

## 黃砒鐵鑛과 方鉛鑛의 混合黃化鑛의 알카리酸化에 의한 Pb浸出†

\*尹 起 炳

仁川大學校 新素材工學科

### Dissolution of Pb from the Complex Sulphide Concentrates Containing Galena and Arsenopyrite by Alkaline Oxidative Leaching†

\*Ki-Byoung Youn

Department of Materials Science & Engineering, Incheon University

#### 요 약

침출온도 100°C~140°C, 산소압력 40psi~100psi, NaOH농도 0.5M~2M 범위의 침출조건에서 황비철광과 방연광의 혼합황화광의 알카리산화에 의한 Pb 침출실험이 수행되었다. 혼합황화광중의 방연광침출에는 침출용액중의 OH<sup>-</sup>농도가 큰 영향을 미치며 낮은 OH<sup>-</sup>농도의 침출용액에서는 침출반응의 진행에 따른 OH<sup>-</sup>저하에 의하여 침출된 HPbO<sub>2</sub>가 화합물로 다시 석출이 일어나서 침출율을 저하시킬 수 있다. 침출온도 120°C, 산소압력 100psi, 침출시간 30분, NaOH 2M의 침출조건에서 처리한 침출잔사 중의 Pb함량이 가장 낮은 결과를 얻었다.

주제어 : 산화, 방연광, 황비철광, 알카리침출

#### Abstract

In this work, the dissolution behavior of Pb from the complex sulphide concentrates containing Galena and Arsenopyrite by alkaline oxidative leaching was studied. The influences of leaching temperature, oxygen partial pressure, leaching time and NaOH concentration of leaching solution were examined at the leaching conditions in the range of 100°C~140°C temperature, 40psi~100psi PO<sub>2</sub> and 0.5M~2M NaOH concentration. The optimum result was obtained at the leaching condition of leaching temperature 120°C, 100psi PO<sub>2</sub>, leaching time 30 min. and 2M NaOH concentration of leaching solution.

Key words : Oxidation, Galena, Arsenopyrite, Alkali leaching

#### 1. 서 론

최근 금속자원 특히 금 등의 귀금속자원 가격이 급등함에 따라 국내에서는 과거 경제성이 없어 폐기 또는 방치되어 있던 저품위 금은광미의 활용에 관한 관심이 증대되고 있다. 국내 금은광미는 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유량이 높아 비중선별, 자력선별 등의 적절한 물리적 처리방법에 의해 품위가 높은 석영광물이나 점토광물들을 분리회수하여 시멘트 부원료, 골재, 세라믹스 소결체 등으로 활용하는 연구가 진행되고 있다. 비금속성분을 분

리선별하는 과정에서 광미중의 금속광물들이 자연히 분리될 수 있는데 이 금속광물에는 금, 은 등의 귀금속성분들이 농축되어 금은함량이 높아지므로 이로부터 귀금속자원의 경제적 회수가 가능할 것으로 기대된다.

그러나 이 금속광물 중의 금, 은은 지역에 따라 다소 차이가 있지만 주로 As나 Pb의 황화물에 수반되어 있다. 따라서 이 광물로부터 아말감법, 비중선별법, 청화법 등의 기존기술 적용에 의하여 직접 금, 은을 회수하기는 어렵고, 또한 금은 처리과정중의 As, Pb 등에 의한 환경오염 발생의 문제해결도 고려해야 하는 어려움이 있다. 그러므로 이러한 문제점을 해결하기 위하여는 황화광물의 적절한 전처리 기술개발이 필요하다. 황

† 2008년 3월 26일 접수, 2008년 5월 19일 수리

\*E-mail: kbyoun@incheon.ac.kr

비철광의 경우 금은 주로 격자 내에 submicroscopic한 형태로 존재하기 때문에 금의 회수를 위해서는 광석의 산화에 의한 결정구조의 파괴가 요구된다. 이를 위한 황비철광의 산화에는 배소 등의 건식법과 산이나 알칼리 용액에 의한 습식법 등이 사용될 수 있는데 비소 방출 등의 대기오염 때문에 습식야금학적 공정이 일반적으로 사용되고 있다. 습식야금학적 공정에 의한 황비철광의 산화는 가압침출산화, 생화학적인산화, 화학적산화 등이 고려될 수 있으나 반응속도가 빠른 가압침출산화가 주로 이용되고 있다. 산침출에 의한 가압산화의 경우는 용해된 As가 Scorodite( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ )와 같은 환경적으로 안정한 잔사로 침전될 수 있는 장점이 있지만, 금의 회수를 위해서는 침출잔사 중의 산을 완전히 중화시켜야 되고 알칼리침출의 경우보다 더 높은 온도와 압력이 필요하다는 단점이 있다. 반면에 알칼리침출에 의한 가압산화는 침출잔사가 주로 철산화물로 구성되어 환경에 무해하고 금회수에 유리하며 용해된 비소나 유황성분은 살충제 등의 농약산업 등에 사용될 수 있는 장점이 있어 황비철광의 가압산화에 주로 사용되고 있다고 보고되고 있다<sup>1)</sup>.

국내 금은광미로부터 비금속자원을 분리 선별하는 과정을 통하여 부산물로 회수된 금은이 고품위로 농축된 금속광물은 주로 황비철광과 방연광이 혼합된 황화광물로 구성되어 있다. 따라서 이러한 혼합황화광물로부터 금의 효율적 회수를 위해서는 황비철광 중의 As뿐만 아니라 방연광의 Pb도 침출, 제거할 필요성이 있다. 이미 언급한 바와 같이 황비철광의 산화침출에 관하여는 산침출 및 알칼리 침출 등의 많은 연구결과가<sup>1-6)</sup> 보고되어 있으나 방연광의 침출에 관한 연구는 NaCl이나  $FeCl_3$ 용액 등에 의한 산침출에<sup>7-9)</sup> 국한되어 있고 알칼리 용액에서의 침출에 관한 연구는 거의 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 국내 금은광미로부터 회수된 황비철광과 방연광의 혼합 황화광물로부터 금의 효율적 회수를 위한 전처리 과정에 대한 기초연구로서 알칼리에 의한 황비철광과 방연광의 혼합황화광의 산화침출 과정에서 방연광의 Pb 침출거동을 조사하여 Pb의 침출, 제거 가능성을 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 국내 금은광미의 물리적 선별을 통하여 회수된 금속광물로서 주로 황비철광과 방연광이 혼합된 황화광물이며, 24.33% As, 26.11%

Fe, 28.67% Pb의 함량을 가지고 있다. Table 1에 시료의 입도분포 및 화학성분조성분석치를 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 시료입도는 대부분 125  $\mu m$  이하이며, 입도가 증가할수록 As와 Fe의 함량이 증가하여 황비철광의 함량이 많아지며 반대로 입도가 작아지면 Pb함량은 증가하고 있어 방연광의 함량이 증가함을 알 수 있다. Fig. 1은 시료로 사용된 금속광물의 SEM사진이며 EDS분석결과 황비철광과 방연광의 두종류 황화광으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

### 2.2. 실험방법

알칼리 가압침출실험은 침출온도 100°C~140°C, 산소압력 40psi~100psi, NaOH 농도 0.5M~2.0M, 교반속도 250 r.p.m., 고체농도 4 wt%의 침출조건으로 가압침출조(Autoclave Model: PARR 4572)를 사용하여 수행하였다. 시료 20 g과 NaOH 500 ml를 석영반응조에 넣고 가압침출조 내에서 일정온도까지 가열한 후 산소압

Table 1. Chemical compositions and size distribution of sample

Size	Composition (%)			wt.%
	As	Fe	Pb	
-600 $\mu m$ + 250 $\mu m$	30.75	28.89	12.21	0.15
-250 $\mu m$ + 180 $\mu m$	31.87	32.67	16.39	0.42
-180 $\mu m$ + 150 $\mu m$	28.88	32.39	13.93	0.28
-150 $\mu m$ + 125 $\mu m$	29.90	32.58	17.93	2.06
-125 $\mu m$ + 106 $\mu m$	29.37	31.64	21.09	10.90
-106 $\mu m$ + 75 $\mu m$	26.81	28.23	31.20	45.75
-75 $\mu m$	19.25	19.76	42.11	40.44
Total	24.33	26.11	28.67	100

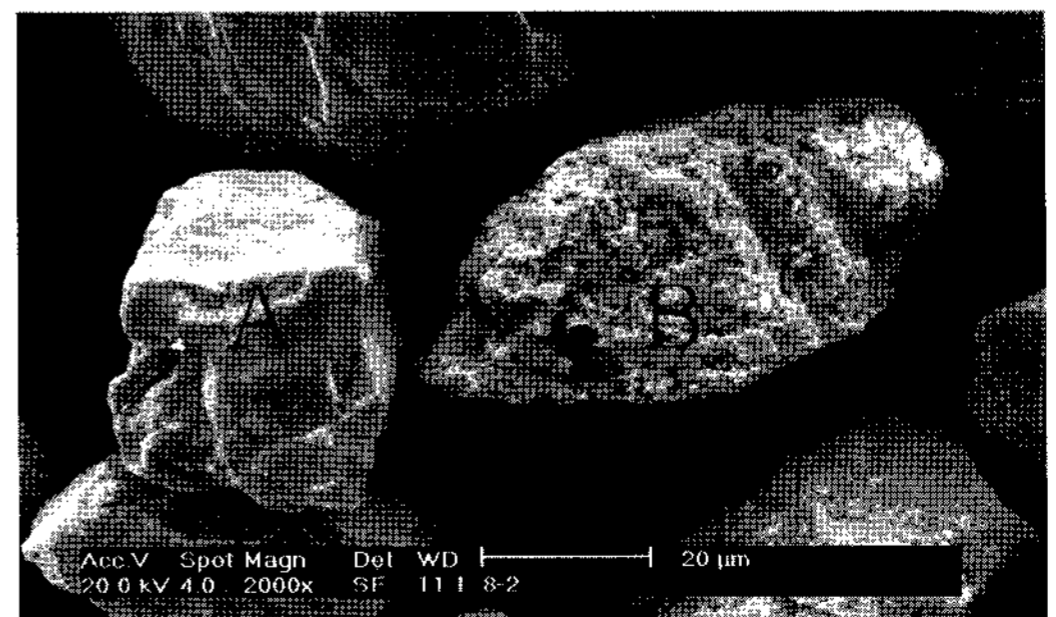


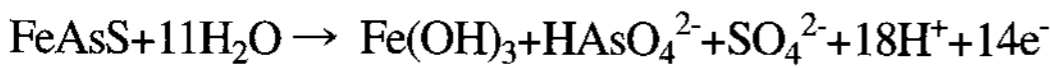
Fig. 1. SEM micrographs of sample. (A: Arsenopyrite, B: Galena).

력을 가하면서 시료의 산화침출반응을 시작하였다. 일정시간 반응이 끝난 침출용액은 진공펌프가 부착된 여과기를 통하여 고액분리하고, 침출용액 및 침출잔사의 화학조성을 ICP방법으로 한국기초과학지원연구원에서 분석하였다.

### 3. 침출반응 고찰

Fig. 2와 3은 각각 Fe-As-S계와 Pb-S계에 대한 Eh-pH Diagram을 보이고 있다.<sup>10,11)</sup>

pH ≥ 11의 알칼리용액에서 황비철광의 산화반응은 다음과 같다<sup>3)</sup>.



또한, pH > 13에서의 산화반응은 다음과 같이 표시할 수 있다<sup>1)</sup>.

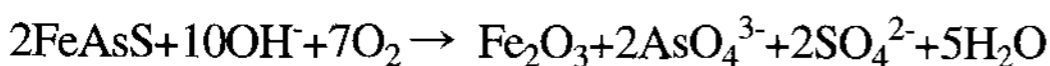


Fig. 2와 3으로부터, pH ≥ 13의 강알칼리구역에서 산화포텐셜이 높은 경우, PbS 중의 Pb는 HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>로 침출될 수 있다.

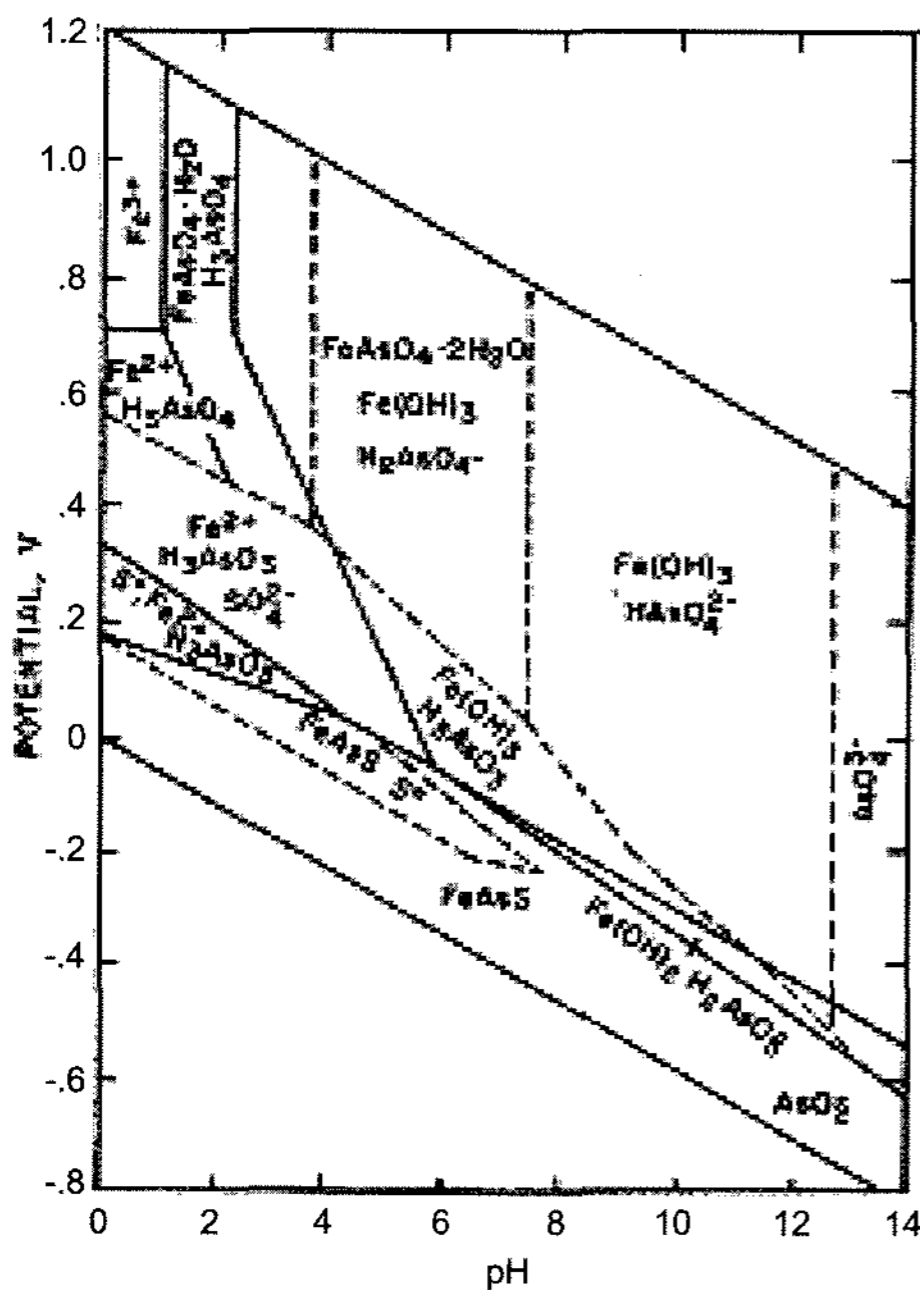
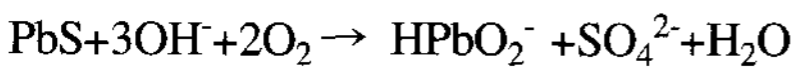


Fig. 2. Eh-pH diagram of Fe-As-S system.

Fig.2와 3으로부터, Fe-As-S계에서 As의 경우는 산화포텐셜이 높은 경우 비교적 넓은 pH구역에서 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 또는 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 침출될 수 있음에 비하여 Pb-S계에서 Pb는 pH가 약 13이상인 강알칼리의 좁은 구역에서만 HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>로 안정함을 볼 수 있다.

### 4. 실험결과 및 고찰

본 실험에서는 황비철광의 알칼리산화에서 일반적으로 사용되는 침출조건인 침출온도 100°C~140°C와 산소압력 40psi~100psi의 침출조건에서 본실험 시료인 혼합 황화광을 처리하여 침출온도, 산소압력, 침출시간, 용액농도 등의 변화가 황비철광과 혼합된 방연광의 침출에 미치는 영향을 조사, 검토하였다.

#### 4.1. 침출온도의 영향

Fig. 4는 100psi PO<sub>2</sub>, 1M NaOH, 4% 고체농도, 250 r.p.m.의 침출조건에서 120분 침출 시 침출온도변화에 따른 Pb, As, S의 침출농도 변화를 보이고 있다. 침출온도가 120°C까지는 침출온도가 증가함에 따라 용액 중의 As, Pb 및 S의 침출농도는 증가함을 보이고 있으나 그 이상의 온도에서는 As, Pb 및 S의 침출농도 모두 감소하는 경향이 관찰되고 있다. 특히 As나 S의

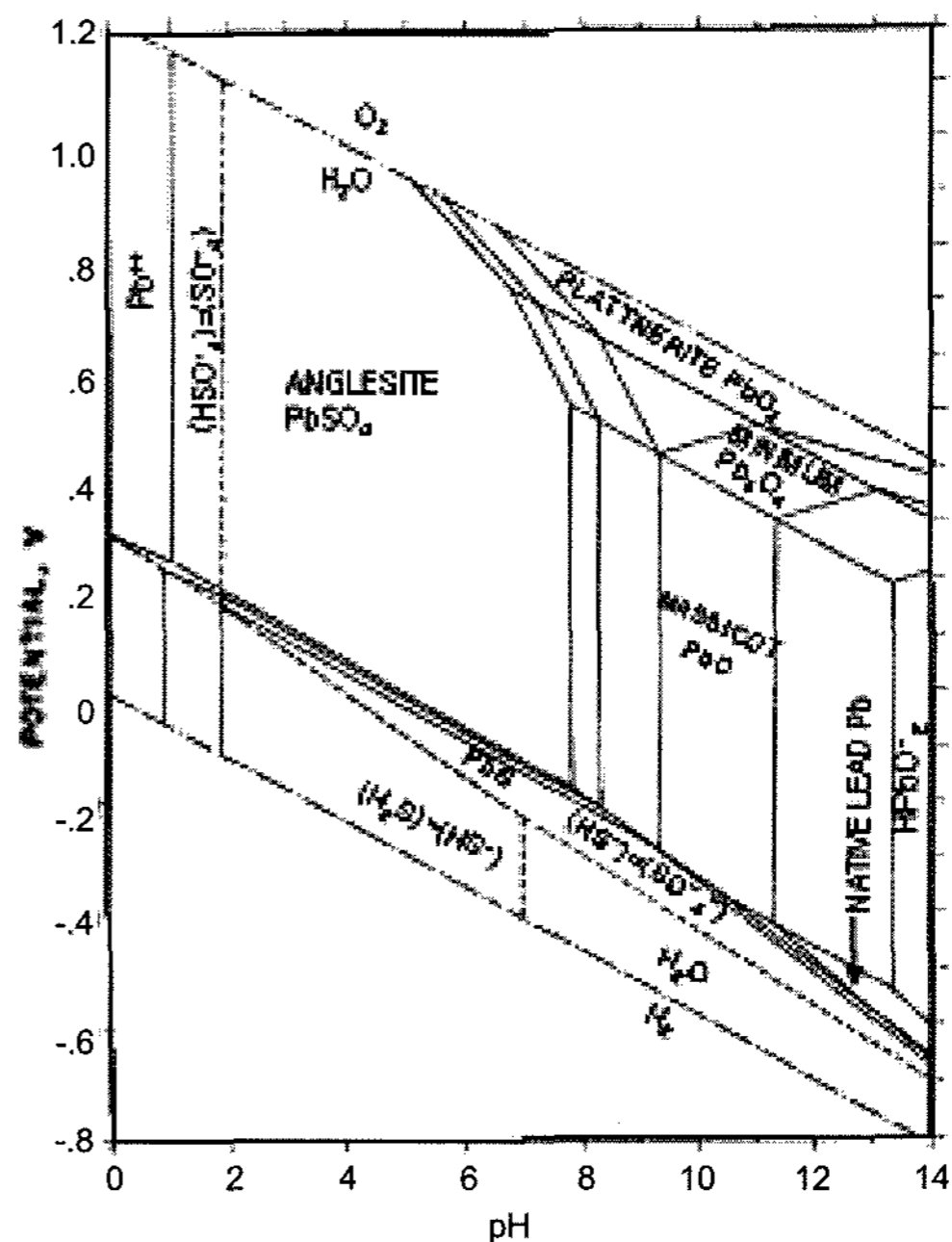


Fig. 3. Eh-pH diagram of Pb-S system.

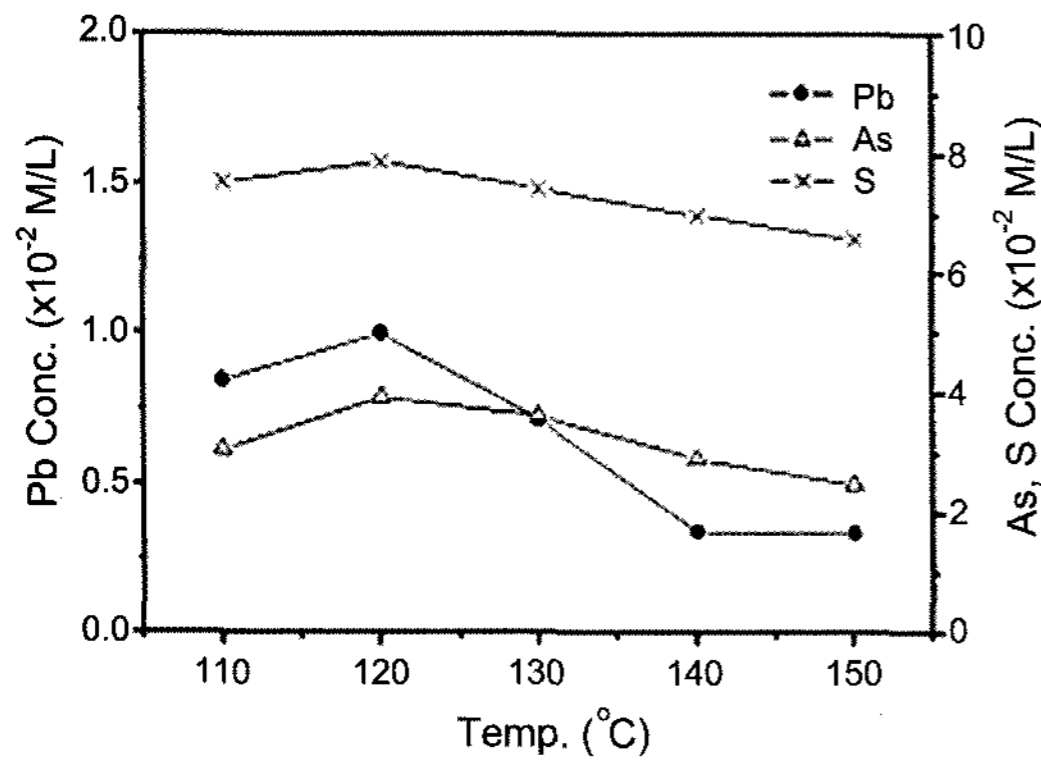


Fig. 4. Effect of leaching temperature on the concentrations of Pb, As, and S in the leached solution. (leaching condition : 1M NaOH, 100psi PO<sub>2</sub>, 120 min, 250 r.p.m., 4 wt% solid).

경우에 비하여 Pb의 경우는 침출농도가 120°C 이상에서는 급격히 감소하고 있는데 이는 반응온도의 증가에 따라 Pb 및 As의 침출도 증가하게 되고 침출용액 중의 OH<sup>-</sup>농도가 감소하게 되어 침출된 HPbO<sub>2</sub>가 화합물로 석출되기 때문이다. As 및 Pb의 침출반응이 진행됨에 따라 용액 중의 OH<sup>-</sup>농도는 저하된다. 따라서 1M NaOH용액의 초기 pH 13.2는 낮아져 Pb-S계의 Eh-pH Diagram에서 보이고 있는 HPbO<sub>2</sub> 안정구역의 pH를 벗어나게 되므로 침출된 HPbO<sub>2</sub>가 화합물형태로 석출되어 용액중의 Pb침출농도는 감소하게 된다. As의 경우, 고온에서 침출율이 저하되는 현상은 P. Bhakta의 연구 결과<sup>1)</sup>에서 언급한 바와 같이 침출된 As의 일부가 sodium arsenate로 석출되기 때문일 것으로 추측된다.

#### 4.2. 산소압력의 영향

Fig. 5는 산소압력 변화가 Pb, As 및 S의 침출에 미치는 영향을 보이고 있다. 산소압력이 증가함에 따라 As와 S의 침출농도는 증가하고 있다. 황비철광은 산화반응이 진행됨에 따라 입자표면에 Fe의 산화물이나 수산화물층이 생성되며 산화반응이 계속되기 위해서는 산소가 생성물층을 확산에 의하여 통과하여 미반응표면까지 도달해야 되므로 이 확산과정이 반응속도를 지배하는 율속단계가 된다. 따라서 황비철광의 산화에 의한 As침출은 산소압력에 큰 영향을 받게 된다. 방연광의 경우는 산화반응이 진행됨에 따라 침출이온들이 용액 중으로 확산되므로 반응생성물층이 생성되지 않고 미반응표면이 침출용액에 접촉하게 됨으로 산소압력의 영향이 황비철광의 경우보다 크지 않을 것으로 추측된다. 산소

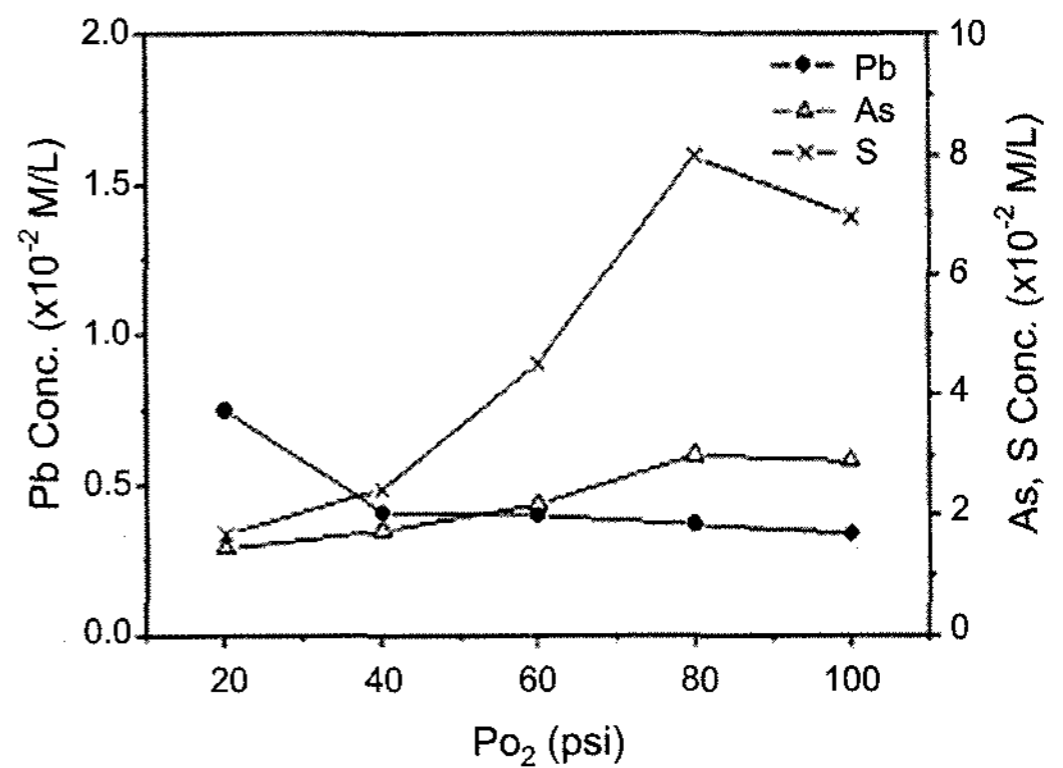


Fig. 5. Effect of oxygen partial pressure on the concentrations of Pb, As, and S in the leached solution. (leaching condition : 1M NaOH, 140°C, 120 min., 250 r.p.m., 4 wt% solid).

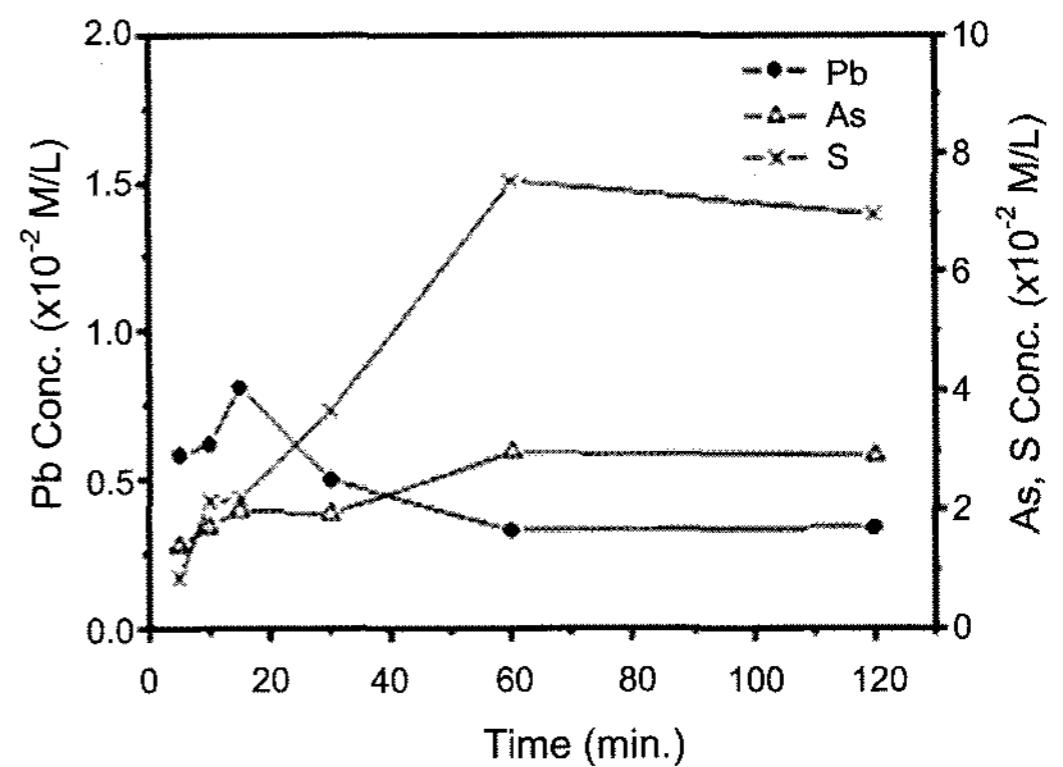


Fig. 6. Effect of leaching time on the concentrations of Pb, As, and S in the leached solution. (leaching condition : 1M NaOH, 100psi PO<sub>2</sub>, 140°C, 250 r.p.m., 4 wt% solid).

압력이 증가하면 As 및 Pb의 침출반응속도가 증가하게 되어 OH<sup>-</sup>농도의 감소도 빠르게 진행되므로 침출된 Pb의 화합물로의 석출이 빠르게 진행될 수 있어 용액 내 Pb의 침출농도가 감소하게 된다. 그러나 침출용액 중의 OH<sup>-</sup>농도가 충분히 높은 경우에는 산소압력 증가는 Pb의 침출농도를 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

#### 4.3. 침출시간의 영향

Fig. 6은 140°C, 100psi PO<sub>2</sub>, 1M NaOH의 침출조건에서 침출시간에 따른 As, Pb 및 S의 침출농도 변화를 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 As 및 S의 침출농도는 침출시간의 증가에 따라 계속 증가하였으나 Pb의 경우는 침출시간이 15분 이상에서 급격히 감소하

고 있음을 보이고 있다. 이러한 결과도 침출용액 중의 OH농도의 저하로 설명될 수 있으며 침출용액 중의 NaOH 농도를 증가시키면 Pb 침출농도가 계속 증가하는 시간이 길어질 것으로 생각된다. 침출온도, 산소압력 및 침출시간의 변화가 Pb 침출에 미치는 영향을 조사한 이상의 실험결과들로부터 방연광의 알카리산화침출에는 침출용액 중의 OH농도가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 판단되어 NaOH 농도변화 실험을 수행하였다.

4.4. NaOH 농도의 영향

Fig. 7은 침출용액의 NaOH 농도변화가 As, Pb 및 S의 침출에 미치는 영향을 조사한 결과를 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 침출용액의 NaOH가 증가함에 따라 As, Pb 및 S의 침출농도는 계속 증가하고 있음을 알 수 있으며, 특히 Pb의 침출농도는 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다. NaOH 농도가 0.5M에서는 Pb의 침출반응은 거의 진행되지 않고 있다. 이러한 결과는 Pb-S계 Eh-pH Diagram에서 보는바와 같이 NaOH 0.5M 침출용액의 pH 9.6과 같은 낮은 pH 범위에서는 Pb의 침출이 일어날 수 없는 결과와 잘 일치하고 있다. 2M의 NaOH 용액의 경우와 같이 침출용액 중의 OH농도가 충분할 경우에는 침출반응에 따른 OH의 감소에 따라 나타나는 Pb 화합물의 석출현상은 심하게 나타나지 않는 것으로 판단된다. Table 2는 1M NaOH 농도와 2M NaOH 농도에서의 Pb, As, S의 침출농도를 비교한 결과를 보이고 있다. 2M NaOH 경우의 Pb 침출농도는 1M NaOH 경우에 비하여 약 4.6배로 크게 증가하고 있음에 비하여 S침출농도는 1.1배 정도의 증가만을 보이고 있다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 1M NaOH 침출조건에서도 Pb의 침출은 상당히 일어나지만 빠른 pH 저하에 따라 화합물로 석출되었음을 추측할 수 있다.

이상의 실험결과를 종합해보면 알카리산화에 의한 방

연광의 침출에는 침출용액 중의 OH농도가 매우 중요한 인자가 되며, 효율적 침출을 위해서는 높은 NaOH 농도의 침출용액에서 120°C 침출온도로 30분 이내의 짧은 시간 내에 처리하는 것이 바람직하다는 결론을 얻을 수 있다. Table 3은 이와 같은 결론에 부합될 수 있는 몇 가지 처리조건에 따라 시료를 알카리산화침출하여 얻은 침출잔사의 Pb함량을 분석한 결과이다. 실험번호 1, 2, 3의 경우는 침출온도의 변화에 대한 영향을 보여주고 있으며 120°C의 경우가 침출잔사의 Pb함량이 4.93%로 가장 낮은 값을 보이고 있다. 또한 120°C에서 산소압력 변화에 따른 영향을 검토한 실험번호 3과 4

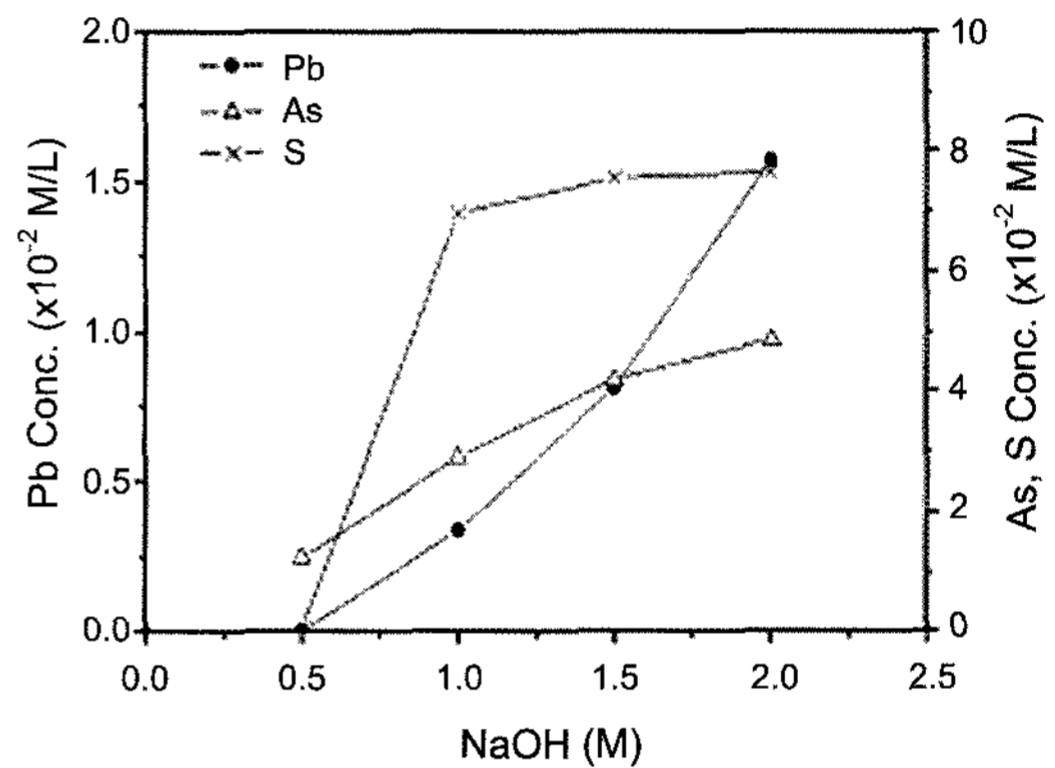


Fig. 7. Effect of NaOH concentration on the concentrations of Pb, As, and S in the leached solution. (leaching condition; 1M NaOH, 100psi PO<sub>2</sub>, 120 min., 250 r.p.m., 4 wt% solid).

Table 2. Comparison of Pb, As and S concentrations extracted at 1 M NaOH and 2 M NaOH

Concentration	Pb (×10 <sup>-2</sup> M/L)	As (×10 <sup>-2</sup> M/L)	S (×10 <sup>-2</sup> M/L)
1M	0.34	2.91	6.98
2M	1.57	4.86	7.65

Table 3. Residual Pb% in the leached residue at various leaching conditions

Sample No.	Leaching condition				Leaching residue Pb(%)	Pb extraction (%)
	Temp.(°C)	PO <sub>2</sub> (psi)	Time(min.)	NaOH Conc.(M)		
1	100	40	30	2	14.97	47.8
2	110	40	30	2	10.03	65.0
3	120	40	30	2	4.93	82.8
4	120	100	30	2	1.66	94.2
5	120	100	120	2	10.69	62.7

의 경우를 비교해보면 120°C에서는 산소압력이 100psi로 높은 경우의 침출잔사 Pb함량이 낮은 것으로 조사되었다. 또한 침출시간에 대한 영향을 조사한 실험번호 4와 5의 결과를 비교해보면 30분 처리의 경우가 120분의 경우보다 더욱 효과적인 침출이 일어나고 있음을 볼 때 침출용액중의 OH가 높은 경우에도 장시간의 침출 조건에서는 침출된 HPbO<sub>2</sub>의 화합물석출이 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 황비철광과 방연광의 혼합황화광을 알카리산화침출할 때 방연광의 Pb침출에 가장 효율적인 처리조건은 높은 NaOH농도의 침출용액에서 침출온도 120°C, PO<sub>2</sub> 100psi, 침출시간 30분으로 조사되었다.

### 5. 결 론

황비철광과 방연광의 혼합황화광 알카리산화에 의한 Pb침출 실험을 통하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 알카리산화에 의한 방연광의 침출에는 침출용액중의 OH농도가 매우 중요한 영향을 미치며 침출용액은 침출반응이 진행될 때도 항상 pH 13 이상의 강알카리를 유지할 수 있어야 한다.

2) 침출용액의 OH농도가 높은 경우에도 장시간 침출에서는 HPbO<sub>2</sub>의 화합물석출이 발생할 수 있어 30분 이내의 침출시간이 적당하다.

3) 혼합황화광의 알카리 산화침출에서 온도와 압력은 높으면 높을수록 As 및 Pb의 침출반응은 증가하나 고온, 고압에서는 As와 Pb의 화합물 석출이 일어나 침출율이 감소될 수 있다.

4) 침출온도 120°C, 산소압력 100psi, 침출시간 30분, NaOH 농도 2M의 침출조건에서 가장 좋은 침출결과를 얻었다.

### 사 사

이 논문은 인천대학교 2005년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Bhakta, P., Langhans Jr., J. W. Jr., and Lei, K. P. V., 1989: *Alkaline oxidative leaching of gold-bearing arsenopyrite*

*ores*, Report of Investigations - United States, Bureau of Mines.

2. Linge, H. G., and Welham, N. J., 1997: *Gold recovery from a refractory arsenopyrite (FeAsS) concentrate by in-situ slurry oxidation*, Minerals engineering, 10(6), pp. 557-566.
3. Fernandez, P. G., Linge, H. G., and Wadsley, M. W., 1996: *Oxidation of arsenopyrite (FeAsS) in acid Part I: reactivity of arsenopyrite*, Journal of applied electrochemistry, 26(6), pp. 575-583.
4. Fernandez, P. G., Linge, H. G., and Willing, M. J., 1996: *Oxidation of arsenopyrite (FeAsS) in acid Part II: stoichiometry and reaction scheme*, Journal of applied electrochemistry, 26(6), pp. 585-591.
5. Jones, R. A., Koval, S. F., and Nesbitt, H. W., 2003: *Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by Thiobacillus ferrooxidans*, Geochimica et cosmochimica acta, 67(5), pp. 955-965.
6. Achimovicova, M., and Balaz, P., 2005: *Influence of mechanical activation on selectivity of acid leaching of arsenopyrite*, Hydrometallurgy, 77(1/2), pp. 3-7.
7. Zhang, S., Li, J., Wang, Y., and Hu, G., 2004: *Dissolution kinetics of galena in acid NaCl solutions at 25-75°C*, Applied geochemistry: journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry, 19(6), pp. 835-841.
8. Wadsworth, M. E., 1985: *Sulfide and metal leaching reactions*, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Society, 278, pp. 557-562.
9. Cisneros-Gonzalez, I., Oropeza-Guzman, M. T., and Gonzalez, I., 2000: *An electrochemical study of galena concentrate in perchlorate medium at pH 2.0: the influence of chloride ions*, Electrochimica acta, 45(17), pp. 2729-2741.
10. Panin, V. V., Karavaiko, G. I., and polkin, S. I., 1985: *Mechanism and Kinetics of Bacterial Oxidation of Sulfide Minerals*, Paper in Proceedings of the International Seminal on Biotechnology of Metals, (Moscow, U.S.S.R). pp. 197-215.
11. Robert, M., Garrels, and Charles, L., Christ, 1965, Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper & Row Publishers New York, p. 236.

### 尹 起 炳



- PARIS XI 대학 재료공학 박사
- 인천대학교 신소재공학과 교수