

비가시성 금정광의 효율적 용해를 위한 소성전처리 적용과 분해 잔유물에 대한 광물학적 해석

Application of Roasting Pretreatment for Gold Dissolution from the Invisible Gold Concentrate and Mineralogical Interpretation of their Digested Products

김 봉 주(Bong-Ju Kim)¹ · 조 강 희(Kang-hee Cho)¹ · 오 스 지(Su-Ji Oh)¹ ·
온 현 성(Hyun-sung On)¹ · 김 병 주(Byung-Joo Kim)¹ · 최 낙 철(Nag-Choul Choi)² ·
박 천 영(Cheon-Young Park)^{1,*}

¹조선대학교 에너지자원공학과

(Department of Energy and Resource Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-Dong, Gwangju, Korea)

²전남대학교 공업기술연구소

(Engineering Research Institute, Chonnam National University, Gwangju, Korea)

요약 : 금정광에 함유된 금, 은 및 유용금속을 효과적으로 용해시키기 위해서 비가시성 금정광을 소성 및 소금소성처리하였다. 이들 소성처리 생성물에 대하여 왕수분해 결과 금, 은 및 유용금속 함량은 비가시성 정광에서보다 소성정광에서, 그리고 소성정광에서 보다 소금소성정광에서 더 많이 용해되었다. 금과 은이 최대 용해되는 입도는 181~127 μm , 750°C의 소성온도, 그리고 20%의 소금첨가량에서였다. XRD 분석을 수행한 결과, 석영과 황철석은 750°C의 소성처리, 그리고 왕수분해에도 불구하고 분해되지 않았다. 황철석은 소금소성처리에 의하여 완전하게 분해되었지만 석영은 파괴되지 않았다. 따라서 석영에 함유된 금은 소금소성처리나 왕수분해를 수행해도 용해되지 않을 것으로 예상된다.

주요어 : 비가시성 금정광, 소성정광, 소금소성정광, 왕수분해

ABSTRACT: In order to dissolve Au, Ag, and other valuable metals from gold ore concentrate, raw gold concentrate was pre-treated by roasting and salt-roasting at 750°C. The roasted concentrate was treated with aqua regia digestion to dissolve the valuable metals and higher amount of Au, Ag, and valuable metals were extracted from the roasted concentrates than from the raw concentrate. Higher amount of these metals were also extracted from the salt-roasted concentrate than from the roasted concentrate. The results of the gold dissolution experiments showed that the gold dissolution was most efficient when particle size, roasting temperature, and the percentage of added salt in salt roasting were about 181~127 μm , 750°C, and was 20.0%, respectively. The XRD analysis suggests that quartz and pyrite were not destroyed even through roasting at 750°C and decomposition with aqua regia. However, through salt roasting, pyrite was completely decomposed, whereas quartz could not be destroyed through salt-roasting at 750°C and aqua regia digestion. Accordingly, it was expected that the gold

*Corresponding author: +82-62-230-7119, E-mail: cybpark@chosun.ac.kr

contained in quartz can not be dissolved through salt-roasting and treatment with aqua regia.

Key words : invisible gold concentrate, roasted concentrate, salt-roasted concentrate, aqua regia digestion

서 론

금은 황철석과 유비철석과 같은 황화광물과 함께 산출된다. 황화광물 속에서 금속 형태로 존재하는 금을 활용하기 위해서는 수용액 상태의 금으로 변환시켜야 한다. 금속형태의 금을 수용액 상태로 변환시키기 위해서는 일반적으로 왕수와 같은 용매로 황화광물을 용해시킨다. 그러나 황화광물에 존재하는 금은 비가시성의 특성으로 인하여 쉽게 용해되지 않는다. 이는 금 입자가 너무 작아 용매와 접촉되지 않기 때문이다. 일반적으로 황화광물에서 산출되는 금은 가시성(visible) 및 비가시성(invisible)으로 구분한다. 금 입자 크기가 커서 현미경으로 식별이 가능하면 가시성으로, 그리고 금 입자가 너무 작아 현미경으로 식별할 수 없는 경우는 비가시성 금으로 불린다. 가시성 금은 입자 크기가 매우 크기 때문에 왕수와 같은 용매에 의해 쉽게 용해된다. 그러나 비가시성 금은 0.1 μm 이하의 극미립자(sub-microscopic size) 혹은 나노입자 크기로 모광물인 황화광물 속에 포획되거나 혹은 모광물과 고용체를 형성하기 때문에 쉽게 용해되지 않는다.

비가시성 금은 금 입자가 황화광물에 혹은 규산염광물과 같은 모광물에 물리적으로 포획되어 있는 경우, 그리고 금이 황화광물과 화학적으로 결합되어 있거나 혹은 합금을 형성하는 경우를 말한다. 비가시성 금이 용매에 의해 잘 용해되지 않는 이유는 금 입자가 단체분리(libération)되어 있지 않기 때문이다. 금 입자가 모광물과 물리적으로 포획되어 있는 경우는 모광물을 분쇄기로 더 미분쇄하여 극미립자로 만들면 금 입자가 단체분리된다. 그러나 금이 모광물과 화학적으로 결합되어 있거나 합금을 형성하는 경우는 극미립자로 미분쇄하여도 단체분리가 어렵다(Coetzee *et al.*, 2011). 금이 단체분리가 되지 않는 이유는 금이 황철석 혹은 유비철석과 고용체를 형성하기 때문에 혹은 금이 Te, Bi, Sb와 같은 원소와 합금을 형성하기 때문이다(Vaughan, 2004; Goodall *et al.*, 2005a). Au가 고용체를 형성하는 원인은 Au가 모광물의 격자구조에 유입되기 때문이다(Vaughan, 2004), 혹은 As가 황철석에 치환되는 과정에서 격자구조가 교란되고 이로 인하여 Au가 부

화되기 때문이다(Genkin *et al.*, 1998). 그러므로 금의 함량은 황철석보다 유비철석에서 더 높게 나타난다(Maddox *et al.*, 1998). 따라서 황철석이나 유비철석에서 Au와 As의 함량은 서로 비례관계로 나타난다(Sung *et al.*, 2009).

자연계에서 산출되는 Au는 aurocupride (AuCu), sylvanite (AuAgTe_4), petzite (Ag_3AuTe_2), calaverite (AuTe_2), maldonite (Au_2Bi) 및 aurostibite (AuSb_2)와 같은 광물들과 합금을 형성한다. 이와 같이 Au가 모광물과 합금을 형성하거나 고용체를 형성하는 경우, 모광물을 더 미분쇄하여도 금이 분리되지 않는다(Coetzee *et al.*, 2011). 비가시성의 금을 단체분리시키기 위해서는 소성(roasting), 고압산화(pressure oxidation) 혹은 미생물-산화(bio-oxidation)와 같은 방법으로 전처리(pre-treatment)해야 된다. 소성은 금을 함유하는 황화광물을 높은 온도로 가열하면 원소 황이 산소와 결합하여 SO_2 를 생성한다(Filmer, 1982). 이때 비가시성 금을 함유하고 있던 황철석이나 유비철석은 적철석으로 상 변환된다. 상 변환된 적철석은 매질이 다공성으로 변화되면서 공극율이 증가한다. 그리고 소성작용에 의하여 비가시성의 금은 서로 합체되어 큰 입자를 형성하면서 동시에 적철석의 가장자리로 이동된다(Swash, 1988). 따라서 금 입자가 적철석 표면으로 노출되기 때문에 또한 금을 함유하고 있는 적철석이 다공성으로 변화되기 때문에 용매가 잘 침투할 수 있다. 그러므로 소성작용을 거친 소성금정광은 비-소성금정광에 비하여 금 용출이 향상된다(Robinson, 1988; Curreli *et al.*, 1997; Dunn *et al.*, 1997).

한편, 황화광물 정광에 소금(NaCl)을 첨가하여 높은 온도로 소성시키면, 산화작용, 황화작용 염소화작용 및 증발작용이 동시에 혹은 순차적으로 일어나면서 소금소성 생성물이 만들어 진다. 황동석과 휘수연석을 소금소성작용을 시키면 구리나 몰리브덴의 용출율이 훨씬 향상된다(Chakravorty and Srikanth, 2000; Kar *et al.*, 2005). 소금소성작용(salt roasting)은 염소로 인하여 모광물의 구조가 효과적으로 파괴되고 또한 수용성의 소금소성 생성물이 형성되기 때문에 유용금속이 뜨거운 물에도 효과적으로 용출된다(Ngoc *et al.*, 1989; Chakravorty

and Srikanth, 2000). 따라서 만약 비가시성 금정광 (gold concentrate)을 소금으로 소성시키면 소금소성정광의 생성물이 생성되고 이는 소성정광에 비하여 금은 물론 유용금속의 용출율이 훨씬 더 향상될 것이다.

본 연구 목적은 비가시성 금정광에 함유되어 있는 금과 은, 그리고 유용금속을 왕수를 이용하여 효과적으로 용해시키는 방법을 찾고, 이들 유용금속을 효과적으로 용해시키기 위하여 금정광시료를 소성 및 소금소성 처리하였으며, 최적의 용해 인자들을 결정하고자 하였다.

연구 방법

시료, 전처리 및 용해실험

시료

금광석과 부선정광은 전남 해남군 대우조선해양 SMC에서 제공받았다. 금광석은 연마편을 제작하여 광석광물을 편광현미경으로 관찰하였다. 제공 받은 부선정광은 크기별로 체분석을 하였다. 체분석은 습식방법(wetting sieving)을 이용하였으며 이를 이용하여 5가지 입도로 분류하였다. 분류된 입도 범위는 +254, 254~181, 181~127, 127~78, 그리고 -78 μm 이다.

소성 및 소금소성 전처리

Au와 유용금속의 용해효율을 높이기 위하여 5가지 입도의 부선정광을 550, 650, 750 및 850 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 각각 2시간 동안 소성시켰다(이하 소성정광(roasted concentrate)). 그리고 부선정광에 1, 5, 10, 20 및 30% 첨가량의 소금을 첨가하여 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 소성시켰다(이하 소금소성정광(salt-roasted concentrate)).

용해실험

5가지 입도의 부선금정광 0.75 g를 각각 왕수(질산(HNO_3): 염산(HCl) = 1(1.8 mL): 3(5.4 mL)) 7.2 mL에 첨가하고 알루미늄 heating block (model; DMB-2, 24 hole)에서 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 1시간 동안 분해하였다. 분해하는 동안 분해용액이 넘치는 것을 방지하기 위하여 길이 18 cm 파이렉스(pyrex) 내열시험관을 사용하였다. 왕수 분해 용액은 1시간 동안 상온

에서 방치한 후 3차 증류수 22.8 mL를 첨가하였다. 왕수분해 용액 30 mL를 잘 혼합하여 25 mL 부피 플라스크로 희석하였다. 희석 용액은 0.45 μm 여과지로 여과하고, 원자흡광분광기(AAS, atomic absorption spectrophotometry, AA-7000)를 이용하여 Au, Ag, Cu, Fe, Pb 및 Zn 함량을 측정하였다. 최대 Au 함량이 나타나는 입도를 선택하여 전기로에서 550, 650, 750 및 850 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 소성시켰다. Au가 최대 용해되는 소성온도를 선택하였으며, 그 온도에서 1, 5, 10, 20 및 30% 소금 농도를 첨가하여 다시 소성시켰다. 부선금정광, 소성정광 및 소금소성정광에 대하여 각각 왕수분해하고 유용금속 함량을 AAS로 측정하였다. 모든 용해실험은 3회 반복하였고 결과 값은 평균으로 나타냈다.

분석

연마편에 포함된 광석광물의 관찰은 편광반사현미경(Nikon, LV100-pol)을 이용하였다. 부선정광과 소금을 직경 4.5 cm, 높이 4.0cm인 사기 도가니(model, MT63)에 넣고 잘 혼합하였다. 도가니를 전기로(F47950-26, USA)에 넣고 소성시켰다. 소성처리하는 흡후드(fume hood)에서 수행하였으며 소성처리 과정에서 발생하는 가스가 작업자와 접촉되지 않도록 하였다. 왕수분해도 흡후드 안에서 수행하였다. 왕수분해 용액의 유용금속 함량은 AAS로 측정하였다. 부선금정광, 소성정광 및 소금소성정광 그리고 이들 왕수분해 잔유물에 대한 광물조성은 X-선회절분석기(XRD, X-ray diffraction, Empyrean, PANalytical X'Pert PRO MRD) 분석을 이용하여 확인하였다.

결 과

광석광물

자연금(native gold) 혹은 엘렉트럼(electrum)의 산출 및 분포를 확인하기 위하여 연마편으로 제작된 광석시료를 편광현미경으로 관찰하였다(Uytendogaardt, 1971; Ramdohr, 1980; Pracejus, 2008). 황철석, 황동석, 반동석, 휘동석 및 코벨라이트 등이 관찰되었다(그림 1). 황철석은 주요 광석광물로 산출되며, 자형 혹은 반자형의 결정 형태로 나타나며 타 광물과 함께 수반되는 경우는 드물다(그림 1a). 황동석은 반동석(bornite), 휘동석(chalcocite) 및 코

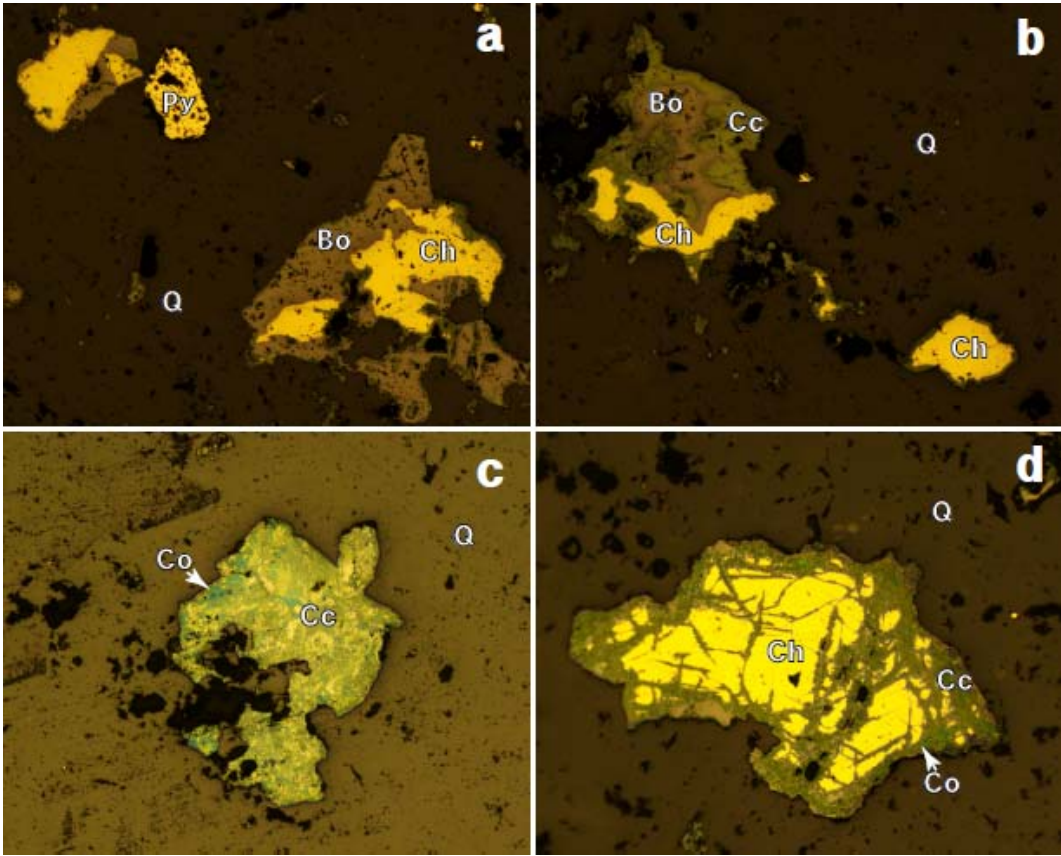


Fig. 1. Microphotograph for the ore samples from the DawoohaeyangSMC mine. Bo; bornite, Cc; chalcocite, Ch; chalcopryrite, Co; covellite, Py; pyrite, Q; quartz. Magnification; $\times 160$.

벨라이트(covellite, 이하 코벨라이트)와 수반되며, 반동석에, 휘동석에 그리고 코벨라이트에 의해 교대되었다(그림 1a, 1b). 특히 황동석의 가장자리(rim)가 휘동석과 코벨라이트에 의해 교대되었다. 반동석은 황동석, 그리고 휘동석과 함께 산출되며 가장자리가 주로 휘동석에 의해 교대되었다(그림 1a, 1b). 휘동석은 주로 코벨라이트와 수반되며 황동석과 반동석을 교대하고 있다. 코벨라이트는 주로 휘동석과 수반되며(그림 1c), 황동석의 가장자리를 혹은 간극 사이를 교대하였다(그림 1d). 이들 광석광물에 대하여 현미경 관찰을 수행하였지만 자연금이나 엘렉트럼을 확인할 수 없었다. 확인할 수 없는 이유는 금 입자가 이들 황화광물 속에서 극미립자로 혹은 고용체로 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

부선금정광, 소성 및 소금소성정광에 대한 XRD 분석

부선금정광에 대하여 XRD분석을 수행한 결과 석영, 황철석 및 백운모의 회절선들이 나타났다(그림 2a). 편광현미경에서 관찰되었던 황동석, 반동석, 휘동석 및 코벨라이트 등(그림 1)은 XRD분석 결과에서 나타나지 않았다. 소성정광에서는 XRD 결과로 석영과 적철석의 회절선들이 나타났으며(그림 2b), 적철석(Fe_2O_3 , JCPDS card No. 33-664)의 경우 이를 대표하는 주요 회절선들이 정확히 나타났다. 적철석이 나타는 원인은 부선금정광에 포함되어 있던 황철석 혹은 황동석이 750°C의 소성작용에 의하여 적철석으로 변환되었기 때문이다(Robinson, 1988; Zivkovic *et al.*, 1996). 황동석을 소성시키면 입자 최외곽 부분은 코벨라이트로, 중간 부분은 황

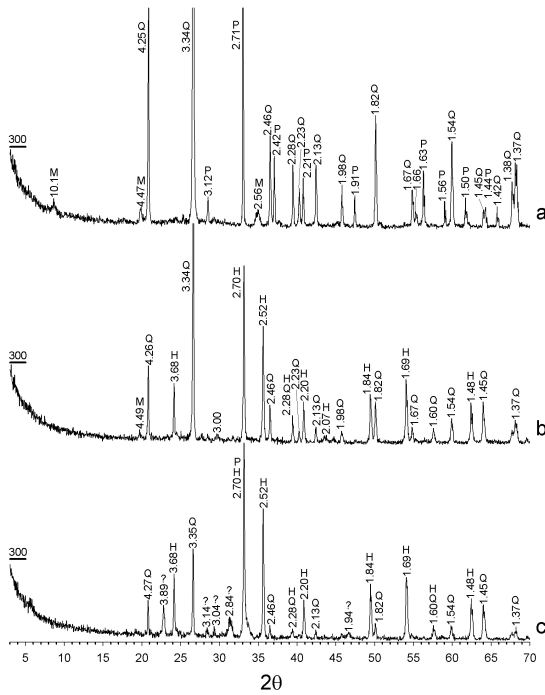


Fig. 2. XRD patterns for invisible gold concentrate (a), the roasted concentrate (b) and salt-roasting concentrate (c). H; hematite, M; muscovite, Q; quartz, P; pyrite.

철석으로 상변환되고, 그리고 내부는 황동석으로 남는다. 소금소성정광에서도 석영과 적철석의 회절선들이 나타났다(그림 2c). 소금소성정광은 부선금정광의 무게에 대하여 20%의 소금을 혼합하고 750 °C로 소성시킨 것이다. 그러므로 소금소성정광은 소성작용과 염소화작용(chlorination)이 동시에 일어나서 황동석, 반동석, 휘동석 혹은 코벨라이트 등의 구리가 수용성의 구리-염화물 혹은 약산에도 쉽게 용해될수 있는 구리-염화물이 형성되었을 것으로 사료된다. 황화광물을 소금으로 소성시키면 nantokite ($CuCl$), tolbachite ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)와 같은 수용성 구리염화물이 생성되어 구리의 회수율이 향상된다(Nagasue, 1979; Ngoc *et al.*, 1989; De Micco *et al.*, 2007).

입도 효과

금이 가장 효율적으로 용해되는 입도를 선택하기 위하여 5가지 입도의 부선금정광에 대하여 각각 왕수분해하고 금 함량을 AAS로 측정하였다. +254

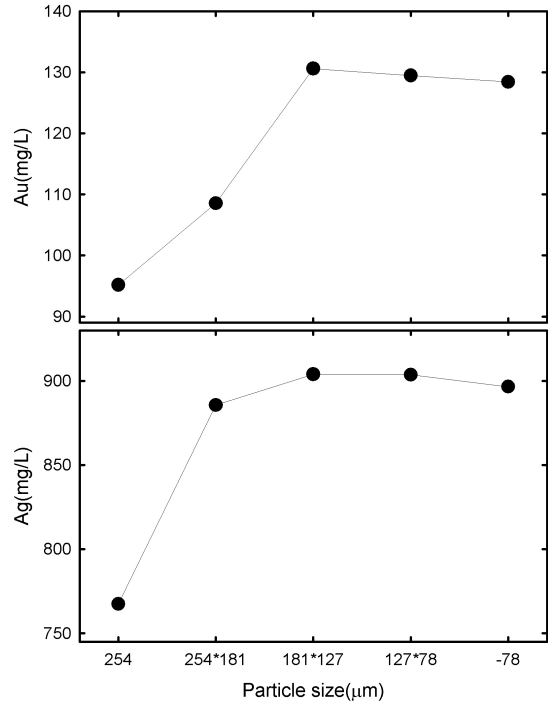


Fig. 3. Gold and silver contents for invisible gold concentrate at a various particle size with aqua regia digestion.

μm 입도에서 Au 함량은 95.18 mg/L, 254~181 μm 입도에서 108.55 mg/L, 181~127 μm 입도에서 130.59 mg/L, 127~78 μm 입도에서 129.46 mg/L, 그리고 -78 μm 입도에 128.41 mg/L을 얻었다(그림 3). 최대 Au 함량이 나타나는 입도는 181~127 μm 이다. 각 입도에서 측정된 Au, Ag, Cu, Fe, Pb 및 Zn 함량을 표 1에 정리하였다. Cu와 Fe가 최대 용해되는 입도 크기는 181~127 μm 이고 Pb와 Zn이 최대 용해되는 입도는 -78 μm 이다.

소성온도 효과

소성온도에 대한 효과를 알아보기 위하여 181~127 μm 입도의 부선금정광을 550, 650, 750 및 850°C에서 각각 2시간씩 소성시켰다. 온도에 따른 소성정광을 각각 왕수분해 하였으며 AAS에서 측정된 유용금속의 함량을 표 2에 정리하였다. 소성온도에 따른 금과 은 함량을 도시한 결과(그림 4), 소성온도가 증가하면 금과 은 함량이 증가하다가 소성온도 750°C에서 최대로 나타났다. 그리고 소성온도

Table 1. The content of valuable metals (average of triplicate) for invisible gold concentrate at a various particle size with aqua regia digestion

| Particle size (μm) | Au (g/ton) | Ag (g/ton) | Cu (mg/L) | Fe (mg/L) | Pb (mg/L) | Zn (mg/L) |
|--------------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| +254 | 95.18 | 767.51 | 2495.18 | 4825.89 | 1563.90 | 482.90 |
| 254~181 | 108.55 | 885.60 | 2546.93 | 5122.48 | 1856.72 | 535.78 |
| 181~127 | 130.59 | 903.92 | 2945.07 | 5674.85 | 1974.84 | 554.04 |
| 127~78 | 129.46 | 903.60 | 2886.38 | 5526.74 | 1668.94 | 581.13 |
| -78 | 128.41 | 896.49 | 2888.82 | 5523.85 | 1979.12 | 610.51 |

가 850°C에 이르러서는 오히려 금과 은 함량이 감소하였다. 금과 은이 최대로 용해되는 소성온도는 750°C이고 이때 금 함량은 140.82 mg/L, 그리고 은 함량은 956.86 mg/L이었다. 750°C 이상의 소성온도에서 금과 은의 함량이 감소하는 원인은 소성한계에 의한 결과로 사료된다(Yidirim, 2002). Cu가 최대로 용해되는 소성온도는 450°C이고 철과 납은 750°C, 그리고 아연은 850°C에서 최대로 용해되었다.

소금 농도 효과

소금소성 효과를 알아보기 위하여 181~127 μm 입도의 부선정광에 소금을 첨가하고 750°C에서 소성시켰다. 소성 후 소금소성정광을 왕수분해하고 그 결과 값을 표 3에 정리하였다. 소금 첨가량에 따른 금과 은 용해 함량을 도시한 결과(그림 5), 금과 은이 최대로 용해되는 소금 첨가량은 20%였다. 소금 첨가량이 20%를 초과하면 오히려 금과 은의 용해 함량이 감소하였다. 이는 용출액내 소금첨가량이 20% 이상인 경우, 소금의 침전을 육안으로 관찰함으로써 용출액내 소금이 과포화상태가 되어 침전이 일어났을 거라 생각된다. 그러므로 본 실험의 조건에서 소금의 농도가 20% 이상의 경우에는 소금이 첨가제로써의 역할을 하지 못한 것으로 판단되어진다. 구리가 최대로 용해되는 소금 첨가량은 20%였고 철, 납 및 아연이 최대로 용해되는 소금 첨가량은 30%였다.

왕수분해 잔유물에 대한 XRD 분석

왕수의 분해 효과를 확인하기 위하여 왕수분해 잔유물에 대하여 XRD 분석을 수행하였다. 부선금정광을 왕수분해한 잔유물에서 석영, 황철석 및 백

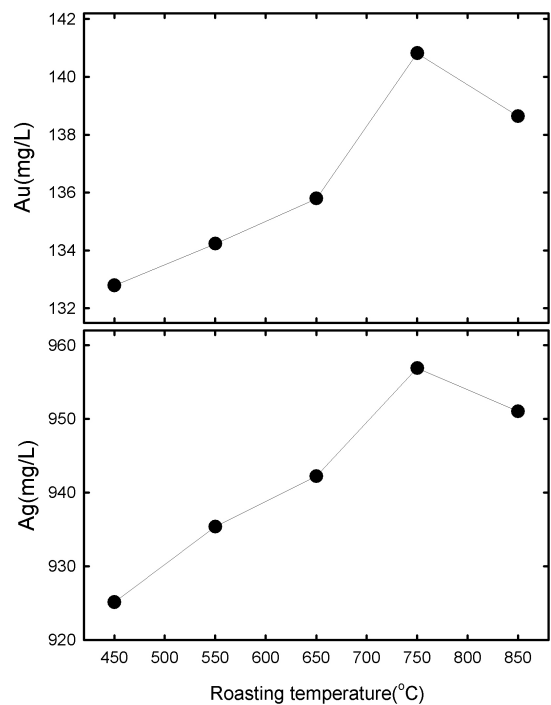


Fig. 4. Gold and silver contents for invisible gold concentrate at a various roasting temperature with aqua regia digestion.

운모의 회절선들이 나타났다(그림 6a). 왕수분해 잔유물에서 석영과 황철석이 나타나는 원인은 부선금정광에 포함되어 있던(그림 2a) 석영과 황철석이 왕수에 의해 분해되지 않았기 때문이다. 일반적으로 황화광물이나 규산염광물들은 왕수로 파괴되지 않기 때문에 불산 혹은 과염소산 또는 이들을 혼합하여 사용한다(Twyman, 2005; Celep *et al.*, 2009). 그러나 이들 광물은 잘 분해되지 않기 때문에 고온 고압의 PTFE 용기에 강산을 첨가하여 파괴시킨다

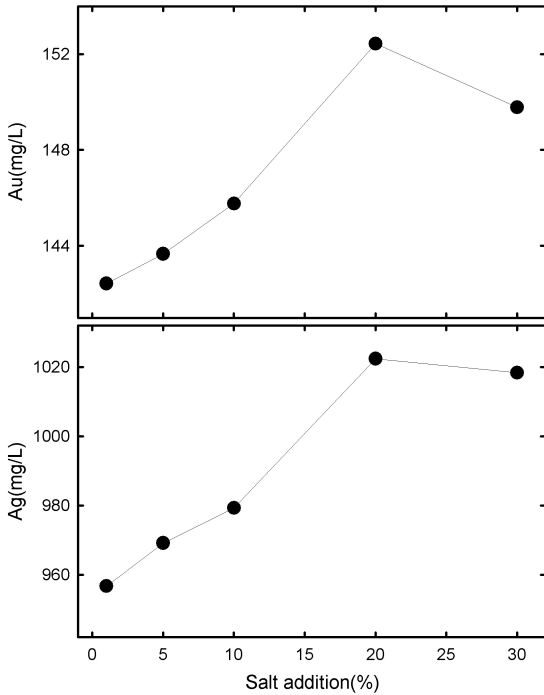


Fig. 5. Gold and silver contents for invisible gold concentrate at a various addition salt with aqua regia digestion.

(Jackwerth and Gomiscek, 1984; Knapp, 1991). 왕수에 의하여 황철석이 완전하게 분해되지 않았으므로, 황철석에 포함되어 있는 비가시성 금은 회수하지 못할 것이다. 소성정광을 왕수로 분해한 잔유물(그림 6b)에서, 그리고 소금소성정광을 왕수로 분해한 잔유물(그림 6c)에서 석영과 적철석의 회절선들이 각각 나타났다(그림 6b). 석영은 750°C의 소성작용 혹은 소금을 이용한 소성작용에도, 그리고 70°C의 왕수로 분해시켜도 파괴되지 않았음을 의미한다. 따라서 석영 속에 함유된 금은 용해되지 않은 것으로 판단된다.

고 찰

부선금정광에 대하여 입도 사이즈별로 각각 왕수 분해한 결과, 최대 금, 은, 구리 및 철 함량이 나타나는 입도는 181~127 μm 이었고, Pb와 Zn은 -78 μm 이었다. 왕수를 이용한 금, 은, 구리 및 철 함량은 입도 크기에 비례하여 나타나지 않고 있다. 유용금속의 용출은 입도 크기가 작아질수록 증가하는 것이 일반적인 경향이다. 즉, 입도 크기가 작아질수록 표

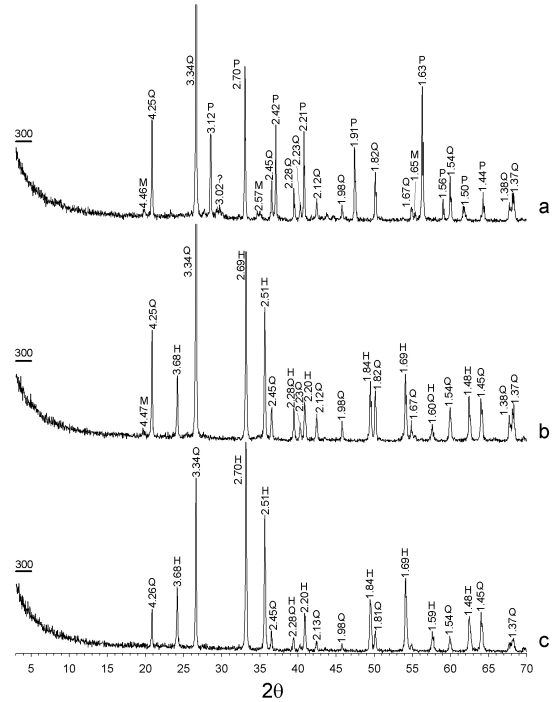


Fig. 6. XRD patterns for solid residue from invisible gold concentrate (a), the roasted concentrate (b) and salt-roasting concentrate (c). H; hematite, M; muscovite, Q; quartz, P; pyrite.

면적이 증가하기 때문에 용출되는 유용금속의 함량은 입도 크기와 비례하여 나타난다. 그러나 본 연구에서 금, 은, 구리 및 철 함량은 입도 크기와 비례하지 않고 있다. 이와 같은 원인은 금이 비가시성 상태로 존재하기 때문에 혹은 여러 종류의 황화광물과 고용체를 형성하고 있기 때문일 것이다. 순수한 금속을 이용하여 용해실험을 수행하는 경우, 이 금속의 용해율은 표면적에 비례하여 증가한다. 이와 같이 입도 크기가 작아질수록 유용금속의 용출이 증가하는 경우는 사용한 시료가 순수할 때이다(Vinals *et al.*, 1995). 비가시성 금이 여러 종류의 황화광물에 포함되어 있는 경우, 즉 금 입자가 너무 작아 현미경으로 금의 존재를 파악할 수 없는 경우, 진단적 용출(diagnostic leaching) 실험을 수행하여 금을 함유하는 모광물을 파악한다. 따라서 본 비가시성 금정광과 같이 금이 어떤 황화광물에 존재하는지 알 수 없는 경우는 진단적 용출실험을 수행한다면 금을 함유하는 모광물을 정확히 파악할 수 있을 것이다. 금을 함유하는 모광물이 정확히 파악되면 이 모

Table 2. The content of valuable metals (average of triplicate) for invisible gold concentrate (particle size = 181 ~127 μm) at various roasting temperature

| Roasting temperature | Au (g/ton) | Ag (g/ton) | Cu (mg/L) | Fe (mg/L) | Pb (mg/L) | Zn (mg/L) |
|----------------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 450 °C | 132.79 | 925.11 | 3223.41 | 5826.03 | 2186.12 | 611.44 |
| 550 °C | 134.23 | 935.34 | 3164.25 | 5866.32 | 2204.52 | 635.31 |
| 650 °C | 135.79 | 942.21 | 3146.44 | 5903.45 | 2218.46 | 645.16 |
| 750 °C | 140.82 | 956.86 | 3122.51 | 5945.29 | 2246.03 | 651.62 |
| 850 °C | 138.64 | 951.01 | 3091.25 | 5910.30 | 2236.57 | 656.33 |

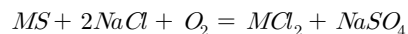
Table 3. The content of valuable metals (average of triplicate) for invisible gold concentrate (particle size = 181 ~127 μm) at 750 °C and various addition of NaCl

| Addition of NaCl (%) | Au (g/ton) | Ag (g/ton) | Cu (mg/L) | Fe (mg/L) | Pb (mg/L) | Zn (mg/L) |
|----------------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 142.42 | 956.65 | 3115.52 | 5926.56 | 2213.63 | 647.33 |
| 5 | 143.66 | 969.12 | 3255.38 | 5946.25 | 2247.99 | 659.05 |
| 10 | 145.77 | 979.23 | 3347.28 | 5985.29 | 2290.33 | 672.41 |
| 20 | 152.44 | 1022.40 | 3406.60 | 6025.66 | 2323.25 | 689.71 |
| 30 | 149.78 | 1018.29 | 3387.52 | 6046.63 | 2346.19 | 696.81 |

광물을 분해할 수 있는 용매를 선택하여 금을 효율적으로 용해시킬 수 있다(Lorenzen, 1995; Teague *et al.*, 1998; Goodall *et al.*, 2005a; 2005b; Coetzee *et al.*, 2011). 따라서 금을 함유하는 모광물을 선택적으로 파괴할 수 있기 때문에 금의 회수율이 더욱 더 향상될 것이다.

소성온도가 증가함에 따라 금과 은의 함량이 규칙적으로 증가하다가 소성온도 750 °C에서 최대로 나타났다. 그리고 소성온도 850 °C에서는 오히려 금과 은 함량이 모두 감소하였다. 이 소성온도가 비가시성 금정광으로부터 금과 은을 최대로 분해할 수 있는 한계소성온도(dead roasting temperature)일 것으로 사료된다(Yidirim, 2002). 소성온도가 증가하면 황화광물로부터 유용금속의 용출율이 일반적으로 향상된다. 그러나 어느 온도 이상의 소성온도에서는 오히려 용출율이 감소한다. 따라서 황화광물로부터 유용금속을 효율적으로 용출시키기 위해서는 유용금속에 대한 한계소성온도를 파악하는 것이 매우 중요할 것으로 판단된다. 황화광물을 소성시키면 유용금속의 용출율이 증가하는데, 이 원인은 소성에

의해서 S가 SO_2 로 제거되고 동시에 황화광물 매질이 다공성으로 변환되고 또한 공극이 발달하기 때문이다. 따라서 이들 공극은 소성작용에 의하여 개방되기 때문에 용매의 접촉이 용이해진다(Boyabat *et al.*, 2003). 특히 비가시성 금정광을 소성시키면 극미립자의 금 입자가 합체되어 큰 결정으로 되면서 다공성 매질의 가장자리로 이동되어 노출된다. 그러므로 노출된 금 입자는 용매에 의해 쉽게 용해된다(Swash, 1988; Aylmore, 2001). 소금을 황화광물에 혼합하여 소성시키면, 즉 소금소성시키면 산화작용, 황산염화작용, 염소화작용, 증발작용들이 동시에 혹은 순차적으로 일어난다(Chakravorty and Srikanth, 2000).



(MS: 황화광물, MCl_2 : 약산 용해성 염화물)

소금소성작용으로 불용성의 황화광물(MS)이 약산에도 용해될 수 있는 금속염화물(MCl_2), 그리고 수용성(뜨거운 물)의 $NaSO_4$ 가 생성된다. 황화광물

을 소금소성시키면 $CuCl_2$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$ 와 같은 금속염화물들이 생성된다(Ngoc *et al.*, 1989; De Micco *et al.*, 2007). 이들 소금소성 생성물들은 약산 혹은 뜨거운 물과 같은 용매에 의해서도 유용금속이 쉽게 용출된다(Kar *et al.*, 2005; Holloway and Etsell, 2008). 따라서 현미경에서 관찰되었던(그림 1) 황동석, 반동석, 휘동석 및 코벨라이트의 구리가 소금소성작용에 의하여 소금소성 생성물인, 수용성의 구리-염화물이 형성되었을 것이다. 그러므로 표 3에서 보는 바와 같이 소금소성 생성물로부터 표 2의 소성 생성물보다 더 많은 유용금속들이 용출된다.

비가시성 금정광을 소성 및 소금소성처리하면, 금, 은 및 유용금속이 왕수에 의하여 효과적으로 용해되는 것을 확인하였다. 즉, 왕수에 용해된 금, 은 그리고 유용금속 함량은 비가시성 정광에서 보다 소성정광에서, 그리고 소성정광에서 보다 소금소성정광에서 더 많이 용해되었다. 비가시성 금정광을 750°C로 소성시키면 부선정광보다 금이 10.23 mg/L 더 용해되었고, 그리고 소금을 혼합하여 소성시키면 소성정광 보다 금이 11.62 mg/L 더 용해되었다. 그러나 석영과 황철석은 750°C의 소성작용, 그리고 70°C의 왕수분해에도 불구하고 분해되지 않았다(Sighinolfi and Santos, 1976; van Loon, 1977; Kuzugudenli and Kantar, 1999). 비가시성 금정광을 단순히 왕수로 분해하는 경우, 그리고 소성 처리하는 경우, 석영과 황철석에 포획된 금은 결국 회수하지 못하고 손실될 것으로 예상된다. 그리고 비가시성 금정광을 소금소성시키면 황철석이 완전하게 분해되지만 석영은 분해되지 않는 것을 XRD분석으로 확인하였다.

결 론

대우조선해양 SMC 금정광은 황철석, 황동석, 방연석, 코벨라이트 및 적동석으로 구성되어 있으며, 금은 비가시성으로 산출되고 있었다. 비가시성 금정광에 함유된 금, 은 및 유용금속을 효과적으로 용해시키기 위해서 소성 및 소금소성 처리하였다. 이들 소성처리 생성물들을 왕수분해한 결과, 금, 은 및 유용금속 함량은 비가시성 정광에서 보다 소성정광에서 그리고 소성정광에서 보다 소금소성정광에서 더 많이 용해되었다. 금과 은이 최대 용해되는 입도는 181~127 μm , 750°C의 소성온도, 그리고 20%의 소금첨가량에서였다. 석영과 황철석은 750°C의 소성처리 그리고 왕수분해에도 불구하고 분해되지

않았다. 황철석은 소금소성처리에 의하여 완전하게 분해되었지만 석영은 분해되지 않았다. 따라서 석영에 함유된 금은 소성 혹은 소금소성처리, 그리고 왕수분해를 수행해도 용해되지 않을 것으로 예상된다.

참고문헌

- Aylmore, M.G. (2001) Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching. *Minerals Engineering*, 14, 615-637.
- 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.
- Celep, O., Alp, I., Deveci, H., and Vicil, M. (2009) Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 707-713.
- Chakravorty, M. and Srikanth, S. (2000) Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl. *Thermochimica Acta*, 362, 25-35.
- Coetzee, L.L., Theron, S.J., Martin, G.J., Juan-David van der Merwe, and Stanek, T.A. (2011) Morden gold deportments and its application to industry. *Minerals Engineering*, 24, 565-575.
- Curreli, L., Loi, G., Peretti, R., Rossi, G., Trois, P., and Zucca, A. (1997) Gold recovery enhancement from complex sulphide ores through combined bioleaching and cyanidation. *Minerals Engineering*, 10, 567-576.
- De Micco, G., Bohe, A.E., and Pasquevich, D.M. (2007) A thermogravimetric study of copper chlorination. *Journal of Alloys and Compounds*, 437, 351-359.
- Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C. (1997) The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation. *Minerals Engineering*, 10, 919-928.
- Filmer, A.O. (1982) The dissolution of gold from roasted pyrite concentrate. *Journal of the South African Institute of Mining and metallurgy*, March, 90-94.
- Genkin, A.D., Bortnikov, N.S., Cabri, L.J., Wagner, F.E., Stanley, C.J., Safonov, Y.G., McMahon, G., Friedl, J., Kerzin, A.L., and Gamyani, G.N. (1998) A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation. *Economic Geology*, 93, 463-487.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., and Butcher, A.R. (2005b) The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterisation of visible gold in complex ores. *Minerals Engineering*, 18, 877-886.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., and Ryab, C.G. (2005a) Application of PIXE and diagnostic leaching in the

- characterisation of complex gold ores. *Minerals Engineering*, 18, 1010-1019.
- Holloway, P.C. and Etsell, T.H. (2008) Transformational roasting in the treatment of metallurgical wastes. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, 117, 1-23.
- Jackwerth, E. and Gomiscek, S. (1984) General aspects of trace analytical methods-VI acid pressure decomposition in trace element analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 56, 479-489.
- Kar, B.B., Murthy, B.V.R., and Misra, V.N. (2005) Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting. *International Journal of Mineral Processing*, 76, 143-147.
- Knapp, G. (1991) Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration. *Mikrochimica Acta*, 2, 445-455.
- Kuzugudenli, O. and Kantar, C. (1999) Alternates to gold recovery by cyanide leaching. *Erc. Univ. Fen. Bil. Derg.*, 15, 119-127.
- Lorenzen, L. (1995) Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment. *Minerals Engineering*, 8, 247-256.
- 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.
- Nagasue, H. (1979) Basic research for chlorination of copper and zinc in copper converter slag. *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals*, 20, 483-492.
- Ngoc, N.V., Shamsuddin, M., and Prasad, P.M. (1989) Salt roasting of an off-grade copper concentrate. *Hydrometallurgy*, 21, 359-372.
- Pracejus, B. (2008) *The ore minerals under the microscope: an optical guide*. Elsevier, 875p.
- Ramdohr, P. (1980) *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon Press, 440p.
- Robinson, J.J. (1988) The extraction of gold from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, 88, 117-130.
- Sighinolfi, G.P. and Santos, A.M. (1976) Determination of gold in geological samples at parts per milliard levels by flamesless atomic-absorption spectroscopy. *Mikrochimica Acta*, 2, 33-40.
- Sung, Y.H., Brugger, J., Ciobanu, 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. *Mineral Deposita*, 44, 765-791.
- Swash, P.M. (1988) A mineralogical investigation of refractory gold ores and their beneficiation, with special reference to arsenical ores. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, 88, 173-180.
- Teague, A.J., Swaminathan, C., and van Deventer, J.S.J. (1998) The behaviour of gold bearing minerals during froth flotation as determined by diagnostic leaching. *Minerals Engineering*, 11, 523-533.
- Twyman, R.M. (2005) Sample dissolution for elemental analysis/Wet digestion. *Analytical Chemistry*, 360, 146-152.
- Uytenbogaardt, W. (1971) *Tables for microscopic identification of ore minerals*. Elsevier Scientific Publishing Company, 430p.
- van Loon, J. (1977) Analytical chemistry of the noble metals, *Pure & Applied Chemistry*, 49, 1495-1505.
- Vaughan, J.P. (2004) The process mineralogy of gold: the classification of ore types. *Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society*, July, 46-48.
- Vinals, J., Nunez, C., and Herreros, O. (1995) Kinetics of the aqueous chlorination of gold in suspended particles. *Hydrometallurgy*, 38, 125-147.
- Yidirim, M. (2002) Sulphation roasting and leaching of a low-grade copper ore from Ergani-Maden, Turkey. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, 111, C44-C48.
- Zivkovic, Z.D., Mitevaska, N., and Savovic, V. (1996) Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Thermochemica Acta*, 282/283, 121-130.

접수일(2013년 2월 8일), 수정일(1차 : 2013년 3월 20일),
 게재확정일(2013년 3월 21일), 책임편집위원 : 이영재