은 용출 단계에서 용액 내로 용출될 수 있고, 이어서 용출된 철의 적어도 일부분은 철 침전 단계에서 탄산칼슘을 침전제로 첨가함으로써 산화철 형태로 침전시킬 수 있다. 이 경우에, 산화된 금속함유 재료에는 용출 단계에서 충분한 체류 시간이 주어지므로 용출된 철은 헤마타이트(hematite)로 산화된다.

또한, 철 침전 단계에서, 탄산칼슘을 첨가하면 용액의 pH가 증가하여 철이 산화철 형태로 침전된다.

목적 금속이 구리를 포함할 경우에, 탄산칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 구리 침전 단계에서 귀금속을 침전시킬 수 있다.

목적 금속이 귀금속을 포함할 경우에, NaSH를 침전제로서 첨가함으로써 귀금속 침전 단계에서 귀금속을 침전시킬 수 있다.

목적 금속이 니켈 및/또는 코발트를 포함할 경우에, 니켈 및/또는 코발트는 니켈/코발트 침전 단계에서 수산화칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 침전시킬 수 있다.

목적 금속이 마그네슘을 포함할 경우에, 마그네슘은 마그네슘 침전 단계에서 수산화칼슘을 침전제로서 첨가함으로써 침전시킬 수 있다.

위의 두 가지 경우에 모두, 수산화칼슘은 소석회일 수 있다.

다른 예로서, 목적 금속 회수 단계는 전해 회수 단계를 포함할 수 있으며, 전해 회수 단계에서는 용출 단계로부터 얻은 용액을 전기침착(electro-deposition)에 의해 금속을 회수하기 위한 하나 이상의 전해 전지에 공급한다. 산화된 금속함유 재료가 1종 이상의 목적 금속을 포함할 경우에, 목적 금속마다 각각의 전해 회수 단계가 제공될 수 있으며, 예를 들면 공정상 각 전해 회수 단계는 직렬로 구성될 수 있다.

다수의 목적 금속을 포함하는 금속함유 재료의 경우에, 침전과 전해 회수 단계를 조합하여 공정상 직렬 또는 병렬로 배열하여 사용할 수도 있다.

별도의 할로겐화수소산 생성 단계를 사용하지 않고 철이 금속함유 재료 내에 존재하는 변형된 방법의 실시예에서, Cu^+ / Cu^{2+} 산화 쌍으로서 구리를 첨가하거나 첨가하지 않은 상태에서 공기를 제1 용출 단계 및/또는 제2 용출 단계에 첨가함으로써, 철의 산화를 극대화시켜 모든 철이 용출 단계에서 산화철(헤마타이트) 형태로 침전하도록 할 수 있다.

제2 용출 단계로부터 용출된 고체와 용액은 통상 분리 단계에서 분리시키고, 여기서 용액은 제1 용출 단계로 재순환시키며 고체는 용출 잔류물로서 폐기한다.

선택 사항으로서, 침전 단계 또는 각 침전 단계 이후에 고체로부터 분리된 용액을 직접 제1 용출 단계로 복귀시킬 수 있다. 또 다른 실시예에서, 침전 단계 또는 각 침전 단계 이후에 고체로부터 분리된 용액을 제2 용출 단계 후에 먼저 분리 단계로 공급하여 분리된 고체를 세척한 다음, 제1 용출 단계로 재순환된 용액과 합칠 수도 있다. 이와 같이 세척할 경우, 목적 금속의 회수를 극대화시키도록 도모할 수 있다.

통상, 산화된 금속함유 재료는 용출 단계에서 10시간 이상의 체류 시간을 가짐으로써 철과 같은 금속들은 용출되어 완전히 산화된다(예컨대, 헤마타이트로). 이로써, 폐기된 잔류물이 처리시 환경을 위해 더욱 안정하고 안전한 형태로 존재할 수 있는 것이다.

황산을 용출 단계에 첨가하여 pH를 0 내지 1 범위로 조정하고 용액의 Eh를 600 mV(기준 전극 Ag/AgCl)로 조정할 수 있다. 용출 단계에서 용액의 온도는 85°C 내지 110°C 범위일 수 있다.

상기 금속 할라이드 용액 중의 할라이드가 클로라이드인 경우, 총 클로라이드 농도는 6 내지 8M 범위일 수 있고, 상기 금속 할라이드 용액 중의 금속이 칼슘인 경우에, 용출 단계에서 30 g/l 이상의 CaCl_2 농도를 유지시킬 수 있다.

또한, 본 발명은 산화된 금속함유 재료로부터 목적 금속을 용출하는 제2의 방법을 제공하며, 상기 방법은 제1 용출 단계와 제2 용출 단계를 포함하고, 이때 황산으로부터 생성되고 목적 금속을 용액으로 용출하는데 사용되는 산성 할라이드 수용액을 상기 제1 용출 단계와 제2 용출 단계에 역류식으로 통과시키며, 또한 황산으로부터 생성된 산은 제2 용출 단계에 첨가하고, 산화된 금속함유 재료는 제1 용출 단계로 공급하여 제2 용출 단계로부터 얻은 용액 중의 재순환된 잔류하는 산과 접촉시켜서 상기 재료를 용출시킴으로써 제1 단계 용출 고체를 생성하고, 상기 용액은 제1 단계 용출 고체로부터 분리하여 목적 금속 회수 단계로 공급하는 한편, 상기 제1 단계 용출 고체는 제2 용출 단계로 공급하여 첨가된 산과 접촉시켜서 상기 고체를 추가로 용출하는 동시에 잔류하는 산 재순환 용액을 생성한다.

황산으로부터 생성된 산은 제2 용출 단계에 첨가하기 전에 제2 용출 단계와 별도의 단계에서 생성하거나, 제2 용출 단계에서 생성할 수 있다.

전술한 본 발명의 제2 방법은, 산화된 금속함유 재료가 철을 특히 고농도로 포함하는 경우에 특별히 적용된다. 따라서, 일부의 철은 제1 용출 단계에서 용액으로 용출시키고, 용출된 철의 일부분은 추후 제거할 수 있다(예를 들면 산화철, 통상 헤마타이트로서 침전시킴). 산화철(예: 헤마타이트) 침전은, 예컨대, 상기 고체와 함께 제2 용출 단계에 공급하여 차후에 제2 용출 단계로부터 배출된 용출 잔류물과 함께 폐기 처리된다.

이와 같은 본 발명의 제2 방법의 그밖의 특징은 앞에서 첫번째로 설명한 방법과 동일하다.

이는 상기 두 가지 실시예에 따른 방법에 의해 생성되는 어떠한 금속에 대해서도 적용된다.

실시예

도 1의 방법

도 1은 라테라이트 광석에 대한 제1 회수 방법을 도시한 것으로서, 정제(예: 침전) 공정과 연결된 용출 공정을 포함하며, 용액의 재순환 과정을 포함한다. 도 1의 회수 방법은 기타 산화된 금속함유 재료로부터 1종 이상의 목적 금속을 회수하는 데도 보편적으로 적용될 수 있다.

용출 공정에서, 라테라이트 광석(10)(미리 제조한 라테라이트 정광일 수도 있음)을 파쇄하고 분쇄한 다음(12), 대기압하에서 수행되는 제1 용출 단계(14)와 제2 용출 단계(16)를 포함하는 임의의 2단계 역류식 용출 공정에 공급한다. 상기 역류식 2단계 용출 공정은 단일 용출 단계에 비해 H_2SO_4 소모면에서 유리하지만 더 복잡하다. 또한, 어느 한 용출 단계는 선택적으로 보다 높은 압력(및 보다 높은 온도)에서 오토클레이브를 사용하여 수행할 수도 있다(예를 들면, H_2SO_4 소비를 줄이고 목적 금속 추출 효율을 증가시키기 위한 것임. 반면 투자 및 운영 비용은 상승함).

단일 단계 용출 방법은 실시하기 용이하고 비용이 저렴하다는 이유로 사용할 수 있는 한편, 사용되는 실제 방법의 구성은 금속함유 재료 공급원료 조성에 좌우된다. 공급원료가 변화함에 따라서 H_2SO_4 소비량면의 이득 정도가 달라질 것이며, 2 단계 구성이 필요하거나 필요하지 않을 수 있다.

산성 염화칼슘 수용액을 용출 단계(16)로 공급하는데, 상기 용액의 pH는 0-1 범위이다. 이러한 pH는 니켈, 코발트 및 귀금속과 같은 목적 금속을 용액 내로 용출하는데 충분한 농도로 황산을 첨가함으로써 얻어진다. 상기 용액은 앞서 부분적으로 용출되어 용출 단계(14)로부터 농축 단계(18)를 거쳐 회수된 라테라이트 잔류 고체를 용출시킨다.

용출 단계(16)에서, 용액의 온도는 85°C 내지 110°C 범위이며, Eh는 약 600 mV(기준 전극 Ag/AgCl)로 조절되고, 클로라이드 총 농도는 6 내지 8M이다. 그러나, 용출에 필요한 용액은 금속함유 재료의 무기화학적 특성, 구체적으로 광석 중에 함유된 산 소모 물질의 양과 종류에 좌우된다. 예를 들면, 라테라이트성 광석의 경우에, 최소 30 g/l의 $CaCl_2$ 를 용출 단계에서 유지시켜 자로사이트(jarosite)의 형성을 억제하고, 철이 헤마타이트 형태로 침전하는 것을 최적화시킨다. 철을 완전히 산화시키고 목적 금속을 용액 내로 방출시키기 위해서 용액 체류 시간은 대개 10 시간 이상이다.

경우에 따라서, 공기를 용액으로 살포하여 철이 헤마타이트로 전환되는 것을 극대화시키고, 구리를 첨가하여 후술하는 바와 같이 산화 반응을 더욱 용이하게 할 수 있다.

보다 높은 용출 용액 온도가 필요한 경우에(예를 들면 약 200°C 정도), 오토클레이브에서 용출을 수행할 수 있다.

이어서, 단계(16)으로부터 배출된 용출된 고체와 용액의 슬러리를 여과 단계(20)로 공급하여, 잔류하는 고체를 여과 및 분리시키고, 고체를 정제 공정으로부터 유래한 $CaCl_2$ 재순환 스트림(22)으로 세척하여 (경우에 따라 물로 더 세척함) 사이의 목적 금속들을 회수한다. 이와 같이 세척된 고체는 제거하고, 상기 용액과 스트림(22)을 (임의의 세척수와 함께) 합쳐서 제1 용출 단계(14)로 재순환시킨다.

산 무함유(depleted) 재순환 스트림은 이제 보다 높은 pH(pH 차이는 1 이상일 수 있음)를 가지며, 광석(10)의 예비 용출 단계에 사용한다. 일반적으로, 산 무함유 재순환 스트림은 철의 일부분을 용액 내로 용출시키는데, 후술하는 바와 같이 고에타이트(goethite, α -FeOOH) 및 아카게나이트(akagenite, β -FeOOH)로부터 헤마타이트(Fe_2O_3) 형태로 용출시킨다.

마찬가지로 체류 시간은 10시간 이상일 수 있고, pH와 Eh 이외에도 단계(14)에서 용액의 파라미터들은 전술한 단계(16)의 경우와 유사하다. 이어서, 부분적으로 용출된 고체와 용액을 농축 단계(18)로 공급하여, 투명한 액체 상부 유출물을 정제 단계로 공급하고, 고체 하부 유출물은 제2 용출 단계(16)로 공급한다.

정제 단계에서, 상기 투명한 액체 상부 유출물은 먼저 철 제거 단계(24)를 경유하여, 여기에서 탄산칼슘을 첨가하여 헤마타이트(Fe_2O_3)를 형성시키고 침전시킨다(이하 참조). 상기 헤마타이트는 분리 단계(26)에서 여과 제거한다.

경우에 따라서, 용출 공정에서 구리를 사용하여 산화 반응을 증진시키는 경우, 구리는 탄산칼슘을 첨가함으로써 구리 침전 단계(28)에서 액체로부터 차후 제거한 다음, 분리 단계(30)에서 여과한다. 구리 잔류물은 재생시키거나, 재활용을 위해 용출 공정으로 다시 재순환 스트림(32)으로서 순환시킬 수 있다.

이어서, 상기 액체를 귀금속 회수 단계(34)로 공급하여, NaSH 를 첨가함으로써 귀금속을 침전시킨다(이하 참조). 귀금속은 분리 단계(36)에서 여과하고 제련 등의 방법에 의해서 회수한다.

다음에, 상기 액체를 니켈/코발트 회수 단계(38)로 공급하여, 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 니켈과 코발트를 침전시킨다. 니켈과 코발트는 분리 단계(40)에서 여과시킨 다음, 회수한다. 광석 내에 납(Pb)이 존재한다면, 납도 이 단계에서 회수할 수 있다.

마지막으로, 마그네슘이 광석에 존재할 경우에, 상기 액체를 마그네슘 회수 단계(42)로 공급하여 마찬가지로 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 마그네슘을 침전시킨다(이하 참조). 이어서, 마그네슘을 분리 단계(44)에서 제거하고 회수하며, 경우에 따라서는 액체에 존재하는 다른 금속들도 회수한다.

이와 같이 하여 얻은 정제된 액체(CaCl_2 재순환 용액 (22))은 상기 용출 공정에 복귀시킨다.

도 2의 방법

도 2는 제2의 다른 회수 방법을 도시한 것으로서, 도 1의 방법과 유사하거나 동일한 단계에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하였다. 도 2의 회수 방법 역시 라테라이트 공급물을 사용하는 방법으로서 도시하였으나, 기타 산화된 금속합유 재료로부터 1종 이상의 목적 금속을 회수하는 방법으로 일반화시킬 수 있음은 물론이다.

도 2의 회수 방법도 마찬가지로 2단계 용출 공정을 포함하며, 역시 마찬가지로 제1 용출 단계로부터 분리된 용액은 목적 금속 회수 단계(예: 침전 및/또는 전해 회수)로 공급하지만, 목적 금속 회수 단계로부터 재순환된 용액은 직접 제1 용출 단계로 공급한다.

2단계 용출 공정에서, 파쇄 및 분쇄된 라테라이트 공급원료(10)(이하에 기재된 금속 농도를 가짐)를 제1 용출 단계(14)로 공급한 다음 제2 용출 단계(16)로 공급하여, 마찬가지로 제1 및 제2 용출 단계는 대기압하에서 수행된다. 역시, 어느 한 용출 단계는 오토클레이브를 사용하여 보다 높은 압력(및 온도)에서 수행할 수도 있다.

도 1에 도시된 방법과는 달리, 도 2에 도시된 방법은 별도의 산 생성 단계(17)를 포함하며, 이 단계에서는 산성 클로라이드 용액을 생성한다. 이를 위해서, H_2SO_4 용액을 단계(17)에 분류된 스트림(19)과 함께 용출 재순환 스트림(스트림(9))의 일부분으로 첨가한다. 상기 스트림(9)은 수성 염화칼슘을 포함하므로, 상기 분류된 스트림(19)은 H_2SO_4 용액과 접촉시 산성 클로라이드(HCl) 용액을 생성하고 황산칼슘을 침전시킨다(단계 17에서 시판가능한 부산물로서 분리됨).

상기 산성 클로라이드(HCl) 용액을 용출 단계(16)로 공급하는데, 상기 용액의 pH는 0-1 범위이다. 이러한 pH는 니켈, 코발트, 철, 마그네슘, 귀금속 등과 같은 목적 금속을 용액 내로 용출하는데 충분한 범위이다. 상기 산성 용액은 용출 단계(14)로부터 고체/액체 분리 단계(18)를 거쳐 회수된 부분적으로 용출된 잔류 고체(스트림(8))를 용출시킨다.

용출 단계(16)에서, 용액의 온도는 85°C 내지 110°C 범위이며, 기타 파라미터들은 도 1에 도시된 방법의 경우와 유사하다.

이어서, 용출된 고체와 용액의 슬러리는 단계(16)로부터 또 다른 고체/액체 분리 단계(20)으로 공급되어, 여기에서 잔류하는 고체를 분리시켜 폐기하는 한편 용액의 일부(스트림(5))는 제1 용출 단계(14)로 재순환시킨다.

마찬가지로, 상기 산 무함유 재순환 스트림은 통상 공급원료 내의 철의 일부분을 용액으로 용출시키는데, 단계(14)에서 용액의 파라미터들은 도 1에 도시된 방법의 경우와 유사하다.

부분적으로 용출된 고체 및 용액을 고체/액체 분리 단계(18)로 공급하고(스트림(7)), 여기에서 투명한 액체 상부 유출물(스트림(6))은 목적 금속 회수 단계로 공급되며, 고체 하부 유출물(스트림(8))은 제2 용출 단계(16)로 공급된다.

목적 금속 회수 단계에서, 투명한 상부 액체 유출물은 먼저 철 침전 단계(24)를 거치는데, 여기에서 탄산칼슘을 첨가하여 헤마타이트(Fe_2O_3)를 형성시키고 침전시킨다. 헤마타이트는 분리 단계(26)에서 분리 제거한다(예: 여과).

상기 액체의 일부분(스트림(3))은 제1 용출 단계(14)로 재순환시키고, 그 나머지는 니켈/코발트 제거 단계(38)로 공급한다. 단계(38)에서, 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 니켈과 코발트를 침전시키고, 이어서 이를 금속은 분리 단계(40)에서 분리시키고(예: 여과) 차후 회수한다.

상기 액체의 일부분(스트림(2))도 역시 제1 용출 단계(14)로 재순환시키지만, 공급원료에 존재하는 마그네슘을 분리시키기 위해서, 액체의 나머지는 마그네슘 제거 단계(42)로 공급한다. 단계(42)에서도, 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 마그네슘을 침전시킨다. 이어서, 마그네슘을 분리 단계(44)에서 분리시키고(예: 여과) 차후 회수한다. 단계(44)로부터 분리된 액체(스트림(1))는 제1 용출 단계(14)로 재순환시킨다(스트림 2 및 스트림 3과 합쳐져서 스트림 4로서 재순환됨).

이하에서는 비제한적인 실시예에 의거하여 본 발명의 방법을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다.

실시예 1

제1 방법(이하, 산화된 금속함유 재료에 대한 Intec 방법(Intec Oxidised Metalliferous Materials Process; IOMMP라 함)을, 라테라이스성 광석 매장물로부터 니켈과 관련 부산물을 회수하기 위한 할라이드계 대체 방법으로서 개발하였다. 종래, 상기 광석 매장물에 대하여 가압 산 용출(pressure acid leach; PAL) 또는 고압 산 용출(high pressure acid leaching; HPAL) 방법을 사용한 바 있다.

IOMMP 방법은, 종래의 황산염 매체를 사용한 PAL 및 HPAL과 달리 클로라이드 매체를 사용하였다. 클로라이드 매체를 사용함으로써 얻어지는 주요 장점은 용출 공정을 대기압하에서 수행할 수 있고 용출에 사용하기 위한 HCl과 액체 정제에 사용하기 위한 MgO를 회수하기 위한 열가수분해를 이용할 필요성이 없다는 점이다.

IOMMP 방법은 용출 단계에 사용하기 위해 H_2SO_4 를 주입하고 정제 단계에 사용하기 위해 칼슘계 알칼리 화합물을 주입 하므로 열가수분해에 대한 필요성이 배제된다. 또한, IOMMP 방법은 사용되는 할라이드 염의 종류에도 제한을 받지 않는다. 이러한 견지에서, NaCl 은 보다 경제적인 클로라이드 이온의 제공원이 될 수 있고, NaBr 은 귀금속(Au, Ag, Pt 등)의 착물을 형성을 증진시키기 위해 사용할 수 있다.

IOMMP 용출 방법에서의 조건은 헤마타이트 침전을 유도할 수 있는 조건으로 하였다. 구체적으로, 온도는 85°C 내지 110°C 범위이고, pH는 0-1이며, 체류 시간은 10시간 이상이고, Eh는 약 -600mV(기준 전극 Ag/AgCl)이며, 총 클로라이드 농도는 6 내지 8M로 하였다.

화학적 고찰

이하 도 1 및 도 2에 도시된 목적 금속 용출 및 회수에 대한 2가지 주요한 공정에 관하여 설명하고자 한다.

용출

용출 방법의 구성과 조건은,

- 공급원료의 무기화학적 특성, 및
- 산 소모량과 금속 추출의 상관관계에 좌우된다.

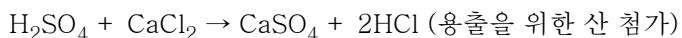
도 1과 도 2에 도시된 역류식 2단계 용출 방법은 단일 단계 용출 방법에 비해 H_2SO_4 소모량 면에서 유리한 것으로 나타났다.

용출 용액은 재료의 무기화학적 특성, 구체적으로 함유된 산 소모 물질의 종류와 양에 좌우된다. 최소 30g/l의 $CaCl_2$ 를 용출 단계에서 유지시켜서 자로사이트의 형성을 억제하고, 철이 헤마타이트 형태로 침전되는 것을 극대화시킨다.

클로라이드의 바람직한 공급원은 비용이 저렴한 $NaCl$ 이지만, 공급원료가 고농도의 Mg를 함유할 경우에는 $MgCl_2$ 를 사용하여 Mg 추출을 억제함으로써 H_2SO_4 에 대한 요구량을 극소화시킬 수 있다. 실제 H_2SO_4 의 요구량은 비용과 추출된 금속의 가치 사이에서 적절히 절충된다.

도입되는 용출액 중의 $CaCl_2$ 농도는 다음과 같은 화학식 1 내지 3에 따른 H_2SO_4 요구량에 대응한다:

화학식 1



화학식 2



화학식 3



따라서, 용출되는 총 금속이 증가함에 따라 $CaCl_2$ 의 기준량도 증가하는데, 용출 단계에 첨가되는 산의 증가와 정제 단계의 일칼리에 기인한 것이다.

선택적으로 공급 원료 내에 고농도의 귀금속이 존재할 경우, 바탕 용액에 $NaBr$ 를 첨가하였다. 브로마이드는 귀금속 이온을 용액 중에서 안정화시키는 능력에 관해 클로라이드보다 더 강한 착물을 형성하는 것으로 밝혀졌다.

용출 단계의 중요한 요건은 철을 헤마타이트(Fe_2O_3) 형태로 제거하는 것을 극대화시켜야 한다는 것이다. 고에타이트(α - $FeOOH$) 및 아카게나이트(β - $FeOOH$)가 클로라이드 매체 내에 형성되는 것으로 관찰되었고, 시간이 경과함에 따라서 $FeOOH$ 는 다음과 같은 화학식 4에 따라서 헤마타이트로의 탈수 과정을 거친다:

화학식 4

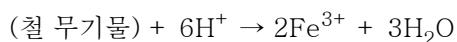


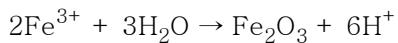
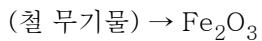
헤마타이트는 생성되는 산화철의 주요 형태인데, 체류 시간이 10시간 이상으로 길고 온도가 85°C 이상으로 비교적 높으며, 클로라이드 매체의 분해 효과가 있고 연속적인 용출시 시드(seed) 입자를 이용하기 때문이다.

상기 방법에서 또 다른 중요한 요건은 H_2SO_4 의 소비량, 따라서 $CaCO_4$ 의 소비량을 극소화시켜야 한다는 것이다. 이는 상기 탈수 반응(화학식 4)을 통해서 달성된다. 헤마타이트(Fe_2O_3)는 고에타이트 또는 라테라이트와 기타 공급 재료에서 발견되는 다양한 형태의 산화철에 비해서 현저하게 더 안정한 산화철의 형태이다.

고에타이트로부터 헤마타이트로의 철 무기물의 전환 과정에서는 하기 화학식 5 내지 7에 표시된 바와 같이, 실질적인 산의 소모를 나타내지 않는다:

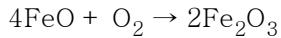
화학식 5



화학식 6**화학식 7**

이와 같은 경로를 통해서 산의 소비량은 현저하게 감소하므로, 상기 방법의 경제성도 현저하게 향상되었다.

공기를 용출 단계에 첨가하여, FeO와 같이 경우에 따라 환원된 화학종을 하기 반응식 8에 따라 Fe_2O_3 로 산화시킴으로써 철의 침전을 극대화시킬 수 있다.

화학식 8

공기 첨가율은 Eh를 약 600 mV(기준 전극 Ag/AgCl)로 유지시키도록 조절하였다. 또한, 구리를 용액 내로 첨가할 수도 있는데, Cu^+/Cu^{2+} 산화쌍이 산소 흡수에 있어서는 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 쌍보다 더욱 효과적이기 때문이다.

용출 단계로부터 생성된 잔류물은 먼저 정제 단계에서 염수로 세척하여 사이사이의 액체로부터 가치 있는 금속 이온들을 제거한다. 이어서, 역류식 세척 방법을 사용하여 세척수의 소모를 극소화시키며, 마지막으로 세척수는 열을 가하여 용액으로부터 증발시켜야 한다.

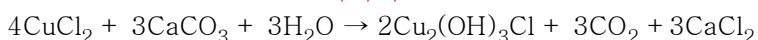
목적 금속 회수

도 1에 도시된 금속 회수 방법은 CaCO_3 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 칼슘계 알칼리를 사용한 침전 방법에 기초한 것이다. 침전 방법의 대안으로는 전해 회수 또는 용매 추출이나 이온 교환이 있으며, 이 경우에는 추출 용액에 산(H^+)을 보충하면서 다양한 금속 양이온들을 추출한다. 금속 회수 단계의 선택은 처리 단계의 소요 비용과 복잡한지의 여부에 대하여 산 소모량의 감소와 보다 가치 있는 생성물을 생성할 수 있는 가능성이 있는지 여부를 절충하여 이루어진다.

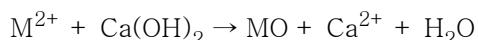
알칼리 침전 과정에서, 하기 화학식 9에 따라서 석회를 첨가하여 철을 먼저 pH 2에서 침전시켰다:

화학식 9

이어서, 하기 화학식 10에 따라서 석회를 첨가하여 구리(첨가되거나 존재함)를 pH 3-4에서 침전시켰다:

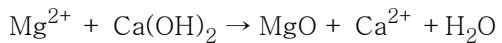
화학식 10

필요에 따라서, NaSH를 첨가하여 귀금속 추출을 수행하고, 남아있는 염기성 금속 이온은 소석회를 첨가하여 하기 화학식 11에 따라서 침전시켰다.

화학식 11

니켈 및 코발트 제거 단계에서는, 소석회를 첨가하여 니켈과 코발트를 침전시켰다. 최종 제거 단계에서는, 소석회를 첨가하여 하기 화학식 12에 따라서 마그네슘을 침전시켰다.

화학식 12



CaCl_2 가 농후한 잔류 액체는 용출 단계로 재순환시켰다.

실시예 2

아연 폐라이트 용출 실시예

전해 아연 플랜트로부터 얻은 아연 폐라이트 잔류물 샘플에 대하여 용출 실험을 수행하여 금속 추출 효율을 측정하였다.

아연 폐라이트 샘플 50kg(습윤 중량)을 제1 용출 단계에 대한 공정 조건에 부합하도록 처방된 염수에 200 g/L의 밀도를 갖는 슬러리로 만들었다.

상기 염수의 주요 성분은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

성분	농도 (g/L)
CaCl_2	280
NaCl	50
FeCl_3	50
ZnCl_2	75

[표 2]

시간(hr)	[Fe] (g/L)	[Cu] (g/L)	[Pb] (g/L)	[Zn] (g/L)	[Ag] (ppm)	온도	pH	건조 중량 (kg)
0	20.5	1.0	6.2	36.4	20	105	0.05	46.0
1	21.0	-	-	40.4	-	106	0.30	-
3	21.3	-	-	42.5	-	106	0.55	-
5	22.5	-	-	43.7	-	105	0.56	-
7	21.4	-	-	44.3	-	106	0.48	-
9	23.4	-	-	-	-	106	0.50	-
11	24.6	1.6	7.6	45.4	88	106	0.49	32.9

제1 용출 단계

제1 용출 단계 시뮬레이션 작업으로부터 얻은 용출 잔류물을 여과하고 물로 세척한 후에 분석하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

원소	단위	Zn 페라이트 공급원료	제1 단계 용출 잔류물	제1 단계 용출 추출물
Ag	ppm	444	15	97.6%
Cu	ppm	4960	2295	66.9%
Fe	%	22.2	27.5	11.3%
Pb	%	9.22	1.3	90.0%
Zn	%	15.0	14.6	30.6%
질량	kg	46.00	32.9	

상기 표의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 거의 모든 은과 납이 추출된 반면, 아연은 단 30%만 추출되었다.

이어서, 제1 단계 용출 시뮬레이션 작업으로부터 얻은 용출 잔류물을 도 1 및 도 2에 도시된 공정도의 방법에 따라서 제2 용출 단계 시뮬레이션 작업을 위해 공급하였다. 상기 잔류물을 공정도에 따라 제조한 염수 250리터를 사용해서 슬러리로 만들고 시간이 경과함에 따라 황산을 첨가하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

시간 (hr)	H ₂ SO ₄ 첨가 (kg)	[Fe] (g/L)	[Cu] (g/L)	[Zn] (g/L)	잔류물 [Zn] (종량%)	Zn 누적 추출량(%)	[Ag] (ppm)	온도	pH	건조 중량 (kg)
0	0	78	3.1	36	14.55	30.6	30	106	0	32.9
6	15	-	-	-	6.20	47.7	-	103	0	-
18		-	-	-	5.70	60.3	-	107	0	-
22	7.5	-	-	-	2.77	76.6	-	107	0	-
26		-	-	-	0.40	96.6	-	106	0	-
30	7.5	-	-	-	0.37	96.9	-	101	0	-
34		-	-	-	0.08	99.4	-	106	0	-
44		98	3.6	61	0.04	99.6	35	106	0	63.2

제2 용출 단계

총 30kg의 황산을 44시간에 걸쳐 첨가하고 아연 페라이트 잔류물(건조)을 각각 330kg/t, 490kg/t 및 650 kg/t의 첨가율에 상응하는 3회의 투입량으로 각각 투입하였다. 용출 잔류물의 소량 샘플을 매회 산을 첨가하기 전에 수집하여 아연에 대하여 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 또한, 하기 표 5에는 제2 용출 단계 테스트에 대한 아연 추출률 및 제1 용출 단계와 제2 용출 단계의 누적 추출률을 나타내었다.

[표 5]

H ₂ SO ₄ 첨가(kg/t)	잔류물 중의 아연 (종량%)	추출률 제2 용출 단계(%)	누적 추출률(%)
0	14.55%	0.0%	30.6%
330	5.70%	42.8%	60.3%
490	0.40%	95.4%	96.9%
650	0.12%	98.4%	99.6%

이러한 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 산 첨가율이 490 kg/t일 때 높은 아연 추출률을 얻을 수 있다.

제2 용출 단계 테스트로부터 얻은 용출 잔류물을 전부 여과하고 물로 세척한 후에, 금속 농도 범위에 대하여 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다(비교 및 명확한 분석을 위해 제1 용출 단계의 결과도 함께 나타냄).

[표 6]

원소	단위	Zn 페라이트 공급 원료	제1 용출 단계 잔류물	제1 용출 단계 추출률	제2 용출 단계 잔류물	제2 용출 단계 추출률	누적 추출률
Ag	ppm	444	15	97.6%	10	-28%	97%
Cu	ppm	4960	2295	66.9%	52.5	96%	99%
Fe	%	22.2	27.5	11.3%	2.15	85%	87%
Pb	%	9.22	1.3	90.0%	0.18	74%	97%
Zn	%	15.0	14.6	30.6%	0.12	98%	99.6%
질량	kg	46.00	32.9		63.2		

위의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, Ag, Cu, Pb 및 Zn에 대한 추출 효율은 97% 이상이며, 이는 본 발명의 방법에 의해 아연 페라이트 잔류물을 처리하여 금속을 회수할 수 있음을 입증한다.

실시예 3

EAF 더스트 용출 실시예

EAF 더스트 샘플에 대하여 일련의 용출 실험을 실시하였다. 상기 유형의 재료들은 내화성 아연 페라이트와 전기 아크로에서 고온에 형성된 다양한 양의 기타 간단한 금속 산화물로 주로 이루어지는 것으로 밝혀졌다.

제1 용출 단계

EAF 더스트 240g을 하기 표 7과 같은 조성을 갖는 브로마이드계 염수 4 리터에서 슬러리로 만들어 제1 용출 단계의 효율을 시험하였다.

[표 7]

성분	농도(g/L)
CaCl ₂	85
CuCl ₂	40
FeCl ₃	175
PbCl ₂	10
ZnCl ₂	170
NaBr	100

상기 용액의 금속 농도를 시간 경과에 따라 모니터하여 그 결과를 하기 표 8에 기재하였다.

[표 8]

시간(분)	T(°C)	pH	Ag(ppm)	Cu(g/L)	Fe(g/L)	Pb(g/L)	Zn(g/L)	건조 중량(g)
0	90	<0.1	<0.1	20.3	56.7	7.0	79.7	240
10	91	<0.1	-	-	-	-	-	-
30	94	<0.1	2.1	20.2	50.3	7.0	97.6	-
60	97	<0.1	2.2	19.9	49.2	7.7	97.1	-
90	97	<0.1	-	19.9	49.1	7.6	97.4	-
120	93	<0.1	2.3	19.9	49.0	6.7	97.4	-
150	94	<0.1	2.4	19.9	49.1	6.0	95.1	-
180	96	<0.1	2.2	20.2	49.7	6.0	-	180

상기 제1 용출 단계 시뮬레이션 작업으로부터 얻은 용출 잔류물을 여과하고 물로 세척한 후에 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

[표 9]

금속	단위	EAF 더스트 공급원료	제1 용출 단계 잔류물	제1 용출 단계 추출률
Ag	ppm	45.5	0.9	98.5%
Cu	ppm	15150	1200	94.1%
Fe	%	20.55	39.0	-42.4%
Pb	%	2.81	4.2	-10.9%
Zn	%	30.6	6.8	83.3%
질량	g	240	180	

용출 잔류물 내로 철이 침전하는 것은 EAF 더스트의 용출 과정에서 산이 소모된 결과이다. 거의 모든 은과 구리가 용출되었고 아연도 83%가 용출되었다. 납은 일부분 용액으로부터 침전하는 것으로 나타났으며, 이는 여과하는 동안에 용액이 냉각된데서 비롯한 것일 수 있다. 제1 용출 단계에서 금속이 높은 농도로 회수되므로, 상기 잔류물은 제2 용출 단계로 처리할 필요가 없었다.

브로마이드를 함유하지 않는 시스템에 대하여, 제1 용출 단계의 효율은 하기 표 10에 나타낸 조성을 갖는 염수에 EAF 더스트를 100 g/L의 밀도를 갖는 슬러리로 만들어서 시험하였다.

[표 10]

성분	농도(g/L)
CaCl ₂	100
NaCl	50
FeCl ₃	60

제1 단계 용출 시뮬레이션 작업으로부터 얻은 용출 잔류물을 여과하고 물로 세척한 후에 분석하여 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

[표 11]

금속	단위	EAF 더스트 공급원료	제1 용출 단계 잔류물	제1 용출 단계 추출률
Ag	ppm	45.5	53	0
Cu	%	1.51	0.13	92.6
Fe	%	20.55	46.72	-95.4
Pb	%	2.81	0.31	90.6
Zn	%	30.6	8.06	77.4
질량	g	20	17.19	

상기 잔류물을 제2 용출 단계 테스트에 대한 공급원료로서 사용하였다.

제2 용출 단계

제2 용출 단계는 500 kg/t의 H_2SO_4 당량을 사용하여 수행하였다. 황산을 제1 용출 단계에서 사용한 것과 유사한 조성을 갖는 염수와 반응시켜서, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 와 HCl을 생성하였다. 이어서, 용액을 제1 용출 단계 잔류물에 첨가하였다.

제2 용출 단계 시뮬레이션 작업으로부터 얻은 용출 잔류물을 여과하고 물로 세척한 후에 분석하여 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

[표 12]

금속	단위	EAF 더스트 공급원료	제2 용출 단계 잔류물	제2 용출 단계 추출률
Ag	ppm	45.5	9.2	88.2
Cu	%	1.51	0.12	95.4
Fe	%	20.55	46.4	-32.3
Pb	%	2.81	0.12	97.5
Zn	%	30.6	9.1	82.6
질량	g	20.0	11.7	

제2 용출 단계에 관하여 또 다른 연구를, $CaCl_2$ 만을 165 g/L로 함유하는 염수를 사용해서 수행하였다. H_2SO_4 를 첨가하여 산성 염수를 제조함으로써 $CaSO_4$ 를 침전시키고 HCl을 생성시켰다. 밀도가 100 g/L인 EAF 더스트의 슬러리를 제조하고, 공급원료에 대하여 당량이 200 kg/t 및 550 kg/t인 H_2SO_4 를 상기 슬러리에 첨가하고 2시간 동안 반응시켰다. 잔류물을 여과하고 물로 세척한 후에 분석하여 그 결과를 하기 표 13에 나타내었다.

[표 13]

금속	단위	EAF 더스트 공급원료	210 kg/t H_2SO_4		550 kg/t H_2SO_4	
			잔류물	추출률	잔류물	추출률
Ag	ppm	45.5	65	3.3	5	95.2
Cu	ppm	15150	2080	90.7	1800	94.9
Fe	%	20.55	28	7.8	46.1	2.8
Pb	%	2.81	3.53	15.9	0.83	87.3
Zn	%	30.6	22.9	49.3	15.6	77.9
질량	g	30	20.31		13	

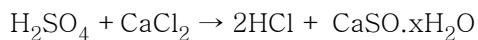
2종의 잔류물 중의 금속 농도 간의 차이점은 용출 방법의 연속적인 특성을 강조한다. 구리 함유 상은 소량의 산을 사용해서 용출시킨 반면, 은과 납은 내화성이 더욱 큰 아연 상과 결합되어 있으므로 추출을 위해서 보다 많은 양의 산을 필요로 하였다. 납과 아연의 추출률을 더 높게 하려면 2 시간 이상의 반응시간이 주어져야 할 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고, 위의 결과는 제2 용출 단계 환경에서 순수한 CaCl_2 염수를 사용할 수 있는 가능성을 보여준다.

실시예 4

산 생성 실시예

제2 단계 용출을 실시하기 위해서는 HCl 형태의 산을 첨가할 필요가 있었다. 상기 산은 하기 화학식 13에 나타낸 바와 같이 H_2SO_4 와 CaCl_2 농후 염수 간의 반응에 의해서 생성시켰다.

화학식 13



본 실시예는 온도와 염수 조성이 침전물의 함수량과 순도에 미치는 영향을 알아보기 위한 것이다.

CaCl_2 만을 함유하는 염수

CaCl_2 165 g/L를 함유하는 용액을 50°C 내지 95°C로 가열하였다. H_2SO_4 10g을 상기 용액에 첨가하고 1시간 동안 혼합하였다. 상기 잔류물을 여과하고 물과 에탄올로 세척한 후 50°C에서 건조시켰다. 분석 결과를 하기 표 14에서 비교하였으며, 무기 석고와 바사나이트(bassanite)의 이상적인 칼슘 및 황 함량도 함께 나타내었다.

[표 14]

	Ca(%)	S(%)	무기물질
55°C	23.01	18.42	석고
95°C	27.48	21.98	바사나이트
석고	23.291	18.596	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
바사나이트	27.626	22.057	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

상기 결과는 형성 온도가 침전 내에 존재하는 결정수의 양을 조절한다는 사실을 명백하게 입증한다. X선 회절 데이터를 통해서 상기 무기물의 형성을 확인하였다.

CaCl_2 이외의 다른 금속 할라이드를 함유하는 염수

니켈 라테라이트 샘플의 제2 단계 용출로부터 얻은 염수를 사용하여 HCl의 생성을 테스트하였다. 염수 1L를 100°C로 가열하고, H_2SO_4 80g을 첨가한 후에 용액을 1시간 동안 혼합하였다. 상기 샘플을 여과하고 물과 에탄올로 세척한 다음, 50°C에서 건조시켰다. 화학 조성을 분석하여 하기 표 15에 초기 염수 조성과 함께 나타내었다.

[표 15]

염수	Ca (g/L)	Co (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Mn (g/L)	Ni (g/L)		
	50	2.7	35	30	17	14		
잔류물	Ca(%)	Co(ppm)	Fe(ppm)	Mg(%)	Mn(ppm)	Ni(ppm)	S(%)	Cl(ppm)
	27.3	<0.1	0.07	<0.01	20	5	21.1	100

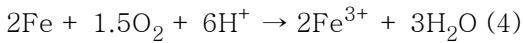
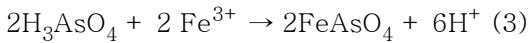
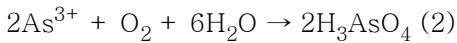
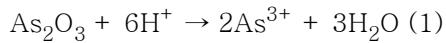
바사나이트 침전의 높은 순도(도 3에 도시한 X선 회절 분석을 통해 확인함)를 통해서, H_2SO_4 를 $CaCl_2$ 농후 용액에 첨가함으로써 침전으로의 금속 손실없이 HCl을 생성시킬 수 있다는 사실을 확인하였다. 이는 매우 현저하게 나타났으며, 이는 당해 침전물을 판매하거나 금속 불순물에 대한 규제를 위반하는 일 없이 폐기 처리할 수 있음을 시사한다. 또한, 무기물의 함수량도 반응 온도에 의해서 조절할 수 있다.

실시예 5

실시예 2 내지 4에 기재된 것과 유사한 제1 단계형 용출 방법을 사용해서. 제련소 및 소성로 폐기물 저장소에서 얻은 삼산화비소를 안전하게 처분가능한 비산철로 전환시켰다.

삼산화비소를 함유하는 슬러리를 용해된 철 이온을(예를 들면, 라테라이트, 피로타이트 등과 같은 용출 가능한 철 공급원으로부터) 함유하는 산성화된(실시예 4에 기재된 바와 같이 제조된 HCl 산) 염소계 염수 중에서 제조하였다. 상기 슬러리를 교반하고 2시간 동안 90-95°C에서 공기를 살포한 후에, 결정질 비산철 침전을 회수하였다. 해당하는 반응식을 하기 화학식 14로 나타내었다.

화학식 14



산업상 이용 가능성

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 산화된 금속함유 재료로부터 니켈, 코발트, 구리, 귀금속, 마그네슘 등과 같은 금속들을 회수하기 위한 방법이 제공되며, 본 발명의 방법은 열가수분해 단계를 필요로 하지 않을 뿐만 아니라 산 용출 단계에 사용하기 위한 부식성 가스의 재순환 단계도 필요로 하지 않는다.

이상에서는 구체적인 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 범위 내에서 기타 다수의 변형예와 개조예를 실시할 수 있다는 사실을 알아야 한다.

도면의 간단한 설명

앞서 발명의 개요 부분에서 정의한 바와 같은 본 발명의 방법의 범위 내에 포함되는 많은 다른 실시예들이 있지만, 이하에서는 본 발명의 방법의 구체적인 형태를 첨부 도면과 관련하여 실시예를 통해 더욱 상세하게 설명하고자 한다.

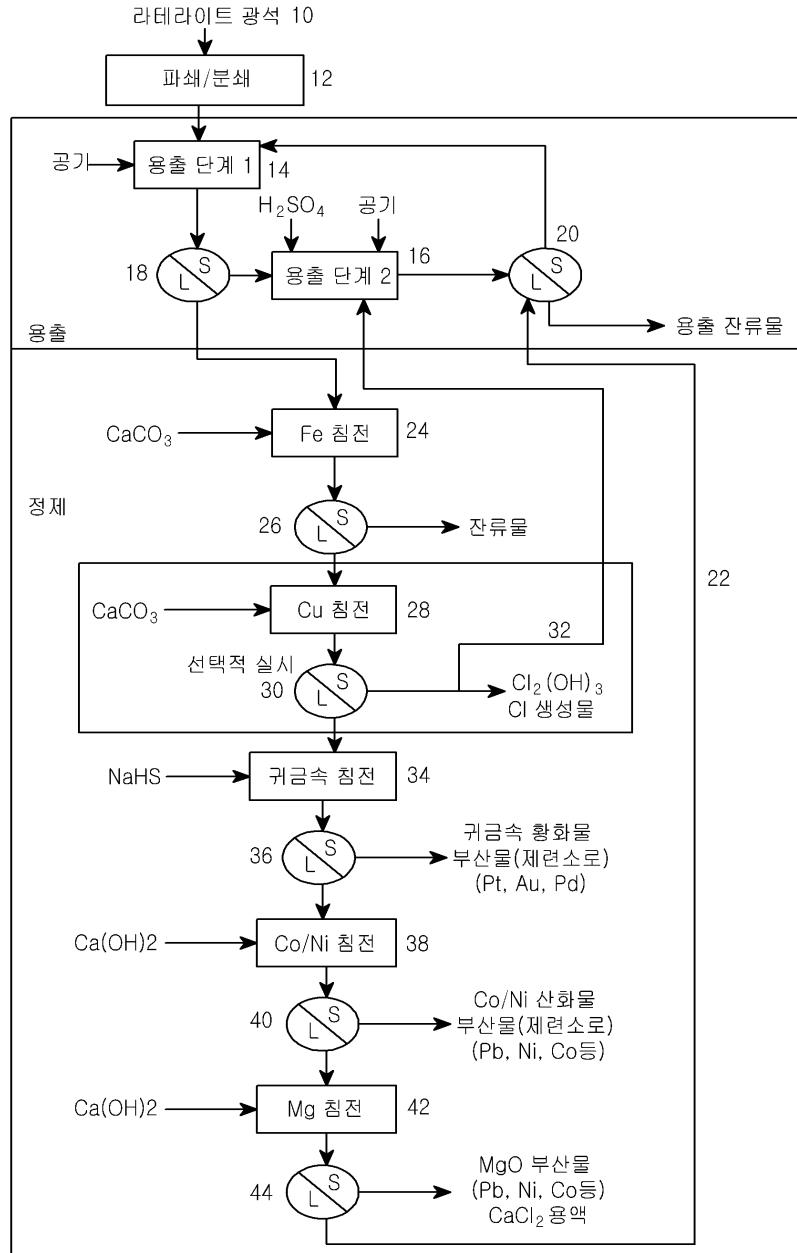
도 1은 라테라이트 광석으로부터 금속을 회수하기 위한 제1 방법에 대한 공정도이다.

도 2는 라테라이트 광석으로부터 금속을 회수하기 위한 제2 방법에 대한 공정도이다.

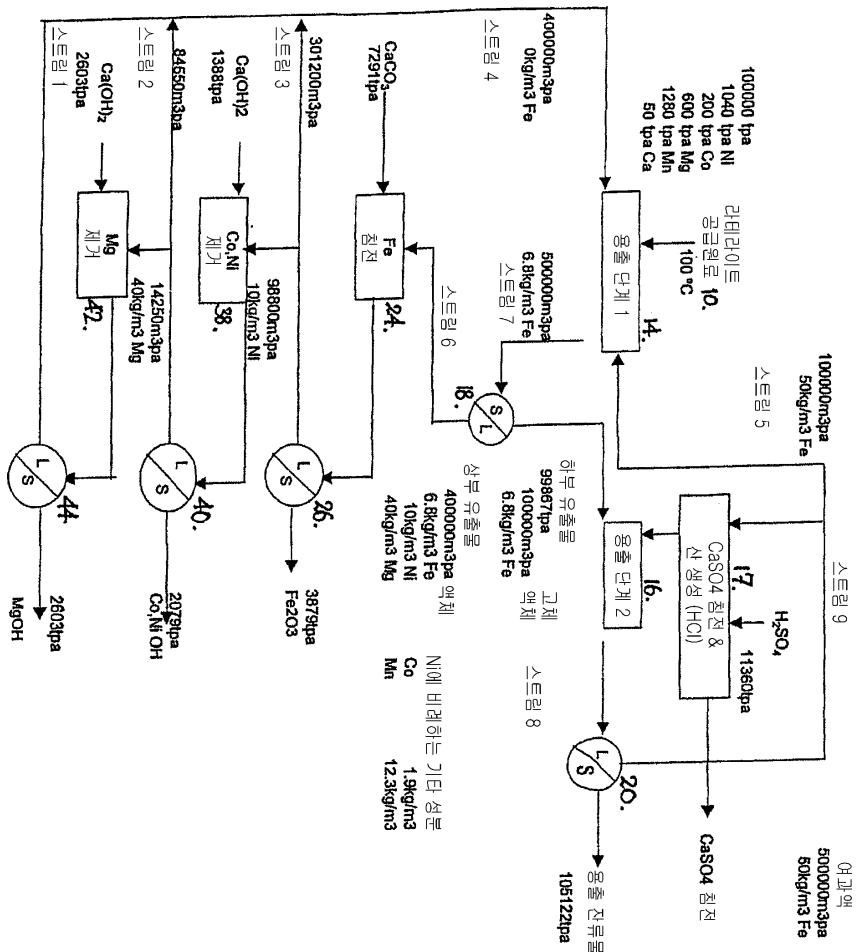
도 3은 바사나이트(bassanite) 침전에 대한 X선 회절도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

