



2018년 8월 석사학위논문

마이크로웨이브 가열에 의한 금광석내 페널티원소 제거특성

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

온 현 성







마이크로웨이브 가열에 의한 금광석내 페널티원소 제거특성

Removal of penalty elements in gold ore using microwave heating

2018 년 8 월 24 일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

온 현 성





마이크로웨이브 가열에 의한 금광석내 페널티원소 제거특성

지도교수 박 천 영

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2018 년 5 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

온 현 성





온현성의 석사학위 논문을 인준함.



2018 년 5 월

조선대학교 대학원





목 차

Abstract

Chapter 1. 마이크로웨이브 가열에 의한 황화광물의 선택적 상변화와 페널티원소 제거특성

1) 광석 시료의 광물학/화학적 특성 분석4 다. 마이크로웨이브 가열에 의한 As 제거 단위 기술 1) 마이크로웨이브 가열을 이용한 As 광물의 상변화 특성 2) 열 유도체에 따른 As 제거 효율성 파악8 3) 마이크로웨이브 가열조건에 따른 As 제거특성9





3. 결과 및 고찰
가. 광물학적 특성 분석
나. 화학적 특성 분석
다. 마이크로웨이브 가열을 이용한 As 광물의 상변화
특성 ·····19
라. 열 유도체에 따른 As 제거 효율성 파악25
마. 마이크로웨이브 가열조건에 따른 As 제거특성 …35
4. 소결론





Chapter 2. Microwave leaching에 의한 Bi 및 As 용출특성

1.	서론60
	가. 연구의 필요성60
	나. 연구의 목적
2.	실험재료 및 방법65
	가. 시료선정65
	나. Microwave leaching 실험69
	다. Microwave leaching에 따른 증류수 및 질산 -
	용출용액의 가열온도 및 무게 손실률
	라. 분석방법
3.	결과 및 고찰74
	가. 시간효과
	1) 용출용액의 온도변화와 무게변화
	2) 용출용액에서 금속원소의 용출률 변화
	3) 고체-잔류물에서 무게 감소율 및 As, Bi 제거율77
	4) 고체-잔류물에 대한 XRD 분석
	5) 고체-잔류물에 대한 SEM & EDS 분석





나. 농도효과82
1) 용출용액의 온도변화와 무게변화82
2) 용출용액에서 금속원소의 용출률 변화84
3) 고체-잔류물에서 무게 감소율 및 As, Bi 제거율85
4) 고체-잔류물에 대한 XRD 분석86
5) 고체-잔류물에 대한 SEM & EDS 분석87
다. 시료 첨가 효과90
1) 용출용액의 온도변화와 무게변화90
2) 용출용액에서 금속원소의 용출률 변화91
3) 고체-잔류물에서 무게 감소율 및 As, Bi 제거율92
4) 고체-잔류물에 대한 XRD 분석93
5) 고체-잔류물에 대한 SEM & EDS 분석94
4. 소결론 ·······97
5. 결론 ······101
6. 최종 ······102
7. 참고문헌





List of figures

Chapter 1.

Fig. 1-2 Mineralogical analysis instruments. (a) Polarization microscope ; (b) SEM & EDS; (c) X-ray fluorescence; (d) X-ray diffraction; (e) EPMA. ------4 Fig. 1-3 Chemical analysis method - total content analysis. (a) Sample quantification by weight balance; (b) Aqua regia digestion; (c) Decomposition by heating block; (d) Decomposition solution in the conical tube. ------5 Fig. 1-4 Chemical analysis method - Sequential extraction method. (a) ; Sample quantification; (b) Sequential extraction solution mixing; (c) Sample agitation; (d) Sequential extraction solution. ------6 Fig. 1-5 The experimental and analytic instruments for As mineral phase transformation by microwave heating. (a) Microwave ; (b) Polarization microscope with reflected light; (c) SEM & EDS analysis equipment. -----7 Fig. 1-6 Type of thermal derivative using microwave heating experiment. Fig. 1-7 Type of thermometer using microwave heating experiment. (a) TESTO 835 - T1 ; (b) UT35A ; (c) YOKOGAWA - 2575. ------8 Fig. 1-8 The result of XRD analysis for gold ore sample(Samjo). Q; quartz, G; galena, Ar; arsenopyrite, Py; pyrite. -----11 Fig. 1-9 The result of polarization microscope analysis for gold ore sample(Samjo). Ar ; arsenopyrite, Py ; pyrite, The scale bar is 500µm in length, a and b ; open nicols, c and d ; cross nicols. -----12





Fig. 1-10 The result of SEM(a, b, c and d) & EDS analysis for gold ore sample(Samjo). Ar; arsenopyrite, Ga; galena, Py; pyrite, Sp; sphalerite, Q; quartz. The scale bar is 1.0μ m(a), 200μ m(c), 300μ m(b) and 400μ m(d).12 Fig. 1-11 The result of XRD analysis for gold ore sample(Manjang). G; galena, C : chalcopyrite, P ; pyrite. -----13 Fig. 1-12 The result of polarization microscope analysis for gold ore sample(Manjang). Gn; galena, Pyr; pyrite, Ar; arsenopyrite, Py; pyrite.14 Fig. 1-13 The result of SEM(a and c) & EDS analysis(b and d) for gold ore sample(Manjang). -----14 Fig. 1-14 The result of XRD analysis for gold ore sample(Moisan). Q ; quartz, P; pyrite. -----15 Fig. 1-15 The result of polarization microscope analysis for gold ore sample(Moisan). Py ; pyrite, El ; electrum, Sy ; sylvanite, He ; hessite, Ch; chalcopyrite, Sp; sphalerite, Te; telluro-bismuthite. -------16 Fig. 1-16 The result of SEM(a and c) & EDS analysis(b and d) for gold ore sample(Moisan). -----16 Fig. 1-17 The result of EPMA analysis mapping for gold ore sample(Moisan). .17 Fig. 1-18 Phase transformation of As mineral by microwave heating experiment(Samjo). Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite, Fig. 1-19 SEM(a and b) & EDS analysis(c and d) for treated sample by Fig. 1-20 Phase transformation As mineral by microwave heating experiment (Manjang). Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite. ------21 Fig. 1-21 SEM(a and b) & EDS analysis(c and d) for treated sample by microwave heating experiment(Manjang). Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite. ...22



- XI -



Fig. 1-22 Phase transformation As mineral by microwave heating experiment(Moisan). Py ; pyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite23
Fig. 1-23 SEM(a and b) & EDS analysis(c and d) for treated sample by microwave heating experiment(Moisan). Py ; pyrite, H ; hematite24
Fig. 1-24 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e and f) under various thermal derivative by microwave heating experiment.(a) Ilmenite ;
(b) GAC ; (C) SIC25
Fig. 1-25 Temperature change under various thermal derivative by microwave heating experiment26
Fig. 1-26 Mineralogical characteristic under various thermal derivative by microwave heating experiment(Samjo). (a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC.
Ar ; arsenopyrite, Ht ; hematite27
Fig. 1-27 The result of XRD analysis under various thermal derivative by microwave heating experiment(Samjo). Q ; quartz, Sp ; sphalerite,
Mh ; maghemite, Pr ; pyrrhotite28
Fig. 1-28 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e, f, g, h and i) under various thermal derivative by microwave heating experiment(Samjo)29
Fig. 1-29 Mineralogical characteristic under various thermal derivative by microwave heating experiment(Majang). (a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC.
Ht ; hematite, Pyr ; pyrrhotite
Fig. 1-30 The result of XRD analysis under various thermal derivative by microwave heating experiment(Majang). Q ; quartz, Sp ; sphalerite,
Mh ; maghemite, Pr ; pyrrhotite, G ; galena
Fig. 1-31 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e, f, g, h, i and j) under various thermal derivative by microwave heating experiment(Majang)31





Fig. 1–32 Mineralogical characteristic under various thermal derivative by microwave heating experiment(Moisan). (a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC.

Fig. 1-33 The result of XRD analysis under various thermal derivative by microwave heating experiment(Moisan). Q ; quartz, Pr ; pyrrhotite, H ; hematite, P ; pyrite.

Fig. 1–36 The result of XRD analysis under various irradiation intensity by microwave heating(Samjo). Q ; quartz, Pr ; pyrrhotite, A ; arsenopyrite,

Fig. 1-37 Mineralogical characteristic changes under various irradiation time by microwave heating(Samjo). (a) Raw ; (b) 1min ; (c) 3min ; (d) 5min ; (e) 7min ; (f) 10min. Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite. -----42

Fig. 1–38 The result of XRD analysis under various irradiation time by microwave heating(Samjo). Q ; quartz, Pr ; pyrrhotite, H ; hematite,

A ; arsenopyrite, G ; galena. -----43

Fig. 1-39 Mineralogical characteristic changes under various irradiation intensity by microwave heating(Manjang). (a) Raw ; (b) 1kW ; (c) 2kW ; (d) 3kW ;

(e) 4kW; (f) 5kw. Ga; galena, Ar; arsenopyrite, Sp; sphalerite,

Pyr; pyrrhotite, Ht; hematite. -----45

Fig. 1–40 The result of XRD analysis under various irradiation intensity by microwave heating(Manjang). Q ; quartz, G ; galena, Pr ; pyrrhotite,







Sp; sphalerite, P; pyrite, Ch; chalcopyrite, Cl; clinochlore. -----46

Fig. 1-42 The result of XRD analysis under various irradiation time by microwave heating(Manjang). P ; pyrite, Q ; quartz, G ; galena,

Ch ; chalcopyrite, Pr ; pyrrhotite, H ; hematite, Cl ; clinochlore. ------49

Fig. 1-43 Mineralogical characteristic changes under various irradiation intensity by microwave heating(Moisan). (a) Raw ; (b) 1kW ; (c) 2kW ; (d) 3kW ;

(e) 4kW ; (f) 5kw. Py ; pyrite, Ch ; chalcopyrite, Ht ; hematite. -----52

Fig. 1-44 The result of XRD analysis under various irradiation intensity by microwave heating(Moisan). Q ; quartz, P ; pyrite, G ; galena, Ch ; chalcopyrite, Pr ; pyrrhotite. ------53

Fig. 1-46 The result of XRD analysis under various irradiation time by microwave heating(Moisan). Pr ; pyrrhotite, P ; pyrite, Q ; quartz,

Ch ; chalcopyrite, G ; galena, M ; muscovite. -----57

Chapter 2.

Fig. 2-1 XRD pattern of the raw concentrate sample. A ; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc. $\cdot 66$ Fig. 2-2 SEM images of the raw concentrate sample. The scale bar is 50µm in length. a, b, c, d. The scale bar is 50µm(a, b and c) and 30µm(d) in length. $\cdots 66$





Fig. 2-3 Temperature of raw concentrate as a function of microwave heating time. -----67 Fig. 2-4 Removal rate of Bi for raw concentrate as a function of microwave heating time. -----68 Fig. 2-5 Schematic model for microwave leaching system. ------69 Fig. 2-6 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of the distilled water as a function of microwave heating time. -----71 Fig. 2-7 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of the nitric acid solution (3M 200ml) as a function of microwave heating time. ------71 Fig. 2-8 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of HNO₃ concentration for 5min. -----72 Fig. 2-9 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of time on the microwave leaching. -----75 Fig. 2-10 Leaching rate of metals as a function of time on the microwave leaching. \triangle ; Ag, ∇ ; Bi, \bigcirc ; Pb, \diamond ; Zn, \bigcirc ; Cu, \Box ; As. ------76 Fig. 2-11 Increasement of weight $loss(\bigcirc)$ and removal rate of $Bi(\bigtriangledown)$ and $As(\Box)$ Fig. 2-12. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc. -----78 Fig. 2-13. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 3M HNO₃ 200ml, 1min). The scale bar is 30µm(a), 40µm(c) and 50µm(b and d) in length. -----79 Fig. 2-14. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 3M HNO₃ 200ml, 12min). The scale bar is 10µm(c and d), 20µm (a and b) in length. -----80 Fig. 2-15. Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a

- XV -





function of HNO₃ concentration on the microwave leaching. ------83 Fig. 2-16. Leaching rate of metals as a function of concentration on the microwave leaching. \triangle ; Ag, \bigtriangledown ; Bi, \bigcirc ; Pb, \diamondsuit ; Zn, \bigcirc ; Cu, \Box ; As. ••••••84 Fig. 2-17. Increasement of weight $loss(\bigcirc)$ and removal rate of $Bi(\bigtriangledown)$ and $As(\Box)$ Fig. 2-18. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc. ------86 Fig. 2-19. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 0.5M HNO₃ 200ml, 5min). The scale bar is 10μ m(a), Fig. 2-20. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 4M HNO₃ 200ml, 5min). The scale bar is 5μ (a), 10μm(d) and 20μm((b) and (c)) in length. ------88 Fig. 2-21. Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of sample addition on the microwave leaching. ------90 Fig. 2-22. Leaching rate of metals as a function of sample addition on the microwave leaching. \triangle ; Ag, \bigtriangledown ; Bi, \bigcirc ; Pb, \diamondsuit ; Zn, \bigcirc ; Cu, \Box ; As. -----91 Fig. 2-23. Weight loss(\bigcirc) and removal rate Bi(\bigtriangledown) and As(\square) as a function of sample addition in the solid-residue. -----92 Fig. 2-24. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A; arsenopyrite, An; anglesite, C; chalcopyrite, G; galena, P; pyrite, Q; quartz, T ; talc. ------93 Fig. 2-25. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 5g, 3M HNO₃ 200ml, 10min). the scale bar is $10\mu m(a)$, 20µm(b) and 30µm((d) and (d)) in length. -----94 Fig. 2-26. SEM images of the solid-residue from the microwave

- XVI -









List of Tables

Chapter 1.

Table 1-1. Selection of gold ore samples in this study
Table 1-2. Sequential extraction method(Wenzel et al., 2001)6
Table 1-3. The summary of experimental materials and conditions(Microwave
power)9
Table 1-4. The summary of experimental materials and conditions(Time)9
Table 1-5. The result of XRF analysis for gold ore sample(Samjo)(units ; wt.%)
11
Table 1-6. The result of XRF analysis for gold ore sample(Manjang)(units ; wt.%)
13
Table 1-7. The result of XRF analysis for gold ore sample(Moisan)(units ; wt.%)
Table 1-8. The result of chemical analysis - total content analysis
Table 1-9. The result of Sequential extraction analysis for gold ore sample18
Table 1-10. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by
microwave heating irradiation intensity(Samjo)
Table 1-11. As content charge for gold ore sample by microwave heating
irradiation intensity(Samjo)
Table 1-12. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by
microwave heating irradiation time(Samjo)41
Table 1-13. As content charge for gold ore sample by microwave heating
irradiation time(Samio)

- XVIII -





Table 1-14. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by
microwave heating irradiation intensity(Manjang)44
Table 1-15. As content charge for gold ore sample by microwave heating
irradiation intensity(Manjang)44
Table 1-16. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation time(Manjang)47
irradiation time(Manjang)
Table 1-18. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by
microwave heating irradiation intensity(Moisan)51
Table 1-19. As content charge for gold ore sample by microwave heating
irradiation intensity(Moisan)
Table 1-20. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by
microwave heating irradiation time(Moisan)55
Table 1-21. As content charge for gold ore sample by microwave heating
irradiation time(Moisan)55

Chapter 2.

sample(a ; AAS, b ; ICP)	ncentrate	raw con	ı of the r	sitior	npo	nical con	Cher	2-1.	Table
•••••66	••••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••
	Fig. 2-2	from F	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-2.	Table
79	Fig. 2-13	from F	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-3.	Table
81	Fig. 2-14	from F	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-4.	Table
88	Fig. 2-19	from F	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-5.	Table
	Fig. 2-20	from F	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-6.	Table







95	2-25	Fig.	from	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-7.	Table
	2-26	Fig.	from	minerals	ore	of	analysis	EDS	2-8.	Table



Abstract

Removal of penalty elements in gold ore using microwave heating

On, Hyun Sung Advisor : Prof. Park, Cheon-Young Dept. of Energy & Resource Engineering Graduate School, Chosun University

Chapter 1.

Removal of penalty elements in sulfide minerals of selective transform using microwave heating

Arsenic is usually contained in the concentrate as arsenopyrite. The concentrate containing a large quantity of arsenic is delivered to the smelter and it is smelted to obtain the valuable metals. During the smelting processes, arsenic is released to the environment as As_2O_3 and the As_2O_3 has serious harm to the environment and health of workers.

Therefore, if more than 2,000 ppm of arsenic is contained in the concentrate, the smelter imposes penalty on the miner who supplied the concentrate. The penalty is the cost required to remove the arsenic. The content of arsenic in the concentrate must be controlled under 2,000 ppm. Accordingly, the aim of this study is to remove the content of arsenic in the concentrate using microwave heating. For the purpose, this study examined the time effect of microwave heating and the power effect of microwave heating in an industrial microwave.





The samples were ore minerals selected from the Samjo mine, the Manjang mine and the Moisan mine. As a result of the reflected microscopy and the XRD analysis, it was discovered that a large quantity of arsenopyrite was contained in the Samjo mine and the Manjang mine.

As the results of the microwave heating experiments, arsenic was removed up to 90% only in 10 mins of heating. Through a microscopy, a SEM & EDS and a XRD analysis of the roasted solid-product sample from microwave heating, it was confirmed that the phase was transformed in an order of arsenopyrite(FeAsS), pyrrhotite(FeS) and hematite(Fe₂O₃). As the results of the microwave power experiments, the arsenic was removed up to 90% at 5kW. It was suggested that arsenic is effectively removed in the ore mineral due to a phenomenon of shrinking core model. In conclusion, it is certain that arsenic will be effectively removed if the microwave pre-treatment is applied to the concentrate or mine wastes.





Chapter 2.

Characteristics of leaching Bi and As by microwave leaching

This study carried out microwave leaching with nitric acid solution to leach penalty elements such as Bi and As from a gold concentrate sample. For the purpose, this study examined time effect of microwave leaching, nitric acid concentration effect and sample addition effect in a microwave. As a result of the experiment, this study discovered that the leaching rate of penalty elements increased as microwave leaching time and nitric acid concentration increased and concentration addition decreased. As a result of the XRD analysis with solid-residue, this study identified elemental sulfur and anglesite. The intensity of the XRD peaks of the elemental sulfur and anglesite increased more and they were sharper when the microwave leaching time was 12minutes than 1minute, the nitric acid concentration was 4M than 0.5M and when the concentration addition was 30g than 5g.

In the SEM & EDS analysis of the solid-residue, it was discovered that dissolution on the mineral surface increased much more when the microwave leaching time was 12minutes than 1minute, the nitric acid concentration was 4M than 0.5M and the concentration addition was 30g than 5g.

Accordingly, it is expected that more penalty elements(valuable elements) can be leached from sulfide concentrate and air pollution can be prevented if the nitric acid solution and a Microwave are used for microwave leaching processes.







Chapter 1.

마이크로웨이브 가열에 의한 황화광물의 선택적 상변화와 페널티원소제거특성





1. 서론

가. 연구의 필요성

최근 환경 중에 배출되는 화학물질이 인간의 환경 및 건강에 미치는 영향 을 미연에 방지하기 위해 배출규제 및 관리강화가 도모되고 있으며, 대부분의 As는 황비철석(arsenopyrite, FeAsS)등의 자연계내 함-비소광물로부터 제련공 정을 통하여 생산되며, 황비철석은 금(Au), 은(Ag) 등의 귀금속과 더불어 반드 시 산출되는 광물이다. 금, 은은 대표적인 귀금속으로 특히 뛰어난 물리화학 적 특성 때문에 다양한 산업분야에 사용이 되고 있다. 특히, 금은 표면코팅, 전기 및 전자 부품소재의 bonding wire로 널리 쓰이고 있으며 산업적 수요는 갈수록 증가될 전망이다. 금 정광과 광미에서 금을 추출하기 위한 연구가 다 양하게 진행이 되어왔으나, 시안화물(cvnide) 사용에 따른 환경적 제약과 금 이외의 포함된 다양한 불순물 함량으로 인해 습식처리공정에 어려움을 겪고 있다. 금 정광(gold concentrate)에는 철, 구리, 아연, 납 및 As 등의 불순물원 소가 함유되어 있으며, 특히 다량의 As가 함유되어 있을 경우 용해율이 낮아 정련과정에서 금의 분리 및 회수가 어렵고 As함량도 높아 As처리에도 어려움 이 있다. 황화광물의 경우 유효광물의 정광 내에 As광물이 불순물로 포함되어 있으며, As가 고농도로 함유되어져 있을 경우 3N 이상의 금속을 제조하기 어 려운 것으로 보고되고 있다. 우리나라는 자원빈국으로 대부분(98% 이상) 자원 (귀금속, 희소금속 또는 유가금속)을 광석 및 정광형태로 수입하고 있으며, 제 련시 만약 함-비소광물이 존재하게 되면 제련용광로의 부식을 증가시켜 용광 로 수명을 단축시키고 있다. 국외에서는 자원 생산시 광석 및 정광내 존재하 는 As와 같은 유해물질을 페널티(penalty)원소로 규정하고, 유해물질 처리비용 을 부과한다. 국내에서는 아직 유해물질 처리비용을 부과하는 법률은 없으나, 제련 후 유해물질 제거 및 용광로 부식증가 등의 이유로 현재 제련소에서 페 널티를 생산업체에 부과하고 있다.

국내 자원개발관련 업체들은 자원을 수입할 경우, 광석 및 정광내 As가 존 재하면 유해화학물질관리법 등에 의하여 페널티를 부과 또는 수입을 금지하 게 되어 있어 자원수급에 막대한 영향을 주고 있다. 따라서 귀금속, 희소금속



- 1 -

및 유가금속에 대하여 국내생산 및 국외 수입시 사전에 광물 및 정광내 존재 하는 As와 같은 유해물질을 선택적으로 분리 및 제어하는 기술이 필요하다.

As와 같은 유해물질을 선택적으로 분리 및 제어하는 기술로 마이크로웨이 브를 통한 잠재적인 사전열처리과정으로 개발 되고 있다. 이는 재래식의 열처 리보다 독특한 장점과 구성광물들의 상이한 마이크로웨이브 흡수 때문에 금 광석의 마이크로웨이브 열처리는 황화물 기질을 효과적으로 산화하고 건식회 수공정에서 금회수를 증가시키며, 또한 압력솥, 배소로 및 바이오산화 같은 다른 전처리 과정에 비해 상당한 비용감소를 가져온다.

나. 연구의 목적

금, 연 및 아연 광석에 공생광물로 황비철석이 일반적으로 포함되어 있다. 이들 광석을 제련하기 위하여 용광로에서 제련하는 과정에서 가스 상태로 SO₂ 및 As₂O₃가 생성되고, 이들이 대기 중으로 방출되어 대기오염을 일으키고 있다. 광석 및 정광에 포함된 As는 페널티 원소로 취급하고 있으며, 또한 제 련 잔류물인 슬래그에 As가 함유되어 있어 토양 및 지표수를 오염시키고 있 다.

따라서 본 연구의 목적은 금을 함유하는 황화광물내 As를 제거하기 위하여 마이크로웨이브 주요인자로 조사강도, 가열시간, 상승온도 등에 따른 마이크 로웨이브 가열 실험을 수행하였고, 황화광물의 상변화를 통하여 As제거율을 확인하고자 하였다.



2. 실험재료 및 방법

가. 광석 시료선정

국내 금속광산(대상광종 : Au, Ag)중 3개의 광산(삼조, 만장, 모이산)을 선정 하여 연구용 시료로 사용하였다.

Table 1-1. Selection of gold ore samples in this study

	Location	Production	Penalty
	Location	mineral	element
Somio	Jangyeon-myeon, Goesan-gun,		Ac Bi
Samjo	Chungcheongbuk-do	Au, Ag	AS, DI
Manjang	Yeonpung-myeon, Goesan-gun,		As, Bi
	Chungcheongbuk-do	Au, Ag	
Moicon	Hwangsan-myeon, Haenam-gun,		Ac Bi
WOISall	Jeollanam-do	Au, Ag	AS, DI



Fig. 1-1 Location of sampling site in this study.





나. 광석 시료의 특성

1) 광석 시료의 광물학/화학적 특성 분석

가) 광물학적 특성 분석

선정된 국내 금 광산을 직접 방문하여 시료를 채취하였고, 각 광산별 목적 광물 및 유해중금속의 결정형태, 입자크기, 공생 및 수반광물을 파악하기 위 하여 편광반사현미경 및 SEM & EDS을 이용하였다.

편광반사현미경(Nicon, ECLIPSE LV100DL, Japan)을 이용하여 금 품위별로 선별된 시료를 연마편 제작 후 관찰을 하였으며, 편광반사현미경 관찰 후에 SEM & EDS(Hitachi, S4800, Japan)을 이용하여 금 및 백금 코팅을 하여 불순 물의 형태 및 함유량을 파악하였다.

천연광물의 조성파악 및 주성분원소분석을 위하여 전체 함량분석은 X-선 형광분석(XRF, Rigaku RIX 2000, Japan), 광물의 존재형태파악은 X-선 회절분 석(XRD, X' pert Pro MRD(MRD), PANalytical, Netherlans)을 실시하였다.

광물의 화학조성, 미세구조의 확산 및 분포특성 파악을 위해 EPMA(Jeol, JXA-8100, Japan)을 실시하였으며, 점 분석을 통하여 정량하였고, 정량분석 조 건은 15kV, 2.0-E08 A, Beam size 1µm로 실행하였다.



Fig. 1–2 Mineralogical analysis instruments. (a) Polarization microscope ; (b) SEM & EDS ; (c) X-ray fluorescence ; (d) X-ray diffraction ; (e) EPMA.





나) 화학적 특성 분석

국외에서는 자원(귀금속, 유가금속)생산시 광석내 존재하는 As와 같은 유해 중금속을 페널티원소로 규정하고, 유해중금속 처리비용을 부과하고 있으나, 국내에서는 아직 유해중금속 처리비용을 부과하는 법률은 없고, 제련 후 유해 중금속 제거 및 용광로 부식 등의 이유로 현재 제련소에서 페널티를 생산업 체에 부과하고 있다.

유해중금속으로 작용하는 원소에 대해서 중금속함량 및 존재형태를 파악하 기 위하여 전함량분석(왕수분해법) 및 연속추출 후 화학분석을 실시하였다.



Fig. 1–3 Chemical analysis method – total content analysis. (a) Sample quantification by weight balance; (b) Aqua regia digestion; (c) Decomposition by heating block; (d) Decomposition solution in the conical tube.





Fig. 1-4 Chemical analysis method - Sequential extraction method. (a) ; Sample quantification ; (b) Sequential extraction solution mixing ; (c) Sample agitation ; (d) Sequential extraction solution.

Step	Extraction method						
I. Exchangeable	• lg of soil 10ml of 0.5M MgCl_2, pH 7, (1h), 25° C,						
fraction	continuous agitation(2h)						
II.Carbonate and	• $10ml$ of $1M$ NoOAc pH(adjusted with HOAc) (5hr) 25%						
specifically absorbed	(6h)						
fraction							
	• 20ml of 0.04M hydroxy - ammonium hydrochlorite in 25%						
III.Fe - Mn	HOAc, 95°C, (6h), occasional agitation						
(hydro)oxides	• After extraction, extractant solutions were diluted to 20ml						
	with DW and continuous agitation for 10min(7h)						
	- 3ml of 0.02M HNO3 and 5ml of 30% $H_2O_2(adjusted \ to \ pH$						
	2 with HNO ₃), 85° C, (2hr), occasional agnitation						
	• 3ml of 30% $H_2O_2(adjusted to pH 2 with HNO_3)$ added,						
N.Organic matter and	85° C, (3hr), occasional agitaion						
sulfide	• After cooling, 5ml of 3.2M ammonium acetate(NH4OAc) in						
	20%(v/v) HNO ₃ added						
	• Dilution to a final volume of 20ml with DW and agitation						
	for 30min(8h)						
u Daridari	• 7.5ml of HCl + 1.5ml of HNO ₃ , 70°C, (1hr), continuous						
v. Kesiduai	agitation(1h)						

Table 1	-2.	Sequential	extraction	method(Wenzel	et	al.,	2001)
---------	-----	------------	------------	---------------	----	------	-------





다. 마이크로웨이브 가열에 의한 As 제거 단위 기술 개발

1) 마이크로웨이브 가열을 이용한 As 광물의 상변화 특성

유해중금속으로 작용하는 As함유광물인 황비철석(FeAsS)의 결정 표면은 시 간에 따라 적철석(Fe₂O₃)의 현미경적 특성이 나타나며, 적철석으로 변환된 부 분에서 미세균열들이 형성되며, 자철석이나 적철석으로 변화된 광물은 자력선 별기를 통하여 유해중금속을 분리 및 제거한다.

광석 시료는 삼조, 만장, 모이산 광산에서 불순물이 많은 시료를 제공받았으며, 이들 광석시료를 무작위 방향으로 절단하고, 절단된 면방향으로 연마편 (polished section)을 각각 제작, 연마편은 편광반사현미경 및 전자현미경으로 관찰하였고, 분석된 시료를 이용하여 마이크로웨이브(2,450MHz, 5kW)에 10분 가열시켜 상변화를 관찰하였다.



Fig. 1–5 The experimental and analytic instruments for As mineral phase transformation by microwave heating. (a) Microwave ;

(b) Polarization microscope with reflected light ; (c) SEM & EDS analysis equipment.





2) 열 유도체에 따른 As 제거 효율성 파악

목적광물은 탄산염광물 및 규산염광물과 함께 산출되며, 이러한 비금속광물 은 마이크로웨이브에 영향을 받지 않으므로 열 유도체를 사용하여 효율적인 분리가 필요하다.

열 유도체는 반응시간 단축과 저항성 광물로부터 목적금속 회수에 효과적 으로 사용 가능하며, 문헌조사를 통하여 가장 많이 이용되는 열 유도체 3종류 (티탄철석, 탄화규소, 활성탄)를 선정하였고, 반응시간 10분으로 고정하여, 5kW에서 마이크로웨이브를 조사 후 온도, 무게감소 광물학적 상변화를 관찰 하였다.



Fig. 1-6 Type of thermal derivative using microwave heating experiment. (a) SIC ; (b) Ilmenite ; (c) GAC.



Fig. 1-7 Type of thermometer using microwave heating experiment. (a) TESTO 835 - T1 ; (b) UT35A ; (c) YOKOGAWA - 2575.



3) 마이크로웨이브 가열조건에 따른 As 제거특성

마이크로웨이브 발생조건에 따른 유해중금속의 반응지수와 유해중금속 광 물특성변화 그리고 반응유해중금속의 분리특성 등 각 단위기술개발(조사강도, 조사시간)을 통해 유해중금속 제거율을 향상시키고자 하였다.

Table	1-3.	The	summary	of	experimental	materials	and	conditions(Microwave	power)

		Sample	Microwave		
	Mine	Particle size (mm)	Mass (g)	Microwave power (kW)	Time (min)
Exp.2-1	Samjo	0.85 ~ 2.00	20	1, 2, 3, 4, 5	10
Exp.2-2	Manjang	0.85 ~ 2.00	20	1, 2, 3, 4, 5	10
Exp.2-3	Moisan	0.85 ~ 2.00	20	1, 2, 3, 4, 5	10

Table	1-4.	The	summary	of	experimental	materials	and	conditions(Time)
-------	------	-----	---------	----	--------------	-----------	-----	------------------

		Sample		Microwave		
	Mine	Particle size (mm)	Mass (g)	Microwave power (kW)	Time (min)	
Exp.3-1	Samjo	0.85 ~ 2.00	20	5	1, 3, 5, 7, 10	
Exp.3-2	Manjang	0.85 ~ 2.00	20	5	1, 3, 5, 7, 10	
Exp.3-3	Moisan	0.85 ~ 2.00	20	5	1, 3, 5, 7, 10	





3. 결과 및 고찰

가. 광물학적 특성 분석

1) 삼조광산 광물학적 특징

삼조광산에서 산출되는 광석광물은 황비철석(arsenopyrite, FeAsS)), 황철석 (pyrite, FeS₂), 황동석(chlacopyrite, CuFeS₂), clinochlore((Mg, Fe)₆(Si, Al)₄O₁₀(OH)₈), 섬아연석(sphalerite, ZnS) 등이 산출된다(Fig. 1-9).

Fig. 1-9(a)에서 자형의 마름모 형태의 황비철석이 황동석에 의하여 교대되고, Fig. 1-9(b)에서 석영, 섬아연석 그리고 황철석이 산출되고 있으며, Fig. 1-9(c)는 자형의 황비철석이 반사현미경에서 관찰되어, 직교니콜 하에서 황비 철석의 이방성(anisotropic)이 뚜렷하게 나타나고 있다(Fig. 1-9(d)).

삼조광산 시료에 대하여 XRD분석결과(Fig. 1-8) 황철석, 황비철석, 석영이 주요광물로 나타났으며, 삼조광산의 As의 존재형태는 결정질 황비철석으로 존 재한다.

수반관계가 양호한 이들 황화광물들에 대하여 SEM & EDS 분석을 수행하 여 원소함량을 확인하였다. 그 결과 일부 시료에서 방연석이 섬아연석에 포획 되기도 하며(Fig. 1-10(a)), 방연석은 납(34%)와 황(40%)이, 그리고 섬아연석은 아연(35%), 철(6%), As(3%) 및 황(42%) 등이 검출되었다.

Fig. 1-10(b)는 자형의 황철석에 황비철석이 가상으로 포획되어 산출되는 양 상을 보여주기도 하며, 황철석에서는 철(32%), As(1%), 황(66%) 등이 황비철석 에서는 As(28%), 철(33%), 황(37%) 등이 검출되었다.

Fig. 1-10(c)는 방연석이 섬아연석 내부에 수반되어 나타나기도 하며, 방연 석에서는 납(48%), 황(51%) 등이, 그리고 섬아연석에서는 아연(44%), 철(4%) 및 황(50%) 등이 검출되었다.

일부 시료에서는 방연석이 황비철석에 내부에 수반되며(Fig. 1-10(d)), 방연 석에서는 납(50%), 황(49%) 등이, 그리고 황비철석에서는 As(29%), 철(33%), 황 (36%) 등이 검출되었다.





본 광석광물에 대하여 SEM & EDS 분석시에 금과 은 광물은 관찰할 수 없었다. XRF분석결과(Table 1-5.) 모암이 석회석인 삼조광산에서는 CaO 함량이 28%, 자류철석과 적철석의 함량이 높아 Fe₂O₃ 의 함량이 9%이상 높게 관찰되 는 특징을 보였다.

Table 1-5. The result of XRF analysis for gold ore sample(Samjo)(units ; wt.%)

SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	SUM
40.60	9.85	13.80	0.99	2.45	28.40	0.32	1.02	0.40	0.10	97.93



Fig. 1-8 The result of XRD analysis for gold ore sample(Samjo). Q ; quartz, G ; galena, Ar ; arsenopyrite, Py ; pyrite.






Fig. 1-9 The result of polarization microscope analysis for gold ore sample(Samjo). Ar ; arsenopyrite, Py ; pyrite, The scale bar is 500µm in length, a and b ; open nicols, c and d ; cross nicols.



Fig. 1-10 The result of SEM(a, b, c and d) & EDS analysis for gold ore sample(Samjo). Ar ; arsenopyrite, Ga ; galena, Py ; pyrite, Sp ; sphalerite, Q ; quartz. The scale bar is 1.0µm(a), 200µm(c), 300µm(b) and 400µm(d).





2) 만장광산 광물학적 특징

만장광산에서 산출되는 광석광물은 황비철석, 황철석, 황동석, 방연석 및 섬 아연석 등이 산출되고, 편광현미경 관찰 시 섬아연석과 방연석이 교차로 관찰 되며, 섬아연석은 용리구조형태, As를 함유한 황비철석은 타형 형태로 관찰된 다(Fig. 1-12).

만장광산 전자현미경 분석결과(Fig. 1-13) 자형의 황철석과 자형 및 반자형 형태의 황비철석이 존재하며, 황철석의 경우 Fe 함량이 33%, S의 함량이 66% 이며, 황비철석의 경우 Fe함량이 33%, As의 함량이 19% S의 함량이 51%로 황비철석의 약한 산화가 이루어짐을 확인하였다.

XRF분석결과(Table 1-6.) 모암이 석회석인 만장광산에서는 CaO 함량이 18%, 자류철석과 적철석의 함량이 높아 Fe₂O₃의 함량이 21%이상 높게 관찰되 는 특징을 보였다.

Table 1-6. The result of XRF analysis for gold ore sample(Manjang)(units ; wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	SUM
72.13	3.12	21.07	2.86	4.61	18.33	3.00	2.01	0.40	0.10	97.93



Fig. 1-11 The result of XRD analysis for gold ore sample(Manjang). G ; galena, C : chalcopyrite, P ; pyrite.









Fig. 1-12 The result of polarization microscope analysis for gold ore sample(Manjang). Gn ; galena, Pyr ; pyrite, Ar ; arsenopyrite, Py ; pyrite.



Fig. 1-13 The result of SEM(a and c) & EDS analysis(b and d) for gold ore sample(Manjang).





3) 모이산 광산 광물학적 특징

함-텔루륨 광물들은 주로 석영 크랙(crack) 사이에 단독으로 형성되는 경향 이 많다. Hessite(Ag₂Te)결정이 석영의 크랙 사이에 형성된 것이고, 내부에 sylvanite(AgAuTe₄), electrum(Au, Ag) 및 황철석이 포함되어 있다. 석영의 크 랙 사이로 함-텔루륨 광물인 hessite와 tellurobismuthite(Bi₂Te₃) 그리고 섬아연 석과 주석석(SnO₂)이 산출되며, 섬아연석과 황동석 결정 사이에 hessite가 포 함되어 나타난다(Fig. 1-15). 모암이 유문암인 모이산광산은 석영의 함량이 77%이상이고, Fe₂O₃의 함유량이 상대적으로 높게 나타며, 함-텔루륨 광물인 hessite와 tellurobismuthite 그리고 섬아연석과 주석석이 산출된다.

XRD 분석결과(Fig. 1-14) 광석광물은 황철석과 석영으로 나타나지만, 주성 분원소의 함유량이 높아 미량원소의 성분은 XRD로 관찰하기 어렵다.

함-텔루륨 광물에는 Sn 및 Bi 원소를 수반한다. 특히 텔루륨 광물과 산출되는 비-가시성 금은 주로 황비철석과 함께 산출되는 것으로 알려져 있으나 본 광산의 비-가시성 금은 대부분 황철석에서 나타난다. Altaite(Te - 52.71 atomic % and Pb - 47.29 atomic %)가 황동석과 수반되는 것을 EPMA로 확인하였으며(Fig. 1-17), hessite, stutzite(Ag₅Te₃) 및 sylvanite가 관찰되는 것으로 보아 petzite(Ag₃AuTe) 및 krennerite((Au, Ag)Te₂) 등과 같은 함-금-텔루륨 광물들이 더 존재할 것으로 예상 된다.

Table 1	L-1.	me	result	OI	ЛКГ	anaiysis	101	goia	ore	sampleumois	and units;	WL.70)

 α negative of VDE englysis for cold one comple(Moison)(units , ut α)

SiO_2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO_2	P_2O_5	SUM
77.22	0.68	8.75	0.02	0.18	3.19	0.52	8.02	0.02	0.04	98.64



Fig. 1-14 The result of XRD analysis for gold ore sample(Moisan). Q ; quartz, P ; pyrite.

- 15 -







Fig. 1-15 The result of polarization microscope analysis for gold ore sample(Moisan). Py ; pyrite, El ; electrum, Sy ; sylvanite, He ; hessite,

Ch ; chalcopyrite, Sp ; sphalerite, Te ; telluro-bismuthite.



Fig. 1-16 The result of SEM(a and c) & EDS analysis(b and d) for gold ore sample(Moisan).







Fig. 1-17 The result of EPMA analysis mapping for gold ore sample(Moisan).





나. 화학적 특성 분석

1) 전함량분석(왕수분해) 결과

화학분석결과 유해중금속인 As의 함량은 만장 > 삼조 > 모이산 순으로 나 타났으며, Bi는 모이산 > 삼조 > 만장 순으로 함량이 많이 나타난다.

Table 1-8. The result of chemical analysis - total content analysis

	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Bi	Au	Ag
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Samjo	9,845.6	4.5	29.2	2,018.1	113.4	22.4	13.6	94.3
Manjang	11,254.5	72.1	212.0	162.8	334.6	8.3	23.0	20.0
Moisan	2,450.6	51,143.1	65,455.4	162.5	9,154.6	120.8	120.6	1,056.6

2) 연속추출 결과

연속추출 분석결과 각 광산별 As의 존재형태를 확인하여본 결과 삼조는 황 화물 및 잔유물 형태로 존재하며, 광물학적 특성에서 관찰한 바와 같이 황비 철석으로 As가 존재하므로 연속추출 5단계에 존재하고, 만장과 모이산은 As 가 산화물형태로 연속추출 3,4단계에 분포하는 특징을 보인다.

Bi의 경우는 전부 산화물형태의 telluro-bismuthite형태로 존재하며, 3단계와 4단계에서 주로 분포하고 있다.

Table	1-9.	The	result	of	Sequential	extraction	analysis	for	gold	ore	sample
					_		-				_

Floment	Comple	1 Step	2 Step	3 Step	4 Step	5 Step
Element	Sample	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	Samjo	0.68	1.91	5.17	7.77	84.47
As	Manjang	1.68	6.06	31.65	44.05	16.56
	Moisan	0.90	5.07	30.39	51.15	12.49
	Samjo	1.31	6.63	44.47	37.71	9.87
Bi	Manjang	0.55	6.97	26.04	56.10	10.33
	Moisan	1.42	5.91	30.25	52.71	9.73



다. 마이크로웨이브 가열을 이용한 As 광물의 상변화 특성

1) 삼조, 만장광산 황비철석의 광물학적 상변화 특성

삼조, 만장광산의 광석광물에 대하여 마이크로웨이브 10분가열한 결과, 각 광산의 황비철석의 광물들이 최외곽부에서부터 상변화가 일어나는 것을 현미 경으로 관찰할 수 있었다. 광물학적 열적변형은 다음과 같은 순서로 황비철석 → 자류철석 → 적철석 상변환 되며, 원광물의 형태를 알아보기 어렵게 상변 화 됨을 관찰하였다(Salsman et al., 1996; Olubambi et al., 2008)(Fig. 1-18, 1-20).

상변화된 광물에 대해서 원소의 함량을 확인하기 위하여 EDS 분석한 결과 (Fig. 1-19, 1-21) As의 함량은 약 90%이상 감소하고, Fe, S의 함량은 상대적 으로 향상됨을 관찰할 수 있었다. 따라서 본연구의 목적에 부합되는 결과를 도출할 수 있었다.



Fig. 1–18 Phase transformation of As mineral by microwave heating experiment(Samjo). Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite, Sp ; sphalerite.







	Ar	Weight %	Atomic %
Ar	S	26.23	42.78
	Fe	24.12	22.58
	As	49.65	34.64
Amm v35 SE(M)	Totals	100.00	-
	a		
	н	Weight %	Atomic %
	0	12.28	26.79
and the second	S	40.39	43.98
Н	Fe	45.12	28.20
es ar	As	2.20	1.03
A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	Totals	100.00	-
	Ar	Weight %	Atomic %
nm x60 SE(M) 500um	S	60.76	73.46
country country	Fe	35.31	24.51
	As	3.93	2.03
	Totals	100.00	-

Fig. 1-19 SEM(a and b) & EDS analysis(c and d) for treated sample by microwave heating experiment(Samjo). Ar ; arsenopyrite, H ; hematite.







Fig. 1-20 Phase transformation As mineral by microwave heating experiment (Manjang). Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.





pa - Area A	С		
	Ar	Weight %	Atomic %
or Ar	S	26.23	42.78
	Fe	24.12	22.58
	As	49.65	34.64
SJRAW 15.0kV 15.4mm x35 SE(M) 1.00mm	Totals	100.00	-
	d		
	Ar	Weight	Atomic %
b	S	48.43	62.08
1	Fe	51.39	37.82
Ar	As	0.18	0.10
	Totals	100.00	-
Pyr	Pyr	Weight %	Atomic %
SJMW 15.0kV 15.4mm x70 SE(M) 500um	S	25.14	41.44
	Fe	23.81	22.54
	As	51.05	36.02
	Totals	100.00	-

Fig. 1-21 SEM(a and b) & EDS analysis(c and d) for treated sample by microwave heating experiment(Manjang). Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite.





2) 모이산광산 황철석의 광물학적 상변화 특성

12~20 mesh 시료를 마이크로웨이브에 10분 노출시킨 후, 이를 편광반사현 미경으로 관찰하였다. 그 결과 마이크로웨이브에 노출되지 않은 시료는 전형 적인 황철석의 입방체 결정이 관찰된다. 마이크로웨이브에 10분 동안 노출시 킨 시료에서 미세한 홀(hole)이 결정 내부에 형성된 것이 관찰되었고, 가장자 리 구조가 형성되었으며, 이 가장자리 구조는 적철석과 자류철석으로 구성되 어 되어있었다(Fig. 1-22 a, c). 또한 가장자리 구조는 최외곽에 자류철석 층이 그리고 안쪽에 다공질의 적철석 층이 그리고 안쪽에는 상변환되지 않은 황철 석 핵(core)으로 구성되었다. 적철석 내부에 발달된 크랙(crack)들은 크게 확장 되고 그리고 외부로 개방되었다(Fig, 1-22 b, d).



Fig. 1–22 Phase transformation As mineral by microwave heating experiment(Moisan). Py ; pyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.





a •	C	Weight %	Atomic %
	S	63.13	74.89
	Fe	36.87	25.11
\$\$RAW 15.0kV 9.0mm v45.5F(M)	Totals	100.00	-
	d		
	Н	Weight %	Atomic %
	S	61.55	73.60
H-Marken and	Fe	38.45	26.40
The second second	Totals	100.00	-
	_	Weight	Atomic
	Ру	%	%
SSMW 15.0kV 9.0mm x40.SE(M)	0	34.98	62.90
Commenced and State of the second sec	S	9.45	8.48
	Fe	55.57	28.62
	Totals	100.00	-

Fig. 1-23 SEM(a and b) & EDS analysis(c and d) for treated sample by microwave heating experiment(Moisan). Py ; pyrite, H ; hematite.





라. 열 유도체에 따른 As 제거 효율성 파악

1) 열 유도체 전자현미경 분석

열 유도체를 전자현미경 분석결과 티탄철석의 형태는 다각형의 결정질 광 물로 구성되어있으며, 함량은 Fe 17.14%, Ti 5.58%, O 53.68% 나타났으며, 전 형적인 FeTiO₄로 광물학적 구성을 나타낸다. 활성탄 분석결과 고정탄소만 관 찰되어야하지만 불순물인 Si가 약 4%정도 함유되어있는 것으로 관찰된다. 탄 화규소의 경우도 Si, C를 제외한 Fe함량 0.5%정도 불순물이 함유되어있다.

d	SE(M)	And the second sec	р С 13 СКУ 15 1mm 2200 С	SE(M)	Store	e 15 04V 15 time 2000	SE(M)	
	Weight	Atomic		Weight	Atomic		Weight	Atomic
	%	%		0/0	0/0		%	%
0	53.68	72.48		70	70	С	41.25	60.17
Al	6.96	5.57	C	61.77	69.32	-	7.00	7.74
Si	16.64	12.80	0	34 00	28.65	0	/.09	/./6
Ti	5.58	2.52		51.00	20.05	Si	51.15	31.91
Fe	17.14	6.63	Si	4.22	2.03	Fe	0.51	0.16
Totals	100.00	-	Totals	100.00	-	Totals	100.00	-

Fig. 1-24 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e and f) under various thermal derivative by microwave heating experiment.(a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC.







2) 열 유도체에 따른 시료의 온도변화

열 유도체를 이용하여 온도측정결과 티탄철석에서 가장 열효율이 높게 나 타났으며, 광산별로 관찰한 결과에서는 황철석과 황비철석 함량이 높은 모이 산에 열전달이 가장 빠르고 높게 나타난다(Fig. 1-25).



Fig. 1–25 Temperature change under various thermal derivative by microwave heating experiment.



3) 열 유도체에 따른 광산별 광물학적 상변화

가) 삼조, 만장광산

열 유도체를 이용하여 마이크로웨이브 가열을 통한 상변화결과 황비철석이 모두 자류철석과 적철석으로 상변화 됨을 확인하였다(Fig. 1-27, 1-30).

상변화된 정도를 파악한 결과 티탄철석이 가장효율이 좋았으며, 활성탄에서 는 탄소의 역할로 인하여 공극이 확장되는 효과가 있었으며, 탄화규소에서는 가장자리부분만 부분적으로 상변환 되었다(Fig. 1-26, 1-29).

열 유도체를 이용하여 온도측정결과 티탄철석에서 가장 열효율이 높게 나 타났다.(Fig. 1-25) 체적팽창이 광물경계에서 일어난다. 이로 인하여 크랙이 광 물내부(intergranular)에 혹은 광물외부(transgranular)에 발달되어 광석이 약화 되었다. 가장자리 구조는 열분해에 의한 수축코어모델에 의한 결과로 해석된 다(Boyabat et al., 2003). 그리고 황비철석 결정 내부에 형성된 크랙들은 아크 방전 효과(arcing effect)에 의한 결과로 사료된다(Haque, 1999; Waters et al., 2007).



Fig. 1-26 Mineralogical characteristic under various thermal derivative by microwave heating experiment(Samjo). (a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC. Ar ; arsenopyrite, Ht ; hematite.





Fig. 1–27 The result of XRD analysis under various thermal derivative by microwave heating experiment(Samjo). Q ; quartz, Sp ; sphalerite, Mh ; maghemite, Pr ; pyrrhotite.





		d		
			Weight	Atomic
a 2		1	%	%
		s	33.07	46.25
		Fe	66.93	53.75
and the second sec		Totals	100.00	-
		e		
			Weight	Atomic
		2	%	%
3. · · ·		0	40.26	70.54
SJMT 15.0kV 15.5mm x40 SE(M) 1.00m		Fe	55.59	27.90
		As	4.15	1.55
			100.00	
		f	1	
h		1	Weight	Atomic
U .			%	%
A Participation of the second		S	50.57	64.05
2		Fe	49.43	35.95
		Totals	100.00	-
		g		
		2	Weight	Atomic
Contraction of the		2	%	%
SUSIC 15 0KV 15 5mm v60 SE(M) 500um		0	42.32	71.92
		Fe	57.68	28.08
		Totals	100.00	-
		h		
		1	Weight	Atomic
C		1	%	%
and theme		S	25.86	42.39
		Fe	23.35	21.98
		Totals	100.00	-
		:		1
		I	***	
		2	Weight 0⁄	Atomic
and a server			^{%0}	^{%0}
SJAC 15.0kV 15.4mm x100 SE(M) 500um		5	30.30	20.82
		T-4 1	45.70	30.83
		Totals	100.00	-

Fig. 1-28 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e, f, g, h and i) under various thermal derivative by microwave heating experiment(Samjo).







Fig. 1–29 Mineralogical characteristic under various thermal derivative by microwave heating experiment(Majang). (a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC. Ht ; hematite, Pyr ; pyrrhotite.



Fig. 1–30 The result of XRD analysis under various thermal derivative by microwave heating experiment(Majang). Q ; quartz, Sp ; sphalerite, Mh ; maghemite, Pr ; pyrrhotite, G ; galena.







d			e
1	Weight	Atomic	2
0	47.53	74.43	0
S	6.11	4.77	Ti
Fe	46.36	20.80	Fe
Totals	100.00	-	Totals

2	Weight %	Atomic %	
0	56.82	79.89	
s	0.51	0.36	
Ti	38.48	18.07	
Fe	4.18	1.68	
Totals	100.00	-	

f		
2	Weight	Atomic
3	%	%
S	49.82	63.36
Fe	50.18	36.64
Totals	100.00	-



Fig. 1-31 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e, f, g, h, i and j) under various thermal derivative by microwave heating experiment(Majang).





나) 모이산광산

열 유도체를 이용하여 마이크로웨이브 가열을 통한 상변화결과 황철석이 모두 자류철석과 적철석으로 상변화 됨을 확인하였다(Fig. 1-33). 상변화 된 정도를 파악한 결과 티탄철석이 가장효율이 좋았으며, 활성탄에서는 탄소의 역할로 인하여 공극이 확장되는 효과가 있었으며, 탄화규소에서는 가장자리부 분만 부분적으로 상변환 되었다(Fig. 1-32). 상변화 된 부분을 EDS 분석결과 다공질상의 중간 부분에서 산소가 검출되고 있다. 산소가 검출되는 원인은 마 이크로웨이브 가열에 의하여 산화작용과 아크방전이 일어났기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 1-32a는 아크방전이 일어난 황철석 결정의 내부를 확대한 현 미경사진이며, Fig. 1-34b는 Fig. 1-32a를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 1-34b 은 황철석 아크방전이 발생한 장소와 적철석으로 구성되어 있다. 특히 아크방 전이 발생한 장소에서 산소가 검출되고 있다. 산소가 검출되는 원인은 격렬한 아크방전에 의하여 대기 중 산소와 탄소가 결합된 것으로 사료된다.



Fig. 1–32 Mineralogical characteristic under various thermal derivative by microwave heating experiment(Moisan). (a) Ilmenite ; (b) GAC ; (C) SIC. Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.







Fig. 1-33 The result of XRD analysis under various thermal derivative by microwave heating experiment(Moisan). Q ; quartz, Pr ; pyrrhotite, H ; hematite, P ; pyrite.







SSMT 15.0kV 15.5mm x60 SE(M) 500um												
d				е						f		
1	Weight	Atomic		2	W	eight %	Ato:	nic		3	Weight %	Atomic %
	%	%		0	26	5.74	54	,	ł	0	12.05	31.02
S	62.63	7		0	23	0.74	54.	04	ł	0	13.95	51.02
Fe	37.37	25.52		S Fe	2 71	.89	42.	93	-	S Fe	29.96 56.10	33.24
Totals	100.00	-		Totals	10	0.00	-			Totals	100.00	-
 b g												
1 -1									_	Weight	Atomic	
1.5%				1.2.3					1	%	%	
	Jel.	* * >						()	4.99	14.06	
	er t	•		10				S Fe		15.34	21.58	
	E La	2		· Pas:						79.68	64.36	
SSSIC 15.0k	V 15.5mm x100 SE	E(M)	r	500um				To	tals	100.00	-	
C	1	mor -						h				_
San St	1.24	1						1	l	Weight %	Atomic %	
		Terry 5		\bigcirc				C)	11.08	23.87	
								s	si	0.67	0.82	
and and								S	5	42.51	48.93	
× 4	A.	Actions	22	3				F	e	42.73	26.38	
SSAC 15.0K	/ 15.5mm x100 SE	(M)		500um				Tot	tals	100.00	-	

Fig. 1-34 The result of SEM(a, b and c) & EDS analysis(d, e, f, g and h) under various thermal derivative by microwave heating experiment(Moisan).



마. 마이크로웨이브 가열조건에 따른 As 제거 특성

1) 마이크로웨이브 조사강도/ 조사시간에 따른 As 제거

가) 삼조, 만장광산

(1) 조사강도

삼조 및 만장 시료를 파분쇄 하여 12 ~ 20 mesh로 체분석 하였다. 체분석 된 시료를 마이크로웨이브 조사강도를 변화해가면서 각각 10분 동안 가열하 였고, 가열된 시료의 온도를 적외선 온도계로 측정하였다. 자연 냉각된 시료 의 무게감소를 측정한 결과, 마이크로웨이브의 강도가 증가할수록 시료의 무 게감소가 증가하였다. lkW와 2kW 강도에서 시료의 무게감소는 일어나지 않 았지만 3kW에서는 1.97g, 4kW에서는 3.88g 그리고 5kW에서는 6.72g이 감소 하였다. 이렇게 무게감소가 증가하는 원인은 삼조시료에 포함되어 있는 황비 철석 등의 황화광물내 존재하는 As 또는 S가 마이크로웨이브 가열에 의하여 제거되었기 때문이다. As가 As2O3로 제거되었기 때문에 As 함량이 낮게 검출 되고 있다. 상변환된 장소에서 Fe가 높게 나타나는 원인은 대기 중의 O가 황 비철석의 Fe가 반응하여 적철석으로 변환되었기 때문으로 사료된다. 실제로, 황화광물을 마이크로웨이브 오븐에서 가열하면 황화광물 표면에서 아크방전 과 심한 sulfur fume이 발생한다. 그러므로 마이크로웨이브 가열에 의하여 황 비철석 표면에서 아크방전, 산화작용, 휘발작용이 동시에 일어났음을 확인할 수 있다(Haque, 1999; Uslue et al., 2003). 편광현미경에서 관찰한 결과 단체 분리가 잘 된 황비철석이 확인된다(Fig. 1-35(a)). 황비철석, 석영, 황철석, 섬 아연석 및 방연석이 서로 결합되어 있어 단체분리가 불완전하게 진행된다. 이 시료의 황비철석 내부에 마이크로웨이브 가열에 의한 크랙들과 검은색으로 나타나는 구멍들이 형성되었다(Fig. 1-35(b)). 마이크로웨이브 가열에 의하여 광물들이 서로 다른 열팽창률로 가열되기 때문에 서로 다른 비율로 가열된다 (Dunn and Chamberlain, 1997). 이로 인하여 크랙이 광물내부에 혹은 광물외 부에 발달되어 광석이 약화되었다. 천연광물들은 균질하게 존재하지 않고 비-



군질 물질로 나타난다. 이 비-균질 광물들은 마이크로웨이브 가열에서 서로 다르게 가열되며, 서로 다르게 가열된 물질 사이는 서로 다른 열팽창이 일어 나고 광물 사이에 열응력이 발생하여 미소파쇄대가 일어나서 광물의 grinding 이 용이하게 된다(Haque, 1999; Uslue et al., 2003). 2kW 강도로 광석을 마이 크로웨이브 에너지로 가열한 결과, 황비철석 내부에 구멍의 면적이 커졌으며, 3k₩ 강도로 황비철석을 가열한 결과, 황비철석이 상변환 되어 가장자리구조 가 형성되었다. 이 가장자리구조는 마이크로웨이브 가열에 의하여 황비철석이 자류철석으로 변환된 것이며, 직교니콜 하에서 4kW 강도로 가열한 시료를 관 찰 한 것이다. 빨강색의 적철석으로 구성된 가장자리구조와 자류철석의 core 가 관찰된다. 이 시료는 마이크로웨이브 가열에 의하여 황비철석이 자류철석 으로 상변환 되고, 다시 자류철석이 적철석으로 변환된 것이다(Aylmore, 2001; Vaughan, 2004). 마이크로웨이브 가열을 5kW 강도로 수행한 결과, 거대한 구 멍들이 형성되었고, 이들 구멍 주변으로 자류철석 결정들이 모였다. 삼조광산 에서 산출되는 광물은 황비철석, 황철석, 황동석 및 섬아연석 등이 산출되고 자류철석은 산출되지 않는다. 12 ~ 20 mesh 시료를 마이크로웨이브에서 1kW 와 2kW 강도로 10분 동안 가열하였지만 황비철석, 석영, 황철석 및 섬아연석 등의 상변화는 XRD상에서 일어나지 않았다. 그러나 3kW 강도로 마이크로웨 이브 가열한 결과 metallic arsenic(As⁰)에 해당되는 XRD 회절값 3.52 Å 와 2.77 Å가 나타나며, 적철석에 해당되는 XRD 회절값 2.52Å이 나타난다. 실제로 3k₩ 강도로 마이크로웨이브 가열한 시료에서 적철석이 나타나는 것을 편광 현미경에서 확인하여 본 결과 이 적철석은 직교니콜 하에서 강한 빨강색을 보이며 가장자리구조로 나타나고 있다. 4k₩ 강도로 마이크로웨이브 가열을 하자 황비철석의 XRD 회절선들은 사라지고 자류철석의 XRD 회절선들이 나 타남. 2.98Å, 2.66Å, 2.06Å, 1.72Å 및 1.48Å 회절 값들은 전형적인 자류철 석의 XRD 회절선이다. 5kW 강도로 마이크로웨이브로 가열을 하자 metallic arsenic(As⁰), 황철석, 섬아연석 등의 회절선은 사라졌고, 자류철석, 적철석, 석 영 및 백운석 등의 회절선 만 남았다. 그러므로 마이크로웨이브 가열에 의하여 황비철석 혹은 황철석이 자류철석으로 상변환 되고 다시 자류철석이 적철석으로 상 변환 되는 것을 XRD분석으로 확인하였다. 마이크로웨이브 조사강도에 따른 유해중 금속 분리특성결과 As의 제거율이 강도가 높아질수록 제거율이 또한 높게 나타났다.

조선대희

5kW에서 마이크로웨이브 조사 후 As제거율 관찰한 결과 약 90%제거율을 보였다.





Intensity(kW)	Before(g)	After(g)	B-A(g)	Temp.(℃)
1	20.00	20.00	0.00	132.5
2	20.00	19.99	0.01	143.8
3	20.00	18.03	1.97	632.2
4	20.00	16.12	3.88	711.6
5	20.00	13.28	6.72	835.6

Table 1-10. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation intensity(Samjo)

Table	1-11.	As	content	charge	for	gold	ore	sample	by	microwave	heating
irradia	tion in	tensi	ity(Samjo)	1							

	Raw	1kW	2kW	3kW	4kW	5kW
As(mg/kg)	98,256.60	88,525.98	87,845.59	79,108.55	67,509.57	1,086.68
Bi(mg/kg)	-	8.58	10.11	-	-	-







Fig. 1-35 Mineralogical characteristic changes under various irradiation intensity by microwave heating(Samjo). (a) Raw ; (b) 1kW ; (c) 2kW ; (d) 3kW ; (e) 4kW ; (f) 5kw. Ar ; arsenopyrite, Ga ; galena, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.







Fig. 1–36 The result of XRD analysis under various irradiation intensity by microwave heating(Samjo). Q ; quartz, Pr ; pyrrhotite, A ; arsenopyrite, Py ; pyrite, Sp ; sphalerite, G ; galena, Ch ; chalcopyrite





(2) 조사시간

삼조 및 만장시료를 파분쇄하여 12 ~ 20 mesh로 체분석 하였다. 체분석 된 시료을 마이크로웨이브 조사시간을 변화해가면서 각각 1, 3, 5, 7 및 10분 동 안 가열하였고, 가열된 시료의 온도를 적외선 온도계로 측정하였다.

자연 냉각된 시료의 무게감소를 측정한 결과, 마이크로웨이브의 조사시간이 증가할수록 시료의 무게감소가 증가하였다. 자연계에서 산출되는 광물들은 균 질한 결정을 형성하지 않고 또한 불순물을 포함하는 비-균질 광물로 산출된 다. 이 비-균질 광물들은 마이크로웨이브 가열에서 서로 다르게 가열되며, 이 로 인하여 열응력이 발생하여 크랙 혹은 구멍으로 발전할 수 있다. 또는 황비 철석에 불순물을 포함하는 장소가 가열되는 hot spot이 될 수도 있다. hot spot이 용융(melting)되어 용융구멍(melting hole)이 형성된다. 그러므로 서로 다르게 가열된 광물 사이에 서로 다른 열팽창이 일어나고 결국 이 열팽창이 열응력으로 발전되었다. 7분에서는 황비철석의 가장자리가 자류철석으로 상변 환 되었으며, 재물대를 회전함에 따라 황비철석에 해당되는 전형적인 이방성 과 자류철석에 해당되는 전형적인 이방성이 각각 독립적으로 나타났다. 이와 같은 현상은 황비철석의 가장자리가 마이크로웨이브 가열에 의하여 자류철석 으로 상변환 되었기 때문이다. 10분 마이크로웨이브 가열을 수행한 결과 황비 철석이 자류철석으로 상변환 되고 다시 자류철석의 가장자리가 적철석으로 상변환 되었다. 삼조 및 만장광산에서 산출되는 광물은 황비철석, 황철석, 황 동석 및 섬아연석 등이 산출되고 자류철석은 산출되지 않았다. 마이크로웨이 브 조사시간에 따른 유해중금속 분리특성결과 As의 제거율이 조사시간이 증 가할수록 제거율이 높게 나타났다. 10분 마이크로웨이브 조사 후 As제거율 관 찰한 결과 약 90%제거율을 보인다.





Time(min)	Before(g)	After(g)	B-A(g)	Temp.(℃)
1	20.00	18.36	1.64	709.4
3	20.00	13.69	6.31	793.5
5	20.00	13.31	6.69	935.6
7	20.00	13.18	6.82	955.6
10	20.00	13.28	6.72	960.5

Table 1-12. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation time(Samjo)

Table 1-13. As content charge for gold ore sample by microwave heating irradiation time(Samjo)

	Raw	1min	3min	5min	7min	10min
As(mg/kg)	98,256.60	113,959.52	3,293.29	1,872.47	682.55	1,086.68
Bi(mg/kg)	-	_	_	_	_	-







Fig. 1–37 Mineralogical characteristic changes under various irradiation time by microwave heating(Samjo). (a) Raw ; (b) 1min ; (c) 3min ; (d) 5min ; (e) 7min ; (f) 10min. Ar ; arsenopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.









Fig. 1-38 The result of XRD analysis under various irradiation time by microwave heating(Samjo). Q ; quartz, Pr ; pyrrhotite, H ; hematite, A ; arsenopyrite, G ; galena.





Intensity(kW)	Before(g)	After(g)	B-A(g)	Temp.(℃)
1	20.00	19.99	0.01	86.5
2	20.00	19.99	0.01	151.8
3	20.00	19.88	0.12	412.5
4	20.00	18.26	1.74	735.8
5	20.00	17.28	2.72	864.2

Table 1-14. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation intensity(Manjang)

Table	1-15.	As	content	charge	for	gold	ore	sample	by	microwave	heating
irradia	tion in	tensi	ty(Manjar	ng)							

	Raw	1kW	2kW	3kW	4kW	5kW
As(mg/kg)	11,614.79	9,364.88	8,127.28	7,293.38	3,559.49	1,632.56
Bi(mg/kg)	-	23.18	5.24	-	-	-







Fig. 1-39 Mineralogical characteristic changes under various irradiation intensity by microwave heating(Manjang). (a) Raw ; (b) 1kW ; (c) 2kW ; (d) 3kW ; (e) 4kW ; (f) 5kw. Ga ; galena, Ar ; arsenopyrite, Sp ; sphalerite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.









Fig. 1-40 The result of XRD analysis under various irradiation intensity by microwave heating(Manjang). Q ; quartz, G ; galena, Pr ; pyrrhotite, Sp ; sphalerite, P ; pyrite, Ch ; chalcopyrite, Cl ; clinochlore.





Time(min)	Before(g)	After(g)	B-A(g)	Temp.(℃)
1	20.00	18.37	1.63	735.1
3	20.00	17.70	2.30	799.4
5	20.00	17.29	2.71	835.4
7	20.00	17.04	2.96	891.5
10	20.00	17.28	2.72	913.8

Table 1-16. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation time(Manjang)

Table	1-17.	As	content	charge	for	gold	ore	sample	by	microwave	heating
irradia	tion tir	ne(N	lanjang)								

	Raw	1min	3min	5min	7min	10min
As(mg/kg)	11,614.79	9,222.60	8,125.65	6,154.69	1,545.22	1,092.54
Bi(mg/kg)	-	14.36	-	-	-	_






Fig. 1-41 Mineralogical characteristic changes under various irradiation time by microwave heating(Manjang). (a) Raw ; (b) 1min ; (c) 3min ; (d) 5min ; (e) 7min ; (f) 10min. Ga ; galena, Ht ; hematite, Pyr ; pyrrhotite, Sp ; sphalerite.







Fig. 1-42 The result of XRD analysis under various irradiation time by microwave heating(Manjang). P ; pyrite, Q ; quartz, G ; galena, Ch ; chalcopyrite, Pr ; pyrrhotite, H ; hematite, Cl ; clinochlore.



나) 모이산광산

(1) 조사강도

조사강도에 따른 무게감소는 1~4kW까지는 큰 변화가 없다가 5kW에서 1.72g의 급격한 무게감소를 보이고 있다. 이러한 이유는 모이산의 경우 대부 분의 광석이 황철석으로 함유되어있어서 일정온도 즉 황철석의 분해온도 74 5℃이하에서는 무게감소를 보이지 않다가 분해온도를 넘어서는 시점에서부터 급격한 무게감소를 보인다. 현미경으로 관찰한 결과 마이크로웨이브에 가열시 키지 않은 시료에서 단체분리가 잘 된 황철석 결정들이 관찰된다. 이 황철석 은 직교니콜 하에서 이방성이 잘 나타나고 있다. lkW의 강도로 마이크로웨이 브에 10분 동안 가열한 시료로서 전혀 상변화가 일어나지 않은 황철석이다. 그러나 2kW 강도로 마이크로웨이브 가열한 결과 황비철석 결정 내부에 크랙 들과 구멍들이 형성된다. 3kW 강도에서 황철석 결정 내부에 형성된 크랙들과 구멍들이 더 크게 확장되었고, 황철석 가장자리가 상변화가 일어났다. 황철석 결정 내부에 크랙들과 구멍들이 형성된 원인은 마이크로웨이브 가열에 의하 여 결정도가 약한 부분이 먼저 가열되기 때문이다. 결정도가 약한 부분의 S가 먼저 열분해 되어 제거되기 때문에 미소크랙이나 미소구멍이 형성되는 것으 로 사료된다(La Brooy, 1994; Goodall et al., 2005a, 2005b; Sung et al., 2009). 모이산광석 12 ~ 20 mesh시료를 마이크로웨이브 강도 별로 10분 동안 가열하 여 XRD분석결과 시료를 각각 1, 2, 3, 4k₩ 별로 강도를 증가시켜 마이크로웨 이브 가열을 하였지만 Raw시료에서 나타나는 광물인 석영, 방연석, 황철석, 황동석 등의 회절선이 각각 1, 2, 3 및 4k₩의 XRD에서 모두 나타난다. 그러 나 5kW 강도의 가열시료에서 자류철석의 회절선(2.97Å, 2.64Å, 2.05Å, 1.72 Å)이 나타나고 반대로 방연석의 회절선들이 모두 사라졌다(Prasad et al., 1991; Amankwah et al., 2005). 마이크로웨이브 조사강도에 따른 유해중금속 분리특성파악결과 As의 제거율은 강도가 높을수록 제거율을 증가하며, 최대제 거율을 보인 5kW 최대 제거율 약 90% 제거율을 확인하였다. Bi의 경우 원광 에서 125.41mg/kg 존재하였으며, 나머지 시간에서는 전부 불검출로 확인되었 다. 마이크로웨이브에서 시료를 10분 동안 가열한 결과 마이크로웨이브의 강 도가 증가할수록 시료의 무게감소가 증가하였다.





Intensity(kW)	Before(g)	After(g)	B-A(g)	Temp.(℃)
1	20.00	20.00	0.00	75.6
2	20.00	19.99	0.01	140.8
3	20.00	19.99	0.01	256.6
4	20.00	19.98	0.02	511.9
5	20.00	18.28	1.72	832.7

Table 1-18. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation intensity(Moisan)

Table	1–19.	As	content	charge	for	gold	ore	sample	by	microwave	heating
irradia	tion in	tensi	ity(Moisan	i)							

	Raw	1kW	2kW	3kW	4kW	5kW
As(mg/kg)	356.39	200.23	261.36	116.21	96.01	41.38
Bi(mg/kg)	125.41	_	_	_	_	_







Fig. 1–43 Mineralogical characteristic changes under various irradiation intensity by microwave heating(Moisan). (a) Raw ; (b) 1kW ; (c) 2kW ; (d) 3kW ; (e) 4kW ; (f) 5kw. Py ; pyrite, Ch ; chalcopyrite, Ht ; hematite.







Fig. 1-44 The result of XRD analysis under various irradiation intensity by microwave heating(Moisan). Q ; quartz, P ; pyrite, G ; galena, Ch ; chalcopyrite, Pr ; pyrrhotite.





(2) 조사시간

조사시간 1분과 2분에서 시료의 무게감소는 거의 일어나지 않았지만 3분에 서는 0.5g, 4분에서는 0.93g 그리고 10분에서는 1.72g이 감소하였다. 이렇게 무게감소가 증가하는 원인은 모이산의 광물에 포함되어 있는 황화광물들의 S 가 마이크로웨이브 가열에 의하여 휘발 제거되었기 때문이다. 자연계에서 산 출되는 광물들은 균질한 결정을 형성하지 않고 또한 불순물을 포함하는 비-균질 광물로 산출된다. 이 비-균질 광물들은 마이크로웨이브 가열에서 서로 다르게 가열되며, 이로 인하여 열응력이 발생하여 크랙 혹은 구멍으로 발전할 수 있다. 또는 황비철석에 불순물을 포함하는 장소가 가열되는 hot spot이 될 수도 있다. hot spot이 용융되어 용융구멍이 형성된다. 그러므로 서로 다르게 가열된 광물 사이에 서로 다른 열팽창이 일어나고 결국 이 열팽창이 열응력 으로 발전되었다.

마이크로웨이브에 시간별로 노출시킨 후 XRD분석을 각각 수행하였다. 시료 에서는 황철석과 석영에 해당되(according to)는 회절선(diffraction lines)이 나 타났다(Fig. 1-46). 정광시료를 마이크로웨이브에 10분간 노출시킨 결과 석영, 황철석, 적철석, 자류철석에 해당되는 회절선이 나타났다. 황철석의 회절선 강 도(intensity of diffraction lines)는 정광 시료 보다 10분 동안 노출시료에서 현 저하게 감소되었지만 석영의 회절선 강도는 차이가 나타나지 않았다. 황철석 의 회절선 강도는 현저하게 감소되었지만 석영의 회절선 강도에서 변화가 없 는 이유는 황철석은 마이크로웨이브를 잘 흡수하는 반응성이 강한 광물 (hyperactive mineral)인 반면 석영은 마이크로웨이브를 투과(transparent) 시켜 는 광물이기 때문이다. 즉 황철석만 마이크로웨이브에 선택적으로 열분해 (thermal decomposition)되었기 때문이다(Vorster et al., 2001; Olubambi et al., 2007).

마이크로웨이브 조사시간에 따른 유해중금속 분리특성파악결과 As의 제거 율은 조사시간이 증가함에 따라 증가하며, 최대제거율을 보인 시간은 7분에서 최대 제거율 약 90% 제거됨을 확인하였다.

Bi의 경우 원광에서 130.45mg/kg 존재하고 1분부터 5분까지 Bi가 불검출로 나타났으며, 7분 이후부터는 약 90%제거율을 보인다.





Time(min)	Before(g)	After(g)	B-A(g)	Temp.(℃)	
1	20.0	19.95	0.05	283.4	
3	20.0	19.95	0.05	495.4	
5	20.0	19.50	0.5	711.6	
7	20.0	19.07	0.93	799.6	
10	20.0	18.28	1.72	911.4	

Table 1-20. Temperature and weight loss charge for gold ore sample by microwave heating irradiation time(Moisan)

Table	1-21.	As	content	charge	for	gold	ore	sample	by	microwave	heating
irradia	tion tir	ne(N	loisan)								

	Raw	1min	3min	5min	7min	10min
As(mg/kg)	356.39	345.14	210.37	117.50	389.87	41.38
Bi(mg/kg)	130.45	-	-	-	13.22	15.65







Fig. 1-45 Mineralogical characteristic changes under various irradiation time by microwave heating(Moisan). (a) Raw ; (b) 1min ; (c) 3min ; (d) 5min ; (e) 7min ;
(f) 10min. Py ; pyrite, Ch ; chalcopyrite, Pyr ; pyrrhotite, Ht ; hematite.







Fig. 1-46 The result of XRD analysis under various irradiation time by microwave heating(Moisan). Pr ; pyrrhotite, P ; pyrite, Q ; quartz, Ch ; chalcopyrite, G ; galena, M ; muscovite.





4. 소결론

금 광석내 페널티 원소인 As를 효과적으로 제거하기 위하여 주요인자(조사 강도, 가열시간, 상승온도 등)에 따른 마이크로웨이브 가열 실험의 결과를 토 대로 황비철석의 상변화를 통하여 As제거율을 확인하고자 하였다. 본 연구에 서 사용된 금 광석 시료(삼조, 만장 그리고 모이산)에 대한 광물학적 특성은 천열수 광산에서 나타나는 황화광물들이 우세하게 나타났다. As의 경우 삼조 와 만장은 황비철석의 황화광물 형태로 존재하고 모이산은 잔류물 형태로 있 었다. 금의 경우 황화광물내 비가시성 금의 형태로 존재하고 있었으며, 모이 산 광석 시료의 경우는 함-텔루륨 광물(hessite, sylvanite 및 tellurobismuthite 등)과 electrum이 관찰되는 특징을 보였다. 광산별 최종생산 제품인 정광에 대한 화학분석 결과, 삼조, 만장 및 모이산의 금 함량은 13.6, 23.0, 120.6g/ton 의 함량으로 나타났으며, 각 광산의 As 함량은 페널티 기준치(2,000mg/kg 이 상)에 비하여 삼조의 경우 약 5배, 만장은 약 6배, 모이산의 경우는 기준치를 약간 상회하는 함량으로 나타났다. 각 광산별 As의 존재형태를 파악하기 위하 여 연속추출시험을 실시한 결과, 삼조의 경우 As의 존재형태는 황화물 및 잔 유물에 약 85% 존재하였으며, 만장과 모이산의 경우 As의 존재형태는 산화물 형태에 약 70 ~ 80%로 존재하는 것으로 나타났다. As 제거를 위한 마이크로 웨이브 가열실험 결과, 삼조, 만장광산의 경우 As와 금이 관련되어 있는 황화 광물 중 황비철석이 상변환 되어 자류철석 → 적철석으로 변환되는 것을 관 찰 할 수 있었고, 모이산 광산의 경우 황철석 → 자류철석 → 자철석으로 상 변환 되었으며, 이때의 최적의 마이크로웨이브 가열 조건은 조사강도 5kW, 조사시간 10min, 온도 900℃ 이상 이였다. 마이크로웨이브 가열이 As와 S 등 의 휘발원소 제거됨에 따라 공극 확장 등으로 인한 광물의 다공성 구조 형성 과 광물학적 상변화가 진행되었으며, 세부적으로 페널티원소인 As제거율은 각 광산별로 약 90% 이상의 As제거효율이 관찰되었다. 따라서 금 제련의 전처리 공정으로써 마이크로웨이브 가열의 활용 가치는 매우 높을 것으로 기대한다.





Chapter 2.

Microwave leaching에 의한 Bi 및 As 용출특성





1. 서론

가. 연구의 필요성

금은 천열수광상(epithermal solution)의 함금석영맥(gold-bearing quartz vein)에서 주로 황철석과 황비철석에 수반되어 산출된다. 또한 천열수광상에 서 금과 함께 Te, Sb, Bi 등의 금속이 수반된다. 금을 회수하기 위하여 함금석 영맥을 파분쇄하여 부유선별(flotation separation)한다. 부유선별에서 맥석광물 (gangue)을 제거하고 금을 함유하는 황화광물들만을 모은 것을 정광 (concentrate)이라 한다. 정광은 제련소로 납품되고, 정광을 제련하여 유용금속 을 회수한다. 이때 제련과정에서 As, Sb, Bi, F, Cd, Hg 등의 원소들이 대기 중으로 방출된다. 이들 원소들을 페널티원소(penalty element)라 한다. 대기 중으로 방출되는 페널티원소들은 작업자들의 건강을 심각하게 위협하는 것은 물론 환경을 오염시키고 있다. 따라서 이들 원소가 제련과정에서 대기 중으로 방출되는 것을 방지하거나 또는 최종 제련 제품에 포함되는 것을 막아야한다. 이런 과정에서 소요되는 제반 경비를 정광을 납품하는 광산 측에 부과하고 있다. 따라서 정광에 As가 2,000 ppm, Sb는 1,000 ppm, Bi는 500 ppm, F는 330 ppm 이상으로 함유되어 있으면 부과금이 부과된다(Fullston et al., 1999; Smith and Bruckard, 2007; Tongamp et al., 2009; Lane et al., 2016). 그러므 로 정광에 포함된 페널티원소를 가장 경제적으로 제거하는 방법은 정광을 제 련소로 납품하기 전에 제거하는 방법이 가장 경비가 적게 소요된다. 왜냐하면 제련 생산물에 포함된 페널티원소를 제거하려면 그 만큼 공정도 많아지고 경 비도 증가하기 때문이다. 따라서 제련소로 정광을 납품하기 전에 페널티원소 를 선택적으로 제거하는 방법으로 부유선별과 소성(roasting)처리가 연구되었 다.

As를 함유하는 황화광물로 enargite(Cu₃AsS₄), tennantite(Cu₁₂As₄S₁₃), 황비철 석(arsenopyrite, FeAsS), 계관석(realgae, AsS), 웅황(orpiment, As₂S₃) 등이 알려 져 있다. 따라서 As를 함유한 황비철석을 부유선별 과정에서 선택적으로 제거 하는 연구가 많이 진행되었다. 그러나 As를 함유하는 황화광물과 함유하지 않



는 황화광물이 물리화학적 특성이 서로 유사하기 때문에 부유선별에서 분리 하기 매우 어렵다(Fullston et al., 1999). 따라서 차아염소산, 과산화수소 등과 같은 산화제로 As-함유황화광물만을 선택적으로 산화시킨 후, 부유선별로 As-황화광물만을 분리하는 방법을 적용하였다(Fornasiero et al., 2001; Senior et al., 2006; Smith and Bruckard, 2007). 그러나 선택적 산화 방법은 동일 종 류의 황화광물, 즉, tennantite이나 enargite만 들어 있는 정광인 경우는 효과 적이다. 그러나 다양한 종류의 황화광물, 즉 As-함유황화광물과 Cu-, Zn- 및 Pb-함유황화광물 등이 서로 혼합되어 있는 복합 황화광물인 경우에는 선택적 산화방법이 효과적으로 적용되기 어렵다(Fornasiero et al., 2001; Plackowski et al., 2012).

금은 황비철석과 황철석에 주로 수반되고, 특히 금을 함유하는 황철석에는 언제나 As가 포함되어 있다. 이런 황철석을 arsenian pyrite(Fe(As, S)₂라 하고 arsenian pyrite는 대부분 invisible-gold 상태로 존재한다(Deditius et al., 2008; Sung et al., 2009). 황비철석이나 arsenian pyrite에 포함된 금을 효과적으로 회수하기 위해서는 이들 광물들을 높은 온도로 소성시킨다. 높은 온도로 소성 시키면 (1)식과 같이 자류철석(pyrrhotite, Fe_{1-x}S)과 비소산화물(As₂O₃)로 변환 된다(Dunn and Chamberlain, 1997; De Michelis et al., 2013).

$$4\text{FeAsS}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{FeS}_{(s)} + 2\text{As}_2\text{O}_{3(g)} \tag{1}$$

이때 arsenian pyrite에 포함되어 있던 As는 As₂O₃로 그리고 pyrite는 적철석 (hematite, Fe₂O₃)로 변환되고 SO₂를 방출한다(Komnitsas and Pooley, 1989).

$$3FeS_{2(s)} + 8O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)} + 6SO_{2(g)}$$
 (2)

천열수광상의 금 정광에는 Sb(stibnite, Sb₂S₃)와 Bi(biamuthinite, Bi₂S₃) 등이 포함되어 있고(Kyle et al., 2011), 이들 역시 높은 온도에서 소성되면 Sb₂O₃와 Bi₂O₃로 산화되고 SO₂가 대기 중으로 방출된다(Padilla and Ruiz, 2015).

$$Sb_2S_{3(s)} + 4.5O_{2(g)} \rightarrow Sb_2O_{3(s,l)} + 3SO_{2(g)}$$
 (3)

$$Sb_2O_{3(s,1)} \rightarrow Sb_2O_{3(g)}$$
 (4)

- 61 -





 $Sb_2O_{3(s,l)} + 0.5O_{2(g)} \rightarrow 2SbO_{2(s)}$

(5)

700℃ 이하에서 (3)식이 일어나고, 700℃ 이상에서는 (4)식과 같이 Sb₂O₃가 휘발되어 대기 중으로 방출된다(Padilla and Ruiz, 2015).

$$\operatorname{Bi}_{2}S_{3(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\operatorname{Bi}_{(s)} + 3\operatorname{SO}_{2(g)}$$

$$\tag{6}$$

$$2Bi_{(s)} + 1.5O_{2(g)} \rightarrow Bi_2O_{3(s)}$$
 (7)

이와 같은 소성방법으로 페널티원소를 정광으로부터 제거할 수 있다. 페널 티원소를 소성방법으로 제거하는 방법으로 재래식 가열 방법과 마이크로웨이 브 가열 방법이 활용된다. 재래식 가열 방법은 정광을 전기로나 rotary kiln과 같은 방법으로 가열하는 것을 말하고 마이크로웨이브 가열은 마이크로웨이브 에서 가열하는 것을 말한다(Fraser et al., 1991; Appleton et al., 2005; Thomas and Cole, 2005). 광석 혹은 정광을 가열하는데 있어서 기존가열방식보다 마이 크로웨이브 가열방식이 훨씬 가열 효과가 우수하고 경제적이다는 것이 여러 연구자들에게 확인되었다. 이와 같은 결과는 광석이나 정광이 마이크로웨이브 에너지를 잘 흡수하여 매우 짧은 시간에 높은 온도로 가열되기 때문이다(Liu et al., 1990; Kingman et al., 1999; Amankwah and Pickles, 2009; Pickles, 2009; Ma et al., 2010). 그러나 마이크로웨이브 가열로 페널티원소가 포함된 정광을 가열하면 이들 원소가 휘발되어 대기 중으로 방출되기 때문에 대기오 염을 유발 시킬 뿐만 아니라 유용금속인 페널티원소가 손실된다. 따라서 페널 티원소가 잘 용해되는 용매로 Microwave leaching하면 페널티원소를 용출시킬 수 있고 또한 원소 황(elemental sulfur)도 회수 할 수 있다. 그러므로 금이 함 유된 황화광물을 강산의 용매에 첨가하여 Microwave leaching하면 재래식 가 열 방법보다 더 효과적으로 황화광물을 용해시킬 수 있다. 황화광물을 용매와 함께 마이크로웨이브로 가열하면 강산인 용매와 황화광물이 동시에 가열된다. 극성 용매와 황화광물은 마이크로웨이브 에너지를 잘 흡수하는 특성을 갖고 있기 때문에 Microwave leaching에서 용매와 고체 시료가 동시에 가열된다. 용매와 고체 시료가 동시에 가열되기 때문에 용출효율이 매우 빠르고 경제적 이다(Xia and Pickles, 2000; Huang and Rowson, 2002; Al-Harahsheh et al., 2005, 2006; Veres et al., 2012; Bayca, 2013).

주파수가 2.45 GHz인 마이크로웨이브는 electric component와 magnetic component가 초당 2.4×109 속도로 변화한다. 이런 주파수 변화가 일어나는 마이크로웨이브 안에 극성 용매와 황화광물이 놓이게 되면 이들도 주파수 변화에 반응하려 한다. 그러나 주파수 변화에 미처 반응하지 못하는 이온들은 서로 충돌하는 현상으로 나타난다. 그러므로 이온들의 충돌이 마찰열로 나타나서 극성 용매는 마이크로웨이브 에너지에 쉽게 가열된다. 역시 주파수 변화에 미처 반응하지 못하는 황화광물도 광물 내부에서 마찰열이 발생하여 높은 열이 발산된다(Eskilsson and Bjorklund, 2000; Ohgushi et al., 2001; Chen et al., 2005; Hu et al., 2017).

따라서 높은 온도로 가열된 용매와 황화광물 경계면 사이에서 용해작용이 일어난다. 용매와 황화광물 경계면은 이온들의 충돌과 황화광물의 용해작용이 동시에 일어난다. 황화광물로부터 용해된 금속이온들은 용매의 이온농도를 증 가시킨다. 농도가 증가된 이온들은 황화광물 경계면에서 더 많은 이온 충돌로 이어지고, 황화광물의 용해를 증가시키면서 동시에 용매의 온도를 증가시킨 다. 또한 마이크로웨이브 에너지에 의하여 가열된 황화광물 내부는 micro-crack이 발생하게 되고, 이 crack을 따라서 용매가 침투하게 된다. 광물 내부로 침투한 용매는 황화광물의 용해를 가속화한다(Kingman et al., 1999; Huang and Rowson, 2002; Al-Harahsheh et al., 2005, 2006; Amankwah and Ofori-Sarpong, 2011; Veres et al., 2012; Bayca, 2013).

한편, 금-함유 황화광물을 질산용액에 용해시키면 (8)식과 (9)식과 같이 Cu, S, Fe, Ag, As, Pb, Ni, Zn 등이 용해되지만 금은 용해되지 않고 고체-잔류물 로 남는다(Habashi, 1973; Droppert and Shang, 1995; Hoffman et al., 1998; Gao et al., 2009; Li, 2009; Jotanovic et al., 2012; Kim et al., 2017).

$$3MS + 8HNO_3 = 2NO_{(g)} + 3M(NO_3)_2 + 3S^0_{(s)} + 4H_2O$$
(8)

$$S^0_{(s)} + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_{(g)}$$
(9)

특히 질산용액은 Microwave energy에 쉽게 가열되기 때문에 금을 함유하고 있는 황철석과 황비철석을 매우 빠르게 용해시킬 수 있다(Fair et al., 1987; Huang and Rowson, 2002; Gao et al., 2009; Nan et al., 2014). 금-함유 황화 광물을 건식으로 마이크로웨이브 가열하면 As, Te, Bi, Se 등과 같은 휘발성





원소들은 휘발-손실되지만, 질산용액으로 Microwave leaching하면 이들 휘발 성원소들도 용출시킬 수 있을 것이다.

나. 연구의 목적

본 연구 목적은 금 정광을 질산용액에 Microwave leaching하여 As와 Bi의 용출특성을 규명하고자 하였다. Microwave leaching에 따른 시간효과, 질산농 도효과 및 시료첨가효과의 특성을 조사하였으며, 이에 따른 Ag, Bi, Cu, Pb, Zn 및 As 금속의 최적용출 인자를 도출하고자 하였다. 또한 용출 고체-잔류 물에 형성된 원소 황과 황산연을 XRD와 SEM & EDS분석으로 확인하고자 하 였다.





2. 실험재료 및 방법

가. 시료선정

Microwave leaching에 사용한 정광시료는 삼조 광산에서 제공받았다. 정광 시료에 대한 화학분석 결과를 Table 2-1.에 정리하였고, XRD분석 결과 황비 철석, 황산연, 황동석, 방연석, 황철석, 석영 및 활석 등이 나타냈다(Fig. 2-1). 정광시료를 증류수와 아세톤에 번갈아 첨가하여 초음파세척기에서 세척한 후, carbon coating하여 SEM & EDS분석하였다(Fig. 2-2 and Table 2-2.). SEM & EDS분석 결과, 방연석(Fig. 2-2a and 2-2c), 황비철석(Fig. 2-2b) 및 황철석(Fig. 2-2d) 등이 정광에 포함된 것을 확인할 수 있다.

정광시료가 Microwave energy를 흡수하여 얼마나 높은 온도로 가열되는지 확인하기 위하여 그리고 이때 가열온도에 따라서 Bi가 얼마나 휘발-제거되는 지 확인하기 위하여 20g의 정광시료를 Microwave에서 시간별로 가열하였다 (Fig. 2-3). 정광시료를 1분 동안 Microwave에 가열시킨 결과 578℃에 도달되 었고, 3분에 625℃, 5분에 726℃, 7분에 748℃, 10분에 1,102℃ 그리고 12분에 956℃로 나타났다. 따라서 황화광물로 이루어진 정광시료는 Microwave energy를 매우 잘 흡수하여 짧은 시간에 높은 온도로 가열되는 것을 확인하 였다. 이와 같이 정광이 매우 짧은 시간에 높은 온도로 가열되는 원인은 XRD 및 SEM & EDS분석에서 확인되는 바와 같이 정광시료에 황철석, 황비철석, 방연석, 황동석 등이 포함되어 있기 때문이다. Haque(1999)에 의하면 황철석 은 2.45 GHz의 주파수를 갖는 Microwave에서 6.76분 만에 1,019℃, 황동석은 1분 만에 920℃, 방연석은 7분 만에 956℃로 가열되고 그리고 황비철석은 마 이크로웨이브 가열에 의하여 강렬한 fume gas가 발생하는 것으로 보고되었 다. 본 정광시료를 마이크로웨이브 가열한 결과 매우 높은 온도로 가열되는 것을 확인하였고, 이에 따른 소성-고체 잔류물에 대하여 Bi 제거율을 가열시 간별로 나타내었다. 그 결과 마이크로웨이브 가열 시간 1분 만에 Bi가 81%(302.9mg/kg), 3분에 77%(289.9mg/kg), 5분에 76%(284.5mg/kg), 7분에 70%(262.5mg/kg), 10분에 96%(361mg/kg) 그리고 12분에 84%(314.3mg/kg)가 제 거되었다(Fig. 2-4). 즉, 마이크로웨이브 가열에 의하여 유용금속인 Bi가 손실





된 셈이다. 이와 같이 정광에 포함된 Bi가 마이크로웨이브 가열에 의하여 휘 발-제거되는 원인은 Bi₂S₃가 775℃ 혹은 850℃에서 (6)식과 같이 Melting point 로 나타나기 때문이다(Gildart et al., 1961; Lin et al., 1996).

Table 2-1. Chemical composition of the raw concentrate sample(a ; AAS, b ; ICP)

	Ag ^a	Bi ^a	Pb ^a	Zn ^a	Cu ^a	Fe ^a	Au ^b	As ^b
mg/kg	766.6	373.4	55,446.6	83,940.2	7,871.2	106,661.0	101.1	21,7489.4



Fig. 2–1 XRD pattern of the raw concentrate sample. A ; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc.



Fig. 2-2 SEM images of the raw concentrate sample. The scale bar is 50µm in length. a, b, c, d. The scale bar is 50µm(a, b and c) and 30µm(d) in length.





Fig. 2–2a		Fig.	2-2b	Fig.	2-2c	Fig. 2-2d		
Flomont	Atomic	Flomont	Atomic	Flomont	Atomic	Flomont	Atomic	
Element	%	Liement	%	Liement	%	Liement	%	
S	36.80	S	39.48	S	42.00	S	73.11	
Fe	2.18	Fe	29.15	As	1.53	Fe	25.18	
As	6.81	As	31.37	Au	5.21	As	1.71	
Au	7.31	-	-	Pb	51.26	-	-	
Pb	46.89	-	-	-	-	-	-	
Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00	

Table 2-2. EDS analysis of ore minerals from Fig. 2-2



Fig. 2–3 Temperature of raw concentrate as a function of microwave heating time.







Fig. 2-4 Removal rate of Bi for raw concentrate as a function of microwave heating time.





나. Microwave leaching 실험

Microwave leaching은 정광 시료 20g과 2M 200ml HNO₃을 삼각플라스크에 첨가하고, 다시 이 플라스크를 Microwave(DAEWOO, KR-L201WB)에 넣고 응 축기(reflux condenser, length=50 cm)를 Fig. 2-5와 같이 연결하였다. Microwave leaching이 진행되는 동안 응축기에 17.5℃의 물을 순환시켰다. Microwave leaching이 진행되는 동안, 용출용액이 격렬하게 끓으면서 동시에 응축기로 많은 양의 갈색가스가 배출되었다.

마이크로웨이브 가열 시간효과, 질산농도효과, 시료 첨가효과 등에 대한 Microwave leaching 실험을 각각 수행하였다. Microwave leaching 실험이 종 료된 즉시 적외선 온도계(testo 835-T1, Germany, ±1.0℃)로 삼각플라스크 벽 면 온도를 측정하였다. 용출용액이 자연 냉각되는 동안 응축기에 물을 순환시 켰다. 냉각된 삼각플라스크(용출용액과 고체-잔류물)의 무게를 측정하였다. 용 출용액의 무게 차이를 이용하여 Microwave leaching 과정에서 발생한 증발량 을 확인하였고 또한 이 증발량에 따른 금속 용출률을 계산하였다. 용출용액은 0.45µm 여과지와 진공펌프로 여과하여 고체-잔류물로부터 분리하였다. 용출용 액에 대한 금속함량은 AAS로 측정하였다. 여과지 위에 남아 있는 고체-잔류 물에 증류수를 주입하고 진공펌프로 세척하였다. 세척된 고체-잔류물은 40℃ 의 건조기에서 건조시킨 후, Microwave digestion(MARS 6, USA) 기기를 이용 하여 왕수 분해하였다. 고체-잔류물에 대한 금속함량은 AAS로 분석하였다.



Fig. 2-5 Schematic model for microwave leaching system.



다. Microwave leaching에 따른 증류수 및 질산-용출용액 의 가열온도 및 무게 손실률

Microwave leaching되는 동안 Microwave energy에 의하여 증류수와 질산-용출용액이 가열되고 또한 이로 인하여 증발작용이 일어난다. Microwave energy를 흡수한 증류수와 질산-용출용액이 얼마나 가열되는지 또한 이로 인 하여 얼마나 증발되는지 확인하고자하였다. 따라서 오직 증류수 200ml 만 삼 각플라스크에 넣고, 이 삼각플라스크를 Microwave에 설치하고 응축기를 연결 하였다. 응축기에 17.5℃의 물을 순환시키면서 마이크로웨이브 가열을 시간별 (1 ~ 12분)로 작용시켰다. 마이크로웨이브 가열이 종료 된 즉시 적외선 온도 계로 용출용액의 온도를 측정하였다. 용출용액이 완전히 냉각되는 동안 응축 기를 계속하여 가동시켰고, 용출용액의 무게를 정확하게 측정하였다. 그 결과 증류수를 1분 동안 마이크로웨이브 가열한 결과 온도가 53℃, 3분에 102℃, 5 분에 102℃, 7분에 103℃, 10분에 106℃ 그리고 12분에 102℃로 나타났다. 증 류수의 무게 손실률은 마이크로웨이브 가열 시간이 증가할수록 증가하였다. 그러나 증류수 무게 손실률은 1.8% 이하로 나타났다(Fig. 2-6). 또한 질산농도 3M의 용출용액 200ml(증류수 + 질산용액)를 제조하여 Microwave에서 시간별 로 가열하였다. 그 결과 1분 가열한 결과 200ml 용출용액의 온도가 92℃, 3분 에 102℃, 5분에 104℃, 7분에 107℃, 10분에 105℃ 그리고 12분에 107℃로 나 타났다. 그리고 마이크로웨이브 가열에 따른 200ml 용출용액의 무게 손실률은 1% 이하로 나타났다(Fig. 2-7).

또한 질산농도별(0.5M ~ 4M)로 용출용액 200ml를 제조하여 Microwave에서 각각 5분 동안 가열하였다. 그 결과, 질산농도 0.1M의 용출용액을 마이크로웨 이브 가열을 5분 동안 수행한 결과 온도가 103℃, 0.5M은 104℃, 1M은 104℃, 2M은 106℃, 3M은 108℃, 4M은 110℃로 나타났다. 질산농도가 증가할수록 가 열온도가 증가하였다. 그러나 용출용액의 무게 손실률은 질산농도에 상관없이 일정하였으며 모두 1% 이하로 나타났다(Fig. 2-8).

Collection @ chosun





Fig. 2-6 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of the distilled water as a function of microwave heating time.



Fig. 2-7 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of the nitric acid solution(3M 200ml) as a function of microwave heating time.







Fig. 2–8 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of HNO₃ concentration for 5min.





라. 분석방법

정광시료와 고체-잔류물 등을 200mesh 이하로 미분쇄하여 XRD(3D High Resolution X-Ray Diffractometer, Malvern Panalytical, Netherlans)분석과 왕수 분해에 사용하였다. 정광시료 및 고체-잔류물 0.5g과 왕수 10ml을 Microwave digestion을 이용하여 왕수 분해하였다. 왕수분해 용액은 AAS(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Ag, Bi, Pb, Zn, Cu, Fe 등을 분석하였고, As와 Au는 ICP(iCAP 7000, Thermo Fisher SCIENTIFIC, USA)를 이용하여 분석하였다. 정광시료와 고체-잔류물을 carbon coating하여 SEM & EDS(Hitachi, S4800, Japan)분석하였다.





3. 결과 및 고찰

가. 시간효과

1) 용출용액의 온도변화와 무게변화

Microwave leaching에 대한 시간효과를 알아보기 위하여 정광 20g을 3M HNO₃ 200ml에 넣고 Microwave leaching실험을 시간별로 수행하였다. 그 결과, Microwave leaching 시간이 1분이였을 때 용출용액의 온도가 87℃이였고, 3분 이였을 때 100℃에 도달하였고 5분에서 10분 동안은 101℃ 그리고 12분일 때 103℃로 나타났다(Fig. 2-9). 실제 실험에서, 약 3분이 경과하면 용출용액이 급 격하게 끓는 것이 관찰되었고 동시에 응축기로 갈색연기가 맹렬히 방출되었 다. 이와 같이 용출용액이 급격하게 끓는 것은 Microwave leaching에서 나타 나는 Overheating에 의한 결과로 사료된다. Overheating은 Microwave energy 가 용출용액으로 침투하면서 극성 용매인 용출용액이 가열되고 또한 침투한 Microwave energy가 용출용액에 잠기어 있는 황화광물이 급격하게 가열되기 때문에 일어나는 현상이다. 즉, 황화광물 입자 표면이 Microwave energy에 의 하여 급격하게 가열되고, 이로 인하여 용출용액이 정상적으로 Boiling point되 는 온도보다 13 ~ 26℃ 이상 온도에서 급격하게 가열되는 현상이다(Mingos, 1994). 황화광물과 용출용액의 경계면이 급격하게 가열되기 때문에 황화광물 표면에서 용해작용이 맹렬하게 일어나면서 동시에 용출용액의 급격한 대류현 상이 동반된다(Huang and Rowson, 2002). 급격한 대류현상으로 인하여 황화광 물과 용출용액이 교반되는 효과도 일어난다(Lamble and Hill, 1998; Amankwah and Pickles, 2009; Pickles, 2009). Veres et al.(2010)에 의하면 Microwave leaching 과정에서 급격한 대류현상이 발생되고 또한 이 대류현상으로 인하여 용출용액을 교반할 필요가 없는 것으로 해석하였다. Overheating에 의하여 용 출용액이 급격하게 Boiling되면서 증발작용이 일어난다. 비록 응축기를 작동하 여 증발작용을 최소화시켰지만 Overheating에 의하여 용출용액이 증발-손실 된다. Microwave leaching되는 동안 용출용액의 증발량을 측정하였고, 이 증





발량을 200ml 용출용액의 무게 손실률(Weight loss rate)로 나타났다(Fig. 2-9). 그 결과, Microwave leaching이 진행될수록 용출용액의 무게 손실률이 증가하 였다. 즉, 1분 경과했을 때 용출용액의 무게 손실률이 1.2%, 3분에서 4.1%, 5 분에서 4.2%, 7분에서 4.5% 10분에서 4.8% 그리고 12분에서 5.0%가 일어났다.



Fig. 2-9 Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of time on the microwave leaching.





2) 용출용액에서 금속원소의 용출률 변화

Microwave leaching이 진행되는 동안 정광으로부터 금속원소의 용출률을 시 간에 대하여 나타내었다(Fig. 2-10). 그 결과, Microwave leaching이 진행될수 록 금속원소들의 용출률이 증가하였다. 금속의 용출률은 대체적으로 3가지 그 룹으로 분류된다. Bi, As는 비교적 용출률이 높은 그룹으로 나타났고 Ag, Zn 및 Cu는 중간 정도의 용출률 그룹으로 그리고 Pb는 가장 용출률이 낮은 그룹 으로 나타났다. Bi의 용출률은 1분에서 76%, 3분, 5분, 7분 동안 94%를 유지 하다가 10분에서 92%, 12분에서 89%로 나타났다. As의 용출률은 1분에 56%, 3분에 75%, 5분에 73%, 7분에 87%, 10분에 71% 그리고 12분에 73%로 나타났 다. Ag, Zn 및 Cu 용출률은 3분에서 12분 동안 대체적으로 40%에서 60% 범 위로 나타났다. Pb의 용출률은 1분에서 최대 6%로 나타나다가 Microwave leaching이 3분(3%), 5분(2%), 7분(1.3%), 10분(1.1%) 그리고 12분(1.1%)으로 진 행될수록 용출률이 감소하였다. Pb가 Microwave leaching시간이 경과할수록 용출률이 감소하는 원인은 용출되었던 Pb(NO₃)₂가 SO₄²⁻와 반응하여 황산연으 로 침전되었기 때문일 것으로 사료된다.



Fig. 2-10 Leaching rate of metals as a function of time on the microwave leaching. \triangle ; Ag, ∇ ; Bi, \bigcirc ; Pb, \diamond ; Zn, \bigcirc ; Cu, \Box ; As.



3) 고체-잔류물에서 무게 감소율 및 As, Bi 제거율

정광에 대한 Microwave leaching을 시간별로 수행한 후, 고체-잔류물을 증류 수로 세척하고 건조하였다. 고체-잔류물에 대한 무게 감소율과 As, Bi 제거율을 Microwave leaching 시간에 대하여 나타냈다(Fig. 2-11). 그 결과, Microwave leaching 시간이 경과할수록 고체-잔류물의 무게 감소율이 증가하였다. 고체-잔 류물의 무게 감소율은 Microwave leaching 시간이 1분(23%), 3분(42%), 5분 (41%), 7분(45%), 10분(47%), 12분(49%)로 증가하였다. 이와 같이 고체-잔류물의 무게 감소율이 증가하는 원인은 정광에 포함되어 있던 Bi, Ag, Zn, Cu, Pb 등이 Fig. 2-10에서와 같이 용출용액으로 용해되었기 때문이다. 고체-잔류물에서 Bi 와 As의 제거율을 시간별로 나타내었다. 그 결과 최대 Bi 제거율(62%)로 나타나 는 시간은 12분이였고, As는 7분에서 완전제거율(100%)로 나타났다.



Fig. 2-11 Increasement of weight $loss(\bigcirc)$ and removal rate of $Bi(\bigtriangledown)$ and $As(\Box)$ in the solid-residue as a function of time on the microwave leaching.





4) 고체-잔류물에 대한 XRD 분석

1분과 12분 동안 Microwave leaching한 고체-잔류물에 대하여 XRD분석 하였다(Fig. 2-12). 그 결과 황비철석, 황산연, 황동석, 방연석, 황철석, 석영 그리 고 활석이 나타났다. 1분 동안 Microwave leaching한 고체-잔류물보다 12분 동안 Microwave leaching한 고체-잔류물에서 더 많은 원소 황과 황산연들이 나타났으며, 또한 이들 광물들의 XRD peak 강도가 예리하고 크게 증가하였 다. 이와 같은 원인은 Microwave leaching 시간이 증가하여 더 많은 정광이 용해되었기 때문이다. 원소 황이 고체-잔류물에서 나타나는 원인은 정광에 포 함된 황화광물들이 (8)식과 같은 화학반응이 일어났기 때문이다. 역시 황산연 이 고체-잔류물에 나타나는 원인은 정광에 포함된 황화광물들과 방연석이 질 산용액에 의하여 SO₄²⁻와 Pb²⁺가 용해되고, 다시 SO₄²⁻와 Pb²⁺가 반응하여 황산 연을 형성하여 고체-잔류물로 침전되었기 때문이다(Kim et al., 2017). 따라서 Pb가 황산연으로 침전되기 때문에 Fig. 2-10에서와 같이 Pb의 용출률이 매우 낮게 나타나는 것이다.



Fig. 2-12. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A ; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc.



5) 고체-잔류물에 대한 SEM & EDS 분석



Fig. 2-13. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 3M HNO₃ 200ml, 1min). The scale bar is 30μ m(a), 40μ m(c) and 50μ m(b and d) in length.

Microwave leaching을 1분 동안 수행한 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수행한 결과 황화광물 표면이 심하게 용해된 것을 확인할 수 있다(Fig. 2-13). 이와 같이 황화광물 표면이 심하게 용해된 것은 질산용액과 Microwave energy가 복합적으로 작용한 결과로 사료된다. 즉, Microwave energy를 흡수 한 황화광물 표면이 높은 온도로 가열되고 또한 가열된 황화광물 표면과 질 산용액이 접촉하여 용해작용이 급격하게 일어났기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 2-13의 광물 표면들을 EDS분석 결과 S, Fe 및 As가 검출되고 있다. EDS 분석에서 S, Fe 및 As가 검출되는 것으로 보아 이 광물은 황비철석으로 사료된다.

Table 2-3. EDS analysis of ore minerals from Fig. 2-13

Fig. 2	2 - 13a	Fig. 2	2 -13 b	Fig.	2-13c	Fig. 2-13d		
Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	
S	7.93	S	26.30	S	81.25	S	66.53	
Fe	89.52	Fe	68.71	Fe	6.66	Fe	22.91	
As	2.55	As	5.00	As	9.97	As	10.56	
-	-	-	-	Pb	2.12	-	-	
Total	100	Total	100	Total	100	Total	100	







Fig. 2-14. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 3M HNO₃ 200ml, 12min). The scale bar is 10μm(c and d), 20μm (a and b) in length.

Microwave leaching을 12분 동안 수행한 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수행한 결과 황화광물 표면이 심하게 용해되어 광물 형태가 불분명하게 나타 나고 있다(Fig. 2-14). 12분의 고체-잔류물에서 관찰되는 황화광물 표면들은 1 분의 고체-잔류물들 표면보다 훨씬 더 심하게 용해작용이 일어난 것을 볼 수 있다. 이와 같은 원인은 Microwave leaching 시간이 더 오래 지속되었기 때문 이다. Fig. 2-14a의 광물 표면에 대한 EDS분석 결과 S가 95%(atomic %)이상으 로 검출되는 것으로 보아, 이 광물은 원소 황(S⁰)으로 사료된다. 고체-잔류물 에서 원소 황이 검출되는 원인은 (8)식과 같이 원소 황이 침전물을 형성하였 기 때문이다. 고체-잔류물에 침전된 원소 황들을 Fig. 2-12의 XRD분석(12min) 에서 확인 할 수 있다. Fig. 2-14b에서 관찰되는 광물은 EDS분석에서 S, Fe 및 As가 검출되는 것으로 보아, 이 광물은 황비철석으로 사료된다. Fig. 2-14c 와 Fig. 2-14d의 광물은 EDS분석에서 O, S, Pb가 검출되는 것으로 보아, 이 광물은 황산연으로 생각된다. 황산연이 고체-침전물에 형성되는 것은 Fig. 2-12의 XRD분석(12min)에서 확인할 수 있다.





Fig. 2–14a			Fig. 2	2-14b	Fig. 1	2-14c	Fig. 2-14d		
	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	
	S	95.19	S	44.43	0	74.55	0	57.97	
	Fe	0.79	Fe	19.68	S	11.29	S	20.98	
	As	2.07	As	35.89	Au	1.28	Pb	21.05	
	Pb	1.95	-	-	Pb	12.89	-	-	
	Total	100	Total	100	Total	100	Total	100	

Table 2-4. EDS analysis of ore minerals from Fig. 2-14





나. 농도효과

1) 용출용액의 온도변화와 무게변화

질산농도에 따른 온도 및 무게 변화를 알아보기 위하여 정광 20g에 질산농 도를 0.1M ~ 4M 범위로 변화시켜 Microwave leaching을 각각 5분 동안 수행 하였다. 그 결과 용출용액의 온도가 0.1M의 질산농도일 때 95℃, 0.5M일 때 99℃, 1M일 때 100℃, 2M일 때 103℃, 3M일 때 106℃ 그리고 4M일 때 107℃ 로 나타났다. 질산농도가 증가할수록 용출용액의 온도가 증가하였다(Fig. 2-15). 200ml 질산용액으로 Microwave leaching을 수행하는 동안 용출용액이 증발되었다. 이를 용출용액의 무게 손실률로 나타낸 결과, 질산농도가 증가할 수록 무게 손실률이 증가하였다. 무게 손실률은 0.1M일 때 0.35%, 0.5M일 때 0.42%, 1M일 때 1.06%, 2M일 때 1.02%, 3M일 때 3.17% 그리고 4M일 때 4.4% 로 나타났다. 질산농도가 증가할수록 용출용액의 무게 손실률이 증가하는 원 인은 질산농도가 증가할수록 수소이온(H) 농도가 증가하게 되고, 이로 인하 여 Microwave energy를 더 많이 흡수하게 된다. Microwave energy를 흡수한 수소이온들은 서로 충돌하여 용출용액의 온도를 높이게 된다. 수소이온들의 충돌증가와 용출용액의 온도 증가로 인하여 정광으로부터 더 많은 금속이온 들이 용해된다. 금속이온들의 농도가 증가하게 되면 더 많은 Microwave energy를 흡수하게 되고 된다. 결국 Microwave energy를 더 많이 흡수한 수 소이온과 금속이온들은 서로 충돌회수가 증가하게 되고 또한 이들 이온들의 충돌증가는 정광시료 표면과의 충돌증가로 연결된다. 따라서 이들 이온들의 충돌 증가와 용출용액의 온도 증가는 정광의 용해작용을 가속화시킨다 (Al-Harahsheh et al., 2005). 그러므로 질산농도가 증가하게 되면 Overheating 이 더 가속화되어 증발작용이 증가하게 되고, 이것은 용출용액의 무게 손실률 증가로 연결된다. 실제로 질산농도가 증가할수록 응축기에서 더 많은 갈색연 기가 배출되었다.







Fig. 2-15. Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of HNO₃ concentration on the microwave leaching.




2) 용출용액에서 금속원소의 용출률 변화

질산농도에 따른 금속원소의 용출 효과를 알아보기 위하여 정광 20g에 질 산농도를 0.1M ~ 4M 범위로 변화시켜 Microwave leaching을 각각 5분 동안 수행하였다. 그 결과, 질산농도가 증가할수록 금속원소들의 용출률이 증가하 였다. 질산농도 3M에서 최대 용출률이 나타나는 금속은 Bi(68%), Zn(42%) 및 Cu(41%)이였고, 4M에서 최대 용출률이 나타나는 금속은 Ag(45%) 그리고 As는 완전용출(100%)되었다, 역시 Fig. 2-10에서와 같이 금속원소들의 용출률이 3가 지로 구분된다. 즉, 비교적 높은 용출률을 보이는 금속은 Bi 및 As이였고, 중 간정도의 용출률을 보이는 금속은 Ag, Zn, Cu이였고 그리고 가장 낮은 용출 률을 보이는 금속은 Pb이였다. Pb의 용출률은 4M의 질산농도에서 최대(1.4%) 로 나타났다. 따라서 Pb는 질산에 잘 용해되지 않는 것을 볼 수 있다(Fig. 2-16).



Fig. 2-16. Leaching rate of metals as a function of concentration on the microwave leaching. \triangle ; Ag, ∇ ; Bi, \bigcirc ; Pb, \diamondsuit ; Zn, \bigcirc ; Cu, \Box ; As.



3) 고체-잔류물에서 무게 감소율 및 As, Bi 제거율

정광을 질산농도별로 Microwave leaching을 각각 5분 동안 수행하였고, 그 고체-잔류물에 대한 무게 감소율과 Bi 및 As의 제거율을 질산농도에 대하여 나타냈다(Fig. 2-17). 그 결과, 질산농도가 증가할수록 고체-잔류물의 무게 감 소율과 As, Bi 제거율이 증가하였다. 질산농도가 증가할수록 고체-잔류물의 무게 감소율은 0.1M(0.0%), 0.5M(1.2%), 1M(6.4%), 2M(15.4%), 3M(35.1%), 4M(48.6%)로 증가하였다. 이와 같이 질산농도가 증가할수록 고체-잔류물의 무 게 감소율이 증가하는 원인은 정광에 포함되어 있던 금속들이 Fig. 2-16에서 와 같이 용출용액으로 용해되었기 때문이다. 고체-잔류물에서 Bi 및 As 제거 율을 질산농도에 대하여 나타낸 결과, Bi는 질산농도 0.1M에서 최대(42%)로 나타났고, As는 질산농도 0.1M, 0.5M, 1M, 2M에서 완전제거(100%)되었다(Fig. 2-17).



Fig. 2–17. Increasement of weight loss(\bigcirc) and removal rate of Bi(\bigtriangledown) and As(\square) as a function of HNO₃ concentration in the solid-residue.





4) 고체-잔류물에 대한 XRD 분석

질산농도 0.5M과 4M으로 Microwave leaching을 각각 5분 동안 수행한 후, 그 고체-잔류물에 대하여 XRD분석 하였다(Fig. 2-18). 그 결과 황비철석, 황산 연, 황동석, 방연석, 황철석, 석영 그리고 활석이 나타났다. 0.5M 질산농도로 Microwave leaching한 고체-잔류물보다 4M 질산농도 Microwave leaching한 고체-잔류물에서 더 많은 원소 황과 황산연들이 나타났으며, 또한 이들 광물 들의 XRD peak 강도가 0.5M보다 4M에서 더 예리하고 크게 증가하였다. 이와 같은 원인은 질산농도가 증가하면 더 많은 정광이 용해되었기 때문이다. 그러 나 질산농도가 증가하여도 Pb의 용출률은 Fig. 2-16에서 보는 바와 같이 매우 낮게 나타나고 있다. Pb가 낮은 용출률로 나타나는 원인은 Pb가 Fig. 2-12의 XRD분석에서와 같이 황산연으로 침전되기 때문이다.



Fig. 2-18. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A ; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc.





5) 고체-잔류물에 대한 SEM & EDS 분석



Fig. 2-19. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 200g, 0.5M HNO₃ 200ml, 5min). The scale bar is 10μ m(a), 20μ m(d), 40μ m(b) and 50μ m(c) in length.

질산농도 0.5M으로 5분 동안 Microwave leaching 한 후, 이 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수행하였다. 그 결과 광물 표면들이 비교적 덜 용해된 모 습으로 나타났다. 이와 같은 원인은 질산농도 0.5M으로 Microwave leaching되 었기 때문이다. Fig. 2-19a와 Fig. 2-19c의 광물표면에 대하여 EDS분석 한 결 과 S와 Pb가 각각 검출되었다. 따라서 이 광물은 방연석으로 판단된다. 그러 나 Fig. 2-19b와 Fig. 2-19d의 광물표면에 대한 EDS분석에서 O, S, Pb가 검출 되는 것으로 보아, 이 광물 역시 황산연으로 생각된다. 역시 황산연의 존재가 0.5M의 질산농도로 Microwave leaching 한 고체-잔류물의 XRD분석(Fig. 2-18 의 0.5M)에서 확인된다.





Fig. 2–19a		Fig. 2–19b		Fig.	2-19c	Fig. 2–19d		
Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	
S	40.21	0	81.93	S	43.17	0	72.54	
Pb	59.79	S	7.39	Pb	56.83	S	12.16	
-	-	Pb	10.68	-	-	Pb	15.29	
Total	100	Total	100	Total	100	Total	100	

Table 2–5. EDS analysis of ore minerals from Fig. 2–19





4M의 질산농도로 Microwave leaching 한 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수 행 한 결과 광물 표면들이 심하게 용해되었다(Fig. 2-20). 0.5M의 질산농도에서 관 찰되는 고체-잔류물의 표면보다 4M의 질산농도에서 관찰되는 고체-잔류물의 표 면이 훨씬 더 심하게 용해되었다. 이와 같은 원인은 질산농도가 더 높았기 때문 이다. Fig. 2-20에서 나타나는 광물 표면들을 EDS분석 한 결과 모두 O, S, Pb가 관찰되고 있다(Table 2-6). 이들 광물들은 모두 황산연으로 사료된다. 황산연이 고 체-잔류물에서 나타나는 것을 Fig. 2-18의 4M XRD분석에서 확인할 수 있다.





Fig. 2–20a		Fig. 2–20b		Fig.	2-20c	Fig. 2–20d		
Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	
0	69.91	0	62.93	0	77.43	0	75.91	
S	13.82	S	15.30	S	11.47	S	10.43	
Pb	16.27	Pb	21.77	Pb	11.10	Pb	13.65	
Total	100	Total	100	Total	100	Total	100	

Table 2-6. EDS analysis of ore minerals from Fig. 2-20





다. 시료 첨가 효과

1) 용출용액의 온도변화와 무게변화

정광 첨가에 따른 용출용액의 온도 및 무게 변화를 알아보기 위하여 질산 농도가 3M에 정광 첨가량을 5 ~ 30g으로 변화시켜 Microwave leaching을 각 각 10분 동안 수행하였다. 그 결과 정광 첨가량이 5g일 때 8출용액의 온도가 106℃, 10g일 때 105℃, 15g일 때 103℃, 20g일 때 101℃, 25g일 때 103℃ 그 리고 30g일 때 103℃로 나타났다(Fig. 2-21). 정광 첨가량 변화에 따른 용출용 액의 가열온도 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 용출용액의 가열온도는 정 광 첨가량에 상관없이 100℃(평균 = 103℃) 부근으로 나타났다. 그러나 용출 용액의 무게 손실률은 정광 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 정광 첨가량이 5g일 때 무게 손실률은 1.24%, 10g일 때 2.24%, 15g일 때 3.79%, 20g일 때 3.4%, 25g일 때 3.89% 그리고 30g일 때 4.25%로 나타났다(Fig. 2-21). 정광 첨 가량이 증가할수록 용출용액의 무게 손실률이 증가하는 원인은 정광 첨가량 이 증가할수록, 즉 mass effect로서(Amankwah and Pickles, 2009), Microwave energy를 더 많이 흡수해서 더 가열되기 때문이다. 더 많은 가열온도에 의하 여 용출용액의 증발량이 증가하기 때문이다.



Fig. 2-21. Weight loss rate(\triangle) and temperature(\bigcirc) of leaching solution as a function of sample addition on the microwave leaching.



Collection @ chosun



2) 용출용액에서 금속원소의 용출률 변화

정광 첨가량에 따른 금속원소들의 용출률 변화를 알아보기 위하여 질산농 도가 3M에 정광 첨가량을 5 ~ 30g으로 변화시켜 Microwave leaching을 각각 10분 동안 수행하였다. 그 결과, 정광 첨가량이 감소할수록 금속원소들의 용 출률이 증가하였다. 정광 첨가량 5g에서 가장 높은 용출률을 보이는 금속은 Bi(83%), Ag(60%), Cu(49%), Zn(40%) 그리고 Pb(6%) 순서로 낮게 나타났다. 정 광 첨가량에서 가장 높은 용출률을 보이는 금속은 As(94%)이였다. 역시 Pb는 정광 첨가량 변화에 상관없이 낮은 용출률로 나타났다. Pb의 최대 용출률은 정광 첨가량 5g에서 6.5%로 나타났다(Fig. 2-22).



Fig. 2-22. Leaching rate of metals as a function of sample addition on the microwave leaching. \triangle ; Ag, ∇ ; Bi, \bigcirc ; Pb, \diamondsuit ; Zn, \bigcirc ; Cu, \Box ; As.



3) 고체-잔류물에서 무게 감소율 및 As, Bi 제거율

질산농도 3M에서 정광 첨가량을 5 ~ 30g으로 변화시켜 Microwave leaching 실험을 각각 10분 동안 수행 한 후, 고체-잔류물의 무게 감소율 및 As, Bi 제거율을 조사하였다. 고체-잔류물의 무게 감소율은 각각의 정광 첨가 량에 대한 무게 차이로 계산하였다. 그 결과 고체-잔류물의 무게 감소율이 5g 에서 58%로 가장 높았고, 10g ~ 30g의 정광 첨가량 범위는 무게 감소율이 24 ~ 34% 사이로 나타났다(Fig. 2-23). 고체-잔류물에서 Bi의 제거율은 정광 첨가 량 25g에서 70%로 나타났고, As는 정광 첨가량 5, 10, 15, 25, 30g에서 모두 완전제거율(100%)로 나타났다(Fig. 2-23).



Fig. 2–23. Weight loss(\bigcirc) and removal rate Bi(\bigtriangledown) and As(\square) as a function of sample addition in the solid-residue.





4) 고체-잔류물에 대한 XRD 분석

정광 5g과 30g을 3M HNO₃ 200ml에 첨가하고 Microwave leaching을 10분 동안 수행하였다. 이들 고체-잔류물들에 대하여 XRD분석을 각각 수행 한 결 과 황비철석, 황산연, 황동석, 방연석, 황철석, 석영 및 활석이 나타났다(Fig. 2-24). 5g과 30g의 XRD분석 결과를 서로 비교해보면 XRD peak 강도가 5g에 비하여 30g에서 더 크고 예리하게 나타나고 있다.



Fig. 2-24. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A ; arsenopyrite, An ; anglesite, C ; chalcopyrite, G ; galena, P ; pyrite, Q ; quartz, T ; talc.





5) 고체-잔류물에 대한 SEM & EDS 분석



Fig. 2-25. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 5g, 3M HNO₃ 200ml, 10min). the scale bar is 10μ m(a), 20μ m(b) and 30μ m((d) and (d)) in length.

정광 5g을 3M HNO₃ 200ml에 첨가하고 Microwave leaching을 10분 동안 수 행 한 후, 그 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수행하였다(Fig. 2-25). 그 결 과 광물 표면들이 비교적 덜 용해되어 나타났다. Fig. 2-25a와 Fig. 2-25b의 광물 표면에 대하여 EDS분석 한 결과 모두 S, Fe 및 As가 검출되고 있다 (Table 2-7). 이들 광물은 황비철석에 해당되는 것으로 사료된다. Fig. 2-25c와 Fig. 2-25d의 광물 표면은 S와 Zn이 검출되는 것으로 보아, 이 광물은 섬아연 석에 해당되는 것으로 사료된다.





Fig. 2–25a		Fig. 2–25b		Fig.	2-25c	Fig. 2–25d		
Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	
S	43.21	S	40.01	S	72.55	S	70.32	
Fe	20.66	Fe	21.14	Zn	27.45	Zn	29.68	
As	36.14	As	38.85	-	-	-	-	
Total	100	Total	100	Total	100	Total	100	

	Table	2-7.	EDS	analysis	of	ore	minerals	from	Fig.	2-2	5
--	-------	------	-----	----------	----	-----	----------	------	------	-----	---



Fig. 2-26. SEM images of the solid-residue from the microwave leaching(conditions; 30g, 3M HNO₃ 200ml, 10min). The scale bar is 5μ m(a and b), 30μ m(c) and 50μ m(d) in length.

정광 30g을 3M HNO₃ 200ml에 첨가하고 Microwave leaching을 10분 동안 수행 한 후, 그 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수행하였다(Fig. 2-26). 그 결과 광물 표면이 매우 심하게 용해된 것을 확인 할 수 있다. Fig. 2-26a의 광물 표면에 대하여 EDS분석 한 결과 S와 Pb가 검출되는 것으로 보아, 이 광 물은 방연석에 해당되는 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 2-26b, Fig. 2-26c 및 Fig. 2-26d의 광물 표면에 대하여 EDS분석 한 결과 모두 O, S, Pb가 검출되고 있다. 이들 광물들은 황산연에 해당되는 것으로 사료된다.





Fig. 2–26a		Fig. 2-26b		Fig. 1	2-26c	Fig. 2–26d		
Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	Element	Atomic%	
S	56.31	0	60.94	0	63.05	0	73.61	
Pb	43.69	S	3.12	S	17.97	S	12.23	
-	-	Pb	35.94	Pb	18.99	Pb	14.16	
Total	100	Total	100	Total	100	Total	100	

Table 2-8. EDS analysis of ore minerals from Fig. 2-26





4. 소결론

정광시료를 마이크로웨이브 가열한 결과 매우 짧은 시간에 높은 온도에 도 달되었고, 이로 인하여 Bi가 휘발-제거되었다. 이와 같은 결과는 마이크로웨 이브 가열 시간 1분 만에 Bi가 302.9mg/kg, 3분에 289.9mg/kg, 5분에 284.5mg/kg, 7분에 262.5mg/kg, 10분에 361mg/kg 그리고 12분에 314.3mg/kg이 대기 중으로 방출-손실된 것을 의미한다. 이때 높은 열에 의하여 황비철석의 As가 As₂O₃로 그리고 황화광물들의 S가 SO₂로 휘발-제거되었을 것이다. 황비 철석은 650℃에서 열분해 되기 때문에(Lukesh, 1940), 정광의 가열온도가 5분 에 726℃, 7분에 748℃, 10분에 1102℃ 그리고 12분에 956℃로 나타났기 때문 에 황비철석이 충분히 열분해 되었을 것이다(Fig. 3). As와 Bi가 마이크로웨이 브 가열에 의하여 대기 중으로 휘발-제거되는 것은 유용금속의 손실이고 또 한 대기 환경오염의 원인이 된다. 대기 중으로 휘발-손실되는 As와 Bi를 질산 용액으로 Microwave leaching 하면 유용금속을 회수할 수 있고 대기 오염도 줄일 수 있을 것이다.

증류수 200ml(Fig. 2-6)를, 3M 질산용액 200ml(Fig. 2-7)를 그리고 정광 20g 첨가된 3M 질산용출용액 200ml(Fig. 2-8)를 Microwave에서 1 ~ 12분 동안 가 열하고 용출용액의 증발량을 마이크로웨이브 가열 시간에 대하여 함께 도시 하였다. 그 결과 용출용액의 증발량은 용출용액 > 증류수 > 질산용액의 순서 로 나타났다(Fig. 2-27). 이와 같은 결과는 질산용액보다 증류수가 그리고 증 류수보다 용출용액이 더 Microwave energy를 흡수하여 가열되기 때문이다.

- 97 -





Fig. 2-27. Evaporation of leaching solution as a function of microwave leaching time. ○; distilled water, □; nitric acid solution(3M), ▽; concentrate sample(20g) + nitric acid(3M) leaching solution.



질산농도별(0.1 ~ 4M) 질산용액과 정광 20g이 포함된 질산농도(0.1 ~ 4M)의 용출용액을 Microwave에서 각각 5분 동안 가열 한 후, 증발량을 질산농도에 따라 도시하였다. 그 결과 증발량은 용출용액 > 질산용액 순서로 나타났다 (Fig. 2-28). 이와 같은 결과는 질산용액보다 정광이 포함된 용출용액이 더 많 은 Microwave energy를 받았기 때문인 것으로 사료된다.



Fig. 2–28. Evaporation of leaching solution as a function of nitric acid concentration for 5min. \bigcirc ; nitric acid solution(0.1 ~ 4M), \bigtriangledown ; concentrate sample(20g) + nitric acid(0.1 ~ 4M) leaching solution.

정광을 마이크로웨이브 가열 하면 Bi가 휘발-제거되는 것을 확인하였다. 이 때 휘발성 원소인 As도 휘발-제거될 것이다. 그러나 정광을 질산 용출용액으 로 Microwave leaching 한 결과 Bi와 As가 용출되었다. Bi와 As의 용출률은 Microwave leaching 시간이 증가할수록, 질산농도가 증가할수록 그리고 정광 첨가량이 감소할수록 증가하여 용출되었다. 또한 정광을 마이크로웨이브 가열 하면 S가 SO₂로 휘발되어 대기 오염을 유발시켰을 것이다. 그러나 정광을 Microwave leaching 한 고체-잔류물에 대하여 XRD분석 한 결과 원소 황의



존재를 확인하였다. 따라서 황화광물을 Microwave leaching하면 원소 황을 고 체-잔류물로 침전 회수할 수 있는 것을 확인하였다.

고체-잔류물에서 Bi와 As의 제거율을 Microwave leaching 시간, 질산농도 그리고 정광 첨가량에 대하여 나타낸 결과 모두 Bi보다 As가 더 높은 제거율 로 나타났다. 특히 As는 Microwave leaching 7분 만에, 질산농도 0.1, 0.5, 1, 2M에서 그리고 정광 첨가량 5, 10, 15, 25, 30g에서 모두 완전제거율(100%)로 나타났다. 이와 같은 결과를 As 함유 황화광물에 적용한다면 As에 의한 페널 티 부담을 줄일 수 있을 것이다.

정광이 포함된 용출용액(3M HNO₃, 200ml)을 1분 동안 그리고 12분 동안 Microwave leaching 한 후, 그 고체-잔류물에 대하여 SEM 관찰을 수행하였다. 그 결과, 고체-잔류물의 표면이 1분보다 12분에서 더 많이 용해작용이 진행된 것을 볼 수 있다. 0.5M과 4M의 질산농도로 Microwave leaching 한 고체-잔류물 에서도 그리고 정광 5g과 30g을 첨가하여 Microwave leaching 한 고체-잔류물 에서도 광물 표면의 용해작용이 0.5M보다 4M에서 그리고 5g보다 30g에서 더 진행된 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 용해작용이 광물표면에서 진행한다 는 Shrinking core model에 따른 것으로 사료된다(Huang and Rowson, 2002).

Huang and Rowson(2002)에 의하면 황화광물을 Microwave leaching을 수행 하면 원소 황의 형성을 방지 할 수 있기 때문에 용출률이 향상되는 것으로 설명하였다. 그러나 본 실험에서 질산용액으로 Microwave leaching을 수행한 한 결과, 고체-잔류물에 원소 황이 형성되는 것을 XRD분석으로 확인하였다. 또한 황산연이 고체-잔류물에서 형성되는 것을 역시 XRD분석으로 확인하였 다.





5. 결론

Bi가 포함된 정광을 마이크로웨이브 가열한 결과 10분 만에 1,102℃로 가열 되었고, 이로 인하여 Bi가 96%(361mg/kg) 제거되었다. 이와 같이 황화광물로 이루어 진 정광을 마이크로웨이브로 가열하면 매우 짧은 시간에 높은 온도로 가열되고 이로 인하여 페널티원소가 제거된다. 그러나 페널티원소의 방출로 인하여 대기 오염이 발생되고 유용금속(페널티원소)의 손실이 일어난다. 따라 서 Bi와 As가 포함된 정광을 질산용액으로 Microwave leaching하여 페널티원 소인 Bi와 As는 물론 Ag, Pb, Zn, Cu 등의 유용금속들을 함께 용출-회수하고 자하였다. 정광시료에 대한 페널티원소와 유용금속들의 용출특성을 Microwave leaching 시간에 대하여, 질산농도에 대하여 그리고 정광 첨가량에 대하여 조사하였다. 그 결과 페널티원소와 유용금속들의 용출률은 Microwave leaching 시간이 증가할수록, 질산농도가 증가할수록 그리고 정광 첨가량이 감소할수록 증가하였다. 고체-잔류물에 대하여 XRD분석 한 결과, 원소 황과 황산연이 나타났다. 원소 황과 황산연의 XRD peak는 1분에서보다 12분에서, 0.5M보다 4M에서 그리고 5g보다 30g에서 강도가 더 증가하였고 예리해졌다. 고체-잔류물에 대하여 SEM & EDS분석을 수행한 결과, 광물 표면의 용해작용 이 1분에서 보다 12분에서, 0.5M보다 4M에서 그리고 5g보다 30g에서 더 많이 진행된 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 질산용액에 의한 Microwave leaching이 진행될수록 더 많은 원소 황과 황산연이 생성되기 때문이다.

따라서 향후 질산용액과 microwave leaching 방법을 Sb와 Hg이 포함된 황 화광물에 적용한다면 페널티원소 및 유용금속의 손실도 줄일 수 있고 또한 대기 오염도 피할 수 있을 것으로 확신한다.





6. 최종 결론

Chapter 1.

- 본 연구에서 사용된 금 광석 시료(삼조, 만장 그리고 모이산)에 대한 광물학적 특성은 천열수 광산에서 나타나는 황화광물들이 우세하게 나타났다. As의 경우 삼조와 만장은 황비철석의 황화광물 형태로 존재하고 모이 산은 잔류물 형태로 있었다. 금의 경우 황화광물내 비가시성 금의 형태로 존재하고 있었으며, 모이산 광석 시료의 경우는 함-텔루륨 광물(hessite, sylvanite 및 tellurobismuthite 등)과 electrum이 관찰되는 특징을 보였다.
- 광산별 최종생산 제품인 정광에 대한 화학분석 결과, 삼조, 만장 및 모 이산의 금 함량은 13.6, 23.0, 120.6g/ton의 함량으로 나타났으며, 각 광산 의 As 함량은 페널티 기준치(2,000mg/kg 이상)에 비하여 삼조의 경우 약 5배, 만장은 약 6배, 모이산의 경우는 기준치를 약간 상회하는 함량으로 나타났다.
- As 제거를 위한 마이크로웨이브 가열실험 결과, 삼조, 만장광산의 경우
 As와 금이 관련되어 있는 황화광물 중 황비철석이 상변환 되어 자류철석
 → 적철석으로 변환되는 것을 관찰 할 수 있었고, 모이산 광산의 경우
 황철석 → 자류철석 → 자철석으로 상변환 되었으며, 이때의 최적의 마
 이크로웨이브 가열 조건은 조사강도 5kW, 조사시간 10min, 온도 900℃
 이상 이였다.
- 마이크로웨이브 에너지를 노출시킨 결과, 노출시간이 증가할수록 온도와
 무게 감소가 증가하였다. 황화광물 중 마이크로웨이브 가열에 가장 빠르
 게 상변환이 일어난 광물은 황비철석 이였으며, 황비철석이 적철석으로
 변환되었다.
- 상변환은 광물 표면에서 동심원적으로 시작되어 광물 안쪽으로 진행되었
 으며, 많은 미세균열을 형성하였다.
- 페널티원소인 As제거율은 각 광산별로 약 90% 이상의 As제거효율이 관 찰되었다. 따라서 금 제련의 전처리공정으로써 마이크로웨이브 가열의 활용 가치는 매우 높을 것으로 기대한다.





Chapter 2.

- 정광시료에 대한 페널티원소와 유용금속들의 용출특성을 Microwave leaching 시간에 대하여, 질산농도에 대하여 그리고 정광 첨가량에 대하 여 조사하였다. 그 결과 페널티원소와 유용금속들의 용출률은 Microwave leaching 시간이 증가할수록, 질산농도가 증가할수록 그리고 정광 첨가량 이 감소할수록 증가하였다.
- 고체-잔류물에 대하여 XRD분석 한 결과, 원소 황과 황산연이 나타났다.
 원소 황과 황산연의 XRD peak는 1분에서보다 12분에서, 0.5M보다 4M에
 서 그리고 5g보다 30g에서 강도가 더 증가하였고 예리해졌다.
- 고체-잔류물에 대하여 SEM & EDS분석을 수행한 결과, 광물 표면의 용 해작용이 1분에서 보다 12분에서, 0.5M보다 4M에서 그리고 5g보다 30g 에서 더 많이 진행된 것을 볼 수 있었다.
- 따라서 향후 질산용액과 Microwave leaching 방법을 Sb와 Hg이 포함된
 황화광물에 적용한다면 페널티원소 및 유용금속의 손실도 줄일 수 있고
 또한 대기 오염도 피할 수 있을 것으로 확신한다.





7. 참고문헌

- Al-Harahsheh, M., Kingman, S. and Bradshaw, S., (2006) Scale up possibilities for microwave leaching of chalcopyrite in ferric sulphate, International Journal of Mineral processing, 80, 198–204.
- Al-Harahsheh, M., Kingman, S., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S. and Louw, W., (2005) The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite, Minerals Engineering, 1259–1268.
- 3. Amankwah, R.K. and Pickles, C.A., (2009) Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate, Minerals Engineering, 22, 1095–1101.
- Amankwah, R.K., and Ofori-Sarpong, G., (2011) Microwave heating of gold ores for enhanced grindability and cyanide amenability, Mineral Engineering, 24, 541-544.
- Appleton, T.J., Colder, R.I., Kingman, S.W., Lowndes, I.S. and Read, A.G., (2005) Microwave technology for energy-efficient processing of waste, Applied Energy, 81, 85–113.
- Ambikadevi, V.R. and Lalithambika, M. (2000) Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. Applied Clay Science, 16, 133–145.
- Atapour, H., and Atiabi, A. (2007) The geochemistry of gossan associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit. Kerman, Iran: implications for exploration and the environment, Journal of Geochemical Exploration, 93, 47–65.
- Aylmore, M.G. (2001) Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching Minerals Engineering, 14, 615–637.
- 9. Baghalha, M., (2007) Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions, International Journal of Mineral Processing, 82, 178-186.
- 10. Barani, K., Javad Koleini, S.M. and Rezaei, B. (2011) Magnetic properties of an iron ore sample after microwave heating. Separation and Purification







Technology, 76, 331-336.

- 11. Bayca, S.U., (2013) Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions, Separation and purification Technology, 105, 24–32.
- Beckstead, L.W., and Miller, J.D. (1977) Ammonia, oxidation leaching of chalcopyrite-reaction kinetics. Metallurgical Transactions B, 8B, 19-29
- Bluhm, D.D., Fanslow, E. and Nelson, S.O. (1986) Enhanced magnetic separation of pyrite from coal after microwave heating. IEEE Transactions on Magnetics, 22, 1887–1890.
- Browen, B.B., Benison, K.C., Oboh-Ikuenobe, F.E., Story, S. and Craig, J.R. and Vaughan, D.J. (1981) Ore microscopy and ore petrography. John Wiley & Sons, 406p.
- Browen, B.B., Benison, K.C., Oboh-Ikuenobe, F.E., Story, S., and Mormile, M.R. (2008) Active hematite concretion formation in morden acid saline lake sediments, Lake Brown, western Australia. Earth and Planetary Science Letters, 268, 52–63.
- Chen, C.L., Lo, S.L., Kuan, W.H. and Hsieh, C.H., (2005) Stabilization of Cu in acid-extracted industrial sludge using a microwave process, Journal of Hazardous Materials, 123, 256–261.
- Clarke, P., Fornasiero, D., Ralston, J., and Smart, R.St. C. (1995) A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surface. Minerals Engineering, 8, 1347–1357.
- De Michelis, I., Olivieri, A., Ubaldini, S., Ferella, F., Beolchini, F. and Veglio, F., (2013) Roasting and chlorine leaching of gold-bearing refractory concentrate: experimental and process analysis, International Journal of Mining Science and Technology, 23, 709–715.
- De Oliveira, S.M.B., and De oliveira, N.M. (2000) The morphology of gold grains associated with oxidation of sulphide-bearing quartz veins at Sao Bartolomeu, central Brazil. South American Earth Sciencs, 13, 217–224.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Penock, D., Ewing, R.C., Ramana, C.V., Becker, U. and kesler, S.E., (2008) A proposed new type of arsenian pyrite: composition, nanostructure and geological significance, Geochimica et





Cosmochimica Acta, 72, 2919-2939.

- 21. Droppert, D.J. and Shang, Y., (1995) The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid, Hydrometallurgy, 39, 169–182.
- Dunn, J.G., and Chamberlain, A.C., (1997) The recovery of gold from Refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis–Oxidation, Minerals Engineering, 10, 919–928.
- 23. Eskilsson, C.S. and Bjorklund, E., (2000) Analytical-scale microwave-assisted extraction, Journal of Chromatography A, 902, 227–250.
- 24. Fair, K.K., Schneider, J.C. and van Weert, G., (1987) Options in the NITROX OROCESS, Proceedings of the metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 279–291.
- Fornasiero, D., Fullston, D., Li, C. and Ralston, J., (2001) Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution, Internaltional Journal of Mineral processing, 61, 109–119.
- 26. Fraser, K.S., Walton, R.H. and Wells, J.A., (1991) Processing of refractory gold ores, Minerals Engineering, 4, 1029–1041.
- Fullston, D., Fornasiero, D. and Ralston, J., (1999) Oxidation of synthetic and natural samples of enargite and tennantite: 1 dissolution and zeta potential study, Langmuir, 15, 4524-4529
- 28. Gao, G., Li, D., Zhou, Y., Sun, X. and Sun, W., (2009) Kinetics of high-sulphur and high-arsenic refractory gold concentrate oxidation by dilute nitric acid under mild conditions, Minerals Engineering, 22, 111-115.
- 29. Ghosh, M.K., Das, R.P., and Biswas, A.K. (2002) Oxidative ammonia leaching of sphalerite part I: noncatalytic kinetics. International Journal of Mineral Processing, 66, 241-254.
- 30. Gildart, L., Kline, J.M. and mattox, D.M., (1961) Some semiconducting properties of bismuth trisulfide, J. Phys. Chem. Solids, 18, 286–289.
- Habashi, F., (1973) Action of nitric acid on chalcopyrite, Tranactions, 254, 224–228.
- 32. Haque, K. E., (1999) Microwave energy for mineral treatment





processes—a brief review, International Journal of Mineral Processing, 57, 1-24.

- Harben, P.W. (2008) World distribution of industrial minerals deposits Industrial Minerals and Rocks. Commodities, Markets, and Uses, 13-48.
- 34. Harris, D.C. (1990) The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. Mineral Deposita, 25, S3–S7.
- 35. Henley, K.J., Clarke, N.C., and Sauter, P. (2001) Evaluation of a diagnostic leaching technique for gold in native gold and gold±silver tellurides. Minerals Engineering, 14, 1-12.
- 36. Hoffman, E.L., Clark, J.R. and Yeager, J.R., (1998) Gold analysis-fire assaying and alternative methods, Explor. Mining Geol., 7, 155–160.
- 37. Hu, N., Chen, W., Ding, D.X., Li, F., Dai, Z.R., Li, G.Y. and Wang, Y.D., (2017) Role of water contents on microwave roasting of gold bearing high arsenic sulphide concentrate, International Journal of Mineral Processing, 161, 72–77.
- 38. Huang, J.H., and Rowson, N.A., (2002) Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field, Hydrometallurgy, 64, 169–179.
- 39. Jotanovic, A., memic, M., Suljagic, S. and Huremovic, J., (2012) Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy, Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina, 38, 13–18.
- 40. Jung, C.H., Park, H.J., Chung, I.H. and Na, C.K. (2007) Pollution Property of Heavy Metal in Goseong Cu Mine Area, Kyungsangnam-do, Korea, Journal of Economic and Environmental Geology, 40, 347–360.
- Kentish, S.E. and Stevens, G.W. (2001) Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams, Chemical Engineering Journal, 84, 149–159.
- 42. Kim, E., Horckmans, L., Soppren, J., Vrancken, K.C., Quaghebeur, M. and Broos, K., (2017) Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues, Hydrometallurgy, 169, 372–381.
- 43. Kingman, S.W., Corfield, G.M., and Rowson, N.A., (1999) Effect of





microwave radiation upon the mineralogy and magnetic processing of a massive Norwegian ilmenite ore, Magnetic and Electrical Separation, 9, 131–148.

- Kingman, S.W. (2006) Recent developments in microwave processing of minerals. International Materials Reviews, 51, 1–12.
- 45. Koh, S.M., Takagi, T., Kim, M.Y., Naito, K., Hong, S.S. and Sudo, S. (2000) Geological and geochemical characteristics of the hydrothermal clay alteration in South korea. Resource Geology, 50, 229–242.
- 46. Komnitsas, C. and Pooley, F.D., (1989) Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores, Minerals Engineering, 2, 449-457.
- 47. Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleysier, R. and may, P.M., (2011) Review of trace toxic elements(Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. part I: mineralogy, aqueous chemistry and toxicity, Hydrometallurgy, 107, 91–100.
- 48. Lamble, K. J. and Hill, S. J., (1998) Microwave digestion procedures for environmental matrices, Analyst, 123, 103R-133R.
- 49. Lane, D.L., Cook, N.J., Grano, S.R. and Ehring, K., (2016) Selective leaching of penalty elements from copper concentrates: a review, Minerals Engineering, 98, 110-121.
- 50. Lawrance, L.M., and Griffin, B.J. (1994) Crystal features of supergene gold at hannan south, western Australia. Mineralium Deposita, 29, 391–398.
- 51. Li, D.X., (2009) Developments the pretreatment of refractory gold minerals by nitric acid, World Gold Conference 2009, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. 145–150.
- 52. Lin, J.C., Sharma, R.C. and Chang, Y.A., (1996) The Bi-S(bismuth-sulfur) system, Journal of Phase equilibria, 17, 132–139.
- 53. Liu, C., Xu, Y. and Hua, Y., (1990) Application of microwave radiation to extractive metallurgy, Chin. J. Met. Sci. Technol., 6, 121-124.
- 54. Lukesh, J.S., (1940) Thermal decomposition of arsenopyrite, The American Mineralogist, 25, 539–542.
- 55. Ma, S.J., Luo, W.J., Mo, W., Su, X.J., Liu, P. and Yang, J.L., (2010) Removal





of arsenic and sulfur from a refractory gold concentrate by microwave heating, Minerals Engineering, 23, 61–63.

- Madden, A.S., Hamilton, V.E., Elwood Madden, M.E., Larson, P.R. and Miller, M.A. (2010) Low-temperature mechanism for formation of coarse crystalline hematite through nanoparticle aggregation. Earth and Planetary Science letters, 298, 377–384.
- 57. Mingos, D.M.P., (1994) The applications of microwaves in chemical syntheses, Res. Chem. Intermed., 20, 85–91.
- 58. Moskalyk, R.R., Alfantazi, A., Tombalakian, A.S. and Valic, D. (1999) Anode effects in electrowinning, Minerals Engineering, 12, 65–73.
- Mowla, D., Karimi, G. and Ostadnezhad, K. (2008) Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique. Separation and Purification Technology, 58, 419–423.
- 60. Nan, X.Y., Cai, X. and Kong, J., (2014) Pretreatment process on refractory gold ores with As, ISIJ International, 54, 543–547.
- Nikolic, N.D., Pavlovic, Lj.J., Pavlovic, M.G. and Popov, K.I. (2008) Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen, Powder Technology, 185, 195–201.
- Nikolic, N.D., Popov, K.I., Pavlovic, Lj.J. and Pavlovic, M.G. (2006) The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. the concept of effective overpotential, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588, 88–98.
- 63. Ohgushi, T., Komarneni, S. and Bhalla, A.S., (2001) Mechanism of microwave heating of zeolite A, Journal of Porous Materials, 8, 23–35.
- 64. Omran, M., Fabritius T., Elmahdy, A., Abdel-Khalek, N.A., El-Aref, M. and El-Hamis, Elmanawi. (2014) Effect of microwave pre-treatment on the magnetic properties of iron ore and its implications on magnetic separation. Separation and Purification Technology, 136, 223-232.
- 65. Padilla, T. and Ruiz, M.C., (2015) Behavior of arsenic, antimony and bismuth at roasting temperatures, In; Battle, T.P., Downey, J.P., May, L.D., Davis, B.,





Neelameggham, N.R., Sanchez-Segado, S. and Pistorius, P., (eds), Drying, Roasting, and Calcining of Minerals, TMS(the Minerals, Metals & Materials Society). 312p.

- Peng, Y., Grabo, S., Fornasiero, D., and Ralston, J. (2003) Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite. International Journal of Mineral Processing, 70, 67–82.
- Peng, Y., Grano, S., Ralston, J., and Fornasiero, D. (2002) Towards prediction of oxidation during grinding I. galena flotation. Minerals Engineering, 15, 493–498.
- 68. Petersen, J. and Dixon, D.G. (2002) Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate, Minerals Engineering, 15, 777–785.
- Phillips, G.N. and Powell, R. (2015) Hydrothermal alteration in the Witwatersrand goldfields. Ore Geology Reviews, 65, 245–273.
- 70. Phillips, W. R. and Griffen, D.T. (1981) Optical mineralogy; the nonopaque minerals. W.H. Freeman and Company, 677p.
- 71. Pickles, C.A., (2009) Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 Review of fundamentals, Minerals Engineering, 22, 1102–1111.
- 72. Plackowski, C., Nguyen, A.V. and Bruckard, W.J., (2012) A critical review of surface properties and selective flotation of enargite in sulphide systems, Minerals Engineering, 30, 1–11.
- 73. Popov, K.I., Dijukic, Lj.M., Pavlovic, M.G. and Maksimovic, M.D. (1979) The critical overpotential for copper dendrite formation, Journal of Applied Electrochemistry, 9, 527–531.
- 74. Saji, J. and Reddy, M.I.P. (2001) Liquid-liquid extraction separation of iron (III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system, Hydrometallurgy, 61, 81-87.
- 75. Senior, G.D., Guy, P.J. and bruckard, W.J., (2006) The selective flotation of enargite from other copper minerals-a single mineral study in relation to beneficiation of the Tampakan deposit in the Philippines, International Journal of Mineral processing, 81, 15–26.
- 76. Smith, L.K. and Bruckard, W.J., (2007) The separation of arsenic from





copper in a Northparkes copper-gold ore using controlled-potential flotation, International Journal of Mineral processing, 84, 15-24.

- 77. Suarez, D.F. and Olson, F.A. (1992) Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea, Journal of Applied Electrochemistry, 22, 1002–1010.
- Sung, Y.H., Brugger, J., Viobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W. and Nugus, M., (2009) Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, eastern goldfields province, western Australia, Miner Deposita, 44, 765–791.
- Thomas, K.G. and Cole, A.P., (2005) Roasting developments-especially oxygenated roasting, In; Mike, D.(eds), Developments in Mineral processing, 15, 403-432.
- Tongamp, W., Takasaki, Y. and Shibayama, A., (2009) Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media, Hydrometallurgy, 213–218.
- Torma, A.E. Ashman, P.R., Olson, T.M., and Bosecker, K. (1979) Microbiological leaching of a chalcopyrite concentrate and recovery of copper by solvent extraction and electrowinning, metall, 33, 479–484.
- 82. Uslu, T., Atalay, U. and Atol, A.I. (2003) Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite. Colloids and Surface, 225, 161–167.
- Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P. and Marabini, A.M. (1998) Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. International Journal of Mineral Processing, 54, 183–200.
- 84. Veglio, F., Quaresima, R., Fornari, P. and Ubaldini, S. (2003) Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, Waste Management, 23, 245–252.
- 85. Veglio, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F. and Toro, L. (2001) Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose, Hydrometallurgy, 60, 167–179.
- 86. Veglio, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., and Toro, L. (2001) Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore



leaching with sulphuric acid and lactose. Hydrometallurgy, 60, 167-179.

- Velasco, F., Herrero, J.M., Suarez, S., Yusta, I., Alvaro, A. and Tornos, F. (2013) Supergene features and evolution of gossan capping massive sulphide deposits in the Iberian pyrite belt. Ore Geology Reviews, 53, 181–203.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Suarez, S., Yusta, I., Alvaro, A., and Tornos, F. (2013) Supergene features and evolution of gossan capping massive sulphide deposits in the Iberian pyrite belt. Ore Geology Reviews, 53, 181–203.
- 89. Venkateswarlu, K., Bose, A.C, and Rameshbabu, N. (2010) X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis, Physica B, 405, 4256-4261.
- Veres, J., jakabsky, S. and Lovas, M., (2010) Comparison of conventional and microwave assisted leaching of zinc from the basic oxygen furnace dust, Minerallia Slovaca, 42, 369–374.
- 91. Veres, J., Lovas, M., Jakabsky, S., Sepelak, V. and Hredzak, S., (2012) Characterization of blast furnace sludge and removal of zinc by microwave assisted extraction, Hydrometallurgy, 129–130, 67–73.
- 92. Wang, S., 2008, Novel electrowinning technologies: the treatment and recovery of metals from liquid effluents, JOM, October, 41–45.
- 93. Wang, Y., Baker, L.A. and Brindle, I.D. (2016) Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: a re-investigation of aqua regia digestion, Talanta, 148, 419-426.
- 94. Waters, K.E., Rowson, N.A., Greenwood, R.W. and Williams, A.J. (2008) The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite. Minerals Engineering, 21, 679–683.
- 95. Webster, J.G., and Mann, A.W. (1984) The influence of climate, geomorphology and primary geology on the supergene migration of gold and silver. Journal of geochimical Exploration, 22, 21–42.
- 96. Wei, X., Viadero, Jr, R.C. and Buzby, K.M. (2005) Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation, Environmental Engineering Science, 22, 745–755.
- 97. Wei, X., Viadero, Jr, R.C., and Buzby, K.M. (2005) Recovery of iron and



aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. Environmental Engineering Science, 22, 745-755.

- 98. Wiewiora, A., Sanchez-Soto, P.J., Aviles, M.A., Justo, A. and Perez-Rodriguez, J.L. (1993) Effect of dry grinding and leaching on polytypic structure of ptrophyllite, Applied Clay Science, 8, 261–282.
- 99. Wiewiora, A., Sanchez-Soto, P.J., Aviles, M.A., Justo, A. and Perez-Rodriguez, J.L. (1993) Effect of dry grinding and leaching on polytypic structure of pyrophyllite. Applied Clay Science, 8, 261–282.
- 100. Wilson, A.F. (1984) Origin of quartz-free gold nuggests and supergene gold found in laterites and soils-a review and some new observations. Australian Journal of Earth Sciences, 31, 303–316.
- 101. Yang, S., Blum, N., Rahders, E., and Zhang, Z. (1998) The nature of invisible gold in sulfide from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in Northwestern Hunan, People's Republic of China. The Canadian Mineralogist, 36, 1361–1372.
- 102. Xia, D.K. and Pickles, C.A., (2000) Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust, Minerals Engineering, 13, 79–94.

