

## Romelt법에 의한 E.A.F. dust의 처리기술

박 현 서

삼성 중공업(주) 중앙연구소

### 1. 서 론

철을 제조하는 공정은 크게 두종류로 구분되는데

- (1) 철광석으로부터 직접 용선을 제조하여 강을 만드는 일반 제철소 공정법,
- (2) 사용되어진 고철을 용해하여 강을 제조하는 전기로법의 방법이 있다.

첫번째, 공정은 두차례에 걸친 석유과동과 저질화, 고로용 coke의 제조원가 상승문제등이 대두되면서 고로(blast furnace)조업에 대응할 수 있는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이를 대표할 수 있는 제선법으로서 철광석을 직접 용융환원하여 용선을 제조하는 용융환원법이다.

용융환원법은 고로법에서 철광석과 coke, flux등을 노장으로 부터 장입하여 노내에서 철광석을 환원하여 용선을 제조하는 방법과는 달리 열원으로써는 일반 무연탄과 O<sub>2</sub> 또는 전기 energy를 사용하여 철광석(분진 또는 피상)을 직접 용융환원에 의해 용선을 얻는 방법이다.

따라서 고로법에 비해 cokes의 제조설비, 철광석의 사전처리설비등이 필요없으며 소규모장치로써 조업은 경기변동 중 철의 수요와 공급을 적절하게 조정할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이러한 이유때문에 용융환원 기술개발에 대한 연구가 선진제철국에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

현재 상용화되고 있는 용융환원법으로써는 오스트리아에서 개발한 Corex법이 용선 ase로 30만 ton규모로 설치하여 가동중이며 POSCO에서는 같은 process를 60만 ton 용선규모로 확장하여 1993년 부터 설비공사에 착수하였다.

이외에는 DIOS법, Elred법, Inred법, Plasmasmelt법, Coin법, CIG법, SC법, MIP법, 가와사끼법, BSC법, Combismelt법등이 pilot plant규모로 연구를 계속하고 있으나 실용화 규모까지는 많은 문제점을 가지고 있다.

두번째, 전기로 제강법은 전기energy를 이용하여 강을 제조하는 것으로 전기 양도체인 전극에 전류를 통함으로써 발생하는 arc열에 의하여 고철을 용해하는 방법과 용해로 주위에 감은 coil에 전류를 통하여 발생하는 유도전류에 의한 저항열로 고철을 용해하는 두가지 방법이 있다.

따라서 전기로에서 energy원이 전기이기 때문에 전기로

공정에서는 이와같은 많은 전기energy를 줄이기 위해 1) foaming slag을 이용하는 방법, 2) 로저 전극내화물의 개조방법, 3) 반응교반력 향상을 위해 로저 gas 취입방법등 많은 연구가 진행되고 있다.

현재 상기 두가지 방법에 의해서 생산되는 국내 철강 생산능력은 3000만 ton이상에 달하며 이중 고철을 주원료로 하는 전기로 제강업체의 생산비중은 30% 수준이다.

철강제품의 고품질화에 따른 특수원소의 첨가와 철강제품의 산화를 방지하기 위한 Zn 도금화등의 특수처리등으로 인하여 발생하는 고철 scrap의 처리가 더욱더 어려워지고 있는 상황이며, 용해과정에서 발생하는 전기로 분진의 발생량의 증가 및 이에 함유된 원소중 환경에 치명적인 오염이 되고 있는 실정이다.

상업 전기로 분진의 용해방법에 따라 다소의 변화는 있으나 제강 ton당 약 1.2~2.0% 정도 발생하고 있으며 국내에서는 총발생량은 약 12~15만 ton 규모이다.

이와같이 발생하는 전기로 분진은 현재까지는 국내에서 특별한 방법없이 매립등 방법으로 처리되어 왔으나 현재에는 환경오염의 심각성 문제등 어려움을 겪고 있다. 그러므로 처리방법의 연구가 개발되지 않으면 안된다.

예를들면

미국 내무성의 전기로에서 발생하는 분진의 특성보고에 의하면 미국내 32개 전기로업체에서 발생하는 분진중 29개 업체에서 발생하는 EP 독성 test에서 dust가 환경기준치를 10배이상 상회하는 결과가 나왔으며 이에 따라 분진의 처리규정이 엄격하게 되고 있는 실정이다.

현재 분진중에 함유된 Zn, Pb 성분을 회수하는 system으로 진행되고 있는데 이에 대표적인 공법은 plasma열을 이용하는 Plasma법, 전기로를 이용하는 HES법, Waelz법, 용융환원을 이용하는 Romelt법등이 있다.

본 연구에서는 상기 4가지 공법중 용융환원을 이용하여 용선을 제조하는 Romelt법에 관해서 기술하고자 한다

### 2. Romelt Process의 조업 특성

이 설비의 특성은 전기로 분진및 철합유 dust로부터 용융

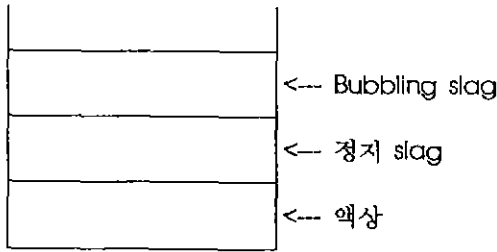


Fig. 1. Slag layer formation for melting zone

Table 1. Input materials and supply condition for Romelt Process

내 용	장 입 조 건
O <sub>2</sub>	600~800 Nm <sup>3</sup> /T-HM
Coal	650~900 kg/T-HM
수분	<20%
장입입도	10 mm이하 분진 (2~4 mm가 최적)
Fe 함량	20%이상
용수	10 m/T-HM
정격 소모량	40 kwh/T-HM
Flux	1~2 ton/h (CaO)
초기 용융slag	선철제조시 slag형성
초기 metal조성	선철제조시 metal형성

과 환원과정을 통하여 ferrocarron 중간 생성물 용선을 만드는 방법에 대한 것으로 Fe함유물, 고체 C연료, O<sub>2</sub> 함유 가스간의 상호작용시 heat-mass transfer 과정을 강화하며 연료소모를 적게하고 Fe함유물에서 보다많은 양의 Fe와 집진기로부터 농축 Zn 산화물을 회수하는 데에 있다.

이러한 목적을 달성하기 위해서는 Fe함유물, 탄소(carbon), 산소함유가스를 공급하여 이들 반응을 동시에 일어나도록 하는것으로 O<sub>2</sub> 함유 gas의 O<sub>2</sub>가 연료일부와 산화반응하여 용해열을 발생시키며 남아있는 탄소에 금속 산화물을 환원하는 것이다. 이때 O<sub>2</sub> 함유 gas는 slag melt 표면아래로 공급하여 bubbling 시키므로서 gas에 의해 bubbling되는 지역과 정지구역등 Fig. 1과 같이 3구역으로 나뉜다.

고체 연료는 용탕부피의 0.5~50% 정도의 양으로 장입한다. 이와 함께 원료도 장입되므로서 산소가스, 원료, 연료가 상호반응하여 로의 하부구역에서 액체 slag가 형성되어 slag층이 형성되며 액상의 metal drop는 slag층을 통과하여 ferrocarron 중간생성물을 만들어낸다.

즉 slag와 액상 금속을 분리 추출해 낼수가 있다. Romelt process의 heat-mass balance을 위한 장입물의 종류 및 공급조건을 Table 1에 나타내었다.

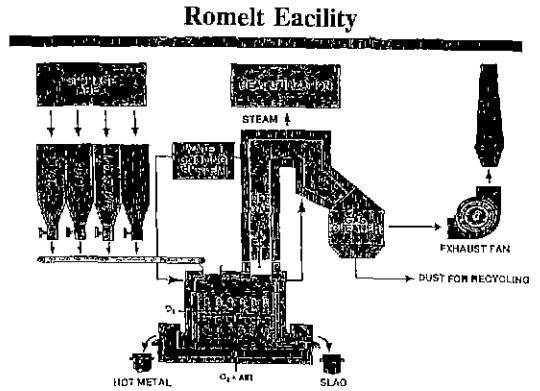


Fig. 2. Romelt Process

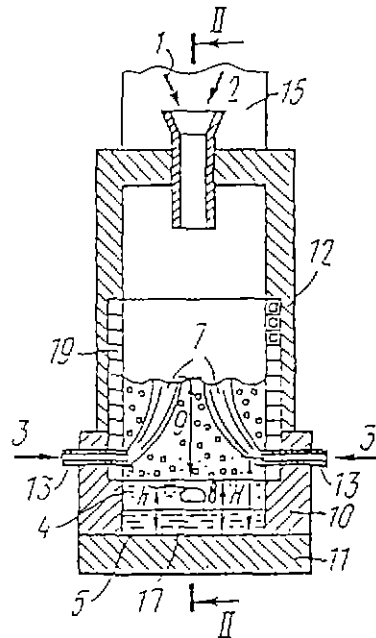


Fig. 3. Vertical cross section of Romelt furnace.

### 3. Furnace의 설비 특성

Fig. 2는 Romelt 용해로의 전체 System 구성도이며 Fig. 3에서는 용해로의 단면을 도시하고 있다

- (1) Fe성분을 함유한 원료
- (2) 고체 carbon 원료
- (3) O<sub>2</sub> 함유 gas
- (4) slag 층
- (5) ferrocarron 중간생성물 층
- (8) lower zone · slag층(4)과 ferrocarron 중간생성물층 (5)으로 형성됨

- (9) upper zone : 용탕 부피의 0.5~50%정도로 연료를 공급한다.
- (10) melting pot : 수평 단면이 직사각형임.
- (13) tuyere melting pot 모서리의 긴쪽 벽면에 용탕면 아래위로 한줄로 배열되어 있어 O<sub>2</sub> gas를 공급한다. 이때 2개의 melting zone이 형성된다.
- (14) nozzle
- (17) slag 배출구 : Melting pot의 짧은쪽 벽면에 위치한다.
- (18) ferroc carbon 중간생성물 배출구 : melting pot의 짧은쪽 벽면에 위치하며 slag 배출구의 반대편에 위치한다.

Fig. 2,3 에서 보는 바와 같이

melting pot는 hearth와 stack으로 이루어져 있으며 이 stack에는 melting pot에 ferro-C 중간 생성물과 고체 C 연료를 공급하는 장치 1개 이상 부착되어 있다. 이 공급장치는 stack상부에 위치 하며 melting pot벽에 slag discharge channel을 갖는 melting pot에 O<sub>2</sub> 함유 gas공급을 위한 nozzle을 갖는 tuyere가 있다. ferro-C 중간 생성물의 배출을 위한 channel은 tuyere 위치 아래에 있는 melting pot 하부에 있다.

공정 gas제거위한 장치는 stack상부에 위치한다. 여기서 melting pot와 stack의 수평단면은 rectangular형으로 tuyere는 melting pot의 긴 쪽벽 상부에 설치되어 있다. slag discharge channel과 ferro-C 중간생성물 제거를 위한 channel은 melting pot의 작은 쪽벽에 만들어져 있다.

tuyere설치위치에서 melting pot 수평단면적과 tuyere outlet orifice의 총면적 간의 비는 300~10,000 이며 중간생성물 제거위한 Channel의 아래쪽 boundary에서 slag discharge channel의 위쪽 boundary까지의 거리는 중간생성물 discharge channel의 lower boundary에서 tuyere 설치 위치까지의 거리의 0.3~0.75정도가 된다.

melting pot와 stack의 수평단면적이 rectangular형인 것과 tuyere가 긴 쪽벽에 서로 마주보며 배열되어 있는 것은 melting pot의 교반상태를 양호하게 하는 조건이 될수 있다. 또한 일정한 폭에 길이를 증가시키지만 하면 용해로의 용량을 쉽게 증가시킬수 있다.

교반이 잘되면 solid C 연료의 산화 가속화, Fe 함유물의 melting 가속과 slag내 metal oxide의 환원을 가속화 시키게 된다.

melting pot상부에 tuyere를 위치시키면 melting pot 하부에 quiescent melt zone을 만들어 준다.

nozzle을 갖고있는 tuyere의 높이에서 melting pot의 수평 단면적과 nozzle outlet orifice의 총면적간의 비가 10,000을 초과하게 되면 bubbling 강도가 낮아지게 되거나 tuyere의 수행능력을 손상하거나 전력비를 상승시키는 O<sub>2</sub> 함유 gas의 과도하게 높은 공급속도나 압력이 필요하게 되는 결과를 낳는다.

비율이 300이하가 되면 용탕에 oxidizing zone이 크게 형성되어 환원속도를 줄이거나 용탕속으로 O<sub>2</sub> 함유 gas의 배출속도가 낮아지는데 기인하여 용탕이 nozzle로 넘칠 위험성이 있으므로 적당하지 못하다.

melting pot의 짧은 벽쪽에 통로가 배치되어 있고 중간생성물 배출통로의 바닥과 slag배출통로의 상부면까지의 거리를 조정하면 금속과 slag를 적합하게 분리할 수 있으며 고체 C연료와 metal의 손실을 방지한다. 이것은 금속추출량을 증가시키며 고체 C연료의 소모를 줄여준다.

금속 배출통로의 바닥면과 slag 배출통로의 상부벽간의 거리가 금속배출통로의 바닥에서부터 tuyere 설치높이까지의 거리의 0.3배이하가 되면 slag 배출통로는 금속층 직상에 설치되는 셈이 된다. 이렇게 되면 금속층위에 느리게 교체될수 있는 slag층이 없어지게 되므로 상부 bubbled zone에서의 slag의 화학조성의 안정성이 떨어진다. 그러나 거리의 비가 0.75배 이상이 되면 고체 C입자와 metal drop이 slag와 같이 이동하여 고체 C연료의 소모량을 증가시키며 용해로의 output을 감소시킨다.

위에서 열거한 모든 인자들을 적절히 취하면 연료소모량을 줄이면서 원료로부터 보다 많은 양의 금속을 추출해 낼 수 있다.

refractory 소모와 용해로의 중간 보수기간을 줄이기 위해서는 melting pot상부와 stack은 냉각시켜야 한다. 이렇게 하면 냉각전 표면이 slag crust로 덮이게 되어 열손실이 줄어들게 된다.

tuyere는 melting pot의 냉각부에 설치하는 것이 좋는데 그 이유로 고체연료입자와 Fe함유물질이 심하게 움직여 로 벽을 벗어내기 때문이다.

용해로는 slag discharge hole을 갖는 slag precipitation(이하 ppt.로 함) vat로 구성되어 있는데 이 hole은 slag discharge channel을 통해 melting pot와 연결되어 있다.

slag ppt. vat의 수평지역의 평균면적은 melting pot의 수평면적에 0.03~0.3에 달한다. slag ppt. vat를 설치하면 slag와 작은 metal droplet는 분리가 잘 되어진다.

slag가 slag 배출통로에서부터 배출구까지의 경로를 느린 속도로 채워지게 되면 slag로부터 metal drop의 응집석출(coalescence ppt)이 일어나기 용이해진다.

slag ppt. vat의 평균 수평단면적이 melting pot의 평균 수

평단면적의 0.03배이하가 되면 metal drop의 석출속도는 ppt reservoir속으로 slag를 lift하는 속도보다 느리게 되므로 배출되는 slag에 metal이 함유하게 되어 손실이 발생한다.

그러나 0.3보다 커지면 slag로 인한 금속의 손실은 없으나 과냉이 일어나 배출이 방해되기도하고 이러한 현상을 제거하기 위해서는 로내 slag를 과열해야하거나 ppt reservoir를 가열해야한다. 그러면 연료 소모량이 증가한다.

melting pot hearth에서 slag ppt. vat에 있는 hole의 아래 쪽 모서리까지의 거리는 melting pot hearth에서 tuyere까지 거리에 1.1~2.5이내를 유지해야만 slag melt의 bubbled zone의 높이와 정지구역의 높이의 관계를 control할 수 있다.

이 거리간의 비율이 1.1이하가 될 경우 진정구역의 높이, 즉 slag진정층의 두께는 작아지게 된다. 그러면 slag로부터 metal분리와 metal에서 S의 제거가 어려워지게 된다. 현재 높이에서 S함량의 유지는 flux소모를 증가시키므로서 slag의 염기도를 증가시키게 된다 그래서 결과적으로 연료소모를 증가시키고 용해로의 output을 줄인다.

또한 이 비율이 2.5이상일 경우 slag진정층의 두께가 커지게 된다. 그러나 이것은 금속 정련을 더 개선하지도 못하고 배출된 slag에 함유된 금속량을 줄이지도 못한다. 대신에 금속온도를 낮추며 열손실을 증가시킨다.

중간생성물을 연속적으로 신뢰성 있게 배출시키고 melting pot에서의 높이를 안정화시키기 위해서는 furnace는 생성물을 배출하는 channel을 통해 melting pot와 연결된 hole이 있는 reservoir를 가지고 있어야 한다.

이러한 reservoir가 없는 경우 일정한 속도로 metal을 배출시키려면 channel을 압력으로 여닫는 복잡한 설비가 있어야 하고 channel을 항상 일정한 단면으로 유지해야 하며 배출량에 따라 channel을 control해 주어야 한다 금속배출 방향으로 통로의 단면적을 일정하게 유지하는 것은 어렵다. 또한 용해로 output의 변화에 따라 금속 배출량을 바꾸거나 또는 melting pot에서 metal높이를 변화시킬 필요가 있을때 통로의 단면적을 변화시키기란 더욱 어렵다.

그러나 reservoir에 hole이 있으면 이 hole을 통해 압력을 가할 필요 없이 쉽게 metal을 배출시킬 수 있다. melting pot에 있는 금속의 높이는 reservoir에서 metal을 배출하는 hole의 높이를 변화시키면 쉽게 조절이 된다. 이는 용해로내 용탕의 높이를 신뢰성있게 유지할 수있으며 조절도 용이해지고 긴급한 상황도 없앨수 있다.

stack상부에 O<sub>2</sub>함유 gas를 melting pot에 공급하기 위해 추가 tuyere를 수평방향으로 한줄로 설치한다. 이러한 설치 방법은 bubbled melt로부터 나오는 연소gas를 다시 태울수

있는 O<sub>2</sub>함유 gas를 공급하는 것이다. 이렇게 하면 용해로에 직접 gas열을 공급할 수 있다.

또한 수평방향으로 한줄로 설치하면 균일한 재연소를 시킬수 있다. stack상부에 tuyere를 추가할 경우 이 tuyere와 melting pot hearth간의 거리는 melting pot에서 main tuyere까지 거리의 1.5~6.0이 되게끔 한다.

이 거리가 1.5이하가 되면 2차연소를 위해 공급된 O<sub>2</sub>함유 gas가 bath로부터의 교체 C연료를 산화시키므로 용탕은 과잉 산화되어 연료소비를 촉진하고 output을 떨어뜨린다.

또한 6.0이상이 되면 bath로 부터 방출되는 연소gas의 불꽃이 용탕표면의 너무 위쪽에 있게 되므로 용탕으로의 열 전달을 나쁘게 하여 공점효율을 떨어뜨린다.

추가 tuyere가 설치된 부위의 단면적을 main tuyere가 설치된 부위의 단면적의 1.5~2.0이 되어야 한다.

reburning zone에서 melt로의 열전달은 flame jet의 radiation과 metal bath에서 reburning zone으로 비산하는 metal splash의 가열에 따른 convection의 두가지 방법이다. 방사에 의해 흡수되는 열은 bubbled된 용탕의 projection area에 따르며 convection에 의한 열은 splash의 무게와 비산높이에 따른다.

결론적으로 면적비가 2.0이상일 경우 radiation에 의한 열전달은 더이상 좋아지지 못하며 게다가 대류에 의한 열전달은 감소한다. 또한 벽 표면적이 증가하면 열손실은 더 커지게 된다. 따라서 2차연소에 의해 bath로부터 받은 열량은 감소한다.

1.05이하가 될경우 대류에 의해 열전달이 일어나지않고 radiation에 의해 열전달은 bubbled된 용탕표면적 감소로 감소하게 된다. bubbled된 용탕직상에서의 완전연소 역시 감소한다. 이와같이 위에서 주어진 조건들을 위반할 경우 연료 소모량은 증가하는 반면 용해로의 output은 감소한다. stack의 수직단면에서 하부는 아래가 좁은 사다리꼴의 형태가 좋다. 이것은 bubbling시 bubble melt의 표면적을 증가시켜 reburning zone으로부터 radiation에 의한 열전달을 좋게 한다.

bubbling시 용탕의 높이가 상승하므로 gas-liquid상태인 upper zone은 stack하부에 위치한다. 이위치에서 stack이 역

Table 2. Products after treatment.

생 성 물	이용방향
Pig Iron(용선)	전로에서 강을 제조
Slag(B.F.-type)	골재, fiber제조, 비료등으로
Pb, Zn함유 dust	metal Pb 제조
steam	energy

사다리꼴이 될 경우 bubbled된 용탕의 표면적이 넓어지게 된다. 게다가 stack에서 재연소되는 공간의 부피가 역시 증가된다 이것은 용탕에서 배출되는 연소 gas와 O<sub>2</sub> 함유 gas를 혼합하는데 좋은 조건이되므로 용탕직상에서 완전연소로 유도한다.

**4. Romelt process에 의해서 얻어진 처리생성물 및 고철**

용융환원법(Romelt process)을 이용하여 산업폐기물(분진, sludge)을 처리하는 경우에는 Table 2과 같이 처리생성물이 얻어질 수 있다.

특히 전기로 분진은 Table 3에 나타난바와 같이 metal Zn 또는 용전을 얻는데 많은 불순물을 함유하고 있으며 이와같은 불순물을 어떻게 사전후에 처리하느냐에 따라서 처리 경제성이 좌우되고 있다.

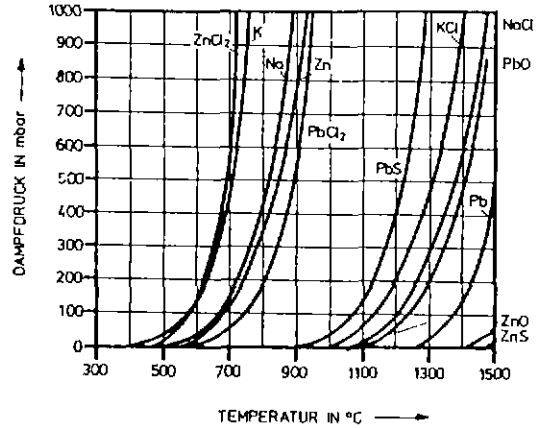
Table 3에 나타난 바와 같이 metal Zn을 회수하는데 치명적인 불순물로 작용하는 원소로서는 cl, F, Na, K등이 있으며 이와같은 원소는 metal Zn을 회수하느냐? 또는 산화물로써 얻느냐 하는 문제와도 상관성을 갖는다.

**Table 3.** Chemical components of dust from electrical furnace

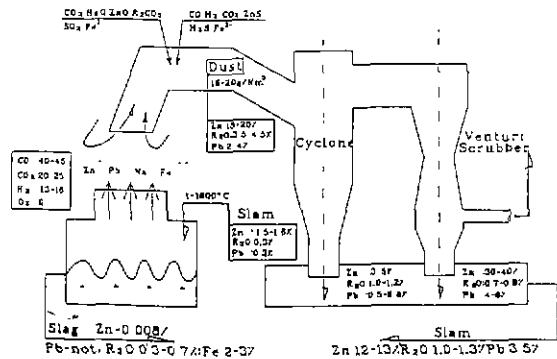
Zn	Pb	Cu	Cd	S	As
10~20	1~1.38	0.1~0.4	0.01~0.06	0.1~0.5	0.04~0.08
Cl	F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		
1~3	0.4~1.2	0.5~2.0	0.8~2.5		
FeO	MnO				
20~45	4~5				
CaO	MgO				
5~12	1.2~4.5				

**4.1. Zn 회수 공정**

산업 폐기물중에 Zn, Pb 성분의 대부분은 C에 의해서 다음과 같은 환원반이 일어나며 반응후에 Zn 성분은 gas 상으로 배기가스와 함께 gas cleaning system에서 집진에 의해 회수된다. 이때 Zn성분과 같이 대기중으로 배출되는 gas성분을 보면 Fig. 4에 나타난 바와 같이 Na, K, PbCl<sub>2</sub>,



**Fig. 4.** Saturated vapor pressure for oxides and metals.



**Fig. 5.** Dust collecting system.

**Table 4.** Components of Dust and raw materials in Romelt process (wt. %)

Element	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cu	ZnO	PbO	MnO	S	K	Na	C	Cl	As
Charging Material	60.0	29.5	11.4	0.2	0.83	9.2	1.2	0.6	1.3					0.06
Element Kind of Dust	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cu	Zn	Pb	Mn	S	K	Na	C	Cl	As
Total Dust (Total, after)	11.52	1.75	0.62	0.21	0.32	22.8	5.39	0.06	4.28	5.80	2.44	1.08	≤0.5	0.00095
Fine Dust (Fine Dust after Venture Tube)	3.57	0.51	0.34	0.21	0.37	58.5	7.7	0.015	1.43	0.16	1.01	0.5	0.09	0.0021

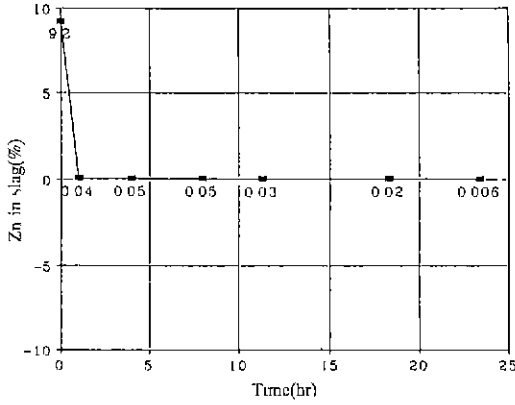


Fig. 6. Zn behavior in slag in Romelt process.

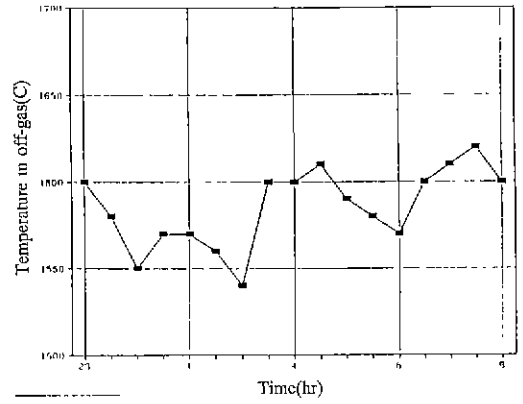


Fig. 8. Change of off-gas temperature according to reaction time.

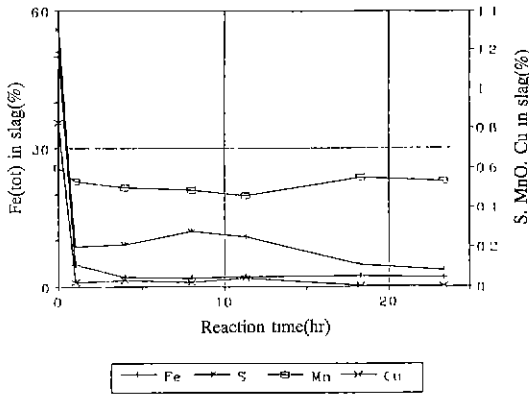


Fig. 7. Change of reduced component in slag according to reaction time.

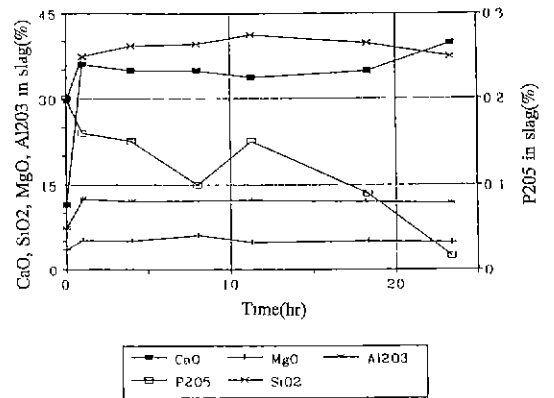


Fig. 9. Change of slag composition according to reaction time.

ZnCl<sub>2</sub>, PbS, PbO, Cl, F등이 쉽게 증기화된다. 이와 같이 증기화되는 Zn(g)는 Romelt System에서는 2차 연소 gas 분포

$$(k) = \frac{CO_2 + H_2O}{CO + H_2 + CO_2 + H_2O} \quad (2)$$

에 따라 변화하며 산소분압이 클수록 대부분의 금속 산화물은 다음과 같은 2차반응에 의해 산화물로서 집진이 가능하다. 이때 Romelt Process에서의 집진 system은 Fig. 5와 같이 cyclone과 venturi scrubber를 이용하여 회수하며 집진 sludge는 다시 농축을 위해서 재장입의 공정을 거쳐 metal을 얻기위한 농축원료로 사용한다.

Table 4는 Romelt설비를 이용하여 분진을 처리하였을 때의 결과를 나타낸 것이다. 이 때 장입 원료는 전로분진 50%와 전기로분진 50%를 혼합하여 장입하였다.

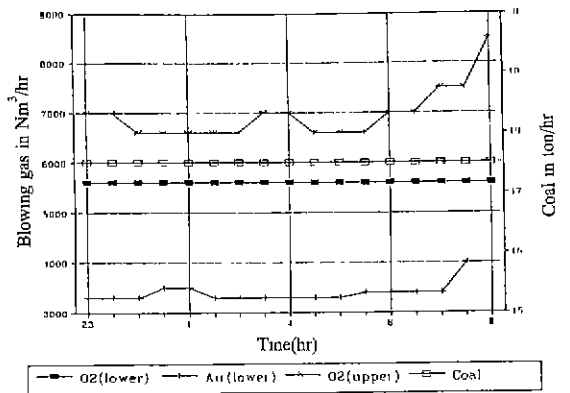


Fig. 10. Change of input oxygen and C according to reaction time.

표에서 나타난 바와 같이 Zn은 1차 cyclone에서 약 22.8%, 2차 ventri scrubber에서 약 58.5%의 높은 함유농도로 회수되

Table. 5 Metal composition.

	Mn	S	P	Cu	C	Fe
Case I	0.08	0.033	0.06	0.07	4.33	rest
Case II	0.07	0.14	0.075	0.6	2~2.5	

었다. 이와 같은 Zn의 거동을 처리시간별로 시료를 채취하여 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Slag내 Zn의 농도는 초기에 거의 증발하는 경향을 보였으며 분진 장입후 30분 이내에 거의 반응이 완료하였다.

이 때 조절조건은 Fig. 7, 8, 9, 10에 나타내었다.

Fig. 7은 slag내에 철산화물과 Cu산화물의 slag내 거동을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 Cu와 Fe산화물은 초기에 거의 반응이 완료됨을 알 수 있었으며 Mn의 경우 시간의 변화에 따라 거의 환원이 이루어지지 않음을 알 수 있었다.

이때 반응후 배기가스 온도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1600°C를 기준으로 하여 초기에는 약 50°C의 편차를 보였으며 이 후는 1600°C가 거의 유지되었다.

Fig. 9는 첨가된 flux 변화에 따른 slag내의 성분변화를 나타낸 것으로 그림에서와 같이 대부분 slag를 구성하는 산화물(CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO)은 초기 반응시 FeO 또는 ZnO의 환원에 따른 성분농도 증가가 일어났으며 그 이후의 성분변화는 거의 없이 일정함을 보였다. 이때 계산된 염기도는 0.85로 유지하였다.

Fig. 10은 반응시간에 따른 하부취입 산소량과 상부 산소취입량의 변화와 C 첨가량을 나타내었다. 그림에서와 같이 저부 nozzle에서는 산소와 공기비를 6:3의 비율로 bubbling slag zone내에 취입하였으며 상부 nozzle로 부터 취입되는 산소량은 발생 반응 gas(CO, H<sub>2</sub>)등의 변화에 따라 조정하였다. 또한 coal 첨가량은 초기 반응시간부터 일정하게 첨가하였으며 이때 첨가량은 시간당 17.5 ton이었다.

**4.2. 용융 환원 기술로부터 용선과 slag 회수 기술**

용융 환원기술 (Romelt Process)로부터 산업폐기를 처리할 하였을 경우 Table 5에 metal 조성의 예를 나타내었다. 이때 산업폐기물은 전기로분진, 전로 dust, 고로 sludge를 서로 mixing하여 사용하였기 때문에 정확한 성분 분석은 곤란하였다.

Table 5에 나타난 바와 같이 얻어진 중간 생성물 (metal)을 사용하는데 많은 문제점을 가지고 있다.

첫번째로 [Si]의 농도는 제강공정 (converter 작업)에서 slag의 조성및 착화-열원으로 작용하기 때문에 0.2%까지는 metal 중에 고용하는것이 유리하다.

그러나 여기서 얻어진 분석표에서는 상당히 낮기 때문에 용선중 Si농도를 조정하기 위해 flux로써 SiO<sub>2</sub> (sand)을 넣어주든지 slag 와 metal간에 반응 온도를 상승시켜 slag중 SiO<sub>2</sub>의 환원을 추진해야만 한다.

두번째로 Cu의 농도이다. 열역학적으로 Cu 산화물은 FeO보다도 환원이 쉽게 이루어지기 때문에 가능한 Cu를 낮게 유지해야만 한다.

**5. 결 론**

Romelt 용해로를 이용하여 전기로 분진을 처리하는 경우 다음과 같은 결론을 얻을수 있다.

우선적으로 연구 내용에서 설명한바와 같이 전기로분진 중에는 불순물이 많이 함유하고 있기 때문에 지금까지 알려진 process 중에 최적의 방법은 없다

그러나 국내 실적에 맞고 기술적, 경제적으로 유리한 process를 설정하려면 불순물을 control할수 있는 방법의 채택이 우선적으로 되어야만 한다.

이러한 개념을 가지고 고찰해보면 용융환원으로 분진을 처리하는것이 최적의 방법으로 사료되며 연구조사 결과는 다음과 같다.

- (1) 분진중에 Cl,Na,K,F,S를 slag를 이용하여 slag내에 고용할수 있는 가능성이 높다.
- (2) 분진중에 CO/CO<sub>2</sub>의 농도비는 2차연소에 의해 조정 가능하며 1차 형성된 Zn gas를 순수 산화물 (ZnO)로 얻는것이 유리하다.
- (3) 분진 Cu의 농도는 용선중으로 환원되는 것을 피할수 없다.
- (4) 농축 Zn 농도가 낮은 경우 재장입이 용이하다. (flexibility가 크다.)
- (5) 용도에 따라 slag의 조성을 control할 수 있다.
- (6) slag foaming을 이용하기 때문에 반응속도가 빠르다. (반응 계면적 항상 C:slag)
- (7) One-stage 용융 system으로 설비가 간단하다. (예비환원 불필요)
- (8) 원료의 사전처리 없이 분진의 직접 장입이 가능하다. (10 mm이하, 최적 2~4 mm)
- (9) 같은 용량의 용해 설비에 비해 용해로 크기가 1/5~1/10 배로 축소가 가능하다.
- (10) cokes의 사용이 필요치 않으며 저급 무연탄을 사용하는것이 가능하다

- (coke제조공장 무)
- (11) 전력량이 적게 든다. (다른 전기로, Plasma process에 비교)
- (12) 산소의 공급 설비가 별도로 필요하다. (별도 설치비가 필요)
- (13) 설비가동의 flexibility 가 크다. (flux조정, 원료 장입공정 조정)
- (14) 용해로의 특이성 때문에 foaming 높이의 조정이 용이하다. (장방형 type)
- (15) 내화물의 침식이 적다. (상부 slag 층 · 철 pipe)  
(하부 metal 층 :  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ )
- (16) 처리대상물을 자유로이 조정할 수 있다  
(전기로 분진, 고로 sludge, 철광석, sponge iron, scrap, scale, 전로dust, sludge slag류, 기타 함철.함비철 폐기물)
- (17) Foaming 상태에서 분진의 장입으로 분진의 비산량이 적다. (1~3%)
- (18) 2차연소  $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ 의 열량을 이용하여 반응온도 조정이 가능하다.
- (19) 수분 함유율을 최대 10~20% 까지 열량적으로 가능하다.
- (20) 폐열의 이용율이 높다. (steam)
- (21) Zn,Pb의 회수율이 높다. (90%이상)
- (22) Fe의 회수율이 높다. (95%이상)
- (23) 실증 Plant로서 폐기물을 연간 60~70만 ton 처리 가능하다.  
중금속 (Cr,Pb)등을 slag내에 고용가능하다. (Ex.  $MgO \cdot Cr_2O_3$ )

### 참고문헌

- Hoffman J.P. : J.S. Afr. Inst. Min. Metall. vol. 92, no. 8/9.
- ITO, K. and Fruehan, R.J. : Ibid, pp13-21.
- ITO, K. and Fruehan, R.J. : Metallurgical Trans. B, vol. 208 Aug. (1989).
- Janke, D. and Steffen, R. : Stahl u. Eisen, Heft 108, Nr. 23, p26 (1988)
- Nakajima, H. et al. : Iron and steelmaking, vol. 10, no 3, pp130-136 (1993).
- Fruehan, R J. et al. : I & SM, Nov. p83 (1988).
- Innes, J.A. et al. . The Iron and steel society, vol. 7, pp 225-231 (1988).
- Geddis, R R and Chalfant, R.V. : I & SM, Jun. p46 (1991).
- McManus, G.J. : Iron Age, Apr. p33 (1991).
- Schmithals, P.U. : Stahl u. Eisen, vol. 110, pp49-54 (1990).
- Verlag Stahleisen M.B.H. "Schlachenatlas" Duesseldorf, Germany. (1981).
- Stephen L.L. et al : "Report of united states department of the Interior"
- Kammel, M. et al : Hydrometallurgy, pp11-24 (1987).
- Pearson, D and Wilson, J.C. : UK Pat. Appl. 7905149, (1979)
- Itoh, S and Azakami, T.: MMJ, 104, pp821-27, (1988).
- Reyes, R.A. and Gosbell, D. R. : Met. Trans. B, vol 14B, p725, (1983).
- Kubaschewski, O and Alcock, C.B. : Metallurgical Thermochemistry, 5th ED, Pergamon, (1979).
- Ban -Ya, S. : Trans. Iron & Steel Inst, Japan, 10, pp26-35, (1980).
- Narita, K et al : Tetsu to Hegane, s 178 (1978).
- Suito, H : Tetsu to Hegane 63(1977)8, S 1252-1259.
- Turkdogan, E.T.: Physical chemistry of high Temperature Technology. Academic Press, INC. N. Y, (1980).
- Duffy, J.A J of Solid state chemistry 62(1986), s 145-157.
- Helmut, M. and Rolf, K. : J of Metals Jan. 53 (1980).
- Guenther, K. et al : Erzmetall Bd. 32(1979) H.3
- Nelson, L. R. · The South African Mechanical Engineer, vol. 39, May, 223 (1989).
- Gudenau, H.W. et al : 2. Aachener Umwelttage 1992" Nov H. (1992).
- Kotraba. N.L. et al · Iron & Steel Engineer April 43 (1991).
- Maczek, H. et al : Stahl u. Eisen 96(1976)Nr. 24, P1233.
- Fisher, G. : Neue Huette Dec 719 (1967).
- Haenig, G. & Ulbrich, K.H. : Erzmetall 32H. 3, P 140 (1979)