

고온반응에 의한 전기로 분진으로부터 납 제거에 대한 속도론적 연구

김병수, 이재천, 유재민*, 김민석, 최영윤, 박진태

한국지질자원연구원, 전북대학교 금속공학과*

Kinetic Study on the Removal of Lead from EAF Dust by High Temperature Reaction

Byung-Su Kim, Jae-Chun Lee, Jae-Min Yoo*, Min-seok Kim, Young-Yoon Choi,
Jin-Tae Park

Metal Recovery Center, Minerals and Materials Processing Division
Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon 305-350 Korea
Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonju
561-756, Korea*

1. 서론

오늘날 자원 보존과 환경 보존 측면에서 건축재, 철캔 및 자동차 등의 각종 산업, 생활폐기물로부터 배출되고 있는 고철을 원료로 하는 전기로에 의한 강의 생산량이 증가함에 따라 전기로 분진의 발생량도 계속적으로 증가하고 있는 추세이다.¹⁾ 전기로 분진 발생량은 고철 장입량 대비 약 1~2% 정도로 아연과 철뿐만 아니라 납과 카드뮴 등의 중금속이 함유되어 있어 전 세계적으로 유해폐기물로 분류되고 있다.^{2,3,4)} 이미 철강 선진국인 유럽과 일본 등에서는 유해폐기물인 전기로 분진으로부터 고온반응에 의하여 아연과 납을 휘발분리 회수하고 남은 잔사로부터 철을 회수하는 연구가 활발히 진행되어져 일부는 상용화되고 있다. 그러나 전기로 분진은 다양한 화합물로 구성되어 있어 안정적인 조업 조건과 조업 개선 및 새로운 공정 개발을 위하여 아연과 납의 고온반응에 대한 더 많은 연구가 요구되고 있다. 전기로 분진 중 아연의 함량은 약 13~35%이며, 납의 함량은 약 1~7% 정도로 주로 산화물 형태로 존재하며 일부는 염화물 형태로도 존재한다. 뿐만 아니라 국내에서는 연간 30만 톤 정도의 전기로 분진이 발생되고 있으며, 앞으로도 발생량은 증가할 것으로 예측되나, 대부분 안정화 처리 후 관리형 매립시설에 매립되어지고 일부만이 아스콘채움재 등으로 단순 재활용되어지고 있어 전기로 분진의 자원화 및 무해화에 대한 공정 개발에 많은 관심이 요구되고 있다.

따라서 본 연구자들은 유해폐기물인 전기로 분진의 자원화를 위한 공정 개발 및 조업 개선에 필요한 기초 데이터를 얻고자 전기로 분진 중에 함유된 아연과 철로부터 납의 선택적

휘발분리에 대한 속도론적 연구를 수행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 국내의 A사에서 발생된 전기로 분진을 공기분위기 773 K에서 90분 동안 예비휘발 처리한 시료가 사용되었다. 예비휘발 처리는 전기로 분진 중에 함유된 납의 선택적 휘발분리에 대한 결정수 및 유기물의 영향을 제거하기 위하여 수행되었다. 시료의 입자 크기는 평균 7 μm (sieving 법) 이었으며, Table 1 은 공기 중 773 K에서 90분 동안 예비휘발 처리된 전기로 분진의 화학조성을 나타낸 것이다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도이다. 실험 장치는 크게 가열부, 반응부, 온도조절부, 가스라인과 응축부로 구성되었다. 실험은 시료를 알루미나 boat에 1 mm두께(시료무게 : 5 g)로 장입하여 cool zone에서 5분 정도 예열한 후 로의 온도가 요구되는 온도에 도달되었을 때 시료가 담긴 알루미나 boat를 hot zone에 위치하여 공기를 1 l/min로 충분히 주입하면서 수행되었다. 시료를 일정 시간 동안 반응시킨 후 시료가 담긴 알루미나 boat를 로 밖으로 꺼내어 냉각시켜, 반응 전과 후의 시료에 대한 무게 변화를 측정하였으며, 또한 발생하는 fume은 냉각장치를 이용하여 포집되었다. 시료의 장입량은 예비실험을 통하여 고상에서의 확산 효과가 없는 조건에서 선택되었으며, 분위기 가스로 사용된 공기의 품위는 99.9 vol% 이상 이었다. 반응 전 후 시료는 습식분석법, AA, ICP, IC 및 XRD를 이용하여 분석되었다.

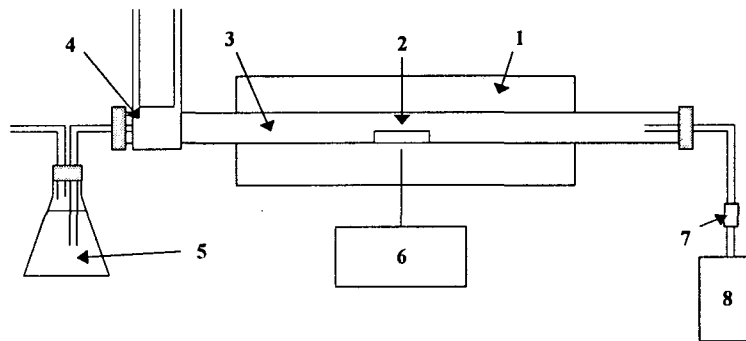


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Furnace. 2. Alumina boat. 3. Reactor. 4. Condenser.
5. Exhaust gases. 6. Control box. 7. Gas flowmeter. 8. Air cylinder.

Table 1. Chemical composition of EAF dust dehydrated at 773 K for 90min under atmosphere.

Component	Zn	Fe	Pb	Cl	Na	K
Mass%	34.75	15.36	6.47	5.62	2.19	3.45

3. 결과 및 토론

3-1. 반응 생성물

공기분위기에서 제강 분진의 고온반응 후 생성되는 고상과 기상 물질의 물질을 확인하기 위한 실험이 그림 1의 실험 장치를 이용하여 수행되었다. 그림 2는 공기분위기에서 반응 온도 1223 K의 조건에서 3시간 동안 고온반응한 후 생성된 잔사의 XRD 분석 결과이며 그림 3은 fume의 XRD 분석 결과이다. 그림 2와 3에 나타난 바와 같이 생성된 잔사는 ZnO와 $ZnFe_2O_4$ 그리고 Fe_2O_3 가 대부분이었으며, 포집된 기체는 대부분 KCl과 $PbCl_2$ 로 전기로 분진에 함유된 납은 $PbCl_2$ 로 휘발하는 것으로 나타났다. 이것은 전기로 분진에 함유된 납이 NaCl과 KCl 같은 염화물과 반응하여 휘발하기 때문이다.

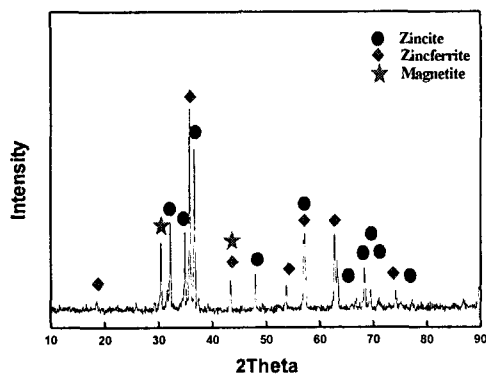


Fig. 2. X-ray pattern of residue after reacting for 3 hr at 1223K under atmosphere.

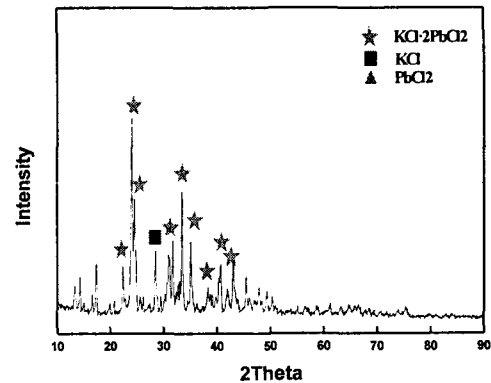


Fig. 3. X-ray pattern of the condensed fume after reacting for 3 hr at 1223K under atmosphere.

3-2. 반응 속도

납의 고온휘발반응 속도는 973~1223 K 범위에서 그림 1의 실험 장치를 이용하여 조사되었다. 실험은 반응물의 무게 변화가 거의 없을 때까지 지속되었다. 또한 external mass transfer 와 inter-particle diffusion effect를 없애기 위하여 적절한 가스 유입 속도와 시료 두께가 예비 실험을 통하여 결정되었다. 그림 4는 반응온도에 따른 납 휘발율을 보여준다. 그림 4에서 보여 지듯이 납 휘발율은 반응 온도가 증가함에 따라서 증가하는 것으로 나타났다. 그림 5는 반응 온도에 따른 납 휘발율에 대한 실험 결과를 고체-고체 반응의 diffusion control 반응에 대하여 유용한 Jander equation을 이용하여 fitting 한 결과를 보여준다. 그림 5에 나타난 바와 같이 전기로 분진에 함유된 납의 고온반응에 의한 휘발은 Jander equation 과 잘 일치하는 것으로 나타났다. 그림 6은 그림 5의 데이터를 이용하여 얻어진 속도상수값

을 이용하여 그려진 Arrhenius 그래프이다. 활성화 에너지는 그림 6에 나타난 바와 같이 41.8 kcal/mol(175 kJ/mol)로 계산되었다. 이와 같이 활성화 에너지가 높은 것은 전기로 분진에 함유된 납의 휘발반응이 고체-고체 반응에 의한 diffusion control 반응이기 때문이다.

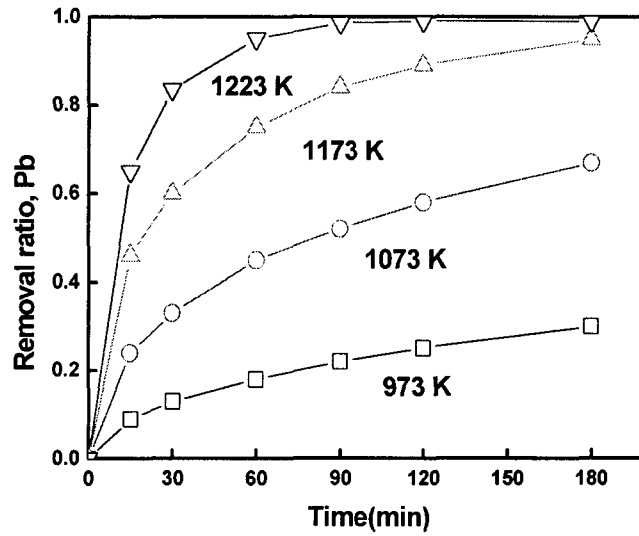


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the reaction volatilization of Pb in the EAF dust powder with Air condition.

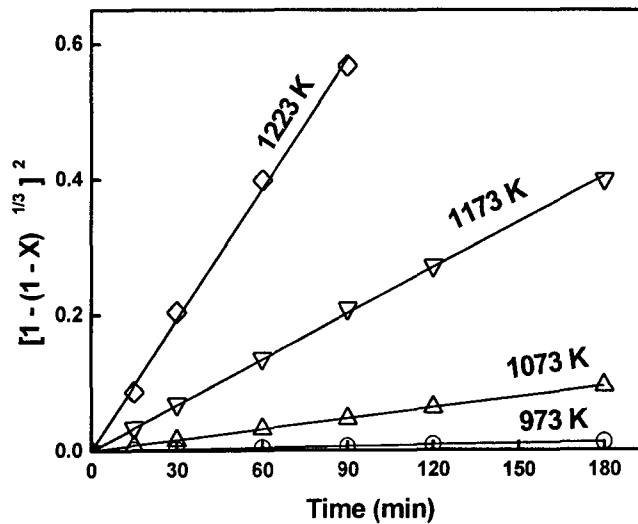


Fig. 5. Plot of $[1 - (1 - X)^{1/3}]^2$ versus time

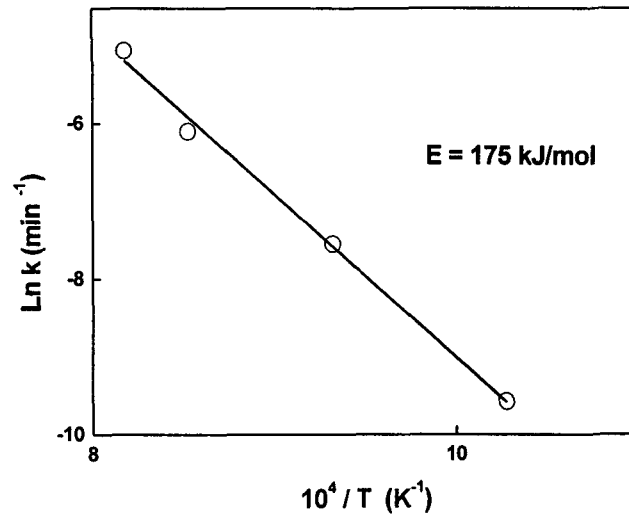


Fig. 6. Arrhenius plot of Ln k versus $10^4/T$.

4. 결론

국내의 A사에서 발생된 전기로 분진을 이용하여 공기분위기의 반응온도 973 K~1223 K에서 납의 휘발반응에 대한 속도론적 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

전기로 분진에 함유된 납의 휘발반응은 전기로 분진에 함유된 NaCl 과 KCl 같은 알칼리 염화물과 반응하여 PbCl_2 같은 염화물을 형성하여 휘발하는 것으로 나타났으며, 반응 시간 180분, 반응온도 973 K~1223 K범위에서 납의 휘발율은 34%~99%인 것으로 나타났다. 또한 전기로 분진으로부터 고온반응에 의한 납의 휘발반응은 고체-고체반응으로 Jander equation에 잘 따르는 것으로 나타났으며, 활성화 에너지는 41.8 kcal/mol(175 kJ/mol)이었다.

참고문헌

1. D.C. Colbert, G.A. Irons, "Injection of Electric Arc Furnace Dust into Iron and Steel," Electric Furnace Conference Proceedings, 1999, pp425.
2. A. Little, *Electric Arc Furnace Dust—1993 Overview*, prepared for The EPRI Center for Materials Production, July, 1993.
3. T. Allison, Lake Ontario Steel Company, Whitby, Ontario, Canada, personal communication, October, 1991.
4. J.C. Wang, M.T. Hepworth and K.J. Reid, *J. Metal* 42, 42-45(1990)