



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월12일  
(11) 등록번호 10-2820068  
(24) 등록일자 2025년06월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 3/00 (2006.01) C01G 53/00 (2025.01)  
C01G 53/10 (2006.01) C22B 3/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C22B 23/0461 (2013.01)  
C01G 53/01 (2025.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7011969
- (22) 출원일자(국제) 2019년09월26일  
심사청구일자 2022년08월26일
- (85) 번역문제출일자 2021년04월22일
- (65) 공개번호 10-2021-0065144
- (43) 공개일자 2021년06월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2019/051044
- (87) 국제공개번호 WO 2020/061639  
국제공개일자 2020년04월02일
- (30) 우선권주장  
2018903643 2018년09월27일 오스트레일리아(AU)  
2019901760 2019년05월23일 오스트레일리아(AU)
- (56) 선행기술조사문헌  
WO2005073416 A1\*  
US03869257 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
이고 리미티드  
오스트레일리아 웨스턴 오스트레일리아 6151 사우스 퍼스 사우스 퍼스 에스플라나드 85 사우스 쇼어 센터 레벨 5 스위트 4
- (72) 발명자  
오스텐, 카렐 존  
오스트레일리아 웨스턴 오스트레일리아 6006 노스 퍼스 리치몬드 스트리트 46  
그라시, 로사노 안토니오  
오스트레일리아 웨스턴 오스트레일리아 6052 베드포드 로즈베리 스트리트 25에이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

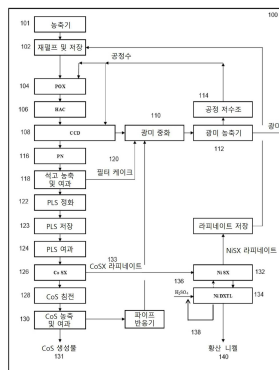
심사관 : 김선한

(54) 발명의 명칭 고순도 수화 황산 니켈의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 니켈 풍부 유기상으로부터 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 니켈 풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 유기상으로부터 니켈을 추출하고 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈 회박 유기상을 형성하는 단계를 포함한다. 또한 상기 공정 단계를 포함하는 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 회수하는 방법은 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브로 침출 귀액(PLS)를 제공하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C01G 53/10* (2013.01)

*C22B 23/0476* (2013.01)

*C22B 3/16* (2013.01)

*C01P 2006/80* (2013.01)

(72) 발명자

**구티에레즈 클라우스도르프, 아르투로**

오스트레일리아 웨스턴 오스트레일리아 6007 리더

빌 게이트웨이 스트리트 19에이

**헤리슨, 리안 콜린**

오스트레일리아 웨스턴 오스트레일리아 6025 테일

러 웨이 힐라리스 5

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

니켈 풍부 유기상으로부터  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  결정을 회수하는 방법으로서, 다음을 포함하는 방법:

니켈 풍부 유기상을 충분한  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 니켈을 유기상으로부터 추출하고 충분한  $\text{Ni}^{2+}$  농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  결정을 침전시키고 니켈 희박 유기상을 형성하는 단계.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 니켈 희박 유기상으로부터  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  결정을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 스트립 용액은 10-300 g/L 의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농도를 갖는 방법.

**청구항 4**

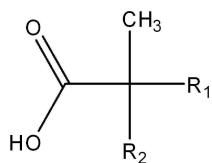
제1항에 있어서, 니켈 풍부 유기상은 니켈의 배위 착물과 유기 추출제를 포함하고, 여기서 유기 추출제는 충분한 농도의  $\text{H}^+$  이온의 존재 하에서 니켈로부터 해리되는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 유기 추출제는 유기인산, 킬레이트 옥심 또는 하이드록시옥심, 카르복실산 및 고분자량 아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 유기 추출제는 하기 구조를 갖는 분지형 카르복실산인 방법:



여기서  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$  는 분지형 또는 직쇄형의 비치환된 알킬기이고,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$  는 함께 5 내지 13개의 탄소 원자로 구성된다.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다음을 포함하는 방법:

산성 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈을 선택적으로 추출하여 황산 니켈 희박 수성 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계; 및

상기 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 분리하는 단계;

여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산이다.

**청구항 8**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다음을 포함하는 방법:

황산 니켈 및 하나 이상의 금속 불순물을 포함하는 수용액을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형

카르복실산 추출제를 포함하여, 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 니켈 용매 추출 단계.

**청구항 9**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다음을 포함하는 방법:

황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 니켈 용매 추출 단계로서, 여기서 황산 니켈 함유 수용액은 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트인 침출 귀액(pregnant leach solution, PLS)인 단계.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 다음을 포함하는 방법:

니켈 용매 추출 전에 황산 니켈 함유 용액의 코발트 추출 단계로서, 코발트 추출 단계는 니켈에서 유기상으로 코발트를 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포함하여 코발트-풍부 니켈-희박 추출제 스트립 및 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 단계.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화로부터 유래된 침출 귀액인 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 포함하는 방법.

**청구항 13**

황산 니켈을 제조하는 방법으로서, 다음 단계를 포함하는 방법:

- a) 황화 니켈 정광 공급원을 제공하는 단계;
- b) 단계 (a) 의 황화 니켈 정광을 재펄프(repulp)시키는 단계;
- c) 단계 (b)의 황화 니켈 정광을 10 마이크론의 P<sub>80</sub>으로 미세 분쇄하는 단계;
- d) 단계 (c)의 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브하여 침출 귀액(PLS)을 제공하는 단계로, 여기서 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 함유하는 단계;
- e) 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 단계 (d)의 PLS를 중화시키는 단계;
- f) 단계 (e)의 PLS의 역류 디켄테이션 단계로 PLS의 슬러리로부터 고형물을 분리하는 단계;
- g) 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 단계 (f)의 PLS를 중화시키는 단계;
- h) 임의로 단계 (g)의 PLS를 정화시키는 단계;
- i) 단계 (g) 또는 단계 (h)의 PLS로부터 코발트를 추출하는 단계로서, 코발트 추출은 니켈에서 유기상으로 코발트를 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포함하여 코발트-풍부 니켈-희박 추출제 스트립 및 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 단계;
- j) 단계 (i)의 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트로부터 니켈을 추출하는 단계로서; 여기서 니켈 추출은 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트를 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈-풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 단계; 및
- k) 단계 (j)의 니켈-풍부 유기상의 직접 결정화 단계로서, 직접 결정화 단계는 니켈-풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 유기상으로부터 니켈을 추출하고 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈-희박 유기상을 형성하는 단계;

여기서 황산 니켈은 21 내지 24% 니켈이고 황산 니켈 옥수화물(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)의 형태인 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제6항 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O는 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn를 포함하는 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제6항 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 스트립 용액은 60g/L 이상의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고순도 수화 황산 니켈의 제조 방법 및 이러한 방법에 의해 제조된 고순도 수화 황산 니켈에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고순도 산성 황산 니켈 용액의 형태 및/또는 고체 고순도 수화 황산 니켈의 형태와 같은 고순도 니켈염은 고가치 제품의 제조에 관여하는 성분으로서 니켈 금속의 중요한 공급원이다. 특히, 황산 니켈은 광범위한 응용 분야에서 중요한 산업 상품이다. 예를 들어, 황산 니켈의 수성 산성 용액은 전열 금속 니켈의 주요 전구체이며, 고체 황산 니켈 옥수화물은 고급 리튬-이온 배터리에 사용되는 니켈의 중요한 공급원이다.

[0003] 이러한 다운 스트림 응용 분야에는 고순도 니켈 염이 필요하다. 따라서 니켈 염은 이러한 응용 분야에 사용하기 위해 필요한 화학적 및/또는 물리적 사양을 충족하기에 충분한 순도여야 한다. 예를 들어, 특정 용해성 불순물의 존재 하에서 산성 황산 니켈 용액으로부터 금속 니켈의 전해채취는 과도한 에너지 소비, 물리적 변형 및 허용되지 않는 화학적 사양을 초래한다. 주요한 불순물은 칼슘, 나트륨, 마그네슘, 철, 구리, 코발트, 망간 및 아연을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0004] 니켈 자원은 황화물 광석과 산화 광석(라테라이트(laterite) 또는 라테라이트 광석(lateritic ore))의 두 가지 주요 범주로 나뉜다. WO2007/039663에 기재된 바와 같이, 통상적인 니켈 황화물 광석의 이용은 본질적으로 고온 야금 공정으로, 채굴된 광석은 미세하게 분쇄되고, 니켈 황화물 광물은 거품 부유(froth flotation)에 의해 농축되어 니켈 정광(concentrates)을 생성한다. 그런 다음 정광을 제련 및 환원에 의해 추가 처리하여 구리, 코발트 및 철을 또한 포함하는, 중간, 니켈 함유 매트르 생성한다. 그러나 제련 공정의 단점은 이산화황이 생성된다는 점이고, 이산화황은 황산을 생산하기 위해 산성 플랜트에서 처리되어야 하며, 이는 제련소에서 폐기하기가 항상 쉬운 것은 아닌 물질이다. 니켈 및 코발트의 제련 슬래그로의 손실은 상당하며, 마그네슘 및 비소와 같은 정광의 미미한 성분의 일부를 처리하는 데 문제가 있을 수 있다.

[0005] 중간 매트는 습식법(hydrometallurgical) 공정을 통한 추가 정제가 필요하다. 그러나 산화 침출 또는 압력 침출을 포함하는 이러한 과정들은 불순물 제거 및 수소 환원 또는 전해 채취(electrowinning)에 이어 기타 폐기물(예: 황산 암모늄)뿐만 아니라 제품에서 발생하는 황산의 동일한 문제로 인해 어려움을 겪는다.

[0006] 일부 응용 분야에서는, 정제된 황산 니켈 용액은 최종 고순도 제품의 회수를 위한 공급 용액으로 직접 사용될 수 있다. 전형적이지만 제한되지는 않는 예로는 니켈 전해 채취 회로의 공급 용액(고급 전해질)이 있다. 다른 응용 분야에서는, 고체 고순도 니켈 염은 선호되는 원료 물질이다. 이러한 고체 고순도 니켈 염의 회수 작업은 일반적으로 에너지 집약적이며, 예를 들어, 고온 결정화를 수반할 수 있다. 대안적으로, 주위 또는 주위 근처의 조건에서 증발 결정화를 통한 이러한 고체 고순도 니켈 염의 회수 작업은 일반적으로 불리하게 긴 공정이다.

[0007] 황산 니켈의 산성 수용액의 주요 상업적 공급원은 비철 금속(구리/니켈/코발트) 황화물 정광의 압력 산화(pressure oxidation), 소위 POX 공정, 또는 니켈 라테라이트의 고온 황산 침출(high temperature sulphuric acid leaching), 소위 HPAL 공정으로부터 생성된다. 황산 니켈을 생성하는데 사용되는 습식 제련 단계는 로스트(roast)/침출(leach), 대기 및 고압 침출, 힙(heap) 침출 및 바이오습식 제련(biohydrometallurgical) 기술을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 황산 니켈의 산성 수용액의 다른 가능한 공급원은 교반 탱크와 힙 침출 작동 모드를 모두 사용하는 비철 금속 광산의 광석(run-of-mine ores) 및 정광의 박테리아 침출이며, 많은 구리 전해

채취 작동의 부산물이다.

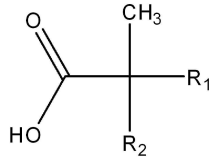
- [0008] 이러한 공정은 원료 물질의 다양한 다른 금속 성분, 특히 철, 망간, 구리, 코발트 및 아연이 동시에 용해된다는 점에서 일반적으로 선택적이지 않다. 목표 니켈 농도와 비교하여 불순물 금속의 상대적 정량은 초기 니켈 공급 원 및 용해성의 황산 니켈을 포함하는 침출 귀액(pregnant leach solution)의 생성과 관련된 야금학적 방법의 직접적인 결과이다.
- [0009] 산성 황산 니켈 수용액(침출 귀액)의 공급원이 무엇이든, 유해 용해성 불순물의 제거는 용매 추출 및/또는 이온 교환 및/또는 침전 절차를 사용하나 이에 제한되지 않는 일련의 벌크 및/또는 선택적 단계를 통해 얻어진다. 이러한 불순한 산성 수용액으로부터 고순도 니켈 생성물을 회수하기 위한 상업적으로 또는 기술적으로 실행 가능한 방법이 없기 때문에 이러한 일련의 정제 단계가 필요하다.
- [0010] 일반적으로 이러한 단계는 용매 추출 및/또는 이온 교환 및/또는 합착(cementation) 및/또는 선택적/비선택적 침전과 같은 하나 이상의 이러한 방법의 적용을 포함한다. 이러한 농축/정제 단계는 모두 에너지 집약적이고 일반적으로 하나 이상의 화학 시약(소모품)의 사용을 포함하는 경향이 있다.
- [0011] 불순물 제거 단계의 실제 선택 및 순서는 많은 요인에 의존하지만 특히 니켈 및 불순물 성분의 상대적인 농도에 의존한다. 이러한 단계는 서로 보완되어야 하며 시약 유형과 소비를 최소화하면서 공정 용수 균형 요소를 해결해야 한다. 특히, 통상적이지 않은 시약의 사용은 피해야 하며, 방법의 조건은 방법의 시약의 분해를 제한해야 한다.
- [0012] 정제된 산성 황산 니켈 수용액으로부터 황산 니켈 옥수화물을 결정화 및/또는 침전시키기 위한 다양한 방법들이 제안되어 왔다. 가장 일반적인 것은 기존의 열 및 진공 기술을 사용하는 것이다. 하지만, 이러한 방법은 매우 에너지 집약적인 공정이며, 입자 크기 분포, 스케일 형성, 과도한 부식 등과 같은 많은 운영 및 유지 문제로 어려움이 있다.
- [0013] 본 발명자들의 지식에 아직 상업적으로 적용되지 않은 대안적인 접근법은 예를 들어, 황산 니켈의 용해도 한계를 감소시키기 위해 이소프로판올을 첨가하는 용매 치환 공정을 포함하고, 황산 니켈 옥수화물의 결정화를 향상시킨다. 이러한 접근 방식의 문제점은 전체 시스템에 외부 시약을 사용해야 하는 것 외에도 가능한 많은 이소프로판올을 회수하고 재활용해야 한다는 것이다. 여기에는 에너지 집약적인 증류 단계를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 목적은 황산 니켈 옥수화물로 황산 니켈을 회수하기 위한 종래 방법에서 하나 이상의 단점을 해결하는 것이다.
- [0015] 본 명세서에서 종래 기술에 대한 모든 언급은 이러한 종래 기술이 어떠한 관할권에서 통상적인 일반 지식 중 일부를 형성하거나 이러한 종래 기술은 이해되고, 관련되어 있는 것으로 간주되며, 및/또는 통상의 기술자에 의해 종래 기술의 다른 부분과 조합될 것이라고 합리적으로 예상될 수 있는 인정 또는 제안이 아니다.

**발명의 내용**

- [0016] 본 발명은 황산 니켈 옥수화물(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 회수하는 방법을 제공하고자 한다. 황산 니켈 옥수화물은 고순도여야 한다. '고순도'란 황산 니켈 옥수화물에서 니켈 함량이 적어도 21%이고, 바람직하게는 21 내지 24%이며, 가장 바람직하게는 약 22-23%인 것을 의미한다. 통상의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이, 이는 황산 니켈 옥수화물에서 22.0%, 22.1%, 22.2%, 22.3%, 22.4%, 22.5%, 22.6%, 22.7%, 22.8%, 22.9% 및 23%의 니켈 함량을 포함한다. 이는 또한 고순도/배터리-등급 황산 니켈 옥수화물은 350ppm 이하의 Co, 10ppm 이하의 Cu, 25ppm 이하의 Ca, 15ppm 이하의 Cr, 15 ppm 이하의 Fe, 35 ppm 이하의 Mg, 15 ppm 이하의 Mn, 15 ppm 이하의 Pb 및 15 ppm 이하의 Zn를 포함하는, 미량 금속 원소 수준 정도로 매우 낮다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 고순도/배터리 등급 황산 니켈 옥수화물은 250ppm 이하의 Co, 5ppm 이하의 Cu, 15ppm 이하의 Ca, 10ppm 이하의 Cr, 10ppm 이하의 Fe, 25ppm 이하의 Mg, 10ppm 이하의 Mn, 10ppm 이하의 Pb 및 10ppm 이하의 Zn를 포함한다.
- [0017] 고순도 황산 니켈 옥수화물은 고급 리튬 이온 배터리에 사용되는 니켈의 중요한 공급원이다. 따라서 본 명세서에서는 '배터리 등급' 황산 니켈으로도 지칭되며, 여기서 배터리 등급 황산 니켈은 고순도 황산 니켈 옥수화물에 대해 상술한 것과 동일한 황산 니켈 옥수화물의 함량을 가지며, 상호 교환적으로 사용된다.
- [0018] 본 발명의 제1측면에서, 니켈 풍부 유기상으로부터 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 회수하는 방법을 제공하고 있으며, 다음 단계를 포함한다:

- [0019] 니켈 풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 유기상으로부터 니켈을 추출하고, 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈 회박 유기상을 형성하는 단계.
- [0020] 당업자는 스트립 용액에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 Ni<sup>2+</sup> 농도가 본 방법이 수행되는 특정 조건(예: 온도, 압력, 다른 이온의 존재)에 따라 달라질 수 있음을 인식할 것이다.
- [0021] 일 실시 양태에서, 스트립 용액은 60g/L 이상의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는다. 보다 바람직하게는, 스트립 용액은 70g/L 이상의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 스트립 용액은 80g/L 이상의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는다. 추가적으로 또는 대안적으로, 스트립 용액은 최대 100g/L 의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는다.
- [0022] 일 실시 양태에서, 스트립 용액은 300 g/L 이상, 또는 350 g/L 이상의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도를 갖거나, 스트립 용액은 약 350 내지 약 450g/L의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도를 갖는다.
- [0023] 대안적인 실시 양태에서, 스트립 용액은 300 g/L 이하의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도를 갖는다. 바람직하게는, 스트립 용액은 10-300 g/L의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도를 갖는다.
- [0024] 일 실시 양태에서, 스트립 용액은 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O의 용해도 한계 또는 이의 근처에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는다. 용해도 한계에 가깝다는 것은 그 농도가 유기상으로부터 추출된 니켈의 적어도 90wt%가 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O로 침전되도록 한다. 바람직하게는, 유기상으로부터 추출된 니켈의 적어도 95wt%가 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O로 침전된다. 더 바람직하게는, 유기상으로부터 추출된 니켈의 적어도 98wt%가 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O로 침전된다. 가장 바람직하게는, 유기상으로부터 추출된 니켈의 99wt%가 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O로 침전된다.
- [0025] 일 실시 양태에서, 니켈 풍부 유기상은 물과 혼합되지 않는다.
- [0026] 일 실시 양태에서, 본 방법은 니켈 회박 유기상으로부터 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 분리하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0027] 일 실시 양태에서, 니켈 풍부 유기상은 적어도 니켈(예를 들어, Ni<sup>2+</sup>의 형태), 유기 추출제(organic extractant) 및 유기 희석제를 포함한다. 바람직하게는, 니켈 풍부 유기상은 니켈의 배위 착물과 유기 추출제를 포함하고, 여기서 유기 추출제는 H<sup>+</sup> 이온의 충분한 농도(예를 들어, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 해리로부터 유도된 것들)의 존재 하에 니켈로부터 해리된다. 더 바람직하게는, H<sup>+</sup> 이온은 NiSO<sub>4</sub> 와의 이온 교환 공정에서 제공된다.
- [0028] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 추출제는 유기인산, 킬레이트 옥심 또는 하이드록시옥심, 카르복실산 및 고분자량 아민(예를 들어, n-옥틸아닐린, 트리-옥틸/데실 아민, 트리-옥틸아민, 트리-이소-옥티아민, N-n-옥틸아닐린, 및 2- 에틸헥실 아미노 메틸 피리딘)로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0029] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 추출제는 유기상의 약 10wt% 내지 약 25wt%이다. 바람직하게는, 유기 추출제는 유기상의 약 12wt%부터이다. 더 바람직하게는, 유기 추출제는 유기상의 약 14wt%부터이다. 대안적으로 또는 추가적으로, 유기 추출제는 유기상의 약 22wt%까지이다. 더 바람직하게는 유기 추출제는 유기상의 약 20wt%까지이다. 일 예에서, 유기 추출제는 유기상의 약 18wt%이다.
- [0030] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산, 예를 들어 7개의 탄소 원자 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 카르복실산이다. 바람직하게는, 분지형 카르복실산은 8개부터의 탄소 원자를 갖는다. 가장 바람직하게는, 분지형 카르복실산은 9개부터의 탄소 원자를 갖는다. 대안적으로 또는 추가적으로, 분지형 카르복실산은 최대 14개의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는, 분지형 카르복실산은 최대 13 개의 탄소 원자를 갖는다. 더 바람직하게는, 분지형 카르복실산은 최대 12 개의 탄소 원자를 갖는다. 가장 바람직하게는, 분지형 카르복실산은 최대 11 개의 탄소 원자를 갖는다. 일 형태에서, 분지형 카르복실산은 10 개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0031] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 추출제는 분지형 모노카르복실산이다.

[0032] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 추출제는 다음 구조를 갖는 분지형 카르복실산이다:



[0033]

[0034] 여기서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는 분지형 또는 직쇄형 비치환 알킬기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는 함께 5 내지 13 개의 탄소 원자로 구성된다.

[0035] 바람직하게는, 분지형 카르복실산은 네오데칸산이다. 네오데칸산은 일반적으로 구조식C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 을 갖는 카르복실산의 혼합물이다. 따라서, 용어 네오데칸산은 2,2,3,5-테트라메틸헥산산, 2,4-디메틸-2-이소프로필펜탄산, 2,5-디메틸-2-에틸헥산산, 2,2-디메틸옥탄산, 및/또는 2,2-디에틸헥산산과 같은 화합물을 포함한다.

[0036] 본 발명의 바람직한 형태에서, 네오데칸산은 상기 나열되어 있는 것으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0037] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 희석제는 물과 혼합되지 않는다.

[0038] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>10+</sub> 알칸이다. 바람직하게는, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>11+</sub> 알칸이다. 가장 바람직하게는, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>12+</sub> 알칸이다.

[0039] 상기 실시 양태의 형태에서, 유기 희석제는 하나 이상의 이소알칸, 하나 이상의 사이클로알칸, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0040] 일 실시 양태에서, 유기 희석제는 하나 이상의 이소알칸, 하나 이상의 사이클로 알칸, 및 이의 혼합물을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이루어진다. 일 예에서, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>10+</sub> 이소알칸 및/또는 하나 이상의 C<sub>10+</sub> 사이클로알칸을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이루어진다. 바람직한 형태에서, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>11+</sub> 이소알칸 및/또는 하나 이상의 C<sub>11+</sub> 사이클로알칸를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이루어진다. 더 바람직하게는, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>12+</sub> 이소알칸 및/또는 하나 이상의 C<sub>12+</sub> 사이클로알칸을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이루어진다.

[0041] 일 실시 양태에서, 본 방법은 니켈 용매 추출을 포함하고, 여기서 니켈 용매 추출 단계는 다음을 포함한다:

[0042] 산성 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈을 선택적으로 추출하여 황산 니켈 회박 수성 라피네이트(raffinate) 및 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계; 및

[0043] 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 분리하는 단계;

[0044] 여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산이다.

[0045] 대안적인 실시 양태에서, 본 방법은 니켈 용매 추출을 포함하고, 여기서 니켈 용매 추출은 다음을 포함한다:

[0046] 황산 니켈 및 하나 이상의 금속 불순물을 포함하는 수용액을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형 카르복실산 추출제를 포함하여, 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 용매 추출 단계.

[0047] 대안적인 실시 양태에서, 본 방법은 니켈 용매 추출을 포함하고, 여기서 니켈 용매 추출 단계는 다음을 포함한다;

[0048] 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계로서, 여기서 황산 니켈 함유 수용액은 침출 귀액(pregnant leach solution)인 단계. 본 발명의 이러한 실시 양태는 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트인 PLS의 맥락에서 설명된다.

[0049] 상기 언급된 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광의 고온 압력 산화(HIPOX)에서 유래된 침출 귀액이다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 본 발명의 맥락에서 '고온'은 일반적으로 200° C 근처

및 초과이다.

- [0050] 이하에 상세히 설명될 상기 언급된 실시 양태의 대안적인 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화(LTPOX)에서 유래된 침출 귀액이다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 본 발명의 맥락에서 '저온'은 100-120° C 근처 및 미만이다.
- [0051] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 니켈 용매 추출 전에 코발트 추출을 거쳤으며, 여기서 코발트 추출 단계는 니켈에서 코발트를 유기상으로 선택적으로 추출하여 코발트-풍부 니켈-희박 추출제 스트림 및 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 유기 추출제를 포함한다. 바람직하게는, 코발트-풍부 니켈-희박 추출제 스트림의 유기상은 코발트-희박 유기상으로 전환되고, 코발트-희박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환된다.
- [0052] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 니켈 용매 추출 전에 정화(clarify)되었다. 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 코발트 추출 단계를 거치기 전에 정화되었다.
- [0053] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 니켈 용매 추출 전에 2차 중화 단계를 거치며, 여기서 2차 중화 단계는 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 수행된다. 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 코발트 추출 단계를 거치기 전에 2차 중화 단계를 거친다. 더 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 정화되기 전에 2차 중화 단계를 거친다.
- [0054] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 니켈 용매 추출 전에 역류 디켄테이션 단계(counter current decantation)를 거친다. 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 코발트 추출 단계를 거치기 전에 역류 디켄테이션 단계를 거친다. 더 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 정화되기 전에 역류 디켄테이션 단계를 거친다. 보다 더 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 2차 중화 단계를 거치기 전에 역류 디켄테이션 단계를 거친다.
- [0055] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 니켈 용매 추출 전에 1차 중화 단계를 거치고, 여기서 1차 중화는 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 수행된다. 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 코발트 추출 단계를 거치기 전에 1차 중화 단계를 거친다. 더 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 정화되기 전에 1차 중화 단계를 거친다. 보다 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 2차 중화 단계를 거치기 전에 1차 중화 단계를 거친다. 더욱 더 바람직하게는, 황산 니켈 함유 용액은 역류 디켄테이션 단계를 거치기 전에 1차 중화 단계를 거친다.
- [0056] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광에 대한 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브(autoclave) 단계에 의해 생성된 PLS이다.
- [0057] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, LTPOX 오토클레이브 단계는 산소를 사용하여 황화 니켈 정광의 황화 니켈을 황산 니켈로 산화시킨다.
- [0058] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 포함한다.
- [0059] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황화 니켈 정광은 미세 분쇄 단계를 거치며, 여기서 황화 니켈 정광의 입자는 10마이크론의 P<sub>80</sub>으로 분쇄된다.
- [0060] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 황화 니켈 정광은 LTPOX 오토클레이브 단계를 거치기 전에 재펄프(repulping) 단계를 거친다. 바람직하게는, 황화 니켈 정광은 미세 분쇄 단계를 거치기 전에 재펄프 단계를 거친다.
- [0061] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 니켈-풍부 유기상은 니켈-희박 유기상으로 전환되고 니켈-희박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환된다.
- [0062] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 하나 이상의 염기는 수산화암모늄, 마그네시아 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되고, 니켈 용매 추출 단계에서 사용되며, 바람직하게는 수산화암모늄이다.
- [0063] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 니켈 희박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재

순환된다.

- [0064] 상기 언급된 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 유기상은 유기 희석제 및 유기 추출제를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 본질적으로 이루어진다.
- [0065] 일 실시 양태에서, 니켈 풍부 유기상은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn 을 포함한다.
- [0066] 일 실시 양태에서, NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn 을 포함한다.
- [0067] 일 실시 양태에서, 하나 이상의 금속 불순물은 Fe, Mn, Cu, Co, Zn, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0068] 일 실시 양태에서, 니켈 희박 유기상은 실질적으로 황산 니켈을 포함하지 않는다. 실질적으로 황산 니켈을 포함하지 않는 것은 10ppm 미만을 의미한다.
- [0069] 일 실시 양태에서, 산성 황산 니켈 함유 수용액은 황화 니켈 정광의 고온 압력 산화에서 유래된 침출 귀액이다.
- [0070] 일 실시 양태에서, 산성 황산 니켈 함유 수용액은 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화에서 유래된 침출 귀액이다.
- [0071] 일 실시 양태에서, 본 방법은 다양한 온도 범위, 예를 들어, 약 10° C 내지 약 50° C의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 약 10° C 내지 약 40° C의 온도에서 수행될 수 있다. 하지만, 유리하게는, 주위의 온도 (ambient temperature)에서 수행될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 제2 측면에서, 본 발명의 제1측면의 방법에 따라 제조된 NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정을 제공한다.
- [0073] 또한, 하나 이상의 불순물을 포함하는 산성 황산 니켈 함유 수용액으로부터 황산 니켈을 회수하는 방법으로서 다음을 포함하는 방법을 개시한다:
- [0074] 산성 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 수용액에서 유기상으로 황산 니켈을 선택적으로 추출하여 황산 니켈 희박 수성 라피네이트 및 황산 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계; 및
- [0075] 라피네이트 및 황산 니켈 풍부 유기상을 분리하는 단계;
- [0076] 여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산이다.
- [0077] 추가로, 정제된 황산 니켈을 제조하는 방법으로서 다음을 포함하는 방법을 개시한다:
- [0078] 황산 니켈 및 하나 이상의 금속 불순물을 포함하는 수용액을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형 카르복실산 추출제를 포함하여, 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 황산 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 용매 추출 단계.
- [0079] 본 발명의 제3측면에서, 다음을 포함하는 황산 니켈을 회수하는 방법을 제공한다:
- [0080] 황화 니켈 정광에 대한 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브 단계로서, 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 포함하는 단계.
- [0081] 본 발명의 이러한 측면의 일 실시 양태에서, 황화 니켈 정광의 입자는 10 마이크론의 P<sub>80</sub>로 미세 분쇄된다.
- [0082] 또 다른 실시 양태에서, LTPOX 오토클레이브 단계는 산소를 사용하여 황화 니켈 정광의 황화 니켈을 황산 니켈로 산화시킨다.
- [0083] 또 다른 실시 양태에서, 황산 니켈을 회수하는 방법은 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하는 1차 중화 단계를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용한 제2차 중화 단계를 포함한다.
- [0084] 추가적인 실시 양태에서, 본 방법은 역류 디켄테이션 단계, 바람직하게는 2차 중화 단계를 추가로 포함한다. 2차 중화 단계의 PLS는 후속 추출 단계에서 활용될 수 있다. 예를 들어, 일 실시 양태에서, 니켈에서 코발트를 유기상으로 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포함하여 코발트-풍부 니켈-희박 추출제 스트림 및 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 코발트 용매 추출 단계를 제공한다. 바람직하게는, 코발트-풍부 니켈-희박 추

출제 스트림의 유기상은 코발트-회박 유기상으로 전환되고 코발트-회박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환된다.

- [0085] 대안적인 실시 양태에서, 2 차 중화 단계의 PLS 생성물 또는 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트는 니켈 용매 추출 및 직접 결정화 단계를 거친다. 본 발명의 실시 양태는 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트인 공급 용액의 맥락에서 설명되며, 니켈 용매 추출 단계는 다음을 포함한다;
- [0086] 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈-풍부 유기상을 형성하는 단계; 및
- [0087] 다음을 포함하는 직접 결정화 단계;
- [0088] 니켈-풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트림 용액에 접촉시켜 유기상으로부터 니켈을 추출하고 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트림 용액에 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈-회박 유기상을 형성하는 단계.
- [0089] 대안적인 실시 양태에서, 본 방법은 니켈 용매 추출 단계로서, 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트가 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉되어 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈을 선택적으로 추출시켜 황산 니켈-회박 수성 라피네이트 및 니켈-풍부 유기상을 형성하는 단계; 및
- [0090] 라피네이트 및 니켈-풍부 유기상을 분리하는 단계를 추가로 포함하고;
- [0091] 여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산이다.
- [0092] 대안적인 실시 양태에서, 본 방법은 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트 및 하나 이상의 금속 불순물을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형 카르복실산 추출제를 포함하여, 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 니켈-풍부 유기상을 형성하는 니켈 용매 추출 단계를 추가로 포함한다.
- [0093] 본 발명의 상기 측면 및 실시 양태에서, 하나 이상의 염기는 수산화암모늄, 마그네시아 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되고, 니켈 용매 추출 단계에서 사용되며; 바람직하게는 수산화암모늄이다.
- [0094] 상기 실시 양태 및 대안적인 실시 양태의 형태에서, 니켈-풍부 유기상은 니켈-회박 유기상으로 전환되고 니켈-회박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환된다.
- [0095] 본 발명의 제4측면에서, 황산 니켈을 제조하는 방법을 제공하고, 본 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0096] a) 황화 니켈 정광의 공급원을 제공하는 단계;
- [0097] b) 황화 니켈 정광을 재펄프(repulping)하는 단계;
- [0098] c) 단계 (b)의 황화 니켈 정광을 10마이크론의 P<sub>80</sub> 로 미세 분쇄하는 단계;
- [0099] d) 단계 (c)의 황화 니켈 정광을 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브하여 침출 귀액(PLS)을 제공(afford)하는 단계, 여기서 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 포함한다.
- [0100] e) 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 PLS를 중화시키는 단계;
- [0101] f) 단계 (e)의 PLS를 역류 디켄테이션하여 PLS 슬러리로부터 고체를 분리하는 단계;
- [0102] g) 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 단계 (f)의 PLS를 중화하는 단계;
- [0103] h) 임의로 단계 (g)의 PLS를 정화하는 단계;
- [0104] i) PLS로부터 코발트를 추출하는 단계, 여기서 코발트 추출은 니켈에서 코발트를 유기상으로 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포함하여 코발트-풍부 니켈-회박 추출제 스트림 및 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 단계;
- [0105] j) 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트로부터 니켈을 추출하는 단계; 여기서 니켈 추출은 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈-풍부 유기상을 형성하는 단계; 및
- [0106] k) 니켈-풍부 유기상의 직접 결정화 단계로서, 직접 결정화는 니켈-풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스

트립 용액과 접촉시켜 유기상으로부터 니켈을 추출하고 충분한  $Ni^{2+}$  농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  결정을 침전시키고 니켈-회박 유기상을 형성하는 단계;

- [0107] 여기서 황산 니켈은 21 내지 24% 니켈이고, 황산 니켈 육수화물( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ )의 형태이다.
- [0108] 하기 기재 및 실시예 4에 상세히 설명된 바와 같이, 니켈을 추출하기에 '충분한'  $H_2SO_4$ 의 농도는 니켈 농도에 비례한다. 일반적으로,  $H_2SO_4$  스트립 용액은  $Ni^{2+}$ 의 10-450g/L  $H_2SO_4$ ; 바람직하게는 10-300g/L 및 가장 바람직하게는 10-20g/L; 및 80-100g/L 을 포함할 것이다.
- [0109] 본 발명의 제3 또는 제4측면에서, 니켈-풍부 유기상은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn를 포함한다.
- [0110] 본 발명의 제5측면에서, 황산 니켈 함유 용액을 제조하는 방법을 제공하고, 본 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0111] 니켈-풍부 유기상을 충분한  $H_2SO_4$  농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 니켈-회박 유기상을 형성하는 단계.
- [0112] 본 발명의 제1, 제3, 제4 또는 제5 측면 중 어느 하나의 형태에서, 황산 암모늄 부산물이 재순환된다.
- [0113] 본 발명의 제6측면에서, 제3, 제4 또는 제5 측면 중 어느 하나의 방법에 따라 제조된 황산 니켈을 제공한다.
- [0114] 본 발명의 추가적인 측면 및 이전 단락에서 설명되어 있는 측면의 추가적인 실시 양태는 실시예 및 첨부된 도면을 참조하여 주어진 다음 하기 기재로부터 명백해질 것이다.
- [0115] 본 기술의 용어의 정의 및 의미
- [0116] 문맥상, 달리 요구되는 경우를 제외하고, 용어 '방법' 및 '공정' 및 이러한 용어의 변형은 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용되고 용어들 사이에서 차이점을 나타내기 위한 어떠한 경우에서 사용되는 것은 아니다.
- [0117]  $P_{80}$  는 입자의 중량대비 80%가 이의 입자 크기보다 작은 입자 크기로 슬러리의 생성물 크기를 정의한다. 마찬가지로,  $P_x$  는 입자의 중량대비 x%가 이의 입자 크기보다 작은 입자 크기로 슬러리의 생성물 크기를 정의한다.
- [0118] PLS 는 침출 귀액을 나타낸다. 정화된 PLS는 슬러리의 고체가 예를 들어, 역류 디켄테이션 단계에 의해 제거된 침출 귀액을 나타낸다. 본 명세서에서, 본 발명의 방법에서 현탁된 고체를 제거한 다운스트림인 PLS를 나타낼 때, 문맥이 달리 요구하는 바를 제외하고, PLS에 대한 언급은 정화된 PLS와 동일하다.
- [0119] 여기서, 본 발명의 다양한 스트립 및 상은 니켈 및 코발트가 풍부하거나 회박한 것으로 언급된다. 본 발명의 코발트 용매 추출 및 니켈 용매 추출 단계의 다운스트림을 형성하거나 이러한 다운스트림인 스트립 및 상을 나타낼 때, 니켈 또는 코발트가 풍부한 스트립 또는 상에 대한 언급은 문맥에서 달리 요구하지 않는 한, 스트립 또는 상이 다른 원소에서 회박한 것을 의미하는 것으로 간주될 수 있다. 유사하게, 본 발명의 코발트 용매 추출 및 니켈 용매 추출 단계의 다운스트림을 형성하거나 이러한 다운스트림인 스트립 및 상을 나타낼 때, 니켈 또는 코발트가 회박한 스트립 또는 상에 대한 언급은 문맥에서 달리 요구하지 않는 한, 스트립 또는 상이 다른 원소에서 풍부한 것을 의미하는 것으로 간주될 수 있다.
- [0120] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 본 발명의 맥락에서 농축 및 '풍부'는 니켈 또는 코발트의 상대적 농도가 이전 단계를 거치기 전보다 더 높다는 것을 의미한다. 예를 들어, PLS 공급 원료는 코발트 및 니켈 모두 포함한다. 코발트 추출 공정의 PLS 공급 원료에의 적용은 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트, 및 코발트-풍부 니켈-회박 추출제를 생성한다. 라피네이트와 추출제 각각에서 니켈 및 코발트 상대적 농도는 PLS공급 원료 대비 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80% 및 적어도 90% 로 증가된다. 유사하게 니켈 풍부 유기상은 이것이 유래된 공급원료/출발 물질보다 상대적으로 니켈 양이 더 많으며, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80% 또는 적어도 90%로 증가된다.
- [0121] 반대로 '회박'은 니켈 또는 코발트가 고갈되었음을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는 니켈 또는 코발트의 적어도 90%, 적어도 91%, 적어도 92%, 적어도 93%, 적어도 94%, 적어도 95%, 적어도 96%, 적어도 97%, 적어도 98% 및 적어도 99%가 제거되어 회박상을 제공한다. 바람직하게는 회박상은 20ppm미만 및 더 바람직하게는 10ppm미만의 니켈 또는 코발트를 포함한다.
- [0122] 용어 황화 니켈 정광과 황화 니켈/코발트 정광은 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 상호 교환적으로 사용된다.

[0123] 하기 기재 및 실시예 4에 상세히 설명된 바와 같이, 니켈을 추출하기에 '충분한' H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도는 니켈 농도 그 자체에 비례한다. 일반적으로, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 스트립 용액은 10-450g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 가장 바람직하게는 10-300g/L을 포함한다. 또한 침전시키기에 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도는 80-100g/L이다.

[0124] 문맥이 달리 요구하는 경우를 제외하고, 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "포함하다" 및 "포함하는", "포함되는", "포함한다" 와 같은 이러한 용어의 변형은 다른 첨가제, 성분, 정수 또는 단계를 배제하는 것을 의도하는 것이 아니다. 문맥이 달리 요구하는 경우를 제외하고 포함은 함유(including)과 상호 교환적으로 사용된다.

**도면의 간단한 설명**

[0125] **도 1:** 본 발명의 일 실시 양태에 따른 니켈 회수 방법을 사용한 본 발명의 고온 압력 산화(HTPOX) 공정 실시 양태를 나타내는 공정 흐름도.

**도 2:** 본 발명의 일 실시 양태에 따른 적재된 베사틱산(Versatic Acid) 10 추출제 약 40L로부터 회수된 1.7 kg NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 샘플의 일부를 나타내는 사진.

**도 3:** 황산 니켈 함유 용액을 제조하는 본 발명의 저온 압력 산화(LTPOX) 공정 실시 양태를 나타내는 공정 흐름도.

**도 4:** 도 3의 낮은 압력 산화(LTPOX)공정을 나타내고 본 발명의 일 실시 양태에 따른 니켈 회수 방법이 통합된 공정을 포함하는 공정 흐름도.

**도 5:** 니켈 산업에서 다른 방법과 비교하여 용액으로 금속을 침출시키기 위해 더 낮은 온도 및 압력을 가지는 오토클레이브 기술.

**도 6:** 니켈 및 다음에서 선택되는 공동 추출된 금속의 평형 백분율 추출 플롯: 최적의 추출 pH를 결정하기 위해 벌크 코발트 라피네이트에 대한 니켈 pH 추출 프로파일 관찰 테스트에서 Co, Ca, Mg and Cu 대 pH. 이러한 테스트는 pH 범위(5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 및 7.0) 에 걸쳐 온도(50° C) 에서 1:1의 고정된 접촉 수성:유기(A:O)에서 수행되었다.

**도 7:** 175 g/t TETA (트리에틸렌테트라아민) 및 175 g/t SS (아황산나트륨)을 사용하여 분쇄 및 미분쇄 샘플에서 니켈 정광의 품질을 비교하였다. 황철니켈광(pentlandite)으로부터 자황철광(pyrrhotite)를 분리함으로써 자황철광의 폐기율을 개선시켰다.

**도 7a**는 분쇄 및 미분쇄된 샘플의 S:Ni비율을 비교한다.

**도 7b**는 분쇄 및 미분쇄된 샘플의 Eh(산화/환원 전위)을 비교한다. TETA와 SS에 의한 자황철광 표면의 활성화는 Eh 변화에 의해 뒷받침된다.

**도 8a:** 다른 P<sub>80</sub> 값을 가진 샘플에 대한 LTPOX 단계에서 황화물 산화의 키네틱(kinetic)을 비교한다. 105 °C 및 1,000 kPa O<sub>2</sub> OP에서 1 g/L Cl 또는 5 g/L Cl로 실험이 수행되었다. P<sub>80</sub> 값이 10 마이크론 미만인 샘플은 P<sub>80</sub> 값이 18 마이크론인 샘플보다 훨씬 빠르게 산화되었다.

**도 8b:** 다른 P<sub>80</sub> 값을 가진 샘플에 대한 LTPOX 단계에서 니켈 추출 속도를 비교한다. 105 °C 및 1,000 kPa O<sub>2</sub> OP에서 1 g/L Cl 또는 5 g/L Cl로 실험이 수행되었다. P<sub>80</sub> 값이 10 마이크론 미만인 샘플의 니켈은 P<sub>80</sub> 값이 18 마이크론인 샘플의 니켈보다 훨씬 빠르게 추출되었다.

**도 9:** 본 방법의 다른 슬러리로 누적된 원소 황(Cum S<sub>0</sub> 회수율 (%)) 및 부유 시간(Cum 부유 시간(min)) 사이의 관계를 나타내었다. 이러한 다른 슬러리는 다른 부유 시약을 사용하여 제조되었고, MIBC는 메틸 이소부틸 카비놀, W24는 Huntsman에서 공급되는 W24 Frother를, Dowfroth 250a는 Dow Chemical에서 공급되는 Dowfroth 250 A 부유식 거품기(Flotation Frother)를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0126] **이용**

- [0127] 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템의 판매 증가함에 따라 리튬-이온 배터리에 대한 수요도 증가하여, 고품질 배터리 원료에 대한 수요도 증가하고 있다. 황산 니켈은 특정 전기 자동차 배터리 음극, 특히 니켈-코발트-망간(NCM) 및 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 음극 화학을 사용하는 배터리 기술에서 매우 중요하다. NCM 및 NCA 기술은 전기 자동차 응용 분야에서 더 긴 주행 거리를 제공하는 높은 에너지 밀도를 고려할 때 점점 인기를 얻고 있다. 두 배터리 유형 모두 음극에서 증가된 니켈 비율로 전환되고 있다.
- [0128] 일반적으로, 황산 니켈은 여러 복잡한 야금 방법을 거친 중간의 또는 정제된 니켈 생성물로부터 제조된다. 이러한 추가적인 방법은 LME 니켈 금속 가격에서 프리미엄의 황산 니켈 거래를 가져왔다. 프리미엄의 양은 주로 시장 공급 및 수요, 품질 및 출처에 의해 좌우된다.
- [0129] 본 발명의 방법은 중간의 또는 정제된 니켈 생성물을 먼저 생산할 필요 없이 황화 니켈 정광으로부터 직접적으로 황산 니켈의 생산을 최적화한다. 황산 니켈은 육수화물(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)의 형태이고, 상기 정의된 바와 같이 고순도이다. 이러한 고순도 황산 니켈 육수화물은 '배터리-등급' 황산 니켈이라고도 한다.
- [0130] 또한, 본 발명의 방법은 상당히 낮은 배출량, 전력 소비 및 폐기물 발생으로 인해 황산 니켈의 전통적인 생산 방법에 비해 보다 환경적으로 지속 가능하다. 또한, 본 발명의 방법이 훨씬 더 빠르기 때문에 본 발명의 황산 니켈 회수 방법은 주위 또는 주위 근처 조건에서 수행되는 전통적인 증발 결정화 방법보다 유리하다.
- [0131] 본 발명의 방법 및 공정은 또한 원소 황 부산물과 코발트 및 구리 함유 혼합된 황화 침전물 부산물을 포함하는 다른 판매 가능한 부산물로 이어진다.
- [0132] **본 발명의 실시 양태의 구체적인 설명**
- [0133] 본 발명의 방법은 처음으로, 황산 니켈의 상업적으로 통합된 생산을 위해 니켈 산업에 사용되는 여러 기술들(새롭고 알려진 기술)을 결합한다. 본 발명의 방법은 다음과 같은 4 개의 순차적인 단계로 단순화될 수 있다 :
- [0134] · 1 단계 침출: 황화 정광을 용해성 금속 황산염 중 (니켈, 코발트, 구리, 철 등), 황산 및 황으로 부분적으로 산화시키기 위해 산소 주입을 사용한다.
- [0135] · 2 단계 1차 & 2차 중화: 후속 용매 추출에 필요한 공급 용액을 얻기 위해 유리 산, 철 및 기타 금속을 제거하는 2 단계 중화 방법이다.
- [0136] · 3 단계 코발트 및 구리 용매 추출 및 침전: 코발트, 구리, 아연, 망간 및 마그네슘이 용액에서 제거된다. 코발트, 구리 및 아연은 생성된 유기 용액에서 황산에 의해 제거되고 혼합 황화 침전물 (MSP)로 회수된다.
- [0137] · 4 단계 니켈 용매 추출 및 결정화: 새로운 직접 결정화 방법 단계에 의해 결정화되기 전에 니켈 용매 추출 회로의 용액에서 추가 불순물이 제거된다.
- [0138] 본 발명의 일 측면에서 니켈 용매 추출 및 결정화 방법이 있다(단계 4). 이 방법은 아래의 예시적인 실시 양태에 기술된 바와 같이 니켈/코발트 황화 정광으로부터 코발트 및 니켈을 회수하는 전체적인 방법에 직접 통합될 수 있다.
- [0139] 도 1은 고온 압력 산화(HTPOX) 기술 및 적절한 분리 및 정제 단계를 사용하여 니켈/코발트 황화 정광을 처리하는 공정 (100)의 공정 흐름도이며, 여기에는 본 발명의 실시 양태에 따른 니켈 회수 방법이 포함된다. 예시된 공정은 농축기 (101)에 저장될 수 있는 니켈/코발트 황화 정광을 생산하기 위한 초기 분쇄 및 부유 기술을 포함한다. 정광은 압력 산화 공정 (104)에 대한 공급물로서 직접 사용되거나 저장될 수 있다. 각 경우에 공급물의 펄프 밀도는 재펠프 (102)에 의해 조절될 수 있다.
- [0140] 일단 공급물이 준비되면, 공정 (100)은 산화된 니켈/코발트 황화 정광을 역류 디켄테이션 공정 (108)에서 처리하기 전에 고온 압력 산화 (104)로 처리하여 니켈 및 코발트 침출 귀액 및 광미 언더플로우(tailing underflow)를 제공하는 것을 포함한다.
- [0141] 압력 산화 (104) 후 및 역류 디켄테이션 공정(108) 이전에, 니켈/코발트 황화 정광은 고온 산 경화(HAC) 회로 (106)에서 처리되어 광미(tailing) 처리 및 저장 과정동안 철을 방출할 수 있는 염기성 황산철 (BFS)을 소화(digest)할 수 있다.
- [0142] 광미는 폐기전에 중화(110) 및 농축(112)을 거치고, 공정수(114)는 농축 중에 회수되어 압력 산화(104)로 재순환된다. 그리고 나서 니켈 및 코발트 침출 귀액은 중화 공정(116) 및 석고 처리(118)를 거친다. 석고 처리(118)로부터의 필터 케이크(filter cake)(120)는 역류 디켄테이션 공정(108)으로부터의 광미와 결합되고 동일한 중

화(110) 및 농축(112) 공정을 거친다. 침출 귀액은 정화(122)를 거치며, 정화된 액체는 여과 (124)를 거치기 전에 잠재적으로 저장(123)되고 이어서 코발트를 제거하기 위한 용매 추출 공정 (126)이 수행된다. 코발트 추출 공정으로부터의 결과물은 Co-풍부 Ni-희박 추출제 스트림과 Co-희박 Ni-풍부 라피네이트이다. Co-풍부 Ni-희박 추출제 스트림은 침전(128) 및 농축/여과 (130)를 거쳐 코발트 생성물(131)로서 코발트를 회수한다. Co-희박 Ni-풍부 라피네이트(133)는 본 발명의 니켈 회수/결정 방법을 거쳐 고순도 황산 니켈 스트림을 회수하고 이는 후속적으로 고순도 고체 황산 니켈 욱수화물을 제공하도록 처리될 수 있다.

[0143] 보다 구체적으로, **실시예 3**에 나타난 바와 같이, Co-희박 Ni-풍부 라피네이트 (133)은 Fe, Mn, Cu, Co, 및 Zn와 같은 다수의 불순물을 포함한다. 본 발명자들은 이러한 스트림 (133)이 용매 추출 공정(132)를 거쳐 황산 니켈 함유 스트림으로부터 니켈을 선택적으로 추출하고 따라서 실질적으로 불순물 대부분을 포함하는 Ni-희박 라피네이트 및 실질적으로 불순물을 포함하지 않는 Ni-풍부 추출제 스트림을 제공한다. 이러한 용매 추출 공정(132)은 유기산 추출제를 포함하는 유기상을 사용하게 하였다. 이러한 예시적인 실시 양태에서, 유기상은 Escaid110(C<sub>12+</sub> 이소- 및 사이클로알칸의 혼합물을 포함하는 파라핀 회석제)와 같은 적절한 회석제로 용해된 추출제로서 베사틱산(Versatic Acid) 10 (네오데칸산)을 포함한다.

[0144] 베사틱산(Versatic Acid) 10 은 H<sup>+</sup> 이온을 방출하는 이온 교환 과정을 통해 수용액에서 금속을 추출하는 양이온 교환 추출제이다. 이 H<sup>+</sup> 이온은 산을 사용하여 유기상에서 금속을 제거하는 제거 단계동안 베사틱산 10으로 반환된다. 유리하게는, 이 용매 추출 공정은 어떠한 외부 시약의 사용을 포함하지 않는다. 그러나, 당업자는 다른 추출제 및/또는 회석제가 적용될 수 있음을 인식할 것이다. 적절한 추출제는 유기인산, 킬레이트 옥심(또는 하이드록시옥심), 카르복실산 및 고분자량 아민 (HMWA)을 포함한다. 사용된 회석제는 특정 추출 단계에서 선택된 추출제와 일치된다.

[0145] 황산 니켈 욱수화물은 결정화 공정 (134)에서 회수될 수 있다. 황산 니켈 욱수화물 (140)의 결정화는 황산 스트림 용액 (136)으로 적재된 유기상을 제거하여 수득된다. **실시예 4**에 나타난 바와 같이 적재된 베사틱산 10 유기상으로부터 니켈을 제거하는데 사용된 황산의 농도는 특별히 중요하지 않지만 니켈 농도 그 자체에 비례한다. 사용된 황산의 농도는 적절한 스트리핑 반응(예를 들어, 본 경우에서 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O의 형성)을 유도하고 공정 조건(예를 들어 작동 온도)에서 황산 니켈 욱수화물(140)의 용해도 생성물 값이 초과되고 제거 단계동안 유지되는 것을 보장할 수 있을 정도로 높아야 한다. 일반적으로, 황산 스트림 용액 (136)은 300-450 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 포함한다. 하지만 대안적인 실시 양태에서, 황산 스트림 용액은 10-300g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 포함한다. 바람직한 형태에서, 공정은 스트림 용액 (138)(황산이 고갈된)을 재순환시키는 것을 포함하지만 높은 Ni<sup>2+</sup> 농도, 일반적으로 80-100 g/L의 Ni<sup>2+</sup>, 황산 니켈 욱수화물 (140)의 용액 포화 수준이 추출 공정 (132)로부터 새로운 니켈 적재된 유기상의 첨가로 초과되도록 존재하는 높은 농도를 포함한다.

[0146] 표 10에 나타난 바와 같이, 로드된 베사틱산10상의 도입된 니켈 함량의 99% 초과를 단일 단계에서 제거할 수 있다. 니켈 함량은 황산을 첨가하여 용매 추출 혼합기 유닛의 하단(bottom)에서 보다 조밀한 고체상으로 제거되며, 여기서 중력/원심 분리기 및 적절한 세척 기술로 회수될 수 있다. 고체 황산 니켈 욱수화물(140) 생성물이 제거되면 본질적으로 니켈이 없는 수성 및 유기상은 통상적인 수단에 의해 분리되며 여기서 유기상은 용매 추출 공정 132로 다시 재순환되고 수성 스트림은 전반적인 공정 물 균형의 일부로 상류 공정으로 되돌아간다. 스트림 용액에서 황산의 양은 유기 추출제 상에서 니켈의 니켈 농도에 따라 다르다.

[0147] 최종 황산 니켈 욱수화물(140)의 목표 순도를 달성하기 위해 적재된 베사틱산 10 상은 추출 및 스크리빙 후 최종 세척 단계를 거칠 수 있다. 이러한 회석된 세척 단계는 금속 캐리-오버를 최소화하고 추출제 분해를 최소화하는 것이다. '목표 순도'는 황산 니켈 욱수화물이 높은 순도/배터리 등급으로, 황산 니켈 욱수화물에서, 적어도 21% 니켈, 및 바람직하게는 21 내지 24% 및 가장 바람직하게는 약 22-23%이다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 이는 황산 니켈 욱수화물에서 22.0%, 22.1%, 22.2%, 22.3%, 22.4%, 22.5%, 22.6%, 22.7%, 22.8%, 22.9% 및 23%의 니켈 함량을 포함한다. 이는 또한 높은 순도/배터리 등급 황산 니켈 욱수화물이 350ppm 이하의 Co, 10ppm 이하의 Cu, 25ppm 이하의 Ca, 15 ppm 이하의 Cr, 15 ppm 이하의 Fe, 35 ppm 이하의 Mg, 15 ppm 이하의 Mn, 15 ppm 이하의 Pb 및 15 ppm 이하의 Zn 를 포함한 미량 금속 원소 수준으로 매우 낫다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 높은 순도/배터리 등급 황산 니켈 욱수화물은 250ppm 이하의 Co, 5ppm 이하의 Cu, 15ppm 이하의 Ca, 10ppm 이하의 Cr, 10ppm 이하의 Fe, 25ppm 이하의 Mg, 10ppm 이하의 Mn, 10ppm 이하의 Pb 및 10ppm 이하의 Zn를 포함한다.

- [0148] 용매 추출 공정 (132) 및 결정화 공정 (134) 에서 니켈의 로딩(loading) 및 스트리핑(stripping)은 주위의 온도에서 또는 주위의 온도보다 약간 높은 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 온도는 주위에서 최대 50° C까지 될 수 있다. 그러나 일반적으로 열 에너지 입력은 필요하지 않다.
- [0149] 본 발명의 니켈 용매 추출 및 결정화 방법은 초순수(특수 화학) 제품을 제조하기 위한 이러한 기술의 최초 개발 및 구현이라고 생각된다. 단일 작업으로의 정제 및 결정화(금속 회수) 단계의 개발은 니켈 산업은 말할 것도 없고 금속 산업에서도 수행되지 않았으며 발명자가 알고 있는 최선의 방법이다.
- [0150] 본 발명자들은 또한 고순도 황산 니켈 결정이 통합된 방법으로 제조될 수 있도록 하는 방법을 개발하여 저비용 고순도 황산 니켈 제품을 생성하고 기존 방법의 하나 이상의 단점을 극복하고자 한다. 중요하게도, 본 발명의 방법은 니켈-코발트가 풍부한 라테라이트 광석을 처리하도록 설계되는 압력 산 침출(PAL) 및 고압 산 침출(HPAL) "광석 전체"의 선행 기술 방법과 크게 다르다. 구체적인 차이점은 다음과 같다:
- [0151] 황화 니켈 정광은 일반적으로 니켈 8-10% 및 철 40%를 포함한다. 이러한 황화 니켈 정광을 직접 로스팅한 다음 이를 직접적으로 배터리 등급 재료로 정제하는 것은 침출되어야 하는 철 잔류물과 함께 발생하는 니켈의 손실 때문에 기술적으로 실행가능한 것으로 간주되지 않는다. 대조적으로 본 발명의 방법은 저급 "광석 전체" 라테라이트 공급 물과는 반대로 고급 황화 니켈 정광(니켈 10 % 이상)을 처리하도록 설계되었다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 18%-20% 니켈을 함유하는 고급 황화 니켈 정광을 처리하도록 설계된다.
- [0152] · 오토 클레이브에 사용되는 상당히 낮은 온도와 압력은 PAL 및 HPAL 프로젝트에 사용된 것보다 위험성과 자본 집약도가 낮다(도 5 및 이하 추가적인 설명 참조).
- [0153] · 오토 클레이브 침출 회로는 산소를 사용하여 황화물 광물을 산화시켜 금속이 선택적으로 용액으로 침출되도록 한다. 대조적으로, PAL 및 HPAL 프로젝트에서 황산은 라테라이트 광석 공급물에 존재하는 다른 많은 맥석 광물(gangue minerals)을 용해시킨다.
- [0154] 황화 니켈 정광에서 배터리 등급 황산 니켈로 이동하는 더 실행 가능한 옵션은 혼합된 수산화 침전물(MHP) 또는 혼합된 황화물 침전물(MSP)을 생성하기 위해 바이오 침출 또는 압력 침출을 통해 정광을 직접 침출하는 것이다. 황화 정광의 압력 침출은 Saskatchewan에 있는 Sherrit에 의해 사용되어 1953년부터 캐나다 매니토바주 Lynn Lake의 니켈 정광을 처리하였고 1976 년에 폐쇄되었다.
- [0155] 도 1은 압력 산화 방법의 일부로서 본 발명의 니켈 회수 측면의 이러한 실시 양태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 양태의 적용은 이러한 공급물 또는 분리 및 정제 단계의 조합으로 제한되지 않는다.
- [0156] 도 1의 단계 (102) 내지 (124)를 수정함으로써, 본 발명자들은 다시 중요하게 중간체의 생산이 필요하지 않는 본 발명의 결정화 단계에 적용될 수 있는 고품질의 농축된 황산 니켈 함유 용액을 제조하는 대안적인 실시 양태를 개발하였다.
- [0157] 따라서, 본 발명의 일 측면에서 황산 니켈을 회수하는 방법이 제공되며, 방법은 다음을 포함한다:
- [0158] 황화 니켈 정광에 대한 저온 압력 산화(LTPOX) 오토 클레이브 단계로서, 여기서 황화 니켈 정광은 10 % 초과 니켈을 포함한다.
- [0159] 이 방법은 아래에서 자세히 설명한다.
- [0160] 1. 선광(Beneficiation) (302)
- [0161] 황화 니켈 정광을 생산하기 위해 채굴된 니켈 황화물 광석의 부유(Flotation); 바람직하게는 정광은 니켈 함량이 10% 초과, 바람직하게는 12% 초과 니켈, 보다 바람직하게는 15 % 초과 니켈이다. 추가 부유 방법의 단계는 니켈 등급을 개선하고 일부 철 황화물의 제거를 개선하여 방법 장비의 크기를 더 작게(낮은 체적 처리량)하여 필요한 니켈 단위 처리량을 여전히 달성하면서 더 작은 자본 비용 정제 공정을 구성할 수 있다(아래 참조).
- [0162] 2. 재펄프(Repulp) (304)
- [0163] 분쇄된 황화 니켈 정광을 공정수로 재펄프하여 바람직하게는 10 내지 20% 고형분의 중량 백분율을 갖는 슬러리를 얻는다.
- [0164] 3. 재분쇄 및 슬러리 저장 (306)

- [0165] 황화 니켈 정광 입자를 10 마이크론의  $P_{80}$ 으로 미세 분쇄하는 것은 저온 압력 산화에 유리한 단계이다(실시 예 5 참조). 미세 분쇄는 황화물 산화의 키네틱과 니켈 추출 속도를 향상시켜 LTPOX 단계에서 시간과 에너지 소비를 줄인다.
- [0166] 4. LTPOX (308)
- [0167] 3번에서 슬러리를 저온 압력 산화 (LTPOX)하여 침출 귀액(PLS)을 제공한다. LTPOX는 중간(약 150° C-170° C) 또는 높은(일반적으로 200° C 초과) 온도 POX (HTPOX) 오토클레이브 단계 (도 1에 제시된 대안적인 실시 양태에서 사용됨)와는 반대로, 더 낮은 유리 황산 농도 (> 10 g / l 황산)의 오토 클레이브에서 배출할 수 있게 하고, 이는 실시예 6에서와 같이 염기 소비를 줄이고 시약 비용을 낮춘다. 석회암 또는 석회를 사용하는 경우 광미에서 석고 침착이 적다는 이점도 있다. 바람직한 염기는 암모니아(수산화암모늄)이며, 니켈 공급원과 함께 도입된 칼슘을 통하지 않고 회로에 칼슘이 첨가되지 않기 때문에 더 적은 고체 광미가 발생한다. LTPOX 오토 클레이브 단계는 100 내지 120° C의 온도에서 오토 클레이브에 산소를 첨가하여 약 800 ~ 1200kPa, 바람직하게는 약 1000kPa의 산소 압력을 달성하며, 오토 클레이브에서 정광은 3시간 미만의 체류 시간을 가진다.
- [0168] 이전에 LTPOX는 저급 니켈 정광 처리에만 사용되었다. 발명자들이 아는 한, 고급 황화 니켈 정광으로부터 고급 황산 니켈 생성물을 제조하는 방법에는 적용되지 않았다. 고급 황화 니켈 정광은 10 % 초과 니켈, 바람직하게는 12 % 초과 니켈, 더욱 더 바람직하게는 15 % 초과 니켈을 함유하는 것으로 당업자에게 이해된다.
- [0169] 도 5에서 볼 수 있듯이, 이러한 오토 클레이브 기술은 니켈 산업의 다른 방법에 비해 훨씬 낮은 온도와 압력으로 금속을 용액에 침출시킨다. 본 발명의 방법은 이 도면에서 "IGO"로 표시된다. 온도와 압력이 낮음에도 불구하고, 도면의 서로 다른 두 방법은 본 발명에서 청구된 방법과 비교할 수 없다. Corefco 방법은 상이한 시작 물질 (MSP - 혼합 황화 침전물)과 공정 유형(암모니칼 POX 침출)을 사용한다. Kwinana 방법은 니켈 매트릭스 시작하며 암모니칼 POX 침출에 의존한다. 황산 니켈 함유 용액을 제조하기 위해 본원에 기술된 본 발명의 방법과 관련하여 LTPOX의 이용은 독특한 것으로 여겨진다.
- [0170] 여기서 LTPOX를 포함하는 본 발명의 방법의 개발은 더 나은 니켈 회수 및 더 적은 폐기물 발생의 결과적인 이점과 함께 고온 산성 경화 (Hot Acid Cure; HAC)의 필요성을 없앤다는 점에서 주목해야 한다. HAC 회로의 기능은 용액에서 광미의 중화 또는 철을 방출하는 광미의 저장 시설 (TSF)에서 분해될 수 있는 오토 클레이브에서 형성된 BFS를 분해하는 것이다. HAC 회로는 오토 클레이브 배출시 일부 유리 산을 소비한다. 이것은 BFS가 사용조건에서 열역학적으로 우세하거나 안정한 철 형태가 아니고 유리 산 수준이 현저히 낮아 형성된 어떠한 고체의 용해에 대해 실행 가능하지 않기 때문에 LTPOX에서는 필요하지 않다.
- [0171] 5. PN (310)
- [0172] 1차 중화 (PN) - 황화물 및 철 및 알루미늄과 같은 용해성 불순물의 산화로부터 생성된 모든 유리산은 PLS로부터 중화되고 실시예 7과 같이, pH 3 및 90° C에서 수산화물로 침전된다. pH의 증가는 석회암, 석회, 석회질 (calcrete), 마그네시아, 마그네사이트, 수산화암모늄, 수산화나트륨을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 중화제를 첨가하여 수행할 수 있다.
- [0173] HAC의 필요성을 제거함으로써 역류 디켄테이션(CCD) 단계 이전에 PN 단계를 수행할 수 있다. 이는 니켈 손실의 위험을 최소화하기 때문에 유리하다.
- [0174] 6. CCD (312)
- [0175] PLS의 슬러리는 두꺼워지고, 정화된 PLS가 공급되도록 역류 디켄테이션(CCD) 방법으로 고체 액체 분리가 수행된다.
- [0176] 7. 황 부유(Sulphur Flotation) (314-320)
- [0177] PLS의 슬러리에서 유래된 두꺼워진 고형물과 고형 폐기물이 석회와 pH > 8로 중화 된 후 폐기물 저장 시설에 퇴적된 잔류 고형물의 부유를 통해 판매 가능한 원소 황 부산물의 선택적 회수가 가능하다. 원소 황의 회수는 도 8에 나타나 있다.
- [0178] 8. SN (322) 및 PLS 정화, 저장 및 여과(324, 326, 328)
- [0179] 2차 중화(SN) - 선택사항이지만 선호되는 이러한 단계는 5단계에 설명된 바와 동일하게 가능한 중화제를 사용하여 pH 4 및 70° C에서 침출 귀액(PLS)로부터 잔여 불순물을 제거하는 데 사용된다. 이러한 추가 중화 단계는 다

음과 같은 용매 추출 단계로 허용 가능한 공급물(단계 (328)로부터의 생성물이 됨)을 달성하고 PLS로부터 침전 및 연마되는 소량의 고형물만을 가짐으로써 니켈 및 코발트가 손실되는 것을 방지한다.

[0180] 이미 언급한 바와 같이, 황화 니켈 정광의 압력 산화에서 유래된 PLS는 종래 기술 방법에 비해 상당한 개선을 제공한다. 차례로 LTPOX 방법은 낮은 방출, 낮은 전력 소비, 적은 폐기물 발생, 높은 효율성 및 중간 생성물 또는 정제된 니켈 생성물을 먼저 생산해야 하는 필요성의 제거를 통해 HTPOX 방법보다 장점을 제공하고 있다.

[0181] 예를 들어, LTPOX는 정광에서 황화물종의 부분 산화 방법이며 덜 산화된 원소 황 종을 통해 황의 일부를 산화시킨다. 이것은 정광의 모든 황화물이 황산염 종으로 산화되는 HTPOX 방법에서 발생하는 것과 다르다. 금속 생성물과 관련이 없는 모든 황산염은 염기(석회, 석회암 및/또는 기타 수산화물)를 소비하고 이러한 물질은 공정 폐기물이 되어 광미로 보고되고 폐기물 저장 시설에 저장된다. LTPOX는 부유를 통해 황화물의 일부를 원소 황 (판매 가능한 공-생성물)으로 전환하므로, 추가 생성물이 생성될 뿐만 아니라 본 방법에 필요한 광미와 시약의 양을 상당히 감소시킨다.

[0182] HTPOX 는 더 많은 염기를 소비하고 여분의 고체 광미를 생성하는 높은 황산(유리산) 농도를 또한 생성한다. LTPOX (HTPOX에 비해)의 낮은 산 수준은 맥석 물질의 용해도를 줄이며 고급 정광의 사용은 황산 니켈 생산을 위해 이전에 고려했던 기존의 방법에 비해 처리 및 저장되는 광미가 훨씬 적다는 것을 의미한다.

[0183] 건식야금 로스팅(pyrometallurgical roasting) 단계를 제거함으로써, 상당히 낮은 온실 가스가 생성된다. 이러한 방법의 제품은 궁극적으로 전기 자동차와 같은 재생 가능 또는 "녹색" 에너지 기술에 사용하거나 태양 광 발전에서 에너지를 저장하기 때문에 온실 가스 배출을 줄이는 것이 유리하다.

[0184] 추가적인 방법 단계

[0185] 이러한 새로운 방법에 이어 정화된 PLS가 다음에 적용된다(도 1 및 4 참조):

[0186] 9. CoSX (430, 432, 434)

[0187] 코발트 용매 추출(CoSX) - Co, Cu, Zn, Mn 및 Mg 는 실시예 9에 나타난 바와 같이, VivaSol 2046과 같은 유기 희석제에서, Cyanex 272와 같은 유기포스핀산을 사용하여 CoSX 회로에서 정화된 PLS로부터 제거된다. 수산화암모늄 또는 마그네시아 또는 수산화나트륨은 금속이 수성으로부터 유기상으로 추출될 때 금속으로 대체된 H+ 이온을 중화할 수 있다. 선택적으로, 코발트 및 구리 함유 혼합 황화 침전 부산물은 CoSX 회로에서 회수될 수 있다.

[0188] 10. NiSX (132)

[0189] 니켈 용매 추출 (NiSX) - 정화된 PLS에서 Ni 및 소량의 잔류 불순물, 예를 들어, Co, Na, Ca 및 Mg 은 베사틱 10 유기상을 사용하여 NiSX에서 제거된다. 다시, 수산화암모늄 또는 마그네시아 또는 수산화나트륨은 중화 염기로 사용될 수 있다. 수산화암모늄이 pH 조절을 위한 염기로 사용될 때 본 발명의 방법은 황산 암모늄 결정화 회로를 포함할 것이다.

[0190] 11. NI DXTL (134)

[0191] 직접 결정화 (DXTL) - 니켈 회수/결정화 단계는 니켈 풍부 유기상에서 NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정을 회수하는 본 발명의 새로운 방법으로 상기에서 설명된 바와 같다. 본 발명의 새로운 회수/결정화 단계는 도 4의 황산 니켈 함유 용액을 제조하는 새로운 방법의 맥락에 나타나 있다.

[0192] 상기 설명한 바와 같이, 적재된 니켈은 파라미터로서 용해도를 사용하여 제거되며, 이는 산성 황산 니켈 수용액 내 황산 니켈 용액으로 제거되는 즉시 금속 황산염 육수화물을 결정화한다. 일 실시 양태에서, 스트리핑 용액은 300 g/L 초과인 황산을 포함한다. 그러나, 바람직한 실시 양태에서, 스트리핑 용액은 10 내지 300 g/L 황산을 포함한다. 유기물은 NiSX 단계에서 추가 니켈 추출로 선택적으로 회수될 수 있다.

[0193] 황산 니켈 결정은 소비자가 리튬 이온 배터리 전구체 재료를 준비하여 상업적으로 판매하기 위해 포장하기 전에 세척, 원심 분리 및 건조된다.

[0194] 황산 니켈 함유 용액을 제조하는 본 발명의 방법의 장점은 중간 생성물이 생성되지 않는 것이다. 라테라이트 또는 이전 기술의 황화물 광석 방법으로 시작할 때, 중간 생성물 침전 단계는 혼합 수산화물과 혼합 황화 침전물을 생성하며 이는 추가적인 정제 단계를 거쳐야 한다. 이러한 추가적인 정제 단계로 인해 이미 상기에서 논의한 폐기물, 효율성 및 니켈 회수의 단점이 있다. 황화물 광석으로 시작하는 방법의 경우에도 체련 방법은 매트

생성하고, 이는 존재하는 철을 제거하기 위해 가장 많은 추가 공정 및 정제가 필요하다.

[0195] PN, SN, CoSX 및 NiSX의 바람직한 염기는 수산화암모늄이다. 이러한 수산화암모늄을 사용하면, 귀중한 황산암모늄 부산물이 회로에서 결정화된다. 이러한 부산물은 비료 시장에서 유용하며, 본 발명의 황화 니켈 정광 방법의 독특한 부산물이다. 이는 중간 침전 단계 없이, 황산 니켈을 생산하는 다른 통합된 황화 니켈 방법은 이러한 부산물을 생산하지 않음을 의미한다.

[0196] 본 발명의 황산 니켈 함유 용액을 제조하는 방법은 또한 하기 표 1에 따라 고급 코발트 및 구리 함유 혼합 황화 침전물 공-생성물을 생산한다:

[0197] 표 1: 혼합된 Cu/Co 황화 침전물(MSP) 생성물

표 1

원소	단위	평균*	범위*
Cu	%	32.8	31.8-33.8
Co	%	28.7	27.7-29.7
Ni	%	0.3	0.1-0.5
S	%	32.8	30.5-34.5
Zn	ppm	1537	500-3000
Ag	ppm	25	0-50
Al	ppm	650	400-900
As	ppm	<15	BDL
Ca	ppm	<200	BDL
Cd	ppm	35	15-90
Fe	ppm	240	50-430
K	ppm	140	50-270
Mg	ppm	220	50-480
Mn	ppm	470	100-600
Na	ppm	3000	1000-5000
P	ppm	1220	1100-1300
Pb	ppm	90	75-105
Sb	ppm	20	10-20
V	ppm	10	2-20
Cr	ppm	120	105-150
Si	ppm	<0.2	BDL

BDL- 검출 한계 미만  
\*건조 기반

[0198]

[0199] 이는 황화 니켈 정광으로부터 본 방법에 입력되는 잔류 구리 및 코발트 값을 나타낸다. 위의 표에 나와 있는 혼합 Cu/Co 황화 MSP 생성물을 생성하는 데 사용되는 공급 원료의 구리 및 코발트 값은 표 5에 제공된다. 이 방법에서 코발트/구리 생성물을 생산하는 단계의 포함은 독특하다.

[0200] 본 발명의 방법의 또 다른 장점은 실시예 10에 기재되어 있는 바와 같이, 배터리 등급 황산 니켈 생성물을 통해 높은 비소 함량 니켈 정광(최대 5000ppm As)을 처리할 수 있고, 귀중한 잔류 스트립의 정량적인 회수로부터 니켈 및 코발트 추출 후 지불 가능한 PGM값의 정량적인 회수를 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 100ppm 초과 비소, 바람직하게는 1000ppm 초과 비소를 포함하는 니켈 정광을 배터리 등급 황산 니켈 생성물까지 처리하는 방법에 사용될 수 있다.

[0201] 본 발명은 또한 불순물을 감소시키는 역할을 한다:

[0202] · 칼슘은 NiSX 단계에서 감소 및 제거된다.

[0203] 구리는 CoSX 단계에서 제거되고 혼합 황화물 침전 단계에서 침전된다.

[0204] 철은 오토클레이브와 중화 단계에서(PN 및 SN) 산화물로 침전된다; 대부분의 철은 CCN 회로에서 고체-액체 분리 후 광미로 향하고, 일부는 SN 후 연마 여과로 향한다.

[0205] **실시예**

[0206] 다음 실시예는 니켈 용매 추출 및 결정화 단계, 즉, 본 발명의 니켈 회수 단계의 결과를 제공한다. 달리 언급하지 않는 한, 원소 수준은 ICP-OES로 측정되었다.

[0207] **실시예 1 - 코발트-회박 니켈 공급 용액을 사용한 추출제로서 베사틱산**

[0208] 표 2는 코발트 회박 니켈 공급 용액을 사용하여 15% v/v Escaid 110에서 적재된 새롭고 순환된 베사틱산 10의 조성(ppm)을 나타낸다 (참고: 최대 25%v/v에서 벤치 스케일링 테스트도 성공적이었다). 불순물 수준에서 매우 작은 차이가 있지만, 결과는 전체 니켈 적재 용량이 크게 영향받지 않았음을 보여준다.

[0209] 표 2: 새롭고 재순환된 적재된 유기상의 조성

표 2

[0210]

원소	새로운 적재된 유기상 (ppm)	재순환된 적재된 유기상 (ppm)
Al	<1	<1
Ca	46	44
Co	4.4	12
Cr	<0.1	<0.1
Cu	0.46	<0.05
Fe	10	<1
Mg	8	10
Mn	<0.1	<0.1
Na	6.8	14.6
Ni	18,320	18,320
Zn	1.46	0.38

[0211] 니켈이 적재된 베사틱산10을 농축된 황산으로 제거하는 것이 다수의 재순환 단계 후 베사틱산 10 추출제의 분해를 초래하지 않았음을 추가 테스트에서 수행되어 확인하였다. 표 3은 15% v/v Escaid 110 에서 베사틱산 10 상이 1주일동안 430 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 접촉되기 전 후의 니켈 로딩 용량을 나타낸다.

[0212] 표 3: 적재된 베사틱산10의 조성

표 3

[0213]

샘플	Ni 로딩 (g/L)
새로운 유기상	12.84
산 처리 유기상	13.56

[0214] 표 2의 데이터는 베사틱산10 시약의 로딩 용량이 과도한 황산으로 장기간 처리해도 영향을 받지 않음을 확인하였다.

[0215] **실시예 2 - 황산 니켈 옥수화물의 결정화**

[0216] 황산 니켈 옥수화물 단계의 니켈 용매 추출 및 결정화는 여러 번 반복하여 도 2에 나타난 벌크 샘플을 산출하였다. 도 2는 Ni DXTL 접근법을 사용한 약 40L의 적재된 베사틱산10 추출제로부터 회수된 NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 의 1.7 kg 샘플의 일부를 나타낸다.

[0217] 도 2에 나타난 벌크 샘플로부터 여러 그랩 샘플(grab sample)의 평균 화학 조성을 분석하였고 그 결과는 표 4에 요약되어 있다.

[0218] 표 4: 결정화된 황산 니켈 육수화물 생성물의 조성

표 4

[0219]

원소	단위	값
Ni	wt% min	23.4
Co	ppm	53
Cu	ppm	2
Fe	ppm	<1
Zn	ppm	8
Mn	ppm	<1
Mg	ppm	<1
Pb	ppm	<1
Cr	ppm	<1
Ca	ppm	7.6

[0220] 조성이 표 4에 제공된 생성물은 조성이 표 5에 제공된 공급 원료(노바 정광(Nova Concentrate))로부터 수득되었다.

[0221] 표 5: 표 4의 결정화 생성물을 생성하기 위해 사용된 공급 원료의 조성

표 5

[0222]

원소	단위	노바 정광
Ni	%	19.3
Co	%	0.64
Fe	%	35.2
Na	ppm	823
As	ppm	8
Al	%	0.59
Cu	%	1.17
Ca	%	0.34
Mn	ppm	255
Mg	%	0.86
Zn	ppm	82
Ti	ppm	801
K	%	0.15
Sb	ppm	검출 한계 미만
Si	%	2.0
S	%	31.0
S:Ni 비율		1.61

[0223] 실시예 3 - Co-회박 Ni-풍부 라피네이트로부터 니켈의 선택적 추출

[0224] 표 6은 최적의 추출 pH를 결정하기 위해 벌크 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트에 대한 니켈 pH 추출 프로파일 관찰 테스트의 결과를 나타낸다. 다양한 pH 범위(5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 및 7.0)에 걸쳐 온도 (50° C)에서 1:1의 고정 접촉 수성:유기(A:O)에서 수행되었다.

[0225] 표 6의 결과는 평균 pH 7.0에서 1:1의 A:O 비율로 단일 배치 접촉에서 달성할 수 있는 최대 달성 니켈 추출이 94 %임을 입증하였다. Co, Ca, Mg 및 Cu에 대한 금속 추출은 각각 81.1%, 7.58%, 1.4% 및 80.8%였다.

[0226] 니켈 및 선택된 공동 추출된 금속: Co, Ca, Mg 및 Cu 대 pH의 평형 백분율 추출 플롯은 도 6에 제공된 바와 같다.

[0227] 표 6: 50 °C, A:O 1:1에서 다양한 pH에 따른 니켈 추출 등온선 관찰 시험 결과

**표 6**

니켈 pH 추출 등온선 관찰 테스트 결과

접촉		금속 추출 (%)				
pH	A:O	Ni	Co	Ca	Mg	Cu
5.00	1:1	3.23	1.23	6.80	0.27	65.4
5.50	1:1	29.03	8.85	7.33	0.32	80.8
6.00	1:1	58.77	33.91	8.12	0.57	80.8
6.50	1:1	83.18	60.20	8.41	0.92	80.8
6.99	1:1	94.05	81.08	7.58	1.44	80.8

[0228]

[0229] 표 7은 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트에서 수성:유기(A:O)의 다양한 접촉 비율을 사용하여 50 ° C 온도에서 니켈 추출 등온선 관찰 테스트의 결과를 나타낸다. 이전 결과에 기초하여 7.0의 평형 pH를 목표로 수행하였다.

[0230] 표 7: 50 ° C, pH 목표 7에서 니켈 추출 등온선 관찰 테스트 결과

**표 7**

접촉		추출 (%)			
pH	A:O	Ni	Co	Ca	Mg
6.98	10:1	20.9	23.0	0.7	0.1
6.95	5:1	26.2	20.5	1.6	0.1
6.98	1:1	86.4	75.0	7.4	1.4
6.98	1:1.5	98.2	96.5	32.3	10.7
6.97	1:5	99.8	99.0	93.4	54.6
7.00	1:10	99.8	98.9	96.5	65.2

[0231]

[0232] 표 8은 벌크 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트에서 벌크 니켈 추출의 결과를 나타낸다. 표 7에 제시된 관찰 결과를 기초하여, 1:1의 접촉 A:O 비율, 평형 pH 7.0를 목표로 하는 pH가 사용되었다. 총 3개의 니켈 벌크 추출 배치가 벌크 코발트-희박 니켈-풍부 라피네이트에서 수행되어 스트립 결정화 테스트 작업을 위한 공급물에 대해 최대 적재된 유기물을 생성하였다. 60.7%(배치 1)에서 79.7%(배치 3)에 이르는 3 개 배치 모두에서 코발트 공동-추출을 통해 3 개의 배치에서 85.8%(배치 1) ~ 88.4%(배치 2)에 걸쳐 일관된 니켈 추출 결과를 얻었다. 그러나 주요 불순물(Ca, Mg 및 Na)의 공동 추출은 Ca, Mg 및 Na에 대해 각각 <8 %, <2 % 및 <0.1 %로 상대적으로 낮았다.

[0233] 코발트 라피네이트 (Ni SX 수성 공급물)에서 보고된 기타 중요치않은 불순물(Cu, Fe 및 Zn)은 미량 수준 (모두 <1ppm)이었다.

[0234] 표 8: 니켈 추출 - 벌크 테스트 결과

**표 8**

배치No.	유기 공급물	접촉		금속 추출(%)				
		pH	A:O	Ni	Co	Ca	Mg	Na
1	Fresh	6.98	1:1	85.8	60.7	7.7	1.02	0.04
2	Fresh	6.99	1:1	88.4	73.7	7.4	1.43	0.05
3	Re-used	6.98	1:1	87.4	79.7	7.2	1.15	0.08

[0235]

[0236] 표 9는 니켈-풍부 유기상을 공급 유기물로 사용하고 10g/L 니켈 용액을 스크립 수성 공급물로 사용한 니켈 스크

럽 관찰 테스트의 결과를 나타내었다. 수행된 스크립 테스트는 pH 조절제로 50g/L 황산 용액을 사용하여 스크립 대상의 다양한 pH 범위(6.0, 6.50 and 7.0) 에 걸쳐 1:1의 A:O 비율로 수행되었다.

[0237] 스크립 테스트 결과는 6.50의 스크립 평형 pH에서 단일 배치 접촉에서 75 % 초과 Co, 89 % 초과 Mg 및 34 % 초과 Ca가 적재된 유기물에서 제거되었음을 나타낸다. 희석된 니켈 함유 스크립 용액으로부터의 니켈은 또한 제거된 금속 및 중에 대한 대체로서 6.50의 스크립 평형 pH에서 적재된 유기물(~4.8% Ni)에 로딩되는 것으로 나타났다으며 이는 배터리 등급 황산 니켈을 만드는 방법에서 주요한 정제 단계이다.

[0238] 표 9: 니켈 스크립 테스트 결과

표 9

스크립		스크립된 % (%)				
A:O	pH	Ni	Co	Ca	Mg	Na
1:1	6.00	13.9	88.7	28.5	86.1	78.0
1:1	6.50	-4.8	75.2	34.5	89.9	78.0
1:1	7.00	-23.5	59.6	26.8	86.1	75.6

[0240] 표 10은 각 단계에서 니켈-풍부 유기상으로부터 제거된 각 금속의 양을 나타낸다. 표 10을 생성하는데 사용된 조건은 표 11에 제공된다. 적재된 베사틱산 10 상의 도입된 니켈 함량의 99% 초과는 단일 단계에서 제거될 수 있다.

[0241] 표 10 - 스트립 유기 용액 분석

표 10

스트립 유기 용액 분석(mg/L)									
	Ni	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
유기 공급물	20733	14	10	0.032	9.6	<0.2	0.51	<2	<10
스트립 후 사이클 1	1	<2	8.2	<0.004	<0.1	<0.2	<0.1	<2	<10
사이클 2	2	<2	9	<0.004	<0.1	<0.2	<0.1	<2	<10
사이클 3	2	<2	13	<0.004	<0.1	<0.2	<0.1	<2	<10

	Mg	Mn	Na	S	P	Pb	Si	Zn
유기 공급물	4.1	<0.2	10	120,592	22.4	<0.04	<10	0.9
스트립 후 사이클 1	1.6	<0.2	4.8	108,674	<0.6	<0.04	<10	0.2
사이클 2	2	<0.2	5.8	109,234	<0.6	<0.04	<10	0.1
사이클 3	3	<0.2	4.6	107,738	<0.6	<0.04	<10	0.2

[0242]

[0243] 표 11 - 표 10을 생성하는데 사용된 조건

표 11

타겟 테스트 온도 (°C):	45
혼합 속도 (rpm):	400
접촉 A:O 비율:	1:1
사이클 횟수:	26
타겟 잔류 스트립 산 농도 (g/L):	10
접촉 시간(Mins):	5

[0244]

[0245] 실시예 4 - 니켈 스트립 및 결정화

[0246] 니켈-풍부 유기상(미세척 및 미스크립됨)은 40℃의 온도에서 황산 니켈 결정을 생성하기 위해 결정화 유닛에서 스트립 및 결정화를 거쳤다. 적재된 유기물(3L)의 각 배치는 480 g/L 황산으로 스트립 수성:유기(A:O) 1:1의 비율로 스트리핑되었다. 각 성공적인 스트립 후 스트립된 유기물은 결정화제 및 결정화제에 첨가된 적재된 유기물로부터 제거한다. 이는 수성 스트립을 농축하기 위해 12 개의 접촉에 걸쳐 반복되어 황산 니켈 결정을 생성하였다. 테스트 결과의 요약은 표 12a에 제공되었다.

[0247] 유리산 농도는 니켈 농도 그자체에 따라 달라진다. 황산 니켈 결정은 7번째 사이클(7<sup>th</sup> 접촉) 후에 결정화되기 시작하였다. 스트립 수성 생성물의 니켈 농도는 7번째 접촉 이후 덜 크게 변화하기 시작하였다. 12번째 접촉 후, 황산 니켈 결정을 진공 여과에 의해 수확하였고 AR등급 아세톤으로 세척하였으며, 40 °C에서 건조하였고 분석을 위해 제출하였다. 결정 분석의 결과는 표 4에 나타내었다.

[0248] 표 12a: 니켈 스트립 및 결정화 테스트 결과

표 12

사이클 N o.	스트립 A:O 비율	유리산(g/L)	스트립 용액 분석(mg/L)						
			Ni	Ca	Co	Fe	Mg	Na	Zn
1	1:1	488	18,300	8	10.2	<1	9	5	1.5
2	1:1	488	34,946	16	18.4	20	15	16	2.9
3	1:1	488	53,556	25	29.7	30	24	25	4.3
4	1:1	488	67,927	31	37	30	30	37	5.5
5	1:1	483	82,402	54	44.5	40	46	51	7.1
6	1:1	454	89,122	59	50	50	52	58	7.4
7*	1:1	410	101,839	73	58.7	60	63	64	9
8	1:1	377	93,200	57	61.1	60	59	66	7.8
9	1:1	352	108,000	64	70.2	60	69	81	8.4
10	1:1	340	112,000	68	74.2	50	72	92	7.8
11	1:1	340	109,000	76	74.1	50	75	103	7.4
12	1:1	352	101,000	85	75.8	60	79	144	7.4

[0250] \*황산 니켈은 스트립 수성 상에서 결정화되기 시작함.

[0251] 니켈-풍부 유기상은 또한 10g/L의 목표 유리산 농도로 결정화 유닛에서 스트립 및 결정화를 거쳐 황산 니켈 결정을 생성하였다. 조건은 표 12b 에 요약되어 있다. 결과는 표 12c에 요약되어 있다.

[0252] 표 12b: 니켈 스트립 - 직접 결정화 (DXTL) 조건

표 13

테스트 목표 온도(° C):	45
혼합 속도 (rpm):	400
접촉 A:O 비율:	1 :1
사이클의 총 수:	26
첫번째 결정 배치를 생성하는 누적 사이클	11
두번째 결정 배치를 생성하는 누적 사이클	14
세번째 결정 배치를 생성하는 누적 사이클	18
네번째 결정 배치를 생성하는 누적 사이클	22
다섯번째 결정 배치를 생성하는 누적 사이클	26
목표 잔류 스트립 산 농도 (g/L):	10 (10-20 유지)
접촉 시간(Mins):	5

[0253] 표 12c: 표 12b에 나타나 있는 조건을 사용한 직접 니켈 스트립 및 결정화 테스트 결과

표 14

직접 니켈 스트립 및 결정화 테스트 결과

사이클 No.	배치 No.	유리산 (g/L)	스트립 A:O	유기 스트립 분석 (mg/L)		수성 스트립 분석 (mg/L)		금속 스트립 (%)		
				Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	
Feed	-	46.2	-	20,733	10	0	<.05	-	-	
1	1	12.5	1:1	1	<.0.1	20,200	11.1	100.0	99.0	
2		13.2	1:1	2	<.0.1	41,000	23.8	100.0	99.0	
3		21.2	1:1	2	<.0.1	59,500	34	100.0	99.0	
4		0.3	1:1	798	0	78,700	46.8	96.2	97.7	
4A		17.5	1:1	8	<.0.1	79,300	46.6	100.0	99.0	
5		18.4	1:1	2	<.0.1	98,300	55.5	100.0	99.0	
6		18.9	1:1	2	<.0.1	124,000	63.2	100.0	99.0	
7		17.3	1:1	4	<.0.1	142,000	79.7	100.0	99.0	
8		15.7	1:1	6	<.0.1	157,000	90.1	100.0	99.0	
9		19.6	1:1	3	<.0.1	175,000	89	100.0	99.0	
10		14.0	1:1	5	<.0.1	123,000	64.4	100.0	99.0	
11	12.8	1:1	10	<.0.1	140,000	71.9	100.0	99.0		
12	2	12.5	1:1	4	<.0.1	142,814	64	100.0	99.0	
13		9.3	1:1	3	<.0.1	143,392	72	100.0	99.0	
14		7.7	1:1	9	<.0.1	195,688	104	100.0	99.0	
15	3	5.8	1:1	3	<.0.1	190,982	113	100.0	99.0	
16		4.0	1:1	5	<.0.1	198,197	109	100.0	99.0	
17		9.1	1:1	5	<.0.1	193,454	104	100.0	99.0	
18		7.9	1:1	11	<.0.1	195,422	102	99.9	99.0	
19		4	10.1	1:1	9	<.0.1	198,902	114	100.0	99.0
20			10.7	1:1	6	<.0.1	183,348	114	100.0	99.0
21	11.9		1:1	3	<.0.1	198,780	137	100.0	99.0	
22	10.7		1:1	10	<.0.1	186,019	137	100.0	99.0	
23	5	18.9	1:1	4	<.0.1	188,495	128	100.0	99.0	
24		15.2	1:1	10	<.0.1	191,767	130	99.9	99.0	
25		16.2	1:1	7	<.0.1	189,506	128	100.0	99.0	
26		14.9	1:1	5	<.0.1	190,088	121	100.0	99.0	

[0255]

[0256] 실시예 5- 고등급 정광을 얻기 위한 미세 분쇄

[0257] 황화 니켈 정광을 10 마이크론의 P<sub>80</sub>로 미세하게 분쇄하는 것은 저온 압력 산화에 유리한 단계이다. 미세 분쇄는 황화물 산화의 키네틱과 니켈 추출 속도를 향상시켜, LTPOX 단계에서 시간과 에너지 소비를 줄인다.

[0258] 도 7은 슬러리의 고품분이 P<sub>80</sub> 가 38 마이크론으로 분쇄된 샘플과 미분쇄 샘플로 황화 니켈 정광에서 유래된 결과물의 품질을 비교한다. 175 g/t TETA (트리에틸렌테트라아민) 및 175 g/t SS (아황산나트륨)이 두 경우 모두에서 사용된다. 황철 니켈광(Pentlandite)에서 자황철광(pyrrhotite)을 분리하는 것은 자황철광의 거부감을 개선시켰다. 도 7a 는 분쇄 및 미분쇄 샘플에서 S:Ni 비율을 비교한다. 도 7b는 분쇄 및 미분쇄 샘플에서 Eh(산화/환원 전위)를 비교한다. TETA 및 SS 에서 자황철광의 표면의 활성화는 Eh 변화에 의해 뒷받침된다.

[0259] 도 8a 는 P<sub>80</sub> 값이 서로 다른 샘플에서 LTPOX 단계에서 황화물 산화의 키네틱을 비교한다. 테스트는 105°C 및 1,000 kPa O<sub>2</sub> OP 에서 1 g/L Cl 또는 5 g/L Cl로 수행되었다. P<sub>80</sub> 값이 10 마이크론 미만인 샘플은 P<sub>80</sub> 값이 18 마이크론인 샘플보다 상당히 빠르게 산화되었다.

[0260] 도 8b 는 P<sub>80</sub> 값이 서로 다른 샘플에 대한 LTPOX 단계에서 니켈 추출 속도를 비교한다. 테스트는 105°C 및 1,000 kPa O<sub>2</sub> OP 에서 1 g/L Cl 또는 5 g/L Cl로 수행되었다. P<sub>80</sub> 값이 10 마이크론 미만인 샘플의 니켈은 P<sub>80</sub> 값이 18 마이크론인 샘플의 니켈보다 상당히 빠르게 추출되었다.

[0261] 표 13 은 도 8 및 도 8b에 설명된 주요 결과를 요약하였다:

표 15

LTPOX 테스트 워크 - 주요 결과의 요약

테스트 No.	공급물 P <sub>80</sub> μm	Soln Cl g/L	시간 min	SOx <sup>1</sup> %	추출, %			용액 분석, mg/L			최종 잔류물 % S <sup>0</sup>
					Ni	Co	Cu	Fe	Fe(II)	F/A	
14	6.6	5.0	30	88	81	83	51	1.39	0.75	2.1	19.1
			60	93	94	94	56	0.43	0.19	3.4	23.7
			90	94	96	97	58	0.31	0.10	5.7	20.6
			120	95	97	97	58	0.27	0.06	6.3	17.8
15	6.6	1.0	30	91	90	91	62	1.76	1.23	2.9	18.7
			60	95	97	97	70	0.89	0.34	3.8	19.8
			90	95	97	97	71	0.85	0.28	4.2	21.7
			120	96	97	97	70	0.91	0.28	5.5	27.8
16	6.6	5.0	30	89	80	81	45	1.11	0.95	1.7	19.3
			60	95	94	93	48	0.54	0.35	2.9	23.4
			90	93	96	96	47	0.41	0.15	3.4	24.4
			120	95	97	97	48	0.36	0.09	3.4	19.4
17	18	5.0	30	52	31	29	4	3.84	0.00	2.1	15.1
			60	70	48	45	23	3.29	0.00	2.6	18.8
			90	80	64	61	44	2.05	0.00	3.4	21.8
			120	85	76	74	56	1.52	0.00	3.4	21.2

1. Sox는 황화물 황의 산화%를 나타낸다.

[0262]

[0263]

실시예 6 -LTPOX 및 HTPOX 의 비교

[0264]

표 14 (HTPOX) 및 표 15 (LTPOX)에 요약된 바와 같이, 재분쇄후 황화 니켈 정광의 슬러리의 HTPOX 및 LTPOX 모두에서 적절한 조건을 평가하고 비교하였다.

[0265]

HTPOX - 높은 침출 회수율은 210 °C에서 증명되었고, 이는 공급 고형물이 48 μm의 P<sub>80</sub>로 밀링하여 준비되었고 1 g/L Cl 포함하는 용액으로 20%(w/w) 희석되었다. 생성된 PLS는 62 g/L 유리산, 16 g/L 철 (우세하게는 Fe(III)), 36.4 g/L 니켈, 1.08 g/L 코발트 및 0.8 g/L 알루미늄을 포함한다.

[0266]

LTPOX 테스트는 97% 니켈 및 97% 코발트 및 70% 구리 추출이 달성될 수 있음을 보여준다. 부분적인 산화법은 최대 26% S<sup>0</sup> (원소 황)를 함유한 잔류물을 생성하였다. 5.5 g/L 유리산, 0.9 g/L 철 (0.3 g/L Fe(II)), 32.9 g/L 니켈, 0.98 g/L 코발트 및 0.14 g/L 알루미늄을 포함하고, 이는 POX 침출에 비해 본 방법은 중요한 이점이며, 이는 덜 선택적이다.

[0267]

210-225°C에서 니켈 정광의 POX 침출은 모든 공급 황화물이 완전히 황산염으로 산화되기 때문에 실행 가능한 표준 공정 경로로 간주될 수 있다. 하지만, 요구되는 산소의 높은 압력, 압력 용기의 등급 및 염기성 황산제2철 (ferric sulphate)을 생성하는 전력(potential)을 고려해야 한다. 또한, PLS 다운스트림 공정은 LTPOX 및 대기 침출 처리에서 PLS에 비해, 산 중화 및 철 제거를 위해 훨씬 더 많은 석회암이 요구된다. 이는 LTPOX를 사용할 때 시약 비용을 낮출 수 있다.

[0268]

표 14 -비교 HTPOX 테스트의 요약

표 16

비교 POX 테스트의 요약  
입자 크기 및 온도의 영향(350kPa O<sub>2</sub> 과압)

POX 테스트	공급물 P <sub>80</sub> μm	POX Temp °C	시간 min	SOX %	추출, %			용액 분석, mg/L		
					Ni	Co	Cu	Fe	Fe(II)	F/Acid
Test 8	62	225	60	99	95	99	99	14.6	0.15	78.0
			90	99	96	99	100	14.1	0.11	76.7
Test 9	62	210	60	99	95	98	99	15.5	0.11	62.9
			90	99	96	99	99	16.2	0.09	68.5
			120	99	96	99	99	16.5	0.09	65.4
Test 10	48	225	60	99	97	99	99	8.6	0.39	73.6
			90	99	98	99	99	7.9	0.34	72.9
Test 11	48	210	60	99	98	99	99	14.4	0.15	62.9
			90	99	98	99	99	11.5	0.09	70.4
Test 12	18	225	30	99	98	99	98	18.6	1.76	56.0
			45	99	98	99	99	14.2	0.13	66.0
			60	99	98	100	99	22.0	0.15	60.4
			90	99	98	99	99	20.6	0.08	64.8

[0269]

[0270] 표15 - 비교 LTPOX 테스트 요약

표 17

LTPOX 테스트 워크 - 주요 결과의 요약

테스트 No.	공급물 P <sub>80</sub> μm	Soln Cl g/L	시간 min	SOx <sup>1</sup> %	추출, %			용액 분석, mg/L			최종 잔류물 % S <sup>0</sup>
					Ni	Co	Cu	Fe	Fe(II)	F/A	
14	6.6	5.0	30	88	81	83	51	1.39	0.75	2.1	19.1
			60	93	94	94	56	0.43	0.19	3.4	23.7
			90	94	96	97	58	0.31	0.10	5.7	20.6
			120	95	97	97	58	0.27	0.06	6.3	17.8
15	6.6	1.0	30	91	90	91	62	1.76	1.23	2.9	18.7
			60	95	97	97	70	0.89	0.34	3.8	19.8
			90	95	97	97	71	0.85	0.28	4.2	21.7
			120	96	97	97	70	0.91	0.28	5.5	27.8
16	6.6	5.0	30	89	80	81	45	1.11	0.95	1.7	19.3
			60	95	94	93	48	0.54	0.35	2.9	23.4
			90	93	96	96	47	0.41	0.15	3.4	24.4
			120	95	97	97	48	0.36	0.09	3.4	19.4
17	18	5.0	30	52	31	29	4	3.84	0.00	2.1	15.1
			60	70	48	45	23	3.29	0.00	2.6	18.8
			90	80	64	61	44	2.05	0.00	3.4	21.8
			120	85	76	74	56	1.52	0.00	3.4	21.2

1. Sox는 황화물 량의 산화% 를 나타낸다.

[0271]

[0272] 실시예 7 - 1차 중화

[0273] 표 16은 pH가 시간(분 단위)에 따라 변함으로써 1차 중화 후 테스트 PLS의 조성을 보여준다. 황화물의 산화에서 생성되는 모든 유리산 및 철 및 알루미늄과 같은 용해성 불순물은 중화되고 대략 pH 3에서 수산화물로 침전된다.

[0274] 표 16- 서로 다른 pH 및 시간에서 1차 중화

표 18

테스트 결과

용액 생성물	용액 g	밀도 kg L <sup>-1</sup>	pH	ORP mV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g L <sup>-1</sup>	용액 분석									
						Ni MG/L	Co MG/L	Fe MG/L	Na MG/L	As MG/L	Al MG/L	Cu MG/L	Ca MG/L	Mn MG/L	
출발 용액	1208	1.141			5.7	21900	724	738		22500	0.31	38	931.00	122	13.2
테스트 샘플															
t=0	26	1.141	1.81	460	5.7	22500	736	743		22900	0.30	45	961.00	130	13.5
pH=2.0, t=11	37	1.144	2.02	458	3.5	22400	739	730		23000	0.31	43	945	926	13.6
pH=2.25, t=21	49	1.144	2.29	424	2.3	22900	753	344		23300	0.36	38	971	995	13.9
pH=2.5, t=30	51	1.142	2.52	382	1.5	22600	743	189		22800	0.34	35	954	822	13.8
pH=2.75, t=44	57	1.142	2.83	358	0.8	22700	741	174		22800	0.26	26	958	1050	13.8
pH=3.0, t=59	56	1.141	3.20	313	0.7	22800	757	109		22900	0.31	8	946	910	14.0
pH=3.25, t=90	36	1.141	3.90	318	0.5	22700	747	19		23000	0.26	BDL	923	1090	13.9
pH=3.5, t=115	35	1.140	4.83	297	0.7	22500	758	BDL		22900	0.41	BDL	694	913	14.1
PN Final Bulk	852	1.149	4.99	260	0.5	23400	761	BDL		23200	0.32	BDL	730	1050	14.2

(BDL 은 검출 한계 미만을 나타낸다)

[0275]

[0276]

실시예 8: 원소 황 부산물의 회수

[0277]

도 9는 본 방법의 서로 다른 PLS의 슬러리에 대한 누적된 원소 황(Cum S<sup>0</sup> 회수율 (%)) 과 부유 시간(Cum 부유 시간(분))간의 관계를 보여준다. 이러한 서로 다른 슬러리는 서로 다른 부유 시약을 사용하여 제조되며 여기서 MIBC는 메틸이소부틸 카비놀, W24는 Huntsman에서 공급하는 W24 Frother를, Dowfroth 250a는 Dow Chemical 에서 공급된 Dowfroth 250 A 부유식 거품기(Flotation Frother)를 의미한다.

[0278]

공급물에 9% S<sup>0</sup> 가 포함된 20tph에서 부유 공급물의 총 원소 황은 14,191 tpa였다. 원소 황의 최대 60%를 회수 하여 광미로 가는 이러한 황을 최소화할 수 있을 것으로 예상된다.

[0279]

실시예 9: 코발트 용매 추출

[0280]

표 17은 CoSX 회로에서 정화된 PLS로부터 금속 추출 비율을 보여준다. 코발트 벌크 추출은 5.70의 평형 pH에서 3:1의 접촉 A:0 비율에서 10% v/v Cyanex 272 (5% v/v TBP와 함께)을 사용하여 수행되었다. 두 단계에 걸쳐 수성상으로부터 99% 초과인 금속 추출(Co, Al, Cu 및 Mn)이 달성되었다. 니켈 공동 추출물은 상대적으로 낮았다 (<0.6%). 1:1의 스크럽 A:0 비율에서 5.50의 평형 pH 에서 적재된 유기물의 스크러빙은 적재된 유기물에서 94% 초과인 Ni, 76% 초과인 Mg 및 32.%의 Ca 의 제거를 달성하였다.

[0281]

표 17 - CoSX 회로에서 정화된 PLS로부터 금속 추출 비율

표 19

[0282]

단계No.	접촉비 A:0	추출 비율 (%) (유기 및 수성 공급물 분석 기반)									
		Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	
1	2:1	33.2	-	2.1	-	85.4	-	96.9	-	15.3	
2	2:1	32.9	-	2.3	-	99.8	-	86.3	-	22.9	
전체	-	99.9	-	4.3	-	99.9	-	98.2	-	33.7	
단계 No.	접촉비 A:0	추출 비율 (%) (유기 및 수성 공급물 분석 기반)									
		Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Zn		
1	2:1	93.0	0.02	0.06	8.7	-	-	-	99.4		
2	2:1	94.0	0.01	0.06	8.2	-	-	-	-		
전체	-	99.3	0.03	0.11	15.0	-	-	-	-		

[0283]

실시예 10: 고농도 비소로부터 배터리 등급 니켈 생성물의 생성

[0284]

본 방법은 비소 함량이 높은 니켈 정광(최대 5000ppm As)을 배터리 등급 황산 니켈 생성물까지 처리할 수 있다.

[0285] 표 18은 비소 함량이 높은 대안적인 정광의 조성을 보여준다. 표 19는 표 18의 고-비소 정광으로부터 생성된 생성물에 대한 결정 조성을 보여준다. 더 높은 비소 공급은 생성물에서 높은 비소 수준을 초래하지 않았다.

[0286] 본 발명의 방법은 대안적인 정광 공급물을 사용함으로써 제품 품질에 대해 시스템적으로 해롭거나 유익한 효과가 없기 때문에 다른 정광에 견고하고 적용 가능하다.

[0287] 표18-비소 함량이 높은 대안적인 니켈 정광 조성

표 20

원소	단위	대안적인 농도
Ni	%	15.0
Co	%	0.27
Fe	%	31.6
Na	ppm	BDL
As	ppm	3052
Al	%	0.60
Cu	%	0.71
Ca	%	0.87
Mn	ppm	777
Mg	%	1.27
Zn	ppm	90
Ti	ppm	200
K	%	0.17
Sb	ppm	BDL
Si	%	4.85
S	%	32.5
S:Ni Ratio		2.17

[0289] 표 19- 표 18의 고-비소 정광으로 만들어진 결정의 조성

표 21

원소 (Ni를 제외한PPM)	생성물
Ni (%)	22.3
Co	45
Cu	3
Al	6
As	1
Ca	10
Cd	1
Cr	1
Fe	4
K	1
Mg	20
Mn	1
Na	1
P	1
Pb	1
Sb	1
Si	1
Zn	2

[0291] 본 명세서에 기재되고 정의된 발명은 텍스트 또는 도면으로부터 언급되거나 명백한 2개 이상의 개별적인 특징의 모든 대안적인 조합으로 확장된다고 이해될 것이다. 이러한 상이한 조합들 모두 본 발명의 다양한 대안적인 측면을 구성한다.

[0292] 본 발명의 진술(Statements)

[0293] 구현예 1. 다음을 포함하는, 니켈 풍부 유기상으로부터 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 의 결정을 회수하는 방법:

[0294] 니켈 풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 니켈을 유기상으로부터 추출하고 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈 회박 유기상을 형성하는 단계.

[0295] 구현예 2. 구현예 1의 방법에 있어서, 니켈 회박 유기상으로부터 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0296] 구현예 3. 구현예 1 또는 2의 방법에 있어서, 스트립 용액은 10-300 g/L 의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도를 갖는 방법.

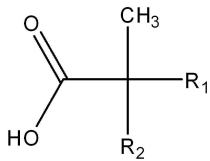
[0297] 구현예 4. 구현예 1 내지 3 중 어느 하나의 방법에 있어서, 니켈 풍부 유기상은 니켈의 배위 착물과 유기 추출제를 포함하고, 여기서 유기 추출제는 충분한 농도의 H<sup>+</sup> 이온의 존재 하에서 니켈로부터 해리되는 방법.

[0298] 구현예 5. 구현예 4의 방법에 있어서, 상기 H<sup>+</sup> 이온은 NiSO<sub>4</sub>와의 이온 교환 공정으로 제공되는 방법.

[0299] 구현예 6. 구현예 4 또는 5의 방법에 있어서, 유기 추출제는 유기인산, 킬레이트 옥심 또는 하이드록시옥심, 카르복실산 및 고분자량 아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

[0300] 구현예 7. 구현예 3 내지 6 중 어느 하나의 방법에 있어서, 유기 추출제는 유기상의 약 10 wt% 내지 약 25 wt% 인 방법.

[0301] 구현예 8. 구현예 4 내지 7 중 어느 하나의 방법에 있어서, 유기 추출제는 하기 구조를 갖는 분지형 카르복실산인 방법:



[0302]

[0303] 여기서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는 분지형 또는 직쇄형의 비치환된 알킬기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는 함께 5 내지 13개의 탄소 원자로 구성된다.

[0304] 구현예 9. 구현예 8의 방법에 있어서, 분지형 카르복실산은 네오데칸산인 방법.

[0305] 구현예 10. 구현예 1 내지 9 중 어느 하나의 방법에 있어서, 유기상은 유기 희석제를 포함하고, 유기 희석제는 하나 이상의 C<sub>10+</sub> 알칸인 방법.

[0306] 구현예 11. 구현예 10 중 어느 하나의 방법에 있어서, 유기 희석제는 하나 이상의 이소알칸, 하나 이상의 사이클로알칸 및 이의 혼합물을 포함하는 방법.

[0307] 구현예 12. 구현예 1 내지 11 중 어느 하나의 방법에 있어서, 다음을 포함하는 방법:

[0308] 산성 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈을 선택적으로 추출하여 황산 니켈 회박 수성 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계; 및

[0309] 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 분리하는 단계;

[0310] 여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산이다.

[0311] 구현예 13. 구현예 1 내지 11 중 어느 하나의 방법에 있어서, 다음을 포함하는 방법:

[0312] 황산 니켈 및 하나 이상의 금속 불순물을 포함하는 수용액을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형 카르복실산 추출제를 포함하여, 황산 니켈을 수용액으로부터 유기상으로의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 니켈 풍부 유기상을 형성하는 는 단계를 포함하는 용매 추출 단계.

[0313] 구현예 14. 구현예 12 또는 13의 방법에 있어서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광의 고온 압력 산화로부터

터 유래된 침출 귀액인 방법.

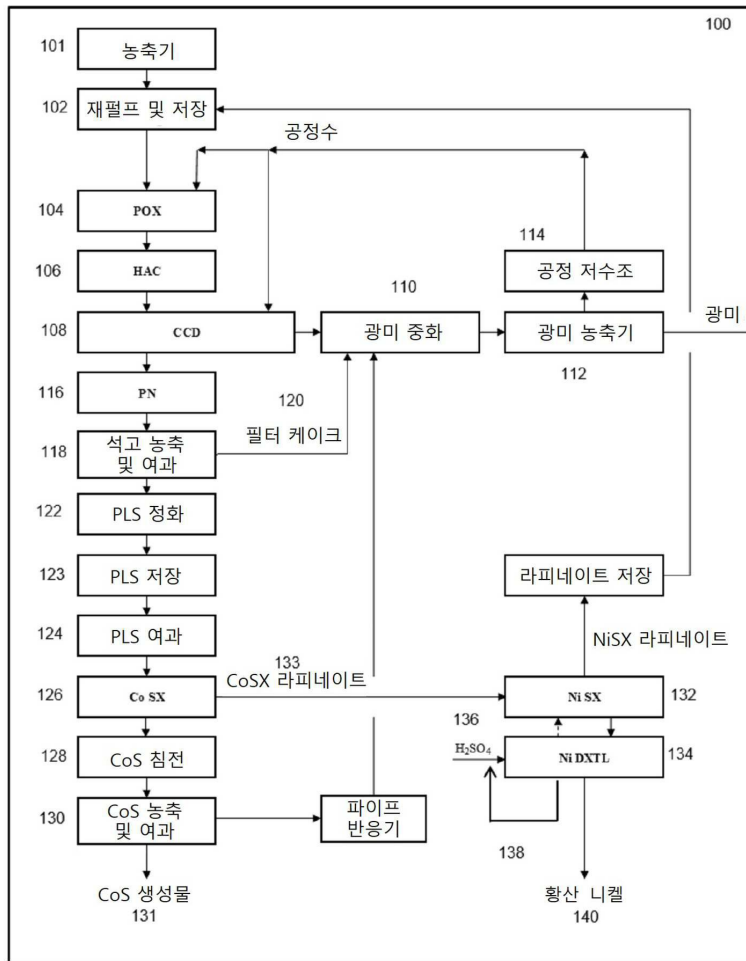
- [0314] 구현예 15. 구현예 12 또는 13의 방법에 있어서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화로부 터 유래된 침출 귀액인 방법.
- [0315] 구현예 16. 구현예12 내지 14 중 어느 하나의 방법에 있어서, 니켈 회박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환되는 방법.
- [0316] 구현예 17. 구현예1 내지 16 중 어느 하나의 방법에 있어서, 니켈 풍부 유기상은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn을 포함하는 방법.
- [0317] 구현예 18. 구현예 1 내지 17 중 어느 하나의 방법에 있어서, NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn을 포함하는 방법.
- [0318] 구현예 19. 구현예 1 내지 18 중 어느 하나의 방법에 있어서, 하나 이상의 금속 불순물은 Fe, Mn, Cu, Co, Zn, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.
- [0319] 구현예 20. 구현예 1 내지 19 중 어느 하나의 방법에 있어서, 스트립 용액은 60 g/L 이상의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 갖는 방 법.
- [0320] 구현예 21. 구현예 1 내지 19 중 어느 하나의 방법에 따라 제조된 NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정.
- [0321] 구현예 22. 다음을 포함하는, 황산 니켈을 회수하는 방법:
- [0322] 황화 니켈 정광에 대한 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브 단계로서, 여기서 황화 니켈 정광은 10% 초과 의 니켈을 포함하는 단계.
- [0323] 구현예 23. 구현예 22 의 방법에 있어서, 황화 니켈 정광은 10 마이크론의 P<sub>80</sub> 으로 미세 분쇄되는 방법.
- [0324] 구현예 24. 구현예 22 또는 23 의 방법에 있어서, LTPOX 오토클레이브 단계는 산소를 사용하여 황화 니켈 정광 의 황화 니켈을 황산 니켈로 산화시키는 단계인 방법.
- [0325] 구현예 25. 구현예 22 내지 24 중 어느 하나의 방법에 있어서, 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시 아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하는 1차 중화 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0326] 구현예 26. 구현예 25의 방법에 있어서, 역류 디켄테이션 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0327] 구현예 27. 구현예 26의 방법에 있어서, 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수 산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하는 2차 중화 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0328] 구현예 28. 구현예 27의 방법에 있어서, 니켈에서 코발트를 유기상으로 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포 함하는 코발트-용매 추출 단계로 코발트-풍부 니켈-회박 추출제 스트립 및 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0329] 구현예 29. 구현예 28의 방법에 있어서, 코발트-풍부 니켈-회박 추출제 스트립의 유기상은 코발트-회박 유기상 으로 전환되고 코발트-회박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환되는 방법.
- [0330] 구현예 30. 구현예 28 또는 29의 방법에 있어서, 니켈 용매 추출 및 직접 결정화 단계를 추가로 포함하는 방법 으로서,
- [0331] 니켈 용매 추출 단계는 다음을 포함하고;
- [0332] 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈-풍부 유기상을 형성하는 단계; 및
- [0333] 직접 결정화 단계는 다음을 포함하는 방법;
- [0334] 니켈-풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 니켈을 유기상으로부터 추출하고 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈-회박 유기상을 형성하는 단계.

- [0335] 구현예 31. 구현예 28 또는 29의 방법에 있어서, 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트가 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉되어 황산 니켈을 수용액으로부터 유기상으로 선택적으로 추출시켜 황산 니켈-회박 수성 라피네이트 및 니켈-풍부 유기상을 형성하는 니켈 용매 추출 단계; 및
- [0336] 라피네이트 및 니켈-풍부 유기상을 분리하는 단계;를 추가로 포함하고,
- [0337] 여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산인 방법.
- [0338] 구현예 32. 구현예 28 또는 29의 방법에 있어서, 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트 및 하나 이상의 금속 불순물을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형 카르복실산 추출제를 포함하여, 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 니켈-풍부 유기상을 형성하는 니켈 용매 추출 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0339] 구현예 33. 구현예 31-33 중 어느 하나의 방법에 있어서, 수산화암모늄, 마그네시아 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기가 니켈 용매 추출 단계에서 사용되는 방법.
- [0340] 구현예 34. 구현예 31-33 중 어느 하나의 방법에 있어서, 니켈-풍부 유기상은 니켈-회박 유기상으로 전환되고 니켈-회박 유기상은 유기상 또는 이의 성분으로 재순환되는 방법.
- [0341] 구현예 35. 구현예 25-34 중 어느 하나의 방법에 있어서, 황산 암모늄 부산물이 회수되는 방법.
- [0342] 구현예 36. 다음 단계를 포함하는, 황산 니켈을 제조하는 방법:
- [0343] a) 황화 니켈 정광 공급원을 제공하는 단계;
- [0344] b) 단계 (a)의 황화 니켈 정광을 재펄프(repulp)시키는 단계;
- [0345] c) 단계 (b)의 황화 니켈 정광을 10 마이크론의 P<sub>80</sub>으로 미세 분쇄하는 단계;
- [0346] d) 단계 (c)의 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화(LTPOX) 오토클레이브하여 침출 귀액을 제공하는 단계로, 여기서 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 함유하는 단계;
- [0347] e) 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 단계 (d)의 PLS를 중화시키는 단계;
- [0348] f) 단계 (e)의 PLS의 역류 디켄테이션 단계로 PLS의 슬러리로부터 고형물을 분리하는 단계;
- [0349] g) 수산화암모늄, 석회암, 석회, 석회질, 마그네시아, 마그네사이트 및 수산화나트륨을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 염기를 사용하여 단계 (f)의 PLS를 중화시키는 단계;
- [0350] h) 임의로 단계 (g)의 PLS를 정화시키는 단계;
- [0351] i) 단계 (g) 또는 단계 (h)의 PLS로부터 코발트를 추출하는 단계로서, 코발트 추출은 코발트를 니켈에서 유기상으로 코발트를 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포함하여 코발트-풍부 니켈-회박 추출제 스트립 및 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 단계;
- [0352] j) 단계 (i)의 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트로부터 니켈을 추출하는 단계로서; 여기서 니켈 추출은 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈-풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 단계; 및
- [0353] k) 단계 (j)의 니켈-풍부 유기상의 직접 결정화 단계로서, 직접 결정화 단계는 니켈-풍부 유기상을 충분한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 유기상으로부터 니켈을 추출하고 충분한 Ni<sup>2+</sup> 농도의 수성 스트립 용액과 접촉시켜 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 결정을 침전시키고 니켈-회박 유기상을 형성하는 단계;
- [0354] 여기서 황산 니켈은 21 내지 24% 니켈이고 황산 니켈 육수화물(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)의 형태인 방법.
- [0355] 구현예37. 구현예 30-36 중 어느 하나의 방법에 있어서, 니켈-풍부 유기상은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn를 포함하는 방법.
- [0356] 구현예 38. 구현예 22-37 중 어느 하나의 방법에 따라 제조된 황산 니켈.
- [0357] 구현예 39. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나의 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하는 방법.

- [0358] 산성 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈을 선택적으로 추출하여 황산 니켈 회박 수성 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계; 및
- [0359] 라피네이트 및 니켈 풍부 유기상을 분리하는 단계;
- [0360] 여기서 유기 추출제는 하나 이상의 분지형 카르복실산인 방법.
- [0361] 구현예 40. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나의 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하는 방법:
- [0362] 황산 니켈 및 하나 이상의 금속 불순물을 포함하는 수용액을 유기상과 접촉시키고 유기상은 하나 이상의 분지형 카르복실산 추출제를 포함하여, 수용액으로부터 유기상으로 황산 니켈의 추출을 선택적으로 용이하게 하고 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 니켈 용매 추출 단계.
- [0363] 구현예 41. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나의 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하는 방법:
- [0364] 황산 니켈 함유 수용액을 유기 추출제를 포함하는 유기상과 접촉시켜 니켈 풍부 유기상을 형성하는 단계를 포함하는 니켈 용매 추출 단계로서, 여기서 황산 니켈 함유 수용액은 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트인 침출 귀액(PLS)인 방법.
- [0365] 구현예 42. 구현예 39 내지 41 중 어느 하나의 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하는 방법.
- [0366] 니켈 용매 추출 전에 황산 니켈 함유 용액의 코발트 추출 단계로서, 코발트 추출 단계는 니켈에서 유기상으로 코발트를 선택적으로 추출하는 유기 추출제를 포함하여 코발트-풍부 니켈-회박 추출제 스트립 및 코발트-회박 니켈-풍부 라피네이트를 형성하는 단계.
- [0367] 구현예 43. 구현예 39 내지 42 중 어느 하나의 방법에 있어서, 황산 니켈 함유 용액은 황화 니켈 정광의 저온 압력 산화로부터 유래된 침출 귀액인 방법.
- [0368] 구현예 44. 구현예 43의 방법에 있어서, 황화 니켈 정광은 10% 초과 니켈을 포함하는 방법.
- [0369] 구현예 45. 구현예 36, 39-44 중 어느 하나의 방법에 있어서,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  결정은 5ppm 이하의 Fe 및/또는 5ppm 이하의 Mn 및/또는 5ppm 이하의 Cu 및/또는 60ppm 이하의 Co 및/또는 10ppm 이하의 Zn을 포함하는 방법.
- [0370] 구현예 46. 구현예 36, 39-45 중 어느 하나의 방법에 있어서, 스트립 용액은 60g/L 이상의  $\text{Ni}^{2+}$  농도를 갖는 방법.

도면

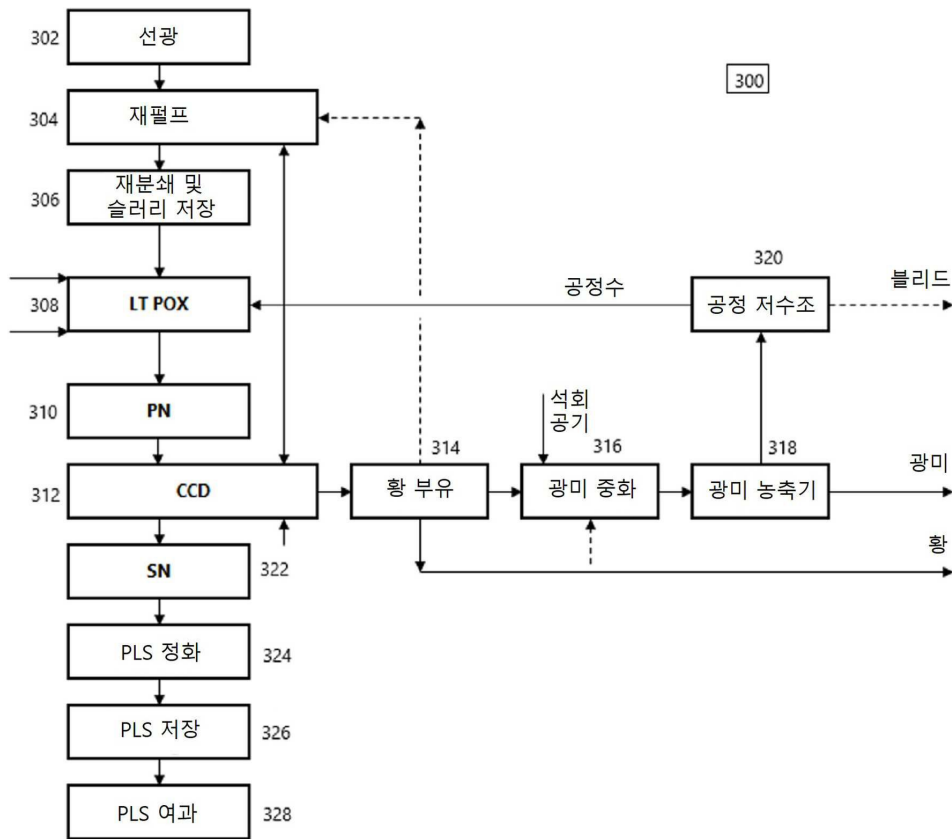
도면1



도면2

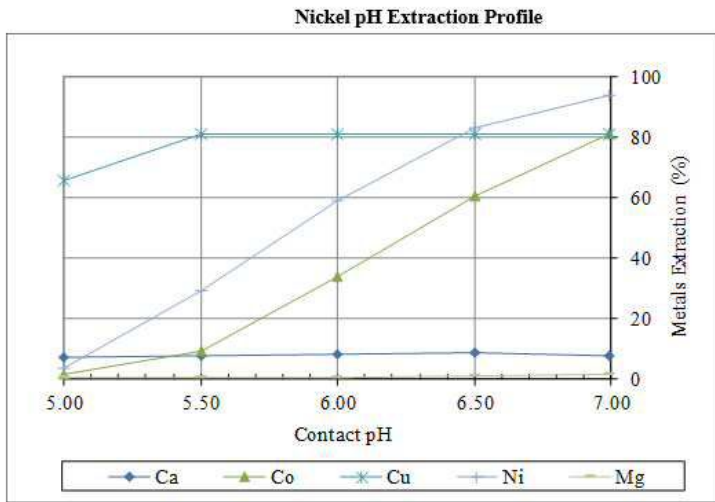


도면3

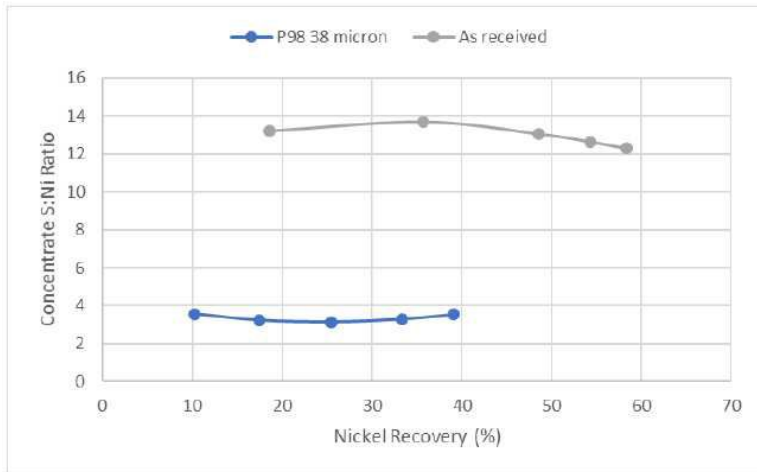




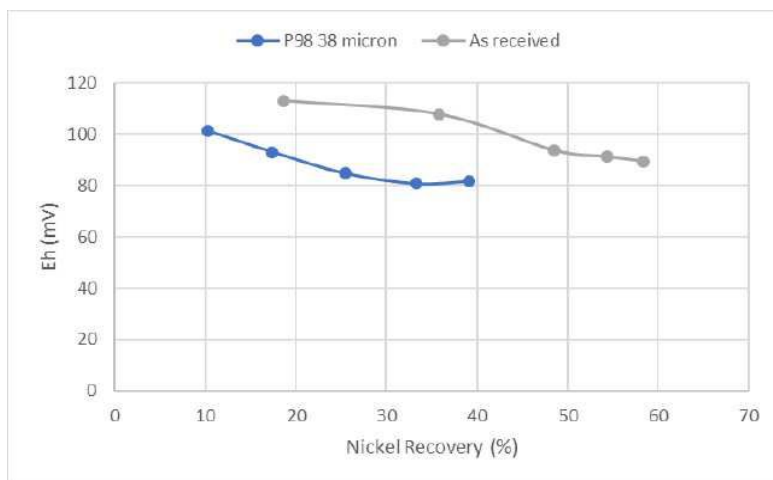
도면6



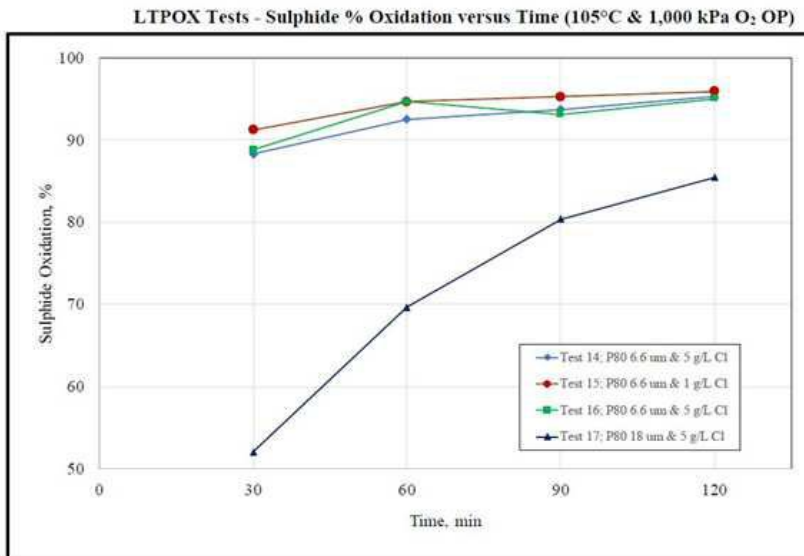
도면7a



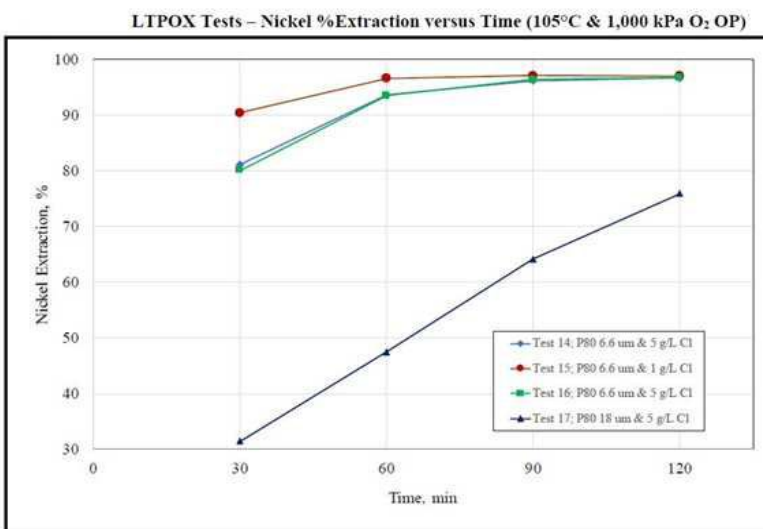
도면7b



도면8a



도면8b



도면9

