

MoO₃ 침출공정 폐액으로부터 동분말의 회수기술

홍현선* · 정항철 · 김건홍 · 공만식
고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

Recovery of Copper Powder from MoO₃ Leaching Solution

Hyun Seon Hong*, Hang Chul Jung, Geun Hong Kim and Man Sik Kong

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering(IAE), Yongin 449-863, Korea

(Received August 13, 2009; Revised September 4, 2009; Accepted September 14, 2009)

Abstract A two-step recovery method was developed to produce copper powders from copper chloride waste solution as byproducts of MoO₃ leaching process. The first step consisted of replacing noble copper ions with external Fe³⁺ ions which were formed by dissolving iron scraps in the copper chloride waste solution. The replaced copper ions were subsequently precipitated as copper powders. The second step was cementation of entire solution mixture to separate (pure) copper powders from aqueous solution of iron chloride. Cementation process variables of temperature, time, and added amount of iron scraps were optimized by using design of experiment method and individual effects on yield and efficiency of copper powder recovery were investigated. Copper powders thus obtained from cementation process were further characterized using various analytical tools such as XRD, SEM-EDS and laser diffraction and scattering methods. Cementation process necessitated further purification of recovered copper powders and centrifugal separation method was employed, which successfully yielded copper powders of more than 99% purity and average 1~2 μ m in size.

Keywords : Recovery, MoO₃ leaching solution, Copper powder, Cementation

1. 서 론

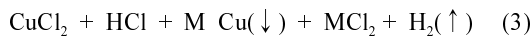
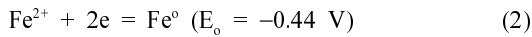
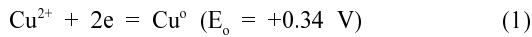
전자, 전기업체에서 발생하는 산업폐액으로는 PCB, MLCC, 금속 제련 등의 제조공정에서 발생하는 식각 및 도금폐액, 반도체 에칭폐액, 알루미늄/스테인리스의 산세 폐액, 침출 폐액 등이 있다. 이러한 폐액들은 최근 제품의 생산량이 급격하게 증가함에 따라 발생량도 매년 약 40-60% 정도씩 급격히 증가하고 있는 추세이다[1-2]. 산업 폐액은 동, 니켈, 은, 금 등의 고가 귀금속과 염산, 황산, 질산, 인산 등의 산이 포함되어 있어 환경적으로 매우 유해하기 때문에 폐수처리를 하고 있지만 국내 처리기술이 완벽하지 못해 2차 오염이 우려되는 실정이다. 따라서 국내에서도 이들 폐액을 재활용하는 기술이 활발하게 연구개발 및 상업화 중이다. 하지만 대부분의 기술들이 공

정비용 및 원재료의 가격 등이 과다하게 요구되어 상업화에 어려움을 겪고 있다[3-4].

폴리브덴 제련 공정 시 정광(MoS₂)에 함유되어 있는 구리는 배소공정 중에 제거되지 않고 배소된 산화몰리브덴(MoO₃)과 같이 존재하며, 고급의 합금철이 되기 위해서는 구리가 제거되어야 한다. 배소된 산화몰리브덴 중의 구리는 침출 공정으로 제거되는데 여기서 구리를 포함하는 침출 폐액이 발생된다[5]. 구리는 고가의 금속인 동시에 폐수 중에 그대로 방류될 경우 환경문제가 동반되므로 특히 고효율의 회수 방법을 개발하고 적용해야한다. 또한, 국내에서는 구리자원인 동관, 동판 및 동전선 등의 구리함유 제품이 대부분 수입되고 있는 실정이므로, 환경, 경제적 측면에서 폐액 중 구리를 재회수하는 기술의 개발은 매우 중요하다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-330-7481; E-mail : hshong@iae.re.kr]

침출 폐액 중 구리를 회수하는 방법은 환원법, 치환법, 농축법, 전기분해법, 증발농축법 등이 있으나, 그 중에서도 치환금속을 사용하여 금속 구리로 회수하는 치환법이 널리 사용되고 있다[6-10]. 치환법(cementation)은 에너지 전위차를 이용하여 금속을 환원시키는 방법으로서 폐액에 치환금속을 투입하여 이온상태의 구리를 고체상으로 침전시킴으로서 동분말 형태로 회수하는 방법이다. 식 (1)과 (2)는 구리와 치환금속으로 사용되는 철의 전위차를 나타냈으며, 염산구리 폐액으로부터 동분말을 회수하는 치환반응의 메커니즘은 식 (3)과 같다[11-14].



식 (3)에서 M은 치환금속을 나타내며, 본 연구에서는 철을 사용하였다. 치환금속은 환원 금속보다 표준 환원 전위가 낮아야 하며, 치환금속이 수소보다 표준 환원 전위가 낮으면, 반응 공정 중에 염산 폐액과 반응하여 기체상인 수소가 발생하게 된다.

치환법은 공정이 간단하고 적은 에너지 소모로 인해 비용이 적게 들며, 순수한 금속형태의 구리 회수가 가능하다는 장점이 있어 광범위하게 활용되고 있으나, 치환금속에 따른 회수분말의 순도 감소 및 부산물의 발생 등이 단점으로 지적된다[14-15]. 이 중 회수분말의 순도는 고기능성 분말 제조에 매우 중요한 요소로서, 고부가가치를 갖는 분말의 회수를 위해서는 공정 중에 분말 내부와 표면에 유입되는 불순물의 억제 및 후처리 공정의 기술개발을 통한 고순도 분말의 제조 기술이 필요하다[2, 13].

본 연구에서는 MoO₃ 침출공정에 발생하는 폐액으로부터 금속치환공정을 사용하여 시간, 온도, 치환 금속량에 따른 회수 동분말의 특성을 고찰하였으며, 또한 동분말 회수율에 대한 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

MoO₃ 침출공정 폐액으로부터 동분말의 회수 공정을 그림 1에 나타내었다. 출발원료는 염산구리(CuCl₂)의 조성을 갖는 침출용액을 사용하였는데 용액의 구리 농도는 0.54 wt%이며, 불순물로는 0.04

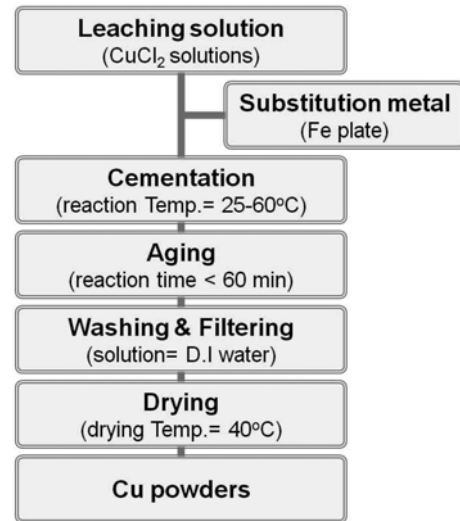


Fig. 1. Experimental procedure of the cementation.

Table 1. Component analysis results of the leaching waste

Elements	Cu	Fe	H ₂ O	HCl
Weight(%)	0.54	0.04	Rem.	Rem.

wt%의 Fe를 함유하고 있음을 ICP-MS 분석 결과(표 1)를 통해 알 수 있었다. 침출용액 500 ml를 적정하고 상온에서 200 rpm의 속도로 교반하면서 반응조건에 따라 25-60°C의 온도로 가온하였다. 동분말 회수를 위한 치환금속으로는 30×20 mm 크기의 Fe 플레이트를 사용하였으며, 투입량은 실험조건에 따라 Fe/Cu ratio를 5-20(wt%)로 수준을 설정하여 투입하였다.

침출용액에 치환금속을 투입한 다음 반응이 완료되는 시점까지 교반 및 회수반응을 진행하였다. 반응 완료시점은 반응 중 침출용액의 구리농도가 10 ppm 이하의 범위를 나타내는 시점으로 정했으며, 침출용액의 구리농도는 구리이온 테스트 페이퍼(anion-cation test paper-Cu²⁺, ADVANTEC)를 이용하였다. 회수된 동분말은 초순수물(D. I. water)를 이용하여 세척한 다음, 40°C의 온도로 12 시간 동안 건조하였다.

회수된 동분말의 미세구조는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 분석하였으며, 동분말의 성분과 결정성은 에너지 분광기(EDS, energy dispersive spectroscopy)와 X선 회절장치(XRD, X-Ray Diffracto-

meter)를 이용하여 분석하였다. 여러 가지 분석을 통해 치환반응 시 반응온도, 시간 및 치환금속의 투입량에 따른 회수 동분말의 영향에 대하여 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 회수반응 온도에 따른 동분말의 영향

회수반응 온도에 따른 동분말의 영향을 고찰하기 위해 25°C와 60°C의 온도에서 회수반응을 진행하였다. 25°C에서 교반되고 있는 염산구리 침출용액에 치환금속을 첨가함과 동시에 미세 기포의 발생 및 응집된 동분말이 생성되며, 약 5 분 동안 완만한 반응속도를 보였다. 반면 60°C에서 치환반응을 진행한 경우, 치환금속을 첨가함과 동시에 매우 급격하게 다량의 미세 기포가 발생과 함께 즉시 동분말이 관찰되었으며, 급격한 발열반응이 약 15 분간 지속됐다. 초기반응 속도의 차이에 의해 상온에서 반응한 동분말의 경우, 약 60 분이 경과하면 침출용액은 투명하게

변하면서 반응이 완료되지만, 60°C에서 반응한 동분말의 경우, 약 20 분이 지나면 염산구리 침출용액은 투명하게 변하면서 반응은 거의 완료 되었다. 또한 60°C의 반응온도에서 투입된 Fe 플레이트 표면에서는 계속하여 미세 기포들이 생성되었다.

염산구리 침출용액을 25°C와 60°C의 반응 온도에서 회수한 동분말의 미세구조를 그림 2에 나타내었다. 상온에서 회수된 동분말(그림 2(a))은 각진 형상의 0.5-1 μm 크기를 갖는 입자와 0.1-0.4 μm 크기에 구형을 갖는 입자가 혼재되어 있으며, 60°C의 온도에서 회수된 동분말(그림 2(b))은 각형의 0.5-2 μm 크기를 갖는 입자와 0.1 μm 이하 크기의 무정형을 갖는 입자가 혼재되어 있었다. 전체적으로 표면이 매끈한 각형입자와 거친 표면의 미세 구형입자가 혼재되어 있었으며, 반응온도와 관계없이 회수된 동입자는 심한 응집을 나타냈다. 반응온도의 증가에 따라 입자의 크기는 다소 증가하는 경향을 보였으며, 각진 형상을 갖는 입자의 빈도수가 증가하였다.

그림 3은 염산구리 침출용액을 온도에 따라 회수한 동분말의 XRD 분석 결과이다. 상온에서 회수한 동분말(그림 3(a))은 Cu 분말에 Cu₂O와 미량 CuO가 함유되어 있는 결정상을 나타냈지만, 고온에서 회수한 동분말(그림 3(b))의 경우, 다량의 Cu₂O와 CuO 상이 함유되어 있는 것으로 분석됐다.

동분말은 반응 또는 건조 조건에 따라 산화되기 쉬운 금속으로 입자의 크기가 작고 비표면적이 클수록 산화 동분말의 생성이 가속화되는 것으로 알려져

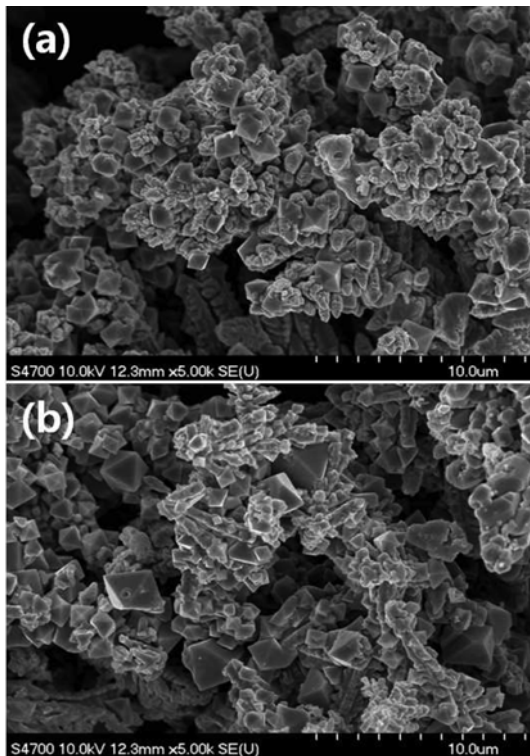


Fig. 2. Microstructures of the cemented Cu powder by reaction temperature. (reaction temperature=(a) 25 and (b) 60°C)

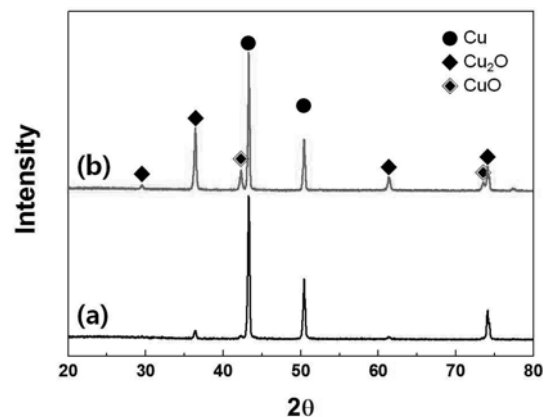


Fig. 3. XRD patterns of the cemented Cu powder by reaction temperature. (reaction temperature=(a) 25 and (b) 60°C)

있다[16-17]. 본 연구에서는 반응과정 중 발생한 미립자와 분말의 표면에 잔존하고 있는 불순물의 영향으로 인해 건조과정 중에 일부 동분말이 산화된 것으로 보인다. 또한 반응온도가 높은 동분말의 경우 빠른 동분말의 생성속도에 따라 분말의 응집이 증가하고 응집체 또는 분말 내부에 잔존하는 불순물의 농도의 증가에 따라 다량의 산화 동분말이 생성된 것으로 판단된다. 본 연구의 회수 동분말에서 발견되는 CuO 또는 Cu₂O 결정상은 불활성 건조분위기 및 건조온도의 조절에 따라 생성을 억제할 수 있을 것으로 보인다.

3.2. 회수반응 시간에 따른 동분말의 영향

염산구리 침출용액을 상온에서 치환공정 중 치환 금속을 투입한 후 30 분 동안 회수된 동분말의 미세 구조를 그림 4에 나타내었다. 반응시간을 약 5 분 진행한 분말의 경우(그림 4(a)), 무정형상의 0.1-1 μm 크기를 갖는 입자가 생성되었으며, 입자간의 심한 응집이 관찰됐다. 10분 동안 반응한 동분말(그림 4(b))은 구형상의 1-3 μm 크기를 갖는 동분말이 생성됐으며, 분말간의 응집은 관찰되고 있지만 비교적 표면이 매끄럽고 결정성이 양호한 분말을 얻을 수 있었다. 반응시간을 약 20분 진행한 분말의 경우(그림

4(c)), 회수 동분말은 각진 구형의 2-3 μm 크기를 갖는 입자와 1 μm 이하 크기의 구형 입자가 혼재되어 있었다. 30분 동안 반응한 동분말(그림 4(d))은 구형상의 2 μm 크기를 갖는 입자와 미세입자가 응집되어 있는 2-3 μm 크기의 응집체의 모습을 관찰할 수 있었다. 회수반응 시간의 증가에 따라 입자의 크기는 점차 증가하고 있으며, 미세분말의 빈도수도 감소하는 것으로 보인다. 또한 거대 입자간의 응집은 점차 증가하여 4-5 μm 크기의 응집체가 생성됐다.

그림 5는 염산구리 침출용액을 상온에서 치환공정을 진행하면서 30분 동안 반응하여 회수한 동분말의 EDS 분석 결과를 나타내었다. 회수 동분말은 Cu 및 O가 검출되었으며, 구리의 함량은 약 99%로서 고순도의 동분말을 얻을 수 있었다. 또한 치환반응 후 불순물로 작용하는 Cl(chlorine)도 후처리 공정을 통해 대부분 제거 된 것으로 분석되었다.

치환공정시간에 따른 회수 동분말의 XRD 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. 회수 동분말은 전체적으로 반응시간과 관계없이 순수한 구리상으로 분석됐다. 또한 반응시간이 5 분인 회수 동분말의 경우(그림 6(a)) 가장 높은 회절 강도를 나타냈다. 동분말이 산화되는 일반적인 조건은 동분말의 표면에 남아 있는 불순물의 영향이거나 건조 분위기 등으로 볼 수

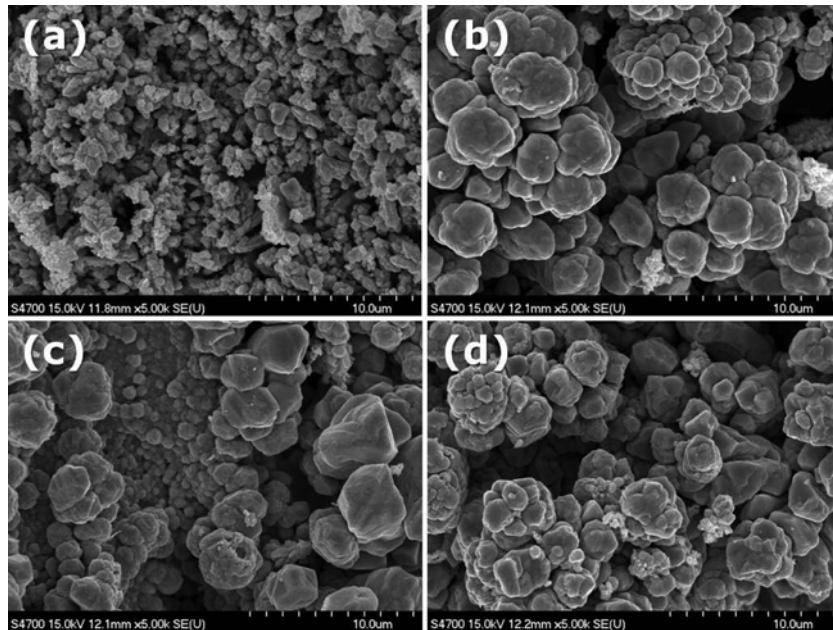


Fig. 4. Microstructures of the cemented Cu powder by reaction time. (reaction time=(a) 5, (b) 10, (c) 20 and (d) 30 min)

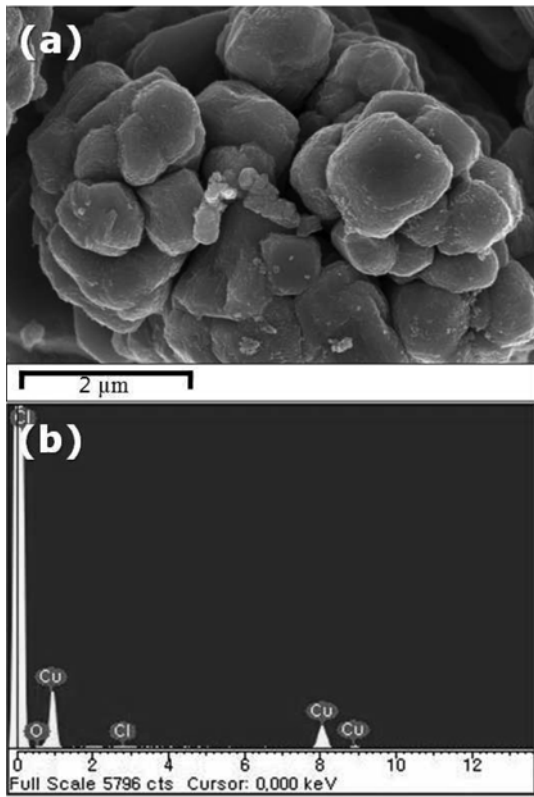


Fig. 5. EDS analysis of the cemented Cu powder. (a) analysis area and (b) analysis result

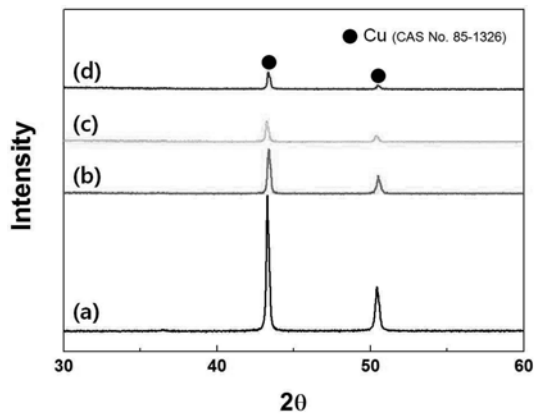


Fig. 6. XRD patterns of the cemented Cu powder by reaction time. (reaction time=(a) 5, (b) 10, (c) 20 and (d) 30 min)

있는데, 본 연구에서 진행했던 동분말은 양호한 순도로 인해 순수한 동분말을 얻을 수 있었으며 높은 결정화도를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

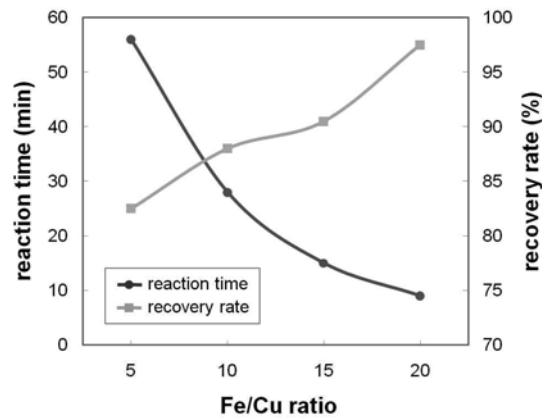


Fig. 7. Graph of reaction time and recovery rate by Fe/Cu ratio.

3.3. 치환금속 투입량에 따른 동분말의 영향

그림 7은 염산구리 침출용액에서 치환금속인 Fe 스크랩 투입량에 따른 반응시간 및 회수율의 영향을 나타낸 그래프이다. 치환금속의 투입량이 증가함에 따라 동분말의 회수 반응시간은 점차 감소하며 회수율은 점점 증가하는 경향을 나타냈으며, Fe/Cu=20(wt%) 조건에서는 침출폐액 중 구리 성분의 98%를 동분말의 형태로 회수한 것으로 분석됐다. 본 연구에서는 치환금속의 투입량이 증가할수록 반응 사이트 빈도수 및 입자 성장속도의 증가로 인해 반응시간이 단축됨과 동시에 동분말의 빠른 회수를 유도하는 것으로 판단된다[14]. 이러한 결과는 앞서 진행한 회수 반응온도에 따른 실험에서도 찾을 수 있는데 반응온도가 증가함에 따라 반응시간이 단축되는 경우와 같다고 볼 수 있다.

치환금속의 투입량에 따른 회수 동분말의 미세구조를 그림 8에 나타내었다. 치환금속의 투입량이 Fe/Cu=5(wt%)인 동분말(그림 8(a))은 0.5~1 μm 크기를 갖는 각형 입자와 1~2 μm의 크기를 갖는 무정형 입자가 혼재되어 있었다. 치환금속의 투입량이 Fe/Cu=10과 15(wt%)인 경우(그림 8(b), (c))에는 1~1.5 μm 크기를 갖는 구형 입자가 응집된 형태로 생성되었다. 치환금속의 투입량이 Fe/Cu=20(wt%)인 경우(그림 8(d)) 0.5~1.5 μm 크기를 갖는 구형입자가 생성되었다. 상대적으로 치환금속의 투입량이 적어서 반응시간이 긴 동분말(그림 8(a))은 각진 형상의 입자와 무정형상의 입자가 혼재되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 치환금속의 투입량이 증가할수록 반응

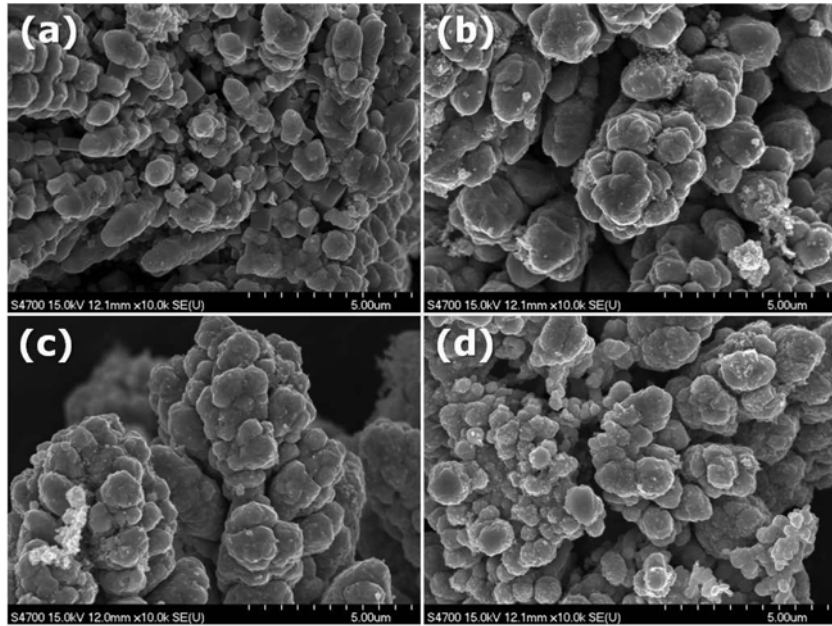


Fig. 8. Microstructures of the cemented Cu powder by Fe/Cu ratio. (Fe/Cu ratio=(a) 5, (b) 10, (c) 15 and (d) 20(wt%))

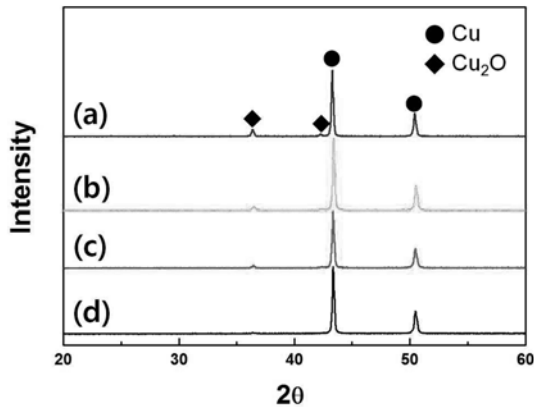


Fig. 9. XRD patterns of the cemented Cu powder by Fe/Cu ratio. (Fe/Cu ratio=(a) 5, (b) 10, (c) 15 and (d) 20(wt%))

시간의 감소와 함께 각형 입자의 빈도수가 감소하고 있다.

그림 9는 치환금속 투입량에 따라 회수된 동분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 전체적으로 Cu 또는 미량의 Cu_2O 이 혼재된 결정상이 관찰되었으며, 치환금속의 투입량에 따라 Cu_2O 피크의 강도 차이를 나타냈다. 치환금속의 투입량이 적은 Fe/Cu=5-15(wt%)인 분말(그림 9(a)-(c))의 경우 높은 산화도를 나타내면서 Cu_2O 피크가 관찰되었지만, 치환금속의

투입량이 많은 Fe/Cu= 20(wt%)인 분말(그림 9(d))의 경우 순수한 Cu 결정이 생성되었음을 확인하였다.

치환금속의 투입량이 적은 경우 느린 회수 반응시간으로 인해 초기에 생성된 동분말이 산성 폐액 및 치환금속 표면에 존재하는 시간이 증가함에 따라 동분말의 표면 산화, 입자간의 응집 및 불순물의 농도 증가 현상이 발생한다[14]. 이는 건조과정 중 일부 동분말의 산화와 순도를 저하시키는 원인으로 작용하게 됨에 따라 본 실험에서 치환금속의 투입량이 적어서 상대적으로 반응시간이 길었던 분말은 Cu_2O 결정상의 생성 및 낮은 구리의 강도를 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MoO_3 침출공정에 발생하는 폐액으로부터 금속치환공정을 사용하여 동분말 회수에 대한 연구를 수행하였으며, 여러 반응 조건에 따른 회수 동분말의 영향 및 회수율에 대하여 고찰하였다.

치환반응 온도가 증가함에 따라 회수반응속도의 증가로 인해 짧은 시간에 동분말의 회수가 가능하지만, 각형입자의 빈도수 및 분말의 산화도가 증가한다. 회수반응 시간이 증가함에 따라 입자의 크기는 점차 증

가하며, 미세입자의 수는 감소한다. 또한 상온에서 30분 동안 회수 반응을 진행한 경우 99%의 높은 순도를 갖는 순수 동분말을 회수할 수 있었다.

동분말의 회수 공정 중 치환금속의 투입량이 증가할수록 회수시간은 감소하고 회수율은 점점 증가하는 경향을 나타내며, Fe/Cu=20(wt%)인 조건에서는 약 98%의 높은 회수율을 나타낸다. 치환금속의 투입량 증가에 따른 회수시간의 감소는 동분말의 구형입자 생성, 분말 순도 증가 및 산화 방지 등에 영향을 준다.

본 연구의 치환금속의 투입량과 반응시간의 최적화 연구를 통해 침출용액으로부터 1~2 μm 의 크기를 갖는 구형 동분말을 제조할 수 있었으며, 고순도의 단분산 동분말의 제조를 위해서는 세정 및 코팅 기술 등의 후처리 공정이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] D. B. Larry, F. J. JR. Joseph and L. W. Barron: Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, (1982) 307.
- [2] K. Risto, L. Jukka, P. Leena, G. Thomas and L. Heikki: Hydrometallurgy, **56** (2000) 93.
- [3] C. S. Brooks: Met. Finish, **88** (1990) 21.
- [4] A. G. Chmielewski, T. S. Urbanski and W. Migdal: Hydrometallurgy, **45** (1997) 333.
- [5] M. C. Ruiz and R. Padilla: Hydrometallurgy, **48** (1998) 313.
- [6] K. Jüttner, U. Gallar and H. Schmieder: Electrochimica Acta, **45** (2000) 2575.
- [7] Yamauchi, S. Kawamoto, I. Ohanka and T. Fukusako: J. Jpn. Institute of Metals, **47** (1983) 1016.
- [8] S. D. Ridder and F. S. Biancaniello: Mat. Sci. Eng., **98** (1988) 17.
- [9] Y. Yamamichi, T. Kudo, M. Nakayama and M. Orii: J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **21** (1975) 227.
- [10] S. Takaki and T. Daido: Jpn. Kokai Tokkyo Koko, **14** (1989) 1.
- [11] T. Agelidis, K. Fytianos and G. Vasilikiotis: Chemosphere, **14** (1985) 1001.
- [12] L. Makhloufi, B. Saidani and H. Hammache: Wat. Res., **34** (2000) 2517.
- [13] H. S. Hong, M. S. Kong, J. K. Ghu, J. K. Lee and H. G. Suk: J. Mater. Sci. Technol., **24** (2008) 141.
- [14] A. Dib and L. Makhloufi: Chemical Engineering and Processing, **43** (2004) 1265.
- [15] E. C. Lee, F. Lawson and K. N. Han: Hydrometallurgy, **3** (1978) 7.
- [16] M. G. Pavlovic, Lj, J. Pavlovic, I. D. Doroslovacki and N. D. Nikolic: Hydrometallurgy, **73** (2004) 155.
- [17] Bin Zhao, 1 Zhijie Liu, Zongtao Zhang and Liming Hu: J. Solid State Chem., **130** (1997) 157.