BSE 이미지를 이용한 비가시성 금의 관찰 가능성과 마이크로웨이브-질산침출에 의한 금 회수

이종주¹⁾ · 박천영^{1)*}

Observability of Invisible Gold using BSE Imagery and Gold Recovery by Microwave-Nitric Acid Leaching

Jong-Ju Lee and Cheon-Young Park*

(Received 4 November 2019; Final version Received 3 January 2020; Accepted 21 February 2020)

Abstract : The aims of this study were to observe invisible gold, including that present in fine minerals, using back scattered electron (BSE) imagery, and to recover gold using microwave-nitric acid leaching experiments of powdered ore samples, including of invisible gold. As it is difficult to observe gold-bearing, fine minerals using a polarized microscope due to its resolution, BSE images and energy dispersive spectrometer (EDS) analyses were used in this study to easily identify brighter, fine minerals containing gold. As a microwave-nitric acid leaching test was applied to the powdered ore samples, arsenopyrite and pyrite were completely decomposed in a very short period of time. Both the nitric-acid leaching solution and insoluble residue were easily filtrated with three filter papers. In the nitric-acid leaching solution, Au was not dissolved at all, whereas Ag, Cu, and Zn were completely leached. When analyzing the insoluble residue, the first filter paper containing fine particles, as well as the second and third filtrated samples were used in the lead-fire assay respectively. All of the gold particles were effectively recovered from the samples during this experiment.

Key words : Backscattered electron image, invisible gold, microwave-nitric acid leaching, filter paper, lead fire assay

요 약 : 본 연구는 BSE 이미지를 사용하여 미세한 광물에 포함된 보이지 않는 금을 관찰하고, 보이지 않는 금을 포함한 분말 광석 시료에 대한 마이크로웨이브-질산침출 실험을 통해 금을 회수하는 것을 목표로 하였다. 편광반사현미경에서 관찰하기 어려웠던 금 함유 극미립자 광물을 BSE 영상과 EDS 분석을 활용한 결과 금을 함유한 명암이 밝은 광물을 쉽게 확인할 수 있었다. 광석분말 시료를 마이크로웨이브-질산침출실험 한 결과 매우 짧은 시간에 황비철석과 황철석이 완전분해되었다. 질산침출용액과 불용성 잔류물은 여과지로 간단하게 여과할 수 있었다. 질산침출용액에서 Au는 전혀 용해되지 않았지만 Ag, Cu, 및 Zn은 완전하게 침출되었다. 첫 번째 여과지, 두 번째 그리고 세 번째 여과지 자체를 각각 납-시금법에 적용한 결과 이들 모두에서 금이 효과적으로 회수되었다.

주요어 : 후방산란전자 영상, 비가시성 금, 마이크로웨이브-질산침출, 여과지, 납-시금법

서 론

현재까지 알려진 금 침출방법은 금 정광에 시안 혹은 비-시안 용매를 첨가하여 금을 침출시킨다. 하지만 금이 황화광물과 고용체(solid solution)를 이루고 있거나 0.1 μm 크기 이하의 극미립자로 황화광물에 격자구조로 결합된 경우에는 효과적으로 침출되지 않는다. 고용체 혹은 극미립자

상태의 금을 포획하는 황화광물들은 주로 황철석(FeS_2)과 황비철석(FeAsS)이며 이런 상태로 산출되는 금을 비가시성 금(invisible gold)이라 한다.

비가시성 금은 주로 극미립자 크기로 자연금, 엘렉트럼(electrum) 형태로 나타나는데, 광학현미경의 해상도가 1 μm 정도이기 때문에 그러한 광물들을 감정하는데 어려움이 있다(Bakken *et al.*, 1989; Allan and Woodcock, 2001). 따라서 극미립자 광물은 주로 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한다. 하지만 주사전자현미경 영상은 시료표면에 요철(tomography)이 흑백으로 나타나기 때문에 극미립자 황화광물을 구별하는데 한계가 있다. 그러나 SEM, 후방산란전자 영상(BSE) 및 에너지분산 광도계(EDS)를 동시에 활

1) 조선대학교 에너지자원공학과

*Corresponding Author(박천영)

E-mail; cybpark@chosun.kr

Address; Department of Energy Resource Engineering,
Chosun University, Gwangju, Korea

용하면 황화광물 속 극미립자를 쉽고 빠르게 확인할 수 있다. BSE 영상은 광물의 평균 원자번호(average atomic number)가 증가할수록 밝은 명암(bright contrast)이 나타나기 때문에 광물식별에 매우 편리하다(Robinson and Nickel, 1979; Pye and Krinsley, 1984; Lloyd, 1987; Brink *et al.*, 1991; Harding, 2002; Sylvester, 2012). 즉, 석영, 장석 등과 같은 규산염 광물들은 평균 원자번호가 낮으므로 BSE 영상에서 어두운 명암(dark contrast)으로 나타나지만 자연금과 엘렉트럼은 밝은 명암으로 나타난다(Morey *et al.*, 2008; Su *et al.*, 2008; Jha *et al.*, 2015; MacKenzie *et al.*, 2015).

비가시성 금 정광으로부터 효과적으로 금을 회수하기 위해서 소성처리(roasting treatment) 한다. 금 함유 황비철석(FeAsS)과 황철석(FeS₂)을 700°C 이상 소성처리 하면 황비철석 내부에있는 As가 As₂O₃로, 황철석 내부에있는 S는 SO₂로 S가 SO₂로 산화 혹은 휘발되어 자류철석(FeS) → 자철석(Fe₃O₄) → 적철석(Fe₂O₃)으로 변환 그다음 소성 잔류물들이 생성 된다(Dunn and Chamberlain, 1997). 이들 잔류물들은 바깥 부분에 적철석 그리고 안쪽 내부에 자류철석으로 이루어진 가장자리 구조(rim structure)를 형성하는데(Han *et al.*, 2014; You and Park, 2015; On *et al.*, 2017), 이러한 요인들 때문에 소성처리시 무게 감소율이 크게 향상되지 않고 금이 소성 잔류물에 포획되어 금 침출이 효과적으로 일어나지 않는다. 그러나 황비철석(Fe³⁺As¹⁻S²⁻)이나 황철석으로 구성된 정광을 마이크로웨이브-질산침출시키면 식 (1)과 식 (2)와 같이 완전 용해된다(Gok, 2010; Nan *et al.*, 2014).

이때 황화광물에 포함되어 있던 S는 S⁰(elemental sulfur)로 혹은 H₂SO₄로 변환된다. 따라서 황비철석과 황철석으로부터 나온 침출 잔류물에는 S⁰만 생성되기 때문에 정광의 무게 감소율이 크게 나타난다. 그러나 이들 광물 내에 포획되어 있던 금은 질산용액에 용해되지 않기 때문에(Lee and park, 2019; Lee *et al.*, 2019b) 석영과 같은 불용성 잔류물과 함께 남아있게 된다. 그러므로 금이 포함된 불용성 잔류물을 납-시금법에 적용하여 석영과 황은 슬래그로 제거하고 금은 납추로 포집하여 회수한다(Kim *et al.*, 2019, 2019a; Lee and park, 2019; Lee *et al.*, 2019a). 또한, 금 정광을 마이크로웨이브-질산침출 시키면 비소와 같은 페닐티 원소들은 수용액의 용매에 용해되기 때문에 소성처리처

럼 대기 중으로 As₂O₃가 방출되지 않는다. 이 방법은 전열기와 같은 전통적인 침출보다 시간이 단축되고, 효율이 매우 높으며 또한 경비가 매우 낮은 것이 장점이며(Veres *et al.*, 2010; Wen *et al.*, 2017), 이러한 방법은 황화광물을 선택적으로 완전용해 시키지만 금은 용해되지 않고 보존되기 때문에 여과지로 간단하게 회수할 수 있다(Kim *et al.*, 2019, 2019a; Lee and park, 2019).

따라서 본 연구 목적은 비가시성 금을 함유하는 황화광물에 대하여 편광반사현미경, SEM, BSE 및 EDS 분석을 통하여 비가시성 금을 관찰하고자 하였으며, 이 황화광물 시료를 마이크로웨이브-질산침출시켜 금을 회수하고자 하였다.

재료 및 연구방법

실험재료

마이크로웨이브-질산침출실험에 사용된 황화광물 광석은 영천광산에서 제공받았다. 광석중에서 주로 황비철석과 황철석으로 구성된 광석을 선택하여 연마편을 제작하였고 편광반사현미경 관찰 및 SEM&EDS 분석을 하였다. 또한, 광석 3 kg을 건식분쇄기로 미분쇄한 후(이하 광석 분말 시료, ore powdered sample) 광석시료에 대하여 입도분석, XRD분석, 왕수분해를 이용한 화학분석 및 마이크로웨이브-질산침출실험을 수행하였다.

편광반사현미경, 주사전자현미경 및 후방산란전자 영상 관찰

연마편들에 대하여 편광반사현미경(polarization microscope, Japan, Nikon, LV100POL)으로 관찰하였으나 자연금 혹은 엘렉트럼은 확인되지 않았다. 황철석, 황비철석, 황동석, 휘동석이 함께 산출되는 지점을 확인하여 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Japan, Hitachi, S4800)과 후방산란전자(back scattered electron, BSE, Japan, Hitachi, C960593)을 동시에 가동하여 밝은 명암광물(bright phase mineral)을 선택하였다. 밝은 명암광물은 물론 황비철석, 황철석, 황동석 등에 대한 정성분석은 에너지분산분석(energy dispersive analyzer, EDS, Japan, Jeol, ISIS310)으로 수행하였다.

마이크로웨이브-질산침출실험

금은 nugget effect가 매우 심하게 일어나는 원소이다. 그러므로 분석 혹은 실험을 위해 시료를 채취할 때 오차가 크게 일어난다. 따라서 시료를 채취하기 전에 전체시료를 충분히 혼합 한 후(Dominy *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2016), 사분법(cone and quartering)을 이용하여(Rao and Reddi,

2000) 100.0 g을 채취하였다. 채취한 시료를 삼각플라스크 (5.0 L)에 넣고 산업용 마이크로웨이브 오븐(industrial microwave oven, 2.45 GHz, 3 kW) 중앙에 넣었다. 이 삼각플라스크 상단은 응축기(reflux condenser), 분별깔때기(separation funnel), 그리고 가스 배출구로 연결하였다. 분별깔때기는 응축기 사이에 엘보우(elbow) 유리관을 삽입하여 연결하였다. 이후 1,000 mL 질산용액(1-6 M)을 분별깔때기에 주입하여 삼각플라스크로 유입되도록 하였다. 질산용액이 삼각플라스크에 주입된 후 분별깔때기 하단의 코크(stopcock)를 밀폐한 후 마이크로웨이브 오븐을 작동시켜 침출실험을 진행하였다(이하 마이크로웨이브-질산 침출실험). 침출실험이 진행되는 동안 질산용액과 광석시료가 교반되면서 갈색 가스가 발생되었다. 삼각플라스크 내부 벽면은 교반반응에 의하여 10 cm 이상의 수위가 반응물로 젖게 된다. 침출실험이 진행되는 동안 발생된 가스는 응축기와 가스 배출구를 거쳐, 4개의 가스 세척용기, 활성탄 흡착 장치 그리고 배출 덕트를 통해 옥상으로 배출시켰다. 침출실험이 종료된 즉시 삼각플라스크의 표면온도를 적외선 온도계(infrared radiation thermometer, Germany, Testo, 835-T1)로 측정하였다.

여과실험

마이크로웨이브-질산침출실험이 종료된 후, 삼각플라스크에 남아있는 침출용액과 불용성잔류물을 여과시스템(직경 = 30 cm, 높이 = 26 cm)에 부었다. 이 여과시스템 하부에는 Fig. 1(a)와 같이 여과지(현대마이크로제지 No53) 3장을 겹쳐 놓았다. 여과하기 전, 질산침출용액 10 mL를 채취하여 실린지 필터로 여과하여 금속이온 함량을 AAS로 분석하였다. 그런 후, 여과시스템에 연결된 진공펌프(Vacuum pump, Germany, Welch, 2014C-02)를 가동하여 여과하였다. 이때 삼각플라스크 내부 벽면에 묻어 있는 반응물을 증류수로 여러 차례 세척하여 여과시스템에 유입시켰다. 또한, 여과가 진행되는 동안 여과시스템 내부 벽면도 증류수로 세심하게 세척하였다. 여과가 종료되면, 여과지 3장 모

두를 동시에 40°C 건조기에서 12시간 건조시킨 후 무게를 측정하였다. 첫 번째 여과지 위에는 Fig. 1(b)와 같이 고체-잔류물이 여과된다. 첫 번째 여과지의 무게가 정확히 10.0 g이 되도록 고체-잔류물을 제거하였다. 그런 후 첫 번째 여과지를 납-시금법의 시료로 투입하여 금 함량을 결정하였다(이하 첫 번째 여과지, first filter paper). 두 번째와 세 번째 여과지(Fig. 1(c)) 무게를 각각 측정하여 여과 과정에 포함된 반응물의 무게를 결정하였다. 두 번째(이하 두 번째 여과지, second filter paper) 및 세 번째(이하 세 번째 여과지, third filter paper) 여과지를 각각 납-시금법의 시료로 투입하여 금 함량을 결정하였다.

분석방법

입도분석

광석 분말 시료에 대하여 입도분석(grain size analysis, United Kingdom, Malvern, Master sizer-3000E)하였다. 0.2U로 여과한 초순수(Deionized water, Germany Vivagen, EXL5)를 첨가하여 혼탁도를 영점 조정하였다. 그런 후 시료를 첨가하여 혼탁도가 5~20%가 되도록 하였다. 레이저 빔을 분산되는 시료에 조사하여 산란각도 변화를 측정하였다. 산란각도 변화 측정은 5회 반복 측정하였고, 이를 평균으로 나타냈다.

XRD 분석

광석 분말 시료, 고체-잔류물 그리고 여과지 자체를 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, PANalytical, Netherlands, X'Pert Pro MRD) 분석에 사용하였다. 조건은 Cu-K α 선을 이용하여 가속전압 40 kV, 전류 30 mA, 주사속도 2°/min. 으로 3°~70°의 2 θ 구간을 분석하였다.

왕수분해

광석 분말 시료와 불용성-잔류물에 대한 왕수분해는 microwave digestion system(USA, CEM, MARS 6)을 이용하였다. 시료 1.00 g과 왕수 10 mL를 4개의 closed-vessel

Fig. 1. Photographs of filter papers, a: raw filter paper, b: insoluble residue and fine particles on the first filter papers, c: the second and the third filter paper. The scale bar is 30 cm in length.

에 각각 넣고, 20분 동안 200°C로 가열 그리고 20분 동안 200°C 온도를 유지하였다. 그런 후 15분 동안 냉각시켰다. 냉각된 침출용액의 무게를 정밀측정하였고, 최종 체적(final volume)이 20 mL가 되도록 증류수로 각각 조정하였다. 조정된 침출용액은 0.45 µm 여과지로 여과하고 금속 함량은 AAS(atomic absorption spectrophotometry, AAS, Japan, Shimadzu, AA-7000)로 분석하였다.

납-시금법

금은 시료에 극미량으로 존재하기 때문에 nugget effect 현상이 매우 심각하게 일어난다. 따라서 금을 분석할 때 시료양이 많을수록 대표적인 시료가 된다. 그러므로 납-시금법에 투입하는 시료를 10.00 g으로 선정하였다(McDonald *et al.*, 1994; Balcerzak, 2002). 첫 번째 실험은 불용성 잔류물을 사용하였고, 두 번째 실험에는 여과지 위에 있는 불용성 잔류물을 사용하였다. 시료(불용성 잔류물) 10.0 g, 산화납(litharge, 35 g), 소다회(soda ash, 70 g), 붕사(borax, 12 g), 규사(silica, 12 g), 순수한 은 2.0~4.0 g을 초벌구이 도가니(fire clay crucible)에 첨가하였다. 여과지(첫번째, 두 번째, 세 번째)는 초벌구이 도가니 내부에 각각 넣고 태워서 그 재(ash)를 납-시금법의 시료로 사용하였다. 이들 시료가 들어있는 도가니들을 전기로에 넣고 공기를 차단한 상태로 1,150°C로 1시간 30분 동안 용융시켰다. 이후 용융체를 철 거푸집(iron mold)에 붓고 15분 동안 자연 냉각시켰다. 냉각된 유리질 슬래그를 망치로 가락하여 납추(lead button)를 분리하였다. 납추는 큐펠 도가니에 넣고 940°C에서 60 분간 가열하여 납이 도가니 내부로 흡수되도록 큐펠레이션(cupellation) 하였다. 도가니 바닥에 남은 silver bead를 회수하여 무게를 재고, 히팅블록(heating block)에서 20% 질산 15 mL를 가하여 150°C로 15분간 용해시켜 Ag를 제거하였다. 그리고 금 잔류물에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 다시 850°C에서 5분 동안 가열(annealing)하였다. 순수한 금입자를 회수하여 품위를 계산하였다. 회수된 금 입자들은 실체현미경(stereoscopic microscope, Japan, OLYMPUS, SZ61)으로 관찰하였다.

FE-SEM/BSE/EDS분석

연마편을 카본코팅기(Turbo evaporator, United Kingdom, EMITECH, K950X)에 넣고 진공(9×10^{-3} mbar) 상태에서 전압 25 V, 증착시간 3,000 ms로 6번 반복하여 카본코팅 하였다. 또한, FE-SEM과 BSE 전압 15 kV 전류 10 mA에서 시료의 영상을 확보하였다. 그리고 EDS 정성분석은 가속 전압 15 kV 전류 10 mA, 전자빔의 직경 0.1 µm을 이용하여 시료 표면을 점분석 하였다.

결과 및 고찰

연마편에 대한 편광반사현미경, SEM, BSE 및 EDS분석

영천광산에서 산출되는 대표적인 황화광물은 황비철석, 황철석, 황동석 및 휘동석 등으로 구성되어 있으며(Fig. 2), 고배율로 관찰하였으나 자연금이나 엘렉트럼은 확인되지 않았다.

그러나 반자형의 황철석 결정을 SEM(Fig. 3(a))과 BSE 영상(Fig. 3(b))으로 동시에 확대한 결과, 명암이 밝은 광물이 나타났다. 황철석의 자형결정 부분을 SEM(Fig. 3(c))과 BSE 영상(Fig. 3(d))으로 그리고 황철석 결정 내부를 SEM(Fig. 3(e))과 BSE 영상(Fig. 3(f))으로 확대한 결과 명암이 밝은 광물들이 뚜렷하게 나타났다. 황철석과 명암이 밝은 광물 입자들에 대하여 EDS 분석하여 Table 1에 정리하였다. 그 결과 황철석(EDS spot position = 1~4)에서 Pb가 다량 포함되어 있는 것이 확인되고, 명암이 밝은 광물(EDS spot position = 5~9)은 Pb와 S의 함량으로 보아 방연석으로 해석된다. 그리고 방연석으로 해석되는 광물들 모두에서 Au가 검출되었다.

반자형의 황비철석과 황동석의 광물 경계 사이를 SEM(Fig. 4(a))과 BSE 영상(Fig. 4(b))으로 동시에 확대한 결과, 명암이 밝은 광물이 BSE에서 나타났다. 황비철석을 EDS 분석(EDS spot position = 10~12)한 결과 Fe, As 및 S가 주성분으로 나타났고 황동석(EDS spot position = 13~14)은 주성분 원소가 Cu, Fe 및 S로 나타났고 Pb가 미량으로 포함되었다(Table 2). 명암이 밝은 부분을 다시 SEM(Fig. 4(c))과 BSE 영상(Fig. 4(d))으로 확대한 결과 명암이 밝은 광물

Fig. 2. Microphotographs of sulfide minerals using polarization microscope. The scale bar is 500 µm in length. A: arsenopyrite, Cct: chalcocite, Cpy: chalcopyrite, P: pyrite.

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

s.p.	Pyrite				Galena				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
El.	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
S	59.86	58.79	59.56	60.62	10.34	11.41	10.86	10.52	10.02
Fe	32.16	31.81	33.06	32.86					
Pb	7.79	9.40	7.38	6.52	87.78	86.44	87.43	88.42	88.92
As	0.19						0.12	0.33	
Au					1.89	2.15	1.59	0.73	1.06
To.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

s.p.: EDS spot positions, El.: elements, wt.%: weight %, To.: totals.

이 가장자리에 발달되어 있는 것이 확인되었다. 이 광물을 다시 확대한 결과 결정이 계단상으로 나타났다(Fig. 4(e) and (f)). 사진 중앙의 열은 회색 광물(Fig. 4(c) and (d), EDS spot position = 15~18)에 대하여 EDS분석 한 결과 S, Fe 및 As가 주성분으로 그리고 Pt와 Au가 미량으로 포함되어 있었다. 명암이 밝은 계단상 광물(Fig. 4(e) and (f), EDS spot position = 21~25)에 대하여 EDS분석 한 결과 Pb와 S가 주

성분으로 그리고 Pt와 Au가 미량으로 포함되었다.

광학현미경, SEM, BSE 및 EDS분석을 동시에 활용한 결과 광학현미경과 SEM에서 관찰할 수 없었던 극미립자 광물, Au와 Pt를 함유하는 밝은 명암 광물을 확인할 수 있었다.

Fig. 3. a and b) SEM and BSE image of pyrite grain. c and d) Close up SEM and BSE electron image of pyrite grain. e and f) Close up SEM and BSE electron image of galena grains. Circles are EDS spot positions and the concentration of elements are given in Table 1.

Fig. 4. a and b) SEM and BSE image of arsenopyrite and chalcopyrite grains. c and d) Close up SEM and BSE electron image of arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite grain. e and f) Close up SEM and BSE electron image of galena grains. Circles are EDS spot positions and the concentration of elements are given in Table 2.

Table 2. The results of EDS analysis from Fig. 4

Arsenopyrite				Chalcopyrite		As contained mineral				Pb contained mineral						
s.p.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
El.	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
O						13.21										
Al										7.24						
S	27.76	27.41	28.50	44.31	44.68	21.72	19.73	24.98	25.18	10.88	11.91	12.08	10.70	10.58	11.57	11.01
Fe	23.50	22.08	22.48	26.01	23.47	17.46	17.08	20.02	18.61	1.32	36.43	3.13		1.97	2.32	1.68
As	48.74	50.51	49.02			39.77	40.31	47.17	46.43		13.03	0.51		0.38	0.20	0.26
Cu				21.81	22.05							0.71	0.01	0.92	1.48	0.77
Pb				7.87	8.58	5.67	4.31	4.93	2.74	87.80	21.64	67.55	87.47	74.20	76.52	82.90
Co					0.46											
Zn					0.77					7.20						
Pt						12.84	3.84	1.63	2.27	1.06	2.35	1.83	1.92	2.18		
Au						2.54	1.51	1.01	1.75	1.49	1.08		2.10	0.01	1.31	
Ag								0.26	0.54			0.96		0.77	0.98	2.06
Bi								2.48				11.62		7.16	4.75	
To.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	99.9

s.p.: EDS spot positions, El.: elements, wt.%: weight %, To.: totals.

Fig. 5. Particle size distribution of ore powdered sample. solid line: residue distribution curve, dotted line: cumulative distribution curve.

광석 분말 시료

광석 분말 시료에 대하여 입도분석 한 결과 $D_{20} = 0.18 \mu\text{m}$, $D_{50} = 1.78 \mu\text{m}$, $D_{80} = 22.0 \mu\text{m}$ 으로 나타났고(Fig. 5), XRD 분석결과 황비철석, 황철석 및 석영이 확인되었다 (Fig. 6). 또한, 화학분석한 결과 Fe가 43.86 wt.%, As가 35.59 wt.%로 그리고 Au와 Ag는 각각 15.70 mg/kg과 76.36 mg/kg으로 나타났다(Table 3).

침출률

광석 분말 시료 100 g에 대하여 마이크로웨이브-질산침출을 질산농도에 대하여 15분 동안 수행하였고 그 질산침출용액에 대하여 Au 함량 그리고 각 금속원소들의 침출률을 조사하였다(Table 4). 그 결과 Au는 질산농도 1-6 M 모 두에서 검출되지 않았다. 이는 Au가 질산용액에 용해되지

Fig. 6. XRD pattern of ore powdered sample. A: arsenopyrite, P: pyrite, Q: quartz.

Table 3. The chemical composition of ore powdered sample

Fe (wt.%)	As (wt.%) ^{ICP}	Cu (wt.%)	Pb (wt.%)	Zn (wt.%)	Ag (mg/kg)	Au (mg/kg) ^{FA}
43.86	35.59	1.95	0.91	0.01	76.36	15.70

^{FA}: fire assay for Au.

Table 4. The leaching rate of metals as a function of nitric acid concentration

concentrate (M)	Metals					
	Au	Ag	Fe	Zn	As	Cu
1	n.d.	14%	17%	68%	18%	50%
2	n.d.	37%	40%	100%	24%	76%
3	n.d.	100%	51%	100%	37%	76%
4	n.d.	100%	72%	100%	36%	97%
5	n.d.	100%	81%	100%	45%	95%
6	n.d.	100%	96%	100%	49%	100%

n.d.: not determined. %: Leaching rate.

않는 것을 확인시켜주는 것이며(Lee and Park, 2019), 불용성 잔류물에 남았을 것이다. Ag의 침출률은 질산농도 3 M에서, Cu는 6 M에서 그리고 Zn은 3 M에서 완전히 침출되었다. 그러나 As와 Fe는 질산농도 6 M에서 각각 49%와 96%로 최대 침출률로 나타났다.

불용성 잔류물

무게 감소율

광석 분말 시료 100 g을 질산농도별(1,000 mL)로 마이크로웨이브-질산침출실험을 15분 동안 수행하고, 그 불용성 잔류물을 채취-건조하여 광석 분말 시료에 대한 무게 감소율을 측정하였다(Fig. 7). 그 결과 불용성 잔류물의 무게 감소율은 질산농도가 증가할수록 증가하였다. 무게 감소율

Fig. 7. Weight loss rate of the solid-residue as a function of nitric acid concentration.

은 1 M에서 22%, 2 M에서 47%, 3 M에서 68%, 4 M에서 73%, 5 M에서 78% 그리고 6 M에서 81%로 나타났다.

XRD분석

마이크로웨이브-질산침출실험을 질산농도별로 수행한 후 불용성 잔류물에 대하여 XRD분석하였다(Fig. 8). 그 결

Fig. 8. XRD patterns of the insoluble-residue. A: arsenopyrite, M: muscovite, P: pyrite, S: sulfur, Q: quartz.

과 1 M 질산농도로 침출실험 한 불용성 잔류물에서 석영, 황비철석, 황철석, 원소 황(S^0)의 회절선이 나타났다. 원소 황이 나타나는 원인은 식 (1)과 식 (2)와 같이 황비철석과 황철석이 질산용액에 의해서 용해되었기 때문이다. 2 M와 3 M의 불용성 잔류물에서 황철석, 석영, 원소 황의 peak들이 나타났다. 1 M에서 나타났던 황비철석은 2-3 M 불용성 잔류물에서 나타나지 않고 있다. 4 M에서 6 M의 불용성 잔류물에서 석영과 원소 황이 나타나고 있다. 3 M에서 나타났던 황철석이 4 M부터는 나타나지 않고 있다. 따라서 질산농도 4 M에서 마이크로웨이브 침출하면 황비철석과 황철석 모두가 완전분해되는 것을 확인하였다.

왕수분해에 의한 금 함량

질산농도별로 마이크로웨이브 침출실험 한 불용성 잔류물 1.00 g에 대하여 microwave digestion system에서 왕수 분해 하였다. AAS에서 Au 함량을 분석한 결과 질산농도가 증가할수록 Au 함량이 증가하였다(Table 5). 그러나 표준 편차와 상대 표준오차가 비교적 크게 나타나고 있다. 이와 같은 원인은 gold nugget effect에 의한 현상으로 시료를 1.00 g 채취한 것에 기인되는 것으로 사료된다.

납-시금법에 의한 금 회수

불용성 잔류물

마이크로웨이브-질산침출실험을 질산농도별로 수행 후 불용성-잔류물을 3장의 여과지로 여과하였다. 첫 번째 여과지 위의 불용성-잔류물을 실리콘 브러쉬로 10.00 g을 채취하여 납-시금법에 적용하여 금 입자들을 회수하였다. 그

결과 질산농도가 증가할수록 금 함량이 증가하였다. 1 M 질산농도의 불용성-잔류물에서 27.70 g/t, 2 M에서 28.10 g/t, 3 M에서 36.20 g/t, 4 M에서 50.60 g/t, 5 M에서 53.50 g/t 그리고 6 M에서 63.80 g/t의 금을 회수하였다. 이들 회수된 금 입자들을 실체현미경으로 나타냈다(Fig. 9).

미립자 불용성 잔류물과 첫 번째 여과지

첫 번째 여과지에 여과된 불용성-잔류물을 실리콘 브러쉬로 강하게 채취해도 미립자의 불용성-잔류물이 아직도 남아있다. 미립자들이 여과지 위에 남아있는 원인은 미립자의 불용성 잔류물이 건조하는 과정에서 여과지 표면에 강하게 부착되었기 때문에 그리고 여과 과정에서 미립자 광물들이 외부 파울링(external fouling)과 내부 파울링(internal fouling)을 형성하였기 때문일 것이다. 즉, 여과지 기공크기보다 작은 미립자들은 여과지 기공 사이를 통과하는 과정에서 기공 내부에 흡착되어 내부 파울링을 형성하여 여과지에 여과된다. 그러나 여과지 기공 크기보다 큰 미립자들은 여과지 표면 위에 여과되어 filter cake를 형성한다. 이때 여과지 기공보다 작은 미립자들은 filter cake를 통과하다 직경이 큰 입자 사이의 작은 간극에 여과된다(Antony *et al.*, 2011). 미립자가 부착된 첫 번째 여과지를 태워서 납-시금법의 시료로 투입하였다. 납-시금법을 수행한 후, 회수된 금 입자들을 실체현미경으로 나타냈다(Fig. 10).

Table 5. The chemical composition of insoluble residue after aqua regia digestion

Nitric acid concentration (M)	Au (mg/kg)	Average	Standard deviation	Relative standard deviation
1	34.61 32.87	33.74	1.23	3.65
2	36.03 30.95	33.49	3.59	10.72
3	57.00 55.77	56.39	0.87	1.10
4	34.14 41.80	37.97	5.42	14.27
5	60.79 57.39	59.09	2.40	4.06
6	61.50 76.17	68.84	10.37	15.06

Fig. 9. Stereoscopic microscope image of gold particles from the insoluble-residue on the filter papers by lead-fire assay. The scale bar is 0.5 mm (5/10 millimeter) in length.

Fig. 10. Stereoscopic microscope image of gold particles from the fine particle with the 1st filter papers by lead-fire assay. The scale bar is 0.5 mm (5/10 millimeter) in length.

두 번째 및 세 번째 여과지

두 번째 및 세 번째 여과지를 각각 태워서 납-시금법으로 금 함량을 회수하였다(Table 6). 그 결과 gold nugget effect가 매우 심하게 일어나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 원인은 납-시금법에서 사용하는 금 함량 계산방법에서 기인되는 것으로 사료된다. 납-시금법에서 금 함량은 식 (3)으로 계산하였다.

$$\text{Gold(g/t)} = Gw \times 1,000/Sw \quad (3)$$

여기서 Gw는 분금작업 후 금 무게(mg), Sw는 납-시금법에 투입한 시료 무게(g)이다.

두 번째 및 세 번째 여과지를 질산침출에 여과하기 전과 여과 후 무게 차이는 0.01~0.02 g으로 나타난다. 이와 같은 무게 차이를 식 (3)의 Sw에 대입하기 때문에 그리고 질산침출용액에 용해되지 않은 극미립자의 금 입자가 여과지 공극을 통과하여 납-시금법의 금 무게로 Gw에 대입되기 때문에 gold nugget effect 현상이 크게 나타나는 것으로 사료된다. 향후, 질산침출용액 여과용액을 다시 원심분리하여 극미립자의 금을 회수한다면 gold nugget effect를 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다.

Table 6. The gold contents of the 2nd and 3rd filter papers

Nitric acid concentration (M)	Gold contents	
	2 nd filter papers (g/t)	3 rd filter papers (g/t)
1	113.33	84.62
2	28.57	25.00
3	23.08	24.00
4	72.86	43.53
5	20.48	23.33
6	36.21	100.00

토 의

본 실험에서 황비철석과 황철석으로 구성된 광석 분말 시료(Au = 15.70 g/t)를 마이크로웨이브-질산침출실험 한 결과 매우 짧은 시간(15분)에 황비철석과 황철석이 완전 분해되었음을 확인하였고, 질산침출용액에 금이 용해되지 않는 것도 확인하였다. 또한, 질산침출용액을 여과지로 여과한 결과 불용성 잔류물과 여과용액이 쉽게 분리되었다. 여과용액에 대하여 Au 함량과 각 유용금속 침출율을 분석한 결과 Au는 전혀 용해되지 않았지만 Ag, Cu, 및 Zn은 완전히 침출되었다. 불용성 잔류물(1~6 M)에 대하여 XRD 분석한 결과 원소 황이 1 M에서부터 형성되었지만, 황비철석은 2 M에서 그리고 황철석은 4 M에서 완전히 사라졌다. 불용성 잔류물에 대하여 Au 함량을 AAS로 분석한 결과 Au 함량은 질산농도가 증가할수록 증가하였다. 불용성 잔류물, 미립자가 포함된 첫 번째 여과지 그리고 두 번째 및 세 번째 여과지 자체를 각각 납-시금법에 적용한 결과 이들 모두에서 금 입자들이 광석 분말 시료 보다 증가되어 회수하였다. 그러나 질산침출용액을 여과지로 여과할 때 여과지 기공 크기보다 작은 금 입자들이 첫 번째 여과지를 통과하여 두 번째 및 세 번째 여과지에 회수되었다. 그렇다면 이들 금 입자들은 두 번째 및 세 번째 여과지도 통과하여 손실되었을 것으로 추측된다. 따라서 향후, 여과용액을 다시 원심분리하여 납-시금법에 적용하면 금 손실을 피할 수 있을 것이다. 또한, 여과용액에 용해되어있는 Ag, As, Cu, Zn, Fe 등과 같은 유용금속 이온들도 침전법(cementation)이나 전기분해(electrowinning) 등을 활용하면 쉽게 회수할 수 있을 것이다.

또한, 황화광물을 광학현미경과 SEM으로 관찰할 때 금을 포함하는 극미립자 광물을 관찰하기 매우 어려웠으나 BSE의 밝은 명암과 EDS 반정성분석을 통하여 금을 함유하는 극미립자 광물을 쉽게 확인할 수 있었다. 따라서 황화

광물에 극미립자로 존재하는 비가시성 금도 BSE와 EDS 분석을 활용하면 쉽게 확인할 수 있을 것이다. 특히 As, Pt 및 Au 등이 검출되는 광물(EDS spot position = 15~18)은 백금 족원소(platinum group element, PGE)를 함유하는 sperrylite (PtAs₂)일 가능성도 있는 것으로 사료되며(Xiao and Laplante, 2009; Safarzadeh *et al.*, 2018), EDS 반정량분석을 통해서도 PGE 광물을 확인한 바 있다(Mondal and Baidya, 1997; Dora *et al.*, 2011). 향후 EPMA 정량분석을 수행하면 PGE 함유 광물을 정확하게 파악할 수 있을 것이다.

결 론

본 연구는 BSE 이미지를 사용하여 광학현미경에서 관찰할 수 없었던 금을 관찰하였고, 비가시성 금이 포함된 분말 광석 시료를 마이크로웨이브-질산침출 실험을 통하여 금을 회수하고자 하였다. 반사편광현미경에서 관찰하기 어려웠던 금 함유 극미립자 광물을 BSE 영상과 EDS 분석을 활용한 결과 금을 함유한 명암이 밝은 광물을 쉽게 확인할 수 있었다. 광석분말 시료를 마이크로웨이브-질산침출 실험 한 결과 매우 짧은 시간에 황비철석과 황철석이 완전분해되었다. 질산침출용액과 불용성 잔류물은 여과지로 간단하게 여과할 수 있었다. 질산침출용액에서 Au는 전혀 용해되지 않았지만 Ag, Cu, 및 Zn은 완전 침출되었다. 첫 번째 여과지 그리고 두 번째 및 세 번째 여과지 자체를 각각 납-시금법에 적용한 결과 이들 모두에서 금이 효과적으로 회수되었다.

References

- Allan, G.C. and Woodcock, J.T., 2001. A review of the flotation of native gold and electrum. *Minerals Engineering*, 14, p.931-962.
- Antony, A., Low, J.H., Gray, S., Childress, A.E., Le-Clech, P., and leslie, G., 2011. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: a review. *Journal of Membrane Science*, 383, p.1-16.
- Bakken, B.M., Hochella, M.F., Marshall, A.F., and Turner, A.M., 1989. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin mine. Nevada, *Economic Geology*, 84, p.171-179.
- Balcerzak, M., 2002. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Analytical Sciences*, 18, p.737-750.
- Brink, S., Saini-Eidukat, B., Earley, D., and Blake, R., 1991. Application of petrographic techniques to assess in situ leach mining potential, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, p.1-14.
- Dominy, S.C., Platten, I.M., and Raine, M.D., 2003. Grade and geological continuity in high-nugget effect gold-quartz reefs: implications for resource estimation and reporting. *Applied Earth Science*, 112, B239-B259.
- Dora, M.L., Nair, K.K.K., and Shasidharan, K., 2011. Occurrence of platinum group minerals in the western Bastar craton, Chandrapur district, Maharashtra. *Current Science*, 100, p.399-403.
- Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C., 1997. The recovery of gold from Refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-Oxidation. *Minerals Engineering*, 10, p.919-928.
- Gok, O., 2010. Oxidative leaching of sulfide ores with the participation of nitrogen species-a review. *The Journal of Ore dressing*, 12, p.22-29.
- Han, O.H., Kim, B.J., Cho, K.H., Choi, N.C., and Park, C.Y., 2014. Selective phase transformation of arsenopyrite by microwave heating and their enhancement Au recovery by thiocyanate solution. *J. Miner. Soc. Korea*, 27, p.73-83.
- Harding, D.P., 2002. Mineral identification using a scanning electron microscope. *Minerals & Metallurgical Processing*, 19, p.215-219.
- Jha, V., Singh, S., and Venkatesh, A.S., 2015. Invisible gold occurrence within the quartz reef pyrite of Babaikundi, area, north Singhbhum fold-and-thrust belt, eastern Indian shield: evidence from petrographic, SEM and EPMA studies. *Ore Geology Reviews*, 65, p.426-432.
- Kim, H.S., Myung, E.J., and park, C.Y., 2019. Removal of penalty elements from invisible gold concentrate using microwave-nitric acid leaching and its gold recovery by lead fire assay. *Journal of The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 56, p.217-226.
- Kim, H.S., Oyunbileg, P., and Park, C.Y., 2019a. A study on the removal of penalty elements and the improvement of gold contents from gold concentrate using microwave-nitric acid leaching. *J. Miner. Soc. Korea*, 32, p.1-14.
- Lee, J.J. and Park, C.Y., 2019. The recovery of invisible gold using filter paper. *Journal of The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 56, p.315-325.
- Lee, J.J., Myung, E.J., and Park, C.Y., 2019a. The effective recovery of gold from the invisible gold concentrate using microwave-nitric acid leaching method. *J. Miner. Soc. Korea*, 32, p.185-200.
- Lee, J.J., On, H.S., and Park, C.Y., 2019b. Gold recovery from Geumsan concentrate using microwave-nitric acid leaching and lead-fire assay. *J. Miner. Soc. Korea*, 32, p.113-126.
- lloyd, G.E., 1987. Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques. *Mineralogical Magazine*, 51, p.3-19.

- MacKenzie, D., Craw, D., and Finnigan, C., 2015. Lithologically controlled invisible gold, Yukon, Canada. *Miner Deposita*, 50, p.141-157.
- McDonald, I., Hart, R.J., and Tredoux, M., 1994. Determination of the platinum-group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis. *Analytical Chimica Acta*, 289, p.237-247.
- Mondal, K. and Baidya, K., 1997. Platinum-group minerals from the Nuasahi ultramafic-mafic complex, Orissa, India. *Mineralogical Magazine*, 61, p.902-906.
- Morey, A.A., Tomkins, A.G., Bierlein, F.P., Weinberg, R.F., and Davidson, G.J., 2008. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: examples from the Archean Boorara and Bardoc shear systems, Yilgarn craton, western Australia. *Economic Geology*, 103, p.599-614.
- Nan, X.Y., Cai, X., and Kong, J., 2014. Pretreatment process on refractory gold ores with As. *ISIJ International*, 54, p.543-547.
- On, H.S., Kim, H.S., Myung, E.J., Lim, D.H., and Park, C.Y., 2017. Thermal decomposition of arsenopyrite by microwave heating and the effect of removal arsenic with wet-magnetic separation. *J. Miner. Soc. Korea*, 30, p.103-112.
- Pye, K. and Krinsley, D.H., 1984. Petrographic examination of sedimentary rocks in the SEM using backscattered electron detectors. *Journal of Sedimentary petrology*, 54, p.877-887.
- Rao, C.R.M. and Reddi, G.S., 2000. Platinum group metals(PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, p.565-586.
- Robinson, B.W. and Nickel, E.H., 1979. A useful new technique for mineralogy: the backscattered-electron/low vacuum mode of SEM operation. *American Mineralogist*, 64, p.1322-1328.
- Safarzadeh, M.S., Horton, M., and Van Rythoven, A.D., 2018. Review of recovery of platinum group metals from copper leach residues and other resources. *Mineral Processing and Extractive metallurgy Review*, 39, p.1-17.
- Su, W., Xia, B., Zhang, H., Zhang, X., and Hu, R., 2008. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: implications for the environment and processes of ore formation. *Ore Geology Reviews*, 33, p.667-679.
- Sylvester, P.J., 2012. *Chapter 1: use of the mineral liberation analyzer(MLA) for mineralogical studies of sediments and sedimentary rocks*, Mineralogical Association of Canada. Short Course, 42, p.1-16.
- 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, p.369-374.
- Wang, Y., Baker, L.A., and Brindle, I.D. 2016. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: a re-investigation of aqua regia digestion, *Talanta*, 148, p.419-426.
- Wen, T., Zhao, Y., Xiao, Q., Ma, Q., Kang, S., Li, H., and Song, S., 2017. Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy. *Results in Physics*, 7, p.2594-2600.
- Xiao, Z., Laplante, A.R., and Finch, J.A., 2009. Quantifying the content of gravity recoverable platinum group minerals in ore samples. *Minerals Engineering*, 22, p.304-310.
- You, D.S. and Park, C.Y., 2015. The effect of microwave heating on the mineralogical phase transformation of pyrite and Fe leaching. *J. Miner. Soc. Korea*, 28, p.233-244.

이 종 주

2014년 조선대학교 공과대학 에너지자원공
학과 공학사

현재 조선대학교 에너지자원공학과 석사과정
(E-mail; jilee@chosun.kr)

박 천 영

1980년 조선대학교 공과대학 자원공학과
공학사
1982년 조선대학교 대학원 자원공학과 공
학석사
1993년 전남대학교 대학원 자원공학과 공
학박사

현재 조선대학교 에너지자원공학과 명예교수
(E-mail; cybpark@chosun.kr)