



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

아연 생산 공정에서 발생한 코발트-니켈
케이크 중 유가금속 회수를 위한
황산침출 및 분리정제에 관한 연구

A Study on Sulfuric Acid Leaching and Purification for
Recovery of Valuable Metals from Co-Ni cake Generated from
Process of Zinc Production



지도교수 유 경 근

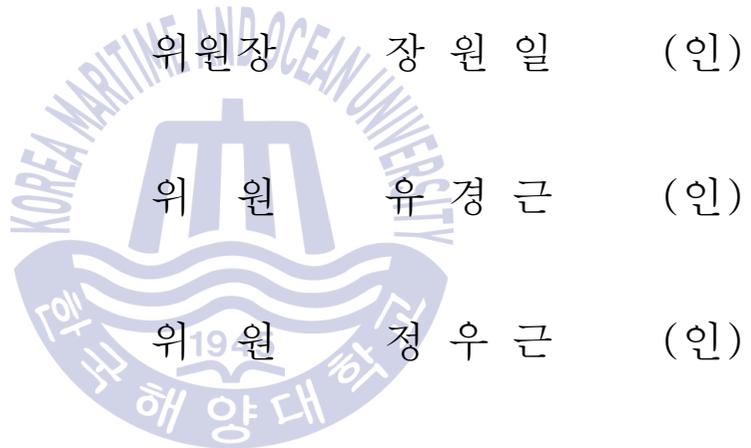
2017년 8월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

배은옥

본 논문을 배은옥의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2017년 08월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii

제 1 장 서론	1
1.1 연구배경	1
1.1.1 아연의 습식 제련법	1
1.1.2 불순물 제거의 필요성	4
1.1.3 코발트-니켈 케이크의 생성	5
1.1.4 코발트-니켈 케이크의 재활용	7
1.2 연구 목적	9
제 2 장 코발트-니켈 케이크 중 유가금속의 침출 거동	10
2.1 실험이론	10
2.1.1 침출	10
2.1.2 침출반응 영향인자	12
2.2 시료특성	16
2.3 실험 및 분석방법	17

2.4 실험 결과 및 고찰	20
2.4.1 시간에 따른 유가금속의 침출거동	20
2.4.2 교반속도에 따른 유가금속의 침출 거동	21
2.4.3 온도에 따른 유가금속의 침출 거동	23
2.4.4 침출제 농도에 따른 유가금속의 침출 거동	25
2.4.5 광액농도에 따른 유가금속의 침출 거동	27
제 3 장 코발트, 니켈의 제거를 위한 세멘테이션	29
3.1 실험이론	29
3.1.1 세멘테이션에서 활성제의 역할	29
3.1.2 코발트와 니켈의 세멘테이션	34
3.1.3 선행연구	36
3.2 실험 및 분석방법	39
3.3 실험 결과 및 고찰	42
3.3.1 코발트와 니켈을 함유한 침출 모사액의 세멘테이션	42
3.3.2 코발트와 니켈이 각각 함유된 침출 모사액의 세멘테이션 ...	45
3.3.3 구리 농도에 따른 코발트, 니켈 세멘테이션	47
제 4 장 결론	51
참고문헌	53

List of Tables

Table 1 Gibbs free energy and equilibrium constant of reaction in cementation	6
Table 2 The rate law and units of the rate constant in chemical reaction	13
Table 3 Metal contents in Co-Ni cake	16
Table 4 The parameter and range of parameter in leaching experiments	19
Table 5 Electrochemical half cell potential and cell potential with zinc of half cell reaction on cobalt and nickel cementation. Condition : 70°C, [Cu]=[Sb]=[Ni]=[Co]=60ppm, pH=4	35
Table 6 Parameter and range of parameter in cementation experiments	41

List of Figures

Fig. 1	Schematic diagram of zinc production.	3
Fig. 2	Co-Ni cake.	16
Fig. 3	Schematic diagram of leaching experimental equipment.	18
Fig. 4	The schematic diagram of leaching experimental procedure.	19
Fig. 5	The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with time in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 400rpm with 10g/L pulp density.	20
Fig. 6	The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with time in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 200rpm with 10g/L pulp density.	21
Fig. 7	The leaching efficiencies of metals with agitation speed in 1.0M sulfuric acid at 50°C with 10g/L for 3hours.	22
Fig. 8	The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with temperature in 1.0M sulfuric acid and 400rpm with 10g/L pulp density for 1hour.	23
Fig. 9	The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with temperature in 1.0M sulfuric acid and 400rpm with 10g/L pulp density for 3hours.	24
Fig. 10	The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with time in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 400rpm with 10g/L	25
Fig. 11	The leaching efficiencies of metals with concentration of sulfuric acid at 50°C and 400rpm with 10g/L pulp density for 3hours.	26

Fig. 12 The leaching efficiencies of metals from purification cake with time at 50°C in 1.0M sulfuric acid and 400rpm with 50g/L pulp density.	27
Fig. 13 The leaching efficiencies of metals with pulp density in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 400rpm for 3hours.	28
Fig. 14 Schematic diagram of the activation role of antimony in cobalt cementation.	31
Fig. 15 Eh-pH diagram of Co-H ₂ O system at 70°C.	32
Fig. 16 Eh-pH diagram of Co-Sb-H ₂ O system at 70°C.	32
Fig. 17 Eh-pH diagram of Ni-H ₂ O at 70°C.	33
Fig. 18 Eh-pH diagram of Ni-Sb-H ₂ O system at 70°C.	33
Fig. 19 Schematic diagram of cementation experiments.	40
Fig. 20 Cobalt and nickel removal rate in the presence of copper and antimony as additives on cementation by zinc. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.	43
Fig. 21 Dissolution efficiency and concentration of zinc on cementation by zinc. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.	44
Fig. 22 Cobalt removal rate without nickel in synthetic electrolyte on cementation by zinc. Initial condition : [Co]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm,pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.	45
Fig. 23 Nickel removal rate without cobalt in synthetic electrolyte on cementation by zinc. Initial condition : [Ni]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.	46

- Fig. 24** The effect of initial concentration of copper in synthetic electrolyte on removal cobalt. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=30-480ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL. 47
- Fig. 25** The effect of initial concentration of copper in synthetic electrolyte on removal nickel. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=30-480ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL. 48
- Fig. 26** The effect of initial concentration of antimony in synthetic electrolyte on removal cobalt. Initial condition : [Co] = 60ppm, [Ni] = 60ppm, [Cu] = 60ppm, [Sb] = 30-480ppm, pH = 4, Temp. = 70°C, zinc dust = 3g/300mL. 50
- Fig. 27** The effect of initial concentration of antimony in synthetic electrolyte on removal nickel. Initial condition : [Co] = 60ppm, [Ni] = 60ppm, [Cu] = 60ppm, [Sb] = 30-480ppm, pH = 4, Temp. = 70°C, zinc dust = 3g/300mL. 50

A Study on Sulfuric acid leaching and Purification for Recovery of Valuable metals from Co-Ni cake Generated from Process of Zinc Production.

Bae, Eun Ok

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

The production of zinc has been generally achieved by hydrometallurgy process. In the process, zinc sulfides(ZnS) are roasted into zinc oxides(ZnO), and then zinc oxide ores are leached with sulfuric acid. Impurities in leach solution are removed during purification step, finally, zinc metal can be electrowon. Purification step is divided into precipitation removed ferric and ferrous ions converting hydroxide compounds and cementation removed noble metal such as cadmium, copper, cobalt, nickel using zinc powder. the cobalt-nickel cake used in this experiments is generated during purification step removed cobalt and nickel by adding excess of zinc powder much higher than the stoichiometric amount needed with copper and antimony as activators. Thus the cobalt-nickel cake contains not only non-reacted zinc and removed cobalt and nickel during cementation but also copper and antimony added as activators. Therefore, it is needed to treat pyrometallurgically and hydrometallurgically. But it is difficult to recover

only zinc pyrometallurgically because zinc volatilizes with cadmium when cobalt-nickle cake is roasted at high temperature. Hydrometallurgical difficulty is that zinc is leached with impurities. It is required to remove impurities again in another purification stage. The present study is aimed at investigating the leaching behavior of cadmium, copper, zinc, cobalt, nickel, lead, antimony from cobalt-nickel cake in sulfuric acid and removal of cobalt and nickel from synthetic electrolyte included cobalt, nickel, copper and antimony for recovery of valuable metals.

Cobalt-nickel cake sample was disintegrated and wet-sieved with 150 μ m sieve. Less than 150 μ m size only used in leaching experiments. The effect of reaction time(0-180min), temperature(30-90 $^{\circ}$ C), concentration of sulfuric acid(0.1-1.0M), agitation speed(200-800rpm), pulp density(10-50g/L) was investigated. Cementation experiments used 300mL of synthetic electrolyte were conducted at 70 $^{\circ}$ C by adding 3g of zinc powder. The effects of concentration of copper and antimony(30-480ppm) were also investigated.

The result of leaching experiments were more than 99% of cadmium and zinc were leached in 5min and same ratio of cobalt was leached in 30min, more than 99% of copper, 97% of nickel, 95% of antimony and about 2% of lead were leached in 60min at 50 $^{\circ}$ C with 400rpm and pulp density 10g/L in 1.0M sulfuric acid. It is possible to remain lead as a precipitate and recover cadmium, zinc, copper, cobalt, nickel, antimony in electrolyte. The result of cementation experiments were 90% of copper and antimony and 30% of cobalt and nickel were removed rapidly from synthetic electrolyte included 60ppm of cobalt, nickel, copper and antimony at 70 $^{\circ}$ C with pH 4 in 5min. After all of copper and antimony were removed in the early stage of cementation, removal efficiencies of cobalt and antimony increased to 70% and 78%, respectively, slower than before. Because dissolved zinc ions in electrolyte prevent cobalt and nickel ions from contacting with zinc powder.

-der surface. The removal efficiency of cobalt has no significant effect on concentration of copper but increased with concentration of antimony and removal efficiency of nickel increased with concentration of copper and antimony.

KEY WORDS: Activators 활성제; Co-Ni cake 코발트-니켈 케이크; Cementation 세멘테이션; Sulfuric acid leaching 황산침출; Purification process 정액공정



제 1 장 서론

1.1 연구배경

1.1.1 아연의 습식 제련법

아연의 생산 공정은 크게 배소(roasting), 침출(leaching), 정제(purification), 전해채취 (electro-winning)의 순서로 구성된다(Fig. 1).

아연 정광은 보통 섬아연광(sphalerite, ZnS)으로 되어있으며 산에 용해되기 쉬운 산화아연(ZnO)으로 바꾸기 위해 800-975°C 정도에서 식 (1)과 같은 반응식에 따라 배소한다. 아연 정광의 배소 과정에서 정광에 함유된 불순물 또한 산에 용해되기 쉬운 형태로 변환된다(Van der Pas, 1995).



배소된 산화아연은 황산에서 용해되어 황산아연 전해액이 되며(식 2) 용해되지 못한 금속은 침출 잔사(residue)로 회수된다. 생성된 황산아연 전해액 중 불순물은 전해 채취 시 수소발생을 촉진시켜 전류 효율 감소에 영향을 끼치기 때문에 불순물을 제거하기 위해 정액공정이 필요하다(Van der Pas, 1995; Dreher et al., 2001; Boyanov et al., 2004).



황산아연 전해액의 정액공정은 적어도 두 단계 이상으로 나누어진다. 첫 번째 단계에서는 침전법을 이용하며 자로사이트(jarosite), 침철석(goethite)의 형태로 철 이온을 제거한다. 이 때 정광으로부터 용해된 불순물의 종류에 따라 전해액에 존재하는 구리, 비소, 안티몬, 게르마늄, 셀레늄, 텔루륨, 실리카 등이 공침한다(Van der Pas, 1995). 두 번째 단계는 전기화학적 금속치환법인

세멘테이션(cementation)을 이용하여 앞서 침전법으로 불순물이 제거된 전해액에 잔류하는 카드뮴, 구리, 코발트, 니켈 등을 제거한다. 세멘테이션은 금속치환반응으로 아연분말을 첨가하여 반응성이 큰 아연은 전해액으로 용해되고 전해액 중 불순물인 금속 2가 이온은 금속상태로 환원되는 것을 말한다. 세멘테이션 단계는 보통 비교적 낮은 온도(40-70℃)에서 카드뮴, 구리, 니켈을 제거하는 단계와 첫 번째 단계보다 높은 온도(70℃ 이상)에서 전해액에 가용성의 구리, 안티몬 혹은 비소를 소량 첨가하여 코발트와 완전히 제거되지 않은 니켈을 제거하는 두 단계로 진행된다. 정액공정을 거친 전해액으로부터 전해채취에 의해 아연을 회수할 수 있으며 회수된 아연의 순도는 약 99.88-99.99% 정도이다(Van der Pas, 1995; Nelson et al., 2000b; 한국자원정보서비스, 2015).



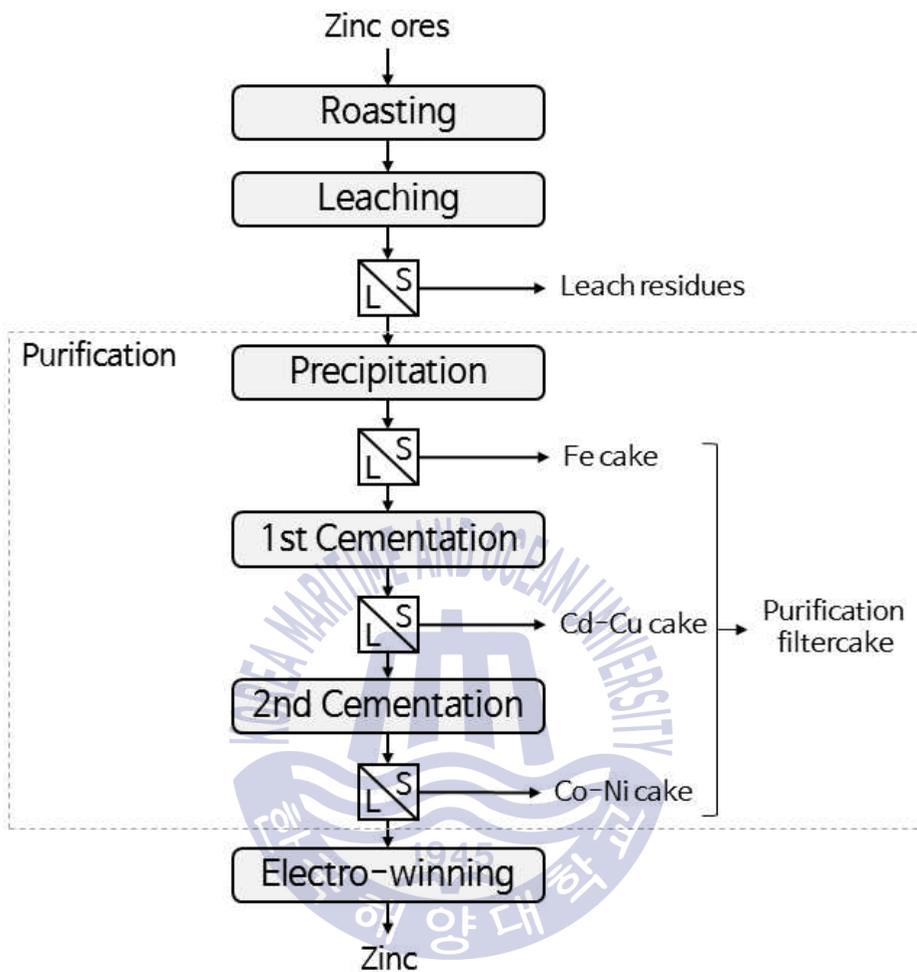


Fig. 1 Schematic diagram of zinc production.

1.1.2 불순물 제거의 필요성

고순도의 아연을 생산하기 위해서는 전해채취 단계에 투입되는 전해액에 함유된 불순물 농도의 조절이 매우 중요하다. 전해액 중 미량의 불순물이 아연의 전해채취에 영향을 미치기 때문이다.

식 (3)과 식 (4)는 아연의 전해채취공정에서 수소 발생과 아연 석출의 표준환원전위(standard reduction potential, E°)이다(Nelson et al., 2000b).



열역학적 관점에서 볼 때 아연의 석출 전위가 수소의 석출 전위보다 낮아 아연이 석출 될 때 동시에 수소가 발생할 수 있다. 그러나 실제로 아연을 전해채취 할 때 음극에 알루미늄이나 아연판을 사용하면 아연은 수소 발생에 높은 과전압(overpotential)을 가지기 때문에 음극의 전위를 낮추어도 수소 발생이 활발하지 않다. 이러한 특성 때문에 산성수용액에서 아연을 전해채취 하는 것이 가능하게 된다.

그러나 전해액 속에 불순물 특히 코발트가 존재할 경우에는 코발트의 낮은 수소 과전압 특성으로 인해 수소 발생의 촉매가 된다(Dreher et al., 2001; Boyanov et al., 2004). 즉, 낮은 수소 과전압 특성을 가지는 코발트는 수소 발생에 적은 에너지가 필요하기 때문에 수소 발생이 많아지고 전해채취의 효율이 감소하게 된다. 수소 과전압이 감소하면 셀 내에서 아연 석출 반응보다 수소 발생 반응이 활발하게 되며 석출된 아연에 동그란 구멍을 형성하여 아연의 품질을 떨어트린다. 대부분의 아연플랜트에서는 전해액 내 코발트의 허용기준을 1ppm 이하로 하고 있으며 전해액의 구성 성분에 따라 코발트의 최대 허용치는 0.3ppm 정도이다. 코발트로 인한 전류효율 감소효과는 다른 기타 불순물(안티몬, 구리, 카드뮴 등)이 존재 할 때 더욱 커지는 것으로 알려져 있다(Van der Pas, 1995; Nelson et al., 2000b). 이러한 이유로 아연의 전해채취 단계 전에 전해액 내 불순물을 제거해야 한다.

1.1.3 코발트-니켈 케이크의 생성

침출액의 불순물 농도를 기준치 이하로 낮추기 위해 정액공정에서는 침전 및 세멘테이션 방법으로 여러 단계에 걸쳐 불순물을 제거한다. 이 때 각 단계에서 제거된 불순물을 함유한 고체덩어리를 부산물로 회수할 수 있으며 이를 정액공정 필터케이크(purification filtercake)라고 한다.

Fig.1과 같이 정액공정 단계는 침전과 세멘테이션으로 나누어지며 세멘테이션은 두 단계로 진행된다. 이 때 침전 과정에서 철과 함께 공침한 구리, 비소, 안티몬 등의 금속을 함유한 침전물은 철 케이크(Fe cake)라 하며 세멘테이션으로 석출된 침전물은 세멘테이션 단계에 따라 카드뮴-구리 케이크(Cd-Cu cake)와 코발트-니켈 케이크(Co-Ni cake)라 한다. 본 논문에서는 세멘테이션으로 생성된 코발트-니켈 케이크를 다루었다.

아연의 습식제련공정 중 정액공정에서 세멘테이션 방법은 보통 두 단계로 행해지는데 불순물의 제거 정도에 따라 세 단계로 행해지는 경우도 있다. 화학양론적으로 계산한 양보다 더 많은 과량의 아연분말을 불순물이 함유된 황산아연 전해액에 투입하면 보통 구리와 카드뮴은 비교적 빠르게 치환 석출되어 제거되는 반면에 코발트, 니켈의 경우는 철족금속(Fe, Ni, Co)의 특유한 석출과전압현상에 의해 치환 석출 반응이 쉽지 않기 때문에(안재우 등, 2000) 코발트와 니켈의 세멘테이션 메커니즘에 대해 알 필요가 있다.

아래의 식(5)는 아연 분말에 의한 세멘테이션 전체 반응으로 양극과 음극에서의 반쪽 반응을 식(6)과 식(7)에 각각 나타내었으며 Table 1은 70°C에서 코발트와 니켈 세멘테이션 반응의 깃스자유에너지와 평형상수이다.



M : Co, Ni

M^{2+} : Co^{2+} , Ni^{2+}

열역학적으로 아연분말은 용해되고 이에 따라 코발트, 니켈 이온은 완전히 석출되어 제거된다. 그러나 실제로 코발트, 니켈의 세멘테이션 반응은 매우 느리기 때문에 코발트, 니켈의 완전한 제거를 위해 첨가제로 비소나 안티몬 그리고 구리를 활성화제(activators)로 사용한다(Van der Pas, 1995; Nelson et al., 2000b ; Boyanov et al., 2004; Yang et al., 2006; Krause & Sandenbergh, 2015). 그러나 비소의 경우에는 안티몬보다 코발트, 니켈의 제거를 빠르게 하지만 그 독성 때문에 사용을 자제하고 있으며 대부분의 아연 습식 제련 공정에서는 안티몬과 구리의 조합을 사용하고 있다. 이와 같은 세멘테이션 방법으로 제거된 코발트-니켈 케이크는 제거된 불순물인 카드뮴, 코발트, 니켈 뿐 아니라 첨가제로 투입된 구리, 안티몬과 반응하지 않은 아연 분말이 함유되어 있다.

Table 1 Gibbs free energy and equilibrium constant of reaction in cementation(HSC chemistry 6.0)

Overall reaction	Gibbs free energy, $\Delta G^0_{70^\circ\text{C}}$	Equilibrium constant, K
$\text{Zn}^0 + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Co}^0$	-92.4 kJ/mol	1.2×10^{14}
$\text{Zn}^0 + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^0$	-102.0 kJ/mol	3.3×10^{15}

1.1.4 코발트-니켈 케이크의 재활용

코발트-니켈 케이크에 함유된 유가금속을 회수하기 위한 연구는 보통 코발트-니켈 케이크를 산침출, 알칼리 침출, 수침출하여 금속을 용매에 용해시키고 세멘테이션, 침전 등의 분리정제 방법으로 회수한다.

Safazadeh et al.(2008)은 정액공정에서 생성된 카드뮴-니켈 케이크로부터 금속을 선택적으로 회수하기 위한 침출방법과 혹은 금속을 최대한으로 용해시키기 위한 침출방법을 연구하여 침출 최적조건을 도출하였다. 선택적인 침출을 위한 최적 조건으로는 온도 45℃, 0.82M 황산, 광액비 250g/L, 교반속도를 400rpm으로 하였을 때 1시간 후에 카드뮴 90.3%, 아연 96.9%, 니켈 8.7%가 침출되었으며 납과 구리 등의 다른 금속은 0.1% 이하였으며 금속을 최대한 용해시키기 위한 침출 조건으로는 온도 25℃, 1.22M 황산, 광액비 142.86g/L, 200rpm에서 1시간 후 카드뮴, 아연, 니켈이 95%이상 침출되었으며 납과 구리는 거의 용해되지 않은 것을 확인하였다. 또한 Safazadeh et al.(2009)는 아연, 카드뮴, 니켈의 침출연구와 금속의 개별적인 회수를 위한 분리정제 방법으로 세멘테이션 연구를 함께 진행하였다. 아연 99.95%, 카드뮴 98.30%, 니켈 97.50%가 함유된 용액에서 세멘테이션 방법으로 온도 25℃, pH 2-2.5, 교반속도 20rpm 조건에서 180분 동안 아연판(100cm²/L)을 이용하여 98.95%의 카드뮴을 회수하였으며 카드뮴이 회수된 용액에서 80℃, pH 3.9-4.1, 50rpm 조건에서 15분 동안 아연 분말을 이용하여 99.98%의 니켈을 회수하였다.

Safazadeh and Moradkhani(2010)은 카드뮴-니켈 케이크 1kg을 100-1000℃ 범위에서 1시간동안 배소하고 이후 수침출하여 니켈을 용해시켰다. 배소된 카드뮴-니켈 케이크 중 아연은 ZnSO₄에서 ZnO로 바뀌었으며 NiO는 NiSO₄로 바뀌었고 카드뮴의 경우에는 CdO로 열처리에 따른 변화가 없었기 때문에 수침출로 니켈만을 선택적으로 용해할 수 있었으며 온도 800℃에서 배소한 후 온도 25℃, 교반속도 500rpm, 광액비 1/8 조건에서 25분 동안 수침출로 니켈을 84% 용해하였다.

Ashtari and Pourghahramani(2015)는 정액공정 2단계에서 코발트의 제거를

위해 KMnO_4 를 투입하여 생성되는 HFC(hot filtercake)를 가성소다로 침출하였으며 분쇄와 동시에 침출하는 방법(grinding in leach)을 사용하였고 기존의 알칼리 침출과 분쇄와 침출을 동시에 하였을 때를 비교하였다. 분쇄를 사용하지 않는 기존 알칼리 침출의 경우에는 아연의 침출률이 약 82.4%였으나 분쇄를 사용할 경우에는 시료의 구조적 변화인 비표면적 증대 효과를 줄 수 있기 때문에 아연 침출률이 99.9%로 증가하였다.

Fattahi et al.(2016)은 HFC(hot filtercake) 중 아연의 선택적인 침출, 구연산을 산화제로 사용한 망간과 코발트의 환원침출과 금속의 개별적인 회수를 위한 황화침전에 대해 연구하였다. 온도 60°C , 황산농도 0.15M, 광액비 50g/L에서 60분 후 Zn 81.5%, Co 2.0%, Mn은 1.7% 침출되었다. 이후 잔사를 분리하여 온도 85°C , 광액비 20g/L, 화학양론적으로 필요한 양보다 51.2% 많은 양의 구연산을 투입하여 1시간 후 Co 96.43%, Mn 90.26%, Zn 64.12%를 용해하였다. 금속의 개별적 회수를 위해 Na_2S 1M을 투입하여 pH 2에서 93.45%의 아연을 ZnS 로 회수하고 pH 3에서 95.15%의 코발트를 CoS 로 회수하였으며 용액 중에 잔류하는 망간은 pH 8에서 모두 침전하여 회수하였다.

1.2 연구 목적

아연의 생산 공정 중 부산물로 발생하는 코발트-니켈 케이크는 반응하지 않은 아연 뿐 아니라 활성제로 첨가된 안티몬과 구리 등과 금속 불순물로 제거된 카드뮴, 코발트, 니켈, 납 등의 중금속을 함유하고 있기 때문에 유해폐기물(hazardous waste)로 여겨진다(Turan et al., 2004). 몇몇의 아연 플랜트에서는 아연의 손실을 막고 함유된 납, 코발트, 니켈 등의 유가금속을 회수하기 위해 코발트-니켈 케이크 뿐 아니라 공정 전반에 걸쳐서 발생하는 부산물들을 적치하고 있는데 이는 중금속 용출로 인한 오염의 원인이 되어 부산물을 건식 및 습식 방법으로 처리할 필요성이 대두되어 왔다(Altundoğan et al., 1998).

하지만 건식 방법으로 아연을 휘발시키면 카드뮴 등의 휘발성 금속이 포함되어 아연만을 회수하기가 어렵다. 또한 높은 에너지가 필요하며 가스 및 먼지의 발생으로 집진장치나 가스정화시스템이 필요하다. 반면 습식제련법은 적은 농도의 금속이나 많은 금속종을 포함하는 이차자원의 처리를 소규모로 적용하는 데에 적합하여 경제적이기 때문에(Jha et al., 2001) 보통 코발트-니켈 케이크의 처리를 위해서는 습식제련법을 사용해왔다.

그러나 코발트-니켈 케이크가 빠르고 쉽게 황산에 용해된다는 Safarzadeh et al.(2009)의 연구와 달리 몇몇의 연구에서는 모든 금속이 용해되지 않았으며 본 연구에서 사용된 코발트-니켈 케이크는 이전 연구에서 사용된 부산물과 서로 다른 금속 함량을 가지기 때문에 적절한 침출 및 분리정제 방법의 적용이 필요하다.

본 연구에서는 아연 생산 공정에서 발생한 코발트-니켈 케이크 중 유가금속의 회수를 위해 코발트-니켈 케이크로부터 카드뮴, 구리, 아연, 코발트, 니켈, 안티몬, 납의 황산 침출 거동을 확인하였으며 침출액 중 코발트, 니켈의 제거를 위해 코발트, 니켈이 함유된 모사액을 제조하여 세멘테이션 거동을 확인하였다.

제 2 장 코발트-니켈 케이크 중 유가금속의 침출 거동

2.1 실험이론

2.1.1 침출

침출이란 목적금속을 적당한 용매로 용해하여 맥석 및 이 용매에 난용성의 불순물을 잔사(residue)로 남기는 조작을 말한다. 용매는 화학적으로 안정하며 이 염의 용해도는 커야한다. 또한 용액으로부터 금속의 환원이 용이하며 목적금속을 선택적으로 녹이고 경제적으로는 값싸고 취급하기 안전하고 용기를 부식시키지 않는 것이 좋다(염희택 & 김수식, 2002).

본 논문에서는 코발트-니켈 케이크를 침출하기 위해 앞서 언급한 선행연구를 참고하여 황산을 침출액으로 하였다. 황산을 침출액으로 할 경우에 다음과 같은 열역학적 해석이 가능하다.

전체 반응의 깁스자유에너지(Gibbs free energy, ΔG)와 표준깁스자유에너지(standard gibbs free energy, ΔG°)의 관계는 식 (8)과 같이 나타낸다. 여기서 표준깁스자유에너지는 25°C 에서 표준상태의 순물질 1mol을 표준 상태의 원소로 만들 때의 깁스자유에너지 변화량으로 반응의 표준깁스자유에너지는 생성물과 반응물의 깁스자유에너지 변화량의 차로 알 수 있다(식 9).

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_a \quad (8)$$

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{(products)} n_p \Delta G_p^{\circ} - \sum_{(reactants)} n_r \Delta G_r^{\circ} \quad (9)$$

R : 기체 상수, 8.314 J/K · mol

T : 반응 온도, K

K_a : 평형 상수

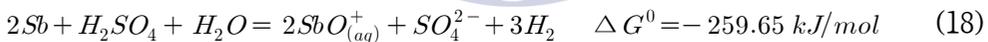
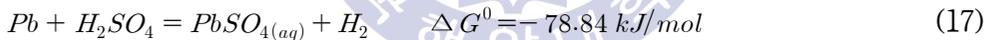
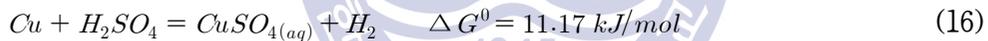
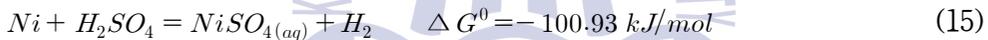
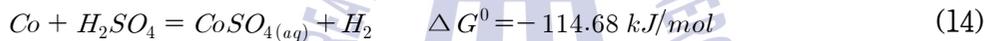
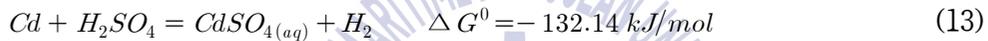
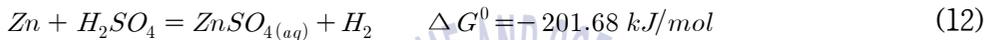
n : 몰 수(반응식의 계수, r : 반응물, p : 생성물)

즉, 식 (10)과 같은 화학반응에서 표준깁스자유에너지는 식 (11)과 같이 표현할 수 있다.

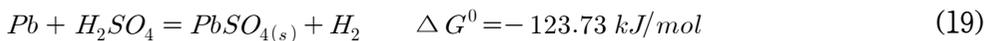
$$aA + bB = cC + dD \quad (10)$$

$$\Delta G^{\circ} = c\Delta G_C^{\circ} + d\Delta G_D^{\circ} - (a\Delta G_A^{\circ} + b\Delta G_B^{\circ}) \quad (11)$$

위의 식을 바탕으로 코발트-니켈 케이크에 함유된 금속이 황산 침출되는 반응과 각 반응의 ΔG^0 는 식 (12) - 식 (18)로 나타낸다(Bard et al., 1985; Stanojević et al., 2000).



구리의 경우에는 열역학적인 측면에서 코발트-니켈 케이크에 함유된 금속 중 귀한 금속으로 황산에서 용해가 어려우며 납은 황산납($PbSO_4$)으로 침전하는 반응(식 19)이 우세하기 때문에 불용성의 잔사로 제거할 수 있음을 알 수 있다.



2.1.2 침출반응 영향인자

화학반응에서 화학양론적 고려와 더불어 중요한 것이 반응 속도이다. 반응 속도와 이에 미치는 영향인자는 실험기구의 설계에도 매우 중요하기 때문이다. 예를 들어 침출 시 정광의 광액농도를 높이면 실험기구의 크기를 감소시키고 시약의 사용을 줄일 수 있으나 침출용매나 생성물의 용해도의 저하로 인해 반응속도가 감소할 수 있다(염희택과 김수식, 2002). 그렇기 때문에 반응과 반응에 영향을 미치는 인자는 실험의 전반적인 설계에 밀접한 관련이 있다.

침출반응은 두개의 상 이상이 존재할 때 반응이 일어나는 불균일계 반응으로 균일계와 달리 복잡하며 반응 중 한 상에서 다른 상으로 움직이는 물질 전달 속도 혹은 열전달 속도가 매우 중요한 변수로 작용하기 때문에 반응속도와 교반속도, 표면적 등의 물리적 영향인자 그리고 온도, 농도 등의 화학적인 영향인자에 대해 알 필요가 있다(Levenspiel, 1998).

식 (20)과 같은 화학 반응이 일어난다고 생각할 때 반응속도는 식 (21)과 같다.



$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (21)$$

위의 반응에서의 반응속도는 반응물인 A와 B의 농도에 비례하며 비례상수는 반응속도 상수(reaction velocity constant) k 로 하여 식 (22)와 같다.

$$\text{rate} = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (22)$$

위 (22)식의 우변 농도 지수 합인 $\alpha + \beta$ 를 반응의 차수(order of reaction)라고 한다. 다음 Table 2는 A물질이 생성물(products)이 될 때(A→Products) 0차 반응, 1차 반응, 2차 반응에서의 반응 속도식(Rate law)과 반응속도 상수의 단위를 나타내었다. 반응이 어느 속도로 진행되는지 대략적으로 알고자 할 때에는 그 반응속도상수의 역수를 비교하면 된다. 즉, 반응속도상수의 역수는 단위농도의 반응물이 반응하는데 필요한 시간을 나타낸다(염희택과 김수식, 2002).

Table 2 The rate law and units of the rate constant in chemical reaction
(Levenspiel, 1998)

	zero order	first order	second order
Rate law	$r = k$	$r = k[A]$	$r = k[A]^2$
Rate constant	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$

반응속도상수는 실제로는 상수를 의미하는 것이 아니며 거의 온도나 촉매의 존재 여부에 의존한다. 액체 반응계에서는 반응속도상수가 이온강도나 혹은 용매의 종류와 같은 파라미터의 함수가 될 수 있다. 그러나 온도 이외의 변수들은 온도가 미치는 영향보다 훨씬 작다(Fogler, 1998). 반응속도상수의 값은 실험 변수에 따라 바뀔 수 있으며 이를 통해 반응속도를 예측할 수 있다.

Arrhenius는 반응속도상수와 온도와의 관계를 규명하였으며 반응속도상수는 온도에 대해 지수적 함수로 증가한다는 것으로 반응속도상수 k 와 온도와의 관계식을 제안하였다(식 23-24). 이는 경험적인 방법이며 반응속도 상수의 지수로그 $\ln k$ 와 온도의 역수 $1/T$ 사이에는 직선적인 관계가 존재한다(염희택과 김수식, 2002).

$$\ln k = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln k_o \quad (23)$$

$$k = k_o e^{-E/RT} \quad (24)$$

R : 기체상수, 8.314 J/K · mol

T : 온도, K

E : 활성화 에너지(activation energy), J/mol

k_o : 빈도인자(frequency factor)

빈도인자는 분자의 충돌 빈도를 나타내며 활성화 에너지는 반응이 발생할 수 있는 에너지 준위를 나타낸다(이용조, 1999). 위 식에서 $e^{-E/RT}$ 는 전체 충돌 횟수 중 분자간의 유효충돌횟수로 유효충돌횟수는 반응에서 분자들이 충돌 할 때 실제 반응이 이루어진 충돌 횟수를 말한다. 위 식에 전체 분자수를 곱하면

반응의 활성화 에너지보다 크거나 같은 에너지를 갖는 분자의 수를 알 수 있다(염희택과 김수식, 2002). 전체 충돌횟수 중 유효충돌횟수는 온도와는 정비례 반응의 활성화 에너지와는 반비례하는 것을 알 수 있다. 즉, 활성화 에너지가 높으면 반응 발생에 필요한 에너지 준위가 높아 유효충돌을 하는 분자수가 감소하여 반응속도가 감소할 수 있고 온도가 높아지면 반응할 만큼 충분한 에너지를 갖는 분자의 수를 증가시켜 반응속도를 빠르게 한다(Atkins & Paula, 2002; Fogler, 1998).

Nernst는 온도에 대한 영향이 없다고 가정할 때 계면에서의 반응 분자수와 반응속도를 제안하였다. 계면에서 액체와 고체 사이의 반응은 매우 빨라 순간적으로 평형에 도달하고 고체 표면의 반응물질 농도는 무시할 정도로 적기 때문에 반응이 발생할 수 있는 속도는 반응물이 계면에 얼마나 빨리 도달할 수 있는가에 좌우된다.

용액에 교반이 발생하면 벌크 용액의 농도는 일정하고 벌크 용액과 고체의 계면사이에는 수직적인 농도 구배가 생긴다. 농도 구배가 생기는 구간의 두께를 확산층(δ)이라고 하여 벌크 용액으로부터 고체 표면으로 가는 분자수(식 25)와 반응속도(식 26)를 정의하였다.

$$dN = -DA \left(\frac{dC_b}{dy} \right) dt \quad (25)$$

$$- \frac{dC_b}{dt} = \frac{DA}{V} \left(\frac{dC_b}{dy} \right) \quad (26)$$

여기서 $\frac{dC_b}{dy}$ 는 벌크용액과 고체 사이의 농도구배이며 벌크용액과 고체 표면의 반응물 농도의 차를 구배가 형성된 확산층의 두께로 나누어 표현할 수 있다(식 27). 이를 식 (26)에 대입하면 식 (28)로 표현된다. 식 (28)은 액체와 고체간의 반응속도이며 반응속도상수 k 와 단위면적 및 단위부피당 반응속도상수 k_r 은 각각 식 (29), 식 (30)과 같이 나타낸다(이용조, 1999).

$$\frac{dC_b}{dy} = \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (27)$$

$$-\frac{dC_b}{dt} = \frac{DA}{V\delta}(C_b - C_s) \quad (28)$$

$$k = \frac{DA}{V\delta} \quad (29)$$

$$k_r = \frac{D}{\delta} \quad (30)$$

N : 벌크용액으로부터 고체 표면으로 이동하는 분자수

C_b : 벌크 용액의 농도, mol/m³

C_s : 고체 표면의 반응물 농도, mol/cm³

A : 고체 표면적, cm²

V : 용액 부피, cm³

D : 확산계수, cm² · s⁻¹

δ : 농도구배의 두께=확산층 두께, cm

위의 식 (29)와 식 (30)을 바탕으로 온도가 일정할 때 고체의 표면적이 클수록 반응속도상수는 증가하며 고체 표면의 농도 구배를 가지는 액체층인 δ 가 작아지면 반응속도 상수가 증가함을 알 수 있다. 침출 반응에서 고체 표면의 액체층인 δ 는 반응에 따라 생성된 생성물로 인해 두꺼워지며 반응물질의 흡착을 방해한다. 교반속도의 증가에 따라 δ 는 감소하여 반응속도를 향상 시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

2.2 시료특성

실험에 사용된 코발트-니켈 케이크는 정액공정에서 발생한 부산물로 Fig. 2와 같이 수분을 함유한 상태의 덩어리이다. 코발트-니켈 케이크는 $150\mu\text{m}$ 의 체로 습식 체질하여 해쇄한 뒤 $-150\mu\text{m}$ 의 시료만을 실험에 사용하였다. 각 금속의 평균 함량은 Table 3과 같다.



Fig. 2 Co-Ni cake.

Table 3 Metal contents in Co-Ni cake

Elements	Cd	Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Sb
Content(wt%)	36.2	13.7	11.8	4.2	1.4	0.7	0.4

2.3 실험 및 분석방법

Fig. 3은 본 실험에 사용된 침출장치의 모식도이다. 온도 유지 및 조절을 위한 히팅맨틀에 반응구를 설치하고 교반장치로는 임펠러를 이용하였다. 반응구의 상부에는 침출액의 증발을 막기 위한 응축기와 용액채취를 위한 실린지, 온도센서를 설치하였다.

실험방법은 반응구에 200mL의 황산용액을 넣고 목표 온도까지 도달시킨 뒤 시료를 투입한 후 일정시간마다 채취하여 염산 또는 질산으로 희석 한 후 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer; Optima 8300, Perkin elmer)로 금속 농도를 분석하였다. 침출 후 고액분리를 거친 잔사는 왕수로 용해시킨 뒤 잔사 내 함유된 금속농도를 분석하였다. 실험과정의 모식도는 Fig. 4에 나타내었다. 금속의 침출률은 침출액 내로 침출된 금속 농도를 시료 내에 함유된 전체 금속농도로 나누어 백분율로 구하였다. 각 금속의 침출률은 시료의 식 (31)과 같으며 실험 조건은 Table 4와 같다.

$$Leaching\ efficiency = \frac{[M_i]}{[M_i]_{total}} \times 100(\%) \quad (31)$$

$[M_i]$: 침출 후 용액 내 함유된 각 금속의 농도

$[M_i]_{total}$: 코발트-니켈 케이크에 함유된 각 금속의 전체 농도

i : 코발트-니켈 케이크에 함유된 금속종(Cd, Zn, Co, Ni, Cu, Sb, Pb)

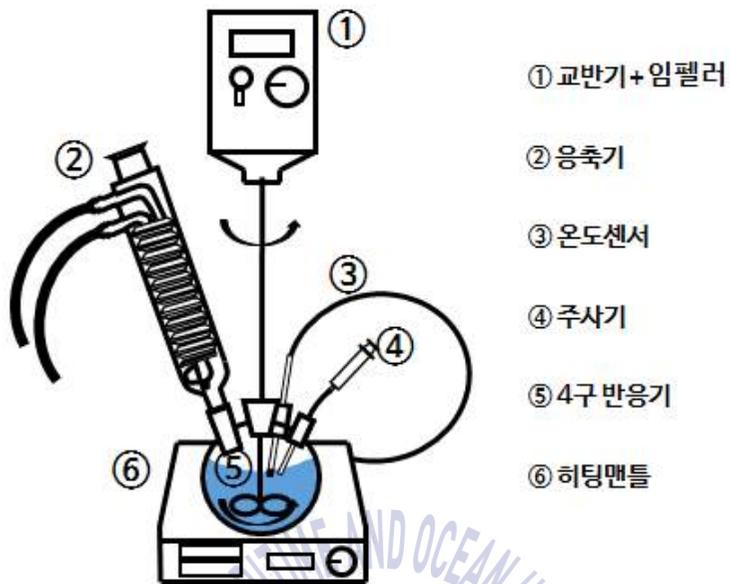


Fig. 3 Schematic diagram of leaching experimental equipment.



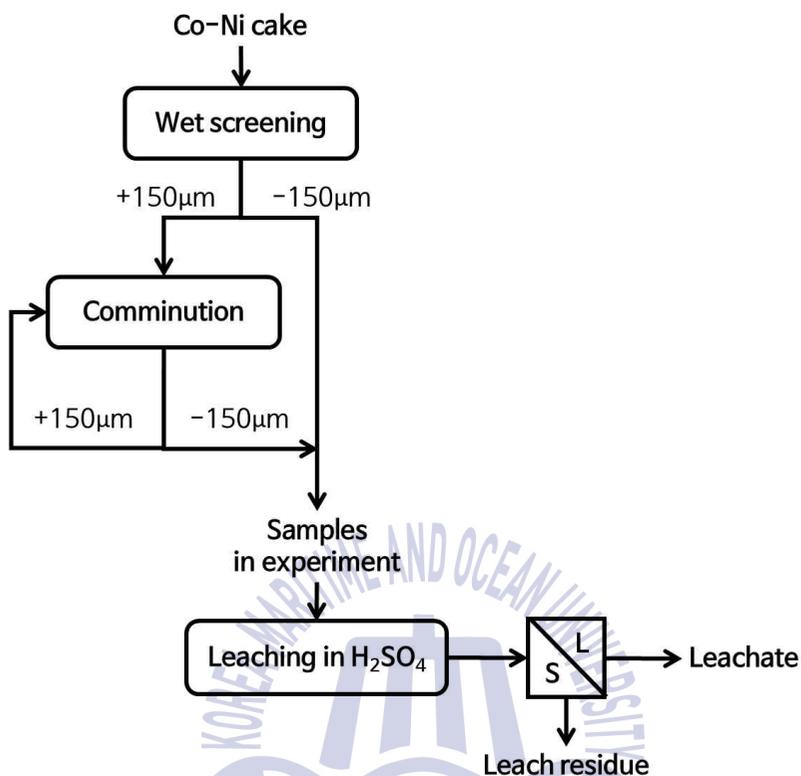


Fig. 4 The schematic diagram of leaching experimental procedure.

Table 4 The parameter and range of parameter in leaching experiments

Parameter	Range of parameter
Time(min)	0 - 180
Agitation speed(rpm)	200 - 800
Temperature(°C)	30 - 90
Concentration of sulfuric acid(M)	0.1 - 1.0
Pulp density(g/L)	10 - 50
Particle size of sample(μ m)	-150

2.4 실험 결과 및 고찰

2.4.1 시간에 따른 유가금속의 침출거동

Fig. 5는 50°C, 1M 황산, 400rpm, 10g/L의 광액농도로 하였을 때 시간에 따른 금속의 침출률을 나타낸 그래프이다. 시간에 따라 금속의 침출률은 증가하며 60분 이후에는 금속의 침출률 변화가 없는 것으로 보아 침출이 완료된 것으로 판단된다. 카드뮴과 아연은 빠르게 용해되어 5분 후 99%이상의 침출률을 보이며 코발트는 30분 후 99% 이상 침출되었다. 구리, 니켈, 안티몬은 각각 60분 후 99%, 97%, 95% 침출되었으며 남은 약 2%가량 침출됨을 확인하였다.

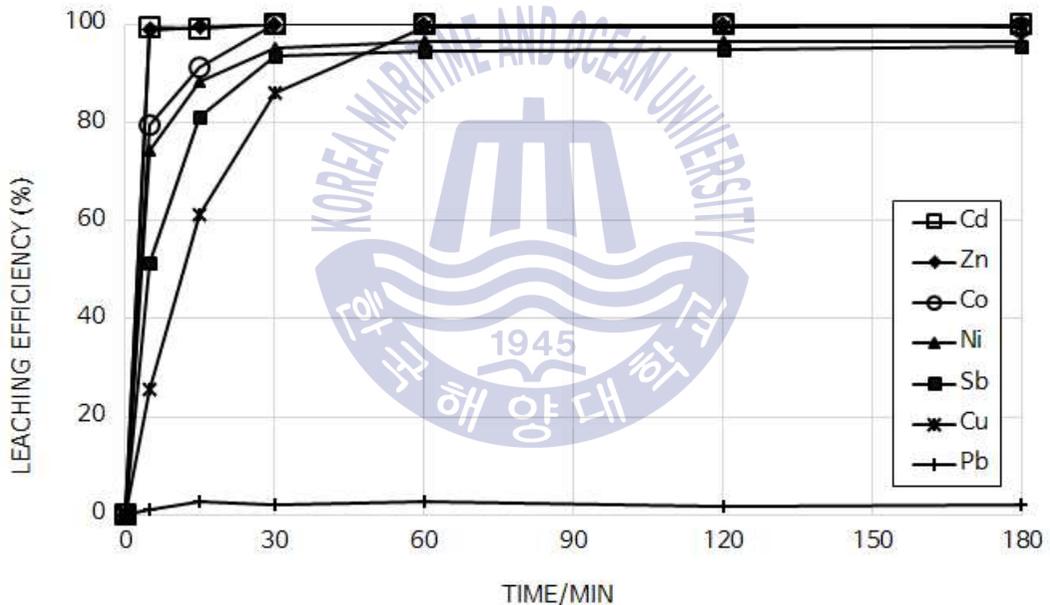


Fig. 5 The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with time in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 400rpm with 10g/L pulp density.

2.4.2 교반속도에 따른 유가금속의 침출 거동

Fig. 6은 50°C, 1M 황산, 10g/L의 광액농도일 때 교반속도 200rpm의 조건에서 시간에 따른 금속의 침출률을 나타낸 그래프이다. 카드뮴과 아연은 다른 금속에 비해 빠르게 용해되어 30분내에 99%이상이 침출되었으나 코발트, 니켈, 안티몬은 120분 후 각각 99%, 97%, 93%, 구리는 3시간 후 88%, 납은 약 2%가 침출되었다. 교반속도가 200rpm일 때(Fig. 6)는 400rpm일 때(Fig. 5)에 비해 금속이 완전히 침출되는데 걸리는 시간이 증가함을 확인하였다.

교반속도에 따른 금속의 침출 거동을 확인하기 위해 50°C, 1M 황산, 10g/L의 광액 농도 조건에서 교반속도를 200-800rpm으로 하였을 때 3시간 후 금속의 침출률을 Fig. 7에 나타내었다. 구리와 안티몬을 제외한 다른 금속의 침출률은 교반속도 변화에 따른 침출률 변화가 없지만 구리와 안티몬의 침출률은 교반속도가 200rpm에서 400rpm으로 증가함에 따라 증가하였으며 400rpm 이상에서는 일정함을 확인하였다.

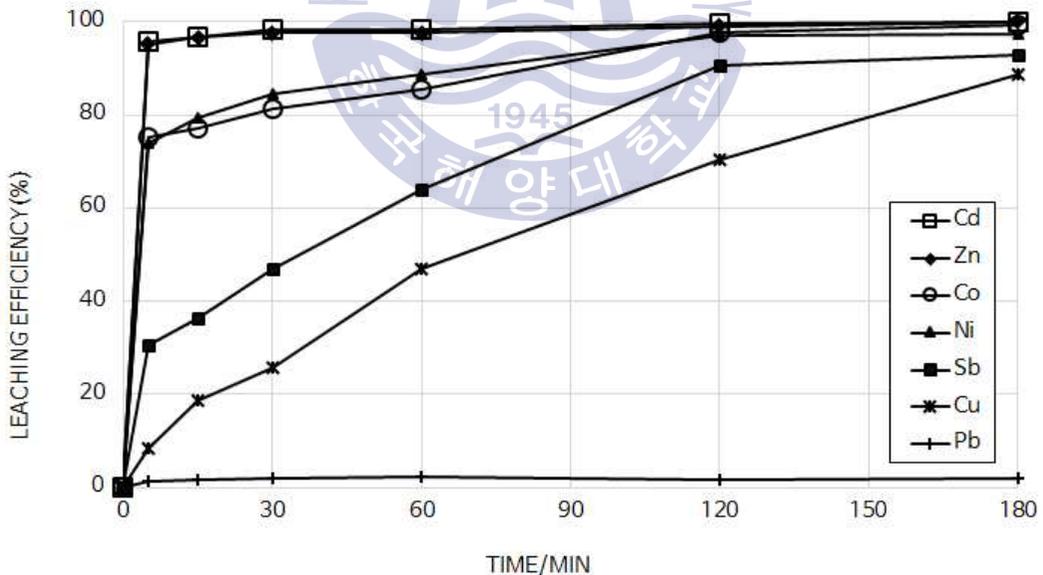


Fig. 6 The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with time in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 200rpm with 10g/L pulp density.

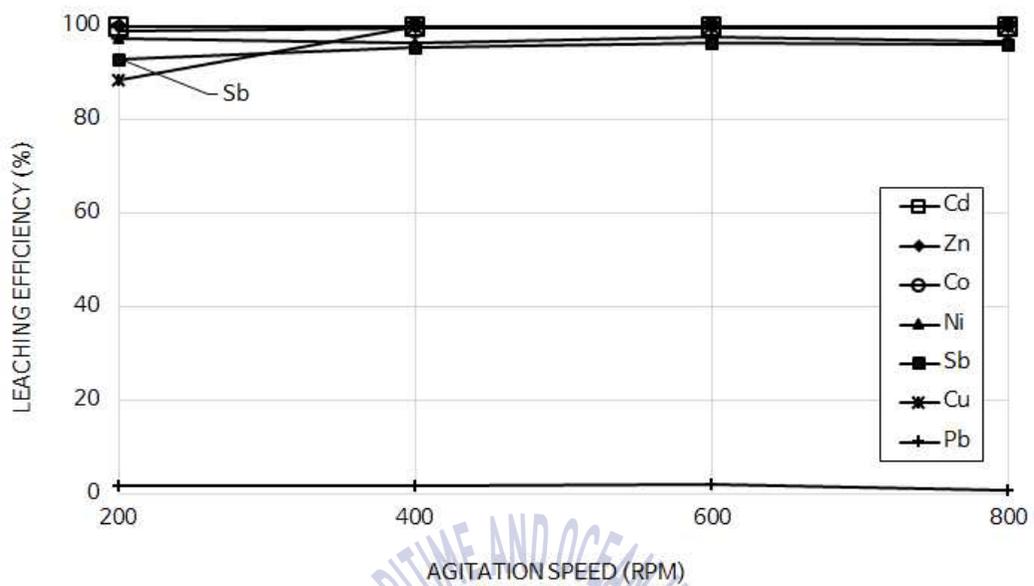
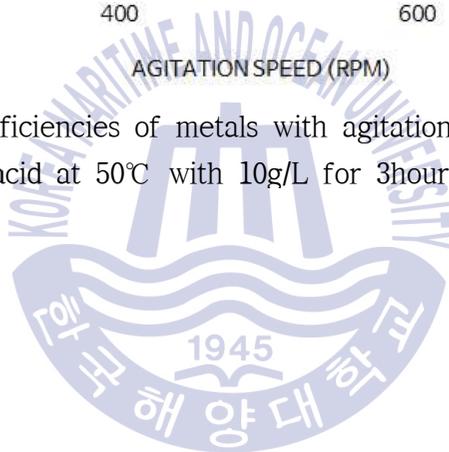


Fig. 7 The leaching efficiencies of metals with agitation speed in 1.0M sulfuric acid at 50°C with 10g/L for 3hours.



2.4.3 온도에 따른 유가금속의 침출 거동

1M 황산, 400rpm, 10g/L의 광액농도 조건에서 1시간(Fig. 8), 3시간(Fig. 9) 후 금속의 침출률을 경향을 비교하였다. 니켈의 침출률은 온도가 30도에서 90도로 증가함에 따라 증가하며 안티몬과 구리는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으나(Fig. 8) 침출시간을 3시간으로 증가시키면 온도 변화에 따른 침출률 변화가 미미하다(Fig. 9).

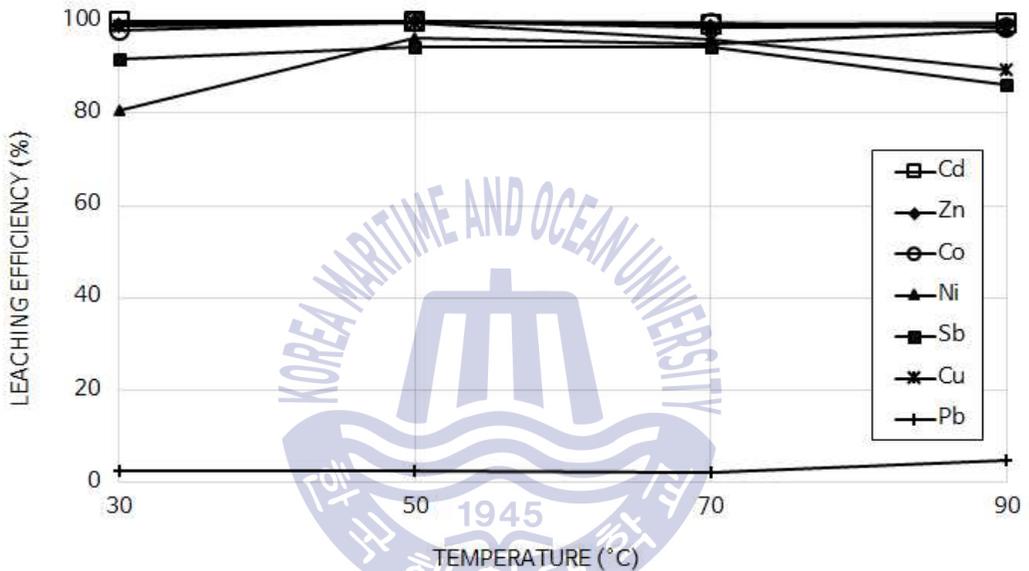


Fig. 8 The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with temperature in 1.0M sulfuric acid and 400rpm with 10g/L pulp density for 1hour.

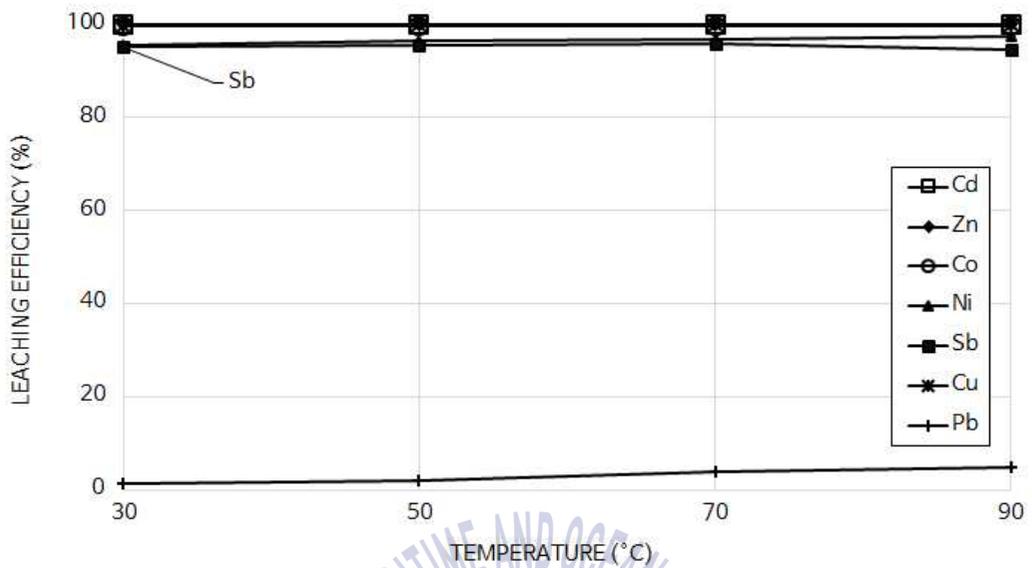
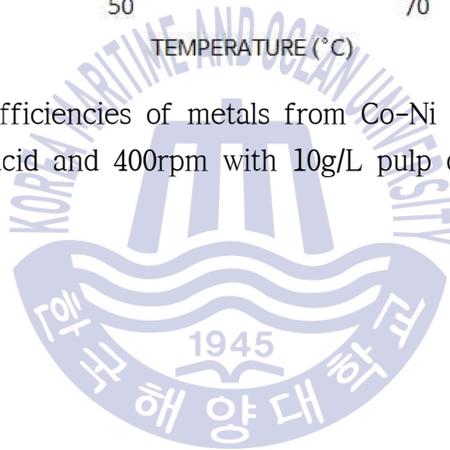


Fig. 9 The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with temperature in 1.0M sulfuric acid and 400rpm with 10g/L pulp density for 3hours.



2.4.4 침출제 농도에 따른 유가금속의 침출 거동

침출제 농도에 따른 금속의 침출 거동을 확인하기 위해 50°C, 400rpm, 10g/L, 침출제인 황산 농도 0.1-1.0M 범위에서 3시간동안 실험한 결과를 Fig. 10와 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 9는 0.1M 황산을 침출제로 사용하였을 때 시간에 따른 금속의 침출률을 나타낸 것이며 Fig. 10은 침출제인 황산 농도에 따른 침출률을 나타낸 것이다. Fig. 10와 같이 금속의 침출률은 시간에 따라 증가하는 경향을 보이지만 0.1M의 황산을 침출제로 사용하였을 때 3시간 후 안티몬의 침출률은 83%로 0.5M, 1.0M의 황산을 사용하였을 때보다 낮은 침출률을 보였다(Fig. 11).

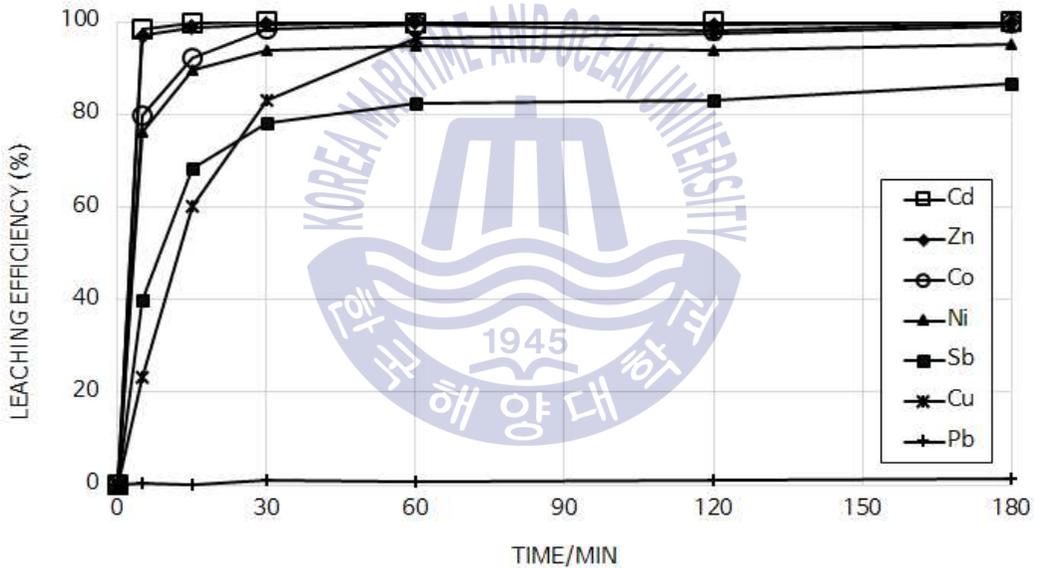


Fig. 10 The leaching efficiencies of metals from Co-Ni cake with time in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 400rpm with 10g/L

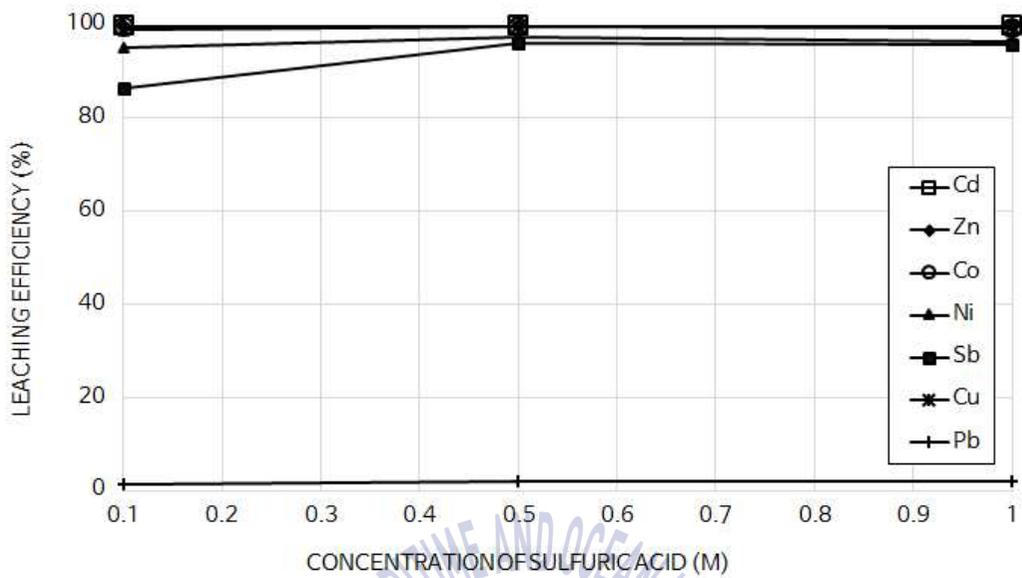
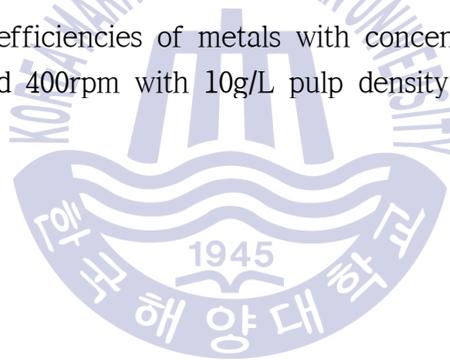


Fig. 11 The leaching efficiencies of metals with concentration of sulfuric acid at 50°C and 400rpm with 10g/L pulp density for 3hours.



2.4.5 광액농도에 따른 유가금속의 침출 거동

Fig. 12는 50°C, 1M 황산, 400rpm, 50g/L의 광액농도 조건에서의 시간에 따른 금속의 침출률을 나타낸 그래프이다. 카드뮴과 아연은 5분내에 빠르게 용해되어 99%이상의 침출률을 보이며 코발트와 니켈은 2시간 후 99%이상 침출되었다. 그러나 구리와 안티몬은 50g/L의 광액농도 조건에서는 3시간 후 각각 91.5%, 90.5% 침출됨을 확인하였다. Fig. 13은 광액농도를 10-50g/L 범위에서 조절하여 각 금속의 침출률을 비교한 것으로 광액농도가 증가함에 따라 구리와 안티몬의 침출률이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

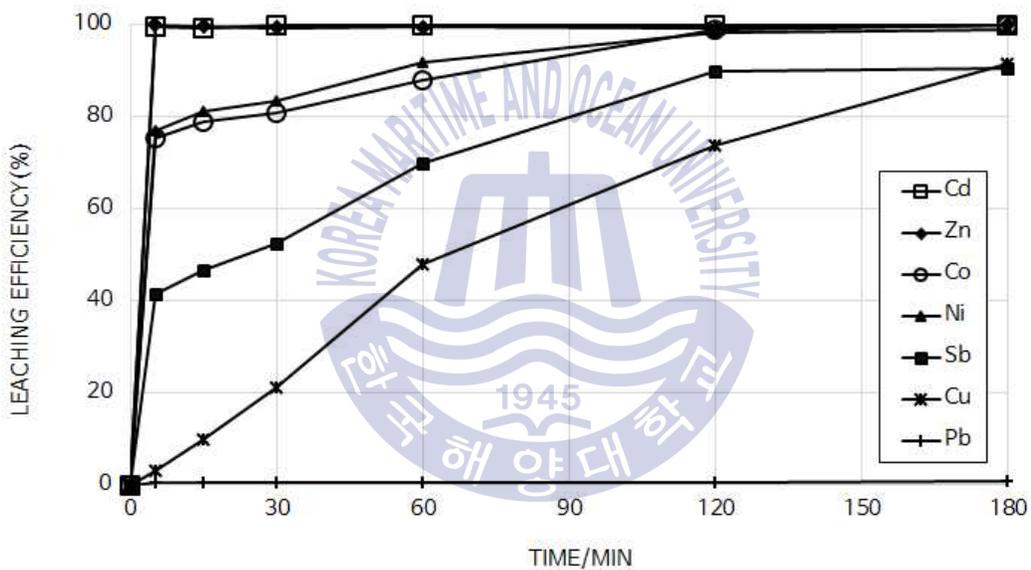


Fig. 12 The leaching efficiencies of metals from purification cake with time at 50°C in 1.0M sulfuric acid and 400rpm with 50g/L pulp density.

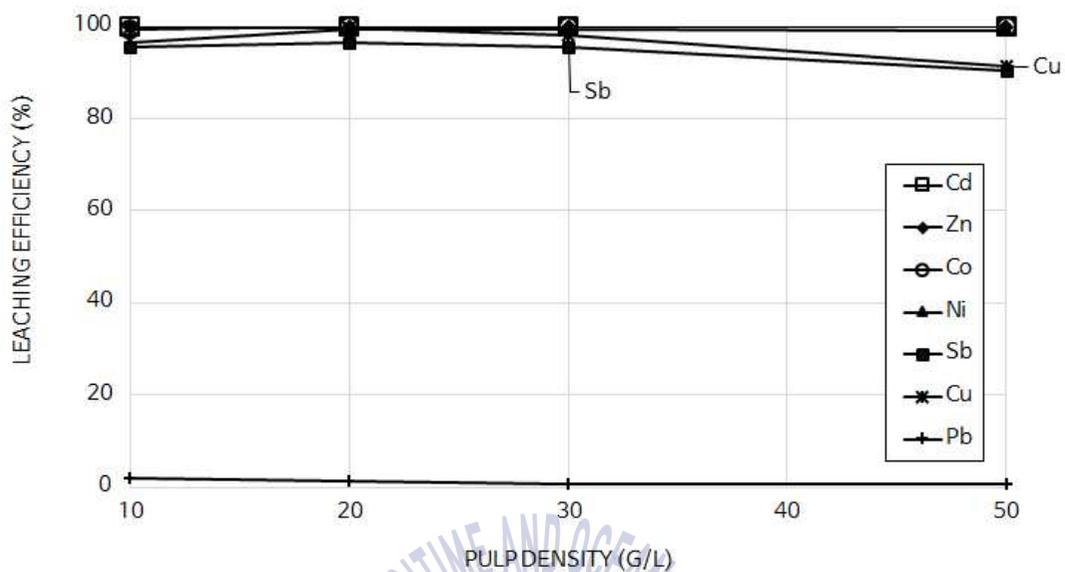
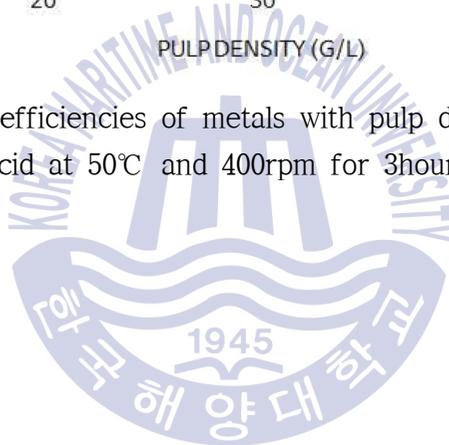


Fig. 13 The leaching efficiencies of metals with pulp density in 1.0M sulfuric acid at 50°C and 400rpm for 3hours.



제 3 장 코발트, 니켈의 제거를 위한 세멘테이션

3.1 실험이론

3.1.1 세멘테이션에서 활성제의 역할

앞서 1.1.3절에서 설명한 바와 같이 정액공정에서 카드뮴과 구리는 세멘테이션에 의해 쉽게 제거되지만 코발트와 니켈은 활성제인 구리와 안티몬의 첨가 없이는 잘 제거되지 않기 때문에 코발트와 니켈의 세멘테이션에서는 활성제의 역할을 이해하는 것이 중요하다.

세멘테이션이란 덜 귀한 금속(less noble metal)과 귀한 금속이온(noble metal ion) 사이의 전기화학적 포텐셜 차이를 구동력(driving force)으로 일어나는 비균질 반응이다. 즉, 석출된 금속은 반응할 때 성장하는 표면에 흡착하고, 반면에 용출 금속은 표면에서 이온화하여 용해하는 것을 말한다(이용조, 1985).

식 (32) - 식 (34)은 아연과 코발트, 니켈의 표준환원전위(standard reduction potential)를 나타낸 것이다(Chang, 2008).



아연과 니켈의 표준환원전위가 코발트의 표준환원전위보다 작기 때문에 이론적으로 코발트와 니켈의 제거는 어렵지 않다. 그러나 실제로 세멘테이션 반응이 진행되는 동안 아연분말의 표면에서는 아연은 산화하고 수소가 환원하는 반응이 발생하여 아연분말 표면의 pH가 증가하게 된다. pH가 증가하면 용액속의 아연이온이 아연분말에 다시 침전하며 코발트의 재용해를 촉진 할 수 있다(Xu et al., 2006). 또한 용액 중 아연 이온이 존재하면 음극에 Co-Zn 합금을 형성하

여 양극인 아연 분말과 전위차가 작아져 코발트 제거를 위한 열역학적 구동력(thermodynamic driving force)이 감소한다(Van der Pas, 1995). 이 때문에 실제로 아연 이온이 약 140-160g/L 가량 존재하는 전해액 중에서 활성제를 첨가하지 않고 코발트와 니켈을 아연 분말만으로 제거하는 것은 매우 어렵다.

Nelson(2000a)은 세멘테이션에서 활성제의 역할로 구리는 용액속에서 침전하여 캐소드 면적을 증가시키고 안티몬은 코발트의 침전을 향상시키는 역할을 한다고 설명하고 있다. 구리만으로 코발트의 침전을 일부 향상시킬 수 있으나 안티몬이 있으면 극대화되며 세멘테이션에서 아연분말위에 침전된 안티몬은 전기이중층의 구조를 변화시켜 표면에 Zn^{2+} 이온의 흡착을 막아 Co^{2+} 가 흡착할 수 있게 하여 코발트가 침전될 수 있게 한다고 설명하고 있다(Fig. 14). Van der Pas(1995) 또한 세멘테이션으로 Co-Zn 합금이 형성될 때 안티몬이 존재하면 Co-Zn 합금의 표면에 안티몬이 침전하여 캐소드로 작용함으로써 코발트와 공침하는 비이상적인 거동을 보인다고 하였다.

Tozawa et al.(1992)는 안티몬은 세멘테이션 단계에서 코발트 혹은 니켈과 Co-Sb 합금, Ni-Sb 합금을 형성함으로써 코발트와 니켈의 제거를 촉진하는 역할을 할 수 있다고 언급하였으며 Xu et al.(2006) 또한 Co-Sb- H_2O 계에서 Co와 Sb는 금속간화합물을 형성하여 코발트의 세멘테이션에서 열역학적 구동력을 증진시킨다고 하였다. 구리는 세멘테이션 초기단계에서 안티몬과 함께 Cu-Sb 합금을 형성하여 코발트를 석출시킬 수 있는 캐소드가 되어 코발트와 공침한다고 알려져 있다(Van der Pas, 1995).

정리하면 세멘테이션에서 구리는 캐소드 역할을 하며 구리와 안티몬이 같이 존재할 때 구리위에 안티몬이 침전함으로써 코발트와 니켈을 제거하는 효과를 극대화 할 수 있다. 또한 구리위에 침전한 안티몬은 코발트, 니켈과 합금을 형성하여 코발트와 니켈을 제거할 수 있다.

안티몬의 역할은 Eh-pH 다이어그램으로 설명할 수 있다. Co- H_2O 계에서의 Eh-pH 다이어그램(Fig. 15)에서 코발트의 환원전위는 점선으로 표현된 수소의 환원전위보다 낮다. 이는 세멘테이션으로 석출된 코발트는 재용해

(re-dissolution) 될 수 있다는 의미이다. 그러나 만약에 안티몬이 첨가된 Co-Sb-H₂O계의 Eh-pH 다이어그램(Fig. 16)에서 볼 수 있듯이 코발트는 CoSb, CoSb₂, CoSb₃ 등의 코발트-안티몬 합금으로 석출될 수 있다. 코발트-니켈 합금을 형성하는 환원전위가 수소의 환원전위보다 높아지기 때문이다. 니켈의 경우에도 마찬가지로 안티몬이 존재하지 않을 때의 니켈의 석출은 pH에 따라 다른 경향을 보이거나 NiSb 형태의 니켈-안티몬 합금으로 석출되는 환원전위가 수소 환원 전위보다 높기 때문에(Fig. 17 - Fig. 18) 안티몬이 존재할 때 더 쉽게 석출되어 용액으로부터 제거 될 수 있다.

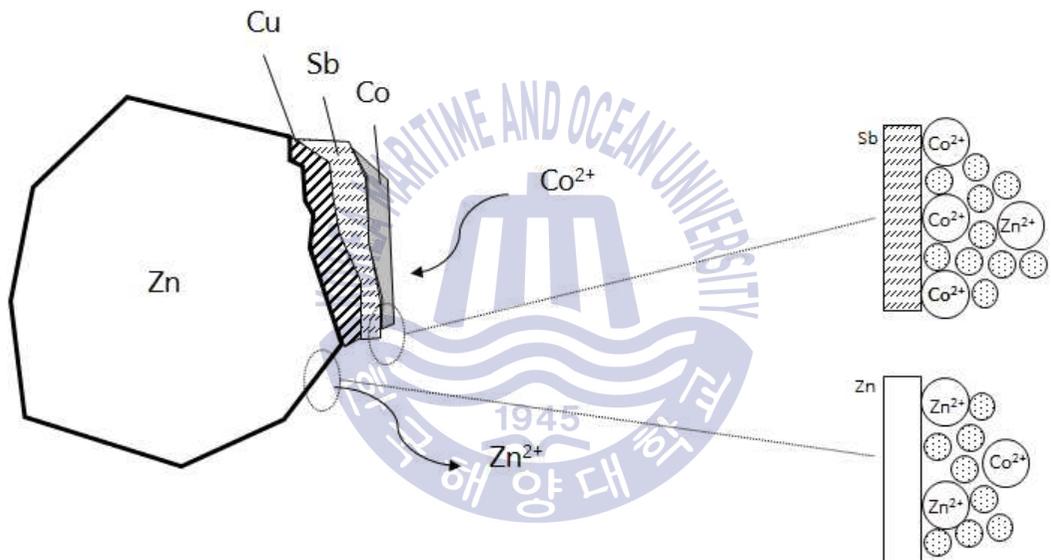


Fig. 14 Schematic diagram of the activation role of antimony in cobalt cementation(Nelson, 2000a).

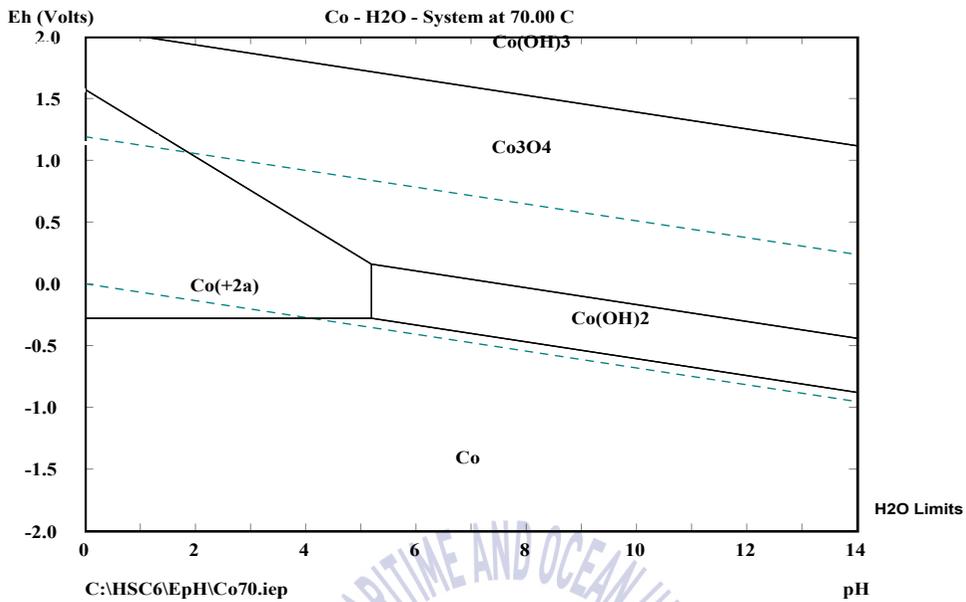


Fig. 15 Eh-pH diagram of Co-H₂O system at 70°C.(HSC Chemistry 6.0)

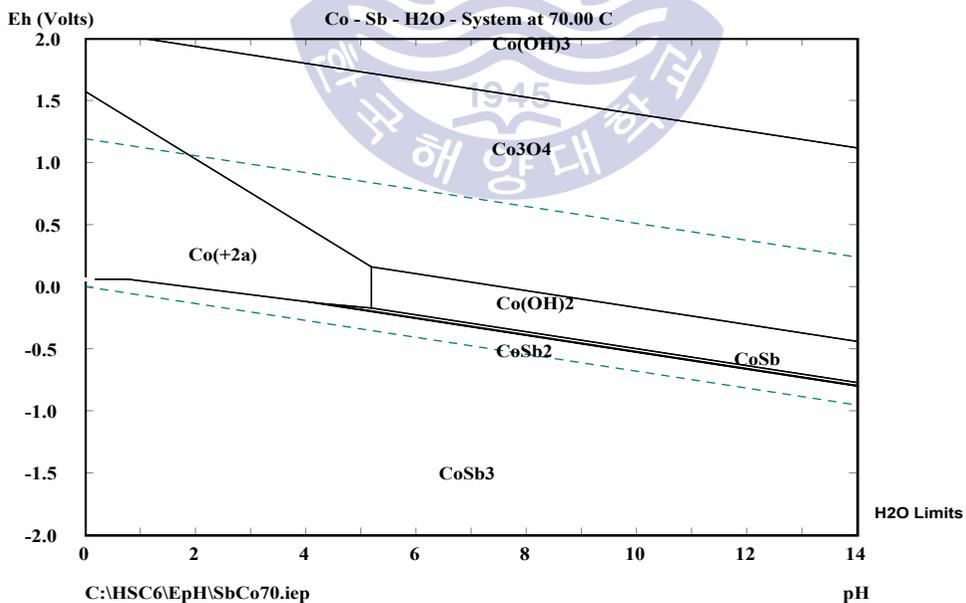


Fig. 16 Eh-pH diagram of Co-Sb-H₂O system at 70°C.(HSC Chemistry 6.0)

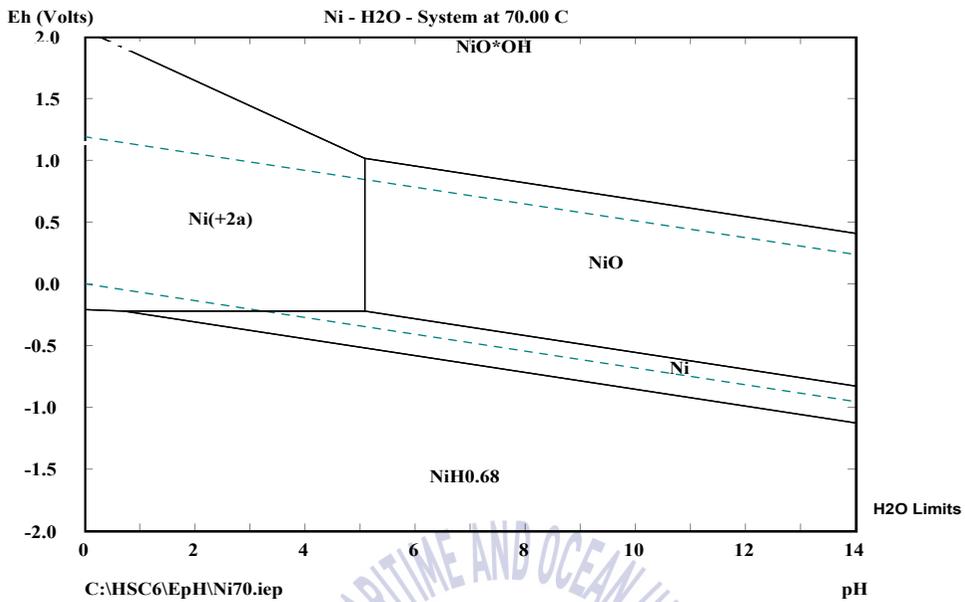


Fig. 17 Eh-pH diagram of Ni-H₂O at 70°C.(HSC Chemistry 6.0)

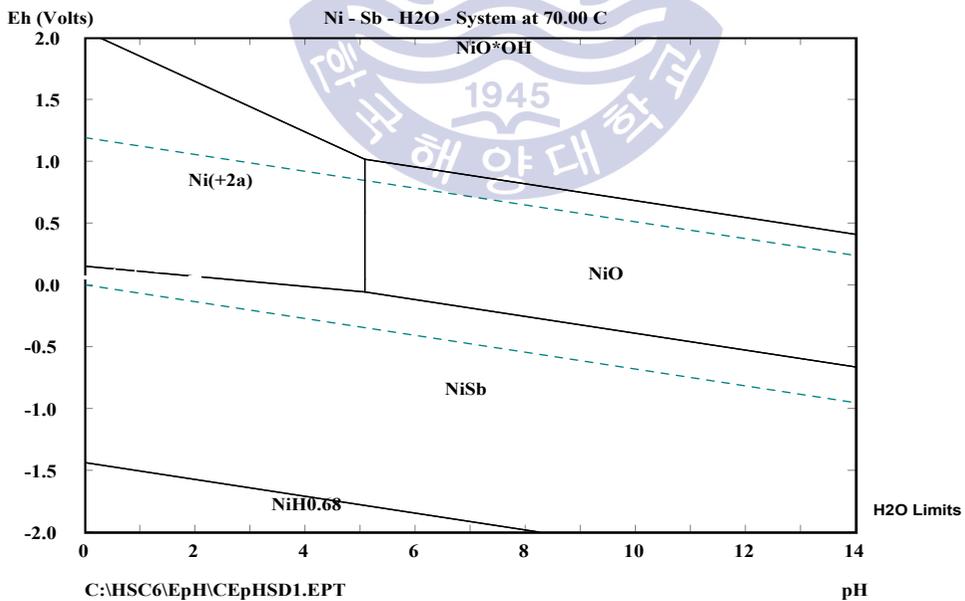


Fig. 18 Eh-pH diagram of Ni-Sb-H₂O system at 70°C.(HSC Chemistry 6.0)

3.1.2 코발트와 니켈의 세멘테이션

세멘테이션을 열역학적으로 해석하기 위해 ΔG 와 ΔG° 를 셀의 전극 전위 E 와 표준 전극 전위 E° 로 나타내면 다음과 같은 식 (35)와 식 (36)과 같다.

$$\Delta G = -nFE \quad (35)$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (36)$$

위의 두 식과 식 (9)인 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$ 을 이용해서 다음과 같이 식 (37), (38)을 유도할 수 있다.

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln K \quad (37)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (38)$$

R : 기체상수, 8.314 J/K · mol

T : 온도, K

F : 패러데이상수, 96485 C/mol

금속 환원의 반쪽 반응은 $Me^{2+} + 2e^- = Me$ 이므로 평형상수 K는 반응물과 생성물의 농도비 $\frac{[Me]}{[Me^{2+}]}$ 를 대입하여 식 (39)와 같으며 금속인 Me의 경우에는 농도 변화가 거의 없기 때문에 식 (40)과 같이 금속 환원의 반쪽반응의 전위를 나타낸다.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me]}{[Me^{2+}]} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{2+}]}{[Me]} \quad (39)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{2+}] \quad (40)$$

세멘테이션의 전체 반응은 식 (41)과 같이 나타내며 이 반응이 발생하는 셀의 전위는 셀 내 반응에서 아연 분말의 산화반응인 양극과 금속이온이 환원되는 음극간의 전위차에 의해 식 (42)와 같이 유도 될 수 있다.



$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} \quad (42)$$

또한 양극과 음극간의 전위차는 반응물과 생성물의 깃스자유에너지 차와 같으므로 식 (43)과 같이 표현할 수 있다(Van der Pas, 1995).

$$\Delta G_{cell} = \Delta G_{Zn^{2+}} - \Delta G_{Me^{2+}} \quad (43)$$

Table 5는 Van der Pas(1995)와 Krause & Sandenbergh(2015)를 참고하여 코발트와 니켈의 세멘테이션 반응에서 표준환원전위(standard potential, E°)와 금속의 환원 반쪽 반응의 전위 즉, 셀 전위(half cell potential, E)를 나타내었으며 이를 이용하여 양극에서 아연 분말이 산화되며 음극에서 금속 불순물이나 수소가 환원될 때의 셀의 전위(cell potential, E_{cell})를 계산한 것이다. 셀의 전위는 양극전위와 음극전위의 차이로 불순물인 금속 이온과 수소가 환원하기 위한 열역학적 구동력(thermodynamic driving force)을 나타낸다. 코발트와 니켈의 세멘테이션에서 초기 전해액 중 구리, 안티몬, 니켈, 코발트의 농도를 각각 60ppm으로 하며 온도는 70°C, pH를 4로 유지하였을 때 불순물이 제거되기 위한 열역학적 구동력은 구리, 안티몬, 수소, 니켈, 코발트 순으로 크다.

Table 5 Electrochemical half cell potential and cell potential with zinc of half cell reaction on cobalt and nickel cementation. Condition : 70°C, [Cu]=[Sb]=[Ni]=[Co]=60ppm, pH=4

Electrochemical reaction	E° (V)	E (V)	E_{cell} (V)
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0.340	0.234	0.998
$Sb^{3+} + 3e^- = Sb$	0.152	0.125	0.838
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0	-0.136	0.625
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250	-0.332	0.409
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277	-0.381	0.382
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.760	-0.760	-

3.1.3 선행연구

코발트와 니켈의 세멘테이션에 대한 연구는 보통 코발트의 제거에 초점을 맞추고 있는 것이 대부분이다.

Tozawa et al. (1992)는 구리, 안티몬, 비소를 활성제로 사용하였으며 그 조합을 비소, 안티몬, 구리-비소, 구리-안티몬 총 네 가지로 하여 코발트 세멘테이션 메커니즘을 비교하였다. 먼저 활성제로 안티몬과 비소를 각각 첨가한 실험 결과 비소는 코발트 제거율에 영향을 끼치지 않았으며 안티몬은 코발트 제거율 향상에 기여함을 확인하였다. 또한 구리-비소, 구리-안티몬 두 조합 모두 안티몬과 비소만을 각각 사용하였을 때보다 코발트 제거율이 증가함을 확인하였으며 구리-안티몬 조합보다 구리-비소 조합을 사용하였을 때 반응속도가 더 크다고 하였다. X-Ray 이미지 분석 결과 구리-비소 조합을 사용하였을 때 코발트는 CoAs 형태로 침전하며 구리-안티몬 조합을 사용하였을 때는 활성제로 사용한 산화안티몬의 낮은 용해도 때문에 X-ray 이미지로 CoSb 형태가 확인되지는 않았으나 코발트가 Cu-Sb 침전물 부근에 있는 것으로 보아 CoSb로 침전될 수 있음을 예상하였다.

Krause and Sandenbergh(2015)는 정액공정 플랜트에서 공급받은 전해액으로 코발트 세멘테이션 공정의 열역학적 분석 및 동역학적 분석을 수행하였다. 활성제로는 구리와 비소를 사용하였으며 비소가 존재할 때 코발트는 CoAs 형태로 침전하여 코발트 세멘테이션이 촉진되는 것을 확인하였다. 그러나 비소는 안티몬보다 더 큰 독성을 가지고 있기 때문에 실제 공정에는 사용하기가 어려워(Boyanov et al., 2004) 대부분의 선행연구는 구리와 안티몬을 활성제로 사용하고 있다.

Van der Pas(1995)은 구리와 안티몬을 활성제로 사용하여 코발트 세멘테이션에서 구리와 안티몬의 역할을 설명하였다. 캐나다 브리티시 콜롬비아 주의 Cominco Ltd.에서 생산된 아연을 155g/L 함유한 전해액에 코발트 30ppm, 구리 30ppm, 안티몬 1.5ppm을 첨가하여 정액공정에 투입되는 모사액을 제조하였으며 실험은 교반속도 830rpm, 온도 $73\pm 1^{\circ}\text{C}$, pH 4에서 2시간동안 진행하였다.

실험결과 구리와 안티몬을 첨가하지 않으면 코발트 제거율은 10% 미만이며 첨가할 경우에는 코발트 제거율이 약 87%로 증가함을 확인하였으며 구리와 안티몬은 세멘테이션의 초기 단계에서 먼저 침전하여 코발트가 침전하기 쉬운 기질(substrate)를 형성하며 구리와 안티몬이 모두 제거된 후에 코발트 제거가 촉진된다는 것을 확인하였다.

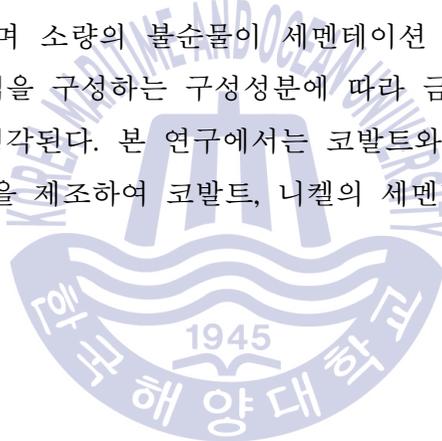
Nelson et al.(2000b)는 코발트 뿐 아니라 카드뮴이온(Cd^{2+}), 염화이온(Cl^-) 등의 다른 이온들이 전해액 내에 존재할 때 영향과 안티몬을 대신하여 다른 금속이 사용될 수 있는지를 조사하였다. 아연 150g/L, 코발트 30ppm가 함유된 모사액을 제조하고 구리 30ppm, 안티몬 2ppm을 첨가하여 교반속도 1000rpm, 온도 $95 \pm 0.5^\circ C$, pH 4에서 약 2시간동안 실험을 한 결과 적은 양의 Cd^{2+} , Cl^- 가 전해액 내에 존재하면 존재하지 않을 때 보다 코발트 제거율이 더 높으며 2ppm의 안티몬을 대신하여 30ppm의 주석이 사용될 수 있는 것을 확인 하였다.

Dreher et al.(2001)은 모사액 및 실제 정액공정 플랜트에서 공급받은 전해액 두 가지에서 여러 가지 조합의 금속을 활성제로 첨가하여 코발트 농도를 0.1ppm이하까지 제거하였다. 아연 145g/L, 코발트 30ppm으로 모사액을 제조하고 교반속도 1000rpm, 온도 $85^\circ C$, pH 4에서 2시간동안 실험하였을 때 활성제로 구리/카드뮴/납/안티몬, 구리/카드뮴/안티몬, 구리/카드뮴/주석 조합을 사용하는 조건에서 코발트를 기준 농도 이하까지 제거할 수 있었으며 정액공정 플랜트에서 공급받은 전해액에서 코발트를 제거하는 경우에는 구리, 카드뮴, 납, 안티몬을 모두 활성제로 넣어주어야만 코발트를 기준농도 이하까지 제거할 수 있음을 확인하였다. 이 때 넣어준 금속의 농도는 구리 15ppm, 카드뮴 10ppm, 안티몬 2ppm, 주석 30ppm으로 제조된 공정 모사액에 비해 실제 정액공정 전해액에 존재하는 소량의 불순물이 코발트 제거에 영향을 끼칠 수 있다는 것을 나타내었다.

Boyanov et al.(2004)는 아연이 145-169g/L, 구리 0.117-0.600ppm, 카드뮴 4-24ppm, 코발트 2.6-10ppm, 니켈 0.60-1.4ppm이 함유된 정액공정 전해액으로부터 코발트와 니켈의 제거를 연구하였으며 $80^\circ C$ 에서 75분 이후 코발트와 니켈이 모두 석출되었고 75분 이후 코발트가 재용해 되었다. 또한 첨가한 구리 농

도가 150-200ppm, 안티몬의 농도는 코발트 농도의 약 0.5배, 2배이며 ($G_{Sb}:G_{Co}=0.5:1$ 혹은 $2:1$) 화학양론적으로 계산한 양의 약 1500%의 아연분말을 투입하였을 때 코발트, 니켈 제거에 최적 조건임을 확인하였다.

위와 같이 대부분의 선행연구는 아연 정광의 침출액에서 코발트나 니켈을 제거하기 위한 연구로 전해액 내 아연의 농도가 높으며 코발트, 니켈의 농도는 비교적 낮다. 특히 실제 정액공정 전해액으로 실험한 경우에는 코발트와 니켈의 농도가 10ppm이하로 낮으며 모사액의 경우에는 보통 30ppm의 코발트를 용액에 녹여 실험하였다. 그러나 본 연구에서 사용된 코발트-니켈 케이크의 경우에는 침출 후 전해액 내의 아연 농도는 비교적 낮으며(약 3g/L) 코발트(120ppm), 니켈(60ppm)의 농도는 높다. 이와 같이 실제 정액공정 전해액은 서로 다른 구성성분을 가지며 소량의 불순물이 세멘테이션 결과에 큰 영향을 끼칠 수 있기 때문에 침출액을 구성하는 구성성분에 따라 금속 불순물의 전기 석출 거동이 다를 것으로 생각된다. 본 연구에서는 코발트와 니켈, 활성제로 구리와 안티몬을 첨가한 용액을 제조하여 코발트, 니켈의 세멘테이션 거동을 알아보았다.



3.2 실험 및 분석방법

본 연구에서 정액공정 전해액의 모사액을 만들기 위해 사용된 시약은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, JUNSEI CHEMICAL Co., Ltd), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (YAKURI PURE CHEMICALS Co., Ltd. $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (타르타르산칼륨안티몬; $\geq 99\%$, ALDRICH), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98%, SHINYO PURE CHEMICALS Co., Ltd.)이며 세멘테이션 실험에 사용된 아연분말은 크기 $-45 \mu\text{m}$ 이며 $\geq 85\%$ 순도의 시약(Junsei Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다.

Fig. 19은 세멘테이션 실험에 사용된 실험기기의 모식도이다. 이중자켓반응조(water jacketed reactor)를 설치하고 온도 유지를 위해 순환향온수조(water circulator)를 사용하였다. 반응조의 상부에는 증발을 막기 위한 응축기, 용액 시료를 시간대별로 채취하기 위한 실린지, 온도계와 pH미터를 설치하였다. 용액 내 금속이 세멘테이션 반응으로 침전되지 않고 산화되어 산화물로 침전하는 것을 막기 위해 질소를 주입하고 pH 조절은 0.5M 황산으로 하였다.

실험방법은 정액공정 전해액의 모사액 300mL를 자켓반응조에 투입하여 온도가 70°C 로 유지되면 아연 분말 3g을 투입한다. pH 6이상에서는 아연이 수산화물로 침전할 수 있으므로 pH 6 이상이 되지 않도록 0.5M 황산을 이용하여 pH를 조절한다. 실험조건은 Table. 6과 같다. 샘플링 한 용액은 2% 질산으로 희석한 후 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer; Optima 8300, Perkin elmer)로 농도를 분석하고 금속의 제거율을 계산하였다. 금속의 제거율은 세멘테이션 반응으로 제거된 용액 내 금속 농도(concentration of metal in solution, $[M]_{total}$)를 제조된 용액의 초기 금속 농도(initial concentration of metal in solution, $[M]_{initial}$)로 나눈 값으로 나타내며(식 44) 아연의 용해율은 용해된 아연의 농도(concentration of zinc in solution, $[Zn]_{total}$)를 투입한 아연의 농도(initial concentration of zinc in solution, $[Zn]_{initial}$)로 나눈 값의 백분율로 나타낸다(식 45).

$$\text{Removalrate} = \frac{[M]_{total}}{[M]_{initial}} \quad (44)$$

$$\text{Dissolution efficiency} = \frac{[\text{Zn}]_{\text{total}}}{[\text{Zn}]_{\text{initial}}} \times 100(\%) \quad (45)$$

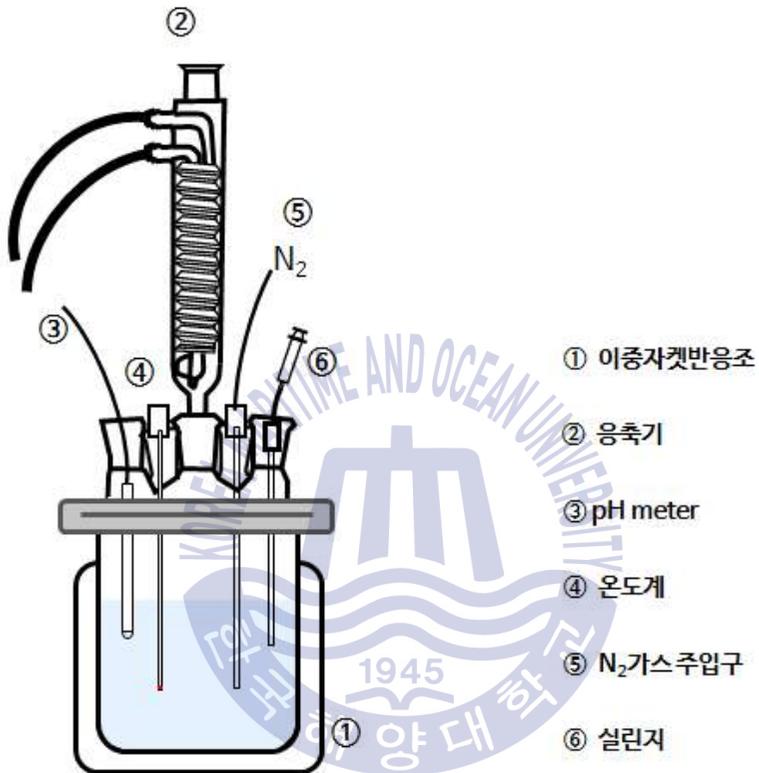


Fig. 19 Schematic diagram of cementation experiments.

Table 6 Parameter and range of parameter in cementation experiments

Parameter		Range of Parameter
Initial concentration of metals (ppm)	Co	60
	Ni	60
	Cu	30 - 480
	Sb	30 - 480
Zinc powder (g/300mL)		3
Temperature (°C)		70±1
Time (hours)		2



3.3 실험 결과 및 고찰

3.3.1 코발트와 니켈을 함유한 침출 모사액의 세멘테이션

코발트와 니켈이 모두 함유된 전해액, 코발트만 함유된 전해액, 니켈만 함유된 전해액에 대해 세멘테이션 방법을 이용하여 침출 모사액 중 코발트와 니켈을 제거하였다. Fig. 20은 모사액 중 코발트와 니켈이 모두 함유된 경우의 제거율을 나타낸 것이다. 활성제로 첨가한 구리와 안티몬은 5분만에 90%정도 제거되었으며 코발트와 니켈은 약 30%정도 제거되었다. 15분 이후 구리와 안티몬은 완전히 제거되었으며 이후 코발트와 니켈의 제거율은 증가하여 2시간 후 코발트는 약 70%, 니켈은 약 78%가 제거됨을 확인하였다.

Van der Pas(1995)는 구리와 안티몬이 먼저 아연 분말의 표면에 석출되고 이는 Zn-Cu, Zn-Sb 등 아연과 합금을 만들어 아연 분말의 분극을 적게 하여 코발트를 치환 석출되기 쉬운 상태로 만든다고 설명하고 있다. 실제로 아연 분말을 투입하면 아연이 산화되면서 수소를 환원시키는 반응이 발생한다. 이 때 발생한 수소는 전자의 흐름을 방해하여 아연의 분극 현상이 발생하는데 안티몬과 구리가 존재할 경우 Fig. 20과 같이 세멘테이션 초기단계에서 먼저 침전하여 아연분말에 코팅됨으로써 수소 발생을 감소시킬 수 있으며 Nelson(2000a)이 주장한 바와 같이 용해된 아연 이온이 용액 중 코발트와 니켈 이온의 흡착을 방해하는 것을 막아 코발트와 니켈의 제거를 증가시키는데 기여하는 것으로 판단된다.

Fig. 21은 용액 중 코발트와 니켈이 존재하며 활성제로 구리와 안티몬을 첨가한 조건에서 세멘테이션 시간에 따라 용해된 아연의 농도를 나타낸 것으로 실험 5분 만에 용액중의 아연 농도가 300ppm으로 급격히 증가하는 것을 확인하였다. Tozawa et al. (1992)는 용액 중에 아연 농도가 증가할수록 코발트의 제거율은 감소한다고 하였으며 Van der Pas(1995) 또한 용액 중에 아연이 1g/L만 존재하여도 코발트의 석출 제거율이 급격히 감소한다고 보고하였다. 이 때문에 용액 중 아연의 농도 증가로 인해 코발트의 제거 속도 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

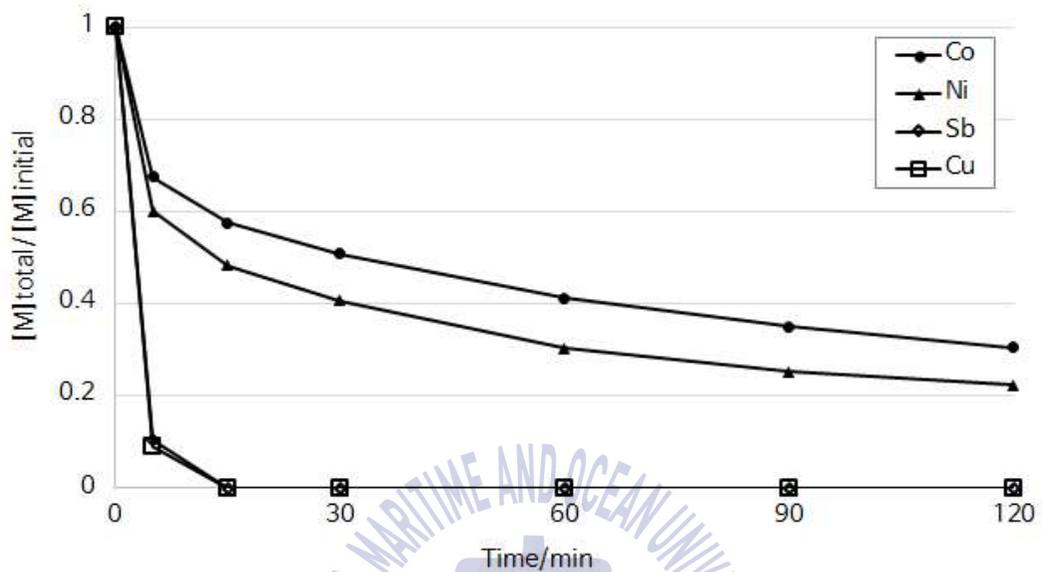


Fig. 20 Cobalt and nickel removal rate in the presence of copper and antimony as additives on cementation by zinc. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.

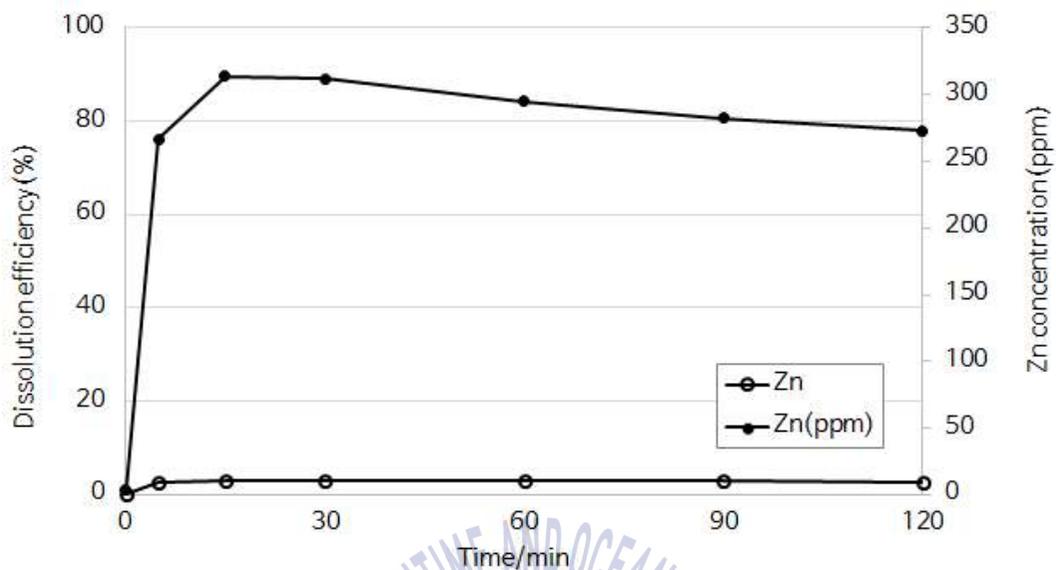
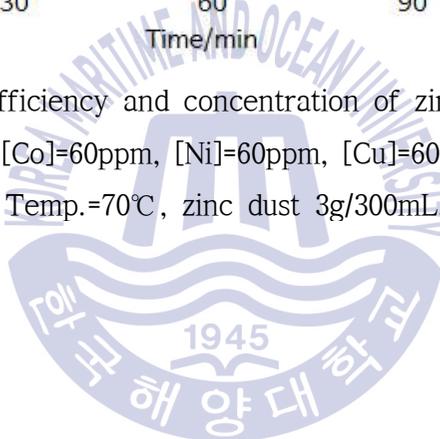


Fig. 21 Dissolution efficiency and concentration of zinc on cementation by zinc. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.



3.3.2 코발트와 니켈이 각각 함유된 침출 모사액의 세멘테이션

Fig. 22와 Fig. 23은 각각 코발트만이 존재하는 침출 모사액과 니켈만 존재하는 침출 모사액에 대한 세멘테이션 결과를 나타낸 것이다. 두 금속이 모두 존재할 때의 모사액에서 코발트는 70%, 니켈은 78%가 제거되었던 결과(Fig. 18)와는 달리 코발트만 단독으로 존재하는 모사액의 세멘테이션 결과에서 코발트의 제거율은 증가하여 85%까지 제거되었으며(Fig. 22) 니켈만 존재하는 모사액에서의 니켈 제거율은 약 78% 정도를 보였다(Fig. 23). 코발트의 제거는 전해액 중 코발트 외에 다른 불순물이 존재할 때 더 어렵다는 Van der Pas(1995)의 실험 결과에 따라 본 실험에서 또한 코발트와 니켈이 존재하는 모사액에서의 코발트 제거율보다 코발트만 존재하는 모사액에서 코발트의 제거율이 더 크게 나타나는 것으로 판단된다.

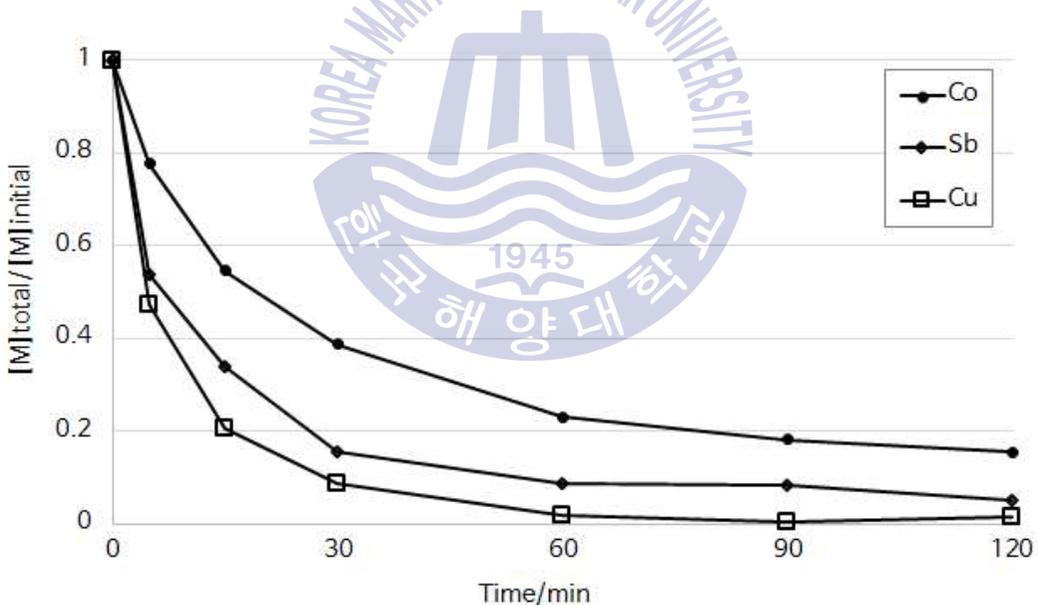


Fig. 22 Cobalt removal rate without nickel in synthetic electrolyte on cementation by zinc. Initial condition : [Co]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.

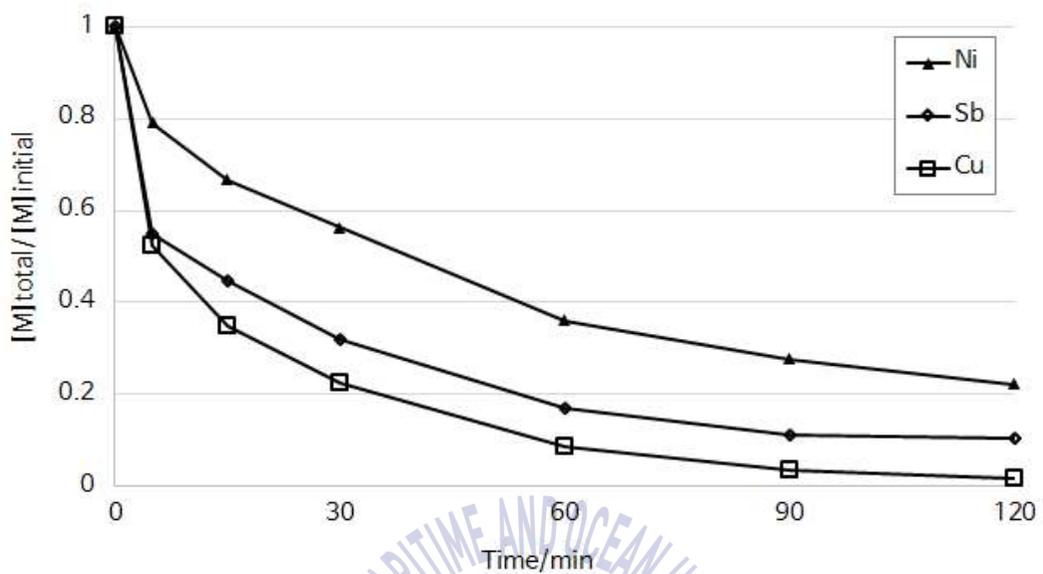
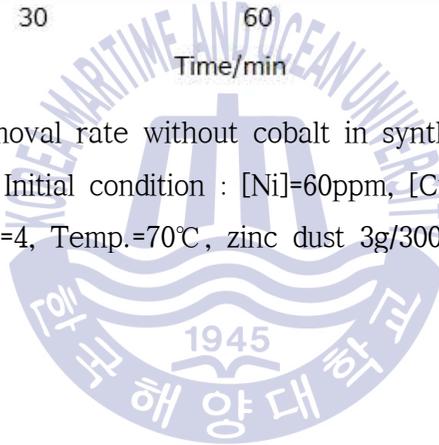


Fig. 23 Nickel removal rate without cobalt in synthetic electrolyte on cementation by zinc. Initial condition : [Ni]=60ppm, [Cu]=60ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.



3.3.3 구리 농도에 따른 코발트, 니켈 세멘테이션

이용조(1985)는 세멘테이션에서 황산아연 전해액 중 구리이온이 존재하면 아연과 구리가 Cu-Zn 합금이 되어 국부전지를 형성해 코발트의 제거 효율을 촉진시킨다고 하였다.

본 연구에서는 활성제로 투입하는 구리의 농도를 30ppm에서 480ppm까지 조절하여 구리의 농도 변화에 따른 코발트와 니켈의 제거율을 알아보았다. Fig. 24는 구리 농도 증가에 따른 코발트의 제거율을 나타낸 것이며 Fig. 25는 구리 농도 증가에 따른 니켈의 제거율을 나타낸 것이다. 코발트는 구리 농도 증가에 따른 변화가 거의 미미하며 약 70%정도 제거된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 니켈은 구리농도가 증가함에 따라 제거율이 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 30ppm의 구리를 첨가하였을 때는 니켈이 약 84%가 제거되었으나 480ppm의 구리를 첨가하였을 때는 니켈이 92% 정도 제거되었다.

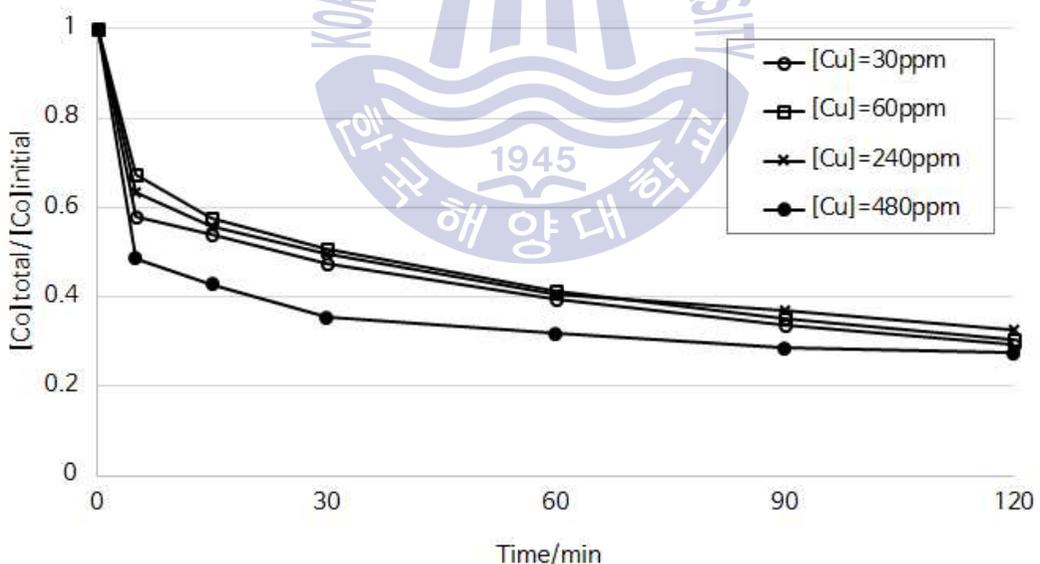


Fig. 24 The effect of initial concentration of copper in synthetic electrolyte on removal cobalt. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=30-480ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust 3g/300mL.

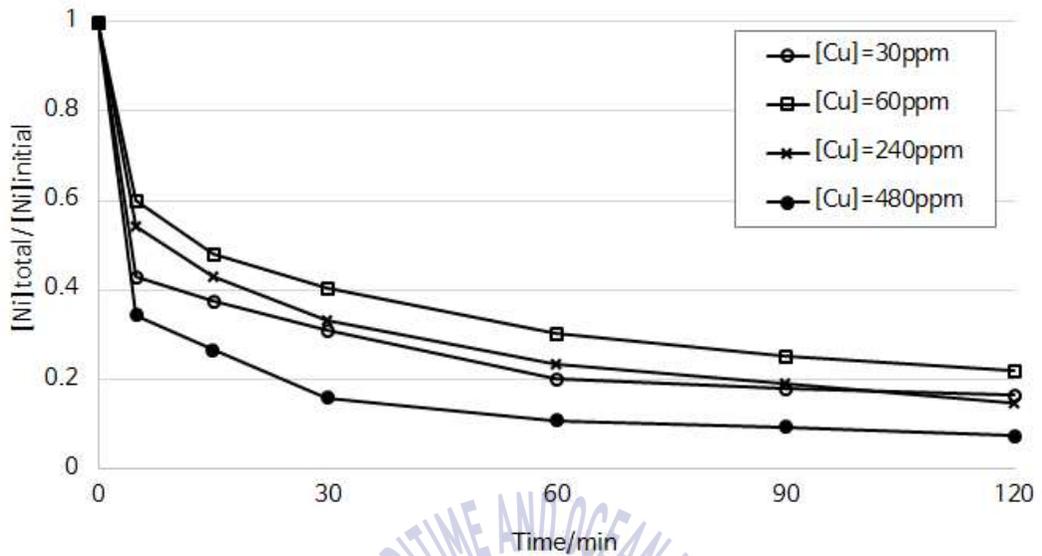
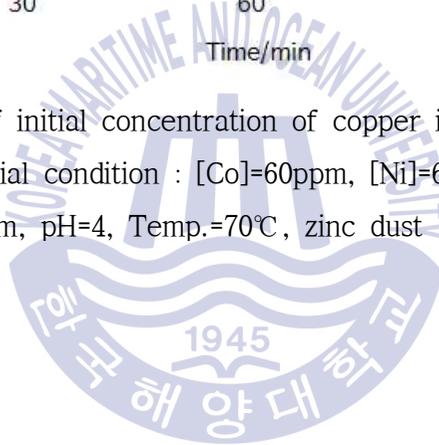


Fig. 25 The effect of initial concentration of copper in synthetic electrolyte on removal nickel. Initial condition : [Co]=60ppm, [Ni]=60ppm, [Cu]=30-480ppm, [Sb]=60ppm, pH=4, Temp.=70°C, zinc dust = 3g/300mL.



3.3.4 안티몬 농도에 따른 코발트, 니켈 세멘테이션

세멘테이션에서 황산아연 전해액 중 안티몬이온이 존재하면 코발트와 니켈은 수소환원 전위보다 높은 전위에서 Co-Sb 혹은 Ni-Sb 합금이 되어 안티몬 이온이 존재하지 않을 때 보다 쉽게 코발트와 니켈을 제거할 수 있다. 본 연구에서는 활성제로 투입하는 안티몬의 농도를 30ppm에서 480ppm까지 조절하여 안티몬의 농도 변화에 따른 코발트와 니켈의 제거율을 알아보았다. Fig. 26은 안티몬 농도 변화에 따른 코발트의 제거율을 나타낸 것이며 Fig. 27은 안티몬 농도 변화에 따른 니켈의 제거율을 나타낸 것이다. 안티몬의 농도 증가에 따라 코발트와 니켈 모두 제거율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 30ppm의 안티몬을 첨가하였을 때 코발트의 제거율은 약 72%였으며 니켈의 제거율은 83%였다. 안티몬 농도가 480ppm으로 증가하면 코발트는 약 80%, 니켈은 약 90%가 제거됨을 확인하였다.

Van der Pas(1995)는 구리를 기질로 사용하였을 때보다 안티몬을 기질로 사용하였을 때 제거된 코발트의 농도는 10배가량 높다고 언급하였으며 본 연구에서 또한 구리 농도를 증가시켰을 때 코발트의 제거율의 변화가 미미했던 것에 비해 안티몬 농도를 증가시키면 코발트의 제거율이 증가함을 확인할 수 있었다.

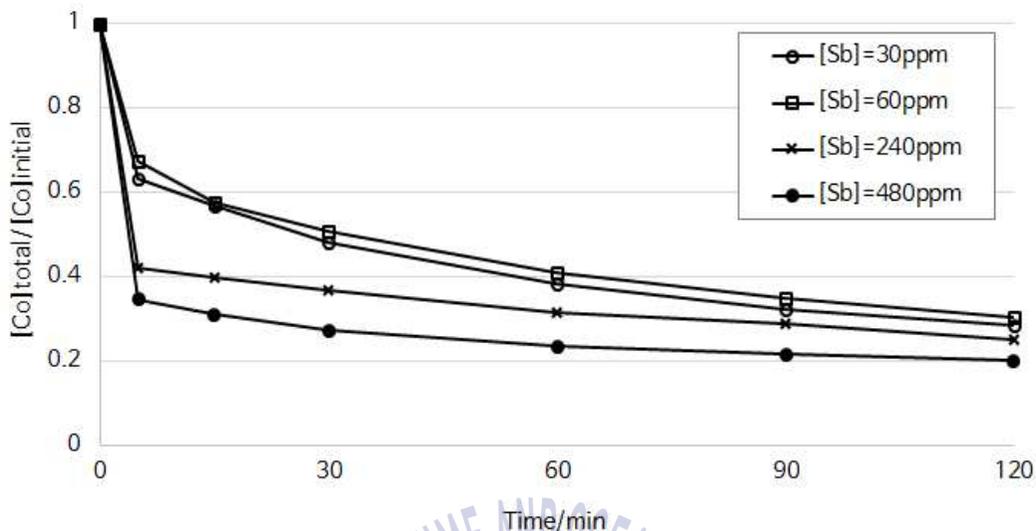


Fig. 26 The effect of initial concentration of antimony in synthetic electrolyte on removal cobalt. Initial condition : [Co] = 60ppm, [Ni] = 60ppm, [Cu] = 60ppm, [Sb] = 30-480ppm, pH = 4, Temp. = 70°C, zinc dust = 3g/300mL.

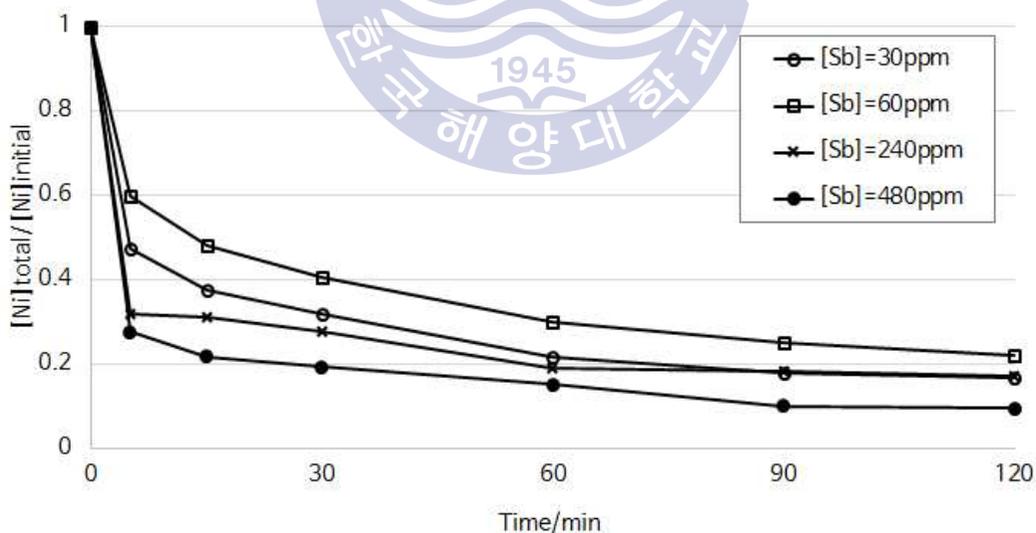


Fig. 27 The effect of initial concentration of antimony in synthetic electrolyte on removal nickel. Initial condition : [Co] = 60ppm, [Ni] = 60ppm, [Cu] = 60ppm, [Sb] = 30-480ppm, pH = 4, Temp. = 70°C, zinc dust = 3g/300mL.

제 4 장 결론

본 연구는 아연의 생산 공정에서 발생하는 부산물인 코발트-니켈 케이크로부터 함유된 유가금속을 회수를 위한 황산침출 및 세멘테이션을 이용한 분리정제에 대해 연구하였다.

1. 본 연구에서 사용된 코발트-니켈 케이크는 아연 생산 공정에서 발생한 것으로 아연 분말을 이용한 세멘테이션으로 제거된 카드뮴, 구리, 니켈, 아연, 코발트, 납과 반응 하지 않은 아연 등을 함유하고 있다.
2. 코발트-니켈 케이크의 황산침출 결과 카드뮴, 아연, 코발트는 모든 조건에서 3시간 후 99%이상이 침출되었으나 니켈, 구리, 안티몬, 납은 조건에 따라 다른 침출 거동을 보였다. 교반속도, 온도, 침출제 농도, 광액농도에 따른 유가 금속의 황산침출 결과는 다음과 같다.
 - 1) 교반속도 200-800rpm, 온도 50℃, 1M 황산, 광액농도 10g/L 조건에서 3시간 후 구리와 안티몬을 제외한 다른 금속은 교반속도에 의한 침출률 변화는 미미하였으며 구리와 안티몬의 침출률은 교반속도가 200rpm에서 400rpm으로 증가하였을 때 증가하며 그 이상에서는 변화가 미미하였다. 납은 모든 조건에서 약 2%가량 침출되었다.
 - 2) 교반속도 400rpm, 온도 30-90℃, 1M 황산, 광액농도 10g/L 조건에서 1시간 후 니켈의 침출률은 온도 증가에 따라 증가하였으며 안티몬과 구리는 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그러나 침출 시간을 3시간으로 할 경우에는 납은 2%에서 약 4% 정도로 침출률이 증가하며 그 외 금속은 온도에 따른 금속의 침출률 변화가 미미하였다.

- 3) 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 황산농도 0.1-1.0M, 광액농도 10g/L 조건에서 침출시간 3시간 후 코발트-니켈 케이크 중 안티몬의 침출률은 황산농도에 따라 증가하는 경향을 보였으며 그 외의 금속들은 황산농도에 따른 침출률 변화가 미미하였다.
 - 4) 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 황산농도 0.1-1.0M, 광액농도 10-50g/L 조건에서 3시간 후 코발트-니켈 케이크 중 구리와 안티몬의 침출률은 광액농도의 증가에 따라 감소하였다.
 - 5) 코발트-니켈 케이크로부터 모든 금속을 용출시키기 위한 최적 조건은 교반속도 400rpm, 온도 50℃, 1M 황산, 광액농도 10g/L 조건이며 1시간 후 카드뮴, 아연, 코발트, 구리의 침출률은 99% 이상, 니켈과 안티몬의 침출률은 각각 97%, 95%, 남은 약 2% 정도였다.
3. 침출액 중 코발트, 니켈의 분리정제를 위해 코발트, 니켈이 함유된 모사액을 제조한 후 활성제로 구리와 안티몬을 첨가하여 세멘테이션 실험을 진행 하였을 때 그 결과는 다음과 같다.
- 1) 온도 70℃에서 코발트와 니켈이 각각 60ppm 함유된 모사액 300mL에 활성제로 안티몬과 구리가 각각 60ppm 첨가되었을 때 3g의 아연말을 첨가하여 세멘테이션을 진행한 결과 15분 이후 구리와 안티몬은 모두 제거되었으며 코발트와 니켈의 제거율은 증가하여 2시간 후 코발트는 약 70%, 니켈은 약 78% 가량 제거되었다.
 - 2) 활성제로 첨가하는 구리의 농도를 30ppm에서 480ppm으로 증가시켰을 때 코발트의 제거율 변화는 미미하였으며 니켈은 구리 농도 30ppm일 때 84%, 480ppm의 구리를 첨가하면 약 92%가 제거됨을 확인하였다.
 - 3) 활성제로 첨가하는 안티몬의 농도가 30ppm일 경우에는 코발트와 니켈의 제거율이 각각 72%, 83%였으나 480ppm으로 증가시켰을 때 코발트의 제거율은 80%, 니켈의 제거율은 90%까지 증가하였다.

참고문헌

한국자원정보서비스, 2015. *아연광종정보* [Online] (Updated 2015) Available at: <http://k-mfa.kr/> [Accessed 04 April 2017].

안재우, 안종관, 박경호, 2000. 염산용액중에서 망간분말에 의한 구리, 니켈 및 코발트 이온의 세멘테이션에 관한 연구. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 9(3), pp.3-12.

염희택, 김수식, 2002. *일반금속제련*. 문운당.

이용조, 1985. 아연에 의한 코발트의 세멘레이션에 관한 연구, 고려대학교.

이용조, 1999. *습식제련공학*. 문운당.

Atkins, P. and Paula, J.D., 2002. *Atkins' Physical Chemistry*. 7th Ed. Oxford University Press Inc.: NewYork.

Altundoğan, H.S. et al., 1998. Heavy Metal Pollution Potential of Zinc Leach Residues Discarded in Çinkur Plant. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 22, pp.167-177.

Ashtari, P. and Pourghahramani, P., 2015. Selective mechanochemical alkaline leaching of zinc from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 156, pp. 165-172.

Bard, A.J., Parsons, R and Jordan, J., 1985. *Standard potentials in aqueous solution*. 1st Ed. Marcel Dekker Inc.: NewYork.

Boyanov, B.S., Konareva, V.V. and Kolev, N.K., 2004. Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*, 73, pp.163-168.

Dreher, T.M., Nelson, A., Demopoulos, G.P. and Filippou, D., 2001. The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy*, 60, pp.105-116.

Fogler, H.S., 1998. *화학반응공학 4판*. Translated from Elements of Chemical Reaction Engineering 3rd Edition by 박인수 등. (주)피어슨에듀케이션코리아

Fattahi, A., Rashchi, F. and Abkhoshk, E., 2016. Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 161, pp.185-192.

Jha, M.K., Kumar, V. and Singh, R.J., 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33, pp.1-22.

Krause, B. and Sandenbergh, R.F., 2015. Optimization of cobalt removal from an aqueous sulfate zinc leach solution for zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, 155, pp.132-140.

Levenspiel, O., 1998. *화학반응공학*. Translated from Chemical Reaction Engineering by 김상환. 사이텍미디어.

Nelson, A., Wang, W., Demopoulos, G.P. and Houlachi, G., 2000a. The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation : A critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 20, pp.325-356.

Nelson, A., Demopoulos, G.P. and Houlachi, G., 2000b. The effect of solution constituents and novle activations on cobalt cementation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(2), pp.175-186.

Chang, R., 2008. *일반화학 제 5판*. Translated from Chemistry by 일반화학교재연구회. 자유아카데미.

Safarzadeh, M.S., Moradkhani, D. and Ashtari, P., 2009. Recovery of zinc

from Cd-Ni zinc plant residues. *Hydrometallurgy*, 97, pp.67-72.

Safarzadeh, M.S. and Moradkhani, D., 2010. The effect of heat treatment on selective separation of nickel from Cd-Ni zinc plant residues. *Separation and Purification Technology*, 73, pp.339-341.

Safazadeh, M.S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M.O. and Colshan, N.H., 2008. Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Separation and Purification Technology*, 58, pp.367-376.

Stanojević, D., Nikolić, B. and Todorović, M., 2000. Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium. *Hydrometallurgy*, 54, pp.151-160.

Tozawa, K., Nishimura, T., Akahori, M. and Malaga, M.A., 1992. Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy*, 30, pp.445-461.

Turan, M.D. and Altundoğan, H.S. and Tümen, F., 2004. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 75, pp.169-176.

Van der Pas, V., 1995. *A fundamental study of cobalt cementation with zinc dust in the presence of copper and antimony additives*. M.Sc. Netherlands: Delft University of Technology.

Xu, R., Ma, K. and Guo, Z., 2006. Activation mechanism of Sb_2O_3 during removal of cobalt from zinc sulphate solution. *Hydrometallurgy*, 82, pp.150-153.

Yang, D. et al., 2006. Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*, 81, pp.62-66.