

동(銅) 슬래그로부터 유가금속의 회수에 관한 연구

金 永 弘
金屬工學科

〈요 약〉

동(銅) 슬래그로부터 유가금속의 회수에 대하여 연구하였다.

슬래그에 5% carbon을 첨가했을 때 1573K의 반응온도에서 carbothermic reduction에 의한 Cu와 Ni의 최대 회수율을 얻을 수 있었다. 그러나 Cr의 회수율은 carbon의 첨가와 온도의 변화에 큰 영향이 없었다. 또한, 5% carbon에 5%의 CaO를 첨가했을 때 Cu와 Ni의 회수율은 크게 증가함을 알 수 있었다.

이러한 결과는 A.A, ICP, XRD, SEM-EDX, SEM-WDX 및 화학분석 등에 의해 관찰하였으며, 본 실험에서는 4시간 반응 후 최대 회수율을 얻을 수 있었다.

A Study on the Recovery of Valuable Metals with Copper Slag

Kim Yung-Hong
Dept. of Metallurgical Eng.

〈Abstract〉

The recovery of valuable metals was studied with copper slag.

It was obtained the most Cu and Ni recovery when 5% carbon added to slag at 1573K by carbothermic reduction. But, carbon addition and increase of temperature has no effect on the recovery of chromium. Also, Cu and Ni recovery was very increased when 5% CaO added to 5% carbon.

These results were investigated with A.A, ICP, XRD, SEM-EDX, SEM-WDX and wet chemical analysis etc.. In this study we can get the most recovery after 4hours reaction in copper slag.

1. 서 론

최근, 양질의 동광석의 고갈에 따라 저품위 난용석 광석으로부터 목적금속의 효율적인 추출을 위한 노력과 함께 제련과정에서 발생하는 폐기 동 slag내에 잔존하는 Cu를 비롯한 유가금속의 회수는 제련 종사자들의 공통된 관심사이다.^{(1)~(6)}

동 제련과 정련과정에서 생성된 slag속에는 약 0.6 - 0.9%의 Cu와 Ni, Cr, Zn, Pb 등의 불순물을 함유하고있다. 그러므로 slag에 함유되어 폐기되는 Cu와 여러 가지 불순물을 효과적으로 제거하기 위한 회수방법의 개발이 시급한 실정이다.

한편, slag로의 Cu손실과 slag로부터 Cu의 회수는 여러 문헌을 통해 논의의 대상이 되어 왔다.⁽⁷⁾ 이들 문헌들은 slag내에 미량의 Cu와 유가금속들이 존재한다는 인식은 하고 있지만 이들의 회수에 대한 자세한 정보는 부족한 실정이다. 현재까지 보고된 여러 가지 연구결과에 의하면 폐기되는 slag내의 Cu와 각종 불순물들은 산화물형태 또는 황화물, 단원자 분자 및 할로겐화물 등으로 존재하고 있다. 그러나 이들에 대한 자세한 자료가 부족한 이유는 Fe계 규산염 slag와 Cu matte의 취급이 실제 실험에서 큰 어려움을 안고 있기 때문이다.⁽⁸⁾

Spira와 Themelis⁽⁷⁾는 slag에 고용된 Cu의 회수방안에 대해 연구 하였는데 이들은 slag내의 산소와 유황의 potential에 대한 조절이 Cu회수에 영향을 미친다고 보고하였다. 또한, Bank와 Harrison⁽⁹⁾은 2차 동 폐기 slag로부터 비철계 금속의 회수에 대한 관심을 가졌었는데, 이들은 Cu회수가 초기 slag내의 Cu나 Fe의 함량 뿐만 아니라 base metal의 조성도 큰 영향을 미친다고 보고하고 있다.

Reddy와 Oden⁽¹⁰⁾은 폐기 slag로부터 Cu회수는 고온기술(carbothermic reduction이나 sulfide washing)에 의해 처리된다고 보고 하였으며, Reddy와 Prabhu⁽¹¹⁾은 유

가금속의 회수를 위한 용융slag의 처리에서 Cu를 비롯한 불순물들은 용융slag내의 반복된 산화에 의해 제거되어 진다고 보고하였다.

따라서, 본 연구에서는 현재 동 제련과정에서 생성되어 폐기되는 slag내의 유가금속을 carbothermic reduction에 의한 회수방법을 이용하여 반응온도와 시간, carbon 및 CaO의 첨가 영향에 대한 결과를 비교해 봄으로써 폐기 slag로부터 유가금속의 최대 회수조건을 찾고자 하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

시료 및 첨가제

본 실험에 사용된 시료는 실제 공업용 동 제련과정에서 생성된 slag를 시료로 채취하여 74 μ m(-200mesh)로 분쇄 후, 약 200 $^{\circ}$ C의 온도에서 3시간 동안 건조시킨 다음 사용하였다. 시료의 화학적 조성은 표 1과 같다. 표 1에 나타낸 slag는 1.24%의 Cu를 함유하고 Ni와 Cr이 각각 0.21%와 0.38%, 기타 Zn, Pb, Sn, CaO, Al₂O₃을 함유하고 있다. 첨가제인 carbon과 CaO는 slag와 마찬가지로 74 μ m(-200mesh)의 크기로 각각 사별하여 slag와 함께 일정한 비율(wt%)로 혼합, mixing bottle에 넣어 약 2시간 동안 완전히 혼합한 후, 혼합된 시료를 진공 desiccator에 보관하여 사용하였다.

첨가제로 사용된 carbon은 carbon이 99%이상 함유된 graphite분말을 사용하였으며, CaO는 시약급 분말을 사용하였다.

실험 및 분석방법

실험에 사용된 장치는 그림 1과 같으며, 혼합된 시료를 150ml용량의 재결정화된 alumina crucible에 담아 정확히 100g을 칭량한 후, 이미 정해진 실험온도로 가열된

수직로의 열 중심부에 놓는다. crucible은 crucible과 holder사이에 alumina구슬을 넣어 crucible벽을 둘러싸 놓았다.

정화된 Ar gas를 400cc/min.의 유량으로 반응진행 동안 불활성 분위기로 유지시켰으며, 유량측정은 Fisher사 제품의 flow meter(NO.448-225)를 사용하였다.

온도는 crucible내 시료직상에 alumina shielded Pt/Pt-10% Rh 열전대를 놓아 측정하였다.

반응시간은 1시간부터 6시간까지 각각 구분하여 행하였으며, 정해진 반응시간의 종료후에도 Ar gas의 공급은 계속 유지하면서 로의 하부에 있는 cooling chamber로 crucible을 이동시켜 약 1시간 동안 냉각한 후, 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM:JOEL, JSM 820)관찰과 SEM-EDX (energy dispersive X-ray), SEM-WDX (wave length dispersive X-ray), X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD:JOEL, JDX-11 P3A) 및 A.A(atomic adsorption spectrophotometer: Nippon Jarrel Ash, A.A 781), 쌍유도 플라즈마(Inductively coupled plasma, ICP: Jarrell-Ash, Plasma 3000)분석과 습식화학분석 등을 행하여 회수율을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 반응온도의 영향

Fig.2, 3 및 Fig.4는 5% carbon을 첨가했을 때 slag로부터 Cu와 Ni의 회수에 대한 반응온도의 영향을 나타내었다.

반응온도가 증가함에 따라 Cu와 Ni의 회수율도 증가하였으며, 환원시간 1시간에서는 1473K에서 1673K로 반응온도가 증가함에 따라 Cu와 Ni은 약 52%-65%, 53% - 62%로 각각 회수율이 증가하였고, 4시간의 환원시간에서는 1473K에서 1673K까지 반응온도가 증가함에 따라 Cu와 Ni은 각각 73%-79%, 69%-80%로 회수율이 증가하였다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 반응표면적과 반응속도의 증가로 인한 반응성의 향상과 온도가 증가할수록 slag의 점성감소에 기인한 것이라 사료된다.⁽¹¹⁾ 그러나 Cr의 회수율은 반응온도에 거의 영향이 없었다.

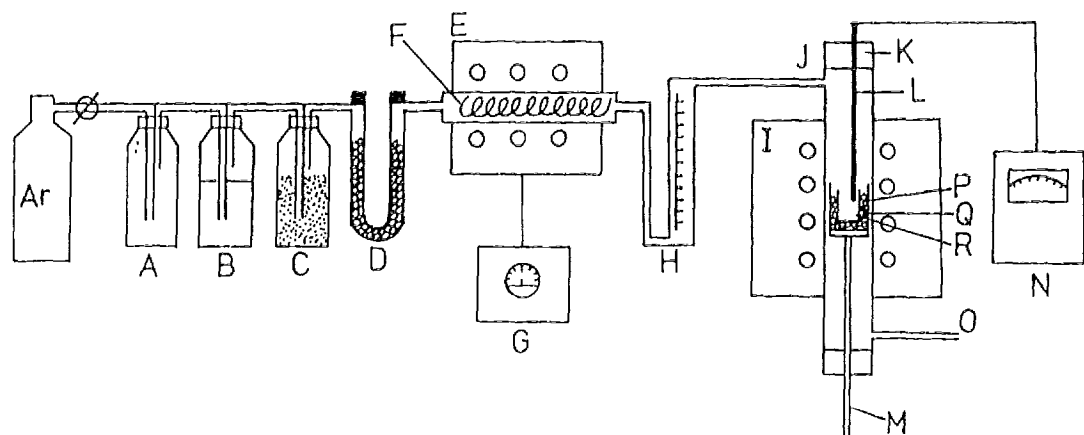
그림에서 알 수 있듯이, 4시간 이후의 환원시간에서 반응온도의 증가에 따른 회수율의 차이는 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

따라서, 본 실험에서 반응온도는 1573K에서 최대회수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었고, 1573K를 반응온도로 정하였다.

Table 1. Chemical analysis of slags

Element	Cu	Ni	Cr	Zn	Pb
Wt %	1.24	0.21	0.38	1.76	0.28

Sn	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	FeT	MgO
0.36	14.6	8.5	27.8	32.1	29.4	2.2



A: Safety bottle B: Sulfuric acid C: CaCl_2 D: Silica gel E: Furnace F: Copper wire
 G: Temp.controller H: Flow meter I: Furnace J: Gas inlet K: Cooling jacket
 L: Thermocouple M: Supporting rod N: Temp.controller O: Gas outlet
 P: Crucible holder Q: Alumina bubbles R: Crucible

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus

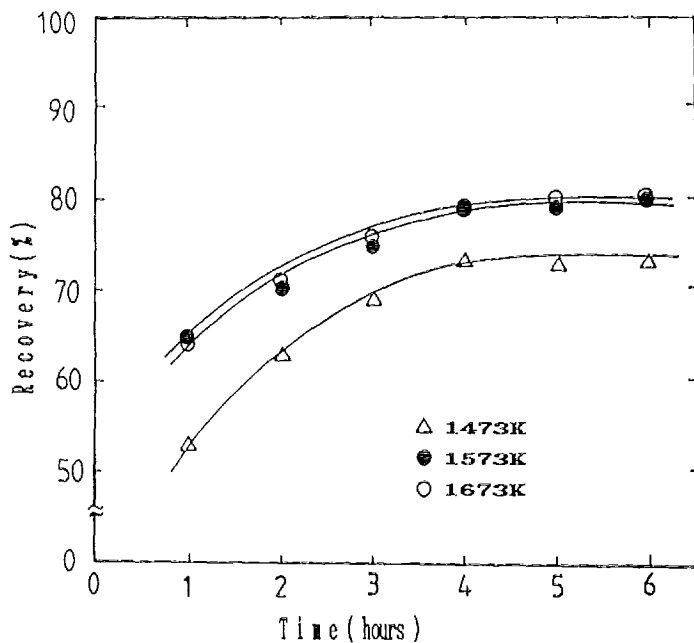


Fig.2. Recovery of copper as a function of reduction temp. at 5 % carbon addition

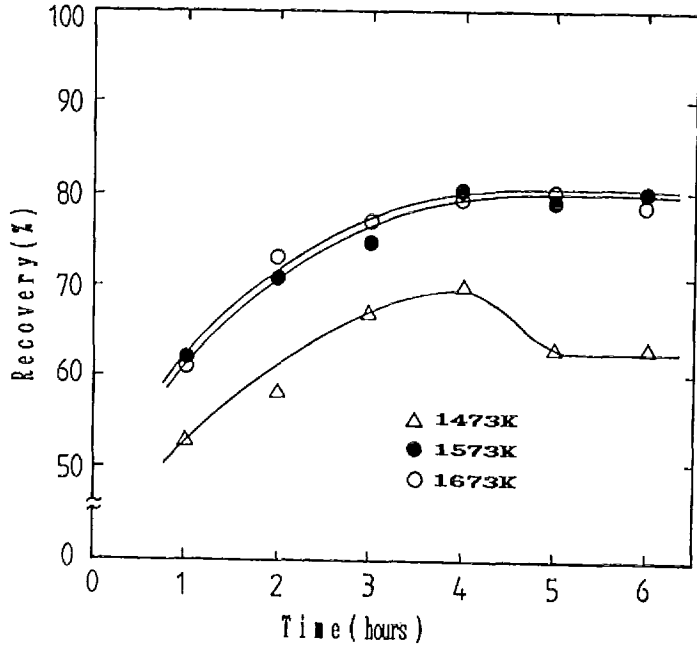


Fig.3. Recovery of nickel as a function of reduction temp. at 5 % carbon addition

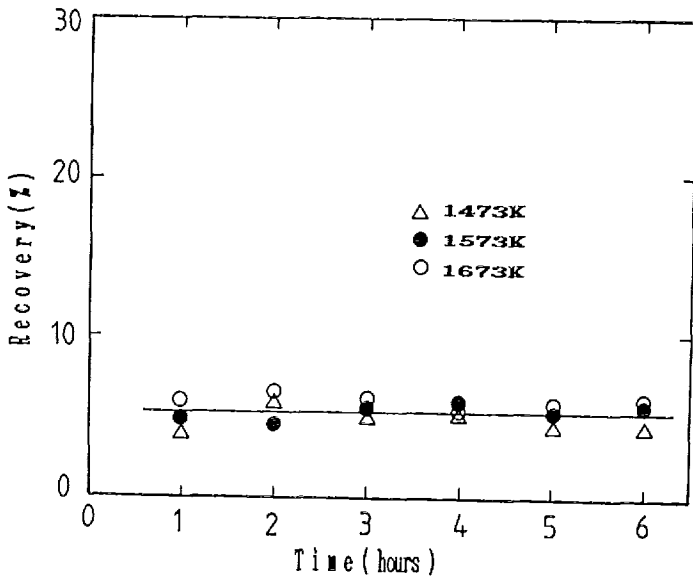


Fig.4. Recovery of chromium as a function of reduction temp. at 5 % carbon addition

3-2 반응시간의 영향

1573K의 반응온도에서 carbon을 1%, 3%, 5%, 7%의 비율(wt %)로 첨가하였을 때 Cu, Ni 및 Cr의 회수에 대한 반응시간의 영향을 Fig. 5, 6, 7 및 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 Cu와 Ni은 반응시간에 따라 회수율은 증가하며, Fig. 7의 5% carbon첨가의 경우 반응 1시간 후 Cu와 Ni의 회수율은 각각 65%와 62%를 나타내었으나 4시간 반응후에는 Cu와 Ni은 각각 79%와 80%로 회수율이 증가하였고, 4시간 이후의 반응시간은 회수율에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 이는 Cu와 Ni의 미량이 제산화되어 slag상으로 돌아가기 때문인 것으로 사료된다.

따라서, 본 실험에서는 4시간의 반응시간에서 Cu와 Ni의 최대회수율을 얻을 수 있

었다. 한편, 반응시간에 따른 Cr의 회수율은 큰 차이가 없었다.

3-3 carbon 첨가의 영향

Fig. 9와 Fig. 10은 1573K의 반응온도에서 carbon 첨가량에 의한 Cu와 Ni의 회수율을 나타내었다. carbon 첨가량의 증가에 따라 Cu와 Ni의 회수율도 증가하였으며, Fig. 9에 나타낸 Cu의 경우 1573K의 반응온도와 1시간의 반응시간에서 carbon의 첨가량이 1% - 5%까지 증가함에 따라 회수율은 50%에서 65%로 증가하였고, 본 실험에서 최적조건인 4시간의 반응시간에서는 64%에서 79%로 회수율이 증가함을 알 수 있었다. 또한, Ni의 경우도 전자와 마찬가지로 carbon 첨가량이 증가함에 따라 Ni의 회수율이 증가하였으며 최적조건인 4시간의 환원시간에서는 62%에서 80%로 회수율이

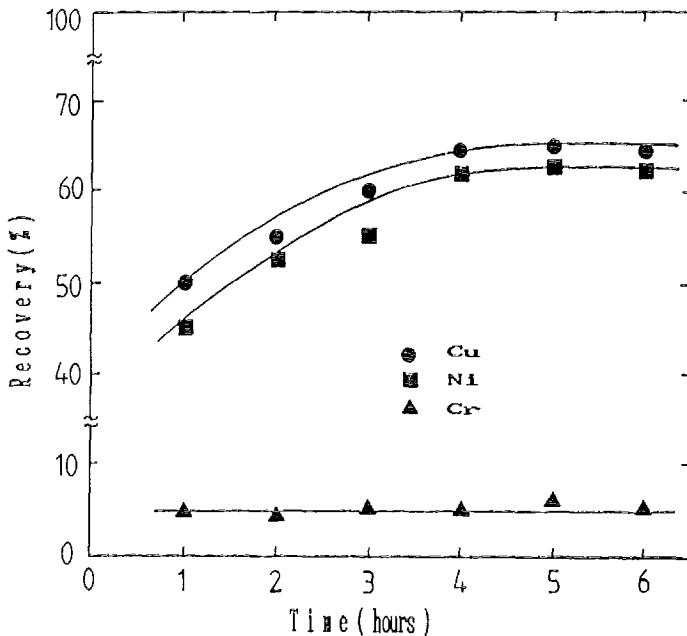


Fig. 5. Effect of reaction time on the recovery of Cu, Ni, Cr at 1573K and 1% C addition to slag

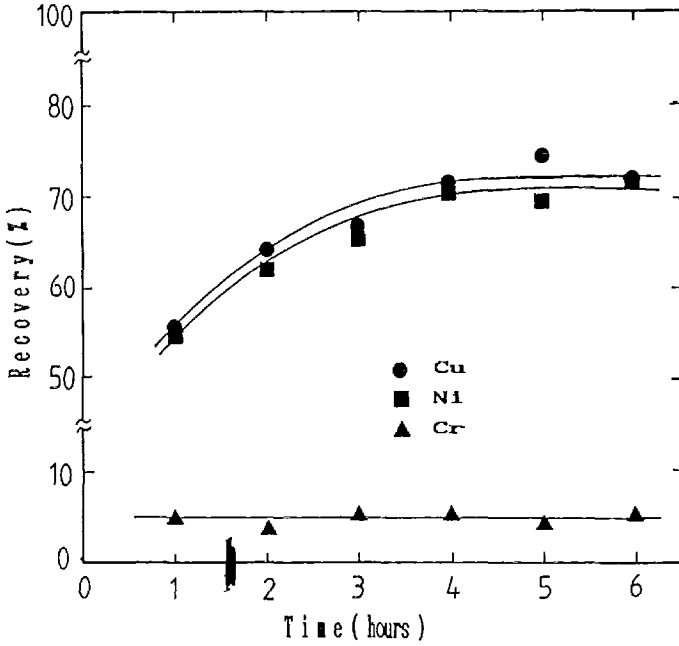


Fig. 6. Effect of reaction time on the recovery of Cu, Ni, Cr at 1573K and 3% C addition to slag

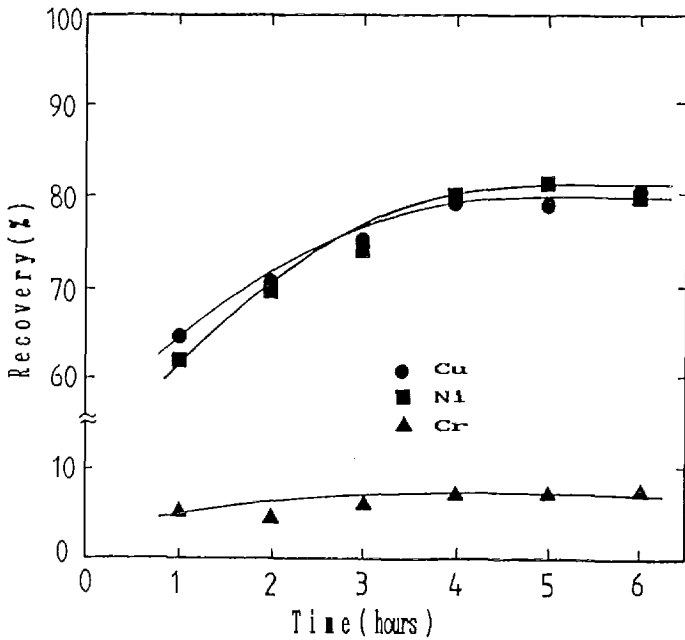


Fig. 7. Effect of reaction time on the recovery of Cu, Ni, Cr at 1573K and 5% C addition to slag

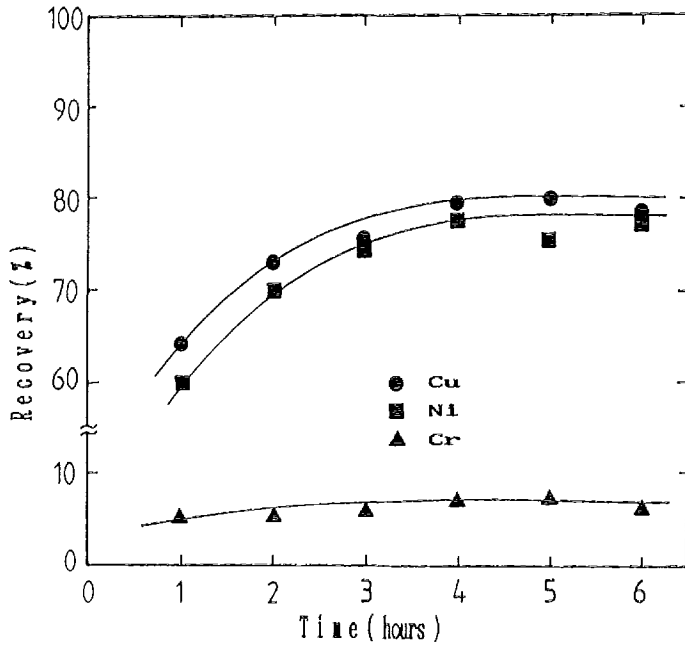
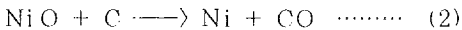
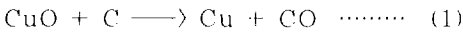


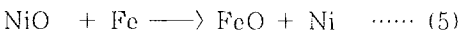
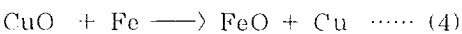
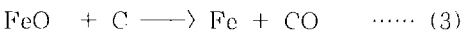
Fig.8. Effect of reaction time on the recovery of Cu, Ni, Cr at 1573K and 7% C addition to slag

증가함을 알 수 있었다. 이는 carbon의 첨가량이 증가함에 따라 copper oxide(Cu산화물)와 nickel oxide(Ni산화물)의 많은 양이 slag로부터 환원되어 Cu와 Ni의 회수가 증가하는 것으로 사료된다.

slag의 carbothermic reduction은 로내에 장입된 slag와 carbon에 의해 이루어지는데, 반응시간 동안 carbon은 아래와 같이 slag중에 존재하고 있는 산화물형태의 Cu 및 Ni와 반응한다.



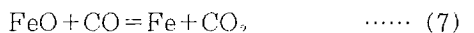
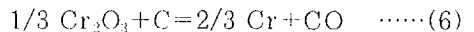
또한, 초기slag에 함유되어있는 iron oxide와 반응하여 Cu와 Ni의 회수를 증가시킨다.



한편, 5% 이상의 carbon을 첨가하였을 때 Cu와 Ni의 회수율은 5% carbon을 첨가했을 때와 거의 비슷한 회수율을 나타내었다.

그러므로, 5%이상의 carbon첨가는 회수율에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

한편, carbon의 첨가에 의한 Cr의 회수율은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 G⁰-T 도표⁽¹¹⁾에서 (Ellingham diagram)



식 (6), (7)의 반응은 1573K의 온도에서 positive 값을 갖기 때문에 carbon에 의한 Cr의 회수율은 거의 일정한 것으로 사료된다.

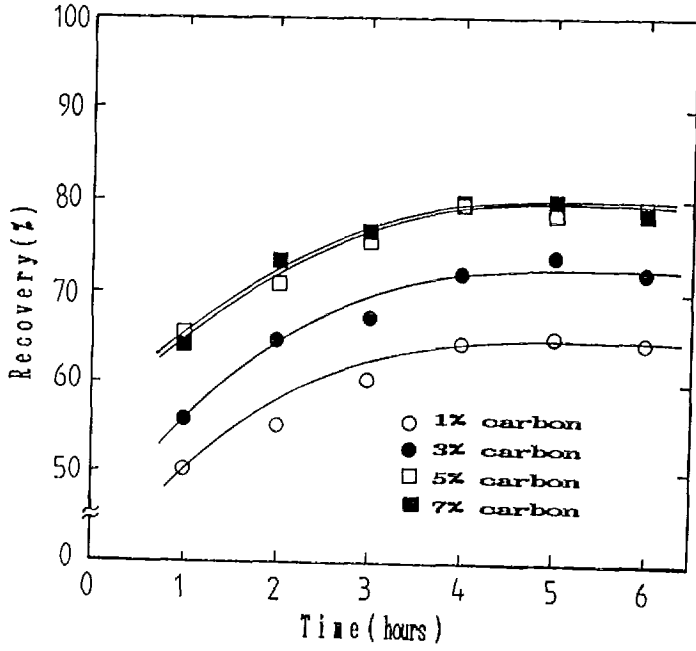


Fig. 9. Effect of carbon addition on the recovery of Cu, at 1573K

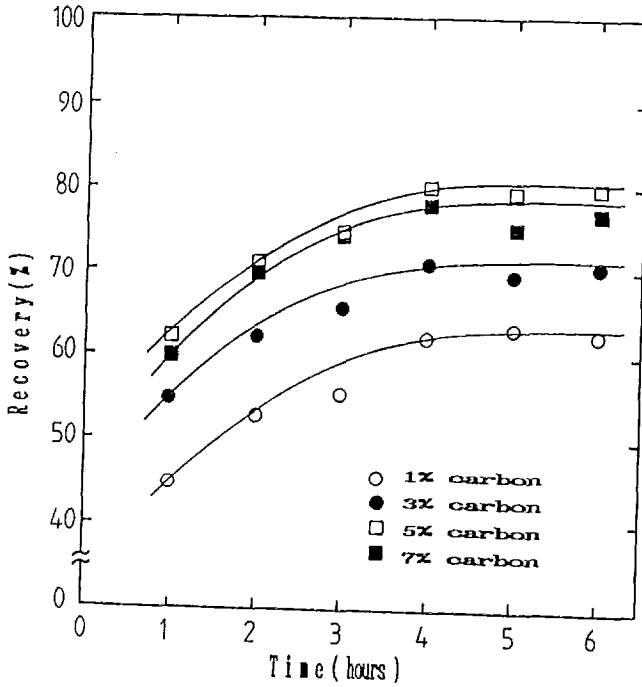
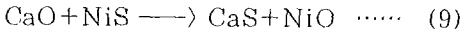
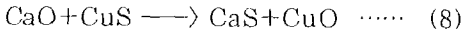


Fig. 10. Effect of carbon addition on the recovery of Ni, at 1573K

3-4 CaO 첨가의 영향

Fig. 11은 1573K의 반응온도와 4시간의 반응시간에서 최대회수율을 얻을 수 있었던 5% carbon을 첨가한 시료에 CaO를 1%, 3%, 5% 및 7%로 첨가했을 때의 영향을 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 Cu와 Ni의 회수율은 증가하였으며 5% CaO를 첨가하였을 때 Cu와 Ni은 각각 92%와 88%로 최대회수율을 얻을 수 있었다. 이러한 CaO첨가량에 따른 영향은 Reddy등⁽¹¹⁾이 행한 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 첨가된 CaO가 slag중의 sulphide Cu 및 sulphide Ni과 반응하여 calcium sulphide와 oxide Cu 및 oxide Ni을 생성하는 반응으로 그 반응식은 다음과 같다.



그리고, 이때 생성된 oxide Cu 및 oxide Ni은 첨가된 carbon과 식 (1), (2)와 같이 반응하여 Cu와 Ni의 회수율은 더욱 증가하

는 것으로 생각된다.

4. 결 론

유가금속의 회수를 위한 폐기 동-스래그의 처리에 관한 본 실험의 연구결과는 다음과 같다.

(1) Cu와 Ni은 5% carbon을 첨가하였을 때 carbothermic reduction에 의해 각각 79%와 80%의 최대회수율을 얻을 수 있었다.

(2) carbothermic reduction의 첨가제로 5% CaO를 첨가하였을 때 Cu와 Ni은 각각 92%와 88%의 최대회수율을 얻을 수 있었다.

(3) 본 실험의 결과로 폐기 동-스래그로부터 유가금속의 회수에 대한 반응온도와 반응시간의 영향은 1573K에서 4시간 반응 후 최대의 회수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

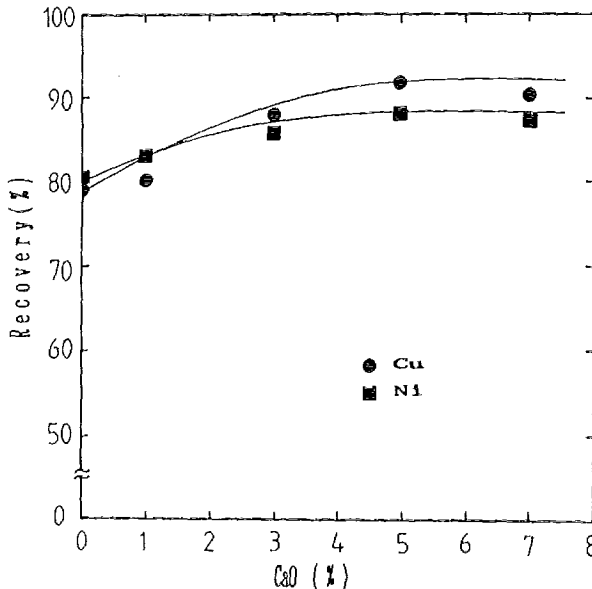


Fig. 11. Effect of CaO addition on the recovery of Cu and Ni in the slag at 1573K with 5% carbon and 4hr. reaction time

후 기

본 연구는 문교부 파견 연구비로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. R.W.Ruddle: The physical Chemistry of Copper Smelting, London, Inst. Min. Metal., (1953)
2. J.C.Yannopoulos: Control of Copper losses in Reverberatory Slags - A literature Review, Can.Met.Quart., 10, (1971), pp.291-307.
3. K.N.Subramanian and N.J.Themelis: Copper Recovery by Flotation, Journal of Metals, 24(4), (1972), pp. 33-38.
4. J.C.Aagrwal, P.R.Ammann, F.C. Brown, J.J.Kim and S.N.Sharma: Process Analysis for Recovery of Metal Values from Copper Smelter Slags, Extractive Metallurgy of Copper, ed.J.C.Yannopoulos and J. C.Agarwal, 1, TMS-AIME, New York, (1976), pp.351-369
5. P.J.Mackey: The Physical Chemistry of Copper Smelting Slags - A Review, Can. Met. Quart., 21(3), (1982), pp.221-260.
6. S.C.C.Barnett: The Methods and Economics of Slag Cleaning, Mining Magazine, 140, (1979), pp.408-417.
7. P.Spira and N.J.Themelis: The Solubility of Copper in Slags, J. Metals, 21, (1969), pp.35-42.
8. R.Altman and H.H.Kellogg: Solubility of Copper in Silica Saturated Iron Silicate Slags, Trans. Inst. Min. Metal., 81C, (1972), pp.163-175.
9. C.C.Banks and D.A.Harrison: The Recovery of Non-Ferrous Metals from Secondary Copper Smelter Discard Slags, Can. Met. Quart., 14, (1975), pp.183-190.
10. R.G.Reddy and L.L.Oden: Recovery of Copper from Industrial Copper Reverb Slags, ed.H.Y.Sohn, D.B. George and A.D.Zunkel, 1, TMS-AIME, New York, (1983), pp.329-356.
11. R.G. Reddy and V.L.Prabhu: Treatment of Smelting Slags Recovery of Valuable Metals, ed.P.R.Taylor, H. Y. Sohn and N.Jarret, TMS-AIME (1985), pp.575-588.
12. R.G.Reddy: The Recovery of Non-Ferrous Metals from Primary Copper Smelter Discard Slags, Resources and Conservation, 9, (1982), pp.333-342.