

섬아연석 억제제인 황산아연과 잔세이트의 상호 작용에 관한 연구

김민규* · §유광석**

*한국과학기술연합대학원, **한국지질자원연구원 DMR융합연구단

Study on the Interaction between Depressants Zinc Sulfate and Xanthate on the Flotation of Sphalerite

Minkyu KIM* and §Kwang Suk YOU**

*University of Science and Technology, UST

**Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Department of Mineral Resource

요 약

섬아연석(Sphalerite, ZnS)을 대상으로 억제제 황산아연(zinc sulfate, ZnSO₄)과 포수제인 포타슘 부틸 잔세이트(potassium butyl xanthate(KBX), C₅H₉KOS₂)과의 상호 작용 및 이에 따른 섬아연석의 억제 거동을 규명하고자 섬아연석 부유 선별 실험을 진행했다. 실험 결과, 억제제인 황산아연 첨가량이 일정 농도 이상에서는 KBX의 첨가로 섬아연석의 오히려 억제 효과가 떨어졌다. 할리몬드 튜브(Hallimond Tube) 부유선별 실험을 통해 얻어진 정광과 맥석을 대상으로 주사형 전자현미경/X선 분광분석(Scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS: TM3000, Tabletop Microscope, HITACH)과 푸리에 변환 적외선분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR: NICOLET 6700, Thermo SCIENTIFIC)로 분석한 결과 정광에서는 비정질의 Zn-butyl xanthate(Zn-BX)가 생성되어 광물 입자에 흡착되어 있는 것을 확인 했다. 이러한 생성물은 용액 내 첨가된 황산아연의 용해에 따른 잔류 Zn 이온과 KBX 이온이 반응하여 생성되었다. 즉, 용액의 [Zn²⁺][BX] 용해도 곱이 3.71×10⁻¹¹ 이상에서 Zn-butyl xanthate이 생성되며, 이로 인해 섬아연석 억제에 부정적인 영향을 끼치는 것으로 나타났다.

주제어 : 섬아연석, 황산아연, 잔세이트, 억제제

Abstract

In this study, the depression behavior of zinc sulfate on the sphalerite with the addition of potassium butyl xanthate was investigated to clear the relationship between zinc sulfate and xanthate in depression of sphalerite. As a result of the experiment, it was confirmed that the depress effect of zinc sulfate on the sphalerite declined with the increase of its addition amount. From the results of SEM-EDS and FT-IR analysis, it was found out that the amorphous precipitate of metal xanthate (Zn-BX) was formed in sphalerite concentrate, when the solubility product of [Zn²⁺][BX] in the pulp solution exceeded 3.71×10⁻¹¹, which is the solubility of Zn-butyl xanthate. It is considered that the Zn-butyl xanthate had a negative effect on the depression of sphalerite.

Key words : Sphalerite, zinc sulfate, xanthate, Depressant

Received : November 17, 2020 · Revised : December 4, 2020 · Accepted : December 10, 2020

§ Corresponding Author : Kwangsuk YOU (E-mail : youks@kigam.re.kr)

Convergence Research Center for Development of Mineral Resource, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 34132, 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.

1. 서 론

연 광물과 아연 광물은 일반적으로 동반 산출되기 때문에 연·아연 황화광물로부터 연 광물과 아연 광물을 각각 회수한다. 가장 대표적인 연·아연 황화광물의 선별방법으로 부유선별이 있다. 일반적으로 아연 광물을 억제시키고 연 광물을 우선 부유선별을 한 후 억제된 아연 광물은 다시 활성화시켜 아연 광물을 회수 한다¹⁾. 따라서 연 정광에 있어 아연은 폐널티 물질이다. 일반적으로 연 정광의 경우 품위는 Pb 55-70%이며 Zn 함유량은 1~7% 미만의 기준으로 통용되고 있다¹⁾.

대표적인 아연 광물 억제제로 시안화물(cyanide)이다^{2,3)}. 하지만 시안화물의 사용은 환경 문제로 인하여 엄격하게 금지 되어 있다. 아연광물 억제제로 몇몇 연구자들은 억제 효율을 증대에 따른 유기 억제제에 대한 연구가 진행되고 있으나⁴⁾, 현재 황산아연(zinc sulfate, ZnSO₄)가 가장 널리 사용되고 있다. 문헌에 따르면 황산아연의 아연 광물 억제 메커니즘은 황산아연이 아연 광물 표면에 수산화아연(Zinc hydroxide, Zn(OH)₂)를 형성하여 아연 광물 표면을 친수화를 시켜 억제시킨다고 보고되고 있다⁵⁻⁷⁾.

그러나 황산아연의 적정 첨가량과 포수제인 잔세이트(xanthate)와의 상호 작용에 관한 보고는 많지 않다. 본 연구는 아연 광물 억제에 있어 황산아연의 최적 첨가량 제시를 위해 잔세이트와 상호 작용에 대해 논하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 멕시코 치와(Chihuahua)지역의 섬아연석(Sphalerite, ZnS)을 사용하였다. 시료의 X-선 회절분석(X-ray Diffractometer, XRD: X'pert MPD, Philips) 결과 주요 광물로 섬아연석으로 나타났다(Fig. 1).

본 실험에 사용된 섬아연석 억제제는 시약급 황산아연(zinc sulfate; ZnSO₄·7H₂O; Junsei)을 사용하였으며, 포수제는 시약급 포타슘 부틸 잔세이트(potassium butyl xanthate(KBX); C₅H₉KOS₂; TCI 이하 본문에서 KBX로 표현함.)를 사용하였다. 부유선별 실험에는 pH 조절제 NaOH와 HCl 수용액을 사용하였다.

Fig. 2(A)는 실험 공정도를 나타내고 있다. 억제제 및 포수제의 첨가에 앞서 시료는 진동밀을 이용하여 91~106 μm로 입도를 조절하여 사용하였다⁸⁾. 분쇄된 시료 0.5 g을

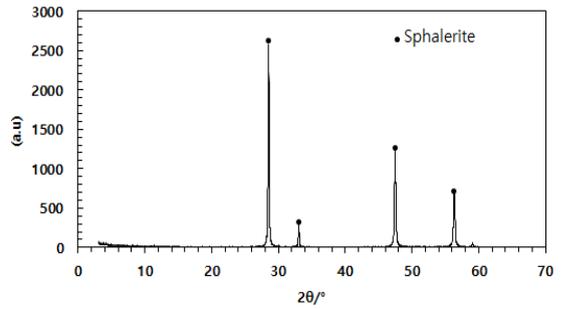


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of start material.

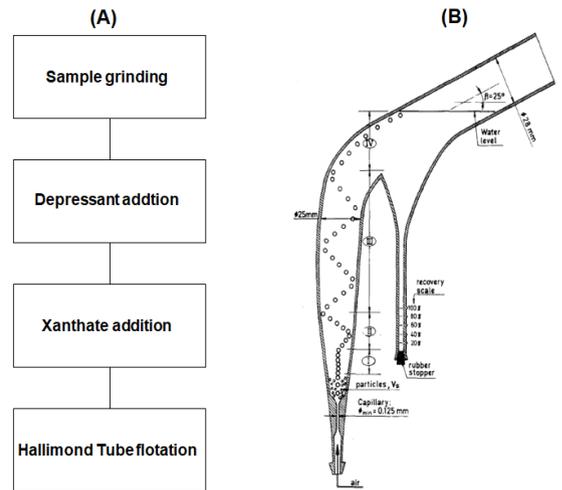


Fig. 2. Schematic diagrams of (A) experimental flow chart and (B) equipment of Hallimond Tube-flotation⁶⁾.

황산아연 억제제 0.25, 0.5, 1, 2, 4 mM 농도로 준비된 수용액을 각각 첨가하여 5분 동안 흡착 실험을 진행하였다. 이후 준비된 KBX 수용액을 연속적으로 추가 첨가하였다. 이때 KBX의 수용액 농도는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3 mM로 하였으며, 추가로 5분간 흡착 반응을 시켰다. 이렇게 억제제와 포수제가 첨가된 섬아연석을 할리몬드 튜브(Hallimond Tube)⁸⁾에 시료와 용액을 함께 장입하여 부유선별 실험을 실시하였다(Fig. 2(B)).

총 부유선별 시간은 30분간 진행되었다. 부유도는 시료 최초 장입 무게에서 정광, 즉 부유된 시료의 무게비의 백분율로 계산하였다. 부유선별은 pH 8 조건하에 진행되었으며, 이때 질소 가스를 사용하였다. 가스 주입 속도는 분당 15 ml로 하였다.

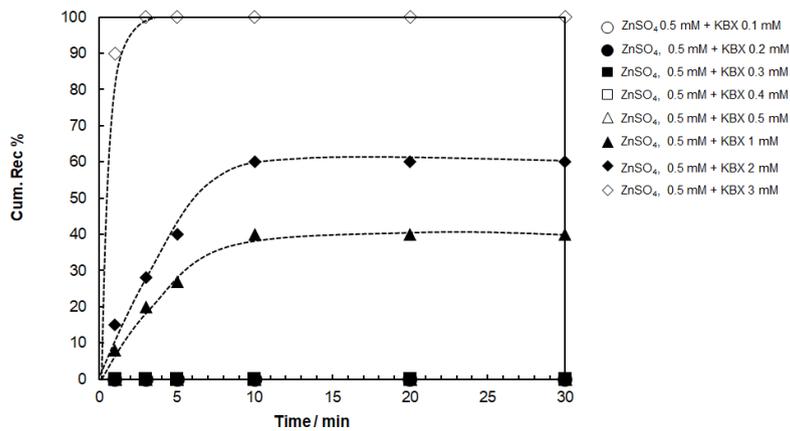


Fig. 3. Effect of PBX on sphalerite floatability as a function of dosage.

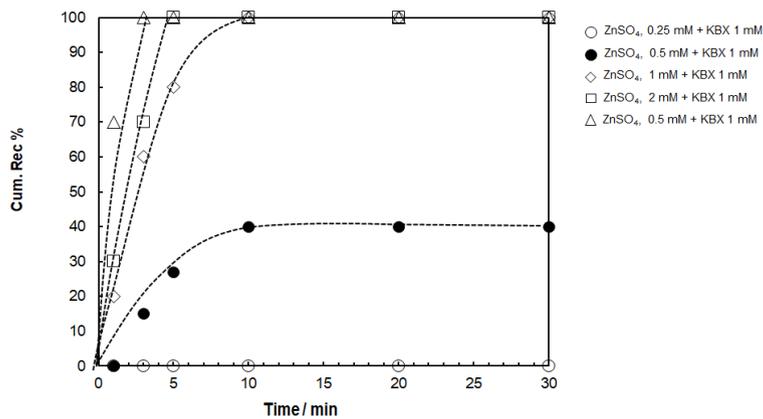


Fig. 4. Effect of Zinc sulfate on sphalerite floatability as a function of dosage.

3. 실험 결과

3.1. 섬아연석 부유 선별 실험

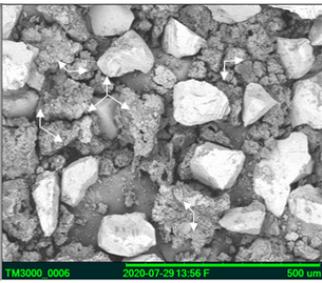
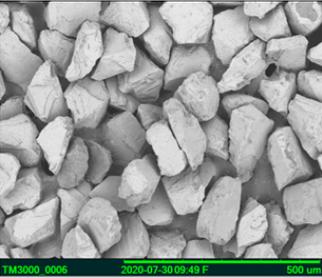
Fig. 3은 억제제 황산아연의 첨가 농도를 0.5 mM로 고정하고 포수제인 KBX 농도 변화에 따른 섬아연석의 부유선별 결과, 섬아연석의 부유도를 나타내고 있다. 실험 결과 KBX의 농도 0.5 mM까지는 섬아연석이 측정 시간 내 100% 억제되었다. 그러나 KBX의 농도 1 mM과 2 mM 조건의 경우, 각각 부유도 40%, 60%를 나타냈으며, 3 mM에서는 측정 시간 3분 내에 100% 부유되는 결과를 얻었다. 따라서 과량의 포수제 KBX 첨가는 섬아연석의 억제 효과를 떨어뜨리는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 포수제 KBX 첨가 농도를 1 mM로 고정하고 황산아연 첨가 농도 변화에 따른 섬아연석의 부유도 측정

결과이다. 실험 결과, 억제제 황산아연 첨가량이 0.25 mM에서는 섬아연석 100%가 억제되었으나, 이후 황산아연의 첨가량이 증가하면서 섬아연석의 억제 효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 억제제인 황산아연 역시 과량의 첨가될 경우 섬아연석의 억제에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

이와 같이 억제제 황산아연과 포수제인 KBX의 첨가량이 섬아연석의 부유선별에 미치는 영향을 규명하기 위하여 황산아연 0.5 mM과 KBX 2 mM이 첨가된 섬아연석 부유선별 실험에서 얻어진 정광과 맥석을 대상으로 주사형 전자현미경/X선 분광분석(Scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS: TM3000, Table-top Microscope, HITACHI)분석을 실시하였다. Table 1은 정광과 맥석의 SEM 사진과 EDS 측정 결과를 나타내고

Table 1. SEM photos and EDS measurement results

Items	SEM photos	EDS		
		Element	Weight %	Atomic %
Concentrate		Sulfur	59.0	74.6
		Zinc	41.0	25.4
		Element	Weight %	Atomic %
Tail		Sulfur	75.0	59.1
		Zinc	23.2	37.3
		Element	Weight %	Atomic %

있다. 맥석의 경우, 섬아연석으로 보이는 비교적 결정도가 높은 광물 입자만이 관찰된 반면, 정광의 경우 섬아연석과 함께 비정질 물질이 함께 관찰되고 있다. EDS 분석 결과, 정광의 결정 광물의 경우 Zn과 S의 원자비가 74.6:25.4로 섬아연석의 Zn/S 원자 비율로 유사하게 나타났으나, 정광에 존재하는 비정질 물질에서 측정된 Zn/S의 원자 비는 59.1:37.3으로 섬아연석의 Zn/S 원자 비와는 큰 차이를 보였다.

3.2. 비정질 물질 합성 및 분석

앞의 섬아연석 부유선별 실험에서 얻어진 정광 내 비정질 물질의 성상 파악을 위해 과포화 상태의 황화아연 용액과 KBX 용액을 상온에서 혼합 반응시켜 생성된 침전물을 분석하였다. 이때 생성된 침전물의 화학 구조를 조사하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR: NICOLET 6700, Thermo SCIENTIFIC)분석을 실시하였다(Fig. 5).

Fig. 6(A)은 생성된 침전물의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 대조군으로 본 실험에 사용된 KBX의 FT-IR 흡수 스펙트럼도 함께 나타내고 있다(Fig. 6(B)). Table 2는 문헌에서 조사된 KBX의 FT-IR 흡수 스펙트럼 특성을 나타내고 있다⁹⁻¹²). 침전물과 KBX의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 비교하여 분석하였다.

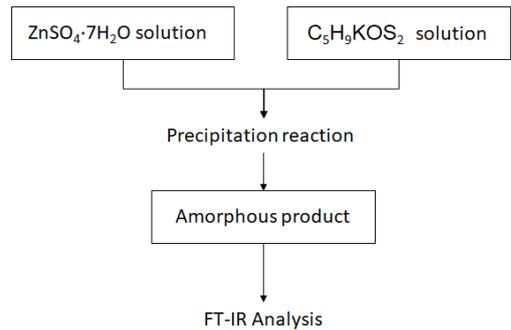


Fig. 5. Flow chart of precipitation reaction between zinc sulfate and potassium butyl xanthate.

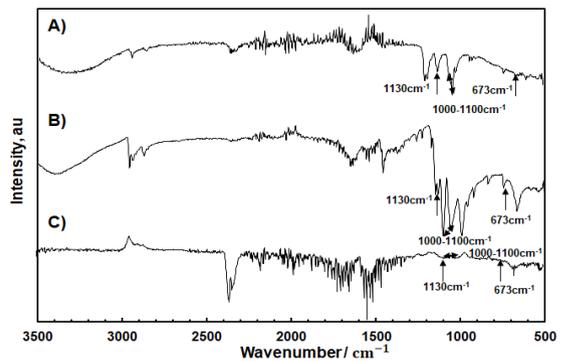


Fig. 6. FT-IR Spectrum of (A) precipitates, (B) KBX and (C) Concentrates.

Table 2. IR-spectrum reference of potassium butyl xanthate⁷⁾
(Unit : cm⁻¹)

Functional Group	Wavenumber ⁻¹
-C=S or C-S	673, 1130
C-H bonding	920-720, 1500-1400, 3000-2900
C-O-C	1100-1000
CO ₂	2600-2400

Table 3. Results of ICP measurement for Zn ion in solution
(per 0.5 g of sphalerite) (Unit : mM)

Dosage	0.25	0.5	1	2	4
Adsorption	0.219	0.493	0.981	1.49	2.61
Residual	0.031	0.007	0.019	0.51	1.39

펙트럼을 비교한 결과, KBX의 1,000-1,100 cm⁻¹에서 관측되는 C-O-C Stretching vibration, 673 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹에의 C=S 결합에 의한 흡수 피크가 침전물에서도 관측되었다. 이에 EDS 분석에서 확인된 Zn과 S 성분과 FT-IR 화학 구조 분석 결과를 종합해 볼 때, 침전물의 S 성분은 KBX의 성분이며, Zn 이온 결합된 Zn-xanthate인 것으로 판단된다.

Fig. 6(C)는 섬아연석 부유선별 실험에서 얻어진 정광의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 여기서도 1,000-1,100 cm⁻¹과 673 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹에서 흡수 스펙트럼이 관찰되었다. 이를 통해 정광에 Zn-butyl xanthate이 흡착되었으며, 인해 섬아연석의 부유된 것으로 판단된다.

이를 통해 황산아연의 억제 효과는 KBX와 반응하여 생성되는 Zn-butyl xanthate의 생성 유무와 깊은 관계가

있다는 것을 예측할 수 있다¹³⁾.

3.3. Zn-Xanthate의 용해도 곱

앞의 실험을 통해 황산아연의 억제 효과는 포수제인 KBX와 반응하여 생성되는 Zn-butyl xanthate의 생성 유무와 깊은 관계가 있다는 것을 예측할 수 있다. 참고문헌에 따르면 Zinc-butyl xanthate의 용해도 곱은 3.72×10⁻¹¹로 알려져 있다¹⁴⁾.

따라서 현 실험 조건에서 Metal-Xanthate가 생성되는 조건을 알아보기 위해 섬아연석에 황산아연 첨가량에 따른 용액 내 잔류 Zn 이온을 유도결합플라즈마 분광기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, ICP: Optima 8300, PerkinElmer)를 이용하여 측정하였다. 측정 시 섬아연석은 제거한 후 용액만을 분석하였다. Table 3은 황산아연의 첨가량에 따라 측정된 잔류 Zn 이온 농도를 나타내고 있다. 이후 잔류 Zn 이온 농도와 이후 첨가된 KBX의 농도 값을 이용하여 [Zn²⁺][BX⁻] 용해도 곱(Ksp) 값을 계산하였다. Table 4은 계산된 용해도 곱의 값을 나타내고 있다. 이 표에 앞에서 실시한 부유선별 실험 시 섬아연석 100% 부유도를 보인 조건을 표시하였다. 그 결과 대부분 계산된 용해도 곱 값이 Zn-butyl xanthate의 용해도 곱보다 큰 영역에서 섬아연석의 부유도가 높은 것을 알 수 있다. 즉 Zn-butyl xanthate의 생성 영역에서 섬아연석은 억제되지 않고 100% 부유되었다.

위의 결과를 종합하여 볼 때 섬아연석이 억제에 있어 억제제 황산아연의 첨가량과 포수제인 KBX의 첨가량에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

Table 4. Product of The solubility product of residual Zn ions and xanthate ion

(Unit: mM)

Zinc sulfate / Xanthate	Dosage	0.25	0.5	1	2	4
	Residual	0.031	0.007	0.019	0.51	1.39
0.1		3.11×10 ⁻¹³	7×10 ⁻¹⁴	1.94×10 ⁻¹³	5.07×10 ⁻¹²	1.39×10 ⁻¹¹
0.2		1.24×10 ⁻¹²	2.80×10 ⁻¹³	7.78×10 ⁻¹³	2.03×10 ⁻¹¹	5.56×10 ⁻¹¹
0.3		2.80×10 ⁻¹²	6.30×10 ⁻¹³	1.75×10 ⁻¹²	4.57×10 ⁻¹¹	1.25×10 ⁻¹⁰
0.4		4.98×10 ⁻¹²	1.12×10 ⁻¹³	3.11×10 ⁻¹²	8.12×10 ⁻¹¹	2.22×10 ⁻¹⁰
0.5		7.78×10 ⁻¹²	1.75×10 ⁻¹²	4.86×10 ⁻¹²	1.27×10 ⁻¹⁰	3.47×10 ⁻¹⁰
1		3.11×10 ⁻¹¹	7×10 ⁻¹²	1.94×10 ⁻¹¹	5.07×10 ⁻¹⁰	1.39×10 ⁻⁹
2		1.24×10 ⁻¹⁰	2.80×10 ⁻¹¹	7.78×10 ⁻¹¹	2.03×10 ⁻⁹	5.56×10 ⁻⁹
3		2.80×10 ⁻¹⁰	6.30×10 ⁻¹¹	1.75×10 ⁻¹⁰	4.57×10 ⁻⁸	1.25×10 ⁻⁸

100% Floatability of Sphalerite

4. 결 론

대표적 아연 광물인 섬아연석을 대상으로 억제제인 황산아연과 포수제인 KBX의 첨가량에 따른 억제 거동을 규명하고자 섬아연석 부유선별을 진행했다.

1. 부유선별 실험, 결과 포수제 농도를 고정하고 황아아연 억제제 농도를 증가함에 따라 섬아연석의 억제 효과는 떨어지는 것으로 나타났다.
2. 과량의 황아아연의 첨가로 인해 용액 내 잔류 Z 이온이 존재할 경우, 이후 첨가된 KBX와 반응하여 Zn-butyl xanthate가 생성되는 것을 확인하였다.
3. 황산아연 첨가량에 따른 잔류 Zn 이온 농도와 KBX 이온 농도의 용해도적을 계산한 결과 Zn-butyl xanthate가 형성 조건에서 섬아연석 부유도 높아지는 것을 확인하였다. 즉 xanthate 포수제를 사용할 경우, 과량의 황산아연 첨가는 섬아연석 억제에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2019년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단 사업(No. CRC-15-06-KIGAM)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Barry A. Wills, James A. Finch, 2016 : Will's Mineral Processing Technology : An introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Minerals Recovery Eight Edition, Elsevier.
2. Bao Guo, Yongjun Peng, Rodolfo Espinosa-Gomez, 2014 : Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation, Minerals Engineering, 66-68, pp.25-32.
3. M.D. Seke, P.C. Pistorius, 2006 : Effect of cuprous cyanide,

- dry and wet milling on the selective flotation of galena and sphalerite, Minerals Engineering, 19(1), pp.1-11.
4. Jianmin Li, Kaiwei Song, Dianwen Liu, et al., 2017 : Hydrolyzation and adsorption behaviors of SPH and SCT used as combined depressants in the selective flotation of galena from sphalerite, Journal of Molecular Liquids, 231, pp.485-490.
5. Jian Liu, Yu Wang, Deqiang Luo, et al., 2018 : Use of ZnSO₄ and SDD mixture as sphalerite depressant in copper flotation, Journal of Minerals Engineering, 121, pp.31-38.
6. Han Wang, Shuming Wen, Guang Han, et al., 2020 : Activation mechanism of lead ions in the flotation of sphalerite depressed with zinc sulfate, Journal of Minerals Engineering, 146, 106132.
7. MIngli Cao, Qi Liu, 2006 : Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation-The role of coagulation, Journal of Colloid and interface Science, 301(2), pp.523-531.
8. Jan Drzymala, 1994 : Characterization of materials by Hallimond tube flotation, Part 1 : Maximum size of entrained particles, International Journal of Mineral Processing, 42 (3-4), pp.139-152.
9. L.H. Little, G.W. Poling, J. Leja, 1961 : Infrared spectra of xanthate compounds: II. assignment of vibrational frequencies, Canadian Journal of Chemistry, 39(4), pp.745-754.
10. J.O. Leppinen, 1990 : FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals, International Journal of Mineral Processing, 30(3-4), pp.245-263.
11. Yahui Zhang, Zhao Cao, Yongdan Cao, et al., 2013 : FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces, Journal of Molecular Structure, 1048, pp.434-440.
12. M.L. Larsson, A. Holmgren, W. Forsling, 2000 : Xanthate adsorbed on studied by polarized FTIR-ATR Spectroscopy, Langmuir, 16(21), pp.8129-8133.
13. M.C. Furstenu, T.W. Healy, P. Somasundaran, 1964 : The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation, Trans AIME.
14. M.C. Furstenu, K.L. Cliffored, M.C. Kuhn, 1974 : The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation, International Journal of Mineral Processing, 1(4), pp.307-318.

김민규



- 조선대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 과학기술연합대학원대학교 광물지하수자원학과 석사과정

유광석



- 현재 한국지질자원연구원 광물자원 연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제 16권 3호 참조