

## 고온·酸素加壓下에서의 黃銅鑛의 황산침출 거동 고찰†

嚴炯春\* · \*尹虎成 · 柳庚謹 · 孫廷秀

\*科學技術聯合大學院大學校, 韓國地質資源研究院

### Behavior of the High Temperature Oxygen Pressure Leaching of Chalcopyrite in Sulfuric Acid Solution†

Hyoung-Choon Eom\*, \*Ho-Sung Yoon, Kyoung Keun Yoo and Jeong Soo Sohn

\*Korea University of Science and Technology, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

#### 요 약

본 연구는 고온·산소가압 하에서의 황동광(칠레산 에스콘디다광석) 황산침출에 관한 연구로 침출시간, 침출온도, 산소압력에 따른 Cu 침출율 및 침출거동에 대하여 고찰하였다. 침출온도가 Cu의 침출율에 미치는 영향이 가장 컸으며, 산소압력은 큰 영향을 미치지 않았다. 침출온도 200°C, 산소압력 10 atm인 조건으로 2시간 침출하여 87.1%의 Cu를 침출하였으며, 이 때 함께 침출된 Fe는 대부분 hematite(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 형태로 재침전이 일어났다. 산소가압 하에 고온(150°C 이상) 침출조건에서 황동광 침출반응은 주로 산소의 산화작용에 의한 분해인 것을 확인하였으며, 황은 대부분 황산염 형태로 산화되어 단체황 생성으로 인한 passivating 현상은 일어나지 않은 것으로 사료된다.

주제어 : 황동광, 고온, 산소가압, 황산침출

#### Abstract

In the present work, the high temperature oxygen pressure leaching behavior of chalcopyrite was studied in sulfuric acid solution. The influence of leaching time, temperature and oxygen partial pressure on leaching process were examined. Leaching rate of copper increased significantly with increasing leaching temperature. Copper recovery reached 87.1% within 2 hours at 200°C and 10 atm oxygen pressure, while most of the solubilized iron readily re-precipitates as hematite(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). It was confirmed that the main leach reaction of chalcopyrite occurred through oxidation with oxygen under oxygen pressure and high temperature(above 150°C). Because sulfur was oxidized entirely to sulfate, passivating elemental sulfur layer was not formed.

Key words : Chalcopyrite, High temperature, Oxygen pressure, Sulfuric acid leaching

#### 1. 서 론

황동광(Chalcopyrite, CuFeS<sub>2</sub>)은 황화구리광중 가장 산출량이 많은 반면에, 일반적인 방법으로 침출하기 매우 어렵기 때문에 큰 관심이 되고 있다. 이들 정광은 지금까지 주로 건식제련법에 의해 높은 회수율을 얻을 수 있었으나 제련, 정련 설비의 투자비가 높고(\$3,000-\$5,000/ton) 고불순물광 및 저품질광의 처리에 한계가

있다는 단점이 있다. 또한 다량의 SO<sub>2</sub> 가스 방출로 인한 대기오염과 이에 따른 공해방지 설비비용이 구리제련 공정에 큰 부담을 주고 있기 때문에 저품질광 처리 등을 위하여 습식제련에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1,2,3</sup>.

기존 건식공정의 대안으로 황동광의 습식제련은 침출 속도 및 침출율을 증가시키고 단체 황의 수율을 높이기 위하여 광범위하게 연구되어 왔다. 습식제련은 초기투자비가 적고, 신규 광산 개발 측면에서 고불순물, 저품질, 중소규모 광체에 적용이 가능하며, 황성분을 단체황으로

† 2007년 5월 28일 접수, 2007년 6월 14일 수리

\* E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

회수할 수 있는 장점이 있다. 그러나 낮은 온도에서 침출 속도가 느리며, 건식제련에 비해서 귀금속 회수가 다소 복잡하고 어렵다는 단점이 있다. 그러나 여러 가지 어려운 문제점들이 있음에도 불구하고 최근 몇 년 동안 많은 발전을 이루었으며, 현재 Mt. Gordon Copper Process, Placer Dome Process, Alliance Copper BIOCOPTM Process, Oxiana Sepon Copper Process 등과 같은 몇 개의 sulphate-based 상업화 공정이 가동되거나 건설 중에 있다<sup>2)</sup>.

황동광의 습식제련 공정은 침출제(chloride, nitrate, ammine, sulfate 등)의 종류에 따라 구분할 수 있는데, sulfate-based 공정은 침출기작이 비교적 간단하고 잘 알려져 있으며, 용매추출, 전해채취와 같은 방법을 적용하여 sulfate media로부터 구리를 회수하기가 간단하다는 장점이 있다. 그러나 황산침출공정은 다른 media에 비해서 침출속도가 느리며 침출 초기에 반응속도가 빠르게 감소하는 경향을 보이는데, 이는 광석 표면의 passivating 층 형성에 의한 것으로 보고 있다. 그러나 passivating 층의 성분이나 메커니즘은 명확하게 밝혀지지 않고 있다<sup>4)</sup>. 이러한 침출 방해현상을 방지하기 위해 일반적으로 고온(150-220°C)에서 산소를 산화제로 이용하는 산소가압침출법이 많이 이용된다. Placer Dome process의 경우 산소가압력에 고온(220°C)에서 황동광을 침출하여 광석을 미분쇄하지 않고도 1-2시간 내에 구리 침출을 완료할 수 있으며, 이때 황 성분은 모두 황산염 형태로 산화되어 passivating 층 형성을 방지하고, 동시에 철은 대부분 hematite 형태로 침전된다고 보고되었다<sup>5)</sup>. 이와 같은 autoclave 침출의 경우 빠른 침출속도, 높은 구리 회수율, 부유선광의 불필요 등 많은 장점이 있지만 침출 후 고액분리가 어렵고 bio-heap 침출에 비하여 고도의 기술이 요구되는 등 단점도 있다<sup>6)</sup>. 따라서 이러한 문제점들을 해결하고 황동광 습식제련을 상업화하기 위한 연구가 계속되고 있다.

국내의 경우, 황동광 처리를 위한 기술은 smelter를 이용한 건식제련이 대부분이며, 황동광을 대상으로 한 침출 기술에 대한 연구는 미미한 실정이다. 더욱이 최근 환경규제 강화와 광석의 저품질화에 따른 환경 친화형 습식제련기술개발에 대한 요구가 높아지고 있는 상황에서 황동광 습식제련 기술개발은 매우 중요하며, 장기적인 국내 구리 수요의 원활한 수급을 위한 해외 동광 개발에 대비하여 황동광 습식제련 기술개발과 know-how 축적이 필요하다.

본 연구는 autoclave를 이용한 황동광 습식제련에 관

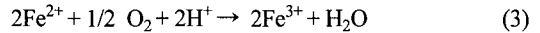
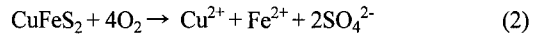
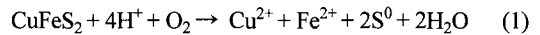
한 기초연구로서 침출시간, 침출온도, 산소압력이 구리 침출율에 미치는 영향에 대하여 살펴보았으며, 고온·산소가압 조건에서의 황동광 침출거동에 대하여 고찰하였다.

## 2. Sulfate media에서의 침출반응 고찰

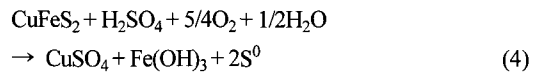
### 2.1. 황동광의 침출반응

Sulfate media에서 황동광의 침출방법은 일반적으로 산소가압침출, 황산철침출 및 미생물침출로 구분되는데, 침출시 황성분이 단체황화(고분자화)가되어 황동광의 입자 표면에 층을 형성하고 용액 속에서 전자의 이동을 방해하여 침출을 저해한다. 또한 침출액이 용해된 철에 의해 영향을 많이 받기 때문에 침출 반응이 복잡하다<sup>3,4)</sup>.

일반적으로 침출온도 100-200°C에서 황동광의 산소가압침출 침출반응은 다음과 같다<sup>4)</sup>.



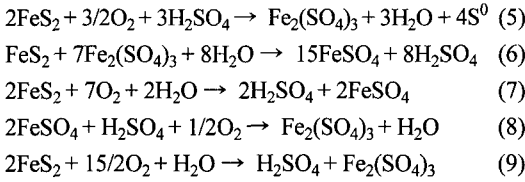
낮은 온도(<95°C)에서의 침출반응은 식 (1)에 의해  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , 단체황이 생성되고  $\text{Fe}^{2+}$ 는 식 (3)과 같이  $\text{Fe}^{3+}$ 로 산화되어  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  형태로 침전된다. 전체반응은 식 (4)와 같다<sup>7)</sup>.



따라서 위의 반응식과 같이 낮은 온도에서는 단체황의 생성으로 여전히 반응이 느리고 효과적이지 못하다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 고온침출방법에 대한 연구가 보고되고 있는데, Stanczyk 등은 200°C, 산소가압력 0.79 MPa에서 -270 mesh 황동광을 30분간 침출해서 98%의 구리를 추출하였으며, King 등은 200, 산소가압력 0.69 MPa에서 3시간 침출하여 98-99%의 구리를 추출하였고 동시에 황은 모두 황산염으로 산화된다고 보고하였다. 황은 온도가 높아지고 산도가 낮아질수록 황산염 형태로 산화가 잘 진행되는데, 200°C 이상의 높은 온도에서는 식 (2)의 반응식과 같이 안정한 반응생성물인 단체황이 생성되지 않기 때문에 황동광의 침출반응을 향상시키는 것으로 판단된다. 그러나 이에 대한 해석은 아직도 명확히는 이루어지지 않았다. 그리고 200°C 이상에서 대부분의 용해된 철은 빠르게 hematite나 basic iron sulfate로 재침전 되며, 이러한 침전물들은 침출에 방해가 되지 않는다고 보고되었다<sup>4)</sup>.

2.2. 황철광의 침출반응

본 연구에 사용된 황동광 시료에는 황철광이 함께 혼합되어 있으므로 황철광(Pyrite)의 침출반응도 함께 고찰하였다. 황철광은 150°C 이하의 sulfate media에서 매우 안정하며, 높은 온도에서 식 (5), (6), (7)과 같이 분해되어 황산제1철을 생성한다. 그리고 생성된 황산제1철은 식 (8)과 같이 황산과 산소와 반응하여 황산제2철을 생성 한다<sup>8)</sup>. 이에 대한 전체 반응식을 식 (9)에 나타내었다.



3. 실험 방법

황동광 침출실험을 위하여 -200 mesh 칠레산 에스콘 디다광석을 시료로 사용하였으며, 시료의 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 시료 내에는 Cu, Fe, S 의 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 불순물이 상당량 포함되어 있었으며, XRD 분석결과(Fig. 1 참조) 황동광, 황철광, SiO<sub>2</sub> 등이 혼합된 시료임을 확인하였다.

0.1 M 황산 용액 300 ml에 시료 9 g을 장입한 후 autoclave에서 침출시간 1-4 h, 침출온도 100-200°C, 산소압력 5-15 atm 범위로 실험하였으며, 테프론 재질의 임

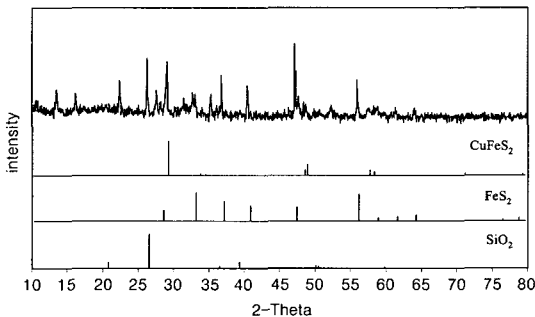


Fig. 1. XRD pattern of the Escondida ore.

펠러를 이용하여 600 rpm으로 교반하면서 침출하였다. 침출 종료 후 침출액과 침출잔사를 분리하여 침출액의 pH(Orion 920A 사용)를 측정하였으며, 침출액 내 Cu, Fe 농도는 AAS(Perkin Elmer, AAnalyst 400)를 사용하여 분석하였다. 건조시킨 침출잔사는 침출 후 무게 변화와 함께 XRD(RIGAKU RU-200) 분석을 통하여 실험조건에 따른 침출잔사의 특성을 살펴보았다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 침출시간에 따른 침출특성

Fig. 2는 침출온도 150°C, 산소압력 10 atm에서 침출 시간에 따른 시료중의 Cu와 Fe 침출율을 나타내고 있다. 침출시간이 증가함에 따라 Cu의 침출율이 증가하였으며, 2시간 이후에는 증가 폭이 크지 않았다. 4시간 침출 후 Cu 85.3%, Fe 6.8%가 침출되었다. 침출액 내 Fe 농도가 낮은 것은 Fe가 침출된 후 hematite 형태로

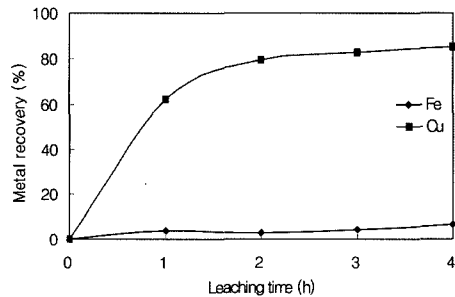


Fig. 2. Variation of metal recovery with leaching time.

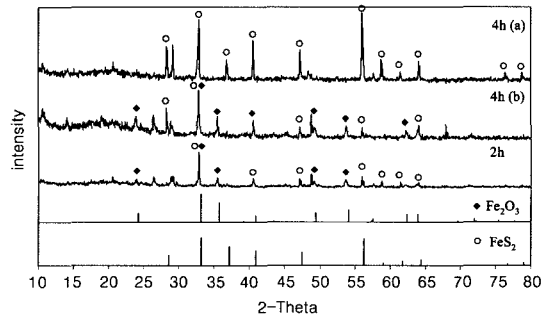


Fig. 3. XRD patterns of residue with leaching time.

Table 1. Chemical compositions of the Escondida ore.

Composition	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O	Au	Ag
Content (%)	33.42	22.00	32.20	6.90	2.36	1.19	8.76	2.22(g/t)	60.30(g/t)

침전된 결과로 보여지며, XRD 분석결과를 통하여 침출 잔사는 대부분 hematite와 pyrite인 것을 확인하였다.

Fig. 3에 150°C, 10 atm 하에서 2시간과 4시간 침출 후 침출잔사의 XRD 분석결과를 각각 나타내었다. 2시간 침출 후의 잔사는 붉은색의 hematite와 검은색의 미반응된 pyrite가 분산된 상태였으나, 3시간 이상 침출 후의 잔사에서는 pyrite가 직경 2-3 mm 정도의 검은색 덩어리 형태로 둥글게 응집되는 현상이 나타났다. 이러한 현상은 본 실험조건에서 용융된 황(용융점 : 119°C)에 의한 응집현상으로 보여지며, R.P. Hack<sup>14)</sup> 등의 연구에서도 침출잔사의 응집 현상이 언급되어 있다. Fig. 3, 4h (a)는 응집된 덩어리만을 채취하여 XRD 분석한 결과로 순수한 FeS<sub>2</sub> 임을 확인하였으며, 나머지 붉은색의 잔사들은 Fig. 3, 4h (b)와 같이 hematite에 일부 pyrite가 혼합된 것임을 확인할 수 있었다.

4.2. 침출온도에 따른 침출특성

침출시간 2시간, 산소압력 10 atm 조건에서 침출온도에 따른 Cu와 Fe의 침출을 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 침출온도가 증가함에 따라 Cu 침출율이 크게 증가하였으며, 200°C에서 87.1%의 Cu가 침출되었다. 이 경

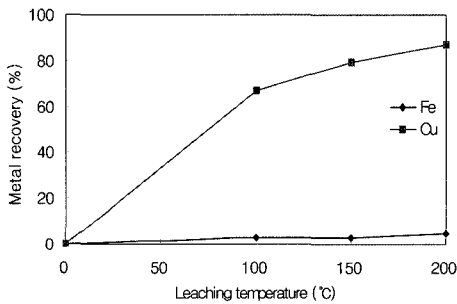


Fig. 4. Variation of metal recovery with leaching temperature.

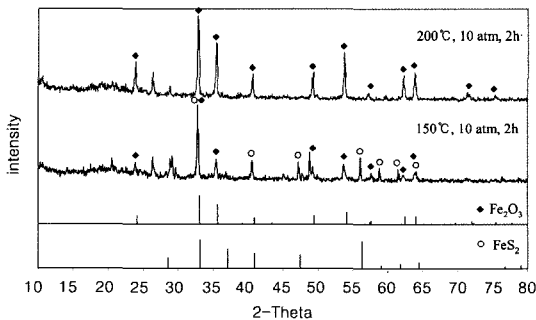


Fig. 5. XRD patterns of residue with leaching temperature.

우에도 Fe는 침출되었다가 hematite로 재침전되어 용액 내 농도가 낮게 나타난 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5는 침출온도 150°C와 200°C에서 각각 2시간씩 침출한 후 잔사를 XRD 분석한 결과이다. 150°C에서는 pyrite가 분해되지 않고 침출잔사 내에 hematite와 함께 존재하는 것을 확인하였으며, 200°C 침출의 경우 pyrite는 반응식 (9)에서와 같이 완전히 분해되어 침출잔사에는 hematite만 존재하는 것을 알 수 있었다.

J. Peacey<sup>5)</sup> 등은 황의 용융점인 119°C 이하에서 황 동광을 침출할 경우 단체황이 침출잔사에 남게 되어 침출율이 낮을 뿐만 아니라 침출잔사로부터의 귀금속 회수를 어렵게 만든다고 하였는데, Fig. 5의 실험결과에서와 같이 150°C 이상의 침출조건에서는 침출잔사 내에 미반응된 pyrite와 재침전된 hematite만이 존재하고, 황은 모두 황산염으로 산화되어 침출액중으로 용해된 것으로 사료된다.

4.3. 산소압력에 따른 침출특성

Fig. 6은 침출시간 2시간, 침출온도 150°C인 조건에서 산소압력 증가에 따른 Cu와 Fe의 침출을 변화이다. 산소압력 5-15 atm 사이에서 산소압력 증가에 따라 Cu 침출율이 78.6%에서 82.5%로 조금 증가하기는 하였으나 큰 변화는 없었다. 15 atm 에서는 침출액내 침전되지 않은 Fe의 농도가 높아져 Fe 침출율이 13.5%로 증가하였다.

본 실험조건에서 산소압력은 침출율에 큰 영향을 미치지 않았으며, 5 atm 정도면 침출반응에 필요한 산소를 충분히 공급해 줄 수 있는 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 산소압력 증가에 따른 침출잔사의 XRD 변화이다. 산소압력이 증가함에 따라 XRD spectrum 차이는 큰 변화가 없었으며, 산소압력 증가에 의해 150°C에서도 pyrite가 일부 분해되어 pyrite 피크의 강도가

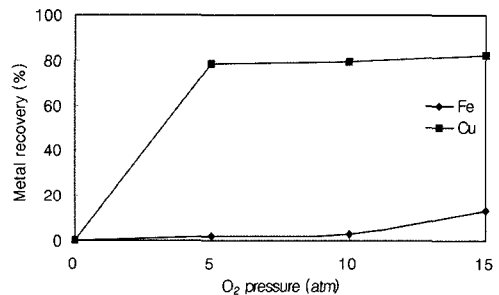


Fig. 6. Variation of metal recovery with O<sub>2</sub> pressure.

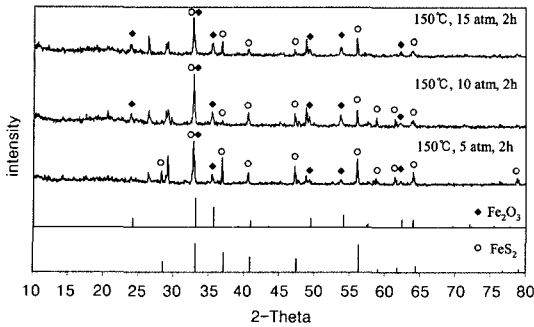


Fig. 7. XRD patterns of residue with O<sub>2</sub> pressure.

감소하는 경향을 볼 수 있다.

4.5. 실험조건에 따른 pH 및 시료무게 변화

Table 2에 각각의 실험조건에 따른 침출액의 pH 및 침출 잔사의 무게 감량 변화를 나타내었다. 150°C, 10 atm에서 침출시간이 증가함에 따라 pH가 초기에 1.0에서 1.3정도로 증가하였다. 이는 식 (1)과 (3)의 반응에 의한 수소이온 소모의 결과로 예상할 수 있으나, 단체황이 생성되지 않은 것과 pH 증가폭이 적은 것으로 보아 본 실험조건에서의 주 반응은 식 (2)에서와 같이 산소의 산화작용에 의한 분해인 것으로 판단된다. 그리고 pH 증가 요인은 식 (3)의 반응에 의한 것으로 사료된다.

침출온도에 따른 pH 변화에서는 100°C 조건에서 pH가 1.9로 비교적 크게 증가했다. 이는 상대적으로 낮은 온도인 100°C에서 식 (1)의 반응에 의한 것으로 사

료된다. 그리고 200°C 조건에서 침출액의 pH가 오히려 감소하는 결과를 가져왔는데, 이는 식(9)의 pyrite의 분해반응에 의한 결과로 보여지며, pyrite의 분해여부는 Fig. 5에서 전술한 바와 같이 XRD 분석을 통해 확인하였다.

산소압력 증가에 따른 pH 변화는 5 atm에서 식 (2)와 (3)의 반응이 일어나 pH가 증가하였지만 산소압력이 증가함에 따라 일부 pyrite 분해 반응도 함께 일어나 pH가 다시 감소한 것으로 보여진다.

각 실험조건에서의 침출잔사 무게는 Cu 침출을 증가에 반비례하여 감소하는 경향을 보였으며, 특히 200°C 침출조건에서는 pyrite의 분해로 인해 침출잔사의 무게가 크게 감소했다.

5. 결 론

Autoclave를 이용한 고온·산소가압 조건에서 황동광을 황산으로 침출한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 침출온도 150°C, 산소압력 10 atm 조건에서 침출시간이 증가함에 따라 Cu의 침출율이 증가하여 80% 이상의 Cu를 침출할 수 있었으며, 2시간 이후의 조건에서는 침출율이 크게 증가하지 않았다.
- 2) 침출온도가 증가함에 따라 Cu의 침출율이 크게 증가하였으며, 침출온도 200°C, 산소압력 10 atm인 조건에서 2시간 침출하여 Cu 87.1%를 침출하였다.

Table 2. pH of leaching solution and weight of residue with each experimental conditions.

(a) leaching time (leaching temperature : 150°C, O<sub>2</sub> pressure : 10 atm)

Leaching time (h)	0	1	2	3	4
pH	1.00	1.34	1.29	1.38	1.13
weight (g)	9	-	4.18	-	4

(b) leaching temperature (leaching time : 2h, O<sub>2</sub> pressure : 10 atm)

Leaching temperature (°C)	0	100	150	200
pH	1.00	1.90	1.29	0.86
weight (g)	9	-	4.18	2.7

(c) O<sub>2</sub> pressure (leaching time : 2 h, leaching temperature : 150°C)

O <sub>2</sub> pressure (atm)	0	5	10	15
pH	1.00	1.42	1.29	1.10
weight (g)	9	4.6	4.18	3.8

3) 본 실험조건에서 산소압력은 침출율에 큰 영향을 미치지 않았으며, 5 atm 이상에서 침출반응에 필요한 산소를 충분히 공급해 줄 수 있는 것으로 판단되었다.

4) 침출잔사 XRD 분석결과 및 침출액 pH 변화 등을 통하여 산소압력하에 150이상의 침출조건에서 황동광 침출반응은 주로 산소의 산화작용에 의한 분해인 것을 확인하였으며, 황은 모두 황산염 형태로 산화되어 단체황 생성으로 인한 passivating 현상은 일어나지 않은 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘귀금속 자원 고부가가치화 복합기술 개발’ 과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 최대규, 1987: 황산제이철에 의한 황동광의 침출(1), 대한 금속학회지, 25(12), pp. 845-851.

2. David Dreisinger, 2006: Copper leaching from primary sulfide: Options for biological and chemical extraction of copper, Journal of Hydrometallurgy 83, pp. 10-20.  
 3. R. Padilla *et al.*, 2003: Leaching of sulfidized chalcopyrite with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-O<sub>2</sub>, Metallurgical and Materials Transactions 34B, p. 153.  
 4. R.P. Hackl *et al.*, 1995: Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, Journal of Hydrometallurgy 39, pp. 25-48.  
 5. J. Peacey, X.J. Guo and E. Robles, 2003: Copper hydrometallurgy - Current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting, COPPER 2003-COBRE 2003, pp. 205-222.  
 6. K. Baxter, G. Richmond and D.B. Dreisinger, Wider applications for the Mount Gordon ferricleach process, COPPER 2003-COBRE 2003, pp. 253-269.  
 7. H.S. Yu, C.K. Hanson and M.E. Wadsworth, 1973: A Kinetic study of leaching of chalcopyrite at elevated temperatures, 2nd International Symposium on Hydrometallurgy, pp. 375-402.  
 8. A. Akcil, 2002: A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey, Minerals Engineering 15, pp. 1193-1197.

嚴炯春

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정
- 당 학회지 제 14권 6호 참조

尹虎成

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제 11권 2호 참조

柳庚權

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 당 학회지 제 15권 5호 참조

孫廷秀

- 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제 12권 1호 참조