Journal of Environmental Science International
25(2); 331~336; February 2016

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2016.25.2.331

ORIGINAL ARTICLE

습식산화법을 이용한 제강분진 내 아연회수에 관한 연구

문대헌 · 정재훈 · 장순웅*

경기대학교 환경에너지공학과

The Study of Hydrometallurgical Process for Recovery of Zinc from Electric Arc Furnace Dust

Dea-Hyun Moon, Jae-Hoon Jeung, Soon-Woong Chang*

Department of Environmental Energy Engneering, Kyonggi University, Suwon 16627, Korea

Abstract

In this study the optimum conditions for recovery of valuable metal in Electric Arc Furnace Dusts were investigated. 2M of H_2SO_4, 1~5 of solid/liquid ratio, 0~180 min of leaching time has been established for leaching condition, and for electrowinning, each of Pt, C, Zn, Pb anode and Zn, Cu cathode was compared respectively at pH 2, 4 and 6. The result of elemental analysis of Zn crystal, a lagre quantity of Fe and H has been observed with Zn and other heavy metal, therefore, impurities removing process would be requir for enhancing purity of Zn. As the result, about 60% of Zn has been recovered under condition of 2 M of H_2SO_4, 1:2 of S/L ratio at 120 min, and Pt or Pb for anode, Zn for cathode has been shown the highest efficiency of electrowinning at pH 6.

Key words : Zinc recovery, EAFD, Hydrometallurgical recovery, Electrowinning

1. 서론

철강에서 불순물을 제거하는 제강공정에서 발생하는 제강분진은 아연, 철, 구리 등 많은 중금속을 포함하고 있어, 현재 지정폐기물로 지정되어 있다. 일반적으로 제강분진은 철 생산량의 약 1 ~ 1.5%가 발생되는 것으로 알려져 있으며, 2013년 기준 약 40만 톤 정도가 발생되고 있다. 국내에서는 단순 매립하여 왔으나, 토양 및 지하수 오염에 대한 우려 증가 및 기술 발전에 따라 점차 재활용 비중이 증가하고 있으며, 2013년 기준 매립 30.1%, 재활용 65.3%, 기타 1.9%, 보관 2.7%로 조사되었다. 이러한 분진에는 아연, 철, 구리 등 많은 유가금속을 포함하고 있어 적절한 처리를 거치면 폐자원으로써의 가치가 창출된다. 제강분진 내 아연의 회수에 관한 처리법으로는 건식처리법과 습식처리법이 있으며, 건식처리법은 1,500℃ 이상의 로의 열을 이용하여 아연을 직접 휘발시켜 포집 · 채취하는 방식이다(Gurmen et al., 2003; Recendiz et al., 2007; Suetens et al., 2014). 건식처리법은 대용량 설비가 가능하며 높은 회수율을 나타내지만, 연료비가 크다는 단점이 있다.

대표적인 건식처리법으로는 Waelz Kiln로를 이용하여 금속아연을 생산하는 공법과 Plasma법이 있다(Liang

Received 22 December, 2015; **Revised** 5 February, 2016;
Accepted 11 February, 2016
***Corresponding author** : Soon-Woong Chang, Department of Environmental Energy Engneering, Kyonggi University, Suwon 16627, Korea
Phone: +82-31-249-9739
E-mail: swchang@kyonggi.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

et al., 2012; Tahir et al., 2004). Waelz법은 분진을 코크스와 혼합하여 Rotary Kiln로 내에서 환원하여 조산화아연(ZnO)을 회수한 후, 낮은 농도로 함유된 Zn과 Pb의 산화물을 imperial smelting process (ISP) 공정을 이용하여 금속상태의 Zn과 Pb를 회수하는 방법으로 알려져 있다(Tahir et al., 2004). Plasma 법은 용융 • 환원되어 생성된 금속아연을 직접 회수할 수 있는 장점이 있지만 전력소모량이 크고 아연의 순도가 낮은 단점이 있다. 습식처리법은 광석으로부터 목적금속을 적당한 용매를 사용하여 침출하고, 그 침출액을 전해액으로서 전해 및 환원하여 목적금속을 음극면에 석출시키는 공정이다(Oustadakis et al., 2010). 습식산화법으로 유가금속 회수를 진행할 경우, 높은 순도의 결정형 금속을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 금속 및 공법에 따라 높은 회수율을 기대할 수 있으나, 침출잔사의 처리가 어렵고, 공정설비의 부식 및 폐수발생 등의 문제점을 포함하고 있다. 습식산화법에서 전기분해를 진행할 때, 주요 영향인자로는 전극의 종류, pH, 전압 및 전류, 전극간의 간격 등을 선정할 수 있다. Pletcher 등의 연구에 의하면 전극의 종류에 따라 전위차의 변화로 인해, 목적금속의 석출량이 달라질 수 있다고 보고된 바 있다(Pletcher, 1992). 또한, Walsh(1992)의 연구에 따르면 전압 및 전류에 변화에 따라 양극과 음극의 평형전위차가 변화되어 엔탈피 및 엔트로피의 변화와 활동도 계수, 용해도 상수에 영향을 끼쳐 반응속도에 영향을 미칠 수 있다고 보고된바 있다(Shin, 2012). 이러하듯, 제강분진을 대상으로 습식산화법으로 아연회수를 진행할 때, 침출액의 농도, pH. 전극 등 많은 변수가 존재하여 영향인자별 최적화가 필요한 실정이다. 이에 본 연구에서는 침출 및 전해채취 공정의 영향인자를 종합하여 최적조건을 도출하고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 사용된 분진은 포항 소재 A 제강사로부터 공급받았으며, 침출용액은 산성침출법으로 H_2SO_4를 사용하였다. 분진의 전처리로는 Na_2CO_3 1 M로 세척 후 건조하여 농도 별 황산과 반응시킨 후 상등액을 추출하여 회수율을 측정하였다. 분진의 성상분석은 X-선 형광분석법 (X-Ray Fluorescence Analysis, XRF, MXF-2400)를 이용하여 진행하였고, 황산의 농도는 2M, 고액비는 1~5까지 조절하였다. 침출액의 성상분석은 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP)를 이용하였으며 전해질의 pH는 2, 4, 6로 조절하였다. 또한, 양극은 백금, 흑연, 아연, 납 전극을 비교하였고, 음극은 구리와 아연전극을 사용하였다. 또한 Transmission Electron Microscopy (TEM, JEM-2000EXll)를 이용하여 회수된 아연의 형태와 구조를 분석하고, Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX, Bruker Quantax 70)를 이용하여 회수된 금속들의 원소분석을 수행하였다. 채취된 아연은 반응 전후의 전극의 질량차이를 이용하여 계산하였으며, 전극에 붙지 않고 침전된 금속아연은 GF/C-Filter (WhatmanTM, 0.2 μm)를 이용하여 필터링하여 회수하였다. Table 1에 전체적인 실험조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분진의 성상분석

Table 2에 X-선 형광분석법의 결과를 나타내었다. 제강분진 내 아연은 약 31.2%가 존재하였으며 Fe 27.9%, Ca 8.9%, SiO_2 6.4%, Al_2O_3 4.9% 등 많은 금속들이 존재하였다. 하지만 아연 외 기타 중금속의 높은 함량은 회

Table 1. Experimental conditions

Condition	Values
Reaction time	0 ~ 180 min
Solid/Liquid ratio	1 ~ 5
pH	2, 4, 6
Anode	Pt, C, Zn, Pb
Cathode	Cu, Zn

Table 2. Chemical composition of the EAFD samples

	Zn	Fe	CaO	Cl	SiO_2	Al_2O_3	C	Mn	K	Pb	Na
wt (%)	31.2	27.9	8.9	7.5	6.4	4.9	4.2	3.02	2.9	1.6	1.1

수된 아연의 순도에 많은 영향을 끼칠 것으로 사료되며, 고순도의 아연결정을 얻기 위해서는 불순물제거 공정이 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 침출율 최적화 실험

습식산화법을 이용한 침출실험 시 황산용액의 농도는 현재까지 보고된 문헌에 따라 2 M로 고정하여 진행하였다. Fig. 1에 2 M 황산에 대하여 제강분진을 침출시켰을 때, 반응시간에 따른 침출액의 농도를 나타내었다. 초기 15분까지 급격하게 반응하여 가파른 상승곡선을 보이고, 이후 120분까지 지속적으로 침출됨을 알 수 있다. 2 M 황산 기준 2시간동안 반응하여 분진 내 아연 중 약 60%가 용액으로 침출되었으며 아연을 제외한 기타 중금속 또한 38 ~ 59%까지 침출되었으나 아연농도에 비해 미량으로 침출액 중 약 1.5 ~ 2 g 정도가 침출되었다. 아래 식 1~6에 제강분진과 황산용액의 대표적인 침출반응식을 나타내었다. 120분 이후로 침출용액의 농도가 일정해지는 상태가 되었는데 이는 침출액 내 수소이온의 농도와 제강분진 내 아연이온이 반응하여 $ZnSO_4$의 반응물로 평형상태를 이루었기 때문으로 해석할 수 있다. Fig. 2에는 황산용액 2 M 조건에서 180분 동안 침출시켰을 경우 고액비가 침출율에 미치는 영향을 나타내었다. 1:2 조건에서 가장 높은 침출액 농도를 보였으며, 고액비를 높여 진행한 결과, 침출되는 아연의 농도가 감소하였다. 이는 회수율 측정 시, 침출된 아연의 양/황산용액의 부피로 회수율을 산출하여 나타낸 결과로, 분진 내 아연의 양은 일정하나 침출될 수 있는 황산용액의 부피가 증가하여 높은 고액비의 회수율이 낮아지게 된다.

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O \quad (1)$$

$$ZnO{\cdot}Fe_2O_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \quad (2)$$

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (4)$$

$$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Mn(SO_4)_2 + H_2O \quad (5)$$

$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O \quad (6)$$

3.3. 전해채취 최적화 실험

침출공정을 거친 침출액을 대상으로 실제 전해채취공정의 최적조건을 도출하고자 전해채취를 진행하였다. pH는 HCl과 $NaHCO_3$ 0.1 M로 적정하여 2, 4, 6으로 각각 조절하였고, 샘플링 시간은 5, 15, 30, 45, 60, 90,

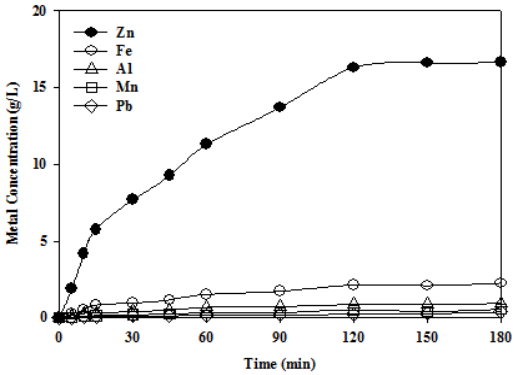


Fig. 1. Leaching behaviour of various metals of EAFD in sulfuric acid.

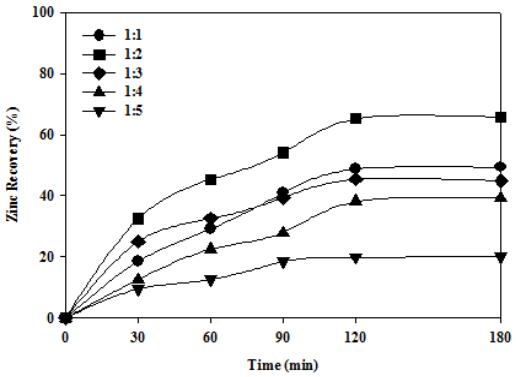


Fig. 2. Effect of the S/L ratio on the sulfuric acid extent of zinc.

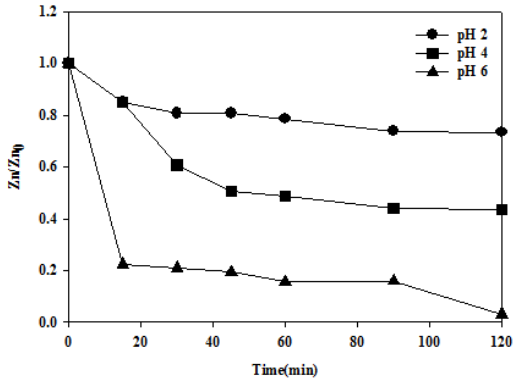


Fig. 3. Effect of pH on the zinc concentration.

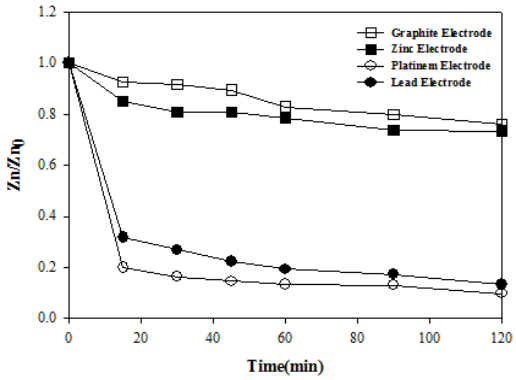
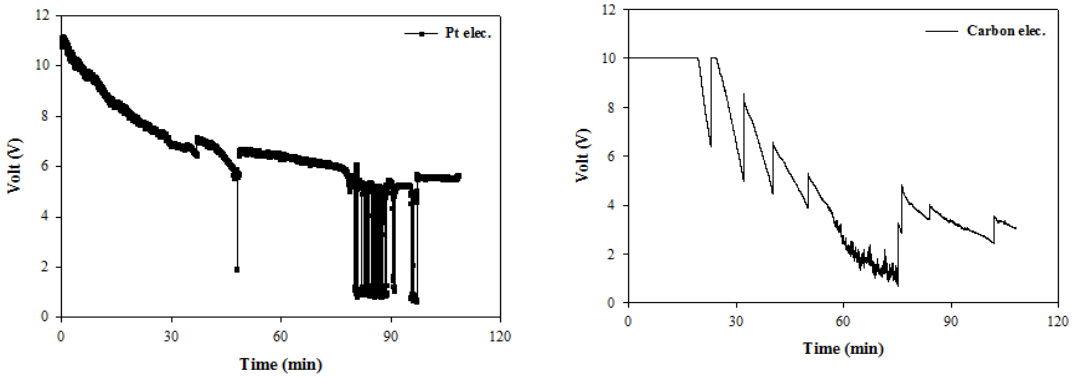


Fig. 4. Effect of anode on the recovery of zinc.

120분으로 20 mL씩 채취하였으며, 반응이 끝난 후 pH 측정 및 침전된 금속아연의 필터링을 통해 회수율을 측정하였다. 이 후 채취된 샘플은 ICP를 이용하여 전해질에 남아있는 아연의 양을 측정하였고, 증가된 음의 전극의 질량과 필터링된 금속아연의 양을 합하여 채취된 아연의 양을 평가하였다. Fig. 3에서 상대적으로 낮은 pH를 나타낼수록 회수율이 떨어지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 전해채취 중에 발생하는 수소이온이 높을수록 전해의 효율도 증가하는 반면, 낮은 pH에 따라 석출된 아연이 재용출되는 양도 늘어나게 되어 효율이 감소하게 됨으로 해석할 수 있다(Pletcher, 1992). 따라서, 상대적으로 높은 pH 4~6에서 전해채취를 수행할 때 높은 효율을 나타내게 된다.

전해채취를 진행할 시, 양극에서는 산화반응이 진행되므로 구리나 철과 같은 전위가 낮은 금속을 사용하게 되면 산소가 발생하기 전 전해액에 용해되어 원만한 전해채취를 진행하기 어렵다. 그러므로 양극은 전위를 높여도 전해액에 용해되지 않는 불용성 전극을 사용하여야 한다(Linag et al., 2012). 따라서 양극은 불용성 전극으로 흑연, 아연, 백금 납전극을 비교하였으며, 백금전극이 가장 높은 회수율을 나타내었다(Fig. 4). 아연전극 사용 시, 양극의 아연이온이 지속적인 용출이 발생하여 아연의 농도가 높아지는 현상이 관찰되었다. 납전극과 백금전극의 경우 120분에서 최대 99%의 아연이 회수되는 것을 관찰할 수 있었으며, 전해질 내의 아연이온이 금속아연으로 석출됨으로 인해 전압에 강하가 일어나게 되고



(a) (b)

Fig. 5. Change in the voltage according to anode (a) Pt, (b) C.

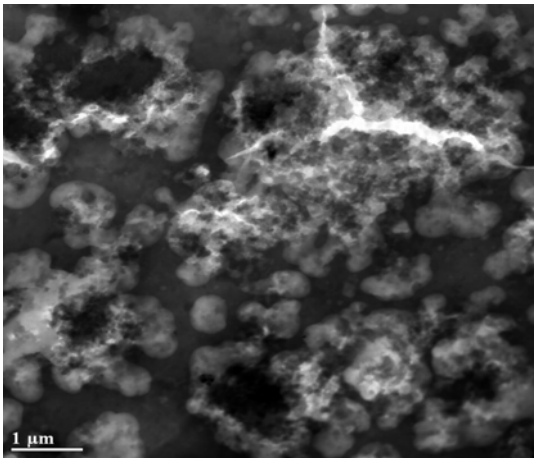


Fig. 6. TEM micrographs analysis.

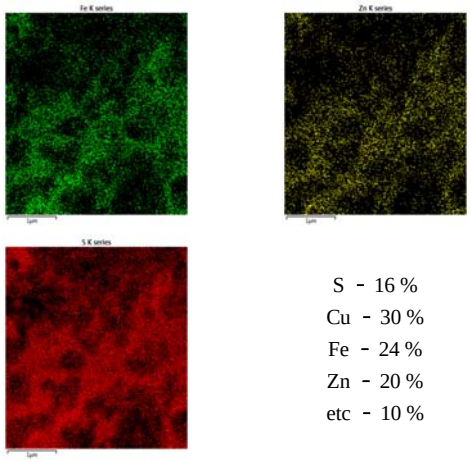


Fig. 7. EDX-mapping analysis.

이로 인해 순간적인 전압의 강하가 관찰되었다(Fig. 5(a)). 이는 아연의 분해전압보다 백금 및 납의 분해전압이 높아 나타난 결과로 해석할 수 있으며, 음극의 분해전압을 보다 낮게 유지시켜 진행한다면 아연의 석출량 또한 증가할 것으로 판단된다. 또한, 흑연전극 사용 시 아연 및 백금전극에 비해 낮은 회수율을 나타냈는데, 이는 탄소가 지속적으로 용출됨에 따라 아연이온의 전기적 이동을 크게 방해하여 아연 석출량이 감소하여 나타난 결과로 사료되며, 백금전극과는 달리 급격한 전압강하현상은 관찰할 수 없었다(Fig. 5(b)). 백금전극을 사용할 경우 초기 아연이온을 전량 금속아연으로 회수하는 데에 무리가 없기 때문에 가장 이상적인 전극으로 판단된다.

Fig. 6은 제강분진 처리수에서 회수된 아연을 TEM으로 분석한 것이다. 제강분진 처리수에서 회수된 아연은 구형만 확인되었고, 회수된 아연이 실제 불순물과 순도를 알아보기 위해 EDX-mapping 기법을 통해 원소를 분석하였다. Fig. 7에서의 전해채취된 아연은 금속아연이 소량 검출되었고, 높은 양의 황과 철이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 여기서, 구리의 검출은 TEM 분석을 위한 그리드 성분에 의한 것으로 무시한다. 앞의 결과에 따라 높은 아연전해채취효율을 나타내지만 철 등의 금속이 있을 경우 같이 회수되는 것을 알 수 있다. S, Fe 등 불순물 제거공정을 추가로 진행한다면 보다 향상된 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 습식처리법을 통한 제강분진 내 원활한 아연회수를 위한 기초연구로써 수행하였으며, 침출과 전해채취 공정의 영향인자 별 최적조건을 도출하고자 하였다. 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 황산용액은 2 M로 고정시켜주었으며, 침출시간은 약 120분으로 나타났다. 120분 이후에는 침출액 내 $ZnSO_4$ 상태로 평형을 이루었기 때문으로 판단된다. 또한 고액비의 경우 1:2조건에서 가장 높은 침출액농도를 나타내었고, 고액비가 상승할수록 침출액의 농도가 감소하는 경향으로 나타났다.

2. pH의 변화에 따른 아연 석출량은 pH가 높아질수록 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 반응이 진행됨에 따라 낮아지는 pH로 인해 아연의 재용출 때문으로 판단된다. 초기 pH를 높여 공정을 진행한다면 보다 높은 회수율을 나타낼 것으로 판단된다.

3. 양극으로는 백금과 납을 사용하였을 때가 안정적이고 많은 양의 아연을 석출할 수 있었으며 흑연과 아연전극의 경우 전극의 손상으로 인해 원만한 전해채취를 진행하기 어려웠다. 따라서 백금과 납전극을 사용한다면 보다 효율적인 전해채취를 진행할 것으로 사료된다.

4. 위 결과를 바탕으로 아연 외 기타 중금속의 제거공정을 추가하여 공정을 진행한다면 원활한 아연회수 방안이 될 것으로 판단된다. 또한, 회수율 평가에 있어 황산

농도에 따른 변화, 순도 향상을 위한 불순물 제거 등에 관한 연구가 추가적으로 필요할 것으로 판단되며 본 연구는 폐기물 처리 및 분진 내 유가금속 회수에 관한 기초자료로서 활용 가능할 것이다.

REFERENCES

Banza, A. N., Gock, E., Kongolo, K., 2002, Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, Hydrometallurgy, 67, 63-69.

Cole, P. M., Sole, K. C., 2003, Zinc solvent extraction in the process industries, Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 24(2), 91-37.

Gurmen, S., Emre, M., 2003, A laboratory-scale investi -gation of alkaline zinc electrowinning, Minerals Engineering, 16(6), 559-562.

Hong, X. L., Zujin, S., Nanqiang, L., Zhennan, G., Qiankun, Z., 2001, Investigation of the electroche -mical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode, Analytical Chemistry, 73(5), 915-920.

Janaina, G. M. S. M., Feliciane, A. B., Carlos, A. M. M., Carlos, A. D. S., Antonio, C. F. V., Joao, B. M. C., 2006, Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust, Journal of Hazardous Meterials, 136, 953-960.

Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Katsiapi, A., Agatzini, L. S., 2010, Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD), Part I: characterization and leaching by diluted sulphuric acid, Journal of Hazardous Materials, 179, 1-7.

Pletcher, D., 2009, A first course in electrode processes, Royal Society of Chemistry.

Recendiz, A., Gonzalez, I., Nava, J. L., 2007, Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives, Electrochimica Acta, 52(24), 6880-6887.

Shin, D. H., 2012, A study on the generation of oxidants and its application by electrolysis, Master Dissertation, Inje University.

Suetens, T., Klaasen, B., Acker, K. V., Blanpain, B., 2014, Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using energy efficiency, Journal of Cleaner Production, 65, 152-167.

Tahir, S., Alenka, R. M., Stefica, C. S., Vjera, N. R., Monika, J., 2004 : Characterization of steel mill electricarc furnace dust, Journal of Hazardous Materials, 109, 59-70.

Trung, Z. H., Kukurugya, F., Takacova, Z., Orac, M., Laubertova, D., 2011, Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge, Journal of Hazardous Materials, 192(3), 1100-1107.

Walsh, F. C., 1992, Electrochemical cell reaction in metal finishing, Transactions of the institute of metal finishing, 69(3), 107-110.

Yan, J. L., Li, Y. C., Hui, L., Xiao, B. M., Qaisar, M., Hai, J. Z., Yong, K., 2012, Hydrothermal sulfidation of zinc-containing neutralization sludge for zinc recovery and stabilization, Minerals Engineering, 25, 14-19.