

# 石灰石 浮游選鑛에 대한 理論과 實際

具 容 會

<大韓洋灰開慶工場製造課長>

## I. 石灰石 浮游選鑛의 目的

石灰石을 浮選하는 目的은 시멘트 製造原料에 使用하기 爲함이다. 大韓洋灰에서 國內 유일한 濕式工程으로 시멘트를 製造하는 것은 原石品位가 낮아 石灰石을 浮選處理하여 適當한 品位로 향상시켜 原料로 使用하고 있기 때문이다.

鑛物의 浮選處理는 그 鑛物의 浮游度(floatability)에 따라 쉽고 어려운 정도의 差가 있으나 어느 鑛物이든지 浮游시켜 選鑛할 수 있다. <表-1>은 鑛物의 浮游度を 相對적으로 표시한 것으로 石灰石이 他鑛物에 比하여 浮游도가 낮아 選鑛하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 오늘날에는 soup flotation 法이 발달되어 그래도 容易하게 石灰石을 浮游選鑛할 수 있게 되었다.

<表-1> 鑛物의 浮游度

鑛物名	浮游度
石灰石	2.4%
quartzite	5.3
quarty	10.7
mica	12.7
calcite	18.5
kaoline	60.7
pyrite	62.0
chalchopyrite	66.0
coveline	70.0
borinite	85.0
zincbend	62~87
galena	92
輝銅鑛	93

## II. 鑛物浮游의 理論

### 1. 鑛物의 水面 浮游現象

물을 固體의 表面에 滴下하면 一定한 범위로 水面鏡을 만들고 靜止의 位置를 갖는다. 固體와 液體와의 接觸點에 있어 水面鏡은 固體에 대하여 上方으로 引張하는 힘이 생긴다.

<그림-1>은 물의 表面張力에 의한 것으로서 水面鏡 주위의 길이를  $l$ 이라 하면 水面鏡

이 固體를 上方으로 引張하는 힘은  $\delta_1 \sin \theta \cdot l$ 이다. 이제 固體를 水面上에 가만히 놓을 때를 생각해 보자. 固體가 어느 適當한 무게를 가지고 있다면 懸垂角을 이루고 物體는 懸垂할 수 있는 위치까지 到達하여 물의 表面張力의 分力  $\delta_1 \sin \theta$ 와 固體, 液體의 界面張力과 平衡狀態를 유지한다. 이렇게 될 때까지 懸垂角은 變化한다. 鑛物을 上方으로 끌고 支持하는 힘은  $\delta_1 \sin \theta$ 로서 이 값이 最大가 되려면  $\theta=90^\circ$ , 따라서  $\sin \theta=1$ 일 때다. 만약 鑛物이 球形일 경우 최대 圓의 直徑  $d$ 에 의하여 支持될 때 최대 圓의 直徑은 다음 式에 의해서 計算될 수 있다.

$$\frac{\pi}{6} d^3 (\delta_1 - \delta_2) = \pi d \beta \cdot \sin \theta$$

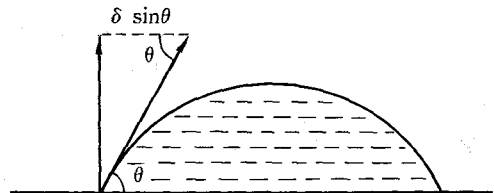
$$\therefore d = \sqrt{\frac{6 \beta \cdot \sin \theta}{\delta_1 - \delta_2}}$$

$\beta$ : 極大支持力(液의 表面張力)

$\delta_1$ : 鑛物의 比重

$\delta_2$ : 液體의 比重

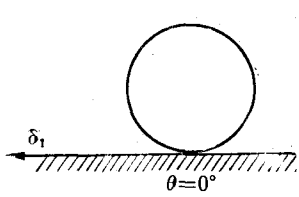
正六面體일 때는 一邊의 길이를 다음 式에 의해서 計算할 수 있다.



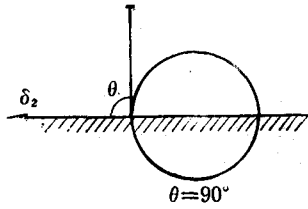
<그림-1>  $\delta_1$ : 물의 表面張力

$\theta$ : 接觸角

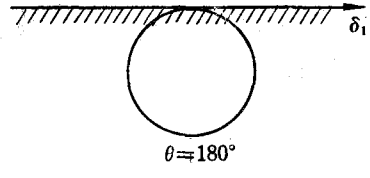
$dl$ : 水面鏡 주위의 線邊의 極微의 長



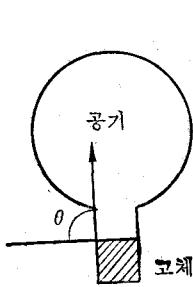
<그림-2>



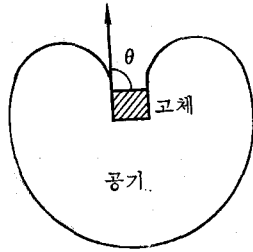
<그림-3>



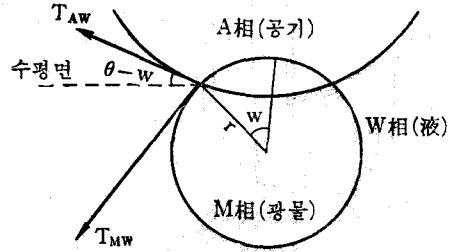
<그림-4>



<그림-5>



<그림-6>



<그림-7>  $\theta$ : 接觸角  
 $r$ : 粒子的 半徑

$$S^3(\delta_1 - \delta_2) = 4S\beta$$

$$\therefore S = \sqrt{\frac{4\beta}{\delta_1 - \delta_2}}$$

$S$ : 一邊의 길이

$\delta_1$ : 鑛物의 比重

$\beta$ : 液의 表面張力

$\delta_2$ : 液體의 比重

鑛物을 浮游시킬 때 浮游鑛粒의 크기는 固體, 液體, 氣體 三相의 接觸線 길이에 비례한다. 특히 미세한 粒子를 水面에 撒布할 때 잘 浮游하는데 이 微粒子 전체의 浮游力은 三相 接觸線 전부의 和에 비례하므로 多量 浮游할 수 있다.

### 2. 氣泡과 鑛粒과의 接着

水中에서 발생한 氣泡과 鑛物이 接着할 경우 空氣, 물, 固體의 三相間에 界面張力이 作用한다. 이때 平衡狀態를 유지하여 일정한 接觸角을 형성한다. 氣泡과 固體와의 接點에 接線과 固體面과의 이루는 角을  $\theta$ 라 하면

$\theta=0^\circ$ 일 때  $\sin \theta=0$ .....接着極小

$\theta=90^\circ$  "  $\sin \theta=1$ .....接着 1

$\theta=180^\circ$  "  $\sin \theta=0$ .....接着極大

가 된다. 만일 氣泡과 鑛粒에 비해서 대단히 크면 鑛粒과 氣泡과의 接着은 <그림-5>, <그림-6>과 같은 경우가 될 것이다.

<그림-5>의 경우 鑛粒의 支持點은 물의 表面에 뜬 경우와 같고 <그림-6>의 경우는 接着極大로서 全面的으로 鑛粒과 氣泡과 接着하고 있

다고 생각된다. 氣泡 表面에 粒子가 懸垂인 상태일 때 직경이 큰 球狀氣泡에 附着한 球狀의 粒子를 생각해 보자.

$2\omega$ 를 接觸弧에 대한 中心角이라 하면 支持表面張力은 水平面과 角  $\theta-\omega$ 를 이루고 支持하는 힘은  $2\pi r \cdot \sin \omega \cdot T_{AW} \cdot \sin(\theta-\omega)$ ,  $\sin \omega \cdot \sin(\theta-\omega)$ 에 따라  $\omega$ 가 커질수록 힘이 커지며 最大値에 달하고 차츰 減少한다. 平衡條件일 때  $(2\pi r \sin \omega) T_{AW} \sin(\theta-\omega) = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho-1)g$  이고 氣泡의 支持力은  $\frac{1}{2}\cos(\theta-2\omega) - \frac{1}{2}\cos\theta = \frac{1}{2}R$ , 즉  $\cos(\theta-2\omega) = R + \cos\theta$ 가 된다.

$$\sin \omega \cdot \sin(\theta-\omega) = \frac{1}{2}\cos(\theta-2\omega) - \frac{1}{2}\cos\theta$$

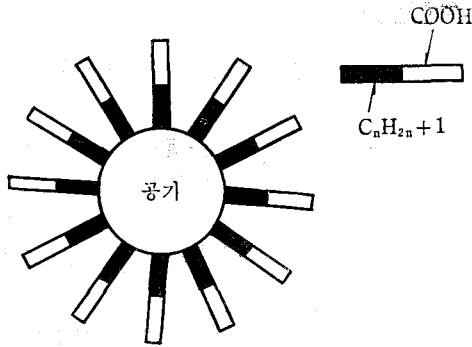
$$R = \frac{4r^2(\rho-1)g}{2T_{AW}} \quad \rho: 粒子的 比重$$

이 支持力이 重力의 파괴력을 훨씬 넘을 때에는 氣泡은 아래로 내려가며 氣泡과 液의 界面은 아래로 이동하여 결국  $\omega$ 는 증가한다. 支持力  $\sin\theta$ 는  $\sin(\theta-\omega)$ 가 되므로 支持力의 減少가 나타나고 支持力이 점점 줄어서 重力의 파괴력과 맞서게 되면 비로소 安定한 平衡을 유지한다.

### 3. 기름의 水面 擴散

기름을 물위에 떨어뜨린 경우를 생각하면 기름의 성질에 따라서 물, 기름, 空氣의 三相의 界面

張力에 의해서 接觸角을 형성하고 靜止의 位置에 온다. 이때 接觸角이 0일 경우 기름은 水面에 극히 얇은 film 이 되어 퍼진다. 약간 동일한 量을 水面에 떨어뜨리면 擴大하는 面積은 항상 동일하다. 脂肪酸의 경우를 생각되면 分子는 有極基와 無極基로 되어 있고 有極基,  $C_n H_{2n+1}$  은 공기와 親和力이 크고 無極基, COOH 는 물과 親和力이 강하다. 기름 한방울이 氣泡과 만나게 되면 기름은 곧 水面, 즉 空氣와 물의 接觸面에 單分子層이 될 때까지 擴大를 계속한다.



<그림-8>

<그림-8>은 氣泡가 油膜에 의하여 油被氣泡된 상태이다. 이러한 氣泡가 浮游性鑛物과 접촉할 때는 兩者의 접촉이 良好하게 되며 鑛物은 浮揚할 기회를 갖는다. 이 경우 浮游鑛物은 기름에 의해서 미리 적당히 油被되어 接着은 쉽게된다.

### 3. 氣泡와 鑛粒의 吸着理論

水溶液 중에 溶解 gas 에 의해 過飽和되어 있으면 gas 는 無極物質의 表面에 우선적으로 接着한다. 氣泡와 鑛粒의 接着은 選擇의이어야 한다. 그렇지 않으면 浮游選鑛에 의한 鑛物 분리

는 불가능하다. 無極物質이 bubble 에 接着하면 그 순간 어떤 接觸角을 형성하고 고체에 묻은 물을 배척하는 경향이 있다. 이렇게 하여 어느 mineral 에 대해서는 氣相속으로 끌어들이는 경향이 있고 他 mineral 은 물 속으로 집어 넣는 경향이 있다.

## III. 石灰石 浮選試藥

浮游選鑛法에 있어서 氣泡를 만들고 鑛物과 氣泡를 接着시키고 기타 여러 가지 作用을 하도록 試藥을 사용한다. 이 試藥이 浮游選鑛을 하는데 중요한 부분을 점하고 있다. 그 종류는 많아서 無機, 有機, 可溶性, 不可溶性, 天然產, 人造 등 多種多樣으로 목적에 따라 사용되고 있다. 石灰石 浮選에도 여러가지 試藥이 있으나 그 浮游度를 높일 수 있는 試藥은 다음과 같다.

### 1. 起泡劑 (frother)

泡沫 浮游選鑛에 있어서 필요한 크기와 量의 氣泡를 만드는 試藥을 起泡劑라 한다. 맑은 물은 攪拌하여도 氣泡가 생기지 않고 생긴다 하더라도 水表面에 나오는 즉시 消滅하며 泡沫을 만들지 못한다. 그러나 少量의 起泡劑를 사용하면 氣泡는 맹렬히 발생하여 表面에 나와도 파괴되지 않고 泡沫을 형성한다. 즉 起泡劑를 가하면 溶液의 表面張力을 一般의으로 低下시킨다. 이것은 表面에 起泡劑가 吸着되는 까닭이다. 이와 같이 液體의 表面張力을 低下시키는 物質을 起泡劑로 選擇하면 浮選에 적당한 試藥이 된다.

起泡劑는 서로 반대되는 二個의 成分으로 된 구조인데 分子의 一方은 有極이고 他方은 無極

<表-2>

石灰石 浮選에 사용되는 frother 의 成分表

種 類	nomenclature	molecular formula	density (g/ml)	boiling point (°C)	molecular weight	含有量 (%)
M.I.B.C.	methyl isobuthyl corbinol	$(CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3$	0.806	131.4	102.17	100
fusel oil	2 methyl corbinol-1	$CH_3CH_2CH(CH_3)_2CH_2OH$	0.816	128	88.15	60
		$(CH_3)_2CHCHOHCH_2CH_3$	0.826	127.5	102.17	35
	ketone 類					3
	propyl alcohol	$CH_3CH_2CH_2OH$	0.804	97.19	60.09	trace
iso buthyl alcohol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	0.801	108.39	74.12	trace	

<表-3>

frother 混合使用別 농축 CaCO<sub>3</sub>% 상승률 비교

혼합 비율	구분	feed slurry CaCO <sub>3</sub> %	conc. slurry CaCO <sub>3</sub> %	reject slurry CaCO <sub>3</sub> %	농축 slurry CaCO <sub>3</sub> % 상승률
MIBC	100%	73.01	83.00	19.75	9.99
MIBC fusel	50% 50%	73.00	82.90	19.85	9.90
MIBC fusel	20% 80%	73.05	82.67	20.05	9.62
fusel	100%	73.20	81.47	22.25	8.27

<表-4>

fusel oil B.P. 別 性能比較

frother 종류	B.P. °C	S.G.	distillation yield %	feed slurry CaCO <sub>3</sub> %	conc. slurry CaCO <sub>3</sub> %	reject slurry CaCO <sub>3</sub> %	농축 slurry CaCO <sub>3</sub> % 상승률
M.I.B.C.	131	0.806	—	73.01	83.00	19.75	9.99
fusel oil	原 夜	0.869	—	73.20	81.47	22.25	8.27
	88~90	0.856	36.84	72.90	81.90	21.12	9.00
	90~94	0.811	5.26	73.15	82.12	21.00	8.97
	94~120	0.810	31.57	72.95	82.85	20.25	9.90
	120~130	0.808	21.05	73.10	83.07	19.75	9.87

이다. 그리하여 一方은 물과 親和하고 他方은 물을 排斥한다. 石灰石 浮游選鑛에 사용되는 起泡劑로서는 M.I.B.C. (methyl iso buthyl corbinol) 와 fusel oil 이 있다. M.I.B.C. 는 camphar oil 에 속하는 종류로서 石油의 副産物로 나온다. 氣泡는 強韌하지만 필요 없을 때에는 消泡가 容易하다. fusel oil 은 酒精製造의 副産物로서 不純物이 많고 水分이 多量 含有되어 있으며 主成分은 amyl alcohol 이다. M.I.B.C. 와 fusel oil 을 1:4 의 비율로 混合하여 사용하고 있으며 使用量은 M.I.B.C. 6 c.c./t, fusel oil 24 c.c./t 정도 된다.

石灰石 浮選에 사용되는 frother 의 成分은 <表-2>와 같다.

石灰石 浮選에 frother 를 混合 사용하여 그 性能을 비교해 본 결과 <表-3>과 같다.

이상의 결과로 보아 M.I.B.C. 全量을 사용했을 때 농축 slurry 의 上昇率이 제일 높고 fusel 全量을 사용했을 때 제일 낮은 것을 알 수 있다.

<表-4>는 fusel 을 distillation 하여 石灰石 을 浮選한 결과이다. 上記 결과로 120~130°C 에서 distillation 한 것이 比重 0.808 로서 가장 性能이 좋다는 것을 알 수 있다.

2. 捕集劑 (collector)

捕集劑로는 有機鹽類 또는 弱有機酸이 있고 合成有機化合物 등이 있다. 이들 分子의 一部分은 有極이고 他部分은 無極이다. 그리고 有極部에서는 다시 한 개의 有極陽 ion 과 有極陰 ion 에 電離된다. 捕集劑로 널리 사용되는 것은 有機酸으로 脂肪酸, 비누, xanthate 類, 置換된 dithiophosphoric acid 등이 있다. 化學的 捕集劑는 陰 ion 捕集性的 것과 陽 ion 捕集性的 것으로 二大分되는데 前者는 水中 ion(-)이 鑛物의 表面에 作用하는 것으로 金屬鑛物의 浮選에 사용되며 後者は 水中 ion(+)이 鑛物捕集作用을 한다. 이것이 주로 珪酸鹽 鑛物浮選에 適用된다. 脂肪酸은 炭化水素의 誘導體이어서 炭化水素의 H 原子를 COOH 基로 置換한 것이다. 이와 같은 脂肪酸 중 몇가지가 石灰石 浮選에 使用된다. 脂肪酸과 그 Alkali 鹽類 즉 石鹼이 이에 속한다. 脂肪酸은 C<sub>12</sub> 이상 C<sub>20</sub> 이하의 것으로 無極性 炭化水素基가 길면 점차 捕集性이 증가된다. 當工場 試運轉時에는 oleic acid 를 사용하였으나 經濟性이 낮아 65년부터 coconut oil 과 rice bran oil 을 사용하고 있다. coconut oil 은 그 主成分이 飽和脂肪酸인 laurin 酸이 44~51% 含有되어 있고 iodine value 가 10 mg KOH/g 이며 saponifi-

<表-5>

frother 量 변화도 conc. slurry CaCO<sub>3</sub>% 上昇率比較

구분	slurry 처리량 (톤)	MIBC 사용량 (l)	fusel 사용량 (l)	\$/당 MIBC 사용량(cc/\$)	\$/당 fusel 사용량(cc/\$)	conc. slurry CaCO <sub>3</sub> % 상승률	slurry 처리하데 frother 가거	21,000 톤
MIBC 100%	18,079	353.7	—	19.56	—	9.99		85,062
MIBC 50% fusel 50%	21,590	282.8	282.6	13.10	13.09	9.90		81,492
MIBC 20% fusel 80%	49,816	298.0	1,219.1	5.98	24.47	9.62		72,008

<表-6>

feed slurry fineness 別 conc. slurry CaCO<sub>3</sub>% 上昇率

feed slurry				conc. slurry				CaCO <sub>3</sub> % 上昇率
fineness	fineness			fineness	fineness			CaCO <sub>3</sub> %
	+147μ%	+88μ%	+74μ%		+147μ%	+88μ%	+74μ%	
70.67	2.07	8.50	12.16	82.95	0.45	2.81	5.04	12.28
73.97	1.56	7.27	11.36	83.84	0.30	2.86	5.64	9.87
74.80	1.48	6.79	10.34	82.26	0.49	3.51	6.42	7.46

cation value 가 250 mg KOH/g 으로 鹼化價가 높은 飽和脂肪酸을 多量 含有하고 不飽和脂肪酸은 적다는 것을 알 수 있다. rice bran oil의 主成分은 不飽和脂肪酸인 oleic acid를 48% 含有하고 있고 iodine value 가 90 mg KOH/g, saponification value 가 180 mg KOH/g 으로 不飽和脂肪酸을 多量 含有하고 있다는 것을 알 수 있다. rice bran oil 87.5%와 coconut oil 12.5%를 混合하여 soap를 만들어 2% soap solution으로 稀析시켜 사용하고 있다. 그 使用量은 feed slurry 噸當 9l 정도이다.

#### IV. 石灰石 浮選效率 向上을 위한 試驗

##### 1. 試驗 使用量 變化

flotation을 좀더 效率的으로 運轉하여 經濟性을 높이기 위해 frother 使用量을 變化시켜 運轉하여 보았다.

- 1) 試驗期間: 71년 3월 25일~71년 4월 19일
- 2) 試驗結果: 供給 slurry가 cell에서 conc. slurry로 될 때까지의 時間을 측정하여 19분 경과하는 것을 알 첫단계 試驗은 frothor로 MIBC 全量을 collector와 混合하여 각 cell에 注入시키고 浮選된 conc. slurry의 CaCO<sub>3</sub>% 上昇率을 測定하였다. 둘째 단계 試驗은 MIBC 50%, fusel oil 50%, 세째 단계 試驗은 MIBC 20%, fusel

oil 80%로 混合하여 각 cell에 注入시켜 conc. slurry CaCO<sub>3</sub>% 上昇率을 각각 測定하였다. 試驗은 error 폭을 줄이기 위하여 Alkalimetry로 測定하였다. 그 試驗 결과는 <表-5>와 같다.

이상의 결과로 보아 MIBC 全量 使用時가 CaCO<sub>3</sub>% 上昇率이 제일 높으나 經濟性이 낮고 20% MIBC 使用時가 經濟性이 가장 높다는 것을 알 수 있다.

##### 2. 供給 slurry의 fineness 變化

起泡劑와 捕集劑를 一定量 사용하고 供給 slurry의 fineness를 變動시켜 conc. slurry의 CaCO<sub>3</sub>% 上昇率과 fineness 變化를 검토하였다.

- 1) 試驗期間: 71년 6월 23일~71년 7월 25일
- 2) 試驗結果: frother로 MIBC 20%, fusel 80%를 사용하여 conc. slurry CaCO<sub>3</sub>% 上昇率에 미치는 영향을 feed slurry의 fineness 別로 分離測定하였다. feed slurry fineness 別 conc. slurry CaCO<sub>3</sub>% 上昇率은 <表-6>과 같다.

上記 試驗 결과로 feed slurry의 CaCO<sub>3</sub>%가 낮을수록 CaCO<sub>3</sub>% 上昇率이 높고 feed slurry의 fineness가 높을수록 오히려 CaCO<sub>3</sub>% 上昇率이 떨어짐을 알 수 있다. 또 feed slurry의 fineness에 關係 없이 conc. slurry의 fineness는 일정함을 알 수 있다.