

> 研究論文 <

## 동전련 부산물인 함비소 동슬라임으로부터 염산에 의한 비소의 침출

柳龍柱·黃弼奎  
울산대학교 금속공학과

### Hydrochloric Acid Leaching of Arsenic from Arsenic-Bearing Copper Slime.

Yong-Zoo You and Phil-Kgu Hwang

Dept. of Metallurgical Engineering, University of Ulsan

요 약 동전해 과정에서 비소를 제거하는 과정에서 생성된 함비소 동슬라임으로부터 비소의 회수와 고순도 비소의 제조를 위한 기초적인 자료를 얻기 위하여 함비소 슬라임의 염산침출실험을 행하였다.

함비소 슬라임은 Cu와 As의 금속간화합물인  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>As가 주이며, 그밖에 미량의 Cu<sub>2</sub>O와 Cu<sub>3</sub>As가 혼재되어 있었다.

함비소 슬라임의 최적 염산침출조건은 슬라임입도 -140 mesh, 반응온도 60°C 염산과 슬라임의 비 3:1, 산소유량 1.25 l/min, 침출반응시간 150분이었으며, 위의 침출실험조건에서 비소의 최대 침출률은 98%이었다.

함비소 슬라임의 염산침출시 전체 반응을 지배하는 율속단계는 반응표면에서의 화학반응이며, 이때 활성화에너지 값은 9.53 Kcal/mol이었다.

**ABSTRACT** The hydrochloric acid leaching has been studied as a fundamental experiment on the recovery of arsenic from arsenic-bearing copper slime in copper electrorefining.

The slime is mainly composed of  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>As Which is intermetallic compound of Cu and As. And the minor components are Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>3</sub>As in the slime.

The optimum conditions of leaching of the slime were found to be as follows : 6N hydrochloric acid, particle size passed through 140 mesh, leaching for 150 min at 60°C, ratio of HCl/slime of 3 to 1 ; where 98 percent of arsenic were leached out of the As-bearing slime.

#### 1. 서 론

동광석중에는 0.2-1.0%의 비소가 함유되어 있으며, 이 비소는 불순물로서 동의 전해정제에 대단히 중요한 문제가 되고 있다.

일반적으로 광석중에 존재하는 비소의 일부는 자용로의 slag 또는 전로의 dust로 제거되어지나, 많은 양의 비소는 동매트에 포함되어 동의 전해공정까지 따라오게 된다. 따라서 전해가 진행되는 동안 양극동에 함유된 비소는 전해액에 용해 농축

되어 전해동중에 불순물로 존재하게 됨으로서 전해동의 순도를 저하시킨다. 그러므로 전해액중에 축적되는 비소의 제거가 필수적이며, 그 방법에는 D 2 EHPA (di-2-ethylhexylphosphoric acid)와 D 2 EHDTPA (di-2-ethyl-hexylditiophosphoric acid)를 사용한 As<sup>3+</sup>의 용매추출법<sup>1-3)</sup>과 이온교환수지를 이용한 이온교환법<sup>4,5)</sup>등이 있다. 또한 유화수소를 이용하여 전해폐액으로부터 As를 분리침전시키는 방법이 일본의 同和鐵業 小坂鐵業所에서 행해지고 있다.

그리고 일본의 SMM(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)의 경우 동전해시 전해액중에 축적되는 비소를 제거하여 동의 회수율을 증가시켰을 뿐만 아니라, 이때 탈비소하여 얻은 슬라임으로부터 InAs, GaAs로서 반도체재료에 사용될 수 있는 고순도 비소를 제조<sup>6-8)</sup>하고 있다.

동전해중 불순물인 비소를 제거하여 생성된 함비소 슬라임으로부터 비소의 회수와 정제에 관한 기존의 방법들과 SMM의 방법은 1차로 삼산화비소(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 제조하고, 이 제조된 삼산화비소를 환원함으로써 금속 비소를 얻는 것이다<sup>2,8-10)</sup>.

이러한 동전련 중간산물로부터 비소를 회수하는 공정은 건식과 습식으로 나눌 수 있다. 건식공정은 대부분 함비소 슬라임에 공기를 주입하여 배소에서 비소를 삼산화비소로 휘발시켜 제조하는 Furukawa 공정을 비롯한 여러 공정<sup>15-16)</sup>이며, 습식공정은 공기 분위기하에서 NaOH와 NH<sub>4</sub>OH를 침출제로 사용하는 Sumitomo, Senken의 산화침출법<sup>7,17)</sup>과 CuSO<sub>4</sub>를 침출제로 사용한 Boliden, Kowa공정의 비산화침출법<sup>2)</sup> 등이 있으며 이러한 습식공정들은 대부분 가압침출기내에서 행하여 지고 있다

그러나 이러한 함비소 슬라임으로부터 삼산화비

소의 제조공정은 삼산화비소 정제의 어려움이 있으며, 강한 독성으로 환경오염의 문제를 발생시키고, 또 생성된 삼산화비소를 염산에 녹여 삼염화비소를 만들고 이 삼염화비소를 다시 수소로 환원하여 금속 비소를 제조하는 여러 단계의 공정을 거침으로써 생산비용이 높기 때문에 비효율적이다. 그러므로 함비소 슬라임으로부터 비소를 회수함으로써 자원을 재활용하고 공해문제를 해결하기 위하여는 종전의 여러 방법들에 비해 더 안전하고 간편한 공정의 개발이 요구되고 있다.

따라서 동전해액을 고전류밀도로 전해채취하여 얻은 함비소 슬라임을 염산으로 직접 침출하여 삼염화비소를 생산한다면, 고순도 금속 비소의 제조가 가능할 것이다 그리고 함비소 슬라임을 재활용함으로써 전해동의 생산성과 회수율을 향상시킬 수 있고, 산업폐기물이 미치는 환경오염을 줄이는 등 많은 효과가 있을 것이다.

이러한 관점에서 본 연구는 고순도 금속 비소를 제조하는 일련의 연구과정 중에서 습식법에 의한 함비소 슬라임의 염산침출을 행하였으며, 시료의 입도, 반응온도, 염산과 시료의 비, 산소유량, 반응시간 등에 대한 영향을 조사함으로써 함비소 슬라임의 염산침출시 최적조건과 침출 기구를 구명하려 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시 료

본 실험에서 사용된 시료는 동전해중에 불순물로 존재하는 비소의 제거를 위해 고전류밀도에서 탈비소 전해채취를 행하여 얻은 슬라임이다. 이 함비소 슬라임을 물로 세척한 후 100℃에서 3시간

Table 1. Chemical Analysis on the Various Particle Sizes of Arsenic-bearing Copper Slime.

입도 (mesh) \ 성분 (%)	Cu	As	Sb	Bi	Fe	Ni	SiO <sub>2</sub>	Zn	Pb	Ca	S
60-100	64.42	13.29	0.91	0.77	0.04	0.12	0.02	0.17	0.25	0.038	2.41
100-140	64.43	13.39	1.24	0.82	0.04	0.19	<0.01	0.17	0.23	0.036	2.48
-140	60.50	12.00	0.87	0.82	0.06	0.19	0.08	0.16	0.23	0.047	3.55

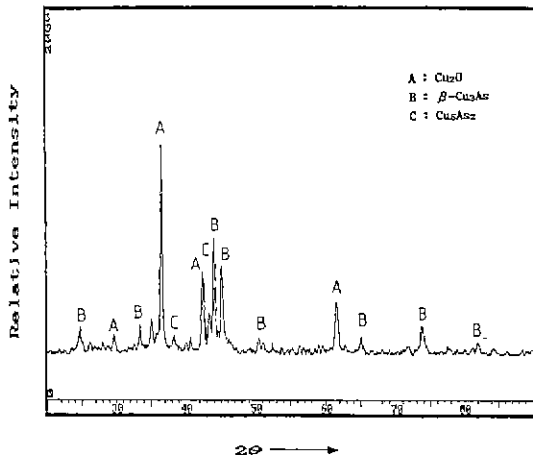


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the slime.

동안 건조하여 60/100, 100/140, -140 mesh 로 체질하였으며, 각 입도별 시료의 화학조성은 Table 1 과 같다.

Table 1 에서 보는 바와 같이 함비소 슬라임은 주성분으로 동과 비소가 각각 64.4% 및 13.3%이고, 그의 미량의 Bi, Sb, Fe, S 등이 함유되어 있다.

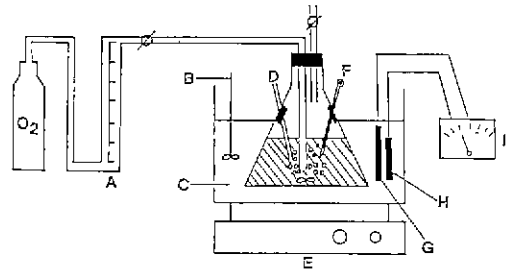
Fig.1 은 함비소 슬라임의 X선 회절 결과를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 시료중의 Cu 와 As 는 β-Cu<sub>3</sub>As 와 같은 금속간화합물로 존재함을 알 수 있으며, 그 밖에 소량의 Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>5</sub>As<sub>2</sub> 가 존재함을 알 수 있다.

2.2. 실험장치 및 방법

Fig.2 는 침출실험장치의 개략도를 나타낸 것이다.

침출실험은 25-75°C 의 온도범위에서 6N HCl 500 ml 에 농염산과 슬라임의 중량비가 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 이 되도록 시료를 각각 250.0, 125.0, 83.0 및 62.5g 을 가하여 소정의 시간동안 용해하였다. 함비소 슬라임의 침출은 묽은 염산을 소정 온도로 유지되고 있는 수조에 장치된 반응기에 넣고, 이 염산용액이 실험온도에 도달한 후 소정량의 시료를 첨가하고 산소를 유입시키면서 행하였



A : Flowmeter B : Universal stirrer C : Water Bath  
D : Sampling E : Magnetic stirrer/hotplate F : Thermometer  
G : Heater H : Temp. sensor I : Temp. controller

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

으며, 이때를 반응의 시점으로 하였다. 산소의 유량은 유량계로 조절하였고, 자력교반기를 이용하여 침출용액을 교반하였으며, 침출온도를 조정하기 위해서 온도조절장치가 부착된 수조를 이용하였다.

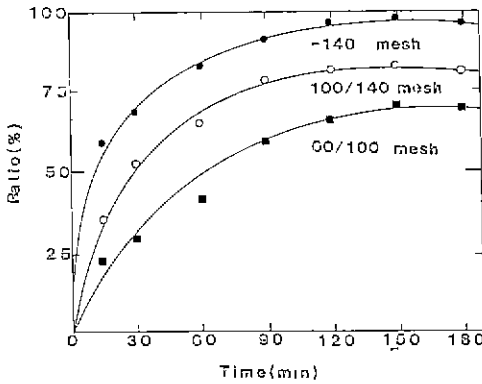
비소의 침출물은 슬라임의 염산침출 용액 10 ml 를 채취하여 단순증류를 거친 다음, 0.1N 브롬산 칼륨(KBrO<sub>3</sub>)용액으로 적정하여 침출용액중의 3 가 비소를 분석함으로써 침출율을 측정하였으며, 단순증류전에 환원첨가제로 소량의 브롬화칼륨(KBr) 과 황산하이드라진((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 첨가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 입도의 영향

Fig.3 은 염산과 슬라임의 비 3 : 1, 산소유량 1.25 l/min, 반응온도 60°C 의 실험조건에서 60/100, 100/140 및 -140 mesh 의 함비소 슬라임을 염산으로 침출하였을 경우 시간에 따른 비소 침출률을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 입도가 미세할수록 침출률은 증가함을 알 수 있다. 그리고 반응시간 150분에서 60/100, 100/140 및 -140 mesh 등 입도가 다른 함비소 슬라임중의 비소 침출률은 각각 70%, 83% 및 98% 로서 -140 mesh 일 때 최고의 침출률을 나타내고 있다. 이는 입도가 미세할수록 반응표면적의 증가로 침출 반응이 급격히 진행



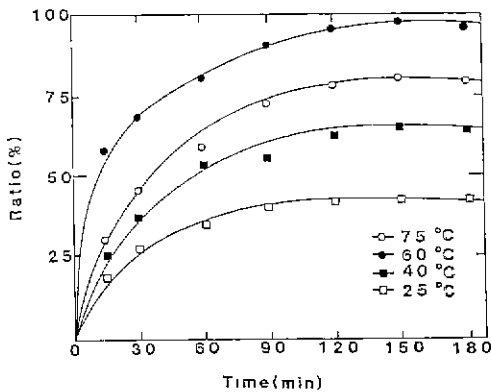
**Fig. 3.** Leaching ratio of arsenic as a function of time and particle size (slime/HCl : 1/3, O<sub>2</sub> : 1.25 l/min, 60°C).

됨으로써 반응산물인 삼염화비소의 생성이 원활하기 때문이다.

그러므로 동전련중에 비소를 제거하기 위해 생성된 함비소 슬라임의 염산침출시 적정 입도는 -140 mesh 입을 알 수 있었다.

**3.2. 반응온도의 영향**

Fig. 4는 염산과 슬라임의 비 3 : 1, 산소유량 1.25 l/min에서 -140 mesh의 함비소 슬라임을 25, 40, 60, 75°C에서 염산으로 침출했을 경우 시간에



**Fig. 4.** Leaching ratio of arsenic as a function of time and temperature (slime/HCl : 1/3, O<sub>2</sub> : 1.25 l/min, -140 mesh).

따른 비소 침출률을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 침출시간 150분에서 25, 40, 60, 75°C 일 때 각각 43%, 65%, 98%, 82%의 침출률을 나타내어 60°C에서 최대의 침출률을 보이고 있다. 그리고 25°C와 40°C에서보다 60°C에서의 침출률이 현저히 상승하였다. 또한 -140 mesh의 함비소 슬라임을 염산침출할 경우 반응 온도의 영향은 25°C와 60°C 이상의 온도로 구별할 수 있다. 상온에서는 침출속도가 매우 느리고 또 시간의 경과에 따라라도 침출속도는 현저히 감소되지만 온도가 상승함에 따라 침출시간에 따른 침출률이 증가하여 침출속도가 증대되고 있다. 그러나 75°C의 경우는 60°C 보다 침출속도가 저하되어 침출률이 오히려 약 15% 정도 낮았으며, 또한 예비 실험의 결과 그 이상의 온도에서는 비소의 침출률이 향상되지 않음을 확인하였다. 이러한 현상은 온도의 상승에 따라서 침출용액 중 생성된 비등점이 73°C인 AsCl<sub>3</sub>의 휘발과 높은 농도의 잔류산에 의한 AsH<sub>3</sub>의 생성과 휘발, 그리고 생성된 동염화물과 비소염화물간의 복합염화물을 형성<sup>10)</sup>함으로써 생성된 삼염화비소가 소비되기 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 동전해중 생성된 -140 mesh의 함비소 슬라임의 염산침출시 반응시간 150분, 반응온도 60°C에서 최대의 침출률은 98%를 보임으로써 최적 반응온도는 60°C임을 알 수 있다.

**3.3. 산소유량의 영향**

동과 비소의 금속간화합물인 Cu<sub>3</sub>As의 염산에 의한 침출반응은 다음과 같으며, 이 식에서 산소가 중요한 인자로서 적용하고 있음을 알 수 있다.

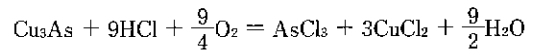
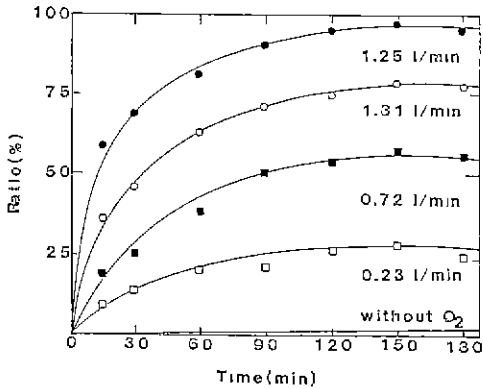
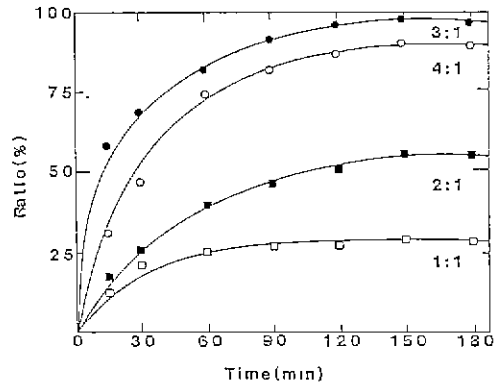


Fig. 5는 염산과 슬라임 3 : 1, 반응온도 60°C에서 산소유량을 각각 0.23, 0.72, 1.25, 1.81 l/min로 변화시켰을 때 함비소 슬라임의 염산에 의한 비소 침출률을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 60°C, 150분에서 산소유량이 0.23, 0.72, 1.25, 1.81 l/min 일때 비소의 침출률은 각각 28%, 57%, 98%, 79%임을 알 수 있다. 그리고



**Fig. 5.** Leaching ratio of arsenic as a function of time and oxygen flow rate (slime/HCl : 1/3, 60°C, -140 mesh).



**Fig. 6.** Leaching ratio of arsenic as a function of time and slime/HCl (O<sub>2</sub> : 1.25 l/min, 60°C, -140 mesh).

산소가 공급되지 않는 경우는 염산과 슬라임의 혼합비율, 반응온도, 반응시간에 관계없이 침출이 거의 일어나지 않았다. 반응시간이 경과하고 산소 유량이 증가함에 따라 전 조건에서 비소의 침출율도 증가하고 있으나, 산소유량이 1.81 l/min 일 때는 1.25 l/min의 경우보다 오히려 침출률이 150분에서 약 10% 정도의 감소를 나타내고 있다. 이는 함비소 슬라임중의 비소의 염산침출은 산소가 필수적으로 필요한 반응이나 과다한 산소의 공급으로 oxchloride를 형성<sup>18)</sup>함으로써 생성된 삼염화비소가 소비되기 때문인 것으로 사료된다.

따라서 동전해중 탈비소 처리에 의해서 생성된 -140 mesh 함비소 슬라임의 염산침출반응에서 산소유량은 1.25 l/min가 최적임을 알 수 있다.

### 3.4. 염산량의 영향

Fig 6은 반응온도 60°C와 산소 1.25 l/min에서 염산과 슬라임중의 비소의 물비를 1:1, 2:1, 3:1, 4:1로 변화시켰을 때 반응시간에 따른 염산에 의한 비소의 침출률을 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 염산과 시료의 비가 1:1, 2:1, 3:1, 4:1일 때 60°C, 1.25 l/min, 150분에서 각각 28%, 55%, 98%, 89%의 침출률을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 염산과 시료의 비가 3:1과 4:1인 조건이 1:1과 2:1의

경우보다 시간의 경과에 따른 침출률의 증가가 더 현저하며, 또 3:1의 경우는 4:1의 경우보다 더 높은 침출률을 보이고 있으며 반응시간 150분에서 최대의 침출률인 98%를 나타내고 있다. 이와같이 염산의 양이 증가할 경우 침출률이 저하하는 것은 잔류산의 높은 농도에 의한 AsH<sub>3</sub>의 생성과 휘발에 의한 비소의 손실과 생성된 동염화물과 비소염화물이 복합염화물을 형성<sup>19)</sup>하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 염산의 양이 시료의 1배인 경우에 침출률이 가장 낮으며, 이것은 침출제에 비해 시료의 양이 너무 많기 때문으로 생각된다.

따라서 60°C의 반응온도와 1.25 l/min의 산소유량의 조건하에서 함비소 슬라임을 염산침출할 경우 염산과 시료의 비는 3:1이 최적임을 알 수 있다.

### 3.5. 침출반응의 기구

함비소 슬라임의 염산침출반응의 율속단계를 구명하기 위하여 반응온도에 따른 침출률을 시료가 구이며 반응의 율속단계가 반응표면에서의 화학반응일 경우에 적용되는  $1-(1-X)^{1/3} = K \cdot t^{1/3}$ 에 적용하여 도사한 것을 Fig.7에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 시간과 침출률은 직선적인 경향을 나타내고 있다. 그리고 그림에서 직선들이 원점과 교차하지 않는 것은 본 실험의 시

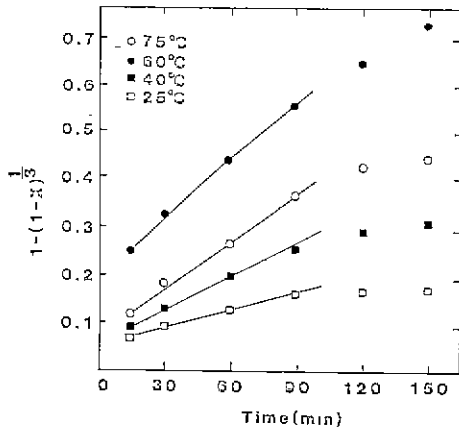


Fig. 7. Plotting the kinetics of the leaching reaction according to  $1 - (1 - X)^{1/3} = Kt$ .

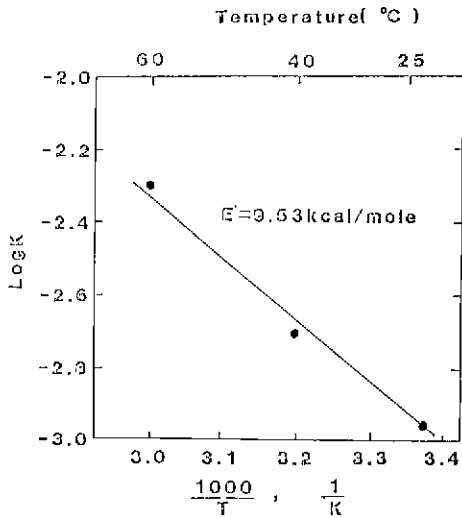


Fig. 8. Arrhenius plot for the leaching reaction.

료가 완전한 구의 형태를 갖지 않고 있기 때문이다<sup>20)</sup>. 따라서 이 직선적인 경향으로부터 반응표면에서의 화학반응이 함비소 슬라임의 염산침출반응을 지배함을 알 수 있다.

Fig. 8 은 25°C에서 60°C 사이의 반응온도에서 침출실험한 결과를 Arrhenius plot 한 것이다. 직선의 기울기로부터 얻은 활성화에너지 값은 약 9.53 Kcal/mole 이며, 따라서 함비소 슬라임의 염산침출

시 침출반응속도는 반응표면에서의 화학반응이 지배함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

동전해정제에서 전해액중에 불순물로 존재하는 비소를 제거하는 과정에서 생성된 함비소 슬라임은 주로 Cu와 As의 금속간화합물인  $\beta$ -Cu<sub>3</sub>As로 존재하며, 그 밖에 소량의 Cu<sub>2</sub>O와 Cu<sub>5</sub>As<sub>2</sub>가 혼재되어 있다. 함비소 슬라임을 염산침출하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 함비소 슬라임 염산침출실험의 적정조건은 -140 mesh의 입도, 반응온도 60°C, 염산과 슬라임의 비 3 : 1, 산소유량은 1.25 l/min, 반응시간 150분이며, 이 때 비소의 최대 침출률은 98%이었다.
2. 함비소 슬라임의 염산침출시 전체 침출반응을 지배하는 율속단계는 반응표면에서의 화학반응이었으며, 이때 활성화에너지는 9.53 Kcal/mol 이었다

#### 참고문헌

1. Patricio Navarrs · "S. X. of Arsenic from Copper Refinery Waste Water," *Minerals*, **36**, 31-36(1981).
2. Yoshio Kondo : "Recovery and Fixation of Arsenic from Metallurgical Intermediates," 4th Joint Meeting MMIJ-AIME, D-1-4, 45-58(1980).
3. Levin, I. S., : "Solvent Extraction Chemistry," Dyrssen. D. ed., Publishing Co., Amsterdam, 243-261(1967).
4. C. J. Jones : "The Removal of Arsenic(V) from Acidic Solutions," *J. of Hazardous Materials*, **2**, 333-345(1977).
5. Petkova E. : "Removal of Sb and As from a Cu Electrolyzer Electrolyte with Inorganic Exchanger," *Metallurgya*, **36**(2), 12-14, (1981).
6. T. Tomita, M. Sugimoto, M. Tomono : "New Sumitomo Process and Operation for Recovering

- Arsenic Trioxide from Arsenic Residue," TMS Paper Selection Paper No. A84-27, 1-13(1984).
7. 令井眞美, 核本誠人: "混式法 にまる亞砒酸製造," 日本 鑛業會 秋季大會 發表資料, P-4, 12-15(1978).
  8. T.Terayama: "Arsenic Recovery and High Purity Arsenic Metal Production from Arsenic Residues of Copper Semlting Process," *Met. Rev. MMIJ*, **6**, 1-16(1989).
  9. 佯野雄, 富田忠義, 核本誠人: "住友式亞砒酸製造 プラスセとその 操業 について," 日本鑛業會 發表資料, J-12, 44-47(1984).
  10. 植田晃一, 出口溪實: "銅製鍊煙灰 砒素の濕式處理," Report, p-7, 24-26(1978).
  11. 東岡耕嗣, 永井忠義: "ヒ素含有水溶液の處理 について," *MMIJ Special Report*, P-1, 1-4(1978).
  12. M.Fujimori, M. Tomono, T. Tominta, M. Sugimoto: "New Sumitomo Process and Operation for Recovery of Arsenic Trioxide from Arsenic Residue," 日本鑛業會 秋季大會 發表資料[A], 55-62(1987).
  13. K.Toyabe, C.Segawa, H.Kadoya and H.Ohwa: "High Purity Arsenic Metal Production at SMM's Nihama Copper Refinery," *Arsenic Metallurgy Fundamentals and Application*, R.G.Reday ed. 351-362. AIME(1988).
  14. 鳥谷部圭治, 角谷博樹: 精銅工場に於ける 高純度金屬砒素の製造について, 日本鑛業會 秋季大會 發表資料 A-12, 35-38(1987).
  15. 河野建一: "舍砒酸廢物の 焙燒試驗," 日本 鑛業會 秋季大會 發表資料 P-2, 5-7(1978).
  16. 寺崎裕一, 佐藤辛保: "硫化砒素廢物の體積縮小化處理にいて," 日本 鑛業會 秋季大會 發表資料, P-5, 16-19(1978).
  17. K.Tozawa, Y.Umetsu & T.Nishimura: "A Hydrometallurgical Treatment of Arsenic-Bearing Intermediate Products in Smelters: Recovery of Valuable Metals and Arsenic Trioxide," *Bull. Res. Inst. Min. Dress. Met. Tohoku Univ.*, **35**(2), 127-135(1979).
  18. J.C Bailar, H.J.Emeleous, Sir Ronald Nyholem & A.F.Trotman, "Comprehensive Inorganic Chemistry," Vol.2, 547-680, Pergmon Press., New York(1973).
  19. O.Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed. 357-400, John Wiley & Sdns,(1972).
  20. F.Habashi: "Principles of Extractive Metallurgy," Vol.1, 223-250, Gordon & Breach, Science Pub., New York,(1969).

.. 일 NEC 사, 폐플라스틱 재활용...

일본 NEC 사는 인쇄회로기판(PCB) 제조시에 발생하는 폐플라스틱을 완전히 재활용할 수 있는 기술을 최근 개발했다고 발표했다.

NEC 는 폐플라스틱을 잘게 분쇄해, 플라스틱을 구리와 유리로 분리한 후, 회수해서 재활용하는 기술을 개발, 그 실용화 기술을 내년중에 실행할 계획이다.

NEC 의 재활용화는 우선 2-3 cm 크기의 플라스틱을 잘게 절단한 후, 0.15 mm 의 크기로 분쇄한 입자를 용기에 넣고 커طوم을 일으켜 유리, 수지 등 가벼운 물질과 무거운 구리를 각각 안쪽과 바깥쪽으로 분리하는 공정을 채택하고 있다.

NEC 에 따르면 이같은 방법으로는 기판에 포함된 구리의 97%까지 회수가 가능하다.