

粗鉛의 乾式 脫錫鉛에 關한 基礎的 研究

高 昌 植*

(1962. 8. 16 受理)

A Fundamental Study on the Pyrometallurgical Debismuthizing of Lead

By Chang-Shik Koh

Research Institute for Mining and Metallurgy

As a part of "the Fundamental Study of Pyrometallurgical Debismuthizing of Lead", the author has studied liquid Pb-Bi, Pb-Na, Bi-Na binaries and Pb-Bi-Na ternary including Pb rich side composition which forms a basis of the Dittmer method. In this study, debismuthizing mechanism of the Dittmer method pertaining to the lead rich corner of the system studied was classified by the results of thermal analysis, solubility determination of Bi and Na in liquid Pb and debismuthizing test by adding metallic sodium. For instance eutectic trough in lead rich corner of Pb-Bi-Na ternary relating to the Dittmer method was determined.

I. 緒 言

粗鉛이 bismuth를 포함할 때 歐美諸國에서는 乾式法에 의한 精製를 하여 日本에서는 乾式法에 의한 精製는 다소 복잡하다는 理由로 보통 電解精製를 적용하고 있는 현상이다. 그러나 電解精製에서는 H_2SiF_6 같은 高價인 전해액을 사용하는 등 이 方法도 만족스러운 것이 아니고는 할 수 없다.

粗鉛에서 乾式法으로서 bismuth를 除去하는 方法은 從來 잘 알려져 있는 calcium와 magnesium를 첨가하는 Kroll-Berterton法¹⁾以外에도 magnesium, potassium를 첨가하는 Jollivet法²⁾, sodium와 NaOH를 사용하는 Dittmer法^{3,4)}, 其他의 特許⁵⁻⁹⁾가 있다. 이 諸方法은 Kroll提唱^{10,11)}의 原理에 입각한 沈澱法이며 alkali 및 alkaline earth metal의 同時첨가 또는 단독의 alkali metal을 그의 hydroxide와 같이 使用하기도 하고 또 Zn, Sb을 첨가하기도 한다. Dittmer法⁴⁾에서는 NaOH를 使用하기 때문에 熔融浴의 高溫酸化방지 및 沈澱(金屬間化合物)의 熔劑가 되는 점에서 有利하다고 생각되었으나 그 機構와 熱力學的解析이 不明하므로 著者는

*金屬·燃料綜合研究所.

이 方法의 기초적 知見을 確立할 目的으로 Pb-Bi-Na系에 관한 실험을 하였다. 實驗순서로서는 먼저 既報한 바와 같이 熔融 Pb-Bi, Pb-Na, Bi-Na各 2元系 및 Pb-Bi-Na 3元系의 極濃淡電池의 E.M.F.를 측정하여 活性度 등의 熱力學的 諸量을 결정하였고 특히 高鉛側組成에 관하여 검토하였는데, 本論文에서는 나아가서 이 高鉛側組成에 關하여 熱分析, 熔解度 측정 및 sodium를 使用했을 때의 脫錫鉛試驗을 하여 이 方法의 基礎的 機構를 밝혔다.

I. 熔融鉛에 對한 Sodium 및 Bismuth의 溶解度

熔融金屬중의 溶解度에 關해서 從來 많은 測定例가 있는데, 그중에서 高鉛側 3元系에 關해서는 H. Hartmann等¹²⁾에 의한 Pb-Cu-Sn, Pb-Cu-As, Pb-Cu-Sb系 및 T.R.A. Davey¹³⁾에 의한 Pb-As-Zn系 등의 實驗例가 있다. 그러나 本研究의 Pb-Bi-Na系에 關해서는 아직 測定例가 없다.

1) 實驗裝置 및 方法

Pb-Bi-Na系의 溶解度 측정에 있어서는 金屬의 高溫酸化 및 flux에 對한 溶解을 避해야 할 것이며, 그러기 위해서는 不活性 분위기가 要望되어 熔解裝置중의 露點

氣조절에는 特殊方法이 必要하게 되므로 Fig. 1의 裝置를 考案하였다. 外径 54mm의 軟鋼 crucible에 鋼製

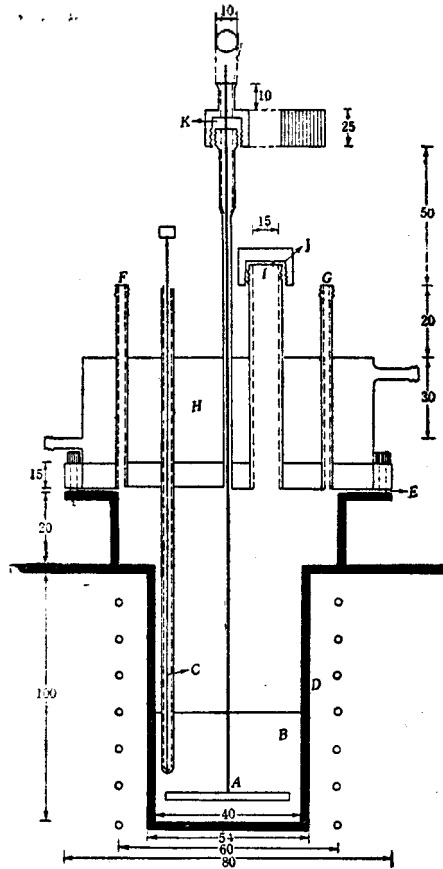


Fig. 1-Experimental unit.

- A: stirrer
- B: molten alloy
- C: thermocouple
- D: mild steel crucible
- E: carbon packing
- F: argon inlet
- G: argon outlet
- H: water coil
- I: sample charge pipe
- J: fuse packing
- K: silicon gum packing

cap를 사용하여 여기에 붙여진 攪拌棒이 包含된 pipe 上部는 耐熱성의 silicon gum 로서 封하여 電動機에 連結시켜서 隨時로 熔融金屬의 攪拌를 한다. cap 에는 이 밖에도 圖示한 바와 같이 Alumel-Chromel 熱電對가 들어 있는 C, argon gas의 出入口가 되는 F, G 및 試料 裝入, peep window 및 試料採取兼용의 I가 있다. F, G는 각각 眞空 gum 管을 經由해서 cock에 連結하여 argon 流通과 眞空處理를 兼용可能케 하였다. packing E는 carbon 紙를 사용하며 J에서는 fuse를 사용했다. 加熱은 縱型電氣爐로서 하며 本實驗에서는 最高約 600°C

까지 加熱하였으나 cap에 附隨되어 있는 眞空 gum pipe와 packing材의 耐熱성을 生覺하여 cap를 水冷시킬 必要가 있었다. 一回의 實驗에 鉛과 bismuth와의 合計 약 200g를 裝入하고 裝置內를 일단 眞空으로 한 後 既述의 E.M.F. 측정할 때와 같은 精製된 argon을 導入하여 所定の 溫度에 加熱하여 Pb 및 Bi를 溶解시킨다. 溶解後 argon 出口의 G에 連結한 glass cock를 닫고 同時에 E, J의 packing을 確認한 뒤 K의 silicon gum packing 단을 조금만 늦추게 한다. 裝置內의 argon은 加壓狀態에 있으므로 argon 出口는 G代身에 이 K가 된다. argon을 流通시킨 後로 400 r.p.m.의 速度로서 약 30分 攪拌하여 Pb-Bi 熔融合金을 均一하게 한 後 攪拌를 중지하여 K를 다시 조인다. 이어서 I pipe를 열어서 argon이 流通한 後로 미리 精製한 金屬 Na를 投入하여 J를 다시 조이고 난 後에 即時로 裝置內를 일단 眞空으로 하여 argon gas 置換을 한다. 이 間의 操作을 迅速하게 해서 argon 充滿後는 다시 K를 조금 늦추어 400 r.p.m.로서 약 2時間以上 攪拌를 하여 均一한 Pb-Bi 熔融金屬으로 한다. 溫度調節은 E.M.F. 측정할 때와 같이 하여 一定溫度가 保持되고 있는 것을 確認한 後 I pipe에서 硬質 glass pipe를 熔融金屬에 挿入하여 注射器로서 吸出함으로써 試料를 採取한다. 이것을 即時 石油中에 投入하여 分析試料는 그 中央部 약 3~5g를 採取하였다. 一回의 실험을 끝낸 後는 다시 雰圍氣를 조절하여 攪拌한 後로 溫度를 變化시켜서 새로운 溫度에 관한 實驗을 하였다. 그리고 Pb 중의 Bi는 比色法¹⁾, Na는 炎光分析法를 適用해서 분석하였다.

2) 熱 分 析

Fig.1의 裝置를 熱分析에도 적용하였고 方法으로서는

TABLE I
Thermal Analysis of Pb-Bi-Na System

實驗 番號	試料採 取溫度 (°C)	Bi (%)	Na (%)	Knick Temp.(°C)	
				First knick	Second knick
1	585	0.106	0.71	298	—
2	572	.114	2.96	290	—
3	520	.159	3.21	285	—
4	590	.113	4.05	375	325
5	480	.159	4.07	375	325
6	450	.166	4.25	375	325
7	430	.123	4.39	375	325
8	588	.108	4.81	380	330
9	420	.211	5.06	380	325
10	520	.284	5.41	385	330
11	520	.515	5.77	385	335

cooling curve method를採用하여 Alumel-Chromel 熱電對를 使用한 熱電自記式高溫度計에 依하여 溫度와 時間관계의 冷却曲線을 求하였다. bismuth 約 0.515(%), sodium 5.77(%), 高鉛側組成의 合金試料에 關하여 熱分析한 結果를 Table I에 表示하였다. 420°C 以上의 均一熔體에서 試料를 採取한 後 冷却速度 約 1°C/min으로서 cooling curve를 求해본 結果 熔體에서 液相面, 나아가서 冷却이 進行하여 二元共晶曲線에 이르기 까지의 諸溫度에서 熱分析曲線에 折點이 確認되었다. 即 sodium 0.71~3.21(%), bismuth 0.106~0.159(%) 間의 組成에서는 285~298°C 範圍에 하나의 折點이 있으나 sodium 4.05~5.77(%), bismuth 0.113~0.515(%) 間의 組成에서는 第1折點 및 第2折點을 確認하였다. 먼저 決定한 Pb-Bi-Na 系의 E.M.F.의 측정결과 및 Pb-Bi-Na 系에 關한 各二元系狀態圖를 考慮에 넣으면 이 第1折點~第2折點間이 Na₃Bi 初晶의 온도범위를 知得할 수 있다.

3) Pb 중의 Na 및 Bi 의 溶解度測定

實驗結果를 Table I에 表示하였다. 溫度를 낮출 때에는 徐冷하여 所定의 溫度에서 表示한 時間과 같이 1~2 時間 放置한 後에 試料를 採取하였다. Na₃Bi가 晶出하

16	0	420	4.25	0.161	
	1.5	370	4.01	.158	1.0080
	1.5	345	3.45	.124	0.7068
	F.P.	325	—	—	—
17	0	405	3.50	0.459	
	1.0	375	3.40	.437	1.2350
	1.0	360	3.37	.299	1.0586
18	0	405	5.73	0.529	
	2.0	375	5.66	.488	1.9468
	12.0	340	5.40	.381	1.7781
19	0	513	5.77	0.523	
	3.5	455	5.77	.523	
	12.5	380	5.78	.373	1.8586
	2.5	355	5.68	.310	1.7543
	6.0	353	5.50	.323	1.7304

는 各溫度에 있어서 $\log(\%Na)^3(\%Bi)$ 值를 求하여 이것을 Na₃Bi 初晶계시온도 및 第2折點間의 溫度에 걸쳐서 plotting 한 것이 Fig. 2인데, 그 平均值를 表示하는 線

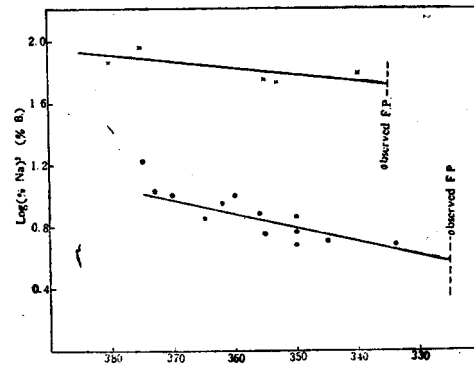


Fig. 2-Relation between $\log(\%Na)^3(\%Bi)$ and temperature in Pb-Bi-Na system.

나 Na₃Bi 初晶面을 주는 것이며 本實驗에서는 Na 3.40~4.51, Bi 0.103~0.437(%) 間에서 다음과 같은 實驗式을 求得하였다.

$$\log(\%Na)^3(\%Bi) = -2.3272 + 0.008897t \dots \dots \dots (1)$$

但, t는 온도(°C)를 表示한다. Fig. 2에서는 이들의 data 中에 比較的 크게 떨어져 있는 一群이 있는데, 이것은 Table I, 即 Na 5.40~5.78(%), Bi 0.310~0.488(%)인 경우에서 實驗한 것이다. 여기서는 Na₃Bi 以外의 다른 것이 晶出한 것으로 推測되는데 本實驗에서는 Fig. 3(後述)에서 圖示한 時間과 같은 高鉛側組成에 있어서의 L+Na₃Bi, L+Pb와 L+NaPb₃(?) 間의 三元系에 關한 境界面을 決定하지 않기 때문에 確言은 못하였다. (1) 式에서 表示된 實驗式에서 Dittmer 法의 기초인 高

TABLE I
Solubility of Na and Bi in Pb

實驗 放置時間 番號 (hrs.)	Temp. (°C)	Na (%)	Bi (%)	$\log(\%Na)^3$ (%Bi)	
12	0	595	3.94	0.120	
	12.0	494	3.94	.120	
	3.5	394	3.94	.120	
	2.3	365	3.88	.120	0.8456
	3.0	350	3.71	.115	.7689
13	2.5	334	3.60	.103	.6817
	0	504	4.71	0.117	
	3.5	395	4.71	.117	
	2.5	373	4.51	.117	1.0308
	2.5	362	4.32	.113	0.9596
14	2.5	356	4.20	.105	.8908
	12.0	350	4.11	.105	.8623
	0	460	4.38	0.148	
	12.0	427	4.38	.148	
	2.0	365	3.61	.140	0.8186
15	2.0	355	3.49	.134	.7555
	0	427	4.05	0.160	
	12.0	380	4.05	.160	
	2.0	365	3.63	.141	0.8289
	24.0	350	3.41	.121	.6812

鉛銅 Pb-Bi-Na 系狀態圖의 一部가 되는 等溫線을 作成할 수 있다. 卽 370°~325°C에 이르기까지의 各種溫度에 있어서의 $\log(\%Na)^3(\%Bi)$ 및 $(\%Na)^3(\%Bi)$ 를 求하고 370°, 360°, 345°, 335°, 325°C에 있어서의 Bi와 Na와의 關係를 결정한 結果를 Fig.3에 圖示하였다.

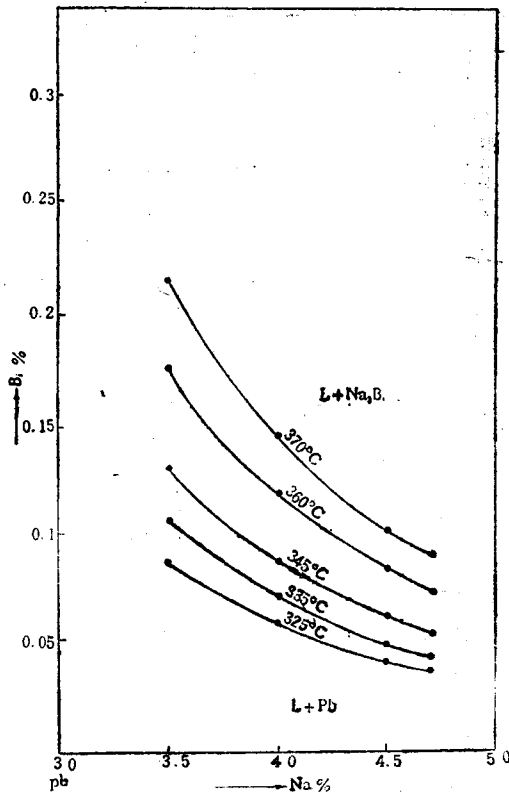


Fig. 3-Liquidus isotherm in the lead-rich corner of Pb-Bi-Na ternary phase diagram.

Fig. 3에서 325°C에 있어서의 液相面의 等溫曲線이 eutectic trough에 해당하는 것이다. sodium에 의한 Bi의 除去는 Fig. 3의 (L+Na₃Bi) 域에서 되며 求得할 수 있는 最小 Bi(%)는 325°C, Na 4.51(%)에서 Bi 0.040(%)이다.

4) 金屬Na에 의한 脫Bi 試驗

Fig. 3으로서 sodium에 의하여 Pb 中의 Bi를 除去할 때의 Na₃Bi 沈澱법위와 求得할 수 있는 最小 Bi 含有率을 알았으나 實操業은 圖示의 325°C보다도 約 10°C 위의 335°~340°C에서 하는 것이 좋겠다. 그러므로 著者는 345°C로서 所定의 時間間隔을 두고 sodium을 添加해 가며 아래의 熔體中의 Bi 減少率과 Na 含有率을 결정하였다. 實驗은 Fig. 1의 裝置를 쓰고 攪拌, 분위기

조절 其他의 操作은 前述한 方法에 準하였다. 實驗結果를 Fig. 4에 圖示하였으며 나아가서 前述의 溶解度측정에서 決定한 345°C에 있어서의 液相面의 等溫線을 Fig. 4의 點線에 表示하여 比較해 보았다. 그 結果 各曲線에 관하여 그의 極小值, 卽 Bi가 最小值를 나타내는 (%)

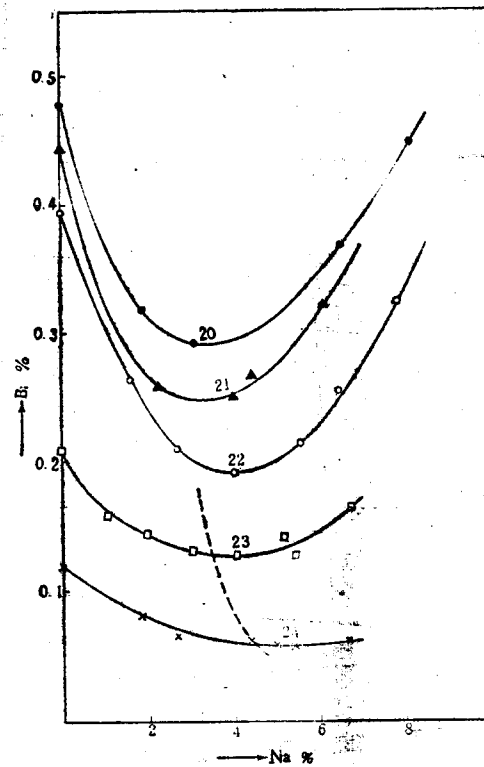


Fig. 4-Debismuthizing test by adding metallic sodium at 345°C.

가 溶解度測定에서 決定한 345°C에 있어서의 液相面의 等溫線 위에 있다고 認定되겠다. 또 0.477% Bi 같은 비교적 높은 Bi 濃도가 높은 Pb로부터 345°C에서 金屬Na에 의하여 脫Bi할 경우에는 Bi 除去率을 높이기 爲해서 是 sodium에 의한 脫Bi 操作을 되풀이 할 必要가 있을 을 알 수 있다.

II. 結 論

Dittmer 法에 관한 기초적 연구의 一端으로서 粗鉛中의 Bi를 除去할 때 現場에서 문제가 되는 高鉛側組成에 관하여 脫Bi 機構를 밝히기 爲하여 熱分析, 溶解度측정과 나아가서 sodium만을 添加했을 때의 脫Bi 試驗을 하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) 本實驗에서 取扱한 範圍 即 420°~590°C 間에 있어서의 melt 中의 Bi 0.108~0.211(%), Na 4.05~5.06 (%) 範圍內에서 脫 Bi 에 關與하는 溫度域은 380°~325°C 이다.

(2) 金屬 Na 에 依한 脫 Bi 에 關係되는 高鉛側 Pb-Bi-Na 系의 狀態圖의 一部分 Fig. 3에 圖示한 바와 같이 作成하여 (L+NaBi) 域에 있어서의 溫度와 溶解度에 關하여 Na 3.40~4.51(%), Bi 0.103~0.437(%) 사이에서 (1) 式에서 表示한 實驗式을 決定하였다. 該狀態圖로서 求得할 수 있는 最小 Bi (%)는 325°C, Na 4.51(%)에서 Bi 0.040(%)임을 알게 되었다.

(3) 비교적 Bi 含有率이 높은 Pb 中 345°C에서 金屬 Na 만을 添加함으로써 Bi 의 除去率을 높이기 爲해서는 sodium 에 依한 脫 Bi 操作을 代替할 必要가 있음을 알았다.

引 用 文 獻

- (1) J.O. Betterton and Y. Lebedeff: *Trans. AIME*, **12**, 205(1936)
- (2) L. Jollivet: *Comptes Rendus*, **228**, 1495(1949)
- (3) National Lead Co.: U.S. Patent No. 2, 365,177 (1944)
- (4) Notional Lead Co.: U.S. Patent No. 2, 402,316 (1946)
- (5) Penarroya Co.: U.S. Patent No. 2, 133,327(1938)
- (6) E.I.Du Pont de Nemours & Co. Inc.: U.S. Patent No. 2, 194,441(1940)
- (7) ASARCO: U.S. Patent No. 2, 204,651(1940)
- (8) ASARCO: U.S. Patent No. 2, 300,939(1942)
- (9) National Lead Co.: U.S. Patent No. 2, 507,096 (1950)
- (10) W.J. Kroll: *Metall und Erz*, **19**, 317(1922)
- (11) W.J. Kroll: *ibid.*, **35**, 282(1938)
- (12) H.Hartmann, F. Enzlin and E. Wunderlich: *Erzmetall*, **12**, 374—381, 437—443(1959)
- (13) T.R.A. Davey: *Met. Soc. Conf. vol. 7.*, "Physical Chemistry of Process metallurgy" Part 1(1959), p. 581
- (14) 分析化學講座(日本共立出版社): 1·B, 比色分析法 I, p. 82; Stolarova: *J. Anal. Chem. (U.S.S.R.)*, **8**, 270(1953)