

安定化 處理를 위한 電氣爐 製鋼粉塵의 物性

玄鍾泳 · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科

A Study on the Properties of Electric Arc-Furnace Steelmaking Dusts for Stabilization Processing

Jong Yeong Hyun and Dong Sung Cho

Department of Mineral and Energy Resources Engineering, Inha University

要　　約

전기로 제강분진의 물성을 파악하기 위하여 분진의 성분, 형상, 입도, 자성, 비중, 공극률 및 용출에 관한 성질을 조사하였다. 분진의 대부분은 서브 마이크론에서 수십 마이크론에 이르는 다양한 크기의 구형(球形) 입자들이 서로重疊된 상태이고, 큰 입자에는 철분이 그리고 작은 입자에는 아연이 주로 농집되며, XRD 분석으로는 franklinite($ZnFe_2O_4$), magnetite(Fe_3O_4), zincite(ZnO) 등의 결정이 확인된다. 분진을 습식으로 채가를 하였을 때에 +200 mesh의 입단은 1.5% 정도이고 magnetite와 quartz의 결정을 함유하며, 200~500 mesh는 magnetite, franklinite, zincite가 혼재되고, 분진의 약 82%를 차지하는 -500 mesh에는 franklinite와 zincite의 결정이 혼재한다. 공극율이 78% 정도인 분진을 약 1 KPa로 압착하면 공극율은 68% 정도가 되고, 약 13 KPa로 압착하면 53% 정도로 된다. 제강분진을 폐기물 처리공정 시험방법에 따라 용출시켰을 때에 허용기준치를 초과한 중금속은 카드뮴, 납, 수은이었다.

주제어: 제강분진, 물성, 중금속 용출.

ABSTRACT

This study was carried out to understand the properties of the E.A.F. steel-making dusts for stabilization processing. The properties are related to mineral composition, shape, particle size, magnetism, density, porosity and leaching characteristic. The dust particles, the size of which ranges from sub-micron to tens-micron, were mainly spherical like balls that were agglomerated each other: the large particles were generally Fe-rich and the small particles were mainly Zn-rich. It was found that the mineral compositions of the dusts were franklinite ($ZnFe_2O_4$), magnetite (Fe_3O_4) and zincite (ZnO) by XRD analysis. When the dusts were sieved by a wet process, the particle fraction over 200 mesh had 1.5 wt.% with magnetite and quartz. The particles in the size range of 200~500 mesh consisted of magnetite, franklinite and zincite. The 82 wt.% of the steel-making dusts were occupied by the particles finer than 500 mesh and contained franklinite and zincite as main mineralogical compositions. When the dusts of around 78% porosity compressed under the load of approximately 1 KPa, the porosity decreased to 68% and to 53% under around 13 KPa. When the E.A.F. dusts were leached according to the Korea standard leaching procedure on the waste, the heavy metals exceeding the leaching criteria were cadmium, lead and mercury.

Key words: Steel-making dusts, Property, Heavy metal, Leaching.

1. 서　　론

전기로 제강업체인 I사는 40톤급으로부터 90톤급에 이르

는 총 6기의 전기로 설비로 연간 370만톤 정도의 제강능력을 보유하고 있다.¹⁾ I사의 제강공정에서는 장입 고철량의 약 1.5%인 5만톤/년(140톤/일)정도의 분진이 발생되고, 발생된 분진은 직접 또는 위탁으로 안정화시켜 매립된다.

매립되는 제강분진에는 유기원소(Fe, Zn, Pb etc)들이 상

* 1998년 5월 8일 접수, 10월 15일 수리

✉ E-mail: hyunjy@taegu.net

당히 많이 함유되므로 이들의 활용을 위한 연구도 시급하지만, 용도에 따른 매립이나 충전을 위한 안정화 처리도 현실적으로는 반드시 필요하다고 하겠다.

따라서 본 연구에서는 제강분진에 함유된 유가자원의 회수를 위한 전처리나 안정화 처리에 필요한 물성을 파악하기 위하여 분진의 조성, 형상, 입도, 자성, 비중, 공극율 및 용출에 관한 성질들을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 I사의 40톤급(이하 40T), 80톤급 및 90톤급 전기로에서 발생된 분진이었고, 시료의 부착수는 105°C에서 2시간 정도 건조시켜 제거하였으며, 모든 실험항목에서 전기로별로 분진의 물성을 조사하였으나 차이가 거의 없었으므로, 40T의 전기로에서 배출된 분진만을 예시하고 고찰하였다.

분진에 포함된 결정체는 XRD(X-Ray Diffraction: Philips, PW-1700)로 확인하였고, 입자의 형상은 TEM(Transmission Electron Microscope: Philips, CM 200)으로 관찰하였으며, 입자의 성분은 EDS(Energy Dispersive Spectrometer: EDAX, DX4)로 분석하였다.

분진의 입도는 초미립 체질기(FRITSCH, Analysette 3 Pro)에 의한 습식 체가름과 Cilas 1064 Layser Particle Size Analyser로 측정하였다. 체가름 시료는 분진을 1%(10 g/l)의 슬리리로 만들고 분산제(물유리, 2.5×10^{-2} M)를 첨가하여 초음파 진동기 내에서 500 rpm으로 1시간 동안 교반함으로써 약하게 응집된 입자들을 분산시켰다. 그리고 습식 체가름에서 -500 mesh인 산물은 정량용 여과지(Whatman No. 2)를 3장 겹쳐서 감압으로 여과하여 회수하였다. 또한 $\pm 6 \mu\text{m}$ 의 입단은 Stokes의 종속도식을 이용한 중력 침강법으로 분리하고, 각각의 산물에 대한 조성의 차이는 XRD 분석과 AAS(Atomic Adsorption Spectroscopic: Thermo Jarrell Ash, AA Scan 1)로 조사하였다.

자선 시료는 습식 체가름의 시료와 동일한 방법으로 제조하였고, 영구자석(3,000 gauss, Daebu magnetic Co.)으로 자성 산물과 비자성 산물을 분리시켰으며, 자선산물의 조성은 XRD와 AAS로 알아보았고, 자선산물의 입도는 Cilas

1064로 측정하였다.

비중은 비중병으로 측정하였고, 결보기 비중은 체적에 대한 무게의 비로써 나타내었으며, 체적은 자유낙하 충전과 KS F 2316의 압밀시험 방법에 의한 24시간후의 침하량으로 구하였고, 비중과 결보기 비중으로 압착시의 공극율을 계산하였다.

용출시험은 폐기물 처리공정의 용출시험법²⁾을 따랐으며, 용출액은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: Perkin-Elmer Plasma-40)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 I사로부터 제공된 분진의 성분 분석표이다. 이 표에서 보면 제강분진에는 철(Fe)이 27~33%, 아연(Zn)이 17~23% 함유되며, 납(Pb), 구리(Cu), 카드뮴(Cd) 및 크롬(Cr) 등이 전기로의 처리용량에 관계없이 비슷한 함유율을 보인다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 시료를 XRD로 분석한 결과를 보인 것으로, 시료를 구성하는 결정질 화합물은 franklinite (ZnFe_2O_4), magnetite(Fe_3O_4), zincite(ZnO) 등임을 확인할 수 있었다.

XRD 분석에서 d-value가 2.54(311), 2.98(220), 1.49(440), 1.62(511)인 franklinite와 2.53(311), 1.48(440), 2.97(220), 1.62(511)인 magnetite는 스페셜 그룹에 속하는 광물로 결정구조가 거의 같으므로 화질선의 위치도 거의 같게 나타나기 때문

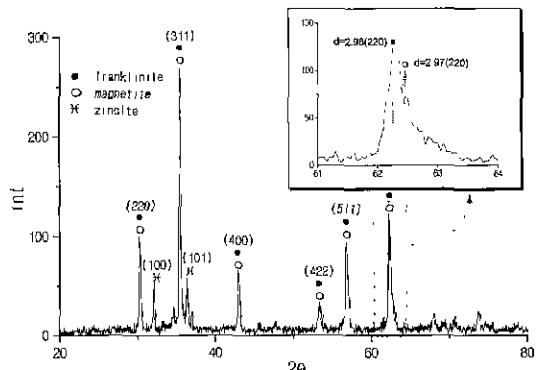


Fig. 1. XRD patterns of electric arc-furnace (E.A.F.) dusts.

Table 1. Chemical composition of electric arc-furnace dusts (unit: wt.%, Data from I steelmaking Co.)

	Al	C	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	H ₂ O	K	Mg	Mn	Na	Pb	S	Si	Zn
40T	0.70	5.04	1.94	.026	3.57	.135	0.25	33.3	0.81	2.10	0.84	1.69	2.80	2.31	.326	2.02	17.4
80T	0.69	3.12	3.58	.031	4.61	.150	0.24	27.0	0.63	2.24	0.57	1.56	2.49	3.14	.474	2.23	22.6
90T	0.64	4.31	1.44	.035	5.08	.146	0.34	28.0	0.61	3.49	0.35	1.37	3.16	3.88	.297	1.85	20.9

에 양자의 분별이 거의 불가능하였다. 그러나 Fig. 1의 우측 상단에서 보이는 바와 같이, 분해능을 높이면 franklinite와 magnetite 화합선의 일부를 구분할 수 있었다.

시료의 조성을 XRD 분석 결과와 암갈색인 분진의 색 그리고 성분 분석표로부터 유추해 보면 갈색인 franklinite가 주성분이고, 검은색의 magnetite와 무색인 zincite를 함유하는 것이 인정된다.

Fig. 2는 시료를 TEM으로 관찰한 사진이며, □로 표시된 부분은 EDS 분석을 행한 곳이다.

TEM 관찰에 의하면 분진은 대부분이 구형(球形)이고, 입자의 크기는 수십 마이크론에서 서브 마이크론에 이르기까지 다양하며, 입자들의 대부분은 Fig. 2와 같이 부정형으로 응집된 상태이므로 분진이 형성하는 공극율은 상당히 클 것으로 예상된다.

EDS 분석에 의하면 Fig. 2에서 ①은 Fe가 66.1%, Zn이 8.6%로 이론적인 magnetite(Fe 72%)의 Fe의 함량과 비슷하므로 구성 화합물은 주로 magnetite인 것으로 생각되고, ②는 Fe가 18.9%, Zn이 62.4%로 zincite(Zn 80%)의 이론적인 Zn 함량과는 다소의 차이를 보이지만 구성 화합물은 대체로 zincite와 비슷하다고 할 수 있으며, ③은 Fe가 42.0%, Zn이 22.2%로 철과 아연의 성분비가 franklinite에 가깝다고 할 수 있다.

그리고 유용성분의 농积이라는 관점으로 보면, 철(Fe)은

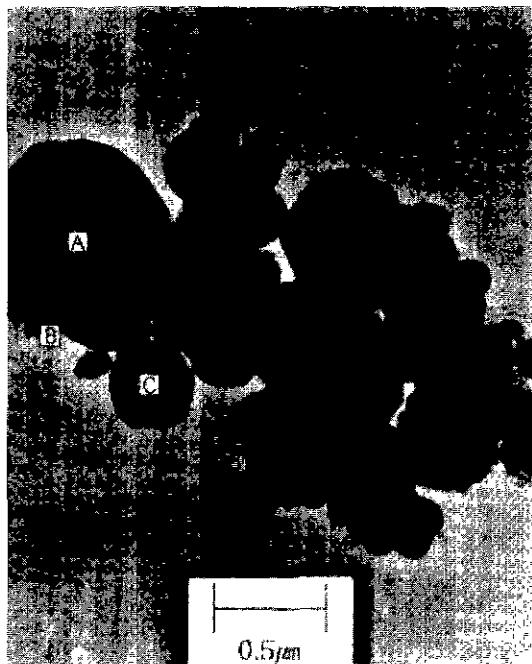


Fig. 2. TEM monographs of E.A.F. dusts.

Table 2. Results of a sieve analysis test on E.A.F. dusts from 40T (wt.%)

Mesh	Weight percent (wt.%)	Chemical composition	
		Fe(%)	Zn(%)
over 200	1.5	41.3	6.5
200~500	6.3	32.5	8.9
under 500	82.0	22.5	18.7
loss	10.2		

①과 같이 비교적 큰 입자에, 아연(Zn)은 주로 미세한 입자(②)에 농积되는 것이 인정되지만, 입자의 크기나 모양으로 앞에서 언급한 3종류의 화합물을 확실하게 구분하기는 대단히 어렵다. 그러나 철과 아연의 분포는 Min-Shing Tsai가 EPMA로 제강분진을 분석한 결과³⁾와 잘 일치한다.

분진의 크기에 따른 조성의 차이를 좀 더 알아보기 위하여 200 mesh와 500 mesh의 체로 습식 체가름한 결과와 철과 아연의 함량은 Table 2에, 그리고 산물의 XRD 분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

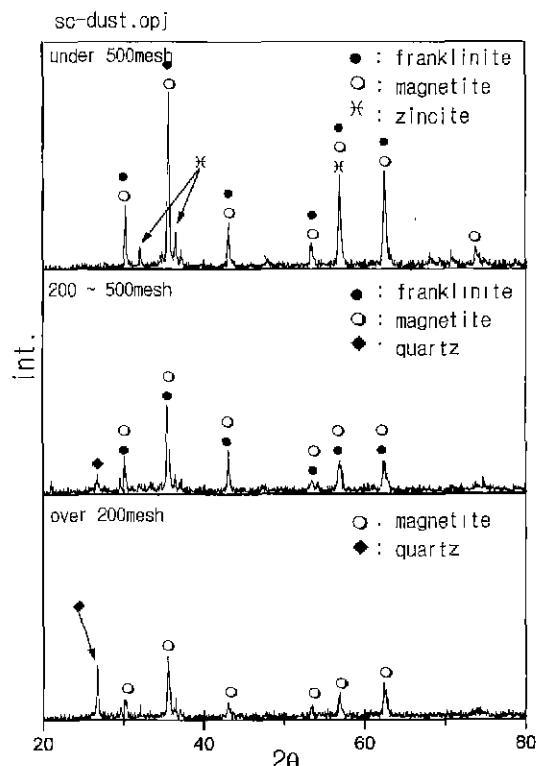


Fig. 3. XRD patterns of E.A.F. dusts in different sizes from 40T.

시료의 15%를 차지하는 +200 mesh의 입단에는 Fe가 41.3%, Zn이 6.5%가 함유되고, XRD 분석에 의하면 구성화합물은 magnetite와 부원료로 투입된 quartz임을 확인할 수 있었다. 그리고 200~500 mesh에는 magnetite 외에 소량의 franklinite와 quartz결정이 혼재하는 것으로 볼 수 있으며, 시료의 약 82%인 -500 mesh에는 Fe가 22.5%, Zn이 18.7%가 함유되고 franklinite 외에 소량의 magnetite와 zincite 가 공존하는 것으로 나타났다.

한편, Table 2에서 유실된 양이 10% 정도로 상당히 많은 이유는 분진의 성분 중에서 용해도가 비교적 높은 Ca, Na, K등의 산화물과 수산화물 그리고 금속의 염화물 등이 습식으로 선별하는 과정에서 용해되었고 미세한 입자들이 여과과정에서 다소 유실되어 부득이하게 발생된 것으로 생각된다.

XRD 분석에서 화결선의 강도가 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 +200 mesh, 200~500 mesh, -500 mesh의 순으로 높아지는 이유는 magnetite와 franklinite의 결정성 차이도 있겠지만 franklinite와 magnetite 화결선의 중첩에 의한 영향이 큰 것으로 생각된다.

체가름 산물을 XRD와 EDS 그리고 성분 분석으로 조성을 유추하면 +500 mesh의 입단에는 주로 magnetite와 quartz가 존재하고, -500 mesh에는 franklinite와 zincite가 주된 화합물로 존재한다고 할 수 있겠다.

Fig. 4는 습식 체가름에서 -500 mesh로 분리된 산물의 입도를 파악하기 위하여 약하게 응집된 입자들을 분산시킨 후 레이저광을 이용한 입도분석기(Cilas 1064)로 입자의 크기를 측정하여 빈도분포와 누적분포 곡선으로 나타낸 것이다.

그럼에서 알 수 있듯이 시료의 약 90%는 2 μm 정도를, 나머지 10%는 약 15 μm 를 최빈값으로 하는 두 개의 입단으로 구분되었다. 따라서 Stokes의 종속도식을 이용한 중력 침강법으로 $\pm 6 \mu\text{m}$ 의 입단을 분리하여 구성물질의 조성을

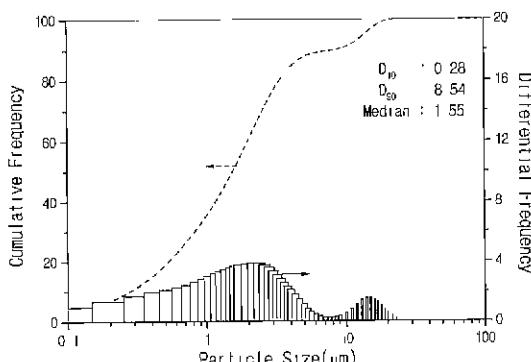


Fig. 4. Particle size distribution of E.A.F. dusts finer than 500 mesh from 40T.

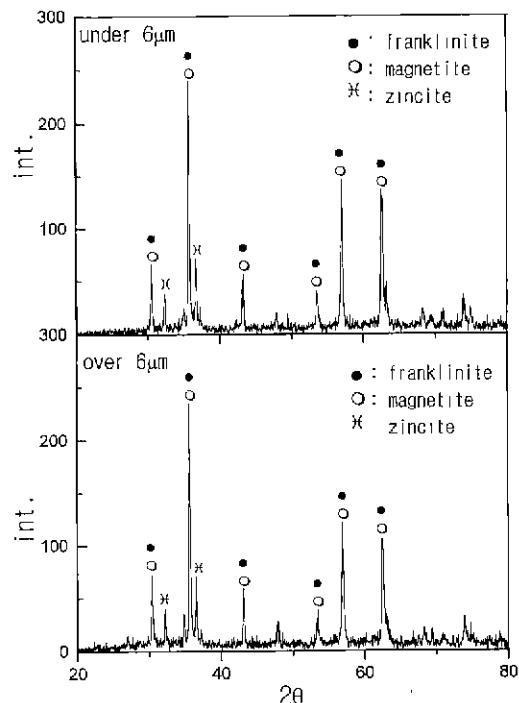


Fig. 5. XRD pattern of E.A.F. dusts finer than 500 mesh from 40T.

XRD와 AAS로 알아보았으나, Fig. 5에 보이는 바와 같이 두 입단이 나타내는 화결선의 강도차이는 거의 나타나지 않았고, 원자흡광법으로 두 입단의 성분을 분석한 결과에 의하면 +6 μm 의 입단에는 Fe가 23.4%, Zn이 18.5%가 함유되고, -6 μm 의 입단에는 Fe가 23.8%, Zn이 20.7%가 함유되었으므로, 두 입단간의 성분차이는 크지 않으나 -6 μm 입단에 아연이 조금 더 많이 함유된 상태임을 확인할 수 있었다.

또한 자성의 차이로 선별되는 산물의 성분과 입도를 알아보기 위하여 3,000 gauss(G)의 영구자석으로 습식선별한 결과와 철 및 아연의 함량은 Table 3에, XRD 분석 결과는 Fig. 6에, 자선산물의 입도분포는 Fig. 7에 나타냈다.

거의 흑색을 띠는 강자성체로 분리된 산물(concentrate)은

Table 3. Results of wet magnetic separation on E.A.F. dusts from 40T by 3,000 gauss magnetism

Product	Weight percent (wt.%)	Chemical composition	
		Fe(%)	Zn(%)
Concentrate	12.8	68.8	8.2
Middling	54.3	34.8	10.2
Tailing	15.9	29.0	20.2
Loss	17.0		

12.8% 정도이고, Fe를 약 69% 함유하며, 결정체는 magnetite만이 확인되므로 강자성체에 함유된 Fe를 모두 magnetite로 가정하면 순도가 약 94%에 이르지만, XRD 분석에서는 회절선의 강도가 낮고 반가족도 넓으므로 결정성은 그다지 발달되지 못한 것이 인정된다.

자석으로 선별되었으나 세척하는 과정에서 떨어진 산물(middling)은 흑갈색이고, franklinite, magnetite 및 zincite의 결정이 혼재하였다. 그리고 Fig. 6에서 보이는 바와 같이 회절

선의 강도는 강자성체나 비자성체의 산물에 비해 높게 되었는데, 그 원인은 magnetite와 franklinite의 회절선 위치가 거의 같으므로 회절선의 중첩 때문에 나타난 현상으로 생각된다.

갈색을 띠는 비자성체(tailing)는 15.4% 정도이고, Fe가 약 29%, ZnO 20% 정도를 함유하며 결정체로는 franklinite와 zincite 등이 혼재하였다. 따라서 성분 분석과 XRD 분석으로부터 비자성체(tailing)에 함유된 Fe를 모두 franklinite에서 기인된 것이라고 가정하여 성분비를 계산하면 비자성체는 약 72%의 franklinite와 28% 정도의 zincite로 구성된다고 할 수도 있겠다.

Fig. 7은 습식자선으로 얻어진 강자성체와 비자성체의 입도분포를 보인 것으로, 강자성체의 Median경은 약 45 μm , D_{90} 은 91 μm 정도인데 반하여, 비자성체는 Median경이 약 1.4 μm , D_{90} 은 4 μm 정도임을 알 수 있다.

따라서 XRD 분석과 입도분석에 의하면 강자성체로 선별된 magnetite의 90% 정도는 10 μm 보다 큰 입자로 존재하지만, 비자성체로 선별된 franklinite와 zincite는 거의 대부분이 10 μm 보다 작은 입자들이라고 할 수 있겠다.

현재까지 대부분의 제강분진은 매립으로 처분되며, 매립

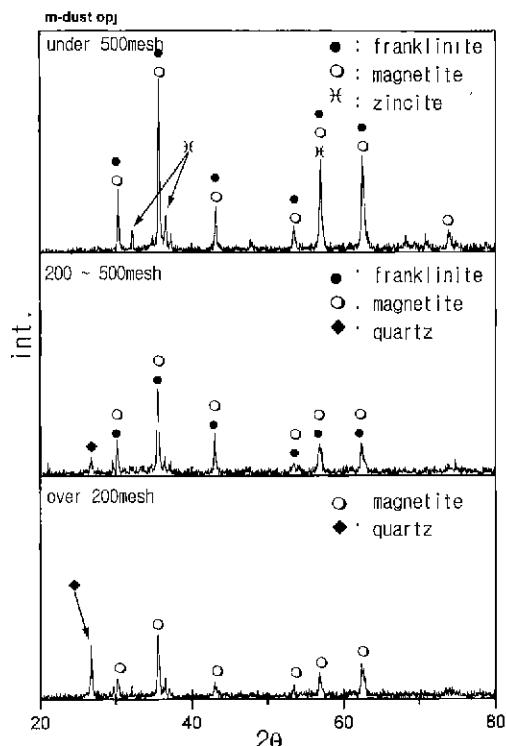


Fig. 6. XRD patterns of the products of dusts from 40T separated at 3,000G.

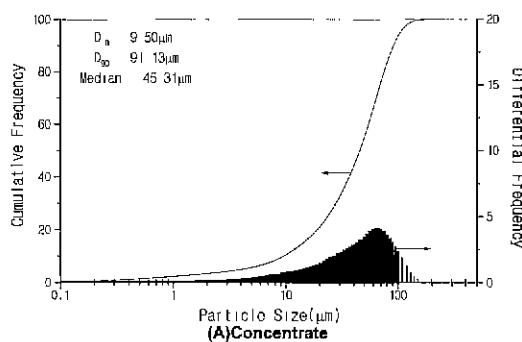


Fig. 7. Particle size distribution of concentrate and tailing separated by magnetic separation.

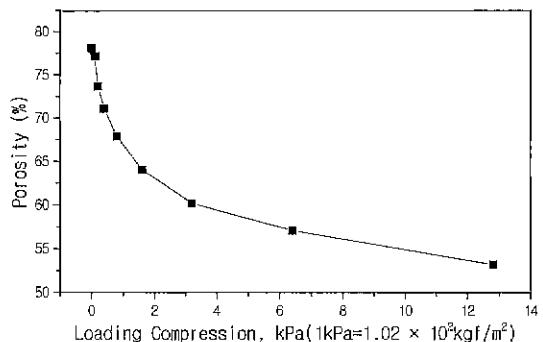


Fig. 8. Variation of porosity according to loading compression against E.A F. dusts from 40T.

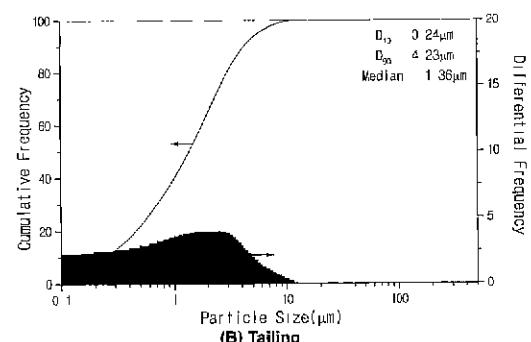


Table 4. Concentrations of metal ions on leaching result and leaching criteria (unit: mg/l, shaking time: 6 hr, solution: distilled water)

	Cd or its compounds	Pb or its compounds	Cu or its compounds	Hg or its compounds	Cr ⁶⁺ or its compounds
Leaching criteria	0.3	3	3	0.005	1.5
Leaching result	15.5	14.1	0.4	0.02	0.04

에서는 공극율이 중요한 인자일 수 있으므로 비중별으로 측정한 비중과 압밀시험으로 구한 겉보기 비중으로 압착시의 공극율을 계산하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 0 kPa에서의 공극율은 자유낙하 충전시의 공극율이다.

비중별로 측정한 시료들의 비중은 4 g/cm^3 정도이지만, 자유낙하 충전에 의한 겉보기 비중은 대략 0.9 g/cm^3 이므로, 비중과 겉보기 비중으로 계산한 공극율은 78% 정도가 된다. 그리고 공극율이 약 78%인 분진을 0.8 kPa의 하중으로 압착하면 자유낙하시의 공극율보다 약 10% 감소한 68% 정도로 되고, 6.4 kPa로 압착하였을 때에는 공극율이 약 20% 감소된 57% 정도가 되며, 12.8 kPa의 하중으로 압착하면 공극율은 53% 정도로 된다. 즉, 약 13 kPa의 하중으로도 공극율이 25% 정도가 감소되므로 분진은 변형되기 쉬운 상태로 결합된 응집체라고 할 수 있다.

제강분진은 폐기물 관계법규에 규정된 특정 유해 폐기물이고, Table 1의 성분 분석표에서 보이는 바와 같이 중금속들을 함유하므로, 안정화되지 않은 분진을 매립한다면 다양한 중금속 유출을 예상할 수 있다. 따라서 전기로에서 배출된 제강분진을 폐기물 처리공정 시험방법에 따라 용출시험으로서 용출액에 용해된 중금속의 농도와 폐기물 처리공정의 용출시험 기준치를 Table 4에서 비교하였다.

표에서 보는 바와 같이, 분진을 6시간 용출시켰을 때에 유해산업폐기물의 판정기준이 되는 용출시험 기준치를 초과하는 중금속은 Cd²⁺, Pb²⁺ 및 Hg²⁺ 이었으므로, I사 분진을 매립하기 위해서는 이들의 안정화 처리가 반드시 필요하다고 할 수 있겠다.

4. 결 론

전기로 제강업체인 I사에서 발생된 제강분진의 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- I사에서 발생된 제강분진은 대부분이 구형(球形)이고, 서브 마이크론에서 수십 마이크론에 이르는 다양한 크기의 입자들이 서로 응집된 상태이며, 철분은 굵은 입자에 아연은 작은 입자에 주로 놓침되며, 결정질로는 magnetite(Fe_3O_4), franklinite(ZnFe_2O_4), zincite(ZnO) 등이 검출된다.

2. 제강분진을 습식으로 체가름하였을 때 +200 mesh의 입단은 1.5% 정도이고 magnetite와 소량의 quartz를 함유한다. 200~500 mesh는 약 6.3%이며 magnetite가 주성분이고 소량의 quartz와 franklinite가 혼재한다. 그리고 분진의 약 82%를 차지하는 -500 mesh는 주로 franklinite와 zincite이었지만 소량의 magnetite도 존한다.

3. 3,000 gauss에서 습식으로 자력선별을 하였을 때에 강자성체(concentrate)는 12.8%이고 주구성 화합물은 magnetite이며 Median경은 약 $45 \mu\text{m}$ 였고, 세척하는 과정에서 떨어진 산물(middling)은 54.3%였고 franklinite, magnetite 및 zincite가 혼재하였다. 그리고 비자성체(tailing)는 15.9%였고 franklinite와 zincite 등의 결정이 공존하며 Median경은 $1.4 \mu\text{m}$ 정도였다.

4. 비중별로 측정한 제강분진의 비중은 4 g/cm^3 정도이고 자유낙하로 충전하였을 때의 겉보기 비중은 약 0.9 g/cm^3 였다. 그리고 비중과 겉보기 비중으로 계산한 자유낙하시의 공극율은 약 78%였으나, 0.8 kPa의 하중을 가했을 때에는 68%로 되고, 약 13 kPa의 하중으로 압착하면 공극율은 53%로 되었다.

5. I사의 전기로 제강분진을 폐기물 처리공정 시험방법에 따라 용출시켰을 때에 허용 기준치를 초과하는 중금속은 카드뮴, 납 및 수은 등이었다.

후 기

본 연구는 1996년도 인하대학교의 교내 연구비 지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 한국철강신문사 : “부록”, 기초철강지식, p. 262, 한국철강신문사, (1996).
- 김삼권 외 : “항목별 시험방법”, 폐기물처리공정 시험방법 해설, p. 156, 동화기술, (1995).
- Min-Shing Tsai : “Recovery of Mn-Zn ferrite powder from electric arc furnace steelmaking dusts”, Resources Recycling, 4(2), 5-14 (1995).