



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

제강분진 공정부산물
DRI(Direct Reduction Iron)로부터
아연 및 선철 회수 연구

2022년 08월

부 경 대 학 교 대 학 원

금속공학과

김 재 홍

공 학 석 사 학 위 논 문

제강분진 공정부산물
DRI(Direct Reduction Iron)로부터
아연 및 선철 회수 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2022년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

금속공학과

김 재 홍

김재홍의 공학석사 학위논문을 인준함.

2022년 08월 26일



목 차

Abstract	iii
I. 서론	1
1.1 연구의 배경	1
1.2 연구의 목적	3
II. 이론적 배경	4
2.1 제강 분진	4
2.2 DRI(Direct Reduced Iron)의 개념	4
2.3 DRI의 화학적 조성	5
2.4 제강분진의 재활용 기술 동향	6
2.4.1 Waelz Kiln Process	6
2.4.2 Plasma Process	8
2.4.3 Rotary Hearth Furnace Process	10
2.4.4 Wet electrophoretic process	12
2.5 아연과 선철의 용도	14
2.5.1 아연의 용도	14
2.5.2 선철의 용도	16
III. 실험 재료 및 방법	17
3.1 실험 재료 및 장비	17
3.1.1 성분분석	18

3.1.2 아연 증류로	21
3.1.3 고주파 유도 용해로	23
3.2 실험 방법	24
3.2.1 열역학적 메커니즘 분석	24
3.2.2 기상증착법	26
3.2.3 환원 용융 반응	27
IV. DRI로부터 아연 및 선철 제조 실험	28
4.1 실험 과정	28
4.2 K, Cl 성분 제거를 위한 Roasting 실험	29
4.3 반응온도, 반응시간, 가스 주입량에 따른 아연 제조 실험	30
4.3.1 건식환원반응을 통한 반응 온도에 따른 아연의 회수율	31
4.3.2 건식환원반응을 통한 반응 시간에 따른 아연의 회수율	33
4.3.3 건식환원반응을 통한 가스 유량에 따른 아연의 회수율	35
4.4 반응 시간, Flux 조성, 환원제 투입량에 따른 선철 제조 실험	38
4.4.1 선철 제조를 위한 반응 시간에 따른 실험	39
4.4.2 선철 제조를 위한 Flux 조성에 따른 실험	41
4.4.3 선철 제조를 위한 환원제 비율에 따른 실험	43
V. 결론	46
VI. 참고문헌	48

A Study on the Recovery of Zinc and Pig iron from Direct Reduction Iron (DRI) of Process by-products of Steel Dust

JaeHeung Kim

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

About 10-20kg dust is generated per ton of steel produced during the electric furnace steelmaking process. As of 2020, Korea's annual production of crude steel is estimated to be about 20 million tons, so the amount of dust generated is estimated to be more than 300,000 tons, of which zinc content is about 25%, and about 100,000 tons of zinc is generated in the form of dust per year. This is called steel dust, and the steel dust contains heavy metals such as zinc, iron, lead, manganese, copper, and cadmium, as well as anions such as chlorine and fluorine. Zinc is distilled in a gas phase using Rotary Reduction Kiln (Waelz Kiln) to obtain zinc oxide.

In the process of producing zinc crude oxide from steel dust, zinc is volatilized and recovered from the filter, and residue remains inside the kiln. It contains flux components added to prevent ring formation, zinc that has not yet been volatilized, solid iron, etc., and is recovered in the form of a clinker. The process waste without separate treatment processes to do so, this is a waste, steel dust treatment processes and treated as fill material mixture of materials, cement or construction, road paving materials used to.

The by-products of the processing process of steelmaking contain about 5-9 wt.% of Zn and about 50-60 wt.% of Fe, which are mostly treated depending on landfill due to the absence of treatment technology and social interest. In addition to the cost of landfill treatment, problems of surrounding soil pollution and water pollution by landfill arise, and because it contains a large amount of iron and zinc, a large amount of economic loss occurs due to simple landfill without extracting valuable metals. Therefore, it is necessary to develop recycling technology for waste treated by landfill.

Therefore, in this study, zinc powder and iron were manufactured through a dry process of DRI, a by-product of the process collected in the zinc oxide manufacturing process from steel dust. The high-purity zinc powder recovery process was a vapor distillation method for recovering Zn by mixing DRI and carbon powder, and the vapor distillation process was maintained at 1000°C for 4 hours at a weight ratio of DRI : carbon powder = 10:1. Zn deposited in the recovery tube was recovered at room temperature. After recovery, iron is produced through a reduction melting reaction from the residue. The pig iron manufacturing process was maintained at DRI : carbon powder = 10:3, flux composition (Cao : SiO₂) = 1:1, and reaction temperature at 1600°C for 30 minutes. The slag was separated in the crucible and Fe was recovered.

Finally, through the above process, the spherical Zn powder of 99.8% zinc and 91.59% recovery rate were recovered, and the pig iron was recovered at 90.1% purity and 91.23% recovery rate.

I . 서 론

1.1 연구의 배경

전 세계적으로 환경오염과 자원 고갈 같은 문제가 대두되면서 오래 전부터 유럽, 일본, 미국 등 주요 국가들이 제강분진을 지정 유해 폐기물로 지정하여 폐기물 처리/관리 규제를 두고 있으며, 이에 따른 다양한 재자원화 기술을 연구하고 있다.

국내에서도 지난 10~20 년 동안 폐기물에 재자원화 연구 및 고부가 가치의 유가금속회수에 관하여 많은 연구가 진행되어왔으며, 지금까지도 효율적이고 친환경적인 재자원화 방안에 대한 후속 연구가 지속적으로 진행되고 있다[1].

철광석을 주조하는 공정 중에서 용탕의 최상부가 공기와 반응하여 생성되는 산화물인 아연 스크랩은 약 5,500ton, 건식 제강기업에서 원료로 사용하는 철 스크랩은 정련 공정을 거치면 대부분 용해되어 제품이 생성되지만, 철 스크랩에 포함 아연과 같은 유가 금속들은 건식 정련과정에서 첨가되는 Flux 성분과 미처 휘발되지 못한 Fe , Zn 분진을 포함하여 집진기를 통해 포집된 제강분진은 약 380,000ton이 발생하는 것으로 알려져 있다. 현재 제강분진으로부터 산화아연, 조산화아연에 재자원화 공정 이후 부산물인 DRI 약 60,000 ton 정도 발생하고 있으며 처리 기술 부재로 매립에 의존하여 처리하고 있다[2].

제강분진 처리 공정부산물인 DRI는 Zn 5-10 %, Fe 50-60 % 정도 다

량 함유하고 있음에도 불구하고, 산업폐기물관리법에 의한 지정폐기물로 분류되고 있어 톤당 20~30만원의 처리 비용을 들고 매년 처리에만 매년 180 억원 이상의 매립비용을 부담하고 있다.

또한, 현재까지 제강 분진으로부터 아연을 회수하기 위한 기술에는 크게 건식 환원법과 습식 침출법으로 진행되고 있으며,, 지역적 특성이나 이용 가능한 구축설비, 시장 변동상황 등에 따라 복합적인 융합 공정을 이용하고 있다. 국내에서는 산업폐기물의 종류인 제강분진으로부터 건식 환원법을 통해 아연을 회수하고 있으며, 대표적인 건식 환원법으로는 Waelz Kiln로를 이용하여 금속아연을 생산하는 공법과 1600℃에서 환원용융반응을 통해 고순도 아연을 회수하는 Plasma법이 있다[3,4].

전기로 제강공정에서는 조강 1톤당 약 20~30kg 정도의 제강 분진이 발생하는 것으로 알려져 있다[2,5]. 연간 400,000톤 이상 발생되고 있는 제강 분진(30~40%)으로부터 연간 105,000 ton 이상의 산화아연(55~71%)을 생산할 수 있다[6,7].

Waelz법은 로터리 킬른에서 제강분진과 코크스를 투입하여 반응시켜 산화아연을 제조하지만 Cl, Pb, K, Na, Fe 등의 불순물이 매우 높게 함유되어 있고 에너지 효율이 떨어진다는 단점이 있다. 또한 Plasma 법은 용융 환원반응을 통해 생성된 아연을 추가 정련과정없이 회수할 수 있는 장점이 있지만 전력소모량이 커서 에너지 효율이 낮아 실용화에 어려움이 있다[7].

전해공정에는 침출 용액을 이용하는 방법이 있다. 알칼리성 침출용액을 이용하는 공정은 NH_4NO_3 용액을 이용하여 고품위 아연을 회수하지만 아연회수율이 50~60 %로 낮은 단점이 있는 것으로 알려져 있다[8,9].

1.2 연구의 목적

제강분진으로부터 Zn을 회수한 후 발생하는 잔존 부산물인 DRI(Direct Reduced Iron)는 다량의 Zn과 Fe를 함유하고 있다. 또한 DRI의 주성분이 Zn, Fe외에도 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Ag등을 함유하고 있다. 폐기되고 있는 DRI에서 유가금속을 회수하여 고부가가치화를 하면 추가적으로 이득이 있을 것으로 보인다.

저품위 아연 함유 제강분진으로부터 아연 회수에 관한 연구는 Waelz법, Plasma법과 같은 건식처리법 및 알칼리성, 산성 침출 용액을 통한 습식처리법이 대부분이며, 회수된 아연이 순도가 낮거나 회수율이 낮은 문제점이 존재하며, 제강분진 처리 DRI로부터 아연 및 선철 회수에 관한 연구는 전무한 것으로 판단된다.

이에 따라 제강분진 처리 DRI로부터 건식증류법을 통해 2N급 아연 분말을 회수, 회수한 후 잔사로부터 용융환원반응을 이용하여 슬래그 제어를 통해 선철과 슬래그를 분리하여 불순물을 제거하는 공정을 통해 90% 이상의 선철을 제조하는 연구를 진행하였다.

Ⅱ. 이 론 적 배 경

2.1 제강 분진

제강업체에서 원료로 사용되는 철광석은 정련과정에서 대부분 용해되어 제품화되지만, 원료에 함유된 아연과 같은 일부 원소들은 정련과정에서 첨가되는 Flux 성분과 함께 분진으로 되어 더스트 형태로 포집되고 있다. 제강과정 중에 발생하는 분진에는 Fe, Zn, Al 등을 포함하고 있다.[2]

2.2 DRI(Direct Reduced Iron)의 개념

제강분진으로부터 조산화아연을 제조하는 공정에서 아연을 휘발시켜 필터에서 회수하며, 킬른 내부에는 잔사가 잔존한다. 여기에는 Ring 생성 방식을 위해 첨가한 Flux 성분과 미처 휘발되지 못한 아연, 고철인 철 등이 함유되어 있으며, 클링커(Clinker)형태로 회수된다. 이 공정부산물을 제강분진 처리 DRI라 하며, 이는 별도의 처리 공정 없이 폐기물로 취급하여 매립하거나 건설, 시멘트 자재 혼합물, 도로 포장용 재료 등으로 사용된다. [1]

2.3 DRI의 화학적 조성

제강분진 공정부산물 DRI는 첨가하는 플럭스의 조성 및 아연 광석의 조성에 따라 달라지지만, 일반적인 화학적 조성은 Zn 5-10 %, Fe 40-60 %, Ca 3-7 %, Mn 2.5-5 %, 기타 Cl, Mn, Si, K, Na, Al 및 Mg와 같은 성분이 3 % 미만으로 이루어져있다.

아연과 선철은 DRI에서 가장 많은 함유량을 나타내는 성분으로 아연은 ZnO 선철은 FeO, Fe₃O₄ 산화물형태로 존재한다.

반면, 제강 분진의 화학적 조성은 Fe 23.8-45.8 %, Zn 10.23-25.7 %, Cd 0.04-0.06 %, Pb 1.08-3.79 %, Cr 0.05-0.47 %, Ni 0.01-0.11 % 과 Ca 1.74-9.87 % 이루어져있다[10].

일반적인 제강 분진의 화학적 조성은 다음 Table. 2.1과 같다. 주성분은 Fe과 Zn로 구성되어 있고, 가장 함유량이 많은 성분은 Fe로 23.8-45.8 % 정도 제강분진에서 함유하고 있다.

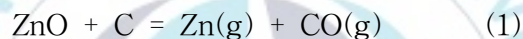
Table. 2.1 Chemical composition of the DRI

Fe	Zn	Ca	Pb	Cr	Ni	Cd
23.8 - 45.8	10.23 - 25.7	1.74 - 9.87	1.08 - 3.79	0.05 - 0.47	0.01 - 0.11	1.74 - 9.87

2.4 제강분진의 재활용 기술 동향

2.4.1 Waelz Kiln Process

Waelz Kiln법은 1923년에 독일 기업에 의해 개발되었으며, 아연이 산화 아연, 규산 아연, 페라이트 아연, 황화 아연 등이 포함된 재료는 탄소 함유 환원제와 함께 Rotary kiln내에서 반응한다. Waelz Kiln은 일반적으로 길이 50 m, 지름 3.6 m로 약 1 rpm으로 회전한다. Waelz Kiln에서 아연의 환원 반응은 약 1000-1500 °C에서 다음 반응식에 따라 발생한다.



염소와 불순물은 중금속과 함께 휘발하여 배가스는 Gas scrubber 시스템에 의해 황산화물 형태로 처리된다. 기화된 아연은 Waelz Kiln 말단부에 주입되는 공기에 의해 증기상에서 산화되어 산화아연으로 회수된다.

Waelz Kiln법은 간단한 설비 및 구조와 높은 에너지 효율성 및 가동률 등의 특징을 가지고 있다[11].

그러나 Waelz Kiln법에 의해 순도 50~70 %의 낮은 순도의 산화아연 (ZnO)만을 제조 할 수 있으며 회수되는 산화아연에서 Cl, F와 같은 불순물 함량이 높다, 고품위의 Zn으로 제조하기 위해서는 다시 ISP(Imperial Smelting Process)공정이나 추가적인 정련과정을 거쳐야한다. 또한 노벽의 용착물 생성 및 내화재 및 내화벽돌의 침식이 심해 가동율 저하 및 보수 유지비용이 많이 든다[12].

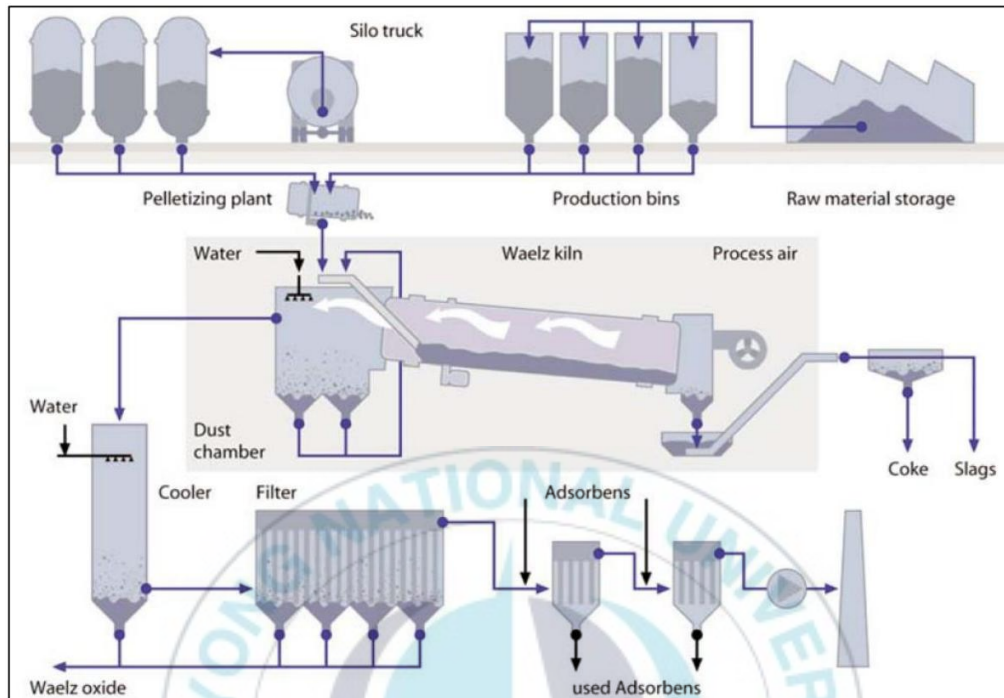


Fig. 2.1 Zinc Recovery Process by Waelz Kiln Process

2.4.2 Plasma process

플라즈마 공법은 제강 분진을 Coal와 혼입하여 약 1600℃의 고온으로 반응하는 플라즈마 가열로 내에 투입함으로써 분진을 환원용융반응 및 제강 분진 내에 함유된 아연 성분을 더스트 상태로 포집하여 추가적인 정련 과정 없이 직접 금속 아연으로 회수가 가능하다.

플라즈마 공법은 대용량 처리 작업이 가능한 프로세스를 갖추고 있고 Fe, Cr, Ni, Mo 등은 금속상태의 Alloy형태로 제조 및 회수가 가능하다. Plasma 공법으로 제강 분진을 공정 처리하였을 때 Zn 금속, Fe 금속 이외에도 슬래그를 얻을 수 있다.

하지만 제강 분진의 처리 공정 중 Pb 및 Cd 등의 불순물이 Zn과 동시에 포집되어 회수하는 아연 더스트에 다량의 Pb 및 Cd 성분이 함유되게 되므로 회수된 금속 아연의 순도가 저하되는 문제점이 있다. 또한 다른 공법에 비해 전력사용량이 많아 에너지 효율이 떨어져 사업화 실적이 떨어지고 있다[12].

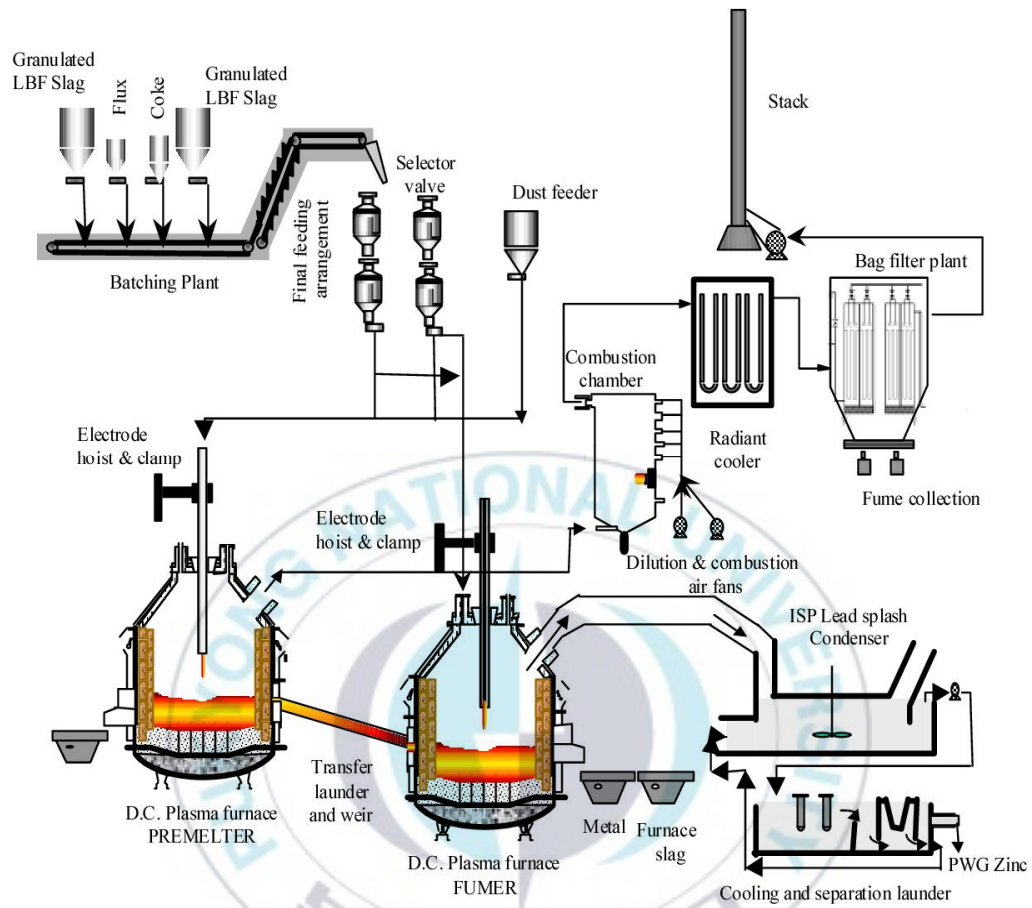
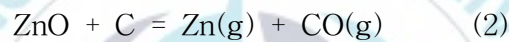
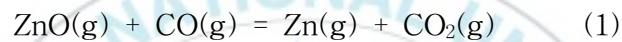


Fig. 2.2 Plasma Process through reduction reaction

2.4.3 Rotary Hearth Furnace

Rotary Hearth Furnace 공법은 제강분진과 슬러지를 탄소 함유 환원제와 혼합하여 팬 펠렛타이저(Pan Pelletizer)에 장입하여 물과 함께 회전을 시켜 입도 10 mm로 파·분쇄시킨다. 파·분쇄 공정을 거친 제강분진과 슬러지를 건조시킨 후 원형 형태에서 회전하는 환원로에 1000-1300 ℃의 고온에서 환원반응 공정을 거쳐 다음 반응식을 통해 산화아연으로 회수한다.



연간 105,000 ton의 더스트형태의 아연을 처리가 가능 할 만큼 대용량 처리에 용이한 설비를 가지고 있고, Waelz Kiln Process보다 아연 및 유가 금속을 높은 효율로 회수할 수 있지만 제조한 산화아연의 순도가 55-65 %로 조산화아연으로 제조된다. Fig. 2.3에 RHF법의 모식도를 나타냈다 [13, 14].

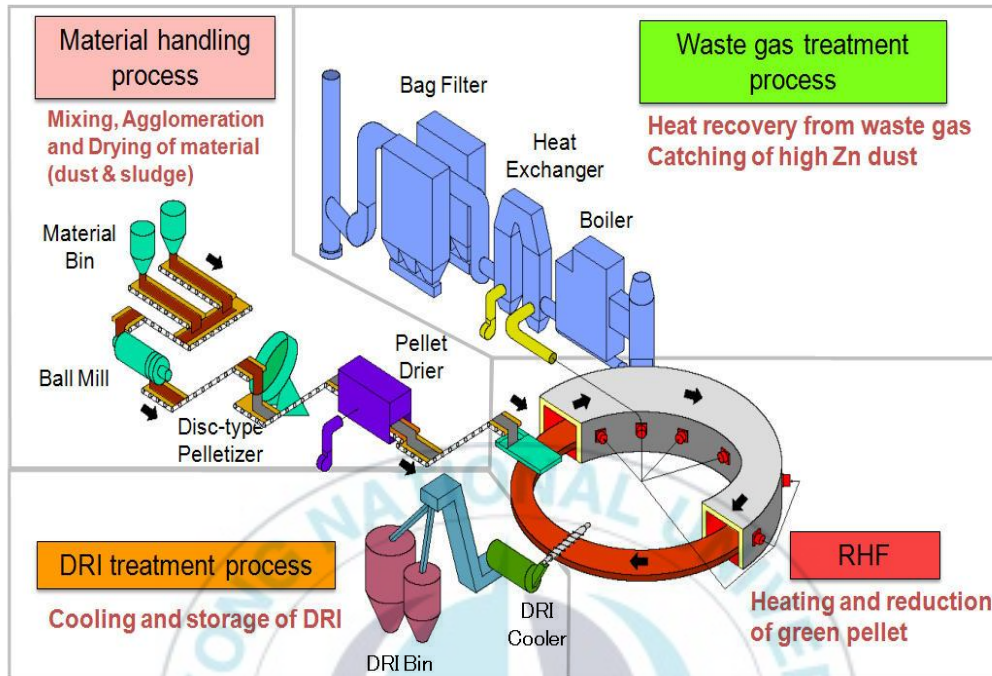


Fig. 2.3 RHF(Rotary Hearth Furnace) Process

2.4.4 Wet electrophoretic process

전해 공정은 아연 정광(ZnS)을 황산에 침출시키기 위하여 배소공정을 통하여 아연 소광(ZnO)을 만들후에 황산에 침출시켜 아연 및 유가금속을 최대한으로 용해시키고 용해된 철과 Ge , Sb , As 등 불순물도 공침시켜 분리 제거하는 공정이다. 아연을 침출한 후 여과하여 여과된 용액은 Cementation과정에서 Cu , Pb , Cd 등의 성분을 석출시킨 후 전해 과정을 거쳐 고품위 아연을 제조한다[15].

아연의 침출 공정과정에서 불순물인 Fe , Al , Ca 및 Mg 산화물은 용해되지 않는다. 침출 및 불순물 제어를 끝낸 용액에는 Zn 과 Cd , Cu , Pb 같은 불순물을 포함하는데 금속 이온들의 이온화 반응성을 이용한 Cementation 공정을 이용하여 불순물들은 석출시켜 고농도의 아연 용액을 회수한다. 이후에, 전해 공정을 통해 고순도의 아연을 회수할 수 있다[12].

습식 전해채취법은 고순도의 아연을 회수할 수 있고 플랜트 구축 비용이 상대적으로 적게 드는 장점이 있어 소규모 처리 업체나, 철 대비 저품위 아연을 가지는 제강분진에 경제성이 있는 것으로 평가된다[16].

하지만 침출 과정에서는 아연과 함께 다량의 철을 포함한 Cl , Na , K 이 침출되며, 이러한 불순물이 침출액으로부터 제거가 용이하지 않아 아연의 분리 후 상당량이 불순물로 잔류하게 된다. 이로 인해 고순도 아연을 회수하기 위해서 전해과정이 필수적인 요소라는 단점이 있다[17].

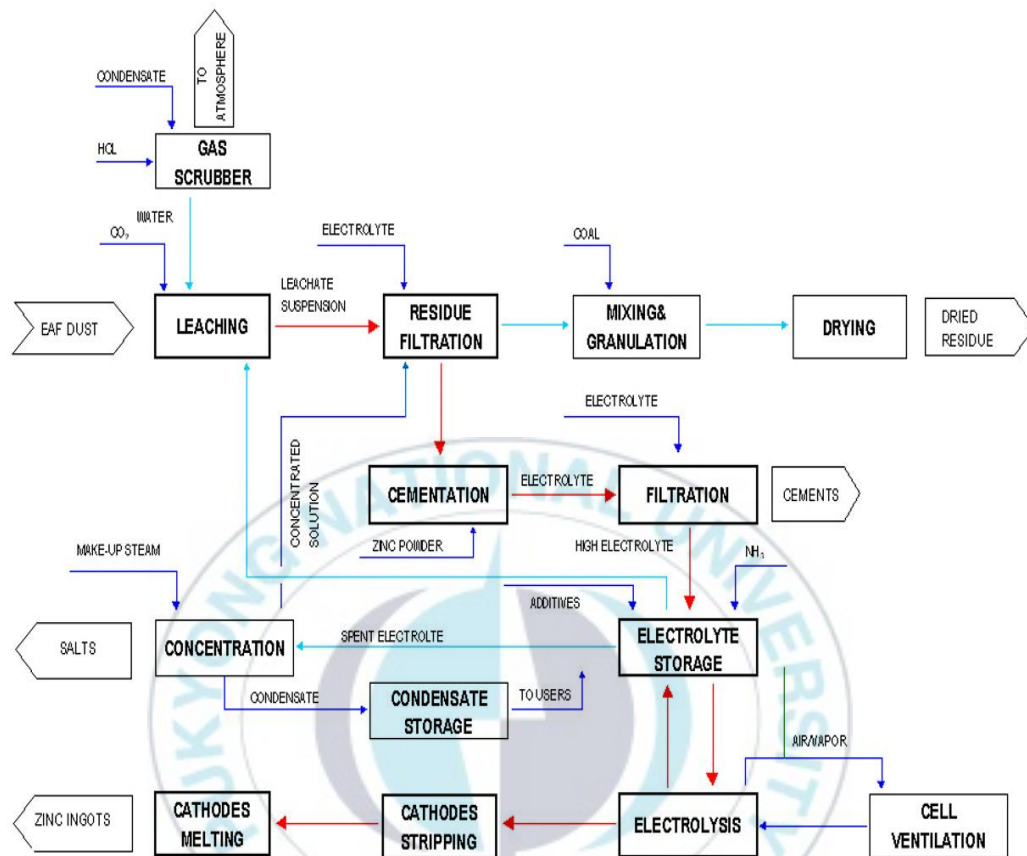


Fig. 2.4 Wet electrophoretic Process

2.5 아연과 선철의 용도

2.5.1 아연의 용도

아연은 푸른색을 띤 백색의 금속이며, 실온에서는 금속이 부서지고 두들기면 가루가 되기 때문에 구조재료로 사용하기 어렵다. 다만 융점이 낮기 때문에 주조가 용이하여 다이캐스팅에는 많이 사용되고 있다. 또한 아연은 희생적 방식작용이 강하다는 성질을 가지고 있다.

Table. 2.2 Physical properties of Zinc

구분	단위	아연
영어 명		Zinc
원소기호		Zn
원자번호		30
원자량		65.37
색상		청백
비중	25℃ 고체	7.14
Melting Point	℃	419.5
Boiling Point	℃	906
전기전도도	%	28.2
지각중의 존재비율	ppm	70

희생적 방식작용이란 아연을 철강 재료 표면에 접촉시키면 아연이 완전히 부식 작용되기 전까지는 철강 재료는 부식 반응되지 않고 아연만 부식된다는 것이다. 따라서, 아연의 용도가 철강 재료의 보호피막으로 사용되는 것이 가장 일반화되어 있다. [20,21].

아연의 용도별 수요를 살펴보면 다음 figure. 2.5와 같다[22].

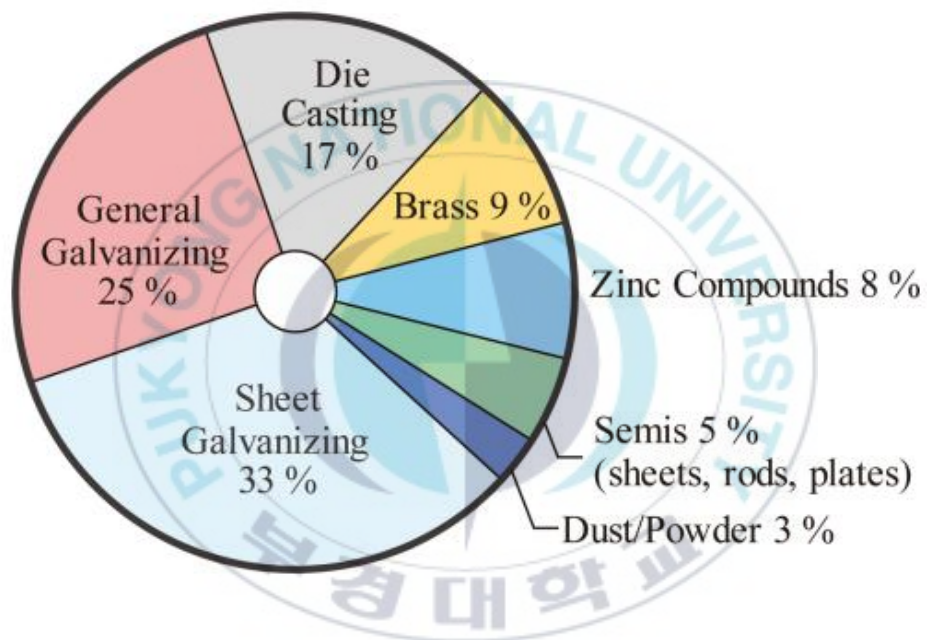


Fig. 2.5 use markets for Zinc (2014)

2.5.2 선철의 용도

선철은 철광석이 용광로에서 환원되어 만들어진 철이다. 약 4%의 탄소가 포함되어 있어 단단하지만 쉽게 부서진다. 탄소가 함유된 선철은 파괴에 대한 인성이나 가단성이 약해, 주물제작은 가능하지만 인발·압연가공을 하기에 적합하지 않다.

선철은 먼저 제조방법에 따라 고로 선철, 전기로 선철, 목탄 선철로 나눌 수 있다. 고로 선철은 고로선, 보통 선철, 코크스 선철이라고도 불리며 현재 생산되는 대부분의 선철이 바로 고로선철이다.

또한, 파면에 따라 파단면이 백색인 것은 백선철, 회색인 것은 회선철이라고 한다. 백선철은 성질이 매우 단단하지만, 회선철은 비교적 성질이 연한 특성을 가지고 있다.

또한, 제강용 선철과 주물용 선철로 용도에 따라서 분류되는데, 주물용 선철은 다시 보통 주철, 고급 주철, 가단 주철, 구상흑연 주철 특수 주철, 등으로 분류되기도 한다[23].

Ⅲ . 실험재료 및 방법

3.1 실험 재료 및 장비

본 실험은 DRI로부터 건식 열반응을 통한 고순도 아연 회수와 환원 용융반응을 통한 고순도 선철을 제조함으로써, 결과가 제품의 품질이 적합하다면 대부분 매립에 의존하여 처리한 폐기물에 대한 매립 처리 비용과 더불어 매립에 의한 주변 토양오염, 수질오염 문제를 예방할 수 있을 뿐만 아니라, 철 및 아연이 다량 함유되어 있어 유가금속을 추출하지 않고 단순 매립함에 따라 경제적 손실이 다량 발생 했던 것에 대비 국내 비철 및 유가금속에 대한 재자원화 기술 개발로 국제 경쟁력 강화에 기여할 수 있으리라 기대된다.

본 실험에 사용된 실험 재료는 국내 산화아연 제련소로부터 제공받은 DRI로서 산화아연 추출공정에 의해 용해 및 주조과정에서 발생한 공정 부산물이다. DRI는 제강분진으로부터 산화아연 제조시 용탕의 최상부가 외부의 공기와 접촉하여 생성되는 산화물 층이다. DRI를 제공한 아연 제련소에서 연간 약 60,000 ton 발생하지만 폐기물업체를 통해 매립과 복토 사용에 의존하고 있는 실정이다.

3.1.1 성분분석

DRI의 성분분석은 X-선 형광분석법(X-Ray Fluorescence Analysis), X-선 회절분석법(X-Ray Diffraction)과 CS 분석(Carbon/Sulfur Analysis)을 사용하였다. 또한 실험을 통해 얻은 시료의 성분분석은 X-선 형광분석법(X-Ray Fluorescence Analysis)과 X-선 회절분석법(X-Ray Diffraction)을 사용하였다.

DRI의 화학적 성분에 대한 분석결과는 다음 Table 3.1에 나타내었다. Table. 3.1은 XRF 분석 장비를 이용하여 분석하였다. Table. 3.1에서 알 수 있듯이 본 실험에 사용될 DRI의 화학적 조성은 Zn의 함량은 대략 9.75 wt.% 정도, Fe의 함량은 54.7 wt.%, Cl의 함량은 6.06 wt.% 그리고 Ca의 함량은 6.29 wt.% 함유되어 있는 것으로 분석되었다. DRI의 외관 색상은 붉은색을 띄고 있는데, 이는 DRI내의 주성분인이 산화철의 영향인 것으로 예상된다. Figure. 3.1, Figure. 3.2는 본 연구에서 사용한 DRI의 X선 회절(X-ray Diffraction) 및 CS(Carbon/Sulfur Analysis) 분석 결과를 나타낸 것이다.

Element(Wt.%)	
NaO	2.02
MgO	1.58
Al ₂ O ₃	1.44
SiO ₂	3.56
CaO	6.29
Cr ₂ O ₃	0.876
MnO	5.74
Fe ₂ O ₃	54.7
NiO	0.0947
CuO	0.565
ZnO	9.75
SrO	0.0290
ZrO ₂	0.0205
PbO	1.17

Table. 3.1 Chemical composition of the DRI used in this study
(XRF)

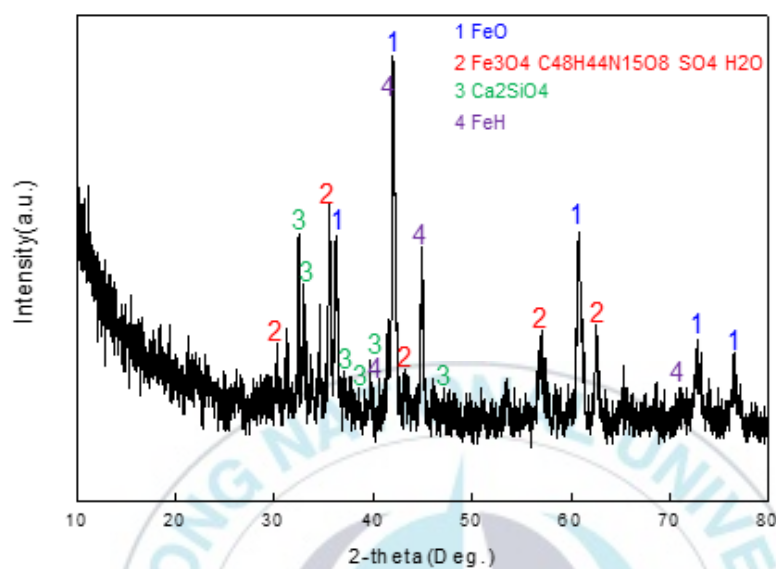


Fig. 3.1 XRD patterns of the particle of the DRI before the reduction reaction

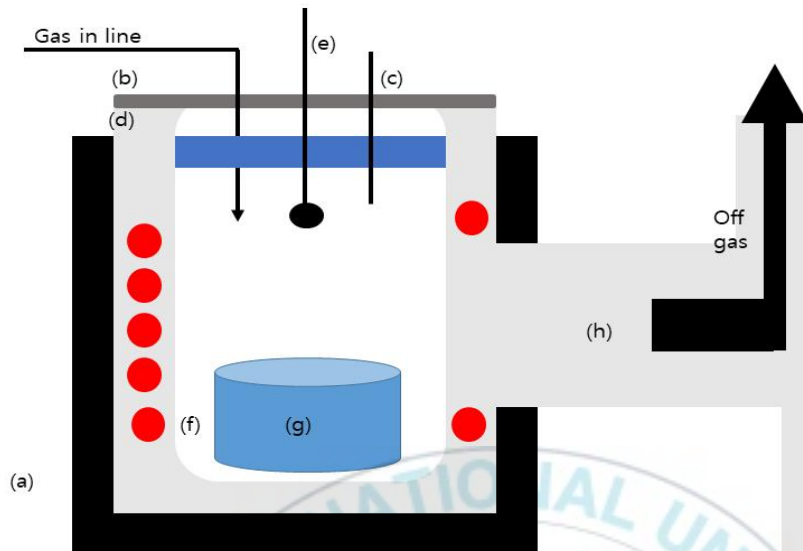
Element(Wt.%)	
C	0.18
S	0.06

Table. 3.2 Chemical composition of the DRI used in this study (CS)

3.1.2 아연 증류로

Figure. 3.3은 DRI로부터 아연을 선택적 회수를 위한 아연 증류로의 개략도를 나타내었다. (a)는 전기 저항 발생으로부터 온도를 상승시키는 SiC 발열체가 장착된 전기로를 이용하였으며, 내부에 SUS 310으로 만든 Reactor로 구성되어 있다. Reactor는 산화성분위기를 방지하기 위해 Ar gas를 주입하였다. (b)는 Reactor에 외부에 공기가 유입되는것을 방지하기 위한 Head로 Reactor와 Head 사이에 (d) 합성 고무 재질의 오링을 설치하여 외부의 공기가 유입되는 것을 방지하도록 하였다. (c)는 컨덴서의 내부로 아연증류로의 Head가 녹지 않도록 방지하기위해 냉각수가 흐르고 있다. 또한 전기로의 덮개 내부에 냉각수가 흘러가 Head 연결되어 있는 부품들이 고온에 손상 및 변형을 방지하기 위해 저온으로 유지된다.

실험에서 사용된 도가니는 카본 도가니를 사용하였으며, 이때 카본 도가니의 C 성분이 시료와의 반응성을 증가시킬 수 있도록 하였다.



(a)vapor deposition furnace (b)Reactor (c)Cooling system (d)O-ring
(e)Thermocouple (f)Carbon crucible (g)Sample (h)dustcollector

Fig. 3.3 A Schematic diagram of experimental equipment

3.1.3 고주파 유도 용해로

Figure. 3.4은 선철 회수 실험에 사용된 장비는 고주파 유도로 형태의 용해로로써 장비의 개략도를 나타내었다. 고주파 유도 용해로는 본 실험 온도인 1600 ℃까지 1시간 이내 도달 가능하다. 냉각장치, 집진장치 등의 부대설비비용이 소형화가 가능하여 효율적이다. Reactor 상부에서 시료 장입이 가능한 구조이며, 장입한 반응로 구역은 고주파 자기장 영역이어서 급속도로 온도 승온이 가능하다. 실험 과정 중 산화성분위기를 방지하기 위해 용해로 내부에는 Ar gas를 주입하여 불활성 분위기를 조성하였다.

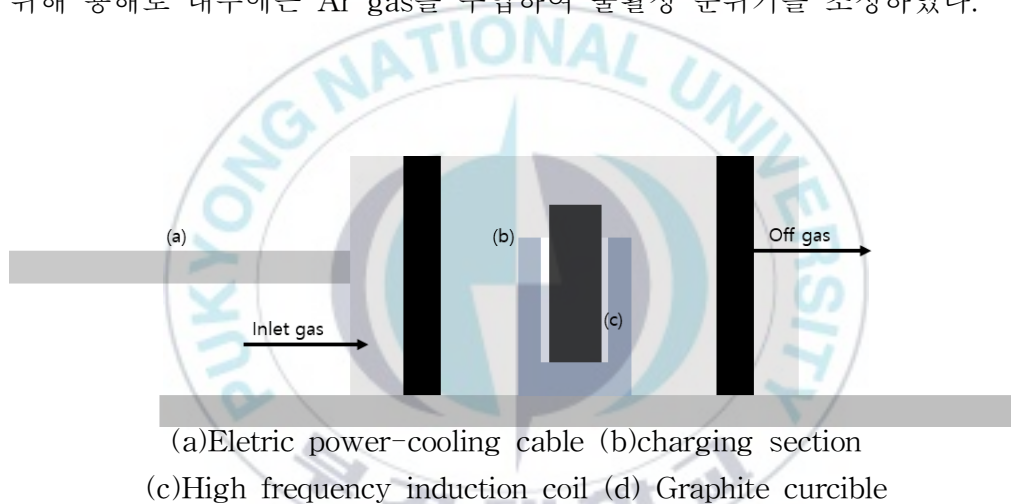


Fig. 3.4 A Schematic diagram of experimental equipment

3.2 실험 방법

3.2.1 열역학적 메커니즘 분석

Carbon을 첨가한 DRI의 열적 거동을 HSC Chemistry Program을 통해 분석하였다. DRI 내 존재하는 산화아연(ZnO)의 환원 반응식을 아래에 나타내었다.



위의 반응식을 활용하여 메커니즘을 분석하였고 불순물인 Fe, Cu, Si, Ca, Al산화물과 환원제로 사용될 Carbon 첨가에 따른 환원반응의 결과를 아래의 Table. 3.3에 나타내었다.

	Fe2O3 + C = 2Fe + 3CO(g)			CuO + C = Cu + CO(g)			SiO2 + C = Si + 2CO(g)			CaO + C = Ca + CO(g)			Al2O3 + C = 2Al + 3CO(g)		
T	deltaH	deltaS	deltaG	deltaH	deltaS	deltaG	deltaH	deltaS	deltaG	deltaH	deltaS	deltaG	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal	kcal	cal/K	kcal	kcal	cal/K	kcal	kcal	cal/K	kcal	kcal	cal/K	kcal
0.000	117.370	129.509	11.995	70.794	41.497	-1.087	164.748	85.934	141.275	125.266	46.586	-112.871	321.024	138.190	203.277
100.000	117.413	129.483	49.608	70.836	41.593	-5.546	165.062	86.942	132.619	125.350	46.772	-107.697	321.672	140.260	209.334
200.000	117.001	126.731	56.092	70.690	41.804	-8.702	165.092	87.024	129.996	125.267	46.579	-101.220	321.808	140.603	215.262
300.000	116.321	127.432	43.283	70.490	42.908	-94.103	164.914	86.680	115.228	125.139	46.322	-98.584	321.570	140.157	241.240
400.000	115.475	126.074	30.608	70.222	42.476	-103.172	164.572	86.142	106.583	124.991	46.084	-93.963	321.114	139.425	227.259
500.000	114.532	124.771	18.066	69.916	42.054	-92.599	164.088	85.474	98.004	124.075	46.213	-89.346	320.590	138.700	213.354
600.000	113.528	123.549	5.652	69.585	41.653	-26.704	163.361	84.594	89.488	124.972	46.087	-84.731	320.077	138.076	199.516
700.000	112.533	122.487	-6.646	69.240	41.279	-90.930	162.914	84.110	81.063	124.920	46.039	-80.126	324.654	142.975	185.518
800.000	112.489	122.424	-18.890	68.887	40.933	-35.041	162.445	83.651	72.675	124.947	46.057	-75.521	324.007	142.342	171.252
900.000	112.072	122.054	-31.115	68.532	40.617	-99.118	161.464	82.760	64.374	126.944	47.850	-70.809	323.308	141.720	157.049
1000.000	111.677	121.744	-43.322	68.183	40.332	-43.365	160.949	82.339	56.119	126.815	47.744	-66.036	322.567	141.114	142.908
1100.000	110.775	121.061	-55.462	11.012	42.408	-47.221	160.431	81.947	47.905	126.676	47.639	-61.260	321.791	140.527	128.826
1200.000	109.887	120.438	-67.536	10.635	42.144	-51.448	159.910	81.591	39.729	126.526	47.534	-56.502	320.982	139.959	114.802
1300.000	108.920	119.868	-79.553	-1.805	33.989	-55.075	159.389	81.238	31.580	126.364	47.428	-51.754	320.144	139.409	100.833
1400.000	108.586	119.586	-91.500	-2.186	33.631	-58.456	158.868	80.938	23.481	126.190	47.320	-47.016	319.280	138.876	86.919
1500.000	107.862	119.166	-103.437	-2.768	33.293	-61.802	158.303	80.712	14.777	126.001	47.211	-42.290	318.392	138.361	73.058
1600.000	113.614	122.346	-115.558	-3.350	32.974	-65.115	168.725	87.395	6.022	125.797	47.098	-37.574	317.481	137.861	59.247
1700.000	112.679	121.856	-127.568	-3.833	32.671	-68.398	169.140	87.090	-2.702	125.576	46.984	-32.870	316.549	137.376	45.485
1800.000	111.730	121.390	-139.930	-4.317	32.382	-71.650	166.051	85.548	-11.303	125.340	46.867	-28.178	315.595	136.905	31.771
1900.000	110.762	120.944	-152.046	-5.302	32.107	-74.874	165.182	85.139	-19.037	125.087	46.748	-23.497	314.622	136.446	18.104
2000.000	109.831	120.516	-164.119	-5.688	31.843	-78.072	164.311	84.747	-26.331	124.819	46.627	-18.828	313.629	136.000	4.481

Table. 3.3 Analysis of HSC Chemistry Program of DRI

Zn 산화물은 1000 °C에서 C에 의해 메탈상으로 환원이 가능하며 Fe, Al, Mg, Ca, 산화물은 1500 °C 이상의 온도에서도 환원이 불가능 한 것을 확인 하였다. 따라서 열역학적 데이터를 바탕으로 환원 최적 온도는 1000 °C 이상임을 확인하였다.



3.2.2 기상증착법

제강분진 처리 DRI로부터 아연을 선택적으로 회수하기 위해 환원제인 Activated Carbon powder를 첨가한 후 기상증착법 활용 환원반응을 통해 Zn을 선택적으로 회수하는 실험을 진행 하였다.

제강분진 처리 DRI부터 환원반응은 아래에 나타낸 반응식에 의해 ZnO에서 Zn으로 상변화가 일어난다.



앞의 HSC Chemistry Program을 통해 1000 ℃부터 반응이 일어나는 것을 확인하였기 때문에 실험의 온도변수를 900 ℃, 1000 ℃, 1100 ℃ 세 조건으로 실험을 진행하였다.

두 번째로 반응 시간을 변수로 하여 실험을 하였으며, 그 변수는 2 hr, 3 hr, 4 hr, 5 hr 네 조건에서 실험을 진행하였다.

기상증착 최적조건 도출을 위한 마지막 실험은 Ar 가스 분위기에서 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min, 4 L/min의 가스 유량으로 실험을 진행하였다.

반응로는 전기로를 사용하였으며, 환원제인 Activated Carbon powder의 첨가 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 그 변수를 DRI와의 무게비로 10 : 1로 진행하였다.

3.2.4 환원 용융 반응

잔사로부터 선철을 회수하기 위해 Carbon powder를 첨가한 후 환원용융반응을 통해 선철(Fe)의 선택적 회수 실험을 진행 하였다.



환원된 철이 용융이 되어 슬래그와 비중 차이로 분리 되어야 하기 때문에 실험의 온도는 1600 °C에 산화성 분위기를 방지하기 위해 Ar 가스 분위기에서 실험을 진행하였다.

첫 번째로 반응 시간을 변수로 하여 실험을 하였으며, 그 변수는 5, 10, 15, 20, 25 min 다섯 조건에서 실험을 진행하였다.

두 번째로 Flux 조성을 변수로 하여 실험을 하였으며, 그 변수는 CaO : SiO₂ = (0.5 : 1), (1 : 1), (2 : 1) 세 조건에서 실험을 진행하였다.

마지막으로 환원제인 Activated Carbon powder의 첨가 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 그 변수를 DRI 잔사와의 무게비로 10 : (1, 2, 3, 4 ,5) 다섯 조건에서 실험을 진행하였다.

IV. DRI로부터 아연 및 선철 제조 실험

4.1 실험 과정

본 연구는 제강분진 처리 DRI부터 기상 증착법을 통해 아연을 회수한 후 잔사로부터 환원용융반응을 통해 선철을 제조하는 것을 목적으로 한다. 실험의 전반적인 공정을 아래의 Figure. 4.1에 나타내었다.

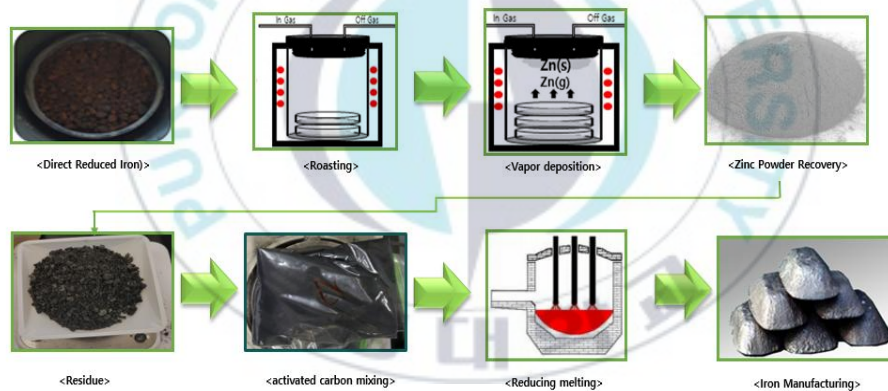


Fig. 4.1 Schematic illustration for recovering zinc and iron

실험의 전반적인 공정은 DRI로부터 탄소 함유 환원제를 첨가 후 기상 증착법 활용 환원반응을 통한 아연(Zn)의 선택적 회수, 회수 후 잔사로부터 환원용융반응을 통한 슬래그 제어를 통한 불순물 제거 및 선철 제조 순서대로 실험을 진행 하였다.

4.2 K, Cl 성분 제거를 위한 Roasting 실험

DRI 내 잔존하는 K, Cl 성분을 제거하기 위해 배소 실험을 실시하였다. DRI는 일정량 K, Cl 성분을 함유하고 있으며 Metal 형태로서 존재하고 있다. K, Cl 성분은 가스로서 기화에 의해 DRI로부터 제거할 수 있다. K, Cl 성분은 다음 온도에 따라 기화될 수 있다.

실험은 알루미나 도가니에 500 g의 DRI를 투입 후 박스로에서 실험을 진행하였다. 실험 온도 조건은 900 °C로 설정하였고, 1 시간부터 5 시간까지 1 시간 간격으로 시간을 변화시키며 실험을 진행하였다.

900°C	K 함량 (wt. %)	Cl 함량 (wt. %)
원시료	3.37	6.06
1h	2.43	3.75
2h	1.26	2.21
3h	0.22	0.46
4h	<0.1	<0.1
5h	<0.1	<0.1

Table. 4.1 Results of roasting depending on time

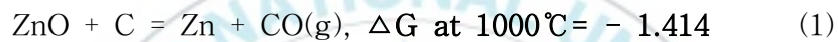
Table. 4.2는 900 °C의 온도 조건에서 1-5 시간까지 1 시간 간격으로 시간을 변화시키면서 실험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

실험결과 시료내 K, Cl 성분의 함량은 900 °C - 4 h에서 K, Cl의 함량은 < 0.1 wt. %로 확인하였다.

4.3 반응온도, 반응시간, 가스 주입량에 따른 아연 제조 실험

DRI로부터 아연을 회수하기 위해 환원제인 Activated Carbon powder를 첨가한 후 기상증착법 활용 환원반응을 통한 아연(Zn)의 선택적 회수 실험을 진행 하였다.

DRI로부터 탄소 함유 환원제를 통한 환원반응은 아래에 나타낸 반응식에 의해 아연(Zn)으로의 상변화가 일어난다.



앞의 HSC Chemistry Program을 통해 1000 ℃부터 반응이 일어나는 것을 확인하였기 때문에 실험의 온도변수를 900 ℃, 1000 ℃, 1100 ℃ 세 조건으로 실험을 진행하였다.

두 번째로 반응 시간을 변수로 하여 실험을 하였으며, 그 변수는 2 hr, 3 hr, 4 hr, 5 hr 네 조건에서 실험을 진행하였다.

기상증착 최적조건 도출을 위한 마지막 실험은 반응 분위기 인 Ar 가스 유량을 실험조건으로 진행하였으며, 그 변수를 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min, 4 L/min으로 진행하였다.

반응로는 아연 증류로를 사용하였으며, 환원제의 투입량은 DRI와의 무게비로 10 : 1로 진행하였다.

4.3.1 건식환원반응을 통한 반응 온도에 따른 아연의 회수율

기상증착법 활용 환원반응을 통해 아연을 회수하기 위한 최적 조건실험은 먼저 반응 온도를 바탕으로 실험을 진행하였다. 아래의 Table. 4.2은 실험 조건을 나타내었다.

변수 조건			
온도조건(℃)	승온	감온	유지
	10 ℃/min	10 ℃/min	900, 1000, 1100
반응시간	4 hr		
분위기	Ar gas 3 L/min		
고정 조건			
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 10 : 1		
반응로	아연증류로		
반응 도가니	카본도가니		

Table. 4.2 Vapor deposition experimental condition according to reaction temperature

실험 결과는 반응 후 분말을 XRD 분석, XRF 분석을 통해 아연(Zn)의 상으로 회수되었는지 확인, 아연의 순도 확인 및 아연의 회수율을 계산하였다. 아연의 회수율은 Table. 4.3에 나타내었다. 회수율 계산식은 다음과 같다.

$$\text{아연 회수율} = \frac{\text{회수한 아연 분말의 아연 함량}}{\text{아연드로스내의 아연의 함량}} \quad (4)$$

900 ℃에서는 회수한 아연의 회수율은 56.21 %, 1000 ℃는 92.14 %, 1100 ℃는 91.9 %으로 900 ℃에서는 DRI내의 아연은 포집되고 산화아연은 환원반응 온도에 미치지 못하여 회수되지 못했다. 1000 ℃와 1100 ℃는 서로 회수한 아연의 회수율 차이가 나지 않았다.

따라서 기상증착에서 최적 온도 조건은 1000 ℃로 도출하였다.

Reaction temperature(℃)	Zinc recovery rate(%)
900	56.21 ± 3.62
1000	92.14 ± 0.22
1100	91.90 ± 0.13

Table. 4.3 Zinc recovery rate according to reaction temperature

4.3.2 건식 환원 반응을 통한 반응 시간에 따른 아연의 회수율

최적 반응 온도 실험을 기반으로 DRI로부터 아연을 선택적으로 회수하기 위한 반응 시간을 실험 변수 조건으로 하여 진행하였으며, 반응 시간 실험 조건을 아래의 Table. 4.4에 나타내었다.

변수 조건			
반응 시간	1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr		
온도조건	승온	감온	유지
	10 ℃/min	10 ℃/min	1000 ℃
분위기	Ar gas 3L/min		
고정 조건			
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 10 : 1		
반응로	아연증류로		
반응 도가니	카본도가니		

Table. 4.4 Vapor deposition experimental condition according to reaction time

실험 결과는 회수관에 증착된 아연 분말을 XRF 분석하였고 분석 결과를 활용하여 아연의 회수율 계산하였다. 반응 시간에 따른 아연의 회수율은 Table. 4.5에 나타내었다.

실험 결과 2 hr 조건에서는 아연 회수율이 51.02 %인 것을 확인하였고 3 hr 조건에서 68.06 %, 4 hr 조건에서 91.25 %, 5hr 조건에서 91.59 %로

확인하였다.

반응 시간이 5 hr일 때 회수율이 가장 높았지만 4 hr일 때와 큰 차이가 없었기에 경제성을 고려하여 아연의 선택적 회수를 위한 기상증착의 최적 반응 시간은 실험을 통해 4 hr임을 도출하였다.

Reaction time(hr)	Zinc recovery rate(%)
2	51.02 ± 4.03
3	68.06 ± 2.86
4	91.25 ± 0.10
5	91.59 ± 0.09

Table. 4.5 Zinc recovery rate according to reaction time

4.3.3 건식환원반응을 통한 가스 유량에 따른 아연의 회수율

온도 조건 및 반응 시간 실험을 통해 얻은 최적 조건을 바탕으로 기상 증착법 활용 건식환원반응을 위한 기체 상태의 아연이 분말형태로 포집되기 위한 Ar gas의 유량을 변수조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 아래의 Table. 4.6에 나타내었다. 가스 유량은 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min, 4 L/min,으로 설정하였다.

변수 조건			
가스유량	Ar gas : 1 L/min, 2 L/min, 3 L/min, 4 L/min		
온도조건	승온	감온	유지
	10 ℃/min	10 ℃/min	1000 ℃
반응시간	4 hr		
고정 조건			
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 10 : 1		
반응로	아연증류로		
반응 도가니	카본도가니		

Table. 4.6 Vapor deposition experimental condition according to Ar gas blow

실험 결과는 회수관에 증착된 아연 분말을 XRF 분석하였고 분석 결과를 활용하여 아연의 회수율 계산하였다. 반응 시간에 따른 아연의 회수율은 Table. 4.7에 나타내었다.

실험 결과 DRI와 Carbon powder 질량비 10 : 1 조건에서 가스유량 1 L/min에서 아연 회수율이 90.91 %인 것을 확인하였고 2 L/min 조건에서 89.99 %, 3 L/min 조건에서 91.12 %것을 확인하였고 4 L/min 조건에서 88.57 %로 확인하였다.

3 L/min 조건일 때 회수율이 가장 높았지만 1 L/min일 때와 큰 차이가 없었기에 경제성을 고려하여 아연의 선택적 회수를 위한 가스유량 최적 비율은 실험을 통해 Ar gas 유량 1 L/min임을 도출하였다.

Ar gas flow rate (L/min)	Zinc recovery rate(%)
1	90.91 ± 1.21
2	89.99 ± 1.34
3	91.12 ± 0.25
4	88.57 ± 3.43

Table. 4.7 Zinc recovery rate according to Ar gas flow

DRI로부터 선택적 아연을 회수하기 위한 기상증착법의 최적 공정 조건을 도출하기 위해 반응 온도, 반응 시간, 가스 유량 조건 아래에서 실험을 진행하였으며, 실험 결과 반응 온도 1000 ℃, 반응 시간 4 hr, Ar gas 1 L/min을 도출 할 수 있었다.

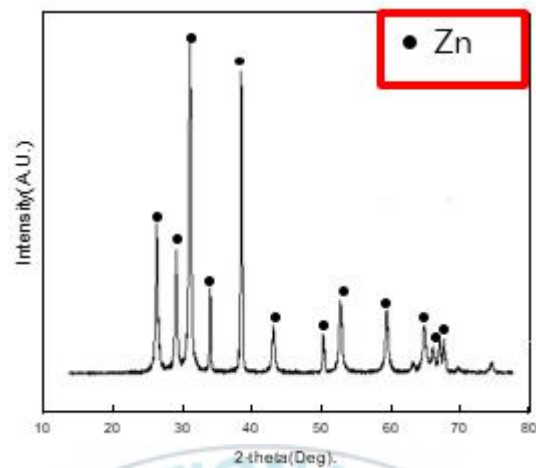


Fig. 4.2 XRD patterns of the recovered Zinc

Zn	Al	Si	S	Mg
99.8	0.03	0.03	0.01	0.08

Table. 4.8 Chemical composition of recovered Zinc (XRF)

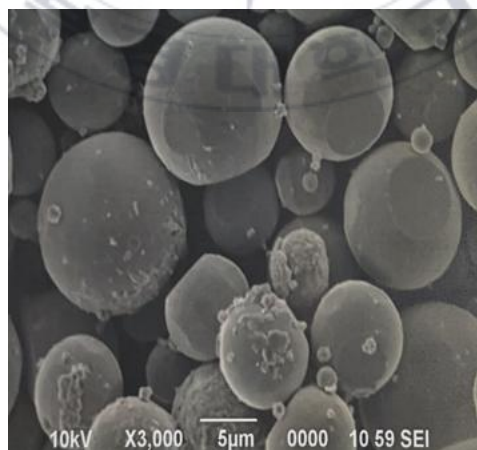
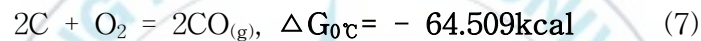
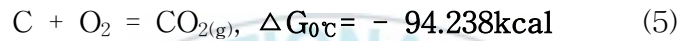


Fig. 4.3 SEM of the recovered Zinc

4.4 반응 시간, Flux 조성, 환원제 투입량에 따른 선철 제조 실험

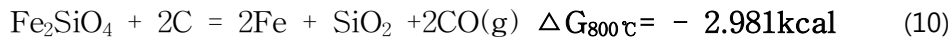
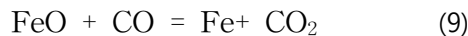
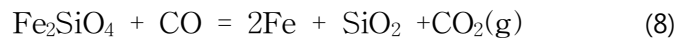
아연 분말을 회수한 후, 잔사로부터 선철을 제조하기 위한 환원용융반응의 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였다.

DRI의 환원용융반응 공정에서는 탄소에 의한 직접 환원과정에서 탄소는 700 ℃ 이상의 온도에서 CO가스로 전환되는 과정은 다음과 같다.



로 내부로 300 cc/min의 Ar 가스를 불어넣어 주면 산화가 불가능한 불활성 분위기가 조성된다.. 이 때 위의 식 1, 2번과 같은 탄소의 산화반응으로 분위기는 CO가스의 환원분위기로 변한다. 이 분위기에서 Fe 산화물은 1,300~1600 ℃의 온도 범위 내에서 대부분 소거시킬 수 있다.

이번 연구에 사용된 DRI 내에는 CaO, SiO₂가 함유되어 있다. 슬래그의 구성성분은 Fe₂SiO₄, FeO, Fe₂O₃이 있는 것으로 보인다. 이러한 산화철은 다음 반응에 의해 감소된다.



4.4.1 선철 제조를 위한 반응 시간에 따른 실험

DRI에서 선철과 슬래그를 분리하기 위해 슬래그의 용융온도와 슬래그의 구성 성분의 환원 거동에 따라 용융환원반응이 일어나는 시간 이후 5-30 분까지의 반응 시간 범위 안에서 DRI로부터 슬래그를 제어를 통한 선철의 선택적 회수 실험을 진행하였다.

실험 조건의 시간은 5-25 분으로 5 분 간격으로 실험을 진행하였다 실험 온도는 1600 ℃, Ar gas 300 cc/min의 조건으로 실험을 진행하였고 아래 Table. 4.9 에 나타내었다. 각각의 실험 조건에서 DRI로부터 선택적으로 회수한 선철의 결과는 아래 Table. 4.10에 나타내었다.

변수 조건			
반응시간(min)	5, 10, 15, 20, 25		
Flux 조성	CaO : SiO ₂ = 1 : 1		
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 10 : 3		
고정 조건			
온도조건	승온	감온	유지
	10 ℃/min	10 ℃/min	1600 ℃
분위기	Ar gas : 300 cc/min		
반응로	고주파 유도 용해로		

Table. 4.9 Experimental conditions for reducing melt reaction according to reaction time

반응시간(min)	5	10	15	20	25
Fe ₂ O ₃ (wt%)	19.55	14.31	8.68	4.47	2.69

Table. 4.10 The amount of iron remaining in the slag according to the reaction time



4.4.2 선철 제조를 위한 Flux 조성에 따른 실험

환원 용융 과정을 거친 선철과 슬래그 내의 불순물을 제거하기 위해 Flux 조성의 조건 변화에 따른 실험을 진행하였다.

Flux는 CaO와 SiO₂를 사용하여 실험을 진행하였다. DRI의 Fe 성분을 슬래그로부터 분리하기 위해 첨가해야 할 Flux의 조성을 계산하였고 조건을 Table. 4.11에 나타내었다. 그 데이터를 바탕으로 실험을 진행, 각각의 실험 조건에서 회수한 선철의 결과를 Table. 4.12에 나타내었다.

변수 조건			
Flux 조성 (CaO : SiO2)	(0.5 : 1), (1 : 1), (2 : 1)		
반응시간	30 min		
환원제 비율	아연 드로스 : Carbon powder = 10 : 3		
고정 조건			
온도조건	승온	감온	유지
	10 ℃/min	10 ℃/min	1600 ℃
분위기	Ar gas : 300 cc/min		
반응로	고주파 유도 용해로		

Table. 4.11 Experimental conditions for reducing melt reaction according to Flux composition

Flux(CaO:SiO ₂)		0.5:1	0.75:1	1:1	2:1
Fe content in pig iron (wt%)		71.21	75.63	86.43	81.53
content in slag	Fe (wt%)	4.51	1.48	<0.01	0.98
	Zn (wt%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Table. 4.12 The purity of iron according to the flux composition and the components of iron and zinc remaining in the slag



4.4.3 선철 제조를 위한 환원제 비율에 따른 실험

도출된 최적 반응 시간 및 Flux 조성을 바탕으로 환원을 위한 환원제인 Activated carbon powder와 DRI의 비율을 변수조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 아래의 Table. 4.13에 나타내었다. 환원제의 비율은 DRI와의 무게 비율로 설정하였고 DRI와 Activated carbon powder은 골고루 혼입하였다.

변수 조건			
환원제 비율	DRI : Activated Carbon powder = 10 : 1, 10 : 2, 10 : 3, 10 : 4 10 : 5		
반응시간	30 min		
환원제 비율 Flux 조성 (CaO : SiO2)	1 : 1		
고정 조건			
온도조건	승온	감온	유지
	10 ℃ /min	10 ℃ /min	1600 ℃
분위기	Ar gas : 300 cc/min		
반응로	고주파 유도 용해로		

Table. 4.13 Experimental conditions for reducing melt reaction according to ratio of activated carbon

실험 결과는 도가니에 슬래그를 분리하고 회수한 선철을 XRF 분석하였고 분석 결과를 활용하여 선철의 회수율을 계산하였다. 환원제 비율에 따른 선철의 회수율은 Table. 4.14에 나타내었다.

DRI : Carbon	10 : 1	10 : 2	10 : 3	10 : 4	10 : 5
Fe content					
in pig iron(wt%)	77.8	85.3	90.1	89.17	86.31
Fe weight					
in sample(g)	55.13	55.35	54.75	55.12	55.05
Fe weight					
in pig iron(g)	41.10	46.05	49.95	50.13	50.01
Fe recovery rate(%)	74.56	83.21	91.23	90.95	90.85
Fe recovery rate SD	2.16	1.23	1.05	2.19	1.93

Table. 4.14 Zinc recovery rate according to carbon content

실험 결과 DRI와 Activated carbon powder의 무게비 10 : 1 조건에서는 철 회수율이 74.56 %인 것을 확인하였고 10 : 2 조건에서 83.21 %, 10 : 3 조건에서 91.23 %, 10 : 4 조건에서 90.95 %, 10 : 5 조건에서 90.85 %로 확인하였다.

DRI와 Activated carbon powder의 무게비 10 : 3일 때 순도가 가장 높았고 10 : 4 와 10 : 5 조건에서는 잔존하는 탄소가 선철의 순도를 저하시켰다. 또한, 무게비 10 : 3일 때 회수율이 가장 높게 나와 DRI로부터 환원 용융반응을 통한 선철 제조를 위한 환원제 최적 비율은 실험을 통해 DRI 와 Activated carbon powder의 무게비 10 : 3임을 도출하였다.

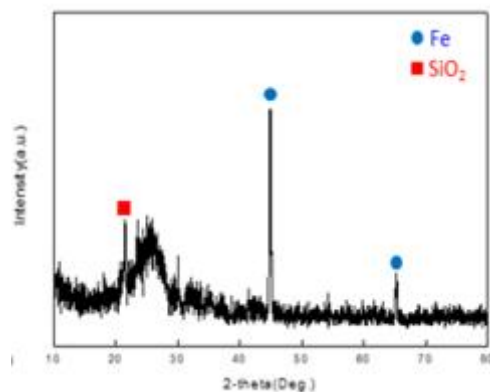


Fig. 4.4 XRD patterns of the particle of the Pig iron recovered from Dri-rasidue

Fe	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Cr	Mn	Co	Ni
90.1	0.21	0.16	8.91	0.02	0.08	0.13	0.06	0.05	0.05	0.07

Table. 4.15 Chemical composition of the Pig iron (XRF)

V. 결론

본 연구는 제강분진 공정부산물 DRI로부터 환원분위기에서 기상증착법으로 아연을 회수한 후 잔사로부터 용융환원반응을 이용하여 슬래그를 통해 불순물을 제어하여 고순도 선철 제조를 위한 연구를 진행하였다.

본 연구는 Ar gas 및 환원제인 Activated carbon powder를 첨가하여 아연증류로를 이용하여 기상증착법을 통해 아연을 선택적 회수를 하였으며, 고주파 유도 용해로를 이용하여 환원용융 열반응을 통해 최종적으로 순도 99.8 %의 아연(Zn) 분말을 제조하였으며, 아연의 회수율 91.59 %를 달성하였고 순도 90.1 %의 선철을 제조하였으며, 선철의 회수율 91.23 %를 달성하였다.

1) HSC Chemistry 프로그램을 통해 DRI로부터 선택적으로 아연 및 선철 회수를 위한 각 성분별 환원반응의 열역학적 메커니즘을 분석하였다. 그 결과 900~1100 °C 사이에서 DRI로부터 선택적으로 아연 회수 및 1600 °C에서 선택적으로 선철을 회수 할 수 있을 것으로 예상하였으며, 분석 데이터 내용을 바탕으로 기상증착법을 활용한 건식환원반응 최적 조건 도출 실험 및 고주파유도용해로 활용 용융환원반응을 통한 선택적 선철 제조 최적 조건 도출 실험을 진행하였다.

2) 기상증착법을 활용한 건식환원반응 최적 조건 도출을 위해 반응 온도, 반응 시간, 가스 유량을 실험 조건으로 하여 진행하였으며 그 결과, 반응 온도는 1000 °C, 반응 시간은 4 시간, 가스 유량은 Ar gas 1 L/min의 최적 기상증착법 환원반응 최적 공정 조건을 도출하였다.

3) 아연을 회수한 후 잔사로부터 선철 제조를 위한 환원용융반응의 최적 조건을 도출하기 위해 환원반응 시간, Flux 조성, DRI와 탄소 함유 환원제 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였다. 그 결과 환원반응 시간은 30 min, Flux 조성 ($\text{CaO} : \text{SiO}_2$)은 1 : 1, 환원제 투입비(DRI : Activated carbon powder)는 10 : 3의 최적 환원용융반응 조건을 도출하였다.

4) 최종적으로 순도 99.8 %의 아연(Zn) 분말을 제조하였으며, 아연의 회수율 91.59 %를 달성하였고 순도 90.1 %의 선철을 제조하였으며, 선철의 회수율 91.23 %를 달성하였다.



VI . 참 고 문 헌

- [1] Chi-hyun Yoon, Myung-won Lee, Jung-hwa-seo, Jae-hong Yoon, “A Study on Roasting Refinement of Crude-ZnO from Electric Arc Furnace Steel Dust”. Journal of Korean Inst. of Resources Recycling 23, pp. 58-63, (2014)
- [2] Ho-Sang Sohn, “Status of Pyrometallurgical Treatment Technology of EAF Dust”, Journal of Korean Inst. of Resources Recycling 27, pp. 68-76, (2018).
- [3] Y.J. Liang, L.Y. Chai, H. Liu, X.B. Min, Q. Mahnood, H.J. Zhang, Y. Ke, ”Hydrothermal sulfidation of zinc-containing neutralization sludge for zinc recovery and stabilization”, Minerals engineering 25, pp. 14-19, (2012)
- [4] Tahir Sofilic, Alenka Rastovcan Mioc, Stefica Cerjan Stefanovic, Vjera Novosel Radovic, Monika Jenko, “Characterization of steel mill electric-arc furnace dust”, Journal of Hazardous Materials 109, pp. 59-70, (2004)
- [5] Anne-Gwénaëlle Guézennec, Jean-Christophe Huber, Fabrice Patisson, Philippe Sessieq, Jean-Pierre Birat and Denis Ablitzer, “Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles”, Powder Technology 157, pp. 2-11, (2005)
- [6] S. J. Park, I. J. Son, H. S and H. S. Son, “ Leaching of Zinc from EAF Dust by Sulfuric Acid”, korean J. Met. Mater 53, pp. 793-800, (2015)

- [7] D. H. Moon, S. W. Ahn, H. I. Kim, J. T. Kim, and S. W. Chang, "The Optimization of Hydrometallurgical Process for Recovery of Zinc from Electric Arc Furnace Dust(Part 1 : leaching process)", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 24, pp. 27-33, (2015)
- [8] J. M. Man, H. J. Lee, I. S. Park, K. H. Kim, S. I. Choi, "A Study of Fe Removal Efficiency of Acid Mine Drainage by Physico-chemical Treatment", The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers 47, pp. 530-538, (2010)
- [9] J. K. Yoo, S. H. Choi, H. S. Kim, H. K. Park, C. T. Lee, "Chlorination of Zinc sulfide with Ammonium Chloride", Applied Chemistry for Engineering 6, pp. 250-259, (1995)
- [10] Nyirenda, R. L., The Processing of Steelmaking Flue-dust, A Review, Minerals Engineering 4, pp. 1003-1025 (1991).
- [11] Amir, Moezzi, Andrew, M. McDonagh, and Michael, B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, Chemical Engineering Journal 185-186(3), pp.1-22 (2012)
- [12] 김성호, 아연 더스트로부터 건·습식 융합 공정을 통한 고순도 산화아연 제조 연구. 부경대학교 공학석사학위논문 (2021)
- [13] Zhitian, B. Li, Y., Dust recovery system of Rotary hearth furnace for Nippon steel, Angang Steel Technol 4, pp. 56 - 60 (2007)
- [14]https://www.eng.nipponsteel.com/english/whatwedo/steelplants/ironmaking/rotary_hearth_furnace/

[15] http://www.ypzinc.co.kr/kor/tech/menu_02.html

[16] Kukurugya, F., Vindt, T. and Havlik, T., Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing

[17] Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Katsiapi, A. and AgatziniLeonardou, S., Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulfuric acid, J. Hazard. Mater 179, pp. 1~7(2010).

[12] Hyun-Seol Park, Kyoung-soo Lim, "Morphological Characteristics of Dust Particles Emitted from Melting Process Using Induction Furnace of Iron Foundries", Journal of Korea Society of Environmental Technology 9, pp. 133-138, (2008)

[13] O'Brien, D., Baron, P. and Willeke, K., Respirable Dust Control in Grinding Gray Iron Castings. American Industrial Hygiene Association Journal 48, 181-187 (1987).

[14] 박현설, 송창병, 임경수, 주물공장 작업환경 개선을 위한 국소배기시스템 개발. 한국대기환경학회 2005 추계학술대회 논문집, 499-500 (2005).

[15] 박현설, 송창병, 임경수, 주물공장 탈형공정 발생 분진 제어용 국소배기설비 개발. 한국대기환경학회 2006 춘계학술대회 논문집, 505-506 (2006).

[16] Jarmila Trpcevska, Blanka Holkova, Jaroslav Briancin, Katarina Koralova, Jana Piroskova, The Pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction of zinc ash by centrifugal force, International Journal of Mineral Processing 143, pp. 25-33 (2015)

- [17] Jha M. K., Kumar. V., Singh. R. J., Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes, *Resour. Conserv. Recycle* 33, pp. 1 – 20 (2001).
- [18] Cinar. F. S., Chloride removal from zinc ash, *Scand. J. Metall* 29, pp. 224 – 230 (2001).
- [19] Vourlias. G., Study of the structure of hot-dip galvanizing by products, *J. Optoelectron. Adv. Mater* 9, pp. 2937 – 2942 (2007).
- [20] A. Kaye and A. Street, *Die Casting Metallurgy*, Butterworths and Co., London, pp. 1-9(1982).
- [21] S. Kalpakjian, *Manufacturing Engineering and Technology*, Addison-Wesley 3, pp. 313-316(1995).
- [22] International Zinc Association, 2015 : Zinc Environmental Profile - 2015 Update Life Cycle Assessment, p.4, IZA, www.zinc.org.
- [23] <https://ebn.co.kr/news/view/603564>
- [24] Kukurugya, F., Vindt, T. and Havlik, T., Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects, *Hydrometallurgy* 154, pp. 20~32(2015).
- [25] Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Katsiapi, A. and AgatziniLeonardou, S., Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulfuric acid, *J.*

Hazard. Mater 179, pp. 1~7(2010).

