(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C22B 3/06
C22B 3/10
C22B 11/00

(11) 공개번호 10-2005-0089867
(43) 공개일자 2005년09월08일

(21) 출원번호 10-2005-7012425
(22) 출원일자 2005년06월30일
번역문 제출일자 2005년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/AU2003/001700
국제출원일자 2003년12월19일
(87) 국제공개번호 WO 2004/059018
국제공개일자 2004년07월15일

(30) 우선권주장 2002953566 2002년12월31일 오스트레일리아(AU)
2003902311 2003년05월02일 오스트레일리아(AU)
2003903167 2003년06월20일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인 인텍 엘티디
오스트레일리아 뉴 사우쓰 웨일즈 시드니 유니버시티 오브 시드니 메이즈 크레슨트 디파트먼트 오브 케미컬 엔지니어링 제이01 고든 츄 빌딩 (우:2006)

(72) 발명자 모이예스, 존
오스트레일리아, 뉴사우스웨일즈 2087, 포레스트빌, 팜불라플레이스 5
홀리스, 프랭크
오스트레일리아, 뉴사우스웨일즈 2195, 라켐바, 어니스트스트리트 3

(74) 대리인 이건주

심사청구 : 없음

(54) 함황 토질로부터 금속을 회수하는 방법

요약

본 발명은, 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 용액에 가용화시키는데 충분한 산화 전위를 갖는 산성 할라이드 수용액을 제조하는 단계, 상기 함황 토질을 상기 산성 할라이드 수용액에 첨가하여 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 가용화시키는 단계, 및 상기 귀금속을 산화된 함황 토질로부터 분리시키는 단계를 포함하여, 함황 토질로부터 귀금속을 회수하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 함황 토질을 수용액중에서 혼합하여, 비교적 높은 산화 상태를 갖는 다가 화학종에 의해 오염물질을 산화시켜 오염물질을 용액중에 가용화시켜서 오염물질이 제거된 함황 토질을 생성한 후에, 상기 화학종을 비교적 낮은 산화 상태로 환원시키는 단계, 및 상기 용액으로부터 오염물질을 제거함과 동시에 상기 다가 화학종을 그것의 비교적 높은 산화 상태로 재생시키는 단계를 포함하여, 오염된 함황 토질로부터 오염물질을 제거하는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 2

색인어

함황 토질, 귀금속, 침출, 황철석, 유비철석, 산화 전위

명세서

기술분야

본 발명은 함황 토질(sulfidic materials)로부터 금속, 구체적으로 금과 같은 귀금속을 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 오염된 함황 토질과 오염되지 않은 함황 토질에 모두 적용될 수 있으며, 이러한 물질로서는 탄소 함량이 비교적 높은 함황 토질(소위 "이중 내화 토질(double refractory materials)"), 탄소를 함유하지 않은 또는 탄소 함량이 낮은 함황 토질(소위 "단일 내화 토질(single refractory materials)")을 들 수 있다. 본 명세서에서 사용한 "비교적 높은 탄소 함량"이란 용어는, 함황 토질내 탄소 함량이 통상 약 2 중량% 이상인 경우를 언급한 것이다.

배경기술

전 세계에 걸쳐서 경제적인 면에서 회수하는 것이 타당한 금속, 특히 금 및 은과 같은 귀금속을 포함하는 함황 토질이 상당량 퇴적되어 있다. 예를 들면, 금 및/또는 은과 백금 및 백금족 금속과 같은 기타 귀금속을 포함하는 황철석 원광(pyritic ore)이 다량 퇴적 및 저장되어 있다.

이러한 퇴적물 중 일부는 비소, 안티몬, 비스무스 또는 기타 중금속과 같은 처리하기가 곤란한 오염물질로 오염되어 있다. 또한, 광석 처리는 고농도의 탄소가 존재할 경우 복잡해질 수 있는데, 탄소는 금과 같은 귀금속과 결합하고 그러한 귀금속에 대해 높은 친화도를 갖기 때문이다.

함황 토질을 산화시키기 위해 사용가능한 통상의 방법으로는, 배소(roasting), 가압 산화법(Pressure oxidation, POx) 및 생산화법(Bio-oxidation, Biox)을 들 수 있다. POx와 Biox 방법에서는, 대개 황산염 매체를 사용한다.

함황 토질을 배소시키는 방법은 환경면에서 독성인 함황 가스(소위 SOx 가스)를 방출하기 때문에 중요한 문제점을 나타낸다. 광석내에 비소가 존재할 경우에는, 삼산화비소와 같은 독성 물질이 생성된다. 이러한 이유때문에, 함황 광석의 배소 방법을 기피하는 것이 국제적인 추세이다.

함황 토질의 가압 산화 방법은 배소 방법의 문제점을 회피하기 위해 사용되지만, 고압(대개 30 바아 이상) 및 비교적 높은 온도(200℃ 이상)를 필요로 한다. 또한, 가압 산화 방법은 대개 황산염계 용액중에서 실시된다.

미국 특허 제 6461577호는 비소를 함유하는 함황 토질을 처리하기 위한 생산화 방법을 개시하고 있으며, 이 방법에서, 함황 토질을 2단계 Biox 공정으로 처리하여 비소를 가용화시킨다. 침출(leaching) 과정의 구성이 복잡한데, 생침출용(bio-leaching) 박테리아를 사용하기 때문이다. 또한, 생산화 방법은 속도가 느린 것으로 알려져 있다.

미국 특허 제 4053305호는 염화제1철 용액과 가압 산소를 병용하여 함황 광석으로부터 구리 및 은을 회수하기 위한 침출 방법이 개시되어 있다. 구리는 침출시 용해되지만, 은은 침출하기 곤란하여 침출후 고체 잔류물로 남게 된다. 따라서, 환경상 유해한 침출 시약인 시안화나트륨을 사용하여 그 잔류물로부터 은을 추출해야 한다.

미국 특허 제 4410496호는, 염화 칼슘 또는 염화 바륨 용액과 가압 산소를 병용하여 함황 광석으로부터 구리, 납 및 아연을 회수하기 위한 침출 방법을 개시하고 있다. 마찬가지로, 광석 내의 귀금속은 침출되지 않으며, 침출 후 고체 잔류물로 남게 되므로 별도로 추출하여야 한다.

미국 특허 제 4655829호는 비소와 안티몬을 포함하는 함황 광석으로부터 금속을 회수하기 위한 침출 방법을 개시하고 있다. 이 방법에서는, 비소 함유 함황 광석으로부터 괴상의 함황 정광(concentrates)을 제조한다. 상기 정광을 과량의 염화 칼슘 용액을 사용해서 슬러리로 만든다. 일단 정광이 제조된 후에는, 총 금속 함량 및 정광 조성을 측정할 필요가 있다. 가용성 비소 화합물 또는 독성인 비소 증기가 생성되는 것을 방지하기 위해서, 정광을 소정의 농도의 구리, 납, 아연 또는 이들의 혼합물을 당해 금속의 황화물 형태로 함유하는 평형 용액 슬러리와 배합한다. 이때, 상기 정광과 평형화 용액 슬러리를 배합하여 혼합물 내 비소 및 안티몬의 몰 농도가 약 60-40 또는 40-60 범위에서 구리, 납 및 아연의 몰 농도와 대략 동일하도록 결정된 금속 함량을 갖는 반응 슬러리를 형성한다. 일단 혼합물이 적절히 평형 상태를 이루기만 하면, 이를 가열하고 압력하에 통기 처리하여 금속을 가용성 성분으로 산화시킨다. 다시 말해서, 가용성 비소 화합물 또는 독성 비소 증기가 전혀 생성되지 않도록 평형 상태로 만드는 단계가 필수적이다.

간단한 습식제련(hydrometallurgical) 방법이 있다면, 함황 토질로부터 귀금속, 특히 금을 회수하는데 유리할 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본원의 제 1 발명은, 하기 단계들을 포함하여 함황 토질로부터 귀금속을 회수하는 방법을 제공한다:

- 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 용액에 가용성으로 만드는데 충분한 산화 전위를 갖는 산성 할라이드 수용액을 제조하는 단계;

- 상기 함황 토질을 상기 산성 할라이드 수용액에 첨가하여 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 가용화시키는 단계; 및

- 상기 귀금속을 산화된 함황 토질로부터 분리시키는 단계.

본 발명자들은 예기치 않게, 산성 할라이드 용액에서 충분한 산화 전위가 유지될 경우, 함황 토질을 귀금속의 가용화와 동시에 1단계로 산화시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

또한, 본 발명자들은 함황 토질이 비소, 안티몬 등으로 오염된 경우, 사전 또는 초기 용액 평형 단계를 사용할 필요 없이 1단계로 귀금속을 가용화시킴과 동시에 비소 등을 침출시키고 침전시킬 수 있다는 사실을 발견하였다.

따라서, 두번째 관점에서 본 발명은 하기 단계들을 포함하여 오염된 함황 토질로부터 귀금속을 회수하는 방법을 제공한다:

- 상기 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 용액에 가용화시키는데 충분한 산화 전위를 갖고 비소를 침전시킬 수 있는 pH를 갖는 산성 할라이드 수용액을 제조하는 단계;

- 상기 함황 토질을 상기 산성 할라이드 수용액에 첨가하여 함황 토질을 산화시키고, 귀금속을 가용화시키며, 비소를 침전시키는 단계; 및

- 상기 귀금속을 산화된 함황 토질 및 침전된 비소로부터 분리시키는 단계.

상기 제 1 발명 및 제 2 발명의 방법은 황산염계 침출 용액이 아니라 할라이드를 사용한다는 점에서 POx 및 Biox와 구별된다.

본 발명자들은, 할라이드(시아나이드와 유사)가 금과 같은 귀금속과 강한 착물을 형성함으로써, 귀금속의 용해 및 차후 탄소 흡착법 등에 의한 귀금속의 회수를 용이하게 한다는 사실에 주목하였다. 그러나, 할라이드는 시아나이드보다 약한 리간드이기 때문에, 본 발명자들은 산성 환경(바람직하게는 pH<3)에서 충분히 높은 산화 전위(Eh)에 의해 시아나이드와 유사한 귀금속 용해 가능성을 달성하는 방법을 개발하였다.

본 발명의 방법은 폐환식 또는 재순환식으로 수행하는 것이 경제적인 이득(예를 들면, 간단함, 낮은 에너지 소모량, 질량 평형의 보존 등)을 얻는다는 점에서 유리하다. 또한, 본 발명자들은 본 발명의 방법을, 다른 방법으로는 처리하기 곤란한 광석과 정광, 예컨대 비교적 높은 탄소 함량을 갖는 이중 내화성 토질(예: 탄소 함유 유비철석)을 비롯한 임의의 함황 토질로부터 귀금속을 회수하는데 적용할 수 있다는 것을 밝혀내었다.

귀금속을 함유하는 용액을 산화된 함황 토질과 침전된 비소(존재한다면)로부터 고체-액체 분리 단계를 통해 분리시킨 후에, 용액으로부터 귀금속을 금속 회수 단계에서, 바람직하게는 통상 하나 이상의 탄소 함유 컬럼을 사용하여 활성탄 흡착법에 의해 회수하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 귀금속을 활성탄상에 흡착시킨 후에, 탄소를 제거하고 소성시켜 귀금속을 회수하거나, 탄소를 시아나이드 용액으로 용출시키고 용출 생성물을 전해 단계로 처리하여 용융염 전해법(electrowinning)에 의해 귀금속을 회수한다. 이때, 본 발명의 방법은 통상의 방법과는 명확히 구별되는데, 종래의 방법에서는 귀금속(금)을 추출하기 위해 산화 반응 잔류물을 시아나이드화시킬 필요가 있어서 별도의 섬세한 침출 회로가 요구되

었다. 본 발명에 있어서는, 귀금속이 이미 침출시에 가용화되므로, 시아나이드 침출 과정이 불필요하다. 또한, 현재 많은 환경 기관에서는, 특히 환경상 민감한 지역에서 잔류하는 시아나이드를 분해시키도록 요청하고 있으므로 추가의 비용이 소요될 수 있다.

오염되지 않은 함황 토질(예: 비소 등으로 오염되지 않은 단일 내화 황철석)의 경우에는, 일반적으로 함황 토질의 산화 반응을 1단계로 수행한다. 오염된 함황 토질(예: 비소 및/또는 탄소 등으로 오염된 단일 또는 이중 내화 황철석)의 경우에는, 일반적으로 함황 토질의 산화 반응을 2단계로 수행하지만, 귀금속의 가용화는 이중 첫번째 단계에서 이루어진다.

통상적으로, 용액은 금속 회수 단계를 거친 이후에 함황 토질 산화 단계로 재순환시킨다. 금속 재순환 단계는 인라인(in-line) 형태로 고체-액체 분리 단계 이후, 그리고 함황 토질 산화 단계로 용액을 재순환시키는 단계 이전에 실시하는 것이 바람직하다. 용어 "인라인"은 용액 회로(즉, 함황 토질 산화 단계로 용액을 재순환시킴으로써 형성되는 "회로")의 일부로서 제공되는 단계를 의미한다. 또한, 탄소 흡착법 이외의 금속 회수 방법, 예를 들면 이온 교환, 용매 추출 방법 등을 사용할 수도 있다.

탄소를 함유하는 이중 내화 광석의 경우에, 함황 토질 산화 단계로부터 얻은 고체 물질과 함께 통과하는 귀금속을 회수하기 위해서 별도로 추가의 금속 회수 단계(즉, 용액 재순환 회로로부터 분리된 단계)를 갖출 필요가 있다. 이러한 별도의 단계가 필요한 이유는, 일부 귀금속(예: 금)이 직접 탄소와 함께 산화 단계를 통과하여 가용화되지 않기 때문이다. 별도의 금속 회수 단계는 통상의 배소 또는 금속 용해 방법을 사용하며, 경우에 따라서는 침출 방법(예를 들면 함황 토질 산화 단계로부터 얻은 용액)을 배소 방법 이후에 사용하여 배소된 고체 물질에 잔류하는 귀금속(예: 금)을 회수할 수도 있다.

통상적으로, 회수하고자 하는 귀금속은 금이지만, 은, 백금 또는 기타 백금족 금속일 수 있으며, 이들을 회수함으로써 경제적인 타당성이 충족되는 금속들이다.

상기 할라이드 수용액은 가용성 금속 할라이드 용액, 대개 할라이드 농도가 약 8 몰/리터인 용액인 것이 가장 바람직하다. 할라이드는 클로라이드인 것이 바람직하지만, 브로마이드 또는 할라이드 혼합물, 예를 들면 클로라이드와 브로마이드를 사용할 수도 있다.

상기 방법은, 용해된 금속 할라이드 중의 금속이 다가 화학종으로 작용할 수 있는 방식으로 실시된다. 이때, 다가 화학종으로는 일반적으로 함황 토질의 산화시에 침전되도록 비교적 높은 산화 상태를 갖는 것과 산화 반응 도중에 환원된 비교적 낮은 산화 상태를 갖는 것들이 모두 선택된다. 상기 다가 화학종은 비교적 높은 산화 상태로 재생시킬 수 있으며, 그 후에 재생된 다가 화학종을 함황 토질 산화 단계로 재순환시켜서 차후 산화 반응에 참여하도록 하는 것이 유리하다. 다가 화학종의 재생 단계를 침출 단계(들) 도중에 실시하여 재생된 화학종을 바람직하게는 폐환식 또는 재순환식 방법의 일부분으로서 함황 토질 산화 단계로 재순환시킴으로써 경제적인 이득(예를 들면, 질량 평형의 보존, 간단함, 낮은 에너지 소비량 등)을 수반하는 것이 유리하다.

통상적으로, 금속 할라이드 용액중의 금속은 구리이지만, 철 등을 사용할 수도 있다. 이러한 다가 화학종중 어느 하나는 전자 전달제로서 효과적으로 작용한다. 예를 들면, 함황 토질 산화 단계로 재순환되는 용액에서 상기 금속은 비교적 높은 산화 상태로 존재하고(예: Cu(II) 또는 Fe(III)), 산화 반응 이후에는 그것의 비교적 낮은 산화 상태로 존재한다(예: Cu(I) 또는 Fe(II)). 침출 단계에서, 상기 다가 화학종은 대개 쌍으로 존재한다(즉, 높은 산화 상태 및 낮은 산화 상태). 그러나, 다른 다가 화학종, 경우에 따라 코발트, 망간, 바나듐 등을 사용할 수도 있다.

함황 토질이 유비철석(arsenopyrite)인 경우에, 산화 전위를 조절함으로써, 제 1 침출 단계에서 비소를 용액 내로 침출시킬 수 있다. 그러나, 일단 침출된 이후에는 용액의 pH를 조절하여 비소가 스코로다이트(scorodite)의 형태로 침전하도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 함황 토질이 유비철석인 경우에, 황철석 성분을 제 2 단계에서 침출시키되, 이 단계에서도 용액의 pH를 조절하여 비소를 비산철 침전 상태로 유지시키는 것이 바람직하다. 따라서, 비소는 고체-액체 분리 단계에서 고체 잔류물과 함께 공정으로부터 배출되므로 귀금속의 회수를 방해하지 않는다.

오염되지 않은 단일 내화성 황철석 토질의 경우에, 함황 토질 산화 단계는 대개 단일의 침출 단계를 포함하고, 이때 함황 토질이 산화됨과 동시에 귀금속이 가용화된다.

각 침출 단계는 병류 또는 역류식으로 실시할 수 있으며, 각 단계에서는 하나 이상의 용기를 사용할 수 있다.

제 1 침출 단계로부터 얻은 용액 전체를 제 2 침출 단계로 공급하는 것이 바람직하다.

함황 토질이 예컨대 비소로 오염되어 있는 경우에, 일반적으로 제 1 침출 단계에서는 상기 함황 토질을 오염물질을 침출하고 귀금속(예: 금)을 가용화시키는데 충분한 Eh하에, 바람직하게는 약 0.7-0.8 볼트(SHE 기준) 용액과 접촉시킨다. 이러한 용액의 Eh에서 상기 함황 토질의 황철석 성분은 실질적으로 침출되지 않는다. 바람직하게는, 제 1 침출 단계에서 용액의 pH가 1 이하이되 약 0.5 이상이어야 오염물질을 용출 직후에 침전시킬 수 있다. 제 1 침출 단계에서, 용액의 온도는 약 80-105℃, 보다 일반적으로는 80-95℃인 것이 바람직하다.

오염되지 않은 함황 토질(이 경우에는 단일 침출 단계를 사용함)의 경우에, 또는 오염된 함황 토질의 황철석 성분을 침출하기 위해 사용되는 제 2 침출 단계에서는, 대개 상기 함황 토질을 황철석을 침출시키는데 충분한 Eh, 바람직하게는 약 0.8-0.9 볼트의 Eh를 갖는 용액과 접촉시킨다. 마찬가지로, 상기 용액의 pH는 1 이하이되 약 0.2 이상이어야 오염물질을 침출 직후에 침전시킬 수 있다. 또한, 황철석을 침출시키고자 할 경우에, 용액의 온도는 유비철석을 침출시키는 경우의 온도보다 높거나 같아서, 대개 약 95-105℃이다.

단일의 또는 제 2의 침출 단계에서 보다 높은 용액의 Eh를 얻기 위해서는, 산소, 공기, 염소 가스, 과산화수소 등과 같은 추가의 산화제를 첨가할 필요가 있다. 최적의 용액 pH를 달성하여 오염물질을 침전된 형태로 유지시키고 제2 구리 이온을 재생시키기 위해서는, 황산과 같은 산 및/또는 탄산나트륨과 같은 염기를 단일 또는 제 2 침출 단계에 첨가하여 pH를 상승시킬 필요가 있다. 그렇지 않을 경우에는 비소와 철이 침전되지 않고 가용화될 것이다. 이때, 단일 침출 단계 또는 제 2의 침출 단계에서, 상기 함황 토질의 황철석 성분은 충분한 또는 과량의 황산을 생성할 수 있다. 다른 방법으로서, 염산 또는 방법에 화학적인 간섭을 하지 않는 다른 산을 사용할 수도 있다.

한편, 침출 단계 이후에 분리된 용액은 귀금속 회수 단계로 공급하며, 분리된 잔류하는 고체는 대개 폐기시킨다.

바람직하게는, 귀금속 회수 단계 이후에, 용액 조정 단계를 사용하여 황산제2철을 제거(침전)함으로써, 상기 화학종의 농도를 조절한다. 대개, 상기 단계에서는 석회석과 탄산칼슘을 용액에 첨가하여 적철광(hematite)/석고 침전물을 형성시킨 후에, 이것을 여과하고 침출 단계(들)로부터 유래한 고체 잔류물과 함께 처리한다. 그러나, 제1철 성분을 제거하는 단계는 석회석 첨가량을 조절하는 방식으로 제어하여 용액 중에 일부의 철을 유지시키고, 이에 따라 제2구리 형태의 구리가 침전되는 것을 방지한다(즉, 낮은 pH에서는 구리보다 철이 침전이 되어 침전시에 pH를 완충시킴으로써, 구리 침전에 대한 방지제로서 작용하기 때문이다).

고체-액체 분리 단계에서 고체 잔류물을 용액으로부터 여과하는 것이 바람직하지만, 다른 방법, 예를 들면 고체/액체 침강, 용액 증발, 원심분리 방법 등을 사용할 수도 있다.

고농도의 탄소가 함황 토질에 존재하는 경우(예를 들면 2-20 중량%의 탄소), 블라인딩제(blinding agent)와 같은 계면활성제를 함황 토질 산화 단계 중에 첨가하여 귀금속(예: 금)이 함황 토질 내의 탄소상에 흡착되는 것을 방지하는 것이 유리하다. 상기 블라인딩제는 일반적으로 케로센, 페놀 에테르 등을 비롯한 1종 이상의 유기 용매이다. 다른 방법으로, 활성탄을 용액에 첨가하여 미리 금을 흡착시킬 수도 있다. 블라인딩제 또는 활성탄을 사용하는 방법을 통해서, 고체 잔류물로서 탄소와 함께 통과될 우려가 있는 귀금속을 분리시키기 위한 별도의 금속 회수 단계에 대한 필요성이 배제될 수 있다.

본 발명의 가장 유리한 용도는, 오염물질이 대개 비소, 안티몬, 비스무스, 수은, 카드뮴 등이며 채굴 상태의 황철석 토질에서 천연 발생하는 황철석 및 정광로부터 귀금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

기타 경제적으로 중요한 금속들, 예를 들면 구리, 니켈, 아연, 납 등도 본 발명의 방법에서 추가로 회수할 수 있다. 또한, 특정한 용도에 있어서는, 오염물질 자체를 회수하는 것이 바람직하거나 필요할 수도 있다. 예를 들면, 오염물질이 경제적으로 가치가 있거나 환경상 유해한 것이라면, 그것을 오염물질 침전물로부터 회수할 필요가 있는 것이다(예컨대, 오염물질이 안티몬, 비스무스, 카드뮴 등인 경우에 해당한다).

본원의 제 2 발명의 방법은 함황 토질이 비소, 안티몬 등으로 오염된 경우에 사용된다. 이 방법에서, 귀금속을 가용화시킴과 동시에, 사전 또는 초기 용액 침출 단계를 사용할 필요없이 오염물질을 침출시키고 침전시킨다. 예를 들면, 오염물질을 별도로 회수해야 하는 몇가지 용도(예를 들면, 오염물질이 경제적으로 가치가 있는 경우)에 있어서는, 또는 본원의 제 2 발명에 대한 대안으로서, 오염물질의 침전 단계를 오염물질 침출 단계로부터 분리시키는 것이 유리할 수도 있다.

따라서, 본원의 제 3 발명에 의하면, 하기 단계들을 포함하여 오염된 함황 토질로부터 오염물질을 제거하는 방법이 제공된다:

- 함황 토질을 수용액중에서 혼합하여, 비교적 높은 산화 상태를 갖는 다가 화학종에 의해 오염물질을 산화시켜 오염물질을 용액중에 가용화시켜서, 오염물질이 제거된 함황 토질을 생성한 후에, 상기 화학종을 비교적 낮은 산화 상태로 환원시키는 단계; 및

- 상기 용액으로부터 오염물질을 제거함과 동시에 상기 다가 화학종을 그것의 비교적 높은 산화 상태로 재생시키는 단계.

상기 방법에 의해서도 금속, 특히 오염된 함황 토질과 결합된 금과 같은 귀금속을 회수할 수 있다. 또한, 오염물질을 제거함과 동시에 다가 화학종을 재생시킴으로써, 본 발명의 방법은 유리하게도 폐환식으로 또는 재순환식으로 실시할 수 있으므로 간단함, 낮은 에너지 소비량, 질량 평형의 보존 등과 같은 경제적인 장점을 수반한다.

다른 용도, 예를 들면 오염물질을 통상의 함황 광석의 배소(roasting) 또는 제련(smelting) 방법에 앞서 제거해야할 필요가 있는 경우에, 또는 본원의 제 2 발명의 대안으로서, 오염물질 침전 단계를 오염물질 침출 단계로부터 분리시키는 것이 바람직할 수 있다.

따라서, 본원의 제 4 발명은 하기 단계들을 포함하여 오염된 함황 토질로부터 오염물질을 제거하는 방법을 제공한다:

- 함황 토질을 상기 오염물질만을 실질적으로 산화시켜서 용액중에 가용화시키도록 조절된 산화 전위를 가진 수용액중에서 혼합하여 오염물질이 제거된 함황 토질을 생성하는 단계; 및

- 상기 용액을 오염물질이 제거된 함황 토질로부터 분리시키는 단계.

산화 전위를 조절함으로써, 본원의 제 4 발명의 방법은 유리하게도 오염물질을 가용성 형태로 유지시킬 수 있으므로 차후 오염물질의 제거를 용이하게 한다(예를 들면 별도의 침전 단계).

예를 들면, 상기 함황 토질이 유비철석이고 오염물질이 비소인 경우에, 산화 전위를 예컨대 제 1 침출 단계에서 비소를 산화 및 가용화시키고 황철석은 산화시키지않을 정도로 조절할 수 있다. 또한, 제 3 발명 및 제 4 발명의 방법에서는, 일단 비소가 가용화되어 분리된 이후에, 남아있는 황철석 성분을 이후 후속하는 침출 단계 (예: 제 2 침출 단계)에서 더욱 강력하게 산화시킬 수 있다.

본 명세서에 사용한 용어 "오염물질이 제거된 함황 토질"는 오염물질이 완전히 제거된 토질을 포함하지만, 차후 처리가 (예를 들면 배소 장치 및 제련 장치에서) 가능할 정도로 또는 폐기 처리시 환경 기준에 부합될 정도로 충분히 낮은 오염물질 농도를 갖는 토질도 여기에 포함된다. 본원의 제 3 발명 및 제 4 발명의 방법은 통상, 오염물질로서 비소, 안티몬, 비스무스, 수은 및 카드뮴을 포함하는 황철석 또는 정광을 처리하는데 사용된다. 이러한 오염물질들은 채굴 상태 그대로의 황철석 토질에서 천연 발생하는 것이다. 또한, 본원의 제 3 및 제 4 발명의 방법은 처리하기 곤란한 광석 및 정광, 예를 들면 유비철석, 특히 탄소 함량이 높은 이중 내화 광석을 처리하는데에도 적용할 수 있다.

본원의 제 3 및 제 4 발명에서, 상기 오염물질은 산화제를 용액내로 도입시킴으로써, 별도의 침전 단계에서 침전법을 통해 용액으로부터 제거한다. 상기 산화제가 이와 동시에 다가 화학종을 비교적 높은 산화 상태로 산화시키는 것이 유리할 수 있다. 이어서, 오염물질을 침전 및 제거하고 다가 화학종을 보다 높은 산화 상태로 재생시킨 후에, 용액을 침출 단계로 재순환시킬 수 있다.

침전 단계에서, 상기 용액의 pH는 약 pH 1.5-3으로 유지시킨다. 용액의 pH는 대개 용액에 공급되는 산화제 및/또는 알칼리 시약의 양을 조절함으로써 유지시킨다. 알칼리 시약을 첨가할 필요가 있을 경우에, 알칼리염, 예를 들면 탄산칼슘, 산화칼슘, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 등을 대개 첨가한다.

침전 단계에서, 일반적으로 산화제는 오염물질을 비교적 난용성인 형태로 산화시킴으로써 (예를 들면, 비소를 +3 산화 상태에서 +5 산화 상태로 산화시킴으로써) 침전시킴과 동시에, 다가 화학종을 산화시킨다. 산화제는 공기, 산소, 염소 가스, 과산화수소 가스 등일 수 있다. 황철석 광석에서, 오염물질은 대개 철/오염물질 산화물 형태(예를 들면, 오염물질이 비소인 경우에 비산철)로서 침전한다.

오염물질을 침전시킨 후에, 용액이 Eh와 pH를 오염물질 침출에 필요한 수준으로 복귀시켜서 용액을 침출 단계로 재순환시킬 수 있도록 한다. 이는, 예컨대 오염물질 침전 이후에 산화제 첨가량을 조절함으로써 달성할 수 있다.

본원의 제 3 및 제 4 발명의 방법에서, 오염물질은 1단계 또는 다단계 침출 과정을 통해 용액내로 산화시키고 용출시킬 수 있다. 일반적으로, 침출 방법은 실질적으로 오염물질만을 산화시켜서 오염물질을 용액에 가용성인 상태로 만들도록 산화 전위를 조절하는 제 1 침출 단계, 및 오염물질이 제거된 함황 토질내의 황화물을 산화시키도록 산화 전위를 증가시키는 제 2 침출 단계를 포함한다. 이때, 대부분의 오염물질을 제 1 침출 단계에서 산화 및 가용화시키고, 나머지 오염물질을 제 2 침출 단계에서 산화시킬 수 있다.

또한, 각 침출 단계는 병류식으로 또는 역류식으로 수행할 수 있으며, 각 단계에서 하나 이상의 용기를 사용할 수 있다.

일반적으로 오염물질이 제거된 함황 토질은 제 1 침출 단계 이후에 용액으로부터 분리시켜서 제 2 침출 단계로 공급한다. 또한, 용액은 대개 각각의 침출 단계 이후마다 오염물질이 제거된 함황 토질로부터 분리시켜서, 통상 침전 단계에서 침전법으로 용액으로부터 오염물질을 제거할 수 있도록 한다.

본원의 제 3 및 제 4 발명의 방법에서, 함황 토질이 황철석(예를 들면, 유비철석 또는 기타 오염된 황철석)인 경우에, 제 1 침출 단계에서는 오염물질을 일반적으로 1 이하의 pH를 갖는 산성 수용액에서, 오염물질을 용액내로 산화시키되 황철석을 실질적으로 용출시키지 않는데 충분한 용액의 Eh하에, 일반적으로 약 0.7-0.8 볼터(SHE 기준)의 Eh하에, 약 105℃ 이하의 온도에서 산화시킨다. 제 2 침출 단계에서는, 황철석 토질을 대개 1 이하의 pH를 갖는 산성 수용액에서, 황철석을 용출시키는데 충분한 보다 높은 용액의 Eh하에, 대개 약 0.8-0.9 볼트의 Eh하에, 약 105℃ 이하의 온도에서 산화시킨다. 제 2 침출 단계에서 보다 높은 용액의 Eh를 얻기 위해, 산소, 공기, 염소 가스, 과산화수소 가스 등과 같은 산화제를 용액에 첨가할 수 있다. 또한, 필요에 따라 황산과 같은 산을 첨가할 수도 있다.

제 2 침출 단계에서, 황철석을 산화시키기 위해 낮은 용액의 pH를 유지시키고 대개 +5 산화 상태로 잔류하는 비소를 가용화시키기 위해서, 황산, 염산 또는 방법에 화학적인 간섭을 하지 않는 다른 산을 첨가할 필요가 있을 수도 있다. 그러나, 산을 첨가할 필요가 없을 수도 있다(예를 들면, 광석 또는 정광내에 존재하는 황이 산화되어 용액에 충분한 황산이 생성된 경우).

본원의 제 1 및 제 2 발명의 방법과 마찬가지로, 침출 및 침전 단계를 통해 재순환된 용액은 대개 용해된 금속 클로라이드 용액으로서 클로라이드 농도는 약 8 몰/리터이며, 용해된 금속 클로라이드 용액중에서 금속은 다가 화학종(앞에서 본원의 제 1 및 제 2 발명에 관하여 정의한 바와 같음)으로서 작용한다.

본원의 제 1 및 제 2 발명의 방법과 마찬가지로, 황철석 토질에 고농도의 탄소가 존재할 경우(예: 2-20 중량%의 탄소), 블라인딩제와 같은 계면활성제를 오염물질 산화(침출) 단계에서 용액에 첨가하여, 용해된 금속(특히, 금과 같은 귀금속)이 토질내의 탄소상에 흡착되는 것을 방지하는 것이 유리할 수 있다. 블라인딩제를 사용할 경우 탄소로부터 귀금속을 분리시키기 위한 배소 단계에 대한 필요성이 배제될 수 있다.

따라서, 본원의 제 5 발명은, 탄소 함량이 비교적 높은 오염된 함황 토질을 처리하여 상기 함황 토질로부터 귀금속을 회수하는 방법을 제공한다:

- 함황 토질을 수용액중에서 침출시켜 상기 금속을 용액내로 침출시키고, 그동안에 함황 토질내의 탄소는 그 탄소상에 귀금속이 흡착되는 것을 방지하도록 차폐시키는 단계; 및

- 상기 귀금속을 용액으로부터 회수하는 단계.

용어 "비교적 높은 탄소 함량"은 대개 약 2-20 중량% 정도로 함황 토질내에 존재하는 탄소의 농도를 언급한 것이다.

탄소는 전술한 바와 같은 블라인딩제로 차폐시킬 수 있다. 본원의 제 5 발명의 방법의 다른 특징은 제 1 발명 내지 제 4 발명에서 설명한 바와 같다.

오염물질을 침전시켜 제거하고 다가 화학종을 비교적 높은 산화 상태로 재생시킨 이후에, 일반적으로 용액을 침출 단계로 재순환시킨다. 다가 화학종은 그 원래 (침출 이전) 산화 상태로 재생되었기 때문에, 차후 산화 및 침출시키기가 용이하다.

본원의 제 3 발명 및 제 4 발명의 방법에서, 금속 회수 단계를 실시하여 용액내로 오염물질과 함께 침출되고/되거나 잔류하는 오염물질이 제거된 토질에 존재하는 금속을 회수할 수 있다.

예를 들면, 탄소를 함유하는 이중 내화 광석의 경우에, 최종 침출 단계 이후에 탄소상에 흡착되어 있는 등 오염물질이 제거된 남아있는 토질에 존재하는 금속(예를 들면 금과 같은 귀금속)을 회수하기 위해 금속 회수 단계가 필요할 수 있다. 또한, 이중 내화 광석의 경우에, 오염물질은 침출 단계동안에 함황 토질로부터 실질적으로 제거되었기 때문에, 금속 회수 단계는 통상의 배소 단계 또는 제련 단계로 이루어질 수 있다. 경우에 따라, 염소 또는 시아나이드 침출 방법을 배소 단계 이후에 사용하여 배소된 고체 재료에 남아있는 금속을 (예를 들면 금속이 금과 같은 귀금속일 경우) 회수할 수 있다.

대안으로써, 또는 추가로, 오염 물질 침전 단계 이전(즉, 오염 물질 산화 단계 및 침전 단계 직전) 또는 오염 물질 침전 단계 이후(즉, 오염 물질 침전 및 산화 단계로의 재순환 직후)에, 침출 단계에서 용액내로 침출된 금속을 제거하기 위해 인-라인 금속 회수 단계가 필요할 수도 있다. "인라인"이라는 용어는 용액 재순환 회로상에 위치하는 단계를 말한다. 인라인 금속 회수 단계는 대개 용액중의 금속을 탄소 컬럼내의 탄소, 대개 활성탄상에 흡착시키는 것을 포함한다. 다른 방법으로, 이온 교환, 용매 추출법 등의 다른 금속 회수 방법을 사용할 수 있다.

본원의 제 3 및 제 4 발명의 방법에서 회수되는 일반적인 금속으로서는, 귀금속, 예컨대 금, 은, 백금 또는 기타 백금족 금속을 들 수 있으며, 이를 회수하는 것이 경제적으로 타당한 금속들이다. 그러나, 기타 경제적으로 중요한 금속들을 대체로 또는 추가로 회수할 수도 있으며, 그 예로서는 구리, 니켈, 아연, 납 등을 들 수 있다. 또한, 본원의 제 3 및 제 4 발명의 특정 용도에서는, 오염물질 자체를 회수하는 것이 바람직하거나 필요할 수 있다. 예를 들면, 오염물질이 경제적으로 가치가 있거나 환경상 유해한 것일 경우에는, 그것을 오염물질 침전물로부터 회수하는 것이 바람직하다(예를 들면, 안티몬, 비스무스, 카드뮴 등과 같은 오염물질인 경우). 오염물질이 회수하고자 하는 "금속"을 구성할 경우, 오염물질 회수 단계를 오염물질 침전 단계 이후에 추가로 또는 대체로 실시할 수 있다.

본원의 제 3 및 제 4 발명의 방법에서 금속을 회수하기 전에, 통상적으로 다수의 토질 분리 단계들을 실시하여 오염물질이 제거된 토질을 용액으로부터 분리시킨다. 이때, 일반적으로 제 1 침출 단계 이후에 용액을 농축 단계로 처리하여 농축시키고 그 용액으로부터 오염물질이 제거된 토질을 분리시킨다. 제 2 침출 단계 이후에는, 오염물질이 제거된 토질을 용액으로부터 여과하지만, 다른 분리 방법, 예를 들면 고체/액체 침강, 용액 증발, 원심분리 등의 방법을 사용할 수도 있다.

따라서, 제 1 침출 단계 및 제 2 침출 단계를 각각 실시한 후에 분리된 용액을 오염물질 회수 단계로 통과시키는 한편, 분리된 정련된 토질은 금속 회수 단계에 공급하거나(예를 들면 이중 내화 황철석의 경우), 폐기시킬 필요가 있다.

또한, 본원의 제 3 발명 및 제 4 발명의 방법에서, 오염물질 침전 단계 이후에, 오염물질 분리 단계를 실시하여 용액으로부터 오염물질을 제거한 후에 용액을 침출 단계로(또는 인라인 금속 회수 단계 이전으로) 재순환시킨다. 이때, 고체/액체 분리 단계를 오염물질 침전 단계 이후에 사용하며, 여과 방법 또는 다른 분리 방법을 사용하는 것이 용이하다.

이하에서는 본 발명의 방법을 첨부된 도면에 의거하여 바람직한 실시예를 들어 설명하고자 하나, 도면에 도시된 실시예는 예시적인 것일뿐, 본 발명의 보호 범위를 한정하는 것은 결코 아니다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래 기술에 의한 POx 및 Biox 방법을, 함황 토질로부터 귀금속을 회수하기 위한 본 발명의 바람직한 방법(IRGP)와 비교하여 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 오염된 함황 토질(유비철석-FeAsS)로부터 귀금속(금)을 회수하기 위한 제 1 방법에 대한 공정도를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3 및 도 4는 IRGP의 다양한 단계에 있어서 시간 대비 금 및 철 추출량과 용액의 Eh의 관계를 도시한 그래프이다.

도 5는 함황 토질로부터 귀금속을 회수함과 동시에 상기 함황 토질로부터 오염물질을 제거하는 제 2 방법에 대한 공정도를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 6은 단일 내화성 함황 토질로부터 오염물질을 제거하고 상기 함황 토질로부터 귀금속을 회수하기 위한 바람직한 방법에 대한 공정도를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 7은 이중 내화성 함황 토질로부터 오염물질을 제거하고 상기 함황 토질로부터 귀금속을 회수하기 위한 바람직한 방법에 대한 공정도를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 8은 도 6 및 도 7의 방법에 대한 시간 (반응 지속 기간) 대비 다양한 제 1 단계(비소) 침출 용액 변수의 관계를 도시한 그래프이다.

도 9는 도 6 및 도 7의 방법에 대한 시간 (반응 지속 기간) 대비 다양한 제 2 단계(황철석) 침출 용액 변수의 관계를 도시한 그래프이다.

실시예

본 발명의 바람직한 방법을 실시예를 통해 상세히 설명하기에 앞서, 본 발명의 바람직한 방법을 먼저 도 1을 참조하여 종래 기술의 POx 및 Biox 방법과 비교하여 개괄적으로 살펴보고자 한다.

본 발명에 의한 바람직한 방법을 이하 Intec Refractory Gold Process (IRGP)로 명명한다. 이 방법은 내화성 함황 토질 퇴적물로부터 금을 회수하기 위해 할라이드를 사용하는 대체 방법으로서 개발된 것이다. 이와 같은 퇴적물에 대한 공지의 처리 방법은 일반적으로 분쇄된 광석을 부양(flotation)시켜서 정광을 생성하고, 이어서 이것을 처리하여 함황 토질을 주로 황산염으로 산화시키고, 마지막으로 산화반응 잔류물로부터 시아나이드를 사용해서 금을 추출하는 것이다.

함황 광물을 산화시키기 위해 선택할 수 있는 통상의 방법으로서는, 배소 방법, 가압 산화법(POx) 및 생산화법(Biox)을 들 수 있다. 현재 상용되고 있는 습식제련 절차(POx 및 Biox)와 IRGP를 비교하여 도 1에 개략적으로 도시하였다. IRGP와 습식제련법인 POx 및 Biox는, 황산염 매체가 아닌 할라이드를 IRGP에서 사용한다는 점에서 구별된다. 금은 황산염에 불용성인 반면에, 시아나이드와 유사한 할라이드는 금과 강한 착물을 형성하여 금의 용해 및 이어지는 활성탄상의 흡착에 의한 금의 회수를 용이하게 한다. 할라이드는 시아나이드보다 약한 리간드이기 때문에, 동일한 금 추출 효율을 얻기 위해서는 산성 환경(pH<2)및 보다 높은 용액 온도와 전위(Eh)를 사용한다.

내화성 함황 토질을 처리하기 위해서, 용액 산화 전위가 조절된 할라이드 매체를 사용하면, 비소와 황화물을 산화시키고 금을 용해시킬 수 있다. 금 함유 용액을 산화된 함황 광물 슬러리로부터 분리시킨 후에, 용해된 금은 활성탄상에 흡착시킴으로써 회수할 수 있으며, 차후에 소성시키거나, 시아나이드를 사용하여 용출시킴으로써 용융전해법에 의해 최종적으로 금을 금속으로서 회수한다. 통상의 방법과는 달리, IRGP는 금을 추출하기 위해서 산화 반응 잔류물을 시아나이드화시킬 필요가 없는데, 이와 같은 시아나이드화 반응은 별도의 전용 침출 회로 및 경우에 따라서는 잔류하는 시아나이드를 분해시키기 위한 추가 비용을 필요로 한다.

금 함유 광석 내화재를 제공할 수 있는 여러 가지 요인들이 있으며, 이들은 하기 표 1에 제시한 바와 같다.

표 1.

유형	내화 특성의 원인
유리	실리케이트, 설파이드, 탄소 등에 물리적으로 감금
흡장(吸藏)	화학적인 층의 형성에 의한 부동화
화학	금을 함유한 화합물, 예컨대 텔루르화금 및 오로스티브나이트(aurostibnite)의 형성
치환	광물 격자내에서 금에 의한 원소 치환, 예를 들면 황철석내의 "고용체" 금
흡착	광석 펄프내의 활성 탄소재에 의한 용해된 금의 흡착

IRGP는 상기 표 1중 마지막 2가지 범주, 즉, "치환"과 "흡착" 범주에 속하는 내화광석으로부터 생산된 정광을 처리하기 위해 특별히 개발된 것이다. 전 세계에 존재하는 대부분의 금은 상기 2가지 범주에 포함되며, 황화철 존재 여부에 따라 유비철석과 황철석으로 명명되며, 이들은 별도로 또는 보다 흔하게는 혼합된 형태로 발생한다. 또한, IRGP는 광석내에 "활성탄"이 존재하는 경우에도 적용될 수 있다.

이하, IRGP 방법과 화학적인 원리를 이하에서는 다음과 같은 형태의 광물을 함유하는 내화성 금 정광을 처리하는 방법에 대하여 설명하고자 한다.

1. 유비철석

2. 유비철석 + 황철석

3. 유비철석 + 황철석 + 탄소

유비철석 산화 반응의 화학적 설명

내화성 금 정광내에 비소가 존재할 경우, 그것은 주로 유비철석(FeAsS)의 형태이다. 금은 대개 격자 결합된 화학종으로서 유비철석 내에 "감금(locked)"되므로, 천연의 금이라기 보다는 고용체(solid solution)로 언급되는 경우가 많다. 따라서, 금을 방출시키기 위해서는 유비철석 격자를 완전히 파괴할 필요가 있었다.

IRGP에서 유비철석 격자의 파괴는 하기 반응식 1에 따라 화학적인 산화 반응에 의해 달성된다.

반응식 1

$$FeAsS + 2O_2 \rightarrow FeAsO_4 + S$$

처리액 중에서 산소의 용해도가 매우 낮기 때문에, 산소가 유비철석을 직접 산화시키지는 않았지만, 몇 개의 중간 단계를 통해서 작용하였다.

산소는 침출시 대기압하에 살포되는 공기로부터 직접 공급되며, 먼저 하기 반응식 2에 따라 제1 구리 이온(Cu^{2+}) 형태의 가용성 산화제를 생성하는데 사용된다.

반응식 2

$$2Cu^{+} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$$

상기 반응은 기포와 처리액 사이의 계면에서 일어났다. 이어서, 제1 구리 이온은 하기 반응식 3에 따라서 유비철석을 산화시켰다.

반응식 3

$$FeAsS + 7Cu^{2+} + 4H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + Fe^{2+} + S + 5H^{+} + 7Cu^{+}$$

제1 철과 제1 구리의 반응 생성물은 계속해서 상기 반응식 2 및 하기 반응식 4에 따라서 살포되는 공기에 의해 더 산화되었다.

반응식 4

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Cu^{+} + Fe^{3+}$$

제2 철 이온의 존재하에서, 비산은 하기 반응식 5에 따라 쉽게 불용성 비산철을 형성하였다.

반응식 5

$$H_3AsO_4 + Fe^{3+} \rightarrow FeAsO_4 + 3H^{+}$$

비산철은 IRGP 방법에 사용된 작업 조건하에서 염화 이온 함량이 높은 전해질을 형성하였고, 대개는 결정질이었으며, 주위 환경에서 안정하여 용이하게 분리시킬 수 있었다.

처리액에는 항상 소량의 배경 철 농도가 존재하기 때문에, Cu^{2+}/Cu^{+} 상의 작용은 Fe^{3+}/Fe^{2+} 쌍에 의해 보충되었다. Cu^{2+}와 Fe^{3+}의 영향하에 달성 가능한 전위는 산소 존재하에서 850 mV(SHE 기준)이었다. 하기 반응식 6에 따라서 염화물 착물을 형성함으로써 금이 안정화되기 때문에, 이러한 전위는 금을 용해시키는데 충분하였다.

반응식 6

$$3Cu^{2+} + Au + 4Cl^{-} \rightarrow AuCl^{-}_{4} + 3Cu^{+}$$

처리액중에 브로마이드가 존재할 경우(예를 들면, 의도적으로 첨가한 경우), 금-브로마이드 착물도 하기 반응식에 따라 형성되었다:

$$3Cu^{2+} + Au + 4Br^{-} \rightarrow AuBr^{-}_{4} + 3Cu^{+}$$

산화 반응은 20-40 g/l의 Cu^{2+} 이온과 2-5 g/l의 Fe^{3+} 이온을 함유하는 8M 클로라이드 전해질 중에서 90-95℃의 온도하에 수행하였다.

<u>황철석 산화 반응의 화학적 설명</u>

IRGP에서 황철석(FeS_2)의 산화 반응은 하기 반응식 7과 같은 전체 반응식에 따라서, 유비철석 산화반응에 사용된 것과 동일한 일련의 중간 반응을 거쳐 달성되었다.

반응식 7

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \rightarrow 8SO_4^{2-} + 4Fe^{3+} + 4H^{+}$$

유비철석의 황이 원소 상태까지만 산화되는 데 비하여, 황철석의 황은 어떤 식으로도 황산염까지 산화되는 것으로 밝혀졌다.

황철석은 유비철석보다 내화성이 더욱 크므로, 후술하는 바와 같은 허용 가능한 반응 속도를 얻기 위해서 보다 미세한 입자 크기를 사용하였다. 그러나, 각각의 황철석 샘플은 가변적인 반응성을 나타내었는데, 이는 결정 격자내의 황의 일부분이 비소로 치환된 것에 의해 영향을 받은 것으로 생각된다. 이와 같은 황철석은 비소함유 황철석으로 명명되는 경우가 많은데, 비소 오염도가 높을수록 황철석의 반응성은 As/S 비율이 1인 실제 유비철석의 반응성에 더욱 근접한다.

하기 반응식 8에 따라서, 반응은 유비철석과 마찬가지로 Cu^{2+}/Cu^{+} 쌍을 통해서 90-95℃의 온도하에, 유비철석 산화반응에 사용한 것과 동일한 처리액 중에서 진행하였다.

반응식 8

$$FeS_2 + 7Cu^{2+} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 8H^{+} + 7Cu^{+}$$

Cu^{+}와 Fe^{2+}는 상기 반응식 2 및 4에 따라서 살포되는 산소에 의해 더 산화되었다. 형성된 황산 제2철은 하기 반응식 9에 따라서 pH 약 1-1.5하에 석회석을 첨가함으로써, 적철광과 석고로 침전되었다.

반응식 9

$$4SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} + 2H^{+} + 4CaCO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 4CaSO_4 + 4CO_2 + H_2O$$

석회석 첨가량을 조절하여 가용성 철 농도를 2-5 g/l로 유지시킴으로써, 제 2 구리 형태의 구리 잔류물이 침출에 의해 침전 및 손실되는 것을 방지하였다.

정광 분쇄 크기

IRGP에 사용하기 위한 정과은 대개 80% 크기 범위가 70-100 미크론 이하인 크기로 입수하였다. 시험 결과 정광을 보다 미세한 크기로 (각각의 정광의 특성에 따라) 재분쇄할 경우에 반응 속도가 현저하게 증가하는 것으로 나타났으며, 후술하는 제 1 실시예에서는 대표적으로 재분쇄 방법을 사용하였다. 유비철석이 유일한 금함유 광물인 경우에, 80% 크기가 30-40 미크론 이하인 것이 우수한 금 추출 효과와 허용 가능한 침출 체류 시간을 얻는데 적합한 것으로 밝혀졌다.

금이 황철석내에 감금되어 있는 경우에, 분쇄 크기는 주로 황철석의 반응성에 좌우되었으며, 그 반응성은 전술한 바와 같이 크게 변화하였다. 고활성 황철석의 경우에, 유비철석용으로 사용한 입자를 사용하였지만, 내화성이 보다 큰 황철석의 실시예에서는 보다 미세하게 분쇄할 필요가 있다. 보다 극단적인 내화재의 경우에, 80% 입자 크기가 6-10 미크론 이하인 초미세 입자로까지 확장된다. 또한, 본 발명자들은 초미세 분쇄 방법이 지난 10년에 걸쳐 전 세계적으로 광산에서 다수의 초미세 분쇄기를 성공적으로 작동시킬 정도까지 개발되었다는 사실을 인지하고 있다.

금 회수

금을 함유하는 침출 용액을 활성탄을 함유하는 컬럼에 통과시켜서 활성탄상에 금을 흡착시켰다. 금 흡착에 소요된 체류 시간은 10-15분이었으며, 이는 시아나이드 시스템에 대한 통상적인 방법의 경우와 유사한 것이다. 탄소상의 금 하중량은, 비교적 높은 금 함량을 갖는 등급의 정광을 사용한 결과로서 용액에 금 함량이 비교적 높은 정광이 존재함에 기인하여 대개 2-5% w/w이었다. 이와 같은 하중량하에 요로에서 연소시켜 탄소를 파괴함으로써 금을 회수하였다. 하중량이 보다 낮을 경우에는 시아나이드로 용출한 다음 탄소를 재활성화시키는 것이 더욱 경제적이다.

불순물 관리

주요 오염물질(예컨대 비소, 안티몬 등) 이외에도, 공급된 정광내에 불순물(예를 들면 Cd, Mn, Mg 등)이 존재하여도, 침출 또는 침전 작업에 유해한 영향을 미치지 않는다. 그럼에도 불구하고, 불순물을 관리하는 방법을 사용하여 불순물이 경시적으로 처리액에 축적되는 것을 방지하였다. 이는, 재생된 제 2 구리 용액의 추출물로부터 침전법을 통해 달성하였으며, 정제된 염수는 방법에 복귀시켰다. 중요한 사실은 IRGP가 어떠한 액상 유출물도 생성하지 않았으며, 모든 불순물을 고체 부산물로서 제거하였다는 것이다.

석회석을 상기 추출물에 첨가하여 pH를 3.5로 조정하고 잔류하는 철과 구리를 침전시킨 다음, 여과에 의해 제거하여 침출 단계로 재순환시켰다. 이어서, Cd, Mn 및 Mg와 같은 불순물을 pH 9의 소석회를 첨가하는 방법으로 불용성 산화물을 형성시키고 여과에 의해 회수해서 폐기함으로써 제거하였다.

공정 설비면에서, IRGP는 대기압을 사용한다는 점에서 Biox 방법과 유사하지만, 체류 시간은 더 짧아서 대개 6-20 시간 범위이다. 황철석 산화 반응의 경우에는 Biox보다 더 높은 침출 온도를 사용하지만, 공정에 공급되는 정광이 미세 분쇄된 것일 경우에는, 대개 10 ㎛ 이하의 수준으로 초미세 분쇄된 것일 경우에는 산소 플랜트(Pox에 사용됨)를 사용하지 않아도 된다. 공정 설비를 구성하는 재료는 섬유 강화 플라스틱, 고무 라이닝 처리된 스틸 및 티탄이었다.

유비철석 + 황철석 + 탄소(이중 내화 광석)

금 정광을 처리하는데 미치는 탄소의 영향은 주로 그 등급과 활성에 좌우된다. 탄소 함량이 낮을 경우에는, 유기 첨가제(블라인딩제)를 사용하여 금 흡착을 억제하거나, 활성탄을 침출 단계에서 첨가하여 금을 선택적으로 흡착시킨다(CIL; 침출 중 탄소 처리). 따라서, 이 경우에, 유비철석의 산화반응은 전술한 바와 같이 이루어진다.

그러나, 탄소 함량이 3 내지 5%를 초과할 정도로 높을 경우에는, 억제 방법 또는 CIL의 효과가 크게 감소하여, 소위 금의 "함침-추출"이 증가하였다. 이 경우에, 배소 방법에 의해 탄소를 파괴시키는 것이 종래 실시되는 주요한 처리 방법이었다. 이것은 비교적 복잡한 공정인데, 형성된 하소 물질로부터 금을 추출하는 것을 배소 조건하에 수행하기 때문이다. 또한, 황철석을 배소시키기 위한 최적의 조건은 유비철석 배소 조건과는 달라서 2단계 배소 과정이 필요하다.

배소를 실시하기 전에 IRGP 방법을 사용하면 비소와 황을 선택적으로 용출시켜서 차후 배소 단계를 간소화시켜, 이 경우에는 간단한 1단계 공정이 될 수 있다. 이외에도, 비소와 황을 제거하면 배소 장치 작업으로부터 오프-가스(off-gas) 세척에 대한 부담이 줄어드는데, As_2O_3와 SO_2가 크게 줄어들기 때문이다. 따라서, 이러한 효과는 배소 단계에 소요되는 투자와 운영비를 현저하게 감소시킬 수 있다.

제 1 방법 및 제 2 방법

내화성 함황 토질을 처리할 경우에, 본 발명에 의한 제 1 방법에서는 특정한 용액 산화 전위를 갖는 할라이드 매체를 사용하여 황화물 산화반응과 금의 용해를 동시에 수행하였다(소위 "올인원(all-in-one)" 공정). 본 발명에 의한 제 2 방법에서는, 상이한 용액 파라미터를 가진 할라이드 매체를 사용하여 오염물질(예: 비소)을 설파이드가 산화되기 이전에, 일부분의 금의 용해와 동시에 산화시키고 오염물질을 분리시켜서 별도로 또한 후속하여 추가량의 금을 회수하였다. 이하, 본 발명에 의한 제 1 방법과 제 2 방법을 상세히 설명하고자 한다.

제 1 방법

첨부된 도 2 내지 도 4와 실시예 1 내지 3을 참조하여 제 1 방법을 설명하고자 한다.

도 2에는, 단일 내화성 황철석 금 회수 방법(10)이 개략적으로 도시되어 있다. 방법에 공급할 귀금속 정광(12)는, 채굴, 분쇄 및 함황 광석의 부양법을 통해 준비한 것이다. 상기 정광은 대개 금을 함유하는 유비철석(이것이 고함량의 탄소를 함유할 경우에는 이중 내화성이 된다)이다. 상기 정광을 특수한 볼 밀에서, 대개 10 ㎛ 이하의 초미세 수준으로 분쇄하였다. 이어서, 분쇄된 정광을 유비철석 침출 단계(14)의 형태로 된 제 1 침출 단계에 공급하였다.

유비철석 침출 단계(14)에서는, 산성 환경을 유지시킨다(유비철석의 침출은 낮은 용액 pH하에 증진되기 때문에 pH 1 이하인 것이 바람직하다). 산 환경은 용액의 재순환에 의해서만 얻을 수도 있고, 그렇지 않으면 비오염성 산(예를 들면 황산 또는 염산)을 첨가할 수도 있다. 침출 용액 Eh는 통상 0.4 볼트 이상으로 유지시켜서 함황 토질의 유비철석 성분의 산화와 금의 가용화를 촉진시켰다. 침출 온도는 약 80-95℃로 유지시켰다.

이어서, 침출된 토질을 제 2 황철석 침출 단계(16)에 공급하여, 여기서는 산화제(예를 들면 산소, 공기, 염소, 과산화수소 등)를 첨가하여 용액 산화 전위를 상승시킴으로써 황철석을 산화시켰다. 비소를 제 2 침출 단계에서 침전된 형태로 유지시키기 위해서는, 산(예: 황산) 또는 염기(예: 탄산나트륨)을 첨가하여 용액의 pH를 약 0.2 이상으로 유지시킬 필요가 있다.

처리 용액은 대개 염화 제 2 구리 수용액으로서, 클로라이드 농도는 8 몰/리터이었다. 비소 및 황철석 침출 단계에서 모두, 제2 구리 이온은 함황 토질을 산화시키고, 제 1 구리 이온으로 환원되었다(상기 반응식 2 및 8). 또한, 제 2 구리 이온은 산성 산화 환경에서 재생되었다(반응식 3 및 9). 따라서, 이와 같은 방법에서, 구리는, Cu^{2+}/Cu^{+} 쌍으로 존재하는 전자 전달제로서 작용한다. 다른 시약도 이러한 작용을 수행할 수 있으며, 그 예로서는 철, 코발트, 망간, 바나듐 등을 들 수 있다.

함황 토질의 탄소 함량이 높을 경우에는(예를 들면 3-5 중량% 이하), 차폐용 계면활성제를 단계 (14) 및 (16)에서 첨가하여 용액내로 침출된 금(또는 다른 귀금속)이 탄소상에 흡착되는 것을 방지할 수 있다. 계면활성제는 통상 유기 블라인딩제, 예를 들면 케로센, 페놀 에테르 등이다. 다른 방법으로서, 활성탄을 첨가하여 금을 우선적으로 흡착시켜 차후 제거할 수도 있다.

제 1 방법에 있어서, 유비철석 침출 단계(14)에서, 본 발명자들은 pH 1 이하이되 비소가 가용화되는 조절된 pH에서, 비교적 중간 정도인 약 0.7-0.8 볼트(SHE 기준)의 산화 전위하에, 비교적 낮은 온도(80-95℃)를 사용할 경우에, 황철석의 황화물이 황산염으로 산화되는 일 없이 함황 토질을 침출시켜 금을 가용화시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

황철석 침출 단계(16)에서 사용된 산화반응 조건은 비소 침출 단계(14)에서 사용된 조건보다 더 심하다. 여기서는, 산화제를 용액에 살포하여 산화 전위 Eh를 약 0.85 볼트로 산화시켰다. 또한, 제 2 침출 단계에서 용액의 온도는 약 90-105℃로 상승시킬 필요가 있다. 마찬가지로, 제 2 침출 단계에서 제 1 방법에 따른 용액의 pH는 1 이상이되 비소가 가용화되는 pH로 조절된다.

제 2 침출 단계에서는 산이 소모되기 때문에(즉, Cu(II)가 재생되기 때문에), 주기적으로 또는 연속적으로 산을 침출 단계(16)의 용액에 첨가할 필요가 있으며, 그러한 산으로서는 황산, 염산 또는 공정을 화학적으로 간섭하지 않는 다른 산을 들 수 있다. 그러나, 산의 보충량은 황철석의 침출에 의해 충분한 황산이 생성되었는지 여부에 좌우된다. 또한, 침출 단계(16)에서 탄산칼슘을 첨가하는 방법으로 pH를 조절하여 비소가 가용화되는 것을 방지하였다.

침출 단계(16)에서, 황화물은 황산염으로 산화되고, 철은 Fe(III) 형태로 용액에 용출되고(반응식 1), 통상 황철석에 잔류하는 금(또는 기타 귀금속)은 가용화된다. 본 발명자들은 예기치않게 산의 존재하에 할라이드 용액에서 Cu^{2+}와 Fe^{3+}의 영향하에 850 mV(SHE 기준) 영역의 산화 전위를 얻을 수 있다는 사실을 발견하였다. 이러한 전위는 사용된 8M Cl^- 매체에서 금-염화물 착물의 형성을 통해 금을 용해시키는데 충분한 것이었다.

황철석 침출 단계(16)에서 수득한 고체 슬러리를 고체-액체 분리 단계(18)로 공급하여, 여기서 고체를 공지의 여과 장치를 사용해서 용액으로부터 여과하였다. 수득한 여과액(20)은 인라인 귀금속 회수 단계(22)로 공급하고, 여과된 고체는 찌꺼기(tail)로서 폐기 처분하였다. 보충수를 단계(18)에서 첨가하여 찌꺼기와 함께 손실되는 물을 보충하였다.

금속 회수 단계(22)는 활성탄으로, 예를 들면 유동층 배열식으로 충전된 하나 이상의 컬럼을 포함하며, 이 컬럼을 통해 용액을 상류식으로 통과시킨다. 용액중에 가용화된 금(또는 기타 귀금속)은 활성탄에 흡착되는 반면, 상류 액체 스트림(26)은 컬럼을 빠져 나와서 침출 단계(14)로 재순환된다. 이어서, 금을 함유한 활성탄을 제거하거나 주기적으로 처리하여 금 회수 과정에 대한 금 생성물 스트림(28)으로서 통과시킨다(예를 들면 탄소 생성물을 소성시키거나 탄소 컬럼을 시아나이드 용액으로 용출시킨다).

상류의 액체 스트림(26)은 용액 상태 조정 단계(30) 형태의 철 침전 단계를 통해 침출 단계(14)로 재순환시킨다. 단계(30)에서, 황철석 산화 단계(16)에서 얻은 가용성 황산 제2철을 침전시켜서, 석회석과 탄산칼슘을 첨가하여 적철광과 석고를 형성함으로써(반응식 6), 황과 철을 공정으로부터 제거한다. 석회석의 첨가량을 조절하여 용액 중 철 농도를 대략 2 g/l로 유지시킴으로써 제 2 구리 형태의 구리가 침전되는 것을 방지한다. 적철광/석고 슬러리를 여과하고 잔류물을 세척한 후에, 찌꺼기로 폐기 처분한다. 이어서, 용액을 상기 단계(14)로 재순환시킨다.

공정 전반에 걸쳐 오염물질이 축적되는 것을 방지하기 위해, 스트림(26)의 일부분(32)을 추출물 회로(34)로 재순화시켜서 Mn, Cd, Ni, Co 등과 같은 오염물질을 분리시킨다(예를 들면 추출물 용액 pH를 상승시켜 조절된 방식으로 침전시키는 방법을 통해 분리시킨다).

제 1 방법 실시예

이하에서는, 최적의 공정 경로를 본 발명에 의한 제 1 방법의 바람직한 실시예를 통해서 설명하고자 한다.

실시예 1

사전 평가로서, 제 1 정광으로부터 금을 추출하는 방법을 3가지 상이한 단계로 수행하였다: 즉, 유비철석 침출, 황철석 침출(1) 및 황철석 침출(2). 다음과 같은 실험 테스트 보고서에는 상기 3가지 단계의 절차 및 결과가 자세히 설명되어 있다. CON1 01은 유비철석 침출 및 황철석 산화반응(1)을, CON1 02는 황철석 산화반응(2)을 언급한 것이다. 제1 정광을 P80=30μ으로 분쇄하고 As 침출 단계로 처리한 후에 황철석 산화 반응 단계로 처리하였다.

목적

본 실시예의 목적은 IRGP를 단일 내화 Au 정광에 적용하는 것이다. 광석 샘플을 분쇄 및 농축하기 위해 야금 실험실에 제공하였다.

절차

본 실험은 두 부분으로 수행하였으며, 7.5 L 티탄 절연 탱크에서 실시하였다. 제1 부분은 As 침출 부분으로서, 통상의 혼합기를 사용하였다. 제 2 부분은, 황철석 산화 부분으로서, 편평한 블레이드 터어빈과 살포 장치를 사용하였다.

제 1 부분: As 침출

"프로펠러" 교반기를 구비한 7.5L 티탄 반응기에서, 200 g/l의 NaCl, 50 g/l의 $CaCl_2$를 사용하여 pH<0.5의 중성 염수 3.5L를 제조하였다. 또한, 200 g/l의 NaCl, 50 g/l의 $CaCl_2$ 및 75 g/l의 $CuCl_2$ 형태의 Cu를 사용하여 pH<0.5인 "상승(boost)" 용액을 제조하였다. 필요에 따라서, 수 그램의 구리 덴드라이트를 첨가하여 Eh를 580 내지 600 mV 범위로 조정하였다. 상승 용액은 80℃의 온도로 유지시켰다.

침출 반응기를 105℃로 가열한 후에, 300 그램 당량의 무수 정광을 염수에 첨가하였다. 필요에 따라서 15분 경과 후에 진한 염산을 현탁액에 첨가하여 pH를 <0.5로 조정하고 t=0에서 샘플을 취하였다. 산이 전부 첨가된 것을 확인하였다(시간, 첨가 부피, 침출 탱크 내 부피).

Eh 및 pH를 측정하고, 상승 용액을 2.5l/시간의 속도로 서서히 첨가하면서 Eh가 530 mV를 초과하지 않도록 모니터하였다. As, Fe, Cu 분석을 위해 용액 샘플을 30분마다 채취하였다. Eh와 pH를 30분마다 모니터하였다.

Eh가 530 mV에 도달하여 안정해졌을 때, As 침출 단계는 완결된 것으로 간주하였다. 형성된 케이크를 고온의 염수(50 gpl NaCl, pH<1.0)으로 2회 세척한 후에 고온수로 여과액이 투명해질때까지 세척하였다. 이어서 케이크를 오븐에서 밤새 건조시켰다. 케이크를 $S_{(T)}$, $S_{(E)}$, As, Fe, Au 및 C에 대하여 분석하였다.

제 2 부분: 황철석 산화

7.5L 반응기에 편평한 블레이드 터어빈과 티탄 살포 튜브를 장착시켰다. 200 g/l의 NaCl, 50 g/l의 $CaCl_2$ 및 75 g/l의 $CuCl_2$ 형태의 Cu를 사용하고 8.8몰의 진한 염산을 첨가하여 pH<0.5로 조정한 염수 용액 10 리터를 침출 탱크에서 제조하였다. 상기 용액을 105℃로 가열하고, t=0에서 샘플을 채취한 다음, 제 1 부분인 As 침출 부분에서 생성된 건조 케이크를 탱크내에 넣었다. 15분 경과후에, 용액 샘플을 채취하여 Eh와 pH를 측정하였다. 기술 등급 HCl를 필요에 따라 첨가하여 pH를 <0.5로 조정하였다.

산소를 2 l/분의 속도로 주입하고, Eh와 pH를 30분마다 모니터하였으며, 매시간 Fe, As, Cu 분석용으로 샘플을 채취하였다. Eh가 3 시간동안 600 mV 이상으로 안정하고 용액중 Fe가 변화하지 않을때, 침출 단계는 완결된 것으로 간주하였다. 슬러리를 여과하였다. 형성된 케이크를 고온의 염수(50 gpl NaCl, pH<1.0)으로 2회 세척한 후에 고온수로 여과액이 투명해질 때까지 세척하였다. 이어서 케이크를 오븐에서 밤새 건조시켰다. 케이크를 $S_{(T)}$, $S_{(E)}$, As, Fe, Au 및 C에 대하여 분석하였다.

실시예 2

실시예 1로부터 얻은 정광 잔류물에 대해 다음과 같이 추가로 황철석 산화반응을 수행하였다.

목적

실시예 1로부터 얻은 데이터와 잔류물을 분석한 결과, 실험 종료시에 황철석 산화 반응은 완결되지 않은 것으로 나타났다. 개선된 염수 조성을 사용하는 본 실시예의 절차는 황철석을 산화시키기 위해 산소를 사용하는 Au 추출 방법의 효과를 증가시키고자 한 것이다.

결과

제 2 황철석 산화 단계는 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 향상된 금속 추출 결과를 나타내었다(독립적인 분석 결과).

표 2.

원소	산화 반응 1	산화 반응 2
As	79.6%	92.4%
Fe	72.2%	97.1%
Au	68.7%	93.3%

절차

7.5L 반응기에 편평한 블레이드 터어빈과 티탄 살포 튜브를 장착시켰다. 100 g/l의 NaCl, 250 g/l의 $CaCl_2$ 및 100 g/l의 $CuCl_2$ 형태의 Cu를 사용하고 진한 염산을 첨가하여 pH<0.5로 조정한 염수 용액 5 리터를 침출 탱크에서 제조하였다. 상기 용액을 105℃로 가열하고, t=0에서 샘플을 채취한 다음, 제 1 부분인 As 침출 부분에서 생성된 건조 케이크를 탱크내에 넣었다. As 침출/황철석 산화반응 생성물을 탱크내로 도입시켰다. 15분 경과후에, 용액 샘플을 채취하여 Eh와 pH를 측정하였다. 진한 HCl를 필요에 따라 첨가하여 pH를 <0.5로 조정하였다.

산소를 2 l/분의 속도로 주입하고, Eh와 pH를 30분마다 모니터하였으며, 매시간 Fe, As, Cu 분석용으로 샘플을 채취하였다. Eh가 3 시간동안 600 mV 이상으로 안정하고 용액중 Fe가 변화하지 않을때, 산소 유입을 중단하고 Eh를 모니터하였다. Eh가 600 mV 이상에 머무를때, 침출 단계는 완결된 것으로 간주하였다.

슬러리를 여과하였다. 형성된 케이크를 고온의 염수(50 gpl NaCl, pH<1.0)으로 2회 세척한 후에 고온수로 여과액이 투명해질 때까지 세척하였다. 이어서 케이크를 오븐에서 밤새 건조시켰다. 케이크를 $S_{(T)}$, $S_{(E)}$, As, Fe, Au 및 C에 대하여 분석하였다.

결과

실시예 1 및 2의 실험을 통해서 얻은 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3.

	지속기간 (시간)	T (℃)	Eh(mV) (g)	pH (g)	Fe누적량 (g/l)	As누적량 (g/l)	Fe	As
Ars	0.0	105	#N/A					
	0.3	105	#N/A	0.4	2.5	0.0	2.5	0.00
	0.7	105	505	<0.5	2.8	0.00	2.8	0.00
	1.2	105	512	<0.5	3.3	0.00	3.3	0.00
	1.6	105	518	<0.5	3.6	0.00	3.6	0.00
	2.1	105	527	<0.5	4.0	4.16	4.0	0.42
	2.4	105	525	<0.5	4.3	4.11	4.3	0.41
	2.9	105	528	<0.5	4.4	4.12	4.4	0.41
	3.4	105	531	0.2	5.0	4.20	5.0	0.42

황철석 산화 반응 1	0.25	3.7	105	580	0.4	6.0	4.20	1.0	0.00
	1.25	4.7		602	0.5	7.8	4.20	2.9	0.00
	2.25	5.7	105	606	0.6	9.6	4.20	4.6	0.00
	3.25	6.7	105	597	0.5	12.0	9.20	7.0	0.50
	4.25	7.7	105	602	0.5	15.0	9.20	10.0	0.50
	5.25	8.7		607	0.4	17.0	9.70	12.0	0.55
	6.25	9.7	105	606	0.5	18.5	9.20	13.5	0.50
	6.75	10.2	105	620	0.5	18.5	9.20	13.5	0.50
	9.75	13.2	105	609	0.7	21.2	11.20	16.3	0.70
	10.75	14.2	100	616	0.7	22.7	11.70	17.8	0.75
	11.75	15.2	100	616	0.6	24.7	12.20	19.8	0.80
	12.75	16.2	105	612	0.6	26.2	13.20	21.3	0.90
	13.75	17.2	105	623	0.6	26.7	13.20	21.8	0.90
	15.75	19.2	105	625	0.6	28.5	13.20	23.5	0.90
P	0.75	19.9	105	661	0.2	29.6	13.20	0.5	0.00
	1.75	20.9	105	661	0.2	31.7	13.20	1.5	0.00
	2.75	21.9	105	661	0.3	32.8	13.20	2.0	0.00
	3.75	22.9	105	674	0.3	33.9	13.20	2.5	0.00
	4.75	23.9	105	664	0.5	36.1	13.20	3.5	0.00
	5.75	24.9	104	665	0.4	37.2	13.20	4.0	0.00
	7.25	26.4	102	670	0.4	38.3	13.20	4.5	0.00
	8.25	27.4	104	675	0.4	39.4	13.20	5.0	0.00
	9.25	28.4	103	673	0.3	39.4	13.20	5.0	0.00
	10.25	29.4	103	671	0.4	40.5	13.20	5.5	0.00
	12.25	31.4	105	669	0.7	41.6	13.20	6.0	0.00
	13.25	32.4	105	673	0.7	41.6	13.20	6.0	0.00
	13.75	32.9	105	664	0.8	41.6	13.20	6.0	0.00

금 추출 결과를 도 3에 도시하였다.

실시예 3

본 실험에서는, 제 2의 정광으로부터 다음과 같은 3개의 연속 단계를 통해 금을 추출하였다: 단계 1(유비철석 및 황철석 침출), 단계 2(산소를 사용한 황철석 침출) 및 단계 3(염소를 사용한 황철석 침출).

목적

As 침출에 대한 정찰 실험 이후에, 본 실험 절차는 제 2의 정광을 $CaCl_2$ 250 g/l와 Cu 100 g/l 염수를 사용하여 "올인원" 방식으로 처리하고자 하는 것이다. 고체 하중량은 200 g/l로 설정하였다.

결과

염소 산화 반응은 하기 표 4에 나타낸 바와 같다.

표 4.

	Au 추출(누적량)
공기+산소	59%
염소	87%
합계	95%

절차

본 실시예의 절차는 터어빈 교반기를 구비한 7.5 리터 반응기에서 수행하였다. 다음과 같은 조성의 염수 5 l를 제조하였다: NaCl 100 g/l, $CaCl_2$ 250 g/l 및 Cu 100 g/l, 진한 염산을 첨가하여 pH를 <0.5로 조정하였다.

제 1 부분: 유비철석 침출

교반기 rpm을 90%로 하여, 염수를 90℃로 가열하였다. 용액 샘플을 차후 참조용으로 채취하였다. 1000 g 당량의 건조된 "입수한 그대로의" 정광(P80 약 37μ)을 염수에 첨가하였다. t=0에서 샘플을 채취하고 15분후에 Eh 및 pH를 기록하였다.

반응기에 공기를 2 l/분의 속도로 주입하였다. Eh와 pH를 30분마다 모니터하고 용액 샘플을 As, Fe 분석용으로 채취하였다. Eh와 용액중의 Fe가 안정해졌을때, 기류를 차단시켰다. Eh가 20 mV 이상 하강할 경우에는, 공기의 도입을 2시간동안 재개하였다. Eh가 20 mV 이상 하강하지 않을 경우에는, 약 100 g의 고체 샘플을 채취하고 공기를 산소로 바꾸어서 공급하였다.

제 2 부분: 황철석 산화 반응

온도를 105℃로 상승시켰다. 샘플 채취와 측정 빈도를 1 시간 간격으로 변화시켰다. 산소를 터어빈 교반기 아래로 2 l/분의 속도로 주입하였다. 용액 중의 Eh와 Fe가 안정해졌을때, 산소 공급을 중단하였다. Eh가 20 mV 이상만큼 하강한 경우, 산소 주입을 2시간동안 재개하였다. Eh가 20 mV 이상 하강하지 않을 경우, 실험은 완료된 것으로 간주하였다.

현탁액을 여과하고, 케이크를 산성 염수로 2회 세척한 후에, 투명한 여과액이 얻어질때까지 고온수로 세척하였다. 세척된 케이크를 건조시키고 평량하였다. 잔류물을 As, Fe, Cu, 원소 S, 총 S 및 Au에 대해 분석하였다. 최종 용액 샘플도 Au에 대해 분석하였다.

제 3 부분: 황철석 염소화 반응

Au 추출 효과를 향상시키기 위해서, 염소원으로서 차아염소산염을 사용하는 황철석 염소화 반응으로 실험을 확장하였다. 산소를 사용한 황철석 산화반응으로부터 얻은 잔류물을 위와 동일한 조성을 갖는 염수 4 l에 넣었다. 온도를 100℃ 이상으로 상승시키고, 차아염소산염 50 g을 30분마다 첨가하였다. Fe 농도를 모니터하였다. Fe 농도가 차아염소산 첨가후에도 변하지 않고 Eh가 안정할 경우, 실험은 완결된 것으로 간주하였다.

현탁액을 여과하고, 케이크를 산성 염수로 2회 세척한 후에, 투명한 여과액이 얻어질때까지 고온수로 세척하였다. 세척된 케이크를 건조시키고 평량하였다. 잔류물을 As, Fe, Cu, 원소 S, 총 S 및 Au에 대해 분석하였다. 최종 용액 샘플도 Au에 대해 분석하였다.

결과

표 5.

	지속 기간 (시간)	Eh (mV)	pH (g/l)	Fe	총 Fe (g)
	1.1	464	0.41	11.2	56.0 g
	2.0	470	0.36	18.9	94.5 g
	3.0	470	0.23	20.3	101.5 g
	4.0	477	0.49	19.8	99.0 g
	5.0	473	0.49	18.9	94.5 g
	6.5	473	0.41	20.2	101.0 g
	7.5	472	0.53	22.4	112.0 g
	8.5	474	0.05	22.0	105.6 g

	9.5	473	0.53	20.0	100.0 g
	10.5	482	0.61	20.4	112.2 g
	12.0	494	0.38	21.4	117.7 g
	13.0	485	0.71	21.0	115.5 g
	14.0	492	0.65	20.3	111.7 g
	15.0	491	0.71	22.0	121.0 g
	17.0	500	0.22	23.0	124.2 g
	18.0	501	0.52	20.6	109.2 g
	21.0	517	0.15	23.3	121.2 g
산소	22.5	522	0.59	21.3	106.5 g
	23.5	537	0.64	18.7	93.5 g
	24.5	552	0.64	16.3	81.5 g
	26.0	571	0.86	14.3	71.5 g
	27.0	613	0.69	14.8	74.0 g
	28.0	645	0.73	15.8	79.0 g
차아염소산염	28.5	630	0.77	16.2	164.8 g
	31.0	661	0.35	17.7	172.7 g
	32.5	660	0.40	17.8	173.2 g
	33.5	691	0.10	18.0	174.3 g
	34.5	667	< 0.1	21.7	193.9 g
	35.5	664	< 0.1	21.3	191.8 g
	37.0	667	< 0.1	21.7	193.9 g
	39.0	684	#N/A	23.5	203.4 g
	40.0	#N/A	#N/A	21.3	191.8 g

금 추출 결과를 도 4에 도시하였다.

제 2 방법

제 2 방법을 실시예에 의거하여 상세히 설명하기에 앞서, 도 5를 참조하여 제 2 방법을 개괄적으로 살펴보고자 한다.

도 5에서, 공정에 공급할 귀금속 정광(10)은 함황 광석의 채굴, 분쇄 및 부양에 의해서 얻은 것이다. 제 2 방법에서, 상기 정광은 탄소 함량이 높거나(예를 들면 2-20 중량% 탄소), 탄소 함량이 낮거나 탄소를 함유하지 않은(예를 들면 2 중량% 이하) 금 함유 유비철석일 수 있다. 정광을 볼밀(12)에서 분쇄한 후에, 비소 침출 단계(14) 형태의 오염물질 산화 반응 단계로 공급한다.

바람직한 비소 침출 단계를 이하에 도 6과 도 7 및 실시예 11과 12에 의거하여 더욱 상세히 설명하였다. 침출은 단일 단계로(예를 들면 하나 이상의 처리 유닛, 용기 또는 탱크 사용) 수행할 수 있지만, 대개는 다단계(2단계) 공정으로 실시한다. 각 단계는 병류식 또는 역류식 및 상류식과 하류식으로(공지의 형태) 구성된 하나 이상의 처리 유닛, 용기 또는 탱크를 포함할 수 있다.

어떤 경우에도, 침출 단계(14)에서는, 높은 산성 환경이 유지된다(유비철석으로부터 비소를 침출시키기 위해서는 용액의 pH가 낮은 것이 바람직하므로 pH 1 이하인 것이 좋다). 산 환경은 단지 함황 토질을 산화시킴으로써 얻고/얻거나(예를 들면 용액중에서 함황 토질내의 황이 황산염으로 산화되는 경우), 비오염성 산을 첨가할 수도 있다(예를 들면 황산 또는 염산).

또한, 제 2 방법에서 침출 용액의 Eh는 0.4 볼트 이상으로 유지시켜서 (도 8 참조) 오염물질(예: 비소)을 가용화시킨다. 도 6과 도 7 및 실시예와 관련하여 이하에 설명한 바와 같이, 침출 공정은 2단계를 포함한다. 제 1 침출 단계에서, 용액의 Eh를 주의깊게 조절하여 비소를 비교적 난용성인 +5 상태가 아닌 +3 산화 상태로 산화시키고 가용화시키되, 유비철석 내의 황철석을 실질적으로 산화시키지 않도록 한다. 제 2 침출 단계에서는, 산화제(예: 산소, 공기, 염소, 과산화수소 등)를 첨가하여 용액의 산화 전위를 상승시킴으로써, 황철석을 산화시킨다(이와 동시에 잔류하는 비소는 +5 산화 상태로 산화된다). 제 2 방법의 제 2 침출 단계에서는, 산(예: 황산)을 조절된 방식으로 첨가하여 비소를 가용화시키는데 충분한 정도로 용액의 pH를 저하시키는 방법으로 As(V)를 용액에 유지시키거나, 침전된 형태로 유지시켜서 황철석 잔류물과 함께 공정으로부터 배출시킬 수 있다.

여기서도, 처리 용액은 수성 염화 제 2 구리 용액으로서, 클로라이드 농도는 7-8 몰/리터인 것이 바람직하다. 또한, 구리는 침출 시약으로서, 그리고 전자 전달제로서 작용한다.

또한, 함황 토질의 탄소 함량이 높은 경우에(예를 들면 2 중량% 이상),차폐용 계면활성제를 단계(14)에서 첨가하여 용액내로 침출된 귀금속이 탄소 상에 흡착되는 것을 방지할 수 있다.

1 이하의 산 pH에서, 0.45 내지 1.25 볼트 범위의 조절된 Eh하에, 가장 적합하게는 약 0.5 볼트의 Eh에서, 황철석의 황화물을 용액의 특성을 간섭하는 황산염으로 산화시키는 일 없이, 비소는 산화되어 용액중으로, 바람직하게는 +3 산화 상태로 용출될 수 있다.

제 1 침출 단계에서, 유비철석 정광을 예정된 기간동안(이하의 실시예에 기재한 바와 같음) 소정량의 비소가 유비철석으로부터 용출될 때까지 침출시킨다(통상적으로 제 1 침출 단계에서는 총량의 약 85%가 침출되고, 제 2 침출 단계에서는 총량의 10%가 추가로 침출됨). 어떤 경우에도, 침출되는 양은 침출된 비소를 분리시켜서 차후에 통상의 제련 또는 배소 기법으로 처리하거나 폐기된다는 가정하에서(이하에 설명함), 침출된 유비철석 내의 허용 가능한 잔류 농도에 의해 측정된다. "정련된 유비철석" 또는 "정련된 함황 토질"이라는 용어는 이러한 의미로 해석된다.

따라서, 제 2 방법에서, 용액의 pH와 Eh는 비소와 다가 화학종 Cu(II)(토질로부터 비소를 산화시키고 용출시킴)가 용액에 존재하되 제 1 침출 단계에서는 용액으로부터 침전하지 않을 정도로 조절된다.

또한, 방법의 실시 조건은, 용액을 비소 침전 단계로 공급할 때까지, 고체/액체 분리 단계(정련된 유비철석 고체를 용액으로부터 분리시키는 단계)에서 비소가 용액에 남아있도록 조절된다. 도 5에서, 이러한 단계는 농축 단계(16)으로서 개략적으로 도시되어 있다. 도 6과 도 7에 도시된 방법에서, 농축 단계는 제 1 침출 단계 이후에 사용된다. 농축 단계(16)에서, 정련된 유비철석 고체를 응집시키고(즉, 응집제를 첨가함), 그 고체는 하류 스트림(18)로서 적출하며, 상청액에 함유된 비소 및 귀금속은 농축 단계로부터 상류 스트림(20)으로서 배출된다. 도 5에서, 하류 스트림 또는 슬러리(18)은 이어서 고체-액체 분리 단계(22)로 공급되고, 이 단계에서 통상적으로 고체는 공지의 여과 장치를 사용하여 용액으로부터 여과한다.

수득한 여과액(24)을 상류 스트림(20)으로 복귀시키는 한편, 여과된 고체(즉, 정련된 유비철석)(26)은 통상의 배소 단계(28) 및 통상의 시아나이드 침출 단계(30)으로 공급하여 남아있는 귀금속을 금 생성물(32)로서 회수한다.

비소 침출 단계(14)에서 귀금속의 용출 정도에 따라, 금(및 기타 귀금속)은 합쳐진 액체 스트림(34)(스트림 20과 24의 합류)으로서 처리되어 인라인 귀금속 회수 단계(36)을 통해 회수될 수 있다. 상기 회수 단계는 활성탄으로 충전된 하나 이상의 컬럼을 포함하며, 유동층으로 배열된 활성탄에 용액을 상향 통과시킨다. 용액중에 용해된 금(또는 기타 귀금속)은 탄소 상에 흡착되는 반면, 용액에 용해된 비소는 상기 컬럼을 상류 액체 스트림(38)으로서 통과한다. 이어서, 금을 함유한 활성탄을 주기적으로 제거하여 금 생성물 스트림(40)으로서 (금 생성물 스트림(32)와 함께) 금 회수 단계(예를 들면 소성 또는 탄소 생성물의 용출 단계)로 공급한다.

금속 회수 단계(36)으로부터, 용액(용해된 비소 포함)(38)을 비소 침전 단계(42) 형태로 된 오염물질 침전 단계로 공급한다. 단계(42)는 통상 pH 1.5-3에서 실시한다. 단계(42)에서는 산화제(예: 공기, 산소, 염소 등)를 용액내로 도입하여(예: 살포), 용액의 산화 전위(Eh)를 상승시킴으로써, 용해된 비소로 하여금 침전, 대개는 불용성 비산철 침전물(즉, $FeAsO_4$ 또는 스코로다이트)을 형성하도록 한다. 오염물질이 예를 들어 안티몬을 포함할 경우에, 그 오염물질은 불용성 형태인 안티몬산철을 형성할 것이다. 오염물질의 침전이 형성됨에 따라서, 산이 생성되므로 알칼리를 첨가하여 산을 소모함으로써 최적의 용액 pH와 Eh를 유지시킬 수 있다. 통상적으로, 알칼리는 탄산칼슘, 산화칼슘과 같은 알칼리 염이며, 알칼리를 사용하면 처리액에서 황산염을 석출시킬 수 있다는 또 다른 장점도 얻을 수 있다.

제 2 방법에서, 산화제와 알칼리 첨가량을 조절하여 오염물질 침전 단계(42)에서 모든 오염물질이 침전될때까지 최적의 pH와 Eh 수준을 유지시키도록 한다. 이어서, 용액의 pH와 Eh 수준을 필요에 따라 침출 단계(14)에서의 해당 수준으로 복귀시킴으로써, 오염 물질 침전 단계 이후에, 용액을 침출 단계로 재순환시킬 수도 있다.

또한, 제 2 방법의 침전 단계에서, 산화제는 제1 구리 형태의 구리를 제2 구리 형태의 구리로 산화킴으로써, 상기 화학종을 재생시켜 재순환 및 재사용을 가능하게 한다. 따라서, 용액의 Eh와 pH를 조절함으로써 다가 화학종의 재산화를 촉진시

킴과 동시에 다가 화학종을 용액에 항상 남아 있도록 함으로써, 공정 전체로 보아 구리가 +1 산화 상태와 +2 산화 상태로 번갈아 존재하여 전자 전달제 및 침출시 침전물로서 작용하도록 한다는 것이 유리한 특징이다. 다가 화학종의 재생은 경제적으로도 유리하고, 공정을 간소화시키며, 질량 평형도 완벽하게 할 수 있다.

비소를 침전시킨 후에, 비소 침전물을 고체/액체 분리 단계에서 처리액으로부터 분리시킨다. 도 5에서, 이 침전물은 고체(비소 침전) 하류 생성물(46)을 생성하는 추가의 농축 단계(44)로 도시되어 있으며, 이어서 고체-액체 분리 단계(48)에 공급된다. 상청액 상류 스트림(50)이 농축 단계(44)로부터 배출된다. 고체-액체 분리 단계(48)에서, 통상적으로 비소 침전물을 여과 장치를 사용해서 여과 제거함으로써 비소 폐기물(52)를 생성한다. 여과액은 상류 스트림(50)에 액상의 흐름(54)로서 복귀된다. 이어서, 합쳐진 액체 스트림(56)을 추가의 귀금속 회수 단계(58), 예를 들면 활성탄 컬럼 등에 공급하여 단계(36)에서 회수되지 않은 금속을 회수한다. 대안으로서, 단계(58)을 단계(36) 대신에 사용할 수도 있다. 수득한 귀금속과 활성탄 스트림(60)을 다른 귀금속 회수 스트림(40, 32)와 합치는 한편, 용액 상류 스트림(62)는 비소 침출 단계(14)로 재순환시키면 폐쇄된 형태의 회수 처리 루프가 이루어진다.

공정 전반에 걸쳐 오염물질이 축적되는 것을 처리하기 위해, 일부분의 재순환스트림(62)을 추출물 회로(64)로 재순환시켜서 비소 침전 단계에서 회수되지 않은 오염물질과 경우에 따라서는 다른 오염물질, 예를 들면 Mn, Cd, Ni, Co 등을 분리시킬 수 있다.

이상에서 제 2 방법을 개괄적으로 살펴보았으며, 바람직한 제 2 방법의 실시양태를 도 6 및 7과 관련하여 이하에 설명하고자 한다.

도 6은 단일 내화성 함황 토질을 처리하기 위한 방법의 공정도를 도시한 것이다. 도 6에서, 도 5의 처리 단계와 유사한 단계는 유사한 도면 부호를 사용하여 나타내었다. 도 5의 방법과 유사한 방식으로, 금을 함유하고 탄소 함량이 낮거나 높은 유비철석 정광(즉, 단일 내화성 토질)을 준비하여 분쇄한다(10,12). 이어서, 분쇄된 정광을 바람직한 침출 공정에 공급한다. 바람직한 침출 공정은 2개의 단계, 즉, 제1 유비철석(FeAsS) 침출 단계(70) 및 제 2 황철석(FeS_2) 침출 단계(72)로 이루어진다.

유비철석 정광을 제 1 침출 단계(70)에 공급하는데, 여기서 침출 조건은 정광내의 비소만을 산화시켜서 용액내로 침출시키고 정광의 황철석 성분은 산화시키지 않도록 조절된다. 여기서, 제 1 침출 단계(70)의 침출 조건은 산화 전위 Eh가 약 0.5 볼트이고, 용액의 pH가 1 이하이며, 용액의 온도가 약 105℃로 유지되도록(단, 제 1 침출 단계(70)은 80℃ 내지 105℃ 범위의 온도에서 실시할 수 있음) 조절된다. 본 발명자들은 이러한 조건이 비소를 용액내로 침출시키는데 최적이라는 것을 발견하였다. 이하의 실시예 11에서 설명하는 바와 같이, 약 6 시간 동안 침출을 실시한 후에, 유비철석 정광의 총 비소 성분 중 약 85%가 용액 내로 침출되었다.

소정량의 비소가 용액 내로 침출되었을 때, 용액과 비소가 제거된 유비철석을 도 5에 도시된 방법과 유사한 방식으로 농축 단계(16)로 공급한다. 정련된 유비철석 고체는 응집시켜서 하류 스트림(18)으로서 적출하는 한편, 비소가 함침된 상청액은 농축기로부터 상류 스트림(20)으로 배출시켜서 비소 침전 단계(42)에 공급한다.

이제 제 2 방법에서는, 정련된 유비철석 고체 스트림(18)을 황철석을 침출하기 위한 제 2 침출 단계(72)에 공급한다. 제 2 침출 단계에서 산화 조건은 제 1 침출 단계의 조건보다 더 심하다. 여기서, 산소와 같은 산화제를 용액에 살포하여, 산화 전위 Eh를 0.6 볼트 이상, 대개는 0.8 볼트 이상으로 증가시킨다. 또한, 제 2 침출 단계에서 용액의 온도는 약 105℃로 유지시킨다. 제 2 침출 단계에서 용액의 pH는 여전히 pH 1 이하로 유지된다.

제 2 침출 단계에서는 산이 소모되기 때문에(즉, Cu(II)와 Fe(III)이 각각 Cu(I)과 Fe(II)로 환원됨), 주기적으로 또는 연속적으로 황산, 염산 또는 공정에 화학적인 간섭을 하지 않는 산을 공급할 필요가 있을 수 있다. 그러나, 보충용 산의 필요 여부는 황철석의 용출에 의해 충분한 황산이 생성되었는지 여부에 좌우된다. 제 2 침출 단계에서 pH를 낮게 유지시키면, 필요에 따라 As(V)를 가용화시키는데도 도움이 된다.

제 2 침출 단계에서는, 함황 토질을 황산염으로 산화시키고, 철을 Fe(III)로서 용액 중으로 용출시키며, 유비철석에 남아 있는 비소의 일부분도 용액 내로 용출시킨다. 본 발명자들은 총 비소 성분의 10%가 용액 내로 침출됨으로써, 침출 공정 이후에 최종적으로 잔류하는 비소는 정광 원료의 총량 대비 5% 이하가 된다는 것을 발견하였다. 이는 공정으로부터 배출된 잔류물을 안전하게 폐기시킬 수 있을 정도로 충분히 낮은 비소 농도에 부합된다.

제 2 침출 단계에서 얻은 침출된 생성물은 스트림(74)로서 도 5에 도시된 것과 유사한 고체-액체 분리 단계(22)에 공급되어, 잔류하는 고체를 용액으로부터 여과하고 여과액 스트림(24)을 상류 스트림(22)로 복귀시켜 그 스트림과 합쳐서 비소 침전 단계(42)에 공급한다. 이어서, 단계(22)에서 여과된 고체 잔류물을 스트림(76)으로서, 여과된 고체 또는 슬러리 형태인 찌꺼기로 처리한다. 대안으로서, 잔류 금속 회수를 위해 고체를 더 처리할 수도 있다. 물을 단계(22)에 첨가하여 공정 중 수분 함량을 유지시키고/시키거나 공정 잔류물과 함께 손실되는 물을 보충할 수 있다.

단일 내화성 유비철석 및 황철석의 금 또는 다른 귀금속은 현저한 정도로 탄소와 결합하지는 않으므로, 제 1 침출 단계 및 제 2 침출 단계에서 모두 용액 내로 용출되고, 이에 따라 공정 회로에서 회수될 수 있다.

도 6에 도시한 방법에서, 비소 침전 단계(42)에서는, 용액의 pH를 약 2 내지 3으로 조정하고(예를 들면 탄산 칼슘을 첨가해서 조정함), 공기 또는 산소와 같은 산화제를 용액에 첨가해서 비소를 가용성 +3 형태로부터 불용성 +5 형태로 산화시킨다. 철(III)은 제 2 침출 단계에서 황철석의 산화반응을 통해 용액에 존재하기 때문에, 비소가 스코로다이트($FeAsO_4$)로서 석출된다는 장점이 있다. 또 다른 장점으로는, 황화물이 제 2 침출 단계에서 황산염으로 산화되기 때문에, 탄산칼슘을 첨가하여 비소 침전 단계의 용액 pH를 상승시키고, 황산염을 황산칼슘으로서 석출시킬 수 있다.

이어서, 비소/고체 침전물을 처리 용액과 함께 스트림(78)로서 고체-액체 분리 단계(48)에 공급하여, 역서 고체를 용액으로부터 여과한다. 고체 잔류물 스트림(80)은 통상적으로 $FeAsO_4$, Fe_2O_3 및 $CaSO_4$를 폐기 처분하는데(예를 들면, 매립) 적합한 형태로 포함한다. 고체는 슬러리로서 제거할 수 있으므로, 보충수를 단계(48)에 첨가할 수 있다. 따라서, 비소, 철 및 황은 유리하게도 원래의 유비철석 정광으로부터 폐기 처분이 용이한 형태로 회수된다.

비소 침전 단계의 조건은 침출 단계에서 용액내로 침출된 귀금속에 영향을 미치지 않으므로, 분리된 용액(56)은 이제 도 5에 도시된 방법과 유사한 방식으로 귀금속 회수 단계(58)에 공급할 수 있다. 단계(58)은 활성탄을 수용한 하나 이상의 컬럼을 포함하며, 그 활성탄상에 귀금속, 특히 금이 흡착된다. 또한, 주기적으로 금 생성물 스트림(60)을 단계(58)로부터 제거하여 금을 회수한다(소성 또는 금을 흡착한 탄소를 용출시킴으로써 회수함).

도 5에 도시된 방법과 같이, 단계(58)에서 유래한 용액 상류(62)는 침출 공정으로 재순환시키며, 재생된 스트림의 일부분은 추출물 회로(64)로 배출시켜서 공정상 축적될 수 있는 오염물질을 분리 제거함으로써, 오염물질 부산물 스트림(82)을 생성한다.

제 2의 방법에서, 용액의 재순환류(62)를 분할하여 제 1 침출 단계 재순환 성분(84)와 제 2 침출 단계 재순환 성분(86)을 생성한다. 염화구리 처리액의 경우에, +2 산화 상태의 구리는 각각의 침출 단계로 재순환시켜서 제 1 침출 단계에서 유비철석의 침출과 제 2 침출 단계에서 황철석의 침출에 참여한다.

도 7을 참조하면, 이중 내화성 함황 토질을 생산하기 위한 제 2 방법의 공정도가 도시되어 있다. 도 7에서, 도 5 및 도 6에 도시된 방법의 단계와 유사한 처리 단계는 유사한 도면 부호를 사용해서 도시하였다. 또한, 도 7에 도시된 공정도의 상반부(즉, 점선위)는 도 6의 공정 단계와 동일하므로, 이 부분에 대해서는 다시 설명하지 않는다.

이중 내화성 유비철석에서, 귀금속(예: 금)은 통상 탄소와 결합되어 있으므로, 금은 제 1 및 제 2 침출 단계에서 쉽게 용액내로 침출되지 않는다. 따라서, 고체 스트림(76)은 고체 잔류물과 결합된 탄소/금 성분을 포함한다. 그러나, 용출 방법에 의해 실질적으로 비소, 철, 황 및 기타 오염 물질을 허용가능한 낮은 수준으로 감소시켰기 때문에, 침출 공정으로부터 배출되는 고체 잔류물을 배소 단계(28)에서 배소 또는 제련하는데 매우 적합하다.

배소 단계(28)에서,연료 및 공기를 고체 잔류물(76)과 함께 통상의 방식으로 배소 처리하여, 생성물 스트림(90)을 생성한 후에, 그 생성물 스트림을 공지의 방식으로 금 침출 단계(30)에 공급한다. 금의 침출은 통상적으로 배소된 고체를 염소 가스 또는 시아나이드(염소 가스가 시아나이드보다 낮은 독성을 갖기 때문에 바람직함)로 산화시킴으로써 실시한다. 제 2 방법에서 비소 침전 단계(42)로부터 유래한 일부분의 용액(92)을 회수하여, 금 침출 단계(30)에서 모든 공정에 따른 경제적인 효과를 창출할 수 있다.

배소 단계(28)의 배기 스트림(94)(통상 이산화탄소, 이산화황및 기타 So_x 가스 포함)를 1차 가스 세정 단계(96)에 공급한다. 상기 1차 가스 세정 단계는 통상 하나 이상의 스크러버(scrubber)를 포함하며, 여기서 물과 경우에 따라서는 재순환

세정수를 가스 스트림(94)와 접촉시킨다. 가스 스트림(98)내의 분진은 여과하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 분진은 염화금($AuCl_3$) 및 산화비소(AS_2O_3)를 포함할 수 있다. 이러한 분진은 다른 미립자와 함께 스트림(98)로서 고체 또는 용액 형태로 재차 비소 침전 단계(42)로 공급하여, 추가량의 비소와 금을 회수할 수 있다.

1차 가스 세정 단계(96)에서 배출되는 잔류 가스는 스트림(100)으로서 2차 가스 세정 단계(102)에 공급하는데, 세정 단계(102)는 통상 용액 중의 탄산칼슘을 SO_x 함유 가스와 접촉시키는 가스 스크러버를 포함한다. 따라서, 2차 가스 세정 단계(102)로부터 얻은 생성물 스림은 통상 황산칼슘 및 아황산칼슘을 포함한다.

금 침출 단계(30)에서 얻은 용해된 금을 함유한 침출 생성물(106)은 이제 고체-액체 분리 단계(108)로 공급하여 고체 잔류물로부터 금을 함유하는 금 함유 용액을 분리시킨다. 고체 잔류물 스트림(110)은 찌꺼기로서 폐기 처분하는 반면, 금을 함유한 상청액은 금 회수 단계(104), 통상 활성탄을 함유하는 컬럼에 공급한다. 탄소와 흡착된 금은 주기적으로 스트림(116)으로서 제거하여 금을 회수한다. 반면, 금이 거의 없는 용액(118)은 침출/비소 제거 단계로 재순환시켜서 스트림(34)와 합친다.

제 2 방법 실시예

이하, 제 2 방법에 대한 바람직한 실시예에 따라 제 2 방법에 대한 최적의 유동 경로를 설명하고자 한다. 후술하는 실시예에서, 카자흐스탄 소재의 바키르치크(Bakyrchik)로부터 입수한 고내화성 유비철석 정광을 처리하였다. 본 실시예의 목적은 바키르치크 광산으로부터 제공된 유비철석의 모든 샘플을 처리할 수 있도록 하는 공정을 개발하는 것이다.

실시예 4: 농축물 특성 규명

방법:

정광 6 kg을 초미세 분쇄법으로 처리하였다. 농축물의 입자 크기는 P_{100} 값으로서 20 미크론이었다.

표 6.

생성물	
레이저 미크론	통과하는 중량%
20	100
18	99
15	96
12	89
10	81
8	69
6	50
5	42
3	15

P_{100}이 20 미크론인 정광을 세개의 케이크 형태로 입수하였으며, 각 케이크의 함수율을 측정하였고, 그 평균치를 정광에 대한 함수율로서 사용하였다.

케이크 1

습윤 상태 샘플+ 종이: 113.84 g

건조 샘플+ 종이: 85.68 g

종이: 4.83 g

건조 샘플:80.85 g

함수율(%): 25.8%

케이크 2

습윤 상태 샘플+ 종이: 88.35 g

건조 샘플+ 종이: 66.65 g

종이: 4.83 g

건조 샘플:62.02 g

함수율(%): 25.9%

케이크 3

습윤 상태 샘플+ 종이: 86.41 g

건조 샘플+ 종이: 68.79 g

종이: 4.85 g

건조 샘플:63.94 g

함수율(%): 21.6%

평균 함수율은 24.4%로 측정되었다. 이로부터, 건조 정광 100 g은 계산에 따라 습윤된 정광 샘플 132.3g에 해당함을 알 수 있다.

실시예 5

산화반응에 의한 침출

P_{100}=20 미크론인 재분쇄된 샘플에 대하여 시험을 수행하여 산화 반응을 통해 비소가 침출된 초기 증거를 제공하였다. 바키르치크 광석 정광은 유비철석의 형태로 비소를 함유하는 것으로 알려졌다. 반응은 이 비소가 산화제로서 제2 구리 형태의 구리를 사용할 경우에 가용성으로 전환될 수 있는지 여부(따라서 선택적으로 제거 가능한지 여부)를 알아보기 위해 설계된 것이다.

방법

80 g/L Cu^{2+} ($CuCl_2$로서 205.13 g), 100 g/L $CaCl_2$, 200 g/L NaCl 및 30 g/L NaBr을 함유하는 용액 1L를 제조하였다. 습윤된 정광 140 g(함수율 약 24%, 즉, 건조 정광 105.8 g)을 상기 용액에 첨가하고 형성된 슬러리를 105℃에서 교반하였다. pH, Eh 및 Fe와 Cu 함량을 4시간에 걸쳐 측정하였다.

이어서, 고체를 뷰흐너(Buchner) 장치를 사용하여 여과하고, 여과액을 분석용으로 보존해두었다. 고체 케이크를 저 pH의 염수(약 0.5 L, 280 g/L, pH 0.3)로 세척하고, 얻은 습윤 케이크를 평량하고, 오븐에서 건조시킨 후 재차 평량하였다. 건조된 고체를 차후 분석용으로 보존해두었다.

결과 및 고찰

경시적으로 기록된 pH, Eh 및 Fe와 Cu 함량을 하기 표 5에 요약해서 기재하였다.

표 7.

시간(분)	pH	Eh(mV)	Fe(g/L)	$Cu^{총량}$(g/L)
0				
30	1.45	740	2.4	70.6
60	0.5	508	2.5	68
90	0.5	507	2.5	63
150	0.5	495	2.65	64
210	0.35	502	2.65	61
270	0.35	495	2.68	64
330	0.35	485	2.66	65

잔류물 분석 결과 As 농도는 0.66%인 것으로 밝혀졌다. 계산된 질량 손실 6.5%를 감안하여, As의 침출 효율은 82.3%이었다.

반응은 빠르게 진행되는 것으로 보였다. 반응 진행 초기 1시간내에 Eh와 pH가 현저하게 저하되는 것으로 나타났다. 이 시간 이후에, 반응은 안정화되었고 더이상 진행하지 않는 것으로 나타났다.

실시예 6

산화 반응에 의한 침출

본 실시예의 목적은 새로운 처리액이 사전에 침출 처리한 토질로부터 철/비소를 더 침출시키는지 여부를 알아보기 위한 것이다. 사전 침출 단계로부터 얻은 고체를 처리하면 유비철석이 더 제거되는 것으로 추측된다. 1차 처리액의 새로운 용액을 제조하여 사전에 실시한 침출 단계를 고체 공급 원료로서 침출 단계를 거친 토질을 사용하여 반복하였다.

방법

80 g/L Cu^{2+} ($CuCl_2$로서 102.55 g), 100 g/L $CaCl_2$, 200 g/L NaCl 및 30 g/L NaBr을 함유하는 용액 1L를 제조하였다. 사전 산화 단계로부터 얻은 침출 처리한 정광 30 g을 상기 용액에 첨가하고 형성된 슬러리를 105℃에서 교반하였다. pH와 Eh를 4시간에 걸쳐 측정하였다. 이어서, 고체를 뷰흐너 장치를 사용하여 여과하고, 여과액을 분석용으로 보존해두었다. 고체 케이크를 저 pH의 염수(약 0.5 L, 280 g/L, pH 0.3)로 세척하고, 얻은 습윤 케이크를 평량하고, 오븐에서 건조시킨 후 재차 평량하였다. 건조된 고체를 차후 분석용으로 보존해두었다.

사전 반응 단계로부터 얻은 고체 및 위와 같이 하여 얻은 고체로부터 샘플을 취하고, 원래의 정광을 Aqua-regia/퍼콜린산을 사용하여 침지시켰다. 이어서, 용액을 ICP를 이용하여 비소에 대해 분석하였다.

결과 및 고찰

경시적으로 기록된 pH와 Eh를 하기 표 8에 요약해서 기재하였다.

표 8.

시간(분)	pH	Eh(mV)
0	1.32	741
0	1.2	615
30	0.55	588
60	0.31	583
90	0.29	580
120	-	579
150	0.31	569

180	0.3	574
210	0.29	574
240	0.32	572

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 72.5 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 40.24 g

종이+ 여과지: 11.5 g

수득한 건조 케이크:28.74 g

회수된 고체에 있어서 비소에 대한 ICP 분석 결과는 하기 표 9에 요약하였다.

표 9.

	As	
	함량	추출
	(중량%)	(정광중 As%)
바키르치크산 정광	3.49	0
침출 단계 1	0.66	82.3
침출 단계 2	0.42	88.9

사전 침출 단계에서 관찰된 바와 같이, 반응은 빠르게 진행되는 것으로 나타났음, 1시간 경과후에 안정화되었다. 마찬가지로, 용액으로 공급되는 고체의 질량과 비교하였을때 회수된 고체의 질량의 감소와 더불어 Eh와 pH는 현저하게 감소하였다. 이는, 제 1 침출 단계로부터 얻은 잔류물에 여전히 추출 가능한 토질이 존재함을 시사한다. 공급 원료와 2단계의 침출 단계로부터 얻은 고체 잔류물의 비소 함량 분석 결과, 회수된 고체의 비소 함량이 점차 감소하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 결과는, 본 발명의 방법이 바키르치크산 정광 내부에 함유된 비소를 선택적으로 침출시키도록 재구성될 수 있다는 사실을 시사한다.

실시예 7

산화 반응에 의한 침출

본 실시예의 목적은 바키르치크산 광석으로부터 비소를 침출시키는데 사용된 조건을 재구성하고자 하는데 있다. 바키르치크산 광석에 함유된 비소의 약 65%를 용출시키는데 성공하였지만, 본 발명의 방법을 보다 높은 침출 성능을 얻도록 재구성하였다. 본 발명의 방법의 촛점을 2가지 영역에 두었다. 즉, 첫째는 침출액을 간단히 구성하는 것이고, 둘째는 반응을 다양한 온도와 출발 pH에서 수행하여 온도와 pH의 변화가 침출 효과에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

방법

80 g/L Cu^{2+} ($CuCl_2$로서 1025.64 g), 150 g/L $CaCl_2$(750 g) 및 150 g/L NaCl (750 g)을 함유하는 용액 5L를 제조하여 80℃에서 가열하였다. 이어서 이 용액을 1.5L씩 3등분하고, 각 용액을 사용하여 142.86g 당량의 습윤 정광(함수율 약 24%, 즉, 건조 정광으로 환산하여 108 g)에 대해 상이한 조건하에서 산화 반응에 의한 침출을 실시하였다.

산화 반응 침출 처리 용액 1: 80℃에서 침출 단계 실시

산화 반응 침출 처리 용액 2: 100℃에서 침출 단계 실시

산화 반응 침출 처리 용액 3: 80℃에서 침출 단계 실시, 초기 pH<0.4, Eh>550 mV

상기 용액들의 pH와 Eh를 2시간 반에 걸쳐서 측정하였다. 각각의 시험으로부터 얻은 샘플을 시간 간격을 두고 채취하여 철 및 구리 함량에 대해 분석하였다.

이어서, 고체를 뷰흐너 장치를 사용하여 여과하고, 여과액을 분석용으로 보존해두었다. 고체 케이크를 저 pH의 염수(약 0.5 L, 280 g/L, pH 0.3)로 세척하고, 얻은 습윤 케이크를 평량하고, 오븐에서 건조시킨 후 재차 평량하였다. 건조된 고체를 차후 분석용으로 보존해두었다.

각 반응으로부터 얻은 고체로부터 샘플을 채취하고, 원래의 정광을 침지시켜서 ICP를 이용하여 비소, 구리 및 철에 대하여 분석하였다.

결과 및 고찰

표 10.
산화 반응 침출 처리 1(80℃) 용액 분석

시간(분)	pH	Eh(mV)	Cu(g/L)	Fe(g/L)	As(ppm) ICP 측정	참조
0	2.15	720				고체 첨가
0	1.58	568	71	-	-	
30	0.95	535	77	0.79	824	
60	0.75	525	77	1.14	1033	
90	0.70	520	75	1.28	1152	
120	0.70	520	75	1.41	1216	
150	0.70	516	74	1.53	1308	

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 173.24 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 105.48 g

종이+ 여과지: 11.5 g

수득한 건조 케이크: 93.98 g

표 11.
산화 반응 침출 처리 2(100℃) 용액 분석

시간(분)	pH	Eh(mV)	Cu(g/L)	Fe(g/L)	As(ppm) ICP 측정	참조
0	1.88	735				고체 첨가
0	1.5	561	71	-	-	
30	1.1	525	79	1.75	1473	
60	1.05	528	79	1.85	1532	
90	0.98	529	80	2.0	1636	
120	0.94	525	84	2.0	1678	
150	0.89	528	85	2.14	1761	

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 170.3 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 113.32 g

종이+ 여과지: 11.5 g

수득한 건조 케이크: 101.82 g

표 12.
산화 반응 침출 처리 3(80℃, 저 pH) 용액 분석

시간(분)	pH	Eh(mV)	Cu(g/L)	Fe(g/L)	As(ppm) ICP 측정	참조
0	0.35	712				고체 첨가
0	0.8	564	71	-	-	
30	0.55	540	76	1.06	741	
60	0.43	532	74	1.41	975	
90	0.5	525	74	1.51	1082	
120	0.4	520	75	1.61	1162	
150	0.43	515	73	1.61	1181	

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 172.4 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 108.46 g

종이+ 여과지: 11.5 g

수득한 건조 케이크: 96.96 g

회수된 고체에서 비소, 구리 및 철에 대한 ICP 분석 결과를 하기 표 13에 요약하였다.

표 13.

	As%	Cu%	Fe%	As% 추출
정광	3.22	0.09	8.38	0.0
침출 1	1.07	0.31	5.22	71.1
침출 2	0.25	0.30	2.85	92.7
침출 3	1.57	0.30	5.40	56.2

위와 같은 결과를 통해서, 반응 속도는 80℃에서보다 100℃에서 현저하게 더 빠르다는 것을 명확히 알 수 있다.

실시예 8

철/비소 제거 방법

방법

사전 산화 반응으로부터 얻은 액체(10 L)를 용기로 복귀시키고 완만히 교반시키면서 80℃로 가열하였다. 상기 온도에 도달했을때, 액체의 pH와 Eh를 측정하고 샘플을 채취하였다. 이어서, 용액을 교반하에 통기 처리하고(100 L/시간), 액체의 pH와 Eh를 측정하고 그후로 30분마다 샘플을 채취하였다. 4시간후에, 제거 반응은 완결된 것으로 생각되었으며, 액체를 뷰흐너 장치를 사용해서 여과하고, 제거된 침전물을 필터 케이크로서 제거하였다. 습윤 케이크를 평량한 후에 오븐에서 24시간동안 건조시켰다. 이어서 건조된 케이크를 평량하고 샘플을 분석용으로 침지 처리하였다.

결과 및 고찰

시간 경과에 따른 액체의 pH와 Eh를 하기 표 14에 요약해서 기재하였다.

표 14.

시간(분)	pH	Eh	샘플번호	As(g/L)	Fe(g/L)	AAS Cu(g/L)	AAS Fe(g/L)	참조
0	0.7	500	1	2.8	3.7	88	3.7	부피: 10L
0	0.7	500	-	-	-	-	-	공기 100L/시간
30	1.1	510	2	2.3	3.6	90	3.3	
60	1.5	520	3	1.2	2.7	90	2.6	
90	1.6	525	4	0.6	2.4	91	2.2	
120	2.0	530	5	0.3	1.3	85	1.6	
150	2.1	535	-	-	-	-	-	
180	2.1	545	-	-	-	-	-	
210	2.2	555	-	-	-	-	-	
240	2.5	570	6	ND	0.5	88	<0.1	$Cu^{총량}$88, Cu^{2+} 88

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 257.2 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 128.94 g

종이+ 여과지: 11.5 g

수득한 건조 케이크: 117.44 g

침전의 분석 결과는 하기 표 15에 제시하였다.

표 15.

원소	농도
	(중량%)
As	19.0%
Fe	33.8%
Cu	1.5%

실험 기간 4시간에 걸쳐서, 철과 비소는 거의 100% 침전되었으며, 이와 동시에 산화 전위(Eh)는 후속 침출 절차에 사용하는데 충분히 높은 정도로 복귀되었다. Fe/As 몰 비율은 2.4이었으며, 이를 통해 다른 Fe 함유 화합물과 함께 FeAsS가 침전된 것으로 예측할 수 있다.

실시예 9

철/비소 제거 방법

방법

사전 산화 반응으로부터 얻은 액체(10 L)를 용기로 복귀시키고 완만히 교반시키면서 80℃로 가열하였다. 상기 온도에 도달했을때, 액체의 pH와 Eh를 측정하고 샘플을 채취하였다. 이어서, 용액을 교반하에 통기 처리하고(100 L/시간), 액체의 pH와 Eh를 측정하고 그후로 30분마다 샘플을 채취하였다. 4시간후에, 제거 반응은 완결된 것으로 생각되었으며, 액체를 뷰흐너 장치를 사용해서 여과하고, 제거된 침전물을 필터 케이크로서 제거하였다. 습윤 케이크를 평량한 후에 오븐에서 24시간동안 건조시켰다. 이어서 건조된 케이크를 평량하고 샘플을 분석용으로 침지 처리하였다.

결과 및 고찰

시간 경과에 따른 액체의 pH와 Eh를 하기 표 16에 요약해서 기재하였다.

표 16.

시간(분)	pH	Eh	샘플번호	As(g/L)	Fe(g/L)	AAS Cu(g/L)	AAS Fe(g/L)	참조
0	0.7	500	1	2.8	3.7	88	3.7	부피: 10L
0	0.7	500	-	-	-	-	-	공기 100L/시간
30	1.1	510	2	2.3	3.6	90	3.3	
60	1.5	520	3	1.2	2.7	90	2.6	
90	1.6	525	4	0.6	2.4	91	2.2	
120	2.0	530	5	0.3	1.3	85	1.6	
150	2.1	535	-	-	-	-	-	
180	2.1	545	-	-	-	-	-	
210	2.2	555	-	-	-	-	-	
240	2.5	570	6	ND	0.5	88	<0.1	$Cu^{총량}$88, Cu^{2+} 88

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 257.2 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 128.94 g

종이+ 여과지: 11.5 g

수득한 건조 케이크: 117.44 g

함수율: 128.26 g(47.8%)

실시예 10

재생된 슬러리 밀도가 낮은 처리액에 의한 침출

방법

습윤된 정광 90g 샘플(함수율 약 24%, 건조 정광으로 환산하여 68g)을 산화 반응으로부터 얻은 처리액(1.5 L)에 첨가하고, 형성된 슬러리를 100-105℃에서 교반하였다. 액체의 pH와 Eh를 모니터하고 4시간에 걸쳐서 30분마다 샘플을 채취하였다. 이 기간이 경과한 후에, 액체를 뷰흐너 장치를 사용해서 여과하고 필터 케이크를 제거하였으며, 습윤된 케이크를 평량한 다음 24시간동안 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 건조된 케이크를 평량하고 샘플을 분석용으로 침지 처리하였다.

결과 및 고찰

시간 경과에 따른 액체의 pH와 Eh 및 성분 함량을 하기 표 17에 제시하였다.

표 17.

시간(분)	pH	Eh(mV)	샘플번호	AAS Cu(g/L)	AAS Fe(g/L)	ICP As(g/L)	ICP Cu(g/L)	ICP Fe(g/L)
0	2.5	600	-	-	-			
10	1.8	555	-	-	-			
30	1.5	550	1	90	1.5			
60	1.3	545	2	89	1.1			
90	1.2	540	3	87	1.2			

120	1.1	540	4	67	0.8			
150	1.1	535	5	88	1.0			
180	1.0	535	6	85	1.0			
210	1.0	535	7	88	1.0			
240	1.0	536	8	87	1.1			

수득한 건조 케이크: 58 g

제 1 및 제 2 침출 단계 실시예

실시예 11

제 1 단계 침출

본 실시예의 목적은 연속적인 방법의 시뮬레이션을 통해서 회분식 시험에 사용된 작업 조건을 상업적인 규모의 작업에 적용할 수 있는지를 확인하기 위한 것이다. 또한, 본 실험은 대기압하에서 황철석의 산화 반응에 사용되는 재료를 제공한다.

도 8에 도시된 바와 같이, 실시예 5 내지 7의 회분식 공정과 유사한 조건하에서 연속적으로 작업할 경우에, As 추출 효율은 85%로 양립되는 결과를 제공하였다.

절차

7.5 리터 티탄 반응기를 사용하였으며, 제 1 반응기로부터 제 2 반응기가 상류식으로 연결되어 있고, 그 위에 보존 탱크가 상류식으로 연결되어 있다. 연속적인 작업 과정에서, 2 리터/시간의 용액을 연동 펌프를 사용해서 공급 탱크로부터 제 1 반응기로 공급하였다. 고체 첨가 속도는 144 g/h이었으며, 정광을 제 1 반응기에 10분마다 24 g(건조 중량 기준)의 회분식으로 첨가함으로써 얻어지는 속도였다.

처음에, 80 g/l Cu^{2+}, 200 g/l NaCl, 100 g/l $CaCl_2$를 함유하고 pH<1인 30 리터의 원료 용액을 제조하였다. 각 반응기에, 7.5 리터의 원료 용액을 첨가하고, 100℃로 유지시켰으며, 건조 당량 360 g인 P80=30 미크론의 저등급 금(30 g/톤) 정광을 첨가한 다음, 형성된 슬러리를 교반시키고 30분마다 Eh, pH, As, Fe 및 Cu에 대하여 모니터하였다. 3 시간 경과후에, 슬러리 샘플 100 ml를 채취하고 뷰흐너 깔대기로 역과하고 산성 염수 용액으로 세척하였다. 이어서, 고체를 건조시키고 ICP에 의해서 구리, 비소 및 철에 대하여 분석하였다.

3 시간 경과후에, 연속적인 작업을 10 시간 더 수행하고(전술한 바와 같은 절차에 따라), 200 ml의 슬러리 샘플을 2시간마다 채취하고 전술한 바와 같이 여과하였다. 이어서, 고체를 건조시키고 ICP에 의해서 구리, 비소 및 철에 대하여 분석하였다. 그 결과를 하기 표 18 내지 표 20에 제시하였다.

표 18.

번호	고체샘플	시간(분)	샘플번호	T(℃)	Eh(mV)	pH	Cu(g/l)	Fe(g/l)	As(g/l)	참조
01		0	0	95	620	1	77	0	0	720g 건조 고체 첨가
2		60	1	100	520	0.5	87	2.6	2.3	이하 모든 첨가량은 습윤된 정광 그대로의 중량임
3		120	2	100	520	0.5	83	2.7	2.3	1시간에 걸쳐 192.95g 첨가
4		180	3	90	530	0.7	81	1.7	1.4	1시간에 걸쳐 187.9g 첨가
5		240	4	98	535	0.6	88	1.9	1.6	1시간에 걸쳐 183.4g 첨가
6		300	5	103	540	0.4	89	2.5	2.1	1시간에 걸쳐 189.65g 첨가
7	1	360	6	109	530	0.2	74	2.2	1.9	1시간에 걸쳐 195.44g 첨가
8		420	7	109	535	0.2	95	3.7	3.3	1시간에 걸쳐 194.42g 첨가
			불안정한							

			상태							
10		540	8	106	525	0.2	95	4.9	4.5	1시간에 걸쳐 200g 첨가
11		600	9	102	524	0.3	95	4.2	3.8	1시간에 걸쳐 198.79g 첨가
12	3	660	10	70	509	0.7	98	3.2	2.6	1시간에 걸쳐 62.82g 첨가
13	4	680	11	74	501	0.8	99	3	2.4	

표 19.

번호	시간	시간 (분)	샘플 번호	T(℃)	Eh(mV)	pH	Cu(g/l)	Fe(g/l)	As(g/l)
0 1		0	0	80	620				
2		60	1	85	530	0.9	77	1.3	1
3		120	2	86	530	0.8	81	1.5	1.2
4		180	3	90	530	0.7	84	1.7	1.5
5		240	4	88	530	0.6	86	1.8	1.6
6		300	5	85	525	0.5	91	2.1	1.8
7		360	6	85	520	0.4	95	2.2	2
8		420	7	85	520	0.4	105	2.7	2.3
9		480	불안정한 상태						
10		540	8	84	519	0.4	99	2.8	2.5
11		600	9	83	514	0.4	98	3.2	2.9
12		660	10	83	516	0.4	98	3.5	3.1
13		680	11	83	512	0.4	99	3.3	2.94

표 20.

공급 원료 및 탱크 2 상류에 대한 고체 분석 결과

번호	설명	Fe (%)	As (%)	Cu (%)	As 추출 (%)	질량 손실 (%)
	공급원료	8.60	3.20	0.08	0.00	0.00
1	탱크2-고체 1	4.25	0.58	0.50	83.1	6.55
2	-고체 2	4.15	0.42	0.52	87.8	6.79
3	-고체 3	4.55	0.51	0.55	85.1	6.27
4	-고체 4	4.15	0.51	0.42	85.1	6.80
혼합물	-고체 5	4.50	0.52	0.42	84.8	6.44
평균					85.2	6.57

실시예 12

제 2 단계 침출

본 실시예의 목적은 As 침출 단계로부터 얻은 잔류물의 황철석 성분을 대기압하에서 순수한 산소를 사용하여 산화시킬 수 있는 가능성을 평가하기 위한 것이다. 실시예 11의 연속적인 침출 시험중에 얻은 잔류물 500 g을 본 실험에 사용하였다.

황철석을 연속적으로 대기압하에 105℃에서 산소로 산화시켰다. 최종 As 및 Fe 추출율은 둘다 95% 이상이었다. 산화반응 잔류물내의 $S_{(e)}$(원소 상태의 황)은 정광내의 유비철석과 결합된 황과 대등하였다. 그 결과를 도 9에 그래프로 도시하였다.

절차

분산용 터어빈 교반기와 대형 황색 핫플레이트상의 적절한 티탄 가스 주입기를 구비한 7.5 리터 티탄 반응기를 준비하였다. 다음과 같은 조성을 갖는 염수 용액 5L를 7.5L 티탄 반응기에서 제조하였다: 250 g/l NaCl, 50 g/l $CaCl_2$, 20 g/L Cu(염화제2철), pH<1.0으로 조정함.

실시예 11로부터 얻은 As 침출 단계의 잔류물의 대표적인 샘플을 외부 실험실에 공급하여 원소 S, 총 S, Au, Fe 및 As에 대하여 분석하였다.

교반기 구동을 VSD상에서 80Hz로 설정하고, 용액의 온도를 105℃로 상승시키고, t=0에서 샘플을 채취하였으며, Eh와 pH를 모니터하고 실시예 11에서 얻은 건조 비소 침출 잔류물 500 g을 용액 내로 주입하였다. 30분 경과 후에 용액의 샘플을 채취하여 Fe, As, Cu 에 대해 분석하고 Eh와 pH를 모니터하였다.

산소를 1 L/분의 속도로 도입시켰다. Eh, pH, Fe, Cu 및 As를 처음 3시간 동안 30분마다 모니터하고, 그 후로는 1시간마다 모니터하였다. 가용성 Fe 분석치가 증가를 멈추었을때, 실험은 완결된 것으로 간주하였다.

최종 샘플을 취하고, 현탁액을 여과한 다음, 케이크를 산성 염수로 2회 세척한 후에 여과액이 투명해질때까지 고온수로 세척하였다. 세척된 케이크를 건조시키고, 평량한 다음 As, Fe, Cu, C, 원소 상태의 S 및 총 S에 대해 분석하였다.

원소 분석 결과

다음과 같은 원소 분석 결과를 얻었다.

최종 침출 단계 고체 중량

케이크:

습윤 케이크+ 종이+ 여과지: 744.27 g

건조 케이크+ 종이+ 여과지: 490.96 g

종이+ 여과지: 6.09 g

수득한 건조 케이크: 424.87 g

질량 감소율: 15%

산소에 의한 황철석 산화 반응에 대한 공급원료의 고체 원소 분석

표 21.
건조 중량% 또는 ppm 단위의 정보

설명	Fe(%)	As(%)	Cu(%)	Au(ppm)	S_t(%)	S_e(%)
합계	4.31	0.55	0.61	-	-	-
가용성	0.01	0.03	0.10	-	-	-
불용성	4.30	0.51	0.51			

산소에 의한 황철석 산화 반응으로부터 얻은 잔류물의 고체 원소 분석

표 22.
건조 중량% 또는 ppm 단위의 정보

설명	Fe(%)	As(%)	Cu(%)	Au(ppm)	S_t(%)	S_e(%)
합계	0.52	0.19	0.35	-	-	-
가용성	0.01	0.01	0.01	-	-	-
불용성	0.51	0.18	0.34	-	-	-

황철석 산화 반응 잔류물 대비 정광으로부터 Fe 및 As 추출율

하기 표 23-26에 나타낸 바와 같이, As 및 Fe의 추출율은 모두 95%를 초과하였다.

황철석 산화 반응, 공급원료 Vs 잔류물:

표 23.

	중량%		질량(g)	
	공급원료	잔류물	공급원료	잔류물
			500	424.9
Fe	4.3	0.51	21.6	2.2
As	0.5	0.18	2.6	0.8

표 24.
상응하는 정광

	질량(g)	농도(%)
	535.2	100
As	17.1	3.2
FeAsS	37.2	7.0
Fe	46.0	8.6
FeS_2	25.6	4.8
S	29.4	5.5
FeAsS중 S	7.3	1.4
FeS_2중 S	22.1	4.1
AsFeS중 Fe	12.8	2.4
FeS_2중 Fe	19.3	3.6
기타 Fe	14.0	2.6

표 25.
황철석 산화반응 잔류물에 대한 정광으로부터의 Fe 및 As 추출율

Fe	95.3%
As	95.5%

황철석 산화반응 잔류물로부터 원소 상태의 황을 추출한 결과, S(원소)는 AsFeS와 결합된 S와 대등하였으며, 다시 말해서 정광중 1.4%이었다.

표 26.

황 원소 추출		
부양 헤드부 샘플 중량	8.68 g	100%
S(원소) 추출 잔류물		

합계	0.35 g	
탄소	0.21 g	
S(원소)	0.14 g	1.6%
질량 변화		79%
정광과 관련된 S(원소)	1.28%	

이상에서는 바람직한 방법을 예시하였지만, 당업자들이라면 후술하는 바와 같은 본 발명의 다른 장점들을 잘 알 수 있을 것이다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 다음과 같은 장점을 제공한다:

- 본 발명의 방법을 사용하면, 함황 광석 및 정광으로부터, 종래의 방법/기법, 예컨대 제련 및 배소 방법으로는 처리하기가 곤란하거나 불가능한 귀금속을 회수할 수 있다.

- 본 발명의 방법은 상기 광석내 탄소 함량이 높은 경우에도 적용될 수 있는데, 본 발명의 방법이 용액중에서 수행되므로 블라인딩제를 사용하여 귀금속 회수를 간섭할 우려가 있는 탄소상의 귀금속 흡착을 방지할 수 있기 때문이다.

- 본 발명의 방법을 사용하면, 광범위한 광석 및 정광 공급원료로부터 오염물질을 제거할 수 있으며, 일단 오염물질이 제거된 후에는 이들을 통상의 제련/배소 기법을 사용하여 처리할 수 있다.

- 본 발명의 방법에 의하면, 원래의 유비철석 정광으로부터 비소, 철 및 황을 처분하기 용이한 형태로 제거하여, 처리하기 용이한 정광을 제공할 수 있다.

- 본 발명의 방법은 경제적으로 가치가 있는 광범위한 금속, 특히 귀금속을, 활성탄 흡착법을 비롯한 간단한 비시아나이드계 침출 및 분리 과정을 사용하여 회수할 수 있는 가능성을 제공한다.

- 본 발명의 방법을 오염된 잔류물에 사용할 경우에는, 오염된 잔류물을 환경에 미치는 영향이 적도록 차후에 폐기 처분할 수가 있다.

이상에서는 바람직한 실시예에 의거하여 본 발명을 구체적으로 설명하였지만, 본 발명의 보호 범위는 이들에 한정되지 않으며, 본 발명의 다양한 개조예 및 변경예를 실시할 수 있다는 것을 알아야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

함황 토질로부터 귀금속을 회수하는 방법으로서,

- 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 용액에 가용화시키는데 충분한 산화 전위를 갖는 산성 할라이드 수용액을 제조하는 단계;

- 상기 함황 토질을 상기 산성 할라이드 수용액에 첨가하여 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 가용화시키는 단계; 및

- 상기 귀금속을 산화된 함황 토질로부터 분리시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2.

비소로 오염된 함황 토질로부터 귀금속을 회수하는 방법으로서,

- 상기 함황 토질을 산화시키고 귀금속을 용액에 가용화시키는데 충분한 산화 전위를 갖고, 비소를 침전시킬 수 있는 pH를 갖는 산성 할라이드 수용액을 제조하는 단계;

- 상기 함황 토질을 상기 산성 할라이드 수용액에 첨가하여 함황 토질을 산화시키고, 귀금속을 가용화시키며, 비소를 침전시키는 단계; 및

- 상기 귀금속을 산화된 함황 토질 및 침전된 비소로부터 분리시키는 단계;

를 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 귀금속을 함유하는 용액은 고체-액체 분리 단계에서 산화된 함황 토질 및 침전된 비소(존재할 경우)로부터 분리되며, 이어서 귀금속은 금속 회수 단계에서 용액으로부터 회수하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 금속 회수 단계에서, 상기 귀금속을 하나 이상의 탄소 함유 컬럼에서 활성탄상에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 귀금속을 상기 활성탄상에 흡착시킨 후에, 탄소를 시아나이드 용액으로 용출시키고, 용출 생성물을 귀금속을 회수하기 위한 전해 단계로 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 3 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 회수 단계는 인라인(in-line) 형태로 상기 고체-액체 분리 단계 이후에, 그리고 상기 용액을 함황 토질 산화 단계로 재순환시키기 이전에 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 회수하고자 하는 귀금속이 금, 은, 백금 또는 다른 백금족 금속인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 할라이드 수용액이 할라이드 농도가 약 8 몰/리터인 가용성 금속 할라이드 용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 할라이드가 클로라이드 또는 클로라이드와 브로마이드를 포함하는 할라이드 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 용해된 금속 할라이드 용액 중의 금속이 구리 및/또는 철이며, 다가 화학종(multi-valent species)으로서 작용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 함황 토질 산화 단계가 하기 단계,

(i) 오염되지 않은 단일 내화성 황철석 토질의 경우에는, 황철석을 산화시키고 동시에 귀금속을 가용화시키는 단일의 침출 단계를 포함하는 함황 토질 산화 단계; 또는

(ii) 오염된 단일 또는 이중 내화성 황철석 토질의 경우에는, 상기 제 1 침출 단계로부터 얻은 용액을 제 2 침출 단계로 공급하는 2 단계 침출 공정을 포함하는 함황 토질 산화 단계;

와 같이 하나 이상의 침출 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 (ii)의 경우에, 황철석 토질은 유비철석(Arsenopyrite)이며, 상기 제 1 침출 단계에서는 비소를 용액 내로 침출시키도록 산화 전위를 조절하고 비소가 일단 침출된 후에는 비소가 비산철의 형태로 침전되도록 용액의 pH를 조절하며, 상기 제 2 침출 단계에서는 황철석 성분을 침출시키고 비소를 비산철 침전 형태로 유지시킴으로써 비소를 산화된 함황 토질과 함께 공정으로부터 배출시킬 수 있도록 용액의 pH를 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 침출 단계에서는, 상기 오염물질을 침출시키고 귀금속을 가용화시키는데 충분한 약 0.7-0.8 볼트의 Eh하에, 비소를 그것의 침출 직후에 침전시키도록 1 이하이되 약 0.5를 초과하지 않는 용액의 pH에서, 약 80-105℃의 용액 온도하에, 상기 토질을 용액과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 제 2 침출 단계에서는 상기 토질을 황철석을 침출시키는데 충분한 약 0.8-0.9 볼트의 Eh를 가진 용액과 접촉시키며, 상기 용액의 pH는 비소를 그것의 침출 직후에 침전시키도록 1 이하이되 약 0.2를 초과하지 않으며, 상기 용액의 온도는 약 90℃ 내지 105℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 귀금속을 회수한 직후에, 용액 상태 조정 단계를 사용하여 황산철을 침전시킴으로써, 공정상 상기 화학종의 농도를 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 용액 상태 조정 단계에서는, 석회석과 탄산칼슘을 상기 용액에 첨가하여 적철광/석고 침전물을 형성시키고, 이어서 상기 침전물을 여과하고 침출 단계(들)로부터 배출되는 고체 잔류물과 함께 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 16 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 함황 토질내에 고농도의 탄소가 존재할 경우, 계면활성제를 상기 함황 토질 산화 단계 중에 첨가하여 귀금속이 토질내의 탄소상에 흡착되는 것을 방지하거나, 또는 상기 함황 토질 산화 단계 중에 활성탄을 용액에 첨가하여 귀금속을 활성탄상에 우선적으로 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

상기 계면활성제가 케로센 또는 페놀 에테르를 비롯한 1종 이상의 유기 용매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

오염된 함황 토질로부터 오염물질을 제거하는 방법으로서,

- 함황 토질을 수용액중에서 혼합하여, 비교적 높은 산화 상태를 갖는 다가 화학종에 의해 오염물질을 산화시켜 오염물질을 용액중에 가용화시켜서 오염물질이 제거된 함황 토질을 생성한 후에, 상기 화학종을 비교적 낮은 산화 상태로 환원시키는 단계; 및

- 상기 용액으로부터 오염물질을 제거함과 동시에 상기 다가 화학종을 그것의 비교적 높은 산화 상태로 재생시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

오염된 함황 토질로부터 오염물질을 제거하는 방법으로서,

- 함황 토질을, 상기 오염물질만을 실질적으로 산화시켜서 용액 중에 가용화시키도록 조절된 산화 전위를 가진 수용액중에서 혼합하여 오염물질이 제거된 함황 토질을 생성하는 단계; 및

- 상기 용액을 오염물질이 제거된 함황 토질로부터 분리시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 오염물질은, 산화제를 상기 용액에 도입시킴으로써 별도의 침전 단계에서 침전법에 의해 용액으로부터 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

상기 침전 단계에서, 상기 용액의 pH는 약 pH 1.5-3으로 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제 19 항 내지 제 22 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 오염물질을 2 단계 침출 공정을 통해 산화시켜 용액 내로 침출시키며, 이때 제 1 침출 단계에서는 실질적으로 오염물질만을 산화시켜서 용액 중에 가용화시키도록 산화 전위를 조절하고, 제 2 침출 단계에서는, 오염물질이 제거된 토질 중에서 황화물을 산화시키도록 산화 전위를 증가시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

상기 오염물질이 제거된 토질을, 상기 제 1 침출 단계 이후에 용액으로부터 분리시켜서 제 2 침출 단계로 공급하며, 상기 용액은 침전법에 의해 용액으로부터 오염물질을 제거하기 위해 각 침출 단계 이후에 오염물질이 제거된 토질로부터 분리시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

제 23 항 또는 제 24 항에 있어서,

상기 함황 토질이 황철석 토질이며, 제 1 침출 단계에서는 pH 1 이하인 산성 수용액 중에서 상기 오염물질을 산화시키되 황철석을 실질적으로 용출시키지 않을 정도로 충분한 용액의 Eh하에 약 105℃ 이하의 온도에서 상기 오염물질을 산화시키며, 상기 제 2 침출 단계에서는 pH 1 이하이되 황철석을 용출시키기에 충분한 보다 높은 용액의 Eh하에 약 105℃ 이하의 온도에서 황철석 토질을 산성 수용액 중에서 산화시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,

상기 제 2 침출 단계에서, 산소, 공기, 염소 가스, 과산화수소와 같은 산화제를 상기 용액에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27.

제 19 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용액을 공정 전반에 걸쳐 재순환시키며, 상기 용액은 클로라이드 농도가 약 8 몰/리터인 용해된 금속 클로라이드 용액으로서, 용해된 금속 클로라이드 용액중의 금속은 다가 화학종으로서 작용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28.

제 19 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 함황 토질에는 고농도의 탄소가 존재하며, 상기 오염물질 산화 단계 중에 계면활성제를 상기 용액에 첨가하여 귀금속이 토질 내의 탄소상에 흡착되는 것을 방지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29.

제 19 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

오염물질과 함께 용액 내로 침출된 금속 및/또는 잔류하는 오염물질이 제거된 토질 내에 존재하는 금속을 회수하기 위한 하나 이상의 금속 회수 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

상기 함황 토질은 탄소를 포함하는 이중 내화성 광석이며, 최종 침출 단계 이후에 금속 회수 단계를 실시하여 탄소 상에 흡착된, 잔류하는 오염물질이 제거된 토질에 존재하는 금속을 회수하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31.

제 30 항에 있어서,

상기 금속 회수 단계가 통상의 배소(roasting) 또는 제련(smelting) 단계를 포함하며, 경우에 따라 배소 또는 제련 단계 이후에 배소된 고체 토질에 남아있는 금속을 회수하기 위해 염소 또는 시아나이드에 의한 침출 단계를 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.

제 29 항 내지 제 31 항중 어느 한 항에 있어서,

오염물질 침전 단계 이전 및/또는 이후에 인라인 금속 회수 단계를 실시하여 침출 단계에서 용액 내로 침출된 금속을 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.

제 29 항 내지 제 32 항중 어느 한 항에 있어서,

금속을 회수하기 전에, 다수의 토질 분리 단계를 실시하여 용액으로부터 오염물질이 제거된 토질을 분리시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34.

제 33 항에 있어서,

상기 침출 단계 또는 각각의 침출 단계 이후에 분리된 용액을 오염물질 회수 단계로 공급하는 한편, 분리된 정련된 토질은 금속 회수 또는 폐기 단계로 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35.

제 23 항 내지 제 34 항중 어느 한 항에 있어서,

오염물질 침전 단계 이후에, 오염물질 분리 단계를 실시하여 오염물질을 용액으로부터 제거한 후에, 상기 용액을 침출 단계로 재순환시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36.

탄소 함량이 비교적 높은 오염된 함황 토질을 처리하여 상기 토질 내의 귀금속을 회수하는 방법으로서,

- 상기 함황 토질을 수용액중에서 침출시켜서 상기 금속을 용액내로 침출시키고, 그 동안에 토질내의 탄소는 귀금속이 그 탄소상에 흡착되는 것을 방지하기 위해 차폐시키는 단계; 및

- 상기 용액으로부터 귀금속을 회수하는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 37.

제 36 항에 있어서,

상기 탄소는 제 18 항에서 정의한 바와 같은 계면활성제를 사용하여 차폐시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38.

제 36 항 또는 제 37 항에 있어서,

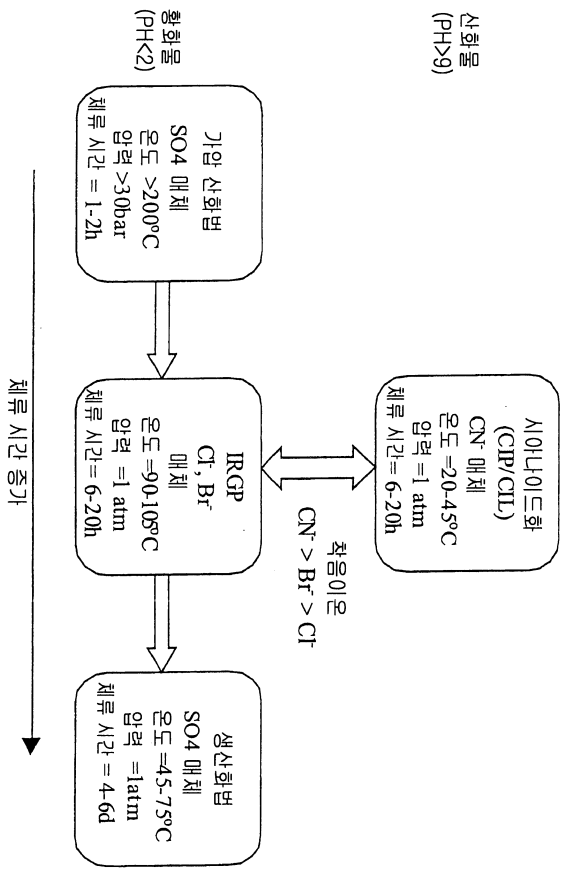
제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에서 정의한 바와 같은 특징을 갖는 것인 방법.

청구항 39.

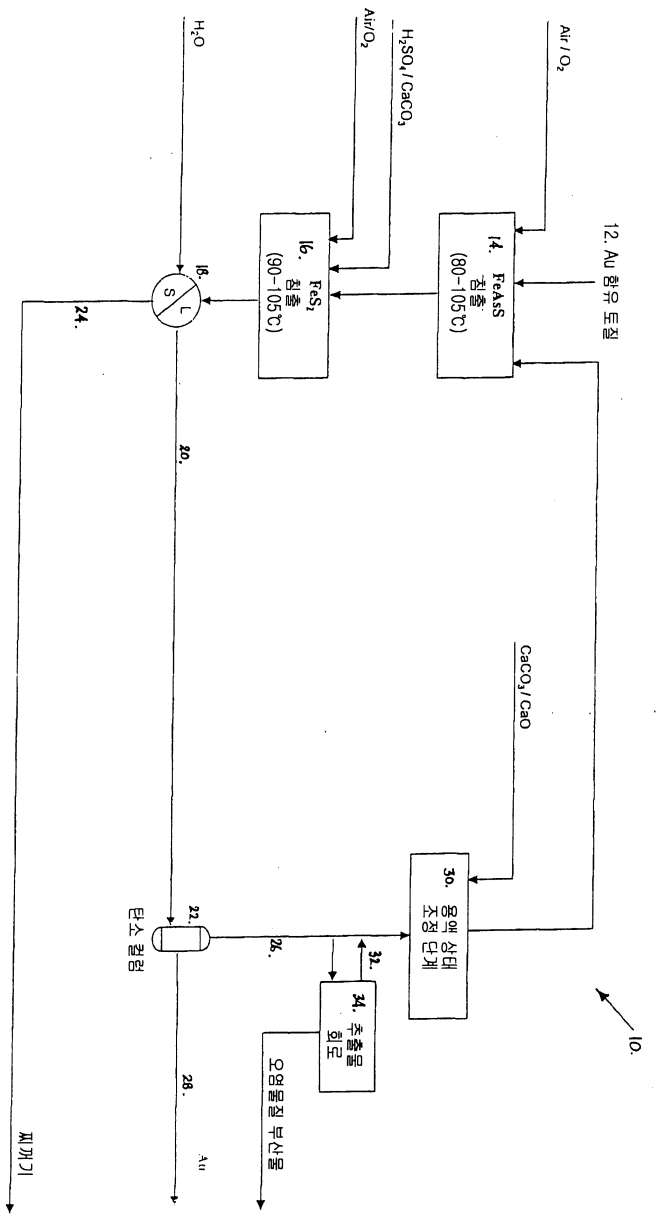
제 1 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에서 정의한 방법에 의해 생산된 금속.

도면

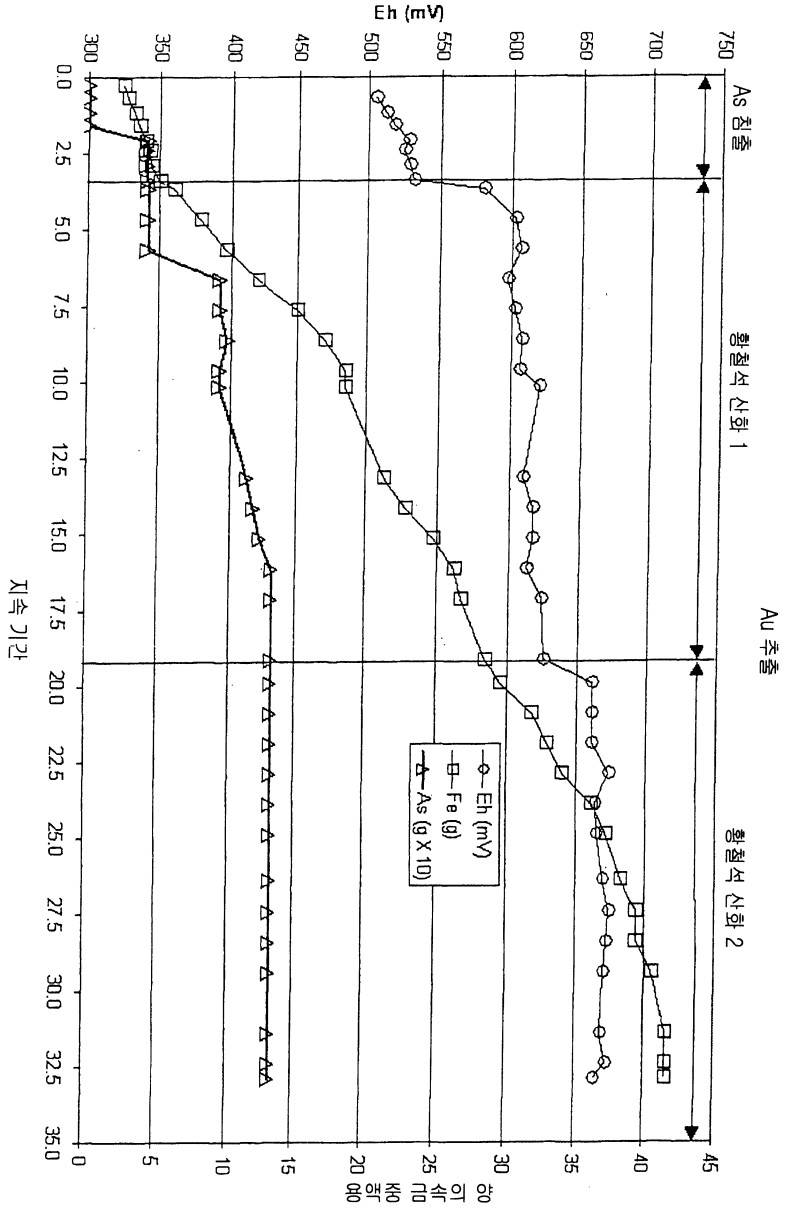
도면1



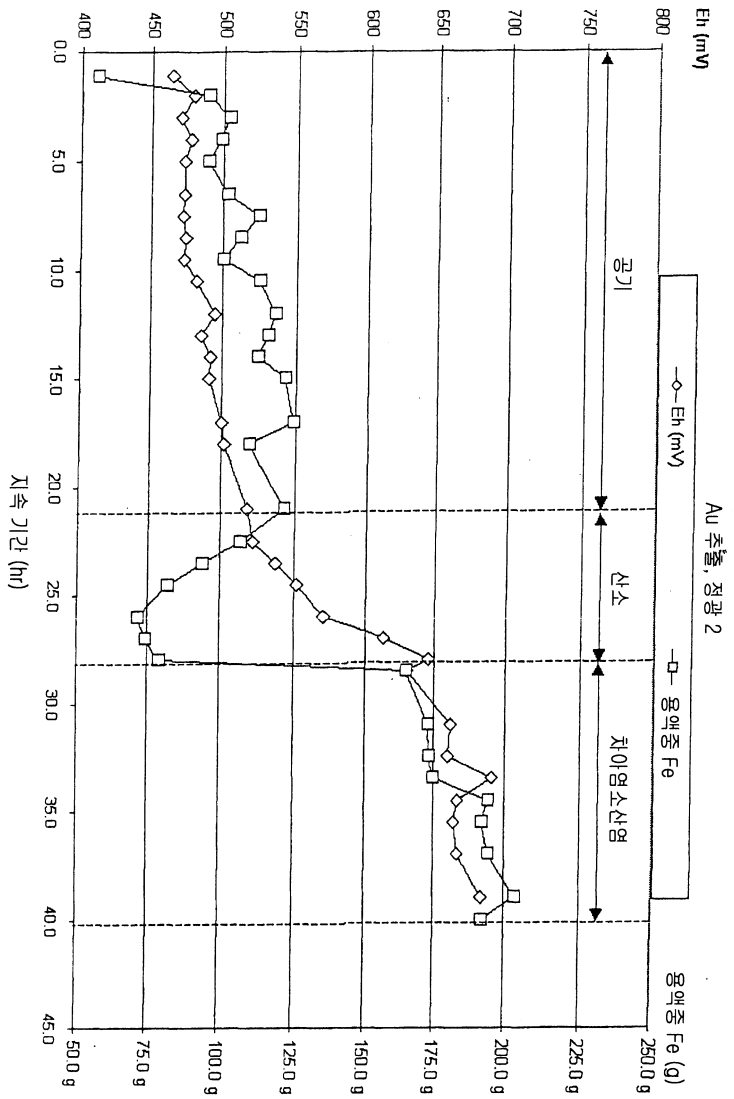
도면2


Air / O_2
H_2SO_4 / $CaCO_3$
Air/O_2
H_2O
12. Au 함유 도질
14. FeAsS 침출 (80-105℃)
16. FeS_2 침출 (90-105℃)
18.
S
L
24.
20.
22.
탄소 컬럼
26.
30. 용액 상태 조정 단계
$CaCO_3$ / CaO
32.
34. 추출물 회로
10.
28.
Au
오염물질 부산물
찌꺼기

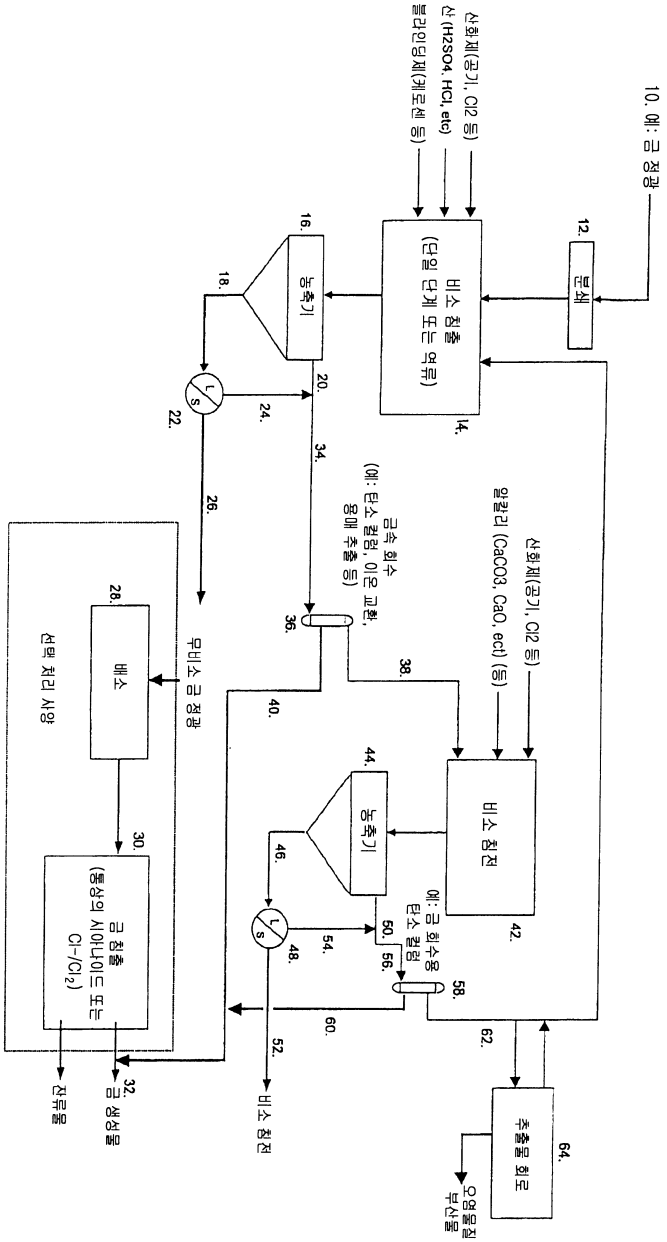
도면3



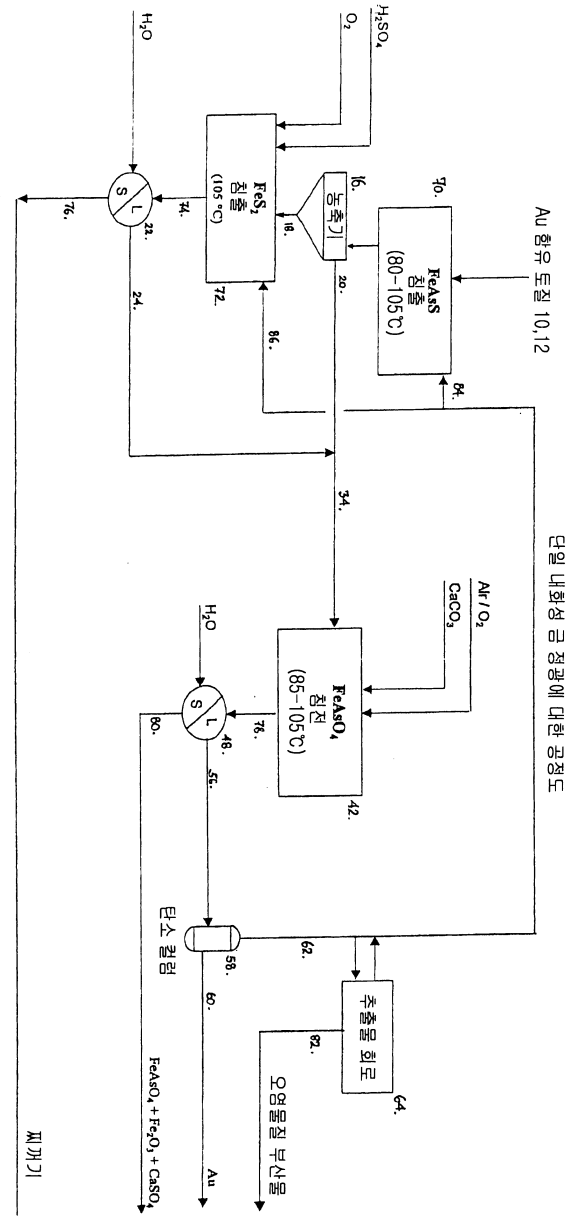
도면4


Eh (mV)
800
750
700
650
600
550
500
450
400
0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
지속 기간 (hr)
250.0 g
225.0 g
200.0 g
175.0 g
150.0 g
125.0 g
100.0 g
75.0 g
50.0 g
용액중 Fe (g)
Au 추출, 정광 2
Eh (mV)
용액중 Fe
공기
산소
차아염소산염

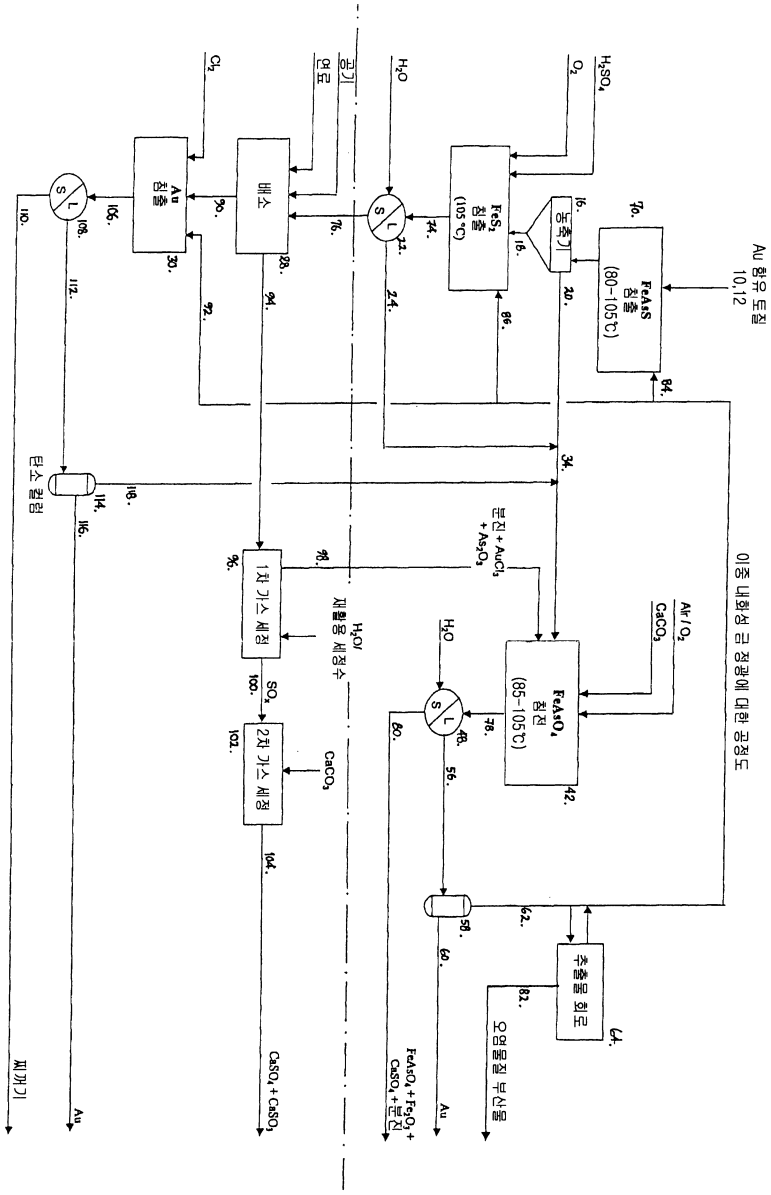
도면5


10. 예: 금 정광
12.
분쇄
산화제(공기, Cl2 등)
산 (H2SO4, HCl, etc)
블라인딩제(케로센 등)
14.
비소 침출
(단일 단계 또는 역류)
16.
농축기
18.
20.
22.
24.
26.
34.
36.
38.
40.
금속 회수
(예: 탄소 컬럼, 이온 교환,
용매 추출 등)
산화제(공기, Cl2 등)
알칼리 (CaCO3, CaO, ect) (등)
무비소 금 정광
28.
배소
선택 처리 사양
30.
금 침출
(통상의 시아나이드 또는
Cl-/Cl2)
32.
금 생성물
잔류물
44.
농축기
46.
48.
50.
52.
54.
56.
58.
60.
62.
비소 침전
42.
비소 침전
예: 금 회수용
탄소 컬럼
추출물 회로
64.
오염물질
부산물

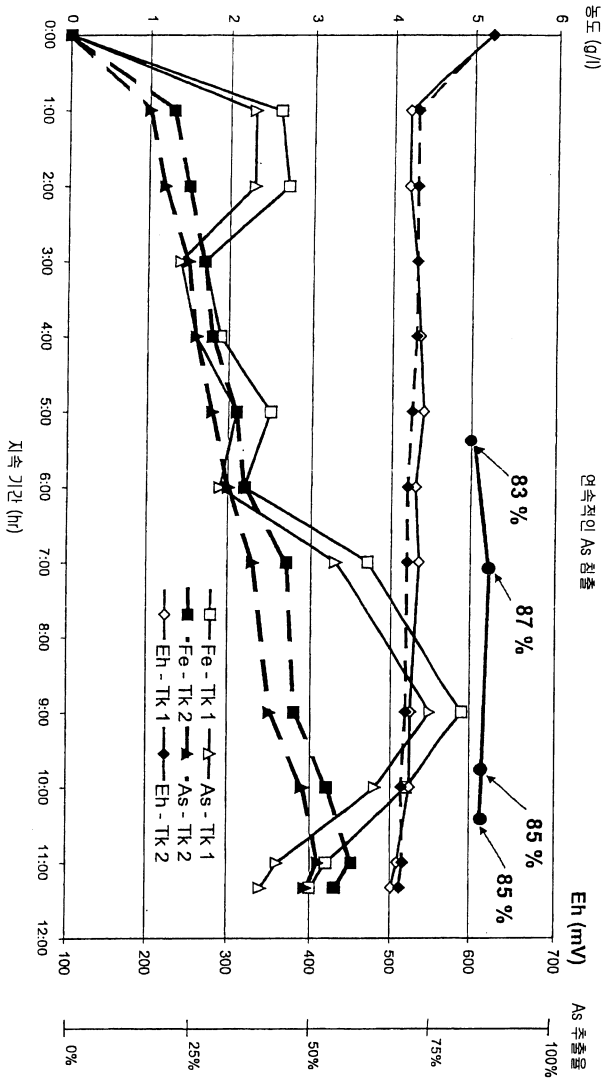
도면6


Au 함유 토질 10,12
단일 내화성 금 정광에 대한 공정도
H_2SO_4
O_2
H_2O
FeS_2 침출 (105°C)
농축기
FeAsS 침출 (80-105℃)
$FeAsO_4$ 침전 (85-105℃)
Air / O_2
$CaCO_3$
H_2O
탄소 컬럼
추출물 회로
오염물질 부산물
$FeAsO_4 + Fe_2O_3 + CaSO_4$
Au
찌꺼기

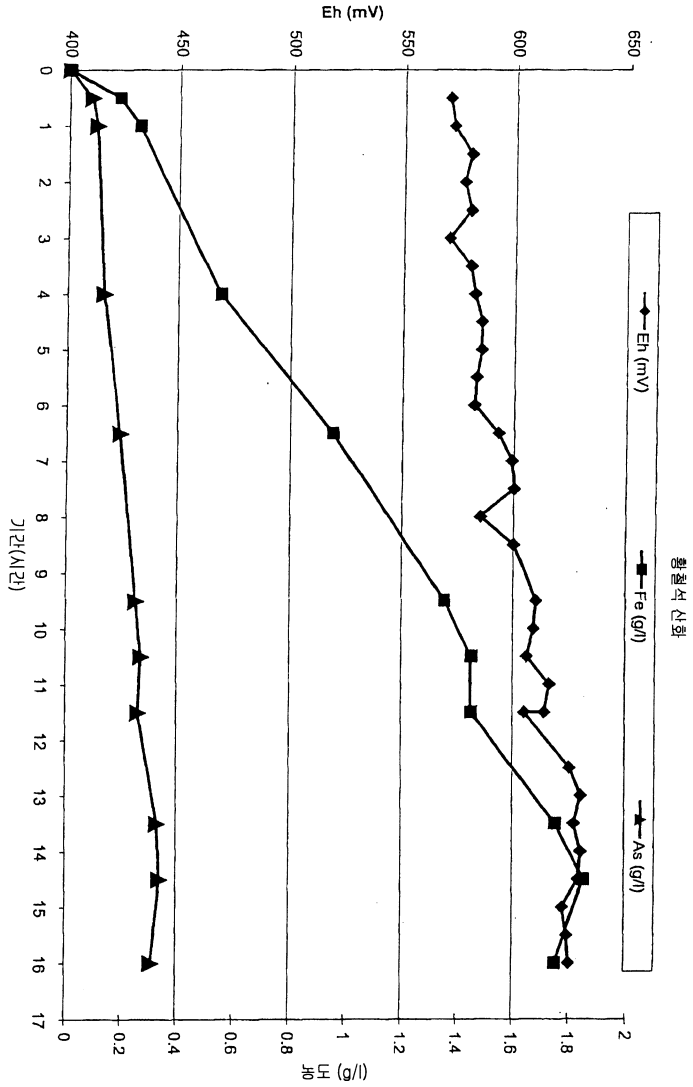
도면7


Au 함유 토질
10,12
이중 내화성 금 정광에 대한 공정도
H_2SO_4
O_2
H_2O
공기
연료
Cl_2
$FeAsS$ 침출 (80-105℃)
FeS_2 침출 (105℃)
농축기
배소
Au 침출
$FeAsO_4$ 침전 (85-105℃)
Ar/O_2
$CaCO_3$
불진 + $AuCl_3$ + As_2O_3
1차 가스 세정
2차 가스 세정
H_2O/ 재활용 세정수
SO_2
$CaCO_3$
탄소 컬럼
추출물 회로
제까기
Au
$CaSO_4 + CaSO_3$
$FeAsO_4 + Fe_2O_3 + CaSO_4$ + 불진
오염물질 부산물

도면8


농도 (g/l)
연속적인 As 침출
Eh (mV)
As 추출율
지속 기간 (hr)
83 %
87 %
85 %
85 %
Fe - Tk 1
As - Tk 1
Fe - Tk 2
As - Tk 2
Eh - Tk 1
Eh - Tk 2

도면9


Eh (mV)
400
450
500
550
600
650
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
기간(시간)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
농도 (g/l)
황철석 산화
Eh (mV)
Fe (g/l)
As (g/l)