



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](#)

2019년 8월
석사학위 논문

몽골 광산폐기물로부터 유가자원의 품위 향상 및 회수에 관한 연구

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

특토흐마 부렝특토흐

몽골 광산폐기물로부터 유가자원의 품위 향상 및 회수에 관한 연구

**A study on the improvement and recovery of valuable
resources from Mongolia mine waste**

2019년 8월 23일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

특토흐마 부렝특토흐

몽골 광산폐기물로부터 유가자원의 품위 향상 및 회수에 관한 연구

지도교수 고 진 석

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2019년 4월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

특토흐마 부렝특토흐

특토흐마 부렝특토흐의 석사학위 논문을 인준함

| | | | |
|-----|-------|----|---------|
| 위원장 | 조선대학교 | 교수 | 박철현 (인) |
| 위원 | 조선대학교 | 교수 | 박천영 (인) |
| 위원 | 조선대학교 | 교수 | 고진석 (인) |

2019년 5월

조선대학교 대학원

목 차

Abstract

| | |
|---------------------------|----|
| 1. 서론 | 1 |
| 1.1 연구의 필요성 | 1 |
| 1.2 연구의 목적 | 11 |
| 2. 이론적 배경 | 12 |
| 2.1 광산폐기물 관리 관련 법령 | 12 |
| 2.1.1 광물자원법 | 12 |
| 2.1.2 고형폐기물법 | 14 |
| 2.1.3 자연환경보호법 | 14 |
| 2.1.4 유해폐기물과 유독성물질법 | 14 |
| 2.1.5 자연환경영향 평가법 | 14 |
| 2.2 부유선별 | 16 |
| 2.2.1 일반 부유선별 | 16 |
| 2.3 마이크로웨이브 가열 용출 | 18 |
| 2.4 용출 회수 | 22 |
| 3. 실험재료 및 방법 | 24 |
| 3.1 실험재료 | 24 |
| 3.2 부유선별 실험 | 28 |
| 3.3 마이크로웨이브 가열 용출실험 | 30 |
| 3.4 염화물 용출실험 | 32 |
| 3.5 분석방법 | 34 |

| | |
|------------------------------|----|
| 3.5.1 XRD 분석 | 34 |
| 3.5.2 XRF 분석 | 35 |
| 3.5.3 입도분석 | 36 |
| 3.5.4 화학분석 | 37 |
| 4. 결과 및 고찰 | 38 |
| 4.1 대상 시료의 광물학적 특성 | 38 |
| 4.2 부유선별 결과 | 42 |
| 4.3 마이크로웨이브 가열 용출실험 결과 | 46 |
| 4.4 염화물 용출실험 결과 | 49 |
| 5. 결론 | 51 |
| 참고문헌 | |

List of Tables

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1-1 Mineral production and export volumes in the Mongolian mining sector(www.mmhi.gov.mn/public/file/id/393). | 2 |
| Table 1-2 Summary of strategic mines in the Mongolian mining sector. | 5 |
| Table 1-3 The average of mineral prices in the world market (Ref: https://www.kitco.com , https://www.westmetall.com). | 6 |
| Table 1-4 The area of tailing depot for gold mines. | 8 |
| Table 1-5 The area of tailing depot for tungsten mines. | 9 |
| Table 2-1 Summary of pay royalties with respect to all extracted products. | 13 |
| Table 2-2 Classification of froth flotation process. | 17 |
| Table 2-3 Summary of non-cyanide reagents. | 23 |
| Table 3-1 Summary of property for the tailing samples. | 24 |
| Table 3-2 Experimental condition of froth flotation. | 29 |
| Table 4-1 Chemical composition of tailing samples by XRF. | 40 |
| Table 4-2 Chemical composition of raw samples by ICP-OES. | 41 |
| Table 4-3 The results of particle size analysis. | 42 |
| Table 4-4 Grade and recovery rate of gold in sample after froth flotation. | 44 |
| Table 4-5 The result of TCLP test for raw sample after froth flotation. | 45 |
| Table 4-6 Weight loss rate and temperature for microwave nitric acid leaching test. | 46 |
| Table 4-7 Leaching rate for microwave nitric acid leaching test. | 47 |
| Table 4-8 Au grade of solid residue after microwave nitric acid leaching test. | 48 |
| Table 4-9 Weight loss rate of solid residue after chloride leaching test. | 49 |
| Table 4-10 Gold leaching rate of concentrate on the leaching time. | 50 |

List of Figures

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1-1 Summary of Mongolian geological survey level. | 1 |
| Fig. 1-2 The volumes of gold production and reserves in the Mongolian mining sector(Ref: https://www.mongolbank.mn/dblistgoldbom.aspx). | 3 |
| Fig. 1-3 Types of environmental pollution in Mongolian mining sector. | 7 |
| Fig. 1-4 The tailing yard of Erdenet mine. | 9 |
| Fig. 2-1 Schematic view of froth flotation mechanisms. | 16 |
| Fig. 2-2 General process options for pre-treating refractory gold ore and concentrate. | 19 |
| Fig. 2-3 Schematic of microwave heating mechanisms (Ref: http://www.chemistryworld.com). | 20 |
| Fig. 2-4 Quality comparison of temperature gradient within samples heated by (a) microwave heating, (b) conventional heating (Ref: http://www.chemistryworld.com). | 21 |
| Fig. 3-1 Map of tailing sampling site in this study. | 25 |
| Fig. 3-2 Photograph of tailing sampling site in this study. | 27 |
| Fig. 3-3 Photographs of (a) disk mill and (b) froth flotation equipment. | 28 |
| Fig. 3-4 The photograph of microwave equipment for nitric acid leaching. | 31 |
| Fig. 3-5 Photographs of chloride leaching experiment process ((a) weighting of sample, (b) leaching experiment, (c) filtering of leaching solution, (d) solution and solid residue samples). | 33 |
| Fig. 3-6 The photograph of XRD analyzer for samples. | 34 |
| Fig. 3-7 The photograph of XRF analyzer for samples. | 35 |
| Fig. 3-8 The photograph of particle size analyzer. | 36 |
| Fig. 3-9 The photograph of (a) microwave digestion system and (b) ICP-OES analyzer. | 37 |
| Fig. 4-1 XRD patterns of raw samples. | 39 |
| Fig. 4-2 The result of particle size analysis for raw samples by disk milling. | 43 |

Abstract

A study on the improvement and recovery of valuable resources from Mongolia mine waste

Togtokhmaa Burentogtokh

Advisor : Prof. Ko, Jin-Seok

Dept. of Energy & Resource Engineering

Graduate School, Chosun University

The purpose of this study was to investigate the possibility of eco-friendly and efficient recovery of valuable resources such as gold from Mongolian mine wastes, which are environmental pollutants in the Mongolian mine sector. For the purpose, this study selected 4 samples of mine tailings in the Mongolian mine sector and carried out a froth flotation test to concentrate the valuable resources in the tailings.

A microwave nitric acid leaching test was conducted to secure higher gold content in the concentrate obtained by the froth flotation test and effective leaching of valuable resources except gold, and a chloride leaching test was conducted to recover the gold in the test residue.

The content of gold in selected tailings samples was 0.56 ~ 5.13 g/ton and as a result of the froth flotation test, the recovery rate of the concentrate was 85.59 ~ 95.38 %. The enrichment ratio was 21.87 ~ 67.39 times based on the weight ratio, and the gold grade in the concentrate increased to 21.45 ~ 45.67 times. It indicates that gold in the tailings existed invisibly in sulfide minerals. The results of the TCLP test conducted to determine the harmlessness of the tailings obtained after the froth flotation test showed that there was no leaching of heavy metals such as As, Se, and

Cd, Pb and but it was below the environmental standard although Pb was leached. As a result of the microwave nitric acid leaching test, it was discovered that the gold content in the leaching residue increased to 5.39 ~ 57.58 %, the leaching rate of valuable resources was 22.74 ~ 100.00 % in Ag, 51.78 ~ 94.80 % in Fe, 69.95 ~ 97.82 % in Cu, 94.44 ~ 98.04 % in Zn and 98.96 ~ 100.00 % in Pb.

The microwave nitric acid leaching test through the chloride leaching test showed that the leaching rate of the gold in the residue was 76.76 ~ 100%.

As a result of this study, it was confirmed that the possibility of valuable resources recovery was positive when a combined process of froth flotation, microwave nitric acid leaching and chloride leaching was applied to the mine tailings in the Mongolian mine sector.

1. 서론

1.1 연구의 필요성

세계 10대 광물자원 부국인 몽골은 약 6,000개 이상의 광산에서 석탄, 구리, 금, 은, 납, 아연, 텅스텐, 우라늄, 몰리브덴 및 형석 등 약 80여 종의 다양한 광물을 보유하고 있다. 현재까지 몽골 영토의 33.7 %만 탐사되고 있으며, 아직 탐사가 이루어지지 않은 미개발 지역에 대한 탐사작업이 진행될수록 향후 몽골 광물자원의 잠재적 가치는 더욱 증가할 것으로 예상된다(Fig. 1-1)[14]. 이처럼 몽골에서 광업은 2018년 기준 GDP(gross domestic product)의 22 %, 산업생산의 73 %를 차지하고 있으며, 또한 몽골광업부분에서 광물자원의 수출액은 국가예산에 매우 높은 비중을 차지하고 있다[15].

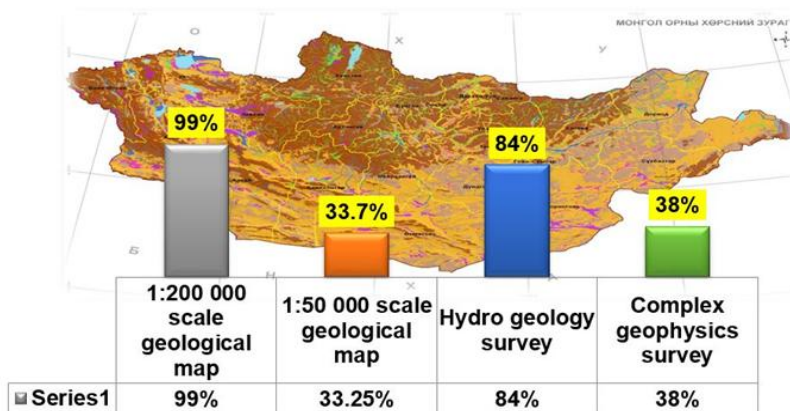


Fig. 1-1 Summary of Mongolian geological survey level.

몽골 내 자원개발을 목적으로 몽골정부에서 발급하는 광산 활동 허가권은 탐사허가권과 생산허가권으로 분류되며, 탐사허가권의 기한은 3년(2회 연장), 생산허가권의 기한은 30년(광물 매장량에 따라 20년씩 두 차례 연장)이다. 2019년까지 등록된 광업권은 총 2,983건 이며, 그 중 생산허가권은 1,682건 이고, 금에 대한 생산허가권은 약 32.6 %를 차지하고 있다[14].

몽골에서의 광물산업은 2018년, 몽골 광물자원별 생산량은 석탄 54,572 천 톤, 구리 1,300 천 톤, 철광 3,400 천 톤, 몰리브덴 5,500 톤, 아연 87.9 천 톤 이다. 2017년에 비하여 생산량은 석탄 14 %, 아연 5.92 % 증가하였으나, 구리, 철광, 몰리브덴 등은 소폭 감소하였다. 2018년에 석탄과 아연은 생산량의 증가로 인해 수출량도 증가하였지만, 구리, 철광, 몰리브덴은 생산량 감소로 인해 수출량도 감소하였다(Table 1-1)[15].

Table 1-1 Mineral production and export volumes in the Mongolian mining sector
 (Ref: <https://www.mmhi.gov.mn/public/file/id/393>).

| Type of mineral | | Year | | | |
|-----------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|
| | | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 |
| Coal (thousand tons) | production | 24,206 | 35,489 | 47,101 | 54,572 |
| | export | 14,426 | 25,714 | 32,992 | 36,671 |
| Copper (thousand tons) | production | 1,335 | 1,445 | 1,317 | 1,300 |
| | export | 1,478 | 1,562 | 1,472 | 1,440 |
| Iron ore (thousand tons) | production | 6,734 | 2,210 | 3,675 | 3,400 |
| | export | 5,065 | 6,085 | 6,258 | 6,086 |
| Gold (tons) | production | 14.5 | 18.4 | 19.8 | 20.7 |
| | export | 11.3 | 19.2 | 14.6 | - |
| Molybdenum (tons) | production | 5,207 | 5,174 | 5,617 | 5,500 |
| | export | 5,023 | 5,776 | 6,503 | 4,429 |
| Zinc (thousand tons) | production | 89.6 | 100.2 | 82.7 | 87.9 |
| | export | 84.1 | 126.0 | 118.2 | 123.9 |

1991년 몽골 정부는 광업산업에 대한 활성화를 위한 국내·외 투자 유치목적으로 “Gold-1 programme” 및 “Gold-2000 programme” 등을 법제화 하였으며, 이를 통해 몽골 내 생산된 금은 2012년 5.9 톤, 2013년 8.9 톤, 2014년 12 톤, 2015년 15 톤, 2016년 18.4 톤, 2017년 19.8 톤 그리고 2018년 20.7 톤으로 증가하였으며, 몽골중앙은행에서 금 보관량은 2011년부터 현재까지 급속도로 증가하였다[4], [15]. 그로인해 외화준비액도 증가할 수 있다고 예상하였다(Fig. 1-2).

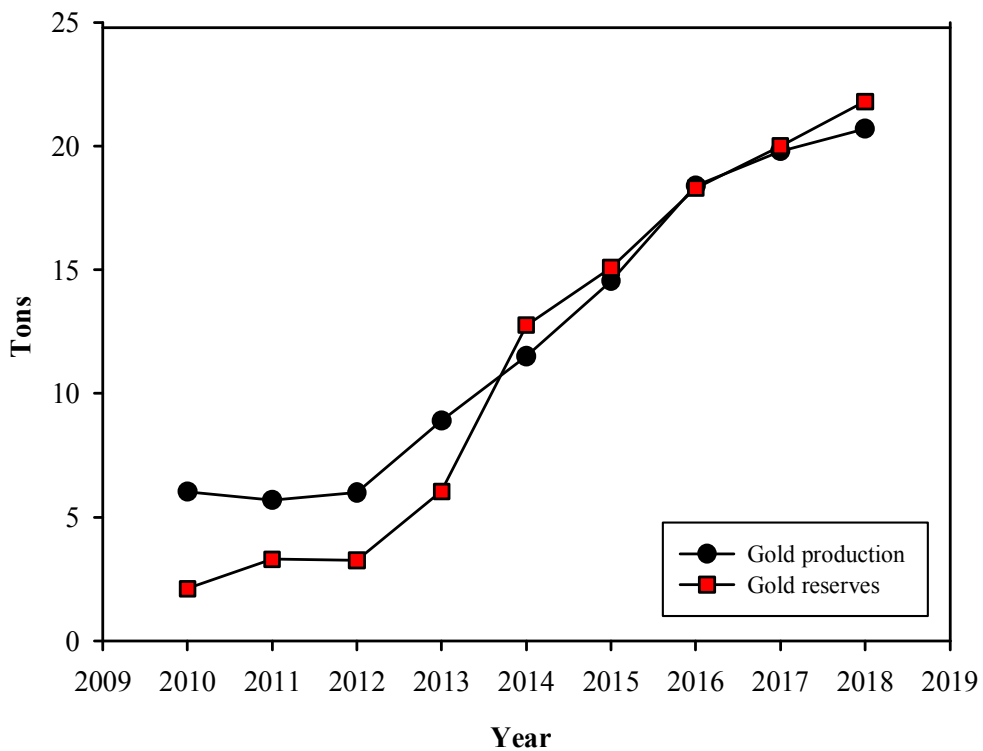


Fig. 1-2 The volumes of gold production and reserves in the Mongolian mining sector(Ref: <https://www.mongolbank.mn/dblistgoldbom.aspx>).

중앙은행의 금 보관량 증가는 외화준비금의 증가로 이어져 국가예산도 증가하고 몽골경제에 긍정적인 영향을 미치고 있다. 한편 이러한 프로그램을 진행하는 과정에서 무분별한 채굴과 관리부족으로 인해 환경에 심각한 악영향을 미쳤다. 따라서 몽골정부는 광물자원 생산으로 인해 발생하는 환경문제를 해결하기

위해서는 광업부분에 대한 관련된 법과 시행규칙 등을 제도적으로 개선할 필요가 있다.

2014년 개정된 광물자원법의 주요 목적은 광업자들이 채굴한 금을 중앙은행으로 신고하면 광물자원이 사용료와 로열티 세금(royalty tax)을 10 %에서 2.5 %까지 경감해주는 세제혜택(tax favor)으로 광업자들은 합법적으로 광산 활동을 진행되도록 유도하였다. 그로인해 몽골 내 금생산도 증가하였다[16]. 또는 2014년 기준 금 보관량은 11.5 톤이고, 2013년에 비하여 53 %로 증가하였다[4]. 그 급속도로 인한 2배를 상승한 원인은 광업자들이 채굴한 금의 수출을 감소로 인해 외화준비액을 증가하여 국가예산도 상승하게 된다.

현재 몽골 내 608개의 사금광산과 74개의 석금광산이 등록되어 있으며, 사금광산의 매장량은 27.6 톤, 석금광산의 매장량은 224.2 톤 및 기타광산(타금속과 수반되어 생산되는 금광산)의 매장량은 1,103.1 톤으로 확인하였다[16].

2017년부터 2020년까지 진행 예정인 “Gold-2 programme”을 통해 금 생산광업 분야가 제도적, 친환경 및 경제적 등 전반적으로 안정되어지면 몽골 내 금광업 분야 활성화를 통하여 국외수출량도 증가할 것으로 예상된다.

몽골 내 광산은 전략광산, 일반광산 및 기타 광산 등으로 구분되고 있다. 전략광산은 국가안보, 국가 및 지역 경제, 사회 발전에 영향을 미칠 규모의 광산, 또는 연간 몽골 GDP(gross domestic product)의 5 % 이상의 광물을 생산하거나 생산이 가능한 광산을 말한다. 일반 광산은 건축 자재로 사용할 수 있는 광물 등 널리 분포하는 광물이 매장된 광산을 말하고, 기타 광산은 전략 광산이나 일반 광산에 포함되지 않는 기타 광물이 매장된 광산을 지칭한다. 전략광산을 국가 예산으로 탐사한 경우 국가 지분을 최대 50 % 이하, 민간 자본으로 탐사한 경우 최대 34 % 이하로 제한하며, 국가예산이 투입될 경우, 국가 지분은 최소 51 %, 민간 자본으로 탐사한 경우에는 최소 34 %로 규정된다[1].

또 하나 중요한 것은 광물자원 이용세(채광료) 이다. 광범위 분포 광물자원의 경우 매출액의 2.5 %, 금이나 구리 등 중요도가 높은 광물의 경우 매출액의 5 % 이다. 몽골 정부는 현재까지 15개의 중요광산을 전략광산(strategic mine)으로 지정하고 있으며, 상황에 따라 그 수는 더 늘어날 수가 있다(Table 1-2)[11].

Table 1-2 Summary of strategic mines in the Mongolian mining sector.

| Mining name | Type of minerals | Reserves | Location |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| Tavantolgoi | Coal | 6.0 billion tons 27.0 billion tons | Umnugobi, Tsogttsetsii |
| Oyutolgoi | Ore (Cu, Au) | (25.4 million tons, 1,028 tons) | Umnugobi, Khanbogd |
| Tomortei | Ore (Fe, 51.2 %) | 22.9 billion tons (2,930 million tons) | Selenge, Khuder |
| Boroo | Ore (Au, 1.6 g/ton) | 25.4 thousand tons | Selenge, Bayangol |
| Dornod | Ore (U, 0.175 %) | 28.9 thousand tons | Dornod, Dashbalbar |
| Nariin sukhait | Coal | 125.5 million tons | Umnugovi, Gurvantes |
| Baganuur | Coal | 6.0 billion tons | Ulaanbaatar, Baganuur |
| Shivee Ovoo | Coal | 64.62 billion tons | Govisumber, Shiveegovi |
| Tsagaan suvarga | Oxide (Cu, 0.42 %, Mo, 0.011 %) | 10.6 million tons | Dornogovi, Mandah |
| Erdenet | Ore (Cu, 0.51 % Mo, 0.012 %) | 1.2 billion tons | Orkhon, Bayan-Undur |
| Mardai | Ore (U, 0.119 %) | 1,104 tons | Dornod, Dashbalbar |
| Gurvan bulag | Ore (U, 0.152 %) | 16,073 tons | Dornod, Dashbalbar |
| Burenkhaan | Ore (P) | 1.0 million tons | Khuvsgul, Alag-Erdene |
| Tomortein ovoo | Ore (Zn, 11.5 %) | 77.0 thousand tons | Sukhbaatar, Sukhbaatar |
| Asgat | Ore (Ag, 351.08 g/ton) | 64.0 thousand tons | Bayan-Ulgii, Nogoongnuur |

Table 1-3는 전 세계시장에 대한 년도 별 금, 은, 구리, 아연, 몰리브덴, 철광, 우라늄 및 석탄 등 광물자원의 가격변화를 나타내었다. 금의 가격은 2015년도와 비교하여 2016년에는 0.01 % 감소하였으나, 이후 글로벌 금융시장(Global financial market)에서 금의 값은 계속 상승하는 추세이다.

은의 경우 2015년부터 2017년 까지 증가하였으나, 이후 은 가격은 하락 하는 추세이다. 구리와 아연의 가격변화는 2018년 까지 계속 상승하였지만, 2019년에는

감소하였다. 반면 폴리브덴의 가격은 2019년 까지 계속 상승하고 있으며, 철광의 경우 년도 별로 가격의 변동이 가장 심하게 나타났다[14].

Table 1-3 The average of mineral prices in the world market

(Ref: <https://www.kitco.com>, <https://www.westmetall.com>).

| Type of mineral | Unit | Year | | | | |
|-----------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 |
| Gold | US\$/oz | 1,160.1 | 1,151.4 | 1,257.1 | 1,269.4 | 1,300.9 |
| Silver | US\$/oz | 15.7 | 16.4 | 17.1 | 15.8 | 15.3 |
| Copper | US\$/tons | 5,501.0 | 5,665.8 | 6,162.4 | 6,508.1 | 6,450.3 |
| Zinc | US\$/tons | 1,928.8 | 2,671.3 | 2,893.6 | 2,895.6 | 2,850.9 |
| Molybdenum | US\$/tons | 14,618.2 | 15,000.0 | 15,665.1 | 23,075.4 | 24,841.9 |
| Iron ore | US\$/tons | 49.8 | 62.0 | 54.3 | 39.6 | 62.7 |

※ Ounce (troy) : 1 oz = 31.10 g

광산개발을 통해 몽골의 경제적 성장 부분에 많은 영향을 미쳤지만, 그로 인한 광해발생의 문제점도 발생되고 있다. 몽골에서 발생하는 광해를 광종과 광물에 따라 구분하면, 금속광물인 금의 경우, 사금과 석금의 개발형태에 따라 분류할 수 있다. 사금 채굴에 따른 발생하는 광해는 산림훼손, 사금회수를 위한 토양 세척 시에 발생하는 수질오염, 운반과정에서 발생하는 먼지날림, 폐석유실, 채굴적의 붕괴에 의한 지반침하 등이 발생되고 있다.

석금광산은 국내의 개발형태와 유사하지만 대부분이 노천채굴 형태로 개발되어 갱구나 갱내에 의한 지반침하 보다는 채굴적 사면의 붕괴에 따른 침하가 주로 발생된다. 또한 갱내수의 발생은 없지만 채굴적 사면을 따라 발생하는 ARD(acid rock drainage)에 의한 수질오염이 발생되고 있다. 그 외에 다른 광해는 광물찌꺼기에 의한 비산먼지, 침출수, 광물찌꺼기 유실 등이 있으며, 노천채굴에 따른 산림훼손과 폐석유실이 주요 광해라고 할 수 있다. 이에 따른 오염수, 광물찌꺼기에 의한 광산주변지역의 토양오염이 중금속으로 심각하게 오염되고 있는 상황이다.



Waste rock and pollution water



Goaf and pollution water



Erosion of waste rock



Failure of tailing dam

Fig. 1-3 Types of environmental pollution in Mongolian mining sector.

몽골에서는 광물찌꺼기의 비산을 가장 심각하게 생각하는 광해로 인식하고 있다. 따라서, 몽골의 광해는 기후 특성과 광산 인프라 부재로 인해 육로 수송에 따른 비산먼지와 대부분의 광산이 대규모 및 노천채굴의 형태를 개발되어 산림 훼손이 가장 큰 비중을 차지한다고 할 수 있다. 또한 개발도상국의 특성상 환경보다는 개발에 치중하는 형태로 체계적이고 기술적인 개발보다는 난개발의 형태를 보이고 있어 광물찌꺼기 적치장의 차수시설의 부재에 따른 수질오염과 토양오염이 향후 심각한 광해도 대두될 것으로 판단된다.

대표적으로 몽골에서 광미로 인해 광해가 발생하는 광산은 금 광산, 중석광산, 구리광산으로 분류되어진다. 금 광산에 대한 광미 현황을 조사한 결과, 먼저 광미가 적치된 금 광산은 총 24개 이며, 최대 적치량은 9,100,000 m³으로 확인되었다. 일부 광산에 대한 조사를 불허하여 조사가 이루어지지 못한 것으로 더 많은 대규모의 광미 적치장이 있는 것으로 확인된다. 또한, 금 광산 수에 비해 상대

적으로 광미 적치장의 개수가 적은 원인은 대부분 사금을 개발하기 때문이다. Table 1-4에서 먼지날림 발생이 50 % 정도인 원인은 광미 적치장 주변에 호수와 같이 물을 저장하고 있어 상대적으로 먼지날림이 덜 발생하는 것으로 판단된다.

Table 1-4 The area of tailing depot for gold mines.

| Mining name | Location | Tailing loadage (m ³) | Water system distance (m) | Dust |
|----------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------|
| Ulziit teel | Arkhangai | 53,000 | 100 below | occur |
| Nariinkhamar | Arkhangai | 900 | 100 below | not occurring |
| Altanus | Bayankhongor | 7,500 | 501 ~ 1,000 | occur |
| Khundii tsagan khad | Bayankhongor | 400 | 100 below | not occurring |
| Tsagaanders | Bayankhongor | 61,860 | 100 below | occur |
| Tsagaantsakhir | Bayankhongor | 26,000 | 101 ~ 500 | occur |
| Ar tamsag-2 | Bulgan | 20,000 | 101 ~ 500 | not occurring |
| Tavt | Bulgan | - | 1,400 | not occurring |
| Rashaant | Khentii | 33,184 | - | occur |
| Boroo gol | Selenge | 3,600 | 100 below | |
| Capital (naran) | Selenge | 1,000 | 101 ~ 500 | not occurring |
| Boroo | Selenge | 550,000 | 1,001 over | occur |
| Modot uul | Selenge | 1,000 | 450 | not occurring |
| Tsagaanchuluut | Selenge | - | 1,001 over | occur |
| Salkhit | Tuv | 25,000 | 1,001 over | occur |
| Zeregtsee uurkhai ulaanuul | Tuv | 450 | 800 | not occurring |
| Saltgar | Tuv | 1,800 | 1,001 over | occur |
| Baga khailaast | Tuv | 2,700 | 101 ~ 500 | occur |
| Tsagaanchuluut | Tuv | 18,600 | 100 below | occur |
| Narantolgoi | Tuv | 70,000 | 1,001 over | occur |
| Olon ovoot | Umnugovi | 9,100,000 | - | occur |

중석광산에 대한 광미 현황조사 결과는 Table 1-5와 같으며, 중석광산의 광미적치는 총 4개 이며, 최대 적치량은 94,257 m³으로 확인되었다. 광미에 대한 복구사업이 진행된 광산은 없으나, 광미 적치장이 건조된 상태로 있어 복원이 필요하다.

Table 1-5 The area of tailing depot for tungsten mines.

| Mining name | Tailing loadage (m ³) | Water system distance (m) | Dust |
|---------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------|
| Ulaanuul | 3,520 | 3,000 | Not occurring |
| Khovd gol | 3,430 | 1,300 | Not occurring |
| Tsagaandavaa | 42,971 | 700 | Not occurring |
| Khanan-Unguul | 94,257 | 1,000 | Not occurring |

몽골의 대표적인 구리광산인 에르데넷(Erdenet) 광산은 개발구역과 광미적치장 구역으로 나눌 수 있으며, 광미적치장 구역은 약 1,470만 m³으로 추정된다. 에르데넷 광산은 광미침출수로 인해 광미적치장 주변 토양 및 수질오염에 대한 우려가 있다. 또한, 일부 구역의 쇄굴 흔적이 확인되며, 이에 대한 사면안정성 점검 및 보강이 필요하다.

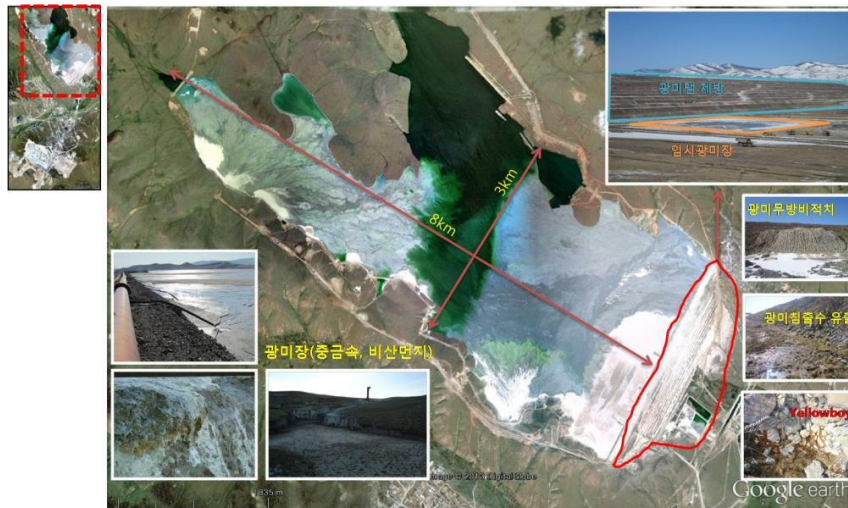


Fig. 1-4 The tailing yard of Erdenet mine.

몽골에서는 채광된 금광석 또는 사금으로부터 금을 회수할 때, 주로 시안화물이나 수은과 같은 용매제를 이용한다. 하지만 이러한 용매제들은 강한 독성을 가진 유해한 물질로써 작업자나 주변 환경에 심각한 영향을 미치고 있다. 또한, 이와 같은 용매제들은 금이나 희토류와 같은 유용금속의 회수효율이 낮아 광미에는 많은 함량의 유용금속이 잔존되어 있다.

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

1.2 연구의 목적

본 연구의 목적은 몽골 내 광산에서 발생하는 광산폐기물인 광미에 함유된 유용금속을 회수하고자 하였다.

이를 위하여 몽골에서 발생된 광미를 부유선별하여 정광을 획득하고, 이 정광은 마이크로웨이브-산 가열용출을 통하여 유용금속은 농축, 분리 및 금의 품위를 향상하고자 하였다. 그리고 가열용출잔사를 부터 품위가 향상된 금을 회수하기 위하여 염화물 용출 실험을 수행하였다.

2. 이론적 배경

2.1 광산폐기물 관리 관련 법령

몽골에서는 광업관리와 관련되어 있는 유효법률은 대략 34개의 법들이 시행되고 있다. 하지만 주로 광해관리가 진행하였을 때는 광물자원법, 자연환경보호법, 고형폐기물법, 유해폐기물과 유독성물질법, 지하자원법 및 자연환경영향평가법 등이 적용된다. 몽골정부는 위와 같은 법들의 지속적인 개선 및 유지관리를 통해 광업활동에서 발생하는 광해를 효율적으로 관리하기 위해 노력하고 있으나 폐광에 대한 관련법들은 규정되어 있지 않아 불법적인 광업행위가 빈번하게 발생되고 있다. 그로인해 발생하는 문제를 해결하기 위해 2014년에 규정한 “광업부분에 대한 국가의 정책 (2014 ~ 2025)”와 “개인 소규모로부터 광물자원을 개발” 등의 시행규칙을 조정하였다[11].

2.1.1 광물자원법

몽골에서 광물자원법은 광물의 탐사, 채광 및 탐사지 등을 채광구역의 환경보호에 관련된 내용을 규정하는 것을 목적으로 하는 법이다. 총 11개의 장, 66개의 조로 구성되어 있으며, 2006년 7월에 제정되어 여러 차례 개정이 이루어졌다.

본 법에 대한 또 하나 중요한 것은 광물자원을 사용된 이용세(채굴료)이다. 광범위 분포 광물자원의 경우 매출액의 2.5 %, 금이나 구리 등 중요도가 높은 광물의 경우 매출액의 5 %이다. 2010년 11월 25일 개정된 법에 따라 가격 상승분에 대한 추가 사용료를 지불하고 있다(Table 2-1).

Table 2-1 Summary of pay royalties with respect to all extracted products.

| Type of minerals | Unit | Market price (\$) | Rate of royalties (%) | | |
|-------------------------|-------|-------------------|-----------------------|-------------|---------|
| | | | Ore | Concentrate | Product |
| Copper (all ~ metal) | tons | 0 ~ 5,000 | - | - | - |
| | | 5,000 ~ 6,000 | 22.00 | 11.00 | 1.00 |
| | | 6,000 ~ 7,000 | 24.00 | 12.00 | 2.00 |
| | | 7,000 ~ 8,000 | 26.00 | 13.00 | 3.00 |
| | | 8,000 ~ 9,000 | 28.00 | 14.00 | 4.00 |
| | | 9,000 over | 30.00 | 15.00 | 5.00 |
| Gold (all ~ metal) | ounce | 0 ~ 900 | - | - | - |
| | | 900 ~ 1,000 | - | - | 1.00 |
| | | 1,000 ~ 1,100 | - | - | 2.00 |
| | | 1,100 ~ 1,200 | - | - | 3.00 |
| | | 1,200 ~ 1,300 | - | - | 4.00 |
| | | 1,300 over | - | - | 5.00 |
| Zinc (all ~ metal) | tons | 0 ~ 1,500 | - | - | - |
| | | 1,500 ~ 2,000 | 1.00 | 0.80 | 0.40 |
| | | 2,000 ~ 2,500 | 2.00 | 1.60 | 0.80 |
| | | 2,500 ~ 3,000 | 3.00 | 2.40 | 1.20 |
| | | 3,000 ~ 3,500 | 4.00 | 3.20 | 1.60 |
| | | 3,500 over | 5.00 | 4.00 | 2.00 |
| Molybdenum | tons | 0 ~ 3,500 | - | - | - |
| | | 3,500 ~ 4,000 | 1.00 | 0.80 | 0.50 |
| | | 4,000 ~ 4,500 | 2.00 | 1.60 | 1.00 |
| | | 4,500 ~ 5,000 | 3.00 | 2.40 | 1.50 |
| | | 5,000 ~ 5,500 | 4.00 | 3.20 | 2.00 |
| | | 5,500 over | 5.00 | 4.00 | 2.50 |
| Iron ore | tons | 0 ~ 60 | - | - | - |
| | | 60 ~ 70 | 1.00 | 0.70 | 0.40 |
| | | 70 ~ 80 | 2.00 | 1.40 | 0.80 |
| | | 80 ~ 90 | 3.00 | 2.10 | 1.20 |
| | | 90 ~ 100 | 4.00 | 2.80 | 1.60 |
| | | 100 over | 5.00 | 3.50 | 2.00 |

※ Ounce (troy) : 1 oz = 31.10 g

2.1.2 고품폐기물법

폐기물로 인해 인간의 환경과 건강에 대한 미치는 악영향을 최소화하고, 폐기물을 경제적으로 재활용되어 있으며, 광물자원을 절약하여 폐기물이랑 관련 교육을 개선하고, 발생량은 감소, 분류, 수집, 보관, 재활용 및 수송을 규제하는 것으로 조정한다.

2.1.3 자연환경보호법

본 법은 1995년 3월에 제정되어 있으며 총 9개의 장, 59개의 조로 구성되었다. 자연환경보호법의 목적은 토지와 토양, 지하자원, 물과 식물, 동물 및 대기 등의 환경에 심각한 영향을 미칠 수 있는 것으로부터 보호하는 내용을 담고 있다.

2.1.4 유해폐기물과 유독성물질법

2005년 3월에 제정되어 있으며 총 3개의 장, 20개의 조로 구성되었다. 화학독성물, 위험물을 수출과 수입하여 몽골의 세관을 통해 수송, 생산, 보관, 판매와 감시, 직접 상호작용하고 관계를 조정한다.

2.1.5 자연환경영향 평가법

본 법은 자연환경을 보전, 인간의 활동으로 인해 환경에 대한 발생하는 불균형으로 예방, 환경에서 심각한 악영향을 미치지 않고 광물을 개발, 지방에서 규정한 시행규칙을 수행, 다양한 과제와 계획을 통해 환경평가가 예상, 책임자들은 상대적으로 관리 등의 내용을 규정하는 목적으로 담고 있다.

몽골 내 광해관련 MNS(Mongolia National Standard)에 의한 광해관리와 관련된 규정은 직접으로 다음과 같다[18].

- ① 광산 훼손지 복구 용어 및 정의(MNS 5914:2008, 2008년 11월 제정)에 의해 규정은 광산조사, 개발, 환경평가 및 광해관련 시설, 과정 등과 같이 내용을 담고 있다.

- ② 광업활동에 의해 발생하는 광독피해 복구(MNS 5917:2008, 2011년 12월 제정) 규정은 분류하는 기계적 복구와 생물학적 복구, 광해 복구의 경사도와 복토 깊이, 시추와 폐공 등의 내용을 가지고 있다.
- ③ 지하광산 폐광, 일반요건(MNS 6296:2011, 2011년 12월 제정)로 설정하여 규정에 의해 지하광산을 개발하여 폐광 후 발생하는 지반붕괴, 배연가스 배출, 지하수 오염, 토양 오염, 광미와 폐석장이랑 관련되는 사항을 정의하고 있다.
- ④ 힙 침출(heap leaching)과 덩크 침출(dump leaching) 광산의 폐광(MNS 6297:2011, 2008년 11월 제정)의 규정으로 의해 힙과 덩크 침출을 사용하는 광산의 폐기물, 처리시설 등의 관리 기준을 제시하여 유독 화학물질을 관리하고 지표수, 지하수, 대기와 토양 오염을 방지한다. 이들 방법을 사용하는 광산의 폐기물, 처리시설 등의 관리 기준을 제시하여 독성 화학물질을 사용하는 지표수, 지하수, 대기와 토양 오염을 방지한다.
- ⑤ 수질환경 품질(MNS 4586:98, 1998년 5월 제정)을 설정하여 규정에 의해 인체 무해한 수질기준 및 분석 방법을 제시하고 있으며, 27종의 유기 및 무기 물질 등의 기준을 정의하고 있다.
- ⑥ 폐수정화 기준(MNS 4943:2011)에 대한 인체에 무해한 수질 기준 및 분석 방법을 제시하고 있으며, 27종의 유기 및 무기 물질 등의 기준을 규정하고 있다.
- ⑦ 지하수 오염방지 및 보호를 위한 일반요건(MNS 3342:82, 1983년 6월 제정)으로 설정하여 규정은 폐수의 배출기준을 정의하고 있으며, 광산 경우도 이 기준에 따라 정화된 폐수를 배출한다.
- ⑧ 지하수 수질에 영향을 미치는 물질의 최대 허용량(MNS 6148:2010)으로 인해 지하수 수질에 오염 물질을 파악하기 위한 허용되는 최대 지하수 오염 물질농도를 결정하고 있다.
- ⑨ 토양 오염물질의 최대 허용량(MNS 5850:2008, 2008년 5월 제정)의 정하여 현지 지역에 대한 토양에서의 오염을 규정하기 위한 최대의 허용량을 결정하였다.
- ⑩ 훼손지역 식생 기술 일반요건(MNS 5918:2008, 2008년 11월 제정)을 설정한 규정은 광산의 활동으로 인하여 희귀한 식물이 존재할 때 관리하는 규정을 제시하고 있다.

2.2 부유선별

2.2.1 일반 부유선별

부유선별은 습식 선별방법 중 하나로써 채굴된 광석을 파·분쇄 후 포수제, 억제제, 기포제 등의 시약을 첨가하여 목적광물을 분리하는 물리·화학적인 선별 방법이다.

분리하고자 하는 입자의 표면특성인 습윤도(wetability) 차이를 이용하며 물에 잘 적셔지는 광물의 표면특성을 친수성(hydrophilic), 반면에 잘 적셔지지 않는 광물의 표면특성을 소수성(hydrophobic)이라 한다. 혼합물이 현탁되어 있는 광액(pulp)내에 기체를 주입하여 소수성 입자만 선택적으로 기포에 부착시켜 수면에 떠오르게 한다(Fig. 2-1). 반면에 친수성 입자는 광액 내에 남게 되는 특성을 이용하여 분리가 가능하다[9].

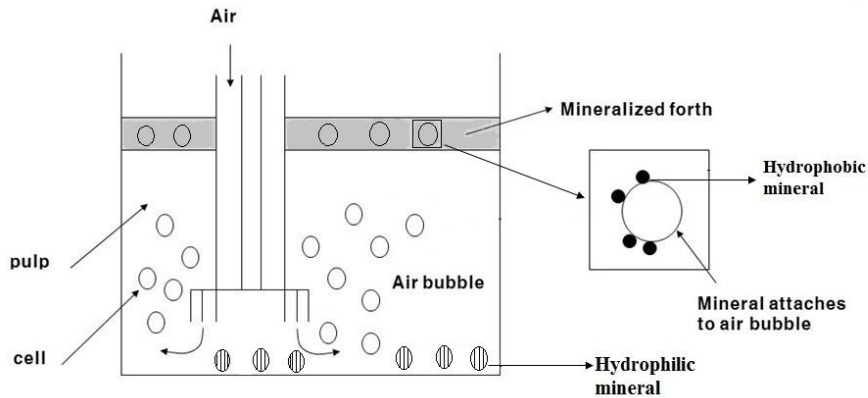


Fig. 2-1 Schematic view of froth flotation mechanisms.

부유선별은 선별 방법에 따라 직접부유선별(direct flotation), 역부유선별(reverse flotation), 중합부유선별(bulk flotation), 우선부유선별(differential flotation) 등으로 분류되며(Table 2-2), 광물분야에서는 일반적으로 직접부선이 가장 많이 사용되고 있다[17]. 광물분야에서 부유선별은 채굴된 광석에서 유용광

물(ore mineral), 무용광물(gangue mineral)을 분리하기 위해 사용되어 왔으며, 이외에 폐플라스틱의 분리와 같은 폐기물 처리, 폐수처리, 화학 및 제지공업에서도 많이 이용되고 있다.

Table 2-2 Classification of froth flotation process.

| Classification | Method | Remark |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Direct flotation | The flotation that make only target material(useful component) float and useless material remained in the slurry. | The most common flotation |
| Reverse flotation | The flotation that useless material removed by floating and make the target material remained and collect it. | Flotation that mainly used for waste disposal |
| Bulk flotation | The flotation that make materials having a similar surface properties afloat at once. | - |
| Differential flotation | The flotation that make target materials float step by step from raw ore or concentrate of bulk flotation. | Carry out the differential flotation |

부유선별은 일반적으로 급광시료 입자와 기포간의 충돌(collision), 부착(attachment) 그리고 탈착(detachment)의 단계를 통해 이루어지며, 채광된 광석에 함유된 유용광물의 회수효율을 높이기 위해서는 기포와 소수성 입자의 효과적인 부착과 친수성 입자의 탈착이 중요하다. 따라서 부유선별에서는 급광의 단체분리(degree of liberation), 입도 및 광액농도와 같은 물리적 및 화학적 인자, 그리고 교반속도, 기체주입량, 부유선별 셀(cell)과 같은 기계적 인자 등의 복합적인 영향에 의해 부유선별의 효율이 결정된다.

2.3 마이크로웨이브 가열 용출

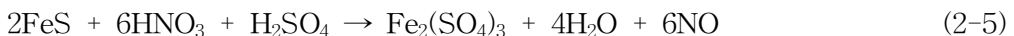
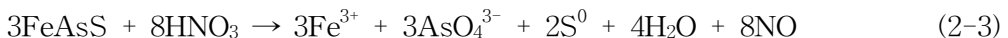
금광석 또는 정광을 전처리를 하는 방법은 크게 물리화학적 특성과 전기화학적 특성을 이용한 방법으로 구분된다. 전기화학적 특성을 이용한 전처리 방법의 대표적인 예는 산화소성 방법으로 그 원리는 소성으로 인해 광물조직을 파괴하여 금 입자의 노출을 용이하게 하는 방법이다. 대표적인 저항성 금을 함유하는 광물인 황비철석의 산화소성에 대한 화학반응식은 다음과 같다.



산화소성 방법은 기존의 많은 연구를 통해 검증된 신뢰성이 있는 기술이며, 조작이 용이하고 적용성이 다양한 방법이다. 하지만, 소성과정에서 황산화물가스 또는 비소산화물 가스가 발생되어 작업장 주변의 환경오염에 심각한 영향을 끼칠 수 있다.

또한 다른 전처리방법은 산 또는 알칼리와 같은 용매제를 이용한 분해(decomposition) 원리를 통해 금 입자를 노출시키는 방법이다. 이러한 방법은 다양한 광석에 따라 선택적으로 여러 종류의 용매제를 적용시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 대표적인 용매제를 이용한 전처리방법은 Alkaline process, Acid treatment, Wet chlorination, HNO₃ catalyzing oxidation decomposition, Pressure oxidation 등이 연구되어 있다(Fig. 2-2).

질산은 황철석(pyrite, FeS₂), 황비철석(arsenopyrite, FeAsS) 및 비철금속 황화물 등에 대한 가장 효율적인 산화제이다. 이러한 질산은 낮은 온도와 압력 조건에서 촉매로써 pyrite와 arsenical pyrite를 산화시키는 역할을 한다. 이때의 반응식은 (2-3), (2-4), (2-5)와 같이 일어난다[19].



질산은 환원전위가 0.96 V인 강한 산화력을 가진 산으로써 황철석과 황비철석 등과 같은 황화광물(sulphide minerals)을 분해할 수 있는 능력을 가지고 있다 [12]. 아연, 구리, 납, 니켈, 은과 같은 금속들은 금과 주석과는 다르게 질산에 잘 용해되는 것으로 알려져 있다[3].

위와 같은 장점으로 저항성 금광석 또는 금정광의 전처리를 위한 방법으로 질산을 기반으로 Arseno reaction, NSC(nitrogen species catalyzed) 및 Redox process 등과 공정이 개발되었다. 하지만 비용 많이 필요하고 질산반응으로 인해 질소산화물 가스가 발생되기 때문에 아직까지 상업적으로 이용되지 않고 있다 [12].

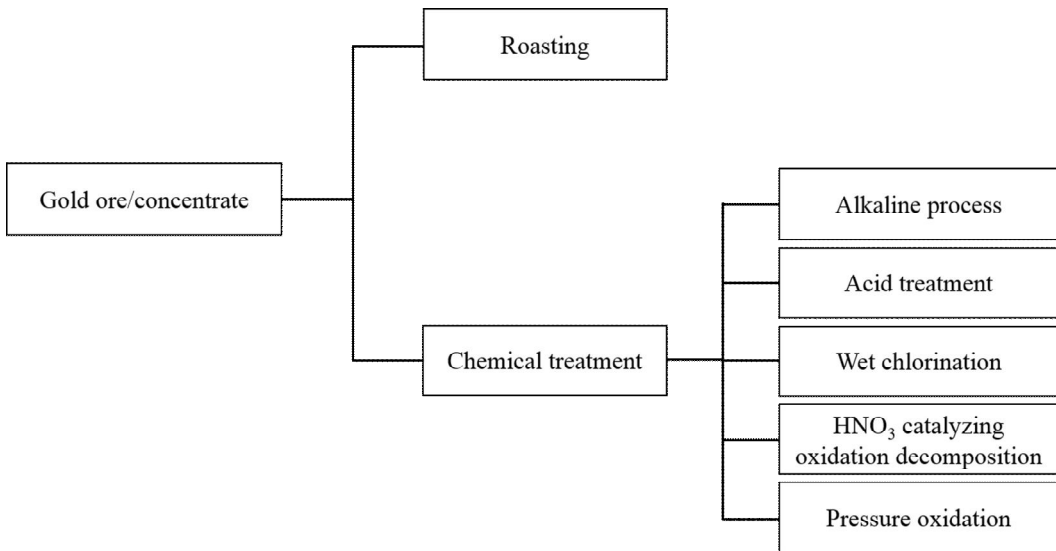


Fig. 2-2 General process options for pre-treatment of refractory gold ore and concentrate.

마이크로웨이브란 300 MHz에서 300 GHz의 주파수 범위를 갖는 전자기파로서 1mm~1m의 파장범위를 가진다. 전 세계적으로 가장 많이 사용되는 주파수는 433, 915 및 2,450 MHz이며, 915 MHz의 주파수는 고출력 산업용 건조 및 식품의 가공분야에 사용되며, 고온조건이 필요한 세라믹의 소성과 같은 경우에는 2,450 MHz의 주파수가 가장 많이 사용되고 있다. 마이크로웨이브의 가열은 물 분자 내의 쌍극자(dipole)의 회전과 진동에너지에 의해 내부의 마찰로부터 열이 발생하는 유전가열(dielectric heating) 이다(Fig. 2-3)[8].

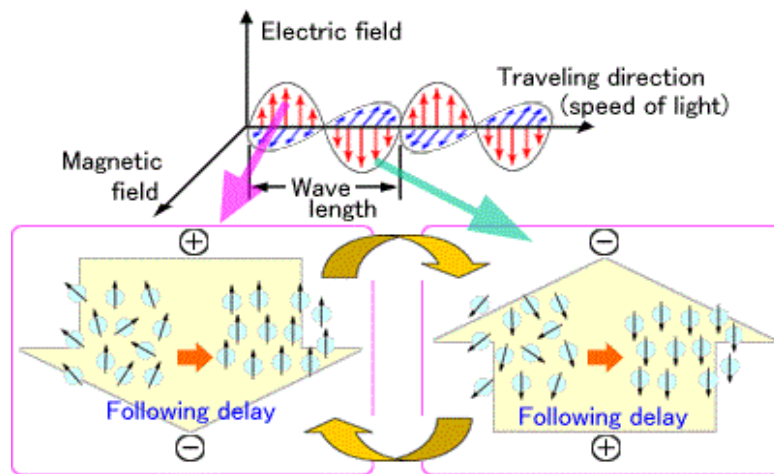
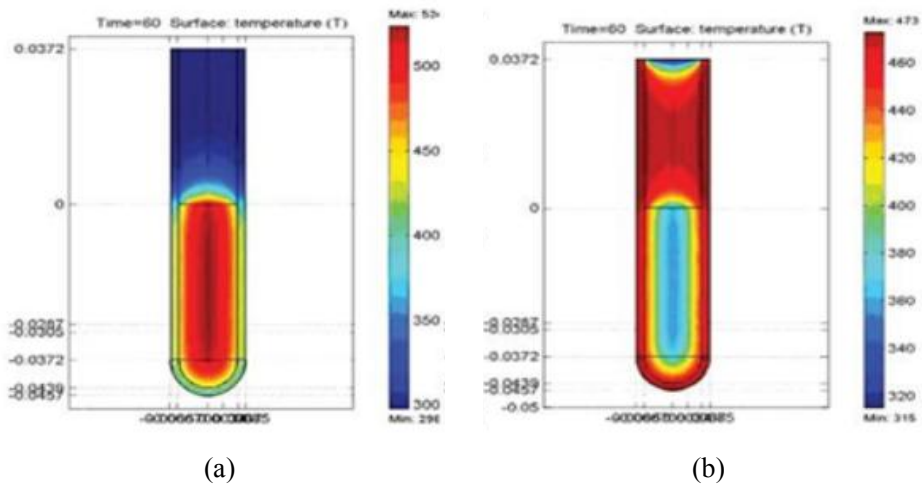


Fig. 2-3 Schematic of microwave heating mechanisms
(Ref: <http://www.seehint.com>).

이러한 유전가열은 재래식 가열에 비하여 체적가열(volumetric-heating) 방식으로 에너지가 전달됨에 따라 대상 물체를 전체적으로 균일하고 빠른 가열 할 수 있는 장점이 있으며, 복합 물질인 경우 유전율이 높은 물질을 선택적으로 가열할 수 있게 된다. 반면에 전통적 가열은 표면가열(surface-heating) 방식으로 물체에 열전달 효율이 낮고, 시간이 오래 소요된다는 단점이 있다(Fig. 2-4).



**Fig. 2-4 Quality comparison of temperature gradient within samples heated by
 (a) microwave heating, (b) conventional heating
 (Ref : <http://www.chemistryworld.com>).**

2.4 용출 회수

금광석 또는 금 정광에서 금을 회수하기 위한 방법으로 오랜 기간 동안 시안이 사용되어 왔다. 하지만 시안을 사용하는 과정에서 HCN 가스와 같은 독성이 강한 유해물질들이 방출되어 작업자 또는 주변 환경에 악영향을 미치는 단점을 가지고 있어 시안의 사용을 규제하고 있는 실정이다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 시안을 대체할 수 있는 염산/차아염소산(chloride/hypochlorite), 티오요소(thiourea), 티오시안산염(thiocyanate), 암모니아(ammonia) 등과 같은 비-시안 용매제를 이용한 금 회수에 관한 연구가 많이 진행되고 있다(Table 2-3)[7].

그 중 염산/차아염소산(염화물 용매제)을 이용한 회수방법은 금을 매우 빠르게 용해시켜 Au⁺와 Au³⁺ 이온을 생성시킨다. 염화물 용매제는 시안 또는 티오요소보다 금을 용해시키는 반응시간이 빠르고 상대적으로 독성이 적다는 장점을 가지고 있다[10]. 하지만, 차아염소산 나트륨은 염산이나 황산과 반응하여 염소를 생성시키며(식 2-6, 2-7), 이때 생성된 염소 가스는 독성이 있으므로 작업시 유의하여야 한다[7].



생성된 염소가 정광 속의 금을 용해시켜 AuCl₄⁻을 생성시킨다[21].



염소/차아염소산은 수용액 내 염화물 이온이 존재하기 때문에 금 표면에 피막(passivation)이 형성되지 않는 장점이 있다[2].

Table 2-3 Summary of non-cyanide reagents.

| Types of reagents | Concentration ion range | pH range | Basic chemistry | Research level | Extent of commercialisation |
|----------------------------|-------------------------|-----------|-----------------|----------------|--------------------------------------|
| Ammonia | High | 8 ~ 10 | Simple | Low | Pilot tests, +100 degrees centigrade |
| Ammonia/cyanide | Low | 9 ~ 11 | Simple | Extensive | Applied to Cu/Au ores |
| Ammonia thiosulphate | High | 8.5 ~ 9.5 | Complex | Extensive | Semi commercial |
| Calcium cyanide | Poorly defined | 9 | Poorly defined | Low | None |
| Alkaline polysulphides | High | 8 ~ 9 | Poorly defined | Low | None |
| Hypochlorite/chloride | High chloride | 6 ~ 6.5 | Well defined | Extensive | Historical and modern |
| Bromocyanide | High | 6 ~ 7 | Poorly defined | Historical | Historical |
| Iodine | High | 3 ~ 10 | Poorly defined | Low | None |
| Bisulphate/sulphur dioxide | High | 4 ~ 5 | Fairly simple | Low | None |
| Bacteria | High | 7 ~ 10 | Fairly complex | Low, growing | None |
| Natural organic acids | High | 5 ~ 6 | Fairly complex | Low | None |
| Bromine/bromide | High | 1 ~ 3 | Well defined | Low | Historical |
| Thiourea | High | 1 ~ 2 | Well defined | Fairly popular | Some concentrates |
| Thiocyanate | Low | 1 ~ 3 | Well defined | Low | None |
| Aqua regia | High | Below ~ 1 | Well defined | Low | Analytical and refining |
| High temp chlorination | High | 6 ~ 7 | Simple | Historical | Historical |

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

본 연구에 사용된 시료는 몽골 내 광산 4곳을 선정하였으며 각 광산에서 발생하는 광미시료를 2018년 8월 08일부터 10일까지 현지 직접 방문하여 광산현황을 파악하고 광미적치장에서 채취하였다. 각 광산의 위치와 광산의 주요목적광종을 Table 3-1에 정리하였다.

Table 3-1 Summary of property for the tailing samples.

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

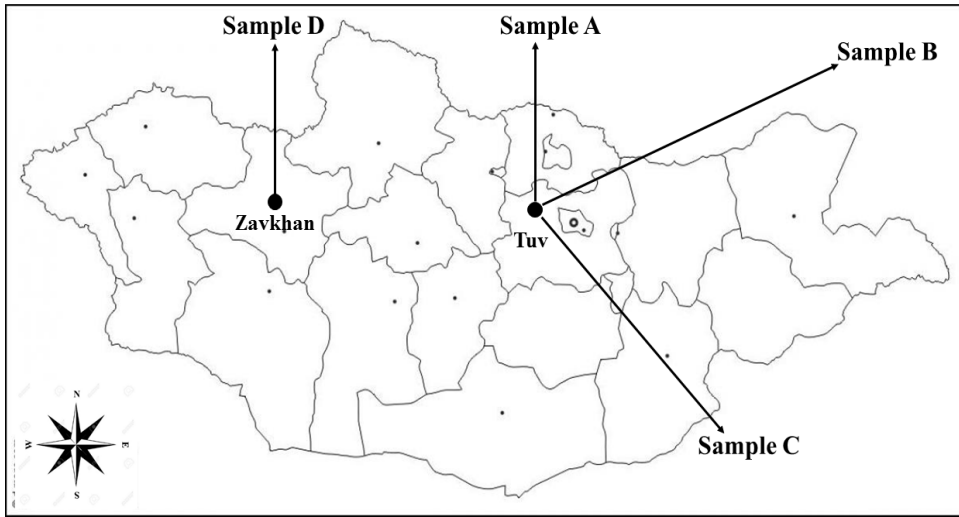


Fig. 3-1 Map of tailing sampling site in this study.

Sample A의 Khamo 광산은 몽골정부와 SDC, 몽골광산주협회가 공동으로 수은을 사용하지 않는 친환경 금광개발을 목표로 시설 설립되었으며, 수도 울란바타르로부터 북서쪽으로 약 109 km 떨어진 투브(Tuv) 아이막 버르누르(Bornuur) 솜에 위치하고 있다. 몽골정부에서 개인광업자(일명 : 닌자)들의 무분별한 수은 활용 금광개발을 억제하고자 본 광산시설을 만들어 개인광업자들이 활용하게끔 유도, 개인광업자들은 Khamo 광산시설에 광석을 판매(100 원/kg)하며, Khamo 광산시설은 광석으로부터 금을 회수하여 수익 창출하고 있다. 광미는 약 3,000여 톤의 광미가 적치되어있으며, 매년 3,000여 톤 이상의 광미가 발생되고 있다.

Sample B의 Tsagaandavaa 광산은 몽골에서 가행중인 광산 중 가장 큰 텅스텐 광산으로 투브(Tuv) 아이막 바얀찬드mani(Bayanchandmani) 솜 북서쪽으로 약 76.7 km에 위치하고 있다. 1989년에 헝가리의 전폭적인 지원으로 생산을 시작하였으며 확인된 매장량은 2,435 톤으로 예상된다. 선광장에서 정광의 생산량은 최대 1만 톤/년을 생산하였으나, 현재는 250 톤/년을 생산 중에 있으며, 매장량은 2,100 톤으로 대략 5년 정도 운영이 가능하고 예측하고 있다.

몽골 10대 전략광산 중 하나인 Sample C의 Narantolgoi 금광산은 울란바타르로부터 북서쪽으로 약 132 km 떨어진 투브(Tuv) 아이막 차르가란트(Jargalant) 솜에 위치하고 있다. 1974년도부터 1980년까지 몽골과 독일이 협력하여 새로운

금광산을 탐사하였으며, 확인된 금의 매장량은 22 톤으로 15년 정도 운영 가능할 수 있을 것으로 예상하였다. 2011년부터 개발 중인 금광산은 최초에는 4개 갱도를 개발하였으나, 현재는 2개의 갱도에서만 채광중이며 함금 석영맥(경사 6,570도, 맥폭 2 m 내외), 매장량은 약 60만 톤, 평균품위는 8 ~ 20 g/ton, 연간 생산량은 약 250 kg으로 산출된다.

채광된 광석은 비중선별과 부유선별, 활성화탄, 이온교환 등을 복합적으로 적용하였고 광물찌꺼기는 필터프레스로 탈수 후 트럭으로 운반 및 적치(운송용 컨베이어벨트), 선광수와 탈수여액은 중화 및 침전 후 재사용된다. 그리고 광미 적치장은 사력댐 형식으로 계곡을 막고 3면을 HDPE로 차수하고 있으며, 광물찌꺼기의 일부는 도자기 등의 원료로 재활용하고 있다.

Sample D의 Bayanairag 광산은 울란바타르로부터 북서쪽으로 약 1,366 km 떨어진 자브한(Zavkhan) 아이막 돌불친(Durvuljin) 슴에 위치하고 있으며, 1923년에 몽골과 소련이 공동으로 탐사를 시작하였으며, 2014년부터 광산을 개발하기 시작하였다.

목적금속인 금의 회수공정은 채광된 광석을 파·분쇄 후 시안과 수은을 사용한 힙 침출(heap leaching)으로 금을 용해시킨 다음 활성화탄 처리 후 전해채취(electro winning)를 이용하여 금을 회수하고 있다. Bayanairag 광산의 매장량은 금 16.79 톤, 은 103.29 톤으로 확인되고 있다. 또한 광석에 대한 평균적인 금 함량은 1.06 g/ton, 은 함량은 7.88 g/ton으로 확인되었다[13].



Sample A



Sample B



Sample C



Sample D

Fig. 3-2 Photograph of tailing sampling site in this study.

3.2 부유선별 실험

본 연구에서 사용된 부유선별기는 Laboratory flotation machine(Denver D12, Metso, USA)을 이용하였으며(Fig. 3-3 (b)), 부유선별을 들어가기에 앞서 부유선별의 효율을 높이기 위해 분쇄기(undirect drive pulverizer, Rocklabs, New Zealand)를 이용하여 광미시료의 단체분리를 실시하였다(Fig. 3-3 (a)).



Fig. 3-3 Photographs of (a) disk mill and (b) froth flotation equipment.

부유선별 실험은 2 L 크기의 셀(cell)에 각 광산별 미분쇄된 광미시료 500 g 을 넣은 후 광액농도를 25 %로 조정하였다. 부유선별에 사용된 시약은 AP3477, K.A.X 포수제와 PPG 기포제를 이용하였다.

1차 조선은 셀(cell)에 포수제를 각각 투입 후 교반속도 1,200 rpm, 공기주입량 4 L/min으로 1분간 반응 시켰으며, 이후 기포제를 첨가하여 1분간 반응하였다. 부유된 시료(정광)와 침강된 시료(광미)는 여과장치로 고액분리를 후 열풍 건조기(dry oven)에서 건조하였으며, 정광시료와 광미시료의 무게를 각각 측정하였다. 정광에 함유된 유용금속의 함량을 효과적으로 농축하기 위해 Table 3-2과 같은 조건으로 총 3회 반복하였다. 부유선별의 효율을 확인하기 위해 각 시료를 앙수분해 후 ICP-OES(Optima 5300V, PerkinElmer, Germany)를 이용하여 유용금

속의 함량을 분석하였다. 분석된 결과와 무게측정 결과를 이용하여 회수율을 계산하였다(식 3-1)[5].

$$R = c(f-t)/f(c-t) \times 100 \quad (3-1)$$

R : recovery (%)

c : grade of concentrate (g/ton)

f : grade of feed (g/ton)

t : grade of tailing (g/ton)

Table 3-2 Experimental condition of froth flotation.

| Test | Pulp density (%) | Stirring speed (rpm) | Input rate of air (L/min) | Collector-1 (g/ton) | Collector-2 (g/ton) | Foaming agent (ppm) |
|------|------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 25 | 1,200 | 4 | 40 | 80 | 40 |
| 2 | - | 1,200 | 4 | 40 | 80 | 40 |
| 3 | - | 1,200 | 4 | - | - | 20 |
| 4 | - | 900 | 2 | - | - | - |

3.3 마이크로웨이브 가열 용출실험

부유선별 후 회수된 정광을 대상으로 정광에 함유된 금 품위의 향상과 유용 금속을 회수하기 위해 마이크로웨이브를 이용하여 질산 용출실험을 진행하였다. 본 연구에서 사용된 마이크로웨이브는 3 kW의 전력과 고정주파수 2.45 GHz를 가지는 기기이다(Fig. 3-4).

마이크로웨이브 질산용출실험은 각 광산별 정광시료와 용매제(HNO₃, 65 %)의 고액비를 5 %로 조정하여 500 mL 삼각플라스크에 넣은 후 응축기를 연결하여 마이크로웨이브 내부 챔버에 고정시켰다.

응축기는 마이크로웨이브 질산용출시 발생하는 질소 산화물가스에 의한 과열 방지와 용출액의 역류를 방지하기 위해 설치하였으며 용출실험동안 냉각수를 순환시켰다(Fig. 3-4). 용출실험은 10분간 진행하였으며, 용출실험 종료 후 적외선 온도계(Testo 835-T1, Germany, ±1.0 °C)를 이용하여 용출액의 표면온도를 측정하였다.

용출액은 자연냉각 후 용출액과 고체잔류물 분리하기 위해 0.45 μm 여과지와 진공펌프를 이용하여 고액분리를 하였다. 고체잔류물은 40 °C의 건조기에서 24 시간 건조 후 고체잔류물의 무게를 측정하여 질산용출에 의한 정광시료의 무게 감소율을 계산하였다(식 3-2)[22].

$$m_1 = ((m_0 - m_f)/m_0) \times 100 (\%) \quad (3-2)$$

m_1 : weight loss rate (%)

m_0 : initial weight (g)

m_f : final weight (g)

마이크로웨이브 질산용출에 의해 용해된 유용금속의 함량과 고체 잔류물에 잔존된 금 함량을 확인하기 위해 ICP-OES 분석을 실시하였다. 고체잔류물은 마이크로웨이브 전처리 장비 (MARS 6, CEM Corporation, USA)를 이용하여 분해 후 분석시료로 사용하였다.



Fig. 3-4 The photograph of microwave equipment for nitric acid leaching.

3.4 염화물 용출실험

마이크로웨이브 질산용출실험 종료 후 고체 잔류물을 대상으로 목적 유용금 속인 금을 회수하기 위해 염화물 용출실험을 진행하였다.

용출실험 조건은 300 mL의 삼각플라스크에 시료 1 g과 염화물 용매제(HCl : NaOCl)를 2:1의 비율로 혼합한 용액 100 mL를 첨가하였다(Fig. 3-5(a)). 핫플레이트의 온도를 60 °C로 고정 후 200 rpm의 교반속도로 교반하였으며 1시간 동안 용출실험을 진행하였다(Fig. 3-5(b)). 시간별 금 용출율의 변화를 확인하기 위해 10분 간격으로 2 mL씩을 시료를 채취하여 0.45 μm 시린지 필터로 여과 후 15 mL 코니컬 튜브에 보관하였다.

용출실험 종료 후 잔류물을 회수하기 위해 0.45 μm 여과지를 이용하여 고액분리를 실시하였다(Fig. 3-5(c)). 여과지 위에 남아 있는 고체-잔류물은 3차 증류수로 세척 후 40 °C의 건조기에서 건조하였다(Fig. 3-5(d)).

잔류물에 남아있는 금 함량을 측정하기 위해 마이크로웨이브 전처리 장비를 이용하여 왕수분해 후, ICP-OES를 이용하여 금 함량을 분석하였다. 시간별 금 용출율은 식 3-3를 이용하여 계산하였다[20].

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

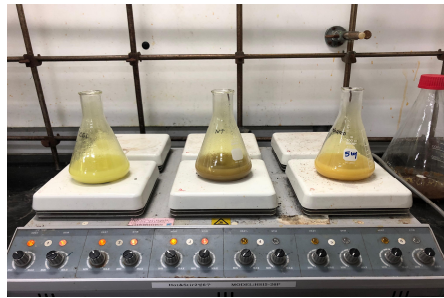
L : leaching rate (%)

C_t : Au concentration of t time (mg/L)

C_0 : Au concentration of raw (mg/L)



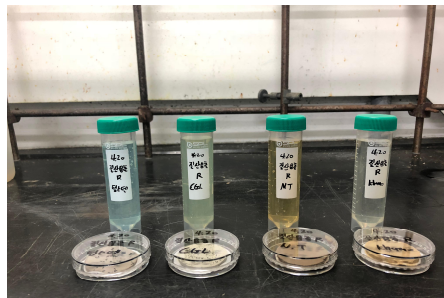
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3-5 Photographs of chloride leaching experiment process ((a) weighting of sample, (b) leaching experiment, (c) filtering of leaching solution, (d) solution and solid residue samples).

3.5 분석방법

3.5.1 XRD 분석

각 광산별 광미시료를 구성하고 있는 광물들을 확인하고자 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석시료는 유발을 이용하여 200 mesh(75 μm) 이하로 분쇄 후 분석에 사용하였다.

분석조건은 Cu-K α 선을 이용하여 가속 전압 40 kV, 전류 30 mA, 주사속도 2°/min으로 3°~70°의 2 θ 구간으로 XRD(X'pert Pro MRD, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 측정하였다(Fig. 3-6).



Fig. 3-6 The photograph of XRD analyzer for samples.

3.5.2 XRF 분석

각 광산별 광미시료의 주 구성 원소들의 함량을 정량적으로 확인하기 위해 X-선 형광분석(Rigaku RIX 2000, Rigaku Corporation, Japan)을 수행하였다(Fig. 3-7). XRF 분석용 펠렛제작은 미분쇄된 각 광산별 광미시료 5 g과 0.5 g의 binder powder($C_{18}H_{36}O_2N_2$)를 균일하게 혼합 후 알루미늄 홀더의 표면까지 시료를 취하였다. 이 후 25 t 유압프레스에 올린 다음 압축하여 원판형의 펠렛을 제작하였다(Fig. 3-7). 분석은 Omnian 표준시료를 사용하여 진행하였으며, 반정량(semi-quantitative) 분석 후 100 % 정규화 된 값으로 결과를 얻었다.



Fig. 3-7 The photograph of XRF analyzer for samples.

3.5.3 입도분석

부유선별의 선별효율을 높이기 위해 디스크밀로 파·분쇄된 광미시료를 대상으로 입도분석을 실시하였다. 입도분석은 각 광산별 채취된 시료를 대상으로 Mastersizer 3000 입도분석기(Malver Panalytical, Netherland & England)를 이용하여 분석을 진행하였다(Fig. 3-8).

분석방법은 500 mL 비이커에 3차 증류수 400 mL를 넣은 후 광미시료를 투입하여 현탁액의 농도가 10 ~ 20 %가 되도록 조정하였다. 시료의 균일한 분산을 위해 교반펌프의 속도 2,000 rpm, 초음파의 세기 40 kHz의 조건에서 분석을 실시하였다. 이후, 레이저 광선을 조사하여 시료를 통과하여 산란되는 빛의 세기를 측정하여 입도를 구하였다. 이 방법을 총 5회 반복수행하여 측정 후 평균값으로 입도를 계산하였다.



Fig. 3-8 The photograph of particle size analyzer.

3.5.4 화학분석

각 실험 조건별 시료에 대한 화학분석을 위해 마이크로웨이브 전처리 장비를 이용하여 시료를 분해하였다. 시료의 분해는 왕수분해법을 이용하였으며, 질산(HNO_3 , 65 %)과 염산(HCl , 35 %)을 1:3의 비율로 혼합하여 왕수용액을 제조하였다. 제조된 왕수용액 10 mL와 각 조건별 시료 0.5 g을 테플론 용기에 넣고 충분히 반응 후 테플론용기의 뚜껑을 닫아 마이크로웨이브 전처리 장비에 고정하였다. 전처리는 1,800 W 조건하에 20분 동안 200 °C까지 온도를 올린 후 20분간 왕수용액과 시료가 충분히 반응할 수 있도록 고정하였다. 이후 15분간 용액을 냉각시켰다. 냉각된 용액은 최종부피를 20 mL로 조정하여 0.45 μm 여과지로 여과하였다(Fig 3-9).



Fig. 3-9 The photograph of (a) microwave digestion system and (b) ICP-OES analyzer.

각 조건별 전처리 용액은 ICP-OES를 이용하여 금, 은, 비소, 납, 구리, 아연 등의 원소를 분석하였으며, 총 5회 반복 측정 후 평균값으로 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 대상 시료의 광물학적 특성

각 광산별 광미시료에 존재하는 광물의 형태를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다(Fig. 4-1). XRD 분석결과 네 곳의 광산 모두 규산염 광물(silicate minerals)을 함유하는 것으로 나타났다. Sample A 광산의 경우 주 구성광물은 석영(quartz, SiO_2)으로 이루어져 있으며, 텅스텐이 주광종인 Sample B 광산의 경우 석영, 백운모가 검출되었다. Sample C 광산은 석영 이외에 디카이트(dickite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), 백운모(muscovite, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$) 및 흑운모(biotite, $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$)가 검출되었으며, Sample D 광산은 석영, 백운모, 흑운모 및 질석(vermiculite, $(\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_{0.6-0.9}(\text{Mg},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_{2-3}(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)이 확인되었다(Fig. 4-1).

XRD 분석에서 해당광산의 주요 광종인 황철석, 방연석 등과 같은 황화광물의 피크(peak)가 검출되지 않은 이유는 Table 4-1, 4-2의 분석결과에서 확인할 수 있듯이 철, 구리, 납, 아연 등과 같은 금속광물들의 함량이 XRD 검출한계인 5%이하로 존재하기 때문에 불검출 된 것으로 판단된다.

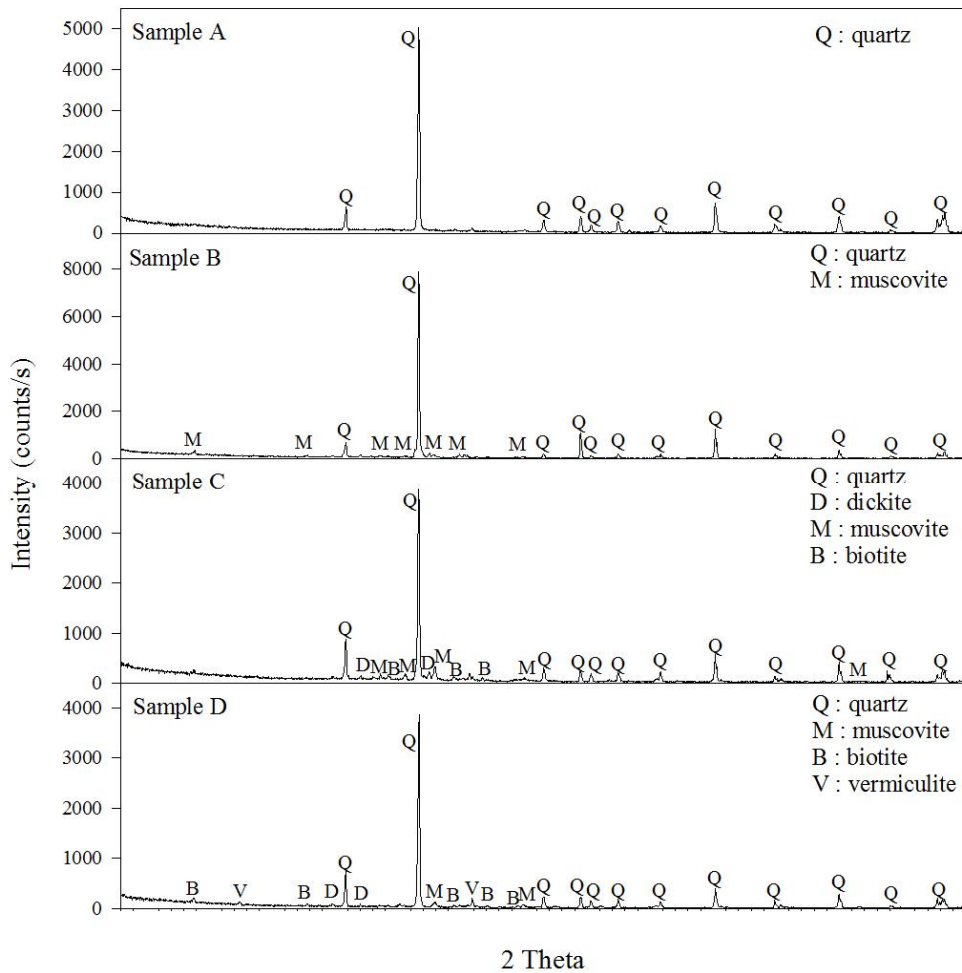


Fig. 4-1 XRD patterns of raw samples.

XRF 분석을 통해 각 광미시료에 함유된 주성분 원소와 미량원소의 함량을 확인 하였다. 그 결과, XRD 분석결과에서 확인하였듯이 규산염 광물의 성분인 SiO_2 함량이 네 곳의 광산 모두 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량은 전체 비율에서 80 % 이상 차지하는 것으로 확인되었다. 본 연구에 적용되는 선별공정과 마이크로웨이브 가열 및 회수공정에서의 효율을 미칠 것으로 판단되는 황화광물들의 성분인 Fe_2O_3 함량은 2.32 ~ 4.23 %의 함량범위를 나타내고 있으며, PbO , CuO , ZnO 성분의 함량은 모두 1.0 % 이내로 확인되었다. 이외에 B 광산의 경우 텅스텐의 함량이 0.07 %로 나타났다.

Table 4-1 Chemical composition of tailing samples by XRF.

Unit : wt.%

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

ICP-OES를 이용하여 각 광산별 유용금속의 함량을 분석한 결과는 Table 4-2와 같다. 본 연구에서 회수하고자 하는 목적금속인 금 함량은 Sample A 광산 4.22 mg/kg, Sample B 광산 0.56 mg/kg, Sample C 광산 1.39 mg/kg, Sample D 광산 5.13 mg/kg으로 확인되었다. Sample A 광산의 광미에서 상대적으로 금 함량이 높게 나타난 이유는 Sample A 광산의 금 회수과정은 광석시료를 파·분쇄 후 선별효율이 떨어지는 요동테이블을 이용하여 금을 회수하기 때문에 상대적으로 광미에 금이 많이 남아있는 것으로 판단된다. 반면에 Sample C 광산의 경우 비중선별 (gravity separation)과 시안화나트륨을 사용한 부유선별을 이용하여 금을 회수하기 때문에 광미에는 상대적으로 금 함량이 적게 존재하는 것으로 확인되었다. Sample D 광산은 파·분쇄된 광석에서 별도의 전처리과정 없이 시안을 사용하여 금을 회수하기 때문에 회수효율이 낮아 광미에 가장 많은 금이 존재하고 있다.

Table 4-2 Chemical composition of raw sample by ICP-OES.

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

4.2 부유선별 결과

각 광미시료를 대상으로 부유선별의 효율을 높이기 위해 부유선별 전 디스크 밀(disk mill)을 이용하여 단체분리를 실시하였다. 그 결과, 가장 큰 입도의 변화가 나타난 광산은 Sample A와 Sample B로 평균입도(D₅₀)가 Sample A는 66.3 μm 에서 25.5 μm 로 Sample B의 경우 85.2 μm 에서 7.98 μm 로 각각 감소하였다. 반면에 Sample C, Sample D 광산은 14.2 μm 에서 10.2 μm , 25 μm 에서 15 μm 로 입도가 감소하였다(Table 4-3).

Table 4-3 The results of particle size analysis.

| Sample | | A | B | C | D |
|--------------------------------------------------|-----------------|-------|-------|--------|--------|
| Mean diameter (μm) | | 25.5 | 7.98 | 10.2 | 15.0 |
| Specific surface area (m^2/kg) | | 887.1 | 277.9 | 1716.0 | 1054.0 |
| Distribution percentile (μm) | D ₁₀ | 4.92 | 15.2 | 1.81 | 2.69 |
| | D ₅₀ | 66.3 | 85.2 | 14.2 | 25.0 |
| | D ₉₀ | 161.0 | 197.0 | 69.6 | 440.0 |

이와 같은 결과는 각 광산에서 광석을 파·분쇄하는 과정이 차이로써 Sample A 와 Sample B 의 경우 광석을 파·분쇄 후 요동테이블(shaking table)을 이용하여 정광을 회수하기 때문에 입자의 크기가 너무 미립일 경우 분리 효율이 낮아 파·분쇄과정에서 미립화가 되지 않게 200 mesh(75 μm) 이하의 입도로 파·분쇄를 하고 있다.

반면, Sample C는 파·분쇄된 광석시료를 대상으로 부유선별을 이용하여 정광을 회수하고, Sample D의 경우 광석을 파·분쇄 후 시안을 이용하여 금을 회수한다. 부유선별과 시안을 이용하여 금을 회수하는 방법들은 광석시료의 입도에 따라 회수의 효율이 결정된다. 따라서 500 mesh(25 μm) 이하로 파·분쇄된 시료를 대상으로 디스크밀(disk mill)을 이용하여 재·분쇄를 하였기 때문에 입도크기의 변화가 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

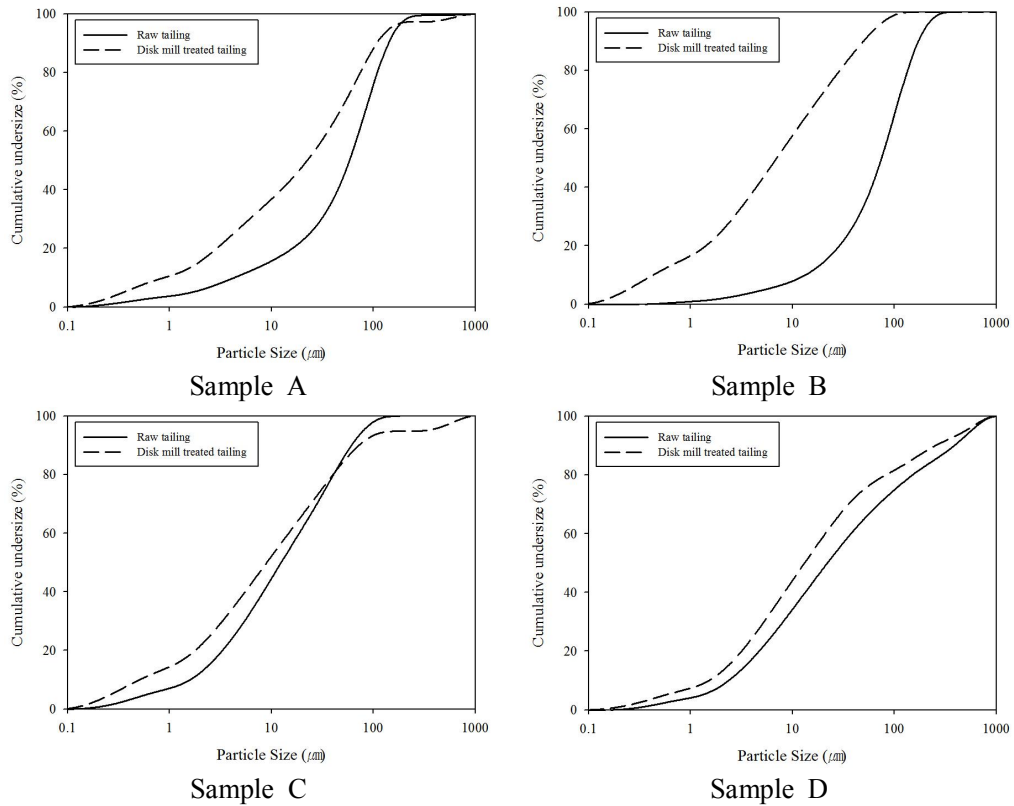


Fig. 4-2 The result of particle size analysis for raw samples by disk milling.

과·분쇄된 광미시료를 대상으로 금 정광을 회수하기 일반부유선별을 실시하였다. 부유선별 실험은 광액농도를 25 %로 조정 후, 소수성 포수제인 AP3477과 K.A.X를 첨가하여 황화광물들만 선택적으로 부착시켜 금 정광을 회수하였다.

회수된 정광의 금 품위와 부유선별 회수율을 확인하기 위해 금광, 정광 및 광미시료를 대상으로 왕수분해를 실시하여 금의 함량을 각각 분석하였다.

각 광산별 정광의 금 품위를 확인한 결과, Sample A의 경우 Au의 품위가 4.22 g/ton에서 192.72 g/ton으로 약 45배 이상 농축이 이루어졌으며, 네 개 광산 중 가장 많이 품위가 증가하였다. Sample B는 0.56 g/ton에서 22.16 g/ton, Sample C 1.39 g/ton에서 29.82 g/ton, 그리고 Sample D 5.13 g/ton에서 116.02 g/ton으로 각각 품위가 증가하였다. 광미시료의 금 함량을 분석한 결과 네 개의 광산 모두 0.4 g/ton 이하로 금이 남아있는 것으로 확인되었다.

각 광산별 금의 회수율을 확인하기 위해 식 3-1을 이용하여 회수율을 계산한 결과, Sample A와 Sample D 광산은 각각 92.53 %, 95.38 %로 가장 높은 회수율을 나타냈으며, Sample B, Sample C도 85.59 %, 86.19 %로 회수율이 높게 나타났다 (Table 4-4).

Table 4-4 Grade and recovery rate of gold in sample after froth flotation.

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

부유선별 후 발생된 광미시료의 건축용 재료 등으로 사용하기 위해 적합성을 판단하기 위해 미국 환경보호청(EPA)에서 제시한 중금속 용출시험방법인 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) test를 수행하였다. 광미시료와 용출액의 비율을 1:20으로 하여 코니컬 튜브에 넣은 후 회전식교반장치(rotary agitation apparatus)에 고정하였다. 용출시험조건은 23±2 rpm의 조건에서 18시간 동안 용출을 진행하였다. 용출시험 종료 후, 0.45 μm 실린지 필터를 이용하여 용출액만 회수하였으며, 용출액은 ICP-OES를 이용하여 TCLP 기준에 포함된 중금속 원소를 분석하였다.

그 결과는 Table 4-5와 같으며 As, Cd, Se등의 중금속은 모두 불검출 되었으며, 납은 Sample A 0.85 mg/L, Sample C 4.33 mg/L 용출되었다. 반면에 Sample B와 Sample D에서는 모두 불검출 되었다. 납이 일부 광미시료에서 소량 용출되었지만 TCLP limit인 5 mg/L 이하로 검출되었다. 결과적으로 부유선별 후 잔류된 다량의 광미시료를 활용하여 건축자재 또는 도로포장용 재료로 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4-5 The result of TCLP test for raw sample after froth flotation.

Unit : mg/L

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

※ N.D. : not detected.

4.3 마이크로웨이브 가열 용출실험 결과

회수된 정광시료를 대상으로 금의 회수율을 향상시키기 위해 마이크로웨이브 질산용출을 이용하여 전처리를 실시하였으며, 전처리는 모두 동일한 조건 하에서 진행하였다.

마이크로웨이브 질산용출 종료 후 용출액의 온도를 측정한 결과, 광미의 종류와 관계없이 온도변화의 차이는 관찰되지 않았으며 100±1 °C의 온도범위를 나타내었다. 회수된 고체잔류물의 무게 감소율은 Sample A는 13.00 % 그리고 Sample B 와 Sample C는 각각 21.33 %, 15.80 %로 나타났으며, Sample D에서 40.40 %로 가장 무게감소가 크게 나타났다(Table 4-6). 이와 같이 무게감소가 이루어진 원인은 식 4-1과 같이 광미시료에 함유되어 있는 금속원소들이 질산에 의해 분해되었기 때문으로 판단된다[6].

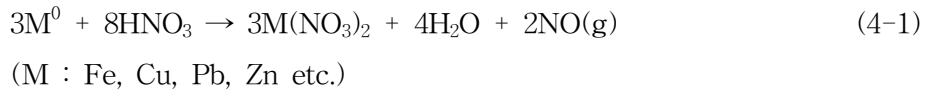


Table 4-6 Weight loss rate and temperature for microwave nitric acid leaching test.

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

식 3-3을 이용하여 각 시료별 용출율을 계산한 결과는 Table 4-6과 같다. Sample A의 경우 구리, 납, 아연, 비소의 경우 모두 90 % 이상 용출율을 달성하였으며, 은과 철은 각각 22.74 %, 51.78 % 용출되었다. Sample B와 Sample C에서 구리, 납, 아연, 비소는 모두 90 % 이상, 철은 약 84 % 용출이 이루어졌으며, 은은 Sample B 70.05 %, Sample C 39.88 % 용출되었다. Sample D의 경우 은은 100 % 용출되었으며, 구리 69.95 %, 납, 아연, 철, 비소는 약 90 % 이상 용출되었다.

금은 Sample B와 Sample C에서는 용출되지 않았으나 Sample A에서 0.03 %, Sample B에서 1.22 % 용출되었다. 금은 순수한 질산에는 용해되지 않는 것으로 알려져 있으나, 미량 용출된 원인은 황화물 시스템(sulfide system)이 질산과 반응하여 산화과정 중 티오황산염의 형성에 기인하였기 때문에 금이 일부 용출된 것으로 판단된다[12].

Table 4-7 Leaching rate for microwave nitric acid leaching test.

Unit : %

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

※ N.D. : not detected.

마이크로웨이브 질산용출을 통해 잔류된 금의 품위를 확인하기 위해 왕수분해 후 ICP-OES를 이용하여 금 함량을 분석하였다. 분석결과 Sample A의 경우 정광시료의 금 함량이 192.72 g/ton에서 216.14 g/ton으로 품위가 약 12.15 % 증가하였다. Sample B와 Sample C의 품위는 각각 26.67 g/ton, 31.43 g/ton로 증가하였으며, 20.34 %, 5.39 %로 품위향상이 되었다. Sample D에서 금의 품위는

182.82 g/ton으로 확인되었으며, 57.58 %로 가장 많이 품위향상이 이루어졌다. 이와 같이 마이크로웨이브 질산용출 후 고체잔류물에서 금 품위가 증가한 원인은 Table 4-8에서 결과에서 나타나듯이 질산에 의해 철, 구리, 납, 아연 등과 같은 원소들이 질산에 의해 용해되어 제거되고, 질산에 용해가 되지 않는 금만 고체잔류물에 남아 농축되었기 때문으로 판단된다.

Table 4-8 Au grade of solid residue after microwave nitric acid leaching test.

Unit : g/ton

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

4.4 염화물 용출실험 결과

마이크로웨이브 질산용출의 고체잔류물을 대상으로 목적금속인 금을 회수하기 위해 염소와 차아염소산 나트륨의 비율 2:1, 고액비 1 %, 용출온도 60 °C 그리고 교반속도 250 rpm의 조건에서 염화물 용출실험을 진행하였다. 염화물 용출 후 고/액 분리된 고체잔류물의 무게 감소율을 확인한 결과 Sample A가 30 %로 무게 감소율이 가장 크게 나타났다. Sample B와 Sample C는 18 % 무게감소가 이루어졌다.

Sample D는 15 %의 무게감소가 이루어졌으며, Sample에서는 무게 감소율이 가장 낮게 감소되었다(Table 4-9). 무게감소가 발생된 원인은 염화물 용매제와 마이크로웨이브 질산용출의 잔류물에 함유된 금이 식 2-8과 같이 반응하여 $2AuCl_4^-$ 로 용해되었기 때문에 고체잔류물의 무게가 감소된 것으로 판단된다.

Table 4-9 Weight loss rate of solid residue after chloride leaching test.

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

염화물 용출에 따른 금 용출율을 확인하기 위해 용출시간별 금 용출율을 식 3-3을 이용하여 계산하였다. 그 결과, Sample A의 경우 용출시간 10분 만에 88.92 %의 용출율을 나타내었으며, 60분 후 100 % 용출이 이루어졌다. Sample B는 10분에 용출율이 92.29 %였으나, 용출시간이 지날수록 용출율이 감소되었다. Sample C와 Sample D도 마찬가지로 10분 만에 금이 각각 89.35 %, 87.43 % 용출되었으며, 60분 후 95.96 %, 97.13 % 용출율을 나타냈다(Table 4-10).

이와 같이 용출시간 10분 이내에 금 용출율이 높게 나타난 원인은 마이크로웨이브 질산용출에 의해 철, 구리, 납, 아연 등과 같은 황화광물의 성분들이 질산에 의해 분해되면서 정광에 함유된 금 입자가 노출되어 용출이 빠르게 이루어진 것으로 판단된다. 또한 염화물용출의 단점 중 하나인 정광 내에 금 이외의 황화광물의 함량이 높으면 금의 용해율이 저하되고 산 소비량이 증가되는 문제점 [2]를 마이크로웨이브 질산용출을 통해 염화물 용출시 방해되는 황화광물의 함량을 감소시켰기 때문에 염화물과 금의 반응효율이 증가하여 빠르게 용출이 이루어진 것으로 판단된다.

Table 4-10 Gold leaching rate of concentrate on the leaching time.

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

5. 결론

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

각 광산별 광미시료에 존재하는 광물의 형태를 확인하기 위해 XRD 분석 결과네 곳의 광산 모두 규산염 광물(silicate minerals)을 함유하는 것으로 나타났다. XRD 분석에서 해당광산의 주요 광종인 황철석, 방연석 등과 같은 황화광물의 피크(peak)가 검출되지 않은 이유는 철, 구리, 납, 아연 등과 같은 금속광물들의 함량이 XRD 검출한계인 5 %이하로 존재하기 때문에 불검출 된 것으로 판단된다. XRF 분석을 통해 각 광미시료에 함유된 주성분 원소와 미량원소의 함량을 확인한 결과 규산염 광물의 성분인 SiO₂ 함량이 네 곳의 광산 모두 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 본 연구에 적용되는 선별공정과 마이크로웨이브 가열 및 회수공정에서의 효율을 미칠 것으로 판단되는 황화광물들의 성분인 Fe₂O₃ 함량은 2.32 ~ 4.23 %의 함량범위를 나타내고 있으며, PbO, CuO, ZnO 성분의 함량은 모두 2 % 이내로 확인되었다.

광미시료를 대상으로 금 정광을 회수하기 위해 광액 농도를 25 %로 하여 일반부유선별을 실시하였다. 금 회수율은 Sample A, Sample D 광산은 각각 92.53 %, 95.38 %로 가장 높은 회수율을 나타냈으며, Sample B, Sample C 광산 도 85.59 %, 86.19 %로 회수율이 높게 나타났다.

부유선별 후 생산된 정광시료를 대상으로 마이크로웨이브 질산용출을 수행하여 잔류된 고체잔류물에서 금의 품위를 확인한 결과 Sample A의 경우 정광시료의 금 함량이 192.72 g/ton에서 216.14 g/ton으로 품위가 약 12.15 % 증가하였다. Sample B와 Sample C의 품위는 각각 20.34 %, 5.39 % 증가하였으며 Sample D에서 품위가 57.58 %로 가장 많이 증가하였다. 이와 같이 마이크로웨이브 질산용출 후 고체잔류물에서 금 함량이 증가한 원인은 질산에 의해 철, 구리, 납, 아연과 같은 금속원소들이 질산에 의해 용해되어 제거되고, 반면에 금은 질산에 용해가 되지 않고 고체잔류물에 농축되었기 때문으로 판단된다.

마이크로웨이브 질산용출에서 잔존된 고체잔류물을 대상으로 금 회수를 위해 염화물 용출을 수행하였다. 그 결과, Sample A의 경우 용출시간 10분 만에 88.92 %의 용출율을 나타내었으며, 60분 후 100 % 용출이 이루어졌다. Sample B는 10분에 용출율이 92.29 %였으나, 용출시간이 지날수록 용출율이 감소되었다. Sample C와 Sample D도 마찬가지로 10분 만에 금이 각각 89.35 %, 87.43 % 용출되었으며, 60분 후 95.96 %, 97.13 % 용출율을 나타냈다.

이와 같이 용출시간 10분 이내에 금 용출율이 높게 나타난 원인은 마이크로웨이브 질산용출에 의해 철, 구리, 납, 아연 등과 같은 황화광물의 성분들이 질산에 의해 분해되면서 정광에 함유된 금 입자가 노출되어 용출이 빠르게 이루어진 것으로 판단된다.

본 연구에서 수행하고자한 목표는 부유선별, 마이크로웨이브 질산용출 및 염화물 용출을 통해 몽골에서 발생하는 광미에 함유된 금을 포함한 유용성분들을 친환경적인 방법을 이용하여 효과적으로 회수하고자 하였다. 부유선별 결과 유용성분들의 회수율은 모두 85 % 이상으로 회수효율이 높게 나타났다. 유용성분을 회수하기 전 마이크로웨이브 질산용출을 통해 효과적인 전처리 및 금의 품위를 향상시킬 수 있었으며, 염화물 용출을 통해 친환경적이고 높은 효율로 금을 회수할 수 있었다.

부유선별 후 발생한 광미시료의 건축용 재료 등으로 사용하기 위해 적합성을 판단하기 위해 미국 환경보호청(EPA)에서 제시한 중금속 용출시험방법인 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) test를 수행한 결과, 대부분의 중금속 원소는 불검출 되었으나, Sample A 0.85 mg/L, Sample C 4.33 mg/L 용출되었다. 납이 일부 광미시료에서 소량 용출되었지만, TCLP limit인 5 mg/L 이하로 검출되었다.

몽골 내에서 지속적으로 발생하는 광미를 처리하기 위해서는 위와 같은 공정을 이용하여 광미 내 함유되어 있는 유용금속들을 회수할 수 있었으며, 회수된 잔사 또한 건축용 자재, 도로포장재 등의 활용방안을 모색하여 적용한다면 광미로 인한 광해 발생율을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 이재영, 이평래, 육익중, S. Avirmed. (2011) 몽골광물자원 개발 현황과 한국의 진출방안. 대외경제정책연구원, p. 65.
2. Baghalha, M. (2007) Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions. International Journal of Mineral Processing, 82, pp 178-186.
3. Bas, A. D., Deveci. and H., Yazici, E. (2014) Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. Separation and Purification Technology, 130, pp 151-159.
4. Central Bank of Mongolia. <https://www.mongolbank.mn/dblistgoldbom.aspx>
5. Connely, D. E. G. (2016) Metallurgical Accounting-Systems & Procedures For Modern Day Mineral Processing Plants. Metallurgical accounting, August 7.
6. Habashi, F. (1999) Textbook of Hydrometallurgy. Second Ed., Metallurgie Extractive, Quebec, Canada.
7. Hilson, G. and Monhemius, A. J. (2006) Alternatives to cyanide in the gold mining industry, what prospects for the future?. Journal of Cleaner Production, 14, pp 1158-1167.
8. Kim, B. J. (2016) Leaching characteristics for recovery of valuable metals and improvement of Au-Ag ore minerals. Ph.D Thesis, Chosun University, Korea, pp 7-11.
9. Kim, M. G. (2014) Study for improving Grade of Domestic Coal by Flotation. Master Thesis, Chosun University, Korea, pp 2-8.
10. Kozin, L. F. and Melekhin, V. T. (2004) Extraction of gold from ores and concentrates by leaching with the use of cyanides and alternative reagents. Russian Journal of Applied Chemistry, 77, pp 1573-1592.
11. Legal Information System of Mongolia. <http://www.legalinfo.mn>
12. Marsden, J. O. and House, C. I. (2006) The chemistry of gold extraction,

- Second Edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration(SME), Littleton (CO), USA, p. 651.
13. Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia. (2017) The annual report 2016. <https://www.mrpam.gov.mn/public/pages/66/MPRAMreport2016EN.pdf>
 14. Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia. (2019) Mineral resources and petroleum statistics 2019/04. <https://www.mrpam.gov.mn/public/pages/133/2019.04.eng.pdf>
 15. Ministry of Mining and Heavy industry. (2017) Statistics of mineral resources in Mongolian mining sector. <https://www.mmhi.gov.mn/public/file/id/393>
 16. Ministry of Mining and Heavy industry. (2015) Report of “Gold-2025“ baseline project plan. <https://www.mrpam.gov.mn>
 17. Moon, L. K. (1995) Mineral processing technology.
 18. Mongolian Agency for Standard and Metrology. <https://www.estandard.gov.mn>
 19. Nan, X. Y., Cai, X., Kong, J. (2014) Pretreatment Process on Refractory Gold Ores with As. Iron and Steel Institute of Japan International, Vol. 54, 3, pp 543 - 547.
 20. Navarro, P., Vargas, C., Alonso, M., Alguacil, F. J. (2006) The adsorption of gold on activated carbon from thiosulfate-ammoniacal solution. Gold Bulletin, Vol. 39, Issue 3, pp 93 - 97.
 21. Pangum, L. S. and Browner, R. E. (1996) Pressure chloride leaching of a refractory gold ore. Miner. Eng., 9, pp 457 - 556.
 22. Yanuar, E. and Surapto. (2015) Leaching and Adsorption of Gold from Lape-Sumbawa Rocks(Indonesia) by Hypochlorite-Chloride. Procedia Chemistry, 17, pp 59-65.