

구리, 니켈, 코발트 혼합溶液으로부터 沈澱法에 의한 구리의 分離[†]

*朴庚鎬 · 鄭善喜 · 朴珍泰 · 南哲祐 · 金洪仁

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

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 and Hong-In Kim

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division

요 약

구리, 니켈 그리고 코발트를 함유한 용액으로부터 구리를 선택적으로 분리하기 위하여 Na_2S 를 첨가하여 구리를 CuS 로 침전시키는 연구를 행하였다. 구리의 침전율은 용액의 pH가 높을수록, 첨가한 Na_2S 의 양이 많을수록, 농도가 낮을수록, 반응온도와 반응시간이 증가할수록 증가하였다. pH 1, 20% Na_2S 첨가량이 구리의 3 당량비, 온도 25°C 그리고 반응시간 30분에서 구리의 침전율은 94.1%이었으며 니켈과 코발트도 각각 4.3%와 4.5%가 침전되었다. 즉 일부 니켈과 코발트 이온이 같이 공침되기 때문에 정량적으로 구리만을 침전, 분리하는 것은 가능하지 않았다.

주제어 : 구리, 혼합용액, 황화구리, 침전, 분리

Abstract

The selective sulphide precipitation of copper from sulphate solution containing nickel and cobalt was studied with adding Na_2S solution. Precipitation efficiency of copper increased with raising pH of solution and increasing the amount of Na_2S added and lowering its concentration. The increase in reaction time and temperature also improved the precipitation of copper. However, attempts to selectively precipitate copper met with limited success because of co-precipitation of nickel and cobalt. With adding 20% Na_2S , 3 times equivalent of Cu, at pH 1.0 of solution, 25°C and 30 minutes of reaction time, precipitation efficiencies of copper, nickel and cobalt were 94.1%, 4.3% and 4.5% respectively.

Key words : copper, mixed solution, copper sulphide, precipitation, separation

1. 서 론

금속회수의 원료로 사용되는 광석 또는 폐자원의 함유 성분들이 다양화함에 따라 이들로부터 구리의 선택적 분리 또는 제거가 중요한 공정으로 인식되고 있으며 주로 수산화물 또는 황화물 침전법¹⁾, 환원에 의한 금속치환법^{2,3)}, 이온교환과 용매추출법^{4,7)} 등이 일반적으로 널리 활용되고 있다. 망간단괴나 구리, 니켈과 코발트가 같이 함유되어 있는 폐자원은 구리의 회수를 위하여 일

반적으로 용매추출을 행하며 이 경우 추출여액 (raffinate) 중에 일부 구리이온이 잔존하게 된다⁸⁾. 이것은 후공정에서 회수되는 니켈이나 코발트의 순도에 영향을 미치므로 이에 앞서 잔류 구리를 제거할 필요가 있다.

구리의 분리에는 넓은 pH 범위에서 다른 금속과의 선택적 침전이 가능하고 수화물이나 탄산물에 비하여 용해도가 낮고 안전한 황화침전법이 널리 사용되고 있다⁹⁾. 이를 위하여 H_2S 가 일반적으로 사용되나 유독성의 문제 등으로 인하여 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NaHS 그리고 Na_2S 도 많이 이용된다.

본 연구에서는 Na_2S 를 사용하여 구리, 니켈 그리고

[†] 2005년 7월 7일 접수, 2005년 9월 28일 수리

*E-mail: khpark@kigam.re.kr

코발트의 혼합용액에서 구리를 용매추출 후 잔존하는 구리를 황화구리로 선택적으로 침전, 분리하는 조건에 대하여 검토하였다. 즉 용액의 pH, Na₂S 첨가량과 농도, 반응온도 그리고 반응시간 등이 구리의 황화구리로의 침전율에 미치는 영향을 조사하였으며 이 때 니켈과 코발트의 거동도 함께 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

본 실험에서 사용된 용액은 구리, 니켈 그리고 코발트의 황산염 합성용액으로 조성은 0.5 g/l Cu, 15.0 g/l Ni, 2.0 g/l Co 이었다. 이 조성은 망간단괴의 침출용액을 LIX841로 용매추출을 하여 구리를 추출한 후의 Raffinate 조성과 동일하다. 한편 침전제로 사용한 Na₂S은 Na₂S · 9H₂O 특급시약으로 Na₂S 농도 변화 실험의 경우를 제외하고는 20% 용액(1.67 mole)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험방법은 500 ml 비어커에 200 ml 합성용액과 일정량의 Na₂S 용액을 첨가하여 일정온도에서 일정 시간 동안 magnetic stirrer를 사용하여 300 r.p.m으로 교반하여 침전반응을 수행하였다. 한편 용액의 pH 조절에는 10% NaOH 용액 또는 48% H₂SO₄를 사용하였다. 반응 완료 후 용액의 pH를 측정하고 여과를 행한 후 구리, 니켈, 코발트의 금속농도를 원자흡광분광분석기(모델명: Varian SpectrAA-400)로 측정하여 이들의 침전율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

Fig. 1은 Na₂S 용액을 구리량의 1 당량비를 첨가하였을 때 반응 후 용액의 pH 변화에 따른 구리의 침전율을 나타낸 것이다. 이 때의 실험조건은 온도 25°C 그리고 교반시간 30분 이었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 용액의 pH가 높을수록 구리의 CuS로의 침전율은 증가하였다. 즉 pH 0.5에서 구리의 침전율은 22.9% 이었으나 pH가 0.5, 1.0, 1.5 그리고 2.0으로 증가함에 따라 구리의 침전율도 22.0%, 27.5%, 46.9% 그리고 63.2%로 증가하였다. 한편 니켈과 코발트의 침전율도 pH 증가와 함께 같이 증가하였다. 즉 용액의 pH 0.5, 1.0, 1.5 그리고 2.0에서 니켈과 코발트의 침전율은 각각

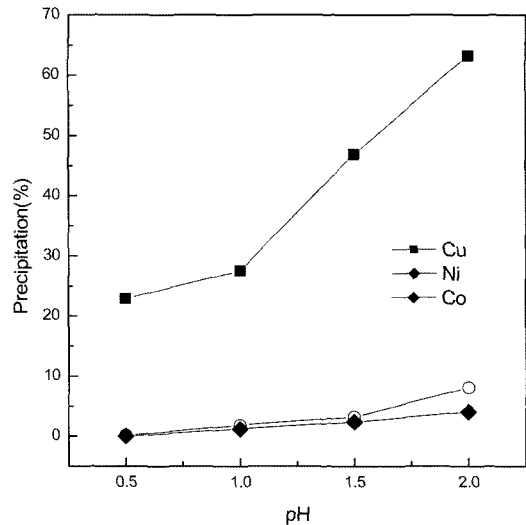


Fig. 1. Effect of pH of solution on metal precipitation (Na₂S added : 1 equivalent of Cu, 25°C, 30 min.)

Table 1. Solubility product values of metal sulphides (25°C, H₂S: 1 atm)¹⁾

Metal Sulphide	CuS	NiS	CoS
Solubility product, log K _s	-36.1	-19.4	-21.3

0.1%, 1.8%, 3.2%, 8.1%과 0%, 1.2%, 2.4%, 4.0% 이었다.

본 실험에서 사용한 금속들의 금속황화물의 용해도적(solubility product)은 Table 1에서 보는 바와 같이 구리가 니켈과 코발트에 비하여 매우 낮으며 이는 구리황화물이 니켈이나 코발트 황화물에 비하여 낮은 pH에서 쉽게 침전될 수 있음을 뜻한다¹⁰⁾. 한편 온도 25°C, H₂S 1기압 하에서 pH 변화에 따른 용액중의 구리, 니켈 그리고 코발트의 제거농도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 구리는 pH -4.5에서 10⁻⁶ mol까지 가능하며 코발트와 니켈은 pH 1에서 각각 10⁻³ mol과 10⁻² mol 정도이다.

그러나 본 실험결과에 의하면 용액의 pH 1.0에서 용액중에 구리가 약 0.36 g/l(약 0.006 mol) 정도 잔존하며 구리가 완전히 침전되지 않았음에도 불구하고 일부 니켈과 코발트가 침전됨을 알 수 있다. 이는 구리의 황화구리로의 침전기구가 단순하지 않고 이온강도, 불순이온 등의 영향을 받고 용해성의 polysulphide 복합착염을 형성하는 등 여러 가지 요인들이 작용하기 때문이다¹¹⁾. 한편 니켈과 코발트 이온의 일부는 황화구리 표

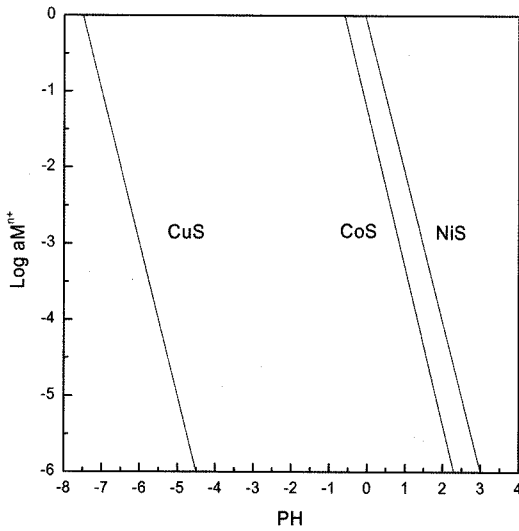


Fig. 2. Metal sulphide precipitation diagram (25°C, H₂S: 1atm)¹⁾

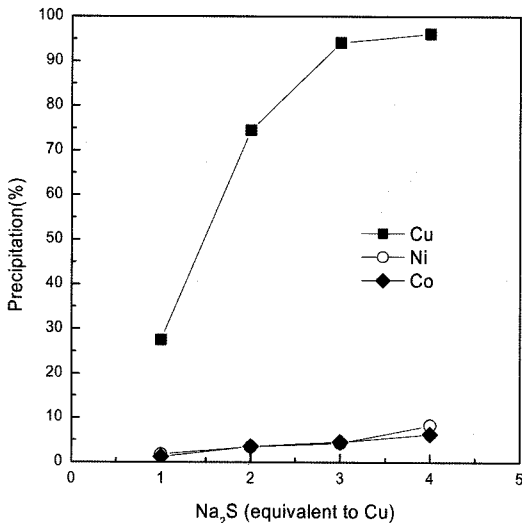


Fig. 3. Effect of amount of Na₂S added on metal precipitation (pH 1.0, 25°C, 30 min.)

면에 흡착되는 것으로 알려져 있다¹²⁾.

3.2. Na₂S 첨가량의 영향

Fig. 3은 용액의 pH 1.0, 교반시간 30분, 반응온도 25°C에서 Na₂S 첨가량에 따른 각 금속성분들의 침전율을 조사한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 Na₂S 첨가량이 증가함에 따라 구리의 침전율은 급격히 증가하

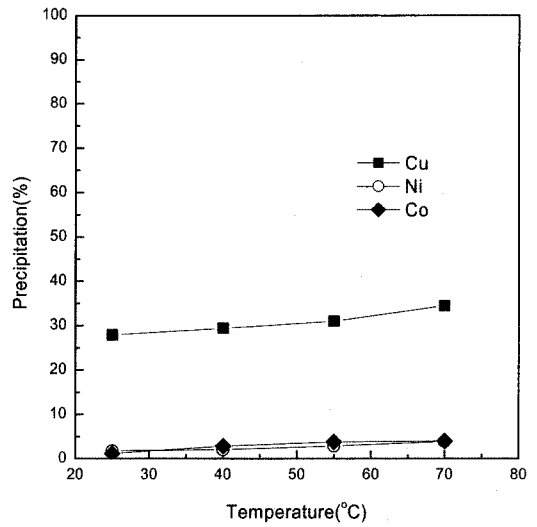


Fig. 4. Effect of reaction temperature on metal precipitation (Na₂S added : 1 equivalent of Cu, pH 1.0, 30 min.)

였고, 니켈, 코발트 역시 증가함을 알 수가 있다. 즉 Na₂S를 구리의 1, 2, 3 그리고 4 당량비로 첨가하였을 때는 구리, 니켈 그리고 코발트의 침전율은 각각 27.5%, 74.5%, 94.1%, 96.1%과 1.8%, 3.5%, 4.3%, 8.3% 그리고 1.2%, 3.5%, 4.5%, 6.3% 이었다.

3.3. 온도의 영향

침전 반응 온도가 각 금속성분들의 침전율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 용액의 pH 1.0에서 Na₂S 1당량을 넣고 교반시간 30분 후 온도별로 25°C, 40°C, 55°C, 70°C에서 침전실험을 행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 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. 이는 반응온도가 증가하면 금속황화물의 용해도적이 증가한다는 것이 일치한다¹³⁾.

3.4. 교반시간의 영향

Fig. 5는 Na₂S를 구리량의 2당량 첨가하고, 용액의 pH가 1.0인 경우, 교반시간에 따른 구리의 침전율을 조사한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 교반시간이 증가할수록 구리의 침전율은 증가하였으며 특히 초기의 교반시간의 영향이 매우 컸다. 한편 니켈과 코발트의 침

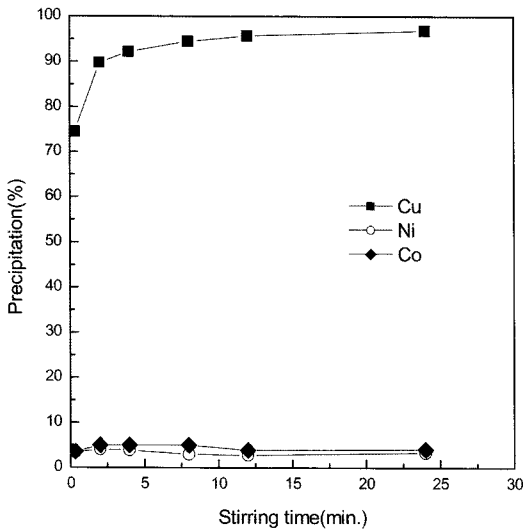


Fig. 5. Effect of reaction time on metal precipitation (Na_2S added : 2 equivalent of Cu, pH 1.0, 25°C)

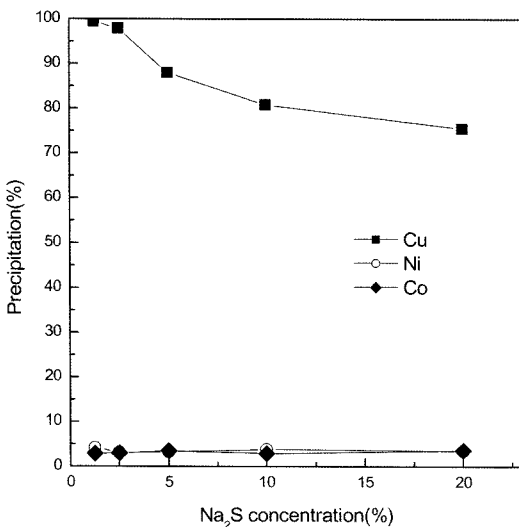


Fig. 6. Effect of Na_2S concentration on metal precipitation (Na_2S added : 2 equivalent of Cu, pH 1.0, 25°C)

전율은 교반시간에 별로 영향을 받지 않았다. 즉 교반시간이 각각 30분, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간, 24시간인 경우 구리의 침전율은 각각 74.5%, 89.8%, 92.2%, 94.5%, 95.7%, 96.9%이었으며 니켈과 코발트는 교반시간에 관계없이 각각 3%와 4% 정도의 침전율을 보여주었다. 즉 구리의 침전율을 높이기 위하여는 장시간의 교반이 필수적이며 이는 본 반응의 경우 평형상태에 도달하기까지 많은 시간을 필요로 한다는 것을 뜻한다.

3.5. Na_2S 농도의 영향

Fig. 6은 Na_2S 농도가 구리 침전율에 미치는 영향에 대하여 조사한 것이다. 즉 온도 25°C , 교반시간 30분에서 Na_2S 첨가량은 구리의 2당량으로 일정하게 유지하고, 첨가한 Na_2S 농도를 변화시켜 실험을 행하였다. Na_2S 농도가 1.25%, 2.5%, 5%, 10%, 20%인 경우 구리의 침전율은 각각 99.7%, 97.9%, 88.0%, 80.9%, 75.5%로 Na_2S 농도가 낮을수록 구리의 침출율이 증가함을 알 수 있다. 즉 구리의 침전율은 첨가하는 Na_2S 의 농도에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 한편 니켈과 코발트의 침전율은 교반시간의 영향과 동일하게 Na_2S 농도에 별로 영향을 받지 않았는데 이는 본 실험 조건 하에서 pH 1에서 황화물로 침전될 수 있는 코발트와 니켈량이 충분하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

구리, 니켈, 코발트를 함유한 용액으로부터 구리를 선택적으로 분리, 회수하기 위해서 합성용액(0.5 g/l Cu, 15.0 g/l Ni, 2.0 g/l Co)을 Na_2S 를 이용하여 구리이온을 CuS 로 침전, 분리시키는 연구를 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용액의 pH가 높을수록 구리의 침전율은 증가하지만 니켈과 코발트의 침전율도 함께 증가하였다. 용액의 pH가 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 이었을 때 Cu의 침전율은 각각 22.9%, 27.5%, 46.9%, 63.2% 이었다.
2. 용액의 pH 1에서 Na_2S 첨가량을 1당량, 2당량, 3당량, 4당량으로 높여주면 Cu의 침전율은 각각 27.5%, 74.5%, 94.1%, 96.1%로 증가하였으며 니켈과 코발트의 침전율도 증가하였다.
3. 용액의 반응온도가 높을수록, 교반시간이 길수록 구리의 침전율은 증가하였다.
4. Na_2S 의 첨가량은 일정하면 Na_2S 의 농도가 높아질수록 Cu의 침전율은 낮아지며 니켈과 코발트의 침전율은 별 영향을 받지 않았다.
5. 일부 니켈과 코발트 이온이 같이 공침되기 때문에 정량적으로 구리만의 완전한 침전, 분리는 가능하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 해양수산연구개발사업의 연구

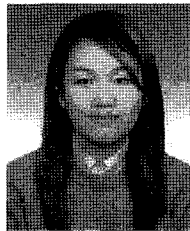
비 지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jackson, E., 1986: Hydrometallurgical extraction and reclamation, John Wiley & Sons, New York, USA., pp. 147-153.
2. Habashi, F., 1970: Principles of extractive metallurgy, Vol. 2, Hydrometallurgy, Gordon and Breach Science Publishers, New York, USA., pp. 238-240.
3. El-Batouti, M., 2005: Removal of copper metal by cementation using a rotating iron cylinder, J. of Colloid and interface Science, **283**(2), pp. 123-129.
- 4 F. Valenzuela, *et al.*, 2005: Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method", Minerals Engineering, **18**(1), pp. 33-40.
5. Silva, J.E., *et al.*, 2005: Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, Journal of Hazardous Materials, **120**(1), pp. 113-118.
6. Sahu, S.K., *et al.*, 2004: Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, Minerals Engineering, **17**(7), pp. 949-951.
7. Mahmoud, M.H. and Barakat, M.A., 2001: Utilization of spent copper-pickle liquor for recovery of metal values, Renewable Energy, **23**(3), pp. 651-662.
8. 박경호, 외 3인, 2004: 구리, 니켈과 코발트를 함유한 황

산용액으로부터 LIX84에 의한 구리의 용매추출, 대한금속재료학회지, **42**(3), pp. 297-301.

9. Jandova, J., *et al.*, 2005: Separation of copper and cobalt-nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules, Hydrometallurgy, **77**, pp. 75-79.
10. Venkdtachalam, S., 1998, Hydrometallurgy, Narosa Publishing House, New Delhi, India, p181.
11. Van Hille, R.V., K.A. Peterson, and A.E. Lewis, 2005: Copper sulphide precipitation in a fluidised bed reactor, Chemical Engineering Science, **60**, pp. 2571-2578.
12. Report on Treatment of mixed sulphate-chloride liquor containing Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Zn, 2005, Regional Research Laboratory, India, p63.
13. 김종문, 1988: 일반야금학, 형설출판사, 서울, p198.



鄭善喜

- 2002년 2월 한남대학교 이과대학 미생물학과 이학사
- 현재 이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과 재학
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 연구생

朴庚鎬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 3호 참조

朴珍泰

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제14권 4호 참조

南哲祐

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金洪仁

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제14권 4호 참조