

알칼리 용출법에 의한 폐광산 광미중의 비소제거에 관한 연구

이재령* · 오종기 · 이화영 · 김성규 · 박재구*

한양대학교 자원·환경공학과* · 한국과학기술연구원 금속연구부

Removal of Arsenic From Closed Mine Tailings by Alkali-Leaching Method

Jae-Ryeong LEE*, Jong-Kee OH, Hwa-Young LEE,
Sung-Gyu KIM and Jai-Koo PARK*

Dept. of Mineral Resources & Environmental Eng., Hanyang UNIV.
Div. of Metals, Korea Institute of Science & Technology*

ABSTRACT

Removal of the Arsenic components from the closed mine tailings has been attempted by the alkali-leaching method. Two tailings collected from the Daduck and Yuchon mine which were already closed many years ago were leached with caustic soda solutions. The Arsenic components in the leach liquor resulted from the alkali treatment of tailings could be removed fairly well in the form of insoluble calcium-Arsenic compound by the precipitation with calcium chloride. As a result, the extraction of about 60~90% Arsenic from the tailings could be obtained depending on the leaching conditions and the influence of temperature and the slurry density on the extraction of Arsenic was also found to be very small at the NaOH concentration more than 0.5N. In addition, it seemed that a caustic soda solution over 0.5N NaOH could be used repeatedly for the leaching of tailings since the consumption of NaOH was not so great in a leaching of them. As far as the precipitation of Arsenic components was concerned, more than 99% of Arsenic could be precipitated within 10 minutes by the addition of 2wt% CaCl₂ in to the leach liquor.

Key word : alkali-leaching, Arsenic, caustic soda, extraction, precipitation

요 약 문

알칼리용출법을 사용하여 폐광산 광미로부터 비소성분을 제거하기 위한 실험을 실시하였다. 대상시료는 오래전에 폐광된 폐광산인 다덕광산 및 유천광산에서 채취한 광미를 사용하였으며, 알칼리용출액으로는 가성소다 수용액을 사용하였다. 알칼리용출후 용액중의 비소 성분은 칼슘비소화합물 형태의 불용성 침전물로 전환시키는 방법으로 제거할 수 있었다. 실험결과 침출조건에 따라 약 60~90%의 비소 침출율을 달성할 수 있었으며, 0.5N 이상의 가성소다 농도에서는 침출율에 대한 온도 및 슬러리 농도의 영향이 매우 작은 것으로 나타났다. 또한, 1회 용출시 소모되는 알칼리 양이 별로 크지 않기 때문에 0.5N 이상의 가성소다 용액을 사용할 경우 용출액 재사용이 가능한 것으로 나타났다. 한편, 비소 침전 실험 결과 침출액에 대하여 2wt% 염화칼슘을 첨가함으로써 침전시간 10분이내에 99% 이상의 비소 침전율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 알칼리용출법, 비소, 가성소다, 침출율, 비소침전을

1. 서 론

국내에 산재하는 폐광산, 특히 금속광산은 개발도중이나 폐광후에 완전복구가 이루어 지지 않아 중금속 오염의 가능성이 크고, 이로 인한 광해가 환경 및 생태계에 많은 영향을 주고 있다.¹⁾ 이러한 중금속에 의한 경로는 광산폐기물 주변의 수리적 여건, 침출 수 반응시간, 광물조성 및 기후등에 따라서 진행, 기능별 토양의 목적 달성에 지장을 초래하며 일반적인 처리방법으로는 매립법, 고형화/불용화법, 토양세척법, 채굴적 충전방안, 처리장으로 이동등의 방법이 있다.²⁾ 폐광산 지역에서 용출되는 중금속을 제어하기 위한 가장 현실적이고 경제적인 방법이 중금속 성분의 분리제거와 중금속의 불용화기술 이지만^{3,4)} 중금속의 분리제거는 분리물질에 대한 재처리가 요구되고, 불용화기술은 오염토양의 중금속이 여러 중금속에 의한 복합오염형태로 이에 따른 첨가제의 종류가 많 아지는 문제가 있다. 또한 국내 토양의 경우 대부분 낮은 입도, 낮은 투수율, 높은 수분 함량 등으로 이러한 사항을

고려한 처리공정이 제시되어야 한다.⁵⁾ 본 연구에서는 토양오염 규제를 실시하는 모든 나라가 오염기준치를 설정, 관리하는 중금속중⁶⁾ 비소(As) 성분을 토양으로부터 선택적으로 분리하고 이 성분을 다시 고순도로 분리하는 것뿐만아니라 산성화를 고려하여 안정화시키고 관리규정에 규합하는 수준으로의 토양의 처리와 그 경제성을 고려한 공정을 제시하기 위해 실시하였다.⁷⁾

2. 사용시료 및 실험 방법

2.1 사용 시료

국내 10여개의 폐광산 광미의 시료를 분석한 결과 주구성원소는 Si, Al, Fe 등의 순서로 나타났다. 광미중의 중금속의 함량은 Table 1에 표시하였다. 토양환경 관리법상의 공정시험법에 의거하여 이들 광미시료중의 중금속 용출량을 측정한 결과 As을 제외하고는 대부분 토양오염 대책기준이내인 것으로 나타났으며, 특히 다덕광산의 경우 As성분 오염도가 대책기준의 100배 이

상으로 나타났기 때문에 대상시료를 다덕광산 광미시료로 선택했으며, 비교시료로는 함량에 비해 As성분의 용출량이 비교적 큰 유천광산의 광미시료를 선택하였다. 다덕광산과 유천광산 시료의 pH는 각각 1.5, 3.33으로 강산성 분위기였고, Table 2에서 보는 바와 같이 입도는 #200mesh (74 μ m)이하가 51.9%, 24.77%로 비교적 미립상으로 존재하고 있었으며 분석결과 As성분이 미립과 조립에서 높은 수치를 나타내었다. 용출실험을 위한 시료는, 시료중 As성분의 균일한 혼합을 위하여 100 $^{\circ}$ C에서 24시간 건조 후 102rpm으로 30분간 Rod mill을 사용하여 분쇄 및 혼합하였다.

2.2 알칼리 침출

알칼리침출은 125ml Flask에 일정량의 시료와 NaOH용액을 넣은 후, 항온 Shaker (Model : G 24 Environmental Incubator Shaker)에서 300rpm의 속도로 일정시간 교반하였다. 침출이 완료된 Slurry는 Aspirator를 사용하여 고-액 분리를 하였으며, 용액중의 As농도를 분석함으로써 용출율을 계산하였다. 이때 용액중의 As농도는 ICP (Inductively Coupled Plasma, Model : Polyscan 61E)을 이용하여 정량하였으며, 용출반

응 전후의 NaOH 농도를 산-알칼리 적정법으로 측정함으로써 알칼리 소모량을 계산하였다.

2.3 침출액중의 As성분의 제거

알칼리침출후 환경저해 부산물로 발생한 침출액처리를 위하여 Synthetic Mineral Immobilization Technology(SMITE)를 응용하였다. 이 방법은 토양의 오염물질의 화학적인 처리방법 중 부피와 폐기물의 발생을 최소화할 수 있는 안정화/불용화 방법중의 하나로서 산물을 처리단계별로 채집할 수 있는 장점이 있다.⁴⁾

본 연구에서는 용출액에 용해되어 있는 As성분을 CaCl₂를 이용하여 침전시켰는데 침전물 생성후 용액중의 As농도가 90%이상 제거되었으며, 그 반응시간 또한 매우 짧아서 공정상 큰 효과가 기대되었다.

3. 실험결과 고찰

3.1 알칼리 침출

Fig. 1은 알칼리 농도를 고정하고 슬러리 농도를 변화시켰을 때, 각 반응온도에 따른 As의 침출율을 보여주는 것으로서, 그 변화추이를 살펴

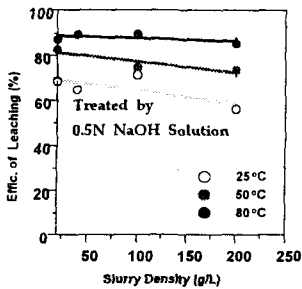


Fig 1-1

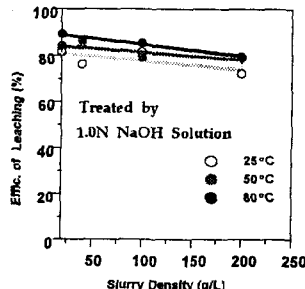


Fig 1-2

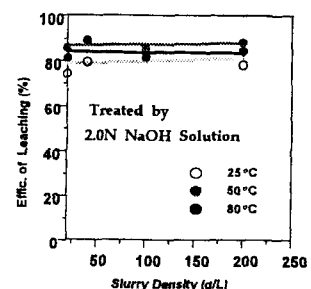


Fig 1-3

Fig. 1- 1, 2, 3 Efficiency of Alkali - Leaching.
(Experimental Variable : Alkali concentration, Slurry density, Temperature)

보면 알칼리 농도가 낮을 때에는 반응 온도가 상승할수록 As 침출율이 증가하나 알칼리 농도가 1.0N 이상에서는 반응 온도의 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 또한, 슬러리농도의 영향에 있어서 슬러리농도가 증가할수록 As 침출율이 약간 감소하는 경향을 보이고는 있으나 대체로 그 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 이와같이 As의 침출율에 대한 제반 변수의 영향이 그리 크지 않은 것과 함께 전반적으로 60~90%의 침출율을 보이고 있음을 볼 때 광미중의 일부 As 성분은 알칼리에 의한 용해가 어려운 형태로 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 다덕광미와 유천광미의 As 침출시 반응시간에 따른 침출율의 변화를 도시한 것으로서, 이 그림에서 보는 바와 같이 5분 이내에 As 침출율이 거의 평형에 도달하는 것으로 나타나 알칼리에 의한 As 성분 용출이 매우 빠름을 알 수 있었다. 또한, 다덕광미에 비해 유천광미의 As 침출율이 상당히 낮은 것으로 나타나고 있는데 그 이유는 두 광미의 광물학적 조성이 서로 다르고 As의 존재형에 있어서 다덕광미에 비해 유천광미가 보다 알칼리에 용해가 어려운 형태로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 광미의 초기 산성도의 차이는 알칼리 침출에 있어서 별다른 역할을 하지 못하고, 알칼리반 응중 시료

의 중화에 사용되는 알칼리량은 매우 적은 것으로 추정된다.

3.2 반복 침출

반복침출은 알칼리 용액에 의한 반복과 알칼리·산의 혼합 침출의 두가지로 실시하였다. 이러한 반복침출은 앞서 언급한 알칼리 침출을 바탕으로, 대책기준에 적합한 수준으로의 처리에 대한 최적의 침출공정을 알아보기 위하여 실시하였다.

다덕광미에 대한 알칼리농도의 변화에 따른 반복침출 효과는 Fig. 3에 나타내었다. 반복침출 과정에서 알 수 있듯이 침출은 거의 대부분 첫번째 침출에서 일어났으며, 2회 이상에서는 알칼리 농도의 차이에 의해 약간의 차이를 보이지만 전체량으로 비교하였을 때 아주 미미한 것이었다. 이러한 현상은 이미 첫번째 침출에서 침출 가능한 As 성분이 대부분 용출이 된다는 것을 의미하며, 따라서 더 이상의 As 용출효과를 기대하기 어려운 것으로 나타났다. 이러한 사실을 뒷받침하기 위해서 Fig. 4를 첨부하였다. Fig. 4는 알칼리 침출후 공정시험법에 의해 검사한 결과이며, 보는 바와 같이 알칼리 침출후에도 다량의 As 성분이 검출되었다. 조건이 비교적 알칼리 침출에

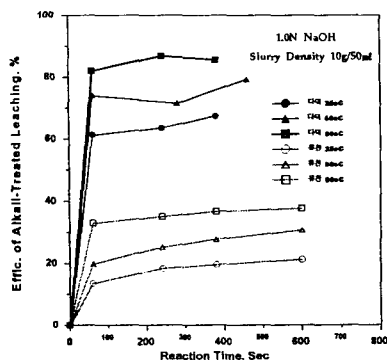


Fig. 2. Variation of Leaching Efficiency with Reaction Time.

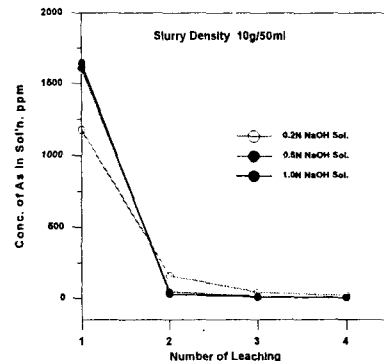


Fig. 3. Repeated Leaching by Alkali Solution. (Daduck Tailing).

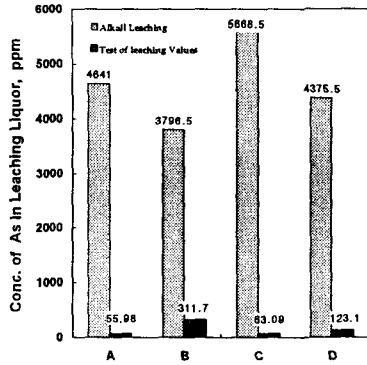


Fig. 4. Evaluation of Leaching Values by Datum Point(50ppm). ppm

- A : 25°C, 1hr shaking, 20g/1l NaOH 0.5N Solution.
- B : 25°C, 1hr shaking, 200g/1l NaOH 0.5N Solution.
- C : 25°C, 1hr shaking, 20g/1l NaOH 1.0N Solution.
- D : 25°C, 1hr shaking, 200g/1l NaOH 1.0N Solution.

서 낮은 침출율을 나타낸 조건들이지만 높은 침출율의 경우도 슬러리농도가 높은 경우에는 공정시험법에 의한 침출량이 증가하는 경향을 보인다.

토양환경보전법상의 대책기준인 50ppm 보다 는 아래의 4조건 모두 상회하는 수준이므로 이 기준에 적합하도록 광미중의 As성분 제거를 위해서는 알칼리/산의 2단계 침출공정등이 적용되어야 할 것으로 사료된다.

한편, Fig. 5는 다덕광미의 As 침출시 슬러리

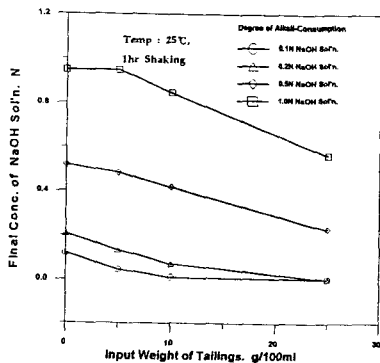


Fig. 5. Alkali Consumption in Leaching Process.

농도와 알칼리농도의 변화에 따른 알칼리 소모량을 산/염기 적정법을 사용하여 측정된 결과를 나타낸 것이다.

침출공정에서 사용되는 알칼리량은 저농도의 알칼리용액인 경우, 10g/100ml의 슬러리 농도에서 거의 모든 알칼리를 침출에 사용하였다. 하지만 0.5N 이상의 알칼리용액의 경우에는 1시간 침출반응을 진행한 후에도 용액중의 많은 양의 알칼리이온이 남아있어서, 1차 처리한 용액일지라도 침출에 재사용이 가능하였으며 25g/100ml의 고농도슬러리일 경우에는 그 알칼리 사용량이 1.0N의 NaOH용액의 경우 60%정도로 나타났다.

0.5N, 1.0N의 고농도 알칼리용액 100ml로 처리할 수 있는 최대 시료량을 Curve Fitting에 의해서 계산해 보면 0.5N의 경우는 약 43g, 1.0N의 경우는 54.1g 정도로 동일한 알칼리량을 기준으로 할 때 0.5N NaOH 용액을 사용하는 것보다 많은 시료를 처리할 수 있는 것으로 나타났다.

3.3 침출수중의 As성분의 제거

침출수중의 As 성분을 SMITE공정에 적용하기 위하여 Ca이온을 CaCl₂의 형태로 첨가 하였

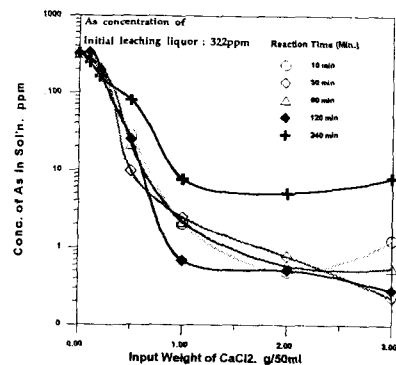


Fig. 6. The Variation of Arsenic Concentration in Leaching liquor by adding CaCl₂.

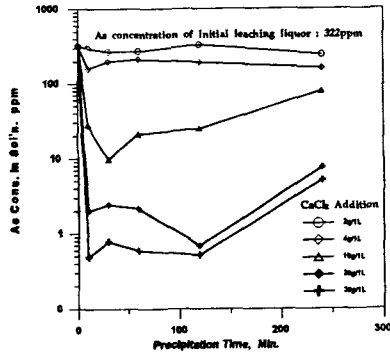


Fig. 7. The Variation of Arsenic Concentration in leaching liquor with the precipitation time.

다. 조건은 먼저 초기용액을 0.5N의 NaOH용액 1 l에 다덕광미시료 200g을 넣고, 2시간 침출하여 322ppm의 As농도를 가진 용액을 취하였다. 초기용액에 대한 CaCl₂ 첨가량과 반응시간에 대한 As의 침전제거의 효과는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

Fig 6.은 초기용액에 CaCl₂의 첨가량을 변화시키면서 액중의 As 성분의 잔류량을 표시한 것이다. 첨가한 CaCl₂ 2%(무게기준)만으로도 90%이상의 액중 As 성분을 제거했음을 알 수 있다. Fig. 7은 반응시간의 변화에 따른 액중 As 성분의 잔류량을 조사한 그래프이다. 이에 나타난 바와 같이 반응시간 10분안에 거의 모든 침전반응이 일어났으며, 반응시간 2시간이상에서는 Ca 이온이 10g/l 이상의 농도에서 액중 As 농도가 약간 증가하는 추세를 보이는데 이것은 As 침전 화합물의 염의 교환현상으로 보이고, 그 양은 아주 미세하다. 또한 Fig. 8에서 보는 바와 같이 침전에 사용되는 CaCl₂양이 용출액 기준 2%의 소량으로 99%이상의 As이 침출액중에서 침전물로 제거되었음을 알 수 있다. 하지만 여기에 사용되는 대부분의 Ca이온은 As의 침전에 이용되는 것이 아니라, 용출액중의 OH-이온과 반응하여 Ca(OH)₂를 생성한다. 따라서 보다 적은 양의 Ca이온을 사용하여 As을 침전시키기 위해서는

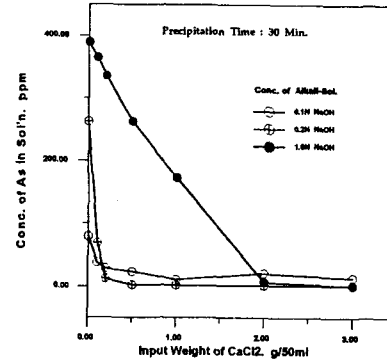


Fig. 8. Effect of the Amount of CaCl₂ addition on the Precipitation of Arsenic.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 가능한 한 낮은 농도의 NaOH 용액을 사용하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

4. 결 론

(1) 알칼리 침출에서 토양시료의 산성도는 침출효율에 별다른 영향을 끼치지 못하고, 0.5N 이하의 저농도 NaOH 용액에서는 온도와 슬러리농도에 따른 변화가 심하였지만 그 이상의 농도에서는 침출율에 영향을 미치지 못하였다.

(2) 알칼리용액에 의한 반복침출에서 0.2N 농도의 경우는 2번째 침출에서도 비교적 많은 양의 As이 녹아 나오지만 0.5N 이상에서는 2회 이상의 침출횟수는 무의미하였다. 알칼리침출 후 공정시험법에 의한 침출양상에서는 시료 잔류 As량이 낮은 0.11wt%라 할지라도 대책기준인 50ppm을 상회하는 수준의 As이 침출되는데, 따라서 알칼리에 의한 높은 침출율조건에서의 처리보다는 알칼리 침출후 저농도라 할지라도 산에 의한 2차적인 침출공정이 병행되는 것이 훨씬 좋은 처리와 환경기준에 적합하다고 생각된다.

(3) 알칼리 침출공정에서 사용되는 OH-이온의 소비량을 슬러리 농도에 의해 살펴보면 0.5N 100ml일 경우에는 처리할 수 있는 총 시료량이

43g, 1.0N 100ml인 경우에는 54.1g인 것으로 fitting에 의해 계산되었다. 따라서 처리에 효과적인 알칼리 소비를 위해서는 고농도의 알칼리 용액보다는 저농도의 알칼리 용액을 사용하는 것이 경제적이다.

(4) 용출액중의 As성분을 Ca이온을 CaCl₂상태로 이용하여 침전시키는 경우 반응은 10 분 이내에 거의 모든 침전반응이 일어났다. 또한 용액기준 CaCl₂양이 2%정도에서 용액중 침전에 의한 처리율이 99%이상 일어나 처리시간 10분 이내, CaCl₂ 용액대 비 2%정도가 가장 좋은 As의 침전 조건이라 할 수 있다.

5. 오종기 외 3명, 휴 · 폐광산의 환경오염 복구 및 활용방안에 관한 심포지엄, 국회 세계화 자원 · 환경 연구회, 1997. 2.

6. Haig Agemian and A. S. Y. Chau, Evaluation of extraction techniques for the determination of Metals in Aquatic Sediments, Analyst, Hopkin & Williams, 1976

7. C. W. Randall, C. D. Donaldson. et. al., A Partial Extraction of Metals from Soil to Evaluate Pollution, Wat. Sci. Tech., vol. 17., IAWPRC, 1985

참 고 문 헌

1. 환경부, 토양환경보전업무 편람, 1996
2. Domenic Grasso, Hazardous Waste Site Remediation, LEWIS Pub, 1993.
3. Tim White & Irfan Toor, Stabilizing toxic metal concentrates by using SMITE, JOM, 1996
4. A.C. CHANG, J.E. WARNEKE, A.L. PAGE and L.J. LUND, Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated solids, J. Environ. Qual., vol. 13, 1984

Table 1. Weight percent of heavy metals in two tailings (Unit : wt%)

	As	Cu	Pb	Zn	Total S
Il - Kwang Mine.	0.160	0.0310	0.090	0.0220	0.39
2nd Yon - Hwa Mine	0.014	0.0140	0.074	0.1100	4.38
Yon - Hwa Mine	0.360	0.0290	0.680	0.5700	17.60
Sang - Dong Mine	0.006	0.0160	0.008	0.0270	0.51
Kun - Buck Mine	0.058	0.0470	< 0.005	0.0032	2.31
Yu - Chun Mine	0.240	0.0160	0.230	0.0210	0.84
Kwang - Sin Mine	0.300	0.0120	0.100	0.2400	8.63
Da - Duck Mine	0.810	0.0160	0.430	0.0410	2.00
Keum - Jung Mine	0.120	0.0022	0.002	0.0056	0.21

Table 2. Weight percent to be with particle size of important element

		Tot. wt%	Zn	Cu	Cd	Pb	As	Total Cr	Cr ⁶⁺ (mg/l)	Tot. S			Tot. wt%
Da - Duck Mine	#30 Over	5.5	0.110	0.017	0.00030	0.720	1.73	0.0038	< 0.05	4.60	Yu - Chun Mine	#30 Over	6.01
	#30 ~#70	9.2	0.045	0.016	0.00028	0.210	0.38	0.0027	< 0.05	1.00		#30 ~#50	5.70
	#70 ~#140	22.1	0.041	0.030	0.00028	0.130	0.15	0.0031	< 0.05	0.21		#50 ~#70	10.82
	#140 ~#200	11.3	0.016	0.008	0.00028	0.047	0.28	0.0014	< 0.05	0.61		#70 ~#100	32.23
	#200 ~#400	11.7	0.030	0.330	0.00024	0.094	0.33	0.0020	< 0.05	1.20		#100 ~#200	20.46
	#400 Under	40.2	0.080	0.050	0.00026	0.300	0.71	0.0011	< 0.05	5.30		#200 Under	24.77