

저품위 광석 또는 광미내 금 침출기술 현황

§이 상 훈

계명대학교 환경학부 환경과학전공

Current Status of Gold Leaching Technologies from Low Grade Ores or Tailings

§Sang-hun Lee

Dept. of Environmental Science, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Daegu, Korea

요 약

최근 저품위 (폐)광석으로부터의 금 회수를 위한 침출기술이 각광을 받고 있다. 현재 침출기술은 경제성과 효율성 측면에서 시안을 이용하는 것이 효과적이거나 시안은 독극물의 일종으로 환경오염의 우려가 있어 규제 및 관리가 요구된다. 특히 이러한 문제는 최근 주목받고 있는 저비용 침출기술인 Dump 혹은 Heap leaching 적용시 더욱 현저하다. 이를 해결하기 위해 티오황산염(thiosulfate)이나 할로젠화합물 등 시안을 대체할 대안침출제의 개발이 활발하게 진행되고 있으나 이들은 아직 상용화에 이르기까지 여러 어려움이 있으며 추가적인 연구개발이 필요하다. 저비용 친환경적인 생물학적 금침출도 상용화되고 있으나 이는 대부분 직접 금 침출이 아닌 시안침출의 전처리 산화공정(pre-oxidation process)으로 적용되고 있다. 그러나 생물학적 침출을 통한 직접 금 회수도 이론적으로 가능하며 향후 Dump나 heap bioleaching을 통한 직접 금 침출로 시안이 필요없는 저품위 금 회수 상용화가 시급하다고 판단된다.

주제어 : 광석, 광미, 금, 침출, 대안침출제

Abstract

Recently, the gold leaching technologies draw much interest to recover gold from low grade ores. Current leaching processes mostly use cyanide as the leaching agent, due to its high leaching efficiencies and cost-effectiveness. However, use of cyanide is severely problematic, because of toxicity and thereby environmental risks, and requires strict regulations and environmental management. Especially, this issue becomes further apparent when cyanide should be applied for dump or heap leaching for low cost gold recovery along with recent trends. To resolve this issue, the alternative leaching processes using thiosulfate or halogen compounds, instead of cyanide, have been studied and developed but there have been lots of difficulties toward commercialization, and therefore further research should be conducted. The commercialization of dump or heap bioleaching technologies should be urgently required for effective direct biogenic gold recovery from low grade ores or tailings without use of cyanide.

Key words : ore, tailings, gold, leaching, alternative leaching agents

· Received : October 17, 2019 · Revised : March 19, 2020 · Accepted : March 27, 2020

§ Corresponding Author : Sang-hun Lee (E-mail : shlee73@kmu.ac.kr)

Department of Environmental Science, Keimyung University, Osan Hall 303, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu 42601, Korea
©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

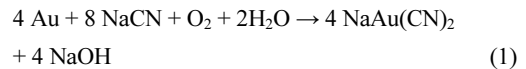
금은 화학적으로 불활성이고 전연성이 커서 투자용 화폐, 장신구 및 공업용으로 많이 사용된다. 금은 국내에서는 주로 동제련시 부산물로 약간 생산이 되나 국내 수요량을 충족하지 못하고 있으며 향후 공업용을 중심으로 수요량이 더욱 증가할 것으로 예상된다. 전세계적으로도 금은 오랫동안 투자수단으로 많이 이용되고 있어 향후 금 수요량은 증가할 것으로 판단된다¹⁾.

광석 혹은 광미에 포함된 자연상태의 금은 지각내 광범위하게 분포하지만 산소나 규소 등의 원소에 비하면 함유량이 매우 낮다. 따라서 금광산으로서의 가치를 지니려면 지각내 금이 농축되어 있어야 한다¹⁾. 금의 산출 상태에 따라서 산금(vein)과 사금(placer)의 두 종류로 나뉘며, 최근 개발되는 금광에는 대부분의 금이 산금의 형태로 산출된다^{1,3)}. 산금은 보통 자연금(native gold)으로서 이는 환원력이 높은 금의 특성상 고순도이다(자연상태 순도 최대 99.8%까지 가능)¹⁾. 반면, 금과 유사한 형태의 광물인 은과 합금을 형성하는 경우도 많은데 이 때 은이 고함량으로 포함된 금합금을 엘렉트럼(electrum)이라고 한다¹⁻³⁾. 이외에 텔루르 화합물을 이루는 경우도 있으며 드물게 구리 등과 화합물을 이루는 경우도 있다²⁾. 대부분의 산금은 광석 또는 광미내 미세한 고순도 입자형태로 황철석 등에 함유되어 있다¹⁻³⁾. 미세입자형태의 금은 다시 입도 및 광석(또는 광미)내 위치에 따라 초미세 금(ultrafine gold, invisible gold 또는 solution-solution gold), 콜로이드 금(colloidal gold) 및 표면금(surface gold)로 구분하기도 한다^{2,3)}. 초미세금입자는 현미경으로 관찰되기 힘들고 주로 황철석 계열 광물에 고용체(solid solution) 형태로 포함되어 있으며 비소함량과 상관관계가 있다고 보고되었다^{2,4,5)}. 자연상태에서의 콜로이드 금은 광학 혹은 전자현미경으로 관찰할 수 있으며 초미세금과 유사하게 황철석 등 황화광물에서 종종 발견되지만 비소함량과의 관련성은 적은 것으로 보고되었다²⁾. 표면금은 광물입자의 표면에서 검출되는 산금을 의미하며 탄소질(carbonaceous) 입자에 흡착되어 있는 경우가 대표적인데^{2,3)}, 이는 환원력이 높은 금이 산화반응이 활발한 인근 탄소질 표면에 쉽게 환원되기 때문인 것으로 고려된다³⁾. 광석 또는 광미내 금은 다른 철, 구리 또는 알루미늄 등에 비해 매우 저품위로 존재하며 산화가 어려운 금의 특성상 반응성이 매우 높은 시안을 침출

제로 이용하여 금회수를 하는 것이 일반적이다¹⁻³⁾. 그러나 시안의 사용은 필연적으로 경제적 및 환경적 측면에서 여러 문제를 야기하고 있다¹⁻³⁾. 따라서 본 연구에서는 시안 및 대안침출제에 대해 정리하고, 이에 관련된 향후 연구 방향을 제시하고자 한다.

2. 시안을 이용한 금 침출과 문제점

전통적인 금회수 기술로는 시안을 이용하는 소위 청화법과 수은을 이용하는 아말감법, 금의 높은 비중을 이용한 비중선별법 그리고 금입자를 포함하는 정광을 부유시키는 부선법 등이 있으며 광석(또는 광미) 및 품위 등에 따라 이런 방법을 단독 또는 복합적으로 적용할 수 있다¹⁻³⁾. 일반적으로 고품위 금이 함유된 광석의 경우에는 부선법이 실수율이 높고 적용 가능한 광석의 종류도 다양하다¹⁾. 그러나 저품위 광석이나 입도가 작을 경우에는 청화법 즉 시안침출을 이용하는 것이 일반적이다¹⁾. 시안침출법에도 여러 종류가 있는데 이 중 알칼리 청화법이 주로 쓰인다¹⁾. 금과 시안의 반응은 보통 아래 식 (1)과 같이 기술된다¹⁾.



이 기술은 산화제로 산소를 주입하며 수산화나트륨이나 석회를 이용하여 침출용액을 염기성으로 유지한다¹⁻³⁾. 침출 후에는 산화력이 큰 아연을 통해 금을 환원시켜 회수하거나 큰 비표면적을 보유한 활성탄 표면에 침출액내 금을 흡착시켜 회수한다¹⁻³⁾. 금세기 들어 금광의 저품위화에 따른 저비용 목적으로 Heap leaching에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 이 기술은 광석터미에 희박한 시안화용액을 수일~수십일 동안 살포하여 금을 침출시키는 방법이다¹⁾.

결론적으로 시안침출은 금과 시안이온의 착염반응을 이용하여 금을 회수하는 것이다^{2,3,6)}. 전술한 바와 같이 본 기술은 금 추출에 가장 보편적으로 적용되는데 이는 다른 침출제 대비 시안의 가격이 저렴하면서도 침출률이 높고 반응조건조절이 용이하다는 두드러진 장점이 있기 때문이다⁶⁾. 반면 가장 큰 단점은 시안의 반응성이 매우 높아 인체 및 환경에 매우 유해하다는 점이다^{1-3,6)}. 따라서 시안 사용시 오염예방 및 처리에 만전을 기해야 하며 더 나아가

반응 후 시안도 회수/재사용하는 방안이 중요하게 인식된다^{1-3,6)}. 환경적 측면에서의 시안의 유해성은 특히 Dump/Heap leaching 같이 야외에서 적용되는 습식 선광시 더 큰 문제로 인식되어 일부 국가나 지역에서는 상기 공정에서의 시안 사용을 규제하기도 한다⁶⁾.

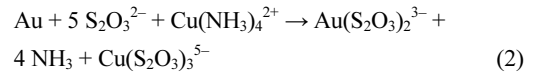
시안의 또 다른 단점으로는 황화광이나 탄소질 광석 또는 규소/산화광내 갇혀 있는 금의 침출효율이 저조하다는 점이다. 대체로 사금 > 산화광 > 은함유광(Silver rich ores) > 황화동광 > 산화철 구리-금광(iron oxide copper-gold ores) > 황화철광(iron sulfide ores) > 비소황화광(Arsenic sulfide ores) > 텔루라이드광 > 탄소질 황화광(Carbonaceous sulfide ores) 순서로 선광이 용이하다^{7,8)}. 시안침출 기준으로 선광이 용이한 광석을 free-milling ore(입상체 광석 대상 시안침출효율 약 90~95% 이상의 경우) 이라 지칭하는 반면^{3,7,8)}, 뒤쪽으로 갈수록 내화성 광석(refractory ore)에 가깝다^{2,3,7,8)}. Free gold의 경우 물리적 공정으로 선별할 수도 있는데, 금입자의 대표입径에 따라 Upstream 공정인 물리적 선광을 다르게 적용한다. 통상적으로 500 μm 정도의 경우 sluices, 200 μm는 jigs, 50-100 μm는 spirals, 50 μm는 shaking tables, 그리고 20-40 μm의 경우 원심분리를 적용한다⁹⁾. 이보다도 미세한 입도는 부선이나 습식선광을 적용하는데 부선은 통상적으로 10 - 20 μm 정도에서 회수율이 높은 반면 5-7 μm의 입도에서는 효율이 급격히 저하되는 것으로 알려져 있다²⁾. 가장 통상적인 시안침출의 경우 자연금이나 Electrum은 침출이 쉬운 반면 황화광이나 산화철광에 포함되어 있는 콜로이드 금은 시안침출이 다소 어려운 것으로 알려져 있다²⁾. 특히 광석내 탄소질은 시안에 의한 금침출을 심각하게 저해하는데 이를 Preg-robbing이라고 지칭하며 이 경우 별도의 열처리나 산화처리 등 전처리 공정을 가하여 금 회수를 원활하게 한다^{2,3)}.

3. 대안 침출제 개발 현황

시안 침출제 사용에 따른 문제를 해결하기 위해 시안보다 유해성이 낮은 대안 침출제로 금을 회수하고자 연구도 활발하게 진행중인데 대표적으로 Thiosulfate나 염소화합물 등이 대안으로 거론되고 있다¹⁰⁻¹²⁾. 이외에 시안 사용량 저감을 위한 전처리 공정으로 생물학적 산화반응(Biological pre-oxidation)이나 열처리(Roasting 등)를 이

용한 시안침출시 저해물질(황화합물) 제거나 시안 후처리 제련공정으로 전기분해 등이 금 선광/제련에 흔히 포함된다^{1-3,13)}.

대안 침출제 중 Thiosulfate나 thiourea 등이 주목받고 있는데, Thiosulfate의 경우 금의 강하고 신속한 결합으로 빠른 금 용해가 가능한 대신 독성이 낮은 장점이 있다^{2,3,10,14,15)}. 특히 Thiosulfate를 다른 보조제(주로 co-ligand 인 암모니아와 산화제인 구리)와 같이 적용할 경우 Preg-robbing 광석내 금을 시안보다 더 원활하게 침출시킬 수도 있다고 한다^{2,3,10,13)}. 암모니아 존재하에서, 금이 Thiosulfate와 결합되는 반응은 아래 식 (2)와 같이 표현된다¹⁵⁾.



Thiourea 및 acidothioureation도 독성이 적고 침출속도도 빠른 것으로 보고되었다¹⁾. 그러나 이러한 대안침출제는 높은 침출효율 유지를 위해 여러 보조제(암모니아나 금속 이온 등)를 이용해야 하는 등 반응이 복잡하여 시안침출에 비해 실용화 측면에서 상대적인 어려움이 있다^{3,16)}. 또 다른 대안 침출제로 거론되는 차아염소산, 브로마인, 아이오딘 등이 포함된 할로겐 화합물은 산화제로 작용하여 금을 침출시킬 수 있다¹⁶⁾. 이 중 가장 흔히 적용되는 염소화합물 계통의 경우, 시안보다 낮은 독성으로 금을 신속하게 용해시킬 수 있고 특히 황 함유량이 적은 고품위 금광의 경우 침출 효과가 높다고 보고되었다^{3,12)}. 염소/염소이온과 금의 반응은 아래 식 (3)과 같이 표기된다^{11,15)}.



그러나 시안과 마찬가지로 황동광 등 황 함유량 높으면 적용이 어렵고 시안보다 독성이 낮긴 하지만 일반적인 기준에서는 할로겐 화합물도 부식성/독성이 높은 편이다¹²⁾.

또 다른 대안침출제로는 글라이신 같은 아미노산이나 암모니아 등 금과 활발하게 반응하는 다른 화학물질을 들 수 있다¹⁵⁾. 이러한 침출제는 경우에는 시안보다 환경친화적이나 아무래도 금과의 반응속도나 효율 측면에서 시안이나 전술한 대안 침출제보다는 저조하여 주로 반응온도를 고온으로 유지하거나 보조침출제로 사용하는 편이 바람직할 것으로 생각된다^{3,10)}. 한편 주로 미생물을 이용한

Table 1. Gold leaching technologies potentially applied for low grade ores or tailings

	Principles	Pros	Cons	Ref.
Leaching by Cyanide	Gold reacts with cyanide compounds to form gold-cyanide complexes	<ul style="list-style-type: none"> - The most typical gold leaching, based on the highest cost-effectiveness, leaching efficiencies, and reaction selectivity & feasibility - Especially, high selectivity and efficiency of gold leaching from oxide ores 	<ul style="list-style-type: none"> - High toxicity → require reuse or purification - Relatively poor gold leaching in sulfide ores, - Also, poor leaching of the gold locked in carbonaceous or silicate ores 	1-3, 6-8
Leaching by Thiosulfate	Gold gives strong bindings with thiosulfide compounds	<ul style="list-style-type: none"> - The second best commercial applicability with lower toxicity than cyanide - Potentially good leaching in preg-robbing ores - Rapid leaching reaction 	<ul style="list-style-type: none"> - The optimal reaction conditions are difficult to specify, compared with use of cyanides 	3, 10, 12, 14-15
Leaching by Ammonia	Gold forms complexes with ammonia	<ul style="list-style-type: none"> - Potentially high gold leaching performances as co-agent with cyanide or thiosulfide - Expectedly good leaching performances in sulfide ores 	<ul style="list-style-type: none"> - Lacks of research history using various types of ores containing gold - Slow leaching reaction → need catalysts such as copper 	2, 10
Leaching by Chloride (or Halogen)	Gold-Chloride complexes with lower toxicity than cyanide	<ul style="list-style-type: none"> - Lower toxicity than cyanide - Esp. rapid gold leaching at acid conditions with chlorine+ hypochlorous acid - Proper to the ores with high gold and low sulfide contents 	<ul style="list-style-type: none"> - High corrosiveness and relatively high costs 	3, 12
Leaching by (Biogenic) organic acids	Gold is solubilized by some (biogenic) organic acids	<ul style="list-style-type: none"> - Relatively low toxicity and environmental- friendly - Biologically producible 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensitive to temperature → Require maintenance of high reaction temperature - High costs 	3, 15
(Microbial) Bioleaching	<ul style="list-style-type: none"> - Normally for microbial preoxidation to oxidize sulfide prior to cyanide or thiosulfide gold leaching - Direct gold bioleaching in on-going R&D 	<ul style="list-style-type: none"> - Low toxicity and environmentally benign - The lowest cost for using microbial population growth - Potentially commercial applicability for gold leaching from refractory ores 	<ul style="list-style-type: none"> - Typically limited use to preoxidation up to now - Require long durations for microbial adaptation & population growth suitable for good leaching - Complexity in design & operation 	13, 16

생물학적 침출은 미생물의 대사작용을 통하여 금 침출을 원활하게 하거나, 직접 생물근원(biogenic) 침출제(시안 또는 유기산 등)를 생성시킬 수 있는 미생물을 선택적으로 증식시켜 금을 침출할 수도 있다¹³⁾. 일례로 BioLix의 경우 미생물에서 생성되는 유기침출제(organo-lixiviant)를 이용하여 시안없이 금 침출이 가능하다고 보고되었다. BioLix 미생물을 미국 네바다 주 Buffalo Valley 광산내 저품위 및 고품위 산화광내 금침출에 Test한 결과, 중성 pH와 상온에서 시안침출과 비슷한 효과를 보인다고 하였다¹⁶⁾. 이런 생물학적 침출은 화학적 침출보다 대체로 경제적이고 보다 환경친화성이 양호한 반면 미생물 적응 및 증식활동에 적합한 환경이 조성되어야 하므로 초기 적응기

간이 필요하고 운전조건이 까다롭다는 단점이 있다. 그러나 금 침출의 친환경성이 점점 중요해지는 최근 추세를 고려할 때, 시안을 사용하지 않는 생물학적 침출기술은 향후 저품위 광석이나 광미에서 금회수를 위한 Heap leaching에 더욱 활발하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 용액이나 슬라임내 존재하는 금은 후처리로 전기화학반응을 이용한 Electro-winning이나 정련 공정내 환원극(cathode)에서 고품위 금의 회수가 가능하다^{1,3)}. Table 1에 저품위 광석 혹은 광미내 금 침출 관련 기존 연구결과를 정리하였다.

4. 결론: 현안과 향후 전망

저품위 금광 및 폐기물내 저비용 고효율 금회수를 위해 최근 Heap leaching이 각광을 받고 있으나 주된 금 침출제인 시안의 유독성과 환경오염성이 큰 문제시 되고 있다. 따라서 Heap leaching에 사용가능한 저가이며 보다 환경친화적인 침출제 연구개발이 지속적으로 필요하다고 판단된다. 현재 대안 침출제로는 Thiosulfate, Thiourea, 할로겐 물질 등이 거론되고 있으나 이들은 시안에 비하여 침출효율 및 경제성 측면에서 문제가 있으며 향후 추가적인 연구개발이 필요하다. 반면 미생물 대사반응을 이용한 생물학적 침출은 미생물 특유의 증식성 및 친환경성을 통해 비용저감 및 환경오염예방의 긍정적 효과를 기대할 수 있다, 특히 향후 저품위 금의 효율적 회수를 위해 시안을 필요로 하지 않는 Heap bioleaching 기술의 지속적 개발 및 상용화가 시급하다고 판단된다.

References

1. KORES, 2019 : Gold overview, KOMIS Report, p.1-8.
2. Chryssoulis S.L., McMulle, J., 2016 : Gold Ore Processing: Project Development and Operations 2nd ed. (edited by Adams, M.D.), Chap. 5. Mineralogical investigation of gold ores, Elsevier, Netherlands.
3. Marsden J.O., Iain House, C., 2006 : The chemistry of gold extraction 2nd ed., SME, Colorado, USA.
4. Chryssoulis, S.L., Cabri, L.J., 1990 : Significance of gold mineralogical balances in mineral processing, Trans. Inst. Min. Metall., (Sect. C: Mineral.Process. Extr. Metall.), 99, C1-C9.
5. Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., et al., 2004 : SIMS, EPMA and HRTEM investigation of arsenian pyrite: implications for the solubility and chemical state of "invisible" gold, Geochim. Cosmochim. Acta., 69(11), pp. 2781-2796.
6. Park, J., Shin, D., Park, H., et al., 2015 : The current status of cyanide uses, regulations and treatment in gold mining, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 24(4), pp.61-66.
7. Zhou, J., Gu, Y., 2016 : Gold Ore Processing: Project Development and Operations 2nd ed. (edited by Adams, M.D.), Chap. 6. Geometallurgical Characterization and Automated Mineralogy of Gold Ores, Elsevier, Netherlands.
8. Zhou, J., Jago, B. and Martin, C., 2004 : Establishing the process mineralogy of gold ores, Proceedings of the 36th Annual Canadian Mineral Processors Conference., CIM, Ottawa, ON, pp.199-226.
9. Will, B.A., 1988 : Mineral Processing Technology, Pergamon Press, Oxford.
10. Yoo, K., Kim, H., 2012 : Development of ammoniacal leaching processes; A review, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 21(5), pp.3-17.
11. Cho, K-H., Kim B-J., Oh, S-J., et al., 2012 : The Leaching of Gold-silver from Refractory Gold Concentrate by Chlorine-hypochlorite Solution, J. Miner. Soc. Korea, 25(3), pp.123-130.
12. Kim, B., Cho, K., Lee, J., et al., 2013 : Optimization of Gold Leaching from the Refractory Sulfide Concentrate by HCl-NaClO-FeCl₃ Solution, Econ. Environ. Geol., 46(1), pp.21-28.
13. Kaksonen, A., Mudunuru, B., Hackl, R., 2014 : The role of microorganisms in gold processing and recovery—A review, Hydrometallurgy, 142, pp.70-83.
14. Wan, R., Marc Le Vier, K., 2003 : Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching, Int. J. Miner. Process., 72, pp.311-322.
15. Aylmore, M.G., 2016 : Gold Ore Processing: Project Development and Operations 2nd ed. (edited by Adams, M.D.), Chap. 27. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores, Elsevier, Netherlands.
16. Beckman, S., Thompson, L., 2004 : BioLix - An Alternative to Cyanide for the Extraction of Precious Metals From Ore, Bac-Min Conference, Bendigo, Vic, 8-10.

이 상 훈

- 퍼듀대학교 Biological Engineering 박사
 - 현재 계명대학교 환경학부 환경과학전공 조교수
 - 당 학회지 제27권 6호 참조
-