creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264216

광물찌꺼기로부터 비소 제거에 관한 물리 및 물리화학적 선별 연구

Study of physical and physicochemical processing on the removal of As from tailings

2014년 2월 25일

조선대학교 대학원

에 너 지 자 원 공 학 과

김 준 희

광물찌꺼기로부터 비소 제거에 관한 물리 및 물리화학적 선별 연구

지도교수 한 오 형

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2013년 10월

조선대학교 대학원

에 너 지 자 원 공 학 과

김 준 희

김준희의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박 천 영 ㊞

위 원 조선대학교 교수 강 성 승 ㊞

위 원 조선대학교 교수 한 오 형 ㊞

2013년 11월

조선대학교 대학원

-목 차-

List of tables ····· iii

List of figures ····· iv

Abstract ····· vi

제1장 서론 ····· 1

제2장 이론적 배경 ····· 3

제1절 비중선별 ····· 3

제2절 자력선별 ····· 5

제3절 정전선별 ····· 7

제4절 부유선별 ····· 9

제3장 시료 및 실험방법 ····· 13

제1절 시료 ····· 13

1. 물리적 선별용 시료 ····· 13

2. 물리화학적 선별용 시료 ····· 15

제2절 실험방법 ····· 18

1. 물리적 선별 ····· 18

2. 물리화학적 선별 ····· 20

제4장 실험 결과 ····· 22

제1절 물리적 선별 ····· 22

1. 자력선별 ····· 22

2. 정전선별 ····· 23

3. 비중선별 ····· 24
제2절 물리화학적 선별 ····· 25
1. 일반부선 ····· 25
가. 포수제 종류에 따른 영향 ····· 25
나. 광액농도에 따른 영향 ····· 26
다. 기포제 종류에 따른 영향 ····· 27
라. 억제제 종류에 따른 영향 ····· 28
마. 황화제와 활성제 첨가에 따른 영향 ····· 29
2. CPT column ····· 30
가. 포수제 첨가량에 따른 영향 ····· 30
나. 기포제 첨가량에 따른 영향 ····· 31
다. 억제제 첨가량에 따른 영향 ····· 32
라. 공기 주입량에 따른 영향 ····· 33
마. 황화제 첨가량에 따른 영향 ····· 34
바. 세척수량에 따른 영향 ····· 35
사. 광액농도에 따른 영향 ····· 36
제5장 토의 ····· 37
제6장 결론 ····· 38
참고문헌 ····· 39

List of tables

Table 2-1. Results of Bartles-Mozley gravity separation for the mine wastes ··· 3

Table 2-2. The work function of various unit elements materials ····· 8

Table 3-1. Results of XRF analysis for sample ····· 13

Table 3-2. Results of heavy metal analysis of raw sample ····· 13

Table 3-3. Result of wet screen analysis of sample ····· 14

Table 3-4. Results of XRF analysis for sample ····· 15

Table 3-5. Results of heavy metal analysis of raw sample ····· 16

Table 3-6. Result of wet screen analysis of sample ····· 16

List of figures

Figure 1-1. The pollutant dispersion originated from the tailing of the closed metal mine and reclamation in domestic. ····· 2

Figure 2-1. Basic jig construction ····· 4

Figure 2-2. Schematic view of Multi-Gravity Separator ····· 4

Figure 2-3. Principles of permroll magnetic separation ····· 6

Figure 2-4. Principle of corona, induction and triboelectrostatic separation ····· 8

Figure 2-5. Batch froth flotation ····· 9

Figure 2-6. Schematic illustration of froth structure ····· 10

Figure 2-7. Schematic illustration of CPT column flotation machine. ····· 11

Figure 3-1. X-ray diffraction pattern of raw sample ····· 15

Figure 3-2. X-ray diffraction pattern of raw sample ····· 17

Figure 3-3. Magnetic separator & Non-Magnetic and Magnetic mineral pictures ·· 18

Figure 3-4. Charging by Conductive Induction & Charged and Non-Charged particle pictures ····· 19

Figure 3-5. Multi-Gravity Separator (MGS) ····· 19

Figure 3-6. Laboratory flotation machine ····· 20

Figure 3-7. CPT column flotator ····· 21

Figure 4-1. As removal by magnetic separation ····· 22

Figure 4-2. As removal by electronic separation ····· 23

Figure 4-3. Effect of optimum in MGS ····· 24

Figure 4-4. Effect of various collectors on batch flotation ····· 25

Figure 4-5. Effect of pulp density on batch flotation ····· 26

Figure 4-6. Effect of various frothers on batch flotation ····· 27

Figure 4-7. Effect of various Depressants on batch flotation ····· 28

Figure 4-8. Effect of sulphidizing, activator on batch flotation ····· 29

Figure 4-9. Effect of collector dosage on CPT column flotation ····· 30

Figure 4-10. Effect of Frother dosage on CPT column flotation ····· 31

Figure 4-11. Effect of depressant dosage on CPT column flotation. ····· 32

Figure 4-12. Effect of air flow rate on CPT column flotation ····· 33

Figure 4-13. Effect of sulphidizing agent dosage on CPT column flotation ····· 34

Figure 4-14. Effect of wash water on CPT column flotation ····· 35

Figure 4-15. Effect of pulp density on CPT Column Flotation ····· 36

Abstract

Study of physical and physicochemical processing on the removal of As from tailings

Kim, Jun Hee
Advisor : Prof. Han, Oh Hyung
Dept. of Energy and Resources Engineering
Graduate School, Chosun University

The tailings contain various types of heavy metals that are found in soil and groundwater around the stockyard in the mine waste and contaminated environment, which recently has emerged as a serious environmental problem. It also has been identified that the pollution due to various heavy metals was a significant economic mineral resource losses, so it requires eco-friendly circulating and recycling technology to solve this problem, proactively removing the heavy metals and impurities in order to recycle tailings.

Therefore, the purpose of the present study is to conduct a series of experiments using flotation in order to remove As from the tailings placed in the waste a stockyard of the Sangdong Mine. Thus, this study attempts to identify the removal efficiency of heavy metal "As" contained in tailing through physical and physicochemical processing. As a result of MGS, using pulp density 30 %, feed rate 265.24 g/min., slope 3°and wash water 6 l/min., As removal 88.21 % and yield 92.25 % were obtained. and a result of batch flotation, using pulp density of 20 %, collector KAX 200 g/ton, frother AF65 500 ml/ton and depressant citric acid 100 g/ton, the As removal 87.55 %, yield 94.57 % were shown. Using CPT column flotation, the result was As removal 96.50 %. and yield 96.80 % based on the condition of pulp density 3 %, collector KAX 200 g/ton, frother AF65 10 l/ton, depressant citric acid 100 g/ton, sulfidizing agent $Na_2S \cdot 9H_2O$ 500 ml/ton, wash water(360 ml/min.) and air flow rate(1200 ml/min.).

제1장 서 론

국내 폐광산의 광물찌꺼기는 초기에 광물찌꺼기 유실방지를 위해 단순 옹벽설치 및 사면 정리 위주로 하였으나, 최근에는 광물찌꺼기 유실방지와 광물찌꺼기 적치장으로부터 발생하는 유해 침출수 예방 등 광산 주변 환경 오염방지를 위해 위생매립장 설치 및 물리화학적 처리방법, 생물학적 처리방법, 열적 처리 방법을 사용하고 있다(공미혜 외, 2011). 국내의 광산개발은 국가의 정책 특성상 개발 후 복구사업보다는 개발을 통한 이익창출에 초점을 맞추어 휴·폐광산의 복구는 거의 전무하며, 각종 광해가 발생하고 있는 상황에서 문제의 심각성을 깨달은 정부는 2006년 광해방지 사업단을 발족시켜 광해 방지에 힘쓰고 있는 실정이다. 또한 1980년대 이후 국내 금속광산은 경제적인 이유로 거의 가행을 중지하였으며, 이에 국내 휴·폐광금속 광산은 1,000 개소에 이르고 있다. 한편 광해관리공단 및 정부, 지방자치단체의 복원사업이 활발히 진행 중에 있으나 아직도 방치된 폐광미량은 8,800 만톤에 이르는 것으로 집계되고 있는 실정이다(이재령 외, 2010).

한편 지난 10년간 168개 휴·폐금속 광산에 대한 정밀조사 결과, 104개 광산에서 오염, 오염우려기준 또는 대책기준을 초과하였으며, 일부 금, 은 광산은 비소와 중금속의 오염이 심각한 수준으로 판단된다. 금속 광산 찌꺼기에는 다양한 종류의 중금속이 함유되어 있으나, 이들을 방치함에 따라 산성폐수 및 침출수 유출로 인한 토양오염, 산림의 황폐화, 토양, 생활용수의 오염뿐만 아니라 관개수로의 차단 및 변경, 철도, 도로, 농경지 피복 등이 우려되기도 하며, 이러한 광물찌꺼기에 의한 환경오염은 하천수, 지표수, 지하수, 토양 등이 오염되어 농업, 양식업, 축산업, 관광업 그리고 토지사용 등에 많은 지장을 초래, 경제적 손실이 상당할 것으로 판단되고 있다. 이에 대해 정부는 가행광산 및 휴·폐광산에서 발생하는 중금속 등 광해로부터 자연환경 및 국민건강을 보호하고, 안전사고를 예방하기 위하여 “광산피해의 방지 및 복구에 관한 법률”을 제정 공표하였다. 또한 정부는 1980년부터 2000년까지 총 2,132억원의 예산을 지원하여 광산지역 환경오염방지사업을 시행하여 왔고 향후에도 동 사업에 1,600여억원의 예산이 소요될 것으로 전망되고 있다. 이러한 광산 폐기물의 처리방법은 폐기물을 토양, 지표수 지하수 등으로부터 차단하고 발생되는 침출수는 유해성분을 분리·제거하여 무해화하는 위생 매립처리방법과 폐기물을 재활용하는 방법으로 대별할 수 있다(정문영 외, 2006).

Figure 1-1은 국내 폐광산 광미에 의한 오염발생 및 처리 실태를 나타낸 그림으로써 폐광미는 대부분 산림 및 계곡 지역에 위치하고 있어서 침출수, 갱내수 등에 의한 광역 오염지역 확산 위험이 높고 처리시설을 처리하기에 어려움이 있으며, 시간이 경과함에 따라 지표수, 지하수 등에 의해 주변토양으로 오염이 누적되는 2차 오염 확산성이 높다고 할 수 있다. 광미 등 중금속 오염 토양처리에 관한 연구는 기술 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으나 거의 대부분 중금속 성분의 안정화에 의한 환경적 처리에 국한되어 있다(이재령 외, 2010).

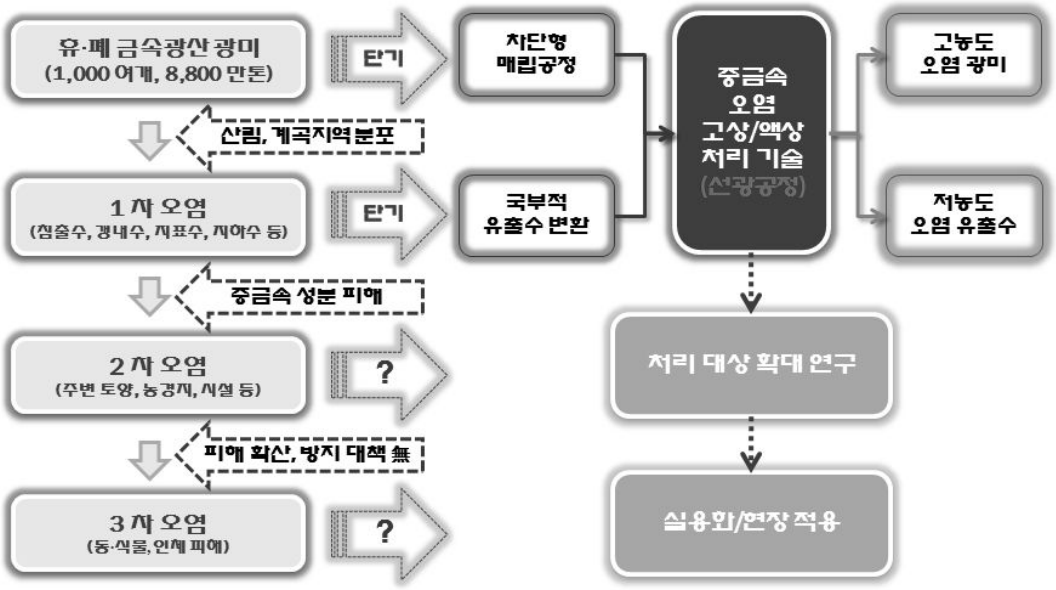


Figure 1-1. The pollutant dispersion originated from the tailing of the closed metal mine and reclamation in domestic.

따라서 광물찌꺼기를 친환경적인 방법으로 자원화 하여 환경문제를 해결할 수 있는 기술개발이 필요하며, 광물찌꺼기의 재활용을 위해서는 광물찌꺼기를 함유된 중금속과 불순물 제거가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 이를 해결하고자 물리적, 물리화학적 선별을 이용하여 광미내의 As를 제거하고자 일련의 실험을 실시하였다.

제2장 이론적 배경

광물찌꺼기 내의 As를 제거하고자 물리적 선별 기술로는 물리적 성질을 이용한 비중선별과 자력선별, 정전선별이 있으며, 물리화학적 성질을 이용한 부유선별법이 있다(Finch and Dobby, 1990). 이들의 분리특성을 살펴보면 다음과 같다.

제1절 비중선별

비중선별(gravity separation)은 목적광물과 맥석광물의 비중차이를 이용하여 유가금속을 함유한 입자와 맥석을 분리하는 기술이다. 이 방법은 부유선광법이 출현하기 전까지는 가장 중요한 선광법이었으나, 현재는 부유선별 전, 후에 조합시켜 보조적인 선별방법으로 많이 활용되고 있다.

비중선별기는 크게 상하방향의 수직 왕복 수류 속에서 무거운 광물을 가벼운 광물보다 하층으로 침강 퇴적 시키는 Jig (Figure 2-1)와 침강한 알들을 평탄한 유막 속에서 무거운 입자와 가벼운 입자로 분리시키는 Table등이 있으나 전자는 조립, 후자는 세립의 선별에 주로 이용되고 있다. 한편, 미립자의 효율적인 회수를 위해 새로운 형태의 선별기 개발이 이루어져 왔으며, 예로 다중비중선별(Multi-Gravity separator, MGS)는 원추형 원통을 회전시키면서 광석 입자들과 물이 함께 회전하는 동안 무거운 입자들은 벽으로 농축하게 됨에 따라 광석의 비중차를 이용하여 선별을 하며 1 ~ 10 ㎛의 미립자까지 선별이 가능하다. 비중선별 결과는 Table 2-1에서 알 수 있듯이 기존 비중선별기에서 회수가 어려웠던 45 ㎛이하 크기 입자 회수가 가능함을 알 수 있었다(최우진, 2004).

Table 2-1. Results of Bartles-Mozley gravity separation for the mine wastes

Material	Feed		Concentrate	
	Size range	Grade (%)	Recovery (%)	Enrichment
Cassiterite Slimes	45 %-10㎛	0.36 % Sn	47	6.4
Scheelite Tails	60 %-45㎛	0.25 % WO_3	70	2.8
Wolframite	90 %-100㎛	3.4 % WO_3	92	3.1
Tantalite Tails	90 %-40㎛	0.08 % Ta_2O_5	68	2.5
Cassiterite Tails	80 %-50㎛	0.49 % Sn	70	3.1

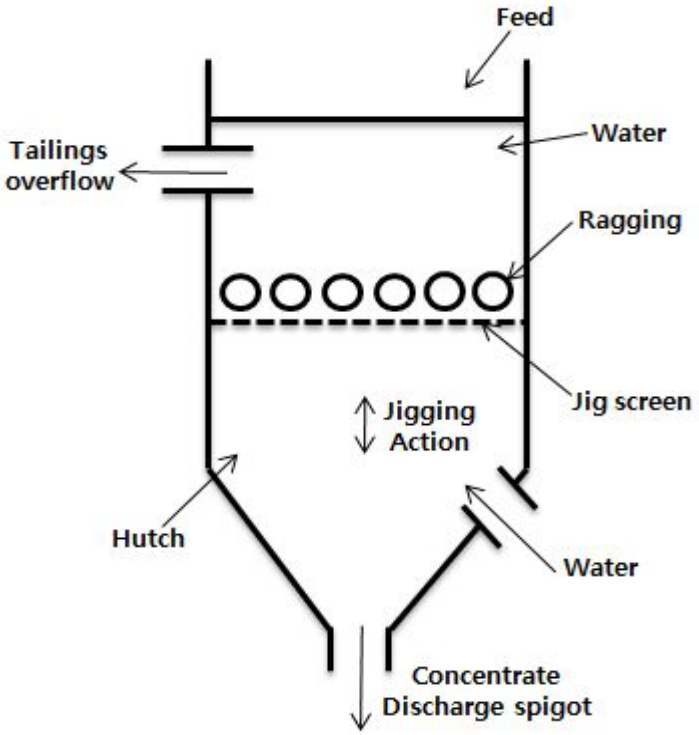


Figure 2-1. Basic jig construction.

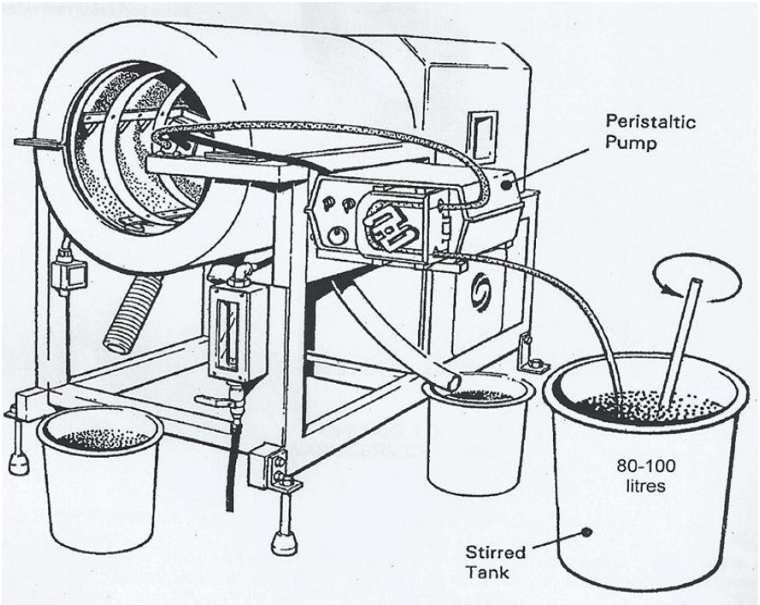


Figure 2-2. Schematic view of Multi-Gravity Separator.

제2절 자력선별

광물 중에는 자석에 의해 끌리는 자성광물과 비자성광물이 있으며, 자성광물 중에서도 약한 자성에 쉽게 끌리는 강자성광물, 강한 자석에만 끌릴 수 있는 약자성 광물, 자계 안에 들어가면 반대방향의 자성을 얻어 자석으로부터 멀어지는 반자성 광물이 있다.

자력선별(magnetic separation)은 기본적으로 외부에서 주어지는 자력에 대한 광물들 간의 고유한 자화율(magnetic susceptibility)의 차를 이용하는 선별법으로 Figure 2-3에서 와 같이 자화율의 차이에 따라 광물의 특성이 크게 세 가지로 나누어진다(최우진, 2004).

① 반자성(diamagnetism) : 자력이 감소되는 방향으로 반발력이 작용한다. 반자성의 성질은 외부자장에 의하여 반대 방향으로 자기모멘트가 물질 내에 유도되는 것에 기인한다. 고강도 자석에 의하지 않고서는 자력에 의한 분리가 불가능하며 비자성(non magnetism)이라고도 한다. 반자성광물로는 황철광(FeS_2), 섬아연광(ZnS)그리고 조암광물인 석영, 장석, 운모 등이 있다.

② 상자성(para magnetism) : 자력이 증가하는 방향으로 끌리게 되어 자장의 흐름방향으로 입자들이 배열된다. 강한자석으로 분리가 가능하며 일명 약 자성이라고도 한다. 상자성 광물로는 적철광(Fe_2O_3), 능철광($FeCO_3$), 철망간중석 ($(Fe,Mn)WO_4$)), 금홍석(TiO_2)등이 있다.

③ 강자성 (ferro magnetism) : 상자성 물질과 유사한 특성을 지니지만 약한 외부자장에 의해서도 강하게 자화되어 영구자석의 성질을 가지는 경우이다. 강자성 광물로는 자철광(Fe_3O_4), 티탄철광($FeTiO_3$), 자류철광($Fe_{1-x}S$)등이 있다.

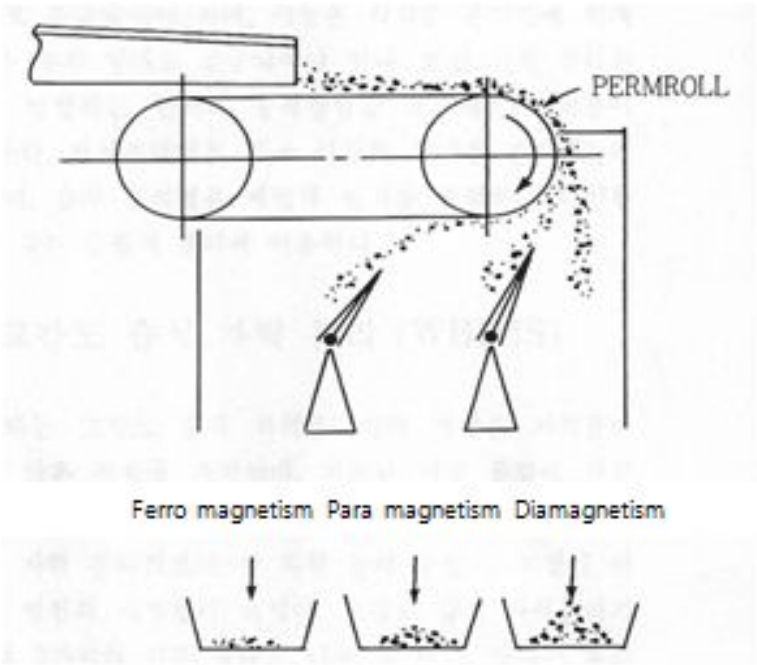


Figure 2-3. Principles of permroll magnetic separation.

대표적인 자력선별기의 종류로는 드럼형 자력선별기, 유도롤형 자력선별기, 고구배 자력선별기, 초전도 자력선별기가 있으며, 오늘날 자력선별기로 사용되고 있는 자석은 특수한 경우를 제외하고는 직류전자석이다. 전자석은 영구자석(permanent magnet)보다 강력하고 자력의 조절이 쉽다는 장점을 가지고 있다.

제3절 정전선별

정전선별법(electronic separation)은 광물처리에 있어 철광, 티타늄, 칼륨, 금 그리고 다이아몬드와 같은 유용광물의 처리와 석탄 및 석탄회의 선별처리에 이용되어 왔다. 현재는 기존의 선별법으로 분리가 어려운 혼합물질의 분리와 폐자원의 재활용 분야에 확대 적용되고 있다. 정전선별은 주로 입자들의 하전 방식에 의존하므로 선별장치의 고안은 하전 메커니즘 방식에 의존한다. 또한 이 선별법은 높은 전기장의 영향 하에서 하전된 입자들을 인력이나 반발력에 기초하여 분리하는 고전압 선별법(high tension separation)이라고도 한다. 정전선별법은 선별 단계 이전에 입자들이 정전기적으로 하전 되어야 하며, 이들의 하전은 입자의 전기저항과 전기적 표면구조의 차이로 발생되며, 입자에 대한 작용 힘은 하전입자와 전기장 사이의 상호작용에 기인한다.

정전선별법은 Figure 2-4와 같이 전도성 물질과 비전도성 물질이 혼합된 산물을 분리할 수 있는 정전유도형과 코로나 방전형, 그리고 전도성 물질과 비전도성 물질에 관계없이 혼합된 모든 물질의 분리가 가능한 마찰하전형이 있다. Table 2-2는 마찰하전형 정전선별기의 하전 장치에서 서로 다른 work function에 따라 “+”나 “-”로 대전되어 분리에 적용된 물질들을 나타낸 것이다. 정전선별기 주요 핵심장치인 하전장치는 정전유도형과 코로나 방전형에서 회전드럼(rotational drum)과 진동형 및 벨트형 유도판이 주로 이용되었으며, 특히 재질분리에 있어 하전장치의 영향이 지배적인 마찰하전형의 경우 다양한 종류의 하전장치가 개발되었다. 지금까지 정전선별의 연구는 주로 광물을 대상으로 이루어졌으며, 플라스틱의 연구는 최근에 이루어지고 있다. 플라스틱의 재질분리에 이용할 수 있는 정전선별법은 비전도성 물질들의 분리가 가능한 마찰하전형 정전선별법으로, 이 방법의 장점은 모든 재질의 분리가 가능하고 처리비용이 저렴하며 처리용량이 크다는 것이다. 따라서 개발 즉시 상용화 가능성이 크다는 것이다.

정전 선별법은 대전방법에 따라 전기영동에 의한 방법으로

①코로나 방전형(charging by ion or electron bombardment)
②정전유도형(charging by conductive induction)
③마찰대전형(charging by contact or friction, triboelectrostatic)이 있다.

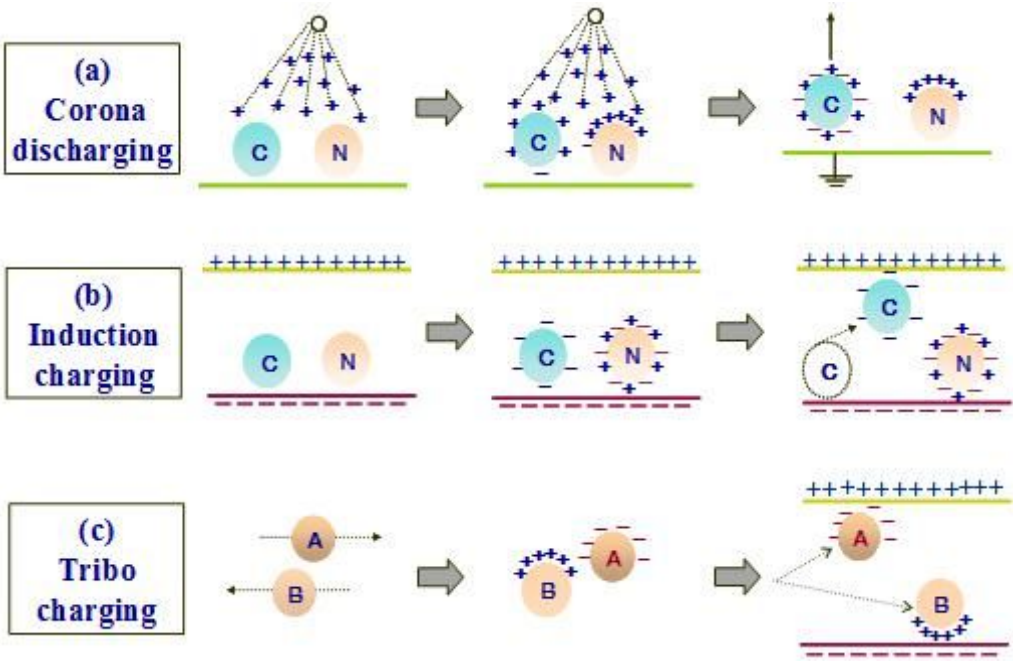


Figure 2-4. Principle of corona, induction and triboelectrostatic separation.

Table 2-2. The work function of various unit elements materials

Materials	Work Function(eV)	Material & Compounds	Work function(eV)
Chromium	4.50	Carbon	4.00
Copper	4.65	MoO_3	4.25
Stainless Steel	4.69	Cu	4.38
Copper-Nikel Alloy	4.70	Al_2O_3	4.70
Polyvinyl Chloride	5.13	MgO	4.70
Nickel	5.22	SiO_2	5.00
Aluminium	5.42	Mineral	5.40

제4절 부유선별

부유선별(froth flotation)은 분리하고자 하는 고체 입자의 표면특성, 즉 습윤도(wettability)를 이용하는 물리화학적 선별법이다. 물에 잘 적셔지는 광물의 표면을 친수성(hydrophillic)이라 하며, 반면에 잘 적셔지지 않는 광물의 표면을 소수성(hydrophobic)이라고 하는데 고체 혼합물이 현탁되어 있는 광액(pulp)내에 기포를 발생하여, 소수성 입자만 선택적으로 기포에 부착시켜 수면에 떠오르게 한다. 반면에 친수성 입자는 광액 내에 남게 되는 특성을 이용하여 분리가 가능하다.

이 방법은 주로 광석광물(ore mineral)과 맥석광물(gangue mineral)을 분리하는 선별법으로 이용되었는데 최근에는 폐플라스틱 상호분리, 폐지로부터 잉크제거, 석탄회정제 등 폐기물 처리 분야뿐만 아니라 폐수(waste water)처리에도 많이 이용되고 있다. 부유선별을 위해 처음 개발된 M.S. 표준형 부선기는 교반실과 포말실이 각기 분리되어 있고, 공기도입량을 자유로이 조절하기 어렵다는 단점이 있었다. Denver 공기 도입 부선기(Denver sub-A)는 M.S. 표준형 부선기의 단점을 보완하여 포말실이 교반실 위에 위치하도록 하여 면적을 절약하고, 각 구마다 공기 도입량을 임의로 조절할 수 있도록 개선되었다.

부선 cell에 급광된 광액내에는 시약들이 첨가되어 회수하고자 하는 광물의 표면을 소수성으로 변화시킨 후 다른 광물들과 impeller 회전(원심력)에 의해 주위로 분산된다. 한편, impeller 중심부는 회전에 의해 발생하는 압력차로 공기가 도입 및 분산되며, 소수성 광물들과 부착되어 광화된 기포들은 층을 이루며 정광으로 회수된다. Figure 2-5는 Denver sub-A type 부선기의 개략도이다.

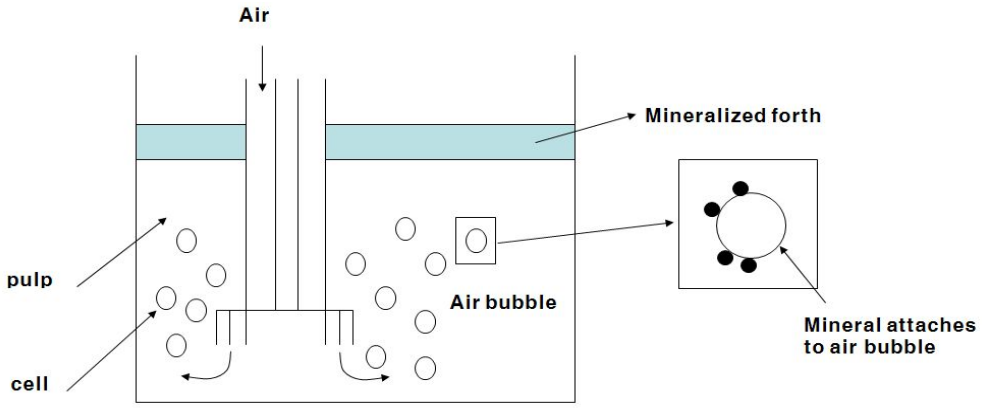


Figure 2-5. Batch froth flotation.

Figure 2-6은 기포에 광화된 여러 가지 형태를 보여주고 있다. 이들의 형태를 보면 광물이 기포에 부착(attachment)된 것과 미립이 존재하는 부선 공정에서 기포에 흡착한 소수성 입자들 사이에 미립의 맥석이 끼워져 동반흡착(entrapment)된 것, 지나치게 미립으로 존재하는 부선에서 친수성인 맥석이 기포 상승 시에 생기는 흡인력 등에 의해 기포와 기포사이에 혼입하여 상승하게 되는 현상(entrainment)을 보여주고 있다. 이와 같이 entrapment와 entrainment는 모두 부선효율을 저하시키게 하는 원인이 된다(이강문, 1985).

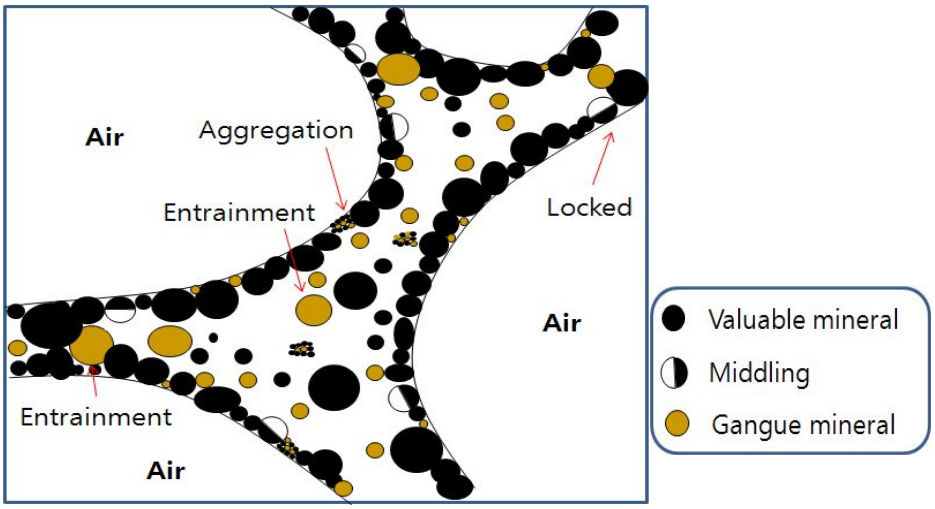


Figure 2-6. Schematic illustration of froth structure.

CPT column 부선기는 sparger를 통해 미세기포를 발생하여 기포의 비표면적을 증가시켜 미립자를 처리하는 방식으로써 재래식 부유선별기와 microbubble column 부선기의 중간입도에 효과적인 선별기로 가장 최근에 개발된 부유선별기이다. 또한 microbubble column 부선기와 같이 bubble이 발생되는 공기도입부(aeration zone), column 내부에서 상승하는 기포에 의해 광물이 포집되는 포집부(collection zone), 기포 또는 목적광물 사이에 동반부유(entrainment 또는 entrapment)되는 맥석을 세척하는 세척부(cleaning zone)의 세 가지 부분으로 구분된다.

실험방법으로는 일반부선기와 같이 광액 상태의 시료를 5분간 교반 후, 억제제를 첨가하여 5분 교반, 포수제를 첨가하여 3분, 기포제를 첨가하여 2분간 교반하여 급광을 한 후 sparger에 의해 기포를 발생시켜 급광된 시료와 조건제 등의 시약에 의

해 정광과 광미로 분리되어 회수되며, 급광된 시료는 급광속도와 광물입자 표면의 소수력(hydrophobicity), 비중, 크기, 형태, column 내부의 하향류(underflow) 세기 등의 인자에 의해 column 하부에서 상승하는 기포에 부착(attachment)된 입자를 회수하여 선별이 이루어진다. 또한 대부분의 조작이 pressure transmitter에 의한 auto control로 이루어져 편리하며, 기포의 직경이 작기 때문에 column 내부에서 체류시간이 길어지고 기포와 광석의 부착기회가 높아져 회수율이 높고, 필요에 따라 기포의 크기를 조절할 수 있으며, 세척수(wash-water)의 양을 조절하면서 동반 부유된 맥석의 세척효과를 높여 품위와 yield를 조절할 수 있다. Figure 2-7은 CPT column 부선기의 개략도를 나타낸 그림이다.

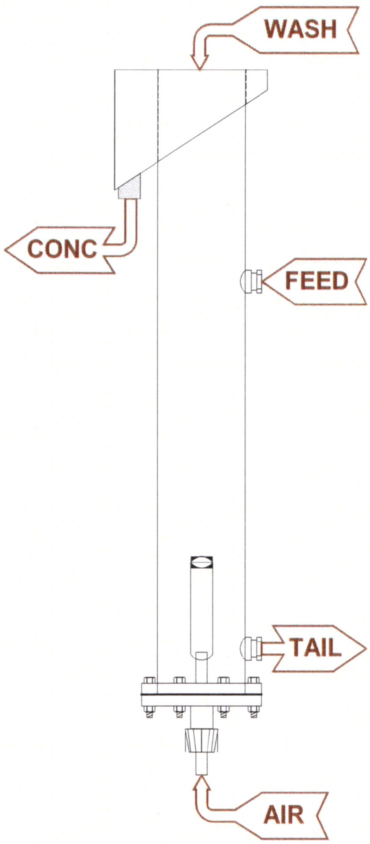


Figure 2-7. Schematic illustration of CPT column flotation machine.

대부분의 선별법들이 거의 순수한 기계적, 물리적 방법에 의하여 선별이 이루어지는 것과는 달리 부유선별은 물리적 및 물리화학적, 또는 화학적인 영향을 받는 선별방법이다. 이는 앞서 부유선별 이론에도 언급한 바와 같이 목적광물의 표면을 소수성(hydrophobic)으로 변화시키거나, 광물이 부착한 기포의 안정성을 부여하는 등의 기능을 하는 시약들을 목적에 맞게 첨가하여야만 선별에 있어 효율성을 향상시킬 수 있다.

부선에 사용되는 시약들은 그 목적에 따라 아래와 같이 분류할 수 있으며, 석회석과 규산나트륨 등의 시약들은 부유선별에서 한 가지 이상의 역할을 하기도 한다.

한편, 본 연구에서는 여러 가지 부선시약 중 포수제(collector), 기포제(frother), 억제제(depressant)등을 사용하여 첨가량 규명을 위한 실험을 실시하였다.

① 포수제(collector) : 목적 광물의 표면에 흡착하여 그 표면을 소수성으로 변화시켜 기포에 부착을 용이하게 하는 부선시약

② 기포제(frother) : 물의 표면장력을 저하시켜 미세기포의 발생을 용이하게 할 뿐만 아니라 기포의 안정성을 향상시키는 부선시약

③ 억제제(depressant 또는 depressing agent) : 소수성표면을 친수성으로 전환시키거나 포수제의 흡착을 방해하여 부유성광물의 부유성을 제거시키는 시약

④ 활성제(activator) : 부유하기 어려운 광물 또는 이미 억제를 받아 비부유성이 된 광물에 다시 부유성을 부여하는 역할

⑤ pH 조절제(pH regulation agent) : 광액의 pH를 조절하여 광석과 시약의 흡착조건을 변화시키는 시약

⑥ 분산제(dispersant 또는 dispersing agent) : 광액내의 입자들을 분산시켜 친수성 입자들이 동반부유(entrainment) 하지 못하도록 하는 시약

제3장 시료 및 실험방법

제1절 시료

본 연구에서는 강원도 상동광산 광미 적치장의 두 군데의 장소에서 시료를 채취해 실험을 진행하였으며, 시료의 입도 크기에 따라 물리적 선별용 시료와 물리화학적 선별용 시료로 나누어 원 시료로 선정하였다.

1. 물리적 선별용 시료

물리적 선별용 시료로 사용된 시료는 상동광산 광미 적치장의 입구분에서 비산화대 부분을 대상으로 하였으며, 광물학적 특성을 확인하기 위해 한국지질자원연구원의 XRF(MXF-2100)를 통해 분석한 결과 Table 3-1과 같이 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, 등이 함유되어 있음을 확인하였으며, SiO_2의 함량이 가장 높은 것을 확인하였다.

Table 3-1. Result of XRF analysis for sample unit : %

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5
Raw sample	61.43	8.35	12.06	10.80	1.70	1.28	0.06	0.60	0.51	0.21

원 시료의 중금속 함량 확인하기위해 Shimadzu 사의 AA-7000을 이용하여 AA 분석을 실시한 결과 Table 3-2와 같은 결과를 얻었다. 그 결과 As 함량이 우려기준치의 약 11배를 초과하는 것으로 확인되었으며, 그 밖의 중금속은 대부분 우려기준치보다 낮았고, Cd 만 약간 우려기준치를 초과하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3-2. Result of heavy metal analysis of raw sample unit : mg/kg

	pH	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Standard	-	**25**	4	150	200	300
Raw sample	8	**291**	5	85	78	102

원 시료를 대상으로 체를 이용한 습식 입도 분석한 결과 Table 3-3과 같으며, -500 mesh 구간이 전체 무게비의 약 55 %로 절반 이상이 미립의 구성되어 있으며, 200 mesh 이하의 구간이 전체 무게비의 90 % 이상으로써 원 시료 자체가 미립으로 구성되어 있음을 확인하였다.

한편, 입도별 As 함량을 분석한 결과 미립으로 갈수록 As의 함량이 높음을 확인할 수 있었으며, 특히 -500 mesh 구간의 As 함량이 400 ppm 이상으로 가장 높게 나타나 대부분의 As가 미립에 분포되어 있어 물리선별에 의한 As 제거에는 한계가 있을 것으로 사료된다.

Table 3-3. Result of wet screen analysis of sample (D_{50} : 34.473 ㎛)

Size mesh	Weight (%)	Size (micron)	Cum. nder (Wt.%)	Cum. Over Dist. (%)	As (ppm)
+60	1.51	60(250)	100.00	1.51	61
60*100	1.91	100(147)	98.49	3.42	74
100*140	3.39	140(113)	96.58	6.81	118
140*200	2.71	200(74)	93.19	9.52	125
200*270	7.97	270(53)	90.48	17.49	162
270*325	4.43	325(44)	82.51	21.92	188
325*400	8.24	400(37)	78.08	30.16	151
400*500	15.13	500(25)	69.84	45.29	186
-500	54.71	-25	54.71	100.00	428
Total	100.00				

원 시료의 광물학적 특성을 확인하기 위해 XRD 분석결과 다음 Figure 3-1과과 같다. Quartz(SiO_2), Biotite($K(Mg,Fe)_3(OH)_2AlSi_3O_{12}$), Hedenbergite($CaFeSi_2O_6$), Coesite($SiO_2$)가 동정되었다. 그러나 As가 함유하는 대표적인 광물인 계관석(As_4S_4), 웅황(As_2S_3), 황비철석(FeSAs)등은 관찰되지 않아 As는 원 시료에 어떠한 형태로 존재하고 있는지 파악할 수 없었다.

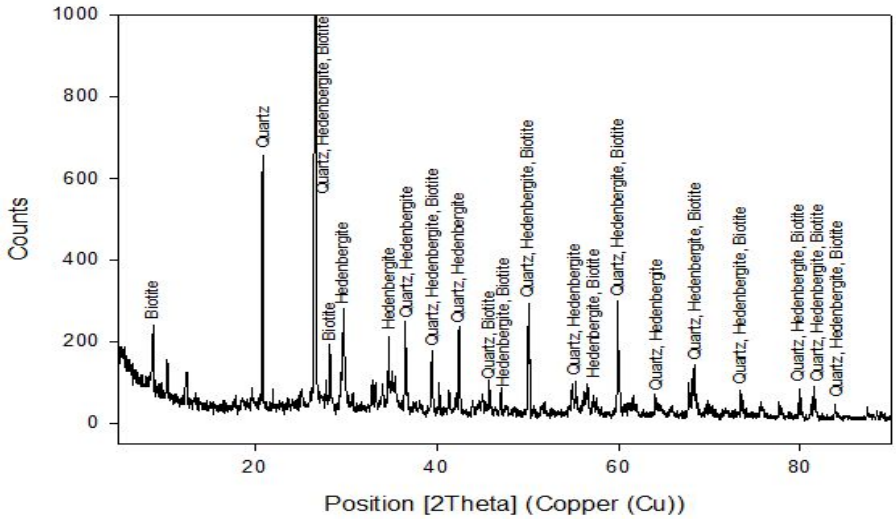


Figure 3-1. X-ray diffraction pattern of raw sample.

2. 물리화학적 선별용 시료

물리화학적 선별용 시료로 사용된 시료는 상동광산 광미 적치장에서 채취한 시료를 대상으로 하였으며, 한국지질자원연구원의 XRF(MXF-2100)를 통해 분석한 결과 Table 3-4과 같이 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, 등이 함유되어 있음을 확인하였으며, SiO_2의 함량이 가장 높은 것을 확인하였다.

Table 3-4. Result of XRF analysis for sample unit : %

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5
Raw sample	60.40	8.02	13.06	10.80	1.71	1.29	0.07	0.59	0.52	0.20

원 시료의 정확한 중금속 함량 분석을 확인하고, 실험을 실시 후 빠른 분석을 실시하기 위해 Shimadzu 社의 AA-7000을 이용하여 AA 분석을 실시한 결과 Table 3-5와 같은 결과를 얻었다. 그 결과 As 함량이 우려기준치의 약 13배를 초과하는 것으로 확인되었으며, 그 밖의 중금속은 대부분 우려기준치보다 낮았으며, Cd 만 약간 우려기준치를 초과하여 물리적 시료와 함량차이가 있으나 비슷한 양상을 나타내 것을 확인할 수 있었다.

Table 3-5. Result of heavy metal analysis of raw sample unit : mg/kg

	pH	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Standard	-	25	4	150	200	300
Raw sample	8	328	6	90	85	111

원 시료를 대상으로 체를 이용한 습식 입도분석 결과 Table 3-6과 같으며, 200 mesh 이하의 구간이 전체 무게비의 약 62 %를 차지하고 있어 미립이 많이 분포하고 있음을 확인하였고, Master sizer 2000을 통해 측정한 평균 입경 D50은 39.824 ㎛로 확인되었다. 이를 입도분석 후 입도를 3구간(+200, 200 × 325, -325 mesh)으로 나누어 토양오염공정시험법 기준으로 As 함량을 분석한 결과 200 × 325 mesh 구간의 As 함량이 533 ppm으로 다른 구간에 비해 높음을 확인하였다.

Table 3-6. Result of wet screen analysis of sample (D_{50} 39.824㎛)

Size mesh	**Weight (%)**	**Size (micron)**	**Cum. Under (Wt.%)**	**Cum. Over Dist. (%)**	**As (ppm)**
+60	4.25	60(246)	100.00	4.25	289.325
60*100	9.63	100(147)	95.75	13.88	
100*140	12.75	140(113)	86.12	26.63	
140*200	11.57	200(74)	73.37	38.20	
200*270	11.64	270(53)	61.80	49.84	533.33
270*325	6.02	325(43)	50.16	55.86	
325*400	5.33	400(37)	44.14	61.19	480.236
400*500	5.86	500(25)	38.81	67.05	
-500	32.95	-25	32.95	100.00	
Total	100.00				

원 시료의 광물학적 특성을 확인하기 위해 XRD 분석결과 다음 Figure 3-2와 같다. Quartz(SiO_2), Biotite($K(Mg,Fe)_3(OH)_2AlSi_3O_{12}$), Hedenbergite($CaFeSi_2O_6$), Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$)가 동정되었다. 또한 물리화학적 선별용 시료 또한 As가 함유하는 대표적인 광물인 계관석(As_4S_4), 웅황(As_2S_3), 황비철석(FeSAs)등은 관찰되지 않았다.

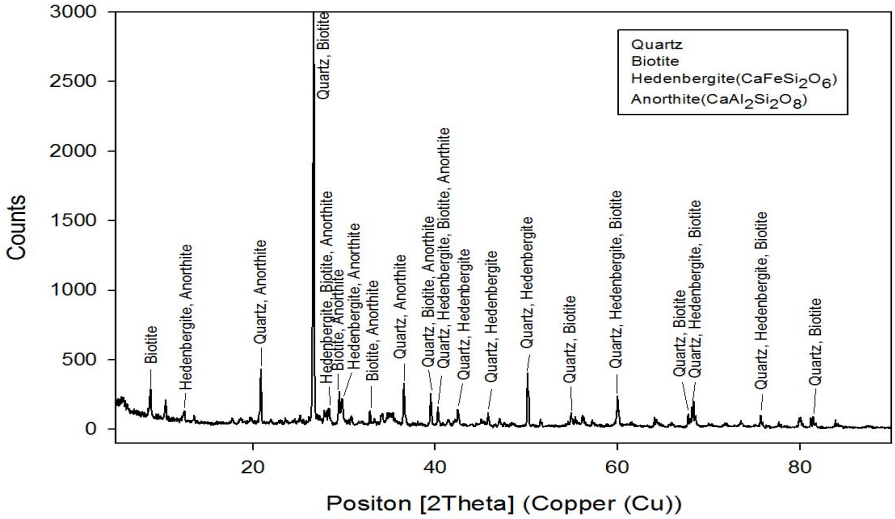


Figure 3-2. X-ray diffraction pattern of raw sample.

제2절 실험방법

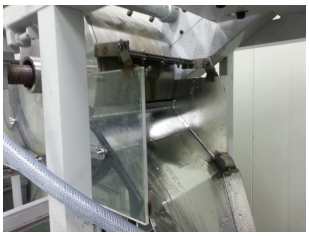
1. 물리적 선별

원 시료에 함유된 As를 제거하기 위해 물리적 선별 방법인 자력 선별, 정전 선별, 비중 선별법을 적용하여 실험을 진행하였다.

자력 선별은 급광된 광물이 드럼의 표면을 따라 이동할 때, 비자성 광물은 드럼에 붙지 못하고 자성광물은 드럼에 붙어 회전하다 브러쉬에 의해 회수되어 선별이 일어나는 원리이다. 본 실험에서 사용된 드럼형 자력선별기는 ㈜성원 마그네틱스의 전자석 습식 드럼선별기로 전압 조정은 0 ~ 130 V까지 조절이 가능하고, 가우스(Gauss)는 최대 2,000 G까지 조절할 수 있다.

Figure 3-3은 드럼형 자력선별기와 선별 사진이다.

Non-Magnetic mineral



Magnetic mineral

Figure 3-3. Magnetic separator & Non-Magnetic and Magnetic mineral pictures.

정전 유도형 선별기는 수평선별 Deck 위에 선별 대상 물질을 공급하면 도체는 바닥 전극판에 접촉하여 바닥전극과 같은 부호로 대전되어 튕겨 나가 상부에 있는 V-type 회수대에 모아지고 부도체는 대전이 안 된 채로 진동에 의해 전진하다가 바로 밑으로 떨어져 분리가 일어난다(한오형 외, 2001).

다음 Figure 3-4는 정전 유도형 선별기와 선별 사진이다.

Charged particle

Non-Charged particle

Figure 3-4. Charging by Conductive Induction &
Charged and Non-Charged particle pictures.

비중선별(이하 MGS)(Figure 3-5)는 영국 Salter Cyclones 사에서 제작한 다중 비중선별기로써 원추형 원통을 회전시키면서 광석 입자들과 물이 함께 회전하는 동안 무거운 입자들은 벽으로 농축하게 됨에 따라 광석의 비중차를 이용하여 선별을 하며 1 ~ 10 ㎛의 미립자까지 선별이 가능하다. 또한 세척수를 사용하여 가벼운 입자들은 하류로 이동시켜줌으로써 분리효율을 높여주며 분리하고자 하는 광석 입자의 크기나 비중 차이에 의하여 회전수를 조절하면서 분리가 가능하다(Roy, 2009)

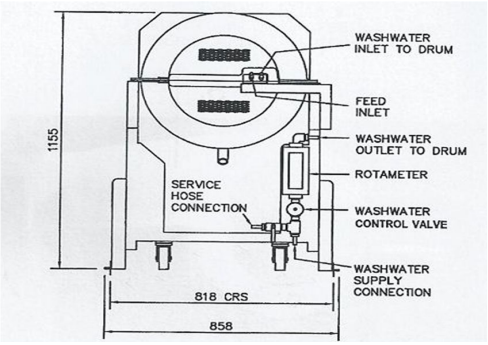


Figure 3-5. Multi-Gravity Separator (MGS).

2. 물리화학적 선별

원 시료에 함유된 As를 제거하기 위한 방법 중 하나인 부유선별법을 적용하여 실험을 진행하였다. 예비 실험으로써 미국 Metso 사의 Denver Sub-A형 부선기는 Fig 3-6과 같으며, 이를 이용한 일반부선 실험을 실시하여 포수제의 첨가량 실험을 통해 사용 유무를 결정하였다. 실험조건으로는 광액 상태의 시료를 5분간 교반한 후 포수제를 첨가하여 3분 교반, 기포제를 첨가하여 2분간 교반하였으며 공기를 주입하여 20분간 부유 산물을 회수하였다(유승우 외, 2009).

Figure 3-6. Batch laboratory flotation machine.

또한, CPT column 부선을 통해 원 시료 내에 함유된 As를 제거하기 위해 부선 실험을 실시하였으며, CPT column은 100 × 325 mesh의 입도 구간에서 부선효율이 가장 좋음으로 알려져 있어 원 시료를 입도 조절하였으며, 원 시료의 비중을 고

려하여 200 × 325 mesh로 입도 조절하였다. 이를 CPT column 부선기를 이용하여 포수제, 기포제, 억제제의 첨가량 및 공기주입량, 세척수량에 따른 변화에 따른 영향을 통하여 결론을 도출하였다. Figure 3-7은 CPT column 장치와 실험을 통해 회수한 정광과 광미를 나타낸 것이다.

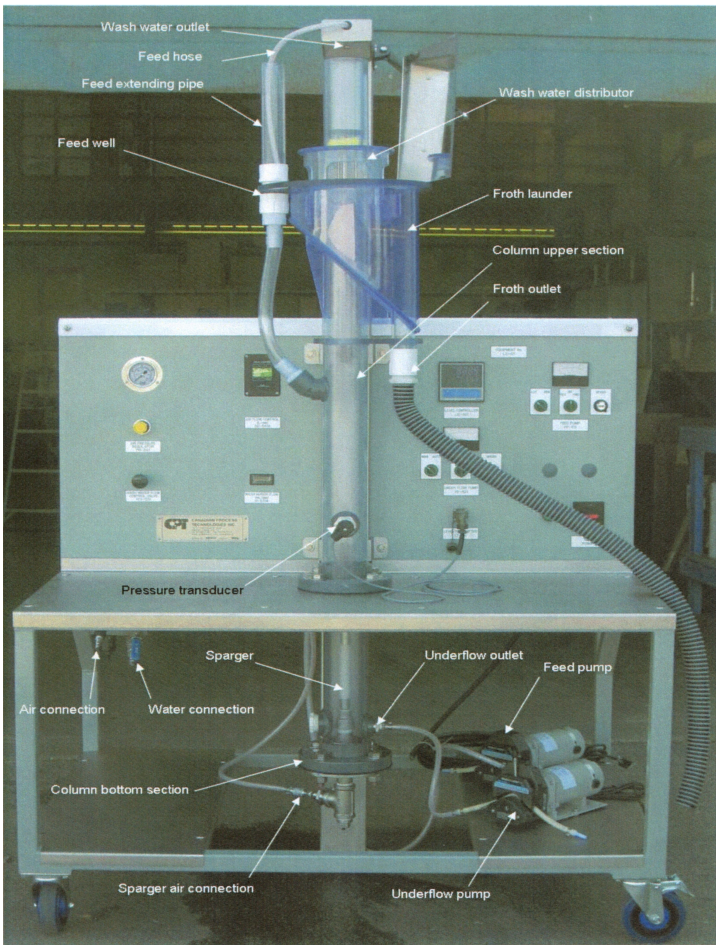


Figure 3-7. CPT column flotator

회수된 정광과 광미는 Dry oven에서 105 ℃로 약 24시간 건조한 후 원 시료의 As 함량을 측정하기 위해 왕수를 통해 전처리 후 토양오염공정시험법을 이용하여 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometer. model; AA-7000, Shimadzu)로 As의 함량을 측정하였다.

제4장 실험 결과

제1절 물리적 선별

1. 자력선별

선별 대상의 모든 시료에 Fe_2O_3의 함량이 전체의 약 10 % 정도가 되며, As의 경우 자연에서 원소 상태로 존재하기도 하지만, 보통은 황, 철, 은, 코발트, 니켈 등 다른 원소와 화합물로 존재하므로 광미 내의 Fe를 함유한 광물을 제거할 경우 As의 제거효율을 상당히 높일 수 있을 것으로 판단되어 자력선별에 의한 전처리 실험을 실시하였다. 자력 선별을 거친 산물을 대상으로 As 함량을 측정한 결과 Figure 4-1과 같으며, 200 × 325 mesh 분리효율이 가장 좋음을 확인할 수 있었다. 이는 원광의 시료는 입도가 다양하게 분포하고 있어 드럼식 자석에 접촉하는 기회가 적어 Fe를 함유한 광물을 효과적으로 분리할 수 없는 것으로 사료되며, 입도조절을 한 시료는 비교적 좋은 분리효율을 확인할 수 있었다.

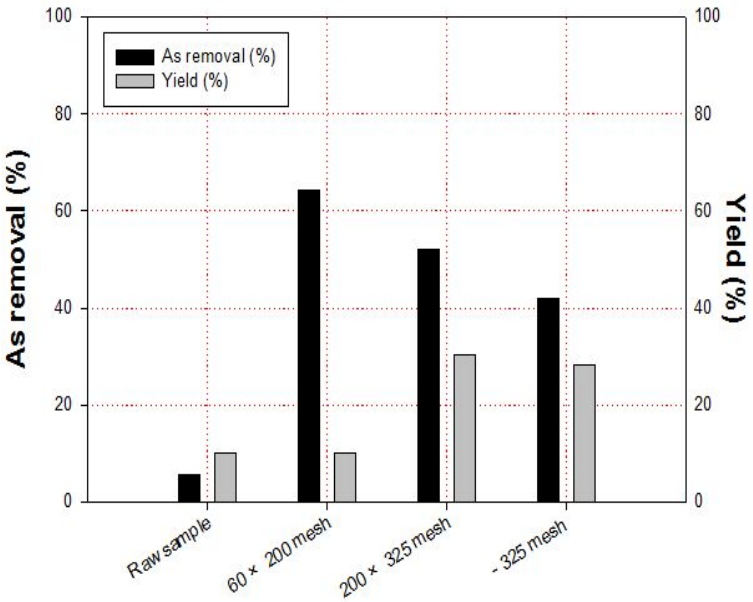


Figure 4-1. As removal by magnetic separation.

2. 정전선별

정전 선별을 이용하여 중금속 제거 효율을 확인하기 위하여 전처리 실험을 실시하였다. 예비실험을 통해 확인한 전압인 16.0 Kv를 사용하였으며 자력선별과 동일하게 원 시료를 대상으로 원광, +200 mesh, 200 × 325 mesh, -325 mesh를 나누어 실험을 실시하였다.

위 시료를 대상으로 정전선별을 거친 산물을 대상으로 As 함량을 측정한 결과 Figure 4-2과 같다. 자력선별과 마찬가지로 원광은 입도가 다양하게 분포되어 있어 일부 맥석 광물까지 대전되어 회수대로 이동하기 때문에 제거율이 낮은 것으로 사료되며, -325 mesh의 경우 제거율은 매우 높았으나 yield는 현저히 낮았다. 이는 입도가 너무 작아 광물자체가 대전되지 못하여 분리효율이 떨어지는 것으로 사료된다.

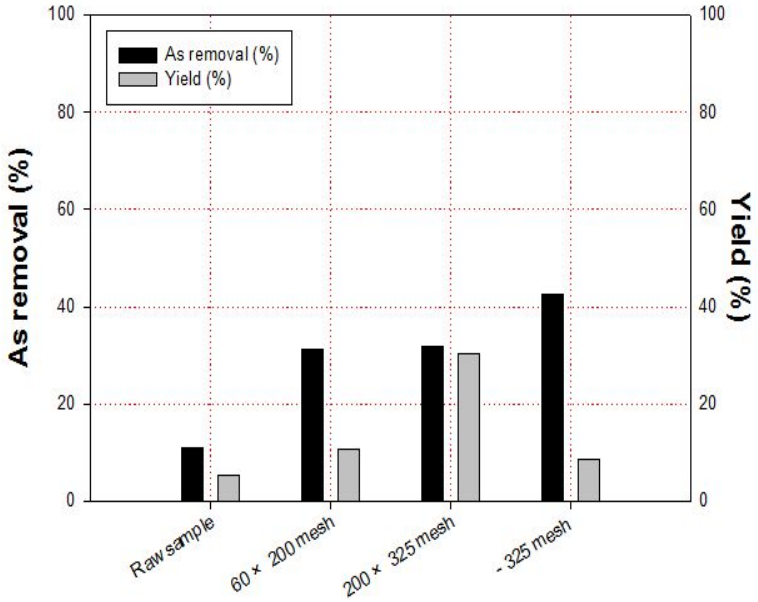


Figure 4-2. As removal by electronic separation.

3. 비중선별

비중선별기 중 주로 미립용 처리에 가능한 MGS(Multi-gravity separator)에 의해 일련의 실험을 진행하였으며, 사용된 시료의 입도는 -200 mesh로 MGS에 적합한 입도(Luttrell *et al.,* 1995)로 조절하였으며, 입도조절을 하지 않은 원 시료는 분리효과가 거의 나타나지 않음을 확인하였다. 한편 -200 mesh 시료의 As 함량은 327 ppm 으로 우려기준치(25 ppm)의 약 13배를 초과하였다.

MGS의 경우 경사각과 드럼회전속도, 급광량, 세척수량, 광액농도에 따라 품위를 향상시킬 수 있으며(Aslan, 2008) 이러한 인자들을 각각 실험을 통하여 가장 좋은 조건인 경사각 3°, 세척수량 6 l/min., 광액농도 30 %, 드럼 회전 속도 208 rpm, 급광량 265.24 g/min. 의 조건으로 -200 mesh의 시료를 대상으로 비중선별을 실시하여 Figure 4-3과 같이 As 제거율이 88.21 %, yield 92.25 %를 얻었으며, 광미로 회수된 산물을 분석해 본 결과 43 ppm 까지 제거되었음을 확인하였다. 또한, +200 mesh 시료를 대상으로 실험을 실시한 결과 제거율 36.60 %, yield 99.75 %로 비교적 낮은 제거효율을 보였으며, 광미 내의 함유된 As 함량은 136 ppm 이었다.

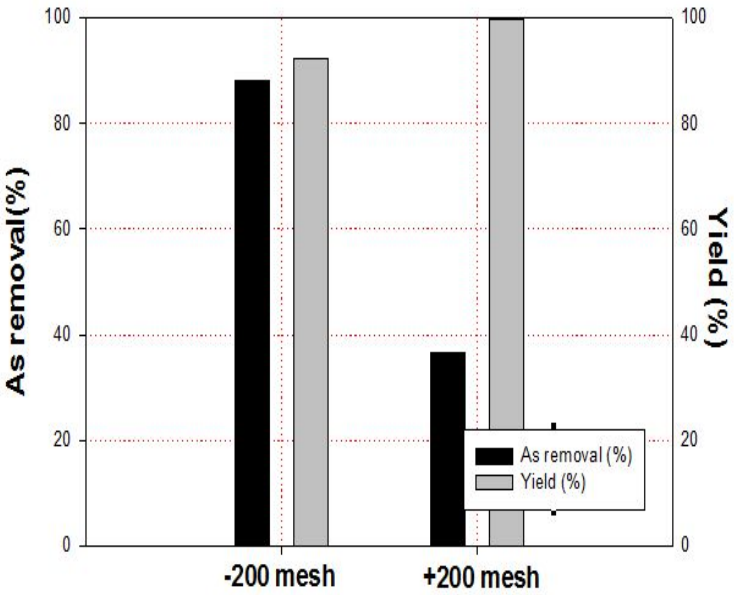


Figure 4-3. Effect of optimum in MGS.

(Dp : 30 %, Speed 224 rpm, Feed rate 265.24 g/min., Wash water 6 l/min.)

제2절 물리화학적 선별

1. 일반부선

가. 포수제에 따른 영향

원 시료에 존재하는 As를 제거하기 위한 포수제를 선정하기 위해 Cu, Zn과 같은 황화광물 부선에 쓰이는 Xanthate 계열의 KAX(Potassium amyl xanthate)와 Sodium oleate, Oleic acid, SDS(Sodium Dodecyl sulfate)를 대상으로 실험을 실시하였다. 포수제는 각각 100 g/ton을 첨가하였으며, 자연 pH상태에서 실험을 실시하였고 그 결과는 Figure 4-4와 같다.

기포발생 상태와 기포 유지력은 모두 양호한 상태에서, 15분간 부유 산물을 회수하였다. 실험 결과 포수제로 KAX를 첨가할 경우 As제거율이 34.60 %로 가장 좋았으며, Yield는 SDS를 사용하였을 경우(39.83 %) KAX의 경우(37.10 %)보다 높은 것으로 확인되었다.

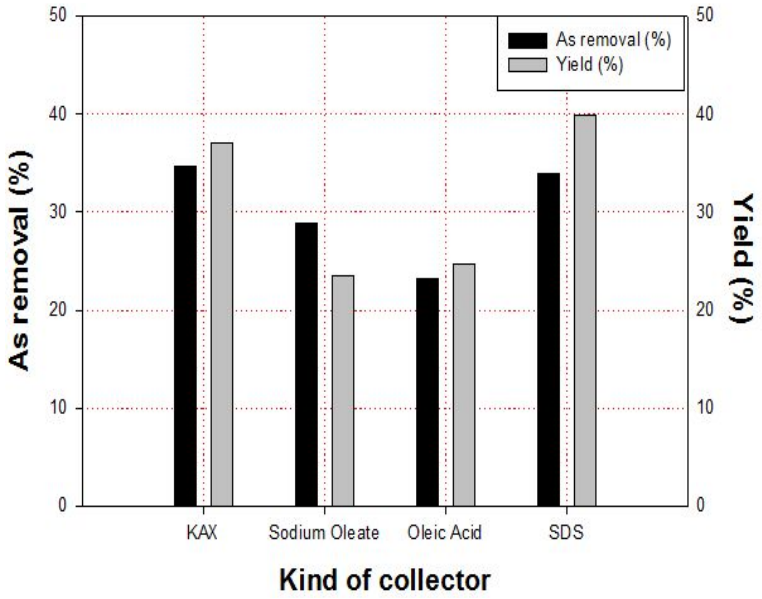


Figure 4-4. Effect of various collectors on batch flotation.
(Dp : 10 %, Collector : 100 g/ton, Frother : AF65 (500 mL/ton))

나. 광액농도에 따른 영향

광액농도(pulp density)에 따른 부선 효율을 확인하기 위해 농도를 10 ~ 30 % 까지 변화시키면서 실험한 결과 Figure 4-5와 같았다. 광액농도 10 %인 경우 As의 제거율과 yield는 현저히 낮았으며 20 %로 증가하여 실험을 실시한 경우 As의 제거율이 거의 80 %까지 증가 하였다. 또한, 광액농도를 30 %로 증가 시에는 As의 제거율이 오히려 감소하였다. 또한 yield도 광액농도가 20 % 일 경우 가장 좋았으며, 30 % 일 경우 다시 저하됨을 확인하였다.

이는 광액농도가 증가함에 따라 미립의 맥석광물의 양이 많아져 그 일부가 정광의 표면에 부착하거나 또는 맥석들끼리 응결 현상이 발생되어 포수제와의 흡착을 방해하거나 기포와의 접촉을 방해하기 때문으로 사료된다. 한편 본 실험에서 As의 제거율 76.96 %로 81.44 %를 회수할 수 있는 광액농도 20 % 가 적정 광액농도로 확인되었다.

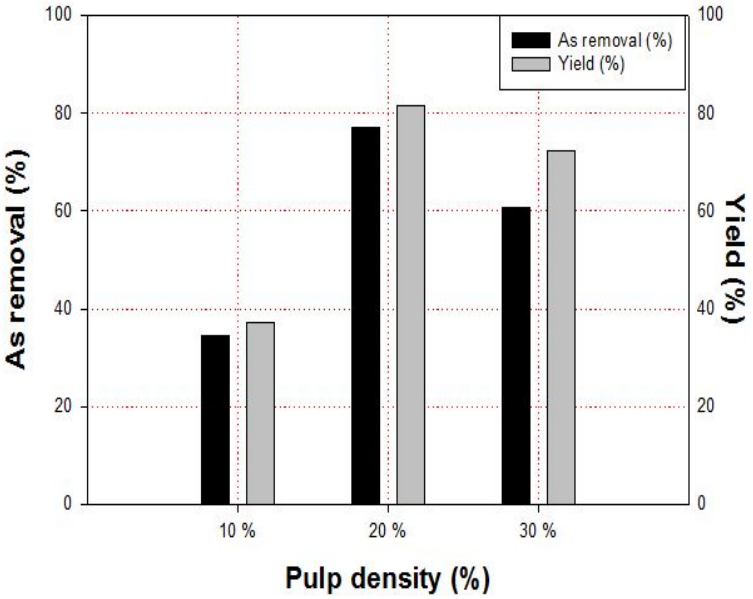


Figure 4-5. Effect of pulp density on batch flotation.
(Collector : KAX (100 g/ton), Frother : AF65 (500 mL/ton))

다. 기포제에 따른 영향

기포제 종류에 따른 As제거효율을 확인하기 위해 포수제를 KAX로 고정한 후 기포제로는 기포력이 우수한 DF250, 완전 수용성의 폴리 글리콜 제품인 AF65, 각종 금속 황화물 및 비금속 광물의 부선에 효과적으로 알려진 MIBC, 유상기포제인 Pine oil을 사용하여 적정 기포제를 선정하기 위한 실험을 실시하였다. 실험을 진행시 AF65, DF250은 기포발생 상태와 기포의 유지력이 우수하였으나 MIBC는 현저히 떨어졌으며, 공기 주입 후 5분 이후로는 기포발생이 거의 되지 않았으며, 유지력도 다른 기포제보다 현저히 떨어졌음을 확인하였다.

기포제 종류에 따른 As제거효율은 Figure 4-6에서와 같이 MIBC를 첨가할 경우 기포발생 상태와 기포 유지력이 다른 기포제에 비해 현저히 떨어져 As의 제거율과 yield가 가장 낮게 나타났으며 AF65는 Figure 4-6에서 As의 제거율 76.96 %, yield 81.448 %로 As 뿐만 아니라 중금속에 대한 제거효율이 높음을 확인하였다. As를 포함하여 다른 중금속의 제거효율, yield와 공정상 용이성을 고려하여 AF65를 적정 기포제로 선정하였다.

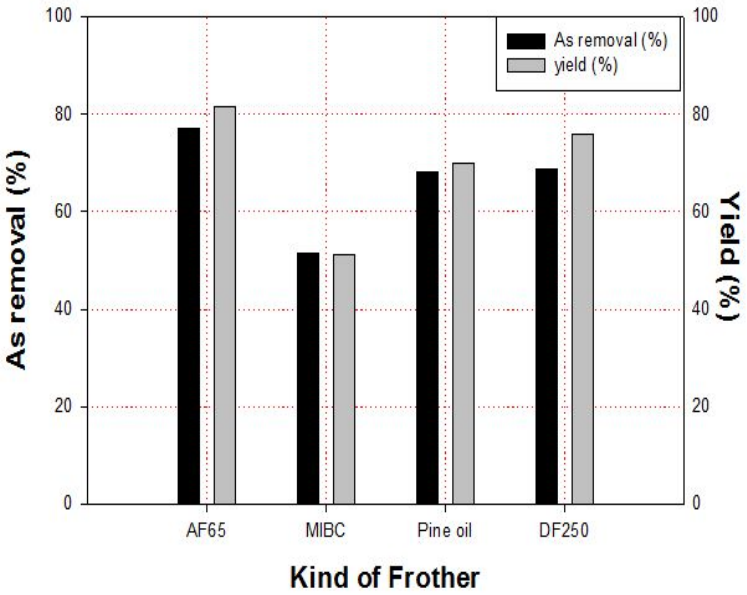


Figure 4-6. Effect of various frothers on batch flotation.
(Dp : 20 %, Collector : KAX (100 g/ton), Frother : 500 mL/ton)

라. 억제제에 따른 영향

XRD와 XRF, SEM 및 원소별 mapping을 이용하여 광물학적 특성 조사를 한 결과 불순물로 확인된 Si, Al, Fe, Ca, Mg 등의 불순물에 대한 억제 효과를 높이고, 중금속 제거효율을 높이기 위하여 실리카 계열의 억제에 효과적인 Sodium silicate, SMP(Sodium meta phosphate), Lime과 중금속제거를 위해 토양세척(김태석 외, 2008)에서 사용되는 citric acid, TSP(Trisodium phosphate), Hydroxyl amine을 사용하여 실험을 실시하였으며, 결과는 Figure 4-7과 같다.

억제제 종류별 실험 결과 억제제를 넣은 조건이 넣지 않은 조건보다 As 제거효과가 높음을 확인하였다. 특히 실리카 계열의 불순물의 제거효율이 높은 억제제 Sodium silicate, SMP, Lime 보다는 토양세척에서 사용되는 citric acid를 사용한 경우 As의 높은 제거효율(87.09 %)을 보였으며, yield(91.63 %) 또한 다른 억제제보다 효율이 높음을 확인하였다. 특히 광미로 회수된 산물을 분석해 본 결과 우려기준치(25 ppm) 보다 낮게 함유되어 있어 억제효과가 매우 좋음을 확인하였다.

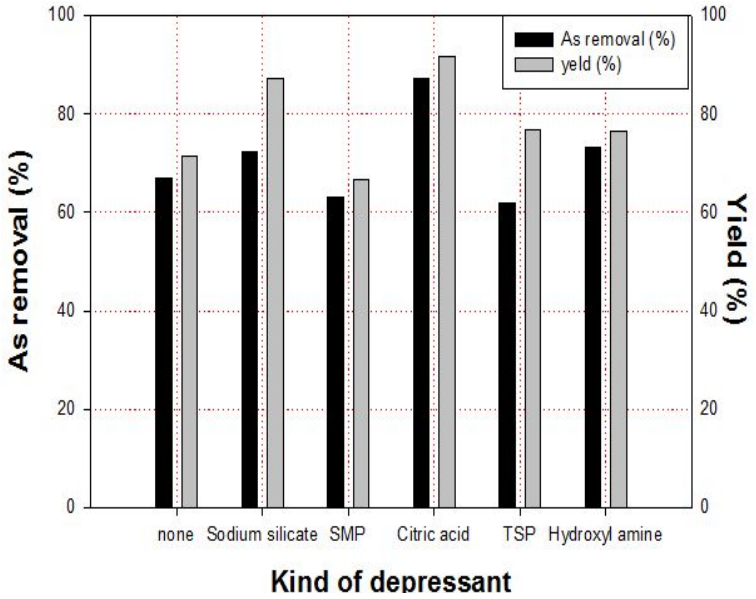


Figure 4-7. Effect of various Depressants on batch flotation.
(Dp : 20 %, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 500 mL/ton
Depressant : 100 g/ton)

마. 황화제와 활성제 첨가에 따른 영향

광미가 대부분 상당히 산화가 진행된 상태이므로 황화제 및 활성제 첨가에 따른 영향을 확인하기 위해 황화제인 $Na_2S{\cdot}9H_20$, 활성제인 $CuSO_4$를 첨가하여 실험을 실시하였다.

한편 황화제는 그 표면을 재 황화 시킴으로써 활성화 할 수 있게 하는 것이므로 첨가량을 비교적 많이 첨가한 반면, 활성제는 부유시키고자 하는 광물이 잘 흡착할 수 있게 해주므로 많은 양을 첨가 시 오히려 맥석광물까지 동반 부유될 염려가 있어 소량의 양만을 첨가하여 실험을 실시한 결과 Figure 4-8과 같다.

황화제($Na_2S{\cdot}9H_20$)와 활성제($CuSO_4$)를 첨가한 경우 첨가하지 않았을 때보다 중금속의 제거효율이 월등히 향상됨을 확인하였으며, 황화제인 $Na_2S{\cdot}9H_20$와 활성제 $CuSO_4$를 별도로 첨가한 조건을 비교해 보았을 때 황화제를 첨가한 조건이 활성제를 첨가한 조건보다 As 외 대부분의 중금속도 제거효율과 yield가 높음을 알 수 있었다. 활성제를 첨가한 경우, 산성과 염기성의 조건에서 선별효율을 알아보기 위한 실험에서는 pH가 산성일 경우 As 제거효율이 높음을 확인하였다.

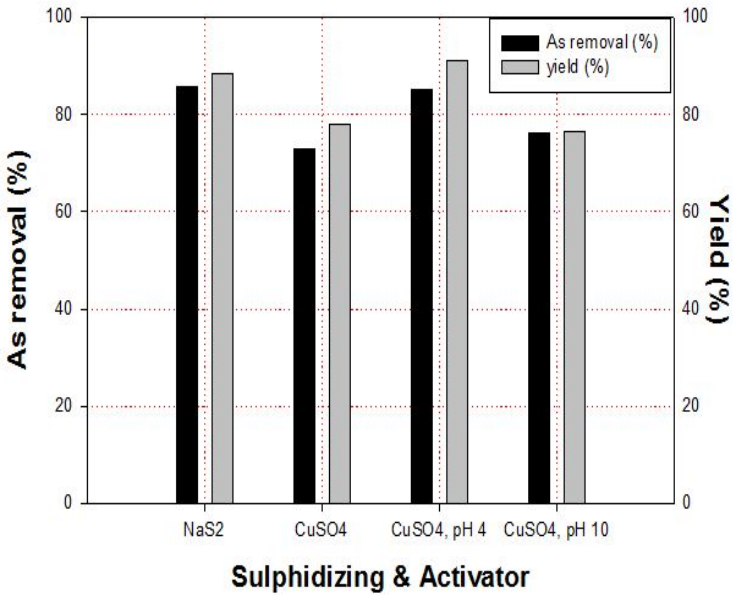


Figure 4-8. Effect of sulphidizing, activator on batch flotation.
(Dp : 20 %, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 500 mL/ton)

2. CPT column

가. 포수제에 따른 영향

포수제 첨가량에 따른 As 제거효율을 확인하기 위해 예비실험을 통해 선정된 포수제 KAX를 50 ~ 400 g/ton로 변화를 주어 실험을 실시하였다. 포수제를 제외한 기포제 AF65를 10 L/ton, 억제제 citric acid 100 g/ton, 황화제 $Na_2S{\cdot}9H_20$ 500 g/ton으로 고정한 후 실험을 실시하였다.

그 결과 Figure 4-9와 같으며, 포수제를 200 g/ton을 첨가하였을 경우 As 제거율이 77.98 %, yield 70.17 %로 가장 좋음을 확인하였다. 또한 포수제의 양이 많아질수록 제거율과 yield가 떨어짐을 확인할 수 있었으며 이는 포수제의 양이 많아질수록 일부 맥석이 포수제의 영향을 받음에 따라 함께 동반 부유되어 제거율과 yield가 떨어짐으로 사료된다.

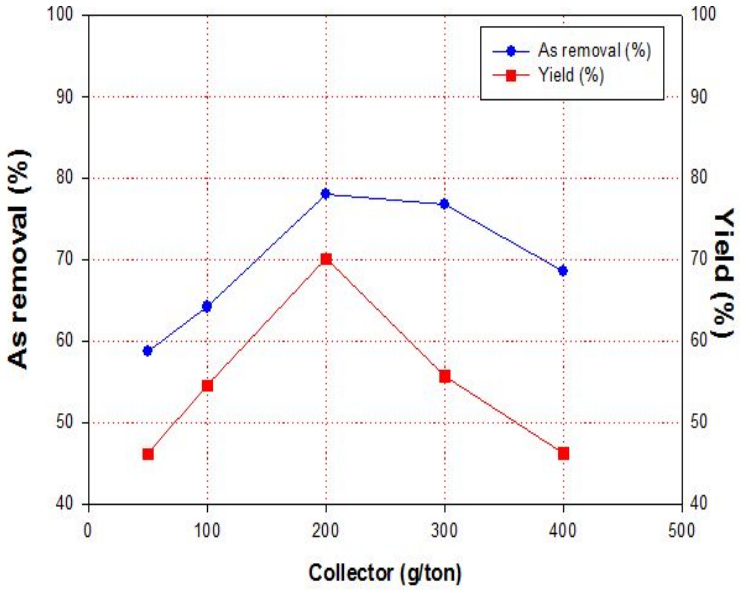


Figure 4-9. Effect of collector dosage on CPT column flotation.
(Dp : 5 %, Collector : KAX, Frother : AF65 16.5 L/ton,
Depressant : citric acid 100 g/ton, Sulphidizing agent : $Na_2S{\cdot}9H_20$ 500 mL/ton,
Air flow rate : 1,200 mL/min., Wash water : 360 mL/min.)

나. 기포제 첨가량에 따른 영향

예비실험을 통해 가장 부선효율이 좋았던 기포제 AF65를 대상으로 3.3 ~ 16.6 L/ton 까지 변화를 주어 실험을 실시하였다. 기포제를 제외한 포수제와 억제제, 활성제의 량, 공기주입량과 세척수량을 모든 실험에서 동일하게 고정한 후 실시하였다.

그 결과 Figure 4-10과 같이 기포제를 3 L/ton을 첨가하였을 경우 광미의 As 함량이 63.55 ppm 까지 제거되었음을 확인하였다. 또한 yield도 91.19 %로 가장 제거효율이 높음을 확인하였다. 이는 적은양의 기포제량만으로 As 제거의 효율이 높으며, 기포제의 양이 많아질수록 기포의 발생량이 많아져 일부 맥석까지 그 기포에 흡착되어 부유되기 때문으로 사료된다.

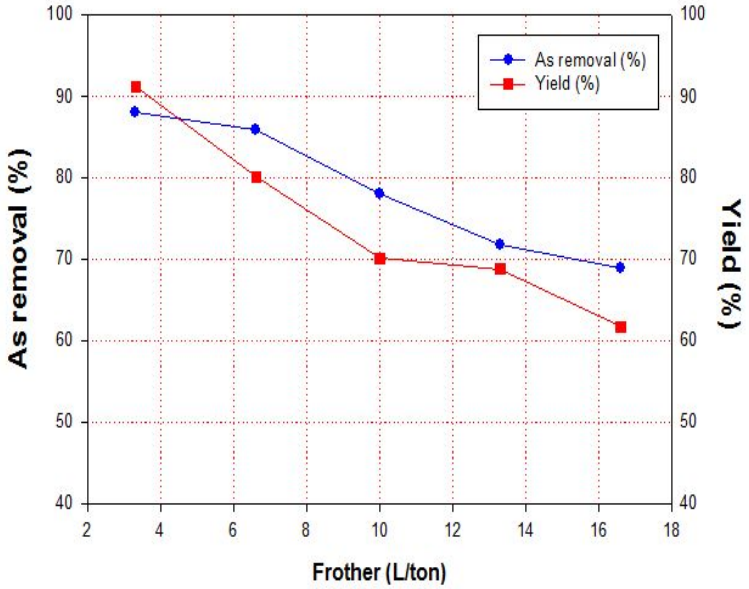


Figure 4-10. Effect of Frother dosage on CPT column flotation.
(Dp : 5%, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65,
Depressant : citric acid 100 g/ton, Sulphidizing agent : $Na_2S \cdot 9H_20$ 500 mL/ton,
Air flow rate : 1,200 mL/min., Wash water : 360 mL/min.)

다. 억제제 첨가량에 따른 영향

토양세척에 많이 사용되고 부선에서는 억제제로 사용되는 citric acid를 사용하여 적정 첨가량을 확인하기 위해 100 ~ 500 g/ton까지 변화를 주어 실험을 실시한 결과 다음 Figure 4-11과 같은 결과를 얻었다.

억제제 첨가량이 많아질수록 column 내부의 기포층과 포집부의 구분이 뚜렷해지지 않음이 관찰되었으며, 분석 결과 citric acid를 400 g/ton 첨가하였을 경우 제거율이 가장 효과적이었으나 yield는 현저하게 저하되었다. 한편, citric acid를 100 g/ton 정도만 첨가하여도 제거율이 상당히 좋으며, yield 또한 가장 좋음을 확인하였다. 이 결과를 통해 적은 양의 억제제만으로도 상당히 As의 제거가 될 뿐만 아니라 yield 측면에서도 좋음을 확인하였다.

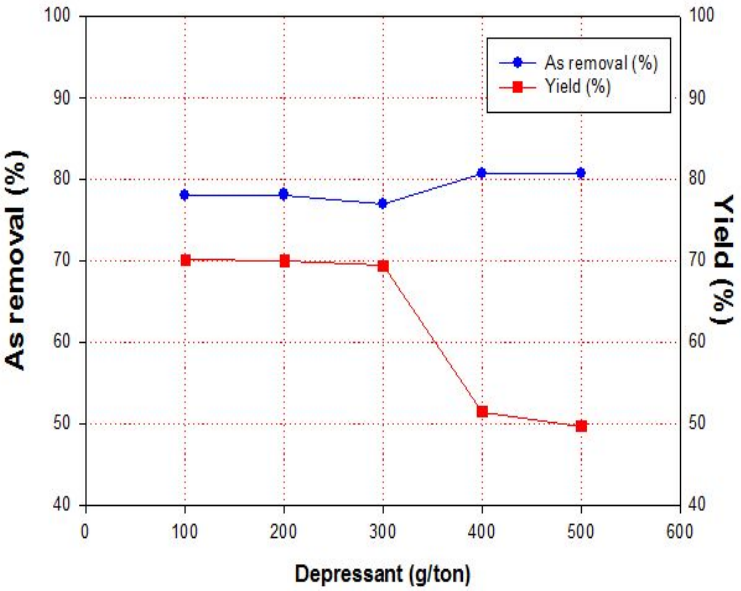


Figure 4-11. Effect of depressant dosage on CPT column flotation.
(Dp : 5 %, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 6.6 L/ton, Depressant : citric acid, Sulphidizing agent : $Na_2S \cdot 9H_20$ 500 mL/ton, Air flow rate : 1,200 mL/min., Wash water : 360 mL/min.)

라. 공기 주입량에 따른 영향

공기주입량의 변화에 따른 영향(Rubinstein, Julius, 1995)을 확인하기 위해 900 ~ 1,500 mL/min. 로 변화를 주어 실험을 실시하였다.

실험 결과는 Figure 4-12와 같고 1,200 mL/min.를 주입할 경우 제거효율(제거율 77.98 %, yield 70.17 %)이 가장 좋았으며, 900 mL/min. 과 1,500 mL/min. 에서는 As의 제거효율이 떨어짐을 확인하였다. 공기를 900 mL/min. 만큼 첨가하였을 경우 충분한 기포의 발생이 일어나지 않아 As가 함유되어 있는 광물이 기포에 부착하지 못해 부유되지 않는 것으로 사료되며, 공기를 1,500 mL/min. 정도 주입되었을 경우 기포가 너무 많이 발생되어 일부 맥석까지 부유되어 제거효율은 떨어지고 yield는 근소하게 상향됨을 확인하였다.

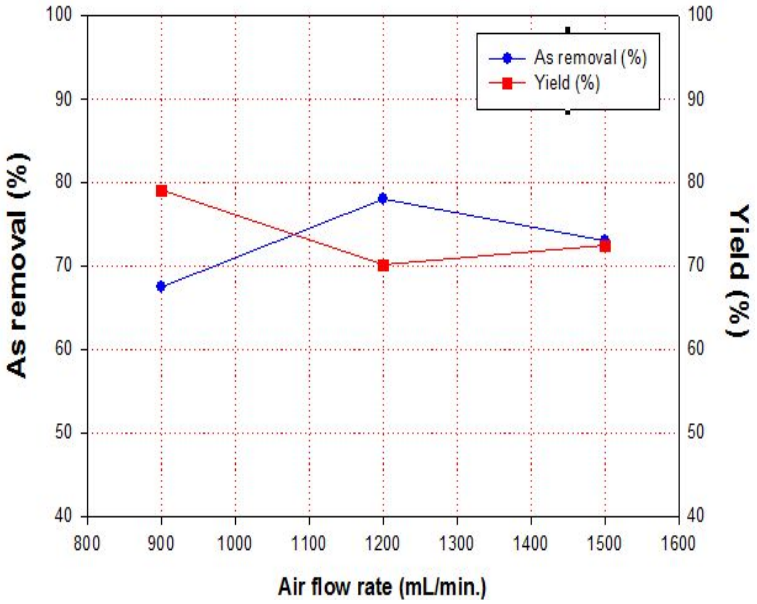


Figure 4-12. Effect of air flow rate on CPT column flotation.
(Dp : 5 %, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 6.6 L/ton,
Depressant : citric acid 100 g/ton,
Sulphidizing agent : $Na_2S \cdot 9H_20$ 500 mL/ton, Wash water : 360 mL/min.)

마. 황화제 첨가량에 따른 영향

광미 대부분이 산화가 상당히 진행된 상태이므로 황화제인 $Na_2S \cdot 9H_20$의 첨가량에 따른 영향을 실험인자로 선정하여 실험을 실시하였다. 활성제와는 달리 황화제는 결정격자의 표면에 재 황화시킴으로써 활성화 할 수 있게 하는 것이므로 첨가량을 0.5 ~ 3 L/ton 까지 변화를 주어 실험을 실시하였다.

그 결과 Figure 4-13과 같으며, 황화제를 0.5 ~ 3 L/ton 까지 첨가하였을 경우 As 제거율이 약 74 %, yield는 70 %로 큰 차이가 나지 않았으나 3 L/ton을 첨가한 경우 제거율 86.28 %, yield는 64.63 %로 제거율은 크게 향상되었고 yield는 하향되었다. 이는 재 황화 되기 위해 황화제의 양이 매우 많이 소모되는 것으로 사료되며, 다른 목적하지 않은 광물까지도 재 황화 됨으로써 yield가 저하됨을 확인하였다.

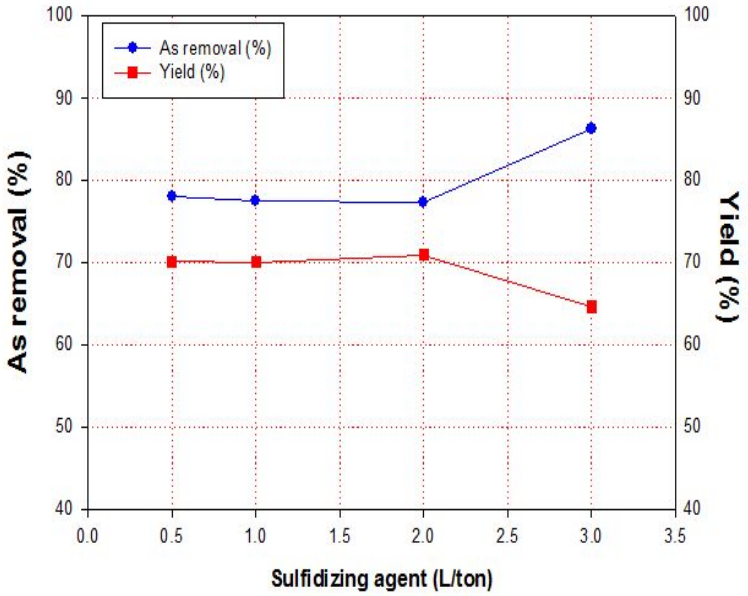


Figure 4-13. Effect of sulphidizing agent dosage on CPT column flotation.
(Dp : 5 %, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 6.6 L/ton,
Depressant : citric acid 100 g/ton, Sulphidizing agent : $Na_2S \cdot 9H_20$,
Air flow rate : 1,200 mL/min., Wash water : 360 mL/min.)

바. 세척수량에 따른 영향

column 부선에서 세척수 첨가량은 정광의 품위를 조절할 수 있는 효과가 있으므로 이에 따른 As 제거효율을 확인하기 위해 200 ~ 700 mL/min. 까지 변화시키면서 실험을 실시하였다. 그 결과 Figure 4-14와 같이 모든 조건에서 As 제거효율이 비슷하게 나타났으며 360 mL/min.를 첨가하였을 때 98.29 % 까지 회수할 수 있었다.

이는 세척수량 증가에 따른 As 제거효율은 큰 영향을 미치지 않으며, 세척수량이 많아져 하향류(underflow) 압력에 의해 floating 되는 정광의 양이 적을 뿐만 아니라, 정광에 함유된 As의 농축되는 양 또한 적어져 yield는 현저하게 저하됨을 확인할 수 있었다(Finch and Dobby, 1990, Goodall and O'Conner, 1992).

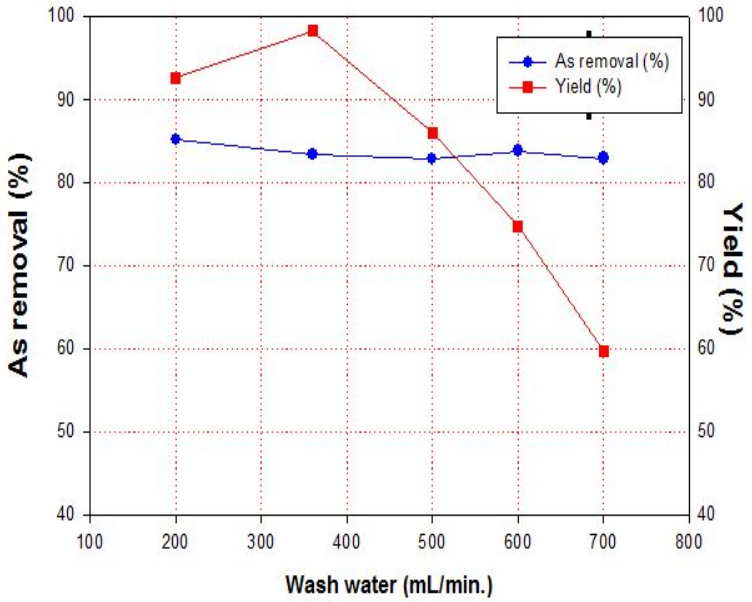


Figure 4-14. Effect of wash water on CPT column flotation.
(Dp : 5 %, Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 6.6 L/ton, Depressant : citric acid 100 g/ton, Sulphidizing agent : $Na_2S \cdot 9H_20$ 3 L/ton, Air flow rate : 1,200 mL/min.)

사. 광액농도에 따른 영향

광액농도에 따른 제거효율을 확인하기 위해 일련의 실험을 실시하였다. CPT column은 일반부선기와는 달리 미립자 선별에 효율적인 선별기이므로 광액의 농도가 짙을수록 선별효율이 떨어질 우려가 있어 광액농도를 3 %, 5 %, 7 %로 선정하여 실험을 실시하였다. 또한 포수제는 KAX, 기포제는 AF65, 억제제 citric acid를 첨가하였으며 황화제 Na_2S를 첨가하여 실험을 실시하였다.

광액농도를 변화시켜 실험을 실시한 결과 다음 Figure 4-15와 같으며 모든 조건에서 As의 제거효율이 일반부유선별기보다 높음을 확인하였다. 또한 배출된 광미에서는 As의 함량이 모두 25 ppm 이하로 확인되어 우려기준 허용범위인 25 ppm 이하로 낮아졌음을 확인하였다. 한편 다른 중금속 또한 대부분 제거가 되었으며 yield도 대부분 90 % 이상임을 확인하였으며, 광액농도별로 As의 제거율과 yield를 비교해 본 결과 광액 농도가 3 %인 경우 제거효율이 가장 높았음을 확인하였다.

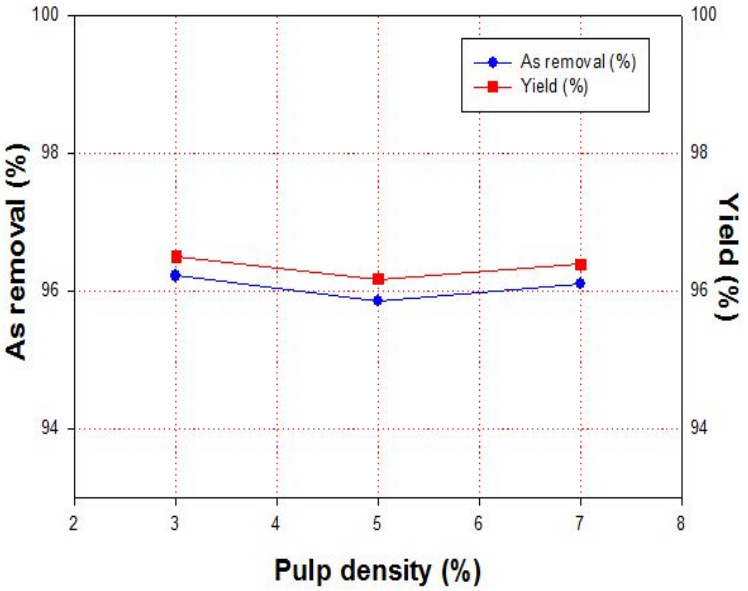


Figure 4-15. Effect of pulp density on CPT Column Flotation.
(Collector : KAX 200 g/ton, Frother : AF65 10 L/ton
Depressant : citric acid 100 g/ton, Sulphidizing agent: $Na_2S \cdot 9H_20$ 500 mL/ton
Wash water : 360 mL/min., Air flow rate : 1,200 mL/min.)

제5장 토의

상동광산 폐광미 적치장에서 채취한 시료는 As의 함유량이 높은 반면에 XRD와 XRF, SEM 및 EDS로 함유한 광물을 파악하기 어려웠으며, 시료 자체가 수 차례 분쇄되어, 미립으로 구성되어 있었기 때문에 미립자를 처리할 수 있는 선별법이 필요했다. 또한, 시료 자체가 산화된 부분이 많았기 때문에 부유선별 시 포수제의 활성을 극대화 시키기 위하여 황화제를 첨가하였다.

한편, As는 대부분 자력을 띄는 물질과 구성되어 있기 때문에 자력선별을 실시하였으나 As 제거효율이 좋지 못하였다. 이는 원 시료 자체가 미립으로 구성되어 있고, 자성을 띄는 물질이 강자성이 아니기 때문으로 사료된다.

또한, MGS를 통한 비중선별을 실시하였을 때, 원 시료와 +200 mesh는 As 제거효율이 좋지 않았다. 이는 원 시료 자체가 대부분 미립으로 구성되어 있으나, 다른 입도도 함께 존재하기 때문에 분리에 영향을 미쳐 분리효율이 좋지 않으며, +200 mesh 자체는 MGS가 미립자 처리에 적합한 장치이기 때문에 입도가 큰 광물에 대해서는 분리효율의 한계를 보이는 것으로 사료된다. 그러나 일부 논문에는 입도가 큰 광물에 대해서도 비중선별을 통해 품위를 향상시킨 연구가 있어 추후 실험을 통해 +200 mesh에 대해서도 As의 제거효율을 높일 예정이다.

CPT column을 통해 As를 제거하고자 부유선별을 실시하였을 때, As의 제거효율이 매우 좋았으며, MGS를 통한 1차적 전처리 공정 후 시약량을 조절한 후 CPT column을 통한 부유선별을 할 경우 As의 제거 효율이 더욱 좋을 것으로 보인다.

제6장 결론

원 시료의 광물학적 특성을 확인하기 위하여 XRF 분석한 결과 SiO_2의 함량이 가장 높았으며, XRD 분석 결과 Quartz(SiO_2), Biotite($K(Mg,Fe)_3(OH)_2AlSi_3O_{12}$), Hedenbergite ($CaFeSi_2O_6$), Coesite($SiO_2$), Anorthite 가 관찰되었다.

시료를 토양오염공정시험법 기준으로 성분 분석한 결과 물리적 처리용 시료의 As 함량은 291 ppm, 물리화학적 처리용 시료의 As 함량은 328 ppm임을 확인하였다.

체를 이용한 습식입도분석 결과 미립의 구간이 많이 분포하고 있음을 확인하였으며, 구간별 As의 함량 측정 결과 미립일수록 As 함량이 높음을 확인하였다.

물리적선별을 통해 광미 내의 As를 포함한 광물을 분리시키기 위해 자력선별과 정전선별, 비중선별을 실시한 결과 자력선별과 정전선별은 As 제거효율이 높지 않았으며, MGS를 통한 비중선별을 실시하였을 경우 46 ppm 까지 제거되어 비중 선별이 As 제거에 좋은 선별 방법임을 확인하였다.

물리화학적 선별방법으로 일반부선을 통해
포수제 종류에 따른 영향을 확인한 결과 KAX, 광액농도 20 %, 기포제 AF65, 억제제 citric acid, 황화제를 첨가하였을 경우 As 제거효율이 상당히 좋았으며, 활성제를 첨가한 후 pH를 산성으로 조절해주었을 경우 As 제거효율이 가장 좋음을 확인하였다.

CPT column 부선을 통하여
포수제 KAX의 첨가량 200 g/ton, 기포제 AF65 3 L/ton, 억제제 citric acid 100 g/ton, 공기주입량 1,200 mL/min., 황화제 $Na_2S{\cdot}9H_20$ 첨가량 3 L/ton, 세척수 360 mL/min., 광액농도 3 %인 경우 제거율 96.22 %, Yield 96.50 %였으며, 광미에 함유된 As는 20.15 ppm으로 우려기준치보다 낮음을 확인하였다.

참 고 문 헌

공미혜, 김유미, 노열, 2011, “광양 초남 금 광산 비소오염 토양의 지화학적 및 광물학적 특성” *자원환경지질*, Vol, 44, No. 3, pp. 203-215.

김태석, 김명진, 2008, “비소와 중금속으로 오염된 광미의 정화: 토양세척에 의한 비소 제거”, *대한환경공학회지*, Original Paper, pp. 808-816.

유승우, 박홍규, 정문영, 2009: 연탄재 부유선별에서 고정탄소의 산화가 유상포수제 첨가량에 미치는 영향, *한국지구시스템공학회지,* Vol. 46, No.5 pp. 582-588.

이강문, 1985: “광물처리공학”, *반도출판사*, 서울, 한국.

이재령, 박제현, 김영진, 2010, “삼광광산 광미로부터 중금속 침출제거에 관한 연구”, *한국지구시스템공학회지*, Vol. 47, No. 6, pp.880-888.

정문영, 최연왕, 정명채, 2006, “상동광산 광미의 특성 및 순환자원화 연구”, *한국지구시스템공학회지*, Vol. 43, No. 5, pp. 486-497.

최우진, 2004, “광산폐기물의 재활용 기술 동향과 전망”, *자원환경지질*, Vol. 37, No. 1, pp. 113-119.

한오형, 전호석, 윤노환, 2001, “석탄회로부터 미연탄소분 제거를 위한 정전분리기술 개발”, *한국자원공학회지,* Vol. 38, No. 6, pp. 416-423.

Aslan N., 2008, "Multi-objective optimization of some process parameters of a multi-gravity separator for chromite concentration", *Separation and purification Technology*, Vol. 64, pp. 237-241.

Finch J.A. and Dobby G.S., 1990, Column Flotation, 1st Ed, *pergamon Press*, Oxford, USA, pp. 89-90.

Goodall C.M and O'Conner C.T., 1992, "Residence Time Distribution Studies in a Flotation Column. Part 2: The Relationship Between Solids Residence Time Distribution and Metallurgical Performance", *Intenational Journal of Mineral Processing*, Vol. 36, p. 219.

lutreel G.H., Honaker R.Q. and Philiips D.I., 1995, "Enhanced Gravity Separators:New alternatives for Fine Coal Cleaning", *12th International coal preparation conference*, Coal prep 1995.

Roy S., 2009, "Recovery Improvement of Fine Iron Ore Particles by Multi Gravity Separation", *The Open Mineral Processing Journal*, 2009, 2nd, pp. 17-30.

Rubinstein J.B., 1995, Column Flotation Processes, Designs and Pratices, 1st Ed, Vol. 2, Gordon and Breach Science Publishers, Basel, Switzerland, pp.103-140.

감사의 글

학부생2년과 대학원 2년, 총 4년을 실험실 생활을 하면서 부족한 저에게 많은 도움을 주신 모든 분들에게 서면으로나마 감사의 마음을 전하려고 합니다.

우선 부족한 저와 실험실 모든 식구들을 위해서 물심양면으로 저희를 가르쳐 주시고, 아들과 딸처럼 보살펴 주시고, 이끌어 주신 존경하는 한오형 교수님께 진심을 다해 고개 숙여 감사드립니다. 또한 저를 아들처럼 생각해주시며 힘들고, 지칠 때마다 제가 가야될 길을 올바르게 갈 수 있도록 지도해주신 강추원 교수님께도 감사드립니다. 그리고 부족한 논문을 세심하게 심사해주시고, 대학교와 대학원까지 많은 애정과 관심으로 가르침을 주신 고진석 교수님, 박천영 교수님, 강성승 교수님께도 감사의 말씀을 전해드립니다.

같이 실험실 생활을 하고, 지금은 졸업하고 좋은 직장들에 계신 마음속에 영원한 왕고형님 현호형, 지금은 가장이 된 다와형, 저와 학부시절을 옆자리에서 동고동락하며 많은 추억을 만든 마스터 종원이형과 항상 큰 힘이 되어준 승한이형에게도 감사의 말씀을 전해드립니다. 그리고 맨날 티격태격하지만 버팀목이 되어준 신웅이형, 대학생활 처음부터 지금까지 함께하고, 또 평생을 함께할 친구 민규, 힘들 때 소주한잔 해주는 수민이, 말은 안 듣지만 마음은 깊은 우람이에게도 감사의 마음을 전하며, 모두 하는 일마다 다 잘되기를 바랍니다. 나보다 더 어리버리해도 속깊고 따뜻한 놈 윤섭이, 예쁘고 말 잘 듣는 주미, 지금은 졸업하고 없지만 같이 실험실 생활했던 유진이와 감사에 말을 전합니다.

그리고 오랜 시간을 함께하지도 않았는데 친동생처럼 챙겨주시고 힘을 주신 상호 형, 재영이 형, 선홍이형 정말 감사드립니다. 또한 학부생, 대학원 생활을 하면서 나에게 좋은 사람이 되어준 찬우형, 영호형, 동광이형, 하림이형, 성민이형, 민재형, 강희형, 봉주형, 태유, 지완, 스지, 지수한테도 고맙다고 말하고 싶습니다.

지금까지 평생을 같이 해준 나의 친구 장근, 주원, 창근, 혜남, 병우, 승주, 광우, 대한, 규영 등 이름을 다 말하지 못한 우리 벌교 친구들, 그리고 지금은 세상에 없는 나의 하나뿐인 친구 재민이한테 항상 미안하고 고맙고 앞으로도 평생을 함께하자고 말하고 싶습니다.

마지막으로 기쁠때나 슬플때나 힘들때나 어려울때나 함께 있어준 하나뿐인 우리 가족 아빠, 엄마, 지연이, 매제, 정환이 사랑하고 고맙습니다.