

저품위 동광으로부터 습식제련공정에 의한 구리의 분리 공정 연구

신동주* · 주성호* · 이동석*** · 전호석*** · §신선명***

*한국지질자원연구원 광물자원연구본부 자원회수연구센터, **과학기술연합대학원대학교 자원순환공학

Study for Separation Process of Copper from the Low-grade Copper Ore by Hydrometallurgical Process

Dong Ju Shin*, Sung-Ho Joo*, Dongseok Lee***, Ho-Seok Jeon*** and §Shun Myung Shin***

*Resources Recovery Research Center, Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM), 124 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Republic of Korea

**Resource Recycling Department, University of Science & Technology(UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea

요 약

본 연구에서는 습식제련 공정을 이용하여 저품위 동광으로부터 구리를 회수하고자 하였다. 침출시료는 저품위 동광을 파·분쇄하여 0.355 mm 이하로 입도분리하였으며, 1.5%의 구리, 4.7%의 철, 1.0%의 망간 그리고 0.3%의 아연을 함유하고 있다. XRD 분석 결과 구리는 산화물 형태로 관찰이 되었으며 3 M 황산, 80°C 조건에서 97%의 구리를 침출하였다. 침출용액으로부터 LIX984N를 사용한 용매추출 공정을 통해 구리를 철, 망간, 아연으로부터 회수하였다. 구리와 다른 금속들 사이의 분리 경향은 분배비와 분리계수를 통해 확인하였다. McCabe-Thiele Diagram을 작도하여, 구리를 회수하는 최적 조건으로 5 vol.% LIX984N, O/A 비율 0.5, 향류 2단 추출을 설정하였다. 이 조건에서 99%의 구리를 추출할 수 있었으며, 2 M 황산으로 탈거한 후에 1.6 g/L의 구리를 함유한 황산구리 용액을 얻을 수 있었다.

주제어 : 구리, 저품위 동광, 침출, 용매추출

Abstract

In this study, we attempted to separate and recover Cu from low-grade copper ore by a hydrometallurgical process. The leaching sample obtained after crushing and sieving by 0.355 mm of low-grade copper ore contained 1.5% Cu, 4.7% Fe, 1.0% Mn, and 0.3% Zn. The Cu in the oxide ore was very well leached into sulfuric acid and 97% Cu leaching efficiency was achieved at 80°C and 3 M sulfuric acid (H₂SO₄). From the leaching solution, Cu was separated by solvent extraction from Fe, Mn, and Zn using LIX984N. The separation tendency between Cu and other metals was confirmed through the distribution ratio and separation factor. By plotting the McCabe-Thiele Diagram, the optimum condition for recovering Cu is 5 vol.% LIX984N, 2-stage counter-current solvent extraction, and an O/A ratio of 0.5. Using this method, 99% of the Cu was extracted and a CuSO₄ solution was finally obtained that contained 1.6 g/L Cu after the stripping process using 2 M H₂SO₄.

Key words : copper, low-grade copper ore, leaching, solvent extraction

· Received : September 29, 2021 · Revised : October 13, 2021 · Accepted : October 18, 2021

§ Corresponding Author : Shun Myung Shin (E-mail : shin1016@kigam.re.kr)

Resources Recovery Research Center, Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahank-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, 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.

1. 서 론

구리는 전기전도성과 열전도성이 우수하고 합금 처리와 가공이 용이하여 생산량의 65%가 전기전자 분야에 사용되는 원소이다. 전 세계 구리 매장량은 약 21억 톤으로 추정하고 있으며 칠레, 페루, 호주, 멕시코 등 지역에 60% 이상 분포하고 있다¹⁻³⁾. 하지만 최근 지속적인 구리의 수요 증가에 따라 구리 광석의 품위가 하락하여 고품위 구리 광석을 지속적으로 확보하기 어려워지고 있다. 따라서 저품위 구리 광석 제련에 대한 관심이 증가하고 있으며 불순물로부터 고순도 구리를 회수하는 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 전 세계 구리 제련 공장은 건식제련법으로 주로 갖추어져 있으나 해당 공정은 구리 품위가 20% 이상인 구리 정광에만 적용이 되는 한계가 있다. 따라서 저품위 구리 광석을 제련하기 위해서는 습식 제련법이 적용되어야 한다.

습식제련은 산-알칼리 침출, 용매추출 등의 공정을 통

해 불순물로부터 구리를 회수하는 유용한 공정이며 이에 대한 다양한 연구들이 진행되어 왔다. B. R. Reddy와 D. N. Priya는 LIX84-I를 사용하여 복합금속 황산염 수용액으로부터 구리, 니켈, 아연을 순차적으로 회수하였고 최종적으로 1.1 g/L의 구리 용액, 0.12 g/L의 니켈 용액, 0.16 g/L의 아연 용액으로 제조하였다⁴⁾. S. Panigrahi et al.은 망간단괴를 황산으로 침출하여 침출액 내 구리를 아연, 코발트, 니켈로부터 LIX84-I와 LIX622N을 이용하여 추출하였다. 25% LIX84-I, O/A 비율 4:3, 향류 4단 추출 조건과 25% LIX622N, O/A 비율 1:1, 향류 3단 추출 조건에서 구리를 99% 추출하였다⁵⁾. A. Deep et al.은 아연 정광을 침출한 용액으로부터 25% ACORGA M5640으로 구리를 철, 아연, 인듐으로부터 선택적으로 추출하였다. 향류 3단 추출 및 O/A 비율 0.2의 조건에서 구리를 6.6 g/L로 농축한 후 25 g/L 황산구리 용액을 활용한 탈거 공정을 통해 31.2 g/L의 구리 농도를 지닌 황산 구리를 획득하였다⁶⁾. K. E. Amari는 Chalcopyrite 정광을 nitro-

Table 1. The researches for solvent extraction copper

Authors	Extractant	Remarks	Reference
B. R. Reddy and D. N. Priya	LIX84-I	<ul style="list-style-type: none"> • Use Cu, Ni, Zn sulfate solutions • 0.05 M LIX84-I, O/A ratio 1:5, pH 4, 4:3, single stage extraction • 25% LIX622N, O/A ratio 1:1, 3-stage counter-current extraction • Extraction of 95.5% of Cu from Zn, Ni 	4
S. Panigrahi et al.	LIX84-I, LIX622N	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from manganese nodule leachates • 25 vol.% LIX84-I, O/A ratio 4:3, 4-stage counter-current extraction • 25% LIX622N, O/A ratio 1:1, 3-stage counter-current extraction • Extraction of 99% of Cu from Zn, Co, Ni 	5
A. Deep et al.	ACORGA M5640	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from Zn concentrates leachates • 25 vol.% ACORGA M5640, O/A ratio 0.2, 3-stage counter-current extraction • Extraction of 98% of Cu from Zn, Fe, In 	6
K. E. Amari et al.	ACORGA M5397	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from chalcopyrite concentrates leachates • 20 vol.% ACORGA M5397, O/A ratio 1.5, 2-stage counter-current extraction • Extraction of 94% of Cu 	7
Z. Lan et al.	LIX984, D2EHPA	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from low grade Cu sulfide ore leachates • 5 vol.% LIX984, O/A ratio 1, single stage extraction • Extraction of 97% of Cu from Zn, Fe 	9
W. Kitobo et al.	LIX984N	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from chalcopyrite mine tailings leachates • 15 vol.% LIX984N, O/A ratio 1, 2-stage counter-current extraction • Extraction of 99% of Cu from Zn, Fe 	11
H. Asghari et al.	LIX984N	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from Zn, Mn, Fe solutions • 18 vol.% LIX984N, pH 2, O/A ratio 1, single stage extraction • Extraction of 94% of Cu from Fe, Mn 	16
H. L. Le et al.	LIX984N	<ul style="list-style-type: none"> • Recovery of Cu from waste PCBs leachates • 50 vol.% LIX984N, pH 1.5, O/A ratio 1.5, 3-stage counter-current extraction • Extraction of 99.7% of Cu from Fe, Zn, Pb 	17

fluosilicic acid($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SiF}_6$)으로 침출한 용액으로부터 20% ACORGA M5397을 이용하여 O/A 비율 1.5, 향류 2 단 추출 실험을 통해 구리를 94% 회수하였다⁷⁾. B. R. Reddy et al.은 구리-니켈-코발트-철 matte를 황산으로 침출한 용액으로부터 LIX84와 LIX973N을 이용하여 구리를 선택적으로 회수하였다. 40 vol.% LIX84와 LIX973N을 사용하였을 때 99%의 구리를 추출하였으나 LIX84로 추출한 loaded organic으로부터 구리를 80% 탈거한 반면 LIX973N으로 추출한 loaded organic으로부터는 구리의 탈거가 10%로 잘 이루어지지 않았다⁸⁾. Z. Lan et al.은 LIX984와 D2EHPA를 이용하여 저품질 황화 구리 광석의 bioleaching 용액으로부터 구리와 아연을 각각 추출하였다. 구리는 5% LIX984를 이용한 용매추출에서 97% 추출이 되었다⁹⁾. K. Elamari et al.은 Chalcopryrite 광석에서 20 vol.% LIX984, O/A 비율 1.5, 평형 pH 1.7에서 향류 3 단 추출이 가능하다는 이론적인 결론을 얻었으나 향류 3 단 추출 실험을 수행하지 않았다¹⁰⁾. W. Kitobo et al.은 Chalcopryrite 광석을 제련하는 공정에서 발생한 광미를 부유선별, bioleaching한 침출액으로부터 15 vol.% LIX984N으로 향류 2단 추출을 O/A 비 1에서 수행하여 아연, 철로부터 구리를 회수하였다. 그리고 33 g/L 구리를 함유한 황산구리 용액으로 탈거하여 48.5 g/L의 구리 농도를 지닌 황산구리를 획득하였다¹¹⁾. J. Lu와 D. Dreisinger는 copper sulfide 정광 침출액으로부터 LIX84-I, LIX612N, XI-04003, LIX984N과 같은 LIX 계열의 추출제를 사용하여 철과 구리를 분리하고자 하였다. LIX984N, LIX612N, XI-04003, LIX84-I 순서로 구리의 loading capacity가 증가하였으며, 구리의 추출률을 증가시키기 위해 산소를 주입하여 침출액 내 구리를 1가 양이온에서 2가 양이온으로 산화하였다¹²⁻¹⁴⁾. J. Feng et al.은 microfluidic technology를 사용하여 철로부터 구리를 추출하였다. Micro-extractor 내에서 액-액 계면에 laminar flow가 이루어지도록 액을 공급할 경우 0.84 초만에 구리를 78% 추출할 수 있었다¹⁵⁾. H. Asghari et al.은 18 vol.%의 LIX984N을 활용하여 모의 구리, 망간, 철 황산염 용액으로부터 구리를 94% 추출하였다¹⁶⁾. 이 밖에 다양한 습식제련 공정을 통해 구리를 회수한 선행 연구 결과를 Table 1에 나타내었다.

이와 같이 다양한 추출제를 사용하여 구리의 회수 연구가 진행되었으나 대부분은 구리 정광에 적용을 하고 있으며, 저품질 동광에 적용하였을 경우는 회수율이 높지 않았

다. 따라서 본 연구에서는 저품질 동광으로부터 LIX984N을 활용하여 철, 아연 등과 같은 불순물로부터 구리를 선택적으로 회수하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 준비

본 연구에서 사용한 저품질 동광은 국내 기업으로부터 제공받았으며, 갈색계열의 맥석부분과 청록색 계열의 구리를 함유한 부분을 육안으로 확인할 수 있었다. 광석은 침출이 용이한 입도 크기를 얻기 위하여 Jaw crusher를 활용하여 1차 파쇄, Cone crusher를 사용하여 2차 파쇄를 진행하였다. 2차 파쇄로 얻어진 시료는 50 mesh size(0.355 mm)를 기준으로 1차 입도분리를 실시하였다. 50 mesh size 이상의 시료는 Pulverizer와 Rod mill을 이용하여 50 mesh size 이하로 재분쇄하였다. 아래 Table 2에 50 mesh

Table 2. The concentration of elements in the low-grade copper ore

Element	Concentration (wt.%)
Cu	1.5
Fe	4.7
Mn	1.0
Zn	0.3
Co	0.05
Al	3.8
Mg	2.4
Ca	0.3

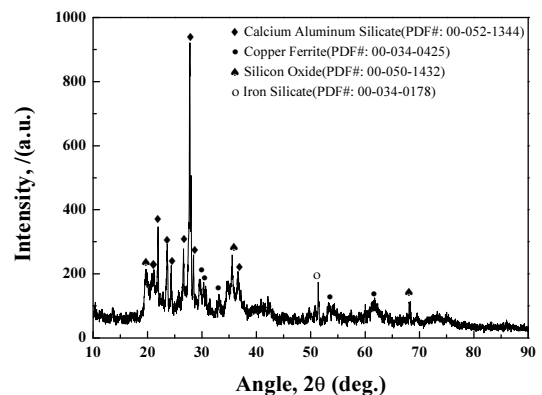


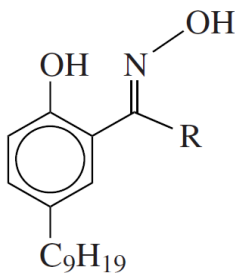
Fig. 1. XRD result of the low-grade copper ore of 0.355mm or less in size.

size 이하로 확보한 시료의 조성을 나타내었으며, Fig. 1에 시료의 XRD 결과를 나타내었다. 구리의 함량은 약 1.5 wt.%이었으며 Copper ferrite 형태로 존재한다. 그 밖에 광석은 주로 Calcium aluminum silicate나 Iron silicate 등의 맥석 형태로 구성되어 있다.

2.2. 침출 및 용매추출 실험

침출은 50 mesh size 이하의 시료를 이용하여 실시하였다. 침출용액으로는 황산(H₂SO₄, Samchun)을 사용하였으며 3차 증류수로 농도를 1, 2, 3, 4 M(mol/L) 맞추었다. 침출 온도는 30°C, 60°C, 80°C로 변수실험을 진행하였으며 교반속도 250 rpm, 고액비 10%(50g/500ml), 반응시간 4시간으로 조건을 고정하였다.

용매추출 실험은 침출용액으로부터 구리를 선택적으로 회수하기 위해 적용되었다. 실험에 사용한 추출제는 LIX984N(BASF)으로 정제없이 사용하였으며 그 구조를 Fig. 2에 나타내었다¹⁶⁾. LIX984N은 5-nonyl salicylaldoxime와 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime이 결합되어 있다. 회석제로 케로신(Kerosene, Junsei)을 사용하여 추출제 농도를 5, 10, 15, 20, 30 vol.%로 조정하였으며 농도별로 구리 및 불순물의 추출 경향을 살펴보고 최적 농도를 도출하였다. 구리의 추출율을 증가시키고자 O/A 비를 변수로 두어 추출 실험을 진행하고 McCabe-Thiele Diagram을 작도하여 최적 추출 단수를 도출하고 향류 다단 추출실험을 진행하였다. 추출 후 Loaded organic 내 구리는 2 M 황산을 사용하여 O/A 비 1에서 황산구리(CuSO₄) 형태로 탈거하였다. 모든 분석은 AAS(Atomic Absorption Spectrometry, AA-7000, SHIMADZU)를 이



R = H: 5-nonyl salicylaldoxime
R = CH₃: 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime

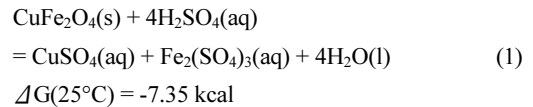
Fig. 2. The structure of LIX984N.

용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구리 침출

본 침출 실험의 목적은 시료 내 목적 금속인 구리의 침출률을 높이는 데 있다. 침출 온도를 30°C, 60°C와 80°C로 고정하고 각각의 온도에서 황산 1, 2, 3, 4 M에서 실험을 진행하였다. XRD 결과에서 구리는 Copper ferrite 상으로 존재하며 황산과 아래의 반응식과 함께 25°C에서의 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy for reaction)를 HSC 소프트웨어로 계산하였으며 Fig. 3에 Cu-Fe-S-H₂O system의 Eh-pH diagram을 나타내었다¹⁸⁾.



그 외에 대부분의 금속 산화물들도 황산과 반응하여 금속 황산염 형태로 침출이 된다. 침출 조건에 따른 각 원소별 침출률을 Fig. 4에 나타내었다.

결과를 살펴보면 모든 금속은 온도와 황산의 농도가 증가할수록 침출률이 상승하는 것을 알 수 있다. 구리의 경우 4 M 황산, 30°C 조건에서 91%의 침출률을 나타내었으며 침출 온도가 80°C로 증가하면 3 M 황산으로도 97%의 침출률을 달성하였다. 80°C 침출 실험에서 3 M과 4 M 황산 농도에서 구리의 침출률이 변하지 않은 반면에 철의 침출률이 68%에서 71%로 상승하기 때문에 최적 침출 조

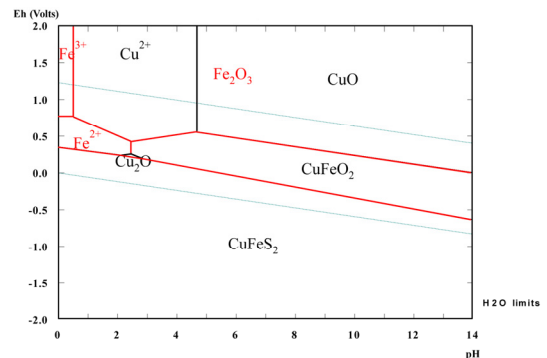


Fig. 3. The Eh-pH diagram for Cu-Fe-S-H₂O system¹⁸⁾.

건을 3 M 황산, 80°C로 설정하였다. 이때 코발트는 86%, 망간은 50%, 알루미늄 67%, 아연 89% 침출이 된다.

이와 더불어 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 낮은 온도에서는 황산의 농도가 증가할수록 철의 침출율은 거의 일정하였지만 온도가 증가함에 따라 철의 침출율이 상당히 증가함을 볼 수 있다. 또한 구리의 경우도 온도가 증가함에 따라 침출율이 10% 이상 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 간접적으로 본 반응이 화학적 반응에 의한 용속단계임을 암시한다.

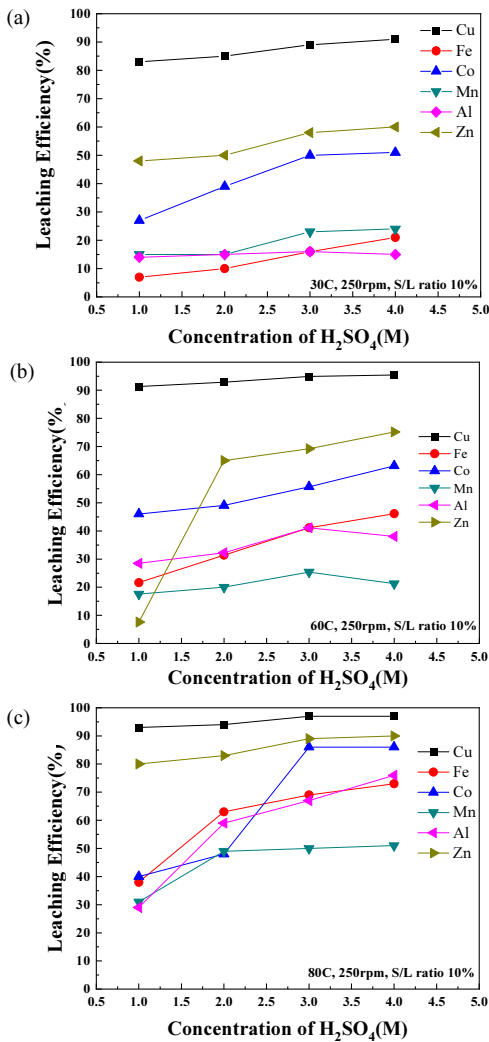
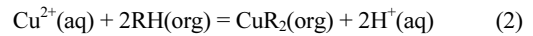


Fig. 4. The leaching efficiency of elements with the concentration of sulfuric acid (a) 30°C (b) 60°C (c) 80°C.

3.2. 용매추출

LIX984N은 pH에 따라 금속의 추출 경향이 다르게 나타나 일반적으로 평형 pH 2에서 Cu(II) > Fe(III) > Mn(II) > Fe(II) > Zn(II), 평형 pH 2.5에서 Cu(II) > Fe(III) > Mn(II) > Zn(II) > Fe(II), 평형 pH 4.5 이상에서 Cu(II) > Fe(III) > Mn(II) > Zn(II) > Fe(II)의 순서로 추출 경향을 보이고 있다^{16,19)}. 하지만 대부분의 평형 pH 영역에서 구리를 우선 추출하는 것은 변함이 없다. 구리가 추출되는 반응은 아래와 같다.



이때 RH는 양이온 교환 유기 추출제를 의미한다.

3.2.1. LIX984N 농도별 용매추출

실험은 LIX984N의 농도별로 진행하였다. 앞서 최적 조건에서 침출 된 침출액은 pH가 0 이하로 상당히 낮다. LIX 984N의 경우 평형 pH가 1 이상에서 구리의 추출률이 우수한 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 추출 반응식에 평형 pH가 감소할 것을 고려하여 NaOH를 첨가하여 침출액의 pH를 1.5로 상승시켰으며 이를 모액(Feed solution)으로 사용하였다.

LIX984N의 농도는 5, 10, 15, 20, 30 vol.%이며 케로신으로 희석하여 제조하였다. 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 망간과 아연은 모든 실험 조건 영역에서 추출이 되지 않았다. 5 vol.%에서 구리는 약 91% 추출이 되었으며, 15 vol.%에서 98% 추출 되었다. 그 이상의 농도에서

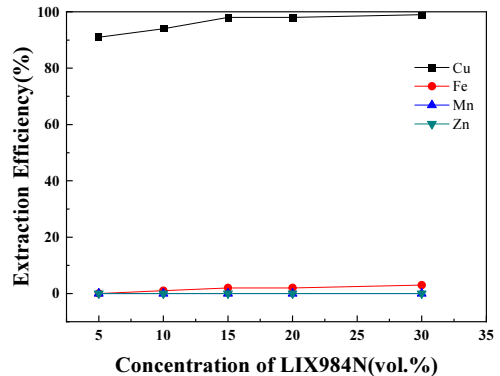


Fig. 5. The extraction efficiency of elements with the concentration of LIX984N.

Table 3. The distribution ratio (D) and separation factor values for $\beta_{(Cu/M)}$ with LIX984N concentration (M: Cu, Fe, Mn, Zn)

Conc. LIX984N (vol.%)	$D_{(M)}$				$(\times 10^3)$		
	Cu	Fe ($\times 10^{-2}$)	Mn ($\times 10^{-2}$)	Zn ($\times 10^{-2}$)	Fe	Mn	Zn
5	11.7	0.07	0.29	0.39	16.7	4.03	3.00
10	19.0	2.03	0.29	0.39	0.90	6.55	4.87
15	57.5	1.49	0.79	0.39	3.86	7.28	14.7
20	66.3	1.38	0.29	0.39	4.80	22.9	17.0
30	119	3.19	0.29	0.89	3.73	41.0	13.4

는 구리의 추출률은 큰 변화가 없었으며 철의 공동 추출률이 점점 증가하는 것으로 나타난다. 이 때 철은 약 3% 공동 추출이 된다. 최적의 추출 농도를 구하기 위해서는 단순히 회수하고자 하는 금속의 추출율이 높은 추출제 농도를 선택하면 안된다. 이는 LIX984N의 농도가 높으면 추출제의 점성도 증가하게 되는데 이는 연속 용매추출 공정에서 Emulsion이 형성되는 문제를 일으킬 수 있기 때문이다. 따라서 회수하고자 하는 구리와 타 불순물인 철, 망간, 아연에 대한 분리계수(Separation factor, β)를 비교한 후에 이에 따라 추출제 농도의 최적 조건을 구해야 한다. 구리와 다른 금속의 추출 경향을 비교하기 위하여 각 추출제 농도별로 구리에 대한 분리 계수를 계산하기 위하여 분배비(Distribution ratio, D)를 먼저 계산하였다. 분배비는 용매추출 실험 후 유기상으로 추출된 금속이온의 농도와 수상에 남아있는 금속이온의 농도비를 의미한다. 분리계수는 해당 용매추출 조건에서 2개의 원소의 분리 경향을 비교하는 수치로 해당 용매추출 조건에서 두 원소의 분배비의 비율로 계산이 된다. 분배비와 분리계수의 계산하는 식은 아래와 같고 이들을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

$$D_{M_1} = \frac{[M_1]_{org}}{[M_1]_{aq}} \quad (3)$$

$$D_{M_2} = \frac{[M_2]_{org}}{[M_2]_{aq}} \quad (4)$$

$$\beta_{(M_2/M_1)} = \frac{D_{M_2}}{D_{M_1}} \quad (5)$$

D_{M_1} 과 D_{M_2} 는 각각 유기상으로 추출된 금속 M_1 과 M_2 와

수상에 남아있는 금속 M_1 과 M_2 의 농도 분배비를 의미한다. 분리계수 $\beta_{(M_2/M_1)}$ 는 M_1 과 M_2 의 분배비의 비율을 의미한다. 망간과 아연의 경우 모든 추출조건에서 추출이 되지 않았으므로 분리계수를 비교하지 않아도 된다. 철의 경우 구리와와의 분리계수를 비교하였을 경우 5 vol.% LIX984N을 사용했을 때 가장 높음을 알 수 있다. 비록 5 vol.%에서 구리의 추출률이 91%로 가장 낮으나 철로부터 분리되는 경향은 가장 크다. 따라서 최적의 추출제 농도 조건은 5 vol.% LIX984N 추출로 판단하였다. 다만 LIX984N의 경우 구리의 선택적 추출 경향이 강한 추출제이기 때문에 철과의 분리계수가 900 이상으로 매우 높았다.

3.2.2. 향류 다단 용매추출

추출률만 검토하였을 때, 구리를 추출하기 위해서는 15 vol.% LIX984N이 우수하다고 판단할 수 있지만 분배비와 분리계수를 검토하였을 때 철로부터 구리를 선택적으로 추출하기 위해서는 5 vol.% LIX984N이 최적 조건이었다. 하지만 해당 조건에서 구리의 추출률은 91%로 낮은 편이다. 따라서 구리의 추출률을 높이기 위하여 향류 다단 용매추출 실험을 진행하였다. 다단 추출을 향류로 진행하면 crowding effect를 통하여 원하는 금속의 추출률을 향상시킬 수 있다²⁰⁾. 향류 다단 추출의 필수 조건인 이론적 최적 O/A 비율과 단(stage)수의 결정은 McCabe-Thiele diagram을 통해서 결정할 수 있다.

본 실험은 구리를 회수하는 것을 목적으로 하므로 구리에 대한 McCabe-Thiele diagram을 작도하였다. 최적 농도인 5 vol.% LIX984N 뿐만 아니라 10, 15 vol.% LIX984N 농도에 대하여 McCabe-Thiele diagram을 작도하여 비교하였다.

O/A 비율 별로 1회 추출을 실시하고 수상인 raffinate

Table 4. The concentration of Cu in the aqueous phase and organic phase after extraction with O/A ratio (mg/L)

O/A ratio	LIX984N 5 vol.%		LIX984N 10 vol.%		LIX984N 15 vol.%	
	[Cu] ^a	(Cu) ^b	[Cu]	(Cu)	[Cu]	(Cu)
Feed ^c	801		801		801	
0.25	314	1948	148	2612	57	2976
0.5	95	1412	48	1506	26	1550
1	53	748	20	781	11	790
2	5	398	7	397	0.8	400
4	2.6	200	0.5	200	N.D	200
8	0.7	100	N.D ^d	100	N.D	100

^aCu concentration in aqueous phase; ^bCu concentration in organic phase; ^cInitial Cu concentration in feed solution; ^dNot Detected

Table 5. The concentration of Cu and Fe in the feed, raffinate, loaded organic and stripped solution (mg/L) (5 vol.% LIX984N, O/A ratio 0.5, 2-stage counter-current extraction; 2M sulfuric acid, O/A ratio 1 for stripping experiment)

Element	Cu	Fe
Feed	801	2290
Raffinate	0.5	2289
Loaded Organic (Calculated)	1601	2
Stripped solution	1600	1.7

의 구리 농도를 분석하였으며 유기상인 loaded organic의 구리 농도는 침출액 내 구리 농도를 빼서 계산하였다. 그 계산 결과를 Table 4에 나타내었고 이를 바탕으로 LIX984N 농도별 McCabe-Thiele diagram을 Fig. 6에 나타내었다.

5 vol.% LIX984N의 McCabe-Thiele diagram을 살펴 보면 Operation line 2.4 즉, O/A 비 약 0.4에서 향류 3단 추출이 필요하며 Operation line 2 즉, O/A 비 0.5에서 향류 2단 추출로 구리를 이론적으로 모두 추출할 수 있다고 판단된다. 10 vol.% LIX984N 추출의 경우 Operation line 3, O/A 비율 0.3에서 구리를 전량 추출하기 위해 향류 2단 추출이 필요하다. 15 vol.% LIX984N 추출에서는 Operation line 3, O/A 비율 0.3에서부터 구리를 전량 추출하기 위해 향류 2단 추출이 이론적으로 필요함을 알 수 있다.

LIX984N의 농도가 높아질수록 구리의 추출률은 증가하며 이에 따라 동일 O/A 비율에서도 구리의 추출을 위해

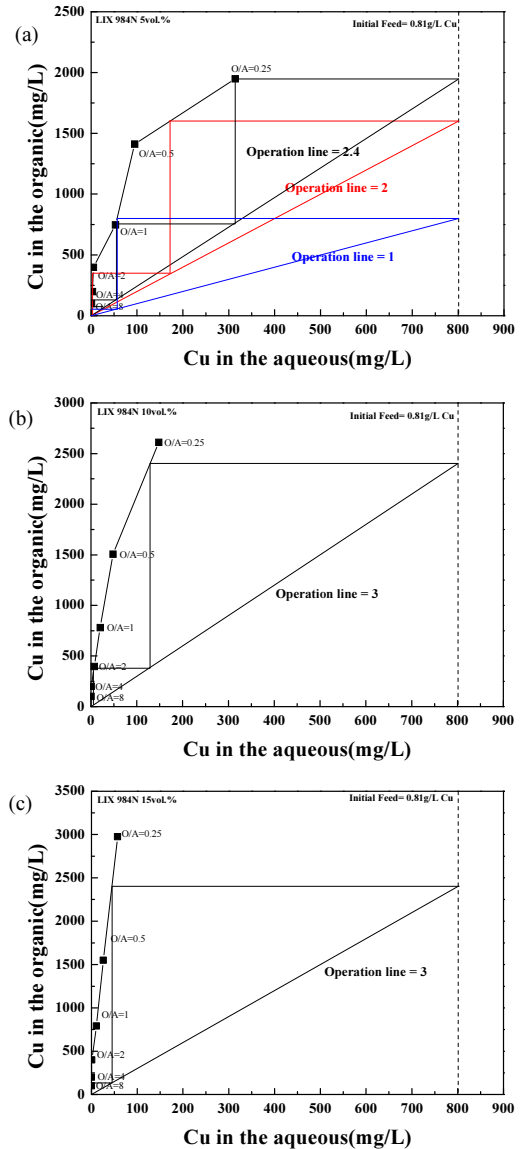


Fig. 6. McCabe-Thiele diagram for each concentration of LIX984N (a) 5 vol.% (b) 10 vol.% (c) 15 vol.%.

필요한 추출 단수도 줄게된다. Operation line을 높이면 1 회 추출에서 추출제의 사용량은 줄어들지만 추출 단수가 3단으로 증가하고 Operation line을 낮추면 단수는 감소하지만 O/A 비율이 증가하여 추출제의 사용량이 증가하게 된다. 또한 O/A 비율이 증가하면 추출 시 Loaded organic 내 구리의 농도가 감소하여 희석이되는 문제도 발생한다. 따라서 향류 다단 추출 단수를 감소시켜 공정을 단순화하

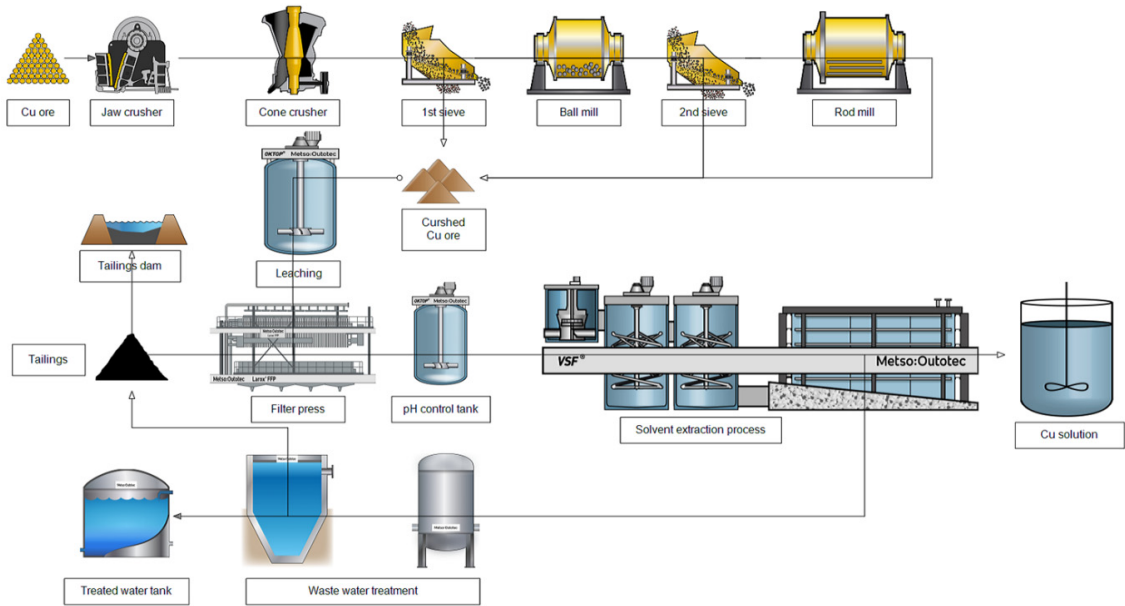


Fig. 7. The process for recovering Cu from low-grade copper ore¹⁸⁾.

기 위해 향류 2단 추출을 최적 단수로 설정하였다. 향류 2 단을 최종 추출 단수로 결정할 경우 LIX984N 5, 10, 15 vol.%에서 각각 O/A 비율이 0.5, 0.3, 0.3에서 구리를 전 량 추출할 수 있을 것으로 판단하였다.

따라서 해당 조건에서 향류 2단 추출 실험을 진행하였 다. 그러나 10, 15 vol.% LIX984N 향류 2단 추출 실험을 진행하는 도중 에멀전으로 판단되는 제 3상이 형성되어 실험을 중단하였다. 5 vol.% LIX984N에서만 진행한 향 류 2단 추출에서 구리는 모두 추출되었으며 O/A 비율에 의해 유기상에는 구리가 약 1.6 g/L로 농축이 됨을 확인할 수 있다. 반면에 철은 추출되지 않았으며 raffinate에 그대로 남아있었다.

5 vol.% LIX984N 향류 2단 추출에서 구리 외 다른 금속 들은 추출이 되지 않았으므로 별도의 세정 공정 없이 바로 구리를 탈거하였다. 탈거는 2 M 황산을 이용하여 O/A 비율 1에서 실시하였으며 구리가 전량 탈거되어 최종적 으로는 1.6 g/L의 구리가 함유된 황산구리 용액을 얻을 수 있었다. 탈거는 O/A 비율을 조절함으로써 구리를 탈거액 으로 더욱 농축시킬 수 있으며 탈거 후 loaded organic 내 에는 금속 이온이 존재하지 않으므로 바로 재사용 할 수 있다.

저품위 동광으로부터 구리를 회수하기 위해 적용된 공

정도를 요약하여 Fig. 7에 표현하였다¹⁸⁾. 구리를 회수한 후 침출잔사나 raffinate 등은 정화 공정을 거친 후 광미로 배출이 된다. 최종적으로 본 연구에서는 1.5 wt.%의 구리를 함유한 동광에서 효율적인 공정을 통해 불순물로부터 구리를 97% 이상 회수할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 습식제련 공정으로 저품위 동광으로부터 구리를 회수하였다. 황산의 농도, 온도에 따른 광석 내 금속이온의 침출률을 살펴보고, 최적 조건인 3 M 황산, 80°C, 고액비 10%, 4시간 반응에서 97%의 구리가 침출 이 되었다. LIX984N은 구리를 선택적으로 추출하는데 있어서 매우 강한 선택성을 보였으며 5 vol.% LIX984N 의 농도에서도 90% 이상의 구리가 추출이 되고 다른 금속 들은 추출되지 않아 낮은 분배비와 분리계수 값을 얻어 최적 조건으로 설정하였다. McCabe-Thiele diagram을 작도하여 이론적인 최적 O/A비율과 향류 추출 단수를 결 정하고자 하였으며 5 vol.% LIX984N, O/A 비율 0.5, 향 류 2단 추출 공정을 통해서 99%이상의 구리를 선택적으 로 추출 및 농축하였다. 최종적으로 2 M 황산을 이용하여 O/A 비율 1에서 탈거를 진행하여 1.6 g/L 구리를 함유한

황산구리 용액을 획득하였다. 탈거 후 추출제는 금속 이온이 존재하지 않으므로 재사용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 주요사업인 ‘국내 부존 바나듐(V) 광물자원 선광/제련/활용기술 개발(GP2020-013, 21-3212-1)’ 과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. U.S. Geological Survey, 2017 : Mineral commodity summaries 2017, U.S. Department of the Interior. USA.
2. Sohn, H-S., 2019 : Recycling of copper scrap, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, 28(3), pp.3-14.
3. Hwang, J., Cho, S.S., Seong, C.J., et al., 2020 : Aggregation of thin copper wire by ball milling treatment, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, 29(4), pp.67-72.
4. Reddy, B.R., Priya, D.N., 2005 : Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX84I, Separation and Purification Technology, 45, pp.163-167.
5. Panigrahi, S., Parhi, P.K., Sarangi, K., et al., 2009 : A study on extraction of copper using LIX84-I and LIX622N, Separation and Purification Technology, 70, pp.58-62.
6. Deep, A., Kumar, P., Carvalho, J.M.R., 2010 : Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640, Separation and Purification Technology, 76, pp.21-25.
7. Amari, K.E., Jdid, E-A., Blazy, P., 2013 : Copper recovery from chalcopyrite concentrate acid leach solutions by ACORGA M5397, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49(1), pp.329-339.
8. Reddy, B.R., Park, K.H., Mohapatra, D., 2007 : Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu-Ni-Co-Fe matte using LIX84 and LIX973N, Hydrometallurgy, 87, pp.51-57.
9. Lan, Z-Y., Hu, Y-H., Liu, J-S., et al., 2005 : Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solutions with LIX984 and D2EHPA, Journal of Central South University of Technology, 12(1), pp.45-49.
10. Elamari, K., Jdid, E.A., Blazy, P., 2006 : Copper solvent extraction from chalcopyrite concentrate acid leach solutions by LIX984, Journal of Mining and Metallurgy, 42B, pp. 1-11.
11. Kotobo, W., Gaydardzhiev, S., Frenay, J., et al., 2010: Separation of copper and zinc by solvent extraction during reprocessing of flotation tailings, Separation Science and Technology, 45, pp.535-540.
12. Lu, J., Dreisinger, D., 2013 : Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms, Hydrometallurgy, 137, pp.13-17.
13. Lu, J., Dreisinger, D., 2013 : Solvent extraction of copper from chloride solution II: Cuprous oxidation by oxygen coupled with simultaneous cupric solvent extraction, Hydrometallurgy, 138, pp.48-53.
14. Lu, J., Dreisinger, D., 2014 : Two-stage countercurrent solvent extraction of copper from cuprous chloride solution: Cu(II) loading coupled with Cu(I) oxidation by oxygen and iron scrubbing, Hydrometallurgy, 150, pp.41-46.
15. Feng, J., Chuanhua, L., Jinhui, P., et al., 2015 : Solvent extraction of Cu²⁺ with laminar flow of microreactor from leachant containing Cu and Fe, Rare Metal Technology 2015, TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, USA, 2015, pp.45-52.
16. Asghari, H., Safarzadeh, M.S., Asghari, G., et al., 2009 : The effect of impurities on the extraction of copper from sulfate medium using LIX984N in kerosene, Russian journal of Non-Ferrous Metals, 50(2), pp.89-96.
17. Le, H. L., Jeong, J., Lee, J-C., et al., 2011 : Hydro-metallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs), Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 32(2), pp.90-104.
18. Roine, A., Kobaylin, P., 2021 : HSC Chemistry® User’s Guide, Metso Outotec, Filand Oy.
19. Miguel, E.R.S., Auilar, J.C., Bernal, J.P., et al., 1997 : Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II) and Pb(II) with LIX984 dissolved in n-heptane, Hydrometallurgy, 47, pp.19-30.
20. Cheng, C.Y., 2000 : Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, Hydrometallurgy, 56, pp.369-386.

신 동 주

- 연세대학교 신소재공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 당 학회지 제30권 4호 참조

주 성 호

- 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 박사
 - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
 - 당 학회지 제30권 4호 참조
-

이 동 석

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 박사과정
 - 당 학회지 제30권 4호 참조
-

전 호 석

- 강원대학교, 자원공학과 공학박사
 - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원 센터장, 과학기술연합대학교 자원순환공학과 교수
 - 당 학회지 제10권 3호 참조
-

신 선 명

- 일본 동북대학교 응용화학공학부 박사
 - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원, 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 교수
 - 당 학회지 제20권 6호 참조
-