



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

코발트가 함유된 세멘테이션 침전물로부터
미반응 아연 회수를 위한 자력선별

Magnetic separation for recovery of unreacted Zn
from cementation precipitate containing Co



지도교수 유 경 근

2018년 8월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

최 상 현

본 논문을 최상현의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 장 원 일 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 정 우 근 (인)



한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
초록	vii
Abstract	ix

제 1 장 서론

1.1 연구배경	1
1.1.1 세멘테이션 침전물	1
1.1.2 침전물의 처리방법	4
1.2 연구목적	6

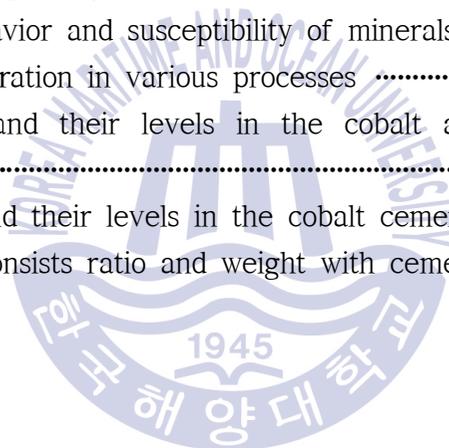
제 2 장 이론적 배경

2.1 세멘테이션	8
2.1.1 코발트와 니켈 세멘테이션	8
2.1.2 코발트와 니켈 세멘테이션시 활성제의 역할	13
2.1.3 코발트 세멘테이션 침전물의 특성	17
2.2 자력선별	19
2.2.1 자화율에 따른 자성체의 분류	19
2.2.2 자력선별 적용	24
2.2.3 강자성체의 자력선별	26

제 3 장 아연제련공정의 코발트 세멘테이션 및 자력선별	
3.1 실험 및 분석방법	28
3.1.1 모사액 제조 및 세멘테이션	28
3.1.2 침전물의 자력선별	31
3.2 실험 결과 및 고찰	32
3.2.1 니켈 초기 농도에 따른 코발트 세멘테이션	32
3.2.2 아연 분말 투입량에 따른 코발트 세멘테이션	35
3.2.3 침전물의 자력선별	37
3.2.4 침전물의 자찰물, 비자찰물 분석	42
제 4 장 구리원광 침출액의 코발트 세멘테이션 및 자력선별	
4.1 실험 및 분석방법	46
4.1.1 모사액 제조 및 세멘테이션	46
4.1.2 침전물의 자력선별	47
4.2 실험 결과 및 고찰	48
4.2.1 아연 분말 투입량에 따른 코발트 세멘테이션	48
4.2.2 안티몬 초기농도와 세멘테이션 시간에 따른 코발트 세멘테이션	50
4.2.3 침전물의 자력선별	53
4.2.4 침전물의 자찰물, 비자찰물 분석	60
4.2.5 비자찰물의 재사용	62
제 5 장 결론	
감사의 글	67
참고 문헌	69

List of Tables

Table 1	Electrochemical series of metals	8
Table 2	Standard cell potentials and gibbs free energy changes with equilibrium constant of zinc cementation at 25°C	10
Table 3	Magnetic susceptibility of minerals	21
Table 4	Magnetic behavior and susceptibility of minerals	23
Table 5	Magnetic separation in various processes	25
Table 6	Parameters and their levels in the cobalt and nickel cementation experiments	30
Table 7	Parameters and their levels in the cobalt cementation experiments	47
Table 8	Changes of consists ratio and weight with cementation time	59

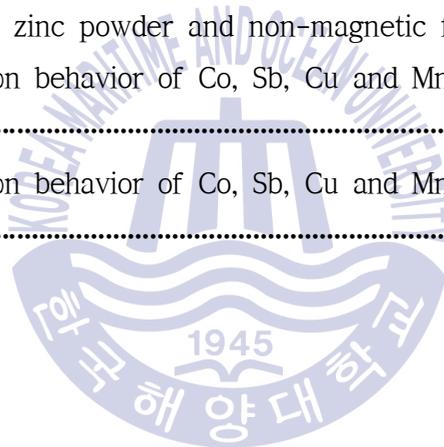


List of Figures

Fig. 1 Schematic diagram of purification process	2
Fig. 2 Zinc price fluctuation in the last 5 years	3
Fig. 3 Schematic diagram of purification process and the objective	7
Fig. 4 Eh-pH diagram of Zn-S-H ₂ O system	11
Fig. 5 Schematic diagram of zinc powder during Co cementation	14
Fig. 6 Eh-pH diagram of M-Sb-H ₂ O system	16
Fig. 7 Schematic of Co, Ni cementation with Cu and Sb as a additives	17
Fig. 8 By-product of SEM image of Zn, Cu and As after cementation	18
Fig. 9 Four different kinds of magnetism in periodic table at room temperature	20
Fig. 10 Schematic diagram of cementation experiment	29
Fig. 11 Schematic of magnetic separation of precipitate of cementation experiments	31
Fig. 12 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed	33
Fig. 13 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed	33
Fig. 14 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed	34
Fig. 15 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed	34
Fig. 16 The precipitation behavior of Co during the cementation performed	36
Fig. 17 The precipitation behavior of Ni during the cementation performed	36
Fig. 18 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate,	

	obtained from the precipitate of Fig. 14 with 10,000G	37
Fig. 19	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15 with 10,000G for 1h	39
Fig. 20	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15 with 10,000G for 3h	39
Fig. 21	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15 with 15,000G for 1h	41
Fig. 22	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15 with 15,000G for 3h	41
Fig. 23	SEM images of zinc powder, magnetic and non-magnetic fractions of Fig. 18 and 20	43
Fig. 24	Schematic of precipitate in which of Co and Ni are redissolution	44
Fig. 25	Schematic of precipitate in which of Co and Ni are not redissolution	44
Fig. 26	SEM images of zinc powder and non-magnetic fractions of Fig. 20	45
Fig. 27	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	49
Fig. 28	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	49
Fig. 29	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	50
Fig. 30	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	51
Fig. 31	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	52
Fig. 32	Mass of precipitate with cementation time(15, 30, 60min)	52
Fig. 33	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 29	53
Fig. 34	The consist of magnetic and non-magnetic fractions of the 60min precipitate	54

Fig. 35	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 30	55
Fig. 36	The consist of magnetic and non-magnetic fractions of the 30min precipitate	56
Fig. 37	The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 31	57
Fig. 38	The consist of magnetic and non-magnetic fractions of the 15min precipitate	58
Fig. 39	SEM images of zinc powder, magnetic and non-magnetic fractions of Fig. 37	60
Fig. 40	SEM images of zinc powder and non-magnetic fractions of Fig. 39 ..	61
Fig. 41	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	62
Fig. 42	The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed	63



코발트가 함유된 세멘테이션 침전물로부터 미반응 아연 회수를 위한 자력선별

최 상 현

한국해양대학교 대학원
해양에너지자원공학과

초 록

아연제련공정에서 코발트 이온과 같은 불순물을 침전시키기 위해 아연 분말을 투입하는 분리 정액 공정인 세멘테이션 공정을 이용한다. 코발트를 완벽하게 제거하기 위하여 구리와 안티몬이 세멘테이션 이전에 활성제로 첨가된다. 세멘테이션 후 발생한 침전물은 금속간 화합물 형태이며 미반응 아연 및 환원된 구리, 코발트, 안티몬을 포함한다. 이 침전물은 유가금속을 함유하고 있으나 적절한 회수 방법이 없어 적치되고 있는 실정이므로 본 연구는 침전물 중 미반응 아연을 회수하기 위하여 자력선별을 적용하였다.

먼저 아연제련공정 침출 모사액에 니켈을 첨가한 후 아연 분말을 첨가하는 세멘테이션을 통해 니켈, 구리, 코발트, 안티몬 그리고 미반응 아연을 포함하는 침전물을 얻었다. 세멘테이션시 모사액의 초기 농도는 아연 150g/L, 구리 200mg/L, 코발트 10mg/L, 니켈 240mg/L이며 85°C, pH 3.3-3.7, 200rpm, 아연 분말 투입량 1%의 조건에서 30분 이내에 구리, 안티몬, 코발트, 니켈의 99% 이상이 침전되었다. 생성된 침전물에 대해 10,000 Gauss의 자석봉을 이용하여 180분간 자력선별을 실시하였다. 전체 금속 성분 중 니켈 53.4%, 구리 56.7%, 코발트 48.2%, 안티몬 57.0%, 아연 11.9%가 자작물로 농축되었으며

88.1%의 아연이 비자착물로 농축되었다.

두 번째로, 아연 370mg/L, 코발트 70mg/L, 망간 4360mg/L의 농도인 구리원광 침출 모사액을 제조하였다. 코발트의 농도는 자력선별하기에 충분히 높았으며 활성제로 구리 200mg/L, 안티몬 140mg/L를 투입한 후 85℃, pH 3.3-3.7, 200rpm, 아연 분말 투입량 1%의 조건에서 세멘테이션을 실시하였다. 실험 결과 코발트, 구리, 안티몬의 99% 이상이 30분 이내에 침전되었으며 망간의 경우 아연보다 용해도가 높아 침전되지 않았다. 생성된 침전물에 2,000 Gauss의 자석봉을 이용하여 10분간 자력선별을 실시한 결과 전체 금속 성분 중 아연 10.5%, 구리 57.7%, 코발트 59.9%, 안티몬 59.9%가 자착물로 농축되었으며 비자착물로 아연 89.9%, 구리 42.3%, 39.9% 코발트, 40.1% 안티몬을 농축하였다.

비자착물이 세멘테이션 공정에서 아연 분말을 대신하여 재사용이 가능한지 확인하기 위해 회수된 비자착물을 구리원광 침출 모사액에 투입하였다. 비자착물 표면의 코발트가 재용해될 것을 고려하여 코발트의 초기 농도를 조절하였으며 370mg/L 아연, 40mg/L 코발트, 80mg/L 안티몬, 4360mg/L 망간, 200mg/L 구리의 농도를 가지는 모사액에 85℃, pH 3.3-3.7, 200rpm, 비자착물 투입량 1%의 조건에서 세멘테이션을 실시하였다. 실험 결과 5분-15분까지 코발트의 99% 이상이 침전한 후 재용해하여 30분에 92.5%가 침전하였으며 구리, 안티몬은 99% 이상 침전하였다.

침전물의 자력선별에 의해 회수된 비자착물은 미반응 아연을 포함하고 있으며 세멘테이션 공정의 아연 분말로써 재사용이 가능하므로 기존에 적치되던 침전물의 총량을 감소시킬 수 있다.

KEY WORDS: 아연 분말; 세멘테이션; 코발트 침전물; 미반응 아연; 자력선별

Magnetic separation for recovery of unreacted Zn from cementation precipitate containing Co

Choi, Sang Hyeon

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

Abstract

In the Zn metallurgy process, the purification process uses a cementation with Zn metal powder to precipitate the impurity metals such as Co ions. Before Co cementation, Cu and Sb were added as activators for complete removal of Co. After cementation, the precipitate is composed of unreacted Zn and reduced Cu, Co and Sb in the form of an intermetallic compounds. Most of these precipitates remain stored because there is no proper recovery method. Therefore magnetic separation was applied to recover unreacted Zn from the precipitate.

First, Ni was added to simulated Zn leach solution and precipitates containing Ni, Cu, Co, Sb and unreacted Zn were obtained by adding Zn metal powder to the solution. After the initial concentrations of the simulated solution were adjusted to 150g/L Zn, 200mg/L Cu, 10mg/L Co, 240mg/L Ni, respectively, the cementation experiment was performed at 8 5°C, pH 3.3-3.7, 200rpm, 1% of Zn metal powder and the result shows that more than 99% of Cu, Sb, Co, Ni were precipitated within 30min. The

precipitates were separated with 10,000 Gauss magnetic bar for 180min. As a magnetic fraction, 53.4% Ni, 56.7% Cu, 48.2% Co, 57.0% Sb and 11.9% Zn were concentrated, whereas 88.1% Zn was recovered as a non-magnetic fraction.

Second, considering copper ore leach solution, simulated solution of copper ore leachate was prepared with initial concentration of 370mg/L Zn, 70mg/L Co, 4360mg/L Mn. The concentration of Co was high enough to ensure magnetism of the precipitate. The cementation experiment was performed at 85°C, pH 3.3-3.7, and 200rpm, and 200mg/L Cu and 140mg/L Sb as activators as well as 1% Zn powder were added to the solution. The result shows that more than 99% of Co, Cu, Sb were precipitated within 30min, and all Mn remained in the solution because it has higher solubility than Zn. As a result of magnetic separation of the precipitate with magnetic bar of 2,000 Gauss for 10min, it was found to concentrate 10.5% Zn, 57.7% Cu, 60.1% Co, 59.9% Sb into magnetic fraction and 89.5% Zn 42.3% Cu, 39.9% Co, 40.1% Sb into non-magnetic fraction.

In order to confirm that the non-magnetic fraction is reusable as cementation agent instead of Zn powder, the powder was added to the simulated solution of copper ore leachate. Cementation was performed with initial concentration of Co containing the amount of Co of the non-magnetic fraction under the following conditions : 370mg/L Zn, 40mg/L Co, 80mg/L Sb, 4360mg/L Mn and 200mg/L Cu, 85°C, pH 3.3-3.7, 200rpm, 1% of adding non-magnetic fraction. The result shows that more than 99% of Co was precipitated over 5min-15min, after that Co was redissolved and precipitated 92.5% at 30min.

Therefore, the results suggest that the non-magnetic fraction containing unreacted Zn, which was obtained from cementation precipitate by magnetic separation, can be reused as cementation reagents. This means that not only can the cementation precipitate be reused economically, but also the amount of waste can be reduced.

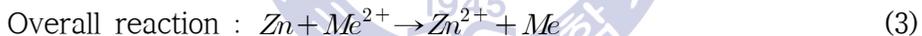
KEY WORDS: Zn powder 아연 분말; Cementation 세멘테이션; Co precipitate 코발트 침전물; Unreacted Zn 미반응 아연; Magnetic separation 자력선별

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

1.1.1 세멘테이션 침전물

아연 정광의 침출 공정에서 목적 금속과 함께 용해되는 불순물은 전해채취 공정의 효율과 목적 금속의 순도를 낮추기 때문에 정액 공정을 통해 불순물을 제거한다(Van der Pas, 1995). 상대적으로 표준환원전위가 높은 아연 분말을 용액 중에 투입할 경우 식 (1)-(3)의 산화-환원 반응을 통해 불순물인 금속 이온은 환원되어 침전하고 용액 중에 아연 이온만 남게 되는 정액 공정을 세멘테이션(Cementation)이라 한다(Lew, 1994; Van der Pas, 1995; Jha et al., 2001; Casaroli et al., 2005; Gutknecht et al., 2017).



대부분의 불순물은 아연 분말의 투입으로 쉽게 침전되지만 코발트는 침전물의 재용해 등의 이유로 제거하기 까다롭다(Lew, 1994; Van der Pas, 1995; Boyanov et al., 2004). 그러므로 코발트를 완벽하게 제거하기 위해 활성제로 안티몬-구리 혹은 비소-구리를 투입하나 비소를 투입하는 경우 유독한 가스가 발생하기 때문에 잘 사용하지 않는다(Dreher et al., 2001; Xu et al., 2006; Gutknecht et al., 2017).

활성제인 안티몬, 구리와 함께 투입되는 아연 분말은 화학양론적으로 계산한 양보다 적게는 10배 많게는 30배 가까이 과량 투입하여야 세멘테이션 공정에서 코발트가 완벽히 제거되며 이 과정에서 부산물로 코발트, 구리, 안티몬 및 아연을 함유하는 침전물이 생성된다(Lew, 1994; Jha et al., 2001; Boyanov et al., 2004; Casaroli et al., 2005; Dib & Makhloufi, 2006; Gouvea & Morais, 2007).

이 침전물은 유가금속을 함유하고 있으나 경제적인 처리 방법이 없어 Fig. 1의 모식도와 같이 적치되고 있는 실정이다(Jha et al., 2001; Gouvea & Morais, 2007; Safarzadeh et al., 2008, 2009).

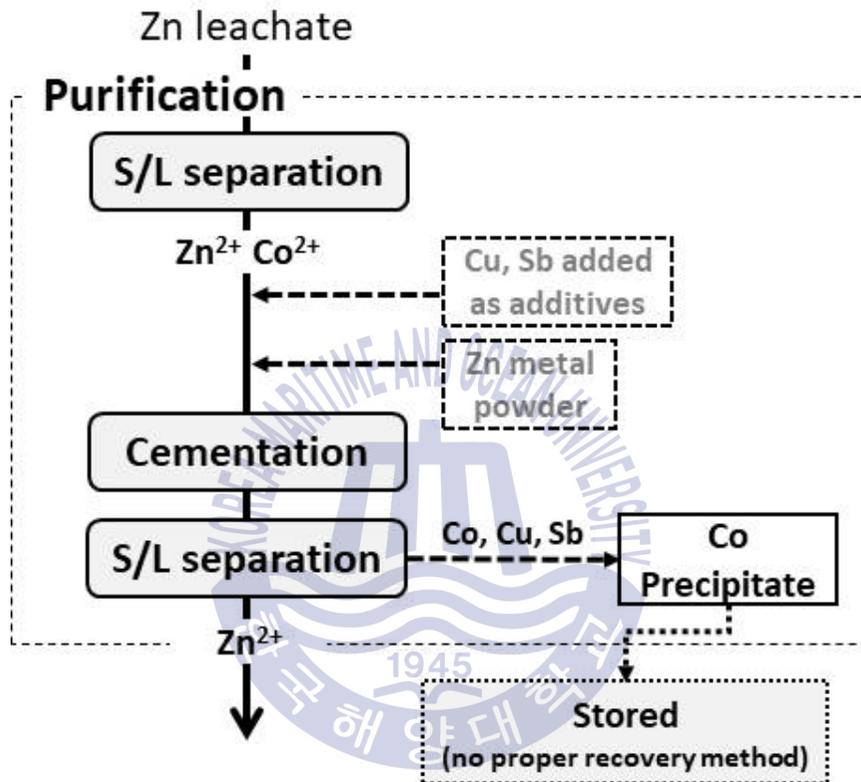


Fig. 1 Schematic diagram of purification process

세계적으로 사용되는 아연은 2013년 초반 톤당 2,087\$에서 2017년 후반 3,263\$로 증가하였기 때문에(Fig. 2) 침전물의 적치보다는 유용금속이나 아연을 추출하여 재사용하는 것이 바람직하다(한국자원정보서비스, 2017; Haghghi et al., 2015; Gutknecht et al., 2017).



Fig. 2 Zinc price fluctuation in the last 5 years(한국자원정보서비스, 2017)

1.1.2 침전물의 처리방법

코발트 세멘테이션 과정에서 생성되는 침전물의 유가금속을 회수하기 위한 연구가 진행되고 있는데 일반적으로 황산 또는 수산화나트륨 용액을 이용해 침전물내의 유가금속을 침출한 후 분리 정액 혹은 잔사의 추가 침출을 통해 유가금속을 회수한다.

Gouvea & Morais (2007)은 아연제련공정에서 발생한 부산물로부터 아연과 카드뮴을 회수하기 위해 먼저 황산용액에서 60℃, 1시간동안 침출하였다. 아연 141g/L, 카드뮴 53.5g/L, 구리 0.002g/L, 코발트 0.011g/L, 니켈 0.003g/L를 함유하고 있는 침출액의 온도를 45-50℃로 유지하며 아연 분말을 투입하는 세멘테이션 공정을 2시간동안 진행하여 99.99%의 카드뮴을 침전물로 회수하였으며 카드뮴의 순도는 약 97%였다.

Safarzadeh et al. (2008)은 카드뮴-니켈 침전물에서 유용금속을 회수하기 위해 1.22M 황산 용액에서 45℃, 고액비 146.86g/L, 교반속도 200rpm의 조건에서 60분간 침출하여 카드뮴, 아연, 니켈을 95% 이상 분리하였으나 용액 중에 포함된 니켈의 양이 전해정련의 니켈 허용량보다 높기 때문에 후속 공정으로 정액 공정이 필요하다고 언급하였다.

Safarzadeh et al. (2009)는 아연제련공정에서 발생한 카드뮴-니켈 침전물의 산 침출과 세멘테이션 공정을 통해 카드뮴, 니켈, 아연을 선택적으로 회수하였다. pH 1.3-1.5, 온도 45℃의 황산 용액에서 500rpm, 고액비 1/13의 조건에서 150분간 침출을 통해 침전물의 아연 99.95%, 카드뮴 98.30%, 니켈 97.50%를 침출하였다. 침출액으로부터 아연을 회수하기 위해 pH 2-2.5, 온도 25℃에서 100cm²/L의 아연판을 이용한 세멘테이션 공정으로 카드뮴을 98.95% 회수하였고 카드뮴이 제거된 용액에 pH 3.9-4.1, 온도 80℃, 50rpm의 조건에서 15분간 아연 분말을 투입하는 세멘테이션 공정을 통해 99.98%의 니켈을 회수하였다.

Saki et al. (2014)는 아연제련공정 부산물인 카드뮴-니켈 침전물에서 아연, 카드뮴, 니켈을 분리하기 위해 알칼리 침출을 적용하였다. 먼저 8M의 수산화나트

름 용액에서 고액비 1/10, 온도 75°C에서 60분간 침출하여 아연을 96.24% 회수하였고 침출 후 잔사를 암모니아와 탄산암모늄이 들어있는 용액을 이용하여 고액비 1/8, 온도 45°C, 교반속도 400rpm에서 90분간 침출하여 니켈은 98.34%, 카드뮴은 90.74% 이상 침출하였다.

Haghighi et al. (2015)는 코발트 세멘테이션 과정에서 생성된 코발트 침전물로부터 아연 분말을 회수하기 위해 8M 수산화나트륨 용액에서 온도 75°C, 고액비 1/10, 교반속도 600rpm에서 60분간 2단계로 침출하여 88.5%의 아연을 분리하였다. 아연을 침출한 용액에 350A/m²의 조건에서 10시간 동안 전해제련을 적용하여 순도 99% 이상의 아연 분말을 획득하였다.

Casaroli et al. (2005)는 아연 전해채취 공정에서 불순물을 제거하기 위한 세멘테이션 공정에 투입되는 아연 분말의 총량의 감소가 가능한지 파악하기 위해 연마단계 이후 회수된 아연 분말을 세멘테이션에 재사용하였다. 회수된 아연 분말은 화학양론적인 제거량의 125%와 175%를 투입하여 재사용하였으며 175%의 경우 3번, 125%의 경우 4번에 걸쳐 불순물인 은, 카드뮴, 코발트, 철, 니켈을 투입하여 단계별 세멘테이션을 진행하였다. 1, 2 단계에서는 투입된 불순물들의 제거가 가능하였으나 3, 4단계에서부터는 투입된 카드뮴과 코발트의 제거 효과가 감소한다고 하였다. 이는 세멘테이션의 반복에 따라 금속의 축적으로 인한 활용 가능한 아연의 감소가 원인이며 최적의 투입량 및 투입 횟수 결정을 위한 연구를 통해 해당 공정에서 사용되는 아연 분말의 총량을 감소시킬 수 있다고 하였다.

1.2 연구목적

침전물에서 아연 등 유가금속을 회수하기 위해 황산 혹은 수산화나트륨 용액을 통해 유가금속을 침출하고 있으나 추가적인 정액 공정 및 높은 농도의 침출액이 필요하다는 단점이 있다. 앞서 언급하였듯이 침전물에는 과량으로 투입된 아연의 40%가 미반응 상태로 남아있기 때문에 침전물 중 미반응 아연을 회수하기 위한 적절한 처리방법이 필요하다(Gouvea & Morais, 2007; Safarzadeh et al., 2008).

그러므로 본 연구에서는 자력선별을 적용하여 코발트 침전물 중 미반응 아연을 농축하고자 하였다. 자력선별은 화학적 처리법이 아닌 물리적 선별법으로 산이나 염기를 쓰지 않기 때문에 폐액의 발생량이 거의 없으며 특별한 정액공정 없이 물질의 자화율에 따라 간단하게 자착물과 비자착물로 분리가 가능한 선별법이다(Avens et al., 1993). 코발트의 경우 대표적인 강자성체이므로 자력선별이 충분히 적용 가능할 것으로 예상하였다(Harris & Williams, 2009).

코발트를 함유한 침전물을 형성하기 위해 본 연구에서는 코발트의 농도에 따라 2가지 용액을 모사하였는데, 하나는 아연제련공정에서 침출액으로부터 1차 정액공정을 거친 용액이 대상이었으며, 다른 하나는 구리광산에서 원광을 침출하여 구리를 제거한 용액을 대상으로 하여 모사액을 제조하였다. 아연제련공정 모사액의 코발트 농도가 구리원광침출 모사액의 코발트 농도보다 낮았다. 이 두 모사액에 대하여 활성제와 함께 아연 분말을 투입하는 세멘테이션 공정을 이용하여 침전물을 제조하였다.

코발트의 농도가 낮은 아연제련공정에서는 실제 세멘테이션을 이용하여 코발트를 제거하고 있으나 강자성체인 코발트의 농도가 낮기 때문에 본 연구에서는 모사액에 코발트보다 가격이 낮은 강자성체인 니켈을 투입하여 침전물의 자력선별 효율을 증진시키고자 하였다. 니켈의 경우 코발트와 마찬가지로 철족 금속이므로 활성제인 안티몬, 구리에 의해 안정한 침전물로 제거가 가능하며(안재우 등 2000) 아연 분말 투입량, 니켈의 초기 농도, 세멘테이션 시간에 따라 세멘테이션 후 생성된 침전물의 자력선별 거동을 조사하였다.

구리원광 침출 모사액의 경우 코발트가 아연제련공정 모사액보다 약 6-7배 많이 포함되어 있기 때문에 니켈의 추가 없이 활성제인 안티몬-구리를 투입한 후 아연 분말을 투입하는 세멘테이션 공정에 의해 코발트가 제거 가능한지 확인하였다. 세멘테이션은 아연 분말 투입량, 안티몬의 초기 농도, 세멘테이션 시간에 따라 진행하였으며 생성되는 침전물의 자력선별 거동을 조사하였다. 자력선별을 통해 미반응 아연은 비자착물로 농축시키고 아연 이외의 다른 금속 성분들을 자착물에 농축 시킨 후 기존에 적치되던 침전물이 Fig. 3의 공정도와 같이 아연 분말로써 재사용이 가능한지 조사하였다.

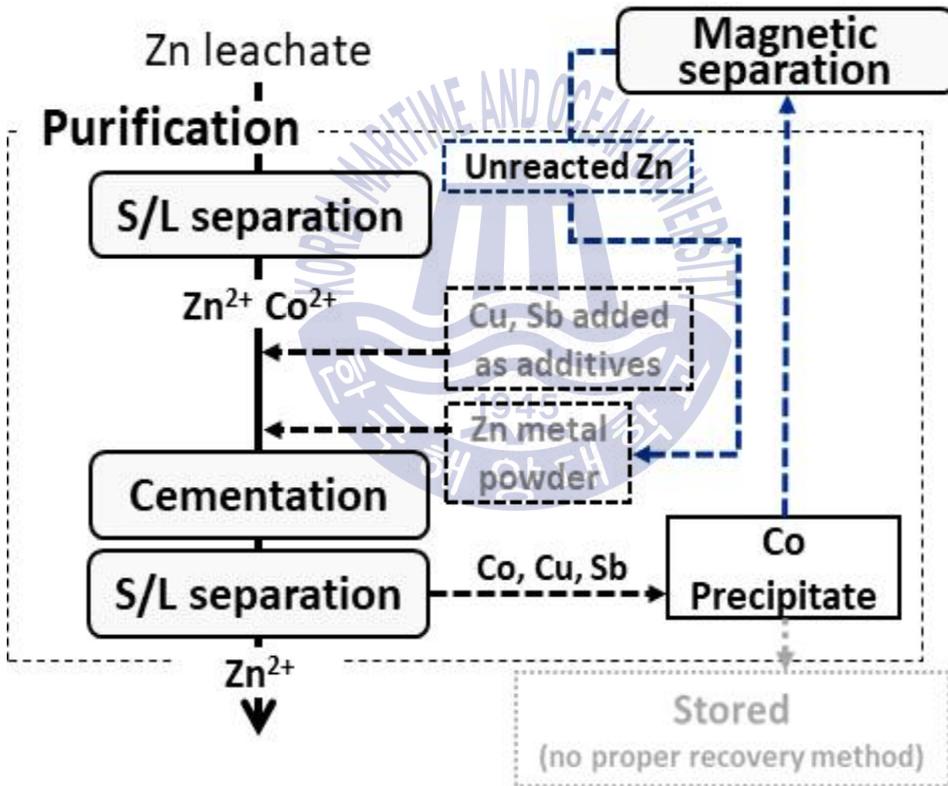


Fig. 3 Schematic diagram of purification process and the objective

제 2 장 이론적 배경

2.1 세멘테이션

2.1.1 코발트와 니켈 세멘테이션

활성제가 없을 경우 용액 내의 코발트와 니켈이 아연 분말에 의해 이론적으로 환원가능성이 있는지 알아보려고 하였다. Table 1은 아연과 코발트, 니켈 그리고 활성제로 투입한 안티몬, 구리의 표준전극전위값을 나타내었다(Haynes, 2011).

Table 1 Electrochemical series of metals(Haynes, 2011)

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	$E^0 = +0.3419\text{V}$
$\text{SbO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +0.204\text{V}$
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	$E^0 = +0.000\text{V}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	$E^0 = -0.257\text{V}$
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}$	$E^0 = -0.28\text{V}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	$E^0 = -0.7618\text{V}$

셀의 전극전위는 산화환원전위에 따라 식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며 표준 전극의 전위차가 클수록 열역학적 추진력이 커진다(Lew, 1994; Krause, 2014).

$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 \quad (4)$$

Table 1의 표준전극전위값을 보면 아연의 경우 코발트나 니켈과 같은 금속에 대해 높은 열역학적 구동력을 제공할 수 있기 때문에 충분히 제거가 가능한 것으로 보이며 열역학적으로 자발적인 반응이 일어나는지 확인하기 위해 자유에너지 값과 함께 평형상수를 계산하였다(Lew, 1994; Krause, 2014).

먼저 식 (5)와 같은 반응이 일어난다고 가정하였다.



깁스 자유에너지(Gibbs free energy) 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (6)$$

ΔG^0 : 표준 깁스 자유에너지(Standard gibbs free energy)

R : 기체상수(8.314 J/K · mol)

T : 절대온도 (K)

Q : 반응 지수

식 (5)의 반응이 평형일 경우 $\Delta G = 0$ 이며 반응지수 Q는 평형상수 K와 같은 값을 가진다. 이 경우 깁스 자유에너지와 표준 깁스 자유에너지를 식 (7)로 나타낼 수 있으며 $\Delta G = 0$ 이므로 식 (8)이 성립한다. ΔG^0 는 셀의 전극전위를 이용하여 다음의 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (9)$$

K : 평형상수

F : 패러데이 상수(96485 C/mol)

식 (8)과 (9)가 같으므로 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln K \quad (10)$$

식 (10)의 양변을 nF로 나누어주면 식 (11)과 같으며 자연로그의 변환을 통해 평형상수 K를 식 (12)와 같이 구할 수 있다.

$$E^0 = (RT/nF) \ln K \quad (11)$$

$$K = \exp(nFE^0 / RT) \quad (12)$$

Table 1의 아연과 다른 금속들의 산화환원 전위 차이에 따라 식 (4)에 대입하면 셀의 전극전위를 얻을 수 있으며 이를 식 (9)에 대입하면 표준 깁스 자유

에너지를 구할 수 있다. 또한 구해진 셀의 전극전위를 식 (12)에 대입하면 평형 상수 K를 구할 수 있다. 아연과 각 금속간의 전극전위, 표준 깃스 자유 에너지, 평형상수를 Table 2에 나타냈다(Lew, 1994; Haynes, 2011; Krause, 2014).

Table 2 Standard cell potentials and gibbs free energy changes with equilibrium constant of zinc cementation at 25°C

Elem.	$E^0(V)$	$E^0_{cell}(V)$	$\Delta G^0(J/mol)$	K
Cu	+0.3419	1.1037	-212981	2.16×10^{37}
Sb	+0.204	0.9658	-186370	4.67×10^{32}
Ni	-0.257	0.5048	-97411	1.19×10^{17}
Co	-0.28	0.4818	-92973	1.98×10^{16}
Zn	-0.7618			

열역학적인 관점에서 Table 2를 해석하면 표준 깃스자유에너지의 값이 모두 음(-)의 값을 가지므로 아연을 이용하여 세멘테이션을 진행할 경우 코발트와 니켈 모두 열역학적인 관점에서는 충분히 환원이 가능한 것으로 보이며 평형상수 또한 대체적으로 큰 값을 가지기 때문에 역반응은 일어나지 않을 것으로 보인다(Nelson et al., 2000a; 안재우 등, 2000). 하지만 실제로 코발트와 니켈의 세멘테이션은 운동 장벽(Kinetic barriers)의 영향으로 반응이 매우 느리며 이는 아연의 강력한 열역학적 추진력을 무시할 만큼의 역반응이 일어난다는 것을 의미한다(Lew, 1994; Nelson et al., 2000a; Krause, 2014; Gutknecht et al., 2017).

세멘테이션 과정에서 아연 분말만 투입하였을 경우 코발트가 세멘테이션이 되지 않는 원인은 2가지로 나눌 수 있다. 먼저 식 (13)과 같이 아연 분말을 이용한 세멘테이션 과정에서 아연이 산화됨에 따라 H^+ 의 환원으로 인해 수소가스가 발생하고 동시에 수산화 이온의 농도가 증가하여 용액의 pH가 증가하게 된다(Lew, 1994; Singh, 1996; Nelson et al., 2000a).



Zn^{2+} 의 물질 전달계수는 H^+ 의 물질전달계수보다 7배 정도 작기 때문에 세멘테이션시 투입된 아연 분말의 이중층으로 H^+ 가 빨리 도달하고 Zn^{2+} 는 상대적으로 느리게 이탈하여 Zn^{2+} 농도는 아연 분말의 표면에서 더 높을 것으로 예상된다

다(Lew, 1994). 아연 분말의 용해로 인한 표면의 높은 Zn^{2+} 농도와 pH의 상승으로 인한 특정 조건에서 염기성 아연염이 표면에 형성되어 세멘테이션이 일어날 수 있는 음극 표면적을 감소시켜 코발트의 세멘테이션이 억제된다(Lew, 1994; Nelson et al., 2000a; Dreher et al., 2001; Zeng et al., 2006). Fig. 4는 표준조건 하에서 HSC chemistry 6.0 프로그램을 이용하여 Zn-H₂O의 Eh-pH 다이어그램을 나타냈다. Zn^{2+} 가 알칼리성에 가까워질 경우 아연 수산화물 혹은 염기성 황산 아연염을 생성하는 것을 알 수 있다. 그러므로 용액내에 높은 농도의 Zn^{2+} 이 존재할 경우 pH의 증가에 따라 염기성 아연염의 생성으로 인해 코발트의 세멘테이션이 억제 될 수 있다(Tozawa et al., 1992; Lew, 1994).

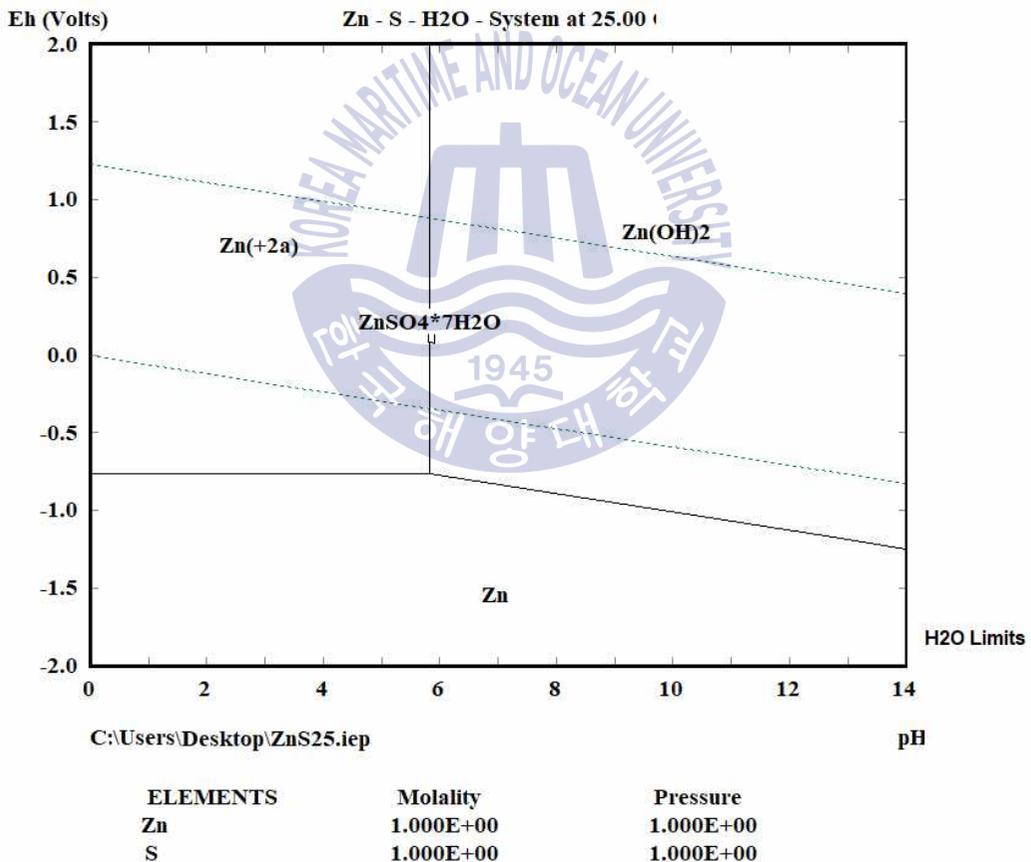


Fig. 4 Eh-pH diagram of Zn-S-H₂O system

두 번째로 코발트가 안정적인 침전물을 생성하지 못하거나 용액 내에 존재하는 용존산소로 인해 침전된 코발트가 산화될 경우 코발트가 재용해 되어 완벽히 제거되지 않을 수 있다(Van der Pas, 1995; Xu et al., 2006). 니켈의 경우 안정적으로 침전이 가능하지만 철족 금속의 고유한 수소과전압 때문에 완벽히 침전되지 않는다(안재우 등, 2000; Boyanov et al., 2004).

그러므로 아연 분말만을 투입할 경우 용액내의 코발트와 니켈의 완벽한 세멘테이션이 불가능하기 때문에 코발트와 니켈을 제거하기 위하여 활성제를 투입하여 세멘테이션을 진행한다(Tozawa et al., 1992; Lew, 1994; Van der Pas, 1995; Nelson et al., 2000a; Boyanov et al., 2004).



2.1.2 코발트와 니켈 세멘테이션시 활성화제의 역할

대부분의 공정에서는 코발트와 니켈의 세멘테이션을 위해 활성화제로 구리, 안티몬, 비소를 투입하고 있으며 단독으로 사용하는 것 보다는 안티몬-구리나 비소-구리의 조합으로 활성화제를 투입하는 것이 더 효과적인 것으로 알려져있다 (Tozawa et al., 1992; Nelson et al., 2000a; Van der Pas, 1995; Boyanov et al., 2004; Zeng et al., 2006; Xu et al., 2006; Gutknecht et al., 2017). 비소는 아연 분말의 소비를 최소화 할 수 있다는 장점이 있으나 유독한 가스가 발생하기 때문에 잘 사용하지 않는다(Van der Pas, 1995; Boyanov et al., 2004).

Fig. 5는 활성화제인 구리와 안티몬이 존재할 경우 아연 분말의 표면에서 일어나는 코발트 세멘테이션의 모식도를 나타냈다. 구리는 침전하여 세멘테이션 반응이 일어날 수 있는 음극 표면적을 증가시키고 안티몬은 아연 분말 표면에 Zn^{2+} 의 흡착을 방지하여 염의 형성을 억제하고 침전공정을 활성화시켜 재용해가 일어나지 않는 안정한 침전물을 형성할 수 있다(Blander & Winand, 1975; Tozawa et al., 1992; Lew, 1994; Nelson et al., 2000b; Boyanov et al., 2004; Dib & Makhloufi, 2006). 또한 코발트의 수소과전압을 증가시켜 아연 분말 표면에서 수소발생을 억제시킬 수 있다(Lew, 1994; Boyanov et al., 2004).

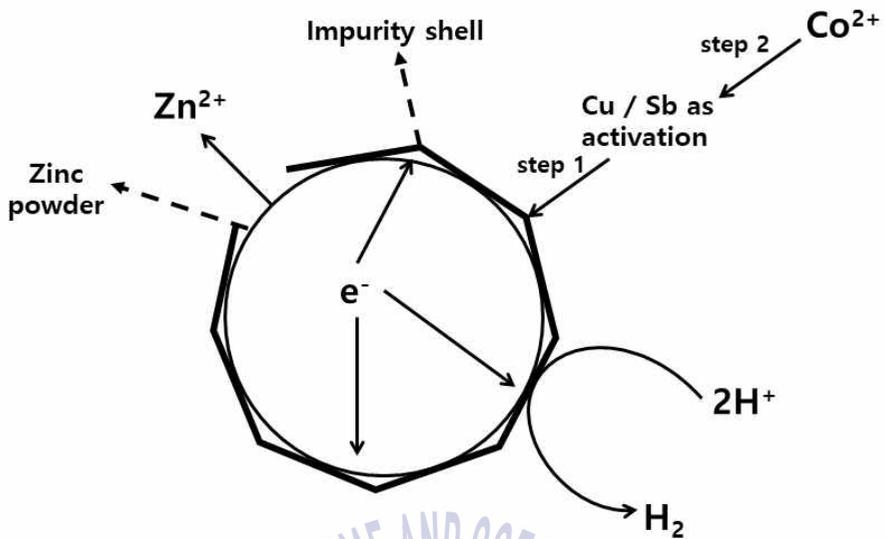
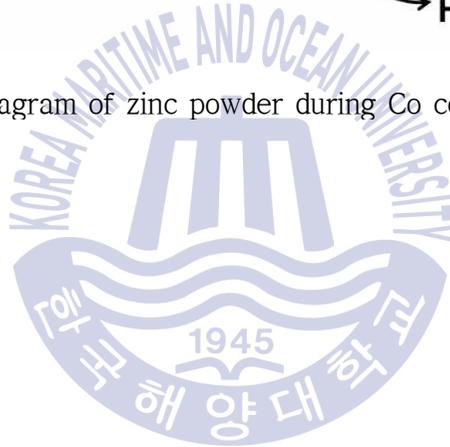


Fig. 5 Schematic diagram of zinc powder during Co cementation(Lew, 1994)



안티몬은 수용액에서 HSbO_2 , SbO^{2-} 의 형태로 존재하며 아연 분말이 투입되면 식(14)와 (15)처럼 아연 분말에 의해 환원되어 코발트와 금속간화합물인 CoSb 의 형태로 결합하게 되며 니켈의 경우도 마찬가지로 안티몬과 결합하여 NiSb 의 형태로 결합한다(Tozawa et al., 1992; Xu et al., 2006).



Fig. 6의 M-Sb-H₂O의 Eh-pH 다이어그램을 보면 pH 3~5의 범위에서 CoSb 의 화합물이 코발트 금속보다 더 안정하며 코발트보다 200mV 정도 전위가 높기 때문에 활성제가 존재하는 경우 아연 분말에 의한 코발트 세멘테이션의 열역학적 구동력이 증가한다(Tozawa et al., 1992; Xu et al., 2006). 또한 니켈의 경우도 활성제가 존재하면 더 안정한 화합물인 NiSb 를 형성할 수 있다(Tozawa et al., 1992).



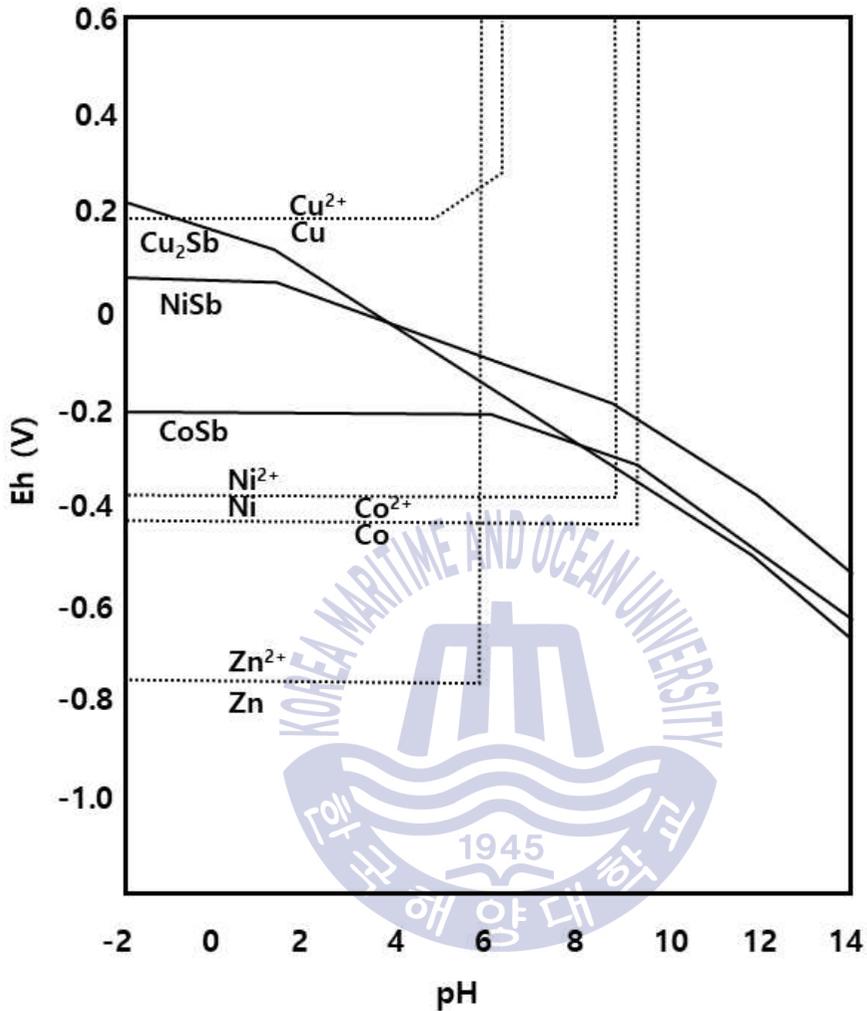


Fig. 6 Eh-pH diagram of M-Sb-H₂O system (Tozawa et al., 1992)

결론적으로 용액내의 코발트와 니켈을 제거하기 위해 활성제로 구리나 안티몬을 단독으로 투입하지 않고 함께 투입하여 세멘테이션을 진행하는 것이 가장 효율적이며 이 경우 안정적인 물질을 형성하여 코발트의 재용해 없이 니켈과 함께 완벽한 세멘테이션이 가능한 것으로 보인다.

2.1.3 코발트 세멘테이션 침전물의 특성

Tozawa et al. (1992)는 니켈의 경우 코발트와 마찬가지로 활성제인 안티몬과 함께 안정한 침전물을 형성한다고 하였으므로 Nelson et al. (2000b)가 제시한 침전물의 모식도는 Fig. 7과 같이 나타낼 수 있다. 세멘테이션 결과 생성되는 다량의 침전물은 모식도와 같이 니켈, 코발트, 구리, 안티몬 및 아연을 함유한다(Jha et al., 2001; Gouvea & Morais, 2007; Safarzadeh et al., 2008).

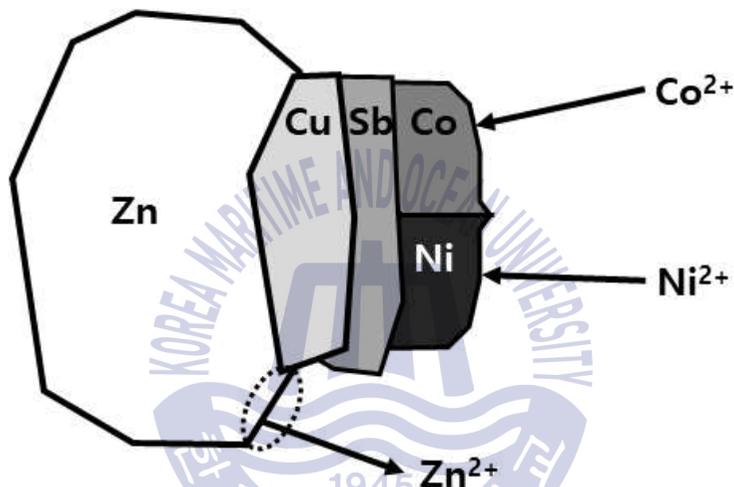


Fig. 7 Schematic of Co, Ni cementation with Cu and Sb as a additives
(Tozawa et al., 1992; Nelson et al., 2000b)

Casaroli et al. (2005)에 따르면 과량 첨가된 아연의 40%가 침전물 내에서 미반응한 형태로 존재한다고 하였으며 이는 Fig. 8의 FE-SEM 결과를 통해 미반응 아연이 존재하는 것을 알 수 있다.

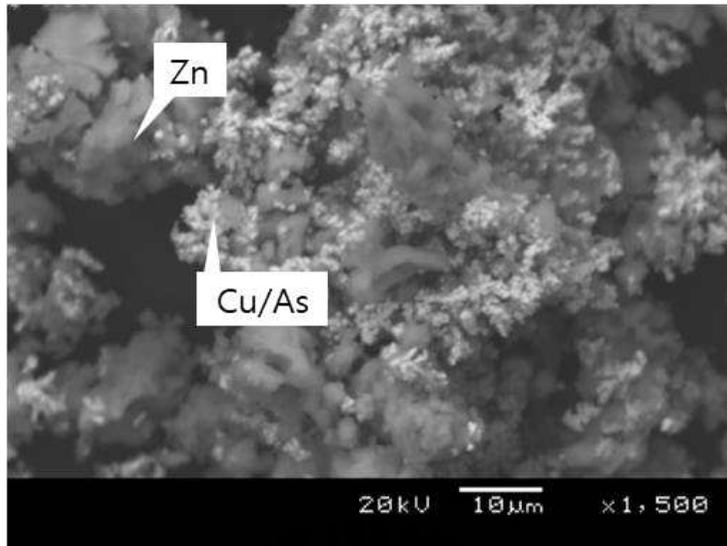
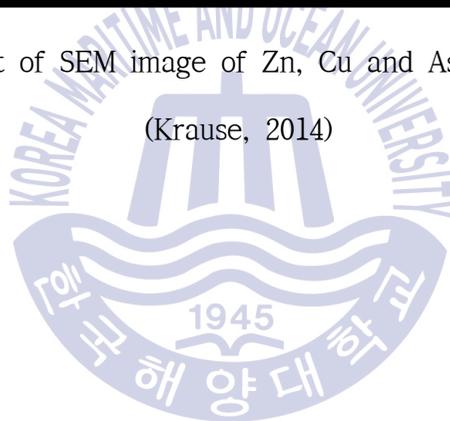


Fig. 8 By-product of SEM image of Zn, Cu and As after cementation
(Krause, 2014)



2.2 자력선별

2.2.1 자화율에 따른 자성체의 분류

유가금속을 회수하는 방법 중 하나인 침출공정은 침출 후 발생하는 폐액과 부산물 등에 의한 환경적인 문제 때문에 처리비용이 상승한다. 하지만 자력선별은 고유한 성질인 자화율에 따라 자성을 가지는 물질은 자력에 의해 분리되고 비자성 물질은 중력, 원심력 등의 요인에 따라 분리되는 물리적 선별공정으로 2차적 부산물이 최소한으로 발생한다는 장점이 있다(Avens et al., 1993; 최우진, 2004; 과학기술부, 2004; 이운섭, 2016).

광물 혹은 물질의 자력선별은 다음의 식을 통해 자력선별의 가능여부를 판단할 수 있다. 먼저 두 개의 자극을 가까이 놓을 경우 작용하는 인력과 척력은 식 (15)와 같이 자기투과율 μ , 자성의 강도 m , 극과 극사이의 거리 d 를 통해 나타낼 수 있다(Coey, 2009).

$$F = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{m_1 m_2}{d^2} \quad (15)$$

자기장의 세기 B 는 자기장의 세기 H 와 자화도 M 에 관련한 다음의 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다(Coey, 2009).

$$B = H + 4\pi M \quad (16)$$

자기 투과율 μ 는 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다(Coey, 2009).

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (17)$$

자화율이란 자기장의 세기에 대한 자화도의 비를 말하며 식 (18)의 χ 와 같이 나타낼 수 있다(Coey, 2009).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (18)$$

식 (16)과 식 (17), (18)을 통해 자기 투과율을 나타내면 다음 식 (19)으로 정리할 수 있다.

$$\mu = \frac{H+4\pi M}{H} = 1+4\pi \frac{M}{H} = 1+4\pi\chi \quad (19)$$

식 (19)를 식 (15)에 적용할 경우 자화율의 크기에 따라 인력 혹은 척력이 작용한다. 만약 강자성체일 경우 자화율이 양(+)의 값을 가지고 식 (19)의 자기 투과율의 값 또한 양(+)의 값을 가지기 때문에 식 (15)에서 인력이 작용하고 반자성체일 경우 음(-)의 값을 가지는 자화율 때문에 결과적으로 척력이 작용하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 광물의 고유한 특성인 자화율의 크기에 따라 인력과 척력이 작용하므로 자력분리가 가능한 것을 알 수 있다.

자화율의 크기에 따라서 강자성체, 준강자성체, 반강자성체, 상자성체, 반자성체로 나눌 수 있다(최우진, 2004; 과학기술부, 2004). Fig. 9는 주기율표의 원소별 강자성, 반강자성, 상자성, 반자성의 특징을 나타낸 것으로 강자성체로는 철, 코발트, 니켈이 있다. 구리와 안티몬의 경우 반자성체의 성질을 지니고 있는 것으로 보이므로 주기율표를 통해 간단하게 원소별 자기적 성질이 파악 가능하다(Harris & Williams, 2009).

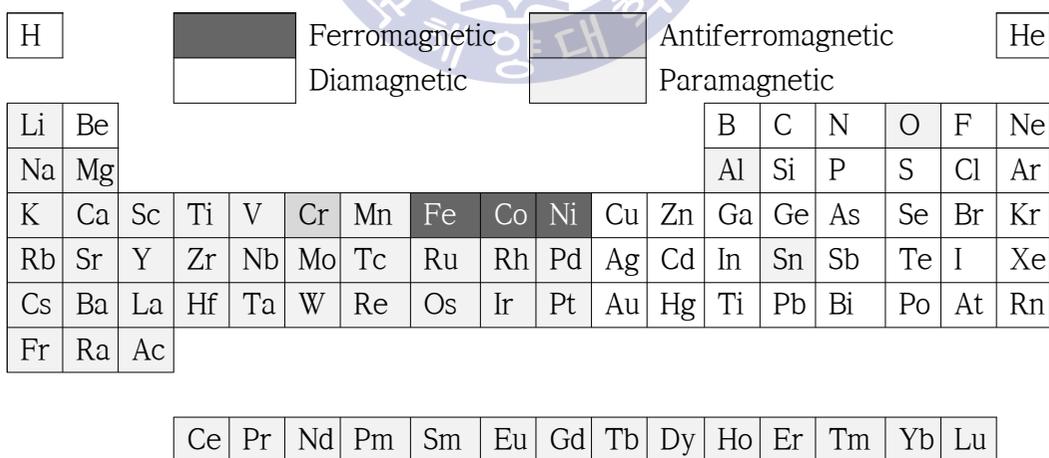


Fig. 9 Four different kinds of magnetism in periodic table at room temperature(Harris and Williams, 2009)

Table 3는 여러 광물들의 자화율에 따라 물질을 분류한 것으로 강자성체일 경우 자화율이 높고 반자성체일 경우 자화율이 음의 값을 가지는 것을 볼 수 있듯이 자화율에 따라 인력과 척력이 작용하는지 파악할 수 있다(Dearing, 1994; 과학기술부, 2004).

Table 3 Magnetic susceptibility of minerals(Dearing, 1994)

Mineral/Material	Formula	Iron (%)	Mass specific magnetic susceptibility ($10^{-6} \text{m}^3 \text{Kg}^{-1}$)
Ferromagnetic metals			
Iron	α Fe	100	276000
Cobalt	Co		204000
Nickel	Ni		68850
Ferrimagnetic			
Magnetite	Fe_3O_4	72	513-1116
Maghemite	γ Fe_2O_3	70	410,440
(Canted)Antiferromagnetic			
Hematite	α Fe_2O_3	70	1.19-1.69
Goethite	α FeOOH	63	0.35, 0.38, 0.7, <1.26
Paramagnetic(20°C)			
Ilmenite	FeTiO_3	37	1.7, 2
Olivine	$4[(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4]$	<55	0.01-1.3
Siderite	FeCO_3	48	1.0
Biotite	Mg,Fe,Al silicate	31	0.05-0.95
Pyroxene	$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	<12	0.04-0.94
Pyrite	FeS_2	47	0.3
Lepidocrocite	γ FeOOH	63	0.5-0.75, 0.69
Chalcopyrite	CuFeS_2	30	0.03
Diamagnetic			
Calcite	CaCO_3		-0.0048
Alkali-feldspar	Ca,Na,K,Al silicate		-0.005
Plastic			-0.005
Quartz	SiO_2		-0.0058
Organic matter			-0.009
Water	H_2O		-0.009
Halite	NaCl		-0.009
Kaolinite	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$		-0.19

Table 4는 자화율에 따른 자성의 종류와 자기 모멘트의 배열을 나타냈다(Harris & Williams, 2009).

강자성(Ferromagnetism)은 원자가 격자로 배열된 자기모멘트를 가지는 것으로 외부의 약한 자장에도 자화되어 영구자석의 성질을 가지는 것을 말하며 대표적으로 철, 니켈 그리고 코발트와 이 금속들의 합금이 있다(Dearing, 1994; 과학기술부, 2004; Harris & Williams, 2009; 이운섭, 2016).

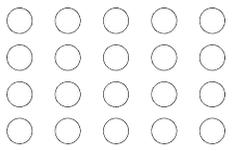
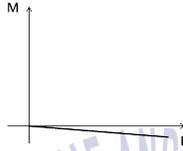
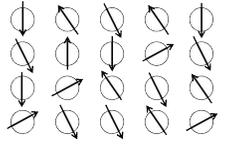
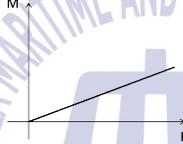
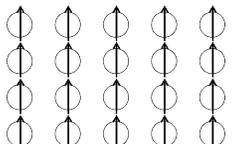
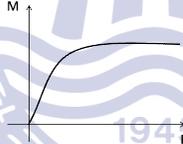
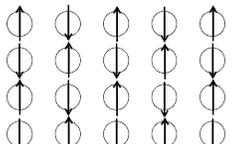
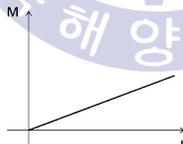
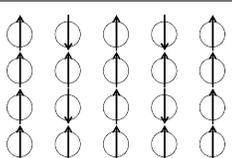
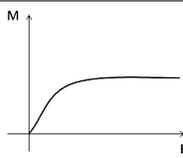
준강자성(Ferrimagnetism)은 순수 원소보다 복잡한 결정 구조를 갖는 화합물에서만 관찰되며 강자성체와 자기적 거동은 유사하지만 포화 자화가 더 낮다(Harris & Williams, 2009).

반강자성(Antiferromagnetism)은 강자성 물질들과 유사하나 원자가 교대로 배열된 자기 모멘트를 가지므로 전체 자화는 0이지만 Néel점 이상의 온도에서 상자성체로 전이하며 대표적으로 크롬, 산화철, MnF_2 등이 있다(과학기술부, 2004; Harris & Williams, 2009; 이운섭, 2016).

상자성(Paramagnetism)은 원자가 무작위로 배열된 자기 모멘트를 가져 자기장이 적용될 경우 원자의 정렬을 통해 자기장의 흐름 방향으로 낮은 자화를 가지기 때문에 약한 자석이 아닌 강한 자석으로 분리가 가능하다(Harris & Williams, 2009; 이운섭, 2016). 대표적으로 알루미늄, 망간, 백금 등이 있다(Harris & Williams, 2009).

반자성(Diamagnetism)은 외부의 자장에 작용할 경우 반대방향으로 자기 모멘트가 작용해 척력이 생기는 물질이며 대표적으로 구리, 안티몬, 은, 금 등이 있다(과학기술부, 2004; 이운섭, 2016).

Table 4 Magnetic behavior and susceptibility of minerals(Harris and Williams, 2009)

Type	Atomic / Magnetic Behaviour	Susceptibility	Example
Diamagnetism			Small and negative Au Cu
Paramagnetism			Small and positive β -Sn Pt Mn
Ferromagnetism			Large and positive, function of applied field, microstructure dependent Fe
Antiferromagnetism			Small and positive Cr
Ferrimagnetism			Large and positive, function of applied field, microstructure dependent Ba Ferrite

2.2.2 자력선별 적용

입자크기, 광물, 자화율 등 많은 공정 요인에 따라 조건이 달라지는 자력선별은 사용매질에 따라 건식자력선별과 습식자력선별로 구분할 수 있다(Veit et al., 2005; Dobbins et al., 2007; 이운섭, 2016). 건식자력선별은 미립의 비자성물질이 자성물질에 붙어 함께 회수되어 선별 효율이 감소하므로 5mm 이상의 입자를 대상으로 적용한다(과학기술부, 2004; 최우진, 2004; 이운섭, 2016). 습식자력선별의 경우 미립입자의 응집효과가 감소하여 3mm 이하의 입자에 대해서 적용이 가능하다(최우진, 2004; 이운섭, 2016). 또한 공정초기에 습식자력선별을 적용할 경우 건조하거나 저장하는 비용을 줄일 수 있기 때문에 비용적인 측면에서 건식자력선별보다 습식자력선별이 우수하다(Dobbins et al., 2007).

사용 자석은 Gauss에 따라 분류할 수 있다. 3,000 Gauss 미만일 경우 약자계형 자석, 3,000~8000 Gauss는 중자계형, 8,000 Gauss 이상은 강자계형 자석으로 분류할 수 있으며 강자성체 광물만을 분리하기 위해서는 4,000~7000 Gauss의 자석을 사용하며 상자성체 광물을 분리하기 위해서 20,000 Gauss의 자석을 이용한다(최재석, 1997; 김기욱, 2015).

Table 5은 다양한 공정에 적용가능한 자력선별방법을 정리한 자료로 광물찌꺼기나 전자기기, 폐수 등 많은 분야에서 유가금속을 회수하기 위해 자력선별이 사용되는 것을 볼 수 있다(최우진, 2004).

Table 5 Magnetic separation in various processes(최우진, 2004)

Waste system	Metals	Special features	Metal separation efficiency (%)
Wastewater	Fe, Cu	Electrolysis with steel cathode and magnetic anode	80-90Cu/Fe
Electrochemical reactor	Cu	Electrolysis with eddy promoters	
Electronic	Cu, Sn, Ni, Pb, W, Mo	Magnetic - hydrostatic separation	
Wastewater	Cu, Cr, Cd, Hg, Fe	Magnetic - separation metal sulfides	
Mine waste	Co, Cr, Ni	Applicable to kyanite and chromite combination gravity/magnetic separation	Co recovery
Municipal /autoscrap	Cu, Pb	Eddy current separator	98Cu, 94Pb
Electrical scrap	Al, Cu, Pb	Eddy current separator	<90 as Al alloy
Electronic	Al, Cu	Combination gravity segregation/magnetic separation	
Cable scrap	Cu, Pb	Eddy current separator for Cu/Pb	
Cu dust	Cu, Pb, Cd, As, Co, In, Bi	H ₂ SO ₄ leach followed by magnetic separation	50-60Zn, 60Cd, 80Pb/As/Sn
Battery	Fe, Mn, Zn, Cu, Ag	Involves heating 500 to 1,100°C and magnetic separation of Fe/Cu/Ag/Mn/Zn	
Shredded scrap	Cu, bronze, Sn	Magnetic + float sink in heavy medium	50-80Cu+Zn, 78Al

2.2.3 강자성체의 자력선별

전자기기나 광미에서 자력선별을 통해 강자성체인 니켈과 코발트를 자착물로 분리하는 것이 가능하며 자력선별에 관한 선행연구를 확인하였다(최우진, 2004).

Veit, H.M. et al. (2005)는 폐전기전자제품(WEEE)의 발생량의 증가에 따라 WEEE 중 상대적으로 귀금속과 유해물질의 함량이 높은 PCB와 EC를 재활용하기 위해 분쇄, 입도분리, 자력 선별과 정전선별을 실시하였다. 먼저 커팅밀을 통해 시료를 1mm 이하로 분쇄하여 입도를 3구간으로 나누어준 후 최대 6,500 Gauss의 건식자력선별기에 투입하여 자착물과 비자착물로 분리하였다. 이후 비자착물에 대해 정전선별을 통해 전도성 물질과 비전도성 물질로 분리하였다. PCB의 자력선별 결과 전체 철 중 3구간에서 평균적으로 43%를 자착물로 회수하였고 EC의 경우는 46%를 회수하였다. 니켈의 경우 PCB에서는 3구간 평균 15.2%, EC의 경우 15.6%를 회수 가능하였다. 철과 니켈을 제외한 구리, 주석, 납은 비자착물로 회수되어 정전선별을 통해 전도성 물질로 회수가 가능하였다.

유재민 등 (2007)은 오래된 프린터의 PCB에서 기계적분리 공정을 통해 유가 금속을 회수하고자 하였다. 먼저 스탬프 밀(Stamp mill)을 통해 폐 PCB를 10mm 이하의 크기로 분쇄를 하였고 스크린으로 입도를 나눈 후 700 Gauss의 손 자석과 3,000 Gauss의 드럼형 자력선별기로 구성된 2단계 공정으로 자력선별을 하였다. +5mm의 분쇄물을 2단계 자력선별을 통해 분리하였을 경우 자성체인 철과 니켈의 99% 이상을 자착물로 회수하였으며 구리의 65%를 비자착물로 회수하였다. -5mm 이하의 입자는 비중선별기를 통해 under/overflow 산물로 분리하였고 underflow 산물에 대해 2단계 자력선별을 적용한 결과 99% 이상의 철과 니켈을 자착물로 분리하였으며 비자착물 중 구리의 함량은 70%, 알루미늄의 함량은 25%였으며 철과 니켈의 함량은 0.04% 정도였다. 연구결과 자력선별을 통해 자성체인 금속성분을 비자성체인 비금속성분으로부터 분리가 가능한 것으로 보인다.

안지환 등 (2007)은 생활 폐기물을 소각했을 경우 발생하는 소각재 중 90%에

해당하는 바닥재에 매립이 아닌 재활용 처리의 필요성을 언급하였다. 바닥재는 87.9%의 실리카와 칼슘 성분이 대부분인 골재성분과 3.8%의 철 성분, 0.9%의 비금속 성분, 7.4%의 불연성 물질을 포함하고 있다. 먼저 바닥재를 건조시킨 후 입도를 나누어 3,800 Gauss로 자력선별을 진행하였으며 그 결과 니켈과 크롬을 효과적으로 분리하였다. 철, 니켈, 크롬은 강자성을 띤 물질이므로 자력선별로 인해 쉽게 분리된다고 하였으며 니켈과 크롬의 약 45~50%가 분리 가능하였으며 구리와 납의 선별율은 큰 차이가 없었다.

Mishra et al. (2009)는 인도의 저품위의 규산 망간 광석으로부터 유가금속인 망간, 코발트 등을 회수하기 위하여 건식 자력선별을 적용하였다. 먼저 선광과정을 통해 광석을 파분쇄 한 후 건식 자력선별을 통해 60%를 자착물로 회수하였고 47%의 망간을 농축시킬 수 있었다. 이 과정에서 망간의 격자 내에 존재하는 코발트가 자력선별의 효율을 증진 시켰으며 코발트가 기존에 비해 4배 이상 농축된 것을 확인하였다.

상기 연구를 바탕으로 자력선별을 실시하면 전자기구나 폐기물 등이 함유하고 있는 유가금속 중 강자성체인 니켈과 코발트를 자착물로써 효과적으로 분리가 가능하였다. 그러므로 코발트 세멘테이션 과정에서 발생하는 침전물을 대상으로 자력선별을 진행할 경우 코발트와 니켈의 자력에 따라 충분히 자력선별이 가능한 것으로 보인다.

제 3 장 아연제련공정의 코발트 세멘테이션 및 자력선별

3.1 실험 및 분석방법

3.1.1 모사액 제조 및 세멘테이션

본 연구는 Fig. 10의 모식도에 따라 순환항온수조(Jeio-tech, CW-10G)와 교반기, 응축기, 샘플채취 및 질소 투입용 관, pH 전극이 설치된 이중자켓반응조(Double layer jacket beaker)를 이용하여 세멘테이션 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 용액은 Dip and Makhloufi(2006)과 Bockman and Østvold(2000) 그리고 Boyanov et al. (2004)의 연구와 현장농도를 참고하여 제조하였으며 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 99.0%), $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$ (Aldrich Chemistry, 99.0%), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 98.0%), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 98.0%), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 99.0%)를 증류수에 용해하여 아연 150g/L, 구리는 200mg/L, 안티몬은 10mg/L, 코발트는 10mg/L의 농도에서 니켈의 초기 농도를 120-240mg/L로 조절하였다. 니켈의 경우 연구목적에서 언급하였듯이 아연제련공정에서는 강자성체인 코발트의 농도가 낮아 생성된 침전물의 자력선별이 불가능하므로 자력선별의 효율을 증가시키기 위해 추가하였다. 세멘테이션 실험에 투입된 아연 분말은 100mesh 이하의 99.0%의 순도를 가지는 시약(Alfa Aesar)을 투입하였다.

실험방법은 먼저 모사액 500ml를 이중자켓반응조에 투입한 후 200rpm으로 교반과 함께 질소를 300cc/min을 투입하며 온도를 85°C로 가열하였다. 질소는 용액내의 불활성 분위기를 유지하여 코발트와 니켈의 재용해를 방지하기 위해 주입하였으며 문헌조사(Dip & Makhloufi, 2006)에서 교반속도변화는 코발트 세멘테이션 반응에 큰 영향이 없으므로 200rpm으로 고정하였다. 온도가 85°C로 유지되면 아연 분말 2.5g-10g(0.5%-2%)을 투입하고 용액의 pH를 3.3-3.7로 유지시키기 위해 0.5M 황산 용액을 주입하였다. 세멘테이션이 진행되는 동안 식(12)과 같이 수산화 이온의 발생에 따라 pH가 증가하며 pH가 4 이상일 경우 아

연이 수산화물로 침전할 수 있고 pH가 3 이하가 되면 투입된 아연 분말의 침출로 인해 세멘테이션 효율이 감소할 수 있으므로 상기의 pH 조건을 유지하였다. 샘플링 시간은 30분 실험의 경우 0, 5, 10, 15, 30min에 샘플링을 실시하였으며 60분 실험의 경우 0, 5, 10, 15, 30, 60min에 샘플링을 실시하였다. 해당 실험 조건은 Table 6과 같다.

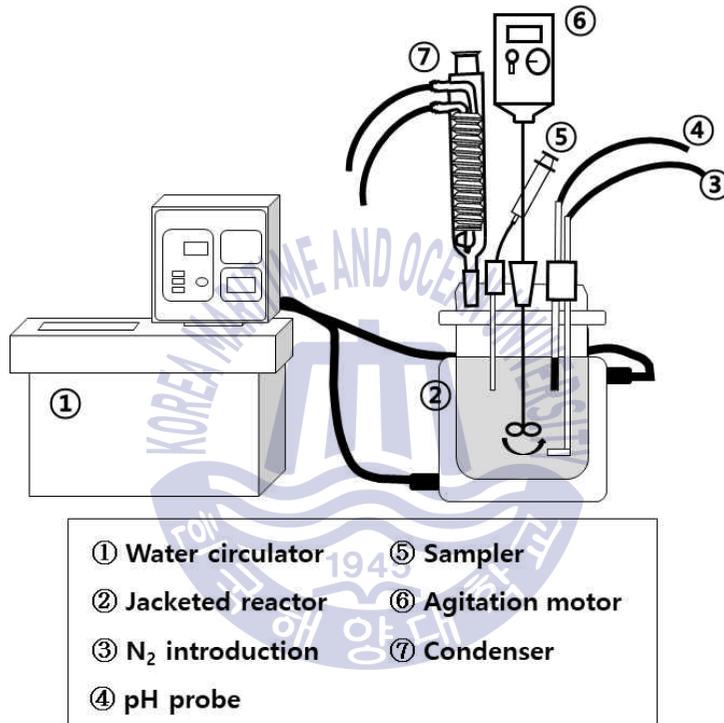


Fig. 10 Schematic diagram of cementation experiment

Table 6 Parameters and their levels in the cobalt and nickel cementation experiments

Parameter	Range of parameter	
Initial concentration of metals	Zn	150g/L
	Co	10mg/L
	Ni	120-240mg/L
	Cu	200mg/L
	Sb	10mg/L
Temperature(°C)	85	
N ₂ introduction(cc/min)	300	
Agitation speed(rpm)	200	
Zn powder(%)	0.5 - 2	
pH(adjusting by 0.5M H ₂ SO ₄)	3.3 - 3.7	
Time(min)	30, 60	

정해진 시간에 샘플링 용액을 채취하였으며 희석을 감안하여 총 3ml를 채취하였다. 용액 3ml 중 1ml는 아연, 코발트, 니켈, 구리를 측정하기 위해 2% 질산으로 희석하였으며 나머지 1ml는 안티몬의 측정을 위해 1M 염산으로 희석한 후 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer; Optima 8300, Perkin elmer)로 각 원소의 농도를 측정하고 초기 농도와 세멘테이션 이후 농도를 분석하여 코발트, 니켈, 구리, 안티몬의 제거율을 계산하였다.

세멘테이션 후 0.45 μ m의 나일론 필터를 사용하여 고액분리를 실시하였으며 침전물은 자력선별 이전에 증류수를 이용하여 총 5회 세척하였다.

3.1.2 침전물의 자력선별

세멘테이션 조건에 따라 생성되는 코발트 침전물에 대해 자력선별을 실시하였다. 자력선별은 Fig. 11의 모식도와 같이 교반기와 자석봉(외경 8cm, 길이 15cm)을 이용하여 진행하였다. 증류수를 통해 세척한 부산물은 입자가 서로 뭉쳐있을 가능성이 있으므로 막자사발을 이용해 뭉쳐있는 입자를 풀어주는 해쇄 과정을 거쳤다. 해쇄한 침전물을 600ml의 증류수에 투입한 후 교반기를 이용하여 부산물이 부유할 정도로 교반을 시켜주면서 10,000-15,000 Gauss의 자석봉을 이용하여 자착물과 비자착물을 분리하였다.

회수된 자착물과 비자착물은 FE-SEM 분석을 통해 입자의 크기를 파악하였으며 이후 왕수로 분해한 후 각 성분을 분석하였다.

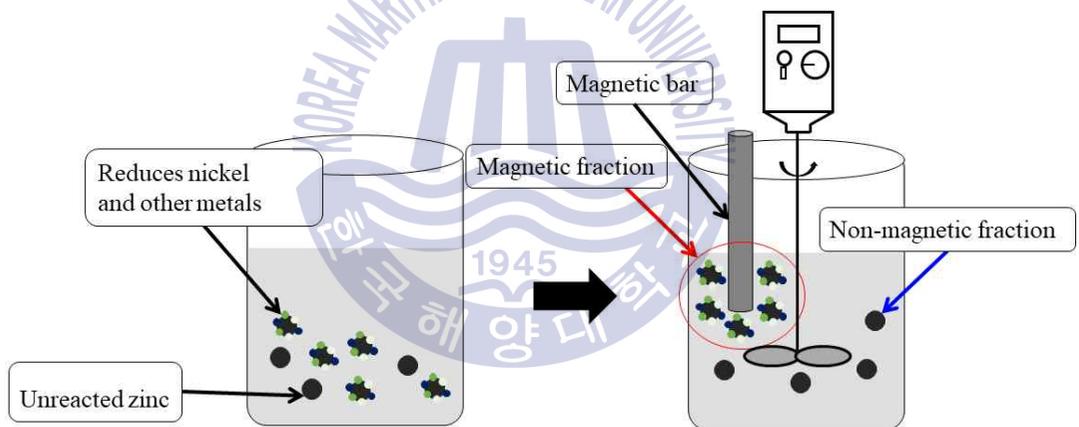


Fig. 11 Schematic of magnetic separation of precipitate of cementation experiments

3.2 실험 결과 및 고찰

3.2.1 니켈 초기 농도에 따른 코발트 세멘테이션

코발트와 활성제인 구리, 안티몬 그리고 아연이 포함되어 있는 모사액에 니켈의 농도를 증가시키며 세멘테이션을 진행하였다. Fig. 12는 니켈의 초기 농도가 120mg/L일 경우의 세멘테이션 결과이다. 구리와 안티몬의 경우 아연 분말 투입 5분 이내에 약 99% 이상 침전되는 것을 확인하였고 니켈의 경우 10분에 99% 침전되어 이후 재용해 없이 유지되는 것을 확인하였다. 코발트의 경우 15분 이내에 약 97% 이상 침전된 후 60분까지 유지되었다. 하지만 초기 니켈 농도가 낮으므로 자력선별 경향이 관찰되지 않았다.

따라서 니켈의 투입량을 점차 증가시키며 실험을 진행하였다. Fig. 13은 니켈의 초기 농도가 180mg/L일 경우의 세멘테이션 결과이다. 실험 결과 30분까지 Fig. 12와 유사한 결과를 얻을 수 있었으나 이후 니켈과 코발트가 재용해 되는 경향을 확인하였다. 이는 니켈의 투입량이 증가함에 따라 안정한 침전물을 형성하지 못하기 때문으로 보이며 마찬가지로 자력선별 경향이 관찰되지 않았다.

니켈의 투입량을 240mg/L로 증가시켰을 경우의 결과를 Fig. 14에 나타냈다. 마찬가지로 5분 이내에 구리, 안티몬은 99% 이상 침전되었으며 니켈과 코발트의 경우 30분 이내에 99% 이상 침전하였으며 이후 재용해되어 최종적으로 60분에 니켈 89.5%, 코발트 77.2%가 침전되는 것을 확인하였다. Fig. 13의 결과와 비교하였을 경우와 비슷한 결과를 얻을 수 있었으며 니켈의 초기 농도가 240mg/L일 경우 자력선별이 가능하였다.

Fig. 14의 결과에서 니켈과 코발트의 재용해를 억제하기 위해 세멘테이션 시간을 30분만 실시한 결과를 Fig. 15에 나타냈다. 앞선 결과와 마찬가지로 구리, 안티몬, 니켈의 경우 30분 이내에 99% 이상 침전하였으며 코발트의 경우 97% 이상 침전하는 것을 확인하였으며 침전물의 발생량이 2.0388g으로 60분간 세멘테이션을 실시했을 경우보다 약 5배 증가하였다. 회수된 침전물의 주요 금속 함량은 아연 90.1%, 니켈 4.0%, 구리 0.2%, 코발트 0.3%이었다.

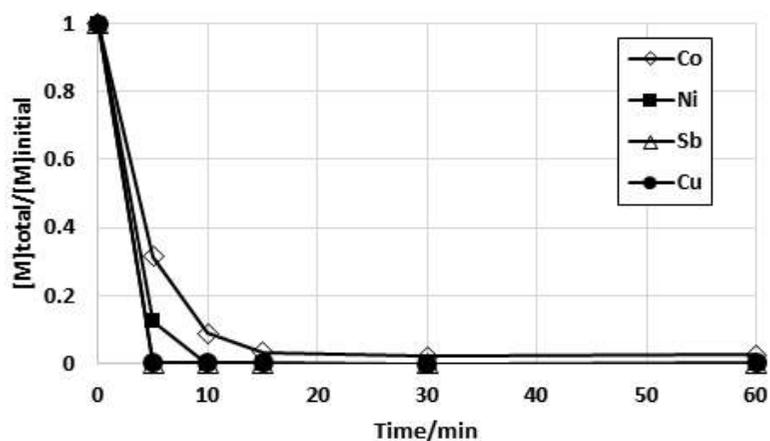


Fig. 12 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed under the following conditions: $[Zn]=150\text{g/L}$, $[Sb]=[Co]=10\text{mg/L}$, $[Cu]=200\text{mg/L}$, $[Ni]=120\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.3\text{--}3.7$, $\text{Temp.}=85^\circ\text{C}$, 60min, Zn powder 5g/500ml

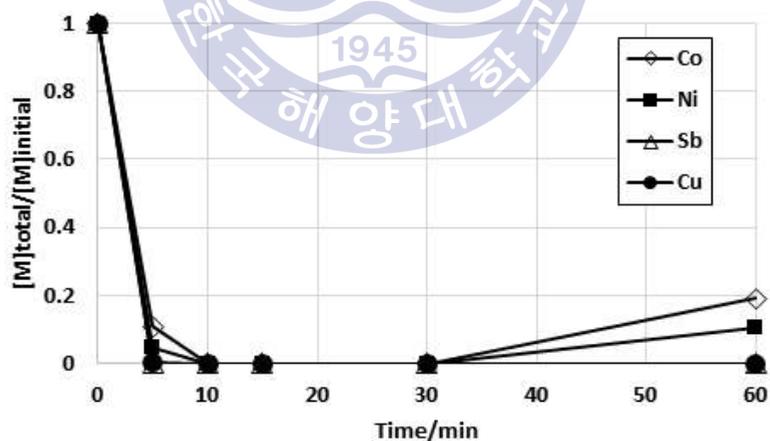


Fig. 13 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed under the following conditions: $[Zn]=150\text{g/L}$, $[Sb]=[Co]=10\text{mg/L}$, $[Cu]=200\text{mg/L}$, $[Ni]=180\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.3\text{--}3.7$, $\text{Temp.}=85^\circ\text{C}$, 60min, Zn powder 5g/500ml

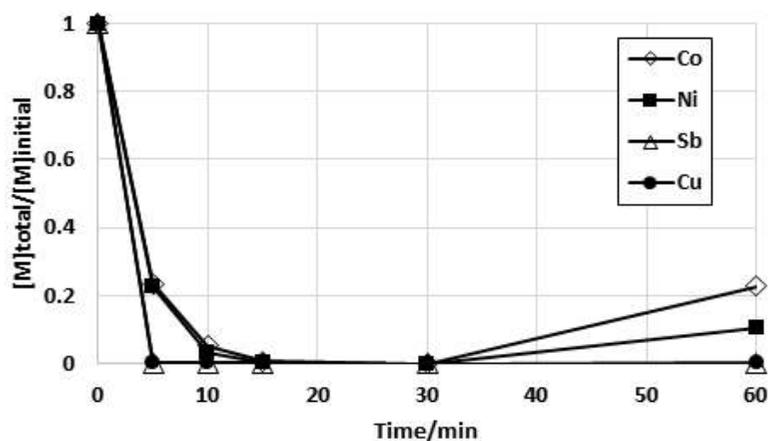


Fig. 14 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=150g/L, [Sb]=[Co]=10mg/L, [Cu]=200mg/L, [Ni]=240mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 60min, Zn powder 5g/500ml

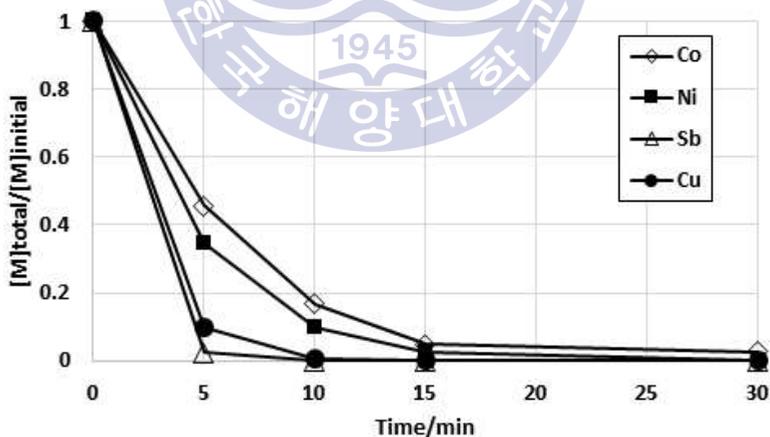


Fig. 15 The precipitation behavior of Co, Ni, Sb, and Cu during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=150g/L, [Sb]=[Co]=10mg/L, [Cu]=200mg/L, [Ni]=240mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 30min, Zn powder 5g/500ml

3.2.2 아연 분말 투입량에 따른 코발트 세멘테이션

코발트와 니켈이 함유되어 있는 모사액에 아연 분말의 투입량을 조절하여 세멘테이션을 실시하였다. Fig. 16은 아연 분말의 투입량을 2.5g(0.5%)에서 10g(2%)으로 증가시켰을 경우 코발트의 침전률을 나타냈다. 아연 분말의 투입량이 증가할수록 코발트의 침전률이 증가하는 것을 볼 수 있으며 투입량이 0.5%일 경우 60분에 약 39.6%, 투입량이 1%로 증가할 경우 30분 이내까지는 99% 이상 침전되었다가 이후 재용해하여 60분에 77.2%, 투입량이 2%일 경우 99% 이상 침전되는 것을 확인하였다.

Fig. 17은 아연 분말 투입량 증가에 따른 니켈의 침전률을 나타냈다. Fig. 16의 결과와 마찬가지로 아연 분말의 투입량의 증가에 따라 니켈의 침전률 또한 증가한 것을 확인하였으며 아연 분말 투입량이 0.5%일 경우 60분에 50.0%의 침전률을 확인하였고 투입량이 1%로 증가할 경우 30이내에 99% 이상 침전되었다가 이후 재용해하여 60분에 89.5%가 침전되었다. 투입량이 2%로 증가할 경우 15분에 99% 이상 침전되는 것을 확인하였으며 이후 재용해 경향은 나타나지 않았다.

이는 Dip & Makhloufi(2006)가 주장한 바와 같이 화학양론적으로 계산된 양보다 아연 분말이 과량 투입되어야 코발트와 니켈이 99% 이상 세멘테이션 되는 것으로 보인다. 그러므로 본 실험에서 모사액의 아연 초기 농도 150g/L, 안티몬과 코발트 초기 농도 10mg/L, 구리 초기 농도 200mg/L, 니켈 초기 농도 240mg/L에서 계산된 양보다 약 20배인 1%의 아연 분말을 투입하는 세멘테이션을 30분간 진행할 경우 코발트를 포함한 구리, 안티몬, 니켈의 99%이상이 침전하며 실험시간이 60분으로 증가할 경우 아연 분말을 약 40배인 2%를 투입해야 코발트와 니켈이 안정한 침전물을 형성하여 침전되는 것으로 보인다.

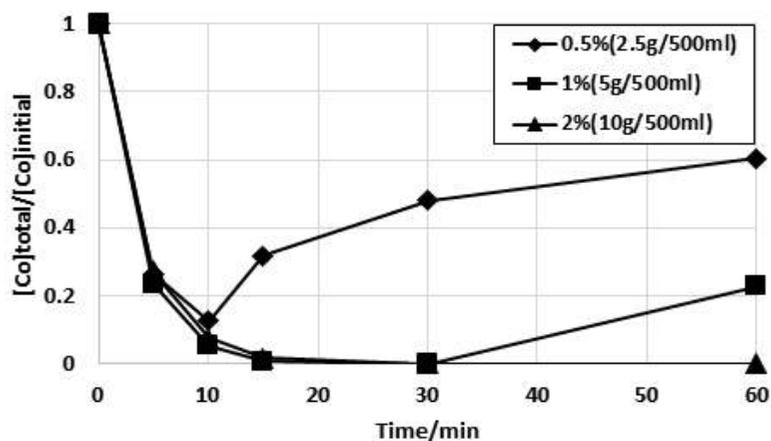


Fig. 16 The precipitation behavior of Co during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=150g/L, [Sb]=[Co]=10mg/L, [Cu]=200mg/L, [Ni]=240mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, Zn powder 2.5-10g/500ml

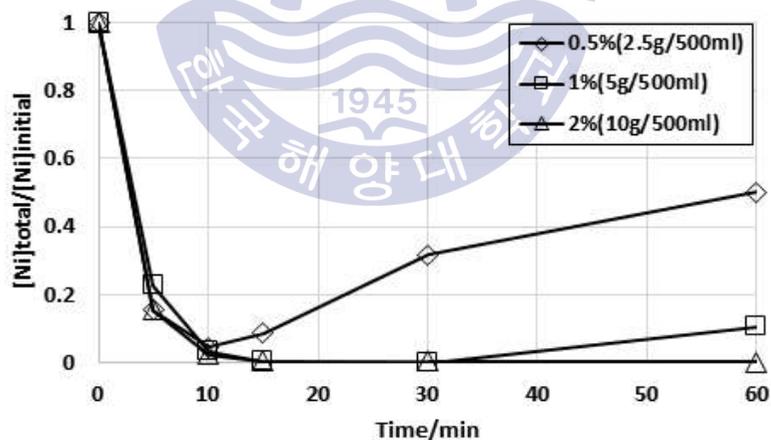


Fig. 17 The precipitation behavior of Ni during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=150g/L, [Sb]=[Co]=10mg/L, [Cu]=200mg/L, [Ni]=240mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, Zn powder 2.5-10g/500ml

3.2.3 침전물의 자력선별

앞선 실험결과를 바탕으로 재용해가 발생한 Fig. 14의 침전물과 재용해를 억제시킨 Fig. 15의 침전물을 왕수분해하여 자착물과 비자착물의 농축 정도를 파악하였다. 먼저 Fig. 18은 코발트와 니켈이 재용해된 Fig. 14의 침전물을 10,000 Gauss의 자석봉을 통해 1시간 동안 자력선별한 결과이다. 아연 분말의 투입량이 5g인 경우 침전물의 발생량은 0.4195g이며 자착물로 중량 기준 약 63.2%를 회수 가능하였다. 또한 아연 63.0%, 니켈 65.5%, 구리 65.6%, 코발트 61.3%, 안티몬 66.1%를 자착물로 농축할 수 있었다. 자력선별 결과 자착물의 중량 비율이 자착물의 금속 농축 비율과 비슷하게 나타난 것을 볼 수 있었으며 세멘테이션을 1시간 동안 진행 할 경우 자력선별에 의해 선택적으로 금속 성분이 농축되지 않았다.

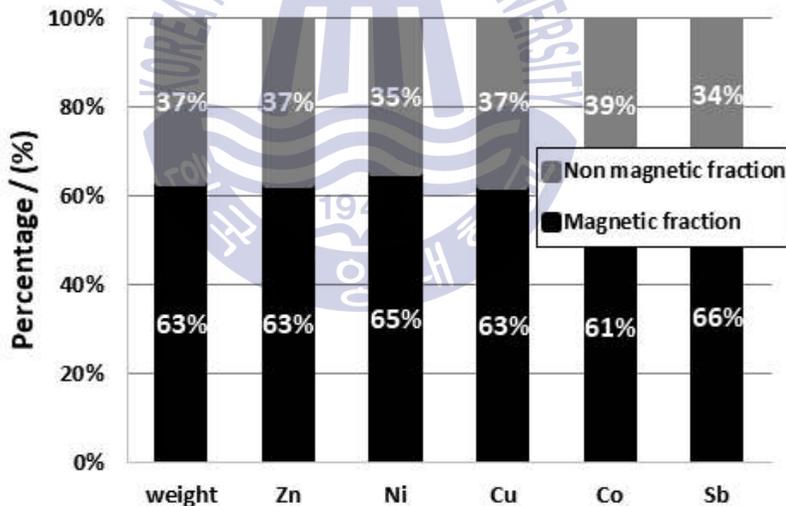


Fig. 18 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 14, with 10,000G of magnet bar

세멘테이션을 30분간 실시하면 침전물의 발생량이 2.0388g으로 60분간 세멘테이션을 실시했을 경우보다 약 5배 증가하였다.

Fig. 19는 세멘테이션 시간을 30분으로 하여 코발트와 니켈의 채용해를 억제시킨 Fig. 15의 침전물에 대해 10,000 Gauss의 자석봉을 이용하여 1시간 동안 자력선별을 실시한 결과이다. 자착물로 중량기준 13.3%에 전체 금속 중 아연 10.7%, 니켈 31.6%, 구리 32.8%, 코발트 30.8%, 안티몬 37.9%를 농축시킬 수 있었다.

자력선별 1시간 이후에도 자력선별이 가능하므로 자력선별을 3시간으로 증가시켜 진행한 결과를 Fig. 20에 나타냈다. 자착물로 중량기준 16.2%를 회수 가능하였으며 Fig. 18의 결과와 비교했을 때 자착물의 비율이 63.2%에서 16.2%로 크게 감소한 것을 확인하였다. 또한 Fig. 18의 결과에서 자력선별 결과 선택적인 농축이 관찰되지 않았으나 채용해를 억제시킨 Fig. 20의 결과에서 비자착물로 아연의 88.1%를 농축하였으며 자착물로는 니켈 53.4%, 구리 56.7%, 코발트 48.2%, 안티몬 57.0%를 농축시킬 수 있었으므로 선택적인 농축이 이루어진 것을 볼 수 있다. 또한 회수된 비자착물의 아연 함량은 자력선별 전 90.1%에서 자력선별 후 94.6%로 증가되었다.

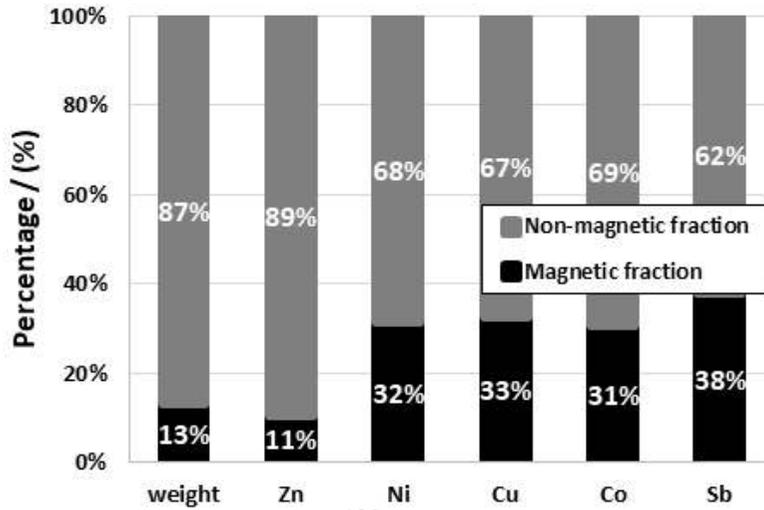


Fig. 19 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15, with 10,000G of magnet bar for 1h

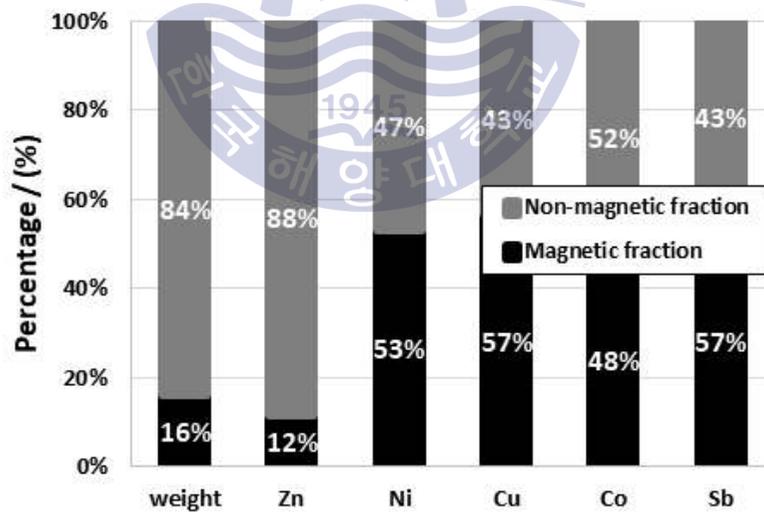
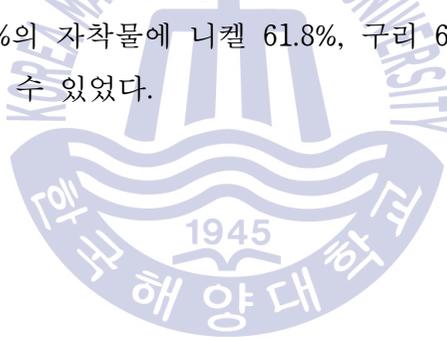


Fig. 20 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15, with 10,000G of magnet bar for 3h

Fig. 21과 22는 코발트와 니켈의 채용해를 억제한 침전물에 자석봉의 세기를 15,000 Gauss로 증가시켜 각각 1시간, 3시간 동안 자력선별을 실시한 결과이다. 자력선별을 1시간 진행한 경우 자착물로 니켈 36.3%, 구리 37.4%, 코발트 34.6%, 안티몬 38.0%를 농축 가능하였으며 자력선별을 3시간 진행하였을 때 자착물로 니켈 61.8%, 구리 64.1%, 코발트 59.4%, 안티몬 65.3%를 농축 가능하였으므로 3시간 동안 자력선별을 진행해야 니켈, 구리, 코발트, 안티몬이 자착물로 더욱 농축 되는 것을 확인하였다.

자력의 세기를 15,000 Gauss로 증가시켜 3시간 동안 자력선별을 진행할 경우 자착물로 중량기준 약 23.6%를 회수 할 수 있었다. 이는 10,000 Gauss의 자석봉을 사용한 결과에 비해 중량비율이 약 7%가량 증가한 것을 볼 수 있다. 비자착물로 약 82.7%의 아연을 농축시켰으며 니켈, 구리, 코발트, 안티몬의 함량은 각각 38.2%, 35.9%, 40.6%, 34.7%로 Fig. 8의 비자착물 결과에 비해 감소한 것을 확인하였다. 또한 23.6%의 자착물에 니켈 61.8%, 구리 64.1%, 코발트 59.4%, 안티몬 65.3%를 농축시킬 수 있었다.



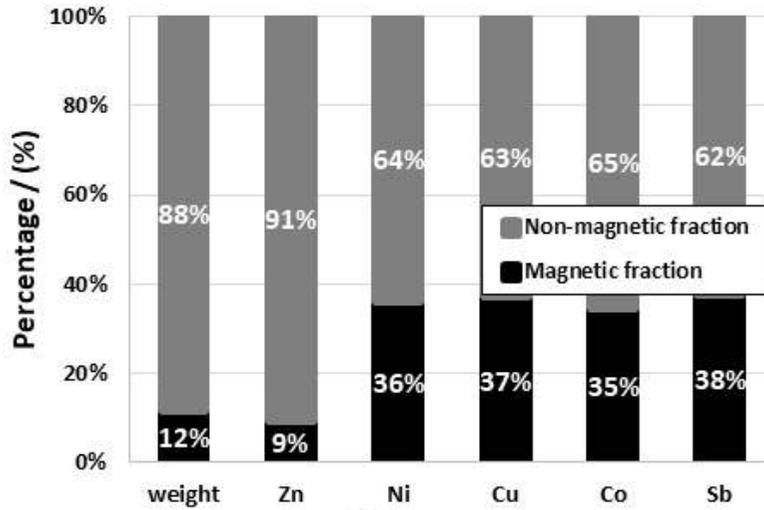


Fig. 21 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15, with 15,000G of magnet bar for 1h

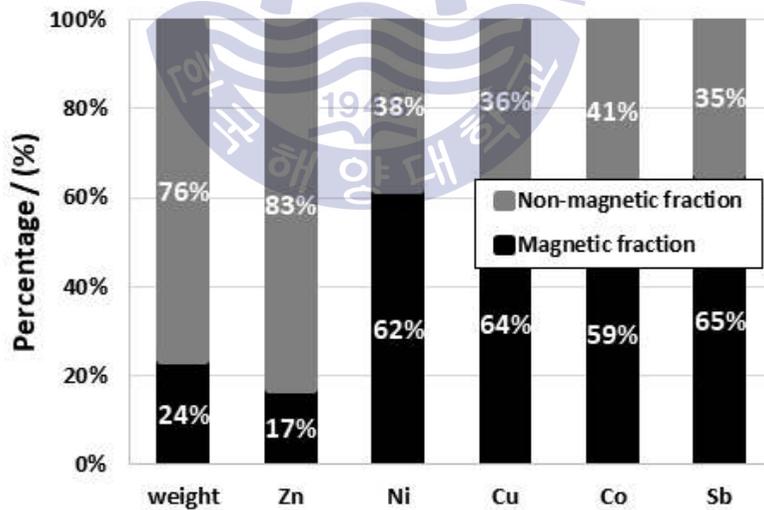


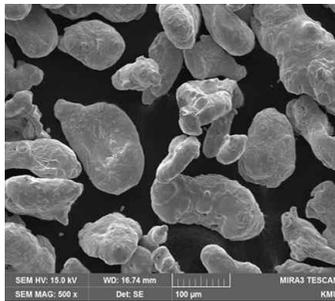
Fig. 22 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 15, with 15,000G of magnet bar for 3h

3.2.4 침전물의 자착물, 비자착물 분석

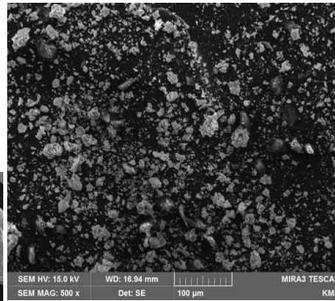
코발트와 니켈이 재용해된 경우 선택적인 자력선별이 나타나지 않았고 재용해를 억제시킬 경우 비자착물로 아연을 농축시킬 수 있었다. 그러므로 침전물의 FE-SEM 분석을 통해 그 원인을 파악하고자 하였다. Fig. 23(a)는 세멘테이션 과정에서 투입한 아연 분말이고 Fig. 23(b)와 (c)는 재용해가 일어난 Fig. 18의 자착물과 비자착물이며 Fig. 23(d), (e)는 재용해를 억제시킨 Fig. 20의 자착물과 비자착물을 FE-SEM을 통해 500배 확대한 결과이다.

코발트와 니켈의 재용해가 일어난 침전물에 대해 자력선별을 적용할 경우 자착물과 비자착물은 아연 분말의 크기보다 작은 반면 재용해를 억제시킨 침전물의 경우 자착물인 Fig. 23(d)은 아연 분말과 비교하였을 때 크기가 작지만 Fig. 23(e)의 비자착물은 아연 분말과 비슷한 크기를 가지는 것을 볼 수 있다.

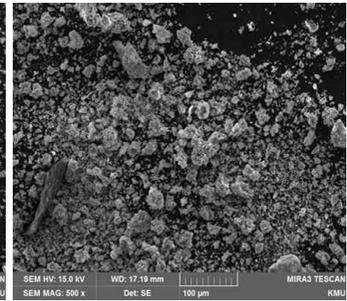
코발트와 니켈이 재용해가 일어난다면 Fig. 24와 같이 재용해된 코발트와 니켈이 미반응 아연에 의해 다시 세멘테이션되어 SEM의 결과와 같이 크기가 작은 침전물을 획득하게 되고 자력선별시 자착물과 비자착물 관계없이 회수가 되어 선별적인 결과를 획득하지 못한 것으로 보인다. 반면 코발트와 니켈의 재용해를 억제시킬 경우 Fig. 25와 같이 재용해된 코발트와 니켈이 존재하지 않기 때문에 비교적 입자의 크기가 큰 미반응 아연을 비자착물로 회수 가능하고 비자착물에 비해 상대적으로 코발트와 니켈의 함량이 높은 작은 입자들을 자착물로 회수할 수 있으므로 선택적인 결과를 얻을 수 있는 것으로 보인다.



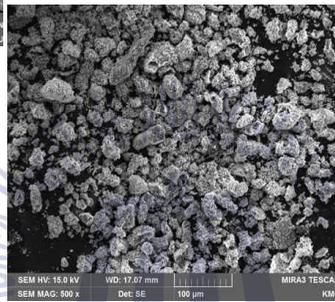
(a) Zinc powder



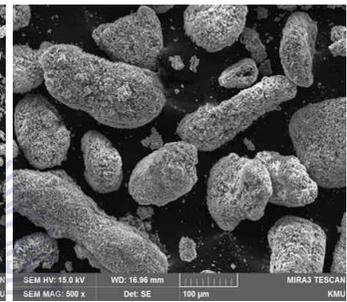
(b) Magnetic fraction
of Fig. 18



(c) Non-magnetic
fraction of Fig. 18



(d) Magnetic fraction
of Fig. 20



(e) Non-magnetic
fraction of Fig. 20

Fig. 23 SEM images of zinc powder, magnetic and non-magnetic fractions of Fig. 18 and 20

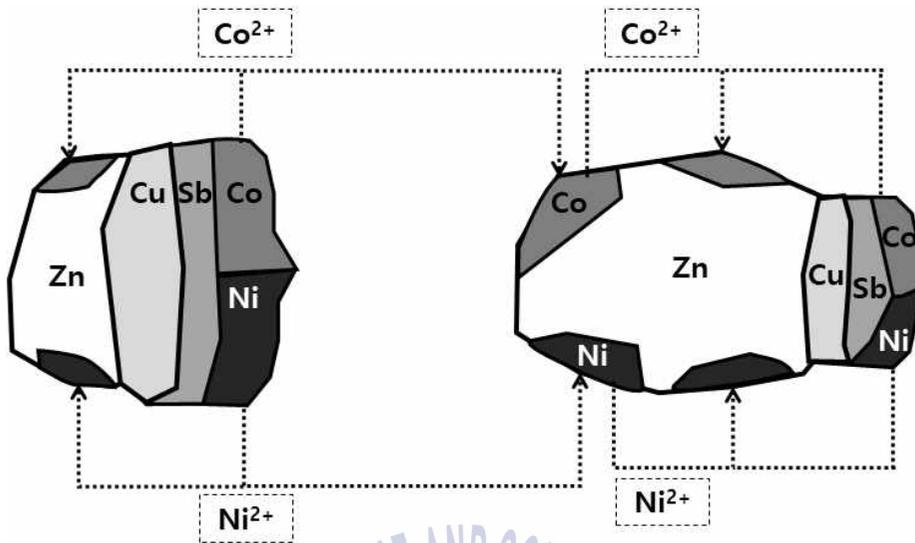


Fig. 24 Schematic of precipitate in which of Co and Ni are redissolution

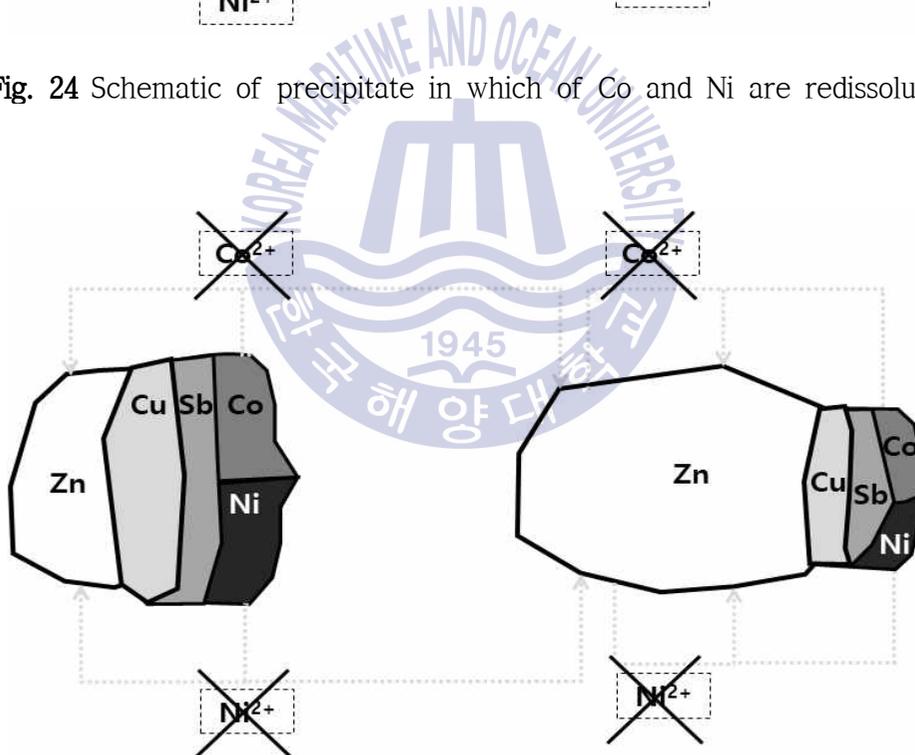
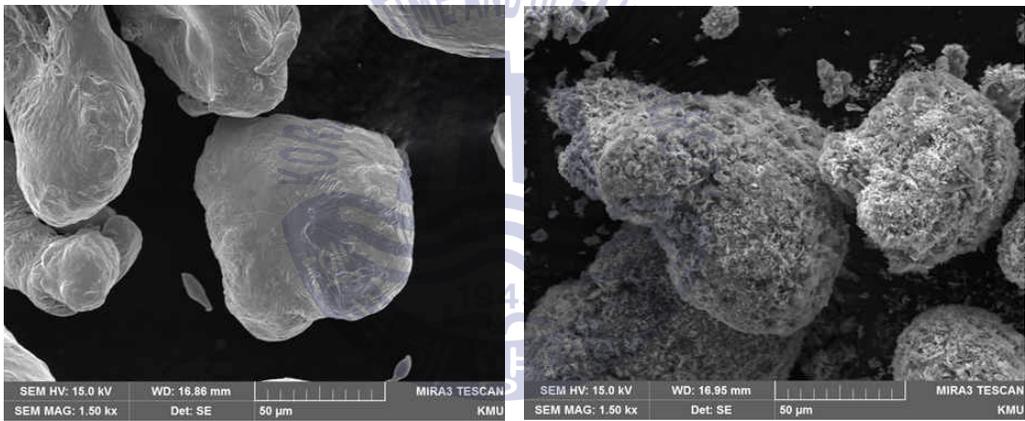


Fig. 25 Schematic of precipitate in which of Co and Ni are not redissolution

Fig. 20의 비자착물의 함량은 니켈 46.6%, 구리 43.3%, 코발트 51.8%, 안티몬 43.0%이다. 비자착물에 미반응 아연을 제외한 다른 금속이 농축된 이유와 제거 가능성을 파악하고자 FE-SEM을 이용하여 분석하였다.

아연 분말과 재용해를 억제시킨 침전물의 비자착물 표면을 FE-SEM을 이용하여 1,500배 확대한 경우를 Fig. 26에 나타냈다. 아연 분말 표면은 매끄러운 것을 볼 수 있으나 비자착물의 경우 표면의 침전물로 인해 매끄러운 표면을 가지지 못하는 것으로 보인다. 이는 앞서 언급한 니켈, 구리, 코발트, 안티몬이 미반응 아연 표면에 침전물을 형성한 것으로 보인다. 그러므로 비자착물의 표면에 침전한 침전물 때문에 자력선별을 통해 미반응 아연을 제외한 다른 금속을 자착물로 100% 제거하는 것이 불가능한 것으로 보인다.



(a) Zinc powder

(b) Non-magnetic fraction

Fig. 26 SEM images of zinc powder and non-magnetic fractions of Fig. 20

제 4 장 구리원광 침출액의 코발트 세멘테이션 및 자력선별

4.1 실험 및 분석방법

4.1.1 모사액 제조 및 세멘테이션

본 연구에서 사용된 모사액은 국내 모 기업의 구리원광 침출액 농도를 참고하여 제조하였다. 기존에는 용매추출로 처리를 하였으나 앞선 연구결과를 바탕으로 코발트의 농도가 높은 경우에도 아연 분말을 이용한 세멘테이션이 적용 가능한지 그리고 침전물의 자력선별을 통해 미반응 아연을 회수 가능한지 파악하고자 하였다.

모사액은 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 99.0%), $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$ (Aldrich Chemistry, 99.0%), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 98.0%), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 99.0%), $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (Junsei Chemical Co., Ltd, 99.0%)를 증류수에 용해하여 아연 370mg/L, 코발트는 70mg/L, 망간은 4360mg/L의 농도를 가지도록 제조하였다. 앞선 실험과는 달리 코발트의 초기 농도가 자력선별을 진행하기에 충분한 농도이므로 니켈을 추가하지 않고 활성제인 구리는 200mg/L, 안티몬은 70mg/L을 추가하여 실험을 진행하였으며 투입된 아연 분말은 100mesh 이하의 99.0%의 순도를 가지는 시약(Alfa Aesar)를 투입하였다. 세멘테이션 실험은 제 3장의 세멘테이션 실험방법과 동일하며 실험 조건은 Table 7과 같다.

샘플링 용액 3ml 중 1ml는 아연, 코발트, 망간, 구리를 측정하기 위해 2% 질산으로 희석하였으며 나머지 1ml는 안티몬의 측정을 위해 1M 염산으로 희석한 후 ICP-OES로 각 원소의 농도를 측정하여 초기 농도와 세멘테이션 이후 농도에 따라 코발트, 망간, 구리, 안티몬의 침전률을 계산하였다. 세멘테이션 이후 발생한 침전물은 0.45 μ m의 나일론 필터를 사용하여 고액분리를 실시하였으며 자력선별 이전에 증류수를 이용하여 총 5회 세척하였다.

Table 7 Parameters and their levels in the cobalt cementation experiments

Parameter	Range of parameter	
Initial concentration of metals	Zn	370mg/L
	Co	70mg/L
	Mn	4360mg/L
	Cu	200mg/L
	Sb	70-140mg/L
Temperature(°C)	85	
N ₂ introduction(cc/min)	300	
Agitation speed(rpm)	200	
Zn powder(%)	0.5 - 1	
pH(adjusting by 0.5M H ₂ SO ₄)	3.3-3.7	
Time(min)	15, 30, 60	

4.1.2 침전물의 자력선별

세멘테이션 후 생성된 코발트 침전물에 대해 자력선별을 실시하였으며 2,000 Gauss의 자석봉(외경 8cm, 길이 15cm)을 이용하였다. 실험방법은 제 3장의 자력선별 방법과 동일하며 먼저 뭉쳐있는 입자를 해쇄한 후 교반기를 이용하여 부산물이 부유할 정도로 교반을 시켜주면서 자력선별을 진행하였다. 회수된 자착물과 비자착물은 FE-SEM 분석을 통해 입자의 크기를 파악하였으며 이후 왕수분해를 통해 각 성분을 분석하였다.

4.2 실험 결과 및 고찰

4.2.1 아연 분말 투입량에 따른 코발트 세멘테이션

Fig. 27은 아연 분말의 투입량이 2.5g(0.5%)일 경우 30분간 세멘테이션을 실시한 결과를 나타내었다. 망간의 경우 아연보다 이온화 경향성이 높기 때문에 세멘테이션 되지 않는 것으로 보이며 농도가 점차적으로 줄어드는 것은 pH 조절을 위해 투입한 황산 용액에 의해 줄어드는 것으로 보인다. 안티몬과 구리는 10분 이내에 약 99% 이상 침전하는 것을 확인하였으며 이후 재용해 경향은 관찰되지 않았다. 코발트의 경우 10분에 86.2%의 침전률을 확인하였으나 이후 재용해하여 세멘테이션 30분 경과시 74.2%가 침전되는 것을 확인하였다.

아연 분말의 투입량을 화학양론적인 계산량보다 약 30배 높은 5g 투입시 세멘테이션 결과를 Fig. 28에 나타냈다. 안티몬과 구리는 10분 이내에 약 99% 이상 침전하였으며 망간의 경우 점차 농도가 감소하는 경향을 확인하였다. 코발트의 경우 앞선 결과와 다르게 10분에 약 99% 이상 침전하였다가 15분 이후 재용해되어 최종적으로 85.9%가 침전되었다.

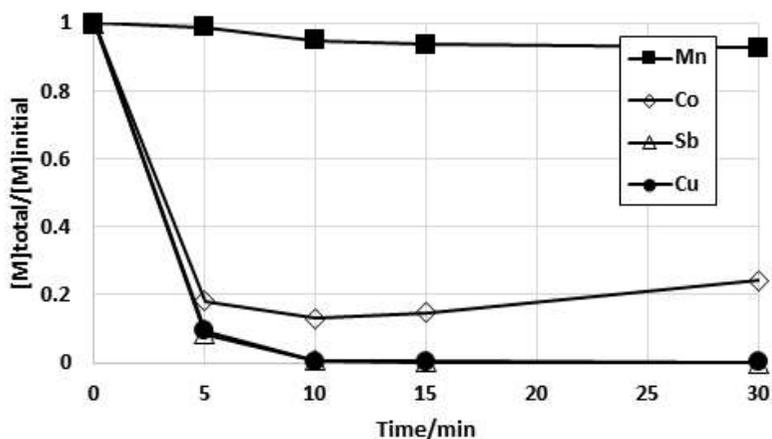


Fig. 27 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=[Co]=70mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, Zn powder 2.5g/500ml

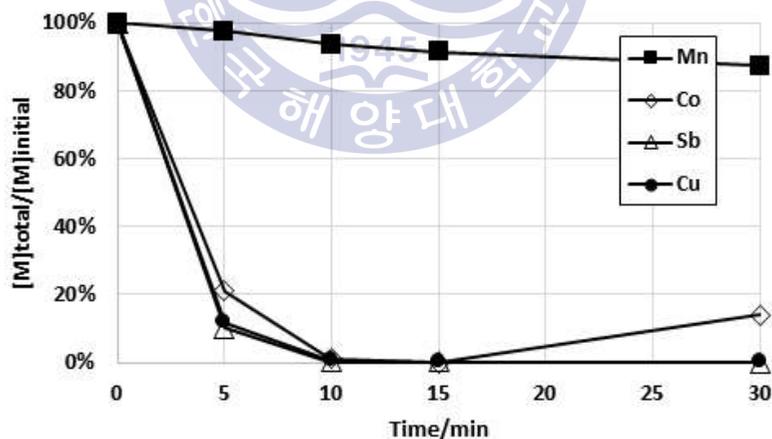


Fig. 28 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=[Co]=70mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, Zn powder 5g/500ml

4.2.2 안티몬 초기농도와 세멘테이션 시간에 따른 코발트 세멘테이션

Fig. 28의 결과에서 Co는 10분에 약 99% 정도 침전한 후 15분 이후 재용해 되는 경향을 확인하였다. 따라서 코발트를 안정하게 침전시키기 위해 안티몬의 함량을 2배로 증가시켜 실험을 진행한 결과를 Fig. 29에 나타냈다.

세멘테이션 결과 안티몬과 구리는 10분에 약 99% 이상 침전하였다. 코발트의 경우 98.2% 침전한 후 30분까지 99%의 침전률을 유지하다 재용해하여 최종적으로 89.7%가 침전하였다. 코발트와 안티몬의 비율이 1:1인 Fig. 28의 경우 15분 이후부터 코발트가 재용해 하였지만 안티몬과 코발트의 비율을 1:2로 조절 한 Fig. 29의 경우 30분부터 재용해 되는 것으로 보아 안티몬의 비율이 증가함에 따라 더 안정한 침전물이 형성되는 것으로 보인다.

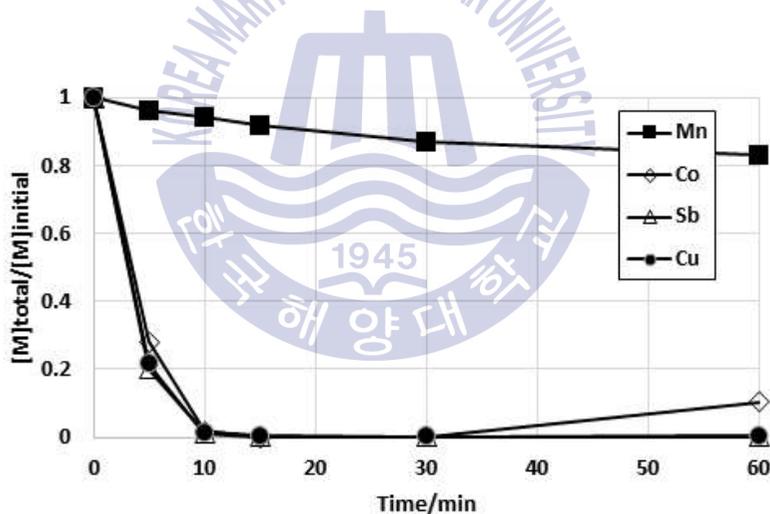


Fig. 29 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=140mg/L, [Co]=70mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 60min, Zn powder 5g/500ml

코발트의 재용해가 억제됨에 따라 침전물로부터 회수되는 자착물의 함량을 파악하고자 세멘테이션을 30분, 15분간 실시한 결과를 Fig. 30과 31에 나타냈다. 앞선 결과와 마찬가지로 안티몬과 구리는 10분에 약 99% 이상 침전하였으며 코발트 또한 99% 이상 침전하여 재용해 되지 않는 것을 확인하였다. 이를 통해 아연 370mg/L, 안티몬 140mg/L, 코발트 70mg/L, 구리 200mg/L, 망간 4360mg/L이 함유되어 있는 용액에서 30분간 세멘테이션 실험을 진행할 경우 아연 분말은 화학양론적인 양보다 약 30배 이상 투입해야 재용해가 일어나지 않는 안정적인 침전물을 획득할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 32는 세멘테이션 시간에 따라 획득한 침전물의 중량을 나타낸 결과이다. 세멘테이션 과정에서 5g의 아연 분말을 투입할 경우 15분 후 2.5783g, 30분 후 0.8303g, 60분 후 0.3917g의 침전물을 획득할 수 있었다. 세멘테이션 시간이 경과함에 따라 생성되는 미반응 아연이 소모되어 침전물의 중량이 감소한 것으로 보인다.

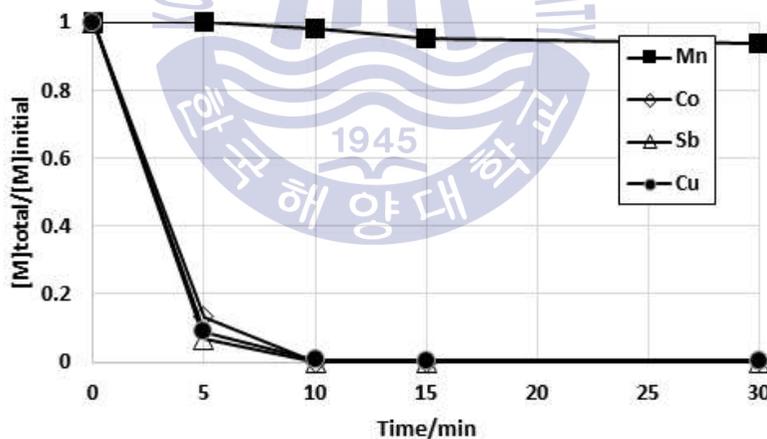


Fig. 30 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=140mg/L, [Co]=70mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 30min, Zn powder 5g/500ml

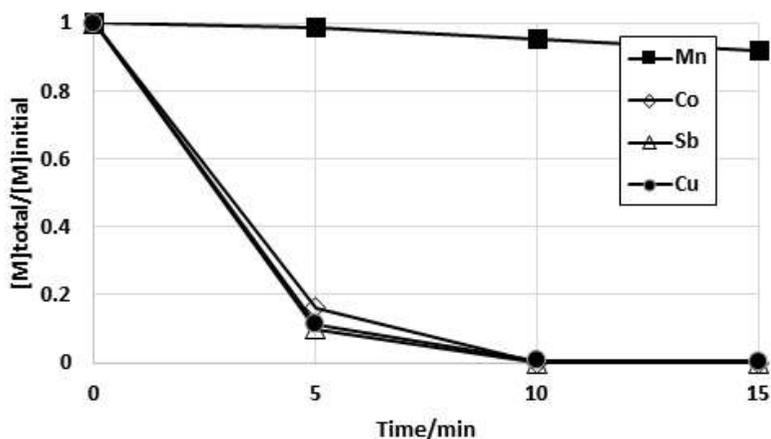


Fig. 31 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=140mg/L, [Co]=70mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 15min, Zn powder 5g/500ml

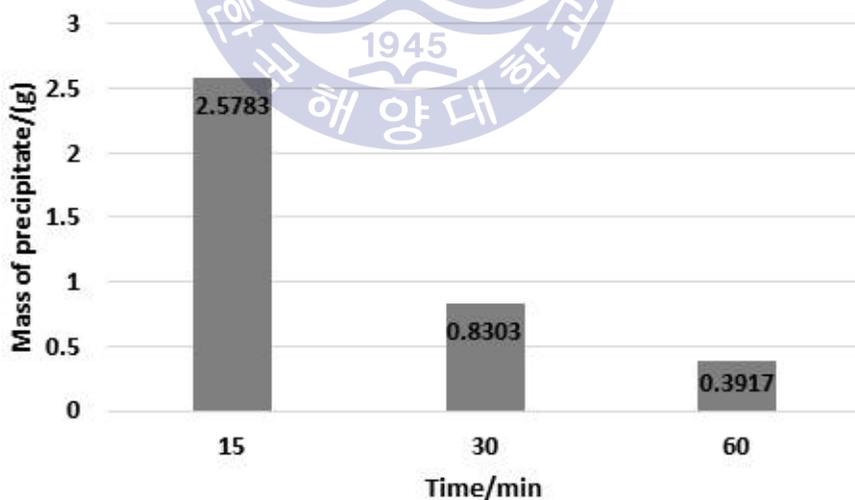


Fig. 32 Mass of precipitate with cementation time(15, 30, 60min)

4.2.3 침전물의 자력선별

세멘테이션 시간별 침전물에 대해 2,000 Gauss의 자석봉을 통해 10분간 자력 선별한 후 왕수분해를 통해 ICP-OES 분석을 실시하였다. 아연제련공정 모사액의 침전물보다 낮은 자력세기를 가지는 자석봉을 이용하였는데 Table 3의 광물별 자화율을 보면 코발트의 경우 니켈보다 약 3배가량 자화율이 높기 때문에 2,000 Gauss의 자석봉을 이용해도 충분히 자력선별이 가능하였다.

Fig. 33은 60분간 세멘테이션한 침전물을 2,000 Gauss의 자석봉을 통해 10분간 자력선별한 자착물과 비자착물을 왕수분해한 후 ICP-OES를 통해 분석한 결과이다. 생성된 침전물 0.3917g 중 자착물로 중량 기준 39.4%를 회수 가능하였으며 전체 금속 중 아연 20.9%, 구리 76.7%, 코발트 82.8%, 안티몬 79.4%를 자착물로 농축 가능하였다. 자착물과 비자착물의 함량을 Fig. 34에 나타냈다. Fig. 34(a)의 자착물의 함량은 아연 36.0%, 구리 33.4%, 코발트 8.3%, 안티몬 22.3%이며 Fig. 34(b)의 비자착물 함량은 아연 88.5%, 구리 6.6%, 코발트 1.2%, 안티몬 3.8%이다.

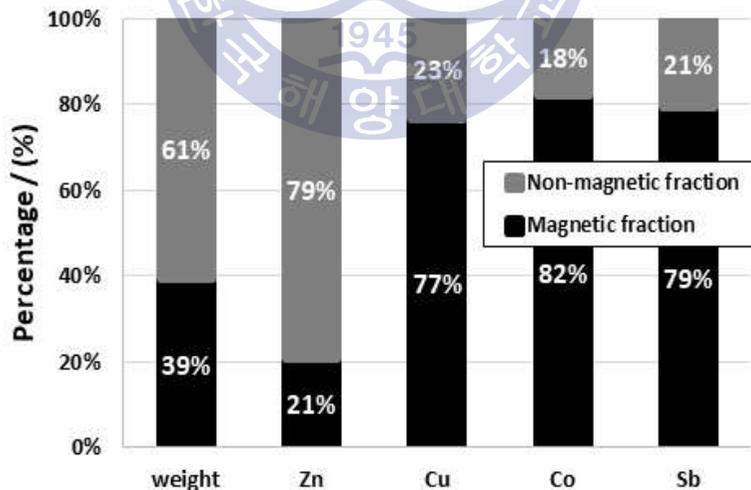
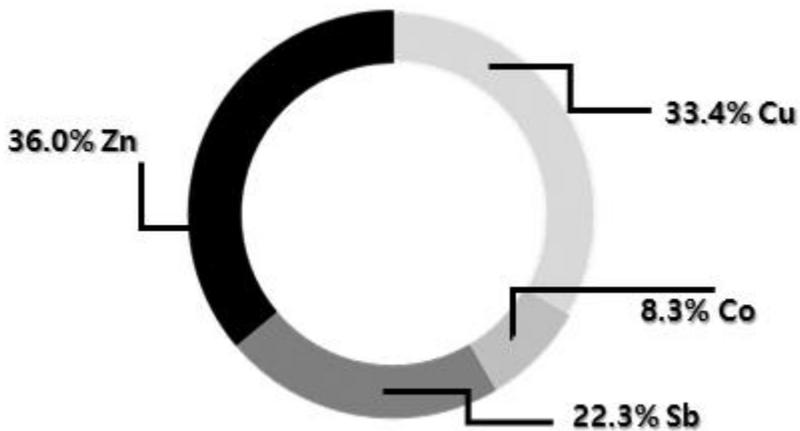
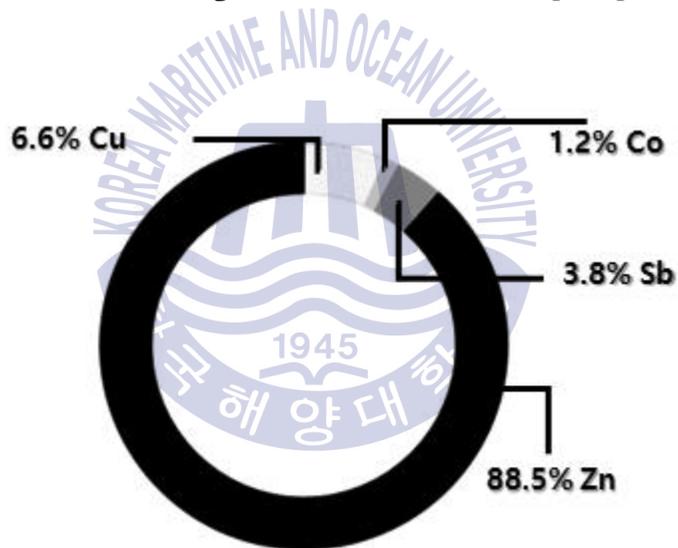


Fig. 33 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 29, with 2,000G of magnet bar



a) Consists of magnetic fraction of 60min precipitate



b) Consists of non-magnetic fraction of 60min precipitate

Fig. 34 The consist of magnetic and non-magnetic fractions of the 60min precipitate

Fig. 35는 Fig. 30의 침전물을 2,000 Gauss의 자석봉을 통해 10분간 자력선별한 결과이다. 침전물은 약 0.8303g이 발생하였으며 자력선별 결과 자착물로 중량 기준 약 31.2%를 회수할 수 있었다. 60분간 세멘테이션한 침전물보다 자착물의 비율이 낮아진 것을 볼 수 있으며 전체 금속 중 아연 23.3%, 구리 61.8%, 코발트 62.6%, 안티몬 62.3%를 자착물로 농축할 수 있었다. 비자착물로는 아연을 76.7% 농축 가능하였다. 자력선별 이전 침전물의 함량은 아연 79.5%, 구리 10.4%, 코발트 3.0%, 안티몬 7.0%이었다. 하지만 자력선별 후 비자착물의 함량은 Fig. 36(b)에서 볼 수 있듯이 아연 88.7%, 구리 5.8%, 코발트 1.6%, 안티몬 3.8%로 아연을 약 10% 가량 증가시킬 수 있었다. 자착물의 함량은 Fig. 36(a)와 같이 아연 59.3%, 구리 20.7%, 코발트 6.1%, 안티몬 13.9%이다.

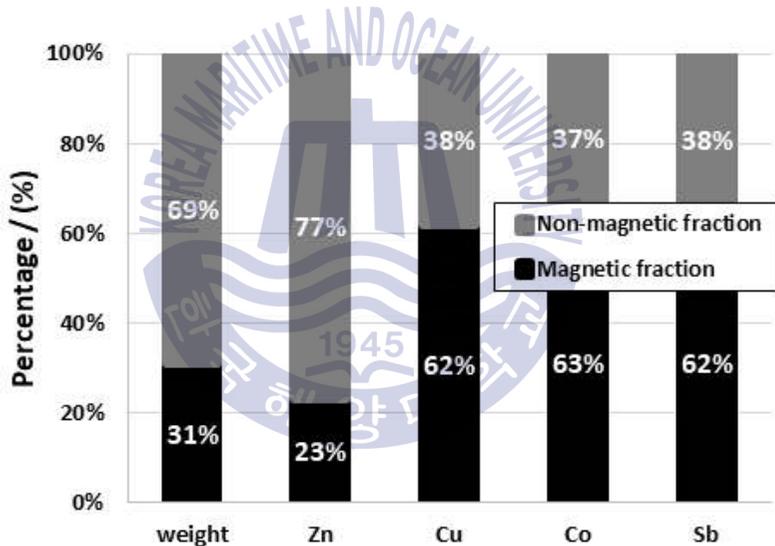
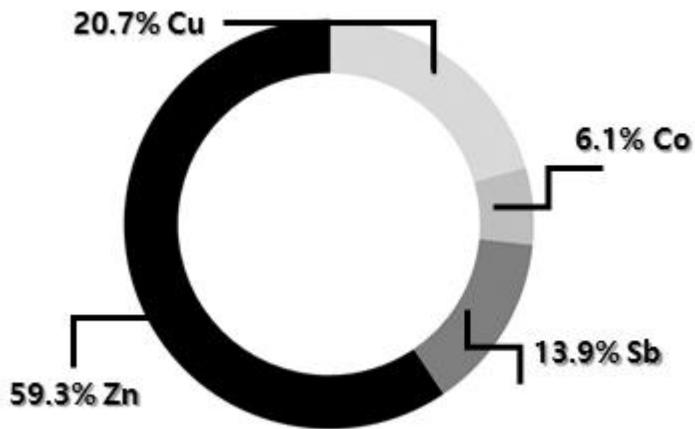
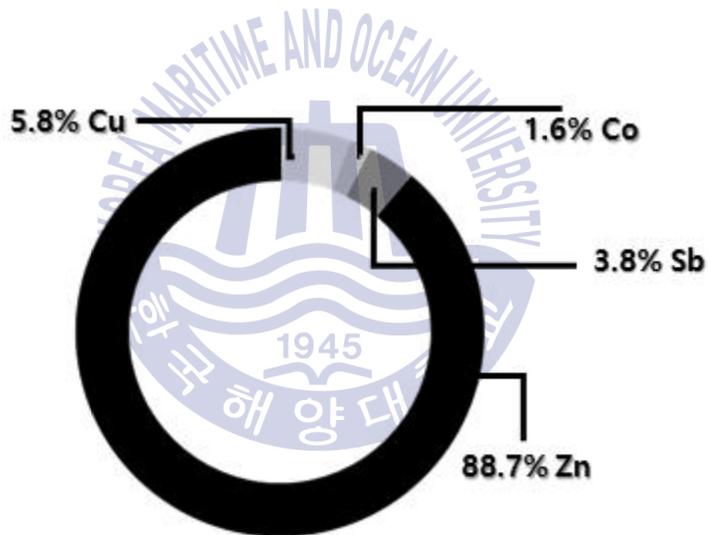


Fig. 35 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 30, with 2,000G of magnet bar



a) Consists of magnetic fraction of 30min precipitate



b) Consists of non-magnetic fraction of 30min precipitate

Fig. 36 The consist of magnetic and non-magnetic fractions of the 30min precipitate

세멘테이션 시간을 30분에서 15분으로 단축한 Fig. 31의 침전물은 2.5783g으로 세멘테이션을 30분간 실시한 침전물에 비해 약 7배 정도 증가하였다. 위의 침전물에 대해 2,000 Gauss의 자석봉을 이용해 10분간 자력선별한 결과를 Fig. 37에 나타냈다. 자착물로 중량기준 13.9%를 회수할 수 있었으며 전체 금속 중 아연 10.5%, 구리 57.7%, 코발트 60.1%, 안티몬 59.9%를 자착물로 농축할 수 있었다.

자력선별 이후 자착물과 비자착물의 함량을 Fig. 38에 나타냈다. 먼저 Fig. 38(a)의 자착물의 함량은 아연 70.2%, 구리 15.6%, 코발트 4.5%, 안티몬 9.7%이며 Fig. 38(b)의 비자착물의 함량은 아연 96.6%, 구리 1.8%, 코발트 1.5%, 안티몬 1.0%를 가진다.

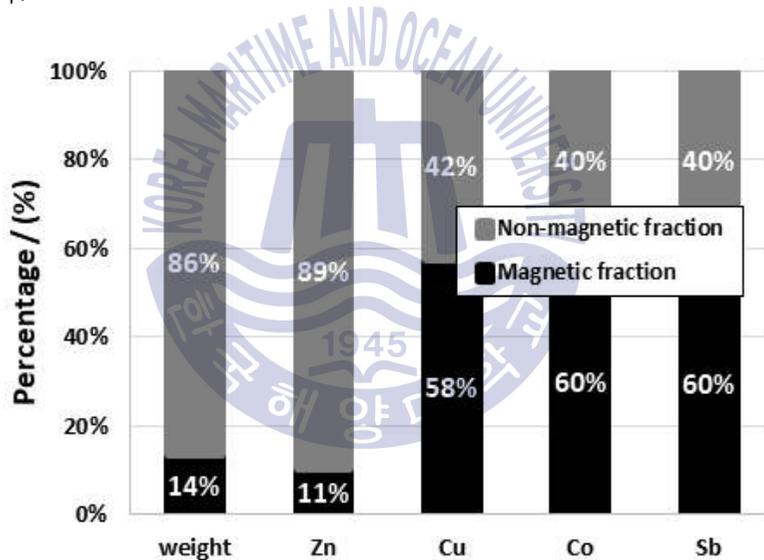
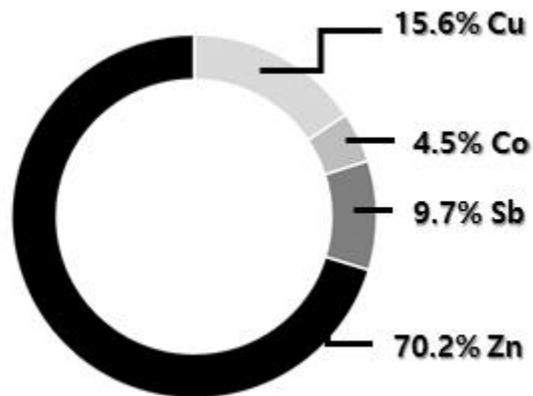
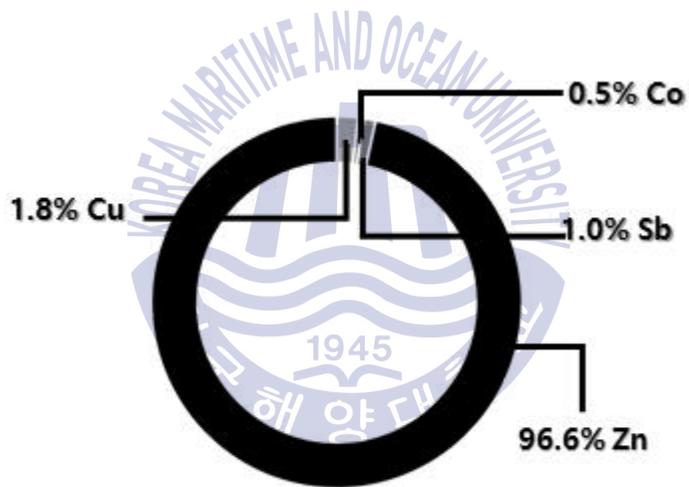


Fig. 37 The distribution of magnetic and non-magnetic fractions of the precipitate, obtained from the precipitate of Fig. 31, with 2,000G of magnet bar



a) Consists of magnetic fraction of 15min precipitate



b) Consists of non-magnetic fraction of 15min precipitate

Fig. 38 The consist of magnetic and non-magnetic fractions of the 15min precipitate

세멘테이션 시간 감소에 따라 생성되는 침전물의 중량, 자착물과 비자착물의 아연 함량과 코발트, 구리, 안티몬의 함량을 Table 8에 정리하였다. 세멘테이션 시간 경과에 따라 생성되는 침전물의 중량은 점차적으로 감소하였으며 비자착물에서 아연 함량이 감소하였다. 코발트와 구리, 안티몬의 경우 세멘테이션 시간 경과에 따라 자착물에서 함량이 증가하였다.

Table 8 Changes of consists ratio and weight with cementation time

	15min		30min		60min	
weight(g)	2.5783g		0.8303g		0.3917g	
	Mag.	Non-mag.	Mag.	Non-mag.	Mag.	Non-mag.
weight(%)	13.9%	86.1%	31.2%	68.8%	39.4%	60.6%
Zn(%)	70.2%	96.6%	59.3%	88.7%	36.0%	88.8%
Co(%)	4.5%	0.5%	6.1%	1.6%	8.3%	1.2%
Cu(%)	15.6%	1.8%	20.7%	5.8%	33.4%	6.6%
Sb(%)	9.7%	1.0%	13.9%	3.8%	22.3%	3.8%

그러므로 아연 370mg/L, 안티몬 140mg/L, 코발트 70mg/L, 구리 200mg/L, 망간 4360mg/L이 함유되어 있는 용액의 세멘테이션 시간을 15분으로 감소시킬 경우 용액 내에 망간과 아연을 제외한 코발트와 구리, 안티몬을 완벽히 침전하고 다량의 침전물을 획득할 수 있으며 자력선별시 아연의 함량이 96.6%인 비자착물을 회수할 수 있었다.

4.2.4 침전물의 자착물, 비자착물 분석

실제 입자에서도 선택적인 농축이 이루어졌는지 확인하기 위해 Fig. 29의 자착물과 비자착물에 대해 SEM 분석을 실시하였다.

Fig. 39는 아연 분말과 세멘테이션 15분 후 생성된 침전물에 자력선별을 적용하여 회수한 자착물과 비자착물을 FE-SEM을 통해 300배 확대 촬영한 사진이다. 앞선 결과와 마찬가지로 Fig. 39(c)의 비자착물에 아연 분말과 비슷한 크기의 입자들이 존재하는 것으로 보아 비자착물에 미반응 아연이 다량 존재하는 것으로 보인다.

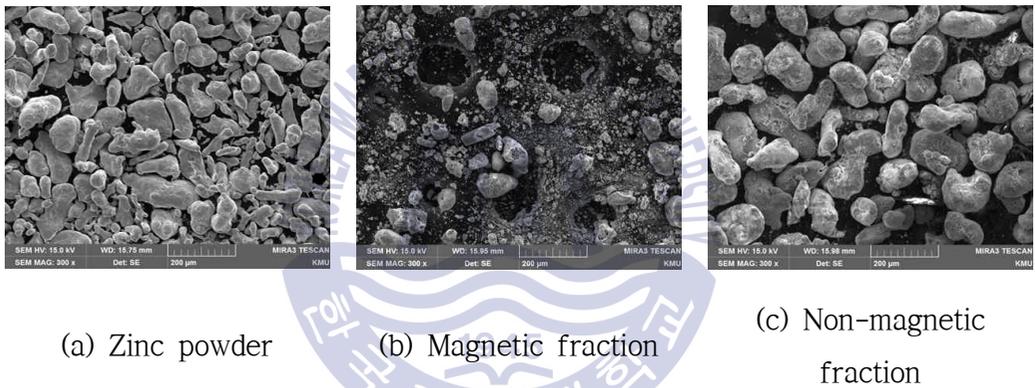


Fig. 39 SEM images of zinc powder, magnetic and non-magnetic fractions of Fig. 37

또한 Fig. 39(a)의 아연 분말과 Fig. 39(c)의 비자착물을 5,000배 확대한 Fig. 40의 SEM 결과를 보면 비자착물 표면의 침전물로 인해 미반응 아연을 제외한 나머지 금속들은 자력선별을 통해 더 이상 분리가 불가능한 것으로 보인다.

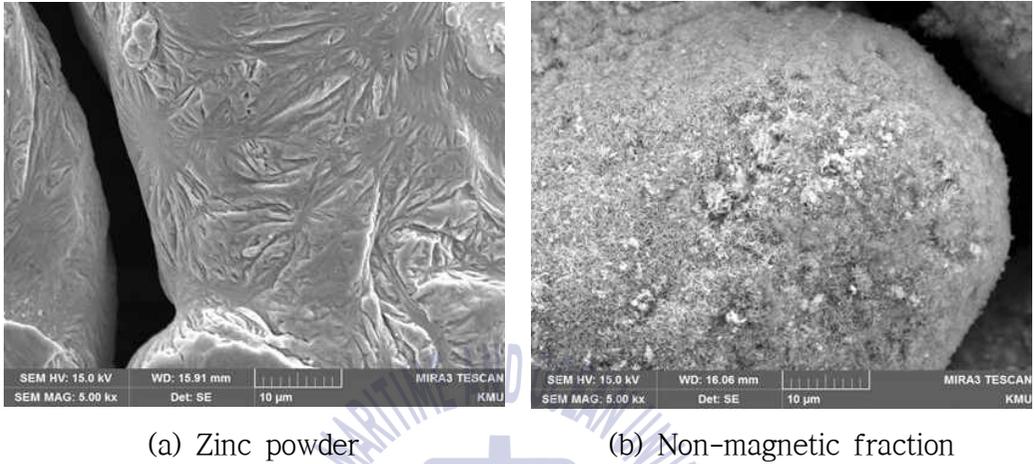
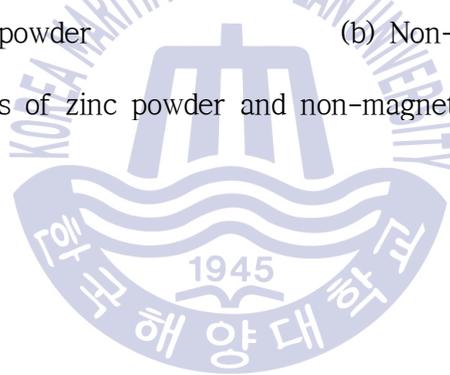


Fig. 40 SEM images of zinc powder and non-magnetic fractions of Fig. 39



4.2.5 비자착물의 재사용

자력선별에 의해 회수된 비자착물이 코발트 세멘테이션 과정에서 재사용 될 경우 아연 분말을 대신할 수 있는지 확인하였다. Fig. 41은 아연 370mg/L, 안티몬 140mg/L, 코발트 70mg/L, 구리 200mg/L, 망간 4360mg/L이 함유되어 있는 용액에 Fig. 37의 비자착물을 투입하였을 때 세멘테이션 결과를 나타냈다. 구리와 안티몬의 경우 세멘테이션 10분에 99% 이상 침전하였으며 망간의 경우 pH 조절제인 황산에 의해 농도가 감소한 것으로 보인다. 코발트의 경우 세멘테이션 10분에 97.5%가 침전하였으나 이후 재용해하여 세멘테이션 30분에 83.1%의 침전률을 확인하였다. 코발트가 안정적으로 침전되지 못하는 결과를 얻었는데 이는 비자착물의 표면에 침전된 코발트가 재용해로 인해 안정적인 침전물을 형성하지 못한 것으로 보인다.

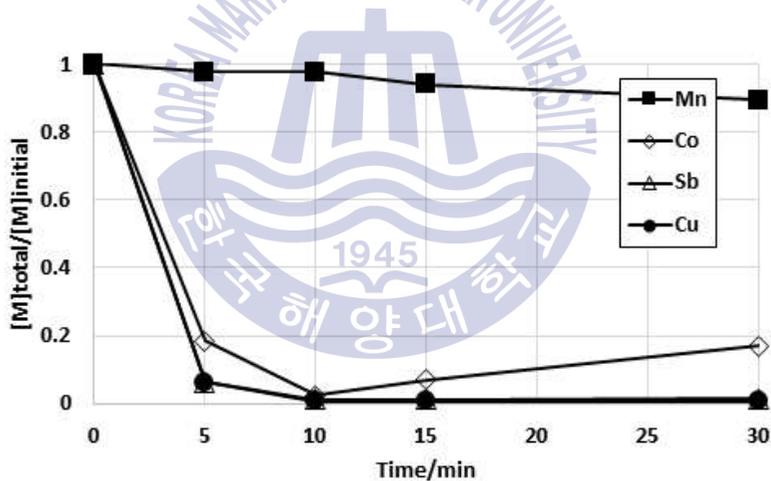


Fig. 41 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=140mg/L, [Co]=70mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 30min, Non-magnetic fraction 5g/500ml

그러므로 비자착물 표면의 코발트가 용액중에서 재용해될 것을 감안하여 초기 코발트의 농도를 감소시켜 세멘테이션을 진행하였다. Fig. 42는 아연 370mg/L, 안티몬 80mg/L, 코발트 40mg/L, 구리 200mg/L, 망간 4360mg/L이 함유되어 있는 용액에 자력선별을 통해 회수된 비자착물을 투입한 세멘테이션 결과이다. 코발트의 경우 비자착물 투입 5분 이내에 99%까지 침전한 후 15분까지 재용해가 일어나지 않았으나 이후 재용해하여 30분에 92.5%까지 침전하였다. 그러므로 자력선별을 통해 회수된 비자착물을 재사용할 경우 코발트의 농도에 따라 세멘테이션 공정의 아연 분말로써 재사용 가능한 것으로 보인다.

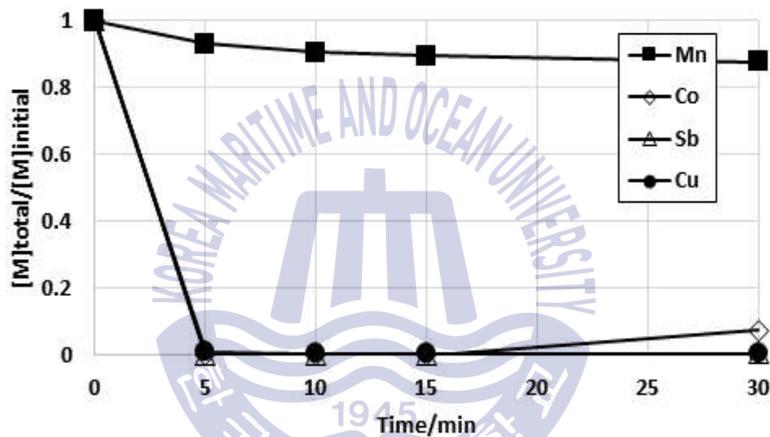


Fig. 42 The precipitation behavior of Co, Sb, Cu and Mn during the cementation performed under the following conditions: [Zn]=370mg/L, [Sb]=80mg/L, [Co]=40mg/L, [Cu]=200mg/L, [Mn]=4360mg/L, pH=3.3-3.7, Temp.=85°C, 30min, Non-magnetic fraction 5g/500ml

제 5 장 결론

본 연구는 적절한 유가금속의 회수 방법이 없어 적치되고 있는 아연제련공정 코발트 함유 침전물에 자력선별을 적용하여 미반응 아연을 회수하고자 하였다. 연구를 위해 아연제련공정에서 침출액으로부터 1차 정액공정을 거친 모사액과 구리광산에서 원광을 침출하여 구리를 제거한 용액의 모사액을 제조하였다. 아연제련공정 모사액의 코발트 농도가 구리원광침출 모사액의 코발트 농도보다 낮았다. 용액내의 코발트를 제거하기 위해 아연 분말을 투입하는 세멘테이션 과정을 실시한 후 발생한 침전물 중 미반응 아연을 회수하기 위한 자력선별을 실시하였다.

1. 본 연구에서 모사액은 코발트의 농도가 낮은 아연제련공정 모사액과 코발트 농도가 높은 구리 원광 침출 모사액을 사용하였다. 먼저 아연제련 공정 모사액은 강자성체인 코발트의 농도가 낮으므로 자력선별의 효율 증대를 위해 상대적으로 저렴한 강자성체인 니켈을 포함하여 모사액을 제조하였다. 이어서 아연 분말을 투입하는 세멘테이션 공정에서 코발트, 니켈, 안티몬, 구리 및 미반응 아연을 함유하고 있는 침전물을 얻었다. 구리원광 침출 모사액의 경우 다량의 코발트를 포함하고 있으므로 니켈의 추가 없이 세멘테이션을 실시하였으며 코발트, 안티몬, 구리 및 미반응 아연을 함유하고 있는 침전물을 얻었다.
2. 아연제련공정 모사액의 세멘테이션 결과 구리, 안티몬은 모든 조건에서 10분 이내에 99% 이상 침전되었으며 니켈, 코발트의 경우 조건에 따라 세멘테이션 거동의 차이를 보였다. 니켈의 초기 농도, 아연 분말 투입량, 세멘테이션 시간에 따라 세멘테이션을 진행하였으며 아연 150g/L, 안티몬 10mg/L, 코발트 10mg/L, 구리 200mg/L, 니켈 240mg/L의 초기 농도에서 pH 3.3-3.7, 온도 85°C, 아연 분말 투입량 1%, 세멘테이션 시간 30분에 구리와 안티몬, 니켈의 99% 이상, 코발트의 97% 이상 침전이 가능하였다.

3. 아연제련공정 모사액의 세멘테이션 후 생성된 침전물은 코발트와 니켈의 재용해가 발생할 경우 선택적인 자력선별 결과를 얻을 수 없었으며 재용해를 억제시킨 침전물에 대해 10,000 Gauss의 자석봉을 이용하여 3시간 동안 자력선별을 진행한 결과 중량 기준 16.2%의 자착물을 획득할 수 있었다. 자착물로 아연 11.9%, 니켈 53.4%, 구리 56.7%, 코발트 48.2%, 안티몬 57.0%를 농축시킬 수 있었으며 비자착물로 아연 88.1%를 농축시킬 수 있었다. 비자착물의 아연 함량은 자력선별 전 90.1%에서 자력선별 후 94.6%로 증가하였으며 SEM 분석 결과 비자착물의 크기가 아연 분말과 유사한 것으로 보아 비자착물로 미반응 아연의 회수가 가능한 것을 알 수 있었다.
4. 구리원광 침출 모사액의 세멘테이션 결과 구리, 안티몬은 모든 조건에서 10분 이내에 99% 이상 침전 가능하였으며 코발트의 경우 조건에 따라 침전률이 달라졌다. 망간은 아연 분말보다 이온화 경향성이 높으므로 아연 분말에 의해 침전되지 않았다. 아연 분말 투입량과 안티몬 초기농도, 세멘테이션 시간에 따라 코발트 세멘테이션을 진행하였으며 아연 370mg/L, 코발트 70mg/L, 안티몬 140mg/L, 구리 200mg/L, 망간 4360mg/L의 초기농도에서 pH 3.3-3.7, 온도 85℃, 아연 분말 투입량 1%의 조건에서 30분간 세멘테이션을 실시한 결과 10분 이내에 망간을 제외한 모든 금속 이온은 99% 이상 침전한 후 재용해되지 않는 안정한 침전물을 얻을 수 있었다.
5. 구리원광 침출 모사액의 세멘테이션 이후 생성된 침전물로부터 미반응 아연을 회수하기 위해 2,000 Gauss의 자석봉을 이용하여 자력선별을 10분간 실시하였다. 코발트의 경우 니켈보다 자화율이 높기 때문에 자력 세기가 낮은 자석봉을 이용해도 충분히 자력선별이 가능하였다. 자력선별 결과 중량 기준 13.9%의 자착물을 회수할 수 있었으며 자착물로 아연, 구리, 코발트 그리고 안티몬을 각각 10.5%, 57.7%, 60.1%, 59.9%를 농축할 수 있었다.

비자착물의 SEM 분석 결과 침전물이 표면에 생성되었으며 이는 구리, 안티몬, 코발트인 것으로 보인다. 그러므로 자력선별을 통해 미반응 아연을 제외한 다른 금속들의 100% 분리가 불가능한 것으로 보인다.

6. 자력선별에 의해 회수된 비자착물을 아연 분말로써 재사용이 가능한지 확인하였다. 비자착물 표면의 코발트가 재용해될 것을 고려하여 코발트의 초기 농도를 조절하여 실험을 진행하였다. 아연 370mg/L, 코발트 40mg/L, 안티몬 80mg/L, 구리 200mg/L, 망간 4360mg/L의 초기농도에서 pH 3.3-3.7, 온도 85℃, 비자착물 투입량 1%의 조건에서 30분간 세멘테이션을 실시한 결과 망간을 제외한 구리, 안티몬은 5분 이내에 99% 이상 침전하였다. 코발트의 경우 5-15분까지 99% 이상 침전한 후 재용해하여 30분에 92.5%가 침전하였다.



감사의 글

대학원 석사 생활을 마무리하며 작지만 소중한 결실을 맺게 되었습니다. 이 글을 쓰기까지 참 많은 일들이 있었습니다. 자신감 있게 시작했던 대학원 생활은 짧게나마 방향도 하고 많은 고민과 경험을 겪으며 학문적으로, 그리고 인격적으로 한층 더 성장할 수 있었던 시간이었습니다. 돌이켜보면 후회와 함께 아쉬움이 많지만 좋은 사람들과 함께 즐거운 시간들이 더 많았습니다. 짧게나마 저를 응원해주시고 격려를 해주신 많은 분들에게 감사의 인사를 드리고 싶습니다.

제가 여러 경험을 할 수 있도록 이해해주시고 많은 것을 배울 수 있도록 도와주신 저의 지도교수님인 유경근 교수님께 감사의 인사를 드립니다. 부족한 제가 공학석사로 성장할 수 있었던 이유는 교수님께서 보내주신 진심어린 조언과 질책이 있었기에 가능했던 일이었습니다. 교수님께 배울 수 있었던 모든 순간이 제게는 큰 경험이자 값진 자산이라고 생각합니다. 아직도 배울게 많은 제가 일본의 박사과정에 진학하기까지 물심양면으로 도움을 주신 교수님께 자랑스러운 제자가 될 수 있도록 교수님의 가르침을 잊지 않고 자만하지 않겠습니다. 감사합니다.

그리고 항상 인자한 웃음으로 저의 부족한 부분을 채워주신 장원일 교수님과 제가 보이면 항상 불러 관심어린 조언을 해주신 정우근 교수님께 감사인사 드립니다. 두 교수님께서 심사를 맡아주셔서 제 논문이 완성될 수 있었습니다. 또한 항상 열정적인 강의와 함께 관심과 충고를 해주신 신성렬 교수님, 임종세 교수님, 윤지호 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

이것저것 얘기하느라 1시간은 기본으로 얘기를 하더라도 귀찮아하지 않고 항상 응원해준 얘기들이 너무 귀여운 숙현이 누나와 고민에 대한 충고와 함께 술친구를 해준 민혜 누나 효진이 누나에게도 감사드립니다. 말투가 싸가지 없다고 혼기도 하고 미안한 점이 많지만 누나들이 있어서 하루하루 재밌었습니다.

대학원 생활을 하며 든든한 버팀목인 자원처리공학실험실의 선배, 후배, 동기에게도 감사의 인사를 전합니다. 먼저 대학원 시작을 함께 했지만 끝을 함께 하지 못해서 항상 미안한 동기 은옥이와 막말을 하더라도 선배라고 잘 대해주고 따라준 지각쟁이 경남이와 똑부러지는 현지 그리고 Tam, 실험실 생활을 하며 든든한 만형 역할을 해주고 많은 충고를 해준 문철이 형과 항상 티격태격하면서 싸우지만 고민에 대한 명쾌한 해답을 준 후배 주미 술 줌 작작 먹자 그리고 대학원에 한창 적응하느라 정신이 없는 수진이, 시키는 거 묵묵하게 한 연구 보조 기현이, 록형이, 이삭이, 승관이, 유익이, 현진이 모두에게 감사드립니다. 여러분들과 함께한 연구실 생활은 너무나도 즐거웠습니다.

대학원 생활을 시작할 때, 저에게 진심어린 충고를 해준 많은 분들이 있습니다. 종걸이 형, 오혁이 형, 병현이 형, 일환이 형, 경혜 누나, 상희, 혜진이에게 감사를 포함합니다. 또한 대학원 생활을 하며 만났던 많은 선배들 광석이 형, 평기 형, 홍기 형, 경배 형, 광훈이 형, 준섭이 형, 용훈이 형, 덕곤이 형, 병규 형, 재경이 형에게도 감사의 인사를 전합니다. 대학원 생활을 하면서 힘들거나 자기 먹고 싶을 때 술친구 해준 대철이, 저와 같이 졸업하는 다운이와 내년에 졸업하는 영일이 형, 예솔이, 예리, 수윤이 모두 응원합니다.

또한 만나면 항상 톡톡대지만 제 주위를 떠나가지 않고 항상 응원해준 우리 놀패 친구들인 윤수, 창빈, 태식, 병도에게 감사드립니다. 다들 점점 바빠지지만 1년에 2번 정도는 함께하는 시간이 있었으면 좋겠습니다.

항상 저를 보면 응원을 해주는 외삼촌들 은지누나, 유진이 누나, 성찬이 형에게 감사드립니다. 요새 바빠서 연락도 잘 못했는데 이해해줘서 고맙습니다.

마지막으로 항상 저의 편인 우리 가족, 전화하면 매번 아들 걱정과 언제나 저의 선택을 지지해주는 어머니, 아버지 그리고 든든한 제 동생 진혁이에게 감사드립니다.

일일이 다 쓰지는 못했지만 여러 가지 도움을 주신 모든 분들에게 진심으로 감사드리며 앞으로 더 성장하여 빛나는 사람이 될 수 있도록 자만하지 않고 노력하겠습니다.

참고 문헌

- 과학기술부, 2004. 제강슬래그를 이용한 고부가가치 소재 개발, 과학기술부.
- 김기욱, 2015. 제강슬래그의 품질관리와 안정화 효과 개선을 위한 자력선별. 석사학위논문. 진주.경상대학교.
- 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.
- 안지환 et al., 2007. 생활폐기물 소각 바닥재의 자력선별에 따른 크롬과 니켈의 거동. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling* 16(6), pp.3-9.
- 유재민 et al., 2007. 기계적 분리공정에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 금속 농축물의 회수. *Journal of the Korea Society of Waste Management*, 24(6), pp.523-531.
- 이운섭, 2016. ASR로부터 철 및 비철금속 선별. 석사학위논문. 광주.조선대학교.
- 최우진, 2004. 광산폐기물의 재활용 기술 동향과 전망. *자원환경지질*, 37(1), pp.113-119.
- 최재석, 1997. 석회석으로부터 칩강성탄산칼슘 제조를 위한 기초연구. 석사학위논문. 인천. 인하대학교.
- 한국자원정보서비스, 2017. 아연가격정보 [Online] (Updated 2017) Available at: <https://www.kores.net/> [Accessed 27 November 2017].
- Avens, L.R. et al., 1993. Magnetic separation for soil decontamination, *Proceedings of Waste Management 1993 Conference*, pp.787-789.
- Blander, F. & Winand, R., 1975. Influence de l'antimoine et du cuivre sur la cementation du cobalt par le zinc. *Electrochimica Acta*, 20(11), pp.839-852.
- Bøckman, O. & Østvold, T., 2000. The influence of tartrate on cobalt cementation on a rotating zinc disc in zinc sulphate. *Hydrometallurgy*, 55(1), 107-112.
- Boyanov, B.S., Kolev, N.K & Konareva, V.V., 2004. Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*, 73(1-2), 163-168.

Casaroli, S.J.G. et al., 2005. Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals Engineering* 18(13-14), pp.1282-1288.

Coey, J.M.D., 2009. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press.

Dearing, J., 1994. *Environmental Magnetic Susceptibility*. British Library Cataloguing in Publication Data.

Dib, A. & Makhloufi, L., 2006. Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulphate industrial solution containing copper Part II: Onto zinc powder. *Chemical Engineering Journal*, 123(1-2). pp.53-58.

Dobbins, M., Domenico, J & Dunn. P., 2007. A discussion of magnetic separation techniques for concentrating ilmenite and chromite ores. *The 6th International Heavy Minerals Conference*, pp.197-204.

Dreher, T.M., Nelson, A., Demopoulos, G.P. & 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(2), pp.105-116.

Gouvea. L.R. & Morais. C.A., 2007. Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation. *Minerals Engineering* 20(9), pp.956-958.

Gutknecht, T., Colombus, Y. & Steenari, B.M., 2017. Recycling zinc from metal oxide varistors through leaching and cementation of cobalt and nickel. *J. Sustain. Metall*, 3(2), pp.239-250.

Haghighi, H.K., Moradkhani, D., Sardari, M.H. & Sedagjat, B., 2015. Production of zinc powder from Co-Zn plant residue using selective alkaline leaching followed by electrowinning. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 51(2), pp.411-425.

Harris, I.R. & Williams, A.J., 2009. Magnetic materials. *Materials science and engineering* 2, pp.49-84.

Haynes W.M., 2011. Electrochemical series. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd Ed. CRC Press.

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

Krause, B.J., 2014. *Optimisation of the purification process of a zinc sulfate leach solution for zinc electrowinning*. M.Sc. Pretoria: University of Pretoria.

Lew, R.W., 1994. *The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process*. M.Sc. Columbia: The University of British Columbia.

Mishra, P.P, Mohapatra, B.K. & Singh, P.P, 2009. Enrichment of cobalt values by dry magnetic separation from low-grade manganese ores of Bonai-Keonjhar Belt, Orissa. *Journal of Minerals & Materials characterization & Engineering*, 8(4), pp.317-327.

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

Nelson, A., Wang, W., Demopoulos, G.P. & Houlachi, G., 2000b. The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation : A critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 20(4-6), pp.325-356.

Safarzadeh, M.S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M.O. & Golshan, 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(3), pp.367-376.

Safarzadeh, M.S., Moradkhani, D. & Ashtari, P., 2009. Recovery of zinc from Cd - Ni zinc plant residues. *Hydrometallurgy*, 97(1-2), pp.67-72.

Saki, A. et al., 2014. Comparative evaluation of leaching behavior of valuable metals from zinc plant residue in ammonia-ammonium carbonate solution. *Advances in Environmental Biology*, 8(12), pp.1170-1174.

Singh, V., 1996. Technological innovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption. *Hydrometallurgy*, 40(1-2), pp.247-262.

Tozawa, K., Nishimura, T., Akahori, M. & Malaga, M.A., 1992. Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy*, 30(1-3), pp.445-461.

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.

Veit, H.M. et al., 2005. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, 25(1), pp.67-74.

Xu, R., Ma, K. & Guo, Z., 2006. Activation mechanism of Sb₂O₃ during removal of cobalt from zinc sulphate solution. *Hydrometallurgy*, 82, pp.150-153.

Zeng, G. et al., 2006. The effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc. *Minerals Engineering*, 19, pp.197-200.

