

黃原料로서 pyrite와 chalcopyrite를 사용한 matte 相의 製造 및 浸出特性†

†朴庚鎬* · 南哲祐* · 張鍾信** · 安承天** · 金洪仁****

*韓國地質資源研究院, **LS니코 銅製鍊(株), ***科學技術聯合大學院大學校

Preparation of Matte with Pyrite and Chalcopyrite as sulfur source and Leaching behaviour†

†Kyung-Ho Park*, Chul-Woo Nam*, Jong-Sin Chang**
Sung-Chen Ahan** and Hong-In Kim****

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea, 305-350

**Production & Tecnology Team, LS-Nikko Coper Inc., Ulsan, Korea 689-892

***Korea, University of Science & Technology, Daejeon, Korea, 305-350

요 약

Cu-Ni-Co-Fe 합금상에 황의 원료로서 pyrite 또는 chalcopyrite를 첨가하여 매트상을 제조하는 방법에 대하여 검토하였다. 두 매트 상 모두 주성분은 (FeSi)₉S₈, CuFeS₂, FeS, Co₄S₃, Ni₃S₂ 그리고 Cu₂S의 금속황화물 이었으며, chalcopyrite를 첨가한 매트의 경우 구리의 함량이 높아 Cu₂S의 피크가 더 높게 나타났다. 제조한 매트상의 침출 결과 모두 구리는 95%이상, 니켈과 코발트는 90% 이상의 침출율을 보였다. Pyrite와 chalcopyrite 첨가량이 증가할수록 침출액의 pH는 낮아지고, 용해되어 있는 철이온의 농도와 잔사량은 증가하였다. 한편 매트 중 황의 함량변화에 따른 유가금속의 침출율은 모든 시료에 대해 크게 변하지 않았으며, 다만 pyrite를 이용하여 제조한 매트의 경우에 Ni과 Co가 황 함량 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

주제어 : 매트, 합금상, 황, 황철석, 황동광, 침출

Abstract

Artificial mattes were prepared with adding pyrite or chalcopyrite as sulfur sources with Cu-Ni-Co-Fe alloy. The major phases identified by X-ray diffraction pattern were (FeSi)₉S₈, CuFeS₂, FeS, Co₄S₃, Ni₃S₂ and Cu₂S for both mattes, and the matte prepared by adding chalcopyrite showed the higher peak of Cu₂S due to high content of copper. Under optimum conditions, more than 95% copper, 90% nickel and 90% cobalt were extracted into leaching solution and sulfur concentration in the mattes did not much affect the leaching efficiency of the metals. The increase of the amount of pyrite or chalcopyrite added decreased pH in leaching solution and increased the concentration of iron ion dissolved in the leaching solution and the amount of residue.

Key words : Matte, Alloy, Sulfur, Pyrite, Chalcopyrite, Leaching.

1. 서 론

심해저 망간단괴의 용융-습식제련법은 건식법과 습식법 2단계로 나뉘어 진다. 1단계에서는 환원용융 제련방법으로 파쇄, 건조 등의 전처리공정을 거친 후 코크스

를 환원제로 첨가하여 용융환원법에 의하여 망간단괴 중의 망간, 알루미늄, 실리카 그리고 일부 철 등은 산화물 형태의 슬래그 상으로, 니켈, 구리, 코발트 그리고 상당량의 철은 금속 합금상 형태로 분리한다. 이 때 얻어지는 약 25 mass% 이상의 망간을 함유하는 슬래그는 실리콘망간 제조의 원료로 사용된다. 한편 합금상은 매우 단단하여 습식공정에서 필요로 하는 미세 입자로의 파분쇄가 어렵고, 또한 염산 또는 황산 등의 침출시

† 2007년 7월 16일 접수, 2007년 10월 27일 수리

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

약과 반응 시 수소가 발생하고 용해속도도 매우 느리므로 습식제련에 직접 사용하기에는 적합하지 않다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 황 성분을 첨가하여 합금상을 매트상으로 변환시키게 된다. 이렇게 얻어진 매트상은 과분쇄가 용이할 뿐만 아니라 침출반응 중 수소가 발생하지 않는다. 2단계에서는 이렇게 얻어진 매트상을 염산 또는 황산으로 용해하고, 용매추출법 등을 이용하여 각 금속별로 분리한 후 전해채취법 등을 이용하여 최종적인 금속 또는 금속화합물을 얻게 된다.

이 중 인공 금속황화물인 매트상을 제조하는 공정은 일반적으로 고체 황을 첨가하고 있으나 저가의 황 대체물을 사용하여 매트를 제조하면 전체적인 제련 코스트를 상당부분 낮출 수 있다. 구리나 니켈의 산화광의 경우 황화철, 석고 또는 중정석 등의 황화물을 코크스와 함께 처리하여 매트상을 만들기도 한다. 본 연구에서는 비철황화광에 맥석으로 수반되는 pyrite(FeS_2)와 구리의 주요광인 chalcopyrite(CuFeS_2)를 황원료 첨가제로 선정하였다. Pyrite는 주로 구리, 연 그리고 아연광의 맥석으로 대량 발생하고 있으나, 현재 뚜렷한 용도를 개발하지 못하여 대부분이 폐기, 방치되고 있다. 한편 chalcopyrite를 이용하여 매트 제조가 가능할 경우 황을

사용한 경우에 비하여 추가적인 용재의 투입이나 이황산가스의 발생을 억제할 수 있고, 또는 증산의 효과를 기대할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 매트상 제조시 황 대신 황을 포함한 광석이 황 원료로 사용 가능한지 알아보기 위해 pyrite와 chalcopyrite를 첨가하여 제조된 산물의 물성을 검토하고, 고온고압 황산침출법에 의한 유기금속들의 침출 반응 결과를 토대로 매트상의 제조 여부를 확인하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1. 시료

매트상 제조에 사용한 금속합금상은 망간단괴의 용융 환원공정에서 얻어지는 합금상과 유사한 조성으로 정하였으며, 함량 99.9% 이상의 구리, 니켈, 코발트 그리고

Table 1. Chemical composition of pyrite and chalcopyrite used as sulfur source (mass %)

	Cu	Fe	S	SiO ₂
Pyrite	-	49.9	48.6	-
Chalcopyrite	28.3	27.6	35.8	3.8

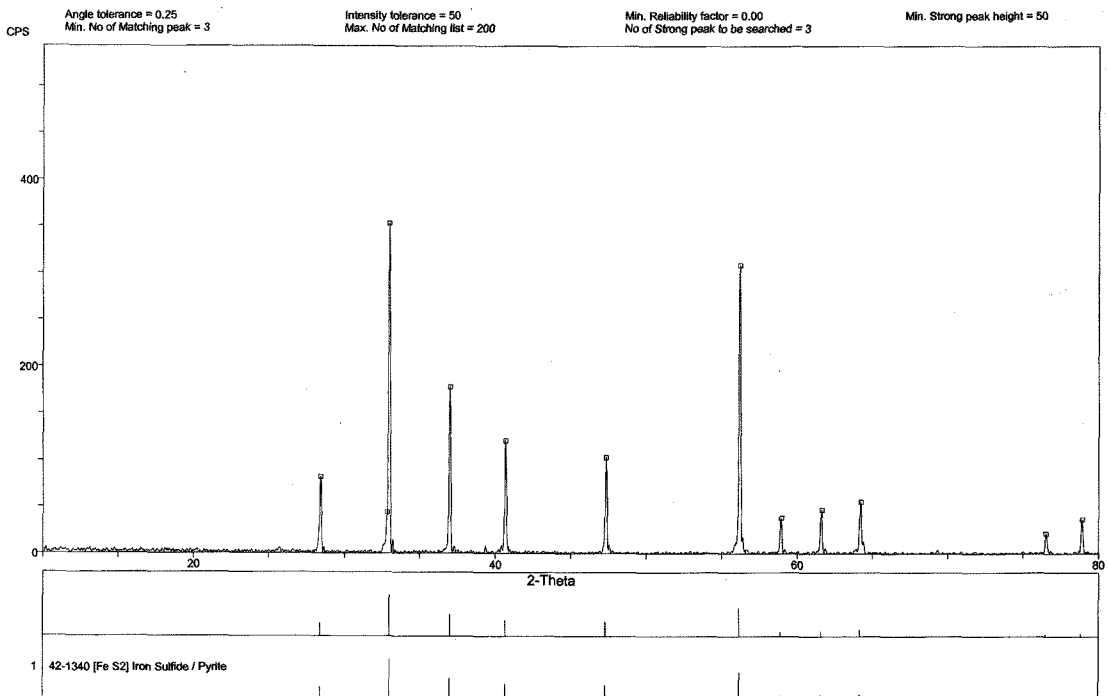


Fig. 1. XRD of pyrite.

철을 일정 비율로 혼합하여 사용하였다. 한편 황의 원료로는 시약급 황과 L회사에서 동 제련에 사용하고 있는 chalcopyrite 및 pyrite를 사용하였으며, 이들의 화학조성

및 XRD 분석결과는 Table 1과 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

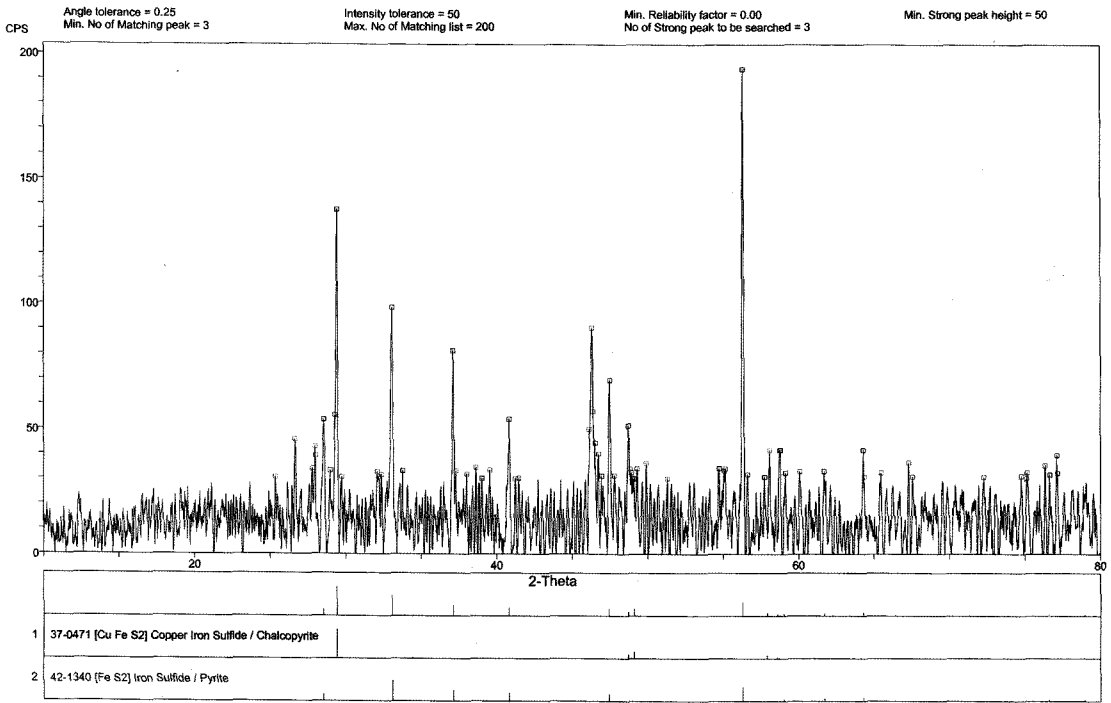


Fig. 2. XRD of chalcopyrite.

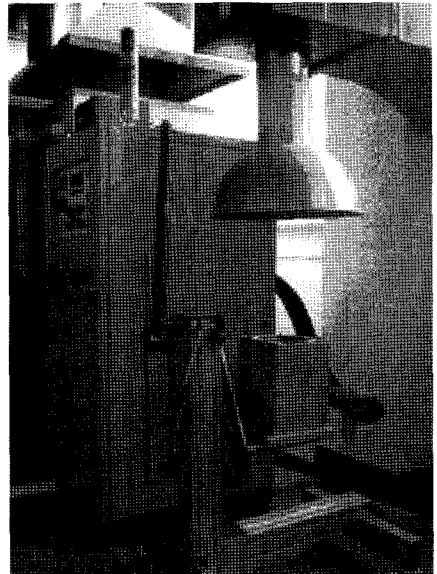
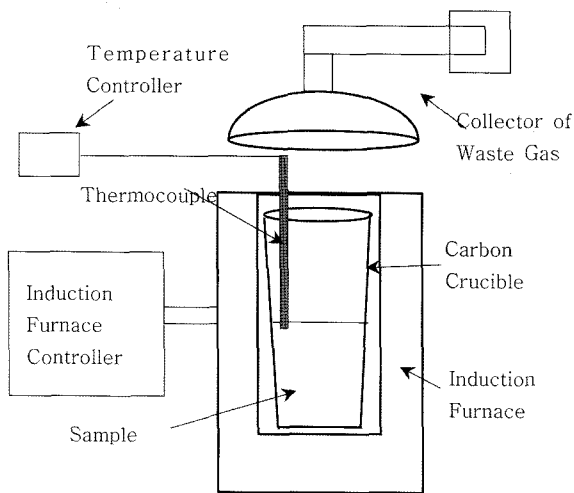


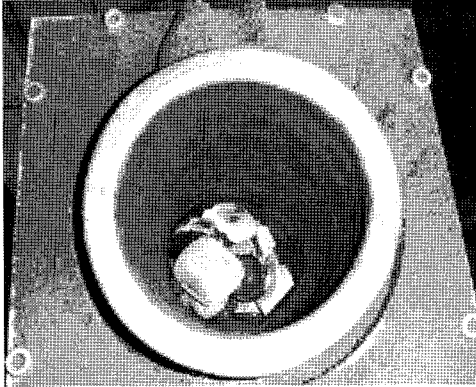
Fig. 3. Experimental equipment for matte preparation.

2.2. 실험방법

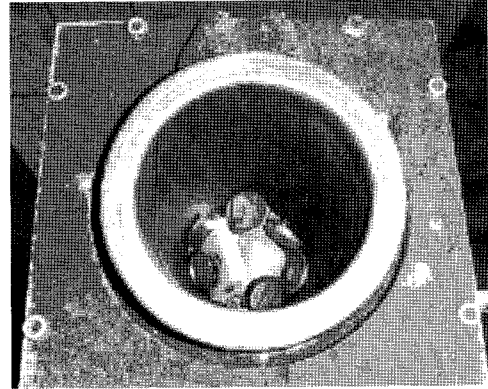
2.2.1. 매트상 제조

용융 환원에서 얻어진 합금상 비와 동일한 비율로 구리(125 g), 니켈(170 g), 코발트(20 g) 그리고 철(57.5 g)의

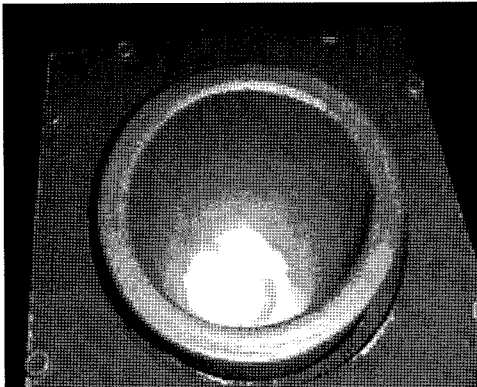
금속을 탄소도가니에 장입하여 고주파 유도로에서 1500°C로 가열하였다. 1500°C에서 용융된 합금상에 준비된 고체 단체황, pyrite 또는 chalcopyrite를 일정량 씩 30~40분에 걸쳐 나누어 투입하였으며 별도의 flux는 첨



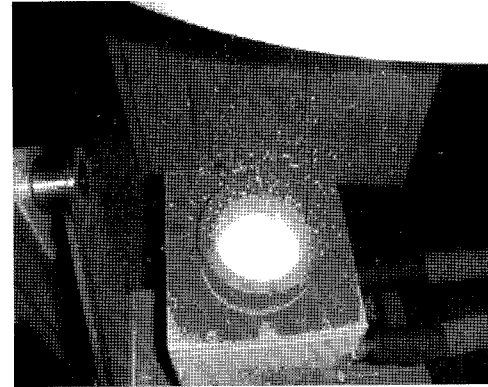
(A) add Cu, Ni, Co and Fe in a induction furnace



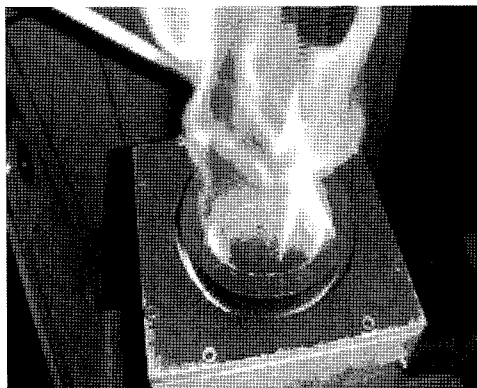
(B) heating



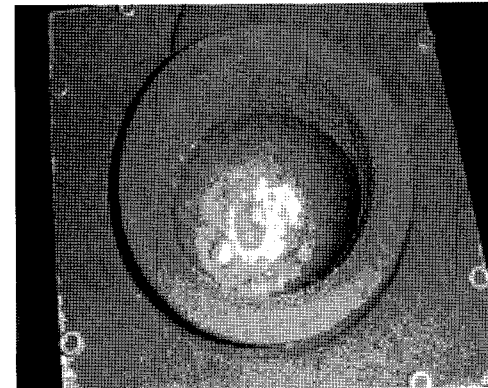
(C) smelting



(D) alloy melted



(E) add sulfur source



(F) matte formation

Fig. 4. Preparation of matte.

가하지 않았다. 로 내 용융반응을 고려하여 용융 후 10 분간 유지시킨 후 자연 냉각하였다. Fig 3에 실험에 사용된 장비의 개략적인 장치도와 실험 사진을 나타내었다. Fig 4은 매트상의 제조 실험 과정을 간략히 나타낸 것이며, 실험 순서는 A, B, C, D, E, F 순서로 진행되었다. 제조된 시료는 ICP로 화학조성을, XRD를 이용하여 구성물질을 분석하였고, 황 분석은 LECO사 SC-432 황 분석기를 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 매트상 침출

매트상으로부터 유가금속의 침출은 1 리터 용량의 Parr사 제품의 오토클레이브를 사용하였으며, 부식을 방지하기 위하여 용기 내벽에 유리용기를 넣어 사용하였으며, teflon 재질의 교반봉을 사용하였다. 침출에 사용한 매트상은 25 g 이었으며, 침출 조건은 다음과 같고 모든 실험은 동일한 조건 하에서 수행하였다.

실험조건

구분	조건
침출온도	150°C
침출시간	1 hour
산소분압	10 kg/cm ²
교반속도	600 rpm
황산 (95%) 농도	1%(v/v)
고액농도	25 g/500 mL

침출 후 침출액은 원자흡광분석기 (AA400, Varian Atomic Absorption Spectrophotometer)를 이용하여 금속이온의 농도를 정량분석 하였으며, pH는 pH meter (모델명 Orion 3 stars)를 사용하여 측정하였다. 한편 침출잔사는 110°C 오븐에서 24시간동안 건조하여 무게를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 매트상 제조

예비실험에서 고체 황을 첨가하여 제조한 매트상의 침출시 매트상의 황 함유량에 따라 유가금속들의 침출율과 침출액의 pH에 차이를 보였으므로 본 실험에서도 황 함량을 달리하고자 황 화합물의 첨가량을 달리하여 매트를 제조하였다. 기존의 고체 황을 이용하여 제조한 매트상의 침출 결과 매트상의 황의 함유량이 약 25%

Table 2. Composition of mattes prepared with sulfur

Element Sulfur added (g)	composition (mass%)				
	Cu	Ni	Co	Fe	S
130	23.0	32.73.7	3.9	10.4	28.2

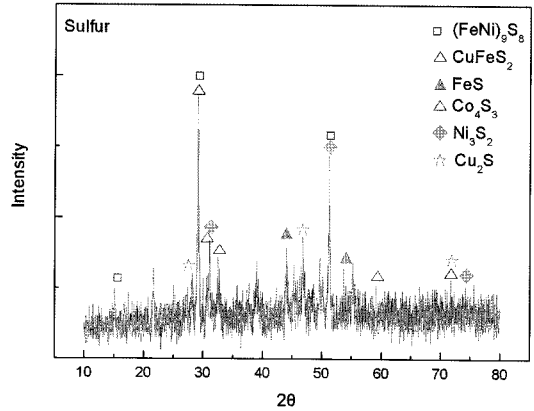


Fig. 5. XRD of matte prepared with element sulfur.

정도가 가장 적합하였으므로 본 실험에서도 황의 함유량이 약 20-30% 정도 함유되도록 조절하였다.

3.1.1. 고체 황 첨가

Pyrite와 chalcopyrite를 첨가하여 제조한 매트상의 물성과 침출특성의 비교를 위하여 고체 황을 첨가하여 매트상을 제조하였으며, 합금상 372.5g에 황 130g을 첨가하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 황의 함유량은 28.2% 이었다. 한편 구성물질은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 (FeSi)9S8, CuFeS2, FeS, Co4S3, Ni3S2 그리고 Cu2S 등의 금속황화물이었다.

3.1.2. Pyrite 첨가

합금상 372.5g에 pyrite의 첨가량을 264g, 330g 그리고 482g을 첨가하여 매트상을 제조하였다. 이들의 화학조성은 Table 3과 같으며 황의 함량은 각각 23.8%, 25.9% 그리고 29.1% 이었다. Pyrite는 Fe와 S로 이루어

Table 3. Composition of mattes prepared with pyrite

Pyrite added (g)	composition (mass %)				
	Cu	Ni	Co	Fe	S
264	17.6	23.7	2.9	30.8	23.8
330	15.4	21.4	2.3	35.6	25.9
482	12.8	18.1	2.0	38.5	29.1

어진 화합물이므로 이들을 첨가하여 제조된 매트상은 고체 황을 투입하여 제조한 매트상보다 Fe 함량이 크게 증가하고 유기금속의 함량은 상대적으로 감소한 것을 볼 수 있다. 또한 pyrite 첨가량이 증가할수록 Fe와 S의 함량이 증가함을 알 수 있다. Pyrite를 투입하여 제조된 매트의 주 구성물질은 Fig. 6의 XRD 분석결과에서 보는 바와 같이 황을 첨가하여 제조한 매트상과 유사한 금속황화물로 구성되어 있으며, Fe의 함유량이 높아 철황화물의 peak치가 증가하였다.

3.1.3. Chalcopyrite 첨가

실험에 사용된 chalcopyrite는 칠레산으로 실제 동제련 조업에 사용되고 있는 동정광을 사용하였다. 합금상 372.5 g에 chalcopyrite를 투입하여 제조한 매트의 화학 조성은 Table 4와 같으며, chalcopyrite의 첨가량이 많

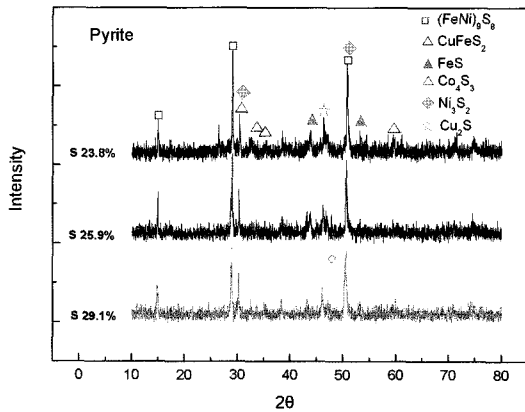


Fig. 6. XRD of matte prepared with pyrite.

Table 4. Composition of mattes prepared with chalcopyrite.

Chalcopyrite added(g)	composition mass (%)				
	Cu	Ni	Co	Fe	S
430	28.4	21.7	2.5	22.6	21.6
732	30.6	12.9	1.4	24.8	23.0
1350	33.3	9.8	1.3	30.7	25.4

을수록 이들의 주성분인 Cu, Fe 그리고 S의 함유량이 증가함을 알 수 있었다. Chalcopyrite를 투입하여 제조한 매트의 경우도 고체 황과 pyrite를 투입한 경우와 마찬가지로 매트상을 제조하는데 있어서 큰 어려움은 없었으며, 그 구성 성분은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 구리황화물의 peak치가 높은 값을 보이고 있다.

3.2. 매트상의 침출

3.2.1. 고체 황 첨가 매트

고체황을 투입하여 제조한 matte의 침출결과는 Table 5에서와 같이 매트상 중의 Cu는 거의 대부분 침출되고, Ni과 Co도 93% 이상의 침출율을 보이고 있다. 한편 Fe는 대부분이 산화철 형태로 침전되고 용액중에 70 ppm 정도만 용해되어 있다.

3.2.2. Pyrite 첨가 매트

Pyrite를 이용하여 제조한 매트의 침출 결과는 Table

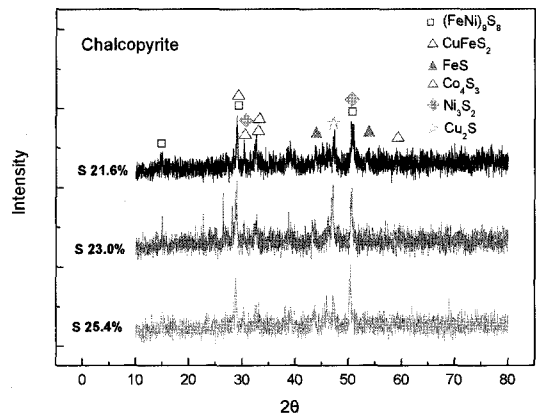


Fig. 7. XRD of matte prepared with chalcopyrite.

Table 5. Leaching result of mattes prepared with element

leaching (%)				solution pH	residue (g)
Cu	Ni	Co	Fe(ppm)		
98.5	93.8	93.1	70	2.1	5.2

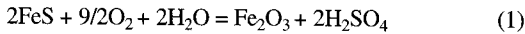
Table 6. Leaching efficiency of metals of mattes prepared with pyrite

Pyrite added (g)	leaching efficiency(%)				solution pH	residue(g)
	Cu	Ni	Co	Fe(ppm)		
264	98.2	80.3	71.1	1358	1.1	10.9
330	96.8	89.3	91.2	1620	1.0	11.7
482	95.7	96.3	94.7	1986	0.9	12.5

Table 7. Leaching efficiency of metals of mattes prepared with chalcopyrite

Chalcopyrite added(g)	leaching efficiency(%)				solution pH	residue (g)
	Cu	Ni	Co	Fe(ppm)		
430	100	93.8	91.9	819	1.4	9.6
732	98.3	91.5	90.6	647	1.3	11.1
1350	100	92.9	90.4	198	1.2	12.7

6에 나타내었다. Table에서 보는 바와 같이 구리의 침출율은 pyrite 양에 상관없이 95% 이상의 높은 값을 보이고 있으며, 니켈과 코발트의 경우는 pyrite의 첨가량이 증가할수록 침출율이 상승하고 있다. 한편 pyrite를 첨가하여 제조한 매트와 황을 첨가하여 제조한 매트보다 침출액의 pH가 낮은 것은 매트상중의 철 함량이 높기 때문이다. 고온고압 황산침출의 경우 철은 대부분이 산화철로 변하며, 이 경우 아래 반응에 의하여 수소이온이 생성되며 따라서 철의 함량이 높으면 생성되는 수소이온의 양도 증가하여 용액의 pH도 낮아진다.



Pyrite 첨가 매트와 황의 원료로서 pyrite 또는 chalcopyrite를 첨가하여 인공 매트상을 제조하는 방법에 대하여 검토하였으며 주요한 결과는 다음과 같다.

3.2.3. Chalcopyrite 첨가 매트

Table 7은 chalcopyrite를 첨가하여 제조한 매트상의 침출실험 결과이다. 첨가한 chalcopyrite 양에 상관없이 Cu는 95% 이상, 그리고 Ni과 Co는 90% 이상의 침출율을 보이고 있다. 한편 침출잔사의 양은 첨가한 chalcopyrite의 양이 증가할수록 증가하는데 이것은 Table 4에서 보는 바와 같이 합금상중의 철의 함량이 높아 이들이 산화철로 침전되기 때문이다. 침출용액중에 녹아있는 철의 양은 800-200 ppm 정도이었다. 침출잔사의 양은 pyrite 경우와 마찬가지로 chalcopyrite중에 약 28% 함유되어 있는 철이 침출잔사로 남아있기 때문이다.

4. 결 론

Cu-Ni-Co-Fe 합금상에 황의 원료로서 pyrite 또는 chalcopyrite를 첨가하여 인공 매트상을 제조하는 방법

에 대하여 검토하였으며 주요한 결과는 다음과 같다.

1. 합금상에 황원료로 pyrite 또는 chalcopyrite를 첨가하고 용융 반응시켜 인공 매트상의 제조가 가능하였다.
2. 두 매트상 모두 주성분은 (FeSi)₉S₈, CuFeS₂, FeS, Co₄S₃, Ni₃S₂ 그리고 Cu₂S의 금속황화물이었으며, chalcopyrite를 첨가한 매트와 황의 경우 구리의 함량이 높아 Cu₂S의 피크가 더 높게 나타났다.
3. Pyrite와 chalcopyrite를 첨가하여 제조한 매트상의 침출 결과 모두 구리는 95% 이상, 니켈과 코발트는 90% 이상의 침출율을 보였다.
4. Pyrite와 chalcopyrite 첨가량이 증가할수록 침출액의 pH는 낮아지고 용해되어 있는 철 이온의 농도와 잔사량은 증가하였다.
5. 매트상 황의 함량변화에 따른 유가금속의 침출율은 모든 시료에 대해 크게 변화하지 않았으며 다만 pyrite를 이용하여 제조한 매트와 황의 경우 Ni과 Co가 황 함량 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

사 사

본 연구는 해양수산부 해양수산연구개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Kohga, *et al.*: Recovering Iron, Manganese, Copper, Cobalt, and High-Purity Nickel from Sea Nodules, 1995, JOM, 47, pp. 40-43.
2. A. K. Shar, *et al.*: Reduction of Manganese Sea Nodules with Non-Coking Coal, 1993, Trans. Indian. Inst. Met., Vol. 46, pp. 63-69.
3. 박경호 외.: 2001 심해저 광물자원개발 보고서 IV. 심해저 망간단괴 제련기술개발, 한국해양연구원, 2001. 해양수산부, pp. 575-576.
4. 이종문 : 일반야금학, 1988, 형설출판사, 서울, p. 123.
5. 박경호 외.: 2004 심해저 광물자원개발 보고서 III. 심해저

광물자원 개발기술연구, PARTIII 심해저 망간단괴 제련기술개발, 한국해양연구원, 2005. 해양수산부, pp. 33-40.

- 6. S. Agatzini, *et al.*, "Removal of iron from iron-nickel-cobalt solutions by precipitation and solvent extraction", *Iron control in Hydrometallurgy*, John Wiley & Sons, New York, pp. 353-373.

朴 庚 鎬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 영년직연구원
- 당 학회지 제10권 3호 참조

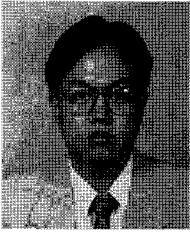
南 哲 祐

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제13권 2호 참조

金 洪 仁

- 현재 과학기술연합대학원대학교 박사과정
- 당 학회지 제14권 2호 참조

安 承 天



- 2007년 부산대학교 금속공학과 공학박사
- 현재 LS-Nikko 동계련㈜ R&D팀 부장

張 鍾 信



- 1998년 한양대학교 금속공학과 공학석사
- 현재 LS-Nikko 동계련㈜ R&D팀 과장