



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월02일
 (11) 등록번호 10-1652993
 (24) 등록일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 3/00 (2006.01) B02C 1/02 (2006.01)
 B02C 2/00 (2006.01) B03D 1/002 (2006.01)
 B03D 1/06 (2006.01) B07B 1/00 (2006.01)
 C22B 1/14 (2006.01) C22B 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C22B 25/04 (2013.01)
 B02C 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0036121

(22) 출원일자 2016년03월25일

심사청구일자 2016년03월25일

(56) 선행기술조사문헌

최희경, 백상호, 김수강, 고상모, 전호석, 올레인 산을 이용한 산성영역에서 주석광의 부유선별 특성연구, 한국자원공학회지, 52권 3호, pp.294-301*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

전호석

대전광역시 서구 둔산북로 215 가람아파트 8동 1401호

김병근

대전광역시 유성구 배울2로 114

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 **부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법**

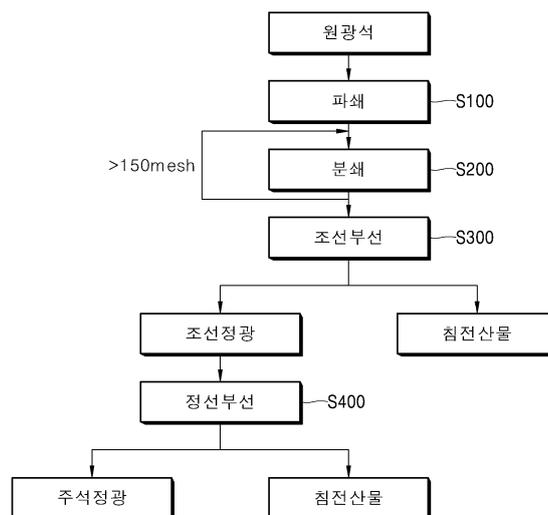
(57) 요약

본 발명은 광장에서 채취한 원광석을 파쇄하는 단계(제1단계); 상기 파쇄된 원광석을 150 메쉬(mesh) 미만으로 분쇄하여 입도를 균질화 하는 단계(제2단계); 상기 균질화된 원광석에 시약을 첨가하고 광액농도를 조절하여 교반하며, 조선부선을 통해 조선정광을 수득하는 단계(제3단계); 및

상기 조선정광을 정선부선하여 주석정광을 회수하는 단계(제4단계);를 포함하는 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법을 제공한다.

따라서 국내 광장에서 산출되는 주석광에서 최적의 품위 및 회수율로 주석정광을 회수할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B02C 2/00 (2013.01)
B03D 1/002 (2013.01)
B03D 1/06 (2013.01)
B07B 1/00 (2013.01)
C22B 1/14 (2013.01)
C22B 3/0004 (2013.01)

김수강

대전광역시 유성구 신성남로 77-13 202호 (신성동, 은성빌라)

(72) 발명자

최희경

부산광역시 남구 동명로 101번다길 26 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2015-038
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 한국지질자원연구원 주요사업
연구과제명 홍천지역 사광상으로부터 희유자원 확보를 위한 선광 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국지질자원연구원
연구기간 2015.01.01 ~ 2017.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

광상에서 채취한 원광석을 파쇄하는 단계(제1단계);

상기 파쇄된 원광석을 150 메쉬(mesh) 미만으로 분쇄하여 입도를 균질화 하는 단계(제2단계);

상기 균질화된 원광석에 시약을 첨가하고 광역농도를 조절하여 교반하며, 조선부선을 통해 조선정광을 수득하는 단계(제3단계); 및

상기 조선정광을 정선부선하여 주석정광을 회수하는 단계(제4단계);를 포함하되,

상기 제3단계에서 시약의 첨가는,

억제제를 첨가하여 3 내지 5분간 교반하고, 포수제를 첨가하고 1 내지 2분간 교반하며, 기포제를 첨가하여 30초간 교반하며,

상기 억제제는,

실리코플루오르화나트륨(sodium silicofluoride)이고, 500 내지 1500 g/t으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 분쇄된 원광석이,

150 메쉬(mesh) 이상인 경우에는 다시 반복 분쇄하여 입도를 균질하게 하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 원광석은,

국내 광상에 부존되어 있는 주석광으로서, 석석(cassiterite; SnO_2)과 맥석광물로 이루어진 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 맥석광물은,

석영, 백운모, 조장석, 녹니석 및 각섬석으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 광물을 함유하는 규산염 광물인 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 파쇄는

조크러셔 또는 콘크러셔를 사용하여 상기 원광석을 파쇄하여 평균 입도를 감소시키는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 분쇄는

로드 밀을 이용하여 상기 제1단계에서 파쇄된 원광석을 평균 입도가 150(mesh) 미만이 되도록 분쇄하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서

pH조절제로 황산 및 수산화나트륨을 첨가하여 조선부선 및 정선부선 과정 동안 광액의 pH를 4 내지 7로 유지하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 광액농도는,

20 내지 30 %로 조절되는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 교반은,

1500 내지 1800 rpm 수행되는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 교반은,

상기 광액의 온도를 15 내지 75 °C로 유지하여 수행하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 포수제는,

알킬-하이드록삼산(alkyl-hydroxamic acid) 이고, 500 내지 700 g/t으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 포수제로 알킬-하이드록삼산(alkyl-hydroxamic acid)를 사용하는 경우에는 상기 억제제로 실리코플루오르화나트륨(sodium silicofluoride)를 사용하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제4단계의 정선부선은,

2 내지 4회 수행되어 주석정광을 회수하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 조선평광을 수득하고, 침전되는 산물을 회수하고, 상기 제4단계에서 주석정광을 수득하고, 침전되는 산물을 회수하여 처리하는 것을 특징으로 하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주석을 포함하는 저품위 주석광으로부터 고품위 주석정광을 회수할 수 있는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 본 발명은 주석을 포함하는 저품위 주석광으로부터 고품위 주석정광을 회수할 수 있는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에 관한 것이다.

[0004] 주석은 화학적으로 다른 금속들과 용이하게 합금이 되는 특징 때문에 도금, 합금, 다이캐스팅, 금속화학 등에 이용되고 있으며, 부식을 방지하는데 없어서는 안 될 금속이다. 또한 전자, 배관 및 PVC 안전장치 부문 뎀납용으로 주석의 사용이 급증하면서 그 입지가 향상되고 있지만, 우리나라의 경우 주석이 생산되지 않아 연간 약 1,217톤의 주석 정광을 전량 수입에 의존하고 있다(Korea Mineral Resources Information Service, 2015). 따라서 국내에 부존되어 있는 주석광 개발과 이를 활용하기 위한 기술개발이 필요한 실정이다.

[0005] 주석을 함유한 대표적인 광물로 석석(cassiterite, SnO₂), 스테나이트(stannite, Cu₂FeSnS₄), 칸필다이트(canfieldite, Ag₈SnS₆), 텔라이트(teallite, PbSnS₂), 실린드라이트(cylindrite, Pb₃Sn₄FeSb₂S₁₄)등이 있으나,

산화물로 존재하는 석석이 가장 경제성이 있는 광물로 알려져 있다. 이러한 석석은 비중이 6.8 ~ 7.1로 일반적인 맥석광물들보다 크기 때문에, 비중선별로 많이 처리가 되고 있으나, 단일 비중선별법만으로는 회수율 향상에 제한적이다. 또한 석석은 취성(brittleness)이 크기 때문에 파·분쇄과정에서 미립자가 많이 발생되므로, 경암(hard rock) 및 산재된(disseminated)형태의 주석 광상의 경우는 부유선별이 필수적이다.

[0006] 한편 부유선별에 의한 주석광의 선별연구는 쿠페론(cupferron), 소디움세틸설페이트(sodium cetly sulphate) 및 올레익 애시드(oleic acid) 등과 같은 포수제를 사용하여 선별하는 기초 및 응용연구가 다수 수행되고 있다.

[0007] 그러나, 국내 광상에서 산출된 주석광은 특히 주석 품위가 낮고 다양한 광물들이 혼재되어 있어 부유선별이 필수적이거나, 이에 따른 고품위 주석정광을 회수하기 위한 공정이나, 최적의 포수제의 선택에 대한 연구는 아직까지 활발하지 않은 형편이다. 따라서 국내 광상에 산출되는 주석광을 대상으로 고품위의 주석정광을 회수하는 방법의 개발이 매우 시급한 실정이다.

[0008] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 등록특허 제1352400호(공고일: 2014.01.22)에 개시되어 있는 침출 및 침전을 이용한 복합 구리광 선광방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 국내 광상에서 산출되는 주석광을 고품위 주석정광으로 회수할 수 있는 새로운 부유선별법을 제공하여, 주석광으로부터 품위와 회수율을 증가시켜 주석을 회수할 수 있는 최적의 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법을 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 광상에서 채취한 원광석을 파쇄하는 단계(제1단계); 상기 파쇄된 원광석을 150 메쉬(mesh) 미만으로 분쇄하여 입도를 균질화 하는 단계(제2단계); 상기 균질화된 원광석에 시약을 첨가하고 광액농도를 조절하여 교반하며, 조선부선을 통해 조선정광을 회수하는 단계(제3단계); 및 상기 조선정광을 정선부선하여 주석정광을 회수하는 단계(제4단계);를 포함하는 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 국내 광상에서 산출되는 주석광에서 최적의 품위 및 회수율로 주석정광을 회수할 수 있다.

[0016] 또한, 주석광 중에 규산염 광물이 다수 포함되어 있는 경우에도 석석을 최적으로 부유선별할 수 있는 포수제의 종류 및 첨가량을 확인하고 이에 대응하는 주석의 품위 및 회수율에 영향을 주는 인자인 억제제의 종류 및 첨가량을 확인하여 주석의 부유선별 공정의 효율을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법을 나타낸 공정흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 시료인 원광석의 X-선 회절 분석(x-ray diffraction) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 시료인 원광석의 편광현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 포수제의 첨가량에 따른 석석의 부유선별에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 알킬-하이드록삼산 포수제를 이용한 석석의 부유선별 결과와 종래의 올레인산 포수제를 이용하여 수행한 석석의 부유선별의 결과를 비교한 그래프이다.
- 도 6은 억제제의 종류에 따른 부유선별법에 따라 회수되는 주석의 품위와 회수율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 실리코플루오르화나트륨 억제제의 첨가량에 따른 석석의 부유선별의 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 부유선별법에 있어서 올레인산과 알킬하이드록삼산을 포수제로 하고 규산나트륨과 실리코플루오르화나트륨 억제제로 하여 상호 교차하여 부유선별한 경우의 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 있어서 광액의 pH에 따른 부유선별의 효과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 있어서 정선부선의 정선횟수를 변화시켜 부유선별 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 의한 주석정광의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 의한 주석정광 산물의 에너지 분산분석 전자현미경(SEM/EDS) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0021] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0022] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법을 나타낸 공정흐름도이다.
- [0025] 도면을 참조하면 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법은 광상에서 채취한 원광석을 파쇄하는 단계(제1 단계); 상기 파쇄된 원광석을 150 메쉬(mesh) 미만으로 분쇄하여 입도를 균질화 하는 단계(제2단계); 상기 균질화된 원광석에 시약을 첨가하고 광액농도를 조절하여 교반하며, 조선부선을 통해 조선정광을 수득하는 단계(제3 단계); 및 상기 조선정광을 정선부선하여 주석정광을 회수하는 단계(제4단계);를 포함한다.
- [0026] 상기 원광석은, 국내 광상에 부존되어 있는 주석광으로서, 석석(cassiterite; SnO₂)과 맥석광물로 이루어질 수 있다.
- [0027] 상기 맥석광물은, 석영, 백운모, 조장석, 녹니석 및 각섬석으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 광물을 함유하는 규산염 광물일 수 있으며, 상기 규산염 광물이 다수 포함되어 있는 국내 광상 산출 주석광은 포수제 첨가시 광물의 표면을 소수성으로 변화시키는 것을 방해하거나 포집력을 감소시킬 수 있으므로, 회수되는 주석정광의 품위를 유지하면서 주석의 회수율을 증가시킬 수 있는 최적의 포수제 선택이 필요하다.
- [0028] 상기 제1단계의 파쇄는 조크러셔 또는 콘크러셔를 사용하여 상기 원광석을 파쇄하여 평균 입도를 감소시킬 수 있다(S100).
- [0029] 상기 파쇄와 분쇄를 분리하여 수행하는 경우에 다양한 직경의 원광석을 우선적으로 파쇄하여 평균 입도를 감소시키고, 다시 분쇄하는 과정을 통하여 원광석의 입도를 균일하게 할 수 있어서 부유선별 과정의 효율을 크게 증가시킬 수 있다.
- [0030] 상기 파쇄된 원광석을 150 메쉬(mesh) 미만으로 분쇄하여 입도를 균질화할 수 있다(S200).
- [0031] 로드 밀을 이용하여 상기 제1단계에서 파쇄된 원광석을 평균 입도가 150메쉬 미만이 되도록 분쇄할 수 있다.
- [0032] 상기 로드 밀을 이용하는 경우 원광석의 입도를 균질하게 분쇄할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0033] 여기서 상기 원광석이 150 메쉬 미만인 경우에 상기 제3단계에서 첨가되는 시약과 반응이 유효하게 일어날 수

있으며, 반응속도를 증가시켜 부유선별 과정의 효율을 증가시킬 수 있다.

- [0034] 상기 제2단계에서 분쇄된 원광석이, 150 메쉬(mesh) 이상인 경우에는 다시 상기 분쇄하는 단계를 반복하여 제3 단계의 조선부선 전에 원광석이 모두 균질하게 150 메쉬 미만으로 유지하여 회수되는 주석정광의 품위를 크게 증가시키고, 주석 회수율 또한 증가시킬 수 있다.
- [0035] 상기 제2단계에서 균질화된 원광석에 우선 시약을 첨가하고 광액농도를 조절하여 교반할 수 있다.
- [0036] 상기 시약은 부유선별 과정 중에서 조선부선(rougher flotation)과정에 필수적인 억제제, 포수제 및 기포제를 포함한다.
- [0037] 상기 광액농도는, 20 내지 30 %로 조절될 수 있다.
- [0038] 상기 광액농도가 20% 보다 낮은 경우에는, 처리용량이 감소하고 시약의 첨가에 따른 광물 표면에서 변화가 잘 일어나지 않으며, 30% 보다 높은 경우에는 과량의 맥석물들에 의해 선택성이 떨어져 품위가 감소하고 정선부선 하는 단계에서 액체를 분리하기 위해 추가적인 공정이 요구되어 부유선별 전체 공정의 효율이 감소된다.
- [0039] 상기 광액에 pH조절제로 황산 및 수산화나트륨을 첨가하여 조선부선 과정 동안 광액의 pH를 5로 유지할 수 있다.
- [0040] 상기 광액의 pH가 5 미만인 경우에는 회수되는 주석정광의 품위와 회수율이 크게 감소되며, pH가 5를 초과하는 경우에는 회수율의 변화는 없으나, 품위가 크게 감소되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0041] 상기 교반은 1500 내지 1800 rpm 수행될 수 있다.
- [0042] 상기 교반 속도가 1500 미만인 경우에는 교반에너지가 낮아 기포와 주석간의 충돌 및 부착력이 떨어지고, 1800 rpm을 초과하면 강한 교반력에 의한 와류현상 때문에 맥석광물들이 포말층으로 이동되어 조선부선의 공정 효율이 감소된다.
- [0043] 상기 교반을 통하여 조선부선하여 조선정광을 수득할 수 있다(S300).
- [0044] 상기 원광석은 석석 이외에 맥석광물을 다량을 포함하고 있으므로 상기 조선부선 과정을 통해 주석을 함유하는 석석을 부유시켜 포집할 수 있다.
- [0045] 상기 제3단계에서 시약의 첨가는 억제제, pH 조절제, 포수제, 기포제의 순서로 첨가할 수 있다.
- [0046] 상기 순서 외의 순서로 시약을 첨가하는 경우에는 포수제와 억제제가 상호 영향을 미쳐서 포집력이 감소되거나, 선별효율이 달라지게 되는 문제가 발생될 수 있다.
- [0047] 상기 억제제를 첨가하여 3 내지 5분간 교반하고, 포수제를 첨가하고 1 내지 2분간 교반하며, 기포제를 첨가하여 30초간 교반할 수 있다.
- [0048] 상기 억제제 첨가 후 3 내지 5분 동안 교반하면 맥석광물들을 충분히 친수화 시킬 수 있는 시간이며, 포수제 첨가 후 1 내지 2분이면 최적 포집력을 부여할 수 있다.
- [0049] 상기 교반시간이 상기 범위보다 길면 처리시간이 증가하고 상기 포수제가 주석입자 내부로 침투하여 포집력 부족현상 발생되는 문제가 있다.
- [0050] 상기 상기 제3단계에서 교반에서 상기 광액의 온도를 15 내지 75 °C로 유지하여 수행될 수 있다.
- [0051] 상기 15 °C 미만의 온도에서 시약 중 포수제가 고화되는 문제가 발생하며, 75 °C를 초과하는 경우에는 포수제가 분해되어 조선부선 공정이 수행되지 않는 문제가 발생될 수 있다.
- [0052] 상기 억제제는 실리코플루오르화나트륨(sodium silicofluoride, Na_2SiF_6)이고, 500 내지 1500 g/t으로 첨가될 수 있다.
- [0053] 억제제의 첨가량이 500 g/t보다 적으면 맥석의 억제력이 감소하고 1500 g/t보다 많아지면 일부 주석도 억제되어 회수율이 감소하는 문제가 발생될 수 있다.
- [0054] 상기 억제제를 실리코플루오르화나트륨을 선택하고 상기 범위 내에서 첨가하고 교반하여 조선부선을 수행하는 경우에 맥석의 표면을 강산 친수성으로 만들어 억제력이 증가하게 된다.
- [0055] 상기 포수제는 알킬-하이드록삼산(alkyl-hydroxamic acid) 이고, 500 내지 700 g/t으로 첨가될 수 있다.

- [0056] 상기 포수제로 알킬-하이드록삼산을 선택하는 경우에 600 g/t을 첨가하는 경우에 회수율이 높아서 매우 바람직하다.
- [0057] 다만 상기 포수제의 첨가량이 500 g/t보다 적으면 포집력이 약해 회수율이 감소하고, 700 g/t보다 증가하면 품위 감소와 시약 사용량이 증가하여 효과적이지 못한 문제가 발생할 수 있다.
- [0058] 상기 포수제로 알킬-하이드록삼산을 선택하는 경우에는 상기 억제제로 실리코플루오르화나트륨을 선택할 수 있다.
- [0059] 상기 포수제와 억제제는 상호영향을 미칠 수 있으므로, 상기 억제제로 실리코플루오르화나트륨을 선택하는 경우 포수제는 알킬-하이드록삼산으로 선택하는 경우에 최적의 선별효율을 나타내어 매우 바람직하다.
- [0060] 상기 포수제의 첨가량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 억제제와 상호영향을 미쳐서 선별효율이 감소되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0061] 상기 제4단계의 정선부선(cleaner flotation)은 3회 수행되어 주석정광을 회수할 수 있다.
- [0062] 상기 제4단계의 정선부선의 횟수가 증가할수록 회수되는 주석정광의 품위는 증가하나, 회수율이 감소되는 문제가 발생하므로, 3회 정선부선하는 경우에 품위와 선별효율을 최적으로 할 수 있다.
- [0063] 상기 제3단계에서 조선정광을 수득하고, 침전되는 산물을 회수하고, 상기 제4단계에서 주석정광을 수득하고, 침전되는 산물을 회수하여 처리하는 것을 하여 포수제에 포집되지 않은 맥석광물과 같은 침전물을 미리 제거하여 정선부선 과정에서 주석정광의 회수율을 높일 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0068] <실시예 1> 부유선별법에 의한 주석정광 회수

[0069] 1. 원광석의 분석

[0070] 주석정광 회수를 위하여 원광석을 준비하였다. 상기 원광석은 경상북도 울진군 서면 왕피리 지역에서 채취한 것으로, 왕피리 주석광의 경우 광상의 성인이 1차 광상(primary deposit)으로 산성마그마로부터 기원된 주석을 함유하는 석영맥의 형태로 부존하고 있었다.

표 1

[0071]

화학조성(Chemical composition, %)											
Sn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	lgloss
1.37	76.18	13.08	2.24	0.74	0.95	1.61	3.38	0.19	0.04	0.07	1.08

- [0072] 상기 표 1은 원광석 시료의 화학조성을 나타낸 것이다.
- [0073] 표 1를 참조하면, 원광석 중 주석(Sn)의 함량이 1.37%이며, SiO₂와 Al₂O₃가 각각 76.18%와 13.08%, Na₂O와 K₂O가 각각 3.38%와 1.61%, 그리고 Fe₂O₃가 2.24%로 나타나 맥석광물의 대부분이 규산염광물과 일부는 Fe 근원광물로 이루어짐을 알 수 있다.
- [0074] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 시료인 원광석의 X-선 회절 분석(x-ray diffraction) 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0075] 도 2를 참조하면, 주석의 주 구성광물은 석석(cassiterite, SnO₂)이고, 그 외 주요 맥석광물로 석영, 백운모, 조장석, 녹니석 그리고 각섬석과 같은 규산염 광물인 확인되었다.
- [0076] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 시료인 원광석의 편광현미경 사진이다.
- [0077] 여기서 (A)와 (C)는 개방니콜(opened nicol), (B)와 (D)는 직교니콜(crossed nicol) 하에서 관찰한 결과를 나타낸다.
- [0078] 상기 원광석의 X-선 회절분석에서 확인된 구성광물들의 특성 및 인접하고 있는 광물들의 상호관계를 확인하기

위해 편광현미경을 사용하여 감정하였다.

[0079] 개방 니콜에서는 광물의 색과 다색성, 결정형, 쪼개짐을 관찰할 수 있으며, 직교니콜에서는 소광 또는 간섭색, 쌍정을 관찰 할 수 있다. 현미경 관찰 결과, 석영, 백운모, 석석을 주로 관찰할 수 있었으며, 석영의 경우 조립자로 존재하며, 직교니콜 하에서 파동소광(wavy extinction)을 나타내는 것을 확인하였다.

[0080] 석석의 경우 그 입도가 대부분 조립자로 구성되어 있으며, 암갈색 내지 흑색을 띠며, 다색성을 관찰할 수 있었다. 또한 석석은 백운모와 밀접하게 수반되는 모습을 확인할 수 있었고, 때로는 석석 내부에 파쇄조직이 관찰되어 백운모와 석영 등이 부분적으로 충전하고 있거나 석영 세맥들이 존재하고 있었다. 석석의 대부분이 조립자로 존재하고 있기 때문에 단체분리도가 비교적 좋은 것으로 판단되며, 부유선별이 이루어지는 입단에서는 석석 내부에 세맥으로 존재하고 있거나 충전하고 있는 맥석광물들과 석석 간의 단체분리가 용이할 것으로 판단되었다.

[0082] 2. 원광석 부유선별

[0083] 먼저 상기 원광석을 부유선별에 적합한 입도로 제조하기 위해 조크러셔와 콘크러셔 그리고 로드밀을 이용하여 파·분쇄 후, 체를 이용하여 150 메쉬로 입도를 제조하였다. 부유선별 실험은 Denver sub-A type의 실험실용 부유선별기를 사용하였으며, 조선과정에서 광액농도 20%solids, 입자크기 150 메쉬로 조절하여 1,500 rpm로 교반한 뒤, 억제제, pH 조절제, 포수제, 기포제의 순으로 시약을 첨가하였다. 시약첨가 후 조건시간은 억제제 5분, 포수제 2분 그리고 기포제 30초로 하여 5분간 조선부선을 수행하였다. 이후, 조선부선에서 얻어진 조선정광을 대상으로 정선과정 단계마다 억제제를 500g/t씩 첨가하고, 광액의 pH를 5로 유지하여 실험을 수행하여 3회의 정선과정을 거쳐 고품위 주석정광을 회수하였다.

[0085] **<실험예 1> 포수제 영향**

[0086] 포수제 첨가량이 석석의 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 포수제를 400g/t에서 800g/t까지 변화하며 실험하였다.

[0087] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 포수제의 첨가량에 따른 석석의 부유선별에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다.

[0088] 광액농도 20%solids, 입자크기 -150mesh, 교반속도 1,500rpm 그리고 정선횟수 3회에서, 억제제(Na₂SiF₆) 1,000g/t-pH 5(H₂SO₄)-포수제(alkyl-hydroxamic acid)-기포제(AF 65) 20g/t의 순으로 시약을 첨가하여 실험을 수행하였다. 포수제인 알킬-하이드록삼산의 경우 15℃이하부터 고화되기 시작하고 75℃이상부터 분해가 이루어지므로 모든 실험에서는 광액의 온도를 25℃로 유지하면서 실험을 실시하였다.

[0089] 포수제 첨가량에 따른 부유선별 실험결과, 포수제 첨가량이 증가할수록 주석의 품위는 감소하고 회수율은 증가하는 경향을 보였다. 포수제 첨가량 이 600g/t보다 적을 경우 상대적으로 소수성과 포집력의 감소로 인해 석석을 충분히 포집하지 못해 일부 석석이 광액 내에 잔류하기 때문에 회수율이 감소하지만, 비교적 단체분리가 잘 이루어진 석석만을 먼저 포집하기 때문에 품위가 높은 것으로 확인되었다.

[0090] 반면, 포수제 첨가량이 600g/t보다 많을 경우 석석의 표면을 강한 소수성으로 만들어줌으로써 포집력이 증가하게 되어 회수율이 증가하나, 단체분리가 이루어지지 않은 입자들과 일부 맥석광물들이 비선택적으로 회수되기 때문에 품위는 감소하는 경향을 나타내었다.

[0091] 따라서 본 연구에서는 품위의 감소 없이 비교적 회수율이 높은 포수제 첨가량 600g/t이 최적 첨가량인 것으로 확인하였으며, 이때 주석의 품위와 회수율이 각각 75.55%와 89.86%인 결과를 얻었다.

[0092] 도 5는 알킬-하이드록삼산 포수제를 이용한 석석의 부유선별 결과와 종래의 올레인산 포수제를 이용하여 수행한 석석의 부유선별의 결과를 비교한 그래프이다.

[0093] 도 5를 참조하면, 올레인산의 경우 선택성이 낮아 8번의 정선과정을 거쳐 주석 품위와 회수율이 각각 55.32%와 77.24%인 최종 정광을 얻었다. 반면, 선택성이 향상된 알킬-하이드록삼산 포수제를 사용한 상기 실시예 1에서 3번의 정선과정을 거쳐 주석 품위와 회수율이 각각 75.55%와 89.86%인 최종정광을 회수하여, 알킬-하이드록삼산 포수제가 올레인산 포수제보다 석석의 부유선별에 매우 효과적인 포수제인 것을 확인하였다.

[0094] 따라서 상기 알킬-하이드록삼산 포수제를 선택하는 경우 선별공정이 간소화되어 처리비용 저감은 물론 최종 정광의 주석 품위와 회수율이 각각 20.23%p와 12.62%p 향상되어, 전반적으로 석석 부유선별 포수제로 알킬-하이드록삼산이 최적임을 확인하였다.

[0095]

[0096] <실험예 2> 억제제 영향

[0097] 억제제 종류가 석석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 10종의 억제제를 선정하여 부유선별 실험을 수행하였다.

[0098] 도 6은 억제제의 종류에 따른 부유선별법에 따라 회수되는 주석의 품위와 회수율을 나타낸 그래프이다.

[0099] 도 6을 참조하면, 규산염광물의 분산 및 억제에 효과가 크다고 알려진 규산나트륨(sodium silicate; Na₂SiO₃)의 경우 품위와 회수율이 각각 56.40%와 81.72%를 나타내었다. 그러나 규산소다와 함께 규산염광물의 억제제로 사용되는 실리코플루오르화나트륨(sodium silicofluoride; Na₂SiF₆)은 주석의 품위와 회수율이 각각 75.55%와 89.86%로 사용된 다른 억제제들보다 선별효율이 크게 높은 것을 확인하였다 따라서 본 실험에서 상기 실리코플루오르화나트륨을 최적 억제제로 선정하여 억제제 첨가량 변화실험을 수행하였다.

[0100] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석 정광 회수방법에서 실리코플루오르화나트륨 억제제의 첨가량에 따른 석석의 부유선별의 결과를 나타낸 그래프이다.

[0101] 도 7을 참조하면, 억제제로 선정된 실리코플루오르화나트륨의 첨가량이 석석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 억제제를 0g/t에서 1,000g/t까지 변화하며 부유선별 실험한 결과, 억제제 첨가량이 증가할수록 품위 및 회수율이 함께 증가하다가 1000g/t을 기점으로 이보다 첨가량이 증가하면 품위변화는 미미하지만, 회수율이 크게 감소하는 것을 확인하였다. 억제제 첨가량이 1,000g/t보다 적을 경우 원광에 많이 존재하는 규산염 맥석광물들을 효과적으로 억제시키지 못하기 때문에, 정광의 품위와 회수율이 낮은 것으로 판단되었다.

[0102] 반면 억제제 첨가량이 1,000g/t보다 많을 경우에는 더 이상의 뚜렷한 품위의 증가 없이, 맥석광물뿐만 아니라 일부 석석이 함께 억제되기 때문에 회수율이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 주석의 품위와 회수율이 각각 75.55%와 89.86%로 가장 높은 억제제 첨가량 1,000g/t을 최적의 조건으로 선택하였다.

[0104] <실험예 3> 포수제와 억제제 상호관계

[0105] 포수제와 억제제 간의 상호관계가 석석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위해, 올레인산과 알킬-하이드록삼산 포수제를 사용할 때 규산나트륨과 실리코플루오르화나트륨 억제제를 상호 교차하여 부유선별 실험하였다.

[0106] 도 8은 부유선별법에 있어서 올레인산과 알킬-하이드록삼산을 포수제로 하고 규산나트륨과 실리코플루오르화나트륨 억제제로 하여 상호 교차하여 부유선별한 경우의 결과를 나타낸 그래프이다.

표 2

[0107]

	포수제(Kind of collectors)	억제제(Kind of depressants)	석석 조선부선결과(Cassiterite Froth Flotation Result)	
			주석 품위(Grade of Sn, %)	회수율(Recovery of Sn, %)
(A)	올레인산(Oleic acid)	규산나트륨(Na ₂ SiO ₃)	55.32	77.24
(B)	올레인산(Oleic acid)	실리코플루오르화나트륨(Na ₂ SiF ₆)	40.92	78.53
(C)	알킬-하이드록삼산(Alkyl-hydroxamic acid)	규산나트륨(Na ₂ SiO ₃)	56.40	81.72
(D)	알킬-하이드록삼산(Alkyl-hydroxamic acid)	실리코플루오르화나트륨(Na ₂ SiF ₆)	75.55	89.86

[0108] 상기 표 2는 실험결과를 나타낸 것이다.

[0109] 도8 및 표 2를 참조하면, (A)는 올레인산과 규산나트륨을 사용하고, (B)는 올레인산과 실리코플루오르화나트륨을 사용하며, (C)는 알킬-하이드록삼산과 규산나트륨을 사용하고, (D)는 알킬-하이드록삼산과 실리코플루오르화나트륨을 각각 포수제와 억제제로 사용하였다.

[0110] 알킬-하이드록삼산 포수제의 경우 선택성이 좋고 포집력이 크기 때문에, 억제제로 규산나트륨이나 실리코플루오르화나트륨을 사용하였을 때 올레인산 포수제보다 선별효율이 모두 높았다. 그러나 알킬-하이드록삼산 포수제에서 규산나트륨과 실리코플루오르화나트륨 억제제를 비교 실험하였을 때, 주석의 품위와 회수율 모두 실리코플루

오르화나트륨이 규산나트륨 억제제보다 각각 19.15%p와 8.14%p 더 높아, 실리코플루오르화나트륨이 보다 효과적인 억제제임을 확인하였다.

[0111] 그러나 올레인산을 포수제로 사용할 경우에는 실리코플루오르화나트륨이 규산나트륨 억제제를 사용한 것보다 선별효율이 낮게 나타나, 포수제로 올레인산을 사용할 때는 규산나트륨이 보다 효과적인 억제제인 것을 확인하였다.

[0112] 상기 결과는 규산염 맥석광물 억제제로 규산나트륨과 실리코플루오르화나트륨이 모두 사용되지만, 억제제와 포수제의 상호관계에 의해서 선별효율이 달라지기 때문에 포수제에 따라 억제제의 선정을 달리해야 하며, 알킬-하이드록삼산과 실리코플루오르화나트륨을 각각 포수제와 억제제로 사용되는 경우가 최적임을 확인하였다.

[0114] **<실험예 4> 광액의 pH 영향**

[0115] 조선부선 과정에 있어서 pH변화가 석석 부유선별에 미치는 영향을 확인하였다.

[0116] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 있어서 광액의 pH에 따른 부유선별의 효과를 나타낸 그래프이다.

[0117] 도 9를 참조하면, 광액의 pH를 3에서 11까지 변화시켜 실험한 결과 광액의 pH 변화에 따른 실험결과 pH 5를 기점으로 이보다 pH가 낮아지면 품위와 회수율이 크게 감소하였고, 이보다 pH가 증가되면 회수율은 미미하게 증가하나 품위가 크게 감소되어 효과적이지 않은 것을 확인하였다.

[0118] 특히 강산 영역인 pH 3의 경우 약산(weak acid)인 알킬-하이드록삼산의 이온화도가 낮기 때문에, 포수작용의 약화로 품위 및 회수율이 낮은 것으로 판단되었다. 약산성 영역인 pH 5부터는 포수제의 이온화도가 증가하여 석석과 맥석광물들이 함께 활성화되기 시작하지만, 정선과정에서 pH 5를 지속적으로 유지하므로 맥석광물들은 억제되고 석석만 포집되었다.

[0119] 그러나 광액의 pH가 7에서 11로 갈수록 조선과정에서 활성화 된 맥석광물들이 정선과정의 중성 및 염기성조건에서 억제되지 않아 품위는 큰 폭으로 감소하며, 회수율은 미미하게 증가하는 것을 확인하였다.

[0120] 따라서 본 실험에서 광액의 pH 5로 유지하는 경우에 주석의 품위와 회수율이 각각 75.55%와 89.86%로 나타나 최적 pH조건임을 확인하였다.

[0122] **<실험예 5> 정선부선 과정의 정선횟수 영향**

[0123] 표면이 소수성화 된 광물만이 기포에 부착되어 부유되는 현상 외에, 기포의 상승에 의해 친수성광물이 동반 부유되는 현상(entrainment) 및 부유하는 소수성입자에 부착된 친수성입자가 동반 부유되는 현상(entrapment)으로 인하여 조선정광에는 상당량의 맥석광물이 혼입되므로 조선부선만으로는 목적하고자 하는 품위를 달성하기 어렵기 때문에 정선과정을 통하여 맥석광물을 제거하기 위해 최적의 정선횟수를 확인하였다.

[0124] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 있어서 정선부선의 정선횟수를 변화시켜 부유선별 결과를 나타낸 것이다.

[0125] 도 10을 참조하면, 정선횟수 변화가 석석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 정선횟수를 0회에서 4회까지 변화시켜 실험한 결과, 정선횟수가 증가할수록 주석의 품위는 증가하지만 회수율이 감소하는 것을 확인하였다.

[0126] 정선부선을 실시하지 않은 정선회수 0회의 경우의 조선부선에서는 석석 이외에 많은 양의 맥석광물들이 비선택적으로 부유되어 조선정광의 회수율은 98.13%로 매우 높지만, 품위가 10.50%로 낮아 선별효율이 낮은 것을 알 수 있었다. 반면 정선회수 3회에서는 주석의 품위와 회수율이 각각 75.55%와 89.86%로 정선회수 0회에 비해 회수율은 감소하였지만 품위가 65.05%p나 증가하여, 선별효율이 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0127] 그러나 정선횟수가 4회로 증가하게 되면 뚜렷한 품위의 증가 없이 석석에 대한 포집력의 감소로 인하여 회수율이 크게 감소하여 선별효율이 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 정선부선 과정의 정선횟수를 3회로 하는 것이 최적 조건임을 확인하였다.

[0128]

[0129] **<실험예 6> 주석정광 분석**

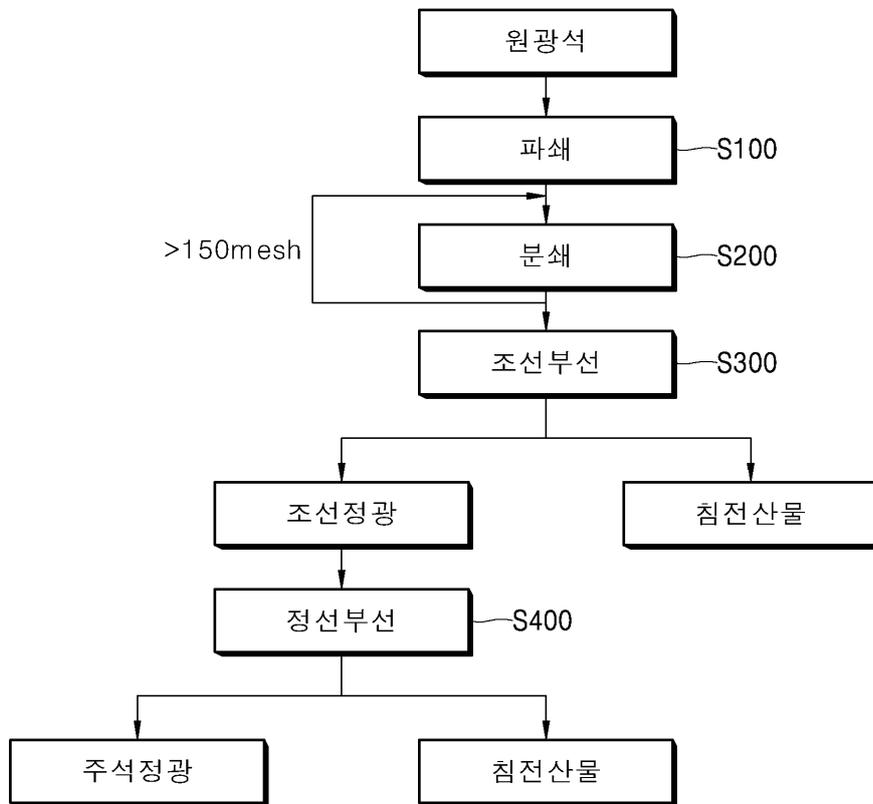
[0130] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 의한 주석정광의 X-선 회절분

석 결과를 나타낸 그래프이다.

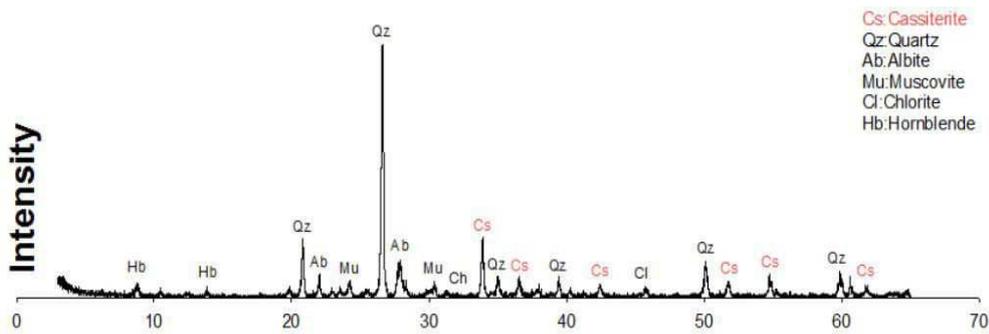
- [0131] 도 11을 참조하면, 석석의 부유선별에서 회수된 광미(tailing), 중광 2(middling 2) 그리고 최종 정광(final concentrate) 산물에 대한 XRD 결과 광미와 중광 2에는 석영, 조장석, 백운모, 녹니석, 흑운모 그리고 각섬석 등 규산염 광물들의 피크만 보이고 석석의 피크는 보이지 않아 대부분의 석석이 최종 정광으로 회수된 것을 알 수 있다. 따라서 최종 주석정광 산물에는 석석의 피크만 확인되어 고품위 주석정광이 회수되었음을 확인하였다.
- [0132] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 의한 주석정광 산물의 에너지 분산분석 전자현미경(SEM/EDS) 사진이다.
- [0133] 도 12를 참조하면, XRD 분석에서는 확인되지 않았지만 미량의 철(Fe) 성분이 산소(O) 성분과 중첩되어 검출되는 것으로 보아 소량의 자철석이 존재함을 확인할 수 있었다.
- [0135] 따라서 본 발명에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법은 국내 광산 산출 원광석을 대상으로 하여 고품질의 주석정광을 산출할 수 있는 새로운 부유선별법을 제공한다.
- [0136] 국내 원광석이 규산염광물을 다량 함유하고 있어서 효과적을 억제할 수 있는 최적의 억제제 및 첨가량을 확인하였고, 억제제의 상호적용을 고려하여 선택성이 향상된 알킬-하이드록삼산을 포수제로 선택하고 최적의 첨가량을 조절하여 주석의 품위와 회수율을 증가시켰으며, 정선횟수를 한정하여 석석 이외에 맥석광물을 효과적으로 제어할 수 있는 정선횟수를 확인하였다.
- [0138] 지금까지 본 발명에 따른 부유선별법에 의한 고품위 주석정광 회수방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0139] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0140] 즉, 기술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

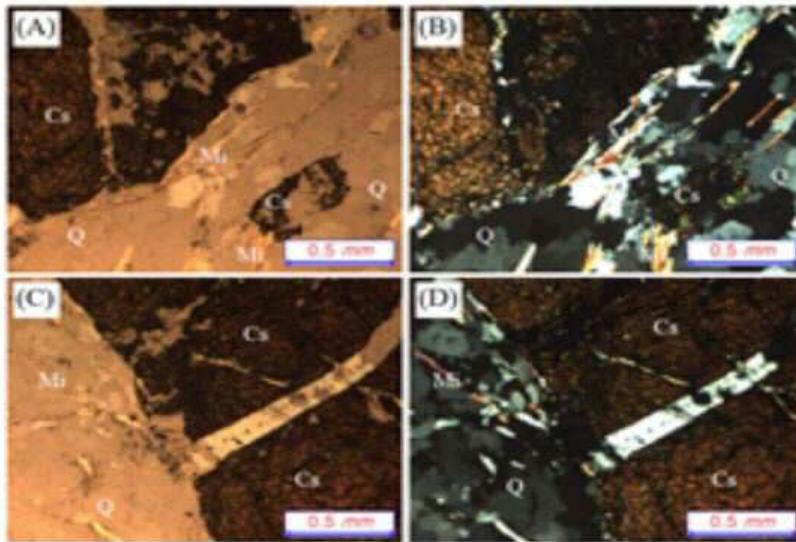
도면1



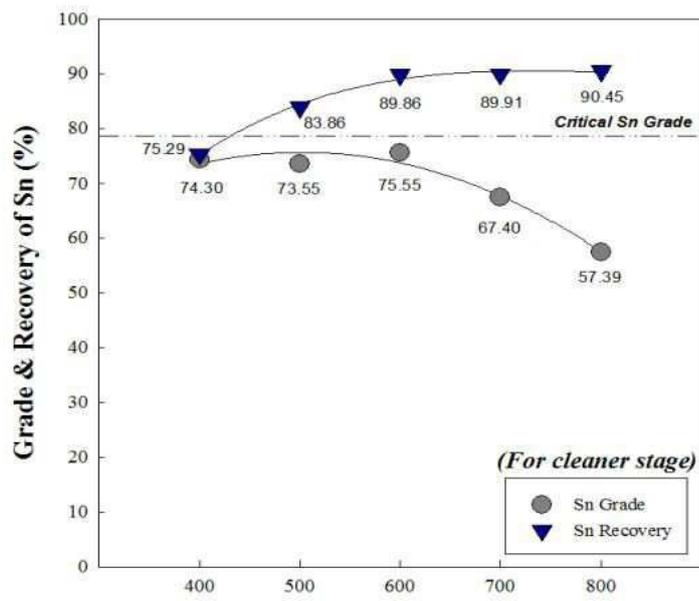
도면2



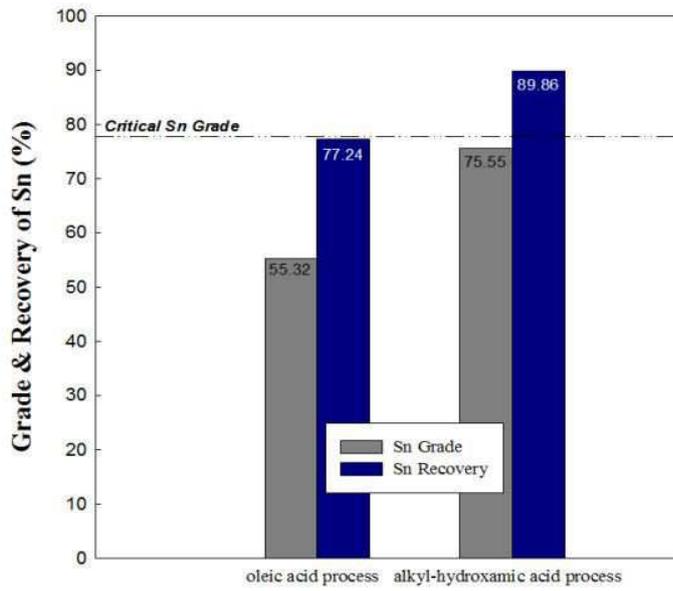
도면3



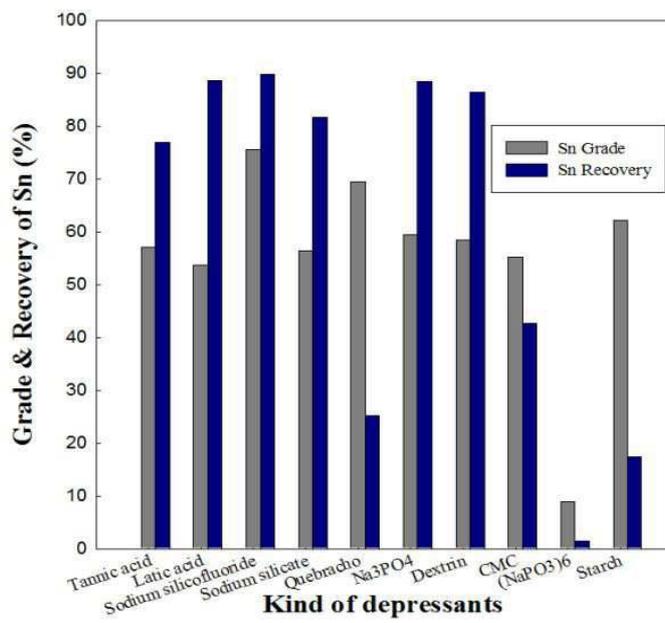
도면4



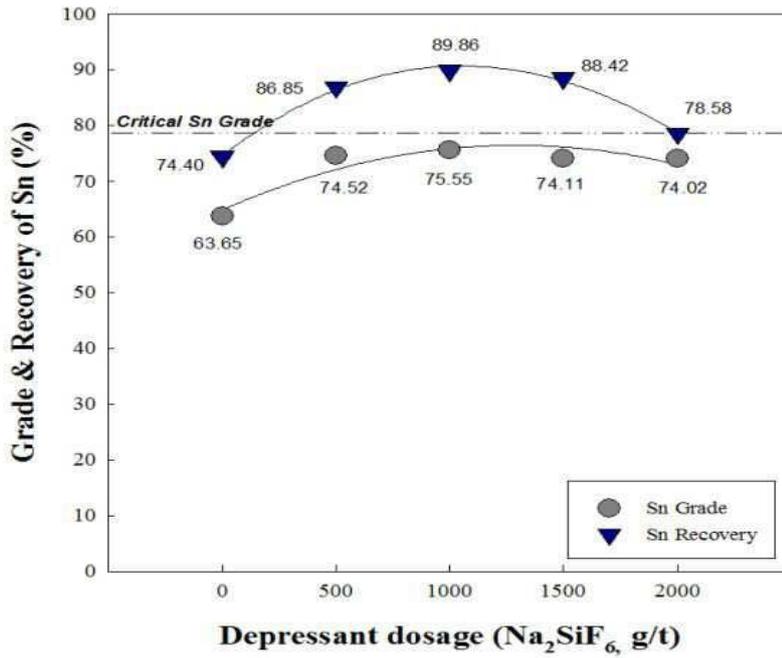
도면5



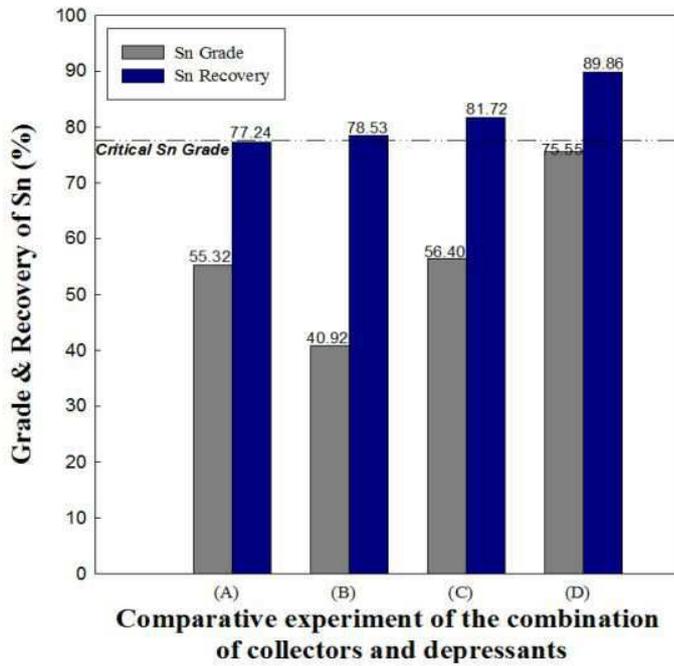
도면6



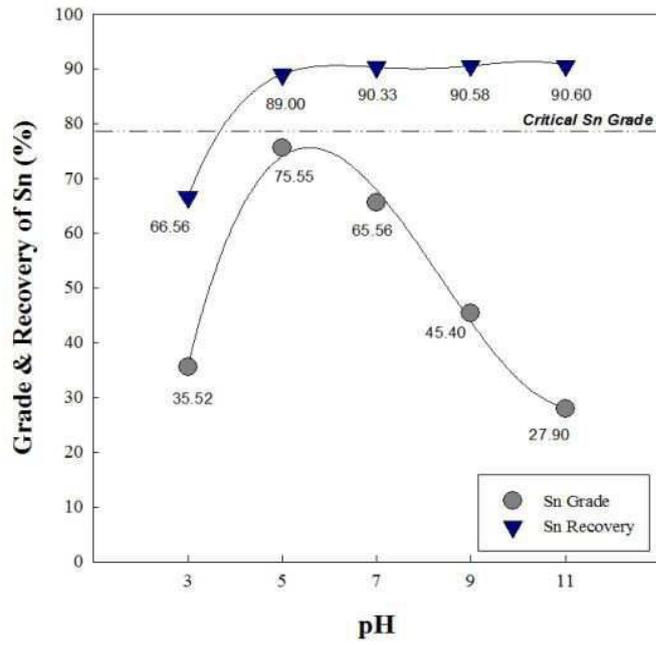
도면7



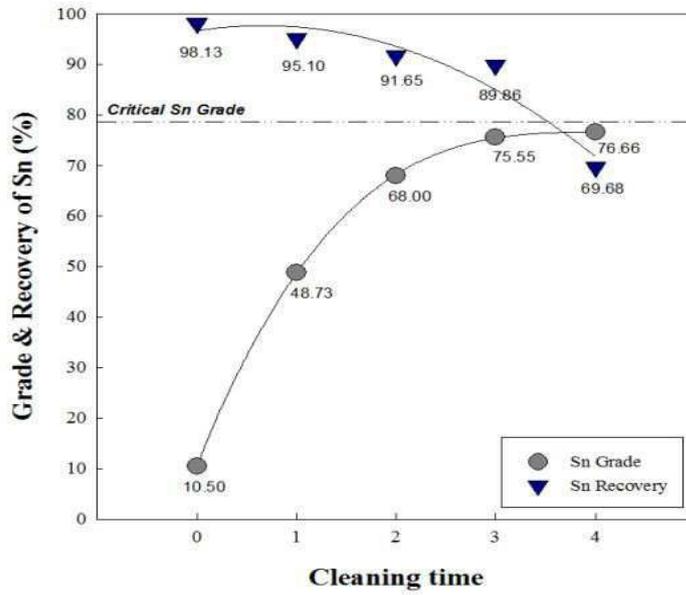
도면8



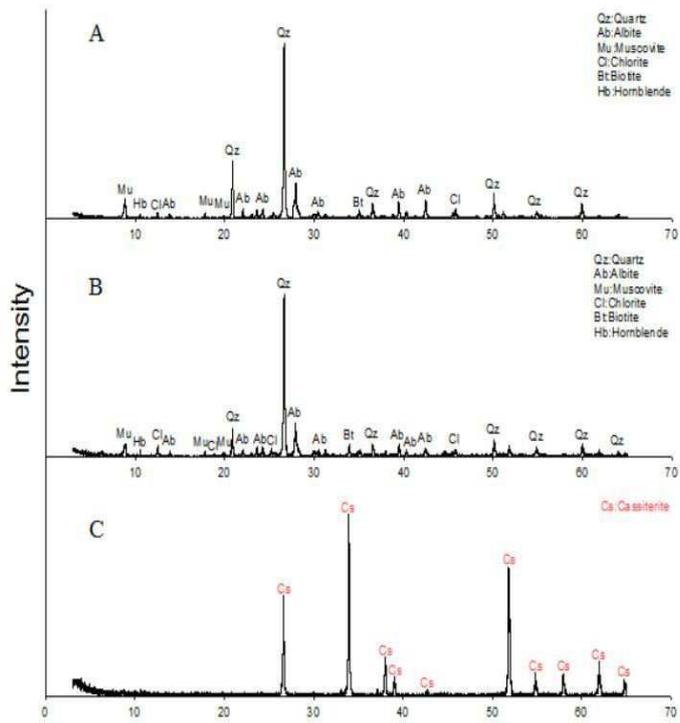
도면9



도면10



도면11



도면12

