» 연구논문 «

전기로 제강분진으로부터 분리 회수한 조산화아연의 산화배소 정제에 관한 연구

윤치현*** · 이명원* · 서정화* · †윤재홍***

*베페사 징크 코리아
**창원대학교 나노·신소재공학과

A Study on Roasting Refinement of Crude-ZnO from Electric Arc Furnace Steel Dust

Chi hyun Yoon***, Myungwon Lee*, Junghwa Seo* and †Jaehong Yoon***

*R&D Center, BEFESA ZINC KOREA Co. Ltd.,

28B Cheonbuk IND Complex, Oya-ri, Cheonbuk-myeon, Gyeongju-si 780-872, Korea

**Department of Nano & Advanced Materials Science & Engineering, Changwon National University,
Sarimdong 9, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

요 약

전기로 제강분진(EAFD)으로부터 환원배소에 의해 회수한 조산화 아연 내에는 다양한 종류의 비등점이 낮은 물질이 존재한다. 따라서 일반적으로 산화배소를 통한 정제과정을 통해 염화물 형태로 존재하는 물질들을 기화시켜 고순도의 기능성 산화아연을 생산하게 된다. 따라서 본 연구에서는 조산화 아연의 산화배소 특성을 체계적으로 규명하여 대량생산공정에 적용할 때의 효율성을 극대화하고자 하였다. 조산화 아연을 적절한 방법을 통해 직경 1-3 mm, 10 mm의 펠렛을 제조하여, 각 시편을 분말시편과 함께 수직 관상로에서 로타리 킬른의 실조업을 묘사하여 산화분위기에서 600 ~ 1200°C 온도영역까지 200°C/hr 승온속도로 가열하면서 체제시간을 유지하였다. 실험결과 펠렛의 크기에 따른 기화속도의 변화가 950°C 이상의 온도에서는 현저히 증가함을 알 수 있었다. 회수된 시편은 ICP-OES, XRF장비를 통하여 성분분석을 실시한 결과 Zn의 농도는 비례적으로 증가함을 알 수 있었으며, Cl 등의 불순물의 농도도 현저히 감소하였다. XRD 분석결과 온도가 증가할수록 염화물 피크는 관찰되지 않았으며, 본 산화배소실험을 통하여 98% 이상의 고순도 산화아연을 얻을 수 있었다.

주제어 : 배소, 조산화아연, 전기로 제강분진, 재활용

Abstract

Variety of volatile materials is present in crude-Zinc oxide recovered from EAFD(Electric arc furnace steel dust). Commonly, it is purified by oxidizing roasting. In this study, spherical each specimen prepared crude-zinc oxide like 1 ~ 3 mm and 10 mm was tested in vertical tube furnace at the temperature range 600°C to 1200°C in oxidizing atmosphere. Oxidizing roasting properties of zinc oxide were investigated using XRD, XRF and ICP-OES. At temperature blow 950°C volatilization rate were

* Received : November 22, 2013 · Revised : December 23, 2013 · Accepted : January 16, 2014

†Corresponding Author : Jaehong Yoon (E-mail : jhyoon@changwon.ac.kr)

Department of Nano & Advanced Materials Science & Engineering, Changwon National University, Sarim-dong 9, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea
Tel : +82-55-213-3693

©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.

remarkably low. As the temperature increases, the concentration of Zn increased and the concentration and XRD peaks of impurities decreased. The result indicated that volatilization rate depended on specimen size and roasting temperature.

Key words : Roasting, Crude Zinc Oxide, EAFD, Recycling

1. 서 론

전 세계적으로 환경오염과 자원고갈 등의 문제가 이슈화 되면서 오래 전부터 유럽, 일본, 미국 등 많은 국가들이 전기로 제강분진을 이용한 다양한 아연회수 방법을 연구하고 있으며, 이미 상용화 된 기술들에 의해 조산화아연과 고순도 산화아연을 생산하고 있다. 국내에서도 지난 수 십년 동안 전기로 제강분진의 유해성 및 유가금속성분 회수에 관하여 많은 연구가 수행되어 왔으며, 현재도 효율적인 자원화 방안에 대한 후속 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

현재 매년 국내 전기로 제강회사에서 발생되는 전기로 제강분진량은 매년 45만 톤에 달하며, 제강분진의 조성은 사용되는 고철의 성분 고철에 함유되어 있는 불순물, 그리고 각 철강회사의 전기로 조업공정의 특성, 산소 사용 조건 및 기타 조업상황에 따라 다소 차이가 있다.

특히, 고온의 전기로 분위기에서 용융점이 낮으며 증기압이 높아서 비등점이 낮은 원소인 Zn, Fe, Pb 등은 다른 물질보다 먼저 기화되어 대기 중의 산소와 반응하여 산화물의 형태로 백필터에 포집되게 된다.

이러한 제강분진에는 유해한 중금속원소들이 다량 함유되어 있으므로, 대부분의 국가에서는 특정지정폐기물로 분류하고 법으로 매립을 금지하고 있으며 반드시 재자원화를 의무화하고 있다. 그러나 아직까지 우리나라는 법으로 매립과 아스콘 충전재로서의 사용을 허용하고 있는 유일한 OECD 국가 중 하나이다.

그러나 중금속을 함유한 제강분진은 산성비 등에 의해 2차 환경오염의 주원인이 되고 있다. 제강분진에 함유된 Zn, Fe, Pb 등은 산화물 상태로 존재하며 특히 자원이 부족한 우리나라의 현실을 고려하면, 이들 제강분진 중의 금속원소들의 회수는 대단히 중요한 과제이다.

현재 국내에서 ZINCOX KOREA(주)가 RHF공정에 의해, 그리고 한국알엔엠(주) (현: BEFESA ZINC KOREA

(주))는 웰츠 킬른공정에 의해서 각각 제강분진으로부터 조산화아연을 생산하고 있다. 그런데 기본적인 반응측면에서 보면, 탄소를 환원제로 제강분진 중의 산화아연을 환원기화시켜 슬래그 성분과 분리시킨 후에, 분위기 중의 산소와 재산화시켜, 조산화아연의 형태로 아연과 기타 성분들을 회수한다는 점에서는 유사하다고 할 수 있다.

회수된 조산화아연 중에는 Pb 및 Zn 과 같은 금속 성분뿐만 아니라, K 및 Na과 같은 알칼리원소들의 산화물과 염화물이 같이 함유되어 있다. 이러한 불순물들은 조산화아연의 품위를 낮추어서 전해공정에 사용될 때 심각한 악영향을 미치고, 조산화아연의 경제적 가치를 떨어뜨리므로, 98 % ZnO 이상의 고품위 정제산화아연을 효과적으로 생산할 수 있는 조산화아연의 정제 기술개발이 필요한 실정이다.

이상과 같이 제조된 조산화아연(Table 1)으로부터 고품위의 산화아연을 생산하기 위해서는 우선 Pb, Cd은 그리고 F 및 Cl과 같은 할로겐원소들을 동시에 제거할 수 있는 재처리공정이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 조산화아연의 고순도화를 위한 산화배소의 기본 메커니즘을 규명하고, 실제로 고순도의 산화아연을 생산할 수 있는 생산설비의 설계에 바로 적용 가능한 효율적인 시험평가를 실시하려고 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 조산화아연은, 국내 제강사로부터 제공받은 제강분진을 사용하여 생산한 조산화아연을 사용하였다. 본 실험에 사용된 조산화아연의 화학성분을 Table 1 나타내었다.

시료로 사용한 조산화아연의 성분을 분석한 결과 (Table 1) 다양한 불순물들이 존재하는데, 이것은 코크스를 환원제로 사용하여 제강분진을 환원배소 할 때에 낮은 비등점의 성분(Na, Cl, K, Pb 등)들이 아연과 함

Table 1. Chemical composition of crude zinc oxide

(wt.%)

Zn	Fe	Ca	Si	Pb	Al	Mn	Na	K	Cl	Mg	Cd	C	S
60.89	1.67	0.68	0.38	3.47	0.17	0.14	2.66	5.64	8.68	0.14	0.09	0.25	0.12

Fig. 1. Surface SEM observation of crude-ZnO.

Fig. 2. Particle size distribution of crude-ZnO.

게 기화하여 산화물 형태로 백필터에 포집되었기 때문이다.

SEM으로 조산화아연의 형상을 관찰한 결과, 다양한 크기의 불균질한 입자들로 이루어져 있음을 관찰할 수 있으며(Fig. 2), 조산화아연의 입도를 분석한 결과 평균 입도 7 μm 이고 입도분포는 1.5~30 μm 의 범위를 알 수 있었다(Fig. 2).

제조된 조산화 아연을 XRD로 분석한 결과(Fig. 3), 회수된 조산화아연 중에는 Pb 및 Zn 과 같은 금속성분 뿐만 아니라, K 및 Na와 같은 알칼리 원소들의 산화물과 염화물이 같이 함유되어 있는 것을 확인 하였다.

펠렛의 크기에 따른 산화배소의 무게변화율을 조사하기 위하여, 분말상태의 조산화를 사용하여 제조한 3 mm, 10 mm 크기의 펠렛을 실험에 각각 사용하여 산화배소의 반응속도를 서로 비교하였다. 입도분석결과 조산화아연의 입자가 다양한 크기로 존재하였으므로 일정한 크기의 펠렛 시편을 제조하여 실험하였다.

실제 조업용 설비조건을 고려하여 Fig. 4와 같이 수직관상로에 반응관으로 알루미늄 소재를 사용하였으며,

Fig. 3. XRD analysis of crude-ZnO.

Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

산화 분위기를 조성하기 위하여 로의 하부로 대기 중의 공기를 유입시켰으며(Fig. 4, Gas input), 유입되는 공기에 의해 저울(Sartorius, Max 210 g, Min 0.0001 g)에 메달려 있는 시편에 영향을 주어 무게 측정 중 오차가 발생할 가능성을 최소화하기 위하여 공기가 유입되는 튜브로의 하부에 세라믹 볼을 위치시켜 공기 유입시에 저울에 미치는 영향을 최소화하고자 하였다(Fig. 4).

또한 저울에 시편을 메달아 무게를 측정하였는데 저울과 시편을 연결 소재는 고온에서 산화반응이 없는 백금 와이어를 사용하여 와이어의 산화에 의한 무게 증가를 최소화 하였다.

그리고 미리 600°C로 승온시킨 수직 관상로의 내부로 미리 준비한 시편을 장입한 후에 1200°C 까지 200 °C/hr의 승온 속도로 가열하면 도중에 산화배소에 의해 낮은 비등점 물질들이 기화되는데, 이때의 각 시편 장

입 전후의 전체 중량변화 경향과 구간별 중량변화 경향을 조사하였다.

또 각 온도 구간별 중량변화율과 낮은 비등점 물질들의 기화거동을 분석하기 위하여 ED-XRF(Energy Dispersive X-ray fluorescence, Seiko, SEA2210A)와 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer; Optima 7000DV, PerkinElmer) 분석기를 이용하여 물질들의 상 분석과 성분분석을 실시하였다. 그리고 XRD(X-ray Diffractometer; NL/X Pert PRO MPD, PANalytical)를 사용하였으며, XRD 분석조건은 Cu K α 선($\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$)으로 $2^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 의 범위에서 측정하여 각각의 온도에서 산화배소된 조산화아연내에 존재하는 불순물의 상분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 펠렛 크기의 영향

각 펠렛(조산화아연)의 크기별 온도에 따른 중량변화율을 아래 Fig. 5에 나타내었다.

기화속도의 측면에서 중량감소곡선은 직선이 아니고 특정의 변곡점이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 크게 Zone I, II, III 구역으로 구분할 수 있으며, 이것은 비등점이 각각 다른 다수의 낮은 비등점 물질이 시편의 내부에 존재하며, Zone I($600 \sim 800^\circ\text{C}$)의 영역에서는 각각의 크기별 펠렛의 무게변화율이 거의 없으며, Zone II($800 \sim 1000^\circ\text{C}$) 영역에서 급격히 증가하는 것을 확인하였다. Table 2의 자료를 참고하면 조산화아연 내에 포함되어 있는 기화온도가 낮은 물질(Zn, ZnCl₂,

Fig. 5. Comparison of temperature effects on the percentage change in weight.

Table 2. Volatilization temperature of materials

	M.P. ($^\circ\text{C}$)	B.P. ($^\circ\text{C}$)
ZnO	1800	-
Zn	420	907
ZnCl ₂	275	756
PbO	880	1470
Pb	328	1749
PbCl ₂	501	954
NaCl	801	1413
KCl	776	1500
CdCl ₂	568	960
Cd	321	765

PbCl₂, CdCl₂)들이 기화되면서 Zone II 영역에서 무게변화율이 급격히 증가한 것이다.

또한, 각 펠렛의 크기별 중량감소 변화곡선을 통하여 기화속도는 어느 정도 펠렛 크기에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 단, 10 mm 크기의 펠렛에서는 다소 상이한 경향을 보이며, 약 950°C 이하의 영역에서 기화속도가 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 10 mm 크기의 펠렛 제조시 첨가한 소량의 수분과의 반응으로 인해 펠렛 표면에 단단한 피막층이 형성되어 상대적으로 펠렛 내부에 존재하는 기화 가능한 물질의 이동이 방해를 받아서 기화속도가 다소 저하된 것으로 사료되며, 펠렛 내부의 물질은 기화되지 못하고 펠렛의 표면의 물질부터 기화되어 무게변화율이 950°C 이하에서는 급격한 변화가 없는 것으로 판단된다. 한편, 펠렛의 크기에 상관없이 약 1170°C 의 온도영역에서는 일정한 변화율과 무게변화경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 1차적으로 조산화아연의 산화배소가 종료된 영역으로 판단된다. 이상의 실험결과를 바탕으로 실제 조업 설비의 구간별 온도를 고려해서, 기화거동을 비교 평가하였다.

3.2. 배소온도의 영향

Fig. 6은 800°C , 1000°C , 1170°C , 1200°C 의 온도에서 산화배소 후, XRF, ICP로 분석한 원소별 농도변화를 나타낸 결과이다.

Zn의 농도는 비례적으로 증가하나, Cl을 포함한 불순물의 농도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. ZnO는 1800°C 이상의 높은 온도에서도 증기압이 낮기 때문에

Fig. 6. Effect of temperature on element concentration change.

Fig. 7. Effect of temperature on weight change ratio.

ZnO에 의한 펠렛의 무게변화에 대한 기여는 아주 작아서, 1200°C까지는 ZnCl₂, CdCl₂, PbCl₂등 비등점이 낮은 화합물이 우선적으로 기화되어 Zn의 함량이 오히려 80 %까지 증가되는 양상을 보인 것이다. 이상의 결과와 마찬가지로 1170°C 이상에서 산화배소가 1차적으로 거의 종료가 되었음을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 7에서도 마찬가지로 비등점이 낮은 화합물이 우선적으로 기화하여 중량변화 감소율 역시 1170°C 이상의 온도에서 감소율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Fig. 7에 나타난 원소들의 농도변화와 동일한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

그리고 조산화아연의 산화배소온도에 따라 펠렛에 잔존하는 물질들의 상변화에 관한 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응초기에 조산화아연 내부에 존재하는 기화하기 쉬운 ZnCl₂와 PbCl₂가 온도가 증가함에 따라 기화되어 제거되고, 또한, 상대적으로 비등점이

Fig. 8. XRD pattern of crude ZnO from each roasted temperature ((a) Raw material, (b) 800°C, (c) 1000°C, (d) 1170°C, (e) 1200°C).

높은 NaCl과 KCl이 1000°C 영역까지 존재하다가 1170°C 이상의 온도영역에서는 거의 제거되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 실제 고품위의 조산화 아연의 정제를 위한 안정적인 산화배소 최적의 온도는 1170°C 이상의 온도영역인 1200°C로 사료된다.

4. 결 론

전기로 제강분진으로부터 분리한 조산화아연을 원료로 조산화아연 중에 함유된 비등점이 낮은 물질들을 산화배소공정에 의하여 제거하고, 고순도 산화아연을 제조하기 위한 시험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 조산화 아연의 입자 크기는 평균입경 7 μm 이고 1.5 ~ 30 μm까지 다양한 크기와 형태로 존재하며, XRD 분석결과 ZnO, KCl, NaCl, PbCl₂, ZnCl₂,등 다양한 화합물들이 존재하였다.

2) 조산화아연내 비등점이 낮은 물질의 기화속도는 펠렛의 크기에 의존하며, 다양한 비등점이 낮은 물질의 존재로 온도와 증기압의 차이에 의한 확연한 변곡점을 나타내며, 950°C 이하의 온도에서는 기화속도가 현저히 느리고 950°C 이상의 온도에서 기화속도가 빠른 것을 확인할 수 있었다.

3) 각 온도 구간별 산화배소결과 조산화 아연 내의 기화온도가 낮은 ZnCl₂, PbCl₂는 1170°C에서 모두 기화되어 ZnO 품위를 향상시키며, XRD 분석결과 1170°C에서 KCl, NaCl 역시 거의 기화되어 관찰되지 않았다.

이상의 결과를 바탕으로 조산화아연의 산화배소를 위한 실제조업 공정 설계 시 각 영역별 온도설정 및 기타 품질관리에 아주 유용한 기초자료로 활용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2011~2012년도 창원대학교 교내연구비 및 지식경제부 에너지자원 기술개발 사업의 일환(20095010100040)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Jang, D.K., Rhee, K.I., 1999 : *Physicochemical properties of residue from zinc smelter*, Journal of Korean institute of resources recycling, Vol. 8, No. 5, 11-18.
2. Kim, B.S., Park, J.T., Kim, D.S., Yoo, J.M., Lee, J.C., 2006 : *Carbothermic reduction of zinc oxide with iron oxide*, Journal of Korean institute of resources recycling, Vol. 15, No. 4, 44-51.
3. Kim, B.S., Kim, D.S., Park, J.T., Yoo, J.M., Kim, M.S., 2007 : *Thermal reduction of zinc oxide in EAF dust by solid carbon under Non-isothermal condition*, Journal of Korean institute of Met. & Mater., Vol. 45, No. 08, pp. 458-464.
4. Lee, Y.H., Lee, J.H., 1997 : *The behaviors of zinc, lead and chlorine in the pyrometallurgical process for electric arc furnace steel dust*, Journal of Korean institute of met. & Mater. Vol. 35, No. 9.
5. Jeong, R.Y., Lee, J.H., 2011 : *A study on the manufacture of the ZnO by the wet method from the EAF dust*, Journal of the Korean Oil Chemists' Soc., Vol. 28, No.2. June, 251-257.
6. Kim, Y.W., Kim, J.H., Ko, I.Y., Mun, S.M., Lee, D.Y., Shin, H.K., Oh, J.H., 1997 : *The thermal behavior and removal of chloride in EAF dust*, Journal of Korean institute of resources recycling, Vol. 6, No. 1, 35-39.
7. Moon, S.M., Kim, T.W., Min, D.J., 2002 : *Reduction kinetics of zinc oxide in EAF dust*, Journal of Korean institute of resources recycling.
8. Jung, B.J., Bae, S.M., Moon, S.M., Shin, H.K., 1998 : *High temperature thermal behavior of EAF dust by coke at initial reaction stage*, Journal of Korean institute of resources recycling, Vol. 7, No. 5, 19-25.

윤 치 현

- 창원대학교 나노·신소재공학과 학사
- 창원대학교 나노·신소재공학과 석사
- BEFESA ZINC KOREA 생산팀장

이 명 원

- 창원대학교 나노·신소재공학과 학사
- 창원대학교 나노·신소재공학과 석사
- BEFESA ZINC KOREA QHSE 팀장

서 정 화

- 경남대학교 신소재공학과 학사
- 창원대학교 나노·신소재공학과 석사
- BEFESA ZINC KOREA QHSE 대리

윤 재 흥

- 일본 동북대학 공학박사
- 미국 MIT 연구교수
- BEFESA ZINC KOREA 사장 역임
- 현재 창원대학교 금속재료공학과 교수