

카자흐스탄 구리제련소 슬래그 내 구리회수를 위한 선별 특성

*박제현 · 최의규 · 최홍일 · 신승한

한국광해관리공단 광해기술연구소

Characteristic of Flotation for Recovery of Copper from Copper Slag in Kazakhstan

*Jayhyun Park, Uikyoo Choi, Hongil Choe and Shunghan Shin

Mine Reclamation Corporation Institute of Mine Reclamation Technology

요 약

일반적으로 구리제련 슬래그내 구리함량은 0.5-3.7% 혹은 그 이상의 높은 비율로 포함되어 있으며, 슬래그내 구리회수에 대한 대표적인 방법으로는 부유선별, 침출 그리고 배소가 있다. 본 연구에서는 부유선별법에 의한 구리 회수방법을 검토하였으며, 잔세이트 포수제를 이용한 황화부선을 수행하였다. 산성과 알칼리 조건에서 부유선별 특성을 관찰하였으며, pH 4 에서 구리회수율 50%, pH 11 에서 구리회수율 67%로 나타났으며, 특히 pH 11에서는 100 μm 이상의 입자가 정광으로 부유되어 회수율이 상대적으로 높게 나타나는 경향을 보였다. 슬래그 입도를 200 mesh 이하로 분쇄하여 단체분리도를 향상시켜 pH조건별 부유선별 실험을 수행한 결과, 회수율이 78 - 83%까지 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 슬래그, 구리제련 슬래그, 부유선별, 자력선별, 구리회수

Abstract

Almost all copper slags contain a considerable amount of Cu (0.5 - 3.7%) close to or even higher than copper ores. A number of methods for metal recovery from copper slag were reported. These methods can be classified into three categories, flotation, leaching and roasting. Sulfide flotation method for the recovery of copper from Kazakhstan copper furnace slag is discussed in this investigation. 50% of copper from the slag was recovered by sulfide flotation at pH 4. meanwhile 67% of copper from the slag was recovered at pH 11. Higher copper recovery result at pH 11 rather than that at pH 4 was caused by the fact that copper sulfides were floated in particle size fraction over 100 μm in concentrates at pH 11. When the slag were ground below 74 μm by ball milling, the recovery of copper by flotation in slag improved to 78 - 83% because of copper liberation effect.

Key words : slag, copper slag, flotation, magnetic separation, recovery of copper

1. 서 론

구리제련 슬래그는 광산에서 선광과정을 거쳐 발생한

구리정광을 고온에서 녹여 조동(anode)을 생산하는 과정에서, 용제인 규사가 철과 결합하여 발생하는 부산물로 구리가 주성분인 매트(matte)와 분리 배출된다.¹⁾ 카

· Received : April 10, 2015 · 1st Revised : May 29, 2015 · 2nd Revised : July 17, 2015 · Accepted : August 6, 2015

*Corresponding Author : Park Jayhyun (E-mail : jayhp@naver.com)

Geomechanics and Recycling R&D Team, Institute of Mine Reclamation Technology, 399-9, Yeonamyulgeum-ro, Seonghwan-eup, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam, 331-803 Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. XRF result of copper slag

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig.loss
Contents (%)	40.33	9.14	31.67	9.06	1.08	1.64	1.38	0.45	0.08	0.10	-2.12

카자흐스탄 구리제련소에서 발생하는 구리제련 슬래그는 매트와 분리된 용융액을 용융로(slag pot)에 담긴 상태로 노선을 이용해 슬래그 적치장 상부로 이동하여 적치장 사면아래로 부어 적치장의 부지를 조금씩 넓혀나가는 방식으로 적치하고 있다.

국내의 구리제련소에서는 자용로를 거친 슬래그는 전기로를 한번 더 거쳐 구리성분을 추가로 회수하기 때문에 최종 슬래그 내 구리함량이 0.3% 미만인 것으로 알려져 있다.²⁾ 카자흐스탄 구리제련소는 1930년부터 가동되어 약 90년 가까이 슬래그가 적치되어 왔으며, 지난 1997년 제련소 리모델링 후 연간 구리제련 규모가 약 40만톤(당시 세계 10위 생산 규모)으로 확대되었다. 슬래그 내 구리 함량은 약 1% 가까이 되는 것으로 보고되었으며, 1997년 이전에는 슬래그를 한번 더 용융하여 구리를 회수하는 공정이 없어 구리함량이 더 높았을 것으로 판단된다.

일반적으로 구리 제련슬래그 내 구리함량은 0.5 - 3.7%로 비교적 높은 함량을 함유한 것으로 알려져 있으며,³⁾ 카자흐스탄 구리 제련슬래그에는 평균품위 1% 이상으로 확인 되었다. 구리제련 슬래그 내 구리 회수방법으로는 열적으로 회수하는 방법 외에 보통 부유선별법이 보편적으로 적용된다.⁴⁾ 하지만 일반적으로 부유선별을 이용한 제련슬래그내 구리회수는 회수율이 낮으며, Serbia 소재 Bor 구리제련소 슬래그의 경우 부유선별 회수율이 40%이하로 보고되었다.⁵⁾ 구리제련 슬래그내 구리회수율이 낮은 원인은 일반적으로 슬래그내 존재하는 구리가 산화물의 형태가 많고, 38 μm 이하 입자에 황화구리가 주로 존재하기 때문으로 보고되고 있다.⁵⁾

이러한 문제 해결을 위하여 Sherwood Copper's Minto Mine의 경우 부유선별로 황화구리와 산화구리를 동시에 회수할 수 있는 포수제 개발 연구를 수행하였으며,⁶⁾ Barnes et al은 Mount Isa Mines사의 부유선별 공정 시설을 이용하여 구리함량 3.7%의 슬래그를 200 mesh 체통과율 80% 분쇄조건에서 SBX (Sodium butyl xanthate)와 MIBC로 부유선별을 수행하여 82% 회수율, 42%의 구리정광품위를 얻어낸 것으로 보고하고 있다.⁷⁾ W.J.Bruckard et al은 구리함량 5.2%의 슬래그를 75 ~ 215 μm로 분쇄 후 KEX (Potassium ethyl

xanthate)와 Na₂S를 사용하여 부유선별한 결과 rougher/scavenger 구리회수율 80%/87%로 보고하였다.⁸⁾ 국내의 경우 1차 용융로가 아닌 전로슬래그에 함유된 5%정도의 구리성분을 회수하기 위하여 1차 자력선별 후 비자성 산물을 부유선별을 통해 회수한 연구사례가 있으며, 자력선별에서 회수율 34%, 부유선별에서 회수율 60% 정도로 구리를 분리하였다.⁹⁾

본 연구에서는 카자흐스탄 구리제련슬래그 내 구리회수 특성을 살펴보기 위하여 잔세이트를 이용하여 부유선별을 수행하였으며, pH 조건에 따른 구리 회수율 변화 특성을 연구하였다.

2. 시료 특성 및 실험방법

2.1. 슬래그 특성

카자흐스탄 카작무스 구리 제련슬래그는 검은색 및 암갈색, 녹색 등이 있으며, 경우에 따라 광택을 가지고 있다. 철성분이 많기 때문에 전반적으로 검은색을 나타내며, 자성의 특성을 나타낸다. Table 1은 슬래그 원석의 성분분석을 위한 XRF 결과를 나타낸 것이다.

원소성분을 보면 SiO₂의 함량이 40%정도이고 Fe₃O₄의 함량도 31%로 매우 높게 나타나므로, 규산염 및 철 함유 광물이 상당량 존재함을 알 수 있다. Fig. 1의 XRD에 따른 슬래그의 조성광물들을 보면 전형적인 슬래그에서 발생하는 광물인 철감람석(Fayalite, Fe₂SiO₄)과 휘석(Augite)이 다량 존재함을 알 수 있다. 제련슬래그는 용융과정을 거치게 되므로 철광물은 대부분 적철석보다는 자철석형태로 존재함을 확인할 수 있으며, 슬래그내 광물들의 결정도는 비교적 낮은 특성을 가지고 있다.

중금속의 함량을 알아보기 위해 전함량분석을 수행하여 Table 2에 나타내었다. 구리함량은 약 6,930 mg/kg, 납과 아연은 경제성 있는 회수농도가 아님을 확인하였다. 이의 ICP분석에 의한 황함량은 0.76%로 나타났다.

2.2. 실험방법

카자흐스탄에서 확보한 구리제련슬래그를 조크러셔와 임팩트크러셔로 파쇄하여, 100 mesh 이하로 제조하여

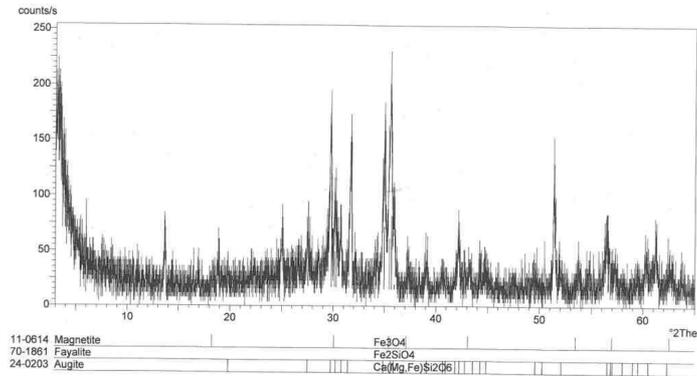


Fig. 1. XRD pattern of copper slag sample.

Table 2. ICP result of copper slag(Aqua Regia Digestion)

	Cu	Pb	Zn	Ni	As
Concentration [mg/kg]	6,930	1,750	10,300	3.22	137

실험에 사용하였다. 슬래그의 경도시험 결과 모스경도 9에 해당하여 과분쇄가 어렵기 때문에 분쇄 과정없이 과쇄과정만으로 만들어진 산물의 부유선별 특성을 살펴보았다. pH 변화에 따른 부유선별 실험을 수행하였으며, 추가로 불밀을 이용하여 분쇄 후 200 mesh 통과분을 사용하여 입도변화에 따른 부유선별 회수율을 비교하였다.

슬래그의 자력선별 특성을 확인하기 위하여 실험실용 건식 드럼형 자력선별기로 자력선별 실험을 수행하였으며, 실험실용 outotec 부유선별기를 이용하여 부유선별 특성을 관찰하였다. 선별을 수행할 급광시료의 D₅₀은 약 50 μm이었으며, D₈₀은 약 100 μm였으며, 펄프의 농도는 20%로 고정하였다. 부유선별 조건은 포수제는 PAX (Potassium Amyl Xanthate) 50 g/ton을 첨가하였으며, 기포제는 DF250 50 g/ton을 첨가하였다.

슬래그의 paste pH는 6.8로 중성영역이었으며, 염산과 NaOH를 사용하여 pH를 조정하였다. pH 4 조건 실험에서 sodium sulfite anhydrous (Na₂SO₃, <96%)를 표면활성을 위한 첨가제로 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 자력선별 특성

XRD분석에서 보는 것처럼 슬래그내 대부분의 광물은 강자성의 자철석과 철감람석 등이다. 소량존재하는 황화광물은 자성이 없는 것으로 알려졌으므로 자력선별을 통하여 철 및 구리성분이 농축 여부를 확인하였다.

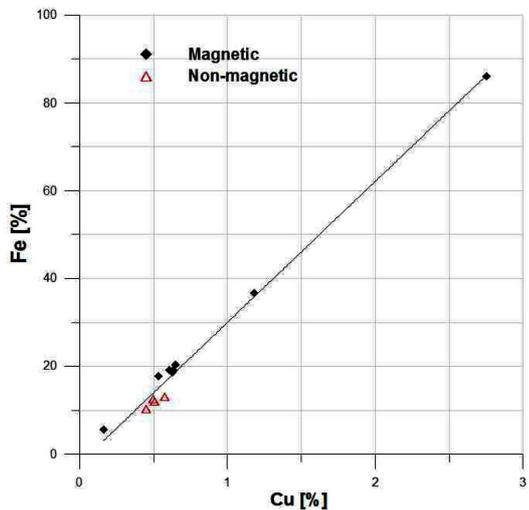


Fig. 2. Comparison of copper and iron contents at magnetic separation (300 gauss).

500 Gauss 이상에서는 모든 슬래그 분말이 자성물질로 이동하여 자성세기를 300 Gauss로 낮춰서 실험을 수행하였으며, 300 Gauss에서 자력선별을 수행하여 자성산물과 비자성산물을 분리하였다. 자성산물의 철과 구리 함량 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 슬래그 내 철과 구리의 함량의 추세선을 보면 대체적으로 상호간 비례관계를 보이고 있으며, 추세선 하부부분의 삼각형은 비자성산물을, 추세선 상부의 마름모는 자성산물을 의미한다. 비자성산물내 철함량은 10 - 15% 범위이며 구리함량은 0.5%내의 범위로 나타난다. 그리고 광석은 철함량이 높을수록 구리함량도 높아지는 경향성을 보인다. 자력선별 결과 자성산물내 철함량은 18%이상이었으며, 비

자성 산물내 철함량은 14%내외로 나타나 자성효율이 좋다고 평가할 수는 없었다.

Fig. 2의 슬래그 내 Cu-Fe의 함량비를 보면 철은 구리함량의 약 33배에 해당하며, 구리의 존재형태는 황화물 혹은 산화물로 판단된다. 철의 함량비를 고려하면 슬래그 원광 내 존재할 수 있는 최대 구리함량은 2.9% 이하로 판단되며, 슬래그 원광의 분석결과 구리함량이 3% 이상인 경우는 금속 구리가 혼입된 것으로 판단할 수 있다.

3.2. 부유선별 특성

Fig. 3은 황화광물 부유선별을 수행한 후 정광과 광미의 구리와 철함량을 나타낸 것이다. 이 때 정광과 광미 모두 구리와 철함량은 선형적인 비례관계를 보인다.

구리황화물 및 황철석과 같은 황화광물의 존재는 부선정광에서 구리의 농축과 더불어 철의 농축도 쉽게 설명할 수 있다. 슬래그 내 황의 전체 함량이 0.76%에 불과하고 슬래그내 구리함량도 0.7%내외로, 황철석의 존재 여부를 고려할 경우 황화구리와 산화구리가 혼재하여 있을 것으로 예상되며, XRF분석 결과 슬래그 내 철의 함량은 22.9%(Fe₃O₄로 31.67%)로 자철석과 같은 철산화물의 철 함량은 황의 전체함량 0.7%를 고려하여 22.2% 이상으로 추정된다.

Fig. 2와 Fig. 3의 선형 기울기로부터 슬래그 광석내 철함량과 구리함량비는 대략 33 : 1로 계산되므로 Cu/Fe

비는 0.03, 광미내 철함량과 구리함량비는 대략 95 : 1 이므로 Cu/Fe비는 0.01로 나타난다. Fig. 3에서 살펴보면 부유선별시 정광에는 구리외에 철도 함께 농축됨을 확인할 수 있으며, 정광내 철함량과 구리함량의 비는 대략 5 : 1 즉 구리함량/철함량(Cu/Fe)비는 약 1/5 = 0.2 정도로 나타난다. 부유선별을 수행하여 구리함량/철함량 비가 높아졌다는 것은 자철석과 철감람석이 약 1.6 - 2.2% (황 0.76%, 구리 0.7% 철 0.2 - 0.7%)정도 함유되어 있는 구리철황화광물로부터 일정부분 분리가 되었음을 의미한다.

실제로 Fig. 2 원광 곡선을 보면 철함량은 10 - 20% 사이의 범위내에 있음을 알 수 있으며, Fig. 3 정광 곡선을 보면 정광 내 철 함량은 30%이상 범위이고 광미 곡선으로부터 광미 내 철의 함량은 17%내외임을 판단할 수 있다.

광석 내 황화광물은 1.6 - 2.2%의 양으로 추정되기 때문에 황화부선 시 황화구리와 같은 황화광물의 이동만으로는 정광 내 철이 30%이상으로 농축되는 것을 설명하기는 어렵다. 즉, 부유선별 시 철성분이 포함된 광물이 황화광물과 함께 동반 부유되었다는 의미로 판단되며, 슬래그에 가장 많이 존재하는 광물인 자철석 및 철감람석이 부유선별중에 황화광물과 동반이동된 것으로 보인다. 이는 구리 및 황화구리가 자철석이나 철감람석 매트상에 존재하는 경향이 있으므로 괴상의 슬래그 분쇄 시 단체분리가 되지 않은 상태에서 부유선별이 이루어져 동반부유로 인하여 자철석 및 철감람석이 정광내로 혼입되어 정광 내 철함량을 높인 것으로 판단된다. 따라서 정광의 품위를 높이기 위해서는 단체분리도를 높이기 위해 보다 작은 입자로 분쇄 후 부유선별을 수행하여야 할 것으로 보인다.

3.2.1. pH변화에 따른 회수율 Kinetics

산성영역과 알칼리영역에서 부유선별의 회수율 변화를 관찰하기 위해 각 조건에서 부유선별 회수율 kinetics를 살펴보기로 하였다. 부유선별 시간경과에 따른 회수율에 관한 kinetics는 일차반응속도식으로 보통 표현한다(Lynch *et al.*, 1981). 하지만 일차반응속도식이 잘 맞지 않아 Augar는 최대회수율이 있다고 한점함으로써 수정된 일차반응속도식을 제시하였다. 즉 단체분리되지 않은 광미쪽에 목표물질이 내포된(locked) 물질은 회수할 수 없다고 한정함으로써 최대회수율을 다음과 같이 제시하였다.

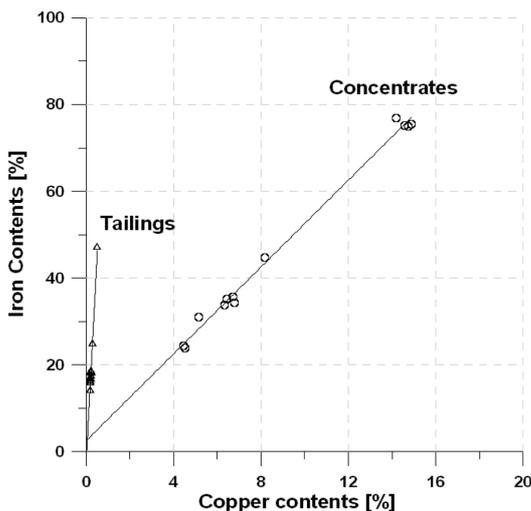


Fig. 3. Comparison of copper and iron contents at flotation (pH11).

$$R = R_{\max}[1 - \exp(-Kt)]$$

이 식에 따라 슬래그의 시간경과에 따른 부유선별 회수율 변화를 살펴보았다.

Fig. 4는 부유선별한 슬래그 정광의 시간경과에 따른 회수율을 나타낸 것이다. pH11에서 390초에서의 회수율은 68.2%에 도달하였다. 최대회수율(R_{\max})과 일차속도상수(K)를 변수로 두어 실험결과를 추세곡선화한 결과 R_{\max} 는 65.831%였으며, K 는 0.0369로 나타났다. 결정계수(R^2)는 0.9878로 매우 높은 근사값을 얻을 수 있었다. 추세곡선을 살펴보면 앞부분 0-150초까지는 실제 점과 곡선의 편차는 높게 나타나고 이후 추세곡선은 실제 점보다 낮게 형성된다. 이 추세곡선 방정식에서 계산된 최대회수율은 실제 회수율 최대값보다 커야 하는 것이 정상이나 모사결과는 계산된 최대회수율은 실제 회수율보다 약 2.4%가량 작은 값이 된다. 따라서 실제 결정계수값 상으로는 매우 잘 일치된 곡선이지만 계산된 최대회수율은 실제 회수율보다 작아 회수율을 과소평가로 예측하는 문제점이 발생된다.

다음으로 회수율 kinetics 곡선의 형태로 보아 Log식과 유사하다는 판단에서 추세곡선을 Log식으로 추세곡선을 표현하였다.

$$R = A \times \ln(t) + B$$

위의 Log식으로 추세곡선을 그리면 A 값은 7.801, B 값은 23.5319가 나오며 $R^2 = 0.9424$ 였다. Log추세곡선은 수정된 일차반응속도식보다는 결정계수값이 낮게 나타났다. Log곡선은 초기시간대 회수율이 급격히 증가하

는 부분을 제대로 표현할 수 없기 때문에 결정계수값이 수정된 일차반응속도식보다 작을 수 밖에 없는 것으로 보인다.

따라서 변곡점에 해당하는 초기 60초까지의 데이터를 무시하고 60초 이후 90초부터의 데이터만을 이용하여 Log추세곡선과 수정된 일차반응속도곡선을 비교하여 보았다. 이 구간에서 Log추세곡선의 $R^2 = 0.9795$ 로 나타났고 수정된 일차반응속도곡선의 $R^2 = 0.8367$ 로 나타났다. 다만 수정된 일차반응속도의 최대회수율값은 전보다는 다소 높아진 67.059%가 나와 실제 회수율과의 격차는 모든 시간범위에서의 최대회수율과 실제회수율과의 격차보다는 감소된 것을 알 수 있다. 수정된 일차반응속도곡선은 선형곡선을 표현하는데 적합하지 않으므로 변곡점 이후 시간에서 회수율이 실제로 서서히 선형적으로 증가하는 현상을 표현하기 어려우므로 결정계수값이 log추세곡선보다 낮을 수밖에 없는 한계점을 지닌다. 반면 Log추세곡선의 움직임은 실제 점과 매우 유사하며 결정계수값도 매우 높게 나타나 Log추세곡선이 급격한 회수율 이후 완만한 회수율 증가를 표현하는데 적합한 추세곡선임을 알 수 있다. 앞서 설명한 추세곡선식과 결정계수들을 Table 3에 정리하였다.

Table 3의 pH 11조건에서의 회수율변화를 보면 0 ~ 390초까지의 모든 시간설정범위에서는 수정된 일차반응속도식이 log식보다 결정계수가 크므로 수정된 일차반응속도식이 더 정확한 표현이라고 할 수 있다. 하지만 60초 정도의 변곡점을 지난 이후 90 ~ 390초의 시간범위만을 본다면 log식 결정계수 0.9795가 수정된 일차반응속도식 결정계수 0.8367보다 크므로 이 범위에서는 log식이 적합한 표현식이라고 할 수 있다. 더욱이 이 범

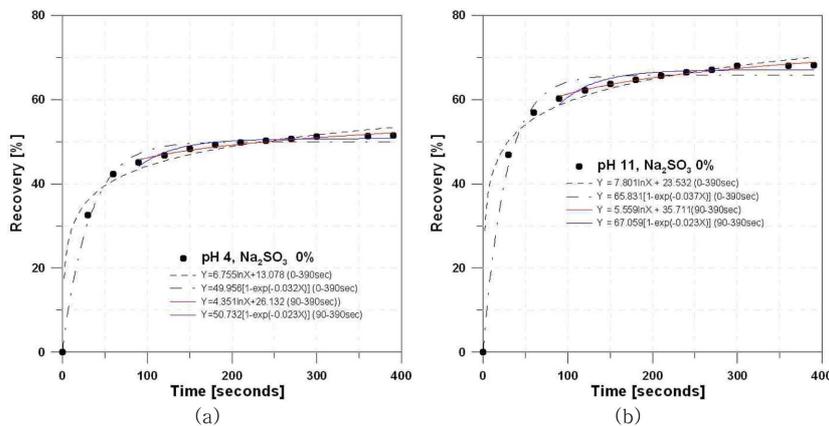


Fig. 4. Comparison of copper recovery rate by residence time at pH 4(a) and pH 11(b).

Table 3. Trend curve of cumulative recovery and coefficient of determination by time range (pH 11, 4)

pH	Time range	Trend curve	curve equation	coefficient of determination(R ²)
11	0-390 sec	Log	$y = 6.755 \cdot \ln(x) + 23.532$	0.9424
	0-390 sec	modified first-order reaction	$y = 65.831[1 - \exp(-0.037 \cdot x)]$	0.9878
	90-390 sec	Log	$y = 5.559 \cdot \ln(x) + 35.711$	0.9795
	90-390 sec	modified first-order reaction	$y = 67.059[1 - \exp(-0.023 \cdot x)]$	0.8367
4	0-390 sec	Log	$y = 6.755 \cdot \ln(x) + 13.076$	0.9131
	0-390 sec	modified first-order reaction	$y = 49.956[1 - \exp(-0.032 \cdot x)]$	0.9916
	90-390 sec	Log	$y = 4.351 \cdot \ln(x) + 26.132$	0.9621
	90-390 sec	modified first-order reaction	$y = 50.732[1 - \exp(-0.023 \cdot x)]$	0.8989

위에서 수정된 일차반응식의 결정계수값은 0.9이하로 낮아져 적절한 표현식이라고 보기 어렵다고 판단된다.

pH 4에서 슬래그의 부유선별 회수시간별 회수율변화를 pH 11조건에서와 마찬가지로 회수율변화에 대한 추세곡선을 log식과 수정된 일차반응식으로 표현했으며, 전체 시간범위(0-390초)에서 수정된 일차반응속도식을 사용할 경우 R²은 0.9916으로 Log식 0.9131보다 높은 수치를 얻을 수 있었다. 즉 모든 시간설정범위에서는 log함수에 비해 수정된 일차반응속도함수는 회수율 변화를 잘 설명한다고 볼 수 있다. 그러나 390초에서 실제 회수율이 51.51%인데 비해 계산된 최대회수율은 49.96%로 1.55%정도 더 낮은 값을 나타내 pH 11의 경우와 마찬가지로 회수율이 과소평가되는 경향이 나타난다. pH 4에서의 회수율 변곡점은 60초 정도로 나타나며, 60초까지의 데이터를 제외한 90-390초의 회수율 데이터로 추세곡선을 다시 묘사하면, 수정된 일차반응속도식에 의한 최대 회수율은 50.73%까지 상승한다. 이 시간설정범위에서의 최대 회수율은 전체 시간설정범위에서의 최대 회수율보다 실제 회수율(51.51%)과 매우 근접하였으나 여전히 실제 데이터보다 낮은 수치이다. 이 시간설정범위에서 수정된 일차반응속도함수의 R²은 0.8989인 반면 log함수 추세곡선 결정계수는 0.9621로 나타났으며, 이는 pH 4에서도 초기 60초 이후의 회수율은 log함수의 형태로 증가함을 의미한다.

3.2.2. pH변화에 따른 부유선별 특성 비교

Fig. 4와 같이 pH 4에서의 최대회수율은 약 67%, pH 11에서 최대회수율은 약 51%정도로 pH 11의 경우가 pH 4의 경우보다 16%나 높은 회수율을 보여주고 있다. 이 실험을 통해서 슬래그 부유선별도 일반 구리광에서의 부유선별과 마찬가지로 pH 11의 비교적 높은

알칼리조건이 적절한 것으로 보여진다.

일반적으로 황철석은 pH 4이상에서부터 부유도가 높고 pH 8이상부터 pH가 증가할수록 표면에 친수성의 산산화철의 생성으로 부유도가 감소하여 회수율이 낮아지며, 황동석의 경우 pH 10.5이상부터 회수율이 감소한다는 보고가 있긴 하지만 대체적으로 pH 5 - 11사이에서 pH는 회수율에 그리 큰 영향을 나타내진 않는다.¹⁰⁾ 이처럼 황철석은 알칼리조건에서 강력하게 부유되지 않는 반면 황동석을 비롯한 황화구리광물들의 부유도는 pH영향을 받지 않기 때문에 구리광물의 부유선별은 대체적으로 황철석의 억제효과를 위해 pH 10이상 알칼리 조건에서 잔세이트를 함유한 부유선별을 수행하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

슬래그는 제련소 고온로에서 생성되는 물질이므로 슬래그내 존재하는 구리는 대부분 산화물, 금속구리로 존재한다. 그러나 과거 문헌을 보면 슬래그내에도 일부 황화광물이 존재하는 것으로 나타난다.¹¹⁾ 또한 미립의 순수 구리입자는 잔세이트 부선시 pH 9 - 11에서 부유성이 우수하고 pH 9이하에서는 부유성이 감소된다.¹²⁾ 이 로보아 본 슬래그는 알칼리 상태 잔세이트 부유선별로 인해 일부 황화구리 및 금속구리가 부유됨으로서 60%대의 회수율이 나타나는 것으로 보인다.

구리정광의 제련소 납품 품위는 보통 25 - 35%정도로 알려져 있다. Fig. 8의 조선실험에서 회수율 67%일 때 정광내 구리 품위는 2.6%로 낮으며, 추가적인 정선실험을 통해서 품위를 더 높여 주어야 할 필요성이 있다. 이번 조선실험의 목적은 품위를 높이기보다는 회수율을 높이는데 중점을 두었으며, 회수율을 높이게 되면 광미내 구리의 함량은 낮아질 수밖에 없다. 67%의 회수율은 보통 구리광물의 부유선별 회수율보다 낮은 편에 속한다.⁶⁾ 슬래그내 구리는 구리금속, 황화광물(황화구리

및 황동석류), 산화광물이 복합적으로 존재할 수밖에 없으며 황화부선은 산화광물의 회수가 어려움으로 인해 회수율이 낮은 것으로 판단된다. 즉 회수율을 지금보다 더 향상시키기 위해서는 산화광물의 회수에 대한 방안을 고려하여야 할 것으로 판단된다.

품위-회수율 곡선은 반비례관계의 곡선이며 곡선의 형태가 “1”자 형태로 되어야 가장 이상적이다. Fig. 5의 슬래그 회수율-품위 곡선은 “1”자보다는 오히려 선형이 가깝게 경사져 있다. 이 곡선의 “1”형태에서 선형에 가까워진다는 것은 목표 성분(또는 광물)의 선택성이 낮아진다는 의미이다. 이는 슬래그 부유선별 구리 정광의 선택성이 낮음을 의미한다. 슬래그의 황화부선 선택성의 낮은 이유는 분쇄가 충분히 이루어지지 않아 단체분리가 제대로 되지 않는 원인과 광미 내 구리성분이 황화부선만으로 충분치 않았던 원인 두가지 중 한가지 이거나 두가지 원인이 복합적으로 작용하였기 때문일 것으로 판단된다.

이번 실험에 사용된 슬래그는 모스경도 9에 해당하는 경도를 가지고 있어 조크리셔와 임팩트 크리셔로 파쇄 후 100mesh 이하의 습식 체거름 시료를 대상으로 부유선별을 수행하며 부유선별후 분리된 정광과 광미의 입도분포 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 크리셔 파쇄 및 체거름을 거치고 부유선별된 정광 및 광미 시료 모두 입도는 전반적으로 3~4 μm , 20~30 μm , 100~200 μm 범위에서 triple modal 입도분포를 보이고 있다. Fig. 6(a)에서 pH 4조건 부유선별 정광은 20 μm 미만 입자가 상당량을 차지하며, 10 μm 이상 입자부터 그 양이 감소하여 70 μm 이상의 입자부터는 부유되지 않는 특성을 보인다. 반면 (b)의 pH 11조건 부유선별 정광은 20~30 μm 입자들이 가장 많이 부유되며, feed의 150~200 μm 입자들은 대부분 부유되는 특성을 보인다. 150-200 μm 입자들이 광미에는 없고 전량 정광으로 이동한 것으로 보면 이 범위의 조립자들은 황화광물들이 단체분리되지 않았으며 황철석이 존재하지 않아 억제되는 입자들이 없으며, 황화구리가 조립자 표면에 전반적으로 폭넓게 분포하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다.

보통 기포의 안정성은 알칼리로 갈수록 우수해진다고 알려져 있다.¹²⁾ pH의 다른 조건이 같은 부유선별 시험 결과 두 정광의(pH4, 11) 입도를 비교해 보면 pH 4에서 70 μm 이상 입자가 부유되지 않은 이유는 구리를 함유한 큰 입자를 부유시킬만큼 기포의 안정성이 없어서인 것으로 보인다. pH 4 정광의 구리 품위 9%는 pH 11 정광의 구리 품위 8%보다 약간 높은 특성을

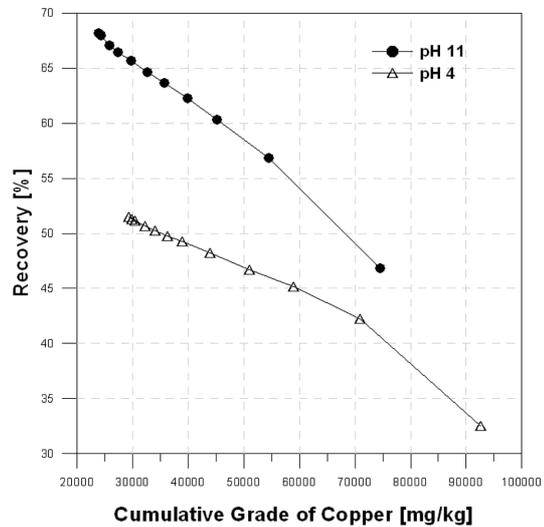


Fig. 5. The Cumulative recovery versus cumulative grade curve.

보이며 입도는 미립자부분으로 상대적으로 좁은 분포를 보이고 있다. 30초 정광의 입도를 비교하여 보면 pH 11 정광은 고른 입도분포를 보이며, pH 4 정광은 4 μm 와 7~15 μm 입자들의 분포를 보인다. Fig. 6의 두 30초 부선정광의 품위는 pH 11의 경우 7.5%, pH 4의 경우 9.3%로 나타나 미립자의 품위가 조립자보다 더 높음을 알 수 있다. pH 11에서 회수율이 pH 4의 경우보다 높은 이유는 기포의 안정성에 기인한 폭넓은 입도분포에서 골고루 부유가 되었기 때문으로 보인다.

20 μm 이하 미립자들만 고려하면 pH 11에서는 미립자들이 pH 4의 경우보다 부유가 덜 되는 것으로 보인다. 이 입도에서는 pH 11조건에서 부선시간이 더 경과한다고 하여 더 부유되는 특성이 나타나지는 않았다. 즉 부유초기에는 조립자의 기포흡착으로 인해 미립자의 흡착이 상대적으로 적을 수 있으나 부유시간을 충분히 주기 때문에 조립자들이 흡착한 이후 기포에 미립자가 흡착하는 공간은 충분히 공급되기 때문에 부유능력이 유지된다면 미립자들은 충분히 부유할 수 있다. 하지만 부선시간을 늘린다고 입자들이 추가로 부유되지는 않았다.

3.2.3. 추가 분쇄 후 슬래그의 부유선별

파쇄 후 100 mesh 체거름된 카자흐스탄 동계련 슬래그 시료를 추가적으로 볼밀을 더 수행하여 200 mesh이하로 체거름 한 산물을 대상으로 부유선별을 수행하였

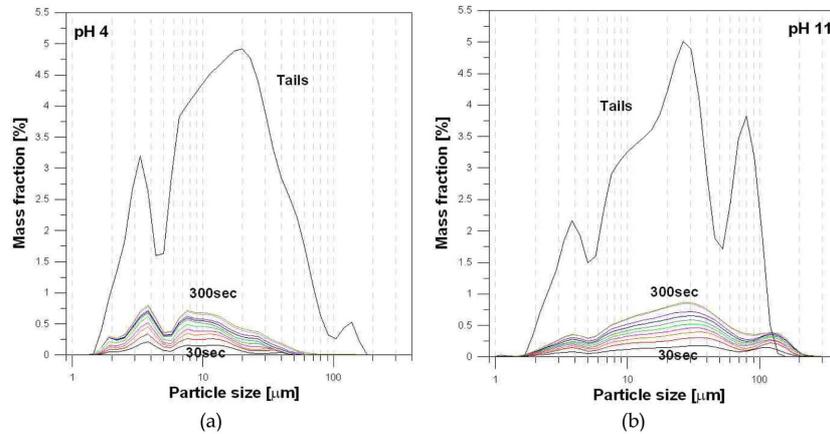


Fig. 6. Particle size distributions of concentrates with different concentration time at pH 4(a) and pH 11(b).

다. 부유선별조건은 앞서 실험과 동일하였으며 pH 조건에 따른 구리, 납, 아연 및 황의 회수율을 Fig. 7에 나타내었다.

부유선별시 포수제와 기포제의 다른 첨가제는 더하지 않았다. 실험결과 구리의 회수율은 78%에서 83%까지 비교적 고른 분포를 나타내었다. 구리의 회수율에 있어서 pH의 영향은 그리 크지 않을 수도 있는 것처럼 보일 수 있다. pH 4와 7은 회수율 차이가 미미하며, 알칼리성인 9와 11에서 4~5%정도 소량 회수율이 상승하였기 때문이다. 구리회수율 80%를 달성하기 위해서는 산성조건보다는 알칼리성조건인 pH 9~11범위에서 실험을 수행하는 것이 유리할 것으로 보인다.

납의 회수율은 31~37%의 값을 보이며, 아연의 회수율은 22~28%정도로 구리에 비해 낮은 회수율을 보이고 있다. 연과 아연은 잔세이트와 결합하였을 때 구리와 비교하여 상대적으로 용해도가 높기 때문에 표면의 소수화가 수월하지 않아 회수율이 구리에 비해 감소할 수 있다.¹³⁾ 연과 아연을 부선시키기 위해서는 잔세이트의 양을 더 증가시킬 필요가 있다. 하지만 슬래그내 연과 아연의 농도는 각각 0.2%, 1%내외로 경제성있는 품위가 아니다. 따라서 PAX의 양을 늘려가며 일부 연, 아연의 회수율을 증가시킬 필요는 없다. 본 실험에서 보았을 때 PAX의 농도는 50 g/ton에서 80%대의 회수율을 보였으므로 50 g/ton이면 구리를 회수하는데 충분한 것으로 사료된다.

Fig. 7을 보면 pH 4 조건에서 Na₂SO₃를 첨가하였을 경우 회수율 변화를 그렇지 않은 경우와 비교하였다. Na₂SO₃는 산화된 구리를 황화시켜 부유를 유도하는데

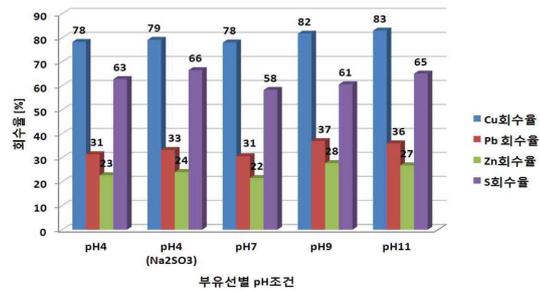


Fig. 7. Recovery rate of heavy metal material in copper slag at pH.

사용하는 황화황성화제로 사용이 가능한 물질이기에 산화구리를 부유시키기 위해 첨가하였으나 pH 4조건에서 부유효과는 미미하였다.

Fig. 8는 Fig 7.에서 수행된 부유선별공정에서 얻어진 정광과 광미의 구리농도를 나타낸 것이다. 회수율은 산성조건보다는 알칼리조건에서 높게 나타나지만 정광의 구리농도는 산성조건에서 높게 나타난다. pH 4에서 정광 내 구리농도는 황성화제 첨가 시 정광의 품위가 9%에서 10%로 약 1% 더 높게 나타남을 알 수 있다. 같은 회수율에서 품위가 높음은 품위가 같다고 한다면 회수율이 더 높음을 의미한다. 즉 황성화제의 첨가는 회수율을 높일 수 있을 도움을 줌을 알 수 있다. 반면 pH 7과 pH 4조건은 같은 78%의 구리회수율을 나타내나 구리의 품위는 pH 4조건 9%에 비해 pH 7조건에서는 6%대로 낮게 나타나 품위와 회수율의 곱의 함수로 나타내어지는 부선효율로 보면 pH 4조건이 더 우수한 것으로 나타난다. pH 11조건은 pH 4조건과 비교하

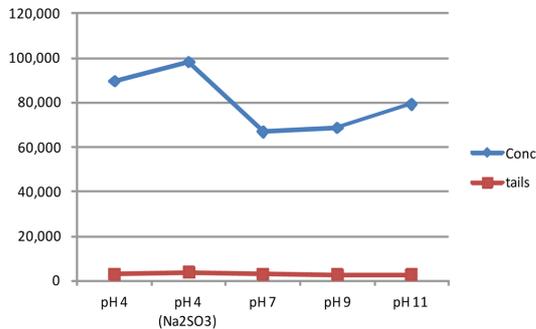


Fig. 8. Copper grade of Conc. and tails at different pH.

였을 때 회수율은 약간 향상되지만 품위는 약간 감소하여 부선희율 측면에서 보면 별반 차이를 나타내지 않았다.

4. 결 론

카자흐스탄 구리 제련슬래그로부터 구리회수를 위한 부유선별 특성연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

슬래그 내 구리함량은 철함량이 높을수록 높아지는 경향성을 나타냈으며, ICP 분석결과 구리함량은 0.7%이며, 철과 구리함량의 상관성을 토대로 슬래그가 철과 구리화합물로 존재한다고 가정 시 구리함량은 최대 2.9%내외로 존재할 수 있다.

파쇄/체가를 슬래그의 부유선별 시간변화에 따른 회수율 변화를 확인한 결과 pH 4에서는 회수율 50%에서 평형상태에 도달하였으며, pH 11에서는 회수율 67%에서 평형상태에 도달하였다.

pH 4조건 부유선별 정광은 20 μm 미만 입자가 상당량을 차지하며, 70 μm 이상의 입자부터는 부유되지 않는 특성을 보인 반면, pH 11조건 부유선별 정광은 20-30 μm 입자들이 가장 많이 부유되며, 급광시료의 150~200 μm 입자들은 대부분 부유되는 특성을 보였다.

볼밀과정을 거쳐 200 mesh이하로 슬래그의 입도를 제한한 다음 pH를 4에서 11까지 변화하여 부유선별실험을 수행한 결과 산성영역보다는 알칼리 영역에서 4-5%정도 회수율의 상승효과가 나타났으나, 품위는 pH 4에서 구리함량 9% 그리고 pH 11에서는 구리함량 6%로 나타나기 때문에 구리의 선택성 측면에서는 pH 4가 더 우수함을 확인할 수 있었다.

시료의 입도가 100 mesh 이하산물보다는 200 mesh

이하산물이 부유선별의 회수율이 더 높은 것으로 확인되었다. 그 이유로는 슬래그 내 단체분리도가 증가하였으며, 입자가 작아지면서 상대적으로 입자가 갖고있는 비중보다 비표면적이 증가되어 부유도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 이 경우 회수율은 높아지지만, 맥석광물들도 비 선택적으로 기포에 포집되거나, 상승하는 기포아래의 저압상태에 의해 동반상승 되므로 구리의 선택성은 저하된다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20135020100830).

References

1. Mahn Kim, Mi-Sung Kim, Taik-Soo Yoo, Jae-Hyun Oh, 1992 : Characteristics of the Copper Converter Slag-Recovery of Copper from the Copper Converter Slag(I) : Journal of the Korean Institute of Resources Recycling 1(1), pp. 15-22.
2. Young-Chin Kim, seung-Seo Hong, 2001 : Characteristics and utilization of copper slag, Geoenvironmental engineering 2(1) pp. 37-47.
3. H. Shen, E. Forsberg, 2003 : An overview of recovery of metals from slags, WasteManagement 23(10), pp. 933-949.
4. A. Sarrafia, B. Rahmatib, H.R. Hassanib, H.H.A. Shirazia, 2004 : Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation, Minerals Engineering, 17(3) pp. 457-459.
5. D. M. Urosevic, M. D. Dimitrijevic, Z. D. Jankovic, D. V. Antic, 2015 : Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, Physicochemical Problems of mineral Processing, 51(1), pp. 73-82.
6. K. Lee, D. Archibald, J. McLean, M.A. Reuter, 2009 : Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors, Minerals Engineering, 22(4) pp. 395-401.
7. Barnes, C.D., Lumsdaine, J., O'Hare, S. M., 1993 : Copper converter slag treatment at Mount Isa Mines Limited, Mount Isa, Qld. AusIMM Proceedings 298(1), p. 31.
8. W.J Bruckard, M Somerville, F Hao, 2003, The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite-based slags made in continuous pilot plant smelting trials, Minerals Engineering, 17(4), April 2004, pp. 495-504
9. Jae-Hyun Oh, Mahn Kim, Mi-Sung Kim, Taik-Soo Yoo,

1993 : Recovery of copper from the copper converter slag(II), Journal of the Korean Institute of Resources Recycling 17(4), pp. 33-41

10. Mukendi Kongolo, Mostafa Benzaazoua, Philippe de Donato, Benoît Drouet, Odile Barrès, 2004 : The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization, Minerals Engineering, 17(4), pp. 505-515.

11. Hongjun Huang, Haifeng Zhu, Yuehua Hu, 2013 : Hydrophobic-surface of copper from converter slag in the flotation system, International Journal of Mining Science and Technology, 23(4), pp. 613-617.

12. Srdjan M. Bulatovic, 2007 : Handbook of Flotation Reagents-Chemistry, Theory and Practice : Flotation of Sulfide Ores, Elsevier Science & Technology books, Vol. 1

13. Barry A. Wills 2006 : Wills' Mineral Processing Technology- An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery, Elsevier (Seven Edition).



박 제 현

- 한양대학교 대학원 자원환경공학과 공학석사
- 한양대학교 대학원 지구환경시스템 공학과 공학박사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술 연구소 연구원



최 의 규

- 한양대학교 자원환경공학 학사
- 한양대학교 자원환경공학 석사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술 연구소 연구원



최 흥 일

- 강원대학교 지구시스템공학 학사
- 과학기술연합대학원대학교 자원순환 공학 석사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술 연구소 연구원



신 승 한

- 조선대학교 자원공학과 학사
- 조선대학교 자원공학과 자원처리전공 공학석사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술 연구소 연구원