

황산화 배소법에 의한 구리성분의 선택적 침출연구

김우진 · *김준수 · 김명준 · Tam Tran · 이진영* · 신선명*

전남대학교 에너지자원공학과, *한국지질자원연구원

A Study on the Selective Leaching of the Copper Component by Sulfation Process

Woo Jin Kim, *Joon Soo Kim, Myong Jun Kim, Tam Tran, Jin-Young Lee* and Shun-Myung Shin*

Energy&Resources Engineering, Chonnam National Univ, Gwangju 61186, Korea

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 34132, Korea

요 약

본 연구는 호주산 저품위 동광의 선광실험결과로 얻은 고품위 광물의 황산화 배소 및 선택적 침출반응 조건 확립을 통해 유가 광물 중에 함유된 성분을 선별적으로 용해해냄으로써 철 성분을 비롯한 불순물을 줄이거나, 동 및 니켈 성분을 용해 혹은 잔사에 잔류시킴으로써 유기금속회수를 효과적으로 회수하고자 하는데 목적이 있다. 본 연구실험결과 얻은 최적조건은 황산화 배소시 450°C, Na₂SO₄ 2 mole ratio 및 1.5 h 이었고, 배소산물의 침출온도는 상온 및 침출제는 H₂O 혹은 1M H₂SO₄ 이었다. 최적조건 하에서 Cu 성분은 90 wt.% 침출율을 Fe 성분은 20 wt.% 내외, Ni 성분은 15 wt.% 정도를 나타내는 것으로 보아 선택적 분해 침출이 가능하다.

주제어 : 저품위 동광, 구리, 니켈, 황산화 배소, 침출

Abstract

This study were carried out sulfation roasting and selective leaching test for the effective recovery of copper component in concentrate obtained by froth floatation of Australian low grade copper ore. The optimum conditions of sulfation roasting were temp. 450°C, Na₂SO₄ 2 mole ratio and time 1.5 h, and then selective leaching were room temperature and H₂O or 1M H₂SO₄ solutions. Leaching efficiency of optimum sulfation product were 90 wt.% of copper, 20 wt.% of iron and 15wt.% of nickel elements. In this results, it was possible to selective decomposition leaching of the copper component under optimum conditions in this research.

Key words : Low grade copper ore, Copper, Nickel, Sulfation roasting, Selective leaching

1. 서 론

급격한 산업발달로 매년 구리금속의 수요가 증대됨에 따라 안정적인 동 금속의 공급이 요구되고 있으나,

전 세계적으로 고품위 동광의 소진으로인한 고갈로 저품위 동광의 처리에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁾

이러한 현실로 말미암아 저품위 동광을 처리할 수 있는 고도의 선별 및 체련의 기술개발이 요구되고 있지만,

· Received : September 12, 2016 · Revised : October 14, 2016 · Accepted : October 21, 2016

*Corresponding Author : Joon Soo Kim (E-mail : jskim1186@jnu.ac.kr)

Department of Energy & Resources Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, 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.

저품질 동광으로부터 고품위 정광을 얻을 수 있는 선광 기술의 개발이 어렵고, 또한 저품질 동광 중에는 불순물의 함량이 많아 직접 제련하여 동금속을 제조할 수 있는 기술의 적용도 용이하지 않다.

현재까지는 Noranda²⁾ 혹은 Mitsubishi process등을 이용해 선별된 고품위 동광의 건식제련에 의한 생산량이 많으나, 향후에는 저품질 동광의 습식제련에 의한 동금속의 생산도 점차 증가할 것으로 생각된다.³⁾

저품질 동광 황산화 배소 산물의 선택적 침출방법의 개발은 광물 중에 함유된 동, 니켈 및 철 성분을 선별적으로 침출해냄으로써 철 성분을 포함한 불순물원소를 줄이거나, 철 및 니켈 성분을 소량용해 혹은 잔사에 잔류시킴으로써 유기금속을 효과적으로 회수하기 위함이다.

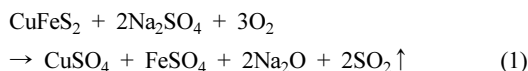
저품질 동광의 개략적인 선별산물의 황산화 배소 및 선택적 침출공정을 이용하면, 정밀한 선별에 의해 고품위 정광을 제조한 후 건식 제련하는 공정을 이용하는 것보다 생산원가 측면에서 저렴할 것으로 판단되므로 이에 대한 기초연구가 필요하다.

이상과 같은 관점에서, 본 연구에서는 호주산 저품질 동광의 선별실험결과 얻은 품위가 향상된 광물을 황산화 배소 및 선택적 산 침출공정을 통하여 유기금속들을 회수하는 공정을 개발하고자 하였다. 이 때 황산화 배소반응의 열역학적 거동, 황산화 배소반응 및 배소산물의 약 황산침출 조건이 금속 원소들의 선택적 침출결과에 미치는 영향을 조사함으로써 유기금속 회수의 최적 조건을 확립하고자 하였다.

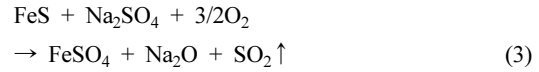
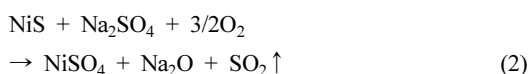
2. 황산화 배소반응의 열역학적 고찰

본 연구에서는 호주산 저품질 동광중의 Cu, Ni 및 Fe 성분이 Na₂SO₄ 시약에 의해 일어날 수 있는 황산화 배소반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

호주산 저품질 동광에 함유된 Chalcopyrite (CuFeS₂)의 경우는 다음 식 (1)과 같고,



Pendlandite[(Fe, Ni)S] 또는 Pyrrhotite(FeS)의 경우는 다음식 (2), (3)과 같으며,



위에서 기술한 화학반응의 가능성여부는 반응물과 생성물의 Standard Gibbs Free Energy (ΔG°) 값의 차이로 판단할 수 있는데, 이때

ΔG°_T 값은 아래와 같은 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} \quad (4)$$

여기에서 ΔH°_{298} 은 표준상태에서 Enthalpy 변화값이고, T는 절대온도이며, ΔS°_{298} 은 표준상태에서 Entropy 변화값을 표시한다.

본 연구실험에서 실제 일어날 수 있는 전체 황산화 배소반응의 가능성여부를 (1), (2) 및 (3)식과 열역학 자료^{4,5)}를 이용하여 Gibbs Free Energy 값의 변화를 계산하면, Chalcopyrite의 673°K에서 황산화 배소반응의 Total Value Change of Gibbs Free Energy 값은 -18.24 kcal/mole 이었다.

그리고 동일한 반응 온도에서 Pyrrhotite의 배소반응의 ΔG°_{673K} 값은 -23.52kcal/mole 이었으며, Nickel Sulfide (NiS)의 황산화 배소반응의 ΔG°_{673K} 값의 변화는 -18.24 kcal/mole을 나타내었다. 또한 호주산 저품질 동광 중에 니켈성분이 Pendlandite광 형태로 존재한다고 할지라도 황산화 배소반응의 ΔG°_{673K} 값의 변화는 각각 FeS나 NiS의 황산화 배소반응 값과 유사할 것으로 생각된다.

전술한바와 같은 황산화 배소반응으로 미루어 볼 때 반응온도가 상승되면 반응이 더욱 잘 진행 될 것으로 판단되고, 열역학 자료로는 황산화 배소반응의 가능성여부는 짐작할 수 있지만 배소반응의 속도 및 반응량의 차이는 알 수가 없다.

3. 시료 및 실험방법

3.1. 시료

본연구의 황산화 배소실험에서는 호주산 저품질 동광 (Radio Hill, Karratha, Australia)의 개략적인 선별처리 과정을 거쳐서 얻은 품위가 향상된 시료광물을 사용하였는데, 시료의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는바와 같이 원료광의 조성과 마찬가지로 주성분은 Fe, Cu, Ca 및 Mg성분이었고, Cu 및 Ni 등 유기물질은 원료광의 조성에 비해 5배정도 향상

Table 1. Chemical Compositions of the concentrate of Australian low grade copper ore by froth floatation (Unit : Wt. %)

Elements	Contents	Elements	Contents
Fe	30.0	Na	0.40
Mg	3.87	Cr	0.13
Ca	3.32	Co	0.07
Cu	6.49	Mn	0.085
Al	0.22	K	0.11
Ni	1.43	Zn	0.034
Ti	0.21	Mo	0.012

된 값을 보였다. 그리고 황산화 배소반응실험에 사용하고자 선별 처리된 광물의 XRD 분석결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는바와 같이, XRD 분석결과 Augite가 주 peak를 나타내었고 일부 Chalcopyrite가 보였으며, 약한 Pentlandite 와 Pyrrhotite도 나타났다.

3.2. 실험방법

본 실험의 황산화 배소반응은 일정량의 선별정광과 Na_2SO_4 을 혼합하여 알루미늄 도가니에 장착한 후, Muffle furnace에서 일정한 온도 및 시간의 조건으로 반응시켜 약산침출 혹은 수침출용 배소산물을 얻었다.

또한 최적조건(450°C , Na_2SO_4 2당량, 1.5시간)하에서 얻은 배소산물의 약산침출은 일정량의 시료를 응축기가

부착된 반응기에 넣고, 일정농도의 황산을 가한 후, 침출시간과 온도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이 때 황산화 배소반응 및 약 황산침출의 결과는 침출모액 중의 성분들을 Induced Coupled Plasma (ICP) Analyzer로 분석함으로써 얻었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 황산화 배소실험

4.1.1. 황산소다 첨가량의 영향

본 연구의 황산화 배소반응 실험에서는 전술한 선별 시료 10g에 일정 당량의 Na_2SO_4 를 가하여 잘 혼합한 후 400°C 에서 2시간 동안 반응시킨 다음, 얻어진 배소 광 시료를 일정조건에서 약황산 침출[1M H_2SO_4 , 상온 (25°C), 10% 광액농도]한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이 때 Na_2SO_4 첨가량의 당량 비 변화가 동, 철 및 니켈성분의 침출에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2의 결과에서 보는바와 같이 Na_2SO_4 첨가량이 증가함에 따라 주요한 Cu, Fe 및 Ni 성분들의 분해 침출율이 증대되는 현상을 보였으나, 2 mole ratio 이상에서는 오히려 감소하거나 큰 변화는 없었다. 이상과 같은 결과로 미루어 볼 때, 황산화 배소 실험에서 적절한 Na_2SO_4 첨가량은 2 mole ratio인 것으로 생각된다.

특히 동성분의 경우 2 mole ratio 이상에서 오히려 감소하는 현상은 다른 성분과 반응하여 불용성 황산동 화합물의 생성에 기인하는 것으로 판단된다.^{6,7)}

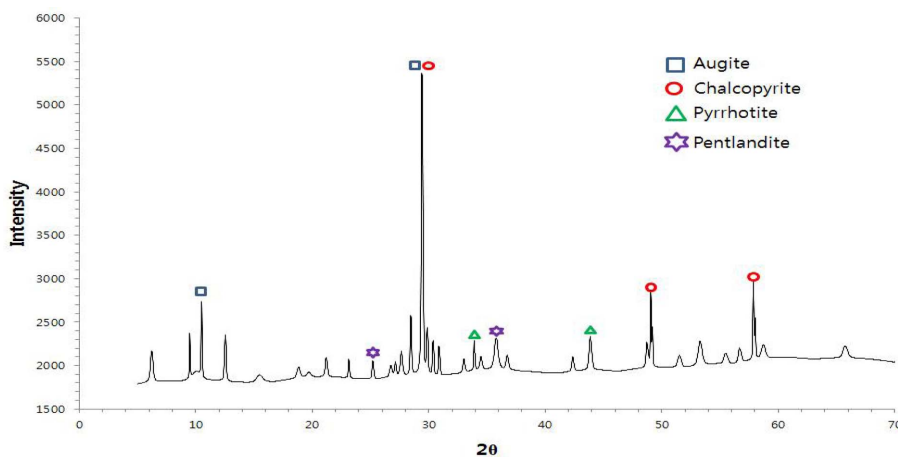


Fig. 1. XRD Analysis of the concentrate of Australian low grade copper ore by froth floatation.

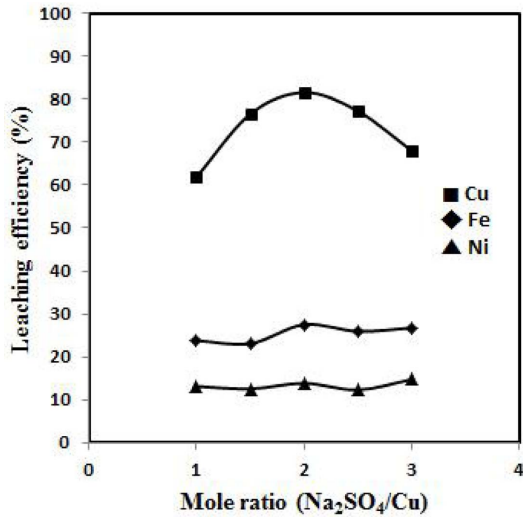


Fig. 2. Effect of the amount of Na₂SO₄ mole ratio at sulfation reaction.

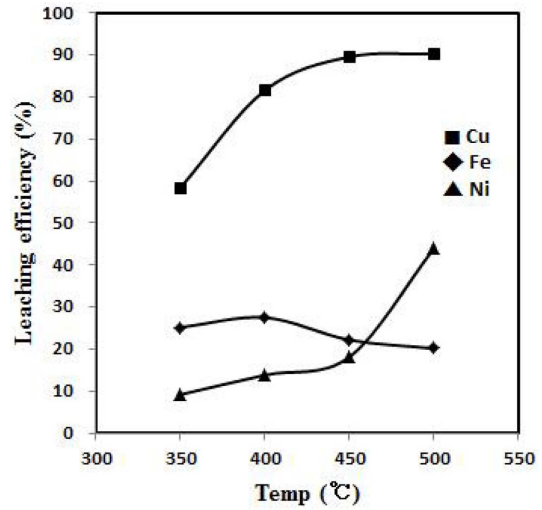


Fig. 3. Effect of the roasting temperature at sulfation reaction.

4.1.2. 황산화 반응온도의 영향

전술한 황산화 배소반응실험 중에서 Na₂SO₄ 2 mole ratio 및 반응시간 2시간으로 정한 후 다만 반응온도를 350°C에서 500°C까지 변화시켰을 때, 온도변화가 황산화 배소에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 일반적으로 황산화 반응온도가 증가함에 따라 분해 침출율이 증대되었으나, 동성분의 경우 450°C 이상에서 일정하였고 철성분의 경우에는 오히려 감소하였으며^{7,8)} 니켈성분의 경우에는 크게 증대되었다. 이와 같은 현상은 각 성분 황산화물의 약산에 의한 용해도 차이와 생성된 금속 황산화물의 분해에 의한 산화물의 생성에 기인되는 것으로 판단되나, 정확한 원인규명을 위해서는 좀 더 많은 연구가 수행되어야 한다.

또한 더 이상의 높은 배소온도는 황산화 배소반응을 통한 선택적 침출에 도움이 되지 못한 것이므로 바람직하지 않고, 확실한 원인은 알 수 없지만 Ni성분의 경우 오히려 분해 침출율이 높아져 선택적 침출에 문제가 있다.

그러므로 본 연구실험에서 적절한 황산화 배소반응 온도는 450°C 정도로 판단된다.

4.1.3. 황산화 반응시간의 영향

전술한 황산화 배소반응 실험 중에서 Na₂SO₄ 2 mole ratio 및 반응온도 400°C로 정한 후 다만 반응시간을 1시간에서 2시간 30분까지 변화시켰을 때, 반응시간의 변화가 황산화 반응에 미치는 영향을 Fig. 4

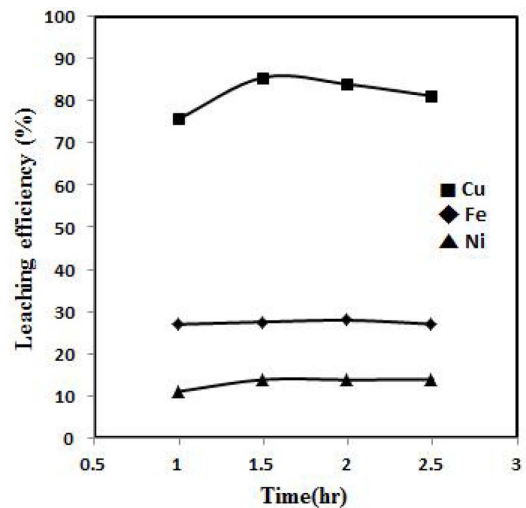


Fig. 4. Effect of the reaction time at sulfation reaction.

에 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 분해 침출율이 증대되었으나, 1시간 30분 이후에는 거의 일정하거나 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과에 의하면 적절한 황산화 배소시간은 1시간 30분으로 파악된다.

이와 같은 황산화 배소산물의 침출결과를 미루어 볼 때, 시료 중에 함유된 주요성분인 Cu, Fe 및 Ni 성분의 선택적 분해침출결과는 기대한 것만큼 충분하지 않았다. 그러나 주어진 최적조건(450°C, 2 mole ratio,

1.5 h)에서 Cu성분은 90% 침출율을 Fe성분은 20% 내외, Ni성분은 15% 정도를 나타내는 것으로 보아 선택적 분해침출이 가능하다.

4.2. 황산화 배소산물의 약황산 침출실험

4.2.1. 황산농도의 영향

본 연구의 황산화 배소산물의 침출실험에서는 전술한 최적의 황산화 배소반응(450°C, 2 mole ratio, 1.5h) 조건에서 반응시켜 얻은 산물을 약황산 침출시, 상온(25°C) 및 광액농도를 10%로 하고 다만 황산용액농도만 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는바와 같이 황산농도가 증가됨에 따라 침출율이 약간 증대되는 경향을 보이나, 큰 변화는 없었고 산기가 없는 수용액만으로 침출하여도 큰 문제가 없다는 사실을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 침출제로 물(H₂O)을 사용하는 것이 오히려 Cu, Fe 및 Ni성분의 선택적 침출에 도움이 된다는 점을 보여준다.⁷⁾ 그러나 황산용액 분위기의 후속공정을 고려하거나 약간의 침출율 향상을 기대한다면, 1 mole정도 황산침출을 시행하는 것도 무리가 없는 것으로 판단된다.

4.2.2. 침출온도의 영향

전술한 황산화 배소 산물의 약 황산침출반응조건(1M H₂SO₄, 10% 광액농도) 중 침출온도만을 변화시켜 얻은

결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는바와 같이 침출온도가 상승됨에 따라 Cu와 Ni성분의 분해 침출율은 큰 변화가 없었으나, Fe 성분의 침출율값이 많이 증가되는 현상을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상으로 미루어볼 때 침출 온도의 증가는 Cu성분의 증대에 도움이 되지 못할 뿐만 아니라, 선택적 침출에도 좋지 않은 영향을 미치므로 상온 이상의 침출온도는 바람직하지 않다.

4.2.3. 광액농도의 영향

전술한 황산화 배소 산물의 약 황산침출반응조건(1M H₂SO₄, 상온) 중 광액농도만을 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 광액농도가 증가됨에 따라 침출율에 큰 변화가 없이 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 일반적 침출 반응에 나타내는 결과와 비슷하고, 광액농도가 적어지면 침출 반응에는 효과적이나 처리량이 적어져 경제성 확보에 문제가 있으므로 이를 고려한 최적조건을 정하여야 한다.

이상과 같은 황산화 배소 산물의 분해침출반응 결과를 미루어 볼 때, 침출시 상온, 약 황산 혹은 수용액 및 낮은 광액농도가 바람직하나 최적조건은 선택적 침출에 적합한 처리공정을 고려하여 선택하여야 한다.

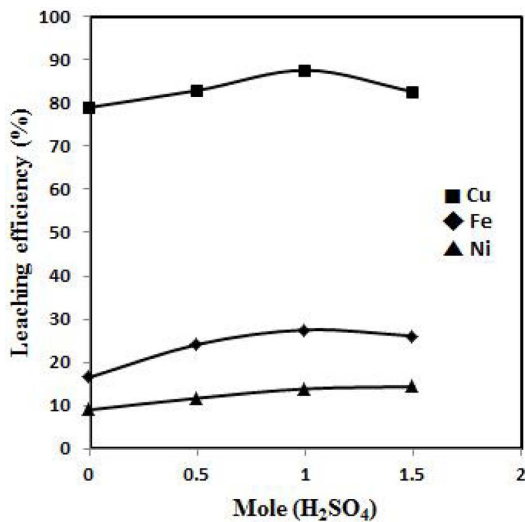


Fig. 5. Effect of H₂SO₄ concentration at weak acid leaching for roasted product.

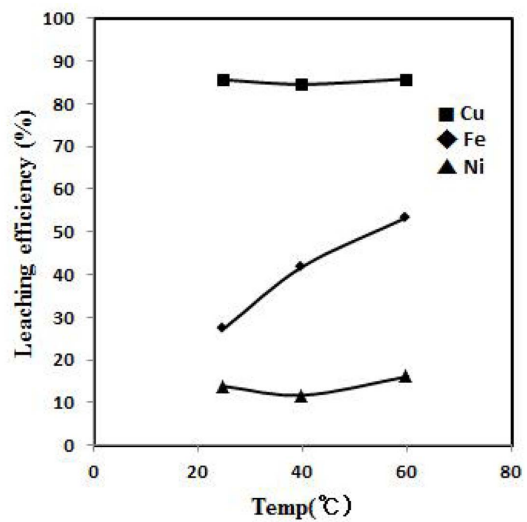


Fig. 6. Effect of the temperature at weak acid leaching for roasted product.

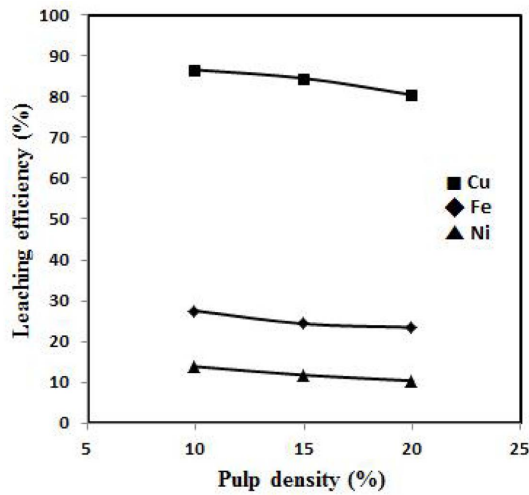


Fig. 7. Effect of pulp density at weak acid leaching for roasted product.

5. 결 론

본 연구실험결과 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 황산화 배소반응의 열역학 자료에 의하면, 정광시료의 Na_2SO_4 에 의한 황산화 배소반응은 반응온도 400°C 이상에서 원활하게 이루어질 것으로 판단된다.
- 2) 황산화 배소에 의한 약 황산침출결과에 의하면, 시료 중에 함유된 주요성분인 Cu, Fe 및 Ni성분의 선택적 분해 침출결과는 기대한 것만큼 충분하지 않았다. 그러나 주어진 최적조건 450°C , 2 mole ratio 및 1.5 h에서 Cu성분은 90 wt.% 침출율을 Fe 성분은 20wt.% 내외, Ni성분은 15 wt.% 정도를 나타내는 것으로 보아 선택적 분해 침출이 가능한 것으로 판단된다.
- 3) 황산화 배소 산물의 침출반응결과에 의하면, 침출시 상온, 수용액 혹은 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 이하의 약산침출 및

낮은 광액농도가 바람직 할 것으로 사료되나, 최적조건은 선택적 침출에 적합한 처리공정을 고려하여야 한다.

감사의 글

본 논문은 한국지질자원연구원 주요사업인 “저품위 동광의 제련공정연구(16-3243)” 및 전남대학교 학술연구 신진연구사업의 재정적지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

References

1. Erik Norland, 2016 : Copper Supply and Demand Dynamics, CME Group
2. Tarssoff P., 1984 : Process R&D – *The Noranda Process*, The 1984 Extractive Metallurgy Lecture, The Metallurgical society of AIME, Metallurgical Transaction B, Vol 15B, Sep. pp 411-432.
3. Bainbridge D. W., 1973 : *Sulfation of a nickeliferous laterite metallurgical Transactions*, Vol. 4 July 1973, pp 1655-1658.
4. Kubaschewski O., Alcock C. B. 1979 : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press, New York.
5. Nakazawa S., Yazawa A., Jorgensen Frank R. A. 1999 : *Engineering simulation of sulfation roasting reactions*, Materials Transaction, JIM 40(10), pp 1166-1173.
6. Yan Wang, Chunshan Zhou, 2002 : *Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue*, Hydrometallurgy 63, pp 225-234.
7. Habashi, F., 1969: Principles of Extractive metallurgy Vol. 2, Gordon and Breach, New York.
8. Hyoung-Choon Eon, Ho-Sung Yoon, Kyoung Keun Yoo and Jeang Soo Sohn, 2007 : *Behavior of High Temperature Oxygen Pressure Leaching of Chalcopyrite in sulfuric Acid Solution*, J. of Korean Inst. of Resource Recycling, 16(3), pp 44-49.

김 우 진

- 전남대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 전남대학교 에너지자원공학과 석사과정

김 준 수

- 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수
- 당 학회지 제11권 2호 참조

김 명 준

- 호주 뉴사우스웨일즈대 자원공학과 공학박사
- 현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수

Tam Tran

- 호주 뉴사우스웨일즈대 화학공학 공학박사
- 현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수

이 진 영

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제22권 1호 참조

신 선 명

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제20권 6호 참조
-

학회 공지사항

- 항상 본 학회에 관심을 가져 주신데 대해 회원 여러분께 진심으로 감사드립니다.
 - 당 학회의 이사회 및 편집위원회를 통하여 학회운영의 어려움을 해결하는 방안으로 ‘논문심사료 폐지’에 대한 논의가 있었고, 학회 재정여건상 폐지하는 것이 바람직하다고 결정되었습니다.
 - 그간 논문 심사료는 논문 심사가 우편발송으로 진행되는 여건상 꼭 필요한 부분이었으나, 현재는 모든 심사가 이메일과 온라인시스템으로 진행되고 있는 점을 고려하여 폐지하는 쪽으로 결정하였습니다. 심사위원들께서 논문 심사에 많은 시간과 노력을 들이시는 점을 알기에 어렵게 결정하였습니다. 너그러운 이해를 구합니다.
 - 2016년 하반기(7월)부터 접수되는 논문에 대해서는 심사료를 지불하지 않을 계획임을 알려드리며 양해하여 주시기를 부탁드립니다.
-
-