

熔融 Bi-Pb-Sb系 合金의 酸化에 의한 Sb과 Pb 除去[†]

金世宗 · 孫仁俊 · [‡]孫豪祥

慶北大學校 金屬新素材工學科

The Selective Removal of Sb and Pb from Molten Bi-Pb-Sb Alloy by Oxidation[†]

Se-Jong Kim, In-Joon Son and [‡]Ho-Sang Sohn

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

요 약

본 연구에서는 비철제련의 공정 부산물에서 얻어진 Bi-Pb-Sb 3원계 합금 용탕의 산화반응에 따른 Sb과 Pb의 제거거동에 대하여 조사하였다. N₂+O₂ 가스를 침지 노즐을 통해 1173 K의 합금 용탕 중에 취입하여 Sb을 산화물과 금속상의 혼합물로 분리 회수할 수 있었다. 그리고 923 K의 Bi-Pb 2원계 용탕에 N₂+O₂ 가스를 취입하면 Pb가 산화되어 슬래그상으로 제거될 수 있으나, Bi도 동시에 산화되어 Bi를 정제할 수 없었다.

주제어 : 비철제련, 부산물, 정련, 가스취입, 회수

Abstract

In this study, behaviors of removing Sb and Pb by oxidation of molten Bi-Pb-Sb alloy which is a by-product of non-ferrous smelting process was investigated. The molten alloy was oxidized at 1173 K by bubbling N₂+O₂ gas through a submerged nozzle. The Sb was removed and recovered as mixed phase of Sb₂O₃ and metal Sb. In the case of bubbling N₂+O₂ gas into molten Bi-Pb alloy at 923 K, Pb was oxidized and removed to slag. But Bi could not be refined due to simultaneous oxidization of Bi with Pb.

Key words : Non-ferrous smelting, By-product, Refining, Gas bubbling, Recovery

1. 서 론

제련공정 부산물의 리사이클링은 자원확보는 물론 환경문제, 에너지문제 등의 관점에서 매우 중요한 위치를 차지하게 되었다. 그러나 경제성이나 기술적인 문제 등으로 인하여 충분히 대응하여 오지 못한 것이 사실이다. 최근 희유금속의 자원확보 관점에서 도시광산에 대하여 많은 관심을 가지고 있으나,¹⁾ 우선적으로 공정 부산물 중에 함유되어 있는 유기금속 회수기술의 개발이 시급한 실정이다. 특히 비철금속 광물 중에는 목적금속 이외에도 미량이지만 여러 종류의 희유금속이 함유되어

있으므로 제련소의 경쟁력 확보는 물론 자원확보 관점에서 이러한 희유금속의 회수는 필수적이라 할 수 있다. 국내 A사의 경우 제련공정으로부터 9종의 희유금속을 회수하고 있으며, B사의 경우 17종의 희유금속을 회수하고 있다.¹⁾ 일본의 Kosaka제련소에서는 동제련 공정 부산물을 원료로 사용하는 연제련 공정에서 전기연, 비스무트, 삼산화안티몬 등을 생산하고 있다.²⁾ 그리고 Mitsui금속의 Takehara제련소³⁾에서는 연 공정 슬래그, 축전지 스크랩 등을 원료로 사용하여 조연을 제조하고, 부산물로 주석과 삼산화 안티몬 등을 회수하고 있다.

이러한 동제련, 아연제련 그리고 연제련의 공정에서 발생하는 부산물을 회수하는 공정은 부산물의 종류에 따라 여러 방법이 실용화되어 있다. Harris법⁴⁾ 조연(crude lead) 중에 알칼리 혼합물(NaOH, NaNO₃ 등)을

[†] 2012년 5월 21일 접수, 2012년 6월 22일 1차수정
2012년 7월 9일 수리
[‡]E-mail: sohn@knu.ac.kr

첨가하여 불순물인 As, Sb, Sn 등을 산화시켜 제거하거나 분리하는 방법이다. 특히 이 공정에서 발생하는 주석 슬래그를 온수로 침출하여 전해채취하면 99.5% 이상의 Sn을 회수 할 수 있다. 그리고 조연 중의 Bi는 제거가 곤란한 것으로 알려져 있으나, Kroll-Betterton법에서는 Bi를 함유하는 용융 Pb에 Ca를 첨가하여 Bi_2Ca_3 (용점 1201 K)의 형태로 Bi를 제거한다. 특히 Mg은 단독으로는 용융 Pb로의 용해도가 크고 효과가 적으나 Ca과 함께 첨가하면 Bi_2CaMg_2 (용점 1333 K)로 나타내는 고용점 화합물을 생성하여 용해도를 감소시켜 Ca 단독의 경우보다 탈 Bi 능력을 향상시키는 것이 가능한 것으로 알려져 있다.⁵⁾

한편, 연 등의 전해시에 양극 슬라임(slime) 중에는 Sb, Bi, Au, Ag 등이 함유되어 있으므로 이를 전기로 중에서 환원하여 금속으로 만들어 처리하기도 한다. 특히 제련공정에 따라서 환원된 금속은 Bi, Pb, Sb의 3원계 합금으로 만들어지는 경우가 있다. 이 합금 중에 산소가스를 취입하게 되면 Sb, Pb, Bi 순으로 산소와의 친화력이 높기 때문에 우선적으로 Sb를 산화시킬 수 있다. 그러나 상기한 Kroll-Betterton법은 Bi를 불순물로서 제거하는 방법이며, Bi 중의 Pb를 불순물로서 제거하는 방법은 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 비철 제련공정 부산물을 환원하여 생성되는 Bi-Pb-Sb 3원계 합금의 산화반응에 따른 Sb과 Pb의 제거거동에 대하여 정량적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 용융은 고주파유도 용해로(20 kW, 40 kHz)를 이용하였고, 유도코일 내에 석영관(내경 = 110 mm, 길이 = 500 mm)을 설치하고, 석영관 상부와 하부에 플랜지를 장착하여 로 내 분위기를 조절할 수 있도록 하였다. 석영관 내에 발열용 흑연 도가니(외경 = 90 mm, 내경 = 70 mm, 길이 = 150 mm)를 설치하고, 흑연 도가니의 외부를 내화포로 감싸서 방열을 방지하였다. 그리고 흑연 도가니 내에 시료를 장입한 고순도 Al_2O_3 제 도가니(내경 = 44 mm, 길이 = 100 mm)를 설치하였다. 로 내 온도 조절용 열전대(R-type, Pt/Pt-13%Rh)는 상부에서 흑연 도가니와 Al_2O_3 도가니 사이에 삽입하고, PID 온도제어장치를 이용하여 ± 2 K의 범위에서 반응온도를 제어하였다. 석영관 하부로부터 N_2 가스를 불어넣어 불활성 분위기를 유지하였으며, 상부 플랜지에는 N_2+O_2 혼

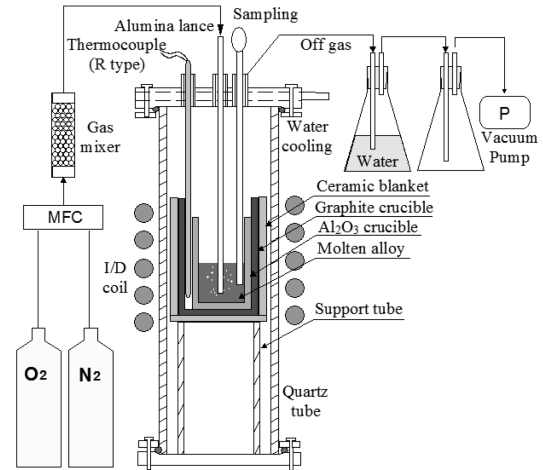


Fig. 1. Experimental apparatus.

합가스 취입을 위한 알루미늄제 랜스(외경 = 6 mm, 내경 = 4 mm) 투입구, 열전대 투입구, 시료채취를 위한 석영관(외경 = 6 mm, 내경 = 4 mm) 투입구를 설치하였다. 그리고 필요에 따라서는 그림에서와 같이 배기되는 가스를 진공펌프를 이용하여 물이 들어있는 삼각 플라스크로 유도하여 휘발되는 물질을 회수하였다.

실험은 400 g의 Bi-30 mass%Pb-20 mass%Sb의 3원계 합금을 Al_2O_3 도가니에 장입하고 N_2 가스 분위기 하에서 923 K와 1173 K까지 승온하였다. 승온이 완료된 후, 알루미늄제 랜스를 알루미늄 도가니 바닥에서 1 cm 위까지 용탕 내에 침지하고 일정 수준의 산소 분압(0.2, 0.4 atm)으로 N_2+O_2 혼합가스를 취입하였다. 혼합가스의 유량은 MFC(Mass flow controller, MKS type 247)를 이용하여 제어하였다. 이후에 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. 일부 실험에서는 시료를 채취하지 않고 일정시간 동안 반응시킨 후 혼합가스 취입을 종료하고 냉각 후 시료의 무게변화를 측정하였다. 반응 초기에 산화되어 생성되는 Sb 산화물은 상기한 바와 같이 물이 들어있는 삼각 플라스크로 유도하여 포집하였다. 또한, 1차적으로 Sb를 산화물로서 휘발·제거한 후, 계속하여 N_2+O_2 혼합가스를 취입하여 Pb를 슬래그 상으로 제거하였다. 그리고 일부 실험에서는 Pb의 산화거동을 조사하기 위해 480 g의 Bi-37.5 mass%Pb의 2원계 합금 용탕 내에 N_2+O_2 혼합가스를 취입하며, 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다.

포집한 Sb 산화물이나 슬래그는 X-선 회절분석기(Philips, CubiX)와 형광X-선 분석기(Oxford, XMET5100)를

이용하여 분석하였고, 금속성분은 유도결합플라즈마 원자방출 분광 광도계(ICP spectrophotometer, Perkin Elmer, Optima 7300DV)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. Bi-Pb-Sb 3원계의 산화 거동

본 연구의 온도범위에서 Bi, Pb, Sb의 온도에 따른 깁스 자유에너지 변화를 식(1)~(4)에 나타내었으며, Fig. 2에는 온도에 따른 깁스 자유에너지 변화를 계산한 결과를 나타내었다.

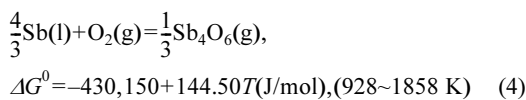
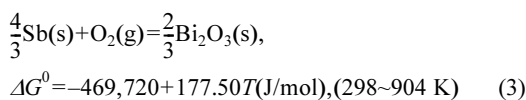
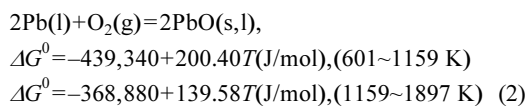
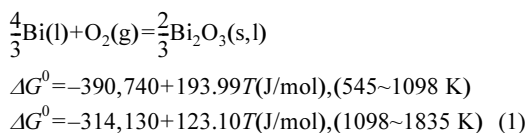


Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{Sb} > \text{Pb} > \text{Bi}$ 순으로 산소와의 친화력이 높기 때문에 3원계 합금용탕에 산소 가스가 취입되면 우선적으로 Sb이 산화되고 뒤이어 Pb가 산화될 것이다.

식(5)와 식(6)에는 각각 Sb_4O_6 와 의 온도에 따른 증기압을 나타내었다.⁶⁾

$$\text{Sb}_4\text{O}_6: \log P(\text{mmHg}) = -3,900/T + 5.137, (T=929 \text{ K} \sim 1073 \text{ K}) \quad (5)$$

$$\text{Sb}_x: \log P(\text{mmHg}) = -6,500/T + 6.37, (T=904 \text{ K} \sim \text{b.p.}) \quad (6)$$

식(6)에서 Sb_x 는 Sb와 Sb_2 를 나타낸다. 1173 K에서 Sb_4O_6 와 Sb_x 의 증기압은 각각 0.085 atm과 0.0089 atm 이므로 Sb은 산화되면 비교적 쉽게 휘발제거 되어 회수할 수 있을 것으로 생각된다.

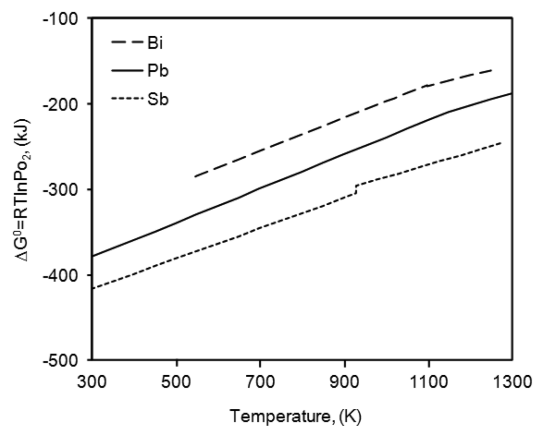


Fig. 2. Plots of Gibbs free energy change of oxidation of Bi, Pb and Sb.

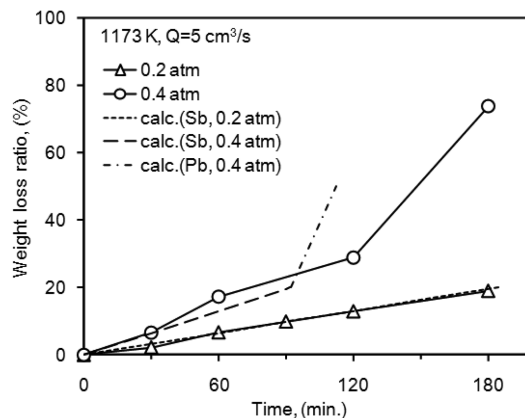


Fig. 3. Effect of oxygen partial pressure of $\text{N}_2 + \text{O}_2$ gas on the weight loss ratio of Bi-30 mass%Pb-20 mass%Sb alloys.

Fig. 3에는 1173 K에서 400 g의 Bi-30 mass%Pb-20 mass%Sb 조성의 3원계 합금용탕 내에 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 혼합가스를 $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ 의 유량으로 일정 시간동안 취입한 경우, 산소분압에 따른 시료의 무게감량 비율을 나타내었다. 산소분압이 증가함에 따라 시료의 무게감량 비율이 직선적으로 증가하였다. 용탕 중에 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 혼합가스를 취입하게 되면, 산소분압이 0.2 atm인 경우 약 180분, 0.4 atm인 경우에는 약 90 분만에 시료 중의 Sb이 전량 산화되어 Sb_4O_6 상태로 제거될 수 있으며, 그림 중에 이러한 계산 결과를 각각의 점선으로 나타내었다. 산소분압이 0.2 atm인 경우에는 이러한 계산결과와 매우 잘 일치하여 Sb의 제거에 대한 산소이용 효율은 거의 100% 수준으로 나타났다. 그러나 산소분압이 0.4 atm인

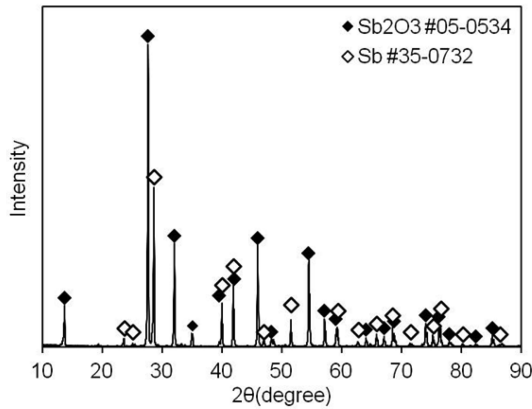


Fig. 4. XRD pattern of evaporated particles after oxidized at 1173 K by bubbling N_2+O_2 gas ($P_{O_2}=0.2$ atm, $Q=5$ cm³/s).

경우 일정시간이 경과한 후에는 이론적인 계산값 보다 약간 많은 비율로 무게 감량이 일어났다. 용탕 중에 취입된 산소가스 1 mol은 식(2)와 (3)에 따라 각각 Pb 2 mol과 Sb 4/3 mol과 반응한다. 따라서 산소분압이 높은 경우에 Sb 제거의 이론값보다 높은 비율로 무게가 감소된 것은 산소가 용탕 중의 Sb와 반응함과 동시에 Pb와도 반응하였기 때문으로 생각된다. 그리고 Sb이 제거된 후에 계속하여 혼합가스를 취입하게 되면 Pb가 산화되어 슬래그로 제거될 수 있으며, 약 110분이 경과하면 Pb가 완전히 제거되어 슬래그로 분리되어야 하지만, 그림에서와 같이 Pb 제거의 이론적인 값보다 낮은 제거속도를 보였다. 이러한 결과는 취입된 산소 1 mol은 식(1)에 따라 Bi 4/3 mol과 반응하므로, 취입된 산소가 Pb의 산화와 동시에 Bi의 산화에도 소비되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 4에는 1173 K에서 3원계 합금용탕 내에 산소분압이 0.2 atm인 N_2+O_2 혼합가스를 5 cm³/s로 취입하였을 때, 용탕으로부터 증발되는 물질을 Fig. 1의 실험장치에 나타낸바와 같이 진공 펌프를 이용하여 물이 들어있는 삼각플라스크로 유도하여 포집하고 건조한 후 X-선 회절 분석한 결과를 나타내었다. 3원계 시료였음에도 불구하고 포집된 물질에서는 산화물인 Sb_2O_3 (JCPDS #05-0534)와 금속 Sb(JCPDS #35-0732)이 검출되었다. 상기한 바와 같이 1173 K에서 Sb_x 의 증기압은 0.0089 atm으로 매우 낮은 값이지만, 장시간 동안 혼합가스가 취입되면서 일부 금속상의 Sb이 증발한 것으로 생각된다. 따라서 Bi-Pb-Sb 3원계 합금 용탕 중에 산소가스를 취입하는 것에 의해 Sb만 산화물과 일부 금속상의 혼합

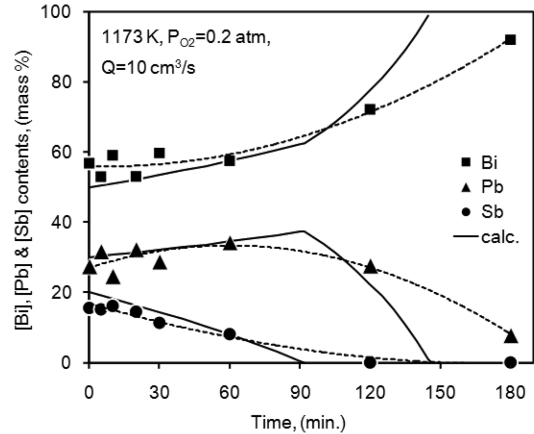


Fig. 5. Variations of [Bi], [Pb] and [Sb] contents in ternary alloy with reaction time.

물로서 분리하여 회수할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에는 1173 K의 3원계 합금용탕 중에 산소분압이 0.2 atm인 N_2+O_2 혼합가스를 10 cm³/s로 취입한 경우, 반응시간에 따른 용탕 내의 조성 변화를 나타내었다. 그림 중의 실선은 식(2)와 식(3)에 따라 Sb와 Pb의 제거에 따른 이론적 조성변화를 계산한 결과이다. 분석값에 많은 편차가 있으나, 반응 시간이 증가함에 따라 Sb은 산화 휘발되어 농도가 감소하기 시작하였고, 약 120분이 경과하면 거의 대부분이 제거되었으며, 이론적인 Sb의 제거 거동과 유사한 경향을 나타내었다. 그리고 Sb의 제거에 따라 편차는 심하지만 Bi와 Pb의 농도가 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며, 50% 이상의 Sb이 제거된 60분 이후부터는 Pb의 농도가 감소하기 시작하였고, Bi의 농도는 계속하여 증가하였다. 이것은 취입된 산소에 의해서 Pb가 산화되어 슬래그상으로 제거되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 이론적으로는 Sb이 제거된 후, 취입된 산소에 의한 Pb의 제거시간은 146분이지만, 180분까지 산소를 취입하여도 약 7.8 mass%의 Pb가 남아 있었다. 이것은 Pb의 산화와 동시에 Bi의 산화가 일어났다는 것을 의미한다.

3.2. Bi-Pb 2원계 합금의 산화거동

Fig. 6에는 Bi-30 mass%Pb-20 mass%Sb 3원계 합금 중 Sb이 100% 제거된 것으로 가정하여 제조한 Bi-37.5 mass%Pb 2원계의 923 K 용탕 중에 산소분압 0.2 atm의 N_2+O_2 혼합가스를 10 cm³/s로 취입한 경우 반응시간에 따른 용탕 내의 조성변화를 나타내었다. 그

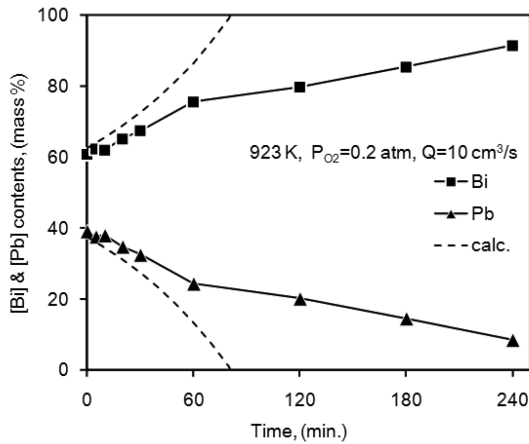


Fig. 6. Variations of [Bi] and [Pb] contents in binary alloy with reaction time.

림 중의 점선은 식(2)에 따라 투입된 산소가 Pb와만 반응하여 슬래그로 제거된 것으로 가정하여 계산한 결과이다. 혼합가스가 투입되면 곧바로 Pb는 감소하기 시작하였으며, Bi는 증가하기 시작하였다. 그리고 반응초기에는 이론적인 Pb의 제거거동과 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 60분이 경과하면서 Pb의 농도가 약 25 mass% 이하가 되면 Pb의 제거속도가 감소하고, Bi의 증가속도도 감소하여 이론적인 계산결과와는 많은 차이를 나타내었다. 그림에 점선으로 나타낸바와 같이 이론적으로는 81분이 경과하면 Pb가 완전히 제거되어야 하지만 240분까지 혼합 가스를 투입하여도 8.5 mass%의 Pb가 잔류하였다. 따라서 투입된 산소는 Fig. 3과 Fig. 5에서 설명한 바와 같이 Pb 뿐만 아니라 Bi의 산화에도 소비되는 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 Fig. 6의 조건에서 생성된 슬래그의 외관 형상과 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 슬래그는 황색의 PbO(JCPDS #35-1482)와 Bi_{1.23}Pb_{0.77}O_{2.62}(JCPDS #45-0291)의 복합 산화물로 나타났다. 따라서 산소가 함유된 혼합가스를 Bi-Pb 2원계 합금용탕 중에 투입하면 열역학적으로는 Pb의 우선 산화만 일어나야 하지만 Pb의 산화와 동시에 Bi의 일부도 산화되어 Bi_{1.23}Pb_{0.77}O_{2.62}와 같은 Bi-Pb의 복합 산화물이 생성된다는 것을 나타낸다. 그리고 Fig. 5에서 설명한 3원계 합금용탕에서 Sb이 산화되어 휘발 제거된 후에 계속하여 혼합가스를 투입한 경우 잔류하는 금속상의 양이 예상보다 적게 나온 것도 산소에 의해서 Bi의 일부가 Pb와 동시에 산화되어 슬래그상으로 제거되었기 때문으로 생각된다.

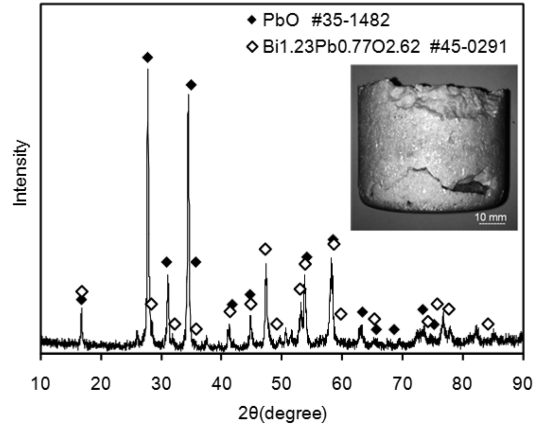


Fig. 7. XRD pattern and photograph of slag after oxidized at 923 K by bubbling N₂+O₂ gas(P_{O₂}=0.2 atm, Q = 10 cm³/s).

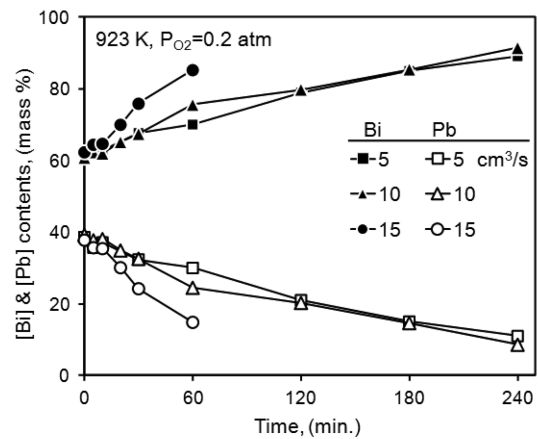


Fig. 8. Variations of [Bi] and [Pb] contents in binary alloys with the mixed gas flow rates.

Fig. 8에는 923 K의 Bi-37.5 mass%Pb 2원계 용탕 중에 산소분압 0.2 atm의 N₂+O₂ 혼합 가스를 투입한 경우 가스유량에 따른 용탕의 성분 변화를 나타내었다. Fig. 6에서 설명한 바와 같이 시간의 경과에 따라 Pb는 감소하고 Bi는 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 저 유량에서는 큰 차이가 없으나 가스유량이 15 cm³/s로 증가하면 Pb의 감소속도와 Bi의 증가속도가 향상되었지만, Fig. 6에서와 같이 반응 후반기로 가면서 Pb의 제거속도와 Bi의 증가속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 용탕 중의 Pb가 PbO로 산화되는데 필요한 량보다 많은 량의 산소가 투입되었지만, 금속상 중의 Pb는 최저 8.5 mass%를 나타내었다. 그리고 15 cm³/s

로 취입한 경우에는 슬래그 생성량이 과다하여 60분 이후에는 더 이상 시료를 채취하기 곤란할 정도가 되었다. 이러한 현상은 생성된 슬래그가 고상으로 존재하고, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 Bi의 일부도 산화되어 잔류하는 용탕의 양이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

3.3. Pb 산화제거의 열역학적 고찰

923 K에서 식(1)로부터 계산한 Bi 산화의 평형산소분압은 1.05×10^{-12} atm이며, 식(2)로부터 계산한 Pb 산화의 평형산소분압은 4.02×10^{-15} atm으로 Pb가 우선적으로 산화되어야 할 것이다. 그러나 본 실험에서와 같이 산소분압이 0.2 atm인 N_2+O_2 혼합가스를 용탕 중에 취입하는 경우 기포가 발생하고, 이 기포가 용탕 중을 상승하는 동안 기포 표면에서 산화반응이 일어날 것이다. 그리고 이러한 기포 주위의 산소분압은 상기한 Bi와 Pb의 평형산소분압보다 훨씬 높은 값을 나타내어 Bi와 Pb의 동시산화가 일어난 것으로 생각된다.

식(1)과 (2)를 조합하면 Bi 중 Pb의 산화제거반응은 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 식(7)의 평형상수는 식(8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{(7)} = \frac{a_{Bi_2O_3} \cdot a_{Pb}^3}{a_{PbO}^3 \cdot a_{Bi}^2} = \frac{a_{Bi_2O_3} \cdot (x_{Pb} \cdot \gamma_{Pb})^3}{a_{PbO}^3 \cdot (x_{Bi} \cdot \gamma_{Bi})^2} \quad (8)$$

여기서 a_i 는 i 물질의 활동도를 나타내며, x_i 는 몰분율, γ_i 는 활동도 계수를 나타낸다. 923 K에서 $K_{(7)} = 2.38 \times 10^{-4}$ 이며, 1173 K에서는 $K_{(7)} = 4.31 \times 10^{-3}$ 으로 매우 낮은 값을 가진다. 따라서 산소에 의해서 Bi가 산화되어도 식(7)의 역반응에 의해서 Bi_2O_3 가 환원되고 Pb가 산화되어야 할 것이다.

식(9)에는 식(8)을 Pb의 몰분율로 정리하여 나타내었다.

$$x_{Pb} = \left(K_{(7)} \cdot \frac{a_{PbO}^3 \cdot \gamma_{Bi}^2}{a_{Bi_2O_3} \cdot \gamma_{Pb}^3} \right)^{1/3} \cdot x_{Bi}^{2/3} \quad (9)$$

식(9)로부터 Pb의 농도를 낮추기 위해서는 $K_{(7)}$ 과 a_{PbO} 는 낮아야 하며, $a_{Bi_2O_3}$ 와 γ_{Pb} 는 커야 한다. 우선 $K_{(7)}$ 은 온도의 함수이며, 온도가 증가할수록 높은 값을 나타내므로 저온일수록 유리할 것으로 생각된다. 그리고 $a_{Bi_2O_3}$ 를 높이면 Bi의 손실이 증가하므로, a_{PbO} 를 낮

추는 것이 유리할 것이다. Fruehan⁷⁾은 1223 K에서 Bi-Pb의 활동도에 대하여 보고하였으며, Yoon 등⁸⁾은 700 K에서의 Bi-Pb의 활동도에 대하여 보고하였다. 온도에 따라 약간의 차이가 있으나 Pb의 몰분율이 0.2 이하인 경우 Pb의 활동도 계수 γ_{Pb} 는 약 0.6, γ_{Bi} 는 약 0.97 정도가 된다. 따라서 Bi-Pb 합금 용탕을 산화시켜서 Pb를 제거하기에는 불리한 조건이 되며, 효율적으로 Pb를 산화제거하기 위해서는 염기성의 PbO와 강한 결합에 의해 슬래그를 만들 수 있는 강산성 성분을 첨가하여 a_{PbO} 를 낮추는 것이 가장 유리할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 비철제련공정에서 발생하는 부산물을 환원하여 회수한 Bi-Pb-Sb 합금 중에서 Pb와 Sb를 산화제거하여 Bi를 정제하기 위한 기초실험으로 수행되었으며, 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) N_2+O_2 혼합가스 중의 산소분압이 증가함에 따라 Sb의 휘발제거 속도가 증가하였으며, Pb의 일부도 산화되지만 산소가스 취입에 의해 Sb만 산화물과 금속상의 혼합물로서 회수할 수 있다.

2) Bi-Pb-Sb 3원계에서 Sb가 제거된 후와 Bi-Pb 2원계에서 산소가스가 취입되면 Pb가 산화되어 슬래그상으로 제거되며, 가스유량이 증가함에 따라 Pb의 산화속도가 증가하지만, Bi도 동시에 산화되어 전해정제에 적용할 수 있는 순도 이상으로 Bi를 정제할 수는 없다.

3) 열역학적으로 Bi-Pb 2원계 합금 용탕의 산화반응에 의한 Pb 제거에 대하여 검토한 결과 염기성 슬래그인 PbO와 강한 결합을 할 수 있는 산성 슬래그인 SiO_2 등을 첨가하여 a_{PbO} 를 낮추는 것이 Bi 정제에 가장 유리할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 吳在賢 등, 2012: 都市鑛山 再資源化기술의 모듈과 韓國의 非鐵製鍊 프로세스, 資源리사이클링, 21(1), pp. 3-16.
2. 井上洋, 天屋泰彦, 目時勝夫, 1989: 精銀工程의 諸改善, 資源·素材学会誌, 105(5), pp. 383-385.
3. 田村泰夫, 南芳史, 1993: 竹原製鍊所の鉛製鍊(三井金屬鉛業(株)), 資源·素材学会誌, 109(12), pp. 1029-1032.
4. John L. Bray, 1963: "Chapter 14 Lead", Non-Ferrous Production Metallurgy 2nd Ed., p. 329, John Wiley & Sons. Inc., New York, USA.
5. 阿座上竹四, 栗倉泰弘, 1999: "3.7 乾式精鍊", 金屬製鍊

工學, p. 96, 日本金屬學會, 仙台, 日本.
 6. Kubaschewski, O. and Alcock C. B., 1979: "Table D. Vapor pressure and evaporation constants", Metallurgical Thermochemistry 5th Ed., p. 370-372, Pergamon Press, Oxford, U.K.
 7. Fruehan, R. J., 1971: *Mass Spectrometric Determination of*

Activities for Alloys with Complex Vapor Species: Bi-Pb and Bi-Tl, Metall. Trans., **2**(4), pp. 1213-1218.
 8. Yoon, S.W. and Lee, H. M., 1998: *A Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Sn-Bi-Pb Solder System*, Calphad, **22**(2), pp. 167



金世宗

- 경북대학교 금속신소재공학과 학사
- 현대 경북대학교 대학원 금속신소재공학과 재학



孫仁俊

- 경북대학교 금속공학과 학사
- 일본 Kyushu Univ. 석사(물질프로세스공학)
- 일본 Kyushu Univ. 박사(물질프로세스공학)
- 일본 N.E. CHEMCAT(주) 주임
- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수

孫豪祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당학회지 제11권 6호 참조