

炭素에 의한 電氣爐 粉塵 中 Zn, Pb, Cl, Fe, Cu 및 Cd 化合物의 還元反應

李載云* · 金永眞** · 徐成圭 · *李廣學 · 金永弘

*嶺東專門大學 金屬科, **浦項工科大学敎 材料金屬工學科, 蔚山大學校 材料金屬工學部

Reduction behavior of Zn, Pb, Cl, Fe, Cu and Cd compounds in EAF dust with carbon

Jae-Un Lee*, Young-Jin Kim**, Seong-Kyu Seo, *Kwang-Hak Lee and Yung-Hong Kim

School of Materials & Metallurgical Eng., Univ. of Ulsan, 680-749

*Dept. of Metallurgy, Yeong Dong College, Kangnung, 210-840

**School of Materials & Metallurgical Eng., POSTECH

요 약

전기로 더스트 중에 함유된 Zn, Pb, Cl, Fe, Cu 및 Cd의 건식 환원반응기구를 규명하고자 탄소를 첨가한 더스트 Briquette를 제조하여 Ar 가스 분위기 하의 800°C~1100°C 반응온도에서 실험을 행하였다. 탄소에 의한 Zn 화합물의 환원반응은 온도상승에 따라 민감하게 나타났으며 반응초기에는 화학반응에 의한 율속단계로 활성화에너지 값은 약 120.6 kJ/mole이었다. 한편, Pb와 Cl은 PbCl₂의 형태로 휘발되었으며 이들의 휘발제거율은 거의 일치하였다. 또한, 환원제를 첨가하지 않는 경우가 환원제 첨가시 보다 휘발제거율이 빨라 Pb의 대부분은 염화휘발에 의해 제거됨을 알 수 있었다. Cu는 염화휘발에 의해 최대 약 30% 제거되고 나머지 대부분은 Fe와 함께 더스트 중에 잔존하며 Cd은 1000°C에서 15분만에 거의 100%의 휘발제거율을 나타내었다.

주제어: 전기로 분진, 환원반응기구, 휘발제거율, 염화휘발

ABSTRACT

Reduction of Electric Arc Furnace dust with carbon (graphite) was studied at the temperature range of 800°C to 1100°C in Ar gas atmosphere. The briquetted dust with graphite powder was heated in a vertical tube furnace for a given reaction time and quenched in Ar gas atmosphere. It was found that initially the reduction of Zn was chemically controlled and the activation energy was about 120 KJ/mole. Because the almost all of Pb was removed with Cl in the form of PbCl₂, it is considered that Pb is removed by chloride reduction. Cu was vaporized as a chloride up to 30% of its original content, but the remaining of Cu would be accumulated with the reduced iron. And also, Cd was removed completely within 15 min. at 1000°C.

Key words: EAF dust, reduction mechanism, volatilization ratio, chloride reduction.

1. 서 론

전기로 제강 조업에서 장입량의 약 1~2% 발생하는 전기로 더스트는¹⁾ 주구성상으로 존재하는 Zn은 ZnO와 ZnO · Fe₂O₃, Fe는 Fe₂O₃와 ZnO · Fe₂O₃, Pb는 PbO,

Pb(OH)Cl 등의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있으며²⁻⁵⁾ 장입물에 혼입된 Poly-vinyl-chloride로부터 상당량의 염화물과 함께 노외로 배출되면서 약 10 μm이하(대부분 1 μm이하)의 미세한 입자로 포집된 Fe, Ni, Cr, Mn 및 Cd 등도 존재하고 있다.

이처럼 유가금속 뿐만 아니라 다량의 유해금속이 복합적으로 결합되어있는 전기로 더스트의 처리방법으로

* 2000년 6월 19일 접수, 2000년 8월 18일 수리

* E-mail: kwanghak@uou.ulsan.ac.kr

는 매립, 습식 및 건식처리법 등이 있는데 매립과 습식 법은 처리방법상 지취수 용출 등의 2차 환경문제가 발생할 수 있어 환원회탈을 이용하여 유기금속을 회수하는 건식처리법이 보다 효과적인 방법으로 인식되고 있다.⁶⁻¹⁵⁾ 대표적인 건식처리법으로는 Waelz Kiln법, Inmetco 법 및 St. Joe법 등이 있으며 이들의 대부분은 탄소를 환원제로 사용하고 있는 공통점이 있다.¹⁶⁾ 그러나, 환원제로서 탄소를 사용할 경우 더스트 중의 아연은 환원 휘발된 후 응축과정에서 공정반응에서 발생한 CO₂에 의해 재산화되어 금속아연대신 조산화 아연으로 회수되는 문제점이 있다. 이처럼 매년 상당량 발생되고 있는 전기로 더스트에 대한 적절한 처리법이 개발되지 않아 거의 매립으로 일관되고 있어 전기로 더스트의 적절한 처리법이 시급히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 전기로 더스트에 함유된 유기금속을 회수하기 위해 순수한 질소나 Ar등의 무산화 분위기 속에서 탄소에 의한 전기로 더스트의 환원반응을 800~1100°C의 온도범위에서 진행시키면서 아직도 불명확한 점이 많은 Zn, Pb, Cl, Fe, Cu 및 Cd 등의 성분저등 조사하여 extended arc plasma furnace에 의한 전기로 더스트 공정에 대한 기초자료를 얻고자 하는데 그 목적이 있다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 국내의 전기로 제강업체인 K사의 일반 탄소강 제조 공정에서 발생된 전기로 더스트로서 23 μm이하의 입도(1 μm이하의 입도가 85%이상)를 가지고 있으며 진비중은 3.80 정도이다. 더스트의 화학조성을 Table 1에 나타내었으며 XRD(Model D/Max-3C, Rigaku)분석으로부터 ZnO·Fe₂O₃(Franklinite)와 ZnO가 주구성상임을 확인할 수 있었다.

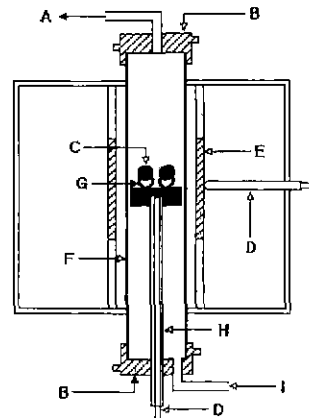
한편, 본 실험에서는 더스트 시료를 분말상태로 Boat나 Crucible에 담아 환원반응실험을 행할 경우 반응전·후의 정확한 무게변화에 대한 추적이 어려우며, 또한

Table 1. Chemical composition of E.A.F. dust (unit:wt.%)

T.Fe	M Fe	T.Zn	Pb	Cu	Cd	Mn	SiO ₂
20.38	1.84	26.80	3.27	0.23	0.03	1.7	1.97
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	C	Cl	F	T.S
11.19	1.87	0.897	2.17	2	5.19	0.15	0.58

1100°C 부근에서 소결이 심하게 발생하는 경우 격렬한 반응으로 시료표면이 불규칙한 상태로 되어 시료의 반응표면적을 일정하게 유지할 수 없음을 예비실험을 통하여 확인하였기에 더스트와 환원제로서 -200 mesh의 흑연전극흑연분말을 혼합한 후 Briquette로 만들어 사용하였다. 따라서, 더스트를 160°C에서 3시간 이상 건조한 후 일정량의 흑연분말(더스트 중의 산화물 환원에 필요한 이론탄소량은 더스트 중량의 11%임)을 첨가하여 Ball mill에서 3시간이상 균일하게 혼합한 후 내경 10 Φmm의 몰드에 넣고 유압프레스기로 0.5 ton/cm²의 압력 하에서 30초간 압축 성형하여 길이 10 mm, 지름 10 Φmm의 약 2 g 정도의 Briquette(원기동형)를 제조하였다. Briquette의 기공도는 약 34.2%이었으며, 분석에 필요한 시료량을 확보하기 위하여, 매회 실험에서 약 8 g에 해당하는 Briquette 4개씩을 사용하였다.

제조된 Briquette시료들을 Fig. 1에 나타낸 것과 같이, 폭 6 mm인 Alumina boat에 안전하게 노내 분위기에 노출되도록 흑연받침대 위에 놓고 흑연받침대 아래부분에 구멍을 뚫어 삽입한 열전대 보호관을 이용하여 수직 관상로(내경 60 Φmm의 Mullite관)의 하부에서부터 Hot zone으로 1분 이내에 밀어 올렸다. 이때를 반응시간의 시작점으로 정하였으며, 일정시간 반응 후 저온 부로 신속히 하강하면서 Ar 분위기 하에서 급냉시켰다. 일반적으로, 고체-고체간 반응에서 가스가 발생하는 경우 분위기용 가스의 유속이 반응속도에 큰 영



A Gas outlet B. Cooling jacket C Dust specimen
D: R-type thermocouple E Heating element F Mullite tube
G. Alumina boat H Alumina boat supporter I Ar gas inlet
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

향을 미치므로 후술하는 Ar가스 유속변화에 따른 실험 결과에서 환원휘발 속도에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 확인된 2.5 l/min.의 유속으로 Ar가스를 유입하여 무산화 분위기를 반응시간 동안 유지하였으며 배기가스는 1몰의 묽은염산 수용액을 통과시켜 세정한 후 배출하였다. 반응온도는 더스트 중의 각 성분의 변화 추적이 용이한 800, 900, 1000, 1050 및 1100°C로 하였고 반응시간은 15, 30, 45, 60, 90, 120 및 180분으로 하였다.

한편, Table 1의 더스트 성분에서 짐작할 수 있듯이, 더스트에는 원천적으로 탄소가 약 2%, 그리고 염소가 약 5.2%정도 다량 존재하고 있으므로 환원제를 첨가하지 않고 단순히 더스트 만을 Ar 분위기 하에서 반응시킬 경우 더스트 중의 유기금속의 거동을 비교 관찰하기 위하여 탄소를 첨가하는 실질적인 환원반응 실험에 앞서 더스트 만의 배소 실험을 병행하였다. 반응 전·후 시료의 무게를 정확히 칭량 하였으며, 시료의 부피 변화를 조사하기 위하여 Briquette시료의 직경과 길이변화를 측정하였다. 반응 후 시료는 -200 mesh로 분쇄 한 후 각각의 성분을 분석하였으며, 일정시간 반응 후 시료에 잔존하는 각 성분의 양으로부터 휘발 제거율(%)을 계산하였다. 또한, 산화철의 환원율은 T·Fe에 대한 M·Fe의 량적 비율로 계산하였으며 Zn, Pb, Cu 및 Cd은 원자흡광도법(AA)에 의해, Cl성분은 AgCl침전적정법(Volhard법) 그리고 Fe는 K₂Cr₂O₇에 의한 산화환원 적정법으로 각각 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ar 가스의 유량과 Briquette 제조 압력의 영향

Zn의 환원휘발이나 염화물의 휘발속도는 Briquette 표면을 통과하는 Ar 가스의 유속에 영향을 받을 것으로

Table 2. The effect of Ar gas flowrate on the Zn and Cl removal. (950°C, 60 min)

Ar gas flow rate (l/min)	Zn removal (%)	Cl removal (%)
1.5	50.6	32.1
2.0	53.4	40.3
2.5	54.0	39.5
3.0	54.2	45.8
3.5	54.6	43.5

생각되어 본 실험에서 실험조건을 설정할 목적으로 950°C의 반응온도에서 60분간 Ar 가스의 유속 변화에 따른 Zn와 Cl의 휘발제거율을 조사하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타내었듯이, Zn와 Cl의 휘발제거율은 Ar 가스 유속을 1.5 l/min.에서 2.0 l/min.로 증가시켰을 때 증가하였으며 2.0~3.5 l/min.의 유속범위에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 이러한 실험결과를 토대로 본 연구에서는 Ar 가스의 유속을 휘발 제거 속도의 변화가 없는 2.5 l/min.로 설정하여 실험을 행하였다.

한편, Briquette 시료 제조시 가하는 압력은 시료의 기공도에 차이를 주게되어 반응속도에 영향을 줄 수 있다고 판단하여 유압기의 압력을 변화시키면서 제조한 Briquette 시료를 950°C의 반응온도에서 30분간 반응시켰을 때 Zn의 휘발제거율을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 주어진 실험조건하에서 가압력이 500 Kg/cm²일 때 Zn의 휘발제거율은 약 36%, 그리고 가압력이 2000 Kg/cm²일때는 약 26%로 가압력이 증가할수록 시료의 기공을 감소로 인하여 Zn의 휘발속도가 감소함을 알 수 있었다.

3.2. 환원제 및 CaO 첨가량의 영향

탄소환원제로 사용한 흑연 분말의 첨가량을 증가시킨다는 것은 고체-고체 반응의 경우, 반응물질과 접촉 기회를 증가시켜 환원반응이 촉진 될 것으로 생각되지만 필요이상의 과잉 첨가는 반응 초기의 화학반응 을속 단

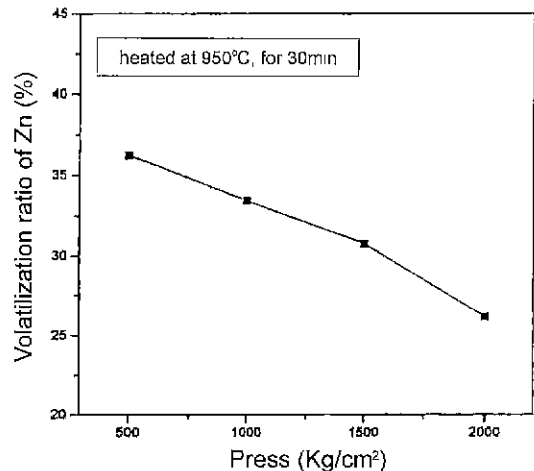


Fig. 2. Effect of briquette pressure on the volatilization ratio of Zn for the reaction of EAF dust with carbon.

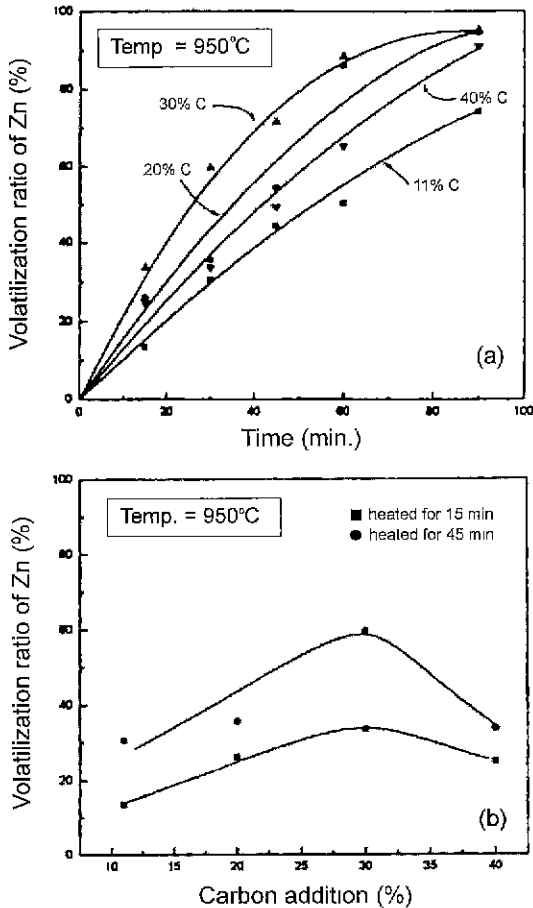


Fig. 3. The Effect of the amount of carbon addition on the volatilization ratio of Zn from EAF dust.

계 이후 반응후기의 기체 물질의 확산 속 과정에 장애요인이 될 수 있다고 판단된다. 따라서, 본 실험에서는 어느 정도의 첨가량이 효과적인지를 조사하고자 탄소 첨가량을 더스트 증량에 대한 이론적 소요량인 11% 부터 10%씩 증량하여 20, 30 및 40%의 탄소를 각각 첨가한 후 950°C의 반응온도에서 반응시간에 따른 Zn의 휘발제거율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 3의 (a), (b)에 각각 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보여 주듯이, 탄소첨가량이 30% 일 때가 가장 효과적이었으며 그 이하 및 이상 첨가 시 오히려 환원 휘발제거율이 감소됨을 알 수 있었다. 또한, 950°C에서 반응시간을 15분과 45분으로 일정하게 하였을 때 Zn 휘발제거율을 나타낸 Fig. 3(b)에서도 탄소첨가량이 30%일 때 가장 활발한 Zn의 휘발반응이 진행되었음을 볼 수 있어 과잉 탄소

Table 3. The effect of CaO addition amount on the Zn removal

CaO addition amount	Zn removal %, 950°C	
	30 min.	60 min
0	30.6	54.0
5%	23.5	57.5
10%	34.4	61.6
15%	28.4	33.8

첨가는 Zn 환원휘발의 반응성 향상에 큰 효과가 없음을 확인할 수 있었다.

한편, CaO첨가는 더스트 중의 ZnO의 활동도를 비롯한 각종 반응물질의 열역학적 성질에 영향을 미칠 수 있다는 점과 더스트 시료의 물리적 성상에도 변화를 줄 수 있을 것으로 예상되지만 현재까지 비교할 만한 자료가 보고된 바 없어 본 실험에서는 단순히 CaO 첨가량이 Zn 휘발제거율에 미치는 영향만을 조사하였다. 즉, 더스트 자체에 이미 약 12% 정도의 CaO가 존재하므로 여기에 5%씩 증량하여 10 및 15%씩 각각 첨가한 시료를 950°C에서 30분 및 60분씩 반응시켜 야연의 휘발제거율을 조사하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보여 주듯이, 적정량으로 생각되는 CaO첨가량이 10%까지는 Zn의 휘발제거속도를 향상시키지만 그 이상의 CaO첨가는 Zn의 반응성 향상에는 거의 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

3.3. Zn의 환원휘발거동

본 실험에 사용된 더스트 중 함유된 화합물의 조성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 또한, Zn 화합물의 존재 형태별 함

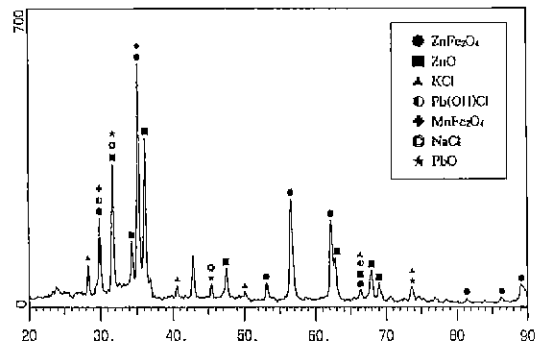
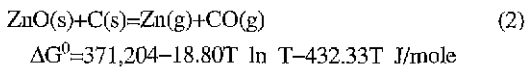
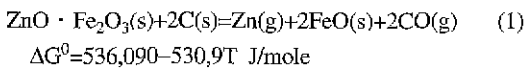


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of EAF dust sample.

량은 Mushprattsher solution(NH₄OH 500 ml, NH₄Cl 17 g, H₂O 500 ml)의 혼합용액)을 사용하여 분석하였다. 분석결과, Zn은 주로 Zinc-ferrite spinel인 ZnO·Fe₂O₃와 ZnO 형태가 약 3:2의 비율로 존재하고 있으며 Pb의 대부분은 Pb(OH)Cl과 소량의 PbO 형태로 존재하고 NaCl과 KCl의 뚜렷한 피크는 염소가 알카리원소와 염화물로 존재함을 확인할 수 있었다. 더스트 중의 ZnO·Fe₂O₃와 ZnO는 환원제로 첨가한 탄소와 다음 식과 같이 반응하여 환원휘발 되는 것으로 조사되었다.¹⁷⁾



(1)식에 따르면 모두 순수한 물질로 간주하여 1064K 이상에서 $\Delta G_{(1)}^0$ 이 음의 값을 가지므로 자발적으로 환원 휘발반응이 진행될 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 800°C로부터 더스트의 용융이 시작되기 전의 온도범위인 900, 950, 1000, 1050 및 1100°C를 반응온도로 설정하여 고체-고체간 반응에서 Zn을 비롯한 Pb 및 Cl등에 대한 환원 휘발거동을 조사하였다. Fig. 5는 더스트에 11%의 탄소를 첨가한 시료를 Ar가스 분위기 하에서 환원반응 시킨 후 반응 전·후 Zn의 환원 휘발 제거율을 반응시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 800°C에서는 환원반응속도가 매우 완만하게 진행되며 3시간 반응에서 휘발 제거율은

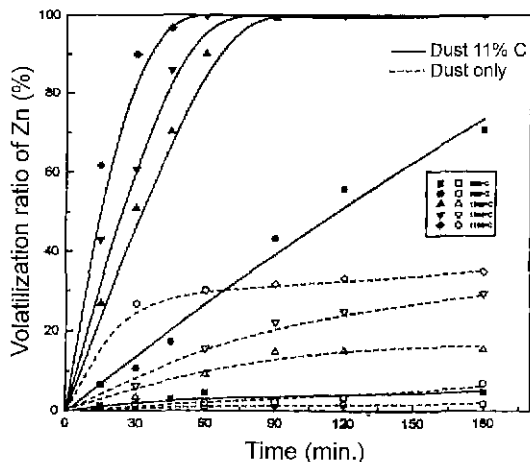


Fig. 5. The volatilization ratio of Zn in EAF dust at various reaction temperatures on reaction time.

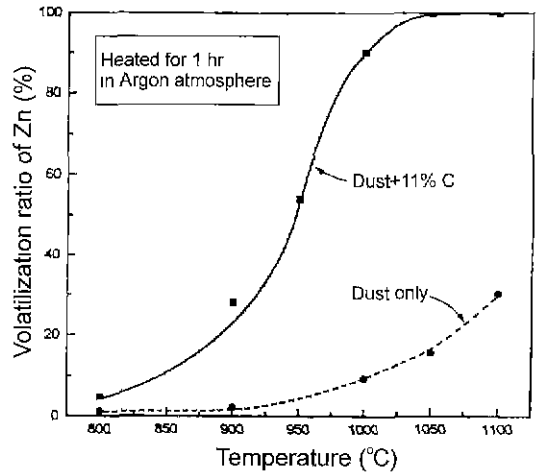
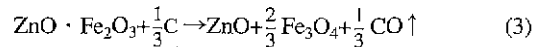


Fig. 6. The effect of temperature on the Zn removal for 1 hr.

5%미만으로 매우 낮음을 볼 수 있다. 그러나, 950°C이상부터는 반응속도가 빨라져 1000°C에서는 90분만에, 1050°C에서는 60분 그리고 1100°C의 반응온도에서는 약 50분만에 거의 100%의 휘발 제거율을 나타내고 있다. 이러한 아연휘발반응의 온도에 대한 민감성은 반응시간을 1시간으로 일정하게 하여 반응온도에 따른 아연 제거율을 나타낸 Fig 6에서 보다 분명하게 알 수 있다. 즉, 800°C-900°C의 반응온도에서는 아연의 환원 휘발속도가 완만히 증가하다가 950°C를 넘어서면서 급속히 증가하는 현상을 보이고 있으며, 이러한 950°C부근에서 급격한 아연의 환원휘발 현상은 아연의 주 구성상인 ZnO·Fe₂O₃가 900~950°C에서 다음과 같은 반응으로 분해하기 시작하여 아연의 환원을 촉진한다는 野口⁴⁾ 등의 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.



한편, 환원제인 탄소를 첨가하지 않은 더스트 만을 Ar분위기 하에서 실험한 결과를 Fig. 6에 함께 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이, 환원제인 탄소의 부족현상으로 인하여 환원속도가 완만히 진행됨을 보여주고 있다. 그러나, 이 경우 원래 시료인 더스트 중에 혼합되어 있었던 2% 정도의 탄소량을 고려해 볼 때 다소 과다한 아연 제거율을 나타내고 있는 것으로 생각되는데 이는 후술하는 염화휘발에 의해서도 소량의 아연이 제거되는 것으로 판단된다.

앞의 (1)식 또는 (2)식에 근거한 아연의 환원휘발반응은 아연의 농도, 엄격히는 Activity에 1차적으로 비례하

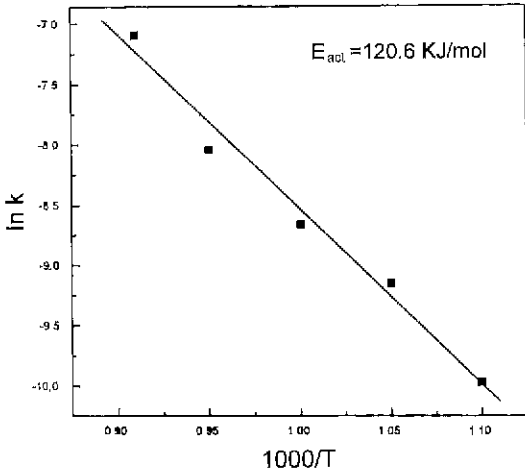


Fig. 7. Arrhenius plot of the results of Fig. 6.

는 것으로 가정하여 Fig. 5 에서 반응초기의 반응속도 Data를 분석한 결과 비교적 초기에 한해서 1차반응을 따르는 경향이였으며 이로부터 산출된 각 온도에서의 반응속도상수(k)를 이용하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 7 에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 거의 직선적인 경향을 보여주고 있으며 따라서, 반응은 반응온도에 따라 대단히 민감하게 활성화되는 특성이 있음을 알 수 있었다. Fig. 7 의 속도상수 k는 단위시간(sec)당 이연의 환원 휘발 제거율로 계산된 값이며 직선의 기울기로부터 탄소첨가에 의한 전기로 더스트의 Zn환원 휘발반응에 대한 활성화 에너지 값은 약 120.6 kJ/mole 이었다. 이러한 값은 시험조건이 거의 유사하고 탄소대신 Fe을 환원제로 사용한 Donald¹⁹⁾등의 실험결과에서 얻은 활성화에너지 값인 159.1 kJ/mol 보다는 낮은 값을 나타내었는데 이는 환원제로 첨가한 Fe보다 탄소에 의한 Zn의 환원휘발 반응이 보다 용이함을 예상할 수 있으며 이러한 활성화에너지 값으로부터 반응초기에는 화학반응이 율속단계임을 알 수 있었다.¹⁸⁾ 물론, 반응이 진행되면서 더스트 내부에서 발생한 이연 증기가 고체입자간의 기공을 통하여 외부로 확산·배출되는 확산과정이 율속단계가 됨은 쉽게 짐작이 되나, 물질반응이 혼합되어 진행되는 까닭으로 특정원소의 반응기구를 정확히 규명한다는 것은 대단히 어려운 일이라 생각된다.

3.4. Pb와 Cl의 휘발거동

더스트 중의 Pb는 대부분 Pb(OH)Cl와 PbO의 형태로 존재하고 Cl은 Pb와의 화합물 외에 NaCl, KCl 및

CaCl₂등으로 존재하는 까닭으로 더스트 내에 공존하는 금속산화물과 염화물들은 반응초기에 다음과 같이 상호간에 밀접한 관련이 있다고 생각한다

Reactions ¹⁹⁾	DG ⁰ _{1073K}
PbO(s)+Cl ₂ (g)=PbCl ₂ (g)+ $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) (1) ΔG ⁰ =26,500-103.97TJ/mole	-138 kJ/mole
ZnO(s)+Cl ₂ (g)=ZnCl ₂ (g)+ $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) (2) ΔG ⁰ =67,140-93.18TJ/mole	-32.8 kJ/mole
FeO(s)+Cl ₂ (g)=FeCl ₂ (g)+ $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) (3) ΔG ⁰ =103,600-97.95TJ/mole	-1.5 kJ/mole
Cu ₂ O(s)+Cl ₂ (g)= $\frac{2}{3}$ Cu ₃ Cl ₃ (g)+ $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) (4) ΔG ⁰ = -5,630-67.92TJ/mole	-78.5 kJ/mole
CdO(s)+Cl ₂ (g)=CdCl ₂ (l)+ $\frac{1}{2}$ O ₂ (g) (5) ΔG ⁰ = -81,840-4.69TJ/mole	-86.9 kJ/mole

상기 반응식에서 보듯이 Pb, Cd 및 Cu는 우측으로 반응이 진행되는 경향이 매우 커 염화물이 안정적으로 생성됨을 알 수 있고, Zn와 Fe는 이들 보다는 우측반응으로의 구동력이 적지만 강 환원성 분위기 하에서는 염화물이 생성될 수 있으며 또한, 이들이 더스트의 주 성분으로 다량존재하기 때문에 염화휘발의 가능성이 충분하다고 판단된다. 한편, 더스트 중에 함유된 상기 원소들에 대한 각종 열역학적인 자료를 이용하여 계산

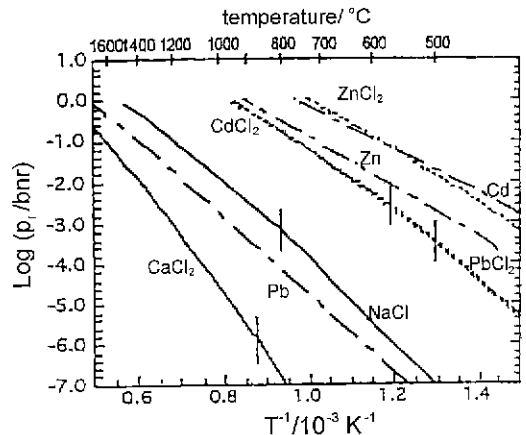
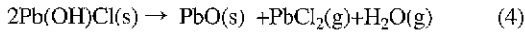
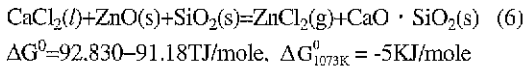
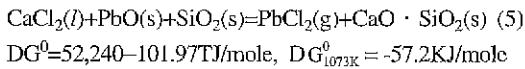


Fig. 8. Vapor pressure of related substances for the vaporization of ZnO.²⁰⁾

한 각 염화물의 증기압과 온도와의 관계를 Fig. 8²⁰⁾에 나타내었다 그림에서 알 수 있듯이, Pb, Zn 및 Cd 등의 염화물은 높은 증기압을 나타내며 1000°C이하의 비등점을 가지기 때문에 환원 반응 초기에 Pb, Zn 및 Cd은 염화휘발과 함께 부분적으로 금속상태의 환원휘발 현상에 의해 제거된다고 생각할 수 있다. 또한, 상기에 열거한 반응이외에도 더스트 층에 존재하는 Pb(OH)Cl은 다음과 같이 524°C부터 열분해를 시작하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾



상기에서, 발생한 PbO는 탄소에 의해 금속상태로 환원되거나 다음 반응처럼 CaCl₂와 반응하여 PbCl₂로 휘발하게 되며, ZnO역시 미미하지만 PbO와 같은 동일한 반응에 따라 염화휘발이 가능하다.



한편, 산화물의 탄소에 의한 환원반응은 다음과 같다.

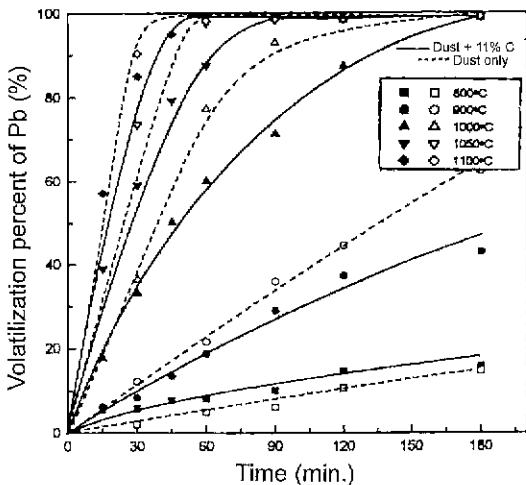
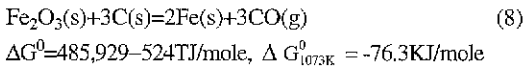
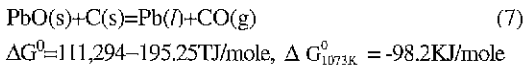
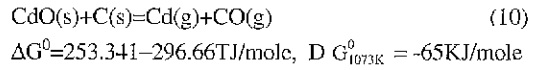
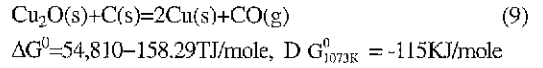


Fig. 9. The volatilization ratio of Pb in EAF dust at various temperature.



상기 반응들에 대한 1073K에서의 ΔG^0 값에서 알 수 있듯이, 탄소에 의한 이들 산화물의 환원반응은 매우 용이하게 진행될 것으로 예상된다 Fig. 9는 800~1100°C의 반응온도에서 더스트 층의 Pb의 휘발 제거율

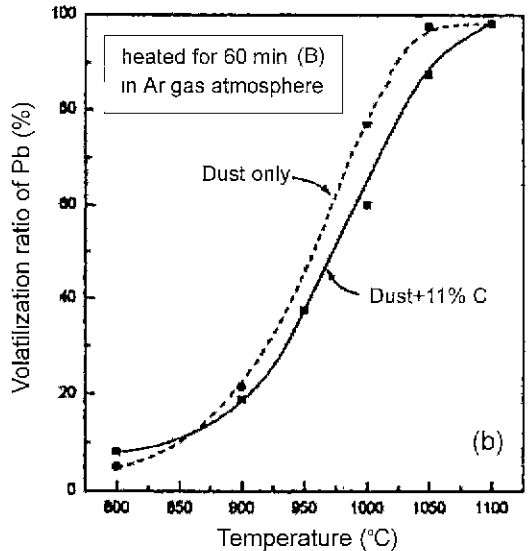
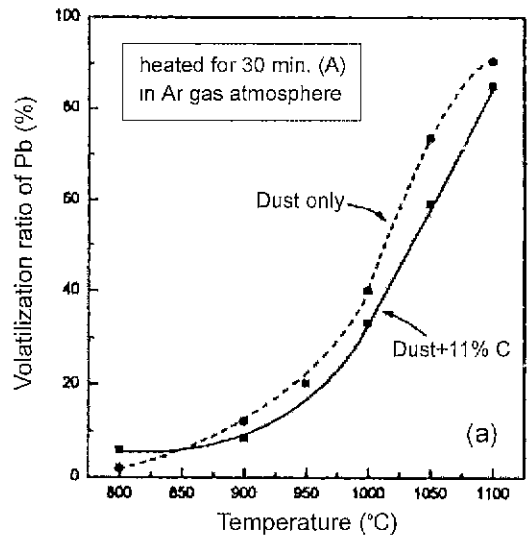
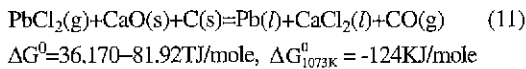


Fig. 10. The effect of temperature on the Pb-removal for 30 min.(a) and 60 min.(b).

을 나타내었으며, Fig. 10(a), (b)는 반응시간 30분과 60분에서 반응온도에 따른 Pb의 휘발 제거율을 나타낸 것이다. 양쪽 그림에서 실선은 더스트의 중량대비 탄소를 11%첨가한 것이며, 점선은 탄소를 첨가하지 않은 더스트만의 배소 실험결과이다. 그림에서 보듯이, Pb의 휘발 제거율은 Zn의 휘발제거 반응과 유사하게 800~900°C의 반응온도에서는 완만히 진행하다가 900°C이상의 온도에서부터 급격하게 상승됨을 알 수 있다. 그러나, 800°C의 경우만 제외하고 모든 반응 온도에서 탄소 11%를 첨가한 경우가 탄소를 첨가하지 않고 더스트만을 가열한 경우보다 Pb의 휘발 제거율이 낮게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Fig 5의 자료로부터 알 수 있듯이, Pb의 증기압이 PbCl₂보다 작아 환원에 의한 금속 Pb의 휘발현상이 PbCl₂의 염화휘발보다 훨씬 느리기 때문인 것으로 생각된다. 또, 100%의 Pb 휘발 제거율을 나타내는데 1000°C에서는 3시간, 1050°C에서는 2시간 그리고 1100°C에서는 1시간이 소요됨으로서 Zn의 휘발제거에 필요한 시간보다 더 긴 반응시간이 소요됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 Pb의 증기압이 Zn의 증기압보다 낮을 뿐 아니라 PbCl₂가 더스트 중에서 첨가탄소와의 반응으로 다음과 같이 환원되어 PbCl₂로 휘발되지 못하고 증기압이 훨씬 낮은 Pb로 잔존하기 때문이라 판단된다.



또한, PbCl₂가 증기압이 보다 낮은 CaCl₂로 전환되면서 더스트에 포집되는 현상은 탄소를 첨가한 경우의 탈 염소율이 더스트 만을 가열할 때보다 낮아지는 원인으로 작용한다고 생각된다. 한편, 800°C의 반응온도에서만 탄소를 첨가한 환원 반응의 경우 Pb의 휘발 제거율이 더스트만의 가열시 보다 크게 나타난 것은 후술하게 될 더스트 Briquette의 부피 팽창 현상으로 설명할 수 있을 것으로 생각된다. 즉, 탄소환원제를 첨가한 시료의 부피가 반응과정에서의 팽창으로 인하여 기공율이 커짐으로서 부피 팽창이 전혀 없는 더스트만의 시료에 비하여 반응 가스의 배출 확산이 용이하여 Pb의 휘발제거속도가 빨라진 것으로 이러한 현상은 다음의 탈 염소반응에서도 거의 동일하게 나타났다. Fig. 11은 11%의 탄소를 첨가한 더스트 Briquette에 대한 반응 전·후의 길이와 직경을 측정하여 반응과정에서의 부피변화를 반응시간에 따라 온도별로 나타낸 것이며 Fig. 12는 더스트만의 Briquette를 Ar가스 분위기 하에서

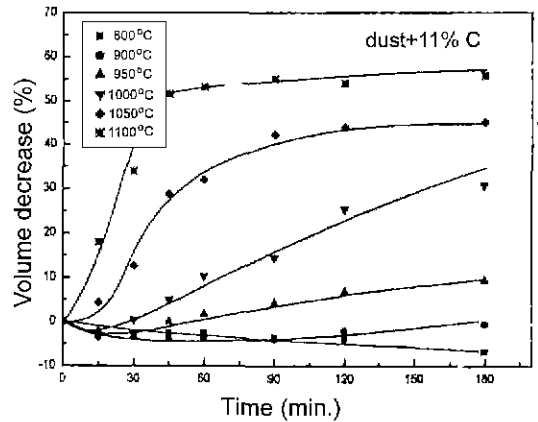


Fig. 11. Volume changes of dust briquette (carbon 11%) at various temperature along with reaction time.

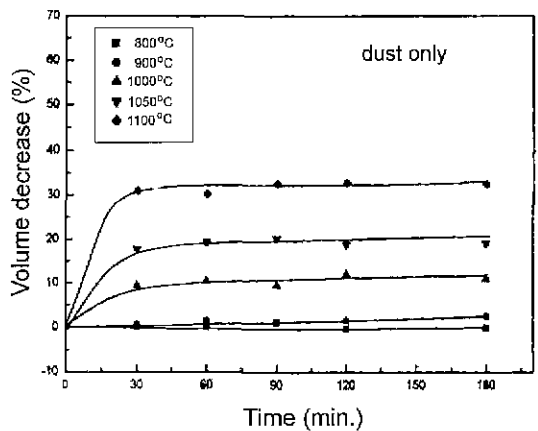


Fig. 12. Volume changes of dust at various temperature along with reaction time.

가열했을 때 부피변화를 나타낸 것이다. Fig. 11에서 보듯이, 반응온도에 따라 팽창과 수축하는 양상이 다르게 나타남을 알 수 있다 즉, 가장 낮은 600°C의 온도에서는 반응시간 3시간 내내 계속해서 팽창하였으며 900, 950 및 1000°C에서는 반응초기에 그 시점은 다르나 최대 약 5%정도의 미소한 팽창을 보이다가 수축하는 양상을 나타내었다. 반면, Fig. 12의 그림에서 보듯이, 전 온도범위에 걸쳐 반응시간의 경과와 더불어 수축현상을 보이며 1100°C의 반응온도에서 시료의 수축율은 약 30%에 달했다. 첨가한 반응시간에 따른 전반적인 시료의 수축현상은 휘발성분의 감소와 함께 저융점인 silicate의 형성 때문인 것으로 판단되며, 탄소에 의한 팽창현상은 시료중의 Fe₂O₃가 Fe₃O₄로 환원 될

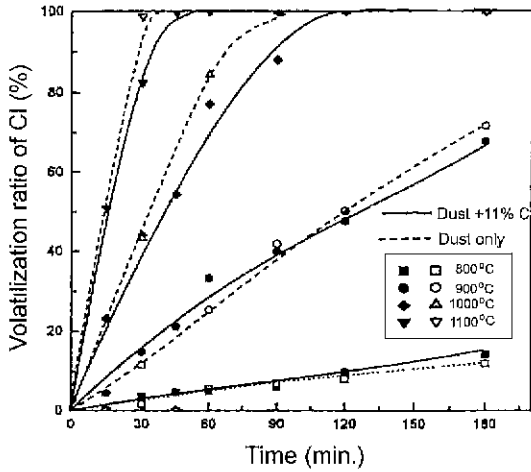


Fig. 13. Volatilization ratio of Cl at various temperatures along with reaction time.

때 일어나는 일반적인 현상으로 잘 알려진 사실이다. 본 실험에서는 그림으로부터 알 수 있듯이, 800°C의 저온에서 3시간이 경과하여도 80%정도의 환원을 만들어 내어 Fe₂O₃가 아직 환원과정 중에 있다고 볼 수 있어 계속적으로 시료가 팽창하겠지만 반응온도가 증가함에 따라 환원반응은 반응초기에 거의 진행함으로 시료의 부피팽창은 초기에만 나타나고 Fe₂O₃로 환원이 종료된 이후엔 더스트 만의 시료도 수축이 진행될 것이라 생각된다. Fig. 13은 각 반응온도에서 상기와 동일한 더스트 Briquette시료로부터 반응시간에 따른 탈 염소율을

나타낸 것이며, Fig. 14는 Fig. 13의 자료로부터 반응시간을 30분 및 60분으로 일정하게 하였을 때 반응온도에 따른 두 시료(더스트+11%C 및 더스트) 사이의 탈 염소율을 나타낸 것이다. Fig. 13에서 보듯이, 탈 염소반응에서는 탄소를 첨가하지 않은 경우 반응온도 1000°C에서 약 90분 그리고 1100°C에서는 약 30분만에 탈염소율이 거의 100%에 달했음을 알 수 있어 탈 염소만의 목적이라면 탄소를 첨가하지 않은 편이 보다 효과적이라 생각된다. 또한, Fig. 15는 반응시간을 30분 및 60분으로 일정하게 했을 때(Fig. 14 참조) 반응온도에 따른 시료의 부피변화를 나타낸 것으로 Fig. 14와 관련하여 볼 때 부피팽창을 나타낸 탄소를 첨가한 시료는 탈 염소율이 크게 증가하다가 반응온도의 증가와 함께 시료의 소결 현상으로 인하여 수축이 일어나면서 탈 염소율은 탄소를 첨가하지 않은 경우보다 낮아짐을 알 수 있었다. 한편, 지금까지 실험한 Zn, Pb 및 Cl에 대한 실험결과를 종합하여 반응시간 30분 및 1시간을 기준으로 하여 각 반응온도에 따른 이들의 휘발제거율을 시료별로 Fig. 16 및 Fig. 17에 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이, 가장 흥미로운 사실은 탄소를 첨가하지 않은 더스트 시료만의 경우 Cl와 Pb는 거의 유사한 경향의 휘발제거율을 나타낸 것으로 이러한 현상은 Pb와 Cl이 함께 PbCl₂로 휘발하기 때문이라 생각된다. 그러나, 탄소를 첨가한 시료의 경우 Zn의 휘발제거율은 활발히 진행되지만 각 온도에서의 Pb제거율은 탄소를 첨가하지 않은 시료에 비해 낮으며 동시에 Cl의 제거율도 낮음을 볼 때 Pb와 Cl은 밀접한 상호 관계가 있음을

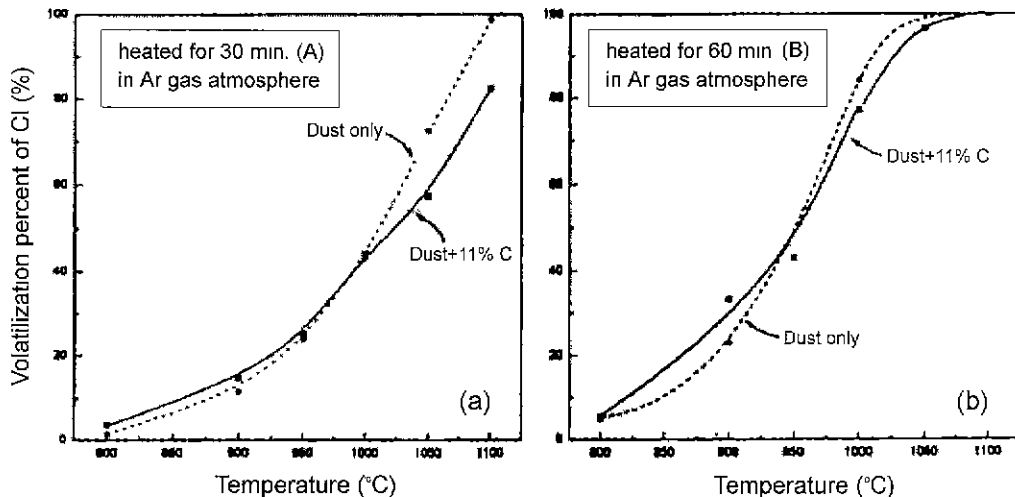


Fig. 14. The effect of temperature on the Cl removal ratio for 30 min. (a) and 60 min.(b).

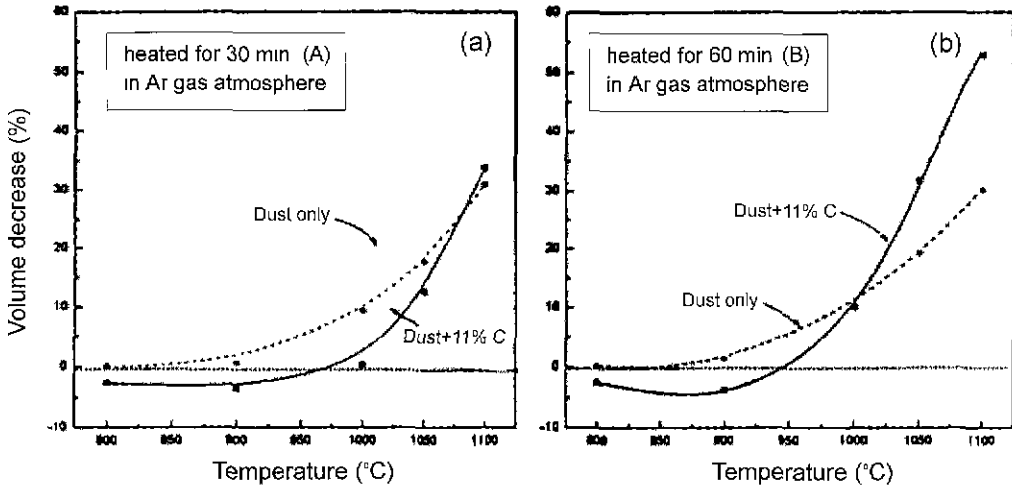


Fig. 15. The volume changes of dust briquette heated for 30 min. (a) and 60 min. (b).

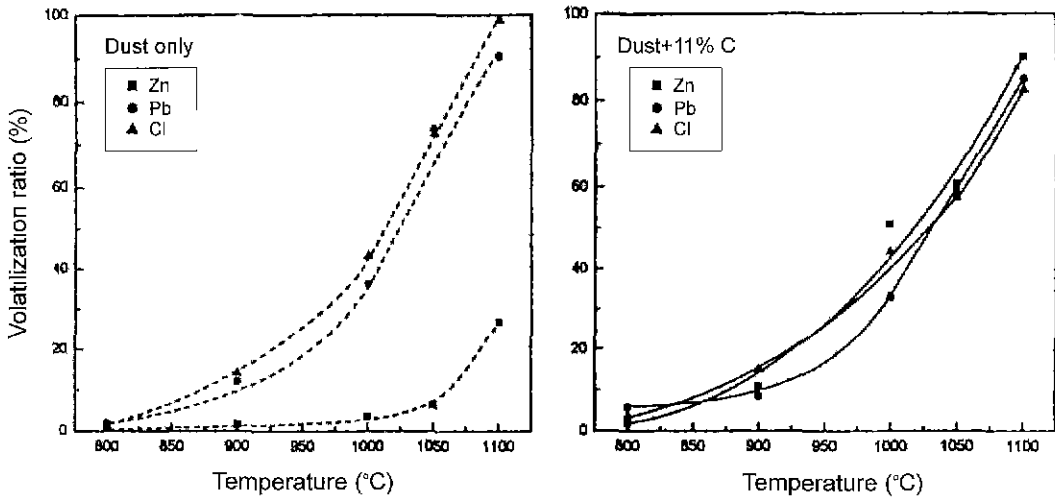


Fig. 16. The effect of temperature on the Zn, Pb and Cl removal ratio from EAF dust heated for 30 min. in Ar gas atmosphere.

의미하며 따라서, Pb는 염화휘발에 의하여 대부분 제거 되고, Zn은 탄소에 의한 환원 휘발에 의해 제거됨을 알 수 있다.

3.5. Fe, Cu 및 Cd의 거동

앞 장의 열역학적 자료(Fig. 8 참조)에 의하면 Fe, Cu, Cd의 염화반응이나 환원반응들은 대단히 용이하게 진행되며 특히, 금속 Cd이나 CdCl₂의 증기압은 매우 높아 쉽게 휘발 제거가 가능한 것으로 예상된다.^{21,22)} 더스트 중 Fe의 대부분은 Fe₂O₃로서 ZnO와 결합하여 ZnO-Fe₂O₃ Spinel을 형성하고 있으나 첨가 환원제인

탄소에 의해 ZnO와 Fe₃O₄로 분해되거나 (1)식과 같이 FeO를 거쳐 금속 Fe로 환원된다.

한편, Fig. 18은 탄소를 11% 첨가한 더스트를 Ar 분위기 하에서 800°C와 900°C의 반응 온도에서 반응시켰을 때 Fe의 환원율과 Zn의 휘발 제거율을 비교하여 나타낸 것이다. Fe의 환원율은 전철분(T.Fe)에 대하여 환원된 금속철분의 비율로 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이, 반응시간에 따라 Fe의 환원율은 점진적으로 증가함을 알 수 있으며, 800°C의 온도에서는 3시간 반응에서 약 77% 정도의 환원율을 보이면서 시간의 경과와 함께 환원반응이 지속적으로 진행되어 감을 알

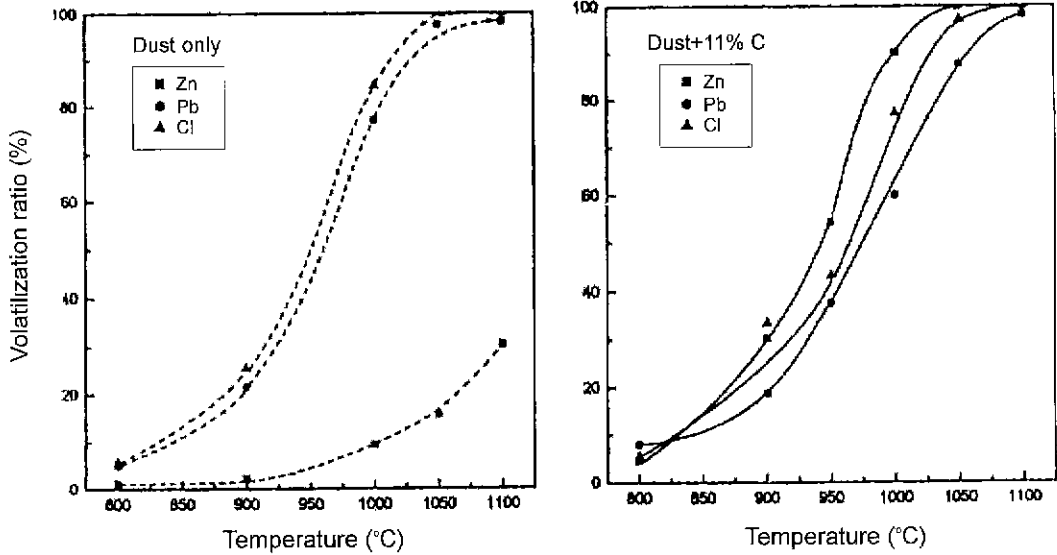


Fig. 17. The effect of temperature on the Zn, Pb and Cl removal ratio from EAF dust heated for 60 min. in Ar gas atmosphere.

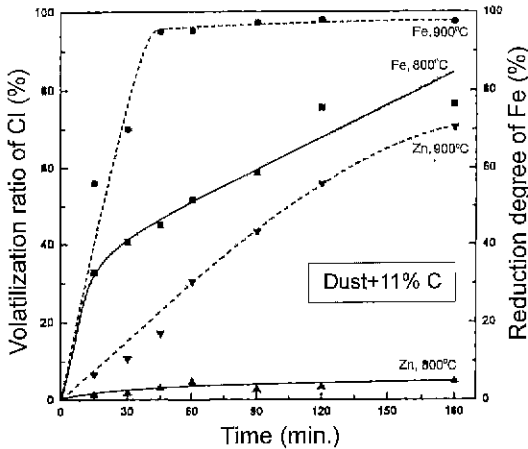


Fig. 18. The removal ratio of Zn and reduction degree of Fe in EAF dust at various temperature along with reaction time.

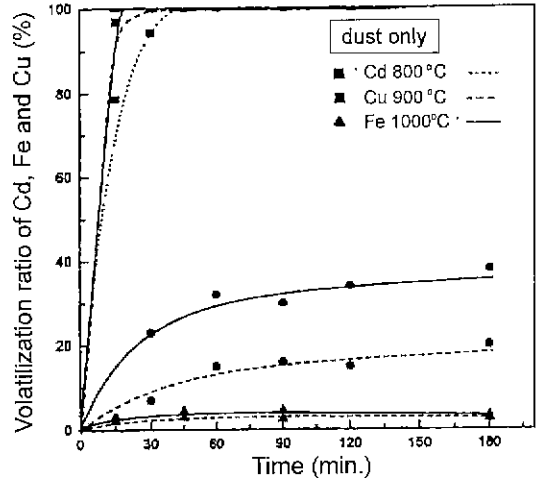


Fig. 19. Volatilization ratio of Cd, Cu and Fe at various temperature.

수 있다. 그러나, 900°C의 반응온도에서는 반응시간 45 분 동안 약 97%의 환원율을 보이면서 환원반응이 거의 평형에 도달하였으며 그림에는 나타나지 않았으나 실험 결과에 의하면 반응온도가 950°C에 이르면 반응시간 15분만에 약 98%의 환원율에 도달함을 알 수 있었다. 약 98%에서 Fe의 환원반응이 종료한 것으로 나타난 것은 TFe 중 약 2% 정도가 염화물로 휘발제거 되었기 때문인 것으로 판단된다. 또, Fig. 18 에서 특이한

현상은 800°C에서는 Zn의 환원 휘발율이 5% 미만으로 억제되면서 Fe만 우선 환원되고 있다는 사실이다. 이러한 현상은 온도가 900°C로 증가하는 경우 Zn의 환원 휘발율이 약 70%로 대폭 상승하는 점과 비교할 만한 특징이다.

한편, 800°C의 저온에서 철의 우선 환원 현상은 伊藤²⁾등이 연구한 철환원휘발법에서도 잘 설명되고 있다. 그들의 더스트 처리 방법은 2단계로 나뉘어 있는데 1

단계에서는 700~800°C의 온도에서 CO₂/CO 가스비 0.1의 환원가스를 이용하여 산화철(Fe₂O₃)만 우선 환원시키고 2단계에서 1100°C로 승온시켜 환원된 Fe를 환원제로 이용하여 1 Pa의 진공 하에서 ZnO를 신속하게 환원증류하는 방법이다. 따라서, 탄소를 환원제로 사용한 본 실험에서도 800°C의 반응온도에서 ZnO의 환원 휘발은 최소로 억제되면서 Fe의 우선 환원이 진행될 것으로 생각되며, 이는 伊藤²⁾등의 연구결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

한편, Fig. 19은 각 반응온도와 반응시간에 따른 Cd, Fe 및 Cu의 휘발제거율을 나타낸 것으로 Cd는 800°C의 비교적 저온에서 15분만에 약 80%, 900°C에서는 30분 그리고 1000°C에서는 15분만에 거의 100%의 휘발제거율을 나타내었다. 그러나, Cu는 1000°C에서 1시간내에 약 30% 정도의 활발한 휘발제거율을 보이다가 시간이 경과함에 따라 매우 완박한 휘발제거율을 나타냄을 알 수 있으며 Fe는 반응온도 및 시간에 거의 무관하게 약 2% 정도의 휘발제거율을 나타내었다.

4. 결 론

전기로 제강 더스트에 탄소(흑연)분말을 환원제로 혼합하여 Briquette 시료를 만들어 Ar 분위기하에서 800~1100°C의 반응온도에서 환원실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구의 조건 하에서 탄소첨가량을 사용된 더스트 중량대비 30% 그리고 CaO 첨가량을 더스트 중량대비 10% 혼합했을 때 Zn의 휘발 제거율은 최대로 나타났으며 Pb와 Cl은 1100°C의 반응온도에서 1시간내에 약 98~100%의 휘발 제거율을 나타내었다.
2. 탄소에 의한 Zn의 환원 휘발반응은 온도에 따라 대단히 민감하게 활성화되는 특성을 나타내며 반응 초기에는 화학반응이 율속단계가 되고 그 활성화에너지 값은 약 120.6 kJ/mole이었다. 또한, 800°C에서는 반응 3시간동안 5%미만의 환원 휘발율을 보이거나 950°C이후엔 급속히 증가하여 1050°C이상에서는 60분 내에 거의 100% 정도가 환원 휘발되었다.
3. Pb와 Cl의 휘발제거속도는 거의 일치하며 환원제를 첨가하지 않는 경우가 환원제를 첨가했을 때 보다 빠른 반응속도를 나타내었다. 이는 Pb의 대부분이 염화휘발에 의하여 제거되고 있음을 의미

하며 Pb와 Cl은 1100°C의 반응온도에서 1시간만에 거의 98%와 100%의 휘발 제거율을 나타내었다.

4. 800°C에서 Fe는 Zn보다 우선 환원되어 3시간 반응에서 약 80%의 환원율을 보였으나 950°C이상에서는 15분 이내에 환원이 거의 종료되며 염화휘발에 의해서는 약 20%만 휘발 제거되고 대부분은 더스트 중에 환원철로 잔존하는 것으로 판단된다.
5. Cu는 염화휘발에 의해 최대 약 30%정도 제거되고 대부분은 Fe와 함께 더스트 중에 잔존하지만 Cd는 휘발제거속도가 빨라 1000°C의 반응온도에서 15분만에 거의 100% 휘발 제거되었다.

후 기

본 연구는 1996~1997년도 환경부 과제 중 EAF dust의 고체-고체 및 고체-액체 반응기구에 대한 RIST의 위탁과제 연구비로 수행되었음을 밝히며 이에 감사사를 드립니다.

참고문헌

1. J. C. Wang, M. T. Hepworth and K. L. Reid : J. Metals 42, 42-45 (1990).
2. 伊藤 總, 阿座 上竹四 : 日本鑛業會誌, 104, 1209, 821-827 (1988).
3. J. R. Donal and C. A. Pickles : Canadian Metallurgical Quaterly, 35(3), 255-267 (1996).
4. 野口文男, 中村崇, 植田安昭 : 日本鑛業會誌, 99, 1141, 215-220 (1983).
5. 김영환, 김종학, 고인용, 문석민, 이대열, 신형기, 오재현 : 자원리싸이클링학회지 6(1), 35-39 (1997).
6. T. Pederson, J. A. Aune, and R. H. Cundall : "Lead-Zinc '90", TMS, Warrendale, PA, 857-879 (1990).
7. C. D. Chapman, P. Cowx, J. Pargeter and Pocklington : Recycling of Metalliferous Materials, IMM, London, 125-131 (1990).
8. S. Riksson, H. Herlitz and S. Santen : Proc. 44th Electric Furnace Conf., ISS, Warrendale, PA, 425-430 (1986).
9. D. Naden, P. Kershaw, and G. Wightman : Pyrometallurgy '87, IMM, London, 813-835 (1987).
10. H. Rausch and H. Serbent : Proc. 6th Mineral Waste Utilization Symp., Forschungslab, Lurgichem, and Huetentech, Frankfurt, 345-351 (1987).
11. S. E. James and C. O. Bounds : Lead-Zinc '90, SMS, Warrendale, PA, 477-495 (1990).
12. H. Maczek and R. Kola : J. Met., 32(1), 53-58 (1980).

13. J. F. Pusateri, R. Chew, and A. E. Stanz. Proc. 44th Electric Furnace Conf., ISS, Warrendale PA, 397-401 (1986).
 14. J. F. Pusateri, C. O. Bounds and L.W. Lherbier : J. Met., 40(8), 31-35 (1988).
 15. C. O. Bounds and J. W. Pusateri · Lead-Zinc '90, TMS, Warrendale, PA, 511-528 (1990).
 16. 신형기, 박용진, 박문경 공역 : "Plasma를 이용한 유해폐기물기술 제1단계 제1차년도 보고서" 환경부 (1995).
 17. O. Kubaschewski and C. B. Alcock. "Metallurgical Chemistry", 378-384 (1979).
 18. O. Levenspiel : Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Soon, New York, NY, 8-40 (1972).
 19. 日本金屬學編 : 非鐵金屬製煉, 英志文化社, 357-381 (1982).
 20. 山口周, 井口義章 : CAMP-ISIJ, 10, 10-13 (1997).
 21. J. F. Elliot and M. Gleiser : Thermochemistry for Steel-

making, Pergamon, 1, 274 (1960).
 22. O. Kubaschewski and C. B. Alcock · Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon, 358 (1979).



李 載 云

- 1989 울산대학교 금속공학과 공학사
- 1991~1995 울산대학교 대학원 금속공학과 공학석사, 공학박사
- 현재 영동전문대학 금속과 조교수



金 永 眞

- 1991 울산대학교 금속 및 재료공학과 학사
- 1993 울산대학교 대학원 금속공학과 석사
- 1999 울산대학교 대학원 금속공학과 박사
- 현재 포항공과대학교 재료금속공학과 연구원



徐 成 圭

- 1996 울산대학교 공과대학 금속공학과 공학사
- 1998 울산대학교 대학원 금속공학과 공학석사
- 현재 (주)메일산입 자체부



李 廣 學

- 1977 울산대학교 공과대학 재료공학과 금속공학사
- 1978~1984 고려대학교 공과대학 금속공학과 공학석사, 공학박사
- 현재 울산대학교 재료금속공학부 교수



金 永 弘

- 1960 서울대학교 금속공학과 공학사
- 1980 Strathelyde대학(영국) 제련공학 공학박사
- 현재 울산대학교 재료금속공학부 교수