



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2019년 2월
석사학위 논문

시뮬레이션 모델을 활용한 다원계
슬래그와 용융 황화물 간의
결합반응의 속도론적 해석

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

신 승 환

시뮬레이션 모델을 활용한 다원계
슬래그와 용융 황화물 간의
결합반응의 속도론적 해석

Kinetic assessment of coupled reaction between multi-component
slag and liquid sulfide via simulation model

2019년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

신 승 환

시물레이션 모델을 활용한 다원계
슬래그와 용융 황화물 간의
결합반응의 속도론적 해석

지도교수 김 선 중

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2018년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

신 승 환

신승환의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위원 조선대학교 교수 김선중 (인)

위원 조선대학교 교수 장희진 (인)

2018년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	v
ABSTRACT	ix
제 1 장 서 론	1
제 1 절 구리 광석의 구리 제련 공정	1
제 2 절 동 제련 슬래그 재활용법	4
제 3 절 본 연구의 목적	5
제 2 장 매트와 슬래그 간 Kinetic 모델	8
제 1 절 동역학 모델 설명	8
제 2 절 모델 내 열역학 데이터 설명	11
제 3 절 모델 내 MgO 용해도	15
제 3 장 실험방법	17
제 1 절 Cu ₂ O 활동도 계수 측정방법	17
1. 샘플 준비	17

2. 실험 과정	17
3. 분석 방법	18
가. 샘플 수집	18
나. 샘플의 화학적 분석 방법	18
제 2 절 고온반응 실험	20
1. 샘플 준비	20
2. 실험 과정	20
3. 분석 방법	21
가. 샘플 수집	21
나. 미세조직 관찰	21
다. 샘플의 화학적 분석 방법	22
제 4 장 결과 및 고찰	25
제 1 절 Cu ₂ O 활동도 계수 측정 결과	25
1. 실험 결과 및 보고된 데이터와 비교	25
2. 회귀분석법을 통해 얻은 실험식	28
3. 실험식과 보고된 실험 데이터와 비교	29
제 2 절 고온반응 실험 결과	31
1. 슬래그 및 매트 미세조직 관찰	31

2. 동역학 실험 결과와 시뮬레이션 결과 비교 37

제 3 절 반응 모델 검증 42

1. 초기 매트 조성에 따른 슬래그 내 구리 거동 42

2. 초기 매트 투입량에 따른 슬래그 내 구리 거동 45

제 4 절 반응 모델의 응용 48

1. 초기 매트/슬래그 비율 및 슬래그 내 조성에 따른 시뮬레이션 48

2. 초기 매트 조성 및 매트/슬래그 비율에 따른 시뮬레이션 52

3. 초기 매트 조성 및 온도에 따른 시뮬레이션 55

제 5 장 결 론 61

참 고 문 헌 63

LIST OF TABLES

Table 3.1 Initial composition of the Slag and Ag before the experiment	19
Table 3.2 Initial composition of the Slag and Matte before the kinetic experiment at 1573 K	23
Table 4.1 Calculated $\text{CuO}_{0.5}$ activity coefficient results	27
Table 4.2 Typical composition of each phase in slag	35
Table 4.3 Typical composition of each phase in matte	36
Table 4.4 Simulation conditions of slag and matte for comparison with reported experimental data	44
Table 4.5 Simulation conditions of slag and matte for comparison with reported experimental data	47
Table 4.6 Initial simulation conditions for different slag and matte compositions for additional sulfide mass	51
Table 4.7 Initial compositions of the slag and matte for additional sulfide mass at 1573 K	54
Table 4.8 Initial simulation conditions for different matte compositions and temperature at Matte/Slag ratio of 2	58

LIST OF FIGURES

Fig. 1.1 Process schematic for copper extraction from sulfide concentrates	3
Fig. 2.1 Concept of kinetic model between matte and slag	10
Fig. 2.2 FeS-Cu ₂ S-CaS activity coefficient for the change of FeS mole fraction at 1673K	12
Fig. 2.3 FeS-Cu ₂ S activity coefficient for the change of FeS mole fraction at 1473K	14
Fig. 2.4 MgO content of the slag as a function of time and calculated Ak/V value	16
Fig. 3.1 Experimental setup	19
Fig. 3.2 Experimental setup	23
Fig. 3.3 X-ray diffraction patterns of prepared sample at 1573 K	24
Fig. 4.11 Calculated activity coefficients of Cu ₂ O by using the equilibrium experiment results with Takeda experiment data at 1573 K, PO ₂ =10 ^{-8~6}	27
Fig. 4.12 Empirical formula by using the regression analysis	28
Fig. 4.13 Empirical formula compared with reported experimental data	30
Fig. 4.14 Mineralogical structures of slag(A) and matte(B) of experiment I	32

Fig. 4.15 Mineralogical structures of slag(A) and matte(B) of experiment II 33

Fig. 4.16 Mineralogical structures of slag(A) and matte(B) of experiment III 34

Fig. 4.17 Changes in the composition of the slag (A) and matte (B) as a function of time for experiment I compared with the calculation results 39

Fig. 4.18 Changes in the composition of the slag (A) and matte (B) as a function of time for experiment II compared with the calculation results 40

Fig. 4.19 Changes in the composition of the slag (A) and matte (B) as a function of time for experiment III compared with the calculation results 41

Fig. 4.20 Simulation results of copper contents of slag compared with the reported experimental data at 1473 to 1573 K 43

Fig. 4.21 Simulation results of copper contents of slag for FeS input in matte at 1573 K 46

Fig. 4.22 Simulation results of copper content of slag at 1573 K according to FeO/SiO₂ ratio and slag/matte ratio 49

Fig. 4.23 The change in P_{S2}/P_{O2} at the interface with time and the effect of R_{M/S} 50

Abstract

Kinetic assessment of coupled reaction between multi-component slag and liquid sulfide via simulation model

Seung Hwan Shin

Advisor: Prof. Sun-Joong Kim, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

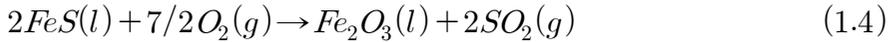
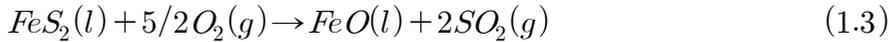
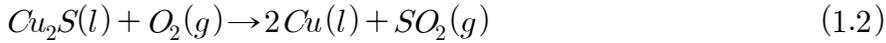
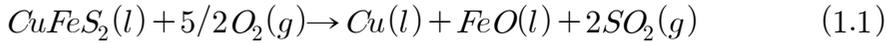
Copper smelting slag contains less than 2 mass% of Cu oxide and 30–50 mass% of Fe_xO . Each year, the grade of copper ore decreases while the amount of slag generated in the copper smelting process increases. In this study, a coupled reaction model to simulate the reaction between multicomponent slag and FeS-based matte was developed using reported thermodynamic data and double film theory for the recycling of copper smelting slag. The activity coefficients of oxides in the multicomponent slag were calculated using a regular solution. The activity coefficients of Cu_2O in the slag and those of FeS, Cu_2S , and CaS in the FeS-based matte used previously reported data. The behavior of Cu between slag and matte was confirmed by comparing the simulated results and the reported solubility of Cu in the slag within 1473 K to 1573K. In addition, the effect of the input amount of FeS on the copper content of the slag was verified by comparison of the reaction model and experimental results. Using the reaction model, the influence of the initial ratio of FeO/SiO_2 of the slag, temperature, and matte composition on the behavior of Cu in the slag and matte were investigated.

제 1 장 서 론

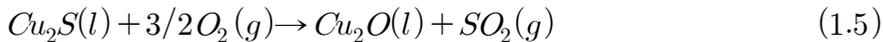
제 1 절 구리 광석의 구리 제련 공정

구리는 일반적으로 지각 내에 구리-철-황화물 및 구리 황화물 광물로써 황동광(CuFeS_2), 반동석(Cu_5FeS_4), 휘동석(Cu_2S) 등으로 존재한다. 전형적인 구리 광석 내에는 구리가 대략 0.5 %에서 1 내지 2 % 함유한다. 순수 구리 금속은 그림 1.1에 명시된 공정 흐름에 나온 것처럼 구리 황화물 정광을 제련 및 정련 등을 거치면서 생산하는데, 대형 및 고온(1250°C) 노에서 용융 및 산화를 통해 금속 구리를 생성한다. 황화물의 구리 순도는 주로 황화철 산화 정도에 달려 있으며 일반적으로 강한 산화 조건을 사용하는 공정이 순도가 높다. 초기에는 용광로를 사용하여 구리 황화물 정광을 용융시켰다 [1]. 용광로 이후로 나중에는 반사로 및 전기로로 대체되었다. 그 결과, 반사로는 보다 에너지가 효율적이고 환경친화적인 공정인 Inco 자용로 공법, Outokumpu flash 제련, Noranda 공법, Mitsubishi 연속 공법, 이외에도 다른 bath 공법 등으로 대체 되었다 [2-5].

용융제련 시 황화철의 일부가 먼저 산화되어 용융 된 산화철은 슬래그를 형성한다. 용융 제련의 목적은 Cu-Fe-S 정광에서 S 및 Fe를 우선적으로 용융 및 산화시켜 Cu가 풍부한 용융 황화물을 생성하는 것이다. 생성된 용융 황화물을 산소가 풍부한 공기를 지속적으로 투입하여 구리 금속을 생성한다. 그 반응식은 다음 식과 같다 [6, 7, 8].



상기의 반응들은 발열 반응이며 열을 발생시킨다. 결과적으로, 구리 제련 공정에 있어서 반응 노 내에서 고체 산화철의 형성을 최소화할 위해서 실리카 플럭스를 첨가하는데, 실리카 플럭스는 일반적으로 마그네시아 및 알루미늄을 함유한 산화물이다. 산화물의 용융점을 낮추기 위해 공정에 첨가되어 플럭스 산화물 및 FeO 산화물을 함유하는 용융 슬래그를 생성하게 된다. 그러나 산화 조건하에서, 구리는 금속뿐 만아니라 구리 산화물을 형성하는 경향이 있다 [9-11].



반응식 (1.5)에서 Cu_2O 는 구리 제조 공정 중에 생성된 슬래그에 용해하게 된다. 용융 제련 시 발생하는 슬래그는 구리 함량에 따라 폐기되거나 처리되어 구리를 회수한다. 결과적으로, 일련의 연속적인 공정을 거쳐 황화물을 산화 시켜 구리를 제작함과 동시에 구리함유 다량의 산화물이 발생한다. 따라서 전체 동 제련 공정에서 발생하는 구리 함유 슬래그를 효율적으로 재활용 할 수 있다면 많은 경제적인 이익을 얻을 수 있을 것이라 예상된다.

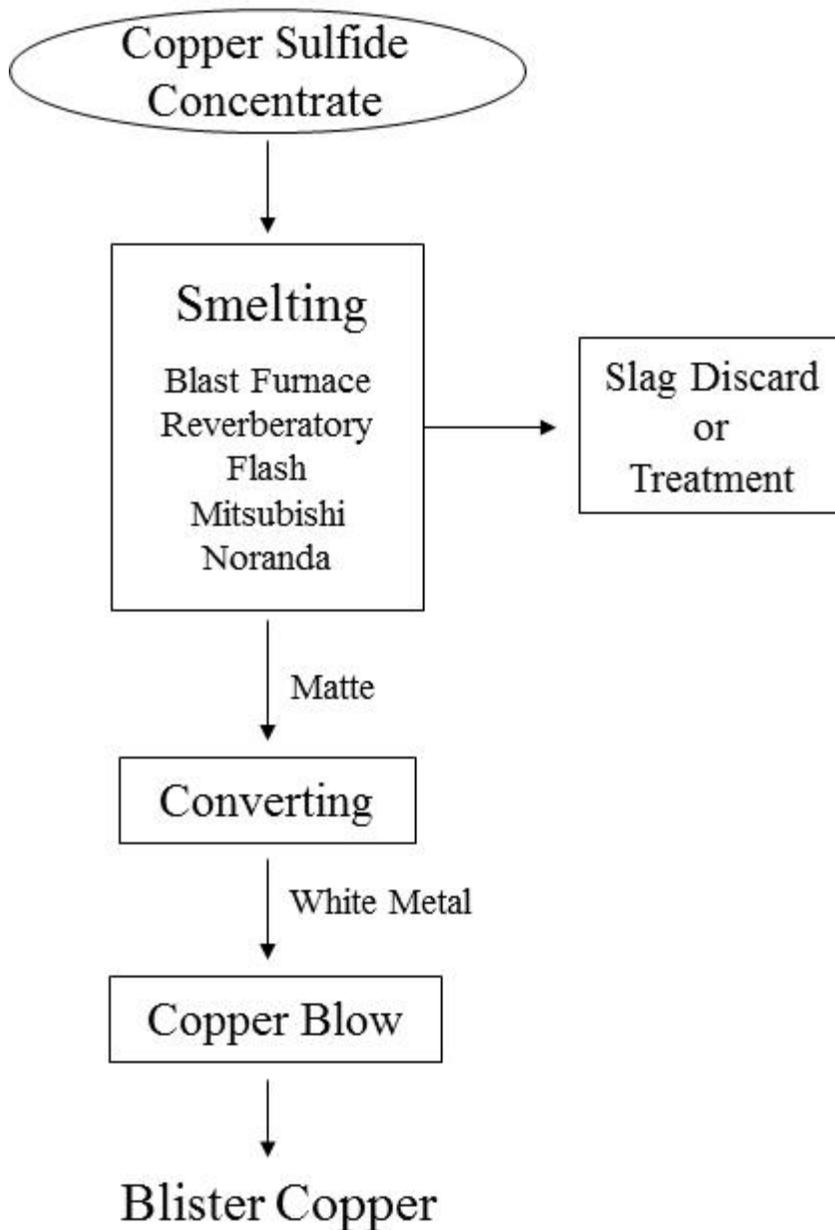


Fig. 1.1 Process schematic for copper extraction from sulfide concentrates.

제 2 절 동 제련 슬래그 재활용법

동 제련 공정에서 생성되는 순 동 1 톤당 약 2 톤의 슬래그가 부산물로 생성된다. 동 제련 슬래그는 Cu 산화물을 약 2 mass% 이하, Fe_xO 를 30 ~ 40 mass% 이상 함유 한다 [12]. 이러한 동 제련 슬래그는 전 세계적으로 약 2,460 만 톤의 슬래그가 생성된다. 미국의 경우 약 400 만 톤, 일본의 경우 200 만 톤, 한국의 경우 150 만 톤 생산 된다 [13, 14]. 슬래그는 Fe 를 40 mass% 이상 함유하고 있으나 슬래그와 Cu 를 분리하는 기술이 확립되지 않아 매년 50 만 톤 이상의 철 자원이 국내에 방치 되고 있다. Cu 함량이 높은 구리 광석이 부족하여 슬래그 발생량이 매년 증가 하고 있는 추세이다 [15]. 동 제련 슬래그의 일부는 시멘트 및 모래 발파 재료의 원료로 사용되지만 토목 재료 또는 매립지에 주로 사용 된다 [16]. 어떤 분야에서든 슬래그에 함유 된 원소의 잠재적 가치는 낮게 인식되어 효과적으로 활용 되지 못하고 있는 실정이다.

동 제련 슬래그는 다량의 파이 철감람석(Fe_2SiO_4)를 함유한다. 따라서 철 회수 시 자석을 이용한 자기 분리가 제한적이다 [17]. 동 제련 슬래그에서 탄소를 사용하는 환원 공정을 통해 Fe_xO 를 Fe 로 환원시키는 것이 가능하지만 Cu 산화물도 동시에 환원이 되어 Fe 내에는 약 1 mass%의 Cu 를 함유하게 된다 [9]. 철강 제품에서 Cu 는 열간 가공성을 저하시키는 유해 원소이다. 또한 Cu 는 강 제련 공정에서 제거하기 어렵다. 따라서, 동 제련 슬래그를 간단한 탄소 환원 방법을 이용하여 제강 용 강 자원으로 사용하는 데 문제가 있다. Zhang 등은 Cu_2O 를 함유 한 슬래그에서 Cu 를 제거하기 위해 FeS(황화물)를 황원으로 사용하는 황화 공정을 제안 한다. 또한, 코헨 (Cohen)과 브랜더 (Blander)는 FeS 를 사용하여 스크랩 철과 강에서 구리를 제거하는 방법을 연구했다 [18]. FeS 계 매트는 슬래그 내의 황을 황화물에 농축하고 최종적으로 구리 자원을 회수하기 위해 황화를 위해 도입 된다. 황화를 통한 Cu 함량이 낮은 슬래그 내에 철의 경우, 철 생산을 위해 철 자원으로써 회수 될 수 있다.

제 3 절 본 연구의 목적

과거부터 구리 제련 공정을 모사 할 수 있는 모델을 개발이 지속적으로 이루어졌다. Goto 등에 의해 개발된 구리 전로 모델은 지난 15년간 지속적으로 개선되었으며, 최근에는 구리 자용로에 적용되고 있다 [19, 20]. 기본적으로 모델은 열역학적 평형 상태에 있다고 가정한다. 또한, 보다 최근의 모델 개발에는 구리 플래시로를 다루기 위한 Shimpo 등의 동역학 고려사항을 사용하는 산소 소비량 식도 적용되었다 [21-23]. 그리고 Naranda 의 연속 전로 모델은 Nagamori 등에 의해 개발되었으며 주로 미량 원소 거동을 중점으로 계산 한다. Sohn 등에 의해 높은 산소 농축 및 칼슘 페리이트 슬래그를 중점으로 한 모델이 플래시 로로 확장 되었다 [24-27].

본 연구에서는 Cu 함유 다 원계 슬래그와 FeS 계 매트 사이의 반응을 시뮬레이션하기 위한 Coupled reaction 모델을 제안한다. 이전에 Mn 함유 다 원계 슬래그와 FeS 계 매트 사이의 반응 모델은 열역학적 데이터와 이중 막 이론을 사용하여 제강 슬래그에서 Mn 을 회수하기 위해 개발되었다 [28].

동 제련 슬래그 열역학 데이터 관련해서는 상당한 양이 보고되어 있고, 1980년 Mackey 에 의해 폭넓은 리뷰가 존재 한다 [29] 최근 연구들은 Mitsubishi 공정에서 사용된 것과 같이 페라이트 슬래그에 대한 열역학 데이터가 집중되고 있다 [30-34]. 또한 FeO-SiO₂계 슬래그의 주성분에 대한 활동도 계수와 FeS, FeO 그리고 Fe₃O₄의 활동도 계수 방정식 또한 Goto 에 의해 보고되어 있다.

본 연구에서 제안 된 모델 내 다 원계 슬래그 내의 산화물의 활동도 계수는 Regular solution model [35]와 상호 작용 매개 변수 [28]을 사용하여 계산되었다. FeS 계 매트 내 FeS, Cu₂S 및 CaS 의 활동도 계수는 이전에 보고 된 데이터 [36-38]로부터 얻어졌다. 산화물 내에 2 mass % 이하로 존재하는 Cu₂O 의 활동도 계수에 관련한 기존의 보고되어 있는 열역학 데이터가 많지 않기 때문에 본 연구에서는 직접 실험을 통해 얻었다. 구리 함유 다 원계 슬래그 내 Cu₂O 활동도 계수를 측정하기 위해 사용된 식은 다음과 같다.



$$K_{(1)} = (\gamma_{CuO_{0.5}} \times X_{CuO_{0.5}}) / (a_{Cu_{\in Ag}} \times P_{O_2}^{1/4}) \quad (1.5)$$

$$\gamma_{CuO_{0.5}} = K_{(1)} \times \gamma_{Cu_{\in Ag}} \times \frac{X_{Cu_{\in Ag}}}{X_{CuO_{0.5}}} \quad (1.6)$$

$$\Delta G^\circ = -58800 + 19.55 T \quad (1.7)$$

위 식 (1.6)에서 Ag 내 Cu 의 활동도 계수는 이전에 보고된 실험 데이터에 의해 얻어졌다 [39]. 식 (1.4~1.7)을 기반으로, CuO_{0.5} 활동도 계수는 구리 함유 다 원계 산화물인 Cu₂O-FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃계 슬래그를 사용한 평형실험을 통해 얻어진 결과로 회귀분석을 통한 실험식을 얻었다 [40].

본 연구에서는 얻어진 실험식을 보고된 구리 산화물의 활동도 계수와 비교 하였다 [38, 41]. 검증된 실험식은 모델 내로 적용되었고, MgO 용해도에 대하여 이전의 보고된 식을 모델 내 적용되었다 [28]. 개발 된 모델에 의해, 슬래그 내의 시뮬레이션을 통해 얻은 Cu 용해도는 Roghani et al [42], Yawawa et al [43], Tavera et al [44] 및 Jalkanen et al [45]에 의해보고 된 실험 데이터와 비교되었다. 그들은 매트에서 Cu 함량이 1573 K 에서 FeO-SiO₂ 슬래그 내 구리 함량에 미치는 영향을 조사했다. 또한 1473K 에서 Nagamori [44]에 의해보고 된 FeO-SiO₂ 슬래그의 Cu 용해도를 시뮬레이션 했다.

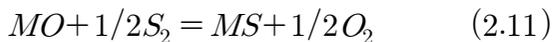
또한, 개발 된 모델을 사용하여 FeS 양에 따른 슬래그 내 Cu 함량을 보고 된 실험 데이터와 비교했다 [46]. 개발 된 반응 모델은 실제 산업 공정에서 사용 된 규모로 확장하여 슬래그 내의 Cu 함량을 줄이기 위해 적용되었다. 1 톤의 슬래그를 기준으로 슬래그 내의 초기 FeO/SiO₂, 매트/슬래그 비율에 대한 구리 제거율을 조사했다. 또한 매트에서 초기 CaS/FeS 및 Cu₂S/FeS 비율 변화에 따른 구리 제거율의 전반적인 추세를 조사했다.

제 2 장 매트와 슬래그 간 동역학 모델

제 1 절 동역학 모델 설명

본 연구에서는 이중 막 이론을 이용한 Cu 함유 다 성분 슬래그와 FeS-계 매트 사이의 반응을 시뮬레이션 하는 동역학 모델을 개발했다. 이중 막 이론은 매트와 슬래그 사이의 계면에서 모든 반응이 평형을 이룬다고 가정했다. 또한, 슬래그 및 매트의 다양한 성분의 물질 이동은 벌크 상과 계면 사이에 각 상에서 발생한다. 이 모델은 고온에서 용강과 다 원계 슬래그 사이의 다양한 조성 변화에 대한 동역학 해석을 시뮬레이션 하는데 유용한 결합 반응 모델 [47]로 잘 알려져 있다. 이 모델은 제강, 고온 금속 전처리 [48], 전로 (BOF) [49], 2차 정련 [50, 51] 과 같은 많은 공정에 널리 적용되어왔다.

그림 2.1은 매트와 슬래그 사이의 동역학 모델의 개념을 보여준다. 슬래그와 매트가 모두 고온에서 반응 할 때, 슬래그 내의 산화물 성분의 황화와 매트 내의 성분들의 산화 반응이 동시에 일어난다. 이러한 현상은 다음과 같은 식 (2.11)으로 설명 될 수 있다. 이 개념은 Fe 와 Mn 을 기본으로 하는 매트와 다 원계 슬래그 [28] 사이의 운동 반응에 보고되고 적용되었다.



원소 "M"에 대해, 황화물과 산화물 사이의 계면에서의 평형 반응은 식 (2.11)을 사용하여 확립된다. 이중 필름 이론에 기초하여 슬래그와 매트 사이의 각 벌크 상과 계면 사이의 물질 전달이 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned}
 J_M &= (k_S \cdot \rho_S / (100N_{MO}))[(\%MO) - (\%MO)^*] \\
 &= (k_M \cdot \rho_M / (100N_{MS}))[(\%MS)^* - (\%MO)] \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

여기서, k_S 와 k_M 은 슬래그와 매트의 물질 전달 계수 (m/s), ρ_S 와 ρ_M 은 슬래그와 매트의 밀도 (kg/m³), N_{MO} 와 N_{MS} 는 MO와 MS의 몰 질량이다. 계면에서의 평형 반응 (식 2.11)에 기초하여, 평형 분포 방정식은 다음과 같이 얻어 질 수 있다.

$$E_M = \frac{\%MS^*}{\%MO^*} \times \left(\frac{P_{O_2}^*}{P_{S_2}^*} \right)^{(1/2)} = K_1 \times \frac{\gamma_{MO}}{\gamma_{MS}} \times \frac{M_{MO}^*}{M_{MS}^*} \quad (2.13)$$

여기서 K_1 은 평형 상수이고, $(P_{O_2}^* / P_{S_2}^*)$ 는 계면에서 산소와 황 분압의 비율이다. 마지막으로 식 (2.14)는 슬래그와 매트 사이의 모든 물질 이동의 균형을 맞추기 위해 사용되었다. 이 모델에 대한 자세한 설명은 이전 논문 [28]에 나와 있다.

$$\sum J_M = 0 \quad (2.14)$$

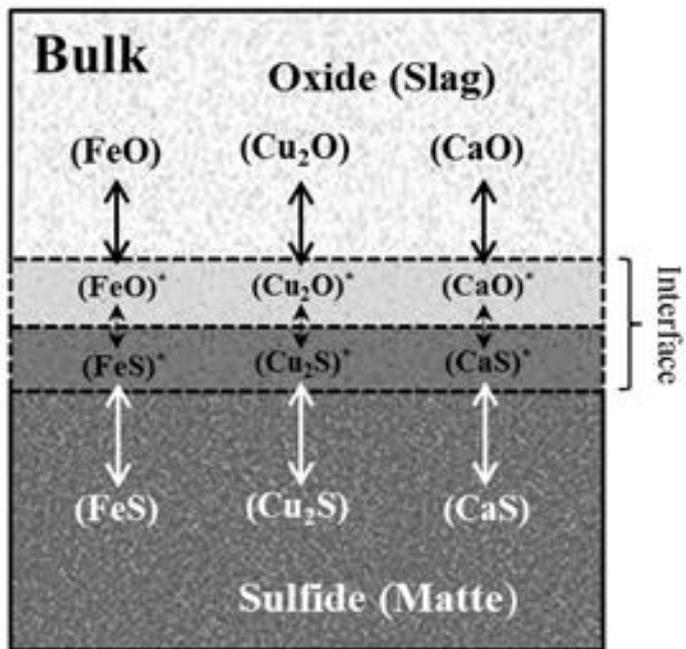


Fig. 2.1 Concept of kinetic model between matte and slag.

제 2 절 모델 내 열역학 데이터 설명

매트와 슬래그 간의 계면에서의 평형 분배를 계산하기 위해 식 (2.13)에서 황화물과 산화물의 활동도 계수가 필요하다. 슬래그 내에서 FeO와 CaO의 활동도 계수는 Regular solution model을 사용하여 계산되었다 [35]. CaO-FeO-SiO₂ 슬래그의 Cu₂O 함량이 1 mass% 미만인 경우, 슬래그 내의 Cu₂O 활동도 계수는 3 [37, 38]에서 거의 일정했다. 본 연구에서 사용된 Cu₂O의 활동도 계수는 슬래그 내의 성분의 수가 이전 연구와는 조금 다르지만 3을 사용하였다.

그림 2.2에서 알 수 있듯이 매트 내의 활동도 계수는 보고된 활동도 계수 [36]를 사용하였다. 모델 내에서 황화물의 활동도 계수를 계산하기 위해 매트의 FeS 함량과 활동도 계수 사이의 단순한 관계는 다음과 같이 얻어졌다.

$$\log\gamma_{FeS} = 0.644X_{FeS} - 0.7941 \quad (2.15)$$

$$\log\gamma_{CuS} = 0.143X_{FeS} - 0.1412 \quad (2.16)$$

$$\log\gamma_{Cu_2S} = 0.644X_{FeS} - 0.0922 \quad (2.17)$$

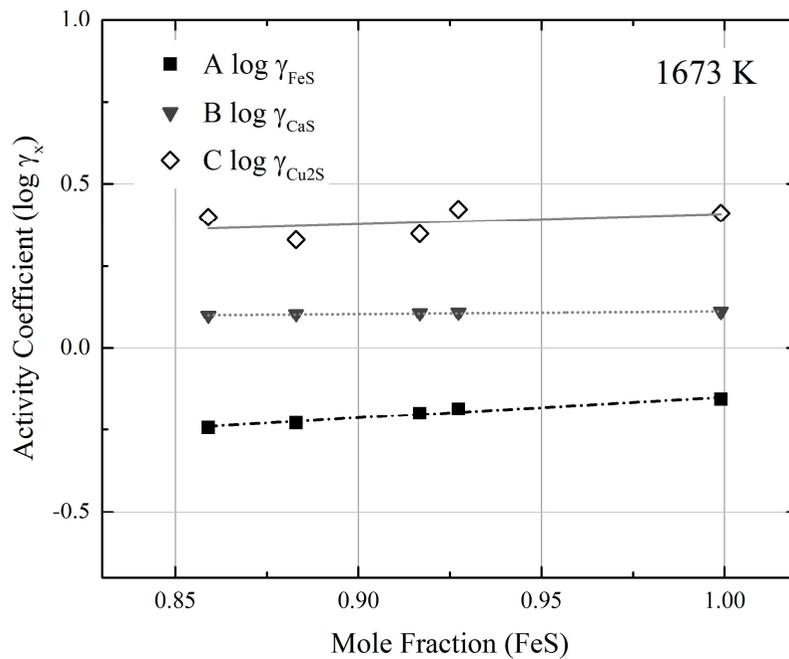


Fig. 2.2 FeS-Cu₂S-CaS activity coefficient for the change of FeS mole fraction at 1673K.

슬래그 내의 Cu 함량이 10에서 70 mass%로 변화에서 매트와 평형을 이룬 슬래그 내에서 Cu 용해도를 시뮬레이션하기 위해 FeS와 Cu₂S의 활동도 계수는 그림 2.3과 같이 나타냈다 [52]. CaS의 활동도 계수는 1로 가정하여 계산 하였다.

$$\ln\gamma_{FeS} = 1.118X_{FeS} - 0.9727 \quad (2.18)$$

$$\ln\gamma_{Cu_2S} = -4.889X_{FeS} + 2.6468 \quad (2.19)$$

식 (2.12)의 슬래그와 매트의 물질 이동 계수는 동역학적 반응의 실험 결과를 비교함으로써 얻어졌다. 또한, 현재 모델에서 슬래그와 매트의 물질 이동 계수는 같은 값으로 설정했다 [36]. 식 (2.13)에서 CaO/CaS, FeS/FeO, Cu₂S/Cu₂O에 대한 평형 상수는 문헌 [53, 54]에서 얻어졌다.

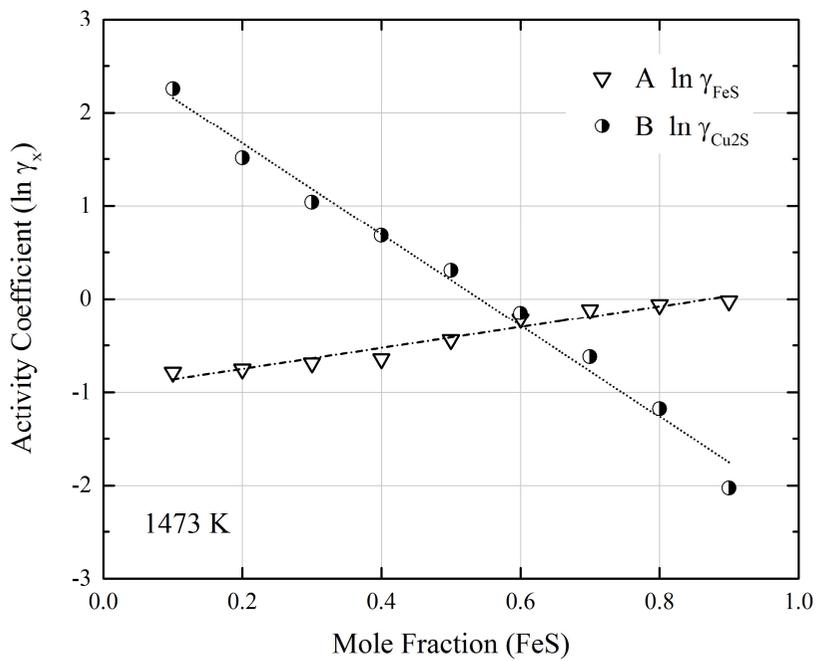


Fig. 2.3 FeS-Cu₂S activity coefficient for the change of FeS mole fraction at 1473K.

제 3 절 모델 내 MgO 용해도

이 연구에서 모델의 MgO 용해도가 적용되었다. 이 모델을 실험실 규모의 실험에 적용하기 위해서는 도가니와 슬래그 간의 계면 면적이 비교적 크기 때문에 도가니에서 슬래그로의 MgO의 용해 속도를 고려해야한다. 슬래그상의 MgO 용해는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d(\%MgO)}{dt} = \frac{Ak}{V} \{(\%MgO)_{Sat.} - (\%MgO)\} \quad (2.20)$$

$$\alpha = \ln \frac{\{(\%MgO)_{Sat.} - (\%MgO)_{\infty}\}}{\{(\%MgO)_{Sat.} - (\%MgO)\}} = \frac{Ak_{MgO}t}{V} \quad (2.21)$$

식 (2.20)에서, A는 슬래그와 내화물 사이의 계면 면적 (m^2), k_{MgO} 는 슬래그에서의 MgO의 물질 전달 계수 (m/s), 그리고 V는 슬래그 부피 (m^3)이다. 또한, $(\%MgO)_{Sat.}$ 및 $(\%MgO)_{init}$ 는 각각 포화상태 및 초기 MgO 함량을 나타낸다. MgO 용해도에 대한 자세한 설명은 이전 논문 [28]에 명시되어 있다. 그리고 그림 2.4를 보면 계산을 통해 얻어진 Ak/V 값을 시간에 따라 플롯 하였고, 값은 0.00118이다. 실험을 통해 얻어진 데이터를 기반으로 얻어진 Ak/V 값은 모델에 적용시켰다.

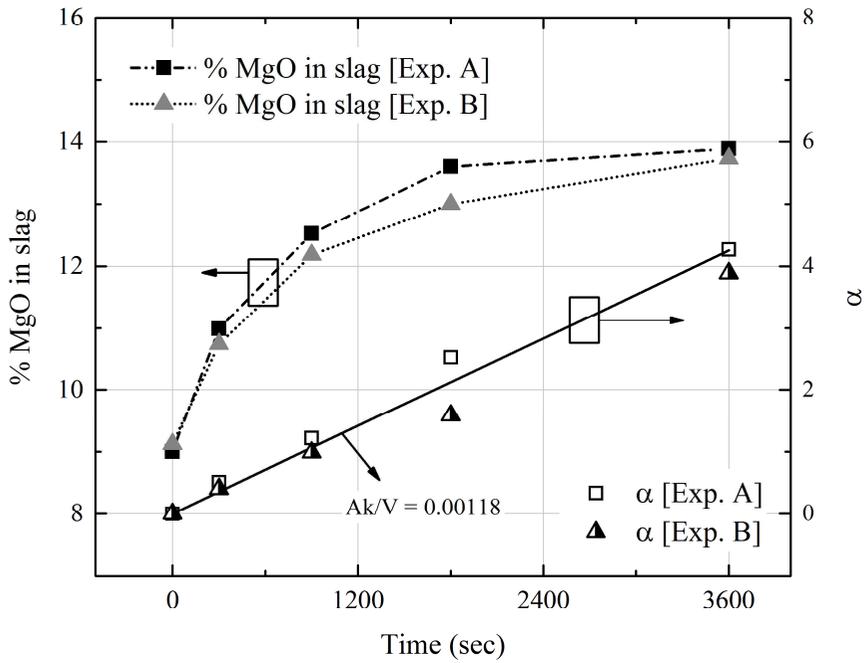


Fig. 2.4 MgO content of the slag as a function of time and calculated Ak/V value.

제 3장 실험 방법

제 1 절 Cu₂O 활동도 계수 측정

1. 샘플 준비

슬래그 분말은 표 3.1 에서 명시되어 있는 것과 같이 FeO, Cu₂O, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO 시약을 혼합해서 미리 준비되었다. 각 샘플은 슬래그 내 FeO/SiO₂ 비와 Cu₂O 함유량이 각각 다르게 4g 씩 6개가 준비 되었다. 여기서 CaO 시약은 1273 K 에서 2시간동안 배소반응으로 미리 제작 하였다. 그리고 Cu₂O 활동도 계수 측정을 위해 은 분말 (순도 99.9%)이 준비되었다.

2. 실험 과정

본 연구에서는 모델 내 부족한 열역학 데이터를 얻고자 평형실험을 실시하였다. 그림 3.1 은 Cu₂O 활동도 계수를 측정하기 위한 실험 장치를 보여준다. 그림 3.1 과 같이 Super Kanthal Heating Elements와 Mullite Reaction Tube 로 구성된 수직 저항로를 사용하였고, 가스 투입구와 배출구는 상부에서 이루어 질 수 있도록 제작하였다. 온도 측정은 B-type 열전대를 사용하여 측정하였다. 준비된 MgO 도가니 (내경 13.67 mm, 높이 40 mm)에 미리 제작한 슬래그와 은의 혼합물 4 g을 그림 3.1 과 같이 수직 저항로 내에 넣었다. 그 다음, 수직 저항로 내에 가스 분위기는 Ar 가스 (100ml/min)로 초기 분위기를 제어했고, 평형 실험 동안의 유지 온도와 분위기는 각각 1573 K, 그리고 총 (100ml/min)의 가스를 CO (12ml/min), CO₂ (88ml/min)와 혼합해서 분위기를 제어했다. 저항로 내 가스 분위기 같은 경우는 식 (3.1)과 (3.2)을 참고하여 CO가스와 CO₂가스를 통해 산소분압을 10⁻⁸ 으로 제어 하였다. 샘플을 평형에 도달할 수 있는 시간인 24 시간 동안 반응 후, 저항로에서 꺼낸 다음 Ar 가스 주입과 동시에 워터 쿨칭을 실시하였다.



$$P_{O_2}^{0.5} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \cdot \frac{1}{K_{(1)}} \quad (3.2)$$

3. 분석 방법

가. 샘플 수집

급냉 시킨 샘플로부터 슬래그와 은을 MgO 도가니로부터 분쇄 후, 조심스럽게 샘플을 채취했다. MgO 도가니를 분쇄하는 과정에서 샘플과 분리가 완벽하게 이루어지지 않은 부분은 저속시편 절단기를 사용하여 조심스럽게 분쇄하여 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플들은 불밀 분쇄기를 사용하여 최종적으로 분쇄하여 얻었다.

나. 샘플의 화학적 분석 방법

슬래그 내에 함유하고 있는 Fe, Cu, Ca, Mg 및 Al의 농도는 Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Optima 5300 DV, Perkin Elmer)를 사용하여 분석되었다. 은 내에 함유하고 있는 Cu, Fe 농도는 슬래그와 같은 ICP-AES를 사용하여 분석 하였다. 먼저, 분말 상태에 슬래그 샘플을 대략 0.2g씩 각각 준비한 후, 미리 준비된 왕수 10ml을 테플론 비이커에 넣어 용해시켰다. 테플론 비이커는 증류수와 5wt % 질산을 섞어서 만든 약질산에 세척하여 사전에 준비하였다. 왕수는 증류수, HCl 그리고 HNO₃ 를 각각 10:3:1에 몰 비율로 제작되었다. 샘플들은 150℃에서 대략 5시간동안 용해시켰다. 용액 내에 Si는 HF (1ml)에 의해서 제거 되었다. 그리고 나서 HClO₄ (1ml)을 사용하여 용액 내에 함유하는 HF를 제거하였다. 다음으로는 테플론 비이커 뚜껑을 조금 열고 230℃에서 대략 4시간 동안 용액을 휘산 시켰다. 완전히 용액이 증발하고 나서 왕수 10ml에 샘플을 다시 2시간 동안 100℃에서 용해 시켰다. 마지막으로 슬래그 중의 SiO₂의 농도는 측정된 산화물의 합계의 나머지로써 계산되었다. 위와 같이 분쇄하여 얻어진 은을 저속 시편 절단기를 사용하여 0.2g 씩 채취하였다. 그 후, 증류수와 HNO₃을 1:1 비율로 제작된 용액에 각 샘플들을 테플론 비이커에 10ml씩 넣은 질산용액에 150℃에서 대략 2시간 동안 용해 시켰다.

Table 3.1 Initial composition of the Slag and Ag before the experiment

Exp.	Temp K	Slag								Ag
		Mass g	Composition, mass %						FeO/SiO ₂ Ratio	Mass g
			FeO	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		
A	1573	4	49	2	33	5	6	5	2.4	4
B			43	2	30	5	15	5	2.1	
C			38	2	25	5	25	5	2.2	
D			44	1	30	5	15	5	2.4	
E			44.5	0.5	30	5	15	5	2.2	
F			33	2	37	5	18	5	1.1	

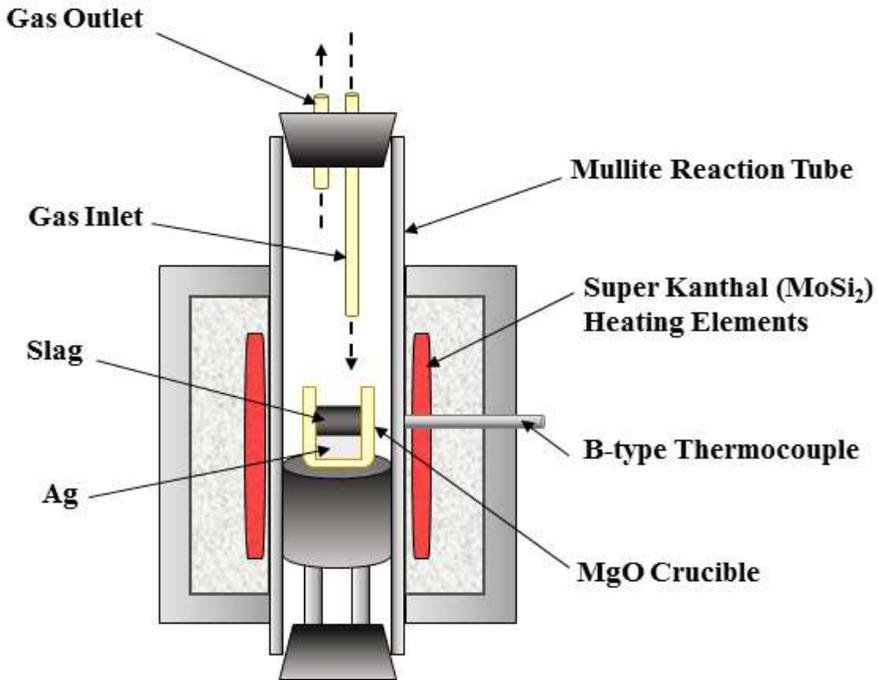


Fig. 3.1 Experimental setup.

제 2 절 고온반응 실험

1. 샘플 준비

표 3.2 에 명시되어 있는 슬래그 조성은 일반적인 동 제련 슬래그와 유사하다. 본 실험에서는 실제 동 제련 슬래그와 매트 간 동역학적 실험을 모사하기 위해서 명시되어 있는 것과 같이 FeO , Cu_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO 시약을 혼합해서 미리 준비되었다. 샘플은 각 실험 조건마다 반응시간에 따른 동역학 실험을 위해 (5min, 15min, 30min, 60min) 4개씩 제작 하였다. CaO 시약은 1273 K 에서 2시간동안 배소반응으로 미리 제작 하였다. 황화물 분말은 FeS (순도 99.9%)와 CaS 분말을 사용하여 미리 준비하였다. CaS 분말은 CaSO_4 와 C 을 몰 비율 1:4로 혼합하여 알루미나 도가니에 24시간 동안 1573 K 에서 반응시켜 미리 제작 하였다. 제작된 CaS 는 그림 3.3에 명시되어 있는 것과 같이 3D High Resolution X-ray Diffractometer (EMPYREAN)을 통해 분석되었다.

2. 실험 과정

본 연구에서는 반응시간에 따른 슬래그 및 매트 내 함유하고 있는 원소들의 조성을 조사하기 위해 실시하였다. 그림 3.2는 슬래그와 매트 간 반응실험을 실시하기 위한 실험 장치를 보여준다. 그림 3.2 과 같이 Super Kanthal Heating Elements 와 Mullite Reaction Tube 로 구성된 수직 저항로를 사용하였고, 가스 투입구와 배출구는 상부에서 이루어 질 수 있도록 제작하였다. 온도 측정은 B-type 열전대를 사용하여 측정하였다. 준비된 MgO 도가니 (내경 13.67 mm, 높이 40 mm)에 미리 제작한 매트 4g를 먼저 장입 후, 슬래그 4g을 그 위에 장입하여 그림 3.2 과 같이 수직 저항로 내에 넣었다. 실험 반응 시간이 각각 300, 600, 1200 및 3600초로 설정 하였다. 먼저 저항로 내에 분위기는 Ar 가스 (100ml/min)로 초기 조건을 제어했다. 그 다음으로 동역학 반응 실험을 실시하기 위해 유지 온도 및 분위기는 각각 1573 K 및 Ar 가스 (200ml/min)로 조절 하였다. 반응 온도에서 샘플이 용융 된 것을 확인된 시점을 반응 시간을 0으로 설정하였다. 샘플들은 주어진 반응 시간에서 각각 저항로로부터 꺼낸 다음 Ar 가스를 분사하는 동시에 워터퀵칭을 실시하였다.

3. 분석 방법

가. 샘플 수집

급냉 시킨 샘플로부터 슬래그와 매트를 MgO 도가니로부터 분쇄 후, 조심스럽게 샘플을 채취했다. MgO 도가니를 분쇄하는 과정에서 샘플과 도가니 간 분리가 완벽하게 이루어지지 않은 부분은 저속시편 절단기를 사용하여 조심스럽게 분쇄하여 샘플을 얻었다. 얻어진 슬래그 및 매트는 볼밀 분쇄기를 사용하여 최종적으로 분쇄하여 얻었다.

나. 미세조직 관찰

얻어진 샘플은 고속 시편 절단기를 사용하여 단면부분을 마운팅하였다. 미세 조직을 관찰하기 전 처리 단계로 SiC 연마지로 #4000까지 연마 후, 다이아몬드파우더 (1 μ m)를 사용하여 미세연마를 하였다. 이후 주사전자현미경 (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800)으로 미세 조직을 관찰하였다. EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 분석을 통해 성분 분석을 하였다.

다. 샘플의 화학적 분석 방법

슬래그 내에 함유하고 있는 Fe, Cu, Ca, Mg 및 Al의 농도는 Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Optima 5300 DV, Perkin Elmer)를 사용하여 분석되었다. 황화물 내에 함유하고 있는 Cu, Fe 및 Ca의 농도는 슬래그와 같은 ICP-AES를 사용하여 분석 하였다. 먼저, 분말 상태에 슬래그 샘플을 대략 0.2g씩 각각 준비한 후, 미리 준비된 왕수 10ml을 테플론 비이커에 넣어 용해시켰다. 테플론 비이커는 증류수와 5wt % 질산을 섞어서 만든 약 질산으로 세척하여 사전에 준비하였다. 왕수는 증류수, HCl 그리고 HNO₃ 를 각각 10:3:1에 몰비율로 제작 되었다. 샘플들은 150℃에서 대략 5시간동안 용해시켰다. 용액 내에 Si는 HF (1ml)에 의해서 제거 되었다. 그리고 나서 HClO₄ (1ml)을 사용하여 용액 내에 함유하는 HF를 제거하였다. 다음으로는 테플론 비이커 뚜껑을 조금 열고 230℃에서 대략 4시간 동안 용액을 휘산 시켰다. 완전히 용액이 증발하고 나서 왕수 10ml에 샘플을 다시 2시간 동안 100℃에서 용해 시켰다. 마지막으로 슬래그 중의 SiO₂의 농도는 측정 된 산화물의 합계의 나머지로써 계산되었다. 황화물 또한 슬래그와 같이 대략 0.2g씩 준비한 후, 테플론 비이커에 미리 제작된 왕수 10ml에 150℃에서 대략 5시간동안 용해시켰다.

Table 3.2 Initial composition of the Slag and Matte before the kinetic experiment at 1573 K

Exp.	Slag								Matte		
	Mass g	Composition, mass %							Mass g	Comp. mass %	
		FeO	Fe ₂ O ₃	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		FeS	CaS
I	4	42	-	1	24	6	19	8	4	100	0
II		45	8	1	29	6	5	6		100	0
III		45	8	1	29	6	5	6		90	10

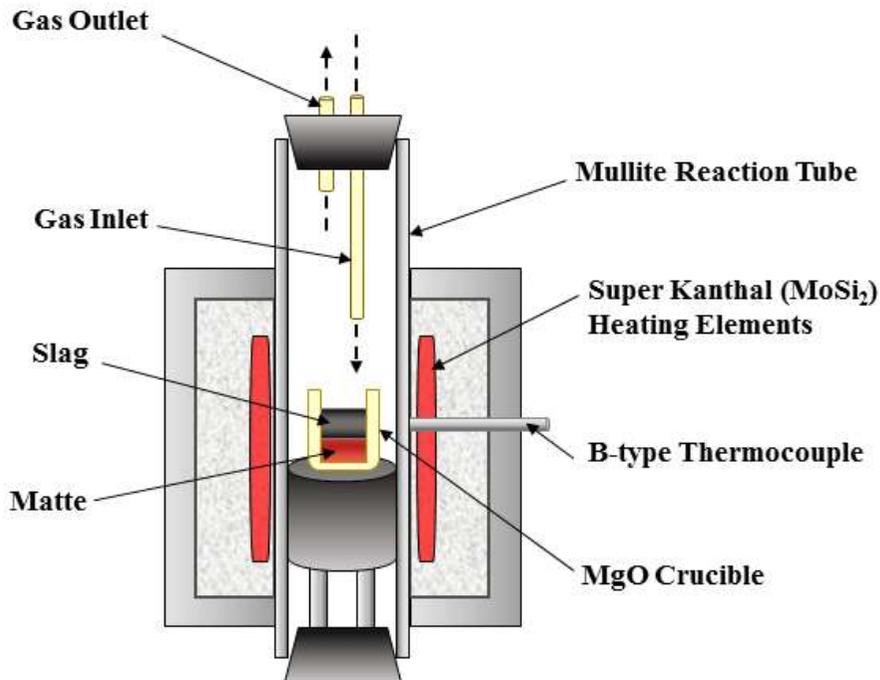


Fig. 3.2 Experimental setup.

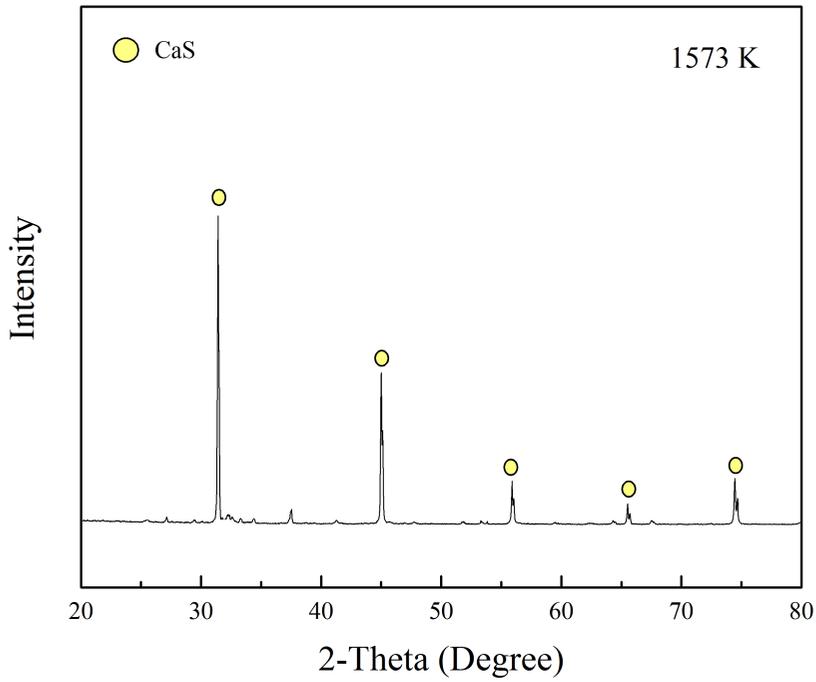


Fig. 3.3 X-ray diffraction patterns of prepared sample at 1573 K.

제 4장 결과 및 고찰

제 1절 Cu₂O 활동도 계수 측정 결과

1. 실험 결과 및 보고된 데이터와 비교

표 4.1 은 1573 K에서 평형 실험 결과를 식 (4.1)~(4.4)을 사용하여 계산 한 슬래그 내 CuO_{0.5} 활동도 계수 결과를 슬래그 A~F 까지 보여준다. 식 (4.2)에서 산소 분압은 10⁻⁸ 로 설정하였다. 식 (4.3)에서, 평형 상수 K 값은 보고된 문헌 [55]으로부터 얻어졌다. 그리고 Ag 내에 함유한 구리의 활동도 계수는 이전에 보고 된 실험 데이터 [16]에 의해 얻어졌다.



$$K_{(1)} = (\gamma_{CuO_{0.5}} \times X_{CuO_{0.5}}) / (a_{Cu_{\in Ag}} \times P_{O_2}^{1/4}) \quad (4.2)$$

$$\gamma_{CuO_{0.5}} = K_{(1)} \times \gamma_{Cu_{\in Ag}} \times \frac{X_{Cu_{\in Ag}}}{X_{CuO_{0.5}}} \quad (4.3)$$

$$\Delta G^\circ = -58800 + 19.55 T \quad (4.4)$$

본 연구에서 실험을 통해 계산된 활동도 계수 값은 그림 4.11 과 같이 Takeda 의 $\text{FeO}_x\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ 계 상태도 내의 $\text{CuO}_{0.5}$ 활동도 계수를 이은 선과 비교하였다 [38]. 보고된 실험 데이터에 실험 조건은 본 연구에서 실험한 조건과 매우 유사하다. 하지만, Takeda 가 실험한 구리 함유 산화물 내의 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 비는 대부분 1보다 작다. 이와 반대로 본 연구에서 실험에 사용된 슬래그 내의 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 비는 대부분 1보다 큰 조성을 가진 슬래그를 기반으로 실험을 진행 하였다. 또한, Takeda 의 실험 조건은 본 연구에서 진행한 평형 실험 조건과 거의 동일하다. 현재 보고된 구리 함유 다 원계 슬래그 내 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 비가 1 보다 큰 조성을 가진 슬래그 내 구리산화물의 활동도 계수 데이터가 존재하지 않기 때문에 본 연구에서는 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 비가 1 보다 큰 조성을 가진 슬래그를 사용하여 실험을 실시하였다. 그렇게 비교한 결과를 보면, Takeda 가 실험을 통해 얻어진 구리 산화물의 활동도 계수선과 본 연구에서 계산을 통해 얻어진 활동도 계수 값이 매우 유사함을 알 수 있다. 추가적으로, 본 연구에서 사용한 슬래그의 조성은 일반적인 동 제련 슬래그의 조성이다. 동 제련 슬래그는 소량의 알루미나를 함유하고 있다. 하지만 보고된 Takeda 의 실험 조건에서 슬래그는 Al_2O_3 를 포함하고 있지 않다. 하지만 본 연구에서 실험을 통해 얻어진 데이터와 보고된 데이터를 비교한 결과를 보면, 매우 유사하다는 사실을 알 수 있다. 이는 슬래그 내의 Cu_2O 활동도 계수는 5 mass% 정도의 알루미나의 영향을 거의 받지 않는 것으로 실험을 통해 알 수 있었다.

Table 4.1 Calculated $\text{CuO}_{0.5}$ activity coefficient results

Slag	A	B	C	D	E	F
$\gamma_{\text{CuO}_{0.5}}$	5.2	7.9	10.2	6.6	7.6	8.8

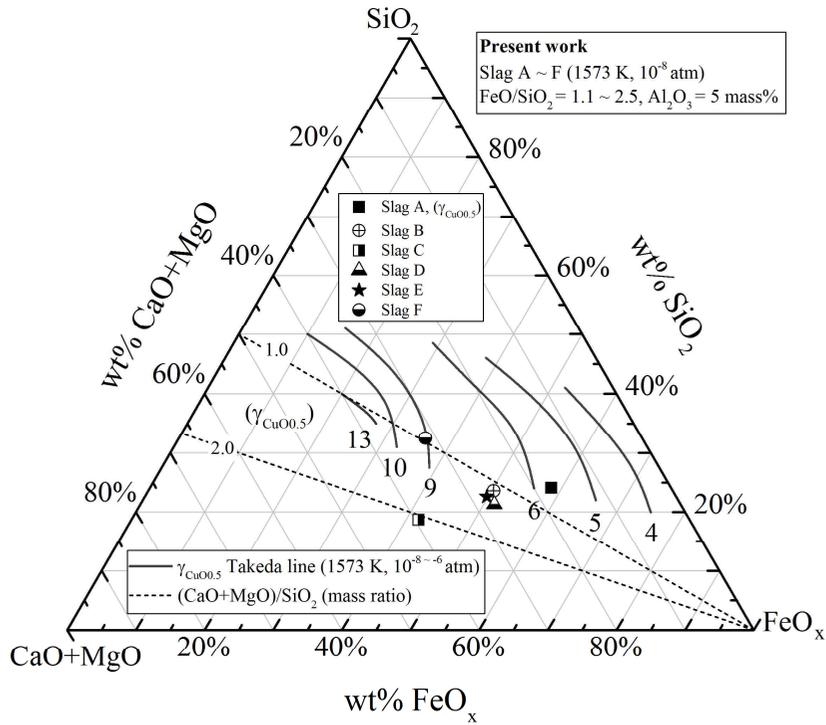


Fig. 4.11 Calculated activity coefficients of Cu_2O by using the equilibrium experiment results with Takeda experiment data at 1573 K, $\text{PO}_2=10^{-8-6}$.

2. 회귀분석법을 통해 얻은 실험식

그림 4.12 에서 평형 실험 결과와 보고 된 데이터를 기반으로 회귀 분석법을 사용하여 얻은 실험식을 보여준다. 그래프에서 X 축은 실험식, Y 축은 실험 결과를 바탕으로 $\text{CuO}_{0.5}$ 의 활동도 계수 값을 보여준다. 본 연구에서의 실험식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \log \gamma_{\text{CuO}_{0.5}} = & 0.0057(\% \text{FeO}) + 0.0042(\% \text{SiO}_2) \\
 & + 0.0195(\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) - 0.0002(\% \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

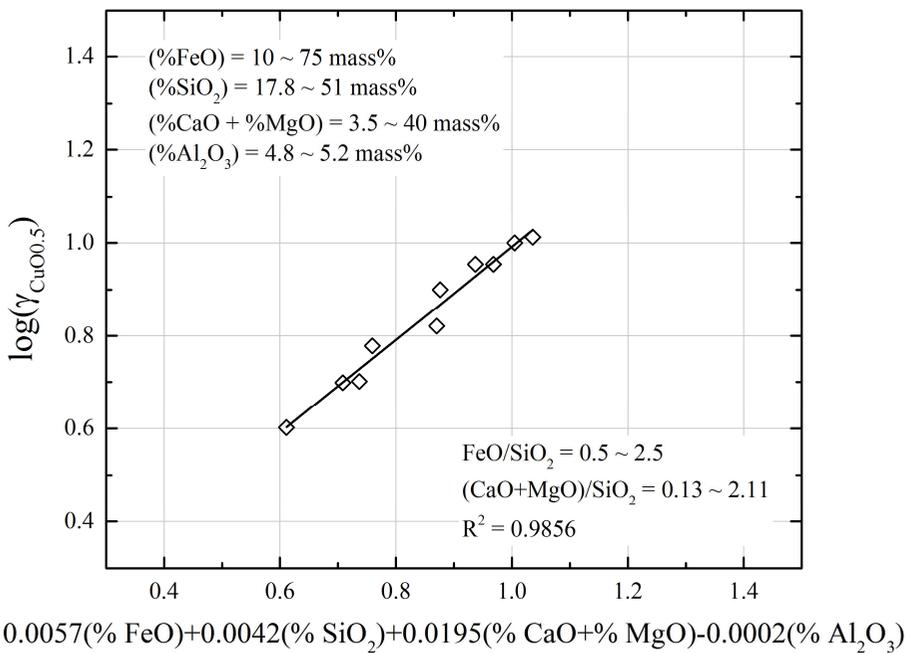


Fig. 4.12 Empirical formula by using the regression analysis.

3. 실험식과 보고된 실험 데이터와 비교

그림 4.13 은 Takeda, Henao 로부터 얻은 다 원계 슬래그 내 구리 산화물 활동도 계수 데이터와 [38, 41] 본 연구에서 회귀분석을 통해 얻은 실험식을 비교한 그래프이다. 실험식은 FeO/SiO_2 비의 변화에 따라 2개의 실험식으로 나뉘었다. 그림 4.13을 보면, X축에 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 비에 따른 $\text{CuO}_{0.5}$ 활동도 계수 값을 보여준다. 그래프를 보면 첫 번째 FeO/SiO_2 비가 0.5에서 2 사이인 식을 보면 Takeda와 Henao 로부터 얻은 실험 데이터와 회귀분석을 통해 얻은 실험식 라인이 거의 유사한 것을 확인 할 수 있다. 그리고 두 번째 FeO/SiO_2 비가 2에서 2.5 사이 일 때, 실험식 라인은 본 연구로부터 얻은 실험값과 유사하다. Takeda 및 Henao 로부터 보고 된 실험 데이터와 달리, 본 연구에서 사용 된 슬래그 조성은 Al_2O_3 를 포함한다. 실제로, 일반적인 동 제련 슬래그는 Al_2O_3 를 포함한다. 따라서 본 연구에서는 Al_2O_3 를 포함한 슬래그 조성을 사용하여 실험을 수행했다. 결과적으로, 5 mass % 포함한 Al_2O_3 는 슬래그 내의 $\text{CuO}_{0.5}$ 활동도 계수 변화에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다.

본 연구에서는 실험을 통해 얻은 열역학 데이터와 현재 보고 되어있는 열역학 데이터를 비교하였고, 그 결과 매우 유사함을 확인 할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 계산을 통해 얻은 실험식을 반응모델에 적용시켜 실험실 규모에서의 신뢰성을 높이고자 동역학 실험을 통해 얻어낸 실험 데이터와 반응 모델을 사용한 시뮬레이션 결과를 비교하였다. 그 결과는 다음 2절 동역학 실험 결과에 명시 되어 있다.

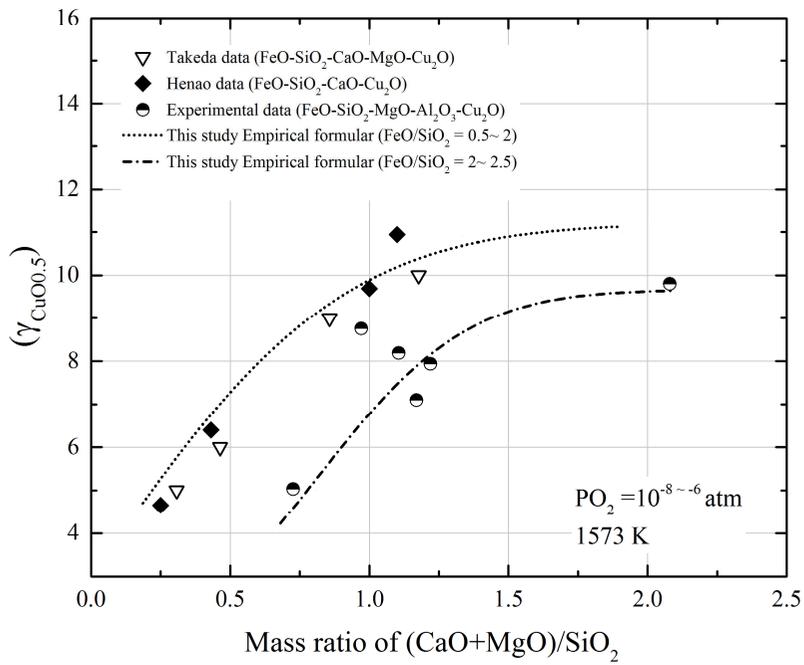


Fig. 4.13 Empirical formula compared with reported experimental data.

제 2절 고온반응 실험 결과

1. 슬래그 및 매트 미세조직 관찰

그림 4.14, 4.15 와 4.16은 각각 실험 I, II 와 III의 1800 초 반응 실험 후에 얻어진 슬래그 (A) 와 매트 (B)의 미세 구조를 보여준다. 슬래그와 매트 내에 측정된 다양한 상의 조성을 각각 표 4.2 와 표 4.3 에 명시 되어있다.

그림 4.14, 4.15 와 4.16의 상 (S1), (S6)과 (M1)에 나타낸 바와 같이, 매트 내의 고용된 산화물과 슬래그 중의 고용된 황화물이 각각 관찰된 것을 보여준다. 그림 4.14의 (A)슬래그와 4.15의 (A)슬래그 상에서 (S2) 및 (S3)은 약간 다른 조성을 갖는 슬래그 상이었다. 그림 4.14 (B)매트와 그림 4.15 (B)매트 상에서 (M2) 및 (M3)은 각각 금속 입자와 Fe가 풍부한 황화물이다. CaS를 포함한 매트의 경우, 그림 4.16 에 (A)슬래그 상 (S6)에서 볼 수 있듯이 Fe-Ca가 풍부한 산황화물이 관찰되었다. 그리고 슬래그 상내에 (S4)와 (S5)는 Fe 함량이 다른 산화물 상인 것을 확인할 수 있었다. 그림 4.16 (B)매트에서 (M3)와 (M4)의 상과 같은 경우 금속상은 관찰되지 않았지만 미량의 구리가 있거나 없는 황화물 상이었다. FE-SEM 및 EDS 분석을 기반으로, 슬래그 상내의 구리 함량 및 매트 상에서의 Ca 함량은 검출될 수 없다. 그리고 슬래그와 매트의 관찰된 상은 Fe-Ca가 많은 산황화물을 제외하고는 거의 유사했다 (그림 4.16 (A)). 금속 상 같은 경우는 그림 4.14 (B)매트와 그림 4.15 (B)매트에서 관찰되었다.

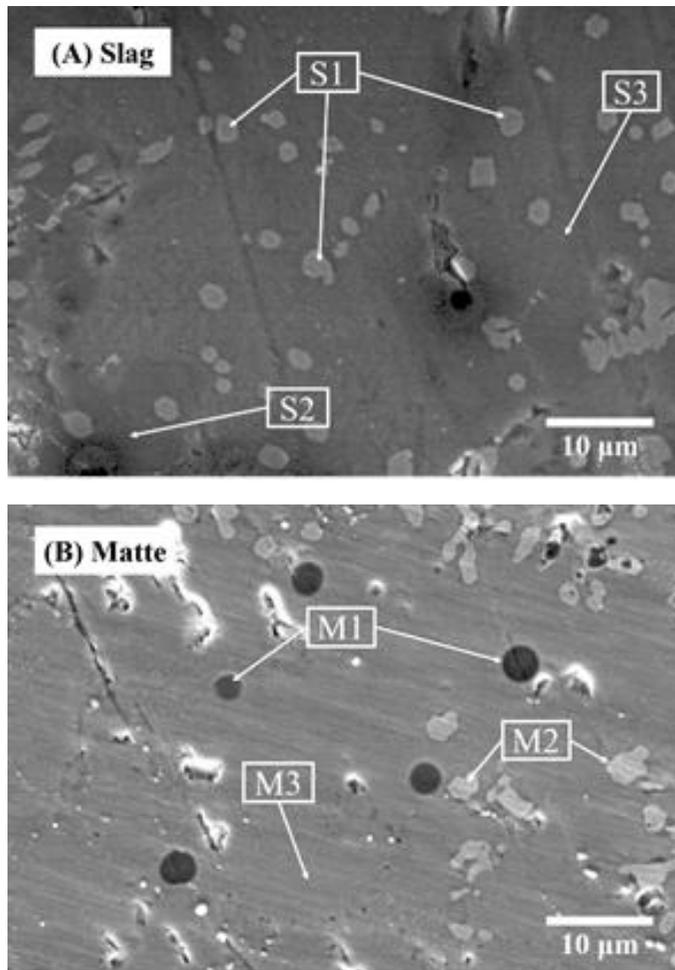


Fig. 4.14 Mineralogical structures of slag(A) and matte(B) of experiment I.

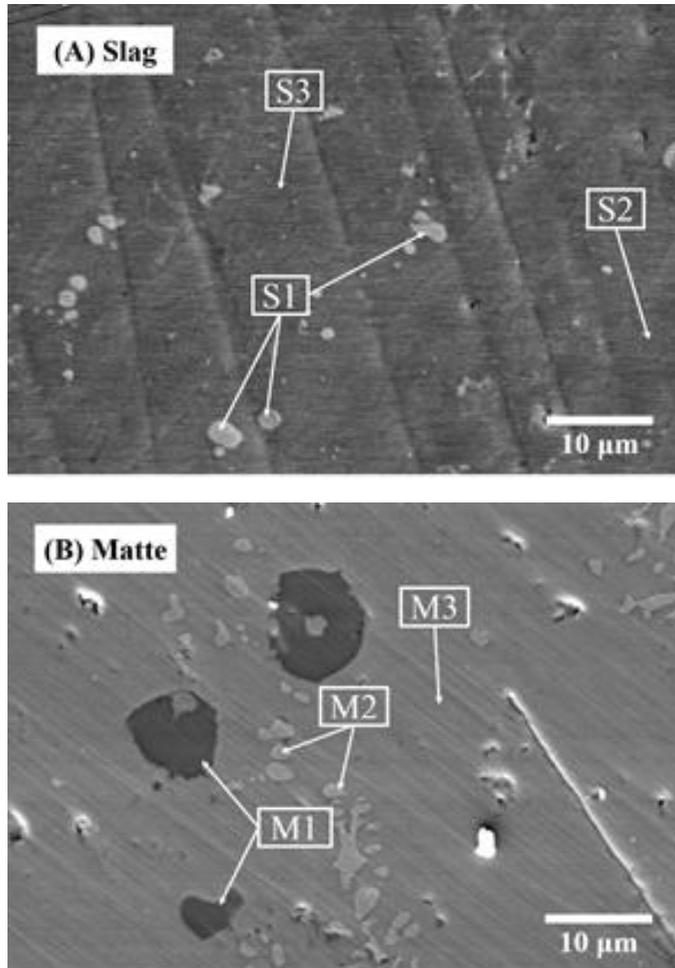


Fig. 4.15 Mineralogical structures of slag(A) and matte(B) of experiment II.

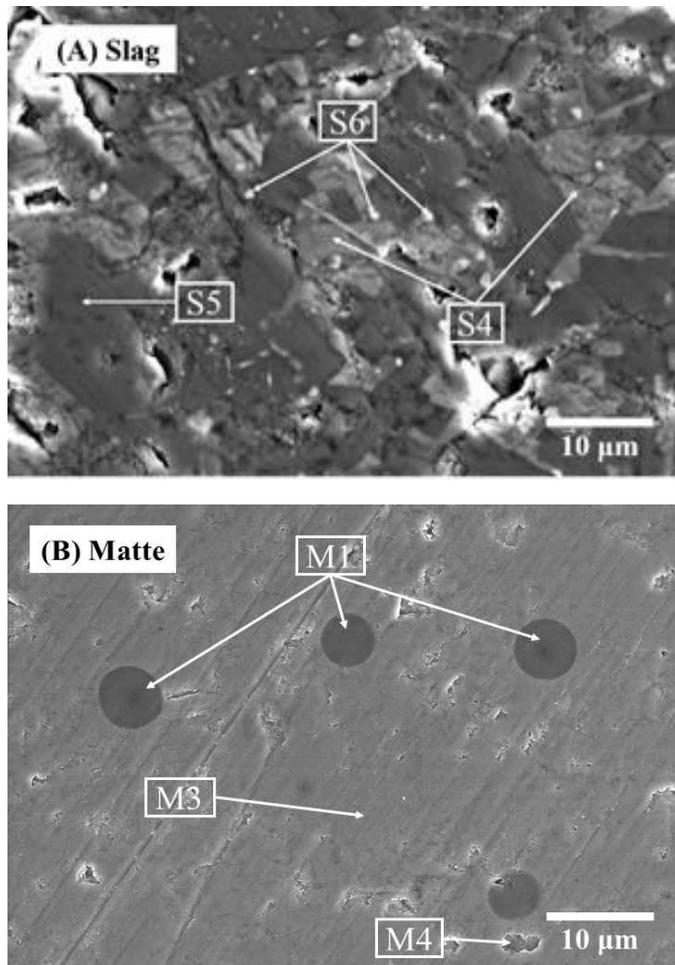


Fig. 4.16 Mineralogical structures of slag(A) and matte(B) of experiment III.

Table 4.2 Typical composition of each phase in slag

NO.		Fe	Ca	Mg	Si	Al	O	S
S1	Suspended sulfide in slag	51.6	-	-	-	-	18.1	30.3
S2	Slag 1	$\frac{14.1}{2}$	4.13	16.7	19.5	0.3	45.1	-
S3	Slag 2	$\frac{14.1}{6}$	12.5	2.0	19.4	5.4	46.0	-
S4	Slag 3	5.1	10.4	7.8	21.3	4.14	51.1	-
S5	Slag 4	18.5	7.3	5.7	17.6	1.5	49.5	-
S6	Fe-Ca rich oxysulfide	42.4	3.5	-	-	-	$\frac{34.1}{6}$	19.5

Table 4.3 Typical composition of each phase in matte

NO.		Fe	Cu	Ca	Mg	Si	Al	O	S
M1	Suspended oxide in matte	16.0	-	13.5	6.0	19.9	2.2	42.3	-
M2	Metal	99.6	0.1	-	-	-	-	-	0.3
M3	Sulfide 1	53.2	0.9	-	-	-	-	-	45.9
M4	Sulfide 2	52.9	-	-	-	-	-	-	47.1

2. 고온반응 실험 결과와 시뮬레이션 결과 비교

그림 4.17은 1573K에서의 얻은 실험값과 시뮬레이션 결과를 시간에 따라 비교한 슬래그 및 매트 내의 조성 변화를 보여준다. 슬래그 및 매트의 초기 조성은 표 3.2에 명시 되어있다. 슬래그 내 염기도(CaO/SiO_2)는 0.8의 값을 사용했다. 그래프를 보면 평형 상태가 약 1200 초에 달성되었다는 것을 확인 할 수 있다. 여기서 피팅 값으로써 사용 된 물질 전달 계수는 0.003 m/s 이다. 그림 4.17 (A)에서 슬래그의 시뮬레이션 한 조성의 변화는 실험을 통해 얻은 측정값과 거의 유사하다. 실험을 통해 측정된 슬래그 내 구리 함유량은 대략 0.02 mass\% 까지 감소하여 대부분이 매트 내 구리로 농축 되는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 측정값과 시뮬레이션 결과가 잘 일치한다. 측정값의 경우, MgO 가 슬래그에 8 mass\% 에서 약 11 mass\% 로 용해됨에 따라 FeO 는 42 mass\% 에서 39 mass\% 로 감소했다. 시뮬레이션 결과 또한 MgO 용해도를 고려하여 거의 일치하는 결과를 얻었다. 그림 4.17 (B)는 반응시간에 따라 매트 내의 Cu , Fe 및 Ca 의 조성 변화를 나타낸다. 매트 내 구리가 약 1 mass\% 로 증가함에 따라 매트의 Fe 함량은 100% 에서 98% 로 감소했다. 반면에, Ca 의 측정값은 시뮬레이션 결과보다 약간 낮았다. 개발 된 모델 내에 적용시킨 $\text{FeS-Cu}_2\text{S-CaS}$ 계의 활동도 계수는 Wang 등이 보고 한 1673K에서 실시한 실험으로 얻은 값이다 [37]. 온도의 차이는 측정 된 결과와 시뮬레이션 된 결과 사이에 Ca , Fe 및 Cu 함량에 약간의 차이를 보여준다.

한편, 실험에 사용된 표 3.2 에 슬래그의 조성은 슬래그 염기도가 낮은 전형적인 동 제련 슬래그의 조성을 사용하였다. 그림 4.18과 4.19는 슬래그와 매트 내의 각 성분의 변화를 1573 K에서 실험을 통해 얻은 측정값과 시뮬레이션 결과를 시간에 따라 비교한 그래프이다. 매트의 초기 조성은 표 3.2에 명시된 것과 같이 CaS 함량으로 인해 다르다. 그림 4.18과 4.19를 보면, 슬래그와 매트 내 시간에 따른 얻어진 실험 결과 값과 시뮬레이션 결과 값이 잘 일치하는 것을 확인 할 수 있다. 그림 4.18 (A)에서, 측정 된 FeO의 함량은 슬래그 내 측정 된 MgO 함량이 9에서 약 13 mass%로 증가함에 따라 55 에서 51 mass%로 감소되었다. 그림 4.18에서 (B)의 매트 내 조성의 경우, 시간의 따라 Ca의 시뮬레이션 통해 얻은 조성 변화는 측정 값과 매우 유사 하였다. 매트의 Fe 함량은 Cu와 Ca 함량이 모두 증가함에 따라 감소했다. 한편, 그림 4.19 (A)에서, MgO 도가니에 용해도와 매트 내의 CaS와의 반응에 의해 MgO 및 CaO 함량이 증가함을 야기 시켰고 그 결과, 슬래그 중의 FeO 함량이 50 에서 35 mass%로 감소하였다. 그림 4.19에서 (B)를 보면, 매트 내에서 Fe 및 Cu 함량은 각각 약 98.5 mass% 와 1 mass%까지 증가하였고, Ca 함량은 10 mass%에서 1 mass%로 감소했다. 본 연구에서 실험한 동역학 실험을 바탕으로 얻은 측정값과 개발된 모델을 사용하여 얻은 시뮬레이션 결과를 비교 하여 매우 유사함을 알 수 있었다. 다음으로 보고된 실험 데이터와 시뮬레이션을 통해 모사된 구리 함유량 변화량을 모델에 신뢰성을 높이고자 비교하여 검증 하였다.

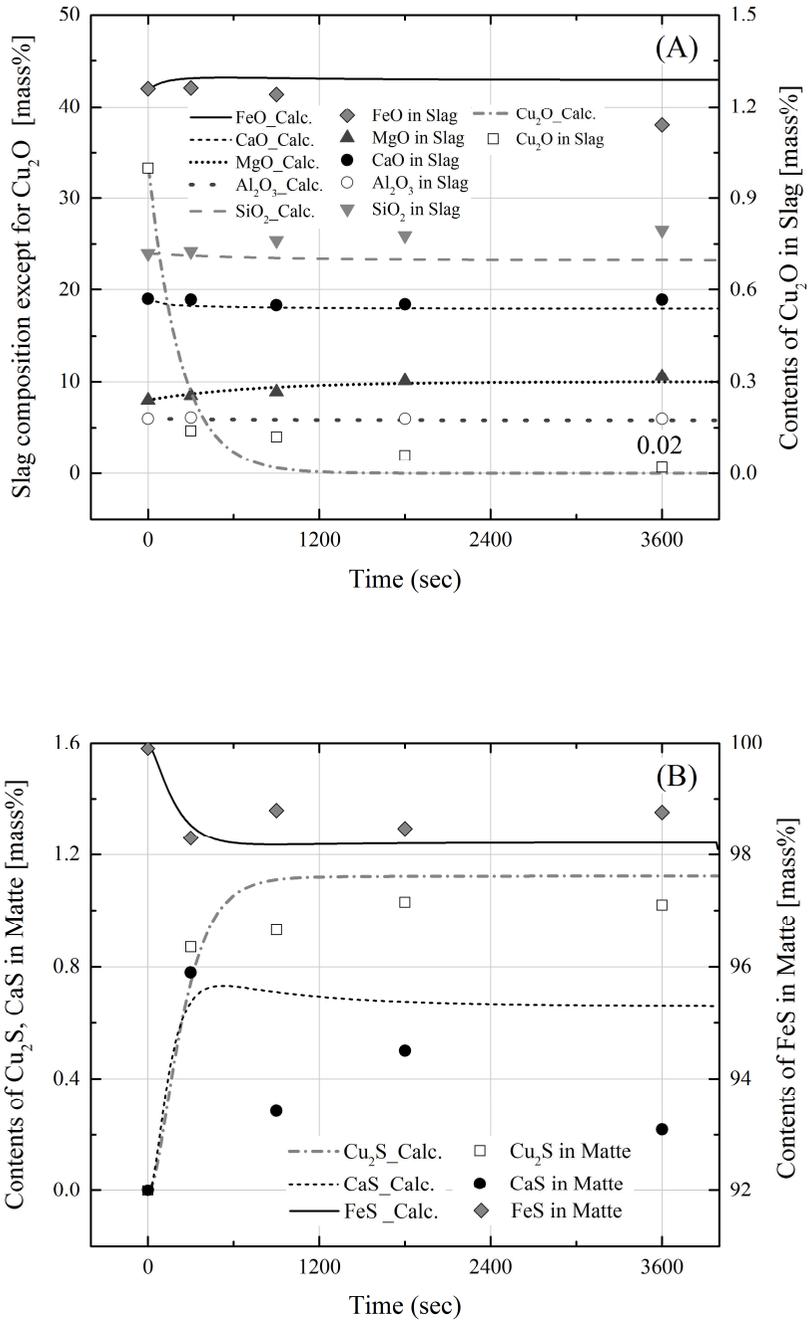


Fig. 4.17 Changes in the composition of the slag (A) and matte (B) as a function of time for experiment I compared with the calculation results.

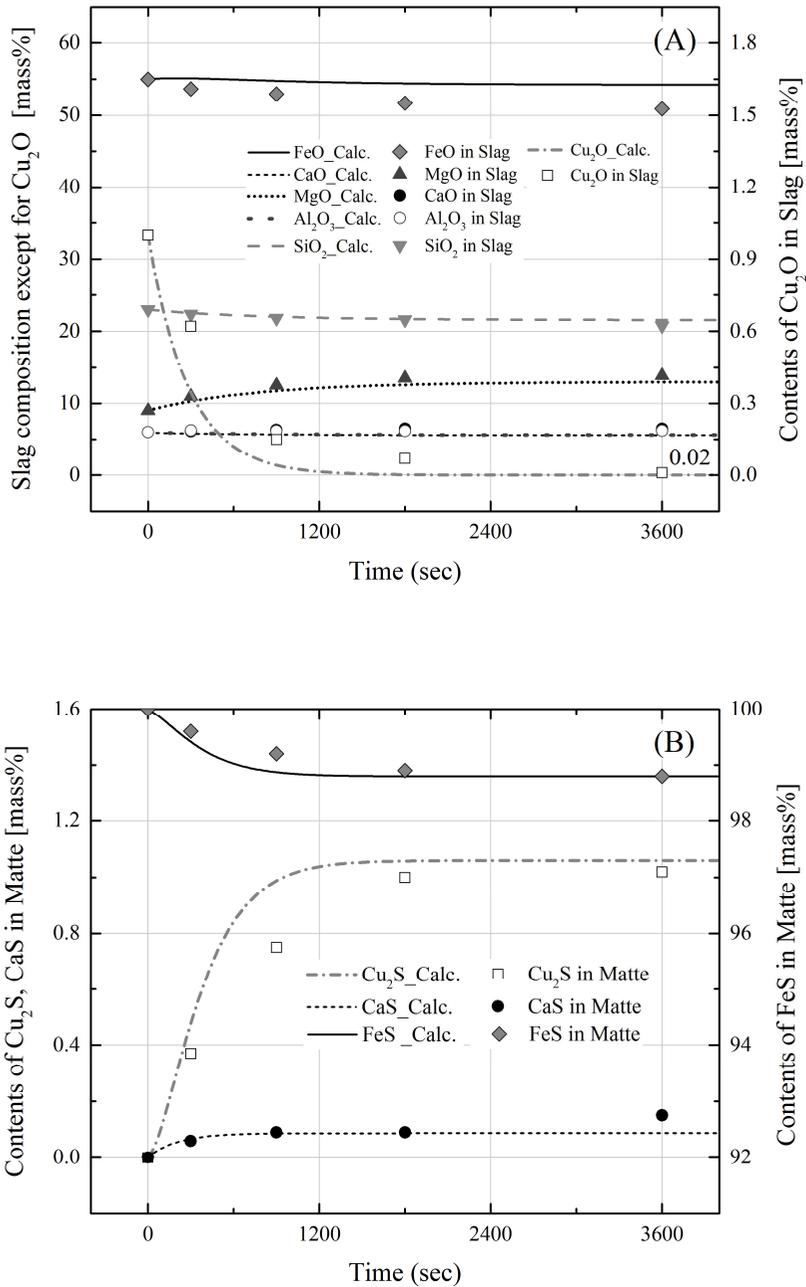


Fig. 4.18 Changes in the composition of the slag (A) and matte (B) as a function of time for experiment II compared with the calculation results.

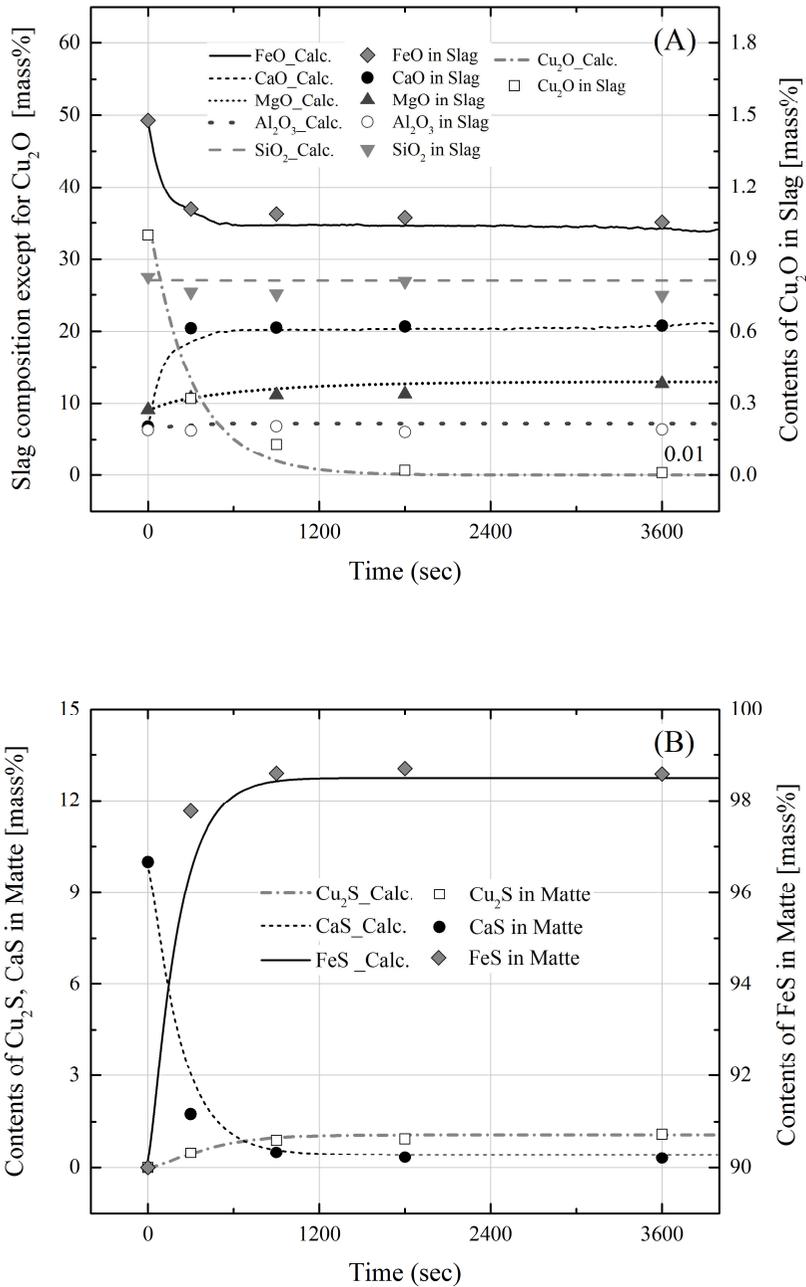


Fig. 4.19 Changes in the composition of the slag (A) and matte (B) as a function of time for experiment III compared with the calculation results.

제 3절 반응 모델 검증

1. 초기 매트 조성에 따른 슬래그 내 구리 거동

그림 4.20는 1473 내지 1573K에서 다양한 Cu 농도를 함유하는 Fe-Cu 매트로부터 평형 상태가 되었을 때 슬래그 내 Cu의 용해도를 보여준다. 매트 내 Cu 농도는 표 4.4에 나타낸 바와 같이 10 mass%, 20 mass% 및 70 mass%로 초기 조건을 결정했다. 슬래그 내에 측정된 Cu의 용해도는 이전의 보고된 Roghani 등 [42], Yazawa 등 [43], Tavera 등 [44], Jalkanen 등 [45], Nagamori [46]의 연구 결과로부터 얻었다. 표 4.4는 실험 조건 [42-44,56]에 기반으로 한 시뮬레이션 조건을 보여준다. 그리고 계산 시간은 시뮬레이션에 의한 평형 상태가 3600 초 후에 얻어질 수 있기 때문에 5200 초로 충분하게 설정했다. 그림 4.20에서, 매트 내 초기 구리 농도가 20 mass%일 때, 평형상태가 된 슬래그 중의 측정된 Cu의 용해도는 다른 실험 데이터와의 혼란을 피하기 위해 4200 초에 플롯 되었다. 그림에서, (I), (II) 및 (III)의 선은 각각 매트 내 70 mass%의 Cu, 20 mass%의 Cu 및 10 mass%의 Cu가 함유할 때, 초기 매트 조성을 사용하여 1573K에서의 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 그리고 (IV)와 (V)의 선은 각각 20mass % Cu와 10 mass% Cu의 매트를 사용하여 1473K에서의 시뮬레이션 결과를 보여준다. 매트 중의 Cu 함량이 1523K, 1573K에서 70 mass%, 10 mass% 인 경우, 슬래그 내의 Cu 용해도의 평균값은 약 0.93 mass% 및 0.66 mass%이며, 이는 시뮬레이션 결과와 거의 일치한다. 1573 K에서, 매트 내 Cu를 20 mass%의 함유할 때, 슬래그 내 평균 구리 용해도는 약 0.86 mass %이고, 평형 상태에서 라인 (II)의 시뮬레이션 결과 (0.8 mass%)와 일치하지 않는다. 그러나 시뮬레이션을 통해 얻은 슬래그 내 Cu 용해도와 Rogani 등 [14]에 의해 얻어진 Cu의 용해도는 일치한다. 또한, 1473 K에서 평형 상태 일 때, 선 (IV)과 선 (V)의 시뮬레이션을 통해 얻은 Cu 용해도 값은 Nagarmori [18]에 의한 얻은 슬래그 내 Cu 용해도와 상당히 일치한다. 본 모델은 1473K에서 1573K의 온도 범위 내에서 슬래그와 매트 사이의 Cu 거동을 시뮬레이션 할 수 있다는 것이 확인되었다.

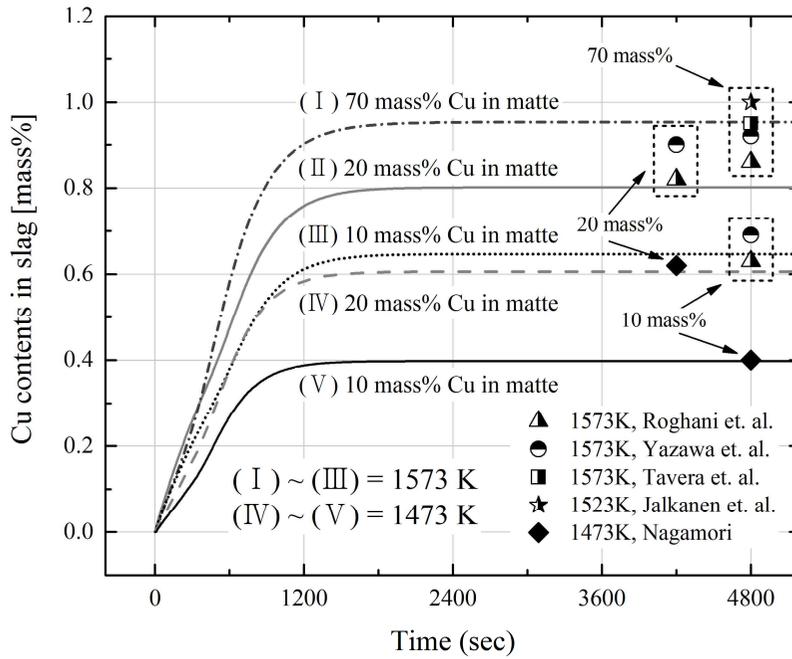


Fig. 4.20 Simulation results of copper contents of slag compared with the reported experimental data at 1473 to 1573 K.

Table 4.4 Simulation conditions of slag and matte for comparison with reported experimental data

Run No.	Temp K	Slag			Matte		
		Mass g	Composition, mass %		Mass g	Comp. mass %	
			FeO	SiO ₂		FeS	Cu ₂ S
I	1573	8	64	36	8	90	10
II						80	20
III						30	70
IV	1473	8	64	36	8	90	10
V						80	20

2. 초기 매트 투입량에 따른 슬래그 내 구리 거동

그림 4.21는 FeS/슬래그 비에 따라서 보고된 실험 데이터에 의해 얻어진 슬래그의 구리 함량 변화와 시뮬레이션 결과를 보여 준다. 사용 된 실험 조건은 표 2에 열거 된 일반적인 구리 제련 슬래그의 조성이고, 온도는 약 1573K에서 시뮬레이션 되었다. 매트/슬래그 비율이 0.2보다 큰 경우 시뮬레이션 결과는 보고된 실험 데이터와 유사하다 [46]. 또한, 슬래그의 Cu 함량은 FeS의 투입량이 증가함에 따라 감소하였다.

동역학 실험을 통해 얻어진 실험 결과와 본 연구에서 개발한 반응 모델을 사용하여 얻어진 시뮬레이션 결과를 비교하여 매우 유사함을 확인하였고, 보고된 실험 데이터와 시뮬레이션 결과를 비교를 통해 개발된 모델은 검증 되었다. 따라서 개발된 모델을 바탕으로 구리함유 슬래그가 1000 kg 기준으로 스케일 업이 되었을 때, 초기 첨가되는 매트의 함유량, 초기 슬래그 조성 및 매트 조성이 슬래그의 구리 거동에 미치는 영향을 조사했다. 결과는 다음과 같다.

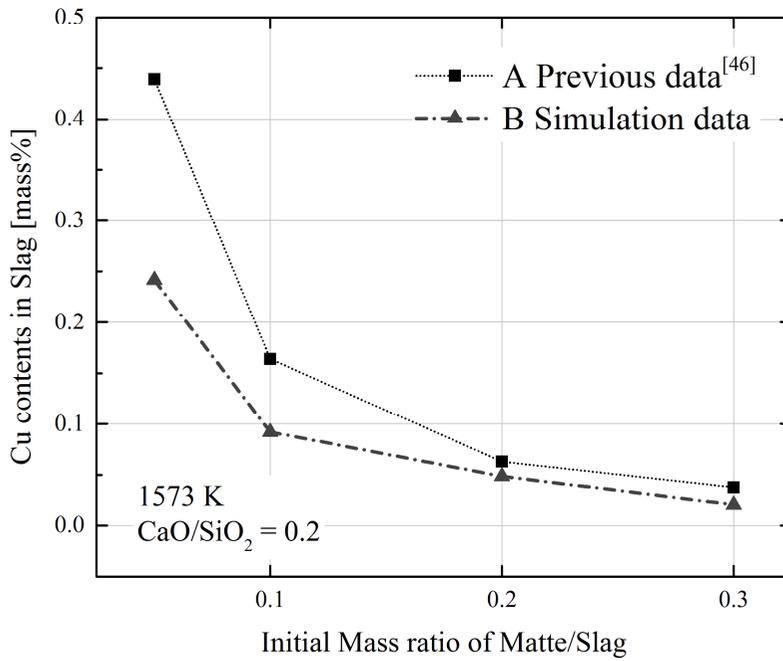


Fig. 4.21 Simulation results of copper contents of slag for FeS input in matte at 1573 K.

Table 4.5 Simulation conditions of slag and matte for comparison with reported experimental data

Run No.	Temp K	Slag							Matte	
		Mass g	Composition, mass %						Mass g	Comp. mass %
			FeO	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		FeS
A	1573	100	50	1	33	5	6	5	5 ~ 30	100

제 4절 반응 모델의 응용

1. 초기 매트/슬래그 비율 및 슬래그 내 조성에 따른 시뮬레이션

개발된 모델을 바탕으로 매트/슬래그 비율, 슬래그 조성 및 매트 조성이 슬래그 1000kg의 황화를 통해 슬래그 내 구리 거동에 미치는 영향을 조사했다. 그림 4.22는 1573 K에서 슬래그 1000kg에 대한 매트의 질량비 ($R_{M/S}$)의 따라 슬래그의 Cu 함량 변화를 보여준다. 표 4.5는 시뮬레이션 모델을 실시하기 위한 슬래그 조성을 보여준다. 슬래그 내의 FeO/SiO_2 ($R_{F/S}$) 비는 거의 일정한 비율의 CaO/SiO_2 (0.2 내지 0.3)로 1에서 1.5로 변화 시켰다. 시뮬레이션을 실행의 앞서 반응로 직경은 약 800 mm이고 반응 시간은 3600 s라고 가정했다. 반응 모델에서 슬래그 및 매트의 물질 전달 계수는 0.003 m/s로 가정되었다. 이 값은 슬래그 금속 시스템의 물질 전달 계수를 계산하기 위해 이전 공식을 사용하여 계산되었다 [55]. 세 가지 시뮬레이션 결과(A~C)를 보면 $R_{M/S}$ 가 1.5보다 클 때, 슬래그 A와 B의 차이가 크지 않더라도 $R_{M/S}$ 가 증가함에 따라 Cu 함량이 감소함을 보여준다. 한편, $R_{F/S}$ 가 1.5 일 때, 슬래그로부터의 Cu 감소량은 $R_{F/S}$ 가 1.5 미만인 경우보다 많았다. 이것은 슬래그에서 초기 FeO/SiO_2 비 ($R_{F/S}$)가 높을수록 슬래그에서 제거되는 구리의 양이 많음을 나타낸다. 또한, 초기 매트의 양이 많을수록 슬래그에서 구리의 제거율이 높아진다. 그림 4.23는 다양한 $R_{M/S}$ 에 대해 반응시간의 따른 계면에서 시뮬레이션된 P_{S_2}/P_{O_2} 비율을 보여준다. 매트와 슬래그 사이의 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 비는 $R_{M/S}$ 가 높을수록 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 슬래그 중의 Cu_2O 는 황화 되어 높은 P_{S_2}/P_{O_2} 비율로 매트에 Cu_2S 가 생성되고 슬래그에서 제거되는 구리의 양은 초기 매트의 양이 증가함에 따라 증가한다. 이를 보아 슬래그와 매트 사이의 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 제어는 황화에서 가장 중요한 요소라고 생각할 수 있다.

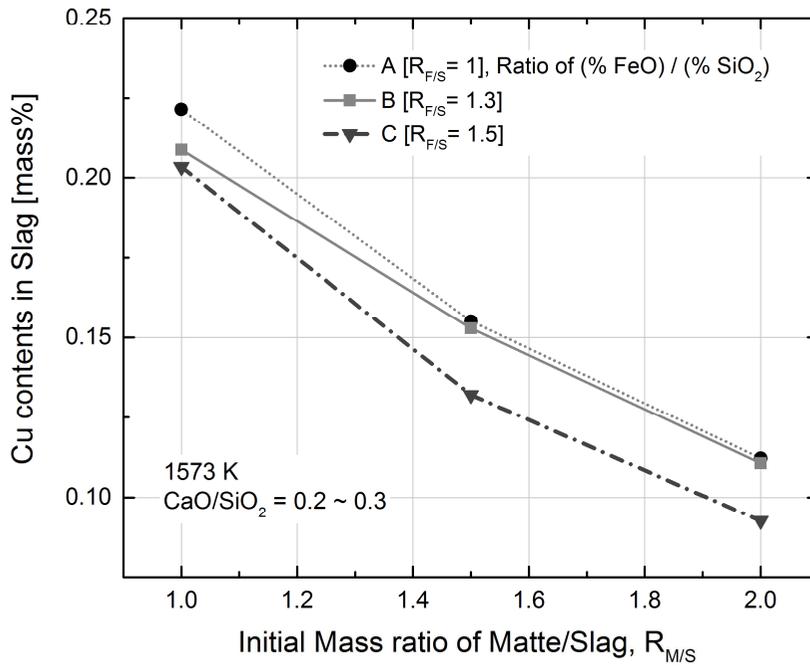


Fig. 4.22 Simulation results of copper content of slag at 1573 K according to FeO/SiO_2 ratio and slag/matte ratio.

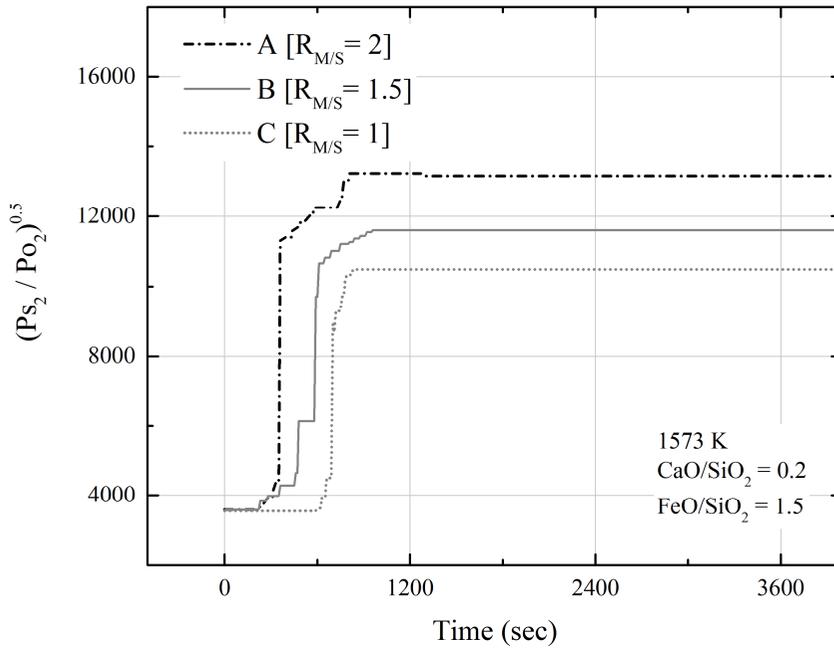


Fig. 4.23 The change in P_{S_2}/P_{O_2} at the interface with time and the effect of $R_{M/S}$.

Table 4.6 Initial simulation conditions for different slag and matte compositions for additional sulfide mass at 1573 K

Calc. No.	Slag								Matte	
	Weight kg	Composition, mass %						FeO/SiO ₂ ratio	Weight ton	FeS
		FeO	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO			
A	1000	40	1	38	5	11	5	1	2	100
B		45	1	36	5	8	5	1.3	1.5	
		1	2							
		1								
C		50	1	33	5	6	5	1.5	2	
1.5										
1										

2. 초기 매트 조성 및 매트/슬래그 비율에 따른 시뮬레이션

그림 4.24는 개발된 모델을 통해 시뮬레이션 결과를 매트 및 슬래그 내의 Cu 함량을 다양한 Matte/Slag ($R_{M/S}$)비와 매트 내 Cu_2S/FeS 비에 따라서 보여준다. 실험 조건은 다음과 같다. 노 직경은 약 800 mm이고, 반응 온도와 반응 시간은 각각 1573 K와 3600초로 설정하여 시뮬레이션 하였다. 슬래그 내의 CaO/SiO_2 및 FeO/SiO_2 비는 각각 0.2 및 1.5이다. 상세한 초기 슬래그 및 매트내의 조성은 표 4.7에 명시되어있다. 그림 4.24 (A)을 보면, $R_{M/S}$ 의 값이 증가함에 따라, 슬래그 중의 Cu 함량이 낮아진다. 이것은 슬래그 내의 구리 제거율을 높이기 위해서는 초기의 더 많은 양의 매트가 필요함을 나타낸다. 반면에 매트 내의 Cu_2S/FeS 비율이 증가함에 따라 슬래그 내의 Cu 함량이 증가한다. 이것은 슬래그 내의 Cu_2O 의 황화 반응을 통해 매트 내에 Cu 농도가 증가하기 때문에 슬래그 내의 Cu의 제거율이 감소됨을 의미한다. 그림 4.24 (B)에 도시 된 바와 같이, 매트 내의 구리 함유량은 Cu_2S/FeS 의 초기 비율이 증가함에 따라 같이 증가한다. 매트 내의 최대 Cu 함량은 조건 A에서 대략 30 mass% 보다 큰 값을 가진다. 또한, $R_{M/S}$ 가 2 인 조건 C는 그림 4.24 (A)에 도시 된 바와 같이 슬래그 내에 더 높은 구리 제거율을 보여준다. 또한, 초기 매트 내의 Cu_2S/FeS 비가 0.25까지 증가했을 때, 매트 내 구리는 약 24 mass% 까지 농축된다. 따라서 구리 용융 슬래그의 연속적인 황화반응에 의해, 매트 내의 Cu가 농축되고 구리가 풍부한 매트가 구리 자원으로서 재활용 될 수 있다. 이는 개발된 모델을 기반으로 한 시뮬레이션 결과를 통해 예측할 수 있다.

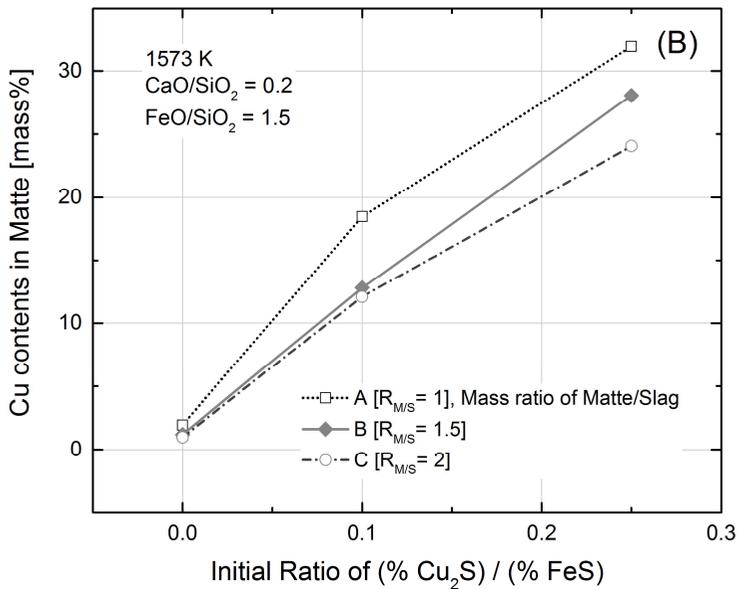
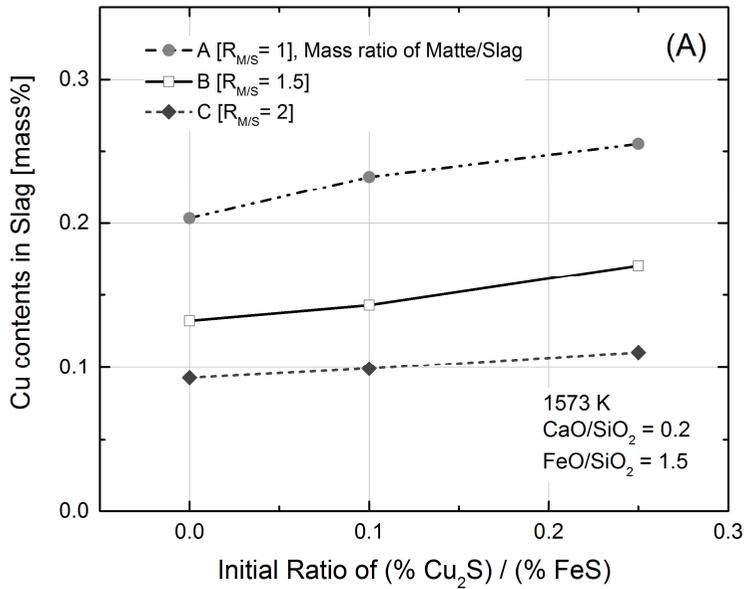


Fig. 4.24 Simulation results of copper contents of slag (a) and matte (b) according to Cu₂S/FeS ratio and slag/matte ratio.

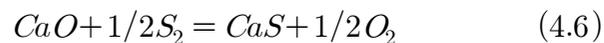
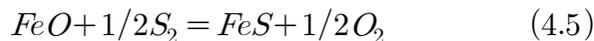
Table 4.7 Initial compositions of the slag and matte for additional sulfide mass at 1573 K

Calc. No.	Slag							Matte		
	Weight kg	Composition, mass %						Weight kg	FeS	Cu ₂ S
		FeO	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO			
A	1000	50	1	33	5	6	5	1000	100	0
B								90	10	
								80	20	
C								1500	100	0
								2000	90	10
									80	20

3. 초기 매트 조성 및 온도에 따른 시뮬레이션

그림 4.25는 초기 매트 조성과 온도의 영향에 따른 슬래그 내 구리 함유량을 3600초의 황화 반응에 따른 변화를 시뮬레이션을 통해 보여준다. 시뮬레이션 조건으로 초기 $R_{M/S}$ 의 비는 2로 설정하였다. 또한 슬래그 초기 조성을 보면, CaO/SiO_2 및 FeO/SiO_2 비는 각각 0.2 및 1.5로 설정되었고, 상세한 시뮬레이션 조건은 표 4.8에 나열되어있다. 시뮬레이션을 위한 대략적인 조건은 그림 4.22의 상기 조건과 동일하다. 그림 4.25을 보면, 온도가 증가함에 따라 평형 상수가 증가하기 때문에 슬래그 내 Cu 함량은 감소한다. 일정한 온도에서, 매트 내 CaS/FeS 비가 0.2보다 클 때, 3600 초의 황화 반응 후의 슬래그 내의 Cu 함량은 순수한 FeS 황화물에 비해 더 낮은 값을 보여준다. 그러나 CaS/FeS 비가 0.2보다 작을 때 보다 클 때, 슬래그 내 구리 제거율에 큰 영향을 끼치지 않는다.

그림 4.26은 1573 K에서 P_{S_2}/P_{O_2} 비율을 시간에 따른 매트와 슬래그 사이의 계면에서 시뮬레이션 된 결과를 보여준다. 매트가 CaS를 함유 할 때, 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 비율은 순수 FeS 황화물보다 상당히 더 높은 비를 가진다. 그림 4.27은 3600 초의 황화 반응 후, 계산된 P_{S_2}/P_{O_2} 비율과 황화물과 산화물의 활동도 비율 사이의 관계를 보여준다. 선 A와 B는 황과 산소 포텐셜의 평형 비율 (P_{S_2}/P_{O_2})을 각각 식 (4.5)과 (4.6)에 의해 계산을 통해 보여준다.



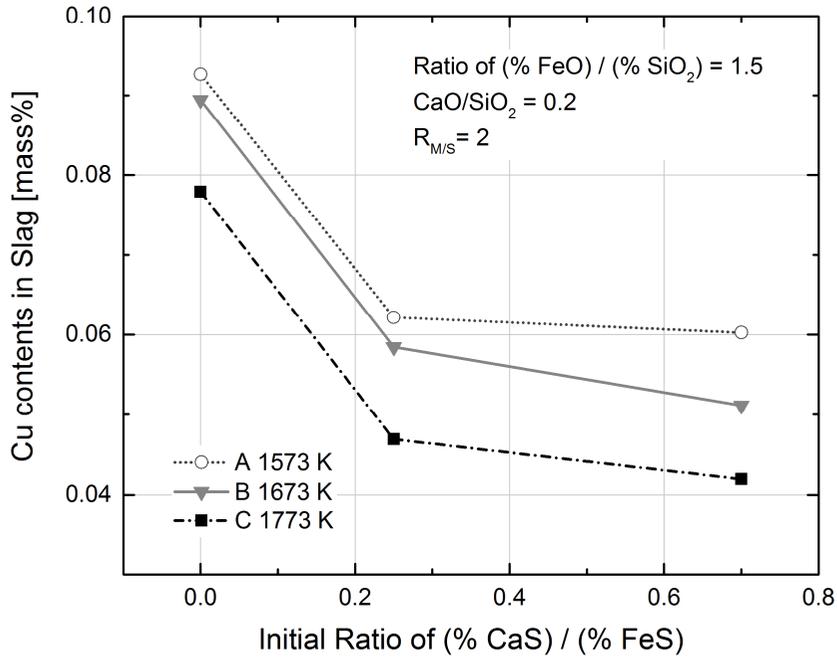


Fig. 4.25 Simulation results of copper contents of slag according to CaS/FeS ratio and temperature change.

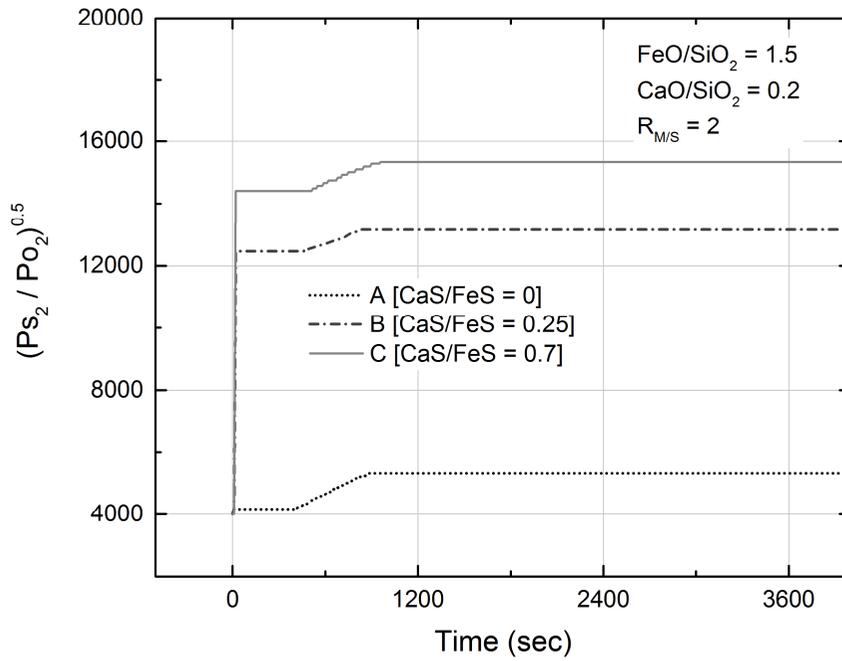


Fig. 4.26 The change in P_{S₂}/P_{O₂} at the interface with time and the effect of CaS/FeS.

Table 4.8 Initial simulation conditions for different matte compositions and temperature at Matte/Slag ratio of 2

Calc. No.	Temp., K	Slag						Matte		
		Composition, mass %						FeS	CaS	CaS/FeS ratio
		FeO	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO			
A	1573							100	0	0
								80	20	0.3
								60	40	0.7
B	1673	50	1	33	5	6	5	100	0	0
								80	20	0.3
								60	40	0.7
C	1773							100	0	0
								80	20	0.3
								60	40	0.7

황화물 내의 FeS는 슬래그 내 산화물의 황화를 위한 유일한 황원이기 때문에 CaO의 황화는 Cu_2O 의 황화와 함께 발생한다. 그림 4.27의 C 지점에 도시된 바와 같이, 매트 내의 CaS/FeS 비가 0 일 때, 모델에 의해 시뮬레이션된 P_{S_2}/P_{O_2} 비율은 라인 B의 비율에 가깝다. 반면에, 매트 내 CaS를 함유할 때 (그림 4.27의 D 및 E 지점), 시뮬레이션된 P_{S_2}/P_{O_2} 비는 황화물 내 CaS 함량이 증가함에 따라 증가하였고, 이는 선 A와 유사하다. 황화물 내의 FeS 및 CaS 모두 슬래그 내 산화물의 황화를 위한 황원으로서 작용하기 때문에 CaO의 황화는 발생하지 않는다. 이 경우, 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 비는 FeS/FeO의 활동도 비율에 의해 계산된 평형 분압으로써 높은 분압 비를 보여준다. 따라서 매트와 슬래그간 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 비는 매트 내 CaS첨가로 인해 증가될 수 있다. 요약하면 P_{S_2}/P_{O_2} 비율은 슬래그로부터의 Cu 제거 및 매트에서의 Cu 농축에도 영향을 미친다.

용융 슬래그 내 다량의 Cu를 처리하기 위해서는 투자, 재활용 비용 및 환경 문제를 고려해야 합니다. 본 연구는 동역학 모델과 열역학 자료를 이용하여 구리 함유 슬래그 내에서 Cu를 제거하는 가능성과 매트 내로 Cu의 농축에 초점을 두었다. 슬래그 내의 구리는 제거되어 황화를 통해 매트로 농축될 수 있으며, 새로운 구리 용융 슬래그를 첨가함으로써 연속 황화를 통해 Cu_2S 가 풍부한 황화물을 형성시킬 수 있다. 슬래그로부터의 구리 제거율은 매트 및 CaS 함량을 증가시킴으로써 계면에서 P_{S_2}/P_{O_2} 비율의 증가로 인해 향상될 수 있다. 그러므로 슬래그 내 구리를 제거함과 동시에 매트로 농축을 효과적으로 하기 위해서는 슬래그와 매트 간 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 비율의 조절이 가장 중요한 요인이다. 이는 본 연구에서 개발된 모델에 의해 수행될 수 있다.

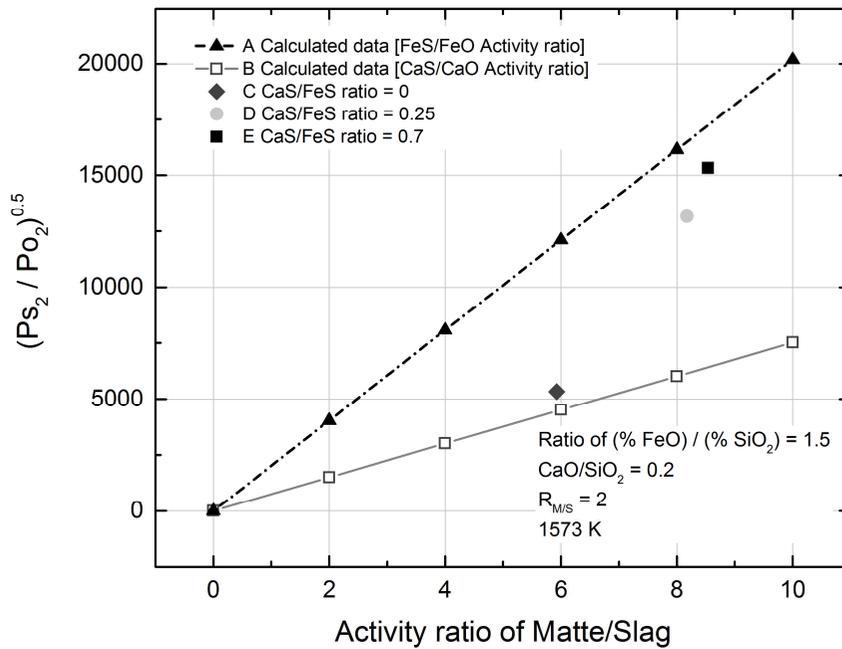


Fig. 4.27 The change in P_{S₂}/P_{O₂} according to Matte/Slag activity ratio.

제 5장 결론

본 연구에서는 열역학 데이터를 얻고자 은을 사용한 평형 실험을 1573 K에서 진행하였다. 실험을 통해 계산된 열역학 데이터는 보고된 데이터와 비교하였다. 또한, 구리 함유 다 원계 슬래그와 FeS계 매트 사이의 반응을 1573 K에서 조사하였다. Coupled reaction을 이용한 모델을 보고된 열역학 데이터와 본 연구에서 실험을 통해 얻어진 열역학 데이터를 적용 시켜 개발하였다. 개발된 모델을 사용하여 다 원계 슬래그와 FeS계 매트 간 반응을 조사한 결과와 시뮬레이션 결과를 비교하였고, 기존의 보고된 실험데이터 또한 시뮬레이션 결과와 비교하여 검증하였다. 1톤의 동 제련 슬래그에서 구리 함량을 줄이기 위해 FeS계 매트의 초기의 양과 조성과 슬래그 내의 초기 조성의 변화에 따른 영향을 개발된 모델을 통해 조사하였다. 그 결과, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

A. 평형 실험을 통해서 슬래그 내의 Cu_2O 활동도 계수는 회귀 분석법을 통해 실험식을 계산해서 얻었다. 현재, 소량의 구리를 함유한 슬래그에 대한 보고되어 있는 Cu_2O 활동도 계수 데이터는 알루미나를 포함하고 있지 않다. 본 연구에서 사용한 동 제련 슬래그는 Al_2O_3 를 대략 5 mass% 함유하고 있다. 하지만 실험을 통해 얻어진 데이터와 보고된 데이터를 비교한 결과 매우 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 슬래그 내의 Cu_2O 활동도 계수는 알루미나의 영향을 거의 받지 않는 것으로 실험을 통해 알 수 있었다.

B. 시뮬레이션 결과와 1573K에서의 운동 반응 실험 결과를 비교 하였다. 슬래그 및 매트의 시뮬레이션 결과는 실험 결과와 유사했다. 슬래그 및 매트의 조성 변화는 1200 s에서 평형을 이루고 있으며, 사용된 물질 전달 계수는 0.003 m/s의 값을 가진다. 1473K에서 1573K 사이의 슬래그에서 Cu의 평형 용해도는 매트에서 Cu 함량을 변화시킴으로써 계산된 데이터와 비교되었다. 또한 1573K에서 FeS계 매트 투입량에 따른 슬래그의 구리 함량 변화를 시뮬레이션 하여 결과 값과 보고된 실험 데이터와 비교했다. 시뮬레이션 결과도 실험 데이터와 거의 일치한다. FeS의 초기 양이 증가함에 따라 슬래그 내의 구리 함량이 감소하는 것을 발견했다.

C. 1 톤의 구리 함유 슬래그 기준으로 황화반응을 시뮬레이션 할수 있는 개발한 모델을 기반으로, 계면에서의 P_{S_2}/P_{O_2} 비율이 증가했기 때문에 제거 된 구리의 양은 매트 양이 증가함에 따라 증가했다. 구리 함유 슬래그가 연속적으로 황화되면, 슬래그 내의 구리 잔량은 약간 증가하지만 매트의 Cu_2S 함량은 증가한다. 이는 매트가 연속 공정으로 인해 황 자원으로써 사용될 수 있고 얻어진 매트가 구리 제련의 자원으로 사용될 수 있음을 나타낸다.

반응 모델은 이전에 보고된 실험 데이터를 기반으로 개발되었다. 동일한 조건 하에서 열역학 자료가 보고되지 않았기 때문에 비슷한 조건의 열역학 자료가 사용되었습니다. 추가적으로 실제 실험을 통해 존재하지 않는 열역학 자료를 얻음으로써 모델 내 자료를 새롭게 갱신함으로써 앞으로 더 신뢰성 높은 모델을 개발 할 필요가 있다.

참고 문헌

- 1) A. K. Biswas and W. G. Davenport: *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 2nd ed., 1980, and 3rd ed., 1994.
- 2) T. N. Antonioni, C. M. Diaz, H. C. Garven, and C. A. Landolt: *in Copper Smelting—An Update*, D. B. George and J. C. Taylor, eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1982, pp. 17-31.
- 3) P. Bryk, J. Ryselin, J. Honkalsalo, and R. Malstrom: *J. Met.*, 1958, vol. 10, pp. 395-400.
- 4) N. J. Themelis, G. C. Mckerrow, P. Tarassoff, and G. D. Hallett: *J. Met.*, 24, 1972, pp. 25-32.
- 5) T. Nagano and T. Suzuki: *in Extractive Metallurgy of Copper*, J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal, eds., AIME, New York, NY, 1976, vol. 1, pp. 439-57.
- 6) W. G. Davenport, M. King, M.E. Schlesinger, and A.K. Biswas: *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th ed., Pergamon, Oxford, U.K., 2002.
- 7) E. JaK, T. Hidayat, D. Shishin, P. J. Mackey and P. C. Hayes: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2018, pp. 1-34.
- 8) R. Sridhar, J. M. Toguri and S. Simeonov: *Metall. Mater. Trans. B*, 1997, vol. 28(2), pp. 191-200.
- 9) F. Sehnalek, J. Holeczy, and J. Schmiedl: *Continuous converting of copper mattes*. JOM, 1964, vol. 16(5), pp. 416-20.
- 10) H. K. Womer: *Continuous smelting and refining by the WORCRA processes*.

- 11) E. B. Johansen, T. Rosenqvist and P. T. Torgersen: *On the thermodynamics of continuous copper smelting*. JOM, 1970, vol. 22(9), pp. 39-47.
- 12) S. Coruh, O.N. Ergun, and T.W. Cheng: *Waste Manag. Res.*, 2006, vol. 24, pp. 234-41.
- 13) C. Shi, C. Meyer, and A. Behnood: *Resour. Conserv. Recycl.*, 2008, vol. 52, pp. 1115-20.
- 14) T. Ayano and K. Sakata: *Spec. Pub.*, 2000, vol. 192, pp. 141-58.
- 15) H. U. Sverdrup, K. V. Ragnarsdottir and D. Koca: *Resour. Conserv. Recycl*, 2014, vol. 87, pp. 158-74.
- 16) J. Zhang, Y. H. Qi, D. L. Yan and H. C. Xu: *Iron Steel Res. Int.*, 2015, vol. 22(5), pp. 396-01.
- 17) B. J. Zhang, L. P. Niu, L. P., T. A. Zhang, Z. Q. Li, D. L. Zhang and C. Zheng: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 2017, vol. 57(5), pp. 775-81.
- 18) A. Cohen and M. Blander: *Metall. Mater. Trans. B*, 1998, vol. 29(2), pp. 493-95.
- 19) S. Goto: *Copper-Metallurgy—Practice and Theory*, M.J. Jones, ed., IMM, London, 1975, pp. 23-34.
- 20) S. Goto: *Copper and Nickel Converters*, R.E. Johnson, ed., \ TMSAIME, Warrendale, PA, 1979, pp. 33-54.
- 21) R. Shimpo, S. Watanabe, S. Goto, and O. Ogawa: *Advances in Sulphide Smelting*, TMS-AIME, Warrendale, PA, 1983, vol. 1, pp. 295-316.
- 22) N. Kemori, T. Kimura, Y. Mori, and S. Goto: *Pyrometallurgy '87*, IMM, London, 1987, pp. 647-66.

- 23) M. Bustos and M. Sanchez: *Pyrometallurgy of Copper*, C. Diaz, C. Landolt, and A. Luraschi, eds., University of Chile, Santiago, 1987, pp. 473-87.
- 24) H. G. Kim and H. Y. Sohn: in *Pyrometallurgy of Copper*, C. Diaz, C. Landolt, A. Luraschi, and C. J. Newman, eds., Pergamon Press, New York, NY, 1991, pp. 617-36.
- 25) P. C. Chaubal, H. Y. Sohn, D. B. George, and L. K. Bailey: *Metall. Trans. B*, 1989, vol. 20B, pp. 39-51.
- 26) K. W. Seo and H. Y. Sohn: *Metall. Trans. B*, 1991, vol. 22B, pp. 791-99.
- 27) H. G. Kim and H. Y. Sohn: *EPD Congr. '91*, D. R. Gaskell, ed., TMS, Warrendale, PA, 1991, pp. 437-67.
- 28) S. J. Kim, J. Suzuki, X. Gao, S. Ueda and S. Y. Kitamura: *J. Sustain. Metal.*, 2016, vol. 2(2), pp. 141-51.
- 29) P.J. Mackey: *Can Metall. Q.*, 1982, vol. 21, pp. 221-60.
- 30) A. Yazawa, Y. Takeda, and Y. Waseda: *Can. Metall. Q.*, 1981, vol. 20, pp. 129-34.
- 31) Y. Takeda, S. Kanesaka, and A. Yazawa: *Proc. 25th Conf. of Metallurgists*, 1986, CIM, Toronto, Canada, 1986, pp. 185-202.
- 32) A. Yazawa and Y. Takeda: *Met. Rev. MMIJ*, 1987, vol. 4 (1), pp. 53-65.
- 33) M. Nagamori, Y. Takeda, and A. Yazawa: *Met. Rev. MMIJ*, 1989, vol. 6 (1), pp. 6-21.
- 34) M. Nagamori, K. Itagaki, and A. Yazawa: *Met. Rev. MMIJ*, 1989, vol. 6 (1), pp. 22-37.
- 35) S. Ban-Ya: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1993, vol. 33(1), pp. 2-11.
- 36) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-Ya: *Iron Steel Inst.*

- Jpn. Int.*, 1991, vol. 31(11), pp. 1309-15.
- 37) H. Henao, C. Pizarro, C. Font, A. Moyano, P.C. Hayes, and E. Jak: *Metall. Mater. Trans. B*, 2010, vol. 41B, pp. 1186–93.
- 38) K. Yamaguchi, S. Ueda and Y. Takeda: *Scan. J. Metall.*, 2005 vol. 34(2), pp.164-74.
- 39) E. B. Johansen, T. Rosenqvist and P. T. Torgersen: *On the thermodynamics of continuous copper smelting*. JOM, 1970, vol. 22(9), pp. 39-47.
- 40) Y. Takeda, S. Ishiwata, and A. Yazawa: *Trans. Jap. Inst. Met.*, 1983, vol. 24 (7), pp. 518-28.
- 41) H. M. Henao, P.C. Hayes and E. Jak: *9th Int. Conf. Molten Slags, Fluxes and Salts*, (MOLTEN12), 2011.
- 42) G. Roghani, Y. Takeda and K. Itagaki: *Metall. Mater. Trans. B*, 2000, vol. 31(4), pp. 705–12.
- 43) A. Yazawa, M. Oida and Y. Nishikawa: *J. Min. Met. Inst. Jpn.*, 1981, vol. 98, pp. 963-68.
- 44) F. J. Tavera and W. G. Davenport: *Metall. Trans. B*, 1979, vol. 10B, pp. 237-41.
- 45) H. K. Jalkanen, E. K. Holappa and J. K. Makinen: *Proc. Int. Sulfide Smelting Symp.*, TMS, San Francisco, 1983, pp. 277-92.
- 46) J. S. Jang, S. S. Park and J. Y. Kim: R.O.K. Patent No. 10-2012-0100157, Mar. 23, 2014.
- 47) S. Ohguchi, D. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J. Jeffes: *Ironmaking and Steelmaking*, 1984, vol. 11, pp. 202-13.
- 48) S. Y. Kitamura, T. Kitamura, E. Aida, R. Sakomura, T. Kaneko and T: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1991, vol. 31(11), pp. 1329-35.
- 49) W. Knoop, B. Deo, A. Snoeijer, G. Unen and R. Boom: In

- Proceedings of the 4th international conference on molten slags and fluxes, ISIJ, Tokyo, 1992, pp. 302-07.*
- 50) K. J. Graham and G. A. Irons: In *Proceedings of the 3rd international conference on process development in iron and steelmaking (SCANMET III), MEFOS, Lulea, Sweden, 2008, vol. 1, pp. 385-96.*
- 51) A. Harada, N. Maruoka, H. Shibata, and S.Y. Kitamura: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 2013, vol. 53, pp. 2110–17.
- 52) L. Yan, Z. CaO, Y. Xie and Z. Qiao: *Calphad*, 2000, vol. 24(4), pp. 449-63.
- 53) Y. Takeda, S. Ishiwata, and A. Yazawa: *Trans. Jap. Inst. Met.*, 1983, vol. 24 (7), pp. 518-28.
- 54) O. Knake, O. Kubaschewski and K. Hesselman: *Berlin, Heidelberg and New York, Springer Verlag.*, 1991, 2ndEd.
- 55) S. Y. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa and J. Nakagawa: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1991, vol. 31(11), pp. 1322-28.
- 56) M. Nagamori: *Metall. Trans.*, 1974, vol. 5, pp. 539-49.