



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월14일  
(11) 등록번호 10-1576927  
(24) 등록일자 2015년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 34/36 (2006.01) B03B 5/28 (2006.01)  
B03D 1/00 (2006.01) C22B 3/20 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0088431  
(22) 출원일자 2014년07월14일  
심사청구일자 2014년07월14일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101399953 B1  
KR1020140031628 A  
KR100450017 B1  
KR100141991 B1

(73) 특허권자  
한국지질자원연구원  
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
(72) 발명자  
전호석  
대전 서구 둔산북로 215, 8동 1401호 (둔산동, 가람아파트)  
양정일  
대전 유성구 어은로 57, 121동 803호 (어은동, 한빛아파트)  
(74) 대리인  
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

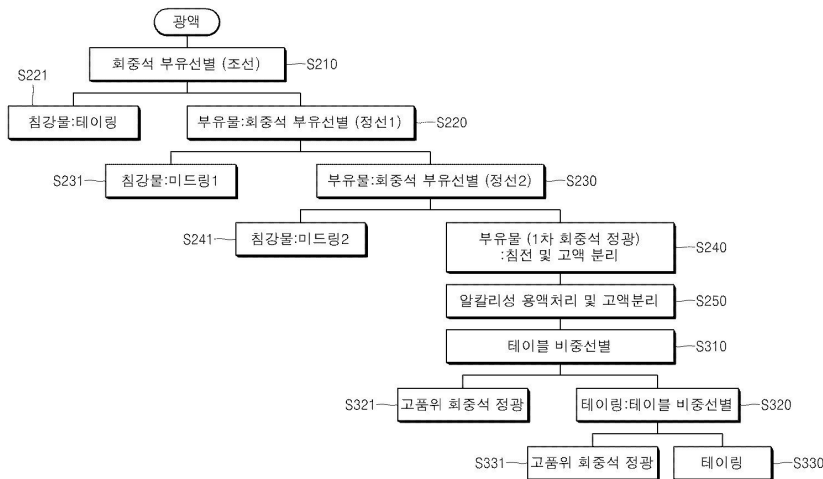
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법

(57) 요약

본 발명은 저품위 회중석의 부유선별 방법을 개시한다. 개시된 본 발명은, 미립산물들을 물과 함께 혼합하여 광액을 형성하는 단계; 광액 중에서 회중석을 부유선별하여 회중석 조선정광을 회수하는 단계; 조선이 완료된 회중석 조선정광을 부유선별하여 회중석 정선정광을 얻는 단계; 광액의 알칼리 수소이온 농도를 설정 농도를 조절하기 위한 알칼리성 용액 처리 단계; 및 부유선별이 진행된 나머지 광액에서 비중을 토대로 중석광을 선별하는 비중선별 단계;를 포함한다.

대표도



(72) 발명자

**김병곤**

대전광역시 유성구 용산동 배울2로 1104-302

**이은선**

대전 유성구 과학로 124, 208호 (가정동, 한국지질  
자원연구원 활용동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2012-033

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 주요사업-부처임무형

연구과제명 국내 희유금속자원 탐사 및 활용기술개발(희유금속광 고도선별 및 융합선별 시스템 개발)

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2015.12.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

저품위(0.4 - 0.7%  $WO_3$ ) 회중석( $CaWO_4$ ) 원광석의 미립산물들을 물과 함께 혼합하여 광액을 형성시킨 후 습식 자력선별을 통해 자성 성분 함유 광물을 분리하고 부유선별하여 황화광물을 제거하는 단계;

황화광물을 부유선별하여 황화광물을 제거한 나머지 광액 중에서 회중석을 부유선별하여 회중석 조선정광을 회수하는 단계;

조선이 완료된 회중석 조선정광을 부유선별하여 회중석 정선정광을 얻는 단계;

광액의 수소이온 농도를 설정 농도로 조절하기 위한 알칼리성 용액 처리 단계; 및

부유선별이 진행된 나머지 광액에서 비중을 토대로 중석광을 선별하는 비중선별 단계;를 포함하고,

상기 회중석 부유선별시 광액의 수소이온 농도를 알칼리성으로 하고, 회중석 이외의 맥석광물이 부유되는 것을 방지하기 위해 유화소다( $Na_2S$ )를 첨가하는 것을 특징으로 하는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 (69.9%  $WO_3$ ) 중석정광 회수방법.

**청구항 2**

미립산물들을 물과 함께 혼합하여 광액을 형성하는 단계;

광액 중에서 회중석을 부유선별하여 회중석 조선정광을 회수하는 단계;

조선이 완료된 회중석 조선정광을 부유선별하여 회중석 정선정광을 얻는 단계;

광액의 수소이온 농도를 설정 농도로 조절하기 위한 알칼리성 용액 처리 단계;

부유선별이 진행된 나머지 광액에서 비중을 토대로 중석광을 선별하는 비중선별 단계;

회수된 회중석 정선정광의 광액 농도를 높이기 위한 침전 및 고액 분리단계; 및

침전 및 고액 분리 처리되어 회수된 슬러리 상태의 회중석 정선정광을 알칼리성 용액에 교반 처리하는 단계;를 포함하고,

상기 회중석 부유선별시 광액의 수소이온 농도를 알칼리성으로 하고, 회중석 이외의 맥석광물이 부유되는 것을 방지하기 위해 유화소다( $Na_2S$ )를 첨가하는 것을 특징으로 하는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 (69.9%  $WO_3$ ) 중석정광 회수방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유화소다는 광액의 수소이온 농도가 9.0-10.0pH가 되도록 첨가하는 것을 특징으로 하는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비중선별 단계에서는 테이블 비중선별기가 사용되는 것을 특징으로 하는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비중선별 단계에서 회수된 회중석 정광 이외의 나머지 테일링 산물을 알칼리성 용액에 처리하는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비중선별 단계에서 폐기되는 미들링 산물을 회중석 부유선별 조선 과정에 재투입하는 것을 특징으로 하는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고품위 중석정광 회수방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 회중석( $CaWO_4$ )은 황동석과 같은 결정구조를 가지는 정방정계에 속하는 광물로 색깔은 황색, 갈색, 회색, 적색 등을 띠며 텅스텐의 주요 광석이 된다. 중국, 미얀마, 미국 등이 주요산지이다.

[0003] 회중석은 흔히 정방주(正方錐) 결정을 나타내며, 괴상, 입상으로 산출된다. 백색으로 반투명한 것이 많고 황색, 갈색, 회색, 녹색, 적색 등을 띠는 경우도 있다. 굳기 4.5~5, 비중 5.7~6이다. 조흔색(條痕色)은 백색으로 지방광택 또는 금강광택(金剛光澤)이 있다. 삼산화텅스텐  $WO_3$ 을 80.6% 함유하며 텅스텐의 주요광석이 된다.

[0004] 회중석( $CaWO_4$ )은 부가가치가 높은 특수철강, 조명, 시약 그리고 촉매산업에 없어서는 안 되는 중요한 희유금속 광물 중에 하나로서 국가에서도 중석광을 전략 희유금속 광물로 분류하여 국가적으로 안정적 확보를 꾀하고 있다.

[0005] 그러나 국내에는 고품위 회중석광이 거의 소진된 상태이고, 그나마 잔존하는 회중석광도 그 품위가 낮아서 개발 경제성이 극히 낮은 광석들뿐이다.

[0006] 따라서, 고품위 회중석을 얻기 위하여 처리 비용이 저렴하고 적용이 간편한 비중선별법을 적용하여 저품위 회중석의 품위를 조기 향상시켜서 저품위 광석의 개발 경제성을 높이는 방안에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0007] 그런데 기존의 선별 방법을 적용하자면 원광석의 품위가 낮더라도 그 중에 들어 있는 회중석의 입자가 어느 정도 조립이거나 세립 정도는 되어야 가능할 수 있다. 그러나 회중석이 천연적으로 미립으로 원광석에 맥석광물들과 혼재되어 있는 저품위 회중석광은 조기 품위 향상을 위한 선별 방법의 적용이 쉽지 않다.

[0008] 더욱이 칼슘(Ca) 성분으로 구성된 회중석( $CaWO_4$ )이 다양한 다른 칼슘 성분으로 구성된 맥석광물들 즉, 방해석

(CaCO<sub>3</sub>), 형석(CaF<sub>2</sub>), 인회석(CaPO<sub>4</sub>), 백운석(Mg(Ca)CO<sub>3</sub>) 뿐만 아니라 흑운모(K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(Al,Fe)Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>), 백운모(KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), 석영(SiO<sub>2</sub>), 각섬석((Ca,Na)<sub>2-3</sub>(Mg,Fe<sub>2+</sub>,Fe<sub>3+</sub>,Al)<sub>5</sub>(Al,Si)<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>) 등과 같은 맥석 광물들과 함께 복잡하게 혼합되어 있으며, 또 황철석, 황비철석, 자류철석, 자철석 등이 수반되는 저품위 회중석을 처리함에 있어서는 반드시 부유선별법과 연결된 다른 선별법의 적용이 있어야 고품위 회중석 정광을 회수할 수 있을 것이다.

[0009] 이런 회중석 정광을 회수하기 위해서는 우선 원광(原鑛)을 파쇄(20mm 크기 이하)하고 이를 다시 분쇄(5mm 크기 이하)하여 잘게 부수어 만든 분쇄된 원광석을 다시 볼밀이나 린드밀에서 물과 함께 마광하여 미립(0.1mm 크기 이하)의 광액(광석의 가루와 물이 혼합된 상태)으로 만들어서 여기에 다양한 시약을 첨가하고 반응시킨 후에 회중석 정광만을 회수하는 부유선별법을 적용해야만 할 것이다.

[0010] 일반적으로 회중석을 부유선별 하려면 먼저 광액의 수소이온 농도를 조절하는 조건제(Modifier)인 탄산소다(NaCO<sub>3</sub>)나 가성소다(NaOH)나 석회(CaO) 등 알칼리 수소이온 농도 조절제 등을 선택하여 첨가하고 여기에 회중석 외에 다른 여러 가지 맥석광물들(석회석, 방해석, 형석, 인회석, 백운모, 흑운모, 각섬석, 석영 등)의 부유를 억제시키기 위한 억제제(Depressants)류인 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>나 Tannic acid나 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>나 CMC나 Lactic acid나, Dextrin이나 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>나 Quebracho, Guar gum, Starch 등과 같은 다양한 시약들을 선택 또는 혼합 사용하여 반응시킨 후에 회중석만을 포집할 수 있는 포집제(Collector)인 올레인산이나 올레인산 소다 또는 기타 회중석을 포집할 수 있는 포수제를 선택 첨가한다.

[0011] 그리고 이렇게 포집된 광물 입자들을 운반할 수 있는 기포제(Frother)인 MIBC나 Pine Oil이나 AF65나 그 밖의 기포제를 선택 첨가하여 반응시킨 후에 부유선별기에 공기를 공급하여 포집된 회중석 정광을 부유 회수하고 나머지 침강되는 산물들은 물과 함께 폐기 처리하는 회중석의 부유선별 방법과 공정을 이용하고 있다.

[0012] 그러나 이러한 종류의 회중석 원광, 즉 저품위이고 다양한 칼슘 성분의 맥석광물들 및 각종 황화철 광물이나 산화철 광물들이 아주 미립으로 혼재되어 있는 경우에는 상기한 방법으로 선광 처리한다면 과도한 부유선별 시약 사용과 길어지는 선광 처리공정으로 인해 선광 비용이 크게 증가할 뿐만 아니라, 고품위 회중석 정광의 효율적인 분리 회수가 어렵고, 또 다양한 시약류들을 사용함으로써 폐수질 환경에 미치는 영향이 적지 않게 나타나게 될 것이다.

[0013] 이와 관련된 선행문헌으로는 한국등록특허 제10-1135607호에 개시되어 있는 몰리브덴 정광의 회수방법이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 이와 같이 저품위 회중석 원광을 부유선별 처리함에 있어서 종래의 방식을 따라 회중석 정광을 회수한다면 사용하는 여러 가지 시약 및 시약량의 증가 및 길고 복잡한 처리 공정으로 인한 저품위 회중석의 경제적인 개발을 어렵게 할 수 있으며 환경적인 문제 또한 적지 않게 발생할 것이므로, 본 발명은 공정을 단순할 수 있고 경제적인 고품위 중석정광 회수방법을 제공한다.

[0015] 또한 부유선별과 테이블 비중선별 과정을 연결하여 부유선별에서 회수한 일차 회중석 정광으로부터 고품위 회중석 정광을 회수함으로써 저품위 회중석 원광의 부가 가치 향상과 선별비용 저감 및 개발 경제성을 제고하는데 크게 기여할 수 있는 고품위 중석정광 회수방법을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 일 실시예에 따른 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법은, 미립산물들을 물과 함께 혼합하여 광액을 형성하는 단계; 광액 중에서 회중석을 부유선별하여 회중석 조선정광을 회수하는 단계; 조선이 완료된 회중석 조선정광을 부유선별하여 회중석 정선정광을 얻는 단계; 광액의 알칼리 수소이온 농도를 설정 농도를 조절하기 위한 알칼리성 용액 처리 단계; 및 부유선별이 진행된 나머지 광액에서 비중을 토대로 중석광을 선별하는 비중선별 단계;를 포함한다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 따르면, 저품위 회중석의 효율적인 부유선별 효과를 향상시킬 뿐만 아니라 환경적으로도 문제가 될 수 있는 철 성분 함유 광물들을 원광석으로부터 습식 자력선별기로 우선 제거하여 보관할 수 있다.
- [0018] 또한, 원광석에 함유되어 있는 황화광물류들을 부유선별법으로 미리 제거함으로써 회중석의 부유선별 효율을 증가시킬 뿐만 아니라 환경적으로도 문제가 될 수 있는 황화광물류들을 미리 제거하여 별도 보관함으로써 저품위 회중석의 개발 과정에서 발생할 수 있는 테일링 산물 및 폐수 중에 함유된 유해 성분들을 미리 감소시킬 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명은 회중석을 선별하기 위해 수소이온 농도 조절제, 맥석광물들을 억제하기 위한 억제제 등과 같은 각종 시약의 사용을 자제하고, 유화소다(Na<sub>2</sub>S) 시약 하나로서 광액의 수소이온 농도를 조절할 뿐만 아니라, 회중석 이외의 여러 가지 맥석들을 동시에 용이하게 억제시킬 수 있으므로, 처리 과정을 단순화시킬 수 있고 회중석 정광 회수율을 높일 수 있으며 사용 시약량이 적어 폐수로 인한 처리 문제를 최소화할 수 있다.
- [0020] 즉, 본 발명에서는 1차 회중석 정광을 저농도 알칼리 용액에서 잠시 교반 처리한 후에 고액분리 후, 슬러리 산물만을 가지고 일반적으로 사용하는 테이블 비중선별기를 사용하되 가동 조건(적정량의 물의 공급, 반면(Deck)의 충정수(Stroke), 충정 거리, 반면의 경사 등)를 적정화하여 운영하므로 고품위 회중석 정광을 낮은 처리 비용과 간단한 처리 기술 및 공정으로 회수할뿐더러 사용하는 다량의 시약량으로 인한 피해를 크게 감소시킬 수 있는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 저품위 회중석으로부터 고품위 회중석 정광을 회수하기 위한 부유선별 및 테이블 비중선별 공정을 설명하기 위한 개략적인 흐름도.  
도 2는 도 1에 따른 부유선별 및 테이블 비중선별 공정의 세부적인 흐름도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하에서는, 본 발명에 의한 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광 회수방법의 실시예를 첨부도면을 참고하여 설명한다. 아래에서, 미들링(middling, 중광)은 중석과 맥석이 함께 혼합되어 있는 산물을 의미하고, 테일링(tailing, 광미)은 부유선별시 부유되지 않고 광액 중에 남는 산물을 의미한다.
- [0023] 예컨대, 조선 정광의 경제적 품위 향상을 위해 1차 조선정광을 정선할 때 광액 중에 남는 산물이 발생하는데, 이 산물에는 맥석광물뿐만 아니라 일부 중석 광물도 소량 유실된다. 이러한 산물을 미들링이라고 한다. 그리고 이론적으로 중석의 부유선별시 부유되는 산물은 회중석 광물들이어야 하는 반면 부유되지 않고 광액 중에 남는 산물이 맥석광물이어야 하지만, 실제로는 테일링 산물 중에도 일부 소량의 회중석 광물 입자들이 유실될 수 있다.
- [0024] 도 1은 본 발명에 의한 고품위 중석정광 회수방법을 도시하고 있으며, 도 2는 본 발명에 의한 부유선별 및 비중선별 연속공정에 의한 고품위 중석정광의 회수방법을 보다 세부적으로 도시하고 있다.
- [0025] 도 1을 참고하면, 본 발명에 의한 고품위 중석정광의 회수방법은, 크게 전처리 단계(S100), 부유선별 단계(S200) 및 비중선별 단계(S300)를 포함한다.
- [0026] 전처리 단계(S100)에서는 원광석을 파쇄-분쇄한 산물을 마광기로 습식 마광하여 설정 크기 이하의 미립산물들을 물과 함께 혼합한 광액을 제조하고, 습식 자력선별을 통해 철과 같은 자성 성분 함유 광물을 분리한 후, 황화광물을 부유선별하게 된다.
- [0027] 부유선별 단계(S200)는 회중석 조선 정광을 선별하는 단계(S210), 회중석 정선 정광을 선별하는 단계

(S220)(S230) 및 고액 분리단계(S240)(S250)를 포함한다.

- [0028] 회중석 조선 정광을 선별하는 단계(S210)에서는, 황화광물들을 부유선별하여 황화광물들을 제거한 나머지 광액에서 다시 회중석을 부유선별하여 회중석 조선 정광을 회수하게 된다. 이때, 회중석 부유선별을 위하여 광액의 수소이온 농도를 조절하는 동시에 맥석 억제제 역할을 하도록 유화소다를 첨가할 수 있다. 또한, 회중석을 포집하는 포수제와, 포집된 회중석 입자들이 부착할 수 있는 기포제를 첨가함으로써 발생한 광화 기포를 광액 밖으로 분리 및 운반하여 회중석 조선 정광을 회수할 수 있다.
- [0029] 이때, 유화소다는 광액의 수소이온 농도가 9.0-10.0pH가 되도록 첨가하는 것이 좋다. 광액의 수소이온 농도가 9.0pH 미만일 경우 중석의 선별시 다른 맥석(기타 찌꺼기 광물)들이 부유되는 중석 정광 산물에 다량 수반되고, 광액의 수소이온 농도가 10.0pH를 초과할 경우 중석 부유시 회중석까지도 적지 않게 맥석과 함께 억제제를 당하여 테일링(tailing) 산물로 중석 성분이 유실될 우려가 높기 때문이다.
- [0030] 회중석 정선 정광을 선별하는 단계(S220)(S230)는, 회중석 조선 정광을 가지고 다시 회중석 부유선별하여 회중석 정선 정광1을 회수하는 단계(S220)와, 회중석 정선 정광1을 가지고 다시 회중석 부유선별 정선 정광2(1차 회중석 정광이라고 칭함)를 회수하는 단계(S230)를 포함할 수 있다. 이때에도, 광액의 수소이온 농도를 조절하기 위해서 유화소다를 첨가할 수 있다.
- [0031] 고액 분리단계(S240)(S250)는 회수된 1차 회중석 정광의 광액 농도를 높이기 위한 침전 및 고액 분리단계(S240)와, 침전 및 고액 분리 처리되어 회수된 고농도 슬러리 상태의 1차 회중석 정광을 알칼리성 용액에서 교반 처리 및 고액 분리하는 단계(S250)를 포함할 수 있다. 한편, 1차 회중석 정광을 알칼리성 용액에서 처리하고 고액 분리한 후에 액상 부분은 계속해서 다음에 공급되는 1차 회중석 정광 산물을 계속해서 처리할 수 있으며, 이때 필요에 따라 새로운 알칼리성 용액을 보충할 수도 있다.
- [0032] 비중선별 단계(S300)는 1차 비중선별 단계(S310) 및 2차 비중선별 단계(S320)를 포함한다.
- [0033] 1차 비중선별 단계(S310)에서는 알칼리성 용액에서 교반 처리 및 고액 분리되어 회수된 슬러리 상태의 1차 회중석 정선 정광으로부터 고품위 회중석 정광을 회수하기 위해 테이블 비중선별기를 사용한다.
- [0034] 2차 비중선별 단계(S320)에서는 고품위 회중석 정광을 회수하고 나머지 테일링 중에서 다시 고품위 회중석 정광을 회수하게 된다.
- [0035] 필요에 따라 비중선별 단계는 2차뿐만 아니라 수회 반복할 수도 있으며, 1차 비중선별 단계와 2차 비중선별 단계 사이에는 고품위 회중석 정광을 회수한 나머지 테일링 산물을 알칼리성 용액에 처리하는 과정이 추가될 수 있다.
- [0036] 비중선별 단계에서 최종 폐기되는 미들링 산물은 다시 원광석의 회중석 부유선별 조선 과정에 투입하여 다시 회중석을 회수할 수 있도록 함으로써 고품위 회중석을 최대한 회수할 수 있도록 함이 바람직하다.
- [0037] 이하에서는, 본 발명에 대해서 실시예를 참고하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0038] 실시예
- [0039] 도 2를 참고하면, 저품위 회중석 원광석을 파쇄-분쇄한 산물(3-5mm) 2,000gr 정도를 마광기로 습식 마광하여 0.1mm 크기 이하의 미립산물로 만들어 물과 함께 혼합한 광액을 제조한다.
- [0040] 이러한 광액을 자력의 세기가 약 5,000-6,000 가우스 정도 되는 습식 자력선별기(1)에서 1회 조선 처리하여 1차 자성 광물과 1차 비자성 산물을 분리한다.
- [0041] 경우에 따라서는 1차 비자성 산물은 다시 2-3회 정도의 청소(Scavenger) 과정을 거쳐 회수된 자성 산물과 1차 자성 산물을 합쳐서 다시 2-3회 정도 정선 처리하여 철 성분 함유 광물을 회수 제거하고 2-3회 정선 처리 과정에서 나온 비자성 산물과 1차 비자성 산물을 합쳐서 부유선별기의 셀(cell)에 넣어 황화광물 부유 선별(2)을 실행한다.
- [0042] 이때 광액의 수소이온 농도를 황산 용액으로 약산성 정도로 맞춘다. 그리고 황화광물의 포수제인 잔세이트류를 보통 100-150그램/톤 정도를 첨가하고 조건 반응 시킨 후에 알콜류 기포제인 MIBC를 약 50그램/톤 정도 첨가하



여 조건 반응 시킨 후에 부유 선별기에 공기를 주입하고 포집된 황화광물의 광화 기포들을 부유 회수한다.

- [0043] 경우에 따라서는 광액 중에서 황화광물을 더 회수하기 위하여 청소 과정을 2-3회 더 실시할 수도 있다.
- [0044] 이후 황화광물을 부유 제거한 나머지 광액을 가지고 회중석 부유선별(3)을 함께 있어서, 다른 일반적인 부유선별에서는 다양한 조절제와 억제제들을 사용하는데 본 발명에서는 광액의 수소 이온 농도를 알칼리성으로 하는 조절제 역할을 하며 또 회중석 이외의 맥석광물들을 억제시키기 위한 억제제로서 역할을 할 수 있는 유화소다(Na<sub>2</sub>S) 한 가지만을 첨가하는데 그 첨가량은 광액의 조건에 따라 조금씩 다를 수도 있겠으나 보통 광액의 수소 이온 농도를 9-9.5pH 정도 되게 조정하는데 필요한 약 300그램/톤 정도의 소량을 첨가하고 조건 반응 시킨 후에 회중석의 포수제인 올레인산 소다를 역시 약 100-200그램/톤 정도 소량 첨가한다.
- [0045] 이어서 기포제인 에어로 푸로스 65(AF65#)와 같은 시약을 약 25그램/톤 정도 소량 첨가하여 시약의 반응 시간을 부여한다.
- [0046] 광액 중에서 시약의 반응 시간이 경과한 후에 부유 선별기의 공기를 주입 시키면 회중석과 일부 맥석들이 기포와 함께 부유되는데 이 산물을 부유선별기의 셀(Cell)로부터 끌어내어 회수하면 이 산물은 회중석 조선 정광이라고 한다. 이 회중석 조선 정광은 다시 부유선별기 셀에 옮겨 담아 2회에 걸쳐 정선(Cleaner)(4,5)하는데 이때에도 유화소다(Na<sub>2</sub>S)만을 각각 광액의 수소이온 농도가 9.0-9.2 정도 되게 소량 첨가하고 조건 반응 시간을 부여 한 후에 부유선별기에 공기를 주입하여 부유되는 회중석 정광 산물과 침강되는 맥석 산물을 각각 분리한다. 이때 침강된 산물은 미들링 1, 2라고 하며, 이 산물은 현장에서는 앞의 회중석 부유선별 조선 공정으로 다시 보내져서 회중석 광물을 다시 회수하도록 한다.
- [0047] 또한 회수된 회중석 2회 정선 정광(1차 회중석 정광이라 칭함)은 광액 농도가 낮은 슬러리 상태이므로 물을 좀 더 줄이기 위해 침전 및 고액 분리 처리(6) 또는 탈수처리 등의 과정을 거쳐 비교적 농도가 높은 슬러리 형태의 산물이거나 케이크 상태의 산물로 준비해야 할 것이다.
- [0048] 이러한 1차 회중석 정광 산물은 포수제와 기포제로 포집된 상태이므로 강한 소수성(물을 배척하는 특성)을 띠고 있기 때문에 이런 특성을 친수성(물에 잘 젖는 특성)으로 다시 바꾸어 주기 위해 약 1-5% 정도의 알칼리성 용액(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이나, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>이나, NaOH이나 등)에 침적시켜(7) 일정 시간 동안 교반 시키면서 반응시킨 후에 이것을 다시 침전 및 고액 분리 처리하며, 용액은 회수하여 재활용하며, 고농도 슬러리 산물만을 가지고 테이블 비중 선별기(8)에 급광하도록 한다. 테이블 비중선별기의 운영은 적정량의 물의 공급, 반면(Deck)의 충정수(Stroke), 충정 거리, 반면의 경사 등을 조정하여 적정 조건에서 비중 선별하면 1차로 고품위 회중석 정광을 쉽게 회수한다.
- [0049] 이때 발생하는 테일링 산물은 직접 또는 경우에 따라서는 알칼리성 용액에서 다시 처리한 후에 다시 테이블 비중선별기(9)에 급광하여 선별하면(청소 과정) 2차 고품위 회중석 정광을 회수한다.
- [0050] 1, 2차 고품위 회중석 정광을 합쳐 최종 고품위 회중석 정광으로 회수할 수 있는 기술 및 공정이다. 만일 현장의 조업 사정에 따라서 테이블 비중선별의 청소 과정은 더 증가 시킬 수도 있고 이때 발생하는 최종 미들링 산물은 다시 맨 처음 회중석 부유선별 조선 공정에 보내 다시 회중석 성분을 최대한 회수 하도록 할 수 있다.
- [0051] 먼저 본 발명에 사용한 저품위 원광석의 특성은 [표 1]에 기재하였고, 상기 처리 공정에 따라 회수된 1차 회중석 정광과 최종 고품위 회중석 정광의 회수 결과는 [표 2]에 각각 기재하였다.

표 1

성분	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
품위(%)	0.4-0.7	52.56	9.93	15.32	13.41

표 2

산물명	품위(WO <sub>3</sub> %)	중석 회수율(%)
1차 회중석 정광	6.76	84.0
고품위 회중석 정광	69.9	83.8



[0054] [표 2]에 따르면, 본 발명의 저품위 회중석 원광(약 0.4-0.7% WO<sub>3</sub>)을 상기 실시예의 방법으로 정제한 결과 1차 회중석 정광의 품위는 약 6.76% WO<sub>3</sub> 정도이고 중석 회수율은 약 84.0% 정도인 것을 알 수 있다.

[0055] 또한, 1차 회중석 정광을 알칼리성 용액에서 처리하고 테이블 비중선별 처리를 하여 회수한 최종 고품위 회중석 정광은 그 품위가 약 69.9% WO<sub>3</sub> 정도이며 중석의 회수율은 약 83.8% 정도임을 알 수 있다.

[0056] 비교예 1

[0057] 이와 같은 본 발명의 실시예와 비교 검토하기 위하여, 똑같은 저품위 회중석 원광(약0.4-0.7% WO<sub>3</sub>)을 아래의 과정을 거쳐 실험하였다.

[0058] 이때 원광석을 파쇄, 분쇄, 마광, 철 성분 제거, 황화광물 부유제거, 회중석 조선 정광의 회수 과정까지는 본 발명의 실시예와 동일하다.

[0059] 다만 회중석 조선 정광을 정선하는 과정이 2회가 아니라 6회까지 진행하고, 나머지 정선 7회에서 회중석과 다른 맥석광물들을 효과적으로 분리하기 위하여 다른 억제제 시약들을 사용하여 고품위 회중석 정광을 회수할 것으로 기대하고 실험하였다.

[0060] 따라서 회중석 부유선별 정선 7회에서 NaOH로 광액의 수소이온 농도를 10.0 pH에 맞추고 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>를 50그램/톤 정도 첨가하고, Quebrach를 15그램/톤 정도 소량 첨가한 후에 일정시간 반응 시간을 부여한 후에 부유선별기에 공기를 주입하여 부유되는 산물과 침강되는 산물을 각각 분리 회수하였다.

[0061] 이때 침강되는 산물을 최종 회중석 정광으로 회수하였으며 그 결과는 다음 [표 3]에 기재하였다.

**표 3**

산물명	품위(WO <sub>3</sub> %)	중석 회수율(%)
회중석 정광	25.7	74.6

[0063] 이와 같은 비교 실험예를 보면 다른 억제제 시약들을 더 사용하여 고품위 회중석 정광만을 회수하려고 시도하였으나 크게 양호한 결과를 얻을 수 없었다. 그 이유는 소량의 억제제를 사용함에도 불구하고 회중석(CaWO<sub>4</sub>)과 함께 수반되는 석회석(CaCO<sub>3</sub>), 형석(CaF<sub>2</sub>), 인회석(CaPO<sub>4</sub>)등 모두가 Ca 성분을 함유하고 있기 때문에 서로가 억제제 시약들과 거의 같은 반응을 나타내기 때문에 고품위 회중석 정광을 선택적으로 회수할 수 없으므로 볼 수 있다.

[0064] 비교예 2

[0065] 또한 본 발명의 실시예와 비교할 수 있는 비교예 2를 아래의 과정을 거쳐 실험하였다.

[0066] 저품위 회중석 원광석을 파쇄, 분쇄, 마광, 철 성분 제거, 황화광물 부유제거까지는 본 발명의 실시예와 동일하지만, 회중석 부유선별 과정에서 일반적으로 알려진 방법 및 시약을 비교 사용 검토하기 위해 다음과 같이 실험을 실시하였다.

[0067] 먼저 회중석 부유 선별 조선 과정에서 광액의 수소이온 농도를 10.0 pH를 유지하기 위해서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하였으며, 맥석 억제제인 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>를 약 500그램/톤 정도 첨가하여 일정 시간 조건 반응시킨 후에 포수제인 올레인산 소다 약 120그램/톤과 AF65 기포제 약 25그램/톤 정도 첨가한 후에 부유선별기에 공기를 공급하고 회중석 조선 정광을 회수하였다.

[0068] 회수된 회중석 조선 정광은 다시 부유선별기 셀(cell)에 넣고 광액의 수소이온 농도는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하여 10.0pH로 고정하였으며, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 시약을 넣어 반응시킨 후에 회중석 정선1, 2, 3회 실시하여 최종 회중석 정광을 회수하였다.

[0069] 회중석 정선 1,2,3회 과정에서 첨가한  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  시약량은 약 250그램/톤, 약 120그램/톤, 약 60그램/톤 각각 정도였다. 이렇게 실시한 회중석 정광 회수 결과 및 효과는 다음 [표 4]에 기재하였다.

표 4

산물명	품위( $\text{WO}_3\%$ )	회수율(%)
회중석 정광	31.7	29.8

[0071] [표 4]에 따르면, 맥석 억제제인  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  시약을 회중석 부유선별의 조선 및 각 정선 단계에서 사용한 결과 맥석뿐만 아니라 회중석까지도 함께 억제를 당하여 회수된 회중석의 품위는 31.7%  $\text{WO}_3$  정도밖에 되지 않았고, 그 회수율도 약 29.8% 정도에 지나지 않았다.

[0072] 비교예 3

[0073] 본 발명과 비교 검토하기 위하여 동일한 저품위 회중석 원광 시료를 가지고 외국에서 실시된 일반적인 부유선별 방법으로, 1차 회중석 정광을 회수하고 이를 고농도 NaOH와  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  혼합 용액에서 90도 섭씨를 유지하며 90분간 가열 처리한 후에 이를 다시 일반적인 부유선별 방법과 공정을 적용하여 고품위 회중석 정광을 회수하기 위해 실험한 비교예 3은 아래와 같다.

[0074] 먼저, 저품위 회중석 원광을 0.075mm 이하가 되도록 습식 미립 마광하고, 황화광물 부유선별을 실시함에 있어서  $\text{CuSO}_4$  약 300그램/톤, BX 약 100그램/톤, Pine Oil 약 30그램/톤 정도 각각 첨가하여 반응시킨 후에 황화광물을 부유 제거하고, 나머지 광액에서 회중석을 부유 선별하도록 하였다.

[0075] 회중석 부유선별 조선 과정에서  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  약 1,000그램/톤,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  약 3,000그램/톤, GYWA 약 300그램/톤을 각각 첨가하여 반응시킨 후에 회중석 조선 정광을 회수하였다. 이때 회중석 청소 과정을 3회 반복하였는데 매번 GYWA 포수제 시약을 약 150그램/톤, 약120그램/톤, 약 60그램/톤씩을 각각 첨가하여 회중석을 완전히 회수하도록 하였다.

[0076] 그리고 회중석 조선 정광을 정선처리 하는데 2회에 걸쳐 실시하였으며 각 회에  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  맥석 억제제를 약 1,000그램/톤, 약 800그램/톤씩 각각 첨가하여 회중석 정선 정광(1차 회중석 정광)을 회수하였다. 그리고 이 1차 회중석 정광으로부터 고품위 회중석 정광을 회수하기 위해 전처리 과정이 필요한데 그것이 가성소다(NaOH) 용액에서 90도 섭씨 조건에서 90분간 가열 처리하는 과정이다.

[0077] 이때 첨가되는 시약은 NaOH 약 2,000그램/톤,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  약 61,000그램/톤, GYWA 약 300그램/톤 정도로서 적지 않은 시약량이 소비된 것을 알 수 있다.

[0078] 이뿐만이 아니라, 이렇게 가열 처리를 실행한 후에 다시 회중석 재 부유선별을 함에 있어서 부유선별 3회 청소 과정에서 포수제인 GYWA를 약 300그램/톤, 약 260그램/톤, 약 160그램/톤씩을 각각 더 첨가하여 고품위 회중석 정광을 회수하였다. 비교예 3의 실험 결과와 효과는 [표 5]에 기재하였다.

표 5

산물명	품위( $\text{WO}_3\%$ )	중석 회수율(%)
1차 회중석 정광	6.37	87.96
최종 회중석 정광	65.26	81.13

[0080] [표 5]의 결과를 보면, 1차 회중석 정광(6.37%  $\text{WO}_3$ )을 약 87.96% 정도로 회수하였으며, 이것을 진한 NaOH와  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  용액에서 90도의 온도 조건에서 90분간이나 가열 처리한 후에 다시 회중석 재 부유선별 처리함으로써 얻어진 고품위 회중석 정광(65.26%  $\text{WO}_3$ )을 약 81.13% 회수율 정도로 회수함을 알 수 있다.

[0081] 그러나 이 실험 결과는 앞서 본 발명의 기술 및 공정(도 2)에 의해 처리하여 얻어진 [표 1]의 결과와 비슷한 결과를 얻은 것은 사실이지만, 사용한 다량의 시약량이나 장시간 가열 처리하거나 복잡한 공정으로 인한 과도한 처리 비용뿐만 아니라, 다량 배출되는 잔류 시약으로 인한 환경 문제가 적지 않을 것으로 예측된다.

도면

도면1



도면2

