

(사)한국자원리싸이클링학회

1996년도

**정기총회 및 추계학술 발표회**

**진행표**

**일 시 : 1996년 11월 15일 (금요일)**

**장 소 : 인하대학교 본관 지계층 강당**

# 電氣爐 슬래그에서 有用成分의 分離

A study on the separation of the useful material from E.A.F. slag.

玄鐘泳, 金亨錫, 申康浩, 趙東星

仁荷大學校 資原工學科

인천제철에서 발생하는 슬래그의 총량중에서 8%정도는 지금으로 회수되고, 15%정도는 입자의 크기가 40~100mm이며 이것은 도로용 노반재로 사용되며, 나머지 75%정도는 입자의 크기가 40mm이하이고 주로 매립용으로 폐기되고 있다.

슬래그 중에는 자석에 의하여 끌리는 성질, 즉 자성을 가지는 물질과 자성이 거의 없는 물질이 혼재되어 있다. 그러므로 자성의 유무를 이용하면 자성의 세기가 다른 물질들을 분리할 수 있다. 따라서 자성을 가진 정도에 따라 지금과 다른 슬래그 성분의 분리가 가능하다.

본 실험에서는 매립용으로 폐기되는 슬래그에서 유용성분인 지금의 회수 가능성을 알아보기 위하여 자력선별을 실시하였고, 지금을 제외한 철성분의 결정질로써의 존재상태를 확인하기 위하여 XRD분석을 실시하였다.

<<입도분석 (총량 : 59,493.2g)>>

# 시료제조 : 40mm 이하의 매립용으로 폐기되는 슬래그를 실험실용 jaw crusher로 출광구의 크기를 적절히 조절하여 모든 시료를 -4mesh로 만들려고 2회 파쇄하였다. 그러나 슬래그중에는 파쇄되지 않는 지금(철)이 존재하기 때문에 모든 시료를 -4mesh로 만들수는 없었다. 이때 파쇄가 되지 않는 지금의 최대입경은 30mm정도 었다. 그리고 작은 크기의 지금들은 압쇄에 의하여 원래의 상태로 존재하지 못하고 눌러 편평한 형태로 변형되었다.

Table 1. 입도분석

+4 mesh	+6 mesh	+8 mesh	+14 mesh	+35 mesh	+48 mesh	+100 mesh	+150 mesh	+200 mesh	-200 mesh
852.6g	5603.7g	6556.0g	13890.9g	12463.1g	3683.9g	5689.5g	1790.3g	4063.4g	4599.4g
1.5%	9.5%	11.1%	23.5%	21.1%	6.2%	9.6%	3%	6.9%	7.8%

Table 1은 60kg정도의 시료를 파쇄한 후 표준체로서 입도분석을 실시한 결과이다. 파쇄된 슬래그에서 육안으로 지금과 슬래그의 판별이 가능한 48mesh 이상의 슬래그량은 전체시료량의 73%정도였다. 입도분석에서 육안으로 지금과 슬래그의 구별이 가능한 입도인 +48mesh 까지의 시료를 영구자석을 이용하여 건식으로 자력선별을 실시하였다.

그리고 1500G의 영구자석으로 200mesh 이하의 시료를 습식으로 자력선별을 실시하여 회수된 산물의 X선 회절 분석을 실시 하였다. X선 회절 분석의 이점은 그 시료의 성분이 화학원소로써가 아니라 시료중의 실제로 존재하는 물질 그자체를 알아보는데 있다. 습식 자선을 하여 회수된 정광 중광 광미의 시료들을 XRD분석을 실시하여 슬래그내에 결정질로 존재할 수 있는 물질을 조사하였다.

<<자력선별>>

Table 2. 각 입도에서 지금의 회수량 및 회수율

	+4	+6	+8	+14	+35	+48
총 시료량(g)	852.6	5603.7	6556.0	13890.9	12463.1	3683.9
자선 시료량(g)	852.6	95.4	161.8	106.8	136.1	107.5
자선정광량(g)	442.3	4.7	5.7	2.7	3.2	2.2
지금의 회수율(%)	51.9	4.9	3.5	2.5	2.4	2.0
지금의 예상 회수량(g)	442.3	274.6	299.5	347.3	299.1	73.7

강자성체인 철(100)을 제외한 광물중에서 상대적 자성치가 가장 강한 산출지가 알려지지 않은 magnetite(48)와 상대적인 자성의 세기를 비교하면 철의 경우가 magnetite의 2배 정도 강하다. 그리고 자성이 강한 광물일수록 자석에 끌리기 쉽다. 그러므로 슬래그중에서 지금의 경우가 가장 작은 자장의 강도로 회수 할수 있을 것이다. 따라서 104Gauss의 영구자석을 이용하여 각 입도에서 지금을 회수 하였다.

Table 2는 각각의 입도에서 104G의 영구자석으로 회수된 지금의 양과 회수율을 나타낸 것이다. 건식으로 자선을 실시한 결과, 메립용으로 폐기되는 슬래그 중에서 지금의 회수율은 +4mesh의 경우 52%정도였다. 그러나 나머지 입도의 시료에서 지금의 회수율은 비교적 적은 2 ~ 5%였다. Table 2에서 알 수 있듯이 48mesh까지의 시료량 중에서 +4mesh가 차지하는 비율은 2%정도이지만, 지금의 회수율은 25%정도로 상당히 높음을 알 수 있다. 그리고 +48mesh까지에서 회수된 지금의 양은 1.7kg정도로 건식자선을 실시한 시료인 +48mesh의 시료량의 3%정도였다. 그리고 전체 시료량 중에서 48mesh이하의 시료중에 존재하는 철성분을 회수하지 않는다고 하여도 2.8%정도의 지금을 회수할 수 있을 것이다. 그러므로 메립용으로 폐기되는 34만 5천톤 정도의 슬래그에서 1만톤 정도의 지금을 회수할 수 있을 것이다. 따라서 기존의 철의 회수율이 38%에서 10% 향상된 48%까지 향상시킬 수 있을 것이다(지금의 회수량은 3만 6천 8백톤정도이지만 메립용으로 폐기되는 슬래그에서 만톤정도의 지금을 더 회수할 수 있으므로 4만 8천 6백톤정도의 지금의 회수가 가능하다. 따라서 현재 도로의 노반재로 사용되고 있는 슬래그중에 다량의 철이 함유되어 있음을 알 수 있다. 그리고 도로의 노반재로 사용되는 슬래그를 파쇄할 때에는 지금을 많이 함유하고 있으므로 압쇄를 이용하는 방식보다는 충격을 이용하는 방식의 파쇄기를 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 특히 +4mesh이상의 경우 시료량중의 지금의 회수율이 52%정도로 다른 입도의 경우보다 상당히 높은 회수율을 보였다. 그리고 104 Gauss 정도의 자장에 의하여 육안으로 관찰되는 지금의 대부분을 회수할 수 있었다. 또한 시료입자의 크기가 작아질수록 지금의 회수되는 양은 조금씩 줄어들지만 입자의 크기가 큰 경우의 회수율이 약간 증가하는 양상을 보인다. 그리고 이것은 hematite와 ilmenite를 시료로 하여 고구배 자선을 하였을 때 입자의 크기가 커짐에 따라 회수율이 증가하는 것과 비슷한 양상을 보인다고 할 수 있다(pp 288 Fig.12-25 M.P 참조). 그리고 회수된 지금은 입도가 30mm이하이므로 전기로에서 원료로 재투입하려면 펠레타이징을 하여야 할 필요가 있다.

@ XRD 분석 : 자력선별로 회수된 각각의 시료를 XRD분석을 이용하여 회수된 물질의 상태를 파악하여 이를 비교 분석하였다. +48mesh이상의 시료에서 XRD분석 결과 +35, +48mesh의 경우 137G로 회수된 슬래그의 경우 결정질의 Pattern이 매우 낮음을 알 수 있다. 그러나 나머지 회수된 산물의 경우 결정성을 나타내는 X선 회절 pattern이 비교적 잘 나타난다.

파쇄된 시료중에서 200mesh 이하로 분쇄한 시료를 영구자석(1500Gauss)으로 습식으로 자력선별을 하였을 때 정광을 구성하는 결정성의 물질은 주로 상자성을 가지는 Wuestite(FeO) syn., Magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) syn., Magnesioferrite(MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) syn. 이었으며, 광미를 구성하는 물질은 자성이 매우 약한 Gehlenite(CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) syn. 및 Monticellite(CaMgSiO<sub>4</sub>) syn. 이었고, 중광의 경우 결정성의 물질은 Wuestite(FeO) syn., Magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) syn, Magnesioferrite(MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) syn., Gehlenite(CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) syn. 및 Monticellite (CaMgSiO<sub>4</sub>) syn.이 혼재함이 확인 되었다.

인천제철에서 발생하는 슬래그는 서냉 슬래그라고 하지만 실제로 자연상태에서 생성되는 결정이나 인위적으로 합성하여 결정을 성장시킨 경우와 비교하면 매우 급속히 냉각되었기 때문에 결정성이 발달하지 못하고, 슬래그 중에는 결정성을 가지는 물질이 비교적 적다고 생각된다.

지금입자의 크기에 따른 회수가능한 자장의 강도를 알아보기 위하여 시료를 파쇄할 때 파쇄가 되지 않는 지금 입자를 회수하여 시료로 사용하였다.

Table 3은 지금입자의 형상계수와 회수가능한 자장의 강도를 측정한 결과이다.

시료No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
장축경	30.7	31.2	24.5	19.25	16.6	16.3	14.85	13.0	10.45	10.0	7.95
단축경	22.25	17.8	19.3	16.4	16.1	12.1	11.2	12.1	10.0	6.9	7.4
두께	18.4	18.4	11.6	6.7	11.2	12.8	7.9	5.45	3.7	3.8	3.6
무게(g)	32.7	30.7	16.4	7.3	6.3	6.0	4.4	3.0	1.1	1.0	0.5
직방체 상당경	23.25	21.70	17.64	12.84	14.41	13.62	10.95	9.50	7.29	6.40	5.96
회수된 거리	36.73	39.2	32.1	33.05	33.4	29.9	35.45	29.46	31.35	31.2	33.8

압쇄된 지금의 경우 무게의 증가에 따라 형상계수인 직방체 상당경은 증가하지만, 형상계수가 증가한다고 하여도 회수되는 자장의 강도는 거의 비슷한 결과를 보인다.

# 습식처리에 의한 전기로 제강더스트의 침출 특성

이성오<sup>1)</sup>, 고인용<sup>2)</sup>, 김태동<sup>3)</sup>, 신방섭<sup>4)</sup>, 오재현<sup>5)</sup>  
전남대학교 공과대학 지원공학과<sup>1,4)</sup>,  
전북대학교 공과대학 금속공학과<sup>2)</sup>  
포항제철 기술연구소<sup>3)</sup>  
한국자원리사이클링학회 회장<sup>5)</sup>

## 1. 서 론

국내의 제련 및 제철소로부터 많은 분진 및 슬래그가 발생하고 있으며, 이러한 슬래그 및 분진은 다량의 Fe, Zn, Pb 및 Cu 등의 유가금속을 함유하고 있다. 이 중 특히 철, 아연은 습식 및 건식처리에 의해 유효자원으로 재활용이 절실히 요구되고 있다. 또한 환경오염원으로 크게 문제가 되고 있는 Pb, Cr, Zn 등은 용해되기 쉬운 상태로 상당량 함유되어 있으므로 필수적으로 재처리 과정을 통해 처리되어져야 할 것이다.

특히 전기로 제강더스트는 특정폐기물로서 아직까지 적절한 처리방법이 적용되지 못하고 다양한 타당성연구가 계속되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 더스트의 물리화학적 특성을 고찰하고 산용액에서 침출 특성을 고찰함으로써 습식처리시 유가물의 회수와 불순물의 제거에 관한 문제점을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

더스트의 산침출 특성을 조사하기 위해서 저농도의 염산과 황산을 사용하여 온도조절이 가능한 항온조에 3구 비이커를 이용 기초실험을 실시하였으며, 기초실험결과를 바탕으로 염산산세 폐액을 용매로 사용하여 반응시간, 교반속도, 반응온도, 시료량에 따른 침출특성을 조사하였다. 반응조건으로는 반응시간 5, 10, 20, 40, 60분, 반응온도 25, 50, 75, 100℃, 시료량에 따른 변화로는 L/S 25:1, 8.3:1, 5:1로 하였으며, 이때 반응시간에 따라 시료를 3ml씩 채취하여 원심분리후 회석하여 분석하였다. 용액중의 Zn, Pb의 성분분석은 AA분석기를 사용하였으며, 잔사분석은 습식분석 및 XRD분석을 실시하였다.

## 3. 실험결과

본 실험에 사용된 EAF 더스트는 18-20%의 Zn와 3.5%의 Pb, 30%의 Fe를 주성분으로 이루어져 있으며, 그중 Zn는 ZnO(ZnCl<sub>2</sub>)가 42.1%, ZnSiO<sub>4</sub>가 10.8%, ZnSO<sub>4</sub>는 0.6%, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 46.5%로 나타났다. 또한 Pb는 PbO와 PbCl<sub>2</sub>로 나타났다. 황산에 의한 침출 반응에서 ZnO(ZnCl<sub>2</sub>)는 대부분 낮은 온도, 농도에서 침출되는 결

과를 얻었으나, 46.5%를 차지하는  $ZnFe_2O_4$ 는 쉽게 용해되지 않고 1N, 100℃, 4시간 이상에 반응조건에서 침출하는 경향을 나타냈다. Pb의 경우 황산과 반응하여  $PbSO_4$ 를 형성되어 불용성인 Zinc silicate와 침출잔사로 분리될 수 있었다. 또한 염산에 의한 침출 반응에서는 비교적 낮은 염산의 농도에서 Zn가 분리되지만, 동시에 Pb, Fe가 침출되므로 용액중의 Fe의 농도가 높아짐으로서 황산에 의한 침출보다 Fe의 침출이 증가되는 현상을 나타냈다. 또한 Pb의 경우  $PbCl_2$ 로 쉽게 반응하여 용액중에 Zn와 Pb가 혼재함으로써 Zn회수에 상당한 어려움을 야기시킬 수 있다.

황산과 염산에 의한 침출결과를 바탕으로 산세공정에서 발생하는 산세폐액을 이용한 더스트의 침출반응을 검토하였다. 산세폐액의 주성분은  $Fe^{+2}$ 가 약 8%, HCl이 10%, Zn 6ppm, Pb 4ppm, pH 2.8를 나타냈다. 산세폐액 500ml에 60g의 더스트를 반응시킨 결과 상온에서  $ZnFe_2O_4$ 는외 Zinc silicate를 제외한 Zn 및 Pb 산화물은 반응시간 10분, 반응온도 25℃에서 쉽게 침출하는 결과를 얻을 수 있었다. 반응온도를 100℃로 증가할 때 10분 이내에 불용성인 silicate를 제외하고 모두 반응하였다. 따라서 Fe의 침출을 억제하고 Zn의 추출을 효과적으로 수행하기 위해 황산을 폐산에 첨가하여 25℃에서 1차 반응후 Zn와 Pb를 분리회수 하고 미반응 잔사인  $ZnFe_2O_4$ 는 폐산을 이용한 2단계 침출에서 완전 분해함으로써 Zn와 Fe를 분리회수 할 수 있는 공정을 고려할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 산세공정에서 발생하는 폐산을 이용하여 제강더스트로부터 Zn를 분리회수 하고, 폐산으로부터 산화철을 회수하는 공정에서 보다 많은 산화철을 회수할 수 있는 복합처리공정을 고려할 수 있다.

#### 참고문헌

1. M. C. Jha and W. Duyvesteyn, Recycle and Secondary Recovery of Metals, P.R.Taylor, H.Y.Sohn and N.Jarrett, Eds., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, P.A. USA, 1985, 143-157.
2. W. Duyvesteyn, US Patent, NO. 4,610,721, 9 September, 1986
3. W. Duyvesteyn, and M. C. Jha, US Patent, NO. 4,572,771, 25 February, 1986
4. W. Duyvesteyn, and M. C. Jha, US Patent, NO. 4,614,543, 30 September, 1986
5. D. B. Dreisinger, E. Peters and G. Morgan, Hydrometallurgy, Vol. 25, 1990, 137-152

# 전기로 Dust로부터 고순도 Zn정련에 관한 공정개발 연구

부산대학교 \*박재욱, 정원섭, 이대열, 신형기

## A study on the development of high purity Zn refining process in the EAF dust

Pusan Univ. J.W. PARK\*, W.S. CHUNG,  
Research Institute of Industrial Science & Technology. D.Y. LEE, H.K. SHIN

### 1. 서론

매립장소의 부족 및 자원 재활용의 측면에서 EAF공정 및 stainless steel제조 공정시 발생하는 dust중에 함유되어있는 아연을 회수할 필요가 있다. 금속아연을 얻기 위해서 Lead-Splasher에서 아연을 산화시키지 않고 회수하는 1차 정련을 거쳐게 되는데, 이 경우 회수된 아연은 약간의 불순물을 포함하고 있다. 본 연구에서는 불순물과 아연의 증기압차를 이용하여 불순물을 분리하는 휘발정련(Distillation Process)을 채택하였다. 공정의 최적 조건을 도출하기 위해 온도, 시간, 가스유량을 변수로 하여 휘발정련에 의해 회수되는 아연의 증발량, 증발속도 및 순도를 측정하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 EAF dust내에 함유되어 있는 유가금속중에 특히 휘발성이 강한 아연을 회수하는데 필요한 기초공정개발이 그 목적이므로 국내에서 발생하고 있는 전기로 분진의 화학성분들 중에서 Lead-Splasher를 통하여 1차 추출된 아연의 성분과 유사한 함량을 가진 Zn ingot을 사용하였다. 우선 적정 무게의 시편을 cutting한 다음, grinding하여 아세톤으로 세척한 후 알루미늄나도가니에 넣고, 전기로에 Ar gas를 연속적으로 흘려주면서 소정의 온도(1113, 1173, 1223, 1273K)까지 상승시켜 일정시간(10, 30, 60, 90분) 동안 유지시킨 후에 냉각시켰다. 또한 아연의 증발량에 미치는 가스유량의 영향을 살펴보기 위하여 각 온도 및 시간에 따른 가스유량(2.0, 5.0, 8.0NL/min)을 변화시켜 실험을 수행하였다.

회수된 아연의 순도측정은 수직가열장치의 상부에서 포집한 아연을 EDS로 분석하여 구하였고, 냉각시킨 후 기화되고 남은 아연의 양과 초기 아연의 양을 비교, 측정하여 아연의 증발량을 측정하였으며 이를 토대로 증발속도를 구하였다.

### 4. 실험결과 및 고찰

Scrap을 주원료로 하는 전기로 공정 및 stainless steel제조 공정에서 발생하는 분진중에 함유되어 있는 유가금속중에서 고가이며, 비교적 높은 함유량과 강한 휘발성을 지닌 아연을 회수하는데

Table 1. Conditions of Experiments (at 1atm)

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

있어 Lead-Splasher에서 1차 추출된 아연을 99.9% 이상의 고순도 아연으로 정련하기 위한 공정 개발 및 그에 따른 최적 조건의 도출을 위한 연구 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 온도가 증가하면 아연의 증발량 및 증발속도는 증가하였으나 이에 반하여 회수되는 아연의 순도는 감소하였으며 온도 1223K를 기준으로 급격한 양상으로 감소하여 기대치인 99.9% 이상의 고품위 아연을 회수하기가 어려운 것으로 나타났다.
- (2) Distillation process를 통한 고순도 아연의 정련에 있어 아연의 증발량, 증발속도 및 회수되는 아연의 순도를 고려한 결과 가장 적합한 최적 온도 영역은 1173~1223K 사이의 구간임을 알 수 있었다.
- (3) 반응시간에 따른 아연의 증발량을 측정한 결과 초기에는 시간에 따라 서서히 증가하다가 30분을 경과하면서 급격하게 증가하였으며 고온일수록 아연의 증발량에 미치는 시간의 영향이 큰 것으로 나타났다.
- (4) 증발량을 토대로 반응시간에 따른 아연의 증발속도를 측정한 결과 반응시간에 따라 감소하였으며 60분을 경과하면서 아주 미소량이 감소하거나 더 이상 감소하지 않았다.
- (5) 아연의 증발량 및 증발속도 모두 가스유량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다.

#### 4. 참고문헌

- (1) Chernyayev V.N. et al Investigation of the High Purification of Cadmium and Zinc by Distillation and Zone Refining.
- (2) Kotov E.I Preparation of High-Purity Zinc and Cadmium by Vacuum Distillation. Tr. Severo-kavazskogo gorno-metallurgicheskogo in-ta, 1951, Iss. 9. 107
- (3) Chernyayev V.N. Ershova S.A Investigation of the High Purification of Zinc. Zh prikl. khimii, 1964, 37, 2407.
- (4) Kheyfets V. Svechkfareva L.I Preparation of High-Purity Zinc by Distillation in a Stream of Inert Gas. Tr. MIIGipronikel, 1958, Iss. 3. 271



# 소결 전기집진 더스트의 재활용

포항산업과학연구원, 자원활용연구팀

이훈하\*, 김형석, 이 훈, 한기현

## Utilization of Sinter Plant Electrostatic Precipitator Dust

H.H. Lee\*, H.S. Kim, H. Lee, G.H. Han

RIST, Materials Utilization & Recycling team

### 1. 서 론

제철산업에서의 환경문제는 대규모적이고 다양한 것으로 알려져 있는데, 그 중에서도 가장 심각한 것이 대기공해라 할수 있으며, 특히 소결공장이 그 주요 발생원(약 60%)으로 알려져 있다. 세계적으로 소결원료의 미분화 추세와 제철소에서 발생하는 각종 폐기물을 소결 원료로 사용함에 따라 소결기에서 유출되는 더스트가 다량 포함되어 환경 문제가 야기되고 있다.

한편 소결 공장에서는 이러한 더스트를 방지하기 위하여 전기집진기를 사용하고 있으나, 포집된 더스트의 재활용율은 극히 낮은 편이며 대부분 매립되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 재활용율이 낮은 소결 전기집진 더스트의 자원화 방안을 제시하고자 한다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 소결 waste EP Dust의 수처리 실험

소결 waste EP Dust내의 알카리 화합물의 존재형태 및 유화물의 존재형태를 조사하기 위하여 XRD 및 ESCA 분석을 하였으며, 수세시킨 수용액을 여과시키고 농축시켜, 건조하여 얻은 분말을 XRD를 통하여 분석을 하였다. 또한 Dust를 증류수로 수세기 stirrer의 교반속도 및 수용액의 온도를 변화시키면서 Dust중의 알카리 화합물 및 유화물을 용해시키고 성분분석을 실시하여 이들 화합물의 감소량을 조사하였다.

#### 2.2 소결 waste EP Dust를 이용한 용선 탈규 실험

소형 고주파 유도용해로를 이용하여 용선을 용해시키고 온도를  $1400 \pm 20^\circ\text{C}$ 로 유지한 후 탈규제로서 소결 waste EP Dust 미분말을 50~125g/2.5kg p.i로 변화시키면서 용선 탈규 실험을 행하였다. 탈규제 투입은 SFM(Soft Feeding Method)으로 실시하였다. 탈규제 투입후 시간 경과에 따라 용선시료를 채취한 후 물에 급랭시켰다. 또한 Dust를 pellet형태로 만들어 pellet의 크기에 따른 용선 탈규량을 조사하였으며, 소결반광과 소결 waste EP Dust의 복합 탈규능을 조사하기 위하여 소결반광을 미리 분쇄하고, 이를 적정량의 소결 waste EP Dust와 혼합한 후 이를 pellet으로 만들어 상기와 같은 실험을 행하고, 급랭한 시료를 방출분광분석을 통하여 분석을 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 소결 waste EP Dust의 수처리 실험

소결 waste EP Dust에 대한 XRD 분석을 행한 결과, Dust 중의 알카리 화합물은 KCl, NaCl 등의 염화물 형태로 존재함을 확인할 수 있으며, KCl의 peak가 NaCl보다 현저하였다. 이것은 소결기의 연소대에서 일어나는 염화물의 생성반응에 있어서, 열역적으로 KCl의 생성이 NaCl보다 용이하며, 또한 NaCl에 비하여 KCl의 증기압이 높기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Dust중의 유화물의 존재 형태를 ESCA 및 XRD를 통하여 분석한 결과 대부분  $K_2SO_4$ 형태로 존재함을 알았다.

#### 3.2 소결 waste EP Dust를 이용한 용선 탈규 실험

소결 waste EP Dust분말을 탈규제로 사용하였을 때 탈규제 량이 75g/2.5kg p.i.이하인 경우에는 75g/2.5kg p.i.이상의 경우에 비하여 반응시간에 따른 탈규량에 있어서 작았다. 이는 용선중의 [Si]에 대한 탈규제 중의 산화철 양이 적기 때문으로 생각된다. 하지만 75g/2.5kg p.i.이상에는 거의 유사한 탈규량을 보였다. 한편 반응초기에는  $\Delta[Si]\%$ 가 큰 반면 반응시간이 8~10분 경과 후의 감소량은 완만한 것을 보이고 있다. 반응시간에 따른 탈규속도  $k'_{Si}$ 를 계산하면 반응초기에는 높다가 시간의 경과에 따라 감소하였다. 이는 반응초기에는 slag/metal 계면에서 탈규제중의 산화철 성분과 용선의 [Si]와의 화학반응이 탈규반응의 율속단계이며, 반응 후기에는 용선 속의 [Si]가 slag/metal 계면으로의 물질이동이 탈규반응의 율속 단계임을 나타내고 있다. 한편 탈규제의 평균 크기를 1.18~5.00mm 사이에서 탈규실험을 행한 결과,  $k'_{Si}$ 가 처음에는 조금씩 증가하다가 어느 시점에서 최대치를 보이다 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 탈규제의 평균 크기에 따른 용선과의 반응성의 차이에 기인한다고 생각된다.

한편 Dust 내에 포함된 미량의 알카리 성분에 의하여 slag의 점도를 낮출뿐만 아니라, 탄소 성분에 의하여 탈규시 발생하는 slag foaming현상의 억제 효과도 양호하였다.

### 4. 결론

소결 waste EP Dust의 물성 측정 결과, Dust내의 알카리 화합물은 NaCl 및 KCl이 대부분을 차지하고 있으며, 유화물의 존재 형태는  $K_2SO_4$ 로 존재하고 있음을 알았고, Dust를 수세함으로 인하여 알카리 화합물 및 유화물을 제거할 수 있으며, 이들이 제거된 Dust는 소결광 원료로 재활용이 가능하다.

소결 waste EP Dust 단미 및 소결반광과의 복합탈규에 의해 소결반광을 탈규제로 사용하였을 때와 유사한 탈규능을 확인하였고, 소결 waste EP Dust를 탈규제로 사용할 때 Dust중에 혼재된 알카리 및 탄소 성분에 의해 slag foaming을 억제시키는 효과도 얻을 수 있었다.

### 5. 참고문헌

- 1) 小林勝明, 美浦義明 : 鐵と鋼, 65 (1979), p. 1363.
- 2) 平田 浩, 松尾充高, 片山裕之, 石川英毅 : CAMP-ISIJ Vol.2 (1989) p.172.

# 알루미늄 드로스로부터 알루미늄의 회수에 관한 연구

울산대학교 김 용현\*, 김 홍진, 이 광학  
부경대학교 이 병우

## A study on the Recovery of Aluminum from Al Dross

Univ. of Ulsan Y.H.Kim, H.J.Kim, K.H.Lee  
Pukyong National Univ. B.W.Lee

### 1. 서론

알루미늄 드로스는 white dross, black dross 및 salt cake로 대별되며, white dross는 알루미늄 금속 함유량이 많기 때문에 알루미늄을 회수하여 재활용 되고 있으며, black dross는 염용제를 이용하여 알루미늄을 회수하며, 이의 잔재와 salt cake는 대부분 매립처리되고 있는 실정이다.

Black dross에 함유되어 있는 알루미늄을 회수하기 위한 방법으로 염화물인 NaCl/KCl의 염용제가 일반적으로 이용되고 있으며, 이 방법으로 드로스의 12~18% 정도의 알루미늄이 회수되고 있다. 그러나 최근에는 매립지 선정의 어려움, 매립비용의 상승등으로 인해 폐기해야 하는 드로스의 양을 최대한 줄이기 위하여 드로스의 재활용 기술개발에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 black dross에 함유되어 있는 알루미늄의 최대 회수율을 얻기위하여 염용제(NaCl/KCl)에 여러가지 불화물을 첨가하여 이들이 알루미늄 회수율에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

### 2. 실험방법

염용제인 NaCl/KCl을 흑연도가니에 장입하여 850℃까지 가열한후 알루미늄 드로스를 장입하여 용융시켰으며, 이때 드로스와 염용제의 비율, 반응시간 및 반응온도에 따른 알루미늄 회수율의 최적조건을 조사하였다.

이렇게 결정된 드로스와 염용제의 비율, 반응시간 및 반응온도를 기준으로 하여 NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> 및 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 양을 적절히 첨가하여, 이들 불화물이 알루미늄 회수율에 미치는 영향을 조사하였으며, 시료분석은 ICP(Inductively Coupled of Plasma)와 AA(Atomic Adsorption)를 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

드로스와 염용제의 비율이 60/40일때, 반응온도 850℃ 및 반응2시간에서 알루미늄의 회수율이 가장 높았으며, 이는 알루미늄 드로스의 완전 용해로 인한 유동성 증가와 반응표면적의 증가에 의한 반응성 향상 때문인 것으로 생각된다.

또한, 염용제에 불화불을 첨가하였을때 기본 염용제(NaCl/KCl, 50/50)를 사용한 경우보다 알루미늄의 회수율이 증가하였는데, 이는 기본 염용제만 사용한 경우보다 metal drop의 결합력과 반응성 향상 때문인 것으로 사료되며, 통상 5%이상의 불화물이 첨가되었을 경우에는 기본 염용제의 점성이 높아져 유동성의 감소로 회수율 향상에 큰 영향을 미치지 못하였다.

#### 4. 결론

알루미늄 드로스와 염용제의 함량비율이 60/40, 반응온도 850℃, 반응2시간에서 약 75.6%의 회수율을 얻을 수 있었으며, 기본 염용제(NaCl/KCl, 50/50)에 불화물첨가의 영향은 5%의 빙정식을 첨가하였을때 회수율이 83.5%로 최대치를 나타내었다.

#### 5. 참고문헌

- 1)Wayne Langel : Pat. No. US5211922, USA (1993)
- 2)I.Fujimura : The Minerals, Met. & Mater. Soc. (1993) 741
- 3)M.J.Andrews and A.M.Biddion : Pat. No. US5192359, USA (1993)
- 4)Michael Lewis : Pat. No. US5196200, USA (1993)
- 5)Thomas J. Johnston and Ray D. Peterson : The Minerals, Metals & Materials Society. (1990) 417~426

# 석탄회로부터 황산에 의한 알루미늄의 추출

중앙대학교 구현정\*, 임남웅

한국자원연구소 이재천, 윤인주, 정진기

## The Extraction of Aluminum from Fly Ash with Sulfuric Acid

Chung-Ang University H.J. Koo\*, N.W. Lim

Korea Institute of Geology, Mining, and Materials J.C. LEE, I.J. Yoon, J.K. Jeong

### 1. 서론

우리나라의 석탄회(Fly Ash) 발생량은 1994년 248만톤, 1995년 268만톤, 1996년 약 313만톤으로 매년 증가하는 추세를 보이고 있으며, 앞으로 2005년에는 그 양이 약 570만톤에 이를 것으로 추정된다.<sup>(1)</sup>

지금까지는 석탄회의 대부분을 매립에 의존하여 처리해 왔으나 최근 매립장의 부족, 분진발생, 환경문제 등으로 인해서 매립처분이 한계에 도달하게 되었다. 따라서 석탄회 재활용의 확대가 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.<sup>(2)</sup>

석탄회는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등의 성분으로 주로 구성되어 있다. 이중 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 20~30% 정도를 차지하고 있는데 이는 알루미늄의 자원이 될 수 있다. 특히 알루미늄의 자원인 bauxite의 매장량이 전무하여 알루미늄을 전량 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 석탄회로부터 알루미늄을 회수하는 것이 중요한 과제이다.<sup>(2)(3)</sup>

석탄회에 함유되어 있는 알루미늄은 질산, 황산, 염산 등과 같은 산에 의해 침출이 잘 되지 않는  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 mullite 형태로 존재한다. 또한 기존의 bayer법을 석탄회에 적용하기에는  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 너무 높다. 따라서 석탄회로부터 알루미늄을 효율적으로 회수하기 위해서는 우선 석탄회에 함유되어 있는 알루미늄의 형태를 산이나 알칼리에 가용성인 형태로 변화시키거나 F계의 추출제를 사용하여 규산염을 분해하여야 한다.<sup>(4)</sup>

본 연구에서는 국내에서 발생하고 있는 석탄회로부터 산침출법으로 알루미늄을 회수하는 기초실험을 수행하였다. 침출제로 황산을 사용하였으며 규산염을 분해하기 위한 F원으로는 국내에 널리 분포되어 있는 형석( $\text{CaF}_2$ )<sup>(6)</sup>을 이용하였다. 황산과  $\text{CaF}_2$ 의 농도, 침출시간, 침출온도 등과 같은 실험변수가 알루미늄의 추출에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 보령화력발전소에서 발생한 석탄회를 시료로 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. X-선 회절실험과 전자현미경 관찰을 통해서 석탄회의 특성을 조사하였다.

Table 1. Contents of components in Boreong fly ash

Components	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	MnO
wt(%)	65.40	21.14	3.42	1.82	1.04	0.96	0.58	0.39	0.30	0.032

침출실험은 교반기, 용축기, 온도계가 설치된 100ml 반응기를 가열멘틀에 놓고 황산,  $\text{CaF}_2$ , 석탄회를 주입하여 일정온도에서 수행하였다. 황산농도,  $\text{CaF}_2$ 농도, 침출온도, 침출시간 등을 변화시키면서 알루미늄의 추출율을 조사하였다. 침출율은 침출액과 잔사를 분석하여 측정하였으며 분석은 ICP를 이용하여 행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 석탄회의 성질

X-선 회절분석과 주사현미경을 이용한 조사결과 보령석탄회는 mullite( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )와 Quartz( $SiO_2$ ) 결정으로 구성된 cenosphere 형태의 매우 안정한 입자들이 주성분을 이루고 있는 것으로 밝혀졌다.

#### 3.2 석탄회로부터 알루미늄의 침출실험

침출시간 10시간, 교반속도 400~450rpm, 광액농도(pulp density) 5%의 조건에서 황산농도와 침출온도를 변화시키면서 알루미늄을 침출하는 실험을 행하였다. 황산농도가 증가함에 따라 알루미늄의 침출율도 증가하여 황산농도가 8N일 때 침출율이 가장 높았으며 그 이상에서는 오히려 감소하였다. 또한 반응온도가 높을수록 침출율이 높았다. 이상의 실험에서 황산에 의한 알루미늄의 침출시 산농도와 침출온도의 적정조건은 각각 8N과 106°C이었다.

Fig. 1은 위와 동일한 조건에서 1N  $CaF_2$ 를 첨가한 후 황산농도는 5N과 8N, 침출온도는 90°C와 106°C로 변화시키면서 알루미늄의 침출실험을 행한 결과를 나타낸 것이다. 반응온도가 106°C이고 황산농도가 8N 일 때 침출율 97.5%로 가장 높았다.

Fig. 2는  $CaF_2$  농도에 의한 영향을 알아보기 위해서 앞에서 얻은 적정조건에서  $CaF_2$ 의 농도를 0~1.5N로 변화시키면서 알루미늄을 침출한 결과이다.  $CaF_2$  농도가 증가할수록 침출율도 계속 증가하여 1N일 때 97.5%로 가장 높은 값을 나타냈으며, 1N 이상부터는 거의 일정하였다.

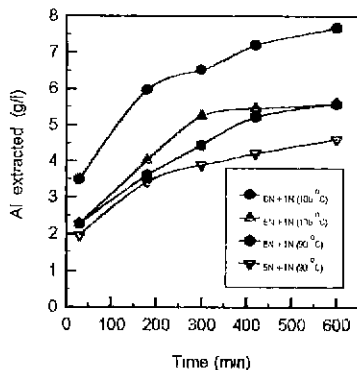


Fig. 1 Leaching concentration according to concentration of sulfuric acid and reaction time.

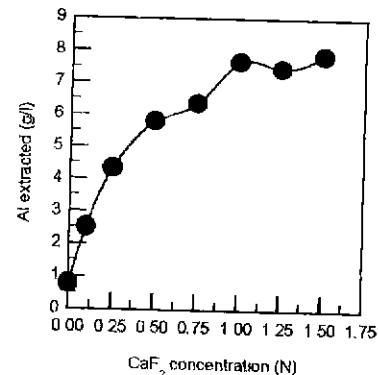


Fig. 2 Leaching concentration according to concentration of calcium fluoride

### 4. 결론

국내에서 발생하고 있는 석탄회로부터 황산에 의한 알루미늄의 침출시  $CaF_2$ 를 첨가하면 알루미늄의 침출율이 현저히 향상되었다. 침출의 최적조건은 광액농도 5%, 침출온도 106°C, 황산농도 8N,  $CaF_2$ 농도 1N, 침출시간 10시간이었으며 이 때 침출율은 97.5% 이었다.

### 5. 참고문헌

- (1) 한국전력공사, 석탄회의 처리현황과 대책, 석탄회활용 국제 워크숍, 1996
- (2) 한국자원리사이클링 학회, 자원리사이클링의 실제, 동화기술, 1994
- (3) A.D. Kelmers et al., Direct Acid Dissolution of Aluminum and other Metals from Fly Ash, 1980
- (4) P.R. Bremner et al., Aluminum Extraction From Anorthosite by Leaching with Hydrochloric acid and Fluoride, 1982
- (5) 김수진, 한국의 광물종, 민음사, 1986

# EAF Dust중 Chloride의 거동과 제거에 관하여

전북대학교 금속공학과      김영환\*, 김종학, 고인용  
R I S T                              이대열, 문석민, 신형기  
한국자원리사이클링학회      오재현

Removal and Thermal behavior of chloride in EAF Dust.

## 1. 서    론

dust중 Cl의 발생원은 고철에 포함될 수 있는 Polivinyll Chloride에 의한다. 전기로 제강 과정에서 발생하는 제강 더스트는 그 발생량이 많을 뿐 아니라 함유하는 유해금속성분이 다양하고 양도 많아 처리에 어려움이 많다. 특히 제강 더스트중 Cl의 함유량은 고철의 조건에 따라 다르고, 존재하는 형태도 또한 다르다.

더스트중 1-5wt%정도 함유되어있는 제거방법에는 일반적으로 습식법과 건식법이 있으나 여기에서는 건식 휘발법에 의한 EAF dust중 염화물의 거동과 제거에 관해 살펴본다.

## 2. 실험 방법

사용된 시료의 화학성분은 다음과 같다.

K사와 H사 시료의 화학성분은 각각 Table. 1에 나타낸다.

Table .1 content of chemical composition of K and H company dust.(weight percent)

Company	T.Zn	T.Fe	Pb	Mn	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	T.Cl	T-S	Carbon
K	21.80	27.30	3.15	0.03	2.17	1.97	11.19	1.87	0.89	2.03	3.26	0.58	1.20
H	15.94	33.92	2.73	2.33	1.37	5.11	3.70	2.50	1.31	2.35	3.00	0.27	0.73

K사의 시료는 Fe가 27.3%이고 Zn이 21.8%로이고 H사의 시료는 Fe가 33.92%이고 Zn이 15.94%로서 Fe/Zn의 비가 1.25이고 H사의 시료의 것은 2.13으로 H사의 시료가 Fe의 함량이 많고 Zn의 함량은 보다 적다.

위 시료를 사용하여 시료의 준비는 시료를 300mesh이하로 분쇄하고 150℃에서 3hr동안 오븐에서 건조하여 시료를 준비한 16g의 시료를 40cc알루미나 보트에 담아 수평관상로에 장입후 가열속도를 20℃/min으로 하여 800, 900, 1000, 1100℃의 각온도에서 1hr동안 유지한다. 이때 로내 분위기는 Air나 질소를 사용하여 200cc/min으로 공급한다.

분석방법은 Cl분석의 경우 은적정법인 Volhard법을 사용하였고, 상분석은 XRD(Rigaku. co)를 사용하고, Zn, Fe, Pb의 분석은 습식법과 ICP-AES를 사용하였다. Ca, Na, K의 분석은 AA(Varian spectria, AA-300)기를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

水浸出의 결과에 따른 Cl의 존재형태별 함량을 보기위해 100℃에서 1hr정도 증류수에서 가열하여 용해되어 나온 K, Ca, Na, Zn, Pb를 계산하였다. 이 결과를 Table. 2에 나타낸다.

Table. 2 Water leached metallic ion content.

(weight percent)

sample	K	Ca	Na	Zn	Pb
K co.	0.8325	0.6275	0.5008	0.0145	0.0033
H co.	2.7350	2.4125	0.6925	0.0590	0.1335

水浸出한 결과 용출된 금속이온이 모두 염화물로 존재한다고 가정할때

K사의 경우 염화물은  $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{PbCl}_2$

H사의 경우 염화물은  $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{PbCl}_2$ 의 순서로 많이 존재한다.

1100°C에서 1hr 가열한 잔사중 Fe, Zn, Pb, Cl의 함유량을 보면 다음 Table. 3과 같다.

Table. 3 Residue weight percent of dust after roasted each condition.

Component	company	Air	7wt% C in N <sub>2</sub>	10.5wt%C in N <sub>2</sub>	13wt%C in N <sub>2</sub>
Fe	K	30.96	48.04	54.95	53.35
	H	38.67	55.29	58.85	62.92
Zn	K	21.10	2.00	0.14	0.12
	H	17.14	0.88	0.22	0.33
Pb	K	0.21	0.50	0.13	0.02
	H	0.32	0.57	0.57	0.04
Cl	K	0.01	0.01	0.10	0.09
	H	0.04	0.24	0.03	0.13

#### 4. 결 론

Cl의 존재형태는 water leaching test의 결과  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}$ ,  $\text{PbCl}$ 로서 존재를 한다.

Cl의 휘발형태는 주로  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ 로서 휘발한다.

Cl의 휘발율은 공기중에서 가열시 두시료 모두다 99%이상 이었다.

#### 5. 참고문헌

1. Fumio NOCUCHI, Takashi NAKAMURA : 일본광업회지 99[1141], 69~74. (1983)
2. Klaus Schwitzgebel Radian Corporation Austin, Texas: JOM. 33, 38~41.(1981)
3. Tomihiro TAKI, Shigetoshi KOMOTO : Journal of Nuclear science and Technology, 32[9]. pp. 880~888(1995)



# 석회석광산 폐석의 재활용 연구

## ( Studies on the recycle of waste limestone )

채영배\*, 고원식, 정수복, 박재신, 양시영(한국자원연구소)  
홍창식, 강만구, 박재권(동양중앙연구소)

### < 요약문 >

국내 석회석의 매장량은 약 400억톤으로 비금속광물중 가장 풍부한 매장량을 가지고 있으나, 최근에는 오랜동안의 선별채광으로 인하여 고품위는 채진되어가고 있으며 저품위의 광석을 효과적으로 사용하지 못하므로써 국가 부존자원의 낭비요인이 됨은 물론, 석회석 채광시에는 ① 돌로마이트의 혼입으로 MgO 품위가 너무높은 석회석, ② 석회석 광산의 표토작업시 점토등에 오염된 석회석, ③ 석회석 광맥에 혼입된 점토를 제거하기 위한 주변 석회석등이 발생하게 되는데, 이들 미이용 폐석을 채광장 주변의 야산에 매립 및 투기하는등의 문제로 자연환경의 파괴현상이 점점되고 있는 실정에 있다.

미국, 일본, 유럽등의 여러나라에서는 오래전부터 여러가지의 정제기술을 이용하여 저품위의 석회석을 정제하여 사용하면서도 경제성을 유지하고 있으며, 우리나라 석회석의 매장량 또한 무한한 것이 아니므로, 이러한 저품위 석회석을 경제적으로 정제할 수 있는 기술의 개발은 대단히 시급한 현안문제임에 틀림없다.

따라서, 본 연구에서는 국내 석회석광산중에서도 폐석의 발생량이 많고, 그의 재활용이 용이하다고 판단되는 시멘트용 석회석광산의 폐석을 연구의 대상으로 하였다.

국내 시멘트용 석회석 광산에서는 광상에 따라 차이는 있으나, 석회석 생산량의 10 ±5% 정도의 미이용 폐석이 발생되는 것으로 집계되고 있으므로 '94년도의 시멘트용 석회석의 생산량으로 환산하면 1,000만톤 정도의 미이용 폐석이 생성됨을 예측할 수 있다.

이러한 미이용 자원은 광산 주변의 야산 및 계곡을 이용하여 매몰, 야적 등의 방법으로 처리하고는 있으나, 이들의 누적량이 많으므로 여러 가지의 형태로 주변 환경문제를 야기시키는 원인물질이 되고 있기도 하다. 또한, 이러한 폐석은 시멘트공업에서 이용되는 점토와 석회석이 대부분임에도 이들이 서로 불균일하게 혼합되어 있기 때문에 그대로는 시멘트 원료로 사용할 수 없으며, 광산물로서 취급되지 못하고 있는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 시멘트용 석회석 채광시 발생하는 미이용 폐기물중에서 석회석과 점토를 분리하여 시멘트 원료로의 사용이 가능하도록 하는 경제적인 기술과 공정을 개발하고자 하는 것이다. 이러한 기술의 개발은 국내 부존 광물의 낭비요인을 제거하는 한편, 광산주변 자연환경 보호, 자원의 부가가치 향상 등의 효과를 얻을 수 있을 것이다.

이러한 연구의 목적 달성을 위하여 폐석의 특성을 분석하고, 석회석 및 점토를 효과적으로 분리하기 위하여 회전 스크린 선별기, 경사 벨트 선별기 및 반발 탄성 선별기 등을 고안·제작·실험하였는바, 회전식 스크린 선별기의 운전조건 실험에서는 수분함유율은 5~6wt%, 도입된 시료의 선별기 내에서의 체류시간은 15sec, 선별기의 회전수는 600r.p.m. 수준에서의 분리 효율이 가장 우수 함을 알 수 있었다.

폐석 및 시료 전체의 입자크기를 대상으로 한 석회석 및 점토의 분리·회수공정을 수립하였으며, 수립된 공정에 의하여 회전식 스크린 선별기로 2차 및 3차분리하는 경우에는 CaO품위 46.85wt%인 석회석을 회수할 수 있었으므로 더욱 폭넓은 적용기술만 수행된다면 곧바로 적용 가능할것으로 판단되었다.

본 연구에서 분리한 20mm이하입도의 점토는 어느경우에나 화학성분조성이 거의 동일한 상태로 회수할 수 있었으므로 이때의 회수된 점토는 시멘트제조용 부원료로의 재활용이 가능할것으로 판단되며, 폐석 및 폐토시료의 종류를 변화시켰을때의 영향을 더욱 고찰하여 공정을 확고히 하므로써 막대한양의 점토를 재활용하는 효과가 있을 것으로 사료된다.

# 明礬石-石灰石系의 固相反應에 關한 研究

金亨錫, 玄鐘泳, 申康浩, 趙東星  
仁荷大學校 資源工學科

## A study on solid phase reaction of alunite-limestone system

D. S. Cho, K. H. Shin, J. Y. Hyun, H. S. Kim  
Mining & Mineral Engineering, Inha University

### 1. 서론

포틀랜드 시멘트는 보통 한 종류의 시멘트로 알기 쉬우나 용도가 다양해짐에 따라 저온소성으로 제조할 수 있는 에너지 절약형 시멘트 및 초속경, 팽창성, 고강도, 방수성 등과 갖는 다양한 특성을 갖는 시멘트가 요구되어 이와같은 물성을 갖는 시멘트의 제조에 관한 연구가 성행하고 있다.

이와 같이 시멘트에 복합적인 성질을 갖게 하는 대표적인 물질인  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  (Hauyne)은 물과 반응하여 ettringite( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) 수화물을 생성시킨다. 그리고  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  소성조건과  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 의 수화물인 ettringite의 생성조건에 따라 팽창성, 초속경, 방수성, 고강도등의 특성을 포틀랜드 시멘트에 부여한다.

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 은 분자식에서 알 수 있는 바와 같이 CaO와  $\text{CaSO}_4$ 성분이외에 다량의 구성성분인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 필요로 하는 물질로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源으로 주로 값비싼 bauxite를 시멘트의 원료로 사용하고 있는 실정이다.

따라서, 본 논문에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源으로는 명반석을, CaO源으로 석회석을,  $\text{CaSO}_4$ 源으로 명반석의 분해시 발생되는  $\text{SO}_3(\text{gas})$ 와 석회석의 분해생성물인 CaO와의 고체-기체반응으로 생성시켜 별도의  $\text{CaSO}_4$ 첨가없이 명반석과 석회석의 조합소성으로  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 을 제조할 수 있는 조건을 조사하여 보았다.

### 2. 실험방법

본 연구의 대상 시료로 명반석의 경우 비교적 순수한 물질과 불순물로 Kaolin광물과 석영이 함유된 성분상에 차이가 있는 것을 사용하였고 석회석은 비교적 순수한 물질을 사용하였다.

실험방법은 TGA 및 DTA분석으로 각각의 명반석과 석회석에 대하여 여러가지 물성 조건( 입도, 품위, 가열속도)등을 변화시키면서 열분해 특성을 조사하였고 소성실험에서는 명반석과 석회석의 조합소성시 배합비 및 소성조건에 따라 생성되는 물질들과 Hauyne이 생성되는 최적 조건등을 알아 보았다.

### 3. 연구결과 및 고찰

1) 시차열분해분석(DTA)과 열중량분석(TGA)결과 명반석의 경우 500~570°C에서 탈수현상으로 보이는 1차 흡열 peak가 나타나고 700~780°C에서 탈황현상으로 보이는 2차 흡열peak가 나타났다.

2) TG-DTA분석결과를 확인하기 위하여 명반석을 실험용전기로로 상온에서 1300°C까지 50°C씩 승온시켜 각각의 온도에서 2시간동안 소성한 후 XRD분석결과 명반석[ $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ ]로 존재하는 명반석은 500°C이전에 모두 분해되어 결정성이 거의 없는  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ 와  $\gamma-Al_2O_3$ 로, 500~650°C에서는 결정성  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ 와 비정질의  $\gamma-Al_2O_3$ 로, 650~800°C에서는  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ 에서  $SO_3(g)$ 가 분해됨에 따라  $3K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $K_2SO_4$ 로, 800°C~1000°C에서는  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $K_2SO_4$ 로, 1000~1300°C에서는  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $K_2SO_4$ 로 존재하는 것으로 나타났다.

3) 명반석의 불순물로 kaolin계 광물과  $SiO_2$ 가 함유될 경우 약 1075°C에서 부터  $K_2SO_4$ 가 용융되어  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 의 반응함으로서 1150~1300°C의 온도에서는 최종적으로  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 로 존재하는 것으로 나타났다.

4) 석회석의 경우 600~800°C의 비교적 넓은 범위에서 흡열 peak를 나타내면서 탈탄산에 따라 급격한 감량을 나타낸다. 그리고 석회석의 입도 및 순도의 변화에 따라 탈탄산 종료온도의 차이를 보였다.

5) 명반석과 석회석을 혼합하여 상온에서 1300°C까지 50°C증가시키면서 각각의 온도에서 2시간동안 소성한후 생성되는 클링커를 XRD분석결과 500~800°C에서 충분한 석고 합성반응이 이루어지고 있으며 주요한 반응생성물은 약 700°C부터 Calcium langbeinite ( $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ )생성되고 약 800°C부터  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ (Hauyne: $C_4A_3S$ )이 생성되기 시작하여 1000°C이상에서 존재하는 물질은 주로  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ (Calcium langbeinite)와  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ (Hauyne)이었고 불순물로 점토계 광물인 kaolinite와  $SiO_2$ 가 존재할 때는  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ (Calcium langbeinite)와  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ (Hauyne)이외에  $2CaO \cdot SiO_2$ 가 생성되었다.

#### 4. 결론

1) 명반석의 석회석의 조합소성에 의한  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ (Hauyne)의 생성조건은 명반석의 분해로 생성되는  $\text{SO}_3(\text{g})$ 와 석회석의 분해로 생성되는  $\text{CaO}$ 와 결합으로  $\text{CaSO}_4$ 의 합성여부와 명반석과 석회석의 조합비에 의해서 결정된다.

2) 명반석과 석회석을 일정한 조합비로  $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  온도범위에서 소성하면 시멘트에 팽창성, 고강도, 조강성, 방수성등의 특성을 부여하는  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ (Hauyne)과 조강성을 부여하는  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Calcium langbeinite)가 생성되고 불순물로 Kaolinite와  $\text{SiO}_2$ 와 같은 불순물이 존재하면 시멘트에 장기강도를 증진시키는  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 이 생성된다.

#### 5. 참고 문헌

1) G. Sudho, T. Ohta, H. Hrada, "High Strength Cement in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$  System and its Application", *7th International Congress on the Cement Chemistry*, 3, 152, Paris(1980)

# 폐납축전지 제련공정의 연진에 대한 질산침출에 관한 연구

이진영, 김성규, 이화영, 오종기, 한 춘\*, 신중극\*\*

한국과학기술연구원 금속연구부, 광운대학교 화공과\*, 대한전지연(주)\*\*

## A Study on the nitric acid leaching of lead dusts generated from waste batteries recycling smelter

Jin-Young Lee, Jong-Kee Oh, Hwa-Young Lee, Sung-Gyu Kim, Choon Han\*, Jung-geuk Shin\*\*

Division of metals, KIST

Dept. of chemical engineering, Kwangwoon Univ.\*,

Korea Lead recycling Co.\*\*

### 서론

산업의 고도화로 인해 화물 및 여객수송이 급증함에 따라 자동차, 선박등 화석연료를 사용하는 교통수단 또한 급증하고 있으며, 더불어 각종 내연기관의 점화동력원인 납축전지의 수요도 증가 추세에 있다.

국내의 경우, 2000년에는 자동차 보유대수가 1400만대를 돌파할 것으로 예상되며 이에 따라 폐차대수는 1998년경에 연간 100만대를 상회할 것으로 예상된다. 또한 납 축전지의 평균수명이 2년으로 평가되는 것을 감안하면 폐납축전지의 발생량은 연간 400만개, 중량으로 환산하면 약 68,000톤(금속 납 기준 40,000톤)에 이를 것으로 예상되며, 산업용 대용량 납축전지를 감안하면 폐납축전지의 발생량은 더욱 늘어날 전망이다.

이러한 폐납축전지는 발생량의 약 95% 이상이 수거되어 2차 납 생산을 위한 제련공정을 통하여 재생되고 있으나 제련공정중 금속납 기준 3.7% 가량의 연진이 발생한다. 이 연진은 현재 부분적으로 제련공정에 재투입하고 있으나 제련공정 조업성 악화 및 생산 금속납의 품질 저하 등을 초래하며 이러한 연유로 해당 업계에서는 이 연진의 처리문제가 가장 큰 문제로 대두되고 있어 이들을 근본적으로 처리하기 위한 대책이 매우 시급한 문제이다.

따라서 본 연구에서는 연진을 고부가가치제품인 염기성 탄산염(연백)으로의 전환을 위한 중간 물질을 제조하기 위해 연진의 질산침출 특성을 조사하였다.

### 실험

본 연구에 사용된 시료는 대한전지연(주)의 제련공정에서 발생하는 연진을 채취하여 사용하였으며 XRD 결과, 주구성 물질은 방연광(PbS)로 판명되었으며, 이 외에 미연소 코크스분, silica 및 미량원소(Sb, As, Sn)등이 함유되어있다.

실험 장치는 reflux condenser를 부착한 반응기를 항온조에 장치하였으며, 이 반응기 내에 소정 농도의 침출액을 넣어 일정온도로 조절한 후 일정량의 연진을 투입하여 정해진 시간동안 반응하였다.

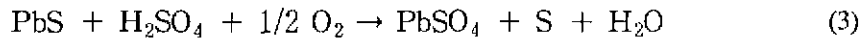
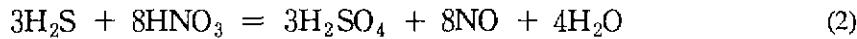
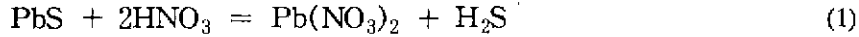
침출실험중에 일정시간 간격으로 반응조에서 5~10ml의 slurry를 취하여 고-액분리후 용액중 Pb 농도를 원자 흡광분광기(Atomic absorption spectrophotometer, IL Video 11)로 분석하였고, 실험이 완료된 후 잔사는 수세 건조하여 무게측정 및 성분분석을 하였다.

### 결과 및 고찰

연진중의 납 성분의 선택적 분리를 위한 질산 침출공정에 대한 특성을 조사하기 위해 질산농도, 반응온도, 광액농도 및 질산 침출액 재생에 대한 실험을 실시하였다.

### 1. 질산농도

그림 1은 질산농도 변화시 침출율 변화이다. 실험 결과, 반응시간 30분 경과후 대부분의 농도에서 반응 평형을 이루었으며 질산농도가 8N까지는 농도증가시 침출율이 90.5%로 증가하였으나 10N에서는 9.7%, 15.7N에서는 7.8%로 급격히 감소하였다. 이는 저농도의 경우 반응식(1)과 같이 수용성 물질인  $Pb(NO_3)_2$ 의 생성반응이 우세하나 고농도에서는 반응식 (2), (3)과 같이 난용성 물질인  $PbSO_4$ 의 생성반응이 진행되는 것으로 사료된다.



### 2. 반응온도

반응온도가 침출율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험한 결과를 그림 2에 나타내었다. 실험 결과 반응온도 증가시 침출율이 증가하며 특히 40℃ 이상의 온도에서는 반응시간 5분만에 평형에 도달하여 초기반응속도가 매우 빠름을 확인하였다. 한편 60℃이상에서의 침출율이 71.1%로 40℃의 80.8%보다 다소 감소하였는데, 이러한 현상은 반응후 침출잔사의 X-ray 회절 분석 결과,  $PbSO_4$ 가 검출되는 것으로 미루어 고온 반응시 반응식 (2), (3)의 반응이 일부 진행 된 것으로 판단된다.

### 3. 광액농도

그림 3은 광액농도 증가시 침출율 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 광액 농도가 30g/l에서 100g/l로 증가할수록 초기 반응속도가 늦어지고 30분 경과 후 침출율도 95.2%에서 74.7%로 감소하였다. 이러한 현상은 광액 농도가 낮을수록 연진 입자간의 충돌에 의한 간섭이 감소하고 반응액중의 질산대비 황화연의 양이 적어지게 되기 때문에 반응 속도가 증가하고, 최종 침출율 또한 광액의 농도가 증가함에 따라 반응에 의한 질산의 소비가 커져서 황화연에 대한 질산의 당량비가 감소하기 때문으로 판단된다.

### 4. 침출액 재생

1차 사용한 침출액을 납 성분 추출후 그대로 폐기하면 경제적 손실 뿐 아니라 환경공해 차원에서 많은 경비가 소요되는 문제점을 초래한다. 따라서 침출액의 재생실험을 통하여 침출액중에 납성분의 농도 증가 및 침출율 변화를 조사 하였다.

실험 결과, 그림 4와 같이 침출액의 반복횟수가 1회에서 4회로 증가함에 따라 침출율은 94.9%에서 71.3%로 감소하였으며 용액중 납의 농도는 35.1g/l에서 103.6g/l로 증가함을 알 수 있었다. 이와 같이 침출액은 중복하여 사용하면 침출율은 다소 감소되지만, 폭발적인 반응을 제어할 수 있고 수용액중의 납농도를 증대시킬 수 있는 장점이 있다.

## 결론

연진을 고부가가치제품인 염기성 탄산연(연백)으로의 전환을 위한 중간물질을 제조하기위해 연진의 질산실험 결과, 연진의 질산침출의 적정조건은 질산 4N, 반응온도 40℃, 광액농도 50g/l로서 이때의 침출율은 95%를 나타내었다. 한편 침출액의 재사용을 통해 침출반응 제어 및 침출액중의 납농도 증대효과가 있음을 확인하였고, 4회 중복침출시 수용액중의 납 농도는 100g/l이상 이었다.

참고문헌

1. R.D. Prengaman, Recovering Lead from Batteries, J. Metals, 47, (1995)
2. R.D. Prengaman & H.B. McDonald, U.S.patent 4,229,271 (Oct. 21, 1980)
3. E.R. Cole, A.Y. Lee & D.L. Paulson, Electrolytic Method for recovery of Lead from Scrap Batteries, Bur. Mines Report R1 8602 (1981)

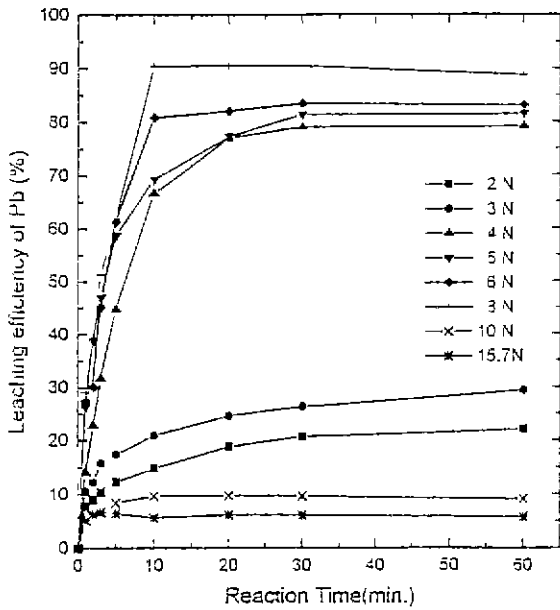


그림 1. 연산의 질산 침출시 질산농도에 따른 납의 침출율 (광액농도 : 50 g/l, 반응온도 20°C, rpm 500)

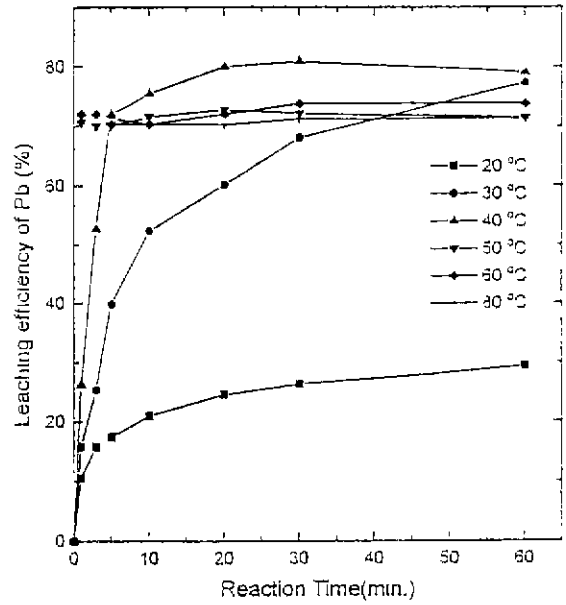


그림 2. 연산의 질산 침출에 미치는 반응온도의 영향 (광액농도 : 50 g/l, 질산농도 : 3N, rpm. 500)

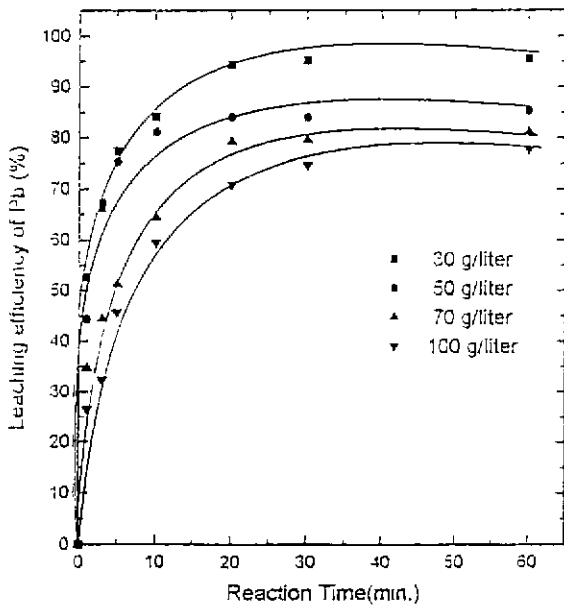


그림 3. 연산의 질산 침출시 광액농도에 따른 납의 침출율 (질산농도 : 4N, 반응온도 20°C, rpm. 500)

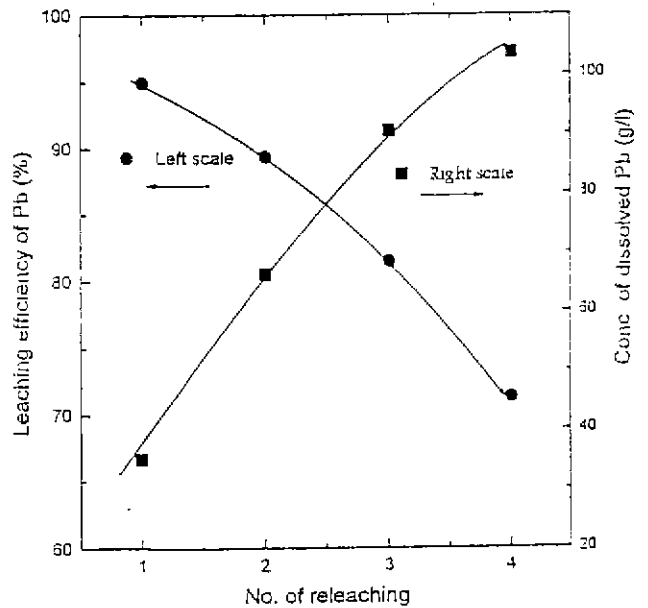


그림 4. 연산의 질산 침출액으로 중복침출시 납의 침출율 및 농도 변화 (광액농도 : 50 g/l, 질산농도 5N, 반응온도 40°C, rpm. 500)