

初期 反應段階에서 코크스에 의한 EAF DUST의 高溫熱的 舉動

丁鳳鎭 · 裴相民 · 文碩敏* · 辛亨基*

水原大學校 環境工學科, *浦項産業科學研究院 製鍊프로세스研究院

High Temperature Thermal Behavior of EAF Dust by Coke at Initial Reaction Stage

Bong-Jin Jung, Sang-Min Bae, Suck-Min Moon* and Hyoung-Ki Shin*

Department of Environmental Eng., University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

*Ferrous Metallurgy Research Team, Research Institute of Industrial Science
and Technology, Pohang 790-600, Korea

요 약

EAF dust 처리를 위해 RAPID system으로 명명된 Extended Arc Plasma Furnace 공정개발의 기초자료를 확보하기 위해서 EAF dust 처리공정의 초기반응 단계에서 코크스에 의한 EAF dust의 고온열적거동을 조사하였다. 실험조건은 반응기내의 온도를 1000, 1100, 1200 및 1300°C로 변화시키고, 각각의 반응온도에 대해서 반응시간이 3, 5, 8 및 12분인 경우에 석회석의 소성, EAF dust 자체의 열분해, EAF dust 혼합시료의 환원 및 휘발거동을 파악하였다. RAPID system에서 EAF dust의 용융 및 환원에 적합한 탄소환원 당량 180%와 염기도 1.7를 고려하여 혼합시료(EAF dust:코크스:석회석=80:10:10 wt %)를 제조하였으며, 각 시료의 크기는 약 0.1 mm 이하로써 입도분포는 200 mesh 이하가 80%를 나타내고 있다. 석회석의 소성은 1100°C 이상에서 3분 이내에 완결되었으며, EAF dust 자체를 열분해시켰을 경우 1300°C 및 12분인 경우에 약 14%의 무게감량이 일어났고, 일부 입자들의 부분적인 소결 및 용융현상이 관찰되었다. EAF dust 혼합시료는 초기 반응단계에서 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라서 무게감량폭이 더 증가하였으며, 1300°C 및 12분인 경우에 약 46%의 무게감량이 일어났다. 이와 같이 EAF dust의 휘발 및 환원 거동에 관련된 무게감량정보는 공정내에서 EAF dust의 처리시간을 결정하여 주고 궁극적으로 대용량의 전기로 분진처리 공정 설계시 전기로 분진의 처리량을 결정하는 주요인자중의 하나로써 사용될 수 있다.

주제어: 전기로 분진, 열분해, 코크스, 환원, 석회석의 소성.

ABSTRACT

High temperature thermal behaviors of EAF dust by coke at initial reaction stage were studied to obtain the fundamental data of EAF dust treatment process, that is Extended Arc Plasma Furnace System called RAPID system. In this study thermal behaviors including calcination of limestone, devolatilization of EAF dust itself, and reduction & devolatilization of mixture (EAF dust:coke:limestone=80:10:10 wt.%) were investigated as functions of reaction temperature (1000~1300°C) and reaction time (3~12 min), considering the 180% equivalence of carbon reduction and 1.7 basicity for optimum reduction and melting of EAF dust in the RAPID system. Size of samples was about below 0.1 mm for these experiments. Limestone was completely calcined at above 1100°C within 3 minutes. In the case of devolatilization of EAF dust itself, weight loss of EAF dust was about 14% at 1300°C and 12 minutes, and partial sintering and melting were found in part of sample. Weight loss of mixture increased with increasing reaction temperature and time, about 46% weight loss in it was occurred at 1300°C and 12 minutes. From these weight losses showing devolatilization and reduction of EAF dust, the treatment time of EAF dust inside

* 1998년 4월 10일 접수, 9월 16일 수리

* E-mail: bjjung@mail.suwon.ac.kr

the process can be determined and so there can be thought to deduce some informations about treatment rate of EAF dust in a design of large-scale EAF dust treatment process.

Key words: EAF dust, Thermal decomposition, Coke, Reduction, Calcination of limestone

1. 서 론

전기로 제강업체에서 발생하는 dust는 발생기구상 다량의 아연 및 철 등의 유가금속을 함유하고 있는 유해폐기물로서, 근래에 전세계적으로 급속히 추진되고 있는 그린라운드 정책으로 인하여 각국의 환경오염 규제가 강화되고 있는 실정이다. 현재 국내의 전기로 제강업체에서 발생하는 dust의 처리는 주로 매립에 의존하는 방법을 사용하고 있으나 환경규제의 심화, 매립지의 부족, 유해 금속성분의 함량 증가에 의한 처리비용의 증대 및 주변지역에 대한 2차 환경오염 문제 등이 심각한 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 EAF dust의 효과적인 처리 및 유가금속의 재활용기술을 통하여 유가금속은 제강용 원료로 사용하고 발생슬래그는 무해화처리를 하여 산업용으로 이용하는 기술개발이 적극적으로 요구되고 있으며, 전세계적으로 EAF dust중에서 유가금속을 회수하는 기술로서 Waelz Kiln법, Immetco법, Siromelter법, Romelt법 및 Scandust법 등이 사용되고 있다.¹⁻³⁾

EAF dust의 성분은 사용되는 scrap 및 생산 강종에 따라 크게 변하기 때문에 성분을 일률적으로 평가하기에는 많은 어려움이 따르나 주구성상은 spinel 구조를 갖는 Franklinite($ZnO \cdot Fe_2O_3$)이고, ZnO가 일부 혼재되어 있는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 또한 기존의 전기로 제강업체에서 발생하는 dust를 처리하는 공정으로서 크게 매립, 습식 야금 및 건식 야금공정 등이 제안되고 일부 실용화되어 사용되고 있으나, 매립과 습식 야금학적 방법은 넓은 토지의 확보 필요성 및 2차 환경오염의 발생 가능성이 높기 때문에 가용 공업용지 확보가 어려운 국내에서는 건식 야금학적 방법이 가장 효율적이고 실제 적용가능한 공정으로 사료된다. 따라서 EAF dust에 주로 존재하는 Zn 및 Fe 산화물을 재활용이 가능한 Zn과 Fe로 환원시켜 회수하고 잔류물질은 매립이 가능할 정도로 안정한 물질로 만들어 폐기하는 RAPID system으로 명명된 공정개발이 국내에서 진행되고 있다.⁵⁾

따라서 본 연구는 EAF dust의 환원제로 이용되는 코크스 및 슬래그 염기도 조정용으로 사용되는 석회석이 RAPID system의 주반응장치인 로(furnace)에 함께 장입되어 용융 및 환원되는 초기반응 단계에서, 로내 반응온도 및 반응시간이 EAF dust의 환원 및 휘발거동에 미치는 영향을 조사

하여 EAF dust 처리 공정개발의 기초자료를 확보하는데 목적을 두고 있다.

2. 이론적 배경

EAF dust 처리 공정의 주원료는 EAF dust, 슬래그의 성분조정용으로 사용되는 석회석 및 EAF dust의 환원제로 사용되는 탄소성분 등이 있다. 이러한 주원료를 사용할 때에 RAPID system인 EAF dust 처리 공정의 초기반응 단계에서 일어날 수 있는 제반현상을 Fig. 1에 나타내었으며 초기반응 단계의 영역을 "Stage I"으로 명명하였다.⁵⁾ 주원료를 1300°C 이상의 고온으로 유지되는 EAF dust 처리 공정내에 투입하면 "Stage I"에서 일어날 수 있는 현상들은 석회석의 소성반응, EAF dust 자체의 열분해, 원료들의 부분적인 용융 및 응집현상, 탄소성분에 의한 EAF dust의 환원반응과 석회석의 소성 및 EAF dust의 환원과정에서 발생된 CO₂가 탄소성분과 반응하여 CO를 생성하는 carbon solution loss 반응 등이 동시에 혹은 연속적으로 일어난다.

즉 "Stage I"에서 일어날 수 있는 제반현상들은 EAF dust를 탄소재 및 석회석 등과 함께 로(furnace)에 중력으로 장입할 경우 원료입자들은 로내 상부에서 자유낙하 운동을 하는데 이때 로내 분위기의 온도와 강환원성 분위기에 의하여 EAF dust의 열분해 및 부분환원반응이 일어나면서 우선적으로 EAF dust에 함유된 휘발성이 강한 Pb, Zn, Cl 등의 성분들이 대부분 휘발 및/혹은 부분환원된다. 고온상태에서 EAF dust, 탄소재 및 석회석 등의 미립교체입자들은 부분적인 용융현상이 일어나면서 입자들끼리 응집현상이

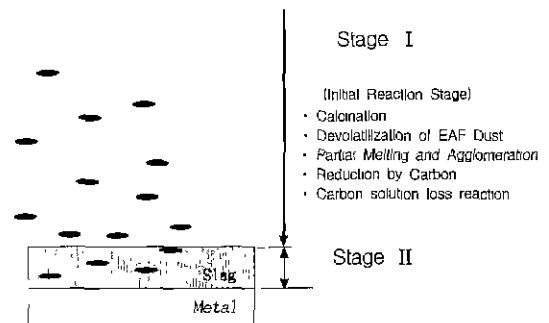


Fig. 1. Initial reaction stage in EAF dust treatment system.

가속화되며, EAF dust는 고체탄소와 기상중의 CO에 의해서 환원이 진행된다. 이 환원과정에서 생성된 CO₂와 석회석 소성과정중에서 발생된 CO₂는 고체탄소와 carbon solution loss 반응을 일으키면서 CO를 생성하게 된다. 한편 부분용융 및 일부 환원되어 용융 slag와 접촉하고 있는 원료는 "Stage II"에서 slag-metal 반응에 의하여 거의 대부분 용융 및 환원되어 slag와 metal로 분리되고 환원된 금속은 용탕중으로 이동하게 되어 반응이 종료된다. 이와같이 EAF dust는 고체탄소와 기상중의 CO에 의해서 동시에 환원이 진행되지만, 본 연구에서는 일차적으로 EAF dust와 고체탄소인 코크스와의 초기환원 및 휘발 거동 파악에 주안점을 두었다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

Fig. 2에 EAF dust의 휘발 및 환원실험에 사용된 장치구성을 나타내었으며, 실험에 사용된 전기로는 최고 1500°C까지 승온이 가능하며 발열체는 SiC로 구성되어 있고 PID controller에 의해서 설정온도의 ±2°C 이내로 조절이 가능하다. 반응관 내부의 반응온도는 기록계에 연결된 R-type(Pt-13%Rh · Pt) 열전대를 사용하여 측정하였다. 실험시 시료의 취급 부주의 및 반응관의 파손으로 인한 발열체 손상을 방지하기 위해서 발열체 보호용으로 전기로 내부에 알루미늄 반응관(I.D.: 60 mm, O.D.: 70 mm)을 삽입하였다. 알루미늄 반응관내에 시료 투입시 반응관내에 잔존

하는 산소 및 외부로부터 유입되는 산소에 의한 시료의 부분산화 및 연소를 방지하기 위해서 flowmeter를 이용하여 불활성 기체인 질소를 1 liter/min씩 정량 공급하였다.

3.2 실험방법

상온상태에서 EAF dust 등의 주시료들이 EAF dust 처리공정에 직접 투입되는 과정을 모사하기 위해서, 점시형 도가니에 담긴 상온상태의 시료 약 1 g을 미리 예열된 전기로에 넣고 일정 반응시간이 경과된 후에 시료를 꺼내서 반응 전후의 시료무게 감량을 측정하였다. 각 시료에 대해서 반응기내의 온도를 1000, 1100, 1200 및 1300°C로 변화시키고, 각각의 반응온도에 대해서 반응시간을 3, 5, 8 및 12분으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이때 반응기내의 불활성 분위기를 유지하기 위해서 질소를 1 l/min씩 정량공급하였다. EAF dust의 환원실험에 사용된 혼합시료는 RAPID system에서 EAF dust의 용융 및 환원에 적합한 탄소환원 당량 180%와 염기도 1.7를 설정하였으며 이에 상응하는 EAF dust, 코크스 및 석회석의 무게구성비는 각각 80%:10%:10%이다. 즉 환원제로 사용된 분코크스의 양이 Zn 및 Fe의 환원에 이론적으로 필요한 양보다 많은 양의 환원제가 소요된 것은 비교적 미분(-200 mesh 80%)의 코크스가 자유낙하시 반응에 참여하지 못하고 일부 배가스와 함께 배출되는 것을 고려한 것이다. 또한 CaO와 SiO₂의 비로써 정의된 염기도는 슬래그의 유동성과 슬래그내에 잔류된 Zn 및 Fe 양이 최소화되는 조건을 최적의 염기도로 결정하였으며, 이때 슬래그의 온도는 약 1500~1600°C로서 슬래그

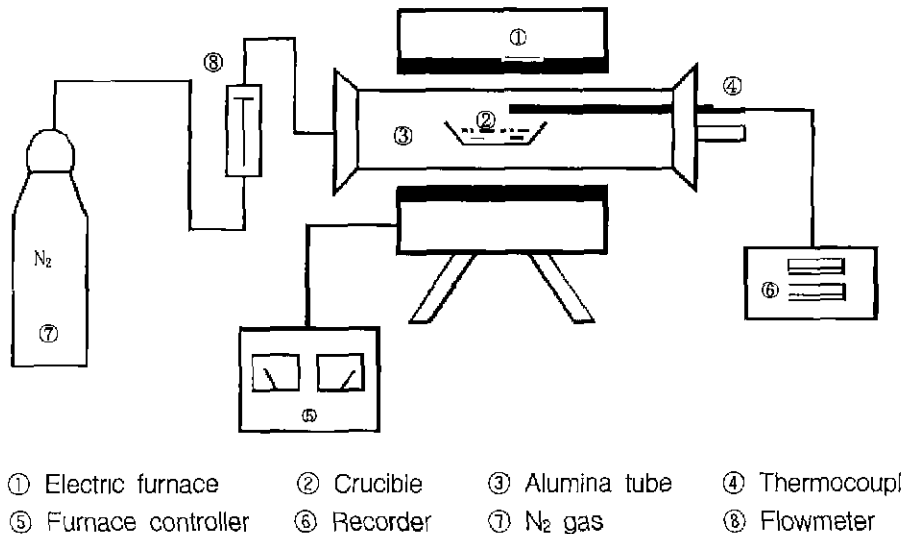


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Composition of major elements in EAF dust (wt.%)

T-Zn	Pb	T Fe	Na	K	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
17.29	3.80	21.63	1.90	3.41	3.77	2.82	1.02	0.70

Table 2. Proximate analysis of coke (dry basis, wt.%)

	Fixed carbon	Ash	Volatile matter	Inherent moisture
Coke	88.7	11.3	-	-

Table 3. Chemical composition of coke ash

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
wt.%	67.3	24.9	1.1	3.4	0.8	0.6	0.5	1.1	0.3

Table 4. Chemical composition of limestone

Components	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
wt.%	55.72	0.17	0.037	0.015	0.112

는 원활한 유동을 유지하였다.⁵⁾

3.3 시료의 특성

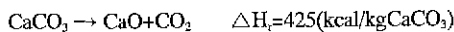
본 실험에 사용된 각 시료의 크기는 약 0.1 mm 이하로서 입도분포는 200 mesh 이하가 80%를 나타내고 있다. EAF dust 시료는 국내 전기로 제강업체인 H사의 dust를 사용하였으며, ICP-AES 및 XRF를 이용하여 관련 기본성분들을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

EAF dust의 염기도 제어 및 환원제용으로서는 각각 POSCO에서 사용중인 석회석 및 코크스를 활용하였다. 코크스의 공업분석,⁶⁾ 코크스 회분 및 석회석 성분의 분석 결과를 각각 Table 2, 3 및 4에 나타내었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 석회석의 소성

EAF dust 처리공정의 초기반응단계에서 부원료로 사용되는 석회석의 고온열적 거동을 알아보기 위해서 석회석의 소성실험을 실시하였다. 석회석의 소성반응은 다음과 같은 간단한 화학반응식에 의하여 진행된다.



위의 반응은 100% CO₂ 분위기의 상압하에서 분해온도인 898°C 이상에서 일어나는 흡열반응으로서, 이 반응에 필요한 반응열(ΔH_f)은 외부에서 공급되어야 한다.⁷⁾

석회석의 소성정도를 나타내는 소성률은 석회석의 소성

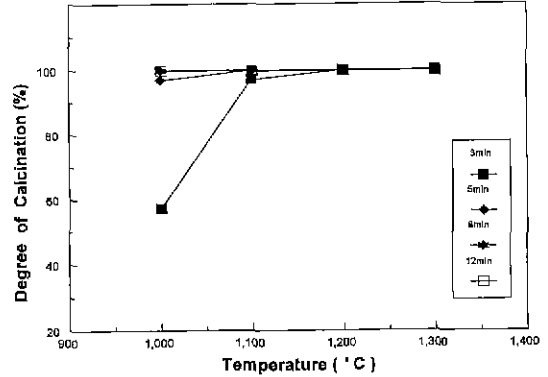


Fig. 3. Effect of reaction temperature on calcination of limestone.

시 손실된 CO₂의 무게와 석회석중에 함유된 CO₂ 초기무게 비로 나타내었다. 즉 소성률 0%라 함은 석회석이 전혀 소성되지 않고 원석 그대로 존재할 때의 CaO 함량을 0으로 표시하며, 소성률 100%는 석회석이 완전 소성되었을 때의 CaO 함량을 100으로 나타낸 것이다. 석회석 소성시 각각의 반응온도와 반응시간에 따른 소성 결과를 알아보기 위해서 1000, 1100, 1200, 1300°C 및 3, 5, 8, 12분에서 소성실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응온도 1000°C에서 3분동안 반응시켰을 경우 약 58%의 소성률을 보이지만 석회석에 함유된 미량의 불순물을 고려하더라도 5분 이후에는 석회석의 소성이 거의 완료되었고, 또한 1100°C 이상의 경우에는 3분이내에 소성이 거의 완료됨을 알 수가 있다. 이상의 결과로부터 EAF dust 처리 공정내의 온도가 약 1300°C의 고온인 경우 투입된 석회석은 초기반응 단계에서 3분 이내의 짧은 시간 동안에 석회석의 소성이 대부분완결됨을 알 수가 있다.

4.2 EAF dust의 열분해

EAF dust는 이미 설명한 바와 같이 주구성성분은 Franklinitite(ZnO · Fe₂O₃)로 알려져 있으며, 가타성분으로는 온도 증가에 따라서 휘발성이 강한 Pb, K 및 Na 등으로 구성되어져 있다.⁸⁾ 본 실험에서는 환원체의 영향이 없을 경우 EAF dust의 초기고온 열적거동을 조사하기 위하여 N₂를 1 l/min로 공급하면서 불활성 분위기를 충분히 유지한 상태에서 석회석의 소성실험과 동일한 조건하에서 EAF dust 자체의 열분해 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응온도 및 반응시간이 각각 1000°C 및 3분인 경우에 EAF dust의 무게감량이 약 3.5% 정도 일어났으며, 반응시간이 12분으로 증가하였을 경우에는 무게감량이 약 9%로 무게감량의 증가를 보였다.

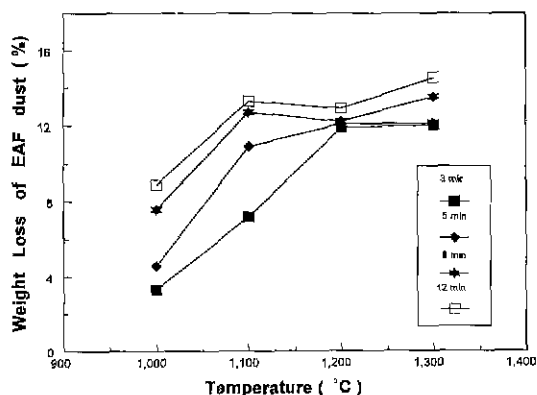


Fig. 4. Effect of reaction temperature on devolatilization of EAF dust.

이 경우 EAF dust 입자들은 반응전의 분말형태를 그대로 유지함을 관찰할 수 있었다. 그러나 반응온도 1300°C에서 반응시간을 3분 및 12분으로 변화시켰을 경우에 무게감량이 각각 약 12.0% 및 14% 정도로서 무게감량 변화가 미미하였으나, 반응전에 비해서 일부 입자들의 부분적인 소결 및 용융현상을 관찰할 수 있었다. 즉, EAF dust를 단독으로 열분해시켰을 경우에 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 EAF dust의 무게감량이 증가함을 알 수가 있었다. 이 경우 반응전의 EAF dust와 반응후의 EAF dust 성분을 분석한 결과 무게감량의 대부분은 저융점성분으로서 휘발성이 강한 Zn, Pb, K 및 Na 등의 휘발에 기인한 것으로 사료된다.

4.3 코크스에 의한 EAF dust의 환원

EAF dust는 이미 전기로내의 고온의 산화성 분위기에서 생성되어진 것으로서 원료차체는 매우 안정되어 있기 때문에 EAF dust에 함유된 Zn 및 Fe 등의 유가금속을 적절하게 분리회수하기 위해서는 EAF dust 중의 Zn 및 Fe 등을 환원시켜 제거하여야 한다. Fig. 1의 "Stage I"에 묘사한 바와 같이 EAF dust 등의 분체시료는 장입시 노내의 강환원성 분위기에서 부분용융 및 환원과정을 거치고, 일부는 환원용융되어 용융된 slag에 도달한 EAF dust는 slag-metal 반응을 거치면서 완전용융 및 환원되어 비중차에 의해 slag와 metal로 분리된다.

본 실험에서는 EAF dust를 환원제인 코크스와 염기도 제어용 석회석을 80%:10%:10%의 무게비로 혼합시료를 만들어서 반응온도 1000, 1100, 1200, 1300°C에서 반응시간을 각각 3, 5, 8, 12분으로 변화시키면서 불활성분위기에서 혼합시료를 노내에 장입하였을 때에 초기반응 단계에서 EAF dust의 고온열적 거동을 규명하고자 하였다. 반응온도

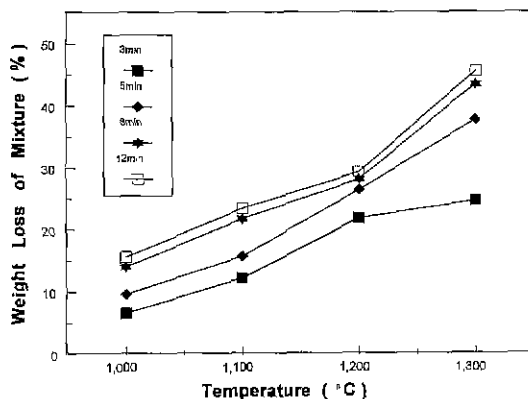


Fig. 5. Effect of reaction temperature on thermal behavior of mixture.

**Mixture: 80 wt % EAF Dust+10 wt.% Coke+10 wt.% Limestone.

의 변화에 따른 혼합시료의 무게감량을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도 1000°C에서 3분의 반응시간에서는 혼합시료가 약 6.5%의 무게감량을 보였으며, 12분후에는 약 15%의 무게감량을 나타내어 고정된 반응온도에서 반응시간이 길어짐에 따라서 혼합시료의 반응성 향상으로 무게감량이 증가됨을 알 수가 있었다. 이때 혼합시료의 일부에서 소결현상을 관찰할 수가 있었으며, 이것은 저융점성분을 이루는 일부 금속화합물들의 휘발이 반응을 지배했기 때문으로 사료된다.

반응온도 1100°C에서 반응시간을 3분부터 12분까지 증가시켰을 경우에 혼합시료의 무게감량은 약 12%에서 23%까지 증가되었다 특히 반응시간이 8분 이상이 경과된 후부터는 소결현상이 두드러져 혼합시료의 고유색깔인 흑적색이 거의 점정에 가까운 색깔로 변화되었으며, 이것은 EAF dust의 주구성성분인 Franklinite($ZnO \cdot Fe_2O_3$)에 함유된 Fe_2O_3 가 코크스에 의해서 대부분 FeO 및 일부 Fe로 환원된 것으로 사료된다. 반응온도 1200°C에서 반응시간이 3분에서는 약 21%, 5분에서는 24%, 8분에서는 25%, 12분에서는 약 26%의 무게감량을 나타내었다. 이 온도에서 반응시간이 경과함에 따라 소결현상이 더욱 진행되어 반응시간이 8분이 경과한 뒤에는 혼합시료가 모두 용융되어 분말이었던 혼합시료는 완전 slag화됨을 관찰할 수가 있었다 반응온도 1300°C에서 반응시간이 3분 및 12분인 경우에 각각 약 25% 및 46%의 무게감량을 나타내었다. 이때 각각의 반응시간 모두에서 혼합시료의 용융을 관찰할 수가 있었고, 반응후의 혼합시료의 잔류물들이 모두 검정색을 나타내는 것으로 보아 Franklinite에 함유된 Fe_2O_3 가 코크스에 의해서

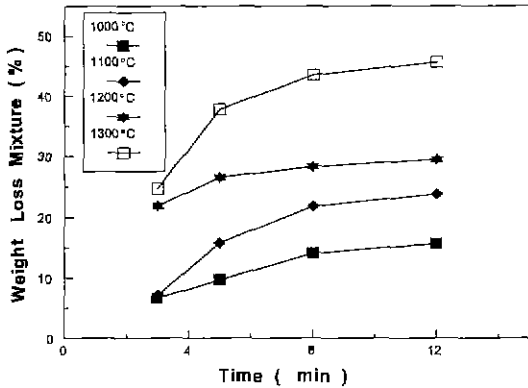


Fig. 6. Effect of reaction time on thermal behavior of mixture.
 **Mixture: 80 wt.% EAF Dust+10 wt.% Coke+10 wt.% Limestone.

대부분 FeO 및 일부 Fe로 환원된 것으로 사료된다. 위의 결과로부터 EAF dust를 환원제인 코크스와 부원료인 석회석을 혼합시켜서 실험을 수행한 결과 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라서 특히 저융점성분을 포함한 EAF dust의 휘발 및 부분환원, 석회석의 소성 등으로부터 혼합시료의 무게감량이 증가됨을 알 수가 있었다. 또한 고정된 반응온도에서 반응시간을 증가시켜도 일정한 반응시간이 경과된 뒤에는 반응물의 무게감량이 현저히 감소하므로써 혼합시료의 무게감소가 주로 반응온도에 크게 의존됨을 알 수가 있다.

Fig. 6은 일정한 반응온도에서 반응시간의 증가에 따른 혼합시료의 무게감량을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 각 반응온도별로 반응시간이 경과됨에 따라 혼합시료의 무게감량이 어느 일정한 값 부근으로 수렴되고 있음을 알 수가 있다. 반응시간이 12분인 경우에 반응온도를 1000°C부터 1300°C까지 변화시켰을 때에 혼합시료의 무게감량이 약 15%부터 46%까지 증가하였으며, 각 반응온도에서 반응시간 8분 이후에는 반응시간이 증가하여도 혼합시료의 무게감량 증가가 상당히 둔화되고 있는 것으로 보아 반응초기에 EAF dust 및 석회석의 반응성이 높음을 알 수가 있다.

EAF dust, 코크스 및 석회석 혼합시료의 총무게감량을 각각 석회석의 소성, EAF dust 자체의 열분해 및 코크스의 환원반응에 의한 무게감량의 3가지 영향별로 나누어 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 반응시간이 3분일 때 반응온도 1000°C에서 혼합시료중의 총무게감량 6.50% 중에서 각각 석회석 소성에 의한 무게감량이 2.52%, EAF dust 자체의 열분해에 의한 무게감량이

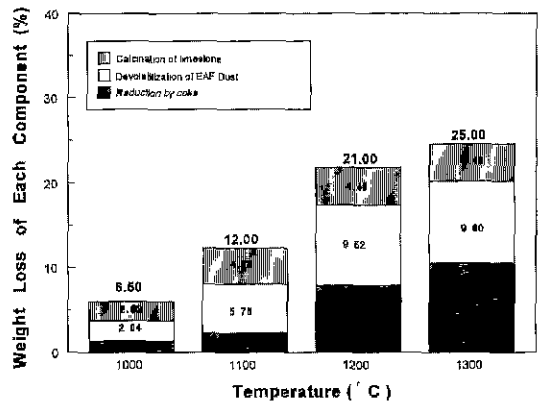


Fig. 7. Weight loss of each component on thermal behavior of mixture during 3 min by coke.

2.64%, 코크스 환원에 의한 무게감량이 1.34%로, 반응온도가 낮은 경우에는 주로 EAF dust 자체의 열분해와 석회석 소성에 의한 무게감량이 혼합시료의 총무게감량을 지배했음을 알 수가 있다. 반응온도 1200°C에서는 총무게감량 21.0% 중에서 석회석 소성에 의한 무게감량이 4.4%로 소성이 완료되었음을 알 수 있고, EAF dust 자체의 열분해에 의해 9.52%, 코크스 환원에 의해 7.08%의 무게감량을 보여주었다. 반응온도가 증가함에 따라서 혼합시료의 총무게감량이 증가하여 1300°C에서는 총무게감량 25.0% 중에서 각각 석회석 소성이 4.4%로 소성이 완료되었음을 알 수 있고, EAF dust 자체의 열분해가 9.60%, 코크스 환원에 의한 무게감량이 11.0%로 1000°C에 비해서 코크스 환원에 의한 무게감량이 상당히 증가됨을 알 수가 있다.

Fig. 6에 의하면 각각의 반응온도에서 반응시간 8분 이후에는 반응시간이 증가하여도 혼합시료의 무게감량 증가가 상당히 둔화되었기 때문에 반응시간이 8분일 때 혼합시료의 3가지 영향별 무게감소량을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 1000°C에서 혼합시료의 총무게감량은 14.0%이고 그 중에서 석회석 소성에 의한 무게감량은 4.4%로 소성이 완료되었음을 알 수 있고, EAF dust의 열분해에 의한 무게감량이 6.08%, 코크스 환원에 의한 무게감량이 3.52%임을 알 수가 있다. 반응온도가 1100°C 및 1200°C인 경우도 위와 유사한 경향을 보였으며, 1300°C에서 혼합시료의 총무게감량은 42.0%이고 그 중에서 석회석 소성에 의해 4.4%, EAF dust의 열분해에 의해 10.80%, 코크스 환원에 의해 26.8%의 무게감량을 나타내어 특히 온도가 증가할수록 코크스의 환원에 의한 무게감량이 급격히 증가되고 있음을 알 수가 있다.

이상의 결과로부터 석회석 소성에 의한 무게감량은 반응

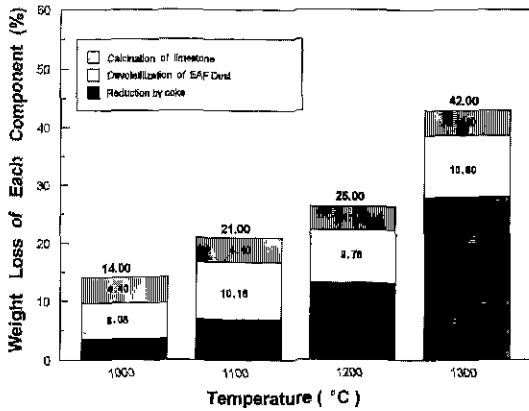


Fig. 8. Weight loss of each component on thermal behavior of mixture during 8 min by coke.

온도 1100°C 이상에서 반응시간 3분 이후에는 소성이 완료됨을 알 수가 있다. 또한 반응온도가 증가할수록 열분해에 의한 EAF dust 자체의 무게감량이 증가하다가 무게감량이 약 10%를 초과하면 EAF dust 자체의 무게감량 변화폭이 급격히 감소하였으며, 이것은 EAF dust 자체가 함유하고 있는 저융점 성분의 대부분이 휘발되었기 때문으로 사료된다. 코크스 환원에 의한 EAF dust의 무게감량은 1000°C의 경우 적었으나, 반응온도가 증가함에 따라서 무게감량이 증가됨을 보였다. 특히 반응온도가 1200°C 이상에서 EAF dust의 무게감량이 급격히 증가하는 것으로 보아 코크스에 의한 EAF dust의 환원이 매우 활발하게 진행됨을 알 수가 있다.

5. 결 론

RAPID system인 EAF dust 처리공정의 초기 반응단계에서 시료의 입도가 0.1 mm 이하인 경우 코크스에 의한 EAF dust의 고온열적거동 연구결과는 다음과 같다.

1. EAF dust 처리시 슬래그 엷기도 조정용으로 사용되는 석회석은 1100°C 이상에서 3분 이내에 소성이 대부분 완결되었다.
2. EAF dust 자체의 열분해시 저융점 성분의 휘발로 인하여 1300°C 및 12분인 경우에 최대 약 14%의 무게감량

이 일어났으며, 일부 입자들의 부분적인 소결 및 용융 현상이 관찰되었다.

3. EAF dust, 코크스 및 석회석이 각각 80%:10%:10%의 무게비로 구성된 혼합시료는 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라서 무게감량이 증가하였으며 1300°C 및 12분인 경우에 최대 약 46%의 무게감량이 일어났으며, 입자들의 용융현상이 현저하게 관찰되었다.
4. 상기 혼합시료의 총무게감량을 요인별로 살펴볼 때에 1000°C의 경우 코크스 환원에 의한 EAF dust의 무게감량은 적었으나, 특히 반응온도가 1200°C 이상인 경우에는 석회석의 소성 및 EAF dust 자체의 열분해에 의한 무게감량보다, 온도상승에 따라서 코크스에 의한 EAF dust 환원속도 증가로 인하여 무게감량폭이 크게 증가됨을 알 수가 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 "유해폐기물 처리기술개발" 사업의 "Plasma를 이용한 유해폐기물 처리기술(전기로분진 처리 재이용기술 개발)" 과제의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C.J. Labeo: "Electric arc furnace dust symposium", Iron and Steel Engineer, 61-64, Jan. (1990).
2. R.H. Hanewald: "Recovery of metals from steel wastes and production of DRI by the INMETCO process", Iron and Steel Engineer, 62-67, March (1985).
3. R.T. Grant, J.K. Pargeter and J.A. MacDougall: "Das Inmetco-Direktreduktions-verfahren fur Huttenwerks-staube und Eisenerz", Stahl und Eisen, 103(9), 411-414 (1983).
4. A.M. Hagni: "Mineralogical characteristics of electric arc furnace dust", JOM, 28-30, April (1991).
5. 신형기 외: "Plasma를 이용한 유해폐기물 처리기술(전기로분진 처리 재이용기술 개발)", 포항산업과학연구원 (1995).
6. Annual book of ASTM standards, Vol. 05, 05 (1990).
7. R.S. Boynton: "Chemistry and technology of lime and limestone", 159-162, John Wiley, New York (1979).