

銅 매트製鍊의 反應生成物 중 Ni과 Sb의 分配 舉動에 관한 研究

金永眞 · *李廣學 · 金永弘

蔚山大學校 材料金屬工學部

A Study on Distribution Behavior of Ni and Sb in Reduction products of Cu Matte Converting

Young-Jin Kim, *Kwang-Hak Lee and Young-Hong Kim

School of Materials science and Metallurgical Engineering, University of Ulsan

요 약

동 매트중에 함유된 불순물 중 단순한 산화정련으로는 제거하기 어려워 제련 후 조동에 함유되어 등의 순도와 기계적 성질을 저하시키는 Ni과 Sb를 매트제련 동안에 제거하기 위한 기초자료를 제시하고자 공기 송풍에 의한 합성 동 매트의 용연반응을 통하여 반응생성물인 매트와 슬래그 그리고 조동에 함유된 Ni과 Sb의 거동 및 상호 연관성을 조사하였다. 공기 송풍에 따른 합성매트의 용연동안 생성된 반응 생성물에 대한 Ni과 Sb의 분배비로부터 Sb가 Ni과 공존시 Ni의 슬래그화를 촉진하는 역할을 하며, 또한 Ni은 Sb와 공존시 조동 중으로의 Sb 이동을 저해하고 슬래그화를 촉진시키는 것으로 나타났다. 따라서 Ni과 Sb의 슬래그화를 유도하기 위해서는 Ni과 Sb의 공존이 필요한 것으로 생각된다

주제어: 동 매트, 산화정련, 동 매트제련, 분배비, 슬래그

ABSTRACT

In order to obtain preliminary data for the removal of Ni and Sb from the reaction products during Cu matte converting process the distribution behavior of Ni and Sb and their mutual effect in the Cu matte converting products by air blowing were studied. Sb in Cu matte enhances Ni removal to the slag phase during the converting process. Meanwhile, Ni restrains Sb from dissolving in blister Cu and enhances Sb removal to the slag phase.

Key words: Cu matte converting, distribution ratio, slag Ni removal, Sb removal, blister Cu

1. 서 론

동 광석은 황화물의 특성상 Au, Ag, Ni, Pb, Bi, Sb 및 As등과 쉽게 화합하여 채광시 이들 불순원소를 수반하는 경우가 많다.¹⁾ 최근에는 부존 자원의 고갈로 동 광석의 품위가 점차적으로 저하되고 있는 현실에서 고 순도의 청정동을 제조하기 위한 목적으로 동 제련 중 상기 원소들의 제거방안에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한 불순물 제거를 위하여 지금까지 연구되고 있

는 대표적인 방법으로는 염화법, 진공정련법, 슬래그법 등¹⁾이 있지만 산소가 불순물제거에 중요한 역할을 한다는 관점에서 용탕중 비용해성 원소들의 산화물화를 위한 슬래그화법이 매트내 불순원소 제거법으로 널리 이용되고 있다. 실제로 최근 일본의 미쯔비시 동제련소에서는 동제련법의 제 3단계인 전로제련중에 랜스를 통하여 공기와 함께 석회를 불어넣어 CaO-FeO계를 주성분으로 하는 슬래그 형성과 함께 불순원소들의 슬래그화를 이루어 매트를 양질의 조동으로 전환시키는 데 성공적인 결과를 얻었음을 보고하였다.^{2,3)} 또한, Yazawa⁴⁾는 자용로내의 슬래그 및 매트 그리고 메탈사이애 분포하고 있는 불순물에 대한 여러 가지 부유물상의 영향을

* 1999년 7월 5일 접수 1999년 9월 20일 수리

* E-mail: kwanghak@uou ulsan.ac kr

연구하였으며 Nagamori⁵⁻⁷⁾는 Noranda process를 이용하여 동광석의 제련동안 반응생성물에 존재하는 여러 불순물들의 열역학적인 거동에 대하여 연구하였으며 Kim⁸⁾은 용탕내에 산소를 주입하는 방법으로 동제련 중 불순물들의 거동에 관한 연구를 행하였다. 상기 연구결과에서 동제련시 불순물의 제거시키는 매트제련시가 적절하다고 판단하여 연구를 진행한 경우가 많았음을 알 수 있었다. 그러나 이러한 연구결과는 동제련 중 불순물의 제거 및 거동을 보다 정확하게 조사하기 위하여 실조업과는 다소 상이한 조건하에서 실험을 행한 경우가 많아 실제제업과 유사한 조건하에서의 연구가 우선적으로 요구된다.

따라서 본 연구에서는 동제련 중 불순물 제거를 위한 가장 적합한 방법인 동 매트제련에서 불순물들을 슬래그화 또는 휘발 제거시키는 것이며 또한 이러한 실험이 실조업과 유사한 상황하에서 이루어져야 한다고 생각하여 매트내 여러 불순물 중 매트제련 후 조동내 함유되기 쉽고 단순한 산화정형으로는 제거하기 어려운 Ni과 Sb를 슬래그화로 제거하기 위한 기초자료를 제시하고자 공기 송풍량에 따른 연속제련시 공기를 상취한 동 매트제련 동안 반응생성물인 매트, 슬래그 및 조동에 함유된 Ni과 Sb의 거동 및 상호 연관성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 첨가제

본 실험에 사용된 합성시료의 조성을 파악하기 위하여 울산 온산공단에 위치한 L사의 자용로에서 생성된 매트의 화학적 조성을 조사하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이, 동 매트는 Cu, Fe 및 S가 주성분이고 Ni, Zn, Bi 및 Sb등의 불순물들이 미량 함유되어 있음을 알 수 있다. 따라서, 이러한 분석결과를 토대로 본 실험에 적합한 합성시료를 제조하였으며 그 화학적 조성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 Matte-A는 불순원소로 Ni만 첨가시킨 시료이며 Matte-B는 Sb만을, 그리고 Matte-C는 Ni과

Table 2. Chemical composition of synthesized matte

Element (wt.%)	Cu	Fe	S	Ni	Sb
Matte-A	65	11	21	3	-
Matte-B	65	11	21	-	3
Matte-C	65	11	21	1.5	1.5

Sb를 동시에 첨가하여 만든 시료이다. 한편 상기 Table 2의 조성 중 Ni과 Sb의 함량을 Table 1에 나타낸 것에 비해 상당히 높게 혼합하였는데 이는 매트의 주성분인 Cu, Fe 및 S 함량이 일정한 상태에서 제련반응 후 생성물 중에 분포되는 Ni과 Sb의 거동을 보다 명확히 파악하기 위해서이며 이러한 방법은 매트제련 중 불순물 거동을 연구한 Schmiedl⁹⁾의 실험에서도 실제 조성에 비해 높은 함량의 불순물을 함유한 시료를 제조하여 실험하였다. 이렇게 준비된 합성 매트시료에 용제로 SiO₂를 일정량(6 wt%) 첨가하고 이들을 불밀에서 24시간 동안 혼합한 후 briquetting press(20 ton/cm²)로 100 g의 시료를 지름 30 mmΦ, 높이 20 mm의 디스크 형태의 briquette를 만들어 실험을 행하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같으며 사용된 반응로는 SiC 발열체가 설치된 수직 관상로이다 반응관은 고순도 알루미늄 튜브를 사용하였으며 반응관의 상·하단 부분은 반응관의 과열방지 그리고 시료의 장입 및 제거가 용이하도록 개폐가 용이한

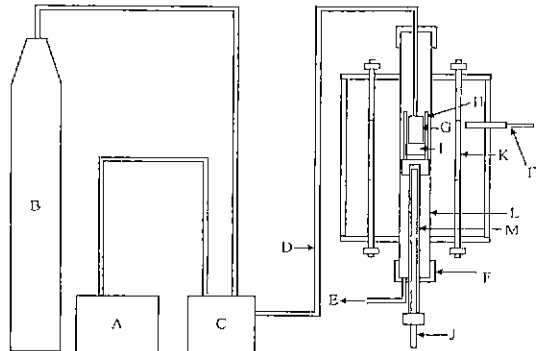


Fig. 1. Experimental apparatus. A: Compressor, B: Air bomber, C: Flowmeter, D: Alumina pipe, E: Gas outlet, F: Cooling jacket, G: Specimen, H: Alumina crucible, I, J: R-type thermocouple, K: Heating element, L: Alumina tube, M: Alumina crucible supporter.

Table 1. Chemical analysis of matte produced in the L co

Element (wt.%)	Cu	Fe	S	Zn	Bi	Sb	Ni
Matte-1	65.93	11.6	22.5	-	0.02	0.002	0.01
Matte-2	63.54	12.12	21.1	0.16	0.01	0.001	0.001

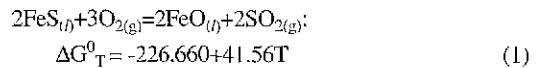
황동캡을 설치하였다. 반응관의 중심부에는 제조된 briquette를 담은 재결정화 된 알루미늄 도가니를 장입하여 시간당 200°C씩 승온시켜 반응온도(1250°C)에 도달하도록 하였으며 반응온도에 도달하여 시료가 용융되었을 때를 실험계시 시간으로 정하여 용융매트와 반응매체인 공기를 에어 컴프레셔와 air bomber를 이용하여 취입하였다. 취입하는 공기는 알루미늄 튜브를 통하여 용탕표면과 2 mm 간격을 두고 용탕표면에 1 l/min의 유량으로 송풍하였다. 반응온도는 매트 제련반응이 열역학적으로 모두 발열반응이므로 1200~1300°C에서는 연료 없이 반응이 진행될 수 있다고 판단하여 1250°C로 택하였다. 반응로 내부의 온도는 자동온도조절기(± 2°C) 승온 및 유지시켰으며 반응시간은 30, 60, 90, 120, 150 및 180분으로 하였다. 한편, 반응 후 노냉시킨 시료는 조동, 매트, 슬래그로 각각 분리하고 분쇄한 후 ICP(Atom Scan, 25TJA, U.S.A)로 3회 분석하여 평균값을 택하였다.

3. 실험결과 및 고찰

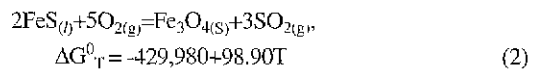
3.1. 반응생성물들의 거동

본 실험에서는 실험장치의 특성상 Cu 매트제련의 조동단계에서 용탕으로부터의 슬래그 제거가 어려워 제련

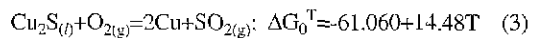
중 반응생성물인 조동, 매트 및 슬래그의 3상이 공존하여 조슬래그 단계가 연이어 진행되는 연속제련으로 진행되었다. Fig. 2는 송풍되는 공기의 유량에 따라 3종류의 합성매트에서 생성되는 조동, 매트 및 슬래그의 양을 조사한 것으로 그림에서 알 수 있듯이, 공기 취입량이 120 l/min. 반응시간 120분부터는 합성매트의 중량이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이는 아래와 같은 반응식에 의해 화합물 중 FeS의 슬래그화와 Cu₂S의 조동화가 활발히 진행됨으로 인하여 합성매트의 급격한 중량감소를 초래했기 때문인 것으로 생각되며^{1,9)} 120분 이후부터는 매트제련반응의 조동단계가 시작되는 구간임을 유추할 수 있다. 한편, FeS의 슬래그화 반응식은 다음과 같다.



상기 (1)식과 함께 Fe산화물인 Fe₃O₄를 생성하는 반응 역시 동시에 일어나며



생성된 Fe₃O₄는 FeO-SiO₂ 슬래그 중에 용해되며 조동의 생성반응식은 다음과 같다.



반면에, 슬래그는 반응초기부터 생성되어 완만한 증가현상을 나타내었으며 조동은 반응시간 120분부터 생성되었음을 알 수 있었다.

3.1.1. 반응생성물 중 Cu의 분포 거동

Fig. 3은 반응시간에 따른 반응생성물 중 Cu의 함량 변화를 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이, 매트와 조동 중의 Cu함량은 반응이 진행되는 동안 완만한 증가현상을 나타내었다. 이들 중 조동 중의 Cu함량 증가는 조동에 함유된 Ni 및 Sb등이 반응이 진행됨에 따라 슬래그로 이동하기 때문인 것으로 생각된다. 슬래그 내의 Cu함량은 조슬래그 단계에서는 완만한 증가를 보이다가 조동단계가 시작되면서 다소 급격한 증가현상을 나타내고 있는 데 이는 매트 중의 FeS가 작아지면 즉, FeS의 산화반응이 진행되면 필수룩 슬래그 중의 FeO 함량증가와 함께 Fe₃O₄의 함량 증가로 다량의 슬래그 생성에 따른 매트중의 Cu가 슬래그 내로 손실되어지기 때문인 것으로 생각된다.¹⁰⁾

3.1.2. 반응생성물중 Fe의 분포 거동

Fig 4는 반응시간에 따른 반응생성물중의 Fe 함량변

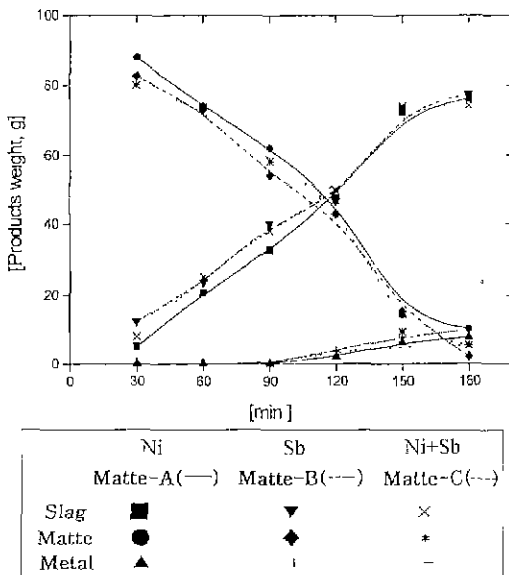


Fig. 2. Relationship between quantity of air blown and weight of converting products.

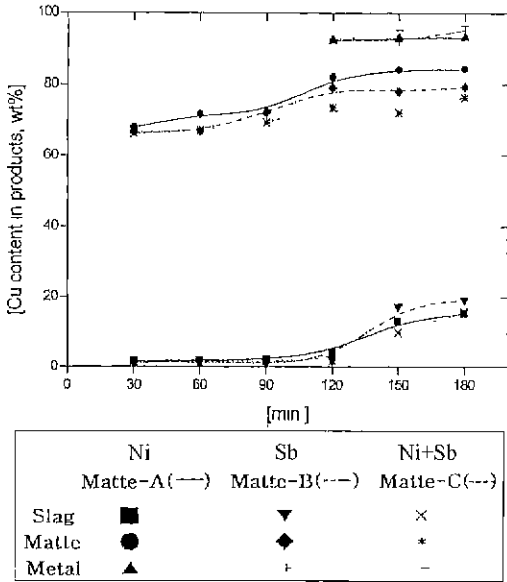


Fig. 3. Cu contents of converting.

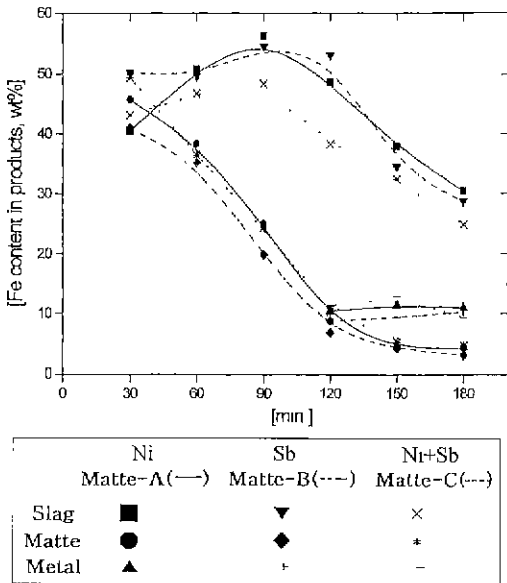


Fig. 4. Fe content in products of converting.

화를 나타낸 것으로 매트내의 Fe함량은 조슬래그 단계에서는 급격한 감소현상을 보이다가 조동단계가 시작되면서 완만한 감소현상을 나타내었다. 이는 앞에서 언급 하듯, 반응이 진행되면서 FeS가 공급되는 공기중의 산소와 반응하여 FeO가 되고 또한 용제로 첨가된 SiO₂와 결합하여 슬래그화가 일어나는 탈철반응이 진행되기

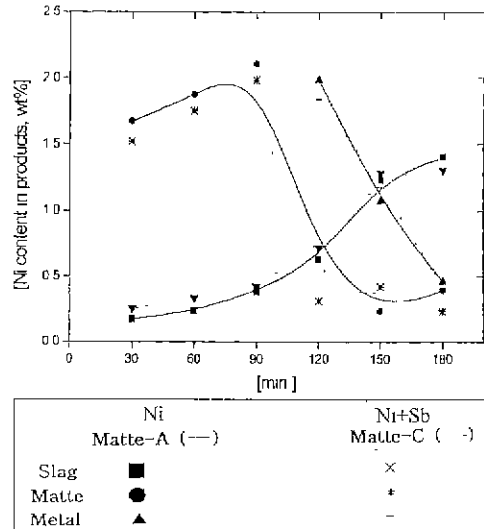


Fig. 5. Ni content in products of converting

때문이라 생각된다.

한편, 슬래그 중의 Fe함량은 조슬래그 단계에서는 거의 일정한 함량을 유지하다가 조동단계가 시작하면서 급격한 감소현상을 나타내었는데 이러한 현상은 탈철반응이 끝나면서 슬래그내에 용해 유입된 Cu에 의해 슬래그가 회석되어지기 때문인 것으로 사료된다.

3.1.3 반응생성물중 Ni과 Sb의 분포 거동

Fig. 5는 합성매트의 제련반응 동안 Table 2에 나타난 Matte-A와 Matte-C 시료 즉, 시료의 조성중에 Sb가 함유되지 않았을 때와 함유되었을 때의 반응생성물 사이에 분포되는 Ni의 거동을 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 매트내의 Ni 함량은 조슬래그 단계까지는 완만한 증가현상을 나타내다가 조동단계가 시작되면서 급격한 감소현상을 보이고 있다. 이는 일반적으로 매트중에서 Ni₂S의 황화물 형태로 존재하는 Ni이 조슬래그 단계에서 활발한 탈철반응으로 인하여 매트중의 Fe함량이 감소함에 따라 Ni함량이 상대적으로 증가함을 보이다가 조동단계가 시작되면서 다음의 반응식¹⁾에 따라 Ni산화물을 형성하여 슬래그화되며 일부는 단원자상태로 조동내에 유입되기 때문인 것으로 생각된다.¹¹⁾

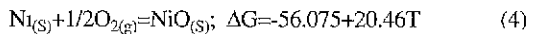


Fig. 6은 Table 2에 나타난 Matte-B와 Matte-C 시료 즉, 조성 중 Ni이 함유되었을 때와 함유되지 않았을 때 생성물 사이에 분포하는 Sb의 분포거동을 나타낸 것이

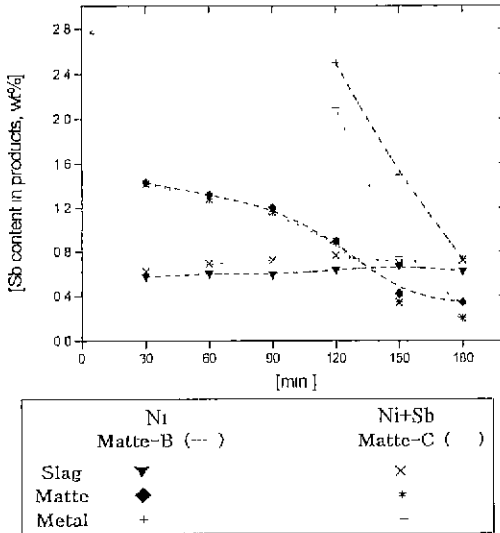


Fig. 6. Sb content in products of converting.

다. 그림에서 보듯이, 매트중의 Sb함량은 조슬래그 단계에서는 완전한 감소현상을 나타내지만 조동단계가 시작되는 120분을 기점으로 급격한 감소현상을 나타내고 있다. 이러한 현상은 매트중의 Sb가 탈철반응이 끝난 후 생성되는 조동내로의 이동과 Ni에 비해 높은 가스분압을 갖는 Sb와 SbO형태로의 휘발반응에 기인한 것으로 사료된다¹²⁾

한편, 조동단계에서 조동내 함유된 Sb의 함량감소는 반응이 진행될수록 생성되는 조동의 중량증가와 Sb의 휘발현상 때문이라 생각되어지며 슬래그중의 Sb 함량은 반응이 진행되더라도 거의 일정한 함량을 유지하였다.

3.2. 반응생성물중 Ni과 Sb의 분배 거동

동 매트제련 후 반응생성물중에 함유된 Ni과 Sb의 분배거동과 두 원소간의 상호 연관성을 Fig. 5와 Fig. 6의 결과로부터 알아보았다. Matte-A와 Matte-C를 시료로 사용하였을 때 반응시간에 대한 반응생성물 중 Ni의 분배거동은 다음 식^{11,12)}을 이용하여 각 생성물중에 존재하는 Ni의 분배계수를 조사하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

$$L_i^A = \frac{[wt\% A_i]}{[wt\% B_i]} \quad (5)$$

여기서,

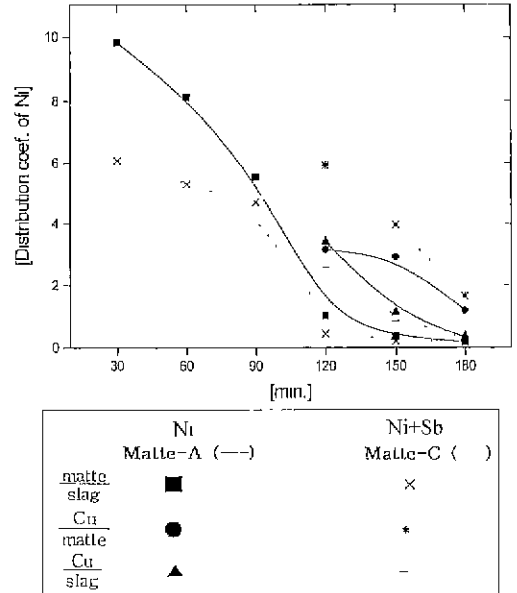


Fig. 7. Plot of distribution coefficient of Ni vs reaction time.

L_i^A : A상과 B상 사이에 존재하는 i 의 분배비
 [wt% A_i] : A상중에 함유된 i 의 중량
 [wt% B_i] : B상중에 함유된 i 의 중량

그림에서 알 수 있듯이, 슬래그에 대한 매트중의 Ni 분배계수 및 슬래그에 대한 조동의 분배계수는 Ni만을 함유한 시료가 높았고 매트에 대한 조동의 분배계수는 Ni만의 시료가 낮게 나타났으며 반응이 진행될수록 각각의 분배계수는 감소되었다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 Sb는 전체반응 동안 Ni의 슬래그화를 촉진시키고 조동이 생성되고 난 후에는 조동으로의 이동에 영향을 주는 것으로 생각되며 반응이 진행됨에 따라 두 종류의 시료 모두 조동과 매트내의 Ni은 슬래그화되고 조동단계가 시작되는 시점에서 그 이동은 급속하게 진행되어진다고 생각된다. Fig. 8에는 Fig. 5와 7의 결과로부터 각 상내 Ni의 분포비율을 나타낸 것으로 실험종료 후 Ni만을 함유한 시료의 반응생성물 중 슬래그내의 Ni함량은 약 62%, Ni과 Sb를 함유한 시료중의 슬래그내에는 약 66%를 나타냄에 따라 미소하지만 Sb의 존재는 용련반응동안 Ni의 슬래그화를 촉진시키는 원소라고 생각된다. 한편, 그림 9는 Matte-B와 Matte-C를 시료로 사용하였을 때 반응시간에 대한 반응생성물중에 존재하

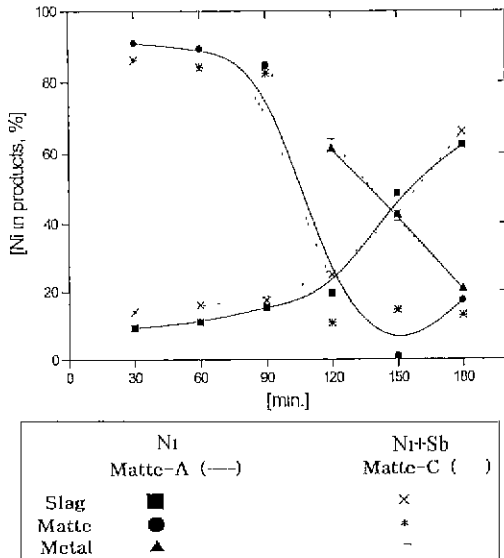


Fig. 8. Distribution of Ni in products of converting.

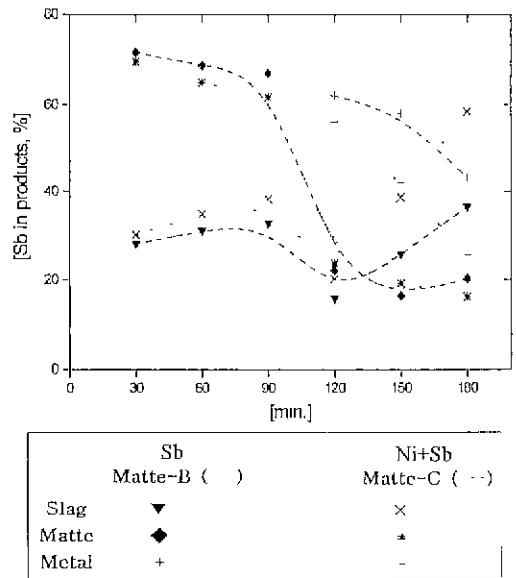


Fig. 10. Distribution of Sb in products of converting.

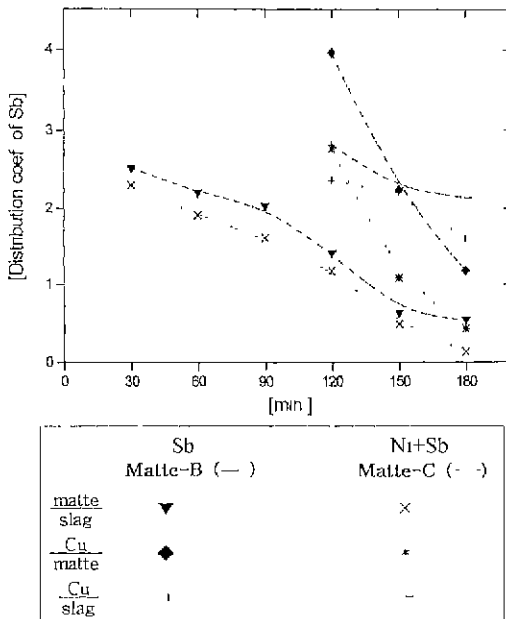


Fig. 9. Plot of distribution coefficient of Sb vs. reaction time.

는 Sb의 분배계수를 나타낸 것으로 그림에서 나타낸 바와 같이, 슬래그에 대한 매트, 매트에 대한 조동 그리고 슬래그에 대한 조동의 Sb 분배계수는 Ni을 첨가하였을 때가 거의 모든 구간에서 Ni이 첨가되지 않은 시료에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 이러한 현상으로부터 Ni은 전체반응에서 Sb의 활동도를 증가시켜 슬래그화를

촉진시키는 것으로 생각된다.¹³⁾ Fig. 10은 Fig. 6과 Fig. 9의 결과로부터 각 상내 Sb의 분포비율을 나타낸 것으로 실험종료 후 Sb만을 함유한 시료의 반응생성물 중 슬래그내의 Sb함량은 약 38%이고 Ni과 Sb를 함유한 시료의 슬래그내에는 약 60%를 나타냄에 따라 Ni은 슬래그중으로 Sb의 이동을 촉진시킴을 알 수 있었다. 그리고 조동중으로의 이동에 대한 Ni영향은 Sb만을 함유한 시료에서 Sb함량은 반응이 끝난 후 약 44%이고 Ni과 Sb를 함유한 시료에서는 약 23%를 나타냄에 따라 Ni은 조동중으로의 Sb이동을 제어함을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 매트중에 Ni과 Sb이 공존한다면 Ni은 Sb의 슬래그화를 촉진시키고 조동중의 Sb함량을 저하시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

합성한 동 매트의 용련반응실험을 실조업과 유사한 조건하에서 행하여 반응생성물인 매트, 슬래그 및 조동내의 Ni과 Sb의 거동 및 상호 연관성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험의 조건하에서 반응시간 120분을 전 후하여 합성 매트의 중량이 급감하면서 조동이 생성되는 조동 단계와 조슬래그 단계로 구분되었다.
2. 반응생성물중의 Cu 거동에서 매트와 조동 중의 Cu

- 함량은 증가하며 슬래그 중의 Cu함량은 FeS의 산화반응으로 인한 다량의 FeO발생과 함께 Cu산화물이 슬래그로의 손실로 인해 증가함을 나타내었다.
- 반응 생성물중의 Fe거동에서 매트중의 Fe함량은 조슬래그 단계에서는 급격한 감소현상을 나타내었다. 이는 FeS가 공급되는 공기중의 산소와의 반응으로 FeO 생성과 용제로 첨가한 SiO₂와 의 슬래그화로 탈철반응이 진행되기 때문이며 조동중의 Fe함량은 거의 일정한 값을 유지하였다.
 - 반응생성물 중의 Ni거동에서 매트중의 Ni함량은 반응초기에는 증가하다가 조동 단계에서는 현저히 감소하였다. 또한 조동 중의 Ni함량은 반응이 진행되는 동안 Ni 산화물 형성으로 인한 슬래그화로 감소현상을 나타내었다. 한편, Sb거동에서 매트와 조동중의 Sb는 반응이 진행되는 동안 감소함을 보였으며 이는 Sb의 휘발과 SbO 생성에 따른 슬래그화에 기인한 것으로 사료된다.
 - 반응생성물에 대한 Ni와 Sb의 분배계수와 분배비로부터 매트내 Sb가 Ni와 공존하였을 때 전 반응 동안 매트에서 슬래그로의 Ni 이동을 촉진시켜 매트내의 Ni를 슬래그화 시키며 Ni 역시 Sb의 슬래그화를 촉진시켜 조동으로 Sb의 이동을 제어하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1997년도 울산대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 이승이, 서창제 : 비철금속제련공학 209-234 (1996).
- M. Goto and K. Kanamon : 直高技報, 4 (1982).
- 박문경 : 서울대학교 박사학위논문 (1983).
- Akira Yazawa etc. : "Distribution of various elements between

- Cu, matte and slag" Erzmetal., 33, 337-382 (1980).
- M. Nagamori etc. : "Thermodynamics of Cu matte converting; part I, Fundamentals of the Noranda Process" Met Trans., 9B, 255-265 (1978)
 - M. Nagamori etc. : "Thermodynamics of Cu matte converting; part II, Distribution of Au, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As between Cu matte and slag in the Noranda Process" Met. Trans., 9B, 567-579 (1978).
 - M. Nagamori etc. : "Thermodynamics of Cu matte converting, part III. Steady state volatilization of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As between slag, matte and metallic Cu" Met. Trans., 13B, 319-329 (1982).
 - Hang-Goo Kim etc. "Prediction of minor-element behavior in Cu smelting and converting with submerged oxygen injection" The Minerals Metals & Materials Society, 437-467 (1991).
 - B. Thaddeus Massalski "Binary alloy phase diagram" ASM (1986).
 - F. Schnalek and I Inrns "The thermodynamics of the Cu-Fe-S-O-SiO₂ system at a_{Cu}=1" Research report, Technical University, Kosice (1971).
 - Naraichiro Asano and Tadasu Ichio : "Distribution of Ni and Pb between liquid Cu and cuprous sulfide" Trans. Min. Metall., 14, 467-479 (1962)
 - Naraichiro Asano and Masatoshi Wada "Distribution of As, Sb and Bi between liquid Cu and cuprous sulfide" Trans. Min. Metall., 16, 385-388, (1962).
 - J. Schmedl et al "Distribution of Ni and Sb among the products of Copper matte converting", Trans. Instn. Min. Metall.[Sect. C. Mineral Process Extr. Metall.]86, June (1977).



金永眞

- 1991 울산대학교 금속 및 재료공학과 학사
- 1993 울산대학교 대학원 금속공학과 석사
- 1999 울산대학교 대학원 금속공학과 박사
- 현재 (주)동남, 부설기술연구소 소장



李廣學

- 1977 울산대학교 공과대학 재료공학과 금속 공학사
- 1978~1984 고려대학교 공과대학 금속공학과 공학석사, 공학박사
- 현재 울산대학교 재료금속공학부 교수



金永弘

- 1960 서울대학교 금속공학 공학사
- 1980 Strathelyde대학(영국) 제련공학 공학박사
- 현재 울산대학교 재료금속공학부 교수