

전기로 연소탑 하단에 포집되는 분진의 특성 연구

§김영환 · 유정민

동국제강 중앙기술연구소 제강연구팀

A Study on the Property of Combustion tower Dust in EAF Process

§Young-Hwan Kim and Jung-Min Yoo

Steelmaking Research Team in R&D Center of Dongkuk Steel Mill Co.

요 약

전기로 제강 공정에서 분진은 제강생산량의 1~2%가 발생하고 있으며, 분진 중에는 유가금속인 Zn과 Fe가 20~30% 정도 함유되어 있다. 전기로 배가스에 포함된 분진은 전기로 출구 덕트를 빠져나와 배가스를 완전연소하기 위한 연소탑과 냉각을 위한 냉각탑을 거쳐 Bag filter에 포집된다. 연소탑 하단에서 비중 차이에 의해 포집되는 분진은 전체 발생량의 15%에 해당하며 기존 Bag filter 분진보다 고가로 위탁처리 되고 있다. 본 연구는 연소탑 하단에 포집되는 분진의 유가금속 분리 회수에 대한 연구로서, 전기로 조업 시점과 분진의 입도에 따른 성분을 분석하여 유가금속의 함량 차이를 비교하였다. 본 연구 결과 전기로 조업 시점에 따른 영향 보다는 입도에 따라 Zn과 Fe의 함량에 큰 차이를 보였다.

주제어 : 분진, 배가스, 온도, 입도, 아연

Abstract

During steelmaking on EAF, 1~2% of dust is generated. EAF Dust contains 20~30% of Zn and Fe. Dust contained in Off-gas is passed through combustion tower and cooling tower, and then captured in bag filter. About 15 wt.% of dust is dropped at the bottom of Combustion tower by its specific gravity, which was also carried out to recycle company with more higher charge than Bag filter dust. This study is focused on the combustion tower dust, and separation as a function of operation period and particle size. As a result, Zn and Fe content of dust is more affected by size factor than operation period.

Key words : Dust, Off-gas, Temperature, Particle Size, Zinc

1. 서 론

전기로 분진의 재활용에 대한 연구는 분진 중에 20~30% 함유되어 있는 유가금속인 아연의 회수에 대한 경제성 때문에 국내외에서 연구가 많이 진행되어 왔

다. 국내에서는 전기로 제강공정에서 발생하는 전기로 분진의 양은 연간 40만 톤 내외¹⁾로 알려져 있으며, 아연의 함량이 평균 20% 내외로 약 8만 톤의 아연자원이 발생하고 있다. 현재 국내에서는 3개의 전기로분진 처리설비가 가동되고 있으며, 총 처리용량은 40만 톤

· Received : July 18, 2017 · Revised : August 22, 2017 · Accepted : August 29, 2017

§ Corresponding Author : Young Hwan Kim (E-mail : younghwan2.kim@dongkuk.com)

Department of Steel Making Research Team in R&D center, Dongkuk Steel Mill Co., 70, Geonposaneop-ro 3214beon-gil, Daesong-myeon, Nam-gu, Pohang-si, 37874, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. 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.

정도에 이르는 것으로 알려져 있다²⁾.

US EPA는 EAF dust 처리에 대해 단지 2개의 방법을 승인하고 있다. 첫째 EAF dust 재활용업자에 의한 분진 재활용, 둘째 화학적으로 안정화된 후 폐기된 분진의 매립이다³⁾. 그러나 이러한 방법은 비용적인 측면에서 제강업체에 불리하다. 비용을 줄이고 심지어 분진으로부터 이익을 얻기 위해서는 전기로 공정상에서 아연의 분리가 선행되어야 한다. 그 일례로 전기로 공정 중 환원가스인 CO/CO₂ 분압에 의한 분진의 분리 즉 아연 rich와 철 rich로 분리를 제안한 연구도 있다³⁾.

전식처리공정에서 전기로분진 중 아연의 산화, 환원 거동에 대한 학문적인 연구는 많이 진행되어 왔으나^{4,6)}. 산업적인 측면에서 실제 공정의 설계, 조업 및 최종 산물의 품질에 영향을 미치는 인자에 관한 연구는 그리 많지 않은 실정이다. 전기로 분진 처리공정에서 분진 중 아연의 환원, 휘발, 산화 등에 대한 이론적인 배경은 아주 중요하지만, 실제 상업화 공정에서는 이러한 반응 특성 못지않게 공정의 구성, 각 단위 공정의 설비 특성 등이 중요한 인자이다²⁾.

전기로 제강공정에서 집진라인을 통해 전기로에서 발생된 분진이 이송되며 배가스 처리를 위한 연소탑과 배가스를 냉각하기 위한 냉각탑을 거쳐 Bag house에서 필터를 거쳐 배가스는 굴뚝으로 나가고 분진이 포집된다.

Bag house 분진은 입자 사이즈가 미세하여 입도 분리가 어렵고, 자력선별에 의한 분리도 효과가 크지 않다고 알려져 있다. 최근 아연 가격이 상승함에 따라 Bag house 분진은 아연 재활용 업체에서 무상 또는 LME 아연 가격에 연동하여 가격을 책정하여 거래되고 있다.

연소탑 하단에는 비중에 의해 분진이 낙하되어 저장 박스에 쌓인 분진은 전체 분진 발생량의 14.5%에 해당되며, 냉각탑 하단에서는 1.0% 낙하되어 저장 박스에 쌓인다. 이러한 낙하 분진은 기존에는 6만원/톤 정도의 가격으로 위탁하여 매립처리하고 있었으나, 최근에는 재활용업체로 톤당 4~5만원/톤 정도로 위탁처리비를 지불하면서 처리하고 있다.

본 연구는 현재까지도 고가로 위탁처리비를 지불하고

있는 연소탑 하단 분진의 물리 화학적인 특성을 분석 (Zn와 Fe의 농도 변화 조사)하여 Zn과 Fe를 효과적으로 분리할 수 있는 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 전기로 분진은 실제 전기로 조업의 배가스 라인인 연소탑 하단에서 포집된 분진을 채취하여 사용하였다. Bag house에서 포집된 전기로 분진 성분은 Table 1에 나타내었으며 T. Zn 27.8 wt.%, T. Fe 21.4 wt.%, 기타 Ca, Si, Cl, F 등을 함유하고 있다. Zn, Ca, Na는 ICP (ICAP 6000, Thermo-scientific)로 분석하였고 C, S는 C/S 분석기(CS-203, LECO), Cl은 습식 적정법, 나머지 성분은 X-선 형광분석기(XRF, S8-Tiger, Bruker)로 분석하였다. 제강공정에서 생성되는 분진중의 철은 Metal Fe, FeO, Fe₂O₃로 존재하기 때문에 Total Fe(T. Fe)로 값을 나타내었으며 습식분석 결과, 대부분 Fe₂O₃형태로 존재하고 있다. 또한 이러한 Fe₂O₃는 주로 ZnO와 화합물을 이뤄 ZnFe₂O₄의 형태로 존재한다. Zn은 ZnO와 ZnFe₂O₄, ZnS, Zinc Silicate, ZnCl₂로 주로 구성되어 있으며 Total Zn(T. Zn)로 나타내었다. 그 외 전기로 조업에서 사용하는 생석회, 돌로마이트와 같은 조제제 성분, 카본 성분 등이 포함되어 있다. 또한 Cl, F와 같은 성분 등을 포함하고 있어 고농도 아연 회수를 위해서는 전처리가 필요하다.

전기로 제강공정에서 집진라인을 통해 전기로에서 발생된 분진이 이송되며 배가스 처리를 위한 연소탑과 배가스를 냉각하기 위한 냉각탑을 거쳐 Bag house에서 filter를 거쳐 배가스는 stack으로 나가고 분진은 포집된다.

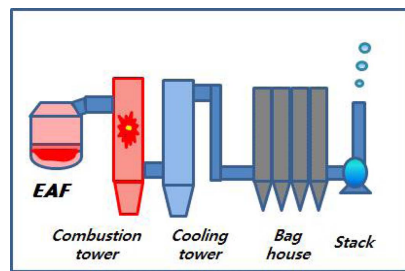


Fig. 1. Off-gas flow path line in EAF Steelmaking process.

Table 1. Composition of EAF dust (Bag house) used in the experiment

component	T.Zn	T.Fe	PbO	Cl	F	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	T.Na	C	T.K	Ig. loss
mass%	27.8	21.4	3.1	4.7	0.42	3.1	3.7	1.3	2.5	1.8	2.4	4.7	Etc.

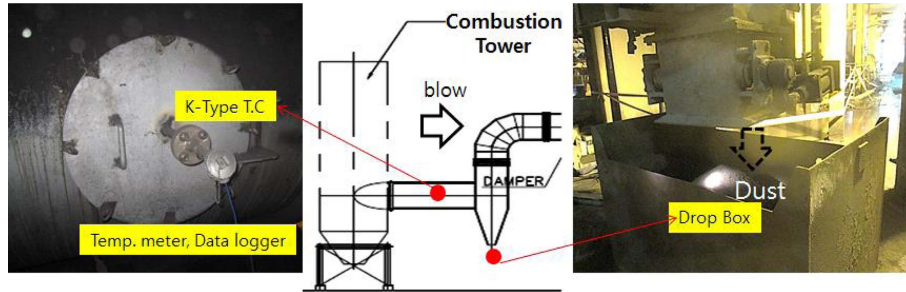


Fig. 2. Dust Sampling position in the bottom of Combustion tower.

다. 집진 공정에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 전기로 조업의 용해 초반, 중반, 산화정련기의 구간별 온도에 따른 성분의 영향을 보기 위해 조업 중에 K-Type 열전대를 사용하여 연소탑 출구 라인의 온도를 측정하였으며, 샘플링 위치는 연소탑에서 냉각탑으로 이송되는 전단에 있는 댐퍼의 하단에서 받아 채취하였으며 이에 대한 사진은 Fig. 2에 나타내었다. 샘플링 시점은 연소탑 출구의 덕트 내 배가스 온도 기준이며 출강 후 다음 Charge의 장입까지 300°C 이하 구간, 스크랩 추가 장입후 용해시 350~500°C 구간, 용락(Melt down) 이후 Flat Bath기에서 슬래그 포밍을 실시하는 산화정련기인 500~650°C 구간으로 구분하였다.

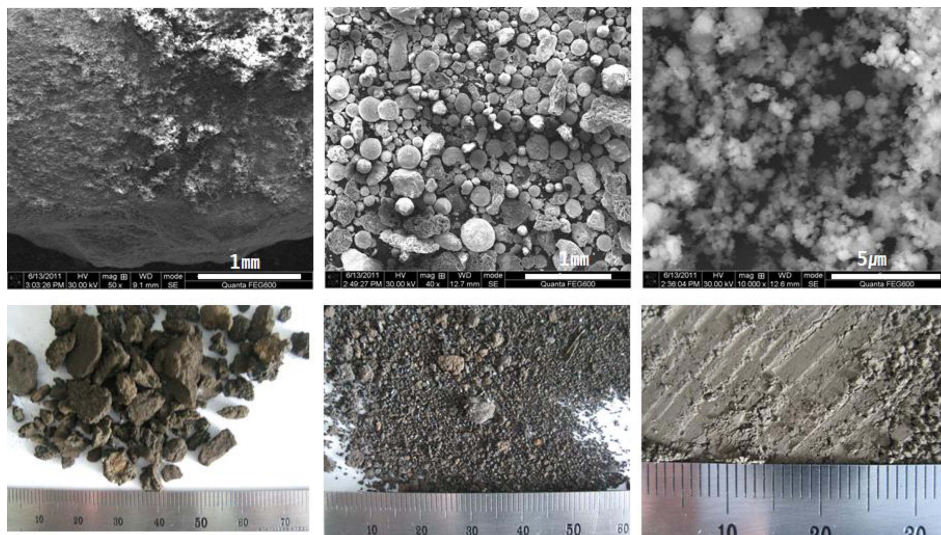
분진의 위치별 입도와 사진은 주사전자현미경(FEI,

QUANTA 600F)을 사용하여 관찰하였으며, 주사전자현미경에 부착된 EDX(모델 : 아폴로 XV)로 성분분석 하였다.

입도분리는 진동에 의한 체가름법으로 하였으며, 표준체(1 mm, 2.8 mm, 106 μm, 75 μm, 45 μm)를 놓고 사용하였다. 우선 대별하여 1 mm 이하, 1~2.8 mm, 2.8 mm 이상으로 세 가지로 나누어 분석하였고, 1 mm 이하의 샘플에 대해서 45 μm 이하, 45~75 μm, 75~106 μm, 106 μm 이상으로 세분하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. 전기로 공정 위치별 포집 분진의 물리 화학적 특성



(A) Combustion tower(bottom) (B) Bag house

Fig. 3. Macro and FE-SEM image of Dust with Path-line.

전기로 공정에서 분진의 발생은 Bath의 Hot spots (Arc, 산소 jet)과 CO 버블에서 휘발, 용강에 대한 Arc와 산소 jet에서 Droplet의 발생, CO가스의 터짐 의한 미세 입자의 발생, 발생된 입자의 산화가 주된 발생기구이다. 그 외에 전기로에 직접 투입되는 스크랩, 슬래그 포밍을 위한 카본(분탄) 첨가에 의한 고상입자의 비산 등이다⁷⁾.

전기로 공정에서 포집된 분진의 매크로 사진과 주사전자현미경 사진은 Fig. 3에 나타내었다. 연소탑 하단의 분진은 입자가 큰 것과 작은 것이 혼합되어 있어 Fig. 3의 (A)에 비교적 큰 입자와 작은 입자로 나누어 나타

내었다. 연소탑 하단의 입자 크기는 0.1 μm ~ 10 mm, Bag house 분진은 0.1 ~ 100 μm 이하가 대부분인 분진으로 구성된다. 연소탑 하단 포집된 분진 중 비교적 큰 입자 Size는 5 ~ 10 mm이며, 구성 성분은 EDX 분석 결과 표면에 Fe, Zn, Pb, Cl, Mn, Si, Ca 등이 혼재되어 있다. 비교적 작은 입자 Size는 100 ~ 1,000 μm이며 EDX 분석 결과 Fe, Zn, Mn, Si, Ca 성분 외에 카본 성분이 존재하고 ZnO, Chloride, Fe₂O₃성분이 혼재되어 있다. Fig. 3의 (B)에 Bag house 분진의 매크로 사진과 SEM 사진을 나타내었으며, 분진의 입자 Size는 대부분 0.1 ~ 10 μm 이하이며 Zn, Fe, Pb, Cl

(A) Before Sizing



(i) Scrap Ch. & Melting (ii) After 2nd Ch. & Melting (iii) Flat Bath & Slag foaming

(B) After Sieving

	<2.8mm upper>	<1.0mm ~ 2.8mm>	<1.0mm under>
Scrap Charge & Melting Start			
After 2 nd Charge & Melting			
Flat Bath & Slag foaming			

Fig. 4. Photograph of Combustion tower Dust with Temperature and Particle Size.

성분 등의 peak가 확인되었다.

3.2. 연소탑 하단 분진의 조업온도와 입도에 따른 성분 변화

연소탑 하단에 채취된 샘플에 대한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 상단에는 입도 분리를 하기 전의 사진을 나타내었으며, 체로 입도 분리하기 전에는 사이즈별로 입자들이 다양하게 섞여 있고, 체로 분리한 후 형상은 크기와 조업 시점에 따라서 유사한 형상으로 분리됨을 알 수 있다.

2 Heats의 조업에 대하여 시점(온도)별로 3분할(스크랩 장입 300°C 이하, 용해 350~500°C, 산화정련 500~650°C)하여 분진을 샘플링한 후 입도별로 분리한 다음 분석하여 평균값을 나타내었다. 입도분리는 진동에 의한 체가름법으로 하였으며, 먼저 크게 세가지로 1 mm 이하, 1~2.8 mm, 2.8 mm 이상에 대해 입도 분리한 후 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 입자 Size에 따른 무게 비율은 1 mm 이하가 34.1%, 1~2.8 mm 35.8%, 2.8 mm 이상 30.0%에 해당되었다.

입자 Size가 2.8 mm 이상인 경우 1 mm 이하에 비해 전체적으로 ZnO와 Fe₂O₃의 함량이 증가함을 알 수 있고, 부재료(생석회, 돌로마이트) 성분인 CaO와 MgO의 함량이 감소함을 알 수 있다. 또한 기타 산화물인 SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO의 함량도 감소함을 알 수 있다. 이러한 원인은 Arc와 산소 jet에 의해 생성되는 droplet 자체가 수mm~10 mm에 해당되며, Zn의 휘발이나 CO가스의 버블의 파괴에 의한 flim drop 형태가 수µm~1 mm 이하⁷⁾이기 때문으로 판단된다. 슬래그의 비산에 의한 분진도 주로 film drop의 형태로 판단되어 주로 1 mm 이하에서 CaO, SiO₂, MgO성분이 비교적 높게 함유되었다고 사료된다.

2.8 mm 이상 분진 Size의 증가는 응집에 의한 해석도 가능하다. 고온의 Chloride 가스는 연소탑 라인의

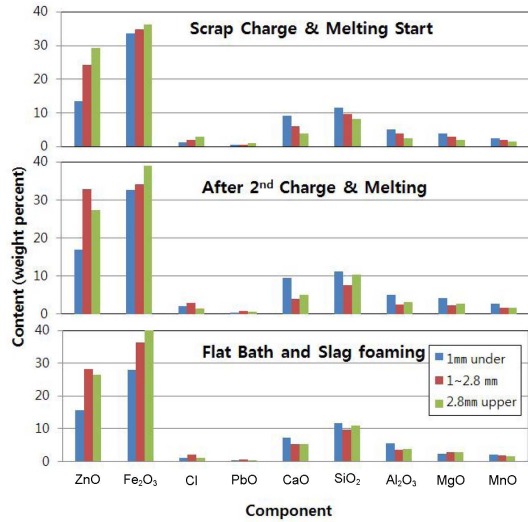


Fig. 5. Dust Content with Off-gas Temperature and Particle Size.

400°C 이하(조업시작, 스크랩 용해기)로 생각되면 수분에 의한 HCl 가스가 발생하게 된다. 이로 인해 ZnCl₂의 용점 근처에서 염소가스가 최대 분압을 가지며 Wetting 또는 활성 표면에 의해 분진의 고착을 일으킨다⁸⁾. 스크랩 장입 후 조업 시작과 두 번째 스크랩 장입 후 용해시기의 연소탑에서 배가스 온도가 500°C 이하의 비교적 저온이기 때문에, Chloride의 함량이 산화정련기보다 높은 이유 또한 ZnCl₂의 존재에 의한 것으로 판단된다.

연소탑 하단 분진의 이러한 입도별 성분 특성을 이용하면 Zn의 함량이 높은 분진을 분리할 수 있다고 판단된다.

3.3. 1 mm 이하 연소탑 하단 분진의 입도에 따른 분진 성분 변화

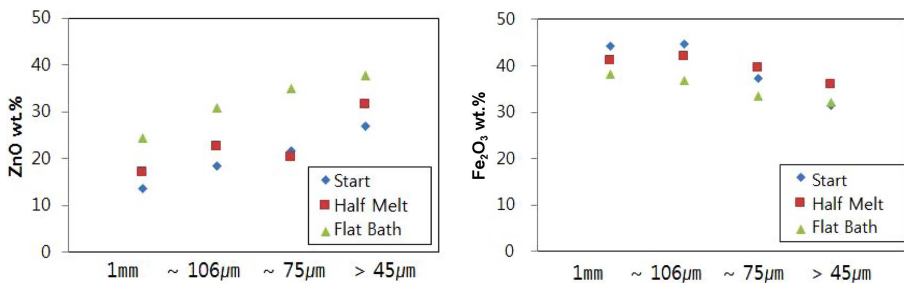


Fig. 6. Combustion tower Dust composition with Temperature and Particle Size (1 mm under).

상기의 연소탑 분진에 대해 1 mm 이하로 체가름을 통해 45 μm 이하, 45 ~ 75 μm, 75 ~ 106 μm, 106 μm 이상으로 Size를 나누어 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1 mm 이하의 분진은 전체 분진의 34.1 wt.%에 해당되었으며, 106 μm ~ 1 mm 이하는 전체 분진의 13.3 wt.%, 106 μm 이하는 전체 분진의 13.5 wt.%를 차지하고 있다.

1 mm 이하에서 입자 사이즈가 적을수록 ZnO의 함량이 증가하고 Fe₂O₃의 함량이 감소하는 경향을 보인다. 전체적으로 입도에 관계없이 조업 말기 Flat Bath기에서 조업 초기 보다 ZnO의 함량이 증가하고 Fe₂O₃의 함량이 감소함을 보이는데, 이러한 원인은 전기로 조업 조건에 따른 것으로 판단된다. 전기로 조업에서 산화 정련기 조업은 스크랩이 완전히 용해된 Flat bath기로서 용강에 산소가 투입되어 산화반응이 일어나고, 분탄 투입에 의한 슬래그 포밍이 일어나면서 FeO의 카본에 의한 환원 반응과 Zn의 환원 휘발 조건이 된다. 따라서 Flat Bath기가 분진의 발생량도 많으며, Zn의 함량이 높게 된다.

반대로 스크랩이 완전히 용해되지 않은 용해 초기와 중기에는 완전한 액체 상태의 Flat bath가 아니며, 용강의 온도도 1500°C 이하로 낮은 편이며 슬래그 포밍을 위한 카본 투입도 없어, Zn의 휘발 조건에 해당되지 않아 ZnO의 함량이 비교적 낮은 것으로 판단된다.

1 mm 이하의 입도에서는 주로 휘발에 의한 분진과 film drop에 의한 분진이 대부분으로 사료되며, 분진의 입도가 작을수록 ZnO의 환원 휘발에 의한 입자인 Bag house 분진 유사한 성분으로 판단된다.

4. 결 론

전기로 집진라인의 연소탑 하단에 낙하되어 포집되는 분진에 대해 유가금속인 Zn, Fe를 분리회수하기 위한 연구로서, 전기로 조업 시점과 입도에 따른 분리 가능성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연소탑 하단의 분진에 대해 조업 시점과 입도별(1

mm 이하, 1 ~ 2.8 mm, 2.8 mm 이상)로 채취한 샘플에 대해 성분을 분석 비교한 결과, 입자 Size 2.8 mm 이상으로 클수록 Zn과 Fe의 함량이 높게 나타나고 작을수록 함량이 적음을 확인되었다.

2) 연소탑 분진에 대해 1 mm 이하의 입자 Size인 106 μm, 75 μm, 45 μm 이하로 세분하여 분석한 결과 입자 Size가 작을수록 Zn의 함량이 높고 클수록 Fe의 함량이 높게 나타남을 알 수 있다.

3) 1 mm 이상의 입자에 대해서 입도에 따라 성분의 차이가 발생하는 것은 분진이 발생하는 메카니즘(산소 또는 아크 jet, film droplet, fly off 등, 응집)에 따른 차이로 판단되며, 1 mm 이하의 입자에 대해서는 수 μm 이하의 Size로 적어질수록 환원 휘발에 의한 Bag house 분진과 유사한 성분으로 확인되었다.

References

1. Jaehong Yoon, Chihyun Yoon and Myungwon Lee, 2017 : A Study on Kinetic of Volatilization Behavior of Metal Elements Contained in Electric Arc Furnace Dust
2. Moon, S. M. and Kim, T. D., 2014 : *Unit process Analysis for EAF Dust Plant Operation*, Journal of Korean Inst. of Resources Recycling, 23(1), pp.80-85.
3. N. Y. Ma., 2011 : On In-process Separation of Zinc from EAF Dust, pp.947-952.
4. Sune Eriksson, 1991 : Disposal, Recycling & Recovery of EAF Exhaust Dust, AIME. pp.145-149.
5. Eung-Cho Lee, 1998 : A study on the development of hydrometallurgical processes of Electric Arc Furnace dust, Research report, National research foundation of Korea.
6. H. K. Shin, D. Y. Lee, and S. M. Moon, 1999 : *Recovery of Metals from EAF Dust with RAPID System*, GME'99, pp.450-456.
7. A. G. Guennec et al. 2004 : *Dust Formation by Bubble-burst Phenomenon at the Surface of a Liquid Steel Bath*, ISIJ International, 44(8), pp.1328-1333.
8. Yoshiaki KASHIWAYA et al. 2004 : ISIJ International, 44(10), pp.1774-1779.

김 영 환

- 전북대학교 금속공학과 공학박사
- 전북대학교 신소재공학부 조교
- 현재 동국대학교 중앙기술연구소 제강연구팀 책임연구원
- 당 학회지 제22권 1호 참조

유 정 민

- 인하대학교 대학원 금속공학과 석사
- 현재 동국대학교 중앙기술연구소 제강연구팀 선임연구원
- 당 학회지 제22권 1호 참조