

# 해수를 이용한 폐광미의 유해물질 제거와 유가금속 회수

박이용, 류봉균, 신현진, 신방섭, 김명준  
전남대학교 지구시스템공학과

## Recovery of gold and precious metals from tailing using seawater

Yi Yong Park, Bong Kyun Ryu, Hyun Jin Shin, Bang Sup Shin, Myong Jun Kim  
Dept. of Earth & Environmental Eng. Chonnam National University

### 1. 서론

대부분의 폐광산의 경우 현장 처리 이후 발생한 폐광미를 광산 근처에 야적하여 대부분 방치되고 있는 실정이다. 대부분의 금광산에서는 과거에는 시안을 이용한 침와법으로 금을 제련하였고 최근에는 flotation을 이용한 방법으로 금을 회수하고 있다.

하지만 이러한 과정을 거친 후 발생하는 폐광미에는 시안(CN)을 비롯하여 flotation과정에서 첨가된 유기시약에서 비롯한 유기물질이 다량 함유되어 있고 또한 폐광미중에는 목적성분인 Au가 100% 회수 되지 못하고 소량이 잔존하고 있다.

현재까지 별다른 대책 없이 광산 주변에 야적되어 있는 폐광미는 내부에 포함되어 있는 시안과 유기물질에 의하여 하수 및 토양에 직접적으로 영향을 주어 생태 파괴의 원인이 되고 있다.

본 연구는 해안에서 근거리에서 위치해 있는 광산을 중심으로 바다에 함유되어 있는 NaCl과 바닷물을 전기분해하여 얻은 산화제인 NaOCl을 이용하여 폐광미중에 남아 있는 Au를 완벽하게 추출해 내고, 폐광미중에 잔존하는 시안을 산화시켜 완전분해하며 또한 유기물 역시 산화시켜 친환경적으로 제거하는 방법이다.

바닷물과 바닷물의 전기분해시 발생하는 NaOCl을 이용하는 것으로 별다른 첨가 시약이나 장비가 필요하지 않아 환경 친화적이며 경제적으로 최소의 비용을 가지고 바닷가에 존재하는 대량의 폐광미를 처리할 수 있는 장점을 가지고 있다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 시료

실험에 사용된 광미는 전남 해남의 순신금광의 광산에 야적되어 있는 광미를 샘플로 실험을 진행하였다. ICP를 이용하여 폐광미를 분석한 결과 Au와 Ag가 각각 3-6g/ton, 10-90g/ton씩 함유되어 있었다. Au와 Ag 추출을 위한 침출 용매로 바닷물(염화나트륨(NaCl))을 사용하였다. 차아염소산소다(NaOCl)를 산화제로 사용하고, 염산(HCl)을 pH조절제로 사용하였다.

#### 2.2 실험장치 및 분석

침출 반응에 사용된 장치는 용량 2ℓ의 비이커에 광미 샘플 200g과 각 실험 조건에 따라 5M, 3M, 1M, 0.5M의 NaCl 800ml 넣어(pulp density 20%) DC모터를 사용하여 교반하였다. 그리고 30g/ℓ, 20g/ℓ, 10g/ℓ의 NaOCl를 넣어 Eh를 1000mV이상 유지시키고, 0.1N HCl을 첨가하여 pH를 조절하였다. 교반속도는 400rpm을 유지하였고, Auto Titrator(KEM-510, Japan)를 사용하여 10분마다 pH와 Eh를 측정하였다. 시료는 5분, 10분, 20분, 60분, 90분, 120분 간격으로 샘플링 하여 원심분리기를 이용해서 잔사는 가라 앉히고 용해된 성분을 주사기를 이용하여 추출하여 다시 한번 필터링을 하여 깨끗한 용액을 얻어 AAS(Atomic Absorption Spectrometer, Varian AA220)를 사용하여 측정하였다.

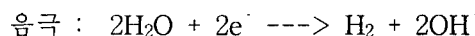
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 이론적 고찰

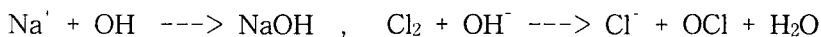
##### a. 폐광미중의 오염물질 제거

바닷물을 전기분해 하여 NaOCl이 발생되는 것은 다음과 같이 된다.

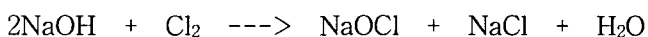
최초 해수를 전기분해 하게 되면 해수중에 함유된 NaCl과 H<sub>2</sub>O가 분해되게 된다. 반응식은 다음과 같다.



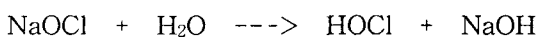
두 번째 단계로 Na<sup>+</sup> 이온과 OH<sup>-</sup> 이온이 결합하여 NaOH를 생성하고 Cl<sub>2</sub>와 OH<sup>-</sup>가 결합하여 염소산을 발생시킨다. 반응식은 다음과 같다.



위에서 발생된 NaOH가 앞서 처음단계에 발생된 Cl<sub>2</sub>와 결합하여 NaOCl을 생성하게 된다.

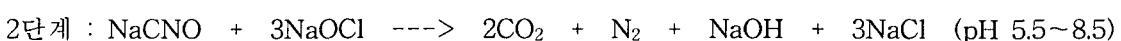
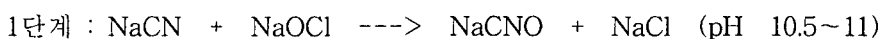


발생된 NaOCl은 물과 반응하여 강력한 산화능력을 갖는 HOCl을 발생하게 되는데 HOCl이 시안(CN)과 반응하여 시안을 분해 제거하게 된다.



이상이 해수의 전기분해를 통한 NaOCl의 발생과정을 기술한 것이며 이렇게 발생된 NaOCl이 다음과 같이 시안과 반응하여 제거되게 된다.

시안제거 과정은 두단계로 진행되며 반응은 다음과 같다.

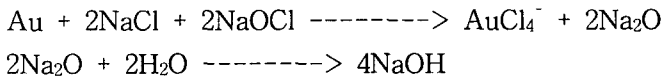


이상의 방법을 통해 광미에 포함된 시안과 유기물질을 제거할수 있게 되는

유기물질 역시 시안제거와 유사한 방법으로 NaOCl에 의해 살균처리 되어 제거되게 된다.

b. 폐광미중의 유가금속 회수

해수중에 존재하는 NaCl을 이용하는 방법으로서 단순히 NaCl 수용액과 폐광미를 반응시킬 경우 반응성이 낮은편이지만 전기분해시 발생하는 NaOCl 의 경우 강력한 산화제로서 살균 효과뿐만 아니라 산화제 역할을 동시에 수행하여 폐광미 중의 유가금속을 침출해낼수 있다.



c. 할로젠 화합물에 있어서 금의 안정성

Au(III)화합물인 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>는 pH와 염소이온의 함량에 따라 안정성이 달라진다. 금시안 화합물인 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>는 다른 시안 화합물들과는 달리 매우 안정하나 염화금 화합물에서는 대단히 불안정 하여 pH와 Eh에 크게 영향을 받는다. 그림 1. 에서는 이러한 영향을 나타내는 그래프를 나타내었다.[1]

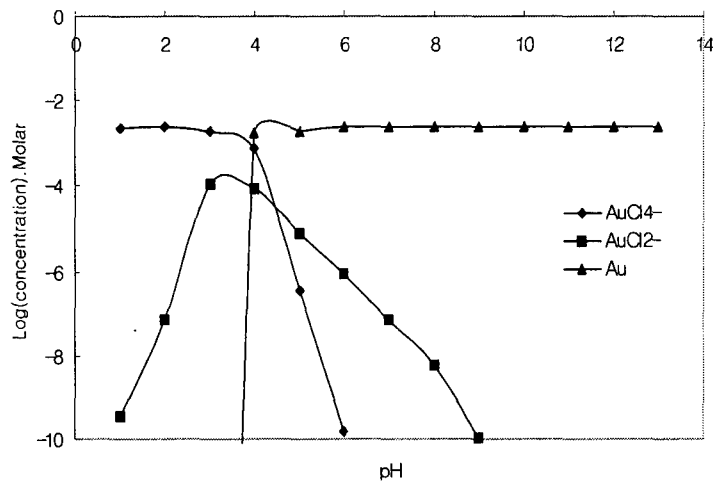
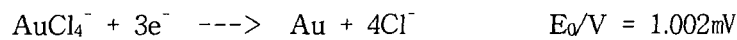


그림 1. 염화금 화합물의 안정성(NaCl = 10g/L, OCl<sup>-</sup> = 10g/L, Au = 1g/L, Temp. = 25°C)

d. 염화금 화합물의 Eh



이로인해 Eh 값은 항상 1002mV이상 유지시켜야 한다.[2]

3.2 실험 결과

위의 이론적 고찰에서 보았듯이 NaOCl이 산화제 역할을 함으로써 귀금속 회수에 영향을 미치므로 먼저 NaOCl양에 변화를 주어 관찰한 결과 NaOCl 20g/L 일때 가장 좋은 결과를 보이고, 다음의 주요인자인 NaCl의 양에 변화를 주었다.

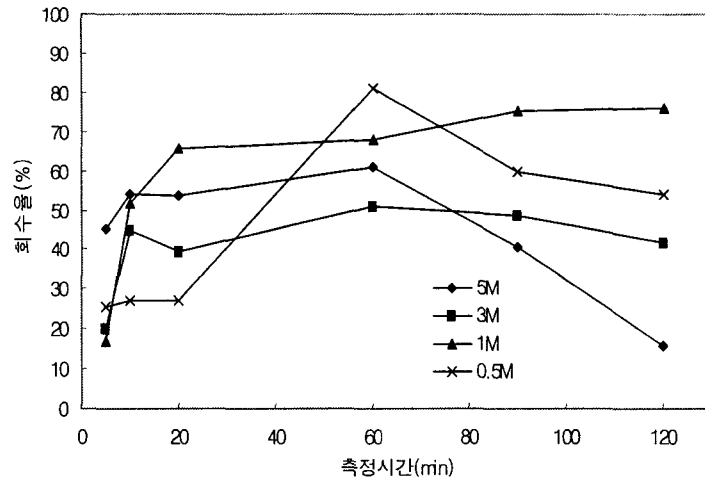


그림 2. NaCl의 몰수변화에 따른 Au 회수율  
(NaOCl 20g/L, pH 4, Eh 1000mV이상 유지)

그림2. 에서 보는바와 같이 NaCl 0.5M의 조건에서 60분경과후 Au회수율은 81%로 가장 좋은 결과를 보였다. 60분 경과후부터 회수율이 줄어드는 것은 산화되지 않았던 다른 물질이 산화되면서 NaOCl이 더 첨가되어야 하는 것으로 보인다. 이것을 기준으로 이후 다른 조건은 일정하게 유지시킨 후 pH의 변화를 고려하여 NaOCl 20g/L, NaCl 0.5M, Eh 1000mV이상 유지시키고 pH를 3과 5로 변화시켜 그 결과를 나타내었다.

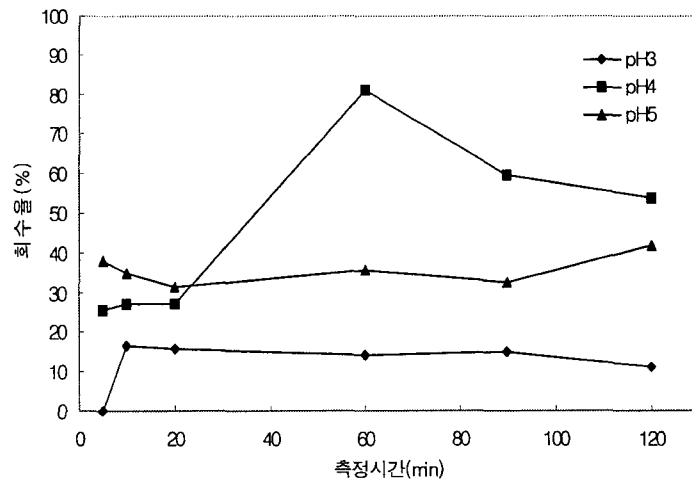


그림 3. pH 변화에 따른 Au 회수율  
(NaOCl 20g/L, NaCl 0.5M, Eh 1000mV이상 유지)

그림 3. 의 그래프에서는 pH4일때 Au회수에 있어 탁월한 효과가 있음을 알고, 그림 4. 에서 산화제 역할을 하는 NaOCl의 함유량을 변화시켜 Au의 회수율을 측정하였다.

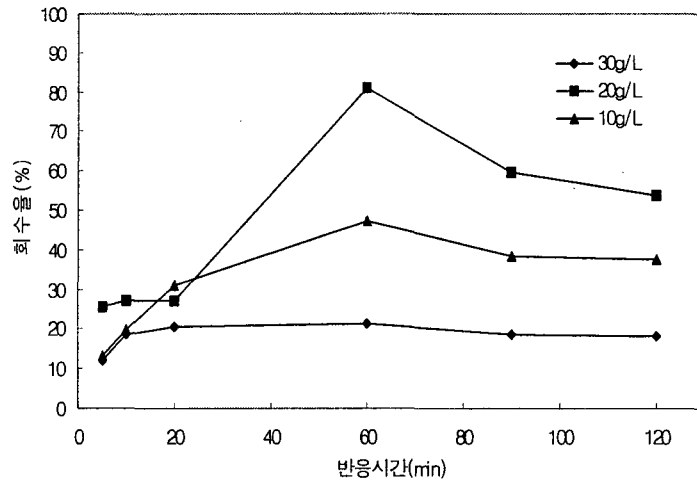


그림 4. NaOCl의 변화에 따른 Au 회수율  
(NaCl 0.5M, pH 4, Eh 1000mV이상 유지)

#### 4. 결론

본 실험을 실시한 결과 해수를 사용하여 광미를 처리하는데 있어 pH와 Eh의 영향이 크게 나타났으며, NaOCl과 NaCl의 함량의 차이에서도 Au 회수율에 큰영향을 미쳤다.

NaCl 0.5M, NaOCl 20g/L, pH 4로 조절하고, Eh 1000mV이상 유지시킬때가 Au 회수율이 81%로 가장 좋은 결과를 가져왔다. 본 실험방법은 폐광산에서 문제시 되고 있는 것들을 효과적으로 해결할 수 있으나 Au를 회수하고 시안을 처리하는데는 정밀한 조건을 만족하여야만 전체적인 문제점을 해결하고 좋은 결과를 가져 올 것이다.

#### Reference

1. T.Tran, A.Davis, J. Song, "Extraction of Gold in Hallide Media", Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, kalgoorlie, 26-28 October 1992
2. Allen J. Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan, "Satandard Potentials in Aqueous Solution", IUPAC 1985
3. "Mining Chemicals Handbook" Mineral Derassing Note No. 26, Cyanamid
4. S.A. Cotton, "Chemistry of Precious Metals", Published by blacki Academic and Professional, 1997
5. Fathi Habashi. "Handbook of extraction metallurgy", WILEY-VCHVol. 3., 1997