습식법(HPAL)에 의한 니켈 회수 및 금속황산화물 제조 공정설계

김세정, 안대명, 정영수[1], 김동희[1], 황규석*
부산대학교, [1]주식회사 에너텍
(kshwang@pusan.ac.kr*)

서론

니켈은 2차전지의 양극에 도포돼 에너지 저장 및 외부 공급 역할을 하는 양극활물질의 주성분으로 쓰인다. 탈고유가 정책의 일환으로 자동차산업의 경우 하이브리드에 이어 전기자동차 기술 확보와 생산에 총력을 기울이고 있다. 또한 2차전지분야 역시 휴대폰, 노트북 등 소형 위주에서 자동차용으로 대형화 되고 있다. 그로 인해 2차전지 핵심소재들의 확보가 절실해지고 있으며 최근 니켈·코발트·망간계(NCM) 양극재 시장이 리튬·코발트·산화계(LCO)보다 성능은 비슷하면서 원가 부담이 적어 적용이 급속도로 증가하고 있다.

본 연구에서는 습식공정(HPAL)에 의한 니켈 회수 및 금속황산화물 제조에 필요한 Pilot 공정의 운전최적화 및 가압침출조의 운전해석에 대한 연구를 진행하였으며, Pilot 공정의 연속운전화를 목적으로 연구를 수행하였다.

본론

1. 니켈의 제련(습식공정:High Pressure Acid Leaching)[1]

이 방법에 적합한 광석은 Mg과 Al의 함유량이 낮아야 한다. 이들이 높으면 산의 소모량이 많아지기 때문이다. HPAL법은 pachuka 탱크나 티탄으로 라이닝한 Autocalve로 사용하며 침출온도는 245~275℃이다. 고액분리는 Counter-Current Decantation(CCD)에 의하여 행한다. 니켈의 정액고 니켈과 코발트의 분리에는 여러 가지 방법들이 있으며 최근에서 용매추출법을 일반적으로 사용한다. 최종 제품은 전해니켈, 니켈산화물 또는 니켈 briquettes 등이 있으며 일부 공장에는 황하물과 수화물의 혼합상태의 중간제품을 제조하여 정련공장으로 보내기도 한다. 그림 1은 HPAL 공정의 개요도이다.

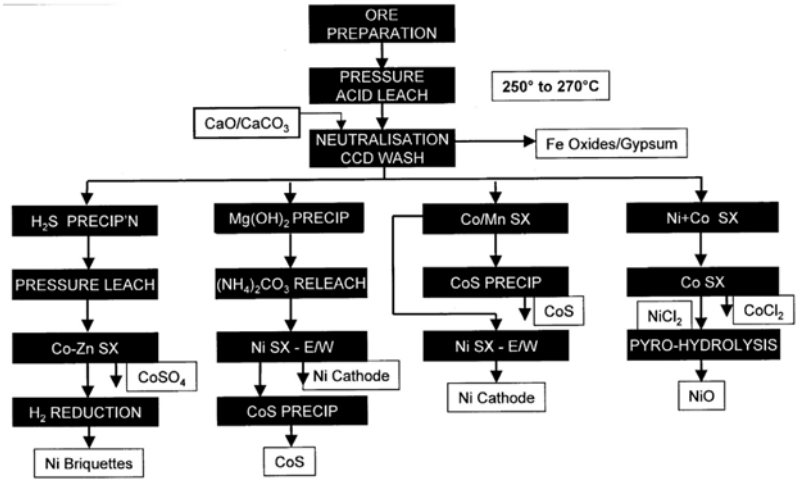

그림 1: General process overview of HPAL

2. Overall process

본 연구에 대한 일관공정도는 그림 2.1에 나타내었다. 주요한 단위공정을 살펴보면, ①상압침출, ②가압침출, ③철 제거공정, ④용매추출공정, ⑤결정화 공정이다[2]. 미립자로 분쇄된 matte를 황산에 의한 상압침출, 가압침출을 통해 용해시킨 후 중화 및 철 성분을 제거하고 용매추출을 통하여 최종적으로 고순도의 니켈을 생산하고자 하였다. 본 공정은 500kg/day 규모의 Pilot공정을 목표로 수행하였으며, 각 침출조의 운전조건에 따른 운전해석 및 최적화 연구를 진행하고 있다.

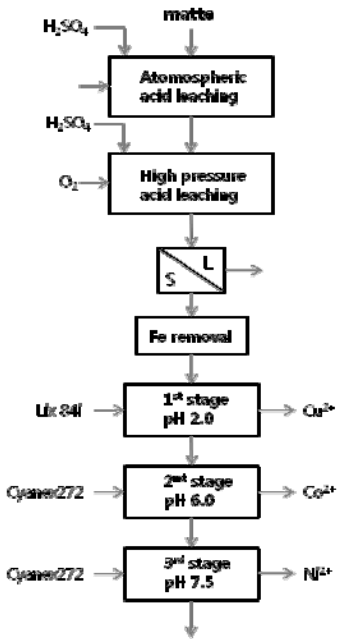

그림 2: Overall process

3. 침출반응 메커니즘[3-5]

황산에 의한 침출반응 메커니즘은 다음과 같은 반응식으로 진행이 된다. 침출반응은 크게 상압침출반응, 가압침출반응으로 나뉜다.

상압침출반응식은 다음과 같다.

$$Ni - Fe + 2H_2SO_4 \rightarrow Ni\,SO_4 + FeSO_4 + 2H_2 \quad (3.1)$$

$$NiS + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2S \quad (3.2)$$

$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S \quad (3.3)$$

가압침출반응식은 다음과 같다.

$$Ni^o + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiSO_4 + H_2O \quad (3.4)$$

$$Fe^o + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeSO_4 + H_2O \quad (3.5)$$

$$Ni_3S_2 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiSO_4 + 2NiS + H_2O \quad (3.6)$$

4. Experimental procedure

실험과 Pilot운전에 필요한 matte의 구성비는 표 4.1에 나타내었다.

표 4.1: Chemical composition of the matte

Ni matte	Ni	Cu	Co	Fe	Zn	S	Pd	etc.
%, Composition	64-68	2.5-3.5	0.7-1.1	4-5	0.2-0.5	24	10ppm	5-8ppm

상압침출조의 Pilot 운전조건과 실험운전조건은 다음 표 4.2와 같다.

표 4.2: Atmospheric leaching prameter values, with plant parameter value

Parameter	Experimental Parameter value[6]	Plant parameter value
Temperature (℃)	60, 70, 80, 90	80-90
Pulp density (kg/L)	1.6, 1.7, 1.75	1.6-1.8
Residence time (hrs)	2-3	2-3
Initial spent acid conc. (g/l)	90-100	90-100

가압침출조의 Pilot 운전조건과 실험운전조건은 다음 표 4.3과 같다.

표 4.3: Experimental pressure leaching conditions, and plant leaching conditions

Parameter	Experimetal parameter value	Plant parameter value
Temperature (℃)	135-150	140-150
Pulp density (kg/L)	1.4	1.35-1.5
Residence time (hrs)	3	3-4
Total pressure (bar)	5-6	15

각 운전조건에 따라 Aspen modeling을 통해 시뮬레이션을 진행함으로써 침출조의 운전해석과 최적의 운전조건을 연구한다. 본 실험을 바탕으로 Plant의 최적화 운전을 우선시 하며 나아가서는 Pilot 공정의 연속운전화를 안정화 시키는 것을 목적으로 하고 있다.

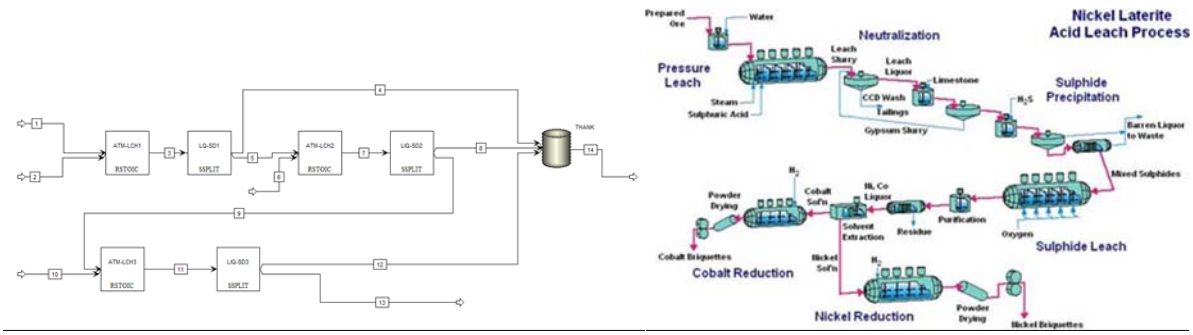

그림 3: Aspen simulation

결론

2차 전지의 양극활성재인 니켈은 해가 갈수록 그 수요가 급증하고 있다. 니켈을 함유한 원광으로부터 니켈을 분리 및 회수하는 국내 기술은 선진국가들에게 뒤처져 있다. 습식 공정(HPAL)에 의한 회수 및 황산니켈 제조 공정에 있어 본 연구를 기반으로 니켈 회수 플랜트를 개발한다면, 차세대 전지인 2차전지의 개발에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대 된다.

감사의 글

이 연구는 2012년도 지식경제부 동남광역경제권선도산업 육성사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1]. 박경호, 남철우, 니켈 자원과 제련기술의 현황과 전망, 한국지질자원연구원
[2]. 박경호,손용운,최영윤, 니켈-카드뮴 폐전지로부터 습식법에 의한 황산니켈 및 산화철 제조기술 개발, 한국지질자원여구원
[3]. B.I. WHITTINGTON, D.MUIR., Pressure Acid Leaching of Nickel Laterites, Min. Pro. Ext. Rev., Vol. 21, pp.527-600
[4]. Mohamed Buarzaiga., High Pressure Acid Leachig of Nickel Laterite Ores, IAPWS
[5]. Murdoch Mackenzie, Michael Virnig, Angus Feather., The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product, Minerals Engineering 19 (2006) 1220-1233
[6]. Rodirck Mulenga Lamya, A Fundamental evaluation of the atmospheric pre-leching section of the nickel-copper matte threatment process., University of Stellenbosch, South Africa