



## 浮游選鑛(Flotation)에 對하여

— 硯砂精製를 中心으로 —

龍馬機械工業(株)代表理事 柳 澤 秀\*

### 1. 浮選(flotation process)의 概要

鑛石으로부터 有用鑛物을 選別해내는 作業에 있어서 일찍부터 發達한 篩分(screening), 比重選別 및 磁力選別等은 鑛物의 物理的 性質의 差異를 利用하여 選別하는 選鑛法인데 이에 對하여 浮游選鑛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.

기름기가 묻어 있는 바늘을 물위에 가만히 놓으면 가라 앉지 않고 뜬다. 물보다 比重이 큰 바늘이 물위에 뜨는 것은 이 두 物質間의 表面의 性質이 다르기 때문이다.

浮游選鑛이란 이와 같이 鑛物의 表面이 가지는 特有的 性質의 差異를 利用하여 特定한 鑛物을 물위에 뜨게 하고 나머지 鑛物들은 물속에 남겨 둬으로써 서로 分離하는 選別方法이다.

이러한 選別은 鑛物의 比重에는 關係가 없고 오직 表面의 性質은 變化시킴으로써 選別을 任意로 할 수가 있다.

鑛物中에는 기름에 잘 젖으나 물에는 잘 젖지 않는 疎水性인 鑛物과 기름에는 잘 젖지 않으나 물에는 잘 젖는 親水性인 鑛物이 있다.

親水性 鑛物은 물에 잘 젖으므로 물속에 沈降여하 水面으로 뜨기 어렵다. 그러나 黃化鑛物과 같은 疎水性 鑛物은 물에 잘 젖지 않으므로 그 粒子가 氣泡를 만나면 함께 물위로 뜨려고 한다

實際 浮選에서는 鑛物固有의 表面性質을 利用할 뿐만 아니라 여러가지 浮選試藥을 使用하여 人爲的으로 그 表面을 疎水性으로 만들어 잘 뜨도록 하고 때에 따라서는 疎水性인 鑛物의 表面을 親水性으로 바꿀 수도 있다. 即鑛物 表面에 要求되는 選鑛試藥(捕收劑)을 吸着시켜서 皮膜을 입히면 疎水性으로 되는 것이다. 이렇게 表面이 疎水性으로 變化한 鑛粒은 鑛液속에서 氣泡에 附着되며 뜨게 되는 것이다.

鑛物의 浮游度(floatability)는 물에 對한 鑛物 表面의 性質에 따라 定하여진다. 即 鑛物이 물에 잘 젖고 또 젖지 않는 程度, 다시 말하면 濕潤度(wettability)에 따라서 定하여진다. 이는 表面의 分子들이 有極性, 無極性에 따라 定하여진다. 例를 들면 소금( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ )과 같은 有極性 物質은 물에 잘 젖고 파라핀( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )과 같은 無極性 物質은 물에 젖지 않는다. 特히 黃化物의 大部分은 自然浮游度를 가지고 있으며 酸化鑛物 硯酸鹽鑛物들은 自然浮游도가 없다.

一般的으로 큰 浮游度를 가진 物質들은 순수한 金屬, 黑鉛, 黃, 다이아몬드 및 여러가지 黃化鑛物들이다.

浮游選鑛法은 다른 選別法에 比하여 選鑛費가 약간 비싸게 드는것이 결점이나 全體的인 面에서 본다면 더욱 經濟的이다.

實際 操業에 있어서는 浮游選鑛만으로 選別을 完了하는것 보다는 다른 選別方法과 연결하여 가장 合理的이고 經濟的인 選鑛方法을 採擇하여

\* 鑛業技術士(選鑛)

야 한다.

## 2. 浮選의 應用과 操業

鑛石中の 有用鑛物을 浮選으로 處理하여 回收 하려면 1) 破碎, 2) 磨鑛, 3) 分級, 4) 浮選, 5) 精鑛의 脫水, 6) 廢水와 廢石의 處理 등의 工程을 거쳐야 한다.

鑛山의 採掘場에서 選鑛場에서 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 들어서 粉碎한다. 粉碎 理由는 鑛石粒子가 浮選에 適當한 懸濁液을 만들어야 하고 普通鑛石 1粒子中에 構成鑛物 數成分이 混在되어 있는것을 1粒子 1成分으로 만들기 一單體分離— 爲해서이다.

浮選에 適當한 粒子의 크기는 鑛石의 種類에 따라서 다르지만 一般的으로 黃化金屬鑛은 5~200 $\mu$ , 非金屬鑛石은 60~80 $\mu$ , 石炭은 100~3,000 $\mu$  程度로 알려져 있다.



그림 1. The Feldspar Corp., Spruce Pine. N.C.의 규사, 장석 부선 조업계통도

그림-1은 North Carolina 州 Spruce pine 에 있는 The Feldspar Corp.의 選鑛工場인 代表的인 Pegmatite 鑛의 選鑛系統圖<sup>1)</sup>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

原鑛은 alaskite 와 花崗岩이며 品位는 SiO<sub>2</sub>: 74.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15.9%, Na<sub>2</sub>O: 4.9%, K<sub>2</sub>O: 3.1%, CaO: 0.8%, MgO: Tr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.5% 이고 또한 鑛物組成은 長石: 58%, 石英: 32%, 雲母: 8%, 그리고 柘榴石: 2%이다.

처음에 -1.17mm 로 磨鑛한 後, 脫 Slime 을

行하여 雲母浮選, 鐵浮選, 長石浮選의 3段階로 浮選을 行한다. 即, ① 雲母浮選은 脫 Slime 한 鑛石을 黃酸: 750g/t, Amine: 200g/t, 燃料油: 875g/t, pine oil: 100g/t 을 各各 添加하고 鑛液의 濃度 70%固體로 條件시킨後 pH: 3 程度에서 雲母를 Froth 로 浮上分離한다. ② 鐵浮選은 雲母浮選의 尾鑛을 Rake Classifier 로 보내 脫 Slime, washing 그리고 鑛液의 濃度 70%固體로 하여 黃酸: 375g/t, 石油 Sulfon 酸鹽: 375g/t, 燃料油: 150g/t, pine oil: 50g/t 을 添加하여 條件시킨 後, pH: 3~4에서 Froth 로 含鐵鑛物을 分離한다. ③ 長石浮選은 鐵浮選의 尾鑛을 Rake classifier 로 보낸後, HF: 600g/t, Amine: 200g/t, 燃料油: 300g/t, pine oil: 75g/t 을 添加하여 條件시킨 다음 pH2.5에서 長石을 Froth 로 分離한다. 이렇게 浮選한 尾鑛은 硃砂精鑛이 된다.

[參考: 弗化水素酸을 使用하지 않는 새로운 長石浮選法이 開發되었음. 黃酸 酸性下에서 浮選劑로 高級脂肪族 Amine 鹽과 石油 Sulfon 酸鹽을 添加하여 長石을 Froth 로 浮上分離하는 것을 成功하였다]<sup>2)</sup>

上記浮選試藥中 黃酸과 弗化水素酸을 加하여 鑛液의 pH를 約 2.5~4.0範圍로 調節한다. 이와 같이 浮選條件의 調節을 目的으로 하는 試藥을 調節劑라고 부르고 特히 pH의 調節을 爲한 試藥을 pH調節劑라고 한다. 浮選에 있어서 pH의 調節은 매우 重要하며 가령 黃鐵鑛은 알카리性 鑛液에서는 浮游하지 않는다.

또한 Amine(RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)과 石油 Sulfon 酸鹽(RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup> 또는 NH<sub>4</sub>, Na)은 雲母, 長石 그리고 鐵鑛物에 選擇的으로 作用하여 鑛粒表面에 疎水性을 부여한다. 이러한 目的으로 添加되는 試藥을 捕收劑(Collector)라고 부른다.

燃料油는 捕收作用을 助長시키며 捕收力을 強하게 한다. 따라서 燃料油와 같은 目的으로 使用되는 試藥은 捕收助長劑라고도 한다.

그리고 pine oil 은 氣泡의 수명을 길게하고 氣泡를 強인하게 하는 役割을 하며 起泡劑(frother)라고 부른다.

以上과 같은 選鑛方法으로 最終精鑛 品位는 長石精鑛이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 19.3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.06%이고

硃砂精鑛은  $Al_2O_3 : 0.25\%$ ,  $Fe_2O_3 : 0.03\%$ 이며  $SiO_2$ 는 98% 以上の 것을 選鑛粗鑛 100t 當 長石精鑛 48t, 硃砂 25t, 雲母 3t을 各各 生産하고 있다.

한편 우리 나라의 花崗岩은 分布가 廣範圍하고 埋藏量도 豊富하며 硃砂와 더불어 長石도 回收할 수 있으므로 그 利用面에서 海邊砂보다 많은 長點을 지니고 있다.

筆者의 花崗岩으로 부터 硃砂 및 長石의 回收에 關한 研究<sup>3)</sup> 結果를 소개하던 다음과 같다.

原鑛(北漢山花崗岩)의 品位는  $SiO_2 : 74.1\%$ ,  $Al_2O_3 : 12.3\%$ ,  $Fe_2O_3 : 0.6\%$ ,  $N_2O : 4.65\%$ ,  $K_2O : 4.54\%$ ,  $CaO : 0.20\%$ 이고 또한 鑛物組成은 長石 : 64.5%, 石英 : 31.9% 그리고 雲母 및 含鐵鑛物이 3.54%이다.

以上과 같은 花崗岩에 對한 浮選試驗 結果는 各 精鑛品位가 長石精鑛이  $Al_2O_3 : 17\%$ ,  $Fe_2O_3 : 0.1\%$ 이고 硃砂精鑛은  $SiO_2$ 는 99.6%이고  $Al_2O_3 : 0.2\%$ ,  $Fe_2O_3 : 0.03\%$ 의 것을 選鑛粗鑛 100t 當 長石精鑛 41.6t, 硃砂精鑛 23.8t을 各各 回收할 수 있음을 確認하였다.

### 3. 鑛石表面과 浮選試藥의 作用

浮選을 하기 爲해서는 鑛石表面을 疎水性으로 할 必要가 있다. 이 目的으로 捕收劑가 添加된다. 그리고 浮游性이 弱한 鑛石 或은 一段 浮游性を 抑制했던 것을 다시 浮游하기 쉽게 하기 爲해서 活性劑(activator)를 添加한다. 한편 浮游性이 강한 鑛石을 沈下시키기 爲해서 抑制劑를 添加한다. 其他 氣泡의 安定性を 좋게 하기 爲해서 起泡劑가, 鑛液의 pH를 調整하는 pH調節劑가 添加된다. 이것들의 重要한 것을 表-1에 綜合하였다. 浮選은 이들 試藥을 適時, 適當한 回路에 加해서 分離를 하고 있다. 試藥의 作用 機構는 鑛石의 種類에 따라 다르다.

#### 1) 捕收劑의 吸着

捕收劑의 吸着과 鑛石의 浮游性에 關한 研究는 選鑛技術로서 着實하게 發展이 되어 왔으나 그 原理의 解明에 對해서는 지금까지도 未知한 點이 많다.

그러나 그 研究結果 다음 說이 提出되고 있다

〈表 -1〉 一般的으로 使用되는 浮選試藥

(1) 起 泡 劑	Pine oil, MIBC, Cresylic acid.
(2) 捕 收 劑	Xanthate ROCSS Na(K) Aerofloate[(RO) <sub>2</sub> PSS] Na(K, H) 脂肪酸 RCOOH(Na) Alkyl sulfonate RSO <sub>3</sub> Na Amine RNH <sub>2</sub> RRNH <sub>2</sub>
(3) 活 性 劑	黃酸銅 CuSO <sub>4</sub> 黃化소다 N <sub>2</sub> S
(4) 抑 制 劑	要黃酸鹽 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaHSO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> 靑化物 NaCN 黃酸亞鉛 ZnSO <sub>4</sub> Tannic acid Starch
(5) pH調節劑	黃酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 소다灰 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 石灰 Ca(OH) <sub>2</sub>

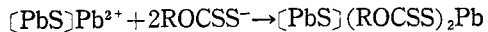
#### i) 化學反應說

#### ii) 이온交換吸着說

#### iii) 中性分子吸着說

i)은 捕收劑 이온과 金屬이온이 化學反應에 依하여 不溶性鹽을 만들고 이것이 疎水性이기 때문에 鑛石이 浮游한다는 說. ii)는 捕收劑 이온이 鑛石表面에 吸着되어 있는 이온과 交換吸着한다는 說. iii)과 ii)는 같지만 中性分子로 되어 있다는 說.

이 說들은 오랫동안 論議對象이 되어 왔지만 鑛石의 表面性質에 依하여 어느 說이라도 일어날 수 있다는 것이 證明되어 왔다. 即 例를 들면 方鉛鑛(PbS) 表面에 露出되어 있는 重金屬이온(Pb<sup>2+</sup>)과 結合하여 다음과 같이 反應에 依하여 不溶性 金屬鹽의 膜을 만든다.<sup>4)</sup>

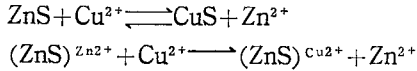


捕收劑가 吸着 或은 反應에 依하여 鑛石表面이 疎水性으로 되는 것은 모두 捕收劑의 疎水基 때문이다. 捕收劑의 吸着은 鑛液의 pH에 依하여 많은 影響을 받는다.

#### 2) 活性劑의 作用

浮游性이 弱한 鑛石을 強하게 하기 爲해서는 i) 鑛石表面을 組成이 다른 皮膜으로 한다. ii) 表面電氣化學的인 性質을 變化시킨다. 等의 方法을 取한다. 例를 들면 黃酸銅(CuSO<sub>4</sub>)이 閃亞鉛鑛(ZnS)을 活性化하는 作用原理는 Cu<sup>2+</sup> 이온

이閃亞鉛鑛의表面에作用黃化銅(CuS)을만들어閃亞鉛鑛의表面을皮覆하기때문이다.<sup>5)</sup>即



가된다.黃化銅은浮游도가크므로表面에黃化銅의皮膜이形成된閃亞鉛鑛도浮游도가커져서쉽게浮游하게된다.

한편長石과石英을分離浮選할때弗化水素酸을使用하면酸性領域에서長石을浮游시키고石英을抑制시켜分離可能하게한다.

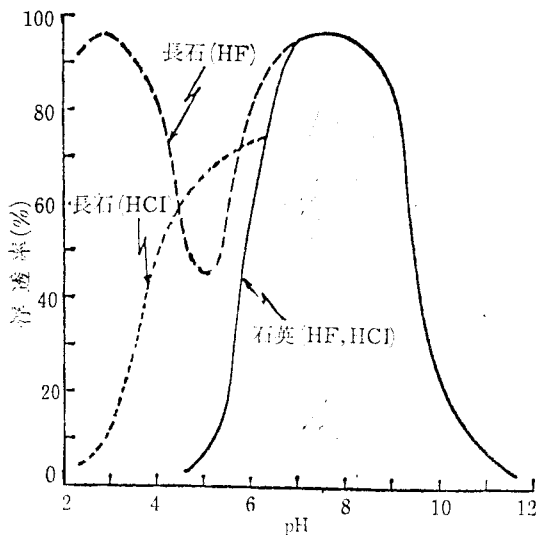


그림 2. 아민(60g/t)을捕收劑로서石英 및長石의浮選에서HF와HCl의作用<sup>6)</sup>

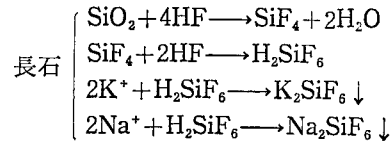
그림-2는Amine을捕收劑로使用하고石英 및長石을分離浮選할때HF의作用을나타낸그림이다.

이그림에依하면pH:3에서石英은거의浮游하지않으나長石은거의100%浮游하는現象을보여주고있다.이러한浮游성의差異를利用하여實際浮選에서는pH:3.0에서HF-Amine系로石英과長石의分離浮選을行한다.

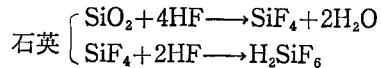
1964年下飯坂潤三氏はHF가長石의活性劑로作用하는메카니즘을다음과같이發表하였다.<sup>7)</sup>

弗化水素酸은長石中のSiO<sub>2</sub>분과反應하여H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>가生成되어이것이長石表面의K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>이온과反應하여물에難溶性인K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 또는Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>를만들어長石表面에生成됨으로써이

것이酸性領域에서Amine을吸着하여長石을浮游시킨다는것이다.



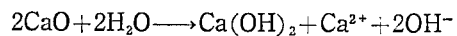
이때石英은다음과같이反應이끝나고만다



### 3) 抑制劑의作用

浮游성이 강한鑛石 또는 이미浮游한鑛石을浮游못하게하기爲해서는捕收性を 없애든가捕收劑皮膜을破壞하든지 또는鑛石表面에親水性皮膜을만들면된다. 예를들면Cu<sup>2+</sup>로活性化된ZnS를抑制하려면CN<sup>-</sup>을加하면銅시안錯鹽이亞鉛시안錯鹽보다安定하기때문에위의式의反應은左로進行하여脫活性된다고생각하고있다.

또石灰는黃鐵鑛(pyrite: FeS<sub>2</sub>)에對하여 강한抑制作用을가지고있다. 이는石灰가水中에서



로反應하여生成된OH<sup>-</sup>이온이黃鐵鑛表面에서(捕收劑와)競爭적으로던져吸着하기때문으로생각된다.<sup>8)</sup> 그런데OH<sup>-</sup>이온은親水性이기때문에黃鐵鑛은抑制當하고뜨지를못한다.

한편포틀랜드시멘트는方鉛鑛에對한 현저한抑制作用이있으며黃銅鑛(CuFeS<sub>2</sub>)은抑制當하지않는다.<sup>9)</sup> 따라서시멘트에依한黃銅鑛과方鉛鑛의分離方法은매우效果적이다.

方鉛鑛에對한시멘트의抑制作用은시멘트成分3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이水和物인Slime과方鉛鑛의電氣的인引力에依하여物理的吸着때문이며<sup>10)</sup> 그들이親水性이기때문인것으로알려져있다.

### 4) 浮選에 있어서의界面電氣的現象

酸化物의鑛石 또는非黃化鑛石에 있어서의捕收劑의作用機構는電氣化學적으로說明되는경우가 많다. 더욱懸濁液의凝集分散의問題에 있어서도電氣化學的인面으로檢討되어 이들의問題가定量的으로取扱되게되었다.

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 橫式的으로 나타낸 것이 그림-3이다.<sup>11)</sup>

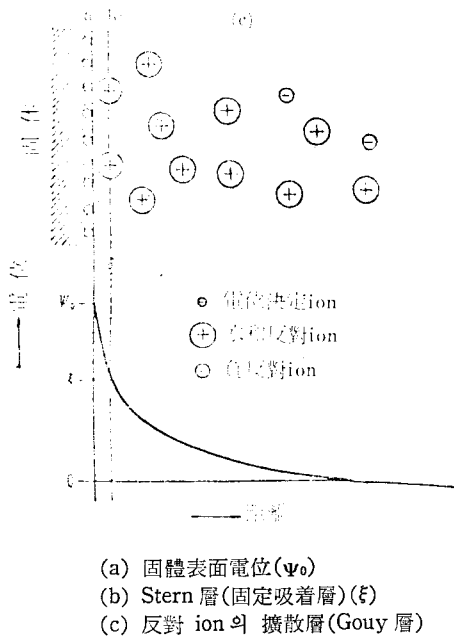
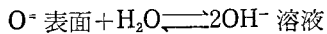


그림 3. 電氣二重層의 構造

固體表面에서 이온의 特異吸着에 依한 Stern 층(固定吸着層)이 그 다음에는 Gouy層(反對이온의 擴散層)의 二重層이 만들어 지다.

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 難溶性 酸化物에는 表面의 O<sup>-</sup> 이온이 水中의 OH<sup>-</sup> 이온間에 다음 式과 같이 平衡을 이루고 있다고 생각하면



OH<sup>-</sup> 이온(또는 H<sup>+</sup> 이온)이 電位 決定이온이다.

그림-4는 石英과 赤鐵鑛의 浮選을 電氣化學的으로 說明한 例이다.<sup>12)</sup> 그림-4 (a)에서 石英과 赤鐵鑛의 表面電位 決定이온은 H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> 이고 等電點(iso electric point)은 石英이 pH 2~3.7, 赤鐵鑛이 pH : 6.7이다.

따라서 石英表面은 pH 2.0 以下에서 그리고 赤鐵鑛은 pH 6.7 以下에서 正으로 各各 荷電되었기 때문에 陰이온性捕收劑의 Sodium dodecyl sulfate 가 負일 때는 陽이온性捕收劑의 Dodecyl

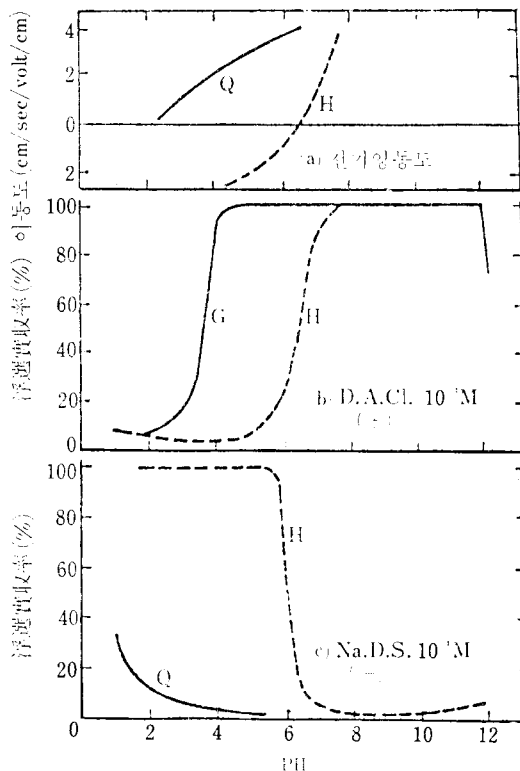


그림 4. 石英(Q), 赤鐵鑛(H)의 電氣泳動度 및 D. A. Cl와 Na.D.S.에 의한 浮遊度곡선

ammonium chloride가 더욱 많이 吸着해서 浮遊率이 增大하고 있다.

以上과 같은 理由를 捕收劑의 吸着은 浮選鑛液의 pH 값에 따라 強하게 左右되어 陰이온性捕收劑는 正으로 荷電되어 있는 表面에 吸着되고 陽이온性捕收劑는 負로 荷電되어 있는 表面에 吸着되고 있다.

이 두 鑛物을 分離浮選한다면 그림-4 (c)에서 보는 바와 같이 두 鑛物 사이에 浮遊度の 差異가 가장 明確한 pH : 4.0에서 陰이온 捕收劑를 使用할때 赤鐵鑛은 거의 100% 浮游하나 石英은 거의 浮游치 않으므로 效果的으로 分離浮選이 可能하다.

界面電氣現象에서 보는 바와 같이 非黃化鑛石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 浮游性を 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.

表-2는 電位決定이온이 H<sup>+</sup> 과 OH<sup>-</sup> 인 鑛物의 ZPC(Zero point of charge)를 나타낸 것이다.

〈表-2〉 電位決定이온이 H<sup>+</sup> 과 OH<sup>-</sup> 인 鑛物의 ZPC<sup>13)</sup>

鑛物名	Zero points of charge
石 英	pH 2~3.7
銅 玉	pH 9.4
金 紅 石	pH 6
錫 石	pH 4.5
磁 鐵 鑛	pH 6.5
赤 鐵 鑛	pH 6.7
Bentonite	<pH 3
Kaolinite	pH 3.4

5) 浮游選別의 應用

浮選이 適用되는 分野는 鑛石 뿐만 아니라 工業原料의 精製, 製鍊副産物의 不純物 除去, 水溶性 鑛物의 回收, 有機物의 除去 그리고 工業

〈表-3〉 浮選의 應用例

1. 選鑛, 選炭	
(1) 黃化 鑛物	PbS, ZnS, CuFeS <sub>2</sub> 等
(2) 酸化 鑛物	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> 等
(3) 非金屬 鑛物	CaF, 粘土等
(4) 水溶性 鑛物	KCl, NaCl 等
(5) 其 他	石炭, 硫黃
2. 有 機 物	種子, 豆類, 染料, 펄프(製紙) 污水等
3. 廢水 處理	이온浮選(浮上法)
4. 特殊 浮選	이온交換體 浮選, Ultra 浮選, LPF 法等

廢水의 不純物의 除去等에 應用되고 있다.

表-3은 浮選의 應用例를 綜合한 것이다.

參 考 文 獻

1. 富田堅二：非金屬鑛物의 選鑛法 1967, p.80~82.
2. 60 세라믹스8[1] 1973, p.90~93.
3. 吳在賢, 郭彰燮, 柳澤秀. 大韓鑛山學誌 Vol.9, 1972, p.46~52.
4. 문교부(백영현, 오재현, 유택수) 선광 2 1979, p.34~35.
5. 4)와 同一 p.53~54.
6. R.S. Deam, P.M. Ambrose, U.S.B.M. Bull., 1944.
7. 下飯坂潤三. 永井亮一, 平安雄, 山崎太郎, 浮選における 石英と 長石의 分離機構について. 日本鑛業會誌. 80[909] 276 (1964)
8. 4),5)와 同一 p.46~47.
9. 吳在賢, 柳澤秀：大韓鑛山學會誌 Vol.12, No.2, p.65~72 (1975)
10. 高仁用, 柳澤秀, 吳在賢：大韓鑛山學會誌 Vol.14, No.1, p.46~52(1977)
- 11) A.M. GAUDIN MEMORIAL VOLUME Folotaion, Volum 1, AIME & Petroleum Engineers, Inc. New York, 1976, p.152~159.
12. 崔亨燮, 吳在賢, 韓國男, 李應祚：鑛石處理工學 (下卷) 塔出版社 p.71~72.
13. 1)와 同一 p.37.