



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0036720
(43) 공개일자 2015년04월07일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C22B 1/06</i> (2006.01) <i>C22B 1/08</i> (2006.01)
 <i>C22B 15/00</i> (2006.01) <i>C22B 19/20</i> (2006.01)
 <i>C22B 23/00</i> (2006.01) <i>C22B 3/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C22B 1/06</i> (2013.01)
 <i>C22B 1/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7004351
 (22) 출원일자(국제) 2013년07월22일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년02월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/BR2013/000262
 (87) 국제공개번호 WO 2014/015402
 국제공개일자 2014년01월30일
 (30) 우선권주장
 61/674,624 2012년07월23일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 발레 에스.에이.
 브라질, 리오 데 자네이로 알제이 20030-000, 26
 센트로, 아베니다 그라썬 아란하</p> <p>(72) 발명자
 베르니, 티아고 발렌틴
 브라질, 엠귀, 씨이피-30140-131, 벨루 오리존치,
 바이로 폰시오나리오스, 1244-아프토 502, 루아
 토메 데 소우자
 페레이라, 안토니오 클라레티
 브라질, 엠귀, 씨이피-31110-700 벨루 오리존치,
 루아 이타라레 621
 귀마라에스, 펠리페 힐라리오
 브라질, 엠귀, 씨이피-33350-000 상 호세 다
 라파, 센트로, 루아 이탈리아 알베스</p> <p>(74) 대리인
 강명구</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수**

(57) 요약

본 발명은 신규한 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법을 개시하고, 이는 비금속의 광석을 제2철 염과 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 가열하는 단계; 물을 첨가하여 펄프를 형성하는 단계, 펄프를 교반 및 여과하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C22B 15/0026 (2013.01)

C22B 19/20 (2013.01)

C22B 23/005 (2013.01)

C22B 23/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법: 비금속의 광석을 비금속에 대하여 비율이 50% 내지 200%인 제2철 염과 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 400℃ 내지 600℃의 온도로 2 내지 8 시간 동안 가열하는 단계; 물을 첨가하여 펄프를 형성하는 단계; 상기 펄프는 소결되고 여과됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 비금속은 바람직하게는 구리, 니켈 및 아연인 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 3

제1항 및 제2항에 있어서, 비금속은 니켈인 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2철 염은 황화제2철(ferric sulphide), 염화제2철(ferric chloride), 또는 이들의 혼합을 포함하는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 비금속에 대한 제2철 염의 비율은 90 내지 120%인 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 혼합물은 400℃ 내지 500℃의 온도로 5 내지 6 시간 동안 가열되는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 혼합물에 첨가된 물은 10% 내지 33% 고형분의 펄프를 형성하는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 8

제1항 및 제7항에 있어서, 혼합물에 첨가된 물은 20% 내지 30% 고형분의 펄프를 형성하는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 펄프는 1 내지 5 시간 동안 교반하에 있는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

청구항 10

제1항 및 제9항에 있어서, 펄프는 2 내지 4 시간 동안 교반하에 있는 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 출원은 2012년 7월 23일 자 출원의 발명의 명칭이 "Recovery of Base Metals from Sulphide Ores and Concentrates"인 미국 특허출원 제61/674,624호를 우선권으로 주장하고, 이는 전체가 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 발명의 배경
- [0003] 본 발명은 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속(卑金屬, base metal)의 회수에 관련된다.
- [0004] 종래의 비금속 황화물 광석 가공은 부유선광(flotation) 및 정광의 용융제련(smelting)과 같은 건식제련 기법(pyrometallurgical technique)을 포함한다.
- [0005] US4,283,017은 구리/니켈 광물 암석으로부터의 큐버나이트 및 황동석 선택부선(selective flotation)을 설명한다. 이 공정의 단점은 매우 미세한 입자에 도달하기 위하여 고 에너지 소모량을 필요로 하는 광석 선광(beneficiation) 공정으로 이루어진다. 본 발명에서는 조립질(coarse) 입자가 공급될 수 있다.
- [0006] US3,919,079는 황화물 보유 광석으로부터의 황화물 광물 부유선광 공정을 설명한다. 이 공정의 단점은 복합 시약: 분산제, 포집제, 알칼리, 응집제를 사용하는 부유선광 공정으로 이루어진다. 부유선광에서 사용되는 복합 시약은 이들 시약의 분해를 위한 화학적 산소요구량으로 인하여 환경적 충격을 야기할 수 있다. 본 발명은 복합 시약을 필요로 하지 않는다.
- [0007] US5,281,252는 황화구리 입자의 주입을 필요로 하는 비철 황화물의 전환을 설명하고 이 공정은 고체/액체의 접촉 및 교반 수준의 복잡한 제어를 필요로 한다. 더욱이, 이는 구리의 환원 및 반응을 위한 효력 공급을 보장하기 위하여 내부 대기의 제어를 필요로 한다.
- [0008] US4,308,058은 원료 금속을 제조하기 위한 용융된 저-철 금속 매트(의 산화) 공정을 설명한다. 그러나 이 공정은 다중 가열로 조업뿐만 아니라 고온(> 1000℃)을 필요로 하고 이는 고 에너지 소모를 포함한다.
- [0009] 그러나 이들 종래의 공정은 염소 및 불소와 같은 높은 불순물 함량을 가지는 저품위 물질 및 광석을 처리할 때 매우 비용이 많이 든다. 건식제련 가공의 또 다른 문제점은 새로운 플랜트의 고 자본비용, 환경 문제 및 고 에너지 소모이다.
- [0010] 일반적으로, 고 불순물 함량을 가지는 저품위 물질 및 광석을 처리할 때, 공정으로부터 유래한 기체(분진; CO₂; NO_x; H₂O)가 SO₂를 황산 플랜트에 보내기 전에 처리되어야 한다. 대안의 방법은 정광 연소를 포함한다.

발명의 내용

- [0011] 발명의 간단한 설명
- [0012] 위에 기재된 문제점 및 충족되지 않은 요구사항에 비추어, 본 발명은 황화물 형태의 비금속의 간접적이고 선택적인 황산화의 유리하고 효과적인 공정을 제공한다. 이 공정은 정광 또는 저품위 황화물 광석 모두에 적용될 수 있고; 후자에 더욱 초점이 맞추어진다. 저품위 황화물 광석은 일반적으로 정광에서 원하는 함량에 도달하지 않고; 도달시에는 큰 손실이 발생한다. 불순물이 주요 문제점이다. 이러한 이유로, 본 명세서에 설명된 공정이 제안된다.
- [0013] 더욱 구체적으로, 본 발명은 황화물 광석 및 정광으로부터의 비금속 회수를 개시하고, 이는 비금속의 광석을 비금속에 대하여 비율이 50% 내지 200%인 제2철 염(ferric salt)과 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 400℃ 내지 600℃의 온도까지 2 내지 8 시간 동안 가열하는 단계; 펄프를 형성하기 위하여 물을 첨가하는 단계, 이후 펄프를 교반 및 여과하는 단계를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 이러한 양태의 추가적인 장점 및 신규한 특징이 일부는 다음의 설명에 제시될 것이고, 일부는 다음의 검토 시에 또는 발명의 실시예에 의한 습득 시에 당해 분야의 숙련가에게 더욱 명백해질 것이다.

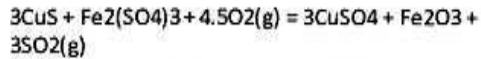
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 발명의 상세한 설명
- [0016] 다음의 상세한 설명은 본 발명의 범위, 적용 가능성 또는 구성을 어떠한 방식으로든 제한하도록 의도하지 않는다. 더욱 구체적으로, 다음의 설명은 본 발명의 예시적인 양상을 실시하기 위하여 필요한 이해를 제공한다. 본 명세서에 제공된 교시를 이용 시, 당해 분야의 숙련가는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 이용될 수 있는 적절한 대안을 인지할 것이다.

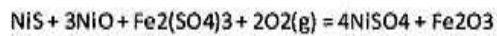
- [0017] 본 발명의 공정은 스크류 혼합기에서 광석, 정광 또는 다른 비금속을 함유하는 다른 황화물 물질을 황산제2철(ferric sulfate) 또는 염화제2철(ferric chloride)과 혼합하는 것을 포함한다. 염은 수화 또는 무수 형태일 수 있다. 혼합물은 1:0.001 내지 1:1000의 황화물 물질과 무수 염의 비율을 가질 수 있다. 수화된 염이 사용될 경우, 비율은 비례적으로 변환할 수 있다.
- [0018] 바람직한 비율은 무수 형태에 있어서 화학량론을 고려하여 비금속에 대하여 50% 내지 200%, 바람직하게는 90 내지 120%이다. 이는 광상의 황화물 함량이 낮고 부유선광에 의한 선광이 우수한 품질의 정광을 생성하지 않을 경우 특히 매력적인 공정이다. 이는 불소 및 염소의 농도가 규격 한계 위일 경우 또한 효과적이다.
- [0019] 이러한 최종 혼합물은 이후 킬른, 가열로 또는 당해 분야의 숙련자에게 공지인 임의의 다른 설비에 전달되어, 임의의 종류의 혼합 장치에서 대기압에서 바람직하게는 400℃ 내지 600℃, 더욱 바람직하게는 400℃ 내지 500℃의 온도에 도달하기에 충분한 열을 제공받는다. 상기 온도에서, 다음 반응이 일반적인 비금속 황화물에 대하여 일어난다:
- [0020] $3 MS + Fe_2(SO_4)_3 + 4.5 O_2 = 3 NiSO_4 + Fe_2O_3 + 3 SO_2$
- [0021] (여기서 M은 비금속을 나타낸다).
- [0022] 비금속은 바람직하게는 구리, 니켈 및 아연, 더욱 바람직하게는 니켈이다.
- [0023] 황산제2철이 예로서 사용되고, 염화제2철이 또한 사용될 수 있음에 따라, 반응 화학량론이 변한다. 체류 시간은 바람직하게는 2 내지 8 시간, 더욱 바람직하게는 5 내지 6 시간인 것으로 추정된다.
- [0024] 황산제2철의 제조는 당해 분야의 숙련가에 의하여 여러 방식으로 수행될 수 있다.
- [0025] 대안으로, 산화물 물질이 이 혼합물에 또한 첨가될 수 있고, 다음 반응을 제공한다:
- [0026] $MS + 3 MO + Fe_2(SO_4)_3 + 2 O_2 = 4 NiSO_4 + Fe_2O_3$
- [0027] (여기서 M은 비금속을 나타낸다).
- [0028] 비금속은 바람직하게는 구리, 니켈 및 아연, 더욱 바람직하게는 니켈이다.
- [0029] 상기 반응은 SO_2 를 포획하여, 기체 세정을 피할 것이다. 불소 또는 염소를 고체 형태로 포획하기 위하여, 예를 들어, 붕산과 같은 붕산염 공급원, 비정질 실리카 또는 당해 분야의 숙련가에 공지인 임의의 다른 시약이 첨가될 수 있다.
- [0030] 킬른에서 나온 최종 생성물은 비금속 염의 대부분 또는 전부를 가용화하기 위하여 용해 단계에 전달된다. 이는 물과 혼합되어 10%-33% 고형분, 바람직하게는 20% 내지 30%의 펄프가 형성된다. 펄프는 1-5 시간, 바람직하게는 2 내지 4 시간 동안 교반하에 유지되어야 한다. 이 시점으로부터, 또한 당해 분야의 숙련가에 공지인 임의의 하류(downstream) 선택이 비금속의 추가적인 가공 및 정제를 위하여 선택될 수 있다.
- [0031] 그러므로, 본 발명의 공정의 양태는 400℃ 내지 600℃의 온도에서 2 내지 8 시간 동안 염(예를 들어 염화제2철 또는 황산제2철)을 Ni 정광과 혼합하는 것을 포함한다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 염(예를 들어 염화제2철 또는 황산제2철)과 Ni 정광의 혼합이 400℃ 내지 500℃의 온도에서 5 내지 6 시간 동안 이루어지고, Ni 황산염 또는 염화물이 수득되며 이는 용해 단계에 전달된다. 다양한 양태에 따르면, Ni 황산염 및 염화물이 용해 단계에 직접 전달될 수 있다. 공정은 매우 안정한 잔류물(적철석) 및 신속한 염의 용해의 달성을 가능하게 한다.
- [0033] 효율은 80 내지 95%로 추정된다.
- [0034] 임의적으로, 종래의 하류 공정, 예컨대 MHP의 제조 및 전기분해가 임의의 관심이 있는 종류의 생성물 획득을 고려하여 본 공정 이후 이용될 수 있다.
- [0035] 사용자는 고순도, 예컨대 전기분해 니켈, 또는 MHP와 같은 중간 제품을 제조할지를 설정한다. 이들 선택사항은 완전히 포괄적인 것이 아니라 단지 하류의 예이다. 이러한 하류는 용액으로부터의 불순물(예컨대 Fe 및 Al) 제거 단계가 더 이상 필요하지 않기 때문에 크게 단순화될 것이다.
- [0036] 본 발명의 공정의 장점은 다양하고 다음을 포함할 수 있다:

- [0037] - 종래의 부유선광 공정에 대해서는 경제적으로 실행가능하지 않을 것인, 저-황화물의 광상을 포함하는 더 우수한 광상 개발;
- [0038] - 산 소모 감소;
- [0039] - 펄프의 더 우수한 침강 특성;
- [0040] - 응집제의 소모 감소;
- [0041] - 높은 수준의 불소 및 염소가 본 발명의 공정에서 문제가 되지 않을 것임;
- [0042] 이 공정은 비금속에 대하여 선택적이다. 따라서, 철 및 알루미늄과 같은 불순물이 용해되지 않고 이들 불순물은 종래의 하류 공정에서 매우 부피가 크고 디캔팅(decanting)하기 어려운 수산화물을 생성한다. 이들 원소가 안정한 산화물이므로 (철의 경우에, 적철석으로서 안정화될 것으로 예상됨), 고품분의 디캔팅 용이성이 더 신속해짐에 따라 형성된 두 가지 고체의 양이 적어질 것이고, 이에 의하여 응집제의 소모가 감소된다;
- [0043] 수득된 용액의 산성도가 낮고, 중화의 필요성이 감소된다.

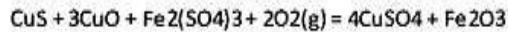
[0044] (니켈 및 구리에 대하여) 제안된 반응의 열역학적 데이터가 아래 나타난다.



T	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
0.000	-304.425	-64.106	-286.915	3.820E+229	229.582
100.000	-304.796	-65.321	-280.422	1.793E+164	164.254
200.000	-304.640	-64.969	-273.900	3.357E+126	126.526
300.000	-304.226	-64.181	-267.440	9.707E+101	101.987
400.000	-303.612	-63.198	-261.071	5.863E+084	84.768
500.000	-302.857	-62.154	-254.803	1.077E+072	72.032
600.000	-301.954	-61.058	-248.641	1.739E+062	62.240
700.000	-300.882	-59.895	-242.596	3.066E+054	54.487
800.000	-300.560	-59.577	-236.625	1.561E+048	48.193
900.000	-300.441	-59.470	-230.674	9.473E+042	42.976
1000.000	-300.432	-59.462	-224.728	3.803E+038	38.580



T	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
0.000	-220.408	-93.107	-194.976	1.034E+156	156.015
100.000	-220.330	-92.921	-185.656	5.570E+108	108.746
200.000	-220.086	-92.330	-176.400	3.066E+081	81.487
300.000	-219.978	-92.150	-167.162	5.578E+063	63.746
400.000	-220.766	-93.311	-157.954	1.935E+051	51.287
500.000	-219.711	-91.854	-148.695	1.086E+042	42.036
600.000	-218.366	-90.221	-139.589	8.751E+034	34.942
700.000	-216.651	-88.363	-130.660	2.219E+029	29.346
800.000	-215.462	-87.199	-121.884	6.669E+024	24.824
900.000	-214.234	-86.106	-113.219	1.241E+021	21.094
1000.000	-220.102	-90.782	-104.524	8.792E+017	17.944



T	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
0.000	-191.154	-92.312	-165.939	6.034E+132	132.781
100.000	-191.055	-92.055	-156.704	6.132E+091	91.788
200.000	-190.411	-90.547	-147.568	1.472E+068	68.168
300.000	-189.440	-88.694	-138.605	7.182E+052	52.856
400.000	-188.215	-86.730	-129.833	1.432E+042	42.156
500.000	-186.776	-84.740	-121.260	1.905E+034	34.280
600.000	-185.114	-82.721	-112.886	1.810E+028	28.258
700.000	-183.215	-80.662	-104.719	3.309E+023	23.520
800.000	-181.998	-79.469	-96.716	4.989E+019	19.698
900.000	-180.917	-78.506	-88.818	3.528E+016	16.548
1000.000	-179.881	-77.658	-81.011	8.082E+013	13.907

[0045]
[0046] 나타나는 바와 같이, 상기 데이터는 반응이 열역학적으로 유리함을 보여준다.

[0047] 실시예 1. 하기 표에 기재된 조성을 가지는 Jaguar 광석이 200 그램의 광석 대 2.5 그램의 무수 황산제2철의 비율(화학량론)로 황산제2철에 혼합되었다. 적절한 균질화 이후, 혼합물이 500℃의 온도를 3 시간 동안 거쳤다. 물질의 완전한 냉각 이후, 물이 첨가되어 30% 고형분의 펄프가 형성되었고 혼합물이 1 시간 동안 교반되었다.

[0048] 펄프가 여과되고 잔류물의 샘플 및 PLS의 샘플이 화학적 분석을 위하여 보내졌다. 결과는 85% 니켈 추출, 77% 구리 추출 및 88%의 코발트 추출을 나타냈다. 97% 추출로 획득된 망간을 제외하고 철 및 다른 불순물은 1% 이하였다.

원소	Cu	S	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Ni	P	Si	Zn	K	Na
단위	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
분석	0.092	4,230	3,097	1,552	0.059	34,025	4,628	0.952	0.387	10,200	0.649	0.278	0.085
Ag	Hg	Ba	Bi	Cd	Cr	Mn	Mo	Pb	Sn	Ti	V	Sb	LOI
ppm	ppb	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%
2,127	< 50	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	0.04	< 0.01	< 0.01	0.093	0.642	0.025	6,622	4,006

[0049]

[0050]

실시에 2. 하기 표에 기재된 조성을 가지는 Jaguar 광석이 200 그램의 광석 대 2.5 그램의 무수 황산제2철의 비율(화학량론의 120%)로 황산제2철에 혼합되었다. 적절한 균질화 이후, 혼합물이 600℃의 온도를 2 시간 동안 거쳤다. 물질의 완전한 냉각 이후, 물이 첨가되어 30% 고형분의 펄프가 형성되었고 혼합물이 1 시간 동안 교반되었다. 펄프가 여과되고 잔류물의 샘플 및 PLS의 샘플이 화학적 분석을 위하여 보내졌다. 결과는 92% 니켈 추출, 79% 구리 추출 및 93%의 코발트 추출을 나타냈다. 99% 추출로 획득된 망간을 제외하고 철 및 다른 불순물은 1% 이하였다.

원소	Cu	S	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Ni	P	Si	Zn	K	Na
단위	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
분석	0.133	5,332	3,141	6,267	0.038	17,410	4,762	1.261	2067	16,453	1081	1	0.561
Ag	Hg	Ba	Bi	Cd	Cr	Mn	Mo	Pb	Sn	Ti	V	Sb	LOI
ppm	ppb	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%
5,711	< 50	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	0.089	< 0.01	0.038	0.278	0.084	0.017	5,937	4,949

[0051]

[0052]

실시에 3. 하기 표에 기재된 조성을 가지는 Jaguar 광석이 200 그램의 광석 대 2.5 그램의 무수 황산제2철의 비율(화학량론의 130%)로 황산제2철에 혼합되었다. 적절한 균질화 이후, 혼합물이 600℃의 온도를 2 시간 동안 거쳤다. 물질의 완전한 냉각 이후, 물이 첨가되어 30% 고형분의 펄프가 형성되었고 혼합물이 1 시간 동안 교반되었다. 펄프가 여과되고 잔류물의 샘플 및 PLS의 샘플이 화학적 분석을 위하여 보내졌다. 결과는 98% 니켈 추출, 82% 구리 추출 및 94%의 코발트 추출을 나타냈다. 99% 추출로 획득된 망간을 제외하고 철 및 다른 불순물은 1% 이하였다.

원소	Cu	S	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Ni	P	Si	Zn	K	Na
단위	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
분석	0.133	5,332	3,141	6,267	0.038	17,410	4,762	1.261	2067	16,453	1081	1	0.561
Ag	Hg	Ba	Bi	Cd	Cr	Mn	Mo	Pb	Sn	Ti	V	Sb	LOI
ppm	ppb	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%
5,711	< 50	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	0.089	< 0.01	0.038	0.278	0.084	0.017	5,937	4,949

[0053]