(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0093515
(43) 공개일자 2020년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/44 (2006.01) *C01B 7/03* (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01) *C22B 1/00* (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01) *C25C 1/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 3/44 (2013.01)
C01B 7/035 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7003624
(22) 출원일자(국제) 2018년06월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월06일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050799
(87) 국제공개번호 WO 2019/006545
국제공개일자 2019년01월10일
(30) 우선권주장
62/529,571 2017년07월07일 미국(US)

(71) 출원인
9203-5468 퀘벡 인코포레이티드 디비에이 엔엠알360
캐나다, 퀘벡, 에이치3제트 0에이2, 웨스트마운트, 뤼 생트-카트린 웨스트, 159-4148
(72) 발명자
해리스 브린
캐나다, 온타리오 케이0씨 1에이0, 알렉산드리아, 3312 도르니 로드
화이트 칼
캐나다, 퀘백 에이치4에스 1에스5, 생-로랑, 5850 티멘스 블러바드
(74) 대리인
특허법인한얼

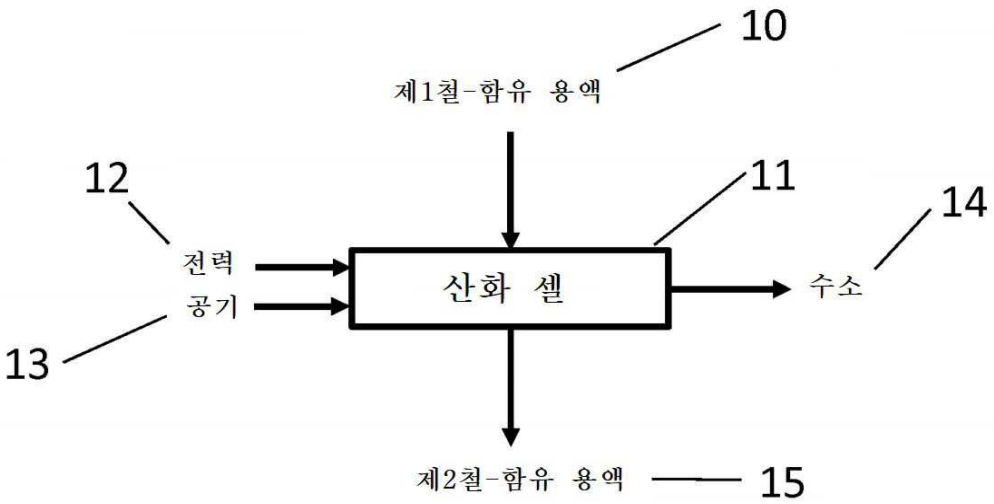
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **금속 및 염산의 분리를 위한 금속 염화물의 산화 및 수열 분해 방법**

(57) 요 약

금속 염화물의 산화 및 열분해를 위한 방법으로서, 가치 있는 금속, 예컨대, 구리 및 니켈로부터 방해 원소, 예컨대, 철 및 알루미늄의 효율적이고 효과적인 분리를 유도하는 방법이 개시된다. 첫 번째 예에서, 특히, 철의 산화는 전해 반응기에서 수행되고, 여기에서, 제1철이 제2철로 산화된다. 두 번째 구현예에서, 산화된 용액이 수열 분해기 반응기에서 처리되고, 여기에서, 분해 가능한 3가 금속 염화물이 산화물을 형성시키고, 2가 금속 염화물이 염기성 염화물을 형성시킨다. 후자는 묽은 염산에 가용성이고, 수열 고형물로부터 선택적으로 재용해되어서, 깨끗한 분리를 수행할 수 있다. 염산이 수열 반응기로부터 회수된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 49/06 (2013.01)
C22B 1/00 (2013.01)
C22B 3/22 (2013.01)
C25C 1/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

염산의 동시 회수와 함께, 염화물 용액 중의 베이스 금속(base metal)으로부터 방해 원소(nuisance element), 예컨대, 철 및 알루미늄을 분리하는 방법으로서,

i. 염화물 용액 중의 제1철의 산화 및 염산의 회수를 위한 공정,

ii. 애노드 및 캐소드를 갖는 반응기 내로의 염화제1철 및 염산을 함유하는 용액의 공급,

iii. 제1철과 즉시 반응하여 그것을 제2철로 산화시키는, 반응성 1원자 염소를 형성시키는 염산의 산화를 유발시키기 위한 전류의 인가,

iv. 그렇게 형성된 염화제2철-함유 용액에 함유된 금속 염화물의 수열 분해(hydrothermal decompostion)를 수행하여 염산을 발생시키고 금속 산화물과 염기성 염화물의 혼합물을 형성시키기 위한 상기 용액의 가열,

v. 염기성 금속 염화물이 재용해되는, 묽은 염산 중의 그렇게 형성된 분해 슬러리의 켄칭(quenching),

vi. 금속 산화물의 회수를 위한 켄치 슬러리(quench slurry)의 고체-액체 분리를 포함하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

단계(ii)에서, 염산에 대한 제1철의 몰 비가 ≥1인 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

pH ≤ 2.0를 유지시켜서 후속 제2철 가수분해를 방지하기에 충분히 과량의 염산이 존재하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

단계(iii)에서, 잔류 제1철 농도가 0.5-5.0 g/L, 바람직하게는 0.5-1.0 g/L의 범위에서 유지되는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

단계(ii)에서, 공급 온도가 주위 온도로부터 비점까지일 수 있는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

단계(iii)에서, 전류 밀도가 50-500 A/m^2, 바람직하게는 300-350 A/m^2인 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 제2철 용액이 180-190℃의 온도에서 액체로 유지되는 금속 염화물을 또한 함유하는 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

금속 염화물이 마그네슘인 방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

금속 염화물이 칼슘인 방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

금속 염화물이 아연인 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 용액이 알루미늄, 코발트, 니켈, 구리, 납, 망간, 티타늄, 바나듐 중 하나, 어떠한 것 또는 이들 모두를 또한 함유하는 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 온도가 180-190℃로 상승되는 방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 3가 및 그 초과의 원자가의 금속이 묽은 염산에 불용성인, 이들의 산화물을 형성시키는, 예를 들어, 철이 헤마타이트를 형성시키고, 알루미늄이 알루미나를 형성시키는 방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 2가 금속이 묽은 염산에 용이하게 용해되는, 이들의 염기성 금속 염화물을 형성시키는 방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 알칼리 금속 염화물 및 염화칼슘이 염화물로서 유지되는 방법.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 염산이 공정 내에서 응축되고 재사용되는 방법.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

단계(iv)에서, 반응이 더 이상의 HCl 가스가 방출되지 않음을 나타내는 완료까지 진행되는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 베이스 금속(base metal) 및 제1철의 산화를 위한 방법 및 금속 및 염산의 분리 및 회수를 위한 공정에 관한 것이다. 더욱 특히, 그러한 공정은 염화제1철의 산화, 베이스 금속으로부터 철의 분리, 및 염산의 회수

에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 설파이드 및 옥사이드 광석, 농축물 및 중간체로부터 금속, 예컨대, 아연, 니켈, 구리, 코발트, 납, 알루미늄, 티타늄, 및 마그네슘을 회수하기 위한 염화물-기반 습식야금 기술(hydrometallurgical technique)을 사용하는 많은 명확한 화학적 이점에도 불구하고, 금속 추출 산업은 염화물 공정을 수용하는 것을 꺼려했다. 이에 대한 이유는 주로 경제성인데, 그 이유는 염산이 이의 황산 대응물보다 등가 수소 이온 기준으로 3 내지 4배 만큼 훨씬 더 비싸고, 그에 따라서, 공정 플로우시트(process flowsheet)에서 회수되고 재사용되어야 하기 때문이다. 또한 환경적 요소도 있는데, 통상의 대기 염화물 공정으로부터의 철 잔류물은 설페이트 공정으로부터의 이들의 대응물보다 취급 및 처리하기에 더욱 어려운 경향이 있기 때문이다.

[0003] 그러나, 이러한 맥락에서, 대부분의 베이스 금속 염화물은 일반적으로, 특히, 더 높은 온도(>100℃)에서, 가수분해되어 산화물 또는 수산화물을 형성시키고 염화물 이온을 방출시켜서 잠재적으로 회수 가능하게 하기에, 상응하는 설페이트보다 훨씬 더 쉽다.

[0004] 염화물-기반 침출 시스템은 공격적이어서, 공급 재료 내의 실질적으로 모든 금속이 용해되게 한다. 이는 특히, 어떠한 공정의 일차 표적인 가치 있는 금속보다 훨씬 더 높은 농도로 공정 용액에 일반적으로 존재하는, 습식야금 공정(hydrometallurgical process)에서 주요 문제인 그리고 항상 그러한 문제였던, 철의 경우에 그러하다. 더욱이, 철은 일반적으로 산화된 형태와 환원된 형태 둘 모두로 존재하고, 매우 드물게, 그것은 그것의 제2철 형태(더 높은 산화 상태 및 덜 안정한 형태)로 단독으로 존재한다.

[0005] 따라서, 대부분의 공정의 첫 번째 목적은 표적 금속을 회수하기 전에 철을 회수하는 것이다. 문헌[A.J. Monhemius, in an article entitled Precipitation Diagrams for Metal Hydroxides, Sulphides, Arsenates and Phosphates, published in Transactions of IMM, Volume 86, Section C, December 1977, p. C202]은 다양한 금속 하이드록사이드의 이론적인 침전 순서를 보고하였다. 이는, M이 원자가 n+의 어떠한 금속인 하기 반응식을 이용하는 금속 하이드록사이드의 용해도곱(K_{sp}) 및 물의 해리 상수(K_w)를 기반으로 한다:

[0006] $$pH = (\log K_{sp} - n \log K_w - \log[M^{n+}])/n \quad (1)$$

[0007] 이러한 분석으로부터, 3가 및 4가 금속은 최저 pH에서 침전된 반면에, 마그네슘 및 특히 칼슘은 가수분해되기에 가장 어렵다는 것이 측정되었다.

[0008] 대기 공정에서, 염기, 예컨대, 가성 소다, 마그네시아 또는 석회(lime)가 첨가되는 경우에, 철이 일반적으로 옥시-하이드록사이드로서 침전되는데, 그 이유는 물 자체가 가수분해를 촉진하기에 충분히 활성이지 않기 때문이다. 흔히, 소량의 구리가 제2철로의 제1철의 산화에서 촉매로서 작용하도록 첨가된다. 염화물-기반 용액 중의 철을 제어하는 한 가지 방법은, 문헌[D. Filippou and Y. Choi, A Contribution to the Study of Iron Removal From Chloride Leach Solutions, in *Chloride Metallurgy 2002 Volume 2*, (E. Peek and G. van Weert, Editors), Proceedings of the 32nd Annual CEVI Hydrometallurgical Conference, CEVI, Montreal (2002), p. 729]에 기재된 바와 같이, FeOOH, 즉 β-FeOOH(아카가나이트; agataneite) 또는 α-FeOOH(괴타이트; goethite) 중 하나를 형성시키는 것이다. 이러한 접근법은 일정 정도로 제어된 과포화 침전 기술을 기반으로 하고, 문헌[R. Raudsepp and M.J.V. Beattie, Iron Control in Chloride Systems, in *Iron Control in Hydrometallurgy* (J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius, Editors), Proceedings of 16th Annual CEVI Hydrometallurgical Meeting, Toronto, October 1986, CEVI Montreal (1996), p. 163]에 기재된 바와 같은, 예를 들어, 이들의 염화물 구리 공정에서 Great Central Mines에 의해서 제안된 터보폭기 공정(turboaeration process)보다 더 효율적이다. 그러나, 아카가나이트를 형성시키는 주요 단점은 염화물의 손실인데, 그 이유는 아카가나이트 침전물이 염화물을 최대 7%까지 함유할 수 있기 때문이다.

[0009] 더 높은 온도, 더 높은 압력 공정에서, 물은 충분히 활성이 되며, 철이 그의 산화물, 즉, 불순물 헤마타이트로서 침전될 수 있다. 그러나, 전형적인 수용액에서, 값비싼 오토클레이브 압력 용기(autoclave pressure vessel)가 이를 달성시키기 위해서 요구되고, 상응하는 염화물이 염산으로서 회수될 수 없다.

[0010] 염화물 공정액으로부터 철을 제거하는 것과 관련된 두 가지의 근본적인 문제가 있다. 첫 번째는, Monhemius에 의해서 상기 개괄된 시퀀스(sequence) 후에, 어떠한 제1철이, 가수분해가 수행되기 전에, 제2철로 산화되는 것이 필요하다는 것이다. 두 번째는 철과 관련된 염화물 성분(및 다른 베이스 금속 염화물)이, 가성 소다 또는 석

회-유도된 가수분해에 의한 경우와 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염화물이 아니라 염산으로서 유용한 형태로 회수될 필요가 있다는 것이다. 대부분의 금속 염화물 침출 용액은, 맥석 금속(gangue metal), 예컨대, 알루미늄, 마그네슘 및 칼슘과 함께, 철과 가치 있는 금속(value metal), 예컨대, 니켈, 코발트, 구리, 아연 및 납의 조합물이다.

[0011] 소량의 스틸 합금(steel alloy), 예컨대, 망간, 바나듐 및 니켈을 함유하는 염화제1철 용액이 스틸 피클링 라인(steel pickling line)의 주요 부산물(폐 피클액(waste pickle liquor: WPL)으로 일반적으로 일컬어짐)이다. 이러한 용액은 일반적으로는 열가수분해로 일컬어지는 공정에 의해서 처리되며, 여기에서, 그러한 용액은 700-900℃에서 고온 연소 가스 내로 주입되어 제2철로의 제1철의 동시 산화 및 염산을 회수하고 철 산화물 생성물을 생성시키는 후속 분해를 유발시킨다. 이러한 공정으로부터 회수된 염산의 농도는 18%로 제한되는데, 그 이유는 오프 가스(off-gas)가 물 중에서 켄칭(quenching)되어야 하고, 이러한 방법을 사용하여, 물 중의 염산의 공비 농도, 20.4%를 초과하는 것이 불가능하기 때문이다.

[0012] 열가수분해는 우세하게 염화제1철 용액으로 제한되며, 이는 철이 제2철 형태인 경우에 매우 효과적이지 못하다. 그것은 또한 차별성이 없는데, 그 이유는 용액 중의 어떠한 다른 가수분해 가능한 금속, 예컨대, 알루미늄, 마그네슘, 니켈, 코발트 및 망간이 또한 이들의 각각의 산화물로 전환될 것이기 때문이다. 비-가수분해 가능한 금속, 예컨대, 칼슘, 나트륨 및 칼륨은 미반응 염화물로서 고형물로 간단히 보고된다. 염화아연은 특별한 경우이며, 염화아연으로 인해 이러한 기술에 의해서 처리 가능하지 않은 아연을 함유한 용액은 매우 끈적거리게 되고 반응기 내의 노즐 및 밸브를 막는다. 열가수분해 고형물로부터의 관련된 금속의 회수는 이들의 내화 특성으로 인해서 어렵다. 결국, 강철 산업으로부터의 다른 피클액(pickle liquor), ZPL, 아연 피클액 용액은 일반적으로는 딥 웰(deep well)에 처리된다. 현재, ZPL을 처리하기 위한 어떠한 상업적으로 실행 가능한 공정은 없다.

[0013] Kovacs에게 허여된 미국특허 제3,682,592호는 폐 염산 스틸 밀 피클액(waste hydrochloric acid steel mill pickle liquor: WPL)으로부터 HCl 가스 및 산화제2철을 회수하기 위한 공정인 PORI 공정을 기재하고 있다. WPL은 전형적으로는 물, 18 내지 25 중량%의 염화제1철($FeCl_2$), 1 중량% 미만의 염화제2철 ($FeCl_3$), 소량의 유리 염산 및 소량의 유기 억제제를 함유한다. Kovacs의 공정은 두 단계, 즉, 제1 산화 단계 및 제2 열적 가수분해 단계를 포함한다. 제1 산화 단계 동안에, WPL 중의 염화제1철은 유리 산소(free oxygen)를 사용하여 산화되어 산화제2철과, 염화제2철을 함유한 수용액을 얻는다. 본 단계에서 염산이 유리되지 않는다. 제1 산화 단계는 압력(바람직하게는, 100 p.s.i.g.)하에 그리고 승온(바람직하게는, 150℃)에서 수행되고, 그에 따라서, 오트클레이브(autoclave)를 필요로 한다.

[0014] 제2 단계 동안에, 생성되는 염화제2철 용액은 가수분해되어 산화제2철과 HCl 가스를 생성시키며, HCl 가스는 염산으로써 회수된다. 더욱 특히, 생성되는 용액은 대기압 하에 175-180℃까지 가열되고, 가수분해는 첨가되는 새로운 염화제2철 중의 물에 의해서 수행된다. HCl은 >99% 회수율로 30%의 농도로 스트리핑되고, 우수한 품질의 헤마타이트가 생성된다.

[0015] 염산 및 헤마타이트의 회수가 이러한 공정을 이용하여 달성될 수 있는 반면에, 이의 적용은 단지 염화제1철/염화제2철을 함유하는 액으로 제한되는 경향이 있다. 다른 금속 염화물이 망간과 니켈이 흔히 발생하는 항상 스틸 피클링의 경우인 용액에 존재하는 경우에, 다른 금속의 농도가 증가함에 따라서 염화제2철 용액의 동결 또는 "드라잉-아웃(drying-out)" 온도가 떨어지기 시작한다는 것이 밝혀졌다. 밸런스가 염화제2철이면서, 다른 금속 염화물이 약 30% 농도에 도달하는 때에, Kovacs에 의해서 특정된 온도가 달성될 수 없는 반면에, 동시에 시스템 액체를 유지시키고, 반응이 중지되는 것이 밝혀졌다.

[0016] 오스트리아 비엔나의 SMS Siemag는 Kovacs의 것과 거의 동일한 공정을 기재하는 논문을 공개하였다. 그 논문 [Regeneracao Hidrotermica De Acido Um Modo Economico De Regenerar Liquidos De Decapagem E Produzir Oxidos Ferricos De Alta Qualidade, published in Portuguese by D. Vogel, et al.]은 Kovacs와 동일한 절차를 따른다. 더욱 최근에, SMS Siemag 공정을 기재한 특허 출원이 발명의 명칭 "Processing Method for Recovering Iron Oxide and Hydrochloric Acid"의 2009년 12월 23일자 국제특허출원 WO2009153321A1로 N. Takahashi 등에 의해서 공개되었다. 추가의 동일한 특허는 2004년 5월 13일에 공개된 발명의 명칭 "Process for the Recovery of Hydrochloric Acid from Iron Treatment with Hydrochloric Acid Waste Liquid"의 JP 2004-137118 A(일본어)로서 Kazuo Handa, Murakami KeiHiroshi, Nobuo Nonaka, 및 Takahashi ShinYoshimi에 의해서 공개된 특허이다.

[0017] 이들 공정에서, 신선한 수성 염화제2철이 주입되는 배쓰(bath)의 염화제2철이 65% 염화제2철 및 35% 물의 농도 주위에서 유지되어야 한다는 것이 특정화된다. 이는 명백하게는 철의 모두가 가수분해되지는 않고, 실질적인 양

이 65% 염화제2철의 이러한 액체 상에 잔류됨을 의미한다. 그에 따라서, 이는 상당한 비율의 염화물이 또한 회수되지 않고, 공정의 목적을 방해함을 나타낸다.

[0018] SMS Siemag는 본 특허를 기반으로 하여 공장을 건설하였지만, 그것은 작동하지 않았는데, 그 이유는 너무 많은 작동 상의 어려움이 있기 때문임을 발견하였다. 직면한 문제의 이유 및 유형이 논문[Herbert Weissenbaeck, Benedikt Nowak, Dieter Vogl and Horst Krenn, entitled Development of Chloride Based Metal Extraction Techniques: Advancements and Setbacks, published at ALTA Nickel -Cobalt-Copper Conference, Perth, WA, May 28, 2013]에 기재되었다. 특히, 공장은 처음에 잘 작동했지만, 그 후 상기 식별번호[0015]에 나타낸 동결 문제가 발생하기 시작했음이 밝혀졌다.

[0019] 본 출원인들은 발명의 명칭 "Process For the Recovery of Metals and Hydrochloric Acid"의 2013년 2월 28일자 미국특허출원 제2013/0052104 A1에서 제1철 산화 및 제2철 가수분해 둘 모두의 제한을 극복하기 위한 방법을 공개하였다. 산화는 135℃의 온도에서 공기 또는 산소를 신규 컬럼 반응기 내로 주입함으로써 수행되었다. 이러한 공정에서, 산소 첨가되어 일시적이기는 하지만 하이포클로라이트(hypochlorite) 화합물을 형성시킬 수 있는 어떠한 화합물로서 기재되는 매트릭스 용액이 사용된다. 매트릭스 용액은 두 가지 임무를 수행하는데, 첫 번째는 방금 언급된 하이포클로라이트 형성이고, 두 번째는 액체를 135-190℃의 온도 범위에 걸쳐서 유지시키는 것이다. 이는 중요한데, 그 이유는 철 산화물의 요망되는 형태인 헤마타이트가 저온에서 용이하게 형성되지 않는 반면에, 전구체, 즉, 염화제1철이 대략 109℃의 온도에서 건조한 상태로 증발되기 때문이다.

[0020] 그러나, 그후에, 컬럼 반응기는, 특히, 그를 통해서 송풍될 수 있는 가스의 부피에서, 일부 제한이 있다는 것이 발견되었다. 공기가 작은 반응기에서 사용될 수 있는 반면에, 표면적 대 부피 비가 훨씬 더 낮은 더 큰 반응기에서는 존재하는 질소의 부피가 그의 사용을 방해한다. 이들의 경우에, 반응물의 분출(blowout)이 발생하는 경향이 있다.

[0021] 두 번째 단점은 상기 언급된 하이포클로라이트의 형성이다. 이와 관련한 주요 문제는 칼슘이며, 이의 하이포클로라이트는 매우 일반적인 화학물질이다. 칼슘은 광물질 광석 및 농축물에 거의 보편적으로 존재하며, 그에 따라서, 어떠한 가공 용액에 거의 확실하게 존재할 것이다. 석고(gypsum) 또는 칼슘 설페이트의 다른 형태로서의 완전한(100%) 제거는 가능하지 않으며, 그에 따라서, 일부 칼슘이 항상 존재할 것이다. 칼슘 하이포클로라이트가 상기 온도 스펙트럼의 하단에서 형성되고 155-160℃에서 폭발적으로 분해되는 경향이 있다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 상당한 칼슘 농도가 축적되는 것을 허용한다면 시스템은 실용적이지 않으며, 이는 염화칼슘이 가수분해되지 않는 경우일 것이다.

[0022] 그러한 온도에서 산소를 사용하는 세 번째 단점은 Deacon 반응을 통한 원소 염소의 형성이다. 이러한 반응은, 산소를 사용하여 HCl과 반응시켜 물 및 염소를 형성시키는, 염소를 생성시키는 최초 방법이었다. 염소의 최대 300 mg/L까지의 적은 농도가 회수된 염산에서 발견되어, Deacon 반응이 발생함을 나타낸다.

[0023] 제2철 가수분해와 관련하여, 상기 인용된 미국 특허출원은 염화아연이 액체를 큰 온도 범위에 걸쳐서 유지시키고 더욱 중요하게는 불활성으로 유지시키는 이의 능력 때문에 이를 수행하기에 바람직한 매트릭스 용액이었음을 나타낸다. 그러나, 상기 출원이 출원된 이후에, 칼슘, 또한, 및/또는 마그네슘의 존재가 예상치 못한 결과를 초래한 것으로 밝혀졌다. 염화칼슘은 그 자체로 대략 185-190℃에서 건조한 상태로 증발되고, 염화마그네슘은 그 자체로 195-200℃에서 건조된 상태로 증발된다. 그러나, 둘 중 하나가 염화아연 중에 상당한 (>30%) 농도로 형성되는 것을 허용하면, 210℃ 초과의 온도에서, 시스템은 액체로 유지되고, 65% Zn의 분석을 갖는 백색 고형물이 형성되어, 아연 가수분해가 테트라 염기성 염화아연 ($Zn_5(OH)_8Cl_2$) 또는 아연 하이드록시 클로라이드 (ZnOHCl) 중 하나 또는 이들 둘의 조합물을 형성시키는 것으로 나타났다.

[0024] 상기 시스템, 및 또한 SMS Siemag 및 PORI의 것들의 추가의 단점은 반응의 명백한 종점이 없다는 것이다. 주지된 바와 같이, PORI 및 SMS Siemag 시스템은 65%의 잔류 염화제2철을 필요로 하여, 종점이 결코 달성될 수 없게 한다. 염화아연 매트릭스 시스템에 의해서, 항상 그리고 일정하게 매트릭스 자체로의 공급 용액의 일부 용해가 존재하여, 계속적으로 변화하는 조성을 생성시킨다. 여러가지 이차 반응기가 필요하고, 여기에서, 온도는 변화되고 추가의 스팀 주입이 잔류 금속을 회수하기 위해서 수행되었다. 그렇게 하여도, 완전한 회수는 가능하지 않은데, 그 이유는 항상 어떠한 잔류 용해성이 존재하기 때문이다.

[0025] 상기 내용을 고려하면, 제1철이 용이하게 산화될 수 있는 간단한 방법이 완전히 이해되지 않거나, 그러한 산화가 베이스 금속 염화물로부터의 철 및 다른 방해 염화물의 분리와 결부될 수 없고, 동시에 염산의 회수를 수행할 수 없음이 명백하다. 따라서, 모든 공정 조건하에 철 산화를 수행하고 염산 및 베이스 금속 둘 모두의 후속

회수를 가능하게 하는 명확한 방법이 요구되고 있다. 상기 내용을 고려하면, 오토클레이브 또는 대량의 산소 및/또는 공기의 사용 없이, 그리고, 더욱이 규모에 비례하여 수반되는 성향이 있는 헤마타이트의 중간체 형성 없이, 제1철을 산화시킬 수 있는 것이 유리할 것이다. 그렇게 하는 것은 염산의 회수에 훨씬 더 간단한 공정을 유도하고, 산화물로서 철의 완전한 회수를 초래하고, 베이스 금속으로부터의 철의 분리를 수행할 것이다.

발명의 내용

[0026] 본 발명의 광범위한 양태에 따르면, 더욱 가치 있는 베이스 금속으로부터 방해 원소, 예컨대, 철 및 알루미늄을 분리하기 위한, 그리고 어떠한 염화물-기반 공급 용액으로부터 염산을 회수하기 위한 공정이 개시된다. 그러한 용액은 어떠한 베이스 금속 또는 경금속-함유 재료를, 산 및 염화물을 포함하는 어떠한 릭시비안트(lixiviant)로, 그러나, 특히, 공정, 또는 WPL 또는 ZPL 내에서 생성되고 재사용되는 염산으로 처리함으로써 생성될 수 있었다. 이어서, 염화물 용액은 별도의 이산(discrete) 생성물로서 그로부터 염산 및 금속 산화물을 분리하고 회수하기 위해서 처리된다.

도면의 간단한 설명

[0027] 이제, 본 발명의 특정의 구현예를 예시 방식으로 나타내고 있는 첨부된 도면을 참조할 것이다.

도 1은 제1철의 산화를 위한 개략도를 나타내고 있다.

도 2는 금속 염화물의 수열(열수) 분해(hydrothermal decomposition) 및 염산의 회수를 위한 개략도를 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 구현예는 첨부된 도면과 함께 기재된 하기 상세한 설명을 참조로 하여 더욱 명확하게 이해될 것이다.

[0029] 본 발명의 광범위한 양태에 따르면, 제1철을 함유하는 염화물-기반 공급 용액으로부터 제1철을 산화시키고 염산을 회수하기 위해서 기재된 공정이 있다. 그러한 용액은 어떠한 베이스, 값비싼 금속 또는 경금속-함유 재료를, 산 및 염화물을 포함하는 어떠한 릭시비안트(lixiviant)로, 그러나, 특히, 공정 내에서 생성되고 재사용되거나, SPL 또는 ZPL로부터 유도되는 염산으로 처리함으로써 생성될 수 있었다. 설명은 산화를 필요로 하는 월등히 가장 일반적인 금속인 제1철을 참조하고 있지만, 원리와 실행은 산화를 필요로 하는 다른 금속, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 구리 또는 망간에 동일하게 적용된다는 것이 이해될 것이다.

[0030] 본 발명의 특정의 양태는, 오토클레이브를 사용할 의존성(recourse) 또는 유입 용액을 사전-증발시킬 필요 없이, 또는 산소 첨가되어 중간체 하이포클로라이트를 형성시켜야 하는 매트릭스를 사용할 필요 없이, 제1철 산화가 수행되는 것이다.

[0031] 염화제1철 용액은 그 자체로(즉, 다른 이온이 존재하지 않음) 대기 조건하에 120℃ 초과의 온도로 상승될 수 없어서, 산소 또는 공기에 의한 산화가 어렵고 매우 느리게 한다. 양호한 조건, 예컨대, 오토클레이브 하에도, 산소 또는 공기에 의한 산화는 철의 1/3이 헤마타이트 고형물로 전환되는 반응을 촉진한다. 그러한 고형물을 취급하는 것은, 특히, 상기 참조된 공보 중 SMS Siemag에 의해서 직면하는 것과 같은 밸브의 스케일링(scaling) 및 마모 면에서 문제가 될 수 있다. 특히, 니켈 라테라이트(nickel laterite) 산업에서의 헤마타이트는 스케일링을 유발하는 이의 경향에 대해서 잘 공지되어 있다.

[0032] 이러한 문제, 즉, 마모성 고형물의 형성과 함께, 사전-농축 또는 오토클레이브의 사용에 대한 필요를 피하기 위해서, 본 발명은 제1철 용액의 유리 염산이 (애노드(anode)에서) 전해 산화되어 원소 염소를 형성시킬 수 있다는 사실을 이용한다. 그러한 염소는, 그것이 형성되는 순간, 일원자 상태, 소위 "발생기(nascent)" 염소로 있음으로 인해서 매우 반응성이다. 간단한 형태로의 반응이 반응식(1)에 나타내어져 있다.

[0033] $2HCl \rightarrow Cl_2 + H_2$(1)

[0034] (캐소드(cathode)에서) 생성된 수소가 또한 반응성이며, 용액 중의 용존 산소와 자발적으로 반응하여 물을 형성시킨다. 대안적으로, 공기 스트림이 캐소드를 가로질러 송풍되어 수소를 제거하고 그것을 감극(depolarise)시킬 수 있다.

[0035] 반응성 염소는 제1철과 즉시 반응하여 반응식(2)에 따라서 제2철을 형성시킨다.

[0036] $2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$ (2)

[0037] 본 발명의 특정의 양태는, 이러한 경우에, 제1철의 산화가, 어떠한 헤마타이트 고형물의 형성 없이, 및 또한 어떠한 상승된 온도의 요구 없이, 동일반응계 내에서 수행된다는 것이다.

[0038] 그러나, 주의를 기울여야 하는데, 그 이유는 추가의 반응, 즉, 금속 철의 형성이, 반응식(3)에 나타낸 바와 같이, 캐소드에서 수행될 수 있기 때문이다.

[0039] $FeCl_2 \rightarrow Fe + Cl_2$ (3)

[0040] 금속 철의 형성은 두 가지 이유로 인해서 매우 바람직하지 않다. 즉, 금속 철은 캐소드를 도금하여, 캐소드의 효과를 저하시키고, 두 번째로, 금속 철은 반응식(1)에 비해서 매우 높은 전력 소모를 갖는다. 따라서, 용액 중의 제1철의 잔류 수준을 0.5-5.0 g/L, 최적으로는 0.5-1.5 g/L로 유지시키는 것이 필수적인 것으로 밝혀졌다.

[0041] 이러한 방식으로 제1철 산화를 수행하는 추가의 이점은, 오토클레이브에 의하든지 매트릭스의 사용에 의하든지, 현재의 공정에 의해서 요구되는 145-155℃ 온도 범위를 유지시키기 위해서 용액 조성을 조절할 어떠한 필요가 더 이상 없다는 것이다. 이는 추가로 스팀을 주입할 필요가 더 이상 요구되지 않고 공급 용액의 조성이 후속 가수분해 반응 전에 요구되는 HCl의 조성을 반응기로부터 직접 생성시키는 방식으로 조절될 수 있음을 의미한다. 달리 설명하면, 가수분해 반응에 요구되는 물의 양은 유입되는 공급 용액으로부터 전적으로 유래되며, 그에 따라서, 가수분해 반응을 위한 스팀을 주입할 필요가 발생하는 것이 제거된다.

[0042] 도 1을 참조하면, 약간의 제1철을 함유하는 공급 용액(10)은 전해 산화 반응기(11) 내로 공급된다. 공급 용액의 온도는, 그것을 생성시키는 공정 단계가 작동하는, 주위 온도로부터 비점까지일 수 있다. 그러나, 산화 반응은 발열반응이고, 일정한 상태의 조건 하에, 반응기의 온도는 공급 용액(10)의 초기 철 농도 및 온도에 따라서 100-160℃ 또는 그 초과에서 작동할 것이다. 형성된 제2철의 존재는 그러한 온도가 순수한 염화제1철 용액의 비점을 초과하는 것을 허용한다.

[0043] 조건은 용액이 유리 염산 대 제1철 ≥1 (즉, HCl/Fe(II) ≥1)의 몰 비율을 함유한다는 것이다. 이는 산화를 수행하기 위한 필요한 양의 염화물 이온을 공급하기 위해서 필요하다. 이상적으로는, 과량의 염산은 조기 제2철 가수분해를 방지하기 위해서 ≤2.0의 생성되는 염화제2철의 pH를 유지시키기에 충분한 5-25%일 것이다.

[0044] 어떠한 간단한 전해 전지(11)가 사용될 수 있지만, 바람직한 구성은, 형성된 어떠한 수소를 수집하기 위한 캐소드 컴파트먼트(cathodic compartment) 상에 헤더(header)를 갖는 양극성 셀(bipolar cell)의 구성이다.

[0045] 애노드 전류 밀도(12)는 50-500 A/m^2의 범위에 있어야 하고, 실질적인 값은 제1철 농도 및 요망되는 동력학(kinetics)에 좌우된다. 전형적으로는, 그러한 값은 300-350 A/m^2일 수 있다.

[0046] 수소(14)는 셀의 캐소드 컴파트먼트로부터 유리된다. 수소의 스트리핑(stripping)은 캐소드의 면을 가로질러서 헤더(header) 내로 송풍된 소량의 공기 스트림에 의해서 촉진될 수 있다. 일부 수소는 물을 형성시키기 위해서 용존 산소와 반응할 것이지만, 밸런스는 어떠한 통상의 수단, 예컨대, 팔라듐 금속에 의한 흡수에 의해서 수집될 수 있다. 공기의 우세한 목적은 캐소드를 감극시키고, 그에 따라서, 전력 소모를 저하시키는 것이다.

[0047] 산화된 용액(15)은 셀의 애노드 컴파트먼트로부터 배출된다.

[0048] 도 2를 참조하면, 산화된 금속 염화물 용액를 수열 분해시키기 위한 방법의 개략적인 대표도가 나타내어져 있다. 본 구현예에서, 공급 용액(20)은 라테라이트 또는 다금속 베이스 금속 설파이드 광석의 침출로부터 생성될 수 있는 것이다.

[0049] 공급 용액(20)은 온도가 170-200℃, 바람직하게는 175-185℃로 상승되는 수열 분해기 반응기(21) 내로 공급된다. 본 발명의 조건은 공급 용액이 마그네슘, 칼슘 또는 아연 중 하나, 이들 모두 또는 이들의 조합을 함유한다는 것이며, 그 이유는 이들 금속의 존재가 이들 조건 하에 분해되지 않고, 용액이 분해기에서 건조되는 것을 확실히 할 것이기 때문이다. 이들 금속은 적어도 10%, 및 바람직하게는 >30%의 전체 금속 농도를 포함해야 한다.

[0050] 수열 분해기 반응기(21)는 어떠한 진탕 용기일 수 있고, 바람직하게는 산-브릭(acid-brick)으로 라이닝되고 더욱 바람직하게는 용융된 알루미나로 라이닝된다. 특히, 반응기가 외부적으로 가열되는 경우에, 진탕이 벽 상의 스케일링을 방지하기 위해서 필요하다. 실시에서, 여러 반응기의 캐스케이드(cascade)가 이하 (4) 및 (5)의 반

응에 대한 충분한 채류 시간을 보장하여 완료에 도달하게 하는 것이 요구된다. 반응의 종점은 추가의 HCl 가스의 생성이 관찰되지 않는다는 것으로 간단히 측정된다. 이는, 배경 부분에서 논의된 공정들에 의해서 관찰되는 것과는 다른, 매우 간단하고 용이하게 관찰되는 종점이다.

[0051] 온도를 상승시키는 것은 금속 염화물의 열분해를 유발시킨다. 온도는 외부 열교환기를 통해서 열(22)에 의해서, 또는 스팀의 첨가에 의해서, 재킷 가열된 용기(jacketed heated vessel)에 의해서 상승될 수 있다. 금속 염화물이 분해됨에 따라서, HCl 증기(23)가 형성되고 어떠한 적합한 오프-가스 시스템에서 응축된다. HCl 증기의 농도는 유입되는 공급 용액(20)의 분해 가능한 금속 농도와 직접 비례한다. 하기 반응식은 철, 알루미늄(3가 금속), 구리 및 니켈(2가 금속)에 대한 반응을 나타낸다.

[0052] $2FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCl$ (4)

[0053] $2AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl$ (5)

[0054] $2CuCl_2 + 3H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \cdot Cu(OH)Cl + 3HCl$ (6)

[0055] $2NiCl_2 + 3H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 \cdot Ni(OH)Cl + 3HCl$ (7)

[0056] 이론적으로는, 식별번호[0005]에서 참조된 Monhemius에 의해서 나타낸 순서에 따라서 금속을 순서대로 선택적으로 분해시키는 것이 가능하다. 그러나, 실시상, 그렇게 하는 것이 어렵고, 그것이 필요하지도 않은데, 그 이유는 베이스 금속이 염기성 염화물을 형성시키고, 이들은 묽은 염산에 용이하게 재용해되기 때문이다.

[0057] 금속이 분해됨에 따라서, 비-반응성 금속 염화물(칼슘, 마그네슘 및 아연)가 조성물에서 증가하고, 반응기가 묽은 염산(25)을 함유하고 대기 조건에서 작동하는 켄칭 반응기(24)로 넘쳐 흐르게 한다. 염기성 염화물은 재용해되는 반면에, 금속 산화물은 그렇지 않고, 이러한 방식으로, 구리와 니켈이 철 및 알루미늄으로부터 효과적으로 분리되고, 관련된 염산이 재사용을 위해서 회수된다.

[0058] 묽은 염산의 농도는 베이스 금속을 재용해시키기에 충분하다. 분해되지 않은 배경 금속 염화물은 추가의 가공을 위해서 적합한 농도가 형성될 수 있다. 예를 들어, 마그네슘의 경우에, 이는 300-350 g/L $MgCl_2$일 수 있고, 염화아연의 경우, 200-250 g/L일 수 있다.

[0059] 켄치 반응기 슬러리(26)의 고체-액체 분리(27)는 어떠한 편리한 수단, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 응집 및 농화(thickening), 필터 프레스(filter press) 또는 진공 벨트 필터(vacuum belt filter)에 의해서 수행될 수 있다. 고형물(28)은 금속 산화물, 일차적으로, 이로 한정되는 것은 아니지만, 헤마타이트 및 알루미나의 혼합물이다. 용액(29)은 베이스 금속 및 비-분해 가능한 금속 염화물을 함유하고, 이는 별도의 금속의 회수를 위한 통상의 수단에 의해서 처리될 수 있다.

[0060] 이러한 방식으로 켄치 반응을 수행하는 것은 그에 따라서 PORI 및 SMS Siemag 공정에서 중요하고 결국에는 이들의 몰락을 초래하는 문제를 해결한다. 본 발명에서는, 고체-액체 분리가 주위 온도 및 대기 온도에서 수행되고, 이는 매우 간단하고 효과적인 작업인 반면에, 다른 공정에서는, 그것은, 특히, 관련된 다양한 밸브의 동결의 부수적인 가능성과 함께, 170-180℃에서 수행되어야 하고/그러했다.

[0061] 이러한 공정의 목적은 방해 원소, 예컨대, 철 및 알루미늄으로부터 가치 있는 금속, 예컨대, 니켈 및 코발트를 효과적 및 효율적으로 분리하고, 동시에 관련된 염산을 재사용을 위해서 회수하는 것이다.

[0062] 본 발명의 원리는 예시를 위해서 제공되는 하기 실시예에 의해서 예시되지만, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 취급되지 않아야 한다.

[0063] **실시예 1**

[0064] 염화제1철의 포화된 용액을 실온에서 제조하고 질소로 탈기시켰다. 탈기는 어떠한 공기 산화를 배제시키기 위해서 수행되었다. 200 mL의 용액을 티타늄 캐소드 및 그라파이트 애노드(graphite anode)를 함유하는 전해 전지에 넣었다. 300 A/m^2의 애노드 전류 밀도를 인가하였고, 제1철 농도를 적정(titration)을 통해서 모니터링하였다. 애노드로부터 염소 발생이 관찰되지 않았고, 용액은 신속하게 적색으로 변하였다. 탈기 때문에, 수소가 처음에 캐소드로부터 발생되는 것으로 관찰되었다. 제1철이 용액에서 관찰되는 한 수소 발생은 계속되었고, 용액에서 검출 가능한 제1철이 없을 때에 중단되었다. 동시에, 애노드에서의 염소 발생이 관찰되었으며, 시험이 중지된 후에, 얇은 철 호일 판이 캐소드 상에서 관찰되었다.

[0065] 이러한 시험은, 전해 산화가 진행되고, 금속 철의 도금을 방지하기 위해서 약간의 제1철을 용액 중에 유지시키는 것이 또한 필요함을 입증하고 있다.

[0066] **실시예 2**

[0067] 282 g/L 제2철, 10.5 g/L Al, 9.96 g/L Cu, 9.61 g/L Co, 9.96 g/L Ni 및 1 1.4 g/L Mg을 함유하는 용액을 110분의 기간 동안 177℃까지 가열하였다. 6M 농도의 염산을 회수하였다. 켄칭 후에, 64.4% Fe, 1.43% Al 및 0.05% Cu로 분석되는 고형물을 회수하였다. 다른 금속은 고형물에서 검출되지 않았다. 56%의 HCl 및 67.2%의 철을 회수하였다.

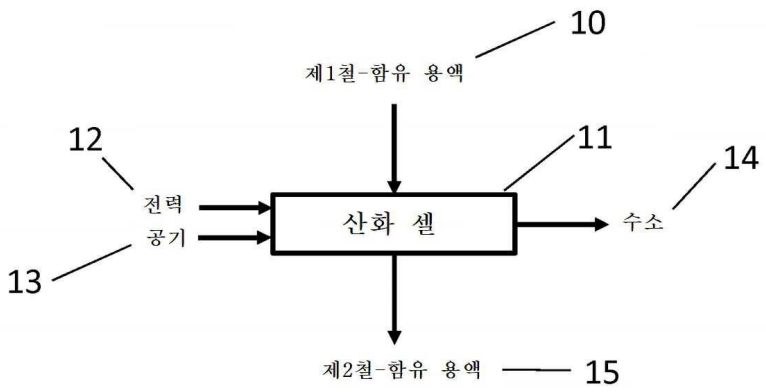
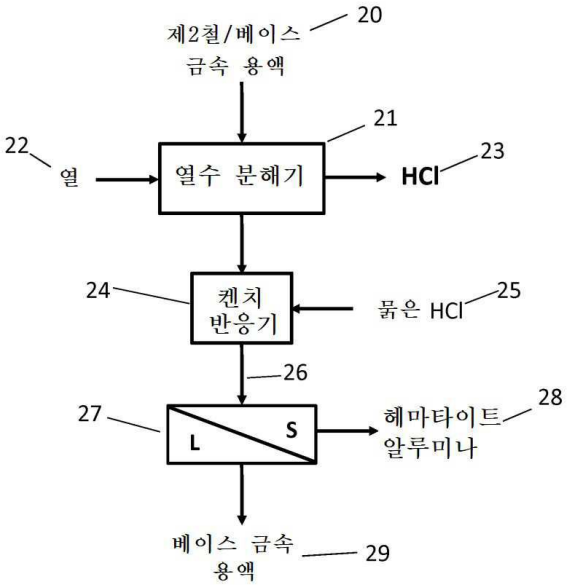
[0068] 이는 베이스 금속으로부터 철 및 알루미늄을 분리하고 동시에 염산을 회수하는 효율을 입증하고 있다.

[0069] **실시예 3**

[0070] 실시예 2에서의 것과 유사한 용액을 186℃의 온도로 가열하였지만, 648분 동안 반응시켰다. 이때, 고형물에 검출 가능한 베이스 금속이 없었으며, 고형물의 철 함량은 64.3%이었다. 100%의 HCl을 10.9M의 농도로 회수하였다.

도면

도면1



도면2