



- (51) 국제특허분류:
C22B 23/00 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011560
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 27일 (27.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0145181 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
10-2011-0145182 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
10-2011-0145184 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
10-2011-0145185 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 790-300 경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지, Kyungsangbook-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 790-330 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32번지, Kyungsangbook-do (KR).
- (72) 발명자: 이재영 (LEE, Jae-Young); 790-751 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 9-101, Kyungsangbook-do (KR). 박주황 (PARK, Ju-Hwang); 790-903 경상북도 포항시 남구 오천읍 원리 부영사랑으로 1차 206-1002, Kyungsangbook-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 135-971 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

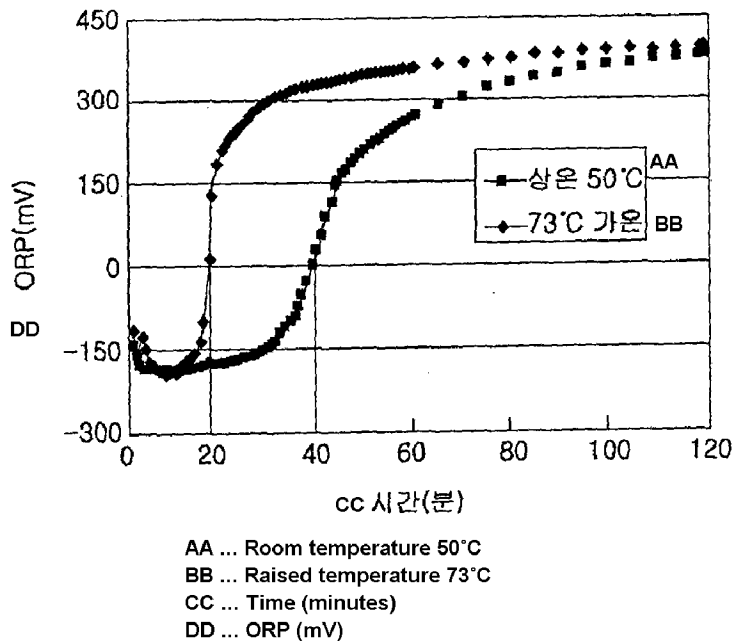
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,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

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

[다음 쪽 계속]

- (54) Title: METHOD FOR RECOVERING FERRONICKEL FROM NICKEL ORE

- (54) 발명의 명칭: 니켈 광석으로부터 페로니켈을 회수하는 방법



- (57) Abstract: The present invention relates to a method for recovering ferronickel from nickel ore, comprising: a reduction step consisting of slurring the reduced powders obtained by reducing nickel ore using a hydrogen-containing reducing gas, in an inert atmosphere, so as to prepare a slurry of reduced powder for leaching; a leaching step consisting of injecting sulfuric acid or hydrochloric acid into the slurry of reduced powder for leaching and dissolving and leaching nickel and iron by ions so as to obtain a solution containing nickel and iron ions; a leach residue removing step consisting of removing leach residue from the solution containing nickel and ferrous ions so as to obtain a leachate containing nickel and iron ions; and a precipitation step consisting of injecting the slurry in which the reduced powder obtained by reducing nickel ore using a hydrogen-containing reducing gas is contained in the leachate by 10 to 40 % by weight with respect to the total weight of the reduced powder for precipitation and the reduced powder for leaching, into the solution containing nickel and iron ions so as to sub-

stitute the iron of the reduced powder for precipitation with the nickel in the solution containing nickel and iron ions and precipitate ferronickel.

- (57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 니켈 광석으로부터 페로니켈을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 니켈 광석을 수소를 포함하는 환원 가스로 환원된 환원광을 불활성 분위기에서 슬러리화하여 침출용 환원광의 슬러리를 제조하는 환원단계; 상기 침출용 환원광의 슬러리에 황산 또는 염산의 산을 투입하여 니켈 및 철을 이온으로 용해 침출하여 니켈 및 철 이온 함유 용액을 얻는 침출단계; 상기 니켈 및 철 이온 함유 용액으로부터 침출 잔사를 제거하여 니켈 및 철 이온을 함유하는 침출액을 얻는 침출 잔사 제거단계; 상기 침출액에 니켈 광석을 수소를 포함하는 환원가스로 환원하여 얻어진 석출용 환원광을 상기 침출용 환원광과의 합계 중량에 대하여 10 내지 40 중량%의 함량으로 포함하는 슬러리를 상기 니켈 철 이온 함유 용액에 투입하여 상기 석출용 환원광의 철이 니켈 철 이온 함유 용액 내의 니켈로 치환되어 페로니켈이 석출되는 석출단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 니켈 광석으로부터 페로니켈을 회수하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈 광석, 특히 저품위 니켈 광석으로부터 니켈을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 니켈 및 철을 함유하는 원료, 특히 니켈 품위가 낮은 광석으로부터 니켈 및 철을 분리 회수함으로써 니켈을 가장 효과적으로 농축하고, 이러한 농축물로부터 페로니켈을 회수할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 니켈 및 철을 함유하는 광석은 리모나이트(limonite), 사프로라이트(saprolite)와 같은 광석이 있으며, 이들 광석은 부동태적 특성을 지니므로 산에 대한 저항성이 커서 산에 대한 용해 반응이 느리다. 따라서 효과적으로 니켈을 침출하기 위한 방법으로, 고온 고압 하의 오토클레이브(autoclave)에서 산에 용해하여 니켈을 회수하는 방법들이 제시되어 있으며, 이를 'HPAL(High Pressure Acid Leaching)법'이라 부른다.

[4]

- [5] 니켈 침출 반응을 상온에서 행하는 경우에는, 수 개월 이상 침출을 행하여도 니켈 회수율이 85% 정도를 넘지 않으나, HPAL법을 사용하면 2시간 이내에 90% 이상의 니켈 침출이 가능하여 산화광 니켈 습식 제련의 대표적인 방법이라 할 수 있다.

[6]

- [7] 이와 같은 HPAL 법에 의한 니켈 회수에 대한 기술로는, 한국공개특허공보 제2007-7020915호, 일본공개특허공보 제2010-031341호 등을 들 수 있다. 그러나 HPAL법은 오토클레이브의 고온 고압 하에서 수행하여야 하며, 산성이 강하여 타이타늄 재질에 대해서만 주로 사용이 가능한 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 설비비가 매우 높고 유지 보수비가 많이 든다는 단점이 있다. 또한, 니켈 농축에 고가의 침전제인 가성소다를 사용하거나 H_2S 와 같은 환경 유해성 침전제를 사용하여야 하므로, 이를 처리하기 위한 설비 비용 등이 높아진다는 문제점이 있다.

[8]

- [9] 한편, 본 발명자들은 한국공개특허공보 제2009-0031321호에서 니켈 함유 원료를 수소 환원한 후 산 침출하여 니켈을 회수하는 방법을 제시하였다. 상기 특허문헌의 기술은, 석유화학 탈황 폐 촉매에서 V, Mo를 회수하고 남은 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하는 단계, 상기 알칼리 원소가 제거된 잔사를 건조한 후 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도 범위에서

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

[10]

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

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

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

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명은 니켈 및 철을 함유하는 원료로부터 니켈 및 철을 분리 회수하는 방법을 제공하고자 하는 것으로서, 본 발명은 니켈 및 철 함유 원료를 수소를 포함하는 환원 가스로 환원하여 환원광을 얻고, 상기 환원광을 불활성 분위기에서 슬러리화하여 침출용 환원광의 슬러리를 제조하는 환원단계; 상기 침출용 환원광의 슬러리에 황산 또는 염산의 산을 투입하여 침출용 환원광으로부터 니켈 및 철 이온을 침출하고, 니켈 및 철 이온 함유 용액을 얻는 침출단계; 상기 니켈 및 철 이온이 침출된 슬러리로부터 침출 잔사를 제거하여 니켈 및 철 이온을 함유하는 침출액을 얻는 침출 잔사 제거단계; 및 상기 침출액에 상기 환원광이 슬러리화된 석출용 환원광의 슬러리를 투입하여 상기 석출용 환원광의 철이 니켈 철 이온 함유 용액 내의 니켈로 치환되어 페로니켈로 석출되는 석출 단계를 포함하되, 상기 석출용 환원광은 침출용 환원광과 석출용 환원광의 전체 중량에 대하여 10 내지 40중량%인 페로니켈 회수 방법을 제공한다.

[16] 상기 환원광은 비표면적이 1-100m²/g인 것이 바람직하다.

[17] 상기 환원 단계는 600 내지 950°C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[18] 한편, 상기 침출용 환원광은 철 환원율이 50 내지 92%인 것이 바람직하며, 상기

침출용 환원광은 니켈 광석을 450-600°C에서 수소 함유 가스로 예비 환원하여 예비 환원광을 얻는 예비 환원 단계; 및 상기 예비 환원 단계에서 얻어진 예비 환원광을 600-950°C에서 수소 함유 가스로 주 환원하여 환원광을 얻는 주 환원 단계에 의해 얻어질 수 있다.

- [19] 또한, 상기 석출용 환원광은 철 환원율이 70 내지 96%인 것이 바람직하며, 상기 석출용 환원광은 니켈 광석을 500-700°C에서 수소 함유 가스로 예비 환원하는 예비 환원 단계; 및 상기 예비 환원 단계에서 얻어진 예비 환원광을 700-1050°C에서 수소 함유 가스로 주 환원하여 환원광을 얻는 주 환원 단계에 의해 얻어질 수 있다.
- [20] 이때, 상기 환원 가스는 니켈 및 철 함유 원료의 니켈 및 철의 몰수에 대하여 2배 이상 몰수의 수소를 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 상기 환원가스는 수소, 수소 및 불활성 가스의 혼합가스, COG 또는 LNG 개질 가스를 사용할 수 있다.
- [21] 상기 페로니켈 회수 방법은 상기 환원단계에서 얻어진 상기 침출용 환원광의 슬러리에 상기 니켈 및 철 함유 원료의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.5-1.5배 몰수의 염산 또는 0.25 내지 0.75배 몰수의 황산을 투입하여 철을 철 이온으로 침출시키고, 상기 침출용 환원광에 니켈을 농축시키는 농축단계; 및 상기 철 이온을 포함하는 용액을 제거하여 니켈이 농축된 농축광을 얻는 고액 분리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [22] 상기 농축단계는 상기 침출용 환원광의 슬러리 온도 20-80°C에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [23] 상기 산은 상기 침출용 환원광의 슬러리 내에 포함된 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 2-4배 몰수의 염산 또는 1-2배 몰수의 황산을 사용할 수 있다.
- [24] 상기 침출 단계는 상기 침출용 환원광의 슬러리 온도 20-80°C에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [25] 상기 침출단계는 용액 내의 산화환원전위가 - 값에서 0 또는 + 값으로 변화되면 중단할 수 있다.
- [26] 나아가, 본 발명의 페로니켈 회수 방법은 상기 침출 단계 후에 상기 니켈 및 철 이온 함유 용액에 알칼리성 물질을 첨가하여 용액의 pH를 2.5 내지 6으로 조절하는 pH 조절단계; 및 상기 pH가 조절된 니켈 및 철 이온 함유 용액을 교반하여 용액 내의 Si 이온을 콜로이드화시켜 Si 콜로이드를 얻고, 상기 Si 콜로이드를 침출 잔사에 흡착시키는 Si 콜로이드화 단계를 더 포함할 수 있다.
- [27] 상기 알칼리성 물질은 Ca(OH)_2 또는 NaOH을 사용할 수 있다.
- [28] 상기 콜로이드화는 니켈 및 철 이온 함유 용액 온도 40°C 내지 80°C의 범위에서 수행하는 것이 바람직하며, 또한, 상기 콜로이드화는 15분 내지 5시간 동안 교반함으로써 수행될 수 있다.
- [29] 한편, 본 발명의 페로니켈 회수 방법에 있어서, 상기 니켈 및 철 함유 원료는 니켈 및 철 함유 광석으로부터 수분을 건조하는 건조단계; 상기 니켈 및 철 함유 광석을 1mm 이하의 입자사이즈로 분쇄하는 분쇄단계; 및 250-850°C에서

소성하는 소성단계를 포함하는 전처리를 수행하여 얻어질 수 있다.

[30] 상기 석출된 페로니켈은 니켈 함량이 4.5 내지 33중량%일 수 있다.

[31]

발명의 효과

[32] 본 발명에 의하면, 니켈을 함유하는 광석 등의 원료로부터 효과적으로 니켈을 농축 회수할 수 있으며, 특히 니켈 품위가 낮은 광석으로부터 Ni을 효과적으로 농축 회수할 수 있다.

[33]

[34] 본 발명에 의하면, 니켈 광석에 포함된 Si를 침출액으로부터 제거함으로써 효과적으로 니켈을 농축 회수할 수 있으며, 특히 니켈 품위가 낮은 광석으로부터 Ni을 가장 효과적으로 농축 회수할 수 있다.

[35]

[36] 본 발명의 일 구현예에 의해, 니켈 광석을 환원함에 있어서 예비환원단계를 포함함으로써 광석의 환원 공정에 있어서 에너지 소모량을 절감할 수 있으며, 또한, 저급의 수소 함유 가스를 환원가스로 사용할 수 있어, 고가의 수소 사용량을 절감할 수 있다.

[37]

[38] 또한, 본 발명의 일 구현예에 의해 환원광을 니켈의 습식 제련 공정 중의 산 침출 단계에 사용되는 침출용 환원광과 니켈의 치환 석출을 위한 석출용 환원광을 별도로 준비함으로써 페로니켈의 회수율을 보다 향상시킬 수 있다.

[39]

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 실시예의 니켈 환원광의 침출 시간에 따른 ORP 변화를 나타내는 그래프이다.

[41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[43]

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

[45]

[46] 본 발명을 적용할 수 있는 니켈 및 철을 함유하는 원료로는 특별히 한정하지 않으며, 니켈과 철을 함유하고 있는 것이라면 적용할 수 있으며, 바람직하게는 니켈 광석, 예를 들어, 리모나이트, 사프로라이트와 같은 니켈 광석을 들 수 있다.

본 발명에서 적용될 수 있는 니켈 및 철을 함유하는 원료를 단순히 니켈 광석이라 한다.

[47]

[48] 니켈 광석은 광석 종류에 따라 차이가 있지만, 보통 Ni 1-2.5%, Fe 15-55%의 함량을 가지며, 이중, 리모나이트 광석은 니켈 농도가 1-1.8%로 적고, 철 농도는 30-55%로 높다. 본 발명은 이와 같은 상대적으로 니켈 함량이 적은 리모나이트로부터 니켈을 회수함에 있어서도 효과적으로 적용될 수 있다.

[49]

[50] 상기 니켈 광석으로부터 니켈을 회수함에 있어서는, 다음에 기재되는 환원공정에서 니켈 광석이 효과적으로 환원될 수 있도록 하기 위해, 필요에 따라 전처리 공정을 거칠 수 있다. 이러한 전처리 공정으로는, 건조, 분쇄 및 소성 단계를 포함하는 것으로서, 이하, 전처리 단계에 대하여 구체적으로 설명한다.

[51]

[52] 니켈 회수를 위해 사용되는 원료 물질인 니켈 광석은 효율적인 환원 및 원활한 침출 공정을 수행하기 위해 미립화된 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 니켈 광석은 미리 분쇄하여 니켈 회수 공정에 적용하는 것이 바람직하다.

[53]

[54] 이때, 원료인 니켈 광석은 일반적으로 약 30 내지 40%의 부착수와 약 10% 내외의 결정수를 포함하고 있는데, 이러한 부착수를 함유하는 상태에서 분쇄하는 경우에는 분쇄 효율이 저하하게 되며, 또한, 니켈 광석을 소성한 후에 분쇄하는 경우에는 고열로 인해 분쇄 설비에 부하를 초래하게 될 우려가 있다. 따라서, 니켈 광석을 미립자로 분쇄하기 전에 건조하는 것이 바람직하다. 상기 니켈 광석에 대한 건조 공정을 수행함에 있어서 니켈 광석 내의 부착수가 증발할 수 있는 조건이라면 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 100 내지 200°C의 온도범위로 가열하여 수행할 수 있다.

[55]

[56] 상기 니켈 광석을 건조한 후에 분쇄하는 경우, 반드시 이에 한정하는 것은 아니지만, 입자 사이즈를 1mm 이하로 분쇄하는 것이 환원 및 침출 효율 향상을 위해 바람직하다. 분쇄된 니켈 광석의 입도가 작을수록 환원 및 침출 효율의 향상 효과를 도모할 수 있으므로, 그 분쇄된 입자 사이즈의 하한은 특별히 한정하지 않는다. 다만, 10 μ m보다 작은 입자사이즈의 분말을 얻기 위해서는 분쇄공정을 필요 이상으로 장시간 내지 복수 회 수행하여야 하는바, 10 μ m 이상으로 분쇄하는 것이 전처리 공정의 경제성 확보 측면에서 보다 바람직하다.

[57]

[58] 한편, 니켈 광석에 포함된 결정수는 상기의 건조과정에서는 제거되지 않는다. 이러한 결정수는 니켈 광석의 환원 반응시 환원 공정에서 광석 내에 포함된 결정수가 수분으로 방출되는데, 이러한 수분은 환원 반응을 느리게 하여 반응 효율을 저하시키는 요인으로 작용하게 된다. 따라서, 이러한 결정수를 제거한

후에 환원 처리하는 것이 바람직하다. 이와 같은 결정수를 제거하기 위해, 니켈 광석을 소성하는 것이 바람직하다.

[59]

[60] 니켈 광석 중, 리모나이트 광석은 약 250-350°C 부근에서, 그리고 사프로라이트 광석은 650-750°C 부근에서 결정수를 방출하는 특성이 있다. 따라서, 상기 분쇄공정에서 얻어진 니켈 광석 분말을 250-850°C 범위에서 소성 처리함으로써 원료 물질에 포함된 결정수를 제거할 수 있다.

[61]

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

[63]

[64] 광석 내의 결정수를 제거하기 위해 소성된 소성광은 소성시의 소성 온도에 따른 현열을 가지므로, 이를 냉각하지 않고 환원과정에 바로 투입하면 환원을 위한 온도로 가열하는데 요구되는 에너지를 절약할 수 있다.

[65]

[66] 본 발명은 상기와 같이 전처리된 니켈 광석의 니켈 및 철을 환원하는 단계를 포함한다. 이러한 환원 단계는 수소를 포함하는 환원 가스를 환원제로 사용하여 수행할 수 있다. 환원 가스로서 카본을 사용하여 환원하는 카본 환원의 경우, 통상 1250°C 이상의 고온에서 환원하여야 니켈을 금속으로 얻을 수 있는데, 이와 같은 고온에서 환원 공정을 수행하는 경우에는 환원된 분말의 활성이 낮아 침출 속도가 급격히 저하하고, 특히, 석출 공정에서의 석출 효율이 급격히 저하하는 문제가 있다.

[67]

[68] 그러나, 본 발명에서와 같이 수소 함유 가스를 환원 가스로 사용하는 경우에는, 상기 카본 환원에 비하여 저온에서 환원공정을 수행할 수 있다. 또한, 비표면적이 1-100m²/g로서 높은 활성을 갖는 니켈 금속을 생성할 수 있으며, 이로 인해 산에 의해 용이하게 용해시킬 수 있어 후속 침출 공정을 고속으로 수행할 수 있다.

[69]

[70] 이와 같은 환원 가스로는 수소를 함유하는 가스라면 특별히 한정하지 않으며, 수소를 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 불활성 가스를 함께 사용할 수 있다.

상기 불활성 가스는 환원반응 중에 환원 로에 존재하는 수소 이외의 산소를 제거하기 위하여 포함될 수 있다. 이와 같은 불활성 가스로는 반응성이 없는 것이라면 특별히 한정하지 않으며, 헬륨, 아르곤, 이산화탄소, 질소 등을 들 수 있다.

[71]

[72] 나아가, 상기 수소 함유 환원 가스로서 사용할 수 있는 다른 예로는, 철광석 제련 공정에서 발생하는 수소를 50% 이상 함유하는 코크스 오븐 가스(Cokes Oven Gas, COG)나, 메탄 수소 개질 반응에서 발생하는 가스로서, 수소를 65% 이상 함유하는 수소 함유 LNG 개질 가스를 들 수 있다.

[73]

[74] 상기 환원 공정에 사용되는 원료에 있어서, 니켈과 철의 비는 사용되는 원료에 따라 상이하지만, 예를 들어, 리모나이트 광석의 경우에는 통상 1:30의 중량비로 니켈과 철을 포함한다. 즉, 리모나이트 광석 중에 포함된 니켈 함량은 대략 1-1.5중량%이고, 철 함량은 대략 30-45중량% 정도 포함하고 있다. 이와 같은 리모나이트 광석(니켈:철 = 1:29)을 수소를 환원 가스로 사용하여 환원하는 경우, 다음 식 (1)과 같은 이론적인 환원반응에 의해 환원광이 얻어진다.

[75] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{OFe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2 = (\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$

[76]

[77] 이와 같은 환원 반응에서 환원가스로 사용되는 수소는 니켈 광석 물질에서 산화 상태로 존재하는 니켈 및 철의 산소와 반응하여 물을 생성함으로써 상기 니켈 및 철을 환원시키는 것이다. 따라서, 이러한 환원 가스에 포함되는 수소의 투입량은 이론적인 당량비 이상으로 포함될 수 있으며, 효율적인 환원 반응을 위해서는 수소는 이론적 당량비보다 과량으로 투입될 수 있다. 다만 이러한 수소는 고가로서 수소의 투입 당량비가 높을수록 공정의 비용 증대를 초래하게 되는바, 지나치게 많이 사용되는 것은 바람직하지 않은바, 적절한 함량으로 수소를 공급할 수 있다. 예를 들면, 수소의 투입량은, 예를 들어, 이론적 당량비의 1 배 내지 5배, 2배 내지 5배 또는 2배 내지 4배 등의 몰수로 포함될 수 있다.

[78]

[79] 상기 환원은 600-950°C의 온도 범위에서 수행할 수 있다. 환원온도 600°C 미만에서는 환원이 충분히 일어나지 않아 후속 단계에서 산 용액에 침출시 회수율이 낮고, 나아가 석출 수율 또한 모두 저하하여 바람직하지 않다. 한편, 환원 온도를 높일수록 침출 수율 및 석출 수율을 모두 높일 수 있다. 그러나, 950°C를 넘는 온도에서 환원시키는 경우, 니켈 광석을 환원시키는 데에는 문제가 없으나, 이로 인한 침출시 회수율 증대를 기대할 수 없다.

[80]

[81] 상기와 같은 환원광은 산으로 용해하여 니켈 이온을 침출하는 공정에서 사용됨은 물론, 침출 공정에서 얻어진 침출액 중의 니켈 이온을 철과의 치환에 의해 니켈 금속으로 석출 회수하는 공정에도 사용되는바, 상기 환원에 의해

얻어진 환원광을 석출용으로 일부 사용하고, 별도 분리하여 석출용으로 사용할 수 있다. 이때, 상기 침출 반응에 사용되는 환원광을 침출용 환원광이라 하며, 석출 공정에 사용되는 환원광을 석출용 환원광이라 한다.

[82]

[83] 보다 바람직하게는 상기 니켈 광석의 환원은 용도에 따라 상이한 조건 하에서 수행할 수 있으며, 예비 환원 및 주 환원 단계로 나누어 수행할 수 있다. 상기과 같이 예비 환원 단계를 거친 후에 주 환원 단계에 의해 니켈 광석을 환원함으로써 에너지 소모량을 줄일 수 있고, 특히, 예비 환원 단계에서는 환원가스를 저가의 수소 함유 혼합 가스를 사용할 수 있어, 공정에 소요되는 환원가스 사용에 따른 비용의 절감을 도모할 수 있다.

[84]

[85] 먼저, 예비 환원공정에 대하여 설명한다. 상기 환원된 니켈 광석은 염산 또는 황산 등의 산을 사용하여 환원된 니켈 광석으로부터 니켈 및 철을 이온으로 침출시키고, 이를 석출하여 페로니켈 금속으로 회수된다.

[86]

[87] 즉, 상기 식 (1)에 있어서 상기 Fe_2O_3 의 환원 반응을 반응식으로 나타내면 다음 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

[88] $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2 = 6\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

[89]

[90] 나아가, 상기 식 (2)를 환원 단계별로 나누어 다시 나타내면, 다음 식 (3) 내지 (5)와 같이 표현될 수 있다.

[91] $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (3)

[92] $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 = 6\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

[93] $6\text{FeO} + 3\text{H}_2 = 6\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ (5)

[94]

[95] 이와 같이, 상기 반응식 (5)에 의해 금속 Fe가 생성되며, 상기 반응식 (3) 및 (4)에 의해서는 수소 가스는 생성되지 않는다. 따라서, 환원 공정 중에는 수소 회수가 불가능하므로 상기 예비 환원은 수소를 함유한 저가의 혼합 환원 가스를 사용하여 수행하는 것이 고가의 수소 함유 가스 사용을 줄일 수 있어 바람직하다. 이러한 저가의 수소 함유 가스로는, 예를 들어, 철광석 제련 공정에서 발생하는 COG(Cokes Oven Gas, 수소 50% 이상 함유)나 메탄 수소 개질 반응에서 발생하는 수소 함유 가스(수소 65% 이상 함유)를 사용할 수 있다.

[96]

[97] 또한, 이와 같은 예비 환원은 주 환원 공정의 환원온도에 비하여 비교적 낮은 온도에서 수행할 수 있어 바람직하다. 상기 예비 환원은 침출용 환원광 제조에 있어서는 450-600°C에서 로 내에 환원가스를 투입함으로써 수행할 수 있다. 한편, 석출용 환원광을 제조함에 있어서는 500 내지 700°C의 온도범위에서 로 내에 환원가스를 투입함으로써 수행할 수 있다. 이에 의해 약 30% 이상의

환원율로 철을 환원할 수 있다.

[98]

[99] 상기와 같은 예비 환원을 마친 환원 광에 대하여 주 환원 공정을 수행한다. 이때, 주 환원에서 사용하는 환원가스로는 수소를 들 수 있으며, 상기 수소 환원 가스에는 시스템 퍼지를 위해 질소 가스가 함께 투입될 수 있다. 수소를 환원가스로 사용하는 경우에는 니켈의 회수 공정 중, 특히 니켈 침출 공정에서 수소가 발생되는바, 수소를 회수하여 환원가스로 재활용할 수 있어 바람직하다.

[100]

[101] 주 환원공정에 있어서, 침출용 환원광 및 석출용 환원광 제조를 위한 환원 단계를 각각 설명한다.

[102]

[103] 먼저, 침출용 환원광을 제조함에 있어서, 주 환원 공정은 600-950°C에서 고순도 수소 함유 가스를 사용하여 수행할 수 있다. 600°C 미만에서 주 환원 공정을 수행하는 경우에는 철 환원율을 50% 이상으로 얻기가 곤란하다. 열역학적으로 니켈은 철에 비하여 환원이 용이하며, 니켈 광석에 대하여 많은 환원 실험을 한 결과, 니켈 광석 중의 철 환원율이 50%를 넘으면 니켈 광석 중의 니켈은 철에 비하여 환원이 용이하게 진행되어 금속으로 되므로, 니켈이 금속으로 환원될 수 있다. 그러므로, 산에 의한 침출 공정을 수행할 경우 니켈 금속을 용해할 수 있어 니켈의 양호한 침출율을 확보할 수 있다. 따라서, 침출용 환원광을 제조함에 있어서는 니켈 광석을 600°C 이상의 온도에서 주 환원반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[104]

[105] 950°C의 온도에서 환원하는 경우, 92% 정도의 철 환원율을 얻을 수 있다. 그러나, 니켈광의 환원을 950°C를 초과하는 온도에서 수행하는 경우에는 환원광의 활성이 오히려 저하되는 경향을 보이며, 니켈 침출율의 추가적인 상승을 기대하기 어렵고, 오히려 니켈 침출율 저하를 초래할 수 있다. 따라서, 950°C 이하의 환원온도에서 침출용 환원광을 얻는 것이 바람직하며, 또한, 에너지 효율 측면에서도 보다 바람직하다.

[106]

[107] 이와 같이, 침출용 환원광을 제조함에 있어서는 철 환원율이 50-92%에 이르도록 600 내지 950°C의 온도범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 이렇게 환원된 니켈 환원광을 염산으로 침출하면, 2시간 이내에 90% 이상의 회수율로 광석 중의 니켈을 이온으로 용해할 수 있다.

[108]

[109] 한편, 석출 단계에 있어서, 석출용 환원광을 침출액에 첨가함으로써 침출액 중의 니켈 이온과 환원광 중의 철 이온의 치환에 의해 니켈을 회수할 수 있다. 이때, 석출용으로 사용되는 환원광은 철이 금속으로 존재하여야 침출액 중의 니켈 이온이 금속으로 치환 석출될 수 있어 유리하다. 이는 이하에 기재되는 식

(7)로부터 알 수 있다.

[110]

[111] 이와 같은 석출용 환원광을 제조함에 있어서는 주 환원반응의 온도를 철 환원율이 70% 이상인 경우에 치환 석출에 의한 니켈 금속의 회수율을 보다 높일 수 있다. 한편, 철 환원율이 96%를 초과하는 경우에는 치환 석출에 의한 니켈의 회수율 증가가 미미하고, 환원을 위한 열처리 과정에서 소결 등이 심하게 일어나 오히려 니켈의 석출 효율을 저하시킬 수 있기 때문에 환원율은 96% 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 따라서, 상기와 같은 범위의 철 환원율을 갖는 환원광을 얻기 위해, 예비 환원된 니켈 광을 700 내지 1050°C의 온도범위에서 주 환원반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[112]

[113] 상기와 같이 니켈 광석을 침출용 및 석출용의 용도에 따라 환원한 후, 상기 환원 공정에서 얻어진 배가스는 배출하여 분리하고, 상기 환원광을 물을 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다. 상기 슬러리화는 상기 환원광이 산소에 의해 재산화하는 것을 방지하기 위해 외부의 공기 유입이 차단된 무산소 상태에서 진행하는 것이 바람직하다. 니켈 광석을 환원하여 얻어진 환원광은 활성이 높고, 또 철 성분의 함량이 매우 높기 때문에, 환원 후 공기 중으로 추출하는 경우에는 환원광의 재산화가 일어나게 되고, 산화반응에 의한 발열로 인하여 산화 반응이 가속화되어 화재의 위험성을 갖는다. 따라서, 상기 환원광을 물로 슬러리화함으로써 환원광의 산화 및 발화를 방지할 수 있다.

[114]

[115] 상기 슬러리 농도는 환원광 중량의 1-2배가 되도록 물을 투여할 수 있다. 물의 함량이 상기 범위를 벗어나서 너무 작게 물을 투여하면 슬러리 농도가 높아 이송에 문제가 발생할 수 있으며, 너무 과량으로 물을 투여하면 침출 후 용액의 농도가 묽어지게 되어 바람직하지 않다.

[116]

[117] 상기 환원광을 슬러리화한 후, 상기 슬러리에 산을 투입하여 상기 슬러리 중의 환원광에 포함된 니켈 철의 페로니켈을 용해하여 침출함으로써 철 및 니켈 이온으로 이온화하는 산 침출 단계를 포함한다. 상기 산 침출 단계는 무산소 상태의 반응기에서 상기 슬러리화된 환원광에 산을 첨가하여 교반함으로써 상기 환원광을 용해시킬 수 있다. 상기한 바와 같이, 슬러리화된 경우에는 환원광의 산화가 잘 일어나지 않으나, 산소가 있는 분위기, 즉, 대기 중에서 슬러리를 강하게 교반하면 슬러리 내의 환원광은 일종의 수화 반응에 의해 산화가 일어날 수 있다. 따라서, 산 침출 단계는 무산소 상태에서 수행하는 것이 바람직하다.

[118]

[119] 상기 산 침출 단계에서 사용되는 산은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 염산 또는 황산을 사용할 수 있다.

[120]

[121] 일반적으로 상기 식 (1)의 환원 반응에 의해 환원된 환원광을 산으로 침출하면, 다음 식 (6) 및 (7)과 같이 반응하여 환원광 중의 페로니켈이 산에 의해 용해되어 페로니켈 이온으로 침출된다.

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

[123] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2$ (7)

[124]

[125] 이와 같은 환원광을 산으로 침출하기 위해서는, 산으로 염산을 사용하는 경우에는 상기 식 (6)으로부터 알 수 있는 바와 같이, 염산을 (Fe+Ni) 몰수의 2배 이상의 몰수로 투입하여야 한다. 다만, 염산을 (Fe+Ni) 몰수의 4배를 초과하여 투입하는 경우에는 추가적인 침출 효율 향상이 얻어지지 않는바, (Fe+Ni) 몰수의 2배 내지 4배의 몰수 범위로 투입하는 것이 바람직하다. 한편, 황산을 산으로 사용하는 경우에는 상기 식 (7)로부터 알 수 있는 바와 같이, 니켈 광석의 (Fe+Ni) 몰수의 1배 이상, 2배 이하의 몰수로 투입하는 것이 바람직하다.

[126]

[127] 이와 같은 침출 반응은 발열 반응으로서, 반응기 내의 온도 상승을 동반하게 된다. 따라서, 상온에서도 침출 반응을 수행할 수 있는 것으로서, 이러한 침출 반응은 20°C 이상의 온도에서 수행하면 양호한 침출 효율을 얻을 수 있다. 나아가, 이러한 침출 반응은 적절한 범위에서 가열하여 수행할 수도 있으며, 가열하여 수행하는 경우에는 침출 속도를 향상시킬 수 있어, 침출 시간을 단축시킬 수 있다. 상기 가열시 온도는 반응기 설비 조건에 따라 적절하게 설정할 수 있는 것으로서, 특별히 한정하지 않으나, 침출 반응시 온도가 80°C를 넘는 경우에는 이를 위한 설비의 가격 상승을 초래할 수 있다.

[128]

[129] 이와 같은 산 용해 반응 중 수용액 내에 환원된 금속이 존재하면 산화환원전위(Oxygen Reduction Potential, ORP)가 - 값을 나타내다가, 금속이 산에 완전히 용해되면 ORP가 0으로 된 후 +값으로 바뀌게 된다. 그러므로, ORP가 0 이상이 되면 산 용해 반응을 중단시킬 수 있어, ORP를 측정함으로써 산 용해 반응의 종료 시점을 확인할 수 있다.

[130]

[131] 침출 단계에 의해 얻어진 침출액과 상기 고상의 잔사는 여과에 의한 분리함으로써 침출액을 얻을 수 있으며, 이러한 고액 분리는 필터프레스, 더칸터(decanter) 등의 고액 분리기 등을 사용할 수 있다.

[132]

[133] 상기 식 (6) 및 (7)로부터 알 수 있는 바와 같이, 환원광 내의 니켈과 철을 용해시키는 침출 반응을 수행함에 있어서 요구되는 산의 이론적 당량비는 염산을 사용하는 경우에는 환원광 내의 철 및 니켈 몰수의 2배 몰수이며, 황산을 사용하는 경우에는 1배 몰수이다. 이와 같이 이론적 당량비 이상으로 산을

투입하여 환원광을 침출하는 경우, 니켈 함량이 1.5% 정도의 니켈 광석은 침출 반응시에 니켈이 비교적 높은 농도로 침출되고, 후속 석출 반응에 의해 니켈을 고 농도로 회수할 수 있다.

[134]

[135] 그러나, 인도네시아 지역에서 산출된 니켈 광석은 니켈 함량이 1% 정도로 니켈 농도가 낮다. 특히, 인도네시아 리모나이트 광석은 SiO_2 함량이 상대적으로 높아 니켈과 철의 함유량이 평균적으로 낮다. 이와 같이 니켈의 함량이 낮은 광석에 대하여 침출 반응을 수행하는 경우에는 침출되는 니켈 농도도 낮다.

[136]

[137] 이와 같이 니켈 함량이 낮은 환원광에 대하여 산 침출에 의해 니켈과 철을 침출시키는 경우에는 침출액 내의 니켈의 농도가 낮아지게 되고, 나아가, 니켈 농도가 낮은 침출액으로부터 석출 반응을 수행하여 니켈을 회수하는 경우에는 니켈의 석출이 용이하게 일어나지 않는다. 즉, 침출 반응에 의해 얻어진 침출액으로부터 니켈을 석출하기 위해서는, 상기 침출액에 상기와 같이 환원된 환원광을 투입하면 침출액 중의 니켈 이온과 환원광의 금속 철 사이의 자연 전위차에 의한 전지 반응에 의해 니켈 이온이 니켈 금속으로 환원되어 니켈 금속으로 석출되게 된다. 이러한 석출 반응을 식으로 표현하면 다음 식 (8) 및 (9)와 같다.

[138] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{Cl}_2 + \{(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe}\} = \text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8} + 2\text{Fe} + \text{FeCl}_2$ (8)

[139] $(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{SO}_4 + \{(\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}) + 2\text{Fe}\} = \text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8} + 2\text{Fe} + \text{FeSO}_4$ (9)

[140]

[141] 상기 석출 반응의 원리는 철과 니켈의 자연 전위차로 인한 전지반응에 의해 일어나는 것으로서, 다음과 같이 표현될 수 있다.

[142] 양극 반응: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E^\circ = 0.44$

[143] 음극 반응: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ $E^\circ = -0.25$

[144] 전체 반응: $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$ $E^\circ = 0.19$

[145]

[146] 그러나, 이와 같은 석출 반응은 확산 반응으로서 침출액 내의 니켈 이온 농도가 낮으면 니켈 이온의 석출을 위한 환원광의 사용량도 적어지게 되고, 따라서, 석출 반응시 확산 속도가 급격하게 떨어지게 되어, 결국 니켈 농도가 작은 침출액으로부터 니켈을 석출하는 것은 매우 어려워지게 된다.

[147]

[148] 따라서, 후속 석출반응을 원활하게 수행하기 위해, 침출액 내에 용해된 니켈 농도를 충분히 확보하는 것이 필요하며, 이를 위해 니켈 함량이 적은 환원광으로부터 침출 반응을 수행함에 있어서, 침출액 내의 니켈을 농축시킬 필요가 있다.

[149]

[150] 이러한 니켈의 농축을 위해, 상기한 바와 같은 상기 침출 반응 전에 침출 반응을

위해 투입되는 산의 투입량을 환원광 내의 니켈과 철을 침출하기 위해 요구되는 이론적 당량비보다 적게 투입하여 니켈을 농축하는 농축 단계를 먼저 수행할 필요가 있다. 이론적 당량비로 산을 사용하는 경우에는 환원광 내의 철 및 니켈이 모두 침출되어 침출액 내의 니켈 농도가 낮아지게 되지만, 이와 같이 이론적 당량비보다 적은 양의 산을 사용하는 경우에는 니켈은 거의 녹지 않는 반면, 철만이 선택적으로 용해된다. 이를 편의상 농축 반응이라 한다.

[151]

[152] 즉, 이론적 당량비보다 적은 양의 산을 사용하여 침출 반응을 수행하면, 환원광 중 철의 일부는 용해되지 않고 잔존하게 되며, 니켈의 일부는 용해되어 이온으로 침출된다. 이때, 상기 잔존하는 금속 철과 용해된 니켈 이온 간에 상기 식 (8) 또는 (9)와 같은 석출반응이 진행됨으로써 용해되어 석출된 니켈 이온은 금속 철과 치환 석출반응에 의해 니켈 금속으로 재석출되게 된다. 결과적으로 당량비보다 적은 양의 산을 사용하여 침출 반응을 수행함으로써 환원광 중의 니켈은 금속으로 잔존하여 거의 침출되지 않고, 철만 용해시킬 수 있게 된다. 따라서, 이에 의해 얻어진 반응물로부터 용액을 여과 제거할 경우, 산 침출된 철 이온을 용액상으로 제거함으로써 환원광 중의 니켈 농도가 높아진 니켈 농축물을 얻을 수 있다.

[153]

[154] 구체적으로는, 상기 식 (6) 및 (7)에 있어서, 농축을 위한 산으로서 염산을 사용하는 경우에는 환원광 내의 (Fe+Ni) 몰수의 0.5 내지 1.5배 몰수의 염산을 투입하는 것이 바람직하고, 황산을 사용하는 경우에는 환원광의 (Fe+Ni) 몰수의 0.25 내지 0.75배 몰수의 황산을 투입하는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 적은 양의 산을 사용하는 경우에는 철의 침출량이 적어 니켈 농도를 높이는데 충분하지 않으며, 상기 범위보다 과량 사용하는 경우에는 니켈의 침출량이 증가하여 금속 니켈과 철 이온의 치환 석출에 의한 니켈 농축 효과가 충분하지 않을 수 있는바, 상기와 같은 범위의 산을 사용하는 것이 바람직하다.

[155]

[156] 상기 철 이온을 포함하는 용액을 제거함으로써 얻어진 니켈 농축물을 얻을 수 있으며, 상기 니켈 농축물로부터 철 이온을 완전히 제거하기 위해 수세 공정을 거칠 수 있다.

[157]

[158] 이와 같은 농축 단계에 의해 얻어진 상기 니켈 농축물을 슬러리화한 후에 상기한 바와 같이 이론적 당량비 이상의 산을 첨가하여 니켈 농축물로부터 철 및 니켈을 용해 침출시키는 식 (6) 및 식 (7)의 침출 반응을 수행할 수 있다.

[159]

[160] 한편, 이와 같이 SiO_2 를 다량 포함하여 니켈의 함량이 낮은 광석에 대하여 침출 반응을 수행하는 경우에는 침출액 내에 Si 성분도 일부 함께 침출되어 침출액 내의 철 및 니켈의 농도가 상대적으로 낮아질 수 있다. 이와 같이 침출액 내에

Si가 다량 포함되어 있는 경우, Si 이온이 니켈 이온보다 먼저 석출용 환원광의 금속 철을 코팅하여 금속 철과 Ni의 치환에 의한 니켈의 석출을 방해하게 된다.

[161]

[162] 즉, Si 이온은 산성 용액에서 $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})^-$ 의 소위 실리카겔인 음 전하를 가지는 콜로이드성 물질이 되며, 한편, 환원광의 Fe는 표면이 일부 수화되면서 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 를 형성하게 된다. 따라서, 상기 음전하를 띄는 실리카겔과 양전하를 형성하는 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 가 서로 강하게 응집하여 환원광의 철 성분 표면에 Si가 흡착하게 되고, 이에 의해 석출 반응을 방해하게 된다. 따라서, 상기 석출반응을 수행하기 전에 앞서, 침출액으로부터 잔사를 제거하기 전에 침출액으로부터 Si 성분을 제거하는 것이 바람직하다. 이와 같은 Si 성분의 제거를 위해, 산성 용액에서 $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})^-$ 의 음전하를 띄는 콜로이드 물질의 성질을 이용할 수 있다.

[163]

[164] 한편, 침출액 내에는 산에 용해되지 않고 잔존하는 잔사 물질로서, (Al,Cr,Fe)의 화합물을 포함하며, 이러한 (Al,Cr,Fe)의 화합물인 잔사 물질은 양전하를 띄고 있다. 따라서, 상기과 같은 pH 조절에 의해 형성된 Si 콜로이드 물질과 상기 (Al,Cr,Fe)의 잔사가 상호 흡착하게 된다. 따라서, 용액을 여과하여 잔사를 제거하면 Si가 대부분 제거된 니켈 이온을 함유하는 침출액을 얻을 수 있고, 상기 침출액에 상기과 같이 석출용 환원광을 투입하여 석출반응을 수행하면 석출용 환원광 내의 금속 철과 침출액 내의 니켈의 치환에 의한 석출반응을 원활하게 수행할 수 있다.

[165]

[166] 상기 Si 이온의 콜로이드화를 위해, 상기 침출 반응에 의해 얻어진 Si 이온을 함유하는 침출액에 철, 망간, 니켈, 마그네슘 등의 금속 수산화물, 소석회 또는 가성소다 등, 통상의 알칼리성 물질을 약간 첨가하여 pH를 2.5-6으로 상승시키면 Si 이온을 콜로이드 상태, 즉, $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})^-$ 로 형성할 수 있다. 상기 pH가 2.5 미만이면 Si 이온이 상기과 같은 콜로이드 물질로 되는데 시간이 길어져 바람직하지 않으며, pH가 6을 초과하는 경우에는 침출액에서 니켈의 침전이 일어나 여과시 니켈이 함께 제거되므로, 니켈의 회수율이 저하할 수 있는바, 상기 범위의 pH로 조절하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2.5 내지 5.5의 범위로 pH를 조절하는 것이 보다 바람직하다.

[167]

[168] 상기 Si의 콜로이드화 처리 반응은 pH를 상기과 같이 조절한 후에, 공정 수행 시간을 고려하여 상기 침출액의 온도를 40°C 이상으로 조절하여 수행하는 것이 바람직하다. 용액 온도가 40°C 미만인 경우에도 Si 이온의 콜로이드화 및 잔사와의 흡착에 따른 Si 성분의 제거라는 본 발명에 따른 효과를 얻을 수 있으나, Si의 콜로이드화 및 Si 콜로이드와 잔사와의 흡착에 의한 Si 제거에 많은 시간이 소요될 수 있다.

[169]

[170] 한편, 상기와 같은 40°C 이상의 온도에서 콜로이드화 처리를 수행하면서 교반하면, 비교적 단시간 내에 Si의 콜로이드와 상기 잔사의 흡착을 도모할 수 있다. 따라서, 용액의 온도를 40°C 이상으로 하여 수행하는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 이와 같은 처리는 침출 반응시와 같은 무산소 상태에서 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 설비 조건 및 운전 비용 등을 고려하여 온도 범위를 적절하게 설정될 수 있으며, 예를 들어, 80°C 이하로 수행할 수 있다. 보다 바람직하게는 50 내지 80°C, 더욱 더 바람직하게는 60 내지 80°C 범위에서 수행할 수 있다.

[171]

[172] 상기와 같은 용액 조건 하에서, 상기 Si 콜로이드화 처리는 15분 내지 5시간 동안 수행함으로써 Si 성분의 콜로이드화에 따른 잔사와의 흡착을 도모할 수 있다. 15분 미만으로 수행하는 경우에는 Si의 콜로이드화에 따른 잔사와의 흡착 효율이 떨어질 수 있고, 이로 인해 니켈의 회수율이 낮아지게 될 수 있다. 한편, 5시간을 초과하여 흡착을 유도할 수 있으나, 추가적인 반응 수행에 따른 Si 제거 효율 향상의 효과는 얻어지지 않는다. 30분 내지 4시간 동안 콜로이드화 처리를 수행하는 것이 보다 바람직하다.

[173]

[174] 다음으로, 상기 식 (6) 또는 (7)의 반응에서 용해된 철 및 니켈 이온을 금속으로 석출하는 단계를 포함한다. 상기 침출 반응에 의해 얻어진 침출액 내에서의 철의 용해도는 약 150g/l이기 때문에, 산 침출 시 니켈의 용해 가능한 농도는 5g/l 이내로 제한된다. 그러므로, 상기 식 (2) 및 (3)의 침출 반응에 의해 얻어진 용액 내의 니켈 농도는 통상은 2-5g/l 사이이다. 이와 같이 니켈 농도가 작기 때문에, 통상적으로는, 상기 식 (8) 및 (9)와 같은 치환 석출 반응은 잘 일어나지 않는다. 즉, 니켈 농도가 낮은 용액에 소량의 일반적인 철 분말(atomized iron powder)을 가하여서는 매우 낮은 니켈의 석출 회수율이 얻어질 뿐이다. 또한, 상기 일반적인 철 분말을 니켈 함량의 20배 이상 다량 투입하면 니켈의 석출 회수율을 다소 개선할 수 있으나, 얻어진 석출물 내의 니켈 농도가 높지 않으므로 경제적이지 못하다.

[175]

[176] 그러나, 식 (1)의 환원 반응에 의해 환원된 환원광을 상기 침출액에 투입하면, 적은 양으로 투입하더라도 니켈을 효과적으로 석출 회수할 수 있다.

[177]

[178] 상기 철 및 니켈 이온의 석출은 상기 식 (1)의 반응에 따른 환원광(석출용 환원광)을 투입하여 석출 반응을 수행할 수 있다. 또한, 보다 바람직하게는 석출반응에 사용하기 위해 별도 환원한 환원광을 상기 침출액에 첨가하여 석출 반응을 수행할 수 있다. 상기 석출용 환원광을 상기 침출액에 투입하면, 상기 식 (8) 또는 (9)와 같은 석출반응이 일어난다. 이와 같은 반응에 의해 용해된 철 및 니켈 이온의 니켈이 석출용 환원광의 철과 치환하여 페로니켈 금속으로

석출된다. 이와 같은 석출 반응은 상기한 바와 같은 전지 반응에 의해 일어나는 것이다.

[179]

[180] 즉, 침출액 중의 니켈 이온과 석출용 환원광의 철 사이의 자연 전위차에 의한 전지가 형성되어, 양극 사이트에서는 철의 산화에 의한 용해반응이 진행되고, 음극 사이트에서는 침출액 중의 니켈 이온이 환원되어 석출되는 석출 반응이 진행된다.

[181]

[182] 상기 환원광은 분말의 비표면적이 1 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 범위로서, 매우 높은 활성을 갖기 때문에, 니켈의 효율적인 석출 회수를 가능하게 한다. 특히 상기 니켈의 석출 반응시 투입되는 환원광 내의 니켈 성분은 100% 회수 가능하고, 환원광 내의 철 성분은 침출액의 니켈을 90% 이상의 고효율로 효과적으로 석출될 수 있도록 한다. 따라서, 석출반응을 수행함에 있어서 상기 환원광을 침출액에 투입함으로써 높은 니켈의 석출 회수율을 얻을 수 있고, 또, 석출물 내에 니켈 농도를 높일 수 있다.

[183]

[184] 니켈의 환원을 위해 상기 침출액에 투입되는 석출용 환원광의 사용량은 상기 침출용 환원광의 사용량에 따라 조절될 수 있으며, 이러한 석출용 환원광의 사용 비율은 니켈의 석출 회수율 및 얻어지는 최종 제품의 니켈 농도를 결정하는 요소로서 중요하다.

[185]

[186] 상기 석출용 환원광의 사용량은 전체 페로니켈 회수 공정에 사용되는 원료의 함량, 즉, 침출용 환원광과 석출용 환원광의 전체 중량에 대하여 10 내지 40중량%의 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 석출용 환원광의 사용량이 10중량% 미만으로 사용되는 경우에는 침출액 중의 니켈의 석출 회수율이 낮아지게 되며, 석출용 환원광의 사용량이 40중량%를 초과하는 경우에는 최종적으로 얻어지는 석출물 내에서의 니켈 농도가 4.5중량% 이하로 급격하게 저하하게 되어 바람직하지 않다.

[187]

[188] 상기와 같은 식 (6) 또는 (7)의 침출 반응에 의해 얻어진 침출액에 석출용 환원광을 첨가하여 식 (8) 또는 (9)와 같은 석출 반응을 수행함으로써 페로니켈을 석출할 수 있다.

[189]

[190] 상기와 같이 석출반응에 의해 얻어진 용액으로부터 페로니켈을 포함하는 석출물을 여과 분리하여 철 이온을 함유하는 석출 여액을 제거함으로써 니켈의 농도가 증가된 니켈 농축물을 얻을 수 있다.

[191]

[192] 이에 의해 얻어진 상기 니켈 농축물에 있어서 니켈의 농도가 4.5중량% 이상에

이르면 페로니켈 형태로 원료화가 가능하다. 즉, 상기 페로니켈이 석출되어 농축된 생성물에 세멘트, 당밀 등의 유무기 바인더를 첨가한 후 물을 첨가하여 성형함으로써, 괴상화된 스테인리스 용해용 페로니켈 원료를 얻을 수 있다.

[193]

[194] 상기 제거되는 철 이온을 함유하는 석출 여액 내에는 산 용해는 잘 되지만, 전기화학적 치환 반응이 일어날 수 없는 Mg, Mn 등의 광석 내에 존재하는 불순물도 철 이온과 함께 제거된다. 한편, 석출 반응시 일부 제거되지 않은 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 는 페로니켈 농축물과 함께 농축된다.

[195]

[196] 나아가, 상기 얻어진 페로니켈의 석출물에 탄소, 알루미늄 등의 환원제를 혼합시키고 용융 환원하면, 공정 중 괴상화된 니켈과 철은 전량 환원되어 금속으로 되며, 한편, 페로니켈과 함께 농축된 SiO_2 , Al_2O_3 및 Cr_2O_3 등은 슬래그화되어, 상기 페로니켈과 슬래그를 분리할 수 있다. 이에 의해, 페로니켈을 얻을 수 있다.

[197]

발명의 실시를 위한 형태

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

[199]

[200] **실시예 1**

[201] 니켈 광석의 전처리

[202] 표 1에 기재된 바와 같은 조성을 갖는 리모나이트 광석을 150°C의 로터리 킬른 로에서 1시간 동안 건조한 후, 슈퍼 밀을 사용하여 분쇄하여 분말을 제조하고, 집진기의 풍속을 이용하여 분말을 입도별로 분급하여 평균 입자사이즈 0.8mm인 분말을 얻었다.

[203] 얻어진 분말을 300°C로 유지된 소성 로에 1시간 동안 소성하여 광석 분말로부터 결정수를 제거하였다.

[204]

[205] 환원광의 제조

[206] 상기 소성된 니켈 광석을 소성 로에서 배출하여 산소가 차단된 로터리 킬른 환원 로에 투입한 후, 상기 준비된 니켈 광석 분말 중에 포함된 (Ni+Fe) 몰수에 대하여 4배 몰수의 수소를 사용하여 725°C에서 상기 니켈 광석을 환원함으로써 환원광을 제조하였다.

[207] 이와 같은 환원에 의해 얻어진 환원광의 성분을 분석하여 표 1에 나타내었다.

[208]

[209] 표 1

[Table 1]

발명 예 1	Ni	Fe	Mg	Si	Al
리모나이트	1.4	42.3	1.1	1.1	2.5
환원광	2.0	60.5	1.65	1.6	3.6

- [210] 표 1에서 각 성분의 함량은 중량%를 나타내며, 잔부는 산소 및 미량의 Mn 등이다.
- [211]
- [212] 상기 제조된 환원광을 질소 가스로 충전된 무산소 상태의 탱크에서 냉각한 후, 상기 환원광 200g에 물 200ml를 가하여 슬러리를 제조하였다.
- [213]
- [214] 침출 반응
- [215] 상기 제조된 슬러리에 대하여 20% 농도의 염산을 슬러리 중에 첨가하여 11의 용액을 제조하여 교반함으로써, 상기 환원광을 용해시켜 환원광으로부터 페로니켈 이온을 침출시키는 침출 반응을 수행하였다. 이때, 상기 슬러리는 상온(25°C)과 73°C로 가열된 두 종류를 사용하여 각각 침출 반응을 수행하였다.
- [216] 상기 각각의 슬러리에 대한 환원광의 침출 반응을 수행하면서 반응 종료 시점을 확인하기 위해 ORP를 측정하고, ORP 값이 -에서 +로 변화됨을 확인하고 반응을 중단시켰다. 상기 측정한 ORP 값의 결과를 도 1에 나타내었다.
- [217]
- [218] 도 1에 나타난 바와 같이, 상온에서 침출 반응을 수행한 경우, 환원광 내의 금속 성분이 용해되면서 약 40분 후에 ORP가 -에서 +로 변화하였다. 상기 결과로부터 40분 이내에 침출 반응이 종료됨을 알 수 있다. 이때, 발열 반응으로 인해 25°C의 슬러리를 사용하여 침출 반응을 수행한 경우에 반응 종료 후에 슬러리가 50°C로 상승하였다.
- [219]
- [220] 한편, 슬러리의 온도를 50°C로 가열하면 발열반응으로 73°C로 상승되며 침출 반응을 수행한 경우에는 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 약 20분 후에 ORP 값이 -에서 +로 변화하여 침출 속도가 더욱 빨라짐을 알 수 있었다.
- [221]
- [222] ICP(inductively coupled plasma) 발광 분광 분석법을 사용하여 상기 상온의 슬러리를 사용한 침출 반응에 의해 얻어진 침출액의 니켈 농도를 조사하였다. 조사 결과, 침출액 내의 니켈 농도는 3.95g/l이며, 니켈 침출 회수율을 (침출액 내 니켈 중량/광석 내 니켈 중량)으로 계산한 결과, 침출 회수율은 98.7%임을 확인하였다. 이와 같은 결과로부터, 상온에서도 니켈이 단시간 내에 매우 효과적으로 침출됨을 알 수 있다.
- [223]

[224] 상기 침출 반응에 의해 얻어진 침출액으로부터 고형분의 침출 잔사를 고액 분리하여 제거하였다.

[225]

[226] 석출 반응

[227] 상기 얻어진 침출액으로부터 페로니켈을 석출하기 위해, 석출용 슬러리로서, 70 μ m의 평균 입도를 갖는 철 분말 및 상기와 동일한 리모나이트 환원 광을 슬러리화하여 석출용 원료를 제조하였다. 그 후, 상기 석출용 원료를 아래 표 2에 기재된 바와 같은 함량 및 석출용 원료 비율로 상기 얻어진 침출액에 투입하여 페로니켈의 치환 석출반응을 수행하였다. 석출용 환원 비율은 석출용 환원 원료(석출용 환원광)와 침출용 환원 원료(침출용 환원광)의 관계로부터 다음 식과 같이 계산된다.

$$[228] \quad \text{석출용 환원광비율}(\%) = \frac{\text{석출용 환원광중량}}{\text{침출용 환원광중량} + \text{석출용 환원광중량}} \times 100$$

[229]

[230] 상기 치환 석출반응을 2시간 동안 수행한 후, 용액 내의 성분을 ICP 발광 분광 분석법을 사용하여 니켈 석출 회수율을 다음과 같은 식으로 계산하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

$$[231] \quad \text{니켈 회수율}(\%) = \frac{\text{침출액의 니켈농도} - \text{석출액의 니켈농도}}{\text{침출액의 니켈농도}} \times 100$$

[232]

[233] 상기 석출 반응에 의해 얻어진 니켈 회수율을 표 2에 나타내었다.

[234]

[235] 페로니켈 금속 회수

[236] 상기와 같이 석출반응에 의해 얻어진 석출액으로부터 페로니켈을 포함하는 고형분을 고액 분리기로 여과 분리하여 철을 함유하는 석출 여액을 제거하여 니켈 농축물을 얻었다.

[237] 나아가, 상기 페로니켈 농축물에 탄소 및 알루미늄을 당량비로 혼합한 후 1600°C로 가열하여 용융 환원하여 괴상화된 페로니켈을 얻고, SiO₂, Al₂O₃ 및 Cr₂O₃를 포함하는 슬래그는 분리 제거하였다.

[238] 이에 의해 얻어진 페로니켈에 포함된 니켈 함량을 측정하여 니켈 농도를 표 2에 나타내었다.

[239]

[240] 표 2

[Table 2]

	석출용 원료	투입량(g/L)	석출용원료 비율	니켈 회수율	제품니켈 농도
비교예 1	일반 철 분말	40	20%	25%	2.3%
비교예 2	일반 철 분말	60	30%	40%	2.7%
비교예 3	일반 철 분말	100	50%	80%	3.2%
발명예 2	리모나이트 환원광	10	5%	85%	33%
발명예 3	리모나이트 환원광	20	10%	92%	18%
발명예 4	리모나이트 환원광	60	30%	99%	6.7%
발명예 5	리모나이트 환원광	90	40%	99%	4.5%

[241]

[242] 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 철 분말을 사용하여 페로니켈 석출반응을 수행한 비교예 1 내지 3의 경우에는 석출 회수율이 각각 25%, 40% 및 80%로서 낮고, 이에 따라 얻어진 제품은 니켈 농도가 최대 3.2%로 낮아, 그 효용 가치가 없다. 또한, 이와 같은 비교예 1 및 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 철 분말을 사용하여 석출 반응을 일으키는 경우에는, 활성이 낮아 작은 량의 철 분말을 투입하여서는 치환석출 회수율이 낮으며, 비교예 3과 같이 철 분말을 과량 투입하면 니켈 함량을 높일 수가 없다.

[243] 그러나 리모나이트 환원 광으로 치환 석출한 발명예 2 내지 5의 경우에는 니켈 회수율이 85%, 92% 및 99%로 매우 높을 뿐 아니라, 적은 양의 석출용 원료를 사용하더라도 침출액으로부터 니켈의 치환 석출을 도모할 수 있어, 니켈 농도 4.5% 이상의 높은 제품을 제조할 수 있었다.

[244]

[245] 이와 같이 리모나이트 광석을 수소 함유 가스로 환원한 후 침출하고 환원광을 사용하여 다시 석출시키면 침출 회수율과 석출 회수율이 높은 니켈의 회수가 가능함을 알 수 있다.

[246]

[247] 실시예 2

[248] 환원광의 제조[249] 예비 환원

[250] 실시예 1과 동일한 리모나이트 광석을 동일한 방법으로 전처리한 니켈 광석 분말을 소성 로에서 배출하여 곧바로 산소가 차단된 로터리 킬른 환원 로에 투입한 후, 수소 가스를 투입되는 철의 몰수의 3배의 수소 가스를 주입하여 550°C에서 1시간 동안 예비 환원 반응을 수행하였다.

[251]

- [252] 이때 환원 가스는 예비 환원 가스로서 수소 51부피%를 함유하는 COG 가스, 수소 65부피%를 함유하는 LNG 개질 가스(LNG reforming gas) 및 질소와 수소가 29부피%와 71부피%로 혼합된 가스를 각각 사용하였다.
- [253]
- [254] 이때, 예비 환원 시작 1시간 후에 환원광의 환원율을 조사하였다. 그 결과, 철 환원율이 각각 30%, 33% 및 35%임을 확인하였다.
- [255]
- [256] 이로부터, 수소 함량이 높은 질소와 수소가 혼합된 가스를 사용한 경우에 철 환원율이 다소 높음을 알 수 있다. 그러나, COG 가스와 LNG 가스를 사용한 경우에도 30% 이상의 철 환원율이 얻어짐을 알 수 있는바, 저급의 환원가스를 사용하더라도 예비 환원으로 얻고자 하는 효과는 충분히 달성됨을 확인할 수 있었다.
- [257]
- [258] 주 환원
- [259] 상기 예비 환원 처리된 환원광을 연속적으로 99.99%의 고순도 수소를 철의 몰수의 2배의 수소 가스를 주입하여 사용하여 표 3에 기재된 바와 같이 환원온도를 달리하면서 침출용 환원광과 석출용 환원광을 각각 제조하였다.
- [260]
- [261] 침출반응
- [262] 상기 제조된 환원광을 질소 가스로 충전된 무산소 상태의 탱크에서 냉각한 후, 상기 환원광 200g을 물 200ml에 혼합하여 슬러리화하였다.
- [263]
- [264] 상기 제조된 슬러리에 농도 20% 농도의 첨가하여 1리터의 용액을 제조하고 상온에서 교반하여 침출 반응을 수행하였다. 침출 반응 시작 후 40분 후에 산화환원전위가 -에서 +로 변화됨을 확인하고 침출 반응을 중단하였다. 상기 슬러리로부터 고형분을 분리하여 니켈 이온을 포함하는 침출액을 얻었다.
- [265]
- [266] 상기 침출액을 ICP로 분석하여 침출 회수율을 구하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.
- [267]
- [268] 석출반응
- [269] 한편, 니켈이 4g/리터 녹은 침출액에 환원온도를 달리하여 얻은 석출용 환원광을 투여하여 니켈 석출 회수율을 ICP로 분석하여 석출 회수율을 구하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.
- [270]
- [271] 표 3

[Table 3]

	용도	환원온도(°C)	환원율(%)	니켈 침출 회수율(%)	니켈 석출 회수율(%)
비교예 4	침출용	550	35	56	
발명예 6	침출용	650	55	90	
발명예 7	침출용	750	74	96	
발명예 8	침출용	850	88	98	
발명예 9	침출용	950	92	96	
비교예 5	석출용	650	55		64
발명예 10	석출용	750	74		91
발명예 11	석출용	850	88		94
발명예 12	석출용	950	92		95
발명예 13	석출용	1050	96		94

[272]

[273] 상기 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 비교예 4의 경우에는 환원온도가 낮음으로 인해 환원율이 35%로 낮고, 이로 인해 니켈의 침출 회수율이 낮은 결과를 보여준다. 반면, 발명예 6 내지 9의 경우에는 환원율이 50%를 넘는 환원 결과를 보여주며, 이러한 환원광을 침출용으로 사용함으로 인해 니켈 침출 회수율이 90% 이상의 높은 결과를 보여준다.

[274]

[275] 다만, 환원 온도가 950°C인 발명예 8의 경우에는 발명예 7에 비하여 환원율이 높음에도 불구하고, 니켈 침출 회수율이 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 따라서, 이보다 높은 온도에서 환원반응을 수행하는 경우에는 니켈 침출 회수율이 저하될 것으로 예상된다.

[276]

[277] 한편, 발명예 10 내지 13으로부터 알 수 있는 바와 같이 석출용 환원광으로서 700°C 이상의 온도에서 환원된 환원한 경우에는 70% 이상의 높은 Fe 환원율을 나타낼 수 있고, 이러한 환원광을 사용하여 니켈의 석출반응에 사용한 경우에는 니켈의 석출 회수율이 90% 이상의 높은 결과를 보여줄 수 있다. 그러나, 비교예 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 환원온도가 700°C 미만에서 니켈광을 환원한 경우에는 낮은 Fe 환원율을 나타내고, 이에 의해 낮은 니켈 석출율이 얻어지는 결과를 보여준다.

[278]

[279] 한편, 발명예 13의 결과로부터, 석출용 환원광 제조를 위한 환원온도가 높아짐에 따라 환원율은 높아지나, 니켈의 석출 회수율이 낮아지는 경향을

보이는바, 이보다 높은 온도에서 니켈광을 환원하여 석출용 환원광으로 사용할 경우, 니켈의 석출 회수율이 오히려 저하할 것임을 알 수 있다.

[280]

[281] **참고예 1**[282] **환원광의 제조**

[283] 다음 표 4와 같은 인도네시아 지역의 리모나이트 광석을 상기 발명에 1과 같은 방법으로 전처리한 후, 상기 소성된 니켈 광을 소성 로에서 배출하여 산소가 차단된 로터리 킬른 환원 로에 투입한 후, 상기 준비된 광석 분말 중에 포함된 (Ni+Fe) 몰수에 대하여 4배 몰수의 수소를 사용하여 725°C에서 상기 광석을 환원함으로써 환원광을 제조하였다.

[284]

[285] **표 4**

[Table 4]

	원료 광석	Ni	Fe	Mg	Si	Al
발명예 1	뉴칼레도니아	1.4	42.3	1.1	1.1	2.5
참고예 1	인도네시아	1.1	34	4.1	6.1	3.5

[286]

[287] 표 4에서 각 성분의 함량 단위는 중량%이며, 잔부는 산소이며, Mn 등의 미량의 성분을 포함한다.

[288]

[289] 이와 같은 환원에 의해 얻어진 환원광의 성분을 분석하여 그 결과를 표 5에 나타내어, 발명예 1과 대비하였다.

[290]

[291] **표 5**

[Table 5]

	환원광석	Ni	Fe	Mg	Si	Al
발명예 1	뉴칼레도니아	2.0	60.5	1.65	1.6	3.6
참고예 1	인도네시아	1.5	48	5.7	8.5	4.9

[292]

[293] 표 5에서 각 성분의 함량 단위는 중량%이며, 잔부는 산소이며, Mn 등의 미량의 성분을 포함한다.

[294]

[295] 상기 표 4 및 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 인도네시아 리모나이트 광석은

니켈과 철 농도가 상대적으로 낮은 반면, Mg, Si, Al 등의 함량은 상대적으로 높다.

[296]

[297] 침출 반응

[298] 상기 환원된 인도네시아 리모나이트 환원광을 실시예 1과 동일한 방법으로 침출 반응을 수행하였다.

[299] 상기 침출 반응을 종료한 후 고형분을 여과 제거하여 침출액을 얻고, 상기 침출액 내의 니켈농도를 측정하였는바, 뉴칼레도니아 환원광에 대한 침출액 내의 니켈 농도는 3.95g/리터이며, 인도네시아 환원광에 대한 침출액 내의 니켈 농도는 2.93g/리터이었다.

[300]

[301] 석출 반응

[302] 각각의 침출액에 대하여, 상기와 동일한 방법으로 환원된 인도네시아 리모나이트 환원광을 석출용 환원광으로 29.3g 투입하고 2시간 동안 석출반응을 수행하였다.

[303] 상기 석출반응 후에 얻어진 석출광을 고액 분리에 의해 회수하고, 석출 회수율을 측정하였다. 그 결과, 니켈 및 철의 함량이 낮은 인도네시아 환원광에 대한 석출 회수율은 80%이었으며, 발명에 1의 뉴칼레도니아 리모나이트 광석을 사용한 경우의 석출 회수율보다 낮음을 알 수 있었다.

[304]

[305] **실시예 3**

[306] 농축 반응

[307] 참고예 1과 동일한 인도네시아 리모나이트 니켈 광석을 참고예 1과 같은 방법으로 환원한 후, 광석 내에 포함된 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 표 6에 나타난 바와 같이 0.2-1.75배 몰수의 염산을 투입한 것을 제외하고는, 참고예 1의 침출 반응과 동일한 방법으로 농축 반응을 수행하였다.

[308] 상기 농축 반응 개시 40분 후에 농축 반응을 종료하고, 상기 농축 반응 종료 후 침출한 잔사를 ICP로 분석하여 니켈 회수율(농축 광석의 니켈량)/(초기 광석 내 니켈량)을 구하고, 이에 따른 농축물 내의 니켈 농도를 측정하였다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[309]

[310] 침출 반응

[311] 상기 농축 반응에 따른 농축액으로부터 용액을 여과 분리하여 제거하고, 고형분을 회수한 후, 물을 고형분 중량에 대하여 1:1의 중량으로 첨가하여 슬러리를 제조하였다.

[312] 상기 얻어진 슬러리에 염산을 농축물 내의 니켈 및 철의 몰수에 대하여 2배몰 첨가하여 상온(25°C)에서 침출 반응을 수행하였다.

[313] 침출액 내의 산화환원전위를 측정하여 산화환원전위가 -에서 +로 변화됨을

확인하고, 침출 반응을 종료하였다. 반응 개시 후 약 40분이 소요되었다.

[314]

[315] 석출반응

[316] 상기 침출액으로부터 고형분을 여과 분리하여 제거하고, 얻어진 침출액에 상기 농축 및 침출 반응을 위해 사용된 인도네시아 리모나이트 광석의 환원광 29.4g을 첨가하여 85°C에서 약 2시간 동안 석출반응을 수행하였다.

[317] 반응 종료 후, 고형분을 여과 분리하여 회수하고, ICP 분석에 의해 석출광 내에 존재하는 니켈 농도를 측정하였다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[318]

[319] 표 6

[Table 6]

	염산 몰수/(Fe+Ni) 몰수	니켈 회수율(%)	농축물 Ni 농도(중량%)
비교예 6	0.2	99%	1.6%
발명예 14	0.5	98%	2.2%
발명예 15	1.0	97%	3.0%
발명예 16	1.5	80%	3.6%
비교예 7	1.75	35%	1.8%

[320]

[321] 상기 표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 농축과정에서 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 염산의 투입 몰수가 0.5배보다 작은 경우(비교예 6), 니켈 광석 내에 대한 철의 제거 효과가 크지 않아 환원광 초기 농도 1.5%에 비하여 큰 증가가 없음을 알 수 있다.

[322] 또한, (Fe+Ni) 몰수에 대하여 염산의 투입 몰수가 1.5배보다 큰 경우(비교예 7), 니켈 회수율이 저조하고, 나아가 농축물 내의 니켈 농도가 낮음을 알 수 있다. 이는 농축 반응 시 철과 함께 니켈이 과량 침출되고, 이와 같은 과량의 철 침출로 인해 광석 내의 금속 Fe이 소실되어, 침출된 니켈이 금속 철에 의해 치환되는 석출 반응이 동시에 진행되지 못하게 됨으로 인해, 농축물 내의 니켈 회수율이 급격히 떨어지면서 농축물의 니켈 농도의 증가가 이루어지지 않은 것으로 보인다.

[323]

[324] 한편, 발명예 14 내지 16의 경우에는 농축 단계에서 염산을 당량비보다 적은 0.5 내지 1.5몰배 사용한 경우로서, 니켈 회수율이 높음은 물론, 농축물 내의 니켈 농도 역시 높은 결과를 보여주었다.

[325] 또한, 이로부터 침출 반응을 수행한 경우, 침출액 내의 니켈 농도는 3-6g/리터 존재함을 확인할 수 있었으며, 최종 석출반응에 의해 95% 이상의 석출 회수율을 얻을 수 있다.

[326]

[327] **실시예 4**[328] 원료물질의 전처리 및 환원광의 제조

[329] 표 1과 같은 조성을 갖는 인도네시아 리모나이트 광석을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전처리한 후, 환원하여 환원광을 제조하였다.

[330] 얻어진 환원광의 성분을 분석하여 표 7에 나타내었다.

[331]

[332] **표 7**

[Table 7]

	Ni	Fe	Mg	Si	Al
인도네시아 리모나이트광	1.1	34	1	6.1	3.5
환원광	1.5	48	1.3	8.5	4.9

[333]

[334] 표 7에서 각 성분의 함량은 중량%를 나타내며, 잔부는 산소 및 미량의 Mn 등이다.

[335]

[336] 침출 반응

[337] 상기 제조된 환원광을 실시예 1과 동일한 방법으로 침출 반응을 수행하였다.

[338] 침출 반응 종료 후, ICP(inductively coupled plasma) 발광 분광 분석법을 사용하여 침출액 내의 성분을 분석하였는바, 니켈 농도는 2.93g/리터, Si 농도는 2.5g/리터이었는데, 광석 중의 니켈은 거의 모두 침출됨을 알 수 있었다. 한편, Cr 및 Al이 0.5g/리터로 소량 검출되었다.

[339]

[340] 콜로이드화 단계

[341] 상기 얻어진 침출액에 표 8과 같은 pH, 온도 및 교반 처리시간의 조건을 변화하여 시효 처리한 후, 고형분을 여과 제거하여, 침출액을 얻었다. 단, pH 조절은 가성소다를 사용하여 수행하였으며, 비교예 8은 가성소다를 첨가하지 않았다.

[342] 상기 얻어진 침출액 내의 Ni 및 Si 농도를 조사하여 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[343]

[344] 석출반응

[345] 상기 얻어진 각각의 침출액에 석출용 환원광으로 상기와 동일한 방법으로 인도네시아 리모나이트 광석을 전처리한 후, 환원하여 얻어진 환원광을 29.3g 첨가한 후, 80℃에서 2시간 석출반응을 수행하였다.

[346] 석출반응 후에 여과하여 액체 성분을 제거하여 고형분을 회수하고, 상기 고형물을 ICP로 분석하여 (석출 광석의 니켈량)/(초기 광석 내 니켈량)에 의해 Ni 회수율을 구하여 표 8에 나타내었다.

[347]

[348] 표 8

[Table 8]

	pH	온도(°C)	시효시간(시간)	침출액의 Ni농도(g/리터)	침출액의 Si농도(g/리터)	Ni 석출회수율(%)
비교예 8	0.8	60	0	2.93	2.5	66
비교예 9	1.5	60	1시간	2.92	1.0	75
발명예 17	2.5	60	1시간	2.91	0.05	91
발명예 18	4	60	1시간	2.89	0.03	95
발명예 19	6	60	1시간	2.64	0.03	85
발명예 20	4	60	2시간	2.91	0.02	96
비교예 21	4	40	1시간	2.90	0.07	84
발명예 22	4	60	15분	2.89	0.03	88
발명예 23	2.5	60	3시간	2.91	0.03	92
발명예 24	2.5	60	5시간	2.91	0.03	92

[349]

[350] 상기 표 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 비교예 8 및 9와 같이 용액의 pH가 너무 낮으면 Si 제거 효율이 높지 않고, 나아가 니켈 석출 회수율도 낮음을 알 수 있다.

[351] 반면, 본 발명에서 제안하는 바와 같이, pH를 2.5 내지 6으로 조절된 경우에는 비교예 8 및 9에 비하여 상대적으로 니켈 석출 회수율이 증대됨을 알 수 있다.

[352] 특히, 발명예 17 및 18과 같이, 본 발명에서 제안하는 조건에서 침출액을 처리하는 경우에는 고형물을 여과 제거하여 얻어진 침출액 내의 Si 농도가 현저히 감소하며, 나아가, 니켈 석출 회수율이 증가함을 알 수 있다. 또, 발명예 18 및 20, 21 및 22의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 시효 교반 시간을 길게 할수록 Si의 제거 효과의 상승 및 니켈 회수율 증가 효과가 있으나, 실험예 23 및 24로부터 알 수 있는 바와 같이, 시효 교반을 보다 지속하더라도 추가적인 Si 제거 효과 또는 Ni 석출 회수율의 증가 효과가 얻어지지 않음을 알 수 있다.

[353] 한편, 발명예 19와 같이 발명예 17 및 18에 비하여 pH가 너무 높으면 니켈 석출 회수율이 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이는 Ni 침전이 일어나 여과하여 얻어진 침출액 내의 니켈 농도가 상대적으로 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한, 발명예 21과 같이 용액의 온도가 낮아질수록 니켈 석출 회수율이

낮은 결과를 나타내었다. 이는 Si 제거 효율이 떨어지고, 용액 온도 저하로 치환석출 반응의 확산도 잘 일어나지 않은 결과이다. 또한, 발명에 22와 같이 시효 교반시간을 지나치게 짧게 하면 높은 니켈 석출 회수율을 얻기에는 다소 부족함을 알 수 있다.

청구범위

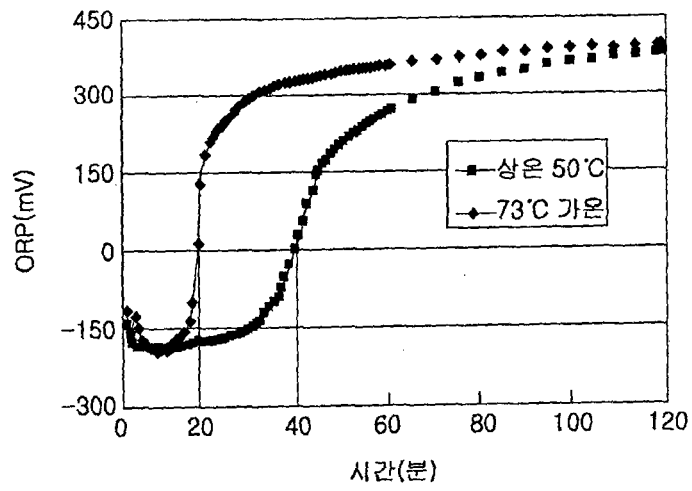
- [청구항 1] 니켈 및 철 함유 원료를 수소를 포함하는 환원 가스로 환원하여 환원광을 얻고, 상기 환원광을 불활성 분위기에서 슬러리화하여 침출용 환원광의 슬러리를 제조하는 환원단계;
상기 침출용 환원광의 슬러리에 황산 또는 염산의 산을 투입하여 침출용 환원광으로부터 니켈 및 철 이온을 침출하고, 니켈 및 철 이온 함유 용액을 얻는 침출단계;
상기 니켈 및 철 이온이 침출된 슬러리로부터 침출 잔사를 제거하여 니켈 및 철 이온을 함유하는 침출액을 얻는 침출 잔사 제거단계;
상기 침출액에 상기 환원광이 슬러리화된 석출용 환원광의 슬러리를 투입하여 상기 석출용 환원광의 철이 니켈 철 이온 함유 용액 내의 니켈로 치환되어 페로니켈로 석출되는 석출 단계를 포함하되, 상기 석출용 환원광은 침출용 환원광과 석출용 환원광의 전체 중량에 대하여 10 내지 40중량%인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 환원광은 비표면적이 1-100m²/g인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 환원 단계는 600 내지 950°C의 온도에서 수행하는 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 침출용 환원광은 철 환원율이 50 내지 92%인 페로니켈 회수방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 침출용 니켈 환원광은 니켈 및 철 함유 원료를 450-600°C에서 수소 함유 가스로 예비 환원하여 예비 환원광을 얻는 예비 환원 단계; 및 상기 예비 환원광을 600-950°C에서 수소 함유 가스로 주 환원하여 환원광을 얻는 주 환원 단계에 의해 얻어지는 것인 페로니켈 회수방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 석출용 환원광은 철 환원율이 70 내지 96%인 페로니켈 회수방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 석출용 니켈 환원광은 니켈 및 철 함유 원료를 500-700°C에서 수소 함유 가스로 예비 환원하는 예비 환원 단계; 및 상기 예비 환원 단계에서 얻어진 예비 환원광을 700-1050°C에서 수소 함유 가스로 주 환원하여 환원광을 얻는 주 환원 단계에 의해 얻어지는 것인 페로니켈 회수방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 환원 가스는 니켈 및 철 함유 원료의 니켈 및

- 철의 몰수에 대하여 2배 이상 몰수의 수소를 포함하는 것인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서, 상기 환원가스는 수소, 수소와 불활성 가스의 혼합가스, COG 또는 LNG 개질 가스인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 환원단계에서 얻어진 상기 침출용 환원광의 슬러리에 상기 니켈 및 철 함유 원료의 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 0.5-1.5배 몰수의 염산 또는 0.25 내지 0.75배 몰수의 황산을 투입하여 철을 철 이온으로 침출시키고, 상기 침출용 환원광에 니켈을 농축시키는 농축단계; 및
상기 철 이온을 포함하는 용액을 제거하여 니켈이 농축된 농축광을 얻는 고액 분리 단계를 더 포함하는 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서, 상기 농축단계는 상기 침출용 환원광의 슬러리 온도 20-80°C에서 수행하는 니켈 농축방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서, 상기 산은 상기 침출용 환원광의 슬러리 내에 포함된 (Fe+Ni) 몰수에 대하여 2-4배 몰수의 염산 또는 1-2배 몰수의 황산인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서, 상기 침출 단계는 상기 침출용 환원광의 슬러리 온도 20-80°C에서 수행하는 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서, 상기 침출단계는 용액 내의 산화환원전위가 -값에서 0 또는 + 값으로 변화되면 중단하는 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 15] 제 1항에 있어서,
상기 침출 단계 후에 상기 니켈 및 철 이온 함유 용액에 알칼리성 물질을 첨가하여 용액의 pH를 2.5 내지 6으로 조절하는 pH 조절단계; 및
상기 pH가 조절된 니켈 및 철 이온 함유 용액을 교반하여 용액 내의 Si 이온을 콜로이드화시켜 Si 콜로이드를 얻고, 상기 Si 콜로이드를 침출 잔사에 흡착시키는 Si 콜로이드화 단계를 더 포함하는 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서, 상기 알칼리성 물질은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 NaOH인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 17] 제 15항에 있어서, 상기 콜로이드화는 니켈 및 철 이온 함유 용액 온도 40°C 내지 80°C의 범위에서 수행하는 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 18] 제 15항에 있어서, 상기 콜로이드화는 15분 내지 5시간 동안 교반함으로써 수행되는 것인 페로니켈 회수 방법.
- [청구항 19] 제 1항에 있어서, 상기 니켈 및 철 함유 원료는
니켈 및 철 함유 광석으로부터 수분을 건조하는 건조단계;
상기 니켈 및 철 함유 광석을 1mm 이하의 입자사이즈로 분쇄하는

[청구항 20]

분쇄단계; 및
250-850°C에서 소성하는 소성단계
를 포함하는 전처리를 수행하여 얻어지는 페로니켈 회수 방법.
제 19항에 있어서, 상기 석출된 페로니켈은 니켈 함량이 4.5 내지
33중량%인 페로니켈 회수 방법.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011560**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22B 23/00(2006.01)i, C22B 3/06(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B 23/00; C22B 3/04; C21B 15/00; B07B 1/00; C22B 3/06; C22B 1/02; C01G 49/00; C01G 53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nickel, ferronickel, reduction, slurry, concentration, eduction, reduction, leaching processing, separation, collection, recycling, hydrochloric acid, sulfuric acid, acid treatment, ore, pretreatment, powder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-350766 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 22 December 2005 See abstract, claim 1, paragraphs [0016]-[0020].	1-20
A	KR 10-0988462 B1 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 20 October 2010 See claims 1-11.	1-20
A	KR 10-2007-0031935 A (WMC RESOURCES LTD) 20 March 2007 See abstract, claims 1,5.	1-20
A	KR 10-2007-0107787 A (BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD) 07 November 2007 See abstract, claims 1,3,8.	1-20
A	JP 2009-138260 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 25 June 2009 See abstract, claim 1, paragraphs [0002]-[0003].	1-20
A	JP 05-125465 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 21 May 1993 See abstract, claim 1, paragraphs [0003]-[0004].	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 APRIL 2013 (04.04.2013)

Date of mailing of the international search report

08 APRIL 2013 (08.04.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-350766 A	22.12.2005	AU 2005-201775 A1	01.12.2005
		AU 2005-201775 B2	06.01.2011
		FR 2870260 A1	18.11.2005
		FR 2870260 B1	06.07.2007
		JP 4525428 B2	18.08.2010
		US 2005-0265910 A1	01.12.2005
		US 7563421 B2	21.07.2009
KR 10-0988462 B1	20.10.2010	CN 101801853 A	11.08.2010
		EP 2200943 A2	30.06.2010
		JP 05143232 B2	30.11.2012
		JP 2010-540767 A	24.12.2010
		US 2011-0107876 A1	12.05.2011
		WO 2009-038379 A2	26.03.2009
KR 10-2007-0031935 A	20.03.2007	AU 2005-245514 A1	01.12.2005
		CA 2568144 A1	01.12.2005
		CN 101014724 A	08.08.2007
		EP 1769095 A1	04.04.2007
		JP 2007-538147 A	27.12.2007
		US 2007-0131059 A1	14.06.2007
		US 7534407 B2	19.05.2009
KR 10-2007-0107787 A	07.11.2007	WO 2005-113845 A1	01.12.2005
		AU 2006-216114 A1	31.08.2006
		CA 2597741 A1	31.08.2006
		CN 101133170 A	27.02.2008
		EP 1851345 A1	07.11.2007
		JP 2008-531842 A	14.08.2008
		US 2008-0011126 A1	17.01.2008
JP 2009-138260 A	25.06.2009	US 7585350 B2	08.09.2009
		WO 2006-089358 A1	31.08.2006
		EP 2226403 A1	08.09.2010
		EP 2226403 B1	27.06.2012
		US 2010-0065478 A1	18.03.2010
JP 05-125465 A	21.05.1993	US 8028939 B2	04.10.2011
		WO 2010-032513 A1	25.03.2010
		NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22B 23/00(2006.01)i, C22B 3/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22B 23/00; C22B 3/04; C21B 15/00; B07B 1/00; C22B 3/06; C22B 1/02; C01G 49/00; C01G 53/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 니켈, 페로니켈, 환원, 슬러리, 농축, 석출, 환원, 침출, 분리, 회수, 재활용, 염산, 황산, 산처리, 광석, 전처리, 분말

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2005-350766 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2005.12.22 요약, 청구항 1, 단락 [0016]-[0020] 참조.	1-20
A	KR 10-0988462 B1 (재단법인 포항산업과학연구원) 2010.10.20 청구항 1-11 참조.	1-20
A	KR 10-2007-0031935 A (더블유엠시 리소시즈 리미티드) 2007.03.20 요약, 청구항 1,5 참조.	1-20
A	KR 10-2007-0107787 A (비에이치피 빌리톤 에스에스엠 테크놀로지 피티와이 엘티디) 2007.11.07 요약, 청구항 1,3,8 참조.	1-20
A	JP 2009-138260 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2009.06.25 요약, 청구항 1, 단락 [0002]-[0003] 참조.	1-20
A	JP 05-125465 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 1993.05.21 요약, 청구항 1, 단락 [0003]-[0004] 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 04월 04일 (04.04.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 04월 08일 (08.04.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

송호근

전화번호 82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-350766 A	2005.12.22	AU 2005-201775 A1 AU 2005-201775 B2 FR 2870260 A1 FR 2870260 B1 JP 4525428 B2 US 2005-0265910 A1 US 7563421 B2	2005.12.01 2011.01.06 2005.11.18 2007.07.06 2010.08.18 2005.12.01 2009.07.21
KR 10-0988462 B1	2010.10.20	CN 101801853 A EP 2200943 A2 JP 05143232 B2 JP 2010-540767 A US 2011-0107876 A1 WO 2009-038379 A2	2010.08.11 2010.06.30 2012.11.30 2010.12.24 2011.05.12 2009.03.26
KR 10-2007-0031935 A	2007.03.20	AU 2005-245514 A1 CA 2568144 A1 CN 101014724 A EP 1769095 A1 JP 2007-538147 A US 2007-0131059 A1 US 7534407 B2 WO 2005-113845 A1	2005.12.01 2005.12.01 2007.08.08 2007.04.04 2007.12.27 2007.06.14 2009.05.19 2005.12.01
KR 10-2007-0107787 A	2007.11.07	AU 2006-216114 A1 CA 2597741 A1 CN 101133170 A EP 1851345 A1 JP 2008-531842 A US 2008-0011126 A1 US 7585350 B2 WO 2006-089358 A1	2006.08.31 2006.08.31 2008.02.27 2007.11.07 2008.08.14 2008.01.17 2009.09.08 2006.08.31
JP 2009-138260 A	2009.06.25	EP 2226403 A1 EP 2226403 B1 US 2010-0065478 A1 US 8028939 B2 WO 2010-032513 A1	2010.09.08 2012.06.27 2010.03.18 2011.10.04 2010.03.25
JP 05-125465 A	1993.05.21	없음	