

용융환원법에 의한 LD 제강 slag로부터 V의 회수(I)

朴 賢 緒

全州大學校 環境科學科

The Recovery of Valuable Metals from LD-Slag by Smelting Reduction

Hyun-Seo Park

Dept. of Environmental Science and Technology, Jeonju University

요 약

LD제강슬래그에 함유된 바나듐 회수를 위한 기초실험 결과로써 용융환원시 염기도 최적 염기도 및 환원효율의 증가를 위하여 SiO₂, MgO, Al₂O₃을 첨가 하였다. 이에 따라 염기도 1, 2에서 Al₂O₃의 첨가에 따라 바나듐의 환원율이 증가함이 확인되었다.

주요어: LD제강슬래그, 용융환원, 염기도

Abstract

Smelting reduction technique in arc furnace was applied for the recovery of valuable metal such as V from LD slag. In the present study, the parameters for increasing the reduction rate and the reduction efficiency were selected by changing the oxide additives, melting temperature and basicity. The optimum condition for LD-slag reduction was achieved by Al₂O₃ addition. The reduction ratio of V was increased in increasing the basicity.

Key word: Smelting, Reduction, Slag, Basicity

1. 서 론

현재 제련공정에서는 많은 폐기물이 발생하며 이들 폐기물의 일부는 재이용 되거나 건축, 토목 등의 자재로 사용되나 일부는 특정폐기물로 폐기되고 있는 실정이다. 그러나 이와 같은 폐기물은 높은 처리비용으로 인하여 폐기되는 양의 최소화가 요구되고 있을 뿐만 아니라 환경보호 측면에서뿐만 아니라 자원의 재활용이라는 경제적 측면에서 이들이 지니고 있는 유가금속을 가능한한 재회수 내지는 재활용하는 노력이 필요하다.

제강과정중에 발생하는 LD 전로 슬래그는 무엇보다도 V₂O₅, Cr₂O₃, MnO, FeO, P₂O₅, CaO와 MgO 등의 유가금속성분을 함유하고 있으며 약 100kg/t-steel이

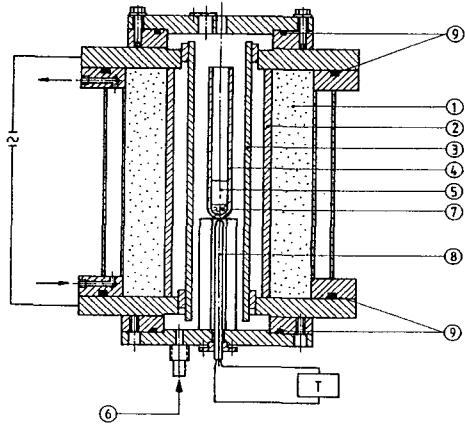
발생하고 있다. 철강산업계에서는 이러한 막대한 양의 슬래그를 처리하여 함유된 유가금속을 회수하려고 노력하고 있다.^{1~8)}

제강 슬래그중에 포함된 V은 주로 고로에서 사용된 광석으로부터 유래하며, 선철을 통하여 전로 슬래그로 약 2.5% V₂O₅로 부화된다.^{9,10,11)} 이러한 LD 전로 슬래그로부터 V을 회수하는데 용융환원을 통한 방법이 가장 적절한 처리법으로 생각되며 이때 발생하는 슬래그는 중금속이 없는 자연석과 같은 무해 슬래그가 될 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 LD 전로 슬래그로부터 유가금속의 회수방법중 용융 환원법을 이용하였으며 용융조건에 대한 염기도 변화, 첨가 산화물의 영향 및 용융온도에 대한 환원 거동을 탐안료를 이용하여 연구 조사하였다.

* 2002년 11월 7일 접수, 2003년 3월 15일 수리

* E-mail: hnsepark@unitel.co.kr



- ① insulator ② insulator tube ③ graphite tube
④ crucible ⑤ slag ⑥ injection port (N₂)
⑦ metal ⑧ thermocouple ⑨ sealed tube

Fig. 1. Experimental apparatus.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치

폐기물 중에 함유되어 있는 유기금속인 V의 회수를 위한 용융 기초실험은 탐만로를 이용하였다. 이때, 사용된 설비인 탐만로를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 탐만로에는 온도를 연속적으로 측정할 수 있도록 반응로 하부에 Pt-Pt.Rh 열전대를 부착하였다. 발열체는 흑연으로써 외경 90 mm, 내경 72 mm, 길이 300 mm로 구성하였으며, 이때 사용 전력은 2.5 kw이었다.

용융중 탄소발열체의 산화를 방지하기 위하여 N₂를 계속적으로 공급하였다. 실험용 도가니는 흑연도가니로써 내경 50 mm, 길이는 250 mm인 것을 사용하였으며, 이때 사용된 시료량은 300 g으로 하였다.

2.2. 실험 방법

유기금속함유 폐기물로부터 용융 환원기술을 이용하여 V를 회수하기 위한 실험은 다음과 같이 수행하였다. 준비된 시료를 흑연도가니에 일정량 첨가한 후 용융로에 장착시키고 N₂를 취입한 상태에서 전원을 연결하였다. 이때 사용된 산업폐기물은 독일 듀스브르크 제철소의 제강과정에서 발생하는 V함유 LD 전로 슬래그이며 성분 조성과 실험조건은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

실험조건은 용융온도를 1,500±5°C로 일정하게 유지

Table 1. Chemical composition of V-containing slag.

Oxide	LD-slag
T.Fe	32.4
Cr ₂ O ₃	0.3
V ₂ O ₅	2.4
TiO ₂	1.2
MnO	2.4
P ₂ O ₅	2.5
CaO	50
SiO ₂	8.2
MgO	2.8
Al ₂ O ₃	1.8
Na ₂ O	-

한 상태에서 실시하였으며, 시료는 성분분석에서 얻어진 분석값을 기준으로 하여 염기도(%CaO/%SiO₂)를 기준으로 SiO₂(95%이상), Al₂O₃(95%이상), MgO(95%이상), V₂O₅(95%이상)를 첨가하여 조정하였다.

실험중 용융 슬래그의 성분변화를 조사하기 위하여 흑연봉을 이용하여 상부에서 5분 간격으로 채취하여 습식분석을 하였다.

실험시간은 용융온도가 1,500°C에 도달한 시점을 기준으로 30분으로 하였으며, 실험 완료 후 Cu주형을 이용하여 용융 슬래그와 얻어진 금속을 공냉하여 채취 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염기도와 첨가물 변화에 따른 환원 거동

용선중에 함유된 V은 LD 산소제강과정에서 대부분 슬래그중에 V₂O₅산화물로 존재하며⁵⁾ 이와 같은 산화물을 용융 환원하기 위하여 1차적으로 염기도 변화를 고려하여 실험을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 초기 제강 슬래그의 염기도(%CaO/%SiO₂)는 3~6의 범위에 있기 때문에 이에 따른 염기도 조정을 SiO₂을 첨가하여 0.8에서 1.6까지 변화시켰으며, SiO₂의 환원을 고려하여 용융온도는 1,500°C로 하였다.

그림에서 나타난 바와 같이 초기 V의 농도(1.1%)는 반응시간이 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보였으며, 초기 10분 이내에 거의 0.2% 이하로 약 80%의 환원율을 보였으며, 20분 이후의 V농도는 거의 일정한 수치를 보였다. 또한 염기도에 따른 슬래그내 V

Table 2. Experimental condition in the tamman furnace.

Test No.	Material	Reduction time (min)	Slag weight (g)	Reduction Temp. (°C)	Basicity (%CaO/%SiO ₂)
T ₁ ~T ₆ T ₁₆ ~T ₁₉ T ₂₄ ~T ₂₅ T ₂₈ ~T ₂₉	LD/SiO ₂	30	300	1,500±5	0.8~1.6
T ₂₉	LD/SiO ₂	30	300	1,400~1,600	1.2
TS ₁ , TS ₇	LD/SiO ₂	30	300	1,500±5	1.4
T ₇ ~T ₁₁ T ₂₀ ~T ₂₃ T ₂₆ ~T ₂₇ T ₃₀ ~T ₃₂	LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30	300	1,500±5	1.01.4
T ₃₂	LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30	300	1,400~1,600	1.2
TS ₃	LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30	300	1,500±5	1.4
T ₁₂ ~T ₁₅	LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /MgO	30	300	1,500±5	1.2~1.4
T ₁₅	LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /MgO	30	300	1,400, 1,600	1.2
TS ₄ ~TS ₆	LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /MgO	30	300	1,500±5	1.4
TS ₇	LD/SiO ₂ /MgO	30	300	1,500±5	1.2
T ₃₃	LD/SiO ₂ /MgO	30	300	1,400~1,600	1.2

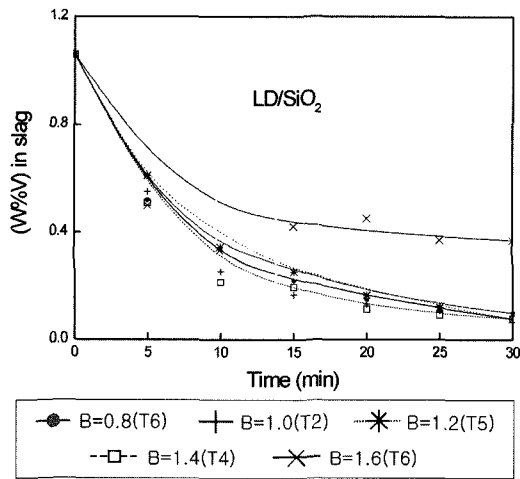


Fig. 2. Result of reduction of LD slag by 1,500°C and several experimental condition.

의 농도변화는 염기도 0.8과 1.4 사이에서는 큰 차이를 보이지 않았으나, 염기도 1.6에서는 슬래그중의 V의 농도는 0.4%로 높게 나타났다. 이와 같은 원인은 LD 전로 슬래그중에 함유된 FeO와 MnO와 같은 산화물이 환원과 동시에 상대적으로 전로 슬래그의 용점이 증가하기 때문에 환원후 용융이 염기도 1.6 이상에서는 되지 않기 때문으로 사료된다.

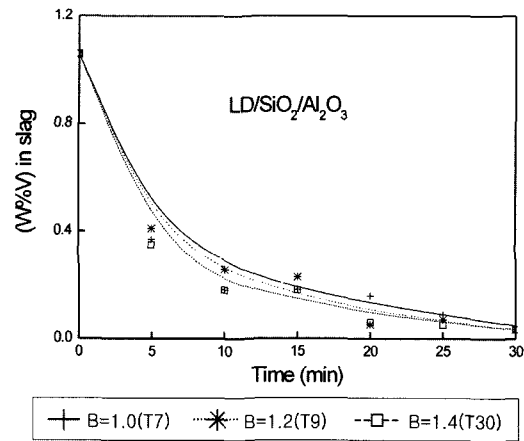


Fig. 3. Result of reduction of LD slag by 1,500°C and several experimental condition.

LD 전로 슬래그의 경우 슬래그중에 자유 산소 이온 농도가 높기 때문에 초기에 슬래그중에 존재하는 V는 V₂O₅로 존재 할 것으로 사료되나 환원이 진행됨에 따라 염기성 산화물이 VO로 변할 것으로 사료되며, 또한 이와 같은 염기성 산화물의 환원은 염기도가 상대적으로 증가할수록 유리할 것으로 사료된다. 염기도 변화에서 측정된 결과를 기본으로 염기도를 1.0, 1.2, 1.4의 변화에 Al₂O₃을 10%까지 첨가하여 슬래그중에 V의 환

원거동을 조사한 결과를 각각 Fig. 3 에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 동일 염기도에서 V의 환원에 미치는 Al₂O₃의 첨가효과는 크게 나타났으며, 용융 5분에서 약 70%의 환원 효과가 나타났다.

염기도를 1.2, 1.4을 기준으로 하여 Al₂O₃=10%에서 MgO를 6%로 기준으로 첨가시킨 경우 슬래그중에 V의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 MgO첨가의 효과는 거의 없었으며 용융시간 30분을 기준으로 하였을 경우 농도변화는 Al₂O₃ 첨가와 거의 동일함을 알 수 있었다.

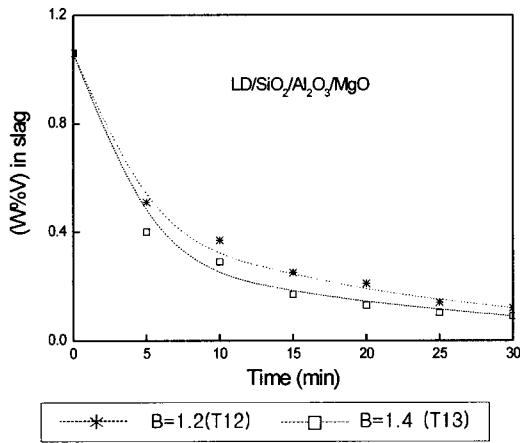


Fig. 4. Result of reduction of LD slag by 1,500°C and several experimental condition.

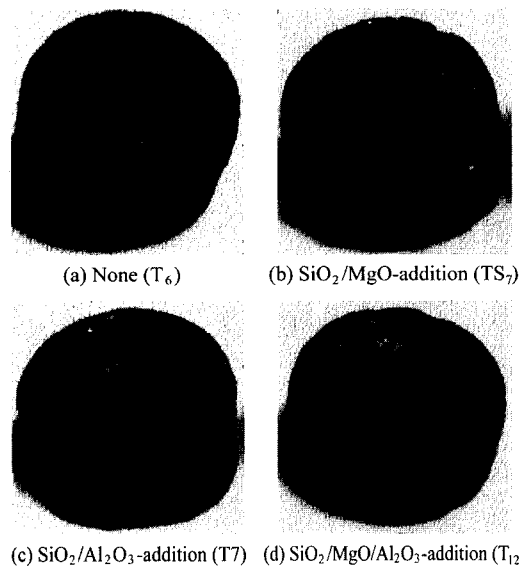


Fig. 5. Photographs of melted slag by several additions (metal parts excepted).

Fig. 5는 염기도 1.2을 기준으로 실험에서 얻어진 슬래그 사진을 나타낸 것이다. 환원 후 형성된 금속성분과 슬래그와의 분리도 중요한 함수이며, 슬래그층에서 환원 형성된 금속입자가 슬래그층을 통하여 하부로 축적되는데에는 슬래그의 물리적 특성이 중요한 역할을 한다.

Fig. 5(d)에 나타난 바와 같이 MgO와 Al₂O₃을 동시에 첨가한 경우가 환원 후 금속과 슬래그의 분리가 가장 용이한 것으로 나타났으며, Fig. 5(b), (c)에서 MgO 또는 Al₂O₃만을 단독 첨가한 경우는 슬래그로부터 금속입자가 분리되지 못하고 남아 있는 현상을 보였다.

Fig. 6은 환원과정 중에 온도를 낮추어 공냉시킨후 슬래그내의 금속의 거동을 SEM으로 측정한 사진이다. 이때 용융온도는 1,500°C, 염기도는 1.2, 반응시간 30분으로 고정하였다. 사진에 나타난 바와 같이 흑연도가 나 계면에서 환원반응이 활발히 진행되어 환원으로 형성된 금속층이 길게 하부쪽으로 형성되는 현상이 나타났다.

Fig. 7은 RFA 분석을 나타낸 것이다.

슬래그 중심부와 금속층의 분석에서 나타난 바와 같이 금속층에는 주로 V, Cr, Ti, Fe, Mn이 검출되었고, 슬래그층에는 Ca, Si, Al, Mg, Ti, Mn 등이 검출되었다. 이와 같이 슬래그중에 V의 환원공정에서 중요한 변수는 환원된 금속이 슬래그로부터 분리되는 것이 용융 환원공정에서 금속을 회수하는 중요 인자로 사료된다. 또한 이와 같은 슬래그내 금속이 완전히 분리하기 위해서는 충분한 용융시간이 필요할 것으로 사료된다.

3.2. V의 환원에 미치는 염기도 평가

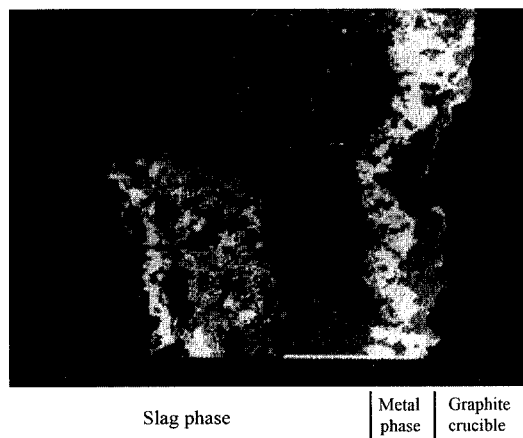


Fig. 6. SEM photograph for boundary of slag / metal (T13)

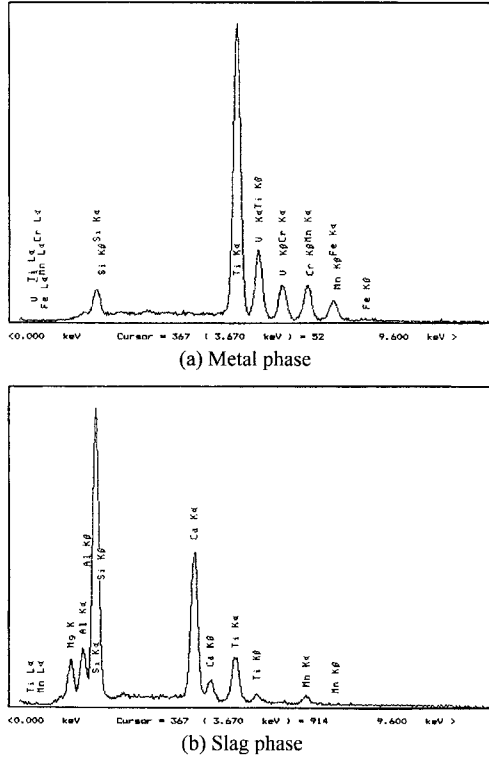


Fig. 7. RFA-Analysis (SEM).

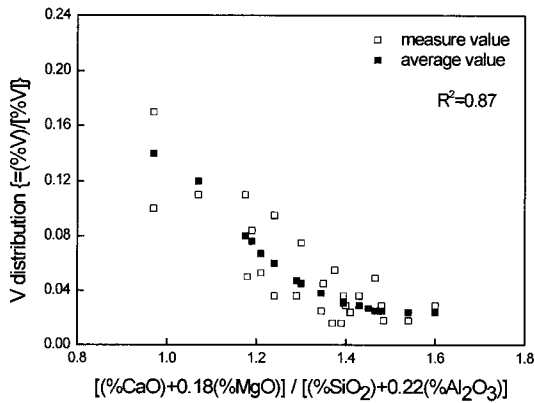


Fig. 8. V distribution ratio between metal and slag.

Fig. 8은 LD 전로 슬래그중 V의 환원에 미치는 각 산화물의 영향을 분석한 결과이다. 여기에서 □는 측정값이고 ■은 측정값을 회귀분석을 통한 평균값을 나타낸 것이다.

그림에 나타난 바와 같이 슬래그중에 V의 농도는 염기도가 0.8~1.6범위에서 염기도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며 거의 염기도가 1.4정도에서 최소의 값

을 나타냈다.

이때 슬래그중 MgO와 Al₂O₃에 미치는 영향은 다음 염기도 식으로 표현 가능하였으며, 이때 R₂값은 0.87이다.

$$\text{염기성} = \frac{(\%CaO)+0.18(\%MgO)}{(\%SiO_2)+0.22(\%Al_2O_3)} \quad (1)$$

식(1)에서 평가한 염기도에서 상대적으로 V의 환원에 미치는 MgO와 Al₂O₃의 영향의 CaO와 SiO₂에 비하여 낮은 것으로 나타났다. 따라서 용융 환원과정 중에서 내화물은 염기성이 유리할 것으로 사료된다.

3.3. V의 환원에 미치는 용융온도와 첨가물의 영향

전로 슬래그로부터 V와 Cr의 환원에 미치는 용융온도와 첨가물의 영향을 염기도가 1.2로 고정된 상태에서의 환원율을 Table 3에 나타내었다.

이때 환원율의 계산은 다음식을 이용하였다.

$$R(\%) = \frac{[(VO\%)_i \times W_{s,i}] - [(VO\%)_t \times W_{s,t}]}{[(VO\%)_i \times W_{s,i}]} \times 100 \quad (2)$$

여기서 (%VO)_i : 장입물의 초기농도(%)

(%VO)_t : 용융시간 t에서의 농도(%)

W_{s, i} : 초기 슬래그 장입 중량(g)

W_{s, t} : 용융시간 t에서의 슬래그 중량(g)

(2)식에서 환원시간이 진행됨에 따라 LD 전로 슬래그 성분중에 V외에도 Cr, Fe, P, Mn도 거의 동시에 환원되기 때문에 이에 따른 슬래그량 측정(W_{s,t})은 다음식을 이용하여 계산하였다.

이때 전로 슬래그내에 존재하는 산화물은 각각 VO, CrO, FeO, MnO, P₂O₅로 존재하는 것으로 하여 계산하였다.

$$W^{VO} = \{(\%VO)_o - (\%VO)_t\} \times W_s / 1 - (\%VO)_t \quad (3)$$

$$W^{FeO} = \{(\%FeO)_o - (\%FeO)_t\} \times W_s / 1 - (\%FeO)_t \quad (4)$$

$$W^{MnO} = \{(\%MnO)_o - (\%MnO)_t\} \times W_s / 1 - (\%MnO)_t \quad (5)$$

$$W^{CrO} = \{(\%CrO)_o - (\%CrO)_t\} \times W_s / 1 - (\%CrO)_t \quad (6)$$

$$W^{P_2O_5} = \{(\%P_2O_5)_o - (\%P_2O_5)_t\} \times W_s / 1 - (\%P_2O_5)_t \quad (7)$$

$$W^{sampling} = \text{측정} \quad (8)$$

$$W_{s,t} = W_{s,o} - \{(3)+(4)+(5)+(6)+(7)+(8)\} \quad (9)$$

(9)식으로부터 계산된 V, Fe의 환원율을 Table 3 (a), (b)에 나타내었다.

Table 3(a)에서 V의 환원율은 LD전로 슬래그에 SiO₂와 SiO₂/MgO를 첨가하여 환원한 경우에는

Table 3-(a). Reduction degree for the Fe from LD-slag. (%)

Material	Temperature (°)				
	1,400	1,450	1,500	1,550	1,600
LD/SiO ₂ (T ₂₉)	-	-	50	59.4	82.06
LD/SiO ₂ /MgO (T ₃₃)	-	-	67.4	71	83.5
LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (T ₃₂)	54	60	70.1	83.5	86.9
LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /MgO (T ₁₅)	58	61	70.4	74	82.8

Table 3-(b). Reduction degree for the Fe from LD-slag. (%)

Material	Temperature (°)				
	1,400	1,450	1,500	1,550	1,600
LD/SiO ₂ (T ₂₉)	-	-	47.7	78.4	79.3
LD/SiO ₂ /MgO (T ₃₃)	-	-	73.8	77.5	93.2
LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (T ₃₂)	42.3	-	77.5	87	89.4
LD/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /MgO (T ₁₅)	41.2	-	80.3	89.4	90

1,500°C부터 환원이 진행되었으며, LD전로 슬래그에 SiO₂/Al₂O₃와 SiO₂/Al₂O/MgO를 첨가한 경우에는 1,400°C부터 환원이 진행되는 것으로 나타났다.

염기도가 일정한 상태에서 V의 환원은 MgO 보다는 Al₂O₃의 첨가가 효과적인 것으로 나타났으며, 환원 온도의 경우 1,500°C, 1,550°C에서는 Al₂O₃의 첨가에 의해서 V의 환원율이 증가하였으나, 1,600°C에서는 거의 비슷한 V의 환원율이 얻어졌다.

Table 3(b)는 Fe의 환원율을 첨가물과 온도에 따라서 나타낸 것이다. V과 Cr의 환원과정에서 환원속도에 크게 영향을 주는 인자중의 하나가 금속층의 존재와 관계가 있는 것으로 보고되고 있다. "T. Shimoo"의 결과에 의하면^{12,13,14} V의 환원에서 금속층이 존재할 경우 금속층이 없는 경우에 비교하여 반응속도가 3~30배까지 증가하는 것으로 나타났다.

따라서 본 실험에서도 Fe의 환원율을 검토하였으며 검토결과 V의 환원과 거의 비슷한 양상으로 나타났다. Table 3(b)에 나타난바와 같이 1,500°C와 1,550°C에서는 MgO 첨가보다 Al₂O₃의 첨가에서 환원율이 증가하였고 1,600°C에서는 첨가물의 영향은 크지 않음을 보였다.

4. 결 론

실험로를 이용하여 V 함유 LD전로 슬래그중에 함유된 V의 환원거동을 염기도와 용융온도에 따라 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전로 슬래그내 V의 환원은 염기도 0.4에서 1.4범위에서는 크게 영향이 나타나지 않았으나, 염기도 1.6에서는 같은 환원시간에서 크게 감소하였다.
2. 슬래그내 V의 농도는 환원반응시간에 따라 감소하였으며, 30분에서 약 0.1%이하까지 낮아졌다.
3. V의 환원에서 염기도를

$$B = \frac{(\%CaO) + 0.18(\%MgO)}{(\%SiO_2) + 0.22(\%Al_2O_3)}$$

로 하였을 경우, R² 값은 0.87로 나타났다.

4. V의 환원에서 환원된 금속을 슬래그로부터 분리하는 경우 거시적으로 일정 염기도에서 Al₂O₃와 MgO를 동시에 첨가한 경우가 유리하였다.

5. 온도에 따른 V의 환원율은 염기도 1.2에서 MgO만 첨가할 경우 1,500°C이상에서, Al₂O₃, MgO 첨가의 경우 1,400°C부터 환원이 진행됨을 알 수 있었다.

6. 첨가물의 영향은 1,600°C에서는 거의 V의 환원에 영향을 보이지 않았으며, 이때 환원율은 약 82%였다.

참고문헌

1. Durrer, R. and Volkert, G., Die Metallurgie der Ferrolegierungen, Springer-Verlag Berlin S. 333-388 (1953).
2. Heil, J., Schemlzreduktion Handelsüblicher Titanaschlacken im Großlabor GLBO und anschließend Chlorierung der Reduktionsprodukte in einem Wirbelschichtreaktor

tor, Dissertation RWTH Aachen 1990

3. "The Economics of Vanadium Sixth Edition" Roskill Information Services Ltd, (1987)
4. Volkert, G. and Frank, K. D., Metallurgie der Ferrolegierung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1972)
5. Harr, A., Die Gewinnung hochprozentiger Vanadinschlacke im Thomaskonverter. Stahl und Eisen, 19(Oct), S. 1145-1154 (1939).
6. Eljutin, W. P., Pawlow, J. and Lewin, B. E., Ferrolegierung (Die Elektrometallurgie). VEB Verlag Technik Berlin, S. 288-318 (1953).
7. Zieler, H., Die Gewinnung von Vanadin aus Deutschen Rohstoffen. Stahl und Eisen, 28(Juli), S. 749-756 (1938).
8. Rohmann, B., Vanadium in South Africa, J. S. Afr. Inst. Min. Metall., 85(5), S.146-150 (1985).
9. Naeser, G. and Ritter, E., Bodenreaktionsverfahren zur Herstellung von Vanadinschlacke. Stahl und Eisen, 12 (Marz), S. 217-222 (1942).
10. Dunkel, T., Das Seth-Verfahren zur Gewinnung von Vanadin aus vanadinhaltigem Roheisen. Stahl und Eisen, 19 (Mai), S. 839-841 (1927).
11. Bading, W., Die Entwicklung des basischen Windrischverfahrens, Stahl und Eisen, 24(April), S. 137-149 (1947).

12. Shimoo and Sakai, Y., Mechanism of Smelting Reduction of Cr₂O₃ Particles by Solid Carbon., J. Japan Inst. Metals 53(9), S. 898-905(1989)
13. Shimoo et al., Rate of Reduction of Chromium Oxide in Silicate Slag by Solid Carbon., J. Japan Inst. Metals 50(9), S. 811-817 (1986).
14. Shimoo et al., Rate of Reduction of Chromium Oxide in Aluminate Slag by Solid Carbon., J. Japan Inst. Metals 50 (2), S. 168-175 (1986).



朴賢緒

- 1987년 POSCO 기술연구소
- 1992년 독일 Aachen 공대 박사
- 2000년 삼성중공업 중앙연구소 센터장
- 현재 전주대학교 환경과학과 교수

학회지 광고게재 안내

격월로 연간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.