

## 銅製鍊所 轉爐슬래그로부터 銅의 回收(II)<sup>\*</sup>

吳在賢·金 晩·金美星·柳澤秀\*

延世大學校 金屬工學科

\*(株)韓亞產業

### Recovery of copper from the copper converter slag(II)

Jaehyun Oh, Mahn Kim, Misung Kim and Taiksoo Yoo\*

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

\*Han-a Industrial Co., LTD

#### 요 약

本 研究에서는 轉爐슬래그 中에서 슬래그 浮選에 의한 Cu의 回收 및 磁選, 체질에 의한 Cu의 早期回收方法을 調査하였으며, 浮選工程 時 浮選用水로서 廢水使用의 可能性을 檢討하였다. 또한 浮選 등의 選別過程에 의해 얻어진 產物의 化學分析을 통하여 各 成分別 親和力을 調査하였다.

乾式磁選의 경우 300 Gauss에서 2時間 冷却固化 슬래그에 있어서는 Cu品位 60.7%, 回收率 39.2%의 精鑛을 얻고, 10時間 冷却 固化 슬래그에 있어서는 Cu品位 54.0%, 回收率 17.9%의 精鑛을 얻었다. 濕式磁選의 경우 600 Gauss에서 10時間 冷却 固化 슬래그에 있어서 Cu品位 35.4%, 回收率 32.3%의 精鑛을 얻었다. 체질에 의한 選別試驗에서 10時間 冷却 固化 슬래그의 경우 Cu品位 64.1%, 回收率 1.8%의 精鑛을 얻었다. 磨鑛을 行한 冷却 固化 10時間 試料에 對해, 篩上產物에 對해서는 磁選을 行하였고 篩下產物에 對해서는 浮選을 行하였다. 이 結果 Cu品位 45.2%의 精鑛을 얻을 수 있었으며 이때 回收率은 93.5%를 나타냈다. 浮選精鑛에서 Cu品位가 높을수록 As 品位는 上昇하였으나, Zn 및 Fe 品位는 減少하였으며, Pb 品位는 無關하였다. 이 結果 Cu品位 37.74%의 精鑛을 얻을 수 있었으며 이때 回收率은 94.79%를 나타내었다.

#### ABSTRACT

In recovering copper from the copper converter slag, various separation methods, such as flotation, sieving and magnetic separation had been tried. The copper converter slag used in this study was prepared in two ways, i.e. 2 hour cooled and 10 hour cooled. From the flotation of copper slag, 45% Cu concentrate is obtained and the amount of copper recovery is about 93%. Before the flotation, copper in the slag could be also pre-recovered using sieving and separation. It is also found that as the content of copper in the concentrate increases, that of arsenic increase, while zinc and iron contents decrease.

#### 1. 서 론

最近 銅製鍊 時 發生하는 轉爐슬래그 中에 混入된 Cu의 回收方法으로 脚光받는 슬래그 浮選法<sup>1)</sup>은 電氣爐에 의한 方法보다 費用이 低廉하고 工程이 簡単하다는 등의 여러가지 長點을 가지고 있다. 특히 製鍊所에서 發生하는 含重金屬 廢水を 浮選用水로 使用할 경우, 廢

水의 再活用은 물론 廢水中의 重金屬 除去가 可能하다. 이에 本 研究室에서는 轉爐슬래그 中의 Cu 回收에 관한 研究의 일환으로서 轉爐슬래그의 物性에 關하여 研究<sup>2)</sup>한 바 있다.

일반적으로 轉爐슬래그는 magnetite, fayalite 등과 같은 鐵酸化合物과 매트중에서 混入된 若干의 Cu 및 Cu<sub>2</sub>S로 構成되어 있다. 이 중 Cu 및 Cu<sub>2</sub>S와 같은 相은 磨鑛

\* ) 第 1報는 韓國資源리사이클링 學會誌 Vol.1, No.2(1992)에 記載

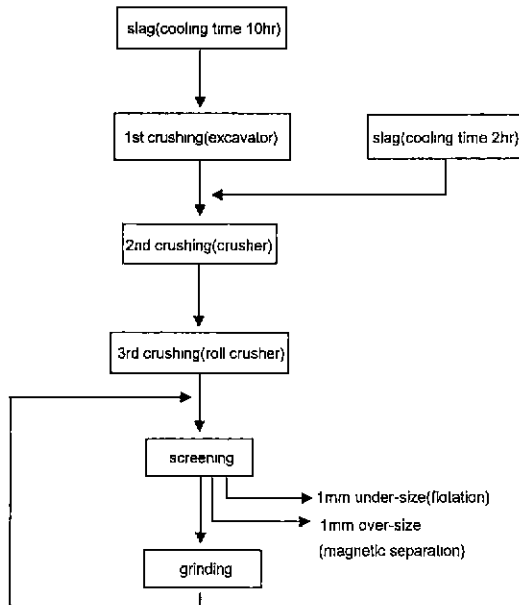


Fig. 1. Flowsheet of crushing and grinding process.

등에 의해 團體分離가 容易하다. 특히 Cu의 경우, 磨鑛時 粒子의 塑性變形에 의한 粒度의 伸張에 의해 체질과 같은 간단한 工程으로도 早期回收가 可能하다.

따라서 本 研究에서는 轉爐슬래그 中에서 슬래그 浮選에 의한 Cu의 回收 및 磁選, 체질 등을 통한 Cu의 早期回收方法을 調査하였으며, 浮選工程 時 浮選用水로서 廢水使用의 可能性을 檢討하여 보았다. 또한 浮選 등의 選別過程에 의해 얻어진 産物의 化學分析을 통하여 各成分別 親和力을 調査하였다.

2. 實驗方法

2.1. 試料의 製造

本 研究에서는 慶南 溫山所在 력키금속 銅製鍊所에서 發生하는 轉爐슬래그를 各各 2時間 및 10時間 冷却 固化한 후 使用하였다. 이때 冷却 固化 時間은 採取 슬래그 中心部가 100℃ 되는 時間을 冷却固化時間으로 하였다.

10時間冷却固化를 통하여 얻어진 轉爐슬래그 塊는 굴삭기를 使用하여 直徑 20 cm 정도로 1次 破碎하였다. 한편 冷却固化 2時間 試料의 경우 塊의 크기가 작은 관계로 이들 試料에 對해서는 직접 2次 粉碎 過程으로 直接 投入하였다.

1次 破碎를 行한 슬래그는 crusher를 使用하여 2, 3次 破碎를 行하였고, 이들 産物들은 粉碎工程을 거치면서 -1 mm size로 粒度調節을 하여 浮選試料로 取하였다.

Fig. 1은 슬래그를 破·粉碎하는 過程을 나타내는 工程圖이다.

破碎時 使用한 crusher는 아래와 같다.

1) Jaw crusher

STURTEVANT

London & Manchester 4HP

2) Roll crusher 2HP

粉碎時 使用한 grinder는 아래와 같다.

Laboratory Disc Mill

Model TS.100 0.65 kw

Made in Germany 60 cycles 900 rpm

Table 1.은 破·粉碎 工程을 거친 試料의 粒度分布이다.

Table 2.는 本 實驗에 使用한 轉爐슬래그의 化學組成을 나타낸 것이다.

2.2. 浮選 試驗

Jaw crusher, Roll crusher, 그리고 Laboratory Disc Mill을 使用하여 -1 mm로 粉碎한 後 600 g을 취하여 磨鑛하였다. 磨鑛機는 Rod Mill을 使用하였으며 鑛液의 濃度는 60~65% Solid로 固定하였다.

Table 1. Particle size distribution of Cu converter slag

(%)

sample mesh	+12	12/16	16/30	30/65	65/100	100/200	-200	total
10 hr cooled	6.7	19.0	22.7	23.3	5.0	11.7	11.6	100.0
2 hr cooled	2.7		13.5	34.8	9.7	35.3	3.9	100.0

Table 2. Chemical composition of the Cu converter slag

(%)

composition	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	As	Sb	Bi	Pb	Zn	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
10 hr cooled	8.6	61.8	1.3	16.9	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4	42.6
2 hr cooled	3.2	27.6	0.6	-	0.1	0.0	-	0.0	0.6	-

粉碎産物の 粒度는 200 mesh, 270 mesh, 그리고 325 mesh의 通過粉이 90%되게 磨鑛하여 浮選成績을 比較하였다.

浮選機는 Denver Sub-A(300 g 및 500 g)을 使用하였으며 浮選機 回轉子の 回轉速度는 1250 rpm으로 固定하였다.

2.3. 試藥

本 實驗에 使用된 浮選試藥은 다음과 같다.

- Lime
- Potassium Ethyl Xanthate(Aero 325 Xanthate)
- Potassium Butyl Xanthate(Aero 353 Xanthate)
- Potassium Amyle Xanthate(Aero 350 Xanthate)
- Aerofroth 65

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 磁力選別試驗

가) 乾式磁力選別試驗

轉爐슬래그는 磁性體이고 目的 産物인 Cu 및 백피組織의 경우는 非磁性體이므로, 이들 目的 産物의 早期回收를 目的으로 磁力選別을 통한 Cu回收 實驗을 行하였다. 이때 冷却 固化 10時間 슬래그의 경우 Cu粒子들은 粗大하므로 1 mm以下의 目的産物을 얻는 過程中 副産物로 얻어지는 1 mm 以上の 粗大粒子(3½~16 mesh)를 使用하였다. 한편 冷却 固化 2時間 슬래그에 있어서는 -1 mm粒子를 使用하였다.

Table 3은 轉爐슬래그에 對해 乾式磁力選別을 行하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. 冷却 固化 10時間 슬래그의 경우 磁力의 세기를 200~300 Gauss에서 行한 結果, Cu 品位 43%以上の 精鑛을 얻을 수 있었으며 이때의 回收率은 17~21%이었다. 2時間 冷却 슬래그의 경우 磁選精鑛의 Cu品位는 50%以上이었으며 回收率은 34~39%이었다. 한편 Fayalite의 경우 反磁性體(antiferromagnetism)이지만 磁力選別時 強磁性體인 magnetite와 함께 鑛尾中으로 分離되었다. 이는 두 物質이 모두 鑛酸化物인 관계로 磨鑛中 두 相間의 完全한 團體分離가 이루어지지 않은 것에 起因하는 것으로 思料되며, 이에

Table 3. Results of dry magnetic separation

(%)

sample	gauss	separated material	wt%	Cu%	recovery
2 hour cooled slag (-1 mm)	200	head	100.0	3.0	100.0
		concentrate	2.0	51.6	34.9
		tailing	98.0	2.0	68.1
	300	head	100.0	3.1	100.0
		concentrate	2.0	60.7	39.2
		tailing	98.0	1.9	60.8
10 hour cooled slag (+1 mm)	200	head	100.0	7.3	100.0
		concentrate	3.6	43.0	21.2
		tailing	96.4	5.9	78.8
	300	head	100.0	7.2	100.0
		concentrate	2.4	54.0	17.9
		tailing	97.6	6.1	82.1

Table 4. Results of wet magnetic separation with 10 hour cooled slag

(%)

size	gauss	separated material	wt%	Cu%	recovery
-200 mesh 90%	600	head	100.0	8.7	100.0
		concentrate	8.5	35.4	34.3
		tailing	91.6	6.3	65.7
-325 mesh 90%		head	100.0	8.9	100.0
		concentrate	8.1	35.4	32.2
		tailing	91.9	6.6	67.8

**Table 5.** Results of sieving separation with 10 hour cooled slag

condition	separated material	wt%	Cu%	recovery
-200 mesh 90% sieving size: 65 mesh	head	100.0	8.0	100.0
	over size	0.2	62.6	1.6
	under size	99.8	7.9	98.4
-325 mesh 90% sieving size: 65 mesh	head	100.0	7.6	100.0
	over size	0.2	62.6	1.7
	under size	99.8	7.5	98.3
-325 mesh 90% sieving size: 100 mesh	head	100.0	7.8	100.0
	over size	0.2	64.1	1.8
	under size	99.8	7.7	98.2

관해서는 더 많은 研究가 必要하리라 본다.

나) 濕式磁力選別

Table 4는 冷却 固化 10時間 슬래그에 對하여 각각 -200 mesh 90%, -325 mesh 90%가 되도록 磨鑢을 行한 後, 이들 試料에 對하여 濕式磁力選別을 行한 結果이다. Table 4에서 알 수 있듯이 磁選精鑢의 Cu品位는 35%정도였으며, 回收率은 32~34%이었다.

다) 체질을 利用한 選別試驗

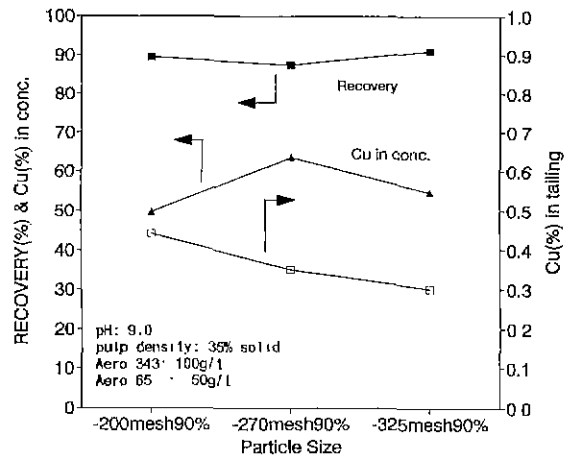
轉爐作業中 生成된 轉爐슬래그는 2~8% Cu를 黃化物 혹은 金屬銅의 形態로 含有하고 있다. 이중 Cu粒子들은 轉爐슬래그의 凝固時間을 遲延시킴에 따라 粒子의 粗大化 現像이 일어난다. 이처럼 粗大化된 Cu粒子들은 磨鑢時 伸張을 일으켜 粒度가 增大하게 되며, 이에 따라 이들 Cu粒子들을 체질할 때 篩上產物로 남게 된다. 따라서 本 研究에서는 이같은 性質을 利用, 冷却 固化 10時間 슬래그에 對해 磨鑢後 體질을 行하여 Cu의 早期回收方法을 檢討하였다.

Table 5는 各各 -270, -325 mesh粒子가 90%가 되도록 磨鑢을 行한 後, 65 mesh와 100 mesh체를 使用하여 篩上產物을 回收한 結果이다. Table에서 알 수 있는 바와 같이 Cu品位가 62~64%의 精鑢을 얻을 수 있었으며, 이때 Cu의 回收率은 1.5~1.8%이었다.

3.2. 浮遊選別

Fig. 2는 冷却 固化 10時間 슬래그의 경우, 磨鑢程度에 따른 浮選效果를 나타낸 것이다. 粒度는 各各 -200 mesh 90%, -270 mesh 90%, -325 mesh 90%로 調節하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 粒度가 작을수록 鑢尾中의 Cu含有量은 減少하였다.

Table 6는 Cu含有量 2.4%, 2時間 冷却 固化한 低品位 轉爐슬래그를 使用하여 浮選實驗을 行한 結果이다. Ta-



**Fig. 2.** Effect of particle size on copper converter slag flotation.

**Table 6.** Results of flotation with 2 hour cooled slag

particle size	separated material	wt%	Cu%	recovery
-270 mesh 90%	head	100.0	2.4	100.0
	concentrate	2.3	37.7	37.0
	middling	8.4	4.9	17.6
	tailing	89.3	1.2	45.5
-325 mesh 90%	head	100.0	2.4	100.0
	concentrate	15.1	11.4	72.8
	middling	31.5	0.8	10.6
	tailing	53.4	0.7	16.6

ble에서 살필 수 있는 바와 같이 -270 mesh 90% 슬래그의 경우 37.7% Cu의 浮選精鑢을 얻을 수 있었으며, 이때의 回收率은 36.9%이었다. -325 mesh 90% 슬래그

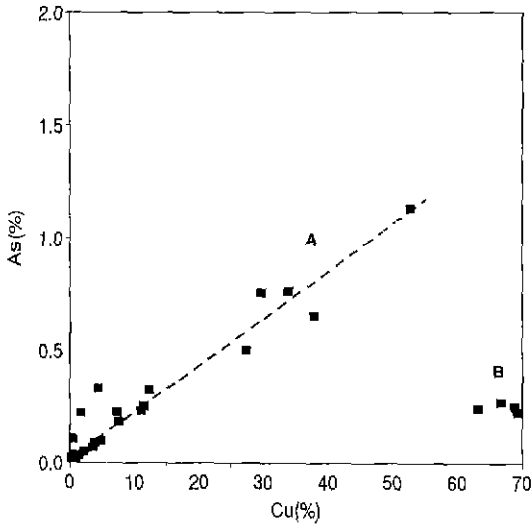


Fig. 3. Effect of As contents as a function of Cu contents in copper converter slag.

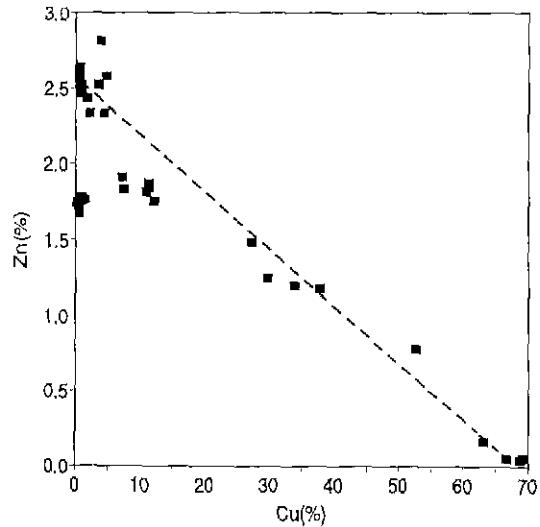


Fig. 5. Effect of Zn contents as a function of Cu contents in copper converter slag.

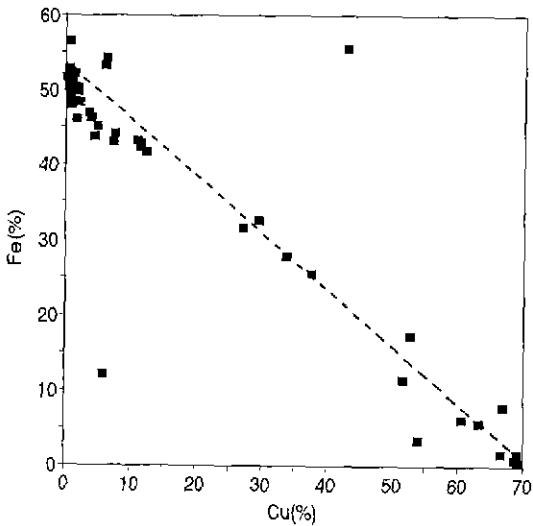


Fig. 4. Effect of Fe contents as a function of Cu contents in copper converter slag.

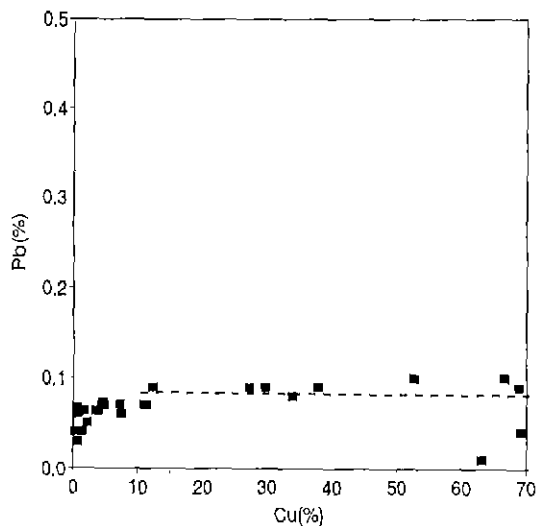


Fig. 6. Effect of Pb contents as a function of Cu contents in copper converter slag.

경우 11.4%Cu의 浮選精鐵을 얻을 수 있었으며, 이때 回收率은 72.8%였다. 이와같이 低品位 急冷 슬래그의 경우 바람직한 選別結果를 얻기가 어렵다는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 轉爐슬래그 中の 金屬 不純物 分布

Fig. 3~6은 슬래그 浮選時 浮選產物에 있어서의 Cu品位와 몇가지 金屬의 含有量 關係를 圖示한 것이다.

다만 Fig.3에 있어서는 磁力選別(-1mm)에 있어서의 Cu品位와 As品位도 圖示하였다. Fig.3의 結果에서 알 수 있는 바와 같이 Cu品位가 높아짐에 따라 (A)와 같이 As品位도 上昇한다. 이처럼 Cu의 品位가 向上됨에 따라 높은 As 含有量을 나타내는 理由는 Cu와 As간의 親和力이 強함에 起因하며, 특히 粒子가 粗大化됨에 따라 Cu粒子 周圍의 As가 Cu로 擴散함에 依하여 As含有量이 높아지는 것으로 생각된다. 다만 磁力銅產物은 주로 백피

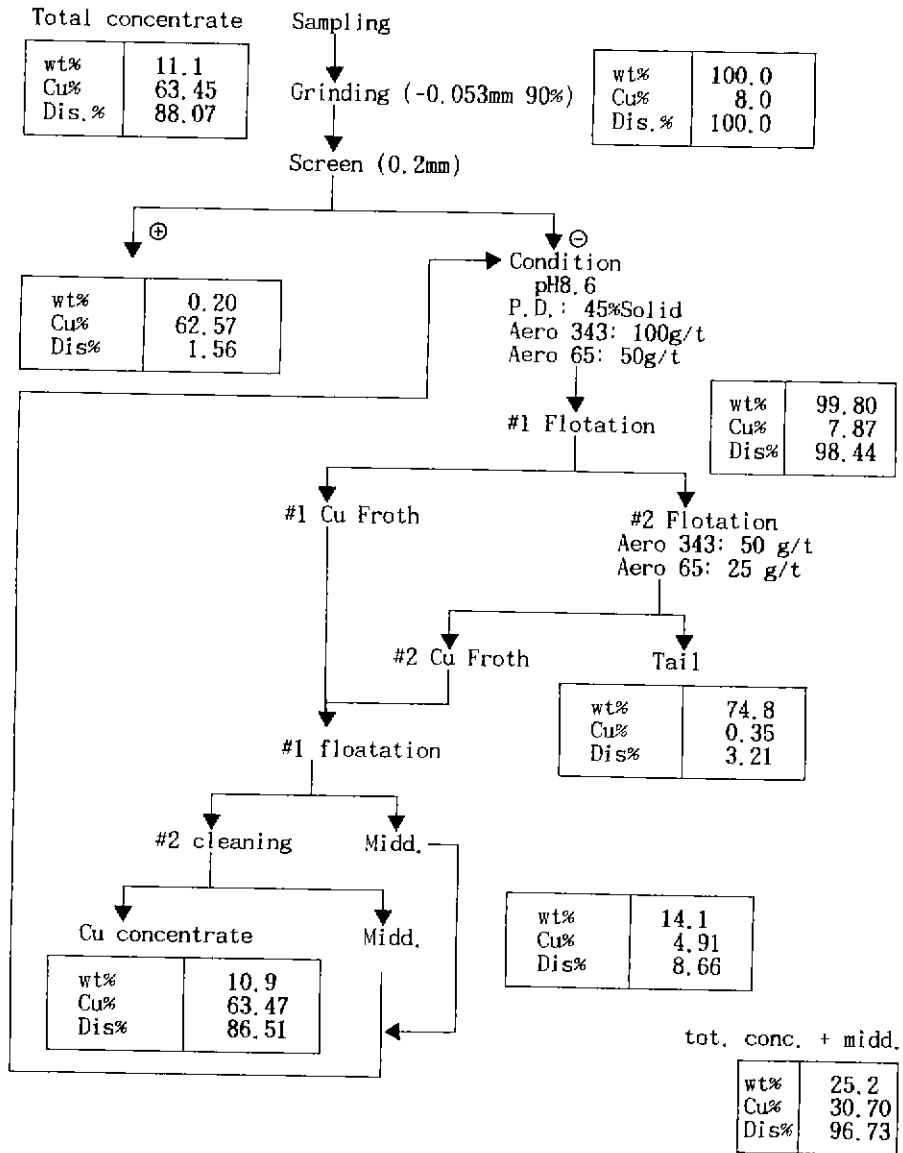


Fig. 7. Flowsheet for Cu recovery by sieving and flotation.(particle size = -270 mesh 90%, 10 hour cooled slag)

(Cu<sub>2</sub>S)로 되어있기 때문에 (B)에서와 같이 Cu品位가 높음에도 불구하고 As品位는 낮다.

Fig. 4, 5는 슬래그 中の Cu品位에 따른 Fe 및 Zn含有量の 變化를 나타낸 것이다. 그림에서처럼 Cu品位가 增加함에 따라 슬래그 中の Fe, Zn含有量은 減少하고 있다.

Fig. 6은 슬래그 中の Pb品位에 對해 Cu品位가 미치는 影響을 나타낸 結果이다. Pb含有量의 경우 Cu品位와

關係없이 0.1%를 前後하여 一定함을 알 수 있다.

### 3.3. 選別 試驗의 應用例

Fig. 7은 -270 mesh가 90% 含有하도록 磨鍊한 試料의 處理工程을 나타낸 工程圖이다. 그림에서처럼 磨鍊한 試料들은 65 mesh篩로 체질을 行한 후, 篩上產物에 對해서는 직접 回收하였다. 한편, 체를 通過한 磨鍊試料에 對해서는 存選을 行하였다. Fig. 7에서처럼 篩上產物로

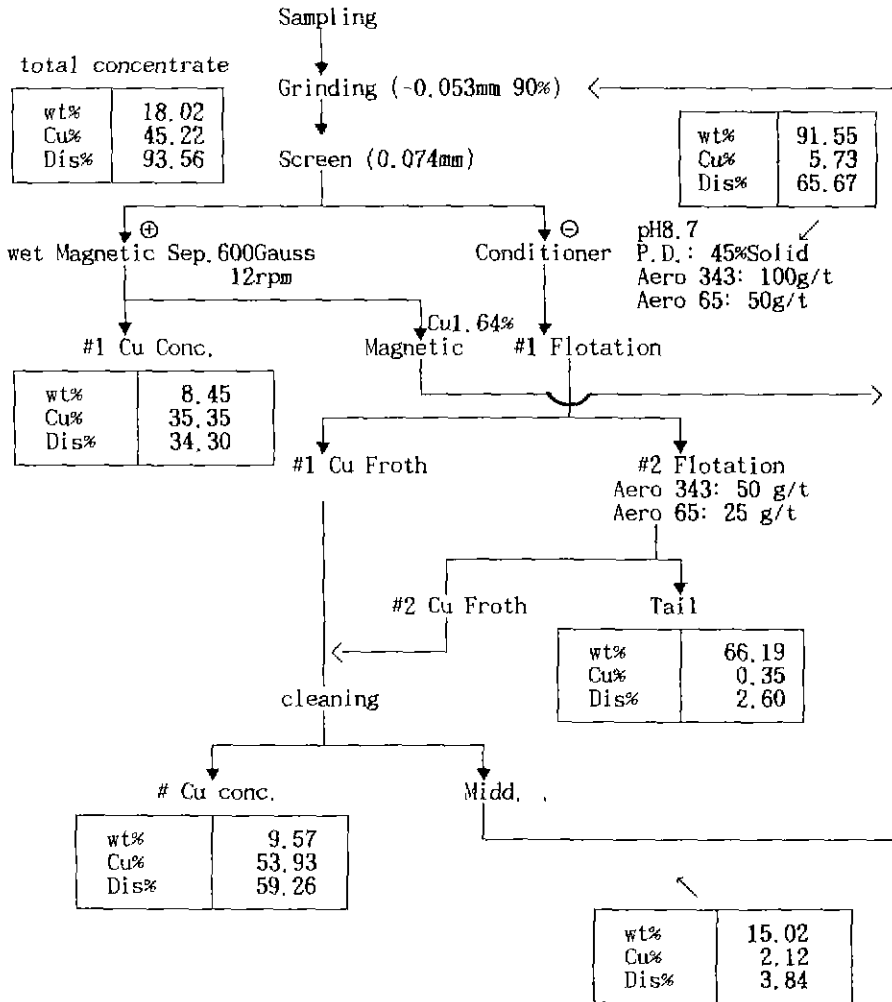


Fig. 8. Flowsheet for Cu recovery by sieving, magnetic separation and flotation. (particle size = -270 mesh 90%, 10 hour cooled slag)

회수된銅은 그品位가 62.57%로 회수율은 1.56%이며,浮選으로 회수된銅은 그品位가 63.47%이며 회수율은 86.51%이다. 이때,篩上産物 및浮選精鑛의混合精鑛의Cu品位는 63.45%로서 그 회수율은 88.07%에 달하고 있다. 이때中鑛産物을 포함한綜合精鑛의Cu品位는 30.7%이고, 회수율은 96.70%에 달한다.

Fig. 8은 粉碎를 통해 -270 mesh의 粒子가 90%含有 되도록 粒度調節을 행한後, 200 mesh篩로 체질을 행한 試料에 對한 磁選 및 浮選實驗을 행한 結果이다. 이때 +200 mesh의 試料에 對해서는 磁選을 행한後 銅精鑛을 회수하였고, -200 mesh에 對해서는 浮選에 依하여 銅精鑛을 회수하였다. 本 研究에서는 Dings 濕式

磁選機를 利用하여 600 Gauss, Roller 回轉數 12 rpm에서 +0.074 mm에 對해서 實驗을 行하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 篩上物質에 對해 磁選을 行한 結果, 磁選精鑛의 銅品位는 35.35%이며, 회수율은 34.33%이었다. 한편 磁選鑛尾 中の 銅品位는 1.64%에 달하는 바, 이들 試料는 再磨鑛 試料로 使用되었다. 浮選操業에 使用된 -200 mesh의 原鑛들은 條件槽에서 鑛液의 濃度 45%Solid, Aero 343 100 g/t, Aero 65 50 g/t, pH 8.7로 條件을 固定하였다. 以後, 浮選을 1·2次 行하였으며 粗精鑛은 1回 精選하여 Cu精鑛을 회수하였다. 이를 통하여 얻은 浮選精鑛의 品位는 Cu品位 53.93%이며, 회수율은 59.26%이었다. 이때 混合精鑛(磁選産物+浮選精鑛)의

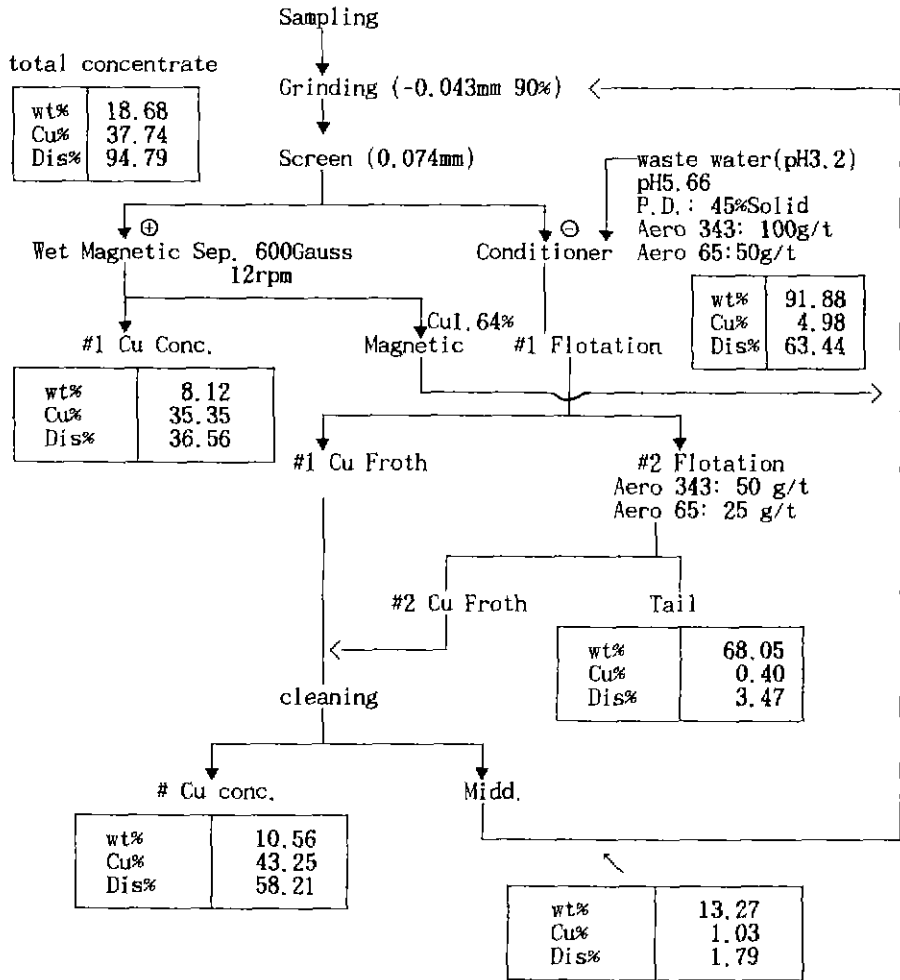


Fig. 9. Flowsheet for Cu recovery process by sieving magnetic separation and flotation with waster water.(particle size = -270 mesh 90%, 10 hour cooled slag)

Cu品位는 45.22%로서, 그 회數率은 93.56%이다.

Fig. 9는 粉碎를 통해 -325 mesh의 粒子가 90% 含有되도록 粒度調節을 行한 後, 200 mesh篩로 체질을 行한 試料에 對한 磁選 및 廢水를 利用한 浮選實驗을 行한 結果이다. 本 研究에 使用한 浮選用水는 溫山工場 黃酸 scrubber의 廢水中 1次 沈澱槽의 上澄液(pH 3.2)을 一般水와 1:1로 混合(pH 3.4)한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 篩上產物에 對해 磁選을 行한 結果, 磁選精鑛의 銅品位는 35.35%이며, 回收率은 36.56%이었다. 한편 磁選鑛尾 中の 銅品位는 1.64%에 달하는 바, 이들 試料는 再磨鑛 試料로 使用되었다. 廢水를 利用한 浮遊選別을 行한 結果, 浮選精鑛의 品位는 43.25%이며, 回

收率은 58.21%이었다. 이때 混合精鑛(磁選產物+浮選精鑛)의 Cu品位는 37.74%로서, 그 回收率은 94.79%에 달하고 있다.

#### 4. 結 論

本 研究에서는 轉爐슬래그 中에서 슬래그 浮選에 의한 Cu의 回收 및 磁選, 체질 등을 통한 Cu의 早期回收方法을 調査하였으며, 浮選工程時 浮選用水로서 廢水使用의 可能性을 檢討하여 보았다. 또한 浮選 등의 選別過程에 의해 얻어진 產物의 化學分析을 통하여 各成分別 親和力을 調査하였으며 이를 통하여 다음과 같은 結論을



얻었다.

1. 乾式磁選의 경우 300 Gauss에서 2時間 冷却固化 슬래그에 있어서는 Cu品位 60.7%, 回收率 39.2%의 精鑛을 얻고, 10時間 冷却 固化 슬래그에 있어서는 Cu品位 54.0%, 回收率 17.9%의 精鑛을 얻었다. 濕式磁選의 경우 600 Gauss에서 10時間 冷却 固化 슬래그에 있어서 Cu品位 35.4%, 回收率 34.3%의 精鑛을 얻었다.
2. 체질에 依한 選別試驗에서 10時間 冷却 固化 슬래그의 경우 Cu品位 64.1%, 回收率 1.8%의 精鑛을 얻었다.
3. 磨鑛을 行한 冷却 固化 10時間 試料에 對해, 篩上 產物에 對해서는 磁選을 行하였고 篩下 產物에 對해서는 浮選을 行하였다. 이 結果 Cu品位 45.22%의 精鑛을 얻을 수 있었으며 이때 回收率은 93.5%를 나타냈다.
4. 浮選精鑛에서 Cu品位가 높을수록 As品位는 上昇하였으나, Zn 및 Fe品位는 減少하였으며, Pb品位는 無關하였다.
5. 磨鑛을 行한 冷却 固化 10時間 試料에 篩上 產物에 對해서는 磁選을 行하였고 篩下 產物에 對해서는 廢水를 浮選用水로 使用하여 浮選을 行하였다. 이

結果 Cu品位 37.74%의 精鑛을 얻을 수 있었으며 이때 回收率은 94.79%를 나타내었다.

### 附 記

本 研究는 (株)력키금속의 研究費에 依해 遂行된 것이다. 또 試料 採取 및 化學分析 등 溫山工場의 여러분의 도움을 받았다. 두루두루 謝意를 표하는 바이다.

### 參考文獻

1. 東勝, 高玉健一: "佐賀關製鍊所におけるスラグ選鑛操業の現狀と特色", 浮選, V.26(3), p32~36, (1979).
2. 金晚, 金美星, 柳澤秀, 吳在賢: "銅제련소 轉爐슬래그의 物性에 關하여", 韓國資源리싸이클링 學會誌, V.1(1), p 14~22, (1992).
3. 白川幸夫, 小野光黃, 豊島利仁: "東予工場における轉爐 slag選鑛の現況と轉爐 slagの性狀について", 日本 資源 素材學會誌, V.108(4), p269~275, (1992).
4. 武田宏一: "カラミ選鑛工場", 日本鑛業會誌/98, V.1134, p855~857, (1982).
5. 金健植, 沈成燮, 崔英植: "轉爐slag로부터 銅回收에 關하여(I)", 大韓鑛山學會誌, V.16, p198~204, (1979).