



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월01일  
(11) 등록번호 10-0762521  
(24) 등록일자 2007년09월20일

(51) Int. Cl.

C22B 23/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7005701  
(22) 출원일자 2002년05월03일  
심사청구일자 2005년10월20일  
번역문제출일자 2002년05월03일  
(65) 공개번호 10-2002-0069353  
공개일자 2002년08월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/041555  
국제출원일자 2000년10월25일  
(87) 국제공개번호 WO 2001/32943  
국제공개일자 2001년05월10일  
(30) 우선권주장  
09/432,536 1999년11월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US 4,062,924 A

US 4,410,498 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

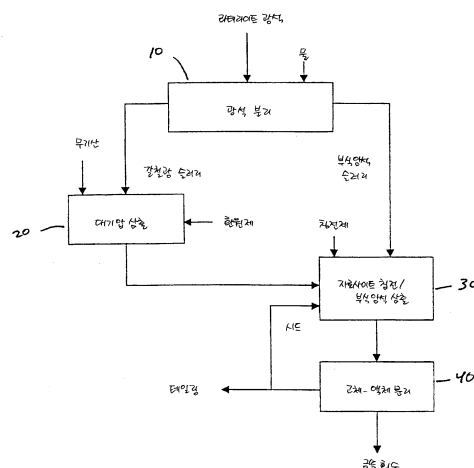
심사관 : 소현영

(54) 갈철광 및 부식암석으로부터 니켈 및 코발트의 회수를위한 대기압 삼출방법

(57) 요약

펄프의 끓는점 미만의 온도와 대기압에서 습식 야금법에 의해서 니켈철 라테라이트 광석을 삼출하여 니켈 및 코발트가 추출되는 방법이 제공된다. 갈철광이라 칭하는 라테라이트의 철 고 함유 광석이 농축 무기산과 접촉되어 철 및 니켈을 용해시킨다. 이 과정 동안에 산화환원 전위를 1000mV 미만으로 유지시켜 코발트 용해를 증가시키고 3가 철의 환원을 방지하기 위해서 1000-900mV로 전위를 유지하기 위해서 환원제가 사용된다. 나트륨, 칼륨, 암모늄의 존재 하에서 삼출 슬러리의 혼합은 대기압에서 철을 자로사이트로 침전시킨다. 철의 가수분해로 생성된 산은 라테라이트의 철 함량이 적은 부위(부식암석)으로 중화되어 니켈을 용액에 용해시킨다. 결과의 슬러리는 종래의 방법으로 처리되어 용액으로부터 니켈 및 코발트를 회수할 수 있다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 남아프리카

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a. 고체 농도가 5-35중량%인 6중량% 미만의 Mg를 함유한 갈철광 광석 펄프가 물에서 생성되는 단계;
- b. 황산과 혼합하여 대기압 및 끓는점 미만의 온도에서 펄프가 삼출되어, 철, 코발트 및 니켈이 용액에 용해되고 모든 황산이 소모된 삼출용액이 형성되는 단계 ;
- c. 나트륨, 칼륨, 또는 암모늄 이온에서 선택된 철 침전제가 펄프나 삼출 슬러리에 첨가되는 단계;
- d. 85℃ 내지 펄프의 끓는점 사이에서 온도가 유지되고 자로사이트 침전으로 발생된 산의 일부를 중화시키기 위한 부식암석 광석의 첨가를 통해서 유리 산 농도가 5-15g/l으로 유지되고, 마그네슘, 코발트 및 니켈이 부식암석으로부터 용해되어 최종 삼출 슬러리를 형성하고, 최종 삼출 슬러리의 액체 성분에서 최종 철의 농도는 철의 자로사이트 화합물로서의 침전으로 인하여 3g/l 미만이 되는 단계를 포함하는 습식 야금 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 갈철광 광석 펄프의 고체 농도가 25중량%임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 삼출 용액의 최종 pH가 1.0-1.8임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 용액에서 철의 최종 농도가 0.5g/l 미만임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 철 침전제원을 제공하는 바닷물에서 갈철광 광석이 펄프화 됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 철 침전제원을 제공하는 바닷물에서 부식암석 광석이 펄프화 됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 갈철광 삼출 동안에 용액에서 산화환원 전위가 표준 수소 전극(SHE)에 대해 1000mV 미만으로 유지됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 산화환원 전위가 환원제를 첨가하여 조절됨으로써 코발트 용해도가 증가함을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제 8항에 있어서, 이산화황이 환원제로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 10

제 1항에 있어서, 산화환원 전위가 표준 수소 전극(SHE)에 대해 1000-900mV으로 유지되어 3g 철의 환원이 방지됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 11

제 1항에 있어서, 자로사이트의 일부가 철 침전제에 첨가되어서 자로사이트로서 철의 침전을 향상시키는 시드 표면을 제공함을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 12

제 1항에 있어서, 삼출 슬러리가 고체-액체 분리되어 삼출액과 최종 삼출 잔류물이 형성되는 단계를 더욱 포함

함을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 13

제 12항에 있어서, 고체-액체 분리가 역류 따르기, 여과 또는 이의 조합에서 선택된 방법으로 수행됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 14

제 13항에 있어서, 삼출액에서 니켈 및 코발트를 분리하는 단계를 더욱 포함하는 방법.

### 청구항 15

제 14항에 있어서, 황화수소를 사용한 황화물 침전, 용매추출, 이온교환, 또는 이의 조합에 의해서 분리가 수행됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 16

제 15항에 있어서, 니켈 및 코발트가 레진-인-펠프 분리공정에 의해서 최종 삼출 슬러리로부터 회수됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 17

삭제

### 청구항 18

삭제

### 청구항 19

삭제

## 명세서

### 기술분야

- <1> 본 발명은 니켈-철 라테라이트 광석으로부터 니켈 또는 코발트를 회수하는 습식 금속 처리하는 방법, 특히 무기산을 써서 갈철광 및 부식암석을 대기압 삼출시켜 니켈과 코발트를 용해시키고 철은 자로사이트로서 방출되는 방법에 관계한다.

### 배경기술

- <2> 니켈-철 산화물 광석, 갈철광 및 부식암석 광석을 포함한 라테라이트로 칭하는 광석에서 니켈과 코발트의 양은 황화물 광석에서보다 훨씬 더 많다. 그러나 이러한 라테라이트 광석을 가공할 경우 단점은 전통적인 기술로는 이 광석으로부터 이득을 취할 수 없다는 것이다.
- <3> 니켈-철광석 및 라테라이트 광석으로부터 니켈과 코발트를 추출하기 위해서 여러 새로운 공정이 개발되었다. 각 공정은 고온(245-270℃) 및 고압(525-785psig)에서 황산으로 금속을 용해하고 대기압에서 고체/액체 분리 및 잔류 유리 산의 중화를 한다. 이것은 "Moa bay Process"(J.R.Boldt, P.E.Queneau, "The Winning of Nickel", methuen, London, 1967). 이 공정에서 니켈-철광석은 고온 및 고압에서 삼출되기 이전에 약 40%고체함량을 갖는 펄프가 된다. 압력 삼출 동안에 대개의 금속은 용해되고 철과 알루미늄은 가수분해에 의해서 적철광 및 명반석으로 방출된다. 삼출 이후 펄프는 냉각되고 역류 따르기로 세척되고 고체는 처리된다. 과잉의 산은 중화되고 남아있는 철과 알루미늄은 산화 머드를 첨가하여 수산화물로서 침전된다. 이후에 황화물 침전에 의해서 니켈과 철이 회수된다.
- <4> 공정 및 경제적인 측면을 개선할 목적으로 여러 고압 산 삼출(HPAL)방법이 고안되었다. 예컨대 미국특허 4,044,096은 삼출 효율 및 경제성을 개선하기 위해서 공정 단계의 조합을 통해서 니켈-철 라테라이트 광석의 고압 산 삼출을 최적화 시키는 가이드라인을 제공한다. 공정은 라테라이트 광석에서 조립(고 마그네슘)부분을 제거하여 산 소모를 줄이는 단계를 포함한다.

- <5> HPAL공정은 40중량%이상의 철을 함유한 철 고함량 광석에 적용된다. 40중량%미만의 철을 함유한 라테라이트 광석은 더욱 많은 양의 산을 소모시키는 마그네슘을 함유하므로 직접 고압 삼출시키기에는 부적합하다. 미국특허 3,804,613은 고압 삼출 단계에서 나온 삼출액으로 부식암석을 예비 처리하여 비교적 낮은 산/광석 비율에서 부식암석의 고압 산 삼출하는 방법을 제시한다. 갈철광 삼출에 대한 언급이 없다.
- <6> 미국특허3,991,159는 갈철광 광석의 고압 산 삼출에서 나온 산을 중화하기 위해서 부식암석의 사용을 제시한다. 부식암석의 삼출은 철과 알루미늄을 방출시키고 갈철광 광석으로부터 니켈 추출은 적은 고온(150-250℃) 및 압력에서 수행된다. 미국특허4,097,575는 HPAL액의 중화 이전에 중화능력을 증가시키기 위해서 산화 조건 하에서 500-750℃에서 갈철광 광석을 굽는 공정을 제시한다. 이 공정은 높은 설비 투자비용이 필요하다.
- <7> 공지 HPAL 방법은 니켈 및 코발트 추출률이 높지만 고온(200-300℃)에서 농축된 산의 사용을 견딜 값 비싼 설비와 복잡한 구축재료가 필요하다. 게다가 방출된 철과 알루미늄은 처리가 곤란한 수산화물 형태이다. 라테라이트 광석으로부터 니켈과 코발트를 회수하기 위한 HPAL공정의 대안이 제안되었다.
- <8> 미국특허4,062,924는 최대 110℃의 온도에서 황화수소의 존재 하에서 산성매체에서 갈철광 광석을 삼출하여 용해된 니켈과 코발트를 침전시키는 방법을 발표한다. 그러나 용해된 철의 대부분은 2가 산화상태로 환원되므로 높은 산 소모율에 추가적으로 많은 양의 환원가스를 소모한다. 미국특허 4,065,542는 유사한 방법을 제시한다. 이 공정에서 생성된 2가 철은 망간철 단괴로부터 금속을 추출하는데 사용된다. 미국특허4,511,540은 액체 용액의 끓는점 아래의 온도에서 이산화황 가스의 존재 하에서 황산으로 삼출시켜 망간철 매트릭스를 갖는 광석으로부터 니켈과 코발트를 회수하는 방법을 보여준다. 이들 공정 모두가 부식암석(Saprolitic) 광석의 처리를 포함하지 않는다.
- <9> 미국특허3,793,432에서 알칼리성 철-침전제를 첨가하면서 pH1.5미만에서 황산으로 갈철광 광석이 삼출된다. 이 공정은 대기압에서 수행되지만 효율적인 니켈 추출 및 철 침전을 위해서 40시간 이상, 특히 60-100시간의 삼출시간을 필요로 한다. 이 공정에서 부식암석은 사용되지 않았다. 미국특허4,410,498은400-600mV로 산화환원 전위를 유지하기 위해서 환원제를 첨가하면서 대기압에서 황산으로 사프로라이트 광석을 삼출하는 방법을 제시한다. 미국특허 5,571,308에 발표된 또 다른 공정에서 실온이나 60-80℃에서 무기산과 접촉시켜 니켈과 코발트가 부식암석으로부터 삼출된다. 삼출은 히프, 배트, 또는 교반 삼출에 의해 수행된다.
- <10> 본 발명자들은 대기압에서 단일 공정으로 갈철광 및 부식암석을 삼출시켜 높은 비율로 니켈 및 코발트를 용해시키며 동시에 자로사이트로서 철을 삼출액으로부터 방출시키는 경제적이고 효율적인 방법을 발견하였다. 본 방법은 복잡한 오토클레이브와 관련된 높은 투자비용이 방지된다.
- <11> 발명의 요약
- <12> 본 발명은 대기압에서 끓는점 미만의 온도에서 갈철광 및 부식암석으로부터 니켈과 코발트를 다량 용해시키는 습식 금속 처리방법을 제공한다. 라테라이트 액으로부터 철을 자로사이트로서 방출하는 방법제공도 본 발명의 목적이다.

### 발명의 상세한 설명

- <16> 본 발명은 니켈철 라테라이트, 즉 갈철광및 부식암석 광석으로부터 니켈및 코발트를 용해시키는 단일한 공정을 제공한다. 갈철광은 니켈철 라테라이트 광석 내에 철이 많이 함유되고(25중량%이상이 Fe) 마그네슘 함량이 낮은(0.5-6중량%가 Mg) 광석이다. 유사하게 부식암석은 니켈철 라테라이트 광석 내에 철 함량이 낮고(5-20중량%가 Fe) 마그네슘 함량이 높은(8중량%이상이 Mg) 광석이다.
- <17> 도1에서 갈철광및 부식암석 광석이 먼저 분리된다(10). 예컨대 두개의 구별되는 광석 조성물(갈철광과 부식암석)을 획득하기 위해서 펄프화나 스크린잉에 의해 광석이 분리되거나 선택적으로 채광된다. 갈철광 광석은 물을 써서 5-35중량%, 특히 25중량%의 고체 농도로 펄프화되며 표준 수소전극("SHE")에 대해 1000mV이하, 특히 코발트 용해를 증가시키기 위해서 환원제를 첨가하여 900mV이상으로 산화환원 전위를 유지하면서 대기압에서 펄프의 끓는점 미만의 온도에서 황산과 접촉된다(20).
- <18> 광석으로부터 니켈, 코발트 및 철이 상당량 용해되도록 지정된 온도에서 일정기간 펄프가 교반된다. 제1 삼출기간 이후에 침전제가 펄프에 첨가되어서 모든 철이 침전된다(30). 침전제는 알칼리금속(Na,K), 암모늄 이온 및 이의 혼합물에서 선택된다. 침전제의 양은 모든 철을 침전 시키는데 필요한 화학양론적인 양 이상이다. 시드로 작용할 철 침전제와 함께 첨가하여 침전된 자로사이트의 일부가 재순환될 수 있다.

<19> 자로사이트로서 철 침전을 촉진하기 위해서 펄프는 90℃ 이상, 특히 끓는점에 유지되며 결과의 산은 부식암석 침가로 중화되어서 유리 산 농도를 5-15g/l로 유지하고 부식암석 광석으로부터 마그네슘과 니켈이 용해된다. 자로사이트 침전 반응은 다음과 같다:



<21> 여기서 M은 Na, Li, K, 또는 NH<sub>4</sub>이다. 종래의 방법에 따라 펄프가 처리되어서 철 추출된 용액으로부터 니켈 및 코발트가 회수된다(50).

<22> 도2는 본 발명의 또 다른 예를 보여준다. 이 예에서 광석 분리단계에서 또는 선택적 채광 이후에 갈철광이 바닷물에서 20중량% 농도로 펄프화 된다(10). 광석에 존재하는 철, 니켈, 코발트 및 마그네슘을 모두 용해하는 양의 황산을 써서 대기압에서 갈철광 슬러리가 삼출된다(20). 3가 철을 2가 철로 환원을 최소화 하면서 산화환원 전위를 1000mV 미만, 특히 900mV 이상으로 유지하기 위해서 갈철광 삼출 동안에 펄프에 환원제로서 이산화황 가스가 주입된다. 바닷물의 나트륨이 주 철 침전제가 되므로 후속 자로사이트 침전 및 부식암석 단계(30)에서 단지 소량의 추가 침전제가 필요하다. 펄프의 끓는점에 가깝게 온도를 유지하고 동일한 방식으로 앞서 생성된 자로사이트 결정을 재순환시켜 시드 표면으로 작용하게 함으로써 자로사이트 침전이 촉진된다. 이후에 종래의 방식으로 펄프가 처리되어서 니켈 및 코발트가 회수된다(50).

### 실시예

<23> 모든 실험에서 배플, 속도 제어기 및 임펠러가 있는 교반기 모터, 가열 맨틀, 온도계, 응축기 및 항온계가 설비된 유리반응기로 구성된 장치가 사용된다. 10cc주사기를 써서 샘플을 취하며 여과후 적정하여 유리 산 농도를 측정한다. 고체 샘플은 보통 반응기에 복귀된다. 대개의 경우에 솔레노이드 밸브와 반응기 내부의 유리를 통해서 실린더에서 이산화황가스가 배출된다. 용액의 산화환원 전위는 백금 프로브를 써서 Ag/AgCl 기준전극에 대해 측정되지만 모든 데이터는 표준 수소전극에 대한 것으로 기록된다.

<24> 실시예1

<25> 이 실시예는 대기압에서 황산을 써서 갈철광 광석을 삼출한다. 표1의 조성을 갖는 갈철광 광석 샘플이 탈이온수에서 15중량%고체 농도로 펄프화 되며 800rpm에서 교반하면서 90-95℃에서 황산으로 삼출된다. 삼출 개시 이후에 용액의 산화환원 전위가 기록되고 이산화황가스가 전위를 특정 값으로 조절하는데 사용된다.

【표 1】

<26> 갈철광 광석 샘플의 화학적 조성(중량%)

| Ni   | Fe    | Mg  | Co    | Al   | Cr   | Si   | Mn   | Zn   |
|------|-------|-----|-------|------|------|------|------|------|
| 1.85 | 35.23 | 4.1 | 0.096 | 3.40 | 1.52 | 6.67 | 0.73 | 0.05 |

【표 2】

<27> 갈철광 광석의 대기압 삼출 결과

| Test ID | Leach Time (hrs) | Eh (mV) | initial Ore wt (g) | Wt. loss (%) | Residue composition (%) |       |      |       |      | Dissolution (%) |    |
|---------|------------------|---------|--------------------|--------------|-------------------------|-------|------|-------|------|-----------------|----|
|         |                  |         |                    |              | Ni                      | Fe    | Mg   | Co    | Mn   | Ni              | Co |
| 1       | 3                | 1100*   | 100                | 66.2         | 0.94                    | 18.40 | 3.40 | 0.176 | 1.26 | 83              | 37 |
| 2       | 3                | 900     | 292                | 68.5         | 0.43                    | 13.5  | 4.48 | 0.02  | 0.04 | 92              | 93 |

<28> \*이산화황이 사용되지 않음

<29> 결과는 갈철광 광석이 대기압에서 용액의 끓는점 근처에서 황산으로 효과적으로 삼출됨을 보여준다. 테스트1과 2사이에서 최종 니켈 용해의 차이는 첨가된 산의 양이 테스트1에서 1.05g 산/g 광석이고 테스트2에서 1.15g 산

/g 광석이기 때문이다. 이 데이터는 산화환원 전위를 1000mV미만으로 유지시키는 이산화황이 코발트 용해에 미치는 효과를 보여준다. 테스트1에서 산화환원 전위는 이산화황을 첨가하지 않은 용액에서 측정된 것이고 최종 코발트 용해는 37%정도이다. 테스트2에서 산화환원 전위는 이산화황을 첨가하여 900mV로 조절되고 이산화황 첨가는 코발트 용해를 90%이상 이 되게 한다. 매우 유사한 망간 용해 수치가 코발트는 망간(IV)광물과 주로 조합된다(오수토)는 사실을 기초로 계산될 수 있다. 오수토를 효과적으로 분해하는데 Mn(IV)의 Mn(II)로의 환원이 필요하다.

<30> 실시예2

<31> 이 실시예는 대기압 조건 하에서 갈철광 삼출과 이후의 자로사이트 침전과 부식암석 삼출을 보여준다. 갈철광 광석(286g)이 24.5g/l NaCl과 4.7 g/l MgCl<sub>2</sub>를 함유한 물과 혼합되어 20중량%고체 펄프를 형성한다. 800rpm에서 교반하면서 3시간 동안 95℃에서 펄프가 황산(산/광석=1.2)으로 삼출된다. 이 테스트에서 이산화황 가스는 첨가되지 않았고 측정된 산화환원 전위는 약 1200mV이다. 갈철광 삼출 이후에 유리 황산 농도가 10g/l가 될 때 40g의 자로사이트 함유 고체(시드로 사용되는)와 37g의 무수황산나트륨(보충 나트륨 침전제)이 펄프에 첨가된다. 자로사이트 함유 고체는 유사한 테스트에서 미리 수득되었고 나트로자로사이트 결정과 갈철광 및 부식암석 삼출 잔류물로 구성된다. 용액에서 유리 황산의 농도는 건조 갈철광 광석을 첨가하여 5-15g/l로 조절된다. 이 테스트에서 사용된 갈철광, 부식암석 및 자로사이트 시드의 조성이 표3에 도시된다. 총 235g에 대해서 용액의 유리 황산 농도가 5g/l 정도가 될 때까지 부식암석 첨가가 계속된다.

### 【표 3】

<32> 갈철광, 부식암석 및 자로사이트 시드의 화학적 조성(중량%)

| 샘플   | Ni   | Fe    | Mg    | Co    | Al   | Cr    | Si   | Mn    | Zn    |
|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| 갈철광  | 1.85 | 35.70 | 4.00  | 0.091 | 3.32 | 1.53  | 6.55 | 0.748 | 0.053 |
| 부식암석 | 2.01 | 8.29  | 16.30 | 0.025 | 1.03 | 0.483 | 20.5 | 0.181 | 0.01  |
| 시드   | 0.47 | 23.5  | 2.25  | 0.044 | 1.47 | 1.08  | 10.7 | 0.322 | 0.02  |

### 【표 4】

<33> 대기압 조건 하에서 갈철광 삼출과 이후의 자로사이트 침전과 부식암석 삼출의 결과

| 최종 잔류물 조성(wt.%) |               |      |     |       | 용액(g/l)      |     |      |      |
|-----------------|---------------|------|-----|-------|--------------|-----|------|------|
| 중량(g)           | Ni            | Fe   | Mg  | Co    |              | Ni  | Fe   | Na   |
| 600             | 0.33          | 19.6 | 2.5 | 0.025 |              |     |      |      |
|                 | 총 금속 용해(wt.%) |      |     |       | 갈철광<br>삼출 이후 | 4.2 | 82.3 | 19.7 |
|                 | Ni            | Fe   | Mg  | Co    | 테스트 종료시      | 6.7 | 0.25 | 7.3  |
|                 | 80            | 0.2  | 70  | 55    |              |     |      |      |

<34> 표4의 결과는 갈철광 삼출 종료시 82g/l의 철이 용액에 존재하는데 이것은 갈철광 광석이 효과적으로 삼출되었음을 확인 시켜준다. 테스트 종료시 나트로자로사이트의 침전 때문에 철과 나트륨 농도는 0.25와 7.3g/l로 감소된다. 자로사이트로의 철의 가수분해에 의해서 방출된 산은 부식암석의 마그네슘과 니켈을 용해하는데 사용된다. 그러므로 갈철광 및 부식암석 광석으로부터 니켈 및 코발트의 총 용해는 테스트 종료시 각각 80 및 55%이다. 자로사이트 침전 테스트에서 사용된 나트륨의 양은 철의 완전한 침전에 필요한 화학양론적인 나트륨의 양보다 2배 약간 미만이고 철에 대한 나트륨의 몰 비율은 약 0.6이다. 최종 잔류물에 대한 X-선 회절은 나트로 자로사이트의 존재를 확인시켜 준다. 이 테스트에서 자로사이트 총 형성 시간은 15시간 정도이다.

<35> 실시예3



<36> 갈철광 광석(284g)이 24.5g/l NaCl과 4.7 g/l MgCl<sub>2</sub>를 함유한 물과 혼합되어 20중량%고체 펄프를 형성한다. 800rpm에서 교반하면서 3시간 동안 95℃에서 펄프가 황산(산/광석=1.2)으로 삼출된다. 이산화황 가스를 첨가하여 용액에서 산화환원 전위가 900-830mV로 조절 되었다. 갈철광 삼출 이후에 유리 황산 농도가 10g/l가 될 때 40g의 자로사이트 함유 고체(시드로 사용되는)와 5g의 염화나트륨(보충 나트륨 침전제)이 펄프에 첨가된다. 자로사이트 함유 고체는 유사한 테스트에서 미리 수득되었고 나트로자로사이트 결정과 갈철광 및 부식암석 삼출 잔류물로 구성된다. 용액에서 유리 황산의 농도는 건조 갈철광 광석을 첨가하여 5-15g/l로 조절된다. 이 테스트에서 사용된 갈철광, 부식암석 및 자로사이트 시드의 조성이 표3에 도시된다. 총 236g에 대해서 용액의 유리 황산 농도가 5g/l 정도가 될 때까지 부식암석 첨가가 계속된다.

**【표 5】**

<37> 대기압 조건 하에서 갈철광 삼출과 이후의 자로사이트 침전과 부식암석 삼출의 결과

| 최종 잔류물 조성(wt.%) |               |      |     |       | 용액(g/l)      |     |      |                  |      |
|-----------------|---------------|------|-----|-------|--------------|-----|------|------------------|------|
| 중량(g)           | Ni            | Fe   | Mg  | Co    |              | Ni  | Fe   | Fe <sup>+2</sup> | Na   |
| 545             | 0.32          | 20.7 | 2.7 | 0.005 |              |     |      |                  |      |
|                 | 총 금속 용해(wt.%) |      |     |       | 갈철광<br>삼출 이후 | 4.1 | 82.3 | -                | 11.4 |
|                 | Ni            | Fe   | Mg  | Co    | 테스트 종료시      | 6.5 | 3.8  | 3.3              | 0.06 |
|                 | 83            | 1.7  | 71  | 90    |              |     |      |                  |      |

<38> 표5의 결과는 갈철광 대기압 삼출 동안에 생성된 철이 제2 테스트에서 가수분해되고 가수분해로 생성된 산이 부식암석으로부터 니켈과 마그네슘을 용해하는데 사용됨을 보여준다. 갈철광 삼출동안에 이산화황의 첨가 때문에 코발트 용해도가 높고 갈철광 및 부식암석광석으로부터 니켈 및 코발트의 총 용해는 각각 83 및 90%이다. 테스트 종료시 나트로자로사이트의 침전 때문에 철과 나트륨 농도는 3.8과 0.06g/l로 감소된다. 갈철광 광석의 대기압 삼출후 수득된 철은 철의 완전한 침전에 필요한 화학양론적인 나트륨을 써서 침전되었다. 이 테스트에서 유일한 나트륨원은 염화나트륨염이고 자로사이트 총 침전 시간은 18시간 정도이다. 테스트 종료시 용액에 남아있는 철의 농도가 높을지라도 철의 대개는 2가 상태로 존재하므로 자로사이트로서 침전될 수 없다.

<39> 실시예4

<40> 갈철광 광석(281g)이 탈이온수와 혼합되어 20중량%고체 펄프를 형성한다. 800rpm에서 교반하면서 3시간 동안 95℃에서 펄프가 황산(산/광석=1.2)으로 삼출된다. 이산화황 가스를 첨가하여 용액에서 산화환원 전위가 900mV로 조절 되었다. 갈철광 삼출 이후에 유리 황산 농도가 10g/l가 될 때 40g의 자로사이트 함유 고체(시드로 사용되는)와 44g의 황산나트륨 침전제가 펄프에 첨가된다. 자로사이트 함유 고체는 유사한 테스트에서 미리 수득되었고 나트로자로사이트 결정과 갈철광 및 부식암석 삼출 잔류물로 구성된다. 용액에서 유리 황산의 농도는 건조 갈철광 광석을 첨가하여 5-15g/l로 조절된다. 이 테스트에서 사용된 갈철광, 부식암석 및 자로사이트 시드의 조성이 표3에 도시된다. 총 236g에 대해서 용액의 유리 황산 농도가 5g/l 정도가 될 때까지 부식암석 첨가가 계속된다.

**【표 6】**

<41> 대기압 조건 하에서 갈철광 삼출과 이후의 자로사이트 침전과 부식암석 삼출의 결과

| 최종 잔류물 조성(wt.%) |               |      |     |       | 용액(g/l)      |     |      |                  |      |
|-----------------|---------------|------|-----|-------|--------------|-----|------|------------------|------|
| 중량(g)           | Ni            | Fe   | Mg  | Co    |              | Ni  | Fe   | Fe <sup>+2</sup> | Na   |
| 601             | 0.29          | 20.2 | 2.4 | 0.007 |              |     |      |                  |      |
|                 | 총 금속 용해(wt.%) |      |     |       | 갈철광<br>삼출 이후 | 4.0 | 79   | -                | 12.1 |
|                 | Ni            | Fe   | Mg  | Co    | 테스트 종료시      | 6.5 | 1.43 | 1.22             | 3.2  |
|                 | 82            | 1.2  | 70  | 89    |              |     |      |                  |      |



<42> 표6의 결과는 공정이 신선한 탈이온수에서도 효과적이고 유일한 나트륨원으로서 황산나트륨을 써서 자로사이트가 침전됨을 보여준다. 테스트 종료시 나트로자로사이트의 침전 때문에 철과 나트륨 농도는 1.43과 3.2g/l로 감소된다. 갈철광 광석의 대기압 삼출후 수득된 철은 철의 완전한 침전에 필요한 화학양론적인 양보다 약간 많은 나트륨을 써서 침전되었다. 자로사이트 총 침전 시간은 17시간 정도이다. 철광 및 부식암석광석으로부터 니켈 및 코발트의 총 용해는 각각 82 및 89%이다. 갈철광 삼출동안에 이산화황의 첨가 때문에 코발트 용해도가 높다. 테스트 종료시 용액에 남아있는 철의 대개는 2가 상태로 존재한다.

<43> 실시예5

<44> 갈철광 광석(280g)이 90℃ 및 800rpm에서 충분한 황산으로 삼출되어 광석내에 함유된 모든 철, 마그네슘 및 니켈을 용해한다. 광석의 조성은 표1에 제시된다. 펄프가 3시간동안 삼출되고 용액의 산화환원 전위가 기록되고 이산화황 가스를 첨가하여 조절한다. 삼출 종료시 고체 잔류물을 화학적으로 분석하여 조성을 측정한다.

<45> 고체 잔류물의 화학조성으로 계산된 코발트 추출비율이 평균 산화환원 전위의 함수로서 도시된다. 도3에 도시된 바와 같이 산화환원 전위가 1000mV 미만으로 감소될때 갈철광으로부터 코발트 용해 정도가 급격히 증가한다. 코발트 추출비율은 1000mV 미만에서 크게 증가하지 않는다. 산화환원 전위의 변화가 발생할 때 실험 동안에 액체 샘플이 취해지고 이들 샘플의 2가 철 농도가 도3에서 전위의 함수로서 도시된다. 그래프에서 알 수 있듯이 용액에 용해된 철은 이산화황 가스에 의해서 900mV 미만으로 환원된다. 그러므로 불필요하게 이산화황 가스를 소모하고 후속 단계에서 자로사이트로서 철의 침전을 방지하는 2가 산화상태로 철을 환원시키지 않으면서 코발트 용해를 최대화하기 위해서 갈철광 삼출 동안에 산화환원 전위를 900-1000mV로 유지하는 것이 선호된다.

### 도면의 간단한 설명

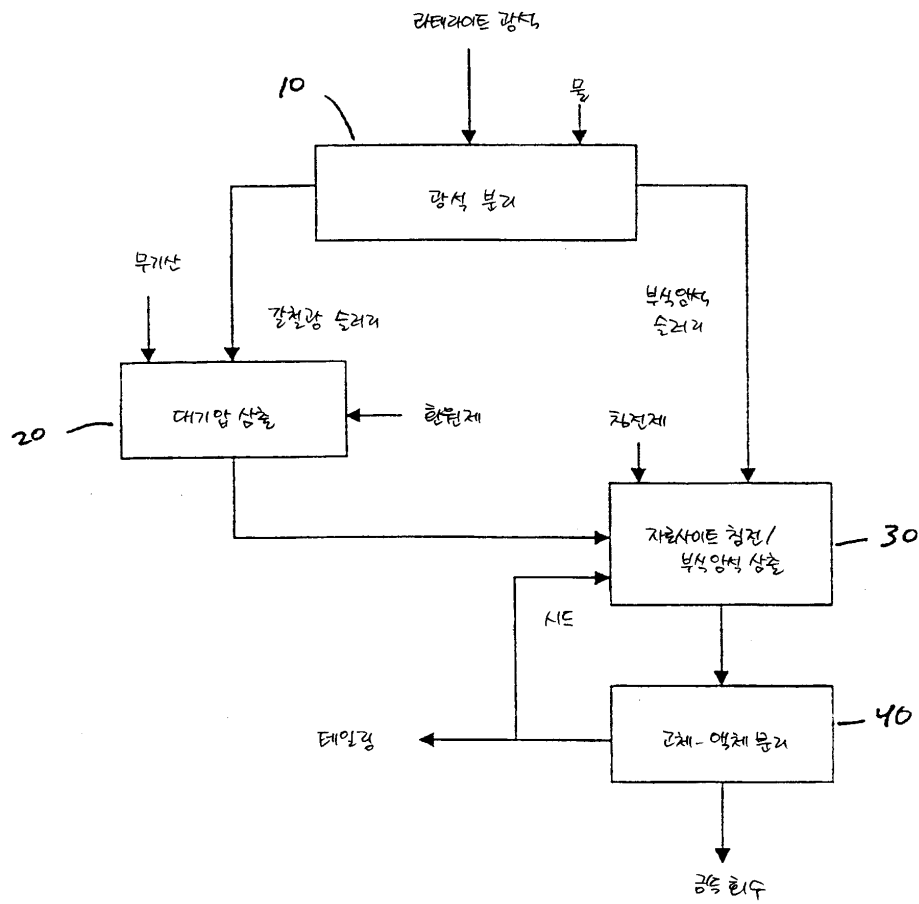
<13> 도1은 무기산과 환원제를 써서 갈철광 광석을 대기압 삼출하는 공정도로서, 알칼리금속이나 암모늄이온을 첨가하여 철이 후속으로 삼출액으로부터 불용성 자로사이트로서 방출되며 부식암석 광석은 자로사이트 형성으로 발생된 산으로 삼출된다.

<14> 도2는 황산을 사용한 대기압 삼출 이전에 갈철광 및 부식암석 광석을 펄프화 하는데 바닷물이 사용되는 도1공정도의 변형으로서, 이산화황 가스의 첨가로 갈철광 삼출 동안 코발트 용해가 증진되며, 바닷물에 존재하는 나트륨이 철의 주 침전제가 된다.

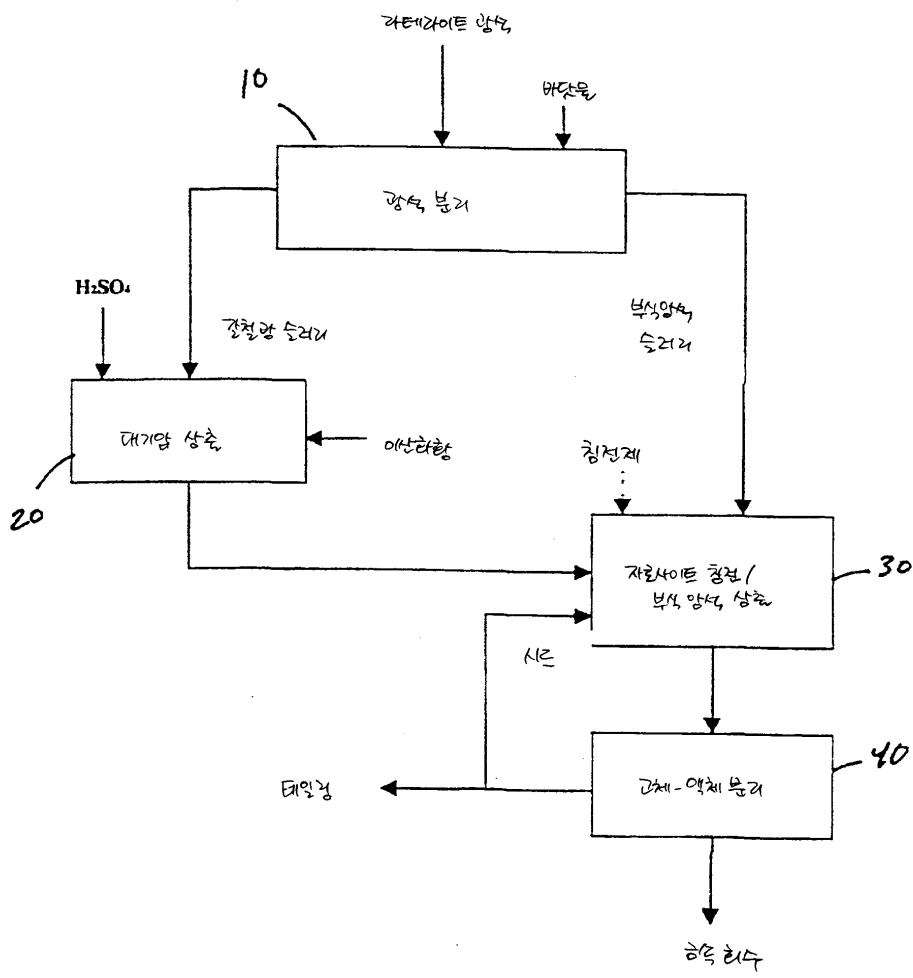
<15> 도3은 갈철광 대기압 삼출 동안 산화전위가 코발트 용해에 미치는 효과와 3가에서 2가로 철의 환원에 미치는 효과가 도시된다.

도면

도면1



도면2



도면3

