

## EAF Dust중 鹽化物의 舉動과 除去에 관한 研究

金永煥 · 金鍾鶴 · 高仁用 · 文碩敏\* · 李大烈\* · 辛亨基\* · 吳在賢\*\*

全北大學校 金屬工學科, \*浦項産業科學研究院, \*\*(社) 韓國資源리싸이클링學會

### The Thermal Behavior and Removal of Chloride in EAF Dust.

Young-Whan Kim, Jong-Hak Kim, In-Yong Ko, Suck-Min Mun\*,  
Dae-Youl Lee\*, Hyoung-Ki Shin\* and Jae-Hyun Oh\*\*

Dept. of metal engineering., Chonbuk Univ.,  
CHONJU, CHONBUK, KOREA, 561-756, \*RIST \*\*KIRR

#### 요 약

EAF Dust중 염화물의 존재형태를 파악하고, 온도에 따른 휘발 거동과 제거에 관하여 알아보기 위해 실험을 하였다. 두 시료의 화학성분은 더스트A의 경우 27.3%Fe, 21.8%Zn, 3.15%Pb, 3.51%Cl이고 더스트B의 경우 33.92%Fe, 15.94%Zn, 2.73%Pb, 3.98%Cl를 함유한다. EAF Dust중 염화물의 존재형태를 X선회절분석과 수침출을 통해 분석한 결과 염화물의 존재형태는 NaCl, KCl, Pb(OH)Cl로서 주로 존재함을 알았다. 온도에 따른 Chlorine의 휘발율을 산화성분위기와 환원성분위기에서 살펴본 결과, 각각 1100°C에서 1시간 유지하였을 경우 산화성분위기에서는 99%까지, 환원성분위기에서는 96%까지 휘발 제거되었다.

#### ABSTRACT

This study was carried out to find the existing forms of chlorine in EAF dust and to understand the volatilization behavior and the removal of chlorine from EAF dust with temperature and heating atmosphere. The chemical compositions of dust A are 27.3%Fe, 21.8%Zn, 3.15%Pb, 3.51%Cl and that of dust B are 33.92%Fe, 15.94%Zn, 2.73%Pb, 3.98%Cl. The XRD analysis and water leaching test shows that chlorine in EAF dust exist mainly as NaCl, KCl, Pb(OH)Cl. Above 99% of chlorine was volatilized when dust was heated in air atmosphere at 1100°C for 1 hour and that was 96% when heated in reduction atmosphere at 1100°C for 1 hour.

#### 1. 서 론

더스트중 Cl의 발생원은 고철에 포함될 수 있는 Polyvinyl Chloride에 의한다. 전기로 제강 과정에서 발생하는 제강 더스트는 그 발생량이 많을 뿐 아니라 함유하는 유해 금속성분이 다양하고 양도 많아 처리에 어려움이 많다. 특히 제강 더스트중 Cl의 함유량은 고철의 조건에 따라 다르고, 존재하는 형태도 또한 다르다.

일반적으로 더스트중 1~5 wt%정도 함유되어있는 Cl의 제거는 습식법<sup>1,2)</sup>과 건식법<sup>3,4)</sup>으로 나눌 수 있다.

현재 전 세계적으로 전기로 제강더스트의 리싸이클링 처

리는 대부분 건식공정에 의해 행해지고 있으며, 더스트중의 아연은 조산화아연으로 회수되고 있다. 회수된 조산화아연은 정제공정을 거쳐 고순도의 아연화물을 제조하거나, ISP제련에 의해 금속아연으로 제조하고 있다.

건식법에 의한 탈할로겐, 탈철 등의 처리공정은 EAF 더스트의 물성특성에 크게 의존하므로, 이를 파악하는 것은 중요하다. 본 연구에서는 건식 휘발법에 의한 더스트중 염화물의 거동과 제거에 관해 살펴보기 위해 Chlorine의 존재형태를 조사하고, 산화성 및 환원성분위기에서 Chlorine의 거동을 800~1100°C사이의 온도조건에서 조사하였다.

2. 실험방법

성상분석은 더스트를 -200 mesh로 분급한 것을 사용하였다. 시료는 국내 제강업체의 더스트중 대표적인 일반강 친기로 제강더스트이며 입도는 더스트A의 경우 23 μm 이하가 100%이고 1 μm이하가 86.4%이고, 더스트B의 경우 6.52 μm이하가 100%이고 1 μm이하가 93.4%이다. 성상은 더스트중에 함유하는 각원소의 함유량 등의 화학성분외에, X선 회절(Rikagu, cc.)과 SEM-EDX(Jeol. Ins)등에 의한 물리분석도 행하여 조사하였다.

온도에 따른 휘발율을 파악하기위해 수평관상로를 사용하여 실험하였다. 더스트를 150°C에서 3 hr동안 오븐에서 건조하여 준비한 16g의 시료를 40 cc알루미늄 보트에 담아 수평관상로에 잠입후, 가열속도를 20°C/min으로 하여 800, 900, 1000, 1100°C의 각온도에서 1hr동안 유지하였다. 이때 로내 분위기는 Air나 고순도질소를 200 cc/min으로 공급하였다. 질소를 사용한 이유는 Zn의 재산화를 방지하기 위함이다 휘발분을 응축포집하기 위해 빈 플라스크를 놓았고 0.5 M염산용액을 통해 흡수시켜 공기를 세정한후 배출되도록 하였다.

정량 분석방법은 Zn, Fe, Pb의 분석은 습식법을 사용하였으며 Cl분석은 은적정법인 Volhard법을 사용하였고, Ca, Na, K의 분석은 AA(Varian spectria, AA-300)기를 사용하였다. 그의 미량원소의 분석은 ICP-AES를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

실험에 사용된 더스트A와 더스트B 시료의 화학성분은 각각 Table. 1에 나타내었다. 더스트A는 Fe가 27.3%이고 Zn이 21.8%이고, 더스트B는 Fe가 33.92%이고 Zn이 15.94%로서, 더스트A는 더스트B에 비해 Fe의 함량이 보다 많고, Zn의 함량은 보다 적다. Pb의 함량은 더스트A의 경우 3.1 wt%, 더스트B는 2.73 wt%로 비슷하였다.

3.1. 염화물의 존재형태

염화물의 성상분석을 위해 시료를 -200 mesh로 분급하고, scanning speed를 2°/min으로 하여 X선회절분석한 결과

를 Fig. 1에 나타내었다.

분말X선회절로부터 주 peak는 35도 부근 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이고, ZnO도 상당량 공존함을 알 수 있다.

염화물은 더스트A에서는 KCl, NaCl, Pb(OH)Cl의 미소 peak가 보이고, 더스트B는 KCl, NaCl의 미소피크가 검출된다. 더스트중 NaCl과 Pb(OH)Cl이 XRD상에 나타나는 것은 野口文男의 결과<sup>2)</sup>와 유사한 경향을 보인다.

아연의 존재형태별 함량분석은 Mushprattsher solution (NH<sub>4</sub>OH 500 ml, NH<sub>4</sub>Cl 17 g, H<sub>2</sub>O 500 ml의 혼합용액)을 사용하여 ZnO를 침출하여 분석하였다. 분석결과 Table 2에 나타내었다

ZnO로서 존재하는 함량은 더스트A의 경우 35%이고 더스트B의 경우 30%이다. 또 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로서 존재하는 함량은 더스트A의 경우 55.8%인데 반해, 더스트B의 경우는 61.55%이다.

한편, 더스트중에 존재하는 염화물은 대부분 수용성인 것으로 생각되며, 상온에서 염화물은 PbCl<sub>2</sub>, Pb(OH)Cl, PbClF를 인 것으로 사료된다.<sup>7)</sup>

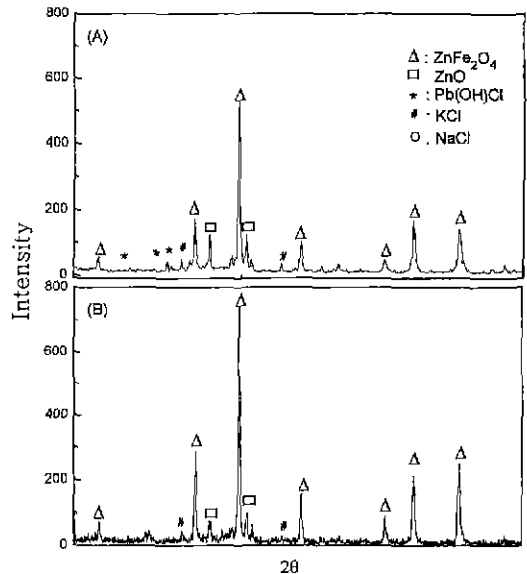


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Dust samples. (A) Dust A, (B) Dust B

Table 1. Chemical composition of samples

Sample	T.Zn	T.Fe	Pb	Mn	Na	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	T.Cl	T-S	Carbon
A	21.80	27.30	3.15	0.03	2.17	1.97	11.19	1.87	0.89	2.03	3.26	0.58	1.20
B	15.94	33.92	2.73	2.33	1.37	5.11	3.70	2.50	1.31	2.35	3.00	0.27	0.73

**Table 2.** Distribution percent zinc compounds in samples (wt%)

sample	T.Zn	Zn/Zn ferrite	Zn/ZnO	ig. loss
A	100	55.80	34.77	9.40
B	100	61.55	29.05	9.40

**Table 3.** Chlorine content (wt%)

sample	Total	water soluble	non soluble
A	100	74.04	25.96
B	100	63.35	36.65

수용성 염화물로 존재하는 염소의 양을 알기 위하여 수 침출에 의해 수용성의 염소이온을 녹여내 침출된 Cl량을 분석하고, 나머지 Cl량을 분석하여 침출되지 않는 Cl로 계산하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

水浸出의 결과에 따라 Cl의 존재형태별 함량을 알기 위하여, 100°C에서 1 hr정도 증류수에서 가열하여 용해되어 나온 K, Ca, Na, Zn, Pb의 양을 분석하였다

염화물의 열감도표를 참고하여 안정한 염화물의 존재 형태인 KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>등으로 더스트중에 존재하는 것으로 가정하고, 분석결과로부터 KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>의 함량을 계산하였다. 이 결과를 Table 4에 나타내었다.

이로부터 더스트A의 경우, 염화물 CaCl<sub>2</sub>>PbCl<sub>2</sub>>NaCl>KCl>ZnCl<sub>2</sub>의 순서로 많이 존재하고, 더스트B의 경우 염화물 PbCl<sub>2</sub>>NaCl>CaCl<sub>2</sub>>KCl>ZnCl<sub>2</sub>의 순서로 많이 존재함을 알 수 있고, 두시료 모두 ZnCl<sub>2</sub>로서의 함량은 매우 적음을 알 수 있다.

**3.2. 염화물의 휘발거동**

휘발율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{휘발율} = \frac{W_{1(g)} - W_{2(g)}}{W_{2(g)}} \times 100$$

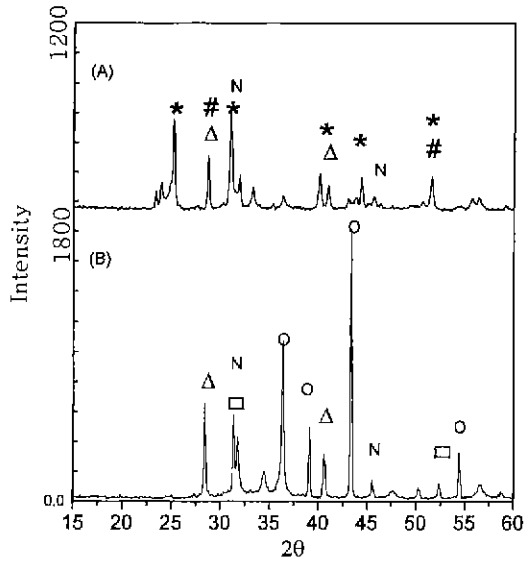
W<sub>1</sub>: 가열전 시료에 포함된 성분원소의 무게(g)

W<sub>2</sub>: 가열후 시료에 포함된 성분원소의 무게(g)

**3.2.1. 산화성분위기중에서 Cl의 휘발거동**

산화성분위기에서 휘발분의 X선 회절결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이로부터 휘발한 염화물은 대부분 PbCl<sub>2</sub>와 KCl, NaCl로서 존재함을 알 수 있다.

더스트A에서 Pb는 Pb(OH)Cl로 존재한다. 이 Pb(OH)Cl

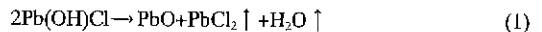


**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of dust A volatilized. (A) roasted in Air, 1000°C, (B) roasted under N<sub>2</sub> 900°C carbon 6 wt% (O: Zn, □: pb, △: KCl, \*: PbCl<sub>2</sub>, #: Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N: NaCl)

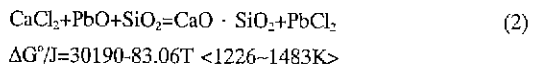
**Table 4.** Distribution percent of chloride in samples (wt%)

sample	T.Cl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	ZnCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>
A	100	18.84	31.62	21.94	0.57	25.96
B	100	12.56	21.36	26.88	1.51	36.68

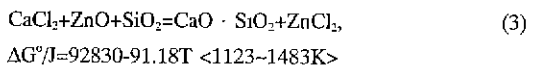
은 다음 (1)식과 같이 가열에 의해 열분해한다.<sup>8)</sup>



(1)식에 의해 생성되는 PbO는 더스트중에 공존하는 CaCl<sub>2</sub>와 함께 반응하여 다음 (2)식과 같이 반응하여 PbCl<sub>2</sub>를 생성한다.



또한 더스트중 CaCl<sub>2</sub>와 ZnO는 (3)식 반응에 의해 ZnCl<sub>2</sub>를 생성한다.



한편 ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>와 PbO가 공존하는 경우 (4)식 반응에 의해 PbCl<sub>2</sub>를 생성한다.



$$\Delta G^{\circ}/J = -62640 + 8.12T <1126 \sim 1745K>$$

이상과 같이 (1), (2), (3), (4)식 반응에 의해 더스트중 염화물은 우선적으로  $PbCl_2$ 로 휘발하고, Pb가 존재하는 한 Zn의  $ZnCl_2$ 로서의 휘발은 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 산화성분위기에서 온도에 따른 Zn, Pb, Cl의 휘발율을 Fig. 3에 나타냈다.

산화성분위기에서 휘발은 Pb와 Cl은 휘발하나 Zn의 휘발량은 적다. 더스트A의 경우 Zn의 휘발율이 10 wt%전후 이고 더스트B의 경우는 3 wt%이하이다.

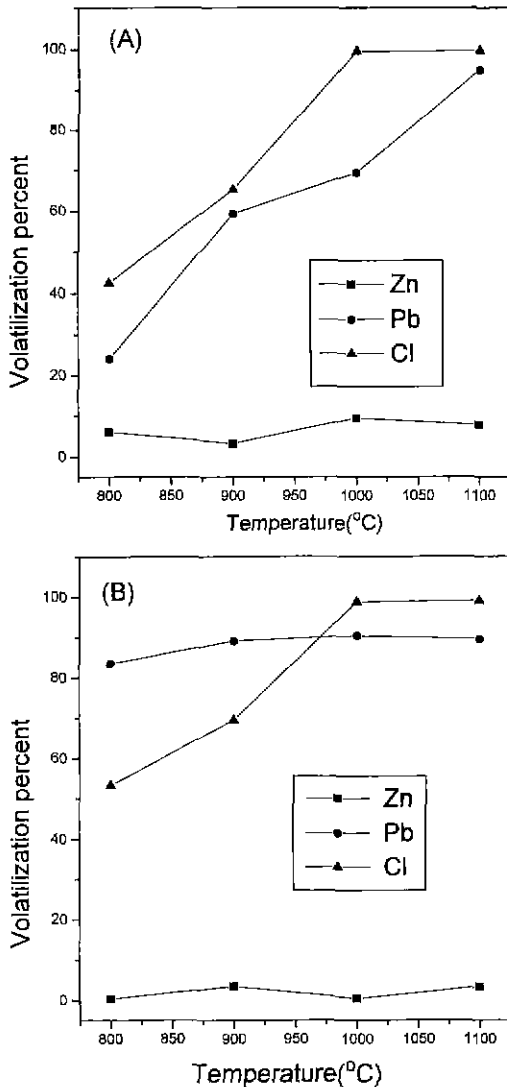


Fig. 3. Volatilization percent of Zn, Pb, Cl with the temperature, roasted in Air. (A) Dust A, (B) Dust B

산화성분위기에서 Cl의 휘발은 더스트A의 경우 800°C에서 휘발율이 20% 정도로 낮으나 1100°C에서는 휘발율이 99% 이상이었다.

Pb의 휘발율은 저온인 800°C에서 더스트A의 경우 20% 이하이나 더스트B의 경우 80% 정도이다. 이는 Fig. 2에서 알 수 있듯이 Pb의 휘발형태가 A시료는 Pb산화물, B시료는 Pb염화물로 각각 다르게 휘발된 것에 기인한다. 100°C에서도 더스트A의 경우 95% 이상, 더스트B의 경우는 90% 정도이다.

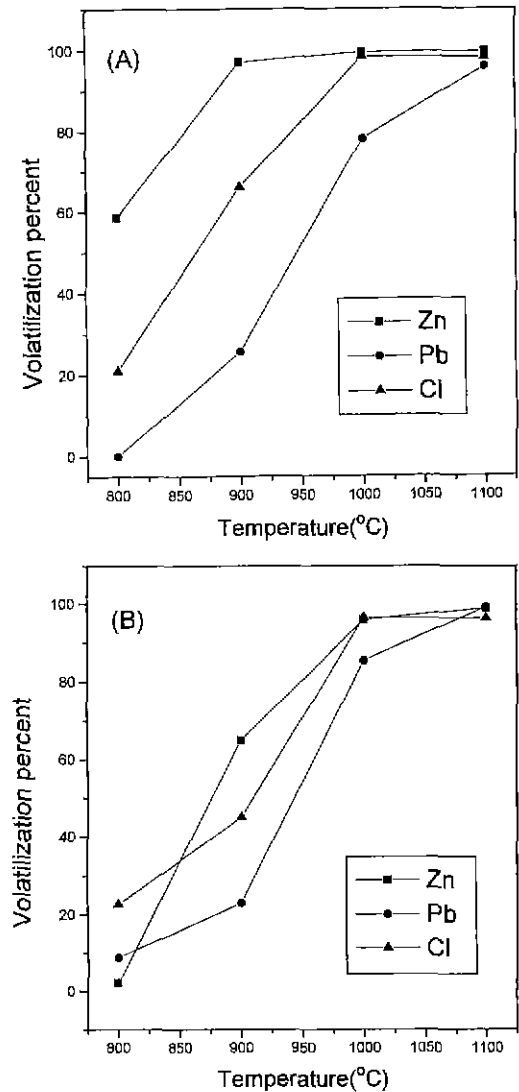
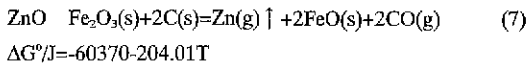
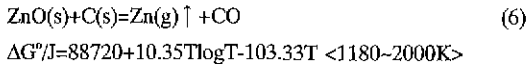
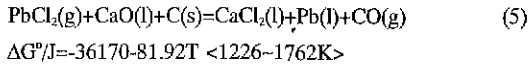


Fig. 4. Volatilization percent of Zn, Pb, Cl with the temperature, roasted under  $N_2$ , added carbon 11 wt%. (A) Dust A, (B) Dust B

## 3.2.2. 환원분위기에서 Cl의 휘발거동

환원성분위기에서의 휘발분의 XRD분석결과 주로 Zn, Pb, KCl, NaCl등이 검출된다.(Fig. 2(B))

염화물로 존재하는 Pb의 환원반응은 다음(5)식으로 표시할 수 있다.



(5)식과 같이 Cl은 PbCl<sub>2</sub>가 환원되어 Pb metal로서 존재하는 것이 안정한 반응이다. CaCl<sub>2</sub>는 Na<sub>2</sub>O나 K<sub>2</sub>O와 반응하여 KCl이나 NaCl로서 휘발하는 편이 안정하다고 사료된다. ZnO나 ZnO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 (6), (7)식의 반응에 의해 Zn증기로 환원된다.

환원성분위기에서 온도에 따른 Zn, Pb, Cl의 휘발율을 Fig 4에 나타내었다.

저온인 800°C, 900°C에서 Pb와 Cl의 휘발율은 환원성분위기에서 가열시 산화성분위기에서 가열시보다 낮은 휘발율을 보인다. 이는 Pb의 존재형태가 염화물이 아닌 metal로서 존재하는 것이 안정하고, 이 온도에서 Pb의 증기압은 PbCl<sub>2</sub>증기압보다 작기 때문이다. 또한 CaCl<sub>2</sub>의 증기압도 PbCl<sub>2</sub>보다 작기 때문에 Cl의 휘발율도 낮아진다.

아연의 휘발율은 900°C와 1000°C사이에서 급격히 증가하였고 11 wt%탄소를 첨가하고 1100°C에서 1시간 가열할 경우 더스트A의 경우 휘발율은 99%이상 더스트B의 경우는 98%이상 휘발되었다. 더스트A의 경우 Pb는 99%이상 Cl은 99%이상 휘발되었다.

더스트B의 경우 Pb는 99%이상 Cl은 96%이상 휘발되었다.

## 4. 결 론

본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다

1. 전기로 제강더스트중의 염소는 수침출결과 및 X선회절 분석결과로부터 주로 NaCl, KCl, Pb(OH)Cl등으로 존재함을 알았다.
2. 염소의 휘발은 산화성분위기에서는 PbCl<sub>2</sub>와 KCl, NaCl로 이루어지고, 환원성분위기에서는 주로 KCl, NaCl로 이루어진다.
3. Cl의 휘발율은 고온의 산화성분위기에서 가열시 두시료 모두다 99%이상이었고 환원 성분위기에서 휘발율은 96%이상이었다.

## 참고문헌

1. Dreisinger, D B, Peters, E. and Morgan, G.: Hydrometallurgy. Vol 25. p.137-152 (1990).
2. Cruells, M., Roca, A. and Nunez, C.: Hydrometallurgy. Vol 31, p. 213-231 (1991)
3. S.E. James and C O Bounds, ZINC & LEAD '90, p.477-495.
4. M Matsuno, Y Ojima and A. Kaikake, ZINC & LEAD '95, p.432-441.
5. 野口文男, 中村崇, 日本鐵業會誌 99[1141], 69~74 (1983).
6. 伊藤聰, 阿座上竹四 日本鐵業會誌 104 [1206], 543-548 (1988).
7. K. Ikeda, Y. Ishikawa and K. Yamada. Zinc '85, 783-795.
8. O. Kubaschewski, C.B. Alcock. "Metallurgical Chemistry", p 378-384 (1979).