

Pb Splashing 合金으로부터 Zn精鍊에 관한 研究

朴在旭 · 金容河* · 李大烈** · 辛亨基** · 金辰漢*** · 朴聖秀**** · 鄭元燮

釜山大學校 金屬工學科, *釜慶大學校 化學工學科

**浦港産業科學技術研究院 製鍊프로세스 研究팀

***釜山地方中小企業院 造船機資材試驗研究센터

****釜山大學校 無機材料工學科

A Study on the Purification of Zn from Pb Splashing Alloy

Jae-wook Park, Yong-Ha Kim*, Dae-Yeol Lee**, Hyoung-Ki Shin**,
Jin-Han Kim***, Seong-Soo Park**** and Won-Sub Chung

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan Korea

**Departemtn of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan Korea*

***RIST Ferrous Metallurgical Research Lab*

****Pusan Regional Small and Medium Business Office Marine Equipment Test and Reserch Center*

*****Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan Korea*

ABSTRACT

Electric arc furnace dust (EAF dust) generated in steel production based on scrap melting is contained Zn and Fe about 25 and 30 percent by weight, respectively. From a metallurgical point of view, the dust could be regarded as a raw material for Zn and Fe source. To recover the Zn in the metal from EAF dust, many system are proposed such as Arc Plasma Furnace and Pb splasher method. In this study, to recover high purity Zn from Pb splasing alloy, Zn distillation is carried out at the temperature of 1123, 1173, 1223, 1273 K, the gas flow rate of 2.5, 5.0, 8.0 NI/min and the distilling time of 10, 30, 60, 90 minutes. The main results obtained from this study arc as follows: (1) The amount of evaporated Zn and its evaporating rate increased with increasing temperature, but purity of Zn decreased with increasing temperature. Optimum temperature range was found out to be between 1173~1223K. (2) The amount of evaporated Zn and evaporation rate increased with increasing gas flow rate at a given temperature and distillation time. Gas flow rate has more influence over the amount of evaporated Zn and evaporation rate with increasing temperature.

1. 서 론

고철(scrap)을 주원료로 하는 전기로 공정 및 스테인레스 제조 공정에서 발생하는 분진 중에 함유되어 있는 Zn, Pb, Cr 등의 유가금속은 매립시 용출 가능하고 고가의 유가금속이 포함되어 있으므로 펠렛등으로 제조하여 환원시켜 금속을 회수한 후 무해한 슬래그는 지정 장소에 매립되고 있다. 그러나 매립 장소의 부족과 자원의 재활용 측면에서 이들 분진의 처리에 대한 채고의 여지를 남기고 있다.

특히 전기로 분진 처리시 발생하는 유가금속에 대해서는 Zn과 Fe를 회수하고 잔류 물질을 매립이 가능한 정도로 안정한 물질로 만들어 폐기하는 공정은 현재 많은 연구가 진

행되고 있으나, 현재까지 완전히 정립된 기술은 확보되지 않고 몇몇 선진 공업 기술국을 중심으로 상용화를 위한 공정 개발에 박차를 가하고 있다. 우리 나라에서는 아직 까지 폐기물의 처리에 대한 인식 부족과 원가 절감 차원에서 거의 대부분 비처리 상태에서 매립에 의존하고 있고 위와 같은 기술을 응용하여 처리하는 공정은 전무한 상태이다.

전기로 분진처리 및 Zn, Fe 성분의 분리 회수 공정 개발 시 아연의 회수를 위한 방법으로는 Lead Splasher를 통과시켜 아연을 산화시키지 않고 회수하게 되는데 이 경우 회수된 아연은 약간의 불순물(Pb, Cd 등)을 포함하고 있다. 이것의 단위 중량당 가격은 고순도에 비하여 매우 낮기 때문에 고순도로 정제를 할 필요가 있다.

이러한 고순도 Zn 정련법으로는 건식정련과 전해정련으로 크게 분류된다. 건식정련은 아연과 불순물(Pb, Cd 등)의 물리적·화학적 성질 차이를 이용하여 아연과는 별도의 새로운 상을 만들고 그 중에 불순물을 농축하던가 또는 아연을 새로운 상으로 옮기고 불순물을 잔류시켜서 아연으로부터 제거하는 것이 근본 원리이다.

이에 반하여 전해정련은 불용성 양극을 사용하여 침출액을 전기분해함으로써 목적 금속을 석출시키는 방법으로서 일반적으로 전류 효율이 낮고, 전력 소비량이 크며, Zn보다 귀한 Cd, Pb 등이 함께 석출하여 음극 Zn의 순도가 저하된다.

따라서 Lead Splasher에서 포집된 아연의 순도를 높이기 위해서는 전해정련보다 건식정련이 보다 유리할 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 불순물과 주금속의 증기압에 큰 차이를 나타내는 특성을 이용하여 불순물을 분리하여 정련하는 방법인 증류공정에 관한 기초 공정 연구를 행하였다.

2. 실험 방법 및 조건

본 연구에서는 국내에서 발생하고 있는 분진 중에 함유되어 있는 성분들 중에서 Lead Splasher를 통하여 얻어진 Zn성분과 유사한 Zn 합금을 사용하였다.

우선 적정 무게의 시편(Zn : 98.0 wt%, Pb : 2.0 wt% alloy)을 연마하여 아세톤으로 세척한 후 알루미늄 도가니에 넣고 수직 가열 장치(Fig. 1)에 장입하였다. 아연의 산화방지 및 carrier 가스로 Ar 가스를 수직 가열 장치의 하부에서 연속적으로 흘려주면서 소정의 온도(850, 900, 950, 1000°C)까지 상승시켜 일정 시간(10, 30, 60, 90분) 동안에 유지시킨 후에 냉각시켰다 또한 냉각시키는 동안에 아연의 산화

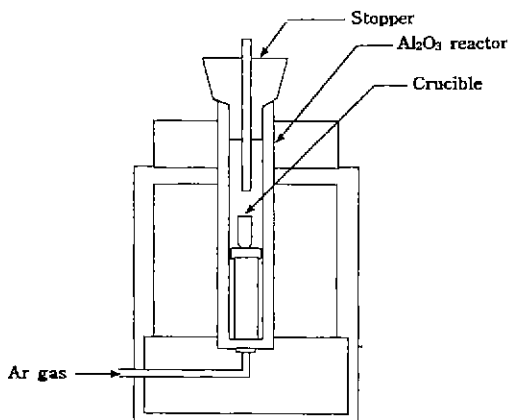


Fig. 1. Schematic diagram of Zn distilling furnace.

Table 1. Conditions of Experiments (at 1atm)

Variables	Contents
Material	Zn alloy (98.0~98.5%)
Material Inventory	100~200 g
Gas Composition	Ar gas
Reaction Time	10,30,60,90 min
Temperature	1123, 1173, 1223, 1273 K

를 방지하기 위하여 아연의 충분히 응고될 수 있는 온도까지 일정한 유량의 Ar 가스를 계속해서 흘려주었다. 그리고 아연의 증발은 표면에서만 일어나는 것으로 하였다.

수직 가열 장치의 상부에서 아연을 포집하여 EDS로 분석을 행하여 아연의 순도를 측정하였으며 냉각시킨 후 기화되고 남은 아연의 양과 증발량을 비교, 측정하여 Zn 증발량을 측정하였다. 이러한 증발량을 이용하여 증발속도는 단위시간당, 단위표면적당 무게감소로부터 증발속도를 정의한다.

또한 아연의 증발량에 미치는 Ar 가스 유속의 영향을 살펴보기 위하여 각 온도 및 시간별로 Ar 가스 유량(2.5, 5.0, 8.0 NI/min)을 달리하여 실험을 행하였다.

본 실험에서 행해진 실험 조건을 위의 Table 1에 나타내었다.

3. 이론적 배경

3.1. Zn-Pb 계에서 기상과 액상사이의 평형

건식 정련의 일종인 증류에 의한 정련은 부분 기화(partial vaporization)에 의한 액체 혼합물의 성분 분리를 의미한다. 즉, 용매금속과 불순물의 증기압에 큰 차이가 있는 경우에 불순물을 분리할 수 있다.

용매금속 또는 용질원소의 증기압이 크면 상압에서 증류가 용이한 반면, 적은 경우에는 진공 증류가 요구된다.

순수한 성분의 기체압력을 알고 있다면 평형 상태에 있는 용매금속과 불순물의 혼합물중의 그 성분의 분압은 순수한 성분의 증기압으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P_a^o \gamma_a X_a \tag{1}$$

여기서 P_a^o 는 순수한 성분 a의 vapor pressure, γ_a 는 solution 내 a 성분의 activity coefficient, X_a 는 mole fraction을 나타낸다.

vapor-liquid 평형에서의 압력과 온도 사이의 관계식인 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 vapor pressure와 temperature에 대한 관계식을 구할 수 있다.

$$(S_v - S_l)dT = (V_v - V_l)dP$$

Table 2. Vapor pressure of Pb and Zn with Temperature

온도(K)	P _{Pb} (atm)	P _{Zn} (atm)	Zn%
1073	0.71 × 10 ⁻⁴	0.31	99.98
1123	1.80 × 10 ⁻⁴	0.62	99.97
1173	4.18 × 10 ⁻⁴	0.92	99.95
1223	9.05 × 10 ⁻⁴	1.48	99.94
1273	18.38 × 10 ⁻⁴	2.32	99.92
1323	35.53 × 10 ⁻⁴	3.46	99.89
1373	64.74 × 10 ⁻⁴	5.05	99.87

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_v}{\Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} \quad (2)$$

vapor volume이 liquid volume보다 훨씬 크고, vapor가 이상적으로 거동한다면(PV_v=RT, V_v=RT/P)

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{dT}{T^2} \right] \quad (3)$$

state 1과 state 2에 관하여 적분하면

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (4)$$

위의 식을 일반화하면

$$\log P = -\frac{A}{T} + B \quad (5)$$

결론적으로 vapor pressure P는 온도의 함수임을 알 수 있다.

온도에 따른 Pb와 Zn의 vapor pressure를 이론적으로 계산한 값³⁾이 Table 2이고, 이를 Fig. 2에 비교하여 나타냈다.

$$\ln P_{Pb} = -\frac{23330}{T} - 0.985 \ln T + 19.07$$

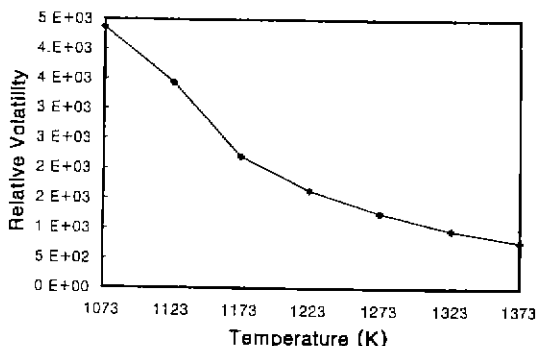


Fig. 2. Theoretical Pb and Zn vapor pressure as a function of temperature

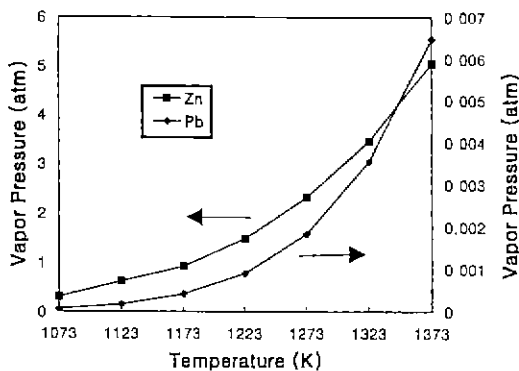


Fig. 3. The relationship between relative volatility of Zn and Pb and temperature

$$\ln P_{Zn} = -\frac{15250}{T} - 1.255 \ln T + 21.79$$

3.2. Relative volatility α

distillation에 의한 성분 분리의 가능성을 타진하는 척도로서 두 성분의 partial pressure ratio에 의해서 표현되는 Relative volatility α를 사용할 수 있다.

$$\text{Partial pressure ratio} = \gamma_a X_a P_a^0$$

$$\alpha = \frac{\gamma_a P_a^0}{\gamma_b P_b^0} \quad (6)$$

만약 α가 1이라면 두 성분의 분리가 불가능하다. 기체상 상태에서 두 성분의 농도가 응축상(condensed phase)과 마찬가지로 동일할 것이기 때문이다. 따라서 증류에 의한 성분 분리가 가능하기 위해서는 α가 1보다 크거나 작은 값을 가질 때이다.

relative volatility는 온도의 함수로서 효율적인 측면에서 α가 최대값을 나타내는 온도가 될 것으로 예상된다.

Pb-Zn계의 경우 온도가 증가할수록 relative volatility는 감소하게 되는데 이것은 본 실험을 통해서도 1223 K 이상의 온도에서 회수되는 Zn의 순도가 급격하게 감소한다는 사실을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 온도에 따른 Pb와 Zn의 이론적 relative volatility를 비교하여 나타낸 것이다.

4. 실험결과

4.1. 온도의 영향

99.9% 이상의 고순도 아연을 회수하는데에 있어 고순도의 품위 유지, 효율성의 극대화할 수 있는 최적 조건을 도

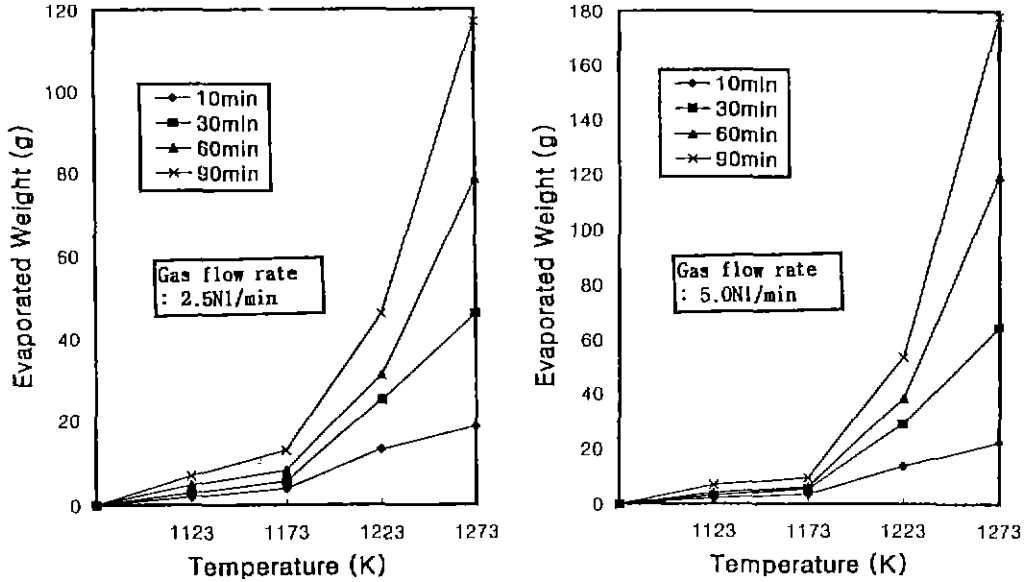


Fig. 4. The relationship between Zn evaporated weight and temperature (2.5, 5.0 NI/min)

출하기 위하여 아연의 증발량 및 증발속도에 미치는 온도의 영향을 아연의 증발온도를 기준으로 네 개의 온도 영역(1123, 1173, 1223, 1273K)으로 나누고 각 가스유량 및 시간별로 Zn 증류를 실시하였다.

이와 같은 온도 증가에 따른 아연의 증발 거동을 살펴보면 1123, 1173 K 두 온도 영역에서는 온도 증가에 따른 아

연의 증발량이 완만한 증가를 나타내고 있으나 1173 K 이상의 온도 영역에서부터 급격히 증가하는 양상을 나타내고 있다 또한 반응시간 및 가스 유량을 달리하여 실험한 경우에도 동일한 양상으로 나타났다(Fig. 4, 5). 증발속도 또한 동일한 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 6, 7).

이것은 본 실험에서 선정한 네 가지의 온도 중에서 비교적 낮은 온도라고 할 수 있는 1123, 1173 K에서는 아연의 원활한 표면확산이 이루어지지 않는 반면에 그 이상의 온도에서는 온도 상승으로 인한 아연의 원활한 표면확산이 일어나면서 온도 1173 K를 기준으로 급격하게 증발량이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 실제 공정상에서 적용 가능한 온도는 아연의 고점위를 해치지 않는 범위 내에서 이 온도 이상의 온도가 효율적일 것으로 생각된다

4.2. 반응 시간의 영향

반응 시간에 따른 아연의 증발 거동을 살펴보기 위하여 각 각의 반응 시간(10, 20, 30, 90 min)에서 실험을 행하였다. 반응 시간에 따른 아연의 증발 거동을 살펴보면 초기 10분 동안은 거의 동일한 증발량을 나타내며 서서히 증가하다가 10분을 경과하면서 아연의 증발이 활성화되는 것으로 나타났다(Fig. 8, 9). 또한 반응 시간에 따른 증발속도의 변화는 다소 차이는 있으나 각 온도별로 거의 일정하게 나타났다으며 온도에 따라서는 온도 및 가스유량이 높을수록 높게 나타났다(Fig. 10).

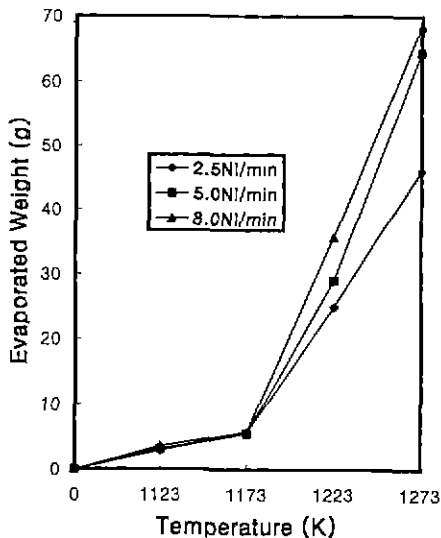


Fig. 5. The relationship between Zn evaporated weight and temperature (for 30 min)

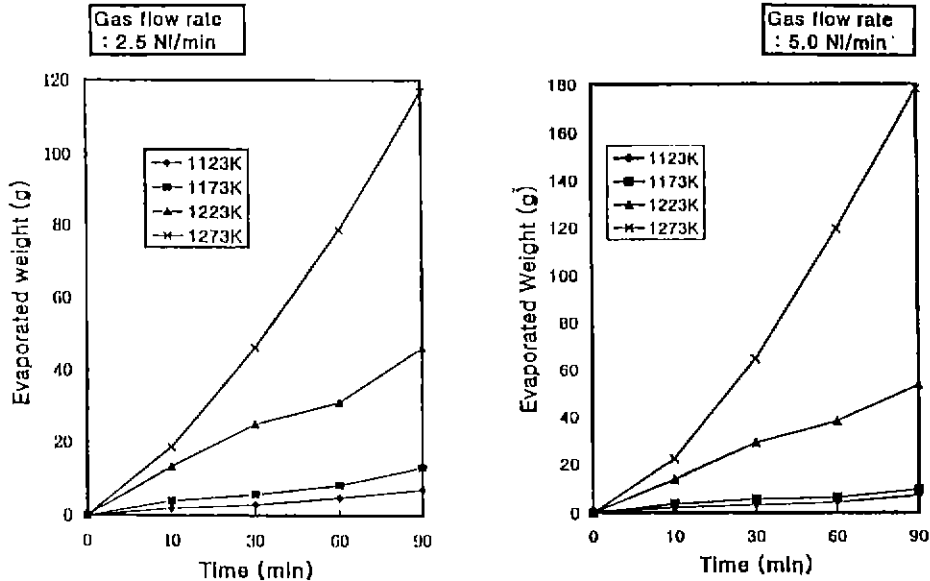


Fig. 6. The relationship between Zn evaporated weight and time (2.5, 5.0 NI/min)

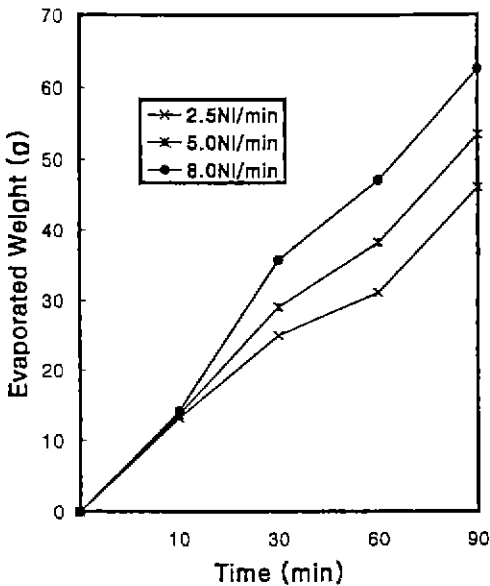


Fig. 7. The relationship between Zn evaporated weight and time.

따라서 아연의 증발거동에 있어 충분한 확산에 의한 원활한 기화가 일어나기 위해서는 10분 이상의 유지 시간이 필요함을 알수 있었다.

결론적으로 Pb와 Zn을 증류에 의해 분리하기 위한 공정을 설계함에 있어 이 점을 고려하여 Zn 용액이 적어도 10~

30분 이상을 반응기내에서 머무를 수 있도록 고려해야할 것으로 사료된다

4.3. 가스 유속의 영향

아연 가열 장치내에서의 분위기 유지 및 carrier 가스로 Ar 가스를 사용하여 가스유량이 아연의 증발거동에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 세 개의 가스유량 2.5, 5.0, 8.0 NI/min으로 달리하여 실험을 행하였다.

가스유량이 증가함에 따라서 2.5, 5.0, 8.0 NI/min 공히 증발량 및 증발속도는 증가하는 경향을 나타냈다(그림 9, 11). 이를 반응시간 및 반응온도와 연관시켜 구체적으로 살펴보면 30분, 1173 K를 기준으로 그 이하에서는 완만한 증가를 그리고 그 이상의 온도와 시간에서는 가스 유량이 증가함에 따라서 크게 증가하는 양상을 나타내고 있다.

30분, 1173 K 이하에서의 완만한 증가는 비교적 저온에서 충분한 아연의 증발량을 기대할 만큼 원활한 아연의 확산이 이루어지지 않기 때문에 가스유량에 따른 증발속도의 변화가 거의 없었다고 할 수 있었으며, 1173 K 이상의 온도에서 보이는 가스 유량의 증가에 따른 증발량 및 증발속도의 증가는 반응 시간이 지남에 따른 온도 상승으로 인한 아연의 확산 효과와 가스 유량이 높을수록 Zn 분압의 감소로 인한 기액계면에서의 활발한 아연의 기화에 의한 것으로 설명할 수 있다.

결국 효과적인 아연의 증발에 필요한 최적 조건 도출에

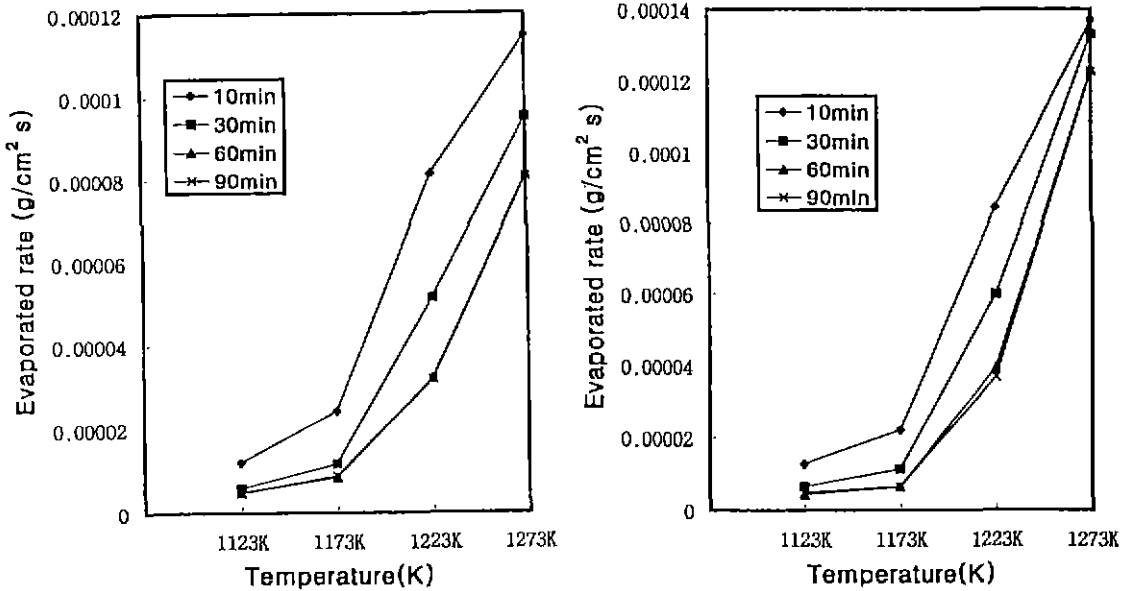


Fig. 8. The relationship between Zn evaporated weight and temperature (2.5, 5.0 NI/min).

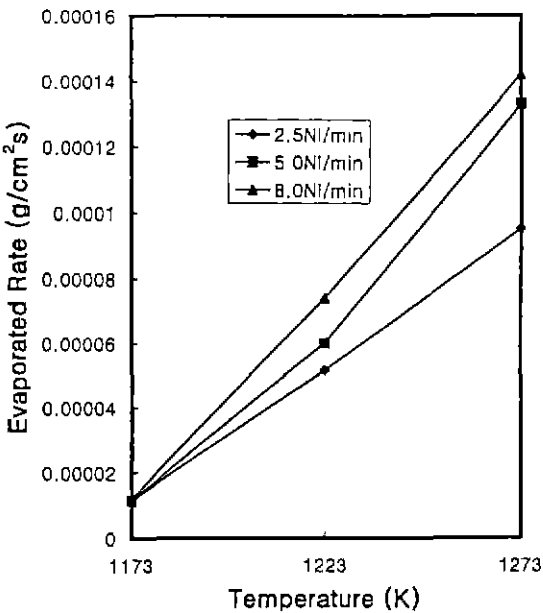


Fig. 9. The relationship between Zn evaporated rate and temperature (for 30 min).

있어 가스 유속의 영향은 아연의 증발이 활발하게 일어나는 온도에서 아연의 증발을 촉진시키는 역할을 한다고 할 수 있다. 그러나 실제 공정의 적용에 있어서는 충분한 아연의 증발이 이루어질 수 있도록 가스 유량을 높여 준다는 것

이 현실적으로 어렵기 때문에 이에 대체할 수 있는 방안으로 높은 가스 유량과 동일한 효과를 거둘 수 있을 것으로 판단되는 진공증류가 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

4.4. Zn 순도

회수된 아연의 순도를 측정하여 이론치와 비교, 검토한 결과, 온도에 따라 이론치와 거의 유사한 경향을 나타냈으나 1223 K 이상의 온도에서 순도가 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다(그림 12). 이것은 온도 증가에 따른 relative volatility의 감소, 즉 온도 증가에 따른 Pb 분압의 증가로 1223 K가 Pb가 급격하게 기화되기 시작하는 온도인 것으로 판단된다.

따라서 아연의 증발 거동에 미치는 온도의 영향과 회수된 아연의 순도측면에서 고려해 볼 때 Zn 증류에 의해 고품위의 아연을 회수할 수 있는 최적 온도영역은 1173~1223 K임을 알 수 있었다.

5. 결 론

고철을 주원료로 하는 전기로 공정 및 스테인레스제조 공정에서 발생하는 분진 중에 함유되어 있는 유가 금속 중에서 비교적 그 함유량이 높고 고가의 아연을 회수하는데 있어 15~35%의 아연을 함유한 전기로 분진으로부터 lead splasher에서 1차 추출된 아연을 증류에 의해 99.9% 이상의

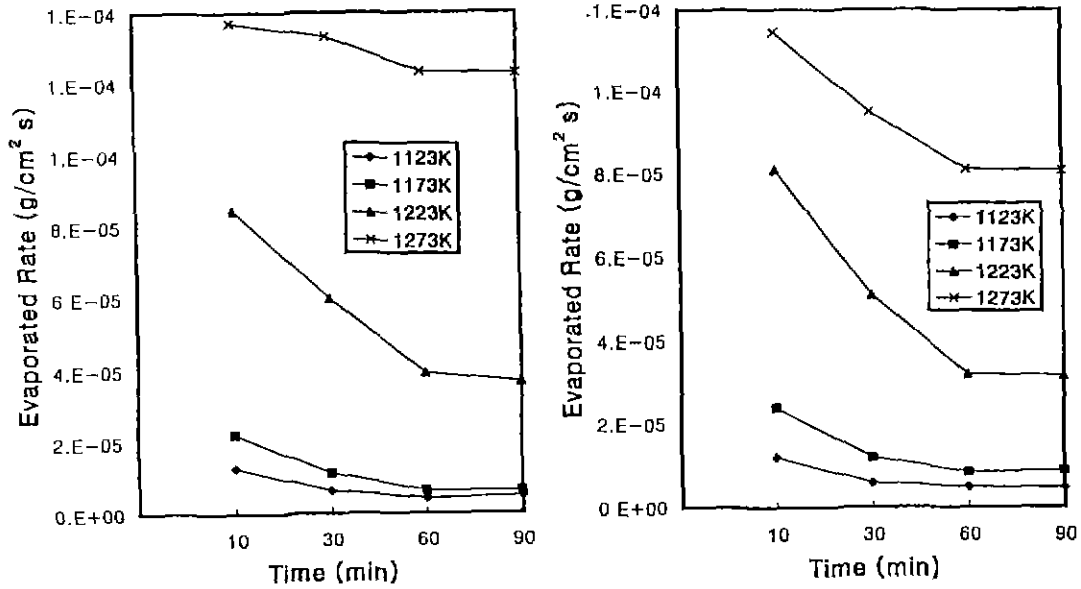


Fig. 10. The relationship between Zn evaporated rate and time (2.5, 5.0 NI/min).

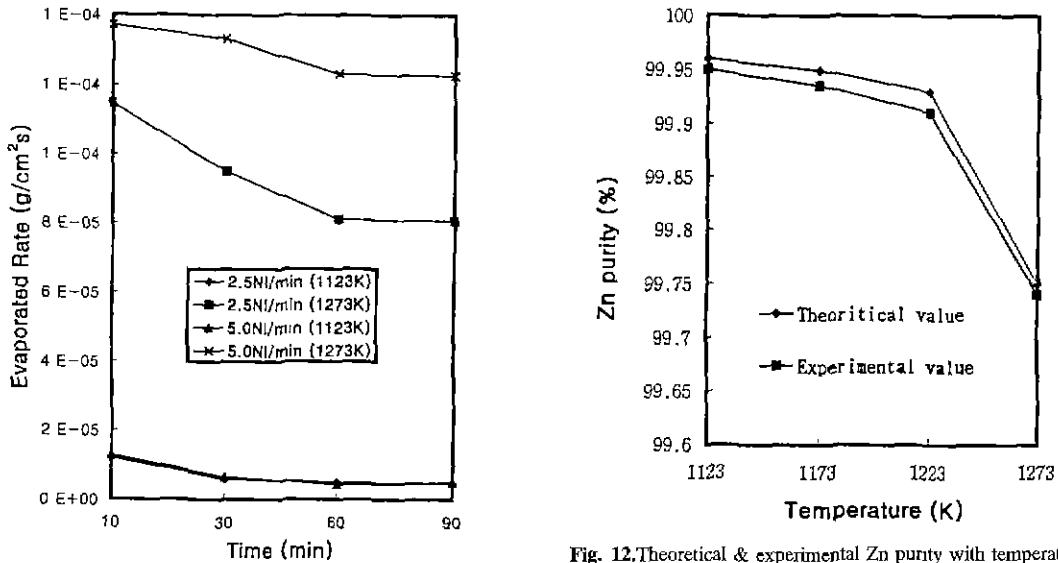


Fig. 11. The change of Zn evaporated rate with time

Fig. 12. Theoretical & experimental Zn purity with temperature.

고순도 아연으로 정련하기 위한 공정 개발용 속도론적 기초 연구를 통하여 그에 따른 최적 조건의 도출과 반응기의 basic drawing을 위한 연구 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 온도에 따라서 아연의 증발량 및 증발속도는 공히 증가하였으며 증류에 가장 적합한 온도는 증발량 및 증발속

도 측면에서 1173 K 이상의 온도, Zn 순도 측면에서 1123 K 이하의 온도이므로 1173~1223 K로 나타났다.

(2) 시간에 따라서 아연의 증발량은 서서히 증가하다가 10분을 기준으로 급격하게 증가하는 양상을 나타냈다. 따라서 distilling chamber내 증류트레이를 설계할 때 이를 고려하여 적어도 10~30분 이상의 반응시간을 유지할 수 있도록 설계하는 것이 필요하다는 결론을 얻을 수 있었다.

(3) 가스 유량에 따른 아연의 증발량 및 증발속도는 공히 증가하였으며, 고온일수록 아연의 확산효 과로 인하여 미치는 영향이 컸다. 또한 반응시간에 따라서 증발속도는 거의 일정한 값을 나타냈으나, 가스 유량이 증가할수록 Zn 분압의 감소로 동일한 조건에서 증발속도는 증가하였다.

(4) 회수된 아연의 순도를 측정하여 이론치와 비교, 검토한 결과, 온도에 따라 이론치와 거의 유사한 경향을 나타냈으나 1223 K 이상의 온도에서 순도가 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 온도 증가에 따른 relative volatility의 감소, 즉 온도 증가에 따른 Pb 분압의 증가로 1223 K가 Pb가 급격하게 기화되기 시작하는 온도인 것으로 판단된다.

(5) 온도에 따라 다소 차이는 있으나 공정개발용 속도 데 이타는 10~30분의 것이 적당한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Z. Kozuka : Journal of Japan Mining, 80, 916 (1964).
2. A.N. Nesmeyanov : Vapour Pressure of the Chemical Elements, Elsevier Publishing Company, (1963).
3. D.Y. Nian : Vacuum metallurgy. Metallurgical Industrial Publishing House, Beijing, 615 (1988).
4. A.N. Nesmeyanov : Vapour Pressures of the Chemical Elements Izd-vo An SSSR, (1961).
5. E.I.Kotov : Preparation of High-Purity Zinc and Cadmium by Vacuum Distillation. Tr. Severo-kavkazskogo gornometallurgicheskogo in-ta, Iss. 9, 107 (1951).
6. E.P. Bochkarev : Osipova V.F. Preparation of High-Purity Zinc by Vacuum Distillation. Informatsiya Giredmeta, No. 1, 25.7 (1959).
7. V.L. Kheyfets and L.I. Svechfareva : Preparation of High-Purity Zinc by Distillation in a Stream of Inert Gas. Tr. NIIGipronikel, Iss. 3, 271 (1958).
8. K. YaBregman and N.P. Grudinkina : Preparation and Testing of High-Purity Zinc. Izmeritel'naya tekhnika, No. 5, 23 (1961).
9. V.M.Amonenko : Preparation of High-Purity Zinc and a Method for Testing. Fiz. Metallov i metalloved., 1961, 11, 633.
10. A.V. Volkovich : Refining of Cadmium by Vacuum-Distillation.
11. V.N. Chernyayev : Investigation of the High Purification of Cadmium and Zinc by Distillation and Zone Refining.
12. V.N. Chernyayev and S.A. Ershova : Investigation of the High Purification of Zinc. Zh. prikl. khimii, 37, 2407 (1964).
13. V.E. Ivanov : Prue and Ultra-Pure Metals. "Metallurgiya", 170 (1965).
14. D.M. Shvarts and L.N. Koporskiy : Spectral Analysis of High-Purity Zinc Obtained by Vacuum Sublimation. Zavodsk. laboratoriya, 23, No. 11, 1310 (1957).
15. N. Nesmeyanov : Measurement of the Saturated Vapour Pressure of Solid Alloys by Radioactive Tracers. Zh. fiz. khimii, 30, 1250 (1956).