



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2016년 8월
박사학위논문

금은광산 광석광물의 품위향상 및 유가금속 회수를 위한 용출특성

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 봉 주

금은광산 광석광물의 품위향상 및 유가금속 회수를 위한 용출특성

Leaching characteristics for recovery of valuable metals
and improvement of Au-Ag ore minerals

2016 년 8 월 25 일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 봉 주

금은광산 광석광물의 품위향상 및 유가금속 회수를 위한 용출특성

지도교수 박 천 영

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함.

2016 년 04 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

김 봉 주

김봉주의 박사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 조교수 박 철 현 (인)

위 원 조선대학교 교 수 정 경 훈 (인)

위 원 조선대학교 조교수 김 형 기 (인)

위 원 한국기초책임
과학지원연구원 기술원 정 연 중 (인)

위 원 조선대학교 교 수 박 천 영 (인)

2016 년 06 월

조선대학교 대학원

목 차

Abstract

1. 개 요	1
가. 서 론	1
나. 연구 배경	3
1) 생물학적 용출	3
2) BIOX™	4
3) 유가금속(Au, Ag, Te) 회수를 위한 물리적 전처리	6
가) 기계적 활성화	6
나) Microwave treatment	7
4) 전기분해를 통한 유용금속 회수	12
가) Te의 회수	12
나) 동 제련에서의 Te 회수	13
5) 폐광미의 순환자원화	17
가) 광산폐기물의 오염 저감화 기술개발	17
나) 광산폐기물을 이용한 건설재료 적용성 평가	18
다. 연구 목적	20

제 1 부 Cu 이온에 적응된 토착호산성박테리아를 이용한 정광 및 폐광석으로부터 미생물용출 효율 향상

2. 함-텔루륨 광석광물의 산출 특성과 미생물용출을 활용한 Au-Ag-Te 함량 의 품위향상	22
가. 서론	22
나. 본 론	25
1) 실험 재료 및 방법	25
가) 토착호산성 박테리아	25

나) 토착박테리아 배양	25
다) 토착박테리아의 16S rRNA 동정	25
라) 토착박테리아 적응	27
마) 정광 및 광석광물 시료	27
바) 용출 실험	27
사) 분석 방법	28
2) 광석 광물	31
3) 중합효소연쇄반응과 16S rRNA 염기서열에 의한 토착박테리아 동정	40
5) 생물학적 산화작용에 의한 Ag, Te, Fe 및 Cu 용출	45
6) 적응 이온에 따른 용출을 향상	47
7) 고체-잔류물에 대한 XRD	51
다. 결 론	53
 3. 박테리아의 생물학적 산화작용을 이용한 심해저 망간 각으로부터 Mn 환원 용출과 비-가시성 금 정광의 Au-Ag-Te 품위 향상	 54
가. 서 론	54
나. 본 론	56
1) 실험 재료 및 방법	56
가) 토착호산성 박테리아	56
나) 토착호산성 박테리아	56
다) 토착박테리아의 16S rRNA 동정	56
라) 토착박테리아 적응	58
마) 금 정광 시료	59
바) 심해저-망간 각 시료	59
사) 미생물용출 실험	61
아) 분석방법	64
2) 금정광 및 망간각 시료	65
3) 생물학적 산화작용에 의한 pH 및 Eh 변화	68
4) 유용금속 용출 효과	73
5) 고체-잔류물	78

6) 고체-잔류물의 XRD	80
다. 결 론	82
4. 더미 미생물용출에 의한 폐-광석으로부터 유용금속 용해 특성	83
가. 서 론	83
나. 본 론	86
1) 실험 재료 및 방법	86
가) 폐-광석 시료	86
나) 토착호산성 박테리아	86
다) 토착박테리아 배양	86
라) 더미 용출-용액 제조	88
마) 더미 미생물 용출 실험	92
바) 분석방법	92
2) 폐-광석 시료에 대한 현미경관찰 결과	93
3) 부유성 박테리아	95
4) pH 및 Eh 변화	97
5) 유용금속 용출 및 맥석광물의 용해 특성	99
6) Cu 용출 특성	101
7) 2차 광물 특성	105
8) Fe 제거제 선정	107
9) Fe 제거 효과	112
다. 결 론	114

제 2 부 물리/화학적 활성화에 따른 금-은-정광의 광물학적 상변화와 비-시안 용매에 의한 금-은 용출 향상

5. 기계적-화학적 활성화에 따른 금-은-정광의 광물학적 상변화와 비-시안 용매에 의한 금-은 용출 향상	116
가. 서론	116
나. 본 론	118
1) 실험 재료 및 방법	118
가) 실험 재료	118
나) 기계적-화학적 활성화 실험	118
다) 티오요소 용출실험	119
라) 분석 방법	119
2) 정광시료의 특성	119
3) 입도분석 결과	123
4) SEM 분석 결과	126
5) XRD 분석 결과	128
6) 등전위 측정 결과	129
7) 티오요소 농도 효과	130
8) 황산 제2철 농도 효과	132
9) 황산 농도 효과	134
10) 온도 효과	136
다. 결 론	138
6. 마이크로웨이브 가열에 의한 황비철석의 선택적 상변환과 티오시안산염 용액에 의한 Au 회수율 향상	139
가. 서 론	139
나. 본 론	141
1) 실험 재료 및 방법	141
가) 실험 재료	141
나) 마이크로웨이브 노출실험	142

다) 티오시안산염 용출실험 -----	142
라) 분석 방법 -----	142
2) 광석시료의 특성 -----	144
3) 마이크로웨이브 가열에 따른 온도 및 무게변화 -----	146
4) 마이크로웨이브 가열에 따른 XRD -----	147
5) 마이크로웨이브 가열에 의한 황비철석의 상변환 -----	149
6) 티오시안산염 농도 효과 -----	154
7) 염산 농도 효과 -----	156
8) 황산구리 농도 효과 -----	158
9) 온도 효과 -----	160
다. 결 론 -----	162

제 3 부 전기분해에 의한 금 정광으로부터 양극 슬라임 생성과 양극 슬라임으로부터 자연 텔루륨 회수에 관한 연구

7. 전기분해에 의한 금 정광으로부터 양극 슬라임 생성과 양극 슬라임으로부터 자연 텔루륨 회수에 관한 연구	164
가. 서론	164
나. 본 론	166
1) 실험 재료 및 방법	166
가) 금 정광 시료	166
나) 차아염소산 용액에 의한 용출실험	167
다) NaOH 의한 Fe 제거	167
라) 전기분해 실험	169
마) 분석 방법	170
2) 정광 및 소성시료의 특성	171
3) XRD 분석	173
4) 정광과 소성시료의 함량변화	174
5) 차아염소산 용출 및 NaOH 의한 Fe 제거 효과	174
6) 전기분해에 의한 Cu 및 Fe 함량변화	176
7) 전극의 무게 변화	177
8) 음극회수물질에 대한 XRD분석 결과	179
9) 전기분해에 의한 제거율과 회수율 상수	182
10) 양극 슬라임의 특성	184
11) 양극 슬라임에 대한 XRD분석	187
12) 양극 슬라임에 대한 자력선별 효과	189
13) 양극 슬라임에 대한 SEM	191
다. 결 론	194

제 4 부 비소가 함유된 폐광미를 활용한 CLSM의

공학특성 및 침출 거동

8. 비소가 함유된 폐광미를 활용한 CLSM의 공학적특성 및 침출 거동	196
가. 서 론	196
나. 본 론	197
1) 실험 재료 및 방법	197
가) 폐 광미(mine tailings)	197
나) 시멘트, 골재, 물	200
다) 배합비	200
라) CLSM의 공학적 특성 측정	204
마) 용출 실험(leaching test)	205
바) 안정성 평가(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)	207
2) 폐 광미 광물학적 특성	209
3) 워커빌리티 및 침하량 (settlement)	213
4) 압축 강도	216
5) CLSM에서 비소의 용출 거동	218
6) CLSM에서 비소의 고정상	223
7) 안정성 평가(TCLP)	224
다. 결 론	225
9. 최종 결론	226
참고문헌	
감사의 글	

List of Tables

Table 1-1. Information about BIOX™ plants worldwide in 2009	5
Table 1-2. Qualitative analysis of microwave heating of minerals	10

제 1 부

Table 2-1. Primers for amplification of 16S rRNA genes.	26
Table 2-2. Detection limits of elements for AAS, XRD and EDS.	30
Table 2-3. The results of the EDS analysis for the ore minerals(atomic	
Table 2-4. Chemical composition of the leached solid-residue	48
Table 3-1. Primers for amplification of 16S rRNA genes.	57
Table 3-2. Bio-oxidation-leaching of experiment conditions.	63
Table 3-3. Chemical composition of samples after aqua regia digestion.	66
Table 3-4. Chemical composition of solid-residue sample after aqua regia digestion(unit: mg/kg).	79
Table 4-1. The indigenous bacteria data from the different sites.	87
Table 4-2. Chemical composition of the mine-waste rock sample with aqua regia digestion(unit: mg/kg).	91
Table 4-3. The rate of leaching for different leaching solutions(unit: %).	100
Table 4-4. The variation of weight for mine-waste rock sample before and after heap bioleaching.	103
Table 4-5. The Fe removal rate(%) of heap leaching solution after addition of agents.	109
Table 4-6. The removal rate of Fe and Cu on the heap leaching solution. ---	113

제 2 부

Table 5-1. Chemical compositions of the concentrate sample(mg/kg) -----	118
Table 5-2. Chemical constituents of concentrate sample by EDAX analysis -- -----	122
Table 5-3. The results of particle size analysis -----	125
Table 6-1. Chemical composition of Au-bearing sulfide ore (Unit: mg/kg). ---- -----	141
Table 6-2. Chemical composition of arsenopyrite by EDS analysis -----	151

제 3 부

Table 7-1. Chemical composition of the gold concentrate and the roasted sample after aqua regia digestion(mg/kg).-----	166
Table 7-2. Chemical composition of hypochlorite leaching solution before and after 24 hours of NaOH addition -----	168
Table 7-3. Variation of weight on the cathode and anode plate(unit: g).-----	178
Table 7-4. Chemical composition of electrolytic solution after electrolysis for 240 min(unit: mg/L).-----	185
Table 7-5. Chemical composition of anode slime after aqua regia digestion(unit: mg/kg).-----	186

제 4 부

Table 8-1. Basic information of Sangdong mining site and the tailing dam.---	198
Table 8-2. Concentrations of As and heavy metals in mine tailings. -----	201
Table 8-3. Mix proportion of CLSM. -----	202
Table 8-4. TCLP extraction fluid. -----	208
Table 8-5. Chemical composition of mine tailings(unit: wt%). -----	210
Table 8-6. Flowability guideline of CLSM in ACI 229R-99. -----	214
Table 8-7. Specified limitation of compressive strength of CLSM (ACI 229R-99; Gabr and Bowders, 2000). -----	217
Table 8-8. TCLP test results of CLSM with mine tailings. -----	224

List of Figures

Fig. 1-1. The flow sheet of a typical BIOXTM-process.	5
Fig. 1-2. Morphological changes with milling.	6
Fig. 1-3. The structure of water molecules and Direction of dipoles influenced by external electric field.	7
Fig. 1-4. Molecular oscillations of polarizable substances under the influence of an alternating electric field.	8
Fig. 1-5. At moderate frequency of radio wave(microwave).	8
Fig. 1-6. Quality comparison of temperature gradient within samples heated by (a) conventional heating and (b) microwave dielectric heating.	9
Fig. 1-7. Plot showing extent of circular heated particle (deep red) within circular transparent matrix.	10
Fig. 1-8. Comparative cost estimate for major gold ore pre-treatment technologies for a plant throughput of 200 tpd of concentrate.	11
Fig. 1-9. Outline of tellurium processing technologies.	15
Fig. 1-10. Process of tellurium in copper refinery.	16
Fig. 1-11. Remediation technology for mine wastes from abandoned metalliferous mines in Korea.	18

제 1 부

Fig. 2-1. XRD pattern of gold concentrate. P; pyrite(JCPDS No.; 7-10), Q; quartz(JCPDS No.; 33-1161)	34
Fig. 2-2. SEM image of indigenous bacteria on the 0.2 μm filter paper. The scale bar is 5.0 μm in length.	35
Fig. 2-3. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. El; electrum(AuAg), He; hessite(Ag_2Te), Py; pyrite(FeS_2), Sy;	

- sylvanite(AgAuTe_4). The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (upper) and 50 μm (lower) in length. ----- 35
- Fig. 2-4. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. Ca; cassiterite(SnO_2), Ch; chalcopyrite(CuFeS_2), He; hessite(Ag_2Te), Q; quartz(SiO_2), Te; tellurobismuthite. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 100 μm (upper) and 50 μm (lower) in length. ----- 36
- Fig. 2-5. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. Ch; chalcopyrite, Te; tellurobismuthite. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 100 μm (upper) and 50 μm (lower) in length. ----- 37
- Fig. 2-6. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. Ch; chalcopyrite, He; hessite, Sp; sphalerite(ZnS). The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 100 μm (upper) and 50 μm (lower) in length. ----- 38
- Fig. 2-7. Results of PCR analysis for indigenous bacteria. ----- 41
- Fig. 2-8. Variation of pH and Eh on the leaching-experiment. ▲; control, ■; non-adaptation, ●; adaptation. ----- 43
- Fig. 2-9. SEM image of the planktonic bacteria on the adaptation bacteria sample. The scale bar is 5 μm (a) and 10 μm (b) in length. ----- 44
- Fig. 2-10. Variation of Ag and Te contents for leaching-experiment. ▲; control, ■; non-adaptation, ●; adaptation. ----- 49
- Fig. 2-11. Variation of Fe and Cu contents for leaching-experiment. ▲; control, ■; non-adaptation, ●; adaptation. ----- 50
- Fig. 2-12. XRD pattern of gold concentrate. a; control, b; non-adaptation, c; adaptation. P; pyrite, Q; quartz. ----- 52
- Fig. 3-1. SEM image of acidic bacteria on the 0.2 μm filter paper. ----- 58
- Fig. 3-2. The location of manganese crusts sampling(a) and photograph of manganese crusts(b). ----- 60
- Fig. 3-3. Photograph of bio-oxidation-leaching experiments. ----- 62

- Fig. 3-4. XRD patterns of gold concentrate(a) and manganese crust(b). P: pyrite, Q: quartz. ----- 67
- Fig. 3-5. Variation of pH(a) and Eh(b) on the bio-oxidation experiment. ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▲; adaptation bacteria sample without manganese crust, ▽; adaptation bacteria sample. ----- 71
- Fig. 3-6. SEM image of planktonic bacteria on the bacteria leaching experiment. a: 50, b: 70, c: 100, d: 120, e: 150 and f: 160 days. The scale bar is 4 μm (a, c and e) and 5 μm (b, d and f) in length. ----- 72
- Fig. 3-7. Variation of Cu contents on the bio-oxidation experiment ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▲; adaptation bacteria sample without manganese crust, ▽; adaptation bacteria sample. ----- 75
- Fig. 3-8. Variation of Fe contents on the bio-oxidation experiment ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▲; adaptation bacteria sample without manganese crust, ▽; adaptation bacteria sample. ----- 76
- Fig. 3-9. Variation of Mn contents on the bio-oxidation experiment ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▽; adaptation bacteria sample. ----- 77
- Fig. 3-10. XRD patterns of the solid residue a: raw sample(mixture of gold concentrate and manganese crust). b: control sample, c: non-adaptation bacteria sample, d: adaptation bacteria sample. P: pyrite, Q: quartz. ----- 81
- Fig. 4-1. SEM image of the concentrated indigenous Ouljin bacteria on the 0.2 μm membrane filter paper. The scale bar is 5.0 μm in length. --- 89
- Fig. 4-2. Schematic diagram of the heap bioleaching system. ----- 90
- Fig. 4-3. The reflected light microphotograph of Cu bearing mine-waste rock from the abandoned Koseng copper mine. Ch; chalcopyrite, Gn; galena, Py; pyrite; Q; quartz. The scale bar is 200 μm in length. ---- 94

Fig. 4-4. The planktonic indigenous bacteria in the bacteria solution sample after 100 hours. The scale bar is 3 μm in length.-----	96
Fig. 4-5. Variation of pH and Eh values during heap bioleaching experiments. ○; drinking water, ▲; growth-medium solution, ▼; bacteria leaching solution, ■; sulfuric acid leaching solution. -----	98
Fig. 4-6. Variation of Cu, Fe and Pb contents during heap bioleaching experiments. ○; drinking water, ▲; growth-medium solution, ▼; bacteria leaching solution, ■; sulfuric acid leaching solution. -----	104
Fig. 4-7. Photographs of precipitates on the surface of heap. -----	106
Fig. 4-8. XRD patterns of precipitates on the surface of heap. a; bacteria leaching solution, b; sulfuric acid leaching solution. -----	106
Fig. 4-9. Effect of H_2O_2 content for Fe removal rate on the heap leaching solution. ●; bacteria leaching solution, ○; sulfuric acid leaching solution. -----	110
Fig. 4-10. Effect of temperature for Fe removal rate on the heap leaching solution. ●; bacteria leaching solution, ○; sulfuric acid leaching solution. -----	111
Fig. 4-11. XRD patterns of the yellow colored precipitate from bacteria leaching solution after addition of H_2O_2 . -----	113

제 2 부

- Fig. 5-1. SEM image of concentrate samples. a; pyrite, b; chalcopyrite, c; sphalerite, d; tetrahedrite. The scale bar is 40.0 μm (a, c and d) and 10.0 μm (b) in length. ----- 121
- Fig. 5-2. Particle size distribution of the concentrate sample(a), dry pre-treatment sample(b) and wet pre-treatment sample(c) for 30 min. Solid line; residue distribution curve, Dotted line; cumulative distribution curve. ----- 124
- Fig. 5-3. SEM image of concentrate sample(a), dry pre-treatment sample(b) and wet pre-treatment sample(c) for 30 min. The scale bar is 100.0 μm in length. ----- 127
- Fig. 5-4. XRD pattern of concentrate sample(a), dry pre-treatment sample(b) and wet pre-treatment sample(c) for 30 min. C: chalcopyrite, Q: quartz, P: pyrite, S: sphalerite, T: tetrahedrite ----- 128
- Fig. 5-5. Zeta potential of the concentrate sample(●), dry pre-treatment sample(■) and wet pre-treatment sample(▲) for 30 min. ----- 129
- Fig. 5-6. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution. Thiourea concentration =○: 0.6 g, △: 0.8 g, ▽: 1.0 g, □: 1.5 g in the concentrate sample, ●: dry pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample. ----- 131
- Fig. 5-7. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution. Ferric sulfate concentration. ○: 0.1 M, △: 0.5 M, ▽: 1.0, □: 2.0, dry ●: dry pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample. ----- 133
- Fig. 5-8. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution. Sulfuric acid concentration; ○: 0.5 M, △: 1.0 M, ▽: 1.5 M, □: 2.0 M in the concentrate sample, ●: dry pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample. ----- 135
- Fig. 5-9. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution. Leaching temperature; ○: 30°C, △: 40°C, ▽: 50°C, □: 60°C, ●: dry pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample. ----- 137

- Fig. 6-1. XRD pattern for Au-bearing sulfide ore Ar; arsenopyrite, C; chalcopyrite, G; galena, Py; pyrite, Sp; sphalerite, Q; quartz. ----- 141
- Fig. 6-2. The cross-polarized light photomicrograph of raw ore minerals Ar; arsenopyrite, Ch; chalcopyrite, Gn; galena, Py; pyrite, Q; quartz, Sp; sphalerite. The scale bar is 200 μm in length. magnification; 50X. --- 145
- Fig. 6-3. The variation of temperature and weight loss by microwave exposure time ●; temperature, ○; weight loss. ----- 146
- Fig. 6-4. XRD patterns for microwave treated samples. exposure time a; 1 min(193 $^{\circ}\text{C}$), b; 3 min(635 $^{\circ}\text{C}$), c; 5 min(796 $^{\circ}\text{C}$), d; 7 min(864 $^{\circ}\text{C}$), e; 10 min(895 $^{\circ}\text{C}$), f; 15 min(912 $^{\circ}\text{C}$), g; 25 min(932 $^{\circ}\text{C}$), h; 35 min(951 $^{\circ}\text{C}$). Ar; arsenopyrite, G; galena, Py; pyrite, Q; quartz. ----- 148
- Fig. 6-5. The cross-polarized light photomicrograph(a) and SEM image of the microwave-treated arsenopyrite(Ar) for 1.00 min. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (a) and 100 μm (b), magnification a; 200X, b; 400X. ----- 152
- Fig. 6-6. The cross-polarized light photomicrograph(a) and SEM image of the microwave-treated arsenopyrite(Ar) for 7 min, The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (a) and 100 μm (b). magnification a; 200X, b; 400X. ----- 152
- Fig. 6-7. The cross-polarized light photomicrograph(a) and SEM image of the microwave-treated arsenopyrite(Ar) for 7 min. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (a) and 100 μm (b). magnification a; 200X, b; 400X. ----- 153
- Fig. 6-8. The cross-polarized light of photomicrograph for ore minerals after exposure time for 3 min(a) and 10 min(b). Ch; chalcopyrite, Cc; calcite, Gn; galena, Hm; hematite, Py; pyrite, Sp; sphalerite. The scale bar is 200 μm in length. The magnification is 50X in length. ----- 153
- Fig. 6-9. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. thiocyanate concentration; 0.1g; ▲, 0.3g; ▼, 0.5g; ●, 1.0g; ■, non-microwave treated sample; ○. 155

Fig. 6-10. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. hydrochloric acid concentration; 0.1 M; ▲, 0.5 M; ▼, 1.0 M; ●, 2.0 M; ■, non-microwave treated sample; ○. ----- 157

Fig. 6-11. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. copper sulfate concentration; 0.1 M; ▲, 0.3 M; ▼, 0.5 M; ●, 1.0 M; ■, non-microwave treated sample; ○. ----- 159

Fig. 6-12. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. leaching temperature ; 30°C; ▲, 40°C; ▼, 50°C; ●, 60°C; ■, non-microwave treated sample; ○. ----- 161

제 3 부

Fig. 7-1. Photograph of electrolysis.	170
Fig. 7-2. Photomicrograph(reflected light) of gold ore mineral from the Golden Sun mine. Ch; chalcopryite, Gn; galena, Py; pyrite, Q; quartz, Sp; sphalerite. The scale bar is 100.0 μm in length.	172
Fig. 7-3. XRD pattern of roasted sample(a) and concentrate sample(b). He; hemiatite(JCPDS No; 33-664), Py; pyrite(JCPDS No; 6-710), Q; quartz(JCPDS No; 33-1161).	173
Fig. 7-4. Variation of weight on the cathode(left) and anode(right) plate --	178
Fig. 7-5. XRD patterns of solid-precipitation by addition of NaOH. a; roasted sample, b; concentrate sample.	179
Fig. 7-6. Variation of copper contents(a) and recovery rate of copper(b) on the electrolysis experiment. ●; concentrate sample, ○; roasted sample.	180
Fig. 7-7. Variation of iron contents(a) and recovery rate of iron(b) on the electrolysis experiment. ●; concentrate sample, ○; roasted sample.	181
Fig. 7-8. XRD patterns of cathodic deposition material on the cathode. a; roasted sample, b; concentrate sample. C; copper(JCPDS No; 4-0836), Cp; cuprite(JCPDS No; 5-667).	183
Fig. 7-9. XRD patterns of anode slime on the bottom of electrolysis cell. a; roasted sample, b; concentrate sample. C; copper, Ch; chalcantinite(JCPDS No; 11-646).	186
Fig. 7-10. XRD patterns of anode slimes on the magnetic material. a; roasted sample, b; concentrate sample, C; cassiterite(JCPDS No.; 21-1250), M; magnetite(JCPDS No.;19-629), Q; quartz(JCPDS No.; 33-1161), S; silver.	188
Fig. 7-11. XRD patterns of anode slimes on the non-magnetic material. a; roasted sample, b; concentrate sample. H; hematite(JCPDS No.; 33-664), M; magnetite(JCPDS No.;19-629), Q; quartz, S; silver(JCPDS No.; 4-783), T; tellurium(JCPDS No.; 36-1452).	190

Fig. 7-12. SEM/EDS analysis of quartz crystal on the non-magnetic material
 at anode slime with concentrate sample. Circle is EDS analysis area.
 The scale bar is 20.0 μm in length. ----- 192

Fig. 7-13. SEM/EDS analysis of tellurium crystal on the non-magnetic
 material at anode slime with roasted sample. Circles are EDS analysis
 area. The scale bar is 50.0 μm in length. ----- 193

제 4 부

Fig. 8-1. Tailing dam of Sang-dong wolframium mine in Gangwon province, South Korea. -----	199
Fig. 8-2. Particle size distribution of solid materials and arsenic content for each particle size of mine tailings. -----	203
Fig. 8-3. Funnel for fresh CLSM mixtures and its dimensions. -----	204
Fig. 8-4. Photograph of leaching test. -----	206
Fig. 8-5. SEM/EDS image of mine tailings. -----	211
Fig. 8-6. XRD spectrum of mine tailings. -----	212
Fig. 8-7. Flowability and funnel flow time of CLSM with mine tailings. ---	214
Fig. 8-8. Settlement of CLSM with mine tailings versus time. -----	215
Fig. 8-9. Compressive strength of CLSM with mine tailings (Dashed lines: Strength ranges in ACI 229R-99). -----	217
Fig. 8-10. Cumulative release of As from CLSM with mine tailings in the leaching solutions with various initial pH conditions vs. time: slurry-type (a) and mortar-type CLSM(b). -----	219
Fig. 8-11. pH of leaching solutions for CLSM with mine tailings vs. time: slurry-type (a) and mortar-type CLSM (b). -----	220
Fig. 8-12. Leaching fraction of As from CLSM with mine tailings after 75 d. -----	222
Fig. 8-13. XRD spectra of CLSM with mine tailings after 75 days. -----	223

Abstract

Leaching characteristics for recovery of valuable metals and improvement of Au-Ag ore minerals

Kim, Bong Ju

Advisor : Prof. Park, Cheon-Young, Ph.D.

Dept. of Energy & Resource Engineering

Graduate School, Chosun University

This study aims to collect valuable metal through the biological, physicochemical leaching and electrolysis and also to confirm if a resource-recycling can be used to handle tailings in bulk, which are considered to be environmentally problematic.

The enhancing of Au-Ag-Te content in tellurium-bearing ore mineral by bio-oxidation-leaching

The purpose of this study is to enhance the content of valuable metals such as Au-Ag-Te in tellurium-bearing minerals by bio-oxidation-leaching. It was confirmed that pyrite, chalcopyrite, sphalerite and galena were produced together with tellurium-bearing minerals including hessite, sylvanite and tellurobismuthite from ore minerals and concentrates through microscopic observation and SEM/EDS analysis. In a bio-oxidation-leaching experiment, with regard to Au, Ag, Te, Cu and Fe, the changes in the amount of leaching and the content of leaching residues were compared and analyzed with each other

depending on the adaptation of an indigenous microbe identified as *Acidithiobacillus ferrooxidans*. As a result of the experiment, the Au-Ag-Te content in tellurium-bearing ore mineral was enhanced in the order of physical oxidation leaching, physical/non-adaptive bio-oxidation-leaching and physical/adaptive biological leaching. It suggests that the bio-oxidation-leaching using microbes adapted in tellurium-bearing ore mineral can be used as a pre-treatment and a main process in a recovery process of valuable metals.

Reductive leaching of Mn from deep-sea manganese crust, and upgrading of Au-Ag-Te contents from invisible gold concentrate by biooxidation

In order to upgrade Au-Ag-Te content in gold concentrate and reductively leach Mn from deep-sea manganese crust, bioleaching experiments were carried out. Indigenous acidiphile bacteria were collected from local mine drainage and then cultured for 6 years and 4 months. The bacteria were confirmed, by PCR and 16S rRNA analysis, as an *Acidithiobacillus ferrooxidans*, which can oxidize Iron and elemental sulfur. In order to increase the bacteria's tolerance to heavy metals, this indigenous acidophilic bacteria was repeatedly subcultured in an adaptation-medium containing 382.98 mg/l Cu for 35 periods of 21 days. As a result of bioleaching experiments with the bacteria, soluble ions, such as Cu and Fe, were increased in experimental samples in the order of the control, the non-adapted bacteria sample, the adapted bacteria without manganese crust sample, and the adapted bacteria sample. Mn content was increased in the order of control, non-adapted bacteria, and adapted bacteria sample as reductively leached. In the solid-residue, the insoluble elemental Au, Ag and Te content was increased in the order of control, non-adapted bacteria, adapted bacteria without manganese crust,

and adapted bacteria sample. Accordingly, it is expected that more Au, Ag and Te can be upgraded in the gold concentrate and more Mn, Ni, Co, Cr can be reductively leached from the manganese crust if the bacteria is adapted to heavy metal ions and an optimization of conditions is found in future bioleaching processes.

The Characteristic dissolution of valuable metals from mine-waste rock by heap bioleaching, and the recovery of metallic copper powder with Fe removal and electrowinning

In order to recover the metallic copper powder from the mine-waste rock, heap bioleaching, Fe removal and electrowinning experiments were carried out. The results of heap leaching with the mine-waste rock sample containing 0.034% Cu showed that, the leaching rate of Cu were 61% and 62% in the bacteria leaching and sulfuric acid leaching solution, respectively. Sodium hydroxide (NaOH), hydrogen peroxide (H_2O_2) and calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) were applied to effectively remove Fe from the heap leaching solution, and then H_2O_2 was selected for the most effective removing Fe agent. In order to prepare the electrolytic solution, H_2O_2 were again treated in the heap leaching, and Fe removal rates were 99% and 60%, whereas Cu removal rates were 5% and 7% in the bacteria and sulfuric acid leaching solutions, respectively. After electrowinning was examined in these leaching solution, the recovery rates of Cu were obtained 98% in bacteria and obtained 76% in the sulfuric leaching solution. The dendritic form of metallic copper powder was recovered in both leaching solutions.

Enhancement of Au · Ag leaching by mechanochemical activation and thiourea-thiocyanate mixing solution

In order to enhance the Au · Ag leach rate, a mechanochemical activation process and a mixed thioureathiocyanate solution has been applied to Au concentrate. To achieve mechanochemical activation, the Au concentrate was mechanically ground using a dry and a wet process. The results of a particle size distribution analysis and an XRD analysis, average particle size and crystallite size were much smaller in the dry-sample than in the concentrate sample. As well the size was smaller in the wet-sample than in the dry-sample. In SEM and XRD analysis, the amorphization effect was observed in the wet-sample due to mechanochemical activation. Au · Ag leaching experiments were carried out with a thiourea solution, a thiocyanate solution and a mixed thiourea-thiocyanate solution. The Au · Ag leach rate was much greater in the dry-ground-sample than in the concentrate sample, and the leach rate was greater in the wet-ground-sample than in the dry-sample. The Au · Ag leach rate was much greater in the thiocyanate solution than in the thiourea solution, and the leaching rate was much greater in the mixed thiourea-thiocyanate solution than in the thiocyanate solution. Up to a 99% leach rate for Au · Ag were only achieved in the wet-sample using the mixed thiourea-thiocyanate leaching solution.

Selective phase transformation of arsenopyrite by microwave heating and their enhancement Au recovery by thiocyanate solution

In order to investigate selective phase transformations and to determine the maximum Au leaching factors from microwave treated Au-bearing complex sulfides, a microscope, SEM-EDS analysis, and thiocyanate leaching tests were performed. When the Au-bearing complex sulfides were exposed to microwave heating, increasing the microwave exposure time increased temperature and decreased weight. Arsenopyrite was first selectively transformed to hematite, which formed

a concentric rim structure. In this hematite, oxygen and carbon was detected and always showed high iron content and low arsenic content due to arcing and oxidation from microwave heating. The results of the leaching test using microwave treated sample showed that the maximum Au leaching parameters was reached with 0.5 g concentration thiocyanate, 2.0 M hydrochloric acid, 0.3 M copper sulfate and leaching temperature at 60°C. Under the maximum Au leaching conditions, 59% to 96.69% of Au was leached from the microwave treated samples, whereas only 24.53% to 92% of the Au was leached from the untreated samples.

The characteristic of Te recovery in gold concentrate using electrolysis

In order to obtain pure metallic Te from gold concentrate, roasting treatment, hypochlorite leaching, Fe removal and electrolysis experiments were carried out. The contents of Au, Ag and Te from the concentrate sample and roasted sample were much more soluble in the hypochlorite solution than in aqua regia digestion, whereas the metals Pb, Zn, Fe and Cu were easier to leach with the aqua regia than the hypochlorite. With the addition of NaOH in the hypochlorite leaching solution prior to electrolysis, the Fe removal rate achieved was only 96% in the concentrate sample, while it reached 98% in the roasted sample. The results of electrolysis for 240 min, 98% of the metallic copper was recovered from the concentrate sample, while 99% was obtained from the roasted sample due to the removal of S by roasting. The amount of anode slime was also greater in the electrolytic solution with the roasted sample than with the concentrate sample. The results on the anode slime after the magnetic separation process showed the amount of metallic pure native tellurium recovered was greater in the roasted sample than in the concentrate sample.

Recycling of arsenic-rich mine tailings in controlled low-strength materials

This study investigated the engineering properties and leaching behavior of controlled low-strength materials (CLSM) containing arsenic-rich mine tailings and evaluates the feasibility of the tailings as source material for CLSM. The compressive strength of the CLSM mixtures was shown to satisfy that specified in American Concrete Institute (ACI) Committee 229R in which the content of cement was controlled to be 10-30% by the weight of the tailings. The leaching fraction of As from CLSM mixtures was found to be below 6% regardless of the mix proportion and grinding of samples. The leaching fraction from the mortar-type CLSM was lower than those of the slurry-type CLSM. Furthermore, the leaching fraction of the CLSM mixtures in the ground state by weathering and erosion was increased, whereas the absolute value remained below 2%, thus showing no significant influence.

1. 개 요

가. 서 론

본 논문은 유용금속의 용출에서부터 회수 및 광미의 활용분야까지 광물의 후처리 공정의 전주기에 대해서 연구하고자 하였다. 우리나라는 에너지 자원의 97%, 광물자원의 99%를 수입하고 있어 자원시장 변화에 매우 취약하며, 안정적인 자원 확보가 국가 생존과 경제운영에 직결되어 있다. 또한, 최근 자원가격의 급등으로 해외자원개발에 대한 세계적인 관심이 높아지고 있으며, 이에 맞추어 우리나라도 해외자원개발을 위한 재정투자를 확대하고 있다. 해외로부터 자원을 확보하는 수단은 크게 단순수입과 개발수입을 들 수 있는데, 자원수급의 문제는 국제정세가 불안정할 때마다 반복되는 고질적인 문제라는 점과 자원수입의존도가 높은 점을 감안한다면 우리 스스로 개발에 참여하여 도입하는 것이 보다 근본적인 수단일 것이다. 자원을 단순히 수입해올 때는 자원가격 상승분이 전부 해외로 빠져나가지만 자주개발을 통해서는 국제가격이 아닌 생산원가로 도입이 가능하게 된다. 개발을 통한 도입방식은 사업성격상 적지 않은 비용과 리스크가 수반되지만, 자원의 안정적인 확보라는 측면에서 탁월한 장점을 지니고 있다. 또한, 전략자원의 조달을 단순히 수입에만 의존하게 되면 자원의 안정적인 확보를 담보할 수 없어 공급에 차질이 발생할 수 있다.

에너지자원 중에서는 석유가 절대적인 중요성을 차지하고 있지만, 자원수급의 전체적인 구도에서 보면 광물자원의 안정적인 확보의 중요성도 간과할 수 없다. 현재, 석유·가스분야는 셰일가스, 미세조류 등을 이용한 대체에너지 개발이 활발히 진행 중이지만, 일반 광물자원은 뚜렷한 대안이 없다는 점을 감안하면 이들 자원의 안정적인 확보의 중요성은 더욱 커지게 된다. 자원수급의 문제는 시장경제의 논리만으로는 해결할 수 없는 국가안보 차원의 문제임을 감안한다면, 비용과 리스크가 수반되더라도 개발을 통해 자주개발률을 높이는 것이 보다 현실적인 대안일 것이다.

대부분의 광상은 고품위 주변에 품위가 낮은 광석이 주로 매장되어 있

다. 광상의 개발은 경제성으로 인하여 고품위만을 대상으로 하고 있으나, 광상이 개발되면 주변의 저품위 광석은 채취과정에서 폐석으로 변하게 된다. 하지만, 기술개발에 따른 소비자의 수요증가는 첨단소재의 원료인 광물자원의 증가로 이어지게 되어, 과거 경제성이 낮아(광상규모가 작고, 채광조건, 운송비등) 활용하지 않았던 미활용자원 즉, 저품위 자원에 대한 개발이 필요한 시점에 도달하였다. 따라서 본 연구에서 제시하는 생물학적 용출, 물리적 전처리, 화학적 용출 및 전기분해를 통한 회수방법을 복합적으로 이용한다면, 저품위 천연광물을 경제적으로 회수 할 것으로 기대한다. 또한, 환경적으로 문제가 되는 광미를 순환자원화하는 방법을 통하여, 친환경적으로 광미의 대량처리가 가능할 것으로 사료되며, 광해방지 및 광산폐기물 처리에 최적의 방법으로 판단된다.

시급법을 이용하여 회수하기도 한다(Suominen et al., 2004).

2) BIOXTM

Bio-oxidation plant(BIOXTM)는 1980년대 남아프리카 Fairview gold mine에서 처음으로 상용화되기 시작하였다(Table.1-1). 일반적인 BIOXTM의 공정은 Fig. 1-1과 같이 운영되고 있다. 1차 반응조는 배양된 미생물(2~2.5일)과 feed concentrate(75 μ m~150 μ m, ~20% pulp density)를 교반시킨 후, 2차 반응조로 이동되며, 여러 개의 반응조로 구성된 2차 반응조는 overflow 형식으로 운영 및 전체 반응조의 공정시간은 4~6일 정도 운영한다(Olson et al., 2003).

남아프리카 Fairview gold mine에서 운영하였던 BIOXTM의 경우 저항성 금광석의 품위향상을 위해 비소광물인 arsenopyrite를 용출시켰으며, Bio-oxidation 반응 후, 침출액은 arsenate(12 g/L)와 arsenite(3~6 g/L)로 용출시켰다. 또한, ferric sulfate와 As(V)가 포함된 용출액은 limestone을 이용하여 중화시켰으며, pH 4-5로 조절하여 As(V)는 안정화된 ferric arsenate형태로 침전시키며, 연속적으로 pH를 6-8로 증가시켜 철과 비소를 공동침전(co-precipitation)시키는 방식으로 제거한다(Van Aswegen et al., 2007).

BIOXTM의 경우, bio-oxidation을 기반으로 미생물을 이용한 기작이기 때문에 온도, pH, redox potential, pulp density, particle size, aeration 및 nutrients등과 같은 다양한 조건에 대한 최적조건 환경을 조성해 주어야 하는 어려움이 있다.

Table 1-1. Information about BIOXTM plants worldwide in 2009(van Niwkerk 2009).

Mine	Country	Concentrate treatment capacity (tpd)	Reactor size(m ³)	Date of commissioning
Fairview	South Africa	62	340	1986
Saõ Bento	Brazil	150	550	1990
Harbour Lights	Australia	40	160	1991
Wiluna	Australia	158	480	1993
Ashanti	Ghana	960	900	1994
Coricancha	Peru	60	262	1998
Fosterville	Australia	211	900	2005
Suzdal	Kazakhstan	196	650	2005
Bogoso	Ghana	820	1500	2007
Jinfeng	China	790	1000	2007
Kokpatas	Uzbekistan	1069	900	2008

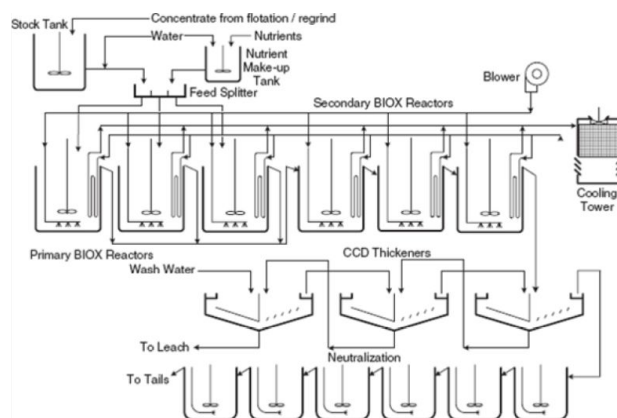


Fig. 1-1. The flow sheet of a typical BIOXTM-process(Van Aswegen et al., 2007).

3) 유가금속(Au, Ag, Te) 회수를 위한 물리적 전처리

가) 기계적 활성화

황화광물에 포함되어 있는 유용금속을 회수하기 위해서는 고체 상태의 황화광물을 미분쇄(grinding)하여야 한다. 황화광물을 미분쇄하는 목적은 유용금속과 맥석광물을 분리하기 위해서, 광물의 크기를 감소시키고 표면적을 증가시키기 위해서이다. 단순히 기계적 힘으로 황화광물을 미분쇄하는 것을 기계적 활성화(mechanical activation)라 한다. 그리고 화학적 용매를 첨가하여 황화광물을 기계적 및 화학적으로 동시에 미분쇄하는 것을 기계적-화학적 활성화(mechanochemical activation)이라 한다. 따라서 황화광물을 기계적으로 혹은 기계적-화학적 활성화를 진행시키면, 광물은 결정도(crystallization)가 감소되고 궁극적으로 비정질화(amorphization)가 진행되어 구조적으로 그리고 화학 성분이 변화된다.

건조 상태로 황화광물을 기계적으로 활성화시키면 가스 상태로 발생하여 환경문제가 야기될 수 있다(Welham, 2001). 그러나 황화광물에 물을 첨가하여 기계적으로 활성화시키면 가스가 발생하지 않는다. 또한 건식으로 미분쇄할 때 보다 광물입자가 더 효과적으로 감소된다(Fig. 1-2). 황화광물이 기계적 혹은 기계적-화학적 활성화가 진행되면 광물의 상변화, 화학적 구성성분의 변화, 구조왜곡(disordering) 및 비정질화가 일어나기 때문에 유용금속이 아주 쉽게 용출된다(Balaz, 2003; Zhao et al., 2009; Hasab et al., 2013).

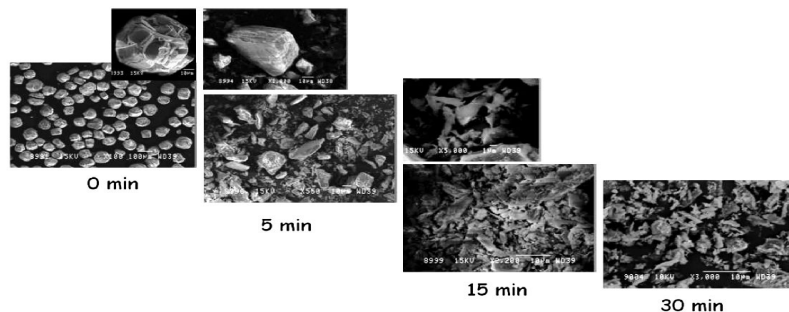


Fig. 1-2. Morphological changes with milling(Alex, et al., 2008).

나) Microwave treatment

열의 전달방법은 전도(conduction), 대류(convection), 복사(radiation)로 구분되며, 전처리를 위한 재래식 가열은 heat conduction, heat convection을 이용하여 보편적으로 이용하고 있다. 재래식 가열방식 외에 열의 복사(thermal radiation)원리를 이용한 마이크로파(microwave) 즉, 고주파(high frequency)를 이용한 가열방식이 광물의 불순물을 제거하기 위해 이용되고 있다.

물 분자는 수소와 산소 원자로 이루어져 있는데, 수소 원자 쪽이 양전하를 띠고 있고 산소 원자가 음전하를 띠고 있는 극성 분자(polar molecule)이다. 이와 같은 극성 분자는 전자기파의 전기장이 양과 음으로 진동할 때 분자가 양과 음의 방향을 바꾸며 매우 빠르게 회전하여 전자기장을 따라 정렬한다. 분자의 회전에 의해 분자들이 서로 밀고 당기거나 충돌하는데 이러한 운동에너지가 온도를 높이게 된다(Fig. 1-3, 1-4).

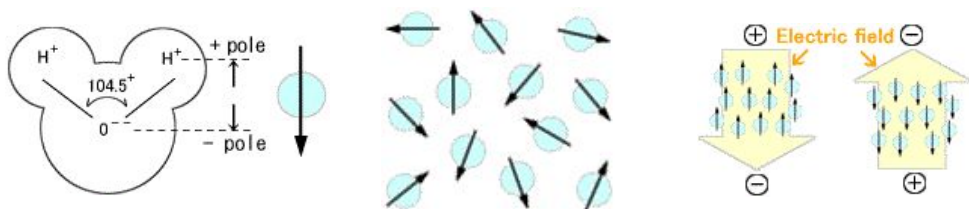


Fig. 1-3. The structure of water molecules and Direction of dipoles influenced by external electric field(Ref: <http://www.microdenshi.co.jp/en>).

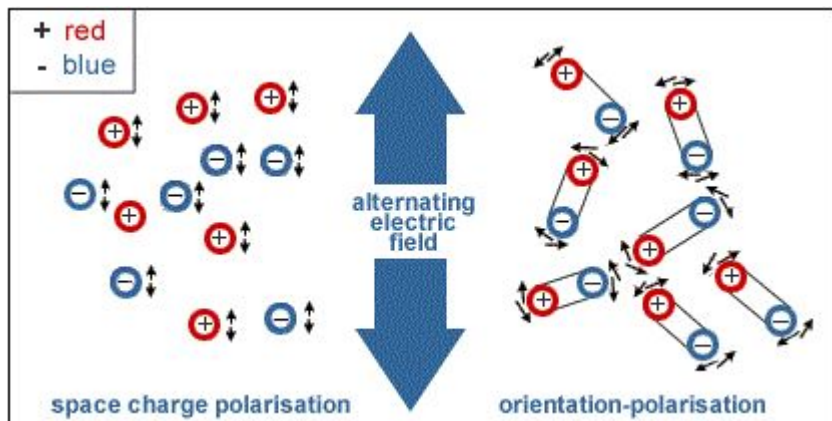


Fig. 1-4. Molecular oscillations of polarizable substances under the influence of an alternating electric field.

이와 같이 마이크로파는 유전가열(dielectric heating)방식을 이용하게 된다. 주파수는 파장과 진폭으로 나타나며 고주파의 경우 파장과 진폭이 짧아 파장이 내부에 침투하여 유전체(dielectric substance)를 포함하는 물질이 전기장 내에서 분자 상호작용을 통해 마이크로파 에너지를 열에너지로 변환시켜 가열된다(Fig. 1-5).

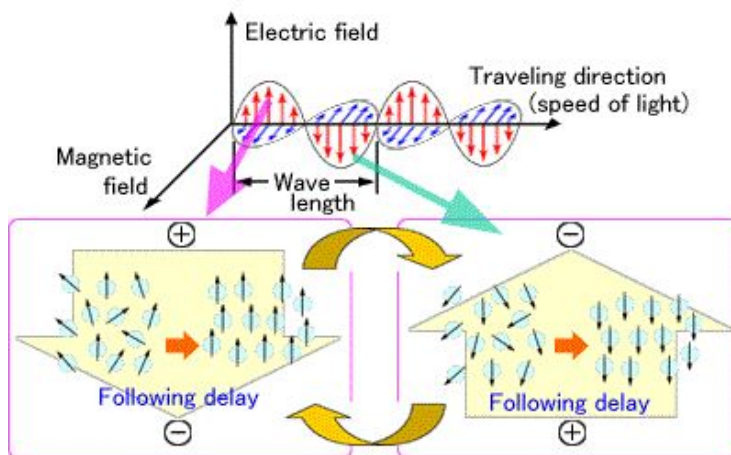


Fig. 1-5. At moderate frequency of radio wave(microwave) (Ref: <http://www.microdenshi.co.jp/en>).

유전체 가열을 통해 전자기 에너지가 열에너지로 변환되는 마이크로파 가열은 내부 발열을 일으키기 때문에 외부 가열방식인 재래식 가열방식에 비해 균일하고 신속하게 가열되면서도 에너지 손실이 낮고 가열 효율이 높다는 장점이 있어 식품산업과 유기화학 분야 등에서 폭넓게 이용되고 있다(Fig. 1-6). 특히 마이크로파는 보다 더 극성인 부분을 선택적으로 가열함에 따라 불균일한 물질 내에 hot spot가 생성되며, 이로 인한 폭발효과를 촉진하는 것으로 알려져 있다.

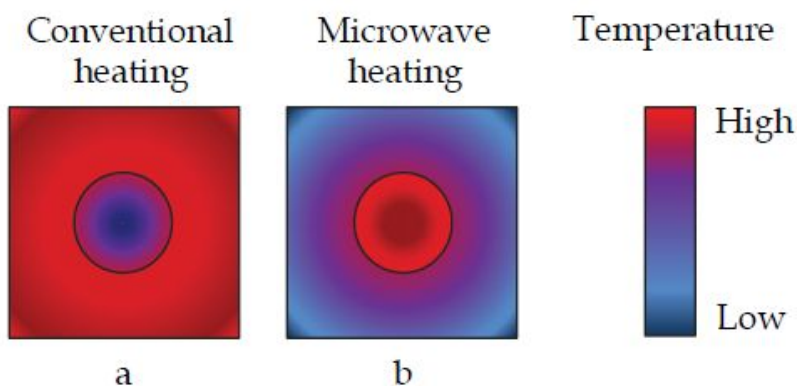


Fig. 1-6. Quality comparison of temperature gradient within samples heated by (a) conventional heating and (b) microwave dielectric heating (Fernández et al., 2011).

광물에 대한 마이크로파를 조사한 결과, Table 1-2와 같이 광물들은 쉽게 가열되었으며, 일부광물은 sulphur배출 및 가열되지 않았다. Lovás et al.,(2010)은 광물을 대상으로 마이크로파(sample: 20g, 900W, frequency 2.45 GHz)에 조사(irradiation)된 광물의 온도에 따라서 시간(1, 5min)에 따라 온도를 측정한 결과 가열온도를 기반으로 쉽게 가열되는 광물(chalcopyrite; 780℃, pyrite; 670℃, galena; 741℃, magnetite; 547℃ and siderite; 152℃)과 그렇지 못한 광물(quartz; 140℃, barite; 69℃)로 구분되었다. 이는 마이크로파에 의한 열응력(thermal stress)전달은 마이크로파 에너지를 흡수하지 못하는 맥석(gangue)내 광석광물로 빠르게 열이 전달되

며, 광물경계를 따라 미세파쇄(microfracturing)가 발생된다(Fig. 1-7).

Table 1-2. Qualitative analysis of microwave heating of minerals(Chen et al., 1984).

Mineral	Heating response	Mineral	Heating response
Arsenopyrite	Heats some sparking	Pyrrohoite	Heats readily
Bornite	Heats readily	Cassiterite	Heats readily
Chalcopyrite	Heats readily sulphur fumes	Hematite	Heats readily
Covellite	Difficult to heat	Magnetite	Heats readily
Galena	Heats readily with arcing	Monazite	Does not heat
Pyrite	Heats readily emission of sulphur fumes		

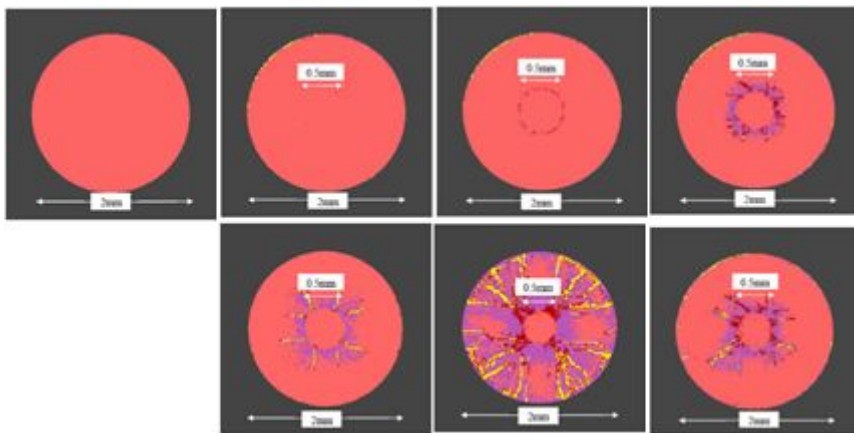
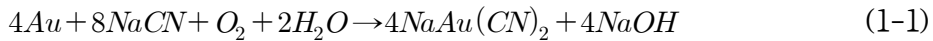


Fig. 1-7. Plot showing extent of circular heated particle (deep red) within circular transparent matrix (reddish-pink) (Jones, 2004).

금 회수는 sodium cyanide를 이용한 습식제련 추출을 이용하여 아래 식 1-1과 같은 반응기작을 통해서 용출하였다.



하지만, 저항성 금광석(refractory gold ore)으로부터 재래식 cyanide용출을 통한 금 회수는 효율이 떨어진다. 그래서 고온산화, 고압산화 및 미생물산화작용 등과 같은 전처리를 통한 금회수율 증가를 과거부터 현재까지 세계적으로 연구하고 있다. 그러나 이러한 방법들은 비용, 시간 등 단점들이 많이 조사되었다(Huang and Rowson, 2002). 이와 같이 전처리에 대한 다양한 기술 중, 마이크로파를 이용한 전처리는 기존의 전처리 기술에 비해 금 회수율이 상대적으로 높게 나타났다. 이는 금을 포함한 황철석, 황동석과 같은 황화광물은 마이크로파 에너지를 흡수하여, 미쇄파쇄가 발생되어 기존의 용출과 비교하여 용출효율이 높은 것으로 조사되었다(Haque, 1999; Huang, 2000). Tranquilla, (1997)는 금 광석내 존재하는 불순물을 제거를 위해 전처리 기술인 Autoclave, Roaster, Bio-oxidation 및 Microwave (low oxygen condition, low energy; 50 kJ/kg)를 각각 비교한 결과 마이크로파를 이용한 전처리는 200 tonnes/day에 대해 처리가 가능한 것으로 조사하였다(Fig. 1-8).

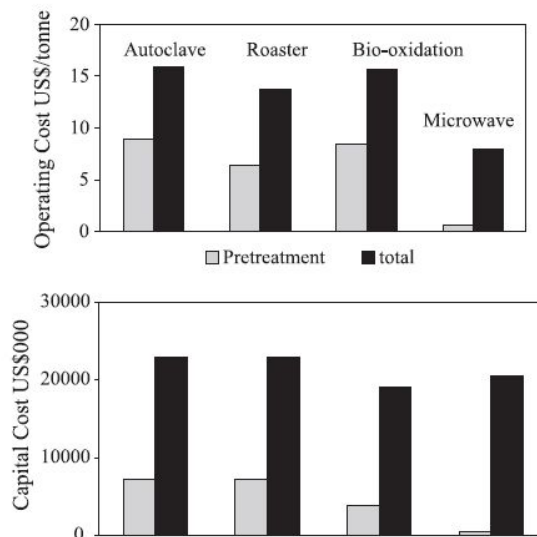


Fig. 1-8. Comparative cost estimate for major gold ore pre-treatment technologies for a plant throughput of 200 tpd of concentrate (Tranquilla, 1997).

4) 전기분해를 통한 유용금속 회수

최근 신소재 분야의 관심과 그에 따른 성장 및 개발로 인하여 Te, Se 등의 희유금속에 대한 회수 및 정제가 많은 연구자들에 의해 행해지고 있다. 특히 텔루륨은 프랑스 과학자 Peltier에 의해 열전현상, 즉 한쪽접점에 전류를 흘리면 다른 쪽 접점에서 열이 발생, 흡수하는 현상인 펠티어 효과 (peltier effect)가 발견되면서 열전재료인 Bi_2Te_3 , PbTe 등의 소재에 그 이용이 증가하고 있다. 텔루륨은 지표상에 0.01ppm으로 극미량이 존재하는 희유금속이지만 동 광석에 함유되어 동 제련과정에서 부산물로부터 회수된다. 국내 동제련 회사인 LS-Nikko 동제련(주)의 동 광석에는 텔루륨이 약 10~50ppm 정도 함유되어 있으며, 동 정제과정에서 중간제품인 양극조동에 약 100ppm 정도로 농축되어 전해정련 공정에서 양극 조동의 slime 중에 함유하게 된다. Slime에 함유된 동을 제거하는 공정인 침출공정에서 텔루륨은 일부가 침출되므로 제거해 주어야 한다. 일반적으로는 침출후 액

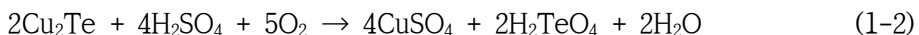
상에 Cu 칩 또는 분말을 넣어 치환하는 방법으로 제거하며 침전된 텔루륨은 가성소다로 침출 및 황산으로 중화하여 Crude-TeO₂를 생산하고 있다. 과거에 한국 자원연구소 및 자체연구소에서 Te 금속을 회수하는 연구를 하였으나 전해채취에 의해 99.9%(3N)의 중간제품을 생산한 후 최종제품은 진공증류법을 이용한 99.999%(5N)이었으며, 수요가 너무 적고 대량생산에는 막대한 투자비가 소요되는 단점을 가지고 있었다.

가) Te의 회수

텔루륨은 희유금속으로서 지표상에 0.01ppm 정도 함유하고 있어 함유량으로는 백금과 유사하다. 자연상태에서 텔루륨은 AuTe₂(calaverite), Ag₂Te(hessite) 및 (Au, Ag)₂Te₄(sylvanite) 등의 귀금속 화합물 형태로 발견되고 있으나 대부분의 텔루륨은 Cu나 Pb의 광석에 함유되어 Cu의 전해정련 부산물이나 Pb의 정제 부산물로부터 회수된다.

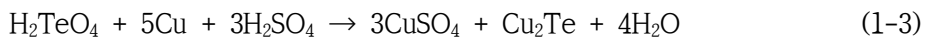
나) 동 제련에서의 Te 회수

Cu 전해정련시 양극에 생성되는 slime에는 Au, Ag등을 포함한 귀금속류와 셀레늄, 텔루륨 등이 전해액에 녹지 않고 양극표면에 부착되거나 전해조 바닥에 침전된다. 슬라임 중에는 귀금속이 다량 함유되어 있어 이를 회수하기 위해서는 먼저 Cu를 침출한 후 Cu가 제거된 슬라임을 귀금속 공장에서 처리하고 있으며, Cu 전해 슬라임으로부터 텔루륨을 회수하는 데는 여러 가지 방법이 있으며 이들에 대한 공정도를 Fig. 1-9에 나타내었다. 한편, Cu를 침출한 후 여액 중에는 일부 텔루륨이 아래 반응식 (1-2)와 같이 Te⁶⁺ 형태로 녹아 나오고 이것은 Cu의 전기분해에서 전해액에 혼입시 전기동 품질에 치명적인 품질문제를 일으키므로 침출 후 여액중의 텔루륨을 제거해 주어야 한다.

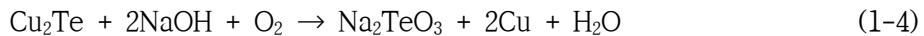


침출 후 여액 중 텔루륨을 제거하는 방법은 일반적으로 Cu와 치환하여 제거하는 방법을 가장 많이 사용하고 있다. 치환반응에는 판형Cu나 Cu 칩 (Scrap) 등이 사용된다. LS-Nikko 동제련(주)에서는 침출 후 여액 중 테레늄을 Cu 칩을 투입하여 Cu와 텔루륨을 치환하여 제거하고 있으며, 치환반응에서 텔루륨은 Cu₂Te 형태로 침전되며 이를 여과하여 분리회수 하고 회수된 Cu₂Te Cake를 NaOH로 침출한 후 H₂SO₄로 중화하여 Crude-TeO₂를 생산한다. 한편, 치환반응부터 중화반응까지의 반응식은 아래의 식 1-3, 1-4, 1-5와 같으며, LS-Nikko 동제련(주)의 텔루륨 처리공정도를 Fig. 1-10에 나타내었다.

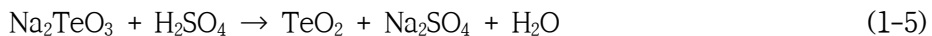
(Substitution)



(NaOH Leaching)



(Neutralization)



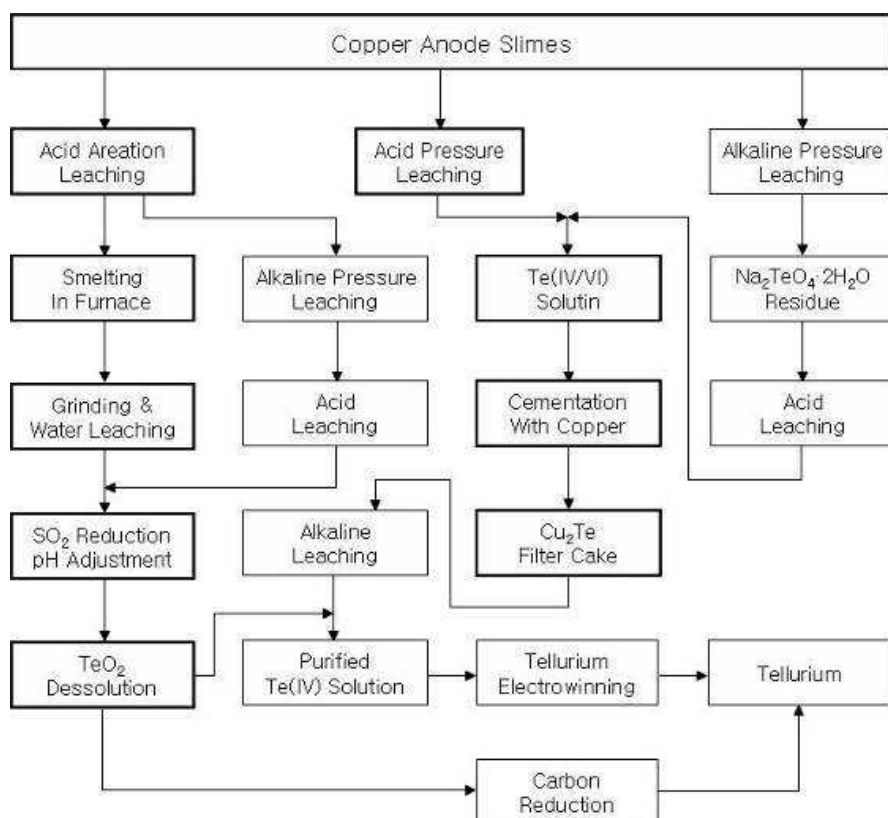


Fig. 1-9. Outline of tellurium processing technologies (Chen and Dutrizac, 1993).

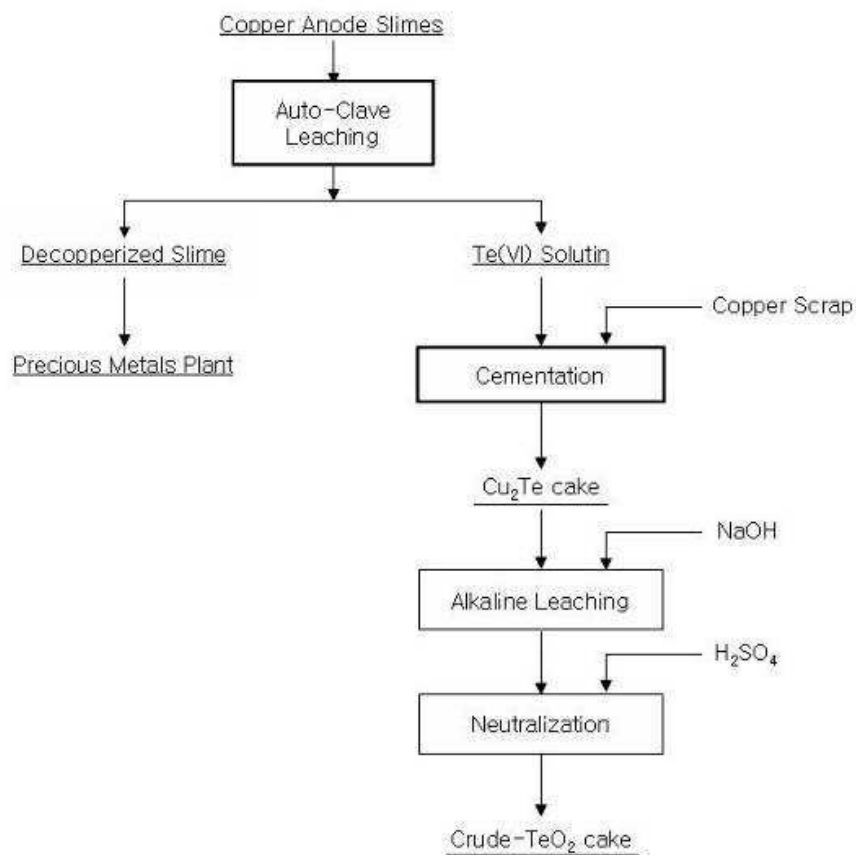


Fig. 1-10. Process of tellurium in copper refinery (Chen and Dutrizac, 1993).

5) 폐광미의 순환자원화

가) 광산폐기물의 오염 저감화 기술개발

광산폐기물의 처리방법은 폐기물을 토양, 지표수, 지하수 등으로부터 차단하고 발생하는 침출수는 유해성분을 분리, 제거하여 위생매립처리방법과 폐기물을 재활용하는 방법으로 비교할 수 있다. 첫 번째 처리방법은 폐기물을 차단 매립함으로써 무해화 시킬 수 있다는 장점이 있으나 매립장 부지의 활용이 어렵고 차단매립재의 수명에 따라 일정기간이 경과한 후에는 재 안정화시켜야 하며, 침출수를 무해 처리하는데 지속적으로 비용이 소요된다는 단점이 있다. 즉 오염원의 제거가 근본적으로 이루어지지 않는 한 계속 환경문제가 발생할 소지가 있다는 점이다. 이에 반해 금속광산 폐기물을 순환자원으로 재활용할 수만 있다면 환경도 보전하고 광물자원의 수명도 연장시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 한편 광산폐기물과 같은 무기계 폐기물의 재활용법은 물질회수법과 물질전환법으로 대별할 수 있다. 물질회수법은 유가자원의 회수차원에서 볼 때 경제적으로 유리하나 이 역시 폐기물 전량을 재활용할 수 없을 뿐만 아니라 유가물질회수공정에서 2차 오염물질이 발생될 수 있다는 문제점이 내포되어 있다(Fig. 1-11). 한편, 물질 전환법의 경우, 국내에서 발생하는 석탄회, 철강슬래그, 폐주물사 등 무기계 폐기물의 대부분은 시멘트, 건설 및 환경산업분야의 대체원료로 또는 소재의 출발원료로 이용되고 있으나 금속광산 폐기물인 광미를 타산업의 대체원료 및 출발원료로 재활용한 물질전환법에 대한 연구개발을 전무한 상태이다.

물질회수법

↓

물질전환법



충남 청양군 삼광광산 광미 처리 시스템



강원도 영월군 상동광산 광미 처리 시스템

- 귀금속 광산폐기물로부터 유가자원 회수기술 개발
- 기술개발기관 : ㈜두리산업, 한국지질자원연구원
- 처리량 : 30만톤/년 (40톤/시간, 1,000톤/일)
- 준공일 : 2000년 10월

회사명	지오콘머테리얼㈜	동진상사
용도	콘크리트 특수혼화제 그라우팅주입재 연약지반 고화재	시멘트 부원료

Fig. 1-11. Remediation technology for mine wastes from abandoned metalliferous mines in Korea.

나) 광산폐기물을 이용한 건설재료 적용성 평가

다량의 무기 폐기물을 소비하기 위한 전통적인 방법 중 하나는, 지반 및 구조를 포함한 건축/토목 공학 분야에 활용하는 것이다(Kim and Lee, 2015). 처리되지 않은 광미를 제방을 위한 충전제, 구조 충전제, 도로 건설과 같은 지질공학분야에 적용할 경우 환경에 그대로 노출 될 수 있으므로 위험하다(Benzaazoua et al., 2002). 한편 포틀랜드 시멘트, 슬래그, 석회, 석고와 같은 수화 결합제를 광미와 함께 사용할 경우, 환경오염 가능성이 감소한다. 수화 결합제는 광미 내에 있는 미량의 위험 물질을 물리적, 화학적으로 구속(encapsulation)할 수 있기 때문에, 광미를 안정화한다는 측면에서, 광미와 결합제의 혼합이 필수적이라 할 수 있다(Fall et al., 2008). 소량의 시멘트계 결합제는(약 광미 무게의 5~10%) 광미로부터 침출되는 중금속의 양을 환경 규정보다 낮출 수 있을 뿐 아니라, 혼입된 배합에 적절한 강도를 발현할 수 있음을 확인하였다(Benzaazoua et al., 2002; Choi et al., 2009a).

CLSM(controlled low-strength materials)은 재굴착(re-excavation)을 위해 오히려 낮은 강도를 가지면서도 높은 유동성을 갖도록 설계한 고화 충전재의 하나이다(Katz and Kovler, 2004). 광미는 CLSM용 충전재의 하나로 적용될 수 있는 적절한 물리적, 화학적 특성을 가지고 있다. 일반적으로 광미는 콘크리트 등의 시멘트 복합재료의 강도 발현을 억제하고 워커빌리티를 감소시키기 때문에, 모르타르나 콘크리트와 같은 구조용 시멘트 복합재료에 적용이 제한되고 있다(Fall et al., 2005). 특유의 비활성(inert) 및 매우 미세한 입자 크기로 인해, 시멘트 매트릭스 내의 광미입자는 수화물간의 화학적 및 기계적 결합을 방해한다(Fall et al., 2005). 예를 들어, 시멘트의 30%를 광미로 대체하였을 때 일반 강도 모르타르의 압축강도는 약 60% 정도 급격하게 감소하게 된다(Choi et al., 2009b). 일반 강도 콘크리트의 잔골재를 광미로 대체한 경우, 대체율이 50% 이상이 되었을 때 압축강도의 감소가 발생한다(Thomas et al., 2013). 또한 광미는 입자의 크기가 매우 작아 배합 시 유동성을 감소시키기 때문에, 시공상 요구되는 워커빌리티를 확보하기 위해서는 고성능 감수제와 같은 추가적인 혼화제(chemical admixture)의 양을 증가시켜야 한다(Thomas et al., 2013). 그러나 CLSM의 요구 강도는 구조용 시멘트 복합체의 것보다 매우 낮기 때문에, 광미에 의해 강도발현이 잘 이루어지지 않아도 크게 문제가 되지 않는다. 이렇게 개발된 광미 혼입 CLSM은, 폐광의 공동부를 되메우는데 적용하거나 일반 토양으로 채우는 것이 불가능한 굴착부에 적용할 수 있다. Bouzalakos 등(2008)은 광산 폐기물 중 하나인 황토 갱내수 슬러지(ochreous minewater sludge)를 CLSM용 재료로 적용하였다. 황토 갱내수 슬러지(ochreous minewater sludge)를 이용한 CLSM의 성능은 미국 콘크리트 학회(ACI) 위원회 229 규정의 요구사항을 모두 만족하였다. 이 때, Cr, Pb, Zn을 포함한 중금속의 침출 거동실험을 통해 확인 되었고, 그 결과 CLSM 내의 중금속은 시멘트 매트릭스에 의한 화학적 기계적 결합으로 인해 거의 침출되지 않는 것을 알 수 있었다(Bouzalakos et al., 2008).

다. 연구 목적

본 연구는 생물학적, 물리화학적 용출 및 전기분해를 통한 유용금속을 회수하고자 하였으며, 또한, 환경적으로 문제가 되는 광미를 순환자원화를 통하여, 친환경적으로 광미의 대량처리 가능성을 확인하고자 하였다.

제 1 부

국내 광산에서 채취한 토착호산성박테리아를 이용하여 대상 시료로부터 유용금속의 용출 특성을 파악하고자하였다. 또한 박테리아 동정 및 배양조건도출, 반응인자 변화실험 및 최적 용출 조건을 확립하고, 용출잔류물에서의 품위향상을 시키고자 하였다. 또한 산업적으로 활용 가능한 bio-heap-leaching(더미미생물용출)실험을 통하여 용출특성에 대해서 파악하고, 불순물로 작용하는 Fe원소를 제거하여 목적금속의 품위향상을 하고자 하였다.

제 2 부

물리적(기계적활성화, 마이크로웨이브) 전처리를 통하여 황화광물의 특성을 고찰하고자 하였으며, 또한 비시안용매제를 이용하여 유용금속이 최대 로 용출되는 영향인자를 파악하고자 하였다.

제 3 부

금(gold) 정광시료로부터 전기분해를 통하여 금속구리와 양극 슬라임을 얻고자하였다. 그리고 생성된 양극 슬라임으로부터 순수한 텔루륨을 분리-회수하고자 하였다.

제 4 부

고농도의 비소(As)를 함유한 폐광미를 시멘트 기반 CLSM에 적용하고, 공학적 특성을 파악하고자하였다. 또한 경화된 혼합물로부터의 비소의 침출 거동 및 안정성평가를 하고자하였다.

제 1 부

Cu 이온에 적응된 토착호산성박테리아를 이용한
정광 및 폐광석으로부터 미생물용출 효율 향상

The efficiency of bio-leaching rates for valuable
metal ions from the mine waste ore and
concentrate using the adapted indigenous
acidophilic bacteria with Cu ion

2. 합-텔루륨 광석광물의 산출 특성과 미생물용출을 활용한 Au-Ag-Te 함량의 품위향상

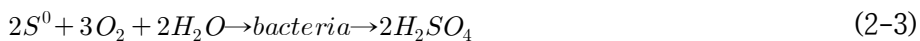
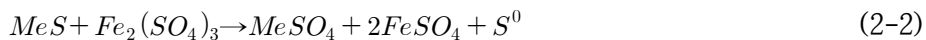
가. 서 론

텔루륨(tellurium, Te)은 지각 중에 평균 약 0.001 ppm 정도의 극미량으로 존재하지만 그 용도는 태양건전지(solar cell), 특수합금, 반도체, 유리 착색제, 촉매, 섬유 경화제 등과 같이 산업전반에 걸쳐 활용되고 있다. 대부분의 텔루륨은 구리 혹은 아연 전기분해 부산물인 양극 슬라임(anode slime)으로부터 회수한다(Hoffmann, 1989; Sun and Zheng, 2011; Wang, 2011). 텔루륨은 금-은 텔레루 화합물(gold-silver telluride)을 형성하여 천열수광상(epithermal deposits)에서 주로 비-가시성 금(invisible gold)과 함께 산출된다(Fulignati and Sbrana, 1998; Voudouris et al., 2006). 텔루륨 광물은 금-은-납-구리 등과 화학적으로 결합하여 다양한 종류의 합-텔레루(telluride) 광물로 산출된다.

즉, 텔레루륨은 hessite(Ag_2Te), petzite(Ag_3AuTe), calverite(AuTe), sylvanite(AuAgTe_4), altaite(PbTe), tetradyomite($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), rickardite(Cu_4Te_3), nagyagite($\text{Au}(\text{Pb}, \text{Sb}, \text{Fe})_8(\text{Te}, \text{S})_{11}$), benleonardite($\text{Ag}_8(\text{Sb}, \text{As})\text{Te}_2\text{S}_3$), cervelleite($(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{As})_{3.88}(\text{Te}, \text{Se})_{1.33}\text{S}_{0.79}$),—등과 같은 광물로 산출되며, Au, Ag, Pb, Bi, Cu, Sb와 화학적으로 결합되어 있다(Spry and Thieben, 1996). 따라서 텔루륨 광물을 단독으로 단체분리하기 매우 어렵다. 이는 합-텔루륨 광물들은 황철석, 황동석, 섬아연석, 방연석, 사면동석(tetrahedrite) 등의 황화광물 내에 주로 극미립자로 혹은 화학적 합금(alloy)로 결합되어 있기 때문이다(Pals and Spry, 2003). 따라서 텔루륨을 회수하기 위해서는 복합 광물(matrix mineral)인 황화광물을 먼저 분해해야 한다. 황화광물이 분해되면 텔루륨과 결합되어 있던 비-가시성 금도 단체분리되기 때문에 회수율을 향상시킬수 있다.

비-가시성 금과 같이 텔루륨 광물이 황화광물에 극미립자 혹은 화학적으로 결합되거나 포획되어 있는 경우, 호기성 미생물을 적용하면 금은 물

론 텔루륨의 품위도 향상시킬 수 있다(Ningfei and Hongguan, 2012). 왜냐하면 호기성 미생물이 불용성의 황화광물(MeS)을 (2-1)식과 같이 산화시켜 용해성의 금속황산염($MeSO_4$)과 ferric sulfate($Fe_2(SO_4)_3$)을 생성시키기 때문이다(Torma et al., 1979; Hsu and Harrison, 1995; Bosecker, 1997).



여기서 ferric sulfate는 황화광물(MeS)을 산화시키는 환원제로 작용하여 ferrous sulfate($FeSO_4$)와 원소 황(S^0)을 생성시킨다. 그러므로 (2-2)식은 무기적 산화작용이다. Ferrous sulfate와 원소 황은 각각 ferric sulfate와 황산(H_2SO_4)으로 산화된다(식 2-3). 이때 이 산화에너지를 박테리아가 활용하기 때문에, 이 반응을 생물학적 산화작용이라 한다. 무기적 산화작용은 매우 느리지만 박테리아가 관여하는 생물학적 산화작용은 매우 빠르게 진행된다. 그러므로 황화광물에 무기적 산화작용과 생물학적 산화작용이 계속-반복하여 진행된다. 따라서 황화광물이 소진될 때 까지 무기 및 생물학적 반응이 행되면서 수용성의 금속 이온($MeSO_4$)이 수용액으로 방출된다(Park et. al, 2010, Park and Kim, 2010; Park and Cho, 2010). 용해성의 금속이온이 제거되므로 불용성의 잔류물만 남는다. 이 불용성의 고체-잔류물(leached solid-residue)에는 비-가시성 금-은 혹은 텔루륨이 농축된다. 그러므로 미생물에 의한 생물학적 산화작용은 무기적 산화작용보다 매우 빠르게 황화광물을 산화시키기 때문에 그리고 박테리아는 황화광물이 소진될 때까지 산화작용이 진행되기 때문에 친환경적이고 경제적인 전처리 방법이다(Torma, 1984; Hutchins et al., 1988; Deng et al., 2001; Brierley, 2003). 따라서 수용액에 용해된 금속이온은 용매추출(solvent extraction) 혹은 전기분해(electrowinning)로 회수하고 또한 고체-잔류물에 농축되어 있

는 금-은은 비-시안 용매(non-cyanide)로 그리고 텔루륨은 질산-염산 혹은 알칼리(NaOH)와 같은 용매로 회수하면 된다(Hoh et al., 1983; Murthy and Prasad, 1996; Rhee et al., 1999; Ha et al., 2000; Balaz et al., 2003; Senanayake, 2004).

따라서 본 연구 목적은 비-가시성 금-은-텔루륨 광물의 산출 특성과 미생물의 산화작용을 이용하여 이들 광물의 품위를 향상 시키고자하였다.

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 토착호산성 박테리아

전남 해남군 은산 광산 -82m 광산배수(pH=4.62, Eh=365 mV)에 서식하는 토착박테리아를 채취하였다. 광산배수 10 ml를 채취하여 미리 준비한 성장-배양액에 접종하였다. 접종된 박테리아는 32℃ 항온배양기에서 성장시켰다.

나) 토착박테리아 배양

토착박테리아 배양은 성장-배양액(150 ml)에서 계대배양(subculture)하였다. 성장-배양액의 조성은 무기성분과 에너지원으로 구성하였으며, 무기성분은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.2 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, CaCl_2 0.25 g/L 및 KH_2PO_4 3.0 g/L을 3차 증류수 1.0 L에 용해시켜 제조하였다. 에너지원은 원소 황 분말 1.0 g/L과 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0 mg/L을 이용하였다. 토착박테리아는 32℃에서 28일 주기로 4년 9개월 동안 계대배양 하였다.

다) 토착박테리아의 16S rRNA 동정

9회 계대배양 된 성장-배양액(pH=1.82, Eh=440 mV)의 토착박테리아에 대하여 16S rRNA 분석을 수행하였다. 성장-배양액에 포함된 토착박테리아를 원심분리-침전하여 박테리아의 Genomic DNA를 분리하였다. Genomic DNA 분리는 1 ml의 PBS(phosphate-buffered saline) 용액에 배양액에서 분리된 미생물을 혼합 한 후, vortex mixing하여 시료를 균질화 시켰다. 8,000 rpm의 원심분리기로 5분 동안 고액 분리 후, 상등액은 버리고, Lysis sol. 200 μl 를 분주하여 vortex mixing으로 균질화 과정을 3회 반복하였다. 100℃ heat block에서 5분 동안 배양을 거친 시료를 13,000 rpm, 10분 동

안 원심분리 하였다. 상등액에 대한 농도는 nanodrop(Nanodeop ND-1000)을 이용하여 측정하였다. PCR은 95℃ 5분간의 denaturation 단계, 56℃의 annealing 단계와 72℃의 extension 단계를 각 45초씩 총 38회 시행후, post-extension을 72℃ 10분간 시행하여 4℃에 보관하고(Table 2-1), 5 μ l의 PCR 산물을 ethidium bromide가 첨가된 1.8% 아가로오스(agarose)에서 전기영동 하여 확인하였다. 증폭된 PCR 산물은 Geneall kit를 이용하여 분리하였으며, Basic Local Alignment Search Tool(BLAST)와 GenBank database를 이용하여 염기서열을 비교분석하였다.

Table 2-1. Primers for amplification of 16S rRNA genes.

Genes	Primers(5'→3')	Amplicon
16S rRNA	F:ACTTTTGATCCTGGCTCAG	527 bp
	R:GTATTGCCGCGGCTGCTG	

라) 토착박테리아 적응

토착박테리아가 중금속이온에 내성(tolerance)이 형성될 수 있도록 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 성장-배양액에 용해시켜 성장시켰다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 으로 토착박테리아를 적응시키는 목적은 용출실험 과정에서 Cu 이온이 용출되기 때문이다. 즉 금 정광에 포함된 황동석과 코벨라이트(covellite)등으로부터 용출된 Cu 이온이 박테리아에 독성으로 작용하여 박테리아가 성장하지 못한다. 그러므로 토착박테리아가 Cu 이온에 내성이 형성될 수 있도록 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 선택한 것이다(Tuovinen et al., 1971). 적응-배양액의 조성은 성장-배양액에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3.0 g/L을 용해시킨 것이다. 적응-배양액에서 토착박테리아를 21일 주기로 23회(483일) 적응시켰다.

마) 정광 및 광석광물 시료

미생물 용출실험에 사용할 금 정광(100 mesh, gold concentrate)은 전남 해남군 모이산 광산에서 제공받았다. 이 정광은 -80m 내지 -120m 광석광물을 부유선별한 것이다. 금 정광시료는 초음파세척기에서 50℃의 아세톤(acetone)으로 30분 동안 3회 반복-세척하였다. 금 정광 시료는 자연건조 후, 미생물용 용출실험에 사용하였다. 금 정광 시료에 대하여 XRD분석한 결과 석영과 황철석이 관찰되었다(Fig. 2-1). 금 함유 광석광물에 대하여 연마편을 제작하였고, 20 mesh 이하로 파·분쇄 하여, 용출실험에 사용하였다.

바) 용출 실험

미생물 용출실험은 21일 주기로 23회 적용된 토착박테리아를 농축하여 사용하였다. 박테리아 농축은 적응 배양액 300 ml를 10 ml로 농축하였다. 즉, 적응-배양액의 잔류물을 Whatman 1번 여과지로 여과하여 제거한 다음, 박테리아를 0.2 μ m 여과지로 여과하였다. 토착박테리아 크기가 1.5~2.0 μ m이기 때문에 0.2 μ m 여과지에 농축된다(Attia and El-Zeky, 1990; Shahverdi et al., 2001). Fig. 2-2에 수많은 막대 모양의 토착박테리아들이 0.2 μ m 여과지에 농축된 것을 볼 수 있다.

박테리아가 농축된 10 ml(박테리아 접종 3.3%, v/v)를 용출-배양액(300 ml)에 접종하였고 금 정광 시료 12.0 g와 광석광물(20 mesh, 시료 3.0 g)을 각각 첨가하였다(광액농도 5%, w/v). 박테리아의 무기영양원은 적응-배양액에 투여했던 동일한 무기성분을 용출-배양액에 첨가하였고 산화에너지원은 첨가하지 않았다. 미생물 용출실험은 비교시료(control sample, 박테리아가 없는 시료), 비-적응박테리아(non-adaptation bacteria sample, 4년 9개월 동안 계대배양된 박테리아) 그리고 적응박테리아(adaptation bacteria sample, 적응-배양액에서 23회 적용된 박테리아)로 각각 수행하였다. 이들 용출-배양액에 을 첨가하여 초기 pH를 2.8로 조정 한 후 용출실험

동안 pH 조절을 하지 않았다. 32℃로 용출실험이 진행되는 동안 3일 간격으로 용출-배양액 2.0 ml를 채취하였다. 채취되는 양 만큼 성장-배양액을 보충하였다. 54일 동안의 용출실험이 종료 된 후, 용출-배양액을 Whatman 1번 여과지로 여과하여 용출 고체-잔류물을 채취하였다. 고체-잔류물은 증류수 세척과 자연건조를 거친 다음 왕수분해와 XRD분석하였다. 고체-잔류물 채취는 사분법(quartation or coning)으로 수행하였다. 표면적과 비중이 큰 gold 입자는 flakey gold effect와 nugget effect로 인하여 시료채취 과정에서 오차가 발생할 수 있기 때문이다(Rao and Reddi, 2000; Zuniga et al., 2010).

사) 분석 방법

연마편을 편광반사현미경((Nicon, ECLIPSE LV100DOL)에서 금-은-텔루르 광물과 수반광물(association mineral)을 조사하였다. 용출-배양액의 pH(Horiba, D-71)와 Eh(Thermo, Orion 3star) 변화는 3일 간격으로 측정하였다. 금 정광 및 고체-잔류물 시료는 왕수분해 하였다. 이들 시료(1.0 g)는 길이 18 cm 파이렉스(pyrex) 내열시험관에 넣고 10분 전에 만들어 놓은 왕수(질산(1.0 ml):염산(3.0 ml)=1:3 ratio) 4.0 ml를 첨가하였다. 내열시험관은 알루미늄 heating block(Mtop, DMB-2)에서 1 시간 동안 70℃로 가열하였다. 왕수분해 용액에 3차 증류수 6 ml를 첨가하고 1시간 동안 상온에서 냉각하였다. 왕수분해 용액은 희석용액으로 10배 희석하였다. 증류수(pH 7.6)로 희석하는 경우 금속 이온의 손실(Wei et al., 2005)이 일어나기 때문에 pH 2 이하의 희석용액을 사용하였다. 희석용액은 3차 증류수에 진한 질산을 가해 pH 2 이하로 제조하였다(Veglio et al., 2001). 희석된 시료 용액은 Whatman 1번과 0.45 µm 여과지로 여과하여 금속 이온 함량을 측정하였다.

금속이온함량은 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometer, AA-7000, Shimadzu)의 흑연로(pyrolytic-coated graphite tube, diameter 0.17 mm, length 3.0 cm)로 측정하였다. 용액 시료 20.0 µl를 흑연로에 주

입한 후 100℃에서 20 초 동안 건조(dry), 1500℃ 이상에서 30 초 동안 회화(ash), 그리고 2500~3000℃에서 20~60초 동안 원자화(atomize) 시켰다. 분석은 원자화되는 동안 3회 반복 측정하여 평균값으로 나타냈다. XRD분석은 40kV, 30 mA, step size 0.03(2 θ), scan step time(s) 1.0000, Cu target K α (1.54060 Å) 조건에서 분석하였다. 분석 전에 Si 표준시료(NIST Silicon 640c)를 magazine에 올려서 56.102° (2theta) 구간을 manual scan(range= 0.5 deg, step size= 0.01, time= 1 sec)하여 2theta 값이 항상 56.102° (오차범위 ± 0.02)에 위치하도록 영점조정 하였다.

용출실험이 진행되는 동안, 부유성 박테리아를 채취하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitachi, S4800)으로 관찰하였으며, 연마편에 나타나는 광석광물의 금속함량은 EDS분석(energy dispersive analyzer, Hitachi, S4800)으로 확인하였다. 본 연구에서 이용된 분석 기기의 검출한계를 Table 2-2에 나타내었다.

Table 2-2. Detection limits of elements for AAS, XRD and EDS.

Analysis instrument	Element	Detection limit
AAS	Au	0.1 ppm
	Ag	0.1 ppm
	Te	0.2 ppm
	Fe	0.1 ppb
	Cu	0.1 ppb
XRD	Major elements	5.0 %
EDS	Au, Ag, Te	100.0 ppm
	Fe, Cu	10.0 ppm

2) 광석광물

연마편으로 제작된 광석광물에 대하여 편광반사현미경 관찰과 SEM/EDS 분석을 수행하였다. 함-텔루륨 광석광물에 대한 현미경적 특징 그리고 각 광물에 대한 EDS분석 결과는 Table 2-3에 정리하였다. 함-텔루륨 광물들은 주로 석영 크랙(crack) 사이에 단독으로 형성되는 경향이 많았다(Fig. 2-3). Fig. 2-3은 hessite(Ag_2Te) 결정이 석영의 크랙 사이에 형성된 것이고, 그 결정 내부에 sylvanite(AgAuTe_4), electrum(AuAg) 및 황철석(FeS_2)이 포함되어 있다. 석영의 크랙 사이로 함-텔루륨 광물인 hessite와 tellurobismuthite(Bi_2Te_3) 그리고 섬아연석(ZnS)과 석석(SnO_2)이 산출된다(Fig. 2-4). 섬아연석과 황동석(CuFeS_2) 결정 사이에 hessite가 포함되어 나타난다(Fig. 2-6). EDS분석 결과의 atomic %는 광석광물을 정성적으로 확인하는 데 활용할 수 있다. EPMA분석으로 정확한 광물의 화학식을 확인할 수 있지만, EDS분석으로도 황철석의 Fe:S 비율이 약 1:2로 나타나며 황동석은 Cu:Fe:S 비율이 1:1:2로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 금과 은은 천열수광상(epithermal deposits)에서 산출되지만 우리나라에서 함-텔루륨 광물이 금·은과 함께 수반되는 경우는 매우 드물다. 지금까지 본 금광산에서 산출되는 금을 확인하기 위하여 수많은 연마편을 현미경으로 관찰하였지만 자연금(native gold)이나 electrum의 존재를 확인할 수 없었다. Fig. 2-3과 같이 electrum이 hessite 및 sylvanite와 함께 수반되는 경우는 매우 드물었으며, 대부분 황철석에 수반되는 비-가시성 금으로 산출되었다. 함-텔루륨 광물인 hessite와 sylvanite는 low sulfidation 혹은 high sulfidation에서 그리고 주로 화산성 분출암에서 비-가시성 금과 함께 산출되는 것으로 알려져 있다(Fulignati and Sbrana, 1998; Pals and Spry, 2003; Cook and Ciobanu, 2004; Voudouris et al., 2006). Kovalenker and Plotinskaya(2005)에 의하면 텔루륨 광물은 언제나 셀루르(selenide) 광물을 수반하는 것으로 보고되었으나 본 텔루륨 광물에는 Sn 및 Bi 원소를 수반한다. 특히 텔루륨 광물과 산출되는 비-가시성 금은 주로 황비철석(arsenopyrite)과 함께 산출되는 것으로 알려져 있으나 본

광산의 비-가시성 금은 대부분 황철석에서 나타난다. Altaite($\text{Te}=52.71\%$ and $\text{Pb}=47.29\%$)가 황동석과 수반되는 것이 현미경과 EDS로 확인하였으며, hessite가 관찰되는 것으로 보아 stutzite(Ag_5Te_3), sylvanite가 관찰되는 것으로 보아 petzite(Ag_3AuTe) 및 krennerite($(\text{AuAg})\text{Te}_2$) 등과 같은 함-금-텔루륨 광물들이 더 존재할 것으로 예상된다.

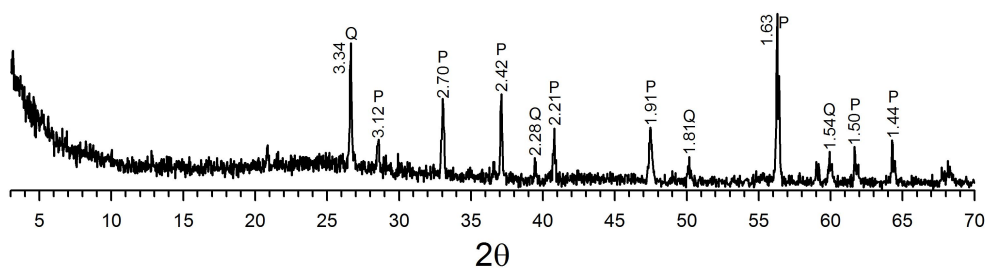


Fig. 2-1. XRD pattern of gold concentrate. P; pyrite(JCPDS No.; 7-10), Q; quartz(JCPDS No.; 33-1161)

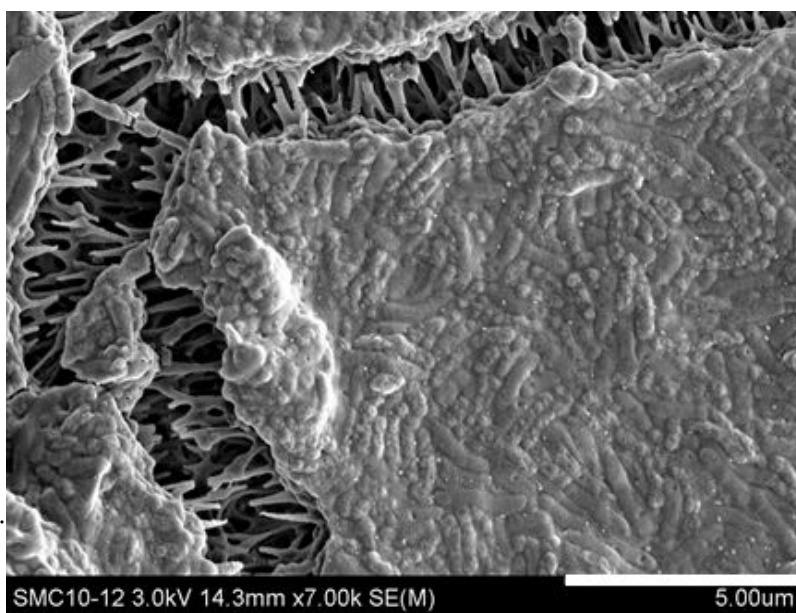


Fig. 2-2. SEM image of indigenous bacteria on the 0.2 μm filter paper.

The scale bar is 5.0 μm in length.

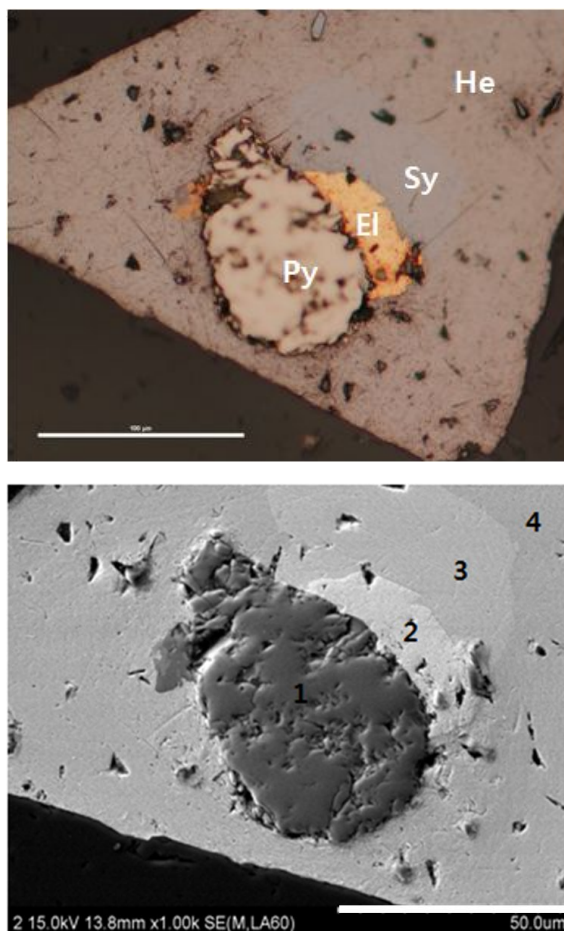


Fig. 2-3. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. El; electrum(AuAg), He; hessite(Ag_2Te), Py; pyrite(FeS_2), Sy; sylvanite(AgAuTe_4). The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (upper) and 50 μm (lower) in length.

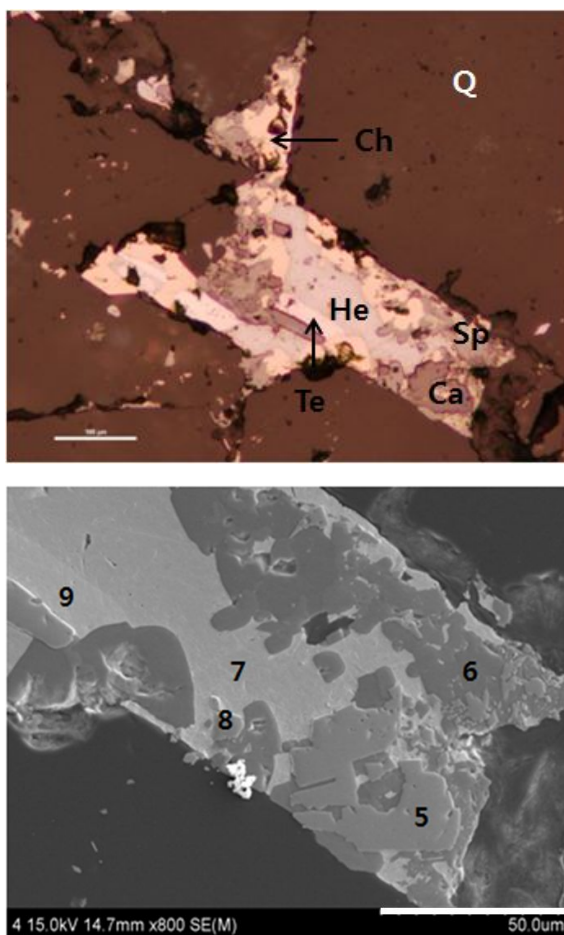


Fig. 2-4. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. Ca; cassiterite(SnO_2), Ch; chalcopyrite(CuFeS_2), He; hessite(Ag_2Te), Q; quartz(SiO_2), Te; tellurobismuthite. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 100 μm (upper) and 50 μm (lower) in length.

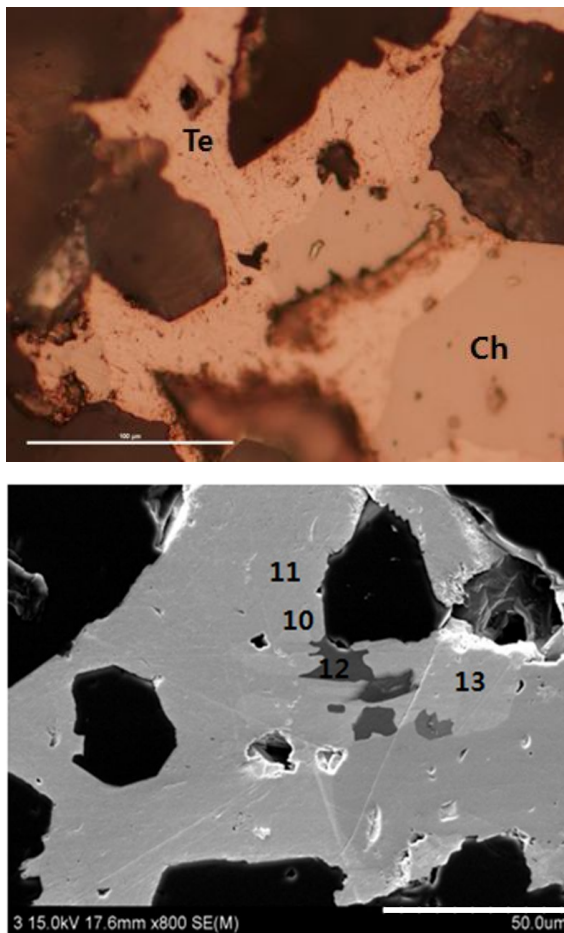


Fig. 2-5. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. Ch; chalcopyrite, Te; tellurobismuthite. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 100 μm (upper) and 50 μm (lower) in length.

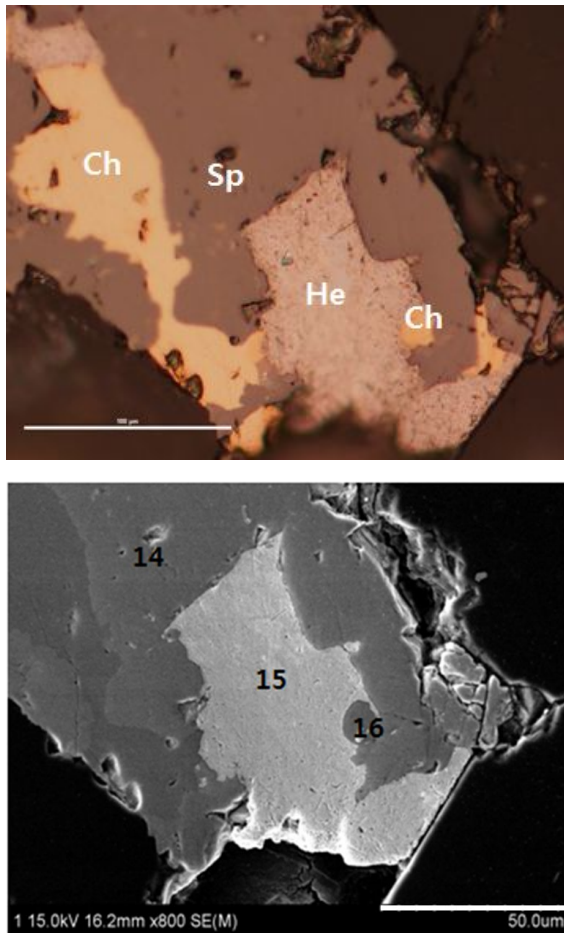


Fig. 2-6. Reflected light microphotograph(upper) and SEM image(lower) of ore minerals. Ch; chalcopyrite, He; hessite, Sp; sphalerite(ZnS). The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 100 μm(upper) and 50 μm(lower) in length.

Table 2-3. The results of the EDS analysis for the ore minerals(atomic %).

EDS No.	Elements											
	Fe	S	Cu	Ag	Au	Te	Zn	Pb	Bi	Se	Sn	O
1	32.56	67.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	17.40	63.89	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	37.60	14.59	26.33	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	50.38	-	25.74	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27.00	73.00
6	-	52.42	3.71	-	-	-	43.87	-	-	-	-	-
7	-	-	-	66.49	-	33.51	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.55	77.45
9	-	-	-	-	-	59.15	-	-	40.85	-	-	-
10	-	51.10	-	-	-	-	-	48.90	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	53.33	-	-	46.67	-	-	-
12	22.22	50.10	27.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	40.50	-	4.47	34.95	2.81	-	-
14	23.83	50.43	25.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	65.15	-	34.85	-	-	-	-	-	-
16	-	53.16	-	-	-	-	46.84	-	-	-	-	-

EDS No.; Point of EDS analysis

3) 중합효소연쇄반응과 16S rRNA 염기서열에 의한 토착박테리아 동정

9회 계대배양 된 토착박테리아에 대한 16S rRNA 염기서열은 ATCC 23270 표준균주인 *Acidithiobacillus ferrooxidans*의 염기서열과 pairwise 비교 정렬(alignment sequence)로 검사하였고, 그 결과를 Fig. 2-7에 정리하였다. 분석된 염기서열을 EzTaxon server를 이용하여 동정하였으며 그 결과에 따른 유사도(similarity)가 100%로 나타났다(Kim et al., 2012a, 2012b; Choi et al., 2013). 16S rRNA 유전자 유사도지수가 97% 이상으로 나타나면 동일 균주로 분석 될 수 있기 때문에 본 토착박테리아는 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 종(species)에 해당되는 것으로 사료된다(Stackebrandt and Goebel, 1994). 자연계의 산성광산배수(acid mine drainage)에는 다양한 종류의 박테리아가 생존하고 있지만 성장-배양액에서 산화에너지원으로 원소 황과 Fe^{2+} 을 첨가하였기 때문에 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 종 만 존재하는 것으로 사료된다(Bruneel et al., 2006). 즉, *Acidithiobacillus ferrooxidans* 종 만 나타나는 원인은 23회 계대배양 되는 동안 원소황과 ferrous iron을 산화에너지로 동시에 활용할 수 있는 종 만 생존할 수 있었기 때문인 것으로 사료된다.

```

Score = 798 bits (432), Expect = 0.0
Identities = 432/432 (100%), Gaps = 0/432 (0%)
Strand=Plus/Minus

Query 1   AGCAGATTGTATTAGAACCACCTTTTGTCTCCACGAAAGGACTTTACAACCGAAGG 60
          |||
Sbjct 463 AGCAGATTGTATTAGAACCACCTTTTGTCTCCACGAAAGGACTTTACAACCGAAGG 404

Query 61   CCTTCTTCATCCACGCGGCAATTGCTTCGTCAAGGTTGCCCGCATTGGGAAAAATCCCCA 120
          |||
Sbjct 403 CCTTCTTCATCCACGCGGCAATTGCTTCGTCAAGGTTGCCCGCATTGGGAAAAATCCCCA 344

Query 121  CTGCTGCCGCCGAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGTCCAGTGTGGCTGGTCTCTCT 180
          |||
Sbjct 343 CTGCTGCCGCCGAGGAGTCTGGGCCGTGTCTCAGTCCAGTGTGGCTGGTCTCTCT 264

Query 181  CAGACCAGCTACCGATCGTCGCTTGGTGGGCCCTTACCCCGCAACTAGCTAATCGGAC 240
          |||
Sbjct 283 CAGACCAGCTACCGATCGTCGCTTGGTGGGCCCTTACCCCGCAACTAGCTAATCGGAC 224

Query 241  GTAGGCTCCTCTCTTAGCGCGAGGTCCGAGATCCCGCGCTTTCGCCCTCAGGCTCATG 300
          |||
Sbjct 223 GTAGGCTCCTCTCTTAGCGCGAGGTCCGAGATCCCGCGCTTTCGCCCTCAGGCTCATG 164

Query 301  CGGTATTAGCCCAAGTTTCCCTGGGTTGTCCCCCACTAAAAGACAGATTCTACGCATTA 360
          |||
Sbjct 163 CGGTATTAGCCCAAGTTTCCCTGGGTTGTCCCCCACTAAAAGACAGATTCTACGCATTA 104

Query 361  CTCACCCGTCGCGCACTCGTCAGCATCCGAGACCTGTTACCGTTCGACTTGCATGTGT 420
          |||
Sbjct 103 CTCACCCGTCGCGCACTCGTCAGCATCCGAGACCTGTTACCGTTCGACTTGCATGTGT 44

Query 421  AGGCATGCCGCC 432
          |||
Sbjct 43   AGGCATGCCGCC 32

```

Fig. 2-7. Results of PCR analysis for indigenous bacteria.

4) 생물학적 산화작용에 의한 pH 및 Eh 변화

용출실험이 진행되는 동안, 비교, 비-적응박테리아 및 적응박테리아 시료에 의해 나타나는 pH 및 Eh 변화를 측정하였다(Fig. 2-8). pH 변화에서, 비교시료의 pH는 용출실험이 진행될수록 대체적으로 증가하는 경향으로 나타났고 반대로 비-적응박테리아와 적응박테리아 시료는 뚜렷하게 감소하였다. 용출실험 54일 후, 비교시료의 pH는 3.6, 비-적응박테리아 시료는 1.6 그리고 적응박테리아는 1.2로 나타났다. Eh 변화는 비교시료에서 용출실험이 진행될수록 감소하였고 반대로 비-적응박테리아와 적응박테리아 시료는 증가하였다. 54일 후, 비교시료의 Eh는 198 mV, 비-적응박테리아는 371 mV 그리고 적응박테리아는 423 mV로 나타났다. 이와 같이 pH와 Eh 변화가 서로 반대로 나타나는 원인은 무기적 산화작용과 생물학적 산화작용이 일어나기 때문이다. 박테리아가 없는 비교시료는 황화광물의 정광이 무기적 산화작용을 일으키기 때문에 pH가 증가하고 반대로 Eh는 감소한다. 즉, ferrous iron이 무기적으로 산화되면 수소이온(H^+)이 소비되기 때문에 pH가 증가한다(Jensen and Webb, 1995). 그러나 Fig. 2-9와 같이 박테리아가 존재하여 미생물학적 산화작용이 일어나면 pH는 감소하고 반대로 Eh는 증가한다(Pinches et al., 1976; Attia and El-Zeky, 1990; Mousavi et al., 2007). Fig. 2-9는 용출실험이 10일 경과한 적응박테리아 시료에서 채취한 부유성 박테리아이다. 부유성 박테리아가 존재한다는 것은 간접적 산화작용이 진행되었음을 의미한다(Silverman, 1967). 즉, 황철석(FeS_2)으로부터 방출된 ferrous ion을 박테리아가 간접적 산화작용으로 ferric ion을 생성시키고, 이 ferric ion은 (2-2)식과 같이 황화광물인 황철석을 무기적으로 산화시켰을 것이다. 즉, 16S rRNA 염기서열 분석으로 확인한 바와 같이 Fig. 2-9에서 나타나는 부유성 박테리아는 *Acidithiobacillus ferrooxidans*이기 때문에 황철석의 Fe^{2+} 와 S^- 를 동시에 산화에너지를 활용하였을 것이다. *Acidithiobacillus thiooxidans*는 원소 황만 산화에너지를 활용하지만 *Acidithiobacillus ferrooxidans*는 ferrous와 원소 황을 동시에 산화에너지를 활용하는 박테리아이다(Torma and Boscjer, 1982).

비-적응박테리아 시료 보다 적응박테리아 시료에서 pH가 더 크게 감소하였고 Eh는 더 크게 증가하였다. 이와 같은 결과는 박테리아가 Cu 이온

에 오래 동안 적응되었기 때문에 그 만큼 더 금 정광을 산화시킬 수 있는 능력이 형성된 것이다(Sanmugasunderam and Branion, 1985; Shi and Fang, 2005; Xia et al., 2008; Haghshenas et al., 2009).

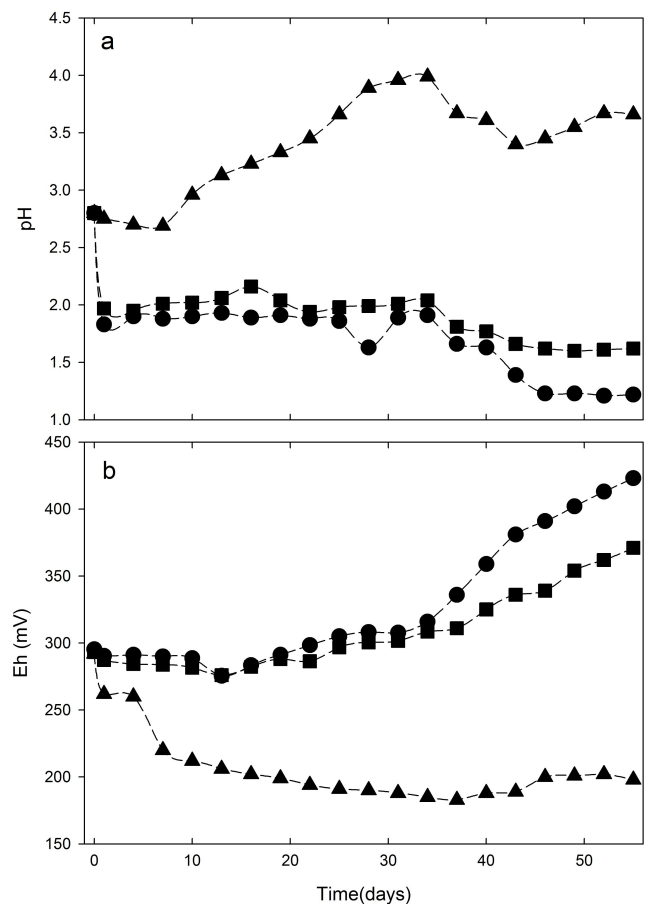


Fig. 2-8. Variation of pH and Eh on the leaching-experiment. ▲; control, ■; non-adaptation, ●; adaptation.

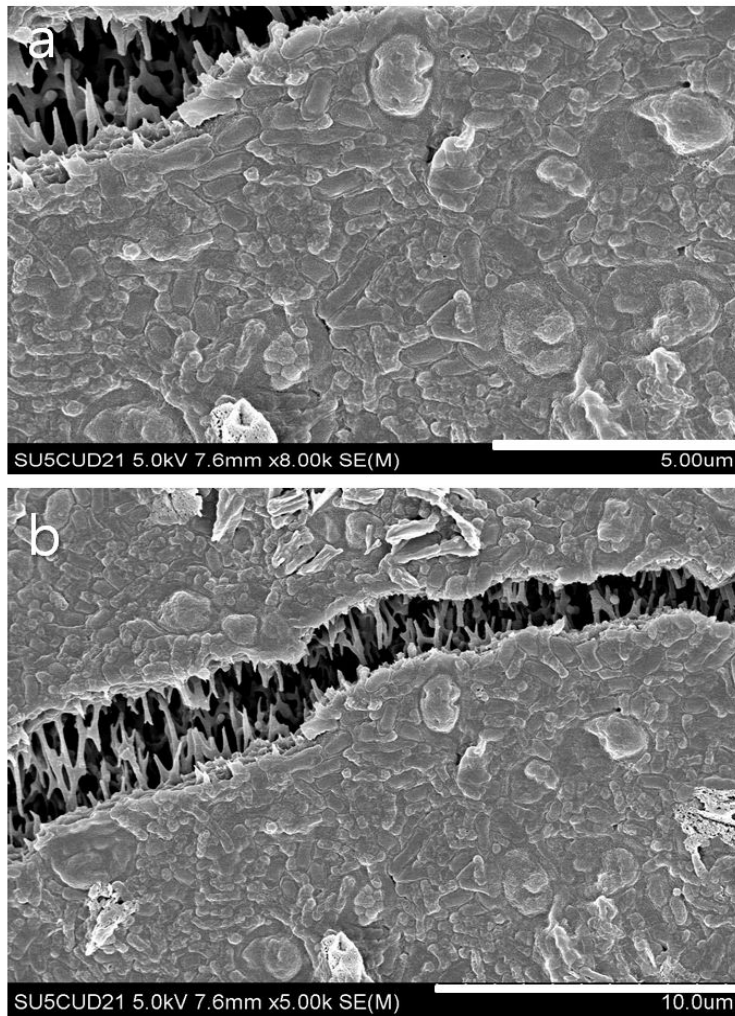


Fig. 2-9. SEM image of the planktonic bacteria on the adaptation bacteria sample. The scale bar is 5 μm (a) and 10 μm (b) in length.

5) 생물학적 산화작용에 의한 Ag, Te, Fe 및 Cu 용출

용출실험이 진행되는 동안 비교, 비-적응박테리아 및 적응박테리아 시료에서 용출되는 Ag, Te, Fe 및 Cu 함량을 측정하였다. 54일 동안, 비교시료에서 용출된 Ag 함량은 8 mg/l, 비-적응박테리아시료에서 9 mg/l 그리고 적응박테리아에서 12 mg/l이었다. Te은 비교시료에서 6 mg/l, 비-적응박테리아에서 11 mg/l 그리고 적응박테리아에서 20 mg/l이었다(Fig. 2-10). Fe는 비교시료에서 800 mg/l인 반면에 비-적응박테리아에서는 2988 mg/l 그리고 적응박테리아시료에서는 4122 mg/l로 용출되었다. Cu는 비교시료에서 49 mg/l, 비-적응박테리아에서 120 mg/l 그리고 적응박테리아에서 201 mg/l로 용출되었다(Fig. 2-11).

Ag, Te, Fe 및 Cu 용출량은 모두 비교시료 보다 비-적응박테리아시료에서 그리고 비-적응박테리아보다 적응박테리아에서 더 많이 용출되었다. 이와 같은 결과는 박테리아의 생물학적 산화작용에 의한 결과이며 특히 Cu 이온에 적응시킨 박테리아에서 용출효과가 더 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fe와 Cu가 적응박테리아에서 더 많이 용출되는 원인은 황철석과 황동석이 박테리아에 의하여 생물학적 산화작용이 일어났기 때문이다. 또한 적응박테리아에서 Ag와 Te가 더 많이 용출되는 원인 역시 정광에 포함되어 있던 hessite(Ag_2Te), sylvanite(AgAuTe_4) 및 tellurobismuthite(Bi_2Te_3) 등이 박테리아의 생물학적 산화작용을 받았기 때문으로 사료된다. 특히 Ag, Au 혹은 Te가 hessite, sylvanite 및 tellurobismuthite에 화학적으로 결합되어 있기 때문에 jaw crush나 ball mill로 단체분리(liberation)시키기 불가능하다. 일반적으로 금 용출을 향상시키기 위하여 금 정광을 ball mill로 미분쇄한다. 그러나 금 정광을 너무 미분쇄하면 gold의 연성(malleable)으로 인하여 grinding media에 흡착(smear)되거나 mill liner에 부착되어 금 회수율이 오히려 감소된다(Amankwah et al., 2005). 그러므로 특히 Fig. 2-5에서와 같이 황동석 내부에 tellurobismuthite가 포획되어 있는 경우 ball mill로 과쇄하여 분리시키기 매우 어렵다. 그러나 박테리아를 이용하면 황동석이 생물학적으로 분해

되기 때문에 tellurobismuthite가 노출되거나 단체분리 된다. 특히 비-가시성 금의 품위를 향상시키는데 미생물에 의한 전처리가 매우 효과적이다 (Lindstrom et al., 1992; Bhakta and Arthur, 2002).

6) 적응 이온에 따른 용출율 향상

용출실험이 종료된 후, 비교, 비-적응박테리아 그리고 적응박테리아 시료의 고체-잔류물에 대하여 왕수분해 하였다(Table 2-4). 용출실험이 진행되는 동안 Fig. 2-10과 Fig. 2-11에서와 같이 용해성 금속이온이 용해-제거되었기 때문에 고체-잔류물에는 금과 은의 품위가 향상될 것으로 예상된다. Table 2-4에서 보는바와 같이, Cu와 Fe 함량은 정광, 비교시료, 비-적응박테리아 및 적응박테리아 시료로 갈수록 그 함량이 감소한다. 그러나 Au, Ag 및 Te 함량은 정광, 비교시료, 비-적응박테리아 그리고 적응박테리아시료로 갈수록 그 함량이 증가하였다. 용출실험이 진행되는 동안 황동석으로부터 용출된 Cu와 Fe는 (2-1)식과 같이 CuSO_4 혹은 FeSO_4 로 변환되었을 것이다. FeSO_4 는 박테리아에 의해 산화에너지로 활용되고 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 로 변환되었을 것이다(Torma et al., 1979; Rawlings, 2002). 그러므로 정광에서 용해성의 Cu와 Fe가 용출-제거되므로 고체-잔류물에는 Ag, Au 및 Te가 농축된 것이다.

Au 품위는 정광시료보다 적응박테리아시료에서 약 22%, Ag는 11% 그리고 Te는 18% 향상되었다. Cu는 정광시료보다 적응박테리아시료에서 약 53% 그리고 Fe는 52% 감소하였다. Cu와 Fe 함량 감소로 인하여 정광의 Au, Ag 및 Te의 품위가 향상되었다. 정광으로부터 Au, Ag 및 Te를 회수하고자할 때 Cu와 Fe가 제거되면 그 만큼 Au, Ag 및 Te 회수가 용이하게 이루어지고 경제적으로 진행된다. Au를 회수하기 위하여 티오요소, 티오시안산염 및 차아염소산염과 같은 비-시안 용매를 적용할 때 Cu와 Fe가 제거되면 그 만큼 용매의 소비가 줄어들기 때문에 경제적이고 그리고 그 만큼 Au 회수율이 향상된다(Cho et al., 2012; Kim et al., 2013a, 2013b; Yang et al., 2013). 특히 Te를 용매추출로 회수할 때 Cu와 Fe 이온이 방해 이온으로 작용한다. 그러므로 Cu와 Fe를 친환경적이고 비용이 저렴한 생물학적 전처리 방법으로 미리 제거하면 Au 및 Te 회수가 매우 경제적으로 수행된다.

Table 2-4. Chemical composition of the leached solid-residue

Elements (mg/kg)	concentrate (A)	control (B)	non-adaptation (C)	adaptation (D)	(D)/(A)
Au	132.4	133.3	151.3	162.5	1.22
Ag	956.4	983.3	1025.6	1069.5	1.11
Te	1945.1	1945.2	2018.6	2311.2	1.18
Cu	384.5	315.4	256.5	175.4	0.45
Fe	8154.1	7254.4	4325.4	3845.8	0.47

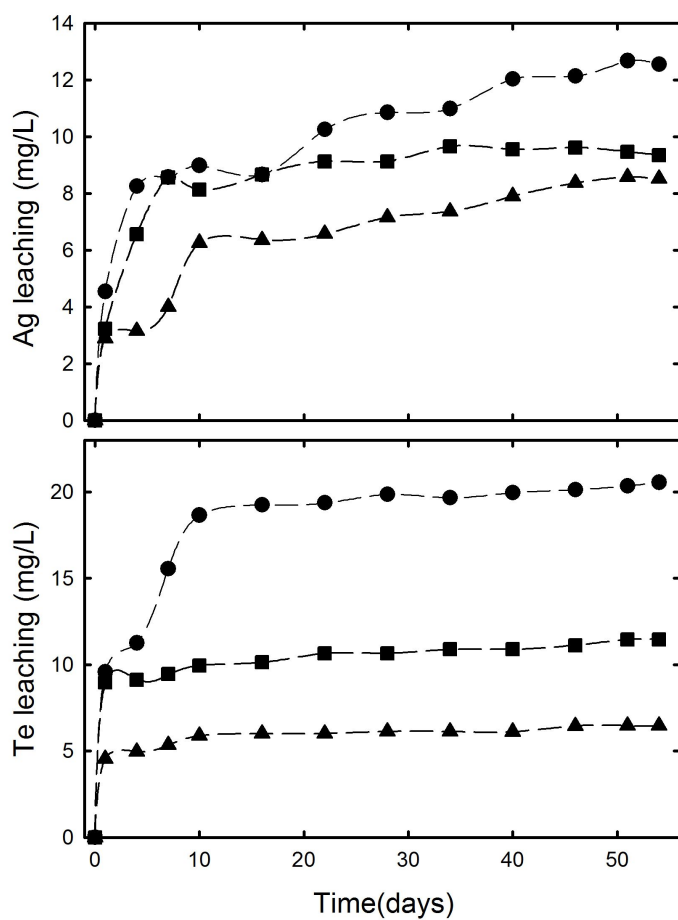


Fig. 2-10. Variation of Ag and Te contents for leaching-experiment. ▲; control, ■; non-adaptation, ●; adaptation.

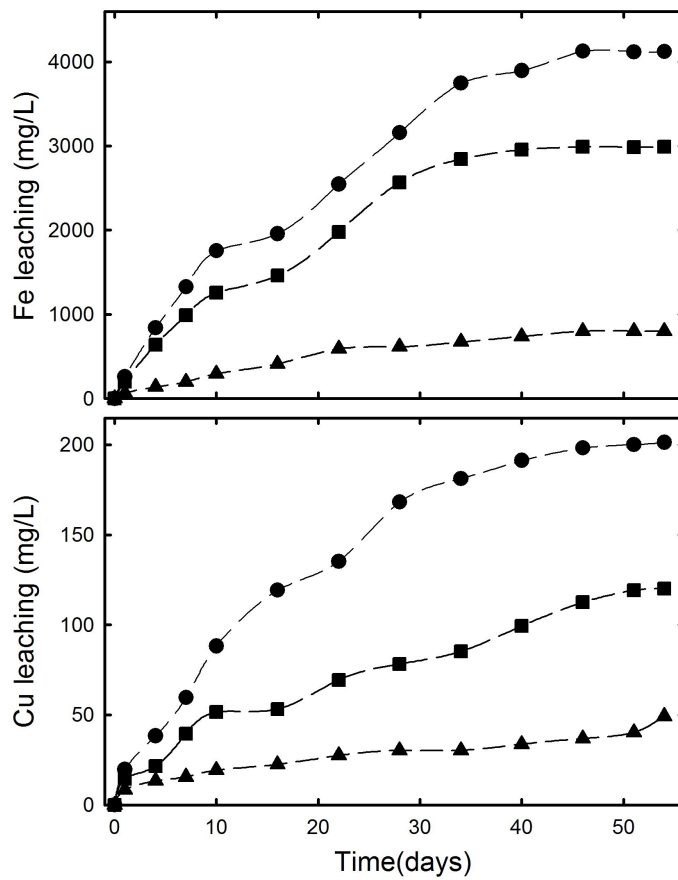


Fig. 2-11. Variation of Fe and Cu contents for leaching-experiment. ▲; control, ■; non-adaptation, ●; adaptation.

7) 고체-잔류물에 대한 XRD

용출실험이 54일 동안 진행된 비교, 비-적응박테리아 그리고 적응박테리아시료의 고체-잔류물에 대하여 XRD분석을 수행하였다. 황철석의 회절선 크기(height)를 상대적으로 비교하기 위하여 XRD분석은 동일한 전류와 전압으로 수행하였다. 용출실험이 종료된 이들 시료들에 대하여 XRD분석을 수행한 결과 석영과 황철석에 해당되는 회절선이 나타났다. 현미경 관찰(Fig. 2-3에서부터 Fig. 2-6)에서 나타났던 황동석과 섬아연석은 물론 hessite, sylvanite, 석석(cassiterite) 등은 XRD분석에서 나타나지 않았다. 비교시료와 비-적응박테리아시료에서 나타나지 않았던 2.45, 2.28, 1.67 Å의 석영 회절선들이 적응박테리아시료에서 나타났다. 박테리아시료에서 만 석영의 2.45, 2.28 2.12 Å 회절선들이 나타나는 것을 Park and Cho(2010)에 의하여 발표한바 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 2-5에서와 같이 황화광물에 포함되어 있던 석영이 생물학적 산화작용에 의해서 노출되었기 때문이다. 나타나지 않았던 석영이 적응박테리아시료에서 나타나는 원인은 수축모델(shrinking core model)로 해석할 수 있다(Torma, 1984; Lindstrom et al., 1992). 즉, 구체(sphere)를 형성하는 황철석 표면이 박테리아의 생물학적 산화작용으로 인하여 용해되면 그 크기와 체적이 점점 작아지고 수축된다. 이때 내부에 포함되어 있던 석영 혹은 황철석에 포함되어 있던 비-가시성 금이 노출된다. 따라서 황철석 표면으로 노출된 석영이 XRD분석에 검출된 것으로 사료된다. 박테리아에 의한 생물학적 산화작용이 황화광물 표면에서 일어날 때 황화광물의 특정 평면을 선택적으로 공격하는 것으로 알려져 있다(Viera et al., 2007; Park et al., 2010a, 2010b, 2010c; Park and Kim, 2010a, 2010b). Fig. 2-12에서, 황철석의 (111)(d=3.12 Å), (210)(d=2.42 Å), (220)(d=1.91 Å)에 해당되는 회절선의 강도(height)가 비교시료에서보다 적응박테리아시료에서 상대적으로 감소하였다. 이와 같은 현상은 Park and Cho(2010)에 의해서 확인한바 있으며, Keller and Murr(1982)에 의하면 박테리아는 황철석의 (112) 평면에서 가장 높은 Fe 산화에너지를 얻었고 그 다음으로 (100), (111), (110) 평면 순서로 Fe 에너지를 얻는 것으로 발

표한바 있다.

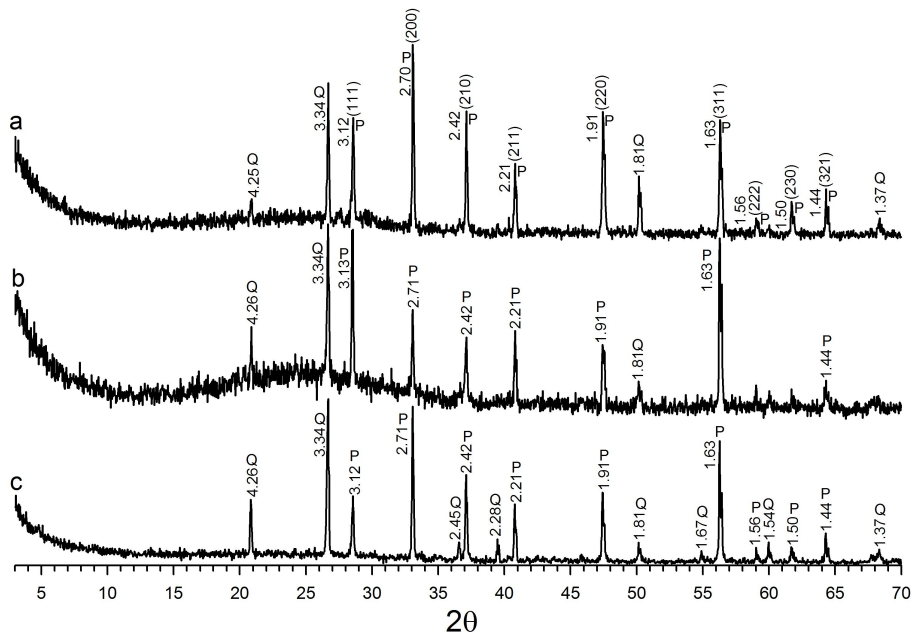


Fig. 2-12. XRD pattern of gold concentrate. a; control, b; non-adaptation, c; adaptation. P; pyrite, Q; quartz.

다. 결 론

본 금광상에서 산출되는 광석광물은 황철석, 황동석, 섬아연석, 방연석이였으며, 함-텔루륨광물은 hessite, sylvanite 및 tellurobismuthite 등으로 산출되었다. 금은 대부분 황철석과 관련된 비-가시성 금으로 나타났으며 electrum은 황철석, hessite, sylvanite와 수반되었다. 이들 비-가시성 금과 텔루륨 광물들은 황화광물 내부에 혹은 화학적으로 결합되어 있는 것을 현미경관찰과 SEM/EDS분석으로 확인되었다. 따라서 이들 유용금속을 회수하기 위해서는 물리적 전처리 방법보다 생물학적 산화작용에 의한 전처리가 더 적합한 것으로 예상되었다. 토착호산성 박테리아를 배양하여 중합효소연쇄반응과 16S rRNA 분석을 수행한 결과 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 임이 밝혀졌다. 토착박테리아를 Cu 이온(382.98 mg/l) 용해된 용출-실험에 적용한 결과 용해성 이온인 Cu 및 Fe 함량은 정광, 비교, 비-적응박테리아 그리고 적응박테리아시료로 갈수록 그 함량이 감소하였다. 고체-잔류물에서 Au, Ag 그리고 Te 함량은 정광, 비교, 비-적응박테리아 그리고 적응박테리아시료로 갈수록 그 함량이 증가하였다. 따라서 친환경적이고 비용이 저렴한 생물학적 산화작용을 활용하면 금 정광으로부터 Au와 Te 품위가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 향후, 토착박테리아를 중금속 이온에 더 적응시키고 용출-실험의 조건을 최적화시킨다면 금과 텔루륨 광물의 품위를 더 효과적으로 향상시킬 수 있을 것이다.

3. 박테리아의 생물학적 산화작용을 이용한 심해저 망간 각으로부터 Mn 환원용출과 비-가시성 금 정광의 Au-Ag-Te 품위 향상

가. 서 론

금은 일반적으로 황철석이나 황비철석에 수반되며 주로 비-가시성 gold 상태로 산출된다(Kim et al., 2013a). 비-가시성 금은 황화광물과 고용체 혹은 화학적으로 합금을 형성하기 때문에 현미경 혹은 심지어 전자현미경에서 조차 관찰하기 매우 어렵다. 이런 이유로 인하여 비-가시성 금을 볼 밀(ball mill)로 미분쇄하여 황화광물로부터 단체분리하기란 사실상 불가능하다(Goodall et al., 2005). 그러므로 비-가시성 금을 효과적으로 회수하기 위해서는 전처리과정을 거쳐야하는데, 전처리 방법으로 소성, 고압산화, 미생물산화 등이 활용되고 있다(Gudyanga et al., 1999; Brierley, 2003). 이 중 친환경적 전처리 방법으로 미생물에 의한 생물학적 산화방법이 많이 활용되고 있다(Deng et al., 2000; Ningfei and Hongguan, 2012). 그러나 미생물에 의한 전처리 방법은 화학적 전처리 방법에 비하여 환경적 및 경제적인 측면에서 유리하나 장기간의 시일이 소요되고 용출 효율이 낮은 것이 단점이다(Deng et al., 2000; Nestor et al., 2001).

미생물에 의한 전처리 방법으로, 박테리아의 생물학적 산화작용을 이용하여 비-가시성 금 정광의 품위를 향상시킨다. 즉, 박테리아가 금을 포획하고 있는 황화광물을 산화시키도록 하는 것이다. 예를 들면, 황철석(FeS_2)은 무기적으로 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 혹은 S^0 가 SO_4^{2-} 로 산화된다. 이때 발생하는 산화에너지를 박테리아가 활용한다. 박테리아가 황화광물 표면에 접촉하여(직접접촉산화작용) 혹은 부유 상태(간접접촉산화작용)로 산화에너지를 활용하는데, 이때 황화광물의 산화작용에 박테리아가 직-간접적으로 관여하면 산화 속도가 매우 빠르게 진행된다. 박테리아의 생물학적 산화작용은 황화광물이 소진되어 없어질 때까지 진행된다. 그러므로 황화광물 표면에

서 무기적 혹은 생물학적 산화작용이 진행되면 황화광물의 크기와 체적이 감소된다. 이때 황화광물 내부에 포획되어 있던 혹은 황화광물과 고용체를 이루고 있던 비-가시성 금이 황화광물 표면으로 노출되거나 단체분리 된다. 이와 같은 shrinkage core model과 박테리아의 생물학적 산화작용을 활용하면(Lynn, 1997; Lindstrom et al., 2003), 비-가시성 금의 품위가 향상된다. 한편, 금 함유 황화광물을 산성 용액으로 산화-용출시킬 때 산화제를 첨가하면 황화광물이 매우 빠르게 산화된다. 티오요소(thiourea)와 차아염소산(hypochlorite)과 같은 금 용매제를 이용하여 금을 용출시킬 때 산화제로 ferric sulfate, copper sulfate, hydrogen peroxide, sodium peroxide 등이 활용된다(Kim et al., 2013b, 20013c; Cho et al., 2012). 이들 산화제는 자신은 환원되면서 황화광물이나 gold를 산화-촉진시킨다. 그러므로 산화제를 첨가하면 황화광물은 물론 gold의 용출율이 향상된다(Li and Miller, 2007; Yang et al., 2011).

황화광물을 산화시키는데 망간단괴(manganese nodule)나 망간 각(manganese crust)이 산화제로 활용된다(Yaozhong, 2004; Zhang and Cheng, 2007). 심해저망간단괴나 망간 각에는 Cu, Co, Ni 같은 유용금속이 포함되어있는 대체광물자원이다(Senanayake, 2011). 이들 망간단괴나 망간 각은 심해저 산화환경에서 형성되었기 때문에 망간산화물이나 철수산화물 상태로 산출되며, 역시 유용금속들도 산화물 상태로 존재한다. 즉, Mn은 주로 MnO_2 로, Fe는 $FeOOH$ 혹은 Fe_2O_3 로, Ni는 NiO 로 그리고 Co는 CoO , Co_3O_4 로 존재한다(Acharya et al., 1999).

따라서 심해저 망간산화물로부터 유용금속을 회수하기 위해서는 산성 용액에서 환원용출시켜야 한다. 즉, 산성 용액에서 MnO_2 의 Mn^{4+} 이온이 Mn^{2+} 이온으로 환원될 때 망간산화물에 포함되어 있던 유용금속도 함께 환원된다. 이때 환원제가 첨가되면 매우 빠르게 망간광물이 환원 분해된다. 환원제 자신은 산화되면서 망간산화광물을 환원시킨다. 심해저 광물을 환원시키는데 이용되는 환원제로 황철석(FeS_2), 섬아연석(ZnS) 및 방연석(PbS) 등과 같은 황화광물들이 활용된다(Devi et al., 2001).

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 토착호산성 박테리아

전남 해남군 은산 광산 -82m 광산배수(pH= 4.62, Eh=365 mV)에 서식하는 토착박테리아를 채취하였다. 박테리아는 32℃ 항온배양기에서 성장시켰다.

나) 토착호산성 박테리아

토착박테리아 배양은 성장-배양액(150 ml)에서 성장시켰다. 성장-배양액의 조성은 무기성분과 에너지원으로 구성하였으며, 3차 증류수 1.0 L에 용해시켜 제조하였다. 에너지원은 원소 황 분말 1.0 g/L과 5.0 mg/L을 이용하였다. 토착박테리아는 32℃에서 28일 주기로 6년 4개월 동안 계대배양(subculture)하였다.

다) 토착박테리아의 16S rRNA 동정

6년 4개월 계대배양 된 성장-배양액(pH=1.82, Eh=440 mV)의 토착박테리아에 대하여 16S rRNA 분석을 수행하였다. 성장-배양액에 포함된 토착박테리아를 원심분리-침전하여 박테리아의 genomic DNA를 분리하여, 전기영동하여 확인하였다(Table 3-1). 증폭된 PCR 산물은 Geneall kit를 이용하여 분리하였으며, Basic Local Alignment Search Tool(BLAST)와 GenBank database를 이용하여 염기서열을 비교분석하였다.

Table 3-1. Primers for amplification of 16S rRNA genes.

Genes	Primers(5'→3')	Amplicon
16S rRNA	F:ACTTTGATCCTGGCTCAG	527 bp
	R:GTATTGCCGCGGCTGCTG	

라) 토착박테리아 적응

토착박테리아가 중금속 이온에 내성(tolerance)이 형성될 수 있도록 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 성장-배양액에 용해시켜 성장시켰다. 적응-배양액의 조성은 성장-배양액에 3.0 g/L을 용해시킨 것이다. 적응-배양액에서 토착박테리아를 21일 주기로 35회 적응시켰으며, 이 적응-배양액을 0.2 μm 여과지로 여과하여 SEM으로 관찰한 결과 무수히 많은 된 박테리아들이 생존한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3-1).

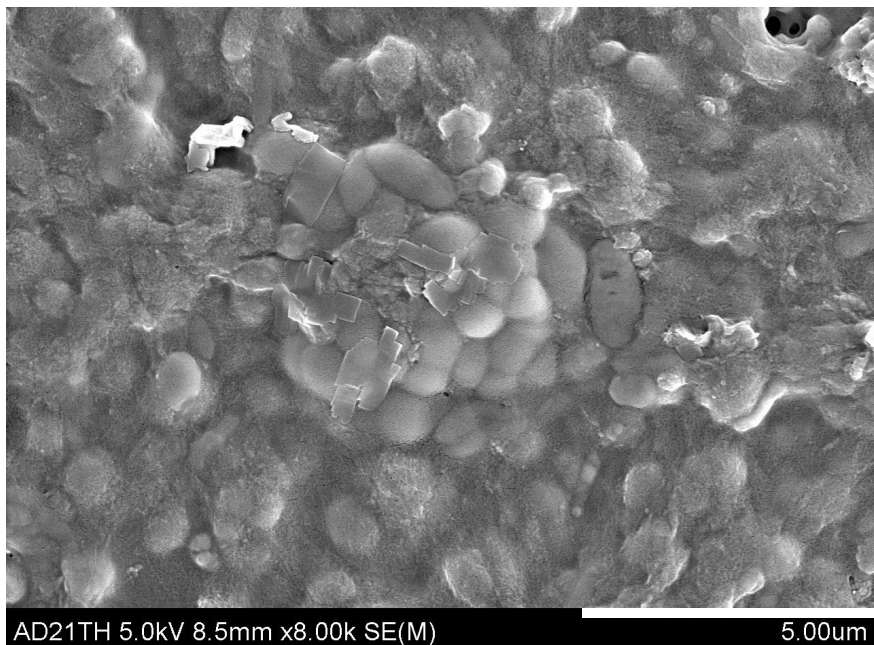


Fig. 3-1. SEM image of acidic bacteria on the 0.2 μm filter paper.
The scale bar is 5 μm in length.

마) 금 정광 시료

미생물 용출실험에 사용할 금 정광(100 mesh gold concentrate)은 전남 해남군 모이산 광산에서 제공받았다. 이 정광은 -120m 내지 -155m 광석 광물을 부유선별 한 것이다. 금 정광시료는 초음파세척기에서 아세톤 (acetone)으로 30분 동안 3회 반복-세척하였고, 그런 다음 흐르는 증류수에 2일 동안 담가두었다. 이 정광 시료는 자연건조 후, 미생물물 용출실험에 사용하였다.

바) 심해저-망간 각 시료

미생물 용출실험에서 산화제로 사용 한 심해저 망간 각은 한국해양과학기술원(KIOST)에서 제공받았다. 이 망간 각 시료(KODOS 02-02-FFG16)는 위도 10.77833° N, 경도 135.542° W의 수심 5500m에서 채취하였다(Fig. 3-2). 이 망간 각은 200 mesh로 미분쇄하여 XRD분석, 왕수분해 및 미생물 용출실험에 사용하였다.

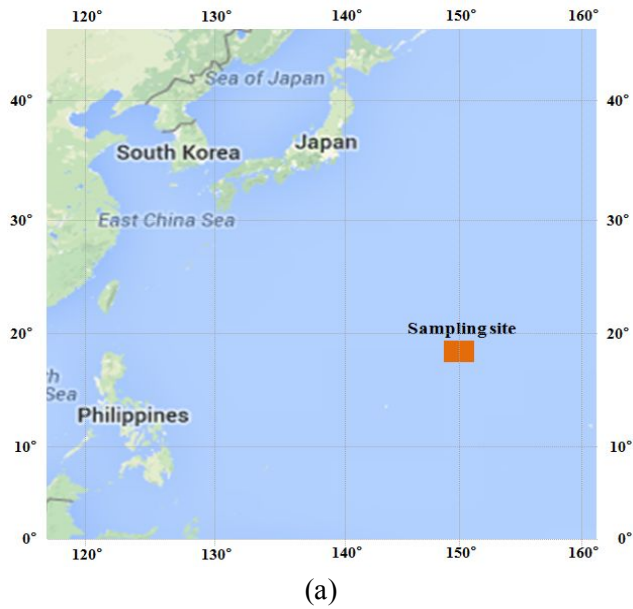


Fig. 3-2. The location of manganese crusts sampling(a) and photograph of manganese crusts(b).

사) 미생물용출 실험

미생물 용출실험은 35회 적응된 박테리아(적응-박테리아)와 6년 4개월 계대배양 된 박테리아(비-적응 박테리아)를 각각 농축하여 사용하였다. 박테리아 농축은 계대-배양액 및 적응-배양액 300 ml를 각각 10 ml로 농축하였다. 즉, 배양액의 잔류물을 Whatman 1번 여과지로 여과하여 제거한 다음, 박테리아를 0.2 μ m 여과지로 여과하였다.

토착박테리아는 막대 모양(rod shape)이고 크기가 약 1.5-2 μ m 범위이기 때문에 0.2 μ m 여과지로 농축된다(Shahverdi et al., 2001). 박테리아가 농축된 배양액 10 ml(1.0%, v/v), 에너지 원이 없는 성장-배양액 990 ml, 금 정광 시료 10.0 g 및 망간 각 10.0 g을 각각 첨가하여 1000 ml의 용출-용액을 제조하였다(광액농도 2%, w/v). 용출실험은 비교시료(control sample=박테리아가 없는 시료), 비-적응 박테리아 시료(non-adaptation bacteria sample, 6년 4개월 동안 계대배양 된 박테리아), 적응 박테리아 시료(adaptation bacteria sample, 적응-배양액에서 20회 적응된 박테리아) 그리고 망간 각이 없는 적응 박테리아 시료(adaptation bacteria sample without manganese crust)로 제조하여 수행하였다(Table. 3-2). 이들 용출-배양액의 초기 pH는 황산을 첨가하여 4.5로 조정된 후, 용출실험이 진행되는 동안 pH 조정은 실시하지 않았다. 금 정광, 망간 각 시료 그리고 성장-배양액을 혼합하여 비교시료를 제조한 결과 pH가 4.5로 측정되었다. 따라서 모든 용출-용액의 pH를 4.5로 조정하였다. 용출-용액은 hot plate에서 32℃로 유지하면서 7.0 L/min의 공기 주입과 magnetic bar를 이용하여 200 rpm으로 교반하였다(Fig. 3-3). 분석용 용액시료는 2.0 ml를 채취하였으며 채취되는 양 만큼 성장-배양액을 첨가하였고, 증발손실 된 양은 증류수로 보충하였다. 용출실험은 중복실험(duplicate)으로 수행하였으며, 결과 값은 평균으로 표현하였다. 170일 동안 용출실험이 종료 된 후, 용출-배양액을 Whatman 1번 여과지로 여과하여 용출 고체-잔류물을 채취하였다. 고체-잔류물은 증류수 세척과 자연건조를 거친 다음 왕수분해와 XRD분석하였다.



Fig. 3-3. Photograph of bio-oxidation-leaching experiments.

Table 3-2. Bio-oxidation-leaching of experiment conditions.

Exp.	Medium (mL)	Non-adaptation bacteria (mL)	Adaptation bacteria (mL)	Gold concentrate (g)	Manganese crust (g)	pH	Air sparging (L/min)	Stirring (RPM)	Temp. (°C)
A	1000	-	-	10	10	4.5	7.0	200	32
B	990	10	-	10	10	4.5	7.0	200	32
C	990	-	10	10	-	4.5	7.0	200	32
D	990	-	10	10	10	4.5	7.0	200	32

아) 분석방법

용출-배양액의 pH와 Eh를 정기적으로 측정하였다. 금 정광, 망간 각 및 고체-잔류물 시료는 왕수분해 하였다. 왕수분해 용액에 3차 증류수 6 ml를 첨가하고 1시간 동안 상온에서 냉각하였다.

왕수분해 용액은 희석용액으로 10배 희석하였다. 증류수(pH 7.6)로 희석하는 경우 금속 이온의 손실(Wei et al., 2005)이 일어나기 때문에 pH 2 이하의 희석용액을 사용하였다. 희석용액은 3차 증류수에 진한 질산을 가해 pH 2 이하로 제조하였다(Veglio et al., 2001). 금속 이온 함량은 원자흡광분광기의 흑연로로 측정하였다. XRD분석은 40kV, 30 mA, step size 0.03(2 θ), scan step time(s) 1.0000, Cu target K α (1.54060 Å)조건에서 분석하였다. 용출실험이 진행되는 동안, 부유성 박테리아를 채취하여 전자현미경으로 관찰하였다.

2) 금정광 및 망간각 시료

금 정광 및 망간 각 시료에 대하여 각각 XRD분석하였다(Fig. 3-4). 정광 시료에서 황철석과 석영이 나타났으며, 망간 각 시료는 주로 비정질로 나타났다(Acharya et al., 1999). 금 정광과 망간 각 시료를 각각 단독으로 왕수분해한 것과 그리고 이들 시료를 서로 혼합하여 왕수분해한 것을 화학분석하였다(Table 3-3). 단독시료 보다 혼합시료에서 높은 함량으로 나오는 원소는 Au, Ag, Fe, Cu이고, 혼합시료보다 단독시료에서 더 높은 함량으로 나오는 원소는 Te, Mn, Ni, Co, Cr, Se 등이다(Table 3-3). 왕수분해할 때, 망간 각보다 정광에서 높은 함량으로 나오는 원소들은 혼합시료로 분해하는 것이 더 높은 함량으로 나타났다. 그리고 정광보다 망간 각에서 높은 함량으로 나오는 원소는 단독시료로 분해하는 것이 더 높은 함량으로 나타났다. Au, Ag, Fe 및 Cu 함량이 단독보다 혼합시료에서 더 높게 나타나는 원인은 왕수에서 망간 각이 산화제로 작용하였기 때문일 것이다. 즉 MnO_2 의 Mn^{4+} 가 Mn^{2+} 로 환원되면서 황화광물에 포함되어 있는 환원형 금속들이 산화 용출되기 때문이다. 일반적으로 왕수를 이용하여 황화광물을 분해하는 경우는 왕수에 포함되어 있는 질산이 산화제 역할을 수행한다(Twyman, 2005). 그러므로 혼합시료에서와 같이 질산과 망간 각이 산화제 역할을 동시에 수행하면 황화광물로부터 더 많은 Au, Ag, Fe 및 Cu를 분해할 수 있음을 확인할 수 있었다. Te과 Se은 혼합시료보다 단독시료에서 더 높은 함량으로 나타났다. 금 정광에서 Te와 Se이 매우 높게 나오는 원인은 본 금-은 광상이 천연수광상으로 함-테루륨 및 함-셀레늄 광물을 수반하기 때문이다(Kim et al., 2013a).

Table 3-3. Chemical composition of samples after aqua regia digestion(mg/kg).

Elements	Sample A	Sample B	Sample C
Au	130.2	0.8	132.4
Ag	954.1	0.0	956.4
Te	1043.6	0.0	945.1
Fe	6845.4	1254.5	8254.1
Cu	301.5	62.4	384.5
Mn	5.5	19501.5	19548.7
Ni	13.2	151.9	151.6
Co	3.45	400.4	396.5
Cr	0.0	96.8	98.4
Se	316.2	0.0	311.5

Sample A: gold concentrate

Sample B: manganese crust

Sample C: mixture of gold concentrate and manganese crust

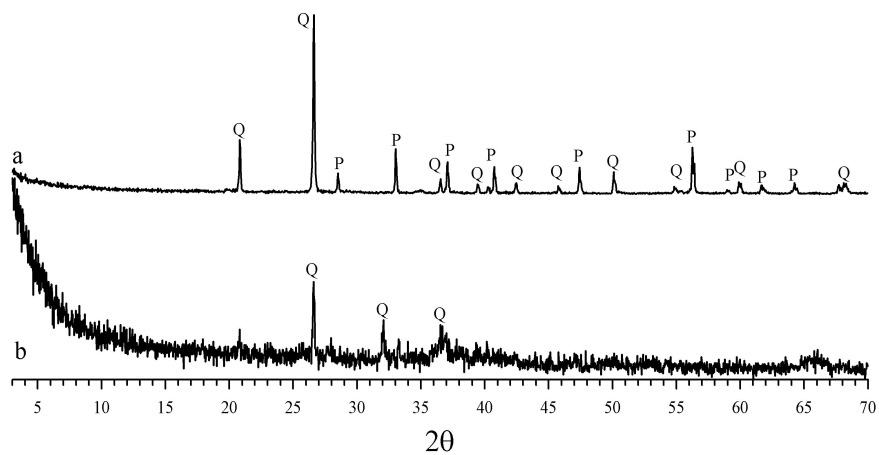
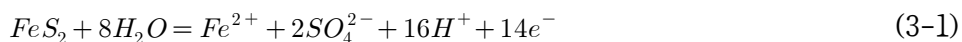


Fig. 3-4. XRD patterns of gold concentrate(a) and manganese crust(b). P: pyrite, Q: quartz.

3) 생물학적 산화작용에 의한 pH 및 Eh 변화

용출실험이 진행되는 동안, 비교, 비-적응박테리아, 적응박테리아 및 망간 각이 없는 적응박테리아 시료의 pH 및 Eh를 측정하였다(Fig. 3-5). 비교시료의 초기 pH는 4.5이었으나 용출실험이 진행될수록 증가하여 170일에는 5.87로 나타났다. 그러나 비-적응박테리아, 적응박테리아 및 망간 각이 없는 적응박테리아 시료의 초기 pH는 모두 4.5이었으나 용출실험이 진행될수록 감소하여 170일 후에는 각각 2.9, 2.28, 2.57로 나타났다. Eh 변화에서 비교시료의 초기 Eh는 269 mV이었으나 용출실험이 진행될수록 감소하여 170일에는 226 mV로 나타났다. 그러나 비-적응박테리아, 적응박테리아 및 망간 각이 없는 적응박테리아 시료의 초기 Eh는 각각 270 mV, 266 mV, 269 mV이었으나 용출실험이 진행될수록 증가하여 170일에는 각각 443 mV, 532 mV, 512 mV로 나타났다. 비교시료에서 pH가 증가하고 Eh가 감소하는 원인은 황철석의 무기적 산화작용이 우세하게 일어나서 수소이온이 소비되기 때문이다(Schippers, 2007). 그러나 비-적응박테리아, 적응박테리아 및 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서와 같이 pH가 감소하고 Eh가 증가하는 원인은 (3-1) 및 (3-3)식과 같이 박테리아에 의하여 황철석이 산화되어 황산과 Fe^{2+} 가 생성되기 때문이다(Mousavi et al., 2007). 또한 이때 발생한 수소이온에 의하여 (3-5)식과 같이 망간각으로부터 Mn^{2+} 가 환원 용출되기 때문이다.



$$Eh = 0.367 + 0.0042\log[Fe^{2+}] + 0.0084\log[SO_4^{2-}] - 0.0676pH \quad (3-2)$$



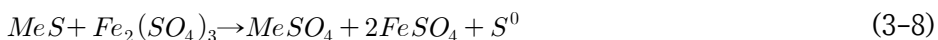
$$Eh = 0.424 + 0.0295\log[Fe^{2+}] \quad (3-4)$$



$$Eh = 1.228 - 0.1182pH - 0.0295\log[Mn^{2+}] \quad (3-6)$$

Fig. 3-5에서 보는 바와 같이 적응박테리아 시료에서 용출실험 80일과 90일 사이에 가장 낮은 pH(1.64)와 가장 높은 Eh 값(587 mV)을 보이고 있다. 따라서 이 기간이 박테리아의 생물학적 산화작용이 가장 활발하였기 때문에 Mn^{2+} , Fe^{2+} 및 유용금속 이온들이 최대 용출되어 pH와 Eh 변화에 크게 영향을 미친 것으로 사료된다.

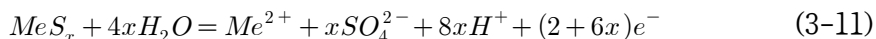
Fig. 3-6는 용출실험 50, 70, 100, 120, 150 그리고 160일 경과했을 때, 적응박테리아 시료의 용출-용액에서 채취한 부유성 박테리아들이다. 부유성 박테리아가 존재한다는 것은 황화광물이 간접적 산화작용이 진행되었음을 의미한다(Silverman, 1967). 즉, (3-1), (3-3) 및 (3-7)식과 같이 황철석(FeS_2)으로부터 방출된 ferrous ion을 박테리아가 간접적 산화작용으로 ferric ion을 생성시키고, 이 ferric ion은 (3-8)식과 같이 황철석을 무기적으로 산화시키는데 산화제로 작용했을 것이다(Bosecker, 1997). 또한 (3-9)식과 같이 원소 황을 박테리아가 산화시켜 황산을 생성시켰고, 이 때 생성된 수소이온은 망간 각을 환원 용출시키는데 활용되었을 것이다.



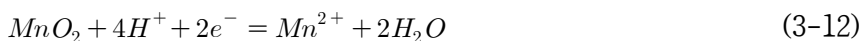
즉, 부유성 박테리아는 *Acidithiobacillus ferrooxidans*이기 때문에 황철석의 Fe^{2+} 와 S^- 를 동시에 산화에너지로 활용하였을 것이다.

*Acidithiobacillus thiooxidans*는 원소 황만 산화에너지로 활용하지만

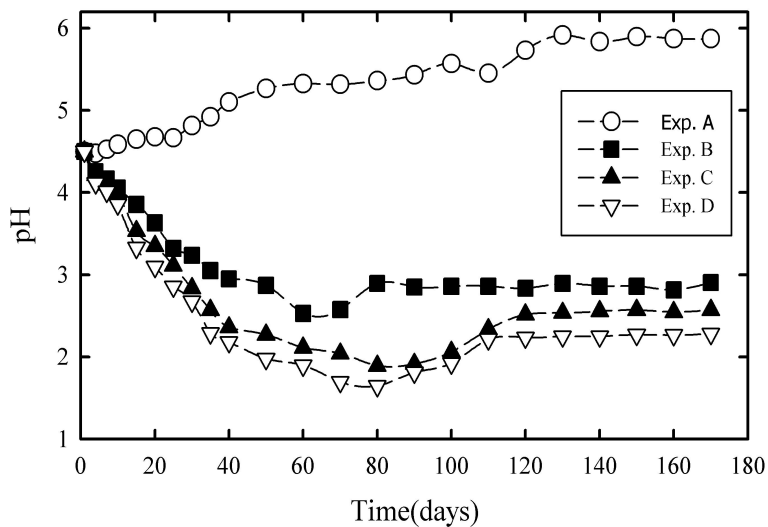
*Acidithiobacillus ferrooxidans*는 ferrous와 원소 황을 동시에 산화에너지로 활용하는 박테리아이다(Torma and Bosecjer, 1982). 비-적응박테리아 시료 보다 적응박테리아 시료에서 pH가 더 낮게 감소하였고 Eh는 더 크게 증가하였다(Fig. 3-5). 이와 같은 결과는 박테리아가 Cu 이온에 오래 동안 적응되었기 때문에 그 만큼 더 금 정광을 산화시킬 수 있는 능력이 형성되었기 때문일 것이다(Xia et al., 2008; Haghshenas et al., 2009). 망간 각이 없는 적응박테리아 시료 보다 적응박테리아 시료에서 pH가 더 낮게 감소하고 Eh는 더 크게 증가하였다. 이와 같은 원인은 산화물 상태의 망간 각과 환원형의 황철석이 용출-용액에서 서로 혼합되어 있기 때문에, 이들 광물사이에 갈바니 전지 혹은 산화-환원 전위(redox potential)가 형성되었기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 망간 각 10 g과 금 정광 10 g이 혼합되어 있는 적응박테리아 시료에서는 갈바니 효과와 혹은 산화-환원 반응이 일어났겠지만 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서는 이들 반응이 일어나지 않았을 것이다. 따라서 정지전압(rest potential)이 큰 MnO_2 는 음극(cathode)으로 그리고 정지전압이 낮은 황화광물은 양극(anode)로 작용하여, 양극반응은 (3-10)과 (3-11)식과 같이 산화반응이 일어난다.



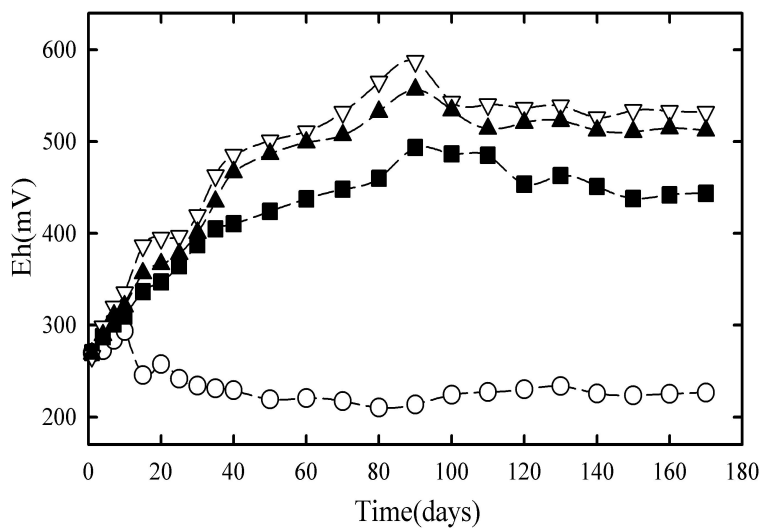
그리고 망간 각에서 일어나는 음극반응은 (3-12)식과 같이 환원반응이 일어난다(Madhuchhanda et al., 2000a, 2000b).



그러므로 생물학적 산화작용, 갈바니 효과 및 산화-환원 반응 등이 복합적으로 일어나 pH 감소와 Eh 증가에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다(Gantayat et al., 2000; Xiao et al., 2007).



(a)



(b)

Fig. 3-5. Variation of pH(a) and Eh(b) on the bio-oxidation experiment.

○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▲; adaptation bacteria sample without manganese crust, ▽; adaptation bacteria sample.

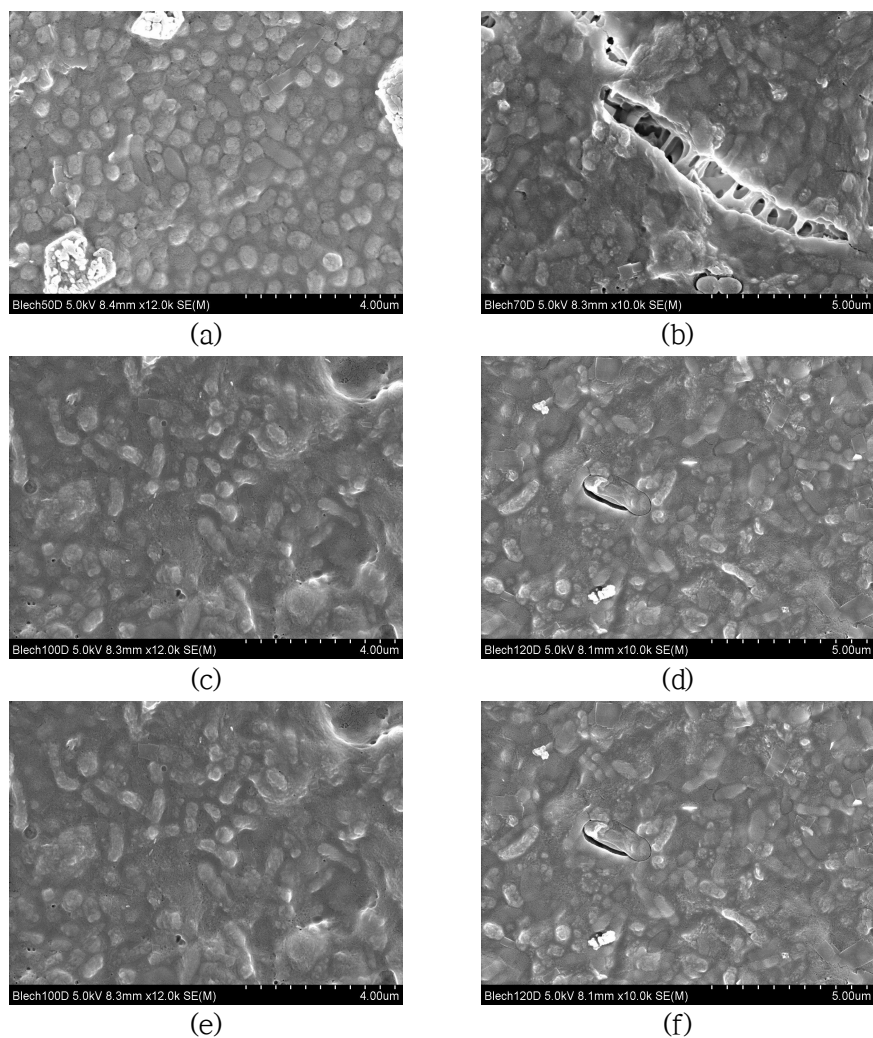


Fig. 3-6. SEM image of planktonic bacteria on the bacteria leaching experiment. a: 50, b: 70, c: 100, d: 120, e: 150 and f: 160 days. The scale bar is 4 μm (a, c and e) and 5 μm (b, d and f) in length.

4) 유용금속 용출 효과

170일 동안의 용출실험에서 용출된 Cu 함량을 시간에 대하여 도시하였다(Fig. 3-7). 비교시료에서 Cu 함량은 43 mg/l, 비-적응박테리아 시료에서 117 mg/l, 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서 156 mg/l 그리고 적응박테리아 시료에서 198 mg/l이 용출되었다. Cu 용출함량은 비교시료 보다 비-적응박테리아에서, 비-적응박테리아 보다 망간 각이 없는 적응박테리아에서 그리고 망간 각이 없는 적응박테리아 보다 적응박테리아에 더 높게 나타났다.

박테리아도 없는 비교시료에서 Cu가 용출되는 원인은 초기 pH 조절에 사용했던 황산의 수소이온에 의한 결과로 사료된다. 즉 이 수소이온이 금 정광에 포함된 황철석을 무기적으로 산화되는데 소비되었고 그리고 망간 각에 포함되어 있는 Cu를 환원시키는데 소비되었을 것으로 사료된다. 수소이온이 소비된다고 해석할 수 있는 것은 Fig. 3-5에서 보는바와 같이 비교시료의 pH가 증가하기 때문이다.

그러나 비-적응박테리아시료 보다 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서 Cu 함량이 더 높게 나타나는 원인은 Cu 이온에 적응된 박테리아가 비-적응박테리아보다 생물학적 산화작용을 더 활발하게 진행시켜 더 많은 수소이온을 생성하였기 때문이다. 이와 같은 결과는 Fig. 3-5에서 보는 바와 같이 Cu 이온에 적응된 박테리아가 비-적응박테리아보다 pH 가 더 낮게 감소하였고 그리고 Eh는 더 높게 증가하였다. 망간 각이 없는 적응박테리아보다 적응박테리아에서 Cu 함량이 높은 것은 갈바니효과에 의한 결과로 사료된다.

망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서는 생물학적 산화작용 만 일어났지만, 망간 각과 금 정광이 혼합되어 있는 적응박테리아 시료에서는 생물학적 산화작용과 갈바니 반응이 동시에 일어났기 때문이다. 생물학적 산화작용에 의하여 황동석으로부터 Cu가 용출되면서 H^+ 이온이 (3-10) 및 (3-11)식과 같이 생성되고, 이 H^+ 이온은 (3-12)식과 같이 망간 각의 Mn^{4+} 이 Mn^{2+} 로 환원되는데 소비되었을 것이다. 따라서 박테리아의 생물학적 산

화작용과 갈바니 반응은, 더 많은 Cu 이온을 용출시킬 수 있으며, 또한 Fig. 3-5에서도 알 수 있듯이 pH가 더 낮게 감소되고 Eh가 더 높게 증가 되는 것을 확인할 수 있었다. 170일 동안의 용출실험 결과, Fe 함량은 비교시료에서 895 mg/l, 비-적응박테리아 시료에서 3659 mg/l, 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서 4031 mg/l 그리고 적응박테리아 시료에서 5042 mg/l 용출되었다. Fe 함량은 비교시료보다 비-적응박테리아에서, 비-적응박테리아보다 망간 각이 없는 적응박테리아에서 그리고 망간 각이 없는 적응박테리아보다 적응박테리아에서 더 높게 용출되었다.

비교시료에서 용출된 Fe는 초기 pH 조정에 사용하였던 황산의 수소이온이 황철석이나 황동석의 Fe를 산화시키는데 소비되었거나 망간 각의 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되는데 소비되었을 것으로 사료된다. 왜냐하면 수소이온이 소비되기 때문에 비교시료(Fig. 3-5)에서 pH가 증가하고 Eh가 감소하기 때문이다. 비-적응박테리아보다 망간각이 없는 적응박테리아에서 더 많은 Fe가 용출되는 것은 Cu 이온에 적응된 박테리아의 생물학적 산화작용이 더 우세하게 일어났기 때문이다. 그리고 망간 각이 없는 적응박테리아보다 적응박테리아서 더 많은 Fe가 나타나는 원인은 갈바니 반응에 의한 결과로 해석된다.

초기 pH 조정에 사용되었던 수소이온(pH= 4.5)에 의하여, 비-적응박테리아의 생물학적 산화작용에 의하여 생성된 수소이온(pH=2.9)에 의하여 그리고 적응박테리아에 의한 수소이온(pH=2.28)에 의하여, (3-12)식과 같이, 망간의 환원작용에 사용되었을 것이다. 그러므로 pH가 낮을수록, 즉 생성되는 수소이온이 많을수록 망간 각으로부터 환원용출되는 Mn의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

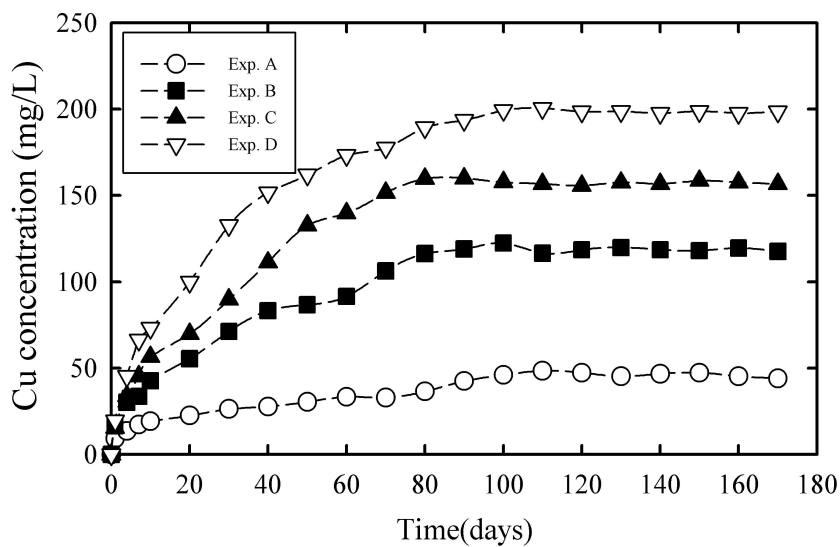


Fig. 3-7. Variation of Cu contents on the bio-oxidation experiment ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▲; adaptation bacteria sample without manganese crust, ▽; adaptation bacteria sample.

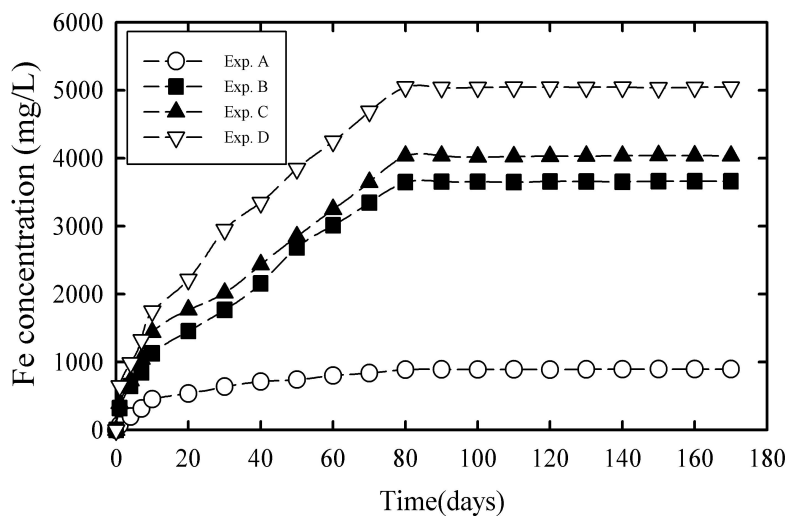


Fig. 3-8. Variation of Fe contents on the bio-oxidation experiment ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▲; adaptation bacteria sample without manganese crust, ▽; adaptation bacteria sample.

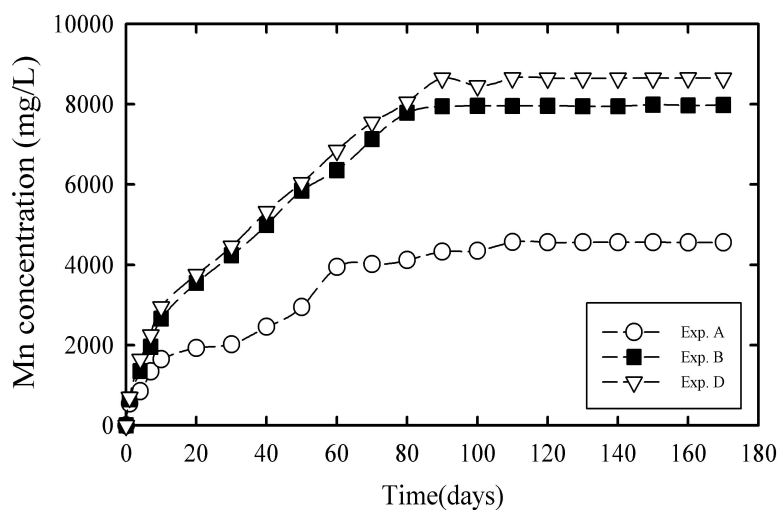


Fig. 3-9. Variation of Mn contents on the bio-oxidation experiment ○; control sample, ■; non-adaptation bacteria sample, ▽; adaptation bacteria sample.

한편, 망간 각을 구성하는 Mn, Ni, Co, Cr 함량이 비교시료, 비-적응박테리아 그리 적응박테리아 시료로 갈수록 모두 감소하였다. 이들 함량이 감소하는 원인은 망간 각에서 산화물상태로 존재하던 이들 원소들이 수소이온에 의하여 환원되어 용액으로 이동되었기 때문이다. 용액 속에서 이온상태로 존재하는 이들 유용금속 이온들은 용매추출이나 전기분해로 회수할 수 있다(Torma, 1984; Ritcey, 2006).

Table 3-4. Chemical composition of solid-residue sample after aqua regia digestion(unit: mg/kg).

Elements	Exp. A	Exp. B	Exp. C	Exp. D	(C/A) ^a	(D/A) ^b
Au	133.3	151.3	161.2	172.5	1.21	1.29
Ag	983.3	1025.6	1059.1	1269.5	1.08	1.29
Te	947.2	1048.6	1053.2	1091.2	1.11	1.15
Fe	7254.4	4325.4	4135.1	3045.8	0.57	0.42
Cu	315.4	256.5	220.2	175.4	0.70	0.56
Mn	14514.8	11215.5	0.0	10215.4	0.00	0.70
Ni	132.5	99.4	0.0	66.2	0.00	0.50
Co	387.4	302.5	0.0	261.2	0.00	0.67
Cr	96.8	91.5	0.0	90.3	0.00	0.93

a: Bio-oxidation effect

b: Oxidation effect

6) 고체-잔류물의 XRD

170일 동안 용출실험이 종료된 고체-잔류물에 대하여 XRD분석한 결과 석영과 황철석이 나타났다(Fig. 3-10). 용출실험이 진행되는 동안 생물학적 산화작용, 갈바니반응 등에 의하여 용해성의 Cu와 Fe가 Fig. 3-7 및 Fig. 3-8과 같이 제거되었다. 즉 shrinkage core model에 의하여, 금 정광을 구성하고 있는 황철석의 특정 결정면이 변화되었거나 혹은 금 정광에 포함되어 있던 함-텔루륨 및 함-셀레늄 광물들이 노출되거나 단체분리 되었을 것으로 예상된다. 그러나 Fig. 3-10에서 보는바와 같이 황철석의 특정 결정면의 변화나 함-텔루륨 및 함-셀레늄 광물들에 해당되는 회절선은 확인할 수 없었다. 현미경에서 확인할 수 있는 함-텔루륨 광물들이 고체-잔류물의 XRD에서 나타나지 않는 것은 함-텔루륨 광물이 미량으로 존재하기 때문에 그리고 XRD 검출한계가 매우 높기 때문이다(Garcia et al., 1995; Guerra and Dreisinger, 1999).

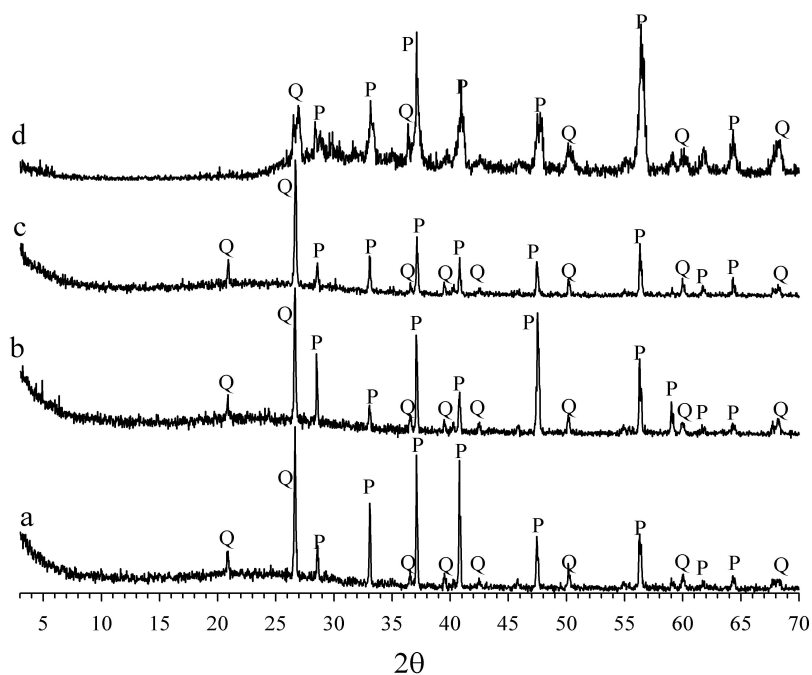
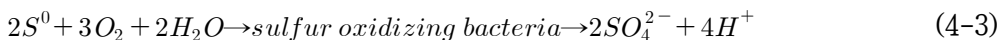
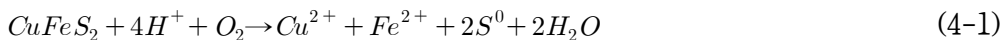


Fig. 3-10. XRD patterns of the solid residue a: raw sample(mixture of gold concentrate and manganese crust). b: control sample, c: non-adaptation bacteria sample, d: adaptation bacteria sample. P: pyrite, Q: quartz.

다. 결 론

토착호산성박테리아의 생물학적 산화작용을 이용하여 금 정광으로부터 Au-Ag-Te의 품위를 향상시키고 동시에 심해저 망간 각으로부터 Mn을 환원 용출시키고자하였다. 금 광산의 광산배수에 서식하는 토착 호산성박테리아를 6년 4개월 동안 성장시켰고 동시에 21일 주기로 35회 Cu 이온에 반복-적응시켰다. 이 박테리아를 금 정광과 망간 각이 포함된 용출-용액에 접종하여 170일 동안 용출실험을 수행한 결과, Cu와 Fe 함량은 모두 비교 시료보다 비-적응박테리아 시료에서, 비-적응박테리아 시료보다 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서 그리고 망간 각이 없는 적응박테리아 시료보다 적응박테리아 시료에서 더 높게 용출되었다. Mn 함량은 비교시료보다 비-적응박테리아 시료에서 그리고 비-적응박테리아 시료보다 적응박테리아 시료에서 더 높게 환원 용출되었다. 고체-잔류물에서 Fe와 Cu 함량은 비교시료, 비-적응박테리아 시료, 망간 각이 없는 적응박테리아 시료 그리고 적응박테리아 시료로 갈수록 감소하였고 반대로 Au, Ag, Te 및 Se 함량은 증가하였다. 그리고 Mn, Ni, Co, Cr 함량은 비교시료, 비-적응박테리아 그리 적응박테리아 시료로 갈수록 모두 감소하였다. 비록 용출-용액에서 Cu, Fe 및 Mn의 용출율이 비교적 낮게 나타났지만, 향후 박테리아를 더 오래 동안 Cu 이온에 적응시키고 용출조건을 최적화시킨다면 금 정광으로부터 Au-Ag-Te의 품위는 물론 망간 각으로부터 Mn, Ni, Co 및 Cr의 용출율도 향상시킬 수 있을 것이다.

화탄소 및 무기영양원을 이용하여 황화광물을 생물학적으로 산화시킨다. 박테리아가 필요로 하는 산소와 이산화탄소는 더미 하부에서 펌프를 이용하여 공기를 주입하고 또한 무기영양원이 포함된 황산용액을 더미 표면에서 살포해주면, 더미에 포함된 황화광물이 토착호산성박테리아에 의하여 생물학적으로 산화된다. 박테리아에 의한 생물학적 산화작용은 무기적 산화작용보다 매우 빠르게 진행된다. 자생적으로 번식하는 토착박테리아를 더미 용출에 적극적으로 활용하는 것이 더미 미생물용출이다. 예를 들면, 황동석이 (4-1)식과 (4-4)식과 같이 무기적 산화작용이 그리고 (4-2)식과 (4-3)식과 같이 생물학적 산화작용이 동시에 일어나며, 이들 전체 반응은 (4-4)식으로 나타난다.



그러므로 황화광물의 무기적 혹은 생물학적 산화작용이 활발하게 일어나도록 인위적으로 박테리아와 영양액(nutrient)을 더미 상부에서 그리고 공기는 더미 하부에서 주입한다. 더미 하부로 이동하는 박테리아와 영양액은 상부로 상승하는 공기와 접촉한다. 즉, 공기-물-광석이 접촉하는 경계면에서 황화광물의 무기적 및 생물학적 산화작용이 활발하게 진행된다. 특히, 황화광물은 발열반응(exothermic reaction)으로 산화되고 그리고 더미 내부의 열(heat)이 보존되기 때문에 더미 내부의 온도가 80℃ 까지 증가한다. 그러므로 더미 용출 초기에는 중온성박테리아(mesophile)에 의해 황화광물이 산화되면서 높은 열이 발생한다. 더미 내부의 온도가 증가하면 이 온도에 적합한 고온성박테리아가 번창한다. 그러므로 더미 내부의 황화광

물은 고온성(thermophile) 박테리아에 의하여 황화광물이 더 활발하게 산화된다(Dixon, 2000; Bhakta and Arthur, 2002; Clark et al., 2006; Logan et al., 2007).

그러므로 더미 미생물용출은 저비용으로 그리고 친환경적으로 유용금속을 회수할 수 있으며 광산주변에서 일어나고 있는 환경오염도 동시에 해결할 수 있다. 더미 미생물용출은 온도와 산소의 부분압이 낮은 해발고도 4000 m의 칠레(Chile)에서도 Cu를 성공적으로 회수하였고(Brierley and Brierley, 2001), 핀란드(Finland)의 겨울철 임에도 불구하고 저 품위 니켈 광석의 더미 내부 온도가 30~90℃에 도달되면서 용출-용액의 온도가 40~50℃로 나타났다(Watling, 2008). 또한 고위도 중국에서 맥석광물이 많이 포함된 함 니켈 황화광물을 더미 미생물용출을 적용하여 Ni을 효과적으로 회수하였다(Qin et al., 2009).

따라서 연구목적은 광산폐석으로부터 더미 미생물용출 적용하여 용출효율을 파악하고자하였다.

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 폐-광석 시료

경남 고성군 삼산 제일광산에서 동 함유 폐-광석(mine-waste rock)을 채취하였다. 이 폐-광석은 조쇄기(jaw crush)로 파분쇄 하였고, 파분쇄 시료를 더미 미생물용출 실험에 사용하였다. 파분쇄 시료 중, 최대 입자 크기는 4 cm이었다. 파분쇄된 시료에 대하여 연마편을 제작하였다.

나) 토착호산성 박테리아

국내외 폐석탄, 유황온천, 금속광산의 광산배수에서 토착호산성박테리아를 채취하였다(Table 4-1). 이들 지역의 광산배수 10 ml를 채취하여 미리 준비한 성장-배양액에 접종하였다. 접종된 토착박테리아는 32℃ 항온배양기에서 30일 동안 배양시켰다.

다) 토착박테리아 배양

토착박테리아 배양은 성장-배양액(150 ml)에서 성장시켰다. 성장-배양액의 조성은 무기성분과 에너지원으로 구성하였으며, 토착박테리아는 32℃에서 30일 주기로 Table 4-1에서와 같이 29~61번 계대배양(subculture)하였다.

Table 4-1. The indigenous bacteria data from the different sites.

No.	Name of indigenous bacteria/initial volume(ml)	The number of subculture times (incubation days)	Final Eh(mV)	Final pH	Final volume after concentrated by using 0.2 μ m filter paper
1	JPH / 150	61th(1830days)	531.5	2.11	33
2	KSS / 150	55th(1650days)	533.8	1.97	33
3	KSD / 150	49th(1470days)	522.5	2.08	33
4	KGY / 150	51th(1530days)	524.9	2.01	33
5	KDK / 150	44th(1320days)	531.6	2.04	33
6	KHS / 150	56th(1680days)	521.2	2.07	33
7	KKS / 150	49th(1470days)	534.7	1.97	33
8	KOJ / 150	46th(1380days)	535.6	2.04	33
9	MGC / 150	35th(1050days)	526.2	2.03	33
10	KYH / 150	47th(1410days)	531.0	2.02	33
11	KJG / 150	48th(1440days)	522.9	2.08	33
12	KKP / 150	39th(1170days)	538.8	1.99	33
13	CZC / 150	29th(870days)	536.1	2.02	33
14	KSA1 / 150	46th(1380days)	536.7	2.02	33
15	KSA2 / 150	46th(1380days)	535.9	1.98	33

JPH: Japan Hatchno-baru, KSS: Korea sunsin mine, KSD: Korea sangdong, KGY: Korea gwangyang, KDK: Korea dogye, KHS: Koera hawsun, KKS: Korea kosung, KOJ: Korea ouljin, MGC: Mongolia coal, KYH: Korea yeonhwa mine, KJG: Korea janggun mine, KKP: Korea Kumpung mine, CZC: Czech coal mine, KSA1: Korea suanbo.

라) 더미 용출-용액 제조

더미 미생물용출 실험에 순환시킬 용출-용액은 3000 ml로 제조하였다. 용출-용액은 비교시료와 박테리아시료 2가지로 제조하였다. 다시 비교시료는 상수도의 음용수, 황산을 첨가한 증류수(이하 황산 용출-용액), 성장-배양액 등 3가지로 준비하였다. 박테리아시료는 성장-배양 2445 ml에 박테리아가 농축된 성장-배양액 495 ml 그리고 10 N 60 ml 황산을 첨가하여 준비하였다. 비교시료는 실험실에서 사용하는 상수도의 음용수, 10 N 황산 500 ml를 2500 ml 증류수에 혼합한 것, 그리고 박테리아가 없는 성장-배양액으로 사용하였다. 그리고 박테리아가 농축된 성장-배양액은 15개 지역의 토착박테리아를 농축하여 서로 혼합하였다(이하 박테리아 용출-용액). 15개 지역의 토착박테리아에 대한 자료는 Table 4-1에 정리하였다. 즉 150 ml 성장-배양액에서 토착박테리아를 30일 동안 성장시켰고, 이 150 ml 성장-배양액을 33 ml로 농축한 것이다. 성장-배양액을 0.2 μ m 여과지로 여과한 결과 Fig. 4-1에서와 같이 무수히 많은 박테리아들이 농축된다. Fig. 4-1은 Table 4-1에 있는 여러 지역의 토착박테리아 중 울진(KOJ) 토착박테리아를 농축하여 SEM으로 관찰한 것이다. 이와 같이 15개 지역의 토착박테리아들을 농축하여 서로 혼합한 결과 495 ml의 성장-배양액을 얻었으며, 이들 박테리아시료로 사용하였다.

비교시료와 박테리아시료로 사용한 3000 ml의 용출-용액의 초기 pH는 황산과 NaOH를 사용하여 4.5로 조정하였다.

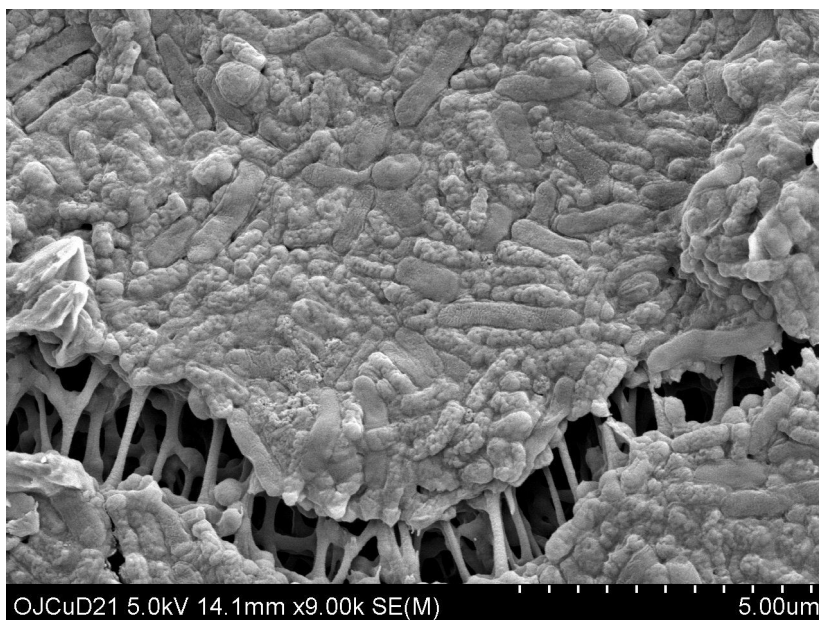


Fig. 4-1. SEM image of the concentrated indigenous Ouljin bacteria on the 0.2 μm membrane filter paper. The scale bar is 5.0 μm in length.

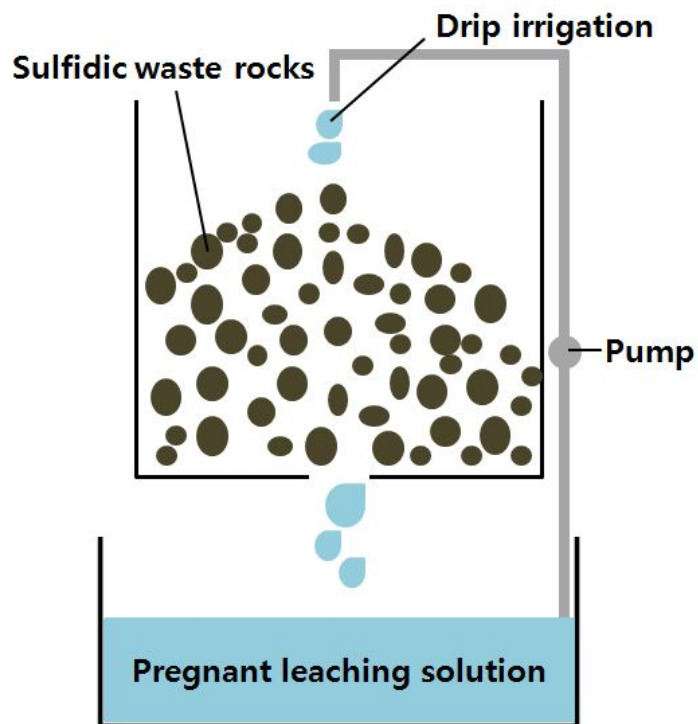


Fig. 4-2. Schematic diagram of the heap bioleaching system.

Table 4-2. Chemical composition of the mine-waste rock sample with aqua regia digestion(unit: mg/kg).

Elements	Cu	Fe	Pb	Si	Na	Ca	K	Mg
Contents	345.8	1354.5	91.5	2545.4	325.4	61.1	41.1	135.4

마) 더미 미생물 용출 실험

직경과 높이가 21 cm × 13 cm인 초벌구이 화분 바닥에 Whatman 1번 여과지를 깔고 그 위에 과분쇄 시료 2.0 kg을 쌓았다. 정량튜브펌프(Master flex, Con sole Drive)를 이용하여 용출-용액 3000 ml를 순환시켰다(Fig. 2). 순환방법은 drip irrigation 방식인 single drip point로 용출-용액을 100 ml/분 속도로 순환시켰다(Logan et al., 2007; Qin et al., 2008; van Hille et al., 2010). 용출실험이 진행되는 동안 pH와 Eh를 측정하였으며, 분석용 용액시료 4 ml를 정기적으로 채취하였다.

바) 분석방법

고성 폐-광석 시료에 대하여 연마편을 제작하여 반사현미경((Nicon, ECLIPSE LV100DOL)을 관찰하였다. 200 mesh 이하로 체분석된 시료에 대하여 AAS 및 XRD분석하였다. AAS분석은 시료 1g을 왕수분해하여 금속원소 함량을 측정하였다. 중금속원소 함량은 원자흡광분광기(AAS, AA-7000, Shimadzu)에서 측정하였다. XRD분석은 40kV, 30 mA, step size 0.03(2θ), scan step time(s) 1.0000, Cu target Kα(1.54060 Å) 조건에서 분석하였다. 토착박테리아는 전자현미경을 이용하여 미생물을 존재유무를 판단하였다.

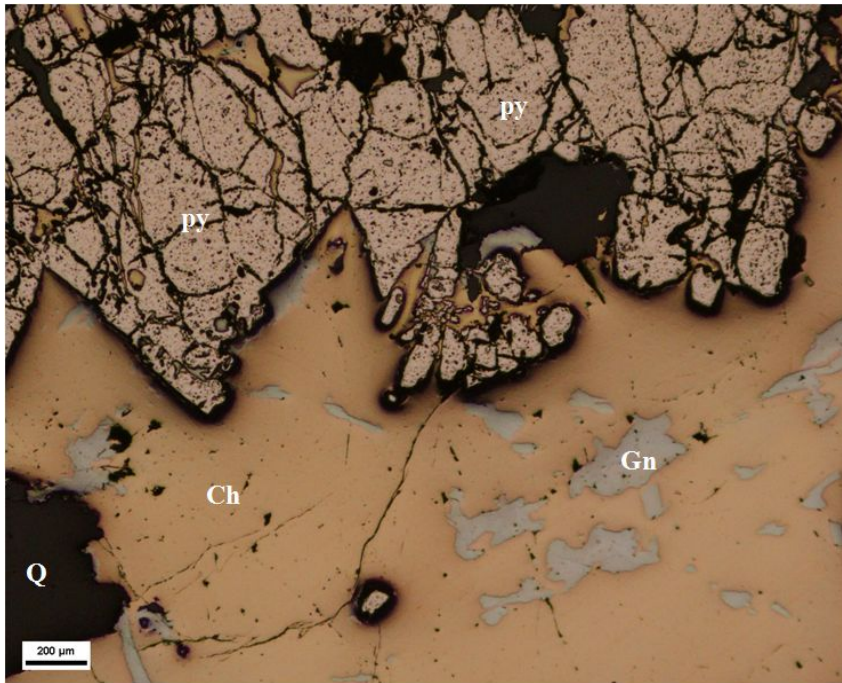


Fig. 4-3. The reflected light microphotograph of Cu bearing mine-waste rock from the abandoned Koseng copper mine. Ch; chalcopyrite, Gn; galena, Py; pyrite; Q; quartz. The scale bar is 200 μm in length.

3) 부유성 박테리아

더미 미생물용출실험을 276 시간 수행하였으며, 100 시간 후 용출-용액에 부유상태로 생존하고 있는 토착박테리아를 채취하였다. Fig. 4-4는 수많은 부유성 박테리아(검은 색)가 농축된 모습이고 이들 박테리아들이 간접산화작용을 수행하여 폐-광석으로부터 유용금속 이온을 용출시킨 것으로 사료된다. 즉, 이들 박테리아들이 황화광물 표면에 직접 접촉하지 않고, 용출-용액에 부유하면서, 비접촉으로, 용액으로 용해되어 들어온 Fe^{2+} 와 S^0 을 생물학적으로 산화시켜 Fe^{3+} 와 H_2SO_4 를 생성시킨다. 이들은 (4-2)식과 (4-3)식과 같이 Fe^{2+} 혹은 S^0 가 산화될 때 방출한 에너지를 활용하여 생존한 것이다. 그러므로 박테리아의 생물학적 산화작용으로 생성된 Fe^{3+} 는 황동석을 산화시키는 산화제(oxidant)로 작용하고 그리고 H_2SO_4 는 박테리아가 생존하기 알맞은 산성 환경을 제공한다. 또한 H^+ 이온은 황화광물과 맥석광물을 산화시키는데 작용한다(Silverman, 1967; Evangelou and Zhang, 1995).

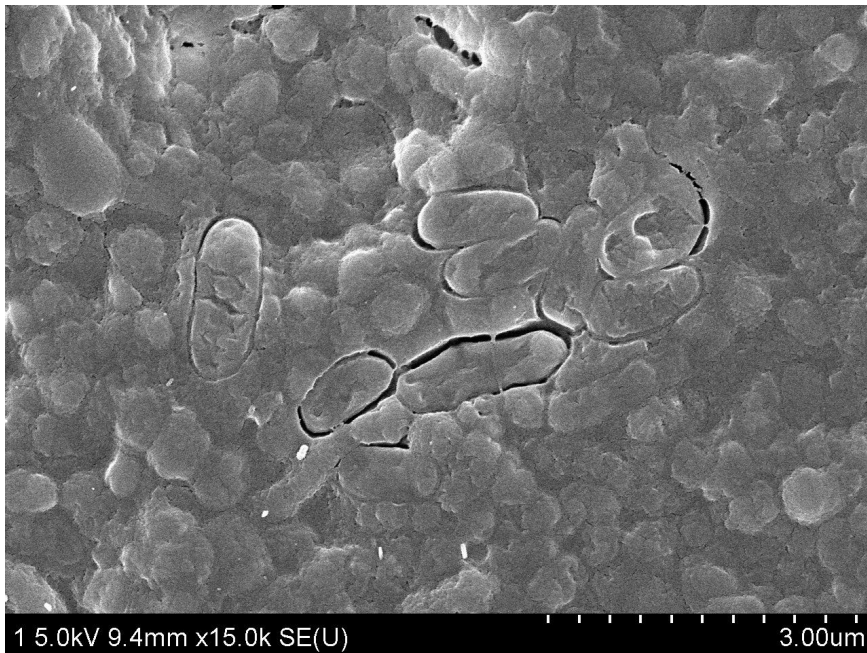


Fig. 4-4. The planktonic indigenous bacteria in the bacteria solution sample after 100 hours. The scale bar is 3 μm in length.

4) pH 및 Eh 변화

더미 미생물 용출실험은 상온에서 실시하였으며, 초기 pH가 4.5로 조정된 용출-용액 3000 ml을 100 l/min 속도로 276 시간(11.5일) 동안 순환시켰다. 용출실험이 진행되는 동안, 음용수와 황산 용출-용액의 pH는 대체로 증가하고 성장-배양액과 박테리아 용출-용액의 pH는 전체적으로 감소한다. 276 시간 후, 음용수 pH는 4.66, 성장-배양액은 3.01, 박테리아 용출-용액은 1.06 그리고 황산 용출-용액은 1.08로 나타났다(Fig. 4-5). 용출실험 동안, 음용수에 대한 Eh 변화는 감소하지만, 성장-배양액, 황산 용출-용액 및 미생물의 Eh 변화는 증가한다. 276 시간 후 음용수의 Eh는 302.1 mV, 성장-배양액은 333.4 mV, 황산 용출-용액은 505.2 mV 그리고 박테리아 용출-용액은 516.6 mV로 나타났다. 박테리아 용출-용액의 Eh 변화는 약 170 시간 이후부터 황산 용출-용액의 Eh 값을 초과하였다. 이와 같이 170 시간 이후에 황산 용출-용액의 Eh 보다 박테리아 용출-용액의 Eh가 높게 나타나는 이유는 이 시점부터 박테리아들의 생물학적 산화작용이 활발하게 진행되었기 때문이다. 더미 용출에서 박테리아의 생물학적 산화작용이 활발하게 진행된다면 Eh 값이 최대 673 mV(Qin et al., 2009), 혹은 700 mV(Panda et al., 2012)로 나타난다.

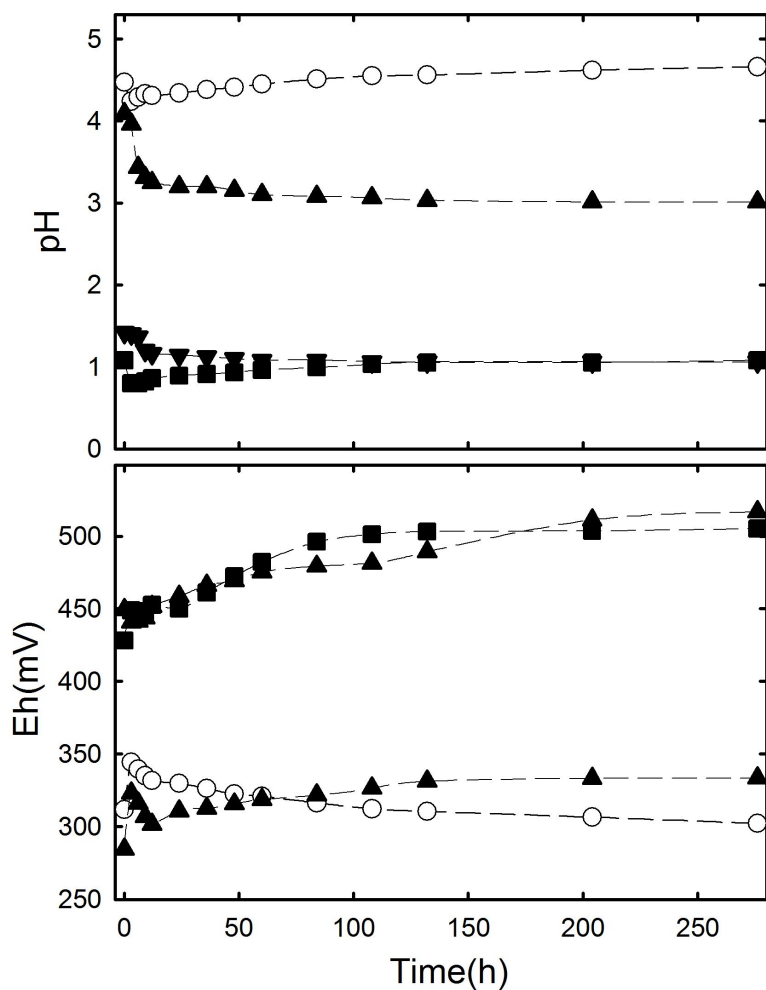


Fig. 4-5. Variation of pH and Eh values during heap bioleaching experiments. ○; drinking water, ▲; growth-medium solution, ▼; bacteria leaching solution, ■; sulfuric acid leaching solution.

5) 유용금속 용출 및 맥석광물의 용해 특성

더미 미생물용출실험을 276 시간 수행하였으며, 유용금속(Fig. 4-6)의 용출함량을 시간별로 도시하였다. 그 결과 Cu, Fe 및 Pb 이온은 실험 초기인 108시간 이전에 거의 용출이 완료되었으며, 이 시간 이후 이들 함량 증가가 매우 느리게 일어났다. 특히 Cu 용출은 황산용액과 성장-배양액에서 84시간 이후에 그리고 박테리아 용출-용액과 음용수에서 108시간 이후에 거의 평형에 도달하였다. 즉, 이 시간 이후로 Cu 용출 함량 증가는 매우 미미하게 일어났다.

본 더미 용출실험에서 유용금속들이 대부분 초기에 모두 용출되는 이유는 Ghorbani et al.(2011)이 지적한바와 같이 작은 입자들이 주로 용해되었기 때문이다. 입자 크기가 작을수록 더미 용출 효과가 빨리 일어나므로 (Jansen and Taylor, 2002), 최적의 입자 크기로 더미 용출을 수행해야 최대한 유용금속이 용출될 것이다(Watling, 2008).

Table 4-3. The rate of leaching for different leaching solutions(unit: %).

Elements	(A) solution	(B) solution	(C) solution	(D) solution
Cu	0.03	0.20	61.51	62.54
Fe	0.02	0.14	7.58	9.77
Pb	0.01	0.07	24.84	29.81
Si	0.01	0.01	0.04	0.13
Na	0.20	0.95	2.08	1.73
Ca	0.50	3.81	37.17	53.56
K	0.04	0.17	5.66	6.62
Mg	0.13	0.42	19.00	25.70

(A):drinking water, (B):growth-medium solution, (C):bacteria leaching solution, (D):sulfur acid leaching solution

6) Cu 용출 특성

용출실험 276 시간 이후 유용금속의 용출율과 맥석광물의 용해율을 Table 4-3에 정리하였다. 음용수와 성장-배양액에 용출되는 Cu, Fe 및 Pb에 대한 용출율은 매우 낮게 나타나지만 박테리아 용출-용액과 황산 용출-용액에서 Cu 용출율은 각각 61%와 62%로, Fe는 7%와 9%로 그리고 Pb는 각각 24%와 29%로 나타났다. 276 시간 동안 용출된 Cu 함량은 박테리아 용출-용액과 황산 용출-용액에서 각각 425 g/l와 432 g/l이었다. 이와 같이 높은 Cu 함량은 용매추출(solvent extraction)과 전기분해(electrowinning)를 통하여 Cu를 회수하기 충분한 농도이다(Cooper, 1985; Das and Krishna, 1996). 이들 유용금속 함량은 박테리아 용출-용액에서보다 황산 용출-용액에서 더 높게 용출되었다. 이와 같은 결과는 Table 4-4에서 보는 바와 같이 더미 시료의 무게 차이에서도 알 수 있다.

그러나 Cu 용출율이 62%로 비교적 낮게 용출되는데 이는 더미 용출에서 일어나는 일반적인 특징이다. 낮은 용출율의 원인은 낮은 광석 품위, 광석과 맥석의 단체분리 불량, 더미 적치 과정에서 굵은 입자와 세립자의 분리, 투수성 불량, 용출-용액의 비균질 침투, 더미 내부에서 선택적 흐름, 수로 및 정체구간 형성, jarosite와 같은 2차 생성물 형성에 의하여 산소와 이산화탄소 확산 제한으로 무기적 산화작용 방해, 이로 인한 박테리아의 생물학적 산화작용과 대사작용이 제한 받기 때문이다. 이들 요인들이 서로 복합적으로 작용하여 결국 유용금속이 낮게 용출된다(Wu et al., 2009; van Hille et al., 2010; Dhawan et al., 2013).

더미 용출에서 Cu 용출율을 향상시키기 위하여 NaCl을 첨가하는 방법(Carneiro and Leao, 2007; van Hille et al., 2010), 용출-용액의 균일 침투 흐름을 유도하는 덩어리(agglomeration) 형성(Dhawan et al., 2013) 등이 연구되었다.

Watling(2006)에 의하면 일반적으로 tenorite(CuO), cuprite(Cu_2O), 공작석(malachite, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) 및 규공작석(chrysocolla, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)과 같은 구리산화광물이 완전히 용출되는데 시간(hours) 단위의 시간이 필요하고

황동석(chalcocite, Cu_2S)과 코벨라이트(covellite, CuS) 등은 개월(months) 단위의 용출기간이 필요한 것으로 해석하였다. 특히 황동석(CuFeS_2)은 년(years) 단위의 용출기간이 필요한 것으로 설명하였다. 따라서 Fig. 4-2에서 보는 바와 같이 주로 황동석으로 구성된 본 더미 시료에서 효과적인 Cu 용출을 기대하려면 년 단위의 용출기간이 필요할 것으로 사료된다. 또한 높은 Cu 용출율이 나타나는 더미 용출은 대부분 12-25 mm 크기의 시료를 사용하였기 때문이다(Ghorbani et al., 2011; Panda et al., 2012). 그러므로 최대 직경이 4 cm 시료를 사용한 본 실험 보다 높은 Cu 용출율을 기대한다면 향후 더 미세한 시료를 사용해야 할 것이다. Fig. 4-5의 Eh 변화도에서 보는 바와 같이 박테리아 용출-용액의 Eh 변화가 약 170 시간 이후부터 황산 용출-용액의 Eh 값을 초과하고 있다. 이와 같은 현상은 박테리아의 생물학적 산화작용이 활발하게 진행되고 있음을 보여주는 증거이다. 따라서 향후, 최적의 입도와 박테리아의 활성도를 고려하여 더미 미생물용출실험을 더 장기간 수행한다면 Cu의 매우 높은 용출율을 기대할 수 있을 것이다(Olson et al., 2003; Brierley, 2008).

맥석광물의 용해율은 용출-용액 모두에서 $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na} > \text{Si}$ 순서로 나타났다(Table 4-3). 특히 Ca와 Mg가 많은 양으로 용해되므로 더미 시료에 황산알루미늄 혹은 황산마그네슘 등과 같은 2차광물들이 형성될 가능성이 매우 높다(Shayestehfar et al., 2008).

Table 4-4. The variation of weight for mine-waste rock sample before and after heap bioleaching.

Experiments	(A) solution	(B) solution	(C) solution	(D) solution
before(g)	2000	2000	2000	2000
after(g)	1961	1963	1840	1816
difference(g)	39	37	160	184

A:drinking water, B:growth-medium solution, C:bacteria leaching solution, D:sulfur acid leaching solution

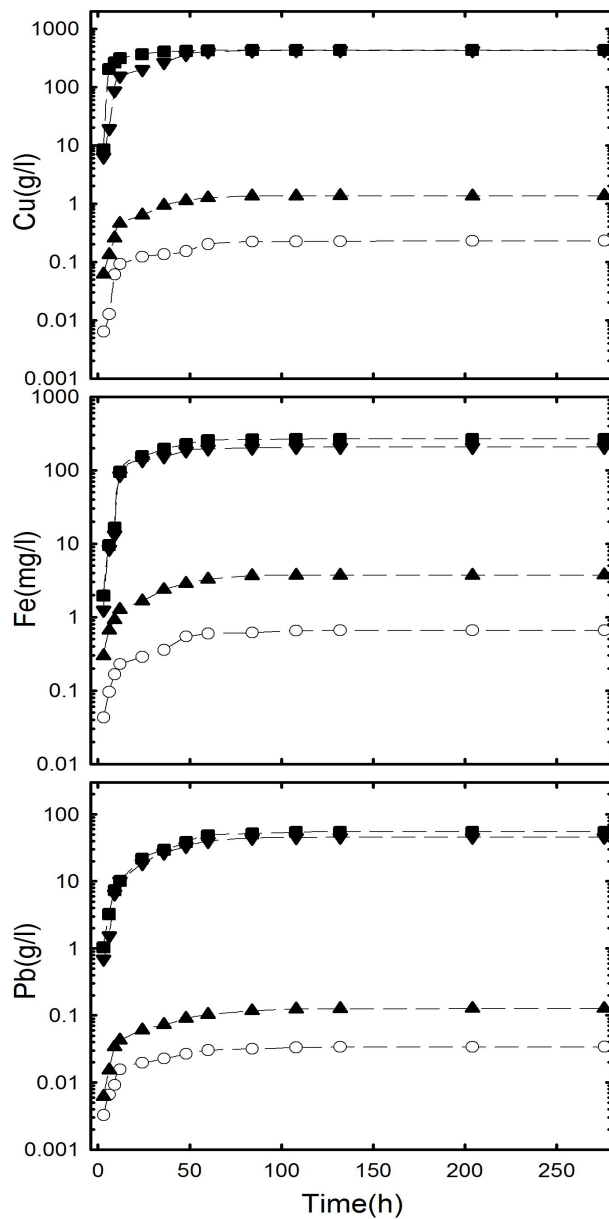


Fig. 4-6. Variation of Cu, Fe and Pb contents during heap bioleaching experiments. ○; drinking water, ▲; growth-medium solution, ▼; bacteria leaching solution, ■; sulfuric acid leaching solution.

7) 2차 광물 특성

더미 미생물용출 실험이 진행되는 동안 고체 시료 표면에 Fig. 4-7과 같은 2차 광물들이 형성되었다. 이 광물은 더미 표면뿐만 아니라 더미 시료 내부에도 형성되었다. 이 광물에 대하여 XRD분석을 수행한 결과 melanterite($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), pickeringite($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), halotrichite($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$)등에 해당되는 회절선이 나타났다(Fig. 4-8). 이들 광물들은 산성광산배수에서 주로 증발광물로 나타난다(Lottermoser, 2007). 이들 광물들이 형성되는 원인은 Shayestehfar et al.(2008)이 지적한 바와 같이 황산알루미늄과 황산마그네슘 농도가 높은 더미 용출-용액이 더미 표면에서 혹은 더미 내부에서 증발되면서 Fig. 4-7과 Fig. 4-8와 같은 증발광물들이 형성되었기 때문인 것으로 사료된다. 더미 용출에서 이와 같은 광물들이 생성되면 유용금속의 용출을 저하가 일어나기 때문에 용출-용액을 재순환하기 전에 미리 제거해야한다(Logan et al., 2007; Qin et al., 2009).

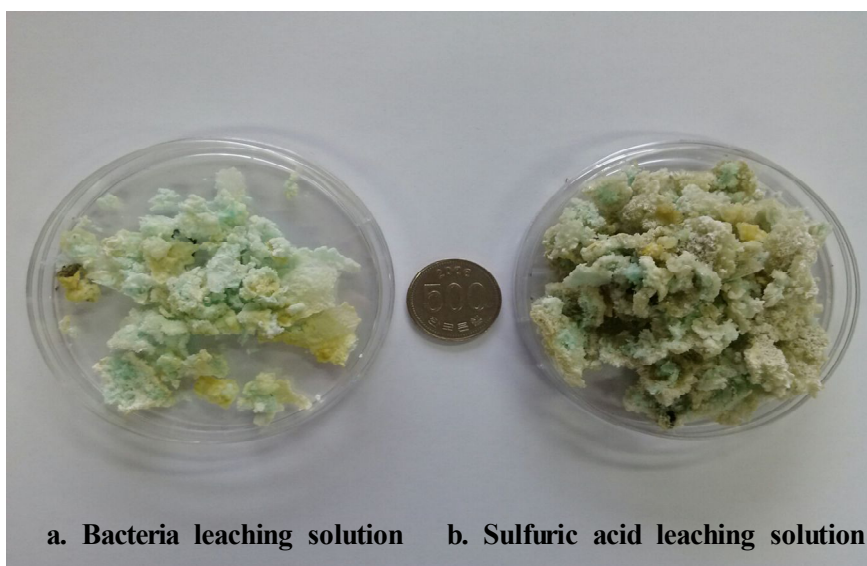


Fig. 4-7. Photographs of precipitates on the surface of heap.

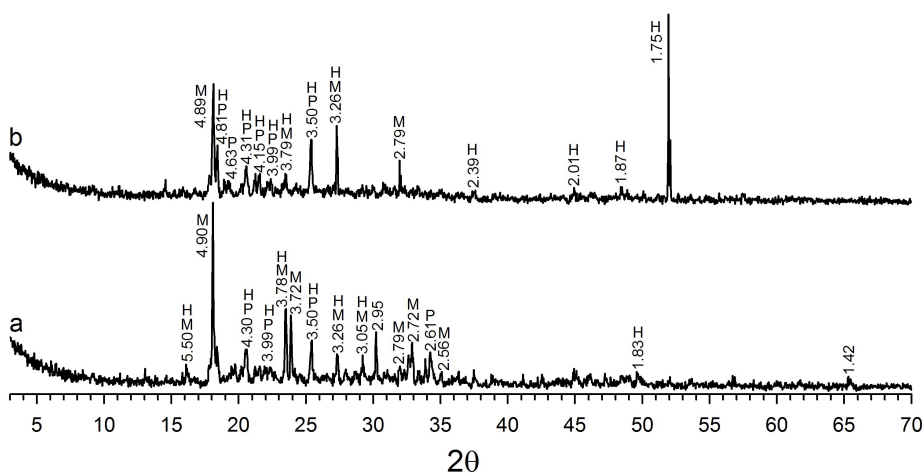


Fig. 4-8. XRD patterns of precipitates on the surface of heap. a; bacteria leaching solution, b; sulfuric acid leaching solution. M; melanterite($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, JCPDS No.; 22-633), P; pickeringite($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, JCPDS No.;12-299), H; halotrichite($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, JCPDS No.;26-1425).

8) Fe 제거제 선정

더미 용출-용액에 용해되어 있는 Cu를 전기분해로 회수하기 위해서는 반드시 Fe를 먼저 제거해야한다(Ismael and Carvalho, 2003). 일반적으로 다양한 종류의 이온들이 용해되어 있는 용출-용액에서 Fe 제거 혹은 Fe만 선택하는 방법으로 용매추출(solvent extraction)이 활용되어 왔다. 용매추출을 거친 용액과 전기분해가 완료된 용액은 다시 더미 용출용액으로 재투입하여 활용된다. 그러나 유기용매가 포함된 용액은 박테리아의 활성도가 감소되기 때문에 더미 미생물용출에서 용매추출 방법이 제한받고 있다(Escobar and Lazo, 2003). 따라서 미생물용출에 영향을 주지 않는 Fe 제거제 개발이 필요하다.

따라서 더미 용출-용액에 용해되어 있는 Fe를 제거하기 위하여 NaOH, H_2O_2 및 $Ca(OH)_2$ 등을 각각 박테리아 용출-용액과 황산 용출-용액에 첨가하고 60분 동안 반응시켰다. 그 결과 Fe 제거율은 박테리아 용출-용액에서 H_2O_2 가 96%로 가장 높은 효율로 나타났다. 황산 용출-용액에서 Fe 제거율은 NaOH, H_2O_2 및 $Ca(OH)_2$ 모두에서 28%로 나타났다(Table 4-5). 황산 용출-용액에서 Fe 제거율이 낮게 나타나는 원인은 첨가제와 용출-용액과의 반응이 표면에서 순간적으로 일어나고 용액 내부로 더 이상 진행되지 않았기 때문이다. 따라서 Fe 제거제로 H_2O_2 를 선정하였다.

다시 Fe 제거 효율을 증가시키기 위하여 H_2O_2 농도에 대하여 그리고 온도에 대하여 Fe 제거 실험을 수행하였다. 더미 용출-용액 20 ml에 H_2O_2 농도를 각각 1.0, 5.0, 7.0, 10.0 ml를 첨가하고 60분 동안 반응시켰다. 그 결과 H_2O_2 첨가량이 1.0 ml 일 때 Fe 제거율은 박테리아 용출-용액 시료에서 75%, 황산 용출-용액에서 6%, 5.0 ml 일 때 박테리아 92%, 황산에서 23%, 7.0 ml 일 때 박테리아에서 96%, 황산에서 28.15% 그리고 10.0 ml 일 때 박테리아에서 95%, 황산에서 28.12%로 나타났다(Fig. 4-9). Fe 제거효율이 7.0 ml 일 때 가장 좋았기 때문에 다음 실험은 H_2O_2 첨가량 7.0 ml로 수행하였다. 온도변화에 따른 Fe 제거 효율을 파악하기 위하여 20 ml 용출-용액에 7.0 ml H_2O_2 를 첨가하고 온도별로 60분 동안 반응시켰다. 그 결과 40℃에서 박테리아 용출-용액에서 50분 만에 Fe 제거율이 99.14%, 5

0℃ 에서 99.34%로 나타났으며, 60℃ 에서는 40분 만에 99.55%, 70℃ 에서는 40분 만에 99.65%로 나타났다. 황산 용출-용액에서 Fe 제거율은 모두 60% 이하로 나타났다(Fig. 4-10). 따라서 최적의 Fe 제거제로 H_2O_2 을 선정하였고 7.0 ml 농도와 70℃의 온도가 최적 조건으로 나타났다.

Time(min)	NaOH		H ₂ O ₂		Ca(OH) ₂	
	BLS	SALS	BLS	SALS	BLS	SALS
0	0.10	0	0.01	0	0.01	0
5	10.28	0.01	24.88	5.25	24.90	4.92
10	24.88	0.02	43.91	7.22	44.05	7.94
15	43.86	0.08	58.95	9.49	58.89	9.86
20	47.15	3.78	75.01	11.00	74.84	11.72
30	58.49	4.99	85.76	16.26	85.66	16.51
40	65.28	5.18	94.48	26.46	94.43	26.11
50	75.01	6.46	95.98	27.59	95.79	27.56
60	75.50	6.46	96.13	28.16	95.89	28.12

SALS: sulfuric acid leaching solution

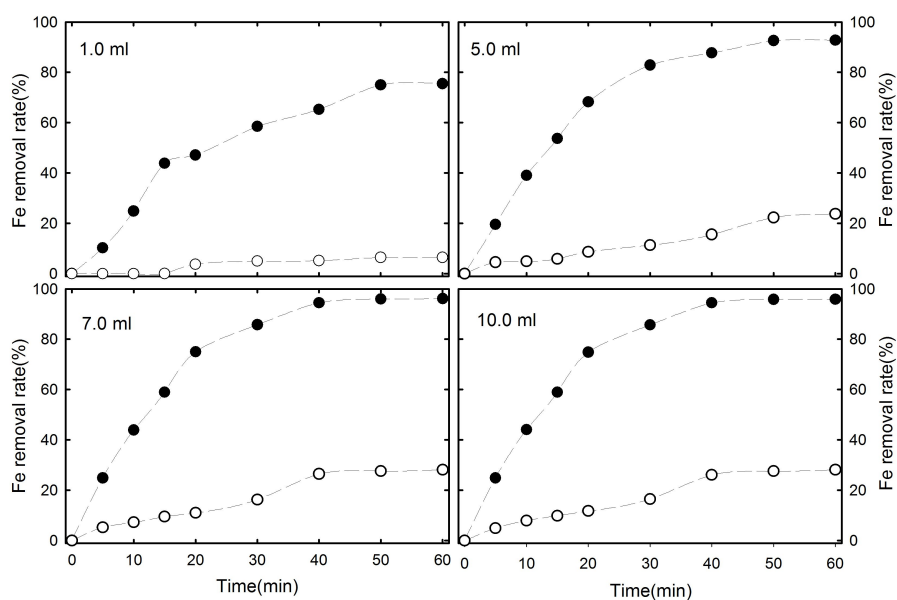


Fig. 4-9. Effect of H₂O₂ content for Fe removal rate on the heap leaching solution. ●; bacteria leaching solution, ○; sulfuric acid leaching solution.

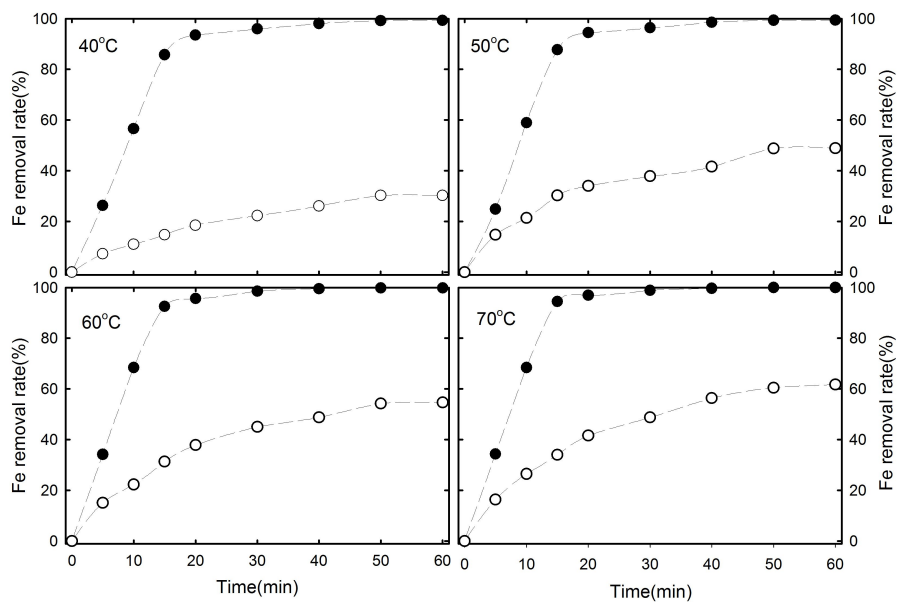


Fig. 4-10. Effect of temperature for Fe removal rate on the heap leaching solution. ●; bacteria leaching solution, ○; sulfuric acid leaching solution.

9) Fe 제거 효과

더미 용출-용액에 용해되어 있는 Fe를 제거하기 위하여 더미 용출-용액 2000 ml에 7.0 l/min로 공기를 주입하면서 70℃ 온도로 유지시켰다. 그런 다음 700 ml H₂O₂를 첨가하고 6 시간 동안 반응시켰다. 그 결과 박테리아 용출-용액에서 Fe 제거율은 99%, 황산 용출-용액에서 60%로 나타났으며, 동시에 Cu 제거율은 박테리아 용출-용액에서 5%, 황산 용출-용액에서 7%로 나타났다(Table 4-6). Fe 침전실험에 의하여 박테리아 용출-용액에서 회수한 적갈색 침전물의 무게는 9.32 g, 그리고 황산 용출-용액에서는 2.26 g이 회수되었다. 박테리아 용출-용액에서 회수한 적갈색 침전물에 대하여 XRD분석한 결과, Fig. 4-11과 같이 비정질 물질로 나타났다. 이 비정질 물질은 더미 용출-용액의 Fe²⁺가 H₂O₂ 첨가에 의하여 Fe³⁺로 산화되고, 다시 Fe³⁺가 가수분해 되어 Fe(OH)₃로 침전된 것으로 사료된다.

이상적인 불순물 제거제가 갖추어야할 조건은 목적원소는 전혀 영향을 미치지 않으면서 불순물만 완벽하게 제거하는 것이다. 그러나 사실 이러한 불순물 제거제가 존재하기는 불가능하다(Yang et al., 2010). 본 실험에서 H₂O₂ 첨가에 의하여 약 5%의 Cu가 제거되었다. 이 함량은 막대한 Cu 손실로 나타나기 때문에 향후 이에 대한 추가적 연구가 필요하다.

H₂O₂는 더미 미생물용출에서 적합한 Fe 제거제로 활용해도 좋을 것으로 판단된다. 왜냐하면 H₂O₂는 반응 후 산소와 물만이 생성되므로(Aydogan, 2006), Fe가 제거된 더미 용출-용액은 다시 더미 용출에 재순환시켜 사용해도 박테리아의 활성도에 영향을 주지 않기 때문이다.

Table 4-6. The removal rate of Fe and Cu on the heap leaching solution.

Elements	BLS (mg/l)			SALS (mg/l)		
	before	after	removal %	before	after	removal %
Fe	205462	176	99.91	264549	104521	60.49
Cu	425466	401245	5.69	432569	401866	7.09

BLS: bacteria leaching solution

SALS: sulfuric acid leaching solution

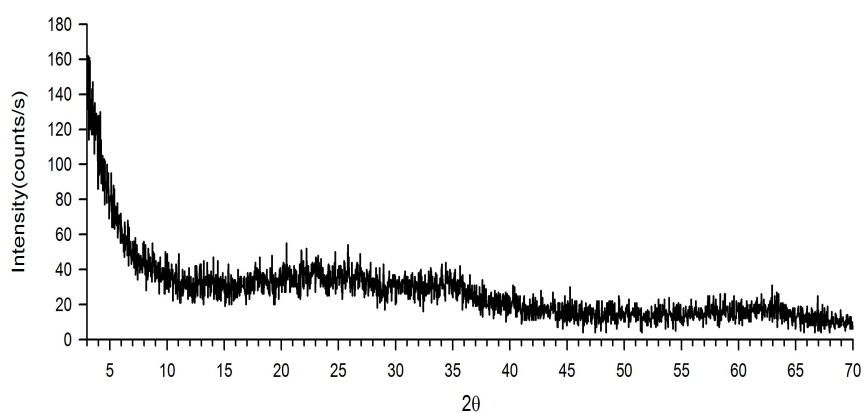


Fig. 4-11. XRD patterns of the yellow colored precipitate from bacteria leaching solution after addition of H_2O_2 .

다. 결 론

더미 미생물용출을 적용하기 위하여 폐-광석을 조사한 결과 황동석, 황철석, 방연석등이 함유되었으며 Cu 함량은 0.034%이었다. 더미 미생물용출 실험을 수행한 결과 Cu, Fe 및 Pb 모두가 용출 초기에 이루어졌으며, Cu 용출율은 박테리아 용출-용액에서 61%, 황산 용출-용액에서 62%로 나타났다. 불순물 Fe를 제거하기 위하여 NaOH, H₂O₂ 및 Ca(OH)₂ 등을 더미 용출-용액에 적용한 결과 H₂O₂가 가장 효과적인 Fe 제거제로 선정되었다. Fe 제거가 가장 효과적으로 나타나는 조건은 7.0 ml 농도와 70℃ 온도에서였다. 이 조건을 더미 용출-용액에 적용한 결과 박테리아 용출-용액에서 Fe가 99%, 황산 용출-용액에서 60%로 제거되었다. 반면에 구리 제거율은 각각 5%와 7%로 나타났다.

제 2 부

물리/화학적 활성화에 따른 금-은-정광의 광물학적
상변화와 비-시안 용매에 의한 금-은 용출 향상

Mineralogical transformation of gold-silver bearing
sulfide concentrate by physicochemical activation,
and their gold-silver leaching with non-cyanide
solution

5. 기계적-화학적 활성화에 따른 금-은-정광의 광물학적 상변화와 비-시안 용매에 의한 금-은 용출 향상

가. 서론

황화광물 속에 포함되어 있는 유용금속을 회수하기 위해서는 고체 상태의 황화광물을 미분쇄(grinding)하여야 한다. 황화광물을 미분쇄하는 목적은 유용금속과 맥석광물을 분리하기 위해, 광물입자 크기를 감소시키고 표면적을 증가시키기 위해서이다. 단순히 기계적 힘으로 황화광물을 미분쇄하는 것을 기계적 활성화(mechanical activation)라 한다. 그리고 화학적 용매를 첨가하여 황화광물을 기계적 및 화학적으로 동시에 미분쇄하는 것을 기계적-화학적 활성화(mechanochemical activation)이라 한다. 따라서 황화광물을 기계적으로 혹은 기계적-화학적 활성화를 진행시키면, 광물은 결정도(crystallization)와 입자 크기가 감소되고 궁극적으로 비정질화(amorphization)가 진행되어 구조적으로 그리고 화학 성분이 변화된다(Welham, 2001; Balaz, 2003; Venkateswarlu et al., 2010). 건조 상태로 황화광물을 기계적으로 활성화시키면 SO₂가 가스 상태로 발생하여 환경문제가 야기될 수 있다(Welham, 2001). 그러나 황화광물에 물을 첨가하여 기계적으로 활성화시키면 SO₂가 발생하지 않으며, 건식으로 미분쇄할 때 보다 광물입자의 크기가 보다 더 효과적으로 감소된다. 황화광물이 기계적 혹은 기계적-화학적 활성화가 진행되면 광물의 상변화, 화학적 구성성분의 변화, 구조왜곡(disordering) 및 비정질화가 일어나기 때문에 유용금속이 아주 쉽게 용출된다(Balaz, 2003; Zhao et al., 2009; Hasab et al., 2013). 기계적 활성화를 이용하면 황철석, 황동석, 방연석, 펜트란다이트(pentlandite), 사면동광(tetrahedrite), 철망간중석(wolframite), 자류철석(pyrrhotite), 섬아연석, 황비철석 및 금(gold) 함유 황화광물로부터 Cu, Pb, Ni, Ag, W, Zn, As, Au 등의 유용금속을 쉽게 용출시킬 수 있다(Balaz et al., 1991; Amer,

2000; Welham, 2001). 특히 금과 은이 함유된 황화광물을 기계적으로 활성화시키고 여기에 비-시안(non-cyanide) 용매를 이용하면 금과 은을 친환경적으로 용출시킬 수 있다(Zhao et al., 2009; Hasab et al., 2013). 황화광물을 기계적으로 활성화시키면 황화광물 표면에 CuSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 , PbSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 등과 같은 화학종(chemical species)들이 생성된다(Godocikova et al., 2002). 이들 화학종들은 황산이 첨가되는 티오요소($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 용매에 아주 쉽게 용출된다(Balaz et al., 1996, 2000; Balaz, 2003). 그러므로 금-은 함유 황화광물에 기계적-화학적 활성화와 비-시안 용매를 적용하면 SO_2 도 발생하지 않고 친환경적으로 금과 은을 효과적으로 용출시킬 수 있다. 또한 우리나라의 금광석과 앞선 선행 연구된 금광석과는 광물의 존재형태와 금의 함량 및 품위 등 차이를 보이고 있으며, 석회석이 부화된 금정광에는 아직까지 국내에서 시도한 바가 없고, 티오요소 용액을 이용한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 연구목적은 금-은 황화광물에 기계적-화학적 활성화를 수행하여 광물의 상변화와 유용금속 용출 효율을 고찰하고자하였다.

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 실험 재료

금/은이 함유된 황화광물 정광 시료를 만장광산(충북 괴산군 연풍면 유상리)에서 제공받았다. 정광시료에 대한 화학분석 결과를 Table. 5-1에 제시하였다.

Table 5-1. Chemical compositions of the concentrate sample(mg/kg)

Au	Ag	Fe	Cu	As	Pb
40.56	101.23	1345.12	124.21	154.20	40.25
Ca	Na	K	Mg	Sb	Zn
1145.52	3.11	30.20	1.45	133.25	724.44

나) 기계적-화학적 활성화 실험

정광 시료(concentrate sample) 50 g을 체적이 240 ml인 텅그스텐 디스크 밀(disk mill, Undirect drive pulverizer, Rocklabs, New Zealand)에서 건식과 습식으로 각각 미분쇄하였다. 건식 미분쇄(dry pre-treatment)는 디스크 밀에 시료 50 g을 장입하고 그리고 습식 미분쇄(wet pre-treatment)는 시료 50 g을 증류수(100 ml)와 황산(95%, 20 ml)을 함께 첨가하여 2개의 링 디스크(외경 10 cm(1.87 kg), 5 cm(1.17 kg))로 각각 30분 동안 미분쇄하였다. 미분쇄된 시료는 건조기에서 건조한 후, 입도분석(Particle size distribution, Malvern, Polydisperse), 제타전위(Zeta potential, Malvern, Nano-Zs90), SEM(S4800, Hitachi, Japan)및 XRD(X'Pert Pro MRD(MRD), PANalytical, Netherlands)분석 그리고 BET 비표면적은 질소가스의 흡착-탈착 기법(ASAP 2010, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다.

다) 티오요소 용출실험

용출용액은 증류수 100 ml에 티오요소(thiourea, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 0.8 g, 황산제2철(ferric sulfate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 0.425 g를 각각 삼각 플라스크에 넣었다. 본 실험조건은 Kim(2012)에 의해 제안된 방법으로 수행하였다. 황산을 첨가하여 용출용액의 pH를 0.8로 조정한 후 항온수조에 장착하였다. 항온수조의 온도를 조정하여 용출용액의 온도가 일정하게 하였다. 티오요소, 황산제2철 및 황산 농도 변화에 따라 용출용액을 각각 제조하였고, 여기에 정광시료 1.0 g을 첨가하여 용출실험을 각각 수행하였다. 실험실에서 사용한 조건으로 Au 및 Ag가 최대 용출되는 변수에 대한 농도를 결정하였다. 다시 Au와 Ag가 최대 용출되는 농도를 이용하여 용출용액을 제조하였고, 여기에 건식 및 습식 미분쇄 시료를 각각 첨가하여 용출실험을 수행하였다. 용출실험이 진행되는 동안 용출용액 2.0 ml를 채취하여 Au와 Ag 함량을 원자흡광광도계로 측정하였다.

라) 분석 방법

정광 시료를 325 mesh 이하로 미분쇄하여 왕수분해하였다. 왕수분해 용액 및 티오요소 용출용액은 3차 증류수로 각각 희석하였다. 희석용액은 0.45 μm 여과지로 여과하고 원자흡광분광기에서 흑연로(pyrolytic-coated graphite tube, diameter 0.17 mm, length 3.0 cm)를 이용하여 금속원소 함량을 측정하였다.

2) 정광시료의 특성

Au, Ag함유 정광 시료에 대한 SEM 관찰과 광물입자 표면에 대하여 EDAX분석을 수행하였다(Fig. 5-1). 정광 시료에서 황철석, 황동석, 섬아연석 및 사면동석(tetrahedrite) 등이 포함되어 있음을 EDAX분석으로 간접적

으로 확인되었다(Table 5-2). 이 정광시료를 화학분석한 결과 Au가 40.56 g/t, Ag가 101.23 g/t으로 나타났다.

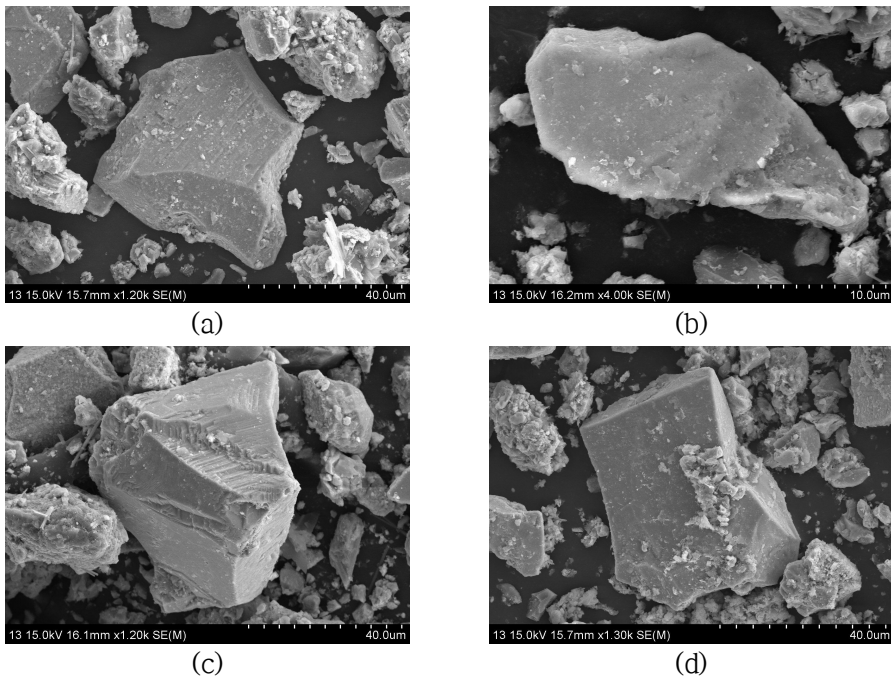


Fig. 5-1. SEM image of concentrate samples. a; pyrite, b; chalcopyrite, c; sphalerite, d; tetrahedrite. The scale bar is 40.0 μm (a, c and d) and 10.0 μm (b) in length.

Table 5-2. Chemical constituents of concentrate sample by EDAX analysis

Minerals	Elements	Atomic %	Minerals	Elements	Atomic %
pyrite	O	24.56	chalcopryrite	O	13.42
	S	50.55		S	42.60
	Fe	24.89		Fe	23.12
				Cu	20.87
sphalerite	O	13.48	tetrahedrite	O	13.94
				Si	1.08
				S	38.62
	S	45.14		Fe	2.08
				Cu	26.57
				Zn	5.67
	Zn	41.38		As	2.65
				Sb	9.40

3) 입도분석 결과

정광시료를 각각 건식 및 습식으로 30분 동안 미분쇄하였고 이들 시료에 대하여 입도분석을 수행하였다(Fig. 5-2). 정광시료의 평균 입자 크기는 $21.84\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{80}=34.01\text{ }\mu\text{m}$), 건식 미분쇄 시료는 $8.75\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{80}=15.43\mu\text{m}$) 그리고 습식 미분쇄 시료는 $4.92\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{80}=7.61\text{ }\mu\text{m}$)로 측정되었다(Table 5-3). 정광시료를 30분 동안 미분쇄하였으며, 건식 보다 습식 미분쇄 방법이 평균 입자 크기에서 그리고 D_{80} 입자 크기에서도 더 효과적으로 감소시킬 수 있었다. 정광시료의 비표면적(specific surface area)은 $0.94\text{ m}^2/\text{g}$, 건식 미분쇄 시료는 $3.73\text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 습식 미분쇄 시료는 $4.04\text{ m}^2/\text{g}$ 로 측정되었다. 황화광물이나 깁사이트(gibbsite)를 기계적으로 장시간 미분쇄시키면 미세한 입자로 파괴되면서 새로운 표면이 나타나기 때문에 입자 크기가 감소하고 표면적이 증가한다(Amer, 1995; Kitamura and Senna, 2001; Alex et al., 2008). 단일 최빈 값(uniomodal)의 분포를 보이는 정광 시료(Fig. 5-2a)를 30분 동안 건식 미분쇄하자 이중최빈값(bimodal)으로 나타났다(Fig. 5-2b). 그러나 증류수와 황산을 첨가하여 습식으로 미분쇄한 시료에서는 Fig. 4-2c에서 보는 바와 같이 단일 최빈 값의 분포를 보인다. 건식 시료에서 이중 최빈 값의 분포를 보이는 이유는 건식 미분쇄는 다중파괴가 일어났기 때문이다(Alex et al., 2008).

건식 보다 습식 미분쇄가 더 효과적으로 평균 입도크기와 D_{80} 입자 크기가 감소하고 반면에 비표면적이 증가하는 이유는 미분쇄 과정에서 증류수와 황산이 첨가되었기 때문이다(Balaz et al., 2003).

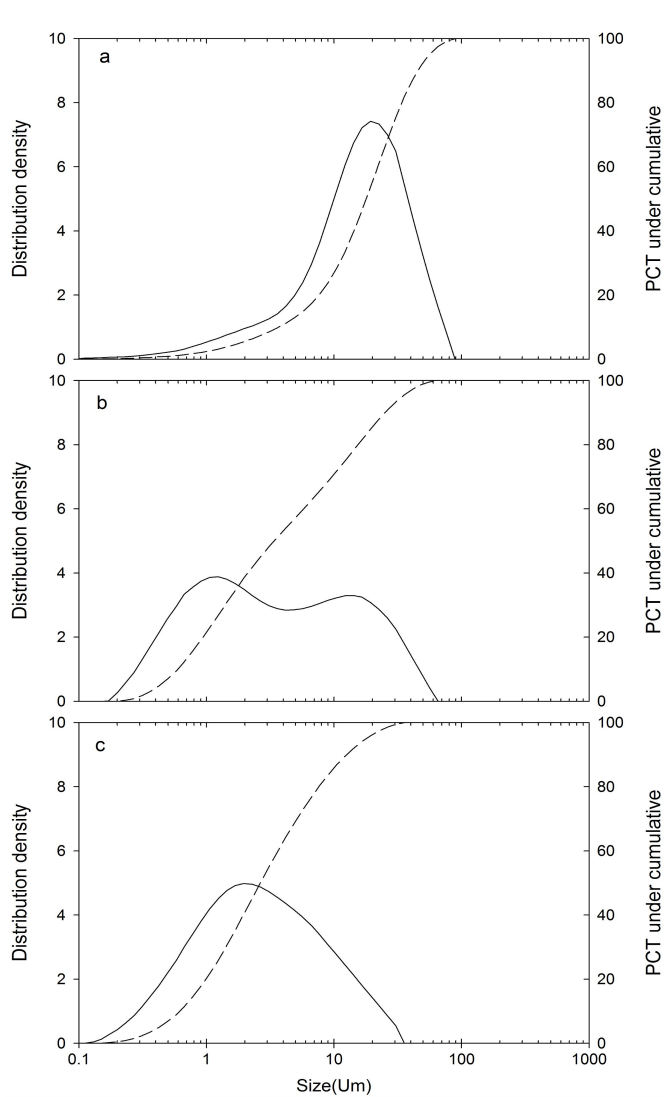


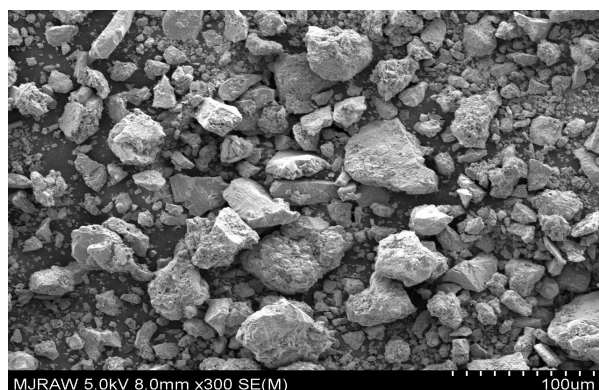
Fig. 5-2. Particle size distribution of the concentrate sample(a), dry pre-treatment sample(b) and wet pre-treatment sample(c) for 30 min. Solid line; residue distribution curve, Dotted line; cumulative distribution curve.

Sample		Raw ¹⁾	Dry ¹⁾	Wet ¹⁾
Mean diameters(μm)		21.84	8.75	4.92
Specific surface area(m ² /g)		0.9413	3.7317	4.0354
Distribution percentile (μm)	D ₁₀	3.68	0.60	0.62
	D ₂₀	7.65	0.94	0.99
	D ₅₀	17.93	3.40	2.65
	D ₈₀	34.01	15.43	7.61
	D ₉₀	45.39	25.17	12.55

- 125 -

4) SEM 분석 결과

정광시료, 건식 및 습식 미분쇄 시료에 대하여 SEM 관찰을 수행하였다 (Fig. 5-3). 정광시료들은 입도분석(Table 5-2)에서 D_{90} 과 D_{50} 입자 크기가 $45.39\ \mu\text{m}$ 와 $17.93\ \mu\text{m}$ 로 나타나기 때문에 SEM(Fig. 5-3a) 관찰에서 입자 크기를 쉽게 구별할 수 있다. 그러나 건식(Fig. 5-3b) 및 습식(Fig. 5-3c) 미분쇄 시료에서 D_{90} 과 D_{50} 입자 크기는 각각 $25.17\ \mu\text{m}$ 와 $3.40\ \mu\text{m}$ 그리고 $12.55\ \mu\text{m}$ 와 $2.65\ \mu\text{m}$ 로 나타나고 있다. 이와 같이 건식 보다 습식 시료에서 입자 크기가 감소하는 이유는 미분쇄 과정에서 증류수와 황산을 첨가하였기 때문인 것으로 사료된다. Ficeriova et al., 2002, Hashemzadehfini et al., 2011 등에 의하면 미분쇄 과정에 용액의 용매를 첨가하면 미분쇄 효과가 증가하는 것을 확인하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-3. SEM image of concentrate sample(a), dry pre-treatment sample(b) and wet pre-treatment sample(c) for 30 min. The scale bar is 100.0 μm in length.

5) XRD 분석 결과

정광시료, 건식 및 습식 미분쇄 시료에 대하여 XRD분석을 수행한 결과, 석영, 황철석, 황동석, 섬아연석 그리고 사면동석(tetrahedrite)으로 구성됨이 확인되었다(Fig. 5-4). 이들 광물들에 대한 많은 회절선들이 정광시료(Fig. 5-4a)와 건식 미분쇄 시료(Fig. 5-4b)에서 동일하게 잘 나타나지만, 습식 미분쇄 시료(Fig. 5-4c)에서는 대부분의 회절선들이 사라지고 몇몇 회절선만 나타나고 있다. 특히 습식 미분쇄 시료에서 비정질(amorphous) 물질이 산출되는 회절패턴이 나타나고 있다. 이와 같이 습식 미분쇄 시료에서 회절선이 사라지고 비정질 물질의 산출 원인은 미분쇄 과정에서 증류수와 황산을 첨가하여 기존 광물들이 분해되어 비정질화 한 결과이다. 또한 습식미분쇄는 건식시료보다 입자 크기가 감소하며 그리고 동시에 결정입자에 응력(strain)이 발생하기 때문이다.

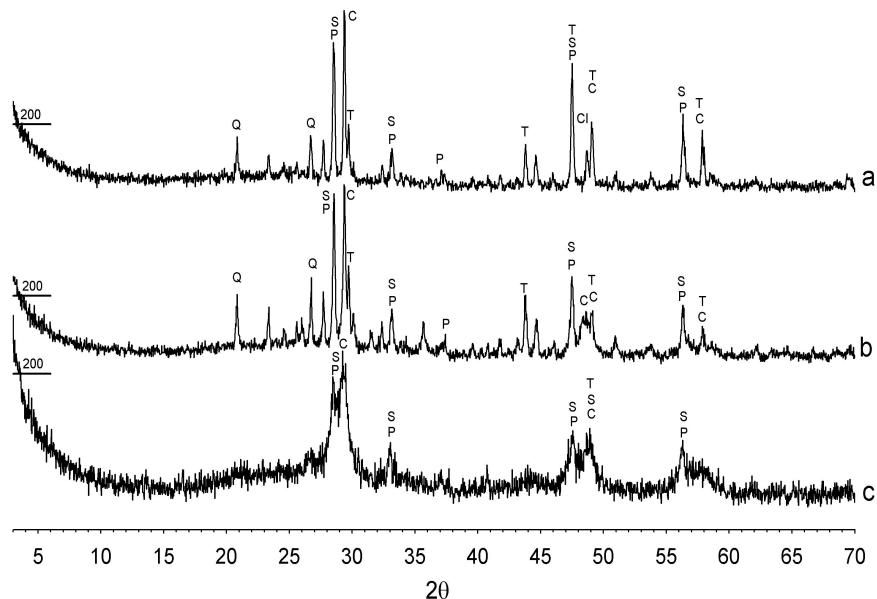


Fig. 5-4. XRD pattern of concentrate sample(a), dry pre-treatment sample(b) and wet pre-treatment sample(c) for 30 min. C: chalcopyrite, Q: quartz, P: pyrite, S: sphalerite, T: tetrahedrite

6) 등전위 측정 결과

정광시료, 건식 및 습식 미분쇄 시료에 대하여 제타전위(zeta potential)를 측정하여 등전위(isopotential)를 측정하였다(Fig. 5-5). 정광시료의 등전위는 pH 5.06, 건식 미분쇄 시료는 pH 4.82 그리고 습식 미분쇄 시료는 pH 4.00으로 측정되었다. 정광시료 보다 미분쇄 시료에서 그리고 건식 시료 보다 습식 시료에서 등전위가 더 감소하였다. 이와 같은 원인은 건식 분쇄하는 과정에서 정광에 함유된 S가 SO_2 로 변환되어 제거되었기 때문이며, 그리고 습식 미분쇄 과정에서 첨가한 증류수와 황산이 정광에 함유된 S를 SO_4 로 변환시켰기 때문인 것으로 사료된다. 건식 보다 습식 시료에서 더 크게 등전위가 더 크게 감소한 이유는 SO_2 보다 SO_4 로 변환되는 양이 더 많았기 때문이다(Alex et al., 2008). 또한 등전위점은 화학적 및 생물학적 용출시 pH의 영향인자를 고려하여하며, 기초자료로써 활용가치가 있다.

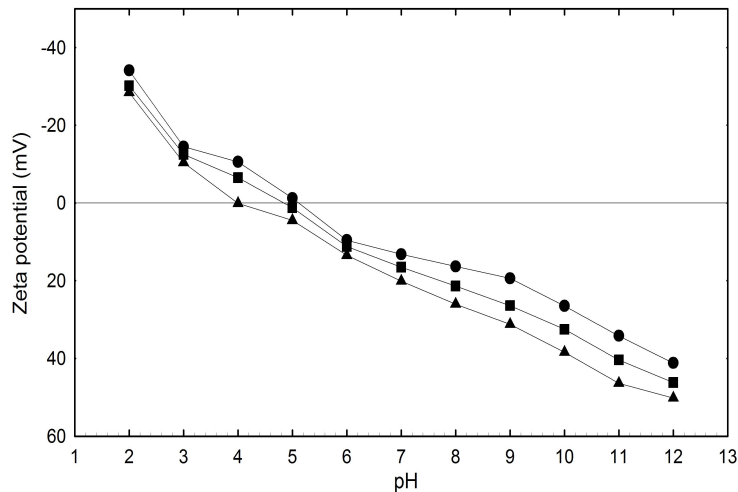


Fig. 5-5. Zeta potential of the concentrate sample(●), dry pre-treatment sample(■) and wet pre-treatment sample(▲) for 30 min.

7) 티오요소 농도 효과

티오요소 농도를 변화시켜 용출용액을 준비하였고, 여기에 정광 시료를 첨가하여 용출실험을 수행하였다. 상온에서 60분 동안 용출실험을 수행한 결과 티오요소 농도가 0.6 g 일 때 Au 용출율이 47%, 0.8 g일 때 53%, 1.0 g일 때 62%, 1.5 g일 때 58%이었다(Fig. 5-6a). 그리고 티오요소 농도가 0.6 g 일 때 Ag 용출율이 58%, 0.8 g일 때 59%, 1.0 g일 때 62%, 1.5 g일 때 61%이었다(Fig. 5-6b). 티오요소 농도 1.0 g일 때 Au와 Ag의 용출율이 최대로 나타났다. 1.0 g의 티오요소 농도로 용출용액을 제조한 후, 건식 및 습식 미분쇄 시료를 각각 첨가하여 용출실험을 수행하였다. 그 결과 건식 시료에서 Au와 Ag의 용출율은 70%와 65%로 그리고 습식 시료에서는 75%와 69%로 나타났다. 건식 보다 습식 시료에서 Au와 Ag 용출율이 더 많이 용출되었다. 습식 시료에서 Au와 Ag가 더 많이 용출되는 원인은 습식 미분쇄 과정에서 증류수와 황산의 첨가에 의하여 SO_4 가 더 많이 생성되었기 때문이다. 즉, 습식 미분쇄 과정에 생성된 SO_4 가 티오요소 용매로 작용하였기 때문이다. 따라서 습식 미분쇄 시료는 H_2SO_4 를 사용하는 티오요소 용매가 효과적일 것으로 사료된다(Orgul and Atalay, 2002; Murthy et al., 2003; Li and Miller, 2006). 다음 용출용액은 1.0 g의 티오요소 농도로 제조하였다.

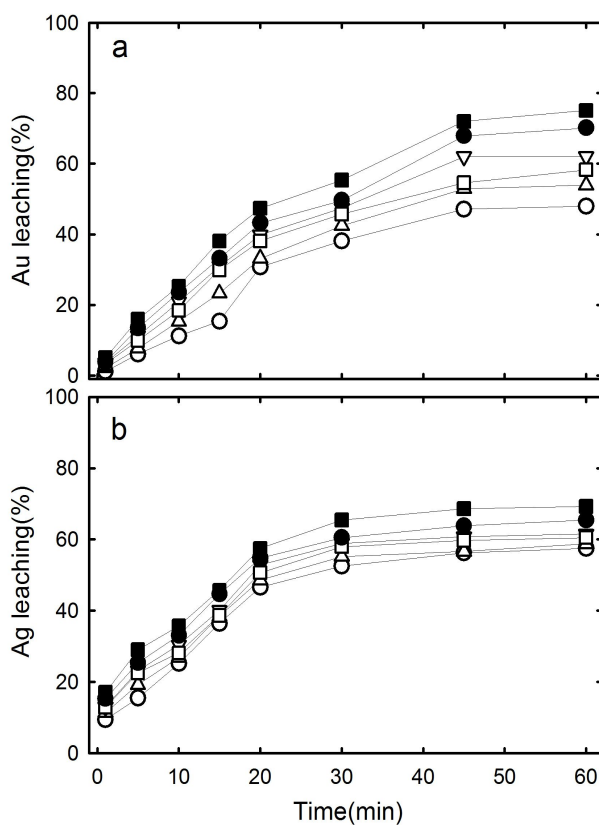


Fig. 5-6. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution.
Thiourea concentration =○: 0.6 g, △: 0.8 g, ▽: 1.0 g, □: 1.5 g in the concentrate sample, ●: dry pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample.

8) 황산 제2철 농도 효과

티오요소 농도를 1.0 g로 고정하고 황산제2철 농도를 변화시켜 용출용액을 제조하였다. 60분 간 용출실험을 수행한 결과 정광시료에서 황산제2철 농도가 0.1 M일 때 Au 용출율은 61%, 0.5 M일 때 69%, 1.0 M일 때 77%, 2.0 M일 때 74%로 나타났다(Fig. 5-7a). 그리고 황산제2철 농도가 0.1 M일 때 Ag 용출율은 61%, 0.5 M일 때 63%, 1.0 M일 때 66%, 2.0 M일 때 75%로 나타났다(Fig. 5-7b). 정광시료에서 Au 용출율이 황산제2철 농도가 1.0 M일 때 최대로 나타났다. 1.0 M의 황산제2철 농도로 용출용액을 제조한 후, 건식과 습식 시료에 대하여 용출실험을 수행한 결과 건식 시료에서 Au 용출율이 87%로 그리고 습식 시료에서 92%로 나타났다. 건식 보다 습식 시료에서 Au 함량이 1.89 mg 더 용출되었다. 그리고 Ag 용출율은 건식 시료에서 94% 그리고 습식 시료에서 96%로 나타났다. 황산제2철(ferric sulfate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)은 티오요소 용매에서 산화제로 작용하여 금과 은을 함유하는 황화광물은 물론 금속 형태의 금과 은을 산화시키는 능력을 가지고 있다(Kai et al., 1997; Li and Miller, 2006). 황산제2철 농도 1.0 M에서 Au가 최대로 용출되었기 때문에 다음 용출용액은 1.0 M의 황산제2철 농도로 제조하였다.

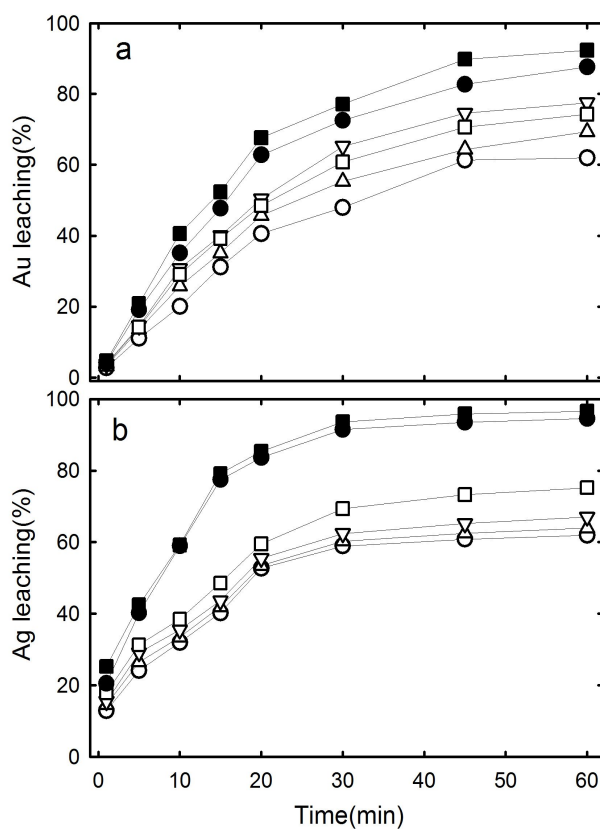


Fig. 5-7. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution.
 Ferric sulfate concentration. ○: 0.1 M, △: 0.5 M, ▽: 1.0, □: 2.0, dry
 ●: dry pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample.

9) 황산 농도 효과

티오요소 농도 1.0 g과 황산제2철 농도를 1.0 M으로 고정하고 황산 농도를 변화시켜 용출용액을 제조하였다. 60분 동안 용출실험을 수행한 결과 황산 농도가 0.5M일 때 Au 용출율이 74%, 1M일 때 77%, 1.5M일 때 87%, 2.0M일 때 92%로 용출되었다(Fig. 5-8a). 그리고 황산 농도가 0.5M일 때 Ag 용출율은 72%, 1M일 때 73%, 1.5M일 때 82%, 2.0M일 때 81%로 나타났다(Fig. 5-8b). Tanriverdi 등에 의하면 티오요소 용매에서 Au와 Ag의 용출율은 pH 감소와 직접적으로 비례하는 것을 확인하였다. 이는 본 실험에서 황산 농도가 증가하면 Au 용출율이 증가하는 결과와 일치하고 있다 (Tanriverdi et al., 2005).

Au가 최대로 용출되는 황산 농도가 2.0 M일 때였으므로 용출용액의 황산 농도를 2.0 M으로 조정하여 조제하였다. 여기에 건식 및 습식 시료를 첨가하여 용출실험을 수행한 결과 건식 시료일 때 Au 용출율이 96%와 98%로 나타났고 Ag 용출율은 각각 98%와 99%로 나타났다.

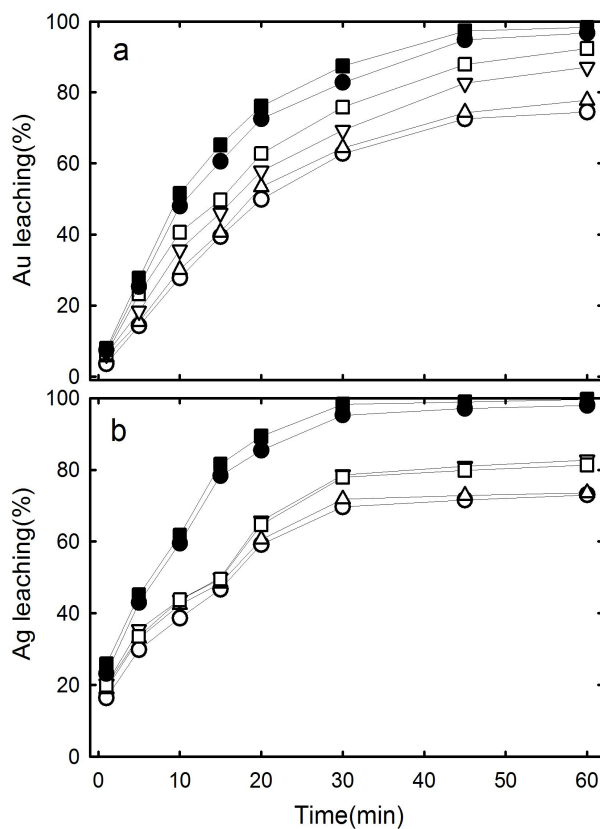


Fig. 5-8. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution.
Sulfuric acid concentration; ○: 0.5 M, △: 1.0 M, ▽: 1.5 M, □: 2.0 M in
the concentrate sample, ●: dry pre-treatment sample, ■: wet
pre-treatment sample.

10) 온도 효과

티오요소 농도 1.0 g, 황산제2철 농도 1.0 M 그리고 황산 농도를 2.0 M 으로 고정하고 용출용액을 제조하였다. 용출온도를 변화시켜 가면서 60분 동안 용출실험을 수행한 결과 용출온도 30℃ 일 때 Au 용출율은 91%, 40℃ 일 때 93%, 50℃ 일 때 96%, 60℃ 일 때 97%로 나타났다(Fig. 5-9a). 그리고 용출온도가 30℃ 일 때 Ag의 용출율은 82%, 40℃ 일 때 89%, 50℃ 일 때 92%, 60℃ 일 때 93%로 나타났다(Fig. 5-9b). 용출온도가 증가하면 Au와 Ag 의 용출율이 증가하는데, 이는 Arrenius 공식에 의한 결과이다(Pesic and Sergent, 1993; Linge, 1995).

Au 용출율이 60℃ 일 때 Au 용출율이 최대로 나타났기 때문에 60℃ 에서 건식 시료와 습식 시료를 각각 첨가하여 용출실험을 수행하였다. 건식 시료에서 Au가 최대로 용출되는 시간은 45분이었지만 습식 시료에서는 30분 에서였다. 건식 시료에서 Ag가 최대로 용출되는 시간은 30분이었지만 습 식 시료에서는 20분에서였다. Au와 Ag가 최대로 용출되는 시간은 건식 보 다 습식 시료에서 항상 더 빠르게 나타났다. 이러한 이유는 정광시료에 증 류수(H₂O)와 황산(H₂SO₄)을 첨가하여 미분쇄하였기 때문이다. 즉, 증류수와 황산으로 인하여 더 많은 가 생성되고, 이로 인하여 다량의 FeSO₄와 CuSO₄가 형성되었기 때문이다. 결과적으로, 미분쇄 과정에 증류수와 황산 을 첨가하면 더 효과적으로 황화광물이 파쇄 되거나 분해될 수 있음을 의 미하는 것이다.

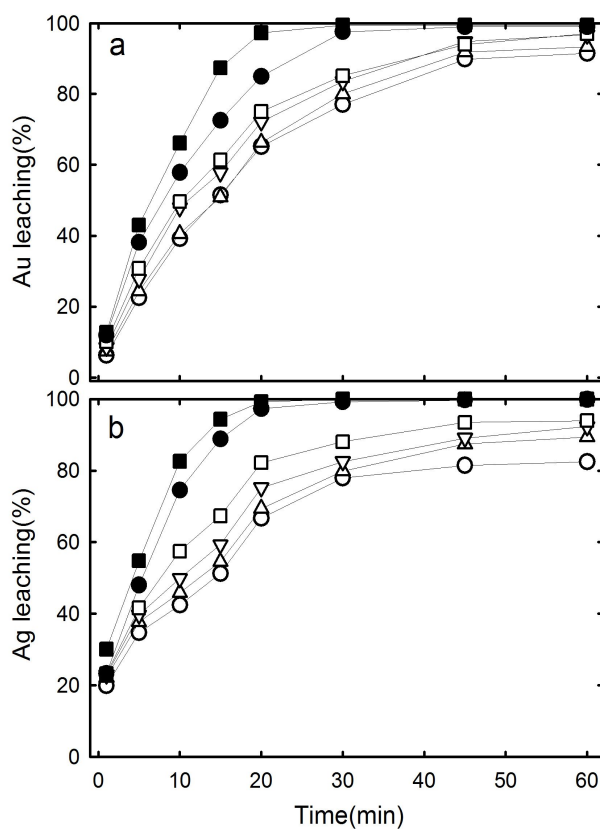


Fig. 5-9. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution.
Leaching temperature; ○: 30°C, △: 40°C, ▽: 50°C, □: 60°C, ●: dry
pre-treatment sample, ■: wet pre-treatment sample.

다. 결 론

정광시료를 건식으로 그리고 증류수와 황산을 첨가하여 각각 30분 동안 미분쇄하였고, 이들 시료에 대하여 입도분석, 제타전위, SEM 및 XRD분석 등을 수행하여 광물학적 변화를 조사하였고 그리고 티오요소를 이용하여 Au와 Ag를 용출시켰다. 건식 시료 보다 습식 시료에서 평균 입자 크기가 더 감소하였고 비표면적은 더 증가하였다. 석영, 황철석, 황동석, 섬아연석 그리고 사면동석에 해당되는 회절선들이 정광시료와 건식 시료에서 잘 나타났지만, 습식 미분쇄 시료에서는 대부분의 회절선들이 나타나지 않았다. 특히 습식 시료에서 회절선들이 비정질의 특징을 보였다. 정광시료 보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료 보다 습식 시료에서 등전위가 더 감소하였다. 정광시료에 대하여 Au가 최대 용출되는 인자는 1.0 g의 티오요소, 1.0 M의 황산제2철, 2.0 M의 황산 농도에서 용출실험을 60℃로 수행할 때였다. Au가 최대 용출되는 조건에 건식 및 습식 시료를 이용하여 용출실험을 수행한 결과 Au와 Ag 용출율이 언제나 건식 보다 습식 시료에서 높게 그리고 항상 빠르게 나타났다. 금-은을 함유한 정광을 건식 보다 습식 미분쇄 방식으로 처리하면 Au와 Ag의 용출율을 효과적으로 상승시키는 유리한 광물학적인 조건이 됨을 확인하였다.

6. 마이크로웨이브 가열에 의한 황비철석의 선택적 상변환과 티오시안산염 용액에 의한 Au 회수율 향상

가. 서 론

Au는 주로 황철석(pyrite)이나 황비철석(arsenopyrite) 속에 비-가시성(invisible gold) Au 상태로 산출된다. Au는 비-가시성 상태로 존재하기 때문에 Au 회수율을 향상시키기 위해서는 Au를 함유하는 광물을 반드시 전처리해야 한다(Costa, 1997; Goodall et al., 2005). 전처리 방법으로는 소성(roasting), 고압산화(pressure oxidation), 미생물 산화방법(bio-oxidation)등이 활용되고 있다(Rawlings and Silver, 1995; Cadzow and Giraudo, 2000; Kaewkannetra et al., 2009). 이들 중에서, 사용이 간편한 소성방법이 가장 많이 활용되고 있다. Au를 함유하는 황철석이나 황비철석을 소성시키면 S와 As가 SO_2 와 As_2O_3 로 변환되어 제거되면서 공극율이 증가되고, 이로 인하여 Au 회수율이 향상된다(Filmer, 1982; La Brooy et al., 1994). 소성에 따른 황철석의 상변환과 Au 회수율에 관한 연구는 많이 진행되었으나 황비철석의 상변환과 Au 회수율에 관한 연구는 많지 않다(Aylmore, 2001; Vaughan, 2004). 특히 마이크로웨이브 가열에 의한 황비철석의 상변환과 이에 관련된 Au 용출율에 관한 연구는 많지 않다(Dunn and Chamberlain, 1997). 마이크로웨이브 가열은 전기로 가열보다 여러 가지 장점이 많다. 마이크로웨이브가 다양한 분야에서 효과적으로 활용될 수 있는 이유는 매우 빠른 작동, 선택적 및 균일한 가열, 매우 빠른 가동과 정지, 모듈 변환의 용이, 양호한 작업환경 등의 장점이 있기 때문이다. 특히 마이크로웨이브를 광물처리에 매우 효과적으로 사용하고 있는데 이는 무엇보다도 친환경적 방식이기 때문이다(Haque, 1999; Al-Harashsheh and Kingman, 2004; Amankwah and Pickles, 2009). 이 때문에, Au를 함유하는 황화광물을 마이크로웨이브로 가열하면 맥석광물보다 몇몇 황화광물만 선택적으로 분해시

킬 수 있다(Salsman et al., 1996; Olubambi et al., 2008). 기존 전기로 가열 방식은 맥석광물과 황화광물이 동시에 가열되기 때문에 전력 소비와 용매 소비량이 증가한다. 그러므로 선택적으로 Au를 함유하는 황화광물만 가열하여 분해하면 전력 소비나 용매 소비량을 절약할 수 있다. 국내에서는 Kim et al., (2013) 등에 의해서만 마이크로웨이브를 이용하여 황철석에 대한 연구가 진행되었을 뿐 아직 미진한 실정이다.

따라서 본 연구 목적은 Au를 함유하는 황화광물을 마이크로웨이브 가열하여 선택적으로 분해되는 황화광물의 특성을 고찰하고자하였으며, 또한 티오시안산염 용매를 적용하여 최대로 Au가 용출되는 인자들을 결정하고자하였다.

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 실험 재료

삼조광산에서 Au를 함유한 황화광물을 제공받았다. 광석광물 시료를 파분쇄하여 맥석광물과 황화광물을 패닝(panning)으로 분리하였다. 황화광물은 다시 습식 체분석하여 1.70~0.85mm로 선별하였다. 1.70~0.85mm 시료는 연마편과 마이크로웨이브 노출실험에 각각 사용하였다. 1.70~0.85mm 시료에 대한 화학분석결과와 XRD분석결과를 Table 6-1과 Fig. 6-1에 각각 나타냈다.

Table 6-1. Chemical composition of Au-bearing sulfide ore (Unit: mg/kg).

Elements	Au	Ag	Fe	Cu
Contents	6.21	45.12	1325.12	295.15
Elements	As	Pb	Sb	Zn
Contents	321.15	654.23	133.25	724.44

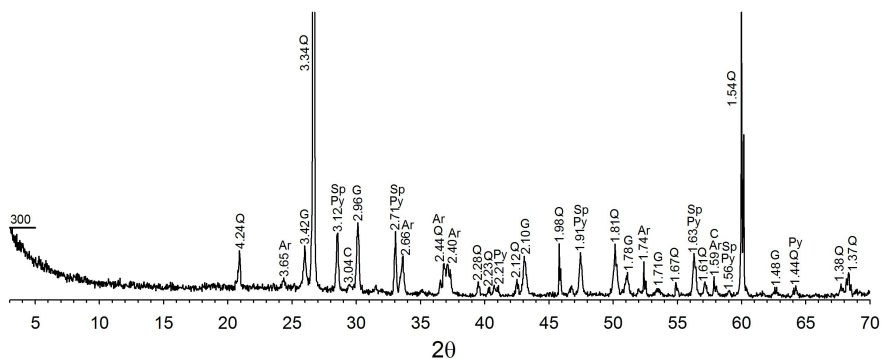


Fig. 6-1. XRD pattern for Au-bearing sulfide ore Ar; arsenopyrite, C; chalcopyrite, G; galena, Py; pyrite, Sp; sphalerite, Q; quartz.

나) 마이크로웨이브 노출실험

1.70~0.85mm 시료 5.0 g을 마이크로웨이브 오븐(Samsung, Korea)에 넣고 800 W와 2450 MHz 조건에서 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 35분 노출시켰다(이하 시간별 노출). 노출종료 후 K type의 thermocouple을 시료에 삽입하여 각 온도를 측정하였다. 시료는 자연 냉각시키고, 시료의 무게를 chemical balance로 측정하였다. 그리고 노출 시료는 연마편관찰, XRD분석, 왕수분해 및 티오시아나산염 용출실험에 사용하였다.

다) 티오시아나산염 용출실험

티오시아나산염 용출용액은 티오시아나나트륨(sodium thiocyanate, NaSCN) 0.3 g, 염산(HCl) 0.1 M, 황산구리(copper sulfate, CuSO₄) 0.1 M 그리고 증류수(100 ml)를 삼각 플라스크에 첨가하였다. 삼각 플라스크를 hot plate에 장착하고 원하는 온도로 유지하였다. 그런 다음, 마이크로웨이브에 35분 노출시킨 시료 1.0 g(1.70~0.85mm)을 용출용액에 첨가하여 용출실험을 수행하였다. 용출실험이 진행되는 동안 일정한 시간 간격으로 용출용액 2.0 ml를 채취하였다. 티오시아나산염의 용출용액 Au, Ag 및 As 함량은 AAS로 측정하였고, Au가 최대로 용출되는 티오시아나산염, 염산, 황산구리 농도에 대하여 그리고 온도를 결정하였다.

라) 분석 방법

마이크로웨이브 오븐(Samsung, Korea)에 노출시킨 시료에 대하여 XRD(X'Pert Pro MRD(MRD), PANalytical, Netherlands)분석, 편광반사현미경(Nicon, ECLIPSE LV100DOL) 관찰 및 SEM/EDS(scanning electron microscopy, Japan, Hitachi, S4800)분석을 각각 수행하였다. 온도측정은 최대 1370℃까지 측정이 가능한 K type의 thermocouple(Yokogawa 2572)을 이용하였다.

1.70~0.85mm 시료를 0.075mm 이하로 미분쇄하여 왕수분해 하였다. 왕수 분해 용액 및 티오시안산염 용출용액은 3차 증류수로 각각 희석하였다. 원자흡광분광기 이용하여 금속원소 함량을 측정하였다. 연마편 표면을 Pt로 코팅하고 시료 표면에 대한 금속 함량은 EDS(energy dispersive analyzer, Japan, Hitachi, S4800)분석으로 확인하였다

2) 광석시료의 특성

1.70~0.85mm 시료를 편광반사현미경을 이용하여 관찰한 결과 황철석(pyrite), 황비철석(arsenopyrite), 방연석(galena), 섬아연석(sphalerite) 등이 주요 황화광물로 그리고 황동석(chalcopyrite)은 섬아연석에 소량의 용리구조(exsolution texture)로 관찰되었다(Fig. 6-2). 황비철석은 주로 타형(anhedral crystal)으로 산출되며 반사현미경관찰에 의하면 white orange brown의 약한 이방성 특성(anisotropic properties)이 잘 나타난다(Craig and Vaughan, 1981; Pracejus, 2008, Fig. 6-2a, 6-2b and 6-2c). 이들 광석광물에서 자연금(native gold)나 엘렉트럼(electrum)이 관찰되지 않는 것으로 보아 본 지역에서 산출되는 Au는 비-가시성 Au 형태(invisible Au form)로 존재하는 것으로 본다(Maddox et al., 1998; Goodall et al., 2005). 따라서 Au를 효과적으로 회수하기 위해서는 용출 전에 마이크로웨이브 가열과 같은 전처리 과정이 반드시 필요할 것으로 사료된다.

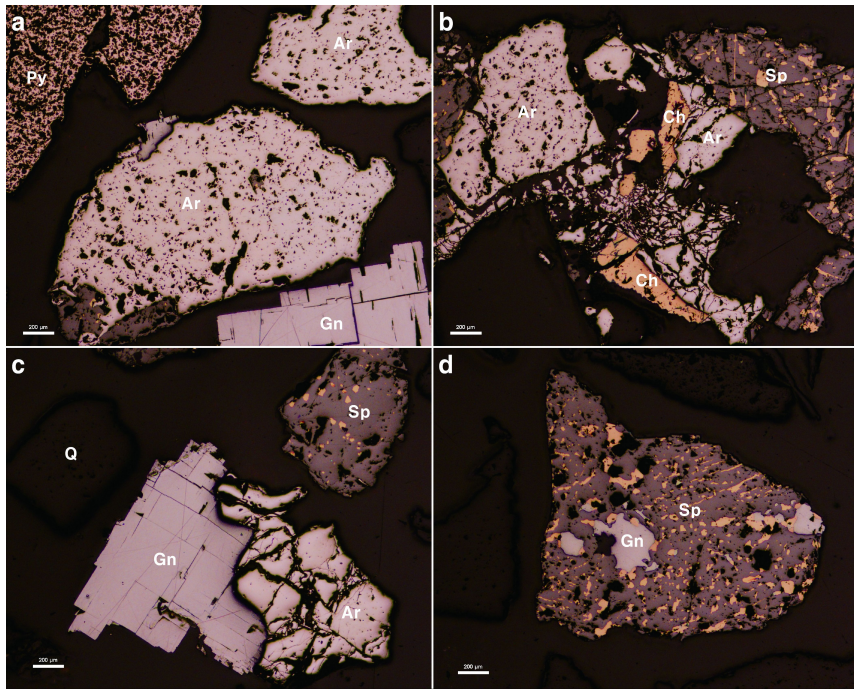


Fig. 6-2. The cross-polarized light photomicrograph of raw ore minerals Ar; arsenopyrite, Ch; chalcopyrite, Gn; galena, Py; pyrite, Q; quartz, Sp; sphalerite. The scale bar is 200 μm in length. magnification; 50X.

3) 마이크로웨이브 가열에 따른 온도 및 무게변화

1.70~0.85mm 시료에 대하여 마이크로웨이브 오븐에 5분 간격으로 노출시킨 결과 온도 증가와 무게 감소가 일어났다(Fig. 6-3). 마이크로웨이브 노출시간이 증가할수록 황화광물 시료의 온도도 함께 증가하였으며, 반면에 시료의 무게는 마이크로웨이브 노출시간이 증가할수록 감소하였다. 마이크로웨이브에 35분 노출시키자 황화광물 시료의 온도가 951℃까지 증가하였다. 10분 노출 후 부터는 무게감소 및 온도는 큰 변화가 일어나지 않았으며, 무게감소는 10분 이전까지는 변화 양상을 보이다가 10분 이후부터는 안정화됨을 알 수 있었다. 이러한 이유는 휘발성 원소 때문으로 사료된다.

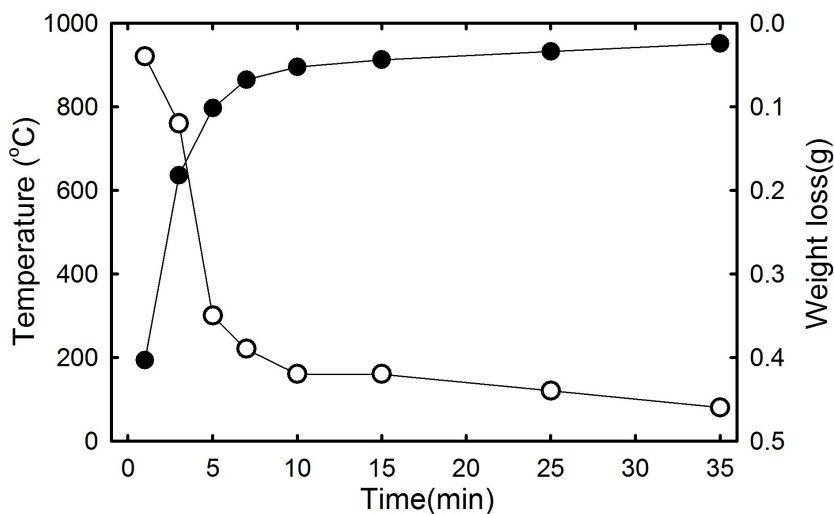


Fig. 6-3. The variation of temperature and weight loss by microwave exposure time ●; temperature, ○; weight loss.

4) 마이크로웨이브 가열에 따른 XRD

마이크로웨이브 오븐에 시간별로 노출시킨 시료에 대하여 XRD분석하였다(Fig. 6-4). 마이크로웨이브에 시간별로 노출시켰지만, Fig. 6-1에서와 같이 석영, 황철석, 황비철석, 방연석 등이 마이크로웨이브 노출 시간에 관계없이 나타났다. 이는 Fig. 6-1의 황화광물 시료와 거의 동일하게 나타나고 있다. 이들 광석광물들이 마이크로웨이브에 노출 전 시료와 노출 후 시료에서 동일하게 나타나는 원인은 XRD의 검출한계에 의한 결과로 사료된다. 마이크로웨이브 노출 시간이 증가하면 온도와 무게 감소 증가가 Fig. 6-3에서 잘 나타났지만, 노출시간에 따른 광물 상변환은 XRD분석(Fig. 6-4)에서 나타나지 않았다.

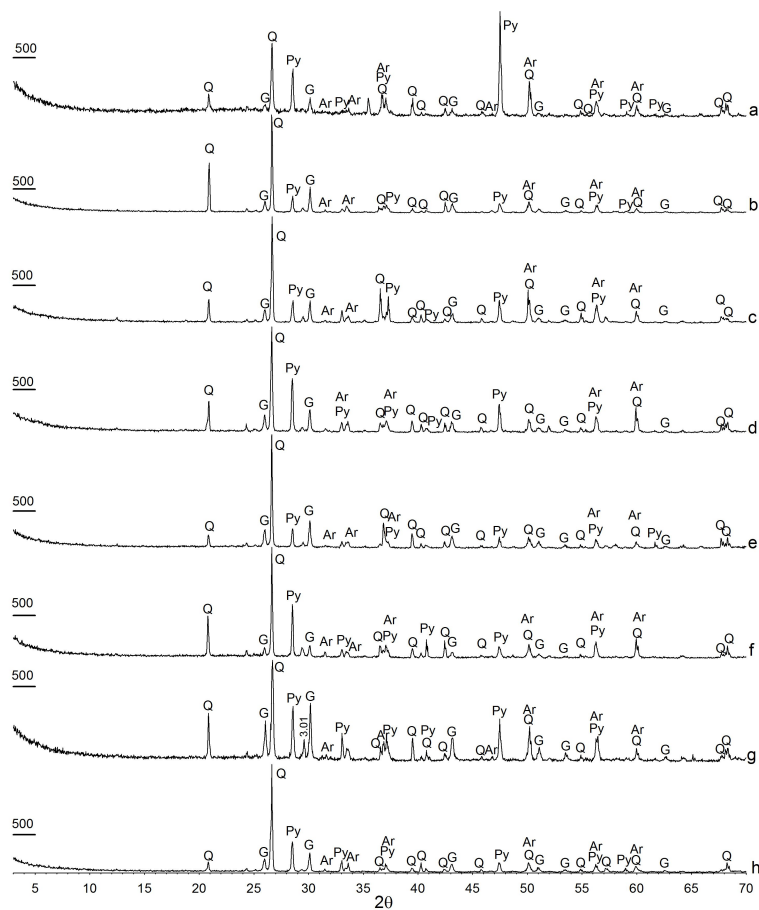


Fig. 6-4. XRD patterns for microwave treated samples. exposure time a; 1 min(193 ℃), b; 3 min(635 ℃), c; 5 min(796 ℃), d; 7 min(864 ℃), e; 10 min(895 ℃), f; 15 min(912 ℃), g; 25 min(932 ℃), h; 35 min(951 ℃). Ar; arsenopyrite, G; galena, Py; pyrite, Q; quartz.

5) 마이크로웨이브 가열에 의한 황비철석의 상변환

마이크로웨이브에 시간별로 노출시킨 시료(1.70~0.85mm)에 대하여 편광 반사현미경을 관찰하였다. 1분동안 노출시킨 시료에서 아주 작은 크기의 황비철석만 상변화가 일어났고(Fig. 6-5) 대부분의 광석광물은 변화가 일어나지 않았다. Fig. 6-5a는 마이크로웨이브 가열에 의해 상변화가 일어난 황비철석에 대한 편광반사현미경 모습이고, Fig. 6-5b는 상변화가 일어난 황비철석의 표면에 대한 SEM 모습이며, 이에 대한 EDS분석 결과를 Table 6-2 No 1~6에 나타냈다. Fig. 6-5b에서 보듯이 상변환이 일어난 황비철석의 결정 표면은 적철석의 현미경적 특성이 나타나고 그리고 적철석으로 변환된 부분에서 미세균열들이 형성되었다. 이들 미세균열들은 결정 표면에서 광물 내부로 진행되었다. Fig. 6-5b에서 마이크로웨이브에 의해서 상변환된 부분과 변환되지 않은 부분은 EDS 분석 결과에서 뚜렷하게 차이가 나타나고 있다. 상변환이 진행되지 않은 황비철석은 S, As 및 Fe의 atomic %가 거의 1:1:1로 나타나고 있다. 그러나 상변환이 일어난 부분은 항상 O가 검출되고 있으며 또한 As 함량이 낮게 나타나고 있다. 이와 같이 O가 검출되고 As 함량이 낮게 검출되는 원인은 황비철석이 마이크로웨이브 가열에 의하여 산화작용과 휘발작용이 동시에 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 마이크로웨이브 가열에 의하여 공기 중의 산소와 반응하였고 이로 인하여 As가 As_2O_3 로 제거되었기 때문에 As 함량이 낮게 검출되는 것으로 판단된다(Filmer, 1982; La Brooy et al., 1994). Fig. 6-6, EDS 분석(Table 6-2, No. 7~12)과 Fig. 6-7, EDS 분석(Table 6-2, No. 13~21)은 마이크로웨이브에 7분 동안 노출시킨 황비철석이다. 동심원적 상변환이 광물 표면에서 시작되어 내부로 진행되었다. 상변환이 일어난 부분은 적철석의 현미경적 특징이 그리고 상변환이 진행되지 않은 부분은 전형적인 황비철석의 현미경적 특징이 잘 나타나고 있다. EDS 분석결과(Table 6-2, No. 7~12) 상변환이 일어난 부분은 항상 O와 C가 검출되고 있으며, 잔존하고 있는 특성이 잘 나타난다. 일정하게 As 함량은 낮게 그리고 Fe 함량은 높게 검출되고 있다. 상변환이 일어난 장소에서 O와 C가 검

출되는 원인은 마이크로웨이브 에너지에 의하여 arcing(아크방전)과 산화 작용이 일어났기 때문이다(Haque, 1999; Uslue et al., 2003). 아크방전에 의하여 대기 중의 산소와 탄소가 황비철석 표면에서 반응하였고, 이로 인하여 As가 As₂O₃로 제거되었기 때문에 As 함량이 낮게 검출되고 있다. 상 변환된 장소에서 Fe가 높게 나타나는 원인은 대기 중의 O가 황비철석의 Fe가 반응하여 적철석으로 변환되었기 때문으로 사료된다. 실제로, 황화광물을 마이크로웨이브 오븐에서 가열하면 황화광물 표면에서 아크방전과 심한 sulfur fume이 발생한다. 그러므로 마이크로웨이브 가열에 의하여 황비철석 표면에서 아크방전, 산화작용, 휘발작용이 동시에 일어났음을 확인할 수 있다.

1.70~0.85mm의 광석광물 시료를 마이크로웨이브에 노출시킨 결과 적철석의 특성(Fig. 6-8a)이 그리고 적철석과 방해석의 특성(Fig. 6-8b)이 동시에 나타나고 있다. Fig. 6-8a는 마이크로웨이브에 3분 동안 노출시킨 시료로서 적철석의 현미경적 특성이 잘 관찰 된다. 반사현미경 관찰 결과 회전대(universal stage)를 회전시키면 grey white한 anisotropy가 번갈아 나타난다. Fig. 6-8b는 마이크로웨이브에 10분 동안 노출시킨 시료로 적철석과 방해석이 동시에 산출된다. 현미경 관찰시 회전대를 회전시키면 적철석의 grey white한 anisotropy가 그리고 방해석의 lamellae twin들이 동시에 교대로 나타나고 있다. Fig. 6-8에서 나타나는 적철석과 방해석은 Fig. 6-2의 광석광물 시료에서 관찰되지 않았다. 광석광물에서 관찰되지 않았던 방해석이 마이크로웨이브 노출시료에서 나타나는 원인은 모암인 Ca와 아크방전으로 인하여 이산화탄소가 결합하여 CaCO₃로 재결정되었을 것으로 판단된다.

Table 6-2. Chemical composition of arsenopyrite by EDS analysis

No.	Fe (Atomic %)	S (Atomic %)	O (Atomic %)	As (Atomic %)	C (Atomic %)
1	44.78	55.22	-	-	-
2	40.52	46.21	12.26	1.01	-
3	41.06	47.11	9.66	2.17	-
4	27.55	28.86	34.22	5.34	-
5	33.53	35.43	-	31.04	-
6	32.74	34.91	-	32.36	-
7	37.55	-	52.70	9.75	-
8	40.73	-	53.84	5.43	-
9	42.15	38.23	18.86	0.76	-
10	29.30	27.84	15.73	2.80	24.33
11	27.62	26.60	-	21.32	24.47
12	35.25	35.69	-	29.05	-
13	42.35	-	51.50	6.15	-
14	45.06	-	53.10	1.84	-
15	37.50		44.97	1.03	15.74
16	46.79	-	52.04	1.17	-
17	51.00		47.82	1.18	-
18	48.90	0.70	49.84	0.56	-
19	38.09	31.55	30.36	-	-
20	35.51	35.00	-	29.50	-
21	34.69	35.46	-	29.85	-

No.; The numbers are the points of EDS analysis

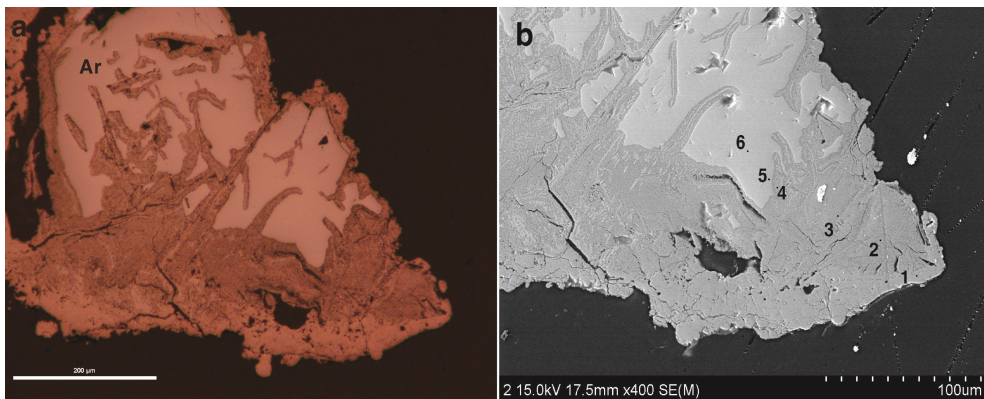


Fig. 6-5. The cross-polarized light photomicrograph(a) and SEM image of the microwave-treated arsenopyrite(Ar) for 1.00 min. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (a) and 100 μm (b), magnification a; 200X, b; 400X.

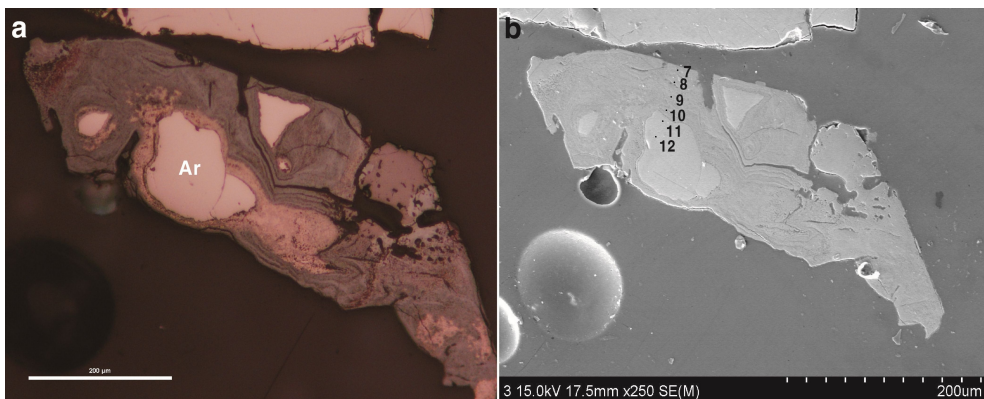


Fig. 6-6. The cross-polarized light photomicrograph(a) and SEM image of the microwave-treated arsenopyrite(Ar) for 7 min, The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (a) and 100 μm (b). magnification a; 200X, b; 400X.

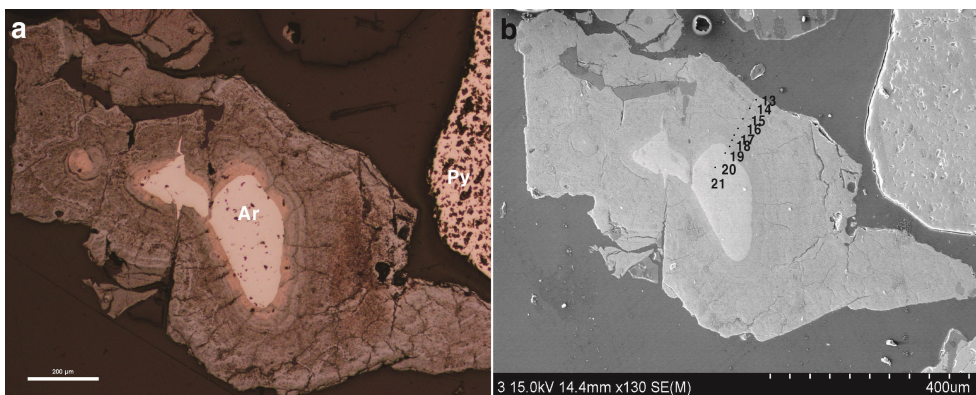


Fig. 6-7. The cross-polarized light photomicrograph(a) and SEM image of the microwave-treated arsenopyrite(Ar) for 7 min. The numbers are the points of EDS analysis. The scale bar is 200 μm (a) and 100 μm (b). magnification a; 200X, b; 400X.

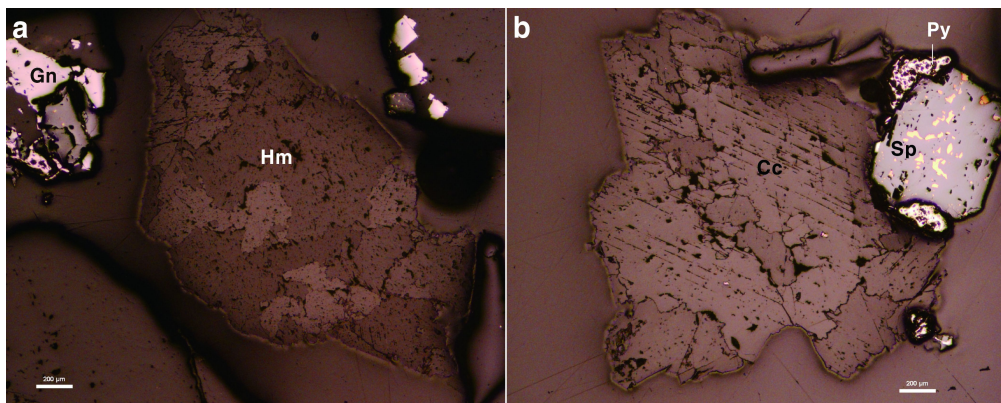


Fig. 6-8. The cross-polarized light of photomicrograph for ore minerals after exposure time for 3 min(a) and 10 min(b). Ch; chalcopyrite, Cc; calcite, Gn; galena, Hm; hematite, Py; pyrite, Sp; sphalerite. The scale bar is 200 μm in length. The magnification is 50X in length.

6) 티오시아나산염 농도 효과

염산 0.1 M, 황산구리(copper sulfate, CuSO_4) 0.1 M 그리고 티오시아나산 나트륨(sodium thiocyanate, NaSCN) 농도를 변화시켜 용출용액을 제조하였다. Au 용매로 티오시아나산염을 선택한 이유는 비-시아 Au 용매로서 시안에 비하여 독성이 적고 Au를 쉽게 용해되기 때문이다(Kholmogorov et al., 2002; Li et al., 2012a, 2012b). 마이크로웨이브에 35분 동안 노출시킨 시료(1.70~0.85mm, 1g)를 티오시아나산염 용출용액에 첨가하고 용출실험을 수행하였다. 상온에서 60분 동안 용출실험을 수행한 결과 티오시아나산염의 농도가 0.1 g일 때 Au 용출율은 21%, 0.3 g일 때 30%, 0.5 g 일 때 36%, 1.0 g 일 때 31%로 나타났다.

티오시아나산염이 0.5 g에서 가장 높은 용출 효율을 보인 이유는 0.5g 이상을 첨가하였을 경우 과포화 및 용매제로써의 제 역할을 하지 못한 것으로 판단되어 진다. Ag 용출율은 티오시아나산염 농도가 0.1일 때 52%, 0.3 g 일 때 55%, 0.5 g일 때 59% 그리고 1.0 g 일 때 57%이었다(Fig. 6-9). Fig. 5-9에서 보는 바와 같이 티오시아나산염 농도를 증가시켜 Au 용출실험을 수행하였지만, Au 용출율이 매우 느리게 일어났다. 이는 Li et al.(2012b)가 지적한바와 같이 티오시아나산염은 Au 용출이 매우 느리기 때문이다.

티오시아나산염 농도가 0.5 g 일 때 Au와 Ag 용출율이 최대로 나타났다. 0.5 g의 티오시아나산염 농도로 용출용액을 다시 제조한 후 마이크로웨이브에 노출시키지 않은 시료(1.70~0.85mm)를 비교시료(control sample)로 용출실험을 수행한 결과 Au 용출율은 24.53% 그리고 Ag 용출율은 51%이었다. 따라서 티오시아나산염의 최적용출 농도의 조건은 0.5 g 이였고, 이후 실험에 사용된 티오시아나산염은 동일하게 0.5 g을 사용하였다.

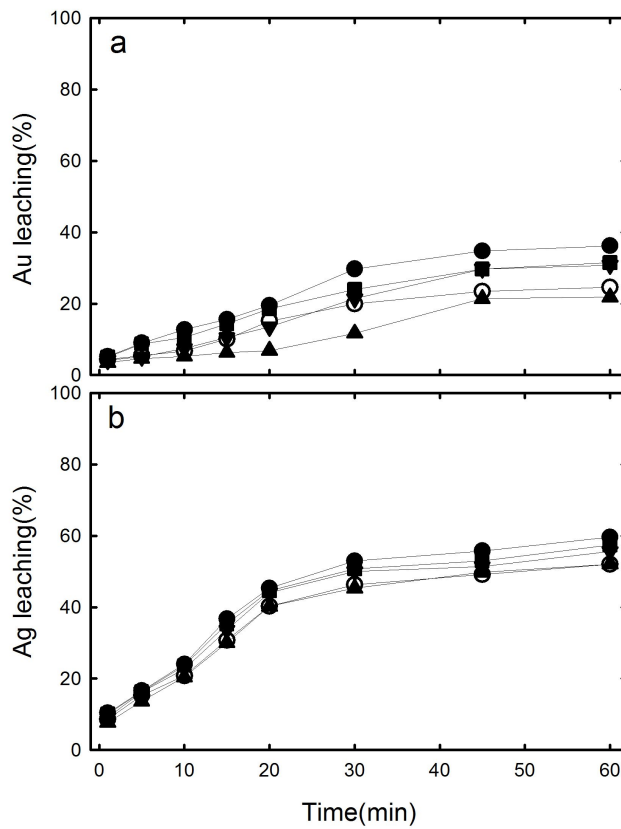


Fig. 6-9. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. thiocyanate concentration; 0.1g; ▲, 0.3g; ▼, 0.5g; ●, 1.0g; ■, non-microwave treated sample; ○.

7) 염산 농도 효과

티오시안산나트륨 0.5 g, 황산구리(copper sulfate, CuSO_4) 0.1 M 그리고 염산 농도를 변화시켜 용출용액을 제조하였다. 마이크로웨이브에 35분 동안 노출시킨 시료(1.70~0.85mm, 1g)를 용출용액에 첨가하고 상온에서 60분 간 용출실험을 수행한 결과 염산 농도가 0.1 M일 때 Au 용출율은 35%, 0.5M 일 때 45%, 1.0 M 일 때 58%, 2.0 M 일 때 64%이었다. 염산 농도가 0.1 M일 때 Ag 용출율은 62%, 0.5 M일 때 69%, 1.0 M일 때 82%, 2.0 M일 때는 84%이었다(Fig. 6-10). Au가 최대로 용출되는 염산 농도는 2.0 M일 때였다. 따라서 2.0 M의 염산 농도로 용출용액을 제조한 후 마이크로웨이브에 노출시키지 않은 시료(1.70~0.85mm)를 첨가하여 용출실험을 수행한 결과 Au는 42% 그리고 Ag는 60% 용출되었다. 따라서 다음 용출실험은 2.0 M의 염산 농도로 수행하였다. 염산의 농도는 증가할수록 높은 용출효율을 보였다.

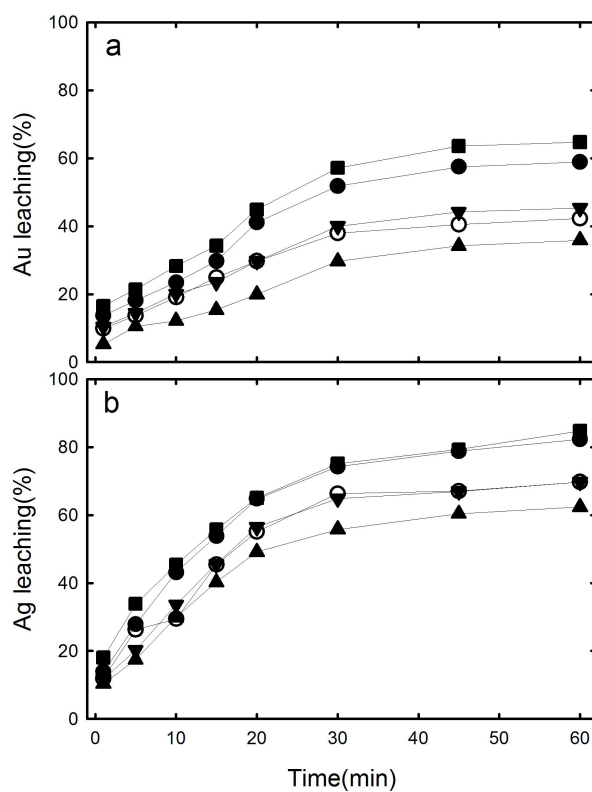


Fig. 6-10. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. hydrochloric acid concentration; 0.1 M; ▲, 0.5 M; ▼, 1.0 M; ●, 2.0 M; ■, non-microwave treated sample; ○.

8) 황산구리 농도 효과

티오시안산나트륨 0.5 g, 염산 농도 2.0 M 그리고 황산구리 농도를 변화시켜 용출용액을 제조하였다. Li et al(2012)은 티오시안산염에 황산구리를 첨가함으로써 티오시안산염의 안정도가 유지되어 Au의 용출효율이 증가하는 것을 보고하였다. 마이크로웨이브에 35분 동안 노출시킨 시료(1.70~0.85mm, 1g)를 용출용액에 첨가하고 상온에서 60분 간 용출실험을 수행한 결과 황산구리 농도가 0.1 M일 때 Au 용출율은 63%, 0.3 M 일 때 90.37%, 0.5 M 일 때 88%, 1.0 M일 때 90.31%이었다. 황산구리 농도가 0.1 M일 때 Ag 용출율은 83%, 0.3 M일 때 91.4%, 0.5 M일 때 91.8%, 1.0 M일 때 91.6%이었다(Fig. 6-11). Au가 최대로 용출되는 황산구리 농도는 0.3 M 일 때였다. 따라서 0.3 M의 황산구리 농도로 용출용액을 제조한 후, 마이크로웨이브에 노출시키지 않은 시료(-12×20 mesh)에 대하여 용출실험을 수행한 결과 Au 용출율은 71% 그리 Ag는 84%이었다.

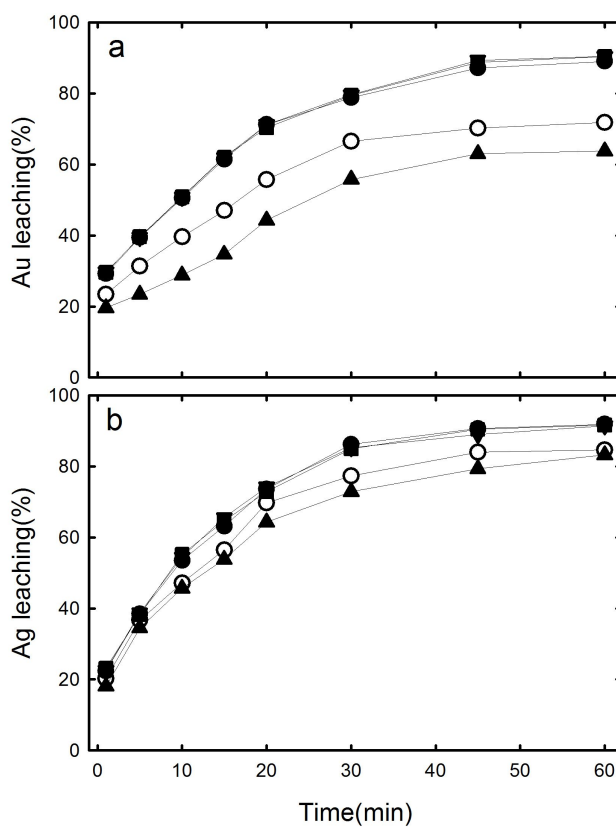


Fig. 6-11. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. copper sulfate concentration; 0.1 M; ▲, 0.3 M; ▼, 0.5 M; ●, 1.0 M; ■, non-microwave treated sample; ○.

9) 온도 효과

티오시안산나트륨 0.5 g, 염산 농도 2.0 M, 황산구리 농도 0.3 M로 용출 용액을 제조하였다. 마이크로웨이브에 35분 동안 노출시킨 시료 (1.70~0.85mm, 1g)를 첨가하고 용출온도를 변화시켜 용출실험을 수행하였다. 용출온도가 30℃일 때 Au 용출율은 90.69%, 온도가 40℃일 때 91.61%, 온도가 50℃일 때 96.68%, 온도가 60℃일 때 96.96%이었다. Ag 용출율은 용출온도가 30℃ 일 때 93%, 40℃일 때 97.5%, 50℃일 때 97.7%, 60℃일 때 99%이었다(Fig. 6-12). 이러한 이유는 온도 증가에 따른 반응속도와 용해도 증가에 의한 것으로 사료되어진다. 용출온도 60℃에서 Au 용출율이 최대로 나타났다. 따라서 마이크로웨이브에 노출시키지 않은 시료 (1.70~0.85mm)를 60℃에서 용출실험을 수행한 결과 Au는 92% 그리고 Ag는 94%이었다.

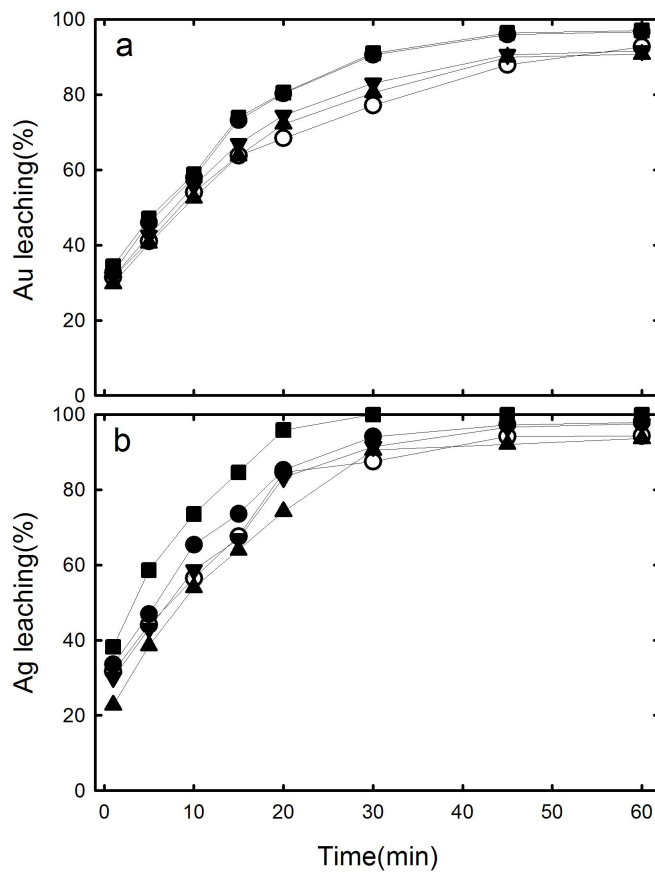


Fig. 6-12. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution with microwave treated sample for 35 min. leaching temperature ; 30°C; ▲, 40°C; ▼, 50°C; ●, 60°C; ■, non-microwave treated sample; ○.

다. 결 론

연구대상 시료는 비-가시성 금, 황비철석, 섬아연석, 방연석, 황동석과 황철석으로 구성된다. 이 시료를 마이크로웨이브 에너지를 노출시킨 결과, 노출시간이 증가할수록 온도와 무게 감소가 증가하였다. 황화광물 중 마이크로웨이브 가열에 가장 빠르게 상변환이 일어난 광물은 황비철석 이었으며, 황비철석이 적철석으로 변환되었다. 상변환은 광물 표면에서 동심원적으로 시작되어 광물 안쪽으로 진행되었으며, 많은 미세균열을 형성하였다. 적철석으로 상변환 된 부분에서 O와 C가 검출되었으며, 언제나 Fe 함량은 높게 그리고 As 함량은 낮게 나타났다. 이와 같은 결과는 마이크로웨이브 가열로 인하여 황비철석 표면에서 arcing발생과 산화작용이 일어났기 때문이다. 마이크로웨이브에 35분 동안 노출시킨 -12~20 mesh 시료에 대하여 티오시안산염 용출실험을 수행하여 Au가 최대 용출되는 조건은 0.5 g의 티오시안산나트륨, 2.0 M의 염산 농도, 0.3 M의 황산구리 농도 그리고 용출온도 60℃에서였다. Au가 59%에서 96.96%로 나타나는 최대 용출 조건을 마이크로웨이브에 노출시키지 않은 시료에 적용한 결과 겨우 24.53%에서 92%의 Au 용출율을 얻었다. 그러므로 마이크로웨이브 에너지를 황화광물에 노출시키면 황비철석이 선택적으로 가장 빠르게 상변환 되었으며, 이에 티오시안산염을 적용하면 Au가 효율적으로 용출되는 것을 확인하였다.

제 3 부

전기분해에 의한 금 정광으로부터 양극 슬라임
생성과 양극 슬라임으로부터 자연 텔루륨 회수에
관한 연구

The production of anode slime from the gold
concentrate by electrolysis, and recovery of
native tellurium from their slime

7. 전기분해에 의한 금 정광으로부터 양극 슬라임 생성과 양극 슬라임으로부터 자연 텔루륨 회수 에 관한 연구

가. 서론

금 정광에는 Au와 Ag와 같은 귀금속과 Cu, Zn, Pb, Te, Bi 및 Fe 등과 같은 유용금속으로 구성되어 있다. 이들 귀금속과 유용금속들을 회수하기 위해서는 환원 상태로 존재하는 금 정광을 용해시켜야 한다. Au와 Ag를 회수하기 위해서 주로 비-시안(non-cyanide) 용매인 차아염소산(hypochrite)을 활용한다(Hasab et al., 2013; Lee et al., 2014). 염소는 Au와 Ag와 같은 귀금속을 용해시키기도 하지만 Cu, As, Zn, Pb, Te 등도 용해시킨다.

용액 속에 이온 상태로 존재하는 귀금속과 유용금속을 금속형태로 회수하는 방법으로 전기분해(electrolysis)가 가장 효과적이다. 양이온으로 존재하는 귀금속 및 유용금속 이온들이 음극판(cathode plate) 혹은 양극 슬라임으로 회수된다. 이때 음극판에서는 수소가 발생되고 양극판(anode plate)에서는 산소가 발생된다. 즉, 음극 표면에서 환원작용이 일어나면서 유용금속 분말이 얻어지고 양극 표면에서는 산화작용이 일어나기 때문에 양극 표면이 부식된다. 전해질 용액(electrolyte solution)인 산성 용출-용액에는 다양한 종류의 이온들이 용해되어 있다. 예를 들면, Fe^{3+} 이온이 용해되어 있는 전해질 용액에서 Cu를 전기분해로 회수할 때 음극 표면에서 다음과 같은 환원반응이 일어난다.



Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되는데 0.773 V가 소요되고 Cu^{2+} 가 Cu^0 로 환원될 때 0.34 V가 필요하기 때문에, 음극표면에서 구리가 회수되지 않는다. 즉, 음극표면에서 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 먼저 환원되기 때문에 구리가 회수되지 않는다. 그러므로 Au 전해질 용액에 Ag, Cu, Ni, Co 및 Fe 이온과 같은 base metal들이 용해되어 있으면 mass transfer rate의 감소, 전기분해 효율 (efficiency) 감소, 전력소비 증가, 그리고 음극회수물질의 품위 저하가 일어난다(Das and Krishna, 1996; Steyn and Sandenbergh, 2004). 따라서 전기분해를 수행하기 전에 용매추출(solvent extraction)을 이용하여 전기분해 효율을 감소시키는 불순물들을 먼저 제거해야한다(Yokoyama et al., 1996; Saji and Reddy, 2001).

불순물이 제거된 전해질 용액으로 전기분해하면 음극표면에서 Cu와 같은 금속분말이 회수되는 동시에 전해질 용기 바닥으로 양극 슬라임이 침전된다. 이 양극 슬라임은 전해질에 용해되어 있던 이온이 금속 형태로 환원-침전되어 형성되기 때문에 자연금속형태의 금속분말로 혹은 불순물이 제거된 순수한 금속형태로 나타난다(Chen and Dutrizac, 1990; Donmez et al., 1999; Hait et al., 2004).

따라서 연구 목적은 금 정광을 차아염소산으로 용출시키고 전기분해를 이용하여 Cu와 양극 슬라임을 얻고자하였다. 그리고 생성된 양극 슬라임으로부터 순수한 텔루륨을 분리-회수하고자 하였다.

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 금 정광 시료

금 광석광물과 금 정광 시료를 골든 썬(주)로부터 제공받았다. 금 광석 광물에 대하여 연마편을 제작하여 편광현미경 관찰하였다(Fig. 7-2). 금 정 광 시료는 전기로에서 2시간 동안 750℃ 로 소성시켰다(이하 소성시료). 정 광 및 소성시료에 대하여 왕수분해(Table 7-1)와 XRD분석(Fig. 7-3)하였다.

Table 7-1. Chemical composition of the gold concentrate and the roasted sample after aqua regia digestion(mg/kg).

Elements	gold concentrate sample	roasted sample
Au	132.45	148.33
Ag	910.45	1025.58
Te	999.45	1045.95
Pb	1354.45	1245.95
Zn	321.56	336.89
Fe	133451.40	153541.50
Cu	595.64	611.25

나) 차아염소산 용액에 의한 용출실험

정광 및 소성 시료 47.0 g을 각각 2 M의 차아염소산 나트륨(sodium hypochrite, NaClO) 용액(800 ml)과 2.0 M의 염산(chloric acid, HCl) 용액(800 ml)에 첨가하여 상온에서 2 시간 동안 반응시켰다. 이용액 1600 ml를 Whatman 1번 여과지와 0.45 μm 여과지로 여과하여 차아염소산 용출-용액과 고체-잔류물로 분리하였다.

다) NaOH 의한 Fe 제거

고체-잔류물이 제거된 차아염소산 용출용액에 10.0 M NaOH 100 ml를 첨가하여 Fe를 침전시켰다. 상온에서 24 시간 동안 반응시킨 후 Whatman 1번 여과지로 여과하여 고체잔류물과 용출용액을 서로 분리하였다. 용출용액은 다시 0.45 μm 여과지로 여과하여 전기분해실험의 전해질 용액으로 사용하였다. NaOH를 첨가하기 전 그리고 NaOH를 24시간 반응시킨 후, 용출용액에 용해되어 있는 금속성분에 대하여 화학분석 하였다(Table 7-2). 고체잔류물은 증류수로 반복 세척하여 자연건조 후 XRD분석 하였다.

Table 7-2. Chemical composition of hypochlorite leaching solution before and after 24 hours of NaOH addition

Elements	gold concentrate sample			roasted sample		
	before (mg/kg)	after (mg/kg)	removal (%)	before (mg/kg)	after (mg/kg)	removal (%)
Au	144.54	143.55	0.68	159.55	158.99	0.35
Ag	1,013.54	1,009.95	0.35	1,099.74	1,098.42	0.12
Te	1,008.65	983.65	2.48	1,195.82	1,093.96	8.52
Pb	1,145.98	1,166.45	-1.79	955.58	998.92	-4.53
Zn	256.46	200.45	21.84	296.66	236.99	20.11
Fe	104,589.60	3215.5	96.93	115,474.61	1,345.8	98.83
Cu	495.66	500.69	-1.02	523.45	537.86	-2.75

라) 전기분해 실험

전기분해 셀(cell)은 2000.0 ml 바이커(Marinfeld, Germany)에 1600 ml 전해질 용액을 넣고 구리판(copper plate, Cu 순도 99.9%, $15 \times 10 \times 0.02$ cm)을 음극으로 그리고 스테인레스 스틸 판(stain less steel plate, 99.9%인 Sus316, $15 \times 10 \times 0.02$ cm)을 양극으로 사용하여 전기분해 실험을 수행하였다(Fig, 7-1). 전극간격은 7.0cm, 전류는 1.5A 그리고 반응온도는 70℃, 교반속도는 4000 rpm 조건으로 실험하였다. 전기분해 실험이 진행되는 동안 4 ml 용액 시료를 채취하여 Au, Ag, Te, Pb, Zn, Fe 및 Cu 함량을 AAS로 측정하였다. 전기분해가 종료 된 후, 음극판, 양극판 및 양극 슬라임을 각각 회수하였다. 이들은 증류수로 세척하고 50℃ dry oven에서 24 시간 건조하였다. 음극 및 양극판의 무게를 측정하고, 음극판 표면에서 음극회수 물질을 채취하였다. 양극 슬라임은 자력선별기로 처리하여 자성물질과 비자성물질로 분리하였다. 이들 양극 슬라임과 음극회수물질에 대하여 XRD 분석 하였다.



Fig. 7-1. Photograph of electrolysis.

마) 분석 방법

정광 및 소성시료에 대하여 왕수분해 하였다. 금속원소 함량은 원자흡광 분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)의 흑연로(pyrolytic-coated graphite tube, diameter 0.17 mm, length 3.0 cm)에서 측정하였다. XRD분석은 40kV, 30 mA, step size 0.03(2θ), scan step time(s) 1.0000, Cu target $K\alpha$ (1.54060 Å) 조건에서 분석하였다. 양극표면 및 음극-회수 금속분말에 대하여 SEM/EDS(scanning electron microscopy, Czech, MIRA 3 LMV TESCAN)분석을 실시하였다. 자력선별기(Frantz magnetic separator, Model LB-1, USA)는 각도 0° , 진동 100 rpm, 그리고 1000, 2000 및 4000 가우스(gauss)에서 처리하여 자성물질과 비-자성물질로 선별하였다.

2) 정광 및 소성시료의 특성

금 광석광물에 대하여 편광현미경 관찰을 수행한 결과 주로 황철석, 황동석, 섬아연석 및 방연석으로 구성되었다(Fig. 7-2). 황철석은 주로 반자형(Fig. 7-2a, c) 및 타형(Fig. 7-2b)으로 산출되며, 방연석(Fig. 7-2a)에, 섬아연석 및 방연석(Fig. 7-2c)과 수반되거나 혹은 석영에서 단독(Fig. 7-2b)으로 산출된다. 황동석은 섬아연석 바탕에 용리구조(exsolution texture)(Fig. 7-2c, d)로 혹은 섬아연석 바탕에 단독(Fig. 7-2d)으로 산출된다. 방연석은 특징적인 예각삼각형 pit가 잘 발달되어 산출된다(Fig. 7-2a, c). 이들 광석광물에서 자연금이나 엘렉트럼(electrum)이 관찰되지 않는 것으로 보아 금은 비-가시성 상태로 존재하는 것으로 사료된다. 또한 함-텔루륨 광물도 현미경에서 관찰되지 않고 있어, 아마 극미량으로 존재하는 것으로 사료된다. 금 광석광물에서 황동석, 섬아연석 및 방연석이 산출되므로 정광시료를 용해시킨 용출-용액에는 다량의 Cu, Zn 및 Pb 이온이 존재할 것이다.

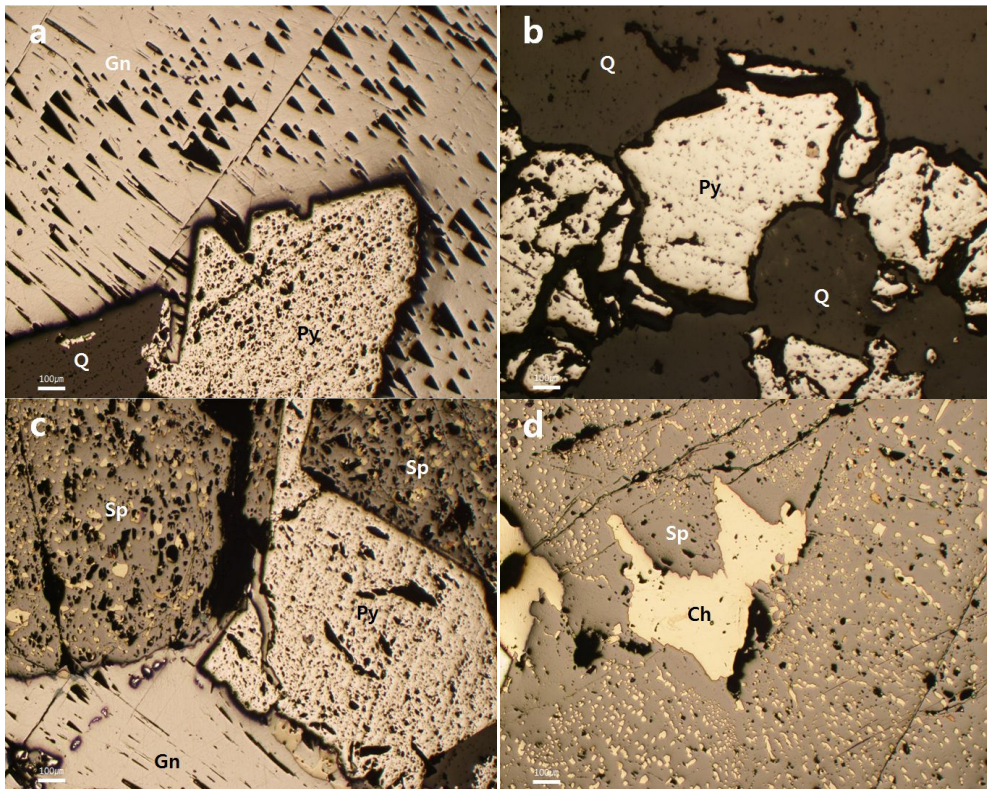


Fig. 7-2. Photomicrograph(reflected light) of gold ore mineral from the Golden Sun mine. Ch; chalcopyrite, Gn; galena, Py; pyrite, Q; quartz, Sp; sphalerite. The scale bar is 100.0 µm in length.

3) XRD 분석

정광 및 소성시료에 대하여 XRD분석한 결과 정광시료에서 석영과 황철석이 그리고 소성시료에서 황철석과 적철석(Fe_2O_3)이 관찰되었다(Fig. 7-3). 현미경에서 관찰되던 황동석, 섬아연석 및 방연석은 XRD분석에서 나타나지 않았다. 이는 XRD의 감출한계가 높기 때문이다. 소성시료에서 적철석이 나타나는 원인은 750℃의 소성으로 정광에 포함된 황철석과 황동석이 적철석으로 변환되었기 때문이다(Aylmore, 2001). 하지만 소성시료에서 황철석에 해당되는 XRD 회절선이 나타나고 있어 750℃의 소성온도로는 황철석 모두를 완전하게 적철석으로 변환시키지 못했던 것으로 사료된다.

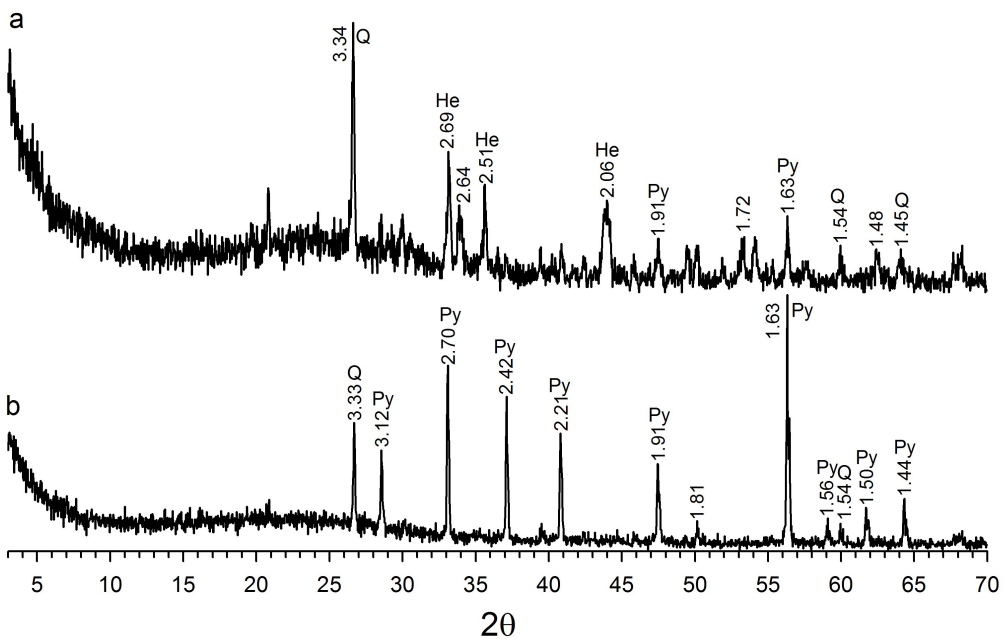


Fig. 7-3. XRD pattern of roasted sample(a) and concentrate sample(b).

He; hematite(JCPDS No; 33-664), Py; pyrite(JCPDS No; 6-710), Q; quartz(JCPDS No; 33-1161).

4) 정광과 소성시료의 함량변화

정광 및 소성시료에 대하여 왕수분해하고 화학분석한 결과를 Table 7-1에 정리하였다. 소성시료보다 정광시료에서 함량이 증가 된 원소는 Au, Ag, Te, Zn, Fe 및 Cu이고 감소한 원소는 Pb이다. Au는 정광시료보다 소성시료에서 약 15 mg/kg이, Ag는 115 mg/kg이, Te는 46 mg/kg이 그리고 Fe는 무려 20,090.1 mg/kg이 증가하였다. 이들 금속원소 함량이 증가한 이유는 소성처리로 황철석과 황동석의 S가 분해되어 SO₂로 제거되었기 때문이다(Filmer, 1982; Zivkovic et al., 1996). 즉, 황철석의 분해온도는 743℃ 그리고 황동석의 분해온도는 650℃ (Bandyopadhyay et al., 2000; Hu et al., 2006)이다. 그러므로 S가 제거되면서 다공성 및 공극률이 증가한 적철석으로 변환되어서 왕수가 잘 침투할 수 있었기 때문이다(Aylmore, 2001). Pb가 감소한 원인은 750℃ 소성온도에 의하여 방연석이 분해될 때 Pb가 휘발되었기 때문인 것으로 사료된다(Abdel-Rehim, 2006).

5) 차아염소산 용출 및 NaOH 의한 Fe 제거 효과

차아염소산 용액을 이용하여 정광 및 소성시료를 2시간 동안 용출시킨 결과, 정광시료보다 소성시료에서 함량이 증가한 이온은 Au, Ag, Te, Zn, Fe, Cu이고, 반대로 함량이 감소한 이온은 Pb이다. 정광보다 소성시료에서 이들 이온 함량이 증가한 이유는 750℃의 소성으로 인하여 금 광석광물들이 주로 적철석으로 변환되었기 때문이다. 즉, 차아염소산 용액이 다공성과 공극율이 증가한 적철석으로 잘 침투하여 금속원소를 용해시켰기 때문이다. 정광시료에서 왕수보다 차아염소산 용액에서 Au가 약 12 mg/l이 그리고 Ag는 약 103 mg/l이 더 용출되었다. 소성시료에서 왕수보다 차아염소산에서 Au가 약 11 mg/l 그리고 Ag는 약 74 mg/l 더 용출되었다. 또한 Te도 왕수보다 차아염소산에서 약 9 mg/l이 그리고 소성시료에서 150 mg/l 더 용출되었다. 따라서 Au, Ag 및 Te는 왕수보다 차아염소산 용액이 더 효과적이고 그리고 Pb, Zn, Fe, Cu와 같은 금속은 차아염소산보다 왕

수가 더 효과적인 용매임이 확인되었다.

한편, 차아염소산 용출-용액에 함유되어 Cu를 전기분해로 회수하기 위해서는 먼저 전해질 용액에 용해되어 있는 Fe를 제거해야한다. 왜냐하면, (7-1)과 (7-2)식과 같이 Fe로 인하여 Cu가 전기분해로 회수되지 않기 때문이다. 따라서 Fe를 제거하기 위하여 차아염소산 용출-용액에 NaOH를 첨가하여 24 시간 동안 반응시켰다. NaOH는 산성 용매 중에 용해되어 있는 Fe를 비정질의 철수산화물, 침철석 혹은 적철석 등으로 침전시키는데 사용된다(Mohapatra et al., 2002; Aktas et al., 2010).

NaOH를 첨가한 결과, 갈색 침전물이 정광시료에서 10.34g 그리고 소성시료에서 18.45g 형성되었다. 이들 침전물에 대하여 XRD분석한 결과, 모두 비정질로 나타났다(Fig. 7-5).

NaOH 첨가 전 그리고 NaOH를 첨가하여 24시간 반응시킨 후, 차아염소산 용출-용액에 대하여 화학분석 하였다(Table 7-2). 그 결과 Fe 제거율은 정광시료에서 96% 그리고 소성시료에서 98%로 나타났지만, Au는 정광시료에서 약 0.7%(Ag=0.35%) 그리고 소성시료에서 약 0.4%(Ag=0.12%) 제거되었다. 그러므로 차아염소산 용출-용액에 NaOH를 첨가하면 Au와 Ag는 거의 제거되지 않지만 Fe는 매우 효과적으로 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Zn 제거율은 정광에서 21% 그리고 소성시료에서 20%로 나타나고 있다. 이는 Zn이 $Zn(OH)_2$ 를 형성하기 때문인 것으로 사료된다(Chi et al., 1997). 하지만 NaOH 첨가에 의하여 오히려 Pb와 Cu는 함량이 증가하였다. Pb와 Cu의 함량이 증가한 원인은 Cu와 Pb가 NaOH와 같은 알칼리 용출(alkaline leaching)에 잘 용해될 수 있기 때문인 것으로 사료된다(Rhee et al., 1999; Ha et al., 2000).

6) 전기분해에 의한 Cu 및 Fe 함량변화

Fe가 제거된 차아염소산 용출-용액을 전해질로 사용하여 240분 동안 전기분해실험을 수행하였다(Fig. 7-4). 실험이 진행되는 동안 전해질 용액의 Cu와 Fe 함량을 측정한 결과 전기분해가 진행됨에 따라 Cu 함량은 감소하고 반대로 Cu 회수율은 증가하였다(Fig. 7-6). Cu 회수율은 정광시료에서 96%인데 반하여 소성시료는 99%에 도달하였다. Cu 회수율은 물론 Cu 감소도 정광시료보다 소성시료에서 더 많았고 그리고 더 빠르게 진행되었다. 이와 같은 원인은 정광시료에 비하여 소성시료의 전해질 용액에 S 및 Fe와 같은 불순물이 상대적으로 적게 용해되어 있었기 때문이다. 즉, 소성시료는 소성처리로 S가 거의 제거되었고 또한 NaOH 첨가로 Fe가 98%로 제거되었기 때문이다.

전기분해가 진행되는 동안 Fe 함량을 측정한 결과, Fe 변화는 정광시료와 소성시료에서 모두 매우 미약하게 변화하였다(Fig. 7-6a). 그리고 Fe 회수율은 정광시료에서 1.19% 그리고 소성시료에서 1.2%이었다(Fig. 7-6b). 이와 같이 Fe 함량변화가 매우 미약하게 그리고 회수율이 매우 낮게 나타나는 원인은 (7-2)식과 같이 음극표면에서 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되고 그리고 이 Fe^{2+} 가 양극 표면에서 다시 Fe^{3+} 로 산화되기 때문이다. 또한 Fe가 음극 표면에 회수되는 금속 구리 표면에 흡착되거나 혹은 양극 슬라임(anode slime)을 형성하여 침전되었거나 또는 슬라임 표면에 흡착되기 때문일 것이다. 왜냐하면 전기분해가 진행되는 동안 다양한 종류의 유용금속으로 구성된 양극 슬라임이 전해질 용기 바닥에 침전되기 때문이다(Chen and Dutrizac, 1990; Chatterjee, 1996; Donmez et al., 1999; Amer, 2003). 그러므로 전기분해가 진행되는 동안 전해질 용액에서 Fe 이온은 전혀 제거되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 전기분해를 실시하기 전에 불순물로 작용하는 Fe 이온을 $Ca(OH)_2$ 나 NaOH 첨가에 의하여 그리고 용매추출(solvent extraction)로 제거하거나 정화시켜야 할 것이다(Mahuli et al., 1997; Aktas et al., 2010).

7) 전극의 무게 변화

전기분해가 종료된 후 음극 및 양극의 무게 변화를 Table 7-3에 정리하였다. 음극의 무게가 증가한 것은 전해질에 용해되어 있는 Cu 이온이 음극표면에 회수되었기 때문에 그리고 양극의 무게가 감소한 이유는 양극부식이 일어났기 때문이다. 음극의 무게 증가는 정광시료보다 소성시료에서 더 크게 나타났으며 역시 양극의 무게 감소도 정광시료보다 소성시료에서 더 크게 일어났다. 이와 같은 결과가 일어나는 원인은 Fig. 7-6와 Fig. 7-7에서와 같이 정광보다 소성시료에서 전기분해가 더 효과적으로 일어났기 때문이다. 이는 소성처리와 NaOH 첨가로 S와 Fe가 제거되었기 때문에 전기분해가 더 잘 일어난 것이다. 양극무게 감소가 정광보다 소성시료에서 더 크게 일어난 원인은 전기분해가 정광보다 소성시료에서 더 크게 일어났기 때문이다. 즉, (7-1)식에서 제공되는 전자($2e^-$)는 양극표면에서 일어나는 (7-3)식과 같이 양극부식(anode corrosion) 반응으로 제공되기 때문이다 (Prengaman and Siegmund, 1999; Wang, 2008). 그러므로 음극에서 Cu가 많이 회수될수록 양극부식이 그 만큼 많이 일어난다.



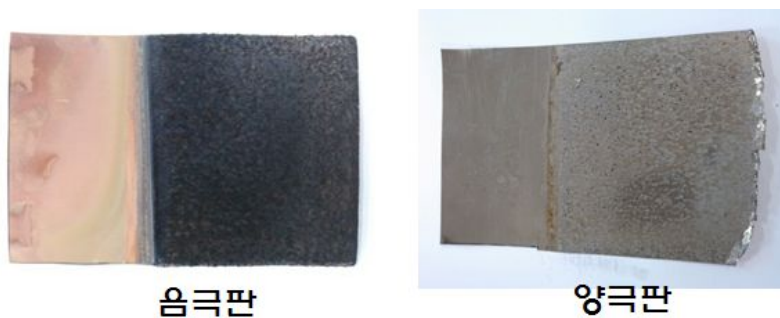


Fig. 7-4. Variation of weight on the cathode(left) and anode(right) plate

Table 7-3. Variation of weight on the cathode and anode plate(unit: g).

Cathode plate		Anode plate	
concentrate sample	roasted sample	concentrate sample	roasted sample
+1.89	+4.4	-1.15	-2.88

+: weight gain, -: weight loss

8) 음극회수물질에 대한 XRD분석 결과

음극표면에 회수된 물질에 대하여 XRD분석을 수행한 결과, 소성시료에서 구리(Cu^0)와 적동석(cuprite, Cu_2O)이 그리고 정광시료에서는 비정질 물질이 나타났다(Fig. 7-8). 소성시료에서 순수한 구리(Cu^0)가 회수되는 것은 (7-1)식과 같이 Cu^{2+} 가 Cu^0 로 환원되었기 때문에 그리고 적동석이 회수되는 원인은 회수된 구리가 (7-3)식에서 발생하는 산소에 의하여 산화되었기 때문인 것으로 사료된다. 정광시료에서 비정질 물질이 회수되는 원인은 S 성분이 많이 포함된 전해질 때문인 것으로 사료된다.

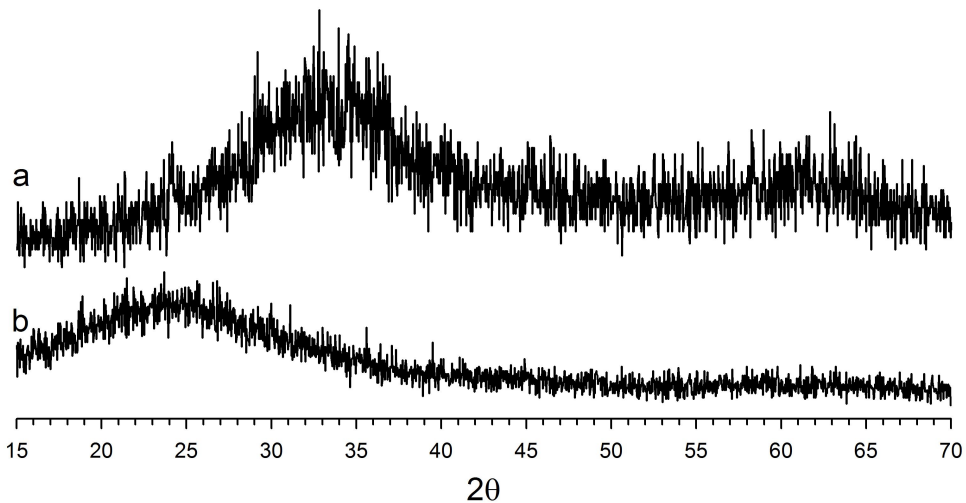


Fig. 7-5. XRD patterns of solid-precipitation by addition of NaOH. a; roasted sample, b; concentrate sample.

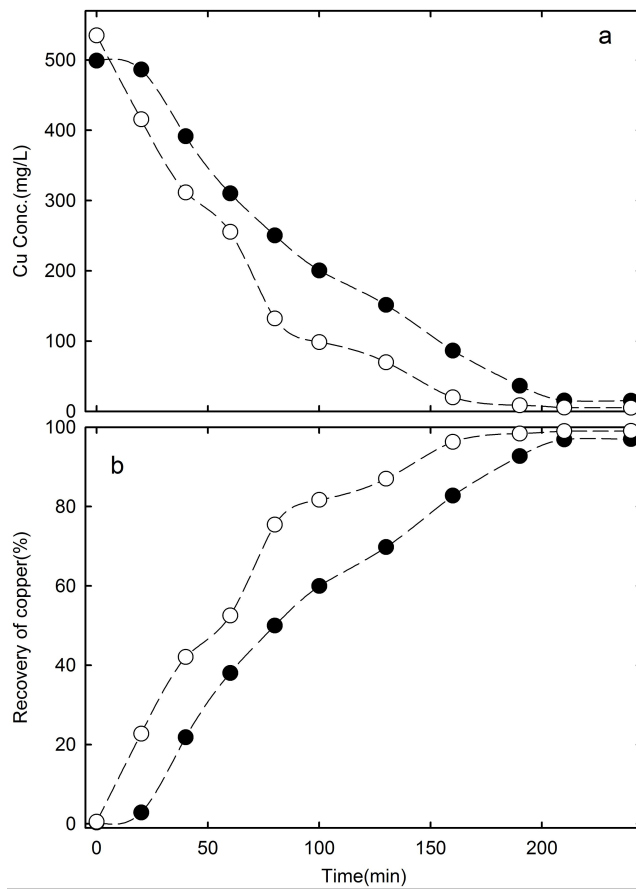


Fig. 7-6. Variation of copper contents(a) and recovery rate of copper(b) on the electrolysis experiment. ●; concentrate sample, ○; roasted sample.

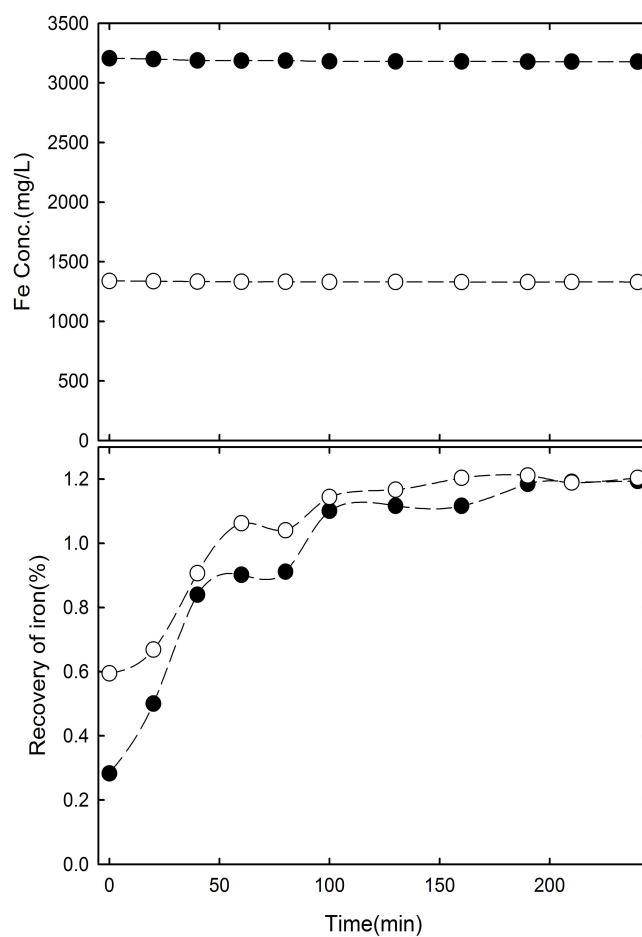


Fig. 7-7. Variation of iron contents(a) and recovery rate of iron(b) on the electrolysis experiment. ●; concentrate sample, ○; roasted sample.

9) 전기분해에 의한 제거율과 회수율 상수

전기분해 전 그리고 240분 동안 전기분해가 종료된 후 전해질용액에 남아 있는 금속 이온 함량, 제거율(removal, %) 및 회수율 상수(DRS)등을 Table 7-4에 정리하였다. 회수율 상수(deposition rate constant)는 (7-4)식을 이용하여 계산하였다(Fornari and Abbruzzese, 1999).

$$K = \frac{2.303 V \log\left(\frac{c_1}{c_2}\right)}{St} \quad (7-4)$$

여기서, K= 회수율 상수, V=전해질 용액의 체적(cm³), S=음극 면적(cm²), c₁, c₂=초기 농도 및 최종 농도(mg/l), t=전기분해 시간(min)이다.

전기분해 종료 후 전해질 용액에 남아 있는 금속이온 함량이 정광시료보다 소성시료에서 높게 나오는 이온은 Au, Ag, Te, Fe, Cu이고 반대로 낮은 함량으로 나오는 이온은 Pb와 Zn이다(Table 7-4). 전기분해에 의한 제거율이 정광시료보다 소성시료에서 더 높게 나타나는 이온은 Au, Ag, Te, Cu이고 반대로 정광시료에서 더 높게 나타나는 이온은 Pb, Zn, Fe이다. 회수율 상수가 정광보다 소성시료에서 더 높게 나오는 이온은 Au, Ag, Te 이고 반대로 정광에서 높은 이온은 Pb, Zn, Fe이다.

제거율과 회수율 상수가 정광보다 주로 소성시료에서 더 높게 나타나는 데, 이는 전해질 용액에 용해되어 있는 이온들이 정광보다 소성시료의 음극표면으로 더 많이 회수되었기 때문이거나 혹은 더 많은 양극 슬라임을 형성하였기 때문일 것이다. 그러나 음극회수물질(Fig. 7-8)과 양극 슬라임(Fig. 7-9)에 대한 XRD분석 결과를 고려하면 음극으로 회수되는 양보다 양극 슬라임을 형성하여 침전되는 양이 더 많은 것으로 사료된다.

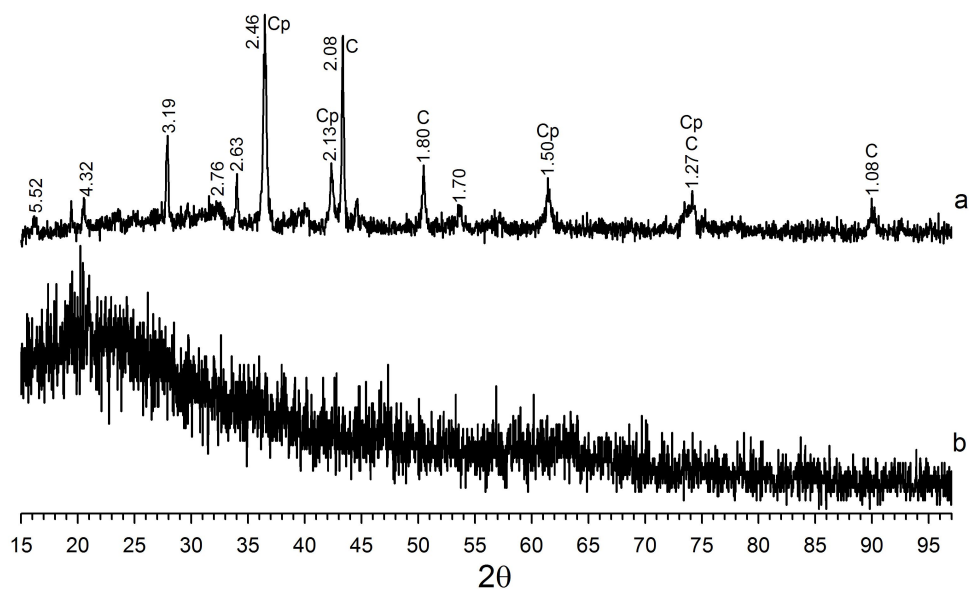


Fig. 7-8. XRD patterns of cathodic deposition material on the cathode. a; roasted sample, b; concentrate sample. C; copper(JCPDS No; 4-0836), Cp; cuprite(JCPDS No; 5-667).

10) 양극 슬라임의 특성

전기분해가 진행되는 동안 전해질 셀(electrolyte cell) 바닥에 침전되어 형성되는 불용성 침전물질을 양극 슬라임(anode slime, 혹은 anode mud)이라 한다. 이 침전물은 전기분해로 회수는 금속보다 이온화 경향이 작은 불용성 금속성분들로 구성되어 있으며, 귀금속은 물론 유용금속들이 높은 함량으로 포함되어 있다(Hait et al., 2004; Chen and Dutrizac, 2005).

전기분해 종료 후, 양극 슬라임 무게를 측정한 결과 정광시료에서 2.13 g 그리고 소성시료에서 29.33 g을 얻었다. 양극 슬라임이 정광시료보다 소성시료에서 무려 13배 이상 많았다. 이와 같이 정광보다 소성시료에서 양극 슬라임이 더 많이 형성된 원인은 전해질 용액의 금속이온이 금속형태로 환원된 것이 소성시료에서 더 많았기 때문에 그리고 Table 7-3에서와 같이 양극판이 부식되는 양이 소성시료에서 더 많았기 때문이다. Table 7-4는 양극 슬라임을 왕수분해 하여 화학 분석한 결과이다. 양극 슬라임에서, 정광시료보다 소성시료에서 함량이 증가한 원소는 Au, Ag, Te, Pb이고 반대로 감소한 원소는 Zn, Fe, Cu이다. 정광시료보다 소성시료에서 Au는 12 mg/kg 더 증가하였고, Ag는 232 mg/kg, Te는 887 mg/kg, Pb는 7 mg/kg 더 증가한 반면에 Zn은 92 mg/kg, Fe는 379 mg/kg 그리고 Cu는 12 mg/kg이 감소하였다.

Table 7-4. Chemical composition of electrolytic solution after electrolysis for 240 min(unit: mg/L).

Elements	Gold concentrate sample				Roasted sample			
	before	after	rem. %	DRS	before	after	rem. %	DRS
Au	143.55	12.45	91.33	0.16	158.99	6.65	95.82	0.21
Ag	1,009.95	20.22	98.00	0.26	1,098.42	10.45	99.05	0.31
Te	983.65	45.99	95.33	0.20	1,093.96	23.89	97.82	0.26
Pb	1,166.45	185.99	84.06	0.12	998.92	1,254.54	-25.60	-0.015
Zn	200.45	10.44	94.80	0.2	236.99	20.55	91.33	0.16
Fe	3,215.5	333.54	89.63	0.15	1,345.8	208.84	84.48	0.12
Cu	500.69	6.66	98.67	0.41	537.86	1.14	99.79	0.41

rem.%; removal % DRS; deposition rate constant

Table 7-5. Chemical composition of anode slime after aqua regia digestion(unit: mg/kg).

Elements	Gold concentrate sample	Roasted sample
Au	150.45	163.25
Ag	669.65	902.54
Te	746.88	835.45
Pb	3.12	10.25
Zn	293.54	200.84
Fe	1325.22	945.24
Cu	13.45	1.32

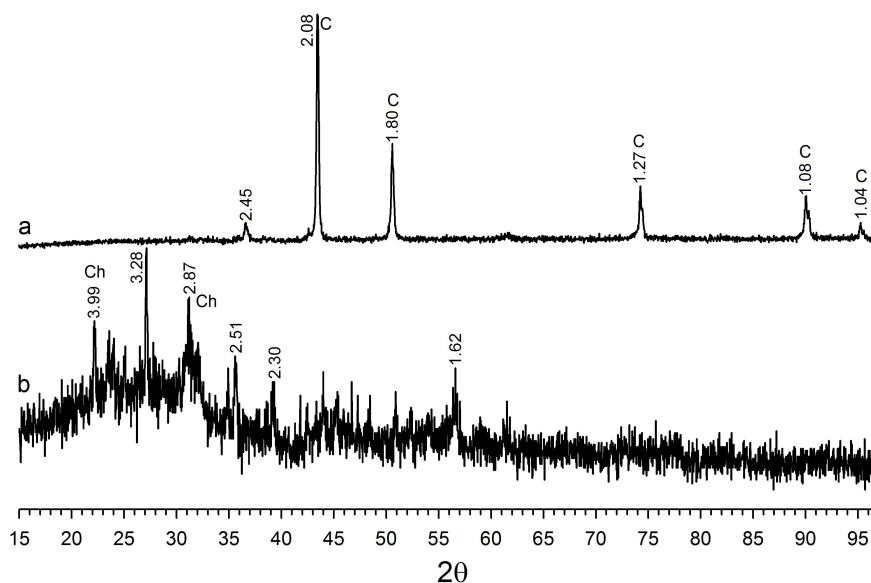


Fig. 7-9. XRD patterns of anode slime on the bottom of electrolysis cell.

a; roasted sample, b; concentrate sample. C; copper, Ch;
chalcantite(JCPDS No; 11-646).

11) 양극 슬라임에 대한 XRD분석

전기분해가 진행될 때 양극 슬라임이 전해질 용기 바닥으로 자유낙하하면서 형성된다. 그러므로 양극 슬라임을 형성하는 결정들의 고유 특성을 알아보기 위하여 양극 슬라임을 아게트 몰탈에서 미분쇄하지 않고 XRD분석하였다. XRD분석 결과 소성시료에서 구리 그리고 정광시료에서 비정질 물질과 chalcantinite($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)에 해당되는 회절선이 나타났다(Chen and Dutrizac, 1990; Hait et al., 2004). 소성시료의 양극 슬라임에서 순수한 구리가 생성된 것에 반하여 정광시료의 양극 슬라임에서 비정질 물질과 chalcantinite가 나타나는 원인은 정광을 소성처리하지 않았기 때문이다. 750℃로 소성처리 한 소성시료의 전해질에는 SO_4 가 거의 존재하지 않겠지만 정광시료의 전해질에는 S 혹은 SO_4 가 많이 용해되어 있을 것이다. 그러므로 SO_4 에 의하여 chalcantinite($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)가 형성되고 그리고 S^- 화합물로 구성된 비정질 물질이 생성된 것으로 사료된다(Hait et al., 2004).

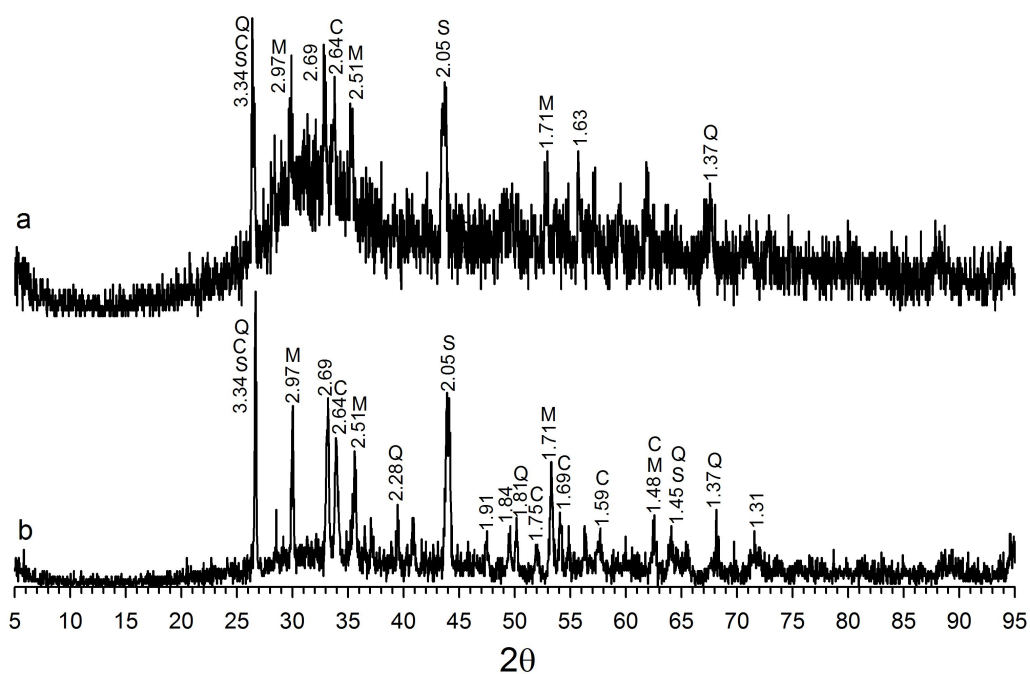


Fig. 7-10. XRD patterns of anode slimes on the magnetic material. a; roasted sample, b; concentrate sample, C; cassiterite(JCPDS No.; 21-1250), M; magnetite(JCPDS No.;19-629), Q; quartz(JCPDS No.; 33-1161), S; silver.

12) 양극 슬라임에 대한 자력선별 효과

양극 슬라임은 전해질에 용해되어 있는 이온들에 의하여 그리고 양극 표면이 부식되어 생성된다. 그러므로 본 실험에서 채취한 양극 슬라임에는 스테인레스 스틸이 부식 물질이 포함된 것으로 사료된다(Prengaman and Siegmund, 1999). 따라서 양극 슬라임을 자력선별기로 처리하면 스테인레스 스틸로부터 부식된 Cr, Ni 등은 자성물질로 분리될 것이다. 자력선별기로 양극 슬라임을 처리하여 자성 및 비-자성물질로 선별하였다. 역시 이들 선별물질도 아게이트 몰탈에서 미분쇄하지 않고 XRD분석하였다. 그 결과 자성물질(Fig. 7-10)에서 석영, 석석(cassiterite), 자철석(magnetite), 은(silver) 그리고 비-자성물질(Fig. 7-11)에서 자철석, 적철석, 텔루륨, 은에 해당되는 회절선이 나타났다. 자성물질에서 Cr이나 Ni에 해당되는 회절선은 나타나지 않았다. 비-자성물질(Fig. 7-11)에서 은과 텔루륨은 정광시료보다 소성시료에서 상대적으로 많이 나타나고 있다. 양극 슬라임에서 텔루륨이 나타나는 원인은 본 실험에 사용한 금 정광이 천연수광상에서 형성되었기 때문에 금과 은이 hessite(Ag_2Te), petzite(Ag_3AuTe), sylvanite(AuAgTe_4) 및 altaite(PbTe) 등과 함께 산출되었기 때문인 것으로 사료된다(Plotinskaya et al., 2006; Voudouris et al., 2006). 은과 텔루륨은 음극으로 회수되지 않고 양극 슬라임으로 회수할 수 있음을 확인하였다.

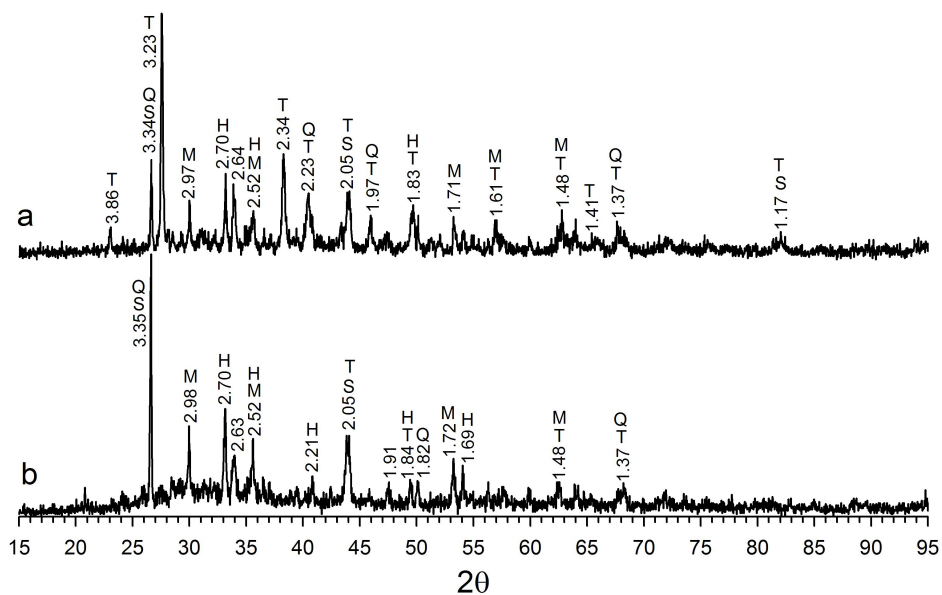


Fig. 7-11. XRD patterns of anode slimes on the non-magnetic material.
a; roasted sample, b; concentrate sample. H; hematite(JCPDS No.; 33-664), M; magnetite(JCPDS No.;19-629), Q; quartz, S; silver(JCPDS No.; 4-783), T; tellurium(JCPDS No.; 36-1452).

13) 양극 슬라임에 대한 SEM

비-자성물질로 회수한 양극 슬라임에 대하여 SEM/EDS분석을 실시한 결과 정광시료에서 석영 결정(Fig. 7-12a)이 그리고 소성시료에서 텔루륨 결정(Fig. 7-13a)이 나타났다. 석영 결정에 대하여 EDS분석한 결과 O(69.34 atomic%)와 Si(30.66)가 약 2:1로 나타났다(Fig. 7-12b).

Fig. 7-13a에서 나타난 2개의 텔루륨 결정들에 대하여 각각 EDS분석한 결과 Te가 모두 100%로 나타났다(Fig. 7-13b). 이는 양극 슬라임으로 순수한 텔루륨 결정을 회수할 수 있음을 확인하는 것이다. 순도 높은 텔루륨은 태양전지(solar cell), 철강산업 등에 사용되고 있다(Rhee et al., 1999; Sany, 2009). 은의 회절선(Fig. 7-11a)이 강하게 나타나고 있고, 또한 X-ray mapping(not shown)에서 금과 은이 많은 양으로 나타나고 있어 양극 슬라임에 은 결정이 나타날 것으로 예상되었다. 그러나 SEM/EDS분석에서 은에 해당되는 결정은 확인할 수 없었다. 이는 금과 은이 양극 슬라임 표면에 피복되었기 때문에 혹은 나노입자 크기로 나타나기 때문인 것으로 사료된다.

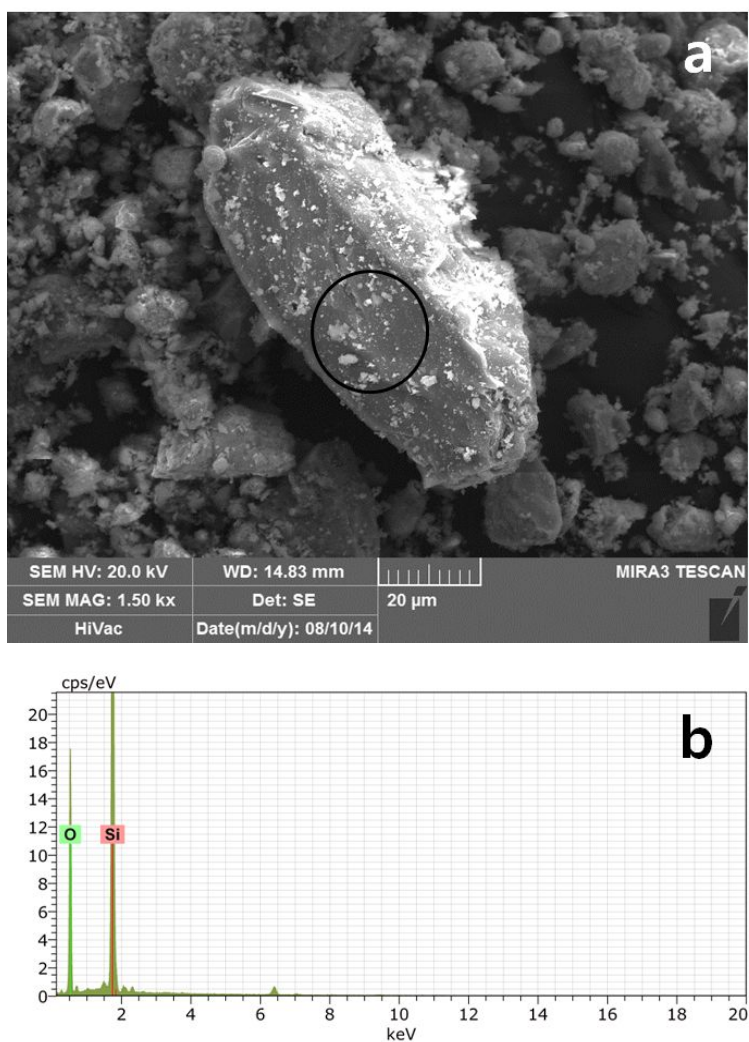


Fig. 7-12. SEM/EDS analysis of quartz crystal on the non-magnetic material at anode slime with concentrate sample. Circle is EDS analysis area. The scale bar is 20.0 μ m in length.

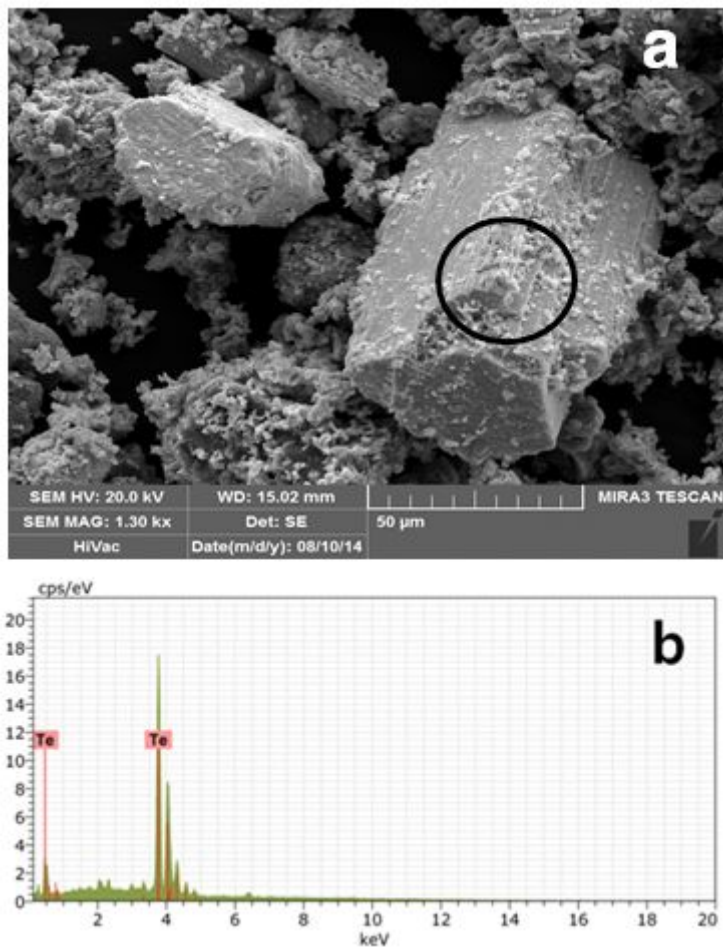


Fig. 7-13. SEM/EDS analysis of tellurium crystal on the non-magnetic material at anode slime with roasted sample. Circles are EDS analysis area. The scale bar is 50.0 μ m in length.

다. 결 론

금 정광으로부터 순수한 금속 형태의 텔루륨을 얻기 위하여 소성처리, 차아염소산 용출, Fe 제거 및 전기분해실험을 수행하였다. 정광 및 소성시료에 대하여 왕수 및 차아염소산으로 각각 용출시킨 결과 Au, Ag 및 Te는 왕수보다 차아염소산에서 더 많이 용해되었고, Pb, Zn, Fe 및 Cu는 차아염소산보다는 왕수에서 더 많이 용출되었다. 전기분해하기 전, 차아염소산 용출-용액에 NaOH를 첨가하여 Fe를 침전-제거한 결과 정광시료에서 Fe가 겨우 96% 제거된 반면 소성시료에서는 98%나 제거되었다. NaOH 첨가로 인하여 Au, Ag 및 Te 함량 변화는 거의 일어나지 않았기 때문에 전기분해에서 Au, Ag 및 Te는 양극 슬라임으로 회수될 수 있을 것으로 예상되었다. 전기분해실험을 240분 동안 수행한 결과, 금속 구리가 정광시료에서 98% 회수된 반면에 소성시료에서 99%나 회수되었다. 이는 소성처리에 의하여 S가 제거되었기 때문이다. 양극 슬라임 생성량도 정광시료보다 소성시료의 전해질 용액에서 더 많이 생성되었다. 양극 슬라임을 자력선별한 결과 순수한 자연금속 형태의 텔루륨이 정광시료보다 소성시료에서 더 많이 회수되는 것을 XRD 및 SEM/EDS분석으로 확인하였다. 향후, 양극 슬라임에 대한 연구를 더 수행한다면 순도 높은 Au와 Ag는 물론 Te을 회수할 수 있을 것으로 기대한다.

제 4 부

비소가 함유된 폐광미를 활용한 CLSM의 공학적 특성 및 침출 거동

Engineering characteristics and leaching behavior
of controlled low-strength materials with
containing arsenic-rich mining tailing

8. 비소가 함유된 폐광미를 활용한 CLSM의 공학 적특성 및 침출 거동

가. 서 론

국내광산은 과거에 유용광물자원의 국내확보를 위해 개발이 활발하였으나, 1980년대 이후 대부분의 광산이 휴·폐광될 당시 광산의 환경적 조치가 미흡한 상태로 휴·폐광되어 현재 다량의 광산폐석과 광미가 방치된 채 주변 환경에 심각한 오염원으로 작용하고 있다(Korean Ministry of Environment, 2007; Lim et al., 2009). 또한 휴·폐광된 금속광산 수는 대략 1,000 개소에 이르고 있으며, 이에 대해 한국광해관리공단 및 정부, 지방자치단체의 복원사업이 활발히 진행 중이나 아직도 방치된 광미량은 8,800 만톤에 달한다(Kim et al., 2010). 한편 연구지역인 상동광산은 중석광산으로 1916년부터 개발하여 1992년까지 국내 최대의 중석광산으로 개발되어졌다. 생산량은 우리나라 중석 총 생산량의 80% 이상을 차지하고, 매장량과 생산규모에 있어서 단일광산으로는 세계 최대이며 세계 중석 생산량의 약 10% 이상 차지하고 있었다. 1994년 폐광된 후 선광처리 후의 광물찌꺼기는 구폐재담에 400만톤, 신평재담에 800만 톤이 적치되어 있다고 보고되어 진다(Korean Ministry of Environment 2007). 하지만 최근 상동광산의 재개발로 인해 광물찌꺼기가 다시 대량으로 발생할 것이고 이를 적치할 광미 담의 부족으로 많은 문제가 발생할 것으로 예상되어진다. 2003년 환경부에서 실시한 폐금속광산 토양오염실태 일제 조사를 살펴보면, 상동광산 광미와 선광장 토양에서는 비소가 농경지 우려기준을 초과하는 것으로 조사되어졌다(Korean Ministry of Environment, 2007; Lim et al., 2009). 한국광해관리공단 등 정부의 관리에도 불구하고, 비소 및 중금속이 포함된 광미는 홍수, 지반 침하, 산재(scattering)와 같은 우발적 사고에 의해 인근 지역으로 분산된다(Lim et al., 2009). 이러한 이유로 환경오염을 방지하기 위해 광산 폐기물의 처리 및 이용에 대한 여러 방법이 제

안되었다. 국내 휴·폐 금속광산 광미에 대한 처리는 차단형 매립공정과 국부적 유출수 변환방식을 주로 사용하고 있으나, 이는 시공 후 유출수 경로변환 및 매립시설 낙후 등의 문제로 지속적인 관리가 요구되고 추가적인 시공이 필요로 하는 등 단기적 처리방법으로 많은 문제점을 내재하고 있으며, 중금속성분에 의해 2차오염이 발생할 수 있다. 따라서 광미를 근본적으로 처리하는 순환자원화 기술개발이 시급한 실정이다. 본 연구에서는 순환자원화 기술개발 일환으로 건설소재 원료로 활용하고자 저장도 고 유동화재(CLSM)에 적용하고자 하였으며, 고농도의 비소를 함유한 폐광미를 시멘트 기반 CLSM에 적용하여 공학적 특성 및 비소의 침출거동을 파악하고자 하였다.

나. 본 론

1) 실험 재료 및 방법

가) 폐 광미(mine tailings)

본 연구의 대상 시료로 강원도 영월군 상동읍 내덕리에 위치한 상동광산의 구폐재댐에 적치되어 있는 광미를 대상으로 선정하였으며, Fig. 8-1과 같이 구폐재댐(Table 8-1)의 입구 부분에서 시료를 채취하였다. 광미의 경우 슬러리형태로 적치되기 때문에 적치장 내에서 재분급이 형성되므로, 시료채취의 대표성을 위해 충분한 교반을 실시한 후 광물찌꺼기를 채취하였다. 채취한 광미의 광물학적 특성 및 화학분석 위해 XRD, XRF, SEM/EDS 분석을 실시하였다.

Table 8-1. Basic information of Sangdong mining site and the tailing dam.

Location of the tailing dam		Sangdong-eup, Yeongwol-gun, Gangwon-do, Korea (187 km southeast of Seoul)
Number of population living in the vicinity of the mine		Approximately 1,468
Annual rainfall		1,349 mm/year
Period of dumping		1974~1981
Dimension of tailing dam	Area	89,300 m ²
	Volume	1,700,000 m ³
	Height	40 m
Mass of tailing in dam		Approximately 4.8 million ton



Fig. 8-1. Tailing dam of Sang-dong wolframium mine in Gangwon province, South Korea.

나) 시멘트, 골재, 물

결합재로서 1종 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 모르타르형 CLSM에는 자연산 강모래를 잔골재로 사용하였다. 모래의 비중과 흡수율은 각각 2.60와 0.83%이다. 시멘트 및 모래에서 비소의 농도는 Table 7-2에 나타냈으며, 시멘트 및 모래의 입자 크기는 Fig. 7-2에 나타나있다. 시멘트의 입자 크기는 헬륨-네오 레이저 광학계(HELOS R1, Sympatec GmbH)를 이용해 측정하였으며, 모래의 입자크기 분포는 ASTM C 33 규정을 만족하였다. CLSM 혼합에 사용된 물은 1차 증류수를 사용하였으며, 공기연행제와 감수제와 같은 화학 혼화제는 본 연구에 사용하지 않았다.

다) 배합비

배합비는 슬러리형 및 모르타르형 CLSM은 CLSM의 공학적 특성과 비소 침출거동에 대한 잔골재의 효과를 평가하기 위해 설계되었으며, 물시멘트비(W/C)는 슬러리형, 모르타르형 혼합물에서 각각 0.6과 1.0으로 고정하였고, 광미 무게의 10, 20, 30%로 세 가지 다른 시멘트 함량을 혼합물에 적용하였다. 모르타르형 CLSM에서 모래의 중량비는 광미 무게의 3배로 고정하였다. Table 7-3에서 슬러리형 혼합물은 ‘S’, 모르타르형 혼합물은 ‘M’으로 각각 나타내었다. 광미의 무게에 따른 시멘트 함량의 비율에 따라 ‘C10’, ‘C20’, ‘C30’으로 나타내었다.

Table 8-2. Concentrations of As and heavy metals in mine tailings.

Material		Content (mg/kg) ^c				
		As	Fe	Pb	Zn	Cd
Mine tailings		225.4	3,154.0	11.5	93.5	13.5
Cement		0.122				
Fine sand		0.003				
Soil pollution warning limit ^a	Area 1 ^b	25		200	300	4
	Area 2 ^b	50		400	600	10
	Area 3 ^b	200		700	2,000	60
Soil pollution action limit ^a	Area 1 ^b	75	-	600	900	12
	Area 2 ^b	150		1,200	1,800	30
	Area 3 ^b	600		2,100	5,000	180

^a Soil Quality Standard of South Korea (Ministry of Environment of Korea, 2010)

^b Area 1: Farmlands, fields, paddies, orchards, Mineral spring sites, school sites, canals, fish farms, natural parks, historical sites, and playgrounds for children; Area 2: Forest lands, salt ponds, warehouses, river, water supply sites, amusement parks, and sites for religious use; Area 3: factory sites, parking lots, gas stations, roads, railways, embankments, and sites for military facilities

^c Note that contents of CN, Cr⁶⁺, and Hg were not detected via AAS

Table 8-3. Mix proportion of CLSM.

Specimen		W/C ^a	W/S ^a	C/S ^a	Weight fraction ^b			
					Water	Cement	Mine tailings	Sand
Slurry-type	S-C10	6	0.55	0.091	0.6	0.1	1	0
	S-C20	3	0.50	0.167	0.6	0.2	1	0
	S-C30	2	0.46	0.231	0.6	0.3	1	0
Mortar-type	M-C10	10	0.24	0.024	1	0.1	1	3
	M-C20	5	0.24	0.048	1	0.2	1	3
	M-C30	3.3	0.23	0.070	1	0.3	1	3

^a W/C, W/S, and C/S denotes water-to-cement ratio, water-to-solid ratio, and cement-to-solid ratio, respectively. ‘Solid’ portion includes cement, mining tailing, and sand.

^b Weight ratios of tailing weight

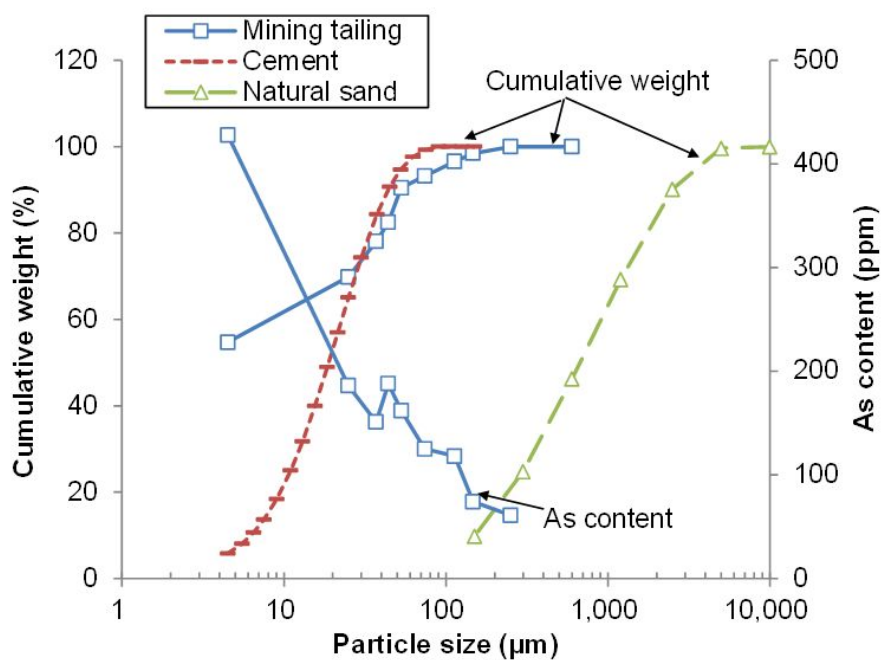


Fig. 8-2. Particle size distribution of solid materials and arsenic content for each particle size of mine tailings.

라) CLSM의 공학적 특성 측정

물과 고체물질을 포함한 모든 구성요소는 10L 용량의 믹서로 3분 동안 혼합하였다. CLSM의 위커빌리티는 두 가지 방법을 통해 평가하였다. 1) 유동성 시험(flowability test)은 깔때기형 유동 시험(funnel flow time test)을 이용하여 CLSM 배합의 유동성 시험은 ASTM D 6103기준에 따라 수행하였다. 150mm(직경)×75mm(높이)의 실린더 몰드에 혼합물을 채우고 수직으로 들어 올린 후 흘러간 부분의 직경을 측정하였다. Fig. 7-3는 깔때기형 유동 시험기의. 메스실린더에 500±20 ml의 배합을 붓고, 밸브를 열고나서부터 혼합물의 90%가 흘러나온 시점까지를 측정하여 이를 유동 시간으로 기록하였다.

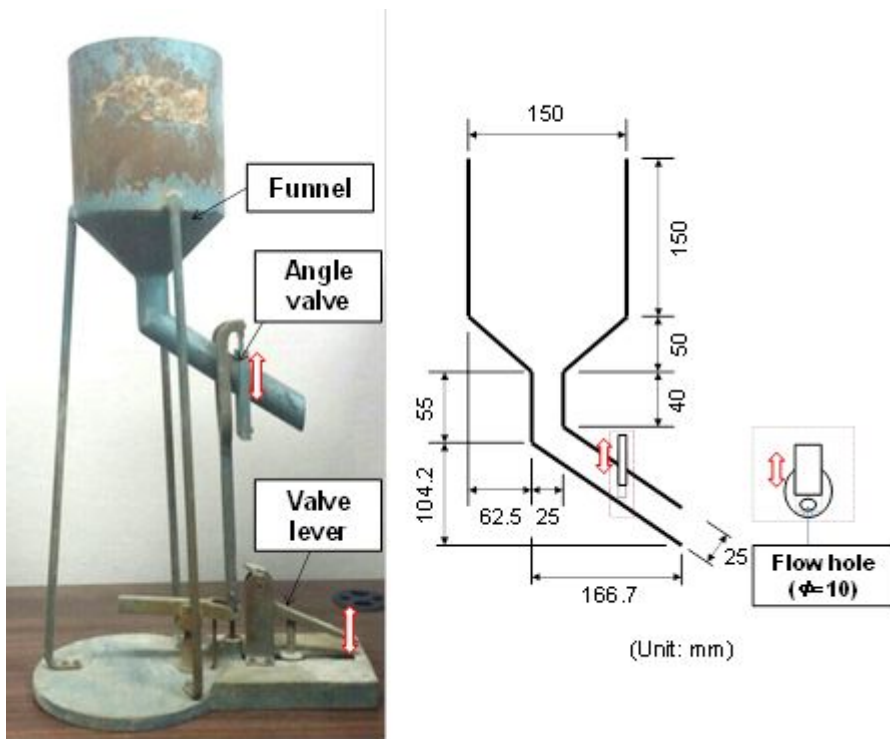


Fig. 8-3. Funnel for fresh CLSM mixtures and its dimensions.

응결(setting)하기 전 CLSM의 부피안정성을 평가하기 위해, 콘크리트 블리딩과 유사한 CLSM의 2)침하량(settlement)을 측정하였다. 시험 절차는 콘크리트 블리딩에 대한 표준 시험 방법인 ASTM C 232 공정법에 준하여 실험하였다. 본 연구에서 굵은 골재는 사용되지 않기 때문에, ASTM C 232에 요구되는 것보다 더 작은 85mm(직경)×120mm(높이)의 실린더 몰드를 시험에 사용하였다. 굳은 CLSM의 1축 압축 강도는 ASTM C 109에 따라 측정되었다. 측정을 위해 100KN 로드셀 압축 시험기를 사용하였다. 로드셀의 하중 감도는 $\pm 10\text{KN}(\pm 0.039\text{MPa})$ 범위에 있었다. 시험을 위해 5mm×5mm×5mm의 입방 시편을 제작하고 7일 동안 양생실에서 비닐 랩을 이용해 밀봉하여 7일간 양생 후, 랩을 제거하여 시편을 공기 중에 노출시켰다. 양생실의 온도는 $20\pm 3^\circ\text{C}$ 범위, 습도는 $45\pm 5\%$ 범위에 있었다.

마) 용출 실험(leaching test)

중금속 용출 실험은 크게 2가지 방법으로 진행하였다. 비소 용출 시험은 분쇄되지 않은 시료(unground sample)와 분쇄된 시료(ground sample) 두 종류로 측정하였다. 이는 실제 자연상태에서 풍화와 침식에 의해 CLSM이 분쇄되었을 때 비소의 침출 거동을 평가하기 위해 설계된 것이었다(Fig. 8-4). 굳지 않는 배합체를 $3\pm 1\text{mm}$ 크기의 플라스틱 페트리 접시(plastic Petrie dish)에 붓는다. 91일 양생 후, 페트리 접시에서 경화된 배합은 10mm×10mm 사이즈로 절단하여 분되지 않은 시료로 사용하였다. 이를 디스크밀(Disk mill)을 이용해 입경이 100 μm 보다 더 작게 분쇄하여 분쇄된 시료를 얻었다.

침출 용액은 세 가지 다른 초기 pH(pH 2, 4, 7)로 제조하였다. 용액의 pH는 증류수에 H_2SO_4 및 NaOH를 사용하여 조절하였다. 시료는 30ml의 용출용액에 침지된다. 5일 간격으로 1ml 용액을 추출한 후 AAS를 사용해 비소의 농도를 측정하였다. 동시에 용출 용액의 pH 변화를 측정하였다.

분쇄되지 않은 시편, 분쇄된 시편의 총 비소 농도는 왕수 분해를 통해 측정하였다. 이와 같은 과정은 광미, 시멘트, 모래를 포함한 원료 내에 비

소 및 중금속의 농도를 측정하기 위한 것과 동일하다.



Fig. 8-4. Photograph of leaching test.

바) 안정성 평가(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

안정화처리가 완료된 시료(CLSM)로부터 비소와 중금속이 용출되는 정도를 TCLP test를 통해 알아보았다. EPA의 TCLP 용출시험법은 안정화된 금속이 물이나 산과 접촉했을 때의 용출효과를 모사한 것으로 처리된 오염물의 장기간의 안정성을 알아보는 것이다. EPA method 1311에 따라 시료 5 g에 증류수 96.5 mL를 넣고 5분간 교반한 후 pH를 측정하였다. 측정 pH 값이 5.0 이하일 경우에는 Table 8-4의 #1 용액을 사용하고, 만약 pH 값이 5.0 이상인 경우에는 1N HCl을 3.5 mL 넣은 후 유리접시로 덮어 50℃로 가열하여 그 온도를 10분간 유지하였다. 용액이 실온까지 식으면 다시 pH를 측정하여 pH가 5.0 이하이면 #1 용액을 사용하고, pH가 5.0 이상인 경우에는 #2 용액을 사용하였다(Table 8-4) 각 조건에 맞게 용매를 선택한 후, 안정화처리가 완료된 CLSM시료 2 g과 용매 40 mL를 섞어서 30 ± 2 rpm, 25℃에서 18시간 동안 교반시켰다. 진탕액을 원심분리하고 여과(0.45 μm membrane filter)해서 여과액에 0.2% HNO₃를 첨가한 후 AAS를 이용하여 비소와 중금속 농도를 측정하였다. 만일 TCLP 용출액의 비소와 중금속 농도가 EPA resource conservation and recovery act regulatory standard (RCRA-TCLP limit)보다 낮으면 오염물질이 효과적으로 불용화 되었으며 장기적으로 안정함을 의미한다.

Table 8-4. TCLP extraction fluid.

Extraction fluid	
pH < 5.0	#1 : Add 5.7 mL glacial $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ to 500 mL of reagent water, add 64.3 mL of 1N NaOH, and dilute to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 4.93 ± 0.05 .
pH > 5.0	#2 : Dilute 5.7 mL glacial $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ with reagent water to a volume of 1 liter. When correctly prepared, the pH of this fluid will be 2.88 ± 0.05 .

2) 폐 광미 광물학적 특성

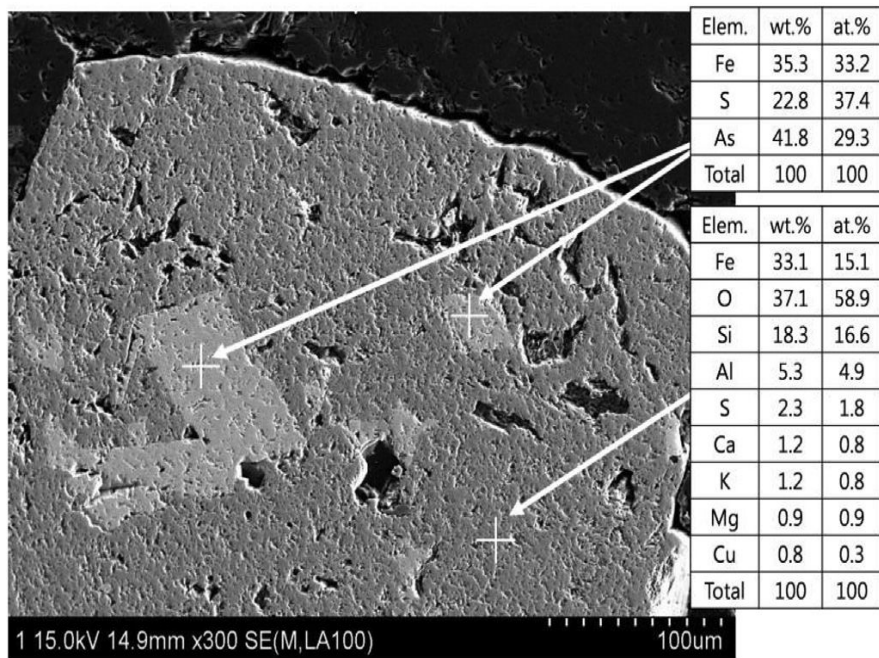
Fig. 8-5a는 광미의 입도사이즈를 측정결과, 표면에 어떠한 공극과 개구부(crators)도 발견되지 않았으며, 대부분의 입자는 $100\mu\text{m}$ (직경)보다 작은 것으로 확인하였다. Fig. 8-5b에서 EDS분석결과 비소는 비금속 광물내 포함되어 있는 황비철석으로 존재하고 있었다. XRF 분석결과(Table 8-5) 광미의 주요 구성 요소는 Si, Al, Fe, Ca이었으며, Mg, K도 미량 포함되어 있었다. 또한, 모암이 석회석기반암으로 Ca 함량이 다량 함유됨을 알 수 있었다. XRD 분석결과(Fig. 8-6) 관찰된 주광물은 석영, 흑운모, 회철휘석, 회장석등이 비금속광물로 존재하고 있으며, 금속광물로는 황비철석, 황철석, 금홍석들이 나타났다. 광미내 존재하는 비소의 형태는 EDS 분석 및 XRD 분석에서 나타나듯이 황비철석으로 결합되어있는 황화물형태로 존재하는 것으로 관찰되었다.

Table 8-5. Chemical composition of mine tailings(unit: wt%).

Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Content	59.6	8.6	11.6	10.9	1.8	0.5	0.1	1.5	0.6	0.3



(a)



(b)

Fig. 8-5. SEM/EDS image of mine tailings.

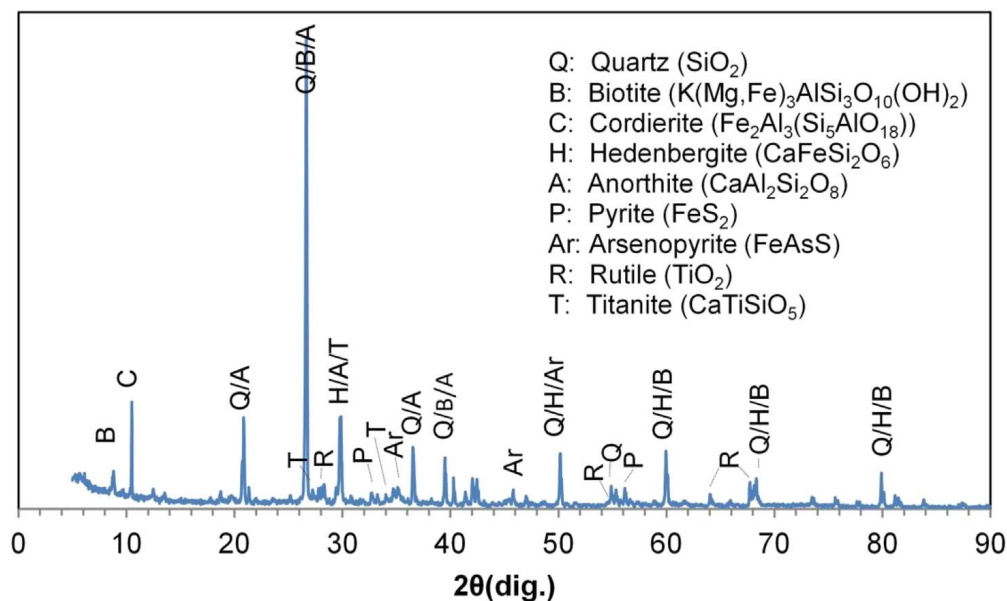


Fig. 8-6. XRD spectrum of mine tailings.

3) 워커빌리티 및 침하량 (settlement)

Fig. 8-7은 광미를 포함한 새로운 CLSM 혼합물의 유동성 및 funnel flow 시간의 실험 결과, 본 연구에서 준비된 슬러리형 및 모르타르형 CLSM의 유동성은 ACI 229R-99(Table 8-6)기준에 따라 ‘높음(high flowability)’으로 분류된다. 한편 본 연구에서 발견된 결과는 모르타르형이 유동성이 더 좋았지만, 슬러리형 혼합물은 funnel flow 시간이 모르타르형 혼합물보다 더 길었다는 것이다. 슬러리형 CLSM의 새로운 혼합물이 흐름 속도는 더 느리지만, 모르타르형 CLSM 보다 더 멀리 흐른다는 것을 나타낸다. 일반적으로 더 높은 점도를 가진 유동체의 흐름량이 작게 되는 경향이 있다고 알려져 있다(Bentz et al., 2012). 그러나 본 연구에서 더 높은 점도를 가진 슬러리형 CLSM이 흘러간 거리가 모르타르형 혼합물보다 더 길었다. 고체 성분의 물질 구성이 달랐기 때문에 이와 같은 결과가 나왔다. 슬러리형 CLSM의 분말과 비교하여, 입자 크기가 크기 때문에 비표면적이 상대적으로 작은 천연모래는 모르타르형 CLSM이 흐르는 동안에 빠르게 가라앉는(sinking) 경향이 있었다.

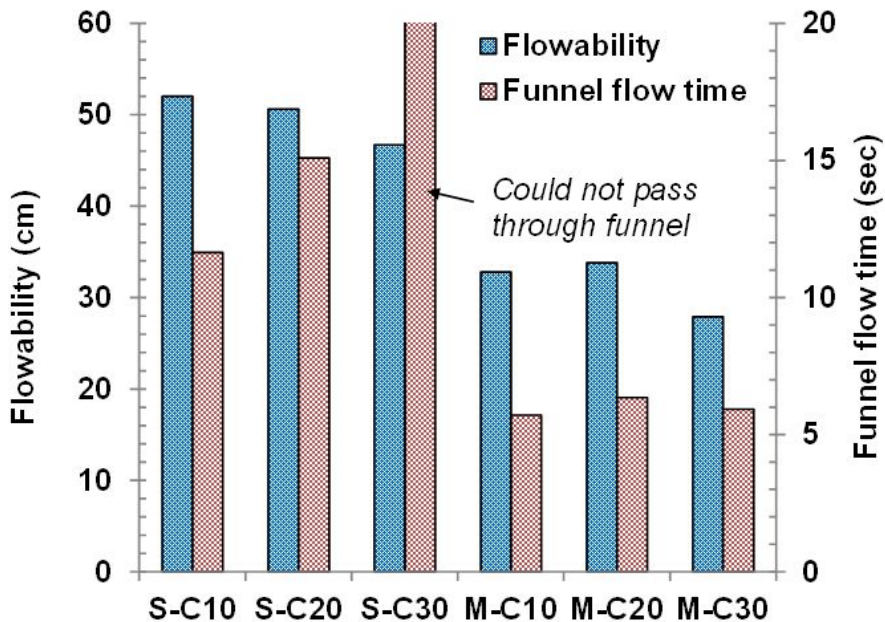


Fig. 8-7. Flowability and funnel flow time of CLSM with mine tailings.

Table 8-6. Flowability guideline of CLSM in ACI 229R-99.

Flowability (cm) ^a	Feature
20~	High flowability
15~20	Normal flowability
~15	Low flowability

^a Measuring in accordance with ASTM D 6103 method

광미 중량의 30%까지 시멘트를 혼입한 경우, Fig. 8-7에서 배합이 깔대기(Funnel)를 통과할 수 없었다. 이는 ‘높은 유동성’이 있음에도 불구하고, 동시에 높은 점도를 가지고 있기 때문에, 높은 시멘트 함량을 가진 슬러리형 CLSM가 낮은 ‘다짐성(compactibility)’을 가지는 것을 의미한다. CLSM이 작은 구멍을 갖는 복잡한 터널의 되메움재(backfill)로서 적용되는 경우, 슬러리형 CLSM에서 시멘트 함량은 다짐성의 관점에서 제한되어야 한다. Fig. 8-8에서 CLSM 혼합물의 침하량(Settlement)결과, 모든 혼합물에서 침하는 배합 후 200분 이내에 거의 완료된다. 모르타르형 CLSM의 침하

량이 증가되지 않은 반면, 슬러리형 CLSM의 침하량은 시멘트 함량이 증가할 때 현저하게 감소했다. 모르타르형 CLSM은 잔골재의 존재 때문에 슬러리형 CLSM보다 낮은 시멘트-고체 비율(C/S)로 설계되었다. 따라서 모르타르형 CLSM의 침하량에서 시멘트 함량의 영향은 낮다. 여기서 C/S는 혼합물의 고체 성분에서 시멘트 함량을 나타낸다. 슬러리형 CLSM의 W/S가 높을지라도, 슬러리형 CLSM의 침하량은 모르타르형 CLSM과 비슷하거나 훨씬 작았다. 이는 고체 성분의 입자크기 때문이다. 시멘트 및 광미를 포함한 분말의 강하속도는 천연 모래가 비표면적이 더 넓기 때문에 천연모래의 강하 속도보다 더 작다(Neubauer et al., 1998). 분말이 충분히 가라앉기 전에 수화반응이 진행되며, 에트린자이트(ettringite)와 같은 초기 수화 생성물의 형성은 분말이 충분히 가라앉기 전에 생성된다(Sakai et al., 2004).

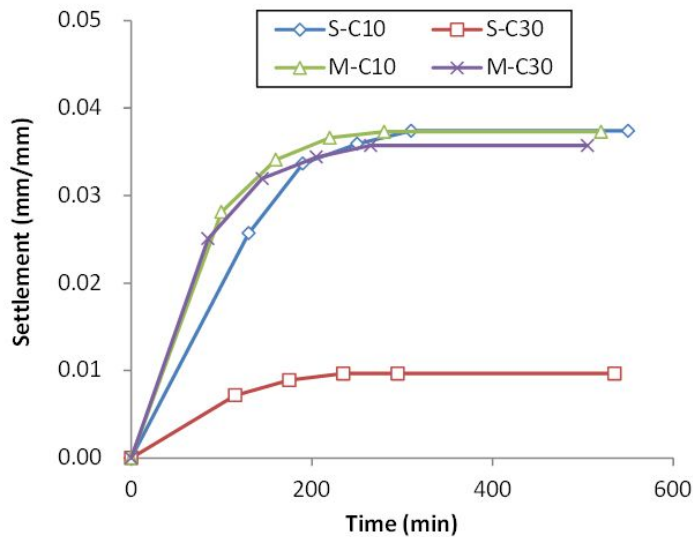


Fig. 8-8. Settlement of CLSM with mine tailings versus time.

4) 압축 강도

Fig. 8-9은 28일과 91일의 광미를 함유한 CLSM의 압축강도를 나타낸다. 시편의 7일 압축 강도를 측정하였을 때, S-C30을 제외한 모든 값은 0.3 MPa이하였으며, Fig. 8-9에 나타난 바와 같이, CLSM의 28일 압축강도는 ACI 229R-99의 지정 범위 내에서 시멘트 함량에 의해 제어될 수 있다 (Table 8-7). 동등한 시멘트 함량의 경우, 슬러리형 CLSM의 압축강도는 W/C비가 더 낮기 때문에 모르타르형 CLSM보다 더 높게 나타난다 (Table 8-7). 광미 무게의 20% 혹은 더 적게 시멘트를 사용한 혼합물의 91일 압축강도는 28일 강도보다 더 낮다. 이와 비슷한 현상이 기존 본 연구진의 연구에서도 발견되었다 (Lee et al., 2013). 공기 중에 양생된 알칼리 활성 CLSM 혼합물의 압축강도는 3일에서 28일 사이에 점차 증가하나, 28일에서 91일 사이에는 감소되었음이 관찰되었다 (Lee et al., 2013). 위에서 말한바와 같이, 본 연구에서 준비된 시편은 7일 동안 공기 중에 양생하였다. 그러나 Katz and Kovler(2004)의 연구에서는, 시편은 젖은 상태로 저장되고, 3일에서 91일 압축강도는 지속적으로 증가하였다. CLSM의 압축 강도는 건조에 의해 감소될 수 있음을 나타낸다. CLSM은 일반 구조용 콘크리트와 비교하여 W/C가 월등히 높기 때문에, CLSM의 건조 수축은 현저히 크고 동시에 강도는 현저히 낮다 (Katz and Kovler, 2004). 따라서 CLSM의 후기 강도 발현에서 감소의 결과로 균열은 건조 수축에 의해 쉽게 생성되고 전파된다 (Gabr and Bowders, 2000; Lee et al., 2013).

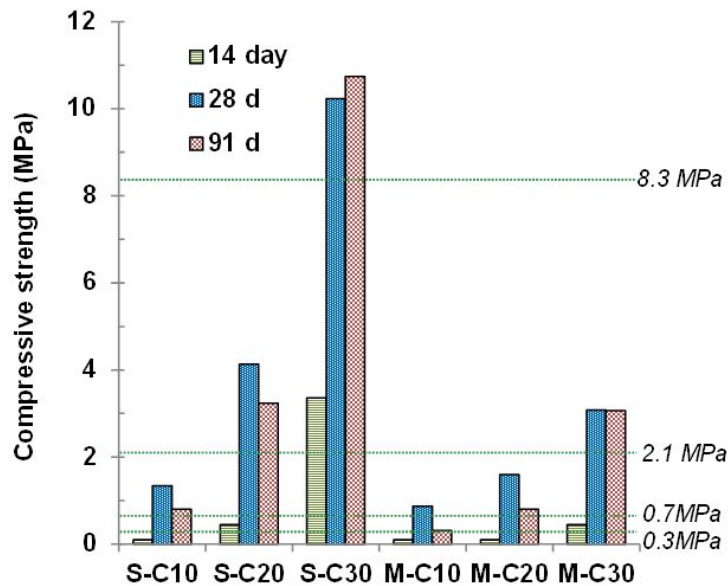
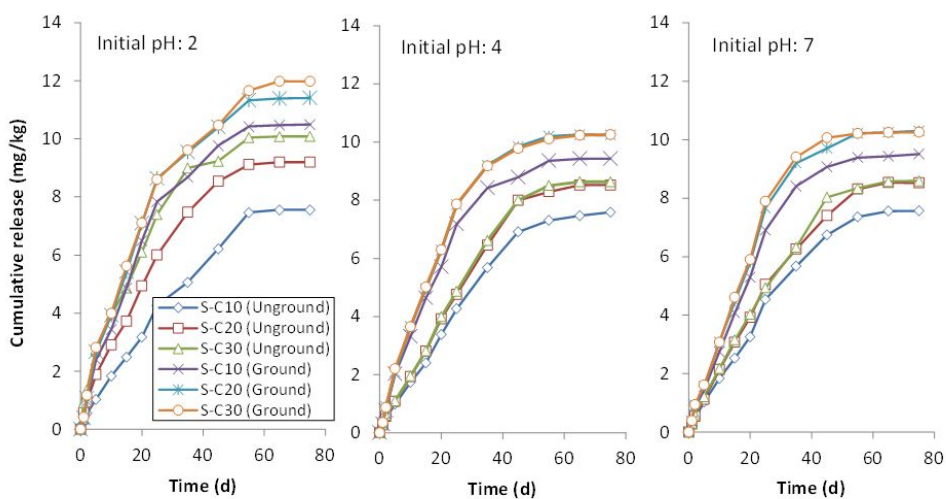


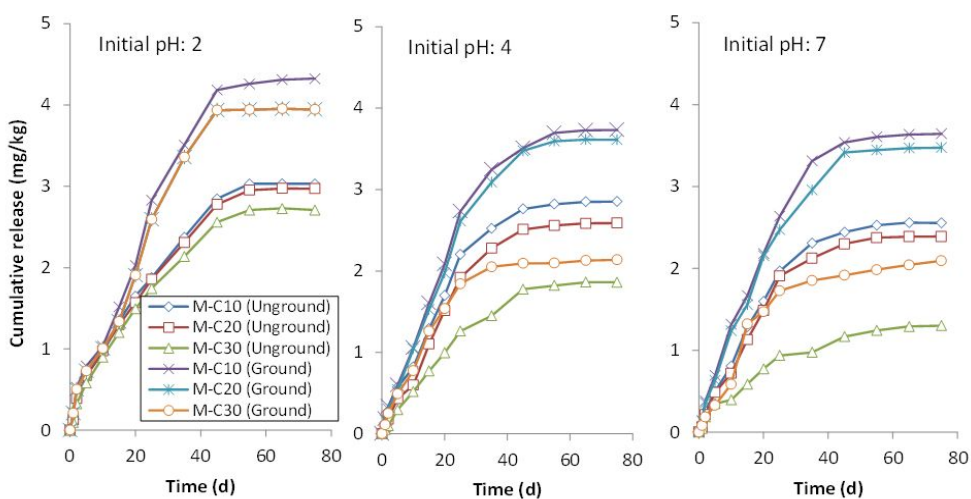
Fig. 8-9. Compressive strength of CLSM with mine tailings (Dashed lines: Strength ranges in ACI 229R-99).

Table 8-7. Specified limitation of compressive strength of CLSM (ACI 229R-99; Gabr and Bowders, 2000).

Long-term compressive strength (MPa)	Feature
8.3	Upper limit for applications where future excavation is unlikely: Structural fill and pavement bases
2.1	Upper limit for general applications to allow future excavation with backhoe: General fill
0.3~0.7	Common criterion for a well-compacted soil: Strong enough for most backfilling needs, yet easily-excavatable with conventional digging equipment
0.4	Lower limit for walkability

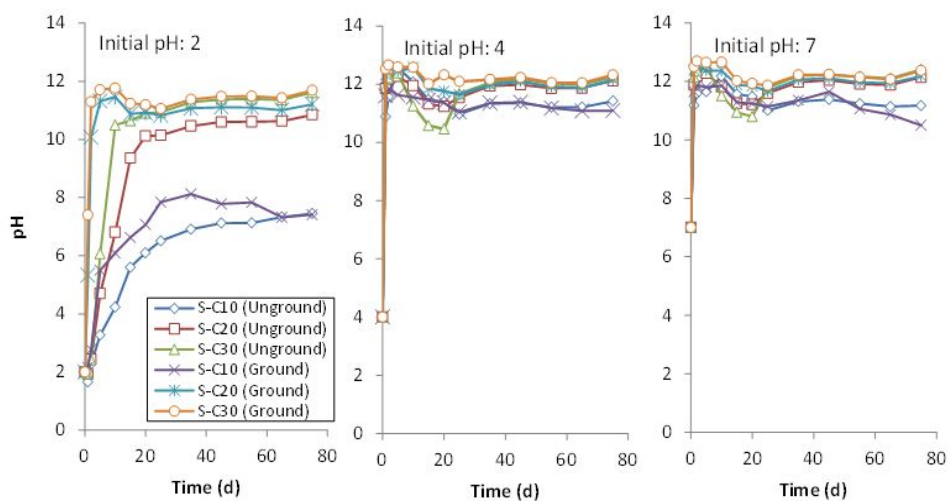


(a) slurry-type CLSM

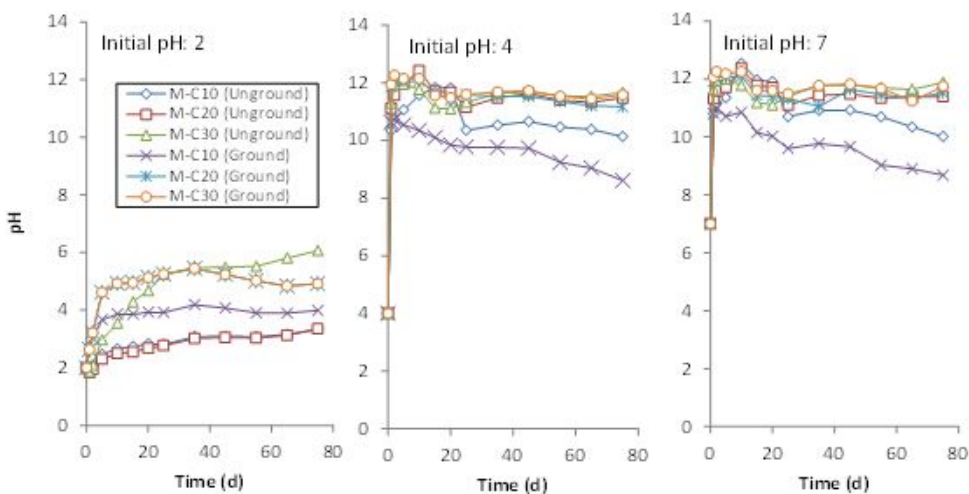


(b) mortar-type CLSM

Fig. 8-10. Cumulative release of As from CLSM with mine tailings in the leaching solutions with various initial pH conditions vs. time: slurry-type (a) and mortar-type CLSM(b).



(a) slurry-type CLSM



(b) mortar-type CLSM

Fig. 8-11. pH of leaching solutions for CLSM with mine tailings vs. time: slurry-type (a) and mortar-type CLSM (b).

슬러리형 CLSM에서 초기 pH값이 pH 4, pH 7인 침출 용액의 pH 값은 초기 1시간 내에 10 이상으로 급격하게 증가하였고, 그 후 값은 변하지 않았다. CaO, 준안정 calcium silicate hydrates(C-S-H)과 같은 시멘트 매트릭스에서 칼슘계 산화물의 용탈(Leaching)과 산화물의 수화에 의해 수산화이온(OH⁻)의 침출 등이 복합적으로 기인한 결과로 판단된다(Zhang et al., 2011). 그러나 S-C30의 pH가 약 11이 될 동안, S-C10 혼합물은 초기 용액의 pH가 2에서 최종적으로 6까지 약간의 변화만 발생하였다. 비소 용출에 대한 pH값의 효과는 본 실험 결과 명확하지 않다. 그러나 pH 6±1의 중성 용액에서 무기물로부터 비소 방출은 pH 10 이상의 알칼리 용액보다 낮은 것으로 보고되었다(Garrabrants et al., 2004; Al-Abed et al., 2007). S-C30 혼합물보다 S-C10 혼합물의 분쇄된 시편에서 비소의 용출이 큰 것은 S-C10 용액의 중성 pH에 의한 영향일 수 있다.

모르타르형 CLSM의 경우, 배합 내 시멘트가 차지하는 부분이 작기 때문에 용출 시험동안 초기 pH 값이 2인 침출 용액의 pH 값은 최종적으로 6이상으로 증가하지 않는다. M-C10 혼합물에서, 초기 pH 값이 2인 용액의 pH 값은 분쇄 상태와 상관없이 4 미만이었다. 산성 상태에서 모르타르형 CLSM에서 비소의 누적 용출은 약 50일 후에 변하지 않는다.

Fig. 8-12에서 75일 용출 시험의 결과 광미 혼입 CLSM으로부터 비소의 용탈 분율(leaching fraction)을 보여준다. 용탈 분율을 다음과 같이 계산할 수 있다 :

$$\text{용탈 분율} = W_{\text{As}(75\text{d})} / W_{\text{As}(\text{Total})} \times 100(\%) \quad (8-2)$$

$W_{\text{As}(75\text{d})}$ 는 75일에 비소의 누적된 용출된 중량이며, $W_{\text{As}(\text{Total})}$ 은 CLSM 시편에서 비소의 총 중량이다. CLSM에서 비소의 총 중량은 경화된 시편의 왕수 분해 시험에 의해 얻었다. 세부 과정은 원재료에 대한 것과 동일하다.

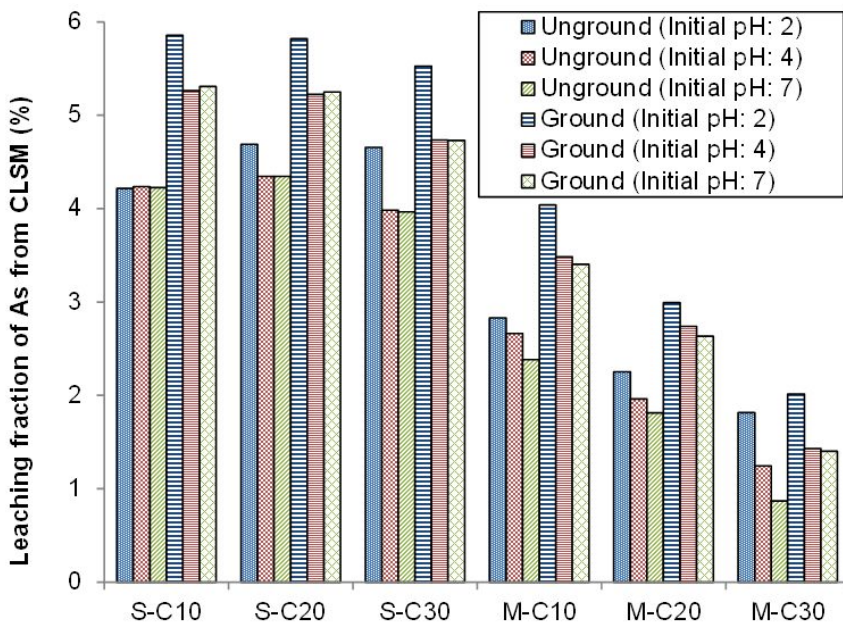


Fig. 8-12. Leaching fraction of As from CLSM with mine tailings after 75 d.

모든 배합에서 분쇄되지 않은 시편, 분쇄된 시편의 용탈 분율 차이가 약 1-2% 작은 범위 내에 있다. 시편을 분쇄시켰지만, 슬러리형 CLSM에서 용탈 분율은 6%미만이였다. 또한 분쇄된 M-C10 혼합물에서 용탈 분율은 M-C30 혼합물의 분쇄되지 않은 시편보다 낮았다. 그 결과 비소의 방출은 풍화와 침식에 의한 영향을 받지 않을 수 있음을 나타낸다. 비소는 굳은 시멘트 매트릭스에 의해 물리적인 고정 뿐만 아니라 칼슘상 광물(즉, 다양한 종류의 수화물)에 의해 결정화 된다(Garrabrants et al., 2004; Al-Abed et al., 2007). 또한 어느 정도의 비소는 칼슘계 비산염[($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{OH}$, CaHAsO_3] 등으로 석출될 수 있다(Cornelis et al., 2008).

시멘트 혼입량이 광미 중량에 비해 동일한 경우, 모르타르형 CLSM의 용탈 분율이 슬러리형 CLSM보다 낮은 것은 흥미로운 결과이다. 침출 용액의 초기 pH 값과 시편의 분쇄 상태에 상관없이 M-C10 혼합물에서 비소의 용탈 분율은 S-C10에서의 값보다 낮다. 이 현상은 M-C10과 M-C30에서 또

한 관찰되었다. 결과는, 모르타르형 CLSM의 잔골재 표면에서 칼슘계 광물에 의한 결합뿐만 아니라 알루미나, 실리카, 다른 금속 산화물이 흡착(Adsorption)되는 비소의 고정화 메커니즘에 대해 새로운 이해를 제공한다 (Belzile and Tessier, 1990; van der Hoek et al., 1994; Myneni et al., 1997; Ghosh et al., 2006).

6) CLSM에서 비소의 고정상

Fig. 8-13는 광미를 혼입한 CLSM의 XRD 곡선을 나타낸다. CLSM의 XRD 곡선을 비교하기 위해 광미 원재료에 대한 XRD 곡선도 함께 제시하였다. 본 연구에서는 시멘트를 광미의 중량비로 최대 30 %까지 소량 사용하였을 뿐 아니라, 사용된 광미 자체가 결정성이 매우 큰 광물로 구성되어 있기 때문에 비소가 고정된 결정에 대한 XRD 피크를 찾을 수 없었다. 따라서 XRD 피크에 대한 분석을 통해서 비소가 어떠한 형태로 시멘트 수화물과 반응하여 고정되어 있는지 알 수 없었다.

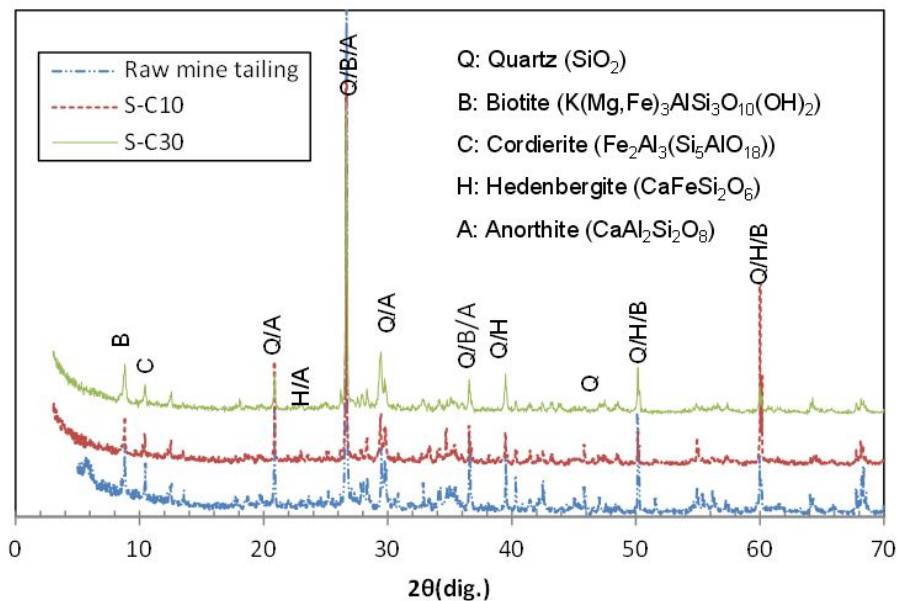


Fig. 8-13. XRD spectra of CLSM with mine tailings after 75 days.

7) 안정성 평가(TCLP)

TCLP 수행결과(Table 8-8), 용출액의 비소와 중금속 농도는 slurry-type 에서 평균 As (1.1 mg/L), Cd (0.1 mg/L), Cu (0.8 mg/L), Pb (0.7 mg/L) mortar-type에서는 평균 As (2.5 mg/L), Cd (0.1 mg/L), Cu (1.2 mg/L), Pb (1.1 mg/L)로 모두 각각의 Regulatory threshold (40 CFR 268.40) 기준치 이하로 나타나 안정성이 있는 것으로 평가되었다. 비소를 포함한 오염물질이 효과적으로 불용화 되었으며, 장기적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

Table 8-8. TCLP test results of CLSM with mine tailings.

Specimen		Concentration (mg/L)			
		As	Cd	Cu	Pb
Slurry-type	S-C10	0.8	0.1	0.8	0.6
	S-C20	1.1	0.1	0.9	0.6
	S-C30	1.3	0.1	0.8	1.0
Mortar-type	M-C10	2.2	0.1	1.1	0.8
	M-C20	2.6	0.1	1.3	1.2
	M-C30	2.6	0.2	1.3	1.4
Regulatory threshold (40 CFR 268.40)		5	1	-	5

다. 결 론

본 연구에서는 고농도의 비소를 함유한 폐광미를 시멘트 기반 CLSM에 어떠한 전처리 없이 사용하였다. 다음과 같은 결론이 도출되었다. 폐광미를 혼입한 슬러리형 타입의 CLSM 혼합물이 ACI 권장 유동성보다 훨씬 초과되었지만, funnel flow는 모르타르형보다 적게 측정되었다. 슬러리형 CLSM 혼합물의 확산이 보다 더 확산 될 수 있음을 나타낸다. 그러나 모르타르형 CLSM 혼합물이 복잡한 구조를 가진 광산을 되메우는데 더 적합한 것으로 제안된다. 시멘트 함량 제어 방법에 의해 CLSM 혼합물의 압축강도는 ACI 위원회 229에서 지정한 값을 만족하였다. CLSM 혼합물의 강도 발현은 시멘트 함량에 의존한다. 시멘트 함량이 적은 시편의 28일 후 강도가 감소될 때, 초기 강도는 시멘트 함량이 증가됨에 따라 증가될 수 있다. 침하량(settlement)은 초기 3시간 내에 완료되는 것으로 발견되었다. 광미 무게의 10-30%의 시멘트를 혼입한 CLSM 혼합물에서 비소의 용탈 분율이 혼합 비율에 관계없이 6% 미만인 것으로 발견되었다. 모르타르형 CLSM의 용출량 및 용탈 분율의 절대값은 슬러리형 CLSM의 값보다 적었다. 또한 2% 절대값이 유지되면서, 풍화 및 침식에 의한 잠재적인 지반 상태에서 CLSM 혼합물의 용탈 분율은 증가될 것이다. 따라서 상당히 영향을 받지 않는다. CLSM의 안정성평가결과 regulatory threshold (40 CFR 268.40) 기준치 이하로 나타나 안정성이 있는 것으로 평가되며, 비소를 포함한 오염물질이 효과적으로 불용화 되었으며, 장기적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

9. 최종 결론

제 1 부

- 함-텔루륨광물은 hessite, sylvanite 및 tellurobismuthite 등으로 산출되었다. 금은 대부분 황철석과 관련된 비-가시성 금으로 나타났으며 electrum은 황철석, hessite, sylvanite와 수반되었다. 이들 비-가시성 금과 텔루륨 광물들은 황화광물 내부에 혹은 화학적으로 결합되어 있는 것을 현미경관찰과 SEM/EDS분석으로 확인되었다.
- 토착호산성 박테리아를 배양하여 중합효소연쇄반응과 16S rRNA 분석을 수행한 결과 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 임이 밝혀졌다.
- 고체-잔류물에서 Au, Ag 그리고 Te 함량은 정광, 비교, 비-적응박테리아 그리고 적응박테리아시료로 갈수록 그 함량이 증가하였다.
- 금 정광과 망간 각이 포함된 용출-용액에 접종하여 170일 동안 용출실험을 수행한 결과, Cu와 Fe 함량은 모두 비교시료보다 비-적응박테리아 시료에서, 비-적응박테리아 시료보다 망간 각이 없는 적응박테리아 시료에서 그리고 망간 각이 없는 적응박테리아 시료보다 적응박테리아 시료에서 더 높게 용출되었다.
- Mn 함량은 비교시료보다 비-적응박테리아 시료에서 그리고 비-적응박테리아 시료보다 적응박테리아 시료에서 더 높게 환원 용출되었다. 고체-잔류물에서 Fe와 Cu 함량은 비교시료, 비-적응박테리아 시료, 망간 각이 없는 적응박테리아 시료 그리고 적응박테리아 시료로 갈수록 감소하였고 반대로 Au, Ag, Te 및 Se 함량은 증가하였다. 그리고 Mn, Ni, Co, Cr 함량은 비교시료, 비-적응박테리아 그리 적응박테리아 시료로 갈수록 모두 감소하였다.
- 더미 미생물용출을 적용하기 위하여 폐-광석을 조사한 결과 황동석, 황철석, 방연석등이 함유되었으며 Cu 함량은 0.034%이었다. 더미 미생물용출실험을 수행한 결과 Cu, Fe 및 Pb 모두가 용출 초기에 이루어졌으며, Cu 용출율은 박테리아 용출-용액에서 61%, 황산 용출-용액에서 62%로 나타났다. 불순물 Fe를 제거하기 위하여 NaOH, H₂O₂ 및

Ca(OH)₂ 등을 더미 용출-용액에 적용한 결과 H₂O₂가 가장 효과적인 Fe 제거제로 선정되었다. Fe 제거가 가장 효과적으로 나타나는 조건은 7.0 ml 농도와 70℃ 온도에서였다.

제 2 부

- 정광시료를 건식으로 그리고 증류수와 황산을 첨가하여 각각 30분 동안 미분쇄하였고, 이들 시료에 대하여 입도분석, 제타전위, SEM 및 XRD분석 등을 수행하여 광물학적 변화를 조사하였고 그리고 티오요소를 이용하여 Au와 Ag를 용출시켰다.
- 습식 시료에서 회절선들이 비정질의 특징을 보였다. 정광시료 보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료 보다 습식 시료에서 등전위가 더 감소하였다.
- 정광시료에 대하여 Au가 최대 용출되는 인자는 1.0 g의 티오요소, 1.0 M의 황산제2철, 2.0 M의 황산 농도에서 용출실험을 60℃로 수행할 때였다.
- 마이크로웨이브 에너지를 노출시킨 결과, 노출시간이 증가할수록 온도와 무게 감소가 증가하였다. 황화광물 중 마이크로웨이브 가열에 가장 빠르게 상변환이 일어난 광물은 황비철석 이었으며, 황비철석이 적철석으로 변환되었다.
- 상변환은 광물 표면에서 동심원적으로 시작되어 광물 안쪽으로 진행되었으며, 많은 미세균열을 형성하였다.
- 티오시아나산염 용출실험을 수행하여 Au가 최대 용출되는 조건은 0.5 g의 티오시아나산나트륨, 2.0 M의 염산 농도, 0.3 M의 황산구리 농도 그리고 용출온도 60℃에서였다.

제 3 부

- 정광 및 소성시료에 대하여 왕수 및 차아염소산으로 각각 용출시킨 결과 Au, Ag 및 Te는 왕수보다 차아염소산에서 더 많이 용해되었고, Pb, Zn, Fe 및 Cu는 차아염소산보다는 왕수에서 더 많이 용출되었다. 전기

분해하기 전, 차아염소산 용출-용액에 NaOH를 첨가하여 Fe를 침전-제거한 결과 정광시료에서 Fe가 96% 제거된 반면 소성시료에서는 98%나 제거되었다.

- 전기분해실험을 240분 동안 수행한 결과, 금속 구리가 정광시료에서 98% 회수된 반면에 소성시료에서 99%나 회수되었다. 이는 소성처리에 의하여 S가 제거되었기 때문이다.
- 양극 슬라임을 자력선별한 결과 순수한 자연금속 형태의 텔루륨이 정광시료보다 소성시료에서 더 많이 회수되는 것을 XRD 및 SEM/EDS분석으로 확인하였다.

제 4 부

- 폐광미를 혼입한 슬러리형 타입의 CLSM 혼합물이 ACI 권장 유동성보다 훨씬 초과되었지만, funnel flow는 모르타르형보다 적게 측정되었다.
- 시멘트 함량 제어 방법에 의해 CLSM 혼합물의 압축강도는 ACI 위원회 229에서 지정한 값을 만족하였다.
- 시멘트 함량이 적은 시편의 28일 후 강도가 감소될 때, 초기 강도는 시멘트 함량이 증가됨에 따라 증가될 수 있다. 침하량(settlement)은 초기 3시간 내에 완료되는 것으로 발견되었다.
- 광미 무게의 10-30%의 시멘트를 혼입한 CLSM 혼합물에서 비소의 용탈 분율이 혼합 비율에 관계없이 6% 미만인 것으로 발견되었다. 모르타르형 CLSM의 용출량 및 용탈 분율의 절대값은 슬러리형 CLSM의 값보다 적었다. 또한 2% 절대값이 유지되면서, 풍화 및 침식에 의한 잠재적인 지반 상태에서 CLSM 혼합물의 용탈 분율은 증가될 것이다.
- CLSM의 안정성평가결과 regulatory threshold (40 CFR 268.40) 기준치 이하로 나타나 안정성이 있는 것으로 평가되며, 비소를 포함한 오염물질이 효과적으로 불용화 되었으며, 장기적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- Abdel-Rehim, A.M. (2006) Thermal and XRD analysis of Egyptian galena, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 86, 393-401.
- Aktas, S., Morcali, M.H. and Yucel, O. (2010) Silver recovery from waste radiographic films by cementation and reduction, Canadian Metallurgical Quarterly, 49, 147-154.
- Al-Abed, S. R., Jegadeesan, G., Purandare, J., and Allen, D. (2007) Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. Chemosphere, 66(4), 775-782.
- Alex, T.C., Kumar, R., Roy, S.K., and Mehrotra, S.P. (2008) Stirred bead mill grinding of gibbsite: surface and morphological changes. Advanced Powder Technology, 19, 483-491.
- Al-Harashsheh, M. and Kingman, S.W. (2004) Microwave-assisted leaching-a review. Hydrometallurgy, 73, 189-203.
- Amankwah, R.K. and Pickles, C.A. (2009) Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate. Minerals Engineering, 22, 1095-1101.
- Amankwah, R.K., Khan, A.U., Pickles, C.A. and Yen, W.T. (2005) Improved grindability and gold liberation by microwave pretreatment of a free-milling gold ore, Mineral Processing and Extractive Metallurgy(Transaction of the Institute of Minerals and Metallurgy C), 114, 30-36.
- Amer, A.M. (2000) Investigation of direct hydrometallurgical processing of mechanically activated complex sulphide ore, Akarem area, Egypt. Hydrometallurgy, 38, 225-234.
- Amer, A.M., (2003) Processing of copper anodic-slime for extraction of valuable metals, Waste Management, 23, 763-770.
- Astudillo, C., and Acevedo, F. (2008) Adaptation of *Sulfolobus metallicus*

- to high pulp densities in the biooxidation of a flotation gold concentrate. *Hydrometallurgy*, 92, 11-15.
- Attia, Y.A. and Elzeky, M. (1989) Bioleaching of gold pyrite tailings with adapted bacteria. *Hydrometallurgy*, 22, 291-300.
- Attia, Y.A. and El-Zeky, M. (1990) Effects of galvanic interactions of sulfides on extraction of precious metals from refractory complex sulfides by bioleaching. *International Journal of Mineral Processing*, 30, 99-111.
- Attia, Y.A. and El-Zeky, M.A. (1991) Bioleaching of non-ferrous sulfides with adapted thiophilic bacteria, *The Chemical Engineering Journal*, 44, B31-B40.
- Aydogan, S. (2006) Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical Engineering Journal*, 23, 65-70.
- Aylmore, M.G. (2001) Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching. *Minerals Engineering*, 14, 615-637.
- Baker, B.J. and Bafield, J.F. (2003) Microbial communities in acid mine drainage, *FEMS Microbiology Ecology*, 44, 139-152.
- Balaz, P. (2003) Mechanical activation in hydrometallurgy. *International Journal of Mineral Processing*, 72, 341-354.
- Balaz, P. and Dutkova, E. (2007) Mechanochemistry of sulphides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90, 85-92.
- Balaz, P., Ficeriova, J., and Leon, C.V. (2003) Silver leaching from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate, *Hydrometallurgy*, 70, 113-119.
- Balaz, P., Ficeriova, J., and Leon, C.V. (2003) Silver leaching from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*, 70, 113-119.

- Balaz, P., Ficeriova, J., Sepelak, V., and Kammel, R. (1996) Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite. *Hydrometallurgy*, 43, 367-377.
- Balaz, P., Kupka, D., Brancin, J., Havlik, T., and Skrobian, M. (1991) Bacterial leaching of the mechanically activated pyrite. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 105-113.
- Balcerzak, M. (2002) Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Analytical Sciences*, 18, 737-750.
- Balcerzak, M. (2002) Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Analytical Sciences*, 18, 737-750.
- Bandyopadhyay, D., Singru, R.M. and Biswas, A.K., (2000) Study of the roasting of chalcopyrite minerals by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy, *Minerals Engineering*, 13, 973-978.
- Barr, D.W., Jordan, M.A., Norris, P.R., and Phillips, C.V. (1992) An investigation into bacterial cell, ferrous iron, pH and Eh interactions during thermophilic leaching of copper concentrates. *Minerals Engineering*, 5, 557-567.
- Belzile, N. and Tessier, A. (1990) Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(1), 103-109.
- Bentz, D. P., Ferraris, C. F., Galler, M. A., Hansen, A. S., and Guynn, J. M. (2012) Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(2), 404-409.
- Benzaazoua, M., Belem, T., and Bussiere, B. (2002) Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. *Cement and Concrete Research*, 32(7), 1133-1144.

- Benzaazoua, M., Bussire, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, D., and Blier, A. (2008) Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering*, 21(4), 330-340.
- Bhakta, P. and Arthur, B. (2002) Heap bio-oxidation and gold recovery at Newmont mining: first year results, *J Met*, 54, 31-34.
- Bhakta, P. and Arthur, B. (2002) Heap bio-oxidation and gold recovery at Newmont mining: first year results. *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 54, 31-34.
- Bosecker, K. (1997) Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 591-604.
- Bosecker, K. (1997) Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol Rev*, 20, 591-604.
- Bouzalakos, S., Dudeney, A. W. L., and Cheeseman, C. R. (2008) Controlled low-strength materials containing waste precipitates from mineral processing. *Minerals Engineering*, 21(4), 252-263.
- Brierley, C.L. (2008) How will biomining be applied future?. *Transactions of Nonferrous metals Society of China*, 18, 1302-1310.
- Brierley, J.A. (2003) Response of microbial systems to thermal stress in heap-biooxidation pretreatment of refractory gold ores, *Hydrometallurgy*, 71, 13-19.
- Brierley, J.A. and Brierley, C.L. (2001) Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 59, 233-239.
- Brombacher, C., Bachofen, R., and Brandl, H. (1997) Biohydrometallurgical processing of solids: a patent review. *Applied Microbiology Biotechnology*, 48, 577-587.
- Bruneel, O., Duran, R., and Elbaz-Poulichet, F. (2006) Diversity of microorganisms in Fe-As-rich acid mine drainage water of Carnoules, France, *Applied and Environmental Microbiology*, 72, 551-556.

- Cadzow, M.D. and Giraudo, T.S. (2000) Macraes gold project: value creation through applied technology-pressure oxidation, New Zealand Minerals and Mining Conference Proceeding, October, 29-31.
- Carneiro, M.F.C. and Leao, V.A. (2007) The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. Hydrometallurgy, 87, 73-82.
- Chatterjee, B. (1996) Electrowinning of gold from anode slims, Materials Chemistry Physics, 45, 27-32.
- Chen, T.T. and Dutrizac, J.E. (1990) The mineralogy of copper electrorefining, JOM, August, 39-44.
- Chen, T.T. and Dutrizac, J.E. (2005) Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad copper refinery of Mexicana de Cobre, Metallurgical and Materials Transactions B, 36B, 229-240.
- Choi, Y.W., Kim, Y.J., Choi, O., Lee, K.M., and Lachemi, M. (2009a) Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. Waste management, 29(5), 1766-1771.
- Choi, Y.W., Kim, Y.J., Choi, O., Lee, K.M., and Lachemi, M. (2009b) Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement. Construction and Building Materials, 23(7), 2481-2486.
- Clark, M.E., Batty, J.D., van Buuren, C.B., Dew, D.W., and Eamon, M.A. (2006) Biotechnology in minerals processing: technological breakthroughs creating value. Hydrometallurgy, 83, 3-9.
- Climo, M., Watling, H.R., and Van bronswijk, W. (2000) Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate. Minerals Engineering, 13, 1219-1229.
- Cook, N.J. and Ciobanu, C.L. (2004) Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga hydrothermal system, Metaliferi Mts., Romania:

- paragenesis and genetic significance, Mineralogical Magazine, 68, 301-321.
- Cooper, W.C. (1985) Advances and future prospects in copper electrowinning. Journal of Applied Electrochemistry, 15, 789-805.
- Cornelis, G., Johnson, C. A., Van Gerven, T., and Vandecasteele, C. (2008) Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: a review. Applied Geochemistry, 23(5), 955-976.
- Costa, C. (1997) Hydrometallurgy of gold: new perspectives and treatment of refractory sulfide ores. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 31, 63-72.
- Craig, J. R. and Vaughan, D.J. (1981) Ore microscopy and ore petrography. John Wiley and Sons, 406p.
- Das, A., Jayant, M., Modak, M., and Natarajan, K.A. (1998) Surface chemical studies of *Thiobacillus ferrooxidans* with reference to copper tolerance. Antonie van Leeuwenhoek. 73, 215-222.
- Das, A., Modak, J.M., and Natarajan, K.A. (1997) Studies on multi-metal ion tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans*. Minerals Engineering, 10, 742-749.
- Das, S.C. and Krishna, P.G. (1996) Effect of Fe(II) during copper electrowinning at higher current density. International Journal of Mineral Processing, 46, 91-105.
- Deng, T.L., Liao, M.X., Wang, M.H., Chen, Y.W. and Belzile, N. (2001) Enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system, Minerals Engineering, 14, 263-268.
- Deng, T.L., Liao, M.X., Wang, M.H., Chen, Y.W., and Belzile, N. (2000) Investigations of accelerating parameters for the biooxidation of low-grade refractory gold ores. Minerals Engineering, 13, 1543-1553.
- Dhawan, N., Safarzadeh, M.S., Miller, J.D., Moats, M.S., and Rajamani,

- R.K. (2013) Crushed ore agglomeration and its control for heap leach operation. *Minerals Engineering*, 41, 53-70.
- Dixon, D.G. (2000) Analysis of heat conservation during copper sulphide heap leaching. *Hydrometallurgy*, 58, 27-41.
- Donmez, B., Ekinci, Z., Celik, C., and Colak, S. (1999) Optimisation of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium, *Hydrometallurgy*, 52, 81-90.
- Dopson, M., Baker-Austin, C., Koppineedi, P.R., and Bond, P.L. (2003) Growth in sulfidic mineral environments: metal resistance mechanisms in acidophilic micro-organisms. *Microbiology*, 149, 1959-1970.
- Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C. (1997) The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation. *Minerals Engineering*, 10, 919-928.
- Elzeky, M. and Attia, Y.A. (1995) Effect of bacterial adaptation on kinetics and mechanisms of bioleaching ferrous sulfides. *The Chemical Engineering Journal*, 56, B115-B124.
- Escobar, B. and Lazo, D. (2003) Activation of bacteria in agglomerated ores by changing the composition of the leaching solution. *Hydrometallurgy*, 71, 173-178.
- Evangelou, V.P. and Zhang, Y.L. (1995) A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 141-199.
- Fall, M., Adrien, D., Celestin, J. C., Pokharel, M., and Toure, M. (2009) Saturated hydraulic conductivity of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 22(15), 1307-1317.
- Fall, M., Benzaazoua, M., and Ouellet, S. (2005) Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 18(1), 41-44.
- Ferroni, G.D., Leduc, L.G., and Todd, M. (1986) Isolation and temperature

- characterization of psychrotrophic strains of *Thiobacillus ferrooxidans* from the environment of a uranium mine. *J.Gen.Appl.Microbiol*, 32,169-175.
- Ficeriova, J., Balaz, P., Boldizarova, E., and Jelen, S. (2002) Thiosulfate leaching of gold from a mechanically activated Cu, Pb, Zn concentrate, *Hydrometallurgy*, 67, 37-43.
- Filmer, A.O. (1982) The dissolution of gold from roasted pyrite concentrate. *Journal of the South African Institute of Mining and metallurgy*, March, 90-94.
- Fornari, P. and Abbruzzese, C. (1999) Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions, *Hydrometallurgy*, 52, 209-222.
- Fowler, F.K., and Crundwell. (1999) The leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans* : bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of dissolution at high concentration of ferrous ions. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 5285-5292.
- Fulginiti, P. and Sbrana, A. (1998) Presence of native gold and tellurium in the active high-sulfidation hydrothermal system of the La Fossa volcano, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 86, 187-198.
- Gabr, M. A., and Bowders, J. J. (2000) Controlled low-strength material using fly ash and AMD sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 76(2), 251-263.
- Gantayat, B.P., Rath, P.C., Paramguru, R.K., and Rao, S.B. (2000) Galvanic interaction between chalcopyrite and manganese dioxide in sulfuric acid medium. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B, 55-61.
- Ghorbani, Y., Becker, M., Mainza, A., Franzidis, J.P., and Petersen, J. (2011) Large particle effects in the chemical/biochemical heap leach processes-a review. *Minerals Engineering*, 24, 1172-1184.

- Ghosh, A., S-ez, A. E., and Ela, W. (2006) Effect of pH, competitive anions and NOM on the leaching of arsenic from solid residuals. *Science of the Total Environment*, 363(1), 46-59.
- Godocikova, E., Balaz, P., Basstl, Z., and Brabec, L. (2002) Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides. *Applied Surface Science*, 200, 36-47.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., and Butcher, A.R. (2005a) The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterisation of visible gold in complex ores. *Minerals Engineering*, 18, 877-886.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., and Ryab, C.G. (2005b) Application of PIXE and diagnostic leaching in the characterisation of complex gold ores. *Minerals Engineering*, 18, 1010-1019.
- Ha, Y.C., Sohn, H.J., Jeong, G.J., Lee, C.K. and Rhee, K.I. (2000) Electrowinning of tellurium from alkaline leach liquor of cemented Te, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 315-322.
- Haghshenas, D.F., Alamdari, E.K., Torkmahalleh, M.A., Bonakdarpour, B. and Nasernejad, B. (2009) Adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to high grade sphalerite concentrate, *Minerals Engineering*, 22, 1299-1306.
- Hait, J., Jana, R.K., and Sanyal, S.K., (2004) Mineralogical characteristics of copper electrorefining anode slime and its leached residues, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 43, 2079-2087.
- Han, O.H., Park, C.Y., and Cho, K.H. (2010) The Characteristic of Bioleaching for Chalcopyrite Concentrate Using Indigenous Acidophilic Bacteria - Column Leaching at Room Temperature. *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, 47, 678-689.
- Haque, K.E. (1999) Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57, 1-24.
- Hasab, M. G., Raygan, S., and Rashchi, F. (2013) Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide

- concentrate. Hydrometallurgy, 138, 59-61.
- Hashemzadehfini, M., Ficeriova, J., Abkhoshk, E., and Shahraki, B.K. (2011) Effect of mechanical activation on thiosulfate leaching of gold from complex sulfide concentrate. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21, 2744-2751.
- Hoffmann, J.E. (1989) Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes, JOM, July, 33-38.
- Hoh, Y.C., Chang, C.C., Cheng, W.L. and Shaw, I.S. (1983) The separation of selenium from tellurium in hydrochloric acid media by solvent extraction with tri-butyl phosphate, Hydrometallurgy, 8, 381-392.
- Hsu, C.H. and Harrison, R.G. (1995) Bacterial leaching of zinc and copper from mining wastes, Hydrometallurgy, 37, 169-179.
- http://stat.me.go.kr/nesis/mesp2/webStatistics/stat_main.jsp?tblID=DT_106N_ZZZ_003184&inq_gubun=1.
- <http://www.microdenshi.co.jp/en>.
- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., and Hansen, J.P. (2006) Decomposition and oxidation, Progress in Energy and Combustion Science, 32, 295-314.
- Hutchins, S.R., Brierley, J.A. and Brierley, C.L. (1988) Microbial pretreatment of refractory sulfide and carbonaceous ores improves the economics of gold recovery, Mining Engineering, 40, 249-254.
- Ismael, M.R.C. and Carvalho, J.M.R. (2003) Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. Minerals Engineering, 16, 31-39.
- Jansen, M. and Taylor, A. (2002) A new approach to heap leach modeling and scale-up. Copper, Perth, Western Australia, 2002. pp.1-18.
- Jensen, A.B. and Webb, C. (1995) Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review, Process Biochemistry, 30, 225-236.
- Jones, R. A., Koval, S. F., and Nesbitt, H. W. (2003) Surface alteration of arsenopyrite(FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 955-965.

- Kaewkannetra, P., Garcia-Garcia, F.J., and Chin, T.Y. (2009) Bioleaching of zinc from gold ores using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Metallurgy, 16, 368-374.
- Kai, T., Hagiwara, T., Haseba, H., and Takahashi, T. (1997) Reduction of thiourea consumption in gold extraction by acid thiourea solutions. Industrial and Engineering Chemistry, 36, 2757-2759.
- Kai, T., Nishi, M., and Takahashi, T. (1995) Adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* to nickel ion and bacterial oxidation of nickel sulfide. Biotechnology Letters, 17, 229-232.
- Karimi, G.R., Rowson, N.A., and Hewitt, C.J. (2010) Bioleaching of copper via iron oxidation from chalcopyrite at elevated temperature. Food and Bioproducts Processing, 88, 21-25.
- Katz, A. and Kovler, K. (2004) Utilization of industrial by-products for the production of controlled low strength materials (CLSM). Waste Management, 24(5), 501-512.
- Keller, L. and Murr, L.E. (1982) Acid-bacterial and ferric sulfate leaching of pyrite single crystals, Biotechnology and Bioengineering, 24, 83-96.
- Kholmogorov, A.G., Kononova, O.N., Pashkov, G.L., and Kononov, Y.S. (2002) Thiocyanate solutions in gold technology, Hydrometallurgy, 64, 43-48.
- Kim, B.J., Cho, K.H., Choi, N.C., and Park C.Y. (2014) The Characteristic Dissolution of Valuable Metals from Mine-Waste Rock by Heap Bioleaching, and the Recovery of Metallic Copper Powder with Fe Removal and Electrowinning. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 27, 207-222.
- Kim, B.J., Cho, K.H., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2013) The Geochemical Interpretation of Phase Transform and Fe-leaching Efficiency for Pyrite by Microwave Energy and Ammonia Solution. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 26, 139-150.

- Kim, B.J., Wi, D.W., Baik, K.S., Seong, C.N., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2012) Identification of Indigenous Acidophilic Bacteria by Polymerase Chain Reaction and 16S rRNA Sequences. Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering, 49, 507-520.
- Kim, H. K. and Lee, H. K. (2014). Coal bottom ash in field of civil engineering: A review of advanced applications and environmental considerations. KSCE Journal of Civil Engineering, 1-17. DOI: 10.1007/s12205-015-0282-7
- Kim, M. J. and Jung, Y. (2004) Vertical distribution and mobility of arsenic and heavy metals in and around mine tailings of an abandoned mine. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 39(1), 203-222.
- Kitamura, M. and Senna, M. (2001) Electrorheological properties of mechanically activated gibbsite. International Journal of Inorganic Materials, 3, 563-567.
- Ko, M.S., Park, H.S., and Lee, J.U. (2009) Bioleaching of Heavy Metals from Tailings in Abandoned Au-Ag Mines Using Sulfur-oxidizing Bacterium *Acidithiobacillus thiooxidans*. Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering, 46, 239-251.
- Korean Ministry of Environment. Final report on soil environment control actions of abandoned metal mines. Korean Ministry of Environment: Gwachen, Gyeonggi-do, Korea, 2007
- Kovalenker, V.A. and Plotinskaya, O.Y. (2005) Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposits, Kuril-Kamchatka volcanic belt, Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 43, 118-123.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G., and Walker, G.S. (1994) Review of gold extraction from ores. Minerals Engineering, 7, 1213-1241.
- Lee, H.Y. and Choi, J.C. (2014) Separation of tellurium in waste

- thermoelectric materials with solvent extraction method, Eurasia 2014 Waste Management Symposium, 28-30 April 2014, YTU 2010 Congress Center, Istanbul/Turkiye.
- Lee, N. K., Kim, H. K., Park, I. S., and Lee, H. K. (2013) Alkali-activated, cementless, controlled low-strength materials (CLSM) utilizing industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 49, 738-746.
- Li, H.M. and Ke, J.J. (2001) Influence of and on the growth and activity of Ni^{2+} adapted *Thiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, 14, 113-116.
- Li, J. and Miller, J.D. (2006) A review of gold leaching in acid thiourea solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27, 177-214.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M.S., Miller, J.D., LeVier, K.M., Dietrich, M., and Wan, R.Y. (2012a) Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold part I: chemical and thermodynamic considerations. *Hydrometallurgy*, 113-114, 1-9.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M.S., Miller, J.D., LeVier, K.M., Dietrich, M., and Wan, R.Y. (2012b) Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold part II: the leaching kinetics. *Hydrometallurgy*, 113-114, 10-18.
- Lim, M., Han, G. C., Ahn, J. W., You, K. S., and Kim, H. S. (2009) Leachability of arsenic and heavy metals from mine tailings of abandoned metal mines. *International journal of environmental research and public health*, 6(11), 2865-2879.
- Lindstrom, E.B., Gunneriusson, E., and Tuovinen, O.H. (1992) Bacterial oxidation of refractory sulfide ores for gold recovery, *Critical Reviews in Biotechnology*, 12, 133-155.
- Linge, H.G. (1995) Electrolytic process for refractory arsenopyrite gold ores. *Minerals Engineering*, 8, 1327-1331.

- Liu, H., Gu, G., and Xu, Y. (2011) Surface properties of pyrite in the course of bioleaching by pure culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a mixed culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, Hydrometallurgy, 108, 143-148.
- Logan, T.C., Seal, T., and Brierley, J.A. (2007) Biomining. Springer Berlin Heidelberg, 113-138p.
- Lottermoser, B.G. (2007) Mine wastes. characterization, treatment, environmental impacts, Springer, New York, 304p.
- Maddox, L.M., Bancroft, G.M., Scaini, M.J., and Lorimer, J.W. (1998) Invisible gold: comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite. American Mineralogist, 83, 1240-1245.
- Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Chosh-Dastidar, A., and Fan, L.S. (1997), Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime, Environmental Science and Technology, 31, 3226-3231.
- Mason, L.J. and Rice, N.M. (2002) The adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* for the treatment of nickel-iron sulphide concentrate. Minerals Engineering, 15, 795-808.
- Mehta, A.P. and Murr, L.E. (1983) Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. Hydrometallurgy, 9, 235-256.
- Mine Reclamation Corporation of South Korea, 2013, Technical report Development of improved reutilization technology for mineral tailings, pp. 18. (In Korean)
- Ministry of Environment, 2010, Criteria on soil pollution warning and action limit (In Korean),
- Mohapatra, M., Anand, S., Das, R.P., Upadhyay, C., and Verma, H.C. (2002) Aqueous reduction of crystalline goethite under ammonical conditions, Hydrometallurgy, 65, 227-235.
- Mollah, M. Y., Kesmez, M., and Cocke, D. L. (2004) An X-ray diffraction

- (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic (V) in Portland cement type-V. *Science of the Total Environment*, 325(1), 255-262.
- Mousavi, S.M., Taghmaei, S., Vossoughi, M., Jafari, A., and Hoseini, S.A. (2005) Comparison of bioleaching ability of two native mesophilic and thermophilic bacteria on copper recovery from chalcopyrite concentrate in an airlift bioreactor. *Hydrometallurgy*, 80, 139-144.
- Mousavi, S.M., Yaghmaei, S., Vossoughi, M., Jafari, A., Roostaazad, R., and Turunen, I. (2007) Bacterial leaching of low-grade ZnS concentrate using indigenous mesophilic and thermophilic strains, *Hydrometallurgy*, 85, 59-65.
- Murr, L.E. and Berry, V.K. (1976) Direct observations of selective attachment of bacteria on low-grade sulfide ores and other mineral surfaces. *Hydrometallurgy*, 2, 11-24.
- Murthy, D.S.R. and Prasad, P.M. (1996) Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants, *Hydrometallurgy*, 42, 27-33.
- Murthy, D.S.R., Kumar, V. and Rao, K.V., (2003) Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*, 68, 125-130.
- Myneni, S. C., Traina, S. J., Logan, T. J., and Waychunas, G. A. (1997). Oxyanion behavior in alkaline environments: sorption and desorption of arsenate in ettringite. *Environmental science and technology*, 31(6), 1761-1768
- Natarajan, K.A. and Iwasaki, I. (1983) Role of galvanic interactions in the bioleaching of Duluth gabbro copper-nickel sulfides. *Separation Science and Technology*, 18, 1095-1111.
- Natarajan, K.A., Sudeesha, K., and Ramananda Rao, G. (1994) Stability of

- copper tolerance in *Thiobacillus ferrooxidans*. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66, 303-306.
- Neubauer, C. M., Yang, M., and Jennings, H. M. (1998) Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures. *Advanced cement based materials*, 8(1), 17-27.
- Ningfei, L. and Hongguan, X. (2012) Bioleaching of low grade tellurium sulfide mineral, *Energy Procedia*, 16, 946-951.
- Olson, G.J., Brierley, J.A., and Brierley, C.L. (2003) Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 249-257.
- Olubambi, P.A., Ndlovu, S., Potgieter, J.H., and Borode, J.O. (2008) Role of ore mineralogy in optimizing conditions for bioleaching low-grade complex sulphide ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 1234-1246.
- Orgul, S. and Atalay, U. (2002) Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. *Hydrometallurgy*, 67, 71-77.
- Pals, D.W. and Spry, P.G. (2003) Telluride mineralogy of the low-sulfidation epithermal Emperor gold deposit, Vatukoula, Fiji, *Mineralogy and Petrology*, 79, 285-307.
- Panda, B. and Das, S.C. (2001) Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid. *Hydrometallurgy*, 59, 55-67.
- Panda, S., Sanjay, K., Sukla, L.B., Pradhan, N., Subbaiah, T., Mishra, B.K., Prasad, M.S.R., and Ray, S.K. (2012) Insights into heap bioleaching of low grade chalcopyrite ores-a pilot scale study. *Hydrometallurgy*, 126, 157-165.
- Park, C.Y., Cheong, K.H., Kim, B.J. (2010) The Bioleaching of Sphalerite by Moderately Thermophilic Bacteria. *Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 43, 573-587.

- Park, C.Y., Cheong, K.H., Kim, B.J., Wi, H., Lee, Y.G. (2011) The Corrosion and the Enhance of Bioleaching for Galena by Moderate Thermophilic Indigenous Bacteria. Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering, 48, 11-24.
- Park, C.Y., Cheong, K.H., Kim, K.M., Hong, Y.U., Cho, K.H. (2009) Bioleaching of Pyrite from the Abandoned Hwasun Coal Mine Drainage using Indigenous Acidophilic Bacteria. Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering, 46, 521-535.
- Park, C.Y., Kim, S.O., Kim, B.J. (2010) The Characteristic of Selective Attachment and Bioleaching for Pyrite Using Indigenous Acidophilic Bacteria at 42°C. Korea Society of Economic and Environmental Geology, 43, 109-121.
- Pesic, B. and Sergent, R.H. (1993) Reaction mechanism of gold dissolution with brome. Metallurgical Transactions B, 24, 419-431.
- Petersen, J. and Dixon, D.G. (2002) Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. Minerals Engineering, 15, 777-785.
- Pinches, A., Al-jaid, F.O., Williams, D.J.A., and Atkinson, B. (1976) Leaching of chalcopyrite concentrates with *Thiobacillus ferrooxidans* in batch culture, Hydrometallurgy, 2, 87-103.
- Plotinskaya, O. Y., Kovalenker, V.A., Seltmann, R., and Stanley, C.J. (2006) Te and Se mineralogy of the high-sulfidation Kochbulak and kairagach epithermal gold telluride deposits(Kurama ridge, middle Tien Shan, Uzbekistan), Mineralogy and Petrology, 87, 187-207.
- Popov, K.I., Djukic, Lj.M., Pavlovic, M.G., and Maksimovic, M.D. (1979) The critical overpotential for copper dendrite formation. Journal of Applied Electrochemistry, 9, 527-531.
- Pracejus, B. (2008) The ore minerals under the microscope; an optical guide. Elsevier, 875p.
- Pradhan, N., Nathsarma, K.C., Srinivasa, K., Sukla, L.B., and Mishra, B.K.

- (2008) Heap bioleaching of chalcopyrite: a review. *Minerals Engineering*, 21, 255-365.
- Prengaman, R.D. and Siegmund, A. (1999) Improved copper electrowinning operations using wrought Pb-Ca-Sn anodes, *Copper 99-Cobre 99 International Symposium*(Phoenix, Arizona), October 10-13.
- Price, D.C. and Davenport, W.G. (1981) Physico-chemical properties of copper electrowinning and electrowinning electrolytes. *Metallurgical Transactions B*, 12B, 639-643.
- Qin, W., Zhen, S., Yan, Z., Campbell, M., Wang, Liu, K., and Zhang, Y. (2009) Heap bioleaching of a low-grade nickel-bearing sulfide ore containing high levels of magnesium as olivine, chlorite and antigorite. *Hydrometallurgy*, 98, 58-65.
- Qin, W.Q., Zhang, Y.S., Li, W.Z., and Wang, J. (2008) Simulated small-scale pilot heap leaching of low-grade copper sulfide ore with selective extraction of copper. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 1463-1467.
- Rao, C.R.M. and Reddi, G.S. (2000) Platinum group metals(PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 565-586.
- Rawlings, D. and Kusno, T. (1994) Molecular genetics of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Microbiological Reviews*, 58, 39-55.
- Rawlings, D. E. and Silver, S. (1995) Mining with microbes. *Biotechnology*, 13, 773-778.
- Rawlings, D.E. (2002) Heavy metal mining using microbes, *Annu. Rev. Microbio.*, 56, 65-91.
- Rawlings, D.E., Dew, D., and du Plessis, C. (2003) Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. *TRENDS in Biotechnology*, 21, 38-44.
- Rhee, K.I., Lee, C.K., Ha, Y.C., Jeong, G.J., Kim, H.S. and Sohn, H.J.

- (1999) Tellurium recovery from cemented tellurium with minimum waste disposal, *Hydrometallurgy*, 53, 189-201.
- Rojas-Chapana, J.A., Bartels, C.C., Pohlmann, L., and Tributsch, H. (1998) Co-operative leaching and chemotaxis of *Thiobacillus* studied with spherical sulfur/sulfide substrates. *Process Biochemistry*, 33, 239-248.
- Roussel, C., Bril, H., and Fernandez, A. (2000) Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29(1), 182-188.
- Sadler, W.R. and Trudinger, P.A. (1967) The inhibition of microorganisms by heavy metals. *Mineralium Deposita*, 2, 158-168.
- Saji, J. and Reddy, M.I.P. (2001) Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system, *Hydrometallurgy*, 61, 81-87.
- Sakai, E., Nikaido, Y., Itoh, T., and Daimon, M. (2004) Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1669-1673.
- Salsman, J.B., Williamson, R.L., Tolley, W.K., and Rice, D.A. (1996) Short-pluse microwave treatment of disseminated sulfide ores. *Minerals Engineering*, 9, 43-54.
- Sanmugasunderam, V. and Branion, R.M.R. (1985) A growth model for the continuous microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1173-1184.
- Sany, S.M.K. (2009) Optimisation of influential factors in electrowinning of tellurium by means of PLS modeling, Master's thesis, Minerals and Metallurgical Engineering, Lulea University of Technology.
- Senanayake, G. (2004) Gold leaching in non-cyanide lixiviant system: critical issues on fundamentals and applications, *Minerals Engineering*, 17, 785-801.

- Shahverdi, A.R., Yazdi, M.T., Oliazadeh, M., and Darebidi, M.H. (2001) Biooxidation of mouth refractory gold-bearing concentrate by an adapted *Thiobacillus ferrooxidans*, J. Sci. I. R. Iran, 12, 209-212.
- Shayestehfar, M.R., Nasab, S.K., and Mohammadalizadeh, H. (2008) Mineralogy, petrology, and chemistry studies to evaluated oxide copper ores for heap leaching in Sarcheshmeh copper mine, kerman, Iran. Journal of Hazardous Materials, 154, 602-612.
- Shi, S.Y. and Fang, Z.H. (2004) Bioleaching of marmatite flotation concentrate by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy, 75, 1-10.
- Shi, S.Y. and Fang, Z.H. (2005) Bioleaching of marmatite flotation concentrate by adapted mixed mesoacidophilic cultures in an air-lift reactor, International Journal of Mineral Processing, 76, 3-12.
- Shi, S.Y., Fang, Z.H., and Ni, J.R. (2006) Comparative study on the bioleaching of zinc sulphides. Process Biochemistry, 41, 438-446.
- Silver, S., and Phung, L.T. (1996) Bacterial heavy metal resistance: new surprises. Annu. Rev. Microbiol. 50, 753-789.
- Silverman, M.P. (1967) Mechanism of bacteria pyrite oxidation, Journal of Bacteriology, 94, 1046-1051.
- Singh, T. S., and Pant, K. K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. Journal of Hazardous Materials, 131(1), 29-36.
- Sivakugan, N., Rankine, R. M., Rankine, K. J., and Rankine, K. S. (2006) Geotechnical considerations in mine backfilling in Australia. Journal of Cleaner Production, 14(12), 1168-1175.
- Spry, P.G. and Thieben, S.E. (1996) Two new occurrences of benleonardite, a rare silver-tellurium sulphosalt, and a possible new occurrence of cervellite, Mineralogical Magazine, 60, 871-876.
- Stackebrandt, E. and Goebel, B.M. (1994) Taxonomic note: a place for

- DNA-DNA reassociation and 16S rRNA sequence analysis in the present species definition in bacteriology, *International Journal of Systematic Bacteriology*, 44, 846-849.
- Stafilov, T. (2000) Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 893-906.
- Steyn, J. and Sandenbergh, R.F. (2004) A study of the influence of copper on the gold electrowinning process, *The Journal of the South Institute of Mining Metallurgy*, April, 177-182.
- Sun, Z.M. and Zheng, Y.J. (2011) Preparation of high pure tellurium from raw tellurium containing Cu and Se by chemical method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 665-672.
- Tanriverdi, M., Mordogan, H., and Ipekoglu, U. (2005) Leaching of Ovacik gold ore with cyanide, thiourea and thiosulfate. *Minerals Engineering*, 18, 363-365.
- Thomas, B. S., Damare, A., and Gupta, R. C. (2013) Strength and durability characteristics of copper tailing concrete. *Construction and Building Materials*, 48, 894-900.
- Torma, A.E. (1984) Current standing of bacterial heap, dump and in-situ leaching technology of copper, *Metall.*, 38, 1044-1047.
- Torma, A.E. and Bosecjer, K. (1982) Bacterial leaching, *Progress in Industrial Microbiology*, 16, 77-118.
- Torma, A.E. Ashman, P.R., Olson, T.M., and Bosecker, K. (1979) Microbiological leaching of a chalcopryite concentrate and recovery of copper by solvent extraction and electrowinning, *metall*, 33, 479-484.
- Tuovinen, O.H., Niemela, S.I., and Gyllenberg, H.G. (1971) Tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans* to some metals, *Antonie van Leeuwenhoek*, 37, 489-496.
- Twyman, R.M. (2005) Sample dissolution for elemental analysis/Wet

- digestion. *Analytical Chemistry*, 360, 146-152.
- Uslue, T., Atalay, U., and Arol, A.I. (2003) Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite. *Colloids and Surface A*, 225, 161-167.
- Van Aswegen, P.C., Van Niekerk, J., and Olivier, W. (2007). The BIOXTM process for the Treatment of Refractory Gold Concentrates. In: *Biomining*. DE Rawlings, DB Johnson (Eds.). Springer, Berlin.
- Van der Hoek, E. E., Bonouvrie, P. A., and Comans, R. N. (1994) Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry*, 9(4), 403-412.
- Van Hille, R.P., Van-Zyl, A.W., Spurr, N.R.L., and Harrison, S.T.L. (2010) Investigating heap bioleaching: effect of feed iron concentration on bioleaching performance. *Minerals Engineering*, 23, 518-525.
- Vaughan, J.P. (2004) The process mineralogy of gold: the classification of ore types. *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, July, 46-48.
- Veglio, F., Quaresima, R., Fornari, P., and Ubaldini, S. (2003) Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning., *Waste Management*, 23, 245-252.
- Veglio, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., and Toro, L. (2001) Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. *Hydrometallurgy*, 60, 167-179.
- Venkateswarlu, K., Bose, A.C, and Rameshbabu, N. (2010) X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis. *Physica B*, 405, 4256-4261.
- Viera, M., Pogliani, C., and Donati, E. (2007) Recovery of zinc, nickel, cobalt and other metals by bioleaching, In; Donati, E.R and sand, W.(eds), *Microbial processing of metal sulfides*, Springer, 103-119.
- Voudouris, P., Tarkian, M., and Arikas, K. (2006) Mineralogy of telluride-bearing epithermal ores in the Kassiteres-Sappes area, western

- Thrace, Greece, *Mineralogy and Petrology*, 87, 31-52.
- Wang, S. (2008) Novel electrowinning technologies: the treatment and recovery of metals from liquid effluents, *JOM*, October, 41-45.
- Wang, S. (2011) Tellurium, its resourcefulness and recovery, *JOM*, August, 90-93.
- Watling, H.R. (2006) The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfide—a review. *Hydrometallurgy*, 84, 81-108.
- Watling, H.R. (2008) The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*, 91, 70-88.
- Wei, X., Viadero, Jr, R.C., and Buzby, K.M. (2005) Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. *Environmental Engineering Science*, 22, 745-755.
- Wei, Y., Zhong, K., Adamov, E.V., and Smith, R.W. (1997) Semi-continuous biooxidation of the Chongyang refractory gold ore. *Minerals Engineering*, 10, 577-583.
- Welham, N.J. (2001) Mechanochemical processing of gold-bearing sulfides. *Minerals Engineering*, 14, 341-347.
- Woese, C.R. (1987) Bacterial evolution. *Microbiological Reviews*, 51, 221-271.
- Wu, A., Yin, S., Qin, W., Liu, J., and Qiu, G. (2009) The effect of preferential flow on extraction and surface morphology of copper sulphide during heap leaching. *Hydrometallurgy*, 95, 76-81.
- Xia, L., Liu, X., Zeng, J., Yin, C., Gao, J., Liu, J., and Qiu, G. (2008) Mechanism of enhanced bioleaching efficiency of *Acidithiobacillus ferrooxidans* after adaptation with chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 92, 95-101.
- Yang, G.S., Kim, B.J., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2013) The Optimization of Silver Leaching from the Samjo Mine Concentrate by Thiourea, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26, 1-8.

- Yang, Z., Rui-lin, M., Wang-don, N., and Hui, W. (2010) Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*, 103, 25-29.
- Yokoyama, T., Yokota, T., Hayashi, S. and Izawa, E., (1996) Determination of trace gold in rock samples by a combination of two-stage solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry: the problem of iron interference and its solution, *Geochemical Journal*, 30, 175-181.
- Zhang, T., Cheeseman, C. R., and Vandeperre, L. J. (2011) Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH). *Cement and Concrete Research*, 41(4), 439-442.
- Zhao, Z., Zhang, Y., Chen, X., Chen, A., and Huo, G. (2009) Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of pyrrhotite. *Hydrometallurgy*, 99, 105-108.
- Zivkovic, Z.D., Mitevska, N., and Savovic, V. (1996) Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Thermochimica Acta*, 282/283, 121-130.
- Zuniga, M., Parada, F., and Asselin, E. (2010) Leaching of a limonitic laterite in ammonical solutions with metallic iron, *Hydrometallurgy*, 104, 260-267.

감사의 글

9년이라는 연구실생활을 하면서 감사한 분들의 격려와 도움으로 박사학위를 마칠 수 있었습니다. 짧은 지면을 통해서나마 진심으로 고개 숙여 감사의 마음을 전합니다.

먼저 늘 항상 제 편에 서서 생각해주시고, 연구자로서 갖추어야 하는 인성과 성품을 숭선수범으로 보여주시며, 인자함과 사랑으로 이끌어주신 박천영 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다. 지치고 힘들 때마다 기다려주시고 용원을 아끼지 않으신 스승의 은혜를 평생 마음속에 간직하겠습니다. 논문이 완성되기까지 날카로운 지적과 자상한 관심으로 수고를 마다하지 않으신 심사위원장 박철현 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 좋은 논문이 될 수 있게끔 꼼꼼하게 지적해주시고 격려해주신 정경훈 교수님께 감사드립니다. 아울러 논문의 완성도를 높여주신 건축공학과 김형기 교수님께도 고마움과 감사함을 전합니다.

응용광물연구실의 큰형님으로써 논문의 마지막까지 걱정과 격려해주신 정연중 박사님께도 감사드립니다. 연구실생활을 하면서 부족한 저를 지금까지 성장할 수 있게 기회와 용기를 주시며, 때로는 매서운 꾸짖음과 또 때로는 따뜻한 격려를 해주신 최낙철 박사님께 진심으로 머리 숙여 감사의 말을 전합니다. 그리고 학부 3학년 때부터 연구실을 들어와 어느덧, 9년이라는 시간동안 희노애락을 함께하고, 항상 배려와 양보를 해준 조강희 박사님께도 진심으로 감사함을 전합니다.

학부 때부터 박사과정 때까지 늘 지켜봐주시고 격려해주신 한오형 교수님, 고진석 교수님, 강성승 교수님, 장일식 교수님, 최태진 교수님께도 감사와 존경의 마음을 전합니다.

하루 중 가장 많은 시간들을 함께한 연구실 식구들 온현성, 김현수, 명은지, 임대학, 김정태, 최희정 후배들에게도 고마운 마음을 전합니다.

그리고 일일이 다 언급하진 못했지만 조선대학교 에너지자원공학과와 모든 선후배님들께 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 영원한 저의 지원자이자 후원자인 아버지께 이 모든 영광을 바칩니다. 바쁘다는 핑계로 자주 찾아뵙지도 못하는데, 연구하는데 혹여나 방해하지 않으시려고 전화 한번 쉽게 걸지 않으신 아버지의 힘드신 희생이 없으셨다면 저는 지금 이 글을 작성하지 못했을 것 같습니다. 자식들 뒷바라지 하시느라 평생 헌신하시면서 살아오셨던 아버지, 어머니께 말로는 표현하지 못할 감사함을 전합니다. 늘 따뜻한 말로 격려해 주시고 기다려주신 장인어른, 장모님께도 진심으로 감사합니다. 그리고 늘 남편이 최고라며, 묵묵히 옆에서 내조해준 사랑하는 나의 아내 정은에게도 고마운 마음을 전하며, 평생 아끼고 사랑하겠습니다.

박사학위를 받기까지 너무나도 많은 분들의 희생과 도움으로 여기까지 올 수 있었습니다. 그동안 받아온 수많은 가르침과 응원은 큰 힘이 될 것 같습니다. 감사와 은혜의 마음을 평생 잊지 않고 더욱더 바른 자세로 연구에 정진하겠습니다.

2016년 8월

김 봉 주