



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0105406
(43) 공개일자 2021년08월26일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/08 (2006.01) C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01) C22B 47/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C22B 3/08 (2013.01)
C22B 15/0071 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7022781</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2019년12월10일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2021년07월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/084306</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2020/126632
국제공개일자 2020년06월25일</p> <p>(30) 우선권주장
18215028.4 2018년12월21일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
유미코아
벨기에, 브뤼셀 1000, 튀 드 마래 31</p> <p>(72) 발명자
대니얼스 미셸
벨기에 비-2250 올렌 바테르토클렌슈트라트 33
스코이어 진
벨기에 비-2250 올렌 바테르토클렌슈트라트 33
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **다금속 단괴로부터 금속을 회수하는 방법**

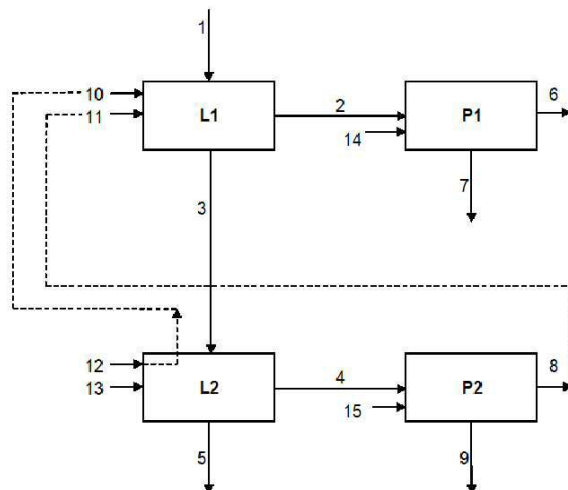
(57) 요약

본 발명은 다금속 단괴로부터 가치 있는 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

산성 수성 매체 중의 SO₂를 사용하는 2단계 공정이 개시된다. 제1 단계에서, 약산성 조건에서 수행되면, Mn, Ni, 및 Co가 용해되고; 제2의 더 산성인 단계에서 Cu가 용해된다.

이러한 조건 하에서, 제1 단계의 침출물은 대부분의 Mn, Ni, 및 Co를 함유하는 반면 Cu가 거의 없다. Ni 및 Co는 황화물로서 침전되고; Mn은 결정화를 통해 황산염으로서 회수될 수 있다. 제2 단계에서 침출되는 Cu는 또한 황화물로서 선택적으로 침전된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 23/043 (2013.01)

C22B 47/0063 (2013.01)

(72) 발명자

발데스 마이클

벨기에 비-2250 올렌 바테르토클렌슈트라트 33

네벤 마고

벨기에 비-2250 올렌 바테르토클렌슈트라트 33

레이셴 잔

벨기에 비-2250 올렌 바테르토클렌슈트라트 33

명세서

청구범위

청구항 1

다금속 단괴(1)로부터 금속 Mn, Ni, Co, 및 Cu의 회수를 위한 방법으로서, 산성 수성 조건에서 침출제로서 SO₂ 보유 가스를 사용하여 상기 금속을 침출하는 단계를 포함하며, 침출은

- 제1 침출(L1) 단계로서, 대부분의 Mn, Ni, 및 Co는 단괴와 pH 2 내지 4에서 제1 황산 산성 수용액(11) 중의 제1 양의 SO₂ 보유 가스(10)의 접촉에 의해 용해되어, 그 결과 분리된 제1 침출 용액(2) 및 제1 침출 잔류물(3)을 생성하는 단계; 및
- 제2 침출(L2) 단계로서, 대부분의 Cu는 제1 침출 잔류물(3)과 pH 1.5 미만에서 제2 황산 산성 수용액(13) 중의 제2 양의 SO₂ 보유 가스(12)의 접촉에 의해 용해되어, 그 결과 분리된 제2 침출 용액(4) 및 제2 잔류물(5)을 생성하는 단계를 포함하는 2단계 공정에 따라 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, pH 2 내지 4에서 제1 황화물 침전제(14)를 사용하여 제1 침출 용액(2)으로부터 Ni 및 Co의 제1 침전(P1)을 수행하여, 그 결과 분리된 Mn 보유 수성 상(6) 및 Ni 및 Co 보유 고체 상(7)을 수득하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 제1 황화물 침전제(14)는 H₂S인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

- pH 0.5 내지 1.5에서 제2 황화물 침전제(15)를 사용하여, 제2 침출 용액(4)으로부터 Cu의 제2 침전(P2)을 수행하여, 그 결과 분리된 금속 보유 수성 상(8) 및 Cu 보유 고체 상(9)을 수득하는 단계, 및
- 제1 산성 수용액(11)으로 사용하기 위해 대부분의 금속 보유 수성 상(8)을 제1 침출 단계(L1)로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 제2 황화물 침전제는 H₂S 이고/이거나 원소 황과 SO₂의 혼합물(15)인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

- 물의 가열 및/또는 증발에 의해 Mn 보유 상(6)으로부터 Mn을 결정화하여, 그 결과 분리된 Mn 보유 고체를 수득하는 단계;
- 850°C 초과 온도에서 가열하여 Mn 보유 고체를 열분해하여, 그 결과 분리된 Mn 산화물 및 SO₂ 보유 가스를 형성하는 단계; 및
- 침출제(10,12)로서 사용하기 위해 하나 또는 두 침출 단계(L1, L2)로 SO₂ 보유 가스를 재순환하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 과량의 SO₂ 보유 가스는 침출제(12)로서 제2 침출 단계(L2)에 공급되어, 그 결과 제1 침출 단

계(L1)에서 침출제(10)로 사용하기 위한 미반응 SO₂ 스트림을 수득하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, SO₂ 보유 가스는 또한 SO₃를 함유하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다금속 단괴로부터 가치 있는 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다. 심해 망간 단괴라고도 하는 다금속 단괴는 심해저의 철 및 망간 수산화물의 동심원 층으로 형성된 암석 응결체이다.

배경 기술

[0002] 현재까지 가장 경제적으로 흥미로운 단괴는 클라리온 클리퍼톤 단열대(Clarion Clipperton Fracture Zone, CCFZ)에서 발견되었다. 이 지역의 단괴는 일반적으로 27%의 Mn, 1.3%의 Ni, 1.1%의 Cu, 0.2%의 Co, 6%의 Fe, 6.5%의 Si 및 3%의 Al을 포함한다. 경제적으로 흥미로운 다른 원소는 Zn, Mo 및 희토류이다.

[0003] 17세기 이래, 다금속 단괴를 처리하기 위한 많은 방법들이 연구되었다. 사용 가능한 방법에 대한 최근의 포괄적인 리뷰는 논문 T. Abramovski et al., Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 2, 2017, 258-269에서 확인할 수 있다.

[0004] Kennecott 및 INCO는 산업적 공정을 개발하기 위해 시도했다. Kennecott은 큐프리콘(Cuprion) 암모니아 공정을 개발한 반면, 몇몇 회사는 황산염, 염화물 및 최근에는 질산염 매체에서 습식 제련 공정을 개발했다. INCO는 매트 생산과 함께 건식 제련 공정에 대해 연구했다. 더욱 최근에는 합금 생산이 제안되었다. 이러한 방법중 어느 것도 중간 시험 규모(pilot scale) 이상으로 진행되지 않았다.

[0005] 큐프리콘 공정은 낮은 Co 회수율, CO 가스에 의한 단괴의 느린 환원, 및 망간 잔류물의 낮은 값이라는 문제에 직면한다. 침출 잔류물 내 Mn 및 Fe을 배척하는 오토클레이브 침출을 사용하는 래터라이트(lateritic) 공정에서 유도된 황산염 공정은 침출에서 기술적 문제뿐만 아니라 Mn의 낮은 가격 책정 문제에 직면한다. 다른 황산염 기반 공정은 엄청난 시약 소비 및/또는 치명적인 암모늄 설페이트의 생산을 초래한다. 염화물 및 질산염 경로는 열 가수분해 및 열분해에 의한 시약 재생을 위해 많은 에너지가 소비된다. 건식 제련 공정 전 단괴 건조 또한 많은 에너지 소비를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 개시된 방법은 입증되고 확장할 수 있는 침출 기술을 통해 상기의 문제를 해결하고자 한다. 이 방법은 침출제로서 SO₂의 사용을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0007] 이러한 맥락에서 미국 특허 3,906,075는 SO₂ 및 황산을 사용하는 단일 단계 침출 공정을 개시한다. Mn, Ni, Co, 및 Cu가 동시에 침출된다. 이 문서는 또한 망간을 MnSO₄로 결정화한 다음, 산화물로 분해하여 침출 단계에서 재사용하기 위한 SO₂를 생성하는 것을 설명한다. Cu는 단일 침출 스트림에서 추출되어야 한다. 비록 액체-액체 추출의 비용 및 복잡성이 처리할 부피의 관점에서 상당하지만, 액체-액체 추출이 일반적으로 사용된다.

[0008] 유사한 맥락에서, 미국 특허 4,138,465는 Cu에 대한 Ni, Mn, Co의 선택성이 잘 제어된 침출 조건 하에서, 특히 침출 단계에 아황산으로서 공급되는 SO₂의 계량된 양을 사용할 때에 달성될 수 있음을 개시한다. 선택성은 오로지 물질이 100 메쉬 또는 더 미세하게 분쇄될 때만 달성될 수 있음에 주목할 필요가 있다. Mn, Ni, 및 Co가 먼저 침출되고, Cu 보유 잔류물이 남고, 이는 분리되고, CO₂와 NH₃의 혼합물을 사용하여 제2 침출 단계가 수행된다. 이 공정은 Cu를 그대로 두며 Ni, Mn 및 Co를 용해하는 데 필요한 아황산의 정확한 양이 필연적으로 가변적인 물질의 금속 함량에 의존하기 때문에 산업적 관점에서 특히 강력하지 않다. 최적 조건에서 벗어나면

순수하지 않은 침출수 스트림이 발생하거나, 추가 처리가 필요한 잔류물이 발생할 것이다.

[0009] 본 개시의 목적은 산업적으로 강력한 방식으로 Cu에 대한 Mn, Ni, 및 Co 사이의 선택성을 제공하는 공정을 제공 하는데 있다. 이는 2단계 침출을 사용하여 달성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 공정을 도시한다. 주요 단위 조작은 다음과 같다:

L1: 제1 침출

P1: 제1 침전

L2: 제2 침출

P2: 제2 침전

금속 보유 수성 상(8)을 제1 침출 단계(L1)로의 선택적 재활용, 및 과량의 시약(12)을 제1 침출 단계(L1)로 선택적으로 전달하는 것 또한 도시되어 있다. 이러한 옵션은 점선으로 표시되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 다금속 단괴(1)로부터 금속 Mn, Ni, Co, 및 Cu의 회수를 위해 개시된 방법은 산성 수성 조건에서 침출제로서 SO₂ 보유 가스를 사용하여 상기 금속을 침출하는 단계를 포함하며, 침출은

[0012] - 제1 침출(L1) 단계로서, 대부분의 Mn, Ni, 및 Co는 단괴와 pH 2 내지 4에서 제1 황산 산성 수용액(11) 중의 제1 양의 SO₂ 보유 가스(10)의 접촉에 의해 용해되어, 그 결과 분리된 제1 침출 용액(2) 및 제1 침출 잔류물(3)을 생성하는 단계; 및

[0013] - 제2 침출(L2) 단계로서, 대부분의 Cu는 제1 침출 잔류물(3)과 pH 1.5 미만에서 제2 황산 산성 수용액(13) 중의 제2 양의 SO₂ 보유 가스(12)의 접촉에 의해 용해되어, 그 결과 분리된 제2 침출 용액(4) 및 제2 잔류물(5)을 생성하는 단계

[0014] 를 포함하는 2단계 공정에 따라 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 제1 침출 단계는 약산성 조건에서, 단괴(1)를 묽은 황산 용액(11) 중의 SO₂와 접촉시킴으로써 수행된다. 이는 대부분의 Mn, Co, 및 Ni의 용해를 초래할 것이며, 한편 Cu는 잔류물(3)에 본질적으로 잔류한다. 2 내지 4의 pH는 수용액(11) 중의 황산, 또는 SO₂(10) 내 선택적으로 존재하는 SO₃, 또는 제2 침전(P2)로부터 선택적으로 재순환되는 금속 보유 수성 상(8)의 투입에 의해 획득된다.

[0016] 제2 침출 단계는 더 산성인 pH에서, 제1 침출 잔류물(3)을 묽은 황산 용액(13) 중의 SO₂와 접촉시킴으로써 수행된다. 이는 잔류물(3)의 소진 및 특히 Cu의 용해를 초래할 것이다. 1.5 미만의 pH는 수용액 중의 황산(13), 또는 SO₂(12)에 선택적으로 존재하는 SO₃의 투입에 의해 획득된다.

[0017] 이러한 접근법은 제1 단계(L1)에서 약산성 조건을 사용하여, 대부분의 Mn, Co, 및 Ni이 용해되도록 하는 동시에 Cu의 용해를 방지한다. 제1 침출 용액(2)은 바람직하게는 0.2 g/L 미만의 Cu, 또는 단괴 내 10% 미만의 Cu를 함유하고; 더 바람직하게는 0.1 g/l 미만의 Cu, 또는 단괴 내 5% 미만의 Cu를 함유한다. 임의의 유의미한 양의 Cu가 없기 때문에, 제1 침전 단계(P1)는 Cu가 거의 없는 Co 및 Ni 침전물을 생성한다. 잔류 Mn, Ni, Co, 그러나 또한 Fe도 함께 대부분의 Cu는 더 산성인 제2 침출 단계(L2)에서 용해된다.

[0018] 제2 잔류물(5)에서는 침출 가능한 금속이 소진된다. 이는 주로 실리카 및 알루미늄과 같은 저가치 광물질을 함유할 것이다.

[0019] 화학양론적 과량의 SO₂는 침출 단계(L1, L2)에서 산출량 및 반응 속도를 향상시키는데 도움이 될 것이라는 점의 주목해야 한다. 유사하게, 화학양론적 과량의 황화물은 P1에서 침전 반응의 산출량 및 반응 속도를 향상시키는데 도움이 될 수 있다.

[0020] 원소와 관련하여, “대부분”이라는 표현은 공정에 공급되는 총량에 대해 해당 원소의 50 중량% 초과를 나타낸다.

- [0021] 유리한 실시 양태에 따르면, 공정은 하기의 단계를 더 포함한다: pH 2 내지 4에서 제1 황화물 침전제(14)를 사용하여 제1 침출 용액(2)에서 Ni 및 Co의 제1 침전(P1)을 수행하여, 그 결과 분리된 Mn 보유 수성 상(6) 및 Ni 및 Co 보유 고체 상(7)을 수득하는 단계. 제1 황화물 침전제(14)는 바람직하게는 H_2S 이다.
- [0022] 황화물 침전은 실제로 Ni, 및 Co에 대해 선택적이지만, 불가피하게 임의의 Cu도 침전될 것이다. 용액의 낮은 Cu 함량은 Cu가 거의 없는 고농도 Ni 및 Cu 생성물을 수득하게 한다. 그러한 생성물은 리튬 이온 배터리를 위한 캐소드 재료의 제조와 같은 Cu가 바람직하지 않은 분야에서 적합하다.
- [0023] 유리한 실시 양태에 따르면, 공정은
- [0024] - pH 0.5 내지 1.5에서 제2 황화물 침전제(15)를 사용하여, 제2 침출 용액(4)으로부터 Cu의 제2 침전(P2)을 수행하여, 그 결과 분리된 금속 보유 수성 상(8) 및 Cu 보유 고체 상(9)을 수득하는 단계, 및
- [0025] - 제1 산성 수용액(11)으로 사용하기 위해 대부분의 금속 보유 수성 상(8)을 제1 침출 단계(L1)로 재순환시키는 단계
- [0026] 를 더 포함한다. 제2 황화물 침전제(15)는 바람직하게는 H_2S 및/또는 황 원소와 SO_2 의 혼합물이다.
- [0027] Cu는 수득된 제2 침출 용액(4)으로부터 선택적으로 침전될 수 있으며, 따라서 Mn, Ni, Co, 그러나 또한 Fe도 금속 보유 수성 상(8) 내에 용질로 남게 한다.
- [0028] 이러한 금속 보유 수성 상(8)을 제1 침출 단계(L1)로 재순환하는 것은 몇 가지 이점이 있다. 상기 기재된 바와 같이, 제1 단계(L1)에서 침전되지 않은 대부분의 잔류 Mn, Ni 및 Co 금속은 더 산성인 제2 침출(L2)에서 용해될 것이다. 이러한 3개의 회수된 금속은 제1 침출 단계(L1)에 재순환될 것이고, 제1 침출 용액(2)에 보고할 것이다. 따라서, 이러한 실시양태의 이점은 향상된 수율이다. 특히 Fe에 대해 훨씬 더 현저한 수율 향상을 얻을 수 있는데, 이는 Fe이 주로 제2 침출 단계(2)에서 용해되기 때문이다. Fe은 Mn의 경로를 따르며, 이는 두 원소가 모두 철강 산업에서 공통적으로 사용되기 때문에 이익이 된다. 추가 이점은 재순환된 금속 보유 수성 상(8)이 제1 침출 단계(L1)에서 단괴에 의해 소비된 산의 적어도 일부를 제공한다. 재순환의 경우 제2 침출 용액(4)의 pH는 바람직하게는 0.5 미만인 것이 되어야 하는데, 그렇지 않으면 제1 침출 단계(L1)의 산 필요량을 초과할 수 있기 때문이다.
- [0029] 스트림과 관련되어, “대부분”이라는 표현은, 해당 스트림의 50 부피% 초과 분율을 나타낸다.
- [0030] 유리한 실시 양태에 따르면, 공정은
- [0031] - 물의 가열 및/또는 증발에 의해 Mn 보유 상(6)으로부터 Mn을 결정화하여, 그 결과 분리된 Mn 보유 고체를 수득하는 단계;
- [0032] - 550°C 초과 온도, 바람직하게는 850°C 초과 온도에서 가열함으로써 Mn 보유 고체를 열분해하여, 그 결과 분리된 Mn 산화물 및 SO_2 보유 가스를 형성하는 단계; 및
- [0033] - 침출제(10, 12)로 사용하기 위해 하나 또는 두 침출 단계(L1, L2)로 SO_2 보유 가스를 재순환하는 단계
- [0034] 를 더 포함한다.
- [0035] 용해된 망간을 황산염 및/또는 디티오네이트로서 결정화하고, 이를 열분해하여, 그 결과로 침출 단계로 재순환하기에 적합한 SO_2 와 SO_3 의 혼합물을 생성하는 것이 바람직하다. 석탄과 같은 환원제가 혼합되는 경우에, 550°C에서 분해가 시작될 수 있으며; 그렇지 않으면 적어도 850°C의 온도가 필요하다. Mn은 일반적인 단괴에서 가장 풍부한 금속을 나타낸다. 따라서 황산망간 및/또는 망간 디티오네이트에 존재하는 황을 재순환하는 것은 침출 단계의 요구를 상당 부분 충족시킬 것이다.
- [0036] 유리한 실시 양태에 따르면, 과량의 SO_2 보유 가스가 침출제(12)로서 제2 침출 단계(L2)에 공급되어, 제1 침출 단계(L1)에서 침출제(10)로서 사용하기 위한 미반응 SO_2 스트림을 수득한다.
- [0037] 통상의 기술자는 하기 언급된 반응에 따른 화학양론에 기초하여 침출 단계에서 필요한 산 및 이산화황의 양을 쉽게 결정할 것이다. 바람직한 실시 양태에서, 화학양론적 과량의 SO_2 는 오직 제2 침출 단계(L2)에서만 도입된다. 과량분은 제2 침출 단계(L2)의 반응기를 떠날 것이다. 이는 제1 침출 단계(L1)로 순환될 것이다.

- [0038] 유리한 실시 양태에 따르면, SO₂ 보유 가스는 SO₃ 또한 함유한다.
- [0039] SO₂ 보유 가스는 상당한 양, 바람직하게는 10 부피% 초과, 더 바람직하게는 40 부피% 초과 SO₂를 함유하는 가스를 의미한다. 그렇지 않으면 침출 단계에서 투입되는 SO₂ 보유 가스의 부피는 실용적이지 않을 수 있다. 가스의 다른 주성분은 N₂, 및 Mn 보유 고체의 열분해 단계에서 사용되는 연료의 연소 생성물을 포함할 수 있다.
- [0040] SO₂와 SO₃의 혼합물은 황의 연소 유래와 같은 외부 공급원으로부터 얻을 수 있다. 그러한 특정 경우에서, 혼합물은 주로 SO₂ 및 단지 미량의 SO₃만 함유한다.
- [0041] 필요한 SO₂의 양은 본질적으로 침출 화학양론에 의해 결정된다. pH 2 내지 4의 제1 침출 단계에서, 대부분의 Ni, Mn, 및 Co 각각은 하기에 따라 반응한다.
- [0042] $MnO_2 + SO_2 \rightarrow MnSO_4$ 및, $MnO_2 + 2 SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$
- [0043] $NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O$
- [0044] $CoO + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2O$
- [0045] 공정에 대한 공급물의 관점에서, 대부분의 Ni, Mn, 및 Co는 침출된다. Cu는 소량의 Ni, Mn, 및 Co와 함께 제1 잔류물에 필수적으로 잔류한다. pH 1.5 미만의 제2 침출 단계에서, 거의 모든 용해되지 않은 Ni, Mn, 및 Co뿐만 아니라 Cu는 하기와 같이 용해될 것이다:
- [0046] $MnO_2 + SO_2 \rightarrow MnSO_4$ 및 $MnO_2 + 2 SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$
- [0047] $NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O$
- [0048] $CoO + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2O$
- [0049] $CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$
- [0050] 공정에 대한 공급물에 관하여, 대부분의 Cu는 침출된다. 제1 잔류물에 남은 소량의 Ni, Mn, 및 Co는 이 단계에서 회수된다. 따라서 제2 잔류물에서는 Ni, Mn, Co, 및 Cu가 고갈된다.
- [0051] 선택적 열분해에서, SO₂와 SO₃의 혼합물은 하기 반응식에 따라 생성된다:
- [0052] $MnSO_4 \rightarrow MnO_2 + SO_2$
- [0053] $MnS_2O_6 \rightarrow MnO_2 + 2 SO_2$
- [0054] $2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$.
- [0055] Na, K, 및 Mg와 같은 일부 불순물은 공정이 재순환을 이용하여 연속적으로 실행되는 경우 시간이 지남에 따라 축적될 수 있다. 이러한 문제는 블리드 스트림(bleed stream)을 제공하는 알려진 수단에 의해 해결되며, 그 결과 재순환 되는 양의 분율을 100% 약간 미만으로 제한한다. 블리드 스트림은 불순물의 제거를 위해 별도로 처리된다; 그러나 이것 또한 약간의 황 보유 화학종을 함유할 것이다. 이러한 황의 손실은 상대적으로 소량이나, 외부 공급원에서 SO₂, SO₃, 또는 황산을 첨가하여 보충될 수 있다.
- [0056] **실시예 1**
- [0057] 이 실시예는 금속 보유 수성 상(8)의 재순환이 없는 2단계 침출 공정을 설명한다. 따라서 제1 침출 단계(L1)는 필수적으로 순수한 산성 수용액에서 수행된다.
- [0058] 제1 침출 단계(L1)에서, 100 μm의 평균 입자 직경(D50)을 갖는 1 kg(건조) 분쇄 단괴가 18 g/L H₂SO₄를 함유하는 3.9 L의 약산성 용액에 혼합된다. 슬러리는 계속 교반(500 rpm)되고, 95°C로 가열된다. 1.5시간 동안 총 550 g의 SO₂ 가스가 슬러리에 투입된다. 반응의 끝에, pH 3을 수득한 후, 슬러리는 여과하여 분리된다. 잔류물(3)은 물로 완전히 세척되고, 건조된다.

[0059] 제2 침출 단계(L2)에서, 잔류물(3)은 1.52 L의 물에서 재펄핑(repulping)된다. 슬러리는 계속 교반(500 rpm)되고, 80°C로 가열된다. 1.5시간 동안 총 400 g의 SO₂ 및 150 g의 H₂SO₄가 서서히 슬러리에 첨가된다. 약 100 g의 SO₂ 가스가 효율적으로 소비된다. 반응의 끝에, pH 0.9을 수득한 후, 슬러리는 여과하여 분리된다. 잔류물(5)은 물로 완전히 세척되고, 건조된다.

[0060] 제1 침출 단계의 여과액(2)은 Ni 및 Co의 침전(P1)을 위해 처리된다. 이러한 목적을 위해, 액체 표면에 Ar을 불어넣으며 여과액은 80°C로 가열되고, 계속 교반(300 rpm)된다. 3.9 L의 여과액의 경우, Ni 및 Co를 침전시키기 위해 363 mL의 NaSH(34 g S/L) (즉, Ni, Co, Cu, 및 Zn에 대한 화학양론적 필요량의 160%)가 필요하다. NaSH는 2 g/min으로 천천히 첨가된다. 슬러리는 여과되고, 고체는 물로 세척되고, 40°C의 진공 스토브에서 건조된다.

[0061] 제2 침출 단계의 여과액(4)은 Cu의 침전(P2)을 위해 처리된다. 이러한 목적을 위해, 액체 표면에 Ar을 불어넣으며 여과액은 60°C로 가열되고, 계속 교반(300 rpm)된다. Cu는 162 mL의 NaSH(34 g S/L)(즉, Cu에 대한 화학양론적 필요량의 100%)를 1.75 L의 여과액에 2 g/min로 천천히 첨가하여 침전된다. 슬러리는 여과되고, 고체는 물로 세척되고, 40°C의 진공 스토브에서 건조된다.

[0062] 상이한 여과액 및 잔류물에 대한 금속 조성 및 양은 표 1a에 나타나 있다. 수율은 표 1b에 보고되어 있다.

[0063] 표 1a: 실험에 1에 따른 스트림의 원소 분석

스트림 번호	스트림 타입	중량 (g)	부피 (L)	중량% (고체) 또는 g/L (액체)						
				Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
1	단괴	1000		29	1.3	0.25	1.2	6.2	6.3	2.7
2	여과액		4.76	53	2.3	0.46	0.03	2.9	0	0.2
3	잔류물	440		9.2	0.56	0.09	2.7	11	14	5.9
4	여과액		2.09	18	1.1	0.15	5.2	17	0	1.5
5	잔류물	290		1.0	0.09	0.02	0.33	4.2	22	7.9
6	여과액		4.67	53	0	0	0	3	0	0.23
7	잔류물	25		10	43	9	0	3	0	0
8	여과액		2.09	18	1.1	0.15	0.0	17	0.0	1.5
9	잔류물	16		0	0	0	66	0	0	0

[0064]

[0065] 표 1B: 실시예 1에 따른 침출 단계의 수율 대 공정 투입량

단계	수율 (%) 대 단괴						
	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
L1	86	81	85	1	22	0	4
L2	13	17	13	91	59	0	34

[0066]

[0067] 제1 침출 단계 동안, Mn, Ni, 및 Co는 Cu에 대해 선택적으로 침출된다(각각, 86%, 81%, 및 85% 대 1%). 따라서, 제1 침출 용액(2)은 Cu를 거의 함유하지 않는다. 이는 제1 황화물 침전 단계(P1)에서 Ni 및 Co 이전에도 임의의 Cu가 불가피하게 침전되기 때문에 유리하다. 따라서 순수한 Ni 및 Co 황화물이 수득된다.

[0068] 제2 황화물 침전 단계(P2)에서, 적합한 황화물의 투입은 Cu의 선택적 침전을 쉽게 달성하는 반면, Co 및 Ni은 용액에 남아 있다. 따라서 순수한 Cu 황화물이 수득된다.

[0069] **실시예 2**

[0070] 이 실시예는 금속 보유 수성 상(8)의 재순환이 있는 2단계 침출 공정을 설명한다. 따라서 제1 침출 단계(L1)은 상당한 양의 용질 또한 함유하는 산성 수용액에서 수행된다. 공정은 연속적으로 수행되고, 평형 조건에 도달되

었다고 가정한다.

[0071] 제1 침출 단계(L1)에서, 100 μm의 평균 입자 직경(D50)을 갖는 1 kg(건조) 분쇄 단괴가 1.81 L의 물이 첨가된 P2 유래의 2.09 L의 여과액(8)에 혼합된다. 슬러리는 계속 교반(500 rpm)되고, 95°C로 가열된다. 1.5시간 동안 총 550 g의 SO₂ 가스가 반응기에 투입된다. 반응의 끝에, pH 3을 수득한 후, 슬러리는 경사분리에 의해 분리된다.

[0072] 표 2a에서 각각 3S 및 3L로 표시된 고체 잔류물과 투과성 액체를 함유하는 언더플로우(3)는 제2 침출 단계에 공급된다. 오버플로우는 제1 침출 단계로 진행된다.

[0073] 제2 침출 단계(L2)에서, 0.22 L의 물이 언더플로우(3)에 첨가된다. 슬러리는 계속 교반(500 rpm)되고, 80°C로 가열된다. 1.5시간 동안 총 400 g의 SO₂ 및 150 g의 H₂SO₄가 서서히 슬러리에 첨가된다. 약 100 g의 SO₂ 가스가 효율적으로 소비된다. 반응의 끝에, pH 0.9을 수득한 후, 슬러리는 여과하여 분리된다. 잔류물(5)은 물로 완전히 세척되고, 건조된다.

[0074] 제1 침출 단계의 여과액(2)은 Ni 및 Co의 침전(P1)을 위해 처리된다. 이러한 목적을 위해, 액체 표면에 Ar을 불어넣으며 여과액은 80°C로 가열되고, 계속 교반(300 rpm)된다. 3.11 L의 여과액의 경우, Ni 및 Co를 침전시키기 위해 428 mL의 NaSH(34 g S/L)(즉, Ni, Co, Cu, 및 Zn에 대한 화학양론적 필요량의 160%)가 필요하다. NaSH는 1 g/min으로 천천히 첨가된다. 슬러리는 여과되고, 고체는 물로 세척되고, 40°C의 진공 스토브에서 건조된다.

[0075] 제2 침출 단계의 여과액(4)은 Cu의 침전(P2)을 위해 유사하게 처리된다. 이러한 목적을 위해, 액체 표면에 Ar을 불어넣으며 여과액은 60°C로 가열되고, 계속 교반(300 rpm)된다. Cu는 2.09 L의 여과액에 163 mL의 NaSH(34 g S/L)(즉, Cu에 대한 화학양론적 필요량의 100%)를 1 g/min으로 서서히 첨가함으로써 침전된다. 슬러리는 여과되고, 고체는 물로 세척되고, 40°C의 진공 스토브에서 건조된다. 금속 보유 수성 상(8)은 제1 침출 단계에서 재사용된다.

[0076] 상이한 여과액 및 잔류물의 금속 조성 및 양은 표 2a에 나타나 있다. 수율은 표 2b에 보고되어 있다.

[0077] 표 2a: 실험예 2에 따른 스트립의 원소 분석

스트립 번호	스트립 타입	중량 (g)	부피 (L)	중량% (고체) 또는 g/L (액체)						
				Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
1	단괴	1000		29	1.3	0.25	1.2	6.2	6.3	2.7
2	여과액		3.11	92	4.1	0.78	0.03	16.0	0	1.3
3S	잔류물	440		9.2	0.56	0.09	2.7	11	14	5.9
3L	여과액		1.56	92	4.1	0.78	0.03	16.0	0	1.3
4	여과액		2.09	87	4.1	0.73	5.2	29	0	2.5
5	잔류물	290		1.0	0.09	0.02	0.33	4.2	22	7.9
6	여과액		3.11	91	0	0	0	15	0	1.35
7	잔류물	32		9	40	8	0	8	0	0
8->11	여과액		2.09	87	4.1	0.73	0.0	29	0.0	2.5
9	잔류물	16		0	0	0	66	0	0	0

[0078]

[0079] 표 2b: 실시예 2에 따른 침출 단계의 수율 대 공정 투입량

단계	수율 (%) 대 단괴						
	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
L1	86	81	85	1	22	0	4
L2	13	17	13	91	59	0	12

[0080]

- [0081] 실시예 2는 실시예 1에 따른 재순환 없는 2단계 침출과 비교할 때 재순환 사용의 이점을 보여준다.
- [0082] - Mn, Ni, 및 Co에 대해 각각 99%, 98%, 및 98%에 도달한, 향상된 총 수율(L1+L2);
- [0083] - 특히 제2 침출 단계로 인한, 총 회수율(L1 + L2)이 81%인 Fe의 증가된 회수율;
- [0084] - 제1 침출 단계에서 필요한 산이 재순환된 금속 보유 수성 상(8)에 의해 제공되어 감소된 산 소비량.

도면

도면1

