

## Na D.S.에 의한 감람석의 浮遊성에 관한 研究

원창환 · 이광학 · 김영홍

재료공학과

(1982. 10. 30. 접수)

## 〈초 록〉

Olivine에 대한 異面特性을 調査하기 위하여 電氣泳動度를 測定하고 捕收劑로 Sodium dodecylsulfate를 使用한 吸着量의 測定 및 浮遊實驗을 實施하였다.

Olivine의 浮遊度는 산성領域에서 Charge collection theory로 설명되고, 열기성 領域에서는 OH<sup>-</sup> ion과 捕收劑인 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion의 競争吸着으로 解析할 수 있으며, 水溶液中에서 Olivine의 電位決定이온은 Fe<sup>++</sup> ion이다.

## A Study on the Flotation of Olivine in Na D.S.

C.W. Won K.H. Lee, Y.H. Kim

Dept. of Materials Eng

(Received October 30, 1982)

## 〈Abstract〉

Surface properties of olivine were studied by means of measurements of electrophoretic mobility, adsorption of collector, and also floatability. The collector used in the study was an anionic collector, sodium dodecylsulfate. Effects of metallic ions (Mg<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>) in the system were also investigated.

Results thus obtained revealed that the floatability of olivine follows generally the charge collection theory in acidic pH range, while the competitive adsorption between hydroxyl ion and collector anion becomes effective in the higher pH range. The presence of Mg<sup>++</sup> ion in aqueous phase alters the polarity of surface charge in the pH range where Mg(OH)<sup>+</sup> ion is abundant and the potential determining ion is Fe<sup>++</sup>. The role of metallic ions(Fe<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>) in the surface properties of olivine was discussed and the mechanism of adsorption of collector was given.

## I. 緒 論

不溶性의 酸化鑛物에 대한 捕收劑의 吸着은 一般적으로 電氣二重層에 의한 現象으로 解析되어 왔다. 水溶液中에서 鑛物粒子들은 그 表面에 荷電을 갖게 되며 이 荷電은 固體-液體界面에 電氣二重層을 形成하게 된다. 捕收劑는 水溶液中에서 電離되어 ion으로 存在하기 때문에 이 두 荷電體가 서로 反對의

符號를 갖을 경우에도 電氣的 引力에 의하여 吸着이 이루어진다. 이와같은 Charge collection theory는 黃化鑛物에 Xanthate가 吸着하는 現象과 같은 化學吸着에 基礎를 둔 Chemical reaction theory와는 달리 物理吸着에 해당한다.

많은 研究者들은 不溶性의 酸化鑛物로 金屬酸化鑛物<sup>(1,2,3)</sup> 및 珪酸質鑛物<sup>(4,5,6)</sup>들에 대한 界面 및 浮遊特性들을 研究發表하였으며 Charge collection theory의 妥當性을 主張하여 왔다. 그러나 鑛物中

他金屬 ion이 不純物로 介在되어 있던지 水溶液中에 包含되어 捕收劑의 吸着에 關여하는 境遇에는 이 吸着理論<sup>(7,8,9)</sup> 하나로는 滿足하게 說明하기 어렵다. 예로는 Chemical reaction theory가 支配인 境遇도 있다.

감람석(Olivine)은 Orthosilicate의 構造를 갖는 珪酸質礦物로 Oxygen의 tetrahedral hole에  $Si^{+4}$  ion이 있으며 Octahedral hole에  $Mg^{+2}$  ion(또는  $Fe^{+2}$  ion)이 包含되어 荷電均衡을 이루고 있다. Olivine의 破斷面에 露出되는  $Mg^{+2}$  ion(또는  $Fe^{+2}$  ion)이 그 界面特性에 미치는 影響에 대한 研究는 위의 吸着理論과 關連하여 흥미있는 일이다.

따라서 本實驗에서는 Olivine에 대한 界面特性을 調査하기 위하여 電氣泳動度를 測定하고 捕收劑로 Sodium dodecylsulfate를 使用한 吸着量의 測定 및 浮遊實驗을 實施하였다.

아울러  $Mg^{+2}$  ion(또는  $Fe^{+2}$  ion)이 捕收劑의 吸着에 미치는 影響을 研究하기 위하여 이를 포함하는 試料의 實驗도 實施하였다.

## II. 試料 및 實驗

### 1. 試料

本實驗에 使用한 Olivine은 美國 Arizona Bull Park에서 採取된 2~3mm의 크기를 갖는 比較的 純粹한 結晶이었다. 純粹한 Olivine만을 手選한 후 Agate mortar에서 粉粹하여 100~150mesh部分을 取하였다. 이 試料는 Hand magnet로 強磁性的 礦物들을 分離除去한 다음 다시 Frange Isodynamic Separator로 處理하였고, 最後로 Stereomicroscope 하에서 純粹한 Olivine 粒子만을 選別하였다.

電氣泳動實驗 및 吸着實驗을 위하여는 100~150 mesh의 精選된 試料를 다시 Agate mortar에서 粉粹하여 使用하였고, 浮遊實驗에는 그대로 使用하였다. 위와같이 하여 얻은 試料의 化學分析結果는 Table.1과 같다.

查 試料는 Table.1에서 보는 바와같이 Mg의 함유량이 높고 Fe의 함유량은 낮은 Olivine으로서

Forsterite의 組成을 갖는다.

不純物들로서는 比較的 Ni, Mn, Co 등의 함유량이 높은 편이다.

### 2. 實 驗

#### (1) 電氣泳動度 測定

試料로는 前述한 바와 같이 100~150mesh部分을 Grinding-elutriation法에 의하여  $-3\mu$ 의 濾막에 을 만들어 使用하였고 測定器로는 Zetameter(Zetameter Co. N.Y.)를 使用하였다. 陰極으로는 Pt-Ir을 그리고 陽極으로는 溶液의 比電導도가  $1,000\mu\Omega/cm$  이하일 때는 Pt-Ir을, 그 以上에서는 Mo電極을 各各 使用하였다. 使用電壓은 50~200V였고 使用顯微鏡의 倍率은 objective X6, eye piece X15였다. 濾막의 ion濃度 및 pH를 所定值로 調節한 후 Cell에 개우고 一定한 電壓下에서 약 160 $\mu$  정도의 移動時間을 Stop watch로 測定하여 電氣泳動度を 算出하였다.

#### (2) 吸着量의 測定

捕收劑의 吸着量測定은 浮遊實驗에 使用한 100~150mesh部分을 더 粉粹하여  $-200$ mesh部分을 使用하였다. 每回 0.5gr.씩을 取하여 100 ml mass flask에 넣은 후 調整된 溶液을 標線까지 채우고 35 r. p. m에서 35分間 tumbler에서 conditioning 한 것을 遠心分離器로 溶液을 分離하여 分析하였다. 分析<sup>(10)</sup>은 溶液에 2ml의 Dye reagent(Pararosaniline)를 添加하고 Chloroform/ethylacetate의 1:1용媒를 使用하여 抽出한 후 波長 510 $\mu$ 에서의 比色分析하였다. 吸着量은 初期濃度の 吸着량의 濃度差로부터 計算하였다.

#### (3) 浮遊實驗

浮遊實驗에는 Hallimond tube<sup>(11)</sup>를 使用하였고 每回 약 0.5gr.을 取하여 100ml flask에 넣은 후 浮遊溶液을 채우고 마개로 封하여 tumbler에서 20分間 conditioning 하였다. Hallimond-tube는 電磁石 振動式이었고 淨化된 室素를 每分 35ml程度로 導入시키면서 약 5分間 浮遊하였다. 浮遊率(Recovery)은 浮遊한 것과 浮遊하지 않은 部分들을 各各 回收, 乾燥한 후 稱量하여 算出하였다.

Table.1. Chemical analysis of olivine.

Element	Mg	Fe	Ni	Co	Cu	Ca	Zn	Cr	SiO <sub>2</sub>
wt %	29.7	6.51	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	balance

本 實験에서 捕收劑로는 Dow chemical Co.에서 구입한 特級試藥인 Sodium dodecylsulfate( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ )를 使用하였고, 浮選調節劑 및 吸着量의 定량에 使用한 試藥들은 Wako Chemical Co.에서 구입한 特級試藥들이었다.

III. 實驗結果

水溶液中에서 Olivine의 電氣泳動度の 測定結果를 pH의 함수로 도시하면 Fig.1과 같다. Olivine의 等電點(ZPC)은 pH5.6이며 pH5.6 以上에서는 陰으로 荷電되고 그 以下の pH에서는 陽으로 荷電되고 있음을 알 수 있다.

水溶液中에  $Mg^{++}$  ion을 添加하면 ZPC의 위치는 變하지 않는 반면에 一般的으로 電氣泳動度は 減少하는 傾向을 보이고 있고, 特히 堊기질 領域에서 그 荷電이 陰에서 陽으로 轉換됨을 알 수 있다. 즉 添加  $Mg^{++}$  ion의 濃도가  $10^{-3}M/l$  및  $10^{-4}M/l$ 에 대하여 轉換點은 各各 pH9.4 및 10.8이다. 다시말하면 알카리 領域에서  $Mg^{++}$  ion을 添加하면 荷電의 轉換이 일어나고  $Mg^{++}$  ion의 濃도가 增加함에 따라 그 轉換點은 尙상쪽으로 移動함을 알 수 있다.

Fig.2는 水溶液에  $Fe^{++}$  ion을 添加했을 때 pH 變化에 따른 Olivin의 電氣泳動度を 나타내는 그림이다. 이 그림에 의하면  $Fe^{++}$  ion의 添加량을 增加할수록 olivine의 表面은 더욱 더 陽으로 荷電되는 傾向을 보이고, 此의 ZPC는  $Mg^{++}$  ion의 경우(Fig. 1. 참조)에서와 같이 10배 또는 100배의 ZPC가

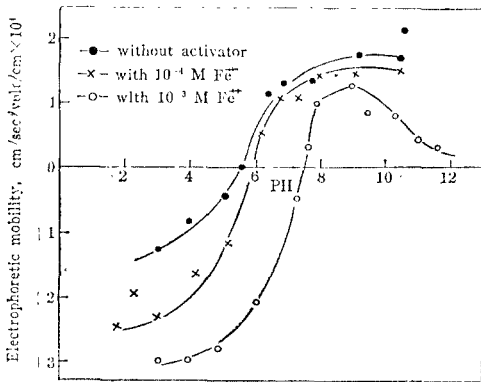


Fig.1. Electrophoretic mobility of olivine as a function of pH in the presence of magnesium ion.

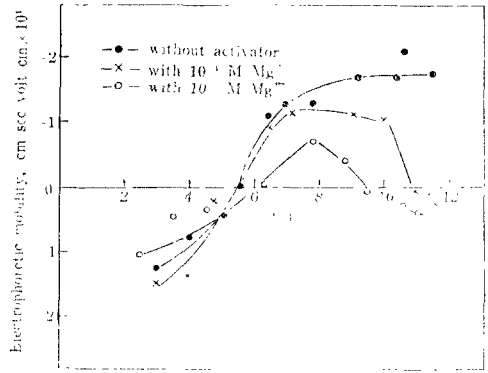


Fig.2. Electrophoretic mobility of olivine as a function of pH in the presence of Ferrous ion.

나타나지 않음을 알 수 있다. 즉  $Fe^{++}$  ion은  $10^{-3}M/l$  添加時 ZPC는 pH6.0이며  $Fe^{++}$  ion은  $10^{-4}M/l$  添加했을 경우 ZPC는 pH7.5로 移動되었다.

pH 變化에 따른 Sodium dodecylsulfate(이후 NaDS 또는  $RSO_4^-$ 라 稱함)의 吸着량을 測定한 結果를 Fig.3에 도시하였다. NaDS의 初期濃도가 增加할수록 吸着량은 增加하며 堊기도가 增加할수록

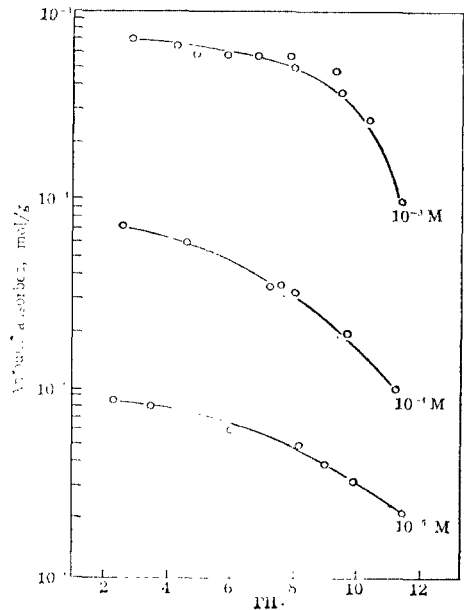


Fig.3. Adsorption of sulfate( $RSO_4^-$ ) on olivine at different pH values.

吸着량은 減少하고 있음을 볼 수 있다. 즉 NaDS의 初期濃도가  $10^{-4}M/l$  일 때 pH 2.6에서 吸着량은  $7.3 \times 10^{-3}M/g$  이었고 pH 11.3에서 약  $10^{-5}M/g$  이었다.

$Mg^{++}$  ion과  $Fe^{++}$  ion을 各各 添加하여 먼저 Olivine 表面을 活性化시킨 후 NaDS의 吸着량을 測定한 結果는 Fig.4와 같다.  $Mg^{++}$ ion의 경우  $10^{-4}M/l$  添加時 pH7.5까지는 Fig.3의 結果와 同一하며, 이 以上の pH에서는 吸着량이 增加하여 pH 11에서는  $5.3 \times 10^{-3}M/g$ 의 最高值를 가지며 다시 減少하고 있음을 볼 수 있다. 그러나  $Fe^{++}$  ion은  $10^{-4}M/l$  添加했을 경우 全 pH 領域에서 添加하지 않았을 때와 거의 마찬가지로 吸着定은 變化하지 않고 있다. 이와같은 吸着實驗의 結果는 Fig.1과 2의 電氣泳動現象과 잘 一致하고 있다.

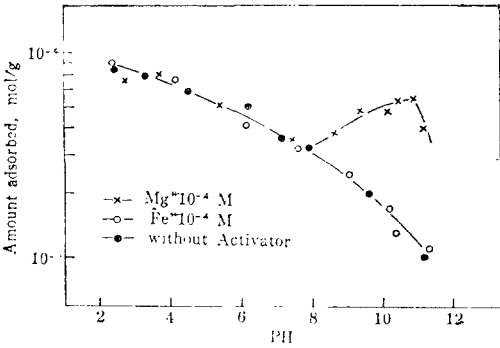


Fig. 4. Adsorption of  $10^{-4}M$  sulfate ( $RSO_4^-$ ) with  $Fe^{++}$  and  $Mg^{++}$  as a function of pH.

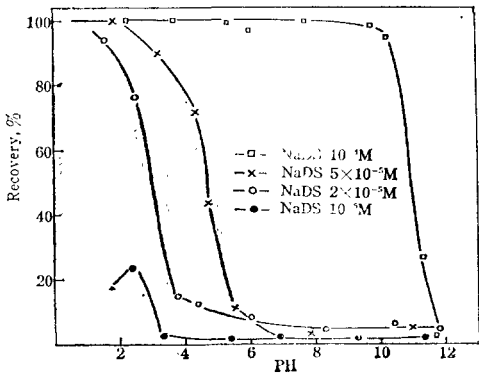


Fig. 5. Flotation of olivine with sulfate as a function of pH and collector concentration.

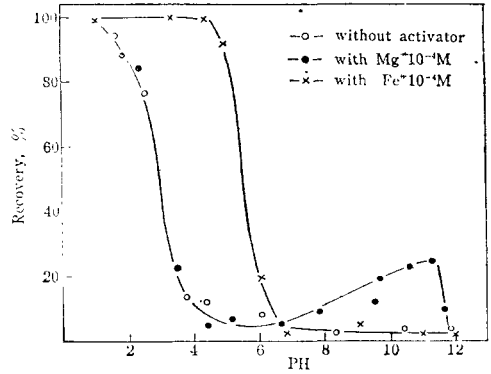


Fig. 6. Flotation of olivine with sulfate as a function of pH in the presence of Metallic ion.

捕收劑로 NaDS를 使用하여 Olivine을 浮選한 結果를 Fig.5 및 6에 각각 도시하였다. 이에 따르면 산성領域에서는 一般的으로 低下한 浮遊性을 보이고 있는 반면 염기성에서는 減少하고 있다. 그러나 捕收劑의 濃도가 增加함에 따라 浮遊領域에 크게 염기성쪽으로 擴大되고 있음을 볼 수 있다. 즉  $10^{-4}M/l$ 의 NaDS 濃度에서 약 pH 10까지 100%의 浮遊度를 보이고 있다. (Fig.5참조)

그러나 한편  $Mg^{++}$  ion을 添加하고 浮選을 하면 염기성領域에서도 浮遊性이 向上된다. Fig.6에는 NaDS  $2 \times 10^{-5}M/l$ , 그리고  $Mg^{++}$  ion 및  $Fe^{++}$  ion 濃度を 各各  $10^{-4}M/l$ 에서 浮選한 結果인데 산성領域에서는  $Mg^{++}$  ion의 添加에 무관한 浮遊性을 보여주는 반면 염기성 領域에서는  $Mg^{++}$  ion이 活性劑로 作用하고 있음을 보여준다. 이와같은 現象은 Olivine을 Sodium alkylbenzenesulfate로 浮選한 實驗結果<sup>(12)</sup>와 잘 一致하고 있다.

그러나  $Fe^{++}$ 의 경우 산성에서부터 pH5까지는 거의 100%의 浮遊度를 보이다가 ZPC(pH5.6)近處에서 급격히 減少하여 pH7이상에서는 거의 浮遊하지 않고 있다.

IV. 考 察

礦物들의 浮選現象은 一般的으로 電氣二重層의 吸着에 근거를 둔 charge collection theory<sup>(13,14)</sup>와 化學吸着에 근거를 둔 chemical reaction theory<sup>(15,16)</sup>의 二種으로 크게 구별하여 說明하고 있다. 不溶性

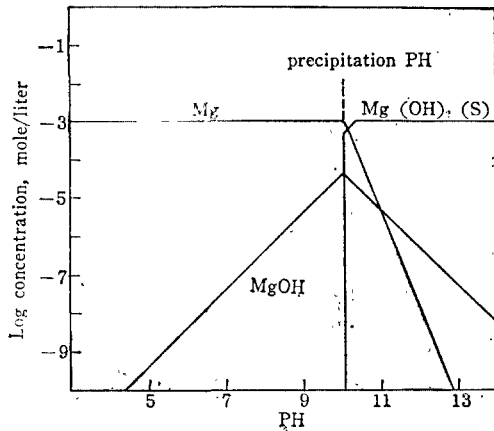


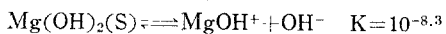
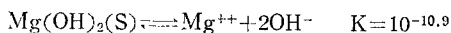
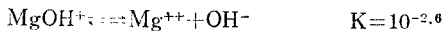
Fig. 7. Hydrolysis of magnesium ion for a total concentration of  $1.0 \times 10^{-3}$  mole/liter.

鐵物 즉 Quartz의 浮選現象에는 前者가 그리고 黃化鐵物인 Sphalerite를 Xanthate로 浮選하는 경우에는 後者의 理論으로 잘 說明된다.

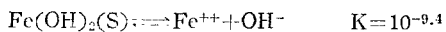
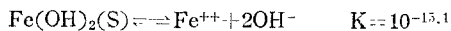
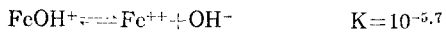
그러나 不溶性 酸化鐵物들중 珪酸質鐵物들과 같이 異種의 Cation이 포함되어 있든지 또는 水溶液中에 active ion들이 포함되어 있어 捕收劑의 吸着에 關係하는 경우 charge collection theory나 chemical reaction theory 중 그 어느하나로는 만족하게 說明하기가 어렵다. (6,8,9)

金屬이온들이 鐵粒의 Zeta 電位와 浮遊度에 많은 影響을 미치므로 먼저 水溶液中에서 金屬이온 種들의 거동은 알다는 것은 매우 重要하다. 이러한 觀點에서 金屬이온들( $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$ )의 加水分解反應은 下記의 平衡定數를 利用하여 Fig. 7,8에 이들 이온種의 加水分解曲線을 표시하였다. (17)

1)  $Mg^{++}$ 의 경우



2)  $Fe^{++}$ 의 경우



이 加水分解曲線으로부터 알 수 있듯이 pH 10.1을 기준으로  $Mg^{++}$  ion의 濃度は 減少하기 시작하고,  $MgOH^+$  ion은 最高濃度를 보이며, Colloid 상태의  $Mg(OH)_2(S)$ 가 生成되고 있다. (Fig. 7 참조)

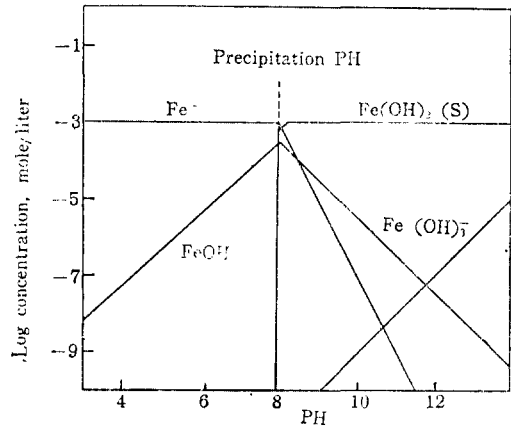


Fig. 8. Hydrolysis of ferrous ion for a total concentration of  $1.0 \times 10^{-3}$  mole/liter.

한편  $Fe^{++}$ 의 경우 pH 8에서  $Fe(OH)_2(S)$ 가 생기고  $Fe^{++}$  ion 濃도가 減少하기 시작하며  $FeOH^+$  ion이 最高值를 나타낸다. 또한 알카리 領域에서는 陰이온의 鐵水酸化物인  $Fe(OH)_3^-$  ion이 우세하게 된다. (Fig. 8 참조)

水溶液中의 이들 金屬이온 種들과 Olivine의 電氣泳動度를 關連시켜 볼 때 金屬이온의 添加로 因하여 Olivine의 Zeta 電位는 一般的으로 減少하며 (鐵粒表面에 金屬이온의 吸着으로 陽이온 밀도 증가),  $MgOH^+$  ion과  $FeOH^+$  ion이 最高濃度를 이루는 pH에서 급격히 減少하여 특히  $MgOH^+$  ion의 경우 pH 10 근처에서 荷號를 바꾸어 陽으로 荷電됨은 알 수 있다.

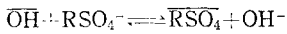
그러나  $FeOH^+$  ion의 경우 알카리 領域에서 陰이온인  $Fe(OH)_3^-$ 의 增加로 Zeta 電位는 그 以上 減少하지 않으리라 推測된다. 따라서 이들  $MgOH^+$  ion과  $FeOH^+$  ion은 알카리 領域에서 界面性質에 影響을 미치므로 이를 檢討할 필요가 있다.

한편 Fig. 1,2에서 알 수 있듯이  $Mg^{++}$ 의 경우 Olivine의 초기 ZPC는  $Mg^{++}$ 의 添加量을 增加하여도 거의 變하지 않지만,  $Fe^{++}$ 의 경우는 添加量을 增加할수록 ZPC는 알카리쪽으로 移動하고 있다. 이것은 이들 金屬이온 중 Olivine의 電位決定 이온은  $Fe^{++}$  ion임을 확실히 해 주고 있다.

水溶液中에 포함되어 있는 金屬이온들은 산성 領域에서 Counter ion으로 作用하여 compressed electric double layer를 形成하며 또한  $MgOH^+$ 과  $FeOH^+$  ion이 우세한 pH 근처에서는 陰電荷를 띠

우고 있는 계면에 흡착하여陰電荷밀도를減少시켜주는 결과 Mg의 경우陽電荷를 띄우게 된다. 이와같은現象은 Fig. 1, 2의電氣泳動度實驗結果를 잘說明해 주며 또한 Fig. 3, 4의吸着現象과도 잘一致하고 있다. 즉陰이온 밀도의減少는陰이온捕收劑(NaDS)의接近을容易하게 하며 MgOH<sup>+</sup> ion이나 FeOH<sup>+</sup> ion에吸着하여 Mg(OH)RSO<sub>4</sub> 또는 Fe(OH)RSO<sub>4</sub>를形成한다. 이와같은事實은 IR을使用하여 Olivine-Sodium Alkyl Benzene Sulfate의吸着系에서 Mg-Sulfonate Complex가表面에形成된다는事實이 이를 뒷받침하여 주고 있다. (12)

그러나 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion의吸着은 Olivine表面에 대한 OH<sup>-</sup> 이온의親和力이 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion의 그것과類似한 경우 ion競爭吸着도可能하다. 즉,



여기서 “ $\overline{\quad}$ ”는 Olivine表面을意味한다.上記反應式에서 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion의濃도가增加하면正反應이 일어나고, 반면에 높은 pH에서는逆反應도可能하다. 따라서안카리領域에서 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup>의吸着량은 현저히減少함을알 수 있고(Fig. 3, 4 참조)浮選實驗結果와도 잘一致하고 있다. (Fig. 5, 6 참조)

Olivine의等電點(Z. P. C)은 pH 5.6이므로溶液中에金屬이온이存在하지 않은 경우 이以上の pH에서 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의吸着이不可能하며 따라서浮選도 될 수 없다. 그러나 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와같이 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion의濃度增加에 따라浮選領域이 열기성쪽으로 크게擴大되는理由는 단순한電氣二重層吸着보다는陰이온의競爭吸着에起因하는 것으로解析된다.

## V. 結 論

本實驗에서는 Mg의含有량이 높은 Olivine의界面特性을電氣泳動現象, 陰이온捕收劑인 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup>를使用한吸着 및浮選實驗을 통하여研究하였다. 實驗結果들을檢討함으로써 다음과 같은結論을 얻었다.

1) Olivine의 ZPC는 pH 5.6이며 이以上の pH에서는陽으로 그리고 이以上에서는陰으로荷電된다.

2) 金屬이온의界面에 대한影響은 MgOH<sup>+</sup> ion과 FeOH<sup>+</sup> ion의濃도가우세한 pH 근처에서 현저하며 Olivine의表面荷電의轉換에重要的役割을

한다.

3) Olivine의造成鑛物中 Fe<sup>++</sup> ion이電位決定이온이다. 즉 Mg<sup>++</sup>添加時 ZPC는 거의變動이 없으나 Fe<sup>++</sup>의 경우 현저히變한다.

4) Olivine에 대한金屬이온의活性作用은 Fe<sup>++</sup> 이온이 Mg<sup>++</sup> ion보다산성領域에서 더 우수하지만 Mg<sup>++</sup> ion의 경우안카리領域에서는活性劑로作用한다.

5) RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 Olivine에 대한吸着現象은산성領域에서는電氣二重層吸着機構로 잘解析되나, 金屬이온을添加하지 않은 경우 OH<sup>-</sup> 및 RSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion들 간의競爭吸着機構로說明된다.

## 參 考 文 獻

1. Smith, R. W. and Trivedi, N.; Trans. AIME Vol. 225, pp. 69—74, (1974).
2. Akhtar, S. and Lai, E. L. Advances in Interfacial Phenomena of particulate\solution\ Gas Systems: Application to Flotation Research. Somasundaran, P. and Grievces, R. B. ed's.; AICHE. Vol. 71. No. 150, pp. 110—117, (1975).
3. Modi, H. J. and Fuerstenau, D. W.; Trans. AIME Vol. 217, pp. 381—387, (1960).
4. Smith, R. W.; Trans. AIME. Vol. 254, pp. 353—357, (1973).
5. Somasundaran, P.; Ph. D. Dissertation, University of California, Berkely, California, (1964).
6. Warren, L. J. and Kitchener, J. A.; Transactions, Institution of Mining and Metallurgy, London, Vol. 18, pp. 137—147, (1972).
7. Fuerstenau, M. C. and Rice, D. A.; Trans. AIME Vol. 241, pp. 453, (1968).
8. Palmer, B. R., Gutierrez, G. B. and Fuerstenau, M. C.; Trans. AIME Vol. 258, pp. 257, (1975).
9. Laskowski, J. and Sobieraj, S.; Inst. Min & Met. Vol. 28, p. c. 163 (1969),
10. I. Iwasaki, S. R. B. Cooke and D. H. Har-ranway and H. S. Choi; AIME Trans., Vol. 223, pp. 97—108, (1962).

11. Pryor, E. J. ; Mineral Processing, Third Edition, pp.467, (1965).
12. Young, H. Paik: Ms, Thesis New Mexico Tech, (1965).
13. Schubert, H. ; Freiburger Forshungshcftc, Vol. A335, pp.51-61, (1965).
14. Grannen, E. A. ; U.S. Patent 3, 768, 646 Oct. 30, (1973).
15. Guarnaschelli, C. ; Trans. SME\AIME, Vol. 247, (1970).
16. Fuerstenau, M.C. Clifford, K.L., and Kuhn, M.C. ; Int. J. Miner. process., Vol. 1, No. 4, pp.307-318, (1974).