

복합포수제를 이용한 레피돌라이트 품위향상 연구

조성백*, 김상배, 조건준

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부(sbcho@kigam.re.kr)

1. 서론

산업이 점차 발달에 따라 광물자원의 활용범위는 점차 확대되는 추세를 보이고 있다. 특히 리튬(Li)은 butyllithium 그리고 lithium hydride와 같은 화합물의 제조, 유기공업에서 환원제로 사용되며, 구리, 니켈, 그리고 합금철의 제조시 탈산제 또는 탈황제로 사용되고 있으며, 최근 정보기술(Information Technology : IT) 산업의 발전과 함께 배터리에서 양극재료로 사용되는 양이 급격히 성장하고 있는 원료소재이다. 그러나, 리튬은 국내 생산이 없어 전량 수입에 의존하며, 수입량은 꾸준히 증가하는 추세이며('01년 기준 314,196kg, 1,403천불, 4,465불/톤), 탄산리튬, 수산화리튬 등 리튬화합물은 연간 400만불 이상 수입 사용하고 있다.

리튬운모의 품위향상을 위해 지금까지 개발된 정제기술로는 부유선별, 비중선별, 자력선별 등이 이용되고 있다. 이전까지의 연구에서 본 연구자들은 저품위의 국내 리튬 원광으로부터 고품위의 리튬 정광을 회수하기 위해 부유선별법을 이용한 정제기술을 개발하고자 하여 부유선별 시 포집제로 양이온계인 아민계 또는 숄폰계 포수제를 사용하여 최적조건으로 처리를 하면 유리산업에 사용 가능한 품위인 4%Li₂O 이상의 품위를 유지하는 정광을 생산할 수 있음을 보였다. 본 연구에서는 양이온계포수제와 음이온계 포수제를 병용하여 사용함으로써 5%Li₂O 이상의 품위를 유지하는 정광을 생산하는 부유선별 기술을 개발하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험에 사용된 원광석은 경북 울진군 왕피리에서 산출되는 원광석을 이용하였다. 원광석은 자연 상태에서 3일 동안 건조한 후 조 크러셔(Jaw crusher, 경동기계, 한국)로 1차 파쇄한 후, 콘 크러셔(Cone crusher, Marcy Gy-Roll Crusher, Svedala Industries, U.S.A)를 사용하여 3mm 이하로 파쇄하였다. 파쇄한 시료는 시료 채취기(PT1000, Retsch Co., U.S.A)를 사용, 일정량씩 채취하여 별도로 보관, 실험용 시료로 사용하였다.

실험에 사용한 원광석중의 함 리튬광물은 레피돌라이트이며, 석영(quartz) 및 미사장석(albite)이 불순광물로 수반되고 있었다(김상배, 2003). X 선 형광분석법을 이용한 정광분석에 의해 원광 중 리튬의 품위는 1.68%Li₂O이었으며, 그 외 67.40%SiO₂, 장석 및 운모의 함량이 높아 18.73%Al₂O₃, 7.25%(K₂O+Na₂O)인 원광을 사용하였다.

3mm 이하로 파쇄된 시료중의 무용광물과 유용광물의 단체분리(libération)을 위하여 마광을 하였다. 단체분리를 위한 마광은 과분쇄(over grinding) 방지에 효율적인 마광기로 알려진 실험실 규모의 로드 밀(rod mill)을 사용하였다. 로드 밀로 분쇄하면 굵은 상태로 산출되는 레피돌라이트는 비교적 굵은 상태로 분포하며, 미립자로 산출되는 석영과 미사장석이 쉽게 미립화 됨을 알 수 있어 부유선별에 적합한 입도분포와 미립자에 리튬의 함량이 적어 단체분리에 비교적 효율적인 것으로 판단되는 마광시간을 8분으로 고정하여 실험을 수행하였다. 시료는 부유선별기(Denver sub-A type flotator, Denver Co., USA) 셀에 장입하여 최초 광액농도를 50%solids, 부유선별기 임펠러 속도를 1,800rpm으로 조절하고, 황산을 사용하여 수소이온 농도를 조절한 후 5분 동안 조건(conditioning)을 부여하였다. 조건을 부여 후 광액농도를 20%solids로 조절하여 포집제(collector)와 조절제(regulator)를 첨가하여 10분 동안 조건을 부

여하였다. 조절제를 사용한 이유는 양이온 포집제는 광물 표면에 물리흡착이 되기 때문에 선택력이 떨어지는 원인이 되기도 한다. 그러기 때문에 kerosene과 같은 조절제를 사용하여 광물표면에 선택적으로 흡착되어 전기 이중층을 조절하여 선택력을 향상시키기 위함이다. 조건이 부여된 슬러리에는 다시 기포제(frother)를 첨가하여 3분 동안 조건을 부여한 후 2분 동안 부유시켰다. 침하산물은 광미로 회수하고, 부유산물에 대하여 정선(cleaning) 부선을 3회 하였다. 정선실험은 수소이온 농도를 다시 조절하였으며 포집제와 기포제는 소량 첨가하여 2분 동안 부유시켰다. 각 산물은 탈수 후 $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 공기 순환식 건조기 내에서 충분히 건조하여 생산율과 정광 및 광미에 대한 광물특성 평가와 정량분석을 행하였다. 광물 특성 평가는 정제하기 전 후의 시료에 대해 X선 회절(X-ray diffraction : XRD, X-Pert MPD, Philips, Netherlands)분석을 하여 평가하였으며, 정량분석은 X선 형광(X-ray Fluorescence : XRF, MXF-2100, Shimadzu, Japan)분석을 이용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

예비 연구에서 저품위의 국내 리튬 원광으로부터 고품위의 리튬 정광을 회수하기 위해 부유선별법을 이용한 정제기술을 개발하고자 하여 부유선별 시 포집제로 양이온계인 ARMAC-T 또는 음이온계인 AP825를 포수제를 사용하여 최적조건으로 처리를 하면 유리산업에 사용 가능한 품위인 4%Li₂O 이상의 품위를 유지하는 정광을 생산 할 수 있음을 보였다. 한편, 포집제를 단독으로 사용하는 경우보다 두 가지 이상의 포수제를 병용하면 서로간의 상승효과에 의해 부유선별 효과가 증대되는 경우도 있는 것으로 알려져 있으므로, 본 연구에서는 운모광물 포집에 효과적인 시약으로 널리 알려진 ARMAC-T(Lion Akzo Co., Japan)와 AERO promotor 825(CYTEC, Industries Inc., USA. AP-825)를 병용하여 레피돌라이트를 회수하는 경우 각각의 부유선별 조건이 정광의 회수율과 품위에 미치는 영향을 조사하였다.

3.1 포집제 병용 사용시 포집제 종류 및 첨가량 비교 실험

먼저 AP825의 첨가량을 550gr./t으로 고정시키고 ARMAC-T의 첨가량을 변화시켜 가면서 실험한 경우와, 반대로 ARMAC-T의 첨가량을 고정시키고 AP825의 첨가량을 변화시킨 경우를 비교하였다. 원광을 8분 동안 마광하였고 포집제 이외의 부유선별 조건은, 조건시간 각 10분씩, 기포제는 F-515를 80gr./t 첨가하였으며, 조건시간은 5분을 부여하고 2분 동안 레피돌라이트를 부유시켰다. 조선정광 회수 후 조선정광에 대하여 품위향상을 위하여 포집제 20gr./t 첨가하여 동일한 방법으로 정선부선(cleaning flotation)을 실시하였다.

먼저 포집제로서 ARMAC-T와 AP-825를 병용하여 사용할 경우 AP-825를 1000gr./t으로 고정하고 ARMAC-T 양을 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. ARMAC-T를 200gr./t에서 400gr./t으로 변화시키면 정광의 품위는 4.48%Li₂O에서 4.10%.Li₂O로 저하되지만, 53%의 Li₂O를 회수할 수 있음을 알 수 있었다. ARMAC-T의 양을 600gr./t까지 증가시키면 회수율은 증가하여 55.39%로 올라가지만 정광의 품위가 4wt% 이하인 3.84wt%.Li₂O로 됨을 알 수 있었다. 이와 반대로 ARMAC-T의 양을 400gr./t으로 조정시키고, AP-825의 양을 400gr./t에서 2800gr./t까지 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. ARMAC-T의 경우와는 반대로 AP-825의 양이 증가할수록 정광의 품위가 높아져 400gr./t의 AP-825를 사용하면 4.03%Li₂O이었던 정광이 2800gr./t의 AP-825를 사용하면 5.32%Li₂O까지 높아짐을 알 수 있었다.

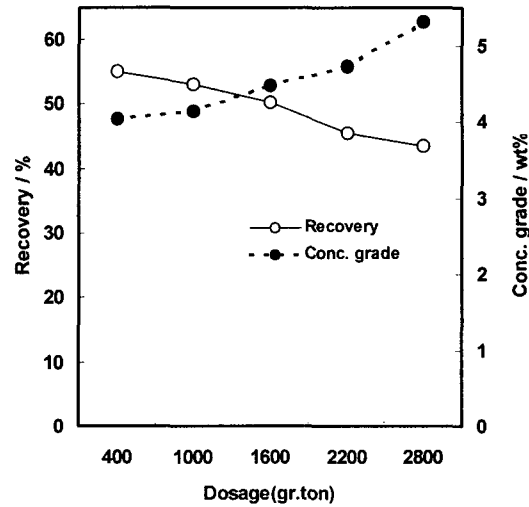
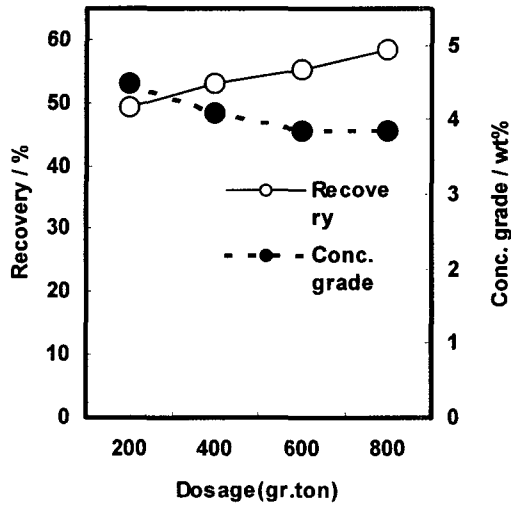


Fig. 1. Changes in the recovery and grade of Conc. with dosage of ARMAC-T.

Fig. 2. Changes in the recovery and grade of Conc. with dosage of AP-825.

3.2 포집제 병용사용시 kerosene 첨가량 비교 실험

포집제 ARMAC-T를 400gr./t, AP-825를 1000gr./t으로 고정하고 kerosene의 첨가량을 200gr./t에서 800gr./t까지 변화시키며 정광의 품위 및 회수율에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 원광을 8분 동안 마광한 후, 포집제로 ARMAC-T 400gr./t, AP-825 1000gr./t 넣은 후, 조건시간 각 10분씩, 기포제는 F-515를 80gr./t 첨가하여 5분의 조건시간을 부여하고 2분 동안 레피돌라이트를 부유시켰다. 조선정광 회수 후 조선정광에 대하여 품위향상을 위하여 포집제 20gr./t 첨가하여 동일한 방법으로 정선부선을 실시하였다. 포집제 병용시 kerosene 첨가량에 따른 정광의 회수율 및 품위 변화를 살펴본 결과, kerosene의 양을 200gr., 400gr., 600gr., 800gr./t의 순서로 증가시키면 정광의 품위는 4.48, 4.23, 4.17 및 4.04%Li₂O로 서서히 감소하는 반면, 실수율은 45.96, 48.72, 53.15 및 54.48%로 각각 변화하고 있음을 알 수 있었다.

3.3 포집제 병용사용시 광액의 pH 비교 실험

포집제를 병용하여 사용하는 경우 역시 광액의 pH는 부유선별의 결과에 중대한 영향을 주게 된다. 포집제로서 ARMAC-T와 AP-825를 병용하여 사용할 경우 ARMAC-T는 400gr./t으로, AP-825는 1000gr./t으로 고정하고 광액의 pH가 정광의 품위 및 회수율에 미치는 영향을 조사하였다. 이 때의 실험조건은 원광을 8분 동안 마광한 후, 포집제로 ARMAC-T 400gr./t, AP-825 1000gr./t 넣은 후 조건시간 10분, 기포제는 F-515를 80gr./t 첨가하여 5분의 조건시간을 부여하고 2분 동안 레피돌라이트를 부유시켰다. 조선정광 회수 후 조선정광에 대하여 품위향상을 위하여 포집제 20gr./t 첨가하여 동일한 방법으로 정선부선을 실시하였다. 광액의 pH가 미치는 영향을 조사한 결과를 보면 pH가 7인 경우에 3.86%Li₂O인 정광을 61.29% 회수할 수 있으나, pH를 산성으로 변화시키면 pH 3인 경우 4.19%Li₂O인 정광을 실수율 50.09%로 회수할 수 있음을 알 수 있었다.

3.4 포집제 병용사용시 기포제 첨가량 비교 실험

원광을 8분 동안 마광한 후, 포집제로 ARMAC-T 400gr./t, AP-825 1000gr./t 넣은 후 조건시간 10분, 기포제는 F-515를 80gr./t 첨가하여 10분의 조건시간을 부여하고 2분 동안 레피돌라이트를 부유시켰다. 조선정광 회수 후 조선정광에 대하여 품위향상을 위하여 포집제 20gr./t 첨가하여 동일한 방법으로 정선부선을 실시하였다. 기포제 첨가량에 따른 정광의 회수율 및 품위변화를 살펴본 결과, 기포제 F-515의 양을 40gr./t에서 160gr./t 까지 변화시키면 정광의 품위는 4.14, 4.11, 3.87, 3.65%Li₂O로 점차적으로 낮아지는 반면, Li₂O의 실수율은 49.67, 53.11, 56.35, 57.85%로 변화되고 있음을 Fig. 20의 결과로부터 알 수 있었다.

3.5 포집제 병용사용시 미분 함유량 비교 실험

원광을 8분 동안 마광한 후, 325mesh 체를 사용 사분한 다음, +325mesh 광액에 미분의 함량을 5 ~ 15wt.%까지 변경하면서 미분의 함유량이 부유선별에 미치는 영향을 알아보았다. 부유선별시 포집제로 ARMAC-T 400gr./t, AP-825 1000gr./t 넣은 후 조건시간 10분, 기포제는 F-515를 80gr./t 첨가하여 10분의 조건시간을 부여하고 2분 동안 레피돌라이트를 부유시켰다. 조선정광 회수 후 조선정광에 대하여 품위향상을 위하여 포집제 20gr./t 첨가하여 동일한 방법으로 정선부선을 실시하였다. -325mesh의 미분을 제거한 시료와 5wt.% 함유한 시료에 대해 부선을 행하면 정광의 품위는 4.19%Li₂O 및 4.08%Li₂O인 것을 얻을 수 있으나, 미분을 10%이상 함유하게 되면 정광의 품위는 3.92%Li₂O로 낮아짐은 물론 회수율도 46.43%로 낮아짐을 알 수 있었다.

3.6 포집제 병용사용시 정선희수 비교 실험

원광을 8분 동안 마광한 후, 포집제로 ARMAC-T 400gr./t, AP-825 1000gr./t 넣은 후 조건시간 10분, 기포제는 F-515를 80gr./t 첨가하여 5분의 조건시간을 부여하고 2분 동안 레피돌라이트를 부유시켰다. 조선정광 회수 후 조선정광에 대하여 품위향상을 위하여 포집제 20gr./t 첨가하여 동일한 방법으로 정선부선을 실시하였다. 포집제로서 ARMAC-T와 AP-825를 병용하며 부유선별을 행하여 조선만을 행하면 제련을 할 수 없는 품위인 3.91%Li₂O 품위의 정광을 56.98% 회수할 수 있다. 그러나 정선을 1회만 하여도 정광의 품위는 4.65%Li₂O 이상으로 올라가며, 회수율도 51.18%에 이르는 결과를 알 수 있었다.

4. 결 론

국내 부존 함 리튬광물을 대상으로 복합 포수제를 사용한 부유선별법에 의하여 품위향상 실험한 결과를 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 국내 울진군 왕피리에서 산출되는 저품위 리튬광의 함 리튬광물은 레피돌라이트이였으며, 수반되는 불순광물로는 석영 및 미사장석이였다. 화학성분의 품위는 67.40% SiO₂, 18.73% Al₂O₃, 0.39% Fe₂O₃, 7.25% K₂O+Na₂O, 1.68% Li₂O로 나타나 리튬의 함량은 비교적 낮았다.
2. 부유선별에 의한 품위향상 실험 결과, ARMAC-T와 AP-825 포수제를 혼합하여 사용함이 품위향상을 및 실수율 면에서 유리하였으며 최적 조건으로 부유선별 시 정광의 품위는 5.35% Li₂O 품위이였으며, 실수율은 43.5%로 비교적 우수한 결과를 얻을 수 있었다.