

황화광물정광으로부터 Bi, As 제거를 위한 마이크로웨이브 용출 특성

Characteristics of Microwave Leaching for the Removal of Bi, As from the Sulfide Mineral Concentrate

온현성(Hyun-Sung On) · 토크토흐마(B. Togtokhmaa) · 박천영(Cheon-Young Park)*

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

요약 : 본 연구 목적은 페닐티원소가 포함된 정광을 질산용액으로 마이크로웨이브 용출하여 Bi와 As를 효과적으로 용출하고자 하였다. 정광시료에 대한 페닐티원소와 유용금속들의 용출특성을 마이크로웨이브 용출시간, 질산농도 및 정광 첨가량에 대하여 조사하였다. 그 결과 페닐티원소인 Bi와 As의 용출률은 마이크로웨이브 용출시간이 증가할수록, 질산농도가 증가할수록 그리고 정광 첨가량이 감소할수록 증가하였다. 정광과 광석광물을 마이크로웨이브 가열하자, Bi가 90% 이상 제거되었고, 황비철석은 자류철석-적철석으로 상변환 되었다. 고체-잔류물에 대하여 XRD분석한 결과, 단체 황과 anglesite가 나타났다. 단체 황과 anglesite의 XRD peak는 1분에서보다 12분에서, 0.5 M보다 4 M에서 그리고 5 g보다 30 g에서 intensity가 더 증가하였고 예리해졌다. 이와 같은 결과는 용출효율이 증가할수록 더 많은 단체 황과 anglesite가 생성되기 때문인 것으로 사료된다. 정광을 마이크로웨이브 가열하면 Bi와 As가 대기 중으로 손실되지만, 질산용액으로 마이크로웨이브 용출하면 Bi와 같은 유용금속이 용출되어 회수될 수 있음을 확인하였다.

주요어 : 마이크로웨이브 가열, 페닐티원소, 비스무스, 비소, 마이크로웨이브 용출

ABSTRACT : The aim of this study was to leach penalty elements, such as Bi and As, effectively through microwave leaching of a gold concentrate sample containing penalty elements with nitric acid solution. For this purpose, the time effect of microwave leaching, nitric acid concentration effect, and sample addition effect in a microwave were examined. The experiment, demonstrated that the leaching rate of penalty elements increased as microwave leaching time and nitric acid concentration increased and concentration addition decreased. When a microwave heating experiment was carried out on the concentrate and ore minerals, Bi was removed by as much as 90%, and the phase of arsenopyrite was transformed in the order of arsenopyrite (FeAsS), pyrrhotite (FeS), and hematite (Fe₂O₃). When the X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out with solid residue, elemental sulfur and anglesite were identified. The intensity of the XRD peaks of elemental sulfur and anglesite increased, and the peaks were sharper when the microwave leaching time was 12 min instead of 1 min, the nitric acid concentration was 4 M in rather than 0.5 M, and the concentration addition was 30 g rather than 5 g. This was probably because more elemental sulfur and anglesite were generated in the leaching solution

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

as the leaching efficiency increased. Bi can be leached as valuable elements in the leaching solution through microwave leaching processes while they are released to the environment through a microwave heating processes.

Key words : Microwave heating, penalty element, bismuth, arsenic microwave leaching

서 론

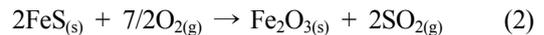
Gold는 천열수광상의 합금석영맥에서 주로 황철석과 황비철석에 수반되어 산출된다. 또한 천열수광상에서 gold와 함께 Te, Sb, Bi 등의 금속이 수반된다. Gold를 회수하기 위하여 합금석영맥을 파분쇄하여 부유선별(flotation separation)한다. 부유선별에서 맥석광물을 제거하고 gold를 함유하는 황화광물들만을 모은 것을 정광(concentrate)이라 한다. 정광은 제련소로 납품되고, 정광을 제련하여 유용금속을 회수한다. 이때 제련과정에서 As, Sb, Bi, F, Cd, Hg 등의 원소들이 대기 중으로 방출된다. 이들 원소들을 페널티원소(penalty element)라 한다. 대기 중으로 방출되는 페널티원소들은 작업자들의 건강을 심각하게 위협하는 것은 물론 환경을 오염시키고 있다. 따라서 이들 원소가 제련과정에서 대기 중으로 방출되는 것을 방지하거나 또는 최종 제련 제품에 포함되는 것을 막아야 한다. 이런 과정에서 소요되는 제반 경비를 정광을 납품하는 광산 측에 부과하고 있다. 따라서 정광에 As가 2,000 ppm, Sb는 1,000 ppm, Bi는 500 ppm, F는 330 ppm 이상으로 함유되어 있으면 부과금이 부과된다(Fullston *et al.*, 1999; Smith and Bruckard, 2007; Lane *et al.*, 2016). 그러므로 정광에 포함된 페널티원소를 가장 경제적으로 제거하는 방법은 정광을 제련소로 납품하기 전에 제거하는 방법이 가장 경비가 적게 소요된다. 따라서 제련소로 정광을 납품하기 전에 페널티원소를 선택적으로 제거하는 방법으로 부유선별과 소성처리가 연구되었다. As를 함유하는 황화광물로 enargite (Cu_3AsS_4), tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$), 황비철석(arsenopyrite, $FeAsS$), 계관석(realgar, AsS), 옹황(orpiment, As_2S_3) 등이 알려져 있다. 따라서 As를 함유한 황비철석을 부유선별 과정에서 선택적으로 제거하는 연구가 많이 진행되었다. 그러나 As를 함유하는 황화광물과 함유하지 않는 황화광물이 물리화학적 특성이 서로 유사하기 때문에 부유선별에서 분리하기 매우 어렵다(Fullston *et al.*, 1999). 따라서 차아염소산이나 과산화수소 등과 같은 산화제로 As-함유황화광물

만 선택적으로 산화시킨 후, 부유선별로 As-황화광물만 분리하는 방법을 적용하였다(Senior *et al.*, 2006; Smith and Bruckard, 2007). 그러나 선택적 산화 방법은 동일 종류의 황화광물, 즉, tennantite나 enargite만 들어 있는 정광인 경우는 효과적이다. 그러나 다양한 종류의 황화광물, 즉 As-함유황화광물과 Cu-, Zn- 및 Pb-함유황화광물 등이 서로 혼합되어 있는 복합황화광물인 경우에는 선택적 산화방법이 효과적으로 적용되기 어렵다(Plackowski *et al.*, 2012).

황비철석에 포함된 gold를 효과적으로 회수하기 위해서는 이들 광물들을 높은 온도로 소성시킨다. 높은 온도로 황비철석을 소성시키면 식 (1)과 같이 자류철석(pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$)으로 상변환되고 비소산화물(As_2O_3)을 대기로 방출한다(De Michelis *et al.*, 2013).



황비철석으로부터 상변환 된 자류철석은 식 (2)와 같이 적철석으로 상변환 되면서 SO_2 를 대기로 방출한다(Maycock *et al.*, 1990).



정광에 포함된 Sb (stibnite, Sb_2S_3)와 Bi (bismuthinite, Bi_2S_3) 등도(Kyle *et al.*, 2011), 높은 온도에서 소성하면 각각 Sb_2O_3 와 Bi_2O_3 로 산화되고 SO_2 가 대기 중으로 방출된다(Padilla and Ruiz, 2015).

이와 같은 소성방법으로 페널티원소를 정광으로부터 제거할 수 있다. 페널티원소를 제거하는 방법으로 conventional heating방법과 microwave heating방법이 활용된다. Conventional heating방법은 정광을 전기로나 rotary kiln과 같은 방법으로 가열하는 것을 말하고, microwave heating은 microwave를 이용하여 가열하는 것을 말한다(Thomas and Cole, 2005). 광석 혹은 정광을 가열하는데 있어서 기존가열방식보다 마이크로웨이브 가열방식이 훨

Table 1. Chemical composition of the raw concentrate sample

Element	Ag	Bi	Pb	Zn	Cu	Fe	As
mg/kg	766.6	373.4	55,446.6	83,940.2	7,871.2	106,661.0	21,7489.4

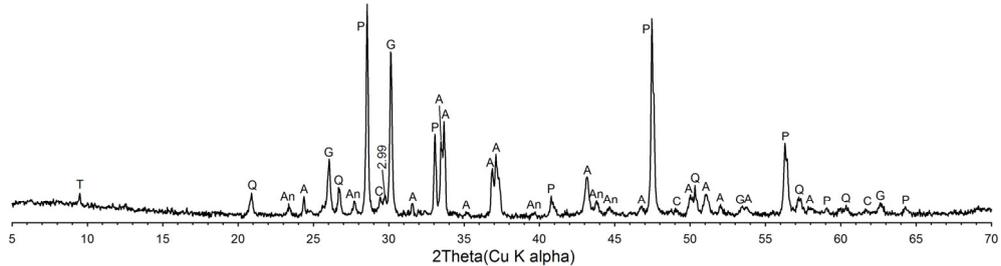


Fig. 1. XRD pattern of the raw concentrate sample. A; arsenopyrite, An; anglesite, C; chalcopyrite, G; galena, P; pyrite, Q; quartz, T; talc.

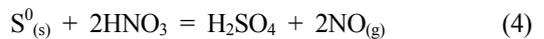
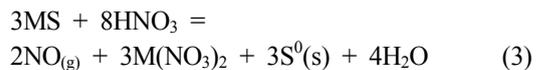
썬 가열 효과가 우수하고 경제적이라는 것이 여러 연구자들에게 확인되었다. 이와 같은 결과는 광석이나 정광이 마이크로웨이브 에너지를 잘 흡수하여 매우 짧은 시간에 높은 온도로 가열되기 때문이다(Kingman *et al.*, 1999; Amankwah and Pickles, 2009; Pickles, 2009). 그러나 microwave heating으로 페닐티원소가 포함된 정광을 가열하면 이들 원소가 휘발되어 대기 중으로 방출되기 때문에 대기오염을 유발시킬뿐만 아니라 유용금속인 페닐티원소가 손실된다. 따라서 페닐티원소가 잘 용해되는 용매로 마이크로웨이브 용출하면 페닐티원소를 용출시킬 수 있고 또한 단체 황도 회수할 수 있다.

하지만 강산의 용매를 이용하여도 강산에 의하여 용해되는 원소가 존재하며, 그들은 위한 추가적인 공정이 발생하게 된다. 따라서 마이크로웨이브 용출시 페닐티원소는 제거하고 단계별 용출을 진행하여야 효과적일 수 있다(Amankwah and Pickles, 2009; Pickles, 2009).

황화광물을 용매와 함께 microwave heating하면 강산인 용매와 황화광물이 동시에 가열된다. 극성 용매와 황화광물은 마이크로웨이브 에너지를 잘 흡수하는 특성을 갖고 있기 때문에 마이크로웨이브 용출에서 용매와 고체 시료가 동시에 가열된다. 용매와 고체 시료가 동시에 가열되기 때문에 용출효율이 매우 빠르고 경제적이다(Huang and Rowson, 2002; Al-Harashsheh *et al.*, 2006; Veres *et al.*, 2012; Bayca, 2013).

한편, 유용광물이 함유된 황화광물을 질산용액에 용해시키면 식 (3)과 식 (4)와 같이 Cu, S, Fe, Ag,

As, Pb, Ni, Zn 등이 용해된다(Gao *et al.*, 2009; Jotanovic *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2017).



특히 질산용액은 마이크로웨이브 에너지에 쉽게 가열되기 때문에 황철석과 황비철석을 매우 빠르게 용해시킬 수 있다(Huang and Rowson, 2002; Gao *et al.*, 2009; Nan *et al.*, 2014). 황화광물을 건식으로 microwave heating하면 As, Te, Bi, Se 등과 같은 휘발성 원소들은 휘발-손실되지만, 질산용액으로 마이크로웨이브 용출하면 이들 휘발성원소들도 용출시킬 수 있을 것이다.

따라서 본 연구 목적은 황화광물 정광을 질산용액에 마이크로웨이브 용출하여 As와 Bi의 용출특성을 규명하고자 하였다.

실험재료 및 방법

황화광물 정광시료

본 연구에 사용된 황화광물정광 시료(0.074 mm)는 현재 휴광 중인 삼조광산(충북 괴산군 장연면 추정리)에서 부유선별공정을 통하여 획득된 정광이다. 시료의 광물조성을 파악하기 위하여 X-ray diffraction (XRD, X'Pert Pro MRD, Panalytical,

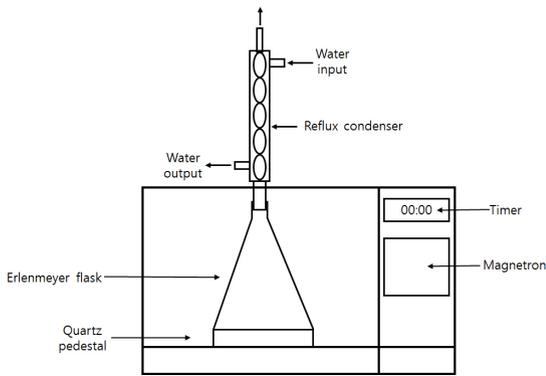


Fig. 2. Schematic model for microwave leaching system.

Netherlands) 분석을 실시한 결과, 황비철석, anglesite (PbSO₄), 황동석, 방연석, 황철석, 석영, 활석 등의 회절 peak가 관찰되었다(Fig. 1).

시료의 화학조성을 파악하기 위하여 왕수(HNO₃ (V) : HCl (V) = 1 : 3)분해를 통하여 분석시료를 준비하였고, 화학분석은 원자흡광분광광도계(atomic absorption spectrophotometers, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)를 사용하였다(Table 1).

마이크로웨이브 용출 실험

마이크로웨이브 용출실험은 정광 시료 20 g과 2 M 200 ml HNO₃을 삼각 플라스크에 첨가하고, 플라스크를 마이크로웨이브(DAEWOO, KR-L201WB)에 넣고 응축기(reflux condenser, length = 50 cm)를 Fig. 2와 같이 연결하였고, 마이크로웨이브 용출이 진행되는 동안 응축기에 17.5℃의 물을 순환시켰다. 마이크로웨이브 최적용출인자로는 마이크로웨이브 조사시간(0~12 min), 질산농도(0.1~4 M), 고액비(1~30 g) 등에 대한 마이크로웨이브 용출 실험을 각각 수행하였다. 실험종료 후 온도측정은 적외선 온도계(testo 835-T1, Germany, ± 1.0℃)를 이용하여 삼각플라스크 용기 벽면 온도를 측정하였고, 본 실험의 모든 과정에서 mass balance를 확인하고자 무게를 측정하였다. 용출용액은 0.45 μm 여과지를 이용하여 고체-잔류물로부터 분리하였다. 용출용액에 대한 금속함량은 AAS (atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Bi, Pb를 분석하였고, As는 ICP (iCAP 7000, Thermo, USA)를 이용하여 분석

하였다. 고체-잔류물은 40℃의 건조기에서 건조시킨 후, 200 mesh (0.074 mm) 이하로 미분쇄하여 XRD (X-Ray Diffraction, Malvern Panalytical, Netherlands) 분석하고, 마이크로웨이브 전처리장치 (MARS 6, USA)을 이용하여 왕수 분해하였다. 고체-잔류물 0.5 g과 왕수 10 ml를 4개의 테플론 closed-vessel에 각각 넣고, 15분 동안 200℃까지 올리고 200℃의 온도를 15분 동안 유지하였고 그리고 15분 동안 냉각시켰다. 냉각된 용출용액의 무게를 측정하였고, 최종 체적이 20 ml가 되도록 증류수로 각각 조정하였다. 조정된 용출용액을 0.45 μm 실린지필터로 여과하여 금속함량을 AAS로 분석하였다.

결과 및 고찰

마이크로웨이브 Bi, As 제거온도 및 광물학적 상변화

본 시료 황화광물정광이 마이크로웨이브 에너지를 흡수-가열되어 Bi가 제거율을 파악하기 위하여 20 g의 정광시료를 마이크로웨이브에서 시간별로 가열하였고(Fig. 3a), 실험종료 후 온도측정은 적외선 온도계를 이용하여 정광시료 표면온도를 측정하였다. 정광시료를 1분 동안 마이크로웨이브에 노출시킨 결과 578℃에 도달되었고, 3분에 625℃, 5분에 726℃, 7분에 748℃, 10분에 1,102℃ 그리고 12분에 956℃로 나타났다. 따라서 황화광물로 이루어진 정광시료는 마이크로웨이브 에너지를 매우 잘 흡수하여 짧은 시간에 높은 온도로 가열되는 것을 확인하였다. 이와 같이 정광이 매우 짧은 시간에 높은 온도로 가열되는 원인은 XRD에서 확인되는 바와 같이 정광시료에 황철석, 황비철석, 방연석, 황동석등의 마이크로에너지를 잘 흡수하는 광물들이 포함되어 있기 때문이다.

본 정광시료를 마이크로웨이브 가열한 결과 매우 높은 온도로 가열되는 것을 확인하였고, 이에 따른 소성-고체 잔류물에 대하여 Bi 제거율을 가열 시간별로 나타내었다. 그 결과 마이크로웨이브 가열 시간 1분 만에 Bi가 81% (302.9 mg/kg), 3분에 77% (289.9 mg/kg), 5분에 76% (284.5 mg/kg), 7분에 70% (262.5 mg/kg), 10분에 96% (361 mg/kg) 그리고 12분에 84% (314.3 mg/kg)가 제거되었다. 그리고 As 제거율을 확인한 결과 Bi와 비슷한 양상을 보였으며, 최대 제거율 90% 제거율을 보였으

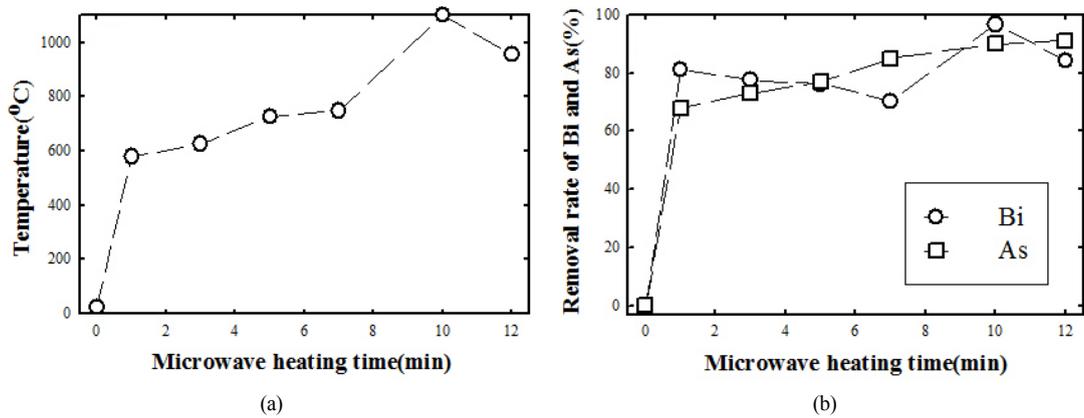


Fig. 3. Temperature (a) and Removal rate of Bi and As (b) for raw concentrate as a function of microwave heating time.

며, 비소산화물(As_2O_3) 형태로 제거되었을 것으로 사료된다(Fig. 3b). 10분 가열에 두 원소모두 최적의 제거율을 보인 이유는 $1,000^{\circ}C$ 부근에서 Bi가 산화물(Bi_2O_3) 형태로 상변화 되면서 비소와 함께 휘발되었을 것으로 사료되지만, Bi의 경우는 휘발 원소가 아니므로 구체적으로는 추가분석이 필요할 것으로 판단된다. 한편, 삼조광산의 광석광물을 20 mesh로 파쇄하여 마이크로웨이브 파워(kW)에 따라 가열한 결과, 황비철석 → 자류철석 → 적철석으로 상변환되는 것을 확인하였다(Fig. 4). 이렇게 황비철석이 상변환 되는 것은 식 (1)과 식 (2)와 같이 마이크로웨이브 가열에 의해 황비철석의 As와 S가 각각 As_2O_3 와 SO_2 로 산화되어 대기 중으로 방출되어 제거되었기 때문이다(Dunn and Chamberlain, 1997; Thomas and Cole, 2005; De Michelis *et al.*, 2013; Su *et al.*, 2014).

마이크로웨이브 질산용출에 따른 조사시간효과

용출용액의 온도변화와 무게변화

마이크로웨이브 용출에 대한 시간효과를 알아보기 위하여 정광 20 g을 3 M HNO_3 200 ml에 넣고 마이크로웨이브 용출실험을 시간별로 수행하였다. 그 결과, 마이크로웨이브 용출시간이 1분이었을 때 용출용액의 온도가 $87^{\circ}C$ 이었고, 3분이었을 때 $100^{\circ}C$ 에 도달하였고 5분에서 10분 동안은 $101^{\circ}C$ 그리고 12분일 때 $103^{\circ}C$ 로 나타났다(Fig. 7). 황화광물 입자 표면이 마이크로웨이브 에너지에 의하여 급격하게 가열되고, 이로 인하여 용출용액이

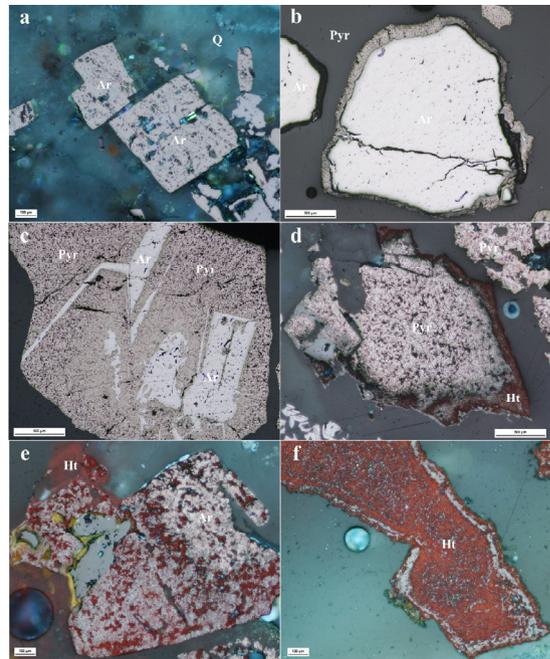


Fig. 4. Photomicrographs of the arsenopyrite and of roasted products after the microwave heating: a; raw arsenopyrite, b; 3 kW, 10 min, c; 4 kW, 10 min. d; 4 kW, 10 min, e; 5 kW, 10 min, f; 4 kW, magnetite and 10 min, a, c, d, e, and f; cross nicols, b; open nicols, Ar; arsenopyrite, Pyr; pyrrhotite, Ht; hematite, Q; quartz: the scale bar is 100 μm (a, e, and f) and 500 μm (b, c, and d) in length.

정상적으로 boiling point되는 온도보다 $13\sim 26^{\circ}C$ 이상 온도에서 급격하게 가열되는 현상이다(Mingos,

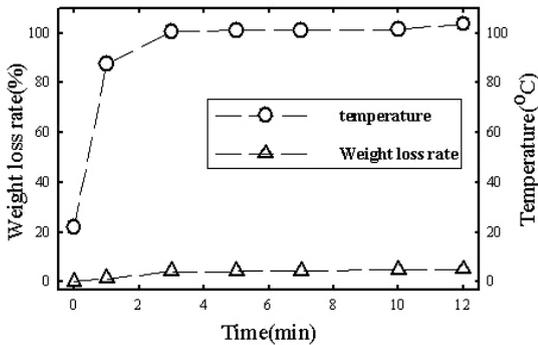


Fig. 5. Weight loss rate (△) and temperature (○) of leaching solution as a function of time on the microwave leaching.

1994). 황화광물과 용출용액의 경계면이 급격하게 가열되기 때문에 황화광물 표면에서 용해작용이 맹렬하게 일어나면서 동시에 용출용액의 급격한 대류현상이 동반된다(Huang and Rowson, 2002). 급격한 대류현상으로 인하여 황화광물과 용출용액이 교반되는 효과도 일어난다(Lamble and Hill, 1998; Amankwah and Pickles, 2009; Pickles, 2009). Veres *et al.* (2010)에 의하면 마이크로웨이브 용출 과정에서 급격한 대류현상이 발생되고 또한 이 대류현상으로 인하여 용출용액을 교반할 필요가 없는 것으로 해석하였다. 마이크로웨이브 용출되는 동안 용출용액의 증발량을 측정하였고, 이 증발량을 200 ml 용출용액의 무게 손실률(weight loss rate)로 나타냈다(Fig. 5). 그 결과, 마이크로웨이브 용출이 진행될수록 용출용액의 무게 손실률이 증가하였다. 즉, 1분 경과했을 때 용출용액의 무게 손실률이 1.2%, 3분에서 4.1%, 5분에서 4.2%, 7분에서 4.5%, 10분에서 4.8% 그리고 12분에서 5.0%가 일어났다.

금속원소의 용출률 변화

마이크로웨이브 용출실험이 진행되는 동안 정광으로부터 금속원소의 용출률을 시간에 대하여 나타내었다(Fig. 6). 그 결과, 마이크로웨이브 용출이 진행될수록 금속원소들의 용출률이 증가하였다. 금속의 용출률은 대체적으로 2가지 그룹으로 분류된다. Bi, As 및 Fe는 비교적 용출률이 높은 그룹으로 나타났고 Pb는 가장 용출률이 낮은 그룹으로 나타났다. Bi의 용출률은 7분(94%)에서, Fe는 12분에서 완전용출(100%)되었다. As의 용출률은 7분에

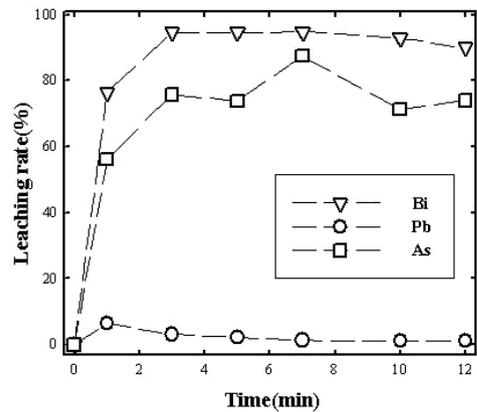


Fig. 6. Leaching rate of metals as a function of time on the microwave leaching: ▽; Bi, ○; Pb, □; As.

최대(87%)로 나타났다. Pb의 용출률은 1분에서 최대(6%)로 나타났다. Pb가 마이크로웨이브 용출시간이 경과할수록 용출률이 감소하는 원인은 용출되었던 $Pb(NO_3)_2$ 가 SO_4^{2-} 와 반응하여 anglesite ($PbSO_4$)로 침전되는 것이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

고체-잔류물의 XRD 특성

1분과 12분 동안 마이크로웨이브 용출한 고체-잔류물에 대하여 XRD분석하였다(Fig. 7). 그 결과 황비철석, anglesite, 황동석, 방연석, 황철석, 석영 그리고 활석이 나타났다. 1분 동안 마이크로웨이브 용출한 고체-잔류물보다 12분 동안 마이크로웨이브 용출한 고체-잔류물에서 더 많은 단체 황과 anglesite들이 나타났으며, 또한 이들 광물들의 XRD peak 강도(intensity)가 예리하고 크게 증가하였다. 이와 같은 원인은 마이크로웨이브 용출시간이 증가하여 더 많은 정광이 용해되었기 때문이다. 단체 황이 고체-잔류물에서 나타나는 원인은 정광에 포함된 황화광물들이 식 (4)와 같은 화학반응이 일어났기 때문이다. 역시 anglesite가 고체-잔류물에 나타나는 원인은 정광에 포함된 황화광물들과 방연석(PbS)이 질산용액(HNO_3)에 의하여 SO_4^{2-} 와 Pb^{2+} 가 용해되고, 다시 SO_4^{2-} 와 Pb^{2+} 가 반응하여 anglesite를 형성하여 고체-잔류물로 침전되었기 때문이다(Kim *et al.*, 2017). 따라서 Pb가 anglesite로 침전되기 때문에 Fig. 6에서와 같이 Pb의 용출률이 매우 낮게 나타나는 것이다.

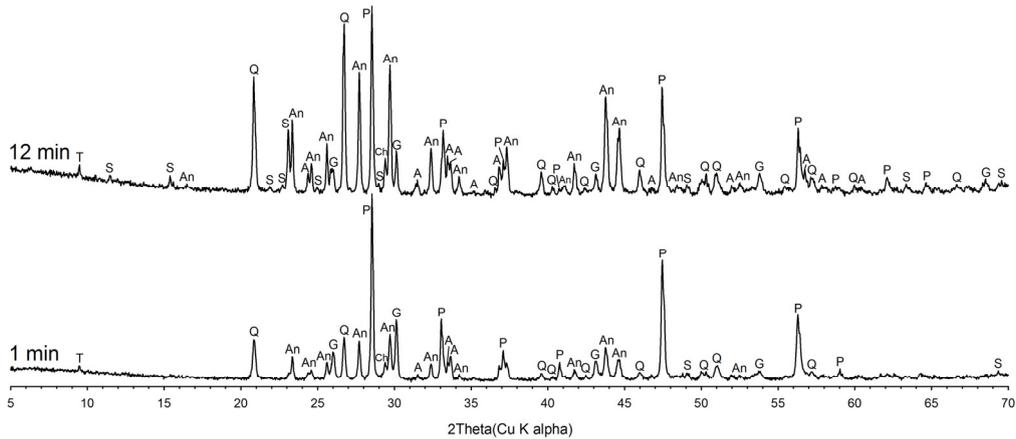


Fig. 7. XRD patterns of the solid-residue on the microwave leaching. A; arsenopyrite, An; anglesite, C; chalcopyrite, G; galena, P; pyrite, Q; quartz, T; talc, S; elemental sulfur.

마이크로웨이브 질산용출에 따른 질산농도효과

용출용액의 온도변화와 무게변화

질산농도에 따른 온도 및 무게 변화를 알아보기 위하여 정광 20 g에 질산농도를 0.1 M~4 M 범위로 변화시켜 마이크로웨이브 용출을 각각 5분 동안 수행하였다. 그 결과 용출용액의 온도가 0.1 M의 질산농도일 때 95℃, 0.5 M일 때 99℃, 1 M일 때 100℃, 2 M일 때 103℃, 3 M일 때 106℃ 그리고 4 M일 때 107℃로 나타났다(Fig. 8). 200 ml 질산용액으로 마이크로웨이브 용출을 수행하는 동안 용출용액이 증발됨을 확인하였고, 질산농도가 증가할수록 용출용액의 무게 손실률이 증가하는 원인은 질산농도가 증가할수록 수소이온(H⁺) 농도가 증가하게 되고, 이로 인하여 마이크로웨이브 에너지를 더 많이 흡수하게 된다. 마이크로웨이브 에너지를 흡수한 수소이온들은 서로 충돌하여 용출용액의 온도를 높게 된다. 수소이온들의 충돌증가와 용출용액의 온도 증가로 인하여 정광으로부터 더 많은 금속이온들이 용해된다. 금속이온들의 농도가 증가하게 되면 더 많은 마이크로웨이브 에너지를 흡수하게 되고 된다. 결국 마이크로웨이브 에너지를 더 많이 흡수한 수소이온과 금속이온들은 서로 충돌회수가 증가하게 되고 또한 이들 이온들의 충돌증가는 정광시료 표면과의 충돌증가로 연결된다. 따라서 이들 이온들의 충돌 증가와 용출용액의 온도 증가는 정광의 용해작용을 가속화시킨다(Al-Harahsheh *et al.*, 2005). 그러므로 질산농도가 증가하게 되면, 가속화되어 증발작용이 증가

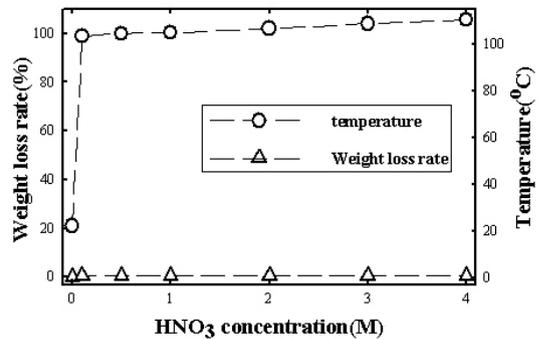


Fig. 8. Weight loss rate (Δ) and temperature (○) of leaching solution as a function of HNO₃ concentration on the microwave leaching.

하게 되고, 이것은 용출용액의 무게 손실을 증가로 연결된다.

용출용액의 온도변화와 무게변화

질산농도에 따른 금속원소의 용출 효과를 알아보기 위하여 정광 20 g에 질산농도를 0.1 M~4 M 범위로 변화시켜 마이크로웨이브 용출을 각각 5분 동안 수행하였다. 그 결과, 질산농도가 증가할수록 금속원소들의 용출률이 증가하였다(Fig. 9). 질산농도 3 M에서 최대 용출률이 나타나는 금속은 Bi (68%)이고, 4 M에서 As의 용출률은 100%로써 최대 용출률이 나타났다. Pb의 용출률은 4 M의 질산농도에서 최대(1.4%)로 나타났다.

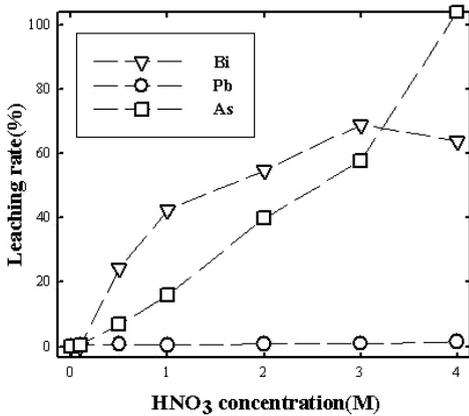


Fig. 9. Leaching rate of metals as a function of concentration on the microwave leaching: ▽, Bi; ○, Pb; □, As.

고체-잔류물의 XRD 특성

질산농도 0.5 M과 4 M으로 마이크로웨이브 용출을 각각 5분 동안 수행한 후, 그 고체-잔류물에 대하여 XRD분석하였다(Fig. 10). 그 결과 황비철석, anglesite, 황동석, 방연석, 황철석, 석영 그리고 활석이 나타났다. 0.5 M 질산농도로 마이크로웨이브 용출한 고체-잔류물보다 4 M 질산농도 마이크로웨이브 용출한 고체-잔류물에서 더 많은 단체 황과 anglesite들이 나타났으며, 또한 이들 광물들의 XRD peak 강도(intensity)가 0.5 M보다 4 M에서 더 예리하고 크게 증가하였다. 이와 같은 원인은 질산농도가 증가하면 더 많은 정광이 용해되었기 때문이다.

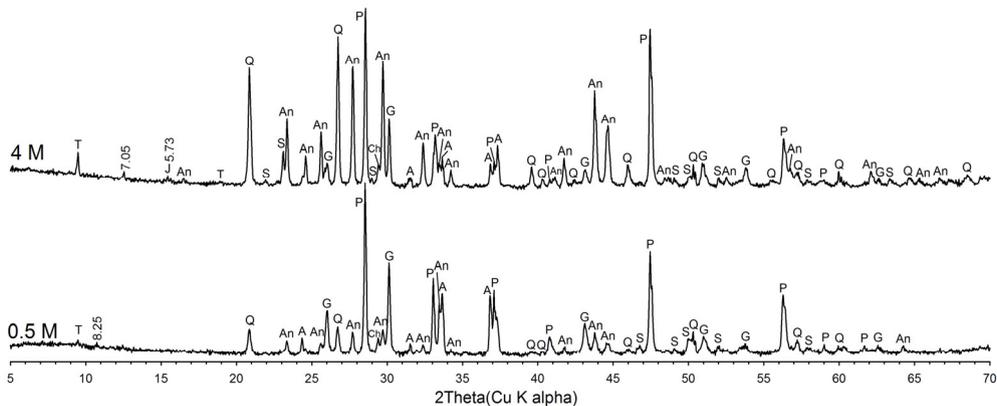


Fig. 10. XRD patterns of the solid residue on the microwave leaching. A; arsenopyrite, An; anglesite, C; chalcopyrite, G; galena, P; pyrite, Q; quartz, T; talc, S; elemental sulfur.

마이크로웨이브 질산용출 실험에 따른 고액비 효과

용출용액의 온도변화와 무게변화

정광 첨가에 따른 용출용액의 온도 및 무게 변화를 알아보기 위하여 질산농도가 3 M에 정광 첨가량을 5~30 g으로 변화시켜 마이크로웨이브 용출을 각각 10분 동안 수행하였다. 그 결과 정광 첨가량이 5 g일 때 용출용액의 온도가 106°C, 10 g일 때 105°C, 15 g일 때 103°C, 20 g일 때 101°C, 25 g일 때 103°C 그리고 30 g일 때 103°C로 나타났다(Fig. 11). 정광 첨가량 변화에 따른 용출용액의 가열온도 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 용출용액의 가열온도는 정광 첨가량에 상관없이 100°C (평균 = 103°C) 부근으로 나타났다. 그러나 용출용액의 무게 손실률은 정광 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 정광 첨가량이 5 g일 때 무게 손실률은 1.24%, 10 g일 때 2.24%, 15 g일 때 3.79%, 20 g일 때 3.4%, 25 g일 때 3.89% 그리고 30 g일 때 4.25%로 나타났다(Fig. 13). 정광 첨가량이 증가할수록 용출용액의 무게 손실률이 증가하는 원인은 정광 첨가량이 증가할수록, 즉 mass effect로서 (Amankwah and Pickles, 2009), 마이크로웨이브 에너지를 더 많이 흡수해서 더 가열되기 때문이다. 더 많은 가열온도에 의하여 용출용액의 증발량이 증가하기 때문이다.

금속원소의 용출률 변화

정광 첨가량에 따른 금속원소들의 용출률 변화를 알아보기 위하여 질산농도가 3 M에 정광 첨가

있지만 페널티원소의 방출로 인하여 대기 오염이 발생되고 또한 유용금속(페널티원소)의 손실이 일어난다.

따라서 본 연구 목적은 페널티원소가 포함된 정광을 질산용액으로 마이크로웨이브 용출하여 Bi와 As를 효과적으로 용출하고자 하였다. 정광시료에 대한 페널티원소와 유용금속들의 용출특성을 마이크로웨이브 용출시간에 대하여, 질산농도에 대하여 그리고 정광 첨가량에 대하여 조사하였다. 본 실험에서의 페널티원소인 Bi와 As의 최대 용출률은 마이크로웨이브 용출시간 10 min, 질산농도 4 M 그리고 정광 첨가량 10 g 최적조건임을 확인하였다.

황화광물정광을 마이크로웨이브 가열하면 Bi와 As가 대기 중으로 손실되지만, 질산용액으로 마이크로웨이브 용출하면 Bi 같은 유용금속으로 용출할 수 있음을 확인하였다.

사 사

이 논문은 환경산업선진화기술개발사업(과제번호: 2016 000140010)의 지원을 받아 수행된 연구이며, 연구비를 지원해준 환경산업기술평가원에 감사한다.

REFERENCES

- Al-Harashsheh, M., Kingman, S., and Bradshaw, S., 2006, Scale up possibilities for microwave leaching of chalcopyrite in ferric sulphate. *International Journal of Mineral processing*, 80, 198-204.
- Amankwah, R.K. and Pickles, C.A., 2009, Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate. *Minerals Engineering*, 22, 1095-1101.
- Amankwah, R.K., and Ofori-Sarpong, G., 2011, Microwave heating of gold ores for enhanced grindability and cyanide amenability. *Mineral Engineering*, 24, 541-544.
- Bayca, S.U., 2013, Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions. *Separation and purification Technology*, 105, 24-32.
- Chen, C.L., Lo, S.L., Kuan, W.H., and Hsieh, C.H., 2005, Stabilization of Cu in acid-extracted industrial sludge using a microwave process. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 256-261.
- 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.
- 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
- 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.
- Hu, N., Chen, W., Ding, D.X., Li, F., Dai, Z.R., Li, G.Y., and Wang, Y.D., 2017, Role of water contents on microwave roasting of gold bearing high arsenic sulphide concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 161, 72-77.
- Huang, J.H., and Rowson, N.A., 2002, Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field. *Hydrometallurgy*, 64, 169-179.
- 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.
- Kim, E., Horeckmans, L., Soppren, J., Vrancken, K.C., Quaghebeur, M., and Broos, K., 2017, Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues. *Hydrometallurgy*, 169, 372-381.
- Kingman, S.W., Corfield, G.M., and Rowson, N.A., 1999, Effect of microwave radiation upon the mineralogy and magnetic processing of a massive Norwegian ilmenite ore. *Magnetic and Electrical Separation*, 9, 131-148.
- Komnitsas, C. and Pooley, F.D., 1989, Mineralogical characteristics and treatment of refractory gold ores. *Minerals Engineering*, 2, 449-457.
- Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleysier, R., and may, P.M., 2011, Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. part 1: mineralogy, aqueous chemistry and toxicity. *Hydrometallurgy*, 107, 91-100.
- Lamble, K. J. and Hill, S. J., 1998, Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 123, 103R-133R.
- 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.

- Maycock, A.R., Nahas, W., and Watson, T.C., 1990, Review of the design and operation of roasters for refractory gold bearing materials, In; Gold '90: proceedings of the Gold '90 Symposium, Salt Lake City, Utah, February 26 to March 1, 1990, 389-396.
- Nan, X.Y., Cai, X., and Kong, J., 2014, Pretreatment process on refractory gold ores with As. *ISIJ International*, 54, 543-547.
- Ohgushi, T., Komarneni, S., and Bhalla, A.S., 2001, Mechanism of microwave heating of zeolite A. *Journal of Porous Materials*, 8, 23-35.
- Padilla, T. and Ruiz, M.C., 2015, Behavior of arsenic, antimony and bismuth at roasting temperatures, In; Battle, T.P., Downey, J.P., May, L.D., Davis, B., Neelameggham, N.R., Sanchez-Segado, S., and Pistorius, P., (eds), *Drying, Roasting, and Calcining of Minerals*, TMS (the Minerals, Metals & Materials Society). 312p.
- Pickles, C.A., 2009, Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 Review of fundamentals. *Minerals Engineering*, 22, 1102-1111.
- 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.
- 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.
- 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.
- Sung, Y.H., Brugger, J., Viobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., and Nugus, M., 2009, Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, eastern goldfields province, western Australia. *Miner Deposita*, 44, 765-791.
- Thomas, K.G. and Cole, A.P., 2005, Roasting developments-especially oxygenated roasting, In; Mike, D. (eds). *Developments in Mineral processing*, 15, 403-432.
- 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.
- Veres, J., Lovas, M., Jakabsky, S., Sepelak, V., and Hredzak, S., 2012, Characterization of blast furnace sludge and removal of zinc by microwave assisted extraction. *Hydrometallurgy*, 129-130, 67-73.

Received June 4, 2018, Revised September 29, 2018, Accepted September 29, 2018, Associate Editor: Dong Bok Shin