

국내 중정석 활용을 위한 정제연구

김상배, 조성백*, 조건준
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

1. 서론

중정석은 비금속광물 중에서 비중이 높지만(Sp.Gr. : 4.47) 경도가 낮아(3~3.5) 분쇄가 용이한 광물로서 유리, 각종 산업용 충전재, 시추용, 무기약품, 바륨화합물의 원료로 사용되는 광물이다. 천연상태로 생산되는 광물 중 바륨성분을 이용할 수 있는 광물로는 중정석($BaSO_4$)과 독중석($BaCO_3$)이 있으나, 독중석의 경우 산지가 제한되어 있고 매장량이 많지 않아 대부분의 바륨 성분은 중정석으로부터 이용한다.

'01년도 국내 중정석 수입량은 57,285톤으로 거의 전량 수입에 의존하고 있다. 특히 수입되는 중정석의 98% 정도를 중국에서 수입하고 있으며, 중국으로부터 수입되는 중정석은 수출관세로 품위에 관계없이 톤당 10달러의 수출세를 부과하는 상태로 앞으로 중정석의 가격 상승이 예상되고 있다. 이처럼 대부분을 수입하고 있는 원인은 국내 부존된 중저품위 원광의 선광기술 및 선광시설 미비로 고품위 정광의 안정적인 공급이 불가하기 때문이다. 따라서 국내 부존자원을 개발함으로써 고품위 광석의 안정적인 국내공급, 수입가격의 안정화 및 관련제품의 수입대체 품위향상으로 원료광물의 부가가치 향상 및 정제 시 발생하는 광미의 활용으로 생산원가 절감 및 부존자원의 활용도 제고가 절실하게 필요되고 있다.

본 연구에서는 국내 중정석광으로부터 고무 및 페인트용 충전재와 바륨화합물 원료를 생산하기 위한 정제기술 및 공정을 개발함으로써 국내 부존자원의 활용도 제고 및 부가가치 향상 그리고 전량 수입에 의존하는 관련제품의 일부 수입대체를 위한 개발 가능성 조사를 목적으로 하였다. 이를 위하여 먼저 원료광물의 수반광물, 산출상태 등 광물학적 특성을 규명하고 단체분리를 위한 분쇄실험을 통하여 중정석과 불순물과의 단체분리 특성 및 적정 분쇄입도를 규명하고자 하였다. 또한 중정석 회수 및 불순물 제거를 위한 정제기술을 개발하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 원광의 특성평가

각 중정석 원료광물의 특성 규명을 위하여 원료광물의 분말 X선 회절(Powder X-ray diffraction : XRD, X-Pert MPD, Philips, Netherlands)분석 및 광학현미경(반사 및 편광), X선 형광(X-ray Fluorescence : XRF, MXF-2100, Shimadzu, Japan)분석을 이용한 정량분석을 행하였다.

2.2. 부유선별에 의한 정제실험

괴상의 원광을 1차, 2차 조 크러셔를 사용하여 30mm 이하로 파쇄하고, 콘 크러셔를 사용하여 8mesh 이하로 파쇄하여 실험용 시료로 500gr.씩 보관하였다. 준비된 시료는 마광과정에서 오염 방지를 위하여 알루미늄 재질의 밀(200×200mm)과 볼(30mm)을 사용하여 광액농도 50%solids를 유지하면서 단계마광을 하여 각 입도로 마광 후 시료 중에 함유된 불순물인

황철석 등의 유화물을 포수제로 AeroPromotor-404, 기포제로 Oleic acid를 사용하여 먼저 부유, 제거하였다. 유화물을 제거하고 침하산물을 대상으로 규산소다(Na_2SiO_3)와 소다회(Na_2CO_3)를 첨가하여 주 불순물인 실리카를 억제한 뒤, 일반적으로 중정석의 포수제로 사용하는 Aero-825(America Cynamid Co.)을 사용하여 소수성을 부여하였다. 또한 kerosene를 사용하여 포수제의 활성을 증진시켰으며, 소수성화된 입자는 기포제인 F-515를 사용하여 부유시킴으로써 조선 정광을 회수하였다. 회수된 조선 정광에는 미립의 실리카 등 불순물들이 기계적인 탑승현상(entrainment)등으로 인하여 정광의 품위를 저하시키므로 실리카 억제제를 소량 첨가하면서 정선을 2회 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원광의 특성

신덕시료의 분말 X 선 회절 분석 결과로부터 신덕 시료의 주 구성광물은 중정석(barite)과 석영(quartz)이며, 미량의 불순물로서 백운모가 함유되어 있음을 알 수 있었다. 주 구성광물로 신덕시료에 존재하는 광물이외에 신덕시료를 구성하고 있는 조암광물의 종류와 존재 상태를 알아보기 위하여 박편(thin section) 및 연마편을 제작하여 편광현미경으로 관찰한 결과, 중정석과 석영은 비교적 큰 입자로 존재함을 볼 수 있다. 또한 편광현미경 사진으로부터 석영은 비교적 독립된 입자로 산재하고 있음을 알 수 있었다. 주 구성광물인 중정석 이외에 장석(feldspar), 장석이 풍화된 견운모(sericite), Amphibole 등으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 점토광물은 비교적 큰 집합체의 형태로 관찰되었다. 철 산화물들은 견운모 또는 점토광물 등과 함께 존재하고 있었으나, 중정석 입자 내에 수산화 철(Fe-hydroxide) 또는 magnetite의 형태로 존재하기도 하였다. 특히 수산화철은 magnetite를 둘러싼 형태로 산출되고 있음을 알 수 있었다. 이상과 같은 광물들로 구성된 신덕시료에 대하여 X선 형광분석법으로 분석한 화학분석결과, 신덕시료는 37.57% SiO_2 , 2.00% Al_2O_3 , 0.35% Fe_2O_3 , 0.14% CaO , 0.53% K_2O , 0.46% Na_2O , 0.26% TiO_2 , 58.31% BaSO_4 임을 알 수 있었으며, 중정석 이외의 불순물로는 주로 석영의 존재에 의한 SiO_2 의 함량이 많음을 알 수 있었다.

가은 시료의 X 선 회절 분석결과 가은 시료는 구성광물이 단순하여 중정석과 방해석만이 검출되었다. 박편 및 연마편에 대한 현미경관찰 결과에 의하면 X선 회절 pattern에 나타난 것과 마찬가지로 대부분의 연마편과 박편에서 중정석과 방해석이 주로 관찰됨을 알 수 있었다. 철 산화물을 촬영한 사진을 살펴보면 pyroxene 및 spherulite가 관찰되었으나 이 두 광물이 서로 결합한 형태로 산출되고 있음을 알 수 있었다. 다른 불순광물을 현미경으로 관찰한 결과에서는 방해석 이외에도 석영, 장석, 그리고 불투명광물 등이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 가은 시료에 대한 화학분석결과, 0.30% SiO_2 , 0.28% Al_2O_3 , 0.17% Fe_2O_3 , 25.94% CaO , 0.34% K_2O , 0.55% Na_2O , 0.33% TiO_2 , 45.84% BaSO_4 임을 알 수 있었으며, 방해석 이외에는 미량의 불순물로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

이덕시료는 외관상으로 볼 때, 점토광물 등에 의한 오염이 심해 붉은 색으로 보였다. 이덕 시료에 대한 X선 회절 분석결과, 이덕시료에는 중정석, hornblende, muscovite 및 석영에 의한 회절 pattern이 검출됨을 알 수 있었다. 현미경 감정결과 이덕시료에는 중정석 이외에 중정석 입자 사이에 muscovite가 협재되어 있었으며, pyroxene, 장석, 석영 그리고 합철광물로

추정되는 불투명광물들이 박편에 대한 편광현미경 관찰 결과 알 수 있었다. 합철광물을 살펴보기 위해 연마편에 대한 반사 현미경 관찰 결과를 보면 황철석 주변부를 철 산화물이 감싸면서 산출되었으며, magnetite 및 철산화물이 각각 독립적인 형태로도 산출됨을 알 수 있었다. 이덕 시료에 대한 화학분석결과, 48.23%SiO₂, 2.99%Al₂O₃, 1.62%Fe₂O₃, 0.20%CaO, 0.46%K₂O, 0.73%Na₂O, 0.37%TiO₂, 42.55%BaSO₄ 임을 알 수 있었으며, 화학분석 및 X선 회절분석 결과로부터 주불순광물은 석영과 muscovite임을 알 수 있었다.

3.2. 부유선별에 의한 정제 특성

3.2.1. 마광입도 변화실험 결과

신덕 시료의 마광입도 비교실험 결과를 Fig. 1. a)에 나타내었다. 48mesh 크기 이하로 입도조절을 위하여 앞에서 언급한 조건으로 최초 3분 마광 후 48mesh 체를 사용하여 체질 후 굵은 입자는 다시 동일한 조건으로 자 밀에 장입하여 2분 동안 마광하여 전량 48mesh 크기 이하로 통과시켰다. 산물의 입도는 48/65mesh 크기산물 분포율이 12.07wt.%이었으며, 200mesh 이하 산물이 51.91wt.% 분포하였다. 실험조건은 포수제(Aero-825) 1,000gr./t, 기포제 60gr./t, 포수활성제 200gr./t을 첨가하였다. 먼저 마광입도를 48mesh 이하로 조절하여 중정석을 부유한 결과 정광의 생산율은 52.6wt.%, 품위는 98.3%BaSO₄로 실수율은 88.7%로 본 연구의 목표인 95%BaSO₄ 이상의 중정석 정광이 생산 가능하였다. 입도를 가늘게 조절하면 정광의 품위는 향상되지만 생산율이 감소하여 정광의 실수율이 감소되어 150mesh 이하로 마광한 시료의 정광 생산율은 47.0wt.%, 정광의 품위는 99.4%BaSO₄, 실수율은 80.1%이었다. 신덕 시료의 경우 48mesh로 입도조절을 하여도 98.28% 정도의 중정석 정광의 생산이 가능하였으며, 정광의 중정석 이외의 품위는 0.30%SiO₂, 0.27%Al₂O₃, 0.04%Fe₂O₃ 등으로 상당히 우수한 품위의 정광임을 알 수 있었다.

Fig. 1. b)는 가은시료의 마광입도 비교실험 결과이다. 마광입도를 48mesh 이하로 조절하여 중정석을 부유한 결과 정광의 생산율은 50.9wt.%, 품위는 80.1%BaSO₄로 실수율은 88.8%이었으며, 65mesh로 조절하여 동일한 조건으로 부선시에는 품위는 95.4%BaSO₄로 본 연구의 목표인 95%BaSO₄ 이상의 중정석 정광이 생산 가능하였다. 입도를 가늘게 조절하면 정광의 품위는 향상되지만 생산율이 감소하여 정광의 실수율이 감소되어 150mesh 이하로 마광한 시료의 정광 생산율은 34.4wt.%, 정광의 품위는 97.0%BaSO₄, 실수율은 72.8%까지 감소되었다.

이덕시료의 마광입도 비교실험 결과는 Fig. 1. c)에 나타내었다. 마광 입도를 48mesh 이하로 조절하여 중정석을 부유한 결과 정광의 생산율은 35.2wt.%, 65mesh로 조절하여 동일한 조건으로 부선시에는 37.8wt.%, 150mesh로 마광하면 39.5wt.%로 감소되었다.

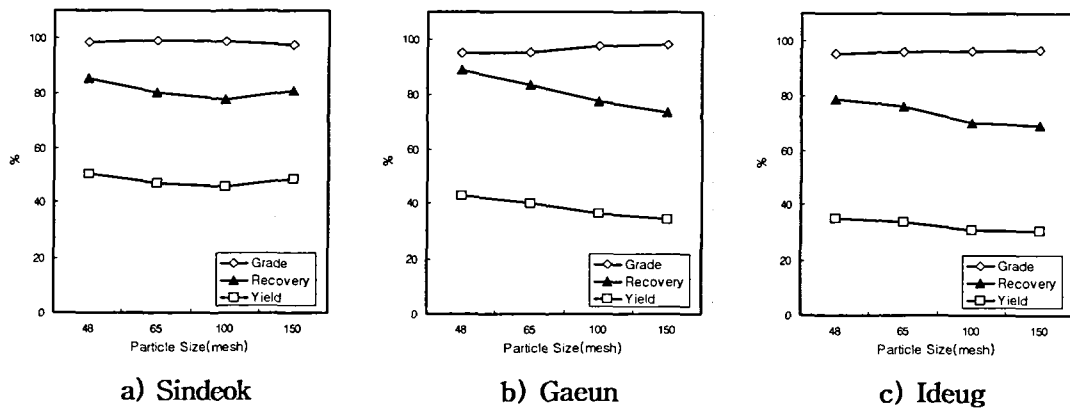


Fig. 1. Effect of particle size on beneficiation for various kinds of domestic barites by flotation.

3.2.2. 포수제(Aero-825) 첨가량 변화실험 결과

다음 Fig. 2. a)는 신덕 시료의 포수제(Aero-825) 첨가량 비교실험 결과이다. 포수제 첨가량은 600~1,200gr./t으로 200gr./t씩 추가하였다. 원료광물의 입도는 65mesh 이하로 조절하였으며 기포제 60gr./t, kerosene 200gr./t을 첨가하였다. 포수제 첨가량이 적을 경우 정광의 품위는 향상되지만 생산율 및 실수율이 낮아짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 포수제 첨가량이 적을 경우 단체 미분리된 입자들이 완전히 소수성화 되지 못하여 광미로 배출되고, 첨가량이 많을 경우 반대로 단체 미분리 입자까지도 정광으로 회수되기 때문에 생산율은 증가하지만 품위가 저하되기 때문으로 판단된다. 정광의 품위 및 실수율을 고려하면 포수제 첨가량은 1,000gr./t은 되어야 할 것이며, 이때의 정광의 생산율은 47.19wt.%, 품위는 99.01%BaSO₄ 이었으며, 실수율은 80.13% 이었다. 또한 포수제 첨가량을 1,200gr./t으로 증가시키면 정광의 생산율은 50.61wt.%로 증가되었으며, 품위는 9.22%BaSO₄로 실수율은 85.25%까지 향상되어 품위 및 실수율을 고려하여 포수제 첨가량은 1,000~1,200gr./t으로 조절함이 타당할 것이다.

다음 Fig. 2. b)는 가은시료를 원료로 Aero-825 포수제 첨가량 변화에 따른 부유선별 실험결과이다. 포수제 첨가량은 400, 600, 800, 1,000gr./t으로 조절하였다. 가은시료는 미립화가 덜 진행되어 포수제 첨가량이 약간 적어도 부유가 상당히 잘 이루어지기 때문이다. 포수제 첨가량을 600gr./t으로 조절하면 정광의 품위는 95.44%로 나타났으며, 생산율은 36.49wt.%로 실수율은 75.97%로 나타났다. 그러나 이보다 다소 많은 800gr./t으로 조절하면 정광의 품위는 95.22%로 거의 변화가 없었으나 생산율이 40.19wt.%로 증가되어 실수율은 83.48%로 현저히 증가됨을 알 수 있었다. 따라서, Aero-825 포수제를 사용한다면 포수제 첨가량은 800gr./t이 타당할 것으로 판단되었다.

Fig. 2. c)는 이덕 시료의 포수제(Aero-825) 첨가량 비교실험 결과이다. 포수제 첨가량은 400~1,000gr./t으로 200gr./t씩 추가하였다. 원료광물의 입도는 65mesh 이하로 조절하였으며 기포제 40gr./t, kerosene 200gr./t을 첨가하였다. 포수제 첨가량에 따라 정광의 생산율은 29.24wt.%에서 39.09wt.%까지 향상되었으며, 실수율은 66.29~85.04%로 변화되었다. 특히, 첨가량을 800gr./t으로 조절하면 실수율은 84.15%까지 향상되었으나 정광의 품위가

93.27%BaSO₄로 정광의 품위가 현저히 낮아짐을 알 수 있었다. 따라서, 정광의 품위를 고려하여 포수제 첨가량은 600gr./t 정도로 조절함이 타당할 것이다.

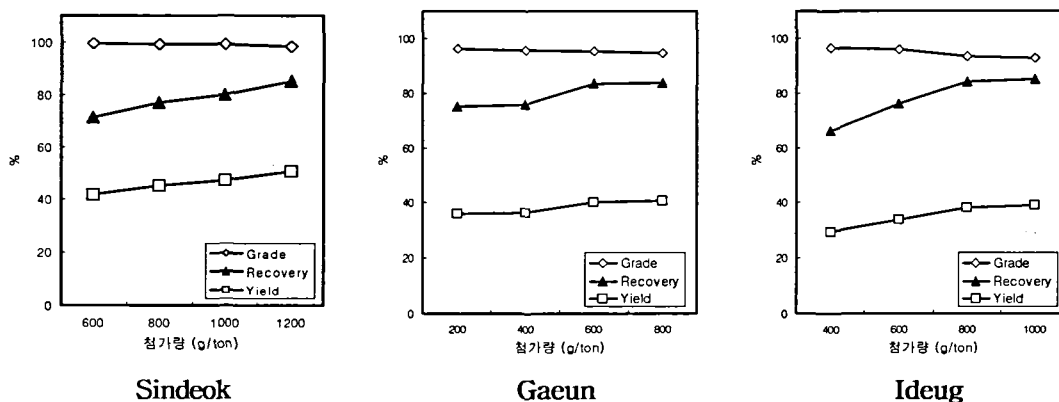


Fig. 2. Effect of promoter dosage on beneficiation for various kinds of domestic barites by flotation.

4. 결론

국내 부존 중정석 자원의 활용도 제고 및 부가가치 향상 그리고 전량 수입에 의존하는 관련제품의 일부 수입대체를 위한 목적으로, 국내 중정석광으로부터 고무 및 페인트용 충전재와 바륨화합물 원료를 생산하기 위한 정제기술 및 공정을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 먼저 원료광물의 수반광물, 산출상태 등 광물학적 특성을 규명하고 단체분리를 위한 분쇄실험을 통하여 중정석과 불순물과의 단체분리 특성 및 적정 분쇄입도를 규명고 중정석 회수 및 불순물 제거를 위한 부유선별 실험결과, 부유선별의 최적 조건은 신타 시료는 마광입도 65mesh, 포수제(AP-825) 첨가량 1,000g/t, 기포제 60g/t, kerosene 200g/t이었으며, 이때 정광의 생산율은 51.2wt.%, 품위는 99.2%BaSO₄, 실수율은 87.1%이었으며, 가운 시료의 최적 조건은 마광입도 65mesh, 포수제(AP-825) 첨가량 600g/t, 기포제 20g/t, kerosene 200g/t이었으며, 이때 정광의 생산율은 41.7wt.%, 품위는 95.4%BaSO₄, 실수율은 86.7%이었다.