

Rotary kiln法の 特徴과 粗酸化亞鉛의 處理技術

황 용 길

동아대학교

1. 머리말

현재 우리나라 제강 업체에서 발생하는 전기로 DUST는 연간 20만톤 이상 발생되고 있으며, 이들 대부분의 DUST는 거의 처리 되고 있지 않은 실정이다. DUST중에는 Zn 20~35%, Pb 4~5%, Cl₂ 2~5% 함유되어 있고 기타, Cd, Cr등도 미량 함유되어 있는 공해성 특정 분진이다. 또한 DUST중 염소는 모두 수용성 염화물(MCl₂)형태로 조성되어 있으므로 이들이 빗물등에 용해되어 하천이나 바다로 유입되면 Pb²⁺, Cd²⁺이온등에 의해 생체어 치명적인 영향을 준다.

특히 낙동강 오염이 사회문제로 거론되었고 정부에서는 각 하천의 오염 방지 대책 및 상수의 정수문제 해결에 관한 것을 당면 과제로 삼고 고심중에 있으며 당국에서는 수질 분석치를 솔직 정확히 시민에게 밝히도록 하고 있는 실정이다. 또한 국내, 외적으로 환경정화에 대한 시민운동이 크게 확산되고 있음으로 제강 생산의 활성화를 위해서 이 문제를 시급히 해결하여야 할 과제이다.

제강 DUST중에는 Zn 40,000 t/년 이상, Pb 약10,000 t/년 이상 함유되어 있음으로 공해처리중에 이들 금속을 회수한다면 공해처리 비용절감 뿐만 아니라 폐자원에서 귀중한 금속자원을 회수한다는 경제적 보탬을 줄수 있다고 생각된다.

제강 DUST를 처리하는 기술은 Rotary kiln法, 반응광로法, 전기로法, Inmetco法, Tetric法, Flame Reactor法, Elkcm法, ZIA法, Siro法등이 있으나, 실제로 세계에서 발생하는 제강DUST는 Rotary kiln法으로 약 80%를 처리하고 있는 실정이며 가장 오래된 기술이다.

Rotary kiln法の 장점은 구조가 간단하고 연속조업을 할 수 있으며 대량처리 할 수 있는 특징을 가지고 있다. 그러나, Rotary kiln法이 작업중 Rotary kiln 內에 노피(wall accretion)가 형성되어 작업을 중단하고 수리 보수하는 등의 약점이 발생되기때문에 여러 방법이 연구개발되고 있으나, 아직은 완전한 방법은 개발되지 않고 있는 실정이라, 종래의 Rotary kiln法을 대부분 사용하고 있는 실정이다.

제강DUST를 Rotary kiln으로 환원휘발할 경우, coke와

첨가제(CaCO₃, SiO₂, Ca(OH)₂)등의 배합방법, 배합비 등과 온도조절에 의해 로조업상황의 良, 不가 결정된다.

또한 염소가 다량함유된 제강 DUST를 어떠한 환원로에서는 환원휘발하여 생성된 조산화아연(ZnO)중에는 염소가 약 9% 전후로 함유되어 있기때문에 습식전해법이나 건식Retort法 또는 I.S.P 법등에 의해서 조산화아연을 환원제련하여 아연금속괴로 생산할수 없다는 큰 약점이 있다

그러므로 조산화아연을 필히 예비처리하여 탈염한 다음에 제련원료로 사용하여야 한다.

이러한 공정을 통하여 제강 DUST를 처리하고자하는 방법을 제시하여 공업화에 도움을 주고자 한다.

2. 전기로 제강분진 (EAF DUST)의 物性

아크 전기로 제강시에 발생하는 DUST는 제강시에 고철 표면의 부식된 산화철 피막과 고철표면에 용융아연도금된 Zn과 Zn-Pb계 도료로 도포된 철의 보호피막들이 전기로 제강시에 환원 및 증발산화되어 회수된 분진이다. 이들 분진의 粒徑는 0.5~1 μm 범위의 微細粉塵이며, 특정 산업폐기물로 규정된 분진이다. 이들 분진의 화학성분을 Table 1에, X-선회절 분석한 예를 Fig. 1에 도시하였다.

Table 1에 제시한 분석치는 한국 일본, 독일등의 몇개 회사의 분석예이다. Table에서 보는 바와 같이 Zn, Pb, Cd 등 금속의 함유율은 대략 비슷하나 독일의 B회사의 DUST중에는 염소가 적게 함유되는 것이 다르고, 한국과 일본의 DUST중에 함유된 염소함유율은 거의 비슷하며 매우 높은 편이다.

Fig. 1은 분진을 구성하고 있는 화합물을 알기위하여 X-선 회절한 그림으로서 이들 분진은 ZnO Fe₂O₃, γFe₂O₃, Fe₃O₄ 및 분진중 Zn 함량이 많을 때는 ZnO 등의 화합물로 구성되어 있음을 알 수있고, Cl₂ 함량이 5%이상 함유되어 있어도 이들의 화합물은 찾아볼수가 없었는데, 이들 염화물은 비정질로 되어 있는 것으로 생각된다.

Table 1에 제시된 EAF DUST 중의 성분들이 환원 휘발 제련시에 물리적거동을 알기위해서 각 성분 및 염화물과 불

Table 1. Chemical analysis of EAF DUST.

| | | | | | | | |
|------|-------|-------|-----|------------------|-----|---------|------|
| comp | Zn | Fe | Pb | SiO ₂ | Cl | F | Cd |
| % | 20~35 | 20~30 | 2~5 | 2~6 | 2~7 | 0.2~0.5 | 0.02 |

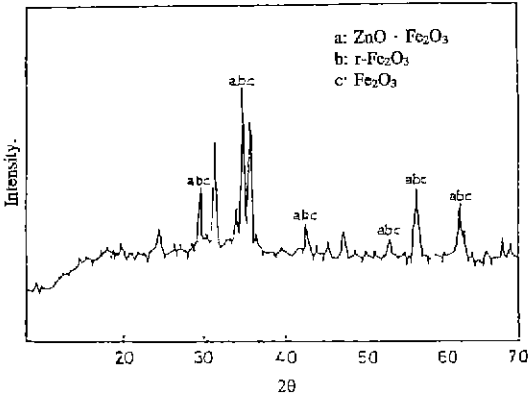


Fig. 1. X-ray Diffraction Analysis of Sample.

Table 2. Melting and Boiling point of materials.

| Material | m.p.(°C) | b.p.(°C) |
|-------------------|----------|----------|
| Zn | 419.5 | 907 |
| ZnCl ₂ | 318 | 732 |
| ZnF ₂ | 872 | 1500 |
| Pb | 327 | 1740 |
| PbCl ₂ | 498 | 952 |
| PbF ₂ | 824 | 1293 |
| CaCl ₂ | 772 | 2000 |
| CaF ₂ | 1418 | 2510 |
| FeCl ₂ | 677 | 1012 |
| FeCl ₃ | 306 | 315 |
| Cd | 321 | 765 |
| CdCl ₂ | 568 | 961 |
| CdF ₂ | 1110 | 1750 |

화물의 융점과 비점을 조사한 결과를 Table 2 에 제시하였다

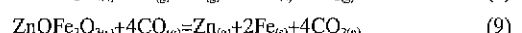
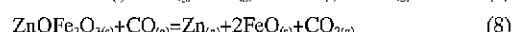
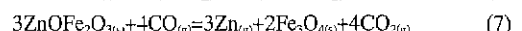
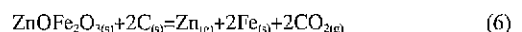
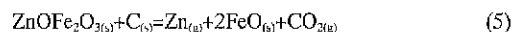
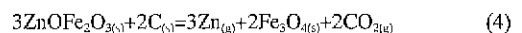
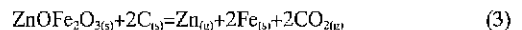
Table 2 에서 보는 바와 같이 Zn, Pb 등의 목적하는 금속과 이들의 염화물은 융점과 비점이 낮아서 1000 °C 이하에서 모두 증발하게 됨을 알 수 있고, 기타 MF(불화물)은 대체로 비점이 높아서 염화물보다 휘발이 잘 안된다는 것을 알 수 있다. 그러므로 환원 휘발 제련시에 Zn, Pb와 이들 염화물은 거의 다 휘발 포집하도록 하고 불화물은 노내 residue(殘滓)에 남게하도록 하여야 된다는 것을 제시하여 주고 있다 Table 3에 EAF DUST처리 방법별 처리량에 관한 몇개

국의 실예를 제시하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 EAF DUST는 Rotary kiln법(waelz process)으로 약 80% 처리하고 있으며 기타 Arc전기로법, Plasma법등은 이제 시험개발 단계 내지 생산을 시작한 단계라 볼 수 있다.

3. Rotary kiln 법에 의한 Zn의 휘발제련

EAF DUST를 cokes와 혼합하여 Rotary kiln 에 장입하고 1200 °C에서 제련하면 제 (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9)식에 의해 환원휘발되고 제 (10)식에 의해 기류중의 산소와 반응하여 재산화된 후 포집기에서 회수하게 된다.



이상과 같이 노내 반응에 의해 휘발되는 Zn fume은 기류상에서 산소와 반응하여 제 (10)식과 같이 재산화되어 포집기에서 집진한다. 이렇게 집진한 조산화이연의 품위는 Zn 60% 전후가 된다.



그리고 Fe 및 철산화물은 Rotary kiln내에서 residue 또는 용융 slag형태로 배출시키는데 배출하는 residue나 slag는 Ca-Fe-SiO계 slag또는 Fe₃O₄, Fe, CaOSiO₂의 소결형 residue로 배출된다.

이들 조업공정의 예를 Fig. 2 와 Fig. 3 에 도시하였다.

Fig 2는 필자가 1975~1980 경까지 EAF DUST를 10 ton/day처리하던 시험공장의 공정도이다 그림에서 보는 것과 같이 이 공정은 Rotary kiln 법에 의해 DUST를 무연탄으로 환원하여 재산화된 Zn 화합물을 전기집진기로 집진한후 Na₂CO₃로 중화처리한 다음에 여과 및 세척 탈염을 한 후에 전해채취법으로 아연을 시험 생산한 방법이다.

Fig 3은 일본의 한 공장의 공정도이며 이 방법은 DUST

Table 3. Treatment EAF DUST.

| Company | City/Country | Capacity t/y | Process |
|--------------------------|----------------------------|--------------|---------------|
| AESER.S.A | Bilbao, Spain | 80000 | waelz |
| Recytech SA | Fouquieres lez Iens France | 80000 | waelz |
| B.U.S Metall GmbH | Duisburg, Germany | 55000 | waelz |
| B.U.S Zinkrecycling | Freiberg, Germany | 45000 | waelz |
| Nuova Samim S.p.A | Ponte Nossa, Italy | 65000 | waelz |
| Europe | | 325000 | |
| Himeji Steel | Himeji, Japan | 50000 | waelz |
| Kaneko Trading | Sekijo | 40000 | Waelz |
| Mitsui Mining & Smelting | Miike | 100000 | Halt Shaft |
| Toho Zinc | Onahama | 50000 | Elec. Furn |
| Sotetsu | Aizu | 60000 | Waelz |
| Sumitomo Metal Mining | Shisaka | 60000 | Waelz |
| Japan | | 360000 | |
| Florida Steel | Jackson, Tennessee | 7000 | Tetronic |
| HRD | Palmerton, Pennsylvania | 245000 | Waelz |
| | Calumet, Illinois | 70000 | Waelz |
| | Rockwood, Tennessee | 80000 | Waelz |
| Laclede Steel | Alton, Illinois | 36000 | Elkem |
| North Star Steel | Beaumont, Texas | 27000 | Flame reactor |
| Nucor | Blytheville, Arkansas | 11000 | Tetronic |
| ZIA Technology | Caldwell, Texas | 27000 | Rotary Red. |
| USA | | 503000 | |

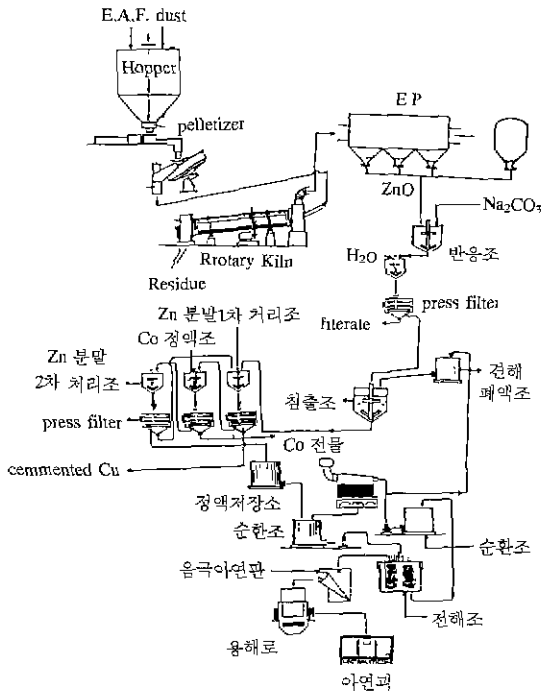


Fig. 2. KP-6455방법에 따른 전기로 dust 처리공정도.

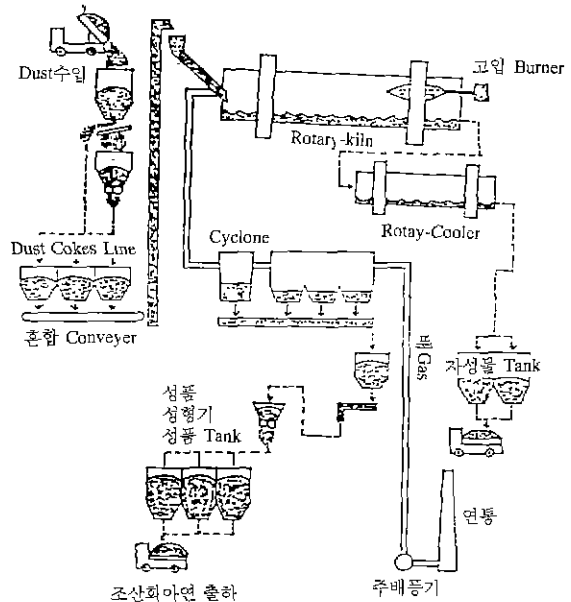


Fig. 3. Flow-sheet of Rotary-Kiln operation.

Table 4. Results of Rotary - Kiln operation.

| Element | EAF DUST (%) | | | | Residue (slag) (%) | | | | Crude Zinc Oxide (%) | | | |
|--------------------------------|--------------|----------|----------|-----------|--------------------|-------|---------|-----------|----------------------|-------|-----------|-----------|
| | KA | SSK | HIJ | BUS | KA | SSK | HIJ | BUS | KA | SSK | HIJ | BUS |
| Zn | 20~35 | 20~24 | 20~24 | 22~24 | 0.5~1.2 | 0.4 | 3~5 | 0.3~0.6 | 53~58 | 56.6 | 58~61 | 54~56 |
| Pb | 4~5 | 2~4 | 2~4 | 4~5 | 0.3 | 0.24 | 0.8~1.2 | 0.2~0.4 | 6.5 | 5.85 | 3~5 | 9~11 |
| Cd | 0.03~0.1 | 0.03~0.1 | 0.03~0.1 | 0.03~0.1 | <0.01 | - | <0.01 | - | 0.2 | 0.16 | 0.1~0.3 | 0.1~0.2 |
| Cu | 0.2~0.4 | 0.1~0.4 | 0.02~0.5 | 0.2~0.4 | | 0.32 | - | 0.3~0.5 | 0.05 | 0.07 | 0.01~0.05 | 0.03~0.04 |
| Sn | - | - | | 0.2~0.4 | | - | - | 0.1~0.2 | | - | - | 0.2~0.4 |
| As | - | - | | 0.04~0.08 | | <0.05 | <0.05 | 0.05~0.1 | | <0.05 | <0.05 | 0.01~0.02 |
| S | 1.8~2.2 | 0.3~0.7 | 0.34 | 1.8~2.2 | | 0.46 | 0.5~3 | 1.5~2.5 | | 0.74 | 0.2~0.5 | 1.4~1.8 |
| F | 0.2~0.5 | 0.2~2.4 | | 0.2~0.4 | | 0.39 | 0.5~1.5 | 0.1~0.2 | 0.4 | 0.57 | 0.1~0.2 | 0.4~0.8 |
| Cl ₂ | 2.0~6.5 | 3~7 | 5.0 | 1~2.5 | 0.5 | 0.51 | 0.5~1 | 0.03~0.05 | 9~11 | 9.9 | 8~11 | 2~4 |
| C | | 0.3~1.9 | 1.32 | 1~2 | | - | 3~7 | 5~10 | | - | - | 0.2~0.8 |
| Fe | 25~30 | 25~30 | 25~30 | 26~30 | 34~36 | 35.5 | 38~45 | 34~38 | | 0.2 | 0.1~0.3 | 3~4 |
| Mn | | | | 4~5 | | 5.51 | 3~4 | 5~6 | | - | - | 0.6~0.8 |
| CaO | | 1.2~4.0 | | 6~7 | 8~11 | 7.05 | 18~24 | 8~9 | | 0.07 | 0.1~0.3 | 0.6~0.8 |
| SiO ₂ | 3~6 | 2~5 | | 3~3.5 | 15.0 | 28.6 | 7~8 | 35~37 | | 0.04 | 0.05~0.15 | 0.5~0.7 |
| MgO | | 2~5 | | 2.5~3.0 | | 4.2 | 3~4 | 2~4 | | 0.04 | 0.01~0.03 | 0.4~0.5 |
| Al ₂ O ₃ | | 0.8~4.0 | | 0.4~0.5 | | 4.03 | 1~2 | 2.5~3.5 | | - | - | 0.1~0.15 |
| Na ₂ O | | 2.7~4.7 | | 1.5~1.9 | | 2.13 | 1~1.5 | 1.2~1.6 | | - | 3~5 | 2~2.5 |
| K ₂ O | | 3.0~4.8 | | 1.2~1.5 | | 0.42 | 0.3~1 | 0.7~0.9 | | - | 2~4 | 2~2.5 |

를 cokes로 환원하여 ZnO를 집진기로 집진한후에 Briquetting 해서 단광을 출하하는 공정이다.

이러한 Rotary kiln법에 의해서 DUST를 처리했을경우 몇개 공장의 조업결과를 Table 4에 제시하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 회수된 조산화 아연은 Zn 60%전후이고 Cl₂ 8~11%이며, residue 중 Fe 34~38%, SiO₂ 7~35%, CaO 7~24%의 넓은 폭으로 residue나 slag 형성을 하고 있음을 보여주고 있다. 이표에서 보는 바와 같이 어느나라에서나 EAF DUST를 처리하여 조산화 아연을 생산할 경우에는 Cl₂가 많이 함유되어 있으므로 탈염을 필히 하여야만 건식제련을 하는 전해채취법에 의해 아연을 제련할 수있다.

조산화 아연의 화학합물을 조사하기 위해서 X-선회절분석한 결과를 Fig. 4에 시도하였다. Fig. 4에서 보여준 바와 같이 조산화 아연중의 Pb는 Pb₃O₄·SO₄ 등의 화학물로 존재하고 Zn의 화학합물은 확인할수가 없었다. Zn의 산화물과 염화물들은 주로 비정질화되어 있는 것으로도 사료되나, 품위가 높은 조산화아연은 ZnO의 화학물도 형성된다 조산화아연을 Na₂CO₃와 반응시킨후 여과, 세척하고 건조한 다음 X-선회절 실험한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 보

Chemical Compositions of Crude Zinc Oxide.(Wt. %)

| Comp. | Fe | Zn | Pb | Cd | Cu | Cl | S | bal. |
|-------|-----|------|-----|------|------|------|-----|------|
| % | 1.2 | 54.0 | 9.3 | 0.01 | 0.04 | 13.0 | 0.6 | |

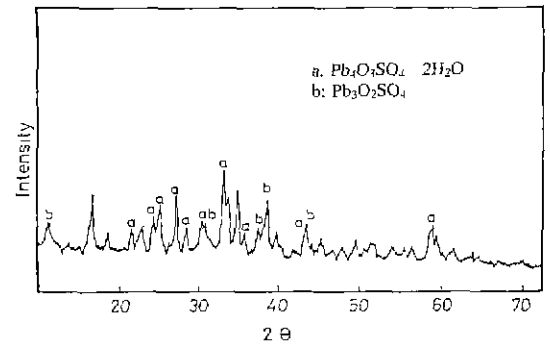


Fig. 4. X - ray diffraction analysis of crude zinc oxide.

는 바와 같이 중화하여 세척한 화학물은 4ZnO · CO₂ · 4H₂O와 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂의 화학물로 이루어짐을 알수있었다 이것을 다음 제 (11), (12), (13)과 같은 반응에 의해서 이루어 졌다고 생각한다.

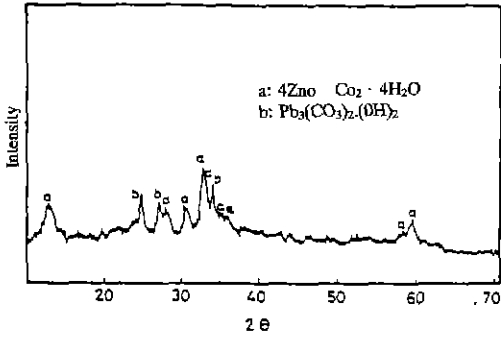


Fig. 5. X-ray diffraction analysis of filter cake after desalting treatment.

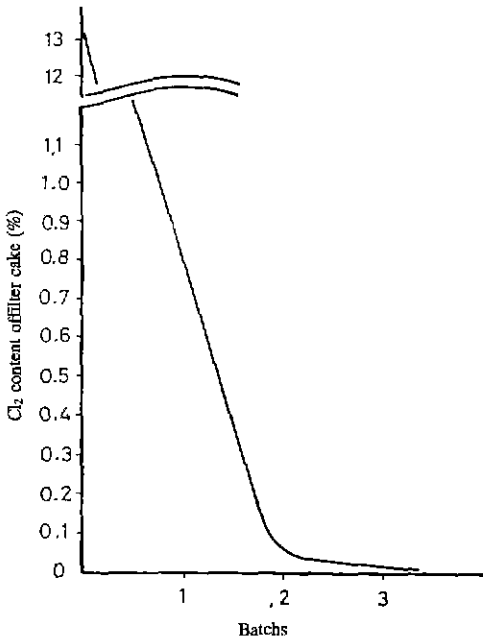
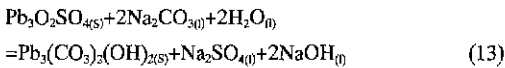
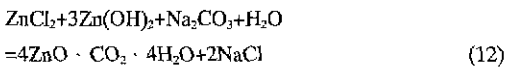
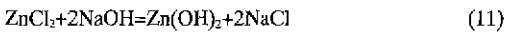


Fig. 6. Desalting result of the compound formed by neutralization reaction.



제(11), (12), (13)식에서 생성된 염은 여과 세척해서 제거한다. Fig. 6에 조산화아연과 Na_2CO_3 (1.3 mol)를 반응시킨 후 여과 후 물로 세척하고 Repulping한 후 여과세척하는 방법으로 3회 거듭한 실험결과를 도시하였다.

Fig 6에서 보는 바와 같이 Batch여과 세척시는 급격히 탈염이 되나 여과 세척 회수가 증가할수록 탈염속도는 서서히 감소되는 현상을 보였다.

본 실험에서는 Filter cake 중에 염소가 0.05%Cl 남았을때 까지 탈염할 수 있었다. 이렇게 탈염을 할 경우에는 cake중에 F는 약 0.02% 정도가 함유되어 있음을 알 수 있었다. 이렇게 탈염한 cake는 건식법을 쓰거나 전해채취법을 활용하여 금속아연을 제련할 수 있음을 밝혀준다.

4. Rotary kiln 법의 조업특성

Rotary kiln 법은 원통형이며 간단하고 내화벽돌은 chamotte벽돌, Alumina벽돌, 또는 Mg - Cr벽돌등으로 lining 해서 사용한다

환원제는 무연탄, 석탄, cokes, 폐 Tire및 폐고무건유탄, 폐활성탄등 다양하게 활용할수 있고, 연료도 경유, 중유, 매탄 gas, 폐유, 폐고무건유시 휘발성물질의 gas나 액체B.C유 등 다양하게 활용할수 있는 특징이 있다.

그리고 장입물은 그 형식에 구애받지 않는다. 가령 괴상, 구상, 분상등 관계가 없고 특히 특징적으로는 이들 장입물이 작업도중 비산되지 않도록 하기 위하여 제지공장의 폐제지pulp를 배합처리하면 더욱 효과를 얻을 수 있는 특징도 갖고 있다. EAF DUST와 폐 Tire 건유탄 및 제지공장의 폐pulp를 배합하여 환원실험한 결과 residue의 일 예를 photo. 1에 독일 B.U.S.회사의 Rotary kiln에서 배출된 residue와 일본의 HII 회사 Rotary kiln의 residue 및 폐tire건유탄 20%와 폐제지pulp 8.5%를 배합해서 환원소결한 residue를 서로 비교하기 위해서 photo. 2에 제시하였다.

photo. 1은 폐tire건유탄 20%, 제지공장의 폐제지pulp 8%를 DUST와 배합해서 1000°C에서 환원실험한 결과로서 residue는 다공성이 매우 좋으며 잔유한 Zn은 0.2%정도 잔유하고 있었다.

Photo. 2의 (a)는 DUST와 cokes만을 배합하여 1200°C에서 환원한 일본의 H 공장의 residue이고 photo. 2의 (b)는 DUST와 SiO_2 및 cokes를 배합하여 환원한 독일의 B공장 residue이며, photo. 2(C)는 실험해서 얻은 residue이다.

이들 residue의 화학분석 결과는 Table 4에 제시한 바와 같이 Zn이 0.3~5%정도 함유되어 있는 것을 보아 폐 tire를 건유한 건유탄으로 환원하여도 좋은 결과가 나올수 있음을 예시하여 주고 있다.

5. Rotary-kiln 조업의 약점

Rotary kiln으로 EAF DUST를 환원휘발제련을 할 경우

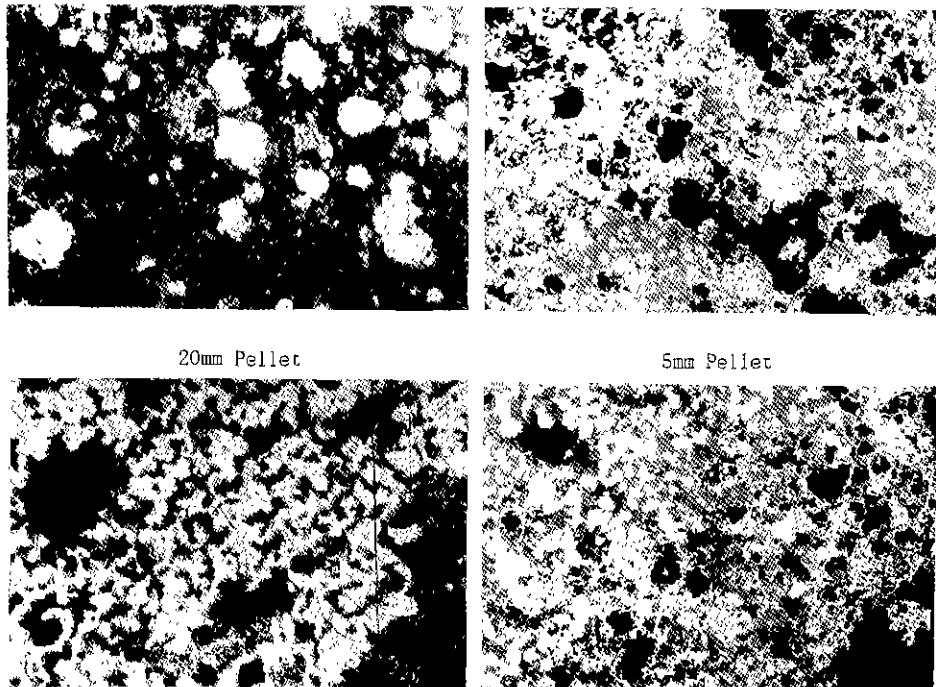


Photo. 1. Reduction residue of various pellet size.
(20% distilled C, 8.5% wasted pulp)

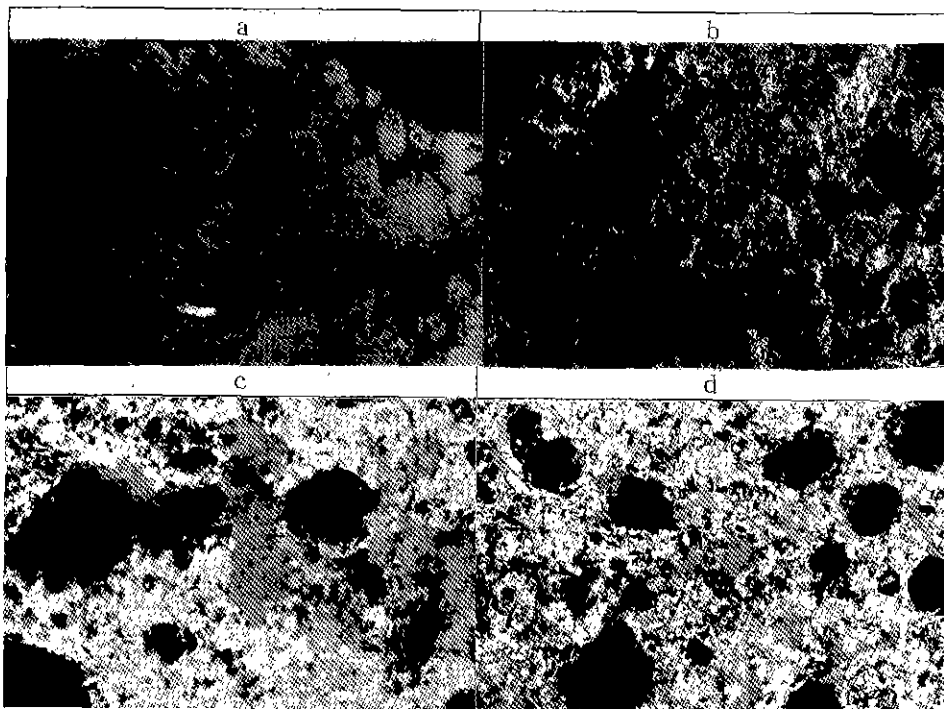


Photo. 2. Optical Micrographs of Reduction Residue (a) Japanese,
(b) Germany and (c), (d) Test sample (20% carbon, 85% pulp)

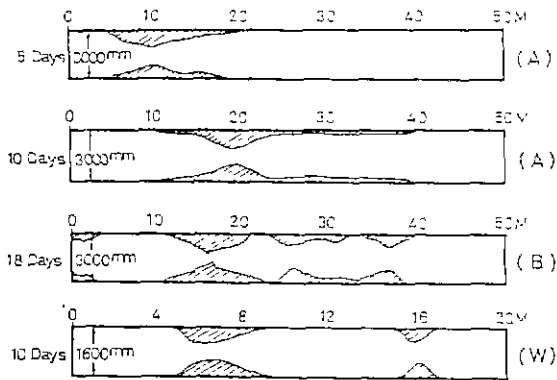


Fig. 7. Wall accretion in rotary kiln.

작업중 노피(Wall accretion)가 생성되는 것인데, 이것은 조업방법에 따라 노피생성빈도에 차이가 있다. 현재 독일, 일본 등 선진국에서 실행하고 있는 조업일수는 80~90일간 연속조업하고 노보수한 다음 조업하고 있는 실정이며, 노피생성이 kiln을 lining 한 내화벽돌에 큰 영향을 받지 않는 것 같다. (다만 용융제련하는 경우를 제외함) 그러나 조업기술이 확립되기 이전에는 Fig. 7에 도시한 바와 같이 노내에 노피가 생성되어 연속조업일수가 5~18일에 중단하고 보수하는 경우도 있었다. 노내에 노피(wall accretion)가 심하게 발생되면 조업을 중단하고 냉각후에 화약발파법으로 노피

를 제거하는 어려움이 있다. 이 노피생성은 장입물의 영향, 제련온도, 용점이 낮은 염화물의 영향, 장입물의 진행속도 등 여러 인자에 의해 생성되는 것으로 생각된다.

6. 맺음말

우리나라 아크전기로제강시에 발생하는 분진은 물에 용해될수 있는 $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$ 등의 염화물이 다량함유되어 있으므로 금속염중의 염소를 무해한 소금 ($NaCl$)으로 바꾸어 주고 염소와 화학되어 있는 금속이온은 금속의 산화물이나 금속으로 회수하여야만, 공해도 제거 내지는 방지되고 자연환경을 보존하게 되며, 아울러 금속자원의 Recycling에 의한 막대한 효과를 얻을 수 있을 것이다. EAF DUST는 전기로법, 프라즈마법, 로타리 킬른법등 어떠한 제련법을 쓰더라도 생산된 조산화 아연중에 염소가 약 10% Cl_2 정도 함유되어 있으므로 이것은 필히 탈염처리하는 기술이 확립되어야 한다. 탈염처리가 잘 된것은 건식이나, 습식전해체취제련법에 의해 아연을 제련할 수가 있다.

현재 우리나라에서 분진으로 연간 폐기되는 Zn의 함량은 약 4만톤, 금액으로는 4백 4십억이상 손실되고 있는 셈이다. 이들 분진으로 인해 생태계 파괴는 얼마나 될지, 의문을 남긴다.