

산화 /還元 조건에 따른 황화광물의浮遊選別에 의한回收性變化[†]

*金 東 秀

梨花女子大學校 環境學科

The Effect of Oxidation/Reduction of Sulfide Mineral on Its Recovery by Flotation[†]

*Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

Chalcopyrite 를 대상으로 광미 중에 함유된 Sulfide 물질의 부유선별에 의한 분리회수 과정에서 산화가 부유성에 미치는 영향을 고찰하였다. Zisman Plot 에 의해 도출된 Chalcopyrite 의 임계계면장력은 약 15.5 dyne/cm 인 것으로 파악되었으며 포수제의 농도가 증가함에 따라 그 값은 감소하여 Chalcopyrite 의 부유성이 상승하는 것으로 관찰되었다. 초기 산화에 의한 Chalcopyrite 의 부유성 상승은 S₂²⁻의 S⁰로의 전환에 기인하는 것으로 판단되었으며 형성된 S⁰가 SO₄²⁻ 및 S₂O₃²⁻로 재전환됨에 따라 Chalcopyrite 의 부유성은 다시 감소하는 것으로 사료되었다. 산화된 Chalcopyrite 의 환원 시 부유성은 상승하는 것으로 나타났으며 산화/환원 과정에서의 임계계면장력의 변화 양상은 원자간 Bond Energy 의 변화에 의거한 Energy Diagram 으로 해석되었다.

주제어 : 황동광, 부유선별, 임계계면장력, 산화/환원, 에너지 다이어그램

Abstract

The influence of oxidation on the floatability of sulfide minerals contained in mine tailings has been investigated employing chalcopyrite as a target material. The critical surface tension of chalcopyrite was estimated to be about 15.5 dyne/cm based on Zisman plot and the floatability of chalcopyrite was observed to increase with the concentration of collector. The enhanced floatability of chalcopyrite at its initial stage of oxidation was considered to be due to the transformation of disulfide to elemental sulfur and the decrease in its floatability at further oxidation was presumably caused by the formation of sulfate and/or disulfur trioxide from elemental sulfur. When the oxidized chalcopyrite was reduced, its floatability was increased and the variation of the critical surface tension of chalcopyrite according to the oxidation/reduction was interpreted by an energy diagram constructed by different bond energies between atoms.

Key words : Chalcopyrite, Flotation, Critical Surface Tension, Oxidation/Reduction, Energy Diagram

1. 서 론

현재 국내의 광산 인근에는 다량의 광미가 적체되어 있으며 이는 다양한 경로를 통해 환경오염물의 원천으로 작용하고 있다. 특히, 폐광산의 경우에 있어서는 이에 대한 인위적인 관리가 거의 이루어지지 않고 있는

바, 이로 인한 오염에 대한 대책은 더욱 시급한 실정이라고 할 수 있다.¹⁻³⁾ 광미 중에는 여러 가용 물질들이 함유되어 있으며 이들 물질이 전체 광미에 대해 차지하고 있는 부분은 비록 적으나 그 절대량은 상당함을 고려할 때 광미 중에 포함된 가용 물질들을 적절한 처리를 거쳐 분리회수함은 자원의 재활용 측면에서 뿐만 아니라 환경오염의 방지 차원에 있어서도 심각히 고려되어야 할 사항이라 할 수 있다.⁴⁻⁵⁾

광미를 대상으로 특정 물질을 분리하는 방법은 광미

[†] 2006년 11월 28일 접수, 2007년 2월 2일 수리

*E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

의 전체량과 대상 물질의 함량 등을 고려할 때 경제적이면서도 효율적이어야 한다. 즉, 품위가 상대적으로 높은 원광을 대상으로 할 때 효율적으로 적용되는 선광법들 가운데에는 광미 처리에는 적절하지 못한 방법들이 상당수 있을 수 있다. 또한, 일반적으로 광미는 상당 기간 자연 환경에 노출된 상태로 존재하고 있는 경우가 많으므로 이 과정에서 분리의 대상이 되는 성분의 물리화학적 성상이 변화되어 이의 회수 공정에 대한 적용성을 저감시키기도 한다.

광미 중에 포함되어 있는 가용 물질은 많은 경우가 있어 비철금속류의 원광인 바, 이들 광물은 결정학적으로 주로 Sulfide의 상태로 존재하고 있다.⁶⁾ 그런데, 자연 상태에서 Sulfide 물질은 시간이 경과함에 따라 산화됨으로써 본래의 물성이 변화하게 되므로⁷⁾ 이의 효율적 분리를 위해서는 상황에 적합한 회수 방안이 제시되어야 한다. 또한, Sulfide 물질이 산화되는 과정에서 물질 중에 함유되어 있는 중금속 성분의 용출 거동이 변화하게 되므로 토양 및 지하수의 오염 관리 측면에 있어서도 이에 대한 체계적인 고찰은 필요하다고 할 수 있다.

광물을 대량으로 처리하는 대표적인 방법 가운데 하나로서 부유선별법을 고려할 수 있다. 현재 부유선별법은 비단 광물 처리 분야 뿐 아니라 폐수 및 폐기물 처리, 토양 정화 분야, 그리고 에너지 자원 처리 등의 분야에 있어서도 주요한 처리 방안으로 적용되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 부유선별법은 액체 중에 존재하는 대상 고형물에 대해 필요에 따라 그 크기를 조절하고, 또한 표면성질을 소수성으로 전환시킨 후 공기 등의 기체를 액체에 주입시킴으로써 고형물을 기포에 부착시켜 분리시키는 방법이다. 따라서, 광물의 부유선별 과정에서 이의 표면성질은 분리 공정의 효율에 직접적인 영향을 미치는 바, 이에 대한 면밀한 검토는 공정의 설계에 있어 필수적으로 요구되는 것이라 할 수 있다.

본 연구에서는 광미에 포함되어 잠재적 자원 및 환경오염 물질로 작용할 가능성이 높은 Sulfide를 부유선별법을 적용해 분리하는 과정에서 이의 산화가 공정에 미치는 영향과 관련한 기초연구를 수행하였다. 대상 Sulfide로서는 구리의 중요 원광 가운데 하나인 Chalcopyrite를 선택하였으며 산화 및 환원 처리된 Chalcopyrite의 부유선별성의 변화를 Zisman Plot으로부터 도출한 임계면

장력 (Critical Surface Tension)에 의거하여 검토하였다. 또한, 산화/환원 조건에 따른 Chalcopyrite의 부유선별도의 변화와 관련한 메커니즘을 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 접촉각 측정

부유선별성 검토의 대상으로 설정한 Chalcopyrite (CuFeS₂)는 Ward's Earth Science Co.로부터 입수하였으며 접촉각 측정을 위해 가로 및 세로를 1×5cm(두께 0.5cm)의 크기로 절단하여 시편을 준비하였다. 매 실험마다 표면 산화의 영향을 최소화하기 위해 0.3 및 0.05 μm의 Alumina Powder를 연마제로 사용하여 Ethyl Alcohol을 적신 솜으로 왕복 100회 이상 Polishing 한 후 끓는 Ethyl Alcohol로 수회 이상 세척한 다음, 즉시 검토하고자 하는 용액 조건(pH 7, 25°C, 250 mL)에서 Conditioning 시켰다. 이를 용액에서 꺼내어 시편 표면에 잔류하는 용액을 제거한 후 Spoide 로 접촉각을 측정하고자 하는 액적을 표면에 형성시켰다. 이 액적의 좌우 접촉각을 Goniometer(Rame hart Model 100)를 사용해 측정하여 그 평균값을 취하였으며, 매 실험 시 최소 20개 이상의 액적에 대해 접촉각을 반복 측정하여 전체 평균을 구하였다. 접촉각의 측정치들은 각 실험조건에서 ±3° 범위내의 값으로서 그 재현성이 높은 것으로 나타났다.

조건에 따른 Chalcopyrite의 Zisman Plot에 의한 임계면장력을 구하기 위해 전기전도도 18 MΩ 이상의 3차 증류수와 Acetone의 혼합비를 조절하여 일련의 계면장력을 가지는 액체군을 준비하였다(Table 1). 이 액체들의 온도를 Incubator에서 25°C로 조절한 다음, 각 액체의 액적을 준비된 시편의 표면에 형성시킨 후 즉시 접촉각을 측정하였다.

2.2. 포수제 및 산화 및 환원

Chalcopyrite에 대해 검토한 포수제로서는 Aldrich Co.에서 구입한 Potassium Ethyl Xanthate(C₂H₅OCS₂K)를 특별한 정제과정을 거치지 않고 사용하였으며 실험과정에서 산화를 최대한 방지하기 위하여 N₂ 가스(>99.99% Pure)로 충전된 Desiccator 내에서 보관하였다.

Table 1. Surface tension of mixtures of water and acetone for different wt.% of acetone at 25°C

Wt.% of Acetone	0	5	10	20	50	75	95	100
Surface Tension (dyne/cm)	72.6	55.5	48.9	41.1	30.4	26.8	24.2	23.0

Chalcopyrite 표면의 산화 및 환원 정도가 이의 부유 선별도에 미치는 영향을 검토하고자 접촉각 측정을 위해 준비된 시료를 산화제 및 환원제의 농도가 적절히 조절된 용액(250 mL) 중에서 Conditioning 시켰다. 산화제와 환원제로는 각각 Fisher Co.에서 입수한 NaOCl과 NaHSO₃를 사용하였으며 3차 증류수를 이용해 제조된 pH 7 및 25°C 조건의 용액 중에서 Conditioning 하였다.

3. 결과 및 고찰

특정 물질의 부유선별 과정에서 주입된 기체와 접촉이 이루어져 그 물질이 부유될 수 있는 판별 기준의 하나로 임계계면장력 (γ_c)을 고려할 수 있다. Zisman Plot은 계면장력이 서로 다른 액체들이 물질 표면에서 형성하는 접촉각(θ)을 측정하여 구성할 수 있으며 이에 의거하여 물질의 임계계면장력을 도출할 수 있다.¹¹⁾ Fig. 1은 Chalcopyrite의 표면에 대해 Table 1에서 제시한 액체들의 접촉각 측정을 통해 Zisman Plot을 작성한 결과이다. Zisman Plot에서 접촉각의 변화에 대한 회귀직선이 $\cos \theta = 1$ 과 만날 때 접촉각은 0이 되며 이에 해당하는 액체의 계면장력이 그 물질의 임계계면장력으로 정의된다. 따라서, 임의의 물질의 임계계면장력보다 작은 계면장력을 가지는 액체는 이 물질의 표면에서 완전히 Spreading 되므로 이러한 상황에서는 기체가 부착될 수 없어 부유선별이 불가능하다. 물질의 임계계면장력은 물질 고유의 성질 가운데 하나로 이 값이 커질수록

물질의 부유성은 감소하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 1의 Zisman Plot으로부터 도출된 Chalcopyrite의 임계계면장력은 약 15.5 dyne/cm 인 것으로 파악되었다.

Fig. 2는 Conditioning 용액 중의 포수제의 농도를 변화시키면서 1 min 동안 Conditioning 시킨 Chalcopyrite의 임계계면장력을 각 조건에서의 Zisman Plot을 통해 조사한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 포수제의 농도가 증가함에 따라 임계계면장력은 점차 감소하였는데 이는 Conditioning 용액에서의 포수제의 농도 상승에 따라 Chalcopyrite 표면이 더욱 소수성으로 전환됨에 따른 결과로 생각할 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 Sulfide 물질은 자연 상태에서 산화됨으로 인해 그 표면 성질이 변화할 가능성이 있으며 이러한 변화는 Sulfide 물질의 부유선별성에 영향을 미칠 수 있을 것이라 예상할 수 있다. 이러한 관점에서 광미 중에 포함된 Sulfide 물질의 부유선별처리에 대한 실질적인 고찰을 위해 산화처리된 Chalcopyrite의 부유선별도의 변화를 검토하였다. Fig. 3은 포수제가 첨가되지 않은 상황에서 1×10^{-5} M의 NaOCl에 의한 산화시간에 따른 Chalcopyrite의 부유선별도의 변화 양상을 조사한 결과이다. 이에 의하면 Chalcopyrite는 산화의 초기 단계에서 그 부유성이 상승하다가 산화가 계속 진행됨에 따라 부유성은 다시 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 Chalcopyrite의 부유성의 변화는 다음의 반응식에 의거하여 설명되어질 수 있을 것으로 사료된다.

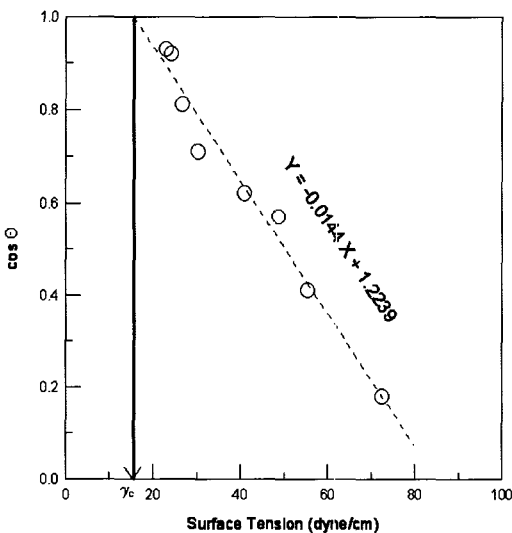


Fig. 1. Zisman plot and critical surface tension of chalcopyrite.

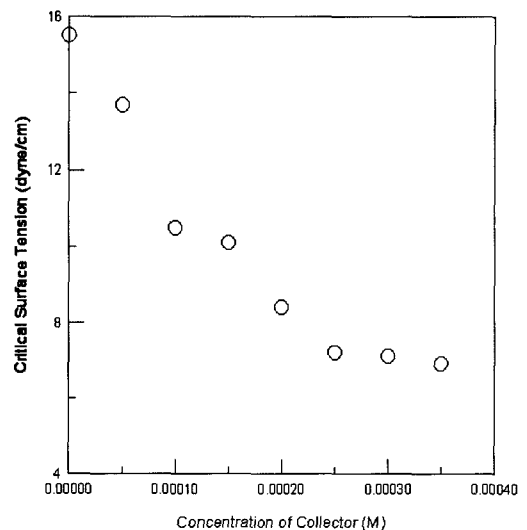
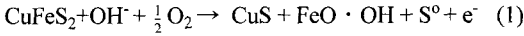
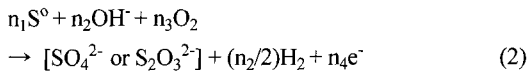


Fig. 2. Variation of the critical surface tension of chalcopyrite with the concentration of collector.



즉, 초기 산화 시에는 CuFeS_2 구조내의 Disulfide (S_2^{2-})가 Elemental Sulfur (S^0)로 전환되어 Chalcopyrite의 표면에 형성되고 이의 Hydrophobic Nature에 의해 부유성이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. Elemental Sulfur는 결정학적으로 Ring 구조의 Cyclo-Sn 형태로 존재하며 Ring 내에서의 S는 서로 Covalent Bond로, 그리고 Ring과 Ring은 van der Waals Force 로 결합되어 있으므로 그 표면이 Inert 하여 물분자와의 반응성이 낮은 물질이라 할 수 있다.¹²⁾ 그러나, 산화가 더욱 진행되면 Chalcopyrite 표면에 형성된 S^0 가 다음 반응식에 의해 Sulfate (SO_4^{2-}), 혹은 Disulfur Trioxide ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)로 다시 전환되어 Chalcopyrite 의 표면은 Hydrophilic 하게 변함으로써 그 부유성이 감소하게 되는 것으로 사료된다.¹³⁾



또한, 반응 (1)에 의해 Chalcopyrite 표면에 형성된 Goethite($\text{FeO} \cdot \text{OH}$)는 Hydrated Hematite($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 동일한 물질로서 Hydrophilic하며 반응(2)가 진행되는 과정에서 그 생성량이 증가함으로써 Chalcopyrite의 부유성의 감소에 복합적으로 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

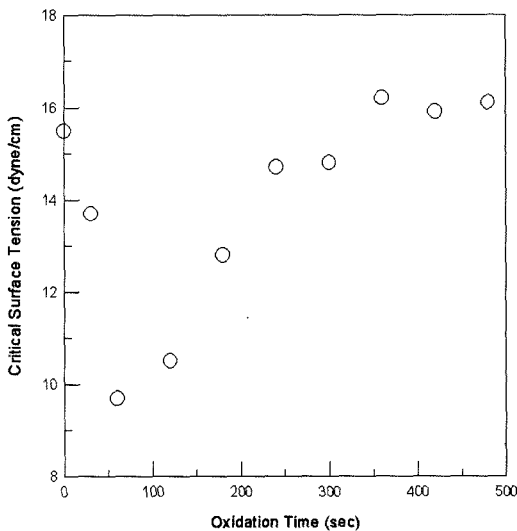


Fig. 3. Variation of the critical surface tension of chalcopyrite with oxidation time.

Fig. 3의 결과와 관련하여 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 NaOCl 에 의해 60 및 360 sec 산화된 Chalcopyrite를 다시 $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 포수제 용액으로 Conditioning 하였을 시, 임계계면장력은 각각 8.6 및 11.2 dyne/cm 정도인 것으로 파악되었다. 따라서, 산화된 Chalcopyrite를 포수제 존재 하에 부유선별하게 되면 그 부유성은 상승하나 이의 정도는 Chalcopyrite의 산화수준에 따라 차이가 나는 것으로 관찰되었다.

산화가 360 sec 동안 진행된 Chalcopyrite에 대해 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 NaHSO_3 를 사용하여 동일한 시간동안 다시 환원시킨 경우의 Chalcopyrite 의 임계계면장력 및 이를 재차 $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 포수제 용액을 사용하여 Conditioning 시킨 경우의 임계계면장력을 측정된 결과 그 값이 각각 12.5 및 9.7 dyne/cm 정도인 것으로 관찰되었다. 따라서, 산화된 Chalcopyrite가 다시 환원될 경우 부유성은 상승하게 되며 이러한 상황에서 포수제 첨가에 의한 부유성 상승 효과 역시 나타나는 것으로 파악되었다. 산화된 Chalcopyrite가 임의의 외부 요인에 의해 환원될 시, 그 부유성이 다시 증가하는 것은 반응 (1) 및 (2)와 관련하여 해석되어질 수 있을 것으로 생각된다. 즉, 산화된 상태에서 Chalcopyrite 의 표면에 형성되어 있던 SO_4^{2-} 및 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 는 환원 시 S^0 의 형태로 전환되게 되고 이것이 다시 Disulfide로 환원되는 과정에서 일부 S^0 및 Metal Polysulfide(M_2S_n)등이 표면에 잔류하게 됨으로써 이들의 Hydrophobic Nature에 의해 Chalcopyrite의 부유성이 상승하게 되는 것으로 사료된다.

Chalcopyrite의 산화/환원 과정에서 산화된 Chal-

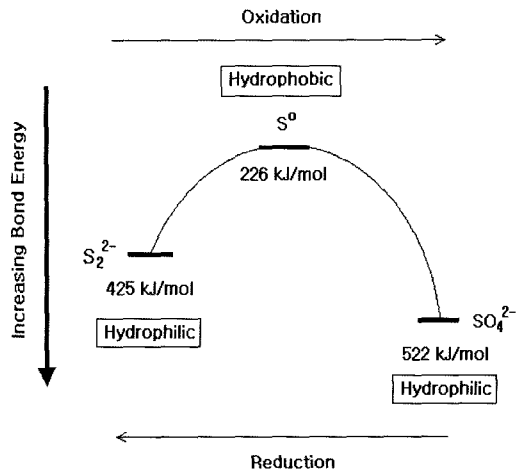


Fig. 4. Energy diagram for the oxidation/reduction reaction of chalcopyrite.

copyrite가 동일한 시간동안 다시 환원되었을 때 임계계면장력이 원래의 수치에 비해 낮은 값을 보임은 Disulfide와 S⁰, 그리고 Sulfate에서의 원자간 Bond Energy의 차이에 의한 Energy Diagram으로 설명되어질 수 있을 것으로 판단된다(Fig. 4). 즉, Disulfide 및 Elemental Sulfur에서의 S 원자간 Bond Energy는 각각 425와 226 kJ/mole, 그리고 Sulfate에서의 S와 O 원자간의 Bond Energy는 522 kJ/mole로서,¹⁴⁾ 산화과정에서의 Activation Energy Barrier에 비해 환원과정에 대한 Activation Energy Barrier가 더 큼으로 인해 산화된 Chalcopyrite의 재환원은 에너지적으로 불리하게 진행됨으로 인한 현상으로 볼 수 있다.

4. 결 론

광미에 함유된 Sulfide의 부유선별에 의한 분리회수 과정에서 산화/환원 조건이 부유성에 미치는 영향을 Chalcopyrite를 대상으로 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. Zisman Plot에 의해 도출된 Chalcopyrite의 임계계면장력은 약 15.5 dyne/cm 였으며 포수제 농도의 증가에 따라 그 값은 감소하여 Chalcopyrite의 부유성이 상승하는 것으로 나타났다.

2. Chalcopyrite의 산화 시 임계계면장력은 감소하다가 다시 증가하는 것으로 관찰되었는 바, 이는 산화과정의 초기 단계에서 CuFeS₂ 구조내의 Disulfide가 Elemental Sulfur로 전환되고 이것이 다시 Sulfate와 Disulfur Trioxide 형태로 산화됨으로 인한 것으로 사료되었다.

3. 포수제 존재 시 산화된 Chalcopyrite의 부유선별성은 이의 산화수준에 의해 영향을 받는 것으로 파악되었으며 산화된 Chalcopyrite가 재환원됨에 따라 부유성은 다시 상승하는 것으로 조사되었다.

4. 산화/환원에 따른 Chalcopyrite의 임계계면장력의 변화는 에너지적으로 불균형한 것으로 나타났으며 이는 원자간 Bond Energy의 차이에 의거해 작성된 Energy Diagram으로 해석되었다.

참고문헌

- Sidenko, N. V., Khozhina, E. I. and Sherriff, B. L., 2007: The cycling of Ni, Zn, Cu in the system "mine tailings-ground water-plants": A case study, *Applied Geochemistry*, **22**, pp. 30-52.
- Routh, J., Bhattacharya, A., Saraswathy, A., Jacks, G. and Bhattacharya, P., 2007: Arsenic remobilization from sediments contaminated with mine tailings near the Adak mine in Vasterbotten district (northern Sweden), *Journal of Geochemical Exploration*, **92**, pp. 43-54.
- Conesa, H. M., Faz, A. and Arnaldos, R., 2007: Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain), *Chemosphere*, **66**, pp. 38-44.
- Ritcey, G. M., 2005: Tailing management in gold plants, *Hydrometallurgy*, **78**, pp. 3-20.
- Gul, A., Kaytaz, Y. and Onal, G., 2006: Beneficiation of colemanite tailings by attrition and flotation, *Minerals Engineering*, **19**, pp. 368-369.
- Markewitz, K., Cabral, A. R., Panarotto, C. T. and Lefebvre, G., 2004: Anaerobic biodegradation of an organic by-products leachate by interaction with different mine tailings, *Journal of Hazardous Materials*, **110**, pp. 93-104.
- Ohlander, B., Muller, B., Axelsson, M. and Alakangas, L., 2007: An attempt to use LA-ICP-SMS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings, *Journal of Geochemical Exploration*, **92**, pp. 1-12.
- Karaguzel, C., Gulgonul, I., Demir, C., Cinar, M. and Celik, M. S., 2006: Concentration of K-feldspar from a pegmatitic feldspar ore by flotation, *International Journal of Mineral Processing*, **81**, pp. 122-132.
- Onal, G., Bulut, G., Gul, A., Kangal, O., Perek, K. T. and Arslan, F., 2005: Flotation of Aladag oxide lead-zinc ores, *Minerals Engineering*, **18**, pp. 279-282.
- Feris, L. A., De Leon, A. T., Santander, M. and Rubio, J., 2004: Advances in the adsorptive particulate flotation process, *International Journal of Mineral Processing*, **74**, pp. 101-106.
- Adamson, A. W., 1990: *Physical chemistry of surfaces*, pp. 398-399, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., 1984: *Chemistry of the elements*, pp. 759-781, Pergamon Press, Oxford, England.
- Albert, F. and Gilman, A. M., 1929: *Inorganic reactions*, pp. 253-256, The Electric Publishers, Chicago, U.S.A.
- <http://chemviz.ncsa.uiuc.edu/content/doc-resources-bond.html>.

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 당 학회지 제8권 5호 참조