

> 研究論文 <

銅製鍊所 轉爐슬래그의 物性에 關하여  
—銅製鍊所 轉爐슬래그로 부터 銅의 回收(I)—

金 晚·金美星·柳澤秀\*·吳在賢  
延世大學校 金屬工學科  
\*(주)케이티 검정

Characteristics of the Copper Converter Slag  
—Recovery of Copper from the Copper Converter Slag(I)—

Mahn Kim, Mi-Sung Kim, Taik-Soo Yoo\* and Jae-Hyun Oh

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

\*K.E.T. Inspection Co., LTD

요 약 본 研究에서는 轉爐슬래그를 浮選工程하기 앞서 轉爐슬래그의 物性を 파악하고, 이를 통하여 回收코자 하는 Cu 成分의 分布特性을 調査하였다. 그리고 슬래그의 再熔融時 反應特性和 水溶液 中에서의 特性 및 磨鑿時 필요한 Work Index 값을 구하였으며 이를 통하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 轉爐슬래그의 組織은 金屬銅(Cu), 黃銅鑛(Cu<sub>2</sub>S), 磁鐵鑛(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Fayalite(2FeO · SiO<sub>2</sub>) 및 偏析部 位(silicate 와 鐵酸化物)로 되어 있으며, 이 중 슬래그 內部로 混入된 매트相들은 Cu 單相, Cu<sub>2</sub>S 單相, Cu-Cu<sub>2</sub>S 離婚共晶組織으로 되어있다.
2. 轉爐슬래그는 再熔融時 720°C 附近에서 Magnetite 가 Hematite 로 酸化되어 Fayalite 와 固溶體를 形成 하는 것으로 思料된다.
3. 轉爐슬래그는 水溶液 中에서 溶液의 pH 를 上昇시키며, 溶液中의 重金屬이온을 吸着하였다.
4. 본 研究에 使用한 轉爐슬래그의 work index 는 10 時間 冷却 固化 슬래그의 경우 25~27 kWh/ton 이 고, 2 時間 冷却 固化 슬래그의 경우는 35 kWh/ton 이다.
5. 轉爐슬래그의 成分別 磨鑿特性을 調査한 結果, Faylite(2FeO · SiO<sub>2</sub>)에 비해 Magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)가 磨鑿 度가 낮았다.

**ABSTRACT** As a basic study to recover the copper from the copper converter slag, the characteristics of converter slag was studied. The results obtained in this work are as follows. 1. The copper converter slag is composed of Cu, Cu<sub>2</sub>S, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fayalite and silicate. 2. It is supposed that magnetite in converter slag is oxidized to hematite at 720°C and this phase is soluted to fayalite. 3. As the converter slag is added in the water solution, pH increased and the heavy metal ions in the water are adsorbed on the slag. 4. Work index of the converter slag

cooled for the 10 hour and the 2 hour are 25~27 kWh/ton and 35 kWh/ton, respectively. 5. In the case of grinding test of converter slag, fayalite in converter slag is easily grinded than magnetite in converter slag.

1. 緒 論

慶南 溫山 所在 (주)럭키금속 銅製鍊所에서는 自 熔爐를 통하여 얻어진 매트에 대하여 轉爐를 使用하여 鐵分을 除去하고, 백피(Cu<sub>2</sub>S)를 酸化시켜 粗銅을 얻고 있다. 이와 같은 轉爐作業 中 形成된 轉爐슬래그중에는 5%정도의 Cu가 黃化物 혹은 金屬銅의 형태로 포함된다. 따라서 이들 슬래그는 電氣爐에 再投入하여 매트의 형태로 Cu를 濃縮시켜 回收하고 있다. 그러나 현재 日本뿐만 아니라 世界各國의 銅製鍊所에 있어서는 轉爐슬래그에 대하여 슬래그 浮選法<sup>1)</sup>을 採用하여 구리의 損失을 억제하고 있다.

슬래그 浮選法이란 轉爐作業 中 發生하는 슬래그에 대하여 破·粉碎過程을 행한 후 이들 슬래그 粉末에 대하여 浮選工程을 행하는 方法을 말한다. 슬래그 浮選法을 이용할 경우, 熔鑄費의 절감은 물론 마그네타이트에 의한 操業上의 難點을 해소할 수 있으며 이에 따라 生産性도 向上된다.

따라서 本 研究에서는 轉爐슬래그를 浮選工程하기 앞서 轉爐슬래그의 物性を 파악하고, 이를 통하여 回收코자 하는 Cu成分의 分布特性을 觀察하였다. 또한 슬래그의 再熔融時 反應特性 및 水溶液 中에서의 特性을 調査하였고 슬래그 磨鑢時 필요한 Work Index 값을 구하였다.

2. 實驗方法

2.1. 試片의 製造

本 研究에서 사용한 시료는 慶南 溫山所在 (주)럭키금속 銅製鍊所에서 發生하는 轉爐슬래그로서 各各 30分, 2時間, 4時間 및 10時間 冷却 固化한 후 使用하였다. 이때 冷却 固化 時間은 採取 슬래그 中心部가 100℃ 되는 時間을 冷却固化時間으로 하였다

10時間 冷却固化를 통하여 얻어진 전로슬래그塊는 球척기를 使用하여 直徑 20 cm 정도로 1次

Table 1. Chemical Composition of the Cu Converter Slag.

|             |      |       |      |                  |                                |
|-------------|------|-------|------|------------------|--------------------------------|
| Composition | Cu   | Fe    | S    | SiO <sub>2</sub> | As                             |
| (%)         | 8.61 | 61.81 | 1.34 | 16.88            | 0.011                          |
| Composition | Sb   | Bi    | Pb   | Zn               | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| (%)         | 0.06 | 0.008 | 0.12 | 0.37             | 42.6                           |

破碎하였으며, 1次 破碎를 거친 슬래그塊 中에서 임의로 部位別試料採取를 行하여, 直徑 2.5 cm, 높이 1.5 cm 크기의 試片을 만들었다. 이들 試片을 使用하여 EPMA 分析과 顯微鏡에 依한 組織觀察을 行하였다. 또한 Cu 및 백피組織의 粗大粒子에 對해서도 部位別 sampling을 行하였다.

한편 冷却 固化 30分, 2時間, 4時間 試料의 경우塊의 크기가 작은 관계로 이들 試料에 對해서는 직접 部位別 試片을 채취하였다.

Table 1은 本 實驗에 使用한 轉爐슬래그의 化學組成을 나타낸 것이다.

2.2. X-線 回折分析

슬래그를 構成하는 物質을 調査하기 爲하여, X-線 回折分析機(日本 Rigaku 社, 290612A14)를 使用하였다. Fe target을 使用하였으며, scan range는 20°-70° 였다.

2.3 EPMA 分析

本 研究에서는 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)를 使用하여 各 部位別로 成分分析을 行하였으며, 이로부터 各 相의 化學式을 얻었다. 여기서 얻어진 結果는 X 線 分析結果와 比較하였으며 이로부터 各 相의 種類와 슬래그를 構成하고 있는 이들 相의 分布形態를 確認하였다.

本 研究에 使用한 分析機는 JEOL-super probe 733 이었다.

2.4. 熱示差 分析

DTA (West Germany, NETZ 社)를 使用하여 凝固된 轉爐슬래그에 對하여 熱示差分析을 行하였으며 分析條件은 아래와 같다.

- Sample weight : 100.3mg
- Heating rate : 10 K/min.
- Atmosphere : Air
- DTA range : 12.5  $\mu$ V/cm

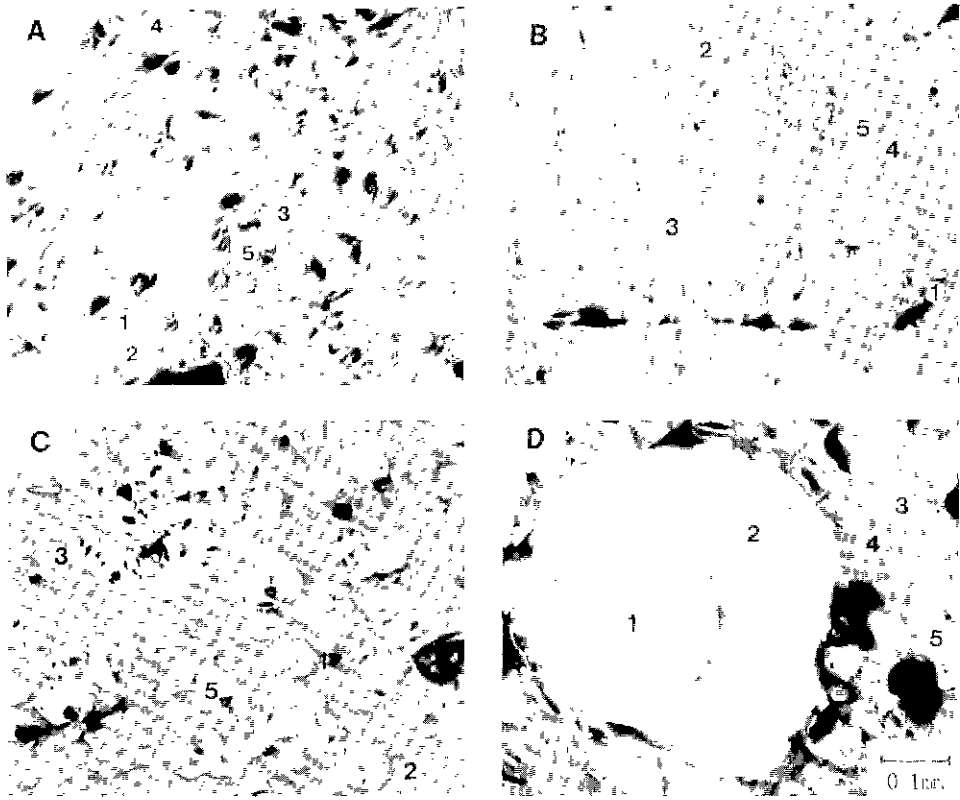
3. 實驗結果 및 考察

3.1. 슬래그의 組織

組織觀察을 爲한 試片으로는 슬래그 中에서 採

取했던 一般相 組織과 粗大化가 매우 큰 特異相 組織을 使用하였다. 이들 試片들은 No.1500 Emery paper 로 表面을 鍊磨한 後, 0.05  $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste 를 使用하여 30 分間 鍊磨하였다. 試片들의 斷面은 光學顯微鏡을 통해 觀察하였으며, 이때의 倍率은 50 倍였다.

Photo 1 은 冷却 固化 10 時間 試料의 組織사진 이고, Photo 2(A)는 4 時間, Photo 2(B)는 2 時間 Photo 2(C)은 30 分 固化 試料의 組織寫眞이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 冷却 固化 10 時間 組織의 경우, Cu 및 백피組織(Cu<sub>2</sub>S)의 粗大化가 相當히 일어난 반면, 冷却 固化 30 分, 2 時間, 4 時間에 있어서는 백피組織만이 若干의 粗大

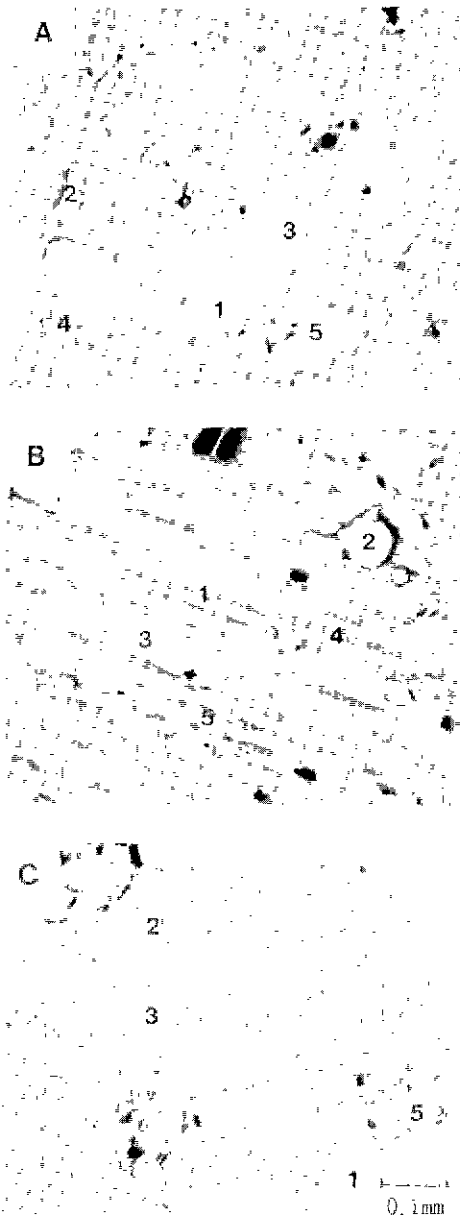


(A) common phase of copper converter slag, (B) columnar structure zone,  
 (C) the region of magnetite existing, (D) the region of Cu-Cu<sub>2</sub>S existing

**Photo 1.** Photographs of copper converter slag. ( $\times 50$ , cooling time = 10hr)  
 (① Cu ② Cu<sub>2</sub>S ③ 2FeO · SiO<sub>2</sub> ④ Segregation ⑤ magnetite)

化를 볼 수 있다.

한편 各 試料에 있어서 若干量의 0.5 cm 크기의



(A) 4 hr., (B) 2 hr., (C) 30 min..

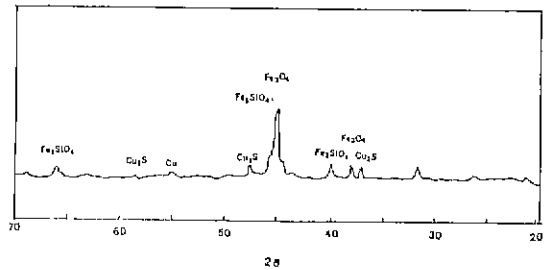
**Photo 2.** Photographs of copper converter slag according with different cooling times. (① Cu ② Cu<sub>2</sub>S ③ 2FeO · SiO<sub>2</sub> ④ Segregation ⑤ magnetite)

Cu 單相, 0.7~0.8 mm 크기의 Cu<sub>2</sub>S 單相도 볼 수 있다. 後述한 黃色粗大部位(Cu) 및 白色粗大部位(Cu<sub>2</sub>S)는 이러한 크기의 粒子를 肉眼으로 識別 採取한 것이다.

Fig.1 은 X-線 回折分析 結果로서, 轉爐슬래그를 構成하는 主要 相으로는 Cu, Cu<sub>2</sub>S, 2FeO · SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등이 있음을 알 수 있다. 그리고 上記 組織 窩痕으로부터도 알 수 있듯이 轉爐슬래그는 4 개의 相(① Cu, ② Cu<sub>2</sub>S, ③ 2FeO · SiO<sub>2</sub>, ④ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)과 偏析部位(⑤)로 構成되어 있음을 알 수 있다 (Photo 1 참조).

이들 各 部位에 對하여 EPMA 分析을 行하였으며, 여기서 얻어진 結果를 利用하여 轉爐슬래그를 構成하는 各 相의 分布形態를 確認할 수 있었다.

Table 2 는 轉爐슬래그의 EPMA 分析結果이다.



**Fig.1.** x-ray diffraction pattern of the copper converter slag. (cooling time = 10 hr)

**Table 2.** EPMA of Copper Converter Slag.

(a) Points of Cu and Cu<sub>2</sub>S (%)

| Point     | Cu      | Fe     | S       | As     | tot     | Comp.             |
|-----------|---------|--------|---------|--------|---------|-------------------|
| 1(<0.5cm) | 96.6907 | 0.2057 | 0.0041  | 0.7270 | 97.6275 | Cu                |
| 2(<0.5cm) | 79.4729 | 0.4030 | 19.2356 | 0.1237 | 99.2552 | Cu <sub>2</sub> S |
| 1(>0.5cm) | 93.8429 | 0.0326 | 0.0234  | 1.8871 | 95.7850 | Cu                |
| 2(>0.5cm) | 80.7708 | 0.0392 | 18.8177 | 0.1560 | 99.7837 | Cu <sub>2</sub> S |

(b) Points of iron oxide and silicate (%)

| Point | iron oxide | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Compound                       |
|-------|------------|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|
| 3     | 67.64      | 29.99            | 0.00                           | 0.00 | 0.55 | 2FeO · SiO <sub>2</sub>        |
| 4     | 8.96       | 66.82            | 7.22                           | 1.38 | 0.02 | Segregation                    |
| 5     | 96.76      | 0.51             | 1.47                           | 0.00 | 0.05 | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |

試片分析은 Point 1.2가 0.5 cm 이상으로 조대화된 부위와 0.5 cm 이하의 미세한 조직에 대해서 조사하였다. Table 에서 알 수 있는 바와 같이 轉爐슬래그는 Cu, Cu<sub>2</sub>S 등의 매트 混合相과 Magnetite, Fayalite 등의 鐵酸化合物로 構成되어 있으며, 이는 x-線 分析結果와 一致하였다. 특히 Cu 粒子的 경우 粒子가 粗大化됨에 따라 粒子中에 As 品位는 增加하는 바, 이는 슬래그中의 다른 成分에 비해 Cu 와 As 의 親和力이 強함에 起因하는 것으로 思料된다.

### 3.2. 냉각 고화속도에 따른 슬래그 응고조직 변화

Photo 1,2는 冷却 固化 速度 變化에 따른 凝固組織의 變化를 나타낸 것이다.

Photo 1은 溶融슬래그가 固化하는데 10 時間이 걸린 凝固組織으로 Cu 및 Cu<sub>2</sub>S 相에 粗大化가 일어난 것을 알 수 있다. 이들 組織의 경우, 사진에서 살필 수 있는 바와 같이 여러 形態의 凝固化이 나타난다. 이같은 現象은 슬래그 凝固 포트의 크기가 큰 關係로 部位別 冷却速度의 差異에 依해 나타나는 것으로 思料된다.

Photo 2(A)는 冷却 固化 4 時間 試料의 응고조직이다. 이들 組織의 경우, 凝固時間 2 時間 經過 組織에 比하여 columnar 形態의 Fayalite 組織이 더욱 發達한 形態로 나타나고 있음을 살필 수 있었다. 하지만 Cu 粒子的 成長에 있어서는 顯저한 차이점을 식별할 수 없었다.

Photo 2(B)는 冷却 固化 2 時間 試料의 凝固組織이다. 凝固하는데 相當時間이 維持됨에 따라 슬래그組織의 matrix 相인 Fayalite가 columnar 形態로 凝固하게 된다. 한편 Cu 粒子的 경우, 冷却 固化 30 分 試料에 比해 粒子粗大化現象은 거의 發生하지 않았다.

Photo 2(C)는 冷却 固化 30 分 試料의 凝固組織이다. 이 組織의 大部分을 構成하고 있는 Fayalite(2FeO · SiO<sub>2</sub>)는 一定한 凝固組織을 形成하지 못한 채 凝固되었으며, magnetite 組織 또한 이들 組織內部에 微細하게 分布되어 있음을 確認할 수 있었다

### 3.3. 전로슬래그 中の Cu 의 조직

#### 가) 轉爐슬래그 中の Cu 分布 形態

매트鎔鍊作業에 있어서 Cu 成分은 매트相의 機械的 混入과 酸化末期의 FeS 의 활동도가 增加함에 따라 슬래그 中에 混入된다. 이때, 混入된 Cu 成分은 슬래그가 凝固함에 따라 기지 中으로 析出되기 始作한다. 이들 析出相들은 작게는 0.01 mm 以下の 粒子에서부터 크게는 5 mm 정도의 크기까지 分布는 多樣하다.

이 중 Fayalite 의 columnar 組織 周圍에 있는 매트相들은 Photo 1(B)에서 살필 수 있듯이 偏析部位에서 多量 發見되고 있다. 이같은 理由는 슬래그의 凝固過程中 슬래그 內部에 녹아있던 Cu 成分 및 슬래그 中으로 混入된 매트相이 columnar 組織의 形成에 따라 偏析部位로 析出됨에 起因하는 것이다.

한편, 마그네타이트 部位에 있는 Cu 粒子的는 앞의 경우와는 달리 마그네타이트 組織內部에서도 多量 發見된다(Photo 1(C)). 이는 酸化反應의 結果 生成된 FeO 가 酸素포텐셜이 높은 매트界面에서 마그네타이트로 酸化反應을 거치는 過程中에 매트相의 一部가 마그네타이트 內部로 混入되어 일어나는 것으로 여겨진다.

이처럼 슬래그 內部에 混入된 매트相들은 Cu 單相, Cu<sub>2</sub>S 單相, Cu-Cu<sub>2</sub>S 의 共晶組織 등으로 나타나는 바, 이는 매트相의 混入 過程中 Cu-rich 相이 混入되느냐, Cu<sub>2</sub>S-rich 相이 混入되느냐에 따라 決定되어지는 듯하다.

#### 나) Cu 와 Cu<sub>2</sub>S 의 離婚共晶組織<sup>2)</sup>

매트鎔鍊 作業中 轉爐슬래그 內部에 混入된 매트粒은 凝固가 進行됨에 따라 Photo 1(D)에서 알 수 있는 바와 같이 Cu<sub>2</sub>S 相이 Cu 周圍를 둘러싸는 組織을 形成하게 된다. 이같은 組織形狀은 CuS 系 상태도<sup>3)</sup>로서 說明할 수 있다.

Table 1 에서 살피면 바와 같이 冷却 固化 10 時間 轉爐슬래그 中에는 Cu 8.61%, S 1.34%가 存在하고 있다. 이들 Cu 와 S 가 轉爐슬래그 中에 混入된 매트成分이라 假定할 때 混入된 매트相의 組成은 87% Cu, 13% S 으로서, Fig.2 에서 볼 때 line(a)에 該當된다. 液相 매트粒의 凝固가 進行됨

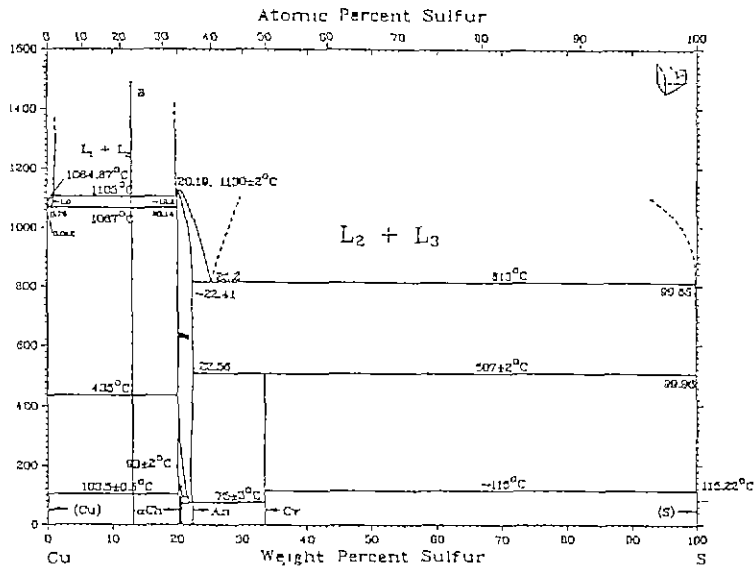


Fig.2. Phase diagram of Cu-S system

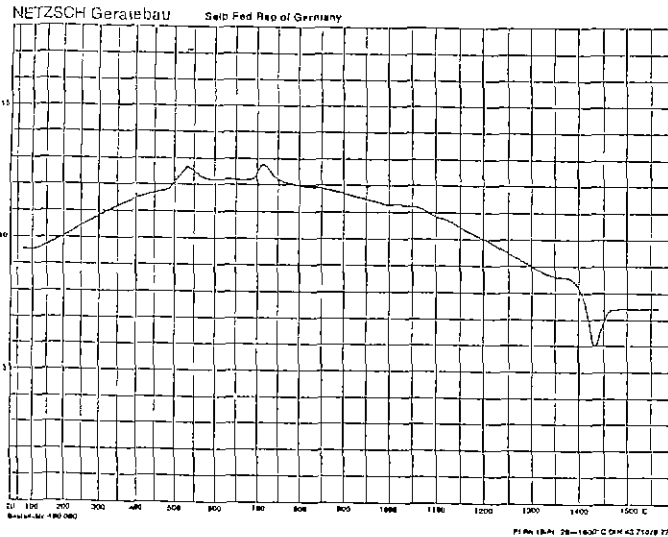


Fig.3. DTA curve of the copper converter slag.

에 따라 (1105°C 以下の 溫度) 析出된 Cu<sub>2</sub>S 는 입계로부터 成長하게 되고 이에 따라 매트粒의 中心部에서는 Cu 가 濃縮된다. 이 結果로부터 이들 매트粒은 Cu<sub>2</sub>S 가 Cu 를 둘러싸는 形態로 凝固하게 됨을 알 수 있다.

### 3.4. 轉爐슬래그의 熱示差 分析

Fig.3 은 大氣壓下에서 轉爐슬래그를 10 K/min. 로 常溫에서부터 1600°C 까지 加熱하였을 때 坩堝氣 溫度 上昇에 따른 熱示差變化를 나타낸 것이다 그림에서 알 수 있는 바와 같이 轉爐슬래그

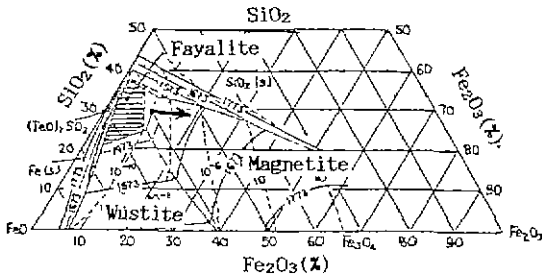


Fig. 4. Phase diagram of FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

中에 含有되어 있는 Cu<sub>2</sub>S 와 같은 黄化物이 530℃ 附近에서 着火되어 酸化反應을 일으킴에 따라 1次로 發熱反應을 나타내고, 霧圍氣 溫度 720℃ 附近에서 轉爐슬래그의 magnetite 가 hematite(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 酸化됨에 따라 2次로 發熱反應이 나타나게 된다. 이후 轉爐슬래그는 1430℃ 附近에서 熔融하게 된다. 이 溫度는 轉爐슬래그의 大部分을 構成하고 있는 Fayalite 의 融點(1205℃)보다도 약 200℃ 정도 上昇한 溫度이다 이같은 現象은 Fig.4 의 3元系 상태도에서 볼 수 있는 것처럼, 슬래그 中의 magnetite 의 酸化에 따라 生成된 hematite 가 fayalite 中에 고용되어 Si가 함유된 magnetite 화 反應이 일어나며, 이에 따라 溶점이 상승되는 것으로 思料된다.

3.5. 슬래그의 水溶液中의 特性

가) 슬래그 添加에 따른 水溶液中의 pH 變化

Fig.5는 破·粉碎을 行한 轉爐슬래그(-1 mm 微 粒子)를 蒸溜水와 廢水(溫山工場 黃酸 scrubber 상 등액)에 添加時 pH의 變化를 나타낸 것으로 水용 액 300 ml 하에서 行하였다. 그림에서 볼 수 있는

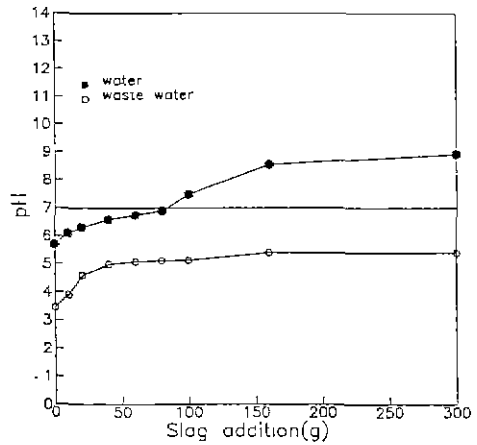
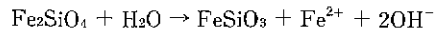


Fig.5. Effect of the amount of slag added on the pH of solution.

(agitation time = 10 min 300 ml water, -1 mm size)

바와 같이 轉爐슬래그의 添加量이 增加함에 따라 水용액의 pH는 增加하고 있으며, 슬래그 첨가량 300g 하에서의 水溶液의 pH는 各各 8.9와 5.4를 나타내고 있다. 이같은 現象은 轉爐슬래그 中의 Fayalite 가 水溶液 中에서 溶解함에 따라 OH<sup>-</sup>의 增加에 起因하는 것으로 反應式<sup>4)</sup>은 아래와 같다.



따라서 이들 轉爐슬래그를 浮選操業에 利用할 경우, 作業에 利用되는 水溶液이 알카리화됨에 따라 이들 溶液 中의 一部 重金屬 이온들이 水酸化物의 形態로 除去되리라 본다.

나) 슬래그에 依한 重金屬 이온의 吸着

Table 3은 前記 廢水와 蒸溜水와의 混合 水溶液

Table 3. Effect of Heavy-metal-ion Adsorption Using Converter Slag. (ppm)

| w. w | water       | slag | pH  | Cu  | Fe   | As  | Pb  | Zn  | Sb  | Bi   | Mn  | Cr  | Cd   | Ca  | COD |
|------|-------------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
|      | waste Water | -    | 3.0 | 161 | 47.7 | 900 | 1.5 | 333 | 5.0 | <0.6 | 8.2 | 0.4 | 111  | 929 | 255 |
| 1    | 1           | 300g | 4.0 | 0.6 | 101  | 230 | 0.8 | 159 | 2.9 | <0.1 | 5.8 | 1.2 | 37.4 | 266 | 118 |
| 1    | 2           | 300g | 4.0 | 1.9 | 77.9 | 176 | 0.4 | 132 | 2.3 | <0.1 | 5.2 | 0.5 | 34.4 | 246 | 98  |
| 1    | 3           | 300g | 4.1 | 2.4 | 54.9 | 167 | 0.4 | 107 | 1.7 | <0.1 | 4.5 | 0.4 | 26.6 | 219 | 73  |

w. w waste water

중에 -325mesh 슬래그 300g 을 첨가하였을 때, 水溶液 中의 슬래그에 依한 廢水中의 重金屬이온의 吸着量과 pH 變化를 調査한 것이다 이 表에서 알 수 있는 바와 같이 Fe 와 Cr 을 除外하고는 廢水中 모든 重金屬이온의 顯著的한 減少를 볼 수 있다.

3.6. 슬래그의 粉碎性

가) 轉爐슬래그의 Work Index 測定

Table 4 는 本實驗에 使用된 轉爐슬래그의 磨鑿試驗 結果를 나타낸 것이다. 轉爐슬래그의 Work Index 를 測定함에 있어서 -1 mm 로 破·粉碎한 轉爐슬래그 粉末을 使用하였으며, 標準 試料로는 無極鑛山産 金鑛을 使用하여 Bond 式<sup>3)</sup>의 變形인 아래 式에 代入하여 結果를 얻었다.

$$Wi(exp) = Wi(ref) \times \frac{R_{ref}(10/\sqrt{P_{ref}} - 10/\sqrt{F_{ref}})}{R_{exp}(10/\sqrt{P_{exp}} - 10/\sqrt{F_{exp}})}$$

P : aperture in microns of the screen through which 80% of the ground product will pass, μm

F : aperture of the screen through which 80% of the feed will pass, μm

R : Grinding rate(g/min. × 0.66 × 10<sup>-4</sup>)

Wi : Work Index(kWh/ton)

ref : reference samples.

exp : experimental samples.

Table 4 에서 알 수 있는 바와 같이 冷却 固化

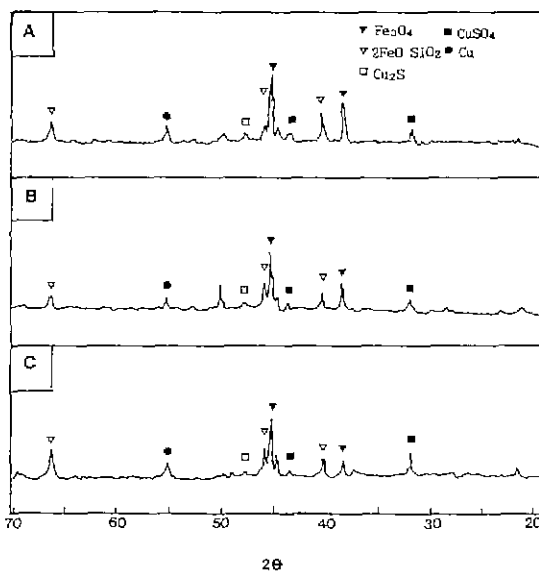


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the copper converter slag with different particle sizes. (Grinding time=15 min, cooling time=2 hr) (A) 100/140 mesh, (B) 140/200 mesh, (C) 200/325 mesh.

Table 4. Results of Alternative Grindability Test.

(unit : %)

| Sample               | Mukuk |                          | slag(10hr)               |                          | slag(2hr)                |                          |
|----------------------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                      | 15    | 20                       | 15                       | 20                       | 15                       | 20                       |
| Grd. Time(min)       |       |                          |                          |                          |                          |                          |
| Size(mesh)           | +100  | 0.27                     | 0.35                     | 0.46                     |                          |                          |
|                      | 140   | 19.34                    | 5.44                     | 7.47                     | 1.22                     | 42.98                    |
|                      | 200   | 27.83                    | 18.11                    | 32.84                    | 23.78                    | 20.05                    |
|                      | -200  | 52.55                    |                          | 59.34                    |                          |                          |
|                      | 325   |                          | 24.30                    |                          | 34.28                    | 10.38                    |
|                      | -325  |                          | 52.15                    |                          | 40.72                    | 26.13                    |
| D <sub>50</sub> (μm) |       | 110.0                    | 81.1                     | 96.6                     | 81.6                     | 130.0                    |
| R                    |       | 1.588 × 10 <sup>-3</sup> | 1.284 × 10 <sup>-3</sup> | 1.651 × 10 <sup>-3</sup> | 1.330 × 10 <sup>-3</sup> | 1.421 × 10 <sup>-3</sup> |
| 10/√P - 10/√F        |       | 0.654                    | 0.812                    | 0.568                    | 0.657                    | 0.427                    |
| R(10/√P - 10/√F)     |       | 1.039 × 10 <sup>-3</sup> | 1.043 × 10 <sup>-3</sup> | 9.378 × 10 <sup>-4</sup> | 8.738 × 10 <sup>-4</sup> | 6.072 × 10 <sup>-4</sup> |
| Wi                   |       | 22.6~24.8                |                          | 25.0~27.0                |                          | 37.6~38.7                |



10 時間 徐冷 슬래그의 work index (kWh/st) 값은 25~27 로서 이 값은 日本 佐賀關 銅製鍊所 轉爐 슬래그의 Wi 값<sup>6)</sup>인 25.7 과 類似하였다. 이 값은 無極鑛山의 鑛石에 비해 큰값을 나타내는 바, 轉爐 슬래그의 粉碎時 一般鑛石보다 더 많은 動力을 必要로 함을 알 수 있다.

한편, 冷却 固化 2 時間 슬래그의 work index 값은 37 정도로서 10 時間 冷却固化試料에 比하여 훨씬 增加하고 있다. 따라서 轉爐슬래그의 破·粉碎 過程을 좀더 원활히하기 爲해서는 슬래그의 凝固 時間을 길게 維持함이 바람직하다.

나) 轉爐슬래그의 粒度에 따른 構成 成分

Fig. 6 은 粉碎過程을 거친 轉爐슬래그에 對한 粒度別 X-線 回折 分析 結果이다. 이때 使用한 試料은 1 mm 以下로 粒度調節한 冷却 固化 2 時間 슬래그를 rod mill 을 使用하여 15 分間 濕式法으로 磨鑛하였다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 粒度가 작아짐에 따라 magnetite peak 는 減少하지만, Fayalite peak 는 相對的으로 增加하고 있다. 이같은 現象은 슬래그를 構成하고 있는 成分 中, magnetite 가 다른 成分에 비해 磨鑛이 어려운 것으로 思料된다.

#### 4. 結 論

本 研究에서는 轉爐슬래그를 浮選工程하기 앞서 轉爐슬래그의 物性を 파악하고, 이를 통하여 回收 코자 하는 Cu 成分의 分布特性을 調査하였다. 그리고 슬래그의 再熔融時 反應特性과 水溶液中에서의 特性 및 磨鑛時 필요한 Work Index 값을 구하였으며 이를 통하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 轉爐슬래그의 組織은 金屬銅(Cu), 黃銅鑛(Cu<sub>2</sub>S), 磁鐵鑛(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Fayalite(2FeO · SiO<sub>2</sub>) 및 偏析 部位(silicate 와 鐵酸化物)로 되어 있으며, 이 중 슬래그 內部로 混入된 매트相들은 Cu 單相, Cu<sub>2</sub>S 單相, Cu-Cu<sub>2</sub>S 離婚共晶組織으로 되어있다.

2. 轉爐슬래그는 再熔融時 720°C 附近에서 magnetite 가 hematite 로 酸化되어 fayalite 와 固溶體를 形成하는 것으로 思料된다.

3. 轉爐슬래그는 水溶液 中에서 溶液의 pH 를 上昇시키며, 溶液中의 重金屬이온을 吸着하였다.

4. 本 研究에 使用한 轉爐슬래그의 work index 는 10 時間 冷却 固化 슬래그의 경우 25~27 kWh/ton 이고, 2 時間 冷却 固化 슬래그의 경우는 35kWh/ton 이다.

5. 轉爐슬래그의 成分別 磨鑛特性을 調査한 結果, Fayalite(2FeO · SiO<sub>2</sub>)에 비해 magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)가 磨鑛度가 낮았다.

#### 「附 記」

本 研究은 (株)럭키金屬의 研究費에 依해 遂行 된 것이다. 또 試料 採取 및 化學分析등 溫山工場의 여러분의 도움을 받았다. 두루두루 謝意를 表하는 바이다.

#### 參考文獻

1. 東勝, 高玉健一: "佐賀關製鍊所におけるスラグ選鑛操業の現狀と特色," 浮選, **26**(3), 32-36, (1979).
2. Kurz Fisher: "Fundamentals of Solidification," 3rd edition, 94-96, Trans Tech Publications, Switzerland.
3. Thaddeus B Massalski: "Binary Alloy Phase Diagrams," 1, 956, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073.
4. W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman: "Lock-forming Minerals," Longmans, 1, 27-28, (1965).
5. D.G. Armstrong: "An Alternative Grindability Test. An Improvement of the Bond Procedure," *Int. J. Miner. Process*, **16**, 195-208, (1986).
6. 武田宏一: "카라미選鑛工場," 日本鑛業會誌, **98**, 1134, 855-857, (1982).
7. 金健植, 沈成變, 崔英植: "轉爐 Slag 로 부터 銅回收에 關하여(I)," 大韓鑛山學會誌, **16**, 198-204, (1979).