





2020년 8월 석사학위논문

마이크로웨이브 질산용출을 이용한 금 정광으로부터 금 회수에 관한 연구

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

이 종 주



마이크로웨이브 질산용출을 이용한 금 정광으로부터 금 회수에 관한 연구

A study on gold recovery from gold concentrate using microwave nitric acid leaching

2020 년 8 월 28 일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

이종주



마이크로웨이브 질산용출을 이용한 금 정광으로부터 금 회수에 관한 연구

지도교수 최 태 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2020 년 5 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

이종주



이종주의 석사학위 논문을 인준함.



2020 년 6 월

조선대학교 대학원



목 차

Abstract

1.	서론1
	가. 연구의 필요성
	나. 연구의 목적 3
	다. 이론적 배경 3
2.	실험재료 및 방법
	가. 실험개요
	나. 실험재료
	다. 실험방법 11
	1) 마이크로웨이브 질산용출 실험
	2) 여과실험
	라. 분석방법
	1) 편광현미경 분석
	2) 전자현미경 분석
	3) XRD 분석



	4) 입도분석
	5) 전 함량분석
	6) 납 시금법
3.	결과 및 고찰 22
	가. 광물학적 특성
	1) 연마편
	2) 입도분석
	3) XRD 2'
	4) 전자현미경 분석
	나. 화학적 특성 3:
	1) 전 함량분석 33
	다. 마이크로웨이브 질산용출 실험
	1) 온도, 무게감소율 34
	2) 용출률
	3) 용출잔류물 XRD 4
	라. 금 입자 회수 5(
	1) 납 시금법
4.	결론



5.	참고문헌	•••••	58
----	------	-------	----



List of Tables

Table 2-1. The summary of experiment conditions of Geumsan samples.
8
Table 2-2. The summary of experiment conditions of Moisan samples.
9
Table 2-3. The summary of experiment conditions of Yeongcheon samples.
Table 2-4. Latitude and longitude in this study of Sampling sites 10
Table 3-1. The results of EDS analysis from Fig. 3-10
Table 3-2. The results of EDS analysis from Fig. 3-11
Table 3-3. The results of EDS analysis from Fig. 3-12
Table 3-4. Chemical composition of Geumsan samples by AAS and fire
assay 33
Table 3-5. Chemical composition of Moisan samples by AAS and fire assay.
33
Table 3-6. Chemical composition of Yeongcheon samples by AAS and fire
assay
Table 3-7. Weight loss rate and temperature variation on Geumsan samples
by microwave nitric acid leaching
Table 3-8. Weight loss rate and temperature variation on Moisan samples by
microwave nitric acid leaching
Table 3-9. Weight loss rate and temperature variation on Yeongcheon



samples by microwave nitric acid leaching. 36 Table 3-10. Leaching content and rate for the elements on the leaching solution(after 0.45µm filtration) of Geumsan samples as a function of nitric acid concentration, microwave heating time, and sample addition amount.

Table 3-12. Leaching content and rate for the elements on the leaching solution(after $0.45\mu m$ filtration) of Yeongcheon samples as a function of nitric acid concentration. 39



List of figures

Fig. 2-1. Flow sheet in this experiment 7
Fig. 2-2. Sample locations of this study 10
Fig. 2-3. Photograph of microwave leaching system. a: microwave oven, b: feeding of nitric acid solution through a claisen adapter, c: reflux condenser, d: the erlenmeyer flask containing raw concentrate and nitric acid solution.
Fig. 2-4. A photograph of vacuum filtration system using 1-2µm filter paper.
Fig. 2-5. Photographs of filter papers. a: raw filter paper, b: leaching residue and fine particles on the first filter papers, c: the second and the third filter paper. The scale bar is 30cm in length
Fig. 2-6. The photograph of polarization microscope 15
Fig. 2-7. The photograph of field emission scanning elelctron microscope and energy dispersive analyzer. 16
Fig. 2-8. The photograph of X-ray diffraction analyzer 17
Fig. 2-9. The photograph of grain size analyzer 18
Fig. 2-10. The photograph of microwave digestion system 19
Fig. 2-11. The photographs of fire assay process for gold content measurement. a: samples, b: charging in the fire-crucible, c: fusion in the electric furance, d: cooling in the iron mold, e: parting with nitric acid, f: weighting of gold
rig. 5-1. Polarization microscope photographs of Geumsan gold ofe. Py:



Fig. 3-4. Particle size distribution of powdered sample from Geumsan. solid line: residue distribution curve, dotted line: cumulative distribution curve.

Fig. 3–5. Particle size distribution of powdered sample from Moisan. solid line: residue distribution curve, dotted line: cumulative distribution curve.

Fig. 3–7. XRD pattern of Geumsan concentrate. C: calcite, D: dolomite, F: fluorite, Py: pyrite, Q: quartz. 27

Fig. 3-8. XRD pattern of Moisan concentrate. Py: pyrite, Q: quartz. 28

Fig. 3-9. XRD pattern of Yeongcheon concentrate. Asy: arsenopyrite, Py:

pyrite, Q: quartz. ----- 28



Fig. 3-11. SEM image of sulfide, tin, and silicate minerals in the Moisan sample. Dotted line of square is EDS analysis area. The scale bars are $10\mu m(a)$ and $50\mu m(b,c)$ and d) in length. 31

Fig. 3-13. XRD patterns of leaching residue from Guemsan after microwave nitric acid leaching as a function of nitric acid concentration. Ad: adularia,

C: calcite, G: gypsum, F: fluorite, M: muscovite, Py: pyrite, Q: quartz.

------ 41

Fig. 3-14. XRD patterns of leaching residue from Guemsan after microwave nitric acid leaching as a microwave heating time. A: anglesite, Ad: adularia,

G: gypsum, F: fluorite, M: muscovite, Q: quartz. ------ 43

Fig. 3-15. XRD patterns of leaching residue from Guemsan after microwave nitric acid leaching as a sample addition amount. Ad: adularia, An: anhydrite,

B: bassanite(CaSO₄ \cdot 1/2H₂O), F: fluorite, G: gypsum(CaSO₄ \cdot 2H₂O),

M: muscovite, Q: quartz. 45

Fig. 3-16. XRD patterns of leaching residue from Moisan after microwave nitric acid leaching as a function of nitric acid concentration. Py: pyrite, S: sulfur, Q: quartz. 47

Fig. 3-17. XRD patterns of leaching residue from Yeongcheon after microwave nitric acid leaching as a function of nitric acid concentration.

A: arsenopyrite, M: muscovite, Py: pyrite, S: sulfur, Q: quartz. 49

Fig. 3-18. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Geumsan sample as a function of nitric acid



concentration	on the	filter	papers	by	lead	fire	assay.	The	scale	bar	is	
0.5mm(5/10 m	illimeter) in le	ength. •	•••••		•••••	••••••		•••••	•••••	•••••	51

Fig. 3-19. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Geumsan sample as a microwave heating time on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.

Fig. 3-20. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Geumsan as a sample addition amount on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.

Fig. 3-22. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Yeongcheon as a function of nitric acid concentration on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length. ------55



A study on gold recovery from gold concentrate using microwave nitric acid leaching

Lee, Jong Ju Advisor : Prof. Choi, Taejin Dept. of Energy & Resources Engineering Graduate School, Chosun University

This study liberated gold particles from gold concentrate having invisible gold using microwave nitric acid leaching experiments and had the liberated gold particles left in the leaching residue. with the use of the lead fire assay, the gold particles left were coalesced to recover pure large gold grains whereas gangue minerals were removed as slag. while to separate gangue mineral from the leaching residue, for this experiment, ore mineral and gold concentrate samples were collected from Geumsan, Moisan and Yeongcheon mines respectively. polished sections were prepared from the ore mineral and then observed with the polarizing reflected light microscope. this study conducted particle size distribution analysis, chemical analysis, scanning electron microscope(SEM) and microwave nitric acid leaching experiment for the concentrates under the different conditions with nitric acid concentrate(1-8M), microwave exposure minutes(3-24min) and the sample addition(30-100g).

After the leaching experiments were completed, leaching solution and leaching residue were separated with the use of membrane filter paper respectively. the valuable elements in the leaching solution were analysed by AAS, and the gold contents left in the leaching residue were analysed



by lead fire assay. the XRD analysis with the three concentrates discovered pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, quartz and fluorite in the Geumsan concentrate, pyrite and quartz in the Moisan concentrate, and arsenopyrite, pyrite and quartz in the Yeongcheon concentrate. the polished sections from the three mines were observed with a polarizing reflected light microscope, but native gold and electrum were not identified in them.

As a result of investigating the weight loss rates of the three leaching residues, it was discovered that the maximum weight loss rate of the Geumsan concentrate was 68%, 85% of the Moisan and 81% of the Yeongcheon. as a result of investigating the leaching rates of valuable elements in the three leaching solutions, it was discovered that Fe was completely(100%) leached at 3M of nitric acid concentration in the Geumsan concentrate, Pb was completely leached at 7M, and Zn was completely leached at 5M. under the 6 M nitric acid concentration condition, from the Moisan concentrate, Fe was completely (100%) leached, but 63% of Cu was leached, 43% of Pb and 84% of Zn. under in the same condition, from the Yeongcheon concentrate, Cu and Zn were completely(100%) leached, but 96% of Fe and 49% of Pb were leached.

When the Au content from the three leaching solutions was analysed with the AAS, it was not detected under these conditions different nitric acid concentrations(1-8M), different microwave exposure minutes(3-24 min) and different sample additions(30-100g). it indicates that the pyrite and arsenopyrite were almost completely decomposed and dissolved by strong oxidizing power of nitric acid and strong microwave energy while gold(Au) was not at all dissolved under the strong conditions. consequently, the undissolved gold particle would be probably left in the leaching residue.

As a result of the XRD analysis with the leaching residues, it was



discovered that in the Geumsan leaching residue, adularia, calcite, gypsum, fluorite, dolomite and quartz were observed and the peak of pyrite disappeared at 3M of nitric acid concentration. Pyrite, elemental sulfur and quartz were found in the Moisan leaching residue, the Yeongcheon leaching residue, arsenopyrite, dolomite, pyrite, elemental sulfur and quartz were found and the pyrite peak disappeared at 4M of nitric acid conditions.

When a lead fire assay was carried out with the leaching residues, the gold content was recovered from 1.33 times(Au= 2,464.70g/t) at a minimum to 28.8 times(Au= 52,952.80g/t) at a maximum more than the concentrate(Au= 1,840.00g/t) in the Geumsan concentrate. from the Moisan, gold content was times(Au= maximum obtained 8.3 452.50g/t) at а more than the concentrate(Au= 54.40g/t). from the Yeongcheon, gold content was gained 1.75(Au= 27.70g/t) at a minimum and 4 times(Au= 63.80g/t) at a maximum more than that of the concentrate(Au= 15.80g/t).

When this study applied the microwave nitric acid leaching and lead fire assay experiments for the invisible gold containing concentrate, the pure and large gold grains were effectively recovered.



1. 서론

가. 연구의 필요성

빠르게 돌아가는 세계정세 속에서 오래전부터 세계는 자원 전쟁을 하고 있다. 인류가 생존하고 경제활동을 계속하기 위해서는 여러 가지의 자원이 필요하다. 그러나 인간의 물질적 수요보다 물질적 공급은 매우 부족한 실 정이다. 우리는 이것을 '희소자원'이라 한다. 우리나라의 희소자원은 석 유·가스·광물이 있으며 앞으로 자원의 희소성은 더욱 심화 될 것이다 (Chun, 2009). 희소자원 중 '금(gold)'이라고 예외는 아니다.

금은 지금까지도 국제적으로 지폐와 더불어 주요 화폐로 사용되고 있으 며, 귀금속 중 대표 금속이다. 금속 중에서 가장 뛰어난 전성(2.54)과 연성 을 가졌으며, 장신구와 투자수단뿐만 아니라 전자제품의 도선과 연결 부 품, 도금, 의약품같이 다양한 곳에서 사용되고 있다. 이러한 금의 세계매 장량은 75,000톤으로 추정되나, 가격의존도가 높아 정확한 매장량은 알려 지지 않았다. 생산은 주로 남아공, 미국, 파푸아뉴기니, 호주 등에서 이루 어지고 있으며, 이들 국가의 생산량이 전체 생산량의 87%를 차지하고 있 다. 이러한 금은 최근에 가격이 가파르게 오르고 있는데 두 가지 이유가 있다. 첫 번째는 중국의 금 소비 때문이다. 중국은 2018년 금 소비량 1,151.43톤으로 6년 연속 금 소비 규모 세계 1위를 유지하고 있으며, 생산 량도 세계 1위이다(Cngp, 2018). 두 번째는 미국의 달러 가치하락 때문이 다. 금은 달러로 표시되는데 세계 경제에서 미국이 차지하는 비중이 점점 줄어들고 있다. 이 때문에 미국의 달러 가치는 하락하는 추세이며, 이러한 이유는 금 가격을 증가시키는 요인으로 작용 된다. 2020년 1월 기준 뉴욕 거래소(COMEX)의 금 시세는 1온스(약 28.35g)당 1,560.30달러이다.

이렇듯 금의 가격이 증가함으로써 금을 채광하는 방법뿐만 아니라 효과 적으로 금 정광(gold concentrate)으로부터 금을 용출하거나 추출하는 방법 도 많이 연구되고 있다. 금 정광에는 흔히 철, 구리, 아연, 납과 같은 불순 물 원소들이 함유되어있다. 금 정광으로부터 금을 용출하는 방법 중 흔히 알려진 방법으로는 수은을 이용한 아말감법, 시안을 이용한 시안화법,



그리고 활성탄을 이용하는 방법들이 존재한다(Nicol et al., 1984; Amankwah, R.K. and Ofori-Sarpong, G., 2014; Veiga et al., 2014). 하지만 이 는 효율적이지 못할 뿐만 아니라 작업자의 인체에 치명적인 영향을 끼치거나 환경적으로 심각한 문제를 발생시키므로 잘 쓰이지 않고 있다. 이에 따라 더 효율적이고 환경적으로 문제되지 않는 방법에 대한 연구가 필요하다. 본 논문 에서는 이러한 문제점들을 해결하고자 마이크로웨이브와 질산을 용매제로 하는 실험을 수행하여, 금을 제외한 황화광물을 용출시키고 납 시금법을 이용하여 금을 회수하고자 한다.



나. 연구의 목적

본 연구 목적은 비가시성 금을 포함하는 금 정광으로부터 금을 효과적 으로 회수하고자 한다.

이를 위해 국내에서 가행중인 금 광산 3곳을 선정하여 비가시성 금을 함유하는 황화광물 정광을 획득하고, 정광시료를 대상으로 마이크로웨이브 질산용출 실험을 수행하여 금을 단체분리 시키고자 하였다. 이후 분리된 비가시성 금은 여과지로 여과하여 용출잔류물로 획득하고, 납 시금법을 이 용하여 순수한 금 입자를 얻고자 하였다.

다. 이론적 배경

우리나라는 함금석영맥(gold bearing quartz vein)을 대상으로 금 정광을 얻는다. 그러므로 이 과정으로 얻어진 금 정광에는 함금석영맥에 포함된 황화광물이 함유되어 있다. 함금석영맥에서 금을 함유하는 주요 황화광물 은 황철석(FeS₂)과 황비철석(FeAsS) 그리고 미량으로 황동석(CuFeS₂), 방연 석(PbS) 및 섬아연석(ZnS)이 동반되며, 금은 황철석이나 황비철석에 비가 시성 형태(invisible type gold)로 들어있다.

비가시성 금이라는 용어는 금이 황화광물에 고함량(ppm에서 wt.%까지) 으로 포함되어 있으나 금 입자가 편광반사현미경 및 전자현미경(SEM)으로 확인되지 않는 경우를 말한다(Chen et al., 2002). 즉 비가시성 금이 황철 석이나 황비철석과 같은 황화광물과 결합되어 고용체(solid solution)를 이 루거나 혹은 0.1µm 이하의 금 입자가 host 황화광물의 격자구조로 형성되 기 때문에 해상도가 낮은 현미경이나 혹은 전자현미경으로 관찰하기 어려 운 것이다. 하지만 고해상도 TEM을 이용해서 석영이나 황철석 속에 포획 (encapsulation)된 직경 50-200Å의 금 입자를 확인할 수 있다(Bakken et al., 1989).

또한, 비가시성 금을 함유하는 EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)로 조사한 결과 금이 나노미터 크기(nano size)로 존재하는데 (Reich et al., 2005), 이 나노크기 금 입자(gold nanoparticle)들은 5-10nm



크기의 둥근 구체(rounded shape) 형태로서, 비소를 함유하는 황철석 (arsenian pyrite)에 포함된다(Fleet and Mumin, 1997; Ashley et al., 2000; Palenink et al., 2004; Reich et al., 2006; Hough et al., 2011).

따라서 황화광물에 포획된 비가시성 금을 단체분리하기 위하여 소성, 고 압산화 및 미생물산화(biooxidation) 방법으로 전처리한다. 그러나 이들 방 법을 적용 후 시안 혹은 비시안 용매로 용출해도 금이 효과적으로 용출되 지 않으며(Cheng et al., 2013; Hasab et al., 2013; Yanuar and Suprapto, 2015), 이러한 금을 저항성(refractory) 금이라 명칭한다(Komnitsas and Pooley, 1989; Swash, 1988).

비가시성 금을 효과적으로 단체분리하고자 소성처리(roasting treatment) 한다. 특히, 소성처리를 전기로(electric furnace)를 이용하는 것보다 마이 크로웨이브를 사용하면 효율이 훨씬 향상된다(Amankwah and Pickles, 2009). 금 정광을 마이크로웨이브로 소성시키면 S는 SO₂로 As는 As₂O₃로 제거되며, 소성 과정에서 As→As₂O₃→As₂O₅로 산화되고, 이 As₂O₅는 적철석 (Fe₂O₃)과 결합해 FeAsO₄를 형성한다. 이때 금이 FeAsO₄에 포획되기 때문에 시안 혹은 비시안 용매에 용해되기 어렵다(Marsden and House, 1992).

마이크로웨이브 용출방법을 적용하면 앞에서 언급한 소성 과정에서 야 기되는 문제점을 극복할 수 있다. 마이크로웨이브 용출방법은 고체 시료를 액체 용매제에 혼합하여 마이크로웨이브로 가열하는 것이다(Veres et al., 2010; Bayca, 2013; Wen et al., 2017). 그러면 마이크로웨이브 에너지에 의 하여 고체 시료와 액체의 용매제가 동시에 가열되기 때문에 용출효율이 향상된다. 마이크로웨이브 용출은 핫플레이트(hot plate)와 같은 전통적인 용출방법보다 용출시간 단축, 효율향상 및 경비절감이 된다(Veres et al., 2010).

비가시성 금을 함유하는 황화광물은 주 구성원이 황철석과 황비철석이 므로 질산용액으로 용해시키면 이들 황화광물들이 쉽게 용해된다(Lee et al., 2019a: Lee and Park, 2019b). 즉 황철석으로 구성된 정광을 마이크로 웨이브 질산용출을 수행하면, 질산에 의하여 황철석이 (1)과 같이 황비철 석은 (2)와 같이 효과적으로 용해되지만 금은 용해되지 않는다(Nan et al.,



2014).

$$FeS_2+4HNO_3 = Fe(NO_3)_3+NO_{(g)}+2S^0+2H_2O$$
 (1)

 $3\text{FeAsS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}^{3+} + 3\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{NO}$ (2)

Anglesite(PbSO₄)형성 과정을 살펴보면 우선 (1)에 의해서 원소 황이 생 성된다. 그리고 정광에 포함된 방연석(PbS)이 질산용액에 의하여 (3)과 같 이 용해된다(Zhan et al., 2019).

$$3PbS+8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2+2NO_{(g)}+4H_2O+3S^0$$
(3)

(1)과 (3)에서 생성된 원소 황(S⁰)이 질산에 의하여 (4)와 같이 황산이 만 들어진다(Karaca et al., 2003; Gao et al., 2009).

$$2HNO_3 + S^0 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_{(g)} \tag{4}$$

이 황산은 방연석과 반응하여 (5)와 같이 anglesite를 형성한다(Spedden et al., 1971; Safarzadeh and Miller, 2014).

$$PbS+2H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4+S^0+SO_{2(g)}+2H_2O$$
(5)

그러나 금은 질산에 용해되지 않으므로 비가시성 금이 효과적으로 단체 분리 된다(Gao et al., 2009; Jotanovic et al., 2012; Kim et al., 2019; Lee et al., 2019; Lee and Park, 2020). 즉 비가시성 금으로 산출되는 황화광물 들을 마이크로웨이브 질산용출에 적용하면 황화광물이 용해되면서 금이 단체분리 된다(Cho et al., 2020). 이러한 원인은 황철석이나 황비철석과 같 은 황화광물은 마이크로웨이브 에너지를 잘 흡수하여 짧은 시간에 고온으로 열분해(thermal decomposition)되는 극반응 광물(hyperactive mineral)이기 때문



이다(Haque, 1999). 또한, 질산은 영구 극성물질이기 때문에 마이크로웨이 브파를 잘 흡수하여 단시간에 고온으로 가열되기 때문이다. 비가시성 금을 함유하는 황화광물 입자를 질산용액에 용출시키면, 용해작용은 황화광물의 표면에서 일어나며, 점점 광물입자 크기가 감소된다. 이처럼 용해작용이 광물 표면에서 점점 광물내부로 진행된다는 이론이 shrinking core model 이다(Levenspiel, 1999; Huang and Rowson, 2002). 그러므로 질산의 용해작 용이 일단 시작되면 황화광물의 직경이 점점 감소되기 때문에 결국 황화 광물의 무게가 감소된다. 따라서 질산에 의한 용해작용으로 황화광물 내부 에 포획되어 있던 금 입자가 분리된다. 즉 단체분리하기 어려운 금을 함유 하는 황화광물이라면, 차라리 황화광물 전체를 용해시켜 금의 표면을 자연 스럽게 분리되게 하는 것이 더 효율적일 수 있다(Lee and Park, 2020).

따라서 (1)-(4)처럼 용출잔류물 속에는 다양한 광물들이 남게 되는데 금, 원소 황, anglesite, 석영 등이 남으며, 이들 용출잔류물로부터 나노 크기의 금을 분리하기 매우 어렵다. 하지만 용출잔류물을 납 시금(lead fire assay) 법에 적용하면 나노 크기의 금을 효과적으로 분리할 수 있다(Hoffman et al., 1998; McIntosh, 2004). 산화납(PbO), 붕사(Na₂B₄O₇), 소다회(Na₂CO₃), 석 영(SiO₂), 밀가루(C⁰) 등의 융제(flux)를 용출잔류물과 혼합하여 1,000℃에서 가열하면, 잔류물에 포함되어있던 석영은 융제로 작용하여 슬래그(slag)로 분리되고, anglesite는 (6)과 같이 밀가루와 반응하여 납(Pb⁰)으로 환원된다 (Chen et al., 2016; Tang et al., 2018). 또한, anglesite는 (6)과 같이 소다회 및 밀가루와 반응하여 납으로 환원된다(Pickles and Toguri, 1993). 이때 산 화납이 납추(lead button, Pb⁰)를 형성하여 금을 포집하듯이, (6)과 (7)에 의 해서 형성된 납들은 납추로 환원되면서 금을 포집한다.

$$PbSO_4 + C = Pb^0 + CO_{2(g)} + SO_{2(g)}$$
(6)

$$PbSO_{4} + Na_{2}CO_{3} + C^{0} = Pb^{0} + Na_{2}SO_{4} + CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$
(7)

2. 실험재료 및 방법

가. 실험개요

본 연구는 비가시성 금으로 산출되는 황화광물 정광을 마이크로웨이브 질산용출 실험을 통해 금을 단체분리 시키고 단체분리된 용출잔류물에 포 함된 금을 납 시금법을 이용하여 효과적으로 회수하고자 하였다. 우선 실험 에 쓰일 시료에 대하여 연마편을 만들어 편광반사현미경으로 관찰하였고, 정광시료에 대하여 입도분석, XRD 분석, 전 함량분석, 전자현미경분석을 진 행하였다. 그다음에 정광시료를 대상으로 마이크로웨이브 질산용출 실험을 수행하였다. 용출실험 조건은 금산(질산농도, 마이크로웨이브 노출시간, 시 료첨가량)(Table 2-1), 모이산(질산농도)(Table 2-2), 영천(질산농도)(Table 2-3) 순서로 실험을 진행하였으며 온도, 무게감소율, 중금속용출률을 알아보 았다. 또한, 용출잔류물에 대하여 납 시금법으로 금 함량을 분석하였다. 전 체적인 연구 개요도는 Fig. 2-1에 나타냈다.



Fig. 2-1. Flow sheet in this experiment.



material experiment condition						
	Concentration	Microwave				
Geumsan	of nitric	irradiation	Sample mass			
	acid(M)	time(min)	(g)			
Exp.1	1	15	50			
Exp.2	2	15	50			
Exp.3	3	15	50			
Exp.4	4	15	50			
Exp.5	5	15	50			
Exp.6	6	15	50			
Exp.7	7	15	50			
Exp.8	8	15	50			
Exp.9	8	3	50			
Exp.10	8	6	50			
Exp.11	8	9	50			
Exp.12	8	12	50			
Exp.13	8	15	50			
Exp.14	8	18	50			
Exp.15	8	21	50			
Exp.16	8	24	50			
Exp.17	8	24	30			
Exp.18	8	24	40			
Exp.19	8	24	50			
Exp.20	8	24	60			
Exp.21	8	24	70			
Exp.22	8	24	80			
Exp.23	8	24	90			
Exp.24	8	24	100			

Table 2-1. The summary of experiment conditions of Geumsan samples.



material	experiment condition					
	Concentration	Microwave	Comple mass			
Moisan	of nitric	irradiation				
	acid(M)	time(min)	(g)			
Exp.25	1	12	100			
Exp.26	2	12	100			
Exp.27	3	12	100			
Exp.28	4	12	100			
Exp.29	5	12	100			
Exp.30	6	12	100			

Table 2-2. The summary of experiment conditions of Molsan sam

Table 2-3. The summary of experiment conditions of Yeongcheon samples.

material	material experiment condition								
Voong	Concentration	Microwave	Comple more						
choon	of nitric	irradiation	(a)						
CHEOH	acid(M)	time(min)	(g)						
Exp.31	1	15	100						
Exp.32	2	15	100						
Exp.33	3	15	100						
Exp.34	4	15	100						
Exp.35	5	15	100						
Exp.36	6	15	100						



나. 실험재료

국내 금광산 3개 지역을 선정하였으며, 해당 지역을 방문하여 시료를 채 취 후 연구용 시료로 사용하였고(Fig. 2-2), 구체적인 위치와 위도 및 경도 를 다음과 같이 나타내었다(Table 2-4).

Table	2-4.	Latitude	and	longitude	in	this	study	of	Sampling	sites.

	Location	Latitude	Longitude	Production
	Location	(°)	(°)	mineral
	Jinsan-myeon,			
Geumsan	Geumsan-gun,	34° 11′	127° 35′	Gold
	Chungcheongnam-do			
Moison	Bugok-ri, Hwangsan-myeon,	31° 56/	126° 38/	Gold,
	Haenam-gun, Jeollanam-do	54 50	120 30	Silver
Veona	Suseong-ri, Imgo-myeon,			Gold
abaan	Yeongcheon-si,	36° 03′	129° 13′	Distinum
cheon	Gyeongsangbuk-do			Plaullulli



Fig. 2-2. Sample locations of this study.



다. 실험방법

1) 마이크로웨이브 질산용출 실험

금은 nugget effect가 심하게 일어나는 원소로 알려져 있다. 그러므로 분 석이나 실험을 진행하기 위해 시료를 채취할 때 성분에 대한 오차가 크게 일어난다. 따라서 실험에 사용된 시료를 채취하기 전에 전체 시료를 충분히 혼합하였다(Dominy et al., 2003; Wang et al., 2016). 채취된 시료를 삼각플 라스크(5.0L)에 넣고 산업용 마이크로웨이브(industrial microwave, 2.45GHz, 3kW)에 넣었다. 삼각플라스크 상단은 응축기와 분별깔때기 및 가스 배출구 로 연결하였다. 분별깔때기는 응축기 사이에 유리관을 삽입하여 연결하였 다. 이후 마이크로웨이브 전원을 올리고 warm up을 5분 동안 진행하였다. warm up이 진행되는 동안 질산용액을 만들고 1000ml 질산용액을 분별깔때 기에 주입하여 삼각플라스크로 유입되도록 하였다. 질산용액이 삼각플라스 크에 주입이 완료된 후 분별깔때기 하단의 멈춤 꼭지를 밀폐하고 마이크로 웨이브를 작동시켜 용출실헊을 진행하였다(이하 마이크로웨이브 질산용출 실험). 용출실험이 진행되는 동안 질산용액과 시료가 교반되면서 수 분내 갈색가스가 발생되었다. 삼각플라스크 내부 벽면은 교반반응에 의해 3-10cm 정도의 수위가 반응물로 젖게 된다. 용출실험이 진행되는 동안 발 생된 질산가스(NO2)는 응축기와 가스 배출구를 거쳐, 가스 세척용기, 활성탄 흡착 장치 그리고 배출 덕트를 통해 정화시킨 후 옥상으로 배출시켰다(Fig. 2-3). 용출실험이 종료된 즉시 삼각플라스크내 용출용액의 온도를 적외선 온도계(infrared radiation thermometer, 835-T1, Testo, Germany)로 측정하 였고, 용출잔류물을 여과한 후 건조된 시료에 대하여 무게감소율을 측정하 였다.





Fig. 2–3. Photograph of microwave leaching system. a: microwave oven, b: feeding of nitric acid solution through a claisen adapter, c: reflux condenser, d: the erlenmeyer flask containing raw concentrate and nitric acid solution.



2) 여과실험

마이크로웨이브 질산용출 실험이 끝난 후 삼각플라스크에 들어있는 용출 용액과 용출잔류물을 여과시스템(diameter= 30cm, height= 26cm)에 모두 부 었다. 이 여과시스템 하부에는 Fig. 2-4와 같이 정량 여과지(filter paper, No53(1-2µm), Hyundai micro, Korea) 3장을 겹쳐 놓았다. 용출용액과 잔류물 이 있는 여과시스템에서 주사기를 이용하여 용출용액 10ml를 채취하였고, 실린지(syringe) 필터(pore size= 0.45µm)로 여과하여 금속이온 함량을 원자흡 수분광기로 분석하였다. 용액이 채취된 후 삼각플라스크 내부 벽면은 3차 증류수를 이용하여 여러 차례 세척하였고 남은 세척용액을 여과시스템에 유입시켰다. 여과시스템에 연결된 진공펌프(vacuum pump, 2014C-02, Welch, Germany)를 가동하여 여과하였다. 여과가 종료된 후, 여과지 3장 모 두를 동시에 건조기에서 40℃로 12시간 건조하였다(Fig. 2-5). 건조된 여과 지는 시료와 여과지를 분리 후 분리된 시료에 대하여 납 시금법의 시료로 사용하여 금 함량을 결정하였다.





Fig. 2-4. Photograph of vacuum filtration system using 1-2µm filter paper.



Fig. 2–5. Photographs of filter papers. a: raw filter paper, b: leaching residue and fine particles on the first filter papers, c: the second and the third filter paper. The scale bar is 30cm in length.



라. 분석방법

1) 편광현미경 분석

연구대상 광석에 대하여 광물학적 특성을 알아보기 위해 연마편을 제작하 였다. 광석시료를 절삭기로 컷팅한 후 레진과 하드너(Cold Mounting Resin&Hardener, MCM-AP-Q-KIT, Acrylic, R&B, Korea)를 이용하여 시편을 제작하였고(레진5 : 하드너1), grinding과 polishing을 거쳐 연마편을 완성 시 켰다. 완성된 연마편은 편광반사현미경(polarization microscope, LV100POL, Nikon, Japan)(Fig. 2-6)을 이용하여 황화광물의 종류와 결정구조에 대하여 관찰하였다.



Fig. 2-6. The photograph of polarization microscope.



2) 전자현미경 분석

정광시료의 정량적 특성을 관찰하기 위해 본교 내 공동장비운영센터 전 자현미경 분석실을 통하여 전자현미경 분석을 하였다. 정광시료는 아세톤 (acetone)과 초음파세척기를 이용하여 3회 세척 후 증류수로 린스 하였고, 건조된 시료를 carbon 재질의 양면테이프에 부착하였다. 이 양면테이프는 알루미나 시료 holder에 부착시켜 전자현미경코팅기(ion sputter coater, E-1030, Hitachi, Japan)를 이용하여 백금코팅 하였다. 전자현미경은 주사전 자현미경(field emission scanning electron micropscope, FE-SEM, S4800, Hitachi, Japan)과 액세서리인 후방산란전자(back scattered electron, BSE, C960593, Hitachi, Japan)을 동시에 가동하였으며, 정성분석은 에너지분산분 석(energy dispersive analyzer, EDS, ISIS310, Jeol, Japan)으로 수행하였다 (Fig. 2-7). 분석조건은 전압 15kV 전류 10mA에서 시료의 영상을 확보하였 다. EDS 정성분석은 전자빔의 직경 0.1µm을 이용하여 시료 표면을 점(point) 분석 및 면(area)분석 하였다.



Fig. 2-7. The photograph of field emission scanning elelctron microscope and energy dispersive analyzer.



3) XRD 분석

정광시료 및 실험후 용출잔류물에 대하여 광물의 존재형태를 파악하고자 하 였다. 이를 위해 본교 내 공동장비운영센터 X-선 분석실에 있는 X선-회절분 석(x-ray diffraction, XRD)을 실시하였다. 사용된 장비는 네덜란드 PANalytical 사의 X'Pert Pro MRD를 이용하였다. X선 회절분석이란 X선을 배열구조 또는 결정구조를 가진 시료에 단파장의 X선을 조사하여 회절된 선을 브래그 방정 식($2dsin\theta = n\lambda$)을 이용해 결정구조를 파악하는 분석법이다(θ = 산란각, n= 정수, λ = X-선 파장). 기계의 분석조건은 Cu-K α 선을 이용하여 가속전압 40kV, 전류 30mA, 주사속도(scan speed) 2°/min.으로 3~70° 의 2 θ 구간을 분석하였다(Fig. 2-8).



Fig. 2-8. The photograph of X-ray diffraction analyzer.



4) 입도분석

대상 시료의 입도 크기를 확인하기 위하여 정광시료에 대하여 입도분석 (grain size analysis)을 실시하였다. 분석 기기는 영국 Malvern사의 Master sizer-3000E를 이용하였으며(Fig. 2-9), 0.2U로 여과한 초순수기(EXL5, Vivagen, Germany)에서 3차 증류수(deionized water) 450ml를 비커에 첨가하 여 혼탁도를 영점 조정하였다. 이후 5-20%의 혼탁도가 되도록 시료를 첨가 하였다. 혼탁도 조절이 끝난 후 레이저 빔을 분산되는 시료에 조사하여 산 란 각도 변화를 측정하였고, 산란각도 변화 측정은 5회 반복 측정하였다. 이를 평균(D₁₀, D₅₀, D₉₀)으로 나타냈다.



Fig. 2-9. The photograph of grain size analyzer.



5) 전 함량분석

정광시료의 전 함량특성을 알아보기 위하여 왕수분해를 하였다. 사용된 장비 는 고주파 분해장치(microwave digestion system, MARS 6, CEM, USA)이다(Fig. 2-10). 시료 1.00g과 왕수(염산3·질산1) 10ml를 3개의 테프론용기에 각각 넣고, 20분 동안 200℃로 가열 후, 20분 동안 200℃ 온도를 유지하였다. 그다음 20분 이상 냉각시켰다. 용기 속 냉각된 용출용액 무게를 정밀 저울로 소수점 2번째 자리까지 측정하였고, 최종 체적이 20ml가 되도록 증류수로 mass를 조정하였다. 조정된 용출용액은 실린지(syringe) 필터(pore size= 0.45µm)로 여과하고 금속함량 은 원자흡수분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)로 분석하였다(Fig. 2-10).



Fig. 2-10. The photograph of microwave digestion system.


6) 납 시금법

금 분석을 AAS나 ICP를 이용하는 경우, 일반적으로 필요한 시료량은 lg 이다. 이처럼 작은 양의 시료를 채취하는 경우 금은 시료에 극미량으로 존 재하기 때문에 gold nugget effect 현상이 일어나기 쉽다. 따라서 금을 분 석할시 샘플이 많을수록 대표적인 시료가 된다. 그러므로 납 시금법에 투 입하는 샘플을 10.0g으로 하였다(McDonald et al., 1994; Balcerzak, 2002). 시료(용출잔류물) 10.0g, 산화납(litharge) 35g, 소다회(soda ash) 70g, 붕사 (borax) 12g, 규사(silica) 12g, 순수한 납종이 4g를 초벌구이 도가니에 첨가 하였다. 납종이를 넣는 이유는 시료가 슬래그 형태로 용융될 때 비중이 무 거운 금은 아래로 내려가고 비중이 납보다 가벼운 물질들은 위로 올라가 도록 하기 위함이다. 이들 시료가 혼합되어있는 도가니들을 전기로에 넣고 공기를 밀폐한 상태로 1,150℃로 1시간 30분 동안 용융시켰다. 이후 용융 된 슬래그를 거푸집에 붓고 15분 동안 자연 냉각시켰다. 이때 상온에 냉각 된 유리질 슬래그는 깨짐현상이 발생하며, 이를 파쇄하여 납추(lead button)를 분리하였다. 납추는 큐펠 도가니에 넣고 950℃에서 60분간 가열 하여 납 성분이 도가니 내부로 흡수되도록 큐펠레이션(cupelation) 하였다. 도가니 바닥에 남은 은 구슬(silve bead)을 회수해 무게를 측정하고, 히팅 블록(heating block)에 20% 질산 15ml를 첨가하여 150℃로 15분간 용해작 용으로 Ag를 제거하였다. 그리고 금 잔류물에 포함된 불순물을 완전히 제거 하기 위해 950℃에서 다시 1분 동안 가열(annealing)하였다. 이후 순수한 금 입자를 회수하여 품위를 계산하였다(Fig. 2-11). 회수된 금 입자들은 실체현 미경(stereoscopic microscope, SZ61, OLYUMPUS, Japan)으로 관찰하였다. 납 시금법에서 분석된 금 함량은 다음 (8)과 같다.

 $Gold(g/t) = G_w \times (1,000/S_w)$ (8)

Gw = 분금작업 후 금 무게(mg) Sw = 납 시금법에 투입한 시료 무게(g)





Fig. 2-11. The photographs of fire assay process for gold content measurement. a: samples, b: charging in the fire-crucible, c: fusion in the electric furance, d: cooling in the iron mold, e: parting with nitric acid, f: weighting of gold.



3. 결과 및 고찰

가. 광물학적 특성

1) 연마편

금산 시료에서 관찰된 광물들은 황철석, 황동석, 방연석, 섬아연석 및 석 영(Fig. 3-1), 모이산 시료는 황철석, 황동석 및 석영(Fig. 3-2), 그리고 영 천 시료는 황철석, 황비철석, 황동석 및 휘동석(Fig. 3-3)이다. 모든 연마편 에서 자연 금(native gold)이나 엘렉트럼(electrum)은 확인할 수 없었다. 이 는 금이 미립자 혹은 비가시성 형태로 존재하기 때문에 확인할 수 없었던 것으로 생각된다. 또한, 금산광산 연마편에 염산을 첨가하자 격렬한 반응 이 일어났다. 이는 현미경에서는 관찰하기 어려웠지만 탄산염광물이 포함 되었기 때문으로 사료된다.





Fig. 3-1. Polarization microscope photographs of Geumsan gold ore. Py: pyrite, Cp: chalcopyrite, Gn: galena, Sp: sphalerite, Q: quartz. The scale bars are 100µm(a, b and c) and 200µm(d) in length.





Fig. 3-2. Polarization microscope photographs of Moisan gold ore. Py: pyrite, Cp: chalcopyrite, Q: quartz. The scale bars are 500µm(a) and 100µm(b) in length.



Fig. 3-3. Polarization microscope photographs of Yeongcheon gold ore. Py: pyrite, Cp: chalcopyrite, Asy: arsenopyrite, Cct: chalcocite, Q: quartz. The scale bars are 500 µm in length.



2) 입도분석

대상 시료의 입도 크기를 확인하기 위하여 입도분석(grain size analysis, Master sizer-3000E, Malvern, United Kingdom)을 하였다. 혼탁도를 영점조 정 후 입도를 측정하였다. 입도분석을 한 결과 금산 시료는 D₁₀= 5.6µm, D₅₀= 78µm 그리고 D₉₀= 185µm로 나타났다(Fig. 3-4). 모이산 시료는 D₁₀= 12 µm, D₅₀= 28µm 그리고 D₉₀= 81µm로 나타났으며(Fig. 3-5), 영천 시료는 D₁₀= 0.18µm, D₅₀= 1.78µm 그리고 D₉₀= 22µm(Fig. 3-6)로 나타났다.



Fig. 3–4. Particle size distribution of powdered sample from Geumsan. solid line: residue distribution curve, dotted line: cumulative distribution curve.





Fig. 3–5. Particle size distribution of powdered sample from Moisan. solid line: residue distribution curve, dotted line: cumulative distribution curve.



Fig. 3–6. Particle size distribution of powdered sample from Yeongcheon. solid line: residue distribution curve, dotted line: cumulative distribution curve.



3) XRD

광물의 존재형태를 파악하기 위해 정광시료에 대하여 X선-회절분석을 하였 다. 분석조건은 Cu-Kα 선을 이용하여 가속전압 40kV, 전류 30mA, 주사속도 2°/min.으로 3~70°의 2θ 구간을 분석하였다. 정광시료를 XRD 분석한 결과 금산 시료에서 방해석, 백운석, 형석, 황철석 및 석영 피크를(Fig. 3-7) 모 이산 시료는 황철석과 석영 피크를(Fig. 3-8) 그리고 영천 시료는 황비철 석, 황철석 및 석영 피크를(Fig. 3-9) 확인할 수 있었다. 전자현미경이나 연마편에서는 다양한 광물들을 확인할 수 있었으나, XRD 분석에서는 그 렇지 못하였다.



Fig. 3–7. XRD pattern of Geumsan concentrate. C: calcite, D: dolomite, F: fluorite, Py: pyrite, Q: quartz.





Fig. 3-8. XRD pattern of Moisan concentrate. Py: pyrite, Q: quartz.



Fig. 3-9. XRD pattern of Yeongcheon concentrate. Asy: arsenopyrite, Py: pyrite, Q: quartz.



4) 전자현미경 분석

정광시료의 정량적 특성을 관찰하기 위해 전자현미경 분석을 하였다. 깨 끗하지 않은 정광시료는 표면에 먼지나 불순물들이 많이 묻어있기 때문에 전자현미경 분석시 선명한 이미지를 볼 수 없다. 이러한 이유때문에 세척 후 시료를 관찰하였다. 세척방법은 다음과 같다. 아세톤(acetone)과 초음파 세척기를 이용하여 3회 세척 후 증류수로 린스 하였고, 건조된 시료를 carbon 재질의 양면테이프에 부착하였다. 이 양면테이프는 알루미나 시료 holder에 부착시켜 전자현미경코팅기(ion sputter coater, E-1030, Hitachi, Japan)를 이용하여 백금코팅 하였다. 전자현미경은 주사전자현미경과 액세서 리인 후방산란전자(back scattered electron, BSE, C960593, Hitachi, Japan)를 동시에 가동하였으며, 정성분석은 에너지분산분석(energy dispersive analyzer, EDS, ISIS310, Jeol, Japan)으로 수행하였다. 분석조건은 전압 15kV 전류 10mA 에서 시료의 영상을 확보하였다. EDS 정성분석은 전자빔의 직경 0.1µm을 이 용하여 시료 표면을 점(point)분석 및 면(area)분석 하였으며, 분석 결과는 다음과 같다(Fig. 3-10, Fig. 3-11, Fig. 3-12).





Fig. 3-10. SEM image of sulfide, halogen, and carbonate minerals in the Geumsan sample. Dotted line of square is EDS analysis area. The scale bars are 50µm(a,b and d) and 100µm(c) in length.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	Element	Atomic%	Total
1 0000	Fe	24.22	100.00
1 area	S	75.78	100.00
	Cu	15.07	
2 area	Fe	20.08	100.00
	S	64.85	
2 0500	Ca	25.43	100.00
5 area	F	74.57	100.00
	Ca	15.41	
4 area	С	4.43	100.00
	0	80.17	

Table 3-1. The results of EDS analysis from Fig. 3-10.





Fig. 3-11. SEM image of sulfide, tin, and silicate minerals in the Moisan sample. Dotted line of square is EDS analysis area. The scale bars are $10\mu m(a)$ and $50\mu m(b,c)$ and d) in length.

	Element	Atomic%	Total
1 area	Sn	100.00	100.00
2 area	Fe	26.68	100.00
	S	73.32	100.00
2 oron	Si	25.57	100.00
5 alea	0	74.43	100.00
1 000	Fe	25.44	100.00
4 area	S	74.56	100.00

Table 3-2. The results of EDS analysis from Fig. 3-11.





Fig. 3-12. SEM image of sulfide, tin, and silicate minerals in theYeongcheon sample. Dotted line of square is EDS analysis area. The scale bars are 20µm(a), 30µm(d) and 50µm(b,c) in length.

	Element	Atomic%	Total
	Fe	19.98	
1 aroa	As	34.68	100.00
1 alea	Au	2.12	100.00
	S	43.22	
	Fe	34.75	
) oroo	As	24.74	100.00
z area	Au	1.69	100.00
	S	38.83	
2 0500	Fe	76.25	100.00
s alea	S	23.75	100.00
1 000	Si	25.54	100.00
4 area	0	74.46	100.00

Table 3-3. The results of EDS analysis from Fig. 3-12.



나. 화학적특성

1) 전 함량분석

정광시료의 전함량 특성을 알아보기 위하여 왕수분해를 하였다. 사용된 장비 는 고주파 분해장치(microwave digestion system, MARS 6, CEM, USA)을 이용하 였다. 왕수분해 후 얻어진 용출용액에 대하여 금속함량을 원자흡수분광기로 측 정하였으며 결과는 다음과 같다(Table 3-4),(Table 3-5),(Table 3-6).

Table 3-4. Chemical composition of Geumsan samples by AAS and fire assay.

unit:	mg/kg
carne.	

Elements(mg/L)	Au ^(FA)	Ag	Cu	Fe	Pb	Bi	Zn
Contents	1,840.00	839.71	9,087.76	228,379.30	4,242.93	164.73	2,305.17

FA:fire assay for Au.

Table 3-5. Chemical composition of Moisan samples by AAS and fire assay.

• ,	/1
11m1t.	malla
umu	1112/112

Elements(mg/L)	Au ^(FA)	Ag	Cu	Fe	Pb	Те	Zn
Contents	54.40	1,681.66	2,541.68	353,570.22	3,144.83	675.79	5,653.38

FA:fire assay for Au.

Table 3-6. Chemical composition of Yeongcheon samples by AAS and fire assay.

unit: mg/kg

Elements(mg/L)	Au ^(FA)	Ag	Cu	Fe	Pb	Те	Zn
Contents	15.80	76.23	19,721.45	444,346.19	9,269.82	23.97	125.00

FA:fire assay for Au.

다. 마이크로웨이브 질산용출 실험

연구대상 정광시료들에 대하여 마이크로웨이브 질산용출 실험을 진행하였다. 용출실험 조건은 금산 시료(질산농도, 마이크로웨이브 노출시간, 시료 첨가량), 모이산 시료(질산농도), 영천 시료(질산농도) 순서로 실험을 진행하 였으며 온도, 무게감소율, 중금속용출률에 대한 실험결과는 다음과 같다.

1) 온도, 무게감소율

가) 용출용액 온도측정

각 실험조건별로 마이크로웨이브 질산용출 실험을 진행한 후 실험이 종 료된 즉시 삼각플라스크내 용출용액의 온도를 적외선 온도계(infrared radiation thermometer, 835-T1, Testo, Germany)로 측정하였다. 실험결과 에서 볼 수 있듯이 질산농도가 높을수록, 마이크로웨이브 조사시간이 길어 질수록 온도가 증가하는 것을 알 수 있었으나, 시료첨가량이 많아진다고 해서 온도가 높아지지 않았다. 이를 통해 용출온도에 영향을 주는 요소는 질산농도와 마이크로웨이브 조사시간임을 확인할 수 있었다.

나) 용출잔류물 무게감소율

각 실험 조건별로 마이크로웨이브 질산용출 실험을 진행한 후 여과실험 을 통해 얻어진 용출잔류물에 대하여 40℃ 12시간 동안 건조하였다. 그 후 용출잔류물에 대한 무게감소율을 측정하였다. 금산 시료는 Exp.23 (시료첨 가량 90g)에서 최대 68%의 무게감소율을 보였고, 모이산 시료는 6M에서 최대 85%의 무게감소율을 보였으며, 영천 시료 또한, 6M에서 최대 81%의 무게감소율을 보였다. 금산 시료는 8M로 실험했음에도 68% 무게감소율을 나타냈다. 이를 통해 질산에 반응하는 황화광물 이외에 형석, 석영과 같이 질산에 반응하지 않는 광물이 포함되었음을 알 수 있었으며(Table 3-7), 모 이산, 영천 시료는 질산에 잘 반응하는 황화광물로 시료의 성분비가 이루 어져있기 때문에 무게감소율이 높음을 확인할 수 있었다(Table 3-8, Table 3-9).



experiment	dry woight(g)	weight loss $rato(\%)$	tomporatura (\mathcal{C})
conditions	uly weight(g)	weight loss late(10)	
1M	35.63	29	86.60
2M	26.33	47	87.50
3M	26.64	47	86.00
4M	26.48	47	85.10
5M	24.46	51	86.00
6M	23.44	53	90.90
7M	23.84	52	88.80
8M	23.21	54	95.00
3min	30.15	40	56.30
6min	28.77	42	63.60
9min	27.25	46	73.10
12min	24.95	50	85.20
15min	23.48	53	91.70
18min	20.72	59	93.40
21min	20.61	59	95.00
24min	19.52	61	97.20
100g	38.79	61	98.20
90g	28.90	68	98.00
80g	26.09	67	94.20
70g	24.23	65	94.70
60g	21.75	64	96.50
50g	18.49	63	96.70
40g	15.29	62	97.00
30g	11.72	61	95.90

Table 3-7. Weight loss rate and temperature variation on Geumsan sample by microwave nitric acid leaching.



experiment	dry weight(g)	weight loss rate(%)	temperature $(^{\circ}C)$
conditions	ury weight(g)		
1M	79.17	21	78.60
2M	58.30	42	82.90
3M	43.47	57	83.50
4M	30.58	69	83.20
5M	17.11	83	86.60
6M	14.94	85	89.40

Table	3-8.	Weight	loss	rate	and	tempera	ature	variation	on	Moisan	sample	by
			1	micro	wave	e nitric	acid 1	leaching.				

Table 3-9.	Weight loss rate an	nd temperature	variation on	Yeongcheon
	sample by micro	wave nitric ac	id leaching.	

experiment	dry weight(g)	weight loss rate(%)	temperature (\mathbb{C})		
conditions	uiy weight(g)	weight loss late(10)			
1M	78.05	22	62.90		
2M	53.08	47	73.80		
3M	31.70	68	79.80		
4M	27.16	73	84.40		
5M	21.65	78	85.60		
6M	19.30	81	94.60		



2) 용출률

마이크로웨이브 질산용출 실험조건에 따른 정광의 금속원소 용해효율을 알아보기 위해 정광에 대한 용출용액의 금속원소 함량을 AAS로 측정하였 다. 용출용액은 마이크로웨이브 질산용출 실험이 끝나고 여과실험을 진행 할 때 용출용액과 잔류물이 있는 여과시스템에서 주사기를 이용하여 용출 용액 10ml를 채취하였고, 실린지(syringe) 필터(pore size= 0.45µm)로 여과한 용액을 사용하였다.

분석 항목은 Pb, Zn, Cu, Fe, As 그리고 Au이며 정광시료에 대한 전 함 량분석을 토대로 실험 후 용출용액에 대한 용출률을 조사하였다. 금산 시 료(Table 3-10)에서 Fe는 질산농도 3M에서 완전용출 되었으며, 마이크로웨 이브 조사시간 및 시료첨가량 모든 조건에서도 완전용출 되었음을 확인할 수 있었다. Pb는 질산농도 7M 그리고 조사시간 15분에서 완전용출 되었음 을 확인하였다. 하지만 Cu는 시료첨가량 90g, 80g에서만 완전히 용출되었 으며 8M의 질산농도에서 40%밖에 용출되지 않았음을 확인하였다.

모이산 시료(Table 3-11) 결과는 질산농도 6M에서 Fe가 완전용출 되었으며, Cu는 63%, Pb는 43%, Zn은 84%의 용출률을 보였다. 영천 시료 (Table 3-12) 결과는 질산농도 6M 조건에서 Fe가 96%의 용출률을, Cu는 100%의 용출률을 그리고 As는 49%의 용출률을 보였으며, 질산농도 2M 조 건에서 Zn이 완전용출 되었음을 확인하였다.

Au는 모든 실험조건에서 불검출로 나타났다. 즉, 질산용액의 강력한 산 화 능력에도 불구하고 또한, 황철석에 강력히 분해영향을 주는 마이크로웨 이브 에너지에도 불구하고 Au는 전혀 용해되지 않았으며, 용출잔류물에 남아있을 것으로 사료된다.



_

_

Table 3-10. Leaching content and rate for the elements on the leaching solution(after 0.45μ m filtration) of Geumsan sample as a function of nitric acid concentration, microwave heating time and sample addition amount.

	Fe		Cu		Pb		Zn		Au	
	wt.%	LR%	wt.%	LR%	wt.%	LR%	wt.%	LR%	mg/L	LR%
1M	4.24	52	0.06	14	0.08	38	0.04	39	n.d	
2M	5.25	64	0.07	16	0.08	38	0.06	62	n.d	
3M	10.30	100	0.08	18	0.18	84	0.08	78	n.d	
4M	9.98	100	0.09	19	0.20	93	0.09	87	n.d	
5M	9.03	100	0.11	24	0.21	99	0.12	100	n.d	
6M	10.30	100	0.15	33	0.20	96	0.12	100	n.d	
7M	10.76	100	0.17	37	0.20	100	0.13	100	n.d	
8M	10.96	100	0.18	40	0.23	100	0.14	100	n.d	
3min	8.97	100	0.04	9	0.22	100	0.10	100	n.d	
6min	8.86	100	0.07	16	0.21	98	0.13	100	n.d	
9min	9.00	100	0.10	23	0.19	90	0.13	100	n.d	
12min	9.20	100	0.15	33	0.20	93	0.13	100	n.d	
15min	9.78	100	0.24	52	0.22	100	0.13	100	n.d	
18min	10.53	100	0.28	61	0.23	100	0.13	100	n.d	
21min	9.49	100	0.30	65	0.20	96	0.12	100	n.d	
24min	10.70	100	0.35	78	0.23	100	0.13	100	n.d	
100g	6.43	100	0.80	88	0.63	100	0.30	100	n.d	
90g	8.34	100	1.12	100	0.71	100	0.32	100	n.d	
80g	11.91	100	1.34	100	0.69	100	0.30	100	n.d	
70g	14.37	100	0.49	77	0.35	100	0.20	100	n.d	
60g	18.93	100	0.42	78	0.31	100	0.18	100	n.d	
50g	22.65	100	0.33	72	0.24	100	0.14	100	n.d	
40g	24.47	100	0.25	68	0.17	100	0.09	100	n.d	
30g	26.29	100	0.19	71	0.14	100	0.07	100	n.d	

wt.%: weight %, LR%: leaching rate %, n.d: not detected.



Table 3-11. Leaching content and rate for the elements on the leaching solution(after 0.45µm filtration) of Moisan sample as a function of nitric acid concentration.

	Fe		Cu		Pb		Zn		Au	
	wt.%	LR%	wt.%	LR%	wt.%	LR%	wt.%	LR%	mg/L	LR%
1M	7.85	22	0.07	28	0.007	3	0.04	8	n.d	
2M	19.25	54	0.12	48	0.010	3	0.12	22	n.d	
3M	21.17	60	0.11	45	0.015	5	0.24	44	n.d	
4M	27.11	77	0.13	53	0.022	7	0.34	60	n.d	
5M	29.18	83	0.15	60	0.037	12	0.39	70	n.d	
6M	36.22	100	0.16	63	0.13	43	0.47	84	n.d	

wt.%: weight %, LR%: leaching rate %, n.d: not detected.

Table 3-12. Leaching content and rate for the elements on the leaching solution(after 0.45µm filtration) of Yeongcheon sample as a function of nitric acid concentration.

	Fe		Cu		As		Zn		Au	
	wt.%	LR%	wt.%	LR%	wt.%	LR%	wt.%	LR%	mg/L	LR%
1M	7.50	17	0.98	50	6.40	18	0.008	68	n.d	
2M	17.74	40	1.47	76	8.66	24	0.020	100	n.d	
3M	22.24	51	1.49	76	13.28	37	0.027	100	n.d	
4M	31.53	72	1.88	97	12.81	36	0.022	100	n.d	
5M	35.73	81	1.84	95	15.93	45	0.032	100	n.d	
6M	42.32	96	1.99	100	17.31	49	0.034	100	n.d	

wt.%: weight %, LR%: leaching rate %, n.d: not detected.



3) 용출잔류물 XRD

가) 금산 시료

①농도효과

용출잔류물에 대하여 XRD 분석한 결과, 황철석은 1M과 2M에서만 나타 났다. 1M에서 황철석의 피크들이 거의 완전하게 나타났지만 2M에서는 부 분적으로 피크가 나타났다(Fig. 3-13). 그러나 3-8M 용출잔류물에서 황철 석이 완전히 사라졌다. 이 결과는 정광에 포함되어 있던 황철석이 1-2M 의 질산용출에서는 부분적으로 용해되었고, 3-8M에서 황철석이 완전히 용 해되었음을 의미한다. 방해석은 1M의 용출잔류물에서 부분적으로 나타났 다. 형석은 1-8M 질산농도 전체의 잔류물에서 나타났다. 이는 정광 속 형 석이 마이크로웨이브 질산용출에 용해되지 않았기 때문이다. 석고는 1-8M 질산농도 전체의 용출잔류물에서 나타났다. 석고가 나타나는 원인은 정광 에 포함된 방해석, 황철석이 마이크로웨이브 질산용출에 의하여, 즉 (9)-(13)의 반응이 일어났기 때문이다(Karaca et al., 2003; Sracek et al., 2004; Gao et al., 2009).

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_{2(g)}$$
 (9)

$$FeS_2+4HNO_3 = Fe(NO_3)_3+NO_{(g)}+2S^0+2H_2O$$
 (10)

$$2HNO_3 + S^0 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_{(g)} \tag{11}$$

$$Ca^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$$
 (12)

또한, 정광에 포함된 형석이 마이크로웨이브 질산용출에 의하여 (13)처 럼 석고가 형성될 수 있다(Ibrahim and El-Hussaini, 2007).

$$CaF_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF_{(g)}$$
(13)





Fig. 3–13. XRD patterns of leaching residue from Guemsan after microwave nitric acid leaching as a function of nitric acid concentration. Ad: adularia, C: calcite, G: gypsum, F: fluorite, M: muscovite, Py: pyrite, Q: quartz.

②시간효과

용출시간 3분을 수행한 용출잔류물에 대한 XRD 분석에서 황철석은 나 타나지 않았고 석영, 빙장석, 석고, 백운모 및 형석이 나타났다. 이는 6M 의 질산농도로 마이크로웨이브 용출시간을 3분만 진행하여도 황철석이 완 전히 용해된다는 의미로 볼 수 있다(Fig. 3-14). 따라서 6-24분 용출시간 모두에서 황철석은 나타나지 않았다. 용출시간 18분에서 anglesite가 나타 난다. 이는 정광에 포함된 방연석(PbS)이 마이크로웨이브 질산용출 과정에 서 (11)과 (14)에 의해서 혹은 (15)에 anglesite가 생성되었을 것으로 사료된 다.

$$3PbS+8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2+2NO_{(g)}+4H_2O+3S^0$$
(14)

$$PbS+2H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4+S^0+SO_{2(g)}+2H_2O$$
(15)

용출잔류물을 납 시금법에 적용하여 금 입자들을 회수하였다. 용출잔류 물에 포함된 anglesite는 납 시금법 과정에서 (16)과 (17)에 의해 납(Pb⁰)으 로 환원 후 금을 포집하는 역할을 한 것으로 생각된다(Chen et al., 2016; Zhan et al., 2019).

$$PbSO_4 + C = Pb^0 + CO_{2(g)} + SO_{2(g)}$$
(16)

$$PbSO_4 + Na_2CO_3 + C^0 = Pb^0 + Na_2SO_4 + CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$
(17)





Fig. 3-14. XRD patterns of leaching residue from Guemsan after microwave nitric acid leaching as a microwave heating time. A: anglesite, Ad: adularia, G: gypsum, F: fluorite, M: muscovite, Q: quartz.



③시료첨가량 효과

8M 1,000ml의 질산용액에 정광시료를 변화(30-100g)시켜 첨가하여 24분 동안 마이크로웨이브 질산용출 실험을 각각 수행하였고, 그에 따른 용출잔 류물의 특성을 각각 기술하였다. 용출잔류물에 대한 XRD 분석에서 황철석 은 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 100g의 시료첨가량에서 Fe 용출률이 완전(100%) 용출된 것과 관련된 것으로 사료된다. 시료첨가량(30-100g)에 대 한 용출잔류물의 XRD 분석에서 빙장석, 경석고(anhydrite), 형석, 석고 백 운모 및 석영이 나타났다. 경석고의 부분적인 피크(3.48Å)로 생각되는 시 료는 30g, 40g, 50g, 60g, 70g 및 90g에서 나타나고 있다(Fig. 3-15). 이 피 크(3.48Å)는 백운모와 중첩(overlap)된다. 마이크로웨이브 질산용출 후 용 출잔류물을 건조기에서 건조하는 과정에서 석고(CaSO4·2H₂O)가 탈수되어 바사나이트(bassanite)(CaSO4·1/2H₂O) 혹은 경석고(CaSO4)로 상변환 되었 을 것으로 생각된다(Azimi and Papangelakis, 2011; Pironon et al., 2013).





Fig. 3-15. XRD patterns of leaching residue from Guemsan after microwave nitric acid leaching as a sample addition amount. Ad: adularia, An: anhydrite, B: bassanite(CaSO₄ • 1/2H₂O), F: fluorite, G: gypsum(CaSO₄ • 2H₂O), M: muscovite, Q: quartz.



나) 모이산 시료

정광에 대하여 마이크로웨이브 질산용출 실험을 질산농도별(1-6M)로 수 행한 후 용출잔류물에 얻었다. 이들 잔류물에 대하여 XRD분석 한 결과, 황철석의 피크들은 질산농도가 증가할수록 감소하여 나타났고 반면에 원 소 황의 피크들은 증가하는 경향으로 나타났다(Fig. 3-16). 이와 같은 원인 은 정광에 포함된 황철석이 (18)과 같이 마이크로웨이브 질산용출에 의하 여 용해되어 제거되고, 이에 따라서 원소 황(S⁰)이 생성되기 때문이다 (Ibrahim and El-Hussaini, 2007; Gao et al., 2009).

$$FeS_2+4HNO_3 = Fe(NO_3)_3+NO_{(g)}+2S^0+2H_2O$$
 (18)

또한, 광석에 포함된 황동석(CuFeS₂)이 (19)와 같이 마이크로웨이브 질산 용출에 의하여 용해되어 제거되고 원소 황(S⁰)이 생성되기 때문이다 (Habashi, 1973).

 $3CuFeS_2 + 20HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3Fe(NO_3)_3 + 6S^0 + 5NO + 10H_2O$ (19)





Fig. 3-16. XRD patterns of leaching residue from Moisan after microwave nitric acid leaching as a function of nitric acid concentration. Py: pyrite, S: sulfur, Q: quartz.



다) 영천 시료

마이크로웨이브 질산용출 실험을 질산농도별로 수행한 후 용출잔류물에 대하여 XRD 분석하였다(Fig. 3-17). 그 결과 1M 질산농도로 용출실험 한 용출잔류물에서 석영, 황비철석, 황철석, 원소 황(S⁰)의 피크가 나타났다. 원소 황이 나타나는 원인은 황화광물(황철석과 황비철석)이 질산용액에 의 해서 용해되었기 때문이다. 2M와 3M의 용출잔류물에서 황철석, 석영, 원 소 황의 회절선들이 나타났다. 1M에서 나타났던 황비철석은 2-3M 용출잔 류물에서 나타나지 않고 있다. 4M에서 6M의 용출잔류물에서 석영과 원소 황이 나타나고 있다. 3M에서 나타났던 황철석의 피크가 4M부터는 나타나 지 않고 있다. 따라서 질산농도 4M에서 마이크로웨이브 용출하면 황비철 석과 황철석이 완전용해 되는 것을 확인하였다.









라. 금 입자 회수

1) 납 시금법

금 분석을 AAS나 ICP를 이용하는 경우, 일반적으로 필요한 시료량은 lg이다. 이와 같이 작은 양의 시료를 채취하는 경우 gold nugget effect 현 상이 일어나기 쉽다. 따라서 시료양이 많을수록 대표적인 시료가 된다. 그 러므로 대표성이 높은 금 함량을 얻기 위해 납 시금법에 투입하는 시료의 양을 10g로 선택하였다.

용출잔류물에 대하여 납 시금법을 수행하여 금 입자를 회수하였다. 잔류 물에 포함된 석영(SiO₂)과 형석(CaF₂)은 납 시금법에서 융제로 작용해 슬래 그 및 납추가 원활하게 분리되는 역할을 했을 것으로 사료된다(McIntosh, 2004).

가) 금산 시료

질산용액 농도별에서 회수된 금 함량은 1M의 용출잔류물에서 2,821.90g/t, 2M에서 3,632.60g/t, 3M에서 4,229.40g/t, 4M에서 3,242.20g/t, 5M에서 3,872.60g/t, 6M에서 3,700.20g/t, 7M에서 4,133.70g/t 그리고 8M에서 3,708.70g/t 으로 나타났다(Fig. 3-18).

마이크로웨이브 조사시간에 따른 회수된 금 함량은 용출시간 3분에서 2,931.30g/t, 6분 2,464.60g/t, 9분 2,643.60g/t, 12분 3,509.00g/t, 15분 5,568.20g/t, 18분 5,093.20g/t, 21분 4,560.50g/t 그리고 24분에서 6,029.40g/t으로 나타났다 (Fig. 3-19).

시료첨가량에 따른 회수된 금 함량은 시료첨가량 30g에서 4,576.10g/t, 40g에 서 5,507.80g/t, 50g에서 6,253.40g/t, 60g에서 5,973.30g/t, 70g에서 4,229.80g/t, 80g에서 52,952.80g/t, 90g에서 39,916.80g/t 그리고 100g에서 4,056.00g/t으로 나 타났다(Fig. 3-20).





Fig. 3-18. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Geumsan sample as a function of nitric acid concentration on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.





Fig. 3-19. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Geumsan sample as a microwave heating time on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.





Fig. 3-20. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Geumsan as a sample addition amount on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.



나) 모이산 시료

질산용액 농도별에서 회수된 금 함량은 1M의 용출잔류물에서 47.30g/t, 2M에서 57.60g/t, 3M에서 25.60g/t, 4M에서 118.10g/t, 5M에서 124.40g/t 그 리고 6M에서 452.50g/t의 금이 회수되었다(Fig. 3-21).



Fig. 3-21. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Moisan as a function of nitric acid concentration on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.



다) 영천 시료

마이크로웨이브 질산용출 실험을 질산농도별로 수행 후 용출잔류물 10g 에 대하여 납 시금법에 적용하여 금 입자들을 회수하였다. 1M 용출잔류물 에서 27.70g/t, 2M에서 28.10g/t, 3M에서 36.20g/t, 4M에서 50.60g/t, 5M에서 53.50g/t 그리고 6M에서 63.80g/t의 금을 회수하였다(Fig. 3-22).



Fig. 3-22. The stereoscopic microscope image of gold particles in the leaching residue from Yeongcheon as a function of nitric acid concentration on the filter papers by lead fire assay. The scale bar is 0.5mm(5/10 millimeter) in length.


4. 결론

본 논문은 비가시성 금을 함유한 황화광물 정광(금산, 모이산, 영천)을 마이크로웨이브 질산용출 실험을 통하여 금 정광 내 황화광물을 용해 및 비가시성 금을 단체분리 시키고 용출잔류물은 납 시금법을 이용하여 금을 회수하였다.

실험에 사용된 금 정광시료에 대한 광물학적 특성은 현미경 분석 및 XRD 분석을 진행하였다. 금산 시료는 황철석, 황동석, 방연석, 섬아연석과 같은 황화광물과 석영을 포함하는 규산염광물, 방해석과 백운석을 포함하 는 탄산염광물 그리고 형석을 포함하는 할로겐 광물이 주로 관찰되었다. 모이산 시료에서는 황철석, 황동석, 주석 그리고 석영을 관찰할 수 있었고 영천 시료에서는 황철석, 황동석, 황비철석, 휘동석 그리고 석영을 관찰할 수 있었다. 특히 영천 시료를 전자현미경 분석한 결과 황비철석 안에 들어 있는 비가시성 금을 EDS 분석으로 확인할 수 있었다.

시료를 대상으로 마이크로웨이브 질산용출 실험을 수행한 결과, 용출조 건에 따라 금산 시료는 최소 29%, 최대 68%의 무게감소율을, 모이산 시료 는 최소 21%, 최대 85%의 무게감소율을 그리고 영천 시료는 최소 22%, 최대 81%의 무게감소율을 보였다. 시료마다 무게감소율 차이를 보이는 이 유는 모이산과 영천 시료는 구성광물이 황화광물로만 이루어져있어 질산 에 용해가 잘 되었으나, 금산 시료는 황화광물뿐만 아니라 빙장석, 형석 등 질산에 용해가 이루어지지 않는 물질로 구성되어있어 무게감소율이 크 지 않은 것으로 확인하였다. 용출조건 중 무게감소율과 온도에 영향을 주 는 요인은 질산농도와 마이크로웨이브 조사시간이었으며, 금산 시료에서 확인한 것처럼 시료첨가량은 별다른 영향을 주지 않았다.

마이크로웨이브 질산용출 실험에서는 용출잔류물과 용출용액을 채취하 였다. 용출잔류물을 XRD 분석한 결과, 금산 시료는 빙장석, 방해석, 석고, 형석, 백운석, anglesite 그리고 석영이 관찰되었으며 질산농도가 높아질수 록 황화광물 피크가 줄어드는 경향을 보였다. 또한, 기존의 분석에서 확인 할 수 없었던 석고와 anglesite가 발견되었는데 이는 시료에 포함된 황철 석, 방해석, 방연석 그리고 형석이 질산용출에 의해 생성된 것으로 사료된



다. 모이산 시료와 영천 시료는 황화광물(황철석과 황비철석), 백운석, 석 영 그리고 원소 황이 관찰되었다. 원소 황이 관찰된 이유는 황화광물이 질 산용출에 의해 원소 황이 생성된 것으로 사료된다.

용출용액을 AAS 분석한 결과 금산 시료는 질산농도 3M에서 Fe가 100% 용출되었으며 Pb는 질산농도 7M에 100% 용출 그리고 Zn은 질산농도 5M 에 100% 용출되었다. 모이산 시료는 질산농도 6M에서 Fe가 100%, Cu가 63%, Pb가 43% 그리고 Zn은 84% 용출되었다. 영천 시료는 질산농도 6M 에서 Fe가 96%, Cu가 100%, Pb가 49% 그리고 Zn은 100% 용출되었다. 이 로써 질산의 산화력은 Au를 용해하지 않으며 황화광물만 신속하게 용해하 며, 이는 황화광물에 고용체 및 비가시성으로 함유되어있는 Au를 단체분 리 시킨 것으로 해석된다.

용출잔류물을 납 시금법 한 결과 금산 시료는 정광(Au= 1,840.00g/t)보다 금 함량이 최소 1.33배(Au= 2,464.70g/t)에서 최대 28.8배(Au= 52,952.80g/t) 로 높게 나타났고, 모이산 시료는 정광(Au= 54.40g/t)보다 최대 8.3배(Au= 452.50g/t) 금이 얻어졌다. 영천 시료는 정광(Au= 15.80g/t)보다 금 함량이 최소 1.75배(Au= 27.70g/t) 최대 4배(Au= 63.80g/t)이상 얻어진 것을 확인할 수 있었다. 따라서 황화광물 내 비가시성으로 존재하는 금 정광을 마이크 로웨이브 질산용출 그리고 납 시금법을 이용한다면 효과적으로 금을 회수 할 수 있다고 예상된다.



참고문헌

- Amankwah, R.K. and Ofori-Sarpong, G., 2014, A lantern retort for small-scale gold extraction, International Journal of Environmental protection and Policy, 2, 161–167.
- Amankwah, R.K. and Pickles, C.A., 2009, Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate, Minerals Engineering, 22, 1095–1101.
- Ashley, P.M., Creagh, C.J. and Ryan, C.G., 2000, Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW, Australia, Mineralium Deposita, 35, 285–301.
- Azimi, G. and Papangelakis, V.G., 2011, Mechanism and kinetics of gypsum-anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions, Hydrometallurgy, 108, 122–129.
- Bakken, B.M., Hochella, M.F., Marshall, A.F. and Turner, A.M., 1989, High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin mine, Nevada, Economic Geology, 84, 171–179.
- Balcerzak, M. 2002, Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques, Analytical Sciences, 18, 737–750.
- Bayca, S.U., 2013, Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions, Separation and purification Technology, 105, 24–32.
- Chen, C.S., Shin, Y.J. and Huang, Y.H., 2016, Recovery of lead from smelting fly ash of waste lead-acid battery by leaching and electrowinning, Waste management, 52, 212–220.
- Chen, T.T., Cabri, L.J. and Dutrizac, J.E., 2002, Characterizing gold in refractory sulfide gold ores and residues, JOM, December, 54, 20–22.
- Cheng, Y., Shen, S., Zhang, J., Chen, S., Xiong, L., and Liu, J., 2013, Fast and effective gold leaching from a desulfurized gold ore using



acidic sodium chlorate solution at low temperature, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 16622–16629.

- Cho, K.H., Lee, J.J. and Park, C.Y., 2020, Liberation of gold using microwave-nitric acid leaching and separation-recovery of native gold by hydro-separation, minerals, 10, 327(1–12).
- Chun, K.L., 2009, Energy crisis and civil society challenges, Asia Forum, No.6. https://www.pressian.com/pages/articles/96670?no=96670
- Cngp. 2018, China national gold group. https://www.chinagoldgroup.com/
- Dominy, S.C., Platten, I.M. and Raine, M.D., 2003, Grade and geological continuity in high-nugget effect gold-quartz reefs: implications for resource estimation and reporting, Applied Earth Science, 112, 239-259.
- Fleet, M.E. and Mumin, A.H., 1997, Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits and laboratory synthesis, American Mineralogist, 82, 182–193.
- 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.
- Habashi, F. 1973, Action of nitric acid on chalcopyrite, Transactions, 254, 224–228.
- Haque, K. E., 1999, Microwave energy for mineral treatment processes-A brief review, International Journal of Mineral Processing, 57, 1–24.
- Hasab, M.G., Rashchi, F. and Raygan, S., 2013, Simultaneous sulfide oxidation and gold leaching of a refractory gold concentrate by chloride-hypochlorite solution, Minerals Engineering, 50–51, 140–142.
- Hoffman, E.L., Clark, J.R. and Yeager, J.R., 1998, Gold analysis-fire assaying and alternative methods, Explor. Mining Geol., 7, 155–160.
- Hough, R.M., Noble, R.R.P. and Erich, M., 2011, Natural gold nanoparticles, Ore Geology Reviews, 42, 55–61.



- Huang, J.H. and Rowson, N.A., 2002, Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field, Hydrometallurgy, 64, 169–179.
- Ibrahim, T.M.M. and El-Hussaini, O.M., 2007, Production of anhydrite-gypsum and recovery of rare earths as a by-product, Hydrometallurgy, 87, 11–17.
- 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.
- Karaca, S., Akyurek, M. and Bayrakceken, S., 2003, The removal of pyritic sulfur from Askale lignite in aqueous suspension by nitric acid, Fuel processing Technology, 80, 1–8.
- Kim, H.S., Myung, E.J. and Park, C.Y., 2019, Removal of penalty from invisible gold concentrate using microwave-nitric acid leaching and its gold recovery by lead fire assay, J.Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng., 56, 217–226.
- Komnitsas, C. and Pooley, F.D., 1989, Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores, Minerals Engineering, 2, 449–457.
- Lee, J.J., Myung, E.J. and Park, C.Y., 2019, The effective recovery of gold from the invisible gold concentrate using microwave-nitric acid leaching method, J. Miner. Soc. Korea, 32, 185–200.
- Lee, J.J., On, H.S. and Park, C.Y., 2019a, Gold recovery from Geumsan concentrate using microwave-nitric acid leaching and lead-fire assay, J. Miner. Soc. Korea, 32, 113–126.
- Lee, J.J. and Park, C.Y., 2019b, The recovery of invisible gold using filter paper, J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng., 56, 315–325.
- Lee. J.J. and Park. C.Y., 2020, The selection effect of native gold and magnetite by microwave-nitric acid leaching and magnetic/hydro



separation, Econ. Environ. Geol., 2, 183-196.

- Levenspiel, O., 1999, Chemical reaction engineering, John Wiley & Sons, 668.
- Marsden, J. and House, I., 1992, The chemistry of gold extraction, Ellis Horwood, 597.
- McDonald, I., Hart, R.J. and Tredoux, M., 1994, Determination of the platinum group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis, Analytical Chimica Acta, 289, 237–247.
- McIntosh, K.S., 2004, The system engineering of automated fire assay laboratories for the analysis of the precious metals, Doctor of Philosophy, in the Department of Process Engineering at the University of Stellenbosch, South Africa.
- Nan, X.Y., Cai, X. and Kong, J., 2014, Pretreatment process on refractory gold ores with As, ISIJ International, 54, 543–547.
- Nicol, M.J., Fleming, C.A. and Cromberger, G., 1984, The absorption of gold cyanide onto activated carbon. I. the kinetics of absorption from pulps, J.S.Afr.Inst.Min.Metall., 84, 50–54.
- Palenink, C., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Wang, L. and Ewing, R.C., 2004, "Invisible" gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit, American Mineralogist, 89, 1359–1366.
- Pickles, C.A. and Toguri, J.M., 1993, The soda ash smelting of lead-acid battery residue, Resource, Conservation and Recycling, 9, 155–177.
- Pironon, J., Dubessy, J., Sterpenich, J., Robert, P., Parmentier, M., Lassin, A., Renard, S., Bouquet, S., Andjar, K. and Randi, A., 2013, Dehydration of gypsum under dry CO2 injection, Energy Procedia, 37, 4575–4582.
- Reich, M., kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chryssoulis, S.L. and Ewing, R., 2005, Solubility of gold in arsenian pyrite, Geochimica et



Cosmochimica Acta, 69, 2781-2796.

- Reich, M., Utsunomiya, S., Kesler, S.E., Wang, L., Ewing, R.C. and Becker, U., 2006, Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials, Geology. December, 34, 1033–1036.
- Safarzadeh, M.S. and Miller, J.D., 2014, Reaction of enargite(CuAsS₄) in hot concentrated sulfuric acid under an inert atmosphere. part I : enargite concentrate, International Journal of Mineral processing, 128, 68-78.
- Spedden, H.R., Prater, J.D., Queneau, P.B., Foster, G.G. and Pickles, W.S., 1971, Acid bake-leach-flotation treatment of offgrade molybdenite, Metallurgical Transactions, 2, 3115–3122.
- Sracek, O., Choqette, M., Gelinas, P., Lefebvre, R. and Nicholson, R.V., 2004, Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, mine Doyon, Quebec, Canada, Contaminant Hydrology, 69, 45–71.
- Swash, P.M., 1988, A mineralogical investigation of refractory gold ores and their beneficiation, with special reference to arsenical ores, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 88, 173–180.
- Tang, L., Tang, C., Xiao, J., Zeng, P. and Tang, M., 2018, A cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue, Journal of Cleaner Production, 201, 764–77.
- Veiga, M.M., Angeloci, G., Hitch, M., and Velasquez-Lopez, P.C., 2014, Processing centres in artisanal gold mining, Journal of Cleaner production, 64, 535–544.
- 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.
- 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.

- Wen, T., Zhao, Y., Xiao, Q., Ma, Q., Kang, S., Li, H. and Song, S., 2017, Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy, Results in Physics, 7, 2594–2600.
- Yanuar, E. and Suprapto, 2015, Leaching and adsorption of gold from lape-Sumbawa rocks(Indonesia) by hypochlorite-chloride, Procedia Chemistry, 17, 59–65.
- Zhan, L., Shen, S., Xie, B. and Yang, K., 2019, A novel method of preparing PbS from waste lead paste through in-situ vulcanization and reduction, Journal of Cleaner Production, 208, 778–784.