

高品位 몰리브덴광 選別을 위한 Microbubble Column 부선 특성 연구[†]

姜現皓 · 申承翰 · 全好錫* · [†]韓五炯

朝鮮大學校 에너지·자원工學科, *韓國地質資源研究院

A study on Microbubble Column flotation for Recovering High Grade Molybdenite[†]

Hyun-Ho Kang, Shung-Han Shin, Ho-Seok Jeon* and [†]Oh-Hyung Han

Dept. of Energy & Resources Engineering, Chosun University

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

신흥개발국과 선진국의 해외자원 확보 경쟁이 심화되는 가운데 대부분의 광물자원을 수입하고 있는 우리나라는 안정적인 자원 확보 및 외화지출을 줄이기 위해 국내에 부존되어 있는 몰리브덴광 등을 재개발하기 시작하였다. 본 연구에서는 현재 국내에서 유일하게 몰리브덴광을 생산하고 있는 (주)동원NMC의 최종정광(Mo 50.4%)을 대상으로 XRD 및 성분분석 결과 석영과 Grossular, Hedenbergite 등이 불순물로 존재하였으며, 입도분석 결과 60~140 mesh의 비교적 조립질 구간에 Mo 57% 이상의 고품위로 구성되어 있음을 확인하였다. 또한, (주)동원NMC의 최종정광(Mo 50.4%)의 고품위 가능성 및 실수를 향상 가능성을 확인하기 위해 실험을 실시하였다. 그 결과 마광시간 15분, 포수제 Kerosene 0.1 l/ton, 기포제 AF 65 7.2 l/ton, 세척수량 630 ml/min., air flow rate 1,197 ml/min의 조건에서 Mo 58.6% (MoS₂ 97.83%)의 산물을 87.47%의 실수율로 얻을 수 있었다.

주제어 : 고품위 몰리브덴광, microbubble column, 부유선별

Abstract

As the competition of acquiring foreign resources of advanced countries and developing countries intensifies, South Korea which imports most of the mineral resources, started to re-develop domestic mines for molybdenite ore, in order to secure stable natural resources and decrease foreign currency expense. In this study, as a result of performing XRD and composite analysis on Dongwon NMC's (the sole producer of molybdenite ore in Korea) final concentrate(Mo 50.4%), Quartz, Grossular and Hedenbergite exists as impurities and size analysis showed that in relative coarse particle range of 60~140 mesh was formed with high grade over 57% Mo. Also, a test was performed to confirm the possibilities of increasing the grade and recovery of Dong won NMC's final ore. As a result, Mo 58.6% (MoS₂ 97.83%) was obtained with 87.47% recovery at a condition of 15 minutes grinding time, Kerosene as collector 0.1 l/ton, AF as Frother 65 7.2 l/ton, wash water of 630 ml/min and air flow rate of 1,197 ml/min.

Key words : high grade molybdenite, microbubble column, flotation

1. 서 론

상업적으로 생산되는 대부분의 몰리브덴은 회수연광

에서 산출되며, 내열성·내식성이 뛰어나 철합금 및 비철합금 제조의 합금제로 중요하게 사용되고 있다. 또한, 몰리브덴은 철과 강철의 경도를 증가시키는 원소로서, 제약공정에 사용되는 스테인리스강 및 자동차 내장제, 촉매제 및 윤활제 등 현대산업의 전반에 사용되고 있다. 특히 몰리브덴의 약 70%는 철강산업분야에 소비되며

[†] 2010년 2월 24일 접수, 2010년 3월 19일 1차수정
2010년 3월 29일 수리

*E-mail: ohhan@chosun.ac.kr

이중 스테인레스 스틸 분야가 약 35%를 차지하고 있어, 스테인레스 스틸 분야의 수요성장이 폴리브덴 수요를 주도하고 있다.^{1,2)}

폴리브덴 가격은 2008년 중국 수요의 증가와 세계철강경기 활황으로 국제가격이 35US\$/lb 까지 상승하였으나, 미국발 금융위기가 실물경제로 확산되면서 4/4분기에 가격이 9US\$/lb 이하로 폭락했다. 현재는 세계 경기 회복과 철강경기 호조 및 각국의 에너지, 희소광물 자원 확보 경쟁의 심화로 인해 국제가격은 2010년 2월 셋째 주를 기준으로 약 17.25US\$/lb로 가격이 다시 상승하고 있다. 이에 거의 대부분의 폴리브덴광을 수입에 의존하고 있는 우리나라는 국내 자원개발이 가능한 폴리브덴 등 6종을 준전략광물로 선정해 매장량 재평가 및 개발을 추진하며, 금속 비축사업을 확대해 위기 대응 능력을 높이고 부산물 회수와 금속 재활용 등을 통해 안정적인 공급기반을 마련할 계획이다.¹⁻⁵⁾ 그러나, 국내 현황은 2006년부터 (주)KMC에서 금음광산의 폴리브덴광을 개발하였으나, 2008년 12월말 가격하락으로 인한 채산성 악화로 인해 휴광 하였다. 현재는 (주)동원NMC에서 구 금성광산의 폴리브덴광을 소량 생산하기 시작하였으나, 국제 경쟁력을 갖추기 위해서는 고품위 폴리브덴광을 생산하기 위한 고도선별 기술 개발이 필요한 실정이다.¹⁾ 따라서, 본 연구에서는 국내산 폴리브덴광의 고품위 가능성을 확인하기 위해 (주)동원NMC에서 입

수한 폴리브덴 최종정광을 대상으로 고품위 폴리브덴광 선별을 위한 microbubble column 부선평특성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서는 충북 제천에 위치한 (주)동원NMC에서 생산되는 최종정광(이하 원시료로 표시)을 대상으로 실험을 실시하였으며, Table 1은 원시료의 성분분석 결과이다. Mo가 50.4%(MoS₂ 84.14%)이며 불순물로 SiO₂와 Ca, Mg, Al 등이 불순물로 존재하고 있음을 확인하였다.

Table 2는 원시료의 입도분석 결과이다. -500 mesh의 산물의 분포율은 42.51wt.%, Mo의 39.90%가 분포하고 있으며, 140~500 mesh까지 다양한 입도로 분포하고 있음을 확인하였다. Fig. 1은 원시료를 FANalytical사의 X'pertPRO MPD로 XRD 분석한 결과를 나타낸 것으로 Table 1의 성분분석 결과와 같이 폴리브덴광(MoS₂)의 피크가 대부분이며, 석영(SiO₂)과 Grossular(Ca₃Al₂(SiO₄)₃), Hedenbergite(CaFeSi₂O₆) 등이 불순물로 존재하였다. 따라서, 본 연구에서는 폴리브덴광 선별에서 가장 문제가 되는 Cu의 함량이 낮아 Cu억제에 대한 별도의 시약 첨가 공정은 필요치 않음을 확인하였다.

Table 1. Chemical composition of sample (Dong Won NMC Inc.)

Chemical composition(%)									
Mo	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	Pb	Cu	Zn
50.4	34.2	4.26	1.89	1.74	0.92	0.68	0.013	0.11	0.24

Table 2. Results of particle size analysis (by Sieve)

Size (mesh)	Weight (%)	Mo (%)	Size (μm)	Cumulative undersize(%)	Mo (g)	Mo Dist. (%)
-500	42.51	47.3	500(25)	42.51	20.11	39.90
400×500	12.08	52.0	400(38)	54.59	6.28	12.47
325×400	9.66	52.3	325(45)	64.25	5.05	10.02
270×325	8.89	52.4	270(53)	73.14	4.66	9.24
200×270	11.02	51.9	200(75)	84.16	5.72	11.35
140×200	10.75	52.4	140(113)	94.91	5.63	11.17
100×140	3.59	57.6	100(147)	98.50	2.07	4.10
60×100	1.50	58.7	60(250)	100.00	0.88	1.75
Total	100.00				50.40	100.00

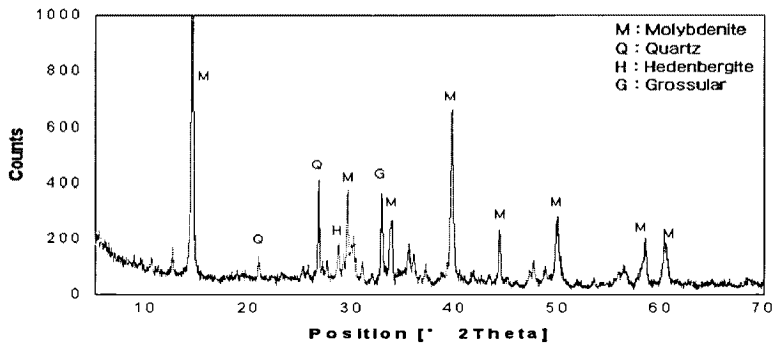


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Sample.

Table 3. Results of size analysis for girding sample (by Mastersizer 2000)

Grinding time (min.)	0	5	10	15	20
Size (d_{50} μm)	27.951	20.117	18.865	15.869	13.567

2.2. 실험방법

몰리브덴광과 맥석간의 단체분리도를 향상시키고 미립자 처리용 microbubble column 부선에 적합한 크기로 입도를 조절하기 위해 원시료를 광액농도 20%의 조건에서 attrition mill로 0~20분까지 시간을 변화시켜 마광한 후 부선실험을 실시하였으며,⁶⁾ 각 마광시간별 시료의 입도는 Malvern사의 Mastersizer 2000을 이용하여 분석한 결과 Table 3과 같았다.

한편, 부선 시약의 종류⁶⁻⁸⁾는 몰리브덴광 선별에 많이 사용되고 있는 시약들 중 Kerosene, AERO-7310, BK-901, C.Z를 포수제로 사용하여 실험하였으며, 기포제는 AF 65, MIBC, DF 250, pine oil을 각각 사용하여 종류 및 첨가량 실험을 실시하였다. 실험의 정광과 광미는 한국지질자원연구원의 프랑스 JOBIN-YVON社의 AY38plus형 ICP를 이용하여 성분분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 마광시간에 따른 영향

고품위 몰리브덴광 선별을 위한 단체분리도 향상 및 적정 입도를 확인하기 위해 시약의 종류 및 첨가량 등 제반조건을 동일하게 한 후 마광하지 않은 시료와 5~20분까지 마광한 시료를 대상으로 실험을 실시한 결과 Fig. 2와 같이 15분 마광한 시료의 경우, Mo 57.5%의 산물을 96.32%의 실수율로 얻을 수 있어 선별효율이 가장 높음을 확인하였다. 마광시간이 길어질수록 Mo와

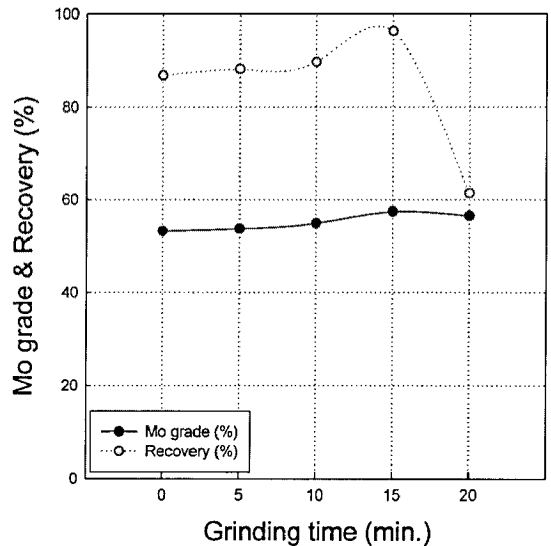


Fig. 2. Effect of grinding time on micro-bubble column flotation(feed rate: 10 g/min., collector: Kerosene (0.1 l/ton), frother: AF 65(1.8 l/ton), wash water: 280 ml/min., air flow rate: 960 ml/min).

맥석의 단체분리도가 향상되어 품위와 실수율 모두 향상되지만, 20분 마광의 경우 과마광된 미립의 일부 맥석이 동반 부유되어 선별효율이 저하되는 것을 SEM과 입도분석을 통해 확인하였다. 한편, Table 4는 각 마광시간에 따른 부선 정광과 광미의 입도분석 결과로, Table 3의 급광의 입도크기보다 정광의 입도크기가 크

Table 4. Results of size analysis for girding sample (by Mastersizer 2000)

Grinding time	Sample	d_{50} (μm)
0 min.	Conc.	29.51
	Tailing	11.82
5 min.	Conc.	21.28
	Tailing	8.17
10 min.	Conc.	19.10
	Tailing	7.94
15 min.	Conc.	16.42
	Tailing	8.65
20 min.	Conc.	15.23
	Tailing	8.77

게 나타난 반면, 광미는 급광보다 훨씬 작은 입도로 분포되어 있었다.

3.2. 포수제 종류에 따른 영향

포수제 종류에 따른 선별효율을 확인하기 위해 몰리브덴광 부선의 포수제⁶⁾로 많이 사용되는 Kerosene과 미국에서 개발된 있는 AERO-7310, 중국에서 oil과 xanthate를 일정한 배합비로 제조한 BK-901, 한국지질자원연구원에서 특허등록한 C.Z를 사용하여 포수제 종류 변화실험을 실시하였다. Fig. 3에서보는 바와 같이

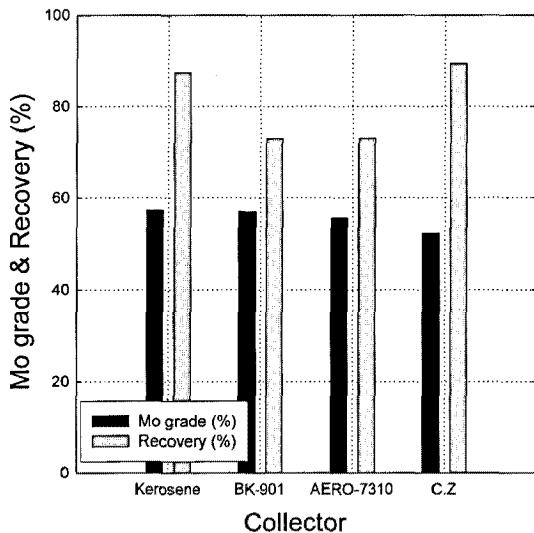


Fig. 3. Effect of various type of collector on microbubble column flotation(feed rate: 10 g/min., grinding time: 15 min., collector: 0.1 l/ton, frother: AF 65(1.8 l/ton), wash water: 280 ml/min., air flow rate: 960 ml/min).

Kerosene을 사용하였을 때 Mo 57.3%으로 품위가 가장 높았으며, 실수율과 품위를 고려하여 Kerosene이 적정 부선시약임을 확인하였다.

3.3. 포수제 첨가량에 따른 영향

포수제 종류 변화 실험에서 선별 효율이 가장 좋았던 Kerosene의 적정 사용량을 확인하기 위해 첨가량을 0.05~1 l/ton까지 변화시키면서 실험을 실시한 결과, Fig. 4와 같았다. Kerosene의 첨가량을 0.05 l/ton에서 0.1 l/ton까지 증가하였을 때 Mo 품위는 58.3%에서 58.1%로 큰 변

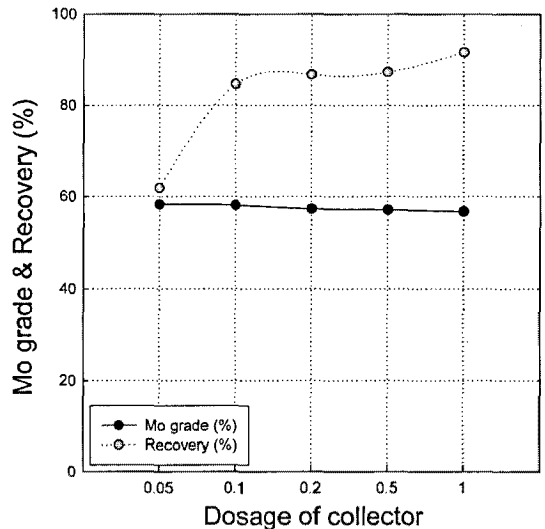


Fig. 4. Effect of collector dosage on microbubble column flotation(feed rate: 10 g/min., grinding time: 15 min., collector: Kerosene(l/ton), frother: AF 65(1.8 l/ton), wash water: 280 ml/min., air flow rate: 960 ml/min).

화 없었으나, 실수율은 61.92%에서 84.7%로 급격히 향상되었다. 한편, 첨가량을 0.1 l/ton에서 1 l/ton까지 증가시켜도 실수율과 품위가 큰 변화가 없음을 확인하였다.

3.4. 기포제 종류에 따른 영향

폴리브덴 부선에 많이 사용되고 있는 기포제^{6,7)}중 국내산 몰리브덴광의 고품위화에 적합한 기포제의 종류를 확인하기 위해 DF 250, AF 65, MIBC, pine oil을 사용하여 실험한 결과 Fig. 5와 같았다. 그림에서 보는 바와 같이 기포제의 종류에 따라 품위 및 실수율은 큰 차이가 없었으나, AF 65로 실험한 결과 Mo 58.1%의 산물을 85.16%의 실수율로 얻어 선별효율이 가장 높음을 확인하였다.

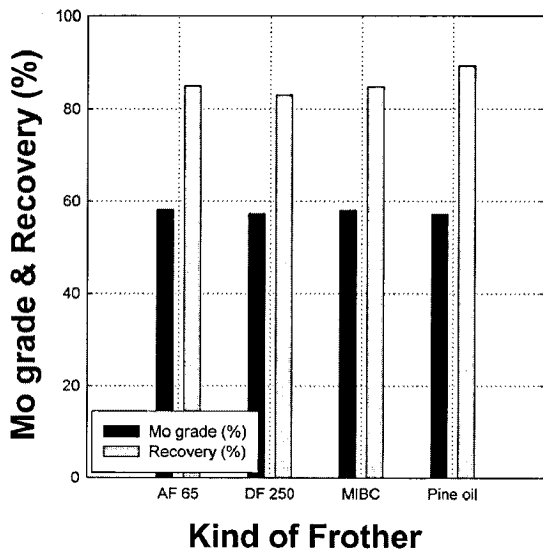


Fig. 5. Effect of various kind of frother on microbubble column flotation(feed rate: 10 g/min., grinding time: 15 min., collector: Kerosene(0.1 l/ton), frother: 1.8 l/ton, wash water: 280 ml/min., air flow rate: 960 ml/min).

3.5. 기포제 첨가량에 따른 영향

Fig. 6은 기포제인 AF 65의 적정 시약량을 확인하기 위해 첨가량을 1.08~7.2 l/ton까지 변화시키면서 실험한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 기포제를 1.08 l/ton 첨가시 Mo 53.7%, 실수율 78.19%였으며, 1.8 l/ton으로 증가시키면 Mo 품위 57.6%, 실수율 90.98%로 선별 효율이 크게 향상되었다. 그러나, 기포제를 7.2 l/ton까지 첨가량을 증가시키면 맥석의 일부가 동반 부유하여 선별효율이 저하됨을 확인하였다.

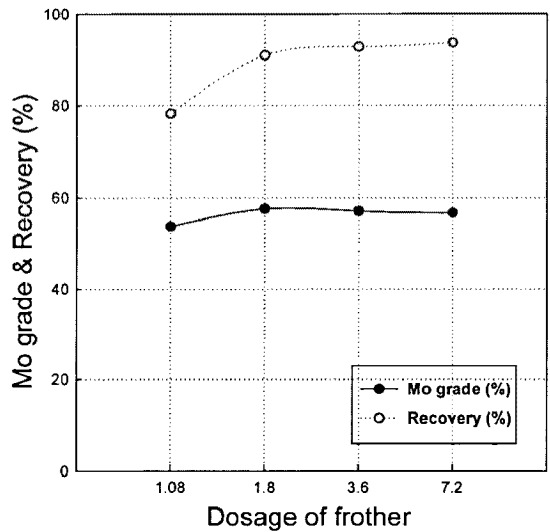


Fig. 6. Effect of frother dosage on microbubble column flotation(feed rate: 10 g/min., grinding time: 15 min., collector: Kerosene(0.1 l/ton), frother: AF 65(l/ton), wash water: 280 ml/min., air flow rate: 960 ml/min).

3.6. 세척수량에 따른 영향

일반부선과 비교해 세척수에 의한 품위와 실수율을 조절할 수 있는 column 부선의 적정 세척수량을 확인하기 위해 세척수량을 100~820 ml/min.까지 변화시키면서 실험을 실시한 결과 Fig. 7과 같았다. 세척수량이 증가

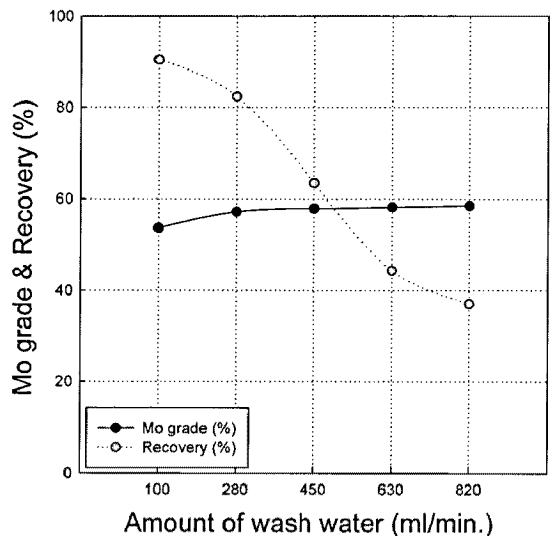


Fig. 7. Effect of wash water on microbubble column flotation (feed rate: 10 g/min., grinding time: 15 min., collector: Kerosene(0.1 l/ton), frother: AF 65(1.8 l/ton), air flow rate: 960 ml/min).

할수록 맥석에 대한 세척효과가 향상되어 Mo의 품위는 53.6%에서 58.5%까지 증가하지만, 실수율은 90.37%에서 37.06%까지 급격히 감소하였다. 한편, 세척수량이 280 ml/min.일 때 Mo 57.2% 산물을 82.31%의 실수율로 얻을 수 있어 적정 세척수량임을 확인하였다.

3.7. 실수율 향상을 위한 추가 실험

세척수량의 변화 실험을 통해 Mo 58.5%의 고품위 산물을 얻을 수 있음을 확인하였으나, 실수율이 37%로 낮아 실수율을 향상시키기 위한 기포제 첨가량, 세척수 등의 변화실험을 실시한 결과 Fig. 8과 같았다. ①은 기포제 첨가량이 1.8 l/ton, air flow rate 960 ml/min., 세척수 820 ml/min.의 조건이며, ②는 ①의 조건에서 기포제 첨가량을 7.2 l/ton으로 증가시킨 후 실험한 결과이다. 또한, ③은 ①의 조건에서 기포제 첨가량 7.2 l/ton, 세척수량 630 ml/min., air flow rate 1,197 ml/min.으로 변화시켜 실험한 결과 Mo 58.6%의 산물을 87.47%의 실수율로 얻을 수 있었다. 향후 실수율을 더욱 향상시키기 위해서는 많은 양의 Column 조선 광미를 확보하여 청소 단계를 통한 연속처리 공정이 필요할 것으로 사료된다.

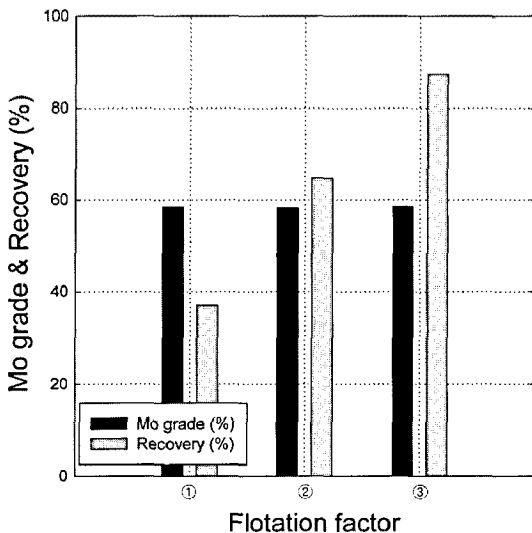


Fig. 8. Improvement in recovery on microbubble column flotation(feed rate: 10 g/min., grinding time: 15 min., collector: Kerosene(0.1 l/ton), frother: AF 65(l/ton)).

3.8. 마광시간별 부선 정광의 SEM과 원소별 mapping

몰리브덴광의 단체분리를 확인하기 위해 마광하지 않은 시료와 attrition mill로 5~20분까지 마광한 시료를

동일한 조건에서 microbubble column 부선을 실시하여 얻은 정광을 SEM과 원소 mapping한 결과 Fig. 9와 같았다. (a)는 원시료를 마광하지 않고 column 부선을 실시한 정광의 SEM과 원소별 mapping 사진으로 다양한 입도로 분포되어 있음을 확인하였다. (b)는 10분 마광한 산물의 부선 정광으로 100 mesh 이하의 입도로 구성되었으며, 몰리브덴광 입자의 노란색 circle 부분을 1,000배의 배율로 확대한 결과 (c)와 같이 Si, Al등의 맥석이 존재하고 있어 완벽한 단체분리에 한계가 있음을 확인하였다. (d)는 본 연구에서 선별효율이 가장 좋았던 15분 마광 시료의 부선 정광으로 몰리브덴광과 맥석이 거의 단체분리가 되었으며, 미립의 맥석이 독립적으로 일부 존재함을 알 수 있었다. (e)에서 보는바와 같이 20분 마광 시료의 부선 정광은 Mo와 맥석의 단체분리가 충분히 되었으나, 일부 미립의 맥석이 존재함을 확인하였다. 이는 Fig. 2의 마광시간에 따른 부선 선별 확인 실험에서 같이 마광시간을 15분까지 증가시키면 몰리브덴광과 맥석이 단체분리 되어 선별효율이 향상되지만, 20분 마광시 과마광된 미립의 맥석이 동반 부유되어 선별효율이 저하됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내산 몰리브덴광의 고품위 및 실수율 향상 가능성을 확인하기 위해 충북 제천에 위치한 (주)동원NMC의 최종정광을 대상으로 미립자 처리용 microbubble column 부유선별을 실시하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 시료로 사용된 (주)동원NMC의 최종정광에 대한 XRD와 성분분석 결과 대부분이 몰리브덴광(MoS₂)으로 이루어져 있고, 불순물인 석영(SiO₂)과 Grossular(Ca₃Al₂(SiO₄)₃), Hedenbergite(CaFeSi₂O₆)등으로 구성되어 있음을 확인하였다.

2. 실험에 사용된 시료의 입도분석 결과 비교적 조립질인 60~140 mesh 사이 입도에 별도의 선별공정이 필요치 않은 Mo 57.6%의 고품위가 전체 무게비의 5.09% 분포되어 있으며, -500mesh의 경우 전체무게비의 42.51%를 차지하지만 전체입도 중 가장 품위가 낮은 Mo 47.3%였다.

3. 마광시간을 0~20분 까지 변화시켜 실험을 실시한 결과 마광시간이 길어질수록 Mo와 맥석의 단체분리도가 증가하여 15분 마광시 Mo 57.5%의 산물을 96.32%의 높은 실수율로 얻을 수 있었으나, 20분 마광의 경우

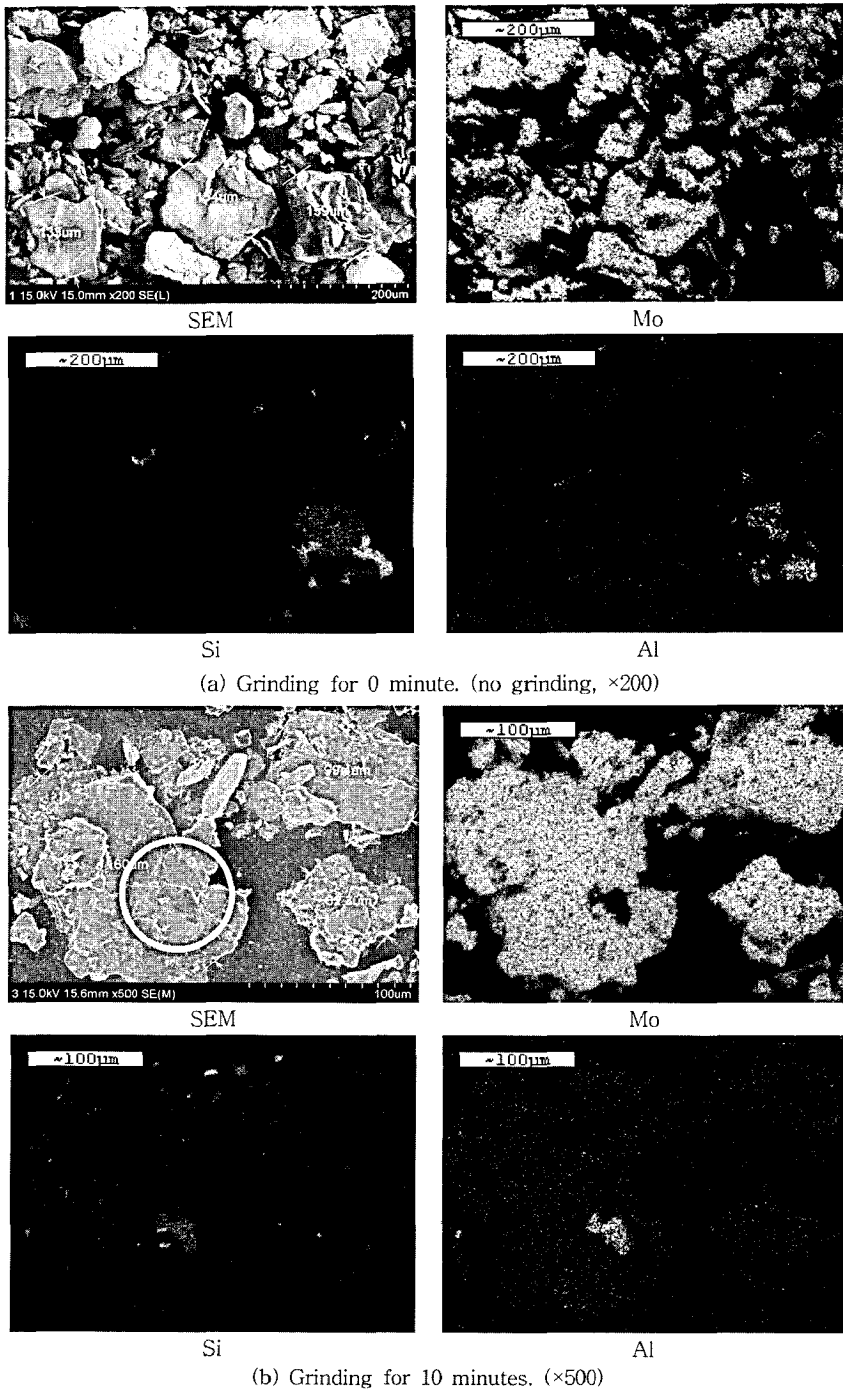


Fig. 9. SEM micrograph & Element mapping of microbubble column flotation concentrate.

과마광된 미립의 맥석 일부가 동반 부유되어 선별효율이 낮아짐을 확인하였다.

4. 포수제 종류에 따른 영향은 Kerosene을 사용하였을 때 Mo 58.1%, 실수를 85.3%로 가장 선별효율이 높

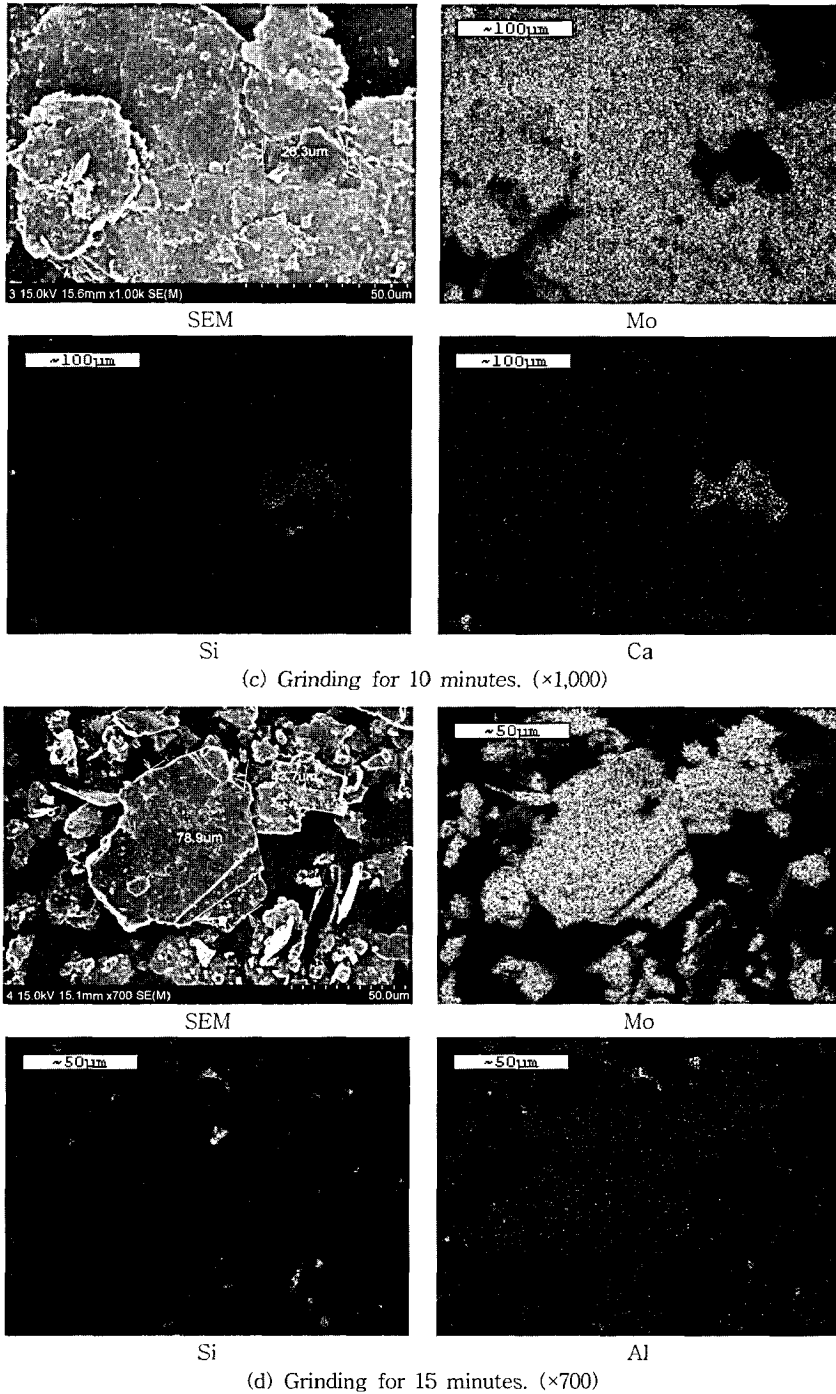
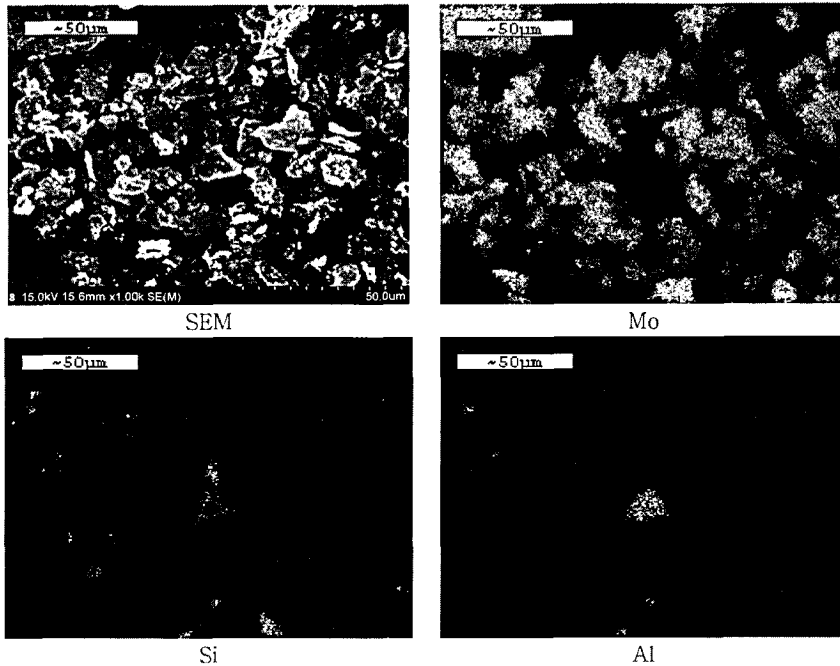


Fig. 9. Continued.

았으며, 포수제 첨가량에 따른 영향은 Kerosene 0.1 l/ton 일 때 Mo 58.1%, 실수율 85.3%로 가장 선별효율이

높음을 확인하였다. 한편, 포수제 첨가량이 0.05 l/ton일 때 품위가 가장 높았으나 실수율이 60% 정도로 낮았으



(e) Grinding for 20 minutes. (×1,000)

Fig. 9. Continued-1.

며, 첨가량이 0.1 l/ton 부터는 품위는 낮아지고 실수율은 증가하였다.

5. 기포제 종류에 따른 영향은 AF 65를 사용하였을 때 Mo 58.1%, 실수율 85.16%로 가장 선별효율이 높았으며 기포제 첨가량에 따른 영향은 AF 65를 1.8 l/ton 사용하였을 때, Mo 57.6%, 실수율 90.98%로 가장 선별효율이 높음을 확인하였다. 기포제 첨가량이 1.08 l/ton일 때는 기포층의 형성과 유지가 어려워 선별효과가 낮았으며, 1.8 l/ton 이상부터는 선별효율에 큰 차이가 없었다.

6. 세척수량에 따른 영향은 280 ml/min.을 첨가하였을 때, Mo 57.2%, 실수율 82.31%로 선별효율이 가장 높았으며, 세척수량이 증가할수록 품위는 큰 변화가 없으나 실수율이 급격히 감소함을 확인 하였다.

7. 고품위 폴리브덴광 선별의 품위 및 실수율을 향상시키기 위해서는 광미로 배출되는 폴리브덴광의 양과 정광으로 동반 부유되는 맥석을 최소화 하여야 한다. 이를 위해 기포제 첨가량과 air flow rate를 증가시키고, 세척수량을 변화시켜 실험을 실시한 결과 Mo 58.6%의 고품위 산물의 실수율을 87.47%까지 높일 수 있었다.

8. 마광시간에 따른 단체분리도를 확인하기 위해 각 마광시간별 column 부선 정광을 SEM & 원소별 mapping

한 결과, 마광시간이 길어질수록 Mo와 불순물인 Si, Ca의 단체분리도가 증가되었으나 20분 마광의 경우 미립의 불순물이 동반 부유되어 선별효율이 저하됨을 확인하였다.

사 사

본 연구는 지식경제부 에너지기술평가원 에너지자원·기술개발사업으로 금속광물 선광제련사업단의 지원에 의해 연구가 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 한국광물자원공사 [KORES], 2010.02.22, <http://www.kores.net/>
2. Annibale Mottana, Rodolfo Crespi and Giuseppe Liborio, 1978: "Rocks and Minerals", Edited by Martin Prinz, George Harlow and Joseph Peters, The American Museum of Natural History., p 37, A Fireside Book, Published by Simon & Schuster Inc., New York, USA.
3. 구분관외 9명, 2010, 2010년 해외 10대 트렌드, pp. 17-18, 삼성경제연구소.

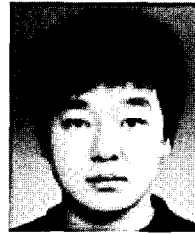
4. 서울경제신문, 2010.01.21, <http://economy.hankooki.com>
5. Proactiveinvestors, 2010.01.22, <http://www.proactiveinvestors.com.au>
6. 한오형, 강현호, 2006: "Microbubble Column에 의한 鱗狀黑鉛의 浮選에 관한 研究", 자원리싸이클링, 제 15권, 2호, pp. 37-40.
7. Ronald D. Crozier *et al.*, 1992: Chapter 9. Sulphides - Depression and Activation, "FLOTATION Theory, Reagents and Ore Testing", pp. 112-116, PERGAMON PRESS, New York, USA.
8. Bulatovic, Srdjan M., 2007: "Handbook of Flotation Reagents", pp.253-264, Elsevier, New York, USA.

姜 現 皓

- 현재 조선대학교 자원공학과 박사수료
- 당 학회지 제15권 2호 참조

全 好 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제18권 1호 참조
-



申 承 翰

- 2009년 2월 조선대학교 학사
- 현재 조선대학교 대학원 석사과정

韓 五 炯

- 현재 조선대학교 교수
 - 당 학회지 제15권 2호 참조
-