

Plasma를 이용한 EAF Dust의 처리 기술

신 형 기

산업과학기술연구소

1. 서 론

전기로 제강업계의 증설에 따라 EAF dust의 발생량은 점증하고 있으며, 한편 국내외적으로 환경오염에 대한 규제가 강화되는 시점에서 EAF dust의 처리문제는 모든 제강업계의 주요한 관심사로 부각되고 있다. 기존의 EAF dust 처리 기술은 유해 물질을 무해화하여 매립하는 것을 기본으로 하여 발전하여 왔다. 그러나 자원이 부족하고 매립지의 여건이 원활하지 못한 국내 사정은 EAF dust를 처리 대상을 보다는 유가금속을 회수할 수 있는 원료로써 고려하는 것으로 정책 방향이 선회되고 있는 실정이다.

현재 전세계적으로 Dust의 처리에 관한 연구는 유가금속으로 회수하는 방향으로 초점을 맞추어 진행되고 있다. EAF dust중 Zn 과 Fe를 회수하는 공정은 plasma를 이용하는 방법으로 SCANDUST, Hi-Plas, Tetronics 방법 등이 있으며, DC 또는 AC Arc를 이용하는 공정들도 연구 중에 있다. 이중 SCANDUST는 상업화단계에 이르러 있으며, 그 외의 공정들은 연구 단계에 있다.

EAF dust를 처리하는 경우 통상의 plasma 를 사용하면 반응기 상부로의 열 방산 량이 많아 분체를 직접 처리하는 데는 유리하지만, melt 내부로의 열 유입량이 적고 반응기 자체 및 배가스 현열로 소비되는 열량이 과다하여 실제 환원반응 및 용탕반응에 소비되는 열량이 적어지는 단점이 있다.

또한 scrap melting에 주로 사용되는 DC 혹은 AC arc로는 melt로의 열전효과가 우수하여 scrap등의 용해에는 우월한 효과를 나타낸다. 반면 노 상부로의 열 방산효과가 극히 낮으므로 EAF dust와 같은 분체의 경우에는 분위기 중에서 직접환원이 곤란하고 단광의 제조와 같은 사전 처리가 수반되어야 하는 단점이 있어 2차 dust 발생량이 많아진다.

그러나 상기 두 방법상의 장단점을 서로 보완하기 위하여 Plasma Gun을 단순화하고 Plasma Flame의 길이를 제어하여 용탕과 노 상부로의 열 분배를 제어할 경우 EAF dust 같은 미분체를 사전처리 없이 환원 용융 및 휘발금속을 회수 처리하는 것이 가능하기 때문에 Extended Arc Plasma

system은 매우 효율적으로 EAF dust를 처리할 수 있다. 본고에서는 당 연구소에서 개발한 1 MW Extended Arc plasma System의 특성 과 함께 Plasma Furnace내에서의 EAF dust용융 및 환원 실험 결과에 대하여 중점적으로 설명한다.

2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1에 본 연구에서 사용된 Extended Arc Plasma Furnace의 개략도를 나타내었다. 로는 당 연구소에서 직접 제작한 것으로 Hollow Type Cathode에 의한 Ar, N₂ Plasma 발생 system으로써 최대 전기용량이 1 MW이며 최대 처리용량은 연간 3000 ton이다. Plasma Length는 최대 350 mm 이다.

실험 장치는 크게 로 본체, 전원 공급 장치, 부대설비로 대별된다. 로 본체는 hollow type graphic cathode 및 steel casing anode로 구성되어 상호간의 arc 방전에 의하여 Plasma를 발생시킨다. 전원공급장치는 교류를 직류로 변환하는 rectifier 와 전화를 위한 고주파 ignitor 및 전류의 역류를 방지하는 reactor 등으로 구성하였다. 부대설비로는 EAF dust중 휘발하는 Zn을 포집하는 Pb condenser, 최고 분당 25 kg의 분체원료를 장입 할 수 있는 screw type feeding system 및 2차 연소기, bag-filter로 구성된 배가스 처리 설비가 있다.

anode 보호를 위하여 전해철을 장입하고, 일정 전류 하에서 Plasma 를 발생시킨 후 직류 전류 상태에서 전해철을 용해하여 종탕(seed melt)을 형성시키고 로내를 소정의 온도로 예열하였다. 환원용 분 coke 및 slag 조성제어용 flux와 소정의 비로 혼합된 원료는 S-screw feeder를 통하여 일정한 속도로 로내에 장입하였다. 장입과 동시에 용융 및 환원이 일어나 Fe성분은 종탕으로 들어가고 그의 맥석성분은 slag 화한다. 이때 환원된 금속Zn 및 Pb는 배가스와 함께 Pb splashing condenser로 이동하여 Pb mist와 온도조건에 의하여 응축된다. 장입이 완료된 후 용탕의 온도를 보상하기 위하여 10분간 후 반응 시간을 부여한 후 출탕구를 개방하여 출탕 슬래그와 용탕을 회수 하였다.

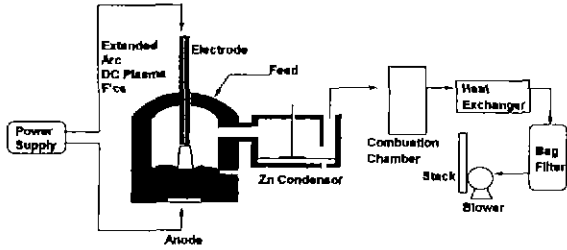


Fig. 1. Schematic Diagram of RIST Extended Arc plasma F'ce System.

Table 1. Chemical composition of a EAF dust.

| | SiO ₂ | ZnO | Na | K | T.Fe | CaO | MgO | Pb | Al ₂ O ₃ |
|-----|------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|--------------------------------|
| A-1 | 3.67 | 35.60 | 1.92 | 2.13 | 21.03 | 4.91 | 1.78 | 3.97 | 0.79 |
| A-2 | 3.30 | 25.39 | 1.43 | 1.71 | 29.25 | 7.70 | 1.47 | 2.80 | 0.80 |
| A-3 | 3.77 | 27.82 | 1.53 | 2.11 | 30.33 | 2.82 | 1.02 | 3.43 | 0.70 |

원료는 환원용 Coke의 경우 Fe성분은 Fe3%까지. Zn산화물은 금속 Zn까지 환원되는데 필요한 당량을 계산하여 110%를 기준으로 첨가하였으며, 염기도는 1.7을 기준으로 하여 flux를 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EAF Dust의 특성

전기로 제강시 발생하는 dust의 성분은 각 제강사별로 서로 다르며, 같은 전기로의 경우에도 제조 강종, 사용하는 scrap의 품질 및 발생 시점에 따라 서로 차이가 있으므로 분석된 성분치를 대표값으로 인정하기는 어렵다. 그러나 한 시점에서 사용하는 원료로써 성분치는 환원제의 배합 및 slag의 성분 조정을 위하여 필요하다. Table 1에 본 연구에 사용된 dust의 성분을 나타내었다.

국내 A제강사의 서로 다른 집진기에서 채취한 시료를 분석한 것으로 대체로 ZnO의 함유율이 25% 이상으로 높은 편이며, ZnO와 Fe의 합이 55% 정도로 ZnO의 함량 변화에 무관하게 거의 동일함을 알 수 있다. 용해시 slag의 염기도를 결정하는 인자인 SiO₂와 CaO의 경우, CaO값이 변동이 아주 크게 나타나고 있어 원료의 사전 혼합시 염기도의 조정을 위하여 투입되는 flux량의 변동이 커야 함을 알 수 있다. 한편 alkali 성분인 Na와 K는 각각 2% 내외로 존재하여 그리 높게 나타나고 있지는 않다.

EAF dust의 bulk density는 1.58로 낮은 값을 나타내어 이동 및 저장시 비교적 넓은 공간이 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 2에 본 실험에 사용된 A-3 EAF dust의 X선회절분석 결과를 나타내었다.

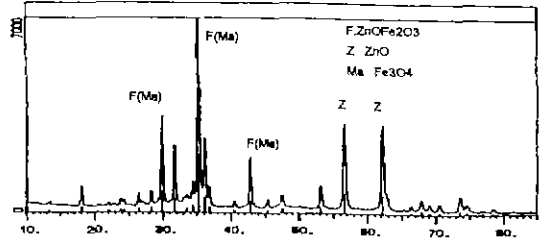


Fig. 2. XRD Patterns of A-3 EAF Dust.

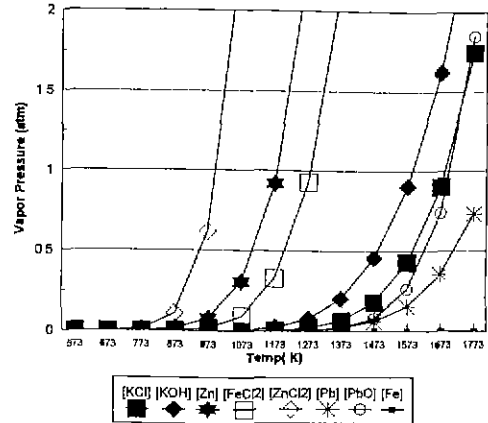


Fig. 3. Vapor Pressure of Metals and Chlorides.

주구성상은 ZnO Fe₃O₄의 franklinite였으며, 약간의 ZnO가 혼재하고 있음을 알 수 있다. 일부 magnetite(Fe₃O₄) peak가 관찰되기도 하지만 Franklinit과 같은 spinel구조로써 Peak가 중첩되므로 존재를 확인하기는 어렵다.

Fig 3에 EAF dust를 고온에서 반응시 발생할 가능한 물질들의 증기압을 나타내었다. Plasma f'ce 내부 분위기는 강환원성이므로 산화물의 존재 가능성은 없으나, dust성분 자체에 존재하는 Alkali 성분 및 Cl성분에 의하여 Alkali 화합물 또는 염화물로 존재할 가능성이 있다. 발생이 예상되는 성분중 가장 증기압이 높은 것은 ZnCl₂이며, Zn, FeCl₂의 순이다. 비교적 염화물의 증기압이 높으며, Zn 회수를 위해 사용하는 Pb의 증기압은 다른 성분에 비하여 낮음을 알 수 있다. Fe의 경우 증기압은 거의 무시할 수준이나 염화물 상태로 휘발 가능성이 있다. 또한 Pb의 경우 금속 Pb보다 산화물의 증기압이 높아 산화 상태에서 휘발할 가능성이 있다.

3.2 Extended arc Plasma F'ce의 특성

현재 Zn을 금속 상태로 회수하는 Pb Splashing condenser를 보완하는 단계에 있으므로 Zn은 bagfilter를 이용하여 산화물 상태로 회수하고 노내에서의 용융 및 환원

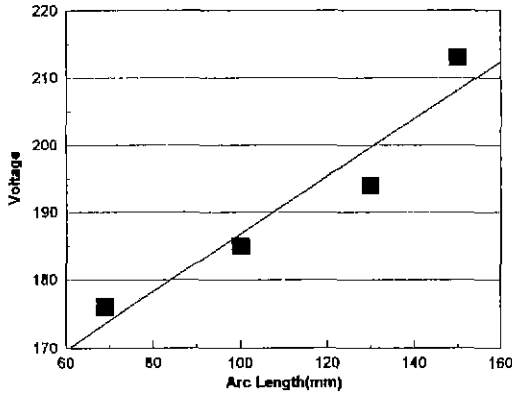


Fig. 4. Relationship between Arc Length and Voltage.

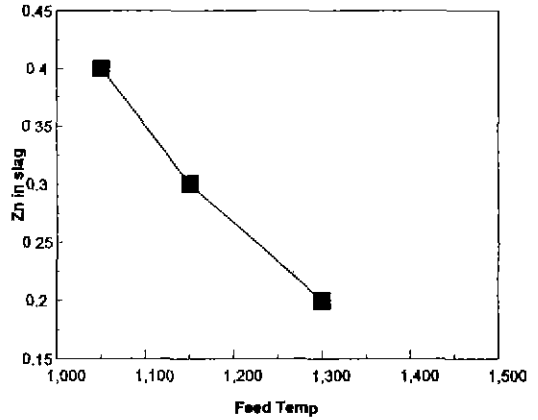


Fig. 6. Effect of Feeding Temperature on Reactivity of Zn.

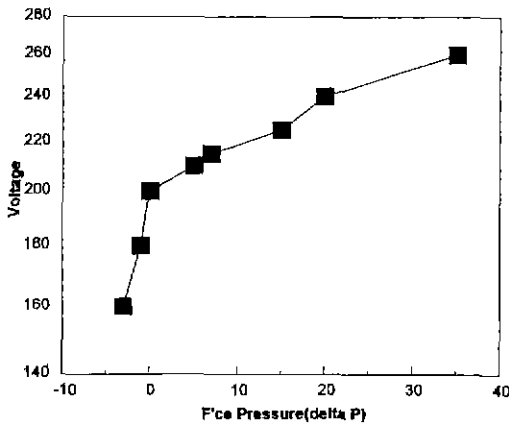


Fig. 5. Relationship between F'ce Pressure and Voltage

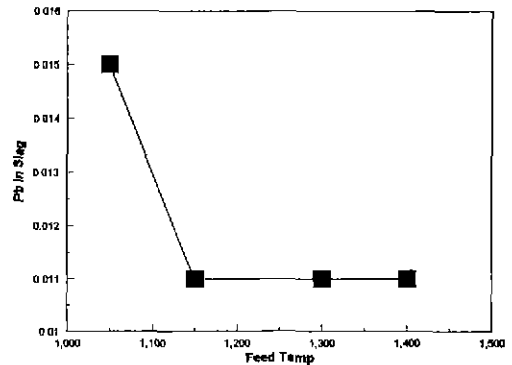


Fig. 7. Effect of Feeding Temperature on Reactivity of Pb.

반응에 대하여 연구를 진행 중이며 본 고에서는 용탕반응에 대해서만 설명한다.

일반적으로 Plasma나 arc fce의 경우 일정 전류하에서 전압은 arc 길이에 비례하는 것으로 알려져 있으나, 노의 특성 및 원료 조건에 따라 비례계수의 차이가 있다.

Fig. 4 에 arc length와 전압의 상관관계를 나타내었다. arc length가 증가함에 따라서 전압은 적선적으로 비례관계에 있음을 알 수 있다. 로 내부로의 피기의 침입을 억제하고 분체 원료의 노내 반응을 원활하게 하기 위하여 노압의 제어는 노의 특성 면에서 중요한 인자이다. 노압에 따라서 plasma의 cathode와 anode 사이의 저항치에 차이가 생기므로 일정 전류하에서 투입되는 전압의 변동을 유발한다. Fig. 5에 대기압과 노내압의 차이를 나타내는 ΔP 와 전압의 관계를 나타내었다. 전체적으로 고압이 될수록 전압은 증가하는 경향을 보여 주고 있으며, 대기압과의 압력 차이가 없는 $\Delta P=0$ 을 중심으로 기울기가 서로 다를 수 있다.

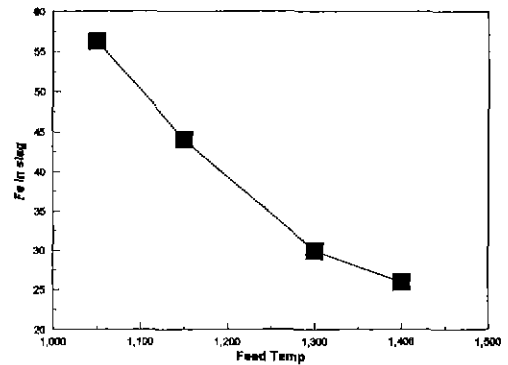


Fig. 8. Effect of Feeding Temperature on Reactivity of Fe.

수 있다.

즉 노내 압력이 높을수록 단위시간당 투입되는 전력의 양이 많아지므로 반응에 투입되는 열량이 많아져서 반응 속도를 빠르게 하는 장점이 있으며, 대기압보다 낮은 경우

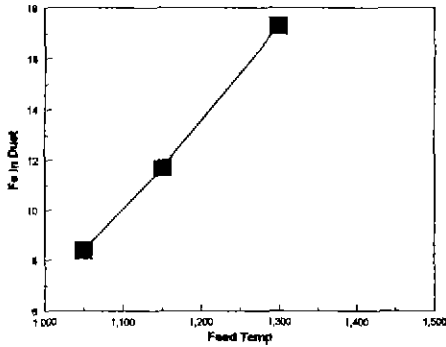


Fig. 9 Effect of Feeding Temperature on Volatility of Fe.

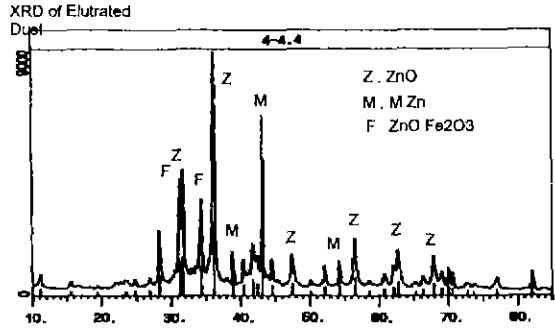


Fig. 10. XRD Patterns of Dust, ZnO.

Table 2. Chemical composition of condensed dust by bag-filter.

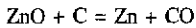
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | ZnO | T.Fe | FeO | CaO | MgO | Na | K | Pb | Cd |
|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1.12 | 0.22 | 58.94 | 6.97 | 8.34 | 1.60 | 0.35 | 2.12 | 3.41 | 5.38 | 0.16 |

에는 외기의 유입에 따라 노내 분위기 유지가 어려워지고 전력의 투입이 적어지는 단점이 있다. 노내압력이 증가할수록 전력의 투입이 증대되기는 하지만 밀폐형인 본 system의 상황에서 노의 기밀 유지가 어려워지는 문제가 있으므로 조업 시 노의 압력은 20 mmAq가 가장 적절 할 것으로 판단 된다.

3.3 장입 온도가 EAF dust의 반응에 미치는 영향

Extended Arc Plasma Fce에서 EAF dust를 처리 할 경우 금속성분은 분체원료가 노내로 낙하하면서 CO에 의하여 환원되거나, 용탕표면에서 산화물 상태로 용해된 후 slag-metal reaction에 의하여 환원된다.

Zn 산화물의 환원반응을 아래의 식으로 나타낼 경우



total pressure를 1 atm이라면 CO 와 Zn의 partial pressure가 각각 0.5 atm이며, 이때 zn의 환원온도 및 휘발 온도는 각각 897°C와 840°C 로써 휘발온도가 환원온도에 비하여 낮아 환원 즉시 휘발됨을 알 수 있다.

따라서 노내 분위기 온도는 분체 원료가 용탕으로 낙하되는 과정에서의 환원 및 용탕의 기본 조건이 됨을 알 수 있다. Fig. 6, 7, 8에 장입시 노내 온도변화에 따른 금속 성분의 반응율의 변화를 slag중 잔류량으로 나타내었다. slag중의 Zn양은 온도의 증가에 따라 감소하며, 1050°C에서 0.4% 이하로 존재하며, 1300°C에서는 0.17% 정도로 아주 낮게 존재하여 반응율이 아주 높음을 알 수 있다. Pb는 slag중에 미량으로 존재하며, 1150°C이상에서는 0.01% 정도로 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 1050°C에서도 Pb

의 slag중의 잔류량은 0.015% 정도로 낮아서 Pb성분의 휘발제거는 아주 용이 함을 알 수 있다. 이는 Fig. 3의 증기압 곡선에서 알 수 있듯이 Pb는 산화물의 증기압이 금속상태의 증기압보다 높기 때문이다. 즉 장입후 낙하상태에서 환원되기 이전에 이미 산화물 상태에서 휘발되기 때문이다. 장입온도의 변화에 따른 slag중의 Fe성분의 함유량(Fig. 8) 역시 온도의 증가에 따라서 감소하는 것을 알 수 있다. 장입온도가 높은 경우 Fe의 환원율이 높아져 slag중의 Fe 성분의 분율이 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에 bag-filter에서 회수된 Zn 산화물 중 Fe의 함량을 나타내었다. 장입온도가 증가됨에 따라서 반응에 의하여 환원 및 휘발되어 Zn과 함께 산화물로 bag-filter에 응축된 Fe의 양은 증가한다. 따라서 반응온도의 증가는 slag중 zn, Pb의 제거를 쉽게하는 효과는 있으나 Zn과 함께 휘발되는 Fe의 양의 증대에 의한 금속 Fe의 회수율을 저하하는 단점이 있으므로 장입온도의 선택은 중요하다.

1100°C에서 반응하여 회수된 Zn 의 화학분석치와 X선 회절분석결과를 Table 과 Fig. 10에 각각 나타내었다. 대부분 ZnO로 존재하며 alkali성분이 함께 공존하고 있음을 알 수 있다. 또한 SiO2등 비휘발성 물질의 혼재로부터 dust의 비산량도 적지않았음을 알 수 있다.

4. 결 론

Extended Arc Plasma Fce에 의한 EAF dust의 처리공정에 대한 연구가 현재 진행 중이며 금속성분의 노내 환원 및 휘발의 측면에서 매우 효율적이었다. 향후 Zn splashing condenser의 보완에 의하여 Zn의 금속으로의 회수를 포함

한 공정의 개발을 기할 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. D.W. Hopkins : Physical Chemistry and Metal Extraction,

J. Garnet miller ltd. LONDON

2. Charies J.Labee : Electric arc fce dust symposium, Iron and steel Enginecr, 61 - 64 (1990. Jan)

3. Ann M. Hagn : Mineralogical Characteristics of Electric arc Fce dusts JOM, 28 - 30 (1991, April)

學會誌 投稿 案内

| 種 類 | 內 容 |
|----------|--|
| 論 說 | 提案, 意見, 批判, 時評 |
| 展望, 解説 | 現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review |
| 技術報告 | 實際的인 試驗, 調査의 報告 |
| 技術, 行政情報 | 價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다. |
| 見聞記 | 國際會議의 報告, 國內外의 研究 機關의 見學記 등 |
| 書 評 | |
| 談話室 | 會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 階霜등 |
| Group 紹介 | 企業, 研究機關, 大學 등의 紹介 |
| 研究論文 | Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 과 適當하다고 보여지는 것 |

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.