

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C22B 13/02
C22B 13/06

(45) 공고일자 1985년08월26일
(11) 공고번호 특1985-0001254

(21) 출원번호	특1981-0002825	(65) 공개번호	특1983-0006452
(22) 출원일자	1981년08월04일	(43) 공개일자	1983년09월24일
(30) 우선권주장	3029741. 7 1980년08월06일 독일(DE)		
(71) 출원인	메탈게젤샤후트 아크지엔게젤샤후트 하인리히 겐츠 에른스트 헛사 독일연방공화국 마인강의 후랑크후르트시 D6000 로이타웨크 14		

(72) 발명자 베르너 쉬바르츠
독일연방공화국 부흐홀쯔 D2110 팔켄베그 32
페에터 피셔
독일연방공화국 바드힐벨 4 D6368 타우누스스트라세 10

(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 심창섭 (특자공보 제1099호)

(54) 납 및 황을 함유한 물질로 부터의 금속납의 직접 연속 제련법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

납 및 황을 함유한 물질로 부터의 금속납의 직접 연속 제련법

[도면의 간단한 설명]

본 발명의 공정에 사용되는 반응기의 종단면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 슬랙(slag) 상(相)과 납상으로 된 용융욕을 반응기중에서 유지시켜 반응기 속으로 슬랙상과 납상을 역방향으로 도입하고 반응기를 통해 슬랙상에 가스분위기를 역방향으로 도입하며 납을 유출시키는 쪽에 구성된 산화대의 아래쪽으로부터 용융욕중으로 일정속도로 산소를 취입하고, 납과 황을 함유한 물질을 용융욕상으로 일정속도로 공급하고, 슬랙을 유출시키는 쪽에 구성된 환원대에 있는 용융욕속으로 환원제를 도입하며, 환원대의 가스공간에 열을추가로 공급하므로서 산화대에서 산화전위(oxidation potential)를 유지하여 열적으로 자급되는 공정에서 장입물을 용융시켜 금속납과 산화납을 함유한 슬랙을 생성시키며, 환원대의 온도와 환원제의 공급속도를 조절하므로서 납함량이 적은 슬랙을 생성시키는 기다란 수평식 반응기중에서 납 및 황을 함유한 물질로부터 금속납을 직접 제련하는 연속 제련법에 관한 것이다.

독일의 특허출원(제2807964호)에 의하면 SO₂를 함유한 가스 분위기하에서 수평식 반응기중에서 황화납 농축물을 액상의 납과 슬랙으로 연속전환시키는 방법이 상술되어 있다. 이 방법에 있어서 황화납 농축물과 용제를 용융욕속으로 공급한다. 반응기의 상호 반대편 출구에서 각각 납과 납함량이 적은 슬랙이 배출된다. 이때 납과 슬랙은 실제로 연속적인 층을 이루어 역방향으로 배출구쪽으로 이동하도록 한다. 반응기와 산화대의 길이방향으로 분포되어 있는 상호 개별적으로 조절된 다수의 노즐을 통해 아래로부터 용융욕속으로 최소한 산소일부를 취입한다. 반응기의 길이방향으로 분포되어 있는 상호 개별적으로 조절된 다수의 공급구를 통해 몇단계에 걸쳐 반응기 속으로 고체장입물을 공급한다. 산소와 고체의 공급속도와 위치를 납배출구에서 용융욕중의 산소활동도 구배가 최대가 될 수 있도록 선택하여 납을 제조하고 이 최대값에서 점차로 최소값까지 감소되게 하여 비철금속 함량이 적은 슬랙을 제조하며, 슬랙이 배출되는 배출구에서 최소값이 되게 한다.

산소와 더불어 기체 또는 액체의 보호유체를 일정속도로 용융욕속으로 취입하여 노즐과 주위의 내장재를 보호함과 아울러 공정온도를 조절한다. 용융욕속으로 취입하는 가스의 속도를 조절하므로서 양호한 물질전달에 충분한 난류가 일어나도록 하지만 이 난류가 유동층의 각 상(相)의 이동과 산소 활동도 구배를 거의 방해하지 않도록 한다. 반응기중의 가스분위기를 슬랙의 이동방향과 역방향으로

이동시킨다. 납이 배출되는 쪽에서 배기가스를 배출한다. 납 함량이 적은 슬락을 만들자면, 환원대 속으로 환원제를 도입하고 환원대의 가스공간속에 열을 추가로 공급함으로써 반응에서 흡수되는 열을 공급하고 환원대에서 슬락을 가열하도록 한다. 용융속으로 가스가 취입되지 않는 정지대(stilling zones)를 산화대와 환원대 사이와 산화대 앞 및 환원대 뒤에 구성한다. 산화대와 환원대에 있는 용융속의 온도를 가능한 낮게 유지하여 과열된 슬락이 내화 벽돌을 침식하지 못하게 함과 아울러 고온에서 내화벽돌을 냉각할 필요가 없도록 하며 금속 또는 금속 화합물의 과도한 증발 및 납의 불필요한 가열이 되지 않게 한다. 저온에서 조업하는 것은 조업중의 변동시에 욱이 과냉각이 될 위험이 있다.

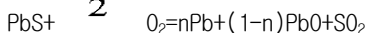
독일 특허공보(제2320548)에는 황화납 미분말과 산소로 된 혼합물을 위로부터 용융속으로 하강시켜 화염생성과 작열이 일어나도록 하는 직접 납용융법이 상술되어 있다. 산화는 대부분이 가열로 분위기 기중에서 일어난다.

화염온도는 1300℃ 이상이고 용융속의 온도는 1100-1300℃이다. 슬락과 가열로 분위기는 로속에서 역방향으로 이동된다. 산화납으로 납을 최소한 35% 함유하는 슬락을 가열로에서 배출하여 별도의 환원로에서 환원시킨다. 황화납을 금속납으로 완전히 전환시키는데 화학양론적으로 소요되는 산소량의 98-120%가 있어야만 납이 생성된다. 가열로의 온도를 조절하자면 단시간에 약 120%의 산소를 가하여야 산화납이 슬락으로 많이 전환된다. 그러나 이러한 온도조절은 산화대와 환원대를 포함하고 납함량이 적은 슬락을 배출하는 반응기중에서 위와 같은 공정을 실시할 경우 적합치 않다. 게다가 고온의 용융속과 과열된 슬락에서 나타나는 결정을 이러한 온도조절만으로서 해결되지는 않는다.

본 발명의 목적은 앞서 상술된 것으로서 용융속이 온도를 극소화하여 반응기중에서 일정하게 유지할 수 있도록 함과 아울러 용융속의 과냉각이 조업변동시에도 일어나지 않도록 한 직접 납제련법을 제시함에 있다. 공급되는 열을 조절함으로써 환원대중의 용융속의 온도를 일정하게 유지하고, 산화성 황과 산소의 비율을 조절함으로써 산화대중의 용융속의 온도를 일정하게 유지하도록 하면 본 발명의 목적을 달성할 수 있는데, 즉 온도가 상승할 경우에는 산소에 대한 황의 비를 증가시켜 슬락중의 산화납의 함량을 감소시키고, 온도가 내려갈 경우에 산소에 대한 황의 비를 감소시켜 슬락중의 산화납의 함량을 증가시키며, 황과 산소의 비율의 증감을 미리 허용된 만큼 조절함으로써 환원대로부터 산화대로 들어가는 가스의 열함량을 슬락중의 산화납의 함량에 따라 변화시키는 것이다. 공급된 황화납을 산화대에서 부분산화시켜 일차 금속납과 PbO함량이 큰 1차 슬락을 생성시키는 것은 다음과 같은 식으로 근사하게 나타낼 수 있다.

3-n

2



만일 n=0이면 모든 납은 PbO로서 슬락중에 함유된다. n=1이면 모든 납은 금속납으로서 얻게 되고 n=0.50이면 납의 절반은 PbO로서 슬락중에 함유되고 나머지 절반은 금속납으로서 얻게된다. 간단히 하기 위해서 산화성 황은 납과 결합된 황화물의 황으로만 존재하며 산소는 공급되는 기체상태의 산소만으로 존재한다고 가정할 수 있다. 산화대의 온도가 소요의 온도 이상으로 증가하면, 산화대중에 공급된 산화성 황의 산소에 대한 비가 증가하여 더욱 많은 금속납이 생성되고 PbO는 더욱 적은 양이 슬락중에 혼입되게 함에 따라 열이 상응하는 만큼 더욱 적게 발생하게 된다. 그러나 황의 산소에 대한 비는 온도증가와 함께 증가되는데 이유는 환원대로 들어가는 슬락중의 PbO 함량이 더욱 적게 되어 환원이 더욱 적게 일어나기 때문이다.

환원대의 온도를 일정하게 유지함에 따라, 더욱 적은 열이 추가로 공급되어 일정한 시간이 지나면 환원대를 나가는 가스가 산화대에 더욱 적은 열량을 공급한다. 열량 감소를 황의 산소에 대한 비의 증가로 고려하는데 이 비는 단지 상응하는 만큼 증가된다. 산화대의 온도가 강하하면 역과정(reverre process)이 실시된다. 만일 환원대의 온도를 일정하게 유지하지 못하고 환원대로부터 산화대로 들어가는 가스의 열함량의 변화를 고려하지 않게되면 황과 산소의 비의 변화로 인해 계속적인 온도변화가 일어나게 된다. 황과 산소에 대한 비가 커질수록 PbS의 증발이 크게되어 냉각이 일어난다. 비가 작을수록 반대효과가 나타난다. 황과 산소의 비가 산화대의 온도변화에 따라 변하게 되는 정도는 반응기와 조업조건에 따라 좌우된다. 소요의 정도는 계산에 의해 또는 경험에 의해 결정될 수 있다. 조절은 단계적으로 행하여진다.

본 발명에 의한 적절한 특징에 의하면, 산화대에서 용융속의 온도를 900-1000℃로 유지하고 환원대에서는 1100-1200℃로 유지하는 것이다. 이러한 온도에서 산화대에서는 만족스런 반응이 일어나게 되고 납함량이 적은 슬락을 환원대에서 생성시키고 아울러 산소 소모량도 적게되고 열소모도 적게되며 자동온도 제어에 의해 용융속의 과냉각을 신빙성있게 피할 수 있는 것이다. 또한 증발에 의한 손실도 상대적으로 적어진다.

본 발명에 의한 적절한 특징을 보면 슬락의 조성은 납이 함유되지 않는 슬락의 경우 ZnO+FeO+Al₂O₂ 45-50%, CaO+MgO+BaO 15-20%, SiO₂ 30-35%이고 산화대에서 PbO를 30-70% 유지할 수 있다. 이러한 슬락으로 양호한 처리를 할 수 있고 동시에 특히 저온을 유지할 수 있다.

도면을 설명하면, 환원대(R)와 작업대(working zone) (A)에서의 용융속의 온도는, 버너에 의해 구멍(4)을 통하여 가스분위기 속으로 공급되는 추가열을 조절하고, 용융속으로 열이 교환되므로써 일정하게 유지될 수 있다. 산화대(O)에서의 용융속의 온도가 증가할 경우에는, 산화대에서의 황의 산소에 대한 비를 증가하여 산화대에서 형성된 슬락중의 산화납을 감소시키고 그렇게 함으로써 산화대(O)에서의 용융속의 온도를 감소한다.

공급구(8)를 통해 공급된 원료량과 노즐(9)을 통해 분사된 산소량을 조절함으로써 황의 산소에 대한 비를 증가시킬 수 있다. 황의 산소에 대한 비는 산화대에서 형성된 슬락중의 산화납 함량의 감소에 대하여 직선적으로 비례하여 증가하지 않으며, 산화대에서 형성된 산화납함량의 감소는 산화대(O)에서의 온도증가와 같은 것이다.

이러한 슬랙이 환원대(R) 속으로 흘러가고, 환원대(R)에서 온도가 일정하게 유지되면, 구멍(4)을 통하여 버어너에 의해 공급되는 추가열이 적어져서 일정시간을 지체하면 환원대(R)를 나가는 가스에 의해 산화대(O)쪽으로 공급되는 열이 적어진다. 이러한 열량의 감소는 황의 산소에 대한 비의 증가로 고려되며 이 비율은 상응한 만큼만 증가한다. 산화대에서 온도가 강하하면 역공정이 실시된다.

본 발명을 실시예에 따라 상술한다.

[실시예]

Pb 73.6% 및 S 15.8%를 함유한 방연광 농축물을 황산납 미분말(Pb 62.3%, S 6.5%) 20%와 슬랙 생성 용제와 함께 혼합했다. 이 혼합물을 펠릿으로 만들었다. 그 조성은 다음과 같다.

Pb	67.9%	CaO	1.3%
S	12.3%	MgO	0.3%
Zn	0.9%	SiO ₂	3.5%
FeO	4.7%	수분	6.8%

안쪽길이가 4.50m이고 안 지름이 1.20m인 수평식 실린더로 구성되는 내화물로 내장된 반응기속으로 PbS함량이 많은 펠릿을 계속하여 공급했다. 반응기의 앞쪽에는 보조 버어너와 슬랙배출용 오버플로 우텝(overflowtap)을 구성했고, 뒤쪽에는 배기가스 배출구를 구성했다. 공급구를 배기가스가 배출되는 벽에 인접한 반응기의 외벽쪽에 구성했다.

이렇게 하므로서 가스 및 슬랙을 역방향으로 이동시켰다. 반응기는 병렬로 배치된 산화대와 환원대에서 납함량이 많은 1차 슬랙의 환원과 황화납의 산화를 동시에 일어나게 할 수 있을 정도로 길이를 극히 짧게 했다.

실험을 시작하기 앞서 반응기에 금속 납 2.5톤과 산화납 함량이 많은 슬랙(Pb 65%) 1톤을 넣었다. 이들 재료를 버어너로 950℃까지 가열하여 용융했다. 상업용 산소를 반응기 바닥에 있는 납욕속으로 취입하여 욕에 공급된 펠릿을 반응시켜 금속납, 산화납 함량이 많은 슬랙 및 미세한 분진이 혼입된 SO₃ 가스를 생성시켰다.

1. 1차 실험에 있어서 산소 공급속도를 150m³/h(NTP)로(공기가 스며들지 않음) 했고 펠릿 공급속도를 변화시켰다. 버어너를 작동중지시켰을 때 펠릿의 공급속도가 정확히 시간당 2.1톤이었을 경우 용융 욕의 온도를 950℃로 일정하게 유지할 수 있었다. 이러한 조건하에서 반응기를 나가는 슬랙중에는 평균적으로 Pb가 63.4% 함유되었다. 펠릿에 함유된 납의 44%는 금속상에 혼입되었고 40%는 슬랙상에 혼입되었으며 16%는 가스상에 혼입되었다. 가스를 냉각시켰을 때 함유된 납은 SO₂ 및 O₂와 반응하여 황산납을 생성했는데 이것을 미세한 분진으로 분리했다.

2. 2차 실험은 1차 실험과 같이 시작했는데, 펠릿 공급속도 변화가 용융욕의 온도에 미치는 영향을 검토하기 위해 실시했다. 펠릿 공급속도를 시간당 2.0톤으로 감소시킨 결과 온도는 965℃로 상승되었고 슬랙중의 Pb함량이 65.1%로 증가되었다. 펠릿 공급속도를 시간당 2.2톤으로 증가시켰더니 용융욕의 온도는 940℃로 떨어졌고 슬랙중의 Pb함량은 59.9%로 감소되었다.

3. 3차 실험 또한 1차 실험과 같이 실시했는데, 이때 산소 공급속도를 150m³/h(NTP)로 유지했고 펠릿은 시간당 2.1톤으로 공급했으며 용융욕의 온도는 버어너를 사용하여 1000℃로 증가했다.

이 방법에 있어서 더욱 높아진 온도를 갖는 환원대에서 나오는 슬랙과 역방향으로 이동하는 가스에 의해 열공급을 할 수 있었다. 이러한 조건하에서 슬랙중의 Pb함량은 63.7%였다.

버어너 출력과 산소 공급속도를 변화시키지 않고 펠릿 공급속도를 주의해서 증가시킨 결과, 욕의 온도는 펠릿 공급속도를 시간당 2.7톤으로 했을 때 950℃에 이르렀다. 반응기를 나가는 슬랙중의 Pb함량은 불과 48.4%였고 펠릿에 함유된 납중의 51%는 금속상에 혼입되었고 29%는 슬랙상에 혼입되었으며 20%는 가스상에 혼입되었다.

본 발명에서 나타나는 장점은 저온에서 실시할 수 있으며 반응기를 냉각시킬 필요가 없고 열소비와 산소소비를 극소화시킬 수 있으며 용융욕의 과냉각을 피할 수 있다는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

슬랙상과 납상으로 된 용융욕을 반응기중에서 유지하고 반응기속으로 슬랙상과 납상을 역방향으로 도입하고 반응기를 통해 슬랙상에 가스분위기를 역방향으로 도입하며, 납을 유출시키는 쪽에 구성된 산화대의 아래쪽으로부터 용융욕중으로 일정속도로 산소를 취입하고, 납과 황을 함유한 물질을 용융욕상으로 일정속도로 공급하고, 슬랙을 유출시키는 쪽에 구성된 환원대에 있는 용융욕속으로 환원제를 도입하며, 환원대의 가스공간에 열을 추가로 공급하므로서 산화대에서 산화전위를 유지하여 열적으로 자급되는 공정에서 공급물을 용융시켜 금속납과 산화납을 함유한 슬랙을 생성시키며, 환원대의 온도와 환원제의 공급속도를 조절하므로서 납함량이 적은 슬랙을 생성시키는 기다란 수평식 반응기중에서 납 및 황을 함유한 물질로부터 금속납을 직접 연속 제련하는데 있어서, 공급되는 추가열을 조절하므로서 환원대 중의 용융욕의 온도를 1100-1200℃로 일정하게 유지하고, 산화성 황과 산소의 비를 조절하므로서 산화대중의 용융욕의 온도를 900-1000℃로 일정하게 유지하도록 할 경우 온도가 증가할 경우에는 산소에 대한 황의 비를 증가시켜 슬랙중의 산화납의 함량을 감소시키고, 온도가 내

려갈 경우에는 산소에 대한 황의 비를 감소시켜 슬랙중의 산화납의 함량을 증가시키며, 황과 산소와의 비의 증감을 미리 허용된 만큼 조절하으로서 환원대로부터 산화대로 들어가는 가스의 열함량을 슬랙중의 산화납의 함량에 따라 변화시킴을 특징으로 하는 납 및 황을 함유한 물질로부터의 금속납의 직접 연속제련법.

도면

도면1

