

마이크로웨이브 에너지에 의한 황철석의 상변환과 암모니아 용액에 의한 Fe-용출 효율에 관한 지구화학적 해석

The Geochemical Interpretation of Phase Transform and Fe-leaching Efficiency for Pyrite by Microwave Energy and Ammonia Solution

김 봉 주(Bong-Ju Kim)¹ · 조 강 희(Kang-hee Cho)¹ · 최 낙 철(Nag-Choul Choi)² · 박 천 영(Cheon-Young Park)^{1,*}

¹조선대학교 에너지·자원공학과

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

²서울대학교 지역시스템공학과

(Dept. of Rural Systems Engineering/Research Institute for Agriculture and Life Science, Seoul National University, Seoul, Korea)

요약 : 황철석 시료로부터 Fe를 효과적으로 용출시키기 위하여 마이크로웨이브 에너지와 암모니아 용액을 적용하였다. 황철석을 마이크로웨이브에 60분 동안 노출시키자 적철석과 자류철석으로 상변환되었다. 그리고 암모니아 용액에 의하여 Fe가 최대 용출되는 마이크로웨이브 노출시간은 60분이었다. Fe 용출율이 99% 이상으로 나타나는 시료와 마이크로웨이브 노출 조건은 325-400 mesh의 황철석 시료와 60분에서였다. 그리고 암모니아 용출 조건은 0.3 M의 황산, 2.0 M의 황산암모늄 그리고 0.1 M의 과산화수소 농도에서였다. 고체-잔류물에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 황철석, 적철석 그리고 자류철석은 암모니아 용액에 의하여 완전히 제거되었지만 석영은 제거되지 않았다.

주요어 : 마이크로웨이브 에너지, 황철석, 적철석, 자류철석, 암모니아 용액

ABSTRACT: In order to effectively leach Fe from pyrite, the application of microwave energy and ammonia solution has been conducted. Pyrite transforms into hematite and pyrrhotite when treated with microwave radiation for 60 minutes, and in this time the highest amount of Fe was leached by the ammonia solution. Up to 99% of the Fe was leached when the experimental conditions were: 325-400 mesh particle size for the pyrite and 60 min. was the microwave exposure time. The ammonia leaching conditions were 0.3 M sulfuric acid, 2.0 M ammonium sulfate and 0.1 M hydrogen peroxide concentration. The pyrite, hematite, and pyrrhotite were not detected using XRD analysis from the solid-residues treated by the ammonia solution except for quartz.

Key words : microwave energy, pyrite, hematite, pyrrhotite, ammonia solution

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

서 론

황철석은 금속광산이나 비금속광산에서 흔하게 산출되는 황화광물이다. 금광산에서 황철석은 주로 합금석영맥으로 산출되며 유비철석과 함께 금을 운반하는 운반자로 알려져 있다. 따라서 금광산에서 황철석은 금을 함유하는 지시자이고 특히 황철석은 비-가시성 금(*invisible gold*) 상태로 금을 함유하고 있다(Harris, 1990; Maddox *et al.*, 1998; Kojonen and Johanson, 1999, Kim *et al.*, 2013a, 2013b). 특히 부유선별에서, 금을 함유하는 황철석을 목적광물로 선별하고 석영과 같은 맥석광물은 제거한다. 그러나 석탄, 고령토, 엽납석, 규사와 같은 비금속광산에서 황철석은 품위를 떨어뜨리는 맥석광물로 취급한다. 즉 비금속광산에 포함된 황철석은 이들 광석의 품위를 저해하는 인자로 작용한다(Panias *et al.*, 1996). 특히 이들 비금속 광석을 고 온도로 가공하는 과정에서 황철석의 Fe가 산화되어 적철석으로 변환되고 이 적철석은 적갈색으로 나타나 상품의 가치를 떨어뜨린다(Ambikadevi and Lalithambika, 2000). 그러므로 비금속광산에서 황철석을 제거하는데 많은 경비가 소요되고 있다. 따라서 금속광산이나 비금속광산에 포함되어 있는 황철석을 제거하는데 필요한 기술이 필요하다. 황철석 제거 기술은 금광산에서 금 회수율을 향상시키는데 필요할 뿐만 아니라 비금속광산의 품위를 올리는데 필요하다(Veglio *et al.*, 1998).

마이크로웨이브 에너지(*microwave energy*)를 황철석에 적용하면 기존 처리 방식, 즉 전기로에 비하여 여러 가지 장점이 있다. 금을 함유하는 황철석 정광에 마이크로웨이브를 적용하면 황철석은 수 분만에 높은 온도로 가열되어 황철석이 열분해(*thermal decomposition*)되어 금 회수율이 향상된다(Huang and Rowson, 2002; Al-Harashsheh and Kingman, 2004). 황철석만 선택적으로 높은 온도로 가열되기 때문에 황철석과 석영 사이에 열응력(*thermal stress*)이 발생한다. 이 열응력은 황철석을 분해하는데 기여할 뿐만 아니라 미분쇄하는데 효과적으로 활용된다. 마이크로웨이브 에너지를 광물 분야에 적용하여 매우 효과적인 효율을 얻고 있다. 광석의 분쇄, 건조 및 탈수, 유용금속 용출, 황화광물 정광의 소성 및 *smelting*, 활성탄의 재사용, 저황성 금정광으로부터 금 용출 향상 등에 활용되고 있다(Kingman and Rowson, 1998; Vorster

et al., 2001; Hwang *et al.*, 2002; Kingman *et al.*, 2004). 이와 같이 마이크로웨이브가 다양한 분야에서 효과적으로 활용될 수 있는 이유는 매우 빠른 작동, 선택적 및 균일한 가열, 매우 빠른 가동과 정지, 모듈 변환의 용이, 양호한 작업환경 등의 장점이 있기 때문이다. 특히 마이크로웨이브를 광물처리에 매우 효과적으로 사용하고 있는데 이는 무엇보다도 친환경적 방식이기 때문이다(Liu *et al.*, 1990; Uslu *et al.*, 2003a). 황철석은 금광산과 비금속광에서 흔히 산출되는 맥석광물이다. 따라서 비금속광물 혹은 금광석에서 황철석을 효과적으로 제거하거나 분해하는 연구는 금광석으로부터 금 회수율을 향상시킬 수 있는 방법은 물론 비금속광물의 상품 가치를 높일 수 있는 방법이 될 수 있다. 그러므로 황철석을 마이크로웨이브로 파괴시키고 암모니아 용액으로 Fe를 용출=제거하면 금의 단체분리는 물론 비금속광석의 품위도 향상시킬 수 있을 것이다(Amankwah *et al.*, 2005; Amankwah and Ofpri-Sarpong, 2011). 특히, 암모니아 용액은 Fe를 용출시켜 철수산화물로 침전시키는 능력이 매우 뛰어나다(Rao *et al.*, 1993; Das and Anand, 1995; Mohapatra *et al.*, 2002). 또한 암모니아를 유용금속 용출 용매제로 사용하는 이유는 용출 비용이 저렴하고 효율이 매우 뛰어나며, 낮은 독성과 부식성, 낮은 증기압으로 인한 재생의 용이성, 용해성의 금속 복합물을 형성하는 능력이 뛰어나기 때문이다. 그리고 무엇보다도 암모니아는 Fe-성분을 용출시켜 철수산화물인 침철석이나 적철석으로 침전시키는 특성이 뛰어나기 때문이다(Beckstead and Miller, 1977). 따라서 본 연구 목적은 황철석을 마이크로웨이브 에너지에 적용하여 광물학적 상변환을 고찰하고 암모니아 용출을 통하여 Fe 용출이 최대로 일어나는 조건들을 결정하고자 하였다.

시료, 마이크로웨이브 전처리, 용출 및 분석방법

시료

황철석 시료는 전남 광양읍 사곡리 본정금광산에서 채취하였다. 황철석 코어를 채취하여 연마편을 제작하였다. 이때 생성된 파편은 혼합하여 파분쇄하고 4가지 입도크기로 습식선별(*wet sieve separation*)하였다. +140 mesh, 140~200 mesh, 200

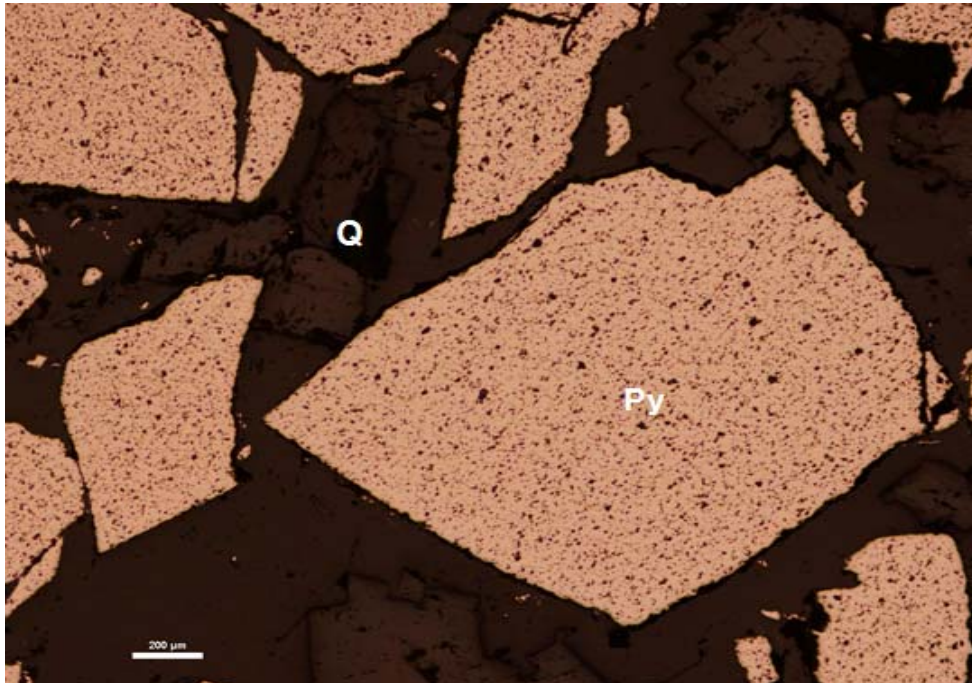


Fig. 1. Reflected light photomicrograph of pyrite. The scale bar is 200.0 μm in length. Py; pyrite, Q; quartz.

~325, 325~400 mesh로 분리하였다. 또한 200 mesh 이하로 미분쇄된 황철석 시료는 XRD 분석과 왕수분해에 사용하였다.

마이크로웨이브 전처리

4가지 입도로 선별된 황철석 시료, 연마편 및 200 mesh 이하의 황철석 시료(3.0 g)를 마이크로웨이브 오븐에 장입하였다. 마이크로웨이브 오븐은 장격주파수 60 Hz, 발진주파수 2,450 MHz에서 각각 10, 30, 60, 90 min 동안 작동시켰다. 시료 처리 과정에서 fume 가스가 발생하므로 마이크로 오븐은 fume hood에서 가동하였다.

용출 실험

마이크로웨이브로 전처리한 황철석 시료(3.0 g)를 황산암모늄(0.5 M), 황산(0.1 M), 과산화수소(0.1 M)에 혼합(30 ml)하여 Fe 용출실험을 수행하였다(이하 암모니아 용출용액). 30 ml 혼합용액이 든 삼각플라스크를 water bath에 장착하고 교반속도와 온도를 변화시켜가면서 90 min 동안 용출실험

을 수행하였다. 용출실험이 진행되는 동안 시간별로 1 ml 용액을 채취하여 Fe를 AAS로 측정하였다. 최대의 Fe 용출율이 일어나는 입도크기, 황산, 황산암모늄 및 과산화수소의 농도, 그리고 온도 조건을 결정하였다. 용출실험이 종료된 용출용액으로부터 고체-잔류물과 용출용액을 whatman No 1번 여과지로 여과하여 각각 분리-채취하였다. 용출용액은 다시 0.45 μm 여과지로 여과하고 상온에서 방치하였다. 용출용액으로부터 형성된 철수산화물을 채취하여 자연 건조시켰다. 철수산화물과 고체-잔류물을 각각 XRD분석하였다.

분석 방법

마이크로웨이브(M-M209AW)로 전처리된 연마편 표면을 편광반사현미경(Nicon, ECLIPSE LV 100DOL)으로 관찰하였다. 200 mesh 황철석 시료, 철수산화물 및 고체-잔류물을 각각 XRD (X'Pert Pro MRD (MRD), PANalytical, Netherlands) 분석하였다. 200 mesh 이하 황철석 시료를 왕수분해하였다. 왕수분해는 시료 1.0 g을 왕수(질산(HNO_3): 염산(HCl) = 1 : 3 ratio) 4.0 ml에 첨가하

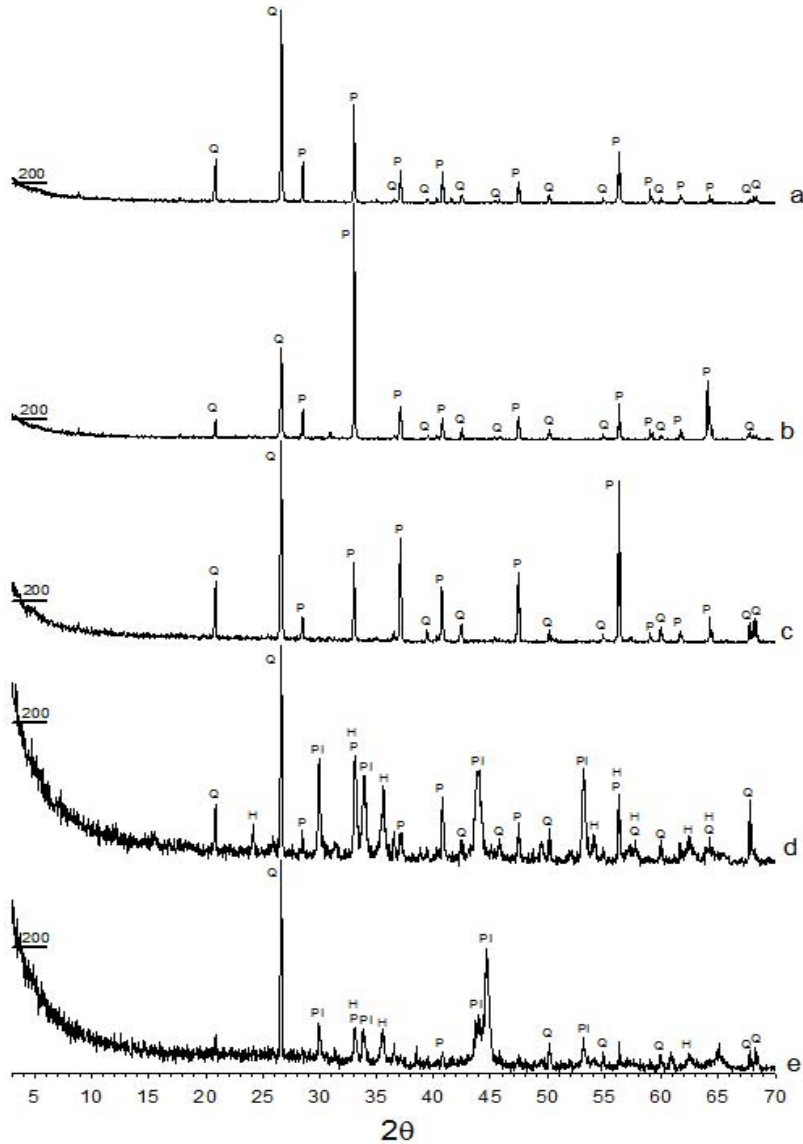


Fig. 2. XRD pattern of pyrite(a; non-treated sample, microwave-treated samples for 10 min. (b), 30 min. (c), 60 min. (d), 90 min. (e). H; hematite, P; pyrite, Pi; pyrrhotite, Q; quartz.

고 알루미늄 heating block (model; DMB-2, 24 hole) 에서 70°C로 1 h 동안 분해하였다. 분해하는 동안 분해용액이 넘치는 것을 방지하기 위하여 길이 18 cm 파이렉스(pyrex) 내열시험관을 사용하였다. 앙수분해 용액은 1 h 동안 상온에서 방치하였다. 앙수분해 용액과 암모니아 용출용액은 3차 증류수로 각각 희석하였다. 희석하는 과정에서 금속 이온의 손실(Wei *et al.*, 2005)이 일어나기 때문에

희석은 pH 2 이하의 질산(HNO_3) 용액으로 수행하였다(Veglio *et al.*, 2001). 희석용액은 0.45 μm 여과지로 여과하고 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, AAS, AA-7000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Fe 함량을 측정하였다.

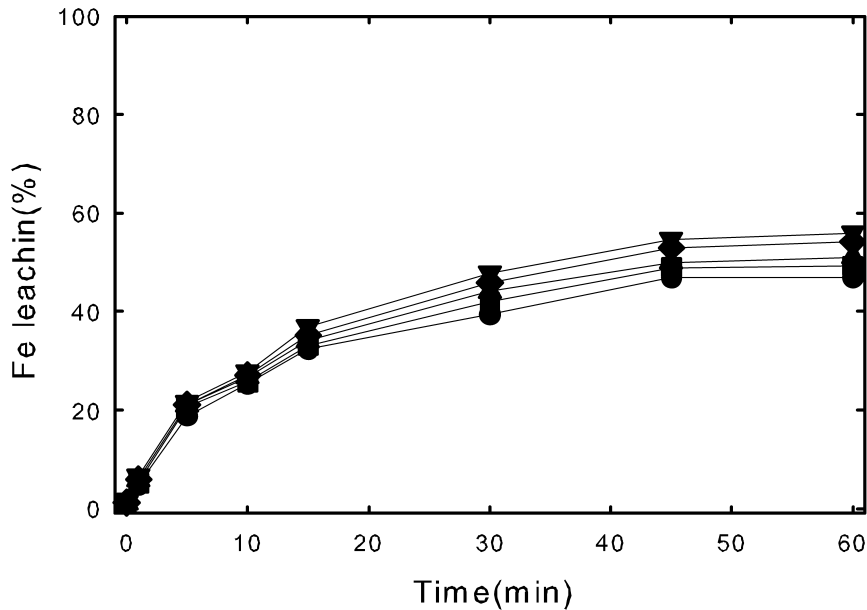


Fig. 3. Effect of particle sizes of pyrite on the ammonia leaching for it. The experimental conditions for the leaching (pyrite sample; 3.0 g, sulfuric acid; 0.1 M, ammonium sulfate; 0.5 M, hydrogen peroxide; 0.1 M, leaching temperature; room temperature, working volume; 30 ml). particle size ●; +140 mesh, ■; 140~200 mesh, ▲; 200~325 mesh, ▼; 325~400 mesh, ◆; -400 mesh.

결 과

마이크로웨이브에 의한 상변환

연마편의 황철석을 편광반사현미경으로 관찰한 결과 반자형의 황철석 그리고 석영이 관찰된다(그림 1). 200 mesh 이하로 미분쇄된 황철석 시료를 왕수분해하여 AAS로 Fe 함량을 측정된 결과 28.32%로 나타났다.

황철석 시료를 마이크로웨이브(정격주파수 60 Hz, 발진주파수 2,450 MHz)에 10, 30, 60, 90 min 동안 노출 후, XRD 분석을 수행하였다(그림 2). 마이크로웨이브에 전처리하지 않은 시료(그림 2a), 마이크로웨이브에 10 min 동안 노출 시료(그림 2b), 그리고 30 min간 노출시료(그림 2c)에서 석영(SiO_2 , JCPDS card No 33-1161)과 황철석(FeS_2 , JCPDS card No 6-710)의 회절선들이 잘 나타나고 있다. 전처리하지 않은 시료, 그리고 마이크로웨이브에 10 min과 30 min 동안 노출시킨 시료에서 석영이나 황철석의 상대적 회절선 크기 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 마이크로웨이브에 60 min간 노출시킨 시료(그림 2d)에서 석영, 황철석, 적

철석(Fe_2O_3 , JCPDS card No 33-664), 자류철석($Fe_{1-x}S$, JCPDS card No 3-1028)에 해당되는 회절선들이 나타났다. 이와 같은 결과는 황철석이 마이크로웨이브 에너지에 의하여 적철석과 자류철석으로 변화되었기 때문이다(Huang and Rowson, 2001; Uslu *et al.*, 2003b). 그림 2d에서 석영의 회절선 강도(height)는 변화가 없지만 황철석에 해당되는 회절선 강도는 현저하게 감소하였고 적철석과 자류철석의 회절선들이 나타났다. 석영의 회절선 강도에 변화가 없는 것은 석영은 마이크로웨이브에 전혀 영향을 받지 않기 때문이다. 그러나 황철석에 해당되는 회절선의 강도가 감소하는 원인은 황철석이 마이크로웨이브 에너지에 의하여 적철석과 자류철석으로 상변환되었기 때문이다(Haque, 1999). 황철석은 마이크로웨이브를 선택적으로 흡수하여 자류철석 → troilite로 변환되지만(Uslu *et al.*, 2003a), 석영과 탄산염광물 등은 마이크로웨이브 에너지를 흡수하지 않는다(Kingman and Rowson, 1998; Al-Harashseh and Kingman, 2004). 마이크로웨이브에 90 min 동안 노출시킨 시료(그림 2e)에서 석영, 황철석, 적철석, 자류철석에 해당되는 회절선들이 나타났다. 대부분의 황철석 회

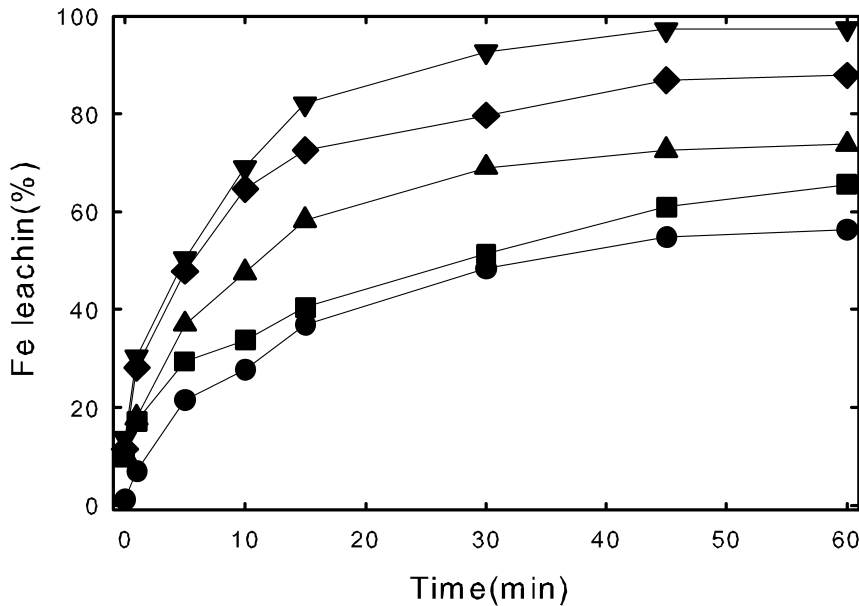


Fig. 4. Effect of microwave exposure time on the ammonium leaching of pyrite. leaching conditions (325~400 mesh of pyrite sample; 3.0 g, sulfuric acid; 0.1 M, ammonium sulfate; 0.5 M, hydrogen peroxide; 0.1 M, leaching temperature; room temperature, working volume; 30 ml). Microwave exposure time ●; 0 min., ■; 10 min., ▲; 30 min., ▼; 60 min., ◆; 90 min.

철선은 사라졌지만 석영의 회절선 강도는 여전히 변화가 없었다.

암모니아 용출

입도효과

5가지 입도의 황철석을 암모니아 용출실험을 60 min 동안 수행한 결과를 그림 3에 나타냈다. 입도크가 +140 mesh 황철석에서 Fe 용출율은 46%, 140~200 mesh에서는 49%, 200~325 mesh에서는 51%, 325~400 mesh에서는 55%, 그리고 -400 mesh에서는 54%가 용출되었다. Fe 용출율이 최대 나타나는 황철석의 입도크기는 325~400 mesh였다. 이후 마이크로웨이브 노출과 암모니아 용출실험은 모두 325~400 mesh 시료를 사용하였다.

마이크로웨이브 효과

325~400 mesh 시료를 마이크로웨이브에 0, 10, 30, 60, 90 min간 각각 노출시키고 Fe 용출실험을 수행한 결과 Fe가 각각 56%, 65%, 73%, 97%, 87%로 용출되었다(그림 4). 마이크로웨이브에 노출시키지 않은 황철석의 Fe 용출율은 겨우 56%

이였지만 마이크로웨이브에 10, 30, 60 min으로 노출시간을 증가시키자 Fe 용출율이 65%, 73%, 97%로 각각 증가하였다. 그러나 마이크로웨이브에 90 min간 노출시킨 황철석 시료에서 Fe 용출율은 87%로 오히려 감소하였다. 마이크로웨이브에 60 min 동안 노출 시료에서 Fe가 최대 용출되었다. 일반적으로 황화광물 시료의 용출율은 마이크로웨이브 노출시간에 비례하여 증가하였으나, 본 실험에서 90 min간 노출시킨 시료에서 오히려 용출율이 감소하였다. 용출율이 감소하는 원인은 그림 2e에서 보듯이 마이크로웨이브에서 90 min간 노출시키면 황철석이 자류철석으로 변환되었기 때문이다. 그리고 황철석의 파괴에 따른 부식 물질의 증가 및 표면 피복이 일어나 용출율이 감소할 수 있을 것으로 사료된다. 60 min간 노출 시료에서 Fe 용출율이 최대 97%로 나타나는 이유는 황철석이 적철석으로 변환되었기 때문이다. 즉 암모니아 용액은 자류철석보다 적철석의 Fe를 더 잘 용해시키는 특성이 있기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 다음 암모니아 용출실험은 마이크로웨이브에 60 min 동안 노출시킨 325~400 mesh 시료를 사용하였다.

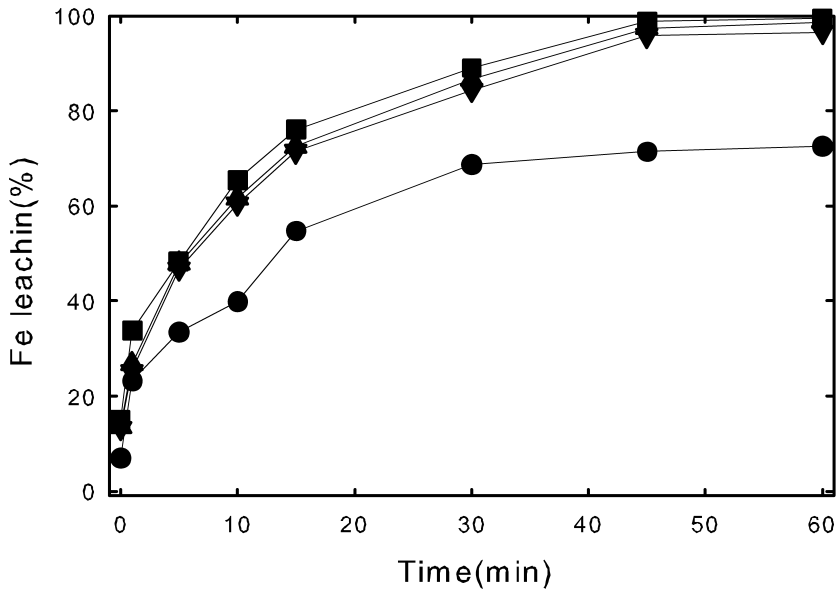


Fig. 5. Effect of sulfuric acid concentration on the ammonium leaching of pyrite. leaching conditions (micro-wave exposure time 60 min. with 325~400 mesh of pyrite sample; 3.0 g, ammonium sulfate; 0.5 M, hydrogen peroxide; 0.1 M, leaching temperature; room temperature, working volume; 30 ml). sulfuric acid concentration ●; 0.1 M, ■; 0.3 M, ▲; 0.5 M, ▼; 1.0 M.

황산 농도 효과

325~400 mesh의 황철석을 마이크로웨이브에 60 min 노출시키고 암모니아 용출실험을 황산 농도에 따라 수행하였다. 암모니아 용출실험을 수행한 결과, Fe 용출율은 황산 농도가 0.1 M일 때 72%, 0.3 M일 때 99%, 0.5 M일 때 98%, 그리고 1.0 M일 때 96%로 용출되었다(그림 5). 황산 농도가 0.3 M일 때 Fe 용출율이 최대(99%)로 나타났다. 따라서 다음 용출실험은 황산농도를 0.3 M으로 고정하고 수행하였다.

황산암모늄 농도 효과

325~400 mesh의 황철석을 마이크로웨이브에 60 min 노출시키고 황산 농도를 0.3 M으로 고정하고 암모니아 용출실험을 수행하였다. 황산암모늄 농도에 따라 용출실험을 수행한 결과, 황산암모늄 농도가 0.5 M일 때 Fe 용출율이 96%, 1.0 M일 때 98%, 2.0 M일 때 99%, 그리고 3.0 M일 때 99%로 나타났다(그림 6). Fe 용출율이 99% 이상으로 나타나는 용출시간은, 0.5 M의 황산암모늄 농도로 45 min 동안 용출시켰을 때, 1.0 M의 황산암모늄 농도로 30 min 동안 용출시켰을 때, 2.0 M의 황산암모늄 농도로 15 min 동안 용출시켰을

때, 그리고 3.0 M의 황산암모늄 농도로 15분 동안 용출시켰을 때였다. 황산암모늄 농도가 증가할수록 Fe 용출율이 99% 이상으로 나타나는 시간이 단축되었다. 따라서 다음 용출실험은 2.0 M의 황산암모늄 농도로 수행하였다.

과산화수소 농도 효과

325~400 mesh 황철석 시료를 마이크로웨이브에 60 min 노출시키고 황산 농도를 0.3 M, 그리고 황산암모늄 농도는 2.0 M으로 고정하고 암모니아 용출실험을 수행하였다. 과산화수소 농도에 따라 Fe 용출실험을 수행한 결과, 과산화수소 농도가 증가할수록 용출율이 99% 이상으로 용출되는 시간이 단축되었다(그림 7). 즉, 0.1 M 과산화수소 농도를 이용하여 용출실험을 수행하면 48 min 만에 Fe가 99% 용출되었고, 0.5 M의 과산화수소 농도를 이용할 때는 30 min에 Fe가 99%로 용출되었다. 그리고 2.0 M의 황산암모늄 농도와 1.0 M과 2.0 M의 과산화수소 농도를 각각 이용했을 때는 모두 15 min 만에 Fe가 99% 이상 용출되었다.

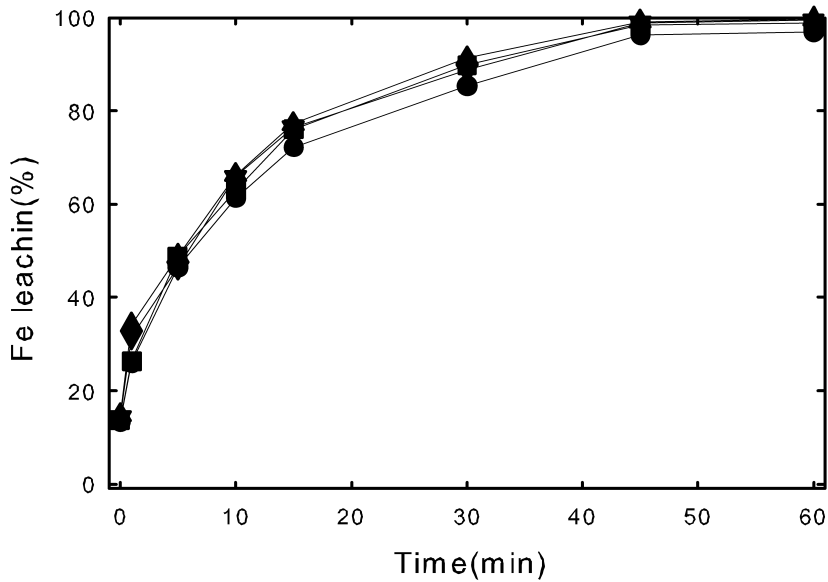


Fig. 6. Effect of ammonium sulfate concentration on the ammonium leaching of pyrite. leaching conditions (microwave exposure time 60 min. with 325~400 mesh of pyrite sample; 3.0 g, sulfuric acid; 0.3 M, hydrogen peroxide; 0.1 M, leaching temperature; room temperature, working volume; 30 ml). ammonium sulfate concentration ●; 0.5 M, ■; 1.0 M, ▲; 2.0 M, ▼; 3.0 M.

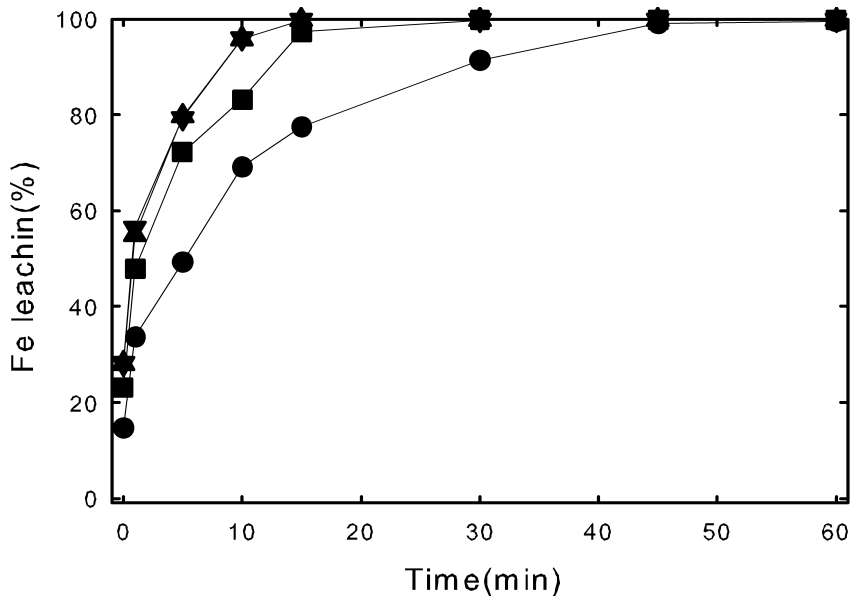


Fig. 7. Effect of hydrogen peroxide concentration on the ammonium leaching of pyrite. leaching conditions (microwave exposure time 60 min. with 325~400 mesh of pyrite sample; 3.0 g, sulfuric acid; 0.3 M, ammonium sulfate; 2.0 M, leaching temperature; room temperature, working volume; 30 ml). Hydrogen peroxide concentration ●; 0.1 M, ■; 0.5 M, ▲; 1.0 M, ▼; 2.0 M.

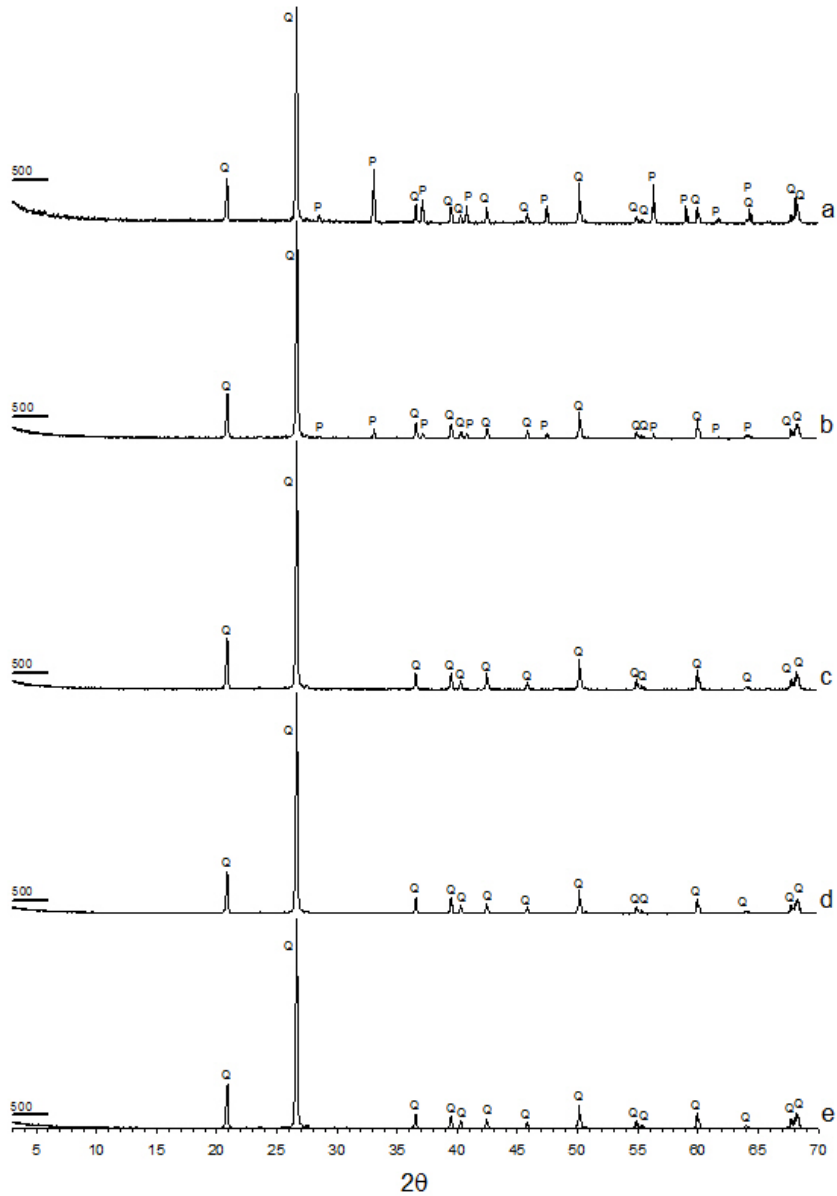


Fig. 8. XRD patterns of solid residues from ammonia leaching of pyrite. Effect of particle size (a), micro-waved (b), sulfuric acid concentration (c), ammonium sulfate concentration (d) and hydrogen peroxide concentration (e). P; pyrite, Q; quartz.

고체-잔류물에 대한 XRD

마이크로웨이브에 노출시킨 황철석을 암모니아 용출실험을 수행하여 Fe 용출율이 최대로 나타나는 인자들을 결정하였다. Fe 최대 용출 인자를 결정하였지만 고체-잔류물에 대한 분해 정도를 파악할 필요가 있다. 왜냐하면 금은 함유석영맥의 황

철석과 석영에 수반되기 때문이다. 만약 금이 황철석에 수반되었다면 마이크로웨이브 에너지와 암모니아 용출에 의하여 금이 단체분리가 잘 이루어졌을 것으로 사료된다. 왜냐하면, 그림 2에서 보듯이 마이크로웨이브에 의하여 황철석이 적철석과 자류철석으로 상변환되었기 때문에, 이로 인

하여 공극이 형성되고 개방되었을 것으로 판단되기 때문이다. 그러나 만약 금이 석영에 단독으로 존재하는 경우, 마이크로웨이브와 암모니아 용출에 의하여 석영이 효과적으로 분해될지, 즉 금이 석영으로부터 단체분리 될지 파악해야 할 것이다.

325~400 mesh 입도 크기의 시료와 60 min 동안 마이크로웨이브에 노출시킨 시료를 암모니아 용출실험을 수행한 후, 고체-잔류물을 채취하였다. 그리고 0.3 M 농도의 황산 농도로, 2.0 M의 황산암모늄 농도로, 그리고 1.0 M의 과산화수소 농도로 용출실험을 수행한 후, 고체-잔류물을 채취하였다. 이들 고체-잔류물들에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 석영과 황철석이 나타났다(그림 8). 325~400 mesh 입도 크기(그림 8a)와 60 min 동안 마이크로웨이브에 노출시료(그림 8b)에 대한 고체-잔류물에서 석영과 황철석이 나타났다. 그림 2d는 60 min 동안 마이크로웨이브에 노출시킨 시료이며 석영, 황철석, 적철석, 자류철석이 나타났다. 그림 8b는 마이크로웨이브에 60 min간 노출시킨 시료를 암모니아 용출실험을 수행한 고체-잔류물이다. 그림 2d에서 관찰되던 적철석과 자류철석이 그림 8b에서 나타나지 않았다. 이는 암모니아 용액에 의하여 적철석과 자류철석의 Fe가 용출-제거되었기 때문이다. 그리고 0.3 M 농도의 황산 농도(그림 8c)에서, 2.0 M의 황산암모늄 농도(그림 8d)에서, 그리고 1.0 M의 과산화수소 농도(그림 8e)에서 용출실험을 수행한 고체-잔류물에서도 적철석과 자류철석은 나타나지 않았다. 따라서 황철석에 포함된 금은 마이크로웨이브 에너지와 암모니아 용출에 의하여 단체분리 될 것이지만 석영에 포함된 금은 단체분리가 되지 않을 것으로 사료된다.

고 찰

황철석 시료를 마이크로웨이브에 시간별로 노출시키고 XRD 분석을 수행한 결과 적철석과 자류철석이 형성되었다. 황철석이 적철석으로 상변환되는 마이크로웨이브 노출시간은 60 min이었고 자류철석으로 상변환되는 노출시간은 90 min임을 확인하였다. 황철석 시료를 마이크로웨이브에 시간별로 노출시키고 암모니아 용액을 이용하여 Fe 용출실험을 수행한 결과 노출시간이 증가할수록 Fe 용출율이 증가하였다. Fe이 용출율이 최대 용출되는 마이크로웨이브 노출시간은 60 min이었

다. 이는 60 min 노출에 Fe가 잘 용출되는 적철석으로 상변환되었기 때문이다. 그러나 90 min간 노출 시료에서 Fe 용출율이 오히려 감소하였다. 이는 90 min 이상 노출시키면 자류철석으로 상변환되어 암모니아 용액으로 Fe를 용출시키기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 황철석으로부터 Fe가 최대 용출되는 마이크로웨이브 노출시간은 60 min임을 확인하였다.

따라서 325~400 mesh 황철석 시료를 마이크로웨이브에 60 min 노출시키고 황산 농도를 0.3 M으로, 황산암모늄 농도를 2.0 M으로 하여 용출실험을 수행한 결과 Fe 용출율이 99% 이상으로 나타났다. 그리고 이 용출조건에 과산화수소 농도를 증가시키자 Fe가 99% 이상으로 용출되는 시간이 단축되었다. 마이크로웨이브에 노출시키고 암모니아 용출실험을 수행한 고체-잔류물에 대하여 XRD 분석을 수행하였다. 마이크로웨이브에 60 min간 노출시키고, 그리고 암모니아 용출을 수행한 경우, 황철석, 적철석, 그리고 자류철석의 회절선들은 제거되었지만 석영은 제거되지 않는 것을 XRD로 확인하였다. 황철석에 포함된 금은 마이크로웨이브와 암모니아 용출에 의하여 단체분리가 가능하겠지만 석영에 포함된 금은 단체 분리시킬 수 없을 것으로 사료된다(Nanthakumar *et al.*, 2007). 마이크로웨이브에 노출시킨 황철석을 암모니아 용출실험을 수행한 결과 Fe가 매우 효과적으로 용출, 즉 제거되는 것을 확인하였다. 따라서 함금석영맥, 즉 황철석에 포함된 금은 마이크로웨이브와 암모니아 용출을 이용하면 효과적으로 금을 단체 분리시킬 수 있을 것으로 판단된다(Amankwah *et al.*, 2005; Amankwah and Ofpri-Sarpong, 2011). 그러나 석영에 포함된 금은 마이크로웨이브나 암모니아 용출로 단체분리시킬 수 없을 것으로 사료된다(Kim *et al.*, 2013a, 2013b).

결 론

황철석 시료를 마이크로웨이브에 노출시킨 결과 적철석과 자류철석이 형성되었다. 황철석이 적철석으로 상변환 되는 마이크로웨이브 노출시간은 60 min이었고 자류철석으로 상변환되는 노출시간은 90 min임을 확인하였다. 마이크로웨이브에 노출시킨 황철석 시료를 암모니아 용출실험을 수행한 결과 마이크로웨이브에 노출시간이 증가

할수록 Fe 용출율이 증가하였다.

이러한 이유는 황철석은 마이크로웨이브 에너지를 잘 흡수하여 아주 짧은 시간 동안 높은 온도로 증가하는 특성이 있다. 또한 Fe가 최대 용출되는 마이크로웨이브 노출시간은 60 min이었다. Fe 용출율이 99%로 나타나는 조건은 325~400 mesh 황철석 시료를 마이크로웨이브에 60분 노출시키고 황산 농도를 0.3 M으로, 황산암모늄 농도를 2.0 M으로 고정했을 때이다. 마이크로웨이브 노출시간이 60 min에서 가장 잘 용출된 이유는 적철석이 만들어지는 온도가 형성되어서라고 사료되며, 90 min에 감소된 이유로는 황철석의 파괴에 따른 부식물질의 증가 및 표면 피복이라 생각되어진다. 마이크로웨이브에 60 min간 노출시키고 암모니아 용출실험을 수행한 고체-잔류물에서 황철석, 적철석 그리고 자류철석의 회절선은 제거되었지만 석영의 회절선은 제거되지 않는 것을 XRD로 확인하였다. 고체-잔류물에서는 석영만 나타났다. 이와 같이 고체-잔류물에서 적철석이 전혀 나타나지 않는 것은 암모니아 용출에 의하여 적철석이 제거되었기 때문이다. 마이크로웨이브에 노출시킨 황철석 시료가 암모니아 용출에 의하여 Fe가 매우 효과적으로 용출, 즉 제거되는 것을 확인하였다. 따라서 보다 간단하고 편리한 마이크로웨이브 에너지를 그리고 친환경적인 암모니아 용액을 함유 석영맥, 엽납석, 고령토 및 규사 등에 확대-적용한다면 금의 단체분리는 물론 상품의 품위를 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2013년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었으며, 연구비를 지원해준 조선대학교에 감사한다.

참고문헌

- Al-Harashsheh, M. and Kingman, S.W. (2004) Microwave-assisted leaching-a review, *Hydrometallurgy*, 73, 189-203.
- Amankwah, R.K. and Ofpri-Sarpong, G. (2011) Microwave heating of gold ores for enhanced grindability and cyanide amenability, *Minerals Engineering*, 24, 541-544.
- Amankwah, R.K., Khan, A.U., Pickles, C.A., and Yen, W.T., (2005), Improved grindability and gold liberation by microwave pretreatment of a free-milling gold ore, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* (Trans. Inst. Min. Metall. C), 114, C30-C36.
- Ambikadevi, V.R. and Lalithambika, M. (2000) Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, *Applied Clay Science*, 16, 133-145.
- Beckstead, L.W. and Miller, J.D. (1977) Ammonia, oxidation leaching of chalcopyrite-reaction kinetics, *Metallurgical Transactions B*, 8B, 19-29.
- Das, R.P. and Anand, S. (1995) Precipitation of iron oxides from ammonia-ammonium sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, 38, 161-173.
- Haque, K.E. (1999) Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57, 1-24.
- Harris, D.C. (1990) The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries, *Mineral Deposita*, 25, 3-7.
- Huang, J.H. and Rowson, N.A. (2001) Heating characteristics and decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field, *Minerals Engineering*, 14, 1113-1117.
- Huang, J.H. and Rowson, N.A. (2002) Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field, *Hydrometallurgy*, 64, 169-179.
- Hwang, J.Y., Shi, S., Xu, Z., and Huang, X. (2002) Oxygenated leaching of copper sulfide mineral under microwave-hydrothermal conditions, *Journal of materials & Materials Characterization & Engineering*, 2, 111-119.
- Kim, B.J., Cho, K.H., Oh, S.J., Choi, S.H., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2013a) Mineralogical phase transformation of salt-roasted concentrate and enhancement of gold leaching by chlorine-hypochlorite solution, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26, 9-18 (In Korea with English Abstract).
- Kim, B.J., Cho, K.H., Oh, S.J., On, H.S., Kim, B.J., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2013b) Application of roasting pretreatment for gold dissolution from the invisible gold concentrate and mineralogical inter-plateation of their digested products, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26, 45-54 (In Korea with English Abstract).
- Kingman, S.W. and Rowson, N.A. (1998) Microwave treatment of minerals-a review, *Minerals Engineering*, 11, 1081-1087.
- Kingman, S.W., Jackson, K., Bradshaw, S.M., Rowson, N.A., and Greenwood, R. (2004) An investigation into the influence of microwave treatment on mineral ore comminution, *Powder Technology*, 146, 176-184.
- Kojonen, K. and Johanson, B. (1999) Determination of

- refractory gold distribution by microanalysis, diagnostic leaching and image analysis, *Mineralogy and Petrology*, 67, 1-19.
- Liu, C., Xu, Y., and Hua, Y. (1990) Application of microwave radiation to extractive metallurgy, *Chin. J. Met. Sci. Technol.*, 6, 121-124.
- Maddox, L.M., Bancroft, G.M., Scaini, M.J., and Lorimer, J.W. (1998) Invisible gold: comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite, *American Mineralogist*, 83, 1240-1245.
- Mohapatra, M., Anand, S., Das, R.P., Upadhyay, C., and Verma, H.C. (2002) Aqueous reduction of crystalline goethite under ammonical conditions, *Hydrometallurgy*, 65, 227-235.
- Nanthakumar, B., Pickles, C.A., and Kelebek, S. (2007) Microwave pretreatment of a double refractory gold ore, *Minerals Engineering*, 20, 1109-1119.
- Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, A. (1996) Mechanism of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy*, 42, 257-265.
- Rao, K.S., Das, R.P., Mukunda, P.G., and Ray, H.S. (1993) Use of X-ray diffraction in a study of ammonia leaching of multimetal studies, *Metallurgical Transactions B*, 24B, 937-945.
- Uslu, T., Atalay, U., and Arol, A.I. (2003a) Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite, *Colloids and Surface A*, 225, 161-167.
- Uslu, T. and Atalay, U. (2003b) Microwave heating of coal for enhanced magnetic removal of pyrite, *Fuel Processing Technology*, 85, 21-29.
- Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., and Marabini, A.M. (1998) Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids, *International Journal of Mineral Processing*, 54, 183-200.
- 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.
- Vorster, W., Rowson, N.A., and Kingman (2001) The effect of microwave radiation upon the processing of Neves Corvo copper ore, *International Journal of Mineral Processing*, 63, 29-44.
- 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.

접수일(2013년 7월 18일), 수정일(1차 : 2013년 9월 25일),
 게재확정일(2013년 9월 26일), 책임편집위원 : 전철민