

기계적-화학적 활성화와 티오요소-티오시안산염 혼합용액에 의한 Au·Ag 용출 향상

유돈상·박천영*

조선대학교 에너지자원공학과, 501-759, 광주광역시 동구 필문대로 309

Enhancement of Au·Ag Leaching by Mechanochemical Activation and Thiourea-Thiocyanate Mixing Solution

Don-Sang You and Cheon-Young Park*

Department of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract: In order to enhance the Au·Ag leach rate, a mechanochemical activation process and a mixed thiourea-thiocyanate solution has been applied to Au concentrate. To achieve mechanochemical activation, the Au concentrate was mechanically ground using a dry and a wet process. The results of a particle size distribution analysis and an XRD analysis, average particle size and crystallite size were much smaller in the dry-sample than in the concentrate sample. As well the size was smaller in the wet-sample than in the dry-sample. In SEM and XRD analysis, the amorphization effect was observed in the wet-sample due to mechanochemical activation. Au·Ag leaching experiments were carried out with a thiourea solution, a thiocyanate solution and a mixed thiourea-thiocyanate solution. The Au·Ag leach rate was much greater in the dry-ground-sample than in the concentrate sample, and the leach rate was greater in the wet-ground-sample than in the dry-sample. The Au·Ag leach rate was much greater in the thiocyanate solution than in the thiourea solution, and the leaching rate was much greater in the mixed thiourea-thiocyanate solution than in the thiocyanate solution. Up to a 99% leach rate for Au·Ag were only achieved in the wet-sample using the mixed thiourea-thiocyanate leaching solution.

Keywords: Au leaching, mechanochemical activation, amorphization, thiourea-thiocyanate mixing solution

요약: Au 정광으로부터 Au·Ag의 용출율을 향상시키기 위하여 기계적-화학적 활성화와 티오요소-티오시안산염 혼합용액을 적용하였다. 기계적-화학적 활성화를 이루기 위하여 정광 시료를 건식으로 그리고 습식으로 미분쇄하였다. 입도 분포 분석과 XRD 분석 결과, 평균 입도 크기와 결정크기는 정광 시료보다 건식-시료에서 그리고 건식-시료보다 습식-시료에서 더 작게 나타났다. SEM과 XRD 분석 결과 기계적-화학적 활성화에 의해서 습식-시료에서 비정질화 현상이 관찰되었다. Au·Ag에 대한 용출실험을 티오요소 용액, 티오시안산염 용액 그리고 티오요소-티오시안산염 혼합 용액으로 각각 수행하였다. Au·Ag 용출율은 정광 시료보다 건식-시료에서 그리고 건식-시료보다 습식-시료에서 더 높게 나타났다. Au·Ag는 티오요소 용액에서 보다 티오시안산염 용액에서 그리고 티오시안산염 용액에서보다 티오요소-티오시안산염 혼합 용액에서 더 높게 용출되었다. 습식-시료와 티오요소-티오시안산염 혼합 용액을 적용할 때 Au·Ag가 99% 이상으로 용출되었다.

주요어: Au 용출, 기계적-화학적 활성화, 비정질화, 티오요소-티오시안산염 혼합 용액

*Corresponding author: cybpark@chosun.ac.kr

Tel: +82-62-230-7119

Fax: +82-62-233-2110

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서론

황화광물로부터 Au를 용출하는데 시안화물(cyanide)이 오랫동안 사용되어 왔다. 시안화물이 오랫동안 사용된 이유는 기술이 비교적 단순하고 가격이 저렴했기 때문이다. 그러나 시안화물은 강한 독성으로 인하여 작업자나 주변 환경에 심각한 악영향을 미쳤기 때문에

Au 대체 용매제로 티오요소(thiourea)와 티오시안산염(thiocyanate)이 개발되었다(Hilson and Monhemius, 2006). 티오요소는 Au를 용출시킬 때, 용출초기에 Au가 매우 빠르게 용해되고 낮은 독성으로 인하여 많이 사용되었지만, 매우 불안정하여 쉽게 분해되는 단점이 있다(Urbanski et al., 2000). 그리고 티오시안산염은 낮은 독성과 매우 높은 안정성(stability)을 보이지만, Au가 매우 느리게 용해되는 단점이 있다(Kholmogorov et al., 2002; Li et al., 2012). 이렇게 Au 용매제에는 극복하기 어려운 단점들을 갖고 있지만, 이들 용매를 서로 혼합하여 사용하면 단점들이 극복되면서 상승효과를 동시에 얻을 수 있다(Yang et al., 2010a, 2010b, 2011). Yang et al. (2010a)에 의하면 티오시안산염에 소량의 티오요소와 티오시안산염을 각각 단독으로 사용했을 때 보다 Au 용출효율이 뛰어난 것을 발견하였다. 또한 Au 용출율이 티오요소 첨가량에 비례하고, pH에 영향을 적게 받고, Au 표면에 피막 형성이 경감되는 것을 확인하였다.

Au 광석이나 Au 정광을 효과적으로 용출시키기 위해서는 반드시 전처리해야한다. 소성에 의한 전처리는 SO_2 가 발생되어 대기 오염 문제가 발생한다(Prasad et al., 1991). 그러나 광석을 기계적으로 오래 동안 미분쇄하면 광물입자 크기가 감소되면서 표면적이 증가된다. 그리고 동시에 광물입자의 화학적 성질이 변화되기 때문에 이를 기계적-화학적 활성화(mechanochemical activation)라 한다. 따라서 이 방법으로 건식 전처리를 수행하면 황화광물에 포함되어 있는 S가 수용성의 SO_4 로 변환된다(Eymery and Ylli, 2000; Godocikova et al., 2002a). 그리고 기계적-화학적 활성화를 습식법으로 수행하거나 수용액(물 또는 용매)을 첨가하면 가스 상태의 SO_2 가 발생하지 않고 수용성의 금속- SO_4 복합체가 생성된다. 수용성의 금속- SO_4 복합체는 고 온수에 쉽게 용출되기 때문에 티오요소나 티오시안산염의 단독 용매 혹은 티오요소-티오시안산염 혼합 용매에 Au이 효과적으로 용해된다. 따라서 Au 함유 황화광물에 대하여 습식 기계적-화학적 활성화로 전처리하고 이를 통하여 비-시안 용매인 티오요소와 티오시안산염 혼합 용매를 활용하면 친환경적 및 효과적으로 Au를 용출시킬 수 있을 것이다(Welham, 2001; Balaz et al., 2003; Ficeriova et al., 2005). 국내에서 산출되는 Au 광석은 선행 연구에 사용된 금광석과는 광물의 존재형태와 금의 함량 및 품위 등에서 차이를 보이고 있고,

추가적으로 석회석이 부화된 금정광에 대하여, 티오요소-티오황산염 혼합용액을 이용한 Au·Ag 용출관련 연구는 미비한 실정이다. 따라서 연구 목적은 기계적-화학적 활성화에 의한 Au 정광의 광물학적 상변환을 고찰하고 티오요소-티오시안산염 혼합 용액에 의한 Au·Ag 용출 효율을 파악하는 것이다.

시료, 기계적-화학적 활성화 전처리 실험, 용출실험, 분석방법

시료

Au 정광 시료는 충북 괴산군 연풍면 유상리 만장광산에서 제공 받았다. 만장광산은 석회석을 모암으로 하는 스카른 및 열수합동맥상 광산이다. 이 정광 시료는 기계적-화학적 활성화 실험, XRD 및 왕수분해에 각각 사용하였다. 이 정광 시료를 화학분석한 결과 Au가 43.92 g t^{-1} , Ag가 135.88 g t^{-1} 으로 나타났다.

기계적-화학적 활성화 전처리 실험

정광 시료(raw concentrate sample) 50 g을 체적이 240 mL인 텅스텐 디스크 밀(Undirect drive pulverizer, Rocklabs)에서 2개의 링 디스크(외경 10 cm (1.87 kg), 5 cm (1.17 kg))를 사용하여 각각 건식 및 습식 방법으로 미분쇄하였다. 건식 미분쇄(dry mechanically grinding)는 디스크 밀에 시료 50 g을 장입하고 30분 동안 분쇄하였다(이하 건식 시료). 습식 미분쇄(wet mechanically grinding)는 시료 50 g에 증류수 200 mL와 95% 황산 20 mL을 첨가하고 30분 동안 분쇄하였다(이하 습식 시료). 이들 미분쇄 시료는 건조기(dry oven)에서 건조한 후, 입도분석, XRD 분석, SEM (scanning electron microscope, S4800, Hitachi) 및 적외선분광분석(FT-IR spectrometer, Nicolet6700, Scinco) 그리고 용출실험을 각각 수행하였다.

용출실험

티오요소 용출용액, 티오시안산염 용출용액 그리고 티오요소-티오시안산염 혼합 용출용액은 다음과 같이 각각 제조하였다. 티오요소(0.8 g, thiourea)와 황산(20 mL)을 증류수에 첨가하여 티오요소 용출용액(100 mL)을 제조하였고, 티오시안산염 나트륨(0.8 g, sodium thiocyanate)과 황산(20 mL)을 증류수에 첨가하여 티오시안산염 용출용액(100 mL)을 제조하였다.

그리고 티오요소(0.8 g), 티오시안산염(0.8 g) 및 황산(20 mL)을 증류수에 첨가하여 티오요소-티오시안산염 혼합 용출용액(100 mL)을 제조하였다. 정광, 건식 및 습식 시료 1.0 g을 각각 이들 용출용액에 첨가하고 73°C에서 70분 동안 용출실험을 수행하였다. 용출실험이 진행되는 동안 용출용액 2 mL를 자동시료채취기(800 dosino, Metrohm)를 이용하여 시간 간격으로 채취하였다.

분석방법

정광 시료는 왕수분해와 XRD (X'Pert Pro MRD (MRD), PANalytical)분석에 사용하였다. 전 함량 분석을 위해 왕수분해는 미리 만들어 놓은 왕수(질산(HNO₃):염산(HCl)=1:3 ratio) 4.0 mL를 길이 18 cm 파이렉스(pyrex) 내열시험관에 넣고 시료 1.0 g을 첨가하였다. 내열시험관은 알루미늄 히팅블럭(heating block)에서 1시간 동안 70°C로 가열하였다. 왕수분해 용액에 3차 증류수 6 mL를 첨가하여 1시간 동안 상온에서 냉각하였다. 왕수분해 용액 및 용출용액은 각각 희석용액으로 희석하였다. 증류수(pH 7.6)로 희석하면 금속 이온의 손실(Wei et al., 2005)이 일어나기 때문에 pH 2 이하의 희석용액을 사용하였다. 희석용액은 3차 증류수에 진한 질산(HNO₃)을 가해 pH 2 이하로 제조하였다(Veglio et al., 2001). 희석된 시료 용액은 GF/C (whatman) 여과지로 여과하였다. 이 시료 용액은 다시 0.45 μm 실린지 필터로 여과한 후 Au와 Ag 함량을 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu)의 흑연로(pyrolytic-coated graphite tube, diameter 0.17 mm, length 3.0 cm)로 측정하였다. 용액 시료 20.0 μL를 흑연로에 주입한 후 100°C에서 20초 동안 건조(dry), 1500°C 이상에서 30초 동안 회화(ash), 그리고 2500-3000°C에서 20-60초 동안 원자화시켰다. 분석은 원자화 동안 3회 반복 측정하였으며, Pb, As, Sb 및 Cu 등을 분석할 때는 시료 용액에 매트릭스 개선제(matrix modifier)인 질산팔라듐(palladium nitrate) 10.0 μL를 첨가하였다. XRD 분석은 40 kV, 30 mA, step size 0.03 (2θ), scan step time (s) 1.0000, Cu target K_α (1.54060Å) 조건에서 분석하였다. 분석 전에 Si 표준 시료(NIST Silicon 640c)를 magazine에 올려서 56.102° (2theta) 구간을 manual scan (range=0.5 deg, step size=0.01, time=1 sec)하여 2theta 값이 항상 56.102° (오차범위 ±0.02)에 위치하도록 영점

조정하였다. 입도 분석(particle size distribution, Mastersizer S, Malvern)은 증류수를 이용하여 습식으로 분석하였으며 분산제(dispersion agent)는 사용하지 않았다. 입도분석 대상 입자 크기는 0.05-900 μm 범위이다. 적외선분광분석(FT-IR spectrometer, Nicolet6700, Scinco)은 시료와 KBr 분말을 100:1로 혼합하여 압축디스크로 성형하였다. 150°C로 가열하여 하루 동안 수분을 제거한 후 질소분위기에서 적외선 스펙트럼 밴드를 조사하였다. 해상도는 4이고 주사수는 32이다.

결과 및 고찰

기계적-화학적 활성화 효과

입도 분석: 정광, 건식 및 습식 시료에 대하여 입도 분석(particle size analysis)을 각각 수행하였고, 누적 곡선(cumulative curve)과 잔류분포곡선(residue distribution curve)은 Fig. 1에 그리고 평균직경(mean diameter), 비표면적(specific surface area), D₁₀ 등에 해당되는 입도크기는 Table 1에 나타났다. 정광 시료에 대한 잔류분포곡선은 음의 왜도(skewness)와 비대칭의 단일 최빈분포(unimodal distribution)로 나타난다. 건식 시료의 잔류분포곡선도는 미약한 음의 왜도와 뚜렷한 이중 최빈분포(bimodal distribution)를 보인다. 일반적으로 고체 시료를 건식 방법으로 미분쇄(grinding)하면 이중 최빈분포로 나타난다(Perez-Rodriguez et al., 2007; Alex et al., 2008). 습식 시료의 잔류분포곡선은 비교적 대칭적인 정규분포로 나타난다. 이들 잔류분포곡선은 정광 시료보다 건식 시료가 그리고 건식 시료보다 습식 시료가 더 왼쪽, 즉 입도가 작은 방향으로 이동하여 나타난다. 정광 시료의 평균입도 직경은 31.67, 건식 미분쇄 시료는 8.2 그리고 습식 미분쇄 시료는 6.4 μm로 측정되었으며, 비표면적은 정광 시료에서 1.084, 건식 시료에서는 3.63 그리고 습식 시료에서는 3.9197 m²g⁻¹으로 나타났다. D₁₀에서 D₉₀으로 측정되는 모든 입자들은 정광 시료보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료보다 습식 시료에서 더 작게 나타났다. 따라서 습식 시료에서 입도크기가 감소함에 따라 비표면적이 증가하기 때문에 Au와 Ag의 용출율이 향상될 것이다(Balaz et al., 2000; Zhao et al., 2009).

XRD 분석: 정광 시료가 건식으로 미분쇄 되는 동안 그리고 습식으로 미분쇄 되는 동안, 상변화(phase

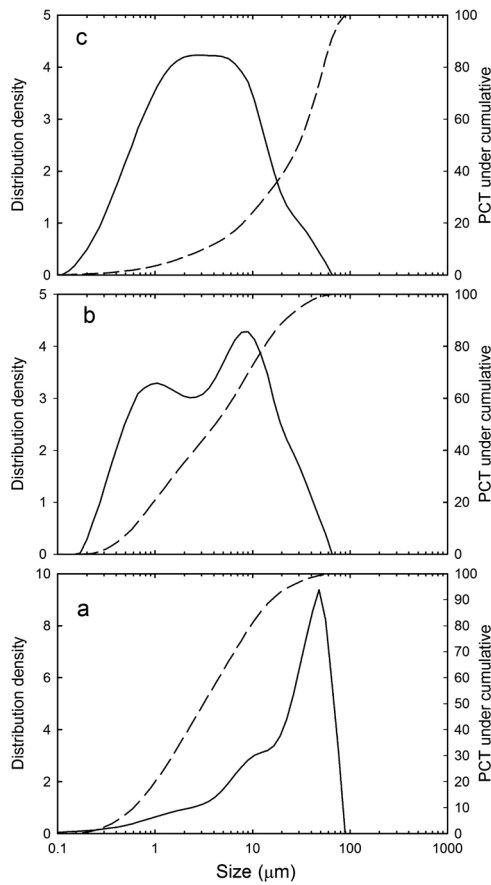


Fig. 1. Particle size analysis. a: Raw concentrate sample, b: Dry mechanically grinding sample, c: Wet mechanically grinding sample. solid line: residue distribution curve, dot line: Cumulative curve.

transformation), 폭넓어짐 현상(broadening effect) 및 비정질화(amorphization) 등이 일어나는 것을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다(Maurice and Hawk, 1999; Alex et al., 2008). XRD 분석 결과, 정광 시료(Fig. 2a)와 건식 시료(Fig. 2b)에서 황철석,

황동석, 황산연(anglesite)에 해당되는 회절선들이 나타났으나, 습식 시료에서는 황철석과 황동석의 일부 회절선만 나타나고 황산연은 완전히 사라졌다(Fig. 2c).

정광 시료보다 건식 시료에서 폭넓어짐 현상이 크게 나타나며 특히 습식 시료에서 잘 나타나고 있다. 폭넓어짐 현상이 나타나는 원인은 Au 정광 시료를 기계적-화학적으로 미분쇄하는 과정에서 입자 크기가 감소하고 동시에 결정입자에 응력(strain)이 발생하기 때문이다(Ungar, 2004; Venkateswarlu et al., 2010). 정광 시료, 건식 시료 그리고 습식 시료에 대한 황철석 XRD 회절 peak의 폭넓어짐 현상을 다음 Scherrer 공식 (1)에 적용하여 결정크기(crystallite size)를 결정하였다(Chatfield et al., 1985; Perez-Rodriguez et al., 1991; Wiewiora et al., 1993, Perez-Maqueda et al., 2005; Venkateswarlu et al., 2010).

$$D = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

여기서 D (nm); 평균결정크기(average crystallite size), λ ; XRD 파장(nm), k ; Scherrer 상수(0.9), β ; 반가폭치(FWHM, radian 변환), θ ; (hkl) 결정면에 대한 Bragg 회절각($2\theta/2$)이다.

Scherrer 공식으로 계산한 결정크기를 Table 2에 정리하였으며, 그리고 정광, 건식 및 습식 시료에서 나타나는 황철석에 대한 XRD 분석 결과와 이에 대한 Bragg 회절각(2θ), d 값(Å) 그리고 (hkl) 결정면에 대한 반가폭치 등을 함께 나타냈다.

Scherrer 공식으로 부터 얻은 결정크기는 정광 시료에서 평균 74 nm, 건식 시료에서 평균 37 nm 그리고 습식 시료에서 평균 29 nm로 나타났다. 결정크기는 정광 시료 보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료 보다 습식 시료에서 더 작게 나타나고 있다.

Table 1. The results of particle size analysis

Sample	Raw	Dry	Wet	
Mean diameters (μm)	31.67	8.20	6.41	
Specific surface area (m^2/g)	1.0840	3.6391	3.9197	
Distribution percentile (μm)	D ₁₀	3.18	0.59	0.60
	D ₂₀	7.99	0.97	1.01
	D ₅₀	29.68	4.15	3.16
	D ₈₀	53.56	13.24	9.61
	D ₉₀	63.87	21.49	15.73

Raw: Raw concentrate sample, Dry: Dry mechanically grinding sample, Wet: Wet mechanically grinding sample

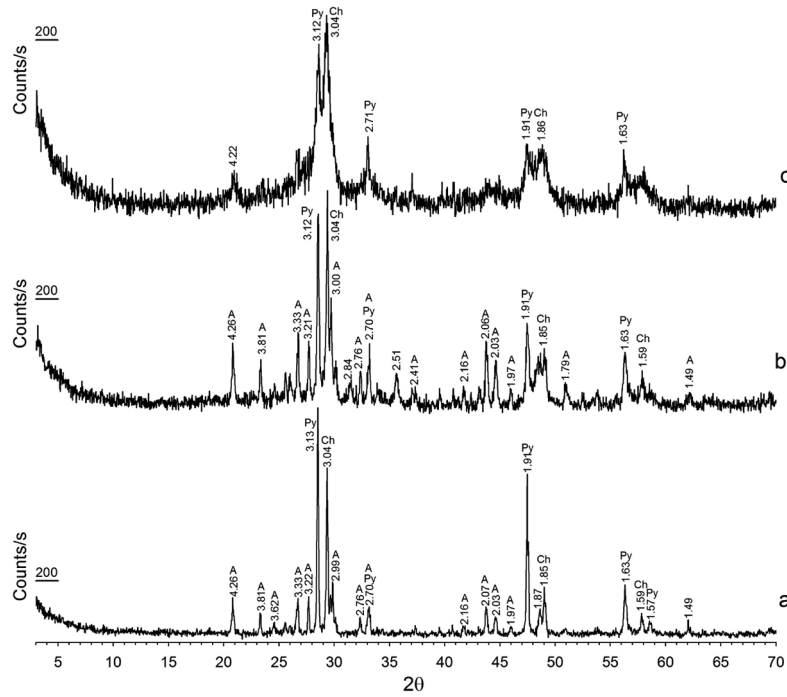


Fig. 2. XRD patterns for raw concentrate sample (a), dry mechanically grinding sample (b) and wet mechanically grinding sample (c). A: Anglesite (JCDs card No: 36-14610), Ch: Chalcopyrite (JCDs card No: 35-752), Py: Pyrite (JCDs card No: 6-710).

Table 2. The results of XRD diffraction data for pyrite

grinding method	2θ	d (Å)	(hkl) reflection	FWHM	crystallite Size (nm)	
					Scherrer equation	mean
Raw	28.51562	3.13026	(111)	0.118080	69.4523	74.3429
	33.14275	2.70306	(200)	0.295200	28.0920	
	47.44531	1.91628	(220)	0.088560	98.0342	
	56.30445	1.63398	(311)	0.088560	101.7931	
Dry	28.52872	3.12885	(111)	0.177120	46.3029	37.1822
	33.15170	2.70235	(200)	0.236160	35.1158	
	47.48982	1.91458	(220)	0.236160	36.7691	
	56.32553	1.63342	(311)	0.295200	30.5409	
Wet	28.56990	3.12443	(111)	0.236160	34.7303	29.7518
	33.03561	2.71158	(200)	0.177120	46.8070	
	47.46908	1.91537	(220)	0.472320	18.3831	
	56.31158	1.63379	(311)	0.472320	19.0868	

FWHM: Full width at half maximum, Raw: Raw concentrate sample, Dry: Dry mechanically grinding sample, Wet: Wet mechanically grinding sample

정광, 건식 및 습식 시료로부터 얻은 황철석의 (111)면에 대한 XRD 회절 피크(peak)를 확대하여 작도한 결과 폭넓어짐 현상이 뚜렷하게 나타나고 있다 (Fig. 3).

Fig. 3에서, 정광 시료에서 습식 시료로 갈수록 (111)면에 대한 peak의 대칭성 감소, 폭넓어짐 증가

그리고 peak 강도(height, Counts s⁻¹) 감소가 일어나고 있다. 또한 회절 peak의 편기(shift)가 동시에 나타나고 있다. 회절 peak의 편기(2θ)는 정광 시료에서는 28.5156°, 건식 시료에서 28.5287° 그리고 습식 시료에서는 28.5699°로 일어나고 있다. 회절 peak의 편기가 정광 시료보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료

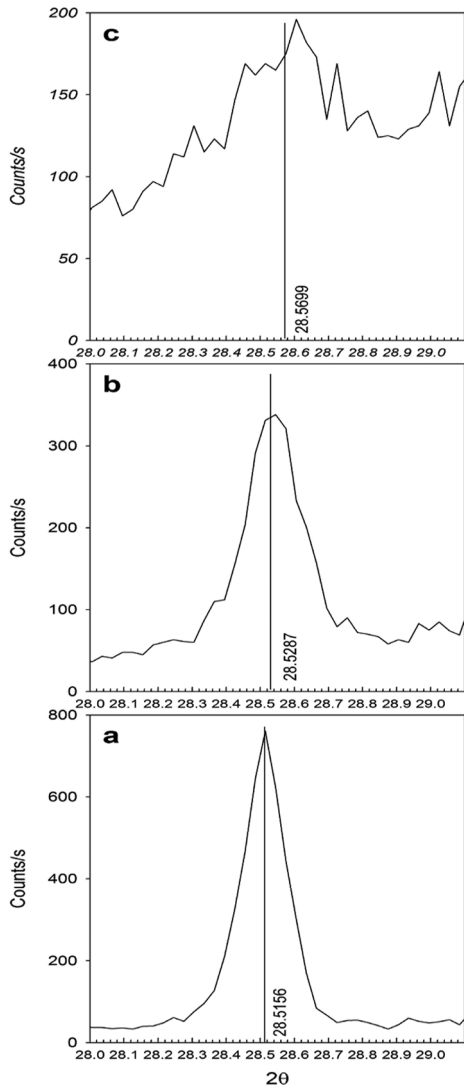


Fig. 3. The shift of (111) reflection on the XRD broadening line for pyrite. raw concentrate sample (a), dry mechanically grinding sample (b) and wet mechanically grinding sample (c).

보다 습식 시료에서 더 크게 일어나고 있다. 이와 같이 회절 peak가 편기되는 원인은 기계적-화학적 활성화에 의하여 결정에 응력이 축적되기 때문이다. 일반적으로 기계적 활성화에 의한 회절 peak의 편기는 2θ 가 증가하는 방향으로 일어난다(Chatfield et al., 1985; Ungar, 2004).

SEM 분석: 정광 시료가 건식 미분쇄 되는 동안 그리고 습식 미분쇄 되는 동안, 광물의 형태 변화와 덩

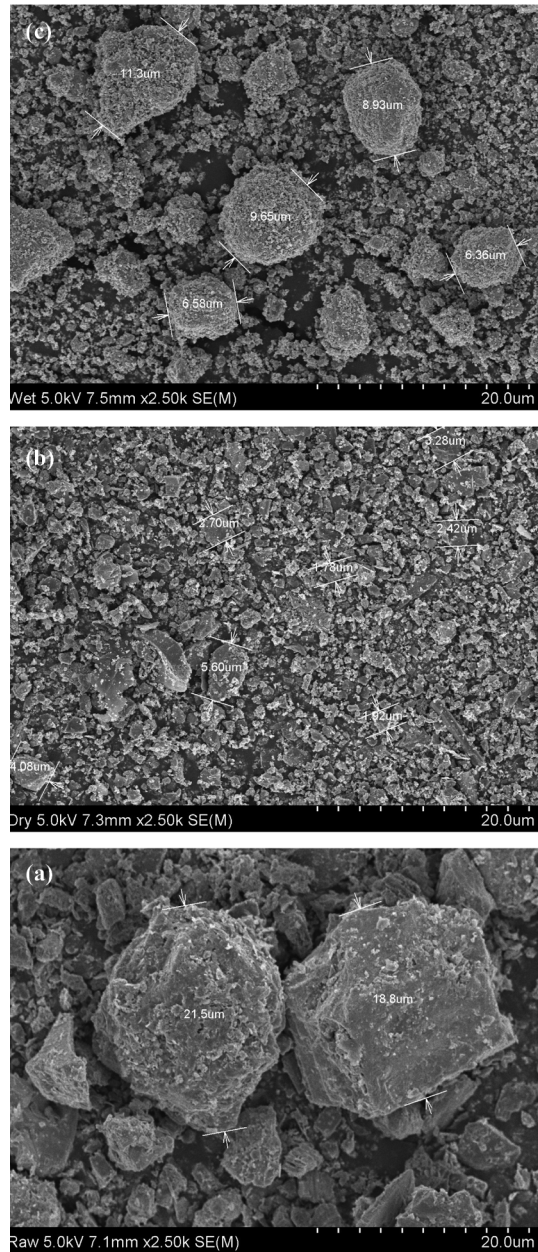


Fig. 4. SEM image for raw concentrate sample (a), dry mechanically grinding sample (b) and wet mechanically grinding sample (c). The scale bar is 20.0 μm in length.

어리 형성(agglomeration) 등을 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. 정광 시료는 예리한 모서리를 갖는 다양한 크기의 입자들이 관찰되며, 최대 직경이 21 μm 인 입자도 관찰된다(Fig. 4a). 그러나 건식 시료는 약 6 μm 이하의 입자들로 구성되어 있으

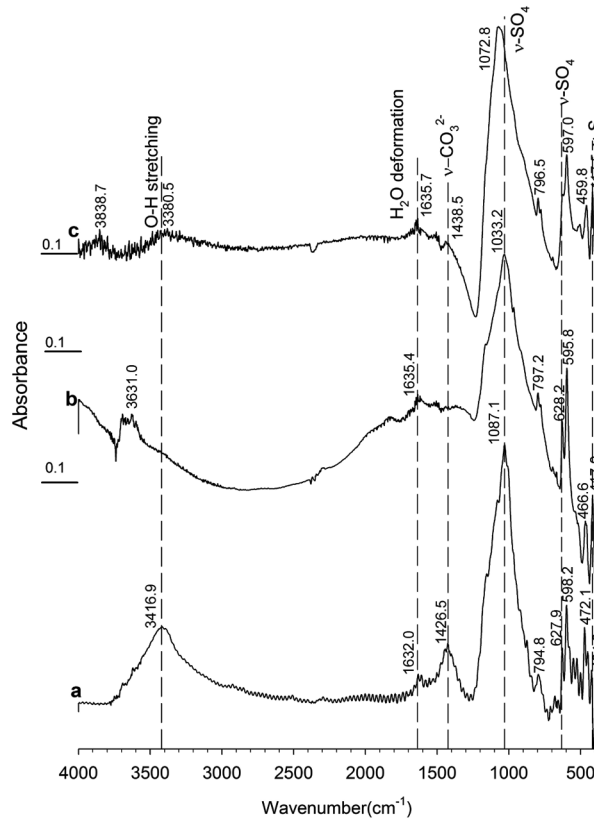


Fig. 5. FT-IR spectra for raw concentrate sample (a), dry mechanically grinding sample (b) and wet mechanically grinding sample (c).

며 아직도 예리한 모서리가 남아 있다(Fig. 4b). 습식 시료는 대부분 미립자(fine particle)들로 구성되어 있으며 예리한 모서리는 관찰되지 않고 있으나, 이들 미립자들이 결합하여 최대 약 11 μs 직경의 덩어리(agglomeration)를 형성하고 있다(Fig. 4c). 이와 같이 덩어리가 형성되는 원인인 고체 시료가 기계적-화학적 황산화되면서 입도 크기가 감소되고 이에 따라 비정질화(amorphization)가 일어나기 때문이다(Balaz et al., 2003; Hasab et al., 2013). 습식 시료에서 비정질화가 일어나는 것을 XRD 분석으로 확인하였다(Fig. 2c). 그러므로 덩어리가 형성된 습식 시료는 건식 시료보다 입도크기가 감소하고, 비표면적 증가 그리고 비정질화가 일어났기 때문에 Au와 Ag가 더 효과적으로 용출될 것이다(Godocikova et al., 2002b; Ficeriova et al., 2005; Balaz and Achimovicova, 2006).

IR 분석: 정광 시료가 건식 또는 습식으로 미분쇄

되는 동안, 시료 표면에 형성되는 착물(complexity)의 특성 및 시료의 표면변질(surface alteration) 양상을 알아보기 위하여 적외선분광분석(infrared spectroscopy, IR)을 수행하였다(Lazaroff et al., 1982; Achimovicova and Balaz, 2005). IR 분석 결과, 정광 시료에서 O-H 진동(stretching)에 의한 흡수 밴드(3416 cm⁻¹), SO₄²⁻에 의한 흡수 밴드(1087 cm⁻¹ and 627 cm⁻¹) 및 S-S에 의한 흡수 밴드(424 cm⁻¹)가 잘 나타나고 있으며 미약하게 H₂O 변형에 의한 흡수 밴드(1632 cm⁻¹)와 CO₃²⁻에 의한 흡수 밴드(1426 cm⁻¹)가 나타나고 있다(Fig. 5a). 정광 시료에서 에 의한 흡수 밴드가 나타나는 원인은 Au 광석이 석회석을 모암으로 한 접촉 교대작용에 의하여 생성되었기 때문이다. 건식 시료에서 O-H 진동(stretching) 흡수 밴드와 CO₃²⁻ 흡수 밴드는 거의 사라진 반면, SO₄²⁻ 흡수 밴드(1033 cm⁻¹ and 628 cm⁻¹)에 대한 강도(absorbance)는 매우 크게 증가하였다(Fig. 5b). 정광 시료보다 건식 시료에서 SO₄²⁻ 흡수 밴드의 강도가 증가한 원인은 정광에 함유

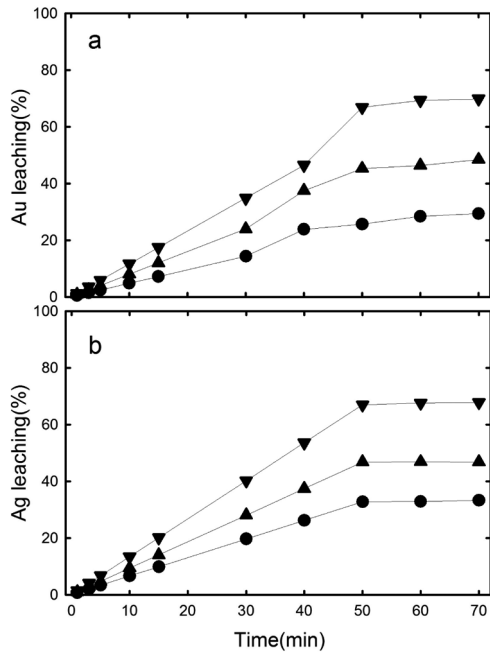


Fig. 6. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea solution (conditions: Sample 1.0 g, thiourea 0.8 g, sulfuric acid 20 mL). ●: Raw concentrate sample, ▲: Dry mechanically grinding sample, ▼: Wet mechanically grinding sample.

된 황철석과 황동석의 S가 기계적-화학적 활성화 과정에서 $FeSO_4$ 혹은 $CuSO_4$ 로 변환되었기 때문이다. Godocikova et al. (2002a)은 황동석, 황철석, 섬아연석, 방연석 등을 기계적-화학적 활성화시킨 결과, SO_4^{2-} 가 생성되어 이들 시료 표면에 $FeSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $PbSO_4$ 와 같은 복합물이 형성되는 것을 IR 분석으로 확인하였다. 습식 시료(Fig. 5c)에서, SO_4^{2-} 에 의한 흡수 밴드(1072 cm^{-1})와 S-S에 의한 흡수 밴드(417 cm^{-1})만 크게 증가하여 나타나고 있다. Hu et al. (2004, 2007)은 황철석을 기계적으로 미분쇄하여 활성화시킨 결과 원소황과 황산염(sulfate)의 생성이 시간에 따라 증가하는 것을 확인하였다. 이들 흡수 밴드의 강도(absorbance)는 정광 시료보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료보다 습식 시료에서 상대적으로 크게 증가하여 나타난다. 이와 같이 SO_4^{2-} 에 의한 흡수 밴드와 S-S에 의한 흡수 밴드가 크게 증가하여 나타나는 원인은 정광 시료에 증류수(H_2O)와 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 미분쇄하였기 때문이다. 즉, 증류수와 황산으로 인하여 더 많은 SO_4^{2-} 가 생성되고, 이로 인하여 다량의 $FeSO_4$ 와 $CuSO_4$ 가 형성되었기 때

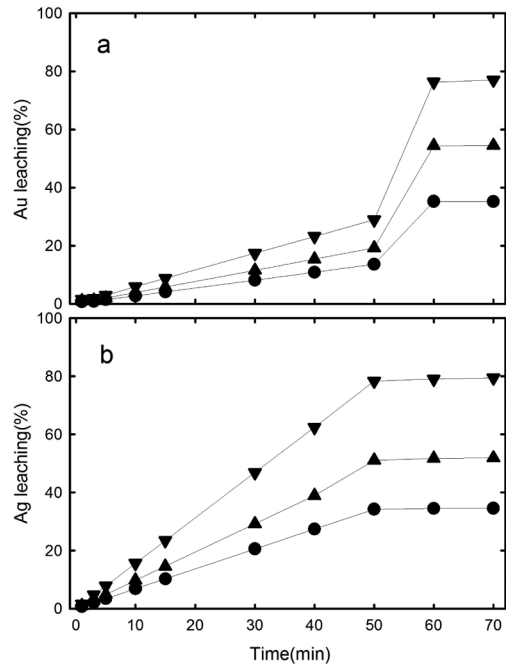


Fig. 7. The leaching rate for Au and Ag in the thiocyanate solution (conditions: Sample 1.0 g, thiocyanate 0.8 g, sulfuric acid 20 mL). ●: Raw concentrate sample, ▲: Dry mechanically grinding sample, ▼: Wet mechanically grinding sample.

문이다. 결과적으로, 미분쇄 과정에 증류수와 황산을 첨가하면 더 효과적으로 황화광물이 파쇄 되거나 분해될 수 있음을 의미하는 것이다.

기계적-화학적 활성화에 따른 Au 및 Ag 용출 효과

티오요소 효과: 기계적-화학적 활성화에 따른 Au 및 Ag 용출 효과를 알아보기 위하여 정광, 건식 및 습식 시료를 티오요소와 황산으로 구성된 용출용액에 적용하여 용출실험을 각각 수행하였다. 용출실험 결과, Au 용출율은 정광 시료에서 29%, 건식 시료에서 48% 그리고 습식 시료에서 69%로 나타났다. Ag 용출율은 정광 시료에서 33%, 건조 시료에서 46% 그리고 습식 시료에서는 67%로 나타났다. 습식 시료에서 Au와 Ag의 용출율이 매우 낮게 나오는데, 온도 및 황산의 양이 최적화되지 않았기 때문으로 판단되어진다. Au와 Ag 용출율은 모두 정광 시료보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료보다 습식 시료에서 더 많이 용출되었다. Balaz et al. (2003)은 미분쇄 시간을 증가시키거나 혹은 용출에 사용되는 용매제를 미분쇄 과정에 첨가하면 미분쇄 효과가 향상되는 것을

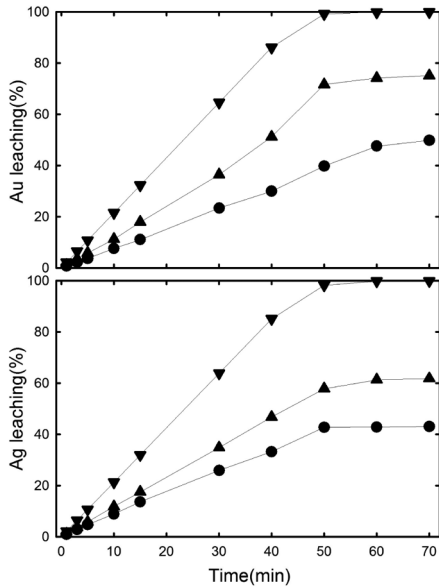


Fig. 8. The leaching rate for Au and Ag in the thiourea and thiocyanate mixing solution (conditions: Sample 1.0 g, thiourea 0.8 g, thiocyanate 0.8 g, sulfuric acid 20 mL). ●: Raw concentrate sample, ▲: Dry mechanically grinding sample, ▼: Wet mechanically grinding sample.

확인하였으며, 이에 따라 평균 입도 크기가 감소하고 표면적이 증가하며 동시에 결정 구조가 변화되었다. 따라서 티오요소 용매에 의한 Ag 용출이 증가하였다.

티오시안산염 효과: 기계적-화학적 활성화에 의한 Au 및 Ag 용출 효과를 확인하기 위하여 정광, 건식 및 습식 시료를 티오시안산염과 황산으로 구성된 용출용액에 적용하여 용출실험을 각각 수행하였다. 용출실험 결과, Au 용출율은 정광 시료에서 35%, 건조 시료에서 54% 그리고 습식 시료에서 76%로 나타났다. Ag 용출율은 정광 시료에서 34%, 건식 시료에서 51% 그리고 습식 시료에서는 79%로 나타났다. Au와 Ag의 용출율이 비교적 낮게 나타나는데, 이는 ferric sulfate, 과산화수소 혹은 KMnO₄와 같은 산화제를 사용하지 않았기 때문이다(Costa, 1997; Yang et al., 2011). Au와 Ag 용출율은 정광 시료보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료보다 습식 시료에서 더 많이 용출되었다. 티오요소 보다 티오시안산염이 정광, 건식 및 습식 시료 모두에서 더 많은 Au와 Ag가 용출되었다. 이와 같이 용출율이 티오요소 보다 티오시안산염에서 더 효과적으로 나타나는 것은 티오요소는 금속 형태

의 Au를 Au¹⁺ 이온으로 산화시키고 양이온복합물인 Au(SC(NH₂)₂)²⁺을 형성한다. 그러나 Au(SC(NH₂)₂)²⁺는 불안정하기 때문에 formamidine disulfide([CS(NH)(NH₂)₂]₂)로 분해된다(Urbanski et al., 2000).

티오요소-티오시안산염 혼합 용액 효과: 티오요소와 티오시안산염의 혼합 효과를 알아보기 위하여 티오요소-티오시안산염 혼합 용액을 정광, 건식 및 습식 시료에 적용하여 용출실험을 수행하였다. 용출실험 결과 Au 용출율은 정광 시료에서 49%, 건식 시료에서 75% 그리고 습식 시료에서 99%로 나타났다. Ag 용출율은 정광 시료에서 43%, 건식 시료에서 61% 그리고 습식 시료에서는 99%로 나타났다. Au는 이미 50분 만에 그리고 Ag는 60 분 만에 99% 용출율을 보였다. Au와 Ag 용출율은 정광 시료보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료보다 습식 시료에서 더 높게 용출되었다. Au와 Ag 용출율은 티오요소 용액보다 티오시안산염 용액에서 그리고 티오시안산염 용액보다 티오요소-티오시안산염 혼합 용액에서 더 높게 나타났다. 이와 같이 혼합 용출용액에서 Au와 Ag가 더 효과적으로 용출되는 원인은 티오요소와 티오시안산염의 단점들이 서로 보완되었기 때문인 것으로 사료된다.

결론

입도분석결과, 정광 시료의 평균 입자 직경은 31.67 μm (D₈₀-53.58 μm), 건식 시료는 8.20 μm (D₈₀-13.24 μm), 습식 시료는 6.41 μm (D₈₀-9.61 μm)로 나타났다. 또한 비표면적 분석결과, 정광 시료는 1.0840 m² g⁻¹, 건식 시료는 3.6391 m² g⁻¹, 습식 시료는 3.9197 m² g⁻¹로 나타났다. 시료가 활성화됨에 따라 평균 입자 직경과 D₈₀ 입자 크기가 감소되어 비표면적은 증가하였고, 습식 시료는 건식 시료보다 더 미분쇄 효과가 좋은 이유는 황산에 의한 화학적 활성화가 시료의 결정도 감소에 따른 비정질화 되었기 때문이며, 이를 XRD 분석 결과에서 관찰할 수 있었다. 티오요소 단독 용액, 티오시안산염 단독 용액 그리고 티오요소-티오시안산염 혼합용액에 대하여 정광, 건식 및 습식 시료에 대하여 용출실험을 각각 수행한 결과, Au 및 Ag 용출율은 정광보다 건식 시료에서 그리고 건식 시료보다 습식 시료에서 높게 나타났다. 그리고 Au 및 Ag 용출율은 티오요소보다 티오시안산염에서 그

리고 티오시안산염보다 티오요소-티오시안산염 혼합 용액에서 높게 용출되었다. 습식 시료에서 Au와 Ag가 99% 이상으로 용출되는 시간은 각각 50분과 60분에서 나타났다.

사 사

본 연구는 2014년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었으며, 연구비를 지원해준 조선대학교에 감사한다.

References

- Achimovicova, M. and Balaz, P., 2005, Influence of mechanical activation on selectivity of acid leaching of arsenopyrite. *Hydrometallurgy*, 77, 3-7.
- Alex, T.C., Kumar, R., Roy, S.K., and Mehrotra, S.P., 2008, Stirred bead mill grinding of gibbsite: Surface and morphological changes. *Advanced Powder Technology*, 19, 483-491.
- Balaz, P. and Achimovicova, M., 2006, Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides. *Hydrometallurgy*, 84, 60-68.
- Balaz, P., Boldizarova, E., Achimovicova, M., and Kammel, R., 2000, Leaching and dissolution of a pentlandite concentrate pretreated by mechanical activation. *Hydrometallurgy*, 57, 85-96.
- Balaz, P., Ficeriova, J., and Leon, C.V., 2003, Silver leaching from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*, 70, 113-119.
- Chatfield, T.E.C., Wruss, W., and Maly-Schreiber, M., 1985, The use of X-ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground Al_2O_3 powder. *Journal of Materials Science*, 20, 1266-1274.
- Costa, C., 1997, *Hydrometallurgy of gold: New perspectives and treatment of refractory sulfide ores*. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 31, 63-72.
- Eymery, J.P. and Ylli, F., 2000, Study of a mechano-chemical transformation in iron pyrite. *Journal of Alloy and Compounds*, 298, 306-309.
- Ficeriova, J., Balaz, P., and Boldizarova, E., 2005, Combined mechanochemical and thiosulfate leaching of silver from a complex sulphide concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 76, 260-265.
- Godocikova, E., Balaz, P., and Boldizarova, E., 2002a, Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulfide. *Hydrometallurgy*, 65, 83-93.
- Godocikova, E., Balaz, P., Basstl, Z., and Brabec, L., 2002b, Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides. *Applied Surface Science*, 200, 36-47.
- Hasab, M.G., Raygan, S., and Rashchi, F., 2013, Chloride-hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*, 138, 59-64.
- Hilson, G. and Monhemius, A.J., 2006, Alternative to cyanide in the gold mining industry: What prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, 14, 1158-1167.
- Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., and Wang, G., 2004, Effect of grinding atmosphere on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite. *Hydrometallurgy*, 72, 79-86.
- Hu, H.P., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., He, Y.H., and Huang, B.Y., 2007, Mechanism of mechanical activation for sulfide ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 205-213.
- Kholmogorov, A.G., Kononova, O.N., Pashkov, G.L., and Kononov, Y.S., 2002, Thiocyanate solutions in gold technology. *Hydrometallurgy*, 64, 43-48.
- Lazaroff, N., Sigal, W., and Wasserman, A., 1982, Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxysulfates by resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 43, 924-938.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M.S., Miller, J.D., LeVier, K.M., Dietrich, M., and Wan, R.Y., 2012, Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. *Hydrometallurgy*, 113, 1-9.
- Maurice, D. and Hawk, J.A., 1999, Ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite-chalcocopyrite concentrate. *Hydrometallurgy*, 52, 289-312.
- Perez-Maqueda, L.A., Duran, A., and Perez-Rodeiguez, J.L., 2005, Preparation of submicron talc particles by sonication. *Applied Clay Science*, 28, 245-255.
- Perez-Rodriguez, J.L. and Sanchez-Soto, P.J., 1991, The influence of the dry grinding on the thermal behaviour of pyrophyllite. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1401-1413.
- Perez-Rodriguez, J.L., Wiewiora, A., Ramirez-Valle, V., Duran, A., and Perez-Maqueda, L.A., 2007, Preparation of nano-pyrophyllite: Comparative study of sonication and grinding. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1225-1229.
- Prasad, M.S., Mensah-Biney, R., and Pizarro, R.S., 1991, Modern trends in gold processing-overview. *Minerals Engineering*, 4, 1257-1277.
- Ungar, T.U., 2004, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51, 777-781.
- Urbanski, T.S., Fornari, P., and Abbruzzese, C., 2000, Gold electrowinning from aqueous-alcoholic thiourea solutions. *Hydrometallurgy*, 55, 137-152.

- 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.
- Venkateswarlu, K., Bose, A.C., and Rameshbabu, N., 2010, X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405, 4256-4261.
- 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.
- Welham, N.J., 2001, Mechanochemical processing of gold-bearing sulfides. *Minerals Engineering*, 14, 341-347.
- 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.
- Yang, X., Moats, M.S., and Miller, J.D., 2010a, Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. *Electrochimica Acta*, 55, 3643-3649.
- Yang, X., Moats, M.S., and Miller, J.D., 2010b, The interaction of thiourea and formamidine disulfide in the dissolution of gold in sulfuric acid solutions. *Minerals Engineering*, 23, 698-704.
- Yang, X., Moats, M.S., Miller, J.D., Wang, X., Shi, X., and Xu, H., 2011, Thiourea-thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*, 106, 58-63.
- Zhao, Z., Zhang, Y., Chen, X., Chen, A., and Huo, G., 2009, Effect of mechanical activation on the leaching kinetics of pyrrhotite. *Hydrometallurgy*, 99, 105-108.

Manuscript received: May 28, 2014

Revised manuscript received: July 20, 2014

Manuscript accepted: July 31, 2014