MoO₃ 침출공정 폐액으로부터 치환반응 시스템을 이용한 구리 분말 회수에 대한 연구

김건홍 · 홍현선 · 정항철*

고등기술연구원 신소재공정센터

Recovery of Copper Powder from MoO₃ Leaching Solution Using Cementation Reaction System

Geon-Hong Kim, Hyun-Seon Hong and Hang-Chul Jung*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering(IAE), Yongin 449-863, Korea

(Received September 28, 2012; Revised October 15, 2012; Accepted October 29, 2012)

Abstract Recovery of copper powder from copper chloride solution used in MoO₃ leaching process was carried out using a cementation method. Cementation is a simple and economical process, necessitating less energy compared with other recovery methods. Cementation utilizes significant difference in standard reduction potential between copper and iron under standard condition. In the present research, 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 using bench-scale cementation reaction system. Copper powders thus obtained from cementation process were further characterized using various analytical tools such as XRF, 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 99.65% purity and average 1 μ m in size.

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

1. 서 론

최근 국내외적으로 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 전자, 전기업계에서 발생하는 산업폐액은 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 처리 기술이 완벽하지 못해 2차 오염이 우려되는 실정이다. 따라서 국내에서도 이들 산업폐액 재활용을 통하여 환경적 문제 및 자원소비 감축을 동시에 도모하는 경제적 기술개발에 많은 관심이 쏟아지고 있다. 하지만 대부분의 기술들

이 공정비용 및 원재료의 가격 등이 과다하게 요구되어 상업화에 어려움을 겪고 있다[3-5].

몰리브덴(Mo) 제련 공정 시 몰리브덴 정광(MoS₂) 중에 함유되어 있는 구리는 배소 중에 제거되지 않고 배소된 산화몰리브덴(MoO₃)과 같이 존재하며, 고급의 몰리브덴 합금철이 되기 위해서는 구리가 완전히 제거되어야 한다. 배소된 산화몰리브덴 중의 구리는 침출 공정으로 제거되는데 여기서 구리를 포함하는 침출 폐액이 발생된다[6].

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 구리

*Corresponding Author : Hang-Chul Jung, TEL: +82-31-330-7465, FAX: +82-31-330-7113, E-mail: ghkim@iae.re.kr

를 재회수하는 기술의 개발은 매우 중요하다.

침출 폐액 중 구리를 회수하는 방법은 환원법, 치환법, 농축법, 전기분해법, 증발농축법 등[6-11]이 있으나, 그 중에서도 치환금속을 사용하여 금속 구리로 회수하는 치환법이 널리 사용되고 있다[12-14]. 치환법(cementation)은 폐액 중의 구리이온이 철의 주입에 따라 아래 식과 같은 두 금속사이의 에너지 전위차로 인해 금속을 환원시키는 방법이다.

치환법은 공정이 간단하고 적은 에너지 소요로 인해 비용이 적게 들며, 금속형태의 구리 회수가 가능하다는 장점이 있어 광범위하게 활용되고 있으나, 치환금속에 따른 회수분말의 순도 감소 및 부산물의 발생 등이 단점으로 지적된다[15-16]. 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 동분말의 제조 기술이 필요하다[17].

본 연구에서는 기존 연구에서 수행한 MoO_3 침출공정에 발생하는 폐액으로부터 금속치환공정[12]을 사용하여 그보다 한 단계 더 나아가서 bench scale로 동분말 회수 반응 시스템을 제작하여 연구를 실시하였다. 기존에 수행한 연구의 최적 조건을 기초로 하여 bench scale로 확장 시 발생할 수 있는 여러 가지 공정 요소들 즉, 온도, 반응 시간, 치환 금속량 및 크기 등을 제어하여 최적의 공정 조건을 도출하였다.

2. 실험 방법

MoO_3 침출공정 폐액으로부터 동분말의 회수 공정도를 그림 1에 나타내었다. 출발원료는 염화구리(CuCl_2)가 주성분인 MoO_3 침출공정 폐액을 사용했으며, 용액 중 구리의 농도는 0.54 wt%이다. 불순물의 농도는 ICP-MS 분석 결과(표 1)를 통해 0.04 wt%의 Fe를 함유하고 있음을 알 수 있었다. 그림 2는 동분말 회수 반응 시스템 제작 시 설계도면으로 배치당 최대 5 L의 침출용액을 치환반응 시킬 수 있으며, 원료 투입공정부터 치환반응을 통한 동 분말을 회수공정까지 연속적으로 진행할 수 있게 제작되었다.

침출용액은 동일한 온도 조건 (35°C)에서 500 rpm의 속도로 교반하면서 치환반응 공정을 실시하였다. 먼저 치환 금속 크기에 대한 영향을 알아보기 위해 치환금속 크기를 변화시켜 실험을 실시하였고, 반응 조건에 따라 회수반응 시간은 6~10 분으로 그리고 치환금속 투입량 Fe/Cu ratio

Fig. 1. Experimental procedure of the cementation.

Table 1. Component analysis result of the leaching waste

Elements	Cu	Fe	H ₂ O	HCl
CuCl ₂	W/O	0.54	0.04	Rem.
			Rem.	Rem.

Fig. 2. Experiment equipment specification.

를 10~30로 수준을 설정하여 실험을 진행하였다.

침출용액에 치환금속을 투입한 다음 반응이 완료되는 시점까지 교반 및 회수반응을 진행하였다. 반응 완료시점은 반응 중 침출용액의 구리농도가 50 ppm이하의 범위를 나타내는 시점으로 정했으며, 침출용액의 Cu 농도는 구리이온 테스트 페이퍼(anion-cation test paper-Cu²⁺, ADVANTEC)를

이용하였다. 회수된 분말은 D. I. water를 이용하여 세척한 다음, 40°C의 온도로 4시간 동안 건조하였다.

회수된 동분말의 미세구조는 전계방사 주사현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 분석하였으며, 동분말의 성분은 에너지 분광기(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)와 형광 X선 분석기(XRF, X-Ray Fluorescence)를 이용하여 분석하였다. 위의 분석을 통하여 치환반응 시 Fe plate 크기, 회수반응 시간 및 치환금속 투입량에 따른 회수 동분말의 영향에 대해 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Fe plate 크기에 따른 동분말의 영향

치환금속 (Fe plate) 크기에 따른 동분말의 영향을 알아보기 위해 35°C 동일한 온도에서 치환금속 투입량(Fe/Cu=20(wt%)) 및 반응 시간(10분)을 동일하게 설정하여 Fe plate 크기만 변화시켜 실험을 진행하였다. 그 결과 Fe plate 크기가 감소함에 따라 회수된 입자의 크기는 작아지는 경향을 보였으며, 그에 따른 미세구조는 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 40×40 mm 크기의 Fe plate의 경우 1 µm 이상 크기를 가진 각형의 입자가 관찰되었으며, Fe plate 크기가 감소함에 따라 회수된 Cu 입자의 크기도 작아지고 점차 구형의 입자도 많이 관찰되었다. 10×10 mm 크기의 Fe plate의 경우 1 µm 이하의 크기를 가진 구형의 Cu 입자가 관찰되었다. Fe plate 크기에 따른 회수된 동분말 크기에 대한 결과는 그림 4에 그래프로 나타내었다.

그림 4와 같은 결과는 교반 시 Fe plate가 작은 경우 반응기 내의 Fe plate의 유동성을 증가시키는 결과를 가져오

Fig. 4. Average particles size of the cemented Cu powder by Fe plate size.

게 되어 Fe plate간의 충돌 횟수가 증가하게 된다. 그리고 Fe plate 표면에 치환반응으로 생성된 동 입자가 성장하기도 전에 회수됨으로써, 초기 동 입자 크기의 영향을 미칠 것이라 판단된다.

3.2. 회수반응 시간에 따른 동분말의 영향

동분말 회수 반응 시스템을 이용하여 회수반응 시간에 따른 동분말의 특성을 알아보기 위해 실험을 실시하였다. 온도 및 치환금속의 양은 35°C와 Fe/Cu=30으로 동일한 조건 하에 반응시간을 6분, 8분, 10분으로 하여 실험을 진행하였다. 그 결과 회수된 입자의 크기는 반응 시간에 관계없이 1.3 µm 크기를 갖는 동분말이 생성 되었고, 입자 형상은 반응 시간이 증가할수록 각형의 입자가 관찰되었다.

그림 5는 회수반응 시간에 따른 동분말의 미세구조를 나타낸 것이며, 그림 6은 회수반응 시간에 따른 동분말의 입자 크기를 그래프로 나타낸 것이다. 6분 동안 반응한 동분말의 경우(그림 5(a)), 구형의 입자가 관찰되었으며, 입자 간의 응집이 심하지 않았다. 8분 동안 반응한 동분말의 경우(그림 5(b)) 구형과 각형이 혼재된 입자들이 관찰되었으며 입자들 간의 응집이 일어났음이 관찰되었다. 그리고 10분 동안 반응한 동분말의 경우(그림 5(c)) 각형의 입자가 관찰되었고, 입자들 간의 응집이 심하게 일어났다.

이는 회수반응 시간이 증가함에 따라 먼저 생성된 입자가 장시간 염산구리 침출용액 내에 존재함으로써 먼저 생성된 구형의 입자가 강산성용액인 침출용액의 영향을 받아 산화구리(Cu₂O)가 생성되어 각형으로 변형된 것으로 판단된다[18]. 그리고 6분 동안 반응한 침출용액의 Cu 함량을 측정하였을 때 미량의 Cu가 존재하는 것이 확인되었으며, 반응시간이 8분과 10분 경우는 반응한 침출용액 내의 Cu 함량이 거의 없어 Cu가 완전히 회수된 것을 확인하였다.

Fig. 3. Microstructures of the cemented Cu powder by Fe plate size. (Fe plate size=(a) 10×10 mm, (b) 20×20 mm, (c) 30×30 mm and (d) 40×40 mm)

Fig. 5. Microstructures of the cemented Cu powder by reaction time. (reaction time=(a) 6, (b) 8 and (c) 10 min)

Fig. 6. Effect of the cemented Cu particle size by reaction time.

3.3. 치환금속 투입량에 따른 동분말의 영향

염산구리 침출용액 공정에서 치환금속 투입량에 따른 동분말의 특성을 알아보기 위해 완전히 동분말이 회수되는 반응시간 8분과 10분에서 치환금속 투입량을 Fe/Cu=10, 20, 30으로 수준을 설정하여 실험을 진행하였다. 그 결과 치환금속 투입량에 따라 생성된 동분말 입자의 크기는 큰 변화가 없었고 반응 시간과 치환금속 투입량이 증가함에 따라 각형의 입자가 관찰되었다. 그리고 치환금속 투입량이 증가할수록 회수된 동분말의 순도가 낮아지는 경향을 보였다.

치환금속 투입량에 따른 회수 동분말의 미세구조를 그림 7에 나타내었다. 반응시간 8분의 경우 Fe/Cu=10과 20의 조건으로 치환금속을 투입하여 회수된 동분말(그림 7(a), (b))은 구형의 입자가 생성되었으며, Fe/Cu=30의 조건으로 치환금속을 투입하여 회수된 동분말(그림 7(c))은 각형의 입자가 응집된 형태로 생성되었다. 반응시간 10분의 경우 치환금속 투입량이 Fe/Cu=10 조건인 동분말(그림 7(d))에서 구형의 입자가 생성되었고, Fe/Cu=20과 30 조건인 동분말에서 각형의 입자가 응집된 형태로 생성되었다.

그림 8은 반응시간 8분과 10분에서의 치환금속 투입량에 따른 입자 크기를 나타낸 것이다. 치환금속 투입량과 관계없이 입자 크기는 큰 변화가 없었고, 반응 시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가한 것을 확인하였다. 그림 9는 반응시간 8분과 10분에서 치환금속 투입량에 따른 회수된 동분말의 순도를 나타낸 그래프이다. 치환금속 투입량이 증가함에 따라 동분말의 순도 또한 감소하는 것을 확인하였다.

침출용액으로부터 치환법으로 동분말 회수 공정에 있어서 치환금속의 투입량은 입자의 반응 및 성장속도에 주요한 인자로 판단된다. 치환금속의 투입량에 따라 침출용액 내의 구리이온이 반응할 수 있는 사이트가 변화됨에 따라 초기 입자가 생성되는 핵의 크기와 빈도수가 변화되며, 최종적인 입자의 특성과 미세구조가 변화하게 된다. 일반적으로 액상방법을 이용한 금속분말 제조공정에 있어서 초기 반응 사이트의 증가는 입자의 핵(seed) 또는 클러스터(cluster)의 빈도수를 증가시키며, 이는 전체적으로 최종 분

Fig 7. Microstructures of the cemented Cu powder by Fe/Cu ratio. (Fe/Cu ratio=(a) 10, (b) 20 and (c) 30(wt%) at 8 min, (d) 10, (e) 20 and (f) 30(wt%) at 10 min)

Fig. 8. Effect of the cemented Cu particle size by Fe/Cu ratio.

Fig. 9. Effect of the cemented Cu powder purity by Fe/Cu ratio.

Fig. 10. Microstructures of the cemented Cu powder under optimized condition. (condition=reaction time : 8 min, Fe/Cu ratio : 20(wt%))

말의 크기가 작게 형성되는 결과를 가져온다[15].

치환금속 투입량이 증가할 수록 침출용액 내 구리이온의 반응 사이트가 많아져 빠른 치환반응으로 인하여 반응시간이 감소하게 되면 치환반응이 완료된 회수 동분말이 장시간 산성용액인 침출용액 내에 존재하게 되어 동분말의 순도에 영향을 미친 것으로 판단되며[15], 공정시간과 동분말 입자 특성 간의 상관관계를 고려하였을 때 반응시간을 8분으로 하여 치환금속 투입량이 Fe/Cu=20인 조건이 최적임을 확인하였다.

3.4. 동분말 회수시스템 최적화를 위한 재현성 실험

동분말 회수 반응 시스템 최적화를 위해 앞서 실험결과

Fig. 11. (a) Box plot of the cemented Cu powder under optimized condition and (b)~(d) Microstructures of the cemented Cu powder under optimized condition.

Fig. 12. XRF analysis of the cemented Cu powder.

에서 최적 조건인 반응시간 8분, 치환금속 투입량 Fe/Cu=20인 조건에서 재현성 여부를 확인하기 위해 batch (3L) 단위로 4번의 실험을 진행하였다. 그림 10은 최적화 조건에서 재현성 실험을 한 동분말의 미세구조를 나타낸 것이다. 회수된 동분말 입자는 구형이며, 입자의 크기와 형태는 앞서 실험한 결과와 거의 동일하였다. 입자의 크기는 1 μm 이내로 구형의 양호한 입자를 얻을 수 있었다. 그림 11은 동분말의 입자 크기의 재현성을 확인하기 위해 각각의 batch에 대한 box plot 그래프를 나타낸 것이다. 동분말 입자의 크기는 0.7~0.8 μm이며, box plot 그래프의 중간 부분에 위치한 box의 의미는 전체의 50%가 존재하는 입자의 크기를 나타낸 것으로 각각의 batch에서 재현성 있는 입자 크기 분포를 box plot에서 확인 하였다.

그림 12는 회수된 동분말의 순도 측정 목적으로 XRF 분석 결과를 나타낸 것이다. XRF 정성 분석 결과 Cu와 Fe, P 등의 불순물이 검출 되었으며 각각의 원소에 따른

정량을 실시하였을 때 Cu, Fe, P 각각 99.65%, 0.22%, 0.04%로 측정되었다. 99.6% 이상의 순도를 가지는 동분말을 회수하였고, 동분말의 순도를 3N 이상으로 높이기 위해서는 추가 적인 세정 및 자력선별 공정이 필요할 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MoO₃ 침출공정에서 발생하는 폐액으로부터 금속치환공정을 통하여 bench scale (침출폐액량: 5 L)에서 동분말 회수에 대한 연구를 수행하였으며, 여러 반응 조건에 따른 회수 동분말의 특성 및 순도에 대해 고찰하였다.

4.1. Fe plate 크기에 따른 동분말의 영향

Fe plate의 크기에 따른 동분말 입자 크기와의 상관관계를 확인 할 수 있었으며, Fe plate 크기가 작으면 동분말 입자의 크기도 작아지며, 40×40 mm 크기의 Fe plate의 경우 1 μm이상 크기를 가진 각형의 입자가 관찰되었으며, Fe plate 크기가 감소함에 따라 구형의 Cu 입자가 증가하였다.

4.2. 회수반응 시간 및 치환금속 투입량에 따른 동분말의 영향

회수반응 시간 및 치환금속 투입량이 증가함에 따라 입자의 형상은 구형에서 각형으로 변화였고, 동분말 입자 크기는 반응 시간이 증가함에 따라 약간 증가 하였으나, 큰 변화는 없었다. 하지만 동분말의 회수 공정 중 치환금속의 투입량이 증가할 수록 회수된 동분말의 순도는 낮아지는 경향을 나타내며, Fe/Cu=30일 때 86%의 가장 순도가 낮은 동분말이 회수 되었다. 이것은 생성된 동분말 입자가 강산성인 염산구리 침출용액에 노출 정도에 따라 동분말의 순도 및 입자 형상에 영향을 준 것이라 판단되며, 회수율과 순도 그리고 입자 형상을 고려하여 최적의 반응 시간과 치환금속 투입량 조건(반응시간 8분, Fe/Cu=20)을 도출하였다.

4.3. 동분말 회수시스템 최적화를 위한 재현성 실험

최적 조건에서 batch(3 L) 단위로 4번의 실험을 실시하여 재현성 여부를 확인한 결과 입자크기와 형상이 동일하게 관찰되었으며, 동분말의 순도 또한 99.65%의 높은 순도를 갖는 동분말을 회수할 수 있었다. bench scale의 동분말 회수반응 시스템을 이용하여 치환금속의 투입량과 반응시간의 최적화 조건을 도출하여 침출용액으로부터 1 μm 이내 크기를 갖는 구형 동분말을 제조할 수 있었다.

위의 치환반응 공정으로 회수된 Cu 분말은 sub 마이크로 수준이며, 순도 또한 고기능 전기전자 소재로의 응용을 위해서는 아직 미흡한 것으로 판단되었으며, 이런 문제점을 해결하기 위해서는 분쇄 및 세정 공정 등의 후처리 공정에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 강원권 광역경제권 선도산업의 지원으로 수행된 연구입니다.

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] K. Jüttner, U. Gallar and H. Schmieder: Electrochimica Acta, **45** (2000) 2575.
- [5] A. G. Chmielewski, T. S. Urbanski and W. Migdal: Hydrometallurgy, **45** (1997) 333.
- [6] M. C. Ruiz and R. Padilla: Hydrometallurgy, **48** (1998) 313.
- [7] S. D. Ridder and F. S. Biancanello: Mat. Sci. Eng., **98** (1988) 17.
- [8] Y. Yamamichi, T. Kudo, M. Nakayama and M. Orii: J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **21** (1975) 227.
- [9] S. Takaki and T. Daido: Jpn. Kokai Tokkyo Koko, **14** (1989) 1.
- [10] T. Agelidis, K. Fytianos and G. Vasilikiotis: Chemosphere **14** (1985) 1001.
- [11] M. G. Pavlovic, Lj. J. Pavlovic, I. D. Doroslovacki and N. D. Nikolic: Hydrometallurgy, **73** (2004) 155.
- [12] H. S. Hong, H. C. Jung, G. H. Kim and M. S. Kong: J. Kor. Powder Metallurgy Institute, **16** (2009) 351.
- [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] L. Makhoulfi, B. Saidani and H. Hammache: Wat. Res. Pergamon, **34**(9) (2000) 2517.
- [15] A. Dib and L. Makhoulfi: Chemical Engineering and Processing, **43** (2004) 1265.
- [16] E. C. Lee, F. Lawson and K. N. Han: Hydrometallurgy, **3** (1978) 7.
- [17] B. Zhao, Z. Liu, Z. Zhang and L. Hu: J. Solid State Chem., **130** (1997) 157.
- [18] Q. Hua, D. Shang, W. Zhang, K. Chen, S. Chang, Y. Ma, Z. Jiang, J. Yang and W. Huang: Langmuir, **27**(2) (2011) 655.