

電氣爐 粉塵중 亞鉛酸化物의 還元速度

*文碩敏 · 金泰郁 · 閔東俊

延世大學校 工科大學 金屬工學科

Reduction Kinetics of Zinc Oxide in EAF Dust

*Seok Min Moon, Tae Wook Kim and Dong Joon Min

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

요 약

전기로 분진의 유해성을 제거하고 인공자원으로써의 가치를 활용하기 위하여 연구되고 있는 고온용융법을 이용한 전기로 분진의 처리공정에 있어서 유기금속 특히 아연의 환원 거동에 관한 연구를 속도론적인 측면에서 수행하였다. 전기로 분진의 구성 성분인 ZnO와 Franklinite의 환원 반응이 CO gas의 분압에 대하여 1차 반응인 chemical reaction에 의해 지배를 받음을 확인 할 수 있었다. ZnO와 Franklinite의 CO 가스에 의한 환원 반응에 있어서 활성화 에너지는 각각 44.95 kcal/mol, 4.9546 kcal/mol로 나타나 화학 반응 단계가 전체 반응의 율속 단계임을 알 수 있었다.

주제어: 율속단계, 전기로분진, 율속단계, 아연산화물, 환원, 활성화에너지

ABSTRACT

As the consumption of galvanized steels in cans and automobiles and the quantity of scraps increase, the recycling problems of EAF dust become a important problem. Valuable metals such as Fe, Zn, Pb are of continued interest to metallurgists. To recover the valuable metal and to remove the toxicity of EAF dust, high temperature smelting process is on researching as a pilot scale. The Reduction kinetics of Zn in EAF dust is so important in a view of the economic consideration of the process. In this study, the kinetics behavior of Zn in EAF dust were measured as a point of application in high temperature smelting process. The rate control step in ZnO and franklinite is revealed to be chemical reaction on the reaction surface.

Key words: Rate control step, zinc oxide, franklinite, reduction, activation energy

1. 서 론

산업의 고도화에 따라 철강제품에 대한 고기능화 요구가 증대되면서, 이중금속에 의한 표면처리에 의하여 철강 제품의 품질 향상을 도모하는 것이 현재의 추세이다. 특히 철강생산의 50% 가량을 차지하는 전기로 제강공정은 고철을 주원료로 사용하므로 첨가된 이중금속에 의하여 저하된 고철의 품질에 가장 크게 영향을 받는다. 특히 전기로분진의 경우 고철에서 유입되는 Pb, Cd등의 유해 중금속을 다량 함유하고 있으므로, 일반

매립시 중금속 용출에 의한 환경오염의 위험성을 내포하고 있어 환경부에서는 전기로 분진을 특정유해 산업 폐기물로 지정하여 일반 매립을 억제하고 있다. 따라서 전세계적으로 이러한 분진으로부터 유기금속인 Fe, Zn, Pb등을 회수하고 무해한 슬래그를 제조하는 공정을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 이러한 공정들중 고온의 열을 이용하여 전기로 분진을 용해하고 분진중 함유된 금속성분을 환원하여 금속을 회수하고 유해 성분은 slag중에 고용하여 안정화시키는 것을 주 특징으로 하는 고온야금학적 처리 공정에 있어서 유가 금속의 회수여부는 그 공정의 특성과 관련이 있는 사항이나, 처리 비용의 상쇄를 목적으로 금속 아연과 용

* 2002년 7월 19일 접수, 2002년 8월 13일 수리

* E-mail: rapid50@korea.com

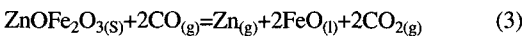
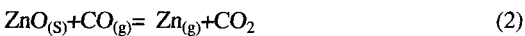
강을 생산할 수 있는 방향으로 공정의 개발이 추진되고 있는 추세이다.

전기로 분진중 아연 산화물은 대부분 철과의 혼합산화물 형태인 Franklinite($ZnFe_2O_4$)의 형태로 존재하여, ZnO와는 다른 환원 기구를 가지고 있을 것으로 예측되나, Franklinite의 환원에 관한 속도론적인 연구는 거의 없는 실정이다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 전기로 분진중 함유된 Zn 산화물, Franklinite의 환원을 속도론적으로 고찰하여 향후 전기로 분진에 관련된 처리 기술의 개발에 활용이 가능한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 시료의 형상을 cylinder 형태의 tablet으로 제작하고 tablet의 상부 표면을 제외한, 옆면에서의 환원을 억제하여 환원율에 따른 반응 계면적의 변화를 최대한 억제하고 배가스 중 발생하는 CO_2 가스의 분율로부터 환원 속도를 측정하여 환원속도를 해석하였다. 환원속도($mol/sec\ cm^2$)는 Mass spectrometer의 결과로부터 물질간의 mass balance를 이용하여 다음의 식 (4)로부터 계산하였다.



$$J_{[ZnO]} = -\frac{1}{2} \times \frac{\Delta n_{CO}}{22.4 \times 10^3} \times \frac{273}{298} \times \frac{1}{S} \times \frac{1}{60} \quad (4)$$

S는 반응 계면적에 해당하는 tablet의 단면적(cm^2)을 나타낸다.

Fig. 1에 실험 장치의 개략도를 나타내었다.

알루미늄 도가니를 카본 홀더에 고정시켜 고주파 유도로를 이용하여 가열하였으며, B-type 열전대와 P.I.D controller를 이용하여 온도를 안정하게 제어하였다.

실험시편은 Pure ZnO, Franklinite($ZnO \cdot Fe_2O_3$)를 가압 성형하여 tablet을 제조한 후, SiC 수직 관상로를 이용하여 Ar 분위기, 온도 1273 K에서 1시간 동안 소결하여 제조하였다. 소결된 tablet 시료는 내경이 tablet의 외경과 같은 크기의 알루미늄 도가니 안에 장입하고, 반응관 내부를 불활성 분위기로 유도하고자 Ar을 취입하였다.

소정의 실험온도에 도달 후, 목적하고자 하는 산소

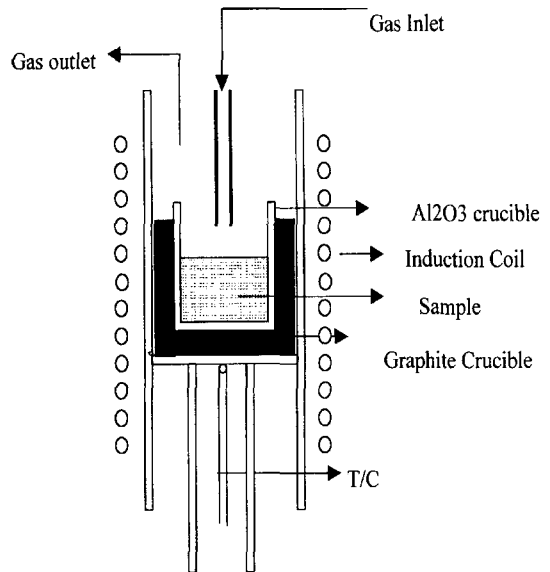


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

분압으로 제어하고자, 일정한 CO/CO_2 비로 유지한 CO , CO_2 혼합 가스를 일정한 유속($600\ mL/min\ STP$)으로 알루미늄 렌스($d=4\ mm$)를 통해 반응관 내부로 공급하였다. 공급된 혼합 가스가 tablet과 반응하여 발생한 가스는 out-let 렌스를 통해 배출되며, Mass spectrometer로 분석하여, 반응시간에 따른 ZnO 및 Franklinite의 환원 속도를 계산하였다.

3. 결 과

3.1. 산소분압의 영향

Fig. 2는 ZnO와 franklinite에 대하여 1673K의 일정한 온도와 산소분압에 대하여 정상상태에 도달하였을 경우, $\ln(C_{CO_2}/C_{CO})$ 와 반응시간의 상관 관계를 나타낸 그림이다. 그림으로부터, $\ln(C_{CO_2}/C_{CO})$ 와 t 사이에 직선적인 관계가 성립하고 있음을 알 수 있으며, 이의 기울기로부터 식 (5), (6)을 이용하여 1차 반응에서의 속도 상수 k를 도출할 수 있다.

$$-r_{Zn} = -\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k C_{CO_2} \quad (5)$$

$$-\ln \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2}^0} = kt \quad (6)$$

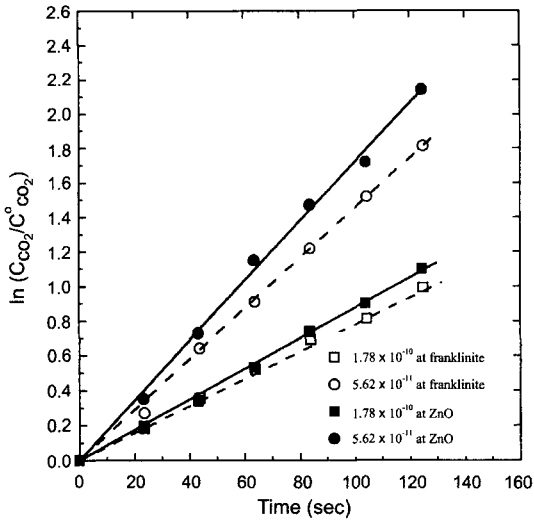


Fig. 2. Effect of oxygen pressure on the reduction rate of ZnO and franklinite at oxygen pressure of $3.16 \times 10^{-10} \sim 5.62 \times 10^{-11}$ atm.

Fig. 3 은 순수 ZnO와 franklinite가 정상 상태에 도달했을 경우 CO/CO_2 비의 변화에 따른 반응 속도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 식 (5)와 식 (6)에서 CO/CO_2 가스에 의해 결정되는 산소 분압이 낮을수록 반응한 CO_2 가스의 양이 많아지는 것으로부터, 계면반응은 산소분압에 대한 1차 반응임을 확인할 수 있었다. ZnO의 경우 CO에 의한 환원반응 속도는 $12.67(\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sec atm})$ 의 기울기를 갖는 직선적인 관

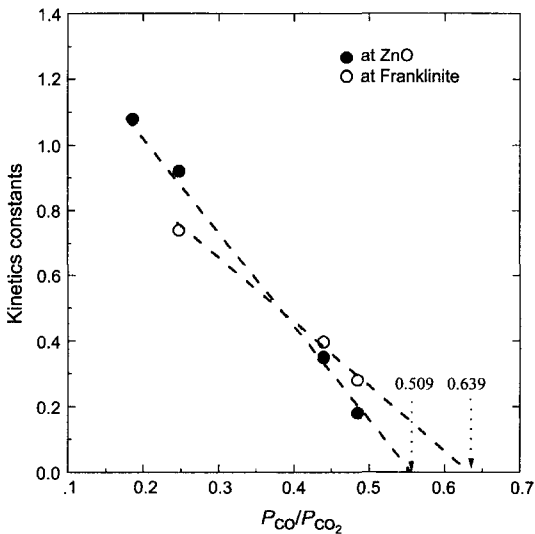


Fig. 3. The dependence of reaction rates on p_{CO}/p_{CO_2} .

계임을 알 수 있었으며 p_{CO}/p_{CO_2} 의 비가 0.509에서 반응 속도가 0임을 알 수 있다.

Franklinite의 경우도 계면반응은 산소분압에 대한 1차 반응이었으며, CO에 의한 환원반응 속도는 $1.899 (\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sec atm})$ 기울기를 갖는 직선적인 관계가 있고 p_{CO}/p_{CO_2} 비가 0.639에서 반응 속도가 0임을 알 수 있다.

3.2. 온도의 영향

Fig. 4는 ZnO tablet을 1523~1773K에서 CO_2 가 20 Vol% 포함된 CO 가스에 의하여 환원시 시간에 따른 환원율의 변화를 나타낸 것이다.

모든 온도범위에서 환원율이 시간에 대하여 직선상으로 비례하고 있음을 알 수 있다. ZnO의 경우 환원 반응이 진행됨에 따라 일반적인 고기 반응¹⁾과는 달리 환원된 금속 Zn이 반응생성물 층을 형성하지 않기 때문에 반응의 속도를 지배하는 율속단계가 계면에서의 반응 율속이라는 가정과 잘 일치하는 결과라고 할 수 있다. 즉, 실험 설계시 환원 반응이 진행되더라도 Pellet 형 시료와는 달리 실린더 형태의 시료를 축면으로의 환원이 진행되지 않도록 설정하였으므로 반응 계면적인 반응이 진행되더라도 일정하기 때문이다.

Fig. 5는 ZnO의 CO 가스에 의한 환원 반응시 계면 반응 속도를 Arrhenus³⁾ plot 한 그림이다. 직선 관계를 나타내고 있어 반응 율속의 가능성을 보여 주고 있으며, 이때의 기울기 값으로부터 ZnO 환원 반응의 활성화 에

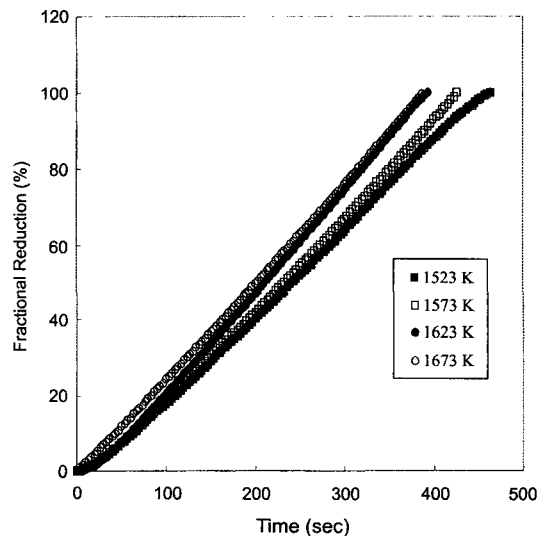


Fig. 4. Effect of temperature on the reduction of ZnO at $p_{CO}/p_{CO_2}=4$.

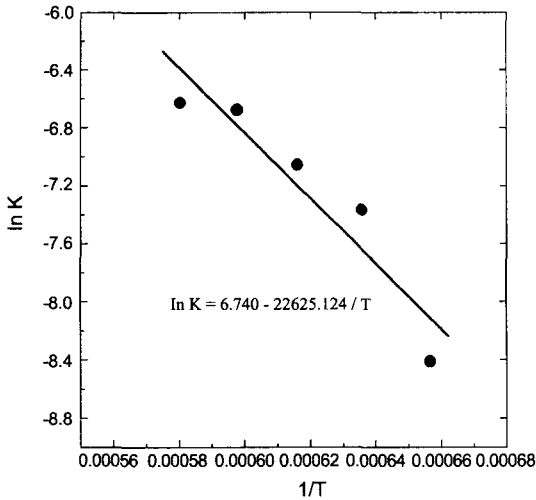


Fig. 5. Arrhenus Plot for ZnO reduction rate constant.

너지를 구할 수 있다. Arrhenus plot의 결과로부터 식 (7)을 얻을 수 있었으며, 이때 얻은 활성화 에너지는 44.95 Kcal/mol로써 C.E. Guger⁴⁾이 제안한 30~40 kcal/mol에 양호한 일치를 보임을 알 수 있다.

$$\ln K = 6.71 - \frac{22623.238}{T} \quad (7)$$

Fig. 6은 franklinite의 환원시 환원율에 미치는 온도의 영향을 나타낸 그림이다. ZnO의 경우와는 다르게 S

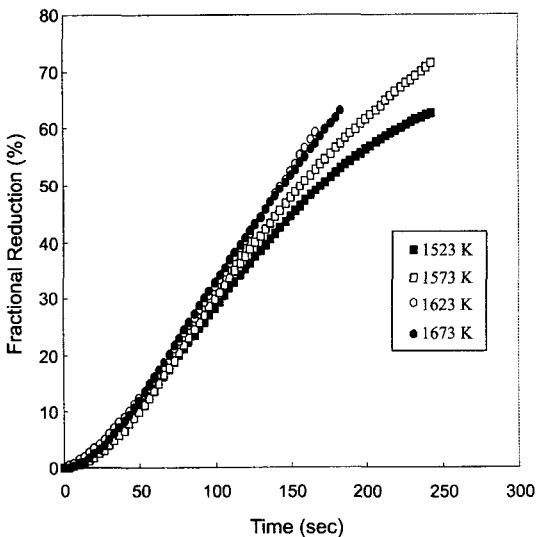


Fig. 6. Effect of temperature on the reduction of franklinite at $P_{CO}/P_{CO_2}=4$.

자 형의 환원 곡선을 나타내고 있다. 반응 초기와 반응 중기의 환원속도 차이로부터 환원 기구가 초기 단계와 중기 단계에서 서로 다름을 알 수 있다. Franklinite의 경우 환원율은 ZnFeO₄중 존재하는 모든 산소를 기준으로 환산하므로 ZnO 이외에 Fe₂O₃의 환원도 함께 고려하여야 한다. 이는 Lee⁵⁾ 등에 의하여 franklinite의 환원 반응은 시간에 따라 구분될 수 있음을 보고한 것과 동일한 결과를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 환원 반응 초기 단계에서 franklinite 중 Fe₂O₃가 우선적으로 FeO까지 환원되며, 일정 시간 후에는 ZnO의 환원 반응이 일어난 사실을 나타내는 것으로 반응 단계를 세분하면 아래와 같다.

[I] Fe₂O₃가 FeO로 우선 환원되는 영역

[II] ZnO와 FeO의 환원반응의 영역

이상의 결과로부터 Franklinite는 고온에서 식 (8)처럼 ZnO와 FeOx로 분해되며, 산소 분압(약 10⁻¹¹~10⁻¹⁰ atm) 영역에서 열역학적으로 ZnO의 환원보다 FeOx의 환원이 더욱 안정함으로, ZnO의 환원에 앞서, Fe₂O₃가 Fe₃O₄로 환원(식 9)한 후 다시 Fe₃O₄가 FeO로 먼저 환원(식 10)하는 반응의 단계를 거치는 것으로 생각된다.

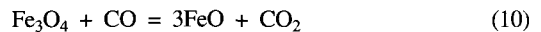
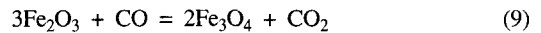
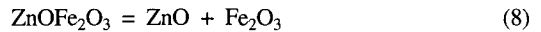


Fig. 7은 5.623×10⁻¹¹의 산소 분압 조건에서 franklinite

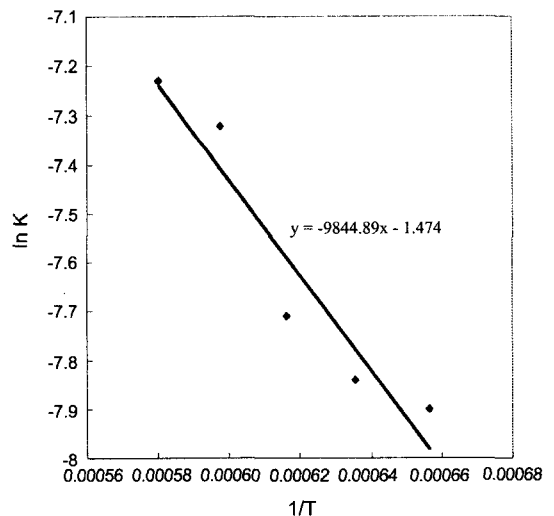


Fig. 7. Arrhenus plot for Franklinite reduction rate constant.

의 환원 반응시 ZnO의 환원 반응이 일어나는 영역에서의 속도상수를 Arrhenus plot 한 그림이다.

따라서 franklinite의 환원반응에 대한 총괄반응 속도와 온도와의 관계를 다음식 (11)과 같이 나타낼 수 있으며 반응에 관한 activation energy 값은 4.9546 kcal/mol 이었다.

$$\ln K = -1474 - \frac{9844.89}{T} \quad (11)$$

4. 고 찰

이연상화물 환원의 전체 반응속도는 속도는 물질 전달에 관한 mass transfer 부분과 계면에서의 반응에 관한 chemical reaction 부분으로 다음과 같이 식 (13)로 나타낼 수 있으며, mass transfer kinetics constants는 Ranz-Marshall Equation²⁾에 의한 계산 결과 식 (12)로 표현이 가능하다.

$$k_m = 2.5 \times 10^{-5} + 2.12 \times 10^{-6} \sqrt{U} \quad (12)$$

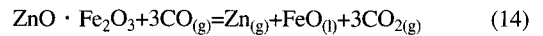
$$k_c = \frac{k_{total} \cdot k_m}{k_m + RTk_{total}} \quad (13)$$

Fig. 8 에 온도와 산소 분압에 대하여 전체 반응 속도 (k_{Total}), 물질 전달 속도(k_m)와 이를 통하여 총괄 반응 속도 식 (13)으로 부터 계산된 화학반응속도(k_c)를 나타내고 있다. 그림으로부터 일정 산소분압에서 온도가 증

가할 수록 chemical reaction 속도 상수가 직선적으로 증가하고 있었음을 알 수 있으며, 온도 변화에 따른 총괄 반응 속도는 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ order로 변화하고 있음을 알 수 있으며, 총괄반응 속도상수가 화학반응 속도상수와 일치함을 통하여 ZnO의 환원 반응 속도는 화학 반응이 율속 단계임을 확인 할 수 있다.

CO가스에 의한 franklinite의 환원 반응은 Lee *et al* 이 보고한 바와 같이 고온에서 Fe_2O_3 와 ZnO로 열분해 후 이 CO 가스에 의하여 Fe_2O_3 는 Fe_3O_4 와 FeO로 순차적인 환원 반응이 일어나며, ZnO는 Zn로 환원반응이 일어난다.

즉 Franklinite($Fe_2O_3 \cdot ZnO$)의 환원 반응은 Fe_2O_3 와 ZnO의 parallel한 반응이므로 각 반응의 속도상수는 식 (14)의 전체 반응으로부터 Fe_2O_3 와 ZnO의 환원속도상수의 합으로 식 (15)와 같이 구할 수 있다.



$$k_{total} = k_1 + k_2 \quad (15)$$

여기서

$$\frac{d C_{ZnO \cdot Fe_2O_3}}{dt} = k_{total} (P_{CO})^3$$

$$\frac{d C_{Fe_2O_3}}{dt} = k_1 (P_{CO})$$

$$\frac{d C_{ZnO}}{dt} = k_2 (P_{CO})$$

Franklinite의 환원은 ZnO의 경우와는 달리 FeO라는 환원 생성물이 형성되면서 반응 계면이 시료의 내부로 밀려나게 되므로 반응 가스인 CO가 환원 생성물 층을 확산해 들어가야 한다. 따라서 ZnO의 경우와 달리 생성물 층을 통한 반응가스의 확산 율속도 고려하여야 하는 난점이 있다.

Franklinite의 환원은 ZnO와 Fe_2O_3 의 Thermal decomposition이 우선적으로 일어난다고 알려져 있다. 따라서 Franklinite 중 ZnO의 환원시 ZnO의 활동도를 1 이라고 가정하면, 순수한 ZnO 중 ZnO의 환원 속도와 Franklinite중 ZnO의 환원 속도는 또한, ZnO의 CO에 의한 Zn으로의 환원은 반응 율속이라고 하였으므로, 계면에 ZnO와 Fe_2O_3 가 1:1 규칙배열을 하고 있다고 가정하면, 산술적으로 Franklinite 중 ZnO의 환원 속도는 식(16)과 같은 관계를 가진다고 가정 할 수 있다.

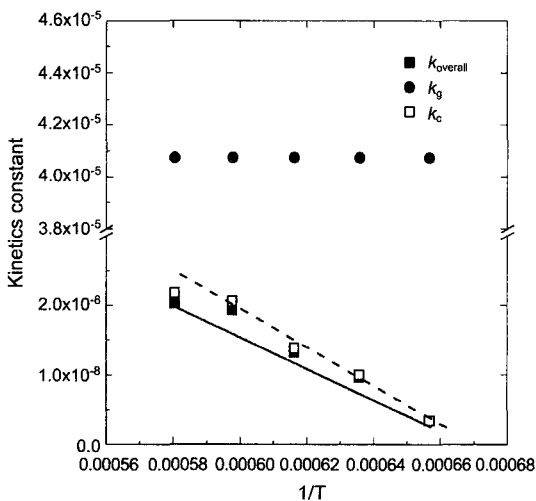


Fig. 8. Effect of temperature on rate constants of ZnO reduction.

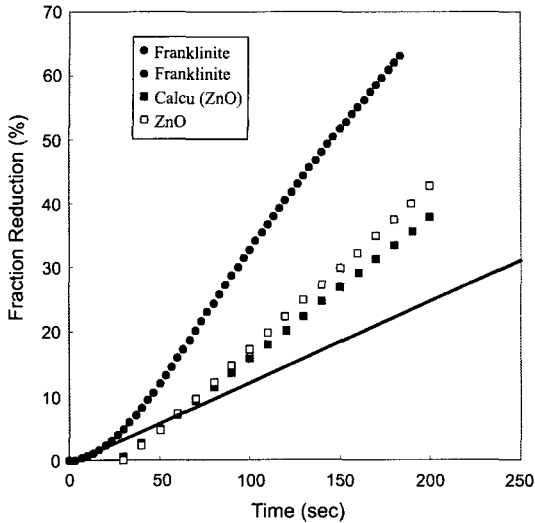


Fig. 9. Comparison of fractional reduction of pure ZnO with the calculated result from franklinite.

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{ZnO} = (2 \times X) \times \left(\frac{dR}{dt}\right)_{ZnO}^{Franklinite} \quad (16)$$

여기서 2는 Franklinite중 ZnO와 Fe_2O_3 가 1:1의 비율로 존재한다고 가정시 ZnO의 반응 계면 노출 비율을 의미하고 x는 반응생성층에 의한 확산 CO가스의 확산 저항에 의한 환원의 지체를 의미하는 지수이다.

Fig. 9는 1673 K에서 Franklinite를 환원시킨 경우 초기 단계의 Fe_2O_3 의 FeO로 환원 속도가 일정하다고 가정하고, 반응기구가 변경되는 시간 (30초) 후 ZnO의 환원이 시작된다고 가정하여, 그 차이로부터 구한 ZnO의 환원율과 실제 ZnO를 1673 K에서 환원시킨 경우의 환원율과 비교한 것이다. 식 (16)으로부터 계산한 X의 값은 -0.8543을 나타내고 있어 마치 생성물층이 반응을 조장하는 것처럼 나타나고 있다. 이는 Spinel 구조를 가지는 Franklinite는 Fe_2O_3 의 우선 환원에 의하여 결정 구조가 깨어짐에 따라서 ZnO의 환원이 용이하게 된 것으로 추정되나, 실험에 사용한 tablet이 다공질의 시료이므로 생성층에 의한 확산 저항이 없고 결정구조상 ZnO의 노출 비율이 1:1 이상이기 때문인 것으로 추론 가능하다. 이로써 Franklinite 중 ZnO의 환원반응은 반응 율속이며, 순수 ZnO의 환원율로부터 추론이 가능함을 알 수 있다.

Franklinite 환원의 속도론적 고찰은 일반적으로 전체 반응속도를 기준으로 XRD 등으로 생성물의 구조 등을

확인하는 방법에 의하여 Fe_2O_3 에서 FeO로의 환원과 ZnO의 환원이 동시에 일어나는 반응으로 해석하여 왔으나, 반응계면적을 고려할 경우, Fe_2O_3 의 환원 및 ZnO의 환원으로 분리가 가능하다는 사실을 알았다.

향후 이러한 측면에서 Franklinite의 환원 거동 해석이 필요하다고 생각된다.

5. 결 론

전기로 분진의 고온 환원 공정에 있어서 Zn 산화물의 환원 속도에 미치는 제반 조업 조건의 영향을 정량적으로 도출하고자 ZnO, FetO 공존시 Zn의 환원 속도를 도출하고자 하였으며 주요 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

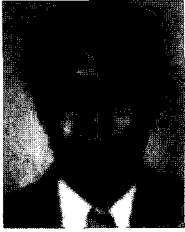
1. 전기로 분진의 구성 성분인 ZnO와 Franklinite의 환원 반응이 CO gas의 분압에 대하여 1차 반응인 chemical reaction에 의해 지배를 받음을 확인할 수 있었다.
2. ZnO와 Franklinite의 CO 가스에 의한 환원 반응에 있어서 활성화 에너지는 각각 44.95 kcal/mol, 4.9546 kcal/mol 로 나타나 화학 반응 단계가 전체 반응의 율속 단계임을 알 수 있었다.
3. ZnO와 Franklinite는 생성물 층의 존재 여부에 따른 환원 기구의 차이가 예상되었으나, 모두 화학 반응 율속인 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. W. M. McKewan : "Kinetics of Iron ore reduction" Trans. AIME, 1960, v. 218. pp. 2.
2. W. E. Ranz & W. R. Marshall : Chem. Eng. Prog. 1952, v. 48, pp. 23.
3. S. Glasstone, K. H. Laidler & H. Eyring : "The theory of rate processes" McGraw-Hill, New york, 1941.
4. C. E. Guger & F. S. Manning : "Kinetics of Zinc oxide Reduction with CO" Metall. Trans. 1971, v. 2. pp. 3084.
5. JHY-JEN LEE, CHUN-I LIN & HSI-KUEI CHEN : "Carbothermal Reduction of Zinc ferrite" Metall. Trans.B. 2001, v. 32B, pp.1033-1040.

閔 東 俊

- 현재 연세대학교 재료공학부 금속공학전공 책임교수
- 본 학회지 제10권 3호 참조



文 碩 敏

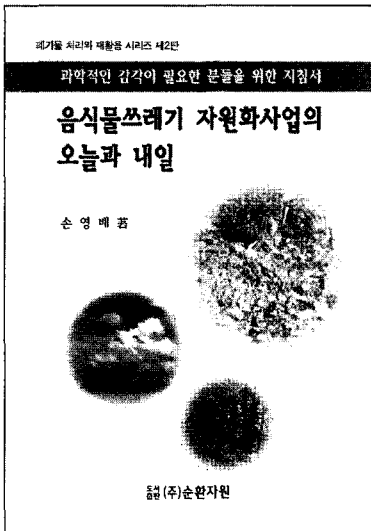
- 1985 연세대학교 금속공학과 학사
- 1987 연세대학교 금속공학과 석사
- 1999 포항산업과학연구원 책임연구원
- 2002 R-TECH 책임연구원
- 2002 연세대학교 금속공학과 박사



金 泰 郁

- 2000 연세대학교 금속공학과 학사
- 2002 연세대학교 금속공학과 석사
- 2002년 현재 LG-Phillips 근무

신간 안내



제 목 : **음식물쓰레기 자원화 사업의 오늘과 내일**
 저 자 : **손 영 배**
 발행처 : 도서출판 (주)순환자원
 신국판 216P
 정 가 : 1,500원

본서는 음식물쓰레기처리시설이 현재 어떻게 돌아가고 있는가에 대한 정부의 발표내용에 대한 소개와 이에 대한 필자의 검증부터 시작된다.

제1장은 「음식물쓰레기 사료화편」,
 제2장은 「음식물쓰레기 퇴비화편」,
 제3장은 「음식물쓰레기 자원화에 대한 개념정리를 위한 제언」으로 구성되어 있으며 저자는 음식물쓰레기의 사료화와 퇴비화에 대해서 지금까지 잘못 알려진 내용을 정리하고 새로운 대안과 지식을 전달하고 있다.