

전기로 제강분진의 재활용과정에서 발생하는 Fe-Clinker의 자원화에 관한 연구

§윤재홍* · 윤치현* · 杉本裕史** · 本庄昭郎**

*창원대학교 공과대학 재료공학부 금속재료공학과, **曹鉄Metal(株)

A Study on the Resource Recovery of Fe-Clinker generated in the Recycling Process of Electric Arc Furnace Dust

§Jae-hong Yoon*, Chi-hyun Yoon*, Hirofumi Sugimoto** and Akio Honjo**

*School of Materials Science & Engineering, Changwon National University, Sarimdong 9, Changwon, Gyeongnam 51140, Korea

**Sotetsu Metal Co.,Ltd. Bandai, Fukushima, 969-3311 Japan

요 약

전기로에서 고철(Scrap)의 용해과정에서 발생하는 분진량은 고철장입량의 약1.5%정도이며, 주로 백필터(Bag Filter)에서 포집된다. 전기로 제강분진의 주요한 구성원소인 아연(Zn)과 철(Fe)중에서 아연성분은, 제강분진에 탄소계의 환원제(코크스, 무연탄)와 석회석(C/S제어)을 첨가하여 Pellet형태로 가공한 후에 반응로(Rotary Kiln 또는 RHF)에 장입하여 환원, 휘발, 재산화의 단계적인 세부반응을 거쳐서, 60wt%Zn을 함유한 조산화아연(Crude Zinc Oxide)으로 회수된다. 한편 제강분진 중의 철(Fe)성분은, Fe-Base의 Clinker(2차부산물)라고 하는 고형물의 형태로 반응기로부터 배출된다. 기존의 Fe-Clinker의 처리방법은, 각국의 상황에 따라서 다양한 방안들이 시행되고 있는데, 대표적인 처리방법으로는 매립, 재활용(로반재, 콘크리트용 골재, 시멘트제조용 Fe-Source), 그 외에 다양한 처리방법들이 있다. 이들 방법들 중에서 매립의 경우는, 침출수에 의한 환경오염, 고가의 매립비용, Fe자원의 낭비 등의 이유로, 결코 바람직한 처리방법이라고 할 수는 없다. 그러나 Fe-Clinker중의 Fe성분을 전기로를 이용하여 직접적으로 재활용하는 방법에 대한 연구결과는 거의 찾아볼 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 Fe-Clinker중의 Fe성분을 보다 적극적으로 회수하기 위한 방법으로서, 먼저 Fe-Clinker를 분쇄하고 이어서 비중선별과 자력선별을 순차적으로 실시하여, Fe-성분이 농축된 조분(Coarse particle, >약10 μ m)과 슬래그성분을 주로 함유한 미분(Fine particle, <약10 μ m)으로 분리하였다. 이렇게 분리한 조분에 탄소계 환원제(코크스, 무연탄)와 점결재(전분)를 첨가하여 단광Clinker를 제조하여, 전기로에 고철을 장입할 때에 소량(1~3wt%)의 단광Clinker를 함께 장입하여, 단광Clinker의 첨가제(가탄재, Fe-Source, 발열제 등)로서의 역할)로서의 사용가능성을 조사하였다. 그 결과, 비록 소량이지만, 전력원단위와 생산수율이 다소 향상되는 효과를 나타내었으며, 용융금속에 대한 가탄효과도 확인할 수 있었다.

주제어 : 전기로 제강분진, 재활용, Fe-클링커, 분쇄선별, 단광, 전기로 용융특성

Abstract

The amount of dust generated during the dissolution of scrap in an electric arc furnace is approximately 1.5% of the scrap metal input, and it is primarily collected in a bag filter. Electric arc furnace dust primarily consists of zinc and iron. The processing of zinc starts with its conversion into pellet form by the addition of a carbon-based reducing agent(coke, anthracite)

· Received : January 13, 2023 · 1st Revised : January 31, 2023 · 2nd Revised : February 15, 2023 · Accepted : February 16, 2023

§ Corresponding Author : Jae-hong Yoon (E-mail : jhyoon@changwon.ac.kr)

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 51140, 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.

and limestone (C/S control). These pellets then undergo reduction, volatilization, and re-oxidation in rotary kiln or RHF reactor to recover crude zinc oxide (60%w/w). Next, iron is discharged from the electric arc furnace dust as a solid called Fe clinker (secondary by-product of the Fe-base). Several methods are then used to treat the Fe clinker, which vary depending on the country, including landfilling and recycling (e.g., subbase course material, aggregate for concrete, Fe-source for cement manufacturing). However, landfilling has several drawbacks, including environmental pollution due to leaching, high landfill costs, and wastage of iron resources. To improve Fe recovery in the clinker, we pulverized it into optimal-sized particles and employed specific gravity and magnetic force selection methods to isolate this metal. A carbon-based reducing agent and a binding material were added to the separated coarse powder ($>10\mu\text{m}$) to prepare briquette clinker. A small amount (1-3%w/w) of the briquette clinker was charged with the scrap in an electric arc furnace to evaluate its feasibility as an additives (carbonaceous material, heat-generating material, and Fe source).

Key words : Electric arc furnace dust, Recycling, Fe-Clinker, Separation, Briquetting, Smelting properties

1. 서 론

전기로 제강분진(EAFD)을 Pellet형태로 가공하여 자원화설비(Rotary Kiln, Rotary Hearth Furnace 등)에 장입하여¹⁾ 아연성분은 조산화아연(Crude Zinc Oxide)의 형태로 회수하고 부산물로 Fe-Clinker를 얻었다²⁾. 이러한 Fe-Clinker의 발생량을 정량적으로 측정하면, 부원료로 장입하는 석회석과 환원제의 첨가량에 따라 다소의 차이는 있지만, 장입분진량의 약50%의 양에 해당된다. 만약 전기로에서 연간 100만톤의 스크랩(고철)을 용해하는 경우에는, 대략 1.5만톤의 전기로 제강분진(EAFD)이 발생하고, 자원화공정에 따라서 제강분진을 재활용하는 과정에서 제강분진 장입량의 약 50wt%에 해당하는 약 0.75만톤의 Fe-Clinker(2차-부산물)가 발생하였다. Fe-Clinker의 대표적인 처리방법으로는 매립¹⁷⁾, 재활용, 그 외의 자원화방법들이 실시되고 있다. 매립처리는, 침출수에 의한 환경오염, 고가의 매립비용, Fe자원의 낭비 등으로, 결코 바람직한 처리방법이라고 할 수 없다. 이 외에 Clinker가 다공성으로 흡수성이 우수한 점을 이용하여, 도로공사용 로반재 또는 아스콘(Ascon) 채움재, 시멘트제조용 Fe-Source로 재활용되기도 한다. 기타의 자원화방법으로는, 방음재(고무제품)의 충전재, 제강시의 슬래그 포밍(Slag Foaming) 재료 사용되기도 한다. 그러나 Fe-Clinker를 전기로에서 용해하여 직접 Fe성분을 회수하는 연구결과는 찾아볼 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 Fe-Clinker중의 Fe성분을 더욱 적극적으로 재활용하기 위한 방법으로서, Hammer mill을 사용하여 적당한 입자크기로 분쇄한 후, 선별(비중, 자력)방법들을 순차적으로 적용하여, Fe-Base의 조분

(coarse particle, $>10\mu\text{m}$)과 Slag성분(CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 등)으로 구성된 미분(Fine particle, $<10\mu\text{m}$)으로 선별하였다. 그리고 60wt%이상의 Fe가 함유된 조분에, 일정량의 무연탄(15wt%)과 접결재를 첨가하여 단광Clinker(Briquette)를 제조하고, 전기로에 고철을 장입할 때에 소량의 단광Clinker를 함께 장입하여, 단광Clinker의 첨가재(가탄재, 발열재, Fe-Source)로서의 효과를 조사한 결과, 단광Clinker(Briquette)의 첨가량에 따른 가탄효과, Tap-to-Tap(min), 전력원단위, 그리고 생산수율 등의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

고철(Scrap)을 용해하는 과정에서 발생하는 전기로 제강분진(EAFD)을 효율적으로 자원화하기 위하여³⁾, 환원재(코크스, 무연탄)와 석회석을 일정비율로 첨가한 직경10mm의 Pellet형태로 가공한 후, Rotary Kiln($\phi 4.2\text{m} \times \text{L}54\text{m}$)에서 환원배소하여 아연(Zn)이 주성분인 조산화아연(Crude zinc oxide)을 회수하였다^{4,5)}. 한편 Zn, Pb에 비하여 증기압이 낮은 철(Fe)성분과 슬래그 성분들로 이루어진 Fe-Clinker가 고형물의 형태로 Rotary Kiln밖으로 배출되었다. Fe-Clinker중의 Fe-성분과 슬래그성분을 효율적으로 분리하기 위해 Hammer mill(Hosokawa Alpine Co.,LTD)로 건식분쇄하고, 비중선별기(Harasima electric Industrial Co.,LTD, MH-310)로 미분(Fine particle)과 조분(Coarse particle)으로 선별하였는데, 미분($10\mu\text{m}$ 이하)은 주로 슬래그성분(SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO 등)으로 구성되었으며, 조분($10\mu\text{m}$ 이상)은 자성을 가진 철(Fe)성분

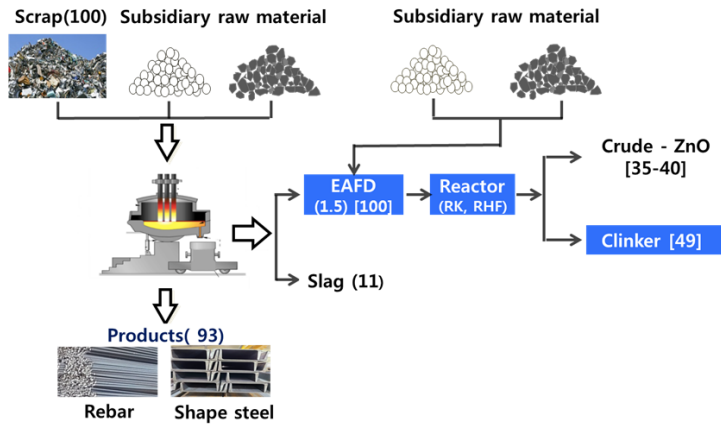


Fig. 1. Production of Products and generation of By-products in Electric arc Furnace for the melting of the Scrap metal.

이 주성분이기 때문에, 자력선별로 철(Fe)성분을 더욱 농축시킨 후에, 환원제(15wt%의 무연탄)와 결합제(5wt%의 전분)를 첨가하여 단광Clinker를 제조하여 일정시간 시효(aging)처리한 후에, 스크랩과 함께 전기로(직류Type, 100톤/용량)에 일정량(0~2.0wt%)을 장입하여, 각종의 용해특성을 조사하였다. 한편 실험에 사용한 전자석은 (주) Tamakawa의 TM-VSM311483-HGC형을, 자력선별기는 (주)대보마그네틱의 Drum Type 자력선별기(DMS)를, 성분원소들의 정량분석은 ICP(In ductively Coupled Plasma Spectrometer; Optima 7000DV, Perkin Elmer)를, Clinker의 구성물질의 상분석을 위해 XRD(X-ray Diffractometer; NL/X Pert PRO MPD, PANalytical, Cu-Ka선, 2°/min, 2θ=20~80)를, 그리고 고형물의 원소분석을 위해서는 SEM-EDX(Energy Dispersive X-ray fluorescence, Seiko, SEA 2210A)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기로에서 고철(Scrap) 용해에 의한 제품생산과 부산물의 발생

Fig. 1에 전기로에서 고철(Scrap)의 용해에 따른 생산 제품과 부산물의 발생과정을, 그리고 Fig. 2에 대표적인 전기로 제강분진(EAFD)의 자원화공정을 나타내었다. 고철(100%)을 전기로에서 용해하여 제품(철근, 형강)을 생산(장입고철량의 92~94%)하면, 용해과정에서 장입량의 10~12%의 슬래그와 1.5%의 제강분진이 발생하며⁶⁾, 국내발생 제강분진의 대부분이 현재는 재활용되고 있다. 한

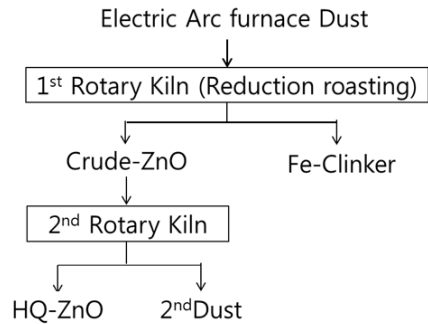


Fig. 2. Recycling process of EAFD by Rotary kiln process.

편 전기로 제강분진의 자원화를 위하여 부원료(탄소계 환원제와 염기도 조절용의 석회석)를 첨가하여 단광 또는 Pellet형태로 가공하여 Rotary kiln에서 환원배소하면 장입한 제강분진량의 35~40wt%의 조산화아연과 48~51wt%의 Fe-Clinker가 발생하였다⁷⁾.

3.2. 전기로 제강분진(EAFD)과 조산화아연, Fe-Clinker의 화학조성

Table 1에, 주로 Zn, Fe로 구성되며 Pb, Cl도 소량 함유한 전기로 제강분진(EAFD)의 대표적인 조성을 나타내었으며, Table 2에는 Table 1의 전기로 제강분진(EAFD)을 Rotary kiln에서 환원배소하여 생산된 약 60wt%의 Zn과 소량의 Pb, Fe, Cl을 함유한 대표적인 조산화아연(Crude Zinc Oxide)의 조성을 나타내었다^{8,9)}. 그리고 제강분진을 자원화하는 과정에서 발생하는 2차부산물인 Clinker의 조성을 Table 3에 나타내었으며, 주로 45~50wt%의 Fe와

Table 1. Chemical composition of Electric arc furnace dust (EAFD)

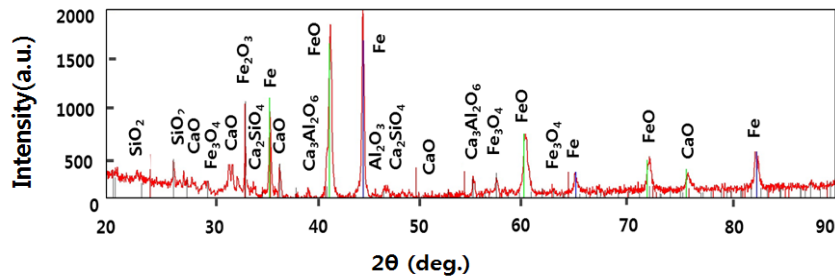
Elements	Zn	Fe	CaO	SiO ₂	Pb	S	Na	K	Cl
Amount (wt%)	25.0	31.0	3.1	3.3	1.7	0.25	1.2	0.04	3.5

Table 2. Chemical composition of Crude zinc oxide

Elements	Zn	Fe	Ca	F	Pb	S	Na	K	Cl
Amount (wt%)	61.0	0.9	0.15	0.1	5.5	0.3	3.0	1.77	7.9

Table 3. Chemical composition of Clinker

Elements	T.Fe (Total Fe)	M.Fe (Metal Fe)	Zn	Pb	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C	Cl	S
Amount (wt%)	40-60	20-30	1-5	0.6	8.6	13	5	3	3	1.5	0.6

**Fig. 3.** Results of XRD analysis on Clinker generated in the Recycling process of Electric furnace steel dust.

슬래그성분(CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 등)으로 구성되어 있었다¹⁰⁾.

3.3. Clinker의 단면조직 및 상(Phase), 성분원소의 분포거동

Clinker를 구성하는 상(Phase)들의 종류를 조사한 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, Fe성분은 환원된 M.Fe (metal Fe)뿐만 아니라, FeO, Fe₃O₄와 같은 환원중인 Fe 산화물, 그리고 Fe₂O₃ 등과 같은 고급산화물들도 함께 공존하였다¹¹⁾. 그 외에 염기도(C/S)조절을 위해서 첨가한 CaO와 Al₂O₃, SiO₂, Ca₃Al₂O₆, Ca₂SiO₄ 등과 같은 Slag 성분들도 함께 공존함을 알 수 있었다¹²⁾. 특히 다양한 Fe와 Fe산화물들이 공존하는 것은 제강분진 중의 Zn산화물(ZnO, ZnFe₂O₄, ZnO·Fe₂O₃)을 환원/회수하기 위하여 탄소계 환원제로 환원하는 과정에서, Fe산화물이 Zn산화물보다도 먼저 환원되기도 하기 때문이며, 환원된 M.Fe에 의하여 산화아연이 환원되는 “Solid-Solid”반응도 일어난

다. 한편 배출된 Clinker중에 Fe₂O₃가 존재하는 것은, 고온상태의 Clinker가 Rotary Kiln에서 배출되면서 공기 중의 산소와 반응하여, 이미 Rotary kiln내의 환원반응 영역에서 환원되었던 Fe-Metal 또는 저급Fe산화물들이, 재산화가 되었기 때문으로 사료된다.

Clinker는 다양한 크기의 구형입자들이 마치 소결되어서 등글게 응집된 구형의 형태를 하고 있다. 그 중에서도 비교적 큰 구형의 Clinker입자의 경우는, 육안으로도 Clinker 표면에 주황색의 산화된 Fe입자들을 쉽게 관찰할 수 있었다. 그리고 Fig. 4(a)에서 Clinker입자 내의 무수히 많은 작은 백색입자(white particle)들은 1~2μm의 환원된 Metal-Fe입자들이며, 이들 백색입자들 사이에서 상대적으로 검게 나타나는 영역(Black area)이 슬래그에 해당되는 부분이다. 한편 입자상태의 Metal-Fe입자들이 응집되어 소결된 형태의 직경이 200μm크기 정도의 Fe입자들도 관찰할 수 있었다.

Fig. 4(b)는 전기로 제강분진의 환원배소 시에 배출된

대표적인 Clinker입자에 대한 형상과 단면조직을, 그리고 Fig. 4(c)에는 성분원소(Fe, Si, Ca, Al 등)들의 분포거동을 SEM-EDX로 조사하여 나타내었다. Fig. 4(a), (b)의 SEM-EDX의 조직관찰과 선분석 결과를 종합하면, Clinker는 환원된 다양한 크기의 Fe-입자들과 Slag성분(SiO₂, CaO, Al₂O₃)들이 혼재된 물질임을 알 수 있다¹³⁾. 이상의 관찰결과로부터, Fe-입자와 Slag성분의 효과적인 분리를 위해서 5μm이하의 크기로 분쇄하면 분리/회수에 보다 용이할 것으로 사료된다. 그러나 너무 미세하게 분쇄하고 큰 자력 세기로 선별하면, Slag중에도 비록 소량이지만 Fe-계 자성물들이 함유되어 있어서 미세한 슬래그까지 회수되기 때문에, 비록 자력선별로 회수되는 회수율(량)은 증가하겠지만, 오히려 회수물중의 Fe-품위는 감소하는 역효과가 나타날 가능성이 높다고 사료된다.

한편, 앞서서 관찰한 Clinker입자들의 크기 및 구성원소들의 분포거동은, 실제로 처리조건(가스조성비, 온도,

압력, 회전속도, 원료의 종류 등)에 따라 다양하게 변화할 수 있다. 그러므로 위의 Fig. 5(a),(b),(c)의 결과들은 Rotary Kiln에 의한 환원배소의 어떤 대표적인 한 상태에서 채취한 시료들에 대한 조사결과라고 할 수 있다.

3.4. Fe-Clinker의 분쇄와 Fe성분의 선별(비중, 자력)

3.4.1. 산화철 및 주요광물의 자성감도

Table 4에 Clinker내에 존재하는 다양한 종류의 산화철들의 일반적인 자성특성을 나타내었는데, FeO는 비자성, Fe₂O₃는 약자성, Fe₃O₄는 강자성체이며, 참고로 Table 5에는 주요광물의 자성감도를 비교하여 나타내었다^{8,19)}.

3.4.2. Fe-clinker의 최적의 분쇄입도와 선별단계(비중, 자력)별 특성

Rotary kiln으로부터 배출되는 다양한 크기의 Fe-clinker를 미세분쇄하고 비중선별한 후, Fe-자성물을 많이 함유한 조분(Coarse powder)만에 대해서 자력에 의한 선별특성을 조사하기 위해, Table 4와 Table 5에 나타난 다양한 Fe, Fe-산화물들에 대한 자성특성을 참고하여, Fig. 5에 나타난 전자석을 사용하여 자속밀도를 300~30,000(Gauss) 범위 내에서 제어하면서, 자성물과 비자성물로 선별하였다¹⁴⁾. 이때에 자력선별을 위한 Fe-Clinker의 최적의 분쇄

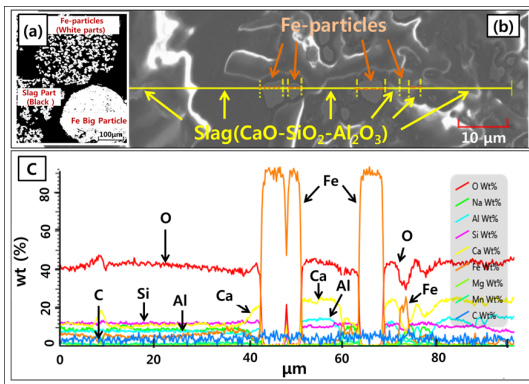


Fig. 4. Distribution behavior of Cross-sectional structure and Component elements of Clinker particle by OM Observation (a) and SEM-EDX (b).

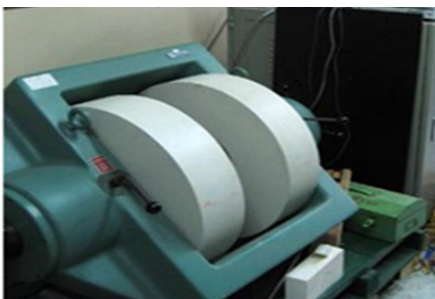


Fig. 5. Electromagnets for evaluating Magnetic separation characteristics.

Table 4. Magnetic properties of Iron oxides

Component	Phase	Magnetic sensitivity	Responsiveness magnetic force (Gauss)
FeO	α	Impossible (non-magnetic)	More than 2,000
Fe ₂ O ₃	β	Difficult (weak-magnetism)	More than 1,000
Fe ₃ O ₄	γ	Easy (strong-magnetism)	More than 300

Table 5. Comparison of Magnetic sensitivity of Major minerals

Component	Magnetic sensitivity	Component	Magnetic sensitivity
Fe	100.00	Al ₂ O ₃	0.83
FeO·Fe ₂ O ₃	40.18	ZnO	0.14
FeO·TiO ₂	24.70	CaCO ₃	0.03
Fe ₂ O ₃	1.32	TiO ₂	0.37
SiO ₂	0.37	MnO	0.71

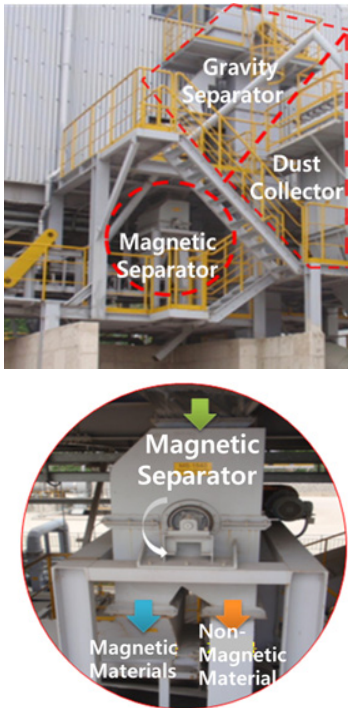


Fig. 6. Plant for Separation (gravity, magnetic) of Clinker.

입도는, 조분의 전체무게로 조분을 자력선별한 후에 얻은 자성물의 무게를 나눈 회수율과 각각의 분쇄입도그룹(I그룹, II그룹, III그룹)에서의 Fe함유량을 동시에 검토하여, 가장 효율적인 최적의 자속밀도영역을 결정하였다.

본 실험에서 사용한 Clinker의 분쇄 및 선별장치를 구비한 자원화 플랜트를 Fig. 6에 나타내었다. hammer mill로 분쇄한 Clinker는 비중선별 후, 조분(10 μ m이상)만을 드럼Type의 자력선별기에 투입하여 자력선별을 실시하였다.

Clinker의 분쇄입도에 따른 자성물의 회수율에 대한 시험결과를, Fig. 7과 Table 6에 나타내었으며, 입자크기에 따른 자성물의 회수율은 초기무게와 회수된 자성물의

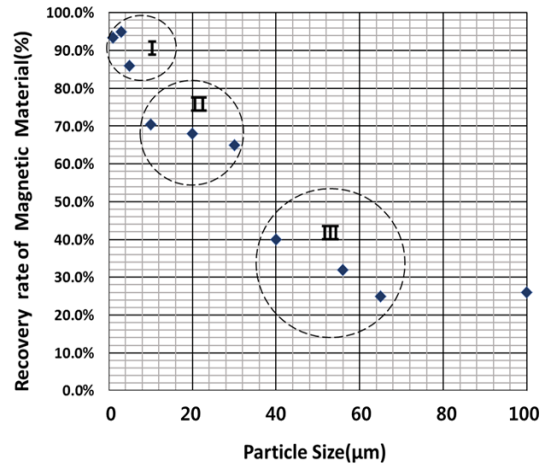


Fig. 7. Recovery rate of Magnetic materials according to Particle size.

무게비로 결정하였으며, 분쇄한 입자크기에 따라서 I그룹, II그룹, III그룹으로 구분하였으며 회수된 자성물의 성분을 자력선별 전의 Clinker중의 Fe성분의 함량과 비교하여 평가하였다. 10 μ m이하의 입도영역인 [I그룹]에서는, 입자간의 정전기적 인력에 의한 응집현상으로 인하여, 비산되는 물질을 제외하고는 대부분의 슬래그성분까지 회수되어 약93%까지 회수율이 높으나 Fe성분의 조성변화는 거의 없었다. 40 μ m이상의 입자인 [III그룹]에서는 자력선별에 의한 회수율이 확연히 저하하였는데, 그 원인은 비교적 큰 입자 내에 비자성의 슬래그성분들이 다량으로 함유되어 있었기 때문에 자력선별의 효과가 낮아졌고 회수율도 약40%로 낮았다. 반면에 10~30 μ m영역인 [II그룹]에서의 자성물의 회수율은 약70%이며, 자성물 내의 T.Fe(Total Fe)는 증가하였다. 따라서 본 실험결과에 의하면, 자력선별을 위한 Clinker의 최적의 분쇄입도는 10~30 μ m라고 사료된다¹⁵⁾.

앞에서 결정한 최적의 분쇄입자크기 10~30 μ m(II그룹)의 선별물질에 대한, 최적의 자력선별을 위한 자력세기를

Table 6. Distribution behavior of Component elements according to Particle size before and after Magnetic field separation

Distinction	T.Fe	Zn	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO
Before Magnetic Separation	50.44	0.14	7.91	3.26	4.32	2.86
Magnetic material [IGroup]	51.02	0.14	6.77	3.91	5.28	3.00
Magnetic material [IIGroup]	68.20	0.10	1.63	1.09	1.12	0.93
Magnetic material [IIIGroup]	52.05	0.11	6.84	3.08	4.10	2.53

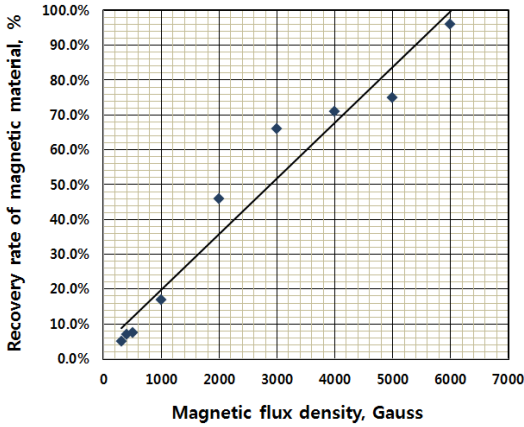


Fig. 8. Recovery rate of Magnetic materials according to Magnetic flux density.

결정하기 위한 시험결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fe-Clinker의 경우는 내부에 강자성물인 Fe_3O_4 가 존재하지만, 다량의 비자성물과 약자성물도 함께 내부에 혼재되어 있는 상태이므로, 일반적으로 강자성물은 300(Gauss)부터 자력에 감응하기 시작하여, 1000(Gauss)에서 분리되기 시작하였으며, 1000(Gauss)이하에서는 자성물의 회수율이 낮았다. 한편 1000~3000(Gauss)의 영역에서는 자성물의 회수율이 급격히 증가하기 시작하였으며, 3000~5000(Gauss)까지는 자력세기가 증가함에 따라 자성물의 회수율은 서서히 증가하였다. 5000~6000(Gauss)의 영역에서는, 자력세기가 증가함에 따라서 자성물의 회수율이 다시 급격히 증가하여 6000(Gauss)에서는 96%가 되었다⁶⁾. 자성물의 회수율로 볼 때에, 조분의 경우는 3500~4500(Gauss)가 적절한 자력선의 세기로 사료되며, 이것은 자력세기가 지나치게 증가함에 따라서 약자성체의 감응력이 상대적으로 증가하였기 때문이라고 사료된다. 이상의 결과들로부터 조분의 자력선별에서 5000(Gauss)이상의 자력세기는 오히려 자력선별효과를 얻을 수 없다는 것을 의미한다.

3.5. 단광Clinker의 제조

Fig. 9에 Clinker의 분쇄/선별과정에서의 세부단계별 물질수지(Mass Balance)를 나타내었다. 실제로 100Kg의 Clinker를 분쇄하여 비중선별로, 약19Kg의 미분과 약 72Kg의 조분을 얻었으며, 얻어진 조분(72Kg)을 다시 자력선별하여 약13Kg의 비자성물과 약57Kg의 자성물을 얻었다. 이와 같이 최종적으로 자력선별로 얻은 Fe성분이

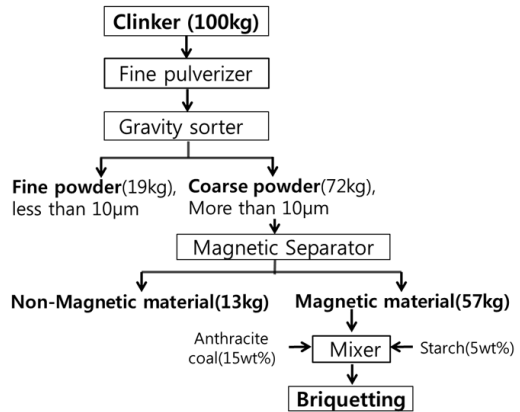


Fig. 9. Material balance for each step in the Screening process of the Fe-clinker.



Fig. 10. Briquette produced by adding Anthracite and Binder to the Fe-clinker.

다량으로 농축된 약 57kg의 자성물에 무연탄(가탄재, 환원재, 발열재)을 15wt%, 결합재로서 전분(Starch)을 5wt% 첨가하여 혼합한 후에, 단광기(briquette machine)에서 Fig. 10에서 나타낸 것과 같은 형상의 단광(30mm×30 mm×15mm)을 제조하였다. 제조한 단광Clinker는 약2~3일 건조 후에 실험에 사용하였다.

3.6. 단광Clinker의 전기로에서의 용해특성

3.6.1. 용융금속 중의 탄소량[C]

Fig. 11의 종축에 표기한 MD[C](Melt Down Carbon)는, 전기로에 장입스크랩이 80%정도 용해되었을 때에, 용납(Melt Down)되는 용선중의 탄소함량[C%]을 의미한다. 분석결과, 첨가하는 가공Clinker중의 탄소함량(C%)은 5%이다. 일반적으로 전기로 제강조업에서는, 일련의 제강공정들이 연속적으로 수행되지 않으면, 단위시간전력이 낭비되는 결과를 초래하므로, 장입고철이 80%정도만 용해된 상태에서 부터, 우선 용선중의 [C]가 낮으면 가

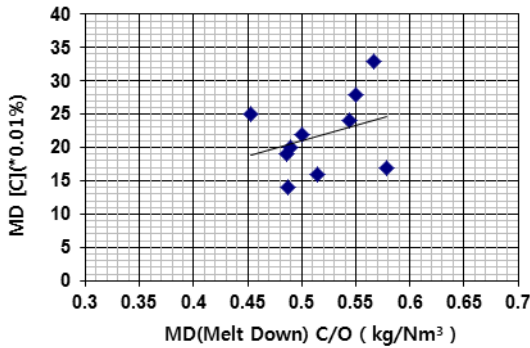


Fig. 11. Effect of the Change in the ratio (C/O=kg/Nm³) of the Carbon addition amount and the Oxygen blowing amount on the Carbon content (MDC) in the Molten metal that is melt-down when the Briquette clinker is added to the Scrap.

탄하고, 높으면 산소를 주입하여 탈탄작업을 진행한다. 본 용해의 경우는, 0.25C% 탄소함량의 이형봉강의 제조 시에 장입스크랩의 용락시의 [C]는 0.2%를 목표로. 스크랩들의 배합비와 장입량, 그리고 가탄재의 첨가량 등을 미리 계산하여 조업을 실시하는데, 용선중의 탄소함량[C]가 너무 낮으면 용선중의 산소함량[O]이 많은 상태이므로, 특히 합금철의 경우는 회수율이 악화되므로 가탄재를 추가로 장입한다. Fig. 11의 횡축의 C/O(kg/Nm³)는, 100(톤/charge)의 전기로 사용하여 스크랩을 용해하여 0.25%C의 이형봉강을 제조할 때에, 소요되는 가탄재의 첨가량과 송풍산소량의 비율을 의미하는 것으로, 용락시의 목표탄소량 0.2%[C]를 맞추기 위해서 1,000(kg/charge)의 가탄재를 첨가하였고, 2,000(Nm³/charge)의 산소를 송풍하였으므로, 횡축의 C/O값은 C/O=0.5(kg /Nm³)로 표시한 것이다. Fig. 11로부터, 통상적인 스크랩배합에 가공Clinker를 소량 첨가하였을 때에, 동일한 조업조건하에서 용낙(Melt Down)되는 용선중의 MD[C]가 일정하게 유지되거나 다소 높게 나타내는 경향으로 볼 때에, 가탄효과가 있음을 알 수 있으며, 이러한 가탄효과는 Clinker에 함유된 탄소(C)에 의한 가탄효과 때문이라고 판단된다.

3.6.2. Tap-to-Tap

고철(Scrap)장입 시에, 단광Clinker의 첨가비율(0~2.0%)에 따른 Tap-to-Tap(min)시간의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 일반적으로 장입하는 고철의 성상 등에 따라서 다소 Tap-to-Tap(min)시간이 편차를 나타내는 경향이 있

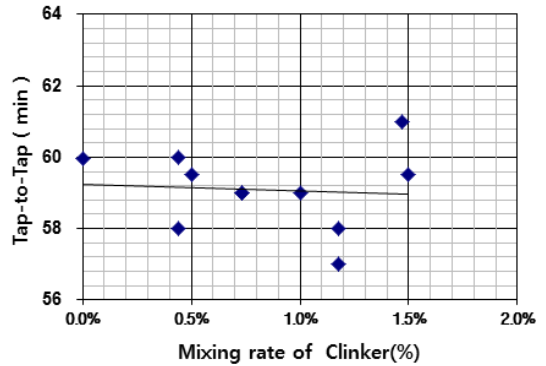


Fig. 12. Relationship between Tap-to-Tap and the Ratio of Clinker to Scrap iron and Production efficiency.

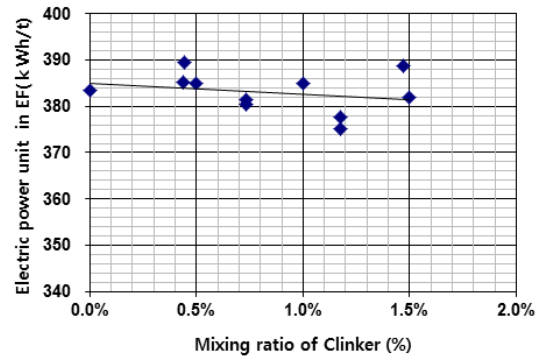


Fig. 13. Relationship between Electric power unit and the Addition ratio of Clinker to Scrap mixing ratio of Clinker.

나, 단광Clinker를 0~1.2%범위에서 첨가하였을 경우에, Tap-to-Tap(min)시간이 기존의 59분과 비교하여 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 단광Clinker를 약1.2wt%부터 약1.5wt%로 첨가하였을 때에는 Tap-to-Tap(min)시간이 갑자기 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 단광Clinker의 장입량이 일정량 이상 증가함에 따른 장입 후의 미세먼저 발생량의 증가, 환원시간의 증가, 슬래그의 염기도제어 등에 따라서 Tap-to-Tap(min)시간이 과외로 소모되었기 때문이라고 사료되며, 이것은 단광Clinker의 가공기술과 보관방법, 장입방법개선과 조업속률도 등이 향상되면, 어느 정도는 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

3.6.3. 전력원단위

Fig. 13은 기존의 고철(Scrap)장입 시에, 추가로 단광Clinker를 장입함에 따르는 전기로 조업시의 전력원단위

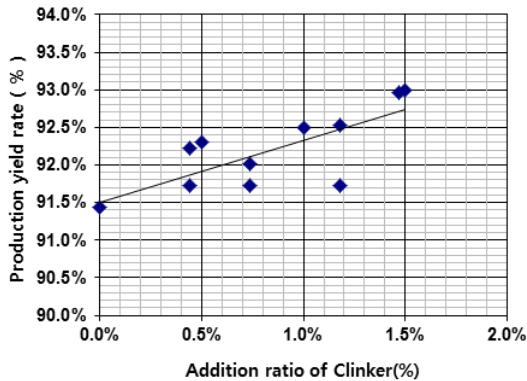


Fig. 14. Relationship between Production yield rate and Addition ratio of Clinker.

의 변화를 조사하여 나타낸 것이다. 단광Clinker의 첨가에 따르는 조업상에서의 특별한 문제점은 관찰되지 않았으며, 단광Clinker의 장입비율이 1.5wt%까지 증가할수록, 전력원단위가 조금은 개선되는 효과가 나타났다. 이러한 효과는 용융되는 금속(Melt down) 중에 함유된 탄소함량 [C]이 증가함에 따른 Bessemer산소가 효과적으로 작용하였기 때문으로 사료된다.

3.6.4. 단광Clinker의 첨가비율(%)에 따른 생산수율의 변화

Fig. 14은, 전기로에 고철(스크랩)을 장입할 때, 단광Clinker의 첨가비율(%)에 따른 생산수율의 변화를 나타내 것이다. 단광Clinker의 첨가비율이 증가함에 따라서, 생산수율도 증가되는 경향을 나타냄을 볼 수 있다. 이러한 현상을 나타내는 것도, 역시 전력원단위의 경우와 마찬가지로, 용융금속중의 [C]가 증가하고, 슬래그 중의 산화철(FeO)이 용융금속중의 탄소[C]에 의해서 환원되었기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

아연(Zn)성분을 24~26wt% 함유한 전기로 제강분진을, Rotary Kiln에 의한 자원화과정에서, 제강분진 장입량의 36~40wt%의 조산화아연(Crude zinc oxide)과 48~51wt%의 Fe-Clinker를 얻었으며, Fe-Clinker는, 40~50wt%의 Fe와 Fe-Oxide, 그리고 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO와 같은 Slag성분들로 이루어진 혼합물의 형태이었다.

Clinker의 분쇄 및 선별(비중, 자력)에 따른, 세부단계별 물질수지(Mass balance)는, Clinker(100%)는, 약19%의 미분과 약72%의 조분(Coarse Powder)을 얻었으며, 다시 약72%의 조분을 자력선별하면 약13%의 비자성물과 약59%의 자성물을 얻었다. 그리고 자력선별을 위한 Clinker의 최적분쇄입도는 약10~30 μ m의 범위였으며, 강자성물과 다량의 약자성물이 혼재된 Clinker의 물질구성형태를 고려하면, 약4000(Gauss) 전후의 자속밀도가 최적의 자력세기라고 판단된다.

분쇄/비중선별한 후에 자력선별하여 얻은 자성물에, 15wt%의 무연탄과 5wt%의 전분(binder)을 첨가하여 제조한 단광Clinker를, 전기로에 고철과 함께 일정량 장입하였을 때에, 전기로의 생산효율에 미치는 효과를 조사한 결과, 전력원단위, Tap-to-Tap, 생산수율도 다소 개선되었으며, 가탄효과도 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 2021-2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비지원으로 수행되었으므로, 이에 감사드립니다.

References

1. S. Nakazawa, T. Azakami, A. Yazawa, 1999 : Simulation of Pyro metallurgical Processing of EAF Dust Bearing Nonferrous Metals, J. of MMIJ, 115, pp.781-786.
2. K. B. Yoon, 2000 : A Study on Reduction Treatment of EAF's Dusts Mixed with Millscale, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 9(6), pp.45-52.
3. B. S. Kim, J. M. Yoo, J. T. Park, et al., 2006 : A Kinetic Study of the Carbothermic Reduction of Zinc Oxide with Various Additives, Material Transactions, 47(9), pp.2421-2426.
4. H. Oda, T. Ibaraki, Y. Abe, 2006 : Dust Recycling System by the Rotary Hearth Furnace(RHF), Nippon-steel Technical Report, No.94.
5. J. Ruetten, 2009 : The Topical Waelz Process for Recycling of EAF Dust State of the Art and Future Challenges, 10th Inst. Sympo. on East Asian Resource Recycling Technology (Earth 2009), The Korean Institute of Resources Recycling, Jeju, November 2-6, 2009, Korea.
6. B. J. Jung, S. M. Bae, 2001 : A Study on Behavior of Volatile Compounds by Carbon Materials in Initial Reduction Stage of EAF dust, J. of Korean Soild Wastes

- Engineering Society, 198(2), pp.121-128.
7. Jaehong Yoon, Chihyun Yoon, Myungwon Lee, 2017: A Study on Kinetic of Volatilization Behavior of Metal Elements Contained in Electric Arc Furnace Dust, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 26(3), pp.3-11.
 8. Jaehong Yoon, Chi hyun Yoon, Myungwon Lee, 2014 : A Study on Roasting Refinement of Crude-ZnO from Electric Arc Furnace Steel Dust, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 23(1), pp.1-6.
 9. Jaehong Yoon, Chi-hyun Yoon, 2021 : A Study on the Separation and Recovery of Useful Metallic Elements(Zn, Pb) from the 2nd Dust in Refining of Crude-Zinc Oxide, J of Korean Inst. of Resources Recycling, 30(1), pp.66-76.
 10. N. Kanari, D. Mishra, I. Gaballah, et al., 2002 : Zinc Recovery from EAF Dust through Thermal Reduction, Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion, TMS, Warrendale, PA, pp.349-357.
 11. B. K. Park, K. H. Lee, Y. H. Kim, et al., 1998 : The Reduction Rate of Metal Oxides Contained in Electric Arc Furnace Dust By Solid Carbon depending on Basicity, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. 36(3), pp.430-438.
 12. T. Funahashi, A. Kaikake, and T. Sugiura, 1998 : Recent Development of Waelz Kiln Process for EAF Dust Treatment at Sumitomo Shisaka Works, EPD Congress, pp.487-496.
 13. N. I. Moon, M. Hino, Y. Lee, et al., 1997 : Phase Equilibrium between Metallic Lead and PbO-FeOx-CaO-SiO₂ or PbO-FeOx-CaO-SiO₂-ZnO Slag at 1423K, J. of MMIJ, 113, pp.635-640.
 14. Changliang Shi, Shengnan Wang, Gan Cheng, 2020 : Dry Magnetic Separation Technology For The Recovery Of Iron Minerals in Fine-Grained Steel Slag, Engineering Review, 40(1), pp.7-16.
 15. Noureddine Menad, Ndue Kanari, Maurice Save, 2014 : Recovery of high grade iron compounds from LD slag by enhanced magnetic separation techniques, International Journal of Mineral Processing, 126, pp.1-9.
 16. Shi, C.L., Zhang, Y.S., Jiao, H.G., 2010 : Development and analysis of permanent roll and drum magnetic separator, Mining Engineering, 8(4), pp.35-38.
 17. Carlos Alberto Caldas de Souza, Alexandre Teixeira Machado, Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima, et al., 2010 : Stabilization of Electric-Arc Furnace Dust in Concrete, Materials Research-IBERO-American Journal of Materials, 13(4), pp.513-519.
 18. A.Y. Mohamed, W. Park, D. Cho, 2020 : Chemical Structure and Magnetism of FeOx/Fe₂O₃ Interface Studied by X-ray Absorption Spectroscopy, Magnetochemistry, 6(33), pp.3390.
 19. W. Kwon, S. Lee, K. Chae, et al., 2009 : Growth of Fe₃O₄ Particles and Their Magnetic Properties, Journal of the Korean Magnetics Society, 19(5), pp.180-185.

윤재홍

- 동북대학교 금속공학과 공학박사
 - MIT 연구교수
 - (전) ㈜한국아연, (주)한국R&M, (주)BEFESA Zinc Korea 대표이사
 - 현재 (주)황조 고문
 - 현재 창원대학교 금속재료공학과 교수
-

Hirofumi Sugimoto

- 秋田大学校 工学部 工学士
 - 埼玉工業大学 工学部 工学修士
 - 현재 (株)曹鉄Metal 生産擔當
-

윤치현

- 창원대학교 금속재료공학과 학사
 - 창원대학교 금속재료공학과 석사
 - (전) (주)BEFESA ZINC KOREA 생산팀장
 - 현재 (주)황조 생산팀장
-

Akio Honjo

- 早稲田大学 金属工学科 工学士
 - (株)合同製鉄 生産部長, (株)合鐵商事 取締役社長
 - (전) (株)曹鉄Metal 取締役社長
 - (전) (株)韓國亜鉛, (株)韓國R&M 常任顧問
-