

# Cu(II)-NaCl 수용액에 의한 황동광으로부터 구리의 침출에 관한 연구

신학균<sup>1)</sup>, 곽용완<sup>1)</sup>, 이민용<sup>1)</sup>, 박재구<sup>2)</sup>

## A Study on the Leaching of Cu from Chalcopyrite in Cu(II)-NaCl Solution.

Hak Kyun Shin<sup>1)</sup>, Yong Wan Kwak<sup>1)</sup>, Minyong Lee<sup>1)</sup>, and Jae Koo Park<sup>2)</sup>

### 1. 서론

1999년 전세계 광산에서의 동(銅)생산 규모는 금속량 기준으로 1,493만톤이며 그 중 부유선광 공정을 거치는 건식제련에 의한 생산이 1,262만톤으로 전체 생산에 대한 점유율이 84.5%, 침출공정을 거치는 습식제련에 의한 생산이 231만톤으로 15.5% 정도를 차지하고 있다. 특히, 침출(Leaching)공정을 거치는 저품위 산화광에 대한 습식제련에 의한 생산이 지속적으로 증가하고 있는 추세이며 '90년 이후 습식제련에 의한 연평균 생산증가율이 14%에 달하고 있다. 그리고 고품위광의 고갈과 생산원가 측면에서 침출-SX·EW공정을 거치는 습식제련이 선광-제련공정을 거치는 건식제련보다 30~50% 정도 저렴한 장점 등이 있어 이와같은 습식제련에 의한 생산이 계속적으로 증가될 전망이다(World Bureau of Metal Statistics, 2000). 그러나 습식제련에 의한 동광산 개발은, 산화광이 주대상이 되고있으며, 전세계 동자원의 90% 이상을 차지하고 있는 황화광에 대한 습식제련은 아직 시험단계에 있는 실정으로, 특히 황동광(Chalcopyrite)에 대한 침출효과 개선을 위한 연구가 필요한 시점이다(Carter, R.A., 1997). 따라서 본 연구에서는 황동광으로부터 구리의 산 침출을 행할 시, 광액 온도 및 고체 농도, 광석의 입도, 구리이온의 첨가 및 산농도가 침출효과에 미치는 영향을 조사하여 황동광의 침출기구 및 특성을 밝히고자 하였다.

### 2. 시료 및 실험방법 :

동광의 침출에 사용된 시료는 칠레 에스콘디다(Escondida)광산에서 산출되는 광석을 부유선광한 동정광으로서 화학분석 결과는 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of sample

Cu (%)	Fe (%)	Pb (%)	Zn (%)	Mn (%)	As (%)	Bi (%)	Au(g/t)	Ag(g/t)
37.6	21.0	0.19	0.41	0.04	0.13	0.13	ND	60

황동광 중의 구리를 회수하기 위하여 침출제인 염산(HCl, 1급)과 산화제인 염화제2구리(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 1급) 및 염화나트륨(NaCl, 1급)의 혼합용액에 의한 침출실험을 실시하였다.

침출실험은 CuCl<sub>2</sub>, NaCl 및 HCl를 일정농도로 조제한 용액 500ml를 1000ml 용량의 3구 플라스크에 넣어 일정온도로 가열한 후, 황동광 정광을 용액에 넣어 침출을 행하였다. 침출하는 동안 일정시간 간격으로 용액을 채취하여 화학분석을 실시하였으며, 일정시간이 경과한 후 광액을 침출액 및 잔사로 고액분리하여 유도결합 프라즈마 분광분석기(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES, Perkin Elmer Optima 3000XL)를 사용하여 침출액 및 잔사 중의 구리 농도를 측정하여 침출률을 계산하였다. 침출 후 남은 잔사에 대한 X-선 회절분석을 행하여 침출 후 생성

물에 대한 검토를 하였다.

여러 가지 조건하에서의 침출특성을 규명하고자 침출시간 변화에 따른 침출실험, 침출온도 변화에 따른 침출실험, 시료 입도별 침출실험, 시약(염화제2구리, 염산) 농도별 침출실험, 광액농도별 침출실험을 실시하여 그 결과를 비교 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

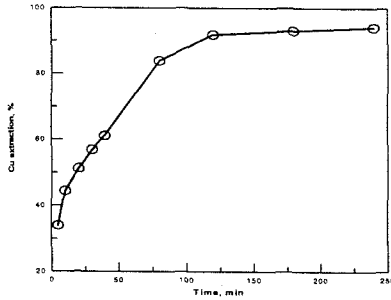


Fig.1 Copper extraction as a function of time under constant temperature.

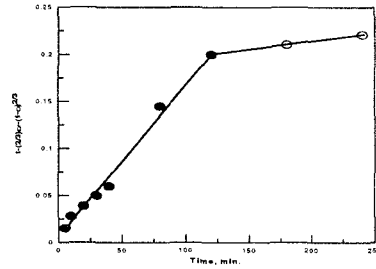


Fig.2 Dissolution of chalcopyrite as a function of time

Fig.1은 0.3M  $\text{CuCl}_2$ 과 1M HCl 및 3M NaCl인 혼합용액을 사용하여 광액농도를  $10\text{g}/\ell$ , 용액의 온도를  $105^\circ\text{C}$ 로 고정하고 침출을 행했을 경우 반응시간에 대한 침출률을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 반응시간 120분까지 침출률이 증가하다 120분 정도에서 침출반응이 거의 종료되고 있음을 알 수 있다. Fig.1에서의 동의 침출률을 전환률  $\alpha$ 로 환산하여  $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$  과 반응시간  $t$ 와의 관계를 나타 낸 것이 Fig.2이다. 그림에서 보듯이 침출시간 120분까지 전환률  $\alpha$ 와 반응시간  $t$  사이에는 식(1)과 같은 관계가 성립하여 본 연구에서와 같은 조건하에서 황동광으로부터 구리의 침출 기구는 재를 통한 확산모델로 설명될 수 있음을 알 수 있다(Bonan, M., 1981).

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = Kt \quad (1)$$

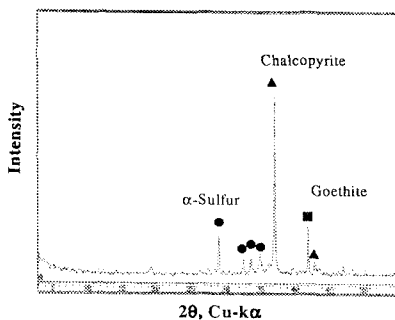


Fig.3 XRD pattern of leaching residue

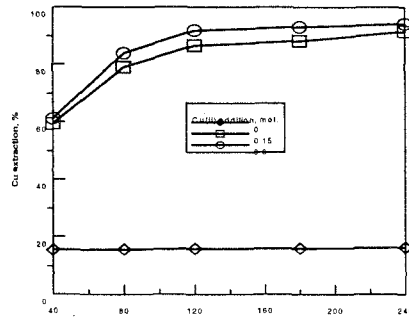
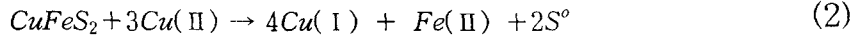


Fig.4 Effect of  $\text{CuCl}_2$  addition on the copper extraction as a function of time

Fig.3은 침출되고 남은 침출잔사에 대하여 X선 회절분석을 행한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 잔사중에는 유리황(S<sup>0</sup>, α-Sulfur) 및 침철광 (FeO(OH), Goethite)과 반응하지 못한 황동 광이 존재하는 것을 알 수 있으며 유리황이 황철광의 표면을 피복하고 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서와 같이 Cu(II) 이온이 존재하는 산용액 중에서 황동광으로부터 동의 침출은 다음의 반응식으로 설명된다.



상기의 반응속도는 황동광표면을 피복하고 있을 것으로 사료되는 유리황(S<sup>0</sup>)에 의해 지배받을 것으로 생각된다.

Fig.4는 Cu(II)이온 및 NaCl이 존재하는 용액중에서 Cu(II)이온의 농도 변화에 따른 동의 침출률 변화를 나타낸 것으로, 침출률은 용액중의 Cu(II)이온의 농도가 높을수록 동의 침출률이 높아지는 것을 알 수 있다. Fig.5는 CuCl<sub>2</sub>의 농도를 0.3M로 고정하고 HCl의 농도를 변화시키면서 동의 침출률 변화를 살펴본 것으로 HCl의 농도가 증가할수록 동의 침출률이 증가하고 있다. Fig.6은 광액의 농도와 침출률과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 광액농도가 높을수록 침출률이 낮게 나타나는 것은 CuCl<sub>2</sub>의 농도 및 HCl의 농도가 일정할 경우 광액농도를 높이는 것은 상대적으로 CuCl<sub>2</sub>의 농도를 낮추는 효과를 보여 전체적으로 침출시의 전기화학적 포텐셜 및 전류농도를 낮추기 때문인 것으로 사료된다.

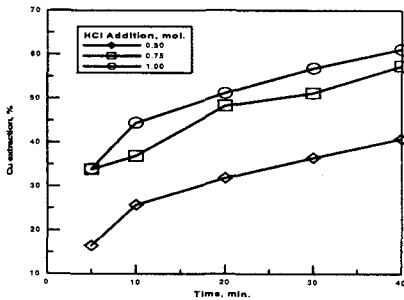


Fig. 5 Effect of HCl concentration on Copper extraction as a function of time.

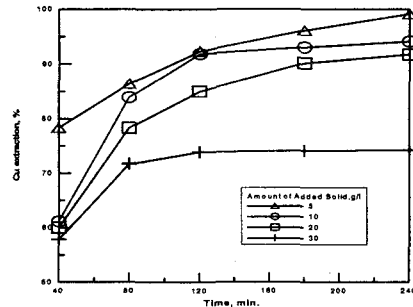


Fig.6 Effect of solid concentration on copper extraction as a function of time.

#### 4. 결론

- ① HCl-CuCl<sub>2</sub>-NaCl 수용액에서 동의 침출속도는 침출반응 결과 생성되는 유리황을 통한 확산모델로 설명 가능하였다.
- ② HCl-CuCl<sub>2</sub>-NaCl 수용액에서의 CuCl<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 높은 침출률을 나타내었다.
- ③ CuCl<sub>2</sub>의 농도를 고정하고 산의 농도를 변화시켰을 경우 산농도가 증가할수록 높은 침출률을 나타내었다.
- ④ HCl, CuCl<sub>2</sub>, NaCl 등의 농도를 일정하게 하고 광액의 농도를 변화시켰을 경우 광액농도가 증가할수록 침출률은 저하되었다.

5. 참고문헌 :

- World Bureau of Metal Statistics, 2000, World Metal Statistics Year book, pp.24~35  
Carter, R.A., 1997, Copper hydromet enters the mainstream, improved leaching and SX-EW system will grab a larger share of future copper production, E&MJ, Sep.,pp.26~30  
Bonan, M., Demarthe, J.M., Renon, H., and Baratin, F., 1981, Chalcopyrite leaching by  $\text{CuCl}_2$  in strong NaCl solutions, Metallurgical Trans.B, vol.12B, June, pp. 269~274

---

주요어 : 동, 건식제련, 습식제련, 침출-SX·EW, 황동광

- 1) 대한광업진흥공사
- 2) 한양대학교 지구환경시스템공학부