

## 마이크로웨이브 가열에 의한 황비철석의 열분해와 습식-자력선별에 의한 비소 제거 효과

### Thermal Decomposition of Arsenopyrite by Microwave Heating and the Effect of Removal Arsenic with Wet-magnetic separation

온현성(Hyun-Sung On) · 김현수(Hyun-Soo Kim) · 명은지(Eun-Ji Myung) ·  
임대학(Dae-Hack Lim) · 박천영(Cheon-Young Park)\*

조선대학교 에너지 · 자원공학과  
(Dept. of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwang-ju, Korea)

요약 : 광액시료와 비-자성광액시료에 포함된 황비철석을 자류철석으로 상변환 시키기 위하여 그리고 비소 함량을 2,000 mg/kg 이하로 제거하기 위하여 마이크로웨이브 장치를 다양한 시간으로 가열하였고, 습식-자력선별하였다. 마이크로웨이브 가열시간이 증가함에 따라 황비철석 표면의 가장자리부터 자류철석으로 상변환이 일어났고, 열점 현상에 의하여 자류철석 내부에 용융공극과 마이크로-크랙들이 형성되었다. 마이크로웨이브 가열을 10분간 수행한 광액시료(비소 함량 : 14,732.66 mg/kg)와 비-자성 광액시료(비소 함량 : 19,970.13 mg/kg)를 습식-자력선별하여 자성광물로 분리시킨 결과, 10분 가열한 자성광물 시료에서 만 비소 함량이 2,000 mg/kg 이하로 나타났다. 따라서 향후 비소 페널티 부과 대상인 복합황화광물을 마이크로웨이브 가열과 습식-자력선별을 효과적으로 활용하면, 비소 함량을 페널티 부과대상 이하의 광석광물을 얻을 수 있을 것으로 기대한다.

주요어 : 습식-자력선별, 마이크로웨이브 가열, 황비철석, 자류철석, 비소 제거

**ABSTRACT** : In order to transform arsenopyrite into pyrrhotite and to decrease As content by less than 2,000 mg/kg, pulp sample and non-magnetic pulp sample were heated in a microwave oven at different heating times and were separated through wet-magnetic separation. As the microwave heating time increased, the phase of pyrrhotite was extended to become arsenopyrite entirely. The melting pores and micro-cracks occurred on the pyrrhotite due to hot spot phenomenon with microwave heating. The heated raw pulp sample (As content : 19,970.13 mg/kg) and non-magnetic pulp sample (As content : 19,970.13 mg/kg) which were heated in a microwave oven for 10 minutes were separated through wet-magnetic separation and magnetic fraction containing less than 2,000 mg/kg of As content was recovered only from the heated sample of magnetic separation. It was discovered that for the sulfide complex ore with As penalty imposed on, if microwave heating and wet-magnetic separation are effectively utilized, magnetic fraction. We expect to be able to obtain ore minerals with an arsenic content below the penalty charge.

**Key words** : wet-magnetic separation, microwave heating, arsenopyrite, pyrrhotite, As-remove

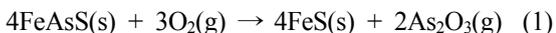
\*Corresponding author: +82-62-230-7878, E-mail: cybpark@chosun.ac.kr

## 서 론

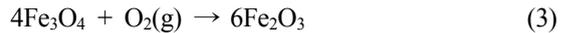
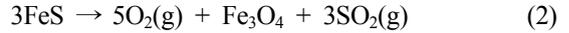
황비철석은 금광석에서부터 구리, 연 및 아연 광석에 항상 산출되는 황화광물이다. 이들 광석을 부유선별하여 맥석광물(gangue)을 제거하고 정광으로 만들어 제련소로 납품한다. 그러나 제련소에서 구리, 연 및 아연정광을 제련하는 과정에서 비소산화물(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 발생된다. 이 비소산화물은 대기로 방출되어 심각한 환경적 피해를 미치고 있다(Kim, 2014). 따라서 부유선별된 정광에 비소가 2,000 mg/kg 이상 함유되어 있으면 페널티가 부과된다(Fullston *et al.*, 1999; Smith and Bruckard, 2007; Tongamp *et al.*, 2009; Lane *et al.*, 2016). 그러므로 제련소로 납품하기 전에 정광에 포함된 비소를 선택적으로 제거해야 한다.

비소의 근원물질로 황비철석(arsenopyrite, FeAsS), 황비동석(enargite, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>), 비사면동석(tennantite, (Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), 계관석(realgar, AsS), 옹황(orpiment, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 등이 알려져 있다. 특히 황비철석은 금, 구리, 연 및 아연 광석에 항상 수반되어 산출되는 황화광물이다. 따라서 비소를 함유한 황비철석을 부유선별 과정에서 선택적으로 제거하는 연구가 많이 진행되었다. 그러나 비소를 함유하는 황화광물과 함유하지 않는 황화광물이 물리화학적 특성이 서로 유사하기 때문에 부유선별로 분리하기 매우 어렵다(Fullston *et al.*, 1999). 따라서 차아염소산이나 과산화수소 등과 같은 산화제로 비소-함유황화광물만 선택적으로 산화시킨 후, 부유선별로 비소-황화광물만 분리하는 방법을 적용하였다(Fornasiero *et al.*, 2001; Senior *et al.*, 2006; Smith and Bruckard, 2007). 그러나 선택적 산화 방법은 동일 종류의 황화광물, 즉, 비사면동석이나 황비동석만 들어 있는 정광인 경우는 효과적이다. 그러나 다양한 종류의 황화광물, 즉 비소-함유황화광물과 구리, 아연 및 납-함유황화광물 등이 서로 혼합되어 있는 복합황화광물인 경우에는 광물이 정출될 때 물리화학적으로 비슷한 성질을 가지고 있기 때문에 선택적 산화방법이 효과적으로 적용되기 어렵다(Fornasiero *et al.*, 2001; Plackowski *et al.*, 2012).

황비철석을 열로 가열하면 식 (1)과 같이 자류철석(pyrrhotite, Fe<sub>1-x</sub>S)과 비소산화물(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 변환된다(Dunn and Chamberlain, 1997; De Michelis *et al.*, 2013).



그리고 자류철석이 열분해 되면 식 (2)와 식 (3)과 같은 순서로 자철석 → 적철석으로 열분해되는 것으로 설명하였다(Thomas and Cole, 2005; Aylmore and Klerk, 2013).



열에 의하여 황비철석의 As는 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 그리고 S은 SO<sub>2</sub>로 휘발-제거된다. 그러면 As와 S이 제거된 황비철석 표면은 FeS로 남아 자류철석으로 변환된다. 그러나 열을 받지 않은 황비철석 결정 내부는 아직 황비철석으로 남게 된다. 자류철석은 자성을 갖고 있기 때문에 광물 표면이 자류철석으로 변환된 황비철석은 자력선별로 쉽게 분리할 수 있다.

진기로를 이용하여 복합황화광물에 포함되어 있는 황비철석만 선택적으로 가열하여 자류철석으로 변환시키기가 매우 어렵지만, 마이크로웨이브 에너지(microwave energy)를 이용하면 황비철석의 표면만 선택적으로 가열하여 자류철석으로 변환시킬 수 있다. 왜냐하면 황비철석은 섬아연석, 방연석, 황동석 및 황철석보다 마이크로웨이브 가열을 훨씬 더 빠르게 받기 때문이다(Haque, 1999; Su *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015). 비-자성광물(non-magnetic mineral)인 황비철석을 마이크로웨이브 장치에서 아주 짧은 시간으로 가열하면 황비철석의 표면만 자성광물(magnetic mineral)인 자류철석(pyrrhotite)으로 변환시킬 수 있다(Dunn and Chamberlain, 1997; Uslu *et al.*, 2003). 그러므로 복합황화광물 중에 포함되어 있는 황비철석 표면만 자류철석으로 상변환 된다면 자력선별로 황비철석만 선택적으로 제거할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구 목적은 황비철석이 포함된 복합황화광물을 마이크로웨이브 에너지로 가열하여 황비철석 표면을 자류철석으로 상변화 시키고자 하였다. 이어서 습식-자력선별로 자류철석으로 상변화된 황비철석을 선택적으로 제거하고 최적의 비소 제거율을 확인하고자 하였다.

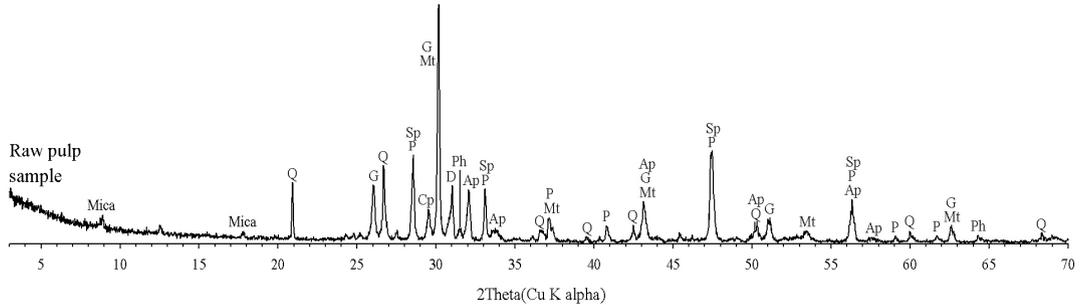
## 실험재료 및 방법

### 광액시료

장군광산에서 광액시료(pulp sample)를 제공받았

**Table 1.** Chemical composition of the raw pulp and non-magnetic pulp samples (mg/kg)

Samples	As	Pb	Zn	Cu	Fe
Raw pulp	14,732.66	11,564.14	33,863.17	967.16	73,231.44
Non-magnetic pulp	19,970.13	13,155.09	25,575.14	931.70	59,379.26



**Fig. 1.** XRD pattern of raw pulp sample from Janggun mine. Ap; arsenopyrite, Cp; chalcopyrite, D; dolomite, G; galena, Mica; muscovite, Mt; magnetite, P; pyrite, Ph; pyrrhotite, Q; quartz, Sp; sphalerite.

다. 이 광액시료는 복합황화광물을 jaw crusher와 ball mill 등으로 과분쇄하여 부유선별기로 투입되기 전의 급광시료이다. 따라서 이 광액시료는 현재 장군광산의 부유선별기에서 유용금속과 맥석광물이 최적으로 분리되는 입도이다(이하 광액시료(pulp sample)). 본 실험에서 광액시료를 선정한 이유는 정광보다 광액시료를 마이크로웨이브 에너지로 가열하는 것이 더 경제적이기 때문이다. 왜냐하면 광액시료에 많이 함유되어 있는 석영과 방해석을 마이크로웨이브 가열 및 습식-자력선별로 제거하게 되면 부유선별에서 선별 효율을 떨어뜨리는 황비철석 및 맥석광물이 제거되므로 부유선별에 사용되는 시약과 경비가 절감될 수 있기 때문이다.

광액시료를 입도분석한 결과  $D_{80}$  (중량 통과율 80%)은 0.045 mm이고,  $D_{50}$  (중량 통과율 50%)은 0.0075 mm로 나타났다. 광액시료를 자연건조시킨 후, XRD분석한 결과 황화광물로 황철석, 방연석, 섬아연석, 황비철석, 황동석, 자류철석 및 자철석 등이 그리고 맥석광물로는 석영, 돌로마이트, 백운모 등이 함유되어 있었다(Fig. 1).

광액시료에 포함되어 있는 황비철석과 황철석이 마이크로웨이브 가열에 의하여 자류철석으로 상변환 된다. 그렇게 되면 복합황화광물에 포함되어 있는 자류철석과 마이크로웨이브 가열에 의하여 상변환된 자류철석의 구분이 어렵게 된다. 따라서 광액시료를 습식-자력선별하여 자성광물과 비-자성

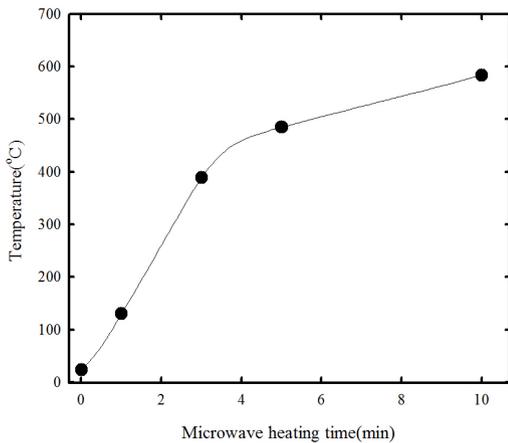
광물로 분리하였다. 광액시료에서 자철석과 자류철석이 제거된 비-자성광물(이하 비-자성 광액시료)을 각각 마이크로웨이브 가열실험에 사용하였다. 광액시료와 비-자성 광액시료에 대하여 왕수분해를 통하여 화학분석한 결과를 Table 1에 정리하였다.

#### 마이크로웨이브 가열실험

광액시료와 비-자성 광액시료 20 g을 초별구이도가니(fireclay crucible, height : 13.2 cm, diameter : 9 cm)에 각각 넣고, 시료가 들어있는 도가니를 산업용 마이크로웨이브 장치(prunus-range 6K-500, PISON TECH, Korea)에서 가열하였다. 5 kW 전력에서 시간별로 가열 실험하였다. 가열실험이 종료된 즉시 시료의 가열온도를 적외선 온도 측정기(835-T2, Testo, Germany)로 측정하였다. 가열된 시료는 자연 냉각하여 각종 실험에 사용하였다.

#### 습식-자력선별실험

건조된 광액시료에 증류수를 혼합하여 고구배 습식-자력선별기(laboratory high gradient magnetic separator : L-HGMS, Daebo magnetic, Korea)에 투입하였다. 7,000 Gauss 자장의 자력-선별기를 통과한 비-자성광물을 증류수와 함께 회수하였고, 선별기 내 그리드(grid)에 부착된 자성광물은 증류수

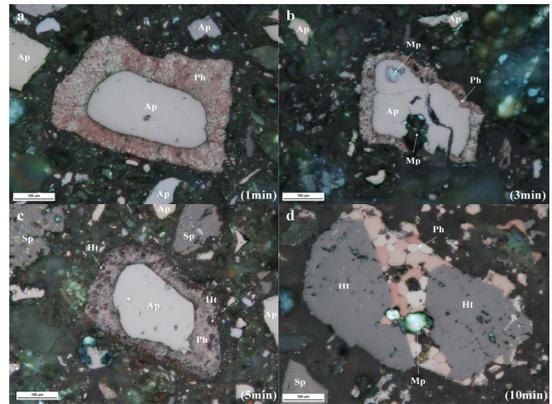


**Fig. 2.** Sample temperature increase during the microwave heating time.

로 세척하여 회수하였다. 회수된 비-자성 및 자성 광물은 0.45  $\mu\text{m}$  여과지로 여과한 후, 50°C의 건조기에서 24시간 건조하였다. 건조된 광물들은 마이크로웨이브 가열, XRD 분석, 연마편 제작, 왕수분해 등에 사용하였다.

#### 분석방법

광액시료, 비-자성 광액시료, 자성 및 비-자성광물 등을 200 mesh 이하로 미분쇄하여 XRD ((X'Pert Pro MRD (MRD)), PANalytical, Netherlands) 분석과 왕수분해에 사용하였다. 왕수분해는 시료 0.5 g과 왕수 4 ml를 18 cm 내열시험관에 첨가하고 heating block(model; DMB-2, 24 hole)에서 70°C로 1시간 동안 가열하였다. 6 ml 증류수를 첨가하고 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filter로 여과하여 AAS (atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)의 graphite furnace (pyrolytic-coated graphite tube, diameter 0.17 mm, length 3.0 cm)를 이용하여 비소 함량을 측정하였다. 시료 용액 20.0  $\mu\text{l}$ 를 흑연로에 주입한 후 100°C에서 20초 동안 건조(dry), 1500°C 이상으로 30초 동안 회화(ash), 그리고 2,500-3,000°C에서 20-60초 동안 원자화(atomize)시켰다. 분석은 원자화 동안 3회 반복 측정하였으며, 비소를 분석할 때 시료 용액에 matrix modifier인 질산팔라듐(palladium nitrate) 10.0  $\mu\text{l}$ 를 첨가하였다(Stafilov, 2000; Balcerzak, 2002; Twyman, 2005).



**Fig. 3.** Photomicrographs of the microwave heated sample (non-magnetic pulp sample). crossed polarized light. The non-magnetic pulp sample was heated to the microwave oven for 1(a), 3(b), 5(c) and 10 min (d), respectively. Ap; arsenopyrite, Ph; pyrrhotite, Ht; hematite, Sp; sphalerite, Mp; melting pore. The scale bar is 100  $\mu\text{m}$  in length. magnification = 100X.

#### 결과 및 고찰

##### 마이크로웨이브 가열 효과

비-자성 광액시료를 마이크로웨이브 장치에서 1-10분 동안 가열하였을 때 발생한 온도를 측정하였다. 그 결과 마이크로웨이브 가열시간이 증가할수록 시료의 온도가 증가하였다(Fig. 2). 마이크로웨이브 장치에서 1분 동안 광액시료를 가열한 결과 130°C에 도달되었고 3분에는 389°C, 5분에는 485°C 그리고 10분에는 583.7°C에 도달되었다. 광물학적으로 황비철석 내 비소의 휘발온도는 195°C, 황의 휘발온도는 495°C로 알려져 있다(Dunn and Chamberlain, 1997). 따라서 측정된 최대온도는 583°C 온도에서는 이미 비소와 황이 휘발-제거되기에 충분한 온도이며, 열분해에 의하여 광물학적 상변화 이루어졌을 것으로 판단된다(Mikhail and Turcotte, 1992).

##### 편광반사현미경

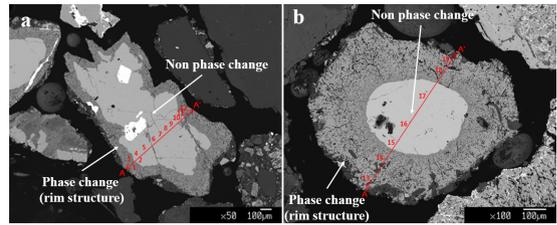
비-자성 광액시료를 5 kW 마이크로웨이브 장치에서 1, 3, 5, 10분 동안 각각 가열하였다. 시간별로 가열된 이들 시료에 대하여 연마편을 제작하였고, 반사현미경(ECLIPSE LV100DOL, Nikon, Japan)

에서 황비철석의 상변환을 관찰하였다.

현미경 관찰결과, 석영, 방해석, 황철석, 섬아연석, 방연석, 황동석 등이 확인되었고, 황비철석은 마이크로웨이브 가열에 의하여 자류철석으로 상변화되었다(Fig. 3). 마이크로웨이브 가열이 1분 동안 진행된 황비철석의 표면은 자류철석으로 상변화 되어 가장자리 구조(rim structure)를 형성하였고(Fig. 3a), 3분 동안 가열된 황비철석은 결정 내부에 마이크로-크랙(micro-crack)이 형성됨과 동시에 가장자리 구조가 형성되었다(Fig. 3b). 가장자리 구조를 형성하는 자류철석은, 직교니콜(cross nicols) 하에서 재물대를 회전하면, 이방성(anisotropy) 색이 강한 핑크색에서 옅은 베이지(beige) 색으로 변화하여 나타났다. 이 특징적인 이방성 색 변화를 이용하여 자류철석을 구분한다(Pracejus, 2008). Fig. 3c는 5분 동안 마이크로웨이브 가열을 받은 시료로서, 가장자리 구조의 자류철석이 다시 적갈색의 미세한 적철석으로 상변환 되었다. 1, 3, 5분 동안 가열된 시료들은 가장자리가 자류철석으로 변환되었지만 결정 내부(core)는 아직 상변화가 일어나지 않았다. 그러나 10분 동안 가열된 황비철석은 가장자리 구조가 형성되지 않았고, 광물 전체가 자류철석과 적철석으로 상변환 되었다. 또한 마이크로웨이브 가열의 열점현상으로 용융기공(melting pore)이 형성되었다(Fig. 3d). 10분 동안 가열된 시료에서 이방성 색을 띠는 자류철석의 다각형 혹은 타원체 크기가 1, 3 및 5분 동안 가열된 시료에 비하여 매우 크게 증가하였다. 자류철석에서 이방성 색이 다각형 혹은 타원체로 나타나는 이유는 마이크로웨이브 가열에 의하여 황비철석이 자류철석으로 상변환이 일어남과 동시에 급격히 냉각되었기 때문이다. Fig. 3d에서 자류철석 결정 내부가 용융기공이 형성되었다. 용융기공인 생성되는 원인은 마이크로웨이브 가열이 열점현상으로 일어나기 때문이다(Yoshikawa *et al.*, 2012). 그러므로 열점현상에 의하여 광물 내부가 먼저 가열되기 때문에 광물 내부에 크랙들이 형성되고 또한 Fig. 4d에서 보는 바와 같이 용융공극이 생성되기도 한다. 실제 현미경 관찰에서, 마이크로웨이브 가열 10분 시료에서는 자류철석 결정 내부에 많은 용융기공들과 크랙들이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

### EPMA분석

황비철석이 마이크로웨이브 가열을 받으면 자류철석으로 상변환 되는 것을 확인하기 위하여 상변



**Fig. 4.** EPMA back-scattered electron (BSE) image of the microwave heated sample. Numbers marked on photographs are analysed points of EPMA analysis.

환 된 자류철석을 EPMA(JXA-8100, Japan)분석하였다. 장군광산 광석을 파쇄하여 12-14 mesh (0.9 mm)로 체분석하고, 이 시료를 마이크로웨이브 장치에서 10분 동안 가열하였다. 가열된 시료를 연마편으로 제작하였고, 황비철석과 상변환 된 자류철석에 대하여 각각 EPMA분석하였다. Fig. 4는 마이크로웨이브 가열에 의해서 황비철석이 자류철석으로 상변환 된 모습이다. 가장자리 부분과 상변환이 아직 일어나지 않은 core 부분을 EPMA분석하였고, 그 결과를 Table 2에 정리하였다.

Table 2의 As, Fe 및 S 성분(atomic %)을 As-Fe-S 삼각도에 도시하였다(Fig. 5). 그리고 Marcoux *et al.* (2008)이 황비철석과 자류철석에 대하여 분석한 EPMA 결과(atomic %)를 Fig. 5에 함께 도시하였다. 그 결과, 자류철석으로 상변환 된 가장자리 부분의 EPMA 결과 값은 Marcoux *et al.* (2008)의 자류철석 영역에 그리고 상변환이 일어나지 않은 황비철석의 core 부분은 Marcoux *et al.* (2008)의 황비철석 영역에 정확히 도시되었다. 그러므로 황비철석이 마이크로웨이브 가열에 의하여 자류철석으로 상변환 되는 것을 EPMA분석 결과로 확인할 수 있다.

### XRD분석

비-자성 광액시료를 마이크로웨이브 장치에서 1, 3, 5, 10분 동안 가열하였고, 가열된 시료들에 대하여 XRD분석하였다(Fig. 6). 그 결과, Fig. 1의 비-자성 광액시료에서 주로 나타나던 황비철석의 회절선들이 마이크로웨이브 가열시간이 1, 3, 5, 10분으로 증가되자 점점 회절선 강도가 감소하였다. 이들 황비철석의 회절선들이 10분 가열시료에서 완전히 없어졌다. 그리고 마이크로웨이브 가

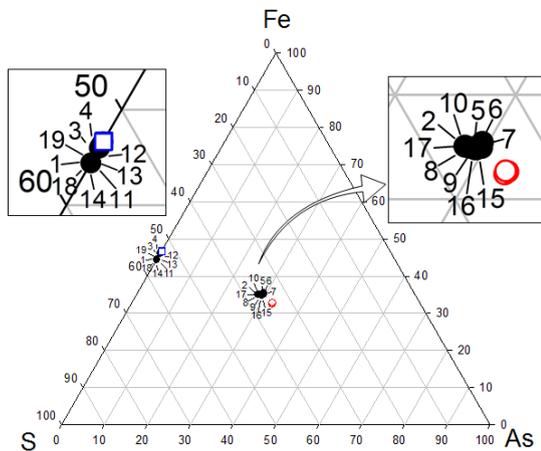
**Table 2.** The chemical composition of the microwave heated sample (Fig. 4) by EPMA analysis

	pyrr.	arsen.	pyrr.	pyrr.	arsen.	arsen.	arsen.	arsen.	arsen.	arsen.	pyrr.	pyrr.
A.%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O	0.67	0.70	1.07	0.66	0.54	0.51	0.79	0.47	0.66	0.36	0.69	1.04
As	0.02	29.30	0.00	0.01	29.56	29.18	28.94	29.12	28.97	28.15	0.03	0.00
Fe	44.10	34.71	46.11	46.21	34.73	34.60	34.50	34.62	34.60	34.93	46.05	45.57
Pb	0.02	0.02	0.04	0.06	0.00	-	-	-	0.01	0.03	0.05	0.05
Si	-	0.02	0.03	-	0.00	0.02	-	0.03	-	0.01	-	-
Cu	0.03	-	-	-	-	0.02	-	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00
S	55.17	35.24	52.75	53.05	35.15	35.67	35.67	35.74	35.69	36.51	53.17	53.34
Zn	-	-	-	-	0.02	-	0.10	-	0.06	-	-	-
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	pyrr.	pyrr.	arsen.	arsen.	arsen.	pyrr.	pyrr.
A.%	13	14	15	16	17	18	19
O	0.74	0.90	0.87	0.98	0.48	0.77	0.88
As	-	-	29.26	29.34	28.59	0.01	0.00
Fe	45.70	45.54	35.11	34.79	34.74	45.60	45.78
Pb	0.01	0.05	0.01	-	-	0.02	0.02
Si	-	0.01	-	0.01	-	-	-
Cu	0.02	-	-	0.02	0.08	-	0.02
S	53.52	53.50	34.74	34.86	36.12	53.56	53.30
Zn	-	-	-	0.00	-	0.04	-
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

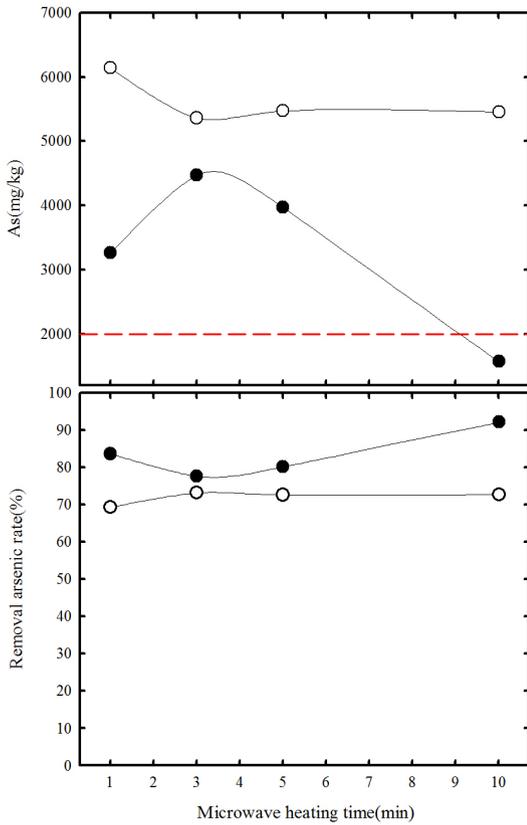
A.% = atomic%, pyrr. = pyrrhotite, arsen. = arsenopyrite, -; not detect.



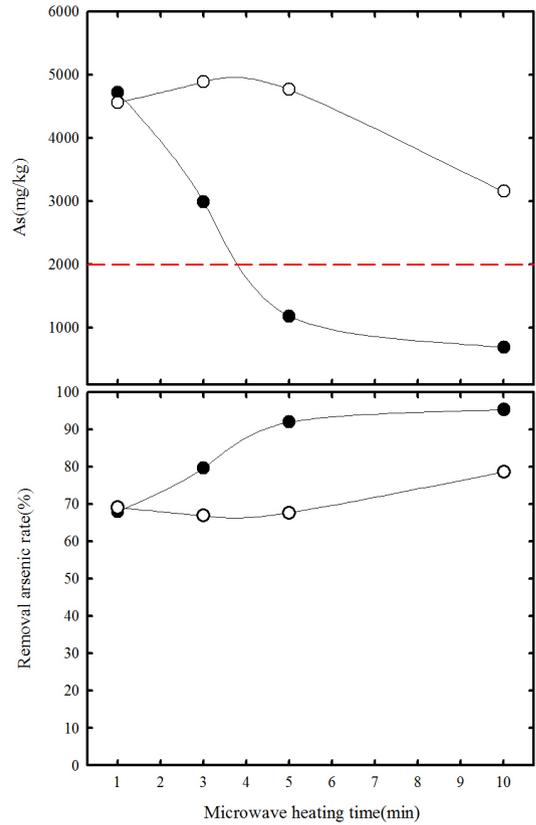
**Fig. 5.** The As-Fe-S ternary plot of EPMA analysis from Table 2 and 3 (atomic %). Circle (○) and square (□) was positioned arsenopyrite and pyrrhotite EPMA analysis from Marcoux *et al.* (2008), respectively.

열시간이 1, 3, 5, 10분으로 증가할수록 자류철석의 회절선 강도가 증가하여 나타났다. 특히 가열시간 5분 시료에서는 적철석의 회절선들이 나타났다. 하지만 마이크로웨이브 가열시간이 증가하여도 황철석, 방연석, 황동석의 회절선들은 없어지지 않았다. 이들 광물들의 회절선들이 없어지지 않는 것은 Fig. 2의 가열온도에서 볼 수 있듯이 583.7°C (10분)의 온도에서는 황철석, 방연석, 황동석 등이 열분해 되지 않기 때문이다(Haque, 1999; Boyabat *et al.*, 2003). 마이크로웨이브 가열시간이 증가하면 황비철석의 회절선 강도가 감소하고 대신 자류철석의 회절선 강도가 증가하는 원인은, 비소와 황이 휘발-제거되기에 충분한 온도이며, 열분해에 의하여 광물학적 상변화가 이루어졌을 것으로 판단된다(Mikhail and Turcotte, 1992). Fig. 3의 현미경 관찰, Fig. 4의 EPMA분석 그리고 Fig. 6의 XRD 분석에서 황비철석이 자류철석으로 상변환 되는 것을 확인할 수 있다.





**Fig. 8.** The arsenic content and removal arsenic rate on the non-magnetic pulp sample as a function of microwave heating time. ●; magnetic fraction, ○; non-magnetic fraction. The dash line is a penalty limit with no charge maximum for arsenic.



**Fig. 9.** The arsenic content and removal arsenic rate on the raw pulp sample as a function of microwave heating time. ●; magnetic fraction, ○; non-magnetic fraction. The dash line is a penalty limit with no charge maximum for arsenic.

될 것이다. 물론 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 7에서와 같이 황비철석의 표면이 부분적으로 자류철석으로 상변환된 시료 혹은 황비철석 전체가 자류철석으로 상변환된 시료는 자력선별에 회수될 것이다.

#### 비-자성 광액시료에서 비소 제거율

비-자성 광액시료(비소 함량 : 19,970.13 mg/kg)를 마이크로웨이브 장치에서 1-10분 동안 각각 가열한 후, 이들 시료를 습식-자력선별하여 자성광물과 비-자성광물로 분리하였다. 황비철석 표면이 자류철석으로 상변환된 시료는 자성광물로 그리고 석영이나 방해석과 같이 비-자성의 맥석광물은 비-자성광물로 분리된다. 물론 자류철석으로 상변환되지 않은 황비철석은 비-자성광물로 분리된다. 분

리된 자성광물과 비-자성광물을 왕수분해하여 비소 함량을 측정하였다. 자성광물과 비-자성광물에 함유된 비소 함량과 비소 제거율을 마이크로웨이브 가열시간에 따라 도시하였다(Fig. 8). 마이크로웨이브 가열시간이 1-10분 동안 가열된 비-자성광물에서 비소 함량은 6138.6 mg/kg에서 5453.9 mg/kg으로 나타났지만, 자성광물에서 비소 함량은 3265.9 mg/kg에서 1,575.6 mg/kg으로 나타났다. 그리고 비-자성광물에서 비소 제거율은 마이크로웨이브 가열시간을 1-10분으로 증가시키자 69.3%에서 72.7%로 그리고 자성광물은 83.6%에서 92.1%로 나타났다.

## 광액시료에서 비소 제거율

광액시료(비소 함량 : 14,732.66 mg/kg)를 마이크로웨이브 장치에서 1-10분 동안 각각 가열한 후, 습식-자력선별하여 자성광물과 비-자성광물로 분리하였다. 분리된 자성광물과 비-자성광물에 대하여 비소 함량을 측정하고, 비소 함량과 비소 제거율을 Fig. 9에 도시하였다.

자성광물과 비-자성광물에 함유된 비소 함량과 비소 제거율을 마이크로웨이브 가열시간에 따라 도시하였다(Fig. 9). 마이크로웨이브 가열시간이 1-10분 동안 가열된 비-자성광물에서 비소 함량은 4557.5 mg/kg에서 3153.5 mg/kg으로 나타났지만, 자성광물에서 비소 함량은 1분에서 4717.4 mg/kg에서 5분에서 1109.4 mg/kg 10분에서 691.2 mg/kg으로 나타났다. 그리고 비-자성광물에서 비소 제거율은 마이크로웨이브 가열시간을 1-10분으로 증가시키자 69.0%에서 78.6%로 그리고 자성광물은 68.0%에서 5분에서 94.5%, 10분에서 95.3%로 나타났다.

비소 함량이 2,000 mg/kg (비소 페널티 기준치) 이하로 나타나는 시료는 비-자성 광액시료를 마이크로웨이브 장치로 10분 동안 가열하고 이를 습식-자력선별 한 자성시료이며, 광액시료의 경우 마이크로웨이브 장치에서 5, 10분 동안 가열하고 이를 습식-자력선별한 자성시료로 확인되었다.

## 결 론

광액시료에 포함된 황비철석을 마이크로웨이브 가열한 결과 자류철석으로 변환되었다. 마이크로웨이브 가열 시료에 대하여 현미경관찰, XRD분석 및 EPMA분석한 결과, 황비철석 표면부터 광물 내부로 상변환이 일어나는 것으로 확인하였다. 따라서 1분 동안 가열된 시료에서는 황비철석 표면만 자류철석으로 상변환 되었으나 가열시간이 증가하자 황비철석 전체가 자류철석으로 변환되었다. 가열시간이 증가함에 따라 자류철석 입자의 크기가 점점 크게 증가하여 성장하고, 열점 현상에 의하여 자류철석 내부가 용융되어 용융공극이 형성되었다. 마이크로웨이브 가열에 의하여 황비철석 → 자류철석 → 적철석으로 상변환이 일어났다. 광액시료(비소 함량 : 14,732.66 mg/kg)와 비-자성 광액시료(비소 함량 : 19,970.13 mg/kg)를 마이크로웨이브 가열하여 습식-자력선별 하여 자성광물과 비-자

성광물로 분리시킨 결과, 10분 가열한 자성광물 시료에서만 비소 함량이 2,000 mg/kg 이하로 나타났다. 그러므로 비소 페널티 부과 대상인 복합황화광물을 마이크로웨이브 가열하여 습식-자력선별하면, 비소 함량이 2000 mg/kg 이하인 자성광물을 얻을 수 있을 것이다.

## 사 사

이 논문은 환경산업선진화기술개발사업(과제번호 : 2016000140010)의 지원을 받아 수행된 연구이며, 연구비를 지원해준 환경산업기술평가원에 감사한다.

## REFERENCES

- Alp, I., Celep, O., and Deveci, H. (2010) Alkaline sulfide pretreatment of an antimonial refractory Au-Ag ore for improved cyanidation, JOM, 62, 41-44.
- Aylmore, M.G. and Klerk, L.W. (2013) Conditions and design considerations for maximising recoverable gold in roasting of refractory gold ores, World Gold Conference/Brisbane, QLD, 26-29 September 2013, 14p.
- Balcerzak, M. (2002) Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques, Analytical Sciences, 18, 737-750.
- Bloom, Delwyn D., Fanslow, Glenn., and Nelson, Stuart O. (1986) Enhanced Magnetic Separation of Pyrite from Coal After Microwave Heating, IEEE transactions on magnetics, 22, 1887-1890.
- Boyabat, N., Ozer, A.K., Bayrakceken, S., and Gulaboglu, M.S. (2003) Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere, Fuel Processing Technology, 85, 179-188.
- Butcher, D.A. and Rowson, N.A. (1995) Microwave pretreatment of coal prior to magnetic separation, Magnetic and Electrical Separation, 6, 87-97.
- 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.
- Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C. (1997) The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrate by pyrolysis-oxidation, Minerals Engineering, 10, 919-928.

- 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, *International Journal of Mineral processing*, 61, 109-119.
- 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.
- Haque, K. E. (1999) Microwave energy for mineral treatment processes a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57, 1-24.
- Kim, D. K. (2014) Secondary Damage from an Environmental Pollution Incident and the Restoration Process : Focusing on A Village Near Janghang Smelter, *Journal of Social Science*, 25(3), 29, 267-295.
- 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.
- Liu, Z., Lei, H.Y., Bai, T., Wang, W.Z., Chen, K., Chen, J.J., and Hu, Q.W. (2015) Microwave-assisted arsenic removal and the magnetic effect of typical arsenopyrite-bearing mine tailing, *Chemical Engineering Journal*, 272, 1-11.
- Marcoux, E., Belkadir, A., Gibson, H.L., Lentz, D., and Ruffet, G. (2008) Draa Sfar, Morocco: a viséan(331 Ma) pyrrhotite-rich, polymetallic volcanogenic massive sulphide deposit in a Hercynian sediment-dominant terrane, *Ore Geology Reviews*, 33, 307-328.
- Mikhail, S.A. and Turcotte, A.M. (1992) Thermal decomposition of arsenopyrite in the presence of calcium oxide, *Thermochimica Acta*, 212, 27-37.
- 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.
- Pracejus, B. (2008) *The ore minerals under the microscope; an optical guide*, Elsevier, 875p.
- 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.
- 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.
- Stafilov, T. (2000) Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 893-906.
- Su, X.J., Ma, S.J., He, C.L., Liang, Y.S., and Chen, Y.Q. (2014) Direct microwave roasting of arsenic-bearing pyritic concentrates, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 48, 81-88.
- 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.
- Twyman, R.M. (2005) Sample dissolution for elemental analysis/Wet digestion, *Analytical Chemistry*, 360, 146-152.
- Uslu, T., Atalay, U., and Arol, A.I. (2003) Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite, *Colloids and Surfaces*, 225, 161-167.
- Walker, S.R., Jamiseon, H.E., Lanzirotti, A., Hall, G.E.M., and Peterson, R.C. (2015) The effect of ore roasting on arsenic oxidation state and solid phase speciation in gold mine tailings, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 15, 273-291.
- Yoshikawa, N., Xie, G., Cao, Z., and Louzguine, D.V. (2012) Microwavestructure of selectively heated(hot spot) region in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder compacts by microwave irradiation, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 419-424.

---

Received August 17, 2017, Revised September 26, 2017, Accepted September 26, 2017, Associate Editor: Yeongkyoo Kim