

구리, 니켈, 코발트 혼합용액으로부터 침전법에 의한 구리의 분리

박경호, 정선희, 박진태, 남철우, 김홍인
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Precipitation of Cu as the sulphide from Sulphate solution containing Cu, Ni and Co

Kyung-Ho Park, Sun-Hee Jung, Jin-Tae Park, Chul-Woo Nam, Hong-In Kim
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division

1. 서론

금속회수의 원료로 사용되는 광석 또는 폐자원의 함유 성분들이 다양화함에 따라 이들로 부터 특정금속의 선택적 분리 또는 제거가 중요한 공정으로 인식되고 있으며 주로 수산화물 또는 황화물 침전법, 환원에 의한 금속치환법, 이온교환과 용매추출법 등이 일반적으로 널리 활용되고 있다¹⁾. 망간단괴나 구리, 니켈과 코발트가 같이 함유되어 있는 폐자원은 구리의 회수를 위하여 일반적으로 용매추출을 행하며 이 경우 추출여액 (raffinate) 중에 일부 구리 이온이 잔존하게 된다²⁾. 이것은 후공정에서 회수되는 니켈이나 코발트의 순도에 영향을 미치므로 이에 앞서 잔유 구리를 제거할 필요가 있다.

본 연구에서는 Na_2S 를 사용하여 니켈과 코발트의 혼합용액으로부터 구리를 황화구리로 선택적으로 침전, 분리하는 조건에 대하여 검토하였다. 즉 용액의 pH, Na_2S 첨가량, 반응온도 그리고 반응시간 등이 구리의 침전율에 미치는 영향을 조사하였으며 이 때 니켈과 코발트의 거동도 함께 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

가. 시료

본 실험에서 사용된 용액은 구리, 니켈 그리고 코발트의 황산염으로 합성용액으로 기본 조성은 0.5g/L Cu, 15.0g/L Ni, 2.0g/L Co 이었다. 이 조성은 망간단괴의 침출용액을 LIX84I 로 용매추출을 하여 구리를 추출한 후의 Raffinate 조성과 동일하다. 한편 침전에 사용한 Na_2S 은 특급시약으로 20% 용액상태로 사용하였다.

나. 실험방법

실험방법은 20% Na_2S 용액과 합성용액을 일정상온에서 일정시간 magnetic stirrer를 사용하여 교반하여 침전반응을 수행하였다. 반응 완료 후 5시간 동안 정치시킨 후 용액의 pH를 측정하고 여과를 행한 후 구리, 니켈, 코발트의 금속농도를 원자흡광분석기 (AAS: Atomic absorption spectrophotometry)로 측정하여 이들의 침전율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

가. pH의 영향

그림 1은 Na_2S 용액을 구리양의 1 당량비만큼 첨가하였을 때 용액의 pH 변화에 따른 구리의 침전율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 용액의 pH가 높을수록 구리의 CuS 로의 침전율은 증가하였다. 즉 pH 0.5에서 구리의 침전율은 22.9% 이었으나 pH가 1.0, 1.5 그리고 2.0으로 증가함에 따라 구리의 침전율도 27.5%, 46.9% 그리고 63.2%로 증가하였다. 한편 니켈과 코발트의 침전율도 pH 증가와 함께 같이 증가하였다.

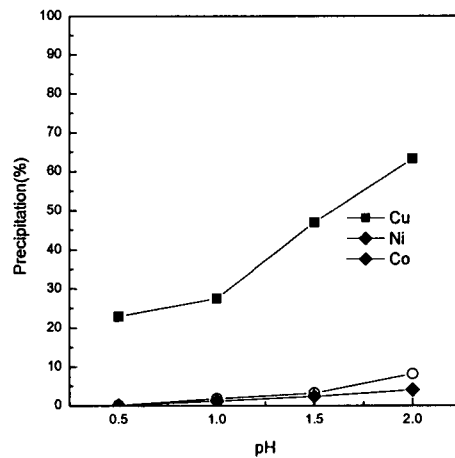


Fig. 1. Effect of pH on Cu precipitation

나. Na_2S 첨가량의 영향

그림 2는 용액의 pH 1.0에서 Na_2S 첨가량에 따른 각 금속성분들의 침전율을 조사한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 Na_2S 첨가량이 증가함에 따라 구리의 침전율도 급격히 증가하였고, 니켈, 코발트 역시 증가함을 알 수가 있다. Na_2S 를 구리의 1당량비로 첨가하였을 때는 구리의 침전율이 27.5% 이었으며, 2당량, 3당량, 그리고 4당량비를 넣었을 경우, 각각 74.5%, 94.1%, 96.1%의 침전율을 나타내었다.

다. 온도의 영향

침전 반응 온도가 각 금속성분들의 침전율을 미치는 영향을 조사하기 위해서 용액의 pH 1.0에서 Na_2S 1당량을 넣고 온도별로 25°C, 40°C, 55°C, 70°C에서 침전실험을 행하였다. 그림 3에서 보는바와 같이 침전온도가 증가함에 따라 구리의 침전율은 완만한 증가를 보이고 있고, 니켈, 코발트의 침전율도 약간 증가함을 알 수가 있다. 25°C에서 구리의 침전율은 27.9%이었으며 40°C, 55°C, 70°C에서는 각각 29.4%, 31.0%, 34.5%의 침전율을 보였다.

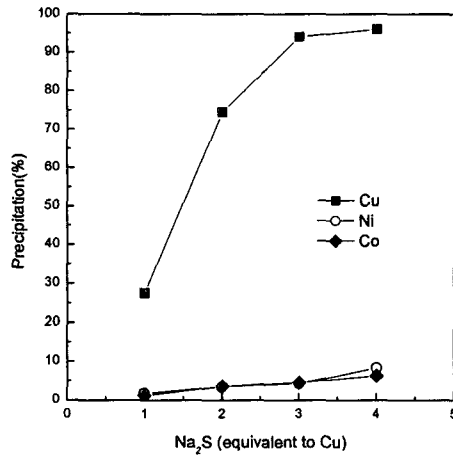


Fig.2 Effect of amount of Na₂S added on Cu precipitation

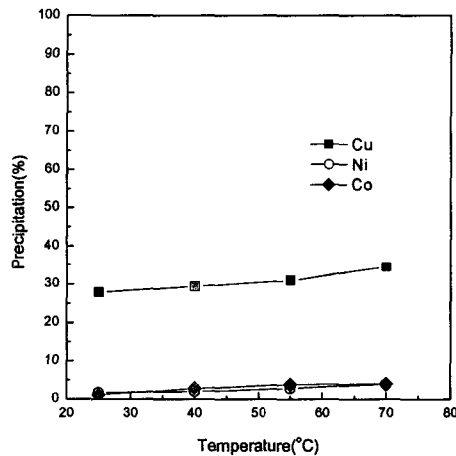


Fig.3 Effect of Temperature on Cu precipitation

라. 교반시간의 영향

그림 4는 Na₂S를 구리양의 2당량 첨가하고, 용액의 pH가 1.0인 경우, 교반시간에 따른 구리의 침전률을 조사한 것이다. 그림에서 보듯이와 같이 교반시간이 각각 30분, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간, 24시간인 경우 구리 침전률은 각각 74.5%, 89.8%, 92.2%, 94.5%, 95.7%, 96.9%으로 증가하였으며 특히 초기의 교반시간의 영향이 큼을 알 수 있었다.

마. Na₂S 첨가속도의 영향

그림 5는 Na₂S의 첨가속도가 구리의 침전률에 어떠한 변화가 생기는지 알아본 것이다. 첨가하는 Na₂S의 양을 2당량으로 고정하고 용액의 pH가 1.0인 경우 Na₂S의 첨가속도가 각각 1, 5, 10, 30, 60분인 경우 구리의 침전율은 각각 74.5%, 89.8%, 92.2%, 94.5%, 95.7% 로 Na₂S의 첨가속도가 구리의 침전율에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

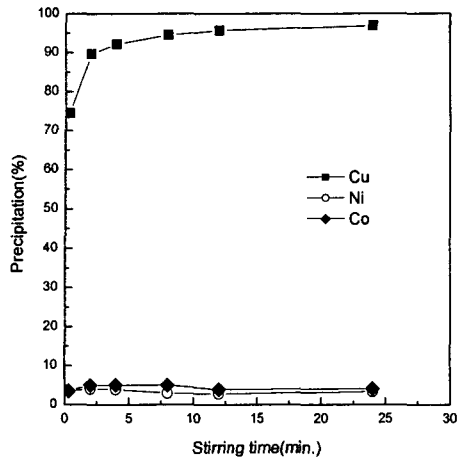


Fig.4 Effect of stirring time on Cu precipitation

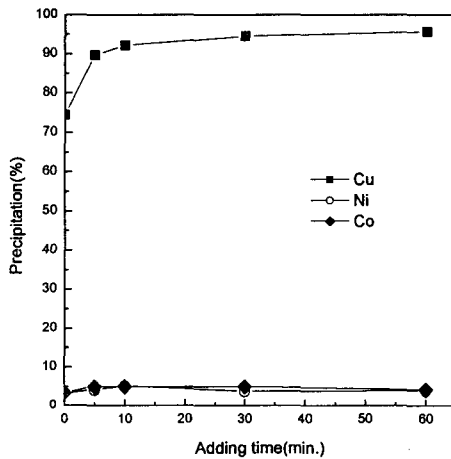


Fig.5. Effect of the adding time of Na₂S on Cu precipitation

바. Na₂S 농도의 영향

그림 6은 Na₂S 농도가 구리 침전물에 미치는 영향에 대해 알아본 것이다. 이는 Na₂S 첨가량은 구리의 2당량으로 고정하고, 농도만 변화하여 실험을 하였다. Na₂S 농도가 1.25%, 2.5%, 5%, 10%, 20%인 경우 구리의 침전율은 각각 99.7%, 97.9%, 88.0%, 80.9%, 75.5%로 감소됨을 볼 수가 있다. 즉 구리의 침전율은 첨가하는 Na₂S의 농도에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

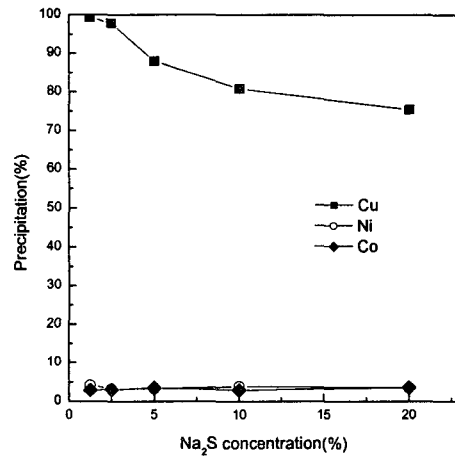


Fig.6 Effect of Na₂S concentration on Cu precipitation

4. 결론

구리, 니켈, 코발트를 함유한 용액으로부터 구리를 선택적으로 분리, 회수하기 위해서 합성 용액(15g/L Ni, 12g/L Cu, 2g/L Co)를 Na₂S를 이용하여 CuS 형태로 구리를 침전시키는 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na₂S를 1당량 첨가한 후, 용액의 pH 변화에 따른 Cu의 침전률을 구한 결과 용액의 pH가 높아질수록 Cu의 침전률도 증가하였다. 용액의 pH가 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 이었을 때 Cu의 침전률은 각각 22.9%, 27.5%, 46.9%, 63.2% 이었다.
2. 용액의 pH 1에서 Na₂S 첨가량을 1당량, 2당량, 3당량, 4당량으로 높여주면 Cu의 침전률은 각각 27.5%, 74.5%, 94.1%, 96.1%로 증가하였다. 한편 Na₂S의 첨가량은 일정하게 하고 Na₂S의 농도에만 변화를 주었을 때 Na₂S의 농도가 높아질수록 Cu의 침전률은 낮아졌다.
3. 용액의 반응온도가 높을수록, 교반시간이 길수록, Na₂S 용액의 첨가시간이 길수록 구리의 침전율은 증가하였다.

5. 참고문헌

- 1) E. Jackson, "Hydrometallurgical extraction and reclamation", John Wiley & Sons, 1986
- 2) 박경호 외 2인, "구리, 니켈과 코발트를 함유한 황산용액으로부터 LIX84에 의한 구리의 용매추출", 대한금속재료학회지, 2004, Vol.42, No.3, pp297-301