

산침출에 의한 광미중 비소성분의 제거에 관한 연구

오종기 · 이화영 · 김성규 · 이재령 · 박재구*

한국과학기술연구원 금속공정연구센터, 한양대학교 자원 · 환경공학과*

A Study on the Removal of Arsenic from Closed-Mine Tailings by Acid-Leaching Process

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

Metal Processing Research Center, KIST

*Dept. of Mineral Resources & Environmental Eng., Hanyang UNIV.**

ABSTRACT

A study on the acid leaching and precipitation has been conducted to remove arsenic from the closed-mine tailings. HCl and H₂SO₄ were used as the leach liquor of arsenic and the tailing obtained from the Da-Duck Mine, which was already closed several decades ago, was also used as the source of arsenic. The effect of the concentration of acid, leaching time and the slurry density on the leaching efficiency of arsenic has been examined. In addition, pH controls and the addition of sodium sulfide were also attempted to remove the arsenic compound as the precipitation from the leachate. After 1 hr leaching by HCl, 40 to 86% of arsenic was leached out depending on the concentration of acid or the slurry density while 47 to 77% of it was leached out by H₂SO₄. The leaching of arsenic by both acids was almost accomplished within 10 min. and after that only a slight increase in leaching efficiency was observed with leaching time. When the leach liquor was used repeatedly for the leaching of arsenic, the concentration of arsenic in the leach liquor was found to increase continuously although the leaching efficiency

was diminished. As far as the precipitation of arsenic in the leachate was concerned, more than 99% of arsenic could be precipitated through the addition of sodium sulfide as the precipitator while the pH controls resulted in the precipitation of up to 84%.

Key words : Arsenic, Closed-Mine, Tailing, Acid Leaching, Precipitator

요 약 문

폐광산 광미로부터 비소를 제거하기 위한 산침출 및 침전실험을 수행하였다. 다덕광산의 광미시료를 대상으로 염산 및 황산농도, 침출시간, 슬러리 농도에 따른 침출율의 변화를 조사함과 동시에 침출액 중의 비소성분을 침전시키기 위하여 pH 조절과 Sodium Sulfide 를 첨가하여 비소의 침출율을 관찰하였다. 염산침출의 경우 1시간 침출 후 산농도 및 슬러리 농도에 따라 40%에서 86%까지 비소침출율을 보였으며, 황산의 경우 47%~77%의 침출율을 나타냈다. 침출시간에 따른 침출율의 변화는 10분이내에서 급격한 변화를 보이지만, 그후에는 침출시간이 증가함에 따라 완만한 증가를 보였다. 침출액중의 산농도가 높아지면 침출율이 증가하나 2N 이상에서는 그 차이가 크지 않았다. 침출액을 반복사용할 경우 5회까지 꾸준히 침출이 일어나지만 그 증가폭은 점차 감소하였으며, 산농도가 높을수록 감소하는 추세가 보다 완만한 경향을 보였다. 침출액 중의 비소성분은 단순한 pH 조절을 통하여 약 84%까지의 침전율을 보였으며, 침전제로 Sodium Sulfide 를 사용하였을 경우 99%이상의 침전율을 나타냈다.

주제어 : 비소, 폐광산, 광미, 산침출, 침전제

1. 서 론

산업활동의 고도화 및 다양화가 이루어진 반면에 국내 오염토양의 증가는 1987년 전국토의 1.5%에서 2010년에 6.6%로 지속적 증가가 이루어질 전망이다.¹⁾ 이러한 국내 토양오염에 직접적인 영향을 주는 요인이 광산활동에 의한 폐석 및 광미의 발생이고, 과거 수십년간에 개발되어 가행된 폐광산이 전국 각지에 산재되어 있어 이로 인한 주변 토양 및 하천에 대한 중금속 오염이 매우 심각한 것으로 알려져 있다. 현재 산재해 있는 국내의 휴폐광산은 대형금속광산을 비롯하여 군소광산에 이르기까지 약 800 개 이상인 것으로 나타나 있으며, 이에 따른 광미의 발생량도 대단한 규모로 축적돼

오고 있다.^{1,2)} 폐석 및 광미로 인하여 산성광산폐수(Acid Mine Drainage, AMD)³⁻⁷⁾가 발생하는 것은 이미 널리 알려져 있는 사실이며, 특히 이들로부터 발생한 유해물질은 주변토양 및 지하수, 지표수를 오염시키는 요인이 된다. 다종의 금속성분이 농집되어 있는 금속 폐광산지역의 유해물질의 주종을 이루는 것은 중금속성분이고, 그중에서 국내 평가기준을 크게 상회하는 성분이 바로 비소(Arsenic, As)이다. 토양중 비소성분의 존재는 함유광물형태로 대부분 존재하고 있으며, 자연계에 Arsenic(As)성분을 함유한 광물은 200종이 넘는 것으로 보고되어 있다.^{8,9)} 이 중에서 60%가 arsenate, 20%는 sulphide와 황화염의 상태이고, 나머지 20%는 arsenide, arsenite, oxide,

As element 등이라 할 수 있다. 국내 금속 폐광산 광미를 분석한 결과, As성분을 포함한 광미는 황화광맥의 맥석광물이 대부분인 것으로 나타나고 있다.

본 연구에서는 이와 같이 오염된 폐광산 광미중의 비소성분을 근본적으로 분리제거하기 위한 목적으로 산침출에 의한 광미로부터 비소의 침출과 침출액 중의 비소성분을 침전제거시키는 실험을 실시하여 폐광산 지역의 복원을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다. 폐광산 광미시료로는 경북 봉화군에 위치한 다덕광산으로부터 채취한 시료를 사용하였으며, 산침출에 사용한 무기산으로는 염산과 황산을 증류수에 희석함으로써 원하는 농도로 조절하여 침출액으로 사용하였다. 한편, 침출액중의 비소성분을 침전제거하기 위한 방법으로 알칼리에 의한 단순 pH 조절과 Sodium Sulfide 를 침전제로 첨가하는 방법을 이용하여 침출액 중의 비소침전율을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 광미시료

Table 1 은 국내 폐광산지역의 광미를 채취하여

주요 성분에 대한 분석치를 나타낸 것으로서, 이 표에서 보는 바와 같이 대부분의 광미는 실리카와 철화합물이 주성분인 것으로 나타났다. 한편, 토양환경 관리법상의 공정시험법에 의거하여 광미시료에 대한 중금속 용출량을 측정된 결과 As, Cd, Cr⁶⁺, Cu, Hg, Pb 의 6가지 원소에 대하여 Table 2 와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이 표에서 보는 바와 같이 대부분의 광미시료에 있어서 As 의 용출량이 심각한 상태임을 알 수 있었으며, 특히 본 실험에서 시료로 사용한 다덕광산 광미의 경우 우려기준치인 20mg/kg 의 약 100 배를 초과하는 것으로 나타났다.

실험에 사용한 광미시료의 As 함량은 0.81 wt% 이었으며, 초기입도를 습식분급하여 조사한 결과, +30, 30/70, 70/140, 140/200, 200/400 및 -400mesh 의 입도비율이 각각 5.5, 9.2, 22.1, 11.3, 11.7 및 40.2wt% 인 것으로 나타나 대부분 매우 미립질의 입도로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 산침출을 위한 실험시료는 시료중 As 성분의 균일한 혼합을 위하여 100℃ 에서 24시간 건조후 Rod Mill 을 사용하여 102rpm 의 회전속도로 30분간 분쇄 및 혼합한 것을 일정량 취하여 사용하였다.

Table 1. Chemical Analysis of Domestic Closed-Mine Tailings.

(Unit : wt%)

	Fe	Si	Mg	Mn	Na	Ca	Al	K
Kwang-Sin Mine	18.3	10.4	0.89	7.66	0.023	3.79	2.11	1.02
Kun-Buck Mine	11.9	20.6	1.47	0.069	1.44	5.30	6.04	2.33
Keum-Jung Mine	3.44	31.8	0.93	0.036	1.36	0.81	6.80	2.91
Da-Duck Mine	5.36	33.0	0.09	0.021	0.13	0.57	3.02	1.47
Sang-Dong Mine	10.1	23.5	1.53	0.53	0.35	9.01	4.49	1.62
Yon-Hwa Mine	24.5	11.6	0.46	0.81	0.015	6.13	1.85	0.98
Yu-Chun Mine	2.12	36.2	0.62	0.021	0.45	0.48	4.25	2.62
Il-Kwang Mine	5.35	32.5	0.32	0.085	0.35	0.14	5.47	2.91
2nd Yon-Hwa Mine	16.0	16.4	0.84	3.03	0.039	12.0	2.41	0.19

Table 2. Heavy Metal Leach Test by Standard Test Methods.

(Unit : mg/kg)

	*Cu	*Pb	*Cd	*Hg	*Cr6+	**As
Kwang-Sin Mine	<1	<1	0.84	<0.05	<0.05	-
Kun-Buck Mine	<1	<1	0.01	<0.05	<0.05	132
Keum-Jung Mine	10	4	0.09	<0.05	<0.05	337
Da-Duck Mine	2	2	0.09	<0.05	<0.05	2,450
Sang-Dong Mine	<1	<1	1.10	<0.05	<0.05	29
Yon-Hwa Mine	<1	5	5.20	<0.05	<0.05	336
Yu-Chun Mine	11	35	0.10	<0.05	<0.05	319
Il-Kwang Mine	36	1	0.12	<0.05	<0.05	548
2nd Yon-Hwa Mine	4	15	0.04	<0.05	<0.05	3

* 0.1 N HCl, Slurry Density 10 gr/50 ml

** 1.0 N HCl, Slurry Density 10 gr/50 ml

2.2 염산 및 황산 침출

다덕광산 광미의 산침출실험은 125 ml 플라스크에 일정량의 광미시료와 산용액을 넣은 후, 항온 Shaker (Model : G24 Environmental Incubator Shaker)에서 300rpm의 속도로 일정 시간 교반하는 방법으로 수행하였다. 이때 산용액은 농염산 및 농황산을 증류수에 소정농도가 되도록 희석하여 사용하였으며, 침출이 완료된 슬러리는 Aspirator를 사용하여 고-액 분리를 시켰다. 침출액 중의 비소농도는 ICP(Inductively Coupled Plasma, Model : Polyscan 61E)를 이용하여 정량하였으며, 침출율(leaching efficiency)은 초기시료 중의 비소함량을 기준으로 용출된 비소량을 백분율로 표시하였다.

실험변수로는 산종류 및 농도, 침출시간 및 Slurry Density를 변화시키면서 광미시료 중의 비소침출율의 변화특성을 조사하였다. 또한, 산용액을 반복사용하였을 때의 비소침출효과를 조사하기 위한 목적으로 1~3N HCl 용액을 5회까지 반복사용하여 광미시료를 처리하면서 반복횟수에 따른 비소의 침출을 변화를 측정하였다.

2.3 비소성분의 침전 실험

침출액중의 비소성분을 침전제거하기 위하여, 알칼리를 사용한 침출액의 pH 조절 및 침전제로 Sodium Sulfide를 첨가하는 방법으로 침출액중의 비소 침전율을 조사하였다. 침출액의 pH 조절은 NaOH 첨가량을 변화시키면서 pH에 따른 철분과 비소의 공침에 의한 비소침전율을 관찰하였으며, Sodium Sulfide를 침전제로 사용하는 경우 일단 침출액의 pH를 2 부근으로 조절한 다음 침전제 첨가량 변화에 따른 비소침전율을 측정하였다. 이때, 비소침전율은 pH 조절 혹은 침전제 첨가후 2 시간 충분히 교반한 다음 침전물을 여과하고 용액중의 잔류 비소농도를 정량하여 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 산침출에 의한 광미중의 중금속 용출

비소침출에 앞선 예비실험으로써 본 연구에서는 각각 2N의 염산 및 황산용액을 사용하였을 때

Table 3. Heavy Metal Content in Leachate(2 N HCl, Slurry Density 10 gr/l, 1 hr)

Element	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Al	Ca	Si	Mg	Mn
Conc.(ppm)	594	3.6	52.5	28.2	2583	74.4	513	36.6	*3E-3	*3E-3

* wt% order

Table 4. Heavy Metal Content in Leachate(2 N H₂SO₄, Slurry Density 10 gr/l, 1 hr)

Element	As	Cu	Pb	Zn	Fe	Al	Ca	Si	Mg	Mn
Conc.(ppm)	532	2.26	4.11	*10 ⁻¹	346	*10 ⁻²	633	18.3	*10 ⁻³	*10 ⁻³

* wt% order

Slurry Density 10 gr/l, 침출시간 1 시간의 조건에서 다덕광산 광미중의 중금속 용출특성을 조사하였다. Table 3 및 4는 이때의 침출액 중 중금속 성분함량을 분석한 결과로써, 이들 표에서 보는 바와 같이 우선 비소의 용출량이 염산과 황산에서 모두 500ppm 을 상회하는 많은 용출량을 보였다. 또한, 산침출의 특성상 광미에 함유된 여러종류의 중금속 성분이 소량 혹은 다량으로 용출이 되고 있는 것으로 나타나고 있다. 여기에서 한 가지 특이한 점은 동일농도의 산용액임에도 불구하고 일부 성분을 제외하고는 황산의 경우가 염산에 비하여 중금속 용출량이 다소 적은 것으로 나타나 황산이 염산에 비해 광미의 용해능력이 낮은 것을 알 수 있었다.

3.2 HCl 에 의한 비소의 침출

Fig. 1 은 0.5N HCl 용액을 침출액으로 사용하여 Slurry Density 20~200gr/l 의 범위에서 다덕광산 광미를 침출하였을 때 침출시간에 따른 비소침출을 변화를 도시한 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 침출시간이 경과함에 따라 침출율이 증가하는 경향을 보이고 있으나 증가속도는 시간이 갈수록 완만해지고 있으며, 60분 침출시 비소침출율은 Slurry Density 에 따라 대체로 40~67% 의 값을 나타내고 있다. 이와 같이 침출시간이 경

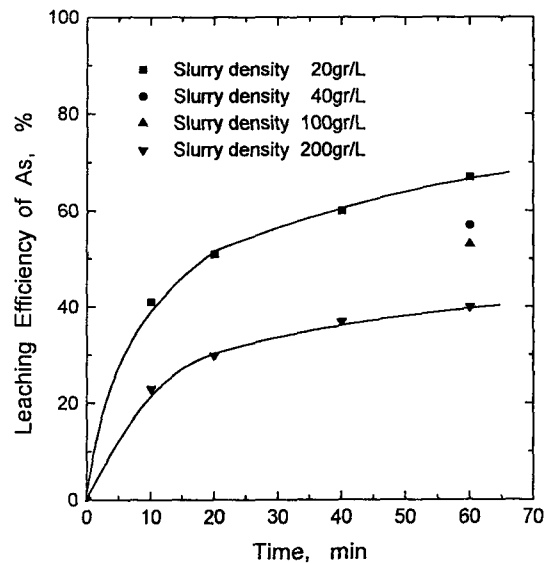


Fig. 1. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density(25 °C, 0.5N HCl)

과함에 따라 침출율의 증가속도가 느려지는 이유로는 침출액의 산도가 광미의 용해반응으로 인하여 계속하여 낮아지기 때문인 것과 함께 산용액의 광미입자 속으로의 확산저항이 시간이 경과하면서 점차 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 광미의 초기입도가 실험에 사용한 시료보다 매우 작을 경우 훨씬 향상된 비소침출율을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

한편, Slurry Density 의 영향을 살펴보면 20 gr/l 의 경우가 침출율이 가장 높고 Slurry Density 가 증가할수록 점차 낮아져 200gr/l 일 때 가장 낮은 값을 보여주었다. 이것은 침출액 중에 광미시료가 많이 존재할 경우 그만큼 산(H⁺) 소모량이 커지기 때문으로써, 따라서 어느정도 이상의 침출율을 유지하기 위해서는 Slurry Density 가 너무 크지 않도록 조절하여야 하는 것을 의미한다.

Fig. 2, 3 및 4는 동일한 방법으로 1, 2 및 3 N HCl 용액을 각각 침출액으로 사용하여 다덕광산 광미를 침출하였을 때의 침출시간에 따른 침출율 변화를 도시한 것이다. 이들 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 염산농도가 높을수록 비소침출율은 증가하며 가장 높은 침출율로써 3N HCl 용액을 침출액으로 사용하여 Slurry Density 20 gr/l 에서 60분 침출하는 경우 86% 의 비소침출율을 얻을 수 있었다. 염산농도가 증가하는 경우에도

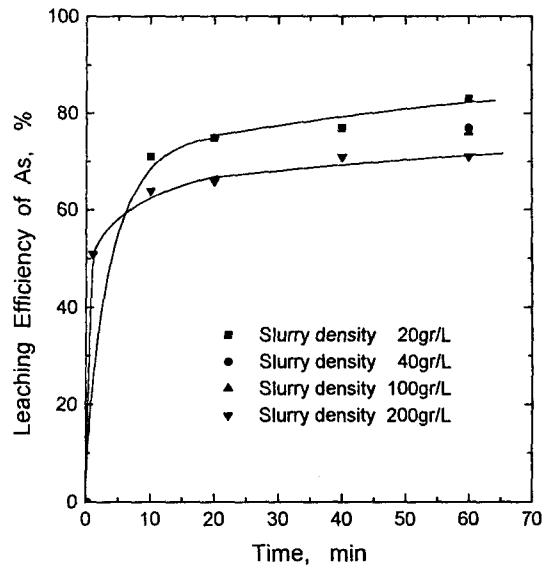


Fig. 3. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density(25 °C, 2.0N HCl)

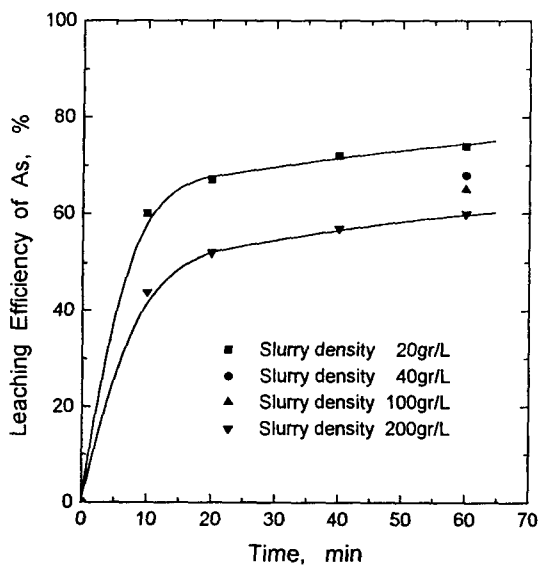


Fig. 2. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density(25 °C, 1.0N HCl)

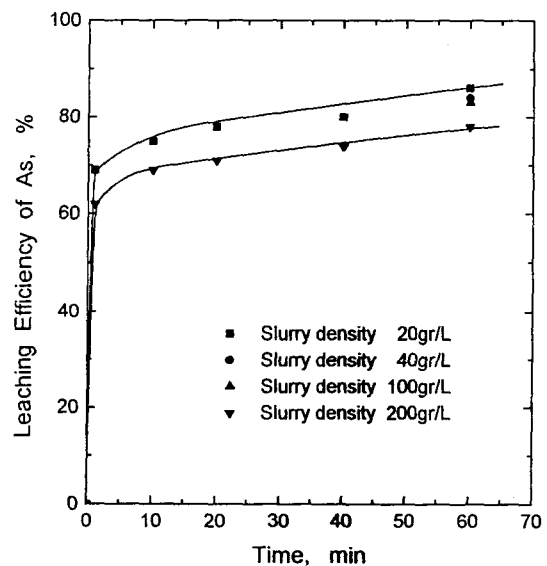


Fig. 4. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density(25 °C, 3.0N HCl)

Slurry Density 의 영향은 마찬가지로 나타나 Slurry Density 가 높을수록 침출율은 낮아지는 것으로 나타났다.

한가지 특징적인 현상은 염산농도가 증가할수록 초기침출속도가 빨라져 3N HCl 의 경우 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 반응초기 10 분 이내에 이미 상당한 침출율에 도달하여 그 이후의 침출을 증가 폭은 매우 완만한 결과를 나타내고 있었다. 이것을 Fig. 1 의 0.5N HCl 의 결과와 비교해 볼 때 초기 침출속도는 염산농도가 높을수록 상승한다는 사실을 뚜렷하게 보여주고 있다. 또한, 염산농도가 높을수록 Slurry Density 의 영향이 감소하고 있는 것을 볼 수 있는데, 3N HCl 의 경우 Slurry Density 20gr/l 와 200gr/l 의 침출을 차이가 그리 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 염산농도가 높을 경우 광미시료의 분해에 꾸준히 산이 소모됨에도 불구하고 침출액 중에 일정 수준 이상의 산농도를 유지하기 때문인 것으로 풀이된다.

Table 5 는 염산용액을 침출액으로 반복사용하는 경우 침출횟수에 따른 비소침출율을 나타낸 것이다. 이 결과를 살펴 보면 동일 용액을 반복해서 사용할 경우 침출횟수가 증가할수록 대체로 침출율이 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 염산농도가 낮을수록 그 경향은 보다 뚜렷하게 나타나고 있다. 즉, 1N HCl 의 경우 초기용액의 침출율은 62.6 % 로 나타나나 5 회 까지 반복사용하였을 때 비소침출율은 33.8 % 로써 초기치의 약 1/2 정도에 그치고 있다. 그러나, 3N HCl 의 경우에는 반복횟수에 따라 등락을 보이기는 하나 5회 까지의 반복 침출시 모두 60% 이상의 침출율을 유지하는 것으로 나타났다. 이와 같은 침출액의 반복사용 가능여부는 실제 폐광산 광미를 처리하는 데 있어서 상당히 중요한 의미를 갖게 되는데, 그 이유는 용액사용량이 많을수록 이의 처리에 소요되는 비용이 그만큼 증가하게 되기 때문으로써 본 실험에서와 같이 침출

액을 반복사용하는 경우 광미처리비용 절감효과를 기대할 수 있다. 본 실험결과를 검토해 볼 때 초기 염산농도를 가능한 한 높여 비소침출에 반복사용하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

Table 5. Variation of Leaching Efficiency with the Leaching Step

(Slurry Density 200 gr/l, 1 hr, Unit : %)

Number of Step	1 N HCl	2 N HCl	3 N HCl
1	62.6	71.7	72.2
2	57.9	69.4	69.8
3	49.8	57.4	60.1
4	39.4	63.2	61.5
5	33.8	54.1	74.2

3.3 H₂SO₄에 의한 비소의 침출

Fig. 5 는 황산농도 0.5N 용액을 침출액으로 사용하여 Slurry Density 20~200gr/l 의 범위에서 다덕광산 광미를 침출하였을 때 침출시간에 따른 비소침출율 변화를 나타낸 것이다. 앞에서와 마찬가지로 침출시간이 경과함에 따라 침출율이 지속적으로 증가하여 60분 경과후 Slurry Density 20gr/l 의 경우 68% 의 침출율을 보였으며, Slurry Density 200gr/l 의 경우 이 보다 낮은 47% 의 침출율을 얻을 수 있었다. Fig. 1에 나타난 동일농도의 염산의 경우와 비교하여 볼 때 Slurry Density 20gr/l 일 때에는 거의 유사한 침출율을 보이는 반면 200gr/l 일 때에는 약간 높은 값을 나타냈다.

Fig. 6 및 7은 황산농도 1 및 2N 용액을 각각 침출액으로 사용하였을 때의 비소침출율을 나타낸 것으로써, 황산농도가 증가할수록 침출율의 증가현상이 뚜렷하게 관찰되고 있다. 또한, 염산의 경우와 마찬가지로 황산농도가 증가함에 따라 초기 침

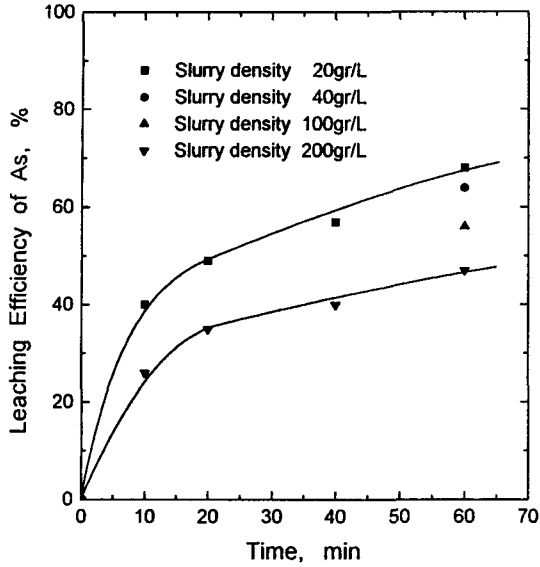


Fig. 5. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density (25 °C, 0.5N H₂SO₄)

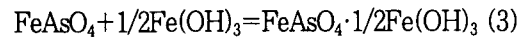
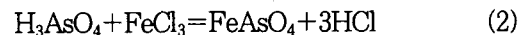
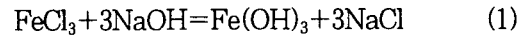
출속도가 매우 빨라져 2N 황산의 경우 초기 10분 동안의 침출을 통하여 이미 침출 가능한 비소의 상당 부분이 침출되어 나온 것을 볼 수 있다. 황산에 의한 침출율을 염산의 경우와 비교해 볼 때 동일한 산농도일 경우 염산보다는 황산에 의한 침출율이 다소 낮게 나타남을 알 수 있는데, 이것은 황산보다는 염산의 광미에 대한 용해성이 뛰어나기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 산침출을 통해 광미로부터 비소를 분리시키고자 하는 경우 황산보다는 염산을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

3.4 침출액중의 비소성분 침전

Table 6 은 2N HCl 용액을 침출액으로 사용하여 Slurry Density 100gr/l 에서 60분 침출하여 얻은 침출액 중의 비소성분을 침전시키기 위하여 초기 pH를 변화시키면서 Sodium Sulfide를

0.2gr/50ml 의 양으로 첨가하였을 때 침전율의 변화를 살펴본 것이다. 이 표에서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 양의 Sodium Sulfide 를 첨가하는 경우라 할지라도 용액의 초기 pH에 따라서 비소 침전율이 상당히 차이가 남을 알 수 있다. 이때 침전되는 침전물의 화학적 조성은 용액중의 철분이 개입되지 않는다고 가정할 때 Arsenic Sulfide 인 As₄S₄ 혹은 As₂S₃ 인 것으로 추정할 수 있으며, 철분이 개입하는 경우 조성이 달라지게 된다. Table 6 에서 나타난 바와 같이 용액의 초기 pH가 1 이하에서는 Sodium Sulfide 첨가로 인한 비소 침전율이 30% 를 넘지 않으나 1 이상에서는 pH가 증가함에 따라 급속히 증가하여 pH 1.95의 경우 99.9% 이상의 침전율을 나타내고 있다. 그 이유는 용액의 pH가 1 이하로 낮은 경우 침전물인 Arsenic Sulfide 가 불안정하여 재용해되거나 혹은 용액중의 비소성분이 황화물로 전환되는 것을 저해하기 때문인 것으로 사료되며, 따라서 침전제를 첨가하여 비소를 침전시키고자 할 때에는 미리 용액의 pH를 적정 수준으로 조절하여야 함을 알 수 있었다.

한편, 침전제인 Sodium Sulfide를 사용하지 않고 알칼리(NaOH)를 사용한 단순중화법으로 비소를 침전시키는 실험결과 pH를 증가시키면 비소 침전율도 향상되나 pH 10.4 까지 증가시켰을 때 84%의 침전율을 보이는 것으로 확인되어 침전제를 사용하지 않는 비소침전은 한계가 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 단순중화에 의한 비소침전은 용액중의 철분이 수산화철(Fe(OH)₃)로 침전하는 과정에서 비소와 공침하는 것으로 설명할 수 있으며, 이를 화학식으로 표시하면 다음과 같다.¹⁰⁾



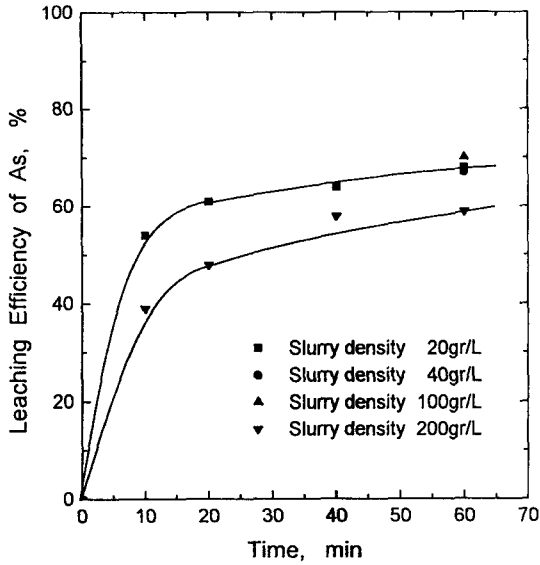


Fig. 6. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density(25 °C, 1.0N H₂SO₄)

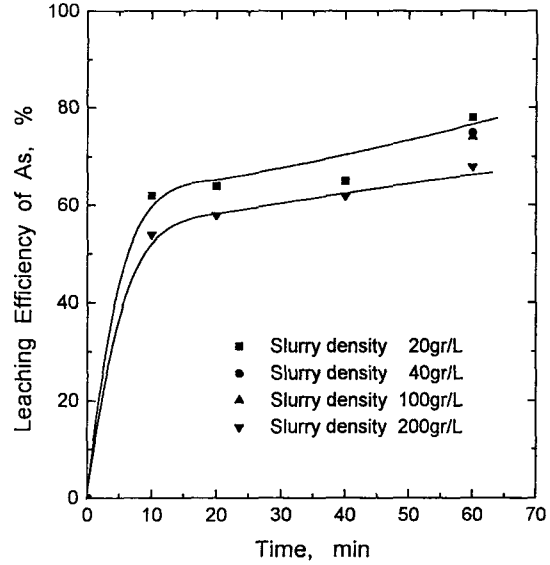


Fig. 7. Variation of leaching efficiency with leaching time depending on the slurry density(25 °C, 2.0N H₂SO₄)

즉, (1) 식에 의하여 형성된 수산화철과 (2) 식에 의한 비산철(FeAsO₄)이 (3) 식과 같이 용액중에서 공침하면서 비소침전이 이루어지나 실험결과에 의하면 용액중의 비소성분을 완전히 침전시킬 수는 없는 것으로 나타났다.

Table 7은 황산 침출액중의 비소침전 실험결과로써, 용액의 초기 pH를 1.97로 조절한 다음 Sodium Sulfide 첨가량을 변화시켰을 때의 비소침전을 변화를 나타낸 것이다. 이 표에서 보면

Sodium Sulfide 첨가량이 증가할수록 침전율도 동시에 증가하여 용액 50ml 기준으로 0.26gr의 Sodium Sulfide를 첨가할 경우 99%의 비소성분을 침전제거시킬 수 있는 것으로 나타나고 있다. 이상의 염산 및 황산 용액에서의 비소침전실험을 통하여 효과적인 비소의 침전을 위해서는 우선 침출액의 pH를 2부근으로 조절한 다음 침전제인 Sodium Sulfide를 첨가하는 것이 바람직함을 알 수 있었으며, 이때의 침전제 첨가량은 침출액 중의

Table 6. Precipitation of As by the Addition of Sodium Sulfide from HCl Leach Liquor

pH	0.53	0.80	0.98	1.18	1.47	1.95
Conc. of As, ppm	471.2	471.3	422.9	384.4	144.3	0.1
Precipitation, %	20.7	20.7	28.8	35.3	75.7	> 99.9

Leach Liquor 2.0 N HCl, Slurry Density 100 gr/l, 1 hr leaching,
Initial pH of leach liquor 0.016, Initial Concentration of As in leach liquor 594.0 ppm
Na₂S·9H₂O Addition 0.2 gr/50 ml

Table 7. Precipitation of As by the Addition of Sodium Sulfide from H₂SO₄ Leach Liquor

Sodium Sulfide Addition*	0.0	0.016	0.032	0.065	0.13	0.26
Conc. of As, ppm	350.5	195.7	118.8	69.5	29.4	3.6
Precipitation, %	0.0	44.2	66.1	80.2	91.6	99.0

* Na₂S · 9H₂O, gr/50 ml Solution, Leach Liquor 2.0 N H₂SO₄,

Initial Concentration of As in leach liquor 350.5 ppm,

Initial pH of leach liquor before sodium sulfide addition 1.97(adjusted)

비소함량에 따라 변할 수 있으나 99% 이상의 침전율을 얻기 위해서는 0.2gr/50ml 이상을 첨가하여야 하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

다덕광산 광미시료를 대상으로 염산 및 황산에 의한 비소 침출실험과 침출액 중의 비소성분 제거를 위한 침전실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 다덕광산 광미시료에 대한 염산과 황산의 침출시 비소 이외에도 Fe를 비롯한 여러종류의 중금속 성분이 소량 혹은 다량으로 용출이 되는 것으로 나타났으며, 동일 산농도의 경우 일부 성분을 제외하고는 황산의 경우가 염산에 비하여 중금속 용출량이 다소 낮았다.

(2) 염산 및 황산 침출에 있어서 침출액의 산농도가 높을수록, 또한 Slurry Density 가 낮을수록 비소침출율은 향상되었으며, 가장 높은 침출율로써 3N HCl 용액을 침출액으로 사용하여 Slurry Density 20gr/l 에서 60분 침출하는 경우 86%의 침출율을 얻을 수 있었다.

(3) 염산용액을 침출액으로 반복사용하는 경우 침출횟수가 증가할수록 비소침출율은 낮아지며, 염산농도가 낮을수록 그 경향은 보다 뚜렷하게 나타났다. 그러나, 3N HCl 의 경우에는 5회 까지의 반복 침출시 모두 60%이상의 침출율을 유지하는

것으로 나타났다.

(4) 황산 용액에 의한 광미의 침출에 있어서 전반적인 침출특성은 염산의 경우와 유사하게 나타났으나 동일한 산농도일 경우 염산보다는 황산에 의한 침출율이 다소 낮게 나타나 산침출을 통해 광미로부터 비소를 분리시키고자 할 때 염산을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

(5) 침출액중의 비소성분을 침전제거시키는데 있어서 단순중화에 의한 공침으로는 약 84%의 침전율을 얻을 수 있으나 침출액의 pH를 2 부근으로 조절한 다음 Sodium Sulfide를 침전제로 첨가하는 경우 99% 이상의 비소침출율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 유창무 “휴·폐광산 광해 예방대책”, 휴·폐광산의 환경오염 복구 및 활용방안에 관한 심포지움, 97-1 ILE 환경정책토론회, 국회 의원회관, pp. 7-11(1997)
2. 정유순 “폐금속광산 토양오염 방지대책”, 폐광산 복원기술 FORUM, 한국과학기술연구원, pp. 1-18(1997)
3. Boon, M., Luyben, K.Ch.A.M., and Heijnen, J.J. “The Use of On-Line Off-Gas Analyses and Stoichiometry in the Bio-Oxidation Kinetics of Sulphide Minerals,” Hydrometallurgy, 48, pp.1-

- 26(1998)
4. Boon, M., and Heijnen, J.J. "Chemical Oxidation Kinetics of Pyrite in Bioleaching Processes," *Hydrometallurgy*, 48, pp.27-41(1998)
 5. Konishi, Y., Kubo, H., and Asai, S. "Bioleaching of Zinc Sulphide Concentrate by Thiobacillus Ferrooxidans," *Biotechnol. Bioeng.*, 39, pp.66-74(1992)
 6. Sulka, L.B., Chaudhury, G.R., and Das, R.P. "Effect of Silver Ion on Kinetics of Biochemical Leaching of Chalcopyrite Concentrate," *Trans. Inst. Min. Metall.*, 99, pp. C43-46(1990)
 7. Chang, Y.C., and Myerson, A.S. "Growth Models of the Continuous Bacterial Leaching of Iron Pyrite by Thiobacillus Ferrooxidans," *Biotechnol. Bioeng.*, 24, pp.889-902(1982)
 8. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, pp. 243-250(1978)
 9. 자원총람, 한국동력자원연구소, pp. 409-411(1990)
 10. 박재주, 폐기물의 화학적 처리기술, 그린테크노, 서울, pp. 377-393(1994)