

황산용액에 의한 제강분진 중 중금속의 용출효과

정래윤 · 이현표 · 이진휘[†]

서울과학기술대학교 화학공학과
(2010년 10월 5일 접수 ; 2010년 12월 8일 채택)

The Elution effects by Sulfuric acid in the EAF dust

Rae-Youn Jeong · Hyun-Pyo Lee · Jin-Hui Lee[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul, 139-743, Korea*

(Received October 5, 2010 ; Accepted December 8, 2010)

Abstract : Elution effect was studied by the reactions between Electric arc furnace(EAF)dust and conc. or dil. sulfuric acid for the purpose of recovering of the useful metals afterwards. The methods of mixing with acids and EAF dust for the elutions were depend on the ratios of acid/EAF dust.

Experimental results showed that increased the ratios of sulfuric acids, decreased the elution effects are on the Zn, Fe and Mn, and conc. sulfuric acid showed higher elution effects than dil. sulfuric acids for the all metals. But in case of Pb, dil. sulfuric acid showed higher elution effects than conc. sulfuric acids conversely. Furthermore, the reason of the extremely low quantities of eluted Pb is caused by the low solubilities by sulfuric acids compared to the other metals, as the results of the insoluble Pb is removed by the process of filtering.

Keywords : EAF dust, sulfuric acids, Zn, Fe, Mn, Pb, elution, filtering

1. 서론

산업의 고도화 및 생활수준의 향상으로 인하여 다양한 형태의 폐기물 발생량이 점차 증가하는 추세이므로 그 처리에 어려움이 따르며, 폐기물은 그 자체가 자연생태계나 환경오염의 원인이 되기도 한다. 이와 같은 대표적인 폐기물의 하나인 전기로 제강분진(Electric Arc Furnace Dust)은 고철의 용해과정에서 발생하

며 발생량은 철강 생산량의 약 1~2%정도이고, 성분은 공정의 종류와 투입된 고철의 종류에 따라 다소 차이가 있으나 탄소강 제조공정에서 비점이 낮은 휘발금속인 Zn, Pb, Cd등이 냉각 과정에서 미세한 산화물로 응집되어 있다. 그 중에서 아연의 함량은 20~40w% 정도로써 산화물인 Zincite(ZnO)와 Zinc Ferrite($ZnFe_2O_4$)로 존재하며 물리, 화학적으로 매우 복잡한 상태이다[1-6].

이와 같이 다량 함유되어 있는 아연과 같은 유가금속을 경제적이며 효율적인 처리방법으로

[†]주저자 (E-mail : jinhui@seoultech.ac.kr)

회수하여 아연금속 또는 산화아연으로 활용한다면 자원재활용과 환경오염원의 억제측면에서 바람직하다. 세계적으로 전기로 제강분진에서 유가금속을 회수하는 방법으로서는 건식처리법과 습식처리법이 행하여지고 있다[7].

건식처리법에는 분진을 코크스와 혼합하여 rotary kiln 노 내에서 환원하여 조산화 아연(ZnO)을 회수한 후, 낮은 농도로 함유된 Zn과 Pb의 산화물을 Imperial Smelting Process(ISP) 공정을 이용하여 금속상태의 Zn과 Pb를 회수하는 Waelz법[7]이 있고, Plasma법은 용융 환원되어 생성된 금속아연을 직접 회수할 수 있는 장점이 있지만 전력소모량이 크고 중금속으로 인하여 금속아연의 순도가 낮고 전력 소모량이 큰 단점[8]이 있다.

습식처리법의 전해법(Engitec Zinc Extraction : EZINEX)은 염화암모늄 용액을 침출 전해공정에 의하여 고순도 아연 회수가 가능하지만 아연회수율(50%전후)이 낮은 단점이 있고[9], Zhao Youcai 등의 방법은 제강분진을 수산화나트륨을 이용하여 알칼리용액에서 아연을 침출한 후 전해채취법으로 아연을 회수[10]하며, Tomas Havlik 등의 방법은 회석된 황산으로 EAF분진을 아연 침출[11]하며, J. H. Hwang 등의 방법은 유화형 액막법에 의하여 Zn성분의 선택적 추출 및 고순도 ZnO 분말을 합성하는[12] 등의 연구결과가 알려져 있다.

본 연구에서는 제강분진 중에 함유되어 있는 유가금속들을 효율적으로 회수하기 위하여, 붉은황산 및 진한황산 각각에 대한 제강분진의 혼합비를 여러 가지로 하였을 때 용출되는 성분들 중 제강분진에 함유된 각종 금속들 중 가장 많이 함유된 성분이거나 유가금속의 회수에 영향을 미칠 수 있는 성분들을 정량분석하여 비교 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 기기, 시약 및 실험장치

시료의 금속이온분석을 위한 기기는 ICP(Perkin-Elmer OPTIMA 2000DV)를 사용하였고, 용출된 용액의 분석은 AAS(Varian, AA240FS)를, 침출반응을 위하여 Ball Mill(Poong Lim Trading Co)을, 망간을 제거하는 데는 오존처리시스템(Ozonias, PSA 50g/hr)을, 그리고 ZnO를 하소하기 위하여 전기로(Electric Muffle Furnace, 대산과학, 온도범위 : 0°C ~ 1200°C)등을 사용하였다.

침출에 사용된 시약으로서 H₂SO₄(98%, Kanto, 시약1급)를 사용하였다. Ball Mill에 제강분진과 진한황산을 일정량의 혼합비로 반응시키기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 이때 자체 발열반응에 의하여 할로젠 화합물로 부터 Cl, F 등의 산성가스가 발생되어 배출되므로 이와 같은 가스들을 제거하기 위하여 중화제로 탄산나트륨 용액(2~5%)을 가스세척병에 채워 발생가스를 흡수시키는 장치로 이용하였다.

2.2 시료의 분석

본 실험에 사용한 제강분진은 현대제철의 분진을 사용하였다. Table 1은 채취 시기가 다른 3종의 시료를 분석한 결과로서, 표에 나타난 바와 같이 제강공정의 조건과 원료배합에 따라 다소 차이가 있음을 확인할 수 있으며 매우 다양한 금속들을 함유하고 있음을 알 수 있고, 이와 같은 금속들은 아연은 ZnO(zincite)와 ZnFe₂O₄(Zinc Ferrite)로, 철은 magnetite(Fe · Fe₃O₄, Fe₂O₃), jacobsonite(Mn · Fe₂O₄)를 주로한 철 스피넬(iron spinel)의 고용체로 존재한다 [13].

Table 1. Chemical compositions of EAF dusts(wt%)

samples	Zn	Fe	Pb	Mn	Ca	Al	K	Na	Si
A	34.1	11.5	2.9	0.6	0.7	1.1	2.6	1.0	0.3
B	30.8	18.0	3.5	1.0	3.6	2.0	8.5	3.2	0.6
C	29.1	14.0	4.7	0.7	1.6	2.5	1.9	1.2	0.5

2.3 실험방법

2.3.1 황산에 의한 금속의 침출 경향

EAF분진의 산에 의한 침출방법으로는 염산, 질산 등을 사용할 수 있으나, 이들 산은 부식성이 높고 또한 조업 시 대기환경오염(Cl, NO_x) 및 경제성 등의 문제점이 부수되므로 진한황산 또는 묽은황산(3M)에 의한 침출반응을 선택하였다. 황산의 경우 Zn과 반응성이 좋고 철과의 반응성이 낮은 장점을 갖는다.

2.3.2. 황산에 의한 금속의 침출실험방법

Fig. 1에 보인 반응기에 제강분진과 황산을 동시에 투입하여 황산 대비 제강분진의 양을 진한황산 또는 묽은황산 공히 각각 1.23, 1.32, 1.53, 2.05 및 2.63의 비율로 혼합하여 침출정도를 조사하였다.

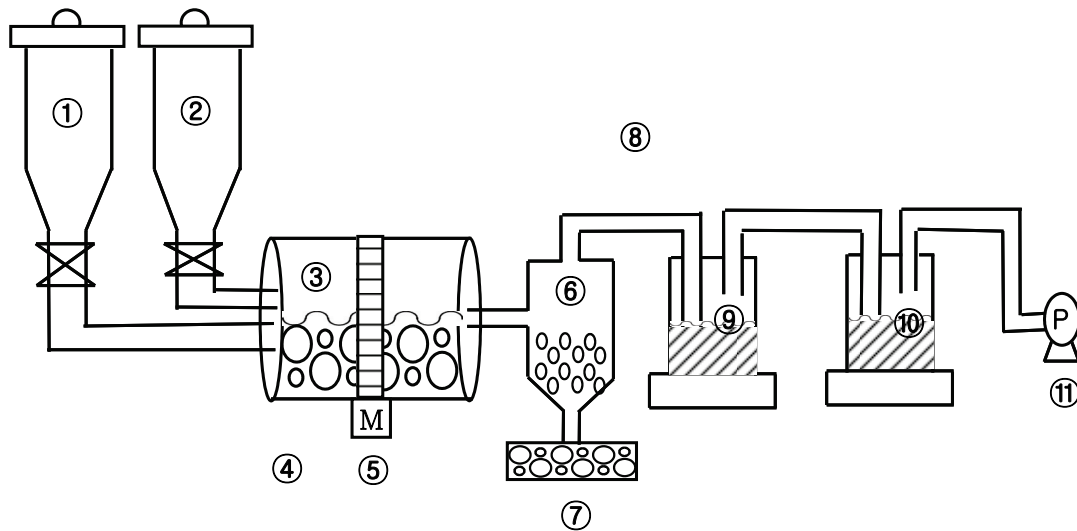
볼밀의 회전속도는 15 rpm으로, 반응 중 발열반응에 기인하는 반응열은 가스세척장치에 의하여 제거하였다. 볼밀 반응기에서 합성된 생

성물은 주로 황산아연이며, 기타 Table 1에서 언급한 철 성분 이외의 다양한 금속성분들이 황산과 반응하여 황산염으로 존재한다. 이들 염은 PbSO₄를 제외하고는 물에 매우 잘 녹으므로 함유되는 대부분의 성분이 침출될 것으로 사료된다. 이들 생성물을 Fig. 2의 실험장치를 이용하여 반응온도 70℃에서 1시간동안 반응시킨 다음, 진공여과기에 의하여 여액과 잔사로 분리하여 여액을 칭량하고, 침출된 여액 내 유효성분인 아연과 Fe등의 금속이온을 AAS에 의하여 분석하여 침출된 시료 중의 금속의 양을 정량 분석하였다.

진한황산과 묽은황산을 사용한 경우의 실험은 각각 동일한 실험방법, 조건 및 기구를 사용하였다.

2.3.3. 침출율 계산

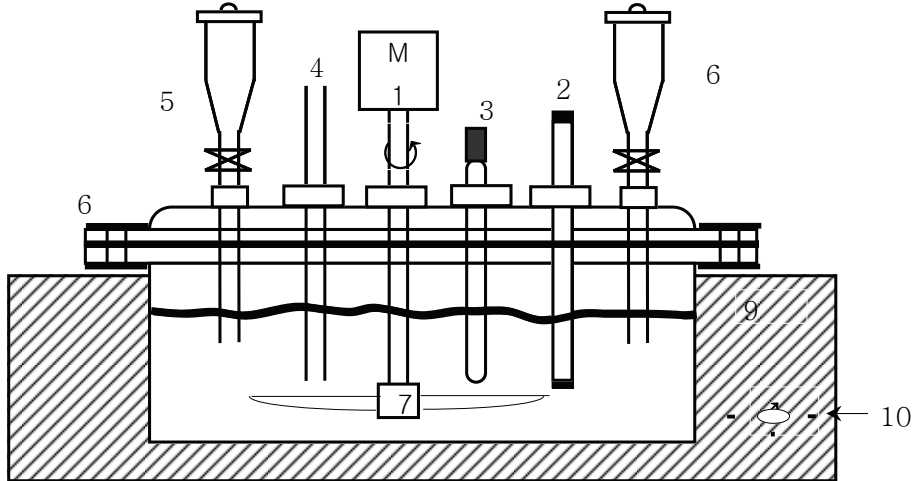
각 성분의 황산에 대한 침출율을 다음 식에 의하여 계산하였다.



- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| ① EAF Dust | ② H ₂ SO ₄ |
| ③ Ballmill | ④ Ball |
| ⑤ motor | ⑥ Chamber |
| ⑦ Zinc sulfate dust | ⑧ gas duct |
| ⑨ ⑩ gas washing bath | ⑪ suction pump |

Fig 1. Schematic diagram of ballmill reactor system.

$$\text{각 성분의 침출율(\%)} = \frac{\text{침출액중의 해당성분의 양}}{\text{제강분진 중에 함유된 각 성분의 양}} \times 100$$



1. motor 및 tachometer 2. PH and ORP meter 3. thermometer
4. gas input and sampling 5. condenser 6. clamp 7. impeller
8. mantle 9. heating control

Fig. 2. Schematic diagram of leaching reaction and chemical reaction apparatus.

3. 실험결과 및 고찰

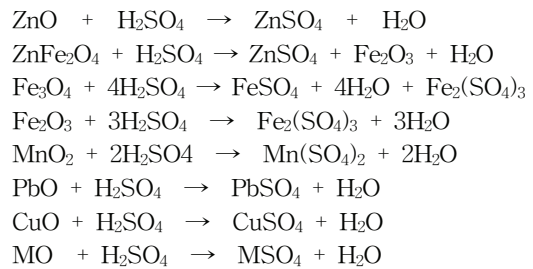
3.1. 황산과 제강분진의 반응에 의하여 생성되는 금속의 화합물

3.1.1 황산과 제강분진의 반응 생성물

제강분진내 화합물은 아연의 경우 주로 ZnO(Zincite)와 ZnFe₂O₄(Zinc ferrite)의 두 상으로 존재하고, 철의 경우 철산화물과 결합한 metal ferrite인 화합물로 존재한다. 그 밖의 금속의 경우 대부분 산화물의 형태로 존재하면서 안정화되어 있다.

3.1.2 황산과 제강분진에 의한 침출반응 생성물

금속들을 침출하기 위하여 H₂SO₄와 반응시켜 고체분말인 황산금속염으로 생성시키는 반응식은 다음과 같다.



3.2. 황산과 제강분진의 반응결과 침출 생성물의 함량

3.2.1 반응 후 침출된 4종 금속의 함량비교

진한황산과 묽은황산을 이용하여 제강분진에 대한 아연의 침출실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 보였다. 진한황산과 묽은황산에 대한 제강분진의 혼합비가 1.23인 경우에 아연의 침출율은 각각 95%, 91%이고, 혼합비가 1.52인 경우에 각각 94%, 90%이고, 혼합비가 1.83인 경우에

각각 90%, 85%이고, 혼합비가 2.05의 경우에 84%, 75%이고, 혼합비가 2.63의 경우에 69%, 64%임을 알 수 있다. 이와 같은 결과에 의하여 제강분진에 대한 진한황산 및 묽은황산의 혼합비에 따른 아연의 침출 반응에 있어서, 진한황산과 묽은황산 공히 제강분진에 대한 혼합비가 증가할수록 아연의 침출율은 감소하며, 진한황산의 경우가 묽은 황산의 경우보다 아연의 침출율이 약 4~9%정도 높음을 확인 할 수 있었다.

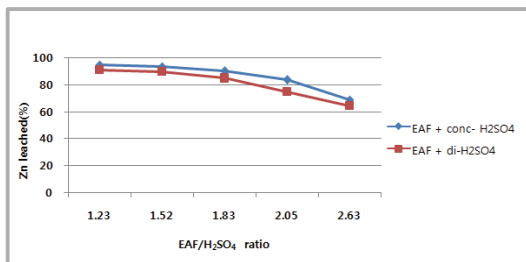


Fig. 3. Effects for the leached Zn by adding conc-H₂SO₄ or di-H₂SO₄ at 70°C, 300rpm and after passed 60minutes.

진한황산과 묽은황산을 이용하여 제강분진에 대한 철의 침출실험을 수행한 결과를 Fig. 4에 보였다. 진한황산과 묽은황산에 대한 제강분진의 혼합비가 공히 1.23인 경우에 철의 침출율은 각각 6.5%, 4.9%이고, 혼합비가 1.52인 경우에 각각 5.8%, 3.8%이고, 혼합비가 1.83인 경우에 각각 3.8%, 2.2%이고, 혼합비가 2.05의 경우에 2.5%, 1.5%이고, 혼합비가 2.63의 경우에 0.9%, 0.8%임을 알 수 있다. 이와 같은 결과에 의하여 제강분진에 대한 진한황산 및 묽은황산의 혼합비에 따른 철의 침출 반응에 있어서, 진한황산의 경우가 묽은 황산의 경우보다 철의 침출율이 더 높으며, 진한황산과 묽은황산 공히 제강분진에 대한 혼합비가 증가할수록 철의 침출율은 감소하나, 그 감소의 폭은 점차 줄어들어 2.63의 경우에는 결국 거의 같아짐을 확인할 수 있다.

진한황산과 묽은황산을 이용하여 제강분진에 대한 망간의 침출실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 보였다. 진한황산과 묽은황산에 대한 EAF의 혼합비가 1.23인 경우에 망간의 침출율은 각각 6700ppm, 3400ppm이고, 혼합비가 1.52인 경우에 각각 5200ppm, 2600ppm이고, 혼합비가 1.83

인 경우에 각각 4300ppm, 2100ppm이고, 혼합비가 2.05의 경우에 3700ppm, 1900ppm이고, 혼합비가 2.63의 경우에 3200ppm, 1700ppm임을 알 수 있다. 이와 같은 결과에 의하여 이와 같은 결과에 의하여 EAF 분진에 대한 진한황산 및 묽은황산의 혼합비에 따른 망간의 침출 반응에 있어서, 진한황산의 경우가 묽은황산보다 망간의 침출율은 약 2배에 이르며, 진한황산과 묽은황산 공히 제강분진에 대한 혼합비가 증가할수록 망간의 침출율은 감소하나, 그 감소의 폭은 점차 줄어가는 것을 확인할 수 있다.

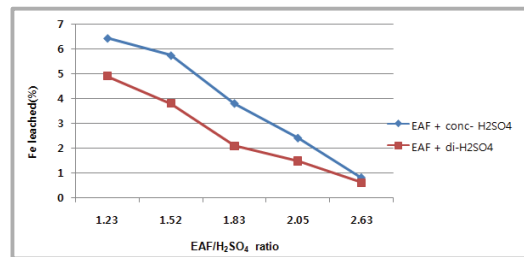


Fig. 4. Effects for the leached Fe by adding conc-H₂SO₄ or di-H₂SO₄ at 70°C, 300rpm and after passed 60minutes.

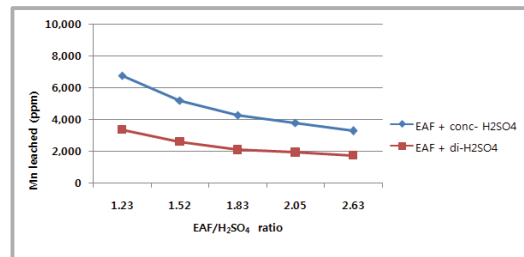


Fig. 5. Effects for the leached Mn by adding conc-H₂SO₄ or di-H₂SO₄ at 70°C, 300rpm and after passed 60minutes.

진한황산과 묽은황산을 이용하여 제강분진에 대한 납의 침출실험을 수행한 결과를 Fig. 6에 보였다. 진한황산과 묽은황산에 대한 제강분진의 혼합비가 1.23인 경우에 망간의 침출율은 각각 10ppm, 13ppm이고, 혼합비가 1.52인 경우에 각각 16ppm, 20ppm이고, 혼합비가 1.83인 경우에 각각 18ppm, 22ppm이고, 혼합비가 2.05의 경우에 19ppm에서 30ppm이고, 혼합비가 2.63의 경우에 23ppm에서 38ppm임을 알 수 있다. 이와 같은 결과에 의하여 제강분진에 대한 진한

황산 및 묽은황산의 혼합비에 따른 납침출 반응에 있어서, 묽은황산의 경우가 진한황산보다 납의 침출율이 더 높았으며, 진한황산과 묽은황산 공히 제강분진에 대한 혼합비가 증가할수록 망간의 침출율은 증가하였으며, 진한황산과 묽은황산간의 증가의 폭도 점차 커져가는 것을 확인할 수 있다.

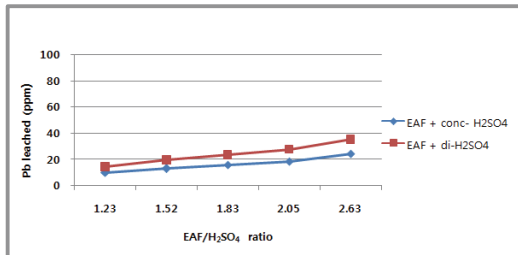


Fig. 6. Effects for the leached Pb by adding conc-H₂SO₄ or di-H₂SO₄ at 70°C, 300rpm and after passed 60minutes.

3.2.2 황산과 침출된 4종 침출량이 보이는 경향

Fig.3~Fig.6의 결과에 의하여, 아연, 철, 망간의 경우는 진한황산과 묽은황산 공히 제강분진에 대한 혼합비가 증가할수록 금속의 침출율은 감소하고, 진한황산의 경우가 묽은황산의 경우보다 침출율이 더 컸으나, 납의 경우는 제강분진에 대한 혼합비가 증가할수록 망간의 침출율은 증가하고 진한황산의 경우가 묽은황산의 경우보다 침출율이 더 낮았다. 그리고 납이 다른 금속들에 비해 침출농도가 낮은 것은 황산납이 물에 불용성인 관계로 황산과의 반응 시 침출되지 않고 침전슬러지로 생성되어 여과과정에서 제거되었기 때문이다.

4. 결론

묽은황산 및 진한황산 각각에 대한 제강분진의 혼합비를 여러 가지 종류로 혼합하여 각종 유가금속들에 대한 용출실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제강분진을 진한황산과 묽은황산에 의해 아연 및 중금속을 침출 비교실험 한 결과 진한황산일 때 혼합비 1.23의 경우가 아연침출율

이 95%, 철의 침출율은 6.5%, 망간침출율은 6700ppm로서 가장 높았다.

2. 진한황산 사용할 때가 아연 뿐만 아니라 중금속인 철, 망간등의 침출율이 높음을 확인하였다.
3. 동일한 혼합비에서 납의 침출율은 묽은황산일 때 13 ppm과 진한황산일 때 10ppm으로 약간 낮았지만 혼합비가 높을수록 진한황산 사용할 때보다 묽은황산을 사용할 때가 침출율이 높음을 보였다.

참고문헌

1. Korea Zinc Company, The Recovery of Valuable Materials and Making Clean Slag from EAF Dust, 21C Frontler R&D Program, 17(2006).
2. J. Frenay, S. Ferlay and J. Hissel, *Iron Steel Soc*, 171(1986).
3. J. Antrekowitsch and H. Antrdkowitsch, Hydrometallurgically recovering zinc from EAF dust" *JOM*. 26(2001).
4. A. J. B.Dutra, P.R.P. Paiva, L.M. Tavares, Alkaline leaching of from electric arc furnace steel dust, *Minerals Engineering*, **19**, 478(2006).
5. W. J. Choi, J. G. Ahn and E. C. Lee, A Study on the Leaching of Zinc from Steelmaking Electric Furnace Dusts with Sulfuric and Sulfurous Acids, *The Korean soc. for geosystem eng.*, **35**, 193(1998).
6. Korea Iron & Steel Association, R&D Program for treatment technology from electric arc furnace steel dust, Korea research association of new iron and steel making technology, 7(1996).
7. Helmut Maczek and Rolf Kola, Recovering of Zinc and Lead from Electric Furnace Steelmaking Dust at Berzelius, *J. of Metals*, 53(1980).
8. Herlitz, H.G, " The Plasma Dust Process for Recovery of Metals from Waste Oxides", *Resources and Conservation*, **9**,

- 1918(1982).
9. Olper, M. and Maccagni, M. " Electrolytic Zinc Production from Crude Zinc Oxide with the EZINEX Process", Proc. of 4th Inter. Sym. on Recycling of Metals and Engineered Materials, 379(2000).
 10. Z. Youcai, Integrated Hydrometallurgical process for production of zinc from EAF in alkaline medium, *J. of Hazardous Materials*, **B80**, 223(2002).
 11. D.B. Dreisinger, E. Peters and G. Morgan, *Hydromet*, **28**, 137(1990).
 12. J. H. Hwang and C. H. Oh, C. T. Lee, Slective extraction of Zn component from leachate of waste EAF dust using liquid membrane process, *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.*, **17**, 619(2000).
 13. Hagni, A.M, Hagni., R.D and R.D. and Demars, C., Mineralogical Characterization of Electric Arc Furnace Dusts, *J. of Metals*, **43**, 28(1991).