

Flash 法에 依한 銅製鍊 技術

尹 昌 求 · 洪 性 安

韓國科學技術研究所

Abstract

A review of the modern technology for flash smelting copper concentrates and introduction of 240 references on copper extraction. Considered in detail are the unit processes, operations, economic aspects and R&D prospects. Previous innovations on the flash technology and the current trend of research in the extractive metallurgy indicate that better understanding of fundamentals will lead to even greater improvements. Enhanced cooperation among different fields will be necessary to achieve this.

1. 序 論

銅제련의 역사는 인류 문명사만큼 오래나 근대적 개념의 산업체제가 잡힌 것은 19세기말과 20세기로 이 삼십년간의 일이다. 이 때에 산업혁명 이후 독점적 위치를 차지해 오던 Wales 법¹⁾을 탈피하게 된 원동력은 각종의 技術改革이라는 內的인 것이었다. 그러나 그 이후 만세기 동안 제강과 선광기술의 발전과 제련규모의 확장에 비하여 동제련 기술 자체는 정체해 있다가 60년대말에 시작된 公營추방운동과 70년대초의 에너지 파동이라는 일반社會로부터의 外的인 압력에 의해 근본적 변혁을 강요당하여 유례 없는 技術競爭이 벌어지게 된 것이다. 우리 나라의 경우에는 골고롭게도 이와 같은 시기에 최초의 대단위 동제련소 건설을 추진하게 되어 뜻하지 않은 변화의 소용돌이에 말려 들었다.

이 기술개발경쟁의 선두를 달리고 있는 구미 제국과 일본에서는 금속공학과 화학공학 두 분야의 사람들이 팀웍을 이루고 있는데 이는 화공업체가 한두 세대 전에 겪은 連續化, 自動化, 最遙化, 公害激減의 경험에 비추어 당연한 추세

로 보인다. 본 기사가 목표로 하는 것은 앞으로 국내에서 겪을 銅製鍊개념의 불가피한 변혁에 대비하여 기술개발의 터전을 마련하고 금속·화공 양 분야에서 관심을 가진 이들이 출발선에서 겪는 문헌조사 노고를 덜어 보려는 것이다. 따라서 동제련 기술의 본격적 서술이라기 보다는 지난 몇 해 동안 저자가 입수하여 공부해 온 문헌자료들의 소개와 국내 연구개발의 방향에 대한 소감을 나열한 것이다. 이들 문헌은 그간의 경향을 반영하여 乾式제련, 특히 flash 법과 연속식 공정에 치중되어 있고 濕式 쪽의 것은 산발적 수집에 불과하다.

文獻중에 금속제련 관계의 일반적 배경을 이해하는 데 도움이 되는 것은 Refs. 2, 4, 5, 11, 16, 31등이며 이 중에서도 Ref. 11은 특히 화공학도가 이해하기 쉽도록 되어 있다. 동제련 기초용어의 습득에는 Ref. 30, 근래의 동제련 회고와 전망중에는 Refs. 9, 19, 38, 39를 손꼽을 수 있으며 銅에 대한 전문서적은 Refs. 1, 3, 7, 각종 회의에서 발표된 기술개선보고와 연구논문등의 수록은 Refs. 8, 10, 12—15, 17, 18등이다. 과거의 문헌조사로는 Refs. 20—28이 있다.

지난 칠팔년간 해의 동제련업체의 정부 및 여

본과의 공해관련 충돌은 허다한 기록을 남기고 있는데^{43, 44, 45, 46, 48, 69)} 이중에 가장 대표적인 것이 Kennecott 사⁴⁹⁾와 미국정부간의 분쟁이다. 일반적으로 제련업계가 수세에 몰려 있는바, 굴뚝을 높이는 것도 Inco 것과 같이⁴⁴⁾ (높이 375m,自重 6 만톤, \$5.5M) 한계에 도달하고 특히 반사로의 경우에는 Orahama¹⁵⁷⁾와 같은 예외도 있으나 대개는 문을 닫거나 공정을 바꾸게 되었다. 이러한 각종 공해대책^{43, 47)}에서 파급되는 원가상승¹⁹¹⁾에다가 에너지의 가격상승¹⁹⁹⁾이 겹쳐 銅제련비는 71~75년 사이에 두 배로 올라³⁵⁾ (18C/lb) 銅가격 (LME 69C/lb)의 1/4을 차지하게 되었고 많은 새 제련법들이 등장하였다.

한편 일본이나^{9, 162)} 한국과¹⁵⁹⁾ 같이 자원이 빈약한 곳에서는 이 문제를 硫黃자원의 확보라는 적극적인 관점에서 보는 검토가 이루어지고 있다. 각종 새 제련법에 공통되는 약점은 실적미비로서 새 방법의 투자를 너무 서둘지 않는 것이 현명하다는 의견으로부터⁵³⁾ 이들의 출현이 오히려 긴요한 신규투자를 저해하고 있다는⁷⁰⁾ 데에 이르기까지 보수적 의견이 강하다.

이와 같은 혼란중에 flash 법이 각광을 받게 된 것은 새 공해기준을 만족시키고¹³⁰⁾ 에너지 원단위가 반사로법보다 반감될 수⁷⁰⁾ 있을 뿐더러 20년 이상의 조업실적을 갖고 있는 때문이었다. 일부 의견에 의하면^{47, 130)} 장차의 가장 좋은 동제련법은 flash 爐와 고정된 上吹式 轉爐를 사용, 연속조업하는 방식이 되리라는 것이다.

세계의 동제련 설비용량은 연간 1천만톤 가량으로서 (IWCC 추정, 1975년말 기준) 이중에 鑛山과 직접되지 않은 custom smelting이 2백만톤을 넘는다.³⁵⁾

銅의 수급과 가격에 대한 가장 철저한 보고서는 Ref. 193이며 이 밖에도 제련소 일람표³⁴⁾, 일본 현황³²⁾, 세계각국의 新設현황³⁶⁾, 개발도상국에서의 문제점^{6, 32)} 등이 현황파악에 도움이 된다. 현재 건설중에 있는 동제련소들의 용량은 기존 설비의 20%에 달하며³⁵⁾ 이중에 반사로는 거의없고 flash 법이 주종을 이룬다.

우리나라의 電氣銅 수요공급은 Fig. 1과 같이 예측된다. 여기에 보인 수요예측³⁷⁾은 앞으로의 산정기계 국산화, 합금재료 국내생산, 수출 및

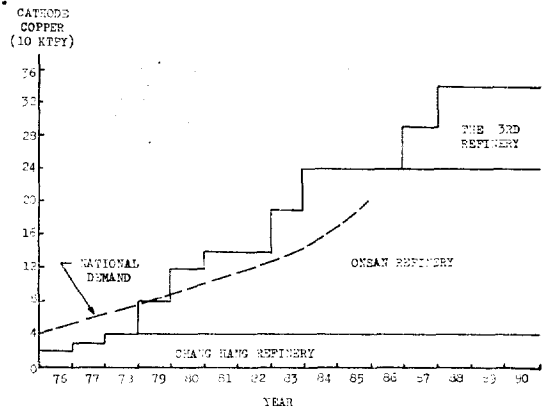


Fig. 1. Predicted Demand and Production of Copper in Korea.

군수관계등을 고려하면 下限線으로 볼이 타당하겠다. 공급면에서는 지상에 보도된 장항제련소 확장파 온산제련소 건설계획을 참작하였으나 81년 이후의 것은 저자 개인의 추정치이다. 이들 제련소의 확장한계를 각각 4만톤과 20만톤으로 잡으면 수요예측에 비추어 온산측은 81년과 84년 두 번에 걸친 확장이 불가피하고 87년 경에는 제 3의 동제련소가 가동되어야 하리라는 것, 따라서 앞으로 10년간은 국내 동제련업계의 신규투자가 활발히 계속되리라는 전망이다. 이는 물론 같은 기간 동안에 황산시장 문제가 해결된다는 전제조건 아래에서의 이야기이다.

우리나라의 銅제련은 장항제련소의 용광로와 P-S 轉爐로 시작하였는데 자체의 기술개선 노력으로 爐의 확장과 부수설비의 개선을 보았고 개량된 형태의 용광로 2호기를 가동시켜 연간 2만톤의 생산량에 도달하였으나 유황회수설비가 없는 것과 협소한 입지조건등이 앞으로의 확장이나 생산량 유지에 큰 제약을 줄 것이다. 그러나 장항제련소는 다양한 국산原鐵을 처리할 수 있고 감가상각기간이 지난 데에서 오는 저렴한 제련비 (Perlman³⁵⁾의 추정은 13C/lb 이하)라는 장점을 가졌고 공해관계도 몇 년간이라는 시간적 여유가 있으므로 그 동안에 협소한 입지조건에 적응하는 기술개선(예를 들어 Hitachi 제련소의

경험)^{133, 136)}과 공해문제 해결에 성공하면 Fig. 1의 수급 곡선을 크게 바꾸어 놓을 수 있을 것이다.

한편 70년대초부터는 대단위 동제련소의 건설 준비가 국내에서 본격화하여 Noranda 法, Mitsubishi 法, flash 法(Furukawa 식 自電爐)등이 경합을 벌이다가 韓國銅製鍊(豐山金屬·金星社·大韓電線 공동출자)과 Noranda 社간의 합작투자가 확실시되어 Noranda 工程의 본격적 검토가 시작되었다.⁷³⁾ 그러나 상대방의 중도 포기로 백지화, 결국은 정부 주도하의 溫山銅製鍊 (産銀:舊出資=5:5)이 Outokumpu 식의 flash 법을 채택함으로써 Outokumpu/Sybetra/Powergas Consortium의 기술제공으로 연산 8만톤 규모의 제련소를 착공, 79년 봄에 준공될 예정이다. 국내에서 반사로 단계를 거치지 않고 바로 최첨기술을 도입하는 입장에서 工程선택상 거론된 주요 기술개념은 높은 生産性, 조업의 安定性, 설비 節約, 손쉬운 擴張가능성의 네 가지였는데 이는 Kennecott 社의 경우와¹²⁴⁾ 매우 흡사하다. 현 단계에서 국내 동제련계의 가장 큰 숙제는 온산제련소에 공급될 정광 및 이와 대등한 규모의 황산 시장을 장기적으로 확보하는 것으로서 이는 공장 건설자체에 못지 않게 중요한 일이다.

2. 乾式 銅製鍊

2.1. 乾式法

금속제련에서의 건식(pyrometallurgy)對 습식(hydrometallurgy)의 우열논쟁은 언제고 계속될 성격의 것이나 동제련의 경우에는 일반적으로^{39, 70, 189)} 건식의 우월성을 인정하는 의견들이다. 이는 높은 온도에서의 高速反應, 硫化鑛의 自溶(autogenous smelting) 가능성, 다양한 원광의 처리능력과 손쉬운 귀금속 회수,¹⁰²⁾ 비교적 낮은 부원료 소요등에 기인한다. 습식법이 우월한 경우는 酸化鑛^{70, 96, 100)} 또는 泥鑛⁹³⁾제련과 低品位鑛의 습식채광(in situ mining)등으로 일부에서는 이미 실용된지가 오래다. 硫化鑛을 상대로 한 습식법은 비교적 근래의 것들로서^{68, 104)} 아황산가스 공해가 없어 좋으나^{94, 95, 101)} 그 대신에 다량의

고형 폐기물이 발생하고 에너지와 부원료의 소요가 크며,⁷⁰⁾ 특히 Arnaconda의 Arbiter 공정이 작년 여름에 조업중단하게 된 것은³⁸⁾ 습식법의 산업화에 타격을 주고 있다. 그러나 乾·濕式을 병용하는 焙燒後 浸出法^{98, 99, 103)} (roast-leach-electrowin)은 Lakeshore 등지에서 상업화에 성공을 거두고 있다.

乾式동제련 공정은 대략 Fig. 2와 같다. 부유선광에 의해 농축된 精鑛중의 동분은 20~30% 가량으로서 흔히 CuFeS_2 (chalcopyrite)가 주성분이고 FeS_2 (pyrite), Cu_3FeS_4 (bornite)등의 기타 성분을 함유한다. 前處理—熔連(smelt)—製銅(convert)—精鍊(fire refining)은 정광의 단계적 酸化工程이며 연료로 사용된 철분을 제거하기 위한 抽出溶媒로서 flux(酸性은 硅砂, 鹽基性은 石灰石)를 쓰고 乳化점속 및 液—液 相平衡을 활용한다. 액체 금속과 슬래크의 점속에서 금속중의 동분이 높을수록 슬래크로의 銅손실도 커지므로 熔鍊<製銅<精鍊의 순서로 슬래크중 銅함량이 높아져 별도 처리에 의한 회수(slag cleaning)를 실시하는 것이 보통이다. 이들 爐의 耐火材로는 염기성인 마그네샤 계통의 것이¹⁷⁸⁾ 가장 많이 쓰이는데 막대한 온도差와 荷重을 견디는 데에는 築爐기술이 매우 중요하다.

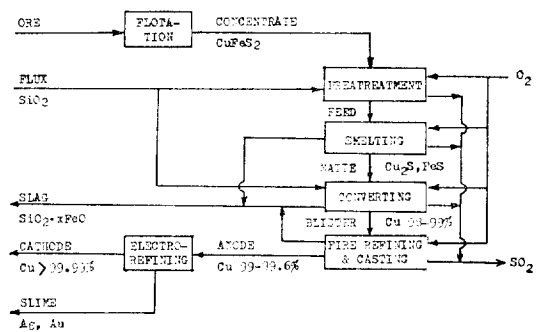


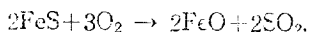
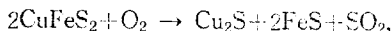
Fig. 2. Pyrometallurgical Production of Copper.

건식공정에서 각종 不純物을 제거하는 과정은 다음과 같다. 이미 설명한 바와 같이 산화철 등은 주로 슬래크중에 녹아 나가고 단계적 연소로

거치는 동안에 비질이 낮은 Zn, Pb, As, Bi 등은 증발하여 먼지나 크링카로 잡히고 銅보다 쉽게 산화하는 소량의 불순물들은 주로 정제로에서 대외 걸려진다. 精製爐에서의 과산화 상태는 환원성 가스를 불어 넣어(poling) 바로 잡아 주나 이기에서 정제를 마쳐면 귀금속을 회수 못하게 되므로 電解정제(electro-refining)를 실시, Ag, Au 등을 slime 형태로 떨어 뜨려 회수하는 것이 보통이다. 이를 위해서는 精鍊이 끝난 쇳물을 鑄鍊機(anode casting machine)의 불에 부어 내어¹⁸⁶⁾ 황산동용액이 들어 있는 電解槽에 걸어 넣은 후 전류를 흘려 부식, 陰極인 種板위에 석출시킨다. 전해정제에 대하여는 개선 연구가 거듭되고 있고^{183, 186, 188)} 특히 電氣銅이 생산되는 최종단계이므로 제품 性狀과 불순물의 조절이¹⁸⁴⁾ 매우 중요해진다. 넓은 자리를 차지하는 이 전해조에 보다 높은 전류밀도를 적용시켜 滯銅量을 줄이고 생산성을 높이려는 노력이 계속되어 왔으나 不働態化(passivation)와 析出惡化 등의 제약을 받는다. 그러나 근래에는 주기적 反轉法(Periodic Reverse Current)에 의한 350 A/m²(통상치는 200주위)의 高밀도가 실용화 되었는데 Hitachi³²⁾, Tamano^{138, 185)}, Huelva¹⁸⁷⁾ (Rio Tinto) 등 제련소에서의 성공담에 회의를 표시하는 이들도 있다.

2.2. 熔鍊(smelting)

용련의 주반응은 다음과 같다.



이들 반응계는 단순한 반응식으로서만이 아니라 Cu-Fe-SiO₂-S-O 라는 五成分系의 열역학적 상태^{223, 226)}로서 이해되어야 하는데 위의 생성물 중에 FeO는 슬래크로 나가고 Cu₂S와 FeS는 맷트를 형성한다.

용련법에는 flash 爐외에도 용광로, 반사로, 전기로 등이 있는데 간단히 설명해 보면 아래와 같다.

熔鍊爐(blast furnace)는 원래 高品位의 광석들이 용련하는 데에 쓰이던 垂直爐로서 대개는 폐지된지 오래이나 강항을 비롯하여 ER & S(호주)⁵⁸⁾, Lumumbashi(자이레)⁵³⁾ 등의 제련소에서

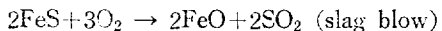
는 정광과 flux를 燒結(sintering)시킨 덩어리와 코크스를 장입하여 운전하고 있다. 일본의 Momoda 爐⁵³⁾는 Sumitomo 社에서 개량한 용광로로서 정광을 소결하는 대신에 粉炭난로식의 젖은 plastic mass를 용광로 속에 내려 보낸다. 이는 열효율, 분진방지, 배기농도 등의 면에서 크게 유리하며 강항의 2호기도 이 방식을 일부 채택한 것으로 알려져 있다.

反射爐는 P-S 轉爐와 함께 최근까지 한 세기 가까이 동계련 설비를 거의 독차지해온 水平爐로서 정광등의 장입물과 공기, 보조 연료(식탄이나 가스)등이 한쪽 끝에서 투입된다. 열효율은 높지 않아도 조업의 용통성이¹⁹⁰⁾ 크고 방대한 양을 처리할 수 있는 장점이 있다. 전형적 반사로의 조업에⁶⁷⁾를 보면 배기중의 아황산가스 함량이 1%정도로 너무 낮아 Onahama¹⁵⁷⁾한 군데 외에는 그대로 대기중에 배출하고 있다.

電氣爐는 새 공해기준을 만족시키는 용련법으로서 만세기전에 북구¹⁹⁶⁾에서 시작되었고 흔히 流動焙燒설비 및 P-S 轉爐와 함께 사용된다. 그러나 전력 원단위가 높으므로 수력이 풍부한 지방에서 성립하는 것이 보통이며 Tennessee Copper, Inspiration, Anaconda(미국),³⁸⁾ Mufulira (Zambia),⁶²⁾ Kilembe Mines⁵³⁾ (Uganda), 남아연방²³⁷⁾ 등지에 분포되어 있다. 이와 관련된 전기로 공정으로 완전배소후에 환원제를 사용하는 Brixlegg 법^{50, 76)}과 이에 추가해서 소금과 부석이 사용되는 AMAX 법⁹²⁾등이 개발되고 있다.

2.3. 製銅(Converting)

제동의 주반응은 다음과 같다.



이 반응계는 용련의 연장이며 슬래크와 white metal(Cu₂S) 또는 粗銅(blister) 간의 평형관계도 용련의 경우와 비슷하다. 맷트의 품위가 높아질수록 轉爐에서 사용될 유황분과 철분이 줄어들어 Scrap을 처리할 수 있는 능력이 떨어진다. 그러나 전로에 산소부하를 실시하거나¹⁹⁵⁾ 다른 방법에 의한 scrap 처리등⁵⁴⁾에 의해 이를 극복할 수도 있다.

轉爐의 역사⁵¹⁾는 오래지만 아직도 Bessemer 爐

가 주류를 이루는데 그 중에 垂直型인 Great Falls type은 거의 사라졌고 회전가능한 水平式의 Pierce-Smith 爐가 거의 독점하고 있다. P-S 爐는 tuyeres를 통한 공기 吹入율이 높아 製銅용탕과 scrap 덩이의 처리능력이 크다. 배기증의 SO₂ 함량은 2~6% 주위이나 hood 부분의 개량으로¹⁵⁷⁾ 공기의 유입을 줄여 6~9%로 높일수가 있다.

Hoboken 爐⁵⁷⁾는 배기가 연속적으로 옆으로 나가고 입구의 압력을 대기압과 같게 유지할 수 있도록 개량된 P-S 爐 변종으로서 배기증의 SO₂ 함량을 8% 이상으로(造銅中) 유지할 수 있는 등의 장점이 있으나⁵³⁾ 전설비가 높고 배기 사이폰이 쉽게 막히는 등의 문제점이 따른다.

上吹式(top blown) 轉爐는 앞으로 P-S 爐를 대체하게 되리라는 예측이^{63, 114)} 많은데 이는 製鋼 L-D 爐의 성공에 영향받은 것이다. 특히 Kaldor 爐와 같은 구조의 TBRC(top blown rotary converter)는 Inco¹⁰⁶⁾에서 개발된 것으로 Tennant Creek(호주)⁶³⁾에서는 flash matte 처리에 사용하여 高 Bi 함량의 제거능력이 P-S 爐보다 우월함을 보였고 P-S 爐 슬래그를 처리하는¹⁷¹⁾ 데에도 쓰이고 있다. Stationary type의 경우에는 연속화가 가능하여^{77, 114)} 더욱 촉망 받는다.

2.4. 連續法

지금까지의 半연속식 동제련을 탈피하여 연속식 운전을 가능케 하려는 것은 제련계 宿望의 하나이다. 근래에 등장한 각종 연속제련법들이 과연 해결책을 가져온 것인지 많은 토의가^{33, 65-66, 68-70)} 진행되었고 공정별 원단위 비교¹⁸⁹⁾, 공해면에서의 검토⁴⁷⁾ 등이 있어 왔다.

이중에 가장 먼저 시작된 것이 轉爐에서 熔鍊·製銅을 모두 계속해 실시하는 방법이다. Hitachi⁵¹⁾와 Kennecott⁵²⁾등에서 P-S 爐를 사용하여 좋은 결과를 보였고 산소부화 35%선에서 自熔조업이 가능함⁶⁰⁾ 알려졌다. 한편 TBRC를 이용한 용련은 La Metallo-Chimique(벨기)⁶³⁾에서 시작하였고 Inco^{55, 108)}에서도 시험중이며 Afton Mines(캐나다)^{56, 59)}등에도 실시될 듯하다.

Noranda 법에서는 tuyeres가 설치된 회전가능한 수평로내에서 용련과 개동이 연속적으로 이루어 지는데 중간규모 시험이 끝나^{64, 71, -76)} Ken-

necott 社에서는 연산 30만톤의 대규모 공장을 건설중에 있다. 여기에서 나오는 슬래크는 10%주위의 동함량으로서 빈도처리^{72, 204)}를 요한다. 여기에서 문제점 중의 하나는 짧은 체류시간 등의 영향으로 불순물 제거가 완전하지 못하여 빈도의 製銅을 요하는 경우가 있는 것이다.

Mitsubishi 법에서는 上吹式 용련爐, 上吹式 轉爐, 슬래크처리 電氣爐의 연속 연결과 질소 슬래크의 용련爐로의 recycle에 의한 연속제련을 하므로 공정제어가 매우 중요하다.⁷⁷⁻⁸¹⁾ 특히 전산기에 의한 제어가 불가피하므로 후진국에서는 조업이 힘들리라는 의견도 있다.⁷⁹⁾ Naoshima에서의 성공적 운전이후 Texasgulf Canada에서도 연간 13만톤 규모로 건설예정이다.⁵⁹⁾

WORKRA 법은 호주의 Conzinc Riotinto 社에서 개발한 고정 水平爐로서 공기 上吹와 두 液層의 counter-current flow에 의해 용련·제동·슬래크처리가 이루어 지게 된다. 이 방법은 연속식 중에 제일 먼저 선전되었으나^{61, 82-87)} 본격적 생산시험이 따르지 못한 실적미비가 큰 결점이다. 지금은 pilot plant도 모두 철수되어⁸⁸⁾ 환동이 전혀 없는 실정이다.

이 밖에도 여러가지 연속식 공정이 제안되었으나⁶³⁾ Q-S 법^{90, 91)}과 Britcosmaco 법⁶⁷⁻⁶⁹⁾이 자주 논의되며 미국의 광산국에서도^{63, 69)} 독자적 개발이 진행되고 있다.

3. Flash 法の 工程

3.1. 背景

Flash 爐의 근본 취지는 정광이 반응탑에서 공기와의 접촉중에 焙燒와 熔鍊을 끝내고 液層에서는 평형조절과 슬래크 분리만 일어나게 하려는 것으로서 이의 진화과정¹¹⁹⁾과 개략적 현상의 소개^{34, 69, 132, 206)}를 쉽게 찾아 볼 수 있다. 이 방법은 핀란드의 Outokumpu 社와 캐나다의 Inco에서 40년대말에 각각 개발되었다. Inco의 것은 정광과 산소를 水平爐의 측면에서 불어 넣는 방식으로서^{33, 107-103)} Copper Cliff 제련소¹⁰³⁾에서 조업해 오고 있는데 이 곳에는 풍부한 수력발전으로 인해 산소원가가 낮고 배기증의 70~80% SO₂

Hitachi^{132, 136)}, Toyo^{32, 135, 137)} 등지에서 기록들을 살펴 보면 구리와흑은 산소 27~40%, 열풍 200°C, 매트폼위 55~65%의 선으로 설계하여 배기처리와 전로설비를 절약하는 방향이고 일본 측은 산소 21~24%, 열풍 450~1,000°C, 매트 42~52%의 선으로 설계하여 조업의 안정성을 위주로 하는 경향이다.

Flash 爐에서의 불순물 분포는 궁극적으로 전기동 품질에 영향을 주므로¹⁵⁴⁾ 매우 중요한데 특히 정광이 특이하거나 다양할 때에¹²¹⁾ 효과적 조절을 요한다.^{75, 80)} 특히 발생하는 먼지중에 축적되는 성분은 Kosaka 제련소 (Dowa Mining)에서와 같은¹⁵⁴⁾ 外部에서의 먼지처리로 조절 가능하다.

3.3. 排氣 處理

Flash 爐의 배기처리는 廢熱, 먼지, 硫黃 세가지의 회수를 목표로 한다. 폐열보일러는 예외없이 사용되는데¹⁵¹⁾ 여기에서 먼지와 크링카로 인한 발생이 많아 세심한 설계와 조업을 요한다. 발생하는 증기는 제련소내 증기 수지에 따라 發電用 또는 전해조 가열용으로 쓰인다.

集塵설비는 보일러 아래의 hopper와 보일러 이후의 cyclone, 전기집진기등으로 구성되는데 집진이 불충분하면 황산공장으로의 배관이 막히거나 비소등의 함유로 황산의 품질을 떨어 뜨리게 된다. 모여진 먼지는 특별한 문제가 없는한 flash 爐로 되돌려 보낸다.

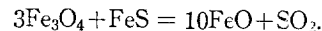
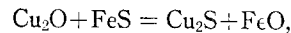
배기중의 아황산가스는 높은 농도로(8~16%) 일정하게 공급되어 황산제조에 이상적이나 이는 시장사정에 따른다.^{148, 169)} 특히 개발도상국에서는 황산시장이 없어 제련소의 입지조건이 성립 않는 경우도 흔히 지적된다.^{32, 159)} 배기중의 아황산 가스를 처리하는 데에는 세 가지 방법이 알려져 있는데⁶³⁾ 첫째로 황산을 만들거나^{141, 144, 147, 161)} 둘째로 Inco에서와 같이 액체 SO₂로 응축시키거나¹³⁹⁾ 셋째로 硫黃으로 환원시키는 방안이다.^{153, 163, 224)} 유황은 저장과 수송이 간편한 이점이 크나 그리 경제적인 전환은 아니다.

Flash 爐의 이점의 하나는 uptake에 환원제를 주입하여 배기중의 SO₂를 직접 환원시킬 수 있

는 것으로서^{143, 155)} 역시 Outokumpu에서 개발한 방법인데^{142, 152, 153)} 첫번 기업화는 미국에 건설중인 Phelps Dodge 社의 flash 爐에서 이루어지게 된다. 유황외의 다른 미량의 증금속을 배기중에서 회수할 가능성도 없지않다.¹⁵³⁾

3.4. 슬랙 處理

熔鍊爐슬랙중의 過산화물은 매트와 아태와 같은 평형을 이룬다.



여기에서 알 수 있는 바는 매트폼위가 높을수록 (Cu₂S > FeS) 슬랙중에 녹아 나가는 동손실(Cu₂O)과 磁鐵 형성 (Fe₃O₄)이 증가하리라는 것이다.

磁鐵이 석출하면 미세한 결정상태로 슬랙중에 현탁되어 相분리를 방해하고 이차적 동손실을 높이며 매트와의 경계면이나 (false bottom) 爐床에의 퇴적물 형성을 촉진시킨다.

매트폼위에 따르는 슬랙중의 銅분⁶⁷⁾, 산화조건에 따르는 슬랙 조성,²³⁰⁾ 슬랙에 대한 열역학적 수치^{166, 220, 222, 225, 227)} 등이 알려져 있으나 제련공정에 따라 kinetics가 다르므로⁶⁷⁾ 실제 응용이 쉽지 않다. 이들에 대한 문헌 조사로는 Refs. 23, 25, 26, 28이 있다.

Flash 爐 슬랙에는 Cu 1~2%, 轉爐슬랙에는 Cu 3~6%가 함유되어 있어 함께 처리하게되는 수가 많은데 銅을 회수하는 slag cleaning 방법은 경제성에¹⁷³⁾ 따라 택하게 된다. 반사로 용련에서는 전로 슬랙을 용련爐로 되돌려 보내는 것이 보통이나 磁鐵分の 증가로 인한 퇴적물형성과 동분손실, 熔鍊용량의 감소등을 우려하여 별도로 처리하기도 한다.⁵⁹⁾ 전로 슬랙을 flash 爐로 되돌려 보내어 본 예는 Hindustan Copper에서 있었으나 조업상의 지장이 많아 중단 하였다고 한다.

부유선광에 의한 slag cleaning은 통상 시설비 부담이 크나 정광생산을 위한 기준설비가 이미 있는 경우에는 매우 유리한 방법이며 폐석의 등분을 0.2~0.4%까지 내릴 수 있다. 부유선광을 위한 슬랙의 열처리와 냉각효과,^{163, 204)} 각종 슬랙의 부선결과,^{165, 167)} 폐석으로부터의 銅회수^{164,}

¹⁶⁹⁾ 등에 대한 연구들이 있다. 이렇게 회수한 정광은 flash 爐로 되돌려보내는 것이 보통인데 제련조의 필요로 인해 열효율을 저하시키므로 Toyo와 Saganoseki에서는 그 대신 용광로로 보낸다.³²⁾

반사로부터 再平衡을 시켜⁶⁷⁾ slag cleaning을 하기도 하는데 이보다는 電氣爐를 사용, 매트와 슬랙층(Cu 0.5~0.7%)으로 재분리하는 것이 보통이다. 이 방법을 개선한 Kennecott 爐^{172, 173)}는 전기료를 두 단계로 나누고 기계적 교반을 가하는 특징이 있으며 Furukawa의 自電爐는^{132, 133)} 전극을 flash 爐내의 settler에 직접 설치하여 爐內에서 cleaning이 되도록 하였다.

이밖에 上吹法和 정광첨가에 의한 slag cleaning으로는 TBRC를 사용하는 경우와¹⁷¹⁾ submerged combustion 법의^{163, 170)} 두 가지가 알려져 있는데 이 방법들은 융통성이 클뿐더러 제련용량을 증가시키는 효과가 있다. 끝으로 廢石의 활용방법에는 세멘트 原料 및 copper-bearing steel의 제조원료(Ashio의 경우)³²⁾ 등이 있다.

3.5. 工程制禦와 最適化

위에서 고리한 설계 및 조업조건들을 최적화하려면 우선 문제되는 것이 목적함수의 설정이다. 예를 들어 추가소요되는 증유를 최소로 만들려 한다면 自熔爐로 조업함이最適이겠지만 에너지 총량이나 에너지 경비를 목적함수로 설정하면 또 다른 답을 얻게 된다.²⁰¹⁾ Toyo의 경우¹⁵⁷⁾에는 flash 爐와 轉爐에서 황산공장으로 보내지는 가스 양의 변화를 최소로 하는 조건을 찾으며 Kennecott 제련의 경우¹²⁴⁾에는 定性的 변수까지 고려하여 “산소 26%, 열풍 450°C, 매트 55%, 전기료 slag cleaning”이라는 최적치를 찾았던 것이다. 특히 轉爐의 optimal scheduling이 문제되는 것은 flash 爐와는 달리 discrete decision variable들을 다루어야 하는 때문이다.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷⁾

Flash 爐의 電算機제어는^{16, 174)} Toyo에서의 on-line control결과 큰 효과를 실증하였으며¹⁵⁷⁾ 일반적으로 안정조업, 생산성향상과 최적화에 기여하게 될것이다.⁵⁹⁾ 한가지 문제점은 on-line sensor의 미비로 인하여 수식적 modelling⁶¹⁾에 의

존하는 Mitsubishi 식의⁷⁹⁾ feed-forward control이 불가피한 점이다. 여기에서 갖추어야 할 최소조건은¹³⁴⁾ 정광의 정밀혼합과 평량, 매트와 슬랙의 정량분석, 爐溫의 정밀 측정 등이다.

3.6. 經濟性

Flash 爐/P-S 爐/電解槽에 의한 정광으로부터의 銅회수율은 97~98%로서 손실중에 1.5~2.0% 가량은 폐석중의 함량이고 0.5~1.0% 가량은 unaccountable loss이다. 한편 유황분 회수율은 92~95%로서 충분히 공해기준을 만족시킬 수 있는 값이다. 한편 에너지 원단위에 대해서는 Kellogg²⁰⁰⁾의 process fuel equivalent (PFE) 계산법을 따르면¹⁹³⁾ Outokumpu 법은 3.4 G cal/t-anode 임에 비해 반사로(wet charge)는 5.1, 전기로는 6.7, Inco 법은 2.8 G cal/t 으로서 flash 爐들이 가장 낮다. 다른 이들도^{63, 201)} 이와 비슷한 결론을 제시하고 있다. Schwartz¹⁹⁴⁾는 조업비 추산액의 비교에서(低質金 경우) Outokumpu 법은 \$31/t-conc., 반사로는 \$37, 전기로는 \$40, Brixlegg 법은 \$37, WORCRA는 \$25/t-conc. 임을 보였다.

4. Flash 法에 대한 研究開發

4.1. 지금까지의 技術進步

Flash 法の 가장 큰 매력은 지난 20여년간 수많은 기술개발이 거듭되어 왔다는 것과 아직도 개발 가능성이 많이 남아 있다는 두 가지 사실이다. 근태의 금속제련²⁶⁾, 특히 비철제련²⁰²⁾ 분야에서의 기술개선증 가장 눈에 띄이는 진보가 flash 법에 대한⁷⁰⁾ 것들이었다. 이를 간추려 보면

- (1) 爐의 구조와 내화물의 개선,¹¹⁰⁾ 냉각자켓 설치에 의한 수명연장,¹³³⁾ 자동제어,⁷⁰⁾
- (2) 폐열보일러와 공기예열기의 제량,¹⁵²⁾
- (3) 아황산 가스의 환원조업,^{121, 153)}
- (4) In-furnace slag cleaning,^{132, 133)}
- (5) 발생분진의 외부처리,¹³⁴⁾
- (6) 산소부화 실시,^{121, 125)}
- (7) 매트층위 提高, 粗銅연속생산,^{67, 70, 125)} 반응탑 하부에서의 환원성 가스 취급,^{118, 127)}

(8) 매트 recycle에 의한 spray converting 제단,¹²⁸⁾ 기존 반사爐의 flash 爐로의 改造 제안.¹²⁵⁾

4.2. 관련되는 基礎研究

Flash 법에 부속된 문제점의 하나는 기초연구의 부족으로서 이는 다른 비철제련에도 공통되는 사항이다. 앞으로의 flash 법에서의 기술진보는 기발한 착상이나 경험적적 보다는 기본현상의 이해에 더 의존하게 될 것이다. 지금까지의 관련 연구사항들을 분류해보면,

(1) 流體와 粒子의 運動: 반사로 내에서의 운동,²¹³⁾ 기체와 고체입자간의 상대적 운동,²¹¹⁾ 한정된 공간내에서의 기체운동.²¹⁰⁾

(2) 界面現象: 액말존형성,^{201, 225)} splashing,²¹⁹⁾ 젖트에 의한 동공형성,^{212, 214-213)} 젖트 안정조건.^{203, 219)}

(3) 熱力學: 고온 상평형,^{166, 217, 216, 217)} 연속제련의 열역학,^{67, 91, 221, 225)} 아황산가스 환원평형.^{223, 224)}

(4) Kinetics: 입자의 용융반응,²³²⁾ 액말존반응, 반응Kinetics,^{207, 231, 239-243)} 슬래크중의 非평형²³³⁾ 氣-液 transfer,²¹⁶⁾ 용련중 열전달,²²⁹⁾ 爐床퇴적,^{233, 234)} 磁鐵속출,²³⁾ 슬래크物性^{235, 236)}, simulations.³⁷⁾

4.3. Flash 법의 研究課題

(1) 粗銅생산 연속조업기술의 완성

(2) 爐內 현상의 기초해석을 통한 이해. 精鍊 입자의 液面분포, 반응탑에서의 열전달, 슬래크의 응매추출, 화학평형과 非평형.

(3) 배기, 분진, 매트, 슬래크등의 recycle.

(4) Slag cleaning 관련 flash 기술의 개선.

(5) 粉塵처리에 의한 불순물 조절.

(6) On-line sensor 개발.

(7) 기초현상에 입각한 modelling 과 공정지여.

(8) 다른 공정과의 응용개발. 철광 직접환원,¹¹⁶⁾ coking, 석탄가스화등.

5. 結 言

지금까지 살펴 본 바와 같이 우리나라의 銅 제련은 flash 법을 주력으로 하여 앞으로 10년간

유래 없는 확장기를 맞게 될 것이다. 이 제련공정은 공해와 에너지 양 측면에서의 우수성이 널리 인정받고 앞으로도 계속 기술개선이 기대되고 있다. 이러한 발전에 국내 기술진이 적극적으로 참여하라면 많은 준비가 선행되어야 한다.

앞으로 flash 법의 기술개선은 정련법칙안이 아닌 기초현상의 이해를 통한 진보가 될 것이며, 국내에서의 연구개발을 촉진하러던 자유로운 토론과 정보교환을 거듭 권장하고 특히 他工과 金屬部 분야간의 협조와 선의의 경쟁이 중요한 역할을 하게 되겠다. 여기에는 영국에서의 Institution of Chemical Engineers 와 Institution of Mining and Metallurgy 가 공동으로 제련공정 심포지움을 가졌던 것과^{12, 204, 205)} 미국에서의 Chemical Engineering誌와 Engineering and Mining Journal誌가 공동으로 동제련기술에 대한 특편을 낸 것^{9, 203)} 등이 좋은 先例가 될 것이다.

感 謝

동제련 관련의 문헌조사 기간중에 많은 토론을 함께 해 주신 본 연구소의 강일구박사, 이응학씨, 탁원희박사, 박원훈박사, 과학기술직의 박상혁실장, 서울공대의 박병주교수, 한양공대의 조단형교수, 고려대학교의 백영현교수, 그리고 도서관에 도움을 주신 서울공대의 김장주교수께 많은 감사를 드립니다.

문 헌

BOOKS AND PROCEEDINGS

1. A. Butt (ed.), "Copper-The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds," Reinhold, New York, 1954.
2. J. L. Bray, "Non-Ferrous Production Metallurgy," 2nd ed., 587pp., John Wiley & Sons, New York, 1959.
3. P. Queneau (ed.), "Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt," Interscience, New York, 1961.
4. 的場幸雄, 渡邊元雄, 小野健二(編), "金屬

- 製錬技術 Handbook," pp. 802, 朝倉書店, 東京, 1963.
5. W. H. Dennis, "A Hundred Years of Metallurgy," 342pp., Aldine, Chicago, 1964.
 6. "Non-ferrous Metals Industry-Problems and Prospects," UNIDO Monographs on Industrial Development No. 1; 95pp., U. N., New York, 1969.
 7. R. P. Ehrlich, "Copper Metallurgy", TMS-AIME, New York, 1970.
 8. "Advances in Extractive Metallurgy and Refining," IMM, London, 1971.
 9. "Special Edition on Copper Technology by Chem. Eng. and E/MJ," *Chem. Eng.*, April 16(1973), C-HHH. [Some corrections appeared on June 11 (1973), 5.]
 10. C. Diaz (ed.), "The Future of Copper Pyrometallurgy," The Latin American Congress on Mining and Extractive Metallurgy, Santiago, August 1973; Chilean Institute of Mining Engineers, Santiago, 1974.
 11. T. Rosénqvist, "Principles of Extractive Metallurgy," 546pp., McGraw-Hill, New York, 1974.
 12. "Process Engineering of Pyrometallurgy," Proceedings of IMM-ICHE; IMM, London, 1974.
 13. M. J. Jones (ed.), "Copper Metallurgy: Practice and Theory," IMM, London, 1975.
 14. Y. A. Chang, W. M. Danver & J. M. Cigan (ed.), "Energy Use and Conservation in the Metals Industry," 298pp., TMS-AIME, New York, 1975.
 15. J. B. Pfeiffer (ed.), "Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes," Advances in Chemistry Series 139, 221pp., ACS, New York, 1975.
 16. "Computer Control in Process Metallurgy," 105pp., IMM, London, 1976.
 17. J. C. Yannopoulos & J. C. Agarwal (ed.), "Extractive Metallurgy of Copper. Volume I. Pyrometallurgy and Electrolytic Refining," 608pp., TMS-AIME, New York, 1976.
 18. J. C. Yannopoulos & J. C. Agarwal (ed.), "Extractive Metallurgy of Copper. Volume II. Hydrometallurgy and Electrowinning," 447pp., TMS-AIME, New York, 1976.
 19. "Annual review of extractive & process metallurgy," *J. Metals*, March (1976).
- ### LITERATURE SURVEYS
20. K. G. Robb, "Bibliography on the extractive metallurgy of copper, nickel and cobalt, 1946-1960," Ref. 3 (1961), 547-633.
 21. D. Santander, "The progress of basic copper pyrometallurgy in the last two decades," Ref. 7 (1970), 31-87.
 22. T. H. Chao, "Pollution of the environment by copper smelters," *Mining & Metallurgy (CIMME)*, **14** (1970), 76-83.
 23. T. H. Chao, "Copper slag and its properties," *Mining & Metallurgy (CIMME)*, **15** (1971) 47-60.
 24. J. C. Yannopoulos, "Control of copper losses in reverberatory slags-a literature review," *Can. Metallur. Quart.*, No. 10 (1971), 291-307.
 25. T. H. Chao, "Forms of occurrence of copper in slags," *Mining & Metallurgy (CIMME)*, **16** (1972), 52-55.
 26. T. H. Chao, "The recovery of metal from copper smelter Slag," *Mining & Metallurgy (CIMME)*, **17** (1973), 52-62.
 27. S. C. Malhotra, "Bibliography on Copper Smelting," 271pp., Insight Printing & Graphics, Salt Lake City, 1973.
 28. T. H. Chao, "Effects of magnetite during the smelting of copper concentrates," *Mining & Metallurgy (CIMME)*, **18** (1974), 41-64.
- ### COPPER EXTRACTION IN GENERAL
29. Y. Ogawa, "Nonferrous extractive metallurgy in Japan," *J. Metals*, March (1959), 175-177.

30. "Copper," McGraw-Hill Encyclopedia of Sci. & Tech., **3** (1971), 521—526.
31. "Nonferrous pyrometallurgy," McGraw-Hill Encyclopedia of Sci. & Tech., **11** (1971), 125—132.
32. "Copper-Japan's largest metal import," *E/MJ*, November (1971), 104—110.
33. "Copper and the yen revaluation," *E/MJ*, November (1971), 110—113.
34. L. White, "The newer technology: Where it is used and why," Ref. 9 (1973), AA-CC.
35. L. M. Perlman, "Copper smelting & refining: Some commercial considerations," AIME, Las Vegas, February 1976.
36. "1976 E/MJ survey of mine and plant expansion," *E/MJ*, January (1976), 73—86.
37. 韓國非鐵金屬製鍊協會 & KIST, "非鐵金屬의 需要豫測," May (1976).
38. J. B. Rosenbaum, "Minerals extraction and processing: New developments," *Science*, **191** (1976), 720—723.
39. J. C. Agarwal & J. C. Yannopoulos, "Copper: Introduction and overview," Ref. 17 (1976), xv-xxiii.
40. "Japanese copper smelter strives for total SO₂ emission control," *E/MJ*, August (1972), 69—71.
46. G. Lutjen, "The environmental confrontation in copper," Ref. 9 (1973), D-I.
47. 柳瀬勉, "非鐵製鍊에서의 公害對策," 日本金屬學會會報, **13** (1974), 185—191.
48. "Smelter process hassle may clear air on controls," *Chemical Week*, 28 August (1974), 30.
49. K. H. Matheson, Jr., R. R. Beck, R. J. Heaney & C. K. Lewis, "Emission control effort at Kennecott's Utah smelter," AICHE, Salt Lake City, August 1974.
50. Konrad Semrau, "Controlling the industrial process sources of sulfur oxides," Ref. 15 (1975), 1—22.

SMELTING/CONVERTING

POLLUTION PROBLEMS

40. L. White, "SO₂ laws force U.S. copper smelters into industrial Russian roulette," *E/MJ*, July (1971), 61—71.
41. S. Dayton/E. Guccione, "Treasury readies a new time bomb/The war on pollution is being won," *E/MJ*, July (1971), 80—84.
42. "Environmental challenge: SO₂," *E/MJ*, April (1971), 108—130.
43. A. Serper, "A look at the methods for measuring air pollutants," Ref. 42 (1971), 124—128.
44. "World's tallest pollution fighter," Ref. 42 (1971), 130.
45. M. Niimura, T. Konada & R. Kojima, "The Hoboken Copper Converter," Mechims. a., Brussels, 1976.
51. T. M. Morris, "History of copper converting," *J. Metals*, July (1968), 73—75.
52. M. E. Messmer & D. A. Kinneberg, "Direct converter smelting at Utah using oxygen," *J. Metals*, July (1969), 23—29.
53. D. G. Treilhard, "Copper—state of the art," Ref. 9, (1973), P-Z.
54. V. G. Leak, M. M. Fine & H. Dolezal, "Separating copper from scrap by preferential melting," U.S. Bur. Mines RI 7809 (1973).
55. R. A. Daniele & L. H. Jaquay, "Full scale TBRC smelting tests on copper concentrate," AIME, Dallas, 1974.
56. "Afton mines makes the first move towards a possible copper revival in B. C.," *Western Miner*, **48** (1975), 16—19.
57. "The Hoboken Copper Converter," Mechims. a., Brussels, 1976.
58. Paul Duby, "Electrometallurgy," Ref. 19 (1976), 8—11.
59. P. Tarassoff, "Pyrometallurgy," Ref. 19

(1976), 11—15.

60. C. L. Milliken, "What is the future of the copper smelter?", *J. Metals*, August (1970), 51—54.
61. G. E. Casley, J. Middlin & D. White, "Recent developments in reverberatory furnace and converter practice at the Mount Isa mines copper smelter," Ref. 17 (1976), 117—138.
62. I. S. Blair, J. Humphriss, B. P. Joyce & J. L. Warnock, "The introduction of electric furnace smelting technology to Mufulira, Zambia," Ref. 17 (1976), 168—196.
63. C. W. Morris & S. J. Wallden, "The development of the Kaldo furnace smelting technique and its application for TBRC copper smelting and refining," Ref. 17 (1976), 427—438.

CONTINUOUS SMELTING/CONVERTING

64. "Two direct smelting processes designed for pollution control in copper plants," Ref. 42 (1971), 129.
65. 矢澤彬, "銅斗 連續製鍊法," 日本金屬學會會報, 11 (1972), 637—638.
66. M. J. Cahalan, "Resource utilization—copper from low grade ores," *Chen. in Britain*, 9 (1973), 392—395.
67. G. J. Brittingham, "Continuous smelting and converting for copper and nickel technology," *Aust. Mining*, July (1973), 30—43.
68. F. C. Price, "Copper technology on the move," Ref. 9 (1973), RR-ZZ.
69. G. J. Brittingham, "Recently developed systems for copper production," *Aust. Mining*, Nov. (1973), 83—96.
70. L. C. Herbert/J. H. Reimers/H. H. Kellogg /J. Dasher, "New copper extraction processes," *J. Metals*, August (1974), 16—24.
71. "An 800 tpd continuous copper smelter will be built in Canada," *Chem. Eng.*, Mar. 22 (1971), 38.
72. N. J. Themelis, G. C. McKerrow, P. Tarassoff & G. D. Hallett, *J. Metals*, Apr. (1972), 25—32.
73. "Noranda 訪問報告書," 銅製鍊技術調査團 (1974).
74. J. B. W. Bailey, R. R. Beck, G. D. Hallett, C. Washburn & A. J. Weddick, "Oxygen smelting in the Noranda process," AIME, New York, Feb. 1975.
75. P. J. Mackey, G. C. McKerrow & P. Tarassoff, "Minor elements in the Noranda process," AIME, New York, Feb. 1975.
76. L. A. Mills, G. D. Hallett & C. J. Newman, "Design and operation of the Noranda process continuous smelter," Ref. 17 (1976), 458—487.
77. T. Suzuki & T. Nagano, "Development of new continuous copper smelting process," Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, May 1972.
78. T. Suzuki, "The Mitsubishi process—Operation of semi-commercial plant," Ref. 10, 1973.
79. T. Suzuki, I. Ohyama & T. Shibasaki, "Computer control in Mitsubishi continuous copper smelting and converting process," AIME, Dallas, Feb. 1974.
80. T. Suzuki & T. Shibasaki "Behavior of impurities in Mitsubishi continuous copper smelting and converting process," AIME, New York, Feb. 1975.
81. T. Nagano & T. Suzuki, "Commercial operation of Mitsubishi continuous copper smelting and converting process," Ref. 17 (1976), 439—457.
82. H. K. Worner, "Continuous smelting and refining by the WORCRA processes," Symp. on Advances in Extractive Metallurgy, London, Apr. 1967.

DETAILS OF NEW PROCESSES

83. "Iron ore-Steel-New steelworks-New processes," *Aust. Mining*, **16**, June (1969), 50—51.
 84. "Tomorrow's steelmaking today," *Aust. Mining*, **16**, June (1969), 52—54.
 85. H. K. Worner, J. O. Reynolds, B. S. Andrews & A. W. Collier, "Developments in WORCRA Smelting-Converting," Ref. 8, Paper 15, 1971.
 86. H. K. Worner, "WORCRA metallurgy looks promising for pollution control in copper plants," *E/MJ*, Aug. (1971), 64—68.
 87. H. K. Worner & B. S. Andrews, "Continuous copper smelting-converting by the WORCRA process," Ref. 10, 1973.
 88. A personal visit to the Electrolytic Refining & Smelting Co. of Australia (site for WORCRA pilot plant), 1975.
 89. R. B. Worthington, "Autogenous smelting of copper sulphide concentrates," U. S. Bur. Mines RI 7705 (1973).
 90. P. E. Queneau & R. Schuhmann, Jr., "The Q-S oxygen process," *J. Metals*, Aug. (1974), 14—16.
 91. R. Schuhmann, Jr. and P. E. Queneau, "Thermodynamics of the Q-S oxygen process for copper making," Ref. 17 (1976), 76—89.
 92. W. R. Opie, L. D. Coffin & D. C. Cusanelli, "A minimum pollution, low-energy pyrometallurgical process for treating chalcopirite concentrates," Ref. 17 (1976), 416—426.
- HYDROMETALLURGICAL
ALTERNATIVES**
93. H. Kurushima & S. Tsunoda, "Hydrometallurgy of copper-zinc concentrates," *J. Metals*, May (1955), 634—638.
 94. S. A. Gardner & G. C. I. Warwick, "Pollution free metallurgy—copper via solvent extraction," *E/MJ*, Apr. (1971), 108—109.
 95. J. Dasher & K. P. Ranchers, "Copper solvent extraction process—from pilot plant to full scale plant," *E/MJ*, Apr. (1971), 111—115.
 96. 김연식 외, "국산 저품위 酸化銅鑛의 습식 제련에 관한 연구," 서울대학교 공과대학, 과학기술처 R-74-45 (1974).
 97. M. B. Shirts, J. K. Winter, P. A. Bloom & G. M. Potter, "Aqueous reduction of chalcopirite concentrate with metals," U. S. Bur. Mines RI 7953 (1974).
 98. R. C. Gabler, Jr., B. W. Dunning, Jr., R. E. Brown & W. J. Campbell, "Processing Chalcopirite concentrates by a nitrogen roast-hydrometallurgical Technique," U. S. Bur. Mines RI-8067 (1975).
 99. M. B. Shirts, P. A. Bloom & W. A. McKinney, "Double roast-leach-electrowinning process for chalcopirite concentrates," U. S. Bur. Mines RI-7996 (1975).
 100. P. E. Mussler, R. S. Olsen & T. T. Campbell, "Electrowinning of copper from chloride solutions," U. S. Bur. Mines RI-8076 (1975).
 101. M. L. Jansen & D. A. Milligan, "Developments in sulfur disposal techniques in hydrometallurgy," *J. Metals*, Jan. (1975), 13—23.
 102. L. R. Hougen & H. Zachariasen, "Recovery of nickel, copper and precious metal concentrate from high grade precious metal mattes," *J. Metals*, May (1975), 6—9.
 103. W. A. Griffith, H. E. Day, T. S. Jordan & V. C. Nymen, "Development of the roast-leach-electrowin process for Lakeshore," *J. Metals*, Feb. (1975), 17—25.
 104. "Copper makers look to sulphide hydrometallurgy," *Chem. Eng.*, Jan. (1976), 79—81.
 105. M. E. Wadsworth, "Hydrometallurgy," Ref. 19, (1976), 4—8.

CANADIAN FLASH SMELTING

106. R. Saddinton, W. Curlook & P. Queneau, "Tonnage oxygen for nickel and copper smelting at copper cliff," *J. Metals*, Apr. (1966), 440—452.
107. Merla S., C.E. Young & J.W. Matousek, "Recent developments in the INCO oxygen flash smelting process," AIME, San Francisco, 1972.
108. "Copper Smelting by the International Nickel Company of Canada Limited," Ref. 17 (1976), 218—236.

EUROPEAN FLASH SMELTING

109. Bryk, P., "Autogenes schmelzen von sulfidischen Kupfererzen und Herstellung von Eisen aus Eisen aus Eisensilikatschlacken von Kupferschmelzöfen," *Erzmetall IV* (1951), 447—450.
110. P. Bryk, J. Ryselin, J. Honkasalo & R. Malmstrom, "Flash smelting Copper Concentrates," *J. Metals*, June (1958), 395—400.
111. P. Bryk, et. al., "Flash smelting of lead concentrates," *J. Metals*, 18 (1966), 1298—1302.
112. K. Kasila, "Flash smelting process," UNIDO Seminar, Tashkent, 1970.
113. R. Seeste & S. Härkki, "Das Outokumpu-Schwebeschmelzverfahren für Nickelkonzentrate," Symp. Nickel, Wiesbaden, 1970; 65—70, Clausthal-Zellerfeld, Gesellschaft Deutscher Metallhütten-und Bergleute, 1970.
114. "Better Cu-smelting scheme?," *Chem. Eng.*, Mar. 22 (1971), 54.
115. "Flash smelting will replace some reverberatory furnaces for copper producer," *Chem. Eng.*, May 31 (1971), 19.
116. E.G. Davis & I.L. Feld, "Flash Reduction of Iron ore," U.S. Bur. Mines RI-7627

(1973).

117. T. Niemelä, T. & S. Härkki, "The latest development in nickel flash smelting at the Harja velta smelter," Joint-Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, 1972.
118. U.S. Patent 3,754,891 (1973).
119. "Outokumpu nickel production," Outokumpu News, No. 2 (1973).
120. S. Härkki, "The Harjavalta flash smelter," a preprint, 1973.
121. S. Härkki & J.T. Juusela, "New developments in Outokumpu flash smelting method," AIME, Dallas, Feb. 1974.
122. A. Laurila & B. Andersson, "Modern flash smelting technology," 4th BNF Int. Conf., Barcelona, Nov. 1974.
123. S. Härkki, "Energy consumption in flash smelting," The and Int. Flash Smelting Cong., Tokyo, Nov. 1974.
124. S.N. Sharma, R.R. Beck & D.B. George, "Process Analysis and economics of flash technology," *J. Metals*, Aug. (1975) 7—13.
125. S. Härkki, et. al., "High grade matte production with oxygen enrichment by the Outokumpu flash smelting method," Ref. 17 (1976), 488—507.
126. S.L. Kher, C.R. Banerjee & S.K. Biswas, "Copper smelting at Hindustan Copper Limited's Indian copper complex, Ghatsila," Ref. 17 (1976), 197—217.
127. J.C. Yannopoulos, C.E. Swanson & J.W. Ahlrichs, "Oxidation reactions in a dispersed copper smelting system," Ref. 17 (1976), 49—75.

JAPANESE FLASH SMELTING

128. T. Okazoe, *J. Mining Inst. Japan*, 72 (1956), 691
129. T. Tsurumoto, T. Fujii & A. Takeishi, "Recent development of copper smelting at

- Saganoseki smelter," AIME, 1971.
130. G. Bridgstock, "How to limit SO₂ emissions with the flash smelting process," *E/MJ*, Apr. (1971), 120—123.
 131. T. Fujii, M. Ando & Y. Fujiwara, "Copper smelting by flash furnace at saganoseki smelter & refinery," Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, May, 1972.
 132. M. Mellay, "Japan's Tamano copper smelter—the most modern in the world," *E/MJ*, June (1972), 130—131.
 133. Y. Kubota & M. Yasuda, "Recent development in copper smelting at the Hitachi smelter & refinery," Ref. 10 (1973).
 134. S. Yashima, "The flash smelting process using high temperature oxygen enriched air at Saganoseki smelter," Meeting of the Flash Furnace, Finland, 1973.
 135. T. Ogura, "Toyo smelter attains pollution free copper smelter," AIME, 1973.
 136. M. Yasuda, "Recent developments of copper smelting at Hitachi smelter," AIME, Dallas, 1974.
 137. T. Ogura, K. Fukushima & S. Kimura, "Process control with computer in Toyo copper smelter," (TMS paper A74—3) AIME, Dallas, 1974.
 138. 北村達三, "自電爐法 및 高電流密度 電解法에 의한 玉野製鍊所の 建設에 따른 操業의 확립," 日本鑛業會誌, **91** (1975), 465—471.
- ### GAS CLEANING
139. "Liquid Sulfur dioxide," *Chem. Eng.*, Oct. (1955), 320—324.
 140. H. Kurushima & R. M. Foley, "Fluosolids roasting of sulfides: Its meaning to Japan's economy," *J. Metals*, Mar. (1959), 173—174.
 141. J. R. Donovan & P. J. Stuber, "Sulfuric acid production from ore roaster gases," *J. Metals*, Nov. (1967), 45—50.
 142. "Outokumpu process for the production of elemental sulphur from pyrites," *Sulphur*, No. 50 (1964), 33—38.
 143. G. O. Argall, Jr., "Outokumpu adds second catalyzer to raise pyrite-to-sulphur conversion to 91%," *World Mining*, Mar. (1967), 42—46.
 144. R. Thompson & E. B. Butler, "History of sulphuric acid production from converter gas at the Kennecott copper corporation's Utah Smelter," *J. Metals*, July (1968), 82—84.
 145. T. Nagano & M. Niirura, "Features of the Onahama copper smelter boilers behind converters," *J. Metals*, July (1968), 76—81.
 146. G. C. Beals & J. J. Cadle, "Copper and by-product sulfuric acid production by Palabola mining company," *J. Metals*, July (1968), 85—92.
 147. R. H. Edwards, "Modern production methods for sulphuric & phosphoric acids," *Brit. chem. Eng.*, June (1969), 305—308.
 148. K. T. Semrau, "Sulfur oxides control and metallurgical technology," *J. Metals*, Mar. (1971), 41—47.
 149. K. T. Semrau, "Two new processes for recovery of sulphur oxides from smelter gases," Ref. 42 (1971), 115—118.
 150. J. Rastas, et. al., "Mercury recovery from SO₂ rich smelter gases," Ref. 42 (1971), 123—124.
 151. K. Kaasila & E. Löytymäki, "Heat recovery in Metallurgical processes and applications with in the Outokumpu Company," Ref. 8 (1971).
 152. R. Malmström & T. Tuominen, "High temperature reduction of sulphur dioxide gases with pulverized coal," Ref. 8 (1971).
 153. K. B. Murden, "Outokumpu flash smelting and sulphur recovery," AIME, San Francisco, Feb. 1972.

154. S. Koh, Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, May 1972.
155. "Environmental protection activity at Outokumpu Oy," Outokumpu News, No. 3 (1972).
156. "Cleaning up SO₂," Ref. 9 (1973), AAA-HHII.
157. "Double expansion of Onahama smelter & refinery," AIME, Dallas, Feb. 1974.
158. W. F. Bischoff, Jr., "Coal converts SO₂ to S", *Chem. Eng.*, Jan. 6 (1975), 74-75.
- 159.尹潑烈, 白瑩鉉, "銅 및 亞鉛製鍊所の 부산물인 黃酸의 處理方案," 중화학공업 건설에 관한 연구, 유신정책 심의회 제 2 차 조사 연구보고(1975), 296-315.
160. W. D. Hunter, Jr., J. C. Fedoruk, A. W. Michener & J. E. Harris, "The Allied Chemical sulfur dioxide reduction process for metallurgical emissions," Ref. 15 (1975), 23-34.
161. J. B. Rinckhoff, "Sulfuric acid plants for copper converter gas," Ref. 15 (1975), 48-59.
162. 江崎正弘, "硫黄資源과 環境問題," 化學經濟, 3 月號 (1976), 44-53.
167. T. R. Shelley & R. Shelley, "Possible recovery of values from copper-containing slags by mineral dressing," *Trans. I. M. M.*, **83** (1974), C124-C125.
168. J. M. Floyd, "Metallurgical applications of high temperature submerged combustion," Inst. of Fuels Conf., Adelaide, Nov. 1974.
169. J. C. White, A. J. Fergus & T. N. Goff, "Recovering copper from mill tailings," U. S. Bur. Mines RI 7868 (1974).
170. J. M. Floyd & D. S. Conochie, "Nickel recovery from slags," Extractive Mct. Symp., Melbourne Univ., Nov. 1975.
171. S. Petersson, A. Norro & S. Eriksson, "Treatment of copper converter slags in top blowing rotary converter," Ref. 17(1976), 317-330.
172. P. R. Ammann, J. J. Kim, P. B. Crimes & F. C. Brown, "The Kennecott slag cleaning process," Ref. 17 (1976), 331-350.
173. J. C. Agarwal, P. R. Ammann, F. C. Brown, J. J. Kim & S. N. Sharma, "Process Analysis for recovery of metal values from copper smelter slags," Ref. 17 (1976), 351-371.

SUPPORTING TECHNOLOGY

SLAG CLEANING

163. V. E. Edlund & S. J. Hussey, "Recovery of copper from converter slags by flotation," U. S. Bur. Mines RI 7562 (1971).
164. J. C. White & A. R. Rule, "Distribution of sulfide and oxide copper in copper mill tailings," U. S. Bur. Mines RI 7498(1971).
165. K. N. Subramantan & N. J. Themelis, "Copper recovery by flotation," *J. Metals*, April (1972), 33-38.
166. J. H. Kim & T. R. Middleton, "Thermochemical consideration of molybdenum and copper extraction from reverberatory furnace slag, AIME, 1974.
174. J. H. Forman, "Copper smelter process computer application," *Trans. Met. Soc. AIME*, **39** (1967), 465-488.
175. F. E. Templeton & W. J. Hankley, "Optimal Control of a Process with Discrete and Continuous Decision Variables," Computer Science UTEC-CSc-70-107, 117 pp., University of Utah, Salt Lake City, December 1970.
176. J. C. Yannopoulos, "Optimization of the converting operation in a smelter producing copper and sulfuric acid," Joint Meeting MMIJ-AIME, Tokyo, 1972.
177. J. C. Yannopoulos, "Scheduling of the copper converting operation with a computer,"

- AIME, Dallas, Feb. 1974.
178. M. Morris, T. F. Soroka & G. H. Williams, "Basic brick for the copper industry," 104th AIME, New York, (1975).
 179. C. R. Downs, "Impact of tonnage oxygen on American chemical industry," *Chem. Eng.*, Aug. (1948), 113—121.
 180. P. W. Sherwood, "Tonnage oxygen today," *Chem. Eng.*, Dec. (1949), 97—100.
 181. R. B. Norden, "Upsurge in tonneag O₂ units," *Chem. Eng.* (1956), 354—357.
 182. Y. Sasaki, "Low cost oxygen plant for blast furnance," Ref. 14 (1975), 219—236.
 183. T. De Decker, et. al., "Leaching of Cu refinery slimes," AIME, 1976.
 184. T. B. Braun, J. R. Rawling & K. J. Richards, "Factors affecting the quality of electrorefined cathode copper," Ref. 17 (1976), 511—524.
 185. T. kitamura, T. Kawatika, Y. Sakoh & K. Sasaki, "Design, construction, and operation of periodic reverse current process at Tamano," Ref. 17 (1976), 525—538.
 186. A. Kapanen, R. Rantanen & T. Mantymaki, "Recent trends of mechanization in copper refining at Outokumpu Oy," Ref. 17 (1976), 554—568.
 187. C. Palacios & M. G. de Pesquera, "Expansion of the Rio Tinto Pantino tank house at Huelva," Ref. 17 (1976), 569—587.
 188. H. Ikeda & Y. Matsubara, "No. 3 tankhouse at Onahama smelter and refinery," Ref. 17 (1976) 588—608.
- ### ENERGY AND ECONOMY
189. H. H. Kellogg, "Prospects for the pyrometallurgy of copper," Ref. 10 (1973), 13—29.
 190. M. Hayashi, H. Dolezal & J. H. Bilbray, Jr. "Cost of producing copper from chalcopryrite concentrate as related to SO₂ emission abatement—An evaluation of five smelting procedures," U.S. Bur. Mines RI—7957, (1974).
 191. J. C. Agarwal, H. W. Flood & R. A. Giberti, "Preliminary economic analysis of pollution control systems in metallurgical plants," *J. Metals*, Dec. (1974), 7—17.
 192. "Study details copper production costs and projects five-year trends," *Aust. Mining*, Apr. (1975), 44.
 193. "Stuy to Determine the Current Costs of Producing Primary Copper and Future Trends," 3 vols., Commodities Research Unit, New York, 1975.
 194. W. H. Schwartz, "Economics of pyrometallurgical copper extractive processes," AIME, 1975.
 195. K. Parameswaran & R. Nadkarni, "Energy considerations in copper, lead and zinc smelting," Ref. 14 (1975), 271—298.
 196. B. Ydstie, "The electric copper matte furnace energy and material balances in the system roaster-smelter-converter. Effect on gas balance and acid plant economy," Ref. 14 (1975), 131—156.
 197. J. C. Agarwal & J. R. Sinek, "Energystics of metal production," Ref. 14 (1975), 121—130.
 198. H. H. Kellogg, "Melting cathode copper—a case study in process efficiency," Ref. 14 (1975), 87—100.
 199. E. G. Hayes, "Energy implications of materials processing," *Science*, **191** (1976), 661—665.
 200. H. H. Kellogg & J. M. Henderson, "Energy use in sulfide smelting of copper," Ref. 17 (1976), 373—415.
 201. J. S. Foster, G. W. Lower & L. E. welborn, "Comparative economics of energy consumption in different copper reduction processes," AIME, 1976.

RESEARCH DISCUSSIONS

202. P. E. Queneau, "Modern practice and technological innovation in the nonferrous industries," *J. Metals*, Jan. (1973), 15—18.
203. "Introduction," Ref. 9 (1973), C.
204. E. T. Turkdogan, "Reflections on research in pyrometallurgy. and metallurgical chemical engineering," *Trans. I. M. M.* **183** (1974), C67—C82.
205. "Discussions and contributions" of Ref. 12, *Trans. I. M. M.* **183** (1974), C195—C201.
206. H. K. Worner, "The modern vulcans," *Search*, **6**(1975), 157—166.
207. H. Y. Sohn, "Special topics—physical chemistry," Ref. 19 (1976), 29—33.

MOTION AND INTERFACES

208. W. R. Marshall, Jr., "Atomization and Spray Drying," 122pp., AIChE, 1954.
209. K. Li "A model study of splashing", *J. Iron & Steel Inst.*, Nov. (1960), 275—280.
210. N. P. Bacon, et. al., "Flow patterns in three-dimensional shapes," *J. Iron & steel Inst.*, July(1960), 286—292.
211. S. L. Soo, "Gas dynamic processes involving suspended solids," *J. AIChE*, Sep. (1961), 384—391.
212. R. B. Banks & D. V. Chandrasekhara, "Experimental investigation of the penetration of a high velocity gas jet through a liquid surface," *J. Fluid Mech.* (1963), 13—34.
213. N. J. Themelis & P. Spira, "Flow phenomena in reverberatory smelting," *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 821—828.
214. E. T. Turkdogan, "Fluid dynamics of gas jets impinging on surface of liquids," *Chem. Eng. Sci.*, **21** (1966), 1133—1144.
215. F. R. Cheslak, J. A. Nicholls & M. Sicchel, "Cavities formed on liquid surfaces by impinging gaseous jets" *J. Fluid Mech.*, **36**

(1969), 55—63.

216. N. J. Themelis, P. Tarasoff & J. Szekely, "gas-liquid momentum transfer in a copper converter," *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1965), 2425—2433.
217. N. A. Molloy, "Impinging jet flow in a two phase system—the basic flow pattern," *J. Iron & steel Inst.*, oct. (1970), 943—950.
218. A. Chatterjee & A. V. Bradshaw, "Break-up of a liquid surface by an impinging gas jet," *J. Iron & Steel Inst.*, Mar. (1972), 179—187.
219. M. J. McCarthy & N. A. Molloy, "Review of stability of liquid jets and the influence of nozzle design," *Chem. Eng. J.*, **7**(1974), 1—20.

THERMODYNAMICS

220. E. B. Johansen, T. Rosenqvist & P. T. Torgersen, "On the thermodynamics of continuous copper smelting," *J. Metals*, Sep. (1970), 39—47.
221. A. Geveci & T. Rosenqvist, "Equilibrium relations between liquid copper, iron-copper matte and iron silicate slag at 1250°C," *Trans. I. M. M.*, **83** (June. 1974).
222. A. Yazawa, "Thermodynamic considerations of copper smelting," *Can. Met. Quar.* **13**, 3 (1974), 443—453.
223. J. M. Henderson & J. B. Pfeiffer, "Reduction of sulfur dioxide to sulfur: The elemental sulfur pilot plant of ASARCO Co. and Phelps Dodge Corp.," Ref. 15 (1975), 35—47.
224. S. M. Khalafalla & L. A. Hars, "Dual-catalyst beds to reduce sulfur dioxide to elemental sulfur in presence of water vapor," Ref. 15 (1975) 60—74.
225. A. Yazawa & M. Eguchi, "Equilibrium studies on Copper slags used in continuous converting," Ref. 17 (1976), 3—20.

226. Y. A. Chang, Y. E. Lee & J. P. Neumann, "Phase relationships and thermodynamics of the ternary copper-iron-sulfur system," Ref. 17 (1976), 21—48.
 227. A. Luraschi & J. F. Elliott, "Phase relationships in the Cu-Fe-O-SiO₂ system, 1100—1350°C," Ref. 17 (1976), 90—115.
- KINETICS AND REACTIONS**
228. H. W. Meyer, W. F. Porter, G. C. Smith & J. Szekely, "Slag-metal emulsions and their importance in BOF steelmaking," *J. Metals*, July (1968), 35—42.
 229. I. J. Harris, "Development of a mathematical model for reverberatory furnace heat transfer," *Trans. Inst. of Mine & Met.*, **82** (1973), C111—C115.
 230. J. J. Oudiz, "Control of oxidizing conditions in copper smelting," *J. Metals*, May (1973), 22—25.
 231. H. W. Leavenworth, Jr., B. W. Dunning, Jr., R. C. Gabler, Jr. & C. E. Goldsmith, "Rapid growth of metallic fibers by partitioning sulfur in a copper-iron-sulfide mineral," U.S. Bur. Mines RI 7833 (1974).
 232. F. R. A. Jorgensen & E. R. Segnit, "Some results of Flash smelting simulation experiments," Ext. Met. Symp., Melbourne Univ., Nov. 1975.
 233. J. J. Kim, W. Betts, G. Dorney & J. Kocherhans, "An investigation of bottom buildup in a green-feed reverberatory furnace," Ref. 17 (1976), 139—153.
 234. M. Goto, "Green charge reverberatory furnace practice at Onhama smelter," Ref. 17 (1976), 154—167.
 235. J. Nauman, G. Foo & J. F. Elliott, "Ferrous silicates as media for heat transfer," Ref. 17 (1976), 237—258.
 236. J. M. Toguri, G. H. Kaiura & G. Marchant, "The viscosity of the molten FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system," Ref. 17 (1976), 259—273.
 237. R. C. Urquhart, M. S. Rennis & C. C. Rabey, "The smelting of copper-nickel concentrates in an electric furnace," Ref. 17 (1976), 274—295.
 238. R. Altman, W. Schlein & C. Silva, "The influence of Spinel formation on copper loss in smelter slags," Ref. 17 (1976), 296—316.
 239. 孫洪鏞(H. Y. Sohn), "化學 및冶金工程에서 流固體間에 일어나는 非觸媒的 反應의 速度論," 化學工學, **14**, Nos. 1—4 (1976).
 240. 孫洪鏞, "I. 單一非孔質 固體의 反應," Ref. 239 (1976), 3—15.
 241. 孫洪鏞, "II. 單一多孔質 固體의 反應," Ref. 239 (1976), 65—76.
 242. 孫洪鏞, "III. 氣狀의 媒介體를 通하여 進行되는 固體間의 反應," Ref. 239 (1976), 135—142.
 243. 孫洪鏞, "IV. 多粉體系의 設計와 分析," Ref. 239 (1976), 203—213.

Flash Smelting of Copper Concentrates (A Review).

C. K. Yun and S. A. Hong

Korea Institute of Science and
Technology, Seoul 131, Korea

