

## 소금-소성정광에 대한 광물학적 상변화와 염소-차아염소산 용액을 이용한 금 용출 향상

### Mineralogical Phase Transform of Salt-roasted Concentrate and Enhancement of Gold Leaching by Chlorine-hypochlorite Solution

김 봉 주(Bong-Ju Kim)<sup>1</sup> · 조 강 희(Kang-Hee Cho)<sup>1</sup> · 오 스 지(Su-Ji Oh)<sup>1</sup> · 최 승 환(Seoung-Hwan Choi)<sup>1</sup> · 최 낙 철(Nag-Choul Choi)<sup>2</sup> · 박 천 영(Cheon-Young Park)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>조선대학교 에너지자원공학과  
(Department of Energy and Resource Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-Dong, Gwangju, Korea)

<sup>2</sup>전남대학교 공업기술연구소  
(Engineering Research Institute, Chonnam National University, Gwang-ju, Korea)

**요약** : 저항성 황화광물 정광으로부터 최적의 gold를 용출시키기 위하여 염소-차아염소산 용액과 다양한 온도와 농도를 소금소성정광에 적용하였다. 정광은 황철석, 황동석, 방연석으로 구성되었으며, 공기 중에서 750°C 소성처리하자 적철석으로 변환되었고, 소금으로 소성처리하자 적철석과 난토키이트(nantokite,  $CuCl$ )로 변환되었다. 다양한 변수로 용출실험을 수행한 결과, 염소-차아염소산 나트륨 혼합 비율 1 : 2에서,  $FeCl_3$  첨가량 1.0 M에서, 광액농도 1.0%에서, 그리고 용출온도 60°C에서 최대의 금 용출율을 얻었다. 금 용출율은 정광에서보다 소성정광에서 더 높게 용출되었고, 소성정광에서보다 소금소성정광에서 더 높게 용출되었다. XRD 분석 결과, 소금소성정광에서, 그리고 60°C의 염소-차아염소산 용출용액 고체 잔유물에서 석영이 관찰되었다.

**주요어** : 저항성 황화광물 정광, 상변환, 소금소성정광, 금 용출, 염소-차아염소산 용액

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

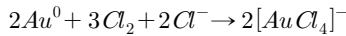
**Key words** : refractory sulfide concentrate, phase transformation, salt-roasted concentrate, gold leaching, chlorine-hypochlorite solution

\*Corresponding author: +82-62-230-7119, E-mail: cybpark@chosun.ac.kr

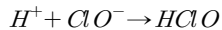
## 서 론

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

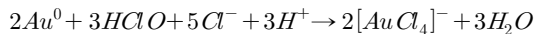
염소는 강력한 산화제(oxidizing agent)로 작용하여 금속 형태의 금을 산화시킨다(Baghalha, 2007).



산화되는 과정 중에 원소 상태의  $Au^0$ 가 염소에 의하여 금-염화물복합체인  $[AuCl_4]^-$ 을 형성하여  $Au^{3+}$  이온이 만들어진다. 이때 염화물(chloride) 이온인  $Cl^-$ 이 존재하기 때문에 금 표면에 피막(passivation)이 형성되지 않는다. 따라서 염소-염화물 용액이 황화광물 또는 맥석광물을 용해시키는데 사용되었다. 그러나 차아염소산(hypochlorite,  $ClO^-$ )도 강력한 산화제로 사용되기 시작하여 염화물-차아염소산 용액이 금 용매제로 활용되고 있다. 차아염소산이 수소이온과 반응하면 금에 대한 산화력이 더 강한 hypochlorous acid이 생성된다.



역시 hypochlorous acid도 금속 형태의 금 산화시켜 금-염화물복합체인  $[AuCl_4]^-$ 을 형성한다.



따라서 금을 용해시키기 위하여 염소(hydrochloric acid,  $HCl$ )와 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite,  $NaOCl$ )을 혼합하여 사용한다. 그러나 저항성 금 정광을 효과적으로 산화시키기 위하여 소금(sodium chloride,  $NaCl$ ), 염화구리(copper chloride,  $CuCl_2$ ),

염화 제2철(ferric chloride,  $FeCl_3$ ) 등을 첨가하여 금 용출율을 향상시키기도 하였다(Nam *et al.*, 2008; Barbieri *et al.*, 2010).

기존 연구에 의하면 금 용출 능력은 시안의 경우 24시간 용출실험을 수행하였을 때 최대 용출율을 보였으며, 티오요소는 15분 용출시켰을 때 최대 용출율을 보였다. 하지만 차아염소산은 이들 반응실험보다 결과가 빠르고, 독성이 상대적으로 적기 때문에 시안의 대체 용매제로 사용되었다(Murthy and Prasad, 1996; Senanayake, 2004). 그러나 금 용출은 현장(in situ)에서 염소 가스를 발생시켜 사용하기 때문에 작업자가 염소가스에 노출될 수 있다(Hilson and Monhemius, 2006). 그리고 이 용매제는 강한 부식성으로 인하여 장비의 부식이 일어날 수 있으므로 사용에 주의해야 한다.

금은 화학적으로 매우 안정하여 부식이 발생하지 않고, 전기 접촉지점에서 저항이 적은 전도체로 이용되고 있기 때문에 산업적으로 그리고 전자업계에서 수요가 급증하고 있고 도시광석(urban ore)인 폐전자부품에는 많은 양의 금과 유용금속이 함유되어 있다(Yamasue *et al.*, 2009). 따라서 정광 혹은 도시광석 으로부터 원활한 금 공급을 위해서는 친환경적인 금 용매제 개발이 필요하다(Syed, 2012). 금 용매제는 인체와 환경에 독성으로 작용하지 않아야 하고 낮은 경비, 그리고 금 정광은 물론 폐 전자부품에도 폭 넓게 적용해야 한다(Senanayake, 2004; Barbieri *et al.*, 2010; Syed, 2012). 만일 독성이 없는 금 용매제를 저 품위 광석에 혹은 방대한 양의 폐 전자부품에 적용한다면 많은 양의 유용금속을 친환경적으로 회수할 수 있을 것이다(Wan and Levier, 2003; Kozin and Melekhin, 2004).

일반적으로 금은 황철석, 유비철석과 같은 황화광물 속에 수  $\mu m$  이하 크기로 존재하거나 혹은 이들 황화광물과 고용체(solid solution)를 형성하여 존재한다. 이러한 이유 때문에 금의 단체분리가 어렵고 또한 금 용출이 어렵게 된다(Harris, 1990; Maddox *et al.*, 1998). 금 용출을 향상시키는 소성(roasting), 고압산화(pressure oxidation), 박테리아(bacteria), 마이크로 웨이브(microwave) 등과 같은 전처리 기술이 활용된다(Haque, 1999; Al-Harashsheh and Kingman, 2004). 이중 소성처리기술은 황화광물을 높은 온도에서 가열하여 황화광물을 분해시키는 방법이다. 높은 온도로 황화광물을 가열하여 열분해시키면 황이 제거되어 자류철석(pyrrhotite,  $Fe_{1-x}S$ )으로 변환되고 최종적으로 적철석(hematite,

$Fe_2O_3$ )으로 변환된다. 황화광물이 자류철석과 적철석으로 소성되면서 다공성 구조로 변환되어 공극율이 증가된다. 또한 극미립자로 존재하던 금 혹은 고용체로 존재하던 금이 소성처리과정에서 합체되고 적철석 결정 가장자리로 이동된다(Aylmore, 2001). 그러므로 소성처리 정광은 금 용출율을 향상시키게 된다(Robinson, 1988; Dunn and Chamberlain, 1997). 특히 소금(NaCl)을 정광에 혼합하여 소성시키면 금 용출율이 더욱 더 향상되는 것으로 보고되었다(Murthy and Prasad, 1996). 우리나라에서 저항성 금 정광으로부터 염소-차아염소산 용액을 이용한 금과 은 용출에 관한 연구는 (Cho *et al.*, 2012)에 의해 보고되었으나 소금-소성처리 정광으로부터 금 용출에 관한 연구는 아직 보고되지 않았다.

따라서 본 연구 목적은 대우조선해양 SMC의 정광을 이용하여 소금소성정광에 대한 광물학적 상변화를 파악하고 이들 소금소성정광에 염소-차아염소산을 적용하여 금 용출율을 향상시키고자 하였다. 또한 금 용출을 최적 인자들을 결정하고자 하였다.

### 연구방법

본 연구에 사용된 부선정광은 전남 해남군 대우조선해양 SMC에서 제공 받았다. 용출실험을 위하여 이 정광을 750℃ 전기로에서 2시간 동안 소성시켰다(이하 소성정광, roasted concentrate). 또한 정광에 소금을 30% 혼합하여 750℃ 전기로에서 2시간 동안 소성시켰다(Murthy and Prasad, 1996)(이하 소금소성정광, salt-roasted concentrate). 이렇게 만들어진 정광, 소성정광 및 소금소성정광을 금 용출실험에 각각 사용하였다.

### 실험방법

삼각 플라스크에 5% NaClO (sodium hypochlorite)용액과 35% HCl (hydrochloride) 용액을 비율별로 혼합하여 160 mL 용출 용액을 조성하고 소금소성정광 1.6 g (200 mesh)을 첨가하였다. 염산과 차아염소산나트륨 비율은 각각 1 : 1, 1.5 : 1, 2 : 1, 1 : 2로 혼합하여 상온(25℃)에서 용출실험을 수행하였다. 용출실험이 진행되는 동안 용출액 1 mL를 시간별로 채취하여 원자흡광분석기에서 금의 농도를 측정하였다. 이를 바탕으로 하여 금이 최대 용출되는 염산, 차아염소산나트륨 혼합비율을 결정하였으며, 이 혼합비율로 정광과 소성정광에 대하여 금 용

출실험을 각각 수행하였다. 금이 최대 용출되는 염산과 차아염소산나트륨 혼합 비율에 염화 제2철( $FeCl_3$ )을 농도별로 첨가하고 소금소성정광(1.6 g)에 대한 Au 용출실험을 수행하였다. 금이 최대 용출되는 염화 제2철 농도를 결정하였다. 다시 금이 최대 용출되는 염화 제2철 농도에서 정광과 소성정광에 대하여 금 용출실험을 수행하여 금이 최대 용출되는 온도, 광액농도 등을 차례차례 결정하였다. 용출실험이 진행되는 동안 용출용액 2 mL를 시간별로 채취하여 금 함량을 측정하였다. 본 연구의 왕수분해, 소성실험, 소금소성실험, 용출실험 등은 모두 흡후드 안에서 실시하였다.

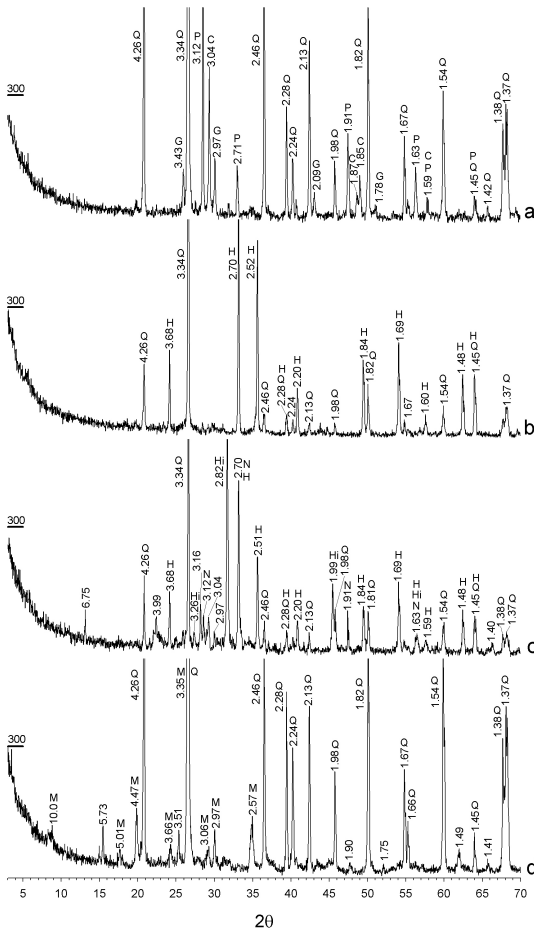
### 분석방법

정광은 전기로(F47950-26, USA)에서 750℃로 2시간 동안 소성시켰다. 소성 후 정광, 소성정광 및 소금소성정광에 대하여 XRD (X-ray diffraction, Rigaku, Geigerflex D/max rA) 분석을 수행하였다. 또한 추가실험을 위하여 정광, 소성정광 및 소금소성정광 0.75 g를 heating block에서 70℃ 왕수로 1시간 동안 각각 분해하였다. 분해 후 왕수분해 및 용출용액에 함유된 Au 함량을 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 왕수분해 및 염소-차아염소산 용액으로 용출시킨 후 남은 고체 잔유물을 각각 Whatman No.1 여과지로 여과하여 채취하였으며, 자연 건조한 고체 잔유물을 XRD 분석하였다.

### 결 과

#### 정광, 소성정광 및 소금소성정광에 대한 왕수분해

용출실험 결과 금 함량은 정광에서 108.1 mg/l, 소성정광에서 132.1 mg/l, 그리고 소금소성정광에서 143.8 mg/l로 측정되었다. 금 함량이 정광에서보다 소성정광에서 24 mg/l, 소성정광에서보다 소금소성정광에서 11.7 mg/l, 그리고 정광에서보다 소금소성정광에서 35.7 mg/l 더 높게 측정되었다. 따라서 정광을 소성처리하면 약 22%의 금을 더 얻을 수 있고, 정광에 소금을 첨가하여 소성처리하면 약 33%의 금을 더 얻을 수 있었다. 소성정광에서 더 많은 금이 측정된 원인은 황화광물이 소성되는 과정에서 S가 열분해되면서 산화작용(oxidation), 황

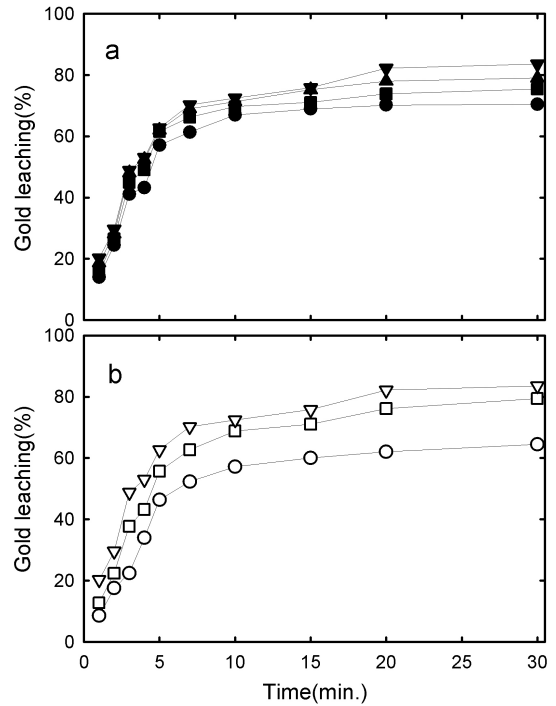


**Fig. 1.** XRD patterns for raw concentrate (a), roasted concentrate (b), salt-roasted concentrate (c) and solid residue from aqua regia (d). C; chalcopyrite, G; galena, Hi; halite, H; hematite, M; muscovite, N; nantokite, P; pyrite, Q; quartz.

화작용(sulphation), 그리고 증발작용(evaporation)이 동시에 혹은 순차적으로 일어나기 때문이다. 또한 소성정광보다 소금소성정광에서 더 많은 금이 얻어지는 이유는 소금에 의하여 황화광물이 염소화작용(chlorination)을 더 받았기 때문으로 사료된다(Chakravorty and Srikanth, 2000).

정광, 소성정광 및 소금소성정광 생성물, 그리고 왕수분해 잔유물에 대한 XRD 분석

정광, 소성정광 및 소금소성정광 생성물 및 정광을 왕수로 분해한 잔유물에 대하여 각각 XRD 분석



**Fig. 2.** The gold leaching rate from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution (160 mL) at room temperature. a; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 1(●), 1.5 : 1(■), 2 : 1(▲), 1 : 2(▼). b; raw concentrate = ○, roasted concentrate = □, salt-roasted concentrate = ▽.

을 수행하였다(그림 1). 정광에 대한 XRD 분석결과, 황철석, 황동석, 방연석, 석영이 관찰되었다(그림 1a). 추가로 정광을 750°C로 2시간 소성시킨 결과 적철석과 석영이 관찰되었다(그림 1b). 적철석이 관찰되는 이유는 소성처리에 의해 다량 함유하는 황철석이 모두 적철석으로 변환되었기 때문이다(Zivkovic *et al.*, 1996; Bandyopadhyay *et al.*, 2000). 정광에 소금(NaCl)을 30% 혼합하고, 이를 750°C로 2시간 동안 소성시킨 결과 석영, 적철석, 소금(halite) 및 난토카이트( $CuCl$ ) 등이 관찰되었다(그림 1c). 소금-소성정광에서 난토카이트에 해당되는 회절선이 관찰되는 이유는 소성 과정에서 소금의 염소와 황동석의 구리가 결합하여 수용성의  $CuCl$ 이 생성되었기 때문이다(Kanari *et al.*, 2001). 황동석을 소금 및  $KCl$ 으로 소성시키면 수용성의 난토카이트 혹은 tolbachite ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ )가 생성된다. 따라서 이들 소성 생성물에 약 70~100°C의 중류수

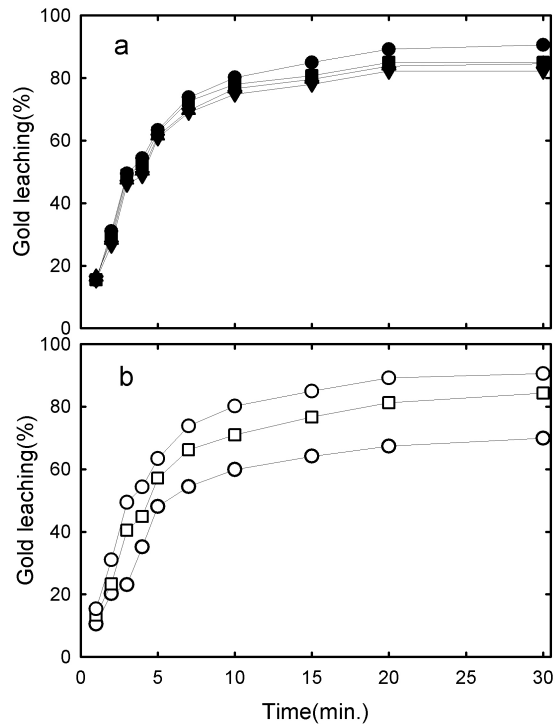
를 적용시키면 높은 구리 용출율을 얻을 수 있다 (Ngoc *et al.*, 1989; Prasad and Pardey, 1998; Chakravorty and Srikanth, 2000). 정광을 70°C의 왕수로 1시간 동안 분해한 후, 그 잔유물에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 왕수 분해 잔유물에서 석영과 백운모 회절선이 관찰되었다(그림 1d). 이는 정광을 왕수로 처리해도 석영이 분해되지 않기 때문이며 석영 속에 금이 함유되어 있다면 왕수와 같은 강한 용매를 사용해도 금을 용출시켜 회수하지 못하고 손실될 것으로 예상된다.

### 염산-차아염소산나트륨 혼합비율에 따른 금 용출율

최대 금 용출율이 나타나는 염산과 차아염소산나트륨 비율을 결정하기 위하여 다양한 혼합 비율로 구성된 염산-차아염소산나트륨 용액으로 용출실험을 수행하였다. 다양한 혼합 비율로 염산-차아염소산나트륨 용출용액을 제조하고, 이 용출용액에 소금 소성정광 1.6 g/160 mL (광액농도 = 1%)을 첨가하고 상온에서 30분 동안 금 용출실험을 각각 수행하였다(그림 2a). 최대 금 용출율이 나타나는 염산-차아염소산 혼합 비율에서 다시 정광과 소성정광에 대한 금 용출실험을 수행하였다(그림 2b). 소금소성정광에 대한 용출실험 결과, 염산-차아염소산나트륨 혼합 비율이 1:1일 때 70%의 금 용출율, 혼합 비율이 1.5:1일 때 75%, 혼합 비율이 2:1일 때 78%, 그리고 혼합 비율이 1:2일 때 83%의 금 용출율을 얻었다. 이는 염산의 양을 증가시켰을 때와 차아염소산의 양을 증가하였을 때도 용출율은 증가하였다 이러한 이유는 금을 용출시키는 데는 염소화작용이 크게 작용한다는 것을 알 수 있었으며, 염소의 양이 증가할 때 용출율 또한 증가할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에 사용된 비율중 소금소성정광에서 최대 금 용출율이 나타나는 염산-차아염소산나트륨 혼합비율은 1:2였다. 다시 1:2의 혼합 비율에서 정광과 소성정광에 대한 용출실험을 수행한 결과, 정광에서는 64%, 소성정광에서는 79%의 금 용출율을 얻었다(그림 2b).

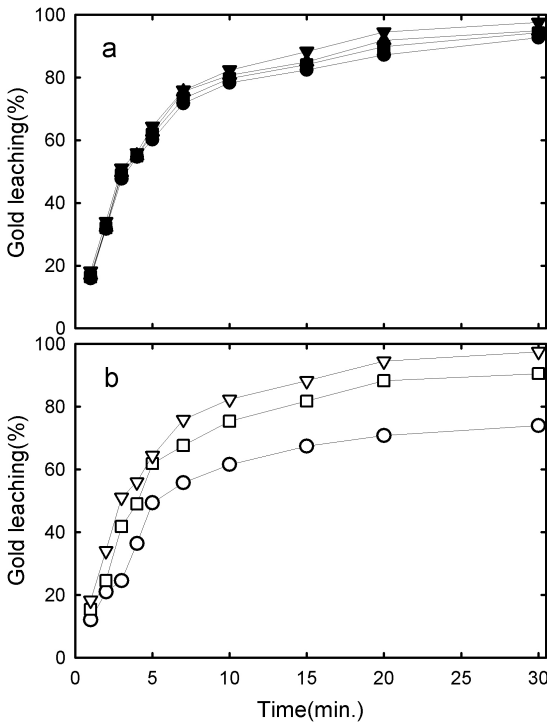
### 염화 제2철 효과

염산-차아염소산나트륨 혼합비율 1:2에 소금소성정광 1.6 g/160 mL, 그리고 다양한 농도의 염화제2철을 첨가하여 용출용액을 제조하였다. 상온에



**Fig. 3.** The gold leaching rate from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution (160 mL) at room temperature. a; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1:2 and addition of ferric chloride = 1 g(●), 2 g(■), 5 g(▲), 10 g(▼). b; raw concentrate = ○, roasted concentrate = □, salt-roasted concentrate = ◇.

서 30분 동안 용출실험을 수행한 결과, 1 g/160 mL의 염화제2철을 첨가한 경우 90%의 금 용출율을 얻었고, 2 g/160 mL을 첨가한 경우 84%, 5 g/160 mL인 경우 84%, 그리고 10 g/160 mL인 경우 82%이었다(그림 3a). 다시 이 용출용액으로 정광과 소성정광에 대하여 용출실험을 수행한 결과, 정광은 69%, 그리고 소성정광은 84%의 금 용출율을 얻었다(그림 3b). 본 실험 결과에서 볼 수 있듯이 염화제2철 농도가 증가하면 금 용출율이 감소하였다. 본 실험에 사용된 농도 중 최대의 금 용출율이 얻어지는 염화 제2철 농도는 1 g/160 mL였다. 염화 제2철이 염소-차아염소산 용액에서 산화제 역할을 수행하기 때문에 금 용출율이 향상된다. 즉,  $Fe^{3+}$ 가  $Fe^{2+}$ 로 환원될 때  $Au^0$ 가  $Au^+$  혹은  $Au^{3+}$ 로 산화된다 (Senanayake, 2004). 산화제 역할을 수행하는 염화제2철은 황동석의 구리용출에 첨가연석의 아연용출

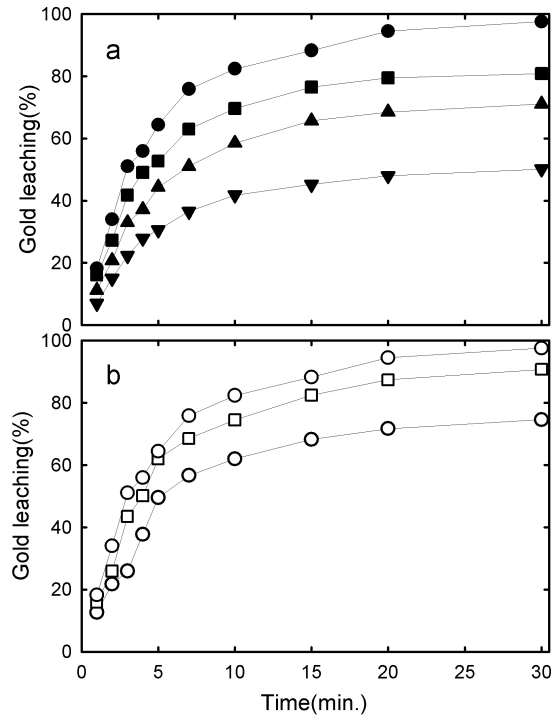


**Fig. 4.** The gold leaching rate from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution (160 mL) at different temperature. a; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 2, addition of ferric chloride = 1 g and leaching temperature = 30°C (●), 40°C (■), 50°C (▲), 60°C (▼). b; raw concentrate = ○, roasted concentrate = □, salt-roasted concentrate = ▽.

에도 사용된다(Aydogan *et al.*, 2005; Al-Harashsheh *et al.*, 2008).

#### 온도 효과

염산-차아염소산나트륨 혼합 비율 1 : 2에서, 그리고 염화 제2철 농도 1 g/160 mL에서 최대의 금 용출율을 얻었다. 온도증가에 따른 금 용출율을 알아보기 위하여, 최대 금 용출율이 얻어진 염산-차아염소산나트륨 혼합 비율과 염화제2철 농도에서 용출 실험을 수행하였다(그림 4a). 용출온도가 30°C인 경우 금 용출율은 92%, 40°C인 경우 94%, 50°C인 경우 94%, 그리고 60°C인 경우 97%이었다. 본 실험에서 사용된 온도 중 60°C에서 최대의 금 용출율을 얻었다. 60°C에서 정광과 소성정광에 대하여 용출



**Fig. 5.** The gold leaching rate from the salt-roasted concentrate by chlorine-hypochlorite leaching solution (160 mL) at 60°C. a; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 2, addition of ferric chloride = 1 g, leaching temperature = 60°C and pulp density = 1% (●), 2% (■), 3% (▲), 5% (▼). b; raw concentrate = ○, roasted concentrate = □, salt-roasted concentrate = ▽.

실험을 수행한 결과, 정광의 금 용출율은 73%, 소성정광은 90%이었다(그림 4b).

#### 광액농도 효과

염산-차아염소산나트륨 혼합 비율 1 : 2, 염화제2철 농도 1 g/160 mL, 용출온도 60°C에서 최대의 금 용출율을 얻었다. 이 용출용액과 60°C에서 광액농도에 따른 용출실험을 수행하였다. 광액농도 1% (w/v)일 때 금 용출율이 97%, 2%일 때 80%, 3%일 때 71%, 그리고 5%일 때 50%이었다(그림 5a). 따라서 광액농도가 증가하면 금 용출율이 감소하였고, 본 실험에서 사용된 광액농도 중에서는 광액농도 1%에서 최대 금 용출율을 얻었다. 이 광액농도와 60°C 온도에서 다시 정광과 소성정광에 대하여 용

출실험을 수행한 결과 정광은 금 용출율이 74%, 소성정광은 90%였다(그림 5b).

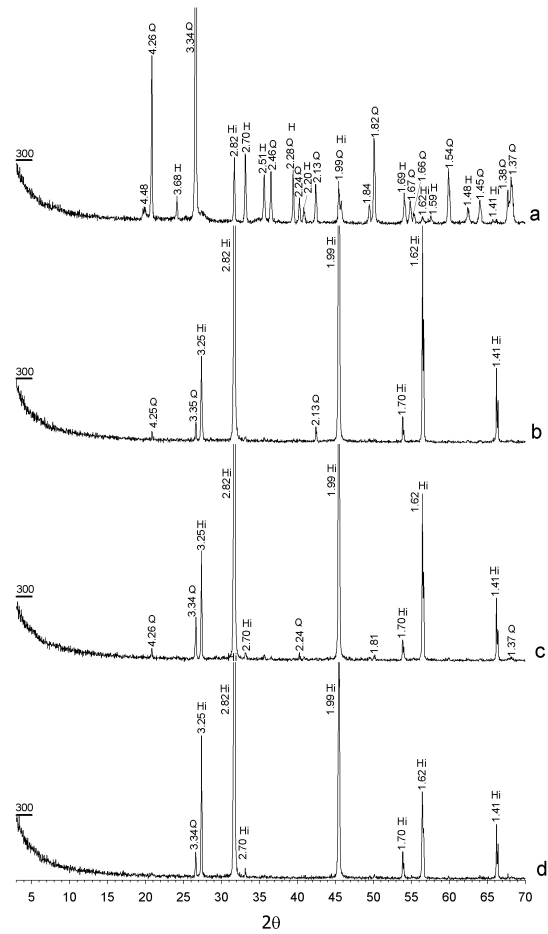
### 용출 고체 잔유물에 대한 XRD 분석

다양한 조건의 염산-차아염소산 나트륨 용액을 소금소성정광에 적용하여 높은 금 용출율을 얻었다. 비록 높은 금 용출율을 얻었지만, 용출 고체 잔유물이 생성되었다. 이 고체 잔유물에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 석영, 적철석, 소금(halite)이 관찰되었다(그림 6). 석영의 전체 회절선이 잘 관찰되는 잔유물은 금 용출율이 83%인 1:2의 염산-차아염소산 나트륨 혼합비율에서였다(그림 6a). 잔유물에서 석영의 회절선들은 금 회수율이 증가할수록 상대적으로 적게 관찰되었다. 용출 고체 잔유물에서 석영이 나타나는 것은 750°C의 소금 혼합 소성과정에서 석영이 파괴되지 않았고, 그리고 강력한 염소-차아염소산 용액에 의해서도 석영이 분해되지 않았음을 의미한다. 따라서 석영 속에 함유된 금은 소금으로 소성처리해도 또한 60°C의 염소-차아염소산 용액으로도 용출시키지 못하고 결국 손실될 것으로 예상된다. 적철석은 염산-차아염소산 나트륨 혼합 비율 1:2의 용출용액 잔유물에서만 관찰되었다(그림 6a). 이는 1:2의 염산-차아염소산 혼합 용액으로 적철석이 분해되지 않는 것을 의미한다. 소금에 대한 회절선은 모든 염소-차아염소산 용액에서 관찰되었다. 고체 잔유물에서 관찰되는 소금은 소금소성정광, 염화 제2철, 차아염소산 나트륨으로부터 기인된 것으로 사료된다.

### 고 찰

왕수분해 결과, 정광을 소성처리하면 정광보다 약 22%의 금을 더 얻을 수 있고, 또한 소금소성정광은 정광에 비하여 약 33%의 금을 더 얻을 수 있었다. 이는 황화광물을 소금으로 소성시키면 황화광물이 염소화작용(chlorination)을 받아서 더 많은 금은 물론 구리, 코발트, 니켈 등과 같은 유용금속도 효과적으로 용출시킬 수 있을 것으로 사료된다.

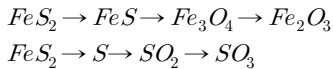
XRD 분석에서, 황철석, 황동석, 방연석 등이 함유된 정광을 750°C로 2시간 소성시킨 결과 모두 적철석으로 변환되었다. 황화광물을 소성처리하면 적철석으로 변환되고 동시에 다공성과 공극율이 증가되어 금 용출율이 향상되고 유용금속의 용출도 향상 된다. 그러나 소성과정에서 황화광물의 S가 SO<sub>2</sub>



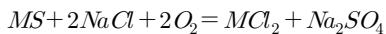
**Fig. 6.** XRD patterns for solid residues from the salt-roasted concentrate with chlorine-hypochlorite leaching solution. a; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 2, b; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 2 and addition of ferric chloride = 1 g, c; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 2, addition of ferric chloride = 1 g and leaching temperature = 60°C. d; hydrochloric acid and sodium hypochlorite mixing ratio = 1 : 2, addition of ferric chloride = 1 g, leaching temperature = 60°C and pulp density = 1%. H; hematite, Hi; halite, Q; quartz.

로 변환되어 대기오염이 유발된다. 정광에 소금(NaCl)을 30% 혼합하고, 이를 750°C로 2시간 동안 소성시킨 결과 적철석과 난토카이트(CuCl) 등이 관찰되었다. 소금-소성정광에서 난토카이트 생성되는 이유는 소성 과정에서 수용성의 CuCl이 생성되었

기 때문이다. 정광에 황동석, 방연석, 황철석이 함유되어 있으므로 소금소성정광에서  $\text{tolbachite}$  ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{PbCl}_2$  혹은  $\text{FeCl}_3$ 의 생성이 예상되나 XRD 분석에서 이들 회절선은 관찰되지 않았다. XRD 분석에서  $\text{tolbachite}$ 가 발견되지 않는 것은 537°C에서  $\text{tolbachite}$ 가 열분해(thermal decomposition)되기 때문인 것으로 사료된다(De Micco *et al.*, 2007). 난토카이트와  $\text{tolbachite}$ 는 수용성이기 때문에 황동석으로부터 Cu를 증류수로 회수하고 있다(Ngoc *et al.*, 1989; Prasad and Pardey, 1998; Chakravorty and Srikanth, 2000). 일반적으로 황화광물에  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  등과 같은 소금(salt)을 첨가하여 소성시키면 수용성의 염화물 금속들이 형성된다. 그리고 소성과정에서 유용금속이 휘발되어 염화 응축물(condensate)이 생성된다. 이 응축물은 맥석광물과 유용금속을 분리하는데 효과적으로 활용된다(Kanari *et al.*, 2001). 황화광물이 소성될 때  $\text{SO}_2$ 가 생성되어 대기오염을 일으킨다. 즉, 황철석이 700°C에서 850°C 범위에서 소성되면 자류철석, 자철석, 그리고 적철석으로 상변환되는 동시에  $\text{SO}_2$ 와  $\text{SO}_3$ 가 발생된다(Filmer, 1982).



그러나 소금(salt)을 첨가시켜 소성시키면 황화광물의 S가  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  혹은  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 로 변환되기 때문에 대기오염을 피할 수 있다(Chakravorty and Srikanth, 2000).



여기서  $\text{MCl}_2$ 는  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  등과 같은 염화복합물을 나타낸다. 소성과정에서 생성되는 이 염화복합물은 수용성 혹은 약산에 쉽게 용출시킬 수 있기 때문에 강산을 사용하지 않아도 유용금속이 쉽게 용출된다(Ngoc *et al.*, 1989; Prasad *et al.*, 1996; Kanari *et al.*, 1999; Cocic *et al.*, 2007).

본 연구에서 금 정광을 소금소성시킨 후, 염소-차아염소산 용액으로 금만 용출시켰다. 금 정광 속에는 황동석, 방연광, 황철석 등이 함유되어 있기 때문에 소금소성과정에서  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  등과 같은 염화복합물이 생성되었을 것이다.

이들 염화복합물은 뜨거운 물이나 약산에 충분히 용해되는 물질이다. 따라서 70~95°C의 증류수 혹은 5%의 염산 용액이나 질산 용액으로 이들 염화복합물을 회수하고, 그 잔유물에 남은 금은 염소-차아염소산 용액으로 용출시켜 회수한다면 이중 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 실제로, 소금을 구리 정광에 혼합하여 750°C로 소성처리한 후, 70°C의 증류수로 구리를 용출시킨 결과 구리가 효과적으로 용출되었다.

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

## 결 론

소금을 혼합한 금 황화광물 정광을 750°C에서 2시간 동안 소성시키자 적철석과 난토카이트로 상변화가 일어났다. 왕수분해 결과, 소성정광은 정광에 비하여 약 22%의 금을 더 얻을 수 있고, 소금소성정광은 정광에 비하여 약 33%의 금을 더 얻을 수 있었다. 소금소성정광에 대하여 염소-차아염소산 용액으로 용출실험 결과, 본 연구에서 사용한 실험 조건하에서 최대 금이 용출되는 조건은 염소-차아염소산나트륨 혼합 비율이 1:2일 때, 염화 제2철 1g을 첨가한 경우, 용출온도 60°C일 때, 그리고 광액 농도 1%일 때였다. 또한 gold 용출율은 정광에 비하여 소성정광에서 그리고 소성정광보다 소금소성정광에서 더 높게 용출되었다. XRD 분석 결과, 석영은 750°C의 소금소성처리 반응에 의해서도, 그리고 60°C의 염소-차아염소산 용액에 의해서도 분해되지 않는 것을 확인하였다. 만약 금이 석영 속에 포함되어 있다면 소금소성반응과 염소-차아염소산으로도 회수하지 못하고 손실될 것으로 예상된다.



## 참고문헌

- Al-Harashseh, M. and Kingman, S.W. (2004) Microwave-assisted leaching-a review. *Hydrometallurgy*, 73, 189-203.
- Al-Harashseh, M., Kinman, S., and Al-Harashseh, A. (2008) Ferric chloride leaching of chalcopyrite: synergetic effect of  $\text{CuCl}_2$ . *Hydrometallurgy*, 91, 89-97.
- Aydogan, S., Aras, A., and Canbazoglu, M. (2005) Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching. *Chemical Engineering Journal*, 114, 67-72.
- Aylmore, M.G. (2001) Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching. *Minerals Engineering*, 14, 615-637.
- Baghalha, M. (2007) Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 82, 178-186.
- Bandyopadhyay, D., Singru, R.M., and Biswas, A.K. (2000) Study of the roasting of chalcopyrite minerals by  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer spectroscopy. *Minerals Engineering*, 13, 973-978.
- Barbieri, L., Giovanardi, R., Lancellotti, I., and Michelazzi, M. (2010) A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste. *Environ Chem Lett.*, 8, 171-178.
- Chakravorty, M. and Srikanth, S. (2000) Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl. *Thermochimica Acta*, 362, 25-35.
- Cho, K.H., Kim, B.J. Oh, S.J. Chio, S.H. Chio N.C., and Park, C.Y. (2012) The Leaching of gold-silver from Refractory gold Concentrate by Chlorine-hypochlorite Solution. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 25(3), 123-130.
- Cocic, M., Logar, M., Cocic, S., Devic, S., Matovic, B., and Manasijevic, D. (2007) Mineralogical transformations in copper concentrate roasting in fluo-solid reactor. *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 B, 71-84.
- De Micco, G., Bohe, A.E., and Pasquevich, D.M. (2007) A thermogravimetric study of copper chlorination. *Journal of Alloys and Compounds*, 437, 351-359.
- Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C. (1997) The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation. *Minerals Engineering*, 10, 919-928.
- 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.
- Haque, K.E. (1999) Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57, 1-24.
- Harris, D.C. (1990) The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. *Mineral Deposita*, 25, S3-S7.
- Hilson, G. and Monhemius, A.J. (2006) Alternative to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1158-1167.
- Kanari, N., Gaballah, I. Allain, E., and Menad, N. (1999) Chlorination of chalcopyrite concentrate. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30B, 567-576.
- Kanari, N., Gahallah, I., and Allain, E. (2001) A low temperature chlorination-volatilization process for the treatment of chalcopyrite concentrate. *Thermochimica Acta*, 373, 75-93.
- 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, 1573-1592.
- 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.
- 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.
- Nam, K.S., Jung, B.H. An, J.W. Ha, T.J. Tran, T., and Kim, M.J. (2008) Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing. *International Journal of Mineral Processing*, 86, 131-140.
- Ngoc, N.V., Shamsuddin, M., and Prasad, P.M. (1989) Salt roasting of an off-grade copper concentrate. *Hydrometallurgy*, 21, 359-372.
- Prasad, S. and Pardey, B.D. (1998) Alternative processes for treatment of chalcopyrite-a review. *Minerals Engineering*, 11, 763-781.
- Prasad, S., Pandey, B.D., and Palit, S.K. (1996) Sulphation of chalcopyrite with steam and oxygen in the presence of some additives. *Materials Transactions*, 37, 1304-1310.
- Puvvada, G.V.K. and Murthy, D.S.R. (2000) Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride/hypochlorite media. *Hydrometallurgy*, 58, 185-191.
- Robinson, J.J. (1988) The extraction of gold from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation. *J. S. Afr. Inst. Metall.*, 88, 117-130.
- Senanayake, G. (2004) Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions. *Hydrometallurgy*, 75, 55-75.
- Syed, S. (2012) Recovery of gold from secondary sources-a review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30-51.
- Wan, R.Y. and LeVier, K.M. (2003) Solution chemistry

factors for gold thiosulfate heap leaching. International Journal of Mineral Processing, 72, 311-322.

Yamasue, E., Minamino, R. Numata, T. Najajima, K. Murakami, S. Daigo, I. Hashimoto, S. Okumura, H., and Ishihara, K.N. (2009) Novel evaluation method of elemental recyclability from urban mine-concept of urban ore TMR. Materials Transactions, 50, 1536-1540.

Zivkovic, Z.D., Mitevska, N., and Savovic, V. (1996)

Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process. Thermochemica Acta, 282/283, 121-130.

---

접수일(2012년 11월 13일), 수정일(1차 : 2012년 12월 18일),  
게재확정일(2013년 3월 21일), 책임편집위원 : 김영규