



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월03일

(11) 등록번호 10-2789618

(24) 등록일자 2025년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/00 (2006.01) **C22B 23/00** (2006.01)
C22B 23/02 (2006.01) **C22B 23/06** (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22B 23/0407 (2013.01)
C22B 23/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0146807
 (22) 출원일자 2023년10월30일
 심사청구일자 2023년10월30일
 (65) 공개번호 10-2025-0030871
 (43) 공개일자 2025년03월05일
 (30) 우선권주장
 1020230112131 2023년08월25일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020210075502 A*
 KR102543371 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려아연 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 33 (청진동)
캠코 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 33 (청진동)

(72) 발명자
최현식
 울산광역시 남구 변영로 234, 파크동 3101호
이재중
 서울특별시 강남구 도산대로26길 46, B동 404호

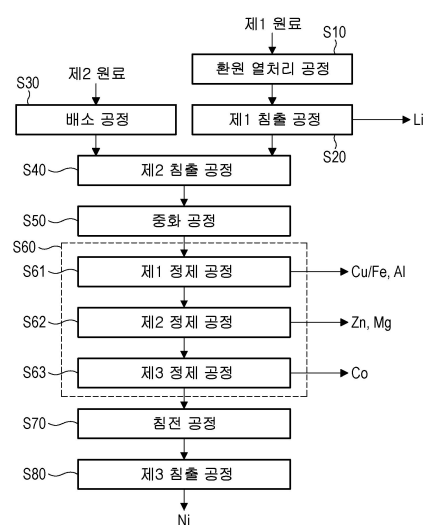
(74) 대리인
장덕순, 정철환, 박봉훈

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 박선아

(54) 발명의 명칭 **니켈을 함유하는 원료로부터 니켈을 회수하기 위한 올인원 니켈 제련 방법****(57) 요약**

본 발명은, (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 중화후액에 함유된 불순물을 제거하는 정제 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법을 제공한다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C22B 23/021 (2013.01)

C22B 23/06 (2013.01)

명세서

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 중화후액에 함유된 불순물을 제거하는 정제 공정을 포함하고,
 상기 배소 공정은 열처리 기기에 제2 원료를 투입하고, 산소 기체를 주입하는 방식으로 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제1 원료 및 제2 원료는 서로 독립적으로, 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물 중 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, 니켈 제련 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제1 원료는 니켈을 산화 니켈 또는 니켈 금속 복합 산화물의 형태로 포함하는, 니켈 제련 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 제2 원료는 니켈을 황화 니켈의 형태로 포함하는, 니켈 제련 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 환원 열처리 공정은 열처리 기기에 제1 원료를 투입하고, 질소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950℃의 온도에서 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 제1 침출 공정은 무기산, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제1 침출제를 이용하여 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 침출 공정에 의해 얻어진 제1 침출후액은 리튬을 포함하고, 제1 침출 잔사는 니켈을 포함하는, 니켈 제련 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 배소 공정은 650 내지 950℃의 온도에서 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2 침출 공정에서 제1 침출 잔사는 상압 반응기에서 침출되고, 배소광은 고온 고압 반응기에서 150 내지 250℃의 온도와 800 내지 4300 kPa의 압력에서 침출되는, 니켈 제련 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 침출 공정은 무기산, 또는 무기산 및 물의 혼합물을 포함하는 제2 침출제를 이용하여 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제2 침출 공정은 산도가 100 내지 200 g/L인 분위기에서 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 13

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, 니켈 제련 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 중화 공정은 80℃에서 pH 2 내지 4.5의 조건에서 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 정제 공정은,

(E-i) 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액에 함유된 불순물을 제거하는 제1 정제 공정;

(E-ii) 상기 제1 정제 공정에 의해 생성된 제1 정제후액에 함유된 불순물을 제거하는 제2 정제 공정; 및

(E-iii) 상기 제2 정제 공정에 의해 생성된 제2 정제후액에 함유된 불순물을 제거하는 제3 정제 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제1 정제 공정은 침전법을 이용하여, 구리, 철, 알루미늄, 실리콘, 아연, 코발트, 마그네슘, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 제거하는, 니켈 제련 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 제1 정제 공정은 (i) 중화후액에 황화물 침전제를 중화후액 중 구리 함량의 1.0 내지 2.5 당량의 함량으로 투입하는 황화 침전 공정, (ii) 중화후액에 수산화물 침전제를 중화액 중 불순물 함량의 0.8 내지 1.5 당량의 함량으로 투입하는 수산화 침전 공정, 또는 (i) 및 (ii)의 조합에 의해 수행되는, 니켈 제련 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 제2 정제 공정은 용매 추출법을 이용하여, 아연, 마그네슘, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 제거하는, 니켈 제련 방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 제2 정제 공정은 (i) 제1 정제후액에 제1 용매 추출제를 투입하여 아연, 마그네슘, 망간 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 유기상으로 추출하는 로딩 공정, 및 (ii) 상기 유기상에 무기산을 투입하여 유기상에 함유된 아연, 마그네슘, 망간 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 수상으로 추출하는 스트리핑(stripping) 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 제3 정제 공정은 용매 추출법을 이용하여, 코발트를 포함하는 불순물을 제거하는, 니켈 제련 방법.

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 제3 정제 공정은 (i) 제2 정제후액에 제2 용매 추출제를 투입하여 코발트를 포함하는 불순물을 유기상으로 추출하는 로딩 공정, 및 (ii) 상기 유기상에 무기산을 투입하여 유기상에 함유된 코발트를 포함하는 불순물을 수상으로 추출하는 스트리핑 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법.

청구항 22

제1항 내지 제10항 및 제12항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 니켈 제련 방법에 의해 생성된 정제후액에 대하여, (F) 상기 정제후액으로부터 니켈 회수를 위해 침전법을 수행하는 침전 공정; 및 (G) 상기 침전 공정에 의해 생성된 침전물을 침출하는 제3 침출 공정을 더 포함하는, 니켈 수용액의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 침전 공정은 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 침전제를 이용하여 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 침전 공정은 85℃에서 pH 6.5 내지 10.0의 조건에서 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 제3 침출 공정은 무기산, 또는 무기산 및 물의 혼합물을 포함하는 제3 침출제를 이용하여 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법.

청구항 26

제22항에 있어서,

상기 제3 침출 공정은 60℃에서 pH 1.5 내지 5.5의 조건에서 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈 제련 방법 및 이를 이용한 니켈 수용액의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 원료로부터 니켈을 제련하여, 다양한 용도와 사용할 수 있는 다양한 형태의 고순도 니켈을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 니켈은, 통상적으로 황산 니켈 함량이 99% 이상, 그 외 불순물 함량이 수백 ppm 이하가 바람직한 것으로 알려져 있다.

[0003] 이러한 황산 니켈을 제조하기 위해서 종래에는 무기산을 이용한 상압에서 침출, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨 등을 이용한 중화 및 불순물 제거 등을 거쳐 고순도 황산 니켈 수용액을 만들고 이를 결정화 하여 황산니켈 6수 화물로 제조하였다.

[0004] 하지만, 종래의 방법은 특정 무기산에 용해도가 좋은 원료 물질이 한정적이며, 중화제로 투입한 물질(예를 들어, Na)을 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 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에서는 니켈 함유 복합원료로부터 고순도의 니켈을 회수하기 위해, 건식제련과 습식제련 기술이 혼합된 하이브리드 공정으로, 다양한 니켈 함유 원료를 적용하더라도, 유동적인 대응이 가능하고, 후속 공정을 적절히 적용함으로써 원하는 바에 따라 다양한 형태의 니켈을 수득할 수 있는 올인원 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명에서는 공정 부산물 리사이클링이 가능한 친환경적인 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명에서는 건식제련 방식의 전처리를 통해 리튬의 선택적 분리와 복합 화합물의 단일 화합물로의 전환 및 유해가스로부터 무기산 회수가 가능하고, Na 불순물 유입을 최소화하는 리사이클링 습식제련 방식을 혼합하여 단일 공정으로도 복합 원료에 적용할 수 있는 경제적이며 친환경적인 니켈 제련 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 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 중화후액에 함유된 불순물을 제거하는 정제 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법에 관한 것이다.

- [0009] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 원료 및 제2 원료는 서로 독립적으로, 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물 중 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, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 원료는 니켈을 산화 니켈 또는 니켈 금속 복합 산화물의 형태로 포함하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 원료는 니켈을 황화 니켈의 형태로 포함하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예는, 상기 환원 열처리 공정은 열처리 기기에 제1 원료를 투입하고, 질소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950℃의 온도에서 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 침출 공정은 무기산, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제1 침출제를 이용하여 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 침출 공정에 의해 얻어진 제1 침출후액은 리튬을 포함하고, 제1 침출 잔사는 니켈을 포함하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예는, 상기 배소 공정은 열처리 기기에 제2 원료를 투입하고, 산소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950℃의 온도에서 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정에서 제1 침출 잔사는 상압 반응기에서 침출되고, 배소광은 고온 고압 반응기에서 침출되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정은 무기산, 또는 무기산 및 물의 혼합물을 포함하는 제2 침출제를 이용하여 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정은 150 내지 250℃의 온도와 800 내지 4300 kPa의 압력에서 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 침출 공정은 산도가 100 내지 200 g/L인 분위기에서 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 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, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예는, 상기 중화 공정은 80℃에서 pH 2 내지 4.5의 조건에서 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예는, 상기 정제 공정은, (E-i) 상기 중화 공정에 의해 생성된 중화후액에 함유된 불순물을 제거하는 제1 정제 공정; (E-ii) 상기 제1 정제 공정에 의해 생성된 제1 정제후액에 함유된 불순물을 제거하는 제2 정제 공정; 및 (E-iii) 상기 제2 정제 공정에 의해 생성된 제2 정제후액에 함유된 불순물을 제거하는 제3 정제 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 정제 공정은 침전법을 이용하여, 구리, 철, 알루미늄, 실리콘, 아연, 코발트, 마그네슘, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 제거하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 정제 공정은 (i) 중화후액에 황화물 침전제를 중화후액 중 구리 함량의 1.0 내지 2.5 당량의 함량으로 투입하는 황화 침전 공정, (ii) 중화후액에 수산화물 침전제를 중화액 중 불순물 함량의 0.8 내지 1.5 당량의 함량으로 투입하는 수산화 침전 공정, 또는 (i) 및 (ii)의 조합에 의해 수행되는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 정제 공정은 용매 추출법을 이용하여, 아연, 마그네슘, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 제거하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 정제 공정은 (i) 제1 정제후액에 제1 용매 추출제를 투입하여 아연,

마그네슘, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 유기상으로 추출하는 로딩 공정, 및 (ii) 상기 유기상에 무기산을 투입하여 유기상에 함유된 아연, 마그네슘, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 수상으로 추출하는 스트리핑(stripping) 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제3 정제 공정은 용매 추출법을 이용하여, 코발트를 포함하는 불순물을 제거하는, 니켈 제련 방법을 제공할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제3 정제 공정은 (i) 제2 정제후액에 제2 용매 추출제를 투입하여 코발트를 포함하는 불순물을 유기상으로 추출하는 로딩 공정, 및 (ii) 상기 유기상에 무기산을 투입하여 유기상에 함유된 코발트를 포함하는 불순물을 수상으로 추출하는 스트리핑 공정을 포함하는, 니켈 제련 방법.

[0029] 본 발명의 일 측면은, 상술한 니켈 제련 방법에 의해 생성된 정제후액에 대하여, (F) 상기 정제후액으로부터 니켈 회수를 위해 침전법을 수행하는 침전 공정; 및 (G) 상기 침전 공정에 의해 생성된 침전물을 침출하는 제3 침출 공정을 더 포함하는, 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예는, 상기 침전 공정은 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 침전제를 이용하여 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예는, 상기 침전 공정은 85℃에서 pH 6.5 내지 10.0의 조건에서 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제3 침출 공정은 무기산, 또는 무기산 및 물의 혼합물을 포함하는 제3 침출제를 이용하여 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제3 침출 공정은 60℃에서 pH 1.5 내지 5.5의 조건에서 수행되는, 니켈 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면 환원 열처리 공정을 이용하여 화학적 결합의 형태가 강한 리튬을 함유하는 원료의 열처리를 통해 리튬의 선택적 침출 및 회수가 가능할 수 있다.

[0035] 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.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈을 제련하고, 니켈 수용액을 제조하기 위한 전체 공정을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명의 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것이다. 본 발명에 따른 권리 범위가 이하에 제시되는 실시예들이나 이들 실시예들에 대한 구체적 설명으로 한정되는 것은 아니다.

[0038] 본 명세서에서, "%"는 특별한 언급이 없으면, 중량(weight, wt)를 기준으로 측정된 것으로 이해된다.

[0039] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 니켈을 제련하고, 니켈 수용액을 제조하기 위한 전체 공정을 나타내는 도면이다

[0041] 도 1을 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.

[0042] **원료**

[0043] 본 발명의 출발 물질인 제1 원료 및 제2 원료는 주로 니켈을 함유하는 복합 원료로서, 서로 독립적으로, 산화물, 수산화물, 황화물 및 황산화물 중 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.

[0044] 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 산화 니켈(NiO), 또는 기타 금속과 혼합된 니켈 금속 복합 산화물의 형태로 포함할 수 있다.

표 1

[0045] (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

[0046] 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 황화 니켈(NiS)의 형태로 포함할 수 있다.

표 2

[0047] (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

[0048] 환원 열처리 공정(S10)

[0049] 상기 제1 원료의 전처리 과정으로 환원 열처리 공정(S10)이 수행될 수 있다.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 예를 들어, 환원 열처리 공정(S10)은 전기로(예를 들어, 박스 전기로(Box Furnace)), 관상로(Rotary Kiln) 등의 열처리 기기를 이용하여 수행될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 환원 열처리 공정(S10)은 열처리 기기에 제1 원료를 투입하고, 질소 기체를 주입하는 방식으로 650 내지 950℃의 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℃에서 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.

[0054] [반응식 1]

[0055] $9\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + 0.25\text{C} \rightarrow 3\text{NiO} + 3\text{MnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + 4.5\text{Li}_2\text{O} + 0.25\text{CO}_2(\text{g})$

[0056] [반응식 2]

[0057] $4\text{MnO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$

[0058] [반응식 3]

[0059] $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$

[0060] **제1 침출 공정(S20)**

[0061] 제1 침출 공정(S20)에서, 환원 열처리 공정(S10)에 의해 상변화 된 니켈 및 리튬 함유 원료가 침출될 수 있다.

[0062] 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.

[0063] 일 실시예에서, 무기산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3) 중 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.

[0064] 일 실시예에서, 물이 제1 침출제로 사용될 수 있다. 이러한 경우, 아래 [반응식 4]를 통해 리튬 함유 원료로부터 리튬이 수산화니켈(LiOH)의 형태로 침출되어 제1 침출후액이 생성될 수 있다. 상기 제1 침출후액은 리튬을 포함할 수 있다.

[0065] [반응식 4] $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

[0066] 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.

[0067] 제1 침출 공정에서 얻어지는 제1 침출후액의 리튬 농도는 약 0.1 내지 8.5g/L일 수 있다. 이를 리튬이온 배터리의 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.

[0068] 리튬이온배터리 리사이클링 공정에서 발생하는 MHP, MCP의 경우 Ni, Co, Mn 이외에서 Li를 포함할 수 있어, 제1 침출 공정을 수행하기 위한 제1 원료로 사용할 수 있다.

[0069] **배소 공정(S30)**

[0070] 상기 제2 원료의 전처리 과정으로 배소 공정(S30)이 수행될 수 있다.

[0071] 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.

[0072] 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 침전 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.

[0073] 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℃에서 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.

[0074] [반응식 5] $2\text{NiS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2$

[0075] **제2 침출 공정(S40)**

[0076] 제2 침출 공정(S40)에서, 배소 공정(S30)에 의해 상변화 된 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), 질산(HNO_3) 중 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.

[0077] 일 실시예에서, 황산이 제2 침출제로 사용될 수 있다. 이러한 경우, 아래 [반응식 6]을 통해 니켈을 함유하는 제1 침출잔사 및 배소후 잔사로부터 니켈이 황산니켈(NiSO_4)의 형태로 침출되어 제2 침출후액이 생성될 수 있다.

[0078] [반응식 6] $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

[0079] 제2 침출 공정(S40)은 약 150 내지 250℃의 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.

[0080] 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.

[0081] 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.

[0082] 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.

[0083] **중화 공정(S50)**

[0084] 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.

[0085] pH가 높은 분위기에서 제2 침출후액이 생성되는 경우, 제2 침출후액이 적게 생성될 수 있다.

[0086] 일 실시예에서, pH가 낮은 산성 분위기에서 제2 침출 공정(S40)을 수행하여 충분한 제2 침출후액을 확보한 후, 중화 공정(S50)을 수행할 수 있다.

[0087] 중화 공정(S50)에서는, 제2 침출 공정(S40)에서 생성된 제2 침출후액의 pH를 높이기 위해 중화제가 투입될 수 있다. 또한, 중화제의 투입은 향후 수행될 정제 공정을 위한 것일 수 있다.

[0088] 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) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다.

[0089] 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 정제공정(S60)을 사전에 준비하는 효과가 있다.

[0090] 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, 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.

[0091] 일 실시예에서, 중화 공정(S50)은 80℃에서 pH 약 2 내지 4.5의 조건에서 수행될 수 있다. 이 과정에서 철(Fe), 알루미늄(Al) 등을 포함한 불순물 일부가 침전되어 제거될 수 있다.

[0092] 정제 공정(S60)

[0093] 정제 공정(S60)에서, 중화 공정(S50)에 의해 생성된 중화후액에 함유된 불순물이 제거되어, 중화후액이 정제될 수 있다. 정제 공정(S60)은 중화 공정(S50) 후 수행될 수 있다.

[0094] 일 실시예에서, 정제 공정(S60)은, 중화 공정(S50)에 의해 생성된 중화후액에 함유된 불순물을 제거하는 제1 정제 공정(S61); 제1 정제 공정(S61)에 의해 생성된 제1 정제후액에 함유된 불순물을 제거하는 제2 정제 공정(S62); 및 제2 정제 공정(S62)에 의해 생성된 제2 정제후액에 함유된 불순물을 제거하는 제3 정제 공정(S63)을 포함할 수 있다.

[0095] 제1 정제 공정(S61)

[0096] 제1 정제 공정(S61)에서 중화 공정(S50)에 의해 생성된 중화후액이 정제될 수 있다. 중화후액은 중화된 침출후액일 수 있다. 제1 정제 공정(S61)은 중화 공정(S50) 후 중화후액 내의 불순물을 제거하기 위한 공정이다.

[0097] 제1 정제 공정(S61)은 침전법을 이용하여 불순물을 제거하는 공정일 수 있다. 제1 정제 공정(S61)에서는 황화 침전법을 이용한 불순물 제거를 위해 침전제로 유화소다(Na_2S), 수유화소다(NaSH), 황화수소 암모늄(NH_4HS), 황화수소(H_2S) 중 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 이를 통해 황화구리(CuS)를 주성분으로 하고, 아연, 납, 카드뮴 등의 불순물을 함유하는 침전물을 회수할 수 있다. 이를 용매추출 및 치환 등의 정제 공정을 거쳐 구리 금속으로 제조할 수 있다.

[0098] 또한, 제1 정제 공정(S61)에서는 수산화 침전법을 이용한 불순물 제거를 위해 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 이를 통해 알루미늄(Al), 철(Fe), 크롬(Cr), 실리콘(Si) 등과 같은 불순물을 침전하여 제거할 수 있다. 침전제로 수유화소다를 사용할 경우 반응식은 아래 [반응식 7]과 같으며, 침전제로 수산화나트륨을 사용할 경우 반응식은 아래 [반응식 8]와 같다.

[0099] [반응식 7] $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NaSH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CuS} \downarrow$

[0100] [반응식 8] $\text{MSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{M}(\text{OH})_2 \downarrow$ (M=Al, Fe, Cr, Si)

[0101] 제1 정제 공정(S61) 중 황화 침전법에 의한 정제 과정에서 침전제는 중화후액에 포함되어 있는 구리 대비 약 1.0 내지 2.5의 당량비로 투입될 수 있다. 구리 대비 1.0 미만의 당량비로 황화물 침전제가 투입되면, 구리 침전율이 83% 이하로, 완전한 반응이 일어나지 않을 수 있다. 구리 대비 2.5 초과인 당량비로 황화물 침전제가 투입되면, 침전제에서 기인하는 불순물이 초과로 유입되어 공정에 부정적인 영향을 미침과 동시에 니켈의 공침으로 회수율이 떨어질 수 있다. 이때의 반응은 70℃에서 pH 0.8 내지 2.5의 조건에서 수행될 수 있다.

[0102] 수산화 침전법에 의한 정제 공정에서 침전제는 중화후액에 포함되어 있는 불순물 대비 약 0.8 대비 1.5의 당량비로 투입될 수 있다. 불순물 대비 0.8 미만의 당량비로 수산화물 침전제가 투입되면, 불순물 제거율이 85% 이하로, 완전한 반응이 일어나지 않을 수 있다. 중금속 대비 1.5 초과인 당량비로 수산화 침전제가 투입되면, 침전제에서 기인하는 불순물이 초과로 유입되어 공정에 부정적인 영향을 미침과 동시에 니켈의 공침으로 회수율이 떨어질 수 있다. 이때의 반응은 60℃에서 pH 2.5 내지 4.5의 조건에서 수행될 수 있다.

[0103] 제1 정제 공정(S61) 후, 제1 정제후액에 포함된 구리, 철, 알루미늄, 실리콘의 함량은 각각 5mg/L 이하로 낮아질 수 있으며, 제1 정제후액에 포함된 아연, 코발트, 마그네슘의 함량은 각각 20mg/L 이하로 낮아질 수 있다.

[0104] 제2 정제 공정(S62)

[0105] 제2 정제 공정(S62)에서 제1 정제 공정(S61)에 의해 생성된 제1 정제후액이 추가로 정제될 수 있다. 제2 정제 공정(S62)은 제1 정제 공정(S61) 후에 수행될 수 있다. 제2 정제 공정(S62)은 용매 추출법을 이용하여 불순물을 제거하는 공정일 수 있다.

[0106] 제2 정제 공정(S62)에서 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 등의 불순물을 제거하기 위해 유기 추출제가 사용될

수 있다.

- [0107] 일 실시예에서, 제2 정제 공정(S62)은 로딩>Loading) 공정, 스트리핑>Stripping) 공정을 포함할 수 있다. 유기 추출제로는, Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid, Mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-Trimethylpentyl) Phosphinic Acid 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [0108] 로딩 공정은 제1 정제후액에 포함되어 있는 아연, 마그네슘, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하는 불순물을 유기상으로 추출하는 공정일 수 있다. 로딩 공정은 유기 추출제를 이용하여 제1 정제 공정(S61) 후 제1 정제후액에 함유되어 있는 아연, 마그네슘, 망간을 유기상으로 추출하는 공정일 수 있다.
- [0109] 로딩 공정의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 1 내지 3일 수 있다. 로딩 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 1 미만일 경우, 목적 금속과 유기 추출제의 결합이 완전하지 못하여 추출율이 90% 이하가 될 수 있다. 로딩 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비가 3을 초과할 경우, 유기 추출제의 과도한 사용으로 인해 공정비가 증가될 수 있다. 로딩 공정의 pH의 범위를 2.0 내지 4.0로 조절하기 위해, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 또한 이때의 반응 온도는 30 내지 40℃일 수 있다.
- [0110] 수상과 유기상의 혼합으로 아연, 마그네슘, 망간이 유기상으로의 추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제2 정제후액이 생성될 수 있다. 제2 정제후액은 아연, 마그네슘, 망간이 제거된 니켈 함유 수용액으로 니켈 함량은 50 내지 100g/L일 수 있다.
- [0111] 아연, 마그네슘, 망간이 함유된 유기상은 스트리핑 공정이 수행될 수 있다. 스트리핑 공정에서 로딩 공정 후 유기상에 무기산을 투입하여 유기상에 함유된 불순물을 제거할 수 있다. 스트리핑 공정은 유기상에 함유되어 있는 아연, 마그네슘, 망간을 수상으로 역추출하는 공정일 수 있다.
- [0112] 스트리핑 공정의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 5 내지 10일 수 있다. 스트리핑 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 5 미만인 경우, 불순물의 완전한 추출은 가능하나, 물 사용량이 증가될 수 있다. 스트리핑 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비가 10을 초과할 경우, 불순물의 역추출 효율이 감소될 수 있다. 스트리핑 공정의 pH의 범위는 약 0.5 내지 1.5일 수 있다. 스트리핑 공정의 pH의 범위를 약 0.5 내지 1.5로 조절하기 위해 황산(H_2SO_4)이 사용될 수 있다. 또한 이때의 반응 온도는 30 내지 40℃일 수 있다.
- [0113] **제3 정제 공정(S63)**
- [0114] 제3 정제 공정(S63)에서 제2 정제 공정(S62)에 의해 생성된 제2 정제후액이 추가로 정제될 수 있다. 제3 정제 공정(S63)은 제2 정제 공정(S62) 후에 수행될 수 있다. 제3 정제 공정(S63)은 용매 추출법을 이용하여 불순물을 제거하는 공정일 수 있다. 제3 정제 공정(S63)에서 코발트를 포함하는 불순물을 제거하기 위해 유기 추출제가 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 제3 정제 공정(S63)은 로딩>Loading) 공정, 스트리핑>Stripping) 공정을 포함할 수 있다. 유기 추출제로는, Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid, Mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl)phosphonate, 및 Bis (2,4,4-Trimethylpentyl) Phosphinic Acid 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [0115] 로딩 공정은 제2 정제후액에 포함되어 있는 코발트를 포함하는 불순물을 유기상으로 추출하는 공정일 수 있다. 로딩 공정은 유기 추출제를 이용하여 제2 정제 공정(S62) 후 제2 정제후액에 함유되어 있는 코발트를 유기상으로 추출하는 공정일 수 있다.
- [0116] 로딩 공정의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 1 내지 3일 수 있다. 로딩 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 1 미만일 경우, 목적 금속과 유기 추출제의 결합이 완전하지 못하여 추출율이 90% 이하가 될 수 있다. 로딩 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비가 3을 초과할 경우, 유기 추출제의 과도한 사용으로 인해 공정비가 증가될 수 있다. 로딩 공정의 pH의 범위를 4 내지 5로 조절하기 위해, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다. 또한 이때의 반응 온도는 30 내지 40℃일 수 있다.
- [0117] 수상과 유기상의 혼합으로 코발트가 유기상으로의 추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중 차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 제3 정제후액이 생성될 수 있다. 제3 정제후액은 코발트가 제거된 니켈 함유 수용액으로 니켈 함량은 65 내지 125g/L일 수 있다.
- [0118] 코발트가 함유된 유기상은 스트리핑 공정이 수행될 수 있다.
- [0119] 스트리핑 공정에서 로딩 공정 후 유기상에 무기산을 투입하여 유기상에 함유된 코발트를 제거할 수 있다. 스트리핑 공정은 유기상에 함유되어 있는 코발트를 수상으로 역추출하는 공정일 수 있다.

- [0120] 스트리핑 공정의 수상 대비 유기상의 투입량은 부피비로 약 3 내지 10일 수 있다. 스트리핑 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 3 미만인 경우, 불순물의 완전한 추출은 가능하나, 물 사용량이 증가될 수 있다. 스트리핑 공정의 수상 대비 유기상의 투입량이 부피비로 10 초과인 경우, 코발트의 역추출 효율이 감소될 수 있다. 스트리핑 공정의 pH의 범위는 약 0.5 내지 1.5일 수 있다. 스트리핑 공정의 pH의 범위를 약 0.5 내지 1.5로 조절하기 위해 황산(H_2SO_4)이 사용될 수 있다. 또한 이때의 반응 온도는 30 내지 40℃일 수 있다.
- [0121] 수상과 유기상의 혼합으로 코발트가 유기상으로의 추출이 종료되면, 유기상과 수상의 비중 차에 의해 상분리가 가능하다. 상분리를 통해 코발트를 함유한 공정액이 생성될 수 있으며, 이를 침전 및 결정화를 통한 추가 정제를 통해 고순도 황산코발트로 제조될 수 있다.
- [0122] **침전 공정(S70)**
- [0123] 침전 공정(S70)에서, 정제 공정(S60)(예를 들어, 제3 정제 공정(S63))에 의해 생성된 정제후액(예를 들어, 제3 정제 공정(S63)에 의해 생성된 제3 정제후액)이 침전될 수 있다. 침전 공정(S70)은 제3 정제 공정(S63) 후 수행될 수 있다.
- [0124] 침전 공정(S70)은 침전법을 이용하여 니켈을 침전하고 불순물을 제거하는 공정일 수 있다. 침전 공정(S70)에서는 니켈 침전을 위해 침전제로 수산화나트륨($NaOH$), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 산화칼슘(CaO), 및 산화마그네슘(MgO) 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [0125] 침전제로 탄산나트륨을 사용할 경우 반응식은 아래 [반응식 9]와 같다.
- [0126] [반응식 9] $4NiSO_4 + 4Na_2CO_3 + xH_2O \rightarrow NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O + 4Na_2SO_4 + xH_2O$ ($x \geq 0$)
- [0127] 침전 공정(S70)은 75 내지 85℃의 온도에서, pH 6.5 내지 10.0 하에서 수행될 수 있다. pH가 6.5 미만일 경우 니켈 회수율이 80% 미만일 수 있다. pH 10.0을 초과할 경우 침전제에서 기인하는 불순물이 초과로 유입되어 공정에 부정적인 영향을 미침과 동시에 과도한 침전제 사용에 따른 경제성 저하의 원인이 된다.
- [0128] 침전 공정(S70)에서 나트륨(Na), 칼륨(K) 등을 포함하는 불순물이 일부 제거될 수 있다. 일 실시예에서, 침전 반응 이후 고액 분리를 통한 니켈 함유 침전물 회수 과정에서 회석산 및 물로 세정되어 상기 불순물이 적어도 일부 제거될 수 있다.
- [0129] **제3 침출 공정(S80)**
- [0130] 제3 침출 공정(S80)에서, 침전 공정(S70)에 의해 침전된 니켈 함유 원료가 침출될 수 있다. 제3 침출 공정(S80)은 침전 공정(S70) 후에 수행될 수 있다. 제3 침출 공정(S80)에서는 무기산 또는 무기산 및 물을 포함한 혼합물을 이용하여 침전된 니켈 함유 침전물이 침출될 수 있다. 일 실시예에서, 제3 침출 공정(S80)은 무기산을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어 무기산은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3) 중 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 물로 회석한 무기산을 사용할 수 있으며, 앞선 배소 공정(S30)에서 발생하는 아황산가스의 포집을 통해 제조된 황산을 사용할 수 있다.
- [0131] 일 실시예에서, 황산이 침출제로 사용될 수 있다. 이러한 경우, 아래 [반응식 10]을 통해 니켈 함유 원료로부터 니켈이 황산니켈($NiSO_4$)의 형태로 침출되어 제3 침출후액이 생성될 수 있다.
- [0132] [반응식 10] $NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O + 4H_2SO_4 + xH_2O \rightarrow 4NiSO_4 + xH_2O + CO_2 \uparrow$ ($x \geq 0$)
- [0133] 제3 침출 공정(S80)은 55 내지 65℃의 온도에서, pH 1.5 내지 5.5 하에서 수행될 수 있다. 제3 침출 공정(S80)에서 얻어지는 제3 침출후액의 니켈 농도는 약 90 내지 140g/L일 수 있다.
- [0134] 본 발명에 의해 제조된 니켈 함유 제3 침출후액은 수용액 그대로 리튬 이차전지의 양극활물질의 원료 중 전구체의 니켈 원료로 적합하게 사용될 수 있으며, 통상적으로 수용액의 수분을 증발시켜 결정을 회수하는 결정화 공정을 거쳐 황산니켈6수화물($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)로 제조할 수 있다.
- [0135] **실험예**
- [0136] **[원료]**
- [0137] 각각 아래 표 3의 원소를 함유한 A 내지 C를 소정의 비율로 혼합한 제1 원료를 준비하였다.

표 3

(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

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

아래 표 4의 원소를 함유한 제2 원료를 준비하였다.

표 4

(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

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

[환원 열처리 공정]

니켈, 리튬 등을 함유하는 제1 원료의 환원 열처리를 수행하였다. 구체적으로, 관상로에서 2.0kg의 원료를 장입 후, N₂ 기체를 이용해 환원 분위기를 유지하면서, 850℃에서 3시간 동안 환원 열처리하여 리튬 산화물(Li₂O) 형태에서 탄산리튬(Li₂CO₃) 형태로 전환된 환원 열처리후 잔사를 확보하였다.

[제1 침출 공정]

환원 열처리 후 잔사의 수(water)침출을 통한 리튬 회수를 수행하였다. 구체적으로, 볼밀에서 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.

표 5

(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

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

표 6

(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

[배소 공정]

니켈, 황 등을 함유하는 제2 원료의 배소 공정을 수행하였다. 구체적으로, 관상로에서 2kg의 원료를 장입 후, 산소(O₂)를 충분히 주입하면서, 850℃에서 3시간 동안 배소하여 니켈 황화물(NiS) 형태에서 니켈 산화물(NiO) 형태로 전환된 배소후 잔사(배소광)를 수득하였다.

[제2 침출 공정]

- [0153] 상기 환원 열처리후 잔사와 배소후 잔사를 중량비로 2 : 8로 혼합한 원료를 고온 고압 침출하였다.
- [0154] 오토클레이브(autoclave)에서 혼합원료 450g과 물 3L를 혼합하여 초기 산도 120 g/L에서 240℃, 3시간 동안 3500 kPa를 유지한 결과, 니켈 침출율 95%로 니켈 농도 60 g/L인 제2 침출후액을 수득하였다.
- [0155] **[중화 공정]**
- [0156] 제2 침출후액의 니켈 함유 부산물을 활용한 중화 공정을 수행하였다.
- [0157] 제2 침출후액 2L의 pH를 니켈 함유 부산물 투입으로 2.5로 3시간 동안 80℃로 유지한 결과, 니켈 농도가 82g/L인 중화후액을 확보하였다.
- [0158] **[제1 정제 공정]**
- [0159] 침전법을 이용하여 중화후액에 함유된 불순물을 제거하기 위해 제1 정제 공정을 수행하였다.
- [0160] 중화후액 내 함유되어 있는 구리(Cu) 당량비로 1.3당량(eq)의 황화수소나트륨(NaSH)을 투입하면서 pH를 2.5로 2시간 동안 70℃로 유지한 결과, 구리가 99.8% 제거되었다. 또한 중화후액 내 함유되어 있는 알루미늄, 철, 실리콘을 제거하기 위해 니켈 함유 부산물과 수산화나트륨(NaOH)를 이용해 pH를 4.5로 2시간 동안 유지한 결과, 상기 언급된 불순물이 99.5% 이상 제거된 제1 정제후액을 확보하였다.
- [0161] **[제2 정제 공정]**
- [0162] 용매추출법을 이용하여 제1 정제후액에 함유되어 있는 불순물을 제거하기 위해 제2 정제 공정을 수행하였다.
- [0163] 아연과 마그네슘을 포함한 불순물을 추출제로 로딩하기 위해 제1 정제후액 500mL와 25%로 희석된 Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid 추출제 1,000mL를 혼합하여 pH를 3.5에서 40℃로 10분간 교반하고 비중차에 의한 상분리를 통해 아연 99%, 마그네슘 43%를 추출하였으며, 이를 믹서 세틀러(Mixer Settler)에서 역류 교환(Counter Current) 방식을 통해 불순물의 완전한 추출이 가능하였다.
- [0164] **[제3 정제 공정]**
- [0165] 용매추출법을 이용하여 제2 정제후액에 함유되어 있는 코발트를 제거하기 위해 제3 정제 공정을 수행하였다.
- [0166] 코발트를 함유한 제2 정제후액 500mL와 25%로 희석된 Bis (2,4,4-TRIMETHYLPENTYL) Phosphinic Acid 추출제 1,000mL를 혼합하여 pH 5.0에서 40℃로 10분간 교반하고 비중차에 의한 상분리를 통해 코발트를 약 55% 추출하였으며, 이를 믹서 세틀러(Mixer Settler)에서 역류 교환(Counter Current) 방식을 통해 불순물의 완전한 추출이 가능하였다.
- [0167] 이를 통해 코발트가 3mg/L 이하 정제되어 아래 표 7의 원소를 함유하는 제3 정제후액을 확보하였다.

표 7

[0168] (단위 g/L)

Ni	Co	Fe	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
58	0.0025	0.00001	0.0002	0.00001	0.00001	0.00005	0.000001

- [0169] **[침전 공정]**
- [0170] 침전법을 이용하여 제3 정제후액에 함유되어 있는 니켈을 침전물 형태로 회수하기 위해 침전 공정을 수행하였다.
- [0171] 니켈을 42g/L 함유한 제3 정제후액 1L에 탄산나트륨(Na_2CO_3)를 이용해 2시간 동안 85℃에서 pH를 8.0으로 유지한 후, 감압 여과를 이용한 고액 분리를 하였으며, 증류수(DIW) 1L를 이용한 수세척을 거쳐 아래 표 8의 원소를 함유하는 침전 잔사를 확보하였다.

표 8

[0172]

(단위 wt%)

Ni	Co	Fe	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
55	0.01	0.01	5.0	0.01	0.01	0.7	0.01

[0173]

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

[0174]

[제3 침출 공정]

[0175]

침전 잔사의 황산 니켈로의 전환을 위해 황산을 이용한 제3 침출 공정을 수행하였다.

[0176]

니켈 함유 침전 잔사 500g과 물 1L를 혼합하여 황산을 이용하여 pH를 3.5로 60℃에서 1시간 동안 유지한 결과, 니켈이 완전히 침출되어 아래 표 9의 원소를 함유하는 제3 침출후액을 확보하였다.

표 9

[0177]

(단위 g/L)

Ni	Co	Fe	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
126	8.0	0.01	1.1	0.01	0.01	0.1	0.01

[0178]

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.

[0179]

그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

