

## 제강분진을 이용한 ZnO분말의 제조에 관한 연구

정래윤 · 이진휘<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화학공학과  
(2011년 6월 13일 접수 ; 2011년 6월 22일 채택)

### A study on the manufacture of the ZnO by the wet method from the EAF dust

Rae-Youn Jeong · Jin-Hui Lee<sup>†</sup>

*Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University of Science and Technology  
Address: 138 Gongneung gil, Nowon-gu, Seoul 139-743 Korea  
(Received June 13, 2011 ; Accepted June 22, 2011)*

**Abstract** : The processes for the preparation of ZnO powder by using EAF(electric arc furnace)dust was studied by wetting method which are divided to two steps, carried out of the elution processes by various concentrations of sulfuric acid is reacted with EAF dust as the former, and the latter were performed by a number of specified processes, which are leaching process depends on various pH, cementation, ozone and heat treatment processes etc.

Experimental results showed that the appropriate pH range is pH7.5~8.0 and the resulting zinc content is range of 37~38%, the residual quantities of the heavy metals are less than 3ppm individually by cementation process except Mn, even though the Mn metal could not be removed by cementation process but was removed up to 0.2ppm by the ozone process from 70ppm initially. Finally, 80.2% of ZnO was obtained by the heat treatment at 500°C.

**Keywords** : EAF dust, ZnO, Elution, Cementation,  $Na_2CO_3$ , Ozone

### 1. 서론

공업의 발전과 더불어 폐기물의 발생량은 점차 증가하는 추세에 있으며, 일부 폐기물은 그 처리에 어려움이 따르며, 그 자체가 자연생태계나 환경오염의 원인이 되기도 한다. 이와 같은 대표적인 폐기물의 하나인 (Electric Arc Furnace Dusts 이하 EAF라고 칭함)은 고철의 용해과정에서 발생하며 발생량은 철강 생산량

의 약 1~2%정도이고, 성분은 공정의 종류와 투입된 고철의 종류에 따라 다소 차이가 있으나, 탄소강 제조과정에서 비점이 낮은 휘발금속인 Zn, Pb, Cd 등이 냉각과정에서 미세한 산화물로 응집되어 있다. 그 중에서 아연의 함량은 20~40w% 정도로써 산화물인 Zincite(ZnO)와 Zinc Ferrite( $ZnFe_2O_4$ )로 존재하며 물리, 화학적으로 매우 복잡한 상태이다. 이 분진은 유해한 환경을 유발하는 원인의 하나이지만, 적절한 처리과정을 거치면 유해한 폐기물이 아닌 유익한 자원이 되므로, EAF 관련 물질의 재활용에 대한 많은 연구가 있다[1-14].

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : jinhui@seoultech.ac.kr)

이와 같이 다량 함유되어 있는 아연과 같은 유가금속을 경제적이며 효율적인 처리방법으로 회수하여 아연금속 또는 산화아연으로 활용한다면 자원재활용과 환경오염원의 억제측면에서 바람직하다. 세계적으로 전기로 제강분진에서 유가금속을 회수하는 방법으로서는 건식처리법과 습식처리법이 행하여지고 있다.

건식처리법에는 Waelz법[3]과 Plasma법[4]이 있으며, 습식처리법의 전해법(EZINEX, Engitec Zinc Extraction)은 염화암모늄 용액에 의한 방법과[7], Zhao Youcai 등에 의한 수산화나트륨법[15], Tomas Havlik 등의 희석된 황산에 의한 방법[8], J. H. Hwang 등의 유화형 액막법에 의한 방법[13] 등의 연구결과가 알려져 있다. 이 방법들에 대한 장단점은 앞서 발행된 논문[1,2]에서 다룬 바 있다.

ZnO의 제조방법도 역시 건식법과 습식법으로 나눌 수 있는데, 건식법의 경우 다시 직접법(American법)과 간접법(France법)으로 분류하며, 직접법인 경우는 아연광석을 anthracite 또는 coke 등의 환원제에 넣고 배합하여 환원증발시켜 발생하는 금속아연증기를 직접 공기산화하여 제조하는 방법을 말하며[16], 간접법인 경우는 금속아연을 도가니에 넣고 약 1000°C로 가열용융 시키면 아연증기가 발생하는데, 이 증기를 공기에 접촉시킨 후 냉각시켜 ZnO분말을 얻는 방법으로서 매우 미세한 입자( $\leq 0.1\mu\text{m}$ )부터 큰 입자까지 입경을 제어하는 것이 가능하다[17]. 습식법의 경우는 아연을 함유한 광석 또는 합금, 아연광 등에 염산 또는 황산을 작용시키는 아연염 수용액법과 가성소다를 가하는 가성 알칼리법, 금속아연의 미분말을 산화시켜 제조하는 아연말 산화법, 부산물인 아연염류를 이용한 재생아연화법 등이 있다.

ZnO는 주로 고무와 유황의 반응을 촉진시키는 가황촉진제로 사용되며, 일부 보강제(내열성 등 특수용도), 착색제 등으로 사용되고, 고무에 배합하면 인열저항이 커지고 내마모성이 증가하여 scratch 방지제 등으로 사용된다. 이 때 사용되는 ZnO는 불순물의 함유량이 적어야 노화성, 선명한 색상, 공해, 물성 등 원하는 방향의 성질을 부여할 수 있다.

본 연구에서는 위와 같은 연구의 결과들을 참고로 하여 ZnO를 제조함에 있어서, 습식법에 의한 처리방법에서 전체 공정 중 몇가지 단계의 중요한 부분들에 유의하여 ZnO를 제조하였

다. 첫 단계로써 EAF중 Zn성분을 침출시키기 위하여 황산용액에 의한 침출조건 및 침출방법을 다양한 실험을 통하여 최적의 조건을 도출하고[2], 둘째로 침출된 액내에 존재하는 중금속류를 제거하기 위하여 탄산나트륨으로 염기성 금속탄산염을 제조한 후, 암모니아의 용해성을 이용하여 아연을 선택적으로 용해시키고, 셋째로 용해된 액내에 존재하는 중금속을 제거하기 위하여 아연분말을 이용하여 cementation 원리로 중금속류를 제거하였다. 제거되지 않은 잔류성 망간은 오존화법으로 제거시켜 탄산아연으로 제조하였다. 마지막으로 탄산아연을 400~600°C의 소성온도로 가열하여 탄산가스를 분해시켜 불순물이 적은 고순도 산화아연을 제조하였다.

## 2. 실험

### 2.1 기기, 시약 및 실험장치

실험에 사용된 기기, 시약 및 실험장치는 문헌[2]와 동일하며, 다만 침출된 액과 탄산나트륨의 반응 및 cementation용으로 사용하기 위하여 1ℓ Flask에 고액 분리가 용이하도록 설계한 문헌[2]에서와 같은 반응기를 사용하여, 반응온도 조절용 맨틀(MS-E104, TOPC), 반응속도를 조절하기 위한 모터 부착 교반기, 증발 농축 시 발생하는 암모니아가스를 흡입하기 위한 진공펌프(WEV10, 우성오토마) 및 가스흡수용 세척병(Pyrex) 등을 장착하였고, 황산나트륨 등을 세척하기 위한 세척수로 증류수를 사용하였다.

### 2.2 시료의 분석

본 실험에 사용한 EAF분진 및 실험결과는 문헌[2]에 언급된 내용과 같다.

### 2.3 실험방법

#### 2.3.1 황산에 의한 금속의 침출 경향

EAF분진의 산에 의한 침출방법으로 선택한 진한황산 및 묽은황산에 의한 침출실험 결과는 문헌[2]에서 언급된 방법을 사용하였다.

#### 2.3.2 불순물 처리공정

## (1) 염기성 탄산아연 제조

문헌[2]에 보인 장치에 산성용액인 침출액과 알칼리 용액인 탄산나트륨(10%)을 혼합하여 반응 온도 70℃, pH를 6.5~8.5로 중화반응시켰다. 반응된 화합물은 주로 염기성 탄산아연과 일부 탄산제1철 형태의 화합물 및 기타 중금속이 함유된 탄산화합물 형태로 존재하게 되고, 부산물로 황산나트륨이 액상으로 존재하게 된다. 이를 진공여과기를 통하여 분리시켜 생성물인 탄산화합물만을 사용하고 부산물은 제거하였다. 생성물에 암모니아수를 첨가하여 염기성 탄산아연만을 용해시켰다. 철 및 중금속 탄산염은 불용성 물질인 관계로 침전물의 형태로 존재하므로 진공여과기를 통하여 여과시켜 침전물은 제거하고, 여액인 염기성 탄산아연을 90~100℃에서 열분해하여 암모늄염을 분해한 후, 냉온에서 암모니아가스를 흡수하여 생성된 암모니아수는 재활용하여 사용하였다. 생성물인 염기성 탄산아연을 증류수를 이용하여 불순물 등을 수세하고, 여과 분리한 후 100℃에서 1시간 동안 건조하여 고체분말인 염기성 탄산아연을 제조하였다.

## (2) 산화아연 제조

건조가 완료된 염기성 탄산아연을 전기로에서 400℃, 500℃ 및 600℃로 소성하여 산화아연을 제조하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

## 3.1 진한황산과 묽은황산에 의한 아연 및 중금속 침출 비교실험

EAF분진 중 진한황산과 묽은황산에 의한 아연 및 중금속 등의 침출 비교실험결과는 문헌[2]에 언급된 바와 같다.

## 3.2 침출여액의 정제실험

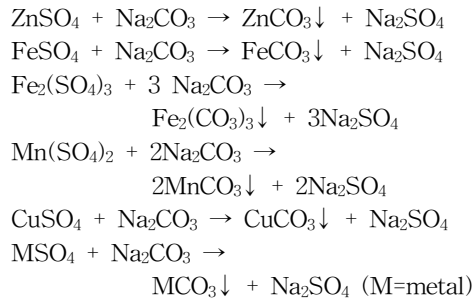
## 3.3.1 중금속이온 제거를 위한 비교실험

침출된 용액 중 중금속인 불순물로서 가장 문제시 되는 성분은 철과 망간이며, 이들은 정제분리에 방해가 되므로 이를 제거하는 것은 매우 중요하다. 침출액 중 중금속인 철과 망간을 제거하기 위해서 다음과 같은 방법을 사용하였다. 즉 침출된 용액과 탄산나트륨을 반응시

켜 염기성탄산금속염을 생성시킨 후, 아연의 양쪽성 성질을 이용하여 용매로 암모니아수를 사용하여 아연화합물을 용해시키고 불용성인 철염 등을 슬러지화 시켜 제거하는 방법, 그 다음 산화제를 사용하여 철염을 산화시켜 침전물로 생성 제거하는 방법, 그리고 앞의 방법을 혼용하여 비교 실험하는 방법 등을 사용하였다.

## (1) 탄산나트륨을 이용한 탄산금속염의 중금속 제거

침출된 수용액에 황산아연 이외에 황산철, 황산망간과 같은 중금속염의 침출액을 탄산나트륨을 녹인 물인 알칼리수용액을 이용하여 당량비에 따라 중화반응시켜, 생성된 탄산금속염은 다음과 같은 반응을 고려할 수 있다.



침출용액에 물을 용해시킨 탄산나트륨용액인 알칼리용액을 각 pH별로 중화반응시켜 염기성 탄산금속염의 혼합물을 생성한 후, 여과하여 여액인 부산물로 발생한 황산나트륨은 제거하고, 여과된 고체상태의 염기성탄산금속염을 각각 분석한 결과를 Fig. 1에 보였다. 그림에서 보듯이 pH6.5, pH7.0 및 pH8.5에서는 아연함유량이 32~35%였지만, pH7.5~pH8.0인 경우에는 37~38%였다. 따라서 중화반응에서 가장 적당한 범위는 pH7.5~8.0임을 확인하였다. Fig. 2는 탄산나트륨용액에 의하여 침출된 철의 함유량을 나타낸 것이다. 그림에서 철의 침출율은 pH6.5와 pH7.0에서 1.8~1.9%로 거의 비슷하였고 pH7.5~pH8.5 범위 내에서는 철의 침출율이 2.1%~2.3%로서 약간 증가됨을 확인하였다. Fig. 3은 탄산나트륨용액에 의하여 침출된 망간의 함유량을 나타낸 것이다. 그림에서 망간의 침출율은 pH6.5에서는 5000ppm정도로 낮았지만, pH7.0~pH8.5 범위에서는 6000ppm~6200ppm정도로써 거의 비슷한 결과를 확인하

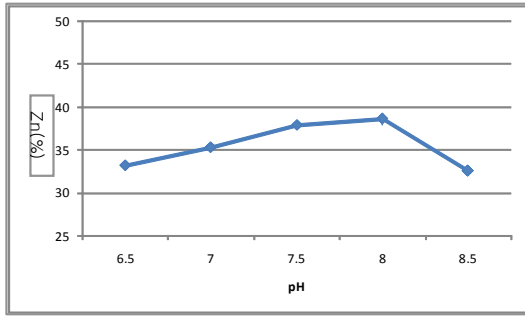


Fig. 1. Leaching effects of Zn depends on pH by addition of sodium carbonate at 70°C

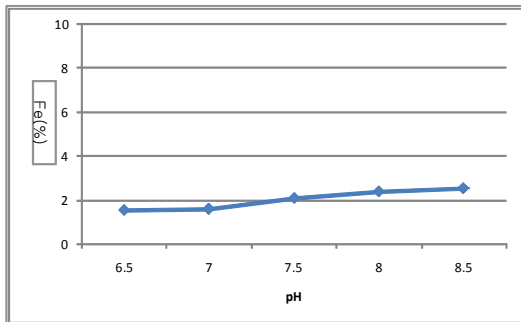


Fig. 2. Leaching effects of Fe depends on pH by addition of sodium carbonate at 70°C

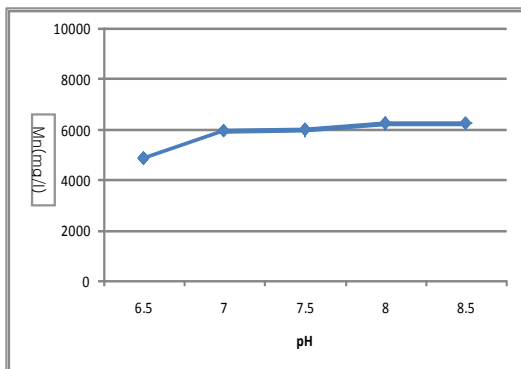


Fig. 3. Leaching effects of Mn depends on pH by addition of sodium carbonate at 70°C

었다. Fig. 4는 탄산나트륨용액에 의하여 침출된 납의 함유량을 나타낸 것이다. 그림에서 납의 침출율은 pH6.5~pH8.5범위 내에서 1~3ppm

으로 거의 제거되었음을 확인하였다. Fig. 5은 고체분말 상태의 염기성탄산아연을 200배 및 500배의 배율로 SEM에 의하여 관찰한 결과를 보인 것이다. 분말형태는 일정하지 않고 다소 각진 형태를 보이고 있다.

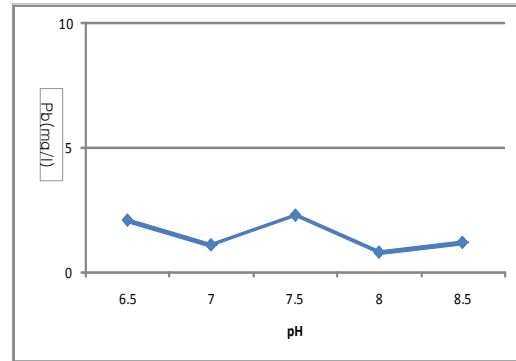


Fig. 4. Leaching effects of Pb depends on pH by addition of sodium carbonate at 70°C

(2) 암모니아를 이용한 염기성 탄산아연 암모늄 착염과 불순물 제거공정

염기성 탄산아연의 경우 암모니아수에 용해가 잘 되지만 중금속 등이 포함된 염기성 탄산중금속염은 암모니아수에 불용인 점을 이용하여 분말을 암모니아수에 서서히 가하여 고체분말 중 염기성 탄산아연을 선택적으로 용해시킴으로써 액체상태로 만들었다. 반면에 불용성인 중금속 탄산염류(철, 망간등의 불순물)는 고체상태로 되므로 이를 여과공정을 거쳐, 용해된 용액의 형태는 염기성 탄산아연 암모늄 착염을 형성하여, 고체를 제거하는 반응은 다음과 같다.

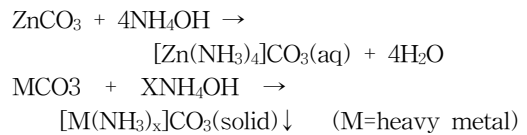


Table 1은 위의 방법으로 용해한 용액을 AAS에 의해 분석한 결과로서 아연농도와 불순물인 철, 망간, 납의 함유량을 나타낸 것이다. 이러한 결과는 암모니아가 알칼리성 이므로 아연화합물은 용해되고 기타 중금속은 수산화물 형태로 존재한다. 즉, 철과 망간의 경우

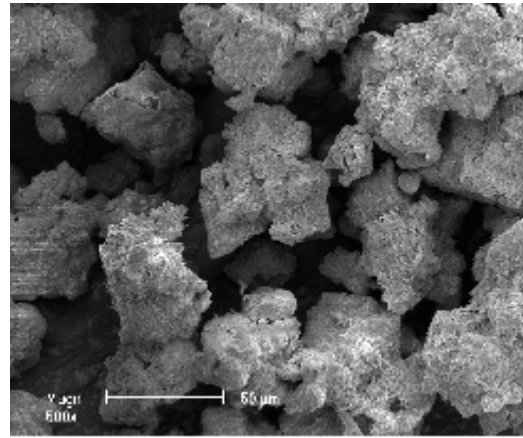
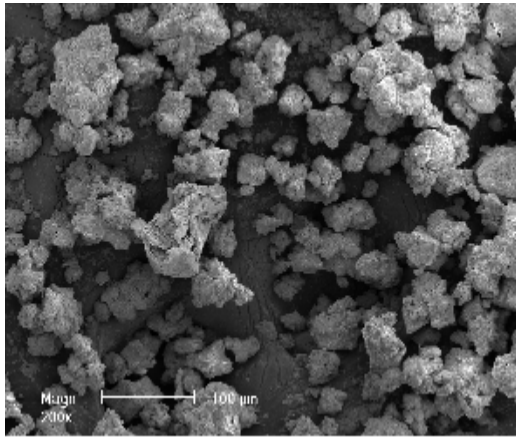


Fig. 5. SEM images of Zinc Carbonate powders showed by the magnifications of 200 and 500 times

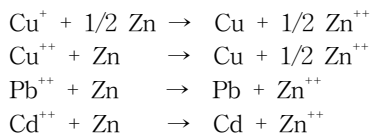
Fe(OH)<sub>3</sub>와 Mn(OH)<sub>2</sub>로 침전되어 제거되며 특히 망간의 경우는 거의 대부분 제거됨을 확인하였다.

Table 1. Analytical result after cementation process

Zn(%)	Heavy metals components(ppm)		
	Fe	Mn	Pb
8.15	5.2	72.2	0.1

### 3.3 시멘테이션(cementation)에 의한 불순물 제거공정

앞에서 실험한 결과인 Table 1에서 보는바와 같이 불순물인 철과 망간의 제거 뿐만 아니라 환원전위가 아연보다 크며 잔존하고 있는 구리, 납, 카드뮴, 니켈, 주석등도 함께 제거시키기 위하여 금속아연 분말을 사용하여 중금속을 석출 분리, 제거하는 원리를 이용한 cementation공정을 거쳐 중금속을 제거하였으며 반응식은 다음과 같다.



침출액내에 존재한 중금속 등을 제거하기 위하여 아연분말의 투입량은 중금속의 농도에 따라 일정치 않으며, 각각의 중금속의 함유량이 3ppm이하로 제거 될 때 까지 투입하였다. 그러나 망간의 경우 환원전위가 아연보다 적음으로 제거되지 않으며, Fig. 6에서 확인할 수 있다.

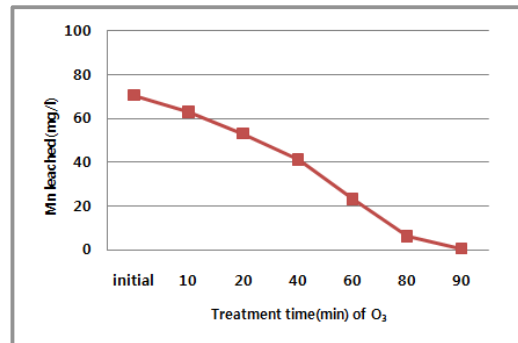


Fig. 6. Removal appearance of Mn by the treatment of O<sub>3</sub> with time passed

### 3.4 오존처리에 의한 망간이온의 제거

Fig. 6은 cementation에 의하여 제거되지 않은 망간을 오존처리에 의하여 제거한 결과를 보인 그림이다. 그림에서 초기량은 위의 cementation에 의하여 망간은 제거되지 않고 잔존하고 있음을 알 수 있으나, 이를 오존에 의하여 거의 모두 제거할 수 있음을 확인하였다. 초기의 망간의 농도가 70ppm정도였으나 오존

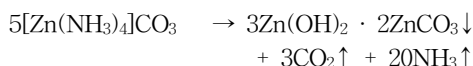
을 투입하여 10분 경과 후 망간의 함유량은 약 63ppm이고, 20분경과 후 52ppm, 40분경과 후 41ppm, 60분경과 후 23ppm, 80분경과 후 6ppm, 90분경과 후 0.2ppm으로 거의 제거되었다.

오존에 의한 Mn제거 원리는 다음과 같은 반응식으로 나타낸다.



### 3.5 열분해에 의해 탄산아연과 암모니아 분리 공정

암모니아에 용해된 여액을 증류장치에 넣고 90~100℃로 열분해 시켜 분해된 암모니아 가스는 냉각 콘덴서에 의해 응축시켜 재사용하였으며, 응축되지 않는 분해된 암모니아 가스는 냉각수를 넣고 가스를 흡수시켜 암모니아수로 만들어 염기성중금속탄산염을 용해시키는데 재사용 하였다. 고체인 염기성탄산아연의 생성과정은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



침전된 염기성 탄산아연을 순수에 의해 수세한 다음 여과분리공정을 거쳐 고형물을 100℃에서 1시간 건조 후, 그 분말을 AAS분석기에 의해 분석한 결과 염기성탄산아연의 아연 함유량은 59.7%를 얻을 수 있었고, 기타 중금속의 철의 함유량은 8ppm과 망간의 함유량은 1ppm이하, 납의 함유량도 0.5ppm이하를 얻을 수 있었다.

### 3.6 염기성 탄산아연의 소성후 아연화 제조

Fig. 7은 염기성탄산아연을 소성로에 소성시키기 위해 소성온도 400℃, 500℃ 및 600℃로 소성한 후 아연의 함유량을 나타낸 것이다. 결과를 보면 소성온도 400℃에서 아연의 함유량이 78.4%, 500℃에서 80.2% 그리고 600℃에서는 80.3%를 얻을 수 있었다. 이는 산화아연의 이론량과 거의 유사한 값을 나타낸다. 따라서 에너지 측면에서 600℃ 보다는 500℃에서 소성하는 것이 더 유리하며, 적당한 소성온도임을 확인하였다.

또한 불순물의 함유량은 각 소성온도별로 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 납은 20ppm, 망간은 80~90ppm, 철은 100~120ppm 그리고 구리는

250ppm 함유된 산화아연을 얻을 수 있었다.

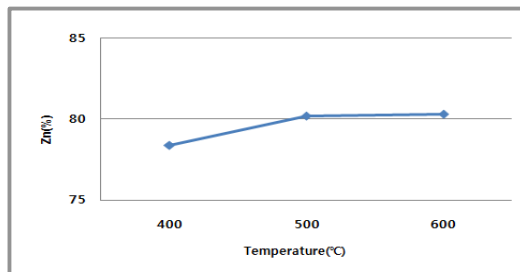


Fig. 7. Appearance of changed Zn quantities after applied by different heat treatments processes at 400℃, 500℃ and 600℃ on 60 minutes

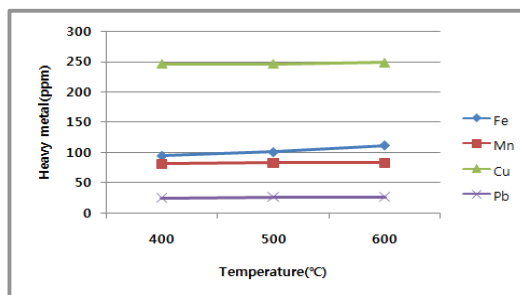


Fig. 8. The changes of different quantities of heavy metals after applied by different heat treatments at 400℃, 500℃ and 600℃ on 60 minutes

## 4. 결론

폐기물 EAF 분진을 이용하여 전처리 과정을 거친 후, 침출된 아연과 탄산나트륨에 의하여 염기성탄산아연을 생성한 후, 소성시켜 산화아연을 제조하는 공정연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침출액과 탄산나트륨을 중화반응시킨 경우는 pH7.5~8.0에서 아연의 함유량이 37~38%로 침출효과가 가장 컸다.
2. 염기성 탄산중금속류를 암모니아수에 용해시켜 아연화합물을 용해시키고, 불용성 물질을 제거한 후, 용액내 잔존하는 중금속을 아연분말을 투입하는 cementation법으로 중금속의

함유량을 3ppm이하까지 제거하였다.

3. Cementation으로 제거되지 않는 망간의 경우, 오존처리 전 함유량 70ppm을 오존처리 후 0.2ppm까지 제거시켰다.
4. 탄산암모늄아연을 90~100℃에서 증류시켜 염기성탄산아연과 암모니아로 분해시켜 염기성 탄산아연을 수세한 후 건조시켜 아연함유량, 59.7% 및 미량의 중금속이 함유된 염기성탄산아연을 제조하였다.
5. 염기성탄산아연을 400~600℃에서 소성시켜 비교한 결과 500℃일 때 아연함유량이 80.2%, 600℃일 때 80.3%인 ZnO가 생성되었으며, 에너지와 경제적인 측면에서 소성온도 500℃인 경우가 가장 타당하다고 사료된다.

### 참고문헌

1. Rae-Youn Jeong and Jin-Hui Lee, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 27(2), 2010
2. Rae-Youn Jeong, Hyun-Pyo Lee and Jin-Hui Lee, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 27(4), 2010
3. Helmut Maczek and Rolf Kola, Recovering of Zinc and Lead from Electric Furnace Steelmaking Dust at Berzelius, *Journal of Metals*, 53~58 (1980)
4. Herlitz, H.G, The Plasma Dust Process for Recovery of Metals from Waste Oxides, *Resources and Conservation*, 9, 191~198 (1982)
5. Korea Zinc Company, The Recovery of Valuable Materials and Making Clean Slag from EAF Dust, 21C Frontler R&D Program, 17~19 (2006)
6. J. Frenay, S. Ferlay and J. Hissel, *Iron Steel Soc.*, 171~175 (1986)
7. Olper, M. and Maccagni, M, Electrolytic Zinc Production from Crude Zinc Oxide with the EZINEX Process, Proc. of 4th Inter. Sym. on Recycling of Metals and Engineered Materials, 379~396 (2000)
8. D.B. Dreisinger, E. Peters and G. Morgan, *Hydromet*, 28 137~152 (1990)
9. J. Antrekowitsch and H. Antrdkowitsch, Hydrometallurgically recovering zinc from EAF dust" *JOM*. 26~28 (2001)
10. Zhao Youcai, Integrated Hydrometallurgical process for production of zinc from EAF in alkaline medium, *Journal of Hazardous Materials B80*, 223~240 (2002)
11. A. J. B.Dutra, P.R.P. Paiva, L.M. Tavares, Alkaline leaching of from electric arc furnace steel dust, *Minerals Engineering* 19, 478~485 (2006)
12. W. J. Choi, J. G. Ahn and E. C. Lee, A Study on the Leaching of Zinc from Steelmaking Electric Furnace Dusts with Sulfuric and Sulfurous Acids, *The Korean society for geosystem engineering*, 35, 193~200 (1998)
13. J. H. Hwang, C. H. Oh, C. T. Lee, Slective extraction of Zn component from leachate of waste EAF dust using liquid membrane process, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, 17, 619~627 (2000)
14. Korea Iron & Steel Association, R&D Program for treatment technology from electric arc furnace steel dust, Korea research association of new iron and steel making technology, 7~8 (1996)
15. Z. Youcai, Integrated Hydrometallurgical process for production of zinc from EAF in alkaline medium, *J. of Hazardous Materials*, B80, 223(2002).
16. E, C, Gaskill, U.S. Pat. 1,743,886 (1930)
17. W. A. Thomas and W. A. Handwork, *Min. Eng*, 5, 1203 (1953)