

몰리브덴 선광광미 응집여과액 재활용을 위한 부유선별 특성

Flotation for Recycling of a Waste Water Filtered from Molybdenite Tailings

박 철 현(Chul-Hyun Park)¹ · 전 호 석(Ho-Seok Jeon)^{1,*} · 한 오 형(Oh-Hyung Han)² ·
김 병 곤(Byoung-Gon Kim)¹ · 백 상 호(Sang-Ho Baek)¹ · 김 학 순(Hak-Sun Kim)¹

¹한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon 305-350 Korea)

²조선대학교 에너지자원공학과

(Department of Energy & Resources, Chosun university, Gwangju 501-759, Korea)

요약 : 동원 NMC 선광장의 부유선별 프로세스를 유지하면서 광미여과액을 순환수로 활용하기 위한 pH 조절 연구를 수행하였다. 휘수연석(molybdenite)과 석영의 등전점(IEP)은 각각 pH 3 이하와 pH 2.7이었으며 안정화(분산)된 영역은 pH 5~10이었다. 순환수 현탁액의 경우, 잔류응집제의 의해 휘수연석의 제타전위는 pH 4 이상에서 -10 mV 이하로 감소하였다. pH 조절에 의한 부유선별 결과, 알칼리 영역에서 폴리머 사슬의 신장 및 확장, 칼슘 양이온(Ca²⁺)의 가교(ion bridge), 그리고 일부 무극성 폴리머/소수성 입자의 상호작용에 의한 응집 현상으로 부선희율이 급격히 저하되었다. 반면 약산성 영역(pH 5.5~6)은 수소이온에 의해 음이온성 폴리머가 중화되고 고분자 사슬의 기능이 약화됨에 따라 부선희율이 향상되었다. 조선부선 이후 정선부선의 최적조건인 pH 5.5, 포수제(kerosene) 20 g/t, 기포제(AF65) 50 g/t, 억제제(Na₂SiO₃) 300 g/t, 정선횟수 2회에서 Mo 품위와 회수율이 각각 52.7%와 90.1%인 최종 정광을 얻어 광미여과액을 분쇄-조선-정선 공정에 지속적으로 재활용할 수 있는 기술을 개발하였다.

주요어 : 휘수연석, 부유선별, 순환수, 여과, 광미, pH

ABSTRACT : Froth flotation using the residual water in the end of flotation process has been performed through controlling of pH. IEP (isoelectric point) of molybdenite and quartz in distilled water was below pH 3 and pH 2.7, respectively and the stabilized range was pH 5~10. In case of a suspension in reusing water, zeta potential of molybdenite decreased to below -10 mV or less at over pH 4 due to residual flocculants. As result of pH control, flotation efficiency in the alkaline conditions was deteriorated by flocculation, resulting from expanded polymer chain, ion bridge of the divalent metal cations (Ca²⁺), and hydrophobic interactions between the nonpolar site of polymer/the hydrophobic areas of the particle surfaces. However, the weak acid conditions (pH 5.5~6) improved the efficiency of flotation as hydrogen ions neutralize polymer chains and then weakened its function. In cleans after rougher flotation, the Mo grade of 52.7% and recovery of 90.1% could be successfully obtained under the conditions of 20 g/t kerosene, 50 g/t AF65, 300 g/t Na₂SiO₃, pH 5.5 and 2 cleaning times. Hence, we developed a technique which can continuously supply waste water filtered from tailings into the grinding-rougher-cleaning processes.

Key words : Molybdenite, flotation, recycling water, filtering, tailing, pH

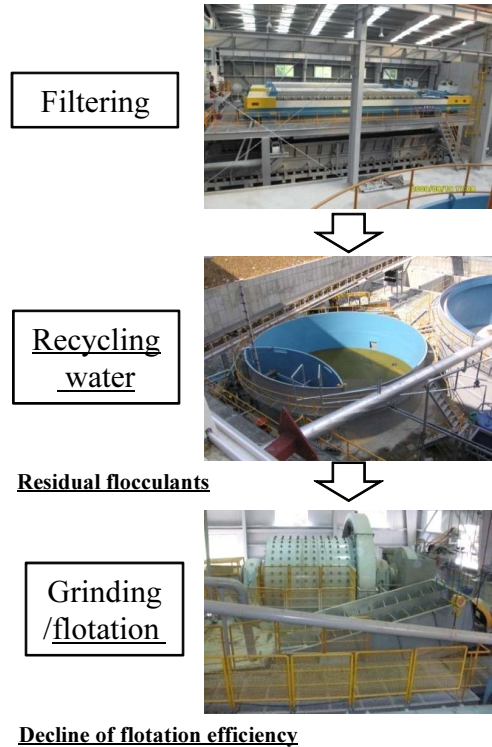
*교신저자: hsjeon@kigam.re.kr

서 론

부유선별의 기본 공정은 급광-과분쇄-조선-정선·최종정광의 생산 및 광미를 배출하기 위한 마지막 단계를 농축·여과라 한다. 농축·여과 과정에서 응집제가 필수적으로 사용되는데, 이는 부선 산물의 여과 시 현탁되어 있는 미립 광물입자들을 응집시켜 이들의 여과를 촉진시키는 역할을 한다. 그림 1에서와 같이 동원 NMC 몰리브덴광 선광장의 경우 환경문제 및 경제성을 고려하여 응집·여과 공정에서 발생하는 여과액을 순환수로 재활용하고 있으나, 순환수에 함유된 응집제의 영향으로 부유선별 시 몰리브덴의 품위와 회수율을 크게 저하시키고 있다(전호석, 2010). 따라서 NMC 선광장 프로세스를 유지하면서 부유선별 효율을 높일 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다.

응집제란 수중에 현탁되어 있는 콜로이드 입자의 표면전하를 중화시켜 불안정하게 하거나, 흡착작용 및 가교작용을 유발시켜 응집체(floc)을 형성시키는 시약을 총칭하며 수처리, 제지, 광물처리, 전기영동, 직조, 염료 분야에서 널리 사용되고 있다. 응집제의 종류는 무기계 및 고분자계 응집제로 분류된다. 무기응집제는 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)과 황산제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 염화제2철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 폴리염화알루미늄(poly aluminium chloride) 등이 있으며 주로 수처리 등에 이용된다. 고분자응집제는 분자량 1000 이상의 고분자로서 강력한 흡착능을 가지는 화합물을 말하며 극소량으로도 응집효력이 탁월하고 슬러리 및 탄분 등 2차 오염물질이 생성되지 않아 응집관련 분야에서 무기응집제를 대체하고 있다. 고분자 응집제의 종류는 폴리에틸렌이민(PEI, polyethyleneimine), 폴리아크릴아미드(PAA, polyacrylamide), 폴리아크릴산나트륨(SPA, sodium polyacrylate) 등이 있으며 이중 중합형계인 음이온성 폴리아크릴아미드와 폴리아크릴산나트륨이 널리 이용되고 있다.

그림 2는 본 연구에 사용된 음이온성 폴리아크릴아미드 및 아크릴산나트륨 공중합물의 구조식을 나타낸 것으로 아크릴아미드와 아크릴산의 중합과정에 수산화나트륨(NaOH)이 첨가된다. 근래에 PAA 고분자 응집제를 이용한 주요 맥석광물인 석영(SiO_2), 캐올리나이트($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) 등과 같은 광미의 응집 연구가 활발히 진행되고 있으며, 응집제의 종류, 분자량, 이온 강도와 같은 응집제 특성과



Decline of flotation efficiency

Fig. 1. Problems in utilizing a recycling water in flotation processes.

제타전위, pH와 같은 현탁액 변수들의 영향에 관한 연구, 그리고 응집체의 크기/강도의 측정, 침전속도(settling rate)와 탁도 측정에 의한 응집 효율의 평가가 주류를 이루고 있다(Werneke, 1979; Atesok, 1988; Hogg, 2000; Yasar, 2001). Taylor *et al.* (2002)는 pH와 응집제 첨가량에 따른 캐올리나이트의 음이온성 PAA의 흡착 연구에서 플럭(floc)의 성장은 pH 및 응집제 첨가량에 의존하는데 캐올리나이트에 대한 PAA의 흡착량이 pH 4.5에서 높고 pH 8.5에서는 낮으며, 응집제 첨가량이 증가함에 따라 플럭의 성장률이 좋고 강도가 높다는 것을 보여준다. Healy (1961)는 PAA와 석영의 응집 및 분산 연구로부터, pH 5.9의 조건에서 응집제 농도 증가에 따라 석영의 제타전위가 -60 mV에서 -16 mV로 감소하면서 침강속도(settling rate, cm/min)는 증가하는 것을 보여준다. 또한 Ersoy (2005)의 대리석의 침강속도 및 탁도에 대한 pH와 음이온 PAA의 농도에 관한 연구로부터, 침강속도와 탁도가 슬러리 내 PAA의 이온화도 및 첨가량의 증가, 그리고 알칼리영역(pH 11)에서 증가되는 것을 알 수 있다.

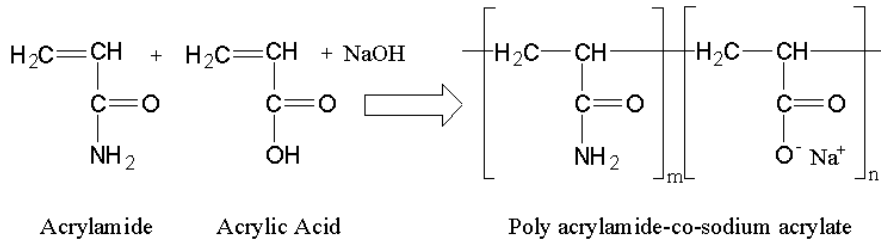


Fig. 2. Structure of anionic acrylamid and Na-acrylate copolymer.

이와 같이 대부분의 연구는 수처리, 탈수·여과 과정에서 응집과 관련한 응집제 특성, 현탁액의 조건, 그리고 응집 효율의 평가 연구가 주류를 이루고 있으며 응집제가 함유된 수용액을 재사용하기 위한 후처리에 관한 연구는 드물다. 그러나 응집 및 분산 거동의 관점에서 응집제와 현탁액 간의 pH가 중요한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 동원 NMC 선광장 프로세스를 유지하면서 몰리브덴광의 부유선별 효율을 높일 수 있는 연구를 수행하였다.

시료 및 실험방법

시료

본 연구에 사용된 몰리브덴 원광은 충북 제천시 금성면 대장리 소재 동원 NMC 광산에서 채취한 시료(Mo 0.35%)이었으며, 시료의 특성은 전 연구(박철현 외, 2009)에서 상세히 기술하였다. 제타전위 측정에 이용된 회수연석은 원광 중 비교적 순수한 몰리브테나이트(Mo, 58.5%)를 별도로 수선(hand picking)하여 시료로 사용하였으며 석영(SiO₂)은 순도 99.9%, 63 um 이하입도의 시약(Japan, High purity chemicals Ltd.)을 사용하였다. 광미 여과액에 함유된 응집제는 음이온성 고분자 응집제(PAA Polyacrylamide, Na-PA sodium acrylate-acrylamide)인 A550E(이양화학, 에멀전형 양플록시리즈)로서 분자량 12~15×10⁶, 비중 1, pH 6~8, 원액점도는 15,000 cps 이하이었다.

실험방법

회수연석(MoS₂) 및 주요 맥석광물인 석영(SiO₂)의 제타전위는 ELS-Z Model (Otsuka Ltd, Janpan)을 사용하여 측정하였다. 증류수 및 광미여과액에

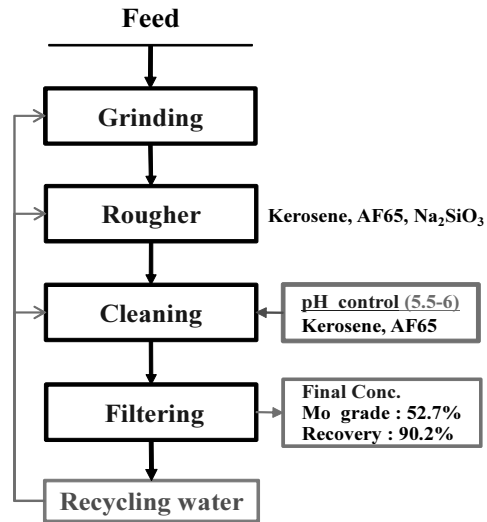


Fig. 3. Flowsheet of flotation developed for utilization of a recycling water.

각각 회수연석과 석영을 첨가한 5% solid 현탁액을 제조한 후 염산(HCl, 1M) 및 가성소다(NaOH, 1M)로 pH를 조절하여 제타전위를 측정하였다.

그림 3은 몰리브덴 광미 여과액을 순환수로 재활용하기 위한 부유선별 공정을 나타낸 것으로, 부유선별 장치는 lab-scale의 덴버 서브 A형(Denver sub-A type) 부선기를 이용하였다. 실험방법은 먼저 원시료를 조크러셔, 콘크러셔, 롤크러셔, 펄버라이저, 로드밀을 이용하여 파분쇄한 후 체(sieve)를 이용하여 150 mesh 이하로 입도를 조절하였다. 조선부선의 경우 광액의 농도 20%에서 pH 조절제(pH 10), 억제제(규산소다, Na₂SiO₃), 포수제(kerosene), 기포제(Aerofroth 65) 등의 각 조건제를 차례로 첨가한 후 조선정광을 회수하였으며 정선부선에서는 pH를 4~11까지 변화시켜 최종 몰리브덴 정광을 회수하였다. 이 때 광액의 초기 교반시간은 5분, 각 시약의 조건 부여시간 및 정광회수 시간은

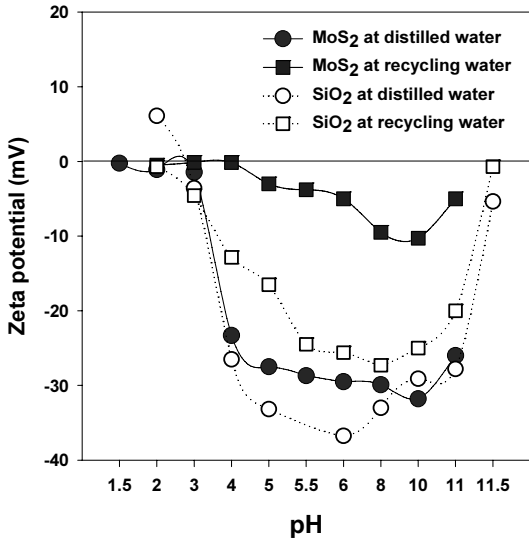


Fig. 4. Effect of pH on zeta potential of MoS₂ and SiO₂ at distilled water and recycling water.

3분과 10분이었다. 분쇄 및 조선의 경우 동원 NMC 선광장의 광미 여과액을 사용하였으며 정선에서는 청수를 사용하였다.

본 연구에서 원광 및 부유선별 각 산물의 Mo와 불순물 원소분석을 위해 ICP (inductively coupled plasma, JY-38 plus, Horiba Ltd, Kyoto, Japan), SEM (scanning electron microscope, JSM-6380LV, JEOL Ltd, Japan), EDS (energy dispersive X-ray spectrometer, Link Isis 3.0, Oxford Instrument plc, U.K)가 이용되었다.

실험결과

제타전위 측정

그림 4는 증류수와 순환수에서 휘수연석과 석영의 제타전위에 대한 pH의 영향을 나타낸 것으로 pH를 1.15~11.5까지 변화시켜 측정한 결과이다. 먼저 증류수에서 휘수연석과 석영의 pH 변화에 따른 제타전위 측정결과, 휘수연석의 등전점(IEP, Isoelectric point)은 pH 3 이하이었으며 pH 3 이상에서 음(-)으로 제타전위 값이 급격히 증가하였다. 이는 Arbiter *et al.* (1974)과 Chander *et al.* (1974)의 연구로부터, 휘수연석의 전위 값의 차이는 있으나 음 전위를 나타내는 pH 3~10 영역과 유사한 결과이었다. 석영의 IEP는 대략 pH 2.7로서 그 이

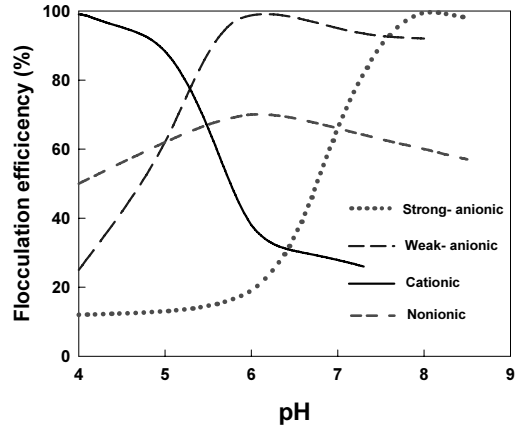


Fig. 5. Effect of pH on flocculation efficiency of polymer flocculants in slurry (Eyang Chemical Ltd.).

하인 pH 2에서 양(+)의 전위(+6.1 mV) 값을, 그리고 pH 2.7 이상에서 음(-)으로 제타전위 값이 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 pH 5~10에서 휘수연석과 석영이 각각 -27.5~-32 mV와 -28~-37 mV의 제타전위 값을 나타내어 이들이 이 영역에서 안정화(분산)된 것으로 판단된다.

반면 순환수(광미여과액)에서 휘수연석의 IEP는 약 pH 4로 증가하였으며 pH 4 이상을 기준으로 제타전위가 증류수 내의 휘수연석에 비해 -10 mV 이하로 급격히 감소한 것을 알 수 있다. 또한 석영의 경우 IEP가 약 pH 2로 감소하고 pH 4 이상에서 제타전위도 상당량 감소하였다. 이는 순환수 내의 고분자응집제(polyacrylamide flocculant)가 수중에서 안정화(분산)되어 있는 휘수연석과 규산염 맥석광물들을 흡착하여 입자의 표면전위를 낮추고 입자 상호 간의 전기적 반발력을 약화시키기 때문이다. 동원 NMC 선광장 부선공정은 pH 9~10를 유지하고 있으며 광미 응집·여과시 PAA 응집제 첨가량은 16~22 ppm (16~22 g/t)이며 순환수 내 PAA 잔류농도는 10~15 ppm 이상으로 높다. 따라서 순환수내 잔류 PAA 응집제에 의해 휘수연석 및 석영의 제타전위가 감소하고 응집이 일어나기 때문에 부유선별시 규산염광물이 함께 부유하여 몰리브덴 광의 품위와 회수율을 저하시키고 있다.

그림 5는 PAA 응집제 종류에 따른 응집 효율을 나타낸 것으로 pH 6을 기준으로 양이온성 응집제는 산성영역에서 응집 효율이 높고 강음이온성의 경우 알칼리 영역에서 응집효율이 높은 것을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 강음이온성 PAA 응집제는

그림 5에서와 같이 산성영역에서 응집 효율이 낮음을 알 수 있다. 이는 산성영역에서 수소이온 농도가 증가하여 음이온성 고분자응집제와 현탁물질간의 정전기적 결합을 방해하였기 때문인 것으로 판단된다(Gregory, 1989; Taylor *et al.*, 2002). 따라서 pH의 변화에 따라 응집제의 효과가 변화하기 때문에, 이후 연구에서는 순환수의 pH 변화에 따른 몰리브덴광 부유선별 실험을 수행하였다.

pH 조절에 의한 부선

그림 6은 순환수를 이용한 부유선별에서 품위와 회수율에 대한 광액의 pH의 영향을 나타낸 것이다. 이때 입도는 150 mesh 이하로 제조된 시료를 사용하였으며, 실험조건은 먼저 조선의 경우, 포수제 150 g/t, 기포제 100 g/t, 억제제 1 kg/t, 광액농도 20%이었으며, 정선의 경우 포수제 20 g/t, 기포제 50 g/t, 억제제 300 g/t, 정선횟수 2회였다. 산성 영역의 pH 조절은 황산(H₂SO₄)을, 그리고 알칼리 영역에서는 규산소다(Na₂SiO₃)를 사용하였다. pH 변화에 따른 부유선별 실험결과, pH 7을 기준으로 pH 4에서 pH 7까지 품위는 감소하나 회수율은 증가하고 있으며 7 이상에서는 반대로 품위는 증가하나 회수율은 감소하는 경향을 보였다. 산성 영역인 pH 4~7로부터, 그림 4의 순환수에서 휘수연석의 IEP인 pH 4의 경우 Mo 품위는 54%로 높지만 회수율은 83%로 낮아 IEP에서 휘수연석이 응집되어 정광으로 부유하는 양이 감소되는 것을 알 수 있다. 실제 이 영역에서 회수된 정광산물은 육안 식별에서도 현저한 응집현상을 확인할 수 있었다.

반면 pH 5.5와 6의 경우 품위와 회수율이 각각 52.6%와 90.1%, 그리고 50.8%와 91.2%로 높은 분리효율을 나타내었다. 이와 같은 이유는 첫째, 그림 5에서와 같이 산성영역에서 수소이온 농도가 증가하여 음이온성 고분자응집제의 기능을 약화시키고 음이온성 고분자응집제와 현탁물질간의 정전기적 결합을 방해하기 때문이다. 둘째 그림 4의 순환수를 이용한 제타전위 측정 결과로부터, 친수성인 석영은 pH 5.5와 6의 범위에서 -25 mV 내외로 안정한 상태를 유지하고 휘수연석은 전위 값이 -5 mV로 낮지만 소수성이 강하기 때문에 포수제에 의해 포집되어 부유하게 된다. 따라서 pH 5.5~6의 영역이 순환수를 이용한 몰리브덴광의 부선효율을 높이는 조건임을 확인하였다. 이는 현재 몰리브덴광 선광장과 비교하여 품위와 회수율이 약 7% 이상 향

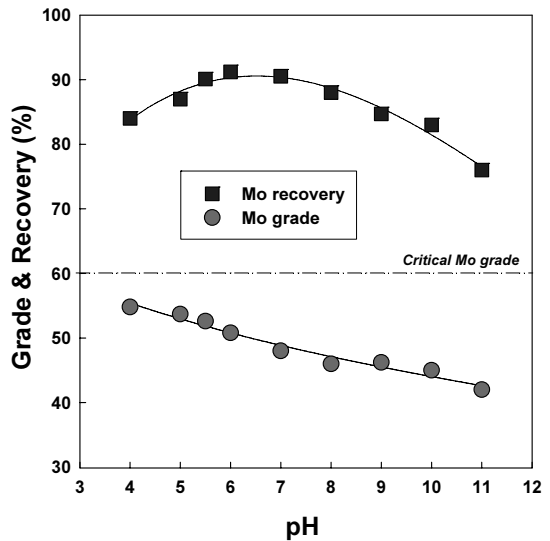


Fig. 6. Effect of pH on grade and recovery of molybdenite in froth flotation using recycling water.

상된 결과이다.

한편, pH 7를 지나 알칼리 영역인 pH 9~11에서 Mo의 품위 및 회수율이 급격히 감소하였다. 이는 알칼리 영역에서 음이온성 고분자 응집제의 구조적 특성과 Ca 및 Mg의 2가 양이온의 가교역할, 폴리머 사슬과 소수성 입자와의 소수성 상호작용에 의한 응집 현상에 의한 것으로 판단되며, 이에 대한 검토는 토의 및 고찰의 항목에 자세히 기입하였다.

포수제의 영향

그림 7은 순환수를 이용한 정선 부선에서 품위와 회수율에 대한 포수제 첨가량 영향을 나타낸 것으로 정선시 포수제(kerosene)의 첨가량을 10 g/t에서 50 g/t까지 변화시켜 실험하였다. 실험조건은 먼저 조선의 경우, 포수제 150 g/t, 기포제 100 g/t, 억제제 1 kg/t, pH 10, 광액농도 20%이었으며, 정선의 경우 기포제 50 g/t, 억제제 300 g/t, pH 5.5, 정선횟수 2회였다.

포수제 첨가량 변화 실험결과, 조선부선의 경우 데이터에 표기하지 않았으나 최적조건에서 Mo 품위와 회수율이 각각 25%와 95%인 조선정광을 얻었다. 앞서 언급한 조선부선에서 포수제 첨가량이 다소 많은 150 g/t이 첨가되는데, 이는 순환수에서 응집된 휘수연석의 포집력을 높이고, 회수율을 높이기 위함이다. 정선부선의 경우 포수제 첨가량 20

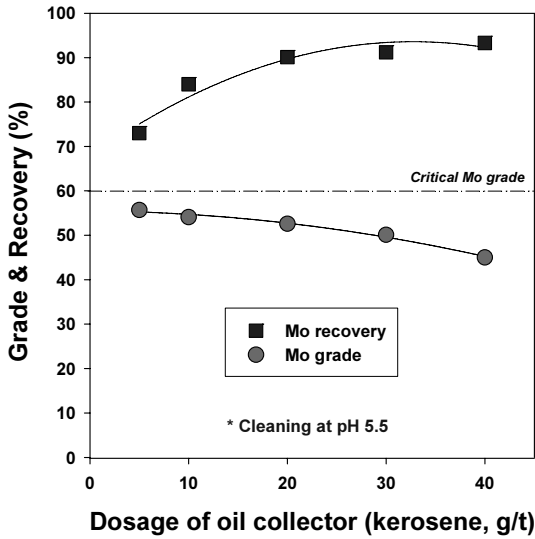


Fig. 7. Effect of collector on grade and recovery of molybdenite in froth flotation using recycling water.

g/t 기준으로 이보다 포수제의 첨가량이 증가하면 뚜렷한 회수연석의 회수율 증가 없이 품위만 감소하였다. 이는 포수제 첨가량 20 g/t 이상에서 포수제 첨가량의 증가에 따라 회수연석 입자의 소수성이 증가하여 부유도가 증가하지만, 이때 응집제에 의해 회수연석과 응집된 맥석광물들 및 미단체분리 입자들이 비선택적으로 회수연석과 함께 동반 부유되는 것으로 생각된다. 또한 포수제의 과도한 사용

은 광물 입자 표면에 단분자층 대신에 다분자층을 형성시켜 광액 내에서 포수제의 하이드로카본 그룹 혹은 비극성기의 비율을 감소시키기 때문에 입자들의 소수성이 약화된다(Smit, 1985; Gupta, 1992). 따라서 정선의 경우 회수율을 고려한 포수제의 최적 첨가량은 20 g/t로 결정되었으며 이때 Mo 품위와 회수율이 각각 52.7%와 90.1%인 최종정광을 얻을 수 있었다.

SEM/EDS

그림 8은 순환수를 이용한 부유선별에서 회수된 최종 정광의 SEM/EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 원광의 경우 주요 불순물들로 다량의 Si, Ca 원소와 그외 소량의 Al, Fe, Mg가 분포하고 있고 불순물 원소들은 규산염 광물인 석영(SiO_2), 회철회석($\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$), 녹석류석($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)으로부터 기인한 것으로 판단된다(박철현 외, 2010). 최종 정광 SEM/EDS 분석결과, 회수연석은 로드밀의 분쇄 메커니즘 및 몰리브덴의 운환성으로 인해 판상 형태로 존재하였다. EDS 분석결과, 최종정광 내에 목적 광물인 회수연석이 대부분을 이루고 있는 반면, 맥석광물들은 일부의 Ca과 Si 성분이 존재하고 있어 대부분의 맥석광물들이 제거된 것으로 판단되며 순환수를 이용한 부유선별 공정에서도 고품위 몰리브덴 정광이 회수되었음을 확인할 수 있었다.

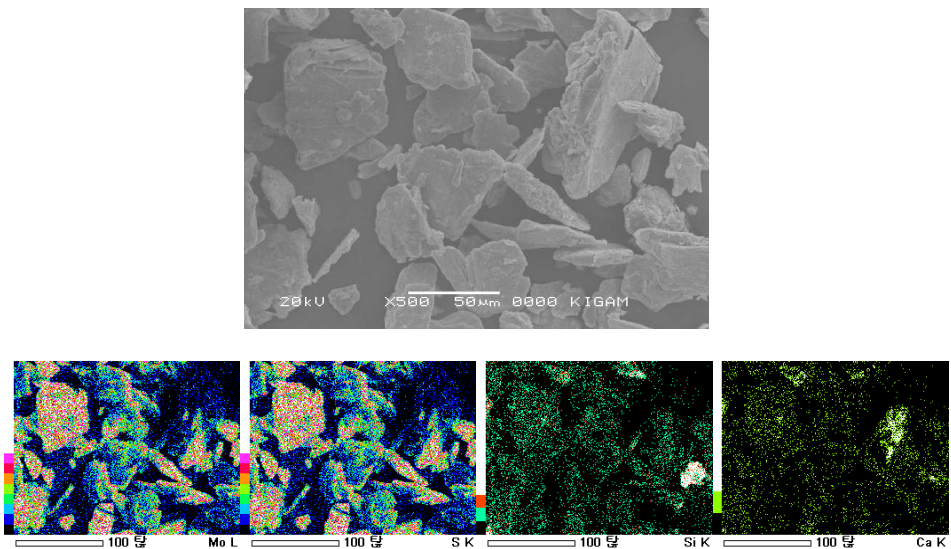


Fig. 8. SEM and EDS of final concentrate recovered from flotation process.

토의 및 고찰

본 연구에서 현탁액 내에 응집제 유무에 따라 몰리브덴광의 IEP나 제타전위 값의 변화를 확인할 수 있다. 그림 4로부터 중류수에서 회수연석과 석영의 제타전위는 pH 3 이상에서 음(-)의 동일부호 값을 가지며 pH 5~10 범위에서는 각각 -27.5~-32 mV와 -28~-37 mV의 값을 나타내어 이들이 이 영역에서 안정화(분산)되는 것으로 판단된다. 이에 대한 근거로, 박철현 외(2009)의 몰리브덴광 부유선별 연구(pH 9~10의 조건)에서 Mo 품위와 회수율이 각각 53.5%와 92.7%인 정광을 얻어, 응집제를 사용하지 않은 일반광액 조건에서는 회수연석과 규산염 맥석광물들의 응집 및 슬라임 코팅(slime coating)의 영향은 크게 없는 것으로 생각된다. 덧붙여 NMC 몰리브덴광의 맥석광물들은 석영(SiO₂) 외에 Ca 및 Si를 함유한 회철회석(CaFe(SiO₃)₂), 녹석류석(Ca₃Al₂(SiO₄)₃)로 이루어져 있다. 따라서 보다 명확한 규명을 위해서는 몰리브덴광 원광 및 Ca²⁺의 역할을 확인하기 위한 Ca계 광물의 제타전위 측정이 필요할 것이다.

그림 4의 순환수 내에서 회수연석과 석영의 IEP와 제타전위 감소는(MoS₂의 경우 -10 mV 이하로 감소) 고분자응집제 A550E (잔류농도 10~15 ppm 이상)의 영향으로, 이는 부유선별 효율을 저하시키는 원인이 된다. 특히 그림 6의 알칼리 영역에서 부선효율이 급격히 저하되는데, 이는 고분자 사슬의 신장 및 확장, 폴리머 가교 메커니즘(ion bridge mechanism) 응집의 영향으로 pH가 중요한 역할을 한다(Werneke, 1979; Hogg, 2000; Taylor *et al.*, 2002).

그림 6의 알칼리 영역에서 응집이 일어나는 현상을 두 가지 관점에서 살펴볼 필요가 있다. 첫째, 음이온성 고분자 응집제의 분자량 및 가교 메커니즘, 둘째 음이온성 고분자 응집제와 음 전하를 띠는 광물(그림 4, 제타전위 값)과의 응집, 즉 동일 부호를 가지는 응집제와 매질의 응집 메커니즘이다.

첫째, 높은 pH (알칼리 영역)는 Na-PA copolymer 혹은 PAA (그림 2)의 아마이드 그룹(CONH₂)을 가수분해하고 카르복시(carboxylate, -COO⁻) 그룹으로 변환시킨다. 인접한 음전하 그룹들은 각각 반발하면서 고분자 사슬이 신장 및 확장하게 되고 확장된 긴 폴리머 사슬은 입자표면에 흡착할 수 있는 확률이 높다(Hogg, 2000; Gregory, 1989). 둘째, 음이온성 응집제와 광물들의 전하가 동일부호일 때 응집 현상이 일어나는데, 이는 Net 표면전위가 음(-)인

폴리머와 음(-)의 광물입자 간의 인력의 합이 이들 간의 전기이중층 혹은 정전기적 반발력보다 크기 때문이다(Friend and Kitchener, 1973). 추론할 수 있는 인력은 다음과 같다.

1) 폴리머 사슬에 해리(이온화)된 카르복실(COO⁻) 그룹과 광물입자 표면에 부착된 금속 양이온들(Ca²⁺, Mg²⁺) 사이에 국지적 쿨롱의 힘: 예로서 이들 양이온들은 kaolinite-PAA 폴리머 사이에 가교(ion bridge) 역할을 할 수 있으며(Stutzman and Siffert, 1977), 칼슘 이온(Ca²⁺)들의 흡착이 회수연석의 (-)하전의 세기를 감소시키고 석영의 경우 IEP에 근접한 값으로 감소시켜 강한 응집을 형성시킬 수 있다(Raghavan, 1984). 본 연구의 몰리브덴광에 함유된 CaO 함량은 27% (박철현 외, 2009)로서 Ca²⁺이 가교 역할을 할 수 있으며 현탁된 광물들의 응집에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

2) 응집제 폴리머 사슬의 무극성 부분과 소수성 입자의 상호작용(Ersoy, 2005): 이는 소수성의 회수연석과 무극성의 오일 포수제 간의 흡착과 유사한 것으로 일부의 회수연석의 선택적 부유를 감소시키는 것으로 판단되나 포수제의 적정 첨가량 및 교반력의 조절에 따라 몰리브덴나이트와 포수제간의 선택성을 높일 수 있을 것으로 생각된다.

3) 아마이드(-NH₂) 그룹과 하이드록(OH) 그룹 사이의 수소결합(H bonding): 수소결합은 음이온성 폴리머 사슬에 존재하는 아마이드(NH₂) 그룹과 입자 표면 하이드록실(OH) 그룹의 존재에 기인할 수 있다(Pefferkorn, 1999; Werneke, 1979). 음이온성 고분자 응집제는 엄밀히 비이온성(acrylamid)과 음이온성(Na-acrylate copolymer)으로 이루어져 있어 실제 비이온성 부분과 입자표면에 존재하는 하이드록실(OH) 그룹과의 수소결합이라고 여겨진다.

이에 반해 산성영역, 특히 약산성 영역인 pH 5.5~6에서 부유선별 효율 향상의 경우, 수소이온 농도의 증가로 인해 음이온성 폴리머가 중화되고 고분자 사슬의 기능이 약화됨에 따라 폴리머 사슬과 입자표면이 흡착 확률이 낮아지고(Taylor *et al.*, 2002; Hogg, 2000; Gregory, 1989) 더불어 맥석광 표면의 칼슘 양이온(Ca²⁺)과 폴리머의 흡착/가교 기능도 약화되는 것으로 판단된다. 이에 대한 근거로, 산성영역에서 응집 효율이 감소되는 그림 5의 강음이온성 곡선이 이를 방증한다.

본 연구의 진행 및 고찰 과정에서 고분자 응집제의 구조적 특성이 흥미롭다. 다수의 문헌들로부터, 응집 관련 현탁액 내지 광액에서 Ca 양이온의 역

할이 이채롭다. 향후 폴리브덴광과 고분자 응집제에 관한 체계적인 응집연구 및 Ca 양이온 특성 연구가 기대된다.

결 론

폴리브덴 광미 여과액 재활용을 위한 부유선별 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 증류수 현탁액 제타전위 측정결과, 휘수연석과 석영의 등전점(IEP)은 각각 pH 3 및 pH 2.7이었으며 부선흡율을 높일 수 있는 안정화(분산)된 영역은 pH 5~10임을 확인하였다. 반면 순환수 현탁액의 경우, 고분자 응집제의 영향으로 휘수연석의 전타전위값은 pH 4 이상에서 -10 mV 이하로 급격히 감소하였으며 석영도 상당량 감소하였다.

2) 순환수의 pH 조절에 의한 부유선별 결과, 알칼리 영역에서 부선흡율이 급격히 저하되는데 이는 해리된 카르복시(COO⁻) 그룹간의 반발력에 의한 폴리머 사슬의 신장 및 확장, 폴리머 가교 메커니즘(bridge mechanism), 카르복실(COO⁻) 그룹과 광물입자에 부착된 칼슘 양이온(Ca²⁺)의 가교(ion bridge) 역할, 그리고 일부 무극성 폴리머 사슬과 소수성 입자의 상호작용에 의한 응집 현상에 기인한 것으로 판단된다.

3) 약산성 영역인 pH 5.5~6의 경우, 수소이온 농도의 증가로 인해 음이온성 폴리머가 중화되고 고분자 사슬의 기능이 약화됨에 따라 최적조건에서 품위와 회수율이 각각 52.6%와 90.1%, 그리고 50.8%와 91.2%인 최종 정광을 얻을 수 있었다.

참고문헌

박철현, 전호석, 김병곤, 김형석, 한오형 (2009) 동원 NMC 폴리브덴광의 부유선별 특성. 한국지구시스템공학회지, 46, 754-760.
 전호석 외 9인 (2010) 폴리브덴 및 철광 개발을 위한 고도선별 공정개발: 1단계보고서. 지식경제부/한국지질자원연구원.
 Arbiter, N., Fujii, Y., Hansen, B., and Raja, A. (1975) Surface properties of hydrophobic solids. AICHE Symp. Ser., 71, 176-182.

Chander, S. and Fuerstenau, D.W. (1972) On the natural floatability of molybdenite. Trans. SME, 252, 62-69.
 Ersoy, B. (2005) Effect of pH and polymer charge density on settling rate and turbidity of natural stone suspensions. Int. J. Miner. Process., 75, 207-216.
 Friender, J.P. and Kitchener, J.A. (1973) Some physico-chemical aspects of the separation of finely-divided minerals by selective flocculation. Chem. Eng. Sci., 28, 1071-1080.
 Gregory, J. (1989) Fundamental of flocculation. Crit. Rev. Environ. Control, 19, 185-230.
 Gupta, C.K. (1992) Extractive metallurgy of molybdenum. CRC press, Bombay, India, 1-404.
 Healy, T.W. (1961) Flocculation -dispersion behavior of quartz in the presence of a polyacrylamide flocculant. J. Colloid. Sci., 16, 609-617.
 Hogg, R. (2000). Flocculation and dewatering. Int. J. Miner. Process., 58, 223-236.
 Taylor, L.T., Morris, G.E., Self, P.G., and Smart, R.St.C. (2002) Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite. J. Colloid Interface Sci., 250, 28-36.
 Pefferkorn, E. (1999). Polyacrylamide at solid/liquid interfaces. J. Colloid Interface Sci., 216, 197-220.
 Raghavan, S. and Hsu, L.L. (1984) Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. Int. J. Miner. Process., 12, 45-162.
 Smit, F.J. and Bhasina, K. (1985) Relationship of petroleum hydrocarbon characteristics and molybdenite flotation. Int. J. Miner. Process., 15, 19-40.
 Stutzman, Th. and Siffert, B. (1977). Contribution to the adsorption mechanism of acetamide and polyacrylamide on to clays. Clay Clay Minerals, 25, 392-406.
 Werneke, M.F. (1979) Application of synthetic polymers in coal preparation. Soc. Min. Eng. AIME, 79-106, 1-11.
 Ateyok, G. (1988) Adsorption of polymers. Bull. Tech. Univ. Istanbul, 41, 13-32.
 Yarar, B. and Kitchener, J.A. (1971) Selective flocculation of minerals: (1) basic principles, (2) experimental investigation of quartz-calcite, and galena. Trans. IMM 79, C23-C33.

접수일(2010년 9월 11일), 수정일(1차 : 2010년 9월 27일), 게재확정일(2010년 9월 27일)