



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월30일
(11) 등록번호 10-1399953
(24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/06 (2006.01) B07B 1/00 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0141072
(22) 출원일자 2013년11월20일
심사청구일자 2013년11월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR100560981 B1
KR100929521 B1
KR100742870 B1
JP2009256764 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
김형석
대전 유성구 어은로 57, 110동 1304호 (어은동, 한빛아파트)
배인국
대전 서구 둔산북로 215, 7동 501호 (둔산동, 가람아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
임승섭

전체 청구항 수 : 총 11 항

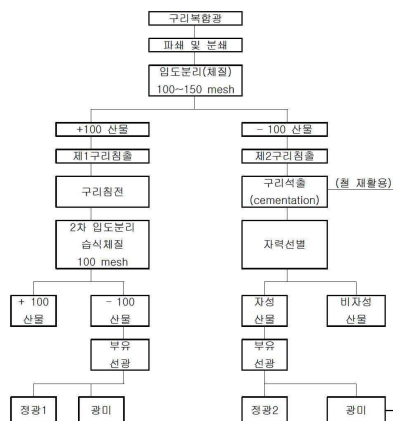
심사관 : 이학왕

(54) 발명의 명칭 **복합 구리광 선광방법**

(57) 요약

본 발명은 복합구리광 선광방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합구리광 선광방법은 맥석광물과 구리함유광물을 포함하며 파쇄 및 분쇄가 완료된 구리복합원광에 대하여 입도분리를 수행하여 제1기준입도보다 큰 산물과 작은 산물을 상호 분리하는 입도분리단계; 입도분리단계에서 제1기준입도 보다 큰 산물에 대하여 산 침출을 통해 상기 구리함유광물 내 구리를 침출하는 제1구리침출단계와, 구리가 침출되어 있는 광액에 황화물 침전제를 투입하여 황화구리를 형성시키는 구리침전단계와, 제1기준입도 이하의 제2기준입도를 기준으로 다시 입도분리를 수행하여 황화구리를 분리해내는 제1구리분리단계를 포함하여 구리 정광을 제조하는 제1정광제조단계; 및 입도분리단계에서 제1기준입도 보다 작은 산물에 대하여 산 침출을 통해 상기 구리함유광물 내 구리를 침출하는 제2구리침출단계와, 구리가 침출되어 있는 광액에 구리에 비하여 이온화 경향이 높으며 자성을 가지는 환원제를 투입하여 세덴테이션 작용을 통해 구리를 환원제의 표면에 석출시키는 구리석출단계와, 구리석출단계 후 자력선별을 통해 광액 내 자성물질을 분리해내는 자력선별단계와, 자력선별단계에서 분리된 자성물질에 대하여 부유선광을 통해 구리를 광액 내에 부유시키고 환원제는 광액 내에 가라앉혀 구리를 분리하는 제2구리분리단계를 포함하여 구리 정광을 제조하는 제2정광제조단계;를 구비하는 것에 특징이 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

서주범

대전 유성구 어은로 57, 106동 306호 (어은동, 한
빛아파트)

김상배

대전 유성구 어은로 57, 110동 1205호 (어은동, 한
빛아파트)

김관호

대전 서구 둔산로 201, 306동 406호 (둔산동, 국화
아파트)

박준형

전북 남원시 용성로 207, 103동 804호 (도통동, 부
영1차아파트)

김기석

대전광역시 유성구 봉명동 노블레스2차 1103호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2009-001
부처명	산업통상자원부
연구사업명	일반사업
연구과제명	해외 금속광물 개발을 위한 활용기술 연구
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2009.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

맥석광물과 구리함유광물을 포함하며 과쇄 및 분쇄가 완료된 구리복합원광에 대하여 입도분리를 수행하여 제1기 준입도보다 큰 산물과 작은 산물을 상호 분리하는 입도분리단계;

상기 입도분리단계에서 상기 제1기준입도 보다 큰 산물에 대하여 산 침출을 통해 상기 구리함유광물 내 구리를 침출하는 제1구리침출단계와, 구리가 침출되어 있는 광액에 황화물 침전제를 투입하여 황화구리를 형성시키는 구리침전단계와, 상기 구리침전단계 후 상기 제1기준입도 이하의 제2기준입도를 기준으로 다시 입도분리를 수행하여 상기 제2기준입도보다 입자가 작은 상기 황화구리를 분리해내는 제1구리분리단계를 포함하여 구리 정광을 제조하는 제1정광제조단계; 및

상기 입도분리단계에서 상기 제1기준입도 보다 작은 산물에 대하여 산 침출을 통해 상기 구리함유광물 내 구리를 침출하는 제2구리침출단계와, 상기 구리가 침출되어 있는 광액에 구리에 비하여 이온화 경향이 높으며 자성을 가지는 환원제를 투입하여 세멘테이션 작용을 통해 구리를 상기 환원제의 표면에 석출시키는 구리석출단계와, 상기 구리석출단계 후 자력선별을 통해 광액 내 자성물질을 분리해내는 자력선별단계와, 상기 자력선별단계에서 분리된 자성물질에 대하여 부유선광을 통해 상기환원제에 부착되어 있는 구리를 광액 내에 부유시키고 구리가 부착되어 있지 않은 환원제는 광액 내에 가라앉혀 상기 구리를 분리하는 제2구리분리단계를 포함하여 구리 정광을 제조하는 제2정광제조단계;를 구비하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입도분리단계에서는 100~150mesh의 스크린을 사용하여 입도를 분리하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1구리침출단계 및 제2구리침출단계는 10~20분 동안 진행하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구리침전단계에서 투입하는 황화물 침전제는 Na_2S , CaS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 또는 이들의 수화물과 유도체들 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1구리분리단계에서는 상기 제2기준입도 보다 작은 산물에 대하여 부유선광을 실시하여 황화구리는 부유시키고 맥석광물은 광액 내에 가라앉혀 상기 황화구리를 분리해 내는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 구리석출단계에서 상기 환원제로는 철을 사용하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 철은 철볼(iron ball)인 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2구리분리단계에서 부유선별을 수행함에 있어서,

포수제는 xanthate류를 사용하며, 기포제는 pine oil을 사용하며, 광액은 pH3~9에서 수행하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2구리분리단계에서 광액 내에 가라앉은 환원제를 분리하여 상기 구리석출단계에서 재사용하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2정광제조단계는,

상기 제2구리침출단계 전에, 파쇄 및 분쇄과정을 거친 상기 구리복합원광에 대하여 부유선광을 통해 상기 맥석 광물 중 하나인 활석은 부유시키고 상기 구리함유광물은 광액 내에 가라앉혀 상기 활석과 구리함유광물을 분리 시킴으로써 활석을 제거하는 활석제거단계를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 구리함유광물은 말라카이트(malachite)인 것을 특징으로 하는 복합 구리광 선광방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 구리광에 대한 선광 공정을 통해 구리 정광을 만드는 방법에 관한 것으로서, 특히 원광 내에 다양한 광물이 혼재되어 있어 구리의 품위가 높지 않은 구리 복합광에 대한 선광방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속의 제조 과정은 채굴, 선광 및 제련의 과정을 거친다. 즉, 유용 금속이 포함되어 있는 원광을 채굴한 후, 다양한 방식의 선광 공정을 거쳐 유용 금속이 일정 함량 이상 포함되어 있는 형태의 정광(concentrate)을 제조하고, 정광을 대상으로 제련 및 정련 과정을 거쳐 금속을 제조한다.

[0003] 예컨대, 구리의 원광은 황동석(chalcopyrite, $CuFeS_2$), 휘동석(chalcocite, Cu_2S), 남동석(azurite, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$), 공작석($Cu_2(OH)_2CO_3$), 적동석(cuprite, Cu_2O) 등이며, 이들 원광에 대하여 선광을 거쳐 구리 정광을 제조하고, 제련 및 정련을 거쳐 구리를 생산하게 된다.

[0004] 자원개발이 장기간 지속되면서 구리의 품위가 높은 원광은 거의 개발이 완료된 상태이며, 현재에는 다양한 광물이 혼재되어 있으며 구리의 품위가 높지 않은 복합광에 대한 개발이 본격적으로 이루어지고 있다.

[0005] 현재 가행중인 콩고 구리광의 경우에도 구리, 칼슘, 마그네슘 등의 다양한 광물이 혼재되어 있으며 맥석의 함량이 매우 높은 복합광 형태이다.

[0006] 도 1에는 콩고의 복합 구리광에서 채취한 말라카이트 원광에 대한 XRD 결과가 나타나 있으며, 도 2는 입도별 성분분석표이다. 도 1 및 도 2를 참고하면 콩고의 말라카이트광의 경우 Spherochalcite, Clinocllore, quartz 및 talc가 복합적으로 나타나고 있으며, 화학적 성분도 매우 다양하게 나타나고 있다.

[0007] 도 3에는 구리광에 대한 전통적으로 선광방법인 비중선별 및 부유선별을 거쳐 제조한 구리 정광에 대한 SEM 사

진이 나타나 있다. 도 1을 참고하면, 구리 복합광에 대하여 전통적 방식으로 제조된 구리 정광에는 칼슘, 구리, 코발트, 마그네슘, 실리카 등 다양한 물질들이 혼재되어 있음을 알 수 있다.

[0008] 즉, 구리의 품위가 높은 원광의 경우 상기한 바와 같은 전통적 선광방법에 의해서도 품위가 높은 구리 정광을 제조할 수 있었다. 그러나, 콩고의 구리광과 같이 구리의 품위가 낮을 뿐만 아니라 다양한 광물들이 혼재되어 있는 복합광의 경우에는, 도 2의 사진에 나타난 바와 같이, 전통적인 방법의 선광으로는 품위 향상에 한계가 있다.

[0009] 특히, 콩고 구리광의 경우 활석(talc)이 매우 높은 함량으로 포함되어 있는데, 활석은 일반적인 맥석과는 달리 소수성을 띠고 있어 구리를 포함하고 있는 타겟 광물과 함께 거동하기 때문에 제거하기가 매우 곤란하다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 구리 복합광에 대하여 스크리닝, 침전, 침출 및 세멘테이션법을 이용하여 구리의 품위를 향상시키고 경제적으로 구리 정광을 제조할 수 있는 개선된 구리 정광 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 구리 복합광 선광방법은, 맥석광물과 말라카이트와 같은 구리함유광물을 포함하며 파쇄 및 분쇄가 완료된 구리복합원광에 대하여 입도분리를 수행하여 제1기준입도보다 큰 산물과 작은 산물을 상호 분리하는 입도분리단계; 상기 입도분리단계에서 상기 제1기준입도 보다 큰 산물에 대하여 산 침출을 통해 상기 구리함유광물 내 구리를 침출하는 제1구리침출단계와, 구리가 침출되어 있는 광액에 황화물 침전제를 투입하여 황화구리를 형성시키는 구리침전단계와, 상기 제1기준입도 이하의 제2기준입도를 기준으로 다시 입도분리를 수행하여 상기 황화구리를 분리해내는 제1구리분리단계를 포함하여 구리 정광을 제조하는 제1정광제조단계; 및 상기 입도분리단계에서 상기 제1기준입도 보다 작은 산물에 대하여 산 침출을 통해 상기 구리함유광물 내 구리를 침출하는 제2구리침출단계와, 상기 구리가 침출되어 있는 광액에 구리에 비하여 이온화 경향이 높으며 자성을 가지는 환원제를 투입하여 세멘테이션 작용을 통해 구리를 상기 환원제의 표면에 석출시키는 구리석출단계와, 상기 구리석출단계 후 자력선별을 통해 광액 내 자성물질을 분리해내는 자력선별단계와, 상기 자력선별단계에서 분리된 자성물질에 대하여 부유선광을 통해 구리를 광액 내에 부유시키고 상기 환원제는 광액 내에 가라앉혀 상기 구리를 분리하는 제2구리분리단계를 포함하여 구리 정광을 제조하는 제2정광제조단계;를 구비하는 것에 특징이 있다.

[0012] 본 발명에서, 상기 입도분리단계에서는 100~150mesh의 스크린을 사용하여 입도를 분리한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제1구리침출단계 및 제2구리침출단계는 10~20분 동안 진행되는 것이 바람직하다.

[0014] 그리고 상기 구리침전단계에서 투입하는 황화물 침전제는 Na_2S , CaS , $(NH_4)_2S$ 또는 이들의 수화물과 유도체들 중 적어도 어느 하나이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제1구리분리단계에서는 상기 제2기준입도 보다 작은 산물에 대하여 부유선광을 실시하여 황화구리는 부유시키고 맥석광물은 광액 내에 가라 앉혀 상기 황화구리를 분리해 낸다.

[0016] 그리고 상기 구리석출단계에서 상기 환원제로는 철 분말을 사용할 수 있으며, 철볼(iron ball)을 사용할 수도 있다.

[0017] 그리고, 상기 제2구리분리단계에서 부유선별을 수행함에 있어서, 포수제는 xanthate류를 사용하며, 기포제는 pine oil을 사용하며, 광액은 pH3~9에서 수행하다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제2구리분리단계에서 광액 내에 가라앉은 환원제를 분리하여 상기 구리석출단계에서 재사용할 수 있다.

[0019] 한편, 상기 제2정광제조단계는, 상기 제2구리침출단계 전에, 파쇄 및 분쇄과정을 거친 상기 구리복합원광에 대하여 부유선광을 통해 상기 맥석광물 중 하나인 활석은 부유시키고 상기 구리함유광물은 광액 내에 가라앉혀 상

기 활석과 구리함유광물을 분리시킴으로써 활석을 제거하는 활석제거단계를 더 구비할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따르면 다양한 광물이 혼재되어 있으며 구리의 품위가 매우 낮은 구리복합광에 대하여 구리의 회수율을 높일 수 있으며, 높은 구리 품위를 가지는 구리 정광을 제조할 수 있다는 이점이 있다.
- [0021] 본 발명에서는 최초로 입도분리를 통해 입도가 큰 산물을 분류한 후, 입도가 큰 산물에 대하여 침출 및 침전을 통해 입도가 매우 작은 황화구리를 형성함으로써 매우 경제적으로 선광을 진행할 수 있다는 이점이 있다.
- [0022] 또한 본 발명에서는 구리를 침출 후 침전 또는 세멘테이션을 이용하여 선광공정에서 가장 높은 코스트를 차지하는 과쇄 및 분쇄 공정을 간소화할 수 있다는 이점이 있다.
- [0023] 또한 본 발명에서는 자성 물질을 세멘테이션에서 사용하여 구리를 자성물질의 표면에 석출시킨다. 이에 따라 자력선별을 이용하여 광액으로부터 구리를 매우 용이하게 분리해낼 수 있다는 이점이 있다.
- [0024] 또한 본 발명에서는 구리 석출을 위해 환원제로 사용된 철 중 구리가 부착되지 않은 환원제는 구리정광 제조단계에서 다시 분리하여 구리석출단계에 재사용할 수 있으므로 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0025] 또한 본 발명에서는 활석과 같은 소수성 물질이 포함되어 있는 원광에 대하여 활석을 먼저 제거하는 전처리 과정을 거침으로써 정광 내 불순물 함유량을 낮추고 구리의 품위를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 콩고 구리광에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 2는 콩고 구리광의 입도별 성분 분석표이다.
- 도 3은 콩고 구리광에 대하여 비중분리 및 부유선별을 거쳐 제조한 구리 정광의 SEM 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 구리광 선광방법의 개략적 흐름도이다.
- 도 5a는 황산에서 각종 금속의 산 침출율을 나타낸 그래프이며, 도 5b는 특히 구리와 코발트의 산 침출율을 확대하여 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 염산에서 각종 금속의 침출율을 각각 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 CuSO_4 용액에 Na_2S 를 첨가하여 코벨라이트가 형성된 모습을 보여주는 사진이다.
- 도 8은 도 7에서 침전된 침전물에 대한 XRD 결과이다.
- 도 9는 침전된 코벨라이트의 입도 분석표이다.
- 도 10은 광액의 pH에 따른 포수제별 황화구리의 부유도를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 광액의 pH에 따른 구리의 세멘테이션 효율을 나타낸 그래프이다.
- 도 12에는 세멘테이션 후 자력선별을 거친 자성산물과 비자성산물에 대한 XRD 결과와, 부유선별 후 부유산물과 광액 내 가라앉은 산물에 대한 XRD 결과를 함께 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 구리광 선광방법에 대하여 첨부된 도면을 참고하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0028] 본 발명은 대상은 구리복합광이다. 구리복합광은 말라카이트와 같은 구리함유광물과 함께 실리카 등의 맥석광물이 포함되어 있다. 그리고 맥석광물에는 경우에 따라 활석과 같은 소수성 물질이 포함되어 있을 수도 있다. 전체 구리복합광에서 구리의 품위는 대략 2~3% 정도이다.
- [0029] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 구리광 선광방법의 개략적 흐름도이다.
- [0030] 도 4를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 구리광 선광방법은 구리복합광에 대한 과쇄 및 분쇄로부터 진행된다. 다만, 본 발명은 이미 과쇄 및 분쇄가 완료된 구리복합광에 대하여 이루어질 수도 있다. 과쇄 및

분쇄는 전체 선광 과정에서 차지하는 코스트가 가장 높은 과정으로서, 선광의 경제성을 향상시키기 위해서는 분쇄된 원광의 입도별 구리 함량을 고려하여 가급적 분쇄 공정을 간소화하는 것이 바람직하다.

- [0031] 전통적인 구리광 선광에서는 비중분리 및 부유선별에 입각하기 때문에 원광에 대한 분쇄를 충분히 진행하여 단체분리율을 높이는 것이 효율적이지만, 본 발명에서는 침출 및 침전법을 사용함으로써 파쇄 및 분쇄에 따른 단체분리율을 높일 필요가 없어 경제적이다.
- [0032] 분쇄 및 파쇄가 완료된 구리복합광에 대하여 입도분리단계를 실시한다. 입도분리단계에서는 체질을 통해 제1기준입도 보다 큰 산물과 작은 산물을 상호 분리한다. 제1기준입도는 구리복합광의 조건에 따라 달라질 수 있으며, 대략 100~150mesh의 스크린(체)을 통과한 산물과 통과하지 못한 산물로 분리한다. 예컨대, 100mesh의 체는 대략 한 변이 0.147mm인 정사각형 공극이 연속적으로 형성되어 있다.
- [0033] 입도분리가 완료되면 제1기준입도에 비하여 입도가 큰 산물에 대해서는 침출 및 침전법을 이용한 제1정광제조단계를 통해서 구리 정광을 제조하게 되며, 제1기준입도에 비하여 입도가 작은 산물에 대해서는 침출 및 세멘테이션법을 이용한 제2정광제조단계를 통해서 구리 정광을 제조하게 된다.
- [0034] 먼저 제1정광제조단계에 대하여 설명한 후 제2정광제조단계에 대하여 계속하여 설명하기로 한다.
- [0035] 제1정광제조단계에서는 침출 및 침전법을 사용한다. 다만, 구리복합광에 활석과 같은 소수성 물질이 포함되어 있는 경우라면 활석제거단계를 수행할 수도 있다. 그러나 활석제거단계는 선택적인 사항이며 필수적으로 활석제거를 수행할 필요는 없다.
- [0036] 본 발명에 따른 선광방법의 제1정광제조단계의 마지막 과정에서는 부유선별을 통해 황화구리만을 분리하는데, 활석과 같은 소수성 광물은 부유선별시 황화구리와 동일한 거동을 나타내므로 부유선별의 효율을 떨어트리는 원인이 된다. 이에 본 발명에서는 먼저 활석을 제거하는 전처리를 수행하며, 이 전처리 역시 부유선별을 통해 이루어진다.
- [0037] 우선 부유선별에 대하여 간략하게 설명하다. 부유선별 또는 부유선광은 파쇄 및 분쇄 과정을 거친 광물을 물과 같은 부선 용수에 혼합시켜 광액(또는 펄프)을 형성한 후, 광액의 pH를 조절하고, 포수제 및 기포제 등의 부선 시약을 광액에 투입하여 친수성 광물과 소수성 광물을 상호 분리해내는 과정이다. 즉, 광물에 따라 광물표면은 친수성 또는 소수성으로 형성되는데, 광물의 비중과는 무관하게 소수성 광물은 펄프의 표면에 떠오르고, 친수성 광물은 펄프 내에 가라앉는(펄프 내에 존재) 성질을 이용하여 친수성 광물과 소수성 광물을 분리하는 것이다.
- [0038] 소수성 광물이 펄프에서 잘 부유할 수 있게 하려면 기포를 공급한다. 소수성 광물은 기포에 부착되면 부유율이 상승되기 때문이다. 기포가 펄프 내에서 지속적으로 유지될 수 있게 하려면 펄프 내에 기포제를 투입하여 물의 표면 장력을 낮추어줄 필요가 있다.
- [0039] 또한 상호 분리시켜야 하는 두 개의 광물의 표면이 모두 친수성을 띠는 경우라면, 이들 중 특정 광물에만 결합되는 포수제를 투입하여 그 특정 광물의 표면을 소수성으로 개질시켜 두 개의 광물을 서로 분리한다.
- [0040] 본 실시예에서 구리복합광의 경우 구리함유광물인 말라카이트는 친수성을 띠며, 실리카 등 함량이 높은 맥석광물 역시 친수성을 띠므로 부유선광에서 광액 내에 가라앉게 된다. 그러나 맥석광물 중 활석의 경우 소수성을 띠므로 부유선광에서 광액 내에 부유하므로 부유선광을 통해 활석을 제거할 수 있다.
- [0041] 본 실시예에서 활석제거단계에서는 포수제로서 kerosine과 같은 유류를, 기포제로는 MIBC(Methyl Isobutyl Carbinol)를 사용할 수 있다.
- [0042] 상기한 바와 같이 활석제거단계를 통해 활석이 부유되면, 부유된 활석을 건어내서 제거한다.
- [0043] 활석이 제거된 후에는 제1구리침출단계를 수행한다.
- [0044] 구리복합광의 경우 다양한 광물들이 포함되어 있을 뿐만 아니라 구리의 품위가 높지 않으므로 상기한 바와 같이 전통적인 구리광에 대한 선광방법으로는 품위가 높은 구리 정광을 얻을 수 없으며, 높은 회수율도 기대할 수 없다.
- [0045] 이에 본 발명에서는 구리를 침출시키는 방법을 채택하였다. 구리침출단계에서는 광액 내에 산을 투입하여 구리함유광물 내 구리를 광액 내로 침출시킨다. 산으로는 황산, 염산, 질산 등을 이용할 수 있으며, 원광 내 구리함량 대비 2~3 몰당량 이상의 산을 투입함으로써 구리함유광물 내 구리를 침출시킬 수 있다.

- [0046] 황산에서 구리함유광물인 말라카이트로부터 구리가 침출되는 반응은 아래의 화학식(1)로 나타낼 수 있다.
- [0047] $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4(aq) + CO_2 + 3H_2O \dots$ 화학식(1)
- [0048] 말라카이트 이외의 다른 구리산화광의 경우도 아래의 화학식(2)~(4)으로 표현되는 반응에 의하여 산 침출이 가능하다.
- [0049] $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CuSO_4(aq) + 2CO_2 + 4H_2O \dots$ 화학식(2)
- [0050] $CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4(aq) + H_2O \dots$ 화학식(3)
- [0051] $CuSiO_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4(aq) + SiO_2 + 3H_2O \dots$ 화학식(4)
- [0052] 특히, 본 발명에서 구리침출단계는 10~20분 정도의 매우 짧은 시간 동안 수행하는데 특징이 있다. 침출 시간을 이렇게 짧게 설정하는 이유는 공정의 신속화의 측면에서도 유리하지만, 특히 원광 내 다른 금속의 침출을 제한하는데 주된 목적이 있다.
- [0053] 도 5a는 황산에서 각종 금속의 산 침출율을 나타낸 그래프이며, 도 5b는 특히 구리와 코발트의 산 침출율을 확대하여 나타낸 그래프이다. 도 5a를 참고하면, 구리는 황산이 투입되면 초기부터 높은 침출율을 나타내는 반면, 철, 코발트 등 다른 금속들은 시간의 경과에 따라 점진적으로 침출되는 것을 볼 수 있다. 특히 콩고의 구리광의 경우 코발트가 많이 포함되어 있는데, 도 5b를 참고하면, 구리와 코발트에서도 이러한 경향성을 나타낸다. 도 6은 염산에서 각종 금속의 침출율을 각각 나타낸 그래프인데, 염산에서도 마찬가지로 구리는 초반에 급속하게 침출되는데 비하여, 다른 금속들은 점진적으로 침출되는 경향성을 띤다.
- [0054] 따라서, 본 발명에서는 10분 내지 20분 사이에 산 침출을 수행함으로써, 구리와 다른 금속들의 침출을 차이를 적극적으로 활용하였다. 이를 통해 광액 내에 구리는 이온 상태로 녹아나지만 다른 금속들은 고체 상태를 유지하게 함으로써 구리에 대한 선별 효율을 향상시킨다.
- [0055] 상기한 바와 같이, 구리침출단계가 완료되면 구리침전단계를 수행한다.
- [0056] 구리침전단계에서는 구리가 녹아 있는 광액에 황화물 침전제를 투입하여 구리를 황화구리 형태로 침전시킨다. 본 실시예에서는 황화물 침전제로서 Na_2S 를 사용하였으며, 아래의 화학식(5)에 의하여 황화구리(covellite, CuS)를 고체 상태로 형성한다.
- [0057] $CuSO_4 + Na_2S \rightarrow CuS(s) + Na_2SO_4 \dots$ 화학식(5)
- [0058] 황화물 침전제는 원광 내 구리의 함량 대비 1~3 몰 당량을 첨가하여, 광액 내에 녹아 있는 구리 이온이 모두 침전될 수 있도록 한다.
- [0059] 도 7은 $CuSO_4$ 용액에 Na_2S 를 첨가하여 반응을 살펴 본 실험에서 코벨라이트가 침전된 모습을 보여주는 사진이며, 도 8은 도 7에서 침전된 침전물에 대한 XRD 결과이다.
- [0060] 도 7을 참고하면, 비이커의 하부에 검은색 침전물이 발생하였으며, 이 침전물에 대한 XRD 결과 침전물이 코벨라이트인 것을 확인하였다.
- [0061] 한편, 황화물 침전제로는 상기한 Na_2S 이외에도, CaS , $(NH_4)_2S$ 등 구리 이온에게 황을 공급하여 황화구리를 형성할 수 있는 다양한 물질이 사용될 수 있다.
- [0062] 상기한 바와 같이 광액 내에 침전된 황화구리는 입도가 매우 작게 형성되는 점에 특징이 있다. 도 9에는 침전된 코벨라이트의 입도 분석표가 나타나 있다. 도 9를 참고하면, 코벨라이트는 평균 입도 $15 \mu m$ 정도의 작은 입자를 형성한다.
- [0063] 본 발명에서는 입도의 차이를 이용하여 용이하게 코벨라이트만을 분리해낼 수 있다. 즉, 제1정광제조단계는 입도분리를 통해 100mesh 스크린을 통과하지 못한 산물을 대상으로 공정을 수행하였는데, 코벨라이트는 평균 입도 $15 \mu m$ 정도의 작은 입자를 형성하므로, 광액에는 100mesh 이상의 큰 입자들과 $15 \mu m$ 정도의 코벨라이트가 혼재하는 상황이다. 이에 다시 입도분리를 수행하면 코벨라이트를 용이하게 분리해낼 수 있다.
- [0064] 즉, 제1기준입도 이하의 입도를 기준(제2기준입도)으로 입도분리를 수행하면, 맥석광물들은 스크린을 통과하지 못하며, 코벨라이트는 스크린을 통과할 수 있다.

- [0065] 이렇게 2차 입도분리를 통해 코벨라이트를 광액으로부터 분리해낸 후에는 구리 정광에서부터 불순물을 제거하고 구리의 품위를 향상시키기 위하여 부유선광을 실시한다. 즉, 광액 내 황화구리(코벨라이트)는 소수성을 띠지만 다른 맥석광물들은 친수성을 띠는 점을 이용하여, 부유선광을 통해 황화구리만을 부유시키고 다른 맥석광물들은 가라앉혀 황화구리와 맥석광물을 분리하는 과정이다.
- [0066] 황화구리를 부유시키기 위한 부유선광에서 포수제는 xanthate류를 사용하며 기포제로는 pine oil을 사용한다. 그리고 광액의 pH는 3~9 범위를 유지한다. 본 연구진에서는 광액 내 황화구리의 부유도를 증대시키기 위하여 다양한 포수제와 기포제를 사용하여 실험을 수행하였으며, pH3~9 범위에서 xanthate류 포수제를 사용할 때 황화구리가 가장 높은 부유도를 나타내는 것을 확인하였다.
- [0067] 도 10은 광액의 pH에 따른 포수제별 황화구리의 부유도를 나타낸 그래프이다. 도 10을 참고하면, Na-ISP(sodium isopropyl xanthate) 및 Na-AX(sodium amyl xanthate)의 경우 pH3~9의 범위에서 부유율이 매우 높게 나타나는 것을 확인하였다.
- [0068] 위와 같이 광액에 산 또는 염기를 투입하여 광액의 pH를 조절한 후, xanthate류의 포수제 및 기포제를 사용하여 부유선광을 실시하면 황화구리는 광액의 표면에 부유하고 나머지 맥석광물들은 광액 내에 가라앉아 있으므로, 황화구리만을 광액으로부터 분리하여 정광으로 사용할 수 있다.
- [0069] 이상에서 설명한 바와 같이, 제1정광 제조단계에서는 1차 입도분리에서 입도가 큰 광물을 대상으로 하여 침출, 침전, 2차 입도분리 및 부유선광을 통해 구리 정광을 형성하며, 실험 결과 구리 회수율은 85%로 나타났으며, 구리의 품위는 46.12%로 매우 높게 나타났다. 제1정광제조단계에서 얻어진 구리의 품위는 기존의 전통적 방법을 이용하여 구리 복합광에 대한 구리 정광을 제조하였을 때에 비하여 현저히 높은 것으로 확인되었다.
- [0070] 한편, 1차 입도분리를 통해 기준입도에 비하여 작은 입자를 가지는 광물에 대해서는 상기한 바와 같이 제2정광 제조단계를 통해 구리 정광을 제조한다.
- [0071] 제2정광제조단계도 제1정광제조단계와 마찬가지로 우선 구리를 침출하는 제2구리침출단계로부터 시작한다. 제2구리침출단계는 앞에서 설명한 제1구리침출단계와 동일한 방법으로 수행되므로 앞에서 설명한 사항으로 같음한다.
- [0072] 제2구리침출단계가 완료되면, 세멘테이션(cementation)을 이용하여 구리석출단계를 수행한다.
- [0073] 구리석출단계에서는 구리가 녹아 있는 광액에 환원제를 투입하여 구리를 석출시킨다. 좀 더 구체적으로 설명하면, 환원제는 구리보다 이온화 경향이 높으며, 자성을 띠는 물질을 사용한다. 본 실시예에서는 철(iron) 분말을 투입하여 아래의 화학식(6)과 같은 반응을 유도한다.
- [0074]
$$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+} \dots \text{화학식(6)}$$
- [0075] 즉, 철은 구리에 비하여 이온화 경향이 높기 때문에 pH가 낮은 광액 내에서 이온화하고, 구리는 철에서 나온 전자를 제공받아 환원되어 고체로 석출된다. 광액의 pH에 따른 구리의 세멘테이션 효율을 실험하였으며, 그 결과가 도 11에 나타나 있다. 도 11에 나타난 실험 결과 그래프는, 2M의 CuSO4 용액에서 구리 품위 3%, 농도 20%인 광액에서 구리 대비 2당량의 철 분말을 투입하여 pH에 따른 구리의 세멘테이션 효율을 나타낸 것이다. 도 11의 그래프를 참고하면, 광액의 pH1.5~4에서 구리는 10분 내에 거의 100%가 석출되는 것을 확인하였다.
- [0076] 다만, 세멘테이션 과정에서 철이 모두 이온화되지는 않으며, 실질적으로는 구리가 철 분말의 표면에 석출된다. 구리가 철 분말의 표면에 석출되면 철 분말의 표면에 광액 내에 노출되지 않으므로 더 이상 용해되지 않는다는 점을 이용한다. 구리가 철 분말의 표면에서 석출되는 것을 효율적으로 보장하기 위하여, 철 분말의 투입량은 원광 내 구리의 함량 대비 적어도 1 당량 이상이 되어야 하며, 바람직하게는 2~3 당량이 되어야 한다.
- [0077] 또한, 본 발명의 다른 실시예에서는 철 분말 대신 철 볼을 사용할 수도 있다. 철 볼은 0.1mm 내지 수 mm 정도의 직경을 가지므로, 철 볼로부터 일부 철이 용해되지만 구리가 석출될 수 있는 표면을 제공할 수 있다.
- [0078] 상기한 바와 같이, 구리침출단계 및 구리석출단계를 거쳐 광액 내에 구리가 석출되면 광액 내에서 구리를 분리시킬 필요가 있다.
- [0079] 본 발명에서는 자력선별을 이용하여 매우 간단하면서도 효과적으로 구리를 분리해낼 수 있다. 자력선별단계에서는 습식 자력선별을 통해 광액을 자석에 접근시키면 자성산물은 자력에 의하여 분리되고 비자성산물은 광액 내에 그대로 잔존한다. 구리는 자성물질인 철 분말의 표면에 석출되어 있으므로, 철 분말과 함께 자석에 의하

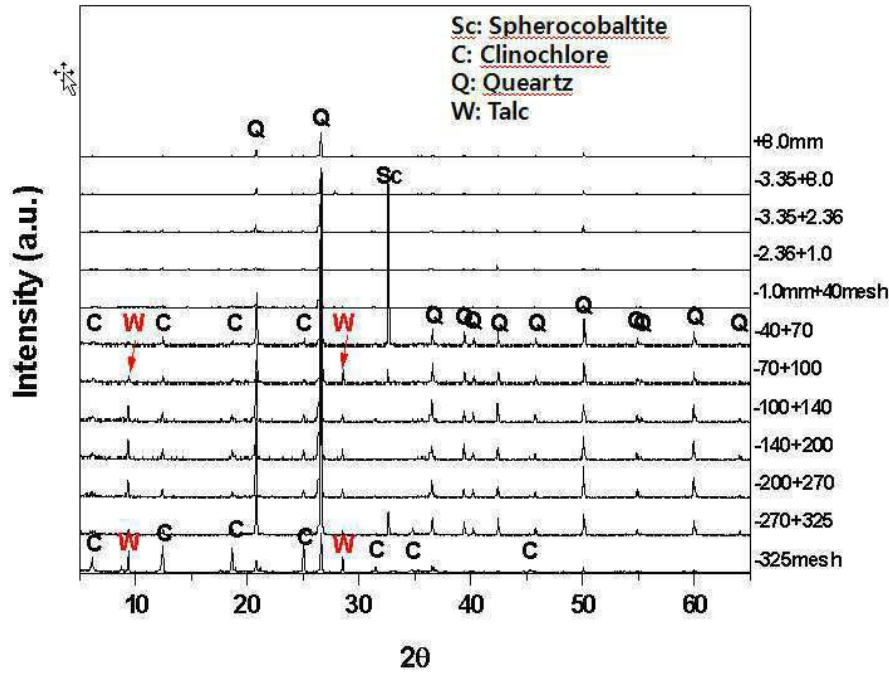
여 분리되며, 실리카 등의 맥석광물은 자성을 띠지 않으므로 광액 내에 잔존하게 된다. 자석의 세기는 다양할 수 있으며, 본 실시예에서는 100gauss 정도의 세기를 지닌 자석을 사용하였다.

- [0080] 상기한 바와 같이 자력선별에 의하여 분류된 자성산물로부터 구리-철 복합체와 철을 상호 분리시켜 구리 정광을 제조하기 위한 구리정광 제조단계를 수행한다.
- [0081] 광액의 pH에 따라 포수제와 기포제를 선택하여 구리와 철이 상호 부착되어 있는 구리-철 복합체와 철 분말을 상호 분리할 수 있다. 포수제로는 kerosene과 같은 유류, Xanthate류 또는 phosphate류를 사용할 수 있으며, 기포제로는 pine oil 등을 사용할 수 있다.
- [0082] 구리정광 제조단계에서 부유선별을 시행하면, 구리-철 복합체는 광액 내에 부유되며 맥석광물 및 구리가 부착되지 않은 철은 광액 내에 잔존하게 된다.
- [0083] 한편, 광액 내에 남아 있는 철 분말은 자력선별 등을 이용하여 광액 내에서 분리한 후, 다시 구리석출단계에 재 활용할 수 있다. 구리-철 복합체는 별도의 공정을 통해 구리와 철을 매우 간단하게 분리할 수도 있지만, 제련 공정에서도 매우 용이하게 분리할 수 있다.
- [0084] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 상기한 바와 같이 구리 침출, 세멘테이션, 자력선별 및 부유선별을 통해 최종적으로 구리 정광을 제조한다. 본 연구진은 세멘테이션 후 자력선별을 거친 자성산물과 비자성산물에 대하여 XRD를 시행하였으며, 부유선별 후 부유산물과 광액 내 가라앉은 산물에 대하여도 XRD를 시행하여 그 결과를 도 12에 함께 표시하였다.
- [0085] 도 12를 참고하면, 세멘테이션 후 자성산물에서는 구리(Cu)의 피크가 나타나며 비자성산물에서는 구리 피크가 나타나지 않았다. 또한 자성산물에서도 quartz(q)가 나타나긴 하지만, 비자성산물에 비하여 현저하게 낮은 것을 확인하였다.
- [0086] 또한 부유선별 후 부유산물(concentrate)에서는 구리 피크가 확인되었으며, 광액 내에 가라앉은 광미(tailing)에서는 주로 quartz만 있는 것이 확인되었다. 광미의 조성을 분석한 결과 구리는 1.6중량%에 불과하였으며, 철은 39.2중량%로 나타났다.
- [0087] 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 방법을 이용하여 구리 품위가 2.5%인 콩고의 말라카이트광에 대한 선광을 실시한 결과 정광 내 구리 품위는 44.9%의로 매우 높게 나타났으며, 회수율은 70.5%에 달했다. 정광 내 구리의 품위는 전통적 방법으로 구리 복합광을 이용하여 제조한 구리 정광에 비하여 현저히 높은 것으로 확인되었다.
- [0088] 본 발명에 따르면 다양한 광물이 혼재되어 있으며 구리의 품위가 매우 낮은 구리복합광에 대하여 구리의 회수율을 높일 수 있으며, 높은 구리 품위를 가지는 구리 정광을 제조할 수 있다는 이점이 있다.
- [0089] 본 발명에서는 최초로 입도분리를 통해 입도가 큰 산물을 분류한 후, 입도가 큰 산물에 대하여 침출 및 침전을 통해 입도가 매우 작은 황화구리를 형성함으로써 매우 경제적으로 선광을 진행할 수 있다는 이점이 있다.
- [0090] 또한 본 발명에서는 구리를 침출 후 침전 또는 세멘테이션을 이용하여 선광공정에서 가장 높은 코스트를 차지하는 과쇄 및 분쇄 공정을 간소화할 수 있다는 이점이 있다.
- [0091] 또한 본 발명에서는 자성 물질을 세멘테이션에서 사용하여 구리를 자성물질의 표면에 석출시킨다. 이에 따라 자력선별을 이용하여 광액으로부터 구리를 매우 용이하게 분리해낼 수 있다는 이점이 있다.
- [0092] 또한 본 발명에서는 구리 석출을 위해 환원제로 사용된 철을 구리정광 제조단계에서 다시 분리하여 구리석출단계에 재사용할 수 있으므로 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0093] 또한 본 발명에서는 활석과 같은 소수성 물질이 포함되어 있는 원광에 대하여 활석을 먼저 제거하는 전처리 과정을 거침으로써 정광 내 불순물 함유량을 낮추고 구리의 품위를 높일 수 있다.
- [0094] 지금까지 활석제거단계에서 포수제는 유류, 기포제는 MIBC인 것으로 설명하였으나, 소수성을 가지는 활석을 부유시킬 수 있는 한 다른 부선시약을 사용할 수도 있다. 마찬가지로 본 발명에서 사용하는 기포제 및 포수제는 위에서 언급한 것들 이외에 다양한 포수제와 기포제가 사용될 수 있다.
- [0095] 또한 구리침출단계는 활석제거단계에서 사용한 광액에 산을 직접 투입하여 공정을 간소화하는 것으로 설명하였지만, 광액 내의 원광을 분리한 후 별도의 공정으로 산 침출을 수행할 수도 있다.
- [0096] 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분

아에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구 범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

도면

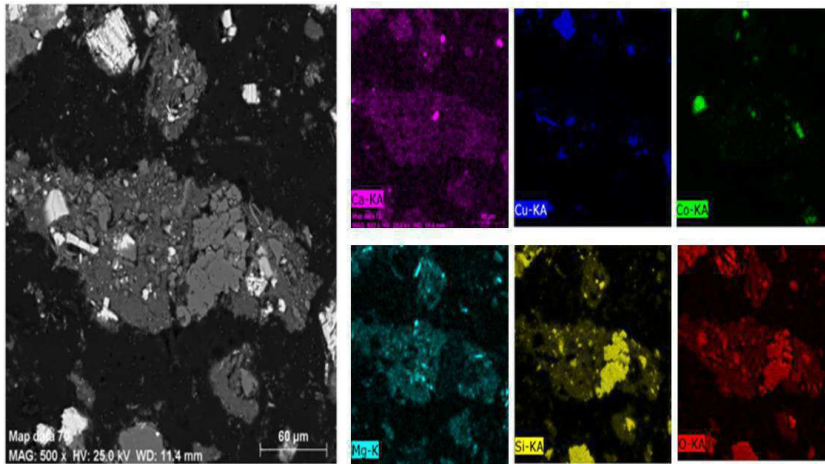
도면1



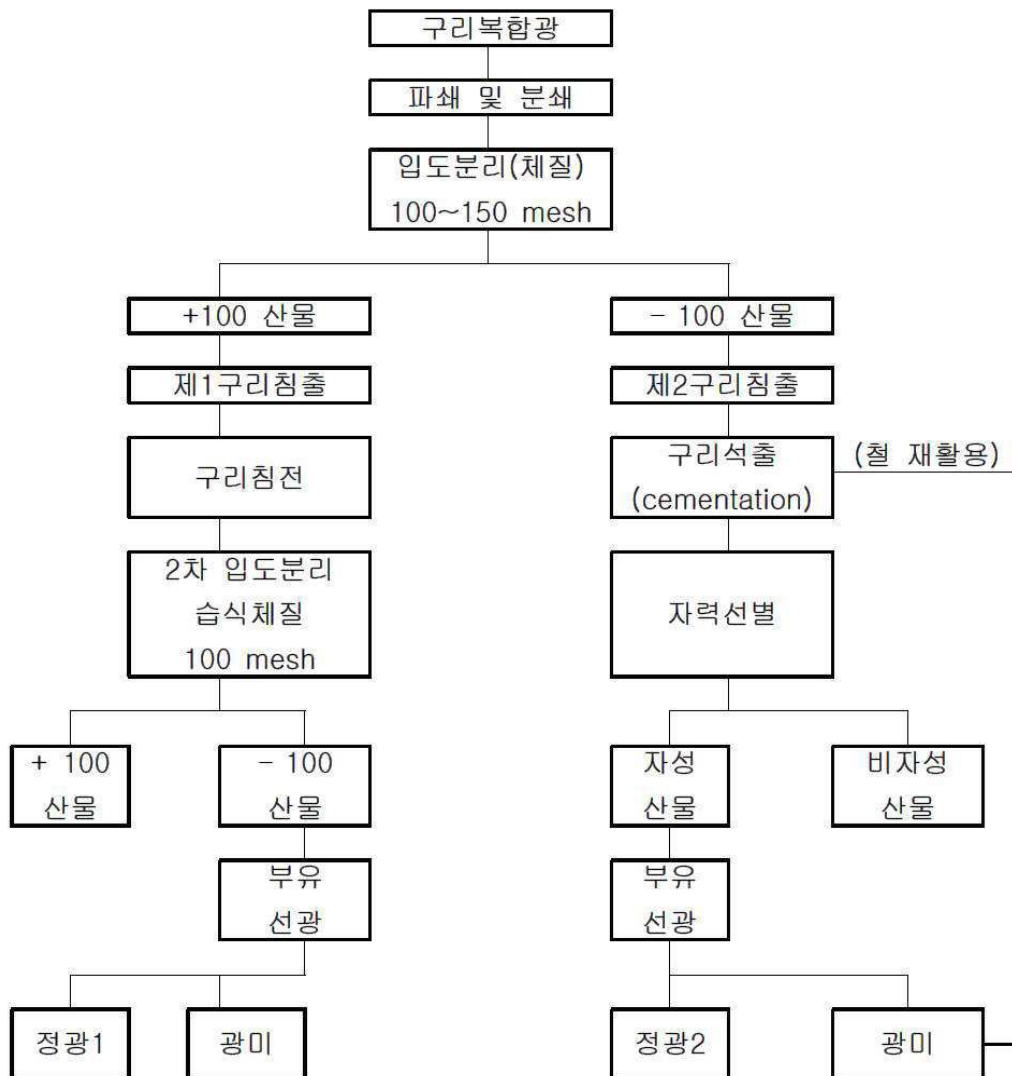
도면2

입도	灰분 (%)	Chemical composition (wt.%)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cu	Co	Ni
+8.0mm	5.08	53.64	6.52	13.44	0.4	9.96	0.35	0.41	0.29	0.18	3.41	1.89	0.07
-4.65	9.22	50.94	7.61	12.74	4.08	8.35	0.61	0.54	0.18	0.15	3.09	0.53	0.04
-0.99	3.91	56.71	5.79	10.53	0.55	9.21	0.31	0.34	0.36	0.18	3.78	2.72	0.13
-2.36+1.0mm	9.43	52.3	6.6	10.64	0.39	10.41	0.38	0.36	0.51	0.27	4.69	2.94	0.16
-1.0mm+40mesh	9.99	53.07	6.69	11.27	0.45	9.34	0.44	0.37	0.71	0.32	3.42	3.71	0.2
-40+70mesh	7.71	58.84	6.28	10.1	0.46	7.74	0.42	0.36	0.77	0.32	2.35	3.21	0.18
-70+100	6.82	62.43	6.04	8.95	0.66	7.46	0.42	0.41	0.91	0.28	1.91	2.62	0.15
-100+140	5.01	67.26	5.07	7.67	0.48	6.77	0.37	0.31	0.97	0.24	1.74	2.14	0.13
-140+200	3.99	69.51	4.59	7.26	0.29	6.57	0.34	0.29	1.02	0.23	1.68	1.91	0.12
-200+270	6.66	66.36	5.67	7.45	0.28	8.34	0.46	0.34	1.12	0.24	1.77	1.81	0.12
-270+325	3.07	67.64	5.61	7.58	0.29	7.68	0.49	0.41	0.92	0.22	1.53	1.53	0.11
-325mesh	29.11	34.82	12.27	18.53	0.2	15.52	1.02	0.68	1.22	0.37	2.23	1.56	0.2
평균		51.44	8	12.58	0.7	10.57	0.6	0.47	0.83	0.28	2.67	2.13	0.15

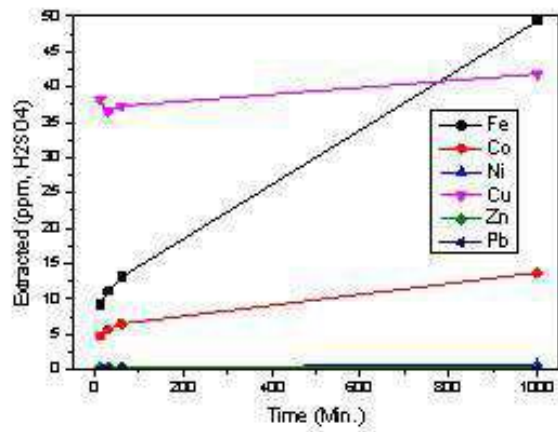
도면3



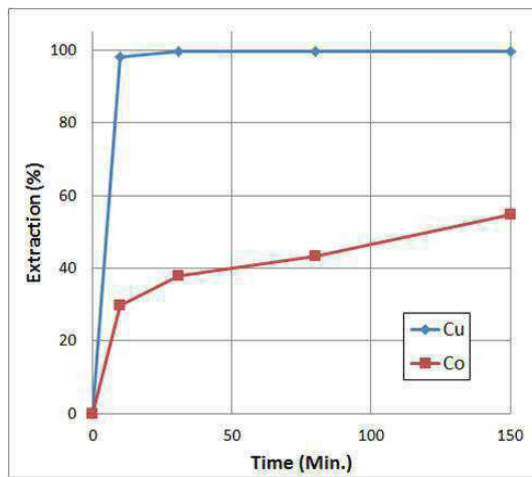
도면4



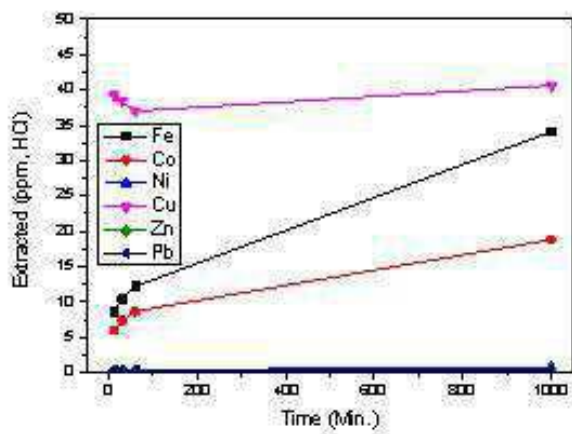
도면5a



도면5b



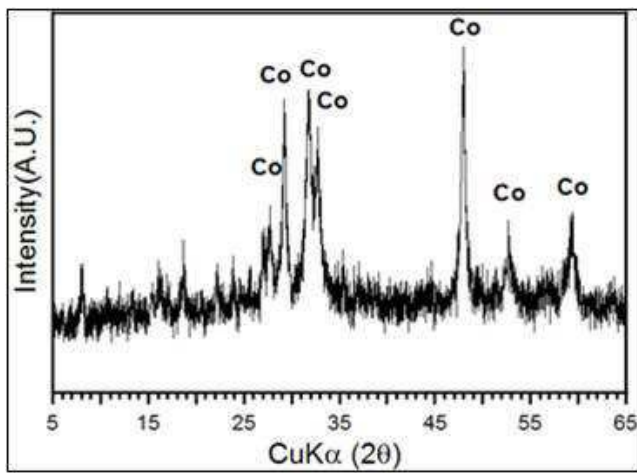
도면6



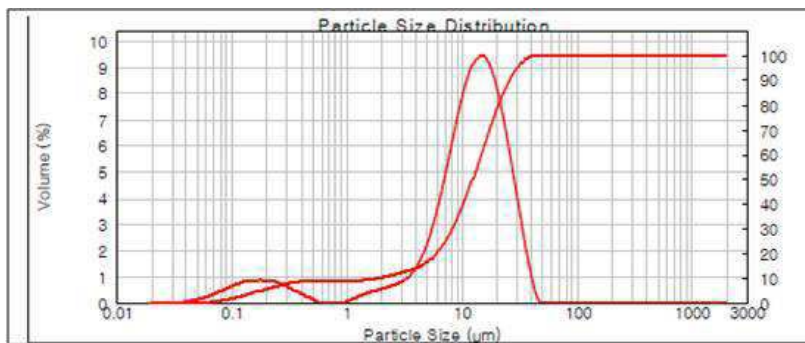
도면7



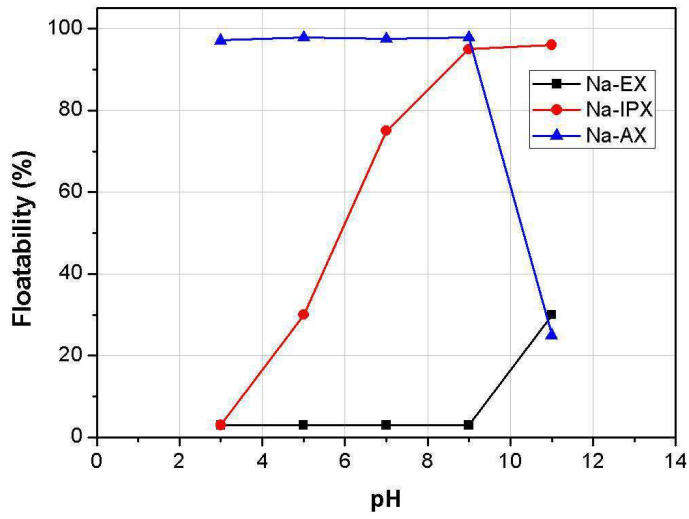
도면8



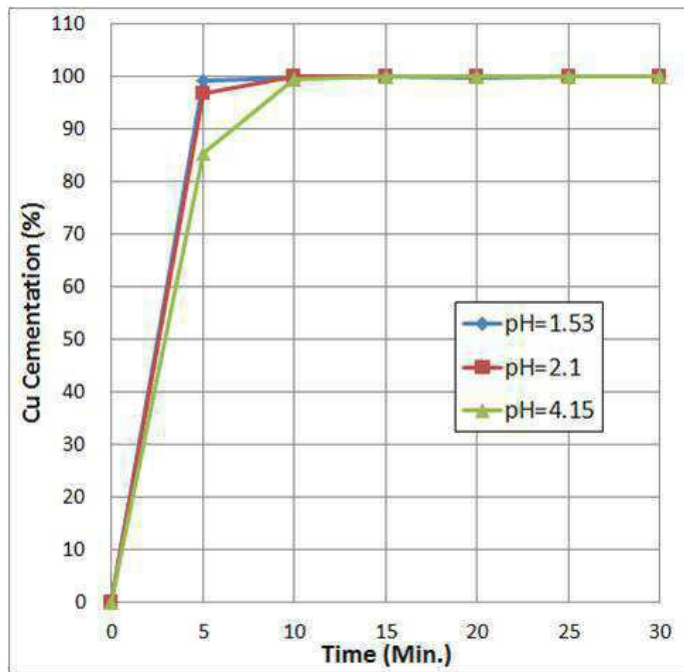
도면9



도면10



도면11



도면12

