

요약

니켈 및/또는 코발트와 그 밖의 금속을 함유하는 광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법은 pH ≤2에서 광석이나 농축물을 가압하여 산성 침출하여, 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 액체를 얻는 단계; 약 pH 5-6에서 상기 액체를 일차 침전하여 니켈과 코발트를 제외한 금속을 함유하는 고형물과 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 용액을 얻는 단계; 및 약 pH 7-8에서 상기 용액을 이차 침전하여 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 고형물을 얻는 단계를 포함한다. 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 상기 고형물은 pH 6-8에서 암모늄 침출한 후, 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 침출액을 (Mg 이온의 존재 하에) 코발트 용매 추출한 다음에 니켈 용매 추출한다.

대표도

도 2

색인어

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 황화물 광석이나 황화물 농축물 또는 라테라이트(laterite)로부터 니켈, 코발트 및 기타 금속을 추출하기 위한 습식제련 처리에 관한 것이다.

배경기술

황화니켈 광석은 현재 다양한 방법으로 상업적인 응용 분야에서 처리되고 있다. 황화니켈 광석은 처리 방법의 첫 번째 단계는 부유선별법(flotation)을 이용한 물리적 농축화로서 초기에 0.5% 내지 2.0%인 니켈 함량을 니켈 농축 범위인 7% 내지 25%로 향상시키는 것이다. 이 농축물을 건식야금(제련)법으로 처리하여 니켈을 약 20% 내지 75% 함유하는 인공적인 고품위 아황산 생성물이나 니켈 매트(nickel matte)를 얻는다. 이후, 매트는 습식제련 처리하여 니켈 생성물을 만든다.

니켈 농축물의 건식제련 처리와 습식제련 처리의 혼용은 특히 습식제련 부분에서 수량이 변형되어 상업적으로 많이 개발되어 있다. 대부분의 방법들이 구리와 코발트 같은 관련 금속을 일부 회수한다. 또한, 백금과 팔라듐 같은 백금계 원소뿐만 아니라, 금이나 은과 같은 귀금속을 다음에 회수하기 위하여 이들을 함유하는 침출 잔류물을 생산하기도 한다.

니켈 매트를 처리하기 위한 습식제련 단계는 상당히 다양하지만, 종래의 상용 방법들은 모두 다음과 같은 한 가지 이상의 문제를 안고 있다:

- (i) 중화에 필요한 가성소다나 암모니아 같은 시약의 높은 가격.
- (ii) 시장에서 거래하기 어려운 황산암모늄이나 황산나트륨과 같은 다량의 부산물 생성.
- (iii) 공정 중의 큰 온도 변화로 인한 고에너지 비용.
- (iv) 자본 비용과 조작 비용을 상승시키는 복잡하고 값비싼 작업 공정도.

상기에 언급한 건식제련/습식제련 방식의 대안으로서, 용융제련을 하지 않고 농축물을 처리하는 건식제련 단계를 이용한 한 가지 공정이 있다. 이 공정은 암모니아 용액으로 가압 침출하는 단계를 포함한다. 이렇게 하여, 용융제련 공정과 관련한 대부분의 문제점을 해결할 수 있지만 종래의 습식제련 방식이 갖는 모든 단점을 그대로 포함하고 있고, 사실 최상의 건식제련/습식제련 방식 만큼 효과적이지 못하다.

본 발명은 황화물 광석으로부터 구리, 니켈, 코발트 및 기타 금속을 습식제련 추출하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 라테라이트로부터 니켈과 코발트를 습식제련 추출하는 방법을 제공한다.

중래의 라테라이트 습식제련 방법도 코발트의 회수가 잘 안되거나 비용이 많이 드는 등의 앞서 설명한 문제점을 갖고 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 라테라이트의 산성 침출을 통하여 얻은 액체로부터 저렴한 비용으로 코발트와 니켈을 많이 회수할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 의하면, 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법은 pH < 2에서 광석이나 농축물을 가압하여 산성 침출하여, 가압 산화 슬러리로부터 니켈과 코발트를 제외한 금속들과 함께 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 pH < 2의 액체를 얻는 단계; 약 pH 5-6에서 상기 액체를 일차 침전하여 니켈과 코발트를 제외한 금속을 함유하는 고형물과 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 용액을 얻는 단계; 및 약 pH 7-8에서 상기 용액을 이차 침전하여 니켈 및/또는 코발트를 함유하는 고형물과 니켈과 코발트가 제거된 액체를 얻는 단계를 포함한다.

본 발명의 그 밖의 목적과 이점은 아래에 설명한 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 보다 분명히 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1a 및 도 1b와 1B는 본 발명에 따른 습식제련 금속 추출을 설명하는 흐름도이다.

도 2는 니켈/코발트/구리 광석을 처리하기 위한 도 1a 및 도 1b의 공정을 상세히 설명하는 흐름도이다.

도 3은 도 2의 공정에서 구리 용매 추출 단계를 상세히 설명하는 흐름도이다.

도 4는 니켈/코발트 광석을 처리하기 위한 도 1a 및 도 1b의 공정을 상세히 설명하는 흐름도이다.

도 5는 라테라이트 광석을 처리하기 위한 도 1a 및 도 1b의 공정을 상세히 설명하는 흐름도이다.

실시예

본 발명에 따른 방법은 가압 산화(pressure oxidation) 중에 다량의 산을 생산하는 저품위의 즉, 철함량이 높은 황화물 광석 또는 황 농축물의 처리에 특히 적합하다. 황화물 광석은 니켈 및/또는 코발트를 함유하고 구리를 함유하거나 함유하지 않을 수 있고, 또는 니켈이나 코발트를 제외하고 구리만을 함유할 수 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 방법은 라테라이트 광석의 처리에도 적합하다.

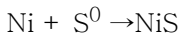
먼저 도 1a 및 도 1b의 참조 번호 30으로 나타낸 바와 같이, 광석 농축물을 분쇄하여 입도를 줄인다. 분쇄한 광석 농축물에 물을 가하여 슬러리를 만든다. 황화물 광석이나 황 농축물인 경우, 슬러리를 설페이트 이온(sulphate ion), 클로라이드 이온(chloride ion) 그리고, 바람직하게는, 구리 이온을 함유하는 산성 용액의 존재하에 오토클레이브에서 가압 산화(12)시킨다.

오토클레이브에 첨가되는 H₂SO₄의 양은 오토클레이브 내의 용액의 pH를 2 미만, 바람직하게는, 1.5 내지 1 미만이 되게 할 정도로 충분하다. 용액에서 염화물의 농축물은 약 8 내지 20 g/l, 바람직하게는, 12 g/l로 유지한다. 오토클레이브 내의 최고 온도는 약 120 °C 내지 약 175 °C, 바람직하게는, 약 120 °C 내지 약 160 °C로서 황원소의 녹는점보다 높다. 산소의 분압은 50 psig(445 kPa) 내지 100 psig(790 kPa)이고, 증기압과 산소분압을 합한 것이 약 100 내지 300 psig(790 내지 2170 kPa)가 된다. 그러나, 약 40 °C의 상대적으로 저온인 공급물을 공급받는 다수의 격실을 구비한 오토클레이브를 사용하고 연속 조작할 때, 한 개 또는 두 개의 제 1 격실의 온도는 온도가 가장 높은 격실보다 10 °C 내지 25 °C 낮다. 유지 시간은 온도에 반비례하며 약 0.5 내지 5.0 시간이다. 이 공정은 보통 오토클레이브에서 연속으로 수행하지만, 일괄적으로 수행할 수도 있다.

낮은 pH(예: pH 1.5 내지 1)에서, 니켈/코발트 및 존재한다면 구리와 아연과 같은 기타 금속은 가압 산화(12) 중에 역상으로 침출된다. 여과 후에는 고형물과 관련한 비말동반액체(飛沫同伴液體)가 남아 있지만, 이들 금속은 염기성 황산구리와 같은 염기성 고체염 형태로 고체상으로 침출되지 않는다.

가압 산화(12) 후, 여전히 낮은 pH 1.5 내지 1을 유지하는 슬러리는 약 90 °C 내지 100 °C 즉, 황원소의 녹는점보다 낮은 온도로 가능한 빨리 냉각된다. 이를 위해서는 슬러리를 플래시 탱크(22)로 배출하면 되고, 이 때에는 압력이 대기압으로 떨어진다.

빨리 냉각하는 이유 중의 하나는 반응 혼합물이 오토클레이브 내의 산소와 접촉하지 않을 때 다음의 역반응이 발생하는 것을 막기 위한 것이다:



이 반응은 구리에 대해서도 발생하는 것으로 알려져 있다. 금속이 가압 산화(12) 후에 남은 고체상으로 소실되는 것을 최소화하기 위해서는 이와 같은 역반응을 막는 것이 중요하다.

도 3과 도 4의 참조 번호 23으로 나타낸 바와 같이, 플래시 탱크(22)에서 증기가 방출된다. 이후, 시스템 내의 수분평형을 유지하기도 하는 냉각탑(도시되어 있지 않음)에서 슬러리를 증발 냉각하여 약 40 °C로 더 냉각시킨다. 냉각은 제 1 단계가 끝났을 때의 온도를 약 55 °C 내지 65 °C로 하여 두 단계로 수행된다. 냉각 단계를 수행하기 위해, 슬러리는 먼저 농축조(도시되어 있지 않음)를 통과한다. 농축조에서 흘러나오는 액상 오버플로는 냉각탑을 통과한 후, 액체와 재결합한다.

냉각된 슬러리는 이 실시예에서 역류 경사 분리(CCD) 영역을 포함하는 액상 분리(24) 단계를 거쳐 가압 산화 여과액(29)과, 대부분 적철광과 황원소로 이루어진 고형 잔류물(35)(가압 산화 여과 케이크)를 만들어낸다. 농축물이 귀금속을 함유하고 있다면, 고형 잔류물(35)에도 귀금속이 함유되어 있을 것이므로 고형 잔류물(35)를 부가 처리하여 배출하기 전에 귀금속을 추출한다.

가압 산화 여과액(29)은 구리 용매 추출을 거쳐 추출 잔류물 내의 구리이온 농도 $[\text{Cu}^{2+}]$ 를 가능한 한 많이, 바람직하게는 100 ppm 미만으로 줄인다. 도 2에 나타낸 바와 같이 원래의 농축물에 구리가 많이 포함되어 있을 경우에는, 용매 추출을 수행하여 불순물인 구리를 제거하거나 생성물인 구리를 제거한다.

최종 추출 잔류물의 구리 농도를 낮추기 위하여, 여과액(29)은 두 단계의 구리 용매 추출과 이들 사이의 중화 단계를 거친다.

가압 산화 여과액(29)을 일차 구리 용매 추출(50)하면 추출 잔류물(63)이 생긴다. 추출 잔류물(63)은 석회석으로 중화(64)시켜 pH를 약 pH 2로 높여서 참조 번호 65에 나타낸 바와 같이 분리되는 액체와 고체를 만든다. 액체는 이차 구리 용액 추출(51)하여 구리 농도가 약 100 ppm 이하인 추출 잔류물(67)을 얻는다. 추출 잔류물(67)은 참조 번호 69에 나타낸 바와 같이 약 pH 2에서 중화시킨 후, 고액 분리(71)하여 구리를 제거한 추출 잔류물(66)을 얻는다. 이 추출 잔류물(66)은 하기에 설명한 바와 같이 부가적으로 처리하여 니켈/코발트를 추출할 수 있다.

구리 용매 추출(50)(51)은 도 3과 도 4에 보다 상세히 설명되어 있다.

용매 추출(50)(51)로 각각 얻은 추출 용매(100)(101)를 합하여 물로 세척한 후(도시되어 있지 않음) 황산으로 역추출한다. 이렇게 해서 얻은 구리 용액(102)을 도 3과 같이 전해 추출(104)하여 구리 생성물(105)을 만든다. 역추출된 유기물(107)을 용매 추출(50)(51) 단계로 순환 처리한다.

또한 니켈/코발트/아연/철을 함유하는 산 용액으로부터 구리를 선택적으로 제거할 수 있는 적당한 구리 추출 용매를 사용할 수 있다. 이와 같은 적당한 구리 추출 용매로는 Henkel사에서 시판하는 LIX 84TM 또는 LIX 864TM 시약과 같은 히드록시옥심이나 이들 시약의 혼합물이다.

도 4의 공정에서와 같이 광석이나 농축물에 구리가 많이 존재하지 않는 경우에도, 예를 들어 5 내지 10 g/l의 구리 이온 농도에서 가압 산화(12)를 수행하는 것이 바람직하다. 구리 이온은 초기에 CuSO_4 나 CuCl_2 와 같은 구리염의 형태로 첨가할

수 있다. 그런 다음, 구리 용매 추출(50)(51)과 역추출(49)을 수행하지만 전해 추출(104)은 생략한다. 그리고 도 4의 참조 번호 106으로 나타낸 바와 같이, 역추출(49)로 얻은 구리 모액을 가압 산화(12) 단계로 순환 처리한다. 또는, 구리 농축물을 가압 산화(12) 단계에 첨가함으로써 용매 추출(50)(51)과 역추출(49) 후에 구리를 순환 처리하거나, 전해 추출하여 구리를 회수한다.

추출 잔류물(66)는 정제 단계(500)로 보내져서, 니켈과 코발트의 용매 추출과 전해 추출의 다음 공정 단계에서 문제를 일으키는 철, 아연 및 구리와 같은 원소가 없는 니켈/코발트 용액을 만든다. 추출 잔류물(66)에 적어도 0.2 g/l의 아연이 포함될 정도로 충분한 양의 아연이 농축물에 존재하는 경우, 추출 잔류물(66)를 아연 용매 추출(72)하여 정제(55) 단계로 보내지는 아연의 양을 줄이고 전해 추출(80)하고 아연 금속 생성물(82)을 생성하기 위한 농축 아연 용액을 얻는다.

정제 단계(500)는 소석회와 순환 처리된 Mg(OH)₂를 첨가하여 잔류하는 구리, 철 및 아연을 침전시키는 두 단계의 역류 경사 분리 단계이다.

보통, 정제 단계(500)로 공급되는 용액은 마그네슘과 망간을 포함하여 구리, 아연 및 철을 함유한다. 침전은 최종 pH가 약 5 내지 6일 때 수행하여, 이상적으로 용액 내에 약 1ppm 이하의 아연, 1ppm의 구리 및 1ppm의 철이 존재하도록 한다. pH는 pH를 너무 크게 하지 않고 고액 분리 단계를 두 단계의 역류 경사 분리 단계 사이에 침전을 수행함으로써 니켈과 코발트의 침전을 억제하도록 조절된다. 제 1 침전 단계는 pH를 약 3 내지 4로 낮추어서 수행한다. 제 2 고액 분리 단계에서 얻은 고형물을 제 1 침전 단계로 순환 처리하여 낮은 pH에서 가능한 한 많은 니켈/코발트를 용해시킨다. 재순환된 Mg(OH)₂는 pH 조절을 용이하게 하는 것으로 밝혀졌다.

정제 단계(500)에서 얻은 생성물을 고액 분리(502)시킨다. 특히 니켈/코발트 회수를 위하여 고체상에 포함된 구리, 철 및 아연 수산화물은 산 세척이나 침출(503)을 통하여 재처리된다. 산 처리(503)로 얻은 생성물은 고액 분리(505)하여 최소 금속 함량(0 < 0.1%)을 갖는 깨끗한 석고 생성물(84)을 남긴다. 니켈/코발트를 회수하고 철을 적철광으로 재침전시키기 위해서 고액 분리(505)로 얻은 액체를 가압 산화(12) 단계로 순환 처리한다.

정제 단계(500) 후, 용액 내의 니켈, 코발트 및 마그네슘의 농도는 농축물의 조성에 따라 다르다. 광물학에 의하면, 농축물에 포함된 대부분의 마그네슘이 가압 산화(12) 중에 침출될 수 있다. 그러므로, 20% 니켈과 5% 마그네슘을 함유하는 니켈/코발트 농축물의 경우, 정제(500) 후의 용액은 니켈과 마그네슘의 농도가 각각 약 30 g/l와 약 6 g/l가 된다. 라테라이트 광석의 경우 마그네슘 함량은 종류에 따라 더 크다.

고액 분리(502)로 얻은 용액은 소석회(Ca(OH)₂), 소다회(Na₂CO₃), 암모니아(NH₃) 또는 가성소다(NaOH)와 같은 적당한 중화제를 이용하여 니켈과 코발트를 수산화물과 탄산염으로 침전시키는 선택적인 침전 단계(506)를 거친다. 이 단계는 Mg(OH)₂의 침전을 최소화하면서 약 pH 7 내지 8인 상태에서 수행된다. 바람직한 중화제로는 반응에서 Na⁺과 NH₄⁺와 같은 새로운 양이온이 액체로 유입되지 않기 때문에 가격이 비교적 저렴한 소석회를 사용한다.

소석회(Ca(OH)₂)를 이용한 중화 반응



(석고)

이와 유사한 반응이 CoSO₄와 MgSO₄에도 발생하여 Co(OH)₂와 Mg(OH)₂를 각각 생성한다.

가성소다(NaOH)를 이용한 중화 반응



그러나, 후술하는 바와 같이, 니켈과 코발트의 분리를 용이하게 하기 위하여 침전 고형물에 존재하는 Mg의 양을 적게하는 것이 중요하다. 두 단계의 향류침전법은 (정제(500)에 사용된 것과 마찬가지로) 마그네슘이 과잉 침전되고 니켈/코발트가 제거된 용액으로 과잉 손실되는 것을 막는 데에 유리하다.

어떤 경우에는, 칼슘이 포함되지 않은 고품위의 니켈 침전물을 얻기 위해서는 고품 부산물(석고)을 생성하지 않는 가성소다나 암모니아를 이용한 침전이 유리하다.

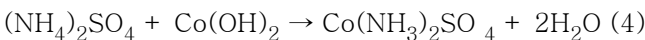
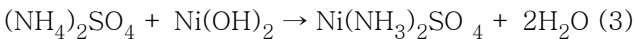
침전 단계(506)에서 얻은 생성물은 고액 분리(508)되고 신선한 물로 세척하여 고품물로부터 염화물을 가능한 한 많이 제거한다.

고액 분리(508)로 얻은 액체는 상기와 같은 이유로 약 pH 9-9.5의 높은 pH에서 소석회를 이용하여 침전시켜서(510) 필요하다면 부가적인 마그네슘 침전물을 얻는다. 이렇게 해서, 시스템에 마그네슘이 축적되는 것을 막는다. 침전 단계(510)에서 얻은 생성물은 고액 분리(512)한다. 분리(512)해서 얻은 고품물은 수산화마그네슘 부산물(514)이다. 앞서 언급한 바와 같이, 마그네슘 부산물(514)의 일부는 중화 단계(64)(69)와 함께 정제(500)에 사용하기 위하여 순환 처리된다. 분리(512)로 얻은 액체는 세척수로 순환 처리되어 고액 분리(65)(71)(502)에 사용되고, 과량의 액체는 참조 번호 73에 나타낸 바와 같이 버려지거나, 염화물 공급원으로서 가압 산화(12)로 순환 처리되어 물의 사용을 최소화한다.

분리 단계(508)에서 얻은 고품 수산화물 케이크는 니켈과 코발트를 함유하는 것으로서, 약 pH 6 내지 8, 바람직하게는 pH 7 내지 7.5에서 암모늄 용액으로 침출(518)되어 소량의, 일반적으로 0-10 g/l NH₃의 유리 암모니아(free ammonia)를 얻는다.

암모늄 용액은 황산 암모늄이나 탄산 암모늄일 수 있지만, 황산 암모늄은 pH가 낮기 때문에 용액에서 코발트와 니켈의 분리가 잘 되므로 더 유리하다. 그리고, 황산 암모늄은 암모니아(기체) 증기압이 더 낮고, 황산 암모늄을 이용한 니켈/코발트 추출이 더 유리하다. 본 발명의 실시예에서는 200 g/l의 황산 암모늄 용액을 사용한다.

침출(518) 중에, 가용 니켈 및 코발트 황산 디아민이 형성되는 다음 반응들이 일어난다:



고형물에 존재하는 마그네슘도 다음과 같이 용해된다:



침출(518)을 수행함에 있어서, 고품물에 포함된 니켈/코발트를 100% 침출하는 것이 아니라 약 90-99%만을 침출하기로 한다. 이는, 침출(518)이 약 pH 9의 높은 pH에서보다 낮은 pH에서 일어나도록 하기 위함이다. 높은 pH를 얻으려면 침출 물에 황산 암모늄과 함께 제 2 시약으로서 암모니아를 첨가해야 한다.

여기서 발생하는 다른 문제는, 공지된 또는 사용가능한 코발트 추출 용매가 상기 높은 pH에서는 효과적으로 작용하지 않는다는 사실이다. 추출 용매는 효과가 떨어지고 니켈에 대하여 선택적이지도 않다. 그 결과, 높은 pH에서는 코발트 추출보다 니켈 추출을 먼저 수행하여야 한다. 그런 다음, 후속으로 산과 같은 다른 시약을 첨가하여 pH를 낮추어야 한다. 이것은, 황산 암모늄 부산물을 생성하고 암모니아 시약을 소모하는 것을 의미한다. 또 다른 문제는, 니켈 용매 추출을 먼저 수행하기 위해서는 모든 코발트를 +3가의 산화 상태로 산화시켜서 코발트가 니켈에 의해 추출되는 것을 방지해야 한다는 것이다. 이 산화 반응은 정량적으로 실행하기 힘들다. 그러므로, 이는 공정을 복잡하게 한다. 니켈 추출을 수행한 다음에는 코발트를 Co³⁺에서 Co²⁺로 환원시켜야 하는데, 이 환원도 실행시키기 어렵다.

상기 어려움들을 피하기 위해서, 본 발명에 따른 방법은 약 pH 6-8, 바람직하게는 pH 7-8에서 침출(518)하는 것을 포함한다.

본 발명에 따른 방법의 다른 측면은 침출(518) 중에 용액에 존재하는 고품물의 백분율이 충분히 낮게 유지된다는 것이다. 고체 함량은 보통 10% 이하이지만 5%인 것이 바람직하다. 용액 내 니켈 농도는 약 5-20 g/l, 바람직하게는, 최대한 10 g/l로 유지된다. 이와 같은 조건에서 침출(518) 중에 니켈 회수가 잘 되는 것으로 밝혀졌다.

침출(518)에서 얻은 생성물은 고액 분리(522)된다.

고액 분리(522)에서 얻은 고체 생성물은 세척 단계(520)로 보내진다. 세척 단계(520)에서 고형물을 황산 암모늄 용액으로 세척한다. 여기서 사용되는 용액은 침출(518) 용액 농도의 약 10%인 약한 황산 암모늄 용액이다. 그 결과, 세척 단계(524)에서 고형물에서 비말동반된 황산 암모늄 용액을 세척하여 제거한다.

세척 단계(520)에서 얻은 생성물은 고액 분리(524)되고, 참조 번호 525로 나타낸 바와 같이 고형물을 물로 세척한다. 고액 분리(524)에서 나온 세척수와 액체는 증발기(539)를 통하여 침출(518) 단계로 순환 처리된다. 그러나, 유출액(533)이 존재하여, 상기에 언급한 바와 같이, 고액 분리(524)에서 얻은 액체의 일부는 침출(520) 단계로 순환 처리된다.

세척(525) 중에 첨가된 물을 보충하기 위해, 최종 추출 잔류물의 유출물이 니켈 용매 추출(538) 단계를 거친 강한 황산 암모늄 추출 잔류물(610)로 유입된다. 이를 위하여, 강한 황산 암모늄 회로는 약한 황산 암모늄 추출 잔류물에서 나온 잔류물 유출물을 보충하기 위한 증발기(539)를 포함한다. 임의의 형태인 적당한 상용 증발기인 증발기(539)는 물을 증발시켜 수분 함량을 낮추어 보다 농축된 용액을 생성한다. 참조 번호 541로 나타낸 바와 같이, 증기는 증발기(539)에 의해 배출된다.

분리(522) 단계에서 얻은 액체는 코발트 용매 추출(534) 단계를 거쳐 코발트가 함유된 추출 용매(600)와 추출 잔류물(602)을 만든다. 추출 잔류물(602)는 마그네슘 용매 추출(536) 단계를 거쳐 마그네슘과 함께 잔류 코발트를 회수한다. 이렇게 하여, 코발트와 마그네슘이 함유된 추출 용매(604)와 추출 잔류물(606)을 생산한다. 추출 잔류물(606)은 니켈 용매 추출(538)되어 니켈이 함유된 추출 용매(608)와 추출 잔류물(610)을 만든다.

코발트 용매 추출(534)과 마그네슘 용매 추출(536)은 모두 같은 종류의 추출 용매를 이용하여 조작하지만, 지적인 바와 같이 서로 별개의 유동물로 구성된다. 추출 용매 농도는 개별 유동물마다 다르다.

코발트 용매 추출과 마그네슘 용매 추출에 모두 적합한 것으로 밝혀진 추출 용매는 시아나미드사의 Cyanex 272TM과 같이 비스 2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀산으로 이루어진 유기 인산 추출 용매이다. 이 추출 용매는 마그네슘보다 코발트에 더 선택적이고, 니켈보다 마그네슘에 더 선택적이다. 코발트 용매 추출(534)에 사용되는 추출 용매의 양은 모든 가용 위치를 주로 코발트 이온으로 채우고 니켈의 추출을 방해하는 마그네슘 이온은 덜 채워지도록 제한된다. 마그네슘 용매 추출(536)에서 가용 위치는 주로 마그네슘 이온으로 채워지고 코발트 이온과 니켈이온은 소량 채워진다. 그런 다음, 마그네슘 모액을 Ni/Co 침전(506)(도시되어 있지 않음) 단계로 순환 처리하여 니켈 이온과 코발트 이온을 회수한다.

코발트 용매 추출(534)과 니켈 용매 추출(538)에서 니켈과 코발트를 잘 분리하려면, 용액에 존재하는 마그네슘 일부를 코발트 용매 추출(534) 단계로 공급하는 것이 바람직하다. 보통, 용액은 원래의 공급 농축물과 같이 코발트:니켈 비율은 동일하다(일반적으로 1:30). 그러므로, 10 g/l Ni과 0.33 g/l Co가 일반적이다.

코발트 용매 추출(534)에 보내지는 공급물에서 1:5 내지 5:1의 범위로 매우 크게 다를 수 있지만 마그네슘 농도를 코발트 농도와 거의 같게 하는 것이 바람직하다.

마그네슘이 존재하도록 하여 얻는 이점은 다음과 같다:

- (i) 코발트 용매 추출에서 추출되는 니켈의 양이 최소화되고,
- (ii) 코발트 추출 비율이 90% 이상으로 커지고,
- (iii) 코발트 생성물에서 Co:Ni > 1000:1의 높은 코발트:니켈 비율을 얻을 수 있다.

마그네슘이 존재하지 않으면 코발트 용매 추출에서 다음과 같은 몇 가지 문제가 발생한다:

- (i) 일부 니켈이 코발트와 함께 추출되거나,
- (ii) 코발트 추출이 불충분하게 이루어지거나,
- (iii) 코발트 생성물에서 코발트:니켈 비율이 너무 낮다.

마그네슘이 존재하면, 코발트 용매 추출(534) 단계에서 일부 코발트(즉, 5-10%)가 추출되지 않고 마그네슘 용매 추출(536) 단계에서 추출된다. 마그네슘 용매 추출(536)의 생성물은 다음과 같다:

(a) 약간의 마그네슘, 니켈 및 코발트를 함유하며 버려지지 않고 순환 처리되는, 역추출 단계에서 얻은 모액; 및

(b) 코발트 농도가 약 1 ppm으로 매우 낮아서, 후속의 니켈 용매 추출(538) 단계에서 니켈의 전해 추출(532)로 보내지는 니켈 모액(642) 내의 니켈:코발트 비율을 크게 하는 마그네슘 추출 잔류물(606). 그러므로 순수한 니켈 음극과 코발트 음극이 얻어진다.

코발트 용매 추출(534) 단계에 메타황산수소나트륨(sodium metabisulphate)과 같은 환원제를 첨가하여 코발트가 Co^{2+} 에서 Co^{3+} 로 산화되는 것을 방지한다. Co^{3+} 는 코발트 용매 추출(534) 단계에서는 추출되지 않고 니켈 용매 추출(538) 단계에서 존재한다.

Co^{2+} 에서 Co^{3+} 로 코발트의 산화 반응은 보통 희석제로 사용되는 등유의 산화에 촉매 작용을 하므로, 코발트 용매 추출(534) 단계에서 부틸히드록시톨루엔(BHT)과 같은 산화방지제를 Cyanex 272TM에 첨가함으로써 희석제가 카르복실산으로 산화되어 코발트 용매 추출(534)에서 니켈을 산화시키는 것을 방지한다.

코발트를 함유한 추출 용매(600)를 제어 역추출한다. 이는, 역추출 중에 pH를 조절함으로써 수행된다. 먼저, 참조 번호 612로 나타낸 바와 같이 추출 용매(600)를 pH 3.5에서 역추출하여 코발트를 제거하여 코발트 전해 추출(530) 단계로 보내질 모액(614)을 만든다. 이렇게 하여, 코발트 전해 추출을 효과적으로 진행시킬 수 있도록 원하는 pH의 모액을 만든다.

코발트는 코발트 음극으로 회수되고, 세척(616) 단계에서 코발트 금속 생성물(618)을 형성한다. 전해 추출(530)에서 얻은 소모된 전해액(620)은 역추출 용액으로서 코발트 역추출(612) 단계로 순환 처리된다.

코발트 역추출(612)로 얻은 코발트가 제거된 추출 용매(622)는 강산 역추출(624) 단계로 보내진다. 강산 역추출(624)에서, 추출 용매(622)로부터 코발트보다 더 많이 함유된 망간, 철, 아연 및 구리와 같은 불순물을 제거한다. 이 과정은 참조 번호 626으로 나타낸 바와 같이 역추출 후 얻은 수용액에 약 10 g/l의 유리산(H_2SO_4)이 남도록 산과 물을 첨가하여 수행한다. 이렇게 해서 얻은 역추출된 유기물(628)을 코발트 용매 추출(534) 단계로 순환 처리한다.

마그네슘 용매 추출(536) 후에 유기물(604)의 역추출(630)에서 염산(HCl)을 사용한다. 참조 번호 632로 나타낸 바와 같이 HCl과 물을 첨가한다. 이렇게 해서 얻은 역추출된 추출 용매(634)는 마그네슘 용매 추출(536) 단계로 순환 처리되고, 산과 불순물의 유동물(636)은 역추출(624)로 얻은 산과 불순물의 유동물(638)과 합쳐지고 강산 침출(503) 단계로 순환 처리된다.

코발트 용매 추출(534)로 얻은 추출 잔류물(602)은 여전히 마그네슘과 니켈을 비롯하여 칼슘과 같은 원소와 함께 약 10%의 코발트를 함유한다. 사실상, 칼슘 존재량은 코발트 존재량보다 크다. 마그네슘 용매 추출(536)에는 마그네슘과 함께 코발트의 제거를 돕기 위하여 과량의 추출 용매가 사용된다. 이렇게 하여 마그네슘 용매 추출(536) 단계에서 칼슘도 제거할 수 있다. 역추출(630)에서 H_2SO_4 대신에 HCl을 사용하면 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)의 생성을 피할 수 있다. 대신에, 염화물이 생성되어 전술한 것처럼 유동물(636)에서 산성 침출(503)로 순환 처리되고, 참조 번호 504로 나타낸 바와 같이 가압 산화(12)로 순환 처리된다. 이 과정은 가압 산화(12)에 염화물을 재순환하여 공급하는 주요 경로이다.

니켈 추출의 경우, 헨켈사의 LIX 84TM과 같은 히드록시옥심계 추출 용매가 적당하다.

니켈 용매 추출(538)로 얻은 유기물 추출 용매(608)는 참조 번호 640으로 나타낸 바와 같이 니켈 용매 추출에서 얻은 소모된 전해액을 이용하는 역추출 단계를 거치고, 니켈 전해 추출(532) 단계로 보내지는 모액(642)을 만든다. 소모된 전해액(644)은 역추출 용액으로서 역추출(640) 단계로 순환 처리된다. 니켈은 니켈 음극으로 회수되고, 세척(646) 단계를 거쳐 니켈 금속 생성물(648)을 형성한다.

역추출(640)은 둘 이상의 단계, 바람직하게는, 네 단계로 수행되어 역추출 추출 용매(650)의 니켈 농도를 줄이도록 한다. 역추출 추출 용매(650)는 니켈 용매 추출(538) 단계로 순환 처리되지만 유출액은 HCl을 이용한 이차 역추출(652) 단계로 보내진다. 이렇게 해서 얻은 역추출 유기물(654)도 니켈 용매 추출(538) 단계로 순환 처리되고, 산과 불순물의 유동물(656)은 유동물(636)(638)과 합쳐져서 산성 침출(503) 단계로 재순환된다.

코발트, 마그네슘 및 니켈 함유 추출 용매들(600)(604)(608)은 적당한 수용액(도시되어 있지 않음)으로 세척하여 비활성화된 황산 암모늄 용액을 제거한 후, 희석산으로 역추출(612)(630)(640)하여 소량의 코발트와 니켈을 함유한 마그네슘 모액과 함께 코발트와 니켈의 순수한 모액을 얻는다. 코발트 용액과 니켈 용액은 전술한 바와 같이 각각 코발트 및 니켈 전해 추출 단계(530)(532)로 보내진다.

역추출(612)하기 전에, 코발트 함유 추출 용매를 코발트 전해 추출(530) 단계로 보내지는 코발트 모액(614)으로부터 갈라져 나온 코발트 농축액(도시되어 있지 않음) 및/또는 마그네슘 모액으로부터 갈라져 나온 마그네슘 농축액(도시되어 있지 않음)으로 세척한다. 이는, 코발트 함유 추출 용매에 포함되어 있을지도 모르는 니켈을 제거하기 위한 것이다.

니켈/코발트 침출(518)과 니켈/코발트 용매 추출에 적당한 온도 범위는 약 30 °C 내지 60 °C, 바람직하게는, 약 40 °C 내지 약 50 °C이다.

라테라이트 광석의 경우, pH 1 이하인 조건과 약 250 °C 내지 약 280 °C의 온도에서 가압 산화(12) 대신에 가압하에 산성(H₂SO₄) 침출을 수행한다.

라테라이트 광석의 경우에는 구리 용매 추출도 수행할 수 있다. 구리 용매 추출은 매우 소량의 구리가 존재할 때에는 필요 없지만, 이러한 경우에는 강산 역추출(624) 중에 존재하는 구리를 제거할 수 있다.

라테라이트 광석은 공정 중에 제거되어야 할 망간, 크롬, 알루미늄 및 마그네슘의 상당량 포함한다. 크롬, 알루미늄 및 마그네슘은 정제 단계(500)에서 철과 함께 제거된다. 이를 위하여, 정제 단계(500)에서는 온도를 95 °C 내지 100 °C로 유지한다. 그러나, 처음에 언급한 바와 같이 정제(500) 후에도 용액에는 약간의 마그네슘이 남아 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 마그네슘의 잔류는 코발트 및 니켈 용매 추출과 관련하여 바람직하다.

망간은 침전 단계(506)에서 니켈과 코발트와 함께 침전된다. 그러나, 망간은 디아민을 형성하지 않거나 암모니아와 반응하여 매우 약한 착화물을 형성하므로, 암모늄 침출(518)에서 잘 녹지 않는다. 따라서, 고액 분리(522)하여 얻은 고형 잔류물에는 망간이 용액 내에 약 5 내지 10 ppm의 농도로 잔류한다. 용액에 존재하는 소량의 망간은 강산 역추출(624) 단계에서 제거된다.

고액 분리(522)로 얻은 액체는 도 1a 및 도 1b에 도시한 바와 같이 코발트 용매 추출 단계로 진행한다.

망간을 제거하기 위해, 암모늄 침출(518) 후에 약 pH 9-9.5가 되도록 강한 암모니아 용액(예: 20 g/l 이상)을 이용한 침출(700)을 수행한다. 침출(518)은 유리산의 양을 최소화하기 위하여 고형물 백분율을 약 5% 내지 약 25%, 바람직하게는, 약 15%로 높게 하여 수행되어, 고형물 백분율이 가능한 한 높게 유지된다. 암모니아 침출(700)은 고온에 의해 약화되므로 가능하면 최저 온도(예: 약 25 °C 내지 약 40 °C)에서 수행하여 암모니아의 휘발을 최소화한다.

황화물 광석이나 황 농축물을 처리하려면 도 1a 및 도 1b의 약한 암모늄 침출(520) 대신에 침출(700)을 수행한다.

침출(700) 다음에는 고액 분리(702) 단계를 수행한다. 고액 분리(702)로 얻은 액체는 참조 번호 704로 나타낸 바와 같이 암모늄 침출(518) 단계로 순환 처리된다.

고액 분리(702)에서 얻은 고형물은 망간을 포함하므로 이를 제거할 수 있다.

고액 분리(65)(71)에서 얻은 고형물도 강산 침출(503)되어 잔류하는 금속을 회수한다. 역추출(49)에서 얻은 산을 이용하여 강산 침출(503)을 수행한다.

코발트 전해 추출(530)과 니켈 전해 추출(532)은 모두 격막 용기(diaphragm cell)에서 수행된다. 이는, 전해 추출 중에 음극에서 생성된 양성자가 금속(니켈이나 코발트)이 생성되는 음극으로 이동하는 것을 방지하기 위함인데, 그렇지 않으면 음극에서 수소 기체가 대신 발생한다. 그러므로, 음극으로 보내지는 모액을 약 pH 3으로 유지하고 액체의 유입부분이 양극 상부의 음극 쪽에 있도록 하여, 음극 쪽에 형성된 고압이 양성자가 음극 격실로 이동하는 것을 방지하도록 한다.

한편, 본 발명의 상세한 설명에서는 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

pH < 2에서 광석이나 농축물을 가압 하에서 산성 침출하여, 그 생성물인 산성 침출 슬러리로부터 니켈과 코발트 중 어느 하나 이상과, 상기 니켈과 코발트가 제거된 금속들을 함유하는 pH < 2의 액체를 얻는 단계;

pH < 5 내지 6에서 상기 액체를 1차 침전하여, 상기 니켈과 코발트가 제거된 금속을 함유하는 고형물과, 상기 니켈과 코발트 중 어느 하나 이상을 함유하는 용액을 얻는 단계;

pH < 7 내지 8에서 상기 용액을 2차 침전하여, 니켈과 코발트 중 어느 하나 이상을 함유하는 고형물과, 상기 니켈과 코발트가 제거된 액체를 얻는 단계를 포함하며,

상기 산성 침출 후의 액체는 모든 니켈과 코발트 및 존재하는 구리 또는 아연을 함유하는,

니켈과 코발트 중 하나 이상, 및 상기 니켈과 코발트가 제거된 금속들을 함유하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 광석 또는 농축물이 황화물 광석 또는 농축물이고, 상기 가압 하에서의 산성 침출이 할로젠 이온과 설페이트 이온을 함유하는 산성 용액과 산소의 존재하에서의 가압 산화를 포함하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 광석 또는 농축물은 니켈을 포함하며, 상기 고형물을 pH 6 내지 8에서 암모늄 용액으로 암모늄 침출하여 용액에 니켈을 함유하는 침출액과 고형 잔류물을 얻는 단계를 더 포함하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

암모늄 침출 중에 용액의 고형물 백분율을 최대값인 10%로 유지하는 단계를 더 포함하는,
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,
고형물 백분율의 최대값이 5%인,
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,
암모늄 침출 중에 용액의 니켈 농도가 5 g/l 내지 20 g/l로 유지되는,
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,
상기 니켈 농도가 10 g/l로 유지되는,
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 8.

제 3 항에 있어서,
상기 광석이 라테라이트이고; 암모늄 침출에서 얻은 고형 잔류물을 pH 9 내지 9.5에서 암모니아 용액으로 암모니아 침출하여 암모늄 침출 단계로 순환 처리되는 액체와 망간 함유 고형물을 얻는 단계를 더 포함하는,
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,
상기 광석 및 농축물은 니켈 및 코발트를 포함하며, 상기 고형물을 pH 6 내지 8에서 암모늄 용액으로 암모늄 침출하여 용액에 니켈과 코발트를 함유하는 침출액과 고형 잔류물을 얻는 단계를 더 포함하는,
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 침출액을 마그네슘 이온의 존재하에 코발트 용매 추출하여 코발트 함유 추출 용매와 제 1 추출 잔류물을 얻는 단계;

상기 제 1 추출 잔류물을 마그네슘 용매 추출하여 마그네슘 함유 추출 용매와 제 2 추출 잔류물을 얻는 단계; 및

상기 제 2 추출 잔류물을 니켈 용매 추출하여 니켈 함유 추출 용매와 제 3 추출 잔류물을 얻는 단계를 더 포함하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 마그네슘 함유 추출 용매가 마그네슘 모액을 제공하도록 처리되며, 상기 마그네슘 모액이 제 2 침출 단계로 순환 처리되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서,

상기 코발트 용매 추출 단계에 환원제가 첨가되어 Co^{2+} 가 Co^{3+} 로 산화되는 것을 방지하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 13.

제 10 항에 있어서,

상기 코발트 용매 추출 단계에 산화방지제가 첨가되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 14.

제 10 항에 있어서,

코발트 함유 추출 용매가 pH 3 내지 3.5에서 1차 역추출되어 코발트 모액과 코발트가 제거된 추출 용매를 생산하고, 코발트가 제거된 추출 용매가 더 높은 pH에서 2차 역추출되어 코발트가 제거된 금속을 함유하는 액체와 역추출된 추출 용매를 생성하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 15.

제 10 항에 있어서,

상기 코발트 함유 추출 용매와 상기 니켈 함유 추출 용매가 역추출되어 코발트와 니켈을 생산하도록 격막 용기(diaphragm cell)에서 전해 추출되는 코발트 및 니켈 모액을 생성하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

상기 산성 침출이 $\text{pH} \leq 1$ 에서 수행되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 17.

제 2 항에 있어서,

상기 할로젠이 염화물과 브롬화물 중에서 선택되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 18.

제 2 항에 있어서,

상기 할로젠이 염화물인,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

산성 용액의 상기 염화물 농도가 8 g/l 내지 20 g/l인,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

상기 염화물 농도가 12 g/l인,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 21.

제 2 항에 있어서,

상기 가압 산화가 1.5 내지 1의 pH에서 수행되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 22.

제 1 항에 있어서,

상기 광석은 라테라이트 광석을 포함하고 상기 산성 침출이 250 °C 내지 280 °C의 온도에서 수행되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 23.

제 2 항에 있어서,

상기 가압 산화가 120 °C 내지 175 °C의 온도에서 수행되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

상기 온도가 120 °C 내지 160 °C인,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 25.

제 2 항에 있어서,

상기 가압 산화가 50 psig(445kPa) 내지 100 psig(790kPa)의 산소분압 하에 수행되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 26.

제 2 항에 있어서,

상기 가압 산화로 얻은 상기 액체가 또한 구리를 함유하고; 그리고 상기 액체를 상기 침전 단계 전에 구리 용매 추출하여 구리 용액과 구리가 제거된 추출 잔류물을 얻고, 상기 추출 잔류물을 침전시키는 단계를 더 포함하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

상기 구리 용매 추출이 두 단계로 수행되고, 그 사이에 중화 단계가 삽입되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 28.

제 26 항에 있어서,

상기 구리 용액이 전해 추출되어 고품질의 구리 생성물과 소모된 전해액을 생성하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서,

상기 용매 추출이 유기성 구리 추출 용매에 의해 수행되어 구리 함유 추출 용매를 생성하고; 그리고 상기 구리 함유 추출 용매를 역추출하여 역추출된 추출 용매를 얻는 단계와 상기 역추출된 추출 용매를 구리 용매 추출 단계로 순환 처리하는 단계를 더 포함하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

상기 구리 함유 추출 용매를 역추출하는 단계가 상기 구리 전해 추출 단계로부터 순환 처리되는 소모된 전해액에 의해 수행되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 31.

제 2 항에 있어서,

상기 가압 산화 단계에 구리 공급원이 첨가되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 32.

제 31 항에 있어서,

상기 구리 공급원이 구리염과 구리 광석 또는 농축물 중에서 선택되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 33.

제 26 항에 있어서,

상기 구리 용액이 상기 가압 산화 단계로 순환 처리되는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 34.

제 1 항에 있어서,

상기 산성 침출 후의 액체를 상기 침전 단계 이전에 아연 용매 추출하여 아연 용액과 아연이 제거된 추출 잔류물을 얻고, 상기 추출 잔류물을 침전시키는 단계를 더 포함하는,

광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

청구항 35.

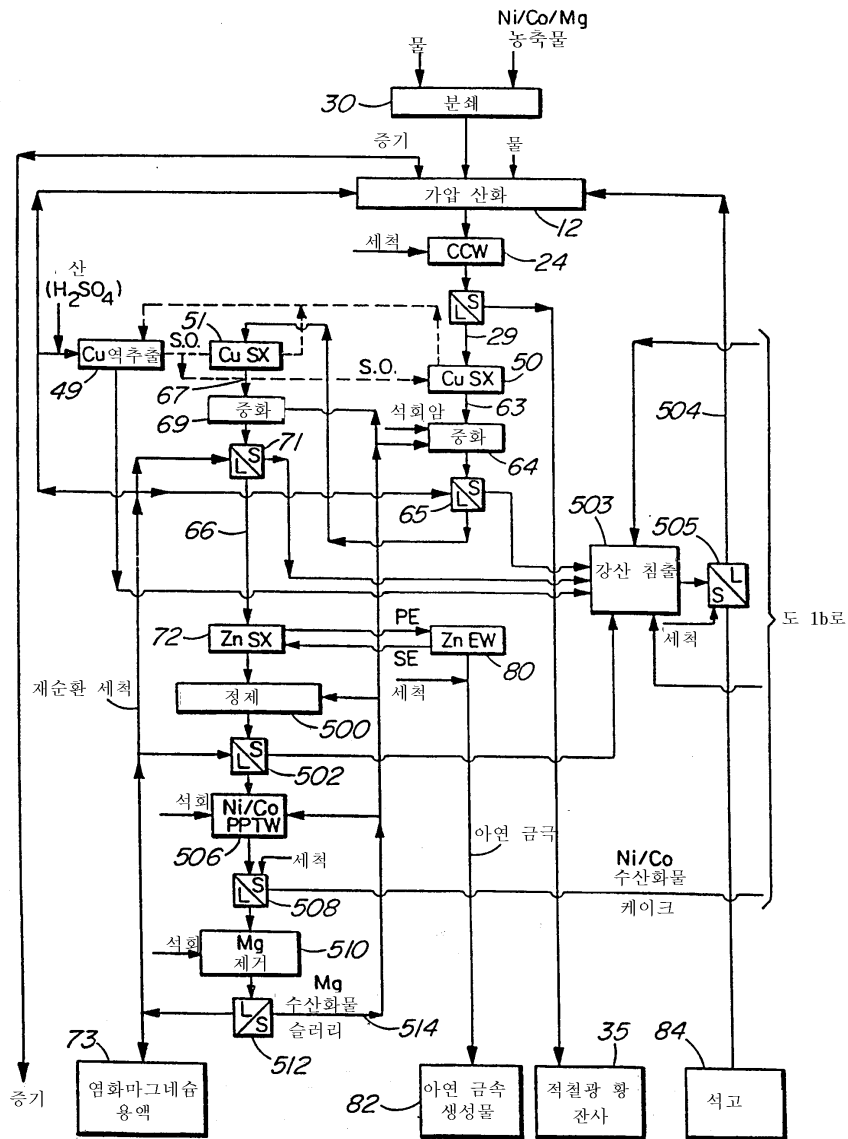
제 2 항에 있어서,

상기 1차 침전이 pH 3 내지 4에서 수행되어 제 1 고형물과 제 1 액체를 생산하는 제 1 침전 단계; 및 pH 5 내지 6에서 니켈과 코발트가 제거된 금속을 함유하는 고형물과 니켈과 코발트를 함유하는 용액을 생산하는 상기 제 1 액체의 제 2 침전 단계를 포함하는,

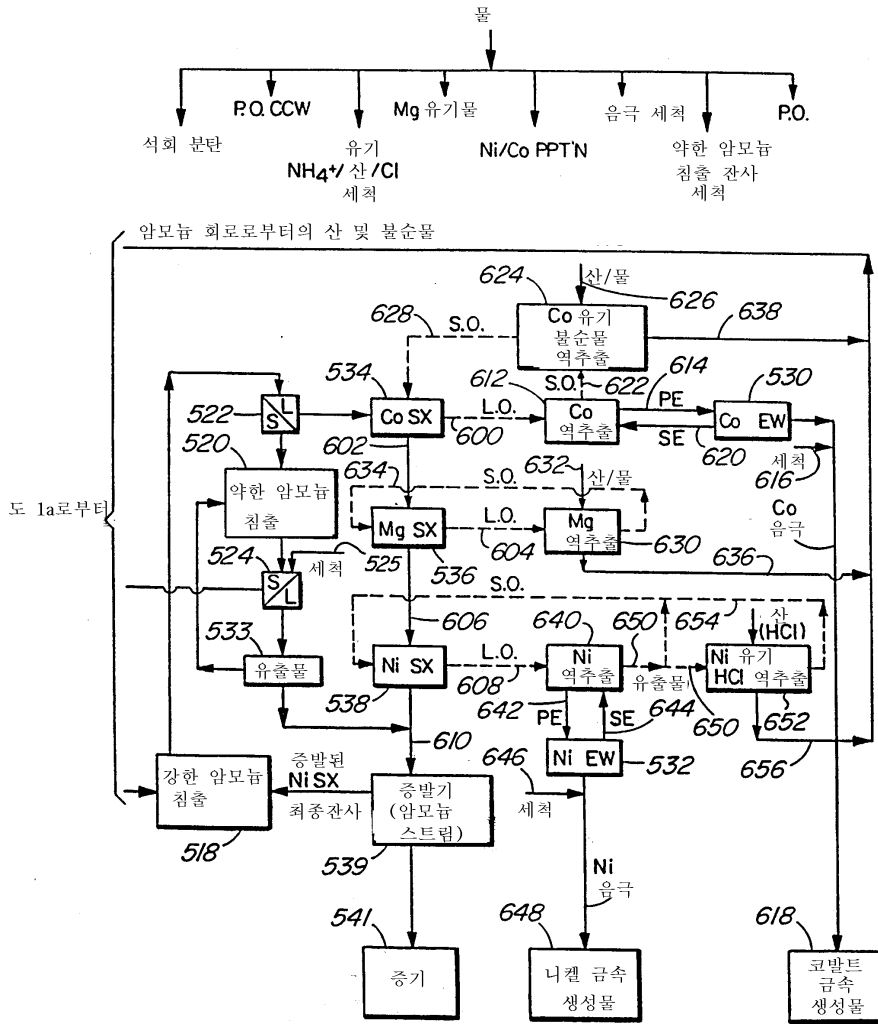
광석 또는 농축물로부터 금속을 추출하는 방법.

도면

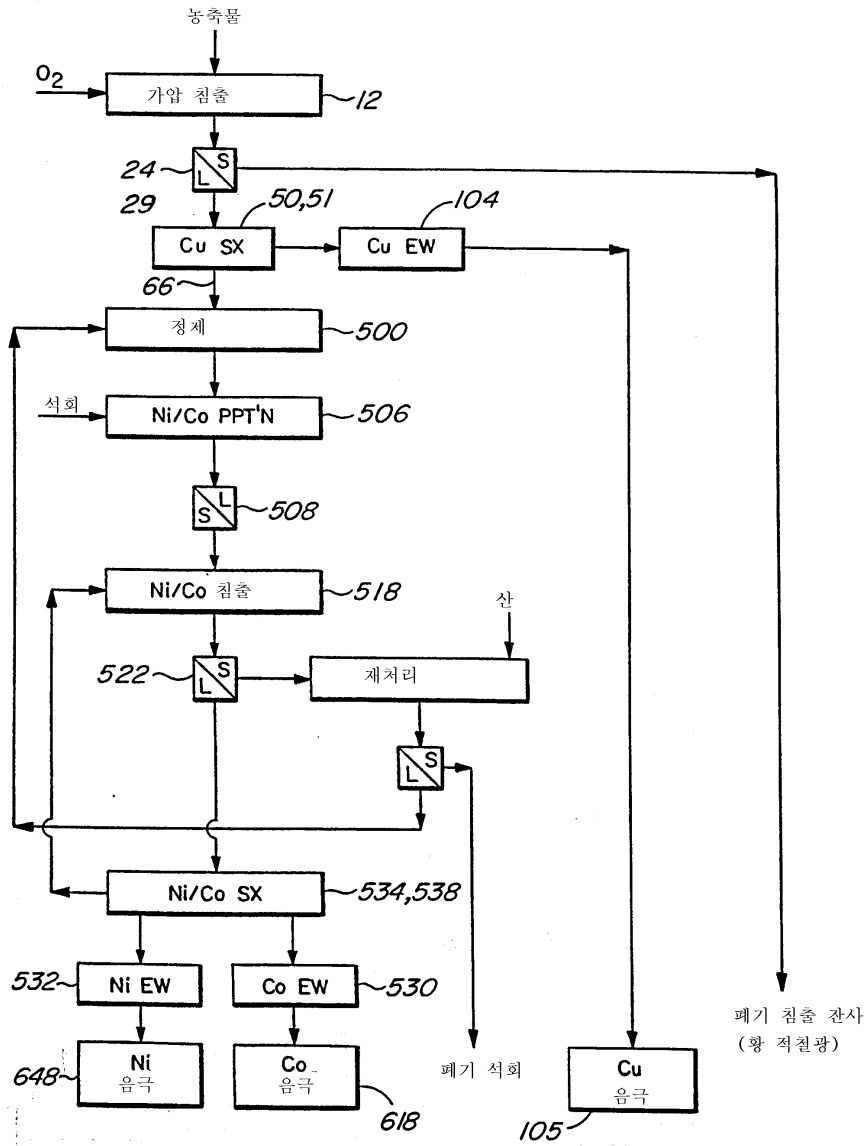
도면 1a



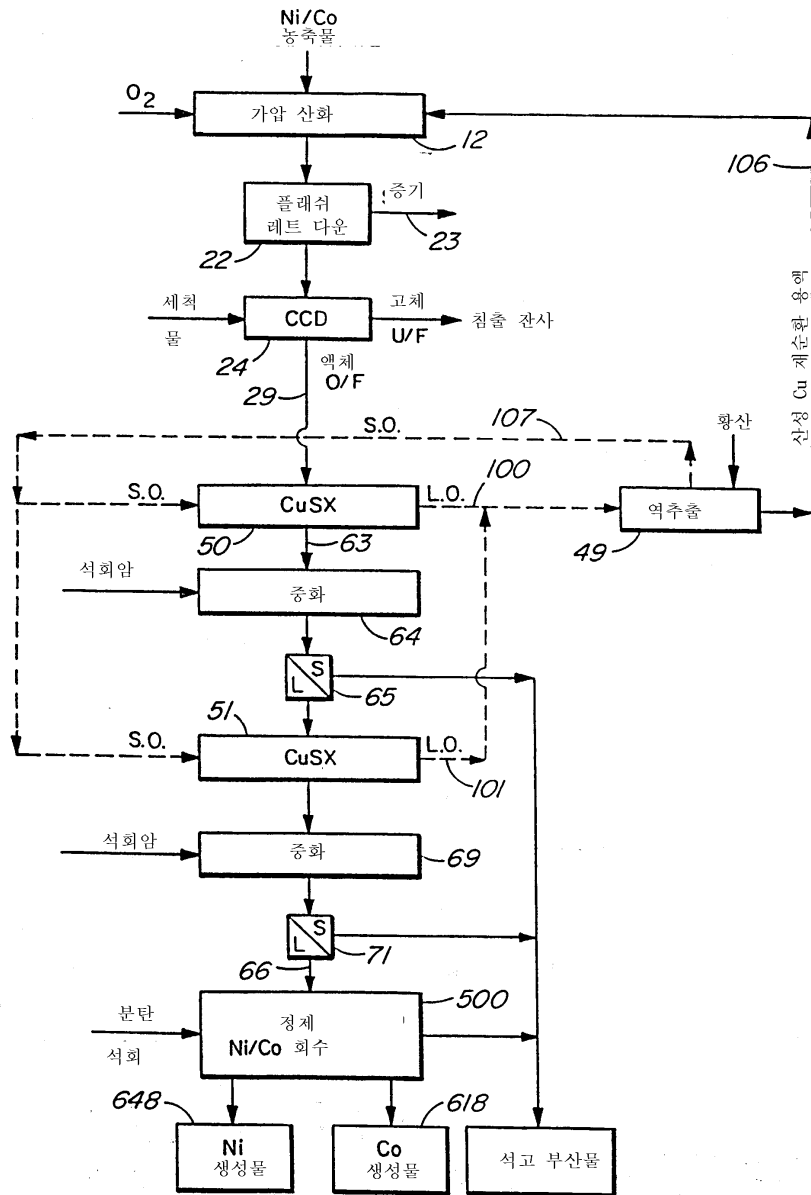
도면 1b



도면2



도면4



도면5

