

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 6월 21일 (21.06.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/081897 A2

- (51) 국제특허분류: C22B 23/00 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009602
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 13일 (13.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0128249 2010년 12월 15일 (15.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32번지, 790-330 Kyungsangbook-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이재영 (LEE, Jae-Young)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 9-101, 790-751 Kyungsangbook-do (KR). **정형준 (JEONG, Hyung-Joon)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내, 790-360 Kyungsangbook-do (KR). **권오준 (KWON, Oh-Joon)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 7-603, 790-751 Kyungsangbook-do (KR). **손진군 (SOHN, Jin-Gun)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 9-603, 790-751 Kyungsangbook-do (KR). **변태봉 (BYEON, Tae-Bong)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 그린아파트 212동 904호, 790-752 Kyungsangbook-do (KR). **김기홍 (KIM, Ki-Hong)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 그린빌라 305-304, 790-751 Kyungsangbook-do (KR). **권우택 (KWON, Woo-Taek)** [KR/KR];

경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지 (주)포스코내, 790-300 Kyungsangbook-do (KR). **유병옥 (YOO, Byeong-Og)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 대치동 950번지 우정예체르 403호, 135-280 Seoul (KR). **김종호 (KIM, Jong-Ho)** [KR/KR]; 서울특별시 광진구 광장동 현대아파트 307-704, 143-754 Seoul (KR). **이형남 (LEE, Hyung-Nam)** [KR/KR]; 서울특별시 광진구 광장동 570번지 상록타워 1602호, 143-815 Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 서울특별시 서초구 서초동 1451-34 서초평화빌딩 13층, 137-070 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR ENRICHMENT-RECOVERING FERRONICKEL FROM RAW MATERIAL CONTAINING NICKEL, METHOD FOR RECOVERING NICKEL FROM ENRICHED FERRONICKEL, AND METHOD FOR RECYCLING SOLUTION CONTAINING IRON PRODUCED FROM SAME

(54) 발명의 명칭: 니켈 함유 원료로부터 페로니켈을 농축 회수하는 방법, 상기 농축된 페로니켈로부터 니켈을 회수하는 방법 및 상기 방법에서 발생하는 철 함유 용액을 재활용하는 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for enriching ferronickel to a high density from a raw material containing nickel and iron, and more particularly comprising: a step of slurrying for reducing the raw material containing nickel-iron and then slurrying same by adding water; a step of acid treating for simultaneously inducing ferronickel separation and iron leaching reactions by injecting into the slurry of the reduced raw material containing nickel-iron, which is obtained from the step of slurrying, hydrochloric acid having 0.5-1.5 times more moles or sulfuric acid having 0.25-0.75 times more moles than the moles in the reduced raw material containing nickel-iron; a step of filter-separating for eliminating a solution containing iron from the solution which is obtained from the step of acid treating by separating solids containing ferronickel by means of a filter; and a step of enriching for slurrying the solids containing ferronickel from the step of filter-separating and mixing same with the raw material containing nickel-iron that is reduced, and enriching ferronickel by performing the step of acid treating and the step of filter-separating. Furthermore, the present invention provides a method for recycling a solution containing iron, which is produced and wasted in a method for recovering highly pure nickel from the nickel enriched product and in a method for recovering the nickel enriched product.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈 및 철을 함유하는 원료로부터 페로니켈을 고농도로 농축하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 니켈 철 함유 원료를 환원한 후 물을 가하여 슬러리화하는 슬러리화 단계; 상기 슬러리화 단계에서 얻어진 환원된 니켈 철 함유 원료의 슬러리에 상기 환원된 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 0.5-1.5 배 몰수의 염산 또는 0.25-0.75 배 몰수의 황산을 투입하여 페로니켈 석출 및 철 침출 반응을 동시에 일으키는 산 처리단계; 상기 산 처리단계에서 얻어진 용액으로부터 페로니켈을 포함하는 고형분을 여과 분리하여 철 함유 용액을 제거하는 여과 분리단계; 및 상기 여과 분리단계의 페로니켈을 포함하는 고형분을 슬러리화하여 상기 환원된 니켈 철 함유 원료와 혼합하여 슬러리화하고, 상기 산 처리단계 및 여과 분리단계를 수행하여 페로니켈을 농축단계 포함한다. 나아가, 본 발명은 이러한 니켈 농축물로부터 고순도 니켈을 회수하는 방법 및 니켈 농축물 회수 과정에서 발생하여 폐기되는 철 함유 용액을 재활용하는 방법을 제공한다.

WO 2012/081897 A2



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 니켈 함유 원료로부터 페로니켈을 농축 회수하는 방법, 상기 농축된 페로니켈로부터 니켈을 회수하는 방법 및 상기 방법에서 발생하는 철 함유 용액을 재활용하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈 및 철을 함유하는 원료로부터 페로니켈을 고농도로 농축하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로 니켈 및 철을 함유하는 원료를 산으로 용해하여 페로니켈 형태로 석출하여 니켈 농축물을 회수하는 방법을 제공한다.
- [2]
- [3] 나아가, 본 발명은 이러한 니켈 농축물로부터 고순도 니켈을 회수하는 방법 및 니켈 농축물 회수 과정에서 발생하여 폐기되는 철 함유 용액을 재활용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 니켈을 함유하는 광석은 리모나이트(limonite), 사프로라이트(saprolite)와 같은 광석이 있으며, 이들 광석은 부동태적 특성을 지니므로 산에 대한 저항성이 커서 산용해 반응이 느리다. 따라서 효과적으로 니켈을 침출하기 위한 방법으로, 고온 고압하의 오토클레이브(autoclave)에서 산 용해하여 니켈을 회수하는 방법들이 제시되어 있으며, 이를 'HPAL(High Pressure Acid Leaching)법'이라 부른다.
- [5]
- [6] 니켈 침출 반응을 상온에서 행하는 경우에는, 수 개월 이상 침출을 행하여도 니켈 회수율이 85% 정도를 넘지 않으나, HPAL법을 사용하면 2시간 이내에 90% 이상의 니켈 침출이 가능하여 산화광 니켈 습식 제련의 대표적인 방법이라 할 수 있다.
- [7]
- [8] 이와 같은 HPAL 법에 의한 니켈 회수에 대한 기술로는, 한국특허공개 제2007-7020915호, 일본특허공개 제2010-031341호 등을 들 수 있다. 그러나 HPAL법은 오토클레이브의 고온 고압 하에서 수행하여야 하고, 산성이 강하여 타이타늄 재질만 주로 사용이 가능한 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 설비비가 매우 높고 유지 보수비가 많이 든다는 단점이 있다. 또한, 니켈 농축에 고가의 침전제인 가성소다를 사용하거나 환경 유해성 침전제(H_2S)를 사용하여야 하므로, 이를 처리하기 위한 설비 비용 등이 높아진다는 문제점이 있다.
- [9]
- [10] 한편, 본 발명자들은 한국특허공개 제2009-0031321호에서 니켈 함유 원료를 수소 환원한 후 산 침출하여 니켈을 회수하는 방법을 제시하였다. 상기 특허문헌의 기술은, 석유화학 탈황 폐 촉매에서 V, Mo를 회수하고 남은 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하는 단계; 상기 알칼리 원소가

제거된 잔사를 건조한 후 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도범위에서 열처리하여 잔사 내에 산화물 형태로 존재하는 Ni과 Fe를 금속으로 환원 처리하는 단계; 상기 단계에서 얻어진 환원 산물을 산으로 침출하여 철과 니켈을 선택적으로 용해하는 단계; 상기 용액을 여과하여 침출된 니켈과 철 이온 함유 용액을 얻는 단계; 상기 Ni과 Fe 이온 함유 용액을 알칼리로 중화하여 Fe, Ni 수산화물로 만드는 단계; 상기 단계에서 얻어진 산물을 여과 후 건조하여 Fe 및 Ni 함유 원료를 얻는 단계를 포함하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법을 개시하고 있다.

[11]

[12] 그러나 이 방법을 적용하여 리모나이트 니켈 광석을 침출 시 고속 침출은 가능하였으나, 리모나이트 광석이 철 함량이 높고 니켈 함량이 낮아, 산 용해에 의해 니켈을 침출할 때, Fe는 상대적으로 많이 침출되는 반면, 니켈은 소량 침출되어, 상기 침출물로부터 철과 니켈을 분리하기가 어려운 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 니켈 및 철을 함유하는 원료, 특히 니켈 품위가 낮은 광석으로부터 니켈과 철을 분리 회수함으로써 Ni을 가장 효과적으로 농축하고, 이러한 농축물로부터 니켈을 회수할 수 있는 방법을 제공한다.

[14]

[15] 나아가, 본 발명의 방법에서 발생하는 철을 포함하는 용액을 재활용하여 마그네타이트 철광석을 제조하는 원료로 제공하는 방법을 제공함으로써, 니켈 제련 공정에서의 부산물 발생량을 획기적으로 줄일 수 있는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

[16] 본 발명은 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 니켈 철 함유 원료를 환원한 후 물을 가하여 슬러리화하는 슬러리화 단계; 상기 슬러리에 상기 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.5-1.5배 몰수의 염산 또는 0.25-0.75배 몰수의 황산을 투입하여 환원된 상기 니켈 철 함유 원료를 산으로 처리하는 산 처리 단계; 및 상기 산 처리 용액 내에 환원된 니켈 철 함유 원료를 혼합하는 단계를 포함하되, 상기 환원된 니켈 철 함유 원료는 상기 산 용액 내에 니켈이 5g/l 미만 용해되어 있는 경우에는 상기 용액 내의 전체 니켈 몰수에 대하여 5배 초과 10배 이하 몰수의 금속 철을 갖는 것이며, 상기 산 용액 내에 니켈이 5g/l 이상 용해되어 있는 경우에는 상기 용액 내의 전체 니켈 몰수에 대하여 2.5배 이상 5배 이하 몰수의 금속 철을 갖는 것인, 니켈 철 함유 원료로부터 니켈을 농축하는 방법을 제공한다.

[17] 보다 바람직하게는, 상기 고형분 슬러리에 혼합되는 환원된 니켈 철 함유 원료는 리모나이트 광석을 환원한 것을 사용할 수 있다.

[18]

- [19] 또한, 본 발명은 니켈 철 함유 원료를 환원한 후 물을 가하여 슬러리화하는 슬러리화 단계; 상기 슬러리화 단계에서 얻어진 환원된 니켈 철 함유 원료의 슬러리에 상기 환원된 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 0.5-1.5배 몰수의 염산 또는 0.25-0.75배 몰수의 황산을 투입하여 페로니켈 석출 및 철 침출 반응을 동시에 일으키는 산 처리단계; 및 상기 산 처리단계에서 얻어진 용액으로부터 페로니켈을 포함하는 고형분을 여과 분리하여 철 함유 용액을 제거하는 여과 분리단계를 포함하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법을 제공한다.
- [20] 상기 여과 분리단계의 페로니켈을 포함하는 고형분을 슬러리화하여 상기 환원된 니켈 철 함유 원료와 혼합하여 슬러리화하고, 상기 산 처리단계 및 여과 분리단계를 수행하여 페로니켈을 농축하는 농축단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [21] 바람직하게는, 상기 농축단계는 페로니켈 농축물의 고형분 중량에 대하여 니켈의 농도가 5-20중량%일 때까지 반복하여 수행함으로써 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수할 수 있다.
- [22] 한편, 상기 산은 페로니켈 석출 및 철 침출 반응 후의 최종 pH가 1-6이 되도록 투입하는 것이 바람직하다.
- [23]
- [24] 상기 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법에 있어서, 상기 니켈 철 함유 원료는 니켈 철 함유 원료에 포함된 결정수를 제거할 수 있는 온도에서 건조하고, 1mm 이하의 입자사이즈로 분쇄하고, 그리고 250-850°C에서 소성하여 얻어진 것이 바람직하다.
- [25] 또한, 상기 환원은 수소 함유 가스를 환원가스로 사용하여 니켈 철 함유 원료를 550-950°C의 온도에서 환원하는 것이며, 상기 수소 함유가스는 수소만을 포함하는 가스이거나, 또는 질소와 수소의 혼합 가스일 수 있다.
- [26] 보다 바람직하게는, 니켈 농축물에 포함된 니켈의 함량이 페로니켈 농축물의 고형분 중량의 5-20중량%일 때, 수세 여과한 후 건조하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [27]
- [28] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 회수된 니켈 농축물을 산으로 용해하여 니켈을 침출한 후 여과함으로써 고농도 니켈 용액을 얻는 단계; 및 상기 고농도 니켈 용액으로부터 철을 제거하는 단계를 포함하는, 니켈 함유 원료로부터 고순도 니켈을 회수하는 방법을 제공한다.
- [29] 바람직하게는, 상기 산은 염산으로서 상기 니켈 농축물 중의 (Fe+Ni) 몰수의 2-4배의 몰수로 포함하는 것이 바람직하다. 한편, 황산일 경우 (Fe+Ni) 몰수의 1-2배의 몰수일 수 있다.
- [30] 나아가, 상기 철을 제거하는 단계는 상기 고농도 니켈 용액의 pH를 2.5-5.5의 범위로 조절하면서 산소 함유 가스를 취입하여 수산화철을 생성시키고, 생성된 수산화철을 여과하거나, 또는 용매 추출법에 의해 행할 수 있다.

[31]

[32] 한편, 본 발명은 상기 여과 분리단계에서 제거되는 철 함유 용액에 알칼리 성분을 첨가하여 용액의 pH가 9.5 내지 10.5로 조절하고, 산소 함유 가스를 취입하여 산화시킴으로써, 마그네타이트를 생성하는 철 함유 용액의 재활용 방법을 제공한다.

발명의 효과

[33] 본 발명에 의하면, 니켈을 함유하는 광석 등의 원료로부터 효과적으로 니켈을 회수할 수 있다. 특히 니켈 함량이 낮은 광석으로부터 Ni을 가장 효과적으로 농축 회수할 수 있어, 니켈 제련 분야에 적용하기에 적절하다.

[34]

[35] 특히 Fe 함량이 높은 니켈광석인 리모나이트에서 니켈과 철을 분리 회수함으로써, 니켈농축물은 스테인리스 원료로 사용할 수 있으며, 분리 제거되는 철은 마그네타이트 철광석으로 제조하여 탄소강의 소결광 원료로 사용이 가능하며, 이에 따라 니켈 제련 부산물 발생량을 획기적으로 줄일 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[37]

[38] 본 발명은 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법에 관한 것이다. 특히, 산 용해에 의해 니켈을 회수함에 있어서, 니켈 농도가 적고, 철 농도가 높아, 니켈을 침출할 때 철은 상대적으로 많이 침출되는 반면, 니켈은 소량 침출되어 철과 니켈의 분리가 어려운 경우에 보다 적합하게 적용될 수 있다.

[39]

[40] 본 발명을 적용할 수 있는 니켈 철 함유 원료는 특별히 한정하지 않으며, 니켈과 철을 함유하고 있는 것이라면 적용할 수 있으며, 바람직하게는 니켈 광석, 예를 들어, 리모나이트, 사프로라이트와 같은 니켈 광석을 들 수 있다. 니켈 광석은 광석 종류에 따라 차이가 있지만, 보통 Ni 1-2.5%, Fe 15-55%의 함량을 나타내며, 이 중, 리모나이트 광석은 니켈 농도가 1-1.8%로 적고, 철 농도는 30-55%로 높다. 이와 같이, 상대적으로 니켈 함량이 적은 리모나이트로부터 니켈을 회수할 때 본 발명이 효과적으로 적용될 수 있다.

[41]

[42] 상기 니켈 광석으로부터 니켈을 회수함에 있어서는, 다음에 기재되는 환원공정에서 니켈 광석이 효과적으로 환원될 수 있도록, 건조, 분쇄 및 소성의 전처리 단계를 거치는 것이 바람직하다. 이하, 전처리 단계인 건조, 분쇄, 소성 단계에 대하여 자세히 설명한다.

[43]

[44] 일반적으로, 니켈 함유 광석으로부터 니켈을 회수하는 경우에는 습식법에 의해 침출하여 왔으며, 이를 위해서 통상 수분을 함유한 상태로 분쇄하였다. 그러나, 본 발명에서는 후속 열처리 단계가 있으므로, 사전 수분을 제거하는 건조 단계를 거치는 것이 바람직하다. 건조 단계 후 건식 분쇄하는 것이 습식 분쇄 공정에 비하여 분쇄 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 나아가, 환원 및 침출 반응에 필요한 광석 입도를 균일하게 제어할 필요가 있는 경우에는 집진기의 풍속을 이용하여 용이하게 입자를 입도별로 분급(air classification)할 수 있어, 환원 및 침출 반응에 필요한 균일한 입도를 갖는 분말을 얻을 수 있다.

[45]

[46] 본 발명에 있어서, 광석 분말은 입도가 1mm 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 광석 분말의 입도가 1mm보다 크면 환원/침출 속도가 느리고, 특히, 산 침출 반응 시 펌프 및 배관 막힘이 크게 일어나 작업성도 좋지 못하기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명에 있어서 상기 입도는 1mm 이하라면 본 발명에서 적합하게 사용할 수 있는 것으로서, 그 하한은 문제되지 않는다. 다만, 10 μ m보다 작은 입자사이즈의 분말을 얻기 위해서는 분쇄공정을 필요 이상으로 장시간 내지 복수 회 수행하여야 하는바, 10 μ m 이상인 분말을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[47]

[48] 일반적으로, 니켈 광석은 결정수를 함유하고 있는데, 소성을 거치지 않으면 후속 환원 공정에서 광석 내에 포함된 결정수가 수분으로 방출되어 환원 반응을 느리게 하므로, 분쇄된 분말을 소성 처리하는 것이 바람직하다. 니켈 광석 중, 리모나이트는 약 250-350°C 부근에서, 그리고 사프로라이트는 650-750°C 부근에서 결정수를 방출하는 특성이 있는바, 상기 분쇄공정에서 얻어진 광석 분말을 250-850°C 범위에서 소성 처리함으로써 니켈 광석에 포함된 결정수를 제거할 수 있다.

[49]

[50] 한편, 니켈 함량이 높은 사프로라이트는 주로 건식제련의 원료로 이용되고 있는데, 건식제련 공정에서 발생하는 로터리 킬른(rotary kiln) 더스트로부터도 본 발명을 적용하여 니켈을 회수할 수 있다. 다만, 상기 더스트는 입자사이즈가 본 발명을 적용하기에 적합한 범위에 포함되고, 건식 제련 공정 중에 고온 상태에 노출된 것이므로, 니켈 함유 광석에서와 같은 분쇄 및 소성처리 공정이 반드시 요구되지는 않는다. 다만, 상기 더스트가 공기 중에 노출되어 수분을 함유하고 있는 등의 이유로 입자사이즈가 본 발명에서 요구되는 범위를 벗어난 경우라면, 필요에 따라서 분쇄 또는 소성처리를 거칠 수 있다.

[51]

[52] 또한, 정유회사에서 촉매로서 니켈을 함유한 촉매를 사용하는 경우에는 니켈 및 철이 함유된 폐촉매 잔사가 발생되는데, 상기 니켈을 포함하는 탈황 폐촉매 잔사에 대하여 본 발명을 적용함으로써 니켈을 농축 회수할 수 있다. 이러한

폐촉매 잔사는 입자 사이즈가 본 발명을 적용하기에 적합한 범위에 포함되는 것이 일반적이므로, 분쇄 공정은 필요하지 않겠으나, 응집되어 있는 경우에는 적절한 수단에 의해 분쇄할 수 있다. 나아가, 필요에 따라 상기한 바와 같은 소성공정을 수행할 수도 있다.

[53]

[54] 다음의 표 1은 니켈 철 함유 원료의 주 성분을 나타내는 것이다. 표 1의 각 성분의 함량은 중량%를 나타내며, 나머지 성분은 산소이며, 이외에 미량의 Mg과 Mn 등을 포함한다.

[55]

[56] 표 1

[Table 1]

	Ni	Fe	Mg	Al
리모나이트	1.76	61.9	1.4	2.5
사프로라이트	2.57	18.7	13.5	0.7
폐 촉매 잔사	4.8	3.5	0.1	35.5

[57] 본 발명은 상기와 같이 니켈 및 철 함유 원료를 전처리한 후에 니켈 및 철을 환원하는 단계를 포함한다. 상기 환원 단계에 있어서는 수소를 포함하는 환원가스를 사용하여 행하며, 550-950°C의 온도 범위에서 수행할 수 있다. 환원온도 550°C 이하에서는 환원이 충분히 일어나지 않아 후속 침출 시 니켈 회수율이 저하하며, 950°C 이상에서는 환원율이 더 이상 상승되지 않고 입자간 소결만 일어나 작업성에 악영향을 미칠 수 있다.

[58]

[59] 상기 환원가스로는 수소가스를 단독으로 사용할 수 있으며, 환원반응 중에 환원로에 존재하는 수소 이외의 산소를 제거하기 위하여 불활성가스를 함께 사용할 수 있다. 상기 불활성 가스로는 질소 등을 들 수 있다.

[60]

[61] 수소를 환원가스로 사용하여 니켈 철 함유 원료, 예를 들어, 리모나이트 광석(Ni:Fe=1:30)을 환원함에 있어서, 이론적 환원반응은 다음 반응식 (1)과 같이 표현된다.

[62]



[64]

[65] 상기 환원 공정에서 얻어진 환원된 니켈 철 함유 원료를 배가스로부터 분리한 후에, 환원된 니켈 함유 원료는 산소가 차단된 물이 담긴 탱크로 배출하여 슬러리화한다. 니켈 광석을 환원하면 철 성분이 매우 높기 때문에, 환원 후 공기 중으로 추출하는 경우에는 재산화이 일어나게 되고, 발열로 인하여 산화 반응이

가속화되어 화재의 위험성을 가지게 된다. 따라서, 상기 환원된 니켈 철 함유 원료를 슬러리화함으로써 철 성분의 산화 및 발화를 방지하는 것이 바람직하다.

[66]

[67] 본 발명은 상기 얻어진 슬러리에 산을 투입하여 페로니켈을 석출시키고, 동시에 철을 침출시키는 산 처리단계를 포함한다. 상기 산 처리단계는 무산소 상태의 반응기에 상기 슬러리화된 니켈 함유 원료를 투입하고, 산을 첨가하여 니켈 광석을 용해한다. 상기 산처리 단계에서 사용되는 산은, 이에 한정하는 것은 아니지만, 염산, 황산을 사용할 수 있다.

[68]

[69] 일반적으로 식 (1)에 의해 환원된 철 니켈 함유 원료를 산으로 침출하면, 다음 반응식 (2)와 같이 금속 산 처리가 진행되어 페로니켈이 이온으로 용해한다.

[70]

[71] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe} + 6\text{HCl} = (\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2$ (2)

[72]

[73] 한편, 상기 반응식 (2)에서 용해된 페로니켈 이온을 침전시키기 위하여 반응식 (1)의 반응에 따른 별도의 리모나이트 광석을 환원한 광석을 투입하면, 다음 반응식 (3)과 같은 반응이 일어난다.

[74]

[75] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{Cl}_2 + \{(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe}\} = \text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8} + 2\text{Fe} + 0.1\text{FeCl}_2$ (3)

[76]

[77] 즉, 용해된 페로니켈 이온은 환원된 금속 Fe에 의하여 금속으로 치환 석출된다. 상기 반응의 원리는 철과 니켈의 자연 전위차로 인한 것으로서, 아래 반응식과 같은 전지반응이 일어난다. 즉, 수용액 중 Ni 이온과 환원된 금속 Fe 사이의 자연 전위차에 의한 전지가 형성되어, 환원 광석의 양극 사이트에서는 Fe의 산화에 의한 용해반응이 진행되고, 환원 광석의 음극 사이트에서는 수용액 중의 니켈 이온이 환원되어 석출되는 반응이 진행된다.

[78]

[79] 양극 반응(Anodic Reaction): $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ $E^\circ=0.44$

[80] 음극 반응(Cathodic Reaction): $\text{Ni}^{+2} + 2\text{e} = \text{Ni}$ $E^\circ=-0.25$

[81] 전체 반응(Over all Reaction): $\text{Fe} + \text{Ni}^{+2} = \text{Fe}^{+2} + \text{Ni}$ $E^\circ=0.19$

[82]

[83] 한편, 반응식 (2)의 반응은 매우 빠르지만 반응식 (3)의 반응은 느리므로, 페로니켈을 침출한 후 석출하기 위한 율속 반응은 반응식 (3)의 반응이 된다. 특히, 수용액 내에서의 철의 용해도가 약 150g/l이기 때문에, 산 침출 시 페로니켈의 용해가 가능한 농도는 5g/l 이내로 제한된다. 그러므로, 페로니켈의 농도가 낮으면 반응식 (3)의 반응에 의해 농축시킬 수 있는 페로니켈의 농도도 제한된다.

[84]

[85] 즉, Ni 농도가 5g/l 미만인 산 처리 용액에 대하여는 철의 함량이 적은 환원된 니켈 철 함유 원료를 투입하여서는 용해된 니켈 이온을 높은 회수율로 석출시키는 것이 곤란하다. 이는 니켈이 치환 석출되기 위해서는 반응식 (3)과 같은 반응이 일어나야 하는데, 니켈의 농도가 작을 때는 (3)반응의 확산속도가 급격히 느려지기 때문이다.

[86]

[87] 따라서, 니켈 석출 반응은 산 처리 용액 내의 Ni 농도가 5g/l 미만인 경우에는 상기 산 처리 용액 내의 Ni 몰수에 대하여 환원된 니켈 철 함유 원료에 포함된 철의 몰수가 5배 이상이 되는 혼합비(이하, 'Fe/Ni 혼합비'라 한다.)로 환원된 니켈 철 함유 원료를 혼합하는 경우에는 니켈의 회수율을 현저히 높일 수 있다. 그러나, 상기 혼합비는 10을 넘지 않는 것이 바람직하다. 혼합비가 10 이상인 경우에는 니켈 회수율의 증가가 미미하며, Ni 농축물체의 많은 철 함량으로 인하여 Ni 농도가 저하하기 때문이다.

[88]

[89] 한편, 산 처리 용액 내의 Ni 농도가 5g/l 이상인 경우에는 Fe/Ni 혼합비가 5 이하일 때에도 환원광의 슬러리 농도를 높이면 우수한 니켈 회수율을 얻을 수 있다. 이는 환원광의 슬러리 농도가 증가함으로써 용액 내에 많은 금속 철이 유입 되기 때문이다.

[90]

[91] 상기와 같은 결과를 얻기에 적합한 니켈 철 함유 원료로는 표 1에 나타낸 바와 같이 철 함량이 높은 리모나이트 광석을 들 수 있다. 그러나, 리모나이트 광석을 사용하더라도 산 처리 용액 내의 Ni 농도가 5g/l 이상인 경우에 Fe/Ni의 혼합비가 3보다 작으면 용액 중의 니켈 농도가 높더라도 니켈 회수율이 높아지지 않는다.

[92]

[93] 한편, 상기한 바와 같이, 리모나이트와 같은 니켈 함량이 적은 원료를 사용하여 산 용액으로 침출하는 경우에는 용액 내의 니켈 농도가 적으므로 니켈 치환석출이 어려우나, 용액 내의 금속 Fe 함량을 증가시키면 높은 수율로 니켈을 회수할 수 있음에 대하여 위에서 설명하였다. 이와 같은 원리를 이용하여 니켈 함량이 적은 니켈 철 함유 원료를 산 처리할 경우, 철을 충분히 용해시키지 않고, 철을 금속으로 남게 하면 상기와 같은 결과를 얻을 수 있다.

[94]

[95] 따라서, (Fe+Ni) 몰수에 대한 산 몰수의 비를 산 용해를 위한 당량비보다 적은 량으로 사용하면, 산 용해 반응 후 금속 철이 잔존하게 되고, 이러한 금속 철이 니켈이온을 치환 석출시킬 수 있다.

[96]

[97] 본 발명에 있어서, 니켈 침출 반응을 위해 산으로서 염산 및 황산을 사용할 수 있다. 황산은 염산과의 화학 당량의 차이를 제외하고는 염산을 사용한 경우와 동일한 원리에 의해 동일한 효과를 얻을 수 있기 때문에, 이하에서는 염산을

주로 예를 들어 설명한다.

[98]

[99] 상기 반응식 (2)에서 나타낸 바와 같이 니켈 침출 시의 광석 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 염산 투입 몰수의 이론 당량비는 1:2이나, 본 발명에서는 상기 염산의 투입량을 상기 이론 당량비보다 적게 투입함으로써 니켈의 농축을 도모하고자 한다. 이에 본 발명에서는, 상기 염산을 상기 환원된 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.5-1.5배 몰수 범위로 투입한다.

[100]

[101] 상기와 같이 염산의 투입 몰수를 환원된 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.5-1.5로 제한하면, 선택적으로 Fe의 침출과 페로니켈의 석출이 동시에 일어나 페로니켈을 농축시킬 수 있다. 예를 들어, (Fe+Ni) 몰수에 대한 염산 투입 몰수의 비가 1.0일 때에는 다음 반응식 (4)와 같은 반응이 일어난다.

[102]

[103] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe} + 3\text{HCl} = (\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 0.5\text{Fe} + 1.5\text{FeCl}_2 + 1.5\text{H}_2$ (4)

[104]

[105] 즉, 반응식 (2)의 반응으로 페로니켈과 철이 용해되고, 염산의 당량비 부족으로 인해 용해되지 않은 철 금속은 반응식 (3)과 같은 반응이 일어나며, 페로니켈 이온은 페로니켈 금속으로 치환 석출되어, 페로니켈은 전혀 녹지 않고 Fe만 용해되는 반응식 (4)의 반응이 최종적으로 일어난다.

[106]

[107] 한편, 환원된 니켈 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 염산 투입 몰수가 (Fe+Ni) 몰수의 1.5배보다 많으면 니켈이 용해되어 니켈의 석출 회수율이 감소하게 되고, (Fe+Ni) 몰수에 대한 염산 투입 몰수가 0.5배보다 작으면 니켈의 농축율이 작아, 아래에 기재하는 반응식 (4)와 같은 반응을 반복해야 하는 횟수가 증가하게 되어, 적합하지 않다.

[108]

[109] 상기 산으로 황산을 사용하는 경우에도 염산을 사용한 경우와 동일한 원리에 의해 동일한 효과를 얻을 수 있다. 다만, 황산을 사용하는 경우에는 다음 반응식 (5)에 나타낸 바와 같이, 염산을 사용하였을 때와 화학 당량의 차이가 있기 때문에, 환원된 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.25-0.75배 몰수로 투입하는 것이 바람직하다.

[110]

[111] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe} + 1.5\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 0.5\text{Fe} + 1.5\text{FeSO}_4 + 1.5\text{H}_2$ (5)

[112]

[113] 따라서, 반응식 (4) 또는 (5)의 반응에 의해 얻어진 페로니켈 형태의 니켈 농축물과 FeCl_2 또는 FeSO_4 로 용해된 Fe 이온은 고액 분리를 통해 분리할 수 있으므로, 선택적으로 Fe 이온을 제거하고, 니켈만을 농축시킬 있게 된다.

[114]

[115] 나아가, (Fe+Ni) 몰수에 대한 염산 투입 몰수는 슬러리 농도와 염산의 농도에 따라 니켈의 석출율이 달라질 수도 있으므로, Fe 침출과 니켈 석출의 반응을 행한 후의 용액의 최종 pH가 1.0-6.0에 이르도록 조절하는 것이 바람직하다. pH가 1.0보다 작으면 페로니켈의 침출반응이 우세하여 페로니켈의 석출율이 저하하고, pH가 6.0보다 높으면 페로니켈 수산화물이 생성되어 Ni의 침전이 일어나므로, 반응 종료시의 pH 범위는 1.0-6.0이 되도록 조절하는 것이 가장 바람직하다.

[116]

[117] 상기와 같이 산 처리 단계에서 얻어진 용액으로부터 페로니켈을 포함하는 고형분을 여과 분리하여 철 함유 용액을 제거하는 여과 분리단계를 포함한다. 이와 같이 산 처리 용액으로부터 니켈을 포함하는 고형분을 여과 분리함으로써, 니켈의 농도가 증가된 니켈 농축물을 얻을 수 있다.

[118]

[119] 한편, 상기 여과 분리단계에 의해 니켈 함량이 충분히 포함된 페로니켈 농축물이 얻어지면, 그 얻어진 페로니켈 농축물을 산으로 용해하여 고순도의 니켈을 얻을 수 있다. 페로니켈 농축물로부터 니켈을 분리하기 위해서는 페로니켈 농축물 내의 니켈 함량이 5중량% 이상인 것이 바람직하다. 5중량% 미만이면, 여전히 철 함량이 높아 이로부터 니켈을 분리 회수하기가 곤란한 면이 있기 때문이다.

[120]

[121] 상기 여과 분리단계에 의해 니켈 함량이 충분히 포함된 페로니켈 농축물 내의 니켈 함량이 5중량% 미만이면, 상기 얻어진 페로니켈 석출물에 물을 가하여 슬러리화하고, 여기에 새로운 니켈 함유 원료를 환원하여 상기 슬러리에 혼합한 후, 이를 다시 산 처리 단계 및 여과분리 단계를 거치게 할 수 있다. 이때, 산처리 단계에서의 산의 함량은 상기 환원된 니켈 함유 원료가 투입된 슬러리 내에서의 전체 (Fe+Ni) 몰수의 0.25-1.5배로 산을 투입한다. 이를 반응식으로 표현하면 다음 반응식 (6)과 같다.

[122]

[123] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 0.5\text{Fe} + \frac{1}{2}(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe} + 3\text{HCl} =$

[124] $1.5(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 1.5\text{FeCl}_2 + 1.5\text{H}_2$ (6)

[125]

[126] 이와 같이 함으로써, 상기 반응식 (1), (4) 및 (5)로부터 알 수 있는 바와 같이, 니켈을 계속 농축시키면서 농축물 내에서 Fe은 계속하여 감소시킬 수 있어, 환원광 내의 Fe:Ni 비가 30:1, 14:1, 10:1로 철 함량이 계속 감소하여 니켈을 농축시킬 수 있다.

[127]

[128] 본 발명에 의해 제거되는 상기 철 함유 용액 내에는 산 용해는 잘 되지만, 전기화학적 치환 반응이 일어날 수 없는 Mg, Mn 등의 광석 내에 존재하는

불순물도 Fe과 함께 제거된다. 한편, 산 용해가 거의 일어나지 않는 특성을 갖는 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 는 페로니켈 농축물과 함께 농축된다.

[129]

[130] 본 발명에 의해 얻어진 페로니켈 농축물의 농도가 5-20%에 이르면 페로니켈 형태로 원료화가 가능하다. 즉 상기 농축물에 세멘트, 당밀 등의 무기, 유기 바인더를 첨가한 후 물을 첨가하여 성형함으로써, 괴상화된 스테인리스 용해용 Ni 및 Fe 함유 원료를 제조할 수 있다.

[131]

[132] 나아가, 상기 성형체에 탄소, 알루미늄 등의 환원제를 혼합시키고 용융 환원하여 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 를 슬래그화할 수 있으므로, 소위 페로니켈인 철과 니켈의 금속 합금을 제조할 수 있다.

[133]

[134] 본 발명에 의해 얻어진 페로니켈 농축물의 농도가 5-20%에 이르면, 페로니켈 농축물을 회수하여 산으로 침출하고, 산에 용해되지 않은 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 등의 불순물을 여과 제거함으로써, 니켈을 회수할 수 있다.

[135]

[136] 상기 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 등의 불순물을 제거함에 있어서, 상기 산은, 이에 한정하는 것은 아니지만, 염산, 황산 및 질산은 물론, 기타의 여러 가지 산을 사용할 수 있다. 그러나, 폐수처리 문제 및 가격적인 면에서 염산 및 황산을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 염산을 사용하는 경우에는 니켈 함유 원료의 (Fe+Ni) 몰수의 2배 내지 4배의 몰수로 투입하고, 황산을 사용하는 경우에는 (Fe+Ni) 몰수의 1-2배 투입 하는 것이 바람직하다.

[137]

[138] 환원된 니켈 함유 원료를 산을 사용하여 침출하면, 다음 반응식 (7) 및 (8)과 같은 금속 산 반응이 진행된다.

[139]

[140] $(\text{NiFe}) + 2\text{Fe} + 6\text{HCl} \rightarrow (\text{NiFe})\text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2$ (7)

[141] $(\text{NiFe}) + 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NiFe})\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2$ (8)

[142]

[143] 이에 의해 니켈과 철이 선택적으로 이온으로 용해되고, 니켈 함유 원료에 함유되어 있던 Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 등은 산에 의한 용해가 거의 일어나지 않아 고상의 잔사로 얻어진다. 따라서, 침출단계에 의해 얻어진 니켈 함유 용액과 상기 고상의 잔사는 여과에 의한 분리가 매우 용이하여, 필터프레스, 디칸터(decanter) 등의 고액분리기로 분리하여 철과 니켈을 포함하는 용액을 얻을 수 있다.

[144]

[145] 철과 니켈을 포함하는 용액을 얻은 후, 상기 용액으로부터 Fe 성분을 제거함으로써 고순도 니켈을 얻을 수 있다. 상기 철 제거는 상기 용액의 pH를

2.5-5.5 범위가 되도록 조절하면서 공기를 불어 넣으면 Fe이 수산화철로 바뀌면서 주황색의 수산화철이 생성되는데, 이를 여과하면 니켈과 철을 분리할 수 있다. 또한 이외에도 철 이온과 니켈이온을 분리하기 위해 용매 추출법을 사용할 수도 있다.

[146]

[147] 한편, 상기 산처리 과정에서 침출된 철 성분은 여과 분리단계에서 제거되는데, 제거되는 철 함유 용액을 처리함으로써 마그네이트로 재생하여 재활용할 수 있다. 상기 철 함유 용액에 석회석 또는 소석회와 같은 알칼리 성분으로 중화하여 용액의 pH가 9.5 내지 10.5로 조절하고, 공기 등의 산소 함유 가스를 취입하면, 철 이온이 산화되어 마그네타이트를 생성한다. 이를 식으로 나타내면 다음 반응식 (9) 및 (10)과 같다.

[148]

[149] $3\text{FeCl}_2 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (9)

[150] $3\text{FeSO}_4 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CaSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (10)

[151]

[152] 이와 같이 하여 얻어진 마그네타이트는 탄소강의 원료로 사용할 수 있다. 다만, 상기 반응식 (9) 및 (10)으로부터 알 수 있는 바와 같이, 산으로 염산을 사용하면 가용성 염화칼슘을 얻을 수 있으며, 염산을 사용할 경우에는 마그네타이트와 염화 칼슘의 분리가 가능하여 부산물을 재활용할 수 있어, 폐기물의 발생을 최소화할 수 있다. 반면, 황산을 사용할 경우에는 석고가 생성되므로 마그네타이트와 비가용성 석고가 동시에 석출되므로 철강 원료로는 재활용할 수 없으나, 세멘트 원료로는 재활용이 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

[153] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 일 예시로서, 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다.

[154]

[155] 실시예

[156] 실시예 1

[157] 리모나이트 광석, 사프로라이트 광석 및 니켈 철 함유 폐촉매 잔사를 건조하여 평균 0.8mm의 입자 사이즈로 분쇄하고, 이를 600°C에서 소성하여 시료를 준비하였다.

[158] 상기 각 시료를 725°C에서 각 시료 중의 (Ni+Fe) 몰수에 대하여 1:1 몰수의 수소로 환원하여 환원 시료를 제조하였다. 환원된 각 시료의 조성을 표 1에 나타내었다. 상기 표의 각 성분은 중량%이며, 잔부는 산소 및 미량의 Mg과 Mn 등이다.

[159] 상기 환원 시료 200g에 물 200ml를 가하여 슬러리화하고, 슬러리화된 환원

시료에 20% 염산을 환원 시료 중량 대비 3.75배(첨가량 750g) 첨가하여 환원 시료를 용해함으로써 산처리 용액을 얻었다.

[160] 상기 산 처리 용액에 포함된 니켈 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 조사하였는바, 리모나이트 환원 시료의 산 처리 용액(산 처리 용액 1) 내의 니켈 농도는 4.3g/l이고, 사프로라이트 환원 시료의 산 처리 용액(산 처리 용액 2) 내의 니켈 농도는 6.4g/l이고, 또, 폐촉매 잔사 환원 시료의 산 처리 용액(산 처리 용액 3) 내의 니켈 농도는 11.5g/l이었다.

[161] 상기 얻은 산 처리 용액에 상기 표 1과 동일한 별도의 환원 시료를 준비하고, 다음 표 2와 같은 Fe/Ni의 혼합비로 혼합하여, 표 2에 기재된 바와 같은 슬러리 농도(단위: g/l)를 갖도록 슬러리를 제조하였다.

[162]

[163] 산 처리 용액과 환원 시료의 혼합비에 따른 페로니켈 석출에 의한 니켈 회수율을 ICP로 니켈 농도를 조사함으로써 계산하였다. 산 처리 용액과 환원 시료의 혼합비 및 니켈 회수율은 다음과 같이 구하였으며, 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[164]

$$[165] \quad \text{철/니켈혼합비} = \frac{\text{첨가되는환원시료의철몰수}}{\text{산처리용액의니켈몰수}}$$

$$[166] \quad \text{니켈회수율} = (1 - \text{니켈소실율})$$

$$[167] \quad \text{니켈소실율} = \frac{(\text{반응전용액내의니켈농도} - \text{반응후의니켈농도})}{\text{반응전용액내의니켈농도}}$$

[168]

[169] 표 2

[Table 2]

	산 처리 용액 No.	첨가된 환원 시 료	철/니켈 혼 합비	슬러리 농도(g/L)	니켈 회수율
비교예 1	1	리모나이트	3	20	60%
발명예 1	1	리모나이트	9	63	95%
비교예 2	2	사프로라이트	2	68	45%
비교예 3	3	폐촉매	1	328	35%
발명예 2	2	리모나이트	3	31	85%
발명예 3	1	리모나이트	5	92	86%
발명예 4	3	리모나이트	4	74	93%

- [170] 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 산 처리 용액 내의 Ni 농도가 5g/l 미만인 산 처리 용액 1에 대하여, Fe/Ni 혼합비를 5 이하로 환원시료를 첨가한 경우에는 충분한 니켈 회수율을 얻을 수 없었으나(비교예 1), Fe/Ni 혼합비가 5 이상으로 환원시료를 첨가한 경우에는 니켈 회수율이 현저히 우수함을 알 수 있다(발명에 1 및 발명에 3).
- [171] 즉, Ni 농도가 5g/l 미만인 산 처리 용액에 대하여는 철의 함량이 적은 환원 시료를 사용하여서는 용해된 니켈이온을 높은 회수율로 석출시키는 것이 곤란하다. 이는 니켈이 치환 석출되기 위해서는 반응식 (3)과 같은 반응이 일어나야 하는데, 니켈의 농도가 적을 때는 반응식 (3)의 확산속도가 급격히 느려지기 때문이다.
- [172]
- [173] 한편, 산 처리 용액 내의 Ni 농도가 5g/l 이상인 산 처리 용액 2 및 3에 대하여, Fe/Ni 혼합비를 5 이하로 환원시료를 첨가하더라도 환원광의 슬러리 농도를 높이면 우수한 니켈 회수율을 나타낼 수 있다(발명에 2 및 4). 이는 환원광의 슬러리 농도 증가로 용액 내에 많은 금속 Fe가 유입되기 때문에 Ni의 석출되는 반응식 (3)의 반응이 활발하게 일어나기 때문이다. 반면, Fe/Ni의 혼합비가 3보다 작은 경우(비교예 1 및 2)에는 용액 중의 니켈 농도가 높더라도 니켈 회수율이 높아지지 않는다.
- [174] 따라서, 니켈의 농축을 위해 투입되는 환원광은 Fe/Ni 비를 3 이상으로 하는 것이 유리하며, 구체적으로는 Fe 함량이 많은 리모나이트를 사용하는 것이 유리함을 알 수 있다.
- [175]
- [176] **실시예 2**
- [177] 상기 실시예 1의 비교예 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 니켈 함량이 적은 리모나이트 환원 시료에 대하여는, 침출 시 니켈 농도가 5g/l 미만으로 적어 니켈의 치환석출이 어려운 반면, 발명에 4로부터, 용액 내의 금속 Fe 농도를 증가시키면 높은 회수율 얻을 수 있음을 확인하였다. 이에, 니켈 철 함유 시료로부터 산 처리용액으로부터 Fe만 침출시키고, Ni은 석출되는 반응을 진행시킴으로써 니켈의 함량을 높여 니켈을 회수할 수 있음을 본 실시예에서 보이고자 한다.
- [178] 리모나이트 광석을 건조한 후 입자 사이즈 0.8mm로 분쇄하고, 이를 600°C에서 소성한 후, 725°C에서 수소로 환원하여 환원 시료를 제조하였다. 이 환원 시료에 1:2의 중량비로 물을 가하여 환원 시료가 산화되지 않도록 한 후, 12% 농도의 산을 투입하였다. 상기 산은 환원 시료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 산의 몰수의 비([H+]/[Ni+Fe])를 표 3과 같이 변화시켜 산 처리하였다.
- [179] 이에 의해 얻어진 산 처리 용액으로부터 침출된 철 이온과 석출된 페로니켈 금속을 분리 여과하여 철 함유 용액을 제거하여 페로니켈 농축물을 얻었다. (농축차수 1차)

[180] 상기 제거된 철 함유 용액에 포함된 니켈 농도를 조사하여 환원 시료 내의 총 니켈 함량과 소실된 니켈의 함량과의 관계로부터 실시예 1에 기재된 식으로 니켈 소실율을 구한 후, 니켈 회수율을 계산하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[181]

[182] 표 3

[Table 3]

	광석투입량(g)	농축 차수	산 종류	산 투입비	Ni 회수율
비교예 4	180	1차	염산	0.2	100%
발명예 5	180	1차	염산	0.5	100%
발명예 6	180	1차	염산	1	99%
비교예 5	180	1차	염산	1.8	83%
발명예 7	180	1차	황산	0.5	99%

[183]

[184] 산 투입비가 0.5 이하인 비교예 4 및 발명예 5에 따르면, 분리 제거되는 철 함유 용액 내에서는 니켈 이온이 검출되지 않았으므로, 니켈 회수율은 100%를 나타냈다. 그러나, 산 투입비가 적은 비교예 4의 경우에는 투입된 광석으로부터 제거된 철의 용해량이 10.9g으로서 작아지므로, 페로니켈 농축물에서 철 농도에 대비한 실제 니켈 농축량은 적다. 반면, 발명예 5의 경우에는 철 용해량이 27g으로서 비교예 4에 비하여 현저히 높아 니켈 회수율도 동시에 높음을 알 수 있다. 따라서, 니켈 회수율이 확보되는 범위에서는 산 투입비가 높은 것이 보다 바람직하다.

[185] 반면, 비교예 5에 나타난 바와 같이, 산투입비가 1.8로서 1.5를 넘으면 니켈 회수율이 저하함을 알 수 있는데, 이는 분석 결과, 용액 내의 금속으로서의 Fe 잔존 량 약 15g을 포함하여 전체 Fe 잔존 량이 27g인 것으로부터, 철의 용해량이 약 84g 이상임을 알 수 있는바, 철이 과도하게 용해되어 용액 내에는 니켈 이온을 석출시킬 만큼 충분한 양의 금속 Fe가 존재하지 않기 때문이다. 즉 실시예 1의 Fe/Ni의 비가 작아지는 효과가 일어나 니켈 석출이 충분치 못하여, 일부의 Ni이 용출되기 때문이다. 한편, 시료 내의 Fe가 모두 금속 Fe로 되지 않는 이유는 Fe 환원율이 100%가 아니고, 침출 반응시 산 용해와 아울러 용액 내의 산소에 의한 Fe의 산화 반응이 일부 진행되기 때문이다.

[186] 한편, 발명예 7에 나타난 바와 같이, 황산을 사용하여 산 처리하더라도 염산을 사용한 경우와 차이 없이 우수한 니켈 회수율을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 황산과 염산이 가지는 화학 당량비의 차이만 있을 뿐, 황산을 사용하는 경우에도 염산을 사용한 경우와 동일한 작용을 하기 때문에 동일한 효과를 얻을 수 있는 것이다.

[187] 상기와 같은 결과로부터, 니켈 함량이 적은 환원된 니켈 철 함유 시료로부터 산

처리 시 Fe가 과도하게 용해되지 않도록 산 처리 용액 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 산 몰수의 비를 산 용해를 위한 당량비보다 적게 투입하면, 즉, 염산의 경우 0.5-1.5, 황산의 경우 0.25-0.75의 몰수비로 투입하면, 산 용해 반응 후 Fe만 침출되고, 남은 Fe가 니켈이온의 치환 석출반응을 일으켜 Ni을 석출시킴으로써 니켈을 농축시킬 수 있다.

[188]

[189] 실시예 3

[190] 상기 발명에 6의 산 처리 용액으로부터 철 함유 용액을 제거한 후 남은 페로니켈 농축물에 1:2의 중량비로 물을 가하여 슬러리화하였다.

[191] 실시예 2와 동일한 방법으로 얻어진 리모나이트 환원 시료를 제조하고, 이 환원 시료 180에 1:2의 중량비로 물을 가하여 환원 시료가 산화되지 않도록 하였다.

[192] 상기 페로니켈 농축물의 슬러리와 상기 환원 시료의 슬러리를 혼합하고, 상기 혼합 슬러리 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 1몰배의 12% 농도의 염산을 투입하여 산 처리하였다.

[193] 이에 의해 얻어진 산 처리 용액으로부터 침출된 철 이온과 석출된 페로니켈 금속을 분리 여과하여 철 함유 용액을 제거하여 2차 농축된 페로니켈 농축물을 얻었다(발명에 8).

[194] 발명에 8에서 얻어진 2차 농축된 페로니켈 농축물을 상기 발명에 8과 같은 방법으로 페로니켈을 농축하여 3차 및 4차 농축된 페로니켈 농축물을 얻었다(발명에 9 및 10).

[195]

[196] 표 4

[Table 4]

	광석투입량	농축 차수	산 종류	산투입비	Ni 회수율
발명 예 8	180/2 +180	2차	염산	1	99%
발명 예 9	(180+180/2)/2+180	3차	염산	1	98%
발명 예 10	((180+180/2)+180)/2+180	4차	염산	1	97%

[197]

[198] 발명에 10에 따른 4차 농축한 페로니켈 농축물에 포함된 니켈 함량을 ICP로 조사하였는바, 니켈 함량이 6.5중량%였다. 이는 리모나이트의 환원 시료에 대비하여 3배 이상으로 농축되었음을 알 수 있다. 이론적인 니켈의 농축량은 12% 이상이어야 하나, 니켈의 농축이 그보다 작은 이유는 니켈 외에 산 불용성 물질인 SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃가 니켈 농축물과 함께 농축되기 때문이다.

[199]

[200] 실시예 4

[201] 실시예 2의 산 처리 용액으로부터 제거되는 철 함유 용액에 소석회를 가하여 용액의 pH를 10으로 조절 한 후, 공기를 불어 넣어 산화시켰는바, 철 화합물이 얻어졌다.

[202] 상기 얻어진 철 화합물을 XRD 분석을 행하였는바, 마그네타이트임을 확인하였으며, Fe 농도가 65% 이상으로, 탄소강 원료로 사용하기에 적합하였다.

[203]

청구범위

- [청구항 1] 니켈 철 함유 원료를 환원한 후 물을 가하여 슬러리화하는 슬러리화 단계;
상기 슬러리에 상기 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.5-1.5배 몰수의 염산 또는 0.25-0.75배 몰수의 황산을 투입하여 환원된 상기 니켈 철 함유 원료를 산으로 처리하는 산 처리 단계;
및
상기 산 처리 용액 내에 환원된 니켈 철 함유 원료를 혼합하는 단계를 포함하되,
상기 환원된 니켈 철 함유 원료는 상기 산 용액 내에 니켈이 5g/l 미만 용해되어 있는 경우에는 상기 용액 내의 전체 니켈 몰수에 대하여 5배 초과 10배 이하 몰수의 금속 철을 갖는 것이며, 상기 산 용액 내에 니켈이 5g/l 이상 용해되어 있는 경우에는 상기 용액 내의 전체 니켈 몰수에 대하여 2.5배 이상 5배 이하 몰수의 금속 철을 갖는 것임을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈을 농축하는 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 고형분 슬러리에 혼합되는 환원된 니켈 철 함유 원료는 리모나이트 광석을 환원한 것임을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 3] 니켈 철 함유 원료를 환원한 후 물을 가하여 슬러리화하는 슬러리화 단계;
상기 슬러리화 단계에서 얻어진 환원된 니켈 철 함유 원료의 슬러리에 상기 환원된 니켈 철 함유 원료 내의 (Fe+Ni) 몰수에 대한 0.5-1.5배 몰수의 염산 또는 0.25-0.75배의 황산을 투입하여 페로니켈 석출 및 철 침출 반응을 동시에 일으키는 산 처리단계; 및
상기 산 처리단계에서 얻어진 용액으로부터 페로니켈을 포함하는 고형분을 여과 분리하여 철 함유 용액을 제거하는 여과 분리단계를 포함하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서, 상기 여과 분리단계의 페로니켈을 포함하는 고형분을 슬러리화하여 상기 환원된 니켈 철 함유 원료와 혼합하여 슬러리화하고, 상기 산 처리단계 및 여과 분리단계를 수행하여 페로니켈을 농축하는 농축단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서, 상기 농축단계는 페로니켈 농축물의 고형분 중량에 대하여 니켈의 농도가 5-20중량%일 때까지 반복하여

- 수행하는 것임을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 6] 제 3항에 있어서, 상기 산은 페로니켈 석출 및 철 침출 반응 후의 최종 pH가 1-6이 되도록 투입하는 것을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 7] 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니켈 함유 원료는 니켈 광석을 건조하고, 1mm 이하의 입자사이즈로 분쇄하고, 그리고 250-850°C에서 소성하여 얻어진 것임을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 8] 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 환원은 수소 함유 가스를 환원가스로 사용하여 니켈 철 함유 원료를 550-950°C의 온도에서 환원하는 것임을 특징으로 하는 니켈 철 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서, 상기 수소 함유가스는 수소만을 포함하는 가스이거나, 또는 질소와 수소의 혼합 가스인 것을 특징으로 하는 니켈 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 10] 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈 농축물에 포함된 니켈의 함량이 페로니켈 농축물의 고형분 중량의 5-20중량%일 때, 수세 여과한 후 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 함유 원료로부터 니켈 농축물을 회수하는 방법.
- [청구항 11] 제 10항의 방법으로 회수된 니켈 농축물을 산으로 용해하여 니켈을 침출한 후 여과함으로써 고농도 니켈 용액을 얻는 단계; 및 상기 고농도 니켈 용액으로부터 철을 제거하는 단계를 포함하는 니켈 함유 원료로부터 고순도 니켈을 회수하는 방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서, 상기 산은 염산이며, 상기 니켈 농축물 중의 (Fe+Ni) 몰수의 2-4배의 몰수로 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 니켈을 회수하는 방법.
- [청구항 13] 제 11항에 있어서, 상기 산은 황산이며, 상기 니켈 농축물 중의 (Fe+Ni) 몰수의 1-2배의 몰수로 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 니켈을 회수하는 방법.
- [청구항 14] 제 11항에 있어서, 상기 철을 제거하는 단계는 상기 고농도 니켈 용액의 pH를 2.5-5.5의 범위로 조절하면서 산소 함유 가스를 취입하여 수산화철을 생성시키고, 생성된 수산화철을 여과하거나, 또는 용매 추출법에 의해 행하는 것임을 특징으로 하는 고순도 니켈을 회수하는 방법.
- [청구항 15] 제 3항의 상기 여과 분리단계에서 제거되는 철 함유 용액에 알칼리 성분을 첨가하여 용액의 pH가 9.5 내지 10.5로 조절하고, 산소 함유 가스를 취입하여 산화시켜 마그네타이트를 생성하는 것을

특징으로 하는 철 함유 용액의 재활용 방법.