

金 精鑛내의 砒素(As) 除去 및 回收에 관한 研究

柳庚權* · 申宣明** · 朴濟賢*** · 崔懿圭*** · 王帝弼****

*韓國海洋大學校, **韓國地質資源研究院
韓國鑛害管理工團, *釜慶大學校

Removal and Recovery of Arsenic from Gold Concentrate

Kyoungkeun Yoo*, Shun-Myung Shin**, Jay Hyun Park***, Ui Kyu Choi*** and †Jei-Pil Wang****

¹Department of Energy & Resource Engineering, Korea Maritime University

²Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

³Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation

⁴Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University

요 약

열분해법(thermal decomposition method)을 이용하여 금 정광으로부터 비소를 제거하기 위해 700°C에서 반응시간을 변화시키면서 실험을 진행하였다. 또한, 금 정광으로부터 휘발된 비소는 bag-filter를 이용하여 회수하였다. 정광중의 비소 함량은 700°C에서 1시간 소성한 결과 12.62 wt.%에서 1.40 wt.%로 급격히 감소하였으며, 2시간 이후부터는 1 wt.%이하로 감소하여 대략 95%의 비소 제거율을 보였다.

주제어 : 열분해법, 금 정광, 비소, AsS, 회수

Abstract

A study on the removal of arsenic from gold concentrate was conducted using thermal decomposition method at 700°C as a function of reaction time. In addition, the arsenic removed from the concentrate was also collected in the bag-filter as a form of AsS. The content of arsenic in the concentrate was dramatically decreased from 12.62 wt.% to 1.40 wt.% for 1 hour and even lower than 1 wt.% after two hours. The removal efficiency of arsenic was finally achieved to be about 95% after 2 hours at a given temperature.

Key words : Thermal decomposition method, Gold concentrate, Arsenic, AsS, Recovery

1. 서 론

금(Au)은 대표적인 귀금속으로 특히 뛰어난 물리화학적 특성 때문에 다양한 산업분야에 사용이 되고 있다.

특히, 금은 표면코팅 및 전기/전자 부품소재의 bonding wire로 널리 쓰여지고 있으며 산업적 수요는 갈수록 증가될 전망이다¹⁻²⁾. 금 정광과 광미에서 금을 추출하기 위한 연구가 다양하게 진행이 되어왔으나, 시안화물

* Received : October 30, 2012 · 1st Revised : January 21, 2013 · 2nd Revised : April 15, 2013 · Accepted : May 20, 2013

†Corresponding Author : Jei-Pil Wang (E-mail : jpwang@pknu.ac.kr)

Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Yongdang Camp. Bld. #7 Room 311, 365 Namgu, Busan 608-739, Korea
Tel : +82-51-629-6341 / Fax : +82-51-629-6339

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(cyanide)사용에 따른 환경적 제약과 금 이외의 포함된 다양한 불순물 함량으로 인해 leaching공정에 어려움을 겪고 있다.³⁻⁶⁾ 특히, 금 정광(Gold concentrate)에는 철, 구리, 아연, 납 및 비소 등의 불순원소가 함유되어 있으며, 특히 다량의 비소가 함유되어 있을 경우 용해율이 낮아 정련과정에서 금의 분리 및 회수가 어렵고 비소함량도 높아 비소처리에도 어려움이 있다. 국내 연구진에 의해 광미로부터 토양세척에 의해 비소와 중금속을 제거하기 위한 연구가 진행되었다. 비소를 제거하기 위한 가장 효과적인 세척제는 옥살산(72% 제거효율)과 인산(65%)이었고, 옥살산은 Cu를 포함한 중금속을 제거하는데도 매우 효과적이었다.⁷⁾ 하지만 비소 제거율이 상대적으로 여전히 낮았으며, 토양세척 후 발생하는 폐수에 의해 2차 오염이 발생하는 환경적 위험성을 가지고 있어 상용화의 한계를 가지고 있다. 동전기법에 의한 폐중금속광산 퇴적토 내의 비소제거 특성 연구가 진행이 되었고, 본 연구는 4가지의 다른 전해액을 사용하여 비소제거율을 측정하였다. 연구 결과 비소제거율은 citric acid + sodium dodecyl sulfate(SDS) (18.6%) > 0.1 NHNO (8.1%) > HAc (7.4%) > distilled water (6.6%)의 순으로 나타났다. 연구 결과 최대 비소 제거율은 20%이내로 기술적인 가능성은 보여주었으나 여전히 낮은 제거율로 실제 적용하기에는 적합하지 않은 기술이라고 생각이 된다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 습식법에만 의존해 비소를 제거하는 기존 공정들과 달리 친환경적인 건식열처리법에 의해 금 정광으로부터 비소의 제거율을 향상시키고 더불어 정련과정에서의 금 회수율을 최대한 높이고자 하였다. Bag-filter로 비소의 효율적 제거 및 포집을 위해 분말 형태의 금 정광을 불활성 분위기 전기로에서 반응시간을 변화시켜 제거하고 회수 하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 연구에 사용 되어진 재료는 국내 A광산으로부터 회수해온 분말형태의 정광이며, 그 화학성분은 원소분석기(Energy-dispersive spectroscopy)로 분석하여 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 샘플분말은 분광형태로 형상이 불규칙하며 입도분석 결과 입도 범위는 0~255 μm 로 널리 분포하고 있으며, 평균입도 사이즈는 대략 92 μm 이다. Fe 와 S가 주성분으로 As가 대략 13%정도 함유되어 있으며, 미량의 Ca, Zn, Si, Mn, Al 성분들이 함유되어 있다.

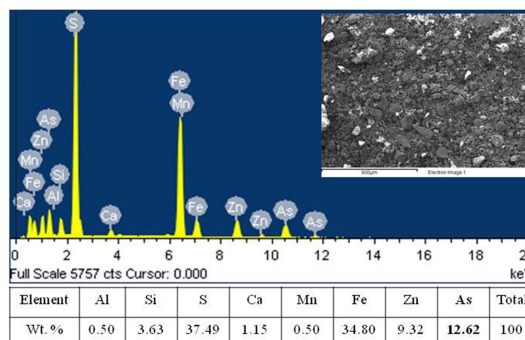


Fig. 1. Chemical composition of gold concentrate analyzed by EDX.

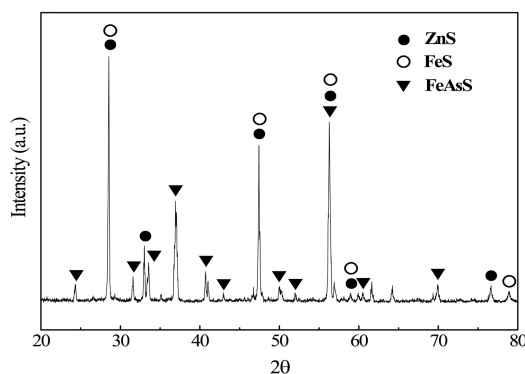


Fig. 2. XRD patterns of gold concentrate.

Fig. 2는 금 정광을 X선 회절기(X-ray diffraction)로 분석한 결과이며, 분석결과에서 알 수 있듯이 금 정광은 ZnS, FeS, FeAsS의 광물로 구성되었고, As은 FeAsS (arsenopyrite)에만 존재함을 알 수 있다. Arsenopyrite는 대략 46%의 비소를 함유하고 있으며 비소를 함유하고 있는 대표적인 광석으로 알려져 있다.⁹⁾

Fig. 3은 실험장치 개략도로서 박스형 타입의 전기로에 reactor본체를 상부에서 장입이 가능한 형태로 제작하였다. 본 실험에서 사용한 reactor body와 cover는 고온에서 부식 및 내구성이 강한 SUS316재질로 제작하여 실험 중 발생할 수 있는 잠재적 열피로와 파괴결함을 최소화 하였다. 완벽한 밀봉을 위해 reactor body와 cover사이에 O-ring을 설치하여 외부 및 내부 가스의 출입을 막을 수 있도록 제작하였으며 덮개아래에 cooling line을 설치하여 O-ring이 고온에서도 녹지 않도록 방지하였다. 분광형태의 샘플을 alumina boat에 담아 reactor 중앙부분에 장입을 하여 기상의 비소가

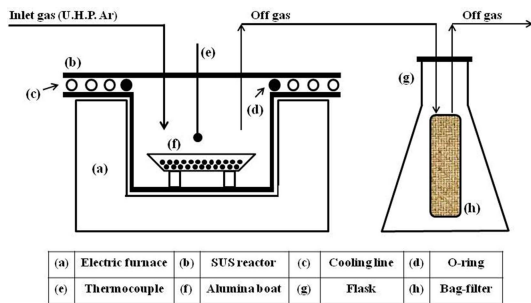


Fig. 3. Experimental apparatus for removal and recovery of arsenic from gold concentrate.

off-gas line으로 배출이 용이하게 하였다. 기상의 비소를 포집하기 위해 off-gas line을 삼각플라스크와 연결한 후 line 끝 부분에 bag-filter를 설치하여 상온에서 비소를 포집하였다. Bag-filter에 포집되어진 분말형태의 비소는 원소분석기(EDX), 주사전자현미경(SEM), 및 X 선회절기(XRD)로 성분 및 상을 분석하였다. 실험 방법은 분말형태의 금 정광을 alumina boat에 분말 높이가 5 mm 이내로 얇게 펼쳐 분포시킨 후, boat를 reactor의 중앙부분에 위치 한 후 reactor cover를 body와 결합시킨다. U.H.P. argon gas를 0.2 liter/min으로 주입하면서 700°C까지 승온 시킨 후 일정한 간격마다 반응시간을 유지시키면서 발생하는 비소 및 off-gas를 bag-filter에서 고상화시켜 기체상의 비소를 분말형태로 포집하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 실험은 금 정광으로부터 비소를 제거 및 회수하기 위해 두 단계의 연속 화학반응으로 실험을 진행하였으며, 각각의 화학반응식을 (1)과 (2)에 나타내었다. 첫번째 화학반응(1)은 고온열분해(thermal decomposition)반응으로 고온에서 발생하는 열에 의해 생기는 분해 반응이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 금 정광내에 As는 FeAsS상에만 존재하고, 열역학적으로 FeAsS가 700°C에서 FeS와 As로 열분해가 가능하므로 불활성 가스분위기(UHP Ar)에서 700°C까지 승온한 후 고상의 비소를 기상으로 변환하여 가스상으로 제거가 가능함을 알 수 있다. 특히 비소의 경우 표준기압하(standard atmospheric temperature)에서 끓는점이 녹는점보다 낮아, 614°C(887K)에서 고상의 비소가 기상으로 바로 승화되므로 열분해 반응을 위한 온도인 700°C는 비소를 제거하기 위한 충분한 온도조건임을 알 수 있다. 반응식(2)

는 가스상으로 제거 된 비소가 상온에서 고상으로 상변화가 일어나며, 고상의 비소분말을 포집위해 가스 배출관 끝에 bag-filter를 장착하여 filter내에 비소분말을 포집하였다.



Fig. 4는 700°C에서 반응시간에 따른 금 정광내의 비소량의 변화 및 비소 제거율을 원소분석기(Energy dispersive X-ray spectroscopy)로 측정하여 결과를 나타내었다. 초기시료내의 비소량은 대략 12.62 wt.%이며 승온 후 700°C에서 1시간을 유지한 결과 정광내의 비소량은 1.40 wt.%로 낮아졌으며, 유지시간을 2, 3, 5, 7로 늘였을 경우 비소량이 최대 0.66 wt.%까지 낮아졌다. 반응 1시간이내에 시료내 비소량이 급격히 낮아졌으며, 반응 온도를 2시간 이상 유지하였을 경우 정광내의 비소량이 거의 일정하므로 700°C에서 반응시간을 2시간 유지하는 것이 적합함을 알 수 있다. 실험 데이터에 기초하여 비소 제거율을 계산한 결과, 1시간 반응 후 비소제거율이 88.91 wt.%로 대략 1시간이내에 정광내의 비소가 가스상으로 거의 제거가 됨을 알 수 있었다. 반응시간이 2시간 후에는 최대 95%까지 비소가 제거가 되었으며, 그 이 후부터는 평균적으로 90%이상의 제거율을 보여주고 있으며, 7시간까지 시간을 유지한 경우와 비교하였을 때 제거율에서 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 금 정광내에 함유된 비소는 복합화합물(FeAsS)형상으로 고온에서 열분해법에 의해 As가 분리가 되어 기상으로 제거가 되는데, 화합물 외부의 비소는 초기반응시간에 열분해 되어 가스상으로 제거되는 반면 화합물 내부에 잔존하는 미소량의 As는 열분해 되어 완전히 제거되는데 실험조건이상의 반응시간이 요구되며, 이는 건식법에 의한 비소제거의 한계치로 생각이 된다.

Fig. 5는 가스상으로 배출되어지는 비소를 off-gas line 끝 단에 bag-filter를 설치하여 상온에서 분말형태로 포집하여 원소분석기로 측정된 값을 반응 시간별로 보여주고 있다. 회수되어진 황화비소는 안료, 착색제로 활용이 가능하며, 비소의 경우 자동차용 납 배터리 및 반도체재료(GaAs)의 첨가제로 활용하여 방출될 비소가스에 의한 환경 문제를 최소화 함과 동시에 폐자원의 부가가치를 높이고자 한다. Bag-filter에 포집되어진 분말을 분석한 결과 비소(As)와 황(S)만이 검출되었으며 20

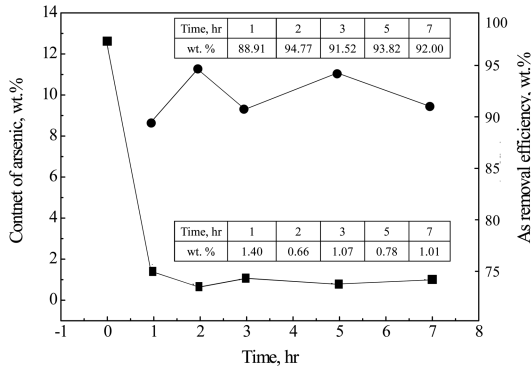


Fig. 4. Content of As in gold concentrate and removal efficiency of As as a function of reaction time at 700°C.

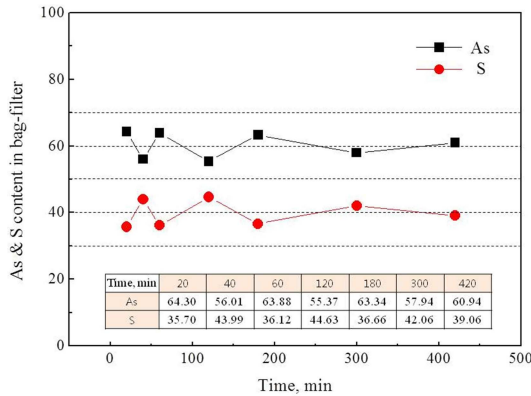


Fig. 5. As and S content remained in bag-filter at 700°C.

분이 경과한 이후 유지 시간을 7시간까지 증가하더라도 비소 및 황의 양적 변화는 거의 없음을 알 수 있었다. Fig. 6은 X선 회절분석기(X-ray diffraction)로 bag-filter에 포집되어진 분말의 상 분석한 결과와 분말형상을 주사전자현미경(scanning electron microscopy)으로 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 5에서 원소분석기로 분석한 결과와 일치한 결과를 보여주고 있는데 회수되어진 순수한 AsS(arsenic sulfide)상으로 다른 불순물의 형태는 검출되지 않았다. Bag-filter에 포집되어진 원소가 비소 단독이 아닌 비소와 황의 화합물 형태인 AsS인 이유는 황화광중에 함유되어진 황이 승화하여 가스상으로 배출이 된 후 비소와 반응하여 AsS 형태로 bag-filter에 포집된 것으로 사료된다. 비소와 황과의 화학반응식(3)에서 보여지듯이 깃스자유에너지가 -43.83 kcal로서 700°C에서 AsS로 자발적 반응이 일어남을 알 수 있다.

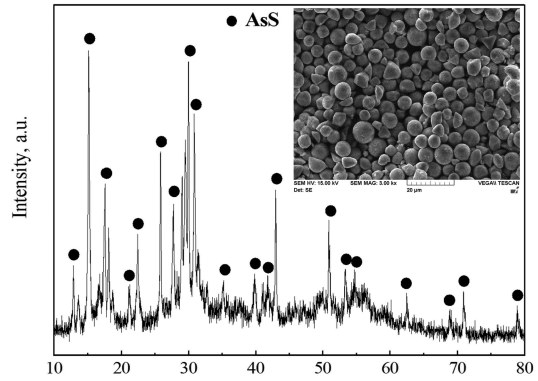


Fig. 6. XRD patterns of AsS and its shape at 700°C for 2 hours.



또한 회수되어진 AsS 은 구형의 분말로서 구형분말의 직경은 평균적으로 10 μm 정도로 일정함을 알 수 있었다. 포집되어진 합성분말은 약간의 충격만으로도 bag-filter에서 분리가 잘 되었으며 구형분말형상으로 회수가 용이하였다. 결론적으로 열분해법에 의해 FeAsS로부터 비소를 효율적으로 제거하였으며, 후단의 bag-filter에서 AsS 형상의 분말도 회수 할 수 있었다. 향후 비소 제거 및 회수율을 향상 위해서는 반응온도, 투입량, 정광사이즈 등의 조건을 고려하여 연구를 진행하여야 할 것이다.

4. 결 론

금정광의 구성광물인 FeAsS(arsenopyrite)에 함유되어진 비소(As)를 열분해법(thermal decomposition)으로 분리 및 제거하기 위한 실험을 실시하였다. 불활성 분위기하에서 비소 승화온도 이상인 700°C에서 2시간 유지하였을 때 가장 높은 비소 제거율(95%)을 보였다. 배기가스로 방출이 된 비소는 AsS 형상으로 Bag-filter에 의해 효과적으로 회수가 되었다.

사 사

본 연구는 2010학년도 부경대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다 (PK-2010-C-D-2010-0807).

참고문헌

1. J.O. Marsden and C.I. House, 2006: *The Chemistry of Gold Extraction*, p. 25, SME, Colorado, USA.
2. M.D. Adams, 2005: *Advances in Gold Ore Processing*, p. 501, Elsevier, Amsterdam, Netherland.
3. K.S. Nam, B.H. Jung, J.W. An, T.J. Ha, T. Tran, and M.J. Kim, 2008: *Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing*, International Journal of Mineral Processing, **86**, pp. 131-140.
4. W. Tongamp, Y. Takasaki, and A. Shibayama, 2010: *Selective Leaching of Arsenic from Enargite in NaHS-NaOH Media*, Hydrometallurgy, **101**, pp. 64-68.
5. L. Curreli, C. Garbarino, M. Ghiani, and G. Orru, 2009: *Arsenic leaching from a gold bearing enargite flotation concentrate*, Hydrometallurgy, **96**, pp. 258-263.
6. J.-S. Yang, J.Y. Lee, K. Baek, T.-S. Kwon, and J. Choi, 2009: *Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions*, Journal of Hazardous Materials, **171**, pp. 443-451.
7. T.S. Kim and M.J. Kim: *Remediation of Mine Tailings Contaminated with Arsenic and Heavy Metals: Removal of Arsenic by Soil Washing*, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, **30**(8), pp. 808-818.
8. H.M. Shin and S.S. Yoon: *Removal Characteristics of Arsenic from Abandoned Metal Mining Tailings by Electrokinetic Techique*, Journal of the Environmental Science, **15**(3), pp. 279-286.
9. Hurlburt C.S. and Klein C., 1985: *Manual of Mineralogy* 20th ed., New York, USA.

柳 庚 權



- 한양대학교 자원환경공학과 석사
- Hokkaido University 환경자원공학 박사
- 한국지질자원연구원 선임연구원
- 현재 한국해양대학교 에너지자원공학과 조교수

申 宣 明



- 일본 동북대학 박사
- 현재 과학기술연합대학원 대학교 자원순환공학과 교수
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 제련연구실 실장
- 당 학회지 제19권 4호 참조

朴 濟 賢



- 한양대학교 자원공학과 학사
- 한양대학교 자원환경공학과 석사
- 한양대학교 지구환경시스템공학과 공학박사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 선임연구원
- 당 학회지 제21권 6호 참조

崔 懿 圭



- 한양대학교 자원환경공학 학사
- 한양대학교 자원환경공학 석사
- 현재 광해기술연구소 연구원

王 帝 弼



- 동아대학교 금속공학과 학사
- University of Utah 금속공학 석사
- University of Utah 금속공학 박사
- LS-Nikko(주) 동제련소 기술연구소 선임연구원
- 현재 국립부경대학교 금속공학과 조교수