

電氣爐 粉塵으로부터 亞鉛의 再活用을 위한 乾式工程 開發

유재민, 김병수, 김민석, 정진기, 이재천

한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

The Development of Pyrometallurgical Process to Recycle Zinc from Electric Arc Furnace(EAF) Dust

Jae-Min Yoo, Byung-Su Kim, Min-Seuk Kim, Jinki Jeong, Jae-chun Lee

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources
(KIGAM), Daejeon, Korea 305-350

1. 서 론

전기로 분진은 유해성 원소 외에 회수 가능한 유가자원인 Zn와 Fe을 각각 10 ~ 35 % 함유하고 있어 국내에서는 1992년에 자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률이 제정된 후, 전기로 분진을 자원순환 대상으로 주목하고 자원의 재활용뿐만 아니라 환경오염원의 억제 측면에서, 전기로 분진에 함유되어 있는 Zn나 Fe의 회수에 관한 많은 연구가 진행 중에 있다. 현재 전기로 분진으로부터 Zn와 Fe을 회수하기 위한 적절한 처리 기술들이 제안되어져 일부 선진국들에서는 몇몇 기술들이 상용 가동되고 있지만, 국내 실정에 맞는 경제성 있는 기술개발은 아직 이루어지지 않고 있는 실정이다.

전기로 분진으로부터 Zn와 Fe을 회수하는 가장 일반적인 공정은 Zn의 경우 건식법인 환원·휘발법으로 Zn를 조산화아연으로(ZnO) 회수하고, 이를 건식정련법으로 처리하거나 습식정련법으로 처리하여 고순도 Zn로 회수하는 것이며, Fe의 경우 환원·휘발법에 의하여 Zn를 회수하고 남은 잔사를 고로에 투입하여 Fe을 회수하는 것이다. 현재 국내여건상 습식정련법을 이용하여 고순도 Zn를 회수하기 위한 기술 개발이 꾸준히 진행되고 있다. 그러나 습식정련법에 의한 고순도 Zn를 회수하는 공정은 미량일지라도 환원·휘발법에 의하여 회수되는 조산화아연 중에 함유된 Pb와 Cl 같은 중금속과 할로겐 원소들에 의해 중대한 악영향을 받는다. 예로써 전해공정 중에 Pb는 Zn와 공석해서 Zn의 순도를 낮추며, Cl은 양극전극을 심하게 소모시키는 문제점을 일으킨다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 전기로 분진으로부터 조산화아연을 제조하는 환원·휘발공정에서 중금속과 할로겐 원소를 선택적으로 분리하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 아직까지 다양하고 복잡한 화합물로 구성된 전기로 분진의 특성상 Pb와 Cl의 선택적 휘발제거반응에 대한 체계적인 연구와 Pb와 Cl이 제거된 후의 Zn의 환원·휘발반응에 대한 연구는 미비한 상태이다.

이와 같은 관점에서 본 연구에서는 국내의 A사로부터 배출된 전기로 분진에 함유된 Pb와 Cl의 선택적 휘발제거에 대한 연구와 Pb와 Cl이 제거된 전기로 분진으로부터 Zn의 환원·휘발에 대한 열역학적 분석을 통해 Zn를 재활용할 수 있는 새로운 건식공정을 제시하였다.

얻어진 결과는 앞으로도 전기로 분진으로부터 Zn의 회수에 대한 새로운 공정 개발 및 기존 공정의 조업 개선에 필요한 유용한 자료가 될 것으로 기대된다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구를 위하여 실험에서는 SiC 수평 관상로를 사용하였다. 시료는 Pb와 Cl 제거 실험에서는 알루미늄 boat, 아연의 환원실험에서는 알루미늄 도가니(H: 2.8cm, Face O.D: 3.9cm, Base O.D: 3.0cm, W: 0.2cm)에 장입하여 뚜껑을 덮어 사용하였다. 반응기 전체를 가능한 일정한 분위기로 유지함으로써 내부확산효과를 최소화하였다. 아연의 환원실험에 사용된 뚜껑의 중앙부에는 지름 3mm의 구멍을 뚫어 반응에 의해 생성된 기체가 구멍을 통해 휘발되어 지도록 하였다. 실험은 전기로 분진과 환원제인 고체탄소 분말(99.9%, 10 μ m)을 적당량 취하여 불밀에서 24시간 동안 균일하게 혼합한 시료를 사용하였다. 이때 환원제인 고체탄소의 양은 전기로 분진에 함유된 철산화물과 아연산화물 모두를 환원시킬 수 있는 양을 1 당량으로 하여 당량 배수로 0.5에서 3당량까지 실험을 수행하였으며, 아래의 식으로 계산되었다.

$$1 \text{ 당량} = \left[\frac{W_{Fe}}{55.85} \times 18 \right] + \left[\frac{W_{Zn}}{65.38} \times 12 \right] \quad (1)$$

혼합된 시료 3.0g 을 알루미늄 도가니에 장입한 후 뚜껑을 덮고, 반응 전과 후의 시료의 무게 변화를 측정하는 중량감량법을 사용하여 납의 휘발반응에 대한 연구에서 설명된 방법으로 실험을 수행하였다. 전기로 분진의 휘발률은 반응 전과 후의 무게를 측정하여 아래의 식으로 계산하였다.

$$V_d(\%) = \frac{\Delta W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

여기서 V_d 는 전기로 분진을 이용한 실험에서의 휘발률, ΔW_d 는 반응전과 반응후의 전기로 분진의 무게 변화, 그리고 W_d 는 반응전 전기로 분진의 무게를 나타낸다.

한편, Zn의 전환률은 반응전의 시료에 함유된 Zn의 양에 대하여 휘발된 Zn의 양의 비로써 아래의 식으로 계산하였다.

$$V_{Zn} = \frac{\Delta W_{Zn}}{W_{Zn}} \quad (3)$$

여기서 V_{Zn} 은 Zn의 전환률, ΔW_{Zn} 은 반응전과 반응후의 시료의 무게 변화, W_{Zn} 은 반응전 시료에 함유된 Zn의 무게를 나타낸다.

반응 전 후 시료의 화학분석은 습식법, 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer, Varian Spectra A-400), 유도결합플라즈마방출분석기(Inductively coupled plasma Spectrometer, Jobin-Yvon Equipment Co., JY-38 plus), 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, Dionex Corp., DX-300)를 이용하여 분석하였다. 각 기기의 검출한계는 0.01ppm 이었다. 상분석은 X선회절분석기(X-ray Diffractometer, Rigaku, D-max-2500PC)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

염소의 휘발거동

전기로 분진중에 함유되어 있는 염소의 휘발거동을 대기중, 973~1223 K 온도범위에서 조사하였다. 이때 flow gas 유속, 시료 장입량 등 다른 실험조건은 동일하였다. 실험은 반응물의 무게 변화가 거의 없을 때까지 지속하였다. 전기로 분진중 염소의 존재형태는 주로 NaCl 또는 KCl 이었으며 고온휘발시 NaCl은 염화반응에 의해 염화물 생성에 주로 기여하며 생성된 염화물의 휘발에 의해 염소가 휘발하였으며 KCl은 염화물 반응보다는 자체 증기압에 의해서 휘발되는 것으로 나타났다. 염화반응시 염소는 실험 온도조건에서 전기로 분진의 주요 성분인 Fe, Zn, Pb 중 납과 반응하여 가장 안정한 염화물을 형성하는 것으로 예측되었으며, 실제 실험결과 고온휘발된 기체상은 $PbCl_2$ 와 KCl인 것으로 나타났다. 염소는 온도와 유지시간의 증가에 따라 휘발율이 증가하는 것으로 나타났으며, 1223K에서 180분 유지시 98.3% 휘발하는 것으로 나타났다.

납의 휘발거동

전기로 분진중 Pb는 주로 산화물 형태로 존재한다. 납은 대기중, 실험 온도조건에서 염소와 반응하여 안정한 염화물을 형성하게 되며, 이때 생성된 염화물이 자체증기압에 의해 휘발하게 된다. 휘발된 염화물은 다시 냉각되어질 때 일부는 다시 산화되어 PbO 로 존재하게 된다. 전기로 분진에 함유되어 있는 납의 시간에 대한 휘발율은 크게 빠른 반응속도를 갖는 반응초기와 휘발속도가 늦어지는 반응 후기의 두 부분으로 나뉘어져서 나타났다. 반응 온도 1223 K, 반응 시간 180 분에서 납의 휘발율은 99.0 % 이었다. 전기로 분진에 함유된 납의 휘발반응의 속도 데이터는 Jander 식과 잘 일치하는 것으로 나타났으며, 활성화 에너지는 175 kJ/mol(41.8 kcal/mol)로 계산되었다. 이와 같이 활성화 에너지가 높은 것은 전기로 분진에 함유된 납의 휘발반응이 고체-고체 반응에 의한 확산속 반응이기 때문으로 판단된다.

아연의 휘발거동

시료중 아연은 대부분 안정한 산화물 또는 철산아연 형태로 존재하였다. 대기중, 973~1223 K 범위에서의 고온휘발 결과, 약 1.3%의 휘발율을 나타냈으며 이것은 금속상태의 아연 또는 염화물 형태의 아연이 일부 존재하였기 때문으로 판단된다. Pb와 Cl이 선택적으로 제거된 시료를 다시 질소분위기에서 환원제로 탄소를 첨가하여 1073~1323K 범위에서 휘발거동을 조사하였다. 실험결과 온도와 유지시간이 증가할수록 아연의 환원휘발율은 증가하였지만 1273K 이상에서는 소결이 Zn의 휘발에 부정적인 영향을 주는 것으로 나타났다. 보고된 문헌을 토대로 소결에 의한 영향을 억제하기 위해 CaO를 첨가하여 염기도를 조절하였으며, 이후의 휘발실험 결과는 아연이 98% 이상 환원휘발되어지는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 개발된 전기로분진으로부터 Zn의 재활용을 위한 건식공정도를 Fig. 1에 나타냈다.

4. 결론

대기분위기, 973~1223 K 범위에서 국내의 A사에서 발생된 전기로 분진을 이용하여 전기

로 분진으로부터 아연의 재활용을 위한 건식공정 개발에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 염소는 주로 NaCl 또는 KCl 형태로 존재하였으며 염화반응에는 주로 NaCl이 반응하였다. 염소는 온도와 유지시간의 증가에 따라 휘발율이 증가하는 것으로 나타났으며, 1223K에서 180분 유지시 98.3% 휘발하는 것으로 나타났다.
2. 납의 염화반응은 $2\text{NaCl} + \text{PbO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{PbCl}_2(\text{g}) + 2\text{NaAlSiO}_4$ 반응으로 조사되었다. 반응 온도 1223 K, 반응 시간 180 분에서 납의 휘발율은 99.0 % 이였고, Jander 식이 전기로 분진에 함유된 납의 휘발반응에 대한 속도 데이터를 분석하는데 유용한 것으로 분석되었으며, 활성화에너지는 175 kJ/mol(41.8 kcal/mol) 로 계산되었다. 이와 같이 활성화 에너지가 높은 것은 전기로 분진에 함유된 납의 휘발반응이 고체-고체 반응에 의한 확산속 반응이기 때문이다.
3. 아연은 대기중, 1223 K, 반응 시간 180 분에서 1.3%의 휘발율을 나타냈으며, 환원성분 위기, 1323K, 반응 시간 90 분에서 98% 이상 환원휘발 되었다.

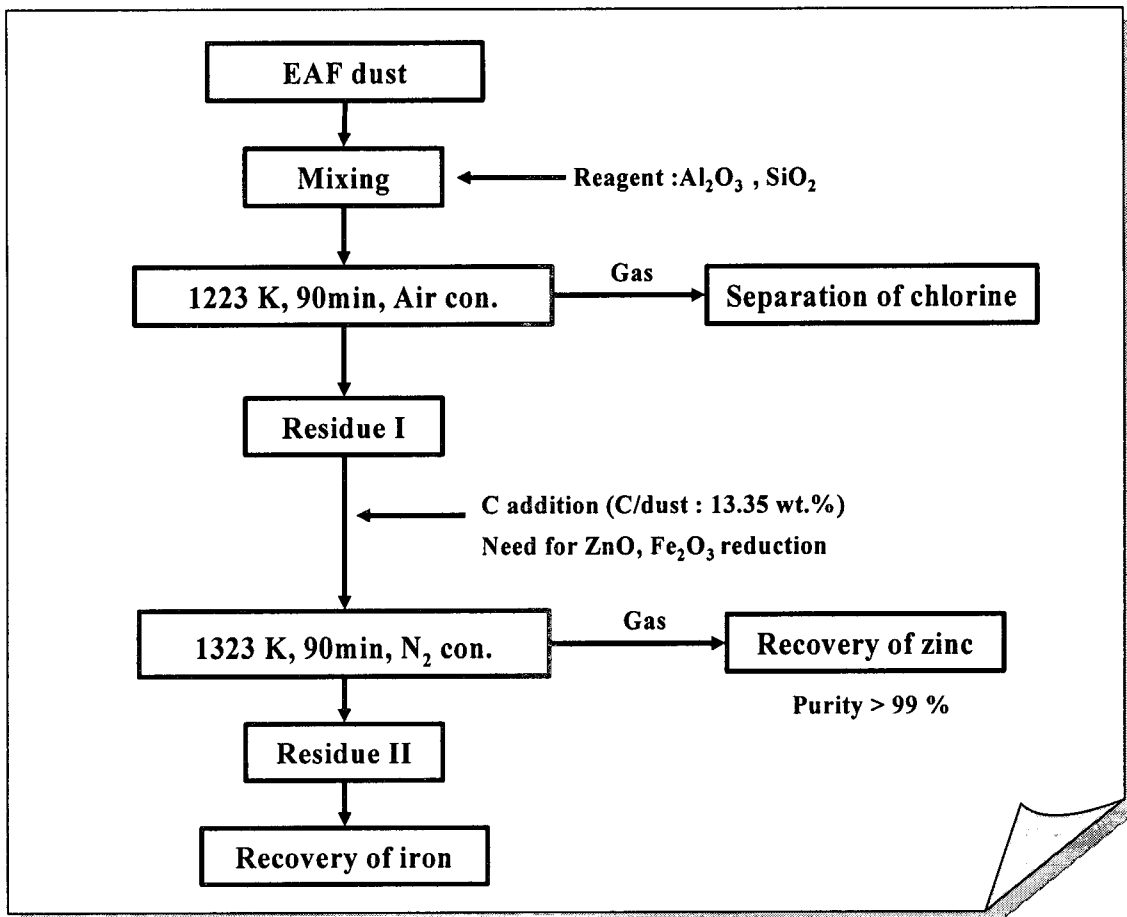


Fig. 1. Pyrometallurgical Process to Recycle Zinc from Electric Arc Furnace (EAF) Dust

참고문헌

1. D. Mishra, N. Lomaro, I. Gaballah, and B. Dupré, *Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion*(eds., D. Charidra and R. G. Bautista), pp.349-357, TMS, Warrendale, PA (2002).
2. J. R. Donald and C. A. Pickles, *Metal. and Mater. Trans. B*, **27B.**, 363-374 (1996).
3. J. Szekely, J. W. Evans, H. Y. Sohn, *Gas-solid reactions*, 176-202, Academic press, New York (1976).
4. C. H. Bamford and C. H. F. Tipper, *Comprehensive chemical kinetics*, 68-72, Elsevier Scientific Publishing company, Amsterdam, **22**, (1980).
5. 김영환, 김종학, 고인용, 문석민, 이대열, 신형기, 오재현, *자원리싸이클링학회지*, **6**, No. 1, 35-39 (1997).