



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2015년 2월
석사학위논문

토착미생물과 비시안 용매제를 이용한
정광내 존재하는 Au 품위향상 및 회수

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

최 윤 서

토착미생물과 비시안 용매제를 이용한 정광내 존재하는 Au 품위향상 및 회수

- The Au grade enhancement and recovery in concentrate using indigenous bacteria and non-cyanide solution -

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

최 윤 서

토착미생물과 비시안 용매제를 이용한
정광내 존재하는 Au 품위향상 및 회수

지도교수 박 천 영

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2014년 10월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

최 윤 서

최윤서의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 한 오 형 (인)

위 원 조선대학교 교수 강 성 승 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 천 영 (인)

2014년 10월

조선대학교 대학원

목 차

List of tables	i
List of figures	ii
Abstract	iv
1. 서론	1
2. 이론적 배경	4
2.1 생물학적 산화작용	4
2.2 화학적 산화작용	6
3. 시료채취 및 분석방법	8
3.1 광석광물 시료	8
3.2 생물학적 산화실험	10
3.2.1 미생물 배양	10
3.2.2 미생물 적응실험	10
3.2.3 미생물 산화실험	10
3.3 화학적 산화실험	11
3.3.1 소성 전처리	11
3.3.2 화학적 산화실험	11
3.4 용출액 및 고체 잔유물 화학적 분석	12
3.5 고체 잔유물 XRD 분석	13
4. 결과 및 고찰	14
4.1 광석광물	14
4.2 미생물 산화실험	18
4.2.1 적응실험에 대한 pH 변화 및 특성	18
4.2.2 산화실험에 대한 pH 변화 및 특성	22
4.2.3 산화실험에서 Pb 및 Fe 이온의 용출량	26

4.2.3.1. 적응효과에 따른 Fe 용출효율	26
4.2.3.2. 적응효과에 따른 Pb 용출효율	29
4.2.4. 고체 잔유물에 대한 화학적 분석	31
4.2.4.1. Cu ²⁺ 이온에 적용된 산화실험 고체 잔유물	31
4.2.4.2. Zn ²⁺ 이온에 적용된 산화실험 고체 잔유물	32
4.3. 화학적 산화실험	33
4.3.1. 소성에 따른 Au 품위변화 및 XRD 분석	33
4.3.2. 염산-차아염소산 혼합비율에 따른 Au 이온의 용출량	35
4.3.3. 염화 제 2철 효과에 따른 Au 이온의 용출량	38
4.3.4. 온도 효과에 따른 Au 이온의 용출량	42
4.3.5. 광액 농도 효과에 따른 Au 이온의 용출량	45
5. 토의	48
6. 결론	51
7. 참고문헌	53

List of Tables

Table 1. The various occurrence of Au resources.	1
Table 2. The variation of Fe on the time in bio-leaching experiment for 21 days at 32 °C. EXP. A: control, EXP. B: non-adaptation, EXP. C: 1st-adaptation(Cu^{2+}), EXP. D: 2nd-adaptation(Cu^{2+}), EXP. E: 1st-adaptation(Zn^{2+}), EXP. F: 2nd-adaptation(Zn^{2+}).	27
Table 3. The variation of Pb on the time in bio-leaching experiment for 21 days at 32 °C. EXP. A: control, EXP. B: non-adaptation, EXP. C: 1st-adaptation(Cu^{2+}), EXP. D: 2nd-adaptation(Cu^{2+}), EXP. E: 1st-adaptation(Zn^{2+}), EXP. F: 2nd-adaptation(Zn^{2+}).	29
Table 4. The chemical composition of the residual solid after bio-leaching experiment (Cu^{2+} -adaptation).	31
Table 5. The chemical composition of the residual solid after bio-leaching experiment (Zn^{2+} -adaptation).	32
Table 6. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 1:1, EXP. B: 1:5, EXP. C: 2:1, EXP. D: 1:2, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.	35
Table 7. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 1 g, EXP. B: 2 g, EXP. C: 3 g, EXP. D: 4 g, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.	39
Table 8. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 30 °C, EXP. B: 40 °C, EXP. C: 50 °C, EXP. D: 60 °C, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.	42

Table 9. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 1 %, EXP. B: 2 %, EXP. C: 3 %, EXP. D: 5 %, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate. 45

List of Figures

- Fig. 1. The sampling location(a) and concentrate sample(b) of the Goldensun mine. ..9
- Fig. 2. The polarization microscope of ore mineral from the Goldensun mine. Py: pyrite, Ch: chalcopyrite, Sp: sphalerite, Q: quartz, Co: covellite. 15
- Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Goldensun mine concentrate. Q: quartz, P: pyrite. 16
- Fig. 4. The SEM image of Goldensun ore. 17
- Fig. 5. The variation of pH and Eh on the time in Cu^{2+} adaptation-medium. ... 19
- Fig. 6. The variation of pH and Eh on the time in Zn^{2+} adaptation-medium. ... 20
- Fig. 7. The SEM image of indigenous acidophilic bacteria. 1st adaptation(a), 2nd adaptation(b). 21
- Fig. 8. The variation of ΔpH on the time in leaching-medium. Cu^{2+} -adaptation(a), Zn^{2+} -adaptation(b). 23
- Fig. 9. The SEM image of indigenous acidophilic bacteria in the leaching-medium at 21 days. 24
- Fig. 10. The SEM image of indigenous acidophilic bacteria on the Goldensun mine concentrate. 25
- Fig. 11. The variation of Fe on the time in bio-leaching experiment for 21 days at 32 °C. Cu^{2+} -adaptation(a), Zn^{2+} -adaptation(b). 28
- Fig. 12. The variation of Pb on the time in bio-leaching experiment for 21 days at 32 °C. Cu^{2+} -adaptation(a), Zn^{2+} -adaptation(b). 30
- Fig. 13. The variation of Au grade by roasting conditions. raw concentrate(a), roasted concentrate(b), salt roasted concentrate(c). 34
- Fig. 14. XRD patterns for raw concentrate(a), roasted concentrate(b), salt-roasted concentrate(c), and slid residue form aqua regia(d). C: chalcopyrite, G: galena, Hi: halite, M: muscovite, N: nantokite, P: pyrite, Q: quartz. 34
- Fig. 15. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. ... 36
- Fig. 16. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with

chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2. H; hematite, Hi: halite, Q: quartz. 37

Fig. 17. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. ... 40

Fig. 18. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2 and addition of ferric chlorite=1 g. Hi: halite, Q: quartz. 41

Fig. 19. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at different temperature. ... 43

Fig. 20. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2, addition of ferric chlorite=1 g, and leaching temperature=60 °C. Hi: halite, Q: quartz. 44

Fig. 21. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at 60 °C temperature. ... 46

Fig. 22. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2, addition of ferric chlorite=1 g, leaching temperature=60 °C and pulp density=1 %. Hi: halite, Q: quartz. 47

Abstract

- The Au grade enhancement and recovery in concentrate using indigenous bacteria and non-cyanide solution -

By Choi, Yun Seo

Adv. Prof. : Park, Cheon Young

Dept. of Energy Resource Engineering

Graduate School, Chosun University

In order to up grade the Au content in gold ore through biooxidation, indigenous bacteria were collected from Goldensun mine water sites, and to optimize the gold leaching process from Goldensun gold concentrate, a chlorine-hypochlorite solution with varying concentrations and temperatures were applied to salt-roasted concentrate.

The indigenous bacteria from Goldensun mine were grown in a subculture-medium. In order to increase the bacteria's tolerance to heavy metals, the indigenous acidophilic bacteria was repeatedly subcultured in an adaptation-medium containing Cu 382.98 mg/L for a 2nd period of 21 days. The adapted bacteria were inoculated into Goldsun mine gold ore, and then the bioleaching experiment was carried out for 30 days at 32°C.

As the adaptation experiment proceeded with the Goldensun bacteria, the more the pH value was decreased, the more adapted the bacteria became. In decreasing the pH value in the adaptation-medium, it was identified that the indigenous acidophilic bacteria became adapted to the Cu ions, and that these bacteria have a tolerance potential with heavy metals. In SEM analysis,

numerous acidic indigenous bacteria were observed in the adaptation-medium. The result of the bioleaching experiment with Goldensun bacteria, the Cu and Zn content was much greater in the non-adapted bacterial sample than in the control sample, As well these contents were greater in the adapted bacterial sample than in the non-adapted bacterial sample. In SEM observation, the rod-shaped indigenous bacteria having sizes ranging from $0.5 \times 0.6 \mu\text{m}$ to $0.5 \times 1.7 \mu\text{m}$, were attached to the surface of the ore in the leaching-medium, and were observed in the leaching-solution. It is confirmed that these bacteria attaching to the surface of the ore can be a evidence of a direct contact oxidation mechanism, whereas with these bacteria in solution there can be an indirect contact oxidation mechanism.

The gold concentrate consisted of pyrite, chalcopyrite, covellite, sphalerite and galena, which were turned into hematite through air-roasting at 750°C . Also these concentrates were changed into hematite and nantokite(CuCl) through salt (NaCl)-roasting at 750°C . The results of the gold leaching experiments showed that the best gold leaching parameters were obtained when the hydrochloric acid-sodium hypochlorite mix was at a ratio of 1 : 2, the added concentration was 1.0 M concentration, the pulp density was 1.0%, and the leaching was done at a 60°C leaching temperature. The leaching rate for gold was much greater in the roasted concentrate than in the raw concentrate. The leaching rate was greater in the salt-roasted concentrate than in the plain roasted concentrate too. From XRD analysis, quartz was found in the salt roasted concentrate and in the solid residue from the chlorine-hypochlorite leaching solution at 60°C .

1. 서론

Au는 일반적으로 Ag, Te과 함께 공존하며 자연금의 형태로써, 열수광상의 함금 석영맥이 형성된다(Henley, 1975). Table 1은 일반적으로 열수광상내의 산출되는 함금 텔루륨 광물(gold tellurium bearing mineral)들을 나타낸다. 또한 Au는 황철석(pyrite, FeS₂), 황비철석(arsenopyrite, FeAsS), 방연광(galena, PbS) 및 첨아연석(sphalerite, ZnS)과 같은 황화광물에 수반된다(Kim et al., 2007).

Table 1. The various occurrence of Au resources.

Mineral	Formula	Au (%)	SG (g/cm ³)	Hardness	Crystal	Color
Native Au	Au	40~99	15.6~19.3	2.5~3	cubic	yellow gold
Calaverite	AuTe ₂	39.5	9.24	2.5~3	monoclinic	brass yellow
Sylvanite	(Au,Ag)Te ₂	24.5	7.9~8.3	1.5~2	monoclinic	gray, citrine
Krennerite	AuTe ₂	39.5	8.62	2~3	orthorhombic	silver, citrine
Petzite	Ag ₃ AuTe ₂	25.4	8.7~9.0	2.5~3	cubic	dark gray

※SG: specific gravity

또한 Au는 황화광물과 고용체 관계로 존재하기 때문에 단체분리가 매우 어렵다. 단체분리가 되지 않은 Au는 회수에 어려움이 있어 광미로 손실되고 있는 실정이다. Au 광석으로부터 Au의 품위를 효과적으로 향상시키기 위해 고압산화(pressure oxidation), 소성(roasting), 생물학적 산화 방법(biological oxidation)이 활용되고 있다. 고압산화는 Au 광석을 고압의 산소 조건하에서 산화시키는 방법으로 품위 향상에 우수하나, 고가의 시설장비, 고압 및 고온 공정에 의해 발생하는 부착물(fouling)문제, 강산에 의한 장비의 부식 등의 문제로 인해 숙달된 고도의 기술이 요구된다(Celep et al., 2009). 소성은 Au 광석을 650 °C 이상의 온도에서 가열하면 황화광물속의 S가 분해되어 SO₂ 가스상태로 제거된다(Robinson, 1988). 이 과정에

서 황화광물은 다공성 혹은 공극율이 높은 산화광물로 변환된다. 예를 들어 Au를 수반하고 있는 황화광물 중 황철석은 자류철석으로 변환되고 최종적으로 적철석으로 변환된다. 따라서 다공질상 사이로 용매제가 침투하여 Au가 쉽게 용출되도록 하는 방법이다. 그러나 소성과정에서 SO₂ 가스가 생성되어 대기 오염이 야기되고 있다(Dunn et al., 1995). 반면에, 생물학적 산화는 미생물을 접종하여 황화광물로부터 유용금속을 용출하여 Au를 노출시키는 방법이다. 물리/화학적 방법에 비해 공정이 매우 단순하고 경제적으로 유리할 뿐만 아니라 환경적인 문제가 발생되지 않는 장점이 있다. 그러나 공정상 미생물을 배양하기 위해 장시간이 소요되며 황화광물로부터 Au의 품위효율이 낮은 단점이 있다. 이러한 원인은 황화광물로부터 미생물을 접종하여 유용금속을 용출 시킬 때 용출된 중금속 이온이 미생물에 독성으로 작용하기 때문이다. 따라서 중금속 이온에 적응된 토착 호산성 미생물의 계대배양 혹은 중금속 이온에 노출시켜 주기적으로 계대배양을 수행해야 한다. 또한 내성이 향상된 미생물을 황화광물로부터 적용하면 유용금속의 용출효율이 향상된다(Tuovinen et al., 1971; Das et al., 1998). 따라서 유용금속의 용출효율이 향상됨에 따라 광물표면에 Au입자가 노출되는 것을 의미한다. 결국 노출된 Au는 손쉽게 회수가 가능하다. 이를 효율적으로 회수하기 위한 방법에는 아말감법(amalgamation), 청화법(cyanidation), 염화법(chlorination) 등이 있다. Au를 함유하고 있는 Au 광석은 입자의 크기 및 표면 상태에 따라 위와 같은 방법들이 단독 혹은 조합하여 사용되고 있다. 아말감법은 Au를 수은에 흡착시켜 아말감 상태로 만들어 금속 표면에 도포한 후 가열하는 금 체련법이다. Au의 입자가 비교적 큰 자연금을 함유한 Au 광석에는 적합하나, 미세 Au 입자의 경우 아말감을 형성하지 않고 손실된다. 청화법은 조작이 간단하고 가격이 저렴하면서 저 품위 및 고 품위 광석에 대해 광범위하게 적용할 수 있다. 또한 Au·Ag의 품위가 낮은 경우에는 먼저 부유선별 공정을 거쳐 정광(concentrate)으로 청화법을 적용하는 것이 유리하다. 그러나 청화법 공정에서 발생하는 시안(cyanide, CN⁻)은 pH가 낮을 경우 시안이 시안화수소(hydrogen cyanide, HCN)로 변환되어 대기 중으로 방출되기 때문에 환경에 독성으로 작용한다(Kim et. al., 2007). 이러한 이유로 사용이 엄격히 규제되고 있는 실정이다. 따라서 시안 대체 용매제가 절실히 요구되고 있는 실정이다. 청화법을 대체하기 위한 방법으로는 염화법이 활용된다. 염화법은 Au 광석을 염소(chlorine, Cl⁻)가스와 반응시켜 AuCl₃로 변환되는 것이다. 염소는 강력한 산화제로 작용하여 금속 형태의 Au를 산화시킨다(Baghalha, 2007). 특히 염소-차아염소산 수용액은 금속형태의 Au

를 빠르게 용해시켜 Au^+ , Au^{3+} 이온을 생성한다. 염소-차아염소산은 시안에 비해 Au를 빠르게 용출시킨다. 또한 비교적 독성이 적기 때문에 정광에 적용하는 것이 효율적이다(Hilson and Monhemius, 2006; Baghalha, 2007). 그리고 소성 처리된 정광은 Au의 용출율을 향상시키게 된다. 그러나 부식성(corrosiveness)과 독성(toxicity)이 매우 높고 제조비용이 고가인 것이 단점이다. 또한 염소-차아염소산에서 염산의 반응으로 인해 염소가스가 생성되기 때문에 후드 안에서 시행해야 한다(Hilson and Monhemius, 2006).

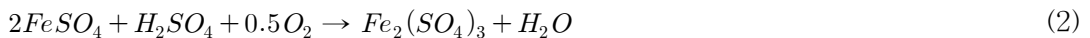
따라서 Au정광에 함유되어 있는 Fe, Pb를 생물학적 산화작용으로 산화 용출시켜 Au품위를 향상시키고자 하였다. 토착 호산성 미생물의 생물학적 산화작용을 증가시키기 위하여 중금속 원소에 주기적으로 적응시켰다. 따라서 토착 미생물을 이용하여 적응원소와 적응주기에 따른 생물학적 산화정도를 비교분석하였다. 또한 Au정광에 대하여 소성 전처리하여 Au 용출향상을 염소-차아염소산을 적용하여 확인하고자 하였다. 이를 실내 용출자료를 이용하여 화학 침출공정에 기초자료로 제시하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 생물학적 산화작용

생물학적 산화작용에 이용되는 미생물은 호산성 박테리아인 *Acidithiobacillus ferrooxidans*로 Temple and Colmer(1951)에 의해 처음으로 배양에 성공하였다. 그 이후에 황동석, 섬아연석, 황철석, 자류철석, 휘동석 등으로부터 유용금속이온을 용출시킬 뿐만 아니라 황철석 혹은 황비철석으로부터 Au를 회수하는데 활용되고 있다. *A. ferrooxidans*는 화학무기영양체이기 때문에 무기영양성분, 대기 중의 무기 탄소 그리고 ferrous iron과 환원상태의 황을 산화시켜 활용하는 생리학적 특성을 갖고 있다. 이러한 생리학적 특성으로 인해 여러 종류의 황화광물로부터 유용금속 이온을 용출시키는데 이용되고 있다(Leduc and ferroni, 1994).

미생물에 의한 금속황화물(MeS)용출에 대한 메카니즘은 직접접촉산화작용(direct contact oxidation mechanism)과 간접접촉산화작용(indirect contact oxidation mechanism)이 있다. 직접접촉산화작용은 황화물 표면에 직접 부착하여 식 (1)과 같은 반응에 의해 산화시키는 방법이다. 간접접촉산화작용은 미생물에 의해 Fe^{2+} 이온이 Fe^{3+} 이온으로 식 (2)와 같이 산화시켜 Fe^{3+} 가 식 (3)과 같은 화학반응을 통해 금속이 용출되게 하는 반응이다(Yang et. al., 2002).



여기서 Me는 2가 금속원소이다.

생물학적 산화는 pH, 온도, 황화광물의 입자 크기 및 표면적 등 다양한 인자에 의해 영향을 받는다(Torma et al., 1970). 이러한 외부적 환경조건이 적절하게 갖추어져야 한다. 미생물 용출에서는 황화광물에 포함되어 있는 중금속 이온이 미생물

에게 독성으로 작용하기 때문에 미생물의 산화작용이 원활히 이루어지지 않는다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 미생물을 중금속 혹은 목적원소내 적응시키는 방법이 제시되고 있다. 황화광물에 포함되어 있는 유용금속을 회수하기 위해 인위적으로 화학무기영양체가 잘 번식할 수 있는 배양액을 조성하고 여기에 미생물과 황화광물을 접종시켜 황화광물로부터 유용금속이 방출되도록 한다. 이와 같이 미생물의 대사 작용을 이용하여 황화광물 속에 포함되어 있는 유용금속이 수용액으로 방출되도록 유도하는 연구가 생물학적 용출이다(Torma et al., 1988; Omoike and Chorover, 2006; Seidel et al., 2001).

2.2. 화학적 산화작용

과거, 염소(Cl^-)가 Au를 용해시킬 수 있는 용매제로 알려진 후부터 정광에 함유된 Au와 Ag을 용출시키게 되었다. 그러나 조작이 간단하고 가격이 저렴하면서 저품위 혹은 고 품위 광석에 폭 넓게 적용할 수 있는 시안(cyanide, CN^-)이 Au 용매제로 활용되면서 염소를 대신하게 된 후 오래 동안 시안이 Au를 용출시키는데 사용되어 왔다. 그러나 시안을 사용하는 과정에서 인체에 치명적인 HCN 가스가 발생한다. 또한 광미장의 시안용액으로 인하여 주변 환경에 악영향이 발생한다는 사실이 밝혀지고부터 시안 사용이 금지되었다. 따라서 Au 용출에 염소가 다시 시안을 대신하게 되었다(Puvvada and Murthy, 2000).

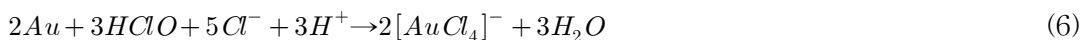
염소는 강력한 산화제(oxidizing agent)로 작용하여 식 (4)와 같이 금속 형태의 Au를 산화시킨다(Baghalha, 2007).



산화되는 과정 중에 원소 상태의 Au^0 가 염소에 의하여 Au-염화물복합체인 $[AuCl_4]^-$ 를 형성하여 Au^{3+} 이온이 만들어진다. 이때 염화물(chloride) 이온인 Cl^- 이 존재하기 때문에 Au 표면에 피막(passivation)이 형성되지 않는다. 따라서 염소-염화물 용액이 황화광물에 포획된 Au를 용해시키는데 사용된 것이다. 그러나 차아염소산(hypochlorite, ClO^-)도 강력한 산화제로 사용되기 시작하여 염화물-차아염소산 용액이 Au 용매제로 활용되고 있다. 차아염소산이 수소이온과 반응하면 식 (5)와 같이 Au에 대한 산화력이 더 강한 hypochlorous acid이 생성된다.

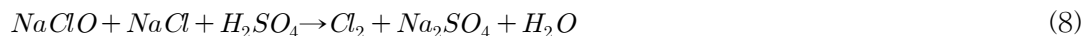


hypochlorous acid는 식 (6)과 같은 금속 형태의 Au를 산화시켜 Au-염화물복합체인 $[AuCl_4]^-$ 를 형성한다.



따라서 Au를 용해시키기 위하여 염소(hydrochloric acid, HCl)와 차아염소산나트륨(sodium chloride)을 혼합하여 사용한다. 그러나 Au 광석을 효과적으로 산화시키기 위하여 소금(sodium chloride, NaCl), 염화구리(copper chloride, CuCl₂), 염화 제 2철(ferric chloride, FeCl₃) 등을 첨가하여 Au 용출율을 향상시키기도 하였다(Nam et al., 2008; Barbieri et al., 2010).

기존 연구에 의하면 Au 용출 능력은 시안의 경우 24시간 산화실험을 수행하였을 때 최대 용출율을 보였으며, 티오요소는 15분 용출 시켰을 때 최대 용출율을 보였다. 하지만 차아염소산은 이들 반응실험보다 결과가 빠르고, 독성이 상대적으로 적기 때문에 시안의 대체 용매제로 사용되었다(Murthy and Prasad, 1996; Senanayake, 2004). 그러나 Au 용출은 현장(in situ)에서 식 (7, 8)과 같이 차아염소산나트륨이 염산이나 황산과 반응하여 염소를 생성시켜 활용된다. 그러나 이때 생성된 염소 가스는 작업자에게 노출될 우려가 있어 접촉을 피해야 한다(Hilson and Monhemius, 2006).



Au는 화학적으로 매우 안정하여 부식이 발생하지 않는다. 또한 전기 접촉지점에서 저항이 적은 전도체로 이용되고 있기 때문에 산업적으로 그리고 전자업계에서 수요가 급증하고 있고 도시광석(urban ore)인 폐 전자부품에는 많은 양의 Au가 함유되어 있다(Yamasue et al., 2009). 따라서 정광 혹은 도시 광석으로부터 원활한 Au 공급을 위해서는 친환경적인 Au 용매제 개발이 필요하다(Syed, 2012). Au 용매제는 인체와 환경에 독성으로 작용하지 않아야 하고 낮은 경비, 그리고 Au 정광은 물론 폐 전자부품에도 폭 넓게 적용해야 한다(Wan and LeVier, 2003; KoZin and Melekhin, 2004).

3. 시료채취 및 분석방법

3.1. 광석광물 시료

본 연구에 사용된 광석광물과 정광은 전라남도 해남군 황산면 부곡리에 위치한 골든썬 광산에서 제공받았다. 골든썬 광산은 기존의 납석광산인 부곡광산에 인접한 해안가에 위치하고 있다. 그리고 1990년대 모이산에 배태되어 있는 Au·Ag 광산이다(Fig. 1). 또한 Au 정광에 대한 함유량을 확인하기 위해 왕수분해하여 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu Japan)로 화학분석을 실시하였다. 그 결과 Au-122.9 g/ton, Ag-35.5 g/ton, Fe-42.2 %, Pb-30.5 %, Cu-6 %의 함유량을 보였다.

지질은 중생대 백악기 유천층군의 화산암류인 응회암류 및 이를 부정합으로 피복한 응회각력암, 그리고 후기에 관입한 유문암으로 구성되며 광상은 응회암류 내에 열극을 따라 발달하는 함유 석영맥이 배태된 광산이다. 맥폭은 노두에서 수mm에서 1.3m범위로 폭넓게 발달되는 석영맥과 석영세맥으로 분류되는 전형적인 천열수광산이다(Choi et al., 2005). Au·Ag의 천열수 광화작용은 규화변질대가 형성되는 동안 2단계로 발생하였다. 이후 천부 부화대가 발달하는 광화작용이 일어났다. 모이산 단층대를 따라서 해남지역의 1단계 압축성 응력체계 하에서 남쪽 블록이 소량 상승하는 역 경사-이동을 수반하는 좌수 주향-이동 단층운동이 발생하였다. 그리고 2단계 인장성 응력체계 하에서 남쪽 및 북쪽 블록이 하강하는 정 경사-이동 단층운동이 발생하였다(Bowden, 2007). 모이산 지역의 천열수 광화작용은 2단계 인장성 응력체계 하에서 모이산 단층대의 정 경사-이동 단층운동 동안에 발생하였다. 광화작용은 맥, 각력화된 맥, 모이산 단층대내 주요 단층에 의해 제어되어 발생되었다. 모이산 지역에는 다양한 방향의 인장단열과 전단단열이 발달하며 단열들을 충진하는 세맥을 따라 주로 발달한다.

실험에 사용되는 시료는 골든썬 광산에서 제공받은 원 광석과 정광을 이용하였다. 그리고 광물학적 특성을 파악하기 위해 광석을 연마편으로 제작하여 편광반사 현미경으로 관찰하였다. 또한 광물학적 조성을 확인하기 위한 XRD 분석, 그리고 광석의 화학적 조성을 확인하기 위한 SEM&EDS 분석을 실시하였다.

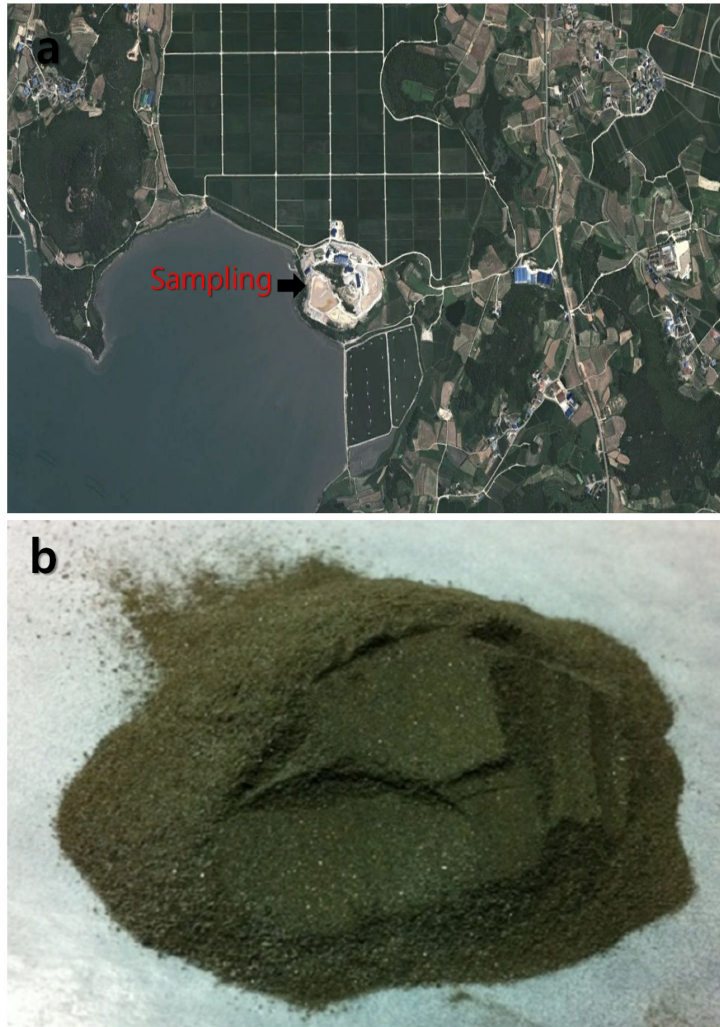


Fig. 1. The sampling location(a) and the concentrate sample(b) of Goldensun mine.

3.2 생물학적 산화실험

3.2.1. 미생물 배양

생물학적 산화실험을 위하여 골든썬 광산배수에서 토착 호산성 미생물을 채취하였으며, 초기 pH는 4.32였다. 또한 미생물이 배양될 성장-배양액의 조성은 무기성분과 에너지원으로 구성하였으며 무기성분은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, CaCl_2 0.25 g/L, KH_2PO_4 3.0 g/L를 증류수 1.0 L에 용해시켰다. 에너지원은 원소 황(elemental sulfur) 0.15 g/L와 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0 mg/L를 첨가하였다. 성장-배양액에 채취한 미생물을 10 mL 채취하여 접종하였으며 성장-배양액(150 mL)에 접종된 미생물을 항온배양기에서 32 °C로 30일 동안 9회에 걸쳐 주기적인 계대 배양을 수행하였다.

3.2.2. 미생물 적응실험

9회 계대배양된 미생물은 중금속 이온에 대한 내성을 향상시켜주기 위해 Cu^{2+} (1.5 g)와 Zn^{2+} (1.5 g)에 용해된 적응-배양액에 10 mL를 접종하여 21일 동안 배양하였다. 적응-배양액의 조성은 위와 같이 조성하였으며 미생물이 적응되는 동안 적응-배양액의 pH와 Eh(mV) 변화를 3일 간격으로 측정하였다. 또한 미생물의 생존여부를 확인하기 위하여 적응-배양액에서 미생물을 채취하여 SEM으로 관찰하였다.

3.2.3. 미생물 산화실험

적응된 미생물은 다시 10 mL를 채취하여 정광(3 g) 1 wt.% 농도로 용출-배양액(300 mL)에 접종하였다. 그리고 21일 간격으로 2회 산화실험을 수행하였다. 산화실험은 미생물이 포함되지 않은 비교 시료(control), 중금속 이온에 적응되지 않은 미생물 시료(non-adaptation), 그리고 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온에 21일 간격으로 2회 적응된 시료(adaptation)로 일련의 실험을 진행하였다. 초기 pH는 2.20으로 조정하였으며 32°C에서 120 rpm으로 교반을 실시하였다. 산화실험이 진행되는 동안 3일 간격으로 pH 측정과 2 mL 용액을 채취하였다. 또한 0.45 μm 실린지 필터 주사기를 사용하여 여과 후 질산으로 산 처리를 하였다. 모든 산화실험은 중복실험으로 수행하였으며 3일 간격으로 채취한 양이온 시료는 Fe 및 Pb 함량을 원자흡광분광기로 측정하였다. 또한 산화실험이 종료된 후 부유성 미생물과 고체 잔유물에 대한 정광에 부착된 미생물을 관찰하였다.

3.3 화학적 산화실험

3.3.1. 소성 전처리

화학적 산화실험을 위하여 정광을 750 °C로 전기로에서 2시간 동안 소성시켰다(소성정광). 또한 정광에 소금을 30 % 혼합하여 750 °C로 전기로에서 2시간 동안 소성시켰다(소금소성정광). 소금소성정광을 선정하게 된 이유는 소금을 정광에 혼합하여 소성을 시키면 Au의 용출율이 더욱 향상되는 것으로 보고되었다(Murthy and Prasad, 1996).

3.3.2. 화학적 산화실험

삼각 플라스크에 5 % NaClO(sodium hypochlorite)용액과 35 % HCl (hydrochloric acid) 용액을 비율별로 혼합하였다. 그리고 160 mL 산화 용액을 조성하고 소금소성정광 1.6 g(200 mesh이하)을 첨가하였다. 염산과 차아염소산나트륨 비율은 각각 1:1, 1:5, 2:1, 1:2로 혼합하여 상온(25 °C)에서 산화실험을 수행하였다. 산화실험이 진행되는 동안 용출액 2 mL를 시간별로 채취하여 원자흡광분광기에서 Au의 농도를 측정하였다. 이를 바탕으로 하여 Au가 최대 산화되는 염산-차아염소산나트륨 혼합비율을 결정하였으며, 이 혼합비율로 정광과 소성정광에 대하여 Au 산화실험을 각각 수행하였다. Au가 최대 용출되는 염산-차아염소산나트륨 혼합 비율에 염화 제2철($FeCl_3$)을 농도별로 첨가하였다. 소금소성정광(1.6 g)에 대한 Au 산화실험을 수행하여 Au가 최대 용출되는 염화 제2철 농도를 결정하였다. 다시 Au가 최대 용출되는 염화 제2철 농도에서 정광과 소성정광에 대하여 Au 산화실험을 수행하였다. 실험을 수행하는 과정에서 Au가 최대 용출되는 온도, 광액 농도 등을 순차적으로 결정하였다. 산화실험이 진행되는 동안 용출용액 2 mL를 시간별로 채취하여 Au 함량을 측정하였다.

3.4 용출액 및 고체 잔유물 화학적 분석

용출액에서 고체 잔유물을 Whatman No.1번 여과지로 여과하여 채취한 후, 증류수로 세척하고 자연건조 시킨 잔유물은 200 mesh이하로 분쇄한 후 왕수로 분해하였다. 0.75 g의 분말시료를 heating block(model; DMB-2, 24 hole)에서 70 °C로 1시간 동안 분해한 후, 0.45 μm 여과지로 여과한 후 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu Japan)를 이용하여 Au, Ag, Fe, Pb 함량을 측정하였다.

3.5 고체 잔유물 XRD 분석

정광에 대한 광물학적 상변화의 특성을 알아보고자 하였다. 원 정광과 원 정광을 전기로(F47950-26, USA)에서 750 °C로 2시간 동안 소성시킨 소성정광, 정광에 소금 30 % 혼합하여 750 °C로 2시간 동안 소성시킨 소금소성정광에 대하여 XRD(X-ray diffraction, Paralytical, X'pert PRO) 분석을 수행하였다. 또한 왕수분해 및 염산-차아염소산 용액으로 산화시킨 후 남은 고체 잔유물을 각각 Whatman No.1 여과지로 여과하여 채취하였으며, 자연 건조한 고체 잔유물을 XRD 분석을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 광석 광물

골든썬 광석에 수반되는 산출상태를 파악하기 위해 연마편을 제작하여 편광현미경으로 관찰한 결과 황철석(32 %), 방연석(10.2 %), 황동석(7.6 %), 섬아연석(5 %), 동람(3 %), 맥석광물(39.2 %)로 관찰되었다. 맥석광물로는 석영이 대부분 차지하고 있는 것을 볼 수 있다. 황화광물의 경우 직각사각형의 모양에 강도가 강하여 매끈하지 못하고 거친 표면들의 특징인 황철석이 많은 부분을 차지하고 있었다. 그리고 동 광산의 대표적인 광물인 황동석과 황화구리로 산출되는 동람이 관찰되었다. 또한 황철석 크랙 사이에 황동석을 함유하기도 하였다. 동람은 황동석 및 섬아연석과 용리구조를 이루는 것을 볼 수 있다(Fig. 2). 그러나 골든썬 광석에서는 Au-Ag를 함유한 광물을 육안으로 확인할 수 없었다. 이는 Au-Ag를 함유한 광물이 0.1 μm 이하의 극 미립자이기 때문이라 사료된다(Maddox et al., 1998; Ashley et al., 2000).

골든썬 광석의 산출상태를 보다 정확히 알아보기 위해 시료를 200 mesh 이하로 미분쇄하여 XRD 분석을 수행하였다. 골든썬 광석의 XRD 분석 결과, 황철석과 석영 등이 주요 광물임을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 이를 SEM&EDS(scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy)로 분석한 결과 Fig. 4.a에서 Au가 1.51 %, Ag가 37.42 %로 관찰되었으며 희유금속인 Te 또한 수반되고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 4.b는 Ag가 18.29 %로 관찰되었으며 Cu가 35.46 %, Te 이 3.22 %로 같이 수반되고 있음을 확인할 수 있다. 바탕은 석영으로 나타났다.

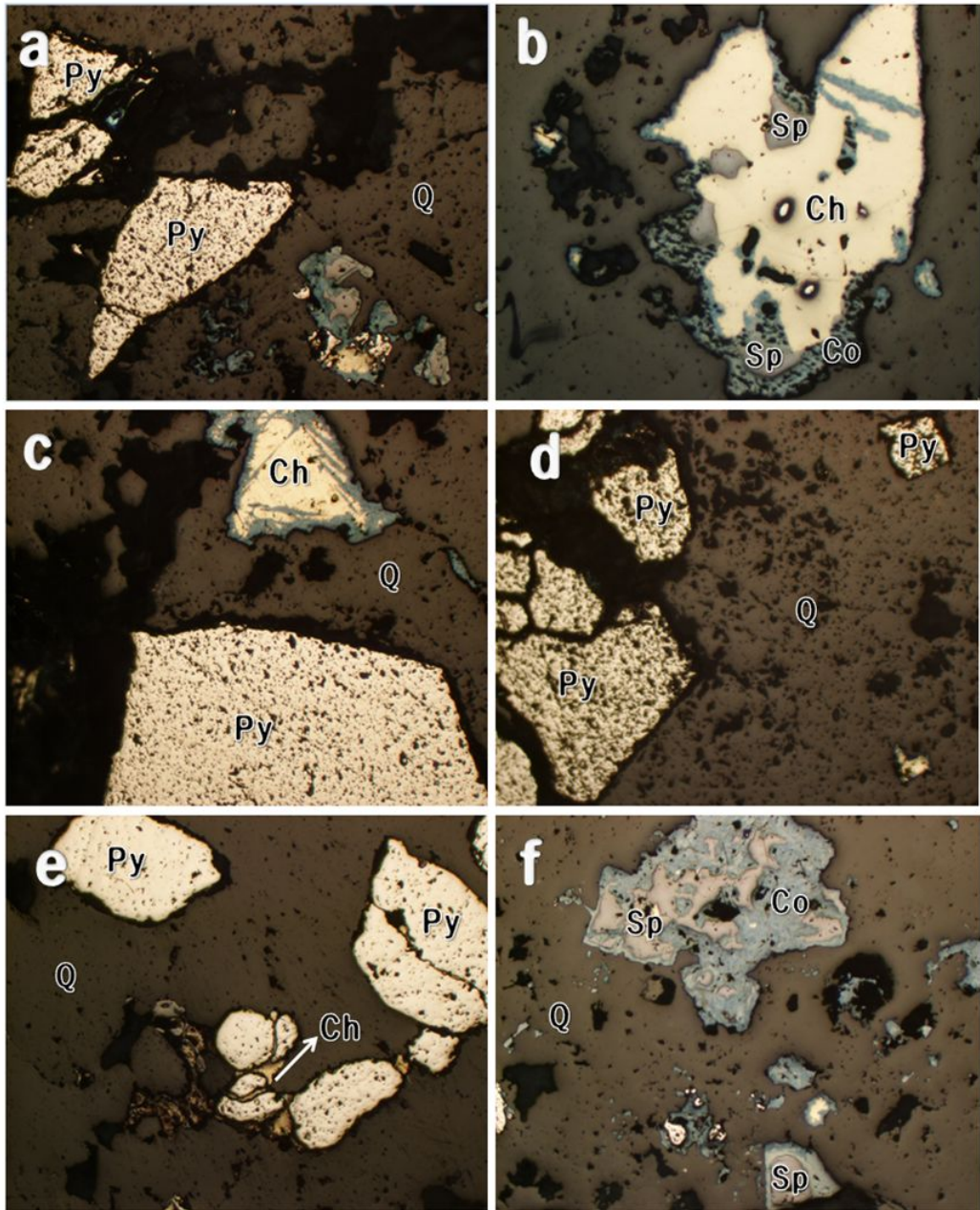


Fig. 2. The polarization microscope of ore minerals from the Goldensun mine.
 Py: pyrite, Ch: chalcopyrite, Sp: sphalerite, Q: quartz, Co: covellite
 (magnification×200).

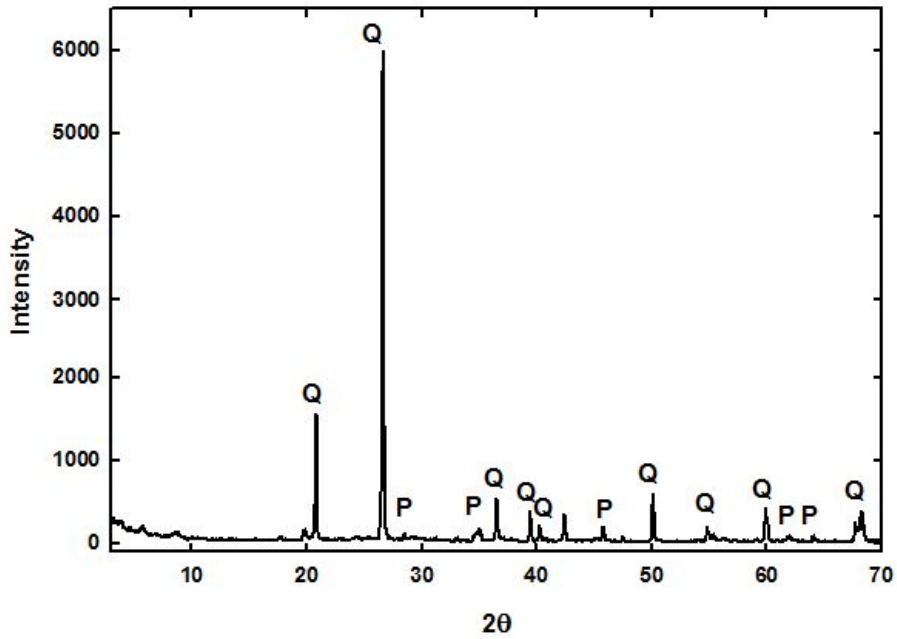


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Goldensun mine ore.
 Q: quartz, P: pyrite.

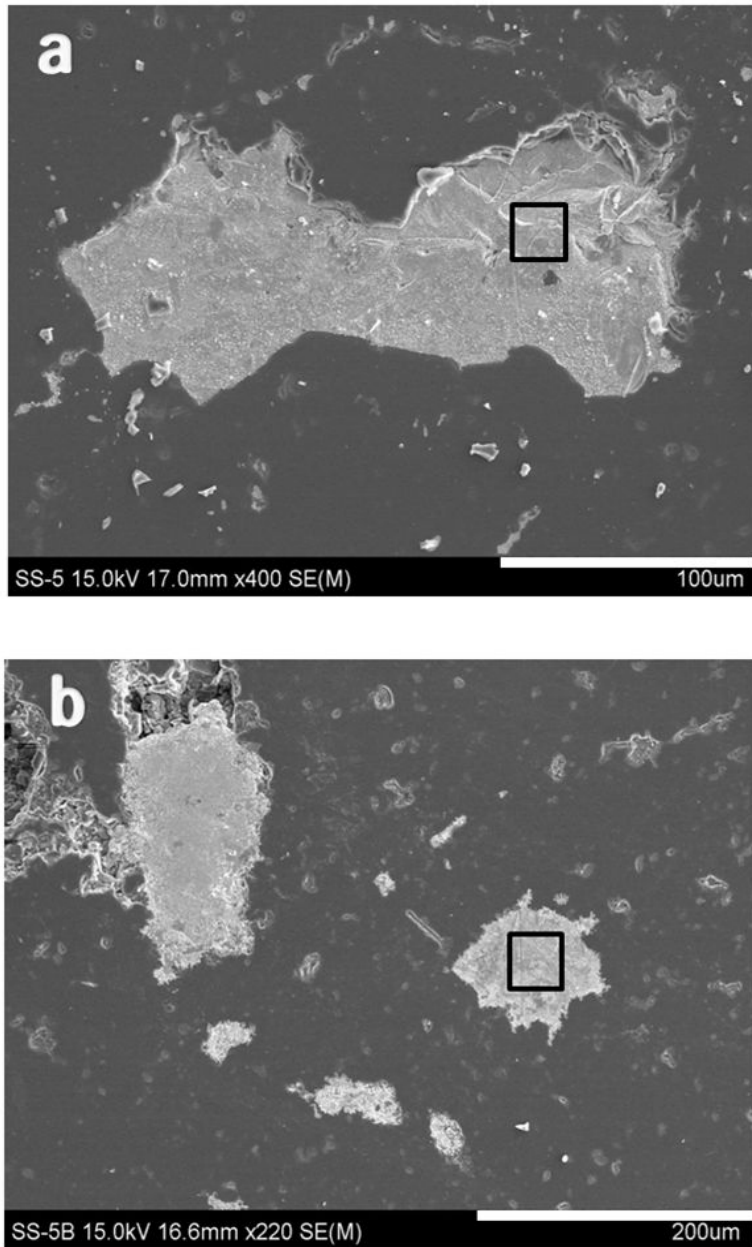


Fig. 4. The SEM image of Au-Ag-Te bearing sulfide mineral from Goldensun mine.

The scale bar is 100 μm (a) and 200 μm (b) in length.

□: EDS analysis points.

4.2. 미생물 산화실험

4.2.1 적응실험에 대한 pH 변화 및 특성

성장-배양액에서 21일 동안 배양한 토착 미생물을 이용하여 적응실험을 진행하였다. 적응실험은 적응-배양액에 미생물을 각각 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 을 첨가하여 21일 주기로 2회 적응 시켰다. Cu^{2+} 이온에 적응시킨 미생물의 경우 초기 pH는 2.23이었으며 21일 후에는 pH 2.15로 나타났다. 1회 적응된 미생물을 다시 적응시키자 pH가 1차 적응에 비해 빠르게 감소하여 21일후에는 pH 1.69로 나타났다(Fig. 5a). 또한 Eh의 경우 초기 Eh는 480이었으나, 21일 후에는 427로 나타났다. 1회 적응된 미생물을 다시 적응시키자 Eh가 1차 적응에 비해 빠르게 증가하여 21일후에는 Eh가 498로 나타났다(Fig. 5b). 1차 적응된 미생물에서 Eh가 감소하는 이유는 고농도의 Cu^{2+} 이온이 미생물에게 독성으로 작용하여 적응실험 초기에는 미생물의 대사활동에 장애를 받아 Eh가 감소하는 것으로 사료된다. Zn^{2+} 이온에 적응시킨 미생물의 경우 초기 pH는 2.26이었으며 21일 후에는 pH 2.09로 나타났다. 1회 적응된 미생물을 다시 적응시키자 pH가 1차 적응에 비해 빠르게 감소하여 21일 후에는 pH 1.67로 나타났다(Fig. 6a). 또한 Eh의 경우 초기 Eh는 408이었으며 21일 후에는 468로 나타났다. 1회 적응된 미생물을 다시 적응시키자 Eh가 1차 적응에 비해 빠르게 증가하여 21일후에는 Eh가 489로 나타났다(Fig. 6b). 적응-배양액의 pH 감소는 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온에 적응기간이 길수록 더 빠르고 더 낮게 감소하였다. 2회 적응시키는 동안 미생물의 생존을 확인하기 위하여 21일 주기로 미생물을 0.2 μm 로 여과하여 SEM에서 관찰한 결과 수많은 미생물들이 관찰되었다(Fig. 7). 이와 같은 결과는 중금속 이온에 대해 미생물의 내성이 형성된 것으로 사료된다.

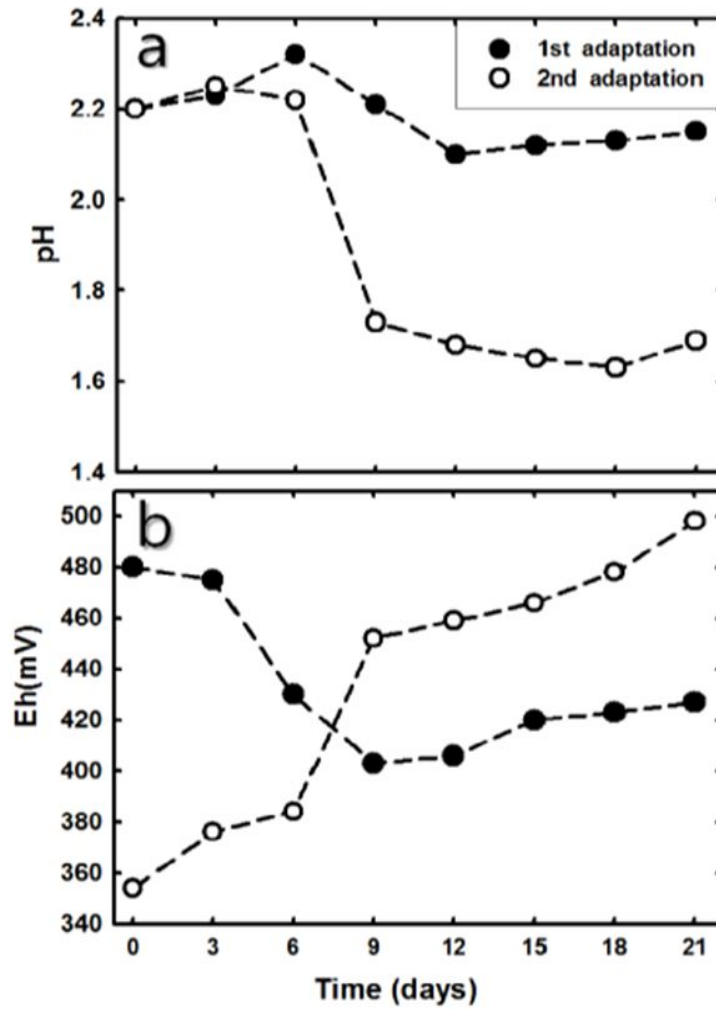


Fig. 5. The variation of pH and Eh on the time in Cu^{2+} adaptation-medium.

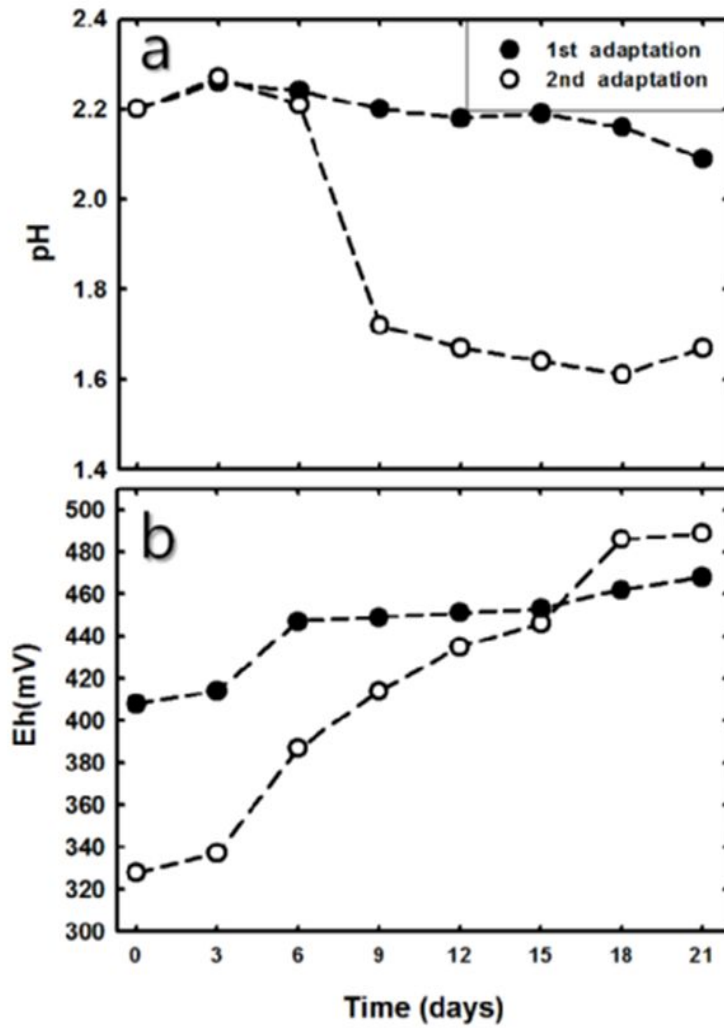


Fig. 6. The variation of pH and Eh on the time in Zn^{2+} adaptation-medium.

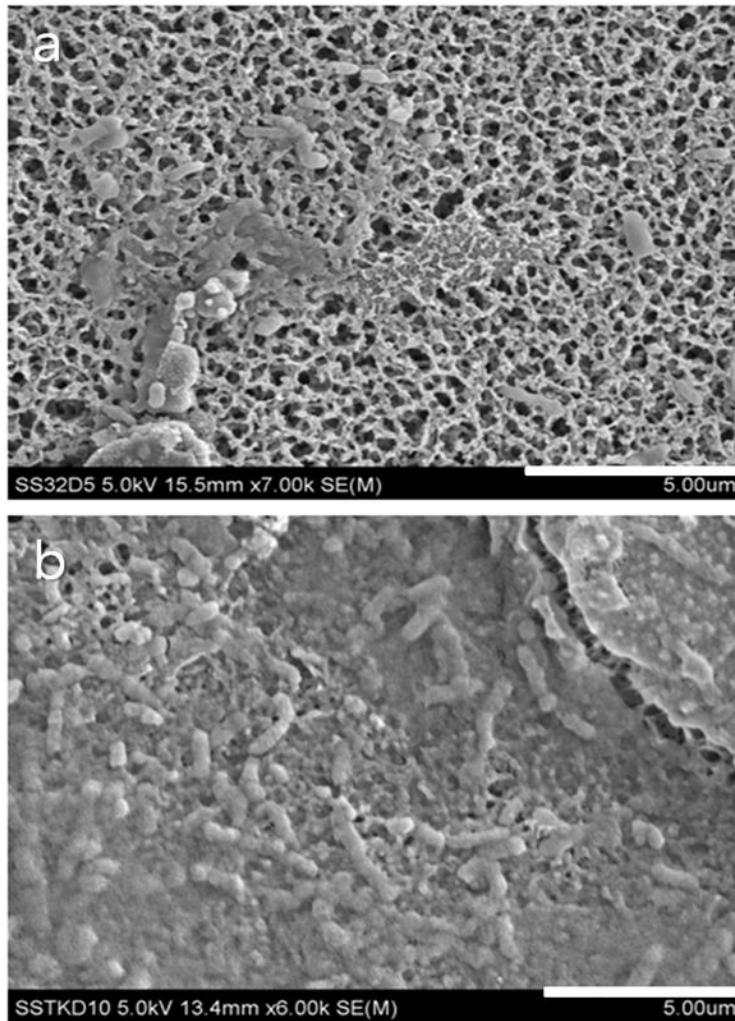


Fig. 7. The SEM image of indigenous acidophilic bacteria.
 a; 1st adaptation, b; 2nd adaptation.
 The scale bar is 5.0 μm in length.

4.2.2. 산화실험에 대한 pH 변화 및 특성

적용-배양액에서 21일 동안 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온에 적용된 미생물을 사용하여 용출-배양액에 접종하였다. pH의 변화는 1차 적용된 시료와 2차 적용된 시료의 초기 pH를 비교하여 그 차이를 확인하고자 ΔpH 로 표현했다. Cu^{2+} 이온에 적용된 용출-배양액의 경우 1차 적용된 미생물은 pH 변화가 거의 나타나지 않은 반면에 2차 적용된 미생물에서는 pH 변화가 빠르게 감소하여 초기 ΔpH 0.0 에서 21일 후에는 ΔpH -0.9로 나타났다(Fig. 8a). Zn^{2+} 에 적용된 용출-배양액의 경우 또한 1차 적용된 미생물은 pH 변화가 거의 보이지 않는 반면에 2차 적용된 미생물에서 빠르게 감소하는 경향을 보이며 2차 적용 시료에서 초기 ΔpH 0.0 에서 21일 후에는 ΔpH -0.81로 나타났다(Fig. 8b). 이와 같이 용출-배양액에서 pH가 감소하는 원인은 미생물의 대사 작용으로 인하여 정광의 황화광물이 생물학적 산화작용에 의해 H^+ 이온이 발생하였기 때문이다(Attia and Elzeky, 1989; Abbruzzese et al., 1994).

산화실험이 종료된 후 용출-배양액에 포함된 부유성 미생물과 정광시료 표면에 부착한 미생물을 SEM에서 관찰하였다(Fig. 9, 10). Fig. 9의 경우 수많은 미생물들이 막대 모양으로 여과지에 형성하는 것을 볼 수 있으며 중금속 이온에 대한 내성이 형성된 것으로 사료된다. 이들 부유성 미생물들은 용출-배양액에서 간접접촉 산화작용으로 산화시키는 것으로 해석된다. Fig. 10의 경우는 정광시료표면에 긴 막대모양의 미생물이 물리적으로 접촉하는 것을 볼 수 있으며 이는 직접접촉산화 작용으로 정광에 대해 산화시키고 있음을 의미한다.

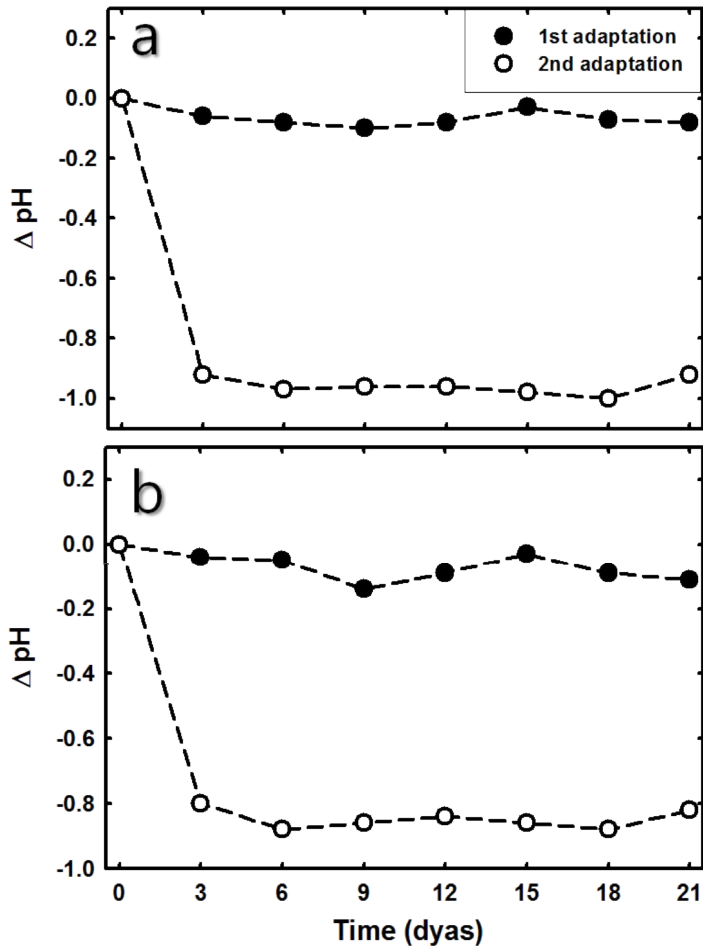


Fig. 8. The variation of ΔpH on the time in leaching-medium.
 Cu^{2+} -adaptation(a), Zn^{2+} -adaptation(b).

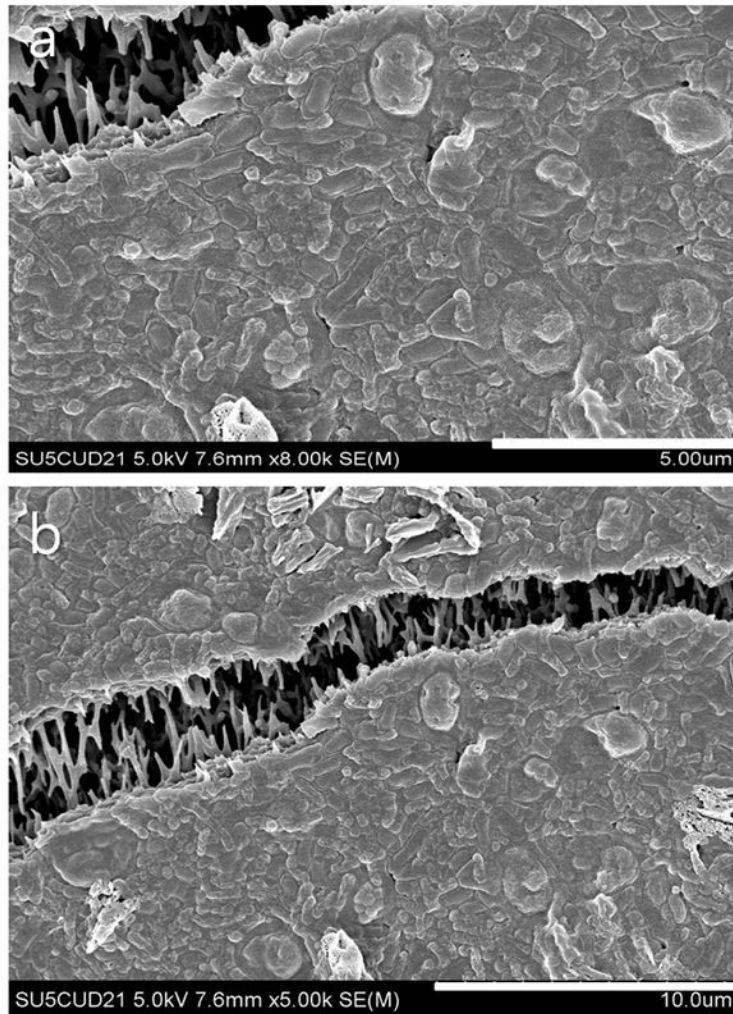


Fig. 9. The SEM image of indigenous acidophilic bacteria in the leaching-medium at 21 days.

The scale bar is 5.0 μm(a) and 10 μm(b) in length.

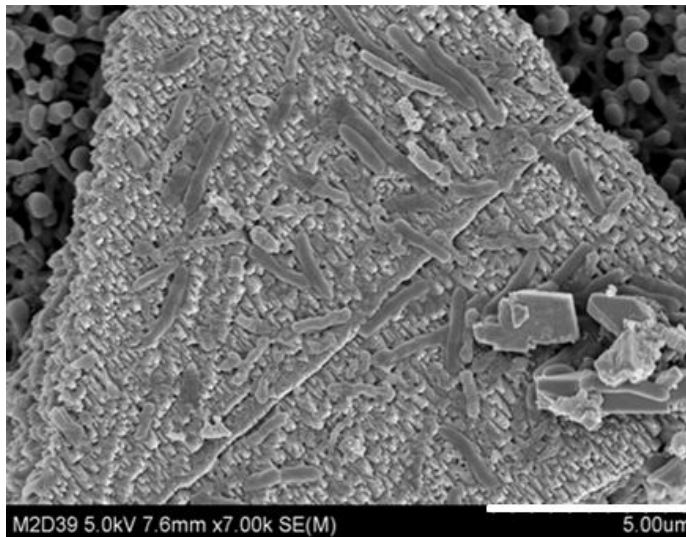


Fig. 10. The SEM image of indigenous acidophilic bacteria on the Goldensun mine concentrate.

The scale bar is 5.0 μm in length.

4.2.3. 산화실험에서 Fe 및 Pb 이온의 용출량

4.2.3.1. 적응효과에 따른 Fe 용출효율

골든썬 정광(3 g)과 배양액(300 mL)을 1 wt.% 농도로 21일 동안 2회 산화실험을 진행하였으며 시간대별 용출 함량을 확인하였다(Table 2). Cu^{2+} 이온에 적응된 미생물 산화실험의 경우 Fe 누적함량이 비교 시료(control)에서 64.95 mg/L, 비-적응 시료(non-adaptation)에서 61.77 mg/L, 1차 적응 시료(1st-adaptation)에서 93.46 mg/L, 그리고 2차 적응 시료(2nd-adaptation)에서 147.17 mg/L로 용출되었다(Fig. 11a). Fe 용출량을 비교 시료와 적응 시료를 비교한 결과 비교 시료에 비해 1차 적응 시료가 1.43 배 높으며 이는 43.91 %의 높은 용출 효율을 확인할 수 있다. 또한 2차 적응 시료의 경우 2.27 배 높으며 이는 126.6 %의 높은 용출 효율을 확인할 수 있다. Zn^{2+} 이온에 적응된 미생물 산화실험의 경우 Fe 누적함량이 비교 시료(control)에서 64.95 mg/L, 비-적응 시료(non-adaptation)에서 61.77 mg/L, 1차 적응 시료(1st-adaptation)에서 88.73 mg/L, 그리고 2차 적응 시료(2nd-adaptation)에서 127.06 mg/L로 용출되었다(Fig. 11b). Fe 용출량을 비교 시료와 적응 시료를 비교한 결과 비교 시료에 비해 1차 적응 시료가 1.37 배 높으며 이는 36.63 %의 높은 용출 효율을 확인할 수 있다. 또한 2차 적응 시료의 경우 1.96 배 높으며 이는 95.64 %의 높은 용출 효율을 확인할 수 있다. 비교 시료에 비해 적응 시료에서 더 높은 용출 효율이 나타나는 이유는 미생물이 중금속 이온이 포함된 환경에 노출되어 중금속 이온에 대한 내성이 형성되어 용출 효율이 더 증가된 것으로 사료된다.

Table 2. The variation of Fe contents on the time in leaching experiment for 21 days at 32 °C. EXP. A: control, EXP. B: non-adaptation, EXP. C: 1st-adaptation(Cu^{2+}), EXP. D: 2nd-adaptation(Cu^{2+}), EXP. E: 1st-adaptation(Zn^{2+}), EXP. F: 2nd-adaptation(Zn^{2+}).

unit: mg/L

Time(days)	EXP. A	EXP. B	EXP. C	EXP. D	EXP. E	EXP. F
3	5.70	8.43	5.24	23.88	4.12	12.27
6	12.97	15.88	20.15	47.58	14.57	24.58
9	20.59	24.55	35.26	71.89	26.63	37.12
12	27.54	33.33	50.01	95.79	40.00	59.59
15	35.68	42.93	65.59	109.11	55.29	82.22
18	43.24	52.58	81.48	127.55	72.24	104.78
21	51.33	61.77	93.46	147.17	88.73	127.06

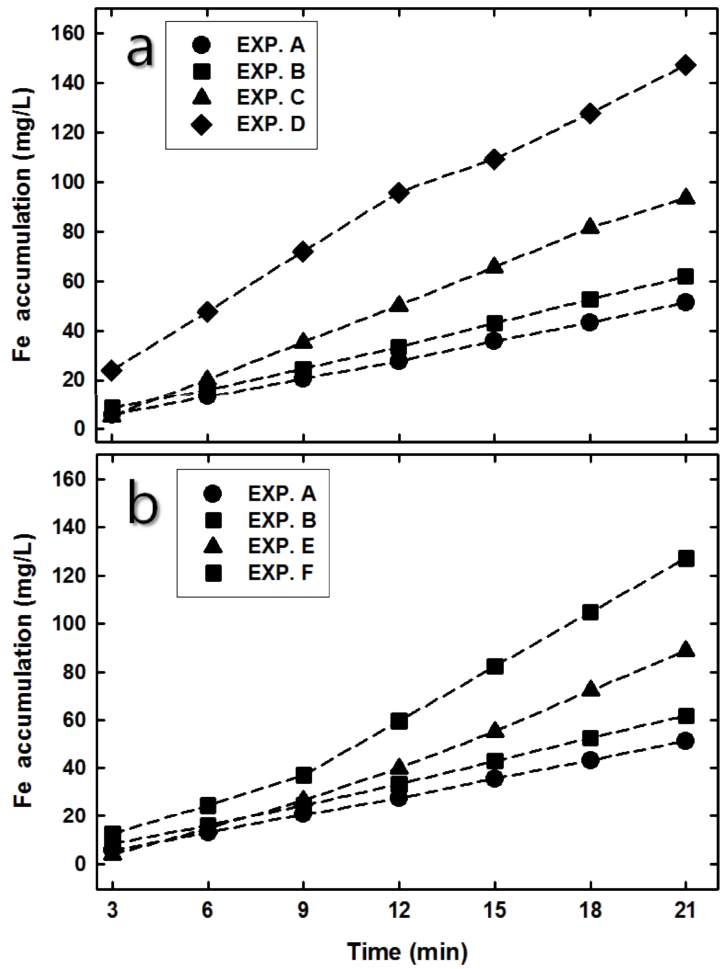


Fig. 11. The variation of Fe on the time in leaching experiment for 21 days at 32 °C.

Cu²⁺-adaptation(a), Zn²⁺-adaptation(b).

4.2.3.2. 적응효과에 따른 Pb 용출효율

적응효과에 따른 시간대별 Pb 용출함량을 확인하였다(Table 3). 그 결과 Cu^{2+} 이온에 적응된 미생물 산화실험의 경우 Pb 누적함량이 비교 시료(control)에서는 검출되지 않았으며 비-적응 시료(non-adaptation)에서는 10.43 mg/L, 1차 적응 시료(1st-adaptation)에서 25.81 mg/L, 그리고 2차 적응 시료(2nd-adaptation)에서 62.05 mg/L로 용출되었다(Fig. 12a). Pb 용출량을 비교 시료와 적응 시료를 비교한 결과 비교 시료에 비해 1차 적응 시료가 1.43 배 높으며 이는 43.91 %의 높은 용출 효율을 확인할 수 있다. 또한 2차 적응 시료의 경우 2.27배 높으며 이는 126.6 %의 높은 용출 효율을 확인할 수 있다. Zn^{2+} 이온에 적응된 미생물 산화실험의 경우 Pb 누적함량이 비교 시료(control)에서는 위와 같이 검출되지 않았으며 비-적응 시료(non-adaptation)에서 10.43 mg/L, 1차 적응 시료(1st-adaptation)에서 21 mg/L, 그리고 2차 적응 시료(2nd-adaptation)에서 37.65 mg/L로 용출되었다(Fig. 12b). 용출량을 비교 시료와 적응 시료를 비교한 결과 비교 시료에서는 Pb 이온이 검출되지 않는 반면에 1차 적응 시료와 2차 적응 시료 모두 높은 용출 효율이 나타났다. 또한 Fe와 Pb 이온 모두 1차 적응 시료에 비해 2차 적응 시료에서 더 많은 용출 효율을 보였다. 이를 통해 적응기간이 길어질수록 미생물의 산화작용이 더 활발히 진행되고 있음을 알 수 있다.

Table 3. The variation of Pb contents on the time in leaching experiment for 21 days at 32 °C. EXP. A: control, EXP. B: non-adaptation, EXP. C: 1st-adaptation(Cu^{2+}), EXP. D: 2nd-adaptation(Cu^{2+}), EXP. E: 1st-adaptation(Zn^{2+}), EXP. F: 2nd-adaptation(Zn^{2+}).

unit: mg/L

Time(days)	EXP. A	EXP. B	EXP. C	EXP. D	EXP. E	EXP. F
3	N.D	3.90	8.99	10.35	7.41	5.48
6	N.D	5.11	20.31	19.57	10.97	20.57
9	N.D	7.23	24.77	29.58	12.39	25.26
12	N.D	9.34	25.81	38.80	16.53	29.64
15	N.D	10.43	25.81	47.56	18.06	33.08
18	N.D	10.43	25.81	53.06	19.36	37.65
21	N.D	10.43	25.81	62.05	21.00	37.65

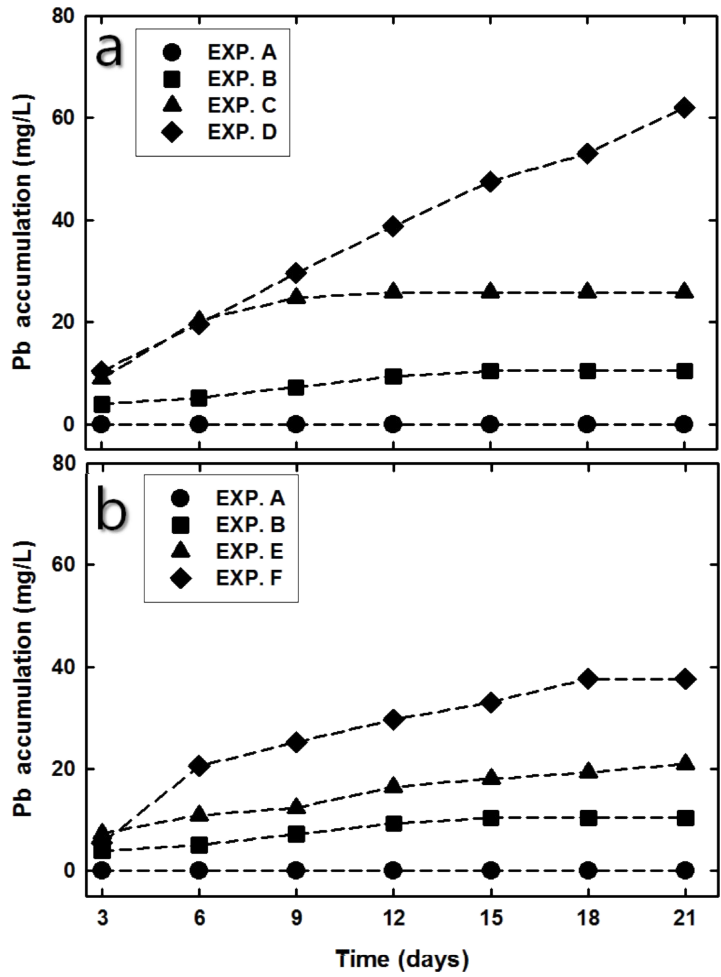


Fig. 12. The variation of Pb on the time in leaching experiment for 21 days at 32 °C.

Cu²⁺-adaptation(a), Zn²⁺-adaptation(b).

4.2.4. 고체 잔유물에 대한 화학적 분석

4.2.4.1. Cu²⁺이온에 적용된 산화실험 고체 잔유물

산화실험이 종료된 후 용출 고체 잔유물에 대한 왕수분해 결과 Cu²⁺ 이온에 적용된 미생물 산화실험의 경우 정광 시료에서 Au가 122 g/ton, 비교 시료에서 35.49 g/ton, 비-적용 미생물은 129.26 g/ton, 1차 적용 시료는 152.18 g/ton, 그리고 2차 적용 시료는 179.3 g/ton으로 나타났다(Table 2). 정광 시료에서 보다 2차 적용 시료에서 약 41.54 %의 품위 향상을 보였다. 또한 Ag의 경우 정광 시료에서 35.49 g/ton, 비교 시료에서 33.5 g/ton, 비-적용 미생물은 38.37 g/ton, 1차 적용 시료는 39.9 g/ton, 그리고 2차 적용 시료는 47.78 g/ton으로 나타났다. Ag의 경우도 Au와 비슷한 경향을 보이며 정광 시료에 비해 2차 적용 시료에서 약 34.62 %의 품위가 향상되는 것으로 분석되었다. Au와 Ag 모두 생물학적 산화작용이 많이 진행된 고체 잔유물일수록 증가하였다. 그러나 Fe와 Pb 함량은 Au와 Ag와는 반대로 생물학적 산화작용이 많이 진행될수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 미생물의 산화작용으로 인해 Au 정광으로 부터 노출된 Fe와 Pb, 그리고 다른 중금속 이온들이 용출 용액에 용해 되었기 때문이다.

Table 4. The chemical composition of the residual solid after adapted Cu²⁺ leaching experiment.

unit: mg/kg

Sample	Au	Ag	Fe	Pb
Raw concentrate	122.86	35.49	738.56	683.26
Control	118.66	33.50	74.14	298.43
Non adaptation	129.26	38.37	73.60	270.23
1st Cu-adaptation	152.18	39.90	73.06	266.42
2nd Cu-adaptation	173.90	47.78	73.10	252.40

4.2.4.2. Zn²⁺이온에 적응된 산화실험 고체 잔유물

산화실험이 종료된 후 용출 고체 잔유물에 대한 왕수분해한 결과 Zn²⁺ 이온에 적응된 미생물 산화실험의 경우 정광 시료에서 Au가 122 g/ton, 비교 시료에서 35.49 g/ton, 비-적응 미생물은 129.26 g/ton, 1차 적응 시료는 135 g/ton, 그리고 2차 적응 시료는 139.05 g/ton으로 나타났다(Table 3). 정광 시료에서 보다 2차 적응 시료에서 약 13.17 %의 품위 향상을 보였다. 또한 Ag의 경우 정광 시료에서 35.49 g/ton, 비교 시료에서 33.5 g/ton, 비-적응 미생물은 38.37 g/ton, 1차 적응 시료는 39.9 g/ton, 그리고 2차 적응 시료는 47.78 g/ton으로 나타났다. Ag의 경우도 Au와 비슷한 경향을 보이며 정광 시료에서 보다 2차 적응 시료에서 약 16.82 %의 품위가 향상되는 것으로 분석되었다. Au와 Ag 모두 생물학적 산화작용이 많이 진행된 고체 잔유물일수록 증가하였다. 그러나 Cu²⁺에 적응된 미생물 산화실험과 같이 Fe와 Pb 함량은 Au와 Ag와는 반대로 생물학적 산화작용이 많이 진행될수록 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Cu²⁺에 적응된 미생물 산화실험에 대한 이유와 같다. 또한 Au와 Ag의 경우 Zn²⁺ 이온에 비해 Cu²⁺이온에 적응된 미생물의 고체 잔유물에서 더 많은 함량을 보였다. 이는 미생물이 Zn²⁺이온보다 Cu²⁺이온에서의 적응환경이 더 뛰어난 것으로 사료된다.

Table 5. The chemical composition of the residual solid after adapted Zn²⁺ leaching experiment.

unit: mg/kg

Sample	Au	Ag	Fe	Pb
Raw concentrate	122.86	35.49	738.56	683.26
Control	118.66	33.50	74.14	298.43
Non adaptation	129.26	38.37	73.60	270.23
1st Zn-adaptation	135.00	38.54	73.44	266.81
2nd Zn-adaptation	139.05	41.46	73.22	257.64

4.3. 화학적 산화실험

4.3.1. 소성에 따른 Au 품위변화 및 XRD분석

소성에 따른 정광에 대한 Au 효율을 파악하기 위해 원 정광, 소성정광, 소금소성정광을 각각 왕수분해하여 Au 함량을 파악한 결과 원 정광에서 108.1 mg/L, 소성정광에서 132.1 mg/L, 소금소성정광에서 143.8 mg/L로 측정되었다. Au 함량이 원 정광에서보다 소성정광과 소금소성정광에서 각각 24 mg/L와 35.7 mg/L로 더 높게 측정되었다. 따라서 원 정광에서보다 소성정광이 약 22 %, 정광에서보다 소금소성정광이 약 33 %로 Au를 더 얻을 수 있다(Fig. 13). 이는 황화광물이 소성되는 과정에서 S가 열분해 되면서 산화작용(oxidation), 황화작용(sulphation), 증발작용(evaporation)이 동시 또는 순차적으로 일어났기 때문이다. 또한 소성정광보다 소금소성정광에서 더 많은 Au가 얻어지는 이유는 소금에 의하여 황화광물이 염소화작용(chlorination)을 더 받았기 때문으로 사료된다(Chakravortty and Srikanth, 2000).

정광, 소성정광, 소금소성정광 및 정광을 왕수분해하여 각각 XRD 분석을 수행하였다. 정광의 경우 황철석, 황동석, 방연석과 맥석광물인 석영이 관찰되었다(Fig. 14a). 소성정광(Fig. 14b)의 경우에는 다량의 황철석의 함유로 인해 모두 적철석으로 변환되는 것을 관찰하였다(Zivkovic et al., 1996; Bandyopadhyay et al., 2000). 정광에 소금을 혼합한 소금소성정광의 경우 석영, 적철석, 소금, 난토카이트(CuCl) 등이 관찰되었다(Fig. 14c). 난토카이트의 회절선이 관찰되는 이유는 소성 과정에서 소금의 염소와 황동석의 구리가 결합하여 수용성의 난토카이트가 생성되었기 때문이다(Kanari et al., 2001). 정광을 왕수분해하여 잔유물에 대한 XRD 분석결과 석영과 백운모 회절선이 관찰되었다(Fig. 14d). 석영이 잔존할 경우 왕수로 처리해도 분해가 되지 않기 때문이며 석영 속에 Au가 함유되어 있다면 Au를 회수하지 못하고 손실될 것으로 사료된다.

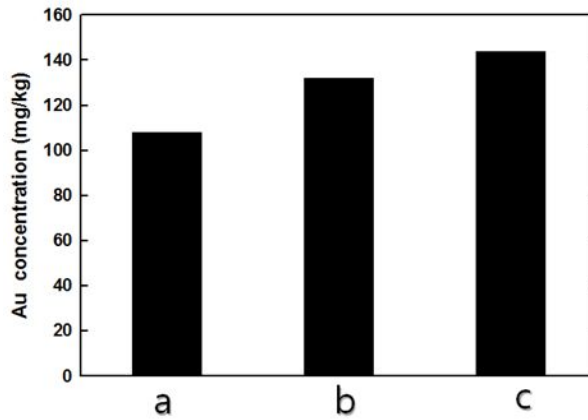


Fig. 13. The variation of Au grade by roasting condition. raw concentrate(a), roasted concentrate(b), salt roasted concentrate(c).

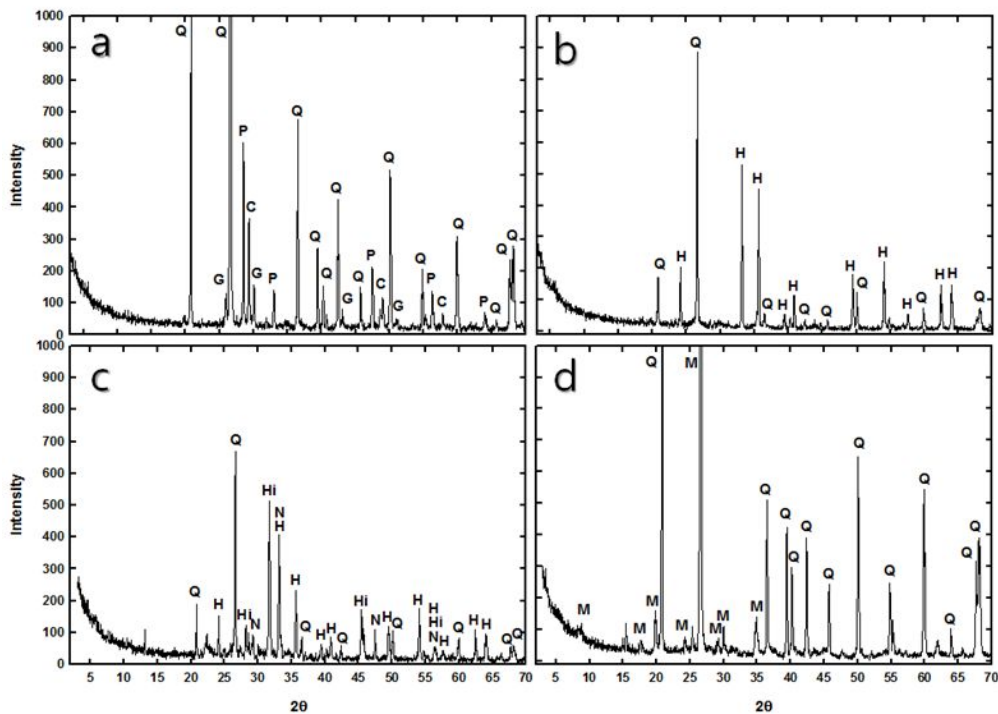


Fig. 14. XRD patterns for raw concentrate(a), roasted concentrate(b), salt-roasted concentrate(c), and slid residue form aqua regia (d). C: chalcopryite, G: galena, Hi: halite, M: muscovite, N: nantokite, P: pyrite, Q: quartz

4.3.2. 염산-차아염소산 혼합비율에 따른 Au 이온의 용출량

Au 이온의 최대 용출량을 나타내는 염산과 차아염소산나트륨 비율을 결정하기 위해 다양한 혼합비율로 산화실험을 진행하여 시간대별 함량을 확인하였다(Table 6). 또한 최대 Au 용출량이 나타나는 비율에서 다시 정광과 소성정광에 대한 Au 산화실험을 수행하였다(Fig. 15). 소금소성정광은 1.6 g/160 mL(광액농도=1 %)를 첨가하여 상온에서 30분 동안 Au 산화실험을 수행하였으며 그 결과 염산-차아염소산나트륨 혼합 비율이 1:1일 때 101.3 mg/L (70 %), 1.5:1일 때 108.49 mg/L (75 %), 2:1일 때 113.59 mg/L (78 %), 1:2일 때 120.15 mg/L (83 %)로 1:2비율에서 가장 많은 용출량을 확인하였다(Fig. 15a). 이는 염소화작용이 크게 작용하여 Au의 용출량이 증가하는 것을 알 수 있다. 소금소성정광에서 최대 Au 용출량이 나타나는 염산-차아염소산나트륨의 혼합비율은 1:2에서 다시 정광과 소성정광에 대한 Au 산화실험을 수행하여 화학분석을 실시하였다. 분석결과 정광의 경우 92.83 mg/L (64 %), 소성정광의 경우 114.16 mg/L (79 %)의 Au 용출량을 얻었다(Fig. 15b). 고체 잔유물에 대한 XRD 분석결과 석영, 적철석, 소금이 관찰되었다(Fig. 16). 적철석은 염산-차아염소산나트륨의 혼합비율로는 분해가 되지 않는 것을 의미한다.

Table 6. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 1:1, EXP. B: 1:5, EXP. C: 2:1, EXP. D: 1:2, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.

unit: mg/L

Time(min)	EXP. A	EXP. B	EXP. C	EXP. D	EXP. E	EXP. F
1	20.12	22.20	26.80	29.14	12.25	18.27
2	35.14	38.11	40.46	42.54	25.15	32.15
3	59.14	64.55	69.12	70.14	32.15	54.15
4	62.15	70.46	75.45	76.21	48.79	62.15
5	82.13	88.54	89.10	90.15	66.57	80.13
7	88.15	95.11	99.15	100.98	75.16	90.12
10	96.15	100.15	102.55	104.19	82.15	98.98
15	99.12	102.15	108.15	109.01	86.26	102.15
20	100.88	106.15	112.15	118.15	89.15	109.48
30	101.27	108.49	113.59	120.15	92.83	114.16

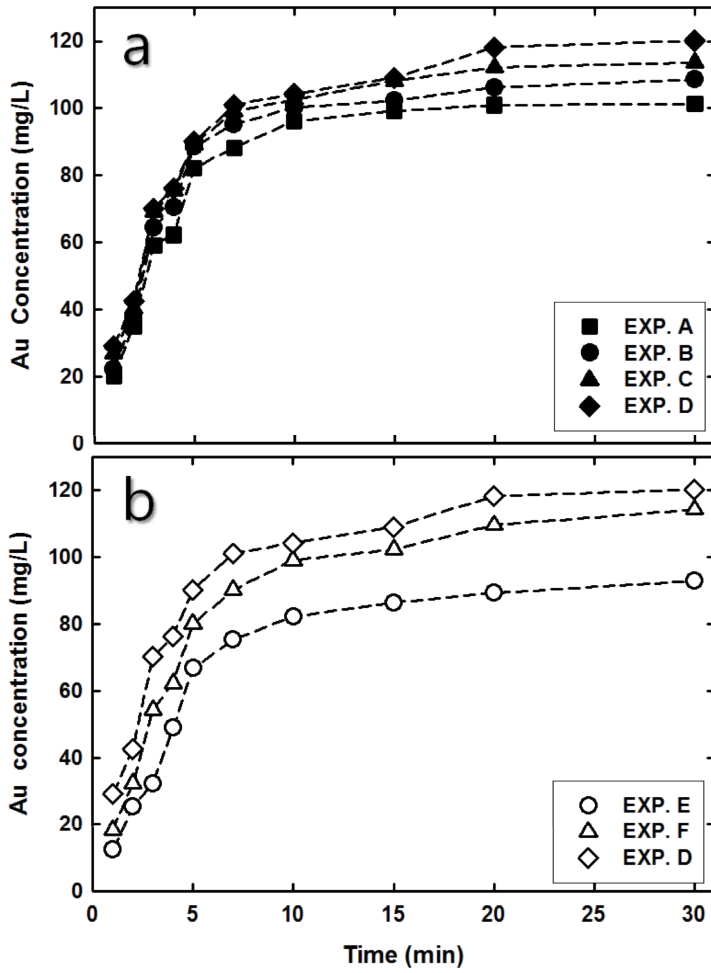


Fig. 15. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature.

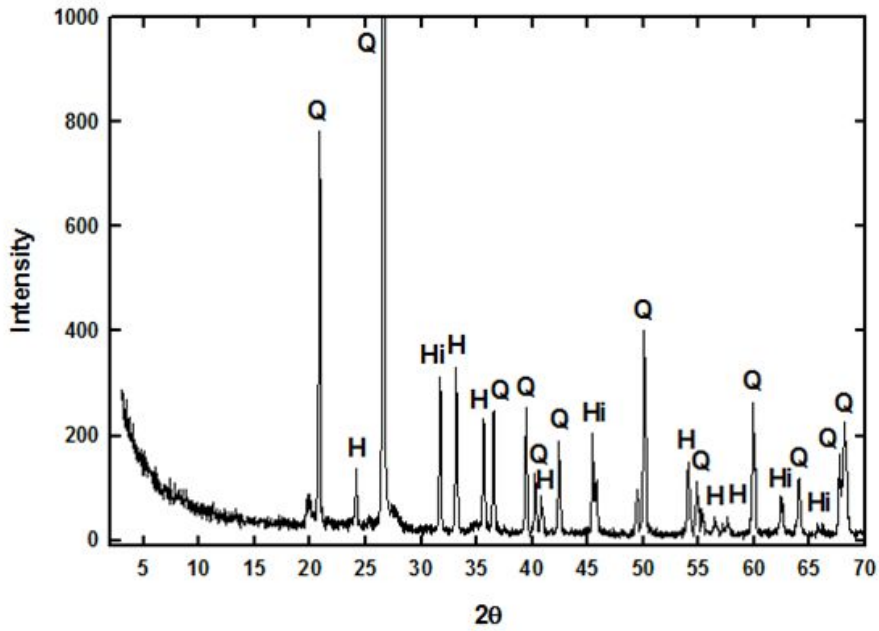


Fig. 16. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2. H: hematite, Hi: halite, Q: quartz.

4.3.3. 염화 제2철 효과에 따른 Au 이온의 용출량

최대 용출량인 염산-차아염소산나트륨 혼합비율인 1:2에 추가로 산화제 역할인 염화 제2철 농도에 따른 산화실험을 30분 동안 수행하였다(Table 7). 산화실험 결과 1 g/160 mL의 염화 제2철을 첨가한 경우 130.22 mg/L (90 %)의 용출량을 얻었고, 2 g/160 mL의 경우 122.16 mg/L (84 %)의 용출량을 얻었다. 5 g/160 mL인 경우 121.59 mg/L (84 %), 10 g/160 mL인 경우 118.19 mg/L (82 %)의 용출량을 얻었다(Fig. 17a). 산화실험 결과 염화 제2철의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 최대 용출량인 1 g/160 mL으로 다시 정광, 소성정광에 대한 산화실험을 수행한 결과 정광의 경우 100.45 mg/L, 소성정광의 경우 121.26 mg/L로 염산-차아염소산나트륨 혼합비율 실험에 비해 높은 용출량이 나타났다(Fig. 17b). 이는 염산-차아염소산나트륨에 염화 제2철이 산화제 역할을 수행하기 때문에 Au 용출량이 향상된다. 예를 들어 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원될 때 Au^0 가 Au^+ 또는 Au^{3+} 로 산화된다(Senanayake, 2004). 고체 잔유물에 대한 XRD 분석결과 석영, 소금이 관찰되었다. 적철석은 염산-차아염소산나트륨의 혼합비율로는 분해가 되지 않았으나 산화제 역할인 염화 제2철의 첨가로 분해가 된 것으로 사료된다(Fig. 18). 또한 염화 제2철은 황동석의 구리와 섬아연석의 아연용출에도 사용된다(Aydogan et al., 2005; Al-Harabsheh et al., 2008).

Table 7. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 1 g, EXP. B: 2 g, EXP. C: 3 g, EXP. D: 5 g, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.

unit: mg/L

Time(min)	EXP. A	EXP. B	EXP. C	EXP. D	EXP. E	EXP. F
1	22.11	22.24	23.54	22.15	15.14	19.11
2	44.54	42.54	40.54	38.25	29.11	33.52
3	71.00	70.44	68.15	66.15	33.24	58.15
4	78.14	75.30	72.24	70.15	50.54	64.55
5	91.11	90.12	88.46	87.45	69.11	82.15
7	106.14	104.45	100.14	99.24	78.15	95.22
10	115.15	112.12	110.15	107.54	86.15	102.14
15	122.15	116.12	114.45	112.16	92.15	110.22
20	128.19	122.16	120.58	118.15	96.87	116.85
30	130.22	122.16	121.59	118.19	100.45	121.26

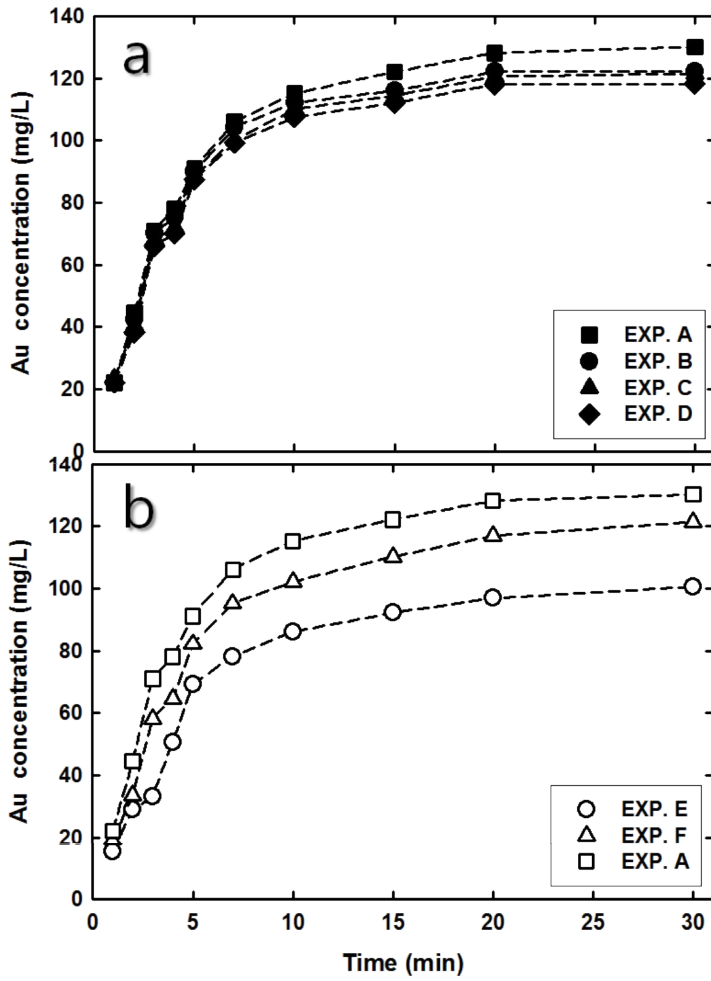


Fig. 17. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature.

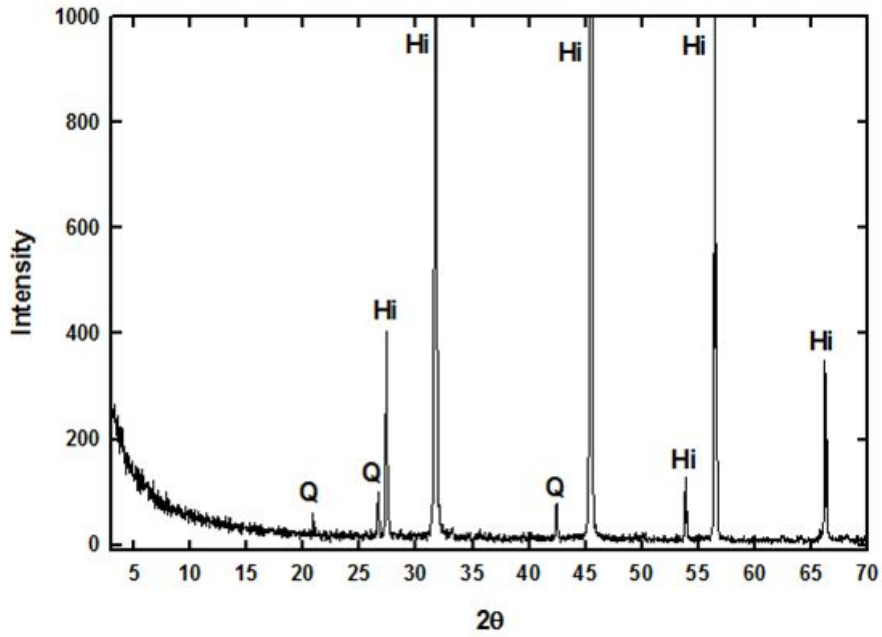


Fig. 18. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2 and addition of ferric chlorite=1 g.

Hi: halite, Q: quartz.

4.3.4. 온도 효과에 따른 Au 이온의 용출량

최대 용출량인 염산-차아염소산나트륨 혼합비율인 1:2와 염화 제2철 농도 1 g/160 mL 에 따른 온도 효과를 알아보기 위하여 실험을 수행하였다(Fig. 19). 온도의 변화는 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C로 점차적으로 온도를 증가시켜 진행하였다. 용출온도가 30 °C인 경우 133.15 mg/L (92 %), 40 °C인 경우에는 135.54 mg/L (94 %)로 Au 용출량을 얻었으며 50 °C인 경우 136.41 mg/L (94 %), 60 °C인 경우에는 140.27 mg/L (97 %)로 60 °C일 때 최대 용출량을 얻었다(Fig. 19a). 실험에 사용된 온도 중 최대 용출량인 60 °C에서 정광, 소성정광에 대하여 산화실험을 수행한 결과 정광의 경우 106.45 mg/L (73 %), 소성정광의 경우에는 130.24 mg/L (90 %)의 Au 용출량을 나타냈다(Fig. 19b). 고체 잔유물에 대한 XRD 분석결과 석영, 소금이 관찰되었으며 염화 제2철의 잔유물과 비슷한 양상을 보였다(Fig. 20).

Table 8. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 30 °C, EXP. B: 40 °C, EXP. C: 50 °C, EXP. D: 60 °C, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.

unit: mg/L

Time(min)	EXP. A	EXP. B	EXP. C	EXP. D	EXP. E	EXP. F
1	22.90	23.54	24.45	26.14	17.15	22.11
2	45.45	46.14	46.41	48.89	30.12	35.15
3	68.45	70.54	71.44	73.45	35.15	60.12
4	78.45	78.99	79.11	80.46	52.19	70.54
5	86.54	89.02	90.14	92.54	70.89	88.94
7	103.20	105.54	108.54	109.14	80.15	97.15
10	112.56	114.54	116.14	118.44	88.54	108.41
15	118.54	120.88	122.15	126.89	96.90	117.58
20	125.40	129.15	132.15	135.89	101.80	126.89
30	133.15	135.54	136.41	140.27	106.45	130.24

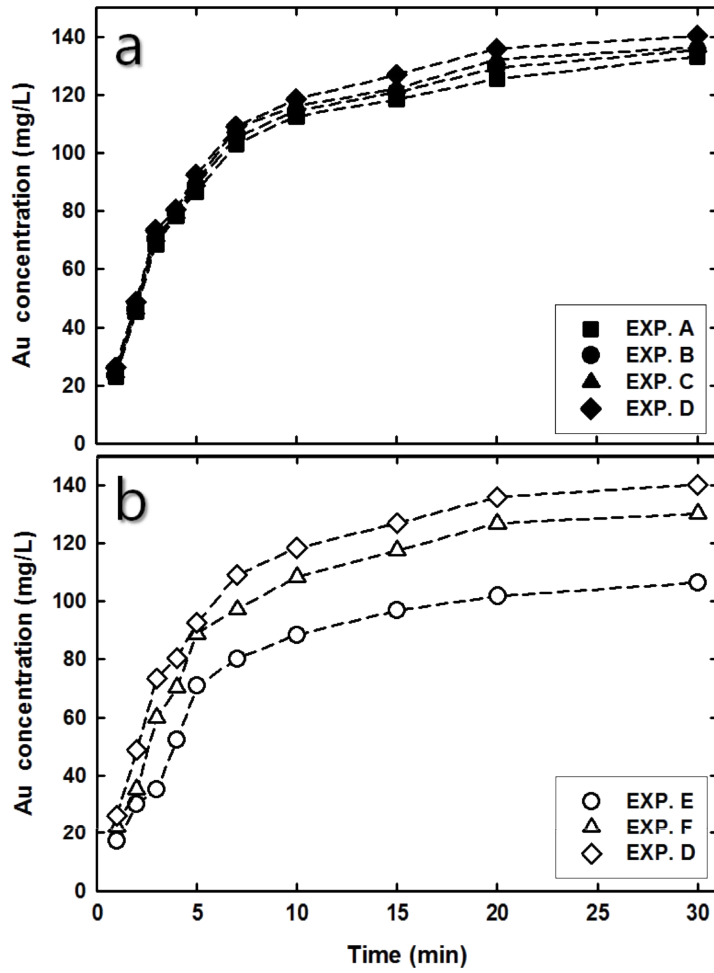


Fig. 19. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at different temperature.

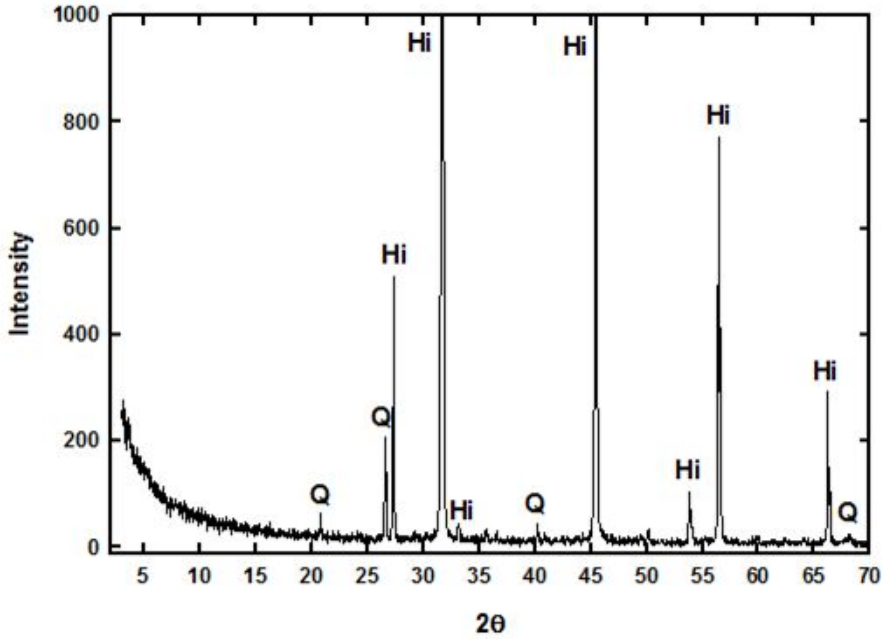


Fig. 20. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2, addition of ferric chloride=1 g, and leaching temperature=60 °C. Hi: halite, Q: quartz.

4.3.5. 광액 농도 효과에 따른 Au 이온의 용출량

염산-차아염소산나트륨 혼합 비율인 1:2와 염화 제2철 농도 1 g/160 mL, 그리고 용출온도 60 °C에서 최대의 Au 용출량을 얻었다. 위와 같은 조건에서 광액농도에 따른 산화실험을 수행하였다(Fig. 21). 분석결과 광액농도 1 %일 때 360.45 mg/L(97 %), 2 %일 때 306.45 mg/L(80 %), 3 %일 때 232.45 mg/L(71 %), 그리고 5 %일 때 140.27 mg/L(50 %)의 Au 용출량을 얻었다(Fig. 21a). 따라서 광액농도가 증가할수록 Au 용출량은 감소하였다. 최적의 실험조건에서 다시 정광, 소성정광에 대하여 산화실험을 진행하였다(Fig. 21b). 산화실험을 수행한 결과 정광의 경우 107.25 mg/L(74 %), 소성정광의 경우 130.45 mg/L(90 %)의 용출량을 얻었다. 고체 잔유물에 대한 XRD 분석결과 석영, 소금이 관찰되었으며 전 단계에 비해 석영의 회절선이 상대적으로 적게 나타났다(Fig 22). 회절선에 석영이 관찰되는 이유는 소금소성 과정에서 석영은 파괴되지 않았으며 강력한 산화제에 의해서도 분해되지 않음을 의미한다. 따라서 석영 속에 포획된 Au는 용출되지 못하고 손실될 것으로 사료된다.

Table 9. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at room temperature. EXP. A: 1%, EXP. B: 2 %, EXP. C: 3 %, EXP. D: 5 %, EXP. E: raw concentrate, EXP. F: roasted concentrate.

unit: mg/L

Time(min)	EXP. A	EXP. B	EXP. C	EXP. D	EXP. E	EXP. F
1	50.22	48.45	46.12	26.14	18.10	22.90
2	108.14	89.15	78.24	48.89	31.15	37.20
3	160.15	142.15	120.25	73.45	37.22	62.54
4	200.45	160.15	141.24	80.46	54.15	72.14
5	220.15	191.14	151.54	92.54	71.15	89.14
7	262.41	220.14	181.15	109.14	81.42	98.50
10	300.21	252.14	200.15	118.44	89.12	107.10
15	325.14	283.15	220.14	126.89	98.12	118.50
20	345.25	295.25	228.46	135.89	103.14	125.65
30	360.45	306.45	232.45	140.27	107.25	130.45

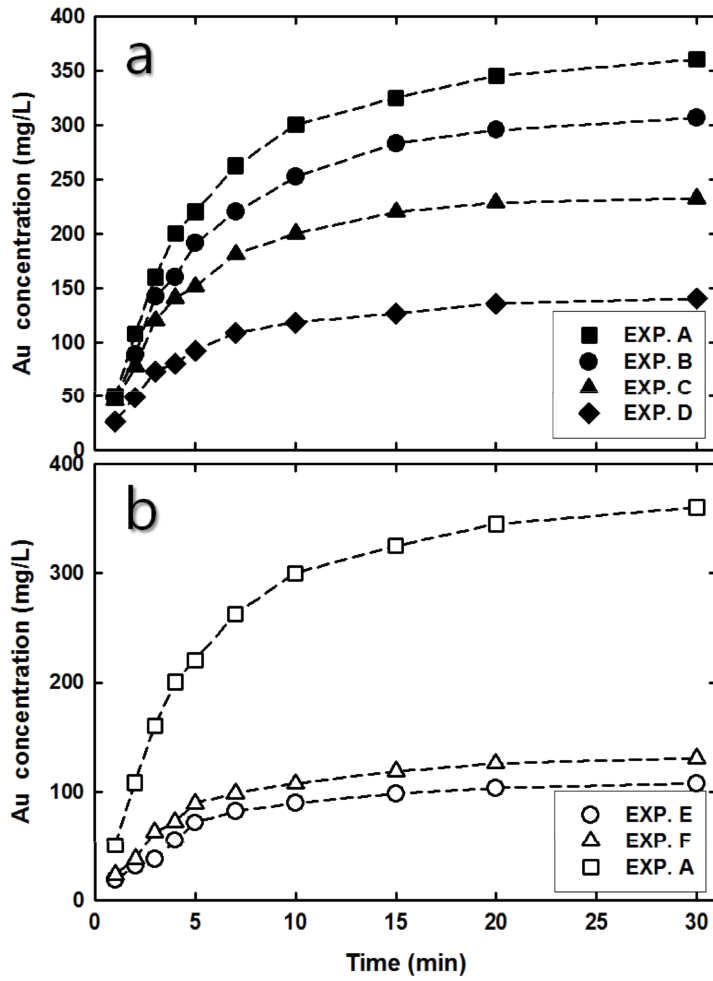


Fig. 21. The Au concentration from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution(160 mL) at 60 °C temperature.

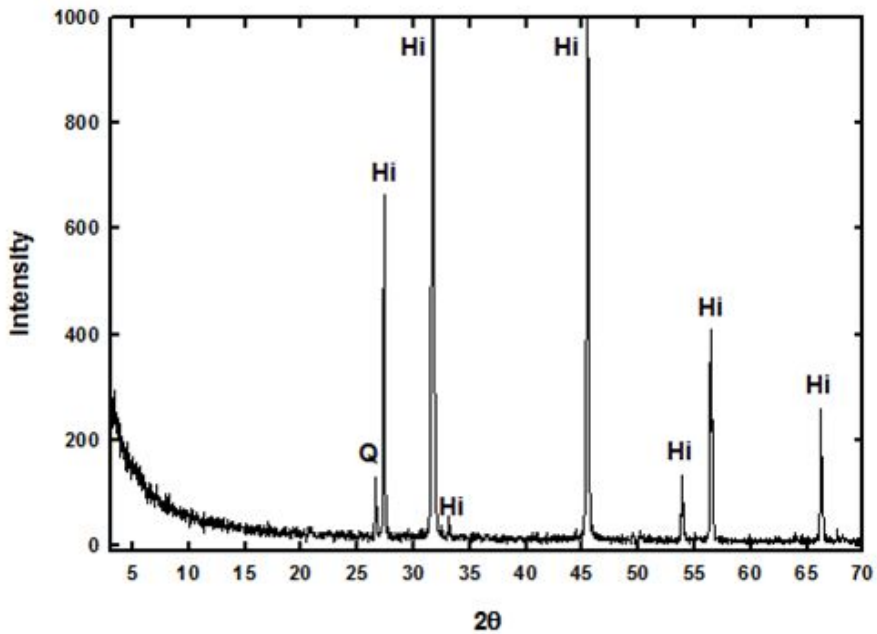


Fig. 22. XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio=1:2, addition of ferric chlorite=1 g, leaching temperature=60 °C and pulp density=1 %. Hi: halite, Q: quartz.

5. 토의

편광현미경으로 Au의 존재형태를 관찰하였으나, Au를 함유한 광물은 확인할 수 없었다. 이는 Au를 함유한 광물이 0.1 μm 이하의 극 미립자이기 때문이라 사료된다(Maddox et al., 1998; Ashley et al., 2000). 황화광물에 수반되는 Au가 고용체(solild solution) 상태로 존재하는 비가시성 금(invisible gold)이라는 것을 간접적으로 확인하는 것이다. 이를 해결하기 위한 방안으로 경제적이고 친환경적인 생물학적 산화작용실험을 적용하였다. 또한 미생물에 의한 용출효율을 향상시키기 위해 중금속이온인 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온에 미생물을 적응시켰다. 그리고 적응된 미생물을 용출-배양액에 접종하여 산화실험을 진행하였다. 그 결과 Fig. 11, 12 에서와 같이 생물학적 산화작용이 진행되어 Fe 및 Pb의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 미생물이 중금속 이온에 대한 내성이 형성되었기 때문이다. 반면에 고체 잔유물의 경우 Fe 및 Pb가 감소하고 Au 및 Ag는 증가하였다. 즉, 생물학적 산화작용이 많이 진행됨에 따라 Fe나 Pb와 같은 황화광물이 용액에 용출되어 Au와 단체분리가 되는 것을 의미한다. 이에 따른 미생물의 산화작용에 대한 작용 효과는 SEM에 의해 부유성 미생물과 미생물이 정광 표면에 부착하고 있는 것이 확인된다(Fig. 9, 10). Fig. 9, 10 와 같이 관찰되는 부유성 미생물은 간접접촉산화작용으로 그리고 광석 표면에 부착한 미생물은 직접접촉산화작용을 수행하는 미생물들로 해석된다. 또한 적응 주기가 증가됨에 따라 Au의 품위가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 실제로 왕수분해를 이용하여 잔유물에 따른 Au의 품위가 1차 적응 시료에 비해 2차 적응 시료에서 더 높은 것을 확인하였다. 따라서 미생물을 중금속 이온에 적응시키고 적응주기의 횟수가 증가하게 되면 더 많은 용출효과가 있을 것으로 사료된다.

다음으로 화학적 침출의 경우 왕수분해 결과, 소성처리하면 정광보다 약 22 %의 Au를 더 얻을 수 있었다. 또한 소금소성정광은 정광에 비하여 약 33 %의 Au를 더 얻을 수 있었다. 이는 황화광물을 소금으로 소성시키면 황화광물이 염소화작용(chlorination)을 받아서 더 많은 Au는 물론 Cu, Co, Ni 등과 같은 유용금속도 효과적으로 용출시킬 수 있을 것으로 사료된다.

XRD 분석에서 황철석, 황동석, 방연석 등이 함유된 정광을 750 $^{\circ}\text{C}$ 로 2시간 소성시킨 결과 모두 적철석으로 변환되었다. 황화광물을 소성처리하면 적철석으로

변환되고 동시에 다공성과 공극율이 증가되어 Au 용출함량이 향상되고 유용금속의 용출도 향상된다. 그러나 소성과정에서 황화광물의 S가 SO₂로 변환되어 대기오염이 유발되는 단점이 있다. 정광에 소금(NaCl)을 30 % 혼합하고, 이를 750 °C로 2시간 동안 소성시킨 결과 적철석과 난토카이트(CuCl) 등이 관찰되었다. 소금-소성정광에서 난토카이트가 생성되는 이유는 소성 과정에서 수용성의 CuCl이 생성되었기 때문이다. 정광에 황동석, 방연석, 황철석이 함유되어 있으므로 소금소성정광에서 tolbachite (CuCl₂ · 2H₂O), PbCl₂ 혹은 FeCl₃의 생성이 예상되나 XRD 분석에서 이들 회절선은 관찰되지 않았다. XRD 분석에서 tolbachite가 발견되지 않는 것은 537 °C에서 tolbachite가 열분해(thermal decomposition)되기 때문인 것으로 사료된다(De Micco et al., 2007). 난토카이트와 tolbachite는 수용성이기 때문에 황동석으로부터 구리를 hot water로 회수하고 있다(Ngoc et al., 1989; Prasad and pardey, 1998; Chakravortty and Srikanth, 2000). 일반적으로 황화광물에 NaCl, KCl, MgCl₂, NH₄Cl 등과 같은 소금(salt)을 첨가하여 소성시키면 수용성의 염화물의 금속들이 형성된다. 그리고 소성과정에서 유용금속이 휘발되어 염화 응축물(condensate)이 생성된다. 이 응축물은 맥석광물과 유용금속을 분리하는데 효과적으로 활용된다(Kanari et al., 2001). 황화광물이 소성될 때 SO₂가 생성되어 대기오염을 일으킨다. 즉, 식 (9, 10)과 같이 황철석이 700~850 °C 범위에서 소성되면 자류철석, 자철석, 그리고 적철석으로 상변환되는 동시에 SO₂와 SO₃가 발생된다(Filmer, 1982).



그러나 소금(salt)을 첨가시켜 소성시키면 식 (11)와 같이 황화광물의 S가 Na₂SO₄ 혹은 K₂SO₄로 변환되기 때문에 대기오염을 피할 수 있다(Chakravortty and Srikanth., 2000).



여기서 MCl_2 는 $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_3$ 등과 같은 염화복합물을 나타낸다. 소성과정에서 생성되는 이 염화복합물은 수용성 혹은 약산에 쉽게 용출시킬 수 있기 때문에 강산을 사용하지 않아도 유용금속이 쉽게 용출된다(Ngoc et al., 1989; Prasad et al., 1996; Kanari et al., 1999; Cocic et al., 2007).

본 연구에서 Au 정광을 소금소성시킨 후, 염소-차아염소산 용액으로 Au를 용출시켰다. Au 정광 속에는 황동석, 방연광, 황철석, 등이 함유되어 있기 때문에 소금소성과정에서 $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_3$ 등과 같은 염화복합물이 생성되었을 것이다. 이들 염화복합물은 뜨거운 물이나 약산에 충분히 용해되는 물질이다. 따라서 70~95 °C의 증류수 혹은 5 %의 염산 용액이나 질산 용액으로 이들 염화복합물을 회수하고, 그 잔유물에 남은 Au는 염소-차아염소산 용액으로 용출시켜 회수한다면 이중 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 실제로, 소금을 구리정광에 혼합하여 750 °C로 소성처리한 후, 70 °C의 증류수로 구리를 용출시킨 결과 구리가 효과적으로 용출되었다.

왕수 분해 잔유물에서 석영의 회절선이 관찰되었다. 이는 정광을 왕수로 처리해도 석영이 분해되지 않기 때문이다. 추가적으로 소금으로 소성시킨 소금소성정광에서도 석영이 관찰되는데 이는 750 °C로 소금소성처리해도 석영이 파괴되지 않았음을 의미한다. 또한 소금소성정광을 염소-차아염소산 용액으로 용출시켜도 그 잔유물에서 석영이 관찰된다. 왕수분해, 소금소성처리, 염소-차아염소산 용액 등과 같은 강력한 방법을 사용해도 결국 석영이 분해되지 않았다. 따라서 석영 속에 Au이 포획되어 있다면 이들 방법을 사용해도 Au는 회수하지 못하고 손실될 것으로 사료된다.

6. 결론

본 연구는 토착미생물과 비시안 용매제를 이용하여 정광으로부터 Au의 품위와 회수효율을 향상시키고자 하였다. 이를 위한 생물학적 산화방법으로 9회 계대배양한 토착호산성미생물을 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온에 21일 동안 적응-배양액에서 적응실험을 진행하였다. 그 결과 1차 적응보다 2차 적응에서 pH가 더 감소하였으며 Eh(mV)는 더 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 적응된 미생물을 용출-배양액에 접종한 후 21일 동안 실험을 수행하였다. 실험이 종료된 후에는 용출-배양액에 포함된 부유성 미생물과 정광시료에 부착된 미생물을 SEM으로 관찰하였다. 산화실험 결과 ΔpH 가 1차 적응 시료보다 2차 적응 시료에서 더 감소하는 것을 보였다. 그리고 SEM 관찰결과 무수히 많은 미생물을 관찰할 수 있었다. 용출된 Fe 및 Pb 함량은 비교 시료에 비해 비-적응 미생물 시료에서 더 많이 용출 되었으며 비-적응 미생물 시료보다 적응 시료에서 더 많이 용출되었다. 또한 적응 시료의 경우 1차 적응 시료에 비해 2차 적응 시료에서 더 높은 용출량을 확인 하였다. 그리고 Cu^{2+} 이온에 적응된 시료가 Zn^{2+} 이온에 적응된 시료보다 더 높은 용출함량을 나타냈다. 산화실험이 종료된 후 고체 잔유물에 대한 Au 함량을 비교한 결과 Cu^{2+} 이온에 적응된 미생물의 경우 비교 시료에 비해 적응 시료에서 41.54 %의 품위가 향상되었으며 Zn^{2+} 이온에 적응된 미생물의 경우 비교 시료에 비해 적응 시료에서 13.17 %의 품위가 향상되었다. 이로 인해 생물학적 용출에서 내성을 형성해 주기 위한 적응원소와 적응주기는 중요한 영양인자임을 알 수 있다.

다음으로 화학적 산화의 경우 Au의 회수효율을 향상시키기 위한 방법으로 차아염소산을 이용하여 실험한 결과 소금 30 %를 혼합한 Au 정광을 750 °C에서 2시간동안 소성시키자 적철석과 난토키이트로 상변화가 일어났다. 왕수분해 결과 소성정광은 정광에 비해 약 22 %의 Au를 더 얻을 수 있고 소금소성정광은 정광에 비하여 약 33 %의 Au를 더 얻을 수 있었다. 소금소성정광에 염소-차아염소산나트륨을 이용하여 산화실험을 수행한 결과 본 연구에서 사용한 실험 조건하에서 최대 Au가 용출되는 조건은 염산과 차아염소산나트륨 혼합 비율이 1:2일 때, 그리고 염화 제2철 1 g을 첨가한 경우, 용출온도 60 °C일 때, 그리고 광액 농도 1 %일 때 최대 용출량인 360.45 mg/L(97 %)의 높은 용출량을 보였다. 이와 같은 조건하에서 Au 용출량을 정광, 소성정광으로 용출한 결과 정광의 경우 107 mg/L, 소성정

광의 경우 130.5 mg/L의 용출량을 얻었다. XRD 분석 결과 석영은 750 °C의 소금 소성처리 반응 및 60 °C의 염소-차아염소산 용액에 의해서도 분해되지 않는 것을 확인하였다. 만약 석영 속에 Au가 포획되어 있다면, 소금소성반응 및 염소-차아염소산으로 회수하지 못하고 손실될 것으로 사료된다.

이와 같이 조건에서 생물학적 산화방법으로 Au의 품위를 향상시킨 후 화학적 산화방법을 이용하면 Au의 회수 효율이 증진될 것으로 판단된다. 또한 이 실험을 통해 용출 연구에 대한 기초적인 정보제공과 동시에 효율적인 Au 및 Ag의 회수 공정 설계에 적용 가능할 것으로 사료된다.

7. 참고문헌

- Abbruzzese, C., Ubaldini, S., Veglio, F. and Toro, L., 1994, "Preparatory bioleaching to the conventional cyanidation of arsenical Au ores," *Minerals engineering*, Vol.7, pp.49-60.
- Al-Harabsheh, M., Kinman, S. and Al-Harabsheh, A., 2008, "Ferric chloride leaching of chalcopyrite: synergetic effect of CuCl_2 ," *Hydrometallurgy*, Vol.91, pp.89-97.
- Ashley, P.M., Creagh, C.J. and Ryan, C.G., 2000, "Invisible Au in ore and mineral concentrates from the Hillgrove Au-antimony deposits, NSW, Australia," *Mineralium Deposita*, Vol.35, pp.285-301.
- Attia, Y.A. and Elzaky, M., 1989, "Bioleaching of Au pyrite tailings with adapted bacteria," *Hydrometallurgy*, Vol.22, pp.291-300.
- Aydogen, S., Aras, A. and Canbazoglu, M., 2005, "Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching," *Chemical Engineering Journal*, Vol.114, pp.67-72.
- Baghalha, M., 2007, "Leaching of an oxide Au ore with chloride/hypochlorite solutions," *International Journal of Mineral Processing*, Vol.82, pp.178-186.
- Bandyopadhyay, D., Singru, R.M. and Biswas, A.K., 2000, "Study of the roasting of chalcopyrite minerals by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy," *Minerals Engineering*, Vol.13, pp.973-978.
- Barbieri, L., Giovanardi, R., Lancellotti, I. and Michelazzi, M., 2010, "A new environmentally friendly process for the recovery of Au from electronic waste," *Environmental Chemistry Letters*, Vol.8, pp.171-178.
- Bowden, C.D., 2007, "Epithermal systems of the Seong san district, South Korea: an investigation on the geological setting and spatial and temporal relationships between high and low sulfidation systems," *Ph.D. thesis James Cook university, Australia*, pp.334.
- Celep, O., Alp, I., Devenci, H. and Vicil, M., 2009, "Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.19, pp.707-713.

- Chakravorty, M. and Srikanth, S., 2000, "Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl," *International Journal Concerned with All Aspects of Thermoanalytical and Calorimetric Methods and their Application to Experimental Chemistry, Physics, Biology and Engineering*, Vol.362, pp.25-35.
- Choi, S.G., Ryu, I.C., Pak, S.J., Wee, S.M., Kim, C.S. and Park, M.E., 2005, "Cretaceous epithermal gold-silver mineralization and geodynamic environment," *Korea Ore Geology Reviews*, Vol.26, pp.115-135.
- Cocic, M., Logar, M., Cocic, S., Devic, S., Matovic, B. and Manasijevic, D., 2007, "Mineralogical transformations in copper concentrate roasting in fluosolid reactor," *Journal of Mining and Metallurgy*, Vol.43, pp.71-84.
- Das, A., Modak, J.M. and Natarajan, K.A., 1998, "Surface chemical studies of *Thiobacillus ferrooxidans* with reference to copper tolerance," *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol.73, pp.215-222.
- De Micco, G., Bohe, A.E. and Pasquevich, D.M., 2007, "A thermogravimetric study of copper chlorination," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.437, pp.351-359.
- Dunn, J.G., Ibrado, A.S. and Graham, J., 1995, "Pyrolysis of arsenopyrite for Au recovery by cyanidation," *Minerals Engineering*, Vol.8, pp.459-471.
- Filmer, A.O., 1982, "The dissolution of Au from roasted pyrite concentrate," *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, March, pp.90-94.
- Henley, K.J., 1975, "Au-ore mineralogy and its relation to metallurgical treatment," *Minerals Engineering*, Vol.7, pp.289-317.
- Hilson, G. and Monhemius, A.J., 2006, "Alternative to cyanide in the Au mining industry: what prospects for the future," *Journal of Cleaner Production*, Vol.14, pp.1158-1167.
- Kanari, N., Gaballah, I., Allain, E. and Menad, N., 1999, "Chlorination of chalcopyrite concentrate," *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.30B, p.567-576.
- Kanari, N., Gahallah, I. and Allain, E., 2001, "A low temperature chlorination-volatilization process for the treatment of chalcopyrite concentrates," *Thermochimica Acta*, Vol.373, pp.75-93.
- Kim, B.S., Kim, C.K. and Shon, J.S., 2007, "Current status on gold smelting technology," *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, Vol.16,

pp.3-11.

- Kozin, L.F. and Melekhin, V.T., 2004, "Extraction of gold from ores and concentrates by leaching with the use of cyanides and alternative reagents," *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol.77, pp.1573-1592.
- Leduc, L.G. and Ferroni, G.D., 1994, "The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*," *FEMS Microbiology Reviews*, Vol.14, pp.103-120.
- Maddox, L.M., Bancroft, G.M., Scaini, M.J. and Lorimer, J.W., 1998, "Invisible Au: comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite," *American Mineralogist*, Vol.3, pp.1240-1245.
- Murthy, D.S.R. and Prasad, P.M., 1996, "Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants," *Hydrometallurgy*, Vol.42, pp.27-33.
- Nam, K.S., Jung, B.H., An, J.W., Ha, T.J., Tran, T. and Kim, M.J., 2008, "Use of chloride-hypochlorite leachants to recover Au from tailing," *International Journal of Mineral Processing*, Vol.86, pp.131-140.
- Ngoc, N.V., Shamsuddin, M. and Prasad, P.M., 1989, "Salt roasting of an off-grade copper concentrate," *Hydrometallurgy*, Vol.21, pp.359-372.
- Omoike, A. and Chorover, J., 2006, "Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis*," *Journal of The Geochemical Society and The Meteoritical Society*, Vol.70, pp.827-838.
- Prasad, S., Pandey, B.D. and Palit, S.K., 1996, "Sulphation of chalcopyrite with steam and oxygen in the presence of some additives," *Materials Transactions*, Vol.37, pp.1304-1310.
- Prasad, S. and Pardey, B.D., 1998, "Alternative processes for treatment of chalcopyrite- a review," *Minerals Engineering*, Vol.11, pp.763-781.
- Puvvada, G.V.K. and Murthy, D.S.R., 2000, "Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride/hypochlorite media," *Hydrometallurgy*, Vol.58, pp.185-191.
- Robinson, J.J., 1988, "The extraction of Au from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation," *Journal of the South African Institute and Metallurgy*, Vol.88, pp.117-130.
- Seidel, A., Zimmels, Y. and Armon, R., 2001, "Mechanism of bioleaching of coal

- fly ash by *Thiobacillus ferrooxidans*," *Chemical Engineering Journal*, Vol.83, pp.123-130.
- Senanayake, G., 2004, "Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions," *Hydrometallurgy*, Vol.75, pp.55-75.
- Syed, S., 2012, "Recovery of Au from secondary sources a review," *Hydrometallurgy*, Vol.115-116, pp.30-51.
- Temple, K.L. and Colmer, A.R., 1951, "The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*," *Journal of Bacteriology*, Vol.62, pp.605-611.
- Torma, A.E., Walden, C.C. and Branion, R.M.R., 1970, "Microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate," *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.12, pp.501-527
- Torma, A.E., 1988, "Leaching of metals," *Biotechnology*, Vol.6B, pp.367-399.
- Tuovinen, O.H., Niemela, S.I. and Gyllenberg, H.G., 1971, "Tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans* to some metals," *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol.37, pp.489-496.
- Wan, R.Y. and LeVier, K.M., 2003, "Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching," *International Journal of Mineral Processing*, Vol.72, pp.311-322.
- Yang, J.W., Kim, S.J., Park, J.Y., Kim, H.J. and Lee, Y.J., 2002, "Bioleaching of Metal Sulfides using *Thiobacillus ferrooxidans* 841P," *Korean journal of biotechnology and bioengineering*, Vol.17, pp.435-439.
- Yamasue, E., Minamino, R., Numata, T., Najajima, K., Murakami, S., Daigo, I., Hashimoto, S., Okumura, H. and Ishihara, K.N., 2009, "Novel evaluation method of elemental recyclability from urban mine-concept of urban ore TMR," *Materials Transactions*, Vol.50, pp.1536-1540.
- Zivkovic, Z.D., Mitevska, N. and Savovic, V., 1996, "Kinetics and mechanism of the chalcopryrite-pyrite concentrate oxidation process," *International Journal Concerned with All Aspects of Thermoanalytical and Calorimetric Methods and their Application to Experimental Chemistry, Physics, Biology and Engineering*, Vol.282-283, pp.121-130.