

호주산 저품위 동광의 부유선별에 관한 특성조사

김준수 · 김우진 · 황 하 · *김명준 · 김완태*

전남대학교 에너지자원공학과, *한국지질자원연구원

The Survey on Froth Flotation of Low Grade Copper Ore from the Australia

Joon Soo Kim, Woo Jin Kim, Ha Hwang, *Myong Jun Kim and Wantae Kim*

Energy&Resources Engineering, Chonnam National Univ, Gwangju 61186, Korea

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea

요 약

본 연구의 목적은 호주산 저품위 동광을 부유선별하여 정광으로 회수하고자 할 때, 최적의 부유선별 조건을 얻고자 하는데 있다. 본 연구에서는 저품위 동광의 파분쇄 및 분급에 의해 선별에 적절한 입자크기의 시료를 얻은 다음, 이를 대상으로 부유선별 시 포수제, 활성제, 억제제의 첨가량 및 광액의 pH 변화가 부선효율에 미치는 영향을 조사함으로써 품위가 향상된 정광을 얻고자 하였다. 본 연구실험결과 얻은 최적의 부유선별 조건은 광액산도 pH9.0, 활성제 500 g/t CuSO₄·5H₂O, 포수제 500 g/t K.E.X, 억제제 1500 g/t Na₂SO₃, 광액농도는 25 wt.% 이었다. 최적조건하에서 얻은 정광중의 동 품위 및 회수율은 각각 4 wt.%와 65 wt.% 정도이었고 대부분 철 성분을 함유한 광물 이었다.

주제어 : 저품위 동광, 부유선별, 황동석, 정광, 회수율

Abstract

The purpose of this study is to obtain an optimum condition of the concentrate by floatation using Australian low grade copper ore of suitable particle size by crushing, grinding and sizing. The effect of the dosage of collector, activator, depressant and change of acidity on the floatation was investigated. The floatation conditions comprising of pH 9.0 acidity, 500g/t CuSO₄·5H₂O activator, 500g/t K.E.X. collector, 1500g/t Na₂SO₃ depressant and 25wt.% plup density were optimized. Grade and recovery of copper in the concentrate obtained by froth floatation under optimum conditions were 4wt.% and 65wt.% respectively.

Key words : Low grade copper ore, Froth Flotation, Chalcopyrite, Concentrate, Recovery

1. 서 론

급격한 산업발달로 매년 구리금속의 수요가 증대됨에 따라 안정적인 동금속의 공급이 요구되고 있으나, 전 세계적으로 고품위 동광의 고갈로 저품위 동광의 처리에

대한 관심이 높아지고 있다.¹⁾

저품위 동광 중에 다량의 불순물 성분이 함유되어 있어 고품위 동광을 얻을 수 있는 선광기술 개발이 용이하지 않다. 이러한 현실로 말미암아 저품위 동광을 효과적으로 처리할 수 있는 고도의 선별기술 개발이 요구

· Received : September 12, 2016 · Revised : October 11, 2016 · Accepted : December 14, 2016

*Corresponding Author : Myong Jun Kim (E-mail : junkim@jnu.ac.kr)

Department of Energy & Resources Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

되고 있다. 그러므로 저품위 동광을 개략적으로 선별처리 한 다음 얻어진 중간정광을 건식 혹은 습식제련 처리하여 경제적으로 동 금속을 회수하고자 하는 시도가 지속되고 있으므로 이를 뒷받침을 할 수 있는 선별기술의 개발에 대한 기초적 연구가 매우 중요하다.

저품위 동광을 고품위화 하는 선별방법은 여러 가지가 있으나 불순물 성분이 다량 존재할 뿐만 아니라, 대부분 화합물 형태로 존재하는 경우에는 부유선별에 의한 고품위화 할 수 있는 기술개발의 기초연구자료 확보가 필요하다^{2,3)}.

이상과 같은 관점에서, 본 연구에서는 호주산 저품위 동광의 과 분쇄 및 분급에 의해 선별에 적절한 입자크기의 시료를 얻은 다음, 이를 대상으로 부유선별의 중요한 요소인 포수제, 활성제, 억제제 및 기포제의 선정과 첨가량을 결정함으로써 고품위화가 가능한 적절한 부유선별 조건을 찾고자 하였다⁴⁾.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서 선별처리에 사용한 호주산 저품위 동광(Radio Hill, Karratha)의 X-ray Fluorescence (Shimadzu, Japan)분석결과 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는바와 같이 주성분은 Si, Fe, Ca, Mg 및 Al 이고, 유기금속인 Cu와 Ni 성분의 함량은 1.14% 및 0.48%로서 매우 적은량이 함유된 저품위 동광이었다. 본 실험에 사용한 시료의 광물학적인 특성과 약을 위한 X-ray Diffraction(X'Pert MPD, PHILIPS) 분석결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 XRD 분석결과, 대부분 Augite, Magnesiohornblende 및 Albite 광물이 보였고, Chalcopyrite peak는 매우 약하게 나타났으며 Nickel Sulfide 함유광물은 확실하지 않았으나, 시료의 조성으로 볼 때 철성분과 니켈성분이 함께 포함된 Pentlandite [(Fe, Ni)S] 광물인 것으로 생각된다.

2.2. 실험방법

본 실험에서 호주산 저품위 동광의 부유선별 실험은 65/200 mesh 입자크기로 분쇄된 원광시료를 Denver Sub-A 부선기에 일정 광액농도비로 가하고 교반한 다음, 여기에 일정양의 산도 조절제, 활성제, 포수제, 억제제 및 기포제(Aerofloat 65, SOLVAY) 순으로 첨가하여 5분 동안 조건부여 하였다. 조건 부여된 광액에 부유선별 시 pH, 활성제 첨가량, 포수제 첨가량, 억제제 첨가량 및 광액농도 변화가 부유선별에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 1. Chemical compositions of low grade copper ore from the Australia (Unit : wt. %)

Elements	Contents	Elements	Contents
Si	27.5	Ti	0.55
Fe	21.9	Ni	0.48
Ca	12.2	Mn	0.28
Mg	9.45	K	0.24
Al	3.76	Cr	0.11
Cu	1.14	Co	0.09
Na	0.70		

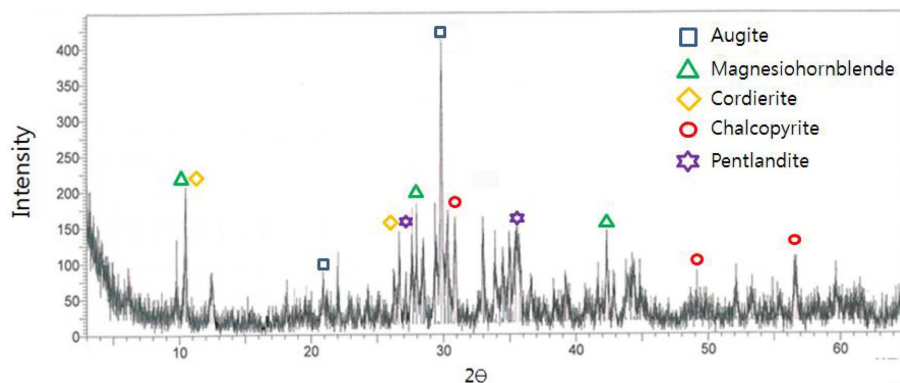


Fig. 1. XRD analysis of low grade copper ore from the Australia.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 포수제 첨가량의 변화가 선별에 미치는 영향⁵⁾

Fig. 2는 티올(Thiol)계 음이온 포수제인 Potassium Ethyl Xanthate (K.E.X.)의 첨가량 변화에 따른 부선정광의 품위와 회수율의 결과를 나타낸 것이다.

이때 부선조건은 급광입도 65/200 mesh, 광액농도 25 wt.%, 광액 pH 9.0, 활성제인 CuSO₄·5H₂O 500 g/t, 억제제 Na₂SO₃ 1500 g/t 그리고 기포제인 Aerofloat 65 500g/t 이었다. Fig. 2에서 보는바와 같이 동과 니켈성분의 회수율이 K.E.X. 포수제 농도가 증가됨에 따라 약간 증대되는 경향을 보였으나, 품위는 오히려 약간 감소하는 결과를 나타내었다.

그리고 정광의 품위 및 회수율을 고려하여 볼 때 선별회수 된 정광 중 동성분이 함유된 Chalcopyrite광물의 선별특성이 양호한 것으로 보이나, 선별된 광물의 품위중 동성분이 4.0 wt.% 정도이고 니켈성분이 1.0 wt.% 내외로 낮다. 그러나 본 실험의 조건하에서 적절한 포수제 첨가량은 K.E.X. 500 g/t 정도로 판단되다. 이와 같은 현상은 호주산 저품위 동광중의 동 및 니켈 성분이 낮고 불순물 성분이 다량 함유되어 있을 뿐만 아니라, 부유선별 효과가 크지 않은 것에 이유가 있을 것이다.

3.2. 활성제 첨가량의 변화가 선별에 미치는 영향⁶⁾

전술한 포수제 첨가량 변화의 부유선별 실험과 동일한 조건에서 선별할 때, 다만 활성제인 CuSO₄·5H₂O의 첨가량만을 변화시켰을 때 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 동과 니켈광의 회수율은 활성제의 첨가량이 증가됨에 따라 약간 높아지는 경향을 보이나, 회수율 향상효과는 그리 크지 않았다. 그러나 적절한 활성제 첨가량은 CuSO₄·5H₂O 500 g/t 정도 이었다.

그리고 전술한 실험결과와 마찬가지로 Chalcopyrite가 Pentlandite보다 좋은 결과를 나타내었는데, 이는 Chalcopyrite가 Pentlandite보다 원광중의 함유량이 높고, 또한 Chalcopyrite가 활성작용에 의한 포수제 효과가 좋은 것에 기인할 것이다.

3.3. 광액의 pH 변화가 선별에 미치는 영향

전술한 부유선별방법에 따라 일정한 실험조건(광물입자크기 65/200 mesh size, 포수제 K.E.X. 500 g/t, 활성제 CuSO₄·5H₂O 500 g/t, 억제제 Na₂SO₃ 1500 g/t,

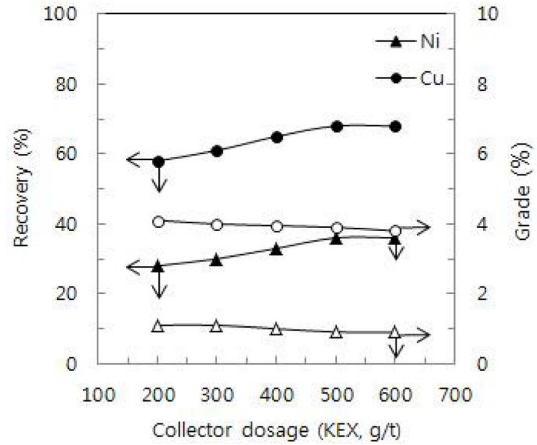


Fig. 2. Effect of the dosage of K.E.X. collector on flotation for low grade copper ore from the

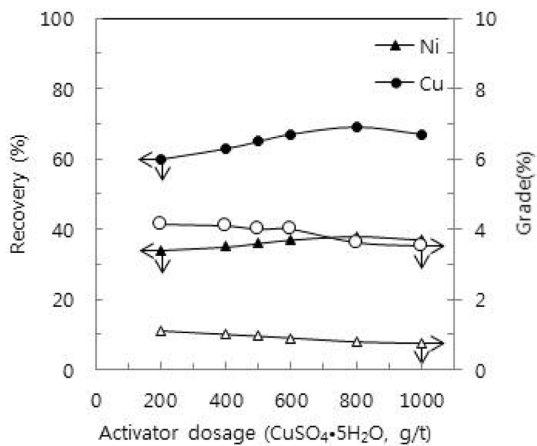


Fig. 3. Effect of the activator on flotation for low grade copper ore from the Australia.

기포제 Aerofloat 65 500 g/t, 광액농도 25 wt.%) 하에서 선별할 때, 광액의 pH 변화가 호주산 저품위 동광의 부유선별에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 광액의 pH가 증가함에 따라 동과 니켈광의 회수율이 높아지는 경향을 보이나, 크나큰 회수율 향상 효과는 없었다.⁷⁾ 그리고 일반적으로 회수율이 증가하며 품위가 낮아지는 현상은 대부분의 부유선별 실험결과와 유사하였다.

다만 동성분이 함유된 Chalcopyrite가 니켈성분이 함유된 Pentlandite보다 양호한 선별효과를 보였으나, 저품위 광의 처리에서 기대하는 월등한 회수율 향상효과는 없었다. 그러나 본 부유선별 실험의 적절한 pH는 9

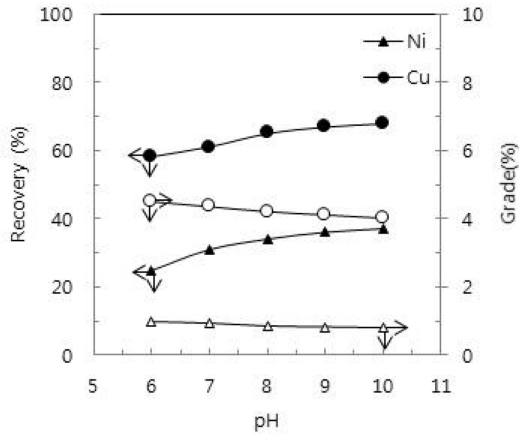


Fig. 4. Effect of the pH on flotation for low grade copper ore from the Australia.

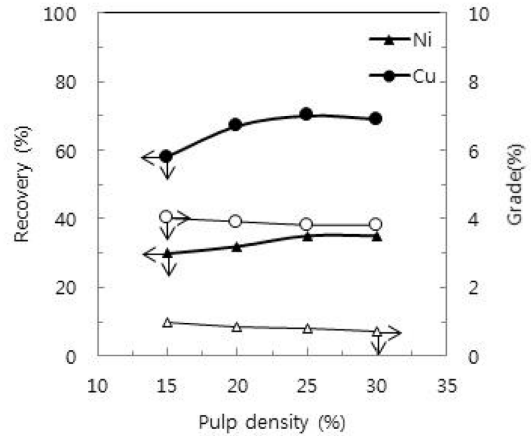


Fig. 5. Effect of pulp density on flotation for low grade copper ore from the Australia.

정도로 파악된다.

3.4. 광액의 농도변화가 선별에 미치는 영향

전술한 부유선별과 동일한 조건 (광물입자크기 65/200 mesh size, 활성제 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 500 g/t, 포수제 K.E.X. 500 g/t, 억제제 Na_2SO_3 1500 g/t, 기포제 Aero-float 65 500 g/t, pH 9.0) 하에서 부유선별 할 때, 광액의 농도만 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는바와 같이 동과 니켈성분의 품위와 회수율이 광액의 농도가 증가함에 따라 약간씩 증가하다가, 25 wt.% 이상에서는 오히려 감소하거나 큰 변화가 없는 것으로 보아 적절한 광액농도는 25 wt.%인 것으로 생각된다.

또한 니켈성분이 함유된 광물에 비해 동성분이 함유된 광물의 선별특성이 양호한 것으로 보이는데, 이와 같은 경향은 전술한 부유선별결과와 거의 비슷하였다.

3.5. 억제제 첨가량의 변화가 선별에 미치는 영향^{8,9)}

전술한 부유선별과 동일 조건 (광물입자크기 65/200 mesh size, 활성제 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 500 g/t, 포수제 K.E.X. 500 g/t, 기포제 Aero-float 65 500 g/t, 광액농도 25wt.%, pH 9.0) 하에서 선별할 때, 억제제의 농도를 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는바와 같이, 동과 니켈광의 회수율이 억제제농도가 증가됨에 따라 Chalcopyrite의 경우 회수율이 증가하는 일반적인 경향을 보였다.

또한 Pentlandite의 경우도 비슷한 경향을 나타내었으

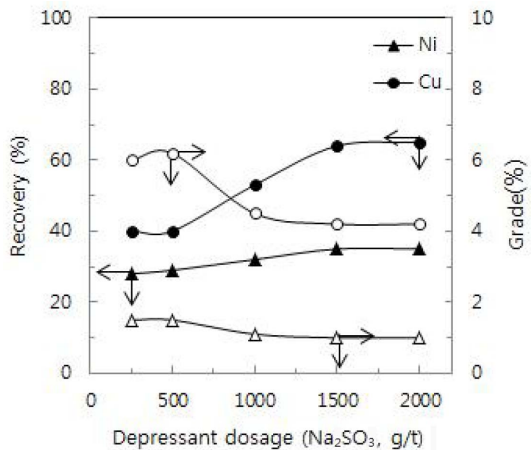


Fig. 6. Effect of the depressant on flotation for low grade copper ore from the Australia.

나, 억제제의 효과가 동광의 경우보다 적은 것으로 보인다. 이와 같은 본 실험의 결과에서 보는바와 같이 억제제 첨가량의 증가는 회수율 향상에는 도움을 주지만, 오히려 정광의 품위를 떨어뜨리므로 경제성을 고려하여 결정하여야 한다. 이와 같은 현상에 대해서는 좀 더 체계적이고 추가적인 연구 실험이 필요하다. 그러나 목적광물인 Chalcopyrite 및 Pentlandite는 부유선별 시 유사한 경향을 나타내어 동시에 회수가 가능하였다.

다만 낮은 회수율의 조건하에서 높은 품위의 목적광물을 회수하기 위해서는 맥석 및 목적광물에 대한 적절한 억제효과가 동시에 있는 것으로 판단되는 500 g/t Na_2SO_3 정도의 억제제 첨가가 바람직할 것으로 판단

Table 2. Chemical compositions of the concentrate of low grade copper ore by mineral processing
(Unit : wt. %)

Elements	Contents	Elements	Contents
Fe	30.0	Na	0.40
Mg	3.87	Cr	0.13
Ca	3.32	Co	0.07
Cu	6.49	Mn	0.09
Al	0.22	K	0.11
Ni	1.43	Zn	0.03
Ti	0.21	Mo	0.01

된다.

이상의 연구실험결과 얻은 호주산 저품위 동광의 최적의 부유선별 조건은 회수율을 고려할 때, 활성제 첨가량 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 500 g/t, 포수제 첨가량 K.E.X. 500 g/t, 기포제 농도 Aerofloat 65 500 g/t, 광액 pH 9.0, 광액의 농도 25 wt.%, 억제제 첨가량 Na_2SO_3 1500 g/t이 각각의 조건하에서 효과적이었으나, 전체적인 선광효율 및 경제성을 고려하여 적절한 부유선별 조건을 결정하여야한다. 그리고 종합적으로 부유선별의 결과를 검토하여 보았을 때, 부유선별 실험에서는 당초 예상한 결과를 얻지 못하였으므로 좀 더 체계적인 연구조사가 필요하다.

그러나 전술한 부유선별의 기초연구조사결과를 활용하여 황산화 배소에 의한 선택적 동성분의 침출실험에 사용할 수 있는 품위가 향상된 많은 양의 정광을 얻기

위해 부유선별실험을 수행하였다. 이때 산물중의 동 및 니켈 성분은 높고 회수율은 낮아 경제성 확보에는 문제가 있었지만, 분해침출공정을 통한 동 성분의 회수를 위한 황산화 배소용 시료 확보는 가능하였다.

3.6. 부유선별 실험결과 얻은 황산화 배소용 광물의 조성 및 특성

호주산 저품위 동광의 적절한 부유선별 조건 (광물입자 크기 65/200 mesh size, 활성제 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 500 g/t, 포수제 K.E.X. 500 g/t, 억제제 Na_2SO_3 500 g/t, 기포제 Aerofloat 65 500 g/t, pH 9.0, 광액농도 25 wt.%) 하에서 얻은 회수율은 낮지만 품위가 향상된 정광의 주요한 금속성분의 X-ray Fluorescence (Axios Minerals, PANalytical) 분석결과 조성은 Table 2와 같고, X-ray Diffraction (X'Pert PRO, PANalytical) 분석결과 Fig. 7과 같은 peak값을 나타내었다.

Table 2에서 보는바와 같이 부선정광중의 금속성분은 선별에 사용한 시료의 조성을 고려하고, 선별 회수하고자 하는 광물이 Chalcopyrite 및 Pentlandite라는 사실에 비추어볼 때, Fe 및 Si성분 다음으로 Cu성분이 될 것이라는 예상과 일치하였다. 기타 성분들은 대부분 Mg, Ca 및 Ni성분으로서 소량 함유되어 있음이 확인되었다.

그리고 Fig. 7의 XRD 분석결과에 의하면 주 peak가 Augite이었고, Chalcopyrite 와 Pyrrhotite peak도 분명히 나타났으며, 함량이 적은 Pentlandite peak는 보였으나 분명하지 않았다. 이상의 결과로 미루어 보아 부유선별에 의한 목적광물의 농축은 분명하였지만, 맥석

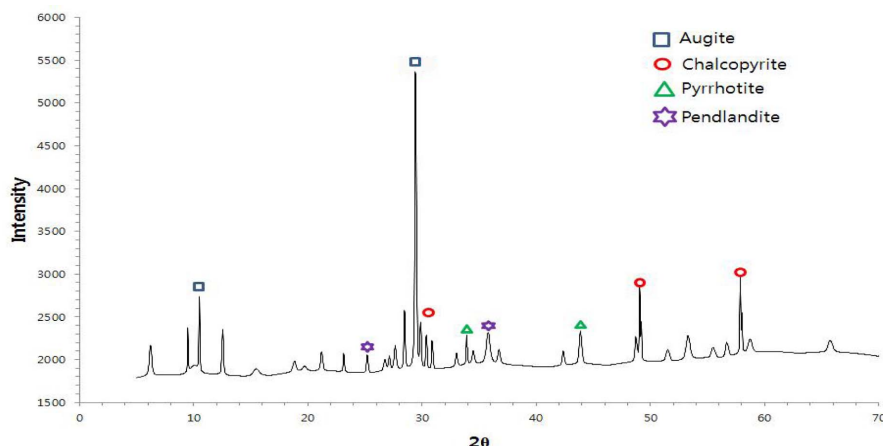


Fig. 7. XRD analysis of up-grade mineral of Australian low-grade copper ore by mineral processing.

광물인 Augite 및 Pyrrhotite의 제거는 효과적이지 못하였음을 알 수 있었다.

4. 결 론

호주산 저품위 동광의 부유선별 실험결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 본 실험 하에서 사용한 호주산 저품위 동광의 광물학적인 특성은 대부분 맥석광물인 Augite, Magnesiohornblende 및 Albite 광물이었고, Chalcopyrite의 함량은 매우 적었으며 Pentlandite의 함유여부는 확실하지 않았다.

2) 본 연구의 부유선별 실험결과 얻은 최적의 조건은 회수율을 고려할 때, 팽액산도는 pH9.0 이었고, 팽액농도는 25wt.% 이었으며, Na₂SO₃ 억제제는 1500g/t의 농도가 적절하였다.

3) 본 연구의 부유선별 실험결과 얻은 최적의 포수제 농도는 K.E.X. 500g/t 이었으며, 목적광물의 포수작용을 활성화시키는 CuSO₄·5H₂O 활성제는 500g/t 농도가 적절하였다.

4) 본 연구의 부유선별결과 얻은 품위가 향상된 목적광물은 대부분 철 성분을 함유한 광물이었고, Chalcopyrite 함유량이 많았으며 니켈황화광물인 Pentlandite가 일부 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

5) 본 연구실험의 최적의 부유선별 조건하에서 얻은 목적광물인 Chalcopyrite의 동 성분 품위 및 회수율은 4 wt.% 와 65% 정도이었고, 니켈황화광 형태인 Pentlandite의 니켈성분 품위 및 회수율은 1 wt.%와 32% 정도이었다.

Acknowledgments

본 연구조사는 전남대학교 학술연구 신진연구사업(2015-3023)의 재정적 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

References

1. Erik Norland, 2016 : "Copper: Supply and Demand Dynamics", CME Group
2. Pietrobon M. C., Grano S. R., Sobieraj S. et al., 1997 : "Recovery Mechanisms for pentlandite and MgO-bearing gangue minerals in nickel ores from western Australia", Miner.Eng.10(8), pp 775-789.
3. Hodgson M., Agar G. E., 1985 : "Electrochemical and floatation studies on pyrrhotite and pentlandite", 114th Meeting AIME, New York.
4. Bulatovic S. M., 2007 : "Handbook of Floatation Reagents chemistry, Theory and Practice : Floatation of sulfide ores CMJ.", elsevier Science & Technology.
5. Vazifeh Y., Jorjani E., Bagherian A., 2010 : "Optimization of reagent dosages for copper floatation using statistical technique", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20, pp 2371-2378.
6. Gaudin A. M., 1957 : "Floatation, 2nd edition, McGraw-Hill, New York.
7. Gibson C. E., Kelebek S., 2014 : "Sensitivity of pentlandite floatation in complex sulfide ores toward pH control by lime versus soda ash : Effect on ore type", International Journal of Mineral Processing 127, pp 44-51
8. Kazutoshi. H., 2012 : "Investigation of Flotation Parameters for Copper Recovery from Enargite and Chalcopyrite Mixed Ore", Materials Transactions, pp 707-715
9. Srdjan M. B., 2007 : Handbook of Flotation reagents: Chemistry, Theory and Practice, Petersborough, Ontario, Canada.

김 준 수

- 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수
 - 당 학회지 제11권 2호 참조
-

김 우 진

- 전남대학교 에너지자원공학과 공학사
 - 현재 전남대학교 에너지자원공학과 석사과정
-

황 하

- 전남대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 전남대학교 에너지자원공학과 석사과정

김 명 준

- 호주 뉴사우스웨일즈대 자원공학과 공학박사
- 현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수

김 완 태

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제17권 5호 참조

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I-X 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제62호, VII: 통권 제63호~제74호, VIII: 통권 제75호~제86호 IX: 통권 제87호~제98호, X: 통권 제99호~제110호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년) 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2009년) 592쪽, 價格 : 30,000원, 발행처-淸文閣
- * EARTH 2009 Proceeding (2009) 911쪽, 價格 : 100,000원
(The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2014년) 435쪽, 價格 : 35,000원, 발행처-S&M미디어(주)