(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0125756
(43) 공개일자 2013년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 19/00 (2006.01) *C22B 3/04* (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7009215
(22) 출원일자(국제) 2011년09월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2011/001094
(87) 국제공개번호 WO 2012/040829
국제공개일자 2012년04월05일
(30) 우선권주장
61/404,244 2010년09월30일 미국(US)

(71) 출원인
야바 테크놀로지스 인코포레이티드
캐나다 온타리오 엠8브이 2더블유7, 토론토, 드와이트 애비뉴 101-300
(72) 발명자
다할 마드하브
캐나다 온타리오 엠9씨 1알5, 토론토, 마크랜드 드라이브 706-225
(74) 대리인
이재민

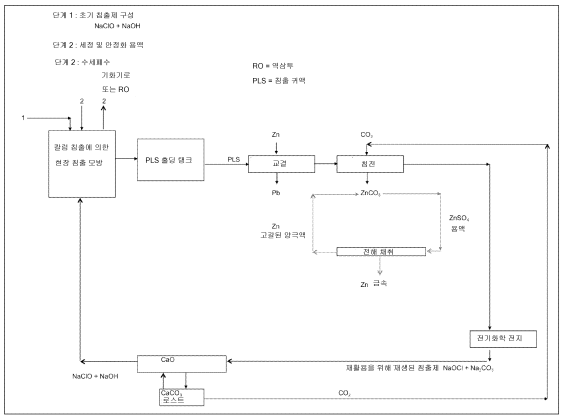
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **복합 황화물 광석 광상, 광미, 분쇄된 광석 또는 광산 슬러지로부터 아연을 선택적으로 침출 회수하는 방법**

(57) 요 약

아연 및 납은 통상 Zn-Pb 광석 및 광미에 공존한다. 복합 납 (Pb) 및 황화아연 함유 광물, 분쇄된 미처리된 바위 또는 미고결성 광물 입자, 제분기 광미 및/또는 응집 또는 미응집 황화물 아연 함유 폐기물로부터 제련 및 정련 작업을 필요로 하지 않고 아연을 선택적으로 침출 및 회수하는 신규의 비오염성 습식 야금법이 개발되었다. 이 기술은 특정 유형의 광물 광상 또는 공급 광석의 처리 가능성에 기초하여 현장 또는 현장외에서 이용할 수 있다. 본 발명은 혼합물 또는 광석을 1) 존재하는 황을 원소 황으로만 산화시키기 위해 선택된 산화제 및 2) 가용성 알칼리 금속 아연산염을 형성하기에 충분한 양의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 수성 침출제와 접촉시키는 단계; 침출제와 고체 사이의 접촉 시간을 연장하여 작업 시약 농도를 유지하면서 침출물에서 목적 아연 회수율 및 선택률을 제공하는 단계; 잔류 고체로부터 목적 침출물을 분리하는 단계; 및 침출물로부터 아연을 회수하는 단계를 포함하는, 황화아연 함유 혼합물 및 광석으로부터 아연을 선택적으로 침출시키는 방법 및 침출제 조성물을 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

황화아연 함유 혼합물 및 광석으로부터 아연을 선택적으로 침출시키는 방법으로서,

a. 혼합물 또는 광석을 1) 존재하는 황을 원소 황으로만 산화시키기 위해 선택된 산화제 및 2) 가용성 알칼리 금속 아연산염을 형성하기에 충분한 양의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 수성 침출제와 접촉시키는 단계;

b. 침출제와 고체 사이의 접촉 시간을 연장하여 작업 시약 농도를 유지하면서 침출물에서 목적 아연 회수율 및 선택률을 제공하는 단계;

c. 잔류 고체로부터 목적 침출물을 분리하는 단계; 및

d. 침출물로부터 아연을 회수하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화제가 산소 함유 가스, 수용성 과산화물, 수용성 과염소산염 및 수용성 차아염소산염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 산화제가 존재하는 황화물 전부를 산화시키기에 충분한 농도의 차아염소산염인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 침출제가 차아염소산나트륨 및 수산화나트륨을 함유하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 출발 고체가 또한 황화납을 함유하며, 생성되는 침출물에는 연장된 접촉 시간 후에 납이 실질적으로 존재하지 않는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 a) 및 b)에 대한 침출제의 목적 산화력이 시약 첨가에 의해 유지되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 침출제의 목적 알칼리 금속 수산화물 함량이 침출 단계 a) 및 b) 전체에서 유지되는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 a) 및 b)에서 접촉 시간을 약 24 시간까지 연장하여 목적 회수율 및 선택률을 얻는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 d)의 아연이 탄산아연으로서 침전에 의해 회수되는 것인 방법.

청구항 10

황화아연 함유 황화물 광물 및 혼합물로부터 아연을 선택적으로 용해시키기 위해 선택된 수성 침출제 조성물로서,

1. 황을 황화물로부터 원소 황 단계로만 산화시키기 위해 선택된 산화제; 및

2. 황화아연 산화물로부터 가용성 알칼리 금속 아연산염을 형성하기 위해 선택된 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 납 및 아연 황화물은 일반적으로 유사한 산화-환원 반응을 진행한다. 결과적으로, 복합 납-아연 황화물 광물로부터 아연을 선택적으로 침출 및 회수하기 위한 공지된 방법은 없다. 본 발명은 복합 아연 및 통상 납-보유 황화물로부터 아연을 선택적으로 침출 및 회수하는 것을 다루는데, 상기 복합물은 황화물 광물을 함유하는 아연 및 납 금속의 착물 형태로, 또는 황화아연 농축물의 형태로 경제적이고 친환경적인 방식으로 현장내 또는 현장 외에서 존재한다.

배 경 기 술

[0002] 아연은 철, 알루미늄 및 구리에 이어서 네번째로 사용하기에 가장 흔한 금속이다. 아연은 통상 자연 발생 광석에서 구리 및 납과 같은 기타 염기 금속과 결합된 상태로 발견된다. 아연은 산화물에 대한 친화도가 낮고 황화물과 결합되기 쉽다. 황화아연 형태인 섬아연석 (sphalerite)은 가장 무겁게 채광된 아연 함유 광석이다. 아연의 주요 용도는 강철 (도금), 정밀 부품 (다이 캐스팅), 건축 재료, 황동, 건전지, 약제 및 화장품과 인간, 동물 및 식물용 미량 영양소 상의 부식 방지 코팅이다. 산화물은 페인트, 고무 제품, 바닥 마감재, 플라스틱, 인쇄용 잉크, 비누, 직물, 전기 장치 및 기타 제품의 제조에 사용된다.

[0003] 종래의 추출 야금법은 일반적으로 황화아연으로부터 아연가를 회수하는 건식 야금법을 포함한다. 공지된 회수 방법은 주로 광석을 연마하는 것, 광석 농축물을 얻기 위한 포말 부유 선광 (froth flotation, 소수성의 차이를 이용하여 맥석으로부터 광물을 선택적으로 분리함), 로스팅 (roasting) 및 탄소를 사용한 환원 또는 전해 채취 (electrowinning)를 포함한다. 그러나, 그러한 처리법은 종종 황화물을 농축하기 위해 비싼 채광 및 선광 (beneficiation) 공정 단계를 수반한다. 또한, 공지 기술을 이용하여 황화아연 광석으로부터 아연을 생산하는 방법은 대량의 이산화황, 이산화탄소 및 카드뮴 증기를 생산시킨다. 공정의 용광로 슬래그 및 기타 잔류물은 또한 상당량의 중금속을 함유한다. 과거의 채광 작업의 폐기장은 상당량의 아연 및 카드뮴을 침출한다. 아연 함유 광석의 채광, 제련을 통해 또는 아연 함유 슬러지를 비료로 사용하는 경우 아연으로 오염된 토양은 건토양 킬로그램당 수 그램의 아연을 함유할 수 있다. 토양 중에 500 ppm을 초과하는 아연 농도는 식물이 철 및 망간과 같은 기타 필수 금속을 흡수하는 능력을 방해하는 것으로 간주된다. 또한, 채광 작업을 관할하는 환경 규정에 대한 엄격한 준수는 종래의 방법으로 아연을 그 광석으로부터 회수하는 비용을 상당히 증가시킬 수 있다.

[0004] 특허 조사에서는 복합 납-아연 황화물 광물로부터 납과 아연을 둘다 동시에 침출시키는 방법들만 나타났다. 미국 특허 제5,523,066호에서 가이슬러 및 미국 특허 제6,726,828호에서 터너는 투과성 지리학적 숙주로부터 배합된 침출물로서 Ca, Mn, Pb 및 Zn을 회수하기 위해 아세트산 및 과산화수소 (황화물 산화용)의 혼합물을 이용하는 현장 침출 채광법의 사용을 기술하고 있다. 두 방법은 산화제로서 과산화수소를 이용한다. 과산화수소의 시간에 따른 분해와 그것이 전체 회수 공정에 미치는 효과는 설명되지 않은 채로 남겨져 있다. 미국 특허 제4,500,398호는 황화물을 용해하기 위해 산화제와 함께 불화규소산을 사용한다. 이들 방법들 중 어느 것도 본원에 제안된 복합 납-아연 황화물 광물로부터 아연을 선택적으로 침출하는 방법을 시사한 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 복합 아연 황화물 광물로부터 아연을 선택적으로 용해하기 위한 새로운 습식 야금법이 발견되었다.

[0006] 본 발명은 황화아연 함유 혼합물 및 광석으로부터 아연을 선택적으로 침출시키는 방법으로서,

[0007] a. 혼합물 또는 광석을 1) 존재하는 황을 원소 황으로만 산화시키기 위해 선택된 산화제 및 2) 가용성 알칼리 금속 아연산염을 형성하기에 충분한 양의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 수성 침출제와 접촉시키는 단계;

[0008] b. 침출제와 고체 사이의 접촉 시간을 연장하여 작업 시약 농도를 유지하면서 침출물에서 목적 아연 회수율 및 선택률을 제공하는 단계;

[0009] c. 잔류 고체로부터 목적 침출물을 분리하는 단계; 및

[0010] d. 침출물로부터 아연을 회수하는 단계를 포함하는 방법을 포함한다.

[0011] 산화제는 산소 함유 가스, 수용성 과산화물, 수용성 과염소산염 및 수용성 차아염소산염으로 구성되는 군으로부

터 선택할 수 있다.

[0012] 산화제는 존재하는 황화물 모두를 산화시키기에 충분한 농도의 차아염소산염이 바람직하다.

[0013] 출발 고체가 또한 황화납을 함유할 때, 생성되는 침출물에는 연장된 접촉 시간 후에 납이 실질적으로 존재하지 않는다.

[0014] 단계 a) 및 b)에 대한 침출제의 목적 산화력은 시약 첨가에 의해 유지된다. 침출제의 목적 알칼리 금속 수산화물 함량은 침출 단계 a) 및 b) 전체를 통해 유지된다. 단계 a) 및 b)에서의 접촉 시간은 목적 회수율 및 선택률을 얻기 위해 약 24 시간까지 연장된다.

[0015] 본 발명은 황화아연 함유 황화물 광물 및 혼합물로부터 아연을 선택적으로 용해시키기 위해 선택된 수성 침출제 조성물로서,

[0016] 1) 황을 황화물로부터 원소 황 단계로만 산화시키기 위해 선택된 산화제; 및

[0017] 2) 황화아연 산화물로부터 가용성 알칼리 금속 아연산염을 형성하기 위해 선택된 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 수성 침출제 조성물을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0018] 바람직한 측면에서, 복합 황화물은 주위 온도 및 압력 하에 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물로 처리한다. 차아염소산나트륨은 복합 광물내 황화물을 원소 황으로 산화시키기 위한 산화제로서 사용된다. 이렇게 형성된 산화아연은 수산화나트륨과 반응하여 가용성 아연산나트륨을 형성하고, 이를 이어서 처리하여 고순도의 탄산아연으로서 아연을 회수한다. 탄산아연은 최종 사용자 요구에 기초하여 다른 아연 제품으로 쉽게 전환될 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 바위의 분리된 블록과 응집된 광석 입자 및 농축물, 광물 선광의 응집 및 비응집 황화아연 보유 제분기 광미 및 유사 황화아연 함유 부산물 및 재활용 공정의 폐기물을 포함하여 황화아연 함유 미고결 광물은 주위 온도 및 압력 하에 수산화나트륨 및 차아염소산나트륨을 함유하는 용액으로 현장외에서 침출시킨다. 후속하여 침출 귀액 (pregnant leach solution)을 제거하여 아연 회수를 위해 처리한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 비씬 채광 비용 및 장비를 필요로 할 수 있는 광물의 사전 농축을 수반하지 않는다는 추가의 장점을 가진다. 본 방법은 산 배수 문제를 일으키지 않으며, 비교적 환경적으로 무해한 시약을 사용한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 본 출원의 일부를 이루는 도면에서:

도 1은 본 발명의 공정의 플로우시트이고;

도 2는 다양한 NaOH 및 NaOCl 농도의 용액 중의 누적 납 농도를 나타내는 그래프이며;

도 3은 납 추출에 미치는 NaOH 및 NaOCl 농도의 영향을 나타내는 그래프이고;

도 4는 아연 추출에 미치는 NaOH 및 NaOCl 농도의 영향을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 도 1은 복합 납-아연 황화물 광물을 차아염소산나트륨 및 수산화나트륨의 혼합물로 구성되는 침출제로 침출시켜 얻은 침출물로부터 탄산아연/아연 금속으로서 아연을 회수하는 공정의 플로우시트이다.

[0023] 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물로 구성되는 침출제는 농축된 시약 등급의 용액을 기정의 농도 레벨로 희석하고 이들을 교반된 탱크 반응기에서 완전히 혼합하여 제조한다. 그후 복합 납-아연 황화물 광물은 산화적 용해 공정에 의해 황화물의 용해를 위해 상기와 같이 제조된 침출제로 처리한다. 용해된 금속 이온을 함유하는 침출액은 침출 귀액 (PLS) 홀딩 탱크에서 수집된다. 침출물에 존재하는 임의의 납을 산업계에 널리 알려진 기술인 교결법을 이용하여 납 금속으로서 분리하고 회수한다. 이산화탄소 가스는 납이 고갈된 침출물을 통해 발생되어 고체 탄산아연으로서 아연을 침전시키는데, 상기 탄산아연은 고체-액체 여과에 의해 분리된다. 이렇게 회수된 탄산아연은 황산에 용해시켜 아연 금속으로서 아연의 전해 회수용 황산아연 용액을 생성시킨다.

[0024] 납과 아연이 고갈된 침출물은 전기화학 전지를 통과시켜 차아염소산나트륨을 재생한다. 차아염소산나트륨 및 탄산나트륨을 함유하는 재생된 용액 혼합물은 생석회 또는 산화칼슘으로 처리하여 탄산칼슘을 침전시키고, 수산화나트륨을 재생시킨다. 침전된 탄산칼슘은 고체-액체 여과에 의해 분리한다. 차아염소산나트륨 및 수산화나트륨의 혼합물로 구성되는 여과액은 추가 침출을 위해 재활용된다. 탄산칼슘을 로스팅하여 이산화탄소 가스와 산화칼슘을 생성시킨다. 이산화탄소 가스는 탄산아연을 첨진시키기 위해 재활용되며, 산화칼슘은 수산화나트륨 용액을 재생하기 위해 재활용된다. 전체 공정은 폐회로 작업으로서 실행된다.

[0025] 광석 본체, 분쇄된 광석 또는 광미 중의 복합 아연-황화물 광물로부터 아연을 용해시키는 본 발명의 방법의 일 측면에서는, 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물로 구성되는 용액을 사용한다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에서는, 광석 중의 황화물 보유 광물을 높은 pH에서 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물과 접촉시킨다. 침출 용액은 황화물 광물과 반응하여 공정의 역학에 의해 측정되는 대로 침출 공정을 경제적으로 만들기에 최고의 금속 이온 농도를 얻는다. 용해된 귀금속을 함유하는 귀액, 특히 용해된 아연은 탄산아연으로서 아연을 침전시킴으로써 침출 용액으로부터 회수한다. 차아염소산나트륨 (통상 표백제로 언급됨)과 배합된 수산화나트륨 (가장 흔한 실험실 시약 중의 하나)은 침출 공정에 이용된 시약이 환경을 손상시키지 않을 것임을 보증한다. 침출 공정은 주위 온도 및 압력 하에 수행된다.

[0026] 바람직한 일 실시예에서, 약 0.48M 차아염소산나트륨 및 약 1.35M 수산화나트륨의 농도에서 약 96%의 아연이 24시간 이내에 추출된 반면, 납의 회수율은 약 1% 미만이었다. 아연 침출 역학은 납의 침출 역학의 정확히 반대인 것으로 관찰되었다. 납의 회수율은 과다 산화로 인한 이산화납으로서 납의 침전에 주로 기인하는 초기의 약 15 내지 15% 추출률로부터 급격히 감소된 반면, 아연 회수율은 초기에 급격하게 증가하여 고점을 이루었다. 아연은 탄산아연으로서 용액으로부터 회수되며, 용액 중에 용해된 염화나트륨은 전해되어 최초의 침출제를 재생함으로써 폐회로 공정을 이룬다.

[0027] 습식 야금법에 의해 금속 황화물로부터 금속을 회수하는 방법은 통상 금속을 가용성으로 만들고 따라서 용액으로부터 회수될 수 있도록 금속 황화물 중의 황화물 이온의 산화를 필요로 한다. 황화물 광물 중의 황화물이 원소 황으로만 산화되는 최선의 결과를 위해서는, 침출 용액 중의 산화제의 산화력이 황화물을 6가 상태로 산화시키기에 불충분하게 되도록 조정되는 것이 확인되었다. 시약의 산화력은 시약이 전자를 제거하는 능력을 의미하며, 밀리볼트 단위로 정량적으로 표현할 수 있다. 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물에 의해 아연 황화물 광물로부터 아연을 침출시키기 위한 본 발명의 방법에서, 산화제 (차아염소산나트륨)는 산소 또는 공기로 대체하여 공정을 훨씬 더 경제적으로 만들 수도 있다. K와 같은 기타 알칼리 금속들은 나트륨을 대체할 수 있다. 복합 아연-납 황화물 광물로부터 황화아연의 선택적인 용해는 주로 하기 반응에서 기인할 수 있는, 침출 공정 중에 이산화납으로서 납의 재침전을 초래하는 납의 과다 산화에 기인한다:

[0028] $PbO + 2\ OH^- + H_2O \rightarrow Pb(OH)_4^{2-}$

[0029] $Pb(OH)_4^{2-} + Cl_2 \rightarrow PbO_2 + 2\ Cl^- + 2\ H_2O$

[0030] 알칼리 침출 공정에 관계된 화학은 다음과 같다:

[0031] 1. 염소와 수산화나트륨은 염화나트륨 수용액의 전해에 의해 생성된다.

[0032] $2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2NaOH$

[0033] 2. 차아염소산나트륨은 염소를 수산환나트륨과 혼합하여 생성된다.

[0034] $4\ Cl_2(g) + 8\ NaOH \rightarrow 4\ NaClO + 4\ NaCl + 4\ H_2O$

[0035] 3. 차아염소산나트륨은 수산화나트륨의 존재하에 황화아연과 반응하여 가용성 아연산나트륨, 염화나트륨 및 원소 황을 생성시킨다.

[0036] $NaClO + ZnS(s) + NaOH \rightarrow NaZnOOH + NaCl + S^\circ$

[0037] 4. 단계 3에서 생성된 가용성 아연산나트륨을 이산화탄소 가스로 처리하여 불용성 탄산아연을 침전시킨다.

[0038] $NaZnOOH + NaOH + 2\ CO_2(g) \rightarrow ZnCO_3(s) + Na_2CO_3 + H_2O$

[0039] 5. 수산화나트륨은 단계 4에서 생성된 탄산나트륨을 생석회로 처리하여 재생시킨다.

[0040] $CaO + H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3(s) + 2\ NaOH$

[0041] 6. 단계 5에서 생성된 탄산칼슘은 하소시켜 생석회와 이산화탄소 가스를 재생하며, 이들은 재활용된다.

[0042] $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

[0043] 7. 순수 아연 금속은 단계 4에서 얻은 탄산아연 침전물을 황산에 용해시켜 생성된 황산아연 용액의 전해에 의해 생성된다.

[0044] $ZnCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO + H_2O + CO_2$

[0045] $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

[0046] 혼합 용액을 간헐적으로 처리하여 침출 공정 중에 생긴 불순물을 제거한다.

[0047] **실시예 1**

[0048] 50g의 분쇄 광석을 450 ㎖의 침출제가 있는 병에 넣었다. 침출제는 300 ㎖의 소비자급 차아염소산나트륨(NaOCl)을 150 ㎖의 탈이온수 및 24.3g의 수산화나트륨 (NaOH)과 혼합하여 제조하였다. 시험하기 전의 표적 농도는 1.35M NaOH 및 0.6M NaOCl이었다. 혼합물은 자기 교반기로 연속 교반하였다. 고정된 시간 간격으로 20 ㎖의 샘플을 수거하여 납 및 아연 농도 둘다에 대해 정량 분석하였다. 약 96%의 아연을 24 시간 내에 회수하였다. 실험의 24 시간의 말기에 용액의 납 농도는 1% 미만으로 확인되었다.

[0049] **실시예 2**

[0050] 현장 침출을 모방하기 위해 칼럼 시험을 수행하였다. 복합 납 및 아연 황화물 광물을 함유하는 약 120g의 분쇄 광석을 막자사발/막자를 사용하여 가볍게 연마하여 1.27 cm-ID (내경) X 51 cm-L 투명 비닐 튜브에 채웠다. 유리솜의 소형 플러그를 액체가 칼럼을 통과함에 따라 미립성 필터로 작용하는 배관의 끝에 넣었다. 칼럼의 측면을 두드려서 균일하게 패킹하였다. 침출 전에 N_2 살포된 탈이온수를 칼럼을 통해 펌핑하여 포획된 모든 공기를 제거하였다. 탈이온수는 밀봉된 칼럼에서 하루밤 동안 방치하였다.

[0051] 연동 펌프를 사용하여 비교적 일정한 유속으로 칼럼을 통해 상방으로 침출제 (0.675M NaOH 및 0.48M NaOCl)를 펌핑하였다. 유출물을 분리 깔때기에 수거하였다. 10 내지 15 ㎖의 수성 샘플을 사전 설정 시간 간격으로 칼럼의 출구에서 수거하여 납 및 아연 농도에 대해 정량적으로 분석하였다. 표적 유속은 칼럼에서 약 20분의 체류 시간으로 해석되는 1 ㎖/min이었다. 22.5 시간의 시험 기간 전체에서 실제 평균 유속은 1.05 ㎖/min이었다. 아연의 약 81%가 회수된 반면, 약 1%의 납만이 추출되었다.

[0052] 다양한 수산화나트륨 및 차아염소산나트륨 농도에서 상세한 역학 침출 시험을 수행하였다. 표 1은 도 2, 3 및 4에 도시된 실험 결과를 요약한 것이다.

표 1

[0053] 복합 납-아연 황화물 광물의 침출에 대한 실험 결과

	시간	부피	납 추출률	아연 추출률
	(h)	(㎖)	%	%
a) 0.24M NaOCl 0.675M NaOH	1	450	11%	50%
	2	442	9%	58%
	4	434	6%	66%
	24	426	1%	76%
	48	418	2%	74%
	51	460	1%	74%
	72	452	0%	75%

b) 0.24M NaOCl 1.35M NaOH	1	450	25%	46%
	2	442	23%	57%
	4	434	21%	69%
	24	426	14%	84%
	48	418	7%	83%
	51	460	4%	85%
	72	452	0%	86%
c) 0.48M NaOCl 0.675M NaOH	1	450	5%	55%
	2	442	5%	64%
	4	434	4%	72%
	24	426	1%	81%
	48	418	1%	79%
	72	410	1%	74%
d) 0.48M NaOCl 1.35M NaOH	1	450	20%	61%
	2	442	17%	71%
	4	434	15%	80%
	24	426	1%	96%
	48	418	1%	95%
	72	410	0%	89%

[0054] 도 2는 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물로 구성된 침출제를 이용하여 복합 납-아연 황화물 광물을 침출시킨 후에 침출물에 용해된 채로 잔존하는 납의 양을 나타낸다. 다양한 수산화나트륨 농도에서 다양한 농도의 차아염소산나트륨의 효과는 침출물 중의 용해된 납의 양에 있어서 시간에 따른 신속한 감소가 있음을 명백히 나타낸다.

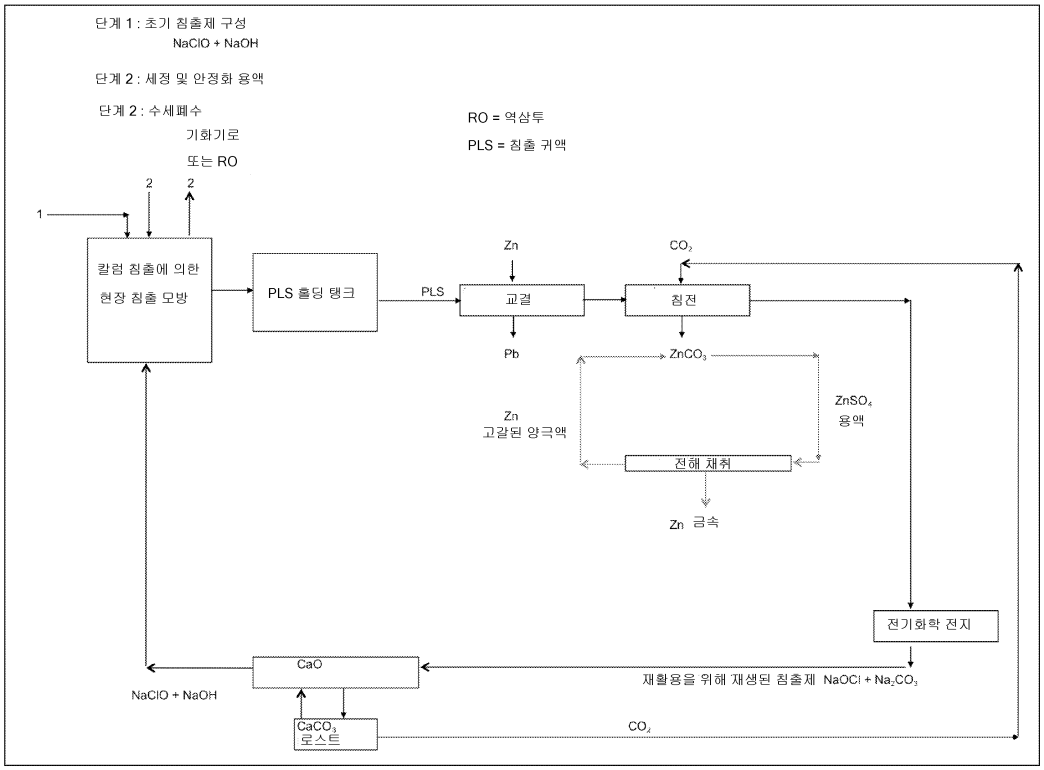
[0055] 도 3은 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물로 구성되는 침출제를 이용하여 복합 납-아연 황화물 광물의 혼합물을 침출시키는데 있어서의 납 추출의 역학적 효율을 나타낸다. 다양한 수산화나트륨 농도에서 다양한 농도의 차아염소산나트륨의 효과는 납 추출의 효율에 있어서 시간에 따른 신속한 감소가 있음을 다시 나타낸다.

[0056] 도 4는 수산화나트륨과 차아염소산나트륨의 혼합물로 구성되는 침출제를 이용하여 복합 납-아연 황화물 광물의 혼합물을 침출시키는데 있어서의 아연 추출의 역학적 효율을 나타낸다. 납 추출 효율과 직접적으로 대조하면, 다양한 수산화나트륨 농도에서 다양한 농도의 차아염소산나트륨의 효과는 시간에 따른 아연 추출의 신속하고 고도로 효률적인 회수율을 명백히 나타낸다.

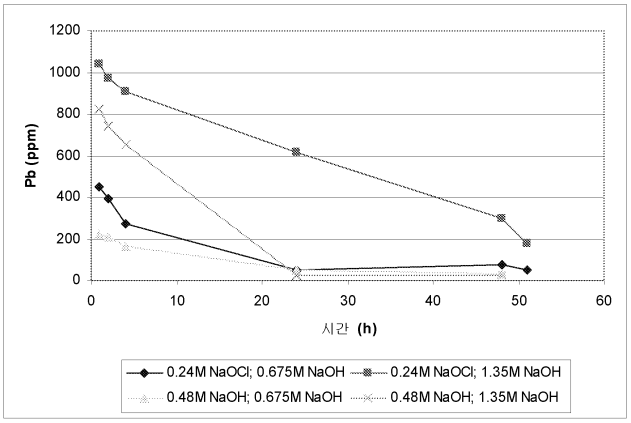
[0057] 본 발명을 바람직한 실시예를 참조로 설명하였지만, 당해 분야의 숙련자들은 쉽게 이해하듯이 개조예 및 변형예가 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않을 것임을 이해하여야 한다. 그러한 개조예 및 변형예는 본 발명 및 첨부하는 특허청구범위의 범위내에 속하는 것으로 간주된다.

도면

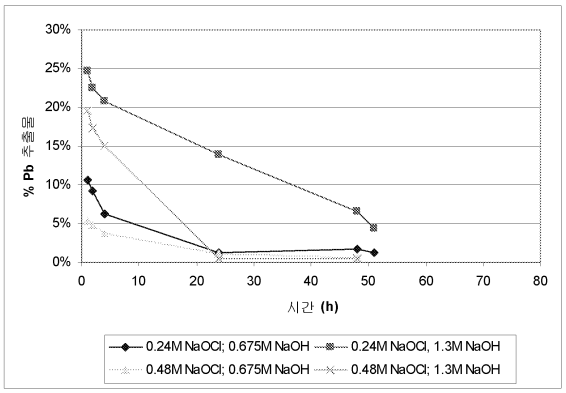
도면1


단계 1 : 초기 침출제 구성
NaClO + NaOH
단계 2 : 세정 및 안정화 용액
단계 2 : 수세폐수
기화기로
또는 RO
RO = 역삼투
PLS = 침출 귀액
1
2
2
칼럼 침출에 의한
현장 침출 모방
PLS 홀딩 탱크
PLS
Zn
교결
Pb
CO_2
침전
$ZnCO_3$
$ZnSO_4$
용액
Zn
고갈된 양극액
전해 채취
Zn 금속
전기화학 전지
CaO
NaClO + NaOH
재활용을 위해 재생된 침출제 NaOCl + Na_2CO_3
$CaCO_3$
로스트
CO_2

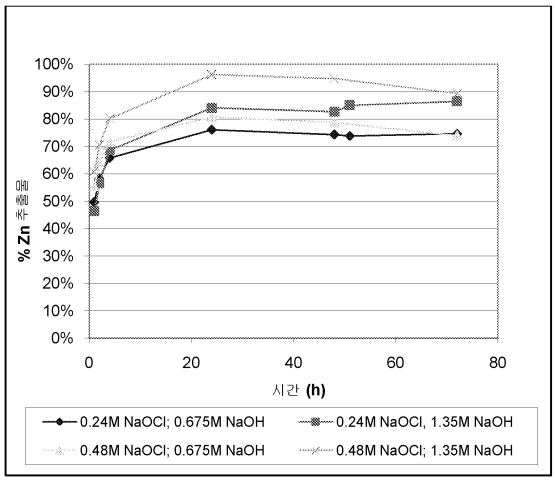
도면2


Pb (ppm)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
60
시간 (h)
0.24M NaOCl; 0.675M NaOH
0.24M NaOCl; 1.35M NaOH
0.48M NaOH; 0.675M NaOH
0.48M NaOH; 1.35M NaOH

도면3


30%
25%
20%
15%
10%
5%
0%
% Pb 추출율
0
10
20
30
40
50
60
70
80
시간 (h)
0.24M NaOCl; 0.675M NaOH
0.24M NaOCl, 1.3M NaOH
0.48M NaOCl; 0.675M NaOH
0.48M NaOCl; 1.3M NaOH

도면4


100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
% Zn 추출율
0
20
40
60
80
시간 (h)
0.24M NaOCl; 0.675M NaOH
0.24M NaOCl, 1.35M NaOH
0.48M NaOCl; 0.675M NaOH
0.48M NaOCl; 1.35M NaOH