

Microbubble Column에 의한 인상흑연의 부선에 관한 연구

강현호*, 한오형
조선대학교

A study on Flotation of Crystalline Graphite by Microbubble Column

Hyun Ho Kang*, Oh Hyung Han
Chosun University

1. 서 론

국내의 흑연광 총 매장량은 약 260만 톤 정도이며 국내산 흑연광의 생산 및 수출이 한때는 세계 1위를 점유하였던 적도 있었지만, 중국산(전 세계 생산량의 40%) 흑연이 국제시장을 주도함에 따라 국내의 흑연광산은 현재 일부 광산에서만 채광하고 있는 실정이다.

이러한 흑연은 내열성, 내산성 및 내알카리성 등의 우수한 특성을 가지고 있어, 건전기, 내화용, 원자로, 로켓트 부품 등에 필수적으로 첨가되어 그 용도가 매우 다양한 광종이다. 한편 최근에는 휴대용 전자제품(노트북, 휴대폰, 비디오카메라 등)의 수요가 폭발적으로 증가함에 따라 2차전지인 Li-ion Battery의 국내 생산량도 2006년 2억 개에 이를 것으로 예상되어 전국에 사용된 고순도 흑연의 수요 역시 크게 증가할 것으로 예상된다. 그러나, 우리나라의 경우 2차 전지 등에 쓰이는 고순도 흑연은 전량 고가로 수입에 의존하고 있어 고순도의 흑연 생산을 위한 연구가 더욱 절실한 실정이다.

일반적으로 흑연은 부유선별에서 표면성질이 무극성을 띠므로 유상포수제에 의하여 쉽게 분리되는 특성이 있어 선별이 용이한 것으로 알려져 있으나 실제에 있어서 비교적 품위가 높은 인상흑연의 경우도 인편사이에 미세한 불순물이 들어있어 이들을 효과적으로 분리하기 위해서는 미분쇄가 필요하다. 그러나 미분쇄 과정에서 흑연의 물리적 성질인 윤활성으로 인하여 맥석과의 단체분리를 위한 극미분쇄가 어렵고, 더욱이 일반 부선에 의한 미립자의 낮은 선별도 때문에 미립의 흑연으로부터 고품위의 정광을 생산하는데 많은 어려움이 따른다. 이러한 이유 때문에 흑연 선별장에서는 흔히 마광과 일반부선을 한 조로 하는 공정을 도입하여 이 공정을 수차례 반복, 고품위 정광을 생산하고 있으나 이것은 과도한 생산비를 요구할 뿐만 아니라 작업상의 어려움과 함께 생산량에도 많은 제한을 주게 된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 공정상의 복잡성과 비효율성을 해결하고 고순도 흑연을 생산하기 위한 선 처리 공정으로 F.C. 95% 이상의 고품위흑연광을 생산하기 위해 미분쇄에 적합한 실험실용 Attrition mill을 통해 마광하고 미립자의 처리에 효과적인 Microbubble column 부선기를 이용하여 일련의 실험을 실시, 비교적 단일 공정을 통해 높은 선별효과를 얻을 수 있는 최적조건을 찾는데 그 목적이 있다.

2. 시료 및 실험방법

2-1. 시료

본 실험에서는 (주)태삼진 인상흑연광업소로부터 입수한 원광(F.C. 22.01%)과 동광업소 선광장에서 얻은 1차 조선정광(F.C. 46.67%)을 각각 시료로 사용하였으며 원광의 경우 Jaw crusher와 Disc mill을 거쳐 25mesh 체를 사용, -25mesh로 입도 조정 후 실험에 사용하기 위해 500g씩 sample bag에 넣어 보관하였다. 한편 입도 조정된 원광을 각 실험에 사용하기 위해 5 ~ 30분 마광하여 500mesh를 기준하여 사분한 결과 그 입도 분포는 Table 1과 같았다.

Table 1. Results of a wet screen(500mesh sieve)

Grinding time(min) Size(mesh)		0	5	10	15	20	30
		+500	Wt.(%)	75.43	29.80	18.37	12.13
	F.C. (%)	22.46	55.25	68.67	78.02	81.83	83.17
-500	Wt.(%)	24.57	70.20	81.63	87.87	93.44	94.31
	F.C. (%)	21.46	7.40	11.97	13.27	18.55	18.93

2-2. 시약

기포제(Pine oil), 포수제(Kerosene), 분산제(Sodium Metaphosphate(SMP))를 각각 사용하여 예비실험을 실시한 결과 포수제와 분산제의 첨가량에 따른 효과는 큰 차이가 없고 기포제만으로도 높은 선별효과를 얻을 수 있어, 본 실험에서는 공정의 단순화를 고려하여 기포제만을 사용하여 일련의 실험을 실시하였다.

2-3. 실험방법

마광은 Attrition mill을 사용하여 광액농도 25%, 마광속도 770r.p.m으로 5 ~ 30분 범위에서 습식 마광하여 실험을 실시하였다. 이때 사용한 media는 직경 3.2mm의 zirconia ball을 사용하였고, 마광된 시료는 광액농도 5%로 조절된 다음 5분정도 교반한 후 Microbubble column 부선기를 이용하여 실험을 실시하였다.

한편, 1) 마광시간(단체분리도) 2) 시약(기포제)의 첨가량 3) 급광비 및 세척수량 등 여러 인자들이 부선에 미치는 영향을 조사하였으며 회수된 정광과 광미는 LECO사의 TGA 601을 이용하여 고정탄소 및 회분함유량을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 마광시간에 따른 영향

시료의 단체분리를 위한 적정 마광시간을 조사할 목적으로 마광시간을 조절하면서 실험을 실시하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 마광시간이 증가할수록

그 회수율과 품위가 급격히 향상되는데, 이러한 결과는 마광에 의해 미립으로 분쇄된 흑연과 맥석의 단체분리도가 커져서 정광의 품위를 향상시키는 것으로 보인다.

그러나, 30분간 마광한 경우 정광의 고정탄소 품위과 회수율의 변화폭이 20분과 큰 변화가 없는 것은 Table 1에서 확인 할 수 있듯이, 20분 마광에서 이미 선별에 충분한 입도로 분쇄가 이루어졌기 때문으로 볼 수 있다.

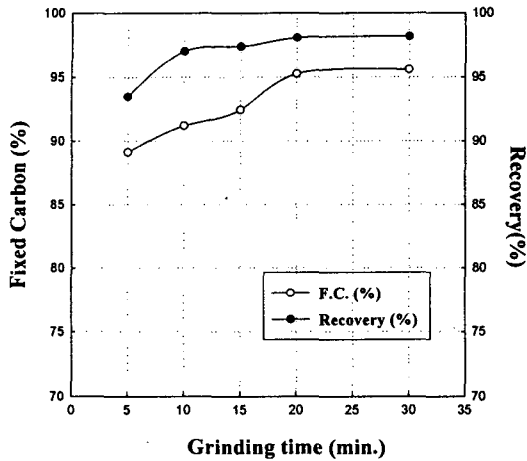


Fig. 1. Effect of grinding time on microbubble column flotation.
(feed rate: 4gr/ton, frother: 9kg/ton, wash water: 1,000ml/min, air flow rate: 960ml/min)

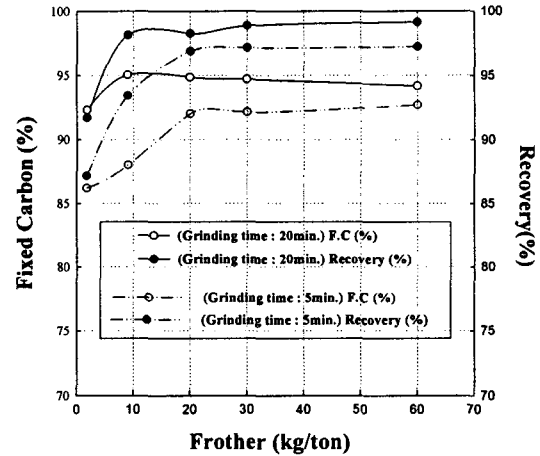


Fig. 2. Effect of frother on microbubble column flotation.
(grinding time: 5 & 20min, feed rate: 4gr/min, wash water: 1,000ml/min, air flow rate: 960ml/min.)

3-2. 기포제 첨가에 따른 영향

기포제 첨가량에 따른 분리효율을 확인하기 위해 일련의 실험을 실시하여 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 이 실험에서는 마광시간이 가장 짧은 5분과 최적 조건으로 확인된 20분 마광한 시료를 가지고 급광량 4gr/min, 세척수량 1,000ml/min, Air flow rate 960ml/min의 조건으로 기포제량을 1.8 ~ 60kg/ton 변화시키면서 실시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 마광시간 5분의 경우는 기포제 첨가량이 20kg/ton 이상부터 F.C. 90% 이상의 정광을 얻을 수 있었으나, 20분의 경우는 기포제 첨가량이 1.8kg/ton에서 F.C. 92.33%를 얻었으며 9kg/ton 첨가 시 F.C. 95.04%를 98.04%의 높은 회수율과 함께 얻을 수 있었다. 이러한 이유는 마광시간이 짧은 경우 흑연의 입자가 커 이를 부유시키기 위해 많은 양의 기포제가 필요한 반면, 20분 마광 시는 흑연입자의 크기가 작아져 적은 양의 기포제만으로도 분리가 용이하게 일어남을 알 수 있었다.

3-3. 급광비에 따른 영향

예비실험을 통해 최적조건으로 확인된 20분간 마광한 시료를 가지고 급광비에 따른 영향을 조사한 결과 Fig. 3과 같이 급광량이 1gr/min인 경우 F.C. 93.38%의 산물을 98.18%의 회수율과 함께 얻을 수 있었으며, 급광량을 최대 20gr/min까지 증가시켜도 고정탄소 함량은 약 1%정도 떨어질 뿐 거의 비슷하였으나 회수율은 12gr/min부터 급격히 감소하는 현상을 나타냈다. 이러한 이유는 8gr/min까지는 미분쇄된 흑연 입자의 무게가 가벼워 기포층의 두께에 큰 영향을 미치지 않아 비교적 두꺼운 기포층(40~45cm)이 유지되면서 충분한 분리가 일어났기 때문으로 보인다.

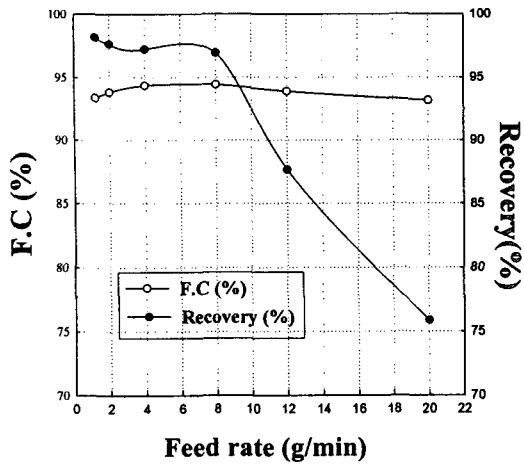


Fig. 3. Effect of feed rate on microbubble column flotation.
(grinding time: 20min, frother: 9kg/ton, wash water: 1,000ml/min, air flow rate: 960ml/min)

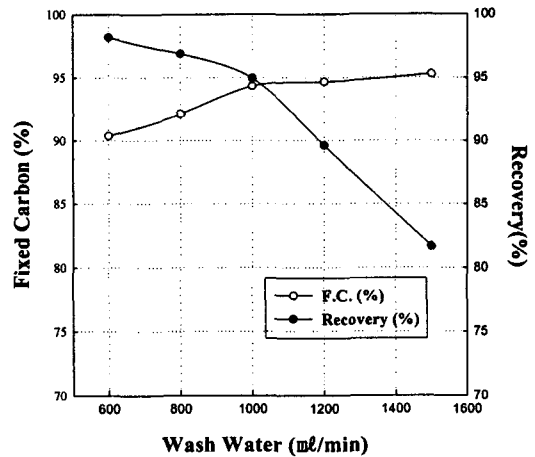


Fig. 4. Effect of wash water on microbubble column flotation.
(grinding time: 20min., frother : 9kg/ton, feed rate: 4gr/min, air flow rate: 960ml/min)

3-4. 세척수량에 따른 영향

Column 부선에서는 세척수 첨가량에 따라 정광의 품위를 조절할 수 있으므로, 이에 따른 선별효과를 확인하기 위해 세척수량을 600 ~ 1,500ml/min까지 변화시키면서 실험을 실시한 결과를 Fig. 4와 같이 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 세척수량이 증가함에 따라 맥석에 대한 세척효과가 뛰어나 고정탄소의 품위는 증가하였으나 회수율은 떨어지는 현상을 나타냈다. 한편, 세척수량이 1,000ml/min일 때 최적 조건으로 94.96%의 회수율을 유지하면서 F.C. 94.32%의 산물을 얻을 수 있었으나 그 이상에서는 회수율이 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

3-5. Air flow rate에 따른 영향

Microbubble column부선에서 선별효과에 영향을 미치는 중요한 인자중 하나인 air flow rate의 변화에 따른 영향을 확인하기 위해 실험을 실시한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Air flow rate가 증가함에 따라 회수율은 점점 감소하는 반면 F.C.의 품위는 1,417ml/min에서 F.C. 95.27%까지 상승하였으나, 그 이상에서는 다시 떨어지는 현상을 나타내었다. 이는 air flow rate가 지나치게 커지면 공기 압력에 의해 Column 내의 기포층 위치가 높아지면서 짧은 길이의 기포층이 형성되어 세척수의 영향을 적게 받음과 동시에 충분한 선별이 일어나지 못하여 일부 맥석광이 흑연광과 함께 동반 부유하기 때문으로 볼 수 있다.

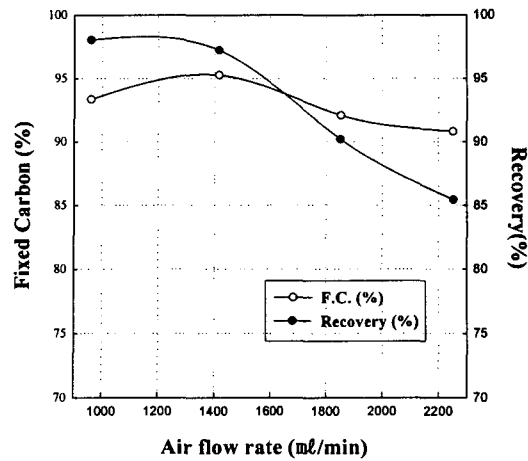


Fig. 5. Effect of air flow rate on microbubble column flotation.
(grinding time: 20min, feed rate: 4gr/min, frother: 9kg/ton, wash water: 1,000ml/min)

3-6. 비교 실험

습식 마광을 한 후 Column 부선을 위한 준비 과정에서 마광된 시료가 매우 빠른 속도로 침강하면서 육안으로 확인이 가능한 분리층이 형성됨을 확인할 수 있어 침강실험을 실시하여 Fig. 6과 같은 현상을 확인할 수 있었다.

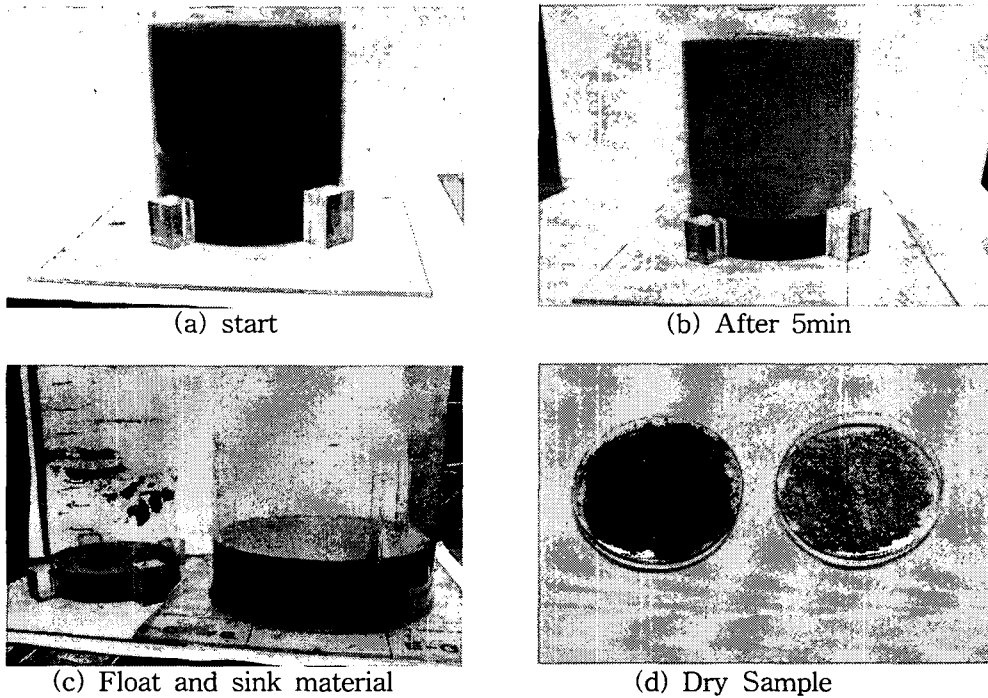


Fig. 6. Results of sedimentation of grinding sample for 5min.

침강에 의한 분리효과를 확인하기 위해 5분 습식 분쇄한 시료를 5분 동안 침강시킨 후 각 산물의 고정탄소 함유율과 무게비를 측정된 결과, sink 산물(F.C. 45.69%, Wt. 49.90%)의 F.C.품위는 원광(F.C. 22.01%)에 비해 약 2배 정도 증가하였으며, float 산물(F.C. 1.37%,

Wt. 50.10%)을 맥석으로 사전에 제거하면 무게비를 50%까지 줄일 수 있어, 실제 생산 공정에 적용할 경우 처리 비용을 절감할 수 있으리라 사료된다.

또한, 일반부선과의 선별효과를 확인하기 위해 Denver sub-A형의 Batch식 부유선별기를 사용, 흑연광을 15분 분쇄하고 4회 정선하여 F.C. 90.23%의 산물을 얻을 수 있었으나, 정선 과정에서 많은 양의 흑연이 광미로 빠져나가 Cum. Recovery 32.06%의 매우 낮은 회수율을 나타내 일반부선에 의한 한계성을 확인 할 수 있었다.

3-7. SEM 사진 분석

마광시간에 따른 단체분리를 확인하기 위해 각각 5분과 20분 마광한 산물의 급광, 정광 및 광미를 전자현미경 분석한 결과 Fig. 7과 같았다. 그림에서 보는 바와 같이 5분 마광한 산물의 정광 및 광미에서 흑연광과 맥석광물의 단체분리가 거의 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한, 20분 마광 산물은 더욱 미분쇄 되어 충분한 단체분리가 이루어짐과 동시에 전체적으로 흑연광의 입도가 현저히 작아져 적은 량의 기포제 첨가에도 부유가 가능한 조건임을 알 수 있었다.

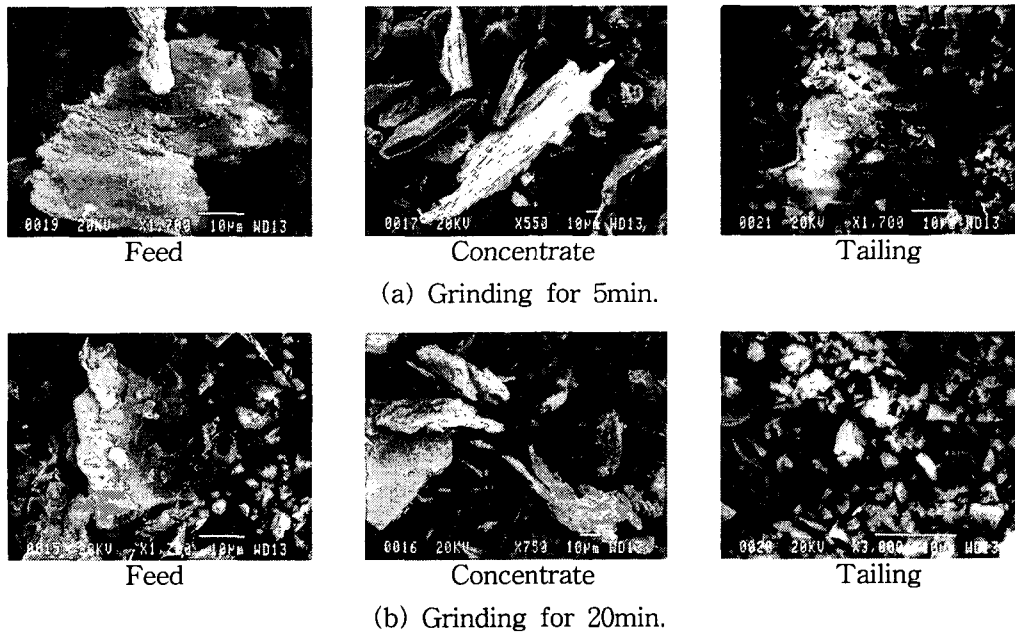


Fig. 7. SEM micrograph of grinding sample for 5 & 20min.

4. 결론

1. 마광시간에 따른 단체분리를 확인한 결과 20분 이상 마광한 산물은 충분한 입도로 마광되어 F.C. 95% 이상의 산물을 높은 회수율과 함께 얻을 수 있었으나, 5분 마광한 산물은 단체분리는 이루어졌으나 흑연광의 입도가 커 기포에 흡착된 흑연광의 무게 때문에 선별 효과가 저하되는 경향을 나타내고 있었다.

2. 기포제 첨가에 따른 영향은 20분 마광 산물의 경우 1.8kg/ton의 첨가량에서 F.C. 92.33%의

정광을 얻을 수 있었으나, 5분 마광 산물은 흑연이 비교적 큰 입자로 구성되어 있어 부유가 어려워 20kg/ton 이상을 첨가하여야만 F.C. 90%이상의 산물을 얻을 수 있었다.

3. 급광비에 따른 영향은 20분 마광 산물의 경우 1gr/min.로 급광하였을 때 F.C. 93.38%의 산물을 98.18%의 회수율과 함께 얻을 수 있었으며 8gr/min까지는 고정탄소의 품위 및 회수율이 거의 비슷하였다. 또한, 20gr/min까지 증가할 경우 고정탄소의 품위는 약 1% 정도 낮아질 뿐 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있었으나 회수율은 75.87%로 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.
4. 세척수의 첨가량에 따라 일부 흑연광과 함께 부유한 맥석광의 세척효과가 높아져 산물의 품위가 증가하였으며 1,000ml/min에서 F.C. 94.32%의 산물을 94.96%의 회수율로 얻을 수 있어 최대의 효과를 나타냈으나 그이상의 첨가량에서는 회수율이 급격히 떨어지는 현상을 확인할 수 있었다.
5. Air flow rate가 증가함에 따라 기포층의 형성이 용이하여 1,417ml/min에서 F.C. 95.13%의 산물을 97.34%의 회수율로 얻을 수 있었으나 그 이상을 초과할 경우 공기압에 의해 기포층의 위치가 상승함에 따라 전체 기포층의 길이가 짧아져 오히려 분리효과가 떨어짐을 알 수 있었다.
6. 본 실험 조건에서 Column에 의한 흑연광의 선별효과에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 마광시간에 따른 입도의 크기이며, 그 밖에 기포제 첨가량과 공기량에 따른 기포층의 두께, 세척수 첨가량이 품위에 영향을 미쳤다.

참고문헌

1. 한오형, 1991: 인상흑연의 품위향상을 위한 Microbubble column 부유기술의 적용, 한국 자원공학회지 Vol. 28.
2. 손병찬, 1994: 자원처리공학.
3. Yoon, R. H., Luttrell, G. H., Adel, G. T. and Trigg, R. D, 1984: Cleaning of Ultrafine Coal by Microbubble Flotation, Proceedings, First Annual pittsburgh Coal Conference, pittsburgh, september 17 - 21.
4. 대한광업진흥공사, 광업진흥. 5월호, 81-90. 2000.
5. Roskill Information Services, Ltd. 2002 "The Economics of Natural Graphite".
6. Fogg, C. T and Boyle, Jr., E. H 1987: Flake and High Crystalline Graphite Availability - Market Economy Countries: A Minerals Availability Appraisal, USBM Inf. Circ. 9122, 40.
7. Yoon, R. H, Adel, G. T, Luttrell, G. H. and Weber, A. T.1987:, "Proceedings, Fourth Korea / USA Joint Workshop on Coal Utilization Technology, Seoul, October 19 -21.
8. 정인복, 양재열, 이수영, 1979: 미분상 흑연광 부선에 있어서 조선정광에 대한 재 마광효율에 관하여, 대한광산학회지, 16권.
9. Mankosa, M. J., Adel, G. T. and Yoon, R. H. 1989: Effect of Operating Parameters in Stirred Ball Mill Grinding of Coal, Power Technology, 59.