

＞ 研究論文 ＜

SUBMERGED INJECTION SMELTING PROCESS 에 의한 제강분진중 유가금속의 회수

文南一 · 崔大奎 · 李龍鶴
전북대학교 공과대학 금속공학과

Recovery of Zinc and Lead From Steel Dust by Submerged Injection Smelting Process

Nam-II Moon, Dae-Kue Choi and Yong-Hack Lee

Dept. of Metall. Eng., Chonbuk National University

ABSTRACT The submerged injection smelting process was performed to recover Zn and Pb from steel dust through vaporization and to investigate the effect of temperature, slag composition, injection time, gas flow rate, etc on the recoveries of valuable metals. The results show that vaporation rates of zinc and lead increased at higher temperture and higher moral ratio of ferrous to ferric oxides. In the initial stage of submerged injection of nitrogen gas, the molten slags of the dust have high value of molar ratio of Fe^{2+}/Fe^{3+} and hence zinc and lead can be effectively recovered.

1. 서 론

두차례에 걸친 석유 파동과 철광석 및 cokes의 저질화, 가격 상승등 제반 문제가 대두되면서 고로제련법을 대체할 새로운 제련법인 용융환원법에 대한 관심과 연구가 급속히 증대되고 있다. 용융환원법이란 고로법에서 철광석과 cokes를 노정으로부터 장입하여 노내에서 광석을 환원한 후 노하부의 용융대에서 철을 용리하는 방법과는 달리, 전기 에너지 또는 석탄과 O_2 를 사용하여 고온을 얻고, 분광석 또는 반환원 광석을 급속히 환원 용융하여 선철을 얻는 방법이다. 따라서 현재의 고로법과 같이 분광을 괴광화하는 설비와 석탄을 cokes화하는 설비가 불필요할 뿐만 아니라 비교적

소규모의 장치로써 경제적인 조업을 할 수 있으며 경기 변동에 따라서 생산량을 쉽게 조절할 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다.

용융환원법은 현행 고로법을 대체하는 새로운 제철법으로 발전할 것으로 기대되어 유럽, 오스트리아, 미국 및 일본 등을 중심으로 활발한 연구가 진행되어 새로운 공정을 개발하려는 노력을 경주하고 있다. 용융환원법에 관한 새로운 공정 개발의 일환으로 미국과 캐나다 등에서는 plasma 열원과 환원가스를 이용하여 전기아크로분진(steel-dust)을 효율적으로 처리하려는 연구가 시행되고 있다.

한편, 국내에서는 전기로 제강 생산이 년 백만 톤을 상회하여 연간 약 10 만톤 이상의 제강 분진

이 발생하고 있으며, 이의 처리에 큰 문제가 되고 있다. 현재 제강 분진을 지하에 매립하거나 일부 처리하여 시멘트원료로 사용하고 있으나, 처리 비용의 가증과 공해문제가 매우 심각한 상태이다. 현재 우리나라 전기로 제강공장에서 나오는 steel dust에는 15-25% Zn, 3-4% Pb, 4-6% Cl 등이 함유되어 있으나, 아직 그 처리 방법이 뚜렷이 제시되지 않아, 이것의 처리가 큰 문제로 되어 왔다. 지금까지 steel dust의 처리 방법으로는 Waelz 공법¹⁾ 등이 알려져 왔고, 최근 발표된 plasma 용융 환원법은 고온의 에너지를 이용하여 Zn, Pb 등을 분리할 수 있으나 실제조업에 있어서는 많은 양의 steel dust 처리를 위한 plasma 설비 등, 수반되는 여러가지 어려움이 있어 아직 공업화 되지 못하고 있다. 또한 철 환원 휘발법²⁾은 steel dust에 CO gas를 주입하여 Fe₂O₃를 Fe로 환원하고, 환원된 Fe는 ZnO와 반응하여 Zn을 환원휘발시켜 회수하는 방법이지만 실제조업에는 적용되지 못하고 있다. 이러한 제반 문제점을 고려하여, 본 연구에서는 steel dust를 submerged-injection smelting process^{4,6)}를 이용하여 steel dust에 포함된 비철금속을 제거 회수하여 아연 제련공장의 원료로 사용토록 하고 잔여성분은 slag로 만들어 cement 등의 원료로 활용할 수 있는 방법을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 steel dust의 화학 분석결과를 Table 1에 나타냈다. 이 표에서 보는 바와 같이 원재료인 steel dust를 증류수에 200g/l되게 넣고 60분간 교반하여 세척하면 염소성분을 91%까지 제거할 수 있음을 알 수 있다. Fig.1은 본 실험

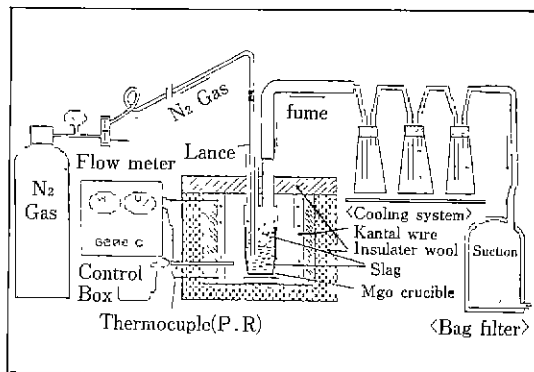


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

에서 사용한 장치도플 나타낸 것이며, steel dust 150g에 flux(SiO₂, CaO)와 coke를 첨가하여 혼합한 시료를 마그네시아 crucible에 넣고 1523 K에서 용융 slag를 만들었다. 이 slag에 nitrogen gas를 stainless lance를 통하여 주입시켰고, 여기서 생성되는 휘발제는 집진장치에 포집되도록 했다. 본 실험에서는, 우선 기초 실험으로써 steel dust를 slag로 만들어 실험온도에서 slag의 유동성과 gas 주입 조건이 가장 적절한 slag 조성을 선택하였고, silicate slag와 calcium silicate slag에서 유가금속의 회수에 대한 최적조건을 선택하기 위해서 온도, gas 유량, coke 량, gas 주입 시간의 변화에 따른 Zn, Pb의 회수율을 검토하였다. 그리고 이 시료들의 원소분석은 원자 흡광법과 화학적정 방법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Steel dust의 용융환원에 있어서 주요반응과 ΔG°

Table 1. Chemical Compositions of Steel Dust(wt%).

Gradient Sample	Zn	Pb	T.Fe	Cu	Cd	S	F	SiO ₂	Cl	CaO	C	Ag ppm
Steel dust	22.62	4.18	31.75	0.24	0.04	0.57	0.31	3.14	3.43	1.74	4.96	102
Washed steel dust	20.41	3.90	33.21	0.27	0.03	0.41	0.32	3.78	0.31	1.78	0.40	105

* To wash steel dust with the distilled water(200g/l) in the stirred tank for one hour.

는 다음 Table 2 와 같다.

Fig.2 와 Fig.3 은 수세처리하여 염소성분을 제거한 steel dust 를 70%FeO-30%SiO₂ slag, 65%FeO-25%SiO₂-10%CaO slag 로 만들어 1523 K 에서 각각의 slag 에 90 분간 nitrogen gas 를 5l/min 로 주입했을 때, slag 에서 Zn 과 Pb 의 변화량을 나타낸 것이다. Silicate slag 와 calcium silicate slag 에서 Zn 은 가스 주입 시간이 길어짐에 따라 급격히 감소하며, 90 분간 질소가스 주입시 slag 중 Zn 의 양은 0.02-0.03%로 감소하였다. 또한 slag 중 Pb 는 가스 주입 30 분까지는 급격히 감소하여 0.1% 이하가 되었다(Fig.3 참조). Fig.4 는 가스주입 시간에 따른 slag 에서 Fe³⁺함량 변화를 나타낸 것으로, 초기 30 분 동안에는 slag 중의 Fe³⁺ 함량이 크게 증가하고 그에따라 Zn(Fig.2)과 Pb(Fig.3)의 함량이 급격히 감소되었다. 이것은 주로 Table 2 의 (9)-(12)반응이 활발히 진행되기 때문이라고 생각된다. 가스주입 30 분 이후 부터는 slag 중 Fe³⁺ 함량이 감소함과 동시에 Zn, Pb 의 감소율도 완만하게 나타나게 된다. calcium silicate slag 보다 silicate slag 에서 Zn 감소율이 약간 큰 것은 Banyar⁽⁴⁾ 등의 보고에 나타난 바와 같이 silicate slag 일때 보다 ferrite slag 에서 Fe³⁺/Fe²⁺비가 더욱 크기 때

문인 것으로 사료된다.

Pb 는 Fe²⁺/Fe³⁺비가 커질수록 slag 중 Pb(Wt%) 가 감소하는 것이 Yazawa 등의⁽⁵⁾ 보고에 나타나

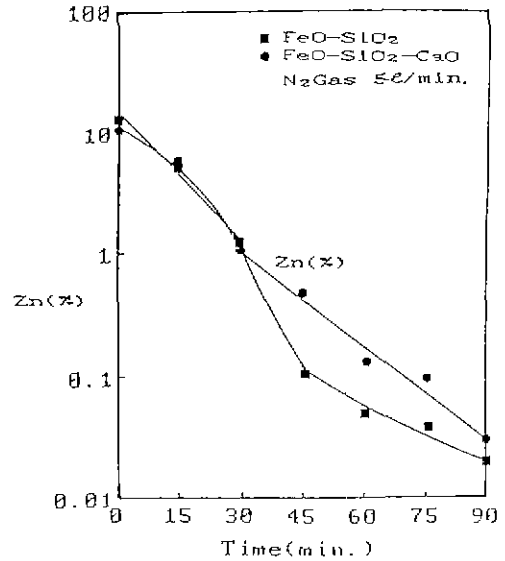


Fig 2. Zinc content in slags as a function of injection time of N₂ gas at 1523 K.

Table 2. Standard Free Energies of the Reaction Related to Submerged injection Smelting of Steel Dust.

Reaction	$\Delta G^\circ (J)^{9-13,17}$	
$C_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{(g)}$	$-111960 - 87.78 T$	(1)
$2 CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2 CO_{2(g)}$	$-564840 + 173.3 T$	(2)
$C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$	$170460 - 174.43 T$	(3)
$Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} = 2 FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$	$2515 - 34.93 T$	(4)
$ZnO_{(s)} + C_{(s)} = Zn_{(g)} + CO_{(g)}$	$348480 - 286.10 T$	(5)
$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$	$178020 - 111.67 T$	(6)
$PbO_{(l)} + C_{(s)} = Pb_{(m)} + CO_{(g)}$	$83140 - 165.48 T$	(7)
$PbO_{(l)} + CO_{(g)} = Pb_{(m)} + CO_{2(g)}$	$-87320 + 8.95 T$	(8)
$ZnO_{(s)} + 2 FeO_{(s)} = Zn_{(g)} + Fe_2O_{3(s)}$	$175505 - 76.74 T$	(9)
$PbO_{(l)} + 2 FeO_{(s)} = Pb_{(m)} + Fe_2O_{3(s)}$	$-89835 + 43.88 T$	(10)
$ZnO_{(s)} + 3 FeO_{(s)} = Zn_{(g)} + Fe_3O_{4(s)}$	$162854 - 92.48 T$	(11)
$PbO_{(l)} + 3 FeO_{(s)} = Pb_{(g)} + Fe_3O_{4(s)}$	$62790 - 50.65 T$	(12)

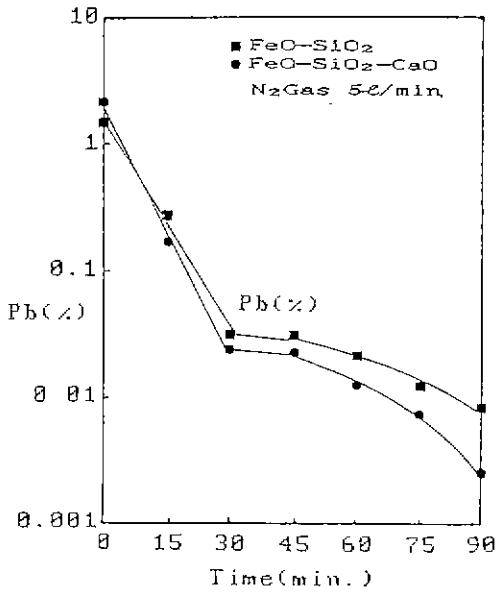


Fig. 3. Lead content in slags as a function of injection time of N₂ gas at 1523 K.

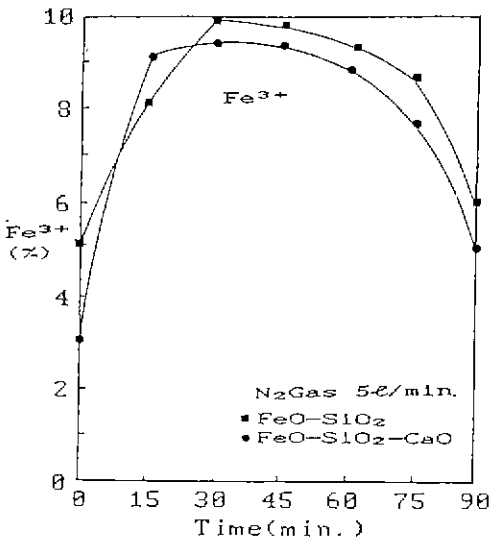


Fig. 4. Trivalent iron content in silicate slags as a function of injection time of N₂ gas at 1523 K.

있으며, Fig 3 에서도 각 slag 중의 Pb는 Fe²⁺/Fe³⁺비가 높은 가스 주입 30분까지 급격히 감소하였

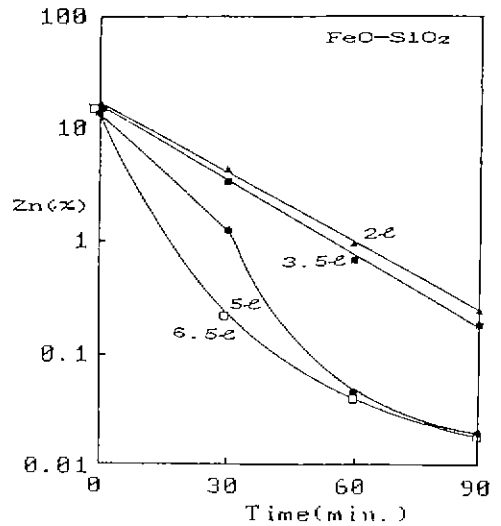


Fig. 5. Zinc content in silicate slag as a function of injection time of N₂ gas at various flowrates and 1523 K.

다. 또한 가스주입 30분 이후 부터는 Fe³⁺함량이 적은 calcium silicate slag 에서 Pb 의 제거율이 약간 크게 나타났다. Fig. 5 및 6 은 silicate slag 와 calcium silicate slag 에서 nitrogen gas 주입유량에 따른 실험 결과를 나타낸 것이 더욱 격렬해지기 때문에 환원된 Zn 증기가 더욱 빨리 제거되므로 slag 중 Zn 의 제거율이 높아지게 되는 것이다. 각각의 slag 에서 90분간 nitrogen gas 를 5//min 와 6.5//min 를 주입하여 실험하였을 때 최종 slag 중에 함유된 Zn 은 거의 같은 값을 나타냈다. 이것은 Slag 에서 Zn 이 더이상 제거되지 않고 남게 되는 것을 의미한다. 또한 nitrogen gas 량이 감소하면 lance 의 냉각효과가 떨어져 lance 의 침식이 커지는 것이 실험중에 관찰되었는데, 본 실험에서는 5//min 의 nitrogen gas 가 어느 정도의 lance 침식방지를 위해 적절함을 알았다. Fig. 7 과 Fig. 8 은 온도변화에 따른 각각의 slag 에서 Zn(Wt%)의 함량변화를 나타낸 것이다. 온도증가와 함께 P_{Zn}이 증가하기 때문에, 이 그림에 나타난 것 처럼 slag 에서 Zn 함량이 온도증가에 따라 적어짐을 알 수 있다. Fig. 9 는 coke 첨가량의 변화에 따른 실험결과로써 slag

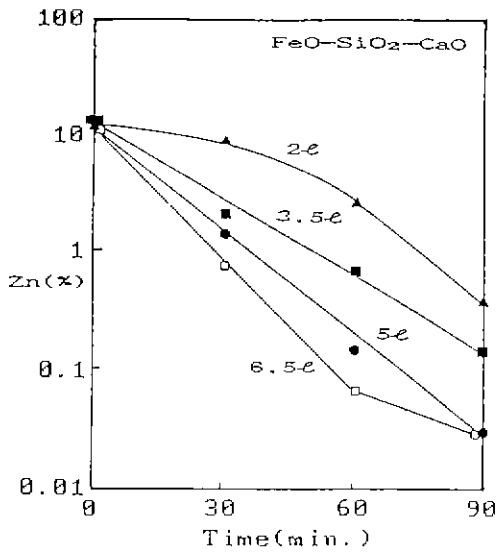


Fig. 6. Zinc content in calcium silicate slag as a function of injection time of N₂ gas at various flowrates and 1523 K.

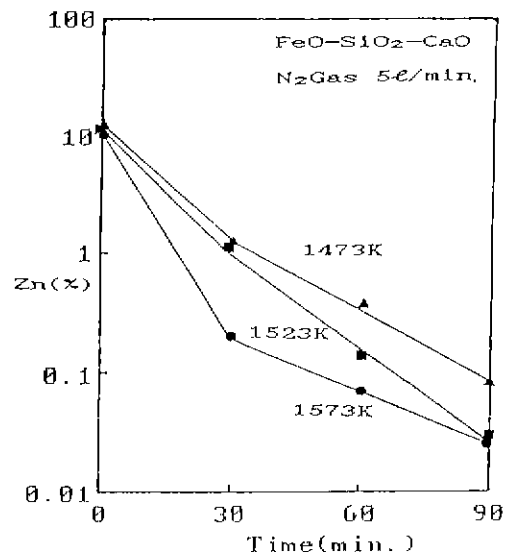


Fig. 8. Zinc content in calcium silicate slag as a function of injection time at various temperatures.

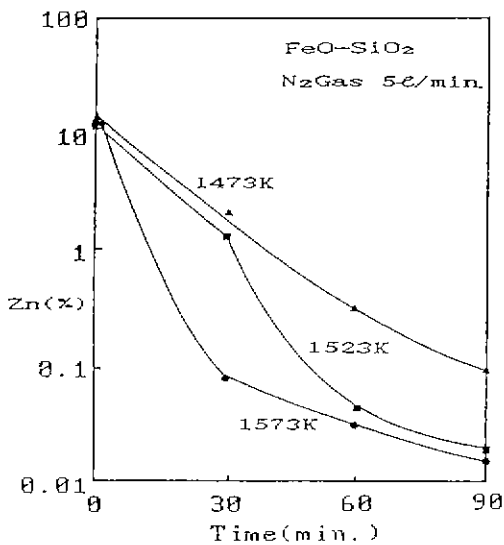


Fig. 7. Zinc content in silicate slag as a function of injection time at various temperatures.

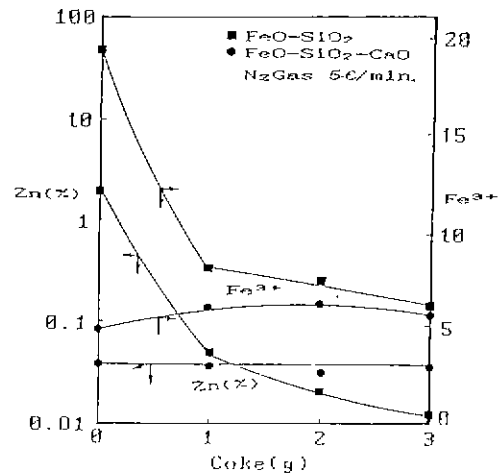


Fig 9. Zinc and Fe³⁺ contents in slags as a function of added amounts of cokes at 1523 K

중의 Zn 과 Fe³⁺ 함량의 변화를 나타낸 것이다
Coke 첨가량을 달리 하면서 1523 K 에서 90 분간

nitrogen gas 를 5 l/min 로 일정하게 주입하면 silicate slag 의 경우 coke 첨가량이 1% 일때까지는 최종 slag 중의 Fe³⁺ 함량과 Zn 함량이 크게 감소 하였다. 또한 calcium silicate slag 의 경우에는 coke 첨

Table 3. The Values of P_{O_2} , P_{Zn} , and $*P_{Zn}$ as a Function of Injection Time of N_2 Gas into $FeO-SiO_2$ Slag at 1523 K.

atm \ Time	0	15	30	45	60	75	90
P_{O_2}	4.0×10^{-9}	4.2×10^{-8}	3.3×10^{-8}	2.1×10^{-8}	2.3×10^{-8}	1.7×10^{-8}	3.0×10^{-9}
P_{Zn}	2.2×10^{-2}	4.6×10^{-3}	4.4×10^{-3}	9.8×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5.9×10^{-5}	4.1×10^{-5}
$*P_{Zn}$	5.3×10^{-2}	6.5×10^{-3}	2.0×10^{-4}	8.4×10^{-1}	2.8×10^{-1}	1.81×10^{-5}	

가량이 증가하여도 slag 중의 Fe^{3+} 함량이 거의 일정하게 유지되며, Zn 함량도 거의 변화가 없었다. $\Delta G = -RT \ln K$ 를 이용하여 (2) 및 (6)식을 정리하면 (1), (2), (3)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln \frac{P_{Zn} \cdot P_{CO_2}}{\alpha_{ZnO} \cdot P_{CO}} = \frac{-21411}{T} + 13.43 \quad (1)$$

$$\log P_{O_2} (\text{atm}) = 2 \log (P_{CO_2}/P_{CO}) - 29510/T + 9.05^{12)} \quad (2)$$

$$\log P_{Zn} = -9740/T + 6.12 - \log (P_{CO_2}/P_{CO}) + \log \alpha_{ZnO} \quad (3)$$

여기서 $FeO-Fe_2O_3-SiO_2-ZnO$ slag 에서 $\gamma_{ZnO}^{8)}$ 는 2.15 를 이용했고, $\log P_{O_2}$ 값은 실험을 통하여 구한 $\log (N_{Fe^{3-}}/N_{Fe^{2+}})^{7,14)}$ 의 관계로 부터 결정하였다.

또한 실증기압 $*P_{Zn}$ 은 ZnO 의 손실량 W 와 표준상태에서 온도와 압력에 대한 가스체적 V_0 로써 구할 수 있으며, 이들의 관계식은 (4) 식으로 나타내어진다.⁽¹¹⁾

$$*P_{Zn} = 22.4W/81.37 V_0 \quad (4)$$

여기서 81.37 은 ZnO 의 molecular weight 이다. (2) 및 (3)식을 통하여 P_{O_2} , (P_{CO_2}/P_{CO}) , P_{Zn} 을 구할 수 있으며, 또한 (4)식에서 ZnO 가 감소할 때의 실증기압 $*P_{Zn}$ 값을 구할 수 있었다 이것은 (3)식 으로부터 구한 시간별 P_{Zn} 의 평균값과 거의 유사한 값을 나타냈다. 여기서 구한 값은 가스주입 시간과 관련하여 Table 3 에 나타났다.

이 계산결과에서 30분까지는 평형분압 P_{Zn} 이 실제분압 $*P_{Zn}$ 보다 적은 이유는 2철에 의한 ZnO 의 환원에 의해 Zn 이 더 환원취발한 것으로 사료되며 앞에서의 고찰과 잘 일치한다. P_{CO_2}/P_{CO} 와

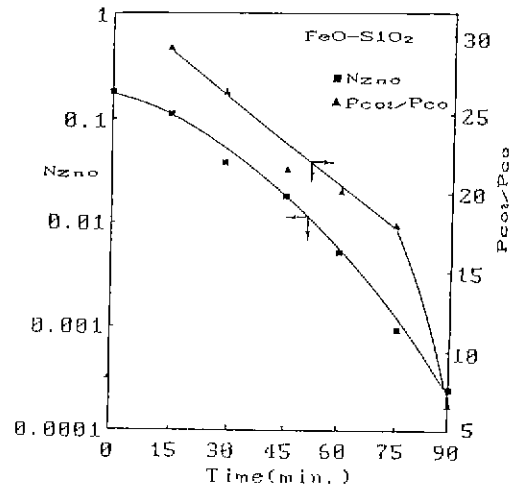


Fig.10. Calculated values of N_{ZnO} and P_{CO_2}/P_{CO} in silicate slag as a function of injection time at 1523 K.

silicate slag 에서 각 시간에 따라 구한 N_{ZnO} 를 함께 Fig.10 에 나타냈다. 이 그림에서 보면 N_{ZnO} 가 급격히 감소함에 따라서 P_{CO_2}/P_{CO} 값도 현저히 감소함을 볼 수 있다. Fig.6 에서와 같이 nitrogen gas 를 5//min 와 6 5//mm 로 90 분간 주입하였을 때 slag 중의 Zn 함량이 0.02 wt% 와 0.03 wt% 이었으며, 이 값은 Fig.10 에서와 같이 이론적으로 산출한 값과 거의 비슷하고 또 이 경우 P_{CO_2}/P_{CO} 의 값은 대략 5.2 이다.

4. 결 론

Submerged injection smelting process 를 이용하여

steel dust 에서 zinc 와 lead 의 회수에 관한 연구의 결과를 요약하면 대략 다음과 같다.

1. Silicate slag 와 calcium silicate slag 중에서 zinc 와 lead 의 제거율은 gas 주입 후 30 분까지 급격히 향상되었다.

2. 실제 증기압 *P_{Zn}값은 처음 30 분간은 2 가철에 의한 ZnO 의 환원반응에 의해 평형 증기압 P_{Zn} 값 보다 다소 크지만, 그 이후는 아래 평형 증기압식에 잘 따른다.

$$\log P_{Zn} = -9740/T + 6.12 - \log(P_{CO_2}/P_{CO}) + \log \alpha_{ZnO}$$

3. Slag 중 Fe²⁺/Fe³⁺의 비가 큰 반응 초기에 lead 와 zinc 의 환원증발속도가 매우 빠르며, 그중 연의 제거가 보다 효과적이었다.

「후 기」

1. 본 연구는 1991 년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었음.

2. 본 연구 결과는 1992 년 6 월 10 일 일본 철강 협회 주최 “4 th International conference on Molten Slags and Fluxes”에서 발표되었음.

참고문헌

1. M. Kashiwada and T. Kumagai : Aime World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc, AIME INC, New York, 409, (1970).
2. S. Itoh, T. Azakami : *MMIJ*, 104, 821-27, (1988).
3. Y.H Lee, C.H.Park : *Jour. Kore. Inst. Met. Mat.*, 4, 117-121 (1991).

4. S.Ban-Ya, A. Chiba, A. Hikosake : *Tran Iron Steel Inst. Japan*, 10, 26-35, (1980).
5. A. Yazawa, K. Itagaki and U. Kimiaki : *Metallurgical Review of MMIJ*, 14, 24-39, (1984).
6. J.M.Floyd, N.C.Groue and B.W.Light foot : Australia-Japan Extractive Metallurgy Symposium Sydney Aus IMM., 63, (1986).
7. T. Oishi, T. Goto, Y. Kayahara, K. Ono and J. Moriyama : *Metall. Trans. B*, Vol.138, 423-27, (1982).
8. S. Goto, O. Ogawa : *MMIJ*, 85, 875-79, (1969).
9. O. Kubaschewski, C.B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 5 th Edition Pergamon (1979).
10. K. Itagaki : *Nonferrous Metallurgy*, Ed. by Yazawa, A., Sendai, Jpn. Inst. of Met., 315-321, (1982).
11. R.A. Reyes, D.R. Gaskell : *Met. Trans. B*, Vol. 14B, 725, (1983).
12. Y. Takeda, A. Yazawa : *MMIJ*, 99, 43-48, (1983).
13. T. Azakami : *Proceedings International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc*, Ed by K. Tozawa, *MMIJ*, 201-216. (1985).
14. I. Jumbo, O. Ogawa and S. Goto : *MMIJ*, 98, 969-972, (1982).
15. J.C. Wang, M.T. Hepworth and K.J. Reid : *Jour. of Met.*, 42-45, (1990).
16. H. Maczek, R. Kola : *Jour. of Met.*, 53-58, (1980).
17. H.H. Kellogg : *Trans. Met. Soc AIME*, Vol 239, 1440, (1967).