

## 砒素含有黃化鑛으로 부터 砒素 및 黃分の 추출

李鐵泰\* · 黃茂永 · 柳榮鴻

\*단국대학교 공과대학 화학공학과  
고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1987년 2월 26일 접수, 1987년 5월 6일 채택)

## Extraction of Arsenic and Sulfur Component from Arsenic Bearing Sulfide Ore

C.T. Lee\*, M.Y. Hoang and Y.H. Yoo

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.  
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ.  
(Received 26 February 1987; accepted 6 May 1987)

### 요 약

본 연구는 무산소성분위기에서의 열분해 및 침출방법에 의해 비소함유황화광으로 부터 비소 및 황분을 회수할 수 있는 무공해의 공정에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

질소 기류중에서 열분해반응의 적당한 조건은 반응온도 500°C, 반응시간은 광물시료 1g에 대해 3 min. 광물시료의 입도는 -140 mesh였다. 그리고 2차적인 처리인 침출공정의 적정조건은 침출온도 99°C, 침출액량은 열분해생성물 1g에 대해 50 ml의 H<sub>2</sub>O, 침출시간 60 min. 이었다.

위의 적정조건하에서 처리된 최종생성물의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 98.21%이며 이의 X-선회절분석 결과는 arsenolite로서 확인되었다.

**Abstract**—This study was carried out to find a new nonpollutant process for the extraction of arsenic and sulfur component from arsenic bearing sulfide ore by means of the inert roasting and water leaching.

The proper conditions for the inert roasting of arsenic bearing ore were that roasting temperature: 500°C, roasting time: 3 min. per 1g ore and particle size of ore: -140 mesh under N<sub>2</sub> atmosphere.

The optimum conditions for the water leaching of the inert roasting product were that leaching temperature: 99°C, amount of water: 50 ml per 1g inert roasting product and leaching time: 60 min..

The analyses of the final product through the both treatments under the above mentioned conditions showed that the content of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 98.21% and the x-ray diffraction pattern was identified as arsenolite.

### 1. 서 론

금속비소 및 그 화합물들은 농화학제품의 원료 및 유리공업에서의 탈색제로서 주로 사용되어 왔으나 최근에 이르러 이들은 비철합금 및 반도체와 태양전지 등의 첨단산업에 그 용도가 다양해져 그 수요가 더욱 증가되고

있다.

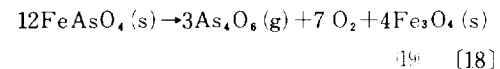
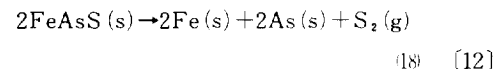
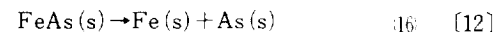
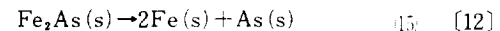
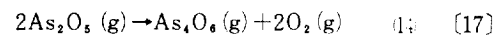
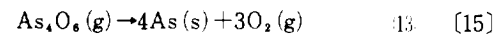
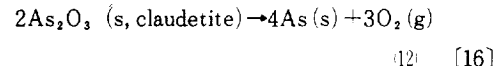
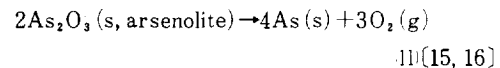
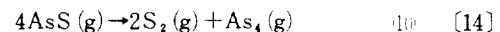
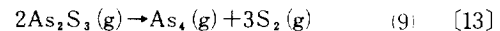
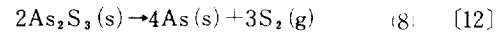
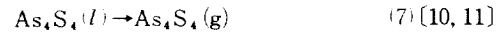
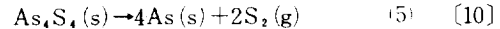
이들의 주요 제조법으로서는 비소성분을 함유하는 loellingite(FeAs<sub>2</sub>), realgar(AsS) 또는 arsenopyrite(FeAsS) 등의 자연광물을 열분해하거나 또는 Cu, Pb 함유광의 제련시 생성되는 폐가스로 부터 부산물로 회수하는 방법 등이 있다[1, 2]. 그러나 기존

의 이 공정들은 비소함유광의 거의 대부분이 황성분을 포함하고 있기 때문에 공기산화시 다량의 아황산가스의 발생으로 인한 대기오염과 飛散된 유독성 비소화합물이 하천 및 농경지 등에 용해됨에 따른 수질오염, 특히 SO<sub>2</sub> 존재하에서의 비소성분은 치명적인 발암물질이라는 점 등, 심각한 공해문제를 안고 있어 조업이 어려운 실정에 있다[3, 4]. 그러므로 SO<sub>2</sub> 가스 및 비소성분의 飛散에 의한 대기 및 수질오염을 줄일 수 있는 새로운 공정의 개발은 이 분야산업에 시급히 요구되는 당면과제이며 이에 따른 연구들이 이루어진 바 있다. 그러나 이들 연구는 주로 광물을 산 또는 알칼리를 용매로 하는 침출방법에 의해 비소성분 및 그 유효성분들을 얻는 방법들[5-7]로서 폐산 및 폐알칼리의 유출에 따른 2차 공해의 문제점을 안고 있으며 다량의 산, 알칼리를 필요로 하는 까닭에 문제의 해결에 이르지 못하고 있다.

본 연구에서는 이러한 관점에서 비소관련산업이 안고 있는 공해문제를 해결하기 위하여 국내산 비소함유광을 대상으로 비소화합물의 승화성을 이용하여 비소함유광을 無酸素분위기에서 열분해시켜 SO<sub>2</sub>의 생성을 억제시키면서 비소성분을 회수하고 이 일차공정에서의 생성물로 부터 물을 용매로 하는 침출방법에 의해 비소성분과 황성분을 분리하여 얻을 수 있는 무공해의 공정개발에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 열역학적 고찰

비소성분을 함유하는 자연광물들은 그들의 주성분을 기준으로 realgar(AsS), orpiment(As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), loellingite(FeAs<sub>2</sub>) 또는 arsenopyrite(FeAsS) 등으로 불리워지나 어느 것이던 이들은 Fe-As-O-S의 system에 포함되며 그 비소성분은 단체상태의 비소, 산화물 또는 황화물 등의 형태를 이루고 있다. 본 연구는 비소화합물의 승화성을 이용하여 이들 광물을 無酸素분위기에서 열분해시켜 비소성분과 황성분을 분리회수하고자 하는 것이므로 먼저 이들 광물을 열분해시키는 경우 진행가능한 반응들에 대해 문헌에 소개된 열역학적 자료를 통하여 열분해반응의 가능성 및 비소성분과 다른 성분의 분리가능성을 열역학적으로 조사해보고자 하였다. 다음의 반응들은 Fe-As-O-S의 system에서 비소성분을 중심으로 나타낸 가능한 여러 반응들이다.



반응식의 번호 뒷부분의 [ ]속의 번호는 참고한 문헌을 나타내며 Fig. 1은 이들 반응의 평형에 대한 평형상수를 온도에 대해 도시한 것이다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 원소상태의 비소는 As<sub>4</sub>, As<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>, As의 순서로 그 안정도가 증가함을 알 수 있으며 sulfide의 경우 소개된 자료에 약간의 불확실성을 포함하고는 있으나 이들의 gas상은 As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, AsS, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 또는 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>의 형태로 존재가 확인되므로 그 기화가 가능하며 또한 비소성분과 황분의 분리가 가능할 것으로 볼 수 있다. 비소산화물의 경우 고체상태로서 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 그 결정형태가 arsenolite 및 claudetite의 두 형태가 존재하며 그외 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 형태가 확인되어 있다. 이들은 충분히 그 기화가 가능하며 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 더욱 쉽게 기화됨을 나타내고 있다. 그리고 arsenide의 경우 평형상수의 값은 크지 않으나 철분과 비소성분의 분리가 가능함을 알 수 있다. 끝으로 arsenopyrite 및 arsenate의 경우도 공히 비소성분과 다른 성분과의 분리가 가능한 것으로 나타나고 있다.

따라서 Fe-As-O-S의 system에서 비소와 결합된 산화물, 황화물 등 소개된 비소화합물들은 공히 비소성

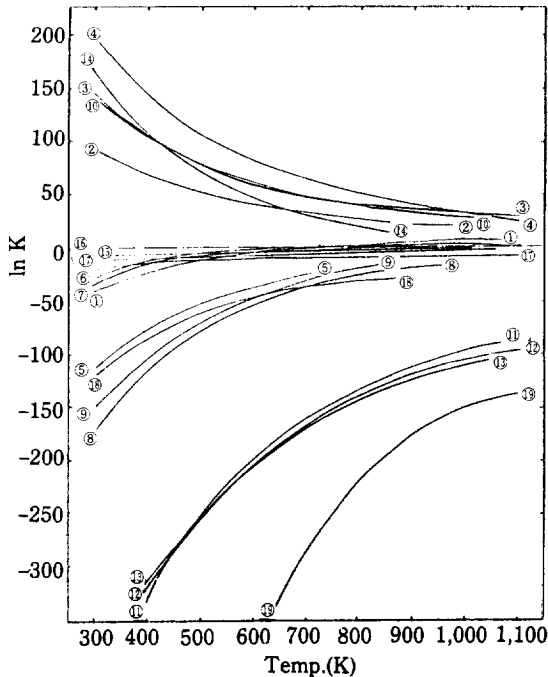


Fig. 1. Equilibrium constants of the various reactions in the Fe-As-O-S system.

분과 다른 성분으로 분해가 가능하며 비소화합물의 승화성을 이용 비소성분과 타성분의 분리가 가능할 것으로 사료된다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시 료

본 실험에 사용된 광물시료는 국내산(고계광산)의 Pb 및 Cu 등의 선광후 광미로서 이를 바로 sieving하여 -140 mesh의 것을 시료로 택하였다. Table 1 및 Table 2는 시료의 화학분석[19-21] 및 입도분포이다.

Table 1. Chemical analyses of arsenic bearing ore.

comp.	As	S	Fe	Si
%	50.91	8.03	12.52	7.12

Table 2. Sieve analysis of arsenic bearing ore.

mesh	140/170	170/200	200/250	250/270	270/325	-325	total
%	10.5	29.5	6.7	23.3	26.7	3.3	100

시료중의 비소성분은 X-선회절분석 결과 주로 arsenolite 및 arsenopyrite의 형태로 존재함을 확인하였다.

#### 3-2. 실험장치 및 실험방법

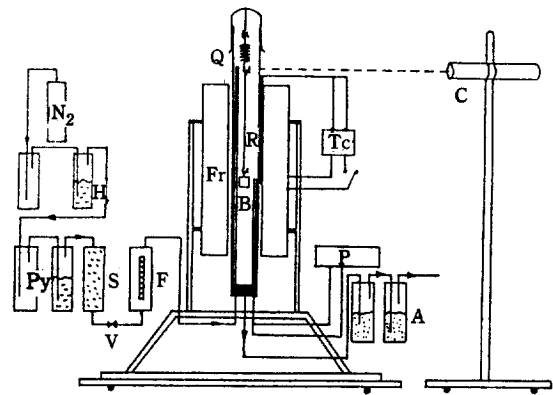
##### 3-2-1. 열분해반응

##### 3-2-1-1. 중량감소율의 측정

중량감소율의 측정에 사용된 장치는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 cathetometer를 이용한 열중량분석방식으로서 반응관은 내경이 2.8cm, 길이는 100cm인 투명한 석영관이다. 광물시료 1.00g을 석영 basket에 담아 이 basket이 로의 중앙에 위치하도록 inert 분위기의 반응관에 넣은 다음 그 위치를 cathetometer로 측정하고 반응관을 로밖으로 나오게 한다. 로의 온도가 소정온도에 도달하면 반응관을 회전하여 로속에 위치시킨 다음 소정조건에서 basket의 위치 변화를 cathetometer로 측정한다. 이때 사용된 석영 spring의 감도는 90mm/1.00g이었으며 반응온도는 석영 basket이 위치한 부분에 열전대를 설치하여 PID형의 온도조절기로서 자동조절되게 하였다.

##### 3-2-1-2. 열분해 생성물의 회수

실험의 장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같으며 반응관의 크기 및 온도조절장치는 3-2-1-1의 경우와 동일하다. 반응관의 출구부분에는 반응관의 내경에 맞는 20cm의 내부관을 삽입하고 이 내부관에는 glass wool을



- A : Absorption bottle      B : Quartz basket  
 Q : Quartz spring      Tc : Temp. controller  
 R : Quartz reactor      P : Pyrometer  
 Fr : Tubular heater      V : Valve  
 H : Drying bottle (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)      C : Cathetometer  
 S : Drying bottle (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)      F : Flow meter  
 Py : O<sub>2</sub> removing bottle (pyrogallous acid)

Fig. 2. Schematic flow diagram for the measurement of the weight loss.

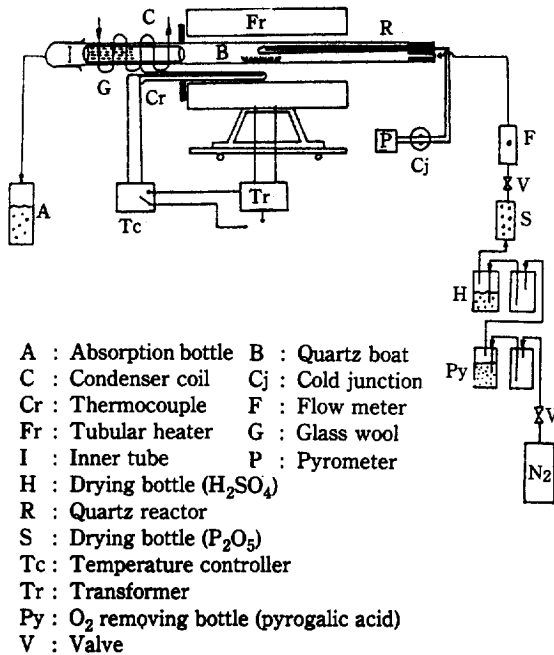


Fig. 3. Schematic flow diagram for thermal decomposition of the arsenic bearing ore.

채워 고체 생성물이 관외로 배출되지 못하게 하였다. 광물시료 3.0g을 석영 boat에 담아 반응관의 정해진 위치에 넣고 질소가스로 반응관속의 공기를 치환시킨다. 이때 시료가 담긴 석영boat는 로의 가열부외에 위치하며 로가 소정온도에 도달하면 반응관을 움직여 소정온도에서 일정시간 동안 반응시킨다. 반응후 boat속의 잔유물과 내부관속의 생성물의 무게를 달고 화학분석 및 X-선회절분석을 하였다.

### 3-2-2. 침출실험

침출실험의 장치는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 삼각플래스크내의 온도를 기준으로 oil bath의 온도를 자동조절되게 하므로써 침출온도를 조절하였으며 물이 증발되어 액량이 변하는 것을 막기 위하여 응축기를 부착하여 증발되는 물이 다시 플래스크내로 들어가도록 하였다.

열분해반응의 생성물 일정량을 소정온도로 가열된 물이 담긴 삼각플래스크에 넣고 소정온도에서 소정시간 동안 침출반응을 시키며 반응시 교반효과를 높이기 위해 magnetic stirrer bar의 회전을 1300~1400rpm으로 유지하였다. 일정반응시간의 종료후 삼각플래스크를 oil bath로 부터 꺼내어 glass filter로 여과한 다음 glass filter내의 잔사의 무게를 달고 아울러 여액을 화학분석 하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 열분해반응

#### 4-1-1. 반응온도의 영향

##### 4-1-1-1. 중량감소율의 측정

Fig. 5는 반응온도가 광물시료의 열분해에 미치는 영향을 조사하기 위하여 광물시료 1.00g,  $N_2$ 가스의 유량  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ ,의 조건하에서 반응온도를  $250^\circ\text{C}$ 부터  $800^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 시간에 따른 감량을 측정된 결과로서 중량감소율은 광물시료의 무게에 대한 열분해결과 무게감량의 백분율이다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 시료의 열분해속도는 반응온도에 매우 큰 영향을 받을 수 있다. 반응온도  $250^\circ\text{C}$ , 반응시간 1h에서의 중량감소율은 18.6%에 불과하지만  $500^\circ\text{C}$ 에서는 반응시간 3min. 이내에 70.2%의 중량감소율을 나타내었다. 그리고  $500^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 대체로 3min. 이내에 평형치에 도달하여 중량감소율에 큰 변화는 없으나 반응온도가 높아짐에 따라 계속적으로 중량감소율이 증가됨이 확인되었다.

반응온도  $500^\circ\text{C}$  이상에서 중량감소율이 더이상 거의 증가치 않는 것은 열분해 결과 광물시료중 분해가능한 황분과 비소성분이  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 거의 기화되었음을 나타내며 비소성분의 화합물형태는 주로  $As_2O_3$ 의 형태로 되어 있음을 의미한다. 다시 말해서 황의 비점은  $444.6^\circ\text{C}$ 이므로 원소상태의 황은  $500^\circ\text{C}$ 에서 모두 기

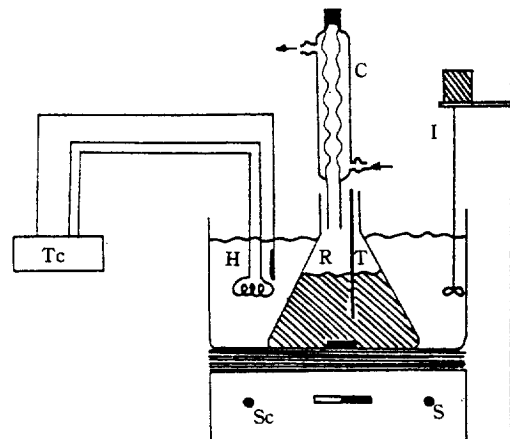


Fig. 4. Apparatus for the water leaching of the inert roasting product from arsenic bearing ore.

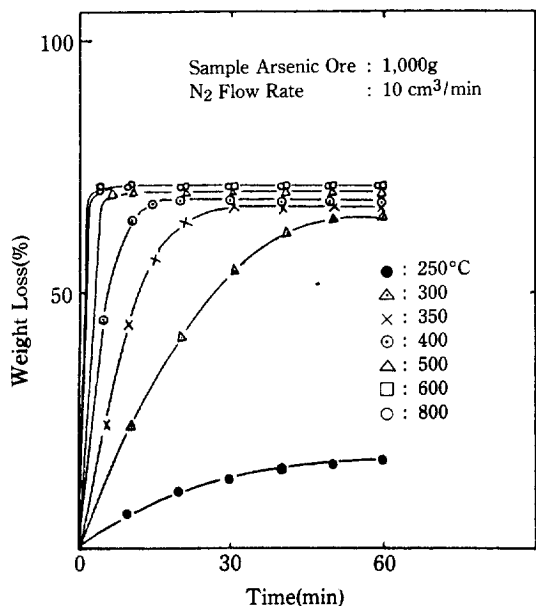


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the thermal decomposition of arsenic bearing ore.

화될 것이나 비소성분의 경우 그 화합물의 형태가 비점이 460°C인  $\text{As}_2\text{O}_3$ 가 아닌 다른 화합물의 형태로 존재한다면 반응온도 500°C에서 거의 평형치에 이르지 못할 것이다. 그리고 반응온도 500°C 이상의 온도증가에 따라 미량이지만 계속적인 중량감소율의 증가는 그 화합물의 형태가  $\text{As}_2\text{O}_3$ 가 아닌 소량의 비소성분이 단체상태의 비소(As) 또는 황화물의 형태로 존재하는 까닭에 고온에서 이들의 분해 및 기화가 진행되기 때문이거나, 또는 Fe분과 황분이 pyrite( $\text{FeS}_2$ ) 또는 pyrrhotite( $\text{FeS}$ )의 화합물 형태로 존재하며 이들의 열분해는 500°C 이상의 고온에서 가능하므로 이들의 열분해가 그 원인이 될 수도 있을 것으로 사료된다.

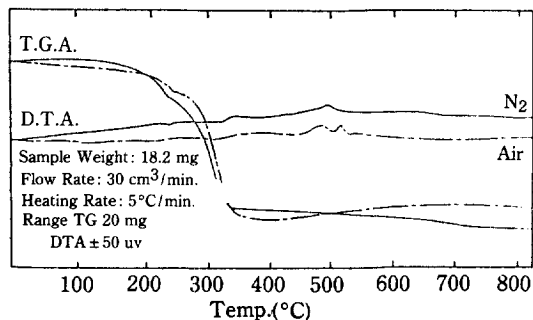


Fig. 6. TGA and DTA curve of arsenic bearing ore in the atmosphere of  $\text{N}_2$  or of air.

#### 4-1-1-2. TGA 및 DTA의 검토

비소성분이  $\text{As}_2\text{O}_3$ 가 아닌 다른 화합물의 형태로 존재하며 황성분이 황화철의 형태로 존재한다는 사실은 Fig. 6의 TGA 및 DTA curve에서도 고려될 수 있다. Fig. 6은 광물시료 18.2mg을  $\text{N}_2$  기류 및 air 기류중에서 측정된 TGA 및 DTA curve로서 전체적으로 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 TGA curve를 보면  $\text{N}_2$  기류중에서는  $\text{As}_2\text{O}_3$ 의 비점이 460°C임에도 불구하고 온도가 증가함에 따라 계속적인 중량감소 현상이 나타나는데 반하여 air 기류중에서는 500°C 이상에서 오히려 약간의 중량증가 현상이 나타나고 있다.  $\text{N}_2$  기류중에서의 500°C 이상의 계속적인 중량감소는 앞서 언급한 바와 같이 소량존재하는 단체상태의 비소 및 비소황화물 또는 황화철의 열분해에 기인하겠으나 air 기류중에서의 500°C 이상에서 오히려 약간의 중량증가 현상은  $\text{N}_2$  기류중에서는 500°C 이상에서도 존재가능한 단체상태의 비소 및 비소황화물들이 공기중의 산소와 반응하여 비소산화물로 전화되기 때문에 air기류중에서는 500°C 이상에서 계속적인 중량감소 현상이 나타날 수 없으며 오히려 황화철의 공기산화에 의해 Fe분이 산화

Table 3. Chemical and X-ray analyses of the product by thermal decomposition.

Temp.(°C)	Weight loss(%)	Composition of product		Recovery ratio		X-Ray diffraction pattern
		As(%)	S(%)	As(%)	S(%)	
250	18.4	66.68	11.08	24.10	25.39	$\text{As}_2\text{O}_3$
300	65.4	70.03	3.74	89.96	30.46	$\text{As}_2\text{O}_3$
350	66.8	71.05	4.15	93.23	34.52	$\text{As}_2\text{O}_3$
400	67.7	71.09	4.41	94.54	37.18	$\text{As}_2\text{O}_3$
500	70.2	71.08	4.62	98.01	40.39	$\text{As}_2\text{O}_3$
600	70.4	71.11	4.93	98.33	43.22	$\text{As}_2\text{O}_3 \gg \text{As}$
700	71.2	70.45	5.02	98.53	44.51	$\text{As}_2\text{O}_3 \gg \text{As}$
800	72.2	69.85	5.07	99.06	45.59	$\text{As}_2\text{O}_3 \gg \text{As}$

철로 전화됨에 따른 중량증가 현상이 나타나는 것으로 사료된다. air 기류중에서의 DTA curve에서 500°C 부근의 약간의 발열 peak는 바로 이러한 황화철의 산화 반응의 결과로 추측되며 아울러 비소성분이 단체상태의 비소로서도 존재한다는 사실은 열분해 결과 얻어진 생성물의 X-선회절분석 결과에서 확인될 수 있었다.

#### 4-1-1-3. 반응생성물의 분석

Table 3 및 Fig. 7은 각각의 소정온도에서 열분해 결과 얻어진 생성물의 화학분석 및 X-선회절분석의 결과이다. Fig. 7의 X-선회절분석에 따르면 반응생성물은 반응온도 500°C까지의 경우 단지 arsenolite형태인  $As_2O_3$ [22]의 회절선만을 나타내었으나 600°C 이상의 경우에는 비소성분이 단체상태의 비소[23]로 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 비소의 승화온도가 612°C라는 사실과 일치되는 경향이라 사료된다. Table 3에서의 As의 회수율 및 S의 회수율은 다음과 같이 정하였다.

As 회수율 (%) =

$$\frac{\text{단위량의 광물시료의 열분해 생성물의 무게 (g)} \times (\text{R}) \times \text{생성물중 As의 함량}(\%)}{\text{단위량의 광물시료중의 As의 양 (g)}}$$

$$S \text{ 회수율}(\%) = \frac{R \times \text{생성물중 S의 함량}(\%)}{\text{단위량의 광물시료중의 S의 양 (g)}}$$

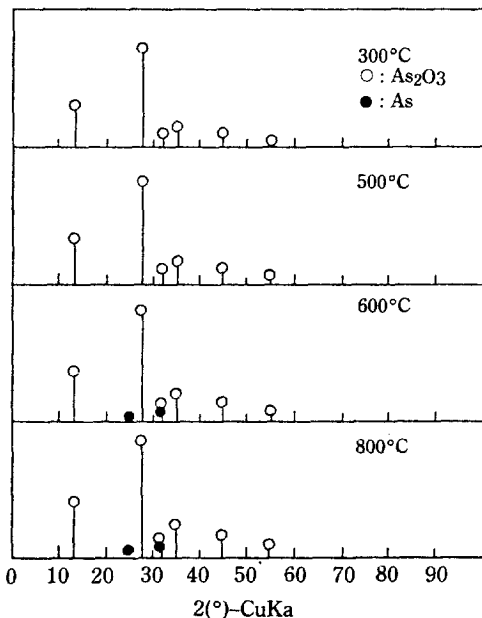


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of products from thermal decomposition of arsenic bearing ore at various temperatures.

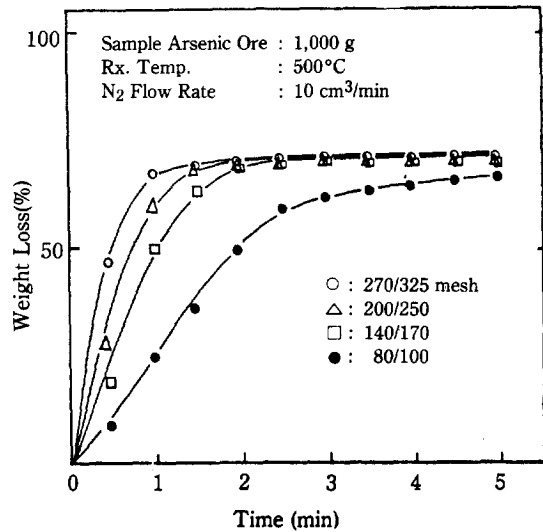
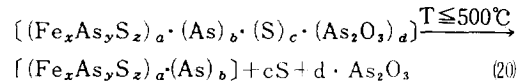
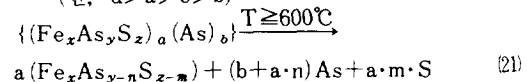


Fig. 8. Effect of particle size on the thermal decomposition of arsenic bearing ore.

Table 3에서 보면 온도상승에 따른 중량감소율의 증가에 따라 As의 회수율 및 S의 회수율은 증가되어지나 열분해생성물 전체에 대한 황분의 함량이 계속 증가되어짐에 비하여 비소의 함량은 500°C를 기준으로 감소되고 있다. 이러한 경향성은 앞서 언급한 바와 같이 황분이 황화철의 형태로 존재하며 600°C 이상의 고온에서 이들 황화철의 분해가 잘 진행되어 황분의 생성량이 상대적으로 많아지기 때문으로 볼 수 있다. 이상의 전반적인 실험결과와 광물시료의 분석치로부터 본 실험에 사용된 광물시료는 비양론적이지만 그 주성분은  $[(Fe_x As_y S_z)_a \cdot (As)_b \cdot (S)_c \cdot (As_2O_3)_d]$ 의 형태로 표현가능하며 이의 열분해는 주로 다음의 반응식과 같이 진행되는 것으로 사료 될 수 있을 것이다.



(단,  $d > a > c > b$ )



따라서 이상의 모든 실험결과로부터 본 연구에서 얻고자 하는 최종생성물은 비소성분의 함량은 높은 반면 황분의 함량은 가능한 적어야 하며 비소성분과 황분의 분리가 목적하는 바이므로 침출공정에 적합한 시료는 반응온도, 500°C의 경우가 가장 적합할 것으로 사료된다.

## 4-1-2. 광물시료의 입도의 영향

Fig. 8은 반응온도 500°C, N<sub>2</sub>가스의 유량 10 cm<sup>3</sup>/min.의 조건하에서 광물시료의 입도가 이들의 열분해에 미치는 영향을 조사하고자 광물시료의 입도를 80/100, 140/170, 200/250 및 270/325 mesh의 4가지로 구분하여 이에 따른 중량감소율을 조사한 것이다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 광물시료입자의 크기가 작을수록 최종적인 중량감소율은 증가하나 140/170 mesh의 크기보다 더 작은 경우에는 입자의 크기가 최종적인 중량감소율에는 거의 영향이 없음을 알 수 있었다. 그러므로 공업적인 측면에서 광물시료의 입도는 -140 mesh이면 충분할 것으로 사료된다.

## 4-2. 침출 실험

반응온도 500°C에서 얻어진 열분해생성물은 비소함 유율을 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 환산하면 90% 이상으로 얻어지나 황분의 함량이 4.62%까지 포함되어 있기 때문에 황분의 함유량을 줄이고 비소성분의 품위를 높이기 위하여 두 성분의 물에 대한 용해도 차를 이용하여 침출방법에 의한 두 성분의 분리를 시도하였다.

## 4-2-1. 침출온도의 영향

Fig. 9는 시료의 입도 -140 mesh인 광물시료를 반응온도 500°C에서 열분해시켜 얻어진 열분해생성물 1.0g에 물 50 ml를 가한 조건하에 침출온도를 60°C에서 99°C까지 변화시키면서 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율을 조사한 것이다. 여기서 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율은 다음과 같이 정하였다.

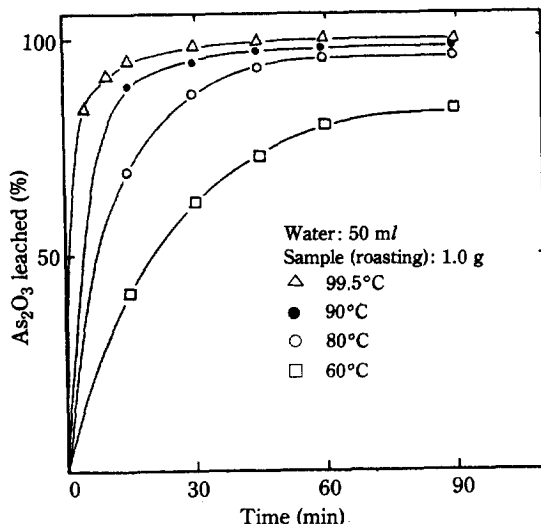


Fig. 9. Effect of leaching temperature on the leaching of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the inert roasting product.

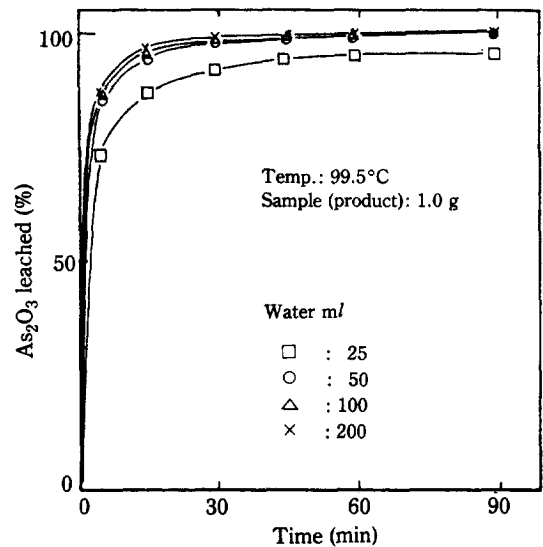


Fig. 10. Effect of amount of H<sub>2</sub>O on the leaching of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the inert roasting product.

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율(%) =

$$\frac{P - \text{침출후 잔사의 무게}}{\text{열분해생성물의 무게}(=P)} \times 100$$

침출온도가 상승함에 따라 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율 및 초기 침출속도가 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 침출온도 60°C의 경우 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출은 침출시간 90min.까지 계속되지만 99°C의 경우는 침출시간 60min.에서 거의 모든 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 침출되며 그 이상의 시간 경과에도 변화가 없었다.

따라서 열분해생성물 1.0g, 물 50 ml의 조건하에서는 침출온도 99°C, 침출시간 60min.에서 가장 높은 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율을 얻을 수 있었다.

## 4-2-2. 침출액량의 영향

Fig. 10은 침출용매인 물의 첨가량이 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율에 미치는 영향을 조사하고자 침출온도 99°C의 조건하에서 열분해생성물 1.0g에 대해 물의 양을 25 ml에서 200 ml까지 변화시키면서 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율을 조사한 것이다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 침출율은 물의 양 25 ml에 비해 50 ml의 경우 증가되었으나 그 이상의 물의 양에서도 침출율에는 변화가 없었다.

따라서 적당한 침출조건은 열분해생성물 1.0g에 대하여 물의 양 50 ml, 침출온도 99°C 그리고 침출시간은 60min.이면 충분함을 알 수 있다.

## 4-3. 침출반응의 생성물의 분석

열분해생성물을 이상의 적당한 침출조건에서 침출시

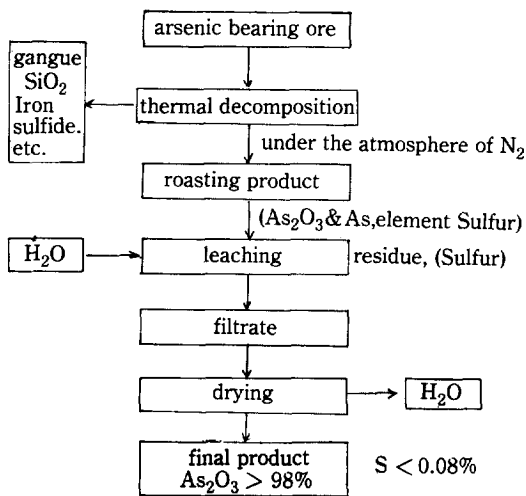


Fig. 11. Flow diagram for the extraction of the arsenic component from arsenic bearing ore.

키고 여과한 다음 그 침출여액을 증발건조하여 수분을 제거하므로써 얻어진 최종생성물에 대해 화학분석 및 X-선회절분석을 실시하였다. 그 결과 최종생성물은 arseno trioxide ( $As_2O_3$ )로서 그 결정구조가 cubic형인 arsenolite임이 확인되었으며 성분 분석치는  $As_2O_3$ 의 순도 98.21%이고 0.84%의 황분이 존재하는 것으로 얻어졌다.

따라서 앞서 전반적인 실험에 대한 결과 및 고찰을 통하여 종전의 비소 및 비소산화물의 제조방법에 비해  $SO_2$ 의 방출과 유독성인 비소 및 비소산화물의 飛散으로 인한 공해문제의 해결이 가능할 것으로 사료되며 Fig. 11은 이상의 실험에 대한 가상적인 전체공정을 나타낸 것이다.

## 5. 결 론

1. 비소함유황화광의 열분해반응의 적정조건은 광물 시료 1.0g에 대해 열분해온도  $500^\circ C$ , 반응시간 3min. 그리고 시료의 입도는 -140 mesh이다.
2. 위 조건하에서 비소성분은 98.01% 회수되어지며 이 열분해생성물의 조성은  $As_2O_3$ 로서 93.83%, S의 함량 4.62%였다.
3. 열분해생성물로 부터  $As_2O_3$ 의 침출조건은 열분해생성물 1.0g에 대해 물의 양 50ml, 침출온도  $99^\circ C$ , 침출시간은 60mm. 적당하였다.
4. 이 조건에서 얻어진 최종생성물은 cubic형의 arsenolite이며  $As_2O_3$ 의 순도는 98.21%이고 0.84%

의 황분이 함유되었다.

## 감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해준 한국과학재단에 감사사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Othmer, D.F., Mark, H.F. and Overberger, C.G.: KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chem. Tech. vol. 3, p251 (1978).
2. 이승이: 비철금속제련공학, 문운당(1976).
3. Chemical Economics Handbook-SRI international, 710.2000A, (Apr. 1982).
4. Weisenberg, I.J., Bakshi, P.S. and Vervaert, A.E.: *J. of Metals*, p38 (Oct. 1979).
5. Mitchell, J.S.: *J. of Metals*, p343 (Mar. 1957).
6. Masurova, A.A. and Plaksin, I.N.: *Tsvetn. Metal*, 2, 97 (1959).
7. Anisimov, S.M. and Savalskii, S.L.: *Gornomet. Inst.*, 17, 66 (1961).
8. Strathdee, B.A., Pidgeon, L.M.: *Can. Min. Metall. Bull.*, 54, 883 (1961).
9. Lynch, D.C.: *Metall. Trans. B*, 11B, 623 (1980).
10. Johnson, G.K., Papatheodorou, G.N. and Johnson, C.E.: *J. Chem. Thermodyn.*, 12, 545 (1980).
11. Munir, Z.A., Street, G.B. and Winters, H.F.: *J. Chem. Phys.*, 55, 4520 (1971).
12. Barton, P.B.: *Jr. Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 841 (1969).
13. Utsyugov, G.P., Kudryartser, A.A. and Kuadzhe, B.M.: *Meorg. Matr.*, Izr. Akad. Nauk. SSR, 4, 1338 (1968).
14. Mills, K.C.: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides & Tellurides*, Butterworth, London p739 (1974).
15. Behrens, R.G. and Rosenblatt, G.M.: *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 175 (1972).
16. Weast, R.C. and Astle, M.J. eds.: *CRC Handbook of Chem and Phys.* 60 th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, D-45 (1979).
17. Polukarov, A.N., Makhmetov, M. Zh. and Buke-tov, E.A.: *Russ. J. Phys. Chem. (Eng. trans.)*, 45, 1527 (1971).
18. Vian, A., Iriarte, C. and Romero, A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 2, 214 (1963).
19. K.S. E 3024 (1974).
20. K.S. E 3014 (1981).
21. 박기채: 정량분석화학, 탐구당(1983).
22. A.S.T.M. Card, 5-632
23. A.S.T.M. Card, 4-566