

코발트합금의 폐설물로부터 코발트의 분리 및 회수에 대한 연구

량용만, 정철국

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《특히 과학자, 기술자들은 폐설물에서 온갖 유용한 성분들을 다 뽑아내어 리용할데 대한 문제를 연구함으로써 우리 나라 자원의 합리적인 리용에 적극 기여하여야 하겠습니까.》
(《김일성전집》 제28권 174페이지)

코발트는 고속도강, 영구자석, 열전도성 및 삭음전도성강, 초합금 등 각종 합금성분으로 없어서는 안될 금속원소로서 인민경제 여러 분야에서 널리 쓰이는 귀중한 전략자원이다. 따라서 코발트합금의 폐설물로부터 코발트를 회수리용하는 문제는 매우 중요하다.

코발트합금의 폐설물로부터 코발트를 회수리용하는 방법에는 건식법과 습식법 등 여러가지 방법이 있는데 습식법이 많이 리용되고있다. 습식법에서는 산을 리용하여 코발트의 폐설물과 폐합금을 분해한 다음 이온교환법[2], 추출법[3-6], 유기용매선택분해법[1] 등으로 류산코발트를 얻고 전해채취법으로 코발트를 얻어낸다. 이온교환법과 추출법은 생산공정이 간단하지만 생산원가가 높은 결함이 있다.

우리는 산화법과 침전법으로 코발트합금(Fe-V-Co합금)의 폐설물로부터 순도높은 코발트와 류산코발트의 분리 및 생산방법을 확립하기 위한 연구를 하였다.

1. 코발트와 류산코발트의 분리 및 생산공정

코발트합금(Fe-V-Co합금)의 폐설물로부터 순도높은 코발트와 류산코발트의 분리 및 생산공정도는 그림 1과 같다.

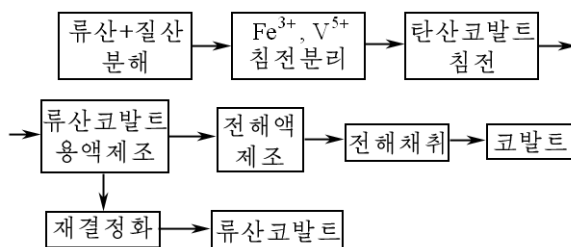


그림 1. 코발트와 류산코발트의 분리 및 생산공정도

코발트합금(Fe-V-Co합금)을 질산과 류산의 혼합산으로 가열하면서 분해한다.

질산과 류산의 혼합산에 의하여 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{V} \rightarrow \text{V}^{5+}$, $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 의 산화과정이 진행되어 금속염형태로 넘어간다. 이 금속염용액에 포화탄산나트륨용액을 잘 저어주면서 천천히 첨가하여 용액의 pH가 4.5 되게 한다. 이때 Fe^{3+} 은 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 형태로 침전되고 Co^{2+} 은 용액에 남는다. V^{5+} 은 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 과 함께 완전히 공침된다.

얻어진 침전물을 일정한 시간 놓아두면 침전물과 용액이 분리되며 상등액을 먼저 러

과하고 다음 용액전체를 려과하여 용액과 침전물을 분리시킨다.

전해채취에는 순수한 류산코발트용액이 요구된다. 그런데 우의 용액에는 질산기와 기타 불순물이 존재하므로 이것들을 분리하여야 한다.

철과 바나디움을 분리한 용액에 포화탄산나트륨용액을 잘 저어주면서 천천히 첨가하여 용액의 pH가 11.0 되게 한다. 얻어진 침전물을 1h 숙성시키고 거르고 잘 세척한다. 여러번 세척하여 질산기와 불순물을 철저히 제거한 다음 탄산코발트를 건조한다. 그래야 류산코발트농도가 높은 전해액을 만들수 있다.

건조된 탄산코발트에 탄산코발트가 없어질 때까지 50% 류산을 천천히 넣어 탄산코발트를 류산코발트로 넘긴다.

얻어진 류산코발트용액에 농도가 10g/L 되게 붕산을 첨가하고 용액의 pH를 4.0 되게 조절하여 전해채취를 위한 전해액을 제조한다.

전해액을 전해조에 옮기고 전류밀도 $5A/dm^2$ 에서 전해채취를 진행한다. 음극으로는 불수강판(자호 SUS304), 양극으로는 순수한 연판을 리용한다. 리용된 정류기의 최대전류는 500A, 직류전압은 0~30V이다.

전해과정에 전해액의 pH가 낮아지면 탄산코발트를 정상적으로 보충하여준다.

코발트는 불수강판에 판형태로 전착되며 판두께가 1~3mm 되면 전해를 중지하고 전착된 코발트를 기계적으로 떼어낸다. 이때 얻어진 코발트의 순도는 99.8%이다.

류산코발트결정을 얻기 위하여 우에서 얻어진 건조된 탄산코발트에 탄산코발트가 없어질 때까지 95% 류산을 천천히 넣어 탄산코발트를 류산코발트로 넘긴다. 농도가 높은 류산코발트용액을 얻기 위하여서는 짙은 류산을 써야 한다.

얻어진 류산코발트용액을 증발시켜 류산코발트결정을 석출시킨다. 류산코발트결정을 려과하고 다시 재결정화를 진행하여 순도가 높은 류산코발트(순도 99.9%)를 얻는다.

2. 코발트회수공정에 미치는 몇가지 인자들의 영향

먼저 코발트합금의 분해에 미치는 질산과 류산농도의 영향을 검토하였다.

앞에서 본바와 같이 코발트합금은 철, 바나디움, 코발트로 이루어졌다. 이 계에서 철과 바나디움을 분리하려면 철은 Fe^{3+} 까지, 바나디움은 V^{5+} 까지 산화시켜야 한다.

그런데 질산으로만 분해하면 일정한 량의 철은 Fe^{3+} 까지 산화되지 못한다. 그것은 질산의 산화력이 약하기때문이다. 물론 질산보다 센 산화제를 쓰면 되지만 다른 산화제들은 원가가 비싸기때문에 실리가 맞지 않는다. 그러므로 질산의 산화제적성질을 높여주어야 한다.

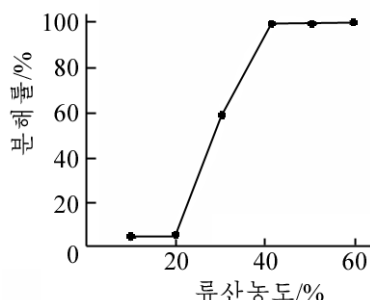


그림 2. 분해물에 미치는 류산농도의 영향

질산에 류산을 넣어 산도를 높여주면 질산의 조건산화환원포텐셜이 커지면서 산화제적성질이 세진다.

질산의 농도 30%, 분해온도 80℃, 분해시간 30min으로 고정하고 분해물에 미치는 류산농도의 영향을 검토하였다.(그림 2) 이때 95% 류산을 리용하였다.

그림 2에서 보는바와 같이 류산농도 40%이상부터 분해률이 100%로 되었다. 따라서 류산의 농도를 45%로 정하였다.

류산의 농도 45%, 분해온도 80℃, 분해시간 30min으로 고정하고 분해률에 미치는 질산농도의 영향을 검토하였다.(그림 3) 이때 50% 질산을 리용하였다.

그림 3에서 보는바와 같이 질산농도가 높아짐에 따라 분해률이 급격히 높아지다가 30%에 이르르면 거의 포화상태에 이르는데 뒤단계에서 질산기를 제거하여야 하므로 질산의 농도를 30%로 하였다.

우와 같은 조건에서 쇠밥형태의 코발트합금의 분해률에 미치는 분해온도와 분해시간의 영향을 검토한 결과는 그림 4, 5와 같다.

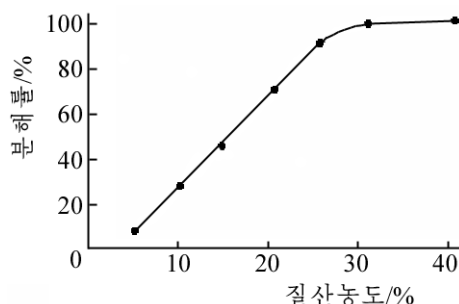


그림 3. 분해률에 미치는 질산농도의 영향

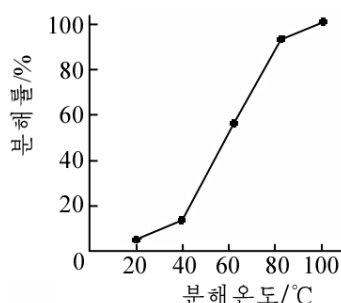


그림 4. 분해률에 미치는 분해온도의 영향

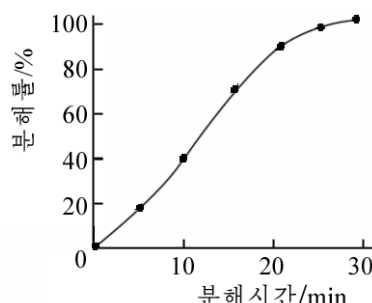


그림 5. 분해률에 미치는 분해시간의 영향

그림 4에서 보는바와 같이 코발트합금의 분해률은 온도가 높아짐에 따라 급격히 높아진다. 그러나 온도가 100℃에 이르면 증기발생률이 높아지므로 분해온도를 80℃로 정하였다.

그림 5에서 보는바와 같이 코발트합금의 분해률은 분해시간이 증가함에 따라 점차 높아지다가 30min이면 완전분해된다. 따라서 분해시간을 30min으로 정하였다.

철과 코발트의 분리는 침전pH를 조절하는 방법으로 진행하였다. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 의 침전률에 미치는 pH의 영향을 검토한 결과는 그림 6과 같다.

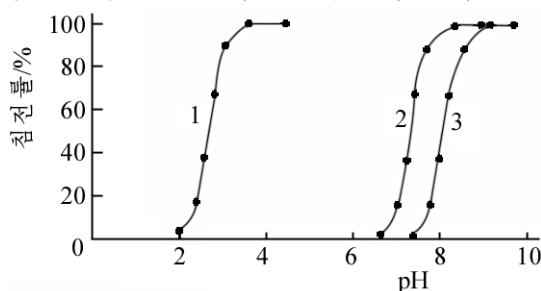


그림 6. 침전률에 미치는 pH의 영향
1- Fe^{3+} , 2- Fe^{2+} , 3- Co^{2+}

그림 6에서 보는바와 같이 Fe^{2+} 과 Co^{2+} 은 pH조절법으로 서로 분리할수 없다. 그러나 Fe^{3+} 과 Co^{2+} 은 pH조절법으로 충분히 분리할수 있다.

따라서 순수한 코발트를 얻자면 Fe^{2+} 을 Fe^{3+} 으로 넘겨야 하며 침전pH를 4.5로 보장해야 한다는것을 알수 있다.

3. 순도 분석

얻어진 코발트와 류산코발트의 순도를 포텐쇼메터적정법으로 결정하였다. 방법은 다음과 같다.

류산코발트인 경우 직접 증류수에 풀고 분석을 진행한다. 코발트는 먼저 질산으로 가열분해하고 건고시킨다. 여기에 질은류산용액을 두고 건고조작을 하여 질산기를 완전 제거한 후 증류수에 푼다.

진해조에 코발트시료용액을 정확히 취하고 여기에 5mol/L 암모니아용액을 20mL 넣고 총체적이 80mL정도 되게 한다. 여기에 백금쌍알림전극을 잠그고 자석교반기로 교반하면서 0.05mol/L 적혈염으로 적정한다. 화학량론점은 쌍알림전극의 포텐셜차를 포텐쇼메터로 측정하여 결정한다.

맺는 말

산화법과 침전법으로 코발트합금(Fe-V-Co합금)의 폐설물로부터 순도높은 코발트와 류산코발트의 분리 및 생산방법을 확립하였다.

얻어진 코발트와 류산코발트의 순도는 각각 99.8, 99.9%이다.

참고 문헌

- [1] 량용만 등; 금속, 4, 20, 주체104(2015).
- [2] F. D. Mendes et al.; Miner. Eng., 18, 945, 2005.
- [3] P. E. Tsakiridis et al.; Miner. Eng., 17, 913, 2004.
- [4] N. A. Sayar et al.; Hydrometallurgy, 96, 148, 2009.
- [5] P. K. Parhi et al.; Sep. Purifi. Technol., 59, 310, 2008.
- [6] Lihua Zhang et al.; Chemical Engineering Journal, 332, 1, 2018.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

On the Separation and Recovery of Cobalt from Waste of Cobalt Alloy

Ryang Yong Man, Jong Chol Guk

We established the method of separation and recovery of cobalt and cobalt sulphate from the cobalt alloy(Fe-V-Co alloy) by the oxidation and precipitation method. The purity of cobalt and cobalt sulphate are 99.8 and 99.9%, respectively.

Keywords: cobalt, cobalt sulphate, separation, recovery