



### 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.




변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사 학위논문

구리스파이스 중 구리의 용해에 대한  
볼밀 분쇄와 염산침출의 영향

The effects of ball milling and hydrochloric acid leaching  
on the dissolution of copper in copper speiss

The seal of Korea Maritime University is a circular emblem. It features a central stylized figure resembling a ship's mast or a traditional Korean vessel. The text 'KOREA MARITIME UNIVERSITY' is written in a circular path around the top. At the bottom, the Korean text '한국해양대학교' is written. In the center of the seal, the year '1945' is inscribed.

지도교수 유경근

2020년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

채 수 진

본 논문을 채수진의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 윤 지 호 (인)

위 원 임 종 세 (인)

위 원 유 경 근 (인)

2019년 12월

한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
Abstract .....	vi
<b>제 1 장 서 론 .....</b>	<b>1</b>
1.1 연구 배경 및 목적 .....	1
1.2 선행 연구 .....	4
1.2.1 스파이스에 함유된 금속의 처리 .....	4
1.2.2 구리의 습식제련법 .....	7
1.2.3 안티몬의 습식제련법 .....	10
<b>제 2 장 이론적 배경 .....</b>	<b>13</b>
2.1 불밀에 의한 구리 입자의 노출 .....	13
2.2 구리의 침출 .....	16
<b>제 3 장 산화제를 첨가한 황산 침출 .....</b>	<b>20</b>
3.1 실험 방법 .....	20
3.2 연구 결과 및 고찰 .....	23
3.2.1 Cu <sup>2+</sup> 의 영향 .....	23
3.2.2 Cl <sup>-</sup> 의 영향 .....	25

3.2.3 Fe <sup>3+</sup> 의 영향 .....	27
3.2.4 침출 잔사 단면 분석 .....	29
<b>제 4 장 불밀 분쇄를 통한 구리의 노출 .....</b>	<b>30</b>
4.1 실험 방법 .....	32
4.1.1 불밀 분쇄 .....	32
4.1.2 침출 .....	33
4.2 연구 결과 및 고찰 .....	34
<b>제 5 장 구리와 안티몬의 염산 침출 거동 확인 .....</b>	<b>36</b>
5.1 실험 방법 .....	37
5.2 연구 결과 및 고찰 .....	38
5.2.1 염산 및 황산용액에서 안티몬의 침출 거동 .....	38
5.2.2 교반 속도의 영향 .....	39
5.2.3 염산 농도의 영향 .....	45
5.2.4 온도의 영향 .....	48
<b>제 6 장 결 론 .....</b>	<b>51</b>
<b>참고 문헌 .....</b>	<b>54</b>

## List of Tables

<b>Table 1</b> Composition of Cu speiss .....	20
<b>Table 2</b> Experimental conditions in sulfuric acid leaching with oxidant .....	21
<b>Table 3</b> Experimental conditions in sulfuric acid leaching .....	33
<b>Table 4</b> Experimental conditions in hydrochloric acid leaching .....	37



## List of Figures

Fig. 1 Schematic diagram of Ag recovery process from Cu speiss .....	3
Fig. 2 Schematic diagram of leaching process and the objective .....	3
Fig. 3 Process flow sheet for antimony conversion treatment .....	6
Fig. 4 Scheme of role of silica in cleaning chalcopyrite surface .....	9
Fig. 5 Eh-pH diagram of the Sb-H <sub>2</sub> O system at 25°C with activities of 10 <sup>-5</sup> M for all soluble Sb species .....	12
Fig. 6 Representation of the mechanisms of particle fracture and the resulting product size distribution .....	28
Fig. 7 Movement and rotation of the balls within the ball mill .....	15
Fig. 8 Eh-pH diagram for Cu-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -H <sub>2</sub> O system .....	17
Fig. 9 Potential-pH diagram for copper in 1M HCl at 25°C .....	19
Fig. 10 Schematic diagram of leaching apparatus .....	21
Fig. 11 Leaching efficiency of Cu with variation of Cu <sup>2+</sup> concentration .....	24
Fig. 12 Amount of Cu in residue with variation of Cu <sup>2+</sup> concentration .....	24
Fig. 13 Fractional distribution of Cu(II)Cl complexes as a function of log([Cl <sup>-</sup> ] <sub>γ</sub> ±), the chloride activity, at 90°C .....	25
Fig. 14 Leaching efficiency of Cu with variation of Cl <sup>-</sup> concentration .....	26
Fig. 15 Amount of Cu in residue with variation of Cl <sup>-</sup> concentration .....	26
Fig. 16 Leaching efficiency of Cu with variation of Fe <sup>3+</sup> concentration .....	28
Fig. 17 Amount of Cu in residue with variation of Fe <sup>3+</sup> concentration .....	28
Fig. 18 SEM images of leach residue (a)without oxidant, (b)with oxidant .....	30
Fig. 19 SEM images of Cu speiss .....	30
Fig. 20 EDS image of leach residue with oxidant .....	31

<b>Fig. 21</b>	Diagram of ball mill grinding .....	32
<b>Fig. 22</b>	Size distribution of Cu speiss with ball mill grinding .....	34
<b>Fig. 23</b>	Leaching efficiency compared to the results before and after ball mill grinding .....	36
<b>Fig. 24</b>	Amount of Cu in residue compared to the results before and after ball mill grinding .....	36
<b>Fig. 25</b>	Concentration of Sb with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and HCl solution .....	38
<b>Fig. 26</b>	Effect of agitation speed on the leaching of Cu from Cu speiss .....	40
<b>Fig. 27</b>	Effect of agitation speed on the concentration of Sb from Cu speiss .....	40
<b>Fig. 28</b>	Amount of Cu in residue with agitation speed .....	41
<b>Fig. 29</b>	Effect of agitation speed with O <sub>2</sub> on the leaching of Cu from Cu speiss .....	43
<b>Fig. 30</b>	Effect of agitation speed with O <sub>2</sub> on the concentration of Sb from Cu speiss .....	43
<b>Fig. 31</b>	Amount of Cu in residue with agitation speed and O <sub>2</sub> .....	44
<b>Fig. 32</b>	Effect of HCl concentration on the leaching of Cu from Cu speiss .....	46
<b>Fig. 33</b>	Effect of HCl concentration on the concentration of Sb from Cu speiss .....	46
<b>Fig. 34</b>	Amount of Cu in residue with HCl concentration .....	47
<b>Fig. 35</b>	Eh-log[Cl <sup>-</sup> ] diagram of the Sb-Cl-H <sub>2</sub> O system at 25°C and pH with activities of 10 <sup>-5</sup> M for all soluble Sb species .....	47
<b>Fig. 36</b>	Effect of temperature on the leaching Cu from Cu speiss .....	49
<b>Fig. 37</b>	Effect of temperature on the concentration of Sb from Cu speiss .....	49
<b>Fig. 38</b>	Amount of Cu in residue with HCl concentration .....	50



# 구리스파이스 중 구리의 용해에 대한 불밀 분쇄와 염산침출의 영향

채 수 진

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

## 초 록

공정 부산물을 처리하는 TSL(Top Submerged Lance) 공정에서 비중차를 이용하여 철 등 불순물을 함유하는 슬래그와 안티몬과 비소 및 유기금속을 함유하는 스파이스로 분리할 수 있다. 이때 구리 스파이스는 약 65%의 구리와 23%의 안티몬, 2%의 은과 0.04%의 금으로 구성된다. 침출공정과 귀금속 회수공정을 거치면 귀금속을 회수할 수 있지만, 이때 구리가 함유되어 있을 경우 귀금속의 순도 및 회수율을 감소시키기 때문에 침출 공정 단계에서 구리의 제거가 필수적이다. 구리 스파이스의 침출 후 잔사 중 구리함유율은 2% 이하로 제거해야 귀금속 회수에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 최근 안티몬의 함량이 증가하며 침출잔사 중 구리의 함량 증가가 관찰되었다. 이에 구리의 침출을 저해하는 정확한 원인을 파악하고 침출을 증가시키기 위한 연구가 필요하다.

황산용액에  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 를 각각 투입하여 구리스파이스의 침출을 진행하였다. 황산만을 사용한 경우 잔사 속 구리의 양은 31%였으나  $\text{Cu}^{2+}$  5000mg/L를 첨가한 경우 7%,  $\text{Cl}^-$  1000mg/L를 첨가한 경우 8%,  $\text{Fe}^{3+}$  300mg/L를 첨가한 경우

4%로 감소하였다. 구리침출이 개선됨에 따라 잔사 중 구리의 양은 감소하였으나 공정에서 요구하는 2%보다 높은 수준이다.

구리의 침출을 방해하는 원인을 규명하기 위해 SEM 및 EDS 분석을 통해 구리에 비해 침출되는 속도가 느린 구리-안티몬의 합금이 그물구조로 존재하여 구리와 침출액의 접촉을 방해하는 것을 확인하였으며, 그물구조를 물리적으로 제거하기 위해 불밀 분쇄 후 침출과 화학적 제거를 위해 염산 침출을 수행하였다. 불밀 분쇄 시 그물구조를 파괴할 만큼 충분한 크기의 미립자를 만들기 어려웠으며, 분쇄 후 동일한 입도에서 구리의 침출효율 감소가 관찰되었다. 안티몬의 습식제련법에서 주로 이용되는 염산용액을 이용하여 침출했을 때, 1000cc/min의 산소를 주입할 때 600rpm에서 구리는 100% 침출되었으며 0.31%의 구리가 침출 잔사에 잔존하였다. 이에 구리와 안티몬의 합금은 구리의 침출효율을 저해하며, 염산용액에서 안티몬이 용해되어 더 많은 구리의 침출이 가능하였다.

**KEY WORDS:** 구리 스파이스; 구리; 안티몬; 불밀; 염산침출

# The effects of ball milling and hydrochloric acid leaching on the dissolution of copper in copper speiss

Su-Jin Chae

Department of Ocean Energy & Resources Engineering

Graduate School of Korea Maritime & Ocean University

## Abstract

In the TSL process, which processes by-products, the difference of specific gravities can be used to separate slag containing impurities such as iron and speiss containing valuable metals with As and Sb. The copper speiss contains about 65% copper, 23% antimony, 2% silver and 0.04% gold. Although precious metals can be recovered through leaching and precious metal recovery processes, the removal of copper is essential in the leaching process step because copper remained in the residue could reduce the recovery and purity of precious metals. It is known that the amount of copper in the leaching residue should be below 2% not to affect the recovery of precious metals. Recently, the amount of copper in the leach residue increased with increasing the amount of antimony in Cu speiss. Therefore, the reason why the leaching efficiency of Cu decreased should be investigated and the method that improve the leaching efficiency should be developed in this study.

Some leaching tests of Cu speiss were carried out by adding  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  into leach solution. When only sulfuric acid was used for Cu speiss leaching,

the amount of copper in the residue was 31%, while the amounts of Cu in the leach residue were 7%, 8%, and 4% with 5000 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 1000 mg/L  $\text{Cl}^-$ , and 300mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ , respectively. The amount of Cu in the leach residue decreased by improving Cu leaching from Cu speiss, but the amounts of Cu were still higher than 2%.

SEM and EDS analyses revealed that the alloy of copper-antimony, which could reduce the leaching rate of copper, existed as a net structure to hinder the contact between copper and leaching solution. Therefore, two processes were investigated; firstly, ball milling to remove the alloy physically, followed by leaching, and secondly, hydrochloric acid leaching to remove the alloy chemically. It was difficult to produce fine particles of Cu speiss enough to destroy the net structure during ball mill grinding, and the leaching efficiency of copper decreased at the same particle size after grinding. When leaching with hydrochloric acid solution, which is mainly used in antimony hydrometallurgy, most of copper was dissolved at 600rpm with 1000 cc/min oxygen, and 0.31% of copper remained in the leach residue. Therefore, the alloy of copper and antimony inhibits the leaching efficiency of copper, and antimony is dissolved in the hydrochloric acid solution to allow more copper leaching.

**KEY WORDS:** Cu speiss; Copper; Antimony; Ball mill; hydrochloric acid leaching

# 제1장 서론

## 1.1. 연구 배경 및 목적

TSL(top submerged lance)공법은 용융로(smelting furnace)와 청소로(cleaning furnace)로 구성되는 연속공법 중 하나로, 제련공정에서 발생하는 슬래그, 잔사 혹은 폐기물로부터 유용 금속을 회수하고, 생산되는 최종폐기물은 안정한 상태인 슬래그로 만들어 환경문제를 줄이는 기술이다(Hoang et al., 2008; Kim et al., 2012). TSL로에서 생산되는 용융물은 비중 차에 의해서 스파이스(speiss)와 슬래그(slag)로 분리된다. 슬래그는 주로 철과 규소로 이루어진 안정한 화합물로 회수되지 않고 폐기되거나 산업용 골재 등으로 사용된다. 스파이스는 안티몬화물 및 비소화물을 의미하며, 안티몬 및 비소와 더불어 구리, 철, 니켈, 코발트 등의 화합물로 구성된다(Wikedzi et al., 2015). 일반적으로 스파이스는 다량의 구리가 함유되어 있기 때문에, 구리 회수를 위하여 건식제련에 재투입되거나 높은 처리 비용이 부담이 될 경우 폐기물로 처리된다(Clement et al., 1990; Fergusson et al., 2015). 본 연구에 사용된 스파이스는 60% 이상의 구리가 함유되어 있어 구리 스파이스라 부를 수 있다. 이러한 구리 스파이스에는 구리뿐만 아니라 금과 은도 존재하기 때문에(Wikedzi et al., 2015), 습식 제련을 통해 구리를 침출액으로 회수하고 침출 잔사에서 농축된 귀금속을 회수하면 전체 공정의 경제성을 높일 수 있으리라 생각된다.

Fig. 1은 국내 A사의 구리 스파이스에 함유된 은을 회수하기 위한 공정을 나타낸 것이다. 황산용액에서 침출 후 고액분리를 통해 얻은 침출 잔사는 건식제련공정을 통해 높은 비중을 갖는 금, 은과 같은 귀금속은 침전시키고 슬래그를 형성시켜 순도 90%의 조은(crude Ag metal)으로 회수할 수 있다. 하지만 침출 잔사에 잔존한 구리는 건식제련 공정에서 금속층에 잔존하여 농축된다. 이후 조은을 고순도 은의 회수를 위해 anode로 주조한 후 전해정련(electrorefining)

공정을 거치는데, 구리와 은의 전위차는 약 0.5V이기 때문에 구리가 Ag cathode에 동시전착(co-deposition)되지 않아야 하지만, 실제 공정에서는 구리의 동시전착이 발생한다(Pophanken et al., 2016). 따라서 Ag cathode를 사용하는 전해정련 공정을 통하여 구리 함량이 높은 침출 잔사를 처리할 때는 구리가 동시전착되어 cathode의 순도를 낮추기 때문에 전해정련 공정 처리 전에 구리의 함량을 낮추어야한다. 그러므로 구리 스파이스를 침출시킨 후 귀금속이 농축된 잔사를 회수하기 위해서는, 구리 침출효율을 최대화하고 또한 침출 잔사 속 구리를 제거해야하는 공정이 필요하다.

최근 구리 스파이스를 생산하는 공정에 변화가 있었는데, 구리 스파이스와 슬래그를 분리하는 공정이 개선되어 구리 스파이스에 혼입되는 슬래그의 양이 줄었고, 구리 스파이스에 함유된 안티몬의 함량이 크게 증가했다. 이와 동시에 구리 스파이스를 침출했을 때 침출 잔사는 약 30%가 잔존하게 되어 변경된 조업 조건이 구리의 침출효율을 저해하는 원인으로 예상되었다. 슬래그에는 구리 이온, 철 이온, 염소 이온과 같은 성분들이 함유되어 있는데, 이는 구리 침출시 침출효율을 향상시킬 수 있다. Hiroyosi et al. (1997 & 2007), Lu와 Dresinger (2013) 그리고 Jafari et al. (2017)은 구리 광석에서 구리를 회수할 때 산화제를 사용하여 구리 회수율을 증가시키는 연구를 진행하였으며, 이때 3가 철 이온과 염소 이온이 구리 침출에 많은 영향을 미치는 것을 보고하였다. 안티몬은 구리에 비하여 산 용액에서 침출이 잘 일어나지 않으며, 따라서 안티몬이 구리의 표면에 존재하면 구리와 침출액과의 접촉을 방해하여 구리 침출효율을 저하시키는 요인이 될 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 구리 스파이스로부터 습식제련에 의하여 구리가 제거된 귀금속 함유 침출 잔사의 이용가치를 향상시키기 위하여, Fig. 2의 공정도와 같이 구리의 침출을 저해하는 원인을 파악하고, 구리의 침출효율을 증가시키기 위하여 연구를 진행하였다.

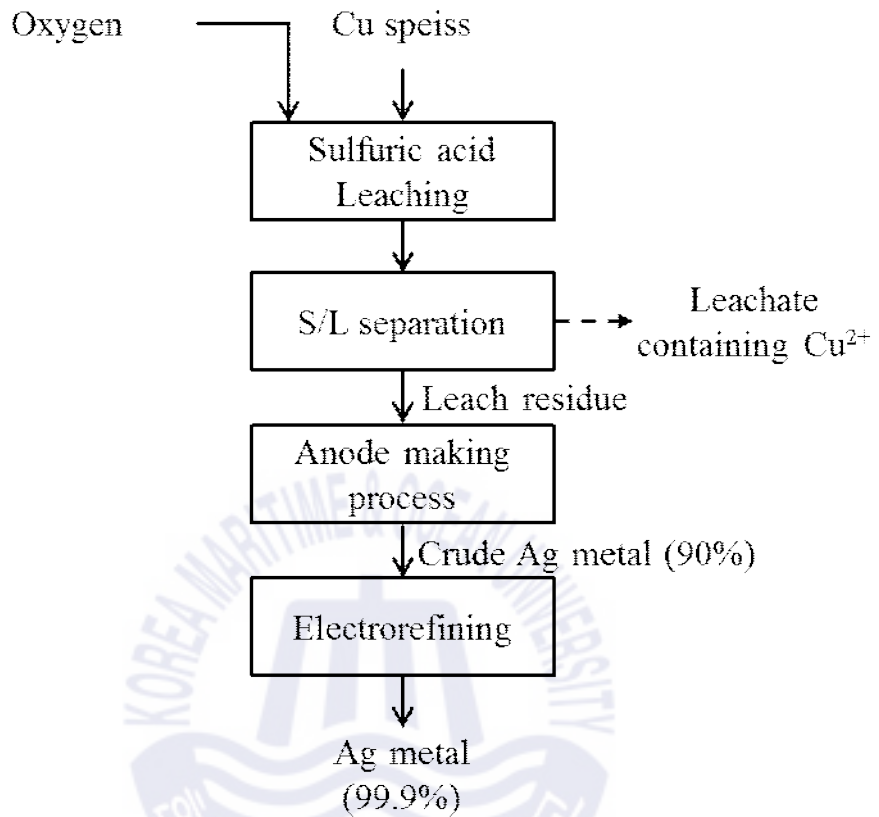


Fig. 1 Schematic diagram of Ag recovery process from Cu speiss

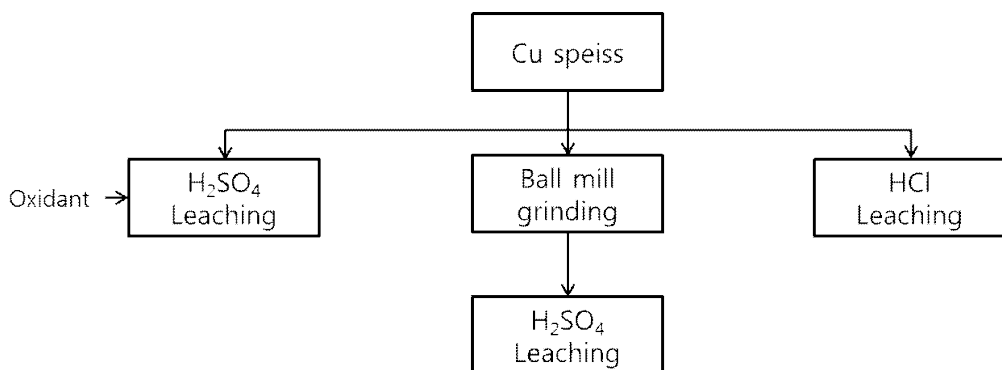


Fig. 2 Schematic diagram of leaching process and the objective

## 1.2. 선행 연구

### 1.2.1. 스파이스에 함유된 금속의 처리

앞서 서술한 것과 같이 스파이스에는 유용 금속(valuable metal)이 함유되어 있음에도 높은 처리비용이 부담될 경우 저장하거나 매립하는데, 이때 스파이스에 함유된 다량의 납과 안티몬이 일으키는 환경 문제를 줄이기 위해 적절한 수준으로 감소시키는 연구가 진행되었다. Peterson and Twidwell(1985)는 질소, 대기, 진공 및 일산화탄소로 이루어진 조업조건에서 휘발제련을 통해 비소를 제거하기 위한 연구를 수행했다. 휘발제련을 통한 비소의 효과적 제거를 위해 황이 요구되고, 황철석( $\text{FeS}_2$ )과 스파이스의 혼합물을 120분 동안  $800^\circ\text{C}$ 로 가열시켰을 때 비소는 98.8%, 안티몬은 68.9%이 제거된다고 보고하였다. Fergusson et al. (2015)는 보크사이트에서 알루미나를 추출할 때 발생하는 고품 폐기물 부산물인 알루미나 정제 잔사(Alumina refinery residue, ARR)를 이용하여 폐기물로 매립되는 스파이스의 침출 가능한 안티몬 및 비소의 양을 줄일 수 있는지 연구하였다. ARR은 적철석( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 베마이트( $\gamma\text{-AlOOH}$ )와 같은 다양한 화합물을 포함하고 있고, 이는 산업폐기물과 반응하여 동종치환반응을 통해 화학적 결합을 형성해서 다른 첨가물과 다르게 시간이 지나갈수록 결합이 강화되어 중금속의 용해성을 감소시킨다(Fergusson et al. (2015)). 연구에 따르면 변형된 알루미나 정제 잔사(modified alumina refinery residue, MARR)는 비소의 침출 특성을 99.9% 이상 감소시켜 매립 기준을 충족시켰다.

스파이스에 함유된 금속을 회수하기 위한 연구는 상대적으로 많은 연구가 수행되지 않았지만 유용 금속을 회수하기 위해 불순물을 제거하는 연구가 진행되었다. Boden and Lövgren (2012)의 특허에서는 스파이스에 함유된 안티몬과 비소를 알칼리성 황화물 용액에서 용해성 화합물로 변환한 후 다른 유용금속과 분리하기 위한 공정을 제안했으며, 공정도는 Fig. 3와 같이 나타낼 수 있다. 첫 번째 단계는 스파이스를 실리카와 소다를 혼합한 뒤 용해시켜 철과 같이 안티몬과 비소에 친화력이 높은 금속들은 철 실리케이트 슬래그( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )의 형태로 제거한다. 그 후, 산화 환경에서 산화납과 실리카를 추가하여 제련한다. 이 과



정이 완료되면 구리 재생산에 활용되는 금속상과 안티몬 및 비소를 함유하는 납 실리케이트 슬래그상이 생성된다. 하지만, 납 실리케이트상에는 여전히 회수해야하는 상당량의 유용 금속이 함유되어있다.

Wikedzi et al. (2016)는 위의 슬래그에서 유용 금속의 회수를 위해서 슬래그를 알칼리성 황화물 용액에 침출시켜 안티몬을 선택적으로 침출시켰고,  $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  용액을 이용하여 침전 및 결정화 기술에 의해 안티몬은  $\text{Na}_3(\text{SbS}_4)_9\text{H}_2\text{O}$ (sodium thioantimonate) 및  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ (sodium hydroxyl antimonate)로 정제되었다. 이를 통해 슬래그로부터의 안티몬의 용해가  $\text{NaOH}$  및 온도에 의해 영향을 받는다는 것을 나타내며, 침전 공정에서 알칼리성 황화물 용액에 과산화수소를 첨가하면 안티몬이  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 로 침전되고, 침전 공정은 시간 및 과산화수소 투입량에 크게 의존한다는 것을 밝혔다.



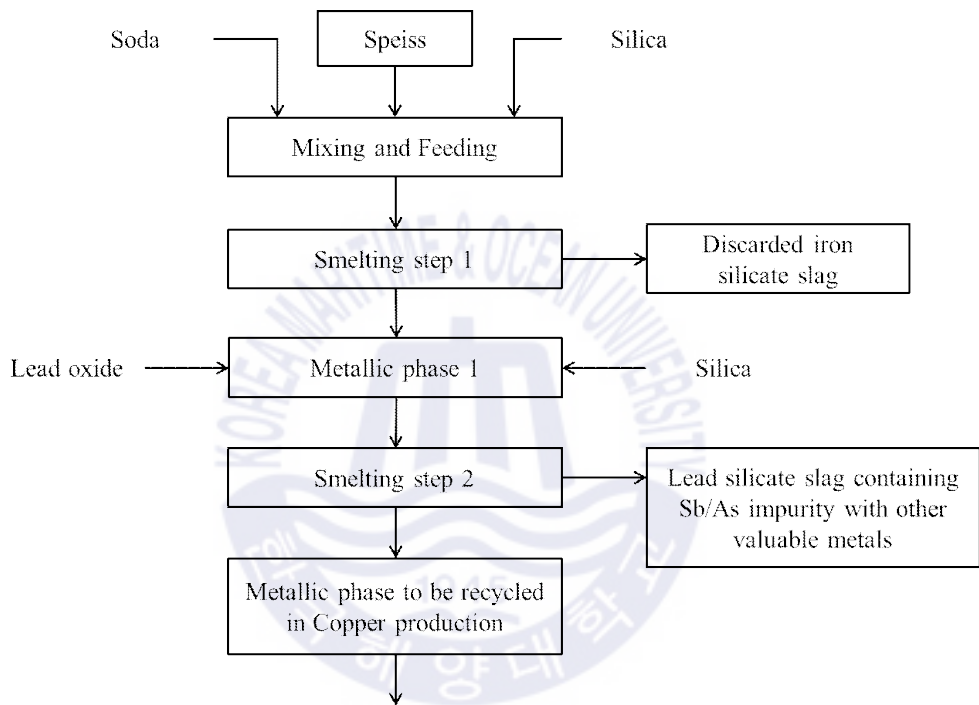
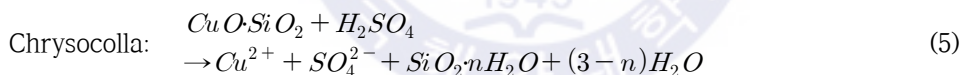
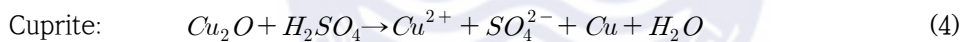
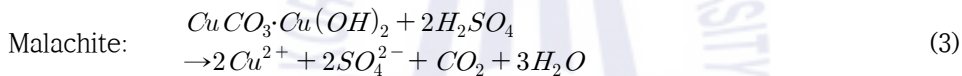
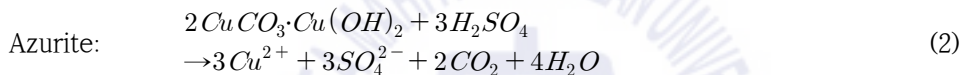


Fig. 3 Process flow sheet for antimony conversion treatment (Wikedzi et al., 2016)

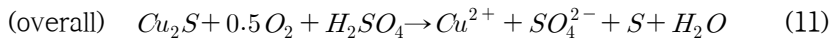
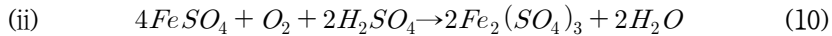
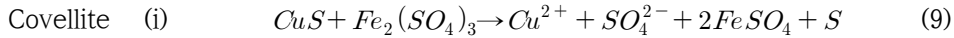
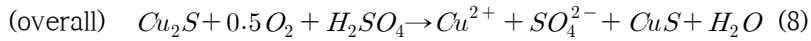
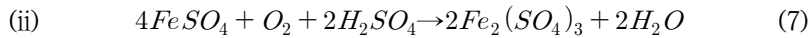
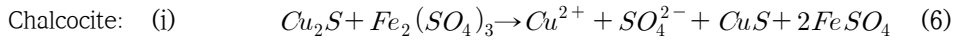
### 1.2.2. 구리의 습식제련법

구리 스파이스에서 습식제련법을 이용한 구리의 회수에 대한 연구는 없었기 때문에 기존에 진행되었던 구리 광석에서 구리의 회수에 대한 이해가 필요하다. 구리 광석은 염산과 질산 등 다양한 용액에서 침출하기도 하지만 상대적으로 부식성이 적고 값싼 황산이 주로 이용된다.

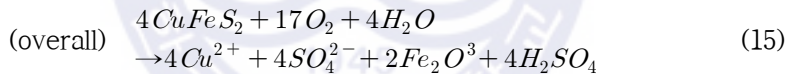
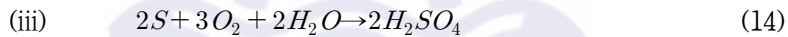
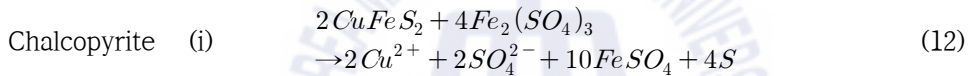
일반적으로 황화구리광에 비하여 산화구리광은 산에 쉽게 용해되기 때문에 산화제의 투입이 없어도 산에 용해될 수 있다. 대표적인 산화구리광석의 황산 용액에서 침출 반응은 식 (1) - 식 (5)와 같다(Schlesinger et al., 2011).



반면 구리 황화물은 침출이 일어나기 위해 산화제의 역할을 하는  $Fe^{3+}$ 와  $O_2$ 가 필요하다. 구리 황화물에 함유된 구리는  $Fe^{3+}$ 에 의해 산화되며, 환원된  $Fe^{2+}$ 는  $O_2$ 에 의해  $Fe^{3+}$ 로 다시 산화된다. 이와 같이 Fe(II)/Fe(III) 산화-환원쌍은 이들 반응에서 촉매와 같은 역할로 작용한다(Schlesinger et al., 2011). 구리 황화물의  $Fe^{3+}$ 와  $O_2$ 가 산화제로 작용하는 대표적인 침출 반응은 식 (6) - 식 (11)과 같다(Schlesinger et al., 2011).



용해되기 어려운 chalcopyrite( $CuFeS_2$ )은 경제적으로 실행 가능한 속도로 침출되기 위해 고온과 고압 조건이 요구되며(Schlesinger et al., 2011), 침출 반응은 식 (12) - 식(15)와 같다.



그러나 일부 반응에서 생성된 단체 황(Elemental sulfur)은 광석 표면에 부동태화층(passive layer)을 형성하여 침출 속도를 늦춘다. 이런 문제점을 해결하기 위해 구리이온( $Cu^{2+}$ ), 2가 철이온( $Fe^{2+}$ ), 염화나트륨( $NaCl$ ), 과산화수소( $H_2O_2$ ) 등을 산화제로 이용하였다(Lu and Dreisinger, 2013; Hiroyoshi et al., 1997, 2017; Jafari et al., 2017). 그러므로 구리이온( $Cu^{2+}$ ), 2가 철이온( $Fe^{2+}$ ), 염화나트륨( $NaCl$ )은 구리 스파이스의 침출 시 산화제로 작용하여 구리의 침출효율을 증가시킬 수 있는 것을 것으로 예상된다.

구리 스파이스를 생산한 후 급격하게 온도를 낮추는 과정에서 안티몬과 구리가 고르게 섞여 조각이 치밀해지기 때문에 황산용액에서 구리에 비해 침출이 느린 안티몬이 구리의 표면에 존재할 경우 구리와 침출액의 접촉을 방해할 수

있다. Jafari et al. (2017)는 실리카를 chalcopyrite와 함께 침출하여, 기계적 충돌과 마찰로 chalcopyrite 표면의 passive layer를 제거하여 높은 구리 회수율을 얻었다(Fig. 4). 하지만 실리카는 추후 귀금속 회수 공정에서 슬래그의 양을 늘릴 수 있기 때문에 구리 스파이스에 함유된 구리가 침출액과 반응하는 것을 물리적으로 방해하는 물질들을 제거하기 위하여 불밀을 이용하여 분쇄를 할 경우 구리의 노출을 기대할 수 있다.

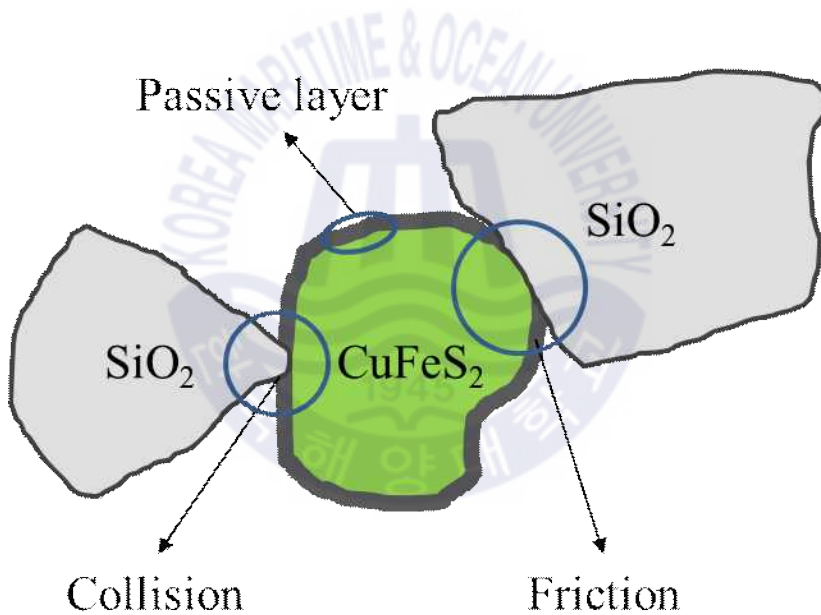


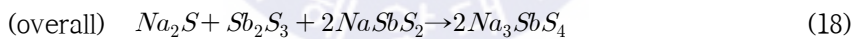
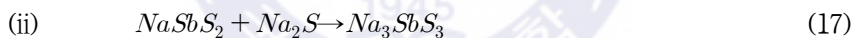
Fig. 4 Scheme of role of silica in cleaning chalcopyrite surface (Jafari et al. 2017)

### 1.2.3. 안티몬의 습식제련법

안티몬은 구리와 침출액과의 접촉을 방해하는 것으로 예상되기 때문에 구리의 침출과 더불어 안티몬의 침출에 대한 이해가 필요하다. 자연 상태에서 안티몬은 농집된 광상이 거의 없고 주로 구리, 납과 함께 발견되며, stibnite( $Sb_2S_3$ ) 혹은 valentinite( $Sb_2O_3$ )가 주요 공급원이다. 안티몬은 -III, 0, +III, +V의 원자를 가지며, 주로 Sb(III)와 Sb(V)로 존재하고(Filella et al., 2009), Sb(V)은 물 및 약산에 쉽게 용해되지만 이에 반해 Sb(III)는 물에서 5mg/L 미만의 용해도를 갖는다. 호기성 환경에서 Sb(III)에 비해 Sb(V)종이 우세하게 존재한다(Kang et al., 2000).

일반적으로 안티몬의 산업적 생산을 위한 침출 공정에서는 알칼리성 황화물계(alkaline sulfide system)와 염산계(acidic chloride system) 침출액이 주로 이용된다(Casas et al., 2004).

알칼리성 황화물계 용액은 황화나트륨( $Na_2S$ )과 수산화나트륨( $NaOH$ )을 혼합한 용액을 의미하며, stibnite와 반응할 때  $Na_3SbS_4$ 을 형성한다(식 (16) - (18)).

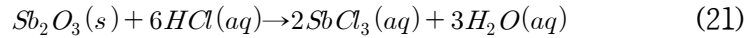


알칼리성 황화물계 용액 외에도 염산계 용액을 이용하여 stibnite를 침출하는데, 주로 염산 또는 염화 제2철( $FeCl_3$ )을 이용하지만, 염화 제2철은 stibnite와 반응하여 염화물을 생성하는 대신 단체 황을 생성한다(식 (19) - (20)).

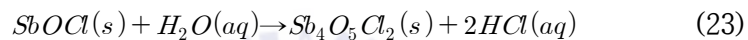
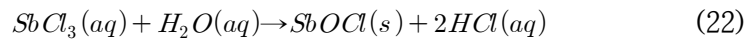


산화안티몬은 염화 제2철을 투입하지 않아도 염산으로 침출이 가능하다.  $Sb_2O_3$ (Antimony trioxide)은 수용액에서 5mg/L 이내로 용해되고, 물에 용해되지

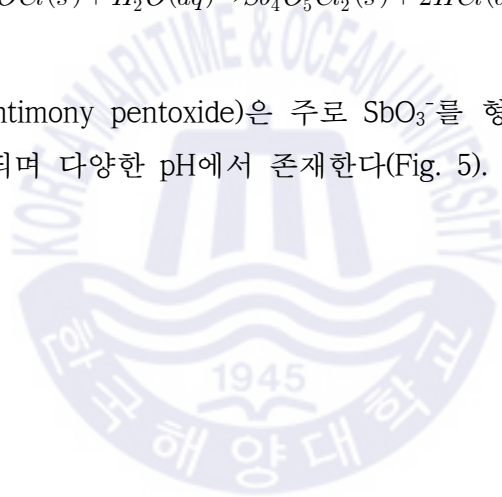
않으나 묽은 염산, 묽은 황산, 진한 염산 및 유기산에 용해된다. 황화안티몬광과 다르게  $\text{FeCl}_3$ 를 이용하지 않아도 식 (21)과 같이 염산용액에서 침출이 가능하다(Weast, 1976 cited in Casas, 2004).



그러나  $\text{SbCl}_3$  은 식 (22) - (23)과 같이 불용성 반응물을 형성한다(Anderson, 2012; Norman, 1998 cited in Karlsson, 2017).



이에 반해  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ (antimony pentoxide)은 주로  $\text{SbO}_3^-$ 를 형성하기 때문에 물 및 수용액에 쉽게 용해되며 다양한 pH에서 존재한다(Fig. 5).



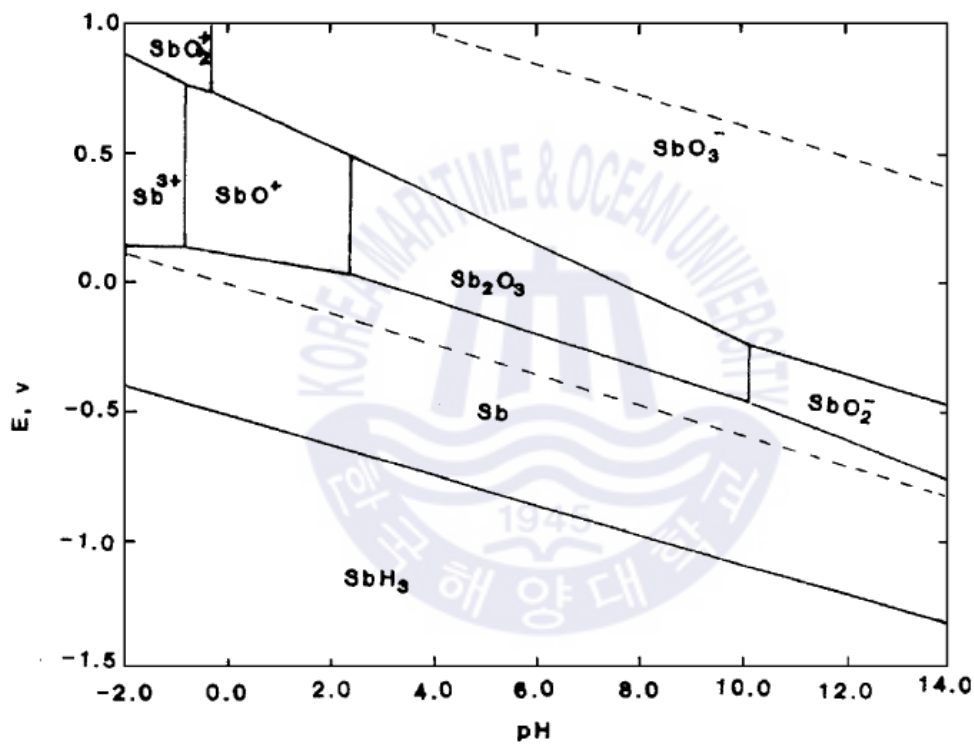


Fig. 5 Eh-pH diagram of the Sb-H<sub>2</sub>O system at 25°C with activities of 10<sup>-5</sup>M for all soluble Sb species (Lin, 2004)



## 제2장 이론적 배경

### 2.1. 불밀에 의한 구리 입자의 노출

입자를 파괴하기 위해서는 입자의 파괴 강도를 초과할 만큼의 응력이 필요하다. 입자의 파괴는 입자의 성질 및 입자에 가해지는 힘의 종류에 따라 달라진다. 입자는 암석하중과 같은 압축력과 입자가 서로 마찰할 때 가해지는 전단력에 의해 파괴되며(Wills and Finch, 2015), 파괴에 의해 새로운 단면이 노출될 수 있다. 단일 입자 파괴는 Fig. 6과 같이 마모(abrasion), 쪼개짐(cleavage), 파쇄(shatter)로 나눌 수 있다. 마모는 입자에 응력이 작용하지만 입자가 파괴되기에는 불충분한 에너지가 공급될 때 발생하며 국부적 응력이 발생하고 작은 영역이 부서져 미립자를 형성한다. 주로 느린 압축 조건에서 발생한다. 쪼개짐은 상대적으로 입자의 좁은 부위에 응력이 가해질 때 원래 입자의 크기와 비슷한 입자들이 생성되며 주로 느린 압축 조건 하에서 발생한다. 파쇄는 응력이 파괴에 필요한 에너지보다 훨씬 많을 경우에 발생한다. 주로 빠른 하중이 주어질 때 많은 입자가 생성되고 입자의 크기도 상대적으로 다양하다(Kelly and Spottiswood, 1982).

분쇄기는 분쇄 매체의 운동 방식에 따라 회전밀(tumbling mill), 진동밀(vibration mill), 교반밀(attrition mill)로 나뉘고, 그 중 회전밀이 가장 널리 사용되고 있다. 회전밀의 실린더 내 분쇄 매체와 시료를 장입하여 회전시킬 때 발생하는 충격력과 마모에 의해 입자의 파쇄와 분쇄가 이루어진다. 분쇄효율은 분쇄기의 회전 수, 분쇄 매체의 종류, 시료 및 분쇄 매체의 장입량에 영향을 받는다(Wills and Finch, 2015). 분쇄기는 분쇄 매체에 따라 불밀(Ball mill), 로드밀(Rod mill) 등으로 분류할 수 있는데, 불밀은 구조가 간단하고, 가장 널리 사용되고 있다. Fig. 7는 회전수에 따른 불의 거동을 예측한 것과 실제 불의 거동을 비교한 것이다. 밀이 회전하면 밀 내부의 불은 밀 실린더를 따라 상승했다가

중력에 의해 하강하면서 떨어진다(Fig. 7b). 그러나 회전하는 속도가 느리면 장입한 불이 충분히 상승하지 못하고 떨어지기 때문에 시료가 분쇄되기에 충분한 힘을 받지 못하고 마찰에 의한 마모가 일어난다(Fig. 7a). 반면 밀의 회전 속도가 빠를 경우에는 불도 원심력에 의하여 회전하여 입자를 분쇄시키지 못하여 분쇄 효과가 거의 없다(Fig. 7c). 이때 회전속도가 빨라 불이 실린더 내부에 압착되어 회전하여 시료를 분쇄하지 못하는 속도를 임계속도라고 하며, 효과적인 분쇄를 위해서 밀의 회전은 임계 회전수의 50~90%의 수준으로 운영된다(Wills and Finch, 2015). 따라서 효율적인 불밀의 운전을 위하여 불의 회전 속도를 고려해야한다(Hlungwani et al., 2003). 임계 회전수에 대한 식은 다음과 같다(식 (24)).

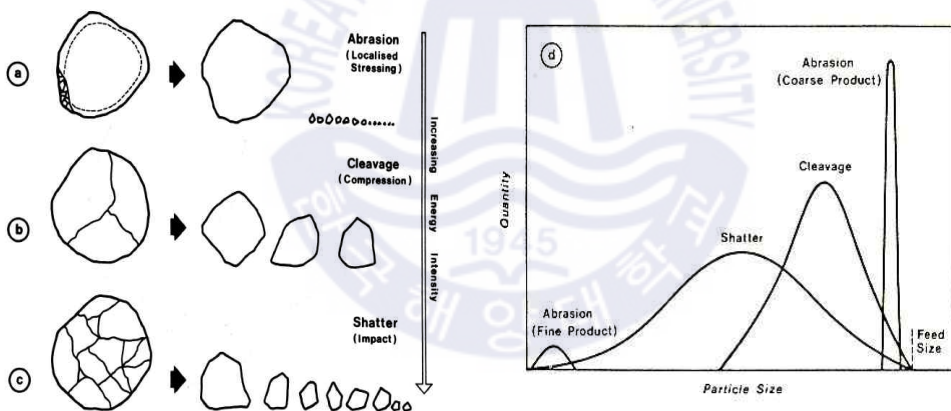


Fig. 6 Representation of the mechanisms of particle fracture and the resulting product size distribution (Kelly and Spottiswood, 1982)

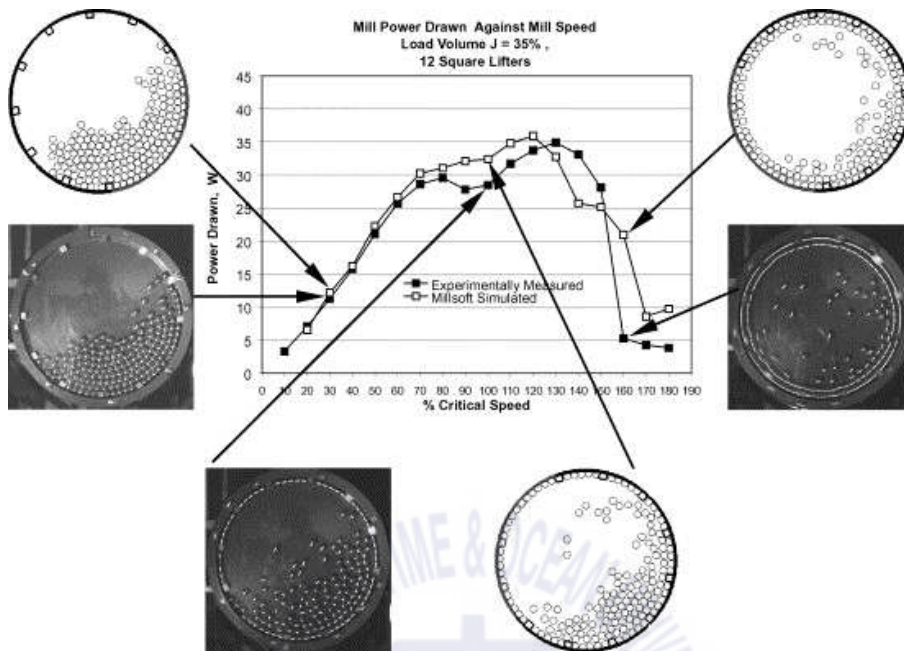


Fig. 7 Movement and rotation of the balls within the ball mill(Hlungwani et al., 2003)

$$N_c = \frac{42.3}{\sqrt{D-d}} \quad (24)$$

$N_c$  : 임계 회전수 (rpm)

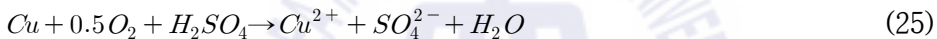
$D$  : 실린더 지름 (m)

$d$  : 볼의 지름 (m)

## 2.2. 구리의 침출

침출(leaching)은 목적 광물을 산 또는 알칼리 등의 용매(solvent)에 용해시키고 난용성 물질을 잔사로 남겨 분리하는 공정을 의미한다. 같은 광물이라고 할지라도 품위와 분포상태 등에 따라 침출 반응 속도가 달라지고, 보통 반응성을 높이기 위해 교반 속도를 증가시키지만 때로는 반응 온도가 교반 속도보다 반응 속도에 미치는 영향이 더 크기도 한다(이용조, 1985). 따라서 효과적인 광물의 침출을 위해서 침출에 영향을 주는 반응인자에 대한 이해가 필요하다.

서론에서 설명한 것과 같이 황산용액이 가지는 장점 때문에 구리의 침출매체로 황산용액이 사용된다. 이론적으로 황산용액에서 구리의 침출은 일어나지 않기 때문에 산화제 혹은 산소 존재 하에서 침출이 가능하다. 반면 염산용액에서 구리 침출은 산화제 없이 침출이 가능하다(식 (25) - 식 (26)).



산화-환원 반응에서 산화와 환원은 개별적으로 일어나는 것이 아니라 동시에 일어나는 반응이며, 반응하는 물질을 산화시키는 대신 환원되는 대상을 산화제라고 한다. 앞서 서술한 것과 같이 많은 연구자들은 chalcopyrite에서 구리의 침출효율을 증가시키기 위하여 구리 이온( $Cu^{2+}$ ), 2가 철 이온( $Fe^{2+}$ ), 염화나트륨( $NaCl$ ) 등과 같은 침출제를 사용했다.

$Cu^{2+}$ 를 산화제로 사용할 때 이미 침출된 구리 스파이스의 침출액을 재사용할 수 있다는 장점이 있다. 염산용액에서  $Cu^{2+}$ 은 chalcopyrite와 반응에서  $Cu^+$ 를 생성한다.  $Cu^+$ 는  $Cu^{2+}$ 에 비해 불안정하지만  $Cl^-$ 의 존재 시  $Cu^+$ 로 존재할 수 있고  $Cu^+$ 는 산소와 반응하여 다시  $Cu^{2+}$ 를 생성하기 때문에 구리의 침출에 산화제로 작용할 수 있다(식 (27) - 식 (28)). 이에 비해 황산용액에서 구리는  $Cu^{2+}$ 가 우세하게 존재하기 때문에 황산용액에서의 구리 스파이스 중 구리의 산화제로 사용할 수 있는지에 대한 연구를 진행하였다(Fig. 8).

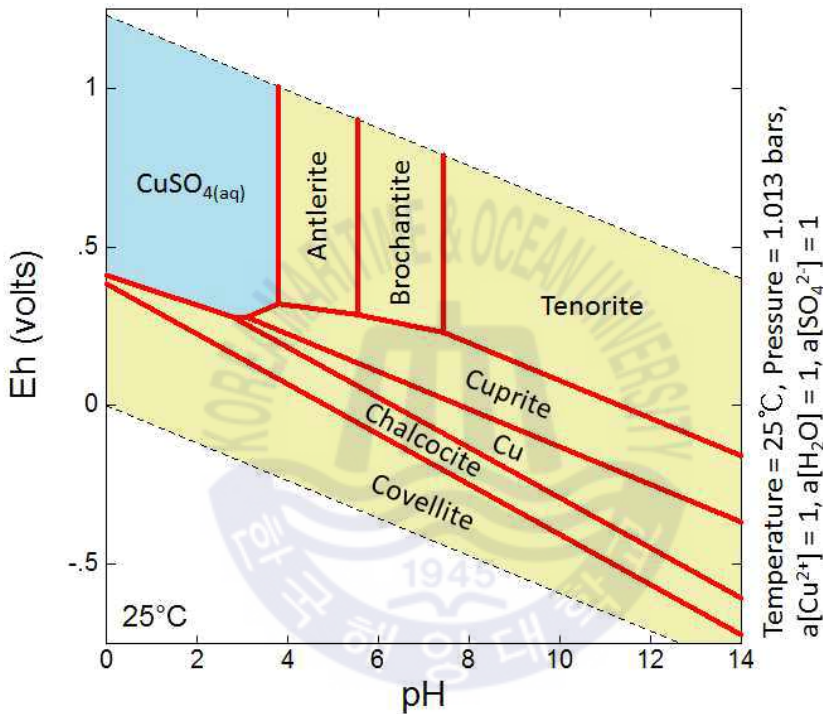
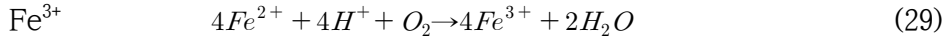
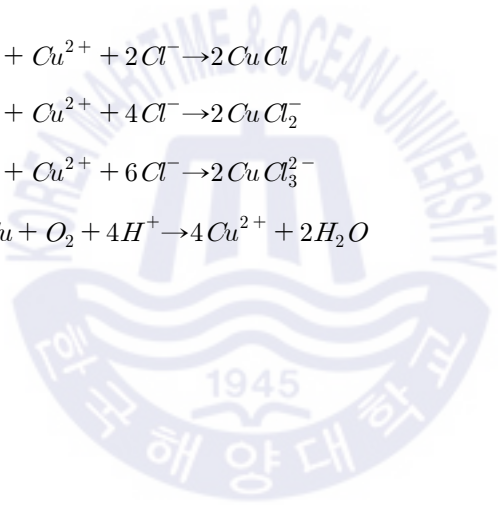
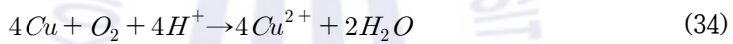


Fig. 8 Eh-pH diagram for Cu-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O system (박일환, 2016)

3가 철 이온은 구리와 반응하여 구리를 산화시키는 대신 2가 철 이온으로 환원되지만, 식 (29)와 식 (30)에 의해 산성 용액에서 산소가 존재할 때 다시 3가 철 이온으로 산화되어 연속적으로 구리를 침출할 수 있게 된다. 따라서 3가 철 이온은 구리 스파이스의 침출제로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.



염소 이온이 존재할 때 chalcopyrite에서 다양한 염화구리화합물을 연속적으로 형성한다. 염화물은 Cu( I ) 이온을 착화 및 안정화시켜 구리의 용해도를 증가시킨다(Herrerros and Viñals, 2007). 염화구리화합물의 생성은 식 (31) - (34)과 같다(Wang et al., 2016). Fig. 9은 25°C의 1M 염산용액에서 구리의 Eh-pH diagram을 나타낸다.



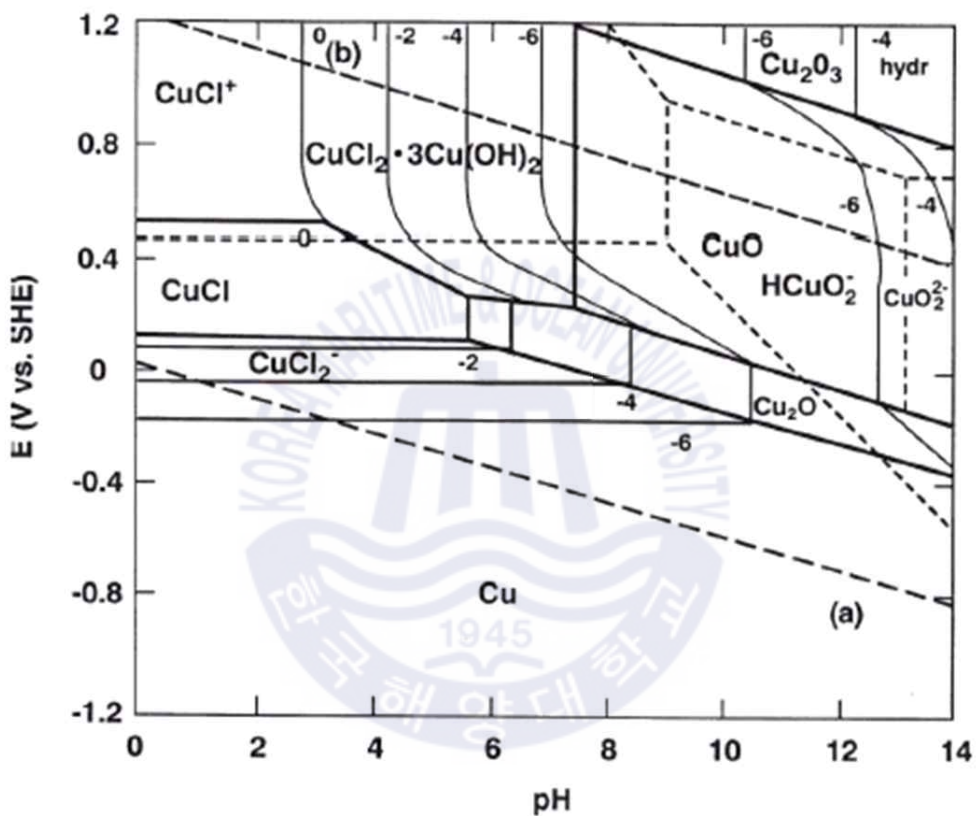


Fig. 9 Potential-pH diagram for copper in 1M HCl at 25°C (Atomic Energy of Canada Ltd, 1995)

## 제3장 산화제를 첨가한 황산 침출

### 3.1. 실험 방법

슬래그에 함유된  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 이 구리의 산화에 영향을 미치는지 확인하기 위해 세 이온을 구리 스파이스와 함께 투입하여 침출을 진행하였다.

본 연구에 사용된 구리 스파이스는 국내 제련소에서 공급받은 것으로, TSL로에서 여러 공정 부산물을 처리하는 공정에서 생산되었다. X선 형광분석기(XRF, MESA-50, Horiba)로 분석한 시료의 조성은 Table 2과 같다.

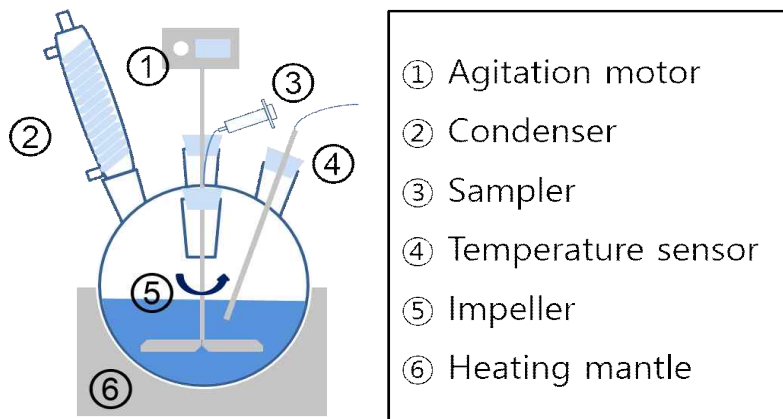
Table 1 Composition of Cu speiss

Composition	Cu	Sb	As	Pb	Sn	Fe
Mass(%)	64.74	22.71	3.87	3.11	1.79	1.40

투입되는  $\text{Cu}^{2+}$ 의 양은 산화제를 넣지 않은 조건에서 용해된  $\text{Cu}^{2+}$ 의 양을 기준으로 1배(5000mg/L) 및 2배(10000mg/L)로 투입했으며,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 양은 침출제를 넣지 않은 조건에서 얻은 침출 잔사의 양을 기준으로 1배(300mg/L) 및 3배(1000mg/L) 투입했다. 본 실험에서는 Fig. 10과 같은 침출 장치를 이용하여 실험을 진행하였다. 반응 용기는 5구의 pyrex 반응기(reactor)에 온도 조절이 가능한 히팅맨틀(heating mantle)에 온도계(temperature sensor)로 실험 온도를 설정하여 유지하였다. 광액의 교반을 위하여 임펠러(impeller)를 삽입하여 일정한 속도로 회전시키고, 용액의 증발을 막기 위해 응축기(condenser)를 이용하였다.

시간에 따른 침출액 중 금속의 농도를 분석하기 위해 정해진 시간마다 3ml의 용액을 채취하였으며, 채취 즉시 Cu는 2%  $\text{HNO}_3$ 로, Sb는 2.5M HCl로 희석하였다. 금속의 농도는 유도결합 플라즈마 발광분석기(ICP-OES, Optima-8300, Perkin Elmer)를 이용하여 분석하였다.





**Fig. 10** Schematic diagram of leaching apparatus

침출 용액은 앞서 설명한 것처럼 구리의 침출에 널리 사용되는 황산용액에서 산소를 주입하며 실험하였다. 산화제로 사용한  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  는 모두 Junsei chemical의 시약급 시약을 사용하였다. 침출 조건은 Table 3과 같다.

**Table 2** Experimental conditions in sulfuric acid leaching with oxidant

Parameter	Experimental conditions
Introduced gas	$\text{O}_2$
Air flow rate	1000cc/min
Concentration of $\text{H}_2\text{SO}_4$	2M
Agitation speed	400rpm
Temperature	90°C
Pulp density	10g/L

구리의 침출효율은 침출된 구리의 농도를 침출된 구리의 농도와 침출 잔사

속에 잔존한 구리의 농도의 합으로 나누어 백분율로 나타내었다(식 (35)).

$$Leaching\ efficiency = \frac{[Cu]_{solution}}{[Cu]_{solution} + [Cu]_{residue}} \times 100(\%) \quad (35)$$

$[Cu]_{solution}$ : 침출된 용액에 함유된 구리의 농도 (mg/L)

$[Cu]_{residue}$ : 침출 잔사에 함유된 구리의 농도 (mg/L)

구리 스파이스의 침출 잔사에 함유된 구리는 귀금속 회수 공정에서 귀금속의 회수율을 감소시키기 때문에 구리의 침출효율과 더불어 침출 잔사 속 구리의 양도 고려되어야 한다. 침출 잔사 속 구리의 양은 잔사에 남은 구리의 무게를 잔사의 무게로 나누어 백분율로 나타내었다(식 (36)).

$$Amount\ of\ Cu\ in\ residue = \frac{W_{Cu\ in\ residue}}{W_{residue}} \quad (36)$$

$W_{residue}$ : 침출 잔사의 무게 (g)

$W_{Cu\ in\ residue}$ : 침출 잔사에 함유된 구리의 무게 (g)

## 3.2. 연구 결과 및 고찰

### 3.2.1. $\text{Cu}^{2+}$ 의 영향

구리의 침출을 증가시키기 위해 산화제로  $\text{Cu}^{2+}$ 를 사용하여 침출을 진행하였다. 제2장 이론적 배경에서 언급한 식 (29) - (30)에서 나타낸 것과 같이 황산용액에서 산소를 주입하는 조건에서  $\text{Cu}^{2+}$ 는 구리의 산화제의 역할을 할 수 있다.

투입하는  $\text{Cu}^{2+}$ 의 양은 구리 스파이스 내 구리의 함량을 고려하여 5000mg/L에서 10000mg/L으로 변화시켜 침출을 진행하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 온도는 90℃, 교반 속도는 400rpm, 황산 농도는 2M, 산소 주입은 1000cc/min로 고정시켜 6시간동안 침출을 진행하였다.

실험 결과 침출효율은 구리 이온을 넣은 조건과 넣지 않은 조건 모두 약 96%로 큰 차이가 없었다(Fig. 11). 그러나 침출 잔사 중 구리의 양은 산화제를 넣지 않은 경우 30%에서 7~8%까지 감소했다(Fig. 12). 이는 구리 스파이스의 침출 시 구리 이온이 산화제로 작용하여 구리의 침출효율이 증가하고 잔사 속 구리의 양을 감소시킬 수 있으나, 5000mg/L 이상의 구리 이온의 투입은 오히려 용액 내 이온 농도를 증가시켜 침출효율의 증가시키기 어려운 것으로 판단된다.

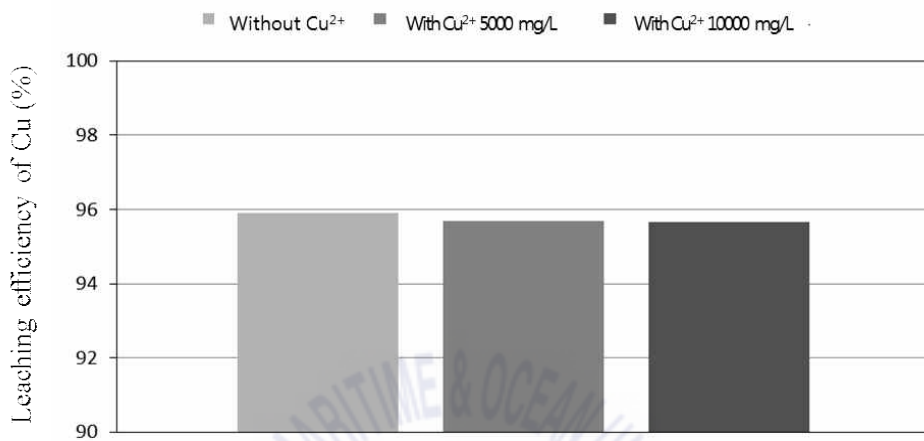


Fig. 11 Leaching efficiency of Cu with variation of Cu<sup>2+</sup> concentration

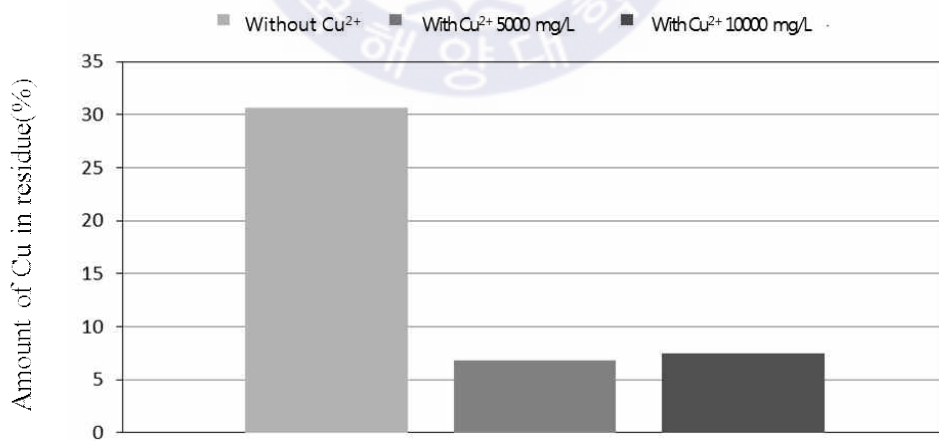


Fig. 12 Amount of Cu in residue with variation of Cu<sup>2+</sup> concentration

### 3.2.2. Cl<sup>-</sup>의 영향

구리의 침출을 효율을 증가시키기 위해 Cl<sup>-</sup>를 사용하여 침출을 진행하였다. 제2장 이론적 배경에서 언급한 식 (33) - (34) 및 Fig. 13에서 나타낸 것과 같이 Cl<sup>-</sup>의 농도가 높아질수록 구리와 다양한 염화구리이온을 형성하여 구리의 용해도를 증가시킨다. 투입하는 Cl<sup>-</sup>의 양은 300mg/L에서 1000mg/L으로 변화시켜 침출을 진행하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 온도는 90°C, 교반 속도는 400rpm, 황산 농도는 2M, 산소 주입은 1000cc/min로 고정시켜 6시간동안 침출을 진행하였다.

실험 결과 Cl<sup>-</sup>의 투입량을 300mg/L에서 1000mg/L로 증가시켰을 때 침출효율은 96%에서 99%, 99.5%로 증가했다(Fig. 14). 침출 잔사 중 구리의 양은 침출제를 넣지 않은 경우 30%에서 투입하는 Cl<sup>-</sup>의 증가에 따라 18%에서 8%까지 감소했다(Fig. 15). 따라서 구리 스파이스의 침출 시 염화구리 이온의 형성으로 용해도를 증가시켜 구리의 침출효율이 증가하고 잔사 속 구리의 양을 감소시킬 수 있는 것으로 판단된다.

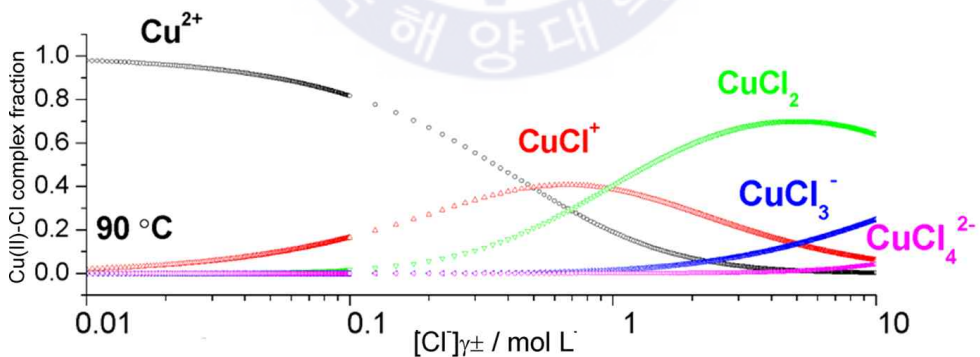


Fig. 13 Fractional distribution of Cu(II)Cl complexes as a function of  $\log([\text{Cl}^-]\gamma_{\pm})$ , the chloride activity, at 90°C (American Chemical Society, 2015)

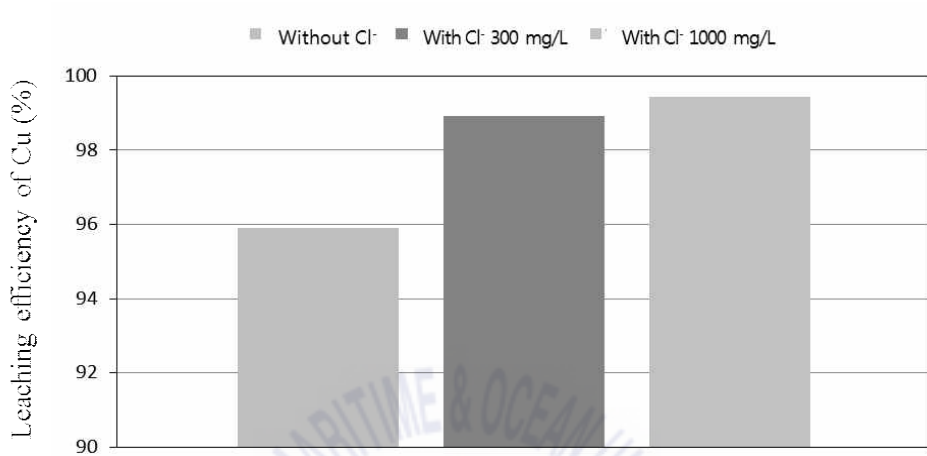


Fig. 14 Leaching efficiency of Cu with variation of Cl<sup>-</sup> concentration

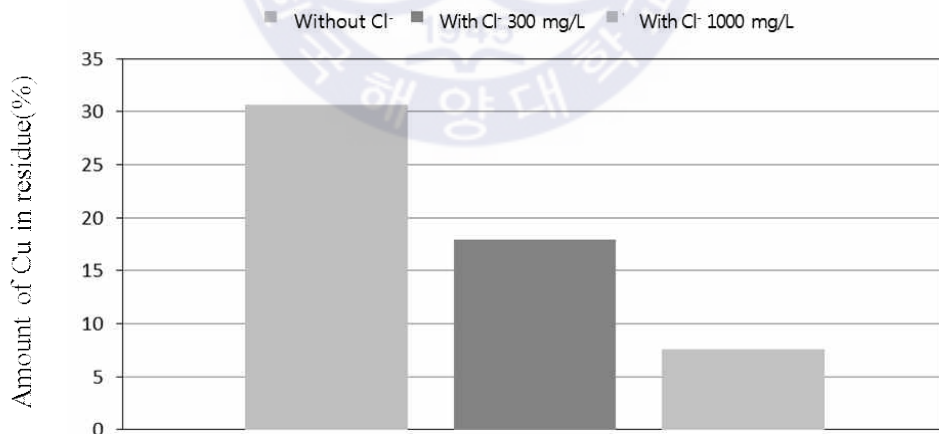
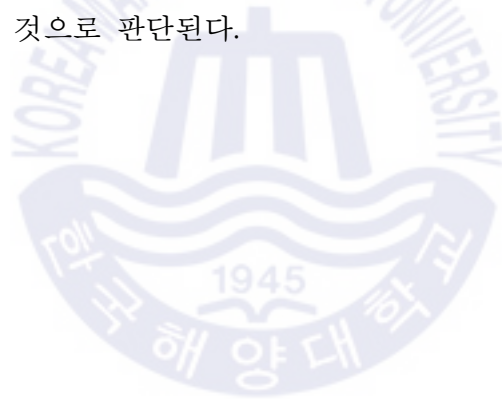


Fig. 15 Amount of Cu in residue with variation of Cl<sup>-</sup> concentration

### 3.2.3. Fe<sup>3+</sup>의 영향

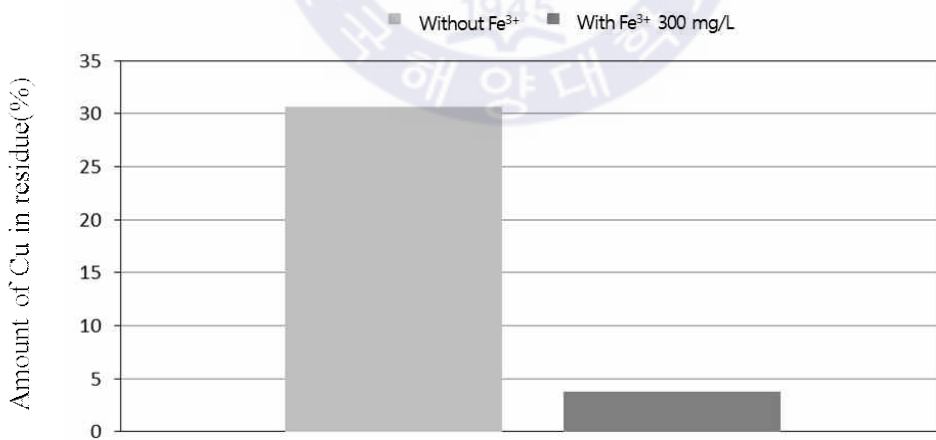
구리의 침출을 효율을 증가시키기 위해 산화제로 Fe<sup>3+</sup>를 사용하여 침출을 진행하였다. 제2장 이론적 배경에서 언급한 식 (31)에서 나타난 것과 같이 Fe<sup>3+</sup>는 Fe<sup>2+</sup>로 환원되고, 산소에 의해 다시 재산화되는 연속적인 반응을 통해 구리의 산화제로 작용한다. 투입하는 Fe<sup>3+</sup>의 양은 산화제를 넣지 않는 조건에서 잔사 중 잔존한 구리의 양을 기준으로 1.5당량인 300mg/L를 투입하여 실험을 진행하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 온도는 90°C, 교반 속도는 400rpm, 황산 농도는 2M, 산소 주입은 1000cc/min로 고정시켜 6시간동안 침출을 진행하였다.

실험 결과 Fe<sup>3+</sup>을 투입했을 때 침출효율은 99%로 증가했고(Fig. 16), 침출 잔사 중 구리의 양은 4%까지 감소했다(Fig. 17). 따라서 구리 스파이스의 침출 시 철 이온이 산화제로 작용하여 구리의 침출효율이 증가하고 잔사 속 구리의 양을 감소시킬 수 있는 것으로 판단된다.





**Fig. 16** Leaching efficiency of Cu with variation of Fe<sup>3+</sup> concentration



**Fig. 17** Amount of Cu in residue with variation of Fe<sup>3+</sup> concentration



### 3.2.4. 침출 잔사 단면 분석

산화제를 첨가하여 침출을 진행하였을 때 침출 잔사에 잔존한 구리의 양은 크게 줄었지만, 여전히 공정에서 요구하는 수치인 2%를 상회한다. 따라서 그 원인을 파악하기 위해 구리 스파이스와 침출 잔사의 단면을 연마편으로 제작하여 관찰하였다.

Fig. 19은 SEM 분석을 통해 침출하지 않은 구리 스파이스의 단면을 나타낸 것이다. 분석 결과 구리 스파이스는 크게 진한 회색과 연한 회색 두 부분으로 나눌 수 있으며, 진한 회색은 구리의 함량이 95% 이상인 부분이고, 연한 회색은 구리가 약 54%, 안티몬이 약 24%로 구성된 합금이다. Fig. 18는 구리 스파이스의 침출 잔사의 단면을 나타낸 것으로, 침출 시 입자의 표면에서 중심 방향으로 침출이 진행될 때 입자의 표면의 구리는 침출이 완료된 반면, 중심 부분에는 아직 침출액과 반응하지 못한 부분이 남아있다. Fig. 20은 입자의 가장자리 부분을 EDS 분석한 결과 구리와 안티몬의 합금구조는 그물구조를 형성하고 있으며, 이는 구리에 비해 잘 침출되지 않는 그물구조가 구리와 침출액의 접촉을 방해하는 것으로 판단된다. 산화제를 사용한 경우(Fig. 18(b))에는 산화제를 사용하지 않고 침출한 조건(Fig. 18(a))에 비해 더 많은 구리가 침출되었지만 여전히 그물구조가 남아있다. 따라서 산화제를 사용하여 침출을 진행했을 때 구리의 침출효율은 다소 증가하지만, 더 많은 구리를 침출하기 위해서는 구리와 안티몬으로 이루어진 그물구조를 파괴해야 한다.

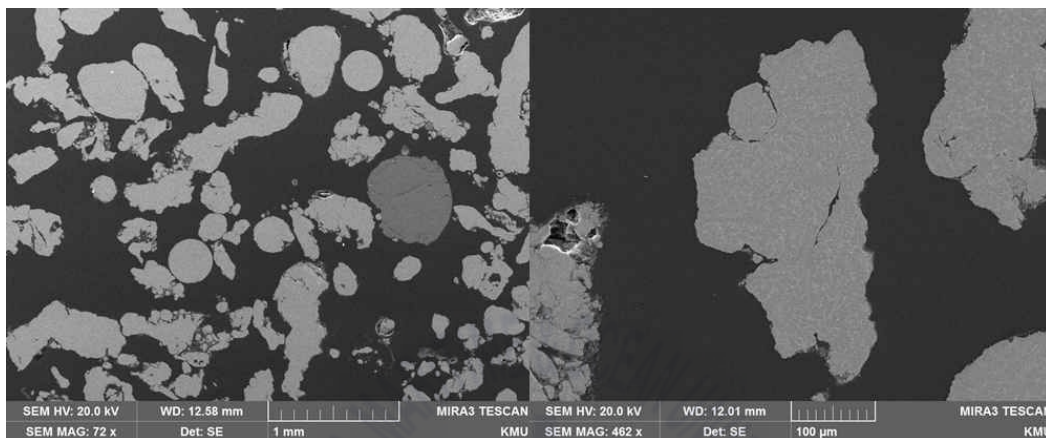


Fig. 19 SEM images of Cu speiss

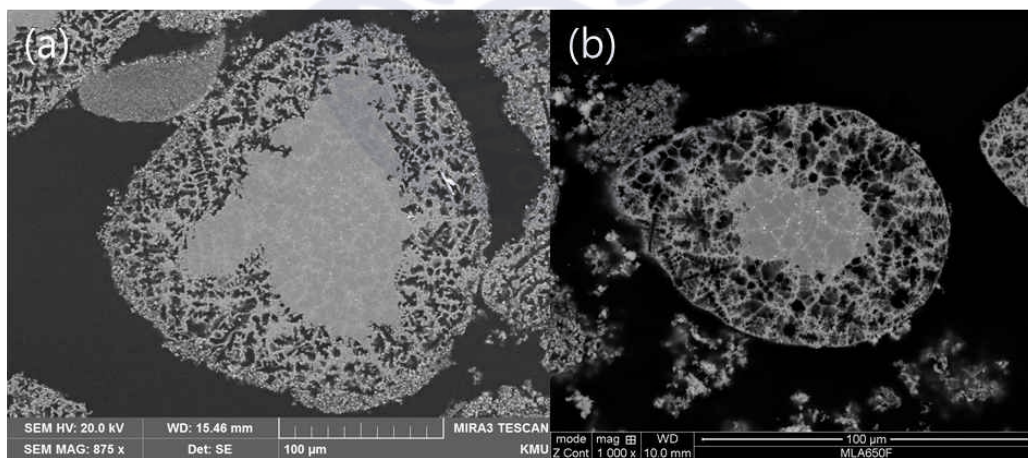


Fig. 18 SEM images of leach residue (a)without oxidant, (b)with oxidant

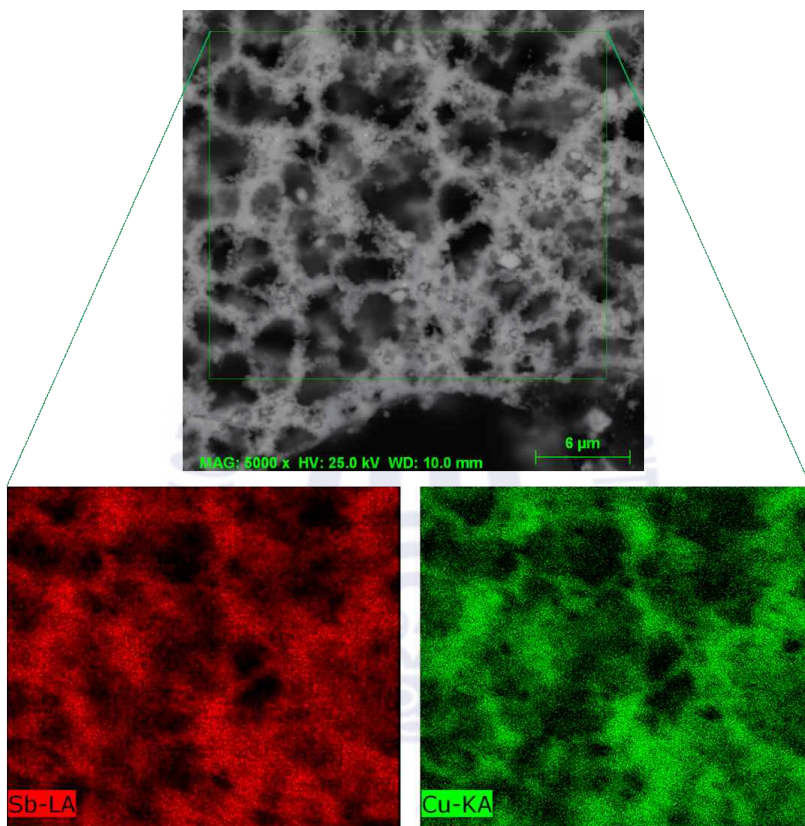


Fig. 20 EDS image of leach residue with oxidant

## 제4장 불밀 분쇄를 통한 구리의 노출

### 4.1. 실험 방법

#### 4.1.1. 불밀 분쇄

구리와 안티몬의 합금으로 이루어진 구조를 파괴하고 구리를 노출시키기 위해 불밀 분쇄를 수행하였다. 분쇄에 이용한 불밀의 모식도는 Fig. 21과 같다. 내경이 11cm, 높이가 13.5cm인 실린더에 지름이 1.5cm인 볼을 장입하였다. 불밀의 임계회전수는 실린더 및 볼의 크기를 고려하여 식 (24)에 따라 137rpm으로 계산되었다. 임계 회전수의 약 60~85%가 최적조건인 것을 고려하여 실제 회전수는 70% 수준인 97rpm에서 3시간동안 분쇄를 수행하였다. 분쇄한 시료는 건식체질하였다. 건식체질에 사용한 체의 사이즈는 75 $\mu$ m, 106 $\mu$ m, 150 $\mu$ m, 212 $\mu$ m, 425 $\mu$ m, 650 $\mu$ m, 850 $\mu$ m를 사용하였으며, 각 구간에서 통과된 시료의 양을 측정하여 구간별 무게를 누적하여 나타내었다.

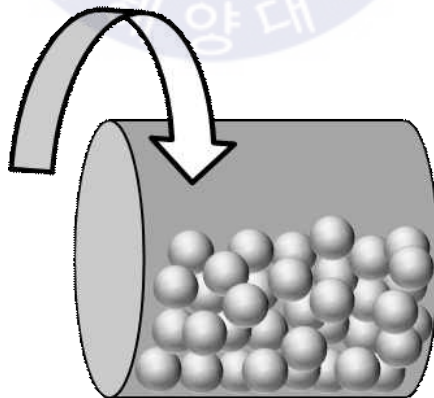


Fig. 21 Diagram of ball mill grinding

#### 4.1.2. 침출

불밀 분쇄 전과 후의 각 입도의 시료를 황산용액에서 침출하여 불밀 분쇄로 인한 구리의 노출의 영향을 비교해보았다. 침출 용액은 앞서 설명한 것처럼 구리의 침출에 널리 사용되는 황산용액에서 산소를 주입하며 실험하였다. 침출 조건은 Table 3와 같다.

**Table 3** Experimental conditions in sulfuric acid leaching

Parameter	Experimental conditions
Introduced gas	O <sub>2</sub>
Air flow rate	1000cc/min
Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2M
Agitation speed	400rpm
Temperature	90°C
Pulp density	10g/L

## 4.2. 연구 결과 및 고찰

구리 스파이스의 표면에 구리를 노출시키기 위해 볼밀 분쇄를 수행하여 건식 체질하였다(Fig. 22). 볼밀 분쇄 후 850 $\mu\text{m}$  이상의 입도는 모두 분쇄되었고, 미립자로 만드는 효과가 있었지만, 실험실 규모에서 금속성의 단단한 구리 스파이스를 완전히 분쇄하기에는 한계가 있었다.

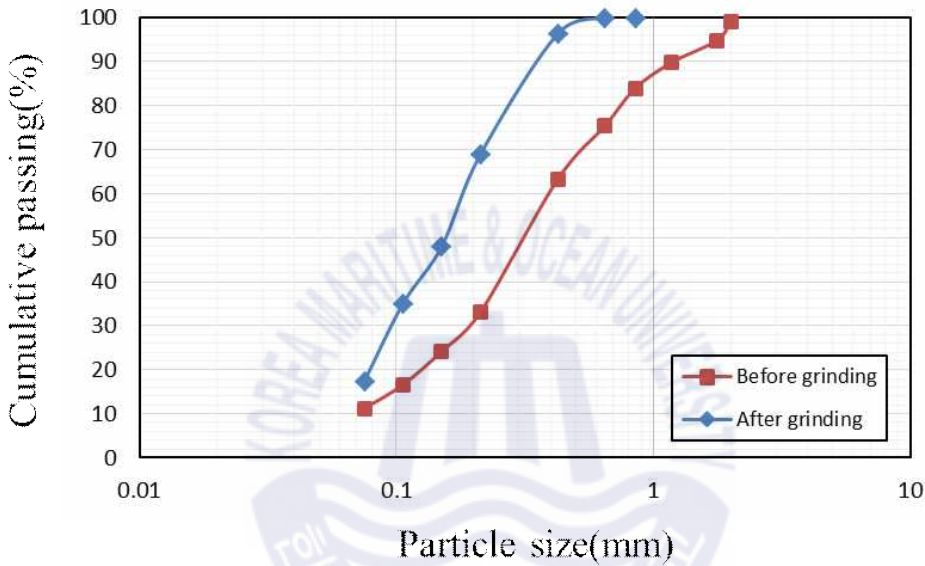


Fig. 22 Size distribution of Cu speiss with ball mill grinding

분쇄의 영향을 확인하기 위해서 원시료와 분쇄 후 850 $\mu\text{m}$  이하의 7개의 입도 균을 대상으로 동일한 조건에서 침출을 진행하였다. 침출 결과 분쇄 전과 분쇄 후의 시료에서 입도가 커질수록 구리의 침출효율이 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 시료의 입도가 커질수록 용액과 접촉하는 단위면적이 작아지기 때문인 것으로 추측된다. 그러나 구리의 침출을 막는 구리와 안티몬의 합금구조를 파괴하기 위해 분쇄했지만, 분쇄 후 오히려 동일한 입도를 비교했을 때 구리의 침출효율이 감소하였다(Fig. 23). 뿐만 아니라 침출 잔사 속 구리도 분쇄 후의 시료에서 더 많은 양이 잔존하고 있다(Fig. 24). 이는 볼밀 분쇄 시 불과 시료의 마찰로 인하여 표면을 산화시키기에 충분한 열이 발생할 수 있으며(Pavlov,

2017), 따라서 구리 스파이스 표면에 산화막이 형성되어 침출효율이 감소된 것으로 생각된다. 따라서 불밀 분쇄를 통해 물리적으로 구리와 안티몬의 합금구조를 파괴하는 것은 어렵기 때문에 다음 장에서는 침출을 통한 화학적 제거로 구리의 침출효율을 증가시키기 위한 실험을 진행하였다.



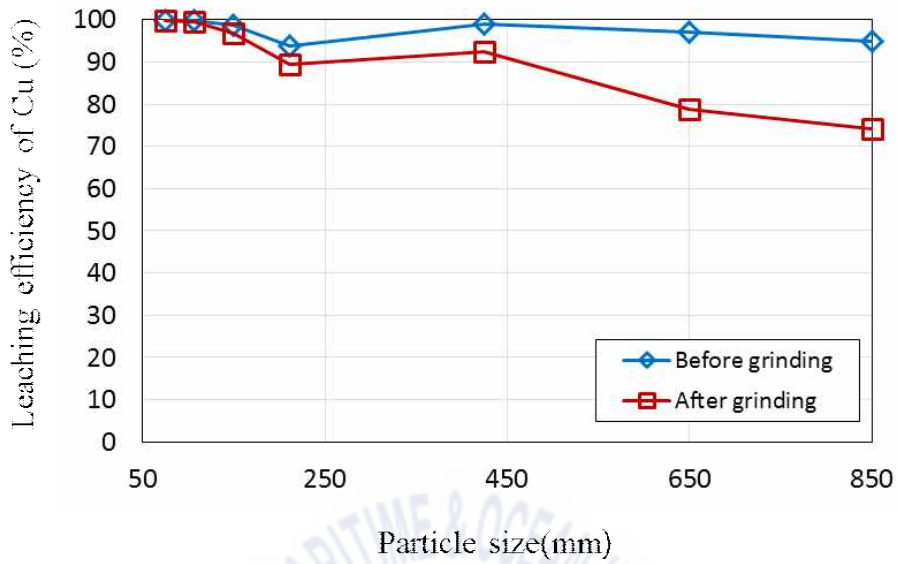


Fig. 23 Leaching efficiency compared to the results before and after ball mill grinding

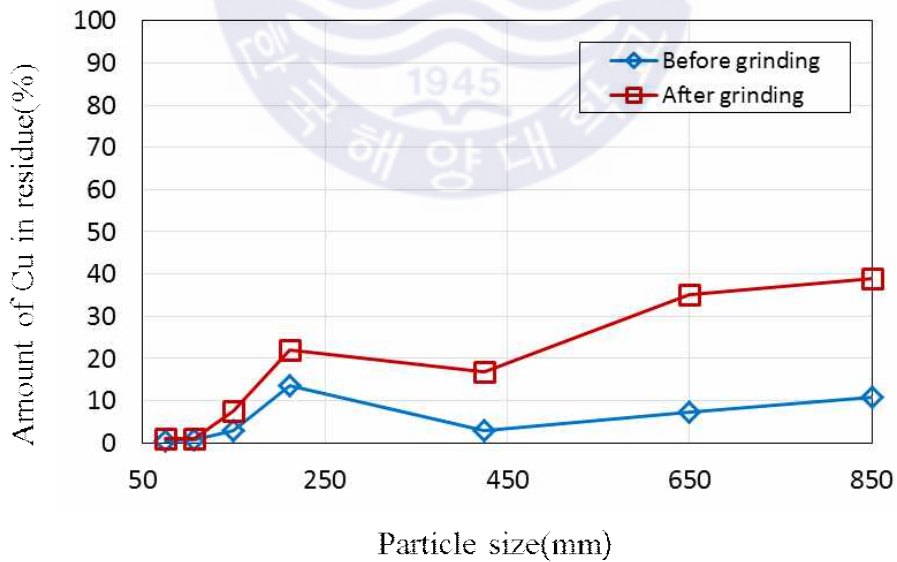


Fig. 24 Amount of Cu in residue compared to the results before and after ball mill grinding



## 제5장 구리와 안티몬의 염산 침출 거동 확인

### 5.1. 실험 방법

염산용액에서 구리는 염화구리를 형성해서 구리의 용해도를 증가시키고, 안티몬은 염화안티몬을 형성하여 침출될 수 있기 때문에 구리와 안티몬의 합금을 용해시켜 구리의 노출을 기대할 수 있다. 염산용액에서는 교반 속도, 염산 농도 및 산소의 주입으로 인한 영향을 관찰하였다. 침출 장비는 Fig. 10과 같이 설정하여 Table 5의 조건으로 실험을 진행하였다.

**Table 4** Experimental conditions in hydrochloric acid leaching

Parameter	Experimental conditions
Concentration of HCl	1~5M
Agitation speed	200~800rpm
Temperature	30~90℃
Pulp density	10g/L

## 5.2. 연구 결과 및 고찰

### 5.2.1. 염산 및 황산용액에서 안티몬의 침출 거동

안티몬은 구리와 합금을 형성하여 구리의 침출을 방해하는 것으로 관찰된다. 염산용액은 안티몬의 산업적 생산을 위해 널리 이용되며, 염산용액에서 구리 스파이스를 침출할 때 더 많은 안티몬이 침출될 것이라 기대되었다. Fig. 25는 황산용액과 염산용액에서 구리 스파이스를 침출하여 시간에 따른 안티몬의 농도를 나타낸 것이다. 염산용액에서 안티몬은 침출 초기에 많은 양이 용해되는 것을 확인할 수 있으며, 이로 인해 구리의 침출 향상에 도움이 될 것으로 기대된다. 따라서 염산용액에서 구리 스파이스의 침출을 진행하였다.

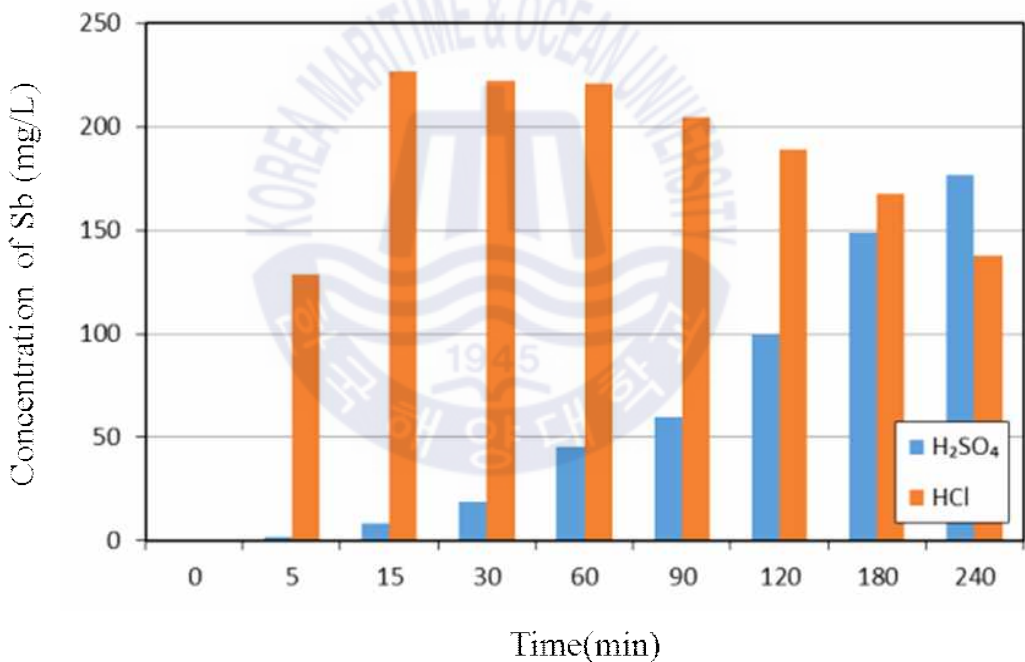


Fig. 25 Concentration of Sb with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl solution

## 5.2.2. 교반 속도의 영향

### ① 교반 속도의 영향

침출 공정에서 침출액과 입자간의 반응 시 수소 이온이 소모되어 입자 표면에서는 수소 이온의 농도가 낮고 생성물의 농도가 높다. 이렇듯 침출 반응에서는 입자와 용액 사이에 농도구배가 존재하는데, 교반은 광액 내 입자를 분산 및 부유시켜 용액과 입자 간의 존재하는 확산층의 두께를 감소시키기 때문에 적절한 교반 속도를 찾기 위한 실험을 진행하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 온도는 90℃, 염산 농도는 1M, 교반 속도는 200rpm에서 800rpm으로 증가시켜 6시간동안 침출을 진행하였다.

교반 속도가 증가할수록 구리의 침출효율은 증가하여 6시간 후 600rpm에서 98.5%, 800rpm에서 100%의 침출효율을 얻었다(Fig. 26). 이는 비중이 높은 스파이스를 침출하기 위해서는 충분한 교반 속도가 필요하다는 것을 의미한다. 한편 600rpm 및 800rpm에서 구리의 침출 거동은 비슷하지만, 800rpm으로 교반시킬 때 다른 조건에 비해 더 많은 안티몬이 용해되었으나 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보인다(Fig. 27). 또한 교반 속도가 증가할수록 침출 잔사 속 구리의 양은 크게 줄어 800rpm에서 0.3%의 구리가 잔존한다(Fig. 28). 이는 빠른 속도로 용액을 교반시킬 때 용액 중에 공기가 주입되는 것과 같은 효과가 발생하여 침출 초기에 많은 양의 안티몬이 용해되었고, 용해된 안티몬은 식 (22) ~ (24)에 따라 염화안티몬으로 존재하지만 불안정하여 다시 물과 반응하여 불용성 생성물로 침전되는 것으로 판단된다. 따라서 용액에 산소가 주입될 때 구리 침출 및 시간에 따른 안티몬의 침전에 영향을 주는지 확인하기 위해 산소를 주입하여 침출을 진행하였다.

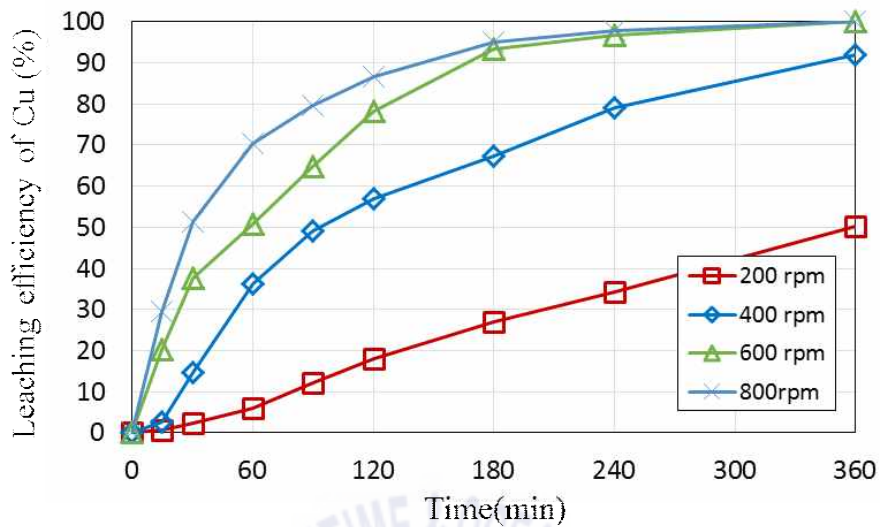


Fig. 26 Effect of agitation speed on the leaching of Cu from Cu speiss

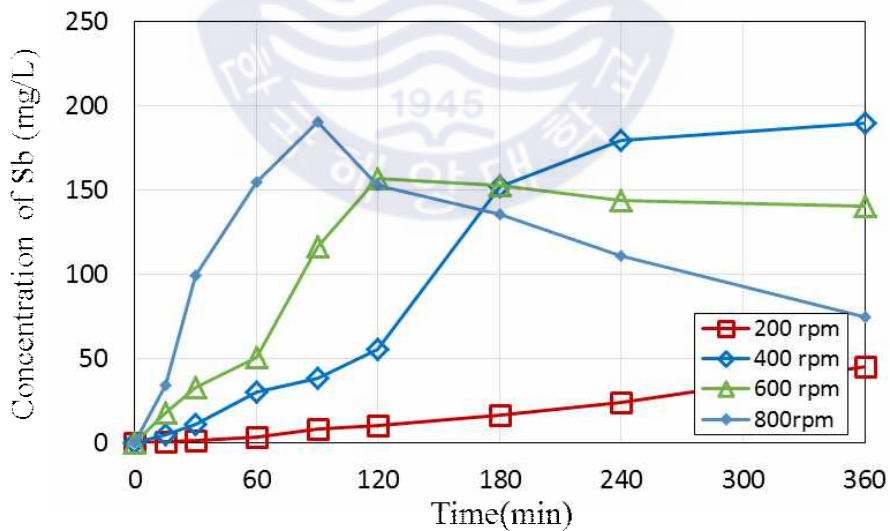


Fig. 27 Effect of agitation speed on the concentration of Sb from Cu speiss

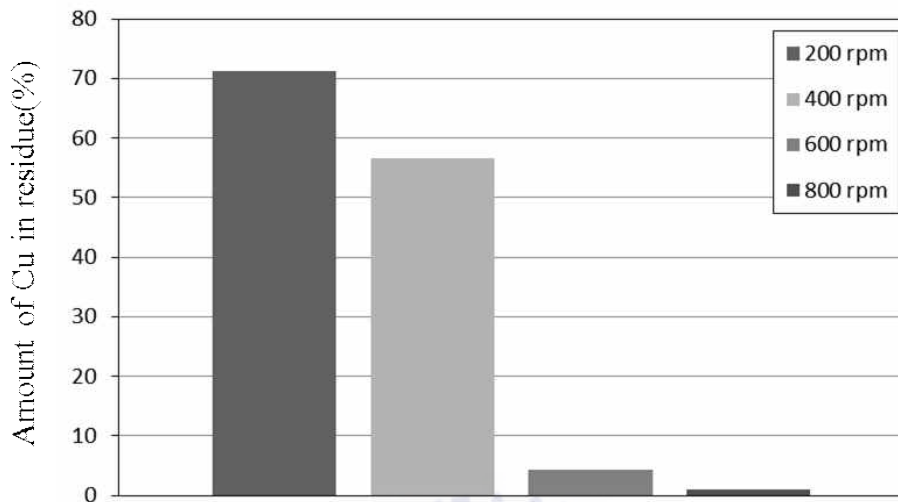


Fig. 28 Amount of Cu in residue with agitation speed



## ② 산소 주입 하의 교반 속도의 영향

기존 연구에서 산소는 구리 침출 시 구리의 침출효율을 증가시키기 위한 산화제로 사용되었다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯 pH0인 1M 염산용액에서 안티몬은 3가 혹은 5가로 존재하지만, 호기성 조건에서 5가 안티몬은 3가 안티몬에 비해 우세하게 존재하여 더 많은 안티몬이 침출될 수 있을 것이라 예상했다. 따라서 산소를 주입하는 조건에서 교반 속도를 변화시켜 구리 및 안티몬의 침출 거동을 확인하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 온도는 90°C, 염산 농도는 1M, 산소 주입은 1000cc/min, 교반 속도는 200rpm에서 600rpm으로 증가시켜 6 시간동안 침출을 진행하였다.

그 결과 산소를 주입하며 침출을 진행했을 때 산소를 주입하지 않은 조건에 비해 구리의 침출 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있다(Fig. 29). 또한 침출 잔사의 양도 줄어들어 600rpm에서 0.3%의 구리가 잔존한다(Fig. 31). 산소는 구리 뿐만 아니라 안티몬의 산화를 도우며, 구리와 안티몬의 합금으로 이루어진 그물구조를 용해시켜 결국 더 많은 구리를 침출할 수 있게 한다. 시간에 따른 안티몬의 농도는 불용성 반응물을 형성하기 때문에 감소하지만, 구리 침출효율에서 확인할 수 있듯이 침출 초기에 많은 양의 안티몬과 구리가 침출된다면 침출 이후 안티몬이 침전되는 것이 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

이후 실험에서는 교반 속도를 600rpm으로 고정시키고, 염산 침출에 영향을 미치는 다른 인자들에 대해서 연구를 진행하였다.

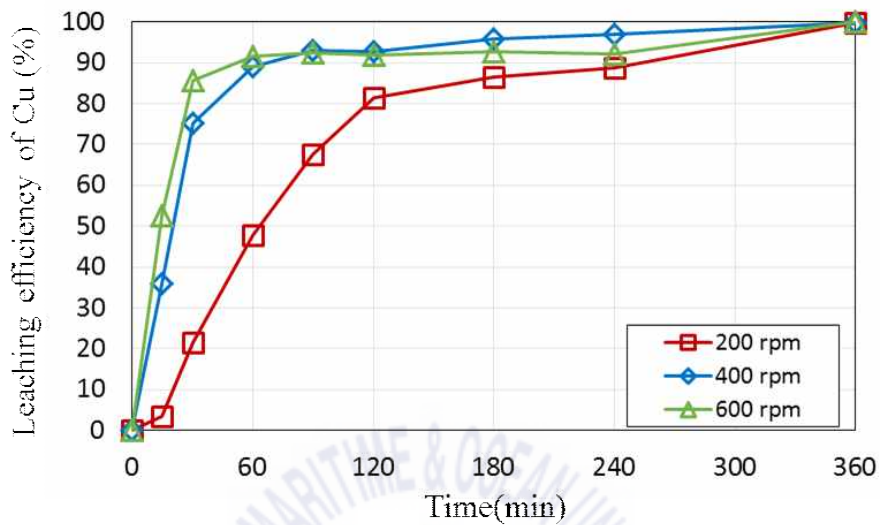


Fig. 29 Effect of agitation speed with  $O_2$  on the leaching of Cu from Cu speiss

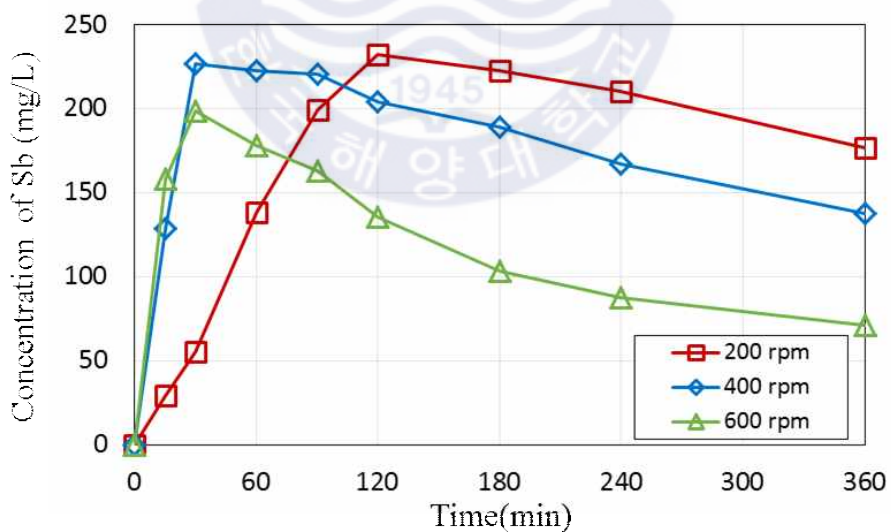


Fig. 30 Effect of agitation speed with  $O_2$  on the concentration of Sb from Cu speiss

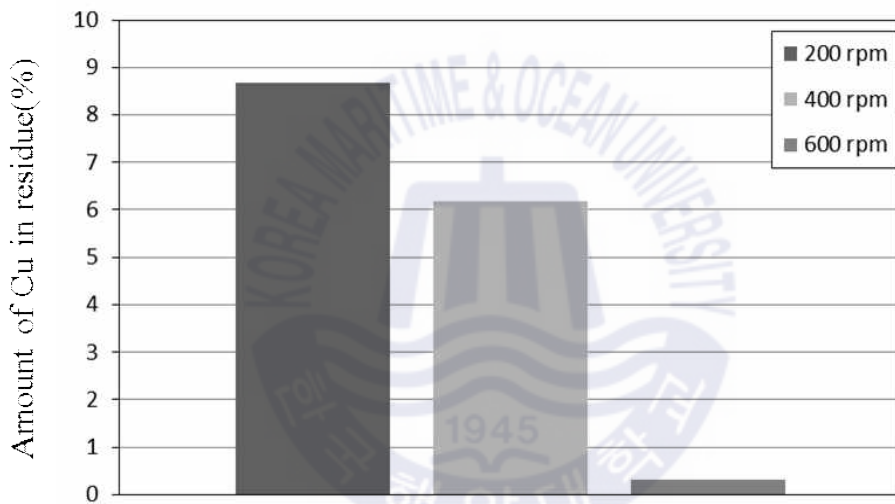


Fig. 31 Amount of Cu in residue with agitation speed and  $O_2$



### 5.2.3. 염산 농도의 영향

염산 농도에 따른 구리 스파이스의 침출거동을 확인하기 위해 염산의 농도를 1M에서 5M까지 침출액의 농도를 변화시켜 실험을 진행하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 온도는 90°C, 교반 속도는 600rpm으로 6시간동안 침출을 진행하였다.

Fig. 27는 염산 농도에 따른 구리의 침출효율로, 1M 및 2M에서 6시간 후 100%의 구리가 침출되었지만, 오히려 3M 이상의 농도에서는 90%와 77%로 구리의 침출효율이 감소하며(Fig. 30), 용액 중 안티몬의 양도 크게 줄어든다(Fig. 33). 뿐만 아니라 침출 잔사 속 구리의 양도 염산의 농도가 증가할수록 증가한다(Fig. 34). Fig. 35은 염소 이온의 농도에 따른 활동도를 나타낸 것으로, 염소 이온의 농도도가 증가함에 따라 다양한 염화안티몬이온이 생성되고, 이것은 물과 반응하여 불용성 반응물을 형성하여 침전되는 것으로 판단된다. 따라서 염산의 농도가 높으면 오히려 침전되는 안티몬의 양이 증가하기 때문에 구리의 침출을 저해하지 않는 2M 염산이 가장 효과적인 것으로 판단된다. 따라서 2M로 염산 농도를 고정시켜 온도 조건에 의한 영향을 조사했다.

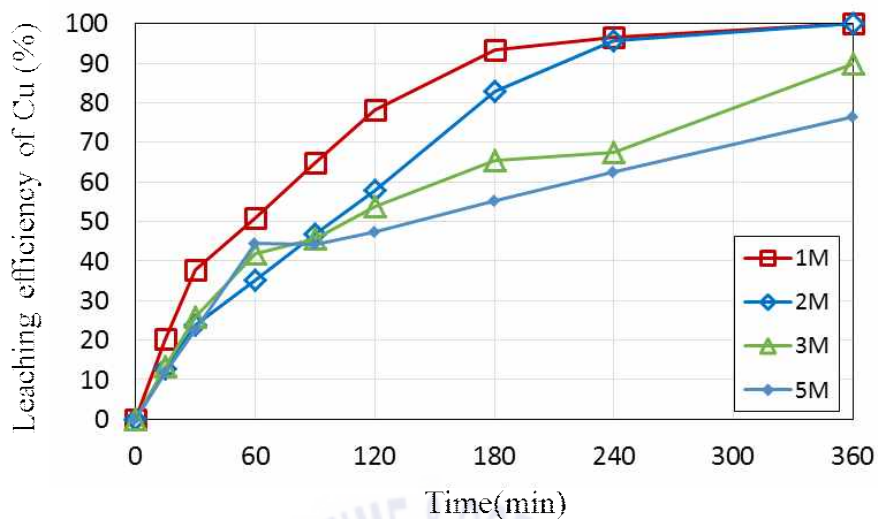


Fig. 32 Effect of HCl concentration on the leaching of Cu from Cu speiss

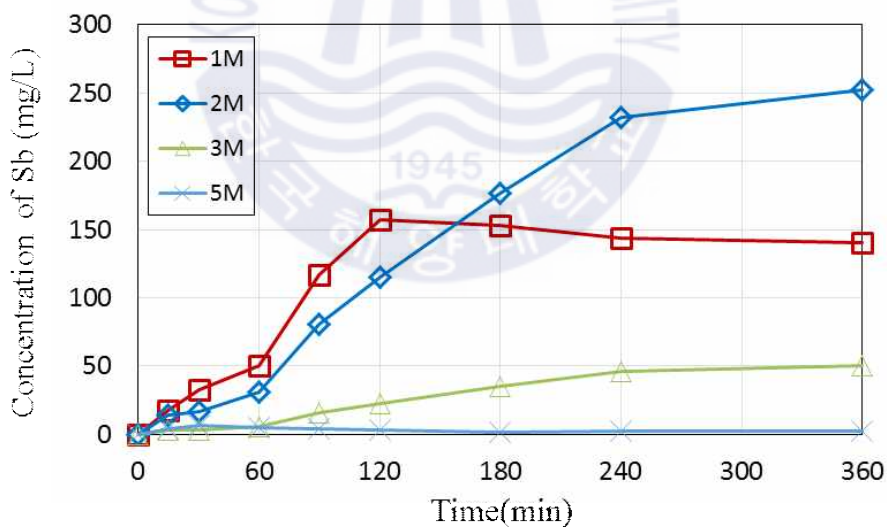


Fig. 33 Effect of HCl concentration on the concentration of Sb from Cu speiss

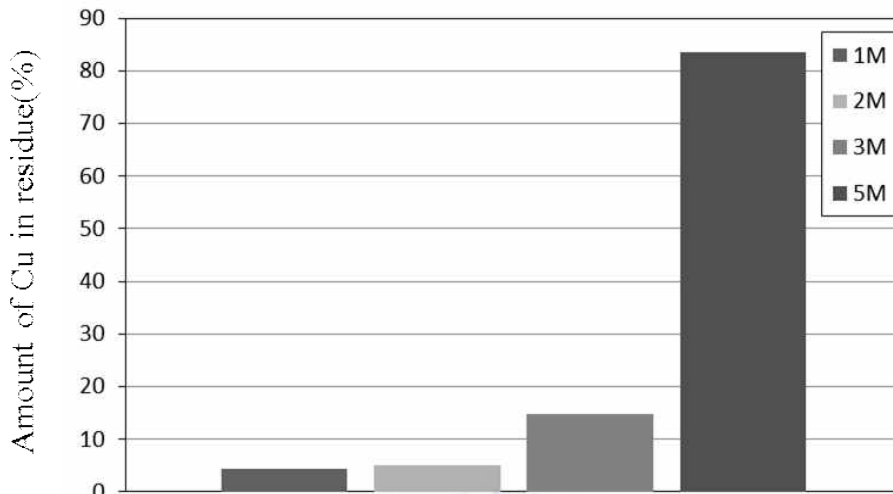


Fig. 34 Amount of Cu in residue with HCl concentration

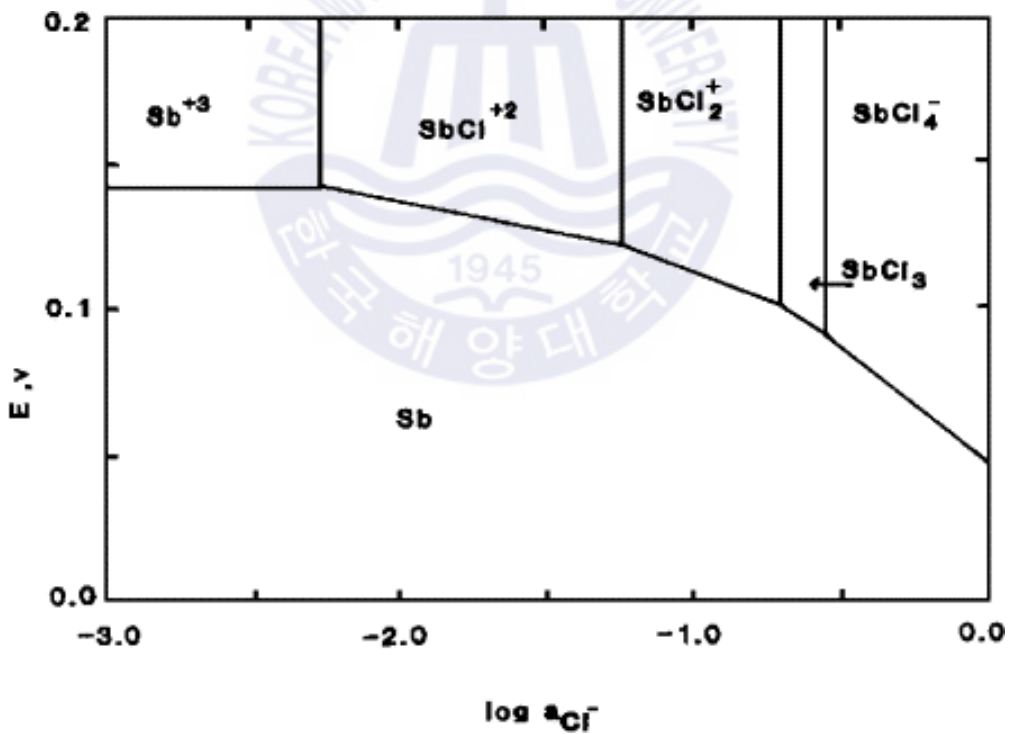


Fig. 35 Eh-log[Cl<sup>-</sup>] diagram of the Sb-Cl-H<sub>2</sub>O system at 25°C and pH with activities of 10<sup>-5</sup>M for all soluble Sb species(Lin, 2004)

#### 5.2.4. 온도의 영향

용액의 온도에 따른 구리의 침출거동을 확인하기 위해 온도를 30-90℃로 변화시켜 침출을 진행하였다. 침출 조건은 광액농도 10g/L, 염산 농도는 2M, 교반 속도는 600rpm으로 6시간동안 침출을 진행하였다. 그 결과 6시간 후 70℃에서 구리의 침출효율은 81%로 낮게 나타났지만 나머지 온도 조건에서는 98% 이상의 구리가 침출된 것을 확인할 수 있다(Fig. 33). 또한 안티몬의 농도를 비교했을 때 모든 조건에서 시간에 따라 증가하는 경향을 보이지만(Fig. 33), 침출잔사 속 구리의 양을 비교했을 때 온도 조건을 변화시켰을 때 구리의 침출효율에서 경향성을 찾기 힘들다(Fig. 38). 따라서 온도는 구리 스파이스의 침출에서 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.



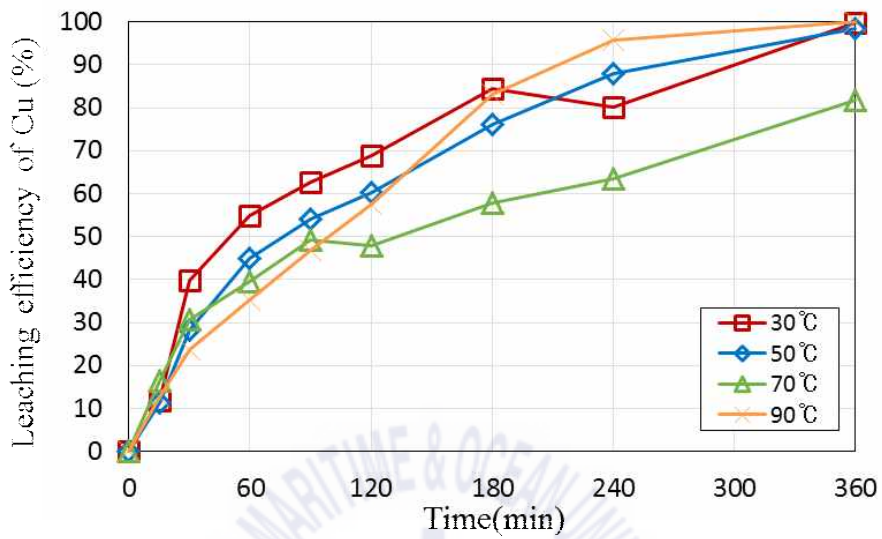


Fig. 36 Effect of temperature on the leaching Cu from Cu speiss

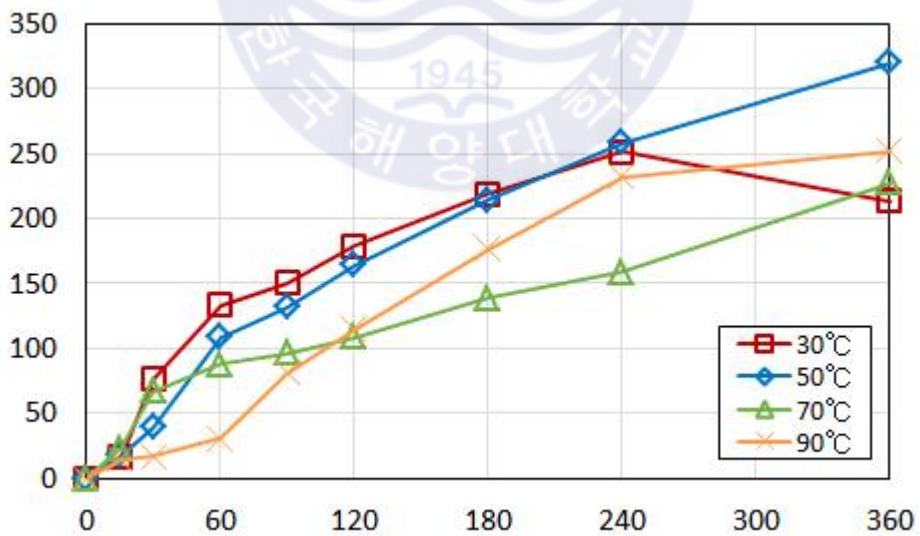


Fig. 37 Effect of temperature on the concentration of Sb from Cu speiss

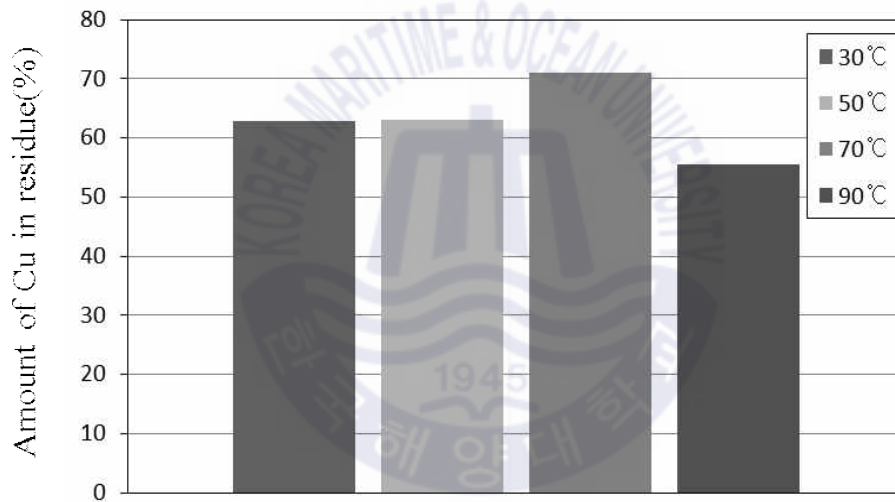


Fig. 38 Amount of Cu in residue with HCl concentration

## 제6장 결 론

본 연구는 구리 스파이스에 함유된 귀금속을 회수하기 위한 침출 공정에서 구리의 침출을 저해하는 원인을 파악하고 침출효율을 증가시키는 연구를 진행하였다. 최근 스파이스에 혼입된 슬래그의 양이 감소하였고, 스파이스 내 안티몬의 함량 증가와 동시에 구리의 침출효율이 감소하여 이 두 조건이 구리 침출 효율 저하의 원인으로 예상하였다. 이에 슬래그에 함유되어 산화제로 사용가능한 이온을 첨가하여 침출하고, 안티몬을 제거하여 침출 잔사 속 구리의 양을 감소시켜 귀금속 공정에서 요구하는 기준(2% 미만)을 충족시키기 위한 연구를 진행하였다.

1. 구리 침출 시 산화제로 작용할 수 있는  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 이 슬래그에 함유되어 있고, 이를 구리 스파이스와 함께 첨가하여 침출하였다. 세 이온을 첨가하였을 때 구리의 침출효율이 증가하였고 잔사 속 구리의 양은 감소하였다.

가. 5000mg/L 및 10000mg/L의  $\text{Cu}^{2+}$ 의 첨가 시 모두 96%의 구리가 침출되었고, 잔사 속에는 각각 7%와 8%의 구리가 잔존한다.  $\text{Cu}^{2+}$  이온은 구리 스파이스의 침출공정에서 산화제로 작용하지만,  $\text{Cu}^{2+}$ 를 5000mg/L 초과하여 첨가했을 때는 차이가 미미하다.

나. 300mg/L 및 1000mg/L의  $\text{Cl}^-$ 의 첨가 시 99%의 구리가 침출되었고, 잔사 속 구리의 양은 각각 18%와 8%로, 이는  $\text{Cl}^-$  이온이 구리와 반응하여 염화구리 이온이 생성되어 용해도를 증가시키는 것으로 판단된다.

다. 300mg/L의  $\text{Fe}^{3+}$ 의 첨가 시 99%의 구리가 침출되었고, 잔사 속에는 4%의 구리가 잔존한다.  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  산화-환원쌍이 구리를 산화시켜 침출효율이 증가한 것으로 판단된다.

라. 세 이온 모두 구리를 산화시켜 구리의 침출효율을 증가시켰지만, 공정에서 요구하는 기준인 2%를 초과한다. 침출 잔사를 SEM 및 EDS 분석했을 때 그물구조로 된 구리와 안티몬의 합금이 구리와 침출액의 접촉을 방해하는 것으로 보인다.

2. 구리와 안티몬으로 이루어진 합금 구조를 파괴하기 위해 불밀 분쇄를 수행한 결과, 미립자로 만드는 효과는 있었지만 실험실 수준에서 불밀 분쇄로는 금속성의 스파이스를 완전히 파괴하기 힘들다. 분쇄 효과를 확인하기 위해서 동일한 입도에서 분쇄 전과 분쇄 후의 입자를 침출했을 때 구리의 침출효율은 감소하였고, 분쇄하지 않은 시료의 SEM 분석한 결과 산화된 표면이 관찰되었다. 이는 불밀 분쇄시 발생한 열로 인해 산화된 표면이 오히려 구리의 침출율을 감소시킨것으로 보인다.

3. 안티몬을 용해시키기 위해서 염산용액에서 구리 및 안티몬의 침출 거동을 확인하였다.

가. 1M 염산, 온도 90℃, 광액농도 10g/L의 조건에서 교반 속도를 200~800rpm으로 변화시켜 실험을 했을 때 600rpm 이상에서 구리는 98% 이상 침출된다. 안티몬은 침출 초기에 많은 양이 침출되지만 시간이 지나면서 감소한다. 이는 빠른 속도로 교반 시 교반기의 회전에 의해 발생하는 공기가 주입되어 영향을 미친 것으로 판단된다.

나. 위 실험과 동일한 조건에서 1000cc/min의 산소를 주입하며 교반 속도를 변화시켜 실험했을 때, 안티몬은 산소를 주입하였을 때 모든 조건에서 침출 초기에 많은 양이 침출되었다가 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보였지만, 산소를 주입하지 않은 조건에 비해 구리의 침출이 빠르게 진행되었으며, 침출효율이 증가하였다. 따라서 안티몬과 함께 구리가 침출되면 침출효율이 증가하는 것으로 판단된다.



다. 염산 농도를 1M에서 5M로 변화시켜 실험을 했을 때 구리의 침출효율은 2M에서 가장 높았다가 염산 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 염산 농도가 증가할 때 염화 안티몬이 불용성 물질을 형성하기 때문으로 판단된다.

라. 1M HCl, 90°C의 용액을 800rpm으로 교반시키거나, 1000 cc/min의 산소를 주입하는 조건에서 600rpm으로 교반시킬 경우 침출 잔사 속 구리의 함량은 각각 0.38%와 0.31%로 공정의 기준을 충족한다.

본 연구를 통해 구리 스파이스 중 구리의 침출을 저해하는 원인으로 구리와 안티몬의 합금이 만드는 그물구조가 원인인 것으로 보인다. 구리의 침출효율을 증가시키기 위해서는 염산용액에서 구리와 안티몬의 침출이 동시에 이루어져야 한다는 것을 확인할 수 있었다.



## 참고문헌

- 박일환, 2016. 폐인쇄회로기판 재활용 공정에서 회수된 산화구리(II) 분말의 황산침출. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교.
- 이용조, 1985. 습식제련공학. 문우당:서울. pp.2-45.
- American Chemical Society, 2015. *Measurement of Temperature- Dependent Stability Constants of Cu(I) and Cu(II) Chloride Complexes by Voltammetry at a Pt Ultramicroelectrode*. Washington: American Chemical Society.
- Anderson, C.G., 2012. The metallurgy of antimony. *Chemie der Edde*, 72(4), pp.3-8.
- Atomic Energy of Canada Ltd, 1995. *An Assessment of the Feasibility of Indefinite Containment of Canadian Nuclear Fuel Wastes Evaluation de la faisabilité du confinement illimité des déchets de combustible nucléaire canadiens*. Canada: Whiteshell Labs.
- Casasl, J.M., Crisóstomo, G. and Cifuentes, L., 2004. Antimony Solubility and Speciation in Aqueous Sulphuric Acid Solutions at 298 K. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 82(1), pp.175-183.
- Carneiro, M.F.C. and Leão, V.A., 2007. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 87, pp.73-82.
- Clement, T.P., Wettlaufer, J.R. and Scott, J.A., 1990. US. 4891061.
- Fergusson, L., Clark, M.W. and Johnston, M., 2015. Reducing the leachability of iron-arsenic speiss using modified alumina refinery residue. *Fresenius*

- Environmental Bulletin*, 24(9), pp.2969-2974.
- Filella, M., Williams, P.A. and Belzile, N., 2009. Antimony in the environment: knowns and unknowns, *Environmental Chemistry*, 6(2), pp.95-105.
- Herrerros, O. and Viñals, J., 2007. Leaching of sulfide copper ore in a NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> media with acid pre-treatment. *Hydrometallurgy*, 89, pp.260-268.
- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T. and Tsunekawa, M., 2001. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 60(3), pp.185-197.
- Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T. and Tsunekawa, M., 1997. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*, 47(1), pp.37-45.
- Hlungwani, O., Rikhotso, J., Dong, H. and Moys, M.H., 2003. Further validation of DEM modeling of milling: effects of liner profile and mill speed. *Mineral Engineering*, 16(10), pp.993-998.
- Hoang, J., Reuter, M.A., Matuszewicz, R., Hughes, S. and Piret, N., 2008. Top submerged lance direct zinc smelting. *Minerals Engineering*, 22, pp.742-751.
- Jafari, M., Karimi, G. and Ahmadi, R., 2017. Improvement of chalcopyrite atmospheric leaching using controlled slurry potential and additive treatments. *Physicochemical problem Mineral Processing*. 53(2), pp.1228-1240.
- Lin, H.K., 2004. Extraction of antimony by a copper chloride extractant. *Hydrometallurgy*, 73(3-4), pp.283-291.
- Lu, J. and Dreisinger, D., 2013. Copper leaching from chalcopyrite concentration in Cu(II)/Fe(III) chloride system. *Minerals Engineering*, 45, pp.185-190.
- Munoz, P.B. and Miller, J.D., Wadsworth, M.E., 1979. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B*,

10(2), pp.149-158.

Oorts, K., Smolders, E., Degryse, F., Gascó, G., Cornelis, G. and Mertens, J., 2008. Solubility and Toxicity of Antimony Trioxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) in Soil. *Environmental Science & Technology*, 42(12), pp.4378-4383.

Pavlov, D., 2017. Lead-Acid Batteries: Science and Technology. 2nd Ed. Elsevier.

Peterson, M. and Twidwell, L.G., 1985. Removal of arsenic from lead smelter speiss. *Journal of Hazardous Material*, 12(3), pp.225-229.

Pophanken, A.K., Friedrich, B. and Koch, W., 2016. Challenges in the Electrolytic Refining of Silver - Influencing the Co-Deposition through Parameter Control. *International Journal of Mineral Processing*, 152, pp.1-9.

Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T. and Margara, Y., 2000. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131, pp.293-298.

Kanga, M., Kameib, T. and Magarb, Y., 2003. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal. *Water Research*, 37, pp.4171-4179.

Karlsson, T., 2017. *Studied on the Recovery of Secondary Antimony Compounds from Waste*. Ph.D. Chalmers: Chemistry and Chemical Engineering.

Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., 1982. *Introduction to Mineral Processing*. Wiley:New York.

Kim, B., Jeong, S., Lee, J., Shin, D. and Moon, N., 2012. Behaviors of Lead and Zinc in Top Submerged Lance (TSL) Plant at Sukpo Zinc Refinery. *Materials Transactions*, 53(5), pp.985-990.

Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C. and Davenport, W.G., 2011. *Extractive Metallurgy of Copper*. 5nd Ed. Elsevier.

- Krenev, V.A., Dergacheva, N.P. and Fomichev, S.V., 2016. Hydrometallurgical Processes of Antimony Extraction from Ores and Concentrates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 50(4), pp.613-619.
- Wang, Z., Guo, S. and Ye, C., 2016. Leaching of copper from metal powders mechanically separated from waste printed circuit boards in chloride media using hydrogen peroxide as oxidant. *Procedia Environmental Sciences*, 31, pp.917-924.
- Wikedzi, A., Sandström, Å. and Awe, S.A., 2015. Recovery of antimony compounds from alkaline sulphide leachates. *International Journal of Mineral Processing*, 152, pp.26-35.
- Wills, B.A. and Finch, J., 2015. *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. 8th Ed. Butterworth-Heinemann.
- Zhong, S. and Li, Y., 2019. An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), pp.3487-3494.