

浮 遊 選 鑛 에 關 하 여

吳 在 賢 *

緒 論

固體粒子가 混合된 懸濁液에서 特定粒子를 分離하는 데는 粒子의 크기, 比重, 磁性 등의 差異를 利用한 篩分 (screening), 比重選別, 磁力選別 등이 있으나, 浮遊選鑛 (flotation)은 固·液·氣界面의 物理化學的 性質을 利用하여 特定粒子를 氣泡에 附着시켜 浮上分離하는 方法이다. 서로 親水性表面을 가지며 化學的으로 成分이 다른 粒子群 A, B가 물에 懸濁되어 있을 때 A, B가 粒度, 比重, 磁性 등의 物理的 性質이 같아 이들에 依한 分離가 困難하면 粒子表面의 물에 對한 wetability의 差를 利用한 方法으로 分離할 수가 있다. 지금 界面活性劑를 이 懸濁液에 넣었을 때 A에는 吸着이 되고 B에는 吸着이 안되었다고 한다면 粒子群 A의 表面만을 疎水性으로 만들 수가 있다. 한편 B는 親水性 그대로이다. 이 中에 氣泡을 導入하면 A는 安定한 接觸角을 만들어 附着하지만 B는 附着하지 않는다. 이 A·氣泡結合全體의 比重이 물의 比重보다 적을 때는 浮上한다. 여기서 浮上하는 A와 沈降하는 B를 서로 分離할 수가 있다. 이것이 浮選의 原理이다. 이러한 狀態를 나타낸 것이 그림 1이다.

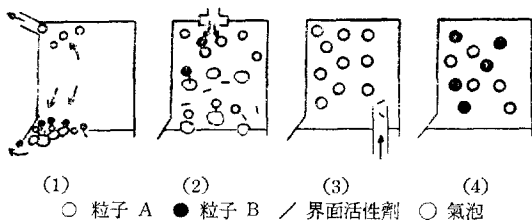


그림 1. 浮選의 模式圖

- (1) 粒子의 懸濁液 (2) 界面活性劑가 A에 吸着
(3) A粒子에 氣泡가 附着 (4) Froth로 되어 分離

浮遊選鑛法은 皮膜浮選(film flotation), 多油浮選(bulk oil flotation), 泡沫浮選(froth flotation)으로 분

類할 수 있지만¹⁾ 浮選法이 鑛石分離를 對象으로 發達하고 오늘날 그 거의가 泡沫浮選이기 때문에 鑛石의 泡沫浮選을 浮遊選鑛으로 부르게 되었다.

近年 浮遊選鑛은 固·固分離뿐만 아니라 固·液, 液·液分離에도 利用되고 있어 그 應用範圍는 넓어지고 있다. 여기서는 泡沫浮選을 浮選으로 略稱하고 鑛石을 中心으로 한 固·固分離의 概略을 記述한다.

浮選操作法

鑛山의 探掘場에서 選鑛場으로 보내온 鑛石은 塊狀이든가 或은 粒度가 크기 때문에 選鑛經費中 相當한 高額을 使用해서 粉碎한다. 粉碎理由는 鑛石粒子가 浮選에 適當한 懸濁液을 만들어야함과 그림 2에서 알수 있는 바와 같이 鑛石 1粒子中에 構成鑛物 數成分이 混在되어 있는 것을 1粒子 1成分으로(單體分離라함)만들기 위해서이다. 浮選에 適當한 粒子의 크기는 鑛石의 種類에 따라서 다르지만 一般的으로 硫化金屬鑛은 5~200 μ , 非金屬鑛石은 60~800 μ , 石炭은 100~3000 μ 程度로 알려져 있다.

懸濁液의 懸濁質濃度도 鑛石의 種類에 따라 다르지만 大體의 例는 30%前後가 가장 많다. 그림 3은 大韓重石鑛業株式會社 上東鑛業所의 浮選系統圖이다. 本系統에 依하여 浮選에는 어떠한 藥劑가 어떠한 目的으로 添加되어 어떻게 處理되는가를 說明하고자 한다.

이 鑛山의 有價鑛石은 灰重石(CaWO_4), 輝蒼鉛鑛(Bi_2S_3), 輝水鉛鑛(MoS_2)이고 品位는 WO_3 0.80% Bi 0.03%, Mo 0.04%이다. 1日에 約 1,200ton을 浮選處理하여 그 結果 月 灰重石精鑛 350 ton 品位 WO_3 71% 輝蒼鉛鑛 35 ton, 品位 Bi 3.0%, 輝水鉛鑛 10 ton, 品位 90%를 產出하고 있다.

Ball mill에서 -48mesh로 磨鑛된 鑛粒이 硫化浮選에서 硫化鑛物(浮上)과 非硫化鑛物(沈下)로 分離된다. 이때 浮選試藥으로서 xanthate Z-6, Z-11과 MIBC, aerofloat#31, cresylic acid를 使用한다. 浮上한 硫化鑛物

* 金屬燃料綜合研究所 責任 研究員

은 Bi, Mo 鑛石(浮上, 이것을 Bi 半精鑛으로 부르고 있다)과 其外 硫化鑛物(沈下)로 分離되고 Bi 半精鑛은 다시 MoS_2 (浮上)와 Bi_2S_3 (沈下)로 分離된다. 이때 浮選試藥으로는 NaCN, kerosene 等を 使用하고 있다.

硫化浮選의 尾鑛인 非硫化鑛物은 소다灰, 水硝子, 亞鐵酸을 添加하고 鑛液溫度를 25°C 로 높이어 重石 脈選을 하여 重石鑛(浮上)과 其外 脈石鑛物(沈下)로 分離하고 있다.

上記浮選試藥中 xanthate [ROCSSNa 또는 K]와 aerofloat [(RO)₂ PSSNa 또는 K]는 硫化鑛物에 選擇의로 吸着되

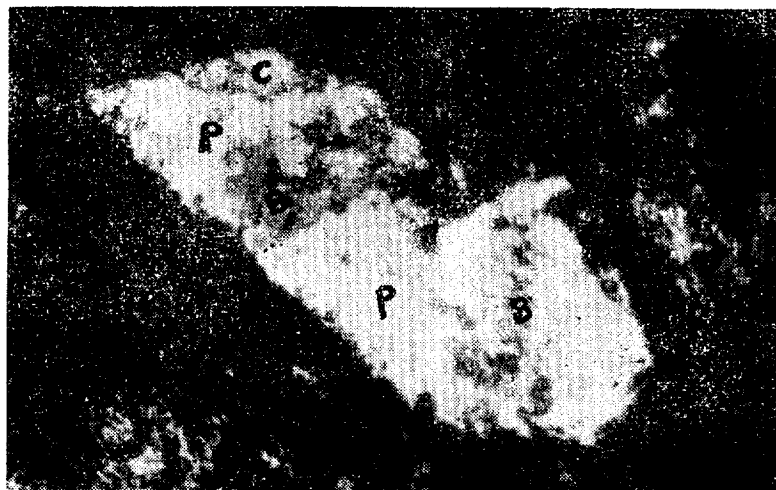


그림 2. 上東鑛山產 硫化鑛物의 顯微鏡寫眞 ($\times 500$)

C: 黃銅鑛 P: 黃鐵鑛 B: 輝鋅鉛鑛

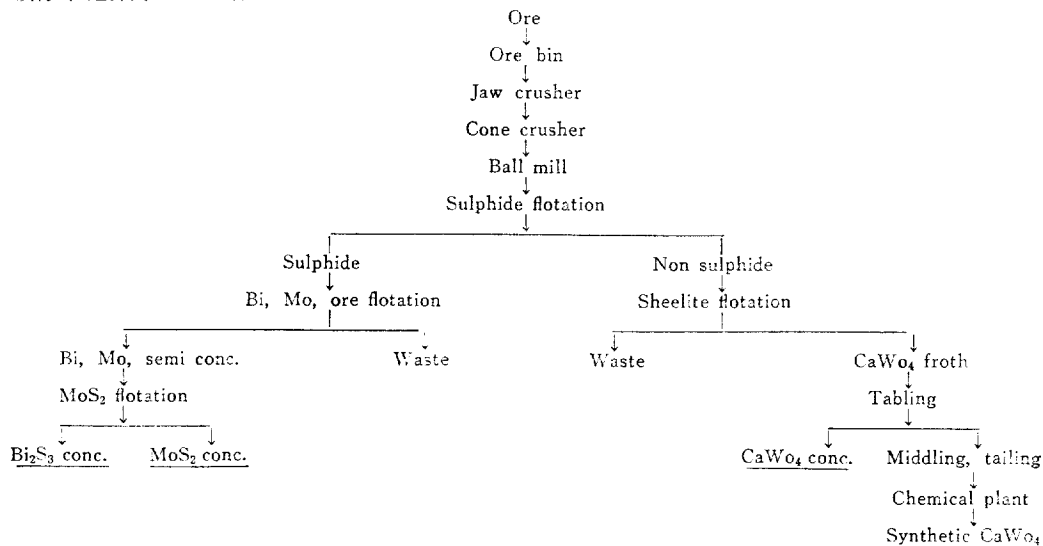


그림 3. 上東鑛業所 浮選系統略圖

어鑛粒表面에 疎水性을 부여한다. 이러한 目的으로 添加되는 藥劑는 捕收劑 (collector) 라고 부르며 鑛石 ton 當 使用量은 50~100g 이다. 그리고 MIBC(methyl iso butyl carbinol)와 cresylic acid 는 氣泡의 壽命을 길게하고 氣泡을 強靱하게하는 役割을 하며 起泡劑(frother)라고 부른다. 鑛石 ton 當 50g 程度를 使用한다. NaCN 은 黃鐵鑛, 黃銅鑛, 閃亞鉛鑛等を 抑制하는 役割을 하며 抑制劑(depressor)라고 부른다. 지금 Bi, Mo ore 浮選에서 NaCN(10g/t)을 添加하면 靑化物과 Fe^{2+} 이 反應하여 ferro cyanide ion 이 되어 Fe^{3+} 이 減少해서 黃鐵鑛表

面의 iron xanthate 의 被膜의 形成이 困難하게되고 (xanthogenic ion 은 Fe^{3+} 과는 反應하여 iron xanthate 를 形成하지만 Fe^{2+} 과는 起이 反應하지 않는다) 同時에 ferro cyanide ion 과 Fe^{3+} 가 反應해서 iron xanthate 보다 溶解度가 적은 親水性 colloid 가 黃鐵鑛表面을 被覆함으로 xanthate 에 依해 黃鐵鑛은 浮遊하지 못한다. Kerosene 은 黑鉛, 輝水鉛鑛, 石炭等の flake 狀鑛物의 捕收劑로서 使用되고 있으나 그 捕收機構는 잘 알려져 있지 않다.

重石浮選에서는 소다灰를 加하여 鑛液의 pH를 約 9.0

으로維持한다. 이와같이浮選條件의調整을目的으로하는試藥을調節劑라고부르고특히pH의調節을爲한試藥을pH調節劑라고한다.浮選에있어서pH의調節은매우重要하며假令黃鐵鑛은알칼리性鑛液에서는浮遊하지않는다.

重石의捕收劑로는오레인酸을鑛石ton當200~250g使用한다. 이오레인酸은硫化鑛物에있어서xanthate가代表的인捕收劑이되서非硫化鑛物의代表的인捕收劑이다. 오레인酸은低溫鑛液에서는捕收力이弱하므로蒸氣를浮選機속에넣어鑛液溫度를높이고있다.水硝子를脈石을浮遊못하게하는役割을하며抑制劑의一種이고鑛石ton當160~170g를使用하고있다.

이重石浮選에서原鑛 W_{O_3} 0.8%인것을約15%로올리어汰盤(table)에給鑛한다.比重選鑛機의一種인汰盤에서는浮選處理한重石鑛을比重選鑛하여汰盤精鑛(W_{O_3} 71%)은自然灰重石의最終產物이되고汰盤尾鑛은化工處理하여人工灰重石(W_{O_3} 71%)으로서生産하고있다.

鑛石表面과浮選試藥의作用

浮選을하기위해서는鑛石表面을疎水性으로할必要가있다. 이目的으로捕收劑가添加된다. 그리고浮遊性이弱한鑛石或은일단浮遊性을抑制했던것을다시浮遊하기쉽게하기爲해서活性劑(activator)를添加한다. 한편浮遊性이 강한鑛石을沈下시키기爲해서抑制劑를添加한다. 其他氣泡의安定性을 좋게하기爲해서氣泡劑가, 鑛液의pH를調整하는pH調節

劑(pH regulator)가添加된다. 이것들의重要한것을表1에綜合하였다. 浮選은이들試藥을適時適當回路에加해서分離를하고있다. 試藥의作用機構는鑛石의種類에따라 다르다.

天然鑛石은그중에包含된鑛物이서로混合物의形態로產出하고그種類도많아假令粉碎한다하더라도均一한組成을가진鑛石으로分離안되는것이普通이다. 硫化鐵의경우는특히酸化의影響을받아鑛石粒子의全體의組成과表面의組成은一致하지않는다. 浮選은鑛石表面의差를利用하는選別이니까表面의汚染變質에따른浮選成績의影響은크다²⁾.

捕收劑의吸着

捕收劑의吸着과鑛石의浮遊性에關한研究는많은데그結果다음說이提出되고있다.

1. 化學反應說³⁾
2. 이온交換吸着說⁴⁾
3. 中性分子吸着說⁵⁾

1은捕收劑이온과金屬이온이化學反應에依하여不溶性鹽을만들고이것이疎水性이기때문에鑛石이浮遊한다는說.

2는捕收劑이온이鑛石表面에吸着되어있는이온과交換吸着한다는說.

3은2와같지만吸着的中性分子로되어있다는說.

이說들은오랫동안議論對象이되어왔지만鑛石의表面性質(酸化如否)에依하여어느說이라도일어날수있다는것이證明되었다⁶⁾. 捕收劑가吸着或은反應에依해서鑛石表面이疎水性으로되는것은모두捕收劑의疎水基때문이다. 捕收劑의吸着은鑛液의pH에依

表 1. 一般的으로使用되는浮選試藥

(1) 起 泡 劑	파인油, 樟腦油, MIBC, cresylic acid
(2) 捕 收 劑	Xanthate $ROSSNa$ (K) Aerofloat $\begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix} PSSNa$ (K.H) 脂肪酸 $RCOOH$ (Na) Alkyl sulfate RSO_4Na Alkyl sulfonate RSO_3Na Amine RNH_2 , $RRNH$, RNH^+_3 Cl^- 硫酸銅 $CuSO_4$, 硫化소다 Na_2S 靑化物 $NaCN$, $Ca(CN)_2$, $Na_4F(CN)_6$
(3) 活 性 劑	亞硫酸鹽 Na_2SO_3 , $NaHSO_3$, SO_2 硫酸亞鉛 $ZnSO_4$ 莽化소다 NaF 有機膠質 tannic acid, starch, dextrine, gelatine
(4) 抑 制 劑	黃酸 H_2SO_4 소다灰 Na_2CO_3 , 石灰 $Ca(OH)_2$ 水硝子 Na_2nSiO_6 燐酸鹽 $(NaPO_3)_6$
(5) pH 調節劑	

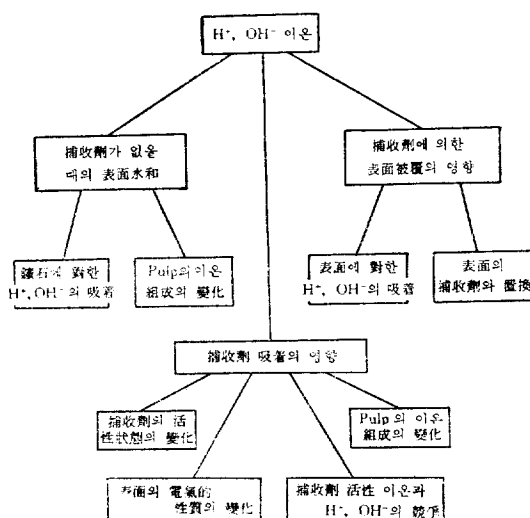


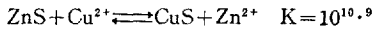
그림 4. 浮選에 미치는 H^+ , OH^- 이온의影響

하여 많은 影響을 받는다. 浮選에 있어서의 H^+ , OH^- 의 影響을 그림 4에 나타내었다⁷⁾.

活性劑의 作用

浮遊성이 弱한 鑛石을 强하게 하기 爲해서는 ① 鑛石表面을 組成이 다른 皮膜으로한다. ② 表面電氣化學的인 性質을 變化시킨다, 등의 方法을 取한다.

이들의 例로서 ZnS 表面을 Cu^{2+} 에 依하여 次式的 反應으로



CuS 膜을 만들어 浮遊性を 强하게 한다.

또 다른 例로서 石英에 Ba^{2+} , Al^{3+} 등의 多價이온을 加하면 lauric acid로 浮遊시킬 수가 있다.

抑制劑의 作用

浮遊성이 强한 鑛石 或은 이미 浮遊한 鑛石을 浮遊 못하게 하기 爲해서는 捕收性を 없애든가 捕收劑皮膜을 破壞하든지 或은 鑛石表面에 親水性皮膜을 만들면 된다.

例를 들면 Cu^{2+} 로 活性化된 ZnS를 抑制하려면 CN^- 를 加하면 銅시안錯鹽이 亞鉛시안錯鹽보다 安定하기 때문에 위 式의 反應은 左로 進行하여 脫活性된다고 생각 하고 있다.

浮選에 있어서의 界面電氣現象

酸化物的 鑛石 或은 非硫化鑛石에 있어서의 捕收劑의 作用機構는 電氣化學的으로 說明되는 경우가 많다. 더욱 懸濁粒子的 凝集分散의 문제에 있어서도 電氣化學的인 面으로 檢討되어 이들의 問題가 定量的으로 取扱되게 되었다.

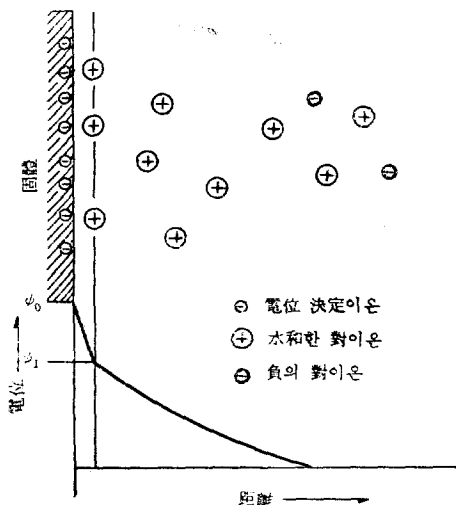


그림 5. 電氣二重層의 模式圖

懸濁粒子的 固·液界面은 陽·陰이온의 分布가 不均 衡함으로 電荷가 나타나 이온의 二重層을 形成한다. 그 狀況을 模式的으로 나타낸 것이 그림 5이다. 固體表面에서 이온의 特異吸着에 依한 Stern 吸着層이, 그 다음에는 Gouy-Chapman의 擴散二重層이 탄들어진다. Stern 層과 擴散二重層을 總括해서 界面電氣二重層이라고 한다.

電位決定이온은 固相의 結晶格子를 構成하는 이온이고 AgI 같은 Ag^+ , I^- 이 難溶性酸化物에서는 H^+ , OH^- 이 電位決定이온이다.

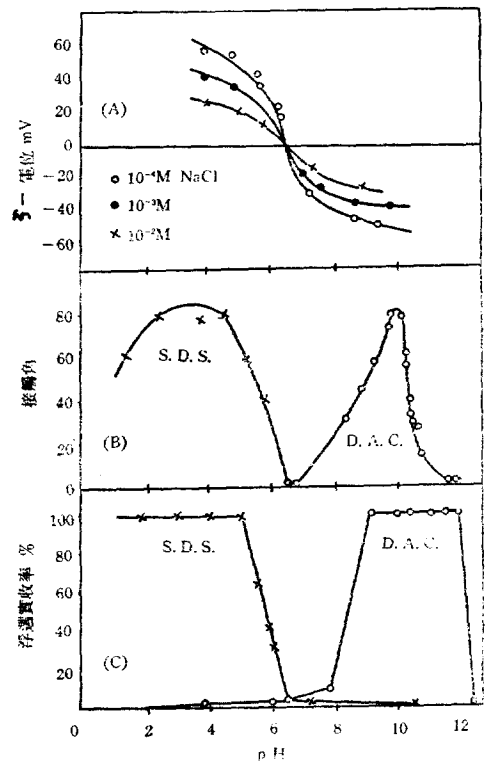


그림 6. 褐鐵鑛의 (A) ζ-電位 (B) 接觸角 (C) 浮選曲線과 pH의 關係

그림 6은 岩崎⁸⁾의 實驗結果이고 褐鐵鑛浮選을 電氣化學的으로 說明한 例이다. 그림 6(A)에서 褐鐵鑛의 表面電位決定이온은 H^+ , OH^- 이고 等電點(iso electric point)은 pH 6.7이다. 褐鐵鑛表面은 pH(6.7에서 正으로 pH)6.7에서 負로 荷電되어있기 때문에 正일 때는 anion系 捕收劑의 sodium dodecyl sulfate가, 負일 때는 cation系捕收劑의 dodecyl ammonium chloride가 더욱 많이 吸着해서 接觸角 浮遊率이 增大하고 있다. 이와같이 等電點을 中心으로 거의 對稱的으로 되어 있는 것은 電氣相互作用에 依한 것으로 생각된다.

最近의 浮選理論

前述한 界面電氣現象에서 보는 바와같이 非硫化鐵石에 있어서의 捕收劑의 作用機構는 電氣化學的으로 說明되는 경우가 많으며 이때 鑛物의 等電點은 그 鑛物의 浮遊性을 豫測케 한다. 이 等電點은 固體의 界面電氣化學的인 性質을 論하는데 重要한 定數로 되어 있다.

여기서는 aluminosilicate鑛物을 中心으로 鑛物의 結晶構造와 等電點과의 關連性을 說明해 보고자 한다⁹⁾.

藍晶石, 紅柱石 및 珪線石은 同一한 化學組成(Al_2SiO_5)을 가지고 있지만 藍晶石은 三斜晶系, 紅柱石과 珪線石은 斜方晶系에 屬해있고 結晶構造를 各各 달리하고 있다.

지금 이들 aluminosilicate鑛物의 單位格子의 結晶模型(그림 7 A, B, C)으로부터 破碎面(劈開面)을 推定할 수 있으며 x, y 軸에 平行한 二次元的인 破碎面을 考慮하였다. 이 面이 鑛物表面에 露出되어 있는 原子의 種類와 配位에 對한 全體의인 傾向을 나타낸 것으로 볼 수 있을 것이다. 그림 7 (A)에 依하면 藍晶石은 單位格子의 表面에 4個의 Si 原子와 6個의 Al 原子와 그리고 10個의 酸素原子가 露出되어 있고 그림 7(B)에 依하면 紅柱石은 單位格子의 表面에 Si 原子가 4個, Al 原子가 8個, 그리고 12個의 酸素原子가 露出되어 있다. 그림 7 (C)에 依하면 珪線石은 單位格子의 表面에 2個의 Si 原子와 6個의 Al 原子와 8個의 酸素原子가 露出되어 있다. 이 露出되어있는 Si 原子의 配位數는 4이지만 Al 原子의 配位數는 鑛物에 따라 4, 5, 6의 3種類가 있다.

그리고 結合이 切斷되어서 表面에 露出되고 있는 酸素原子가 그 裏面의 金屬原子와 結合하고 있는 型을 보면 $-O \begin{smallmatrix} Al \\ \diagup \\ Al \end{smallmatrix}$ 型과 $-O \begin{smallmatrix} Al \\ \diagup \\ Si \end{smallmatrix}$ 型의 두가지가 있다.

L. Pauling의 靜電氣의 原子價의 則律에 따라서 鑛物表面에 露出되고 있는 金屬原子의 靜電氣의 荷電의 總和를 求해보면 藍晶石이 7.0이고 紅柱石이 9.6, 그리고 珪線石이 5.5이다. 이것으로부터 다시 原子當平均 荷電量(weighted average charge/metallic atom)을 求하면 藍晶石과 珪線石이 0.7, 紅柱石이 0.8이다. 이러한 鑛物表面의 特性을 表示하면 表 2와 같다.

위의 鑛物들과 比較하기 爲하여 β 石英(SiO_2)과 鋼玉(Al_2O_3)의 結晶構造를 檢討하여 表面에 露出되어 있는 金屬原子의 平均荷電量을 求하면 石英이 1.0이고 鋼玉이 0.5이다. 그리고 石英과 鋼玉의 等電點이 되는 pH는 2.3과 9.4로 알려져 있다. 이러한 事實을 綜合하면 이들 表面에 露出되어 있는 金屬原子의 平均荷電量과 等電點과의 相互關係는 그림 8에서 보는 바와같이 直線關係가 成立되어 있으므로 鑛物表面의 金屬原子가

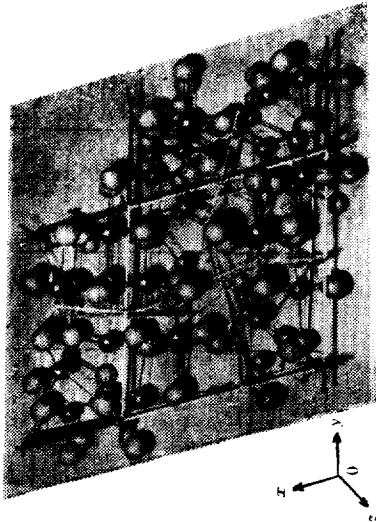


그림 7. (A) 藍晶石의 結晶構造模型

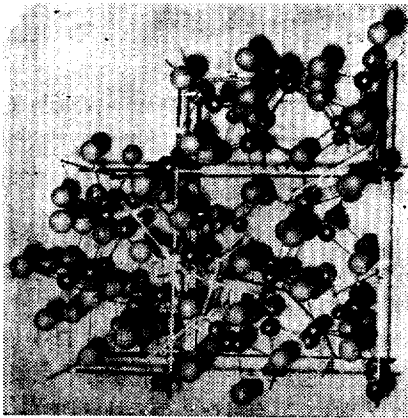


그림 7. (B) 紅柱石의 結晶構造模型

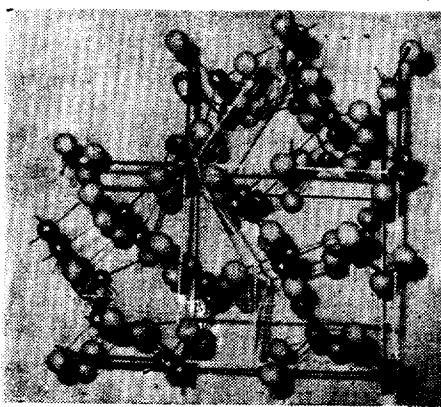


그림 7. (C) 珪線石의 結晶構造模型

그림 7 (A, B, C)에서 白線으로 包圍한 것이 單位格子, 실로 連結한 것이 劈開面이고, 大球은 酸素原子, 中球은 Al 原子, 小球은 Si 原子이다

表 2. 鑛物表面의 特性

			結合이 切斷된金屬原子의 特性			結合이 切斷된 酸素原子의 特性		結合의 切斷이 없고 表面에 露 출된 數	等電點의 pH
			表面에 露出된 原子數		原子個當平均 荷電量	$-O\begin{matrix} \diagup Al \\ \diagdown Al \end{matrix}$ 型	$-O\begin{matrix} \diagup Al \\ \diagdown Si \end{matrix}$ 型		
			Si	Al					
藍 晶 石	4	6	0.7	6個	4個	18	6.9		
紅 柱 石	4	8	0.8	6"	8"	20	5.2		
珪 綠 石	2	6	0.7	4"	4"	22	6.0		
備 考				$\begin{matrix} Al \\ \\ -O- \\ \\ Al \end{matrix}$ Al 型도 包含됨					

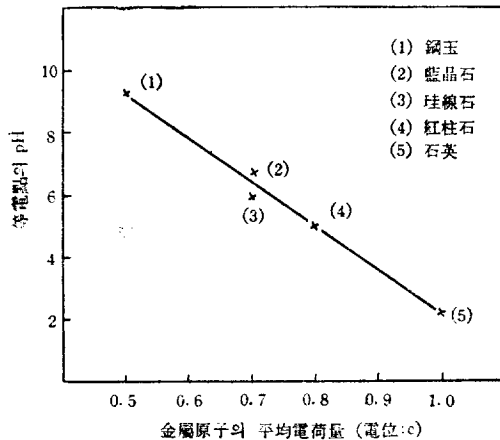


그림 8. 表面金屬原子의 平均荷電量과 等電點과의 相關圖

面에 있어서의 電氣化學的 性質에 相當히 重要한 影響을 미치고 있다는 것을 알 수 있다.

以上 要約하면 化學組成이 같은 이들 alumino 珪酸鹽鑛物은 結晶構造에 依하여 表面의 靜電氣的 特性을 달리 하고 이 特性은 等電點의 pH와 密接한 關係를 가지고 있다. 즉 金屬原子의 平均荷電量이 크면 等電

表 3. 浮選의 應用例

1. 選鑛, 選炭	
(1) 硫化鑛物	PbS, ZnS, CuFeS ₂ , CuS 등
(2) 非硫化金屬鑛物	Fe ₂ O ₃ , Wo ₃ , MnO ₂ 등
(3) 非金屬鑛物	CaF, 粘土等
(4) 水溶性鑛物	KCl, NaCl 등
(5) 其 他	石炭, 硫黃等
2. 有機物	種子, 豆類, 染料, 박테리아, 汚水 등
3. 特殊浮選	이온交換體浮選, 이온浮選 Ultra 浮選 LPF 浮選 Segregation 法等

點의 pH는 酸性側으로 移動하고 平均荷電量이 적으면 等電點의 pH는 알칼리側으로 移動한다.

浮選의 應用

지금까지 鑛石浮選에 關하여 記述하였으나 浮選이 適用되는 分野는 鑛石뿐만 아니라 固·固, 固·液, 液·液分離에 利用할 수 있다. 이것을 表 3에 綜合하였다.

後 記

浮選에 關한 概說이기 때문에 個個에 關해서는 記述하지 못하였다. 詳細한 것은 成書를 參照해 주기 바란다. 浮選技術은 學問의으로나 應用面으로나 興味 있는 問題를 많이 包含하고 있다. 이 小文이 選鑛技術者 以外의 여러분에게 조금이라도 參考가 된다면 多幸한 일이다.

參考文獻

- 1) A. F. Taggart: Hand Book of Mineral Dressing (1945)
- 2) 山崎太郎: 日鑛, 1964年 秋季大會 Text
- 3) A. F. Taggart, G. R. M. del Guidice and O. A. Ziehl: Trans. AIME 112, 348 (1934)
- 4) K. L. Sutherland and I. W. Wark: Principle of Flotation (Aust. Inst Min. Met) 142 (1955)
- 5) M. A. Cook and J. C. Nixon: J. Phys. Colloid Chem. 54 445 (1950)
- 6) T. Yamasaki and S. Usui: Trans AIME 232, 36 (1965)
- 7) V. I. Klassen and V. A. Mokrousov: An Introduction to the Theory of Flotation (Translated by Leja and Poling) 296 (1963)
- 8) 岩崎巖: 日鑛誌, 77, 647 (1961)
- 9) 崔享燮, 吳在賢: 日鑛誌 81, 927 (1965) 82, 941 (1966) 82, 942 (1966)