

염산을 사용한 전기로 제강분진 처리 기술

2002. 5

(주) 상원이엔씨
*신흥대학

Table. 침출 시약에 따른 차이점들

침출시약	장 점	단 점
가성소다	철에 대한 아연의 선택성이 높다	아연페라이트를 분해하지 못함. 시약 高價, 소모량이 크다. 여과가 어렵다.
황 산	가격이 저렴	Jarosite를 생산 - 산의 소모가 크고 유해 Pb, Cu를 침출하지 못함. 전착을 위해 염소제거 단계 요구됨
염산	유해한 중금속을 거의 침출 반응성이 좋아 침출속도 및 수율이 높다	산 회수 전착기술이 개발되지 않음.
영화암모늄	아연의 선택성이 높다. 여과가 수월	아연페라이트 분해하지 못함 전착시 암모니아의 소모량이 많음
탄산암모늄	취급 안전	아연페라이트 분해하지 못함

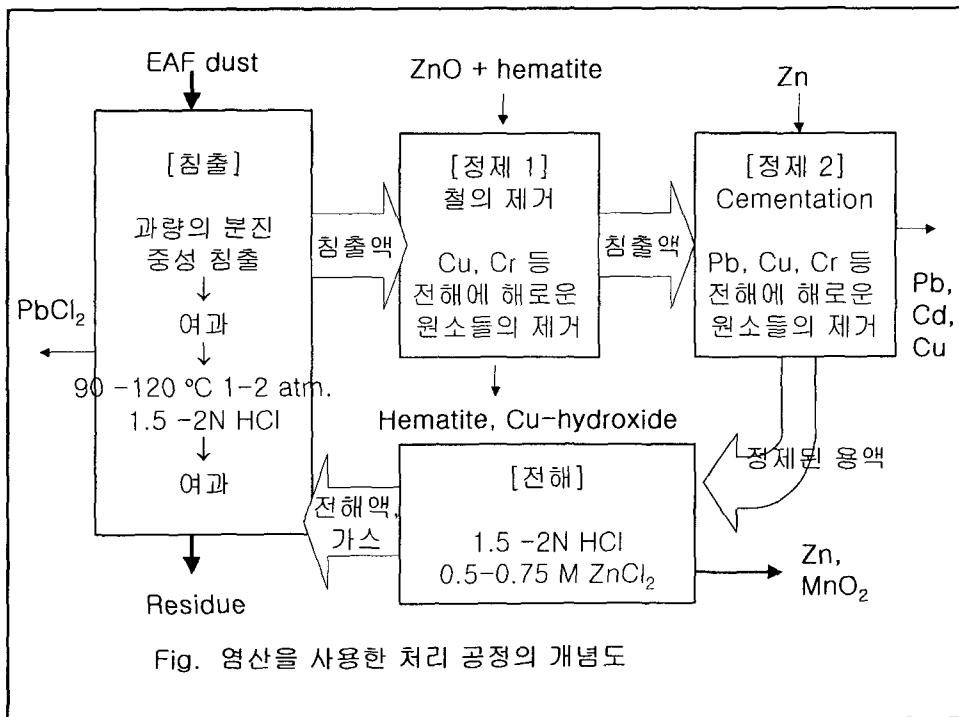
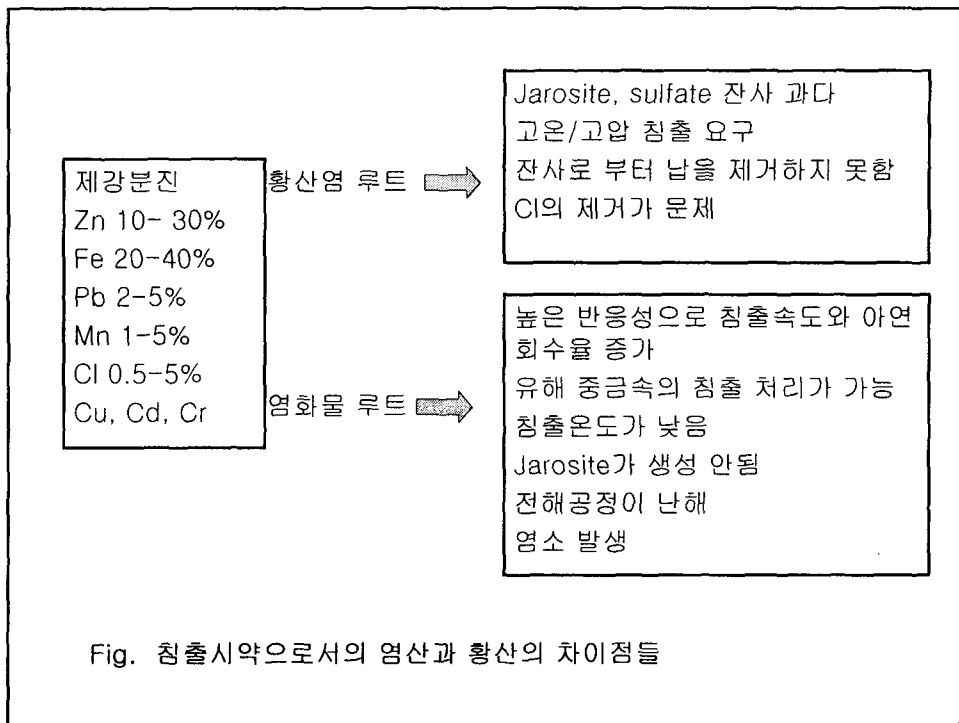


Table. Analysis of EAF dust *EAFD-1(DA)**EAFD-2(IA,unit70)

Element	*EAFD-1	**EAFD-2
Zn	15.9	27.4
Fe	37.7	26.4
Mn	1.85	3.16
Ca	1.16	0.94
Cr	4.30	3.60
Mg	0.28	0.11
Cu	4.35	4.96
Ni	0.30	0.20
Cd	0.02	0.01
Al	1.12	0.39
K	3.02	2.20
Si	1.83	1.13
Cl	6.14	4.18
S	0.55	0.62
P	4.21	0.12
Wt.pct.of frankinite	52.2	52.0
1-X in $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$	0.93	0.74
Zn in Frankinite/dust	12.9	10.6
Zn in other phases/dust	4.2	16.1

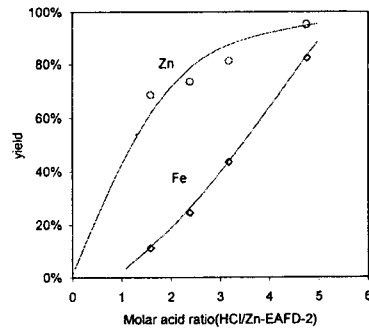
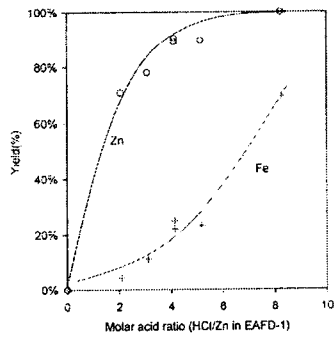


Fig. Leaching yields of Zn and Fe from leaching at 90 °C for 2 hours in 1-2N HCl solutions

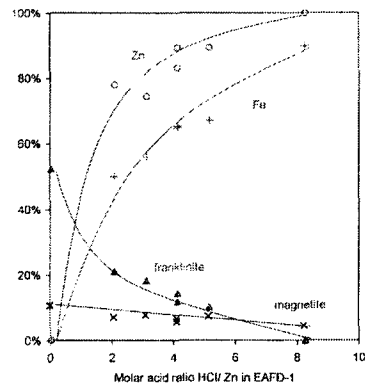


Fig. Leaching yields of Zn and Fe, and the wt% of magnetite and frankinite in residues per input dust, obtained from XRD analysis after leaching in 1-2N HCl solutions at 90°C for 2 hours

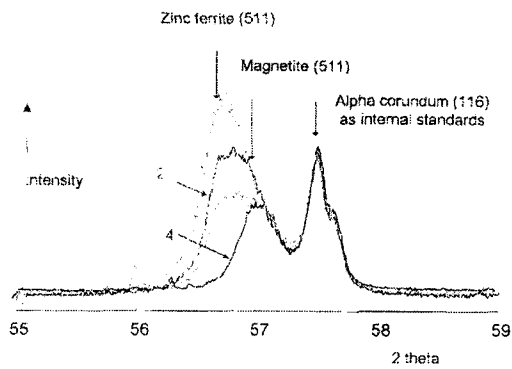


Fig. The change in XRD patterns of EAF-1 with different leaching conditions at 90°C for 2 hours. 1. EAFD-1 before leaching, 2. 100g dust in 500ml 1.5N HCl, 3. 100g dust in 500ml 2N HCl 4. 50g dust in 500 ml 2N HCl

Table. EAF dust를 침출하는데 소요될 염산의 양

구 분	100g EAFD-1 대해서	100g EAFD-2 대해서
산화아연과 가용성 금속 산화물과 영화물	9.2g [1.0]	26.6g [1.8]
철의 침출없이 100% 아연을 침출하는 경우	23.6 [2.5]	38.4 [2.6]
철과 함께 아연을 100% 침출하는 경우	97.4 [10.2]	101.6 [6.8]

[] MAR(molar acid ratio)

Table. 염산의 양에 따른 금속 성분들의 침출량

Test number	1	2	3
Molar acid ratio	1.7	3.3	5.0
Leaching condition(2hr)	25°C	80°C	80°C
Metals dissolved(%)			
Zn	18.97(69.2)	21.5(78.4)	24.8(90.5)
Fe	0.08(0.4)	18.0(68.2)	21.0(79.7)
Pb	1.31(41.4)	0.7*	0.84*
Cu	0.05(25.4)	0.17(85)	0.23(100)
Cd	0.03(97.2)	0.03(100)	0.03(100)
Mn	0.55(58.0)	0.54(57.4)	0.88(93.6)
Leaching residue(wt.%)	64.5	41.0	17.5
Zn(%)	(15.9)	-	(2.59)
Fe	(40.9)	-	(14.83)
Pb	-	-	(8.51)
Cu	-	-	-
Mn	-	-	(0.17)
Crystalline phases**	-	-	(1.35)
Franklinite, 1-X	(19.7) 0.74	(10.5) 0.45	(2.9) 0.44

* 1.0, 2.0g의 영화납이 냉각 중 제거되었다. ** EDS analysis. *** XRD analysis

Table. 정제 단계에 따른 주요 금속 농도의 변화

단 계	방 법	금 속 농 도 (PPM)
1. ZnO 처리후 불순한 여과액	EADF -2 의 중성 침출 여과후 산화 아연 처리 후 여과액	Zn 50,000 Fe 1.0 Pb 730 Cu 190 Mn 680
2. Cementation	10g 의 아연분말 을 1000 ml 용액 1 에 투여 남의 제거 가 불완전	Zn 50,000 Fe 1.0 Pb 110 Cu 검출안됨 Mn 580
3. 활성탄 처리	15g의 활성탄 granules(Aldrich) 을 1000 ml 용액 1에 투여	Zn 50,000 Fe 1.0 Pb 450 Cu 6.56 Mn 600
4. 활성탄 처리 + Cementation	10g of Zn 분말을 용액3에 투여	Zn 50,000 Fe 1.0 Pb <2 Cu <2 Mn 600

전해의 주요 인자들

전류효율 ⇨ 수소활동도, 아연의 농도(50g/l Zn)

전류밀도 ⇨ 높은 전류밀도

염소이온과 염소가스의 발생 ⇨ 발생량과 손실량, 처리방법

전착물의 순도와 형상 ⇨ 수지상 발달, 온도

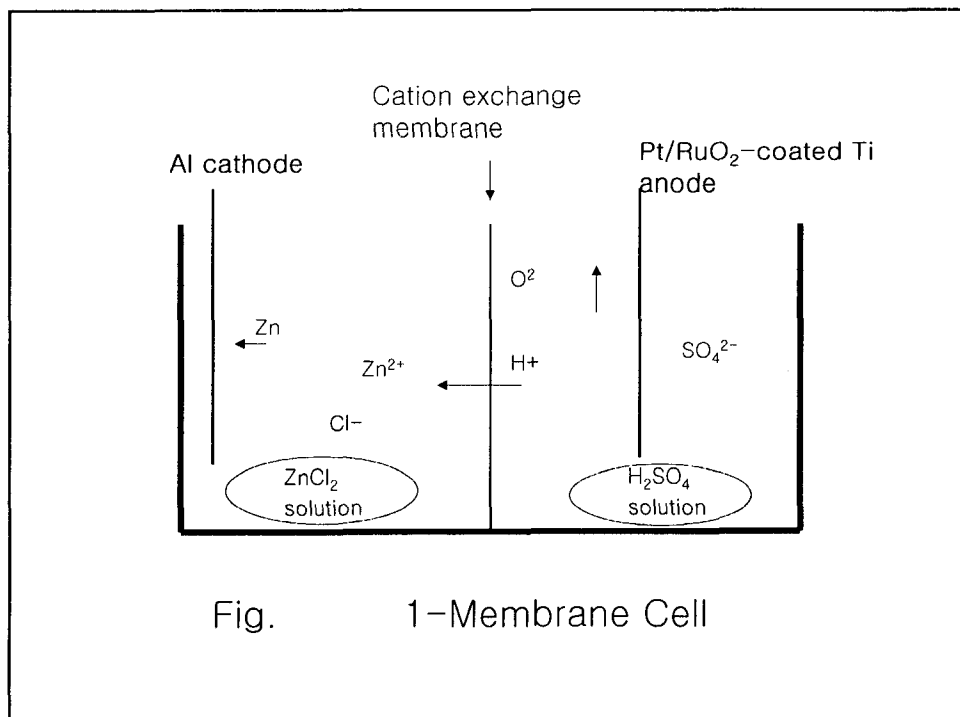
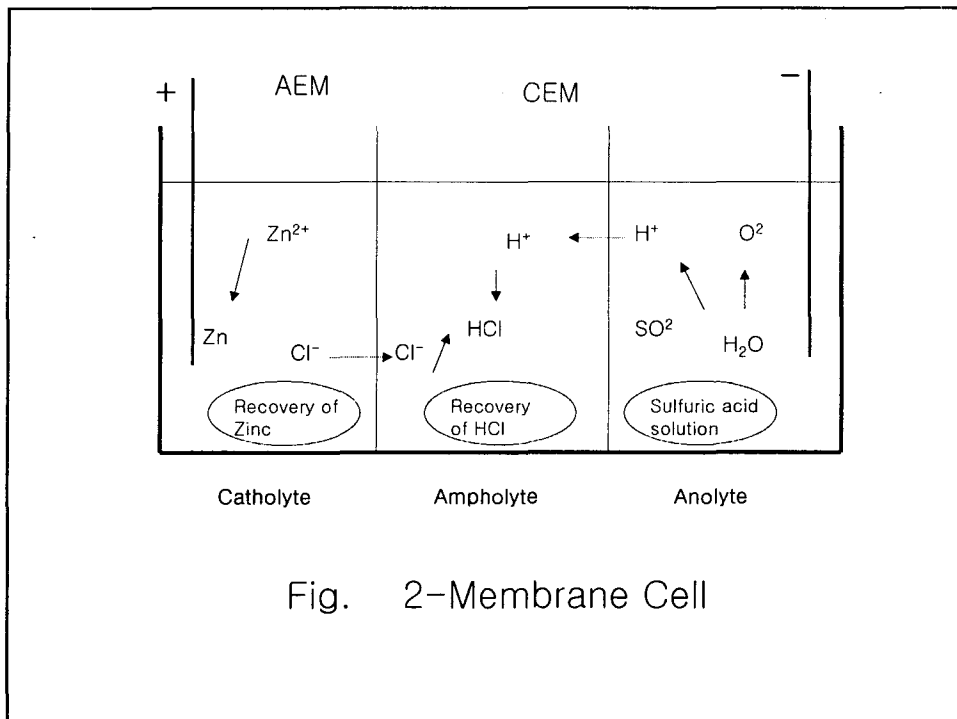
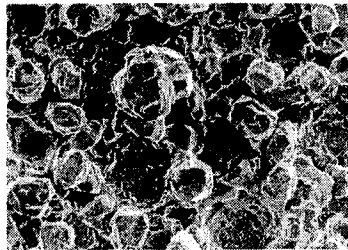


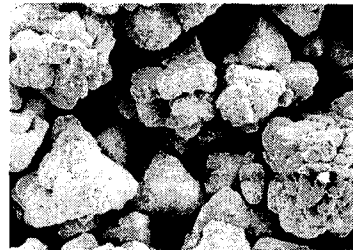
Table. Results of the electrolysis

음극전류 밀도 (A/m ²)	시간() 온도()	anolyte 에서의 아연, 염소이온의 농도(M)		Catholyte에서의 아연, 염소이온의 농도(M)		전류효율 %	전력 kWh/kg Zn
		시작	종료	시작	종료		
600	302min	Zn 0.0	Zn 0.041	Zn 1.5	Zn 0.72	95	4.9
	25℃	Cl ⁻ 0.0	Cl ⁻	Cl ⁻ 10 ⁻³	Cl ⁻ 0.0		
1000	170min	Zn 0.0	Zn 0.024	Zn 1.5	Zn 0.80	92	4.2
	30℃	Cl ⁻ 0.0	Cl ⁻	Cl ⁻ 10 ⁻³	Cl ⁻ 1.40		
1500	114min	Zn 0.0	Zn 0.011	Zn 1.5	Zn 0.77	95	4.9
	40℃	Cl ⁻ 0.0	Cl ⁻	Cl ⁻ 10 ⁻³	Cl ⁻ 1.40		
1500*	117min	Zn 0.5	Zn 0.309	Zn 1.369	Zn 0.79	95	4.9
	40℃	Cl ⁻ 0.0	Cl ⁻	Cl ⁻ 0.10 ⁻³	Cl ⁻ 1.40		

* 제강분진 EAFD-2로 부터 얻은 용액



(A) 500Am²



(B) 2000Am²

Fig. The microstructures of zinc coatings deposited from the purified zinc chloride at different cathodic current densities (A) 500Am² and (B) 2000Am² at same membrane current density of 1000Am²

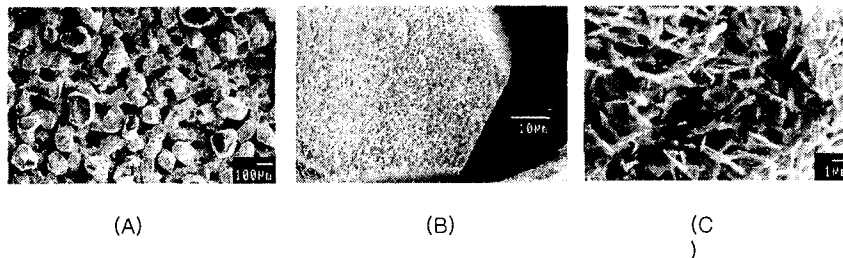


Fig. Morphology of the deposits grown in the gelatin free solution ($0.5 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M HCl}$) showing the fine protrusions on the surface. (A) The surface morphology of the deposit, (B) and (C) the magnified views.

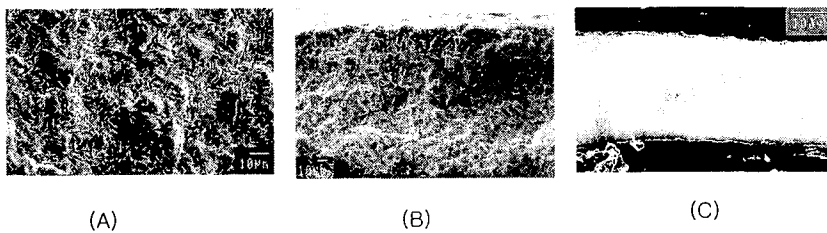


Fig. Morphology of the deposits grown in the gelatin-containing solution ($0.5 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M HCl}$). (A) The surface morphology of the deposit, (B) the fractured surface, (C) a cross-sectional view of the polished and etched specimen in 1 N HNO_3 .

Table. 전해 조건

조 건	유 의
전극의 낮은 전류밀도	용액에서의 낮은 저항손실 전착물의 차밀도 증가
멤브레인의 높은 전류밀도	멤브레인 비용 감소 전극의 모서리에 형성되는 dendrite 감소 낮은 아연의 이동 비율 - 염소가스의 발생감소 낮은 아연의 이동 비율 - anolyte의 아연농도를 낮게 유지할수 있음
전해액(initial, catholyte)	204 g/l ZnCl ₂ < 10-3HCl
전해액(spent, catholyte)	98g/l ZnCl ₂ , 72g/l HCl
최종 Cl- 농도(양극간: anolyte)	0.385g/l
전류밀도	300~500Am ⁻² (cathode) 1000Am ⁻² (멤브레인, Nafion-117)
전극재료	양극(anode) : RuO ₂ -coated titanium 음극(cathode) : 알루미늄, 두랄루민
전극간거리	45mm
온도	<40℃
염소의 손실	<2%
음극(cathode) 전류효율	95%
에너지 소모	3.5kwh/kg Zn
전착물의 형상	Dense, flat

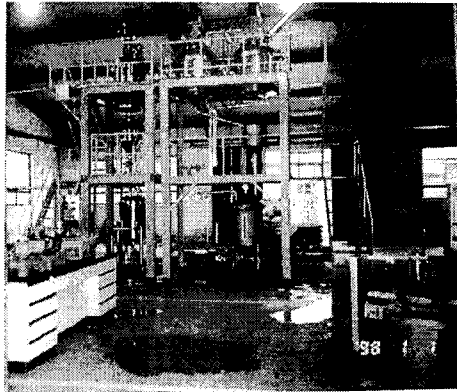
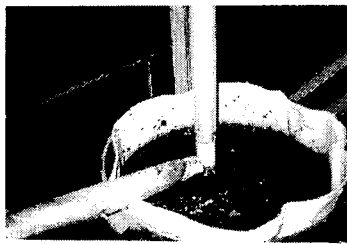
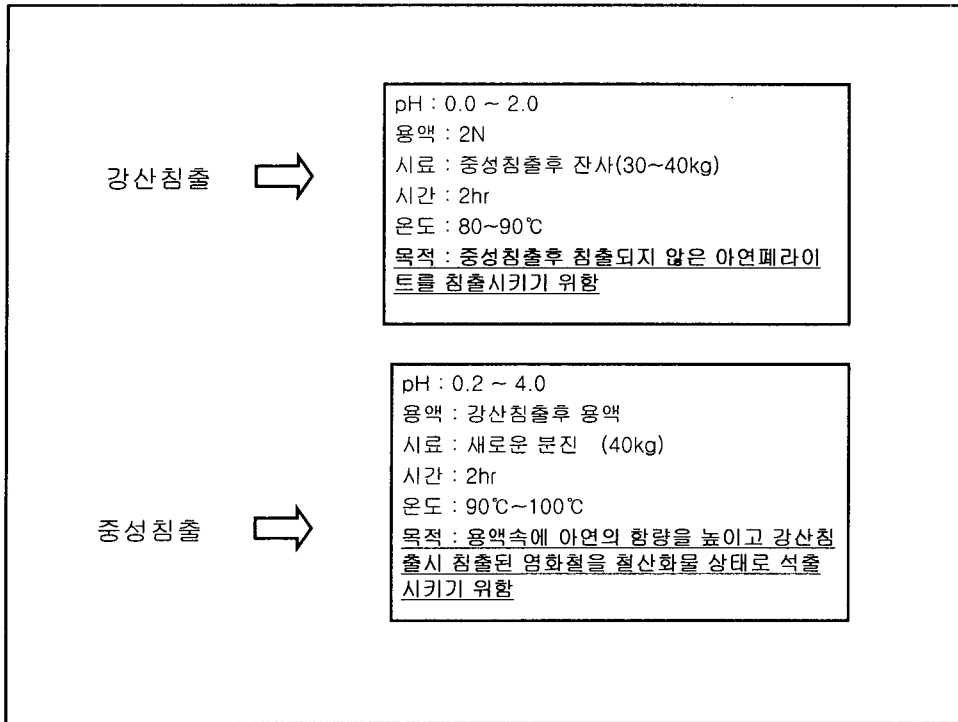
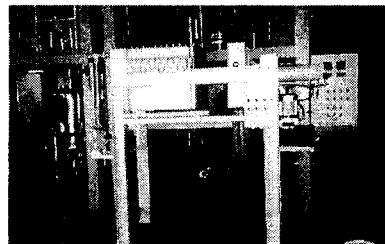


Fig. Capacity : 40kg/회, Batch

1. Vessel - 테프론 코팅
2. Filter - Nuche

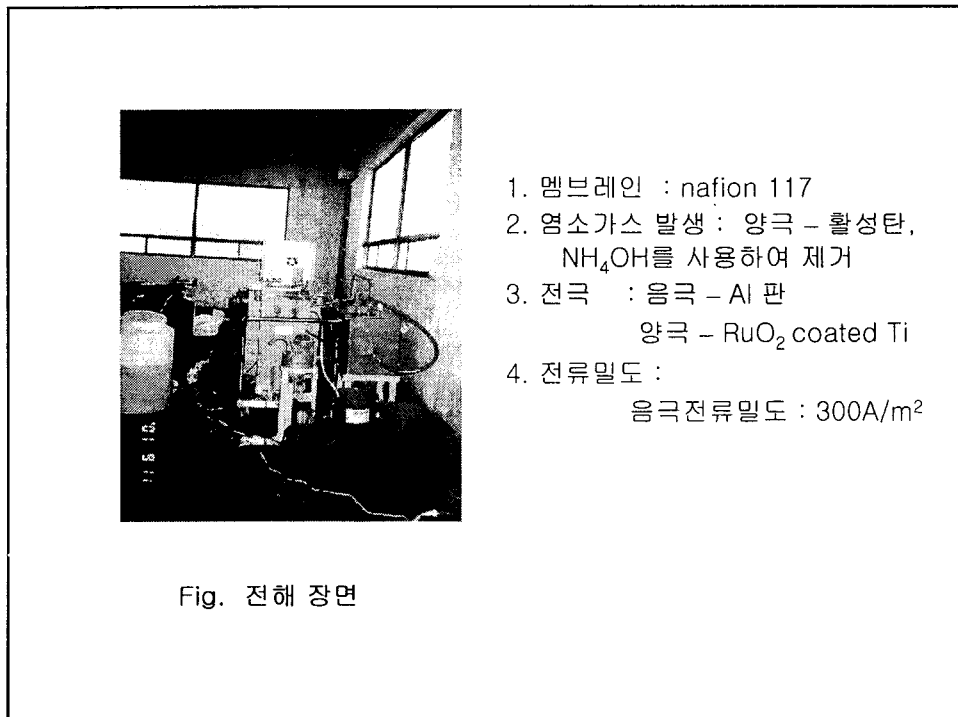
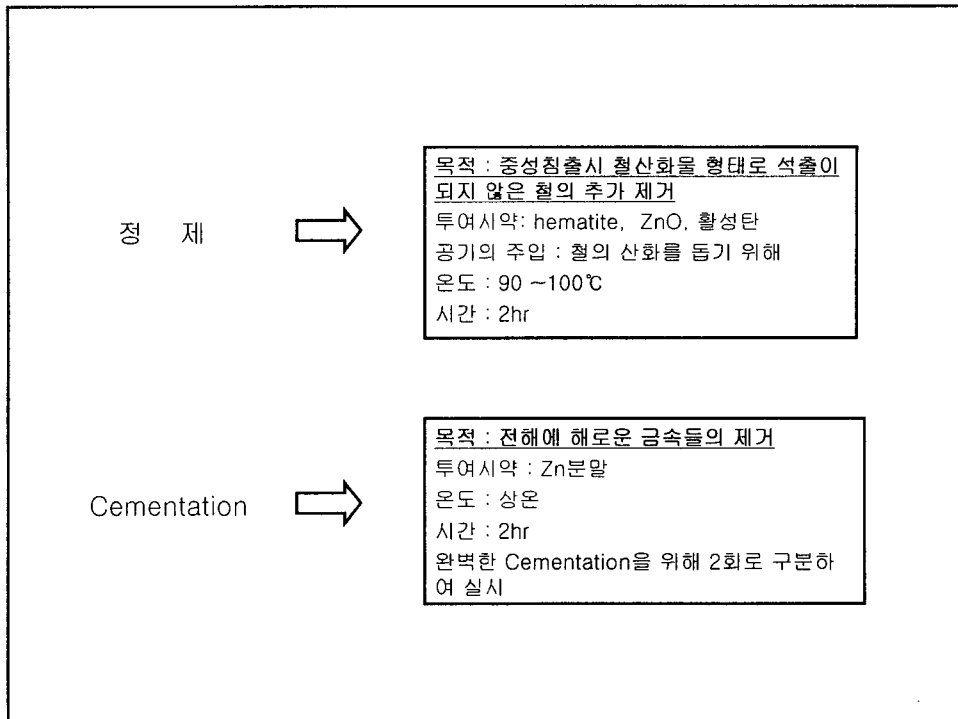


Nuche Filter



Filter Press

Fig. Filtering of EAF dust after leaching



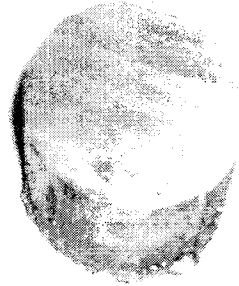


Fig. A Zn ingot made by melting Zn which is produced from electrolysis
Degree of purity : over 99.9%

결 론

- 염화아연을 포함한 염산 1-2N 용액에서 제강분진은 90%이상 HAL 단계에서 침출되었다. 침출은 2 단계로 진행하여 공정의 편의성을 높였다
- 염산을 사용했을 때의 유리한 점들외에 침출에 사용되는 1-2N HCl 은 전해셀에서 용이하게 회수되는 농도로서 편리하며 안전한 공정임을 알게 해 준다.
- 침출잔사에서 철이 $\text{FeO}(\text{OH})$ 와 Fe_2O_3 로서 남게되며, 대부분의 중금속들이 제거된다. 따라서 환경적인 유해도가 현저히 감소된 폐기물을 소량 남게 할 것이다.
- 정제에 있어서 철의 완벽한 제거를 위한 산화아연 분체를 추가하는 단계와 유기물을 제거하기 위한 활성탄을 사용하는 단계는 필요하다.

5. 전착에 있어서의 제반 문제점들은 멤브레인 전류밀도를 약 $1000\text{A}/\text{m}^2$ 에 음극 전류밀도를 $500\text{A}/\text{m}^2$ 에 유지함으로써 해결되었다. 특히 용액의 저항을 낮추기 위해 높은 산 농도에서 전착하며 요구되는 에너지 소모치는, $300 \sim 2000\text{A}/\text{m}^2$ 음극 전류밀도 범위에서 $2.7 \sim 4.9$ kWh/kg-Zn 에 달한다.
6. 염산의 소모는 전해시 2%미만이며 일부는 염소가스로서 손실된다. 염소가스를 제거하기 위해 활성탄을 사용하거나 가열을 하여 제거할 수 있고 중화제를 사용하여 가스로 부터 염소를 제거한다.
7. 전착에서 생산되는 아연의 순도는 99.9% 이상이었다.
8. 비교적 가격이 높은 이온 멤브레인을 사용하는 것이 타 공정에 비해 불리하나 그 이외의 경제적으로 유리한 점들은 상업적으로 가능성을 높여준다.