



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.

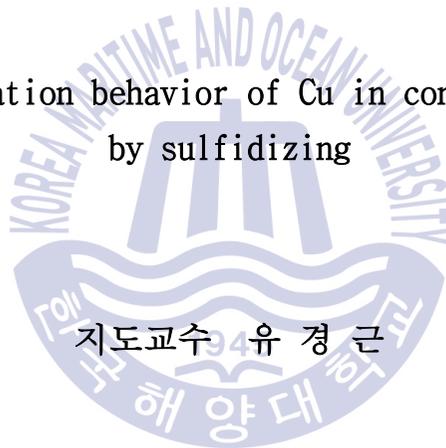
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

황화처리를 이용한 전로슬래그 중 Cu의 부유선별 거동 연구

The flotation behavior of Cu in convert slag
by sulfidizing



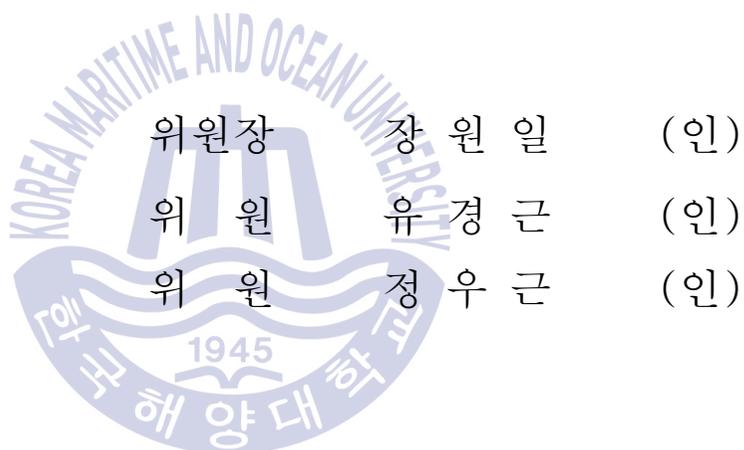
2015년 8월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

김 종 결

본 논문을 김종걸의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2015 년 8 월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vi
제 1 장 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.2 전로슬래그의 특성	3
1.2.1 전로 슬래그의 생성	3
1.2.2 전로 슬래그의 활용현황	6
1.2.3 구성성분 분석	7
1.3 선행연구사례 및 활용현황	8
제 2 장 이론적 배경	11
2.1 SEM-EDS 분석	11
2.2 접촉각 측정	15
2.3 부유선별	18
제 3 장 용액 중 금속 이온의 황화 침전 거동	21
3.1 황화처리의 열역학적 해석	21
3.2 황화처리 실험	25
3.3 황화처리 실험 결과	27
3.3.1 황화처리 시간에 따른 영향	27
3.3.2 황화제의 농도에 따른 영향	28
3.3.3 황화처리 온도에 따른 영향	30

3.3.4 용액의 pH에 따른 영향	32
제 4 장 고체시료 중 금속의 선별거동	34
4.1 황화처리 실험	34
4.2 SEM-EDS 분석	36
4.3 SEM-EDS 분석 결과	37
4.4 접촉각 측정 실험	38
4.5 접촉각 측정 결과	39
4.5.1 접촉각 측정 결과(전로슬래그)	39
4.5.2 접촉각 측정 결과(공작석)	40
4.5.3 접촉각 측정 결과(혼합시약)	41
4.6 부유선별 실험	42
4.7 부유선별 실험 결과	44
4.7.1 부유선별 실험 결과(전로슬래그)	44
4.7.2 부유선별 실험 결과(공작석)	45
4.7.3 부유선별 실험 결과(혼합시약)	46
4.7.4 부유선별 실험 결과(Recovery & grade of Cu)	47
4.7.5 부유선별 실험 결과(포수제 농도 변화)	48
제 6 장 결론	49
참고문헌	51
감사의 글	54

List of Tables

Table 1	The utilizing state of convert slag	6
Table 2	Chemical analysis of convert slag	7
Table 3	The research Status of copper flotation	10
Table 4	The advantages and disadvantages of Energy Dispersive X-ray Spectrometer	13
Table 5	Function of Energy Dispersive X-ray Spectrometer	14
Table 6	Various contact angle measuring methods	17
Table 7	Classification of flotation	19
Table 8	Flotation reagents	20
Table 9	Standard Gibbs free energy changes of formation for the species involved in eq.(2) at 298k 1atm(unit: kJ/mol)	23



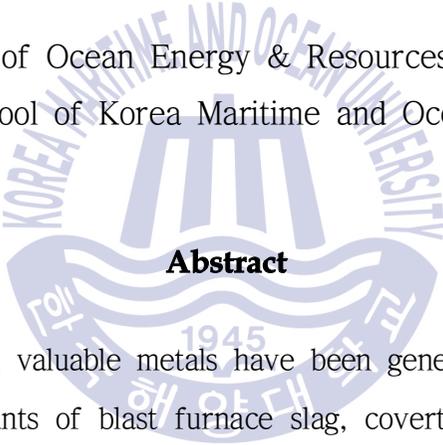
List of Figures

Fig. 1 Amount of domestic slag	1
Fig. 2 The creation process of converter slag	4
Fig. 3 Flash smelting process	5
Fig. 4 Continuous copper smelting process	5
Fig. 5 The structure of SEM	12
Fig. 6 Contact angle of hydrophobic surface and hydrophilic surface	15
Fig. 7 Principle of flotation	19
Fig. 8 Equilibrium concentrations of metal ions at an initial 2.2 mmol as a function of pH	24
Fig. 9 Configuration of reactor	26
Fig. 10 The effect of time on metal ions removal.	27
Fig. 11 The effect of Na ₂ S concentration on metal ions removal and pH	29
Fig. 12 The effect of temperature on metal ions removal and pH	31
Fig. 13 The effect of temperature on metal ions removal and pH	33
Fig. 14 Configuration of reactor	35
Fig. 15 Scanning electron microscope	36
Fig. 16 SEM image and mapping image of Cu & S	37
Fig. 17 Illustration of two used for static contact angle measurements	38
Fig. 18 Variation of the water contact angle of convert slag according to measurement time(convert slag)	39
Fig. 19 Variation of the water contact angle of malachite according to measurement time(malachite)	40
Fig. 20 Variation of the water contact angle of reagents according to measurement time(reagents)	41
Fig. 21 Hallimond tube	42
Fig. 22 Flotation process	43
Fig. 23 Grade of metal ions in concentrate & tailing(convert slag)	44
Fig. 24 Grade of metal ions in concentrate & tailing(malachite)	45
Fig. 25 Grade of metal ions in concentrate & tailing(reagents)	46
Fig. 26 Recovery and grade of Cu	47
Fig. 27 Effect of dosage of collector on recovery and grade of Cu	48

The flotation behavior of Cu in convert slag by sulfidizing

Kim, Jonggeol

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



Abstract

The slags containing valuable metals have been generated 2.030 million ton a year, and the amounts of blast furnace slag, covert slag, electro-slag are 1,100 million ton, 600 million ton, and 330 million ton, respectively. The slag is recycled in cement industry or retreated for the recovery of valuable metals to protect the environment and prevent losing of valuable resources.

The purpose of this study is to figure out the behavior of Cu flotation in convert slag with xanthate after selective sulfidizing of copper oxide using sulfidizing reagent. In order to investigate the effect of sulfidization, contact angles were measured and the distribution of the sample components were analyzed with SEM-EDS. Flotation tests were performed to investigate the flotation behavior of metals.

In the result of sulfidizing test, the optimum condition of Cu ion is as follows; 60min in reaction time. 20°C in reaction temperature, pH 3.

The concentration of sulfidizing reagent was required double more than that of metal ions to sulfidize metals.

Although the sulfidization of Cu was observed in the result of SEM-EDS, other metals such as Pb also were sulfidized at the same time. This result indicates that the selective sulfidization was not achieved in the tests. After sulfidizing, the contact angle increased from 52° to 115°, which shows sulfidizing could produce a hydrophobic surface.

In the result of flotation experiment, the grades of Cu, Zn, Fe, Ni, Pb were 12.41%, 1.49%, 32.19%, 0.11%, 0.66%, respectively, in concentrate and 3.82%, 2.46%, 0.18%, 0.69%, respectively, in tailing. The grade of Cu was higher in concentrate than in tailing. The grade and recovery were 11.0% and 62.8%, respectively, under the following conditions; pulp density 3g/300ml, MIBC 160 g/t and SIPX 500g/t.

KEY WORDS: Sulfidizing 황화처리; Flotation 부유선별; Copper 구리; Copper oxide 산화동; Copper sulfide 황화동; Sulfidizing reagent 황화제

제 1 장 서 론

1.1 연구배경

최근 산업 활동이 다양해지면서 제품생산에 수반되는 부산물들이 다량 발생하고 있다. Fig.1에 나타낸 바와 같이 유용금속을 다량 함유하고 있는 슬래그는 국내 총 발생량이 연간 2,030만톤이고, 그 중 고로슬래그는 1,100만톤, 전로슬래그는 600만톤, 전기슬래그는 330만톤이다. 이러한 슬래그는 빗물과 화학반응을 하면 미세한 돌가루 침전물을 형성시켜 식물 성장에 악영향을 끼치며 동물에도 치명적인 영향을 미칠 수 있다(박종범 외, 2012).

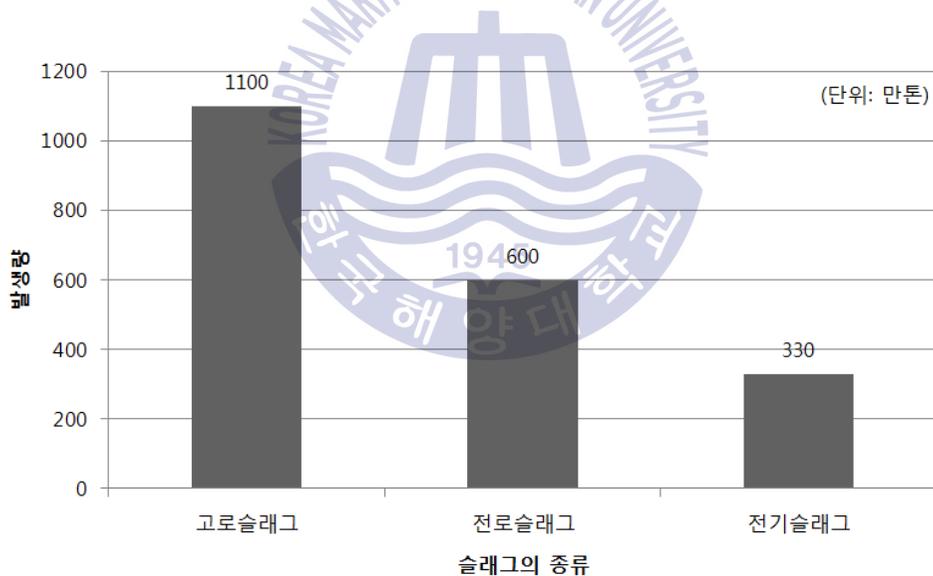


Fig. 1 Amount of domestic slag (한국철강협회 통계, 2010)

우리나라는 국토면적이 좁고, NIMBY현상이 심화되어 이러한 부산물들을 처분할 매립장의 확보가 어려운 실정이다. 아울러 산업부산물은 유용자원을 함유하고 있기 때문에 매립장에 바로 매립하는 것은 자원낭비이다. 슬래그는 자원 낭비 방지와 환경 보호를 위해서 시멘트 원료 등으로 활용되거나 유가 금속 회수를 위해 공정에 재투입된다(Ogunniyi and Vermaak, 2009). 산업 부산물 중에서 철이나 강을 만드는 과정에서 발생하는 고로 슬래그나 제강 슬래그의 재활용에 대해서는 국내에서도 많은 연구가 수행되었으며, 일부는 건설 분야에서 다양하게 활용되고 있다. 전로슬래그는 구리를 생산하는 건식제련공정에서 발생하며, 전로 슬래그의 재활용에 대한 연구는 일부 보고되었으나 공정 중 재투입 이외에 전로 슬래그 중 유용금속 회수의 상업적 이용은 많지 않다.

본 연구에서는 전로 슬래그 중 유용금속(Cu) 회수를 위한 연구를 진행하여 전로 슬래그의 활용영역을 넓히고자 한다. 산화된 상태의 유용금속을 회수하는 부유선별 방법은 크게 비황화광물 포수제를 사용하는 방법과 황화나트륨, 황화수소나트륨, 황화암모늄 등과 같은 황화제를 사용하여 산화광을 황화 시킨 후, 잔세이트류의 포수제를 사용하는 방법이 있다(Gorlovskii et al., 1969; Raghavan et al., 1984; Lee et al., 2009).

먼저 지방산, 아민류, 오일 술폰산염과 복합유기 시약을 이용한 많은 연구가 진행되고 있다(Nagaraj, 1987; Deng and Chen, 1991; 김형석 외, 2010). 이들 시약들은 백운석 및 방해석과 같은 탄산염 맥석광과 산화동의 선택성이 떨어진다는 보고가 있다(Deng and Chen, 1991). 또한 비황화광물 포수제는 가격이 비싸고 소비량도 많은 단점이 있다.

한편 황화제를 사용하여 산화광물의 표면을 황화광물로 만들 경우, 적절한 pH조절을 통하여 metal sulfide 형태로 선택적인 침전이 가능하다(Yoo et al., 2004). 이는 황화제를 이용한 부유선별에서는 유용금속의 선택적인 회수가 가능하다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 황화제를 사용하여 산화동을 선택적으로 황화처리한 후, 잔세이트 포수제를 이용하여 전로슬래그 중 Cu의 품위를 향상시키는 연구를 수행하였다.

1.2 전로슬래그의 특성

1.2.1 전로 슬래그의 생성

동제련이란 일차 동광석을 처리하여 조동(crude copper)을 만들고 정련과정을 거쳐 전기동을 생산하는 일련의 공정을 말하는데, 일반적으로 동광석은 황화광 원석을 이용하며 원료는 황동광(CuFeS_2)으로 순수한 상태의 황동광 중 구리(Cu), 철(Fe), 황(S)의 양이 거의 비슷하다. Fig.2에서 나타낸 것처럼 황화광을 규사(SiO_2)와 혼합하여 고농도의 산소 또는 공기와 반응시키면 황화광 속의 황(S)은 산소와 결합하여 가스 상태인 이산화황(SO_2)으로 연소되고, 이 가스는 포집되어 황산으로 제조된다. 철(Fe)은 산화물 형태인 산화철(FeO)로 역시 산화되어 용제인 규사(SiO_2)와 만나 슬래그를 형성하고, 구리(Cu)가 주성분인 매트(matte)와 비중 차에 의해 분리 제거된다(박미연 외, 2012).

이상과 같이 생성된 매트는 전로공정(converting), 정제로공정(fire refining), 전해정련(electro-refining)등 일련의 정련(refining)과정을 통하여 99.99%의 전기동으로 생산되어 전선제조업체 등에 공급된다. 제련공정 중에서 매트와 분리된 동제련 슬래그는 전기로(electric resistance furnace)에서 유가 금속 회수를 위한 작업을 거친 후, 고압수에 의해 수쇄된다. 수쇄 후의 동제련 슬래그는 입상으로 대략 0.3~0.5mm의 입경을 갖는다(김영진과 홍승서, 2001).

현재 세계적으로 동제련을 주도하는 공법은 핀란드 Outokumpu사의 자용로 공법과 일본 Misubishi사의 연속 동제련 공법이 있다. Fig. 3에 나타낸 자용로 공법(flash smelting process)은 핀란드 Outokumpu사에서 개발한 공법으로 건조한 정광을 산소부하공기와 함께 반사로형의 자용로에 분사시켜 황화정광이 산화성 분위기와 급격한 반응을 일으켜 매트와 슬래그로 분리한다. Fig. 4에서 나타낸 연속 동제련 공법(continuous copper smelting process)은 일본 Misubishi사에서 개발한 공법으로 건조한 정광과 산소부하공기를 top blow lance로 투입하는 방식을 적용하여 환경 문제 해결과 간단한 물류이송을 가능하게 했다. 자용로 공법과의 차이점 중의 하나는 동광석과 규사 외에 석회석을 투입한다는 점이다.

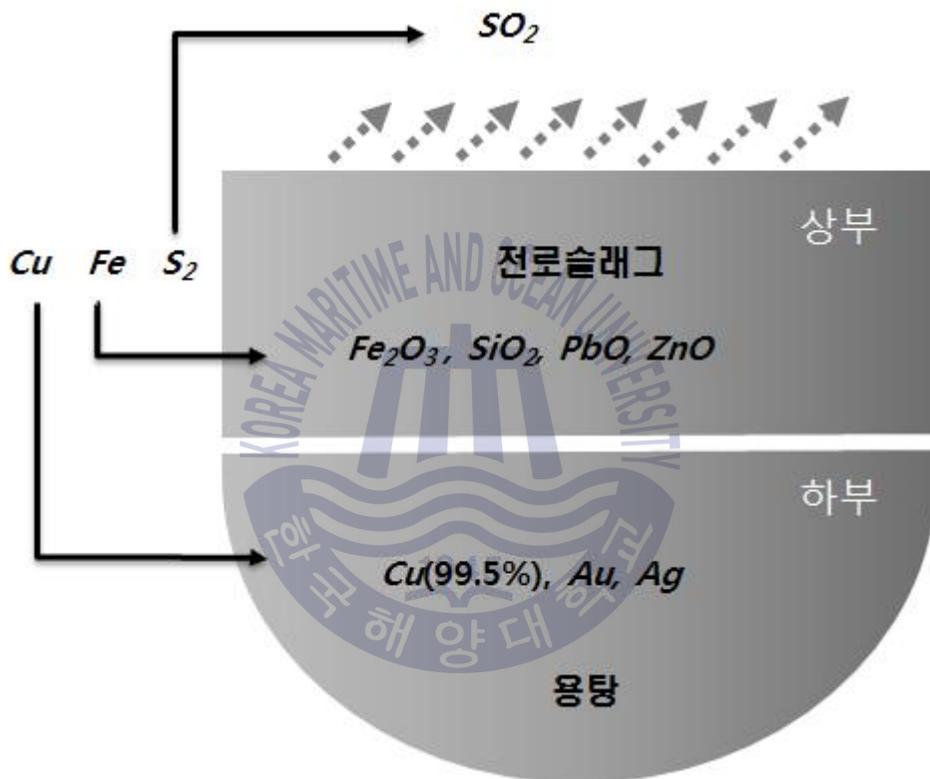


Fig. 2 The creation process of converter slag

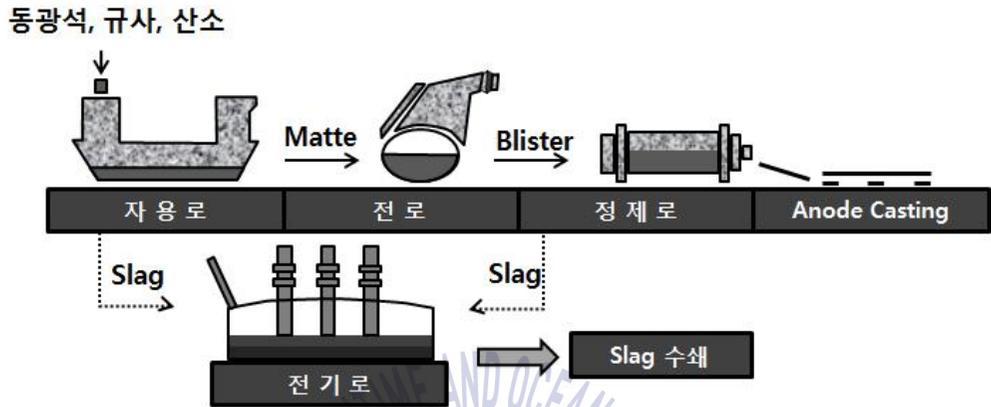


Fig. 3 Flash smelting process

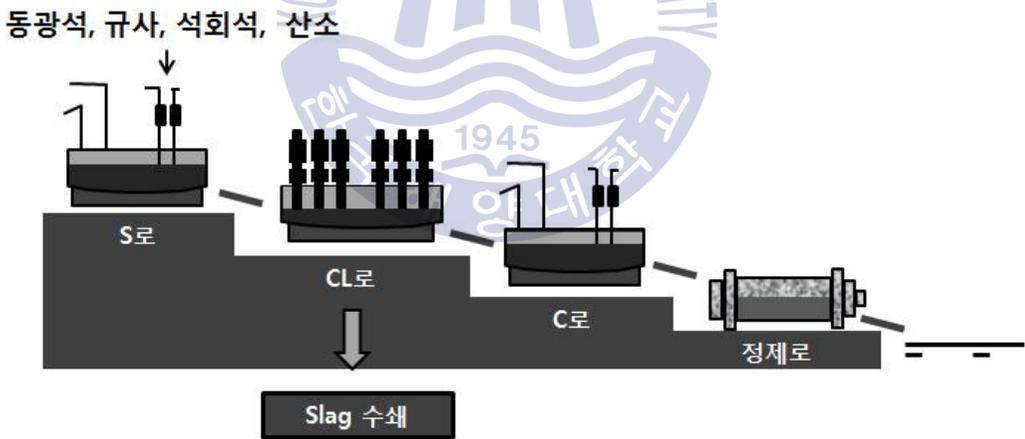


Fig. 4 Continuous copper smelting process

1.2.2 전로 슬래그의 활용현황

현재 국내에는 온산에 LS-Nikko 동제련 공장이 있으며, 여기서 발생하는 연간 동제련 슬래그의 발생량은 약 70만톤 정도이다. 이 중 25만톤이 자용로 공정에서 발생하고, 45만톤 정도가 연속 동제련 공정에서 발생한다(김영진과 홍승서, 2001). 국내에서는 동제련 슬래그를 시멘트의 가철재와 sand blasting재, 콘크리트 제품용 골재 등으로 재활용하거나 수출을 하고 있다. 미국과 일본 그리고 유럽에서의 활용현황은 Table 1에서 자세히 설명한다.

Table 1 The utilizing state of convert slag

미국	(가) 아스팔트 콘트리트 골재 (나) 노반재 (다) 제방 및 채움재
일본	(가) 콘크리트 골재 (나) 지반개량재 (다) 케이슨 충전재 (라) 기타제품 - 보도블럭 제조용 골재, 조경용 미장재료, - 소성벽돌의 첨가재료
유럽	(가) 포장용 stone (나) 시멘트 및 유리 첨가제 (다) 내마모재 (라) 연마재 (마) 도로 건설용 골재 (바) 폐광 채움재 (사) 방음벽

1.2.3 구성성분 분석

Table 2는 전로 슬래그의 XRF 분석 결과이다. Table 2에서 나타낸 바와 같이, 주요 성분은 동광석(주로 황화동광)과 규산광(SiO_2)이다. 철(Fe)이 40% 이상 차지하고 이산화규소(SiO_2)가 30%정도로서 대부분을 차지하고 있다. 나머지 부분은 As, Pb, Sb가 약간씩 함유되어 있다. 유황(S)의 함유량은 0.4% 차지하고 있다.

Table 2 Chemical analysis of convert slag

성분	As	Cu	Fe	Pb	S	Sb	SiO_2	Zn
함량%	0.1	3.7	42.2	0.4	0.4	0.3	27.2	2.4



1.3 선행연구사례 및 활용현황

국내에서는 전로 슬래그를 시멘트의 가철제와 sand blasting재, 콘크리트 제품용 골재 등으로 재활용하거나 수출을 하고 있다. 미국과 일본 그리고 유럽에서는 포장용 stone, 시멘트 및 유리 첨가제, 내마모재, 연마재, 도로 건설용 골재, 폐광 채움재, 방음벽 등으로 재활용하고 있다. 전로슬래그의 재활용에 대한 연구 사례를 보면, 국내에서는 이광찬과 이문수(1999)는 연약지반 개량시 사용되고 있는 샌드매트용 모래의 대체 재료로서 이용 가능성 여부를 전로 슬래그를 대상으로 담수와 해수를 사용하여 입경별, 시간 경과별, 에이징 처리 후 투수계수 변화를 실내시험을 통해 파악하였다. 그 결과 해수 사용 시 100일 동안의 시간경과에 따른 시료의 투수계수는 초기 값보다 1/10배로 감소하는 경향을 보이는데 이는 유리 석회(CaO)에 의한 간극의 막힘 영향으로 확인되었다.

국외에서는 Haung et al.(2013)은 구리 2.01%를 포함하고 있는 전로슬래그로부터 부유선별, 접촉각 측정, FTIR 분석을 진행하였으며, 표면에 화학 흡착이 형성된 이후에는 xanthate, butylamine dithiophosphate, Z-200에 의해서 구리의 소수성이 향상되는 것을 확인하였다. 그리고 부유선별 실험 결과, 광액의 pH가 강산과 강염기 상태에서는 구리의 회수율과 품위가 낮았고, pH가 10인 경우에는 구리의 품위가 정광과 광미에서 각각 40.01%, 0.37%인 것을 확인하였다.

구리의 부유선별에 있어서는 포수제의 종류, 시료의 종류에 따라서 다양하게 연구되어 왔다. 국내에서는 김동수(2004)는 포수제 PD를 이용한 부유선별에 의한 폐기물로부터 구리 회수에 관한 기초 연구를 진행하였으며, 포수제의 농도가 증가함에 따라 구리의 임계계면장력은 점차 감소하는 것으로 파악되었으며 0.3mM 이상의 PED 농도에서는 구리표면의 hydrophobicity가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 그리고 구리표면에 대한 PED의 흡착반응에 대한 Gibbs Free Energy의 변화를 적정실험을 바탕으로 도출한 결과 PED 1mol 당 약 -44.36kj 정도의 값을 가지는 것으로 산정되었다.

Staldis et al.(1989)은 부유선별을 이용하여 구리, 아연, 비소를 선택적인 선별 연구를 진행하였으며, 구리이온농도 50ppm, pH 3.0 ± 0.1 , KETX 구리이온농도기준 1.0 당량의 조건에서 교반속도가 증가할수록 구리의 회수율이 점점 증가하였으며 400rpm에서 회수율이 90%정도임을 확인하였다. 그리고 구리, 아연, 비

소가 모두 초기농도 50 ppm으로 혼합된 용액에서 용액의 pH를 2에서 6까지 변화시키면서 실험한 결과 pH 2~4.7인 조건에서 선택적으로 선별이 이루어짐을 확인하였다. Koichi(1975)는 Cu^{2+} 의 부유선별에서의 음이온 포수제(sodium α -sulfolaurate, sodium laurate, sodium dodecylsulfate), 양이온 포수제(dodecylpyridinium chloride, dodecyltrimethylammonium)의 효과를 연구하였으며 sodium α -sulfolaurate가 가장 효과적인 포수제임을 확인하였다. 그리고 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l Cu}^{2+}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l SDS}$ 조건에서 pH를 변화시켜 실험한 결과, 부상 속도가 pH 6에서 급격하게 증가하면서 pH 7~11 조건에서는 약 95%까지 증가하는 것을 확인하였다. 그 외에 구리의 부유선별에 관한 연구는 Table 3에 정리되어 있다.



Table 3 The research status of copper flotation

Reference	The main results
Lee et al. (1998)	<ul style="list-style-type: none"> - 포수제(AERO 6493) 농도 변화(10~100g/t)에 따른 실험결과, 부유시간 8분 & pH 9.8~10인 조건에서 포수제 농도가 40g/t인 경우에 Cu 회수 증가율이 최대 4.7%인 것을 확인. - 황화처리 유무와 포수제의 종류에 따른 실험 결과, xanthate + AERO 6493(-200mesh: 53%), xanthate + AERO 6493(-200mesh: 76%), 황화처리 + xanthate(-200mesh: 76%), xanthate + AERO 6493(-200mesh: 99%)인 경우 각각 구리의 회수율이 31, 43, 22, 38%로 xanthate + AERO 6493(-200mesh: 76%)인 경우에 가장 효과적임.
Barbaro et al. (1997)	<ul style="list-style-type: none"> - 시료(High purity specimens of chrysocolla from Miami, Arizona USA)의 부유선별에 있어서 a new synthetic reagent(containing a mixed aliphatic-aromatic structure, with a hydrocarbon chain and an aminothiophenol chelating group)가 효과적임. - pH 변화에 따라 실험한 결과, 회수율이 pH 5에서 급격하게 감소하다가 pH 5.5에서 증가하여 pH 5.5-6이 최적조건.
Peng et al. (2012)	<ul style="list-style-type: none"> - 황동석과 방연석을 대상으로 KEX: 1.25×10^{-4} mol/L; chitosan: 0.67 mg/L; condition time: 3 min; flotation time: 3 min인 조건에서 pH를 변화시켜 실험한 결과, pH 4에서 심이연석과 황동석은 회수율이 각각 95%, 30%임을 확인. - 황동석과 방연석을 1:1로 혼합한 시료를 대상으로 KEX: 1.25×10^{-4} mol/L; chitosan: 0.67 mg/L; condition time: 3 min; flotation time: 5 min인 조건에서 pH를 변화시켜 실험한 결과, pH 3에서 구리와 납의 회수율이 각각 약 43%, 약 97%임을 확인. - 황동석과 방연석을 혼합한 시료를 대상으로 KEX: 1.25×10^{-4} mol/L; chitosan: 0.67 mg/L; condition time: 3 min; flotation time: 5 min인 조건으로 황동석과 방연석의 혼합비를 다르게 하여 실험한 결과, 혼합비가 0.25인 경우 구리의 회수율이 58%, 혼합비가 1인 경우 납의 회수율이 90%로 최대치이고, 혼합비가 1인 경우에는 구리와 납의 회수율의 차이가 약 60%로 가장 높게 나타남.

제 2 장 이론적 배경

2.1 SEM-EDS 분석

SEM(Scanning Electron Microscopy)

SEM은 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰할 때 널리 쓰이는 현미경으로서 1965년 최초로 상품화된 후 초점 심도가 대단히 깊고 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 복잡한 표면구조나 결정 외형 등의 입체적인 형상을 높은 배율로 관찰할 수 있는 분석 장비이다. 활용도도 매우 다양해서 금속 파편, 광물과 화석, 반도체 소자와 회로망의 품질 검사, 고분자 및 유기물, 생체 시료와 유가공 제품 등 전산업 영역에 걸쳐 있다. 특히 X-선을 이용하여 작은 부피의 화학 조성을 빠르고 정확하게 측정할 수 있어서 이의 용도는 영상의 관찰이나 분석의 범위를 훨씬 능가하고 있다(윤준도, 2005).

SEM은 광원과 수렴 렌즈, 대물 렌즈와 시료의 표면에서 반사된 빛을 사용하여 영상을 만드는 전체적인 구성은 광학 현미경과 유사하다. 차이점은 가시광선 대신에 가속 전자빔을 광원으로 하며, 유리 렌즈 대신에 자기 렌즈를 사용하고, 반사된 빛으로 영상을 형성하는 대신에 가속 전자와 고체 표면의 반응으로 발생하는 2차 전자를 전자 검출기로 검출하여 CRT 스크린에 영상화한다. 이때, 가속 전자빔을 TV 스크린에서처럼 시료의 표면에 주사시키고, 동시에 검출된 2차 전자 신호도 CRT에 해당하는 위치로 주사하여 영상으로 나타낸다. 또한 SEM에서는 광원, 시료 및 검출기 등이 진공 중에 있는 점이다. 전자는 이 물질과 충돌하여 쉽게 산란하는 성질이 있어서, 대기 중에서는 렌즈로 초점을 맞추거나 검출이 불가능하기 때문이다(Fig. 5).

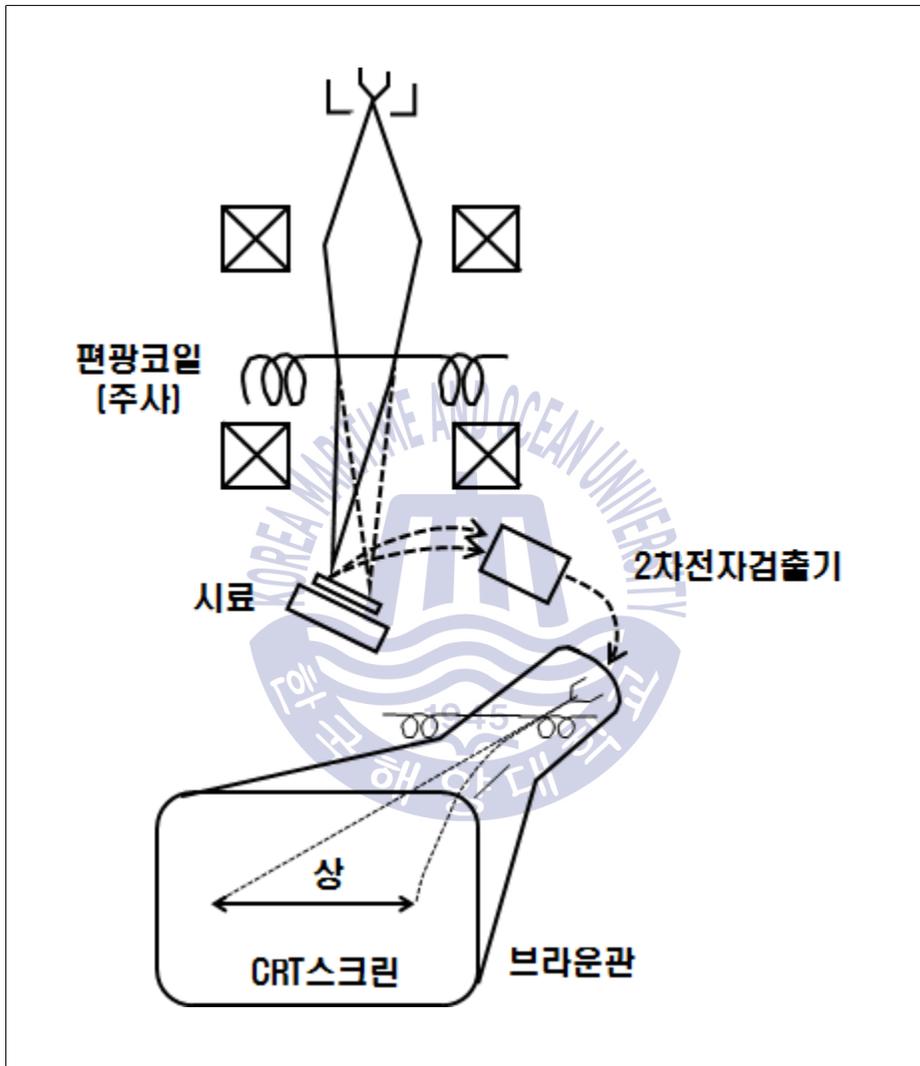


Fig. 5 The structure of SEM

EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

EDS는 전자현미경(SEM)에 장착되어 고체, 박막 또는 입자들의 화학적 성분을 분석하는 기술이다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)의 측정 원소 범위는 Beryllium(4)부터 Americium(95)까지이다. 가장 sensitive한 분석 방법 중의 하나인 X-ray microanalysis는 미소부위, 즉 수 micron의 영역에 대한 원소 성분에 대한 정보를 알 수 있으며, 상대검출한계는 0.1%이다. 폭 넓은 분석 작업과 응용분야에 적용하기 위해서 여러 가지 시스템 단계와 많은 옵션들을 사용함으로써 scaling과 tuning을 할 수 있다. 모든 단계의 정성 분석뿐만 아니라 표준시료가 필요없는 정확도가 높은 standardless 정량분석법이 가능하다(윤준도, 2005). 하지만 에너지 분해능이 낮아서 피크 중첩이 심한 단점이 있다 (Table 4). Table 5은 EDS의 기능에 대한 설명을 나타낸 것이다.

Table 4 The advantages and disadvantages of Energy Dispersive X-ray Spectrometer

EDS 장점	<ul style="list-style-type: none"> • 조작성이 간단 (calibration, setup 등) • 분석 시 이동부가 없어 안정적임 • 낮은 전자빔 전류로도 분석 가능 • 검출 가능한 모든 원소를 한번에 검출 • 검출기의 위치상의 제약이 크지 않음 • 2 ~ 16 keV의 X-선 에너지에 대해 100% 효율을 가짐 • 분석이 빠름 (약 5분)
EDS 단점	<ul style="list-style-type: none"> • 피크 중첩이 심함 (에너지분해능 ↓, 5.9 keV (Mn Kα) 에서 138 eV) • P/B가 낮아 원소 검출한계가 약 0.1wt.%로 낮음 • 계수속도의 제약 (2000 ~ 3000 cps) • 스펙트럼상의 artifact가 많음

Table 5 Function of Energy Dispersive X-ray Spectrometer

정성/정량 분석	샘플에 대한 성분과 함량을 1분 이내의 짧은 시간 내 검지하고 점, 면, 특정 영역 등 다양한 스캔 방법으로 원하는 영역의 정보를 쉽고 빠르게 얻어냄
EM 이미지 획득	최대 8192×6400 픽셀의 고해상도 이미지를 얻어 다양한 파일 형식으로 변환 및 저장이 가능함
Mapping	시료의 성분 분포를 서로 다른 컬러 이미지로 표현하여 각 성분의 위치 정보를 누구나 쉽게 이해할 수 있는 편리한 기능으로 1분 이내로 원하는 모든 정보를 실시간으로 얻을 수 있음
Line scan	시료의 성분 분포를 확인하는 다른 방법으로 사용자가 지정한 직선을 따라 분석 수행하여 각각의 성분에 대한 분포를 뚜렷하게 구분
Multi-point Analysis	시료에서 분석하려 하고 여러 위치를 점, 면, 임의의 다양한 스캔 영역으로 미리 지정 후 분석 저장이 동시에 가능
REPORT	정성 정량, 이미지, Mapping, Line-scan 등 결과를 다양한 형식의 리포트로 쉽게 저장이 가능함

2.2 접촉각 측정

접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각을 말한다. 부선광액의 액-기-고의 3상 경계면의 한 점에서 수직이며 3계면에 수직인 직선을 그을 때 만들어진 3개의 각 중에 액상을 끼고 있는 각을 말하며 이것은 물질의 부유능력을 나타내는 척도로도 쓰인다. 접촉각은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된(sessile) 물방울에 의해 측정이 가능하다. 평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점에서 측정 가능하다.

Fig. 6처럼 낮은 접촉각은 높은 젖음성(친수성, hydrophilic)과 높은 표면 에너지를 나타내는 반면에 높은 접촉각은 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)과 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 광물표면의 젖음성(wettability)은 그의 부유도(floatability)와 밀접한 관계가 있기 때문에 접촉각은 광물표면의 소수성을 제공하는 매우 유용한 지표로 활용하고 있다(Chau, 2009).

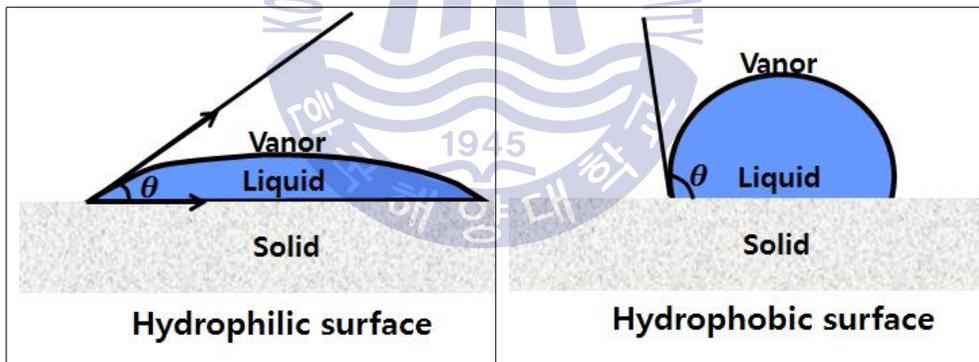


Fig. 6 Contact angle of hydrophobic surface and hydrophilic surface

접촉각을 측정하는 장치를 접촉각 측정기(contact angle analyzer)라 하며 측정하는 방법이 쉽고 간단하기 때문에 고체 표면의 친수성과 소수성 경향을 한번에 알 수 있으며, 박막에 영향을 주지 않기 때문에 보다 정확한 측정이 가능한 장점이 있다. 실제 접촉각을 측정하는데 있어, 주변 환경(온도, 시간, 부피, 밀도, 중력, 방울크기, 표면의 거칠기, 실험실 환경 등)의 영향을 받는다. 특히 각 요인의 영향을 구별하기가 어려운 것은 각 시스템에서 둘이상의 요인이 상호작용하거나 겹치기 때문일 것이다(Prestidge and Ralston, 1996 ; Meiron et al., 2004; Chau, 2009).

Table 6에서 표현한 바와 같이 일반적으로 접촉각은 고체표면에 대한 액체 또는 기체의 친화성을 나타내는 척도로 측정방법에 따라 정적(static) 접촉각과 동적(dynamic) 접촉각으로 대별된다. 정적 접촉각 측정법도 액체방울을 평평한 고체표면에 떨어뜨려 측정하는 sessile drop법과 수용액 내에서 기포를 고체표면에 부착시켜 측정하는 captive bubble법이 있다(Drelich et al., 1996; Marmur, 1998; Kelebek and Yoruk, 2002; Chung, 2013). 본 연구에서는 고체의 한쪽 표면만을 사용하기 때문에 측정이 용이하고, 사용하는 시편의 크기에 대체적으로 제한을 받지 않는 sessile drop 방식을 이용하여 접촉각을 측정하였다.

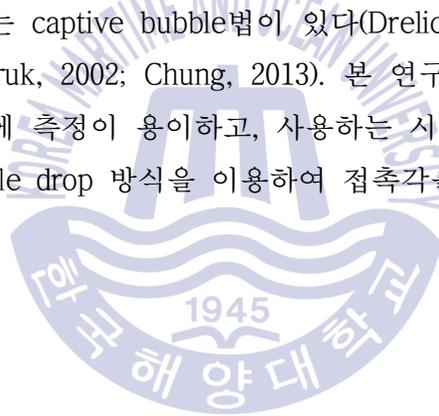


Table 6 Various contact angle measuring methods

정적 접촉각(Static method)	
Sessil Drop	베이스 라인(base line)과 접선(tangent)을 이루는 사이의 각인 theta는 접촉각을 나타낸다. 작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 상호간 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타낸다. 이러한 관계를 성립하게 하는 방정식이 Young의 방정식인데, Young의 방정식은 평탄하고(smooth) 균질하며 변형되지 않는 이상적인 표면에서 유도된 식으로 하나의 안정된 접촉각을 갖는다. 그러나 실제표면에서는 표면 거칠기(surface roughness), swelling 현상, 고체 표면의 화학적 불균질성 때문에 하나 이상의 접촉각을 나타내게 된다.
동적 접촉각(Dynamic method)	
Wilhelmy plate method	<p>장점</p> <ul style="list-style-type: none"> - 매우 정확하게 동적 접촉각을 측정해 낼 수 있다. - 용액의 표면장력을 측정할 경우 주로 사용된다.
	<p>단점</p> <ul style="list-style-type: none"> - 시편의 모양이 작은 직사각형의 형태를 유지된다. - 양면이 균일해야 한다(시편의 정확한 제작이 어렵다).
Tilting method	<p>장점</p> <ul style="list-style-type: none"> - 판을 기울임으로써 물방울이 기울여진 판에서 흐르기 직전의 값을 읽어낸다. - 전진각과 후진각을 동시에 알아낼 수 있다. - 조작이 단순하다.
	<p>단점</p> <ul style="list-style-type: none"> - 판을 기울임으로 높이 차이가 생기고 이로 말미암아 중력에 기인한 오차가 증가할 수 있다. - 판을 기울일 경우 정확한 각도를 얻기가 힘들다.
Captive drop method	<p>액체를 기관 위에 떨어뜨린 다음 바늘을 통해 액체의 양을 서서히 증가 시키면서 고체-기체-액체의 3상의 계면을 관찰한다. 이 때 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 전진각(advancing angle), 그와 반대로 바늘을 통해 서서히 액체의 양을 감소시킴에 따라 3상의 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 후진각(receding angle)이라고 한다.</p>
	<p>장점</p> <ul style="list-style-type: none"> - 시편이 움직일 염려가 없어서 좋은 방법이다. - 기존 sessil drop 방법으로 가능하다.

2.3 부유선별(flotation)

광석으로부터 유용 광물을 선별해 내는 작업에 있어, 일찍부터 발달한 비중 선별, 자력 선별 및 정전 선별 등은 모두 광물의 물리적 성질의 차이를 이용하여 선별하는 선별법인데, 이에 비하여 부유선별(flotation)은 주로 광물들의 물리·화학적 성질의 차이를 이용하여 선별하는 방법을 말한다. 즉, 고체혼합물이 현탁 되어 있는 광액(pulp)내에 기체를 불어넣어 기포를 발생시키면 소수성물질(hydrophobic material)은 기포에 부착되어 수면위로 부유되고 반면에 친수성물질(hydrophilic material)은 광액 내에 남게 되는 특성을 이용하는 선별방법(Fig. 7)이다. 이 방법은 주로 채굴된 광석(run-of-mine ore)에서 유용광물(ore mineral)과 무용광물(gangue mineral)을 분리하는 선별법으로 이용되었는데 최근에는 폐플라스틱 상호분리, 고지(폐지)로부터 잉크제거, 석탄회 정제 등 폐기물 처리 분야뿐만 아니라 폐수(waste water)처리에서도 많이 이용되고 있다.(오재현, 1993) Table 7은 부선법의 종류를 나타낸 것이다.

부유선별은 다른 선별법에 비하여 다음과 같은 장점이 있다.

(가) 고품위 광석만을 채굴하여 처리하는 수선이나 비중 선별에 비하여 부유선별은 저품위 광석까지도 처리할 수 있다.

(나) 광석을 잘게 마광하여 잔 입자를 처리하게 되므로, 단체 분리가 잘 이루어져 정광의 품위가 높아진다. 그리고 정광의 품위가 높으면 상대적으로 정광의 양이 적어져 운반비가 적게 들고, 제련비의 부담도 적어진다.

(다) 다른 선별법에 비하여 실수율이 높아지므로, 일정량의 원광에서 많은 양의 정광이 채취된다.

(라) 여러 가지 유용 광물들이 혼합되어 있는 복잡한 광석으로부터 유용 광물을 개별적으로 분리, 회수할 수 있다.

부유 선별법에서는 목적 광물과 맥석 광립과의 부유도의 차를 크게 하여, 정광과 맥석과의 선별이 효과적으로 이루어지게 하기 위하여 광액에 여러 가지 시약을 첨가한다. 이와 같은 여러 가지 목적으로 첨가하는 시약을 통틀어 부선제(flotation reagent)라고 한다.

이들 부선제를 사용 목적에 따라 크게 나누면 포수제, 기포제 및 조건제의 세 종류가 있고, 조건제를 다시 세분하면 억제제, 활성제, pH 조절제 등으로 나뉜다(Table 8).

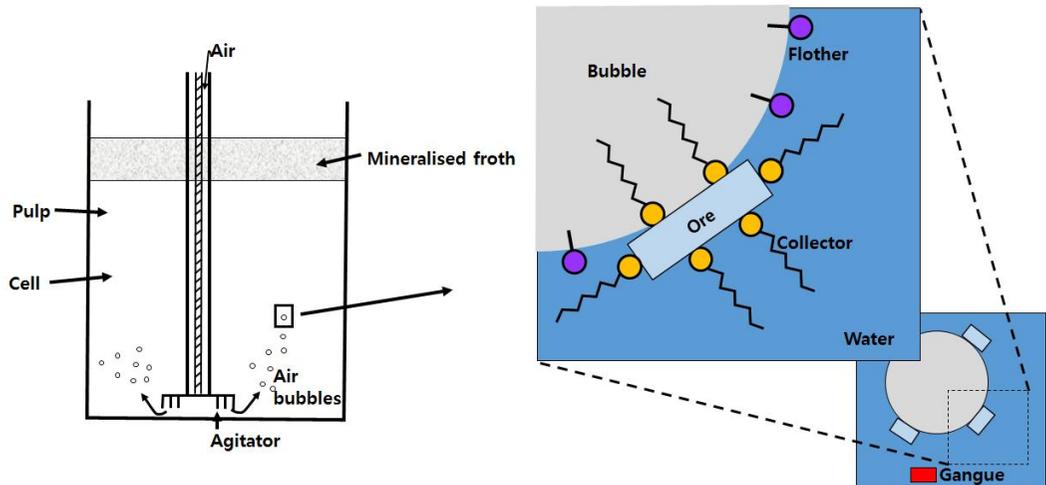


Fig. 7 Principle of flotation

Table 7 Classification of flotation

종류	선별방법	비고
직접부선 (direct flotation)	목적물질(유용성분)만을 부유하여 회수하고 무용물질은 슬러리내에 잔존시키는 부선법	가장 일반적인 부선법
역부선 (reverse flotation)	무용물질은 부유시켜 제거하고 목적물질은 슬러리내에 잔존시켜 회수하여 부선법	폐기물 처리시 주로 이용되는 부선법 : 석탄회 정제, 오염된 토양정제, 폐수처리
종합부선 (bulk flotation)	표면성질이 유사한 물질들을 한번에 종합적으로 부유시키는 부선법	계속해서 우선부선을 수행함
우선부선 (differential flotation)	원광석(raw ore) 또는 종합부선의 정광으로부터 목적하는 광석광물들을 단계적으로 부유시키는 부선법	

Table 8 Flotation reagents

<p>포수제 (collector)</p>	<p>고체표면에 흡착하여 표면을 소수화시키는 계면활성제(surfactant)로 비이온포수제와 이온성포수제로 분류</p>
<p>기포제 (frother)</p>	<p>액체-기체 계면에 흡착하여 물의 표면장력(surface tension)을 저하시켜 미세한 기포(起泡)형성을 용이하게 하는 비이온성 계면활성제</p>
<p>조건제 (modifier, regulator)</p>	<p>목적하는 분류물질의 선별을 효과적으로 하기 위해 부선조건을 부여하는 시약</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 활성화제(activator) 특정 물질만에 포수제(捕收劑)의 흡착을 용이하게 하는 시약 ② 억제제(depressant) 특정 물질만을 친수화시켜 부유됨을 억제시키는 시약 ③ pH 조절제(pH regulator) 용액의 수소이온(H⁻)농도를 조절하는 시약

제 3 장 용액 중 금속 이온의 황화 침전 거동

3.1 황화처리의 열역학적 계산

산화물 형태로 존재하는 구리가 pH 조절을 통하여 선택적인 황화처리의 가능여부는 깁스자유에너지를 이용한 열역학적 해석을 통해 확인할 수 있다. 식(1)은 Na_2S 와 H_2SO_4 가 반응하여 Na_2SO_4 와 H_2S 를 생성된다는 것을 나타낸 식이다. 그리고 식(2)는 H_2S 와 금속 이온이 반응하게 되면 금속 이온이 침전되는 것을 나타내었다.



금속 이온 제거에 있어 Na_2S 농도의 효과, pH, 그리고 공존하는 금속 이온들은 다음과 같이 열역학적으로 설명되어질 수 있다. 식(2)의 평형상수는 식(3)처럼 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} \quad (3)$$

여기서, $[\text{H}^+]$: 수소 이온의 농도
 $[\text{Me}^{2+}]$: 금속 이온의 농도
 $[\text{H}_2\text{S}]$: 황화수소 이온의 농도

황화수소의 material balance는 다음의 식(4)로 표현된다.

$$\begin{aligned} M_{T.S.} &= M_{\text{H}_2\text{S}_{(aq)}} + M_{\text{HS}^-} + M_{\text{S}^{2-}} + M_{\text{MeS}} + M_{\text{H}_2\text{S}_{(g)}} \\ &= ([\text{H}_2\text{S}_{(aq)}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}])V_{aq} + M_{\text{MeS}} + M_{\text{H}_2\text{S}_{(g)}} \end{aligned} \quad (4)$$

여기서, $M_{T.S.}$: H_2S 의 총 몰수
 $M_{H_2S(aq)}$: *liquid* 상태에서 H_2S 의 몰수
 M_{HS^-} : HS^- 의 몰수
 $M_{S^{2-}}$: S^{2-} 의 몰수
 M_{MeS} : 금속 황화물의 몰수
 $M_{H_2S(g)}$: *gas* 상태에서 H_2S 의 몰수
 $[H_2S(aq)]$: *liquid* 상태에서 H_2S 의 농도
 $[HS^-]$: HS^- 의 농도
 $[S^{2-}]$: S^{2-} 의 농도
 V_{aq} : 액상의 부피

가스 상태로 존재하는 H_2S 의 몰수는 (5)식에 의해 나타낼 수 있다.

$$M_{H_2S(g)} = \frac{P_{H_2S} V_g}{RT} = \frac{H_{H_2S} V_g}{RT} [H_2S(aq)] \quad (5)$$

여기서, P_{H_2S} : 가스상태에서 H_2S 의 부분압

V_g : 가스상의 부피

RT : *gas constant* ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

H_{H_2S} : H_2S 의 헨리상수 ($8.67 \times 10^2 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)

식(5), 식(4)을 이용하여 식(6)처럼 나타낼 수 있다.

$$M_{T.S.} = \left(1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} + \frac{Ka_1 Ka_2}{[H^+]^2} + \frac{H_{H_2S}}{RT} \frac{V_g}{V_{aq}} \right) \times [H_2S(aq)] V_{aq} + M_{MeS} \quad (6)$$

여기서, $Ka_1 = 10^{-7.0}$, $Ka_2 = 10^{-13.9}$ 은 식(7)과 식(8)을 이용하여 구할 수 있다.

$$H_2S = HS^- + H^+, \quad Ka_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S(aq)]} \quad (7)$$

$$HS^- = S^{2-} + H^+, \quad Ka_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} \quad (8)$$

용액에 첨가되는 금속 이온들의 총 몰수($M_{T.Me.}$)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M_{T.Me.} = M_{Me^{2+}} + M_{MeS} \quad (9)$$

식(3), 식(6)과 식(9)를 이용하여 K에 대하여 정리하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{\left(1 + \frac{H_{H_2S}}{RT} \frac{V_g}{V_{aq}}\right) [H^+]^2 + Ka_1 [H^+] + Ka_1 Ka_2}{[Me^{2+}] \frac{M_{T.S.} - M_{MeS}}{V_{aq}}} \\
 &= \frac{\left\{ \left(1 + \frac{H_{H_2S}}{RT} \frac{V_g}{V_{aq}}\right) [H^+]^2 + Ka_1 [H^+] + Ka_1 Ka_2 \right\} V_{aq}^2}{M_{Me^{2+}} (M_{T.S.} - M_{T.Me} + M_{Me^{2+}})} \\
 &= \frac{\left\{ \left(1 + \frac{H_{H_2S}}{RT} \frac{V_g}{V_{aq}}\right) [H^+]^2 + Ka_1 [H^+] + Ka_1 Ka_2 \right\} V_{aq}^2}{M_{Me^{2+}} (V_{aq} [I.S.] - V_{aq} [T.Me.] + M_{Me^{2+}})} \quad (10)
 \end{aligned}$$

Cu, Zn, Ni의 평형상수(K)들은 각각 9.93×10^{15} , 4.24×10^4 , 83.07 으로 계산할 수 있다(Table 9).

Table 9 Standard Gibbs free energy changes(ΔG^0) of formation for the species involved in eq.(2) at 298k 1atm(unit: kJ/mol)

H ₂ S	-27.83	Zn ²⁺	-147.06
		ZnS	-201.29
Cu ²⁺	65.49	Ni ²⁺	-46.4
CuS	-53.60	NiS	-85.18

Fig. 8은 pH 변화에 따른 금속 이온의 최대 용해가능 농도를 나타낸 것이다. 여기서 $M_{T.S.}$, $M_{T.Me}$, temperature, V_g , V_{aq} 은 7.8mmol, 2.2mmol, 293K, $1dm^3$, $1dm^3$ 으로 계산하였다. 식(2)를 기본 식으로 하여 Excel을 이용하여 계산한 후 결과를 도출하였다. pH 0인 조건에서 Cu의 최대 용해가능 농도는 -13.9mol인 반면에 Zn과 Ni의 최대 용해가능 농도는 각각 -2.5mol, 0.2mol인 것을 확인할 수 있다. 또한 그래프 상에서 pH 0이후의 영역에서도 같은 추세를 보인다. 이는 Cu만 선택적으로 황화처리가 가능함을 그래프를 통해 알 수 있다.

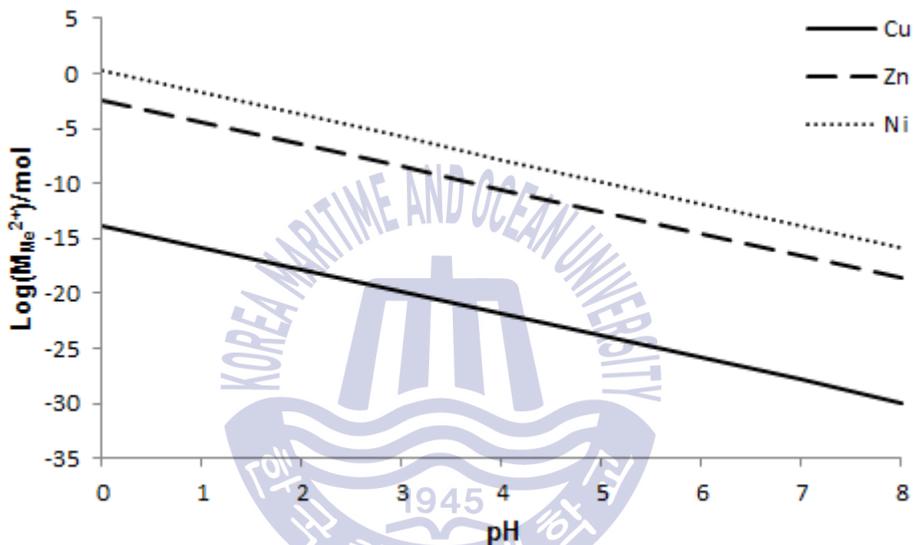
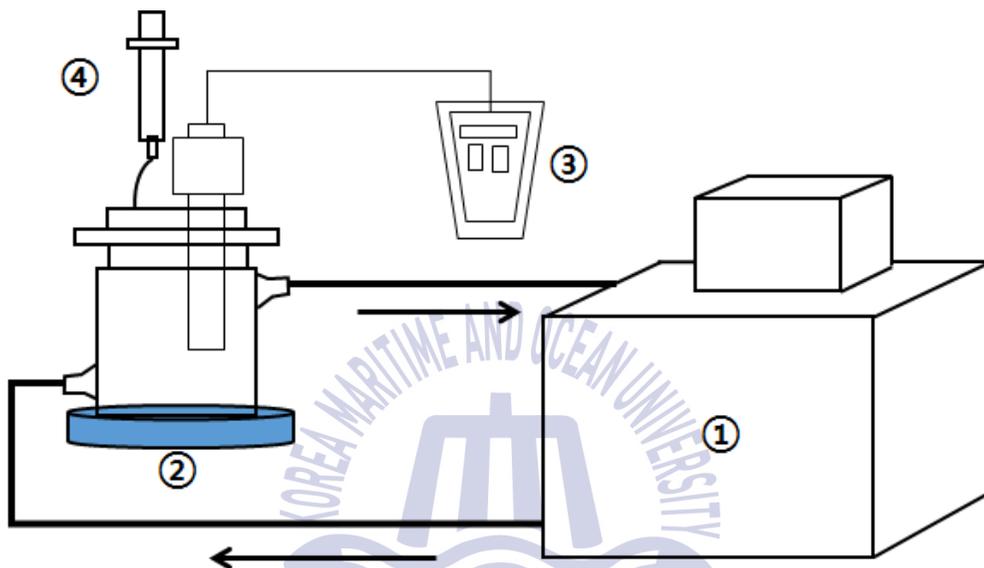


Fig. 8 Equilibrium concentrations of metal ions at an initial 2.2 mmol as a function of pH in the presence of 7.8mmol H_2S at $20^\circ C$. The volumes of gas and liquid phase are $1 dm^3$ $1 dm^3$. $M_{Me^{2+}}$: the mole amount of metal ion

3.2 황화처리 실험

황화제(Na_2S)를 이용한 구리의 선택적 황화처리가 가능한지를 파악하기 위해 Fig. 9와 같이 황화처리실험 장치를 구성하여 실험을 수행하였다. 먼저 교반속도를 일정한 속도로 조절하기 위한 digital magnetic stirrer로써 제이오텍 MS-G를 사용하였고, 교반은 magnetic bar를 이용하였다. 그리고 반응조는 워터 자켓 용기(100mL pyrex brand chojalab glass)를 사용하였고, 온도를 일정하게 조절하기 위한 디지털 장치로써 heating bath circulator(모델 CW-10G)를 이용하였다.

본 실험에 사용한 시약은 cupric sulfate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FW 249.69, Extra Pure, OCI, Co.), zinc sulfate heptahydrate($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FW 287.58, Extra Pure, JUNSEI, Co.), nickel sulfate hexahydrate($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FW 262.85, Extra Pure, JUNSEI, Co.)을 이용하였고, 황화제와 pH 조절제는 sodium sulfide nonahydrate($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FW 240.18, Extra Pure, JUNSEI, Co.), sulfuric acid(H_2SO_4 , FW 98.08, Extra Pure, JUNSEI, Co.)를 이용하였다. 황화처리 실험은 교반속도는 200rpm으로 진행하였고, 시간(15, 30, 45, 60, 90min), 반응온도(30, 50, 70, 90°C), 황화제 농도(0.5, 1, 5, 10, 15mM), 용액의 pH(0,1,2,3,4), 금속 이온들의 농도(5mM)로 설정하여 수행하였다. 실험에서의 pH 측정은 pH meter기(HORIVA)를 이용하였다. 실험을 진행한 후에 반응액을 실린지 필터로 필터링을 하였다. 여과액 중의 1mL를 5% HNO_3 으로 희석하여 원자흡광분광계(AAs-7000, SHIMADZU, japan)를 이용하여 금속 이온들의 농도를 각각 분석하였다. 이때, 구리, 아연 및 니켈 성분을 분석하기 위해 표준용액의 농도가 각각 0.1, 0.5, 1, 2ppm, 0.1, 0.5, 1ppm 및 0.5, 1, 2ppm인 표준용액을 이용하여 검정곡선을 작성하였다. 구리, 아연, 니켈 검량곡선의 r값은 각각 0.9999, 0.9998, 0.9998이었다.



- ① Heating bath circulator
- ② Digital magnetic stirrer
- ③ pH meter
- ④ Syringe

Fig. 9 Configuration of reactor

3.3 황화처리 실험 결과

3.3.1 황화처리 시간에 따른 영향

Fig. 10은 금속 이온들의 농도 0.05mM, 황화제의 농도 0.1mM, initial pH 1.92, 온도 20°C, 교반속도 200rpm에서 시간에 따른 금속 이온의 제거율을 나타낸 그래프이다. X축은 시간, Y축은 금속 이온의 제거율을 나타낸 것이다. 시간에 따라 점점 금속 이온의 제거율이 증가하다가 일정 시간에 도달하면 제거율이 일정한 것을 확인할 수 있었다. 구리 이온은 5분만에 100%의 제거율에 도달한 반면에 아연과 니켈 이온은 1시간 경과 후에 제거율이 각각 53%, 54%에 도달하였다. 1시간 이후에는 제거율이 크게 변화가 없었기에 1시간으로 설정한 후 향후 실험을 진행하였다.

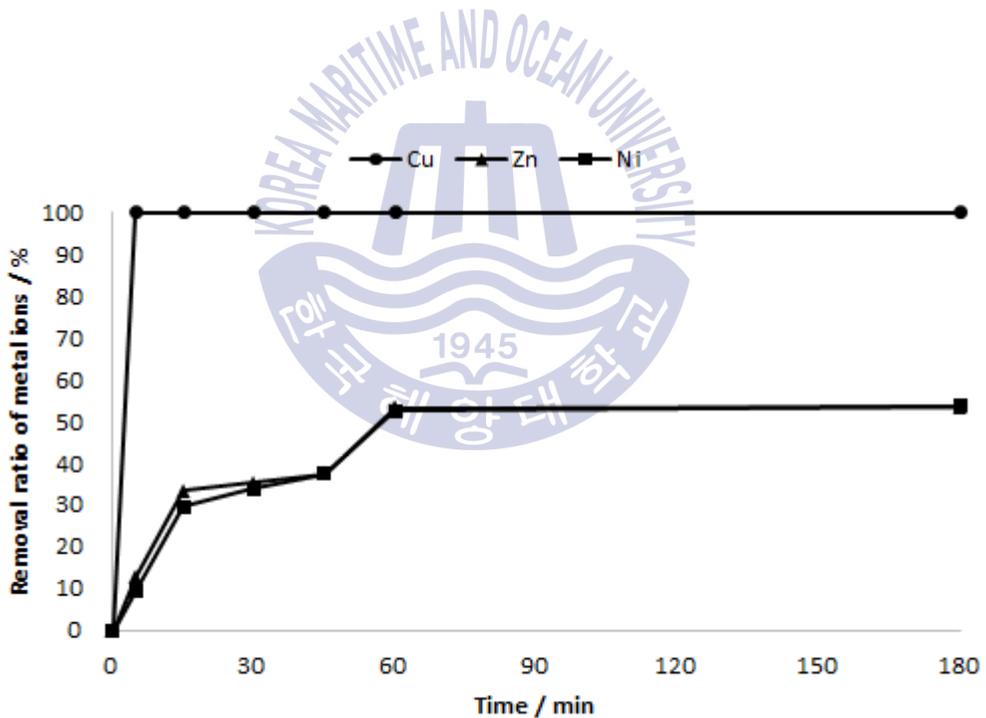
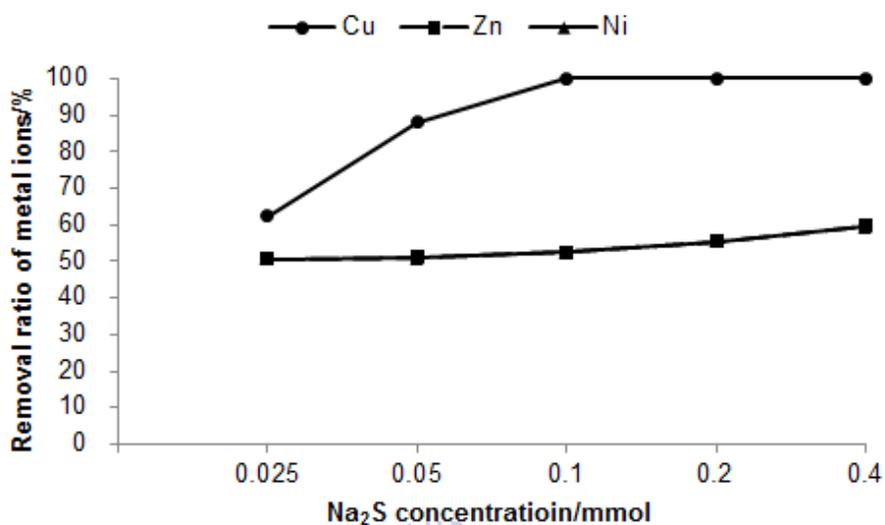


Fig. 10 The effect of time on metal ions removal. (Experimental conditions : [metal ions]=0.05mM, [Na₂S]=0.1mM, temperature: 20 ° C, stirring speed: 200rpm)

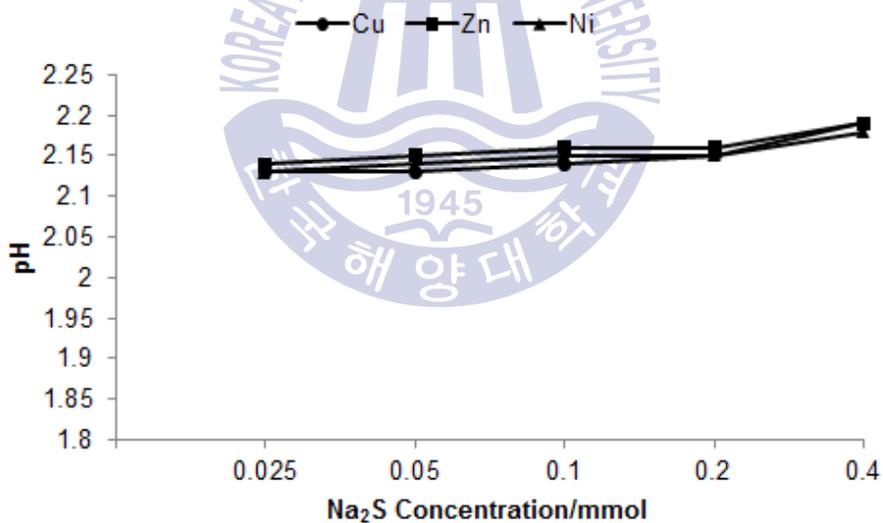
3.3.2 황화제의 농도에 따른 영향

Fig. 11은 금속 이온들의 농도 0.05mM, 반응시간 60min, initial pH 1.94~1.96, 온도 20°C, 교반속도 200rpm에서 황화제 농도에 따른 금속 이온의 제거율과 pH 변화를 나타낸 그래프이다. X축은 황화제의 농도, Y축은 금속 이온의 제거율과 pH 변화를 나타낸 것이다. 황화제의 농도가 높을수록 금속이온의 제거율과 pH 값이 증가하는 것을 확인하였다. 구리이온의 경우 황화제 농도 0.1mM에서 금속이온의 제거율이 100%에 도달한 것을 확인할 수 있다. 아연과 니켈 이온의 경우에는 황화제 농도 0.025mM 이내에서 급격하게 황화처리 반응이 일어난 것을 확인하였다. 금속이온들이 황화처리 반응을 충분하게 일어나게 할 수 있는 황화제의 농도는 금속이온 농도의 두 배인 0.1mM로 판단된다. 따라서 향후 실험에 있어 황화제 농도는 0.1mM로 고정한 후 진행하였다.





(A)



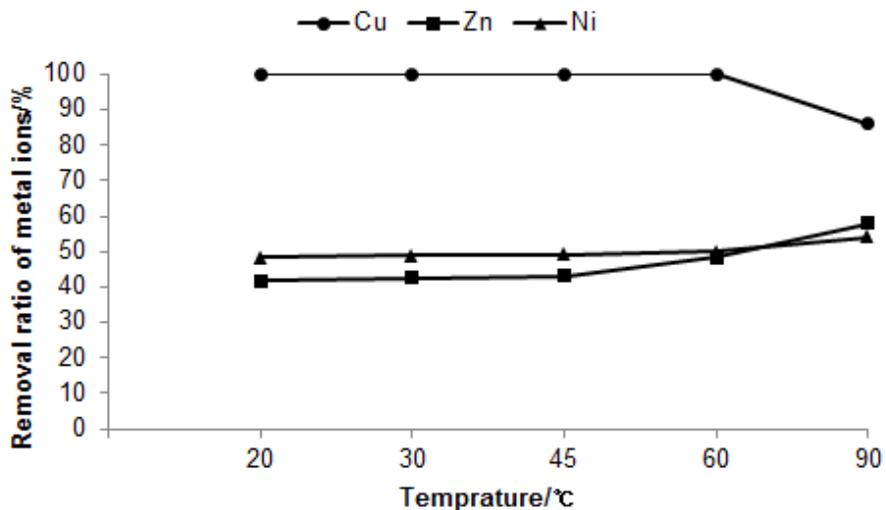
(B)

Fig. 11 The effect of Na₂S concentration on metal ions removal (A) and pH (B) (Experimental conditions : [metal ions]=0.05mM, time: 60min, temperature: 20 ° C, stirring speed: 200rpm)

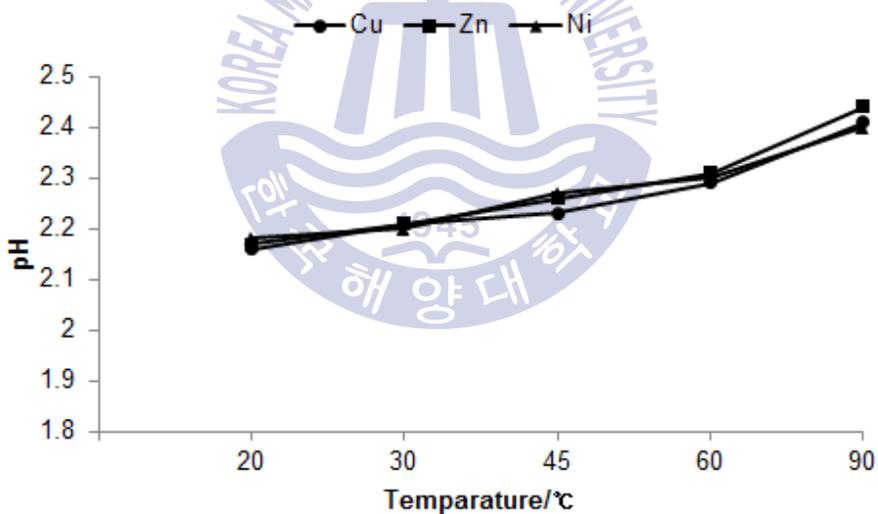
3.3.3 황화처리 온도에 따른 영향

반응 온도에 따른 금속 이온들의 제거율을 알아보기 위해 금속 이온들의 농도 0.05mM, 황화제의 농도 0.1mM, 반응시간 60min, initial pH 1.94~1.96, 교반속도 200rpm의 실험 조건에서 반응 온도(20°C, 30°C, 45°C, 60°C, 90°C)에 따른 결과를 Fig. 12에 나타내었다. X축은 황화처리 시 온도, Y축은 금속 이온의 제거율과 pH 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 pH가 증가함을 확인할 수 있다. 그리고 온도 90°C 에서는 pH가 2.4까지 증가하여 구리 이온의 제거율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면에 아연 이온과 니켈 이온의 제거율은 증가하였고, 이는 pH의 영향을 받은 것으로 판단된다. 향후 실험을 함에 있어 온도는 크게 변화가 없었기에 보편적으로 사용할 수 있는 20°C로 설정한 후 실험을 계속하였다.





(A)



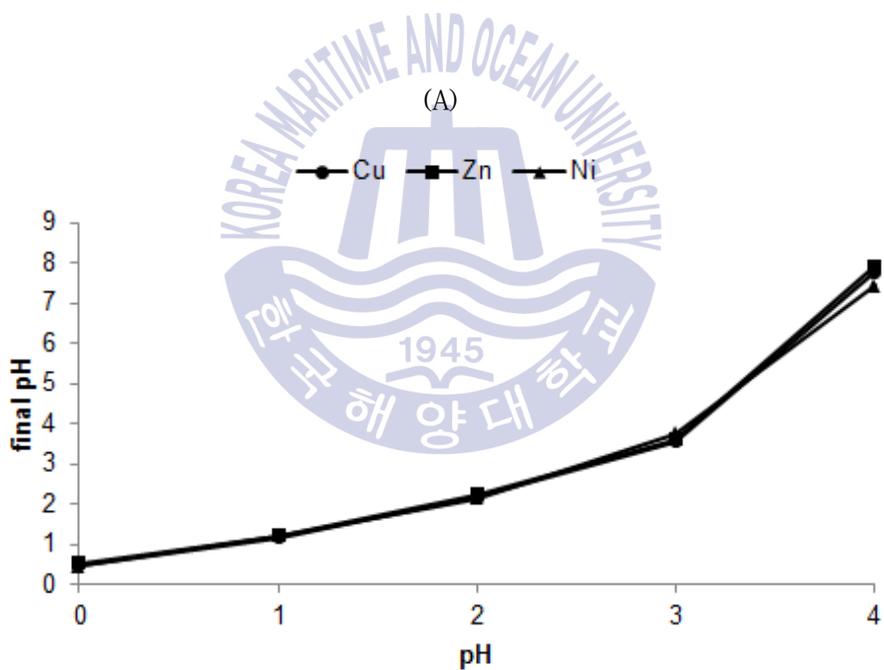
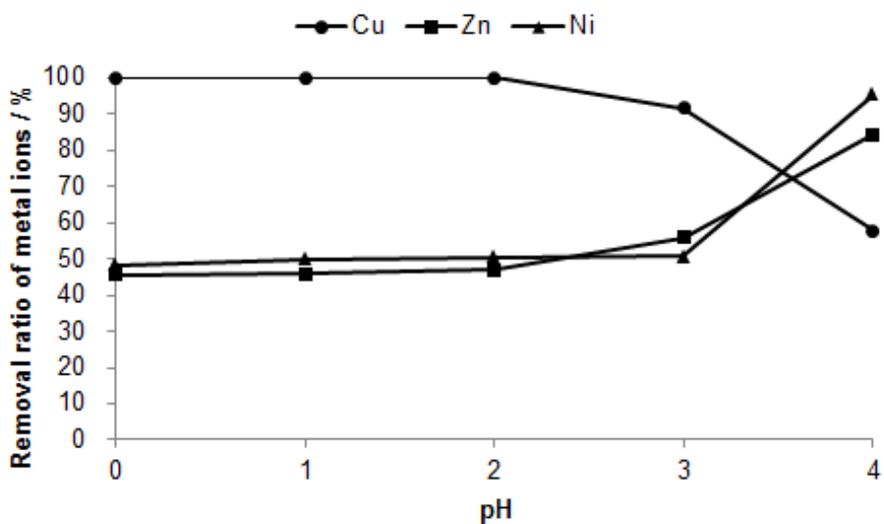
(B)

Fig. 12 The effect of temperature on metal ions removal (A) and pH (B) (Experimental conditions: [metal ions]=0.05mM, [Na₂S]=0.1mM, time: 60min, stirring speed: 200rpm)

3.3.4 용액의 pH에 따른 영향

용액의 pH에 따른 금속 이온들의 제거율을 알아보기 위해 금속 이온들의 농도 0.05mM, 황화제의 농도 0.1mM, 반응시간 60min, 반응 온도 20°C, 교반속도 200rpm의 실험 조건에서 용액의 initial pH(0, 1, 2, 3, 4)에 따른 결과를 Fig. 13에 나타내었다. X축은 용액의 initial pH, Y축은 금속 이온의 제거율과 final pH 변화를 나타낸 것이다. Initial pH가 증가함에 따라 구리이온의 제거율은 점점 감소함을 확인할 수 있다. 반면에 initial pH가 증가함에 따라 아연과 니켈 이온의 제거율은 점점 증가하였다. 이는 구리이온의 선택적 황화처리는 pH 3보다 낮은 산성영역에서 효과적일 것으로 판단된다. 따라서 반응시간 60min 이내, 반응 온도 20°C, 용액의 pH 3보다 낮은 산성영역, 황화제의 농도는 금속 이온의 농도의 두 배인 실험조건이 황화처리 최적조건으로 생각된다.





(B)

Fig. 13 The effect of temperature on metal ions removal (A) and pH (B) (Experimental conditions: [metal ions]: 0.05mM, [Na₂S]=0.1mM, time: 60min, stirring speed=200rpm)

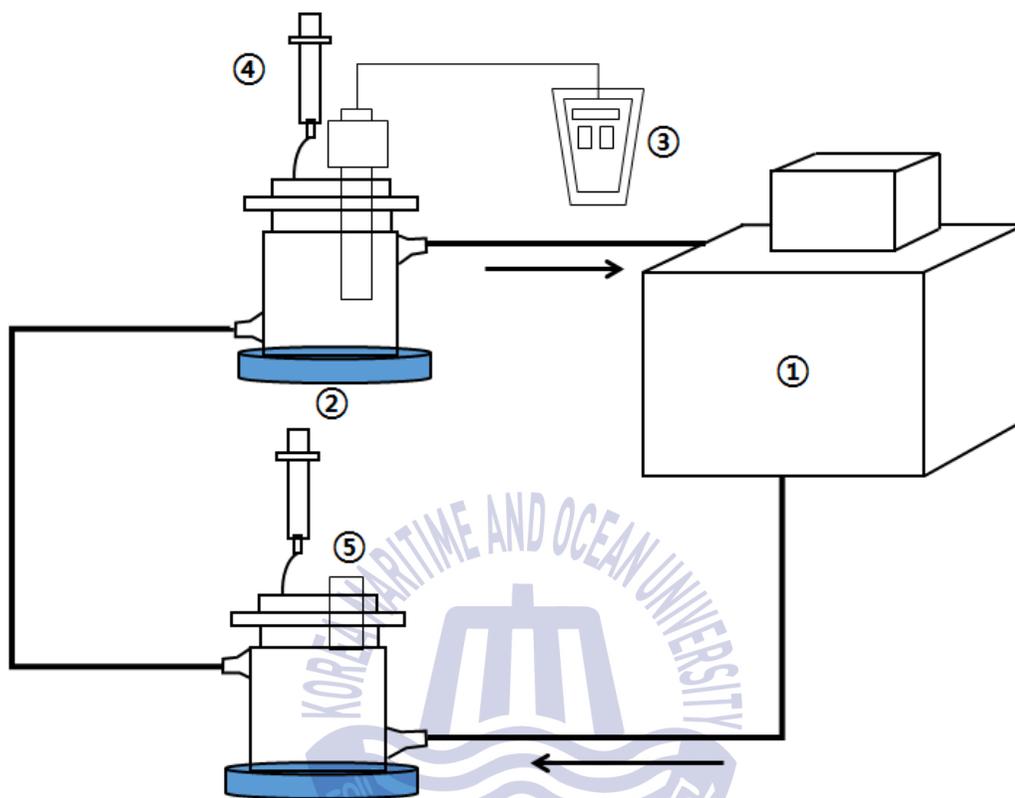
제 4 장 고체 시료 중 금속의 선별거동

4.1 황화처리 실험

제 3장(용액 중 금속 이온의 황화 침전 거동)에서 구리 이온은 반응시간 60min 이내, 반응 온도 20℃, 용액의 pH 3보다 낮은 산성영역, 황화제의 농도는 금속 이온의 농도의 두 배인 실험조건이 황화처리 최적조건이라는 것을 확인하였다. 이 실험조건을 토대로 전로슬래그를 황화처리 하였고, 타 시료의 적용 가능성을 알아보기 위해 공작석(malachite)과 혼합 산화물 시약에도 황화처리 실험을 진행하였다. 전로슬래그와 공작석은 불밀을 이용하여 200mesh(75 μ m) under로 분쇄한 후 황화처리 실험을 진행하였다. 그리고 혼합 산화물 시약에는 Copper Oxide(CuO, JUNSEI, Co.), Lead(II) Oxide(PbO, JUNSEI, Co.) Zinc Oxide(ZnO, JUNSEI, Co.), Nickel(II) Oxide(NiO, JUNSEI, Co.), Iron(II) Oxide(FeO, JUNSEI, Co.)를 이용하였다.

황화처리하기 위하여 Fig. 14와 같이 황화처리실험 장치를 구성하여 실험을 수행하였다. 먼저 교반속도를 일정한 속도로 조절하기 위한 digital magnetic stirrer로써 제이오텍 MS-G를 사용하였고, 교반은 magnetic bar를 이용하였다. 그리고 반응조는 워터 자켓 용기(100mL pyrex brand chojalab glass)를 사용하여 복수 반응조로 구성하고, 온도를 일정하게 조절하기 위한 디지털 장치로써 heating bath circulator(모델 CW-10G)를 이용하였다.

황화제와 pH 조절제는 sodium sulfide nonahydrate($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FW 240.18, Extra Pure, JUNSEI, Co.), sulfuric acid(H_2SO_4 , FW 98.08, Extra Pure, JUNSEI, Co.)를 이용하였다. 실험에서의 pH 측정은 pH meter기(HORIVA)를 이용하였다.



- ① Heating bath circulator
- ② Digital magnetic stirrer
- ③ pH meter
- ④ Syringe
- ⑤ Silicone stopper

Fig. 14 Configuration of reactor

4.2 SEM-EDS 분석

본 실험에서는 황화처리한 전로슬래그 시료를 SEM용 시료대에 도전성 접착제로 접착시킨 후 한국해양대학교 공동실습관에 설치된 주사전자현미경(MIRA3 LM)으로 20kV의 가속전압하에서 관찰하였다(Fig. 15). EDS를 이용하여 mapping 작업을 진행한 후 시료의 성분 분포를 서로 다른 컬러 이미지로 표현하여 Cu와 S성분의 위치 정보를 파악한다.

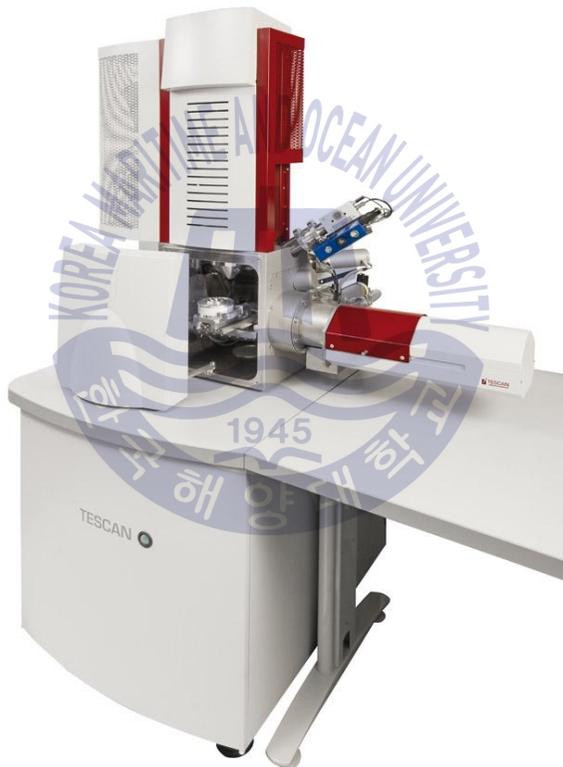


Fig. 15 Scanning electron microscope(MIRA3 LM)

4.3 SEM-EDS 분석 결과

Fig. 19는 주사전자현미경으로 관찰된 사진과 mapping 사진이다. 사진에 나타난 바와 같이 Cu의 mapping point와 S의 mapping point가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Cu가 황화 처리됨을 알 수 있다. 하지만 선택성에 있어서 미비한 결과가 나왔다. 전자현미분석은 전자총으로부터 15~30 kV (~50 kV) 로 가속된 빔 전자가 잘 연마된 시료표면에 충돌하면 시료의 구성 원소들로부터 원소별로 고유한 파장(에너지)을 갖는 특성 X-선이 발생하는데, 이 X-선의 강도를 검출기(EDS)로 측정하여 mapping 분석을 한다. 이 때, 특성 X선의 에너지가 비슷한 위치에서 발생하여 선택성에 있어서 결과가 미비하게 나온 것으로 판단된다($K\alpha$ - energy of S: 2.307, Pb: 2.342, Cu: 0.930, Zn: 1.01).

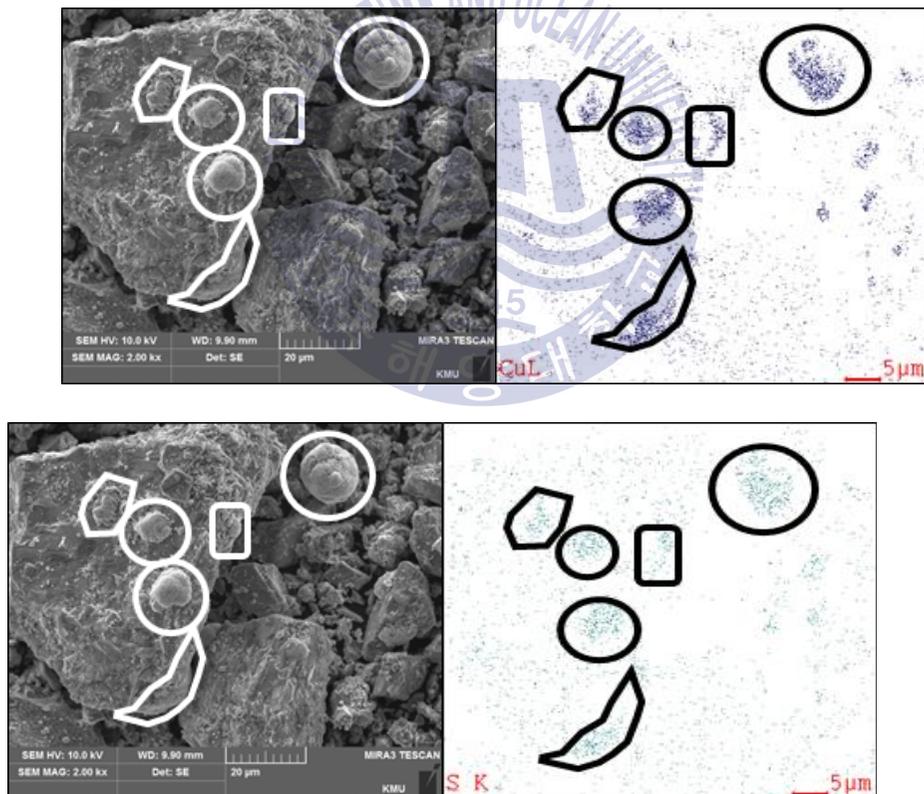


Fig. 16 SEM image and mapping image of Cu & S

4.4 접촉각 측정 실험

본 실험에서는 전로슬래그, 공작석, 혼합 시약(Cu, Zn, Pb, Ni)을 75 μm 표준체를 통과시켜 75 μm 이상의 입자는 분리하고 나머지를 실험에 사용하였다. 시료들을 황화 처리하여 황화처리 전과 후의 시료를 제조하였다. 황화처리 전·후의 시료는 먼저 수지(resin)로 경화시킨 후 평평하게 연마하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편의 접촉각은 초순수인 물방울을 시편에 접촉시킨 후, DSA 25(독일 KRUSS사)를 이용하여 sessile drop법(Fig. 16)으로 측정하였다. 물방울은 접촉각에 영향을 미치는 중요한 변수로 액체방울의 지름이 커지면 부피(무게)도 증가하여 중력의 영향을 더 받게 되어 접촉각은 감소한다(정문영 외, 2014). 따라서 sessile drop법에 의한 접촉각 측정 시, 액체방울의 부피(방울크기)를 일정하게 유지시켜 실험을 진행하였다.

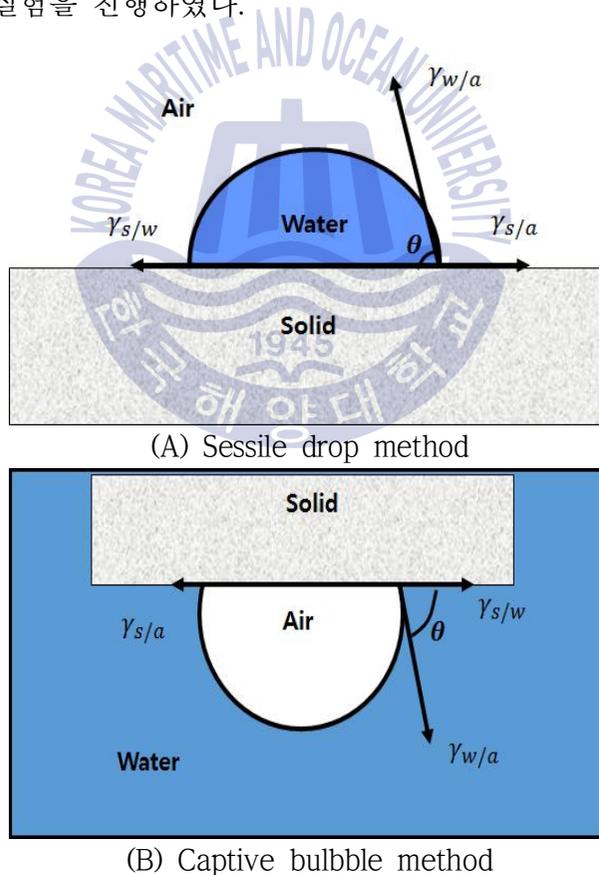


Fig. 17 Illustration of two used for static contact angle measurements

4.5 접촉각 측정 결과

4.5.1 접촉각 측정 결과(전로슬래그)

Fig. 20은 평탄하게 제조한 전로슬래그 표면에 물방울 1drop을 떨어뜨린 후 접촉시간 변화에 따라 측정한 접촉각의 결과이다. 시간 경과에 따라 조금씩 접촉각이 감소함을 알 수 있었다. 이는 물방울의 퍼짐과 증발현상 때문에 나타나는 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 sessile drop법으로 시료의 접촉각을 측정할 경우에는 접촉시간에 따른 오차를 배제하기 위해서 측정시간을 고정하는 것이 중요하다.

황화처리 전의 평균 접촉각은 56.23° 그리고 표준편차는 1.57° 이므로 황화처리 전의 신뢰한계는 $56.23^\circ \pm 1.09^\circ$ (95% 신뢰수준)이었다. 그리고 황화처리 후의 평균 접촉각은 116.75° 그리고 표준편차는 6.09° 이므로 황화처리 전의 신뢰한계는 $116.75^\circ \pm 4.22^\circ$ (95% 신뢰수준)이었다. 즉, 황화처리 후 표면이 소수성화된 것이다.

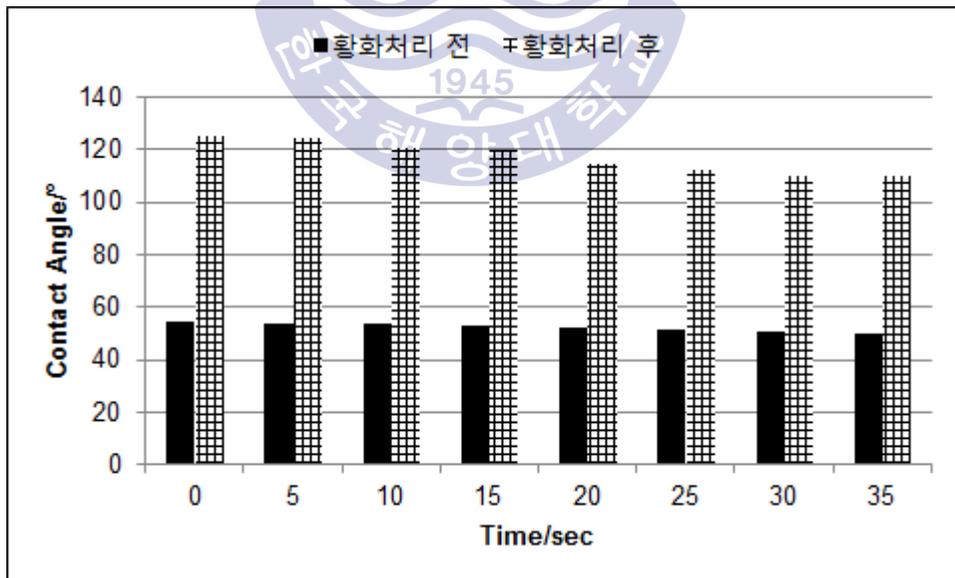


Fig. 18 Variation of the water contact angle of convert slag according to measurement time(convert slag)

4.5.2 접촉각 측정 결과(공작석)

Fig. 21은 평탄하게 제조한 공작석 표면에 물방울 1drop을 떨어뜨린 후 접촉 시간 변화에 따라 측정한 접촉각의 결과이다. 시간 경과에 따라 조금씩 접촉각이 감소함을 알 수 있었다. 이는 물방울의 퍼짐과 증발현상 때문에 나타나는 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 sessile drop법으로 시료의 접촉각을 측정할 경우에는 접촉시간에 따른 오차를 배제하기 위해서 측정시간을 고정하는 것이 중요하다.

황화처리 전의 평균 접촉각은 35.78° 그리고 표준편차는 0.93° 이므로 황화처리 전의 신뢰한계는 $35.78^\circ \pm 0.65^\circ$ (95% 신뢰수준)이었다. 그리고 황화처리 후의 평균 접촉각은 109.21° 그리고 표준편차는 0.08° 이므로 황화처리 전의 신뢰한계는 $109.21^\circ \pm 2.75^\circ$ (95% 신뢰수준)이었다. 즉, 황화처리 후 표면이 소수성화된 것이다.

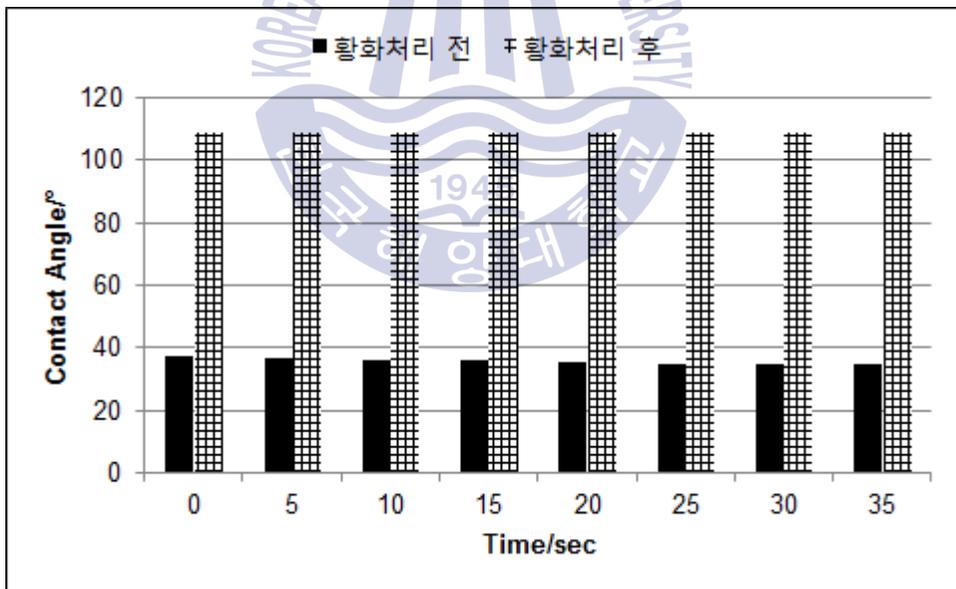


Fig. 19 Variation of the water contact angle of malachite according to measurement time(malachite)

4.5.3 접촉각 측정 결과(혼합 시약)

Fig. 22는 평탄하게 제조한 혼합시약 표면에 물방울 1drop을 떨어뜨린 후 접촉시간 변화에 따라 측정한 접촉각의 결과이다. 시간 경과에 따라 조금씩 접촉각이 감소함을 알 수 있었다. 이는 물방울의 퍼짐과 증발현상 때문에 나타나는 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 sessile drop법으로 시료의 접촉각을 측정할 경우에는 접촉시간에 따른 오차를 배제하기 위해서 측정시간을 고정하는 것이 중요하다.

황화처리 전의 평균 접촉각은 34.96° 그리고 표준편차는 2.96° 이므로 황화처리 전의 신뢰한계는 $34.96^\circ \pm 2.05^\circ$ (95% 신뢰수준)이었다. 그리고 황화처리 후의 평균 접촉각은 104.63° 그리고 표준편차는 4.02° 이므로 황화처리 전의 신뢰한계는 $104.63^\circ \pm 2.79^\circ$ (95% 신뢰수준)이었다. 즉, 황화처리 후 표면이 소수성화된 것이다.

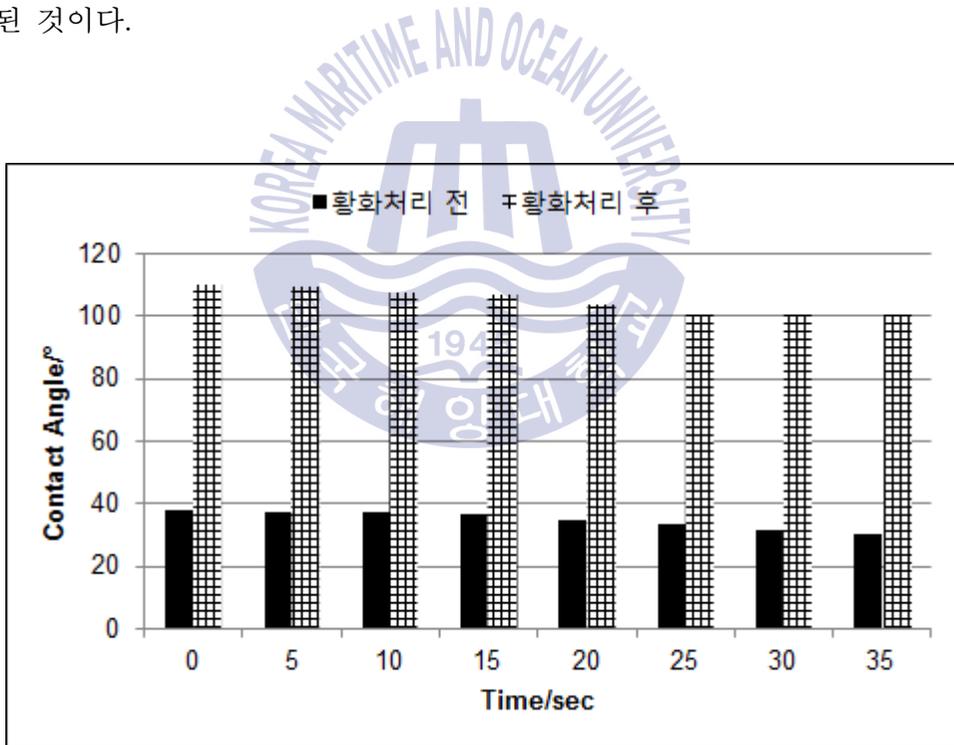


Fig. 20 Variation of the water contact angle of reagents according to measurement time(reagents)

4.6 부유선별 실험

부유선별 실험에 사용한 시료는 황화 처리된 전로슬래그, 황화 처리된 공작석, 황화 처리된 혼합 시약이다. 본 실험에서 사용된 부선기는 자체 제작한 소형 hallimond tube(Fig. 17)이다. Fig 17에서 hallimond tube는 질소 가스 투입이 가능하게 실험장치가 설계되어 있으며, 질소가스를 투입하게 되면 소수성 광물은 기포에 부착되어 ①영역으로 떠오르고, 친수성 광물은 ④영역에 남게 되는 특성을 이용한다. 부선실험은 Fig. 18과 같은 과정으로 행하였다. 부선실험에 사용한 포수제(collector)와 기포제(frother)는 각각 잔세이트 계열인 SIPX(Sodium isopropyl xanthate), MIBC(Methyl isobutyl carbinol)을 사용하였다. 시료를 매회 3g씩 넣고 포수제와 기포제를 일정량 투입하여 각각 10분씩 조건시간(conditioning time)을 부여한 후 질소 가스를 주입하여 5분 동안 1회 부선 하였다. 그리고 Cu의 실수율(recovery, R(m))은 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$R(m) = \frac{C \times c}{F \times f} \times 100 \quad (11)$$

여기서, F: 급광의 질량(g)
 C: 정광의 질량(g)
 f: 급광의 품위(%)
 c: 정광의 품위(%)

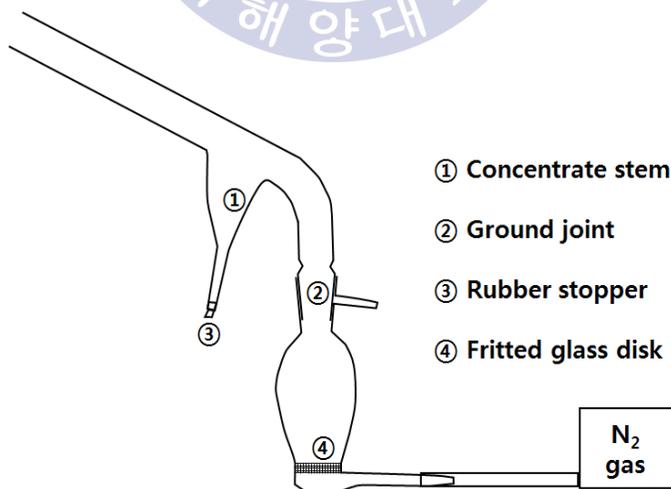


Fig. 21 Hallimond tube

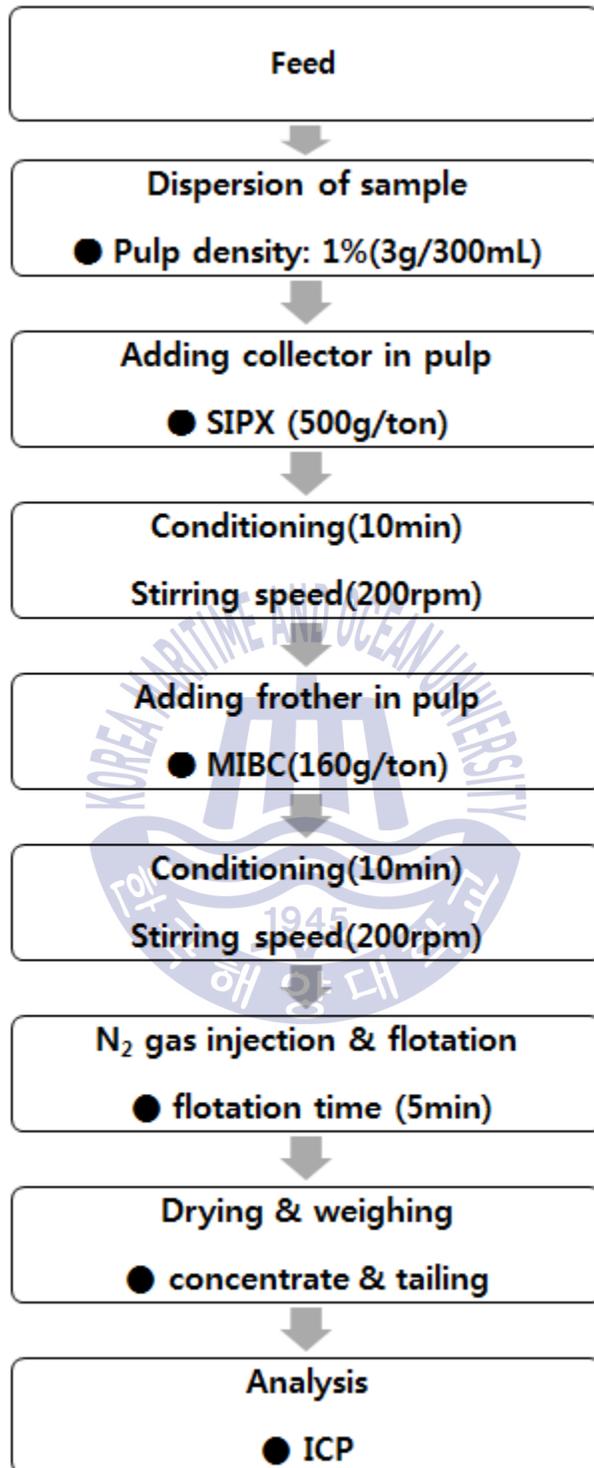


Fig. 22 Flotation process

4.7 부유선별 실험 결과

4.7.1 부유선별 실험 결과(convert slag)

Fig. 23은 황화처리 된 전로슬래그 시료를 대상으로 hallimond tube를 이용하여 부유선별 실험을 진행한 후의 concentrate와 tailing의 Cu, Zn, Fe, Ni, Pb의 품위를 나타낸 그래프이다. 이때의 실험 조건은 광액농도 1%(3g/300mL), 포수제(SIPX) 500g/t, 기포제(MIBC) 160g/t이었으며 부선 시간은 5분으로 실험을 진행하였다. 그래프에서 알 수 있듯이 Cu, Zn, Fe, Ni, Pb 품위가 concentrate에서 12.41%, 1.49%, 32.19%, 0.11%, 0.66%이고 tailing에서는 3.82%, 2.46%, 0.18%, 0.69%로 concentrate가 tailing보다 Cu 품위만 높다. 이는 황화처리 시 Cu만 선택적으로 황화처리 되었을 거라고 생각된다.

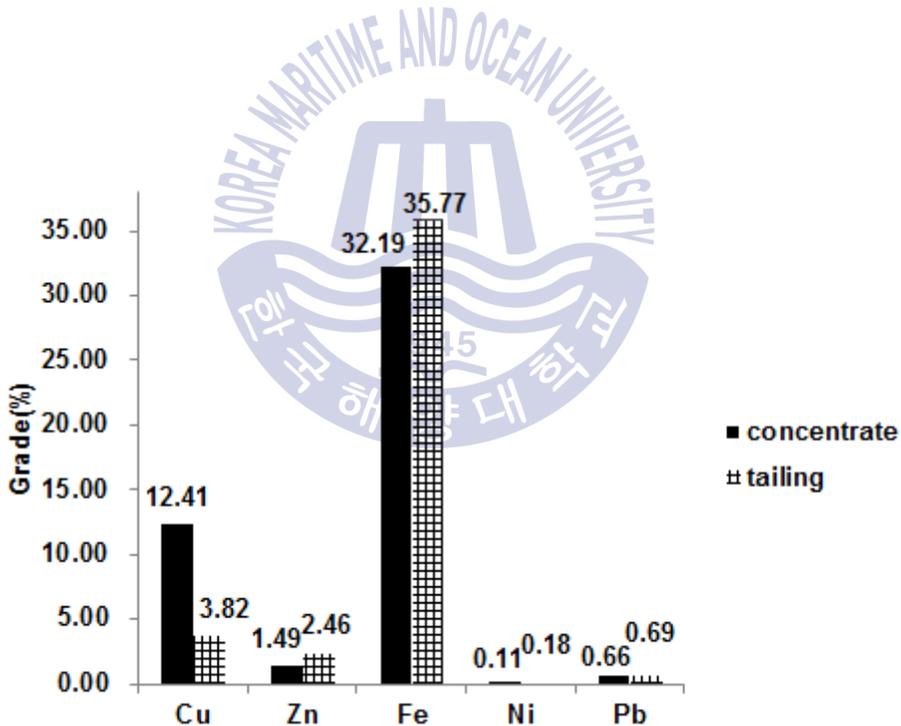


Fig. 23 Grade of metal ions in concentrate & tailing(convert slag)

4.7.2 부유선별 실험 결과(malachite)

Fig. 24는 황화처리 된 공작석을 대상으로 hallimond tube를 이용하여 부유선별 실험을 진행한 후의 concentrate와 tailing의 Cu, Fe의 품위를 나타낸 그래프이다. 이때의 실험 조건은 광액농도 1%(3g/300mL), 포수제(SIPX) 500g/t, 기포제(MIBC) 160g/t이었으며 부선 시간은 5분으로 실험을 진행하였다. 그래프에서 알 수 있듯이 Cu, Fe 품위가 concentrate에서 0.48%, 1.52%이고 tailing에서는 0.36%, 2.25%로 concentrate가 tailing보다 Cu 품위는 높고 Fe 품위는 낮다. 이는 황화처리 시 Cu만 선택적으로 황화처리 되었을 거라고 생각된다.

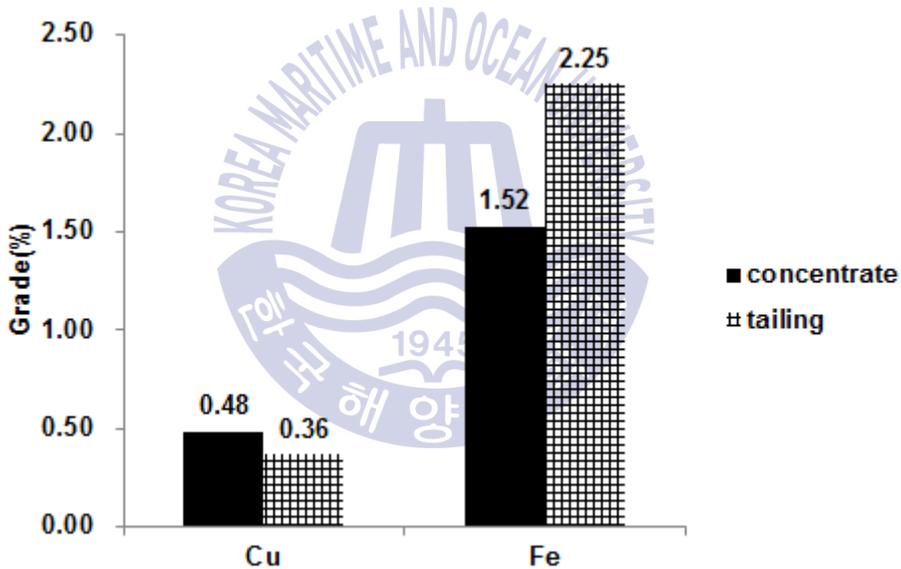


Fig. 24 Grade of metal ions in concentrate & tailing(malachite)

4.7.3 부유선별 실험 결과(reagents)

Fig. 25는 혼합 시약(CuO, PbO, ZnO, NiO)을 황화처리한 후 Hallimond tube를 이용하여 부유선별 실험을 진행하였다. 부유선별 실험을 진행한 후의 concentrate와 tailing의 Cu, Zn, Ni, Pb의 품위를 나타낸 그래프이다. 이때의 실험 조건은 광액농도 1%(3g/300mL), 포수제(SIPX) 500g/t, 기포제(MIBC) 160g/t이었으며 부선 시간은 5분으로 실험을 진행하였다. 그래프에서 알 수 있듯이 Cu, Zn, Ni, Pb 품위가 concentrate에서 22.08%, 1.24%, 17.95%, 12.67%이고 tailing에서는 18.9%, 1.67%, 20.73%, 16.02%로 concentrate가 tailing보다 Cu 품위만 높다. 이는 황화처리 시 Cu만 선택적으로 황화처리 되었을 거라고 판단된다.

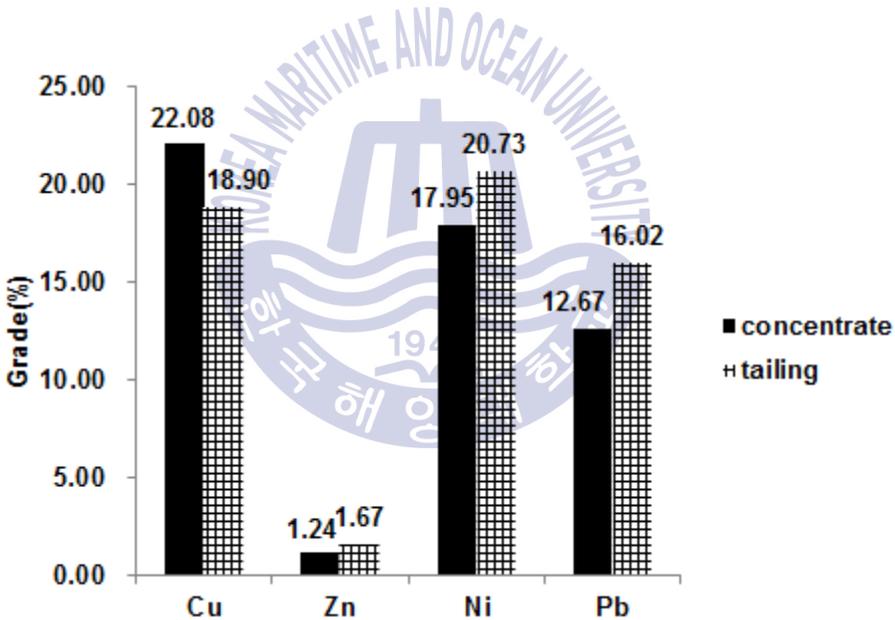


Fig. 25 Grade of metal ions in concentrate & tailing(reagents)



4.7.4 부유선별 실험 결과(Recovery and grade of Cu)

황화처리 된 전로슬래그, 공작석, 시약을 대상으로 광액농도 1%(3g/300mL), 포수제(SIPX) 500g/t, 기포제(MIBC) 160g/t, 부선 시간 5분으로 실험을 진행하였다. Fig. 26은 Cu의 품위와 회수율을 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯이 전로슬래그, 공작석, 시약의 Cu의 회수율은 51.4%, 56.9%, 48.9%이고 Cu의 품위는 12.41%, 0.48%, 22.08%이다. 공작석의 품위가 0.48%로 낮게 나왔는데, 이는 공작석 급광의 품위가 0.4%로 저품위이기 때문이라고 생각한다. 추후 포수제의 종류와 포수제의 양 그리고 광액의 pH 등의 부선 조건을 조절하면 Cu의 품위와 회수율을 높일 수 있을 것으로 생각한다.

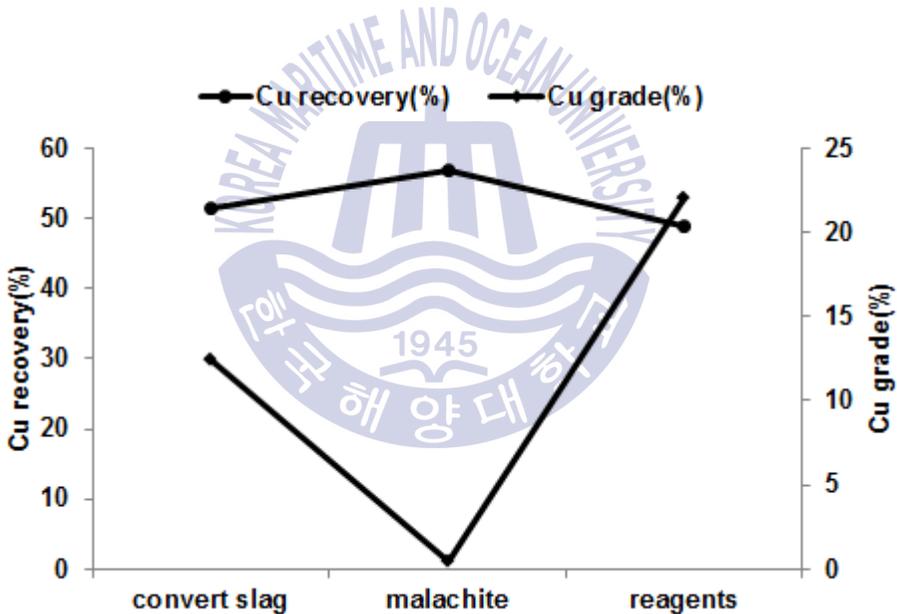


Fig. 26 Recovery and grade of Cu

4.7.5 부유선별 실험 결과(포수제 농도 변화)

Fig. 27은 전로슬래그의 부선흡율에 대한 포수제(SIPX)의 영향을 나타낸 것이다. 이때의 실험조건은 광액농도 1%(3g/300mL), 기포제(MIBC) 160g/t, 부선 시간 5분이었다. 포수제 농도를 변화시키면서 실험한 결과, 포수제 첨가량이 증가할 수록 회수율은 증가하나 품위는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 포수제 첨가량의 증가에 따라 전로슬래그 내 Cu 입자의 소수성이 증가하여 회수율은 증가하지만, 이때 단체분리되지 못한 입자들과 일부 맥석들이 비선택적으로 부유되기 때문에 품위는 감소하는 것으로 판단된다. 포수제 400g/t과 500g/t에서 구리의 품위와 회수율이 각각 11%와 60%보다 높은 정광을 얻을 수 있었다.

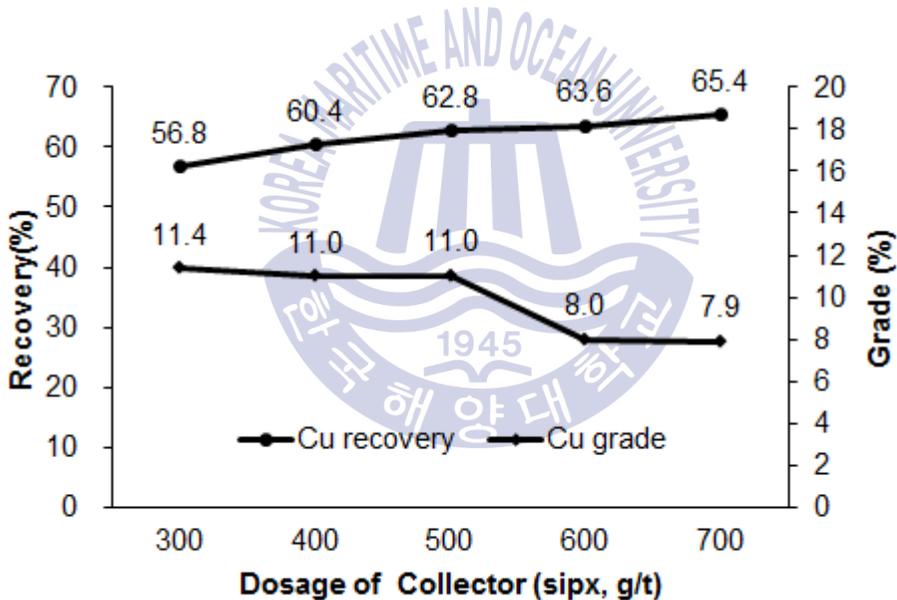


Fig. 27 Effect of dosage of collector on recovery and grade of Cu

제 5 장 결 론

본 연구에서는 황화제를 사용하여 산화동을 선택적으로 황화처리한 후, 간세이트 포수제를 이용하여 전로슬래그 중 Cu의 부유선별 거동을 파악하는 것을 주목적으로 수행되었다. 비황화광물 포수제로 부유선별 실험을 진행할 경우 시약 소비량이 많고 선택성이 없기 때문에 황화처리를 한 후 황화광물 포수제를 사용함으로써 시약 소비량을 줄이고 Cu 품위만 선택적으로 향상시키고자 하였다.

전로 슬래그 고체 시료로 금속이온의 황화도를 측정하기 어려워서 용액에서의 금속이온들의 선택적 침전 여부를 확인하였다. 황화처리 실험을 통하여 Cu의 선택적인 황화처리 최적 조건을 도출하였다. 도출한 최적조건으로 전로슬래그, 공작석, 혼합시약을 대상으로 황화처리한 후 SEM-EDS 분석, 접촉각 측정 실험, 부유선별 실험을 진행하였다.

1. 황화처리 실험 결과, 구리이온은 5분만에 100%의 제거율에 도달하였고, 황화제의 농도 0.1mM에서 제거율이 100%에 도달하였다. 그리고 온도 90℃에서는 구리이온의 제거율이 감소하였고, pH 2이하에서 구리이온의 제거율이 100%에 도달하였다. 반응시간 60min 이내, 반응온도 20℃, 용액의 pH 2보다 낮은 산성 영역, 황화제의 농도는 금속 이온의 농도의 두 배인 조건이 황화처리 최적조건으로 도출하였다.

2. SEM-EDS 분석 결과, 구리 이온이 황화 처리됨을 확인할 수 있었고 선택성에 있어서 다소 미흡하였다. 이는 시료의 구성 원소들이 갖는 특성 X-선이 비슷한 위치에서 발생하여 선택성에 있어서 결과가 미비하게 나온 것으로 판단된다(K α - energy of S: 2.307, Pb: 2.342, Cu: 0.930, Zn: 1.01).

3. 접촉각 측정 결과, 전로슬래그의 경우 황화처리 전·후의 접촉각 크기가 각각 52° , 115° 로 황화처리를 이용하여 표면을 소수성화가 가능한 것을 확인할 수 있었다.

4. 부유선별 실험 결과, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb 품위가 concentrate에서 12.41%, 1.49%, 32.19%, 0.11%, 0.66%이고 tailing에서는 3.82%, 2.46%, 0.18%, 0.69%로 Cu 품위가 concentrate에서만 높았다. 그리고 포수제(SIPX)의 첨가량을 변화시켜 실험한 결과, 첨가량이 400g/t과 500g/t인 경우 품위와 회수율이 각각 11.0%와 60%보다 높았다.



참고문헌

- 김동수, 2003. 포수제 PD를 이용한 부유선별에 의한 폐기물로부터 구리 회수에 관한 기초 연구. 한국폐기물학회, 21(3), pp. 213-223.
- 김영진, 홍승서, 2001. 동제련 슬래그의 특성 및 재활용, 한국지반환경공학회, 2(1), pp. 37-47.
- 김형석, 김완태, 한인규, 김상배, 2010. 포수제 변화에 따른 공작석의 부유선별 특성, 한국자원리사이클링학회지, 19, pp. 58-64.
- 박미연, 김경민, 박재학, 이종득, 2012. 철도 노반 재료로서 동슬래그(Copper Slag)의 적용 타당성 평가, 한국철도학회 추계학술대회 논문집, 10, pp. 980-985.
- 박종범, 이병찬, 장민호, 나현호, 2012. 제강슬래그 침출수의 환경적 특성, 한국토목섬유학회, 11(2), pp. 31-38.
- 오재현, 1993. 자원 처리. 교육부.
- 윤존도, 2005. 주사전자현미경 분석과 X선 미세분석. 청문각.
- 이광찬, 이문수, 1999. 재활용을 위한 전로슬래그의 투수성 고찰(1). 한국지반공학회, 15(4), pp. 69-83.
- 정문영, 오수현, 문재운, 2014. 황화광물의 정적 접촉각과 자연부유도와의 상관성, 한국자원공학회지, 51(2), pp. 240-247.
- 한국철강협회, 2010. 통계자료.
- Chau, T.T., 2009. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces, Minerals Engineering, Vol. 22, pp. 213-219.

- Chung, H.S., 2013. *표면물리화학*, 도서출판 오비기획, Deajeon, pp. 170-206.
- Deng, T. and Chen, J., 1991. *Treatment of oxidized copper ores with emphasis on refractory ores*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 7(3-4) , pp. 175-207.
- Drelich, J., Miller, J.D. and Good, R.J., 1996. *The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques*, J. of Colloid and Interface Science, 179, pp. 37-50.
- Stalidis, G.A., Matis, K.A., Lazaridis, N.K., 1989. *Selective Separation of Cu, Zn, and As from Solution by Flotation Techniques*. SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 24(1&2), pp. 97-109.
- Gorlovskii, S.I., Eropkiny, I., Kursakova, G.M, Koval, E.M., Stresin, V.G., Khobotova, N.P., and Shtchukina, E.E, 1969. *Improvement in concentration technology of some raremetal ores, beased on taking advantage of complexing alkyl hydroxamic acids peculiarties of action*, Miner. Eng., 1, pp. 298-413.
- Huang Hongjun, Zhu Haifeng, Hu Yuehua, 2013. *Hydrophobic-surface of copper from converter slag in the flotation system*. International Journal of Mining Science and Technology, 23, pp 613-617.
- Lee, J.S., Nagarajd, R., Coe, J.E., 1998. *Practical aspects of oxide copper recovery with alkyl hydroxamates*. Minerals Engineering, 10, pp. 929-939.
- Lee, K., Archibald, D., McLean, J., and Reuter, M.A., 2009. *Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors*, Miner. Eng., 22, pp. 395-401.
- Kelebek, S. and Yoruk, S., 2002. *Bubble contact angle variation of sulphide minerals in relation to their self-induced flotation*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 196, pp. 111-119.

- Koichi Kobayashi, 1975. *Effects of Anionic and Cationic Surfactants on the Ion Flotation of Cu^{2+}* . BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 48(4), PP. 1180-1185.
- Yoo, k.k., Keiko Sasaki, Naoki Hiroyoshi, and Masami Tsunekawa, 2004. *Fundamental Study on the Removal of Mn^{2+} in Acid Mine Drainage using Sulfate Reducing Bacteria*, Materials Transactions, 45(7), pp 2422-2428.
- Barbaro, M. , Herrera, R., Urbina, C., Cozza, D., Fuerstenau, A., Marabini, 1997. *Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector*. Int. J. Miner. Process, 50, pp275-287.
- Marmur, A., 1998. *Contact angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 136, pp. 209-215.
- Meiron, T.S., Marmur, A. and Sam Saguy I., 2004. *Contact angle measurement on rough surfaces*, J. of Colloid and Interface Science, 274, pp. 637-644.
- Nagaraj, D.R., 1987. *The Chemistry and application of Chelating or Complexing Agents in Mineral Separations*, Reagents in Mineral Technology, P. Somasundarang and B.M.Moudgil, eds., Marcel Dekker, New York, Ch. 9, pp. 257-334.
- Ogunniyi, I.O. and Vermaak, M.K.G., 2009. *Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines*, Minerals Engineering, Vol.22, No.4, pp. 378-385.
- Peng Huang, Mingli Cao, Qi Liu, 2012. *Using chitosan as a selective depressant in the differential flotation of Cu-Pb sulfides*. International Journal of Mineral Processing, 8-15, pp. 106-109.
- Prestidge, C.A. and Ralston, J., 1996. *Contact angle studies of galena particles*, J. of Colloid and Interface Science, 172, pp. 302-310.
- Raghavan, S., Adamec, E., and Lee, L., 1984. *Sulfidization and flotation of chrysocolla and brochantie*, Miner. Eng., 12, pp. 173-191.

감사의 글

드디어 작지만 소중한 하나의 결실을 맺게 되었습니다. 설렘과 두려움을 안고 시작했던 석과 과정, 이제 비로소 모든 과정을 마치며 지난 시간들을 되돌아봅니다. 석사과정 2년의 시간은 저에게 학문의 길뿐만 아니라 성장의 시간이었고 감사한 삶이었습니다. 제 이름이 찍혀진 논문이지만 결코 제 것이 아님을 잘 알고 있습니다. 대학원 생활 동안 부족한 점이 많았지만 많은 분들의 세심한 배려와 관심 그리고 아낌없는 가르침 덕분에 이 자리까지 올 수 있었습니다. 항상 지지와 격려를 아끼지 않으셨던 모든 분들에게 감사의 마음을 전하고자 합니다.

우선, 저에 대해 끊임없이 관심을 가져주시고 세세한 가르침을 주신 유경근 교수님께 진심으로 존경과 감사의 마음을 올립니다. 교수님은 제 안의 작은 것들을 잘 알아봐 주셨고, 엔지니어로서의 소양 뿐 아니라 삶의 자세에 대한 가르침을 주셨습니다. 교수님의 지도 덕분에 학위과정을 끝까지 마칠 수 있었습니다. 진심으로 감사드립니다. 논문이 완성되는 마지막까지 올바른 질책으로 연구하는 자세와 긴장감을 놓지 않도록 해주시고 미래에 대한 조언과 경험담으로 희망을 보여주셨던 장원일 교수님과 정우근 교수님께도 깊이 감사드립니다. 또한 끊임없는 관심과 충고 그리고 격려를 해주신 신성렬 교수님, 임종세 교수님, 윤지호 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

항상 저를 응원해주시고 대학원 생활에 많은 도움을 주신 안숙현 조교선생님과 사업단 김민혜 선생님께도 감사함을 전합니다.

2년간 항상 버팀목이 되어주었던 자원처리공학 연구실의 모든 구성원들에게도 감사함을 전합니다. 항상 서로의 고민을 공유했던 학부 후배지만 대학원 선배였던 오혁이, 친구 같은 후배 병현이, 든직한 후배 일환이, 부산 아가씨 경혜, 최고의 리액션을 자랑하는 상희, 순하고 착한 후배 혜진이, 시키는 일 군말 없이 해줬던 상현이와 형준이, 항상 저를 잘 따라주던 은옥이와 현지, 요즘 한창

바쁜 지훈, 창표 그리고 경남이 모두에게 연구실 생활을 함께 공유할 수 있어서 기뻛고 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

대학원 생활과 저의 연구에 조언과 도움을 주셨던 광석이 형, 평기 형, 홍기 형, 경배 형, 광훈이 형, 준섭이, 아라 그리고 저의 동기 병규와 용훈이에게도 감사를 표합니다.

대학원 생활을 하면서 힘들 때 격려해주시고 응원해주신 지호형, 판상이형, 휘경이 형, 정우형, 선영이, 효진이에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 대학원 생활에 힘이 되어주고 잘 따라준 성민이, 동훈이, 보람이, 승현이, 유정이, 창현이, 순혜, 윤주 그리고 저의 대학원 유일한 동기인 수진이와 지수에게도 고맙다는 말을 전합니다.

방송국 생활부터 줄 곧 함께 했던 록상이 형과 의익이, 캠퍼스의 낭만을 함께 그렸던 민영이와 기호, 묵묵히 잘 챙겨주었던 연진이와 홍주, 기숙사에서 활력소를 주었던 영록이, 영훈이, 상훈이, 채현이 그리고 준석이에게도 고마운 마음을 전합니다.

부족한 동생을 뒤에서 응원해주던 누나와 매형, 인생의 많은 부분에 있어서 조언을 해주셔서 감사합니다.

마지막으로 자식의 그늘진 곳에서 하염없이 서 계시는 우리 아버지와 어머니, 건강한 모습으로 오랫동안 제 곁에서 지켜봐 주시길 부처님께 기도드리며 항상 잘하는 아들로서 살아갈 것을 약속드립니다. 사랑하고 존경하는 부모님께 이 논문을 바칩니다. 이 외에 제가 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 너무나 많습니다. 그분들의 이름을 모두 새기지 못함을 죄송하게 생각하며, 대신 제 깊은 감사의 말로 이 글을 마칠까 합니다. 진심으로 감사드립니다.