

염산溶液中에서 망간粉末에 의한 구리, 니켈 및 코발트 이온의 세멘테이션에 관한 研究

†安在島 · 安鍾寬* · 朴庚鎬**

大眞大學校 新素材工學科, *高麗大學校 工學技術研究所 化學冶金室, **韓國資源研究所 資源活用素材研究部

A Study on the Cementation of Cu, Ni and Co Ions with Mn Powders in Chloride Solution

†Jae-Woo Ahn, Jong-Gwan Ahn* and Kyung-Ho Park**

Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Dae Jin University

*Research Institute of Engineering and Technology Korea Univ.,

**Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Minerals Utilization & Materials Division

요 약

철성분을 미리 제거한 망간단괴의 합성염산침출용액중에서 구리, 니켈 및 코발트 성분을 회수하기 위하여 금속망간분말을 이용한 세멘테이션 연구를 수행하였다. 합성염산용액의 pH와 반응온도를 변화시켜 실험한 결과 pH, 반응온도 그리고 염소이온농도가 증가할수록 망간분말에 의한 구리, 니켈 및 코발트의 회수율은 증가하였으며 망간분말의 첨가량을 각 금속함량의 1.0배 당량에서 2.0배 당량까지 변화시키면서 실험한 결과 니켈 및 코발트의 경우는 회수율이 증가하였으나 구리의 경우는 거의 일정하게 98% 이상의 회수율을 나타내었다. 또한 망간분말에 의해 치환된 석출물의 크기는 약 5 μm 정도였다. 한편 본 연구결과 구리, 니켈 및 코발트의 혼합용액에서 망간분말에 의해 구리성분을 먼저 회수하고 남은 여액으로부터 니켈 및 코발트를 회수할 수 있는 2단계 세멘테이션 공정을 제시하였다.

주제어: 세멘테이션, 망간단괴, 회수, 구리, 코발트와 니켈, 염산용액

ABSTRACT

A study on the cementation for the recovery of Cu, Ni and Co with Mn metallic powders in leaching solution from the manganese nodule that have removed Fe ions was studied. The results showed that the recovery efficiencies of metal ions with Mn powders increased when the temperature, pH and the concentration of chloride ions were increased in mixed solution. And the recovery efficiencies of Cu was 98% and not changed with the addition amounts of Mn powders but, in case of Co and Ni, the recovery efficiencies were increased with the addition amounts. The particle size of precipitate was about 5 μm . From the results of experiment we proposed the two-step cementation process for the recovery of Cu, Ni and Co with Mn powders.

Key words: cementation, manganese nodule, recovery, Cu, Ni and Co, chloride solution.

1. 서 론

망간단괴 침출용액중에서 철성분을 용매추출법에 의해 선택적으로 추출·분리할 경우 추출여액중에는 망

간 100 g/l, 구리 5 g/l, 코발트 0.7 g/l, 니켈 5 g/l 등이 염화물형태로 용해되어 있는 상태라 할 수 있다. 이러한 혼합용액으로부터 각 금속성분을 분리하는 방법은 여러 가지가 있는데 그중에서 전기화학적으로 보다 활성인 금속망간분말을 이용하여 세멘테이션 반응을 할 경우 망간과 각 금속들과의 전극전위차에 의하여 구리, 코

† 2000년 2월 25일 접수, 2000년 4월 17일 수리

† E-mail: jwahn@road.daejin.ac.kr

발트, 니켈성분을 치환·석출시켜 고상의 금속으로 회수가 가능하고 또한 이들 금속성분이 치환·분리된 여액은 순수한 염화망간($MnCl_2$) 용액으로 되기 때문에 이 용액을 활용하여 밧테리용 MnO_2 또는 금속망간을 제조하는 원료로 사용이 가능하기 때문에 이에 대한 기초 연구를 실시하였다.

세멘테이션(Cementation)이란 외부전원의 공급없이 수용액중에서 용해된 귀한 금속(noble metal)이온을 비한 금속(less noble metal)으로 치환함으로써 귀한 금속을 석출시키는 방법¹⁾으로써 공정이 단순하고 작업비용이 저렴하다는 경제적인 잇점이 있어 아연제련공정 및 금, 은의 회수 등 공업적으로 널리 이용되고 있다. 망간단괴의 침출용액중에 함유되어 있는 구리, 니켈 및 코발트 이온을 망간금속에 의해 치환가능성에 대하여 이론적으로 검토하고자 Table 1에 이들 금속의 표준전극전위값²⁾과 Table 2에는 25°C에서의 각 금속의 세멘테이션 반응에 대한 표준자유에너지값을 계산하여 나타내었다. 이 결과로부터 자유에너지값이 음(-)의 값을 나타내고 있고 평형상수가 매우 커서 역반응은 거의 일어나지 않을 것으로 사료된다. 그러나 구리의 경우 망간과의 전극전위차가 크기 때문에 용이하게 반응이 진행될 것으로 예상되나 니켈 및 코발트의 경우는 철족금속(Fe, Ni)과 Co)의 특유한 석출과전압현상에 의하여 치환반응이 쉽지 않으리라 예상된다. 실제로 아연정액공정에서도 황산침출용액중에 함유되어 있는 코발트와 니켈이온을 아연분말에 의해 치환하고 있는데 석출과전압으로 인한 치환반응의 어려움 때문에 코발트와 니켈이온의 치환을 위해 As_2O_3 나 Sb_2O_3 등을 첨가하여 구리와 금속간화합물상태로 제거하고 있다.^{3~5)} 이러한 철족금속의 특유한 석출과전압에 대한 원인으로서는 수소가스와 수소이온

Table 1. Standard reduction potentials at various metals

Reaction	E_o
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0.337
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0.250
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0.277
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1.18

Table 2. ΔG values at v 25°C)

Reactions	$\Delta G(kcal/mol)$
$Ni^{2+} + Mn \rightarrow Mn^{2+} + Ni$	-39.2
$Cu^{2+} + Mn \rightarrow Mn^{2+} + Cu$	-66.3
$Co^{2+} + Mn \rightarrow Mn^{2+} + Co$	-38.0

의 영향에 기인된다는 설과 수화물과 수소화물의 생성에 기인한다는 설, 그리고 이들 원소의 독특한 원자구조에 기인된다는 설 등이 발표되어 있다. 이와 같이 아연분말에 의한 세멘테이션 공정에 관한 연구내용은 이미 많은 문헌에 보고되어 있으나 망간분말에 의한 금속이온의 치환·석출공정에 대한 내용은 미미한 실정이며⁶⁾ 특히 망간단괴의 염산침출용액의 처리공정에 대한 개략적인 공정도만 소개되어 있을 뿐 자세한 연구결과는 공개되어 있지 않다.⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 망간단괴의 염산침출용액중에 함유되어 있는 구리, 니켈 및 코발트 성분을 망간분말을 사용하여 치환·석출시켜 회수를 하기 위한 목적으로 치환반응에 영향을 미칠 수 있는 용액의 pH, 온도, 염소이온농도, 망간분말의 투입량 등의 여러 인자에 대한 실험을 통하여 공정개발을 위한 최적 조건을 찾하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 실험기기

본 실험에 사용된 망간단괴의 침출용액은 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 및 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 등의 특급시약을 염산용액에 녹여 합성용액을 제조하여 사용하였는데 이에 대한 화학조성은 Table 3과 같다. 또한 세멘테이션 실험을 위해 사용된 망간분말은 80 mesh의 99.9% 순도의 1급시약(Yakuri Pure Chemical Co., Ltd Japan)을 사용하였다. 그 이외에 사용한 모든 약품도 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 실험장치로는 1 l 반응기에 교반기를 사용하여 교반속도가 일정하게 유지되도록 하였고, 교반효과를 증가시키기 위해 반응기 내벽에 가로막을 설치하였다. 반응기의 온도는 Rotamantle을 이용하여 일정하게 조절하였고, 실험중 용액의 증발을 억제하기 위해 응축기를 설치하였는데 이러한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이외에 사용한 실험기기로는 전자저울(Mettler SB204) 및 pH meter(Corning accumet 10) 등을 이용하였다.

Table 3. Chemical compositions of the synthetic leaching solution of manganese nodules

Elements	Mn	Ni	Cu	Co	HCl
Concentration(g/l)	100	5.0	4.0	0.7	0.1~8.0 N

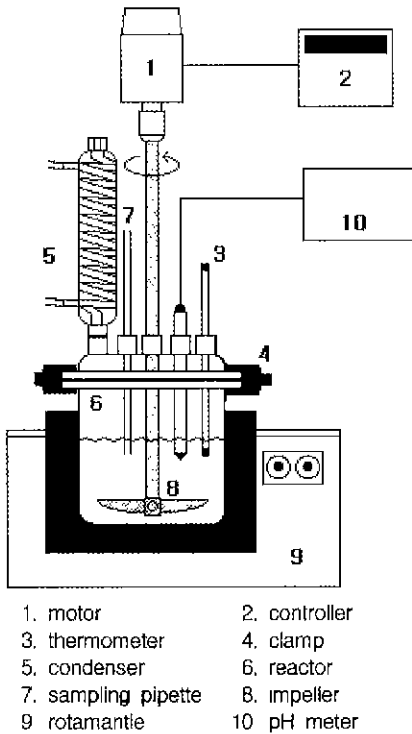


Fig. 1. Schematic diagram of stirred tank reactor system.

실험방법으로는 Table 3 과 같이 미리 제조한 망간단괴의 합성용액을 반응기에 부은 다음 일정온도로 승온시키고 금속망간분말을 투입함과 동시에 교반을 시작함으로써 세멘테이션 반응을 시작하였다. 한편 망간분말을 투입한 후 일정시간마다 시료를 채취한 다음 이용액을 여과지(Wattmann No. 2)로 여과하여 여과액중의 각 금속성분의 농도를 ICP(Perkin-Elmer Optima 3000XL) 분석기로 분석하여 초기용액 중에 함유된 금속의 농도와 세멘테이션 반응후의 금속농도와 차이를 구한 다음 각금속의 회수율(세멘테이션률)을 구하였다. 또한 주사전자현미경(Jeol JSM-5310LV)을 이용하여 세멘테이션 반응후의 치환된 석출물의 형상을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

망간단괴의 염산침출용액중에서 철성분을 추출하고 남은 추출여액중에 존재하는 구리, 니켈 및 코발트성분을 회수하기 위한 기초실험으로 구리 4g/l, 코발트 0.7g/l, 니켈 5g/l의 혼합용액을 제조한 후 망간 분말을 사용

하여 세멘테이션 실험을 행하였다. 용액의 pH는 염산을 이용하여 일정하게 조절하였으며 망간분말의 첨가량은 전 금속 이온에 대해 15 당량인 6.6 g/l를 첨가하였고 반응온도는 85°C에서 수행하였다. 이에 대한 실험결과를 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 에 나타내었다. 그림으로부터 pH가 높을수록 세멘테이션이 잘되고 있음을 보이고 있는데, 초기 pH가 1.0인 경우 구리의 회수율이 80% 이상을 보여 침전물로 회수가 가능하나 코발트와 니켈의 경우는 거의 치환이 되지 않기 때문에 구리이온만 치환·석출이 가능하였으며 pH가 3.6에서는 구리의 경우 99%이상의 회수율을 보이고 니켈 및 코발트의 경우도 60%이상의 회수율을 보이고 있다 이와 같이 pH가 낮을 경우, 회수율이 낮은 이유는 금속망간분말이 수소이온과 반응(식 1)하여 수소가스가 발생되어 금속이온들과 충분한 치환반응이 일어나지 못하기 때문에 사료되며 구리는 니켈 및 코발트에 비하여 망간과의 전극전위차가 크기 때문에 회수율이 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있다 따라서 니켈 및 코발트 이온도 충분히 치환반응이 일어나기 위해서는 과잉의 망간 분말을 필요 함을 알 수 있다.



한편 pH를 너무 낮게 유지할 경우에는 산성용액을 적절한 pH로 중화시켜야 하며 무기염류의 사용으로 인하여 용액을 오염시킬 수 있고 또한 금속이온이 금속수산화물로 침전이 일어날 수 있기 때문에 용액의 pH를 적절히 유지하여 치환반응을 하여야 한다.

따라서 망간분말에 의해 구리이온만을 선택적으로 치환할 경우에는 pH 1.0 내외에서 구리이온을 우선적으로 치환시키고 다음공정에서 니켈 및 코발트 이온을 세멘테이션을 하는 것이 바람직하며, 구리, 니켈 및 코발트를 동시에 치환시키기 위해서는 pH를 증가시켜 3.5이상에서 실시하는 것이 회수율을 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

한편 Fig. 2, 3 과 Fig. 4 에서 알 수 있듯이 망간분말에 의한 치환반응의 경우 반응초기 10 분 안에 반응이 급격히 진행되나 10 분 이후에는 일정한 회수율을 가지는 것으로 보여지므로 망간분말의 투입초기에 대부분의 치환반응이 일어남을 알 수 있었다.

3.2. 금속망간분말 첨가량 변화

망간분말의 양을 소량 첨가할 경우에는 세멘테이션 반응이 충분히 일어나지 못하기 때문에 침출용액중의

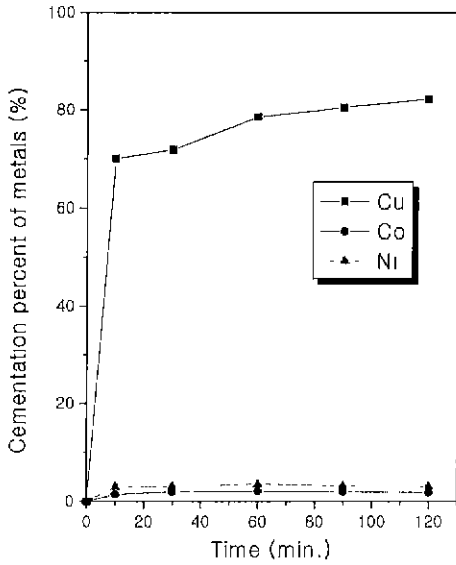


Fig. 2. Cementation percent of metal ions with Mn powder at 85°C and pH=1.0 (Mn powder: 6.6 g/l).

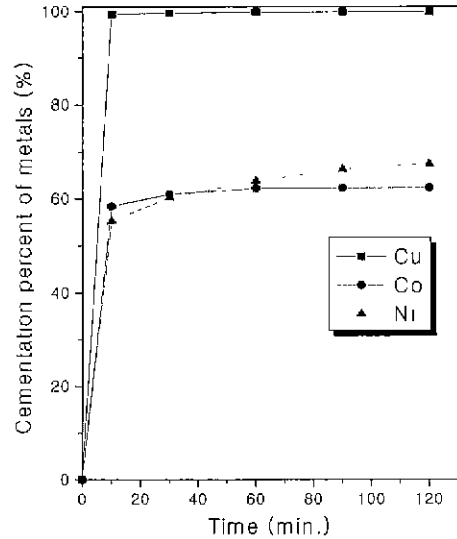


Fig. 4. Cementation percent of metal ions with Mn powder at 85°C and pH=3.6 (Mn powder: 6.6 g/l).

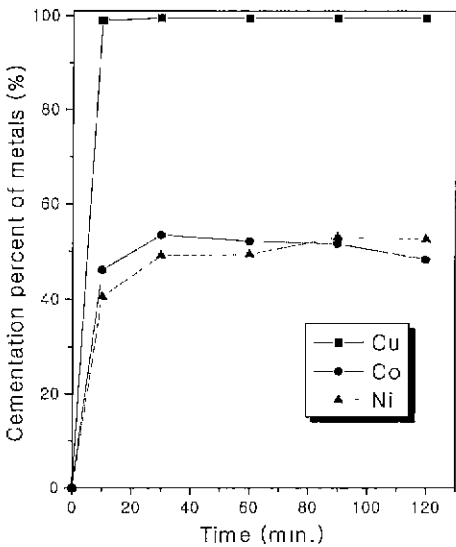


Fig. 3. Cementation percent of metal ions with Mn powder at 85°C and pH=2.5 (Mn powder: 6.6 g/l)

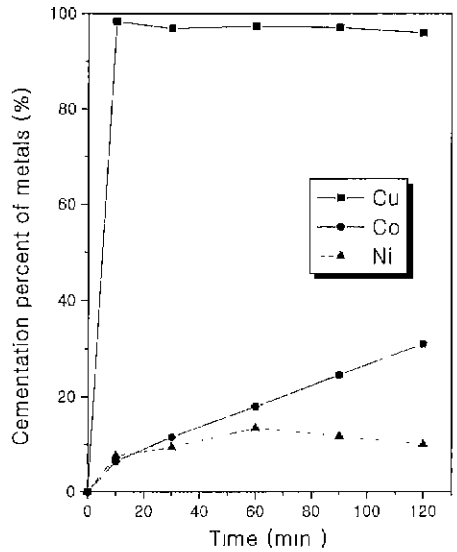


Fig. 5. The effect of the amount of feed Mn powder on the cementation of metal ions at 85°C. (a) Mn: 4.4 g/l

미반응된 금속이온들이 존재하여 금속의 회수율이 낮아지게 되며, 또한 과량으로 첨가할 경우에는 미 반응된 망간분말에 의한 석출물의 오염이 있을 수 있기 때문에 이러한 요인을 고려하여 망간분말의 양을 결정하여야 할 것이다. 따라서 망간분말의 첨가량에 따른 각 금속 이온들의 회수율을 구하였다. Fig. 5.6 과 Fig. 7 은 각

각 망간분말의 양을 침출용액중에 존재하는 전체 금속 이온량의 1.0당량(4.4 g/l), 1.5당량(6.6 g/l), 2.0당량(8.8 g/l)씩 첨가하여 얻은 세멘테이션 반응결과를 보여 주고 있다. 이 그림으로부터 구리의 경우는 망간분말의 양에 무관하게 98%이상의 높은 회수율을 나타내고 있으나, 니켈 및 코발트 금속이온의 경우에는 망간분말의

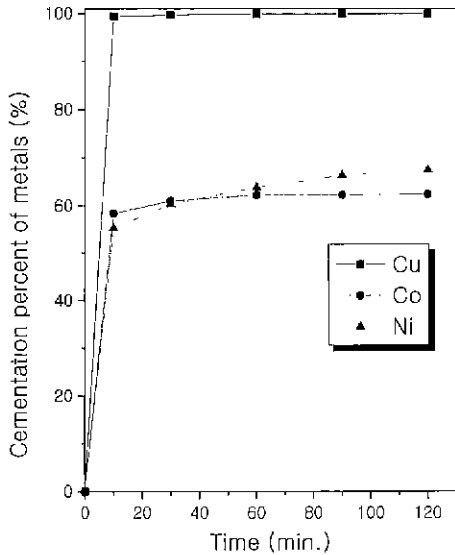


Fig. 6. The effect of the amount of feed Mn powder on the cementation of metal ions at 85°C. (b) Mn: 6.6 g/l

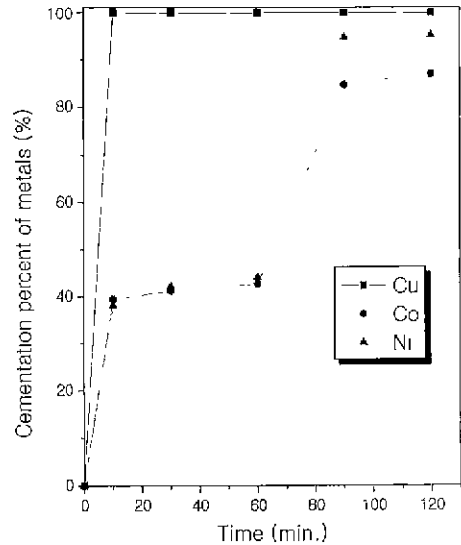


Fig. 8. The effect of different intervals feeding of Mn powder at 85°C (Mn: 8.8 g/l, 70% at first & 30% after 60 min.)

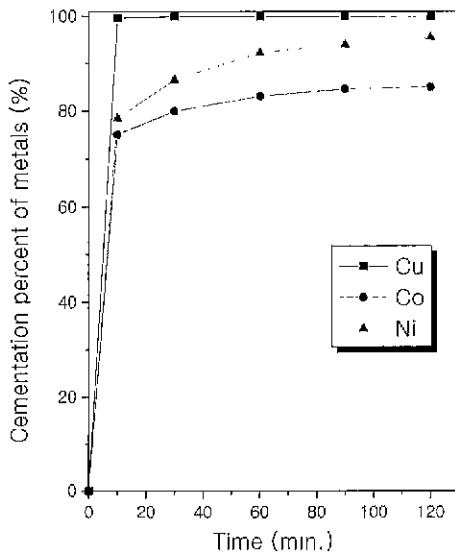


Fig. 7. The effect of the amount of feed Mn powder on the cementation of metal ions at 85°C. (c) Mn: 8.8 g/l

양이 증가함에 따라 모두 회수율이 증가하는 현상을 보이고 있다 이와 같은 현상은 우선적으로 구리이온이 망간금속에 의해 치환되고 다음에 니켈 및 코발트의 치환 반응이 일어나기 때문이다. 한편 망간분말의 양이 2.0 당량인 경우에 2 시간 반응후에 니켈의 경우는 95% 이상, 코발트의 경우는 80% 이상의 회수율을 나타

내고 있으며 망간분말의 양이 증가함에 따라 코발트 이온의 회수율에 비하여 니켈이온의 회수율이 점차 증가하는 현상을 보이고 있다. 한편 망간분말에 의한 세멘테이션 실험의 경우 망간분말이 매우 활성이기 때문에 초기에 반응이 급격히 일어나 일시에 망간분말을 투입할 경우에는 일부 분말이 비산 되거나 또는 급격한 반응으로 인하여 오히려 치환율을 저하시킬 수 있다. 따라서 망간분말의 투입방법을 고려하고자 하였는데 실제로 아연제련공정에서도 치환반응을 효과적으로 하기 위하여 아연분말을 분할 투입하는 경우도 있다. Fig. 8 은 망간분말을 분할 투입할 경우의 효과를 검토하고자 실험한 결과이다. 그림으로부터 2.0 당량의 망간분말을 초기에 70% 투입하고 나머지 30% 를 1 시간 후에 투입하여 반응을 시킨 경우 망간분말의 분할 투입에 의한 효과는 나타나지 않고 90 분 후에는 초기에 모두 투입한 실험결과와 큰 차이가 없었다. 따라서 분말의 분할 투입할 경우 별 효과가 없으며 망간분말이 활성이 큰 금속이기 때문에 초기에 분말을 투입시 서서히 투입하는 것이 바람직하다.

3.3. 용액중의 염소이온 (Cl⁻)의 영향

망간단괴를 염산으로 침출한 용액에서 망간, 구리, 니켈 및 코발트 성분이 염화물 형태로 용액중에 존재하므로 용액중의 염소이온(Cl⁻) 농도의 변화에 대한 고찰을

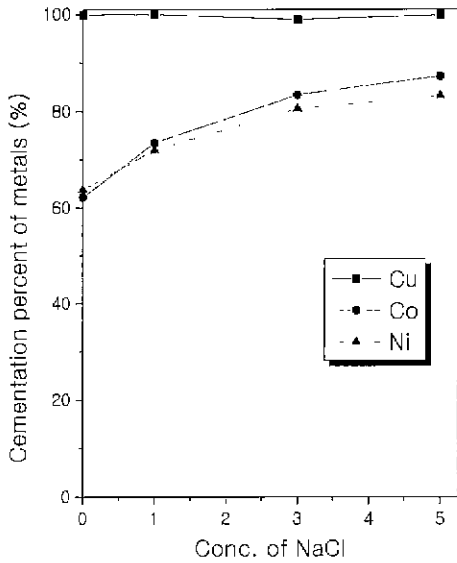


Fig. 9. The effect of NaCl conc. on the cementation of metal ions with Mn powder at 85°C (feed Mn: 6.6 g/l, reaction time: 60 min).

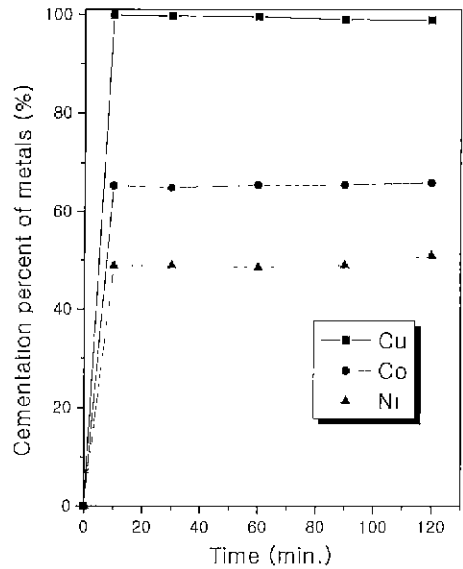


Fig. 10. The effect of temperature on the cementation of metal ions with Mn powder (Temp.: 50°C, Mn power: 6.6 g/l, pH=3.6).

하였다. Fig. 9는 염소이온염으로 NaCl양을 0~5.0 M 까지 변화시키고 망간분말의 투입량을 1.5당량 첨가하여 85°C 에서 세멘테이션 실험을 실시한 결과이다. 그림으로부터 NaCl양이 증가할수록 구리의 회수율에는 차이가 없으나 니켈 및 코발트 이온의 경우에는 회수율이 증가하는 현상을 보이고 있으며 니켈보다는 코발트의 회수율이 더 높게 나타났다. 이와 같은 이유는 앞서 서술한 바와 같이 철족금속의 특유한 석출과전압이 염소이온의 양이 증가함에 따라 감소하기 때문으로 생각되며 이와 같은 현상은 염화물 용액중의 니켈의 전착시에도 나타난다고 보고하고 있다.^{8,9)} 따라서 니켈 및 코발트 이온의 회수율을 높이기 위해서는 염소이온의 농도를 증가시키는 것이 유리할 것으로 사료된다.

3.4. 온도의 영향

Fig. 10, 11 및 Fig. 12 는 반응온도변화에 따른 세멘테이션 실험의 결과를 나타낸 그림이다. 용액의 조성은 기본 조성과 같으며 50°C 의 경우는 망간분말을 1.5 당량 첨가하여 실험을 하였고, 65°C 와 85°C 의 경우는 pH 3.6 에서 망간분말의 양을 2.0당량 첨가하여 실험을 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 온도증가에 따라 세멘테이션 반응률은 증가현상을 보이고 있으나 그다지 크게 증가하지는 않았으며 65°C 와 85°C 의 경우는 큰

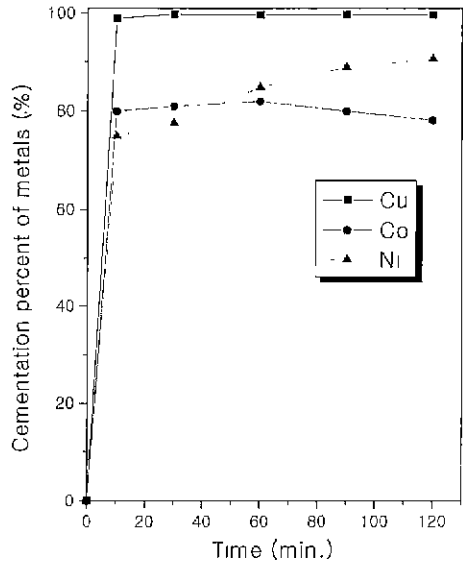


Fig. 11. The effect of temperature on the cementation of metal ions with Mn powder (Temp.: 65°C, Mn power: 8.8 g/l, pH: 3.6)

차이가 없는 결과를 보이고 있다. 따라서 치환 반응의 온도는 에너지비용을 고려할 경우 65~70°C 로 유지하는 것이 바람직하다고 생각된다. 한편 온도가 낮은 영역에서는 코발트가 니켈보다 회수율이 높게 나타나고

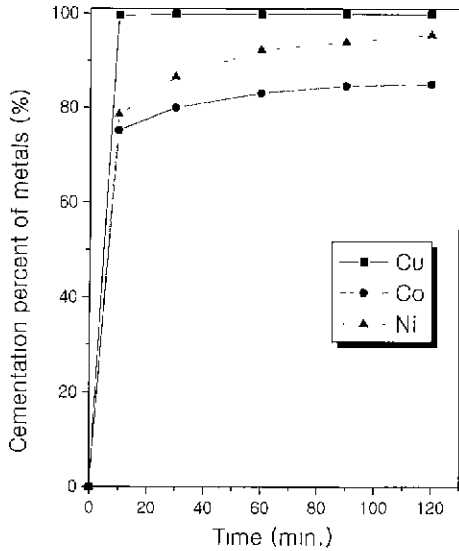


Fig. 12. The effect of temperature on the cementation of metal ions with Mn powder (Temp.: 85°C. Mn power : 8.8 g/l, pH: 3.6)

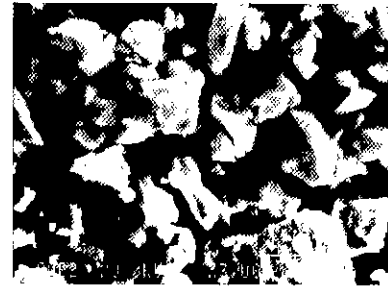
있으나 온도가 높아짐에 따라 니켈이 오히려 코발트보다 회수율이 증가함을 알 수 있다.

3.5. 치환 · 석출물의 성분 및 형상 분석

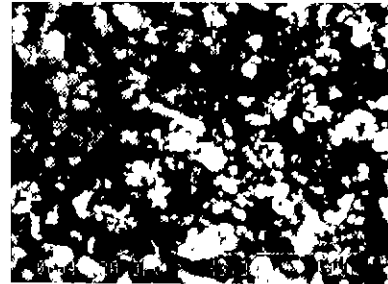
세멘테이션 공정에서 구리, 니켈 및 코발트 성분이 동시에 치환된 침전물의 화학조성 및 입자형태를 분석하여 보았다. Table 4 는 각각 망간분말을 용액중의 금속이온의 1.5 당량과 2.0 당량을 첨가하여 세멘테이션 실험을 실시한 후의 침전물을 여과하여 건조한 다음 일정량의 시료를 채취하여 왕수에 완전히 용해하여 ICP분석을 한 결과이다. Table 4 에서 알 수 있듯이 대부분의 망간분말은 용액중에 용해되고 일부만이 미용해 상태로 존재하며 용액중의 금속이온의 1.5 당량을 첨가하였을 경우나 또는 2.0 당량을 첨가하였을 경우 모두 망간의 함유량은 각각 4.1% 와 4.3% 로 비슷하였다.

Table 4. Chemical composition of residues after the cementation reaction

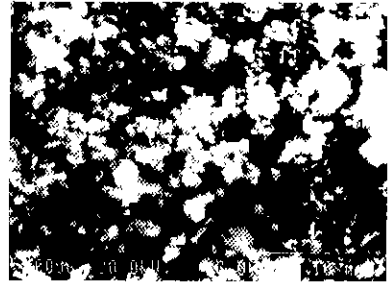
powder (equivalent wt)	Elements (wt%)			
	Mn	Cu	Ni	Co
1.5	4.3	4.9	39.9	50.8
2.0	4.1	6.6	50.1	39.3



(a) Before cementation reaction (3,000x)



(b) After cementation reaction (Mn powder : 6.6g/l, 3,000x)



(c) After cementation reaction (Mn powder : 8.8g/l, 3,000x)

Fig. 13. Scanning electron micrographs of the cementation deposits.

Fig 13 은 망간분말의 첨가량의 변화에 따른 세멘테이션 침전물의 입자형태를 관찰하기 위해 전자현미경 (Scanning Electron Microscope)으로 관찰하여 나타낸 그림이다. 이 그림으로부터 세멘테이션 반응이 진행됨에 따라 초기 망간분말은 대부분 용해되고 치환반응에 의하여 5 μm 이하의 미세하고 구형의 분말들로 존재함을 알 수 있었다. 또한 세멘테이션 반응을 위해 투입한 망간분말의 양을 1.5 당량 첨가했을 경우가 2.0 당량 첨가한 경우보다 약간 미세한 형태를 나타내었다

3.6. 모의 공정도

이상과 같은 실험결과를 토대로 망간분말을 사용하여

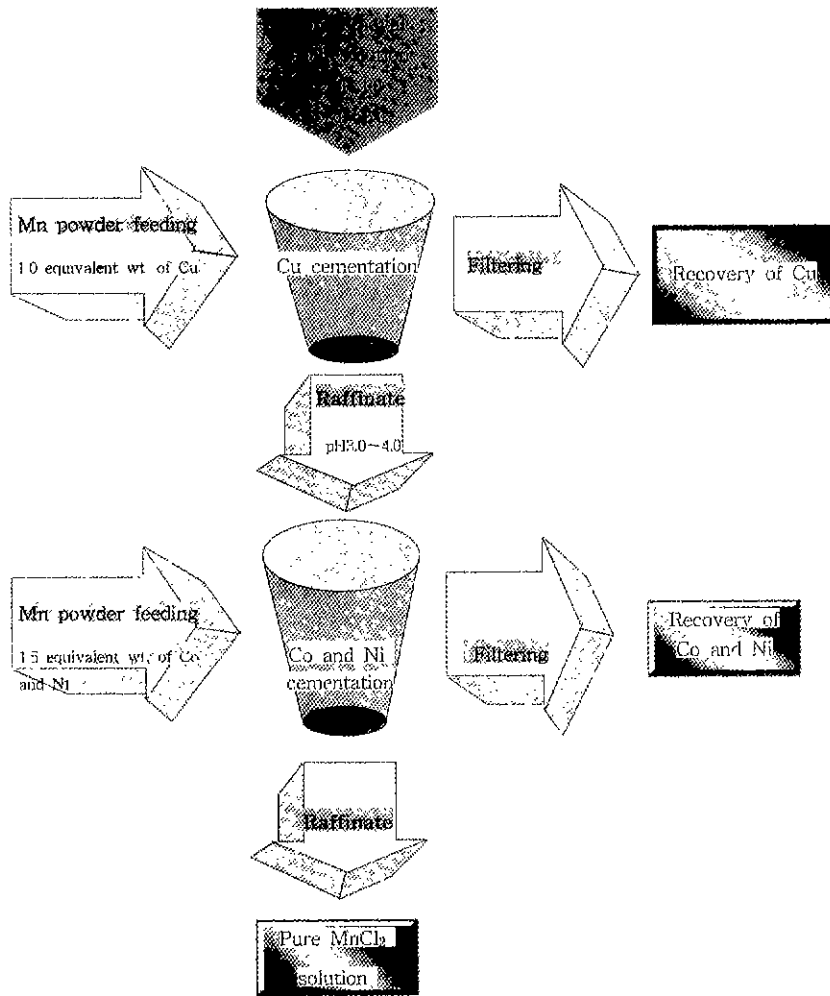


Fig. 14. The flow sheet of simulation for two step Cementation Process.

효과적으로 구리, 니켈 및 코발트이온의 치환제거를 위하여 2 단계 세멘테이션 공정을 고려하여 보았는데 이에 대한 공정도의 개략도를 Fig. 14 에 나타내었다. 그림은 이미 앞에서 실험한 내용을 토대로 1 단계 치환 공정에 구리이온만을 선택적으로 치환시키고 2 단계에서 구리이온이 제거된 용액의 산도를 조절하여 니켈 및 코발트를 동시에 제거시키고자 하였다. 먼저 1 단계로 pH 를 1.0 으로 조절하고 온도를 80°C 로 일정하게 조절한 다음 망간분말을 구리농도의 1.0 당량을 투입하여 세멘테이션 반응을 1 시간 정도시켰는데, 실험결과 구리의 경우 50% 정도의 회수율을 나타내었고, 니켈 및 코발트의 경우 5~6% 정도의 회수율을 나타내

었는데 이와 같이 1 단계 반응을 2회 실시할 경우 구리성분만을 98% 이상 선택적으로 치환할 수 있었다. 치환공정후 발생된 Cu cement에서 일부 미용해된 망간의 경우 정제공정 중에 일부 염화물 용액을 첨가하여 미반응되어 잔류하고 있는 망간을 용해시켜 분리할 수 있고, 또한 조동(crude metal)으로 만들어 electrorefining법에 의해 금속등을 회수할 경우 망간, 니켈, 코발트 등을 분리하여 순수한 금속등으로 제조가 가능하리라 생각된다.

한편 1 단계 반응 이후에 2단계 니켈 및 코발트를 치환하여 제거하기 위해 1단계 반응액을 여과한 후 용액의 pH를 3.6 정도로 조절한 다음 망간분말을 니켈,

코발트 농도의 1.5 당량을 투입하면서 80°C 에서 1 시간 반응을 실시하였다. 이 실험의 분석결과 니켈의 경우 85%, 코발트의 경우는 89% 정도의 회수율을 나타내었다. 한편 니켈/코발트 치환물의 경우(NH₄)₂CO₃이 나 염산으로 용해한 후 용매추출법에 의해 분리·회수가 가능하며 cement중 니켈 과 코발트가 농축되어 있기 때문에 비교적 고농도의 혼합용액을 제조할 수 있어 기존 방법의 경우와는 달리 농축공정을 생략할 수 있다. 한편 구리, 니켈 및 코발트 성분이 제거된 MnCl₂ 용액에서 금속망간으로 회수시 Al치환법 및 용융염전해법 등이 소개되어 있으며, MnO₂로의 제조도 가능하다.

따라서 망간분말에 의해 세멘테이션 방법을 이용하여 1 단계에서 구리성분만을 선택적으로 회수하고 2단계에서 니켈 및 코발트 성분의 회수가 가능하였으며 추후 보완 실험을 통하여 타공정과의 경제성 분석을 실시할 예정이다.

4. 결 론

철성분이 추출·분리된 합성염산침출액에서 구리, 니켈 및 코발트 이온의 회수를 위하여 망간분말을 이용한 세멘테이션 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용액의 pH가 증가할수록 망간분말에 의한 회수율은 증가하였으며 pH가 1.0인 경우에는 구리만을 선택적으로 치환제거가 가능하였고, pH가 3.6 인 경우에는 구리의 경우 99% 이상, 니켈 및 코발트의 경우는 60% 이상 회수율을 나타내었다
2. 세멘테이션 반응을 위한 망간분말의 첨가량을 각 금속의 1.0 당량에서 2.0 당량으로 변화시키면서 실험한 결과 망간분말의 첨가량이 증가할수록 구리의 경우는 회수율이 98% 이상으로 일정하였으나 니켈 및 코발트의 경우는 회수율이 증가 하였고 2.0 당량 첨가하였을 경우 니켈은 95% 이상, 코발트는 80% 이상의 회수율을 나타내었다.
3. 침출용액 중에 염소이온의 농도가 증가함에 따라 각 금속의 회수율이 증가현상을 보이고 있으며 망간이온의 존재는 세멘테이션의 반응에 큰영향이 없었다.
4. 반응온도가 증가할수록 회수율은 증가현상을 보이

고 있으나 65°C 에서 85°C 사이에서는 회수율이 약간 증가현상을 보여 큰차이는 없었다.

5. 망간분말에 의해 치환된 석출물의 조성과 표면형상을 분석한 결과 망간의 양은 4.2% 정도 함유되어 있고 나머지는 구리, 니켈 및 코발트의 혼합물이었으며, 세멘테이션 반응 후의 석출물의 형상은 5 μm 이하의 미세한 분말의 형태를 나타내었다.

참고문헌

- 1 이응조 : “습식제련공학”, 81, 문운당 (1985).
- 2 H. Uhlig, R.W. Revie · “Corrosion and corrosion control”, 28. 3rd ed., John Wiley & Sons (1985).
- 3 V. Van der pas, D.B. Dreisinger “A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives”. Hydrometallurgy, 43, 187-205 (1996).
- 4 V Singh . “Technological inovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption”, Hydrometallurgy, 40, 247-262 (1996).
5. K. Tozawa, T. Nishimura . “Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony tnoxides”, Hydrometallurgy, 30, 445-461 (1992)
6. T. Narisawa : “Producing copper powder by cementation”, U.K Patent GB 2,270,088 (1994).
7. 申熙德 · “深海底礦物開發의 現況 및 展望” 新技術, 5(8). 19-35 (1991).
8. M Yasuda, I. Ohno and S Haruyama : “Role of chloride ion on nickel plating”, 表面技術. 41(3), 126-131 (1990).
- 9 K Higashi, H. Fukushima : “Effect of chloride anion on the electrodeposition of mckel”, 日本金屬學會誌. 40(8), 765-769 (1976).



安在喆

- 1983년 고려대학교 금속공학과 공학사
- 1985년 고려대학교 금속공학과 공학 석사
- 1991년 고려대학교 금속공학과 공학 박사
- 1992년 (주)영풍 기술연구소 선임연구원
- 현재 대전대학교 신소재공학과 부교수



安 鍾 寬

- 1987년 고려대학교 금속공학과 공학사
- 1988년 한국화학 근무
- 1991년 고려대학교 금속공학과 공학 석사
- 1996년 고려대학교 금속공학과 공학 박사
- 현재 고려대학교 공학기술연구소



朴 庚 鎬

- 1976년 연세대학교 공과대학 금속공학과 학사
- 1979년 연세대학교 대학원 금속공학과 석사
- 1987년 호주 Monash University 화학공학과 박사
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 책임연구원

學 會 誌 投 稿 安 內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展 望, 解 說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技 術, 行 政 情 報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會議의 報告, 國內外的 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 陪霜 등
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.