

부유선별법에 의한 제련용 몰리브덴 정광의 회수

박철현 · 전호석[†] · 김병곤 · 한오형*
한국지질자원연구원, 조선대학교*

Recovery of Roasting-Molybdenite Concentrate by Froth Flotation

Chul-Hyun Park, Ho-Seok Jeon[†], Byoung-Gon Kim and Oh-Hyung Han*

Korea Institute of geoscience and material resources, Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350 Korea

*Chosun University, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju, 501-759, Korea

(2009년 11월 20일 접수 : 2009년 11월 26일 최종수정 : 2009년 11월 26일 채택)

Abstract Froth flotation has been carried out in order to produce roasting-molybdenite concentrate from molybdenite ore in the Shin-yeomi mine. In our study, roasting-molybdenite (Mo 0.43%) from Shin-yeomi mine was recovered by varying the conditions of regrinding time, dosage of collector and alkalinity. Liberation and flotation efficiency more were effective at regrinding time of six minutes than at single grinding. Mo recovery curves increased considerably as dosage of kerosene increased, whereas Mo grade curves decreased gradually. The separation efficiency of molybdenite was effective when the dosage of collector (kerosene) was adjusted to 300 g/t. The molybdenite concentrate was agglomerated in the range of pH 5-7 and its separation efficiency increased to pH 9-10. The concentrate of 49.5% Mo grade (MoS₂, 82.6%) with 81.5% recovery from Shin-yeomi molybdenite ores was obtained under conditions of 20% pulp concentration, 300 g/t kerosene 325 g/t frother (AF65), 2.5 kg/t depressant (Na₂SiO₃), pH 9-10 and four cleaning times. In the future, a trial run that can separate up to 50% Mo grade from Shin-yeomi molybdenite ores will be performed.

Key words molybdenite, MoS₂, froth flotaion, regrinding, collector, pH.

1. 서 론

몰리브덴(molybdenum)은 1782년 피터 헬름에 의해 처음으로 분리된 은백색의 단단한 전이 금속으로, 비중 10.22에 용융점이 2,610°C으로서 매우 높으며, 열전도율이 좋고 열팽창률이 낮아 주로 합금원료 쓰인다. 몰리브덴 정광은 몰리브덴 산화물로 전환되어 포산재료, 자동차, 레일재료, 열교환기, 안료, 촉매제, 윤활제, 반도체 등에 이용되고 있다.¹⁾ 세계 4대 철강생산국인 우리나라는 부가가치가 높은 기능성 철강수요 급증에 따라 몰리브덴의 수요도 매년 10% 이상 증가하고 있는 추세이다. 몰리브덴 광의 국내 시장은 연간 약 2,000억 원 이상으로 현재 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서 최근 국내 부존 몰리브덴광의 개발을 위한 관심이 집중되면서, 고도 선별기술에 관한 연구가 이루어지고 있다.^{2,10)}

몰리브데나이트 종류는 휘수연광(Molybdenite, MoS₂), 수연연광(Wulfenite, PbMoO₄), 포웰라이트(Powellite, Ca (Mo,W)O₄), 수연철광(Ferroustetramolybdite, FeMoO₄) 등

이 있으나 산출량과 제련원료로 가장 많이 사용되는 것은 휘수연광이다. 또한 몰리브덴광은 크게 단일광의 휘수연광(molybdenite, MoS₂)과 동광 부산물로 산출된다. 세계 몰리브덴 금속 수요의 약 40%는 Mo (함량) 0.25% 전후의 휘수연광으로부터 부유선별 및 침출정제 과정을 거쳐 품위를 80~95%로 높힌 몰리브데나이트 정광으로부터 공급되고 있으며, 나머지 60% 정도는 동광 부산물로부터 생산되고 있다.³⁾

몰리브데나이트는 다른 황화광물들에 비해 벽개가 잘 발달되어 있어 자연부유도가 상대적으로 높다. 또한 몰리브데나이트는 박막구조를 가지고 있으며 파분쇄 과정에서 반데르발스(Van der Waals) 결합이 파괴되어 생성된 면('face')과 Mo-S 결합이 파괴시 생성된 가장자리('edge')는 각각 무극성표면(non-polar site)과 극성표면(polar site)을 갖는다. 이들 무극성면과 극성면의 접촉각은 각각 80°와 30°으로 알려져 있으며 파분쇄된 몰리브덴광 표면에 혼재되어 있다.⁴⁾ 특히, 무극성면은 표면에 너지가 작기 때문에 물과 반응성이 적어 소수성이며 자연부유도를 높이는 역할을 한다. 따라서 몰리브덴광 부유선별의 경우에는 황화광물들에 주로 사용하는 잔세이 트 계통보다 연료유(fuel oil), 난방유(stove oil, kerosene)

[†]Corresponding author

E-Mail : hsjjeon@kigam.re.kr (H. -S. Jeon)

와 같은 하이드로카본류(hydrocarbon compounds)를 포수제로 많이 사용한다.^{5,8)} 예로 미국 Climax 광산에서 몰리브덴 단일광에 대하여 kerosene과 파인오일(pine oil)을 이용하여 재분쇄공정을 통해 MoS₂ 품위 90%, 회수율 90% 정도로 생산하고 있다.⁵⁻⁶⁾ 이에 비해 미국 Utah 광산에서 동광 부산물에 대하여 잔세이트와 MIBC (methylisobutylcarbinol)을 이용하여 동광 및 몰리브덴광을 우선부선하고 Nokes의 구리 억제제와 연료류를 이용하여 동광으로부터 몰리브덴광을 MoS₂ 품위 90%로 생산하고 있다.⁵⁻⁷⁾ 본 연구에서는 강원도 정정군 신예미 광산에서 산출된

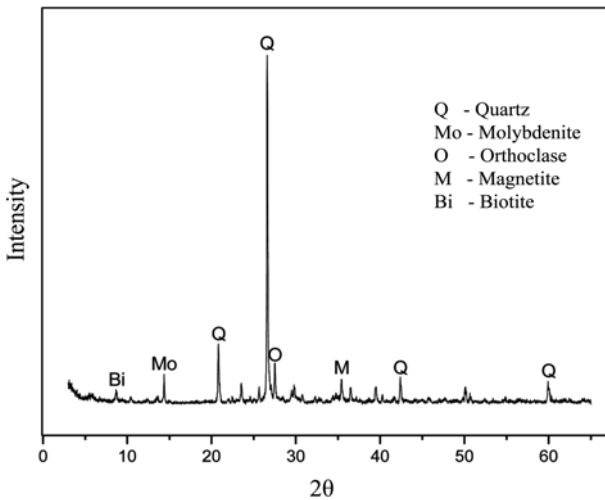


Fig. 1. XRD pattern of raw molybdenite sample from Shin-yeomi mine.

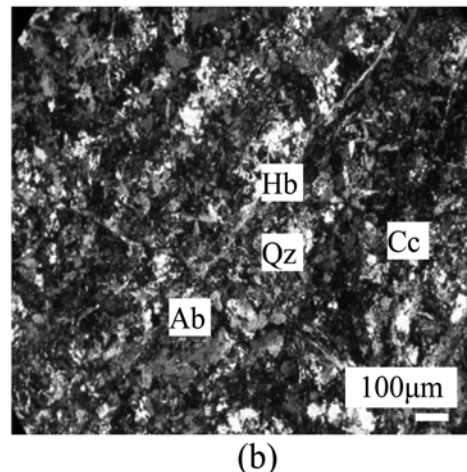
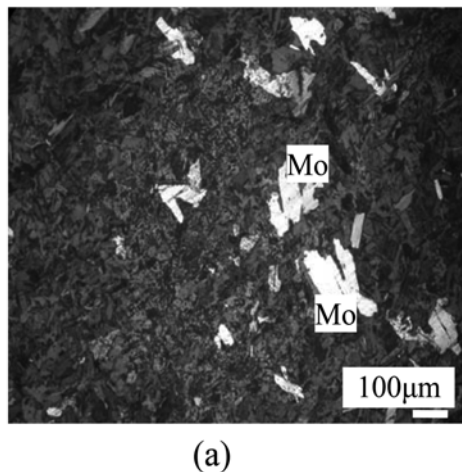


Fig. 2. Microscope photos of raw molybdenite sample from Shin-yeomi mine. (a) Molybdenite and (b) Qz, Hb, Ab and Cc mean quartz, homblende, albite and calcite, respectively.

몰리브덴광(Mo 0.43%)의 부유선별시 정광의 품위와 회수율에 미치는 재분쇄 시간, 포수제, 광액 pH의 영향에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료의 특성

본 실험에 사용된 몰리브덴광은 강원도 정정군 신동읍에 위치한 신예미 광산에서 채취하였다. Fig. 1과 2는 몰리브덴광 원광의 XRD 및 현미경 감정결과를 나타낸 것으로, 몰리브덴의 근원광물은 휘수연석(MoS₂)이었으며, 주요 맥석광물은 석영이었으며, 그 외 흑운모, 마그네타이트, 조장석, 그리고 각섬석이 확인되었다

Table 1은 원광에 대한 화학분석 결과를 나타낸 것으로, Mo 함량은 0.43%로 비교적 높은 것을 알 수 있다. 불순물은 Fe가 8.51% 포함되어 있으며, 몰리브덴광 부유선별 시 비슷한 표면특성을 갖고 있어 정광으로 회수가 이루어지는 Cu, Zn 불순물의 경우, 각각 0.014%와 0.02%로 낮아 이들의 제거를 위한 복합 선별공정은 필요치 않을 것으로 판단된다. 따라서 몰리브덴광의 부유선별 효율을 높이기 위해서는 규산염광물 및 철광의 억제기술이 필요함을 알 수 있다.

2.2 실험 방법

Fig. 3는 몰리브덴광을 회수하기 위한 부유선별 공정도를 나타낸 것으로, 몰리브덴광 원시료를 파분쇄한 후

Table 1. Chemical analysis of raw molybdenite ores used in this study.

Chemical Compositions (wt. %)							
Mo	Fe	Cu	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
0.43	8.51	0.014	0.02	46.20	7.20	12.70	2.74

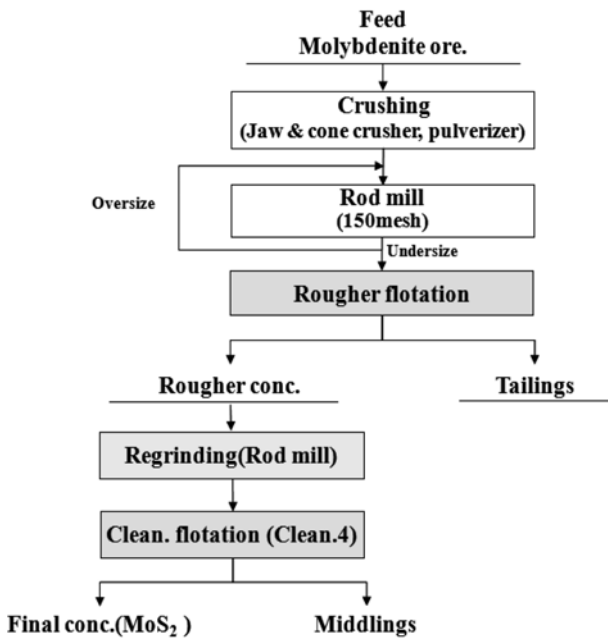


Fig. 3. Flow sheet for froth flotation of molybdenite ore.

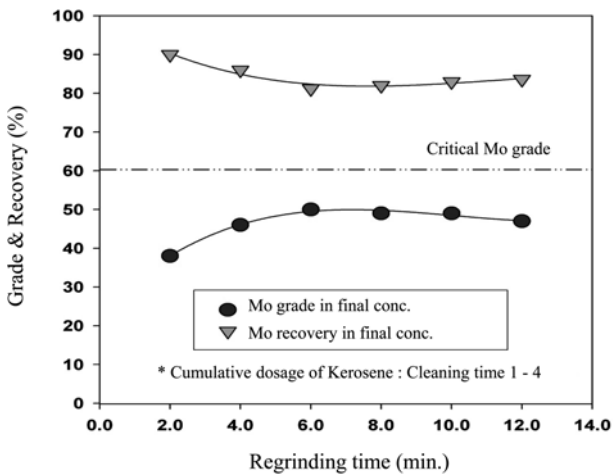


Fig. 4. Effect of regrinding time on grade & recovery of molybdenite in froth flotation.

로드밀(rod mill)과 체(sieve)를 이용하여 150mesh 이하로 제조하였다. 조선부선의 경우 제조된 시료 1kg을 부유선별기(Denver sub-A)의 셀(cell)에 넣고 광액의 농도 20%에서 5분간 1500 rpm으로 교반하였다. 그 다음 pH 조절제(H₂SO₄, Ca(OH)₂), 억제제(Na₂SiO₃), 포수제(kerosene) 그리고 기포제(MIBC)등의 각 조건제를 차례로 첨가한 후 몰리브테나이트를 회수하였다. 다음 공정은 조선정광을 6분간 재분쇄 후 4회의 정선과정을 거쳐 최종정광을 회수하였다. 이 때 각 시약의 반응시간은 각 3분이었으며 각 시약 첨가량은 정선 4회까지의 총합이었다. 또한 조선정광 및 정선정광 산물의 회수 시간은 10분이었다.

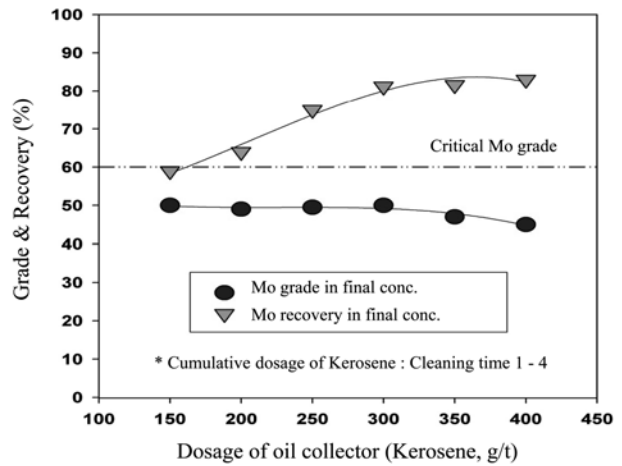


Fig. 5. Effect of dosage of collector on grade & recovery of molybdenite in froth flotation.

3. 결과 및 고찰

신예미 몰리브덴광의 경우 단일분쇄에 의한 부유선별은 단체분리도가 낮기 때문에 분리효율면에 있어 Mo 품위와 회수율이 각각 45%와 80.1%로 낮은 편이다. 따라서 몰리브덴광의 단체분리도를 높이기 위해 조선정광을 재분쇄하였다. Fig. 4는 부유선별에서 조선정광의 재분쇄 시간이 몰리브덴광의 분리효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은 광액농도 20%, 포수제(kerosene) 300 g/t, 기포제(MIBC) 325 g/t, 억제제(Na₂SiO₃) 2.5 kg/t, 광액 pH 10 그리고 정선횟수 4회이었다. 실험결과, 품위의 경우 재분쇄 시간 6분까지 증가하였으나 이후 점차 감소하였으며 회수율의 경우 6분까지 감소하나 그 이후 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이는 재분쇄 시간이 증가할수록 몰리브덴과 맥석광물간의 단체분리도가 크게 향상되어 6분까지는 분리효율이 증가하나 6분 이상에서는 미립자 맥석광물들이 발생되어 이들이 분리효율을 감소시키기 때문이다. 그러나 이보다 재분쇄 시간이 많은 12분에서는 분리효율이 증가되지 않고 분쇄비용만 소모됨을 알 수 있다. 따라서 몰리브덴 정광의 분리효율을 높일 수 있는 최적 재분쇄 시간을 6분로 결정하였으며, 이때 회수된 몰리브덴 정광의 품위와 회수율이 각각 49.5%와 81.5%인 결과를 얻었다.

Fig. 5는 부유선별에서 유상 포수제인 kerosene의 첨가량이 몰리브덴광의 분리효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은 재분쇄 시간 6분, 광액농도 20%, 기포제(MIBC) 325 g/t, 억제제(Na₂SiO₃) 2.5 kg/t, 광액 pH 10 그리고 정선횟수 4회이었다. 그림에서와 같이 300 g/t을 기준으로 kerosene 첨가량이 증가할수록 몰리브덴광의 품위는 큰 변화가 없으나 회수율의 경우까지는 크게 증가하였다. 이후 포수제의 첨가량이 증가하면 뚜렷한 회수율의 증가 없이 품위만 감소되었다. 이는

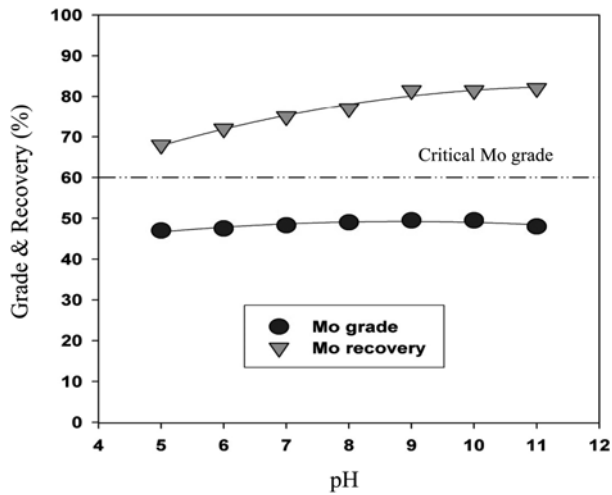


Fig. 6. Effect of pH on grade & recovery of molybdenite in froth flotation.

300 g/t 이상에서 포수제 첨가량의 증가에 따라 몰리브덴 광의 소수성이 증가하여 부유도가 증가하지만, 이때 단체분리 되지 못한 입자들과 일부 맥석물들이 비선택적으로 정광으로 회수되기 때문이다. 또한 포수제의 과도한 사용은 광물 입자 표면에 단분자층 대신에 다분자층을 형성시켜 광액 내에서 포수제의 하이드로카본 그룹 혹은 비극성기의 비율을 감소시키기 때문에 입자들의 소수성이 약화된다.^{5,8)} 따라서 품위와 회수율을 고려한 포수제의 최적 첨가량은 300 g/t로 결정되었다.

Fig. 6은 광액의 pH가 몰리브덴광의 부유선별에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은 재분쇄 시간 6분, 광액농도 20%, 기포제(MIBC) 325 g/t 그리고 정선횟수 4회이었으며 산성 영역의 pH 조절은 황산(H_2SO_4)을 알칼리 영역에서는 소석회($Ca(OH)_2$)를 사용하였다. 먼저 산성 영역인 pH 5-7에서 몰리브덴광의 품위는 비교적 47-48.3%로 높으나 회수율은 68%와 75%로 낮았다. 이는 몰리브덴광의 등전점(PZC)인 pH 2-3 영역(Chander and Fuerstenau, 1972)과 근접할수록 몰리브덴광이 응집되기 때문이다. 실제 이 영역에서 회수된 정광산물은 자연 pH이상의 영역에서 회수된 산물에 비해 육안 식별에서도 현저한 응집현상을 확인할 수 있었다. 한편 알칼리 영역인 pH 8-11로 갈수록 회수율은 점차 증가하였으며 품위의 경우 pH 9-10이 Mo 49.5%로 가장 높은 분리효율을 나타내었다. 이는 알칼리 영역에서 규산염 광물들의 슬라임이 응집되지 않고 분산되고 소수성이 강한 몰리브덴광만 부유하기 때문이다.⁹⁾ 따라서 Mo 품위와 회수율을 고려시 pH 9-10로 결정하였다. 이때 Mo 품위와 회수율을 각각 49.5%와 81.5%인 정광을 얻었다.

Fig. 7은 몰리브덴광의 단일분쇄와 재분쇄에 의한 부유선별로부터 얻은 몰리브덴광 최종정광의 분리효율을 품위와 회수율의 관계를 이용하여 비교한 것이다. 먼저 광

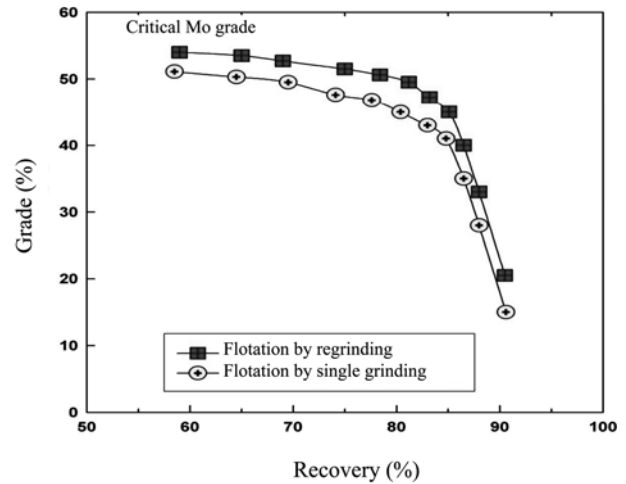


Fig. 7. The relation between grade & recovery of molybdenite in froth flotation.

물처리 분야의 이론적 분리효율 평가 방법인 품위-회수율 반비례 곡선에서와 같이 두 곡선 모두 몰리브덴 정광의 회수율이 증가할 경우 몰리브덴의 품위가 떨어지고 품위가 올라갈 경우 회수율의 손실을 감수해야함을 알 수 있다. 두 공정 간의 분리효율에 있어 단일분쇄 부유선별에 비해 재분쇄 부유선별이 분리효율이 더 높은 것을 알 수 있다. 특히 품위의 경우 4.5% 이상 증가하였다. 이는 단일분쇄에 비해 조선정광을 재차 분쇄하여 정선을 할 경우 몰리브덴광과 맥석광물들간의 단체분리도가 증가하기 때문에 분리효율이 더 높은 것으로 판단된다.

Fig. 8은 신예미 몰리브덴광을 150mesh 이하로 분쇄한 원광(a), 단일분쇄에 의한 부선정광(b) 그리고 재분쇄에 의한 부선정광의 SEM 사진과 EDAX 분석을 나타낸 것이다. 원광의 경우 석영 자철석등 산화광에서 기인한 Si와 Fe가 대부분을 이루고 있었고 몰리브덴이 일부 존재하였다. 단일분쇄 정광의 경우, 원광에 비해 상당한 몰리브덴이 농축된 것을 알 수 있으나 여전히 산화광들이 상당량을 차지하고 있었다. 재분쇄 정광의 경우 몰리브덴 정광의 경우 SEM 사진에서와 같이 몰리브덴금속 특유의 전성/연성 성질로 인하여 대부분 벽개구조 및 판상형태로 존재하였다. EDAX 분석결과 최종정광 내에 몰리브덴광이 대부분을 차지하고 있었으며, 맥석광물로는 소량의 SiO_2 가 존재하고 있었다. 따라서 대부분의 맥석광물들이 제거되어 고품위 몰리브덴광 정광이 회수되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

신예미 몰리브덴광을 대상으로 제련용 몰리브덴 정광 생산을 위한 부유선별 연구를 수행하였다. 몰리브덴광의 광물학적 특성 연구결과, 주요 맥석광물은 석영이었으며,

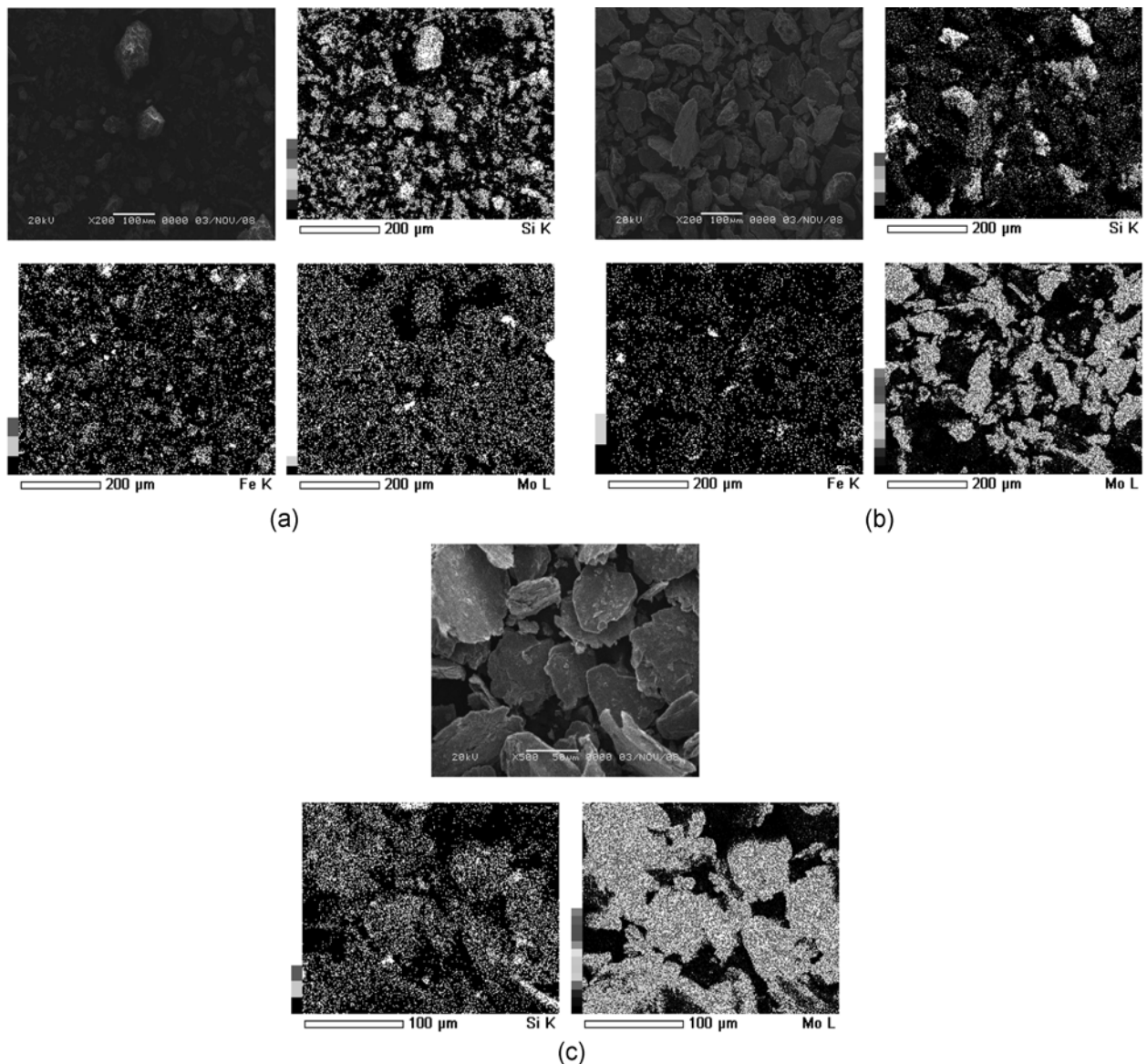


Fig. 8. SEM and EDAX on raw sample. (a) raw sample of 150 mesh, (b) flotation concentrate after single grinding and (c) flotation concentrate after re-grinding of molybdenite ores.

그 외 흑운모, 마그네타이트, 조장석, 그리고 각섬석이 확인되어 규산염광물 및 철광 역제의 필요성을 인지하였다. 조선정광 6분 재분쇄시 이들의 단체분리 및 분리효율이 증가하였으며 몰리브덴광의 선택성 및 부유도를 높일 수 있는 kerosene의 첨가량은 300 g/t 이상이 효과적이었다. 광액의 pH 5-6에서는 몰리브덴광이 응집되는 현상이 확인되었으며, pH 9-10 영역에서 맥석광물이 억제되어 분리효율이 증가하였다. 또한 단일 분쇄 및 재분쇄에 의한 부선결과를 비교한 결과, 재분쇄 후 부선이 Mo 품위와 회수율을 각각 4.5%와 1.5% 이상으로 높일 수 있었다. 이상의 결과로부터 최종정광의 Mo 품위와 회수율을 각각 49.5%와 81.5%로 생산할 수 있는 부유선별 기술을 개발하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 에너지자원기술개발사업 사업으로 에너지관리공단의 지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. B. S. Kim, M. K. Jha, K. K. Yoo, J. K. Jeong and J. C. Lee, *Kor. Soc. Geosys. Eng.*, **44**(3), 244 (2007).
2. H. S. Jeon, C. H. Park, O. H. Han, *Proceedings of Korean Society for Geosystem Engineering (Seoul National University, Seoul, April, 2009, in Korean)*, p. 97.
3. B. S. Kim, J. S. Sohn, J. C. Lee, H. S. Jeon, *Trends Met. & Mater. Engineering (in Korean)*, **21**(4) 20 (2008).
4. S. Chander, D. W. Fuerstenau, *Trans. SME*, **252**, 62 (1972).

5. C. K. Gupta, *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, p.404, CRC press, India, 404 (1992).
6. R. A. Ronzio, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 504 (1970).
7. M. Zanin, I. Ametov, S. Grano, L. Zhou and W. Skinner, *Int. J. Miner. Process*, **93**, 256 (2009).
8. F. J. Smit and K. Bhasina, *Int. J. Miner. Process*, **15**, 19 (1985).
9. S. M. Bulatovic, *Handbook of flotation reagents*, p.446, Elsevier, Netherlands (2007).
10. E. S. Joo, B. K. Ahn, K. S. Lee, *J. Mater. Res.*, **4**(3), 364 (1994).