

## 浮遊選別에 의한 상동鑛山 鑛物찌꺼기의 As 除去 研究

金珉植 · 李相昊 · 朴美靜\* · 崔泓壹\* · 梁仁載\* · †姜憲贊

東亞大學校 工科大學 에너지資源工學科, \*韓國鑛害管理公團

### Study on the Removal As from the Tailing of Sangdong Mine using Froth Flotation

Min Sik Kim, Sang Ho Lee, Mi Jeong Park\*, Hong Il Choe\*, In Jae Yang\* and †Heon Chan Kang

Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Dong-A University, Busan, 604-714, Korea

\*Korea Mine Reclamation Corporation, Seoul, 110-727, Korea

#### 요 약

상동광산 광물찌꺼기로부터 As를 제거하기 위하여 부유선별을 실시하였다. 상동광산 광물찌꺼기를 토양오염공정시험법으로 분석한 결과, As가 282 mg/kg 으로 1지역 대책기준(75 mg/kg)을 초과하고 있어 심각한 수준 이었다. 먼저 포수제와 기포제를 K.A.X와 DF250으로 선정 한 후, pH 변화에 따른 실험을 통해 pH 6일 때 제거율이 91%로 성적이 가장 우수하였다. 교반속도(rpm)에 따른 실험에서는 rpm이 1,500일 때 As 제거율이 80%로 가장 높았다. K.A.X 첨가량에 따른 실험에서는 300 g/ton 에서 93%로 높은 제거효율을 보였으며, 광액의 농도에 따른 실험에서는 30%일 때 93%의 높은 제거효율을 보였으며 침강물의 As 함량이 22.5 mg/kg 으로 1지역 대책기준(75 mg/kg)을 초과하던 As를 1지역 우려기준치(25 mg/kg) 이하로 만족시킬 수 있었고, 최종적으로 상동광산 광물찌꺼기로부터 As를 원천적으로 제거할 수 있었다.

주제어 : 상동광산, 광물찌꺼기, 부유선별, As

#### Abstract

Froth flotation was performed to remove As from the tailing of Sangdong Mine. When the tailings of Sangdong Mine were analyzed by the Standard Method for the Soil Environment Conservation, the concentration of As was found to be at a serious level (282 mg/kg), exceeding countermeasure standard (75 mg/kg). Froth flotation was performed to remove As and preliminary tests were performed to select the reagents. Specifically, froth flotation was performed using collector and frother, KAX and DF250 respectively. An experiment based on pH changes found that the removal rate was highest at pH6. The removal rate of As was highest at agitating rate 1500 according to the agitating rate. In the experiment based on the quantities of KAX added, the removal rate of As was found to be highest at 300 g/ton and was reduced at higher levels than 300 g/ton. An experiment based on pulp density found that the removal rate was highest at pulp density 30%. It was possible to adjust the As level -- which exceeded countermeasure standard (75 mg/kg) -- to 22.5 mg/kg to satisfy the Warning standard (25 mg/kg), from the results of froth flotation

Key words : Sangdong mine, Tailing, Froth flotation, As

\* Received : July 16, 2013 · Revised : August 27, 2013 · Accepted : September 12, 2013

†Corresponding Author : Heon Chan Kang (E-mail : hckang@dau.ac.kr)

Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Dong-A University, 37 Nakdong-Daero 550 beon-gil saha-gu, Busan, 604-714, Korea

Tel : +82-51-200-7768 / Fax : +82-51-200-7771

©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.

## 1. 서 론

강원도 영월군 상동읍 구래리에 위치하는 상동광산은 중석광산으로 1916년부터 개발하여 1992년 까지 국내 최대의 중석광산으로 개발되어졌다<sup>1)</sup>. 생산량은 우리나라 중석 총 생산량의 80% 이상을 차지하고, 매장량과 생산규모에 있어서 단일광산으로는 세계 최대이며 세계 중석 생산량의 약 10% 이상 차지하고 있었다. 1994년 폐광된 후 선광처리 후의 광물찌꺼기는 구폐제담에 400만톤, 신평제담에 800만 톤이 적치되어 있다고 보고 되어진다<sup>2)</sup>. 하지만 최근 상동광산의 재개발로 인해 광물찌꺼기가 다시 대량으로 발생할 것이고 이를 적치할 광미 댐의 부족으로 많은 문제가 발생할 것으로 예상되어진다.

2003년 환경부에서 실시한 폐금속광산 토양오염실태 일제 조사를 살펴보면, 상동광산 광미와 선광장 토양에서는 비소가 농경지 우려기준을 초과하는 것으로 조사 되어졌다<sup>1)</sup>. 이러한 비소는 자연 상태에서는 원소광물(As), 비소화광물(arsenides), 황화물(sulphides), 산화물(oxides), 비산염(arsenates) 그리고 아비산염(arsenites) 등 200여 종의 형태로 존재 한다<sup>3,4)</sup>. 황비철석(arsenopyrite, FeAsS)은 비소를 함유하고 있는 대표적인 금속 광물이며, 주로 유비철석의 풍화로 비소가 용출된다고 알려져 있다<sup>5,6)</sup>. 지구화학적 환경에서의 비소는 일반적으로 3가(arsenite)와 5가(arsenate)의 형태로 존재하며, 3가의 경우 환원 및 혐기성 환경에서, 5가의 경우 산화 및 호기성 환경에서 우세하게 존재한다. 비소 3가와 5

가 모두 독성이 강하지만 5가 비소에 비해 3가 비소가 약 200배 이상의 독성을 가진다<sup>6,7)</sup>.

한편, 2008년 신문에 보도된 자료에 의하면 상동광산 광물찌꺼기가 태풍, 우수에 의해 유실됨에 따라 인근 마을로 유입되어 주민들이 호흡기 질환을 호소하고 있었으며, 비소 외 여러 중금속을 함유한 광물찌꺼기가 광미 댐 인근에 위치한 옥동천으로 그대로 유입되어 토양과 지하수까지 오염되고 있는 것으로 보고되어졌다<sup>8)</sup>. 하지만 이러한 문제가 있음에도 불구하고 상동광산 광물찌꺼기의 중금속을 제거하는 연구는 현재 미비한 실정이다.

박제현 등<sup>9)</sup> 과 차종문 등<sup>10)</sup> 은 금풍광산 광물찌꺼기로부터 중금속을 제거하는 연구에서 다른 선별법에 비해 부유선별이 큰 효과가 있는 것으로 보고되어졌다. 따라서 본 연구자들은 상동광산 재개발로 인해 다량으로 발생하는 광물찌꺼기와 기존에 적치되어 있는 광물찌꺼기 처리 문제를 해결하고 광물찌꺼기로부터 중금속을 원천적으로 제거하기 위한 연구로 상동광산 광물찌꺼기로부터 As를 제거하기 위한 부유선별 기초 연구를 실시하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 재료

강원도 영월군 상동읍 내덕리에 위치한 상동광산 구폐제담의 광물찌꺼기를 대상 시료로 선정하였고, Fig. 1 과 같이 구폐제담의 입구 부분에 시료를 채취하였다. 상



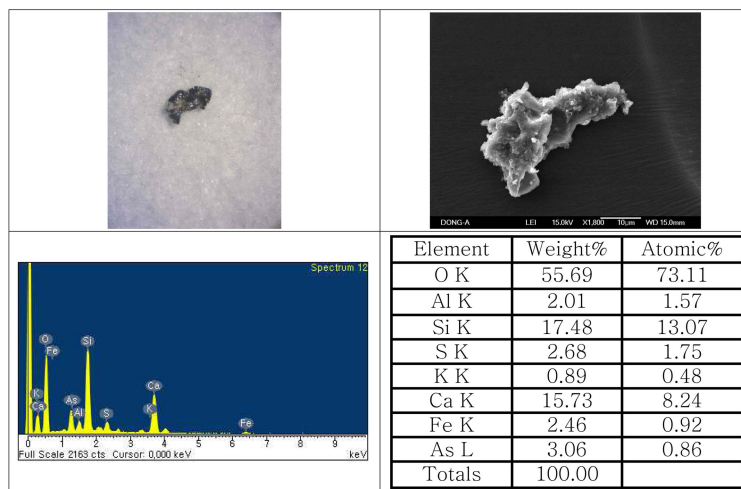
Fig. 1. Sangdong W-Mo mine tailing.

**Table 1.** Chemical composition of the sample (unit: %)

analysis items	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
assay value	61.43	8.35	12.06	10.80	1.70	1.28	0.06	0.60	0.51	0.21

**Table 2.** Heavy metal concentrations measured in tailing (unit: mg/kg)

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Countermeasure standard	75	12	450	600	900
Warning standard	25	4	150	200	300
Tailing	282.38	1.12	75.24	48.65	78.82



**Fig. 2.** SEM microphotographs and EDS patterns of mineral sample.

동광산 광물찌꺼기의 광물조성을 평가하기 위해 XRF 분석을 실시한 결과, Table 1과 같이 SiO<sub>2</sub>와 CaO가 약 73%를 차지하고 있었으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 12% 차지하고 있었다. SEM/EDS 분석을 실시한 결과, Fig. 2와 같이 As가 FeAsS인 황비철석으로 존재하고 있었다. 상동광산 광물찌꺼기의 경우 점토 성분이 많아 묻쳐있는 입자가 존재하는 것을 확인 하였고, 이는 중금속 분리선별시 선별효율을 저하시키기 때문에 묻쳐있는 입자를 없애기 위해 합지를 이용하여 해쇄를 실시하였다. 상동광산 광물찌꺼기의 중금속 함량을 알아보기 위해 토양오염공정시험으로 분석한 결과는 Table 2와 같다. Cd과 Cu, Pb, Zn은 1지역 우려기준치 미만으로 나타났지만, As의 경우 282 mg/kg으로 1지역 대책기준치(75 mg/kg)을 초과하고 있어 상동광산 광물찌꺼기의 경우 As로 인한 오염이 심각함을 알 수 있었다.

## 2.2. 실험 방법

상동광산 광물찌꺼기로부터 As를 제거하기 위해 해쇄 과정을 거친 광물찌꺼기를 대상으로 미국 Metso社의 Denver Sub-A형 부선기를 이용한 일반 부유선별을 실시하였으며 포수제, 기포제 사용 시약을 결정하여 광액 상태의 시료를 5분간 교반한 후, 포수제와 기포제를 투입하여 교반을 하고, 공기를 주입하여 부상물과 침강물을 회수하였다. 회수된 부상물과 침강물은 Dry oven에서 약 24시간 건조한 후, 토양오염공정법에 의한 분석을 실시하여 제거율 그래프로 나타내 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 포수제 종류에 따른 영향

포수제 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 황화광물 부유선별에 주로 이용되는 K.A.X(Potassium Amyl

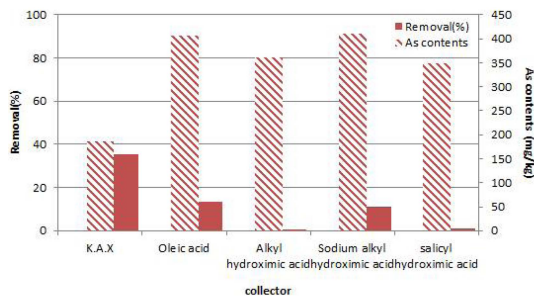


Fig. 3. Removal of As according to the collector.

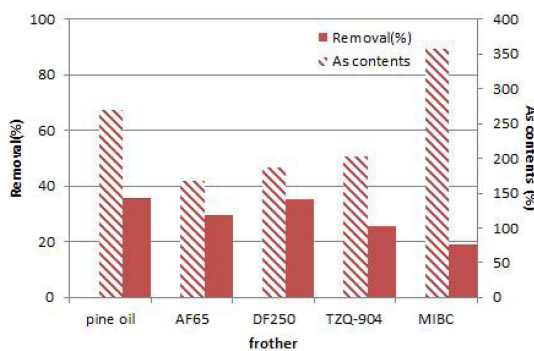


Fig. 4. Removal of As according to the frother.

Xanthate)와 산화된 광물을 부유시켜 주는 Oleic acid과 Alkyl hydroxamic acid, Sodium alkyl hydroxamic acid, Salicyl hydroxamic acid를 각 100 g/ton의 비율로 첨가하였고 기포제는 DF250을 200 g/ton의 비율로 첨가하였다. 광액의 농도는 10%에 자연 pH(8.75)에서 실험을 실시하였다. Fig. 3은 포수제 종류에 따른 제거율 그래프로서 Oleic acid과 Sodium alkyl hydroxamic acid를 사용하였을 때는 약 13%의 As 제거효율을 보였으나, K.A.X(Potassium Amyl Xanthate)를 사용한 실험에서는 As 제거율이 35%로 가장 높은 제거효율을 보여 적정 포수제임을 알 수 있었다.

### 3.2. 기포제 종류에 따른 영향

기포제 종류에 따른 영향을 확인하기 위해 유상 기포제인 Pine oil, 금이나 각종 금속 황화물 및 비금속 광물의 부선에 효과적인 AF 65, 기포력이 우수한 alcohol류 제품인 DF250, 금이나 각종 금속 황화물 및 비금속 광물의 부선에 효과적인 M.I.B.C<sup>11)</sup>, 황화광물 및 비 황화광물 부선에 사용되는 TZQ-904를 200 g/ton의 비율로 첨가하고 광액의 농도는 10%에 자연 pH(8.75) 상태에서 실험을 실시하였다. Fig. 4는 기포제 종류에 따른 As

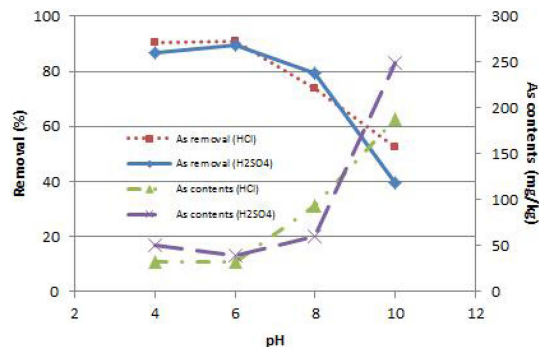


Fig. 5. Removal of As according to the pH.

의 제거효율을 나타낸 것으로, Pine oil과 DF 250을 사용하였을 때 제거효율이 35%로 높았다. 하지만 Pine oil을 사용한 실험의 침강물의 As 품위는 270 mg/kg 이었으나, DF250을 사용한 실험에서는 침강물의 As 품위가 187 mg/kg으로 약 90 mg/kg 더 낮은 것을 확인하여 DF250을 적정 기포제로 선정하였다.

### 3.3. pH 조절제 선정 및 pH 변화에 따른 영향

pH 조절 없이 측정 하였을 때 pH가 8.75인 상동광산 광물찌꺼기를 대상으로 먼저 pH 조절제 선정에 대한 실험으로 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중 어떤 조절제가 As 제거에 효과가 있는지 알아보았다. 포수제와 기포제는 포수제, 기포제 종류에 따른 실험에서 성적이 우수하였던 K.A.X (Potassium Amyl Xanthate)와 DF250을 사용하였고, 광액의 농도를 10%에 실험을 실시하였다. Fig. 5는 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였을 때의 As 제거율 그래프로서 pH 변화에 따라 큰 차이는 없었지만, 알칼리 영역에서는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>보다 HCl의 As 제거율이 약 13% 높은 것을 알 수 있었다. pH 조절제로 HCl을 사용한 실험에서 pH 8에서 As의 제거효율이 감소하였고, pH 6일 때 제거율이 91%로 가장 높아 pH 6일 때 As 제거효율이 가장 우수함을 알 수 있었다.

### 3.4. 교반 속도에 따른 영향

교반 속도변화에 따른 부선효율을 확인하기 위해 포수제는 K.A.X(Potassium Amyl Xanthate), 기포제는 DF250을 사용하고 pH 6에 광액의 농도 10%, 교반속도를 900 ~ 1,800까지 변화를 주면서 실험을 실시하였고 Fig. 6은 교반속도에 따른 As 제거율을 나타낸 것이다. 교반속도가 증가함에 따라 As 제거율도 증가하는 것을 알 수 있었고, 교반속도가 1,500일 때 80%로 제

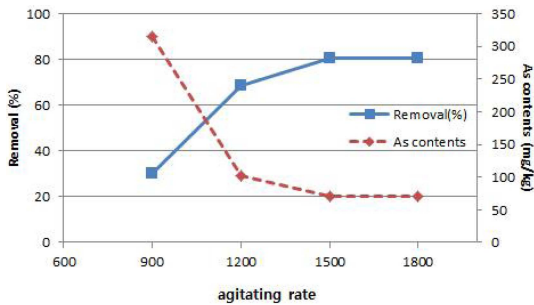


Fig. 6. Removal of As according to the agitating rate.

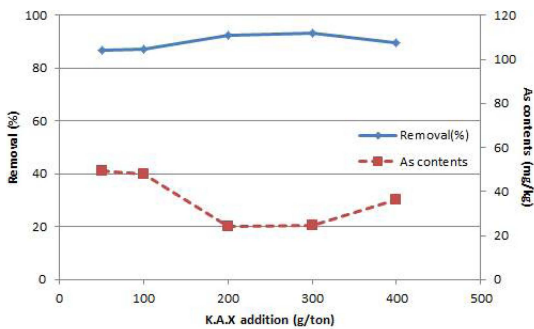


Fig. 7. Removal of As according to the K.A.X addition.

거 효율이 가장 우수하였다.

### 3.5. K.A.X 첨가량에 따른 영향

Fig. 7은 K.A.X(Potassium Amyl Xanthate) 첨가량을 50 g/ton ~ 400 g/ton의 비율로 첨가량의 변화를 주고 기포제인 DF250은 200 g/ton의 비율로 고정한 채 부유선별을 실시하였을 때의 As 제거율을 나타낸 것이다. 첨가량이 증가함에 따라 As 제거율이 증가하는 경향을 보였으나, 400 g/ton을 첨가한 실험에서 제거율이 감소하였다. K.A.X(Potassium Amyl Xanthate)를 300 g/ton을 첨가하였을 때 제거율이 93%로 가장 높은 As 제거효율을 보였으며, 침강물의 As 함량이 24.47mg/kg으로 1지역 대책기준을 초과하고 있던 As(282mg/kg)를 1지역 우려기준치(25 mg/kg) 이하로 낮출 수 가 있었다.

### 3.6. 광액의 농도에 따른 영향

광액의 농도에 따른 영향을 알아보기 위해 포수제는 K.A.X(Potassium Amyl Xanthate)을 100 g/ton의 비율로, 기포제는 DF250을 200 g/ton의 비율로 첨가하고 pH 6, rpm 1200으로 고정한 후 광액의 농도를 10~30% 까지 변화를 주면서 실험을 실시하였다. Fig. 8은 광액의

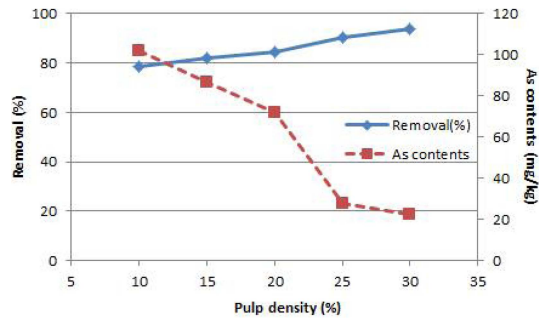


Fig. 8. Removal of As according to the pulp density.

Table 3. As concentration of treated tailing (unit: mg/kg)

Sample	As
Countermeasure standard	75
Warning standard	25
Tailing	282.38
Treated tailing	22.5

농도에 따른 As 제거율을 나타낸 것으로, 광액의 농도가 증가할수록 As 제거효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었고 광액의 농도가 30%일 때 제거율이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 그리고 K.A.X 첨가량 실험을 통해 1지역 우려기준치를 만족 시켰던 침강물의 As 함량을 Table 3과 같이 광액의 농도에 따른 실험을 통해 22.5 ppm으로 As 함량을 더 낮출 수 있었다.

## 4. 결 론

부유선별을 이용하여 상동광산 광물찌꺼기로부터 As 제거 연구를 요약하면 다음과 같다.

1. 상동광산 광물찌꺼기를 토양오염공정 시험법으로 분석한 결과, As의 경우 282 mg/kg으로 1지역 대책기준치를 초과하고 있었다.
2. 포수제와 기포제 종류에 따른 부유선별 실험에서 포수제로는 K.A.X(Potassium Amyl Xanthate), 기포제는 DF 250이 35%로 가장 높은 제거효율을 보였다.
3. pH 조절제로 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 실험을 실시한 결과 pH 변화에 따라 큰 차이는 없었지만, 알카리 영역에서는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>보다 HCl의 As 제거율이 약 13% 높은 것을 알 수 있었고 HCl을 사용한 실험에서 pH 6일 때 91%로 가장 높은 제거율을 보였다.
4. 교반속도 변화에 따른 부유선별 실험에서 교반속



도가 증가함에 따라 As 제거율도 증가하였고, 교반속도가 1500일 때 80%로 제거효율이 우수하였다.

5. K.A.X(Potassium Amyl Xanthate) 첨가량에 따른 영향을 알아보기 위해 부유선별 실험을 실시한 결과, 300g/ton의 비율을 첨가하였을 때 제거율이 93%로 가장 높았고 침강물의 As 함량이 24.47 mg/kg으로 As를 1지역 우려기준치 이하로 낮출 수 있었다.

6. 광액의 농도에 따른 부유선별 실험에서 광액의 농도가 30%일 때 93%로 As 제거율이 가장 높았으며, 침강물의 As 함량을 22.5 mg/kg으로 As 함량을 더 낮출 수 있었다.

7. 최종적으로 부유선별 실험을 통해 1지역 대책기준을 초과하고 있던 As를 1지역 우려기준치 이하인 22.5 mg/kg으로 상동광산 광물찌꺼기로부터 As를 원천적으로 제거할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2012년 한국광해관리공단 광해방지기술개발 사업비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Yong-Su Choi et al, 2003: Survey of contamination of soil in abandoned mine, Ministry of Environment.
2. Man Hee Kang, 2004: A study on vertical variation of elements and possibility of recycling for tailings from the sangdong W mine, Korea, A master's thesis in seymung university.
3. Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem., v.17, pp. 517-568.
4. Woo Chun Lee, Jong-Ok Jeong, Ju-Yong Kim, Soon-Oh Kim, 2010: Characterization of Arsenic Immobilization in the Myungbong mine Tailing, The Korean Society of Economic and Environmental Geology, 43(2), pp. 137-148.
5. Nesbitt, H.W., Muir, I.J., and Pratt, A.R., 1995: Oxidation of arsenopyrite by air, air-saturated, distilled water, implications for mechanism of oxidation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, pp. 1773-1786.
6. Woo Chun Lee, Hyen Goo Cho, Young-Ho Kim, Soon-Oh Kim, 2009: A mineralogical Study on the Arsenic Behavior in the Tailings of Nakdong Mine, The Mineralogical Society of Korea, 22(4), pp. 359-370.
7. Williams, J.W. and Silver, S., 1984: Bacterial resistance and detoxification of heavy metals. Enzyme and Microbial Technology, 6, pp. 530-537.
8. <http://news.naver.com/main/read.nhn?mode=LSD&mid=sec&sid1=100&oid=003&aid=0002333017>, 2008.10.17., newsis.
9. Jayhyun Park, Ui-Kyu Choi, Jin-Soo Lee, 2011: Reutilization technology of mine tailings, Journal of mine reclamation technology and policy, 5(1), pp. 99-108.
10. Jongmun Cha, Jayhyun Park, Heon Chan Kang, 2012: Mineralogical Characteristics and Removal of Heavy Metals from Gum-poong Mine Tailings, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 21(6), pp. 51-57.
11. Seung-Han Shin, Hyun-Ho Kang, Jong-Won Hong, Jin-Soo Lee, Je-Hyun Park, Oh-Hyung Han, 2010: Study on Recovery of Au from Flotation Tailing of Gold, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 19(6), pp. 61-69.



金珉植

- 동아대학교 공과대학 에너지자원공학과 공학사
- 현재 동아대학교 공과대학 에너지자원공학과 석사과정



李相昊

- 동아대학교 공과대학 에너지자원공학과 공학사
- 현재 동아대학교 공과대학 에너지자원공학과 석사과정



朴 美 靜

- 동아대학교 공과대학 에너지·자원 공학과 공학사
- 동아대학교 공과대학 에너지·자원 공학과 공학석사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 수질토양기술팀 연구원



崔 泓 壹

- 강원대학교 지구시스템공학과 학사
- 과학기술연합대학원대학교 자원순환 공학 석사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 연구원



梁 仁 載

- 서울대학교 지질학 공학석사
- 현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 지반안정기술팀장



姜 憲 贊

- 동아대학교 공과대학 금속공학과 공학사
- 동아대학교 공과대학 금속공학과 공학석사
- 동아대학교 공과대학 금속공학과 공학박사
- 현재 동아대학교 공과대학 에너지자원공학과 교수

### (株)靑南商社 사원 모집

- (1) 회사명 : (株)靑南商社(SEINAN) / [www.seinan-group.co.jp](http://www.seinan-group.co.jp)
  - (2) 주소 : 우036-8061 靑森縣弘前市大字神田5丁目4-5  
전화 : +81-172-35-1413(代表), 팩스 : +81-172-35-1415
  - (3) 선발인원 : 1명
  - (4) 지원자격 : 자원리사이클링에 관계되는 직무(특히 자동차리사이클링)로 일본에서 3년이상 근무할 수 있어야 하며, 일본어를 약간 할 수 있거나 현재 배우고 있는 자.
  - (5) 복무규정 및 급여기준, 숙식 : (株)靑南商社 홈페이지 참조 및 추후논의
- (5) 자세한 내용은 학회 사무국으로 문의 바랍니다.  
서울시 강남구 역삼동 635-4 한국과학기술회관 1106호  
Tel : (82) 2-3453-3541~2 / Fax : (82) 2-3453-3540  
<http://www.kirr.or.kr> / E-mail : [kirr@kirr.or.kr](mailto:kirr@kirr.or.kr)