

電氣爐製鋼粉塵으로부터還元揮發된粗酸化亞鉛의浸出溶液淨液에 관한研究

*尹 起 炳

仁川大學校 材料工學科

Purification on the Leaching Solution of the Crude Zinc Oxide Recovered from the Reduction of EAF Dust

*Ki-Byoung Youn

Dept. of Materials Science and Eng., Incheon University

요 약

전기로제강분진을 환원회탈시켜 얻은 조산화아연을 염화암모늄 용액으로 침출, 전해채취하여 99.9%(3-Nine) 이상의 고순도금속아연을 회수하기 위하여 침출용액 중의 Pb 및 Cd 불순원소이온들의 석출, 제거에 관한 기초실험을 수행하였다. Pb 및 Cd 이온 등의 석출, 제거는 금속아연분말의 첨가에 의한 cementation 반응을 이용하였으며, 정제된 용액을 전해액으로 사용한 전해채취실험을 수행하여 정액 중의 Pb 및 Cd 이온농도가 회수되는 금속아연 중의 Pb 및 Cd 함량에 미치는 영향을 분석하여 3 N 이상의 고순도금속아연 회수를 위한 정액조건을 조사, 검토하였다. Pb 및 Cd 이온농도가 각각 2 ppm 및 0.1 ppm 이하인 정액을 전해액으로 사용할 때 3 N 이상의 고순도금속아연을 회수할 수 있었으며, 이때 침출용액의 정액에 필요한 금속아연분말 첨가량은 8.5 g/l 이상으로 조사되었다. 또한 정액과정에서 금속아연분말 첨가 시 용액의 Eh 변화를 측정하여 Eh 변화에 의한 금속아연분말첨가량의 제어가능성을 검토하였다.

주제어: 전기로제강분진의 환원, 조산화아연, 염화암모늄 침출, 정액

Abstract

Purification on the leaching solution of the crude zinc oxide obtained by the reduction of EAF dust has been carried out. Pb and Cd ions in the leaching solution were precipitated and removed from the solution by the addition of zinc metal powder. The purification condition for electrowinning to obtain the high purity zinc metal was investigated by analyzing the effects of Pb and Cd ion concentrations on the contents of impurities in the recovered zinc metal. The 3 N purity zinc metal was obtained at the electrolysis condition of the concentrations of Pb less than 2 ppm and Cd less than 0.1 ppm in the purified solution. For this purification, the amounts of zinc metal powder more than 8.5 g/l should be added in the crude zinc oxide leached solution.

Key words: Reduction of EAF Dust, Crude Zinc Oxide, NH_4Cl Leaching, Purification on Leaching Solution.

1. 서 론

전기로제강 용융공정 중에 발생하는 전기로제강분진은 Pb, Cd 등 인체 및 환경에 유해한 중금속 성분들을 함유하고 있어 매립에 의한 폐기처분 시 유해성분들이 용출되어 지하수나 주위환경을 오염시킬 우려가 있다. 또

한 이 분진은 마이크론 또는 서브마이크론 단위의 아주 미세한 입자들로 구성되어 있기 때문에¹⁾ 야적 또는 운송 과정에서 대기오염 문제도 발생시킬 수 있다. 해외에서는 이미 로타리킬른법,²⁾ 플라즈마법,^{3,4)} EZINEX법⁵⁾ 등의 다양한 분진처리기술이 개발, 상업화되어 분진으로부터 유가자원을 회수하고 처리잔사를 무해화시키고 있다. 그러나 현재 세계적으로 상업화 가동되고 있는 주요한 분진처리기술들은 각각 다소의 문제점들을 가지고 있어 이를 보완·개선한 보다 효율적이고 경제적인 분

* 2003년 6월 26일 접수, 2003년 12월 10일 수리

* E-mail: kbyoun@incheon.ac.kr

진척기술의 연구개발에 관심이 증대되고 있다. 주요 분진처리기술들의 장·단점들을 살펴보면, 로타리킬른법은 플라즈마법이나 전해법에 비해 경제적인 장점을 갖으나 회수되는 조산화아연 중의 Pb 및 Cl 등의 불순물 함량이 매우 높아 ISP 전식정련공장을 갖추지 못하고 있는 경우 조산화아연 재처리에 문제점이 있으며, 아울러 공정처리조건제어의 어려움 및 노 내벽 위의 분진 고착 등이 문제점으로 지적되고있다. 또한 플라즈마법은 분진으로부터 금속아연을 직접 회수할 수 있는 장점이 있지만 전력소모량이 크고 Pb성분 때문에 회수되는 금속아연의 순도가 낮은 단점이 있다. 최근에는 전기로 제강분진을 직접 염화암모늄용액에서 침출, 전해하여 금속아연을 회수하는 EZINEX법이 개발되어 상업화 가동되고 있다. 그러나 이러한 전해법 역시 직접 고순도금속아연을 회수할 수 있는 장점을 가지나 분진 중에 페라이트 형태로 존재하는 아연성분 때문에 아연침출 및 회수율이 낮고 침출잔사의 처리가 문제점으로 지적되고 있다. 최근에는 보다 효율적이고 경제적으로 분진을 처리할 수 있는 기술로 고온환원법과 습식법을 조합한 처리기술이 제안되었다(Fig. 1).⁶⁾ 이 처리기술의 일단계공정인 고온환원법은 전기로제강분진으로부터 조산화아연 회수를 위하여 이미 사용되고 있는 방법이며 처리잔사는 DRI 등으로 제조하여 전기로제강 원료인 고철의 일부를 대체할 수 있는 가능성도 확인되고 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 조산화아연을 침출, 전해하여 고순도금속아연을 회수할 수 있는 가능성 및 경제성을 확인하기 위한 일단계 연구로서 조산화아연 침출용액의 정액에 관한

기초실험을 수행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서는 전기로제강분진과 전기로제강분진을 환원취발하여 회수한 조산화아연의 두종류의 시료를 사용하였다. 전기로제강분진 시료는 국내 전기로 A사에서 발생한 분진이며, 조산화아연 시료는 일본 Himeji사에서 로타리킬른법에 의하여 전기로제강분진을 환원취발시켜 제조한 시료로써 Table 1에 각 시료의 화학조성을 표시하였다.

2.2. 실험방법

60°C에서 24시간 건조한 전기로제강분진 및 조산화아연 시료 각각 100g을 1l의 염화암모늄용액 속에서 70°C, 150 rpm의 침출조건 하에서 침출하고 고액분리하여 침출용액을 얻는다. 고액분리 시 용액의 온도를 저하에 따라 염화물의 용해도 감소에 의해 침출용액중에 고상의 염화물이 석출되므로 이의 재용해를 위하여 침출용액을 60°C로 재가열, 300 ml를 채취하여 정액시료용액으로 사용하였다. 전기로제강분진 침출시료용액의 경우는 60°C로 가열하면서 1회에 0.1 g/l에 해당되는 금속아연분말(>99.9%, -150~+325 mesh, 미국 CERAC사)을 투입하고 교반하면서 10분간의 반응시간이 지난 후 용액의 Eh를 측정하고 용액 1 ml를 취하여 Pb 및 Cd 이온농도를 분석하였으며, 조산화아연 침출시료용액의 경우는 1회에 1 g/l에 해당되는 금속아연분말을 투입하였으며 기타 실험방법은 전기로제강분진 시료의 경우와 같다. 금속아연분말 투입량을 달리한 정액용액들은 전해온도 60°C, 전해조압 3 V, 전류밀도 35 mA/cm²의 전해조건에서 음극으로는 티타늄판, 양극으로는 흑연판을

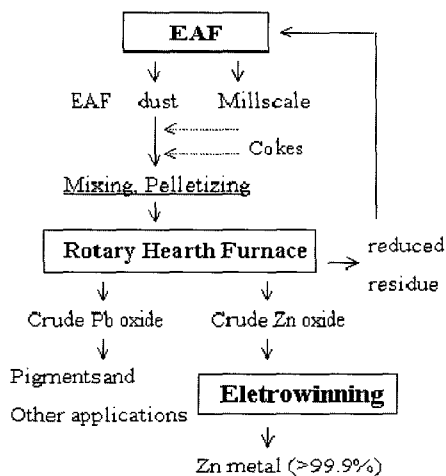


Fig. 1. Flowsheet of the proposed process for the treatment of EAF dust.

Table 1. Chemical analysis of samples. (wt.%)

Elements	Samples	EAF's dust	Crude ZnO
Fe		33.15	2.32
Zn		12.71	58.88
Pb		1.57	5.74
Cd(ppm)		147	1585
Cu		0.14	0.15
Na		0.61	2.14
K		0.66	0.94

사용하여 전해하여 금속아연을 회수하고 금속아연 중의 Pb, Cd 등의 함량을 분석하였다. 용액 및 금속아연 중의 불순물성분함량은 ICP로 기초과학연구소에서 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 전기로제강분진과 조산화아연의 침출

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 전기로제강분진 및 전기로제강분진으로부터 환원, 휘발된 조산화아연을 염화암모늄 용액으로 침출 시 염화암모늄 농도 및 침출시간에 따른 침출용액 중의 아연농도 및 아연침출율의 변화를 측정 한 결과를 보여주고 있다. 전기로제강분진의 경우는 침출용액의 염화암모늄 농도가 증가함에 따라 아연침출율은 증가하는 경향을 보이고 있으나 침출율은 높지 않아 염화암모늄 농도 4 M의 경우 2시간 침출 시 아연침출율은 약 53%, 침출용액 중의 아연이온농도는 6.7 g/l

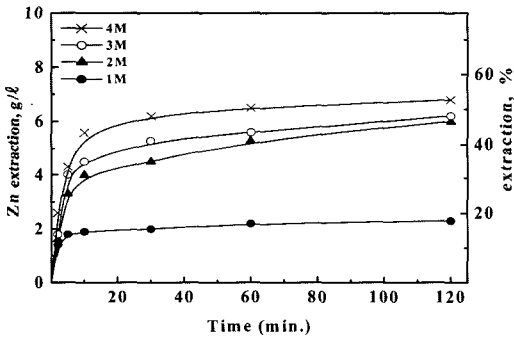


Fig. 2. Effect of concentration of NH₄Cl on zinc extraction from EAF dust. (Leaching conditions: temperature 70°C, pulp density 100 g/l, string speed 150 r.p.m.).

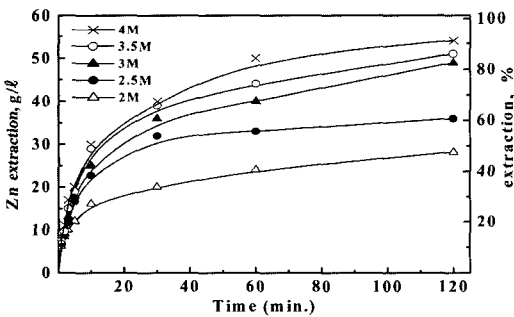
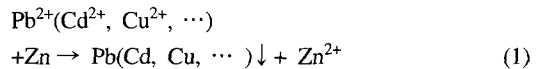


Fig. 3. Effect of concentration of NH₄Cl on zinc extraction from the crude zinc oxide. (Leaching conditions: temperature 70°C, pulp density 100 g/l, stirring speed 150 r.p.m.).

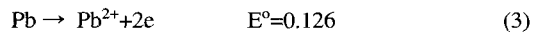
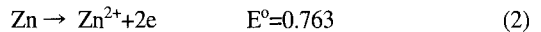
정도로 낮은 값을 보이고있다. 이에 비하여 전기로제강 분진을 환원휘발시켜 회수한 조산화아연 침출의 경우는 염화암모늄 농도 4 M의 경우 2시간 침출시 침출용액 중의 아연이온농도는 약 53 g/l 정도로 약 90%이상의 높은 아연침출율을 나타내고 있다. 전기로제강분진의 경우는 분진 중에 함유된 아연성분은 크게 ZnO(Zincite)와 ZnFe₂O₄(Zinc ferrite : franklinite)의 두 상으로 존재하며 페라이트상으로 약 40%정도 존재한다고 알려져 있다.⁸⁾ 이 두 상의 상대적 양의 비는 분진입자의 크기에 따라 다소 달라지며 일반적으로 분진입자의 크기가 감소함에 따라 ZnO의 상대적 함량이 증가한다고 보고되고 있다. 전기로제강분진의 낮은 아연침출율은 이러한 난용성의 페라이트상 때문에 기인하며 이에 비하여 조산화아연의 경우는 난용성 페라이트상은 거의 존재하지 않으며 아연성분의 대부분은 ZnO나 ZnCl₂ 등 침출이 용이한 상으로 존재하여 높은 침출율을 나타낸다.

3.2. 침출용액의 정액

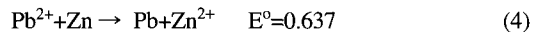
전기로제강분진을 환원휘발시켜 회수한 조산화아연의 침출용액으로부터 전해공정을 통하여 고순도금속아연을 얻기 위해서는 침출용액 중에 존재하는 Pb, Cd 등의 불순원소이온들을 분리 제거하는 정액공정이 필요하다. 이러한 불순원소이온들은 침출용액 중에 금속아연분말을 첨가하여 다음과 같은 cementation 반응을 일으켜 용액으로부터 분리, 제거할 수 있다.



예를 들어, 용액 중의 Pb²⁺이 금속아연분말 첨가 시 석출분리 되는 반응을 살펴보면



따라서



$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -122,924 \text{ Joules/M}$$

따라서 이 반응은 자발적으로 진행되어 용액으로부터 Pb²⁺이 석출, 분리되어 질 수 있다.

본 실험에서는 조산화아연을 염화암모늄 농도 3 M의 용액에서 2시간 침출하여 얻은 침출용액에 금속아연분말을 첨가하여 용액 중의 불순물이온들을 정액하는 실험을 수행하였으며 정액실험에 사용된 침출용액 불순물

Table 2. Chemical analysis of the leaching solution used for purification.

Elements	Pb	Cd	Fe	Si	Ca	Na	K
Concentrations (ppm)	1,256.0	280.5	2.5	215.5	59.5	2,035.0	2,030.0

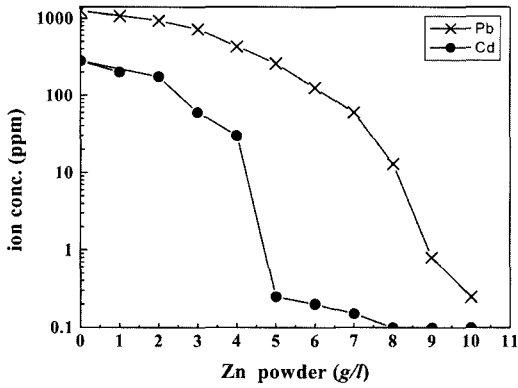


Fig. 4. Removal of Pb and Cd ions in solution with the addition of Zn powder.

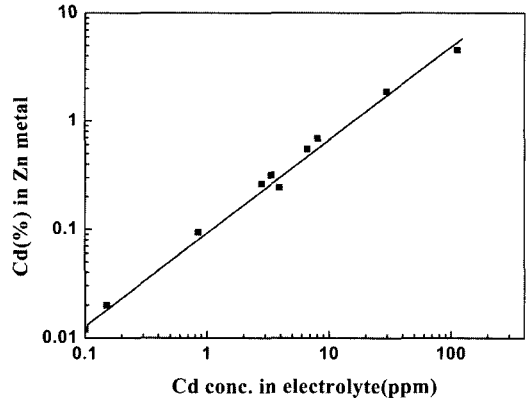


Fig. 6. Concentrations of Cd in purified solution vs wt.% Cd in Zinc metal recovered from electrolysis.

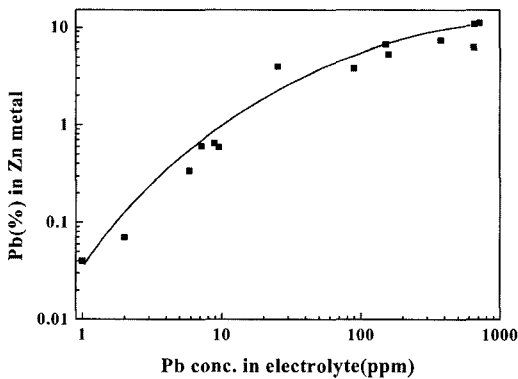


Fig. 5. Concentrations of Pb in purified solution vs wt.% Pb in Zinc metal recovered from electrolysis.

들의 이온농도는 Table 2에 표시하였다. Fig. 4는 금속 아연분말을 첨가 시 금속아연분말 첨가량에 따른 침출 용액 중의 Pb 및 Cd 이온의 농도변화를 조사한 결과를 보이고있다. 침출용액의 초기 Pb 이온농도는 1256 ppm이었으며 금속아연분말이 첨가됨에 따라 용액 중의 Pb 이온농도는 서서히 감소하여 금속아연분말 첨가량이 8 g/l 이상에서 용액 중의 Pb 이온농도는 10 ppm 이하를 보이고있다. Cd 이온의 경우에는 초기 Cd 이온농도는 280 ppm 이었으며 금속아연분말을 첨가함에 따라 용액 중의 Cd 이온농도는 서서히 감소하는 경향을 보이나, 4 g/l에서 5 g/l의 첨가량 구역에서 다소 급격한 감소를 나타내고 8 g/l 이상의 첨가량에서 용액

중의 Cd 이온농도는 0.1 ppm 이하의 값을 나타내고 있다. 정액공정을 거친 침출용액은 금속아연회수를 위한 전해공정에서 전해액으로 사용되며 회수되는 금속아연의 순도는 전해액 중의 Pb, Cd 등의 불순이온농도에 따라 결정된다. 3 N 이상의 고순도금속아연의 전해회수를 위하여 필요한 정액조건을 알아보기 위하여 전해액 중의 Pb, Cd 이온농도가 전해회수된 금속아연의 순도에 미치는 영향을 조사하기 위한 전해회수실험을 수행하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 Table 3에 보인바와 같은 여러 종류의 조산화아연 침출정액용액을 전해액으로 사용하여 전해 시, 전해액 중의 Pb 및 Cd 이온농도가 회수되는 금속아연 중에 함유되는 Pb 및 Cd 함량에 미치는 영향을 조사분석한 결과를 보이고있다. 그림에서 보는 바와 같이 전해회수된 금속아연 중의 Pb 함량은 전해액 중의 Pb 이온농도가 낮을수록 감소되며 3 N(99.9%)이상의 고순도금속아연을 얻기 위한 최대 0.1% 이하의 Pb 함량을 위해서는 전해액 중의 Pb 이온농도는 약 2 ppm 이하가 요구되고 있음을 알 수 있다. 또한 Cd의 경우는 전해액 중의 Cd 이온농도가 0.3 ppm 및 0.1 ppm 일 때 각각 회수되는 금속아연 중의 Cd 함량은 0.03% 및 0.01% 에 달하고 있다. 이러한 전해결과로 볼 때, 3 N 이상의 고순도금속아연의 회수를 위해서는 조산화아연 침출용액 중의 Pb 이온농도는 2 ppm, Cd 이온농도는 0.1 ppm 이하가 되도록 정액할 필요가 있으며 이를 위해서는 Fig. 4로부터 조산

Table 3. Chemical analysis of purified solutions.

Samples	Elements							
	Pb	Cd	Fe	Si	Ca	Na	K	
1	715.0	102.0	2.1	171.5	48.9	2,085.0	1,985.0	
2	700.0	28.5	1.5	172.0	40.2	2,385.0	2,035.0	
3	655.0	8.1	0.7	176.5	42.5	2,475.0	2,055.0	
4	377.5	3.9	1.0	172.5	42.3	2,560.0	2,135.0	
5	157.0	3.4	1.1	152.5	27.4	2,030.0	1,930.0	
6	149.0	3.1	1.3	154.0	29.5	2,105.0	2,050.0	
7	89.0	2.8	1.6	133.5	40.7	3,665.0	2,970.0	
8	26.4	0.9	1.5	145.0	41.3	3,570.0	2,835.0	
9	9.6	0.3	0.5	71.5	1,945.0	1,945.0	2,770.0	
10	8.9	0.3	0.8	65.0	1,885.0	1,960.0	2,655.0	Dust 침출용액
11	7.2	0.2	0.2	67.5	1,890.0	1,880.0	2,635.0	
12	6.3	0.2	0.3	73.5	2,050.0	2,115.0	2,915.0	
13	2.1	0.2	1.5	141.5	39.8	3,525.0	2,820.0	
14	0.9	0.1	1.3	139.0	35.6	3,475.0	2,625.0	

화아연 침출용액 정액 시 금속아연분말 첨가량이 약 8.5 g/l 이상이 되어야 함을 알 수 있다.

3.3. 정액과정에서의 용액의 Eh 변화

전기로제강분진이나 조산화아연을 침출한 용액에 금속아연분말을 첨가하면 cementation 반응에 의하여 용액 내에 존재하는 이온들의 농도가 변화하므로 다음과 같이 표시되는 용액의 Eh는 변화하게 된다.

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

여기서 E⁰ : 표준 기전력
 F : Faraday 상수
 K : 평형상수

침출용액의 정액을 위한 금속아연분말을 첨가 시 반응평형상수(K)는 증가되어 용액의 Eh는 감소하게 되므로 정액 중에 용액의 Eh변화를 측정하면 용액 중의 불순금속이온들의 석출, 제거정도를 파악할 수 있어 과도한 금속아연분말의 소모를 피하고 효율적인 정제를 위한 금속아연분말 첨가량을 최적화 할 수 있다고 보고되고 있다.⁵⁾ Fig. 7은 3M 염화암모늄용액에 전기로제강분진을 직접침출한 침출용액에 금속아연분말을 첨가 시 첨가량에 따른 용액의 Eh 변화를 조사한 결과를 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 0.3 g/l에서 0.4 g/l 사이와 0.9 g/l에서 1.0 g/l 사이의 금속아연분말 첨가량 범위의 두 구역에서 용액의 Eh의 급격한 감소가 관찰되었으며 이러한 결과는 첫번째 구역의 감소는 용액 중의

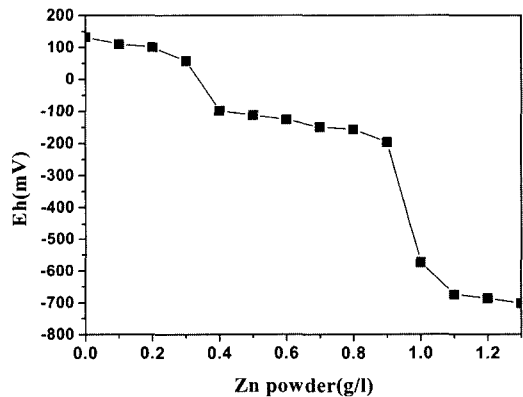


Fig. 7. Variations of solution potential (EAF dust).

Cu 이온의 석출 때문이며 두번째 구역의 감소는 Pb 및 Cd 이온의 석출에 기인한다는 EZINEX법의 보고된 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 전기로제강분진의 침출용액을 정액 시에는 금속아연분말을 첨가하면서 용액의 Eh를 측정하여 Pb 및 Cd 이온의 석출에 의한 Eh 감소구역이 관찰된 후 정액을 멈추면 금속아연분말의 과도한 소모를 피할 수 있다. 조산화아연 침출용액의 정액 과정에서도 이와 같은 방법이 적용될 수 있는지를 알아보기 위하여 조산화아연 침출용액의 정액과정에서 용액의 Eh 변화를 조사하는 실험을 수행하였으며 Fig. 8에 그 결과를 타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조산화아연 침출용액의 경우는 전기로제강분진의 침출용액의 경우와는 달리 금속아연분말을 첨가함에 따라 용액의 Eh는 급격한 감소구역없이 서서히 감소함은 관찰되었다. 이

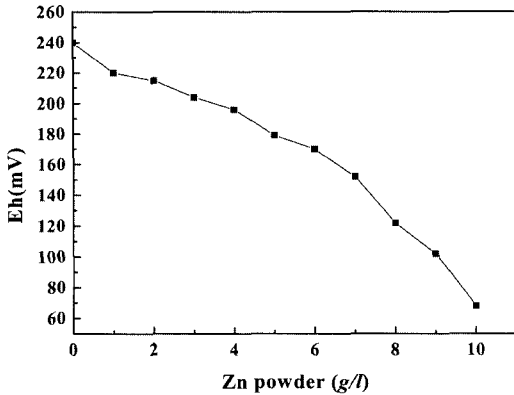


Fig. 8. Variations of solution potential (crude zinc oxide).

러한 결과가 나타나는 이유는 조산화아연 침출용액의 경우는 용액 중의 금속이온농도, 특히 아연이온농도가 매우 높아 정액과정에서 Pb, Cd 이온농도의 감소에 따라 나타나는 Eh 값의 변화가 상대적으로 작은 값을 보이기 때문으로 추측된다. 따라서 조산화아연 침출용액의 정액에서는 Pb, Cd 이온들의 석출에 의한 Eh의 급격한 감소를 관찰하기 힘들어 Eh 변화의 측정에 의한 금속아연분말 첨가량의 제어는 어려울 것으로 판단된다.

4. 결 론

전기로제강분진으로부터 환원회발된 조산화아연 침출용액의 정액에 관한 본 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 로타리킬른법에 의하여 전기로제강분진으로부터 휘발회수된 조산화아연을 염화암모늄용액 침출 시 침출용액 중의 Pb 및 Cd 이온농도는 각각 1256 ppm 및 280 ppm 정도이며 전기로제강분진을 직접침출 하는 경우보다 매우 높다.

2. 전해공정에서 3N 이상의 순도를 갖는 금속아연을 회수하기 위하여는 침출용액 중의 Pb 및 Cd 이온농도가 각각 2 ppm 및 0.1 ppm 이하가 되도록 정액할 필요가 있으며 정액에 필요한 금속아연분말 첨가량은 8.5 g/l 이상으로 조사되었다.

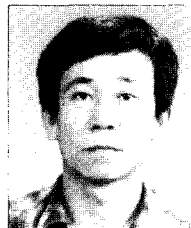
3. 금속아연분말 첨가에 따른 조산화아연 침출용액의 Eh 변화는 전기로제강분진을 직접침출한 용액의 Eh 변화와는 달리 Pb 및 Cd 이온석출에 의한 급격한 Eh 변화를 관찰하기 힘들어 용액의 Eh 변화의 측정에 의한 금속아연분말 첨가량의 제어는 어려울 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 인천대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ann, M. Hagni, Richard D. Hagni, and Christelle Demans, 1991: "Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dust", Review of Extractive Metallurgy, April, pp. 28-30.
2. Helmut Maczek and Rolf Kola, 1980: "Recovering of Zinc and Lead from Electric-Furnace Steelmaking Dust at Berzelius", JOM, January, pp. 53-58.
3. Herlitz, H.G., 1982: "The Plasma Dust Process for Recovery of Metals from Waste Oxides", Resources and Conservation, 9, pp. 191-198.
4. Page, D.G. Heanley, C.P. and Cowx, P.M., 1984: "The Extraction of Non-ferrous Metal with the Tetromics Plasma System, with Particular Emphasis on Zn and Pb", MINTEX 50 Int. Conf. on Mineral Sci. and Tech., 2, pp. 817-825.
5. Olper, M. and Maccagni, M. 2000: "Electrolytic Zinc Production from Crude Zinc Oxide with the EZINEX Process", Proc. of 4th Inter. Sym. on Recycling of Metals and Engineered Materials, pp. 379-396. Pittsburgh, Penn. USA, 22-25 Oct. 2000, Printed in USA.
6. Youn, K.B., 2001: "Ammonium Chloride Solution Leaching of the Crude Zinc Oxide Volatilized from EAF Dust", The 6th Int. Sym. on East Asian Resources Recycling Tech. Proc. pp. 365-369.
7. Hidetoshi Tanaka, et al., 2000: Verification of FASTMET Process Application to Dust Recycling. ISIJ Int. 40 (supplement) pp. 1-36.



尹 起 炳

- 1978년 연세대학교 공학사
- 1980년 연세대학교 공학석사
- 1987년 프랑스 PARIS XI 대학교 공학 박사
- 현재 인천대학교 조교수, 부교수