 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2011-0095934 <b>(43) 공개일자</b> 2011년08월25일
<p>(51) Int. Cl.  <i>B03C 1/015</i> (2006.01) <i>B03C 1/32</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7015920</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월09일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년07월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/066693</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/066770          국제공개일자 2010년06월17일</p> <p>(30) 우선권주장          08171310.9 2008년12월11일          유럽특허청(EPO)(EP)</p>	<p>(71) 출원인  <b>바스프 에스이</b>          독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:          67056)</p> <p>(72) 발명자  <b>뎀케 임메</b>          독일 68165 만하임 버더슈트라쎄 6  <b>미하일로브스키 알렉세이</b>          독일 67061 루트빅샤펜 오토-딜-슈트라쎄 16  <b>엘론가 노르베르트</b>          독일 69221 도첸하임 링슈트라쎄 2</p> <p>(74) 대리인  <b>김진희, 김성기</b></p>

전체 청구항 수 : 총 11 항

#### (54) 광물 찌꺼기로부터의 광석의 부화

#### (57) 요약

본 발명은 전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 1.0 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물로부터 1종 이상의 제1 물질을 분리하는 방법으로서,

(A) 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을, 경우에 따라, 1종 이상의 분산매의 존재 하에, 1종 이상의 표면 활성 물질과 접촉시키고, 이 표면 활성 물질은 상기 1종 이상의 제1 물질에 결합하는 것인 단계,

(B) 경우에 따라, 단계 (A)에서 얻은 상기 혼합물에 1종 이상의 분산매를 첨가하여 분산액을 얻는 단계,

(C) 단계 (A) 또는 단계 (B)로부터 얻은 분산액을 1종 이상의 소수성 자분으로 처리하여, 1종 이상의 표면 활성 물질이 결합된 1종 이상의 제1 물질과 1종 이상의 자분이 응집되도록 하는 단계,

(D) 단계 (C)로부터 얻은 응집체를 자기장의 인가에 의해 상기 혼합물로부터 분리하는 단계,

(E) 경우에 따라, 단계 (D)에서 분리된 응집체를 해리시켜 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 자분을 개별적으로 얻는 단계

를 포함하는 분리 방법에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 1.0 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물로부터 1종 이상의 제1 물질을 분리하는 방법으로서,

(A) 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을, 경우에 따라, 1종 이상의 분산매의 존재 하에, 1종 이상의 표면 활성 물질과 접촉시키고, 이 표면 활성 물질은 상기 1종 이상의 제1 물질에 결합하는 것인 단계,

(B) 경우에 따라, 단계 (A)에서 얻은 상기 혼합물에 1종 이상의 분산매를 첨가하여 분산액을 얻는 단계,

(C) 단계 (A) 또는 단계 (B)로부터 얻은 분산액을 1종 이상의 소수성 자분으로 처리하여, 1종 이상의 표면 활성 물질이 결합된 1종 이상의 제1 물질과 1종 이상의 자분이 응집되도록 하는 단계,

(D) 단계 (C)로부터 얻은 응집체를 자기장의 인가에 의해 상기 혼합물로부터 분리하는 단계,

(E) 경우에 따라, 단계 (D)에서 분리된 응집체를 해리시켜 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 자분을 개별적으로 얻는 단계

를 포함하는 분리 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 표면 활성 물질은 하기 일반식 (I)의 물질인 분리 방법:

A-Z (I)

[상기 식 중,

A는 선형 또는 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-헤테로알킬, 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-헤테로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴알킬 중에서 선택되고,

Z는 일반식 (I)의 화합물을 1종 이상의 소수성 물질에 결합시키는 기이다].

### 청구항 3

제2항에 있어서, Z가, 경우에 따라, 수소, NR<sub>4</sub><sup>+</sup>(여기서, 라디칼 R은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬임), 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온을 갖는, 음이온 기 -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub>S<sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-POS<sub>2</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-POS<sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-COS<sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-C(S)NHOH, -(X)<sub>n</sub>-S<sup>-</sup>(여기서, X는 O, S, NH, CH<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 0, 1 또는 2임)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분리 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A)에서의 소수화제의 양은, 처리하고자 하는 혼합물과 소수화제의 혼합물을 기준으로 0.0001 내지 0.2 중량%인 분리 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 제1 물질은 전이 금속 화합물, 황화광석, 산화광석 및/또는 탄산염 함유 광석 및 원소 형태의 귀금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 화합물인 분리 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 제2 물질은 바람직하게는 친수성 금속 화합물인 분리 방

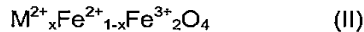
법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 1종 이상의 제2 물질은 산화 금속 화합물 및 수산화 금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분리 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 자분은 자성 금속 및 이의 혼합물, 자성 금속의 강자성 합금 및 이의 혼합물, 자성 철 산화물, 하기 일반식 (II)의 입방 페라이트 및 6방정계 페라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 분리 방법:



[상기 식 중,

M은 Co, Ni, Mn, Zn 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고,

x는 1 이하이다].

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 분산매는 물인 분리 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을 단계 (A) 전에 또는 동안에 크기가 100 nm 내지 150 μm인 입자로 분쇄하는 것인 분리 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A) 및/또는 단계 (B)에서 얻은 분산액은 고체 함유량이 10 내지 50 중량%인 분리 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 1.0 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물로부터 1종 이상의 제1 물질을 분리하는 방법으로서, 제1 물질을 우선 표면 활성 물질과 접촉시켜 이를 소수성화시키고, 이 혼합물을 이후 1종 이상의 자분과 접촉시켜 자분 및 소수성화된 제1 물질이 응집되고, 이 응집체를 자기장의 인가에 의해 1종 이상의 제2 물질로부터 분리하고, 1종 이상의 제1 물질을 이후 바람직하게는 자분으로부터 정량적으로 분리하고, 자분은 바람직하게는 상기 공정으로 재순환될 수 있는 것인 분리 방법에 관한 것이다.

[0002] 특히, 본 발명은 광물 찌꺼기로부터 광석을 부화하는 방법을 제공한다.

[0003] 혼합물로부터 광석을 분리하는 방법은 이미 선행 기술로부터 공지되어 있다.

#### 배경기술

[0004] WO 제02/0066168 A1호는 혼합물의 현탁액 또는 슬러리를 자성이고/이거나 수용액 중에 부유 가능한 입자로 처리하는 혼합물로부터 광석을 분리하는 방법에 관한 것이다. 자성 및/또는 부유성 입자의 첨가 후, 자기장을 인가하여 응집체를 상기 혼합물로부터 제거한다. 그러나, 광석에 대한 자분의 부착 정도 및 결합 강도가 충분히 높은 수율 및 효과를 갖는 공정을 수행하기에 충분하지 않다.

[0005] US 제4,657,666호에는 맥석에 포함된 광석을 자분과 반응시켜, 소수성 상호작용으로 인해 응집체를 형성시키는 광석을 부화하는 방법이 개시되어 있다. 자분을 소수성 화합물에 의한 처리에 의해 표면에서 소수성화시켜 광석에 부착한다. 응집체를 이후 자기장에 의해 이 혼합물로부터 분리한다. 이 문헌에는 또한 자분을 첨가하기 전에

광석을 1% 나트륨 에틸크산토게네이트의 표면 활성 용액에 의해 처리하는 것이 개시되어 있다. 이 공정에서, 광석 및 자분의 분리를 표면 활성 물질의 파괴에 의해 수행한다.

[0006] US 제4,834,898호에는 비자성 물질을 표면 활성 물질의 2개 층에 포함된 자성 시약과 접촉시켜 비자성 물질을 분리하는 방법이 개시되어 있다. US 제4,834,898호에는 추가로 다양한 유형 및 농도의 전해질 시약에 의해 분리하고자 하는 비자분의 표면 전하가 영향을 받을 수 있다는 것이 개시되어 있다. 예를 들면, 표면 전하는 다가 음이온, 예를 들면 트리폴리포스페이트 이온의 첨가에 의해 변경된다.

[0007] 문헌[S.R. Gray, D Landberg, N.B. Gray, Extractive Metallurgy Conference, Perth, 2-4 October 1991, pages 223-226]에는 입자를 자철석과 접촉시켜 작은 금 입자를 회수하는 방법이 개시되어 있다. 접촉 전에, 금 입자를 칼륨 아밀크산토게네이트로 처리한다. 1종 이상의 친수성 물질로부터 금 입자를 분리하는 방법은 이 문헌에 개시되어 있지 않다.

[0008] WO 제2007/008322 A1호에는 자성 분리 공정에 의해 광물 물질로부터 불순물을 분리하기 위한 표면에서 소수성화된 자분이 개시되어 있다. WO 제2007/008322 A1호에 따르면, 나트륨 실리케이트, 나트륨 폴리아크릴레이트 및 나트륨 핵사메타포스페이트 중에서 선택된 분산제를 용액 또는 분산액에 첨가할 수 있다.

[0009] 선행 기술은 "찌꺼기"에 포함된 적은 양의 광석, 즉 오직 적은 비율의 광석을 갖는 광물 폐기물을 부상법 또는 다른 자성 공정과 같은 종래 공정에 의해 광석을 획득한 후 분리할 수 있는 어떠한 공정도 개시하지 않고 있다. 그 이유는 광석의 분쇄가 10  $\mu\text{m}$  미만의 직경을 갖는 무시하지 못한 정도의 비율의 매우 미세한 입자를 형성하고, 이러한 매우 미세한 입자가 부상법에 의해 분리되기 어렵기 때문이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 목적은 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물로부터, 특히 이 제1 물질이 이 혼합물 중에 특히 낮은 농도로 존재할 때, 자성 수단에 의해 1종 이상의 제1 물질을 효과적으로 분리할 수 있는 공정을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 광물 찌꺼기 중에 낮은 농도로 존재하는 광석이 회수될 수 있는 공정을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 자분 및 제1 물질의 응집체가 분리시 제1 물질의 높은 수율을 보장하기에 충분히 안정한 방식으로, 분리하고자 하는 제1 물질을 처리하는 것이다.

[0011] 상기 목적은 전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 1.0 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물로부터 1종 이상의 제1 물질을 분리하는 방법으로서,

[0012] (A) 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을, 경우에 따라, 1종 이상의 분산매의 존재 하에, 1종 이상의 표면 활성 물질과 접촉시키고, 이 표면 활성 물질은 상기 1종 이상의 제1 물질에 결합하는 것인 단계,

[0013] (B) 경우에 따라, 단계 (A)에서 얻은 상기 혼합물에 1종 이상의 분산매를 첨가하여 분산액을 얻는 단계,

[0014] (C) 단계 (A) 또는 단계 (B)로부터 얻은 분산액을 1종 이상의 소수성 자분으로 처리하여, 1종 이상의 표면 활성 물질이 결합된 1종 이상의 제1 물질과 1종 이상의 자분이 응집되도록 하는 단계,

[0015] (D) 단계 (C)로부터 얻은 응집체를 자기장의 인가에 의해 상기 혼합물로부터 분리하는 단계,

[0016] (E) 경우에 따라, 단계 (D)에서 분리된 응집체를 해리시켜 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 자분을 개별적으로 얻는 단계

[0017] 를 적어도 포함하는 분리 방법에 의해 성취된다.

[0018] 본 발명의 방법은 낮은 농도의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물로부터 1종 이상의 제1 물질을 분리하도록 작용한다.

[0019] 1종 이상의 제2 물질 이외에 낮은 농도의 1종 이상의 제1 물질을 포함하는 본 발명의 방법에 의해 처리하고자 하는 상기 혼합물은 예를 들면 "찌꺼기"이고, 이것은 광석의 대부분이 당업자에게 공지된 종래 공정에 의해 분리된 후에 남고, 광석의 함량이 예를 들면 부상법 공정과 같은 종래 공정에 대해 너무 적다. 또한, 남은 광석 입자는 10  $\mu\text{m}$  미만과 같은 이의 과도하게 작은 직경으로 인해 종래 공정에 의해 분리될 수 없다.

[0020] 또한, 본 발명에 따라 낮은 농도로 자연에 존재하는 광석의 혼합물을 본 발명의 방법에 의해 처리할 수 있지만, 이것이 바람직하지는 않다.

- [0021] 본 발명의 목적상, "소수성"은 해당 입자가 1종 이상의 표면 활성 물질에 의한 처리에 의해 후속적으로 소수성 화될 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 내재적으로 소수성인 입자를 1종 이상의 표면 활성 물질에 의한 처리에 의해 추가로 소수성화시킬 수 있다.
- [0022] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을 처리하고, 언급된 물질의 표면 특성을 달리하여 광석으로서의 1종 이상의 제1 물질, 바람직하게는 금속 화합물을 1종 이상의 제2 물질, 바람직하게는 광석이 아닌 추가 금속 화합물의 존재 하에 선택적으로 소수성화시킬 수 있다. 특히 바람직하게는 제1 물질 및 제2 물질은 하기 언급되어 있다.
- [0023] 따라서, 분리하고자 하는 1종 이상의 제1 물질은 바람직하게는 표면 활성 화합물이 결합하여 소수성 표면 특성을 바람직하게는 선택적으로 생성하는 전이 금속 화합물, 예를 들면 Cu, Mo, Ag, Au, Zn, W, Pt, Pd, Rh 등 및 Sn, Pb, As 및 Bi, 황화광석, 산화광석 및/또는 탄산염 함유 광석, 예를 들면 아주라이트  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$  또는 말라카이트  $[\text{Cu}_2[(\text{OH})_2 | \text{CO}_3]]$ , 또는 원소 형태의 귀금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 화합물이다.
- [0024] 1종 이상의 제2 물질은 바람직하게는 친수성 금속 화합물, 특히 바람직하게는 산화 금속 화합물 및 수산화 금속 화합물, 예를 들면 이산화규소  $\text{SiO}_2$ , 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 예를 들면 펠드스파, 예를 들면 알바이트  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ , 운모, 예를 들면 백운모  $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , 가넷( $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}^{\text{II}}$ ) $_3(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및 추가 관련 광물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 금속 화합물이다.
- [0025] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 황화광석의 예는, 예를 들면, 코벨라이트  $\text{CuS}$ , 황화몰리브데늄(IV), 황동석(구리 황철석)  $\text{CuFeS}_2$ , 반동석  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , 휘동석(휘동광)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 펜틀란다이트( $\text{Ni}, \text{Fe}$ ) $_{1-x}\text{S}$ , 아연 섬아연석 및 섬유아연석, 각각의 경우에,  $\text{ZnS}$ , 갈러나이트  $\text{PbS}$  및 이들의 혼합물로 이루어진 구리 광석의 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 원소 형태로 존재하는 귀금속은, 예를 들면, Ag, Au, Pt, Pd 또는 Rh이다.
- [0026] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 적합한 산화 금속 화합물은 바람직하게는 이산화규소  $\text{SiO}_2$ , 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 예를 들면 펠드스파, 예를 들면 알바이트  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ , 운모, 예를 들면 백운모  $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , 가넷( $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}^{\text{II}}$ ) $_3(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{SiO}_4)_3$  및 추가 관련 광물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0027] 따라서, 광석을 분리하기 위한 종래 공정에 의해 광물 침착물의 처리에 의해 얻을 수 있는 광석 혼합물을 사용하여 본 발명의 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 종래 부상법, 특히 초부상법 또는 담체 부상법, 또는 침출 공정, 예컨대 더미 침출(dump leaching), 퇴적 침출(heap leaching) 또는 탱크 침출(tank leaching)과 같은 특수 공정과 같은 종래 공정이 당업자에게 공지되어 있다. 찌꺼기라 칭하는 이러한 광물 폐기물은 광석 또는 귀금속의 농도가 원래 광석에서보다 현저히 낮다는 점에서 광물에서 얻은 종래 광석과 다르다. 또한, 찌꺼기가 슬러리 형태의 미세한 미립자 잔류물로서 존재할 수 있고, 예를 들면 입자가 20 내지 50  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는다. 그러나, 더 큰 입자가 또한 존재할 수 있다. 광물에서 얻은 광석과 반대로, 찌꺼기는 유기 화합물 및/또는 염 형태의 불순물을 포함할 수 있고, 가능하게는 원래 광석의 중성 pH를 벗어나는 pH를 가질 수 있고, 즉 산성 또는 염기성 범위에 있다.
- [0028] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물은 단계 (A)에서 100 nm 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 입자 형태로 존재한다. 예를 들면, US 제5,051,199호를 참조한다. 바람직한 실시양태에서, 이 입자 크기는 밀링에 의해 얻는다. 볼 밀에서의 습식 밀링과 같은 적합한 공정 및 장치가 당업자에게 공지되어 있다. 따라서, 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태는 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을 단계 (A) 전에 또는 동안에 100 nm 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 입자로 밀링하는 것을 포함한다.
- [0029] 일반적으로, 본 발명의 방법에 의해 처리하고자 하는 상기 혼합물은 전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 1.0 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질, 바람직하게는 전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 0.5 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질, 특히 바람직하게는 전체 혼합물을 기준으로 0.001 내지 0.3 중량%의 양의 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함한다. 1종 이상의 제2 물질의 양은 바람직하게는 100 중량%에 대한 잔량에 해당한다.

- [0030] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 상기 혼합물 중에 포함된 황화광물의 예는 상기 언급된 것이다. 또한, 구리 이외의 금속의 황화물, 예를 들면 철, 납, 아연 또는 폴리브테늄의 황화물, 즉  $\text{FeS}/\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$  또는  $\text{MoS}_2$ 가 혼합물 중에 포함될 수 있다. 또한, 금속 및 반금속의 산화 화합물, 예를 들면 금속 및 반금속의 규산염 또는 붕산염 또는 다른 염, 예를 들면 인산염, 황산염 또는 산화물/수산화물/탄산염 및 추가 염, 예를 들면, 아주라이트  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ , 말러카이트  $[\text{Cu}_2[(\text{OH})_2(\text{CO}_3)]]$ , 바라이트( $\text{BaSO}_4$ ), 모나자이트( $(\text{La-Lu})\text{PO}_4$ )가 본 발명에 따라 처리하고자 하는 광석 혼합물 중에 포함될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 분리되는 1종 이상의 제1 물질의 추가 예로는 귀금속, 예를 들면 Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru 등을 들 수 있고, 이들은 본래 상태로 또는 다른 금속과 또한 결합된, 광물 중에 결합 상태로 존재할 수 있다.
- [0031] 통상적으로 사용되고 본 발명의 방법에 의해 분리될 수 있는 광석 혼합물은 0.1 내지 0.3 중량%, 예를 들면 0.2 중량%의 황산구리, 예를 들면  $\text{Cu}_2\text{S}$  및/또는 보나이트  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , 가능하게는 100 중량%에 대한 잔량으로서의 펠드스파 및/또는 크롬, 철, 티탄 및 마그네슘 산화물 및 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 방법의 각 단계를 하기 자세히 기재하였다:
- [0033] 단계 (A):
- [0034] 본 발명의 방법의 단계 (A)는 상기 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 제2 물질을 포함하는 혼합물을 1종 이상의 표면 활성 물질과, 경우에 따라, 1종 이상의 분산매의 존재 하에, 1종 이상의 제1 물질에 선택적으로 결합하는 표면 활성 물질과 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0035] 적합하고 바람직한 제1 물질 및 제2 물질은 상기 언급되어 있다.
- [0036] 본 발명의 목적상, "표면 활성 물질"은 소수성 입자가 소수성 상호작용의 결과로서 부착하는 방식으로 분리하고자 하지 않는 다른 입자의 존재 하에 분리하고자 하는 입자의 표면을 변경할 수 있는 물질을 의미한다. 본 발명에 따라 사용할 수 있는 표면 활성 물질은 1종 이상의 제1 물질에 결합하여 제1 물질이 적합하게 소수성에게 만든다.
- [0037] 본 발명의 방법을 1종 이상의 제1 물질에 결합하는 하기 일반식 (I)의 표면 활성 물질을 사용하여 수행하는 것이 바람직하다:
- [0038] A-Z (I)
- [0039] [상기 식 중,
- [0040] A는 선형 또는 분지형  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -알킬,  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -헤테로알킬, 임의로 치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -아릴, 임의로 치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -헤테로알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -아릴알킬 중에서 선택되고,
- [0041] Z는 일반식 (I)의 화합물을 1종 이상의 소수성 물질에 결합시키는 기이다].
- [0042] 특히 바람직한 실시양태에서, A는 선형 또는 분지형  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -알킬, 매우 특히 바람직하게는 선형  $\text{C}_8$ -알킬이다. 본 발명에 따라 존재할 수 있는 헤테로원자는 Si, N, O, P, S 및 할로젠, 예컨대 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된다.
- [0043] 추가의 특히 바람직한 실시양태에서, Z는, 경우에 따라, 수소,  $\text{NR}_4^+$ (여기서, 라디칼 R은 각각 서로 독립적으로 수소 또는  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬임), 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온을 갖는, 음이온 기  $-(\text{X})_n\text{-PO}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_2\text{S}^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-POS}_2^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PS}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PS}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-POS}^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CS}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-COS}^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-C(S)NHOH}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-S}^-$ (여기서, X는 O, S, NH,  $\text{CH}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 0, 1 또는 2임)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 언급된 음이온 및 상응하는 양이온은, 본 발명에 따라, 일반식 (I)의 비하전 화합물을 형성한다.
- [0044] Au, Pd, Rh 등과 같은 귀금속의 경우에, 특히 바람직한 표면 활성 물질은 모노티올, 디티올 및 트리티올 또는 8-하이드록시퀴놀린, 예를 들면 EP 제1200408 B1호에 기재된 것이다.
- [0045] 금속 산화물, 예를 들면  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$  등, 탄산염, 예를 들면 아주라이트  $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ , 말러카이트

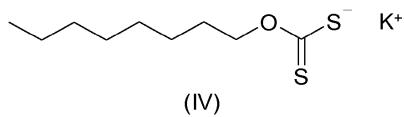


[Cu<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]]의 경우에, 특히 바람직한 표면 활성 물질은 옥틸포스포산(OPA), (EtO)<sub>3</sub>Si-A, (MeO)<sub>3</sub>Si-A(A는 상기 언급된 의미를 가짐)이다. 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 금속 산화물을 변형하기 위한 표면 활성 물질로서 하이드록사메이트를 사용하지 않는다.

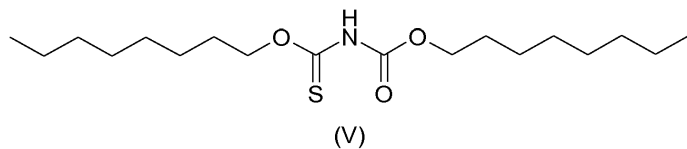
[0046] 금속 황화물, 예를 들면 Cu<sub>2</sub>S, MoS<sub>2</sub> 등의 경우에, 특히 바람직한 표면 활성 물질은 모노티올, 디티올 및 트리티올 또는 크산토게네이트, 예를 들면 칼륨 옥틸크산테이트이다.

[0047] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, Z는 -(X)<sub>n</sub>-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 또는 -(X)<sub>n</sub>-S<sup>-</sup>(여기서, X는 O이고, n은 0 또는 1임)이고, 양이온은 수소, 나트륨 및 칼륨 중에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 표면 활성 물질은 1-옥탄티올, 칼륨 부틸크산테이트, 칼륨 옥틸크산테이트, 옥틸포스포산 및 (옥틸카르브에톡시)티오카르보닐에톡시아민이다.

[0048] 칼륨 옥틸크산테이트(IV) 및 (옥틸카르브에톡시)티오카르보닐에톡시아민(V)을 하기 도시하였다:



[0049]



[0050]

[0051] 처리하고자 하는 혼합물 중에 포함된 1종 이상의 물질을 실질적으로 모두 소수성화하기에 충분한 양으로 본 발명의 방법의 단계 (A)에서 1종 이상의 소수성화제를 사용한다. 따라서, 소수성화제의 양은 처리하고자 하는 혼합물의 1종 이상의 제1 물질의 농도에 의존한다. 그 양은 또한 처리하고자 하는 혼합물의 컨디셔닝에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 밀에서 소수화제를 첨가하는 경우, 그 양이 더 적어질 수 있다. 당업자라면 소수성화제의 양을 어떻게 결정하는지 알 것이다.

[0052] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법의 단계 (A)에서의 소수성화제의 양은 0.0001 내지 0.2 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 0.15 중량%이고, 각각의 경우에 처리하고자 하는 혼합물과 소수성화제의 혼합물을 기준으로 한다.

[0053] 본 발명의 방법의 단계 (A)에서의 접촉을 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 수행할 수 있다. 벌크로 또는 분산액으로, 바람직하게는 현탁액으로, 특히 바람직하게는 수성 현탁액으로 단계 (A)를 수행할 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법의 실시양태에서, 단계 (A)를 벌크로, 즉 분산매의 부재 하에 수행한다.

[0055] 예를 들면, 처리하고자 하는 혼합물 및 1종 이상의 표면 활성 물질을 적절한 양으로 추가 분산매 없이 합하고 혼합한다. 적합한 혼합 장치, 예를 들면 볼 밀과 같은 밀이 당업자에게 공지되어 있다.

[0056] 바람직한 실시양태에서, 단계 (A)를 분산액, 바람직하게는 현탁액에서 수행한다. 적합한 분산매는 단계 (A)로부터 얻은 혼합물이 완전히 가용성이 아닌 모든 분산매이다. 본 발명의 방법의 단계 (B)에서 슬러리 또는 분산액을 제조하기 위한 적합한 분산매를 물, 수용성 유기 화합물, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택한다.

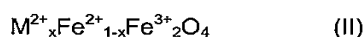
[0057] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법에서 분산매는 예를 들면 중성 pH, 특히 6 내지 8의 pH에서의 물이다.

[0058] 단계 (A)에서, 예를 들면 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 45 중량%의 고체 함량을 갖는 현탁액이 제공되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 또한, 단계 (A)에서 얻은 현탁액이 예를 들면 50 내지 70 중량%의 더 높은 고체 함량을 가질 수 있고, 이 고체 함량을 희석에 의해 오직 단계 (B)에서 특정 값으로 감소시킬 수 있다.

[0059] 본 발명의 방법의 단계 (A)를 일반적으로 1 내지 80℃, 바람직하게는 20 내지 40℃의 온도, 특히 바람직하게는

주위 온도에서 수행한다.

- [0060] 본 발명의 방법에서, 존재하는 광석 및 충분한 정도로 접촉하는 소수성화제에 대한 충분한 전단 에너지의 작용 하에 단계 (A)를 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 방법의 단계 (A)에서 바람직하게 도입하고자 하는 전단 에너지는 예를 들면 중요한 물질의 농도, 소수성화제의 농도 및/또는 처리하고자 하는 분산액의 고체 함량에 의존한다. 단계 (A)에 도입되는 전단 에너지는 바람직하게는 소수성 자분과 소수성화된 광석 사이의 효과적인 소수성 응집이 나중에 공정에서 가능하도록 충분히 높아야 한다. 본 발명에 따라, 볼 밀과 같은 적합한 밀을 사용하여 이를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0061] 단계 (B):
- [0062] 본 발명의 방법의 임의의 단계 (B)는 1종 이상의 분산매를 단계 (A)에서 얻은 혼합물에 첨가하여 분산액을 얻는 것을 포함한다.
- [0063] 단계 (A)에서 얻은 혼합물은, 일 실시양태에서, 단계 (A)를 벌크로 수행하는 경우, 1종 이상의 표면 활성 물질 및 1종 이상의 제2 물질에 의해 표면에서 개질되는 1종 이상의 제1 물질을 포함한다. 단계 (A)를 벌크로 수행하는 경우, 본 발명의 방법의 단계 (B)를 수행하고, 즉 적어도 하나의 적합한 분산매를 단계 (A)에서 얻은 혼합물에 첨가하여 분산액을 얻는다. 예를 들면, 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 45 중량%의 고체 함량을 갖는 현탁액을 단계 (B)에서 공급하는 것이 바람직하다.
- [0064] 일반적으로, 단계 (A) 및/또는 단계 (B)에서 첨가되는 분산매의 양을, 본 발명에 따라, 용이하게 교반 가능한 및/또는 유동 가능한 분산액을 얻을 수 있도록 선택한다.
- [0065] 또한, 본 발명은 특히 단계 (A) 및/또는 단계 (B)에서 얻은 분산액이 10 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 45 중량%의 고체 함량을 갖는 본 발명에 따른 공정에 관한 것이다.
- [0066] 본 발명의 방법의 단계 (A)가 분산액에서 수행되는 실시양태에서, 단계 (B)를 수행하지 않는다. 그러나, 이 실시양태에서, 역시, 단계 (B)를 수행할 수 있고, 즉 추가로 분산매를 첨가하여 더 낮은 고체 함량을 갖는 분산액을 얻을 수 있다.
- [0067] 적합한 분산매는 단계 (A)와 관련하여 상기 언급된 모든 분산매이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 단계 (B)에서의 분산매는 물이다.
- [0068] 따라서, 단계 (B)는 단계 (A)로부터 얻은 벌크에 포함된 혼합물을 분산액으로 전환시키거나, 단계 (A)로부터 얻은 분산액에 이미 포함된 혼합물을 분산매의 첨가에 의해 더 낮은 고체 함량을 갖는 분산액으로 전환시키는 것을 포함한다.
- [0069] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (B)를 수행하지 않지만, 단계 (A) 대신에 수성 분산액에서 수행하여, 단계 (A)가 본 발명의 방법의 단계 (C)에서 사용할 수 있게 하는 정확한 농도를 갖는 수성 분산액 중에 혼합물을 직접 제공한다.
- [0070] 본 발명의 방법의 단계 (B)에서의 분산매의 첨가를, 본 발명에 따라, 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 수행할 수 있다.
- [0071] 단계 (C):
- [0072] 본 발명의 방법의 단계 (C)는, 단계 (A) 또는 단계 (B)로부터 얻은 분산액을 1종 이상의 소수성 자분으로 처리하여, 단계 (A)에서 소수성화되고 1종 이상의 표면 활성 물질이 결합된 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 자분이 응집되게 하는 것을 포함한다.
- [0073] 본 발명의 방법의 단계 (C)에서, 모든 자성 물질 및 당업자에게 공지된 물질을 사용할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 자분을 자성 금속, 예를 들면 철, 코발트, 니켈 및 이들의 혼합물, 자성 금속의 강자성 합금, 예를 들면 NdFeB, SmCo 및 이들의 혼합물, 자성 철 산화물, 예를 들면 자철석, 마그네테마이트, 하기 일반식 (II)의 입방 페라이트, 6방정계 페라이트, 예를 들면 바륨 또는 스트론튬 페라이트  $MFe_6O_{19}$ (여기서, M은 Ca, Sr, Ba임) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택한다:



[0074]



- [0075] [상기 식 중,
- [0076] M은 Co, Ni, Mn, Zn 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고,
- [0077] x는 1 이하이다].
- [0078] 자분은 예를 들면  $\text{SiO}_2$ 의 외부 층을 더 가질 수 있다.
- [0079] 본 특허 출원의 특허 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 자분은 자철석  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  또는 코발트 페라이트  $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (여기서, x는 1 이하임)이다.
- [0080] 추가의 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 자분을 1종 이상의 소수성 화합물에 의해 표면에 소수성화한다. 소수성 화합물은 바람직하게는 하기 일반식 (III)의 화합물 중에서 선택된다:
- [0081] **B-Y (III)**
- [0082] [상기 식 중,
- [0083] B는 선형 또는 분지형  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ -알킬,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ -헤테로알킬, 임의로 치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -아릴, 임의로 치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -헤테로알킬,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -아릴알킬 중에서 선택되고,
- [0084] Y는 일반식 (III)의 화합물을 1종 이상의 소수성 물질에 결합시키는 기이다].
- [0085] 특허 바람직한 실시양태에서, B는 선형 또는 분지형  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -알킬, 바람직하게는 선형  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$ -알킬, 매우 특허 바람직하게는 선형  $\text{C}_8$ -알킬 또는  $\text{C}_{12}$ -알킬이다. 본 발명에 따라 존재할 수 있는 헤테로원자는 N, O, P, S 및 할로젠, 예컨대 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된다.
- [0086] 추가의 특허 바람직한 실시양태에서, Y는  $-(\text{X})_n\text{-SiHal}_3$ ,  $-(\text{X})_n\text{-SiHHal}_2$ ,  $-(\text{X})_n\text{-SiH}_2\text{Hal}$ (여기서, Hal은 F, Cl, Br, 1임), 및  $-(\text{X})_n\text{-SiO}_3^{3-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_2\text{S}^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-POS}_2^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PS}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PS}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-POS}^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CS}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-COS}^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-C(S)NHOH}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-S}^-$ (여기서, X는 O, S, NH,  $\text{CH}_2$ 이고, n은 0, 1 또는 2임)와 같은 음이온 기, 및, 경우에 따라, 수소,  $\text{NR}_4^+$ (여기서, 라디칼 R은 각각 서로 독립적으로 수소 또는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -알킬임), 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 아연, 또한  $-(\text{X})_n\text{-Si(OZ)}_3$ (여기서, n은 0, 1 또는 2이고, Z는 전하, 수소 또는 단쇄 알킬 라디칼임)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0087] 일반식 (III)의 매우 특허 바람직한 소수성화 물질은 도데실트리클로로실란, 옥틸포스폰산, 라우르산, 올레산, 스테아르산 또는 이들의 혼합물이다.
- [0088] 본 발명의 방법의 단계 (C)에서 1종 이상의 소수성 자분에 의한 단계 (A) 또는 단계 (B)로부터 얻은 분산액의 처리를 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 수행할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 방법의 일 실시양태에서, 1종 이상의 자분을 적합한 분산매 중에 분산시키고, 이후 단계 (A) 또는 단계 (B)로부터 얻은 분산액에 첨가한다. 적합한 분산매는 1종 이상의 자분이 완전히 가용성이 아닌 모든 분산매이다. 본 발명의 방법의 단계 (C)에서 분산액에 적합한 분산매는 물, 수용성 유기 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특허 바람직하게는 물이다. 단계 (B)에서처럼 단계 (C)에서 동일한 분산매를 사용할 수 있다. 일반적으로, 자분을 예비 분산시키기 위한 분산매의 양은, 본 발명에 따라, 선택하여 용이하게 분산 가능한 및/또는 유동 가능한 슬러리 또는 분산액을 얻을 수 있도록 선택된다. 자분의 분산액을, 본 발명에 따라, 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 제조할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 분산시키고자 하는 자분 및 분산매 또는 분산매의 혼합물의 적절한 양을 유리 반응기와 같은 적합한 반응기에서 합하고, 예를 들면 1 내지  $80^\circ\text{C}$ 의 온도에서, 바람직하게는 주위 온도에서 기계적으로 작동하는 프로펠러 교반기를 사용하여 당업자에게 공지된 장치에 의해, 예를 들면 유리 탱크에서 교반한다.
- [0090] 1종 이상의 소수성 자분에 의한 단계 (B)로부터 얻은 분산액의 처리를, 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 2종의 성분을 합하여 수행하는 것이 일반적이다. 바람직한 실시양태에서, 소수성화된 자분을 처리하고자 하는 혼합

물의 분산액에 고체 형태로 첨가한다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 2종의 성분이 분산된 형태로 존재한다.

- [0091] 단계 (C)를 일반적으로 1 내지 80℃, 바람직하게는 10 내지 30℃의 온도에서 수행한다. 당업자에게 공지된 모든 장치, 예를 들면 밀, 바람직하게는 볼 밀에서 본 발명의 방법의 단계 (C)를 수행할 수 있다. 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에서, 단계 (A) 및, 경우에 따라, 단계 (B)가 수행되는 동일한 장치, 바람직하게는 밀에서 단계 (C)를 수행한다.
- [0092] 단계 (C)에서, 1종 이상의 자분은 처리하고자 하는 혼합물의 소수성 물질과 응집체를 형성한다. 2종의 성분 사이의 결합은 소수성 상호작용에 기초한다. 일반적으로, 상기 혼합물의 친수성 성분과 1종 이상의 자분 사이에 결합 상호작용이 존재하지 않아서, 성분들 사이에 응집체가 존재하지 않는다. 따라서, 1종 이상의 소수성 물질 및 1종 이상의 자분의 응집체가, 1종 이상의 친수성 물질 이외에, 단계 (C) 후에 상기 혼합물 중에 존재한다.
- [0093] 단계 (D):
- [0094] 본 발명의 방법의 단계 (D)는 자기장의 인가에 의한 상기 혼합물로부터 단계 (C)로부터 얻은 응집체의 분리를 포함한다.
- [0095] 바람직한 실시양태에서, 단계 (C)로부터 얻은 혼합물이 존재하는 반응기로 영구 자석을 도입하여 단계 (D)를 수행할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 비자성 물질로 이루어진 분리 벽, 예를 들면 반응기의 유리 벽이 영구 자석과 처리하고자 하는 혼합물 사이에 존재한다. 본 발명의 방법의 추가의 바람직한 실시양태에서, 전류가 흐를 때에만 자기성인 전자석을 단계 (D)에서 사용한다. 적합한 장치가 당업자에게 공지되어 있다.
- [0096] 임의의 적합한 온도에서, 예를 들면 10 내지 60℃에서 본 발명의 방법의 단계 (D)를 수행할 수 있다.
- [0097] 단계 (D) 동안, 적합한 교반기에 의해 상기 혼합물을 계속해서 교반하는 것이 바람직하다.
- [0098] 단계 (D)에서, 당업자에게 공지된 모든 방법, 예를 들면 단계 (D)에서 사용된 반응기의 바닥 밸브로부터 얻은 현탁액의 친수성 부분을 포함하는 액체를 배수시킴으로써, 또는 적어도 하나의 자석에 의해 보유되지 않은 현탁액의 성분을 호스를 통해 펌프질함으로써, 경우에 따라, 단계 (C)로부터 얻은 응집체를 분리할 수 있다.
- [0099] 단계 (E):
- [0100] 본 발명의 방법의 임의의 단계 (E)는 단계 (D)에서 분리된 응집체를 분해하여 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 자분을 개별적으로 얻는 것을 포함한다. 1종 이상의 제1 물질을 개별적으로 얻고자 하는 경우, 본 발명에 따른 단계 (E)를 수행할 수 있다. 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 비파괴 방식으로, 즉 분산액 중에 포함된 각 성분이 화학적으로 변경되지 않는 방식으로 단계 (E)에서 분해를 수행한다. 예를 들면, 본 발명에 따른 분해는, 예를 들면, 소수화제의 산화 생성물 또는 분해 생성물을 제공하는 소수화제의 산화에 의해 수행되지 않는다.
- [0101] 1종 이상의 자분이 재사용 가능한 형태로 회수될 수 있는 방식으로 응집체를 분해하기에 적합한 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 분해를 수행할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 분할된 자분을 단계 (C)에서 재사용한다.
- [0102] 바람직한 실시양태에서, 유기 용매, 염기성 화합물, 산성 화합물, 산화제, 환원제, 표면 활성 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질로 응집체를 처리하여 본 발명의 방법의 단계 (C)에서의 분해를 수행한다.
- [0103] 적합한 유기 용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예를 들면 n-프로판올 또는 이소프로판올, 방향족 용매, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에테르, 예를 들면 디에틸 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 케톤, 예를 들면 아세톤 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 본 발명에 따라 사용할 수 있는 염기성 화합물의 예로는 염기성 화합물의 수용액, 예를 들면 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 수산화물의 수용액, 예를 들면 KOH, NaOH, 암모니아 수용액, 일반식  $R_3N$ 의 유기 아민의 수용액(여기서, 라디칼  $R^2$ 는 추가 작용기로 임의로 치환된  $C_1-C_8$ -알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)을 들 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 예를 들면 OPA로 개질된  $Cu_2S$ 를 분리하기 위해 13의 pH로 NaOH 수용액을 첨가하여 단계 (D)를 수행한다. 산성 화합물은 광산, 예를 들면 HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  또는 이들의 혼합물, 유기 산, 예를 들면 카르복실산일 수 있다. 산화제로서, 예를 들면,  $H_2O_2$ 를 예를 들면 농도 30 중량%의 수용액(페르히드롤)으로서 사용할 수 있다. 티올로 개질된  $Cu_2S$ 를 분리하기 위해,  $H_2O_2$

또는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0104] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 표면 활성 화합물의 예로는 비이온, 음이온, 양이온 및/또는 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.
- [0105] 바람직한 실시양태에서, 유기 용매에 의해, 특히 바람직하게는 아세톤, 디젤, Solvesso<sup>®</sup> 또는 Shellsol<sup>®</sup>에 의해 소수성 물질 및 자분의 응집체를 분해한다. 이 공정을 또한 기계적으로 보조할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 분해 공정을 보조하기 위해 초음파를 사용한다.
- [0106] 일반적으로, 실질적으로 모든 응집체를 분해하기에 충분한 양으로 유기 용매를 사용한다. 바람직한 실시양태에서, 분해하고자 하는 소수성 물질 및 자분의 응집체당 20 내지 100 ml의 유기 용매를 사용한다.
- [0107] 본 발명에 따라, 1종 이상의 제1 물질 및 1종 이상의 자분이 분해 후 상기 분해 시약, 바람직하게는 유기 용매 중에 분산액으로서 존재한다.
- [0108] 영구 자석 또는 전자석에 의해 1종 이상의 자분 및 1종 이상의 제1 물질을 포함하는 분산액으로부터 1종 이상의 자분을 분리할 수 있다. 이 분리의 상세 사항은 본 발명의 방법의 단계 (D)와 유사하다.
- [0109] 유기 용매를 증류하여 분리하고자 하는 제1 물질, 바람직하게는 분리하고자 하는 금속 화합물을 유기 용매로부터 분리하는 것이 바람직하다. 당업자에게 공지된 추가 공정에 의해 이러한 방식으로 얻을 수 있는 제1 물질을 정제할 수 있다. 용매를, 경우에 따라, 정제 후, 본 발명의 방법으로 재순환시킬 수 있다.
- [0110] **[실시예]**
- [0111] **실시예 1:**
- [0112] 구리 함량이 0.2 중량%로 측정된 광물로부터 얻은 원래 찌꺼기를 사용하였다.
- [0113] 건조 물질 100 g을 ZrO 비드(직경 = 1.7~23 mm) 160 ml(535 g), (옥틸카르브에톡시)티오카르보닐에톡시아민( $\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}=\text{ONHC}=\text{SOC}_8\text{H}_{17}$ ) 0.13 g, 물 62 ml 및 석유 스피릿 1 ml와 함께  $\text{ZrO}_2$  용기로 칭량하고 200 rpm에서 30 분 동안 컨디셔닝하였다. 소수성 자철석(옥틸포스폰산으로 개질된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 직경 = 4  $\mu\text{m}$ ) 2.0 g을 후속적으로 첨가하고 상기 혼합물을 다시 한번 200 rpm에서 30 분 동안 분쇄하였다.
- [0114] 이러한 방식으로 얻은 혼합물을 물과 희석하여 혼합물이 40 중량%의 고체 함량을 가졌다. 후속적으로, 용기 외벽에 대해 Co/Sm 자석을 고정시켜 비자성 성분으로부터 자기적으로 자성 성분을 분리시켰다.
- [0115] 건조한 후, 사용된 물질 100 g 및 사용된 자철석 2.0 g으로부터 52 중량%의 구리 함량을 갖는 자성 물질 2.7 g을 얻었다. 이는 처리된 찌꺼기에 포함된 구리 0.4 g(70%)에 해당한다.
- [0116] **실시예 2:**
- [0117] 구리 함량이 0.2 중량%로 측정된 광물로부터 얻은 원래 찌꺼기를 사용하였다.
- [0118] 건조 물질 100 g을 ZrO 비드(직경 = 1.7~23 mm) 160 ml(535 g), 칼륨 옥틸크산테이트 0.13 g, 물 62 ml 및 석유 스피릿 1 ml와 함께  $\text{ZrO}_2$  용기로 칭량하고 200 rpm에서 30 분 동안 컨디셔닝하였다. 소수성 자철석(옥틸포스폰산으로 개질된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 직경 = 4  $\mu\text{m}$ ) 2.0 g을 후속적으로 첨가하고 상기 혼합물을 다시 한번 200 rpm에서 30 분 동안 분쇄하였다.
- [0119] 이러한 방식으로 얻은 혼합물을 물과 희석하여 혼합물이 40 중량%의 고체 함량을 가졌다. 후속적으로, 용기 외벽에 대해 Co/Sm 자석을 고정시켜 비자성 성분으로부터 자기적으로 자성 성분을 분리시켰다.
- [0120] 건조한 후, 사용된 물질 100 g 및 사용된 자철석 2 g으로부터 4.5 중량%의 구리 함량을 갖는 자성 물질 2.41 g을 얻었다. 이는 처리된 찌꺼기에 포함된 구리 0.108 g(54%)에 해당한다.
- [0121] **실시예 3:**
- [0122] 구리 함량이 0.1 중량%로 측정된 광물로부터 얻은 원래 찌꺼기를 사용하였다.
- [0123] 건조 물질 100 g,  $\text{ZrO}_2$  비드(직경 = 1.7~23 mm) 100 g, 칼륨 옥틸크산테이트 2 g 및 물 20 g을  $\text{ZrO}_2$  용기로 칭량하고 200 rpm에서 30 분 동안 컨디셔닝하였다. 자철석(옥틸포스폰산으로 개질된  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 직경 = 4  $\mu\text{m}$ ) 2.0 g

및 Shellsol 0.2 g을 후속적으로 첨가하고 상기 혼합물을 다시 한번 150 rpm에서 5 분 동안 분쇄하였다.

[0124] 이러한 방식으로 얻은 혼합물을 물과 회석하여 혼합물이 40 중량%의 고체 함량을 가졌다. 후속적으로, 용기 외 벽에 대해 Co/Sm 자석을 고정시켜 비자성 성분으로부터 자기적으로 자성 성분을 분리시켰다.

[0125] 건조한 후, 사용된 물질 100 g 및 사용된 자철석 2 g으로부터 3.1 중량%의 구리 함량을 갖는 자성 물질 2.67 g 을 얻었다. 이는 처리된 찌꺼기에 포함된 구리 0.083 g(83%)에 해당한다.