

광물과 암석

Korean J. Mineral. Petrol. Vol. 33, No. 1, p. 41-51, 2020
<https://doi.org/10.22807/KJMP.2020.33.1.41>

몽골 광미로부터 Au 회수 가능성에 관한 연구

고진석 · 토크토흐마 부렌토크 · 이종주 · 박천영*

조선대학교 에너지·자원공학과

A Study on the Au Recoverability from Mongolian Tailings

Chin-Surk Ko, Togtokhmaa Burentogtokh, Jong-Ju Lee, and Cheon-Young Park*

Dept. of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

요약: 본 연구의 목적은 몽골 광산지역내 환경오염물질인 광미로부터 Au와 같은 유가자원을 친환경/효율적인 회수의 가능성을 조사하는 것이다. 이를 위하여 몽골 광산지역 4곳의 광미시료를 선정하고, 광미내 유가자원에 대한 광물학적 평가를 수행하였다. 본 연구에서의 시험방법은 광미 내 유용금속을 선별 및 회수하기 위하여 부유선별을 수행하였다. 마이크로웨이브 질산용출을 이용하여 시료 내 함유된 유용금속을 용출시키고, Au의 품위를 향상시켰다. 염화물 용출을 통해 용출잔류물로부터 Au를 용출하고자 하였다. 광미시료에 대한 XRD 분석결과, 시료 모두 대부분 규산염광물로 이루어져 있었다. XRF 분석을 통하여 성분 원소의 함량을 확인한 결과, SiO₂ 함량이 매우 높게 나타났으며, Fe₂O₃ 함량은 2.32-4.23%이었으며, PbO, CuO 및 ZnO 성분의 함량은 모두 2% 이내로 확인되었다. 광미시료를 대상으로 부유선별을 실시한 결과, Au의 회수율은 Bayanairag 시료에서 95.38%로 가장 높게 나타났다. 부유선별에서 회수된 Au 정광시료를 대상으로 마이크로웨이브 질산용액 실험을 수행한 결과, 마이크로웨이브 질산용출 잔류물내 Au의 함량은 Khamo 시료에서 192.72 g/ton에서 216.14 g/ton으로 약 12.15% 증가하였고, Bayanairag 시료에서 57.58%로 가장 많이 증가하였다. 부유선별 후 발생된 광미에 대한 TCLP 시험을 수행한 결과, EPA 기준 이내의 용출특성을 보였다. 고체잔류물을 대상으로 Au 회수를 위하여 염화물 용출시험을 수행한 결과, 용출시간 10분 이내 87.43-89.35%의 높은 용출율을 보였다. Khamo 시료의 경우 용출시간 60분 후 100%의 Au 용출이 이루어졌다. 따라서, 몽골 내에서 지속적으로 발생하는 광미를 처리하기 위해서 본연구와 같은 공정을 적용하면 광미 내 함유된 유용금속들을 효과적으로 회수할 수 있을 것으로 판단된다.

주요어: 몽골, 광미, 부유선별, 마이크로웨이브 질산용출, 염화물 용출

Abstract: The purpose of this study was to investigate the possibility of eco-friendly/efficient recovery of valuable resources, such as Au from mine tailings, which are environmental pollutants in the Mongolian mine sector. For this purpose, this study selected 4 place of mine tailings of the Mongolian mines sector and carried out mineralogy evaluation of the valuable resources in the tailings. In this study, flotation was performed to separate and concentrate valuable resources in the tailings. Microwave nitric acid leaching was used to leach the valuable resources contained in the sample and to improve the Au grade. Chloride leaching attempted to leach Au from the leaching residues. XRD analysis of the tailings samples showed that most of the samples consisted of silicate minerals. As a result of confirming the content of the element through XRF analysis, the SiO₂ content was very high, the Fe₂O₃ content was 2.32-4.23%, and the content of PbO, CuO and ZnO components were all within 2%. As a result of flotation for the tailings samples, the recovery of Au was the highest in Bayanairag sample (95.38%). As a result of microwave nitric solution experiment on Au concentrate sample obtained by flotation, the content of Au in the microwave nitrate leaching residue increased by 12.15% from 192.72 g/ton to 216.14g/ton in Khamo sample, the highest increase was 57.58% in Bayanairag sample. TCLP tests on tailings generated after

*Corresponding author
Tel: +82-62-230-7878,
E-mail: cybpark@chosun.kr

flotation showed dissolution characteristics within EPA. Chloride leaching test was performed to recover Au from solid residues. The leaching rate was 87.43-89.35% within 10 minutes. For Khamo sample, 100% Au was leached after 60 minutes of leaching time. Therefore, in order to process the tailings continuously generated in Mongolia, applying the same process as the present study is expected to effectively recover the valuable resources contained in the tailings.

Keywords: Mongolia, Tailing, Flotation, Microwave nitric acid leaching, Chloride leaching

서론

세계 10대 광물자원 부국인 몽골은 약 6,000개 이상의 광산이 가행중에 있으며 석탄, 구리, 금, 은, 납, 아연, 텅스텐, 우라늄, 몰리브덴 및 형석 등 약 80여 종의 다양한 광물이 생산되고 있다. 현재까지 몽골 영토의 34%만 탐사되고 있으며, 아직 탐사가 이루어지지 않은 미개발 지역에 대한 탐사작업이 진행될수록 향후 몽골 광물자원의 잠재적 가치는 더욱 증가할 것으로 예상된다(Mrpam, 2019). 이처럼 몽골에서 광업은 2018년 기준 GDP의 22%, 산업생산의 73%를 차지하고 있으며, 또한 몽골 광물자원의 수출액은 국가경제에 매우 중요한 비중을 차지하고 있다(Mmhi, 2017).

이러한 광물자원이 풍부한 몽골은 광산개발을 통하여 자국 내 경제적 성장 부분에 많은 영향을 미쳤지만, 그로 인한 산림훼손, 수질오염, 먼지날림, 폐석유실 및 채굴적 붕괴 등의 광해가 발생하는 문제점이 있다.

현재 몽골 내 광업관리와 관련된 약 34개의 법령이 시행되고 있으며, 주로 광해와 관련된 법령으로는 광물자원법, 자연환경 보호법, 고형폐기물법, 유해폐기물과 유독성 물질법, 지하자원법 및 자연환경 영향 평가법 등이 적용되어 관리된다. 하지만 몽골 정부는 위와 같은 법령들을 토대로 관련 법령을 지속적으로 개선함으로써, 광업 활동으로 발생하는 광해를 효율적으로 관리하기 위해 노력하고 있으나, 폐광에 대한 관련법 등의 세부적인 법령들이 규정되어 있지 않아 광해에 대한 관리가 어려운 실정이다(www.legalinfo.mn).

특히 몽골에서는 석금이나 사금으로부터 금을 회수할 때, 주로 시안화물이나 수은과 같은 용매제를 이용하지만, 이러한 용매제들은 강한 독성을 가진 유해한 물질로써 작업자나 주변 환경에 심각한 영향을 미치고 있다. 또한, 몽골에서 이와 같은 용매제들은 유용금속의 회수효율이 낮아 광미에는 많은 함량의 유용금속이 잔존되어 있다.

따라서 지속적인 광미 발생으로 인한 광해문제와 금과 같은 유용금속을 회수하는 과정에서 발생하는 환경오염을 개선하기 위해서는 친환경적인 유용금속 회수 기술이 필요하다.

국외에서 광미 등의 광산폐기물로부터 유용금속 회수를 하기 위하여 일부 연구 및 기술이 적용되고 있다. 호주의 귀금속 생산기업인 KBL Mining은 2016년부터 평균 Au 품위가 3.8 g/ton인 CIL(Carbon In Leach)의 금 광미 71,000 톤에 대하여 부유선별을 통하여 재회수 공정을 운영하고 있다(Mrpam, 2016). 남아프리카의 Witwatersrand 지역에서도, 다수의 광미 적치장들내 수백만 톤의 금 광미가 존재하고 있다. 이에 대하여 광미내 황화광물을 산화시키고, 우라늄(U, Uranium)과 잔류된 Au를 회수하기 위하여 고압산화, 부유선별 및 청화법이 결합된 고온/고압산화공정(high temperature pressure oxidation) 공정을 적용하였으며, 그 결과 우라늄(99%)과 Au(95%) 이상 회수하였다. 몽골지역의 금 광산내 광미현황을 파악하기 위하여 KOICA는 현장조사를 수행하였으며, 그 결과 광미가 적치된 Au 광산은 총 24개이며, 최대 적치량은 9,100,000 m³이며, 일부 광산에 대한 조사를 몽골정부에서 불허하여 조사가 이루어지지 못한 것으로, 더 많은 대규모의 광미 적치장이 있는 것으로 예상된다.

그러므로 본 연구의 목적은 몽골 내 광산에서 발생하는 광산폐기물인 광미에 함유된 Au 등의 유용금속 회수 가능성을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 몽골에서 발생된 광미를 대상으로 부유선별을 수행하여 광미내 Au를 포함한 유용광물을 마이크로웨이브 질산가열용출을 통하여 Au를 제외한 기타 유용금속을 용출하고, 금 광미로부터 금 회수 가능성을 연구하였다.

시료 및 실험방법

시료의특성

본 연구에 사용된 광미시료는 몽골 내 광산 4곳에

Table 1. Summary of the tailing samples property

Sample	Mining name	Location	Type of minerals
A	Khamo	Tuv province, Bornuur sum	Gold (Au)
B	Tsagaandavaa	Tuv province, Bayanchandmani sum	Tungsten (W)
C	Narantolgoi	Tuv province, Jargalant sum	Gold (Au)
D	Bayanairag	Zavkhan province, Durvuljin sum	Gold (Au) Silver (Ag)

Table 2. Experimental condition of froth flotation

Size of cell	Flotation	Pulp density (%)	Stirring speed (rpm)	Input rate of air (L/min)	Collector-1 (g/ton)	Collector-2 (g/ton)	Foaming agent (ppm)
2.5L	1 st rougher	25	1,200	4	40	80	40
2.5L	1 st cleaner	25	1,200	4	40	80	40
2.5L	2 nd cleaner	25	1,200	4	-	-	20
1.3L	3 rd cleaner	25	900	2	-	-	-

서 채취하였으며, 각 광산에서 발생하는 광미를 2018년 8월에 현지를 직접 방문하여 광미 적치장에서 채취하였다. 각 광산의 위치와 광산의 주요목적 광종을 Table 1에 정리하였다. 각 광산별 광미의 주요구성 광물을 X-선 회절분석(X-ray diffraction, X'pert Pro MRD, PANalytical, Netherlands)을 실시하였다. 각 광산별 광미시료의 주 구성 원소들의 함량을 정량적으로 파악하기 위해 X-선 형광분석(X-ray fluorescence, Rigaku RIX 2000, Rigaku Corporation, Japan)을 수행하였다. 또한, 광미시료를 대상으로 입도분석(Grain size analysis, Master sizer-3000E, Malvern, United Kingdom)을 실시하였다.

실험방법

본 연구에서 사용된 부유선별기는 Laboratory flotation machine(Denver D12, Metso, USA)을 이용하였으며, 부유선별을 들어가기에 앞서 광물의 단체분리도를 높이기 위해 분쇄기(undirect drive pulverizer, Rocklabs, New Zealand)를 이용하여 광미시료의 입도를 축소시켰다(Fig. 2).

부유선별 실험은 2 L 크기의 셀(cell)에 각 광산별 급광시료를 25%의 광액농도로 조정하였다. 부유선별에 사용된 시약은 AP3477, K.A.X 포수제와 PPG 기포제이다. 1차 조선은 셀(cell)에 포수제를 각각 투입 후 교반속도 1,200 rpm으로 1분간 반응시켰으며, 이후 기포제인 PPG를 첨가하여 1분간 반응하였다. 조건부여(conditioning)한 후, 공기주입은 에어킴프레

서를 이용하였으며, 주입량은 4 L/min으로 고정하였고, 5분 동안 부유물을 정광(concentrate)으로 회수하였다.

부유된 시료(정광)와 침강된 시료(광미)는 여과장치로 고액분리를 후 열풍 건조기(dry oven)에서 건조하였다. 정광에 함유된 유용금속의 함량을 효과적으로 농축하기 위해 Table 2와 같은 조건으로 반복하였다. 부유선별의 효율을 확인하기 위해 각 시료를 왕수분해 후 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma, Optima 5300V, Perkin Elmer, Germany)를 이용하여 유용금속의 함량을 분석하였다. 분석된 결과와 무게측정 결과를 이용하여 회수율을 계산하였다(식 1)(Connelly, 2016).

$$R = c(f - t) / f(c - t) \times 100 \tag{1}$$

R: recovery (%)

c: grade of concentrate (g/ton)

f: grade of feed (g/ton)

t: grade of tailing (g/ton)

부유선별 후 발생한 광미시료의 무해화 및 재이용을 위한 적합성을 판단하기 위해 미국 환경보호청(EPA)에서 제시한 중금속 용출시험방법인 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 시험을 수행하였다. 시험은 1:20의 고액비, 23±2 rpm의 교반속도와 실온에서 18시간 동안 회전식 교반장치(rotary agitation apparatus)를 이용하여 수행하였다. 용출시험

종료 후, 0.45 µm 실린지 필터를 이용하여 용출액을 채취하였으며, ICP-OES를 이용하여 TCLP 기준에 포함된 중금속 원소를 분석하였다.

마이크로웨이브 가열 용출실험

부유선별 후 회수된 정광시료를 대상으로 시료내 함유된 Au 품위의 향상과 유용금속을 용출을 위해 마이크로웨이브(3 kW, 2.45 GHz)를 이용하여 질산용출실험을 진행하였다. 마이크로웨이브 질산용출실험은 각 광산별 정광 시료와 질산(HNO₃, 65%)의 고액비를 5%로 조정하여 500 mL 삼각플라스크에 넣은 후 실험중 발생하는 질소 산화물가스에 의한 과열방지 및 용출액의 역류를 방지하기 위해 응축기를 설치하였다.

용출실험은 10분간 진행하였으며, 용출실험 종료 후 적외선온도계(Infrared radiation thermometer, Testo 835-T1, Germany, ±1.0°C)를 이용하여 용출액의 표면온도를 측정하였다. 용출액은 자연냉각 후 용출액과 고체잔류물 분리하기 위해 0.45 µm 여과지와 진공펌프를 이용하여 고액분리를 하였다. 고체잔류물은 40°C의 건조기에서 24시간 건조 후 고체잔류물의 무게를 측정하여 질산용출에 의한 정광시료의 무게 감소율을 계산하였다(식 2)(Yanuar and Surapto, 2015).

$$m_1 = ((m_0 - m_f) / m_0) \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

m_1 : weight loss rate (%)

m_0 : initial weight (g)

m_f : final weight (g)

마이크로웨이브 질산용출에 의해 용해된 유용금속(Ag, As, Pb, Cu, Zn)의 함량과 고체잔류물에 잔존된 Au 함량을 확인하기 위해 마이크로웨이브 전처리 장비(MARS 6, CEM Corporation, USA)를 이용하여 시료를 분해 후 ICP-OES를 이용하여 분석을 실시하였다.

염화물 용출실험

마이크로웨이브 질산용출실험 종료 후 고체잔류물내 Au를 용출하기 위해 염화물 용출실험을 진행하였다. 실험내 용출액 조건은 고체잔류물과 염화물 용매제(HCl:NaOCl)를 2:1의 비율로 혼합한 용액을 1:100의 비율로 조성하였다. 용출실험은 60°C의 온도와

200 rpm의 교반속도로 1시간 동안 진행하였다. 용출 반응 시간에 따른 Au 용출율의 변화를 확인하기 위해 10분 간격으로 시료를 채취하여 0.45 µm 실린지 필터로 고액 분리하였다.

고체잔류물에 남아있는 Au의 함량을 측정하기 위해 마이크로웨이브 전처리 장비를 이용하여 왕수분해 후, ICP-OES를 이용하여 금 함량을(식 3)을 이용하여 분석하였다(Navarro, *et al.*, 2006).

$$L = C_t / C_0 \times 100 \quad (3)$$

L: leaching rate (%)

C_t : Au concentration of time (mg/L)

C_0 : Au concentration of raw (mg/L)

결과 및 고찰

광미시료 현황 분석

Sample A의 Khamo 광산은 몽골정부와 SDC, 몽골광산주협회가 공동으로 수은을 사용하지 않는 친환경 금광개발을 목표로 시설 설립되었으며, 수도 울란바타르로부터 북서쪽으로 약 109 km 떨어진 투브(Tuv) 아이막 버르누르(Bornuur) 습에 위치하고 있다. 몽골정부에서 개인광업자(일명: নিজ자)들의 무분별한 수은 활용 금광개발을 억제하고자 본 광산시설을 만들어 개인광업자들이 활용하게끔 유도, 개인광업자들은 Khamo 광산시설에 광석을 판매(100 원/kg)하며, Khamo 광산시설은 광석으로부터 금을 회수하여 수익 창출하고 있다.

Sample B의 Tsagaandavaa 광산은 몽골에서 가행 중인 광산중 가장 큰 텅스텐 광산으로 투브(Tuv) 아이막 바얀찬드마니(Bayanchandmani) 습 북서쪽으로 약 76.7 km에 위치하고 있다. 1989년에 헝가리의 전폭적인 지원으로 생산을 시작하였다.

몽골 10대 전략광산 중 하나인 Sample C의 Narantolgoi 금광산은 울란바타르로부터 북서쪽으로 약 132 km 떨어진 투브(Tuv) 아이막 차르가란트(Jargalant) 습에 위치하고 있다. 1974년도부터 1980년까지 몽골과 독일이 협력하여 새로운 Au 광산을 탐사하였으며, 확인된 Au의 매장량은 22톤이다. 2011년부터 개발 중인 Au 광산은 최초에는 4개 갱도를 개발하였으나, 현재는 2개의 갱도에서만 채광중이며, 함금석영맥, 매장량은 약 60만 톤, 평균품위는 8-20 g/ton,

연간 생산량은 약 250 kg으로 산출된다. 채광된 광석은 비중선별과 부유선별, 활성화탄, 이온교환 등을 복합적으로 적용하였고, 광미는 필터프레스로 탈수 후 트럭으로 운반 및 적치(운송용 컨베이어벨트), 선광수와 탈수여액은 중화 및 침전 후 재사용된다. 그리고 광미 적치장은 사력땀 형식으로 계곡을 막고 3면을 HDPE로 차수하고 있으며, 광미의 일부는 도자기 등의 원료로 재활용하고 있다.

Sample D의 Bayanairag 광산은 울란바타르로부터 북서쪽으로 약 1,366 km 떨어진 자브한(Zavkhan) 아이막 돌불친(Durvuljin) 숨에 위치하고 있으며, 1923년에 몽골과 소련이 공동으로 탐사를 시작하였으며, 2014년부터 광산을 개발하기 시작하였다. 목적금속인 Au의 회수공정은 채광된 광석을 파분쇄 후 시안과 수은을 사용한 heap leaching으로 Au를 용해시킨 다음 활성화탄 처리 후 전해법(electro winning)을 이용하여 Au를 회수하고 있다. Bayanairag 광산의 매장량은 금 16.79톤, 은 103.29톤으로 확인되고 있다(Mrpm, 2016).

광미시료의 특성분석

각 광산별 광미시료에 존재하는 광물의 조성을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다(Fig. 1). XRD 분석결과, 네 곳의 광산 모두 주요구성 광물이 규산염광물(silicate minerals)로 나타났다. Sample A 광산의 경우 주 구성광물은 석영(quartz, SiO₂)으로 이루어져 있으며, 텅스텐이 주광종인 Sample B 광산의 경우 석영, 백운모가 검출되었다. Sample C 광산은 석영 이외에 디카이트(dickite, Al₂Si₂O₅(OH)₄), 백운모(muscovite, K(OH,F)₂Al₃Si₃O₁₀) 및 흑운모(biotite, K(Mg,Fe)₃[Si₃AlO₁₀(OH, F)₂])가 검출되었으며, Sample D 광산은 석영, 백운모, 흑운모 및 질석(vermiculite, (Na,K,Ca_{0.5}Mg_{0.5})_{0.6-0.9}(Mg,Fe₃+Al)₂₋₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O)이 확인되었다.

XRD 분석에서 해당광산의 주요 광종인 황철석(pyrite, FeS₂), 방연석(galena, PbS) 등과 같은 황화광물의 피크(peak)가 검출되지 않은 이유는 Table 3과 4의 분석결과에서 확인할 수 있듯이 철, 구리, 납, 아연 등과 같은 금속광물들의 함량이 XRD 검출한계

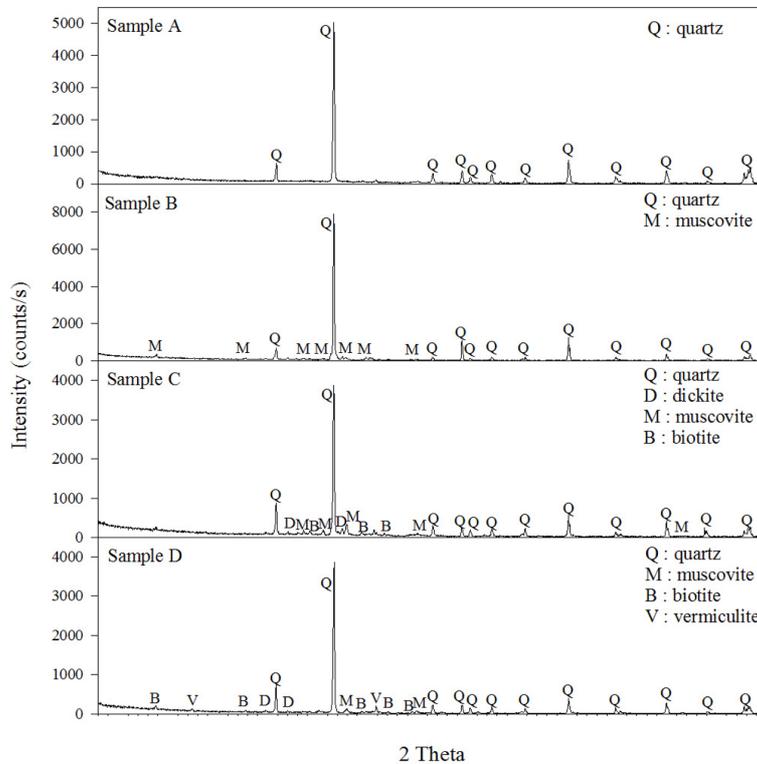


Fig. 1. XRD patterns of tailing samples.

Table 3. Chemical composition of tailing samples by XRF

Compounds	Sample			
	A	B	C	D
SiO ₂	81.14	78.09	73.36	69.83
Al ₂ O ₃	8.49	10.90	11.30	12.58
Fe ₂ O ₃	3.04	2.32	3.52	4.23
CaO	2.98	1.03	3.52	4.30
K ₂ O	1.85	4.01	2.84	3.03
MgO	0.91	0.37	1.49	2.67
Na ₂ O	0.46	1.73	1.75	0.83
TiO ₂	0.35	0.19	0.40	0.57
SO ₃	0.22	0.30	1.01	1.04
As ₂ O ₃	0.07	-	0.06	-
Cr ₂ O ₃	0.07	0.08	0.03	0.05
MnO	0.05	0.09	0.07	0.13
PbO	0.03	-	-	0.09
ZnO	0.02	0.13	0.03	0.03
CuO	-	0.14	-	0.08
WO ₃	-	0.07	-	-
Total	99.68	99.45	99.38	99.46

Unit: wt.%

인 5%이하로 존재하기 때문에 불검출된 것으로 판단된다.

XRF 분석을 통해 각 광미시료에 함유된 원소의 함량을 확인한 결과, XRD 분석결과에서 확인하였듯이 규산염광물의 성분인 SiO₂ 함량이 네 곳의 광미시료 모두 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, SiO₂와 Al₂O₃의 함량은 전체 비율에서 80% 이상 차지하는 것으로 확인되었다. 본 연구에 적용되는 부유선별과 마이크로웨이브 가열 및 회수공정에서의 영향을 미칠 것으로 판단되는 황화광물과 관련 있는 성분인 SO₃와 Fe₂O₃ 함량은 각각 0.22-1.04%와 2.32-4.23%의 범위를 나타내고 있으며, PbO, CuO 및 ZnO 성분의 함량은 모두 1.0% 이내로 확인되었다. B 시료의 경우 텅스텐의 함량이 0.07%로 나타났다.

각 광산별 유용금속의 함량을 화학분석한 결과는 Table 4와 같다. 본 연구에서 주로 회수하고자 하는 목적금속인 Au 함량은 0.56 mg/kg에서 5.13 mg/kg으로 확인되었다. A 시료에서 Au 함량이 높게 나타난 이유는 A 광산의 Au 회수과정은 광석시료를 파분쇄 후 선별효율이 떨어지는 요동테이블을 이용하여 Au를 회수하기 때문에 상대적으로 광미에 Au가 많이 남아있는 것으로 판단된다. 반면에 C 광산의 경우, 비중선별(gravity separation)과 시안화나트륨을 사용한 부유선별을 이용하여 금을 회수하기 때문에 광미에는 상대적으로 금 함량이 적게 존재하는 것으로 확인되었다. D 광산은 파분쇄된 광석에서 별도의 전처리과정 없이 시안을 사용하여 금을 회수하기 때문에 회수효율이 낮아 광미에 가장 많은 금이 존재하고 있는 것으로 사료된다.

부유선별 결과

각 광미 시료(지역의시료)를 대상으로 부유선별의 효율을 높이기 위해 부유선별 전 디스크밀(disk mill)을 이용하여 1200 rpm으로 분쇄하였다. 그 결과, 가장 큰 입도의 변화가 나타난 광산은 A 시료와 B 시료로 평균입도(D₅₀)가 A 시료는 66.3 μm에서 25.5 μm로 B 시료의 경우 85.2 μm에서 7.98 μm로 크게 감소하였다. 반면에 C 시료와 D 시료는 14.2 μm에서 10.2 μm, 25 μm에서 15 μm로 입도가 적게 감소하였다(Fig. 2)(Table 5).

이와 같은 결과는 각 광산에서 광석을 파분쇄하는 과정의 차이로써 A 시료와 B 시료의 경우 광석을 파분쇄 후 요동테이블을 이용하여 정광을 회수하기 때문에 입자의 크기가 너무 미립일 경우 분리효율이 낮아짐에 따라 파분쇄과정에서 미립화가 되지 않게 200 mesh(75 μm) 이하의 입도로 파분쇄를 하고 있다.

반면, C 시료는 파분쇄된 광석 시료를 대상으로 부유선별을 이용하여 정광을 회수하고, D 시료의 경우 광석을 파분쇄 후 시안을 이용하여 Au를 회수한다. 부유선별과 시안을 이용하여 Au를 회수하는 방법

Table 4. Chemical composition of tailing samples by ICP-OES

Sample	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	As
A	4.22	6.71	65.03	227.66	136.1	19,062.19	474.45
B	0.56	4.76	1,032.29	20.58	1,581.00	13,725.24	20.76
C	1.39	0.62	1,16.64	527.56	220.10	20,646.24	495.79
D	5.13	34.31	569.01	1,146.10	212.29	46,188.32	25.68

Unit : mg/kg

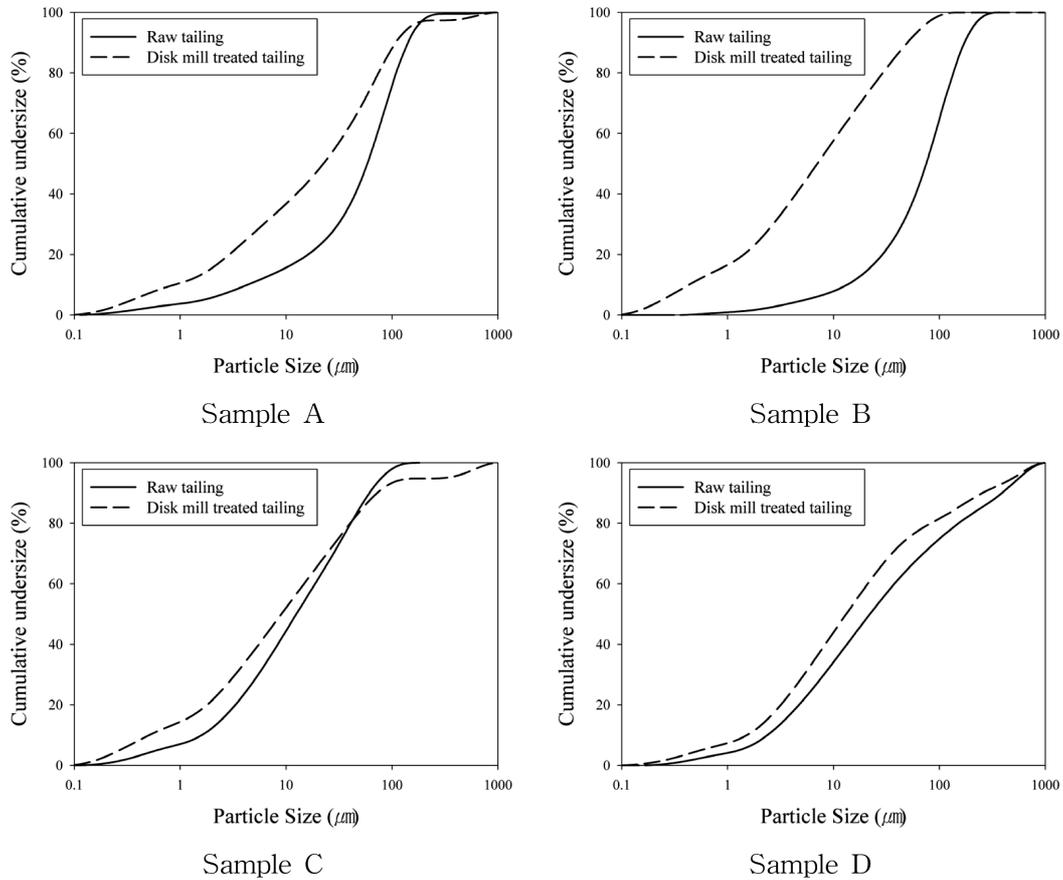


Fig. 2. The result of particle size analysis for tailing samples before/after disk milling.

Table 5. The results of particle size analysis for tailing samples

		A		B		C		D	
		Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
Mean diameter (μm)		66.30	25.50	85.20	7.98	14.20	10.20	25.00	15.00
Specific surface area (m ² /kg)		887.10	2397.00	277.90	3841.00	1716.00	3354.00	1054.00	1829.00
Distribution percentile (μm)	D ₁₀	4.92	1.00	15.20	0.489	1.81	0.580	2.69	1.73
	D ₅₀	66.30	25.50	85.20	7.98	14.20	10.20	25.00	15.00
	D ₉₀	161.00	123.00	197.00	56.50	69.60	82.30	440.00	289.00

들은 광석 시료의 입도에 따라 회수의 효율이 결정된다. 따라서 500 mesh(25 μm) 이하로 과분쇄된 시료를 대상으로 디스크밀을 이용하여 재분쇄를 하였기 때문에 입도크기의 변화가 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

과분쇄된 광미시료를 대상으로 유용금속이 함유되

어 있을 것으로 판단되는 황화광물을 선택적으로 선별 및 농축하기 위하여 부유선별을 실시하였다.

회수된 정광의 부유선별 효율을 확인하기 위해 급광, 정광 및 광미시료를 대상으로 Au의 함량을 각각 분석하였다.

그 결과, A 시료의 경우 Au의 함량이 4.22 g/ton에

Table 6. Grade and recovery rate of Au in samples after froth flotation

Sample	Raw		Concentrate		Tailing		Recovery
	Weight (g)	Grade (g/ton)	Weight (g)	Grade (g/ton)	Weight (g)	Grade (g/ton)	Rate (%)
A	500.00	4.22	22.86	192.72	477.14	0.32	92.53
B	500.00	0.56	7.42	22.16	492.58	0.08	85.59
C	500.00	1.39	20.12	29.82	479.88	0.20	86.19
D	500.00	5.13	15.19	116.02	484.81	0.25	95.38

Table 7. The result of TCLP test for tailing sample after froth flotation

Unit: mg/L

Sample	A	B	C	D	EPA limit
As	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1
Pb	0.85	N.D.	4.33	N.D.	5
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1

N.D. : not detected.

서 192.72 g/ton으로 약 45배 이상 농축되었으며, 네 곳 시료 중 가장 농축효율이 좋았다. B 시료의 Au 함량은 0.56 g/ton에서 22.16 g/ton, C 시료는 1.39 g/ton에서 29.82 g/ton, 그리고 D 시료는 5.13 g/ton에서 116.02 g/ton으로 각각 증가하였다. 부유선별 후 광미 시료의 Au 함량을 분석한 결과, 4개의 시료 모두 0.4 g/ton 이하로 확인되었다.

시료별 금의 회수율을 확인하기 위해 (식 1)을 이용하여 회수율을 계산한 결과, A 시료와 D 시료는 각각 92.53%, 95.38%의 높은 농축된 회수율을 나타냈으며, B 시료와 C 시료도 85.59%, 86.19%의 농축된 회수율을 나타냈다(Table 6).

부유선별 후 발생한 광미시료의 무해화 및 재이용을 위한 적합성을 판단하기 위하여 수행한 TCLP 용출시험 결과는 Table 7에 나타내었다. As, Cd, Se 등의 중금속은 모두 불검출되었으며, Pb는 A 시료에서 0.85 mg/L, C 시료에서 4.33 mg/L로 EPA 기준인 5 mg/L 이하로 용출되었다. 반면에 B 시료와 D 시료에서는 모두 불검출되었다.

마이크로웨이브 질산용출실험 결과

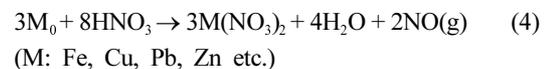
회수된 정광시료를 대상으로 유가금속을 회수하고 시료내 Au의 함량을 향상시키기 위해 마이크로웨이브 질산용출 실험을 수행하였다.

마이크로웨이브 질산용출 종료 후 용출액의 온도를 측정된 결과, 광미의 종류와 관계없이 온도변화의 차이는 관찰되지 않았으며 100±1°C의 온도범위를 나타

Table 8. Weight loss rate and temperature in sample after microwave nitric acid leaching test

Sample	Weight (g)		Weight loss rate (%)	Temperature (°C)
	Before	After		
A	5	4.35	13.00	101.1
B	3	2.36	21.33	99.8
C	5	4.21	15.80	101.2
D	5	2.98	40.40	99.9

내었다. 회수된 고체잔류물의 무게감소율은 A 시료는 13.00% 그리고 시료 B와 C 시료는 각각 21.33%, 15.80%로 나타났으며, D 시료에서 40.40%로 무게감소가 가장 크게 나타났다(Table 8). 이와 같이 무게감소가 이루어진 원인은 (식 4)와 같이 시료내 함유된 금속원소들이 질산에 의해 분해되었기 때문으로 판단된다(Habashi, 1999).



(식 3)을 이용하여 각 시료별 용출율을 계산한 결과는 Table 9와 같다. A 시료의 경우 Cu, Pb, Zn, As의 경우 모두 90% 이상 용출율을 보였으며, Ag과 Fe은 각각 22.74%, 51.78% 용출되었다. B 시료와 C 시료에서 Cu, Pb, Zn, As는 모두 90% 이상, Fe은 약 84% 용출이 이루어졌으며, Ag는 B 시료에서 70.05%, C 시료에서 39.88% 용출되었다. D 시료의

Table 9. Leaching rate for microwave nitric acid leaching test

Unit: %

Sample	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	As
A	0.03	22.74	97.82	98.96	94.44	51.78	97.89
B	N.D.	70.05	94.72	100.00	97.91	84.75	98.06
C	N.D.	39.88	95.14	98.13	95.57	84.53	96.93
D	1.22	100.00	69.95	99.50	98.04	94.80	89.54

N.D. : not detected.

Table 10. Au grade of solid residue after microwave nitric acid leaching test

Unit: g/ton

Sample	A	B	C	D
Before (concentrate)	192.72	22.16	29.82	116.02
After (solid residue)	216.14	26.67	31.43	182.82
Improvement of Au grade (%)	12.15	20.34	5.39	57.58

경우 Ag는 100% 용출되었으며, Cu는 69.95%, Pb, Zn, Fe, As는 약 90% 이상 용출되었다.

Au는 B 시료와 C 시료에서 용출되지 않았으나 A 시료에서 0.03%, B 시료에서 1.22% 용출되었다. Au는 순수한 질산에는 용해되지 않는 것으로 알려져 있으나, 미량 용출된 원인은 황화물 시스템(sulfide system)이 질산과 반응하여 산화과정 중 티오황산염의 형성에 기인하였기 때문에 금이 일부 용출된 것으로 판단된다(Marsden and House, 2006).

마이크로웨이브 질산용출 후 잔류물 내 Au의 함량 변화를 확인하기 위하여 화학분석한 결과, A 시료의 경우 Au 함량이 192.72 g/ton에서 216.14 g/ton으로 약 12.15% 증가하였다. B 시료와 C 시료의 함량은 각각 26.67 g/ton, 31.43 g/ton로 증가하였으며, 20.34%, 5.39%로 향상이 되었다. D 시료에서 Au의 함량은 182.82 g/ton으로 확인되었으며, 57.58%로 가장 많이 향상되었다(Table 10). 이와 같이 마이크로웨이브 질산용출 후 고체잔류물에서 Au 함량이 증가한 원인은 Table 9에서 결과에서 나타나듯이 질산에 의해 금속 원소들이 질산에 의해 용해되어 제거되고, 질산에 용해가 되지 않는 Au만 고체잔류물에 남아 농축되었기 때문으로 판단된다.

염화물 용출실험 결과

마이크로웨이브 질산용출의 고체잔류물을 대상으로

Au를 용출하기 위해 염화물 용매제를 이용한 용출실험을 진행하였다. 염화물 용출 후 고액 분리된 고체 잔류물의 무게감소율을 확인한 결과 A 시료에서 무게감소율이 30%로 가장 크게 나타났다. B 시료와 C 시료에서 18%, D 시료는 15%의 무게감소가 이루어졌다(Table 11).

시료의 무게감소 원인은 염화물 용매제와 마이크로웨이브 질산용출의 잔류물에 함유된 Au가 (식 5)와 같이 반응하여 2AuCl₄⁻로 용해되었기 때문에 고체잔류물의 무게가 감소된 것으로 판단된다.



용출시간에 따른 Au 용출율을 확인한 결과, A 시료의 경우 용출시간 10분 만에 88.92%의 용출율을 나타내었으며, 60분 후 100% 용출이 이루어졌다. B 시료는 10분에 용출율이 92.29%였으나, 용출시간이 지날수록 용출율이 감소되었다. C 시료와 D 시료도 마찬가지로 10분 만에 Au가 각각 89.35%, 87.43% 용출되었으며, 60분 후 95.96%, 97.13% 용출율을 나타냈다(Table 12).

이와 같이 용출시간 10분 이내에 Au의 용출율이 높게 나타난 원인은 마이크로웨이브 질산용출에 의해 황화광물의 성분들이 질산에 의해 분해되면서 정광에 함유된 Au 입자가 노출되어 용출이 빠르게 이루어진 것으로 판단된다. 또한, 염화물 용출의 단점 중 하나인 시료 내에 Au 이외의 황화광물의 함량이 높으면

Table 11. Weight loss rate of solid residue after chloride leaching test

Sample	Before (g)	After (g)	Weight loss (%)
A	1	0.70	30
B	1	0.83	18
C	1	0.82	18
D	1	0.85	15

Table 12. Gold leaching rate of concentrate on the leaching time

Unit: %

Sample	10min	20min	30min	40min	50min	60min
A	88.92	91.47	93.31	96.08	92.08	100.00
B	92.29	87.94	76.67	76.24	75.41	76.76
C	89.35	74.42	70.42	72.99	71.14	95.96
D	87.43	88.35	91.16	92.94	88.25	97.13

Au의 용해율이 저하되고 산 소비량이 증가되는 문제 점을 본 연구에서는 마이크로웨이브 질산용출을 통해 염화물 용출시 방해되는 황화광물의 함량을 감소시켰기 때문에 염화물과 금의 반응효율이 증가하여 빠르게 용출이 이루어진 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 몽골 금 광산에서 발생된 광산폐기물인 광미 내 잔존되어있는 금을 회수하고자 부유선별과 마이크로웨이브 질산용출을 통해 광미 내 함유된 유용금속을 농축, 분리 및 금의 품위향상을 시키고, 염화물 용출을 통해 용출 잔사로부터 금을 회수하고자 하였다.

각 광산별 광미시료에 존재하는 광물의 형태를 확인하기 위해 XRD 분석결과, 해당광산의 주요 광종인 황철석, 방연석 등과 같은 황화광물의 피크(peak)가 검출되지 않은 이유는 관련 금속광물들의 함량이 낮게 존재하기 때문에 불검출된 것으로 판단된다. XRF 분석을 통해 본 연구에 적용되는 선별공정과 마이크로웨이브 가열 및 회수공정에서의 효율을 미칠 것으로 판단되는 황화광물들의 성분인 Fe_2O_3 함량은 2.32-4.23%의 함량범위를 나타내고 있으며, PbO, CuO, ZnO 성분의 함량은 모두 2% 이내로 확인되었다.

광미시료를 대상으로 Au 정광을 회수하기 위해 부유선별을 실시한 결과, 85.59-95.38%로 나타났다. 부유선별 후 발생된 광미시료의 무해화와 재이용 적합성을 판단하기 위해 미국 환경보호청(EPA)에서 제시한 중금속 용출시험방법인 TCLP 용출시험을 수행한 결과, Pb가 일부 광미시료에서 소량 용출되었지만, TCLP 한계인 5 mg/L 이하로 검출되었다. 부유선별 후 생산된 정광시료를 대상으로 마이크로웨이브 질산용출시험을 한 결과, 정광시료의 Au 함량이 5.39-57.58%로 증가하였다. 이와 같이 마이크로웨이브 질산용출 후 고체잔류물에서 Au 함량이 증가한 원인은 질산에 의해 금속원소들이 용해되어 제거되고, 반면

에 Au는 질산에 용해가 되지 않고 고체잔류물에 농축되었기 때문에 판단된다. 마이크로웨이브 질산용출에서 잔존된 고체잔류물을 대상으로 Au 회수를 위해 염화물 용출을 수행하였다. 그 결과, A 시료의 경우 용출시간 60분에 100%의 Au 용출이 이루어졌다. 본 연구에서 수행하고자 한 목표는 부유선별, 마이크로웨이브 질산용출 및 염화물 용출을 통해 몽골에서 발생하는 광미에 함유된 금을 포함한 유용성분들을 친환경적인 방법을 이용하여 효과적으로 회수하고자 하였다. 부유선별 결과 유용성분들의 회수율은 모두 85% 이상으로 회수효율이 높게 나타났다. 유용성분을 회수하기 전 마이크로웨이브 질산용출을 통해 효과적인 전처리 및 금의 품위를 향상시킬 수 있었으며, 염화물 용출을 통해 친환경적이고 높은 효율로 금을 회수할 수 있었다.

사 사

본 논문은 2018년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구이며, 연구비를 지원해준 조선대학교에 감사한다.

REFERENCES

- Connelly, D.E.G., 2016, Systems & Procedures For Modern Day Mineral Processing Plants, Metallurgical accounting, August 7, 5-6.
- Habashi, F., 1999, Textbook of Hydrometallurgy, 2nd, Metallurgie Extractive, Quebec, Canada. 208-288.
- Legalinfo. Legal Information System of Mongolia. <http://www.legalinfo.mn>.
- Marsden, J.O. and House, C.I., 2006, The chemistry of gold extraction, 2nd, Society for Mining, Metallurgy and Exploration(SME), Littleton (CO), USA, 651p.
- Mmhi. 2017, Ministry of Mining and Heavy industry, Statistics of mineral resources in Mongolian mining sector. <https://www.mmhi.gov.mn/public/file/id/393>.
- Mrpam. 2016, Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia, The annual report 2016, chapter 4, 99-117.

- <https://www.mrpam.gov.mn/public/pages/66/MPRAMreport2016EN.pdf>.
- Mrpam. 2019, Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia. Mineral resources and petroleum statistics, 2019, v03, 4-17. <https://www.mrpam.gov.mn/public/pages/133/2019.04.eng.pdf>.
- Navarro, P., Vargas, C., Alonso, M. and Alguacil, F.J., 2006, The adsorption of gold on activated carbon from thiosulfate-ammoniacal solution, Gold Bulletin, Vol. 39, Issue 3, 93-97.
- Yanuar, E. and Surapto., 2015, Leaching and Adsorption of Gold from Lape-Sumbawa Rocks(Indonesia) by Hypochlorite-Chloride. Procedia Chemistry, Vol. 17, 59-65.
-
- Received** February 27, 2020
Review started February 28, 2020
Accepted March 31, 2020