



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0106162
(43) 공개일자 2012년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C21B 3/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0024073

(22) 출원일자 2011년03월17일

심사청구일자 2011년03월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이준호

경기도 성남시 분당구 야탑로 20, 111동 1004호
(야탑동, 탑마을)

김태영

경기도 수원시 권선구 권중로 31, 신안 304-104
(권선동, 풍림아파트)

(74) 대리인

한양특허법인

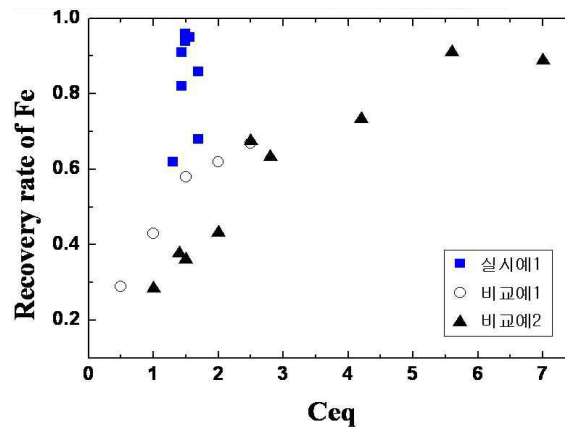
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 슬래그의 처리방법

(57) 요약

본 발명은 I) 슬래그 총 중량에 대하여, 탄소계 환원제가 6.1~9.3중량%로 포함된 슬래그에 마이크로웨이브를 12~17분 동안 조사하여 Fe-C-P 합금 및 잔류슬래그를 생성하는 단계; 및 II) 상기 Fe-C-P 합금에 플럭스를 첨가시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 슬래그의 처리방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100300200210000000000000

부처명 환경부

연구사업명 차세대핵심환경기술개발사업

연구과제명 제철소 슬래그 중 인 회수 기술 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2009.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

I) 슬래그 총 중량에 대하여, 탄소계 환원제를 6.1~9.3중량%로 포함된 슬래그에 마이크로웨이브를 12~17분 동안 조사하여 Fe-C-P 합금 및 잔류슬래그를 생성하는 단계; 및

II) 상기 Fe-C-P 합금에 플럭스를 첨가시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 슬래그의 처리방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 잔류 슬래그 내 FeO의 함량은,

상기 잔류 슬래그 총 중량에 대하여, 0 초과 1중량% 이하인 것을 특징으로 하는 슬래그의 처리방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 플럭스는 상기 Fe-C-P 합금 100중량부에 대하여, 50~55중량부인 것을 특징으로 하는 슬래그의 처리방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 플럭스는 탄산나트륨 또는 탄산칼륨이고,

상기 플럭스가 첨가되기 전의 Fe-C-P 합금 중 P의 농도는 10~11중량%를 유지하도록 제어하는 슬래그의 처리방법.

청구항 5

슬래그 총 중량에 대하여, 탄소계 환원제를 6.1~9.3중량%로 포함된 슬래그에 CaO, Al₂O₃ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 더 포함시키고, 마이크로웨이브를 12~17분 동안 조사하여 생성하는 것을 특징으로 하는 천연 시멘트 또는 포틀랜드 시멘트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 슬래그의 처리방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 슬래그는 철강제련공정에서 필연적으로 발생하는 생성물이다. 특히, 전로 공정 및 전기로 공정에서는 산소의 취입시 철강 중 Fe과 Si의 산화로 생성된 SiO₂와 FeO, 그리고, 정련을 목적으로 첨가된 CaO로 인하여, CaO-SiO₂-FeO를 기본계로 하는 슬래그(이하, CaO-SiO₂-FeO 슬래그라 함)가 발생하게 된다. CaO-SiO₂-FeO 슬래그에 포함된 FeO는 슬래그의 재활용시 밀도와 산화성이 높으므로, 부가가치가 낮은 토목공사용으로 제한적으로 활용된다. 또한, 정련과정 중 다량의 P이 철강에서 슬래그 내로 이동하게 되는데, 이는 자원의 효율적 이용 관점에서 볼 때 비경제적이라 할 수 있다.

[0003] 한편, 1999년 Morita 등은 CaO-SiO₂-FeO 슬래그 내 FeO가 마이크로웨이브 흡수능이 높다는 점에 착안하여, 마이크로웨이브 가열을 통한 Fe-C-P 합금의 제조하였다. 상기 Fe-C-P 합금에 탄산칼륨을 첨가하여 인산칼륨으로 P을 회수한 뒤, 합금은 제철 공정 중 Fe로 투입하고, 인산칼륨은 비료용으로, 잔류 슬래그는 시멘트 클링커 혼화재 등으로 사용하는 방법을 제안하였다. 하지만, 해당 기술은 실험실에서 합성 제조한 슬래그의

경우에만, Fe의 회수율이 높았다. 보다 상세히 설명하면, 실제 현장 조업 슬래그를 활용한 경우 Fe의 회수율이 약 62%로 낮았으며, Fe-C-P 합금으로의 P의 회수율은 50% 이하, Fe-C-P 합금으로부터 P의 회수율은 약 40%로, 이를 합하면 전체적인 P의 회수율은 20% 정도로 낮은 단점이 존재하였다. 특히, Fe-C-P 합금으로부터 P 회수에 사용된 탄산칼슘은 높은 증기압으로 인하여, 낮은 수율을 나타내는 주요한 원인으로 판단되었다. 이렇게 낮은 Fe 및 P의 회수율은 잔류 슬래그의 품질 개선에도 문제를 야기하여 실제로 시멘트 클링커 등으로 활용되기에는 적합하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 목적은 Fe 및 P의 회수율을 극대화할 수 있는 슬래그의 처리방법을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 목적은 제강 공정에서 발생하는 슬래그를 고부가가치화하여, 자원의 재활용률 및 가치의 극대화할 수 있는 슬래그의 처리방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 목적은 제강 슬래그로부터 유가 성분의 회수율을 높이기 위해 환원제 첨가량을 과도하게 높이지 않고, 조업 조건을 적절히 제어함으로 전체적인 회수율을 높여주어, 궁극적으로 탄재 소모에 따른 이산화탄소 배출량 경감 및 자원 재활용율을 증대시킬 수 있는 환경 친화적 슬래그의 처리방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 I) 슬래그 총 중량에 대하여, 탄소계 환원제가 6.1~9.3중량%로 포함된 슬래그에 마이크로웨이브를 12~17분 동안 조사하여 Fe-C-P 합금 및 잔류슬래그를 생성하는 단계; 및 II) 상기 Fe-C-P 합금에 플럭스를 첨가시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 슬래그의 처리방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 본 발명에 따른 슬래그의 처리방법은 Fe 및 P의 회수율을 극대화할 수 있다. 본 발명에 따른 슬래그의 처리방법은 잔류 슬래그를 고부가가치화하여, 자원의 재활용률 및 가치의 극대화할 수 있다. 본 발명에 따른 슬래그 처리방법은 과도한 탄재 사용을 억제함과 동시에 자원 재활용율을 높여주어 환경친화적 기능을 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1는 탄소 당량에 따른 Fe의 회수율을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 탄소 당량에 따른 P의 회수율을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 슬래그 내 FeO의 함량에 따른 슬래그와 금속간 P의 분배비를 나타낸 그래프이다.
- 도 4와 도 5는 마이크로웨이브 공정에서의 P의 환원율(실시예1)과 플럭스 첨가 공정에서의 P의 환원율(실시예 4)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0011] 본 발명의 슬래그 처리방법은 I) 슬래그 총 중량에 대하여, 탄소계 환원제가 6.1~9.3중량%로 포함된 슬래그에 마이크로웨이브를 12~17분 동안 조사하여 Fe-C-P 합금 및 잔류슬래그를 생성하는 단계를 포함한다.
- [0012] 상기 마이크로웨이브의 Hz는 당 업계에서 이용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고, 가격과 용도를 고려해볼 때 2.45GHz를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 탄소계 환원제의 함량과 마이크로웨이브의 조사시간이 상술한 범위를 만족하면, Fe과 P의 환원율이 증가되면서 Fe과 P의 회수율은 최대값을 갖게 된다. 여기서, Fe과 P의 회수율은 I) 단계에서 슬래그 중 존재하던 Fe와 P가 Fe-C-P 합금으로 회수된 양, 후술한 II) 단계에서 Fe-C-P 합금 중 존재하던 P가 인산비료의 원료 등으로 사용될 수 있는 산화물 형태로 회수된 양을 의미하고, 최종 회수율은 I) 단계에서의 회수율과 II) 단계에서의 회수율의 곱을 의미한다.
- [0014] 상기 탄소계 환원제는 당 업계에서 이용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고, 예를 들면, 그라파이트,

코크스, 카본블랙 등을 이용할 수 있다.

- [0015] 상기 슬래그는 일반적인 철강공정에서 유래된 산화철 성분을 포함한 슬래그면 특별히 한정하지 않고, 예를 들면, 전로 또는 전기로 제강 슬래그일 수 있다.
- [0016] 한편, 슬래그 내 P의 환원율을 높이기 위해서는 잔류 슬래그와 금속간의 P의 분배비[잔류 슬래그 내 P의 농도(중량%)/금속 내 P의 농도(중량%)]를 낮추기 위한 조건을 확립하는 것이 바람직하다. 여기서, 잔류 슬래그는 반응 평형 상태 또는 반응 종료 상태의 슬래그를 의미하고, 금속은 Fe-C-P 합금을 의미한다. 또한, 반응은 마이크로웨이브의 조사로 인한 반응을 의미한다.
- [0017] 이러한 조건을 확립하기 위해서는, 잔류 슬래그 내 FeO가 중요한 인자로 작용한다. 따라서 잔류 슬래그 총 중량에 대하여, 상기 잔류 슬래그 내 FeO는 0 초과 1중량% 이하인 것이 바람직하다. 상술한 범위로 FeO가 포함되면, Fe과 P의 회수율이 모두 증가된다.
- [0018] 본 발명의 슬래그의 처리방법은 II) 상기 Fe-C-P 합금에 플럭스를 첨가시키는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 II) 단계로 인해, P의 회수율이 높아진다.
- [0020] 상기 플럭스는 상기 Fe-C-P 합금 100중량에 대하여, 50~55중량부인 것이 바람직하다. 상술한 범위로 포함되면, P의 회수율이 급격하게 증가된다.
- [0021] 상기 플럭스가 첨가되기 전의 Fe-C-P 합금 중 P의 농도는 10~11중량%를 유지하도록 제어하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, P가 최적의 환원율을 나타낼 수 있다.
- [0022] 상기 플럭스는 당 업계에서 이용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고, 예를 들면, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등을 이용할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 플럭스의 첨가방법은 당업계에서 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고, 예를 들어 2차 래들(반응용기)에서 상부로부터의 직접 투입은 물론, 파우더 인젝션에 의한 투입, 2차 래들로의 용융 합금 태핑 과정에서 동시 투입 등이 가능하다. 그리고 반응 후 금속 시료와 플럭스는 단순 파쇄 후 쉽게 물리적 분리(자성 분리 또는 밀도차를 이용한 분리)가 가능하다.
- [0024] 한편, 본 발명은 상기 I) 단계에서 상기 슬래그에 CaO, Al₂O₃ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함시키고, 마이크로웨이브를 12~17분 동안 조사하여 잔류 슬래그로 시멘트를 생성할 수 있다. 상기 시멘트는 천연 시멘트 또는 포틀랜드 시멘트일 수 있다. 기존의 폐슬래그의 온도로는 CaO 첨가시 높은 융점으로 인하여 충분한 혼합이 불가능하였으나, 마이크로웨이브 조사시 단기간의 높은 승온 특성으로 인하여 슬래그의 균질화 처리가 가능한 장점이 있다. 그리고, 상기 CaO는 돌로마이트 또는 라임형태일 수 있고, Al₂O₃는 알루미나 분말 또는 알루미나 드로스 형태일 수 있다.
- [0025] 즉, 본 발명의 슬래그 처리방법을 약간 변형하면, 기존의 제강슬래그를 시멘트와 유사한 성분으로 제조할 수 있으므로, 환경 부담이 적고 부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 슬래그의 처리방법은 Fe 및 P의 회수율을 극대화할 수 있다. 본 발명에 따른 슬래그의 처리방법은 잔류 슬래그를 고부가가치화하여, 자원의 재활용 및 가치의 극대화할 수 있다.
- [0027] 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 하기의 실시예는 본 발명의 범위 내에서 당업자에 의해 적절히 수정 또는 변경될 수 있다.
- [0028] 실시예1: 슬래그의 처리방법

- [0029] 그래파이트 파우더를 포함하는 제강 모사 슬래그(CaO-33중량% SiO₂-26중량%FeO-3.9중량%P₂O₅ 15g을 알루미나 도가니에 넣었다. 그리고 마이크로 로(MM-344 L, 2.45 GHz, 1.7 kW, LG)의 중앙에 상기 도가니를 위치시켰다. 상기 마이크로 로의 온도는 1,950K였고, 15분 동안 마이크로웨이브를 조사하였다.
- [0030] 실시예2: 슬래그의 처리방법
- [0031] 그래파이트 파우더를 포함하는 제강 슬래그(CaO-30중량%SiO₂-20중량%FeO-10중량%MnO-3.4중량%Al₂O₃-3.3중량%MgO-1.3중량%TiO₂-3.5중량%P₂O₅) 15g을 알루미나 도가니에 넣었다. 그리고, 마이크로 로(MM-344 L, 2.45 GHz, 1.7 kW, LG)의 중앙에 상기 도가니를 위치시켰다. 탄재 첨가량 증가에 따라 상기 마이크로 로의 최대 온도는 1,600K에서 2,100K로 증가하였고, 15분 동안 마이크로웨이브를 조사하였다.
- [0032] 실시예3: 슬래그의 처리방법
- [0033] 그래파이트 파우더를 포함하는 제강 모사 슬래그(CaO-33중량% SiO₂-26중량%FeO-3.9중량%P₂O₅ 15g을 SiO₂ 도가니에 넣었다. 그리고 마이크로 로(MM-344 L, 2.45 GHz, 1.7 kW, LG)의 중앙에 상기 도가니를 위치시켰다. 상기 마이크로 로의 온도는 1,950K였고, 15분 동안 마이크로웨이브를 조사하였다.
- [0034] 실시예4: 플럭스 첨가 방법
- [0035] 실시예1의 방법으로 제조한 Fe-C-(3-15중량%)P 합금 15g을 마그네시아 도가니에 넣었다. 그리고, 온도 1200℃, 아르곤 가스 분위기에서 플럭스로 탄산나트륨(Na₂CO₃) 8g을 첨가하였다. 반응시간은 5~40분으로 변화시켜 시간에 따른 플럭스와 합금 중 P의 농도 변화를 분석하였다. 농도 변화는 초기 20분 급격히 나타났으며, 그 이후의 농도 변화는 매우 더딘 것으로 나타났다.
- [0036] 비교예1: 슬래그의 처리방법
- [0037] 그래파이트 파우더를 포함하는 제강 모사 슬래그(CaO-35중량% SiO₂-20중량%Fe₂O₃-2.29중량%P₂O₅) 15g을 SiO₂ 도가니에 넣었다. 그리고, 마이크로 로(RE-6200, 2.45 GHz, 1.6 kW, Sharp)의 중앙에 상기 도가니를 위치시켰다. 상기 마이크로 로의 온도는 최대 2,000K였고, 7분 동안 마이크로웨이브를 조사하였다.
- [0038] 비교예2: 슬래그의 처리방법
- [0039] 그래파이트 파우더를 포함하는 슬래그(CaO-30중량% SiO₂-21중량%FeO-9중량%MnO-3.3중량%Al₂O₃-3.1중량%MgO-3.4중량%P₂O₅) 15g을 SiO₂ 도가니에 넣었다. 그리고, 마이크로 로(MM-344 L, 2.45 GHz, 1.7 kW, LG)의 중앙에 상기 도가니를 위치시켰다. 상기 마이크로 로의 온도는 최대 1,800K였고, 7분 동안 마이크로웨이브를 조사하였다.
- [0040] 비교예3: 슬래그의 처리방법
- [0041] 그래파이트 파우더를 포함하는 슬래그(CaO-27중량% SiO₂-13중량%FeO-5.8중량%MnO-3.2중량%Al₂O₃-5.2중량%MgO-1.3중량%TiO₂-4.0중량%P₂O₅) 15g을 SiO₂ 도가니에 넣었다. 그리고, 마이크로 로(RE-6200, 2.45 GHz, 1.6 kW, Sharp)의 중앙에 상기 도가니를 위치시켰다. 상기 마이크로 로의 온도는 1,950K였고, 7분 동안 마이크로웨이브를 조사하였다.
- [0042] 시험예1: Fe과 P의 회수율 평가

[0043] <Fe의 회수율>

[0044] 도 1은 탄소 당량에 따른 Fe의 회수율을 나타낸 그래프이다. 여기서, x축은 탄소 당량(C_{eq})을 나타내고, y축은 Fe의 회수율을 나타낸다.

[0045] 도 1을 참조하면, 실시예1의 경우, 마이크로웨이브의 조사 시간 및 탄소 당량(탄소 당량은 탄재 첨가량으로 유추됨)을 적절히 조절하여 90% 이상의 Fe의 회수율을 얻은 것을 알 수 있다. 탄소 당량의 증가에 따라 Fe의 회수율은 증가하다가 탄소 당량 1.56에서 극대값을 나타낸 후 감소하였다. 이는 탄소 당량이 너무 높은 경우, 마이크로 로의 온도가 증가하여 내부의 Fe 성분을 환원한 후, 탄소는 산화반응으로 소멸되며, 환원된 Fe이 대기 중 산소와 재반응하기 때문이라 판단된다. 그리고, 마이크로웨이브의 조사시간이 짧은 경우, 냉각 과정 중 미반응 탄소의 산화반응으로 Fe의 재산화를 억제할 수 있으나, 마이크로웨이브의 조사시간이 길어질 경우, 미반응 탄소의 양이 감소하여 Fe의 재산화를 억제할 수 있는 능력이 저감되기 때문이다.

[0046] 하지만, 비교예1 및 비교예2의 경우, 탄소 당량이 증가함에 따라 Fe의 회수율이 직선적으로 증가하였다. 이러한 결과는 탄소계 환원제를 많이 사용할수록 Fe의 회수율이 증가한다는 것을 의미하므로, Fe의 회수를 위하여 탄소계 환원제가 과도하게 사용하게 되는 단점이 있다.

[0047] 한편, 탄소 당량은 슬래그 중 산화철의 산소 1몰을 환원하기 위하여 필요한 탄소 몰수를 의미한다. 따라서 같은 당량이라도, 슬래그 조성에 따라 탄소 첨가량은 변화할 수 있다. 또한, 탄재의 종류에 따라 고정탄소의 양이 변하게 되어 탄재 첨가량은 변할 수 있다. 예를 들어, 슬래그 내에 FeO 100 kg이 존재할 경우, 필요한 탄소 1당량은 16.7 kg이 되며, 이 무게는 탄재 내의 고정탄소의 무게가 된다.

[0048] <P의 회수율>

[0049] 도 2는 탄소 당량에 따른 P의 회수율을 나타낸 그래프이다. 여기서, x축은 탄소 당량을 나타내고, y축은 P의 회수율을 나타낸다.

[0050] 도 2를 참조하면, 실시예1이 비교예보다 P의 회수율이 높고, 특히 실시예1의 경우, P이 90% 이상 회수됨을 알 수 있다.

[0051] 도 3은 잔류 슬래그 내 FeO의 함량에 따른 잔류 슬래그와 금속간 P의 분배비[잔류 슬래그 내 P의 농도(중량%)/Fe-C-P 합금 내 P의 농도(중량%)]를 나타낸 그래프이다. 여기서, x축은 잔류 슬래그 내 FeO의 함량(중량%)을 나타내고, y축은 y축은 L_p (phosphorus distribution ratio, [잔류 슬래그 내 P의 농도(중량%)/Fe-C-P 합금 내 P의 농도(중량%)])을 나타낸다.

[0052] 도 3을 참조하면, 슬래그 중 P 성분의 회수율을 높이기 위해서는 슬래그와 금속 사이 P의 분배비가 낮은 값을 가져야 된다는 것을 알 수 있다. 따라서 잔류 슬래그 중 FeO 농도가 1중량% 이하로 낮아진다면, P의 회수율을 70% 이상으로 높일 수 있으며, 잔류 슬래그 중 FeO 농도를 0.5중량% 이하로 관리한다면, P의 회수율은 약 90%로 높일 수 있음을 알 수 있다.

[0053] 시험예2: 도가니의 종류가 환원제에 미치는 영향 평가

[0054] 실시예1 및 실시예3의 경우, 그래파이트 첨가량 동일 조건에서 도가니의 종류가 다른 경우, Fe과 P의 회수율에 어떠한 영향을 미치는지 평가하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0055]

	그래파이트 첨가량 (g)	Fe 환원율 (%)	P 환원율 (%)
실시예1	1.09	93	83
실시예3	1.09	88	88

[0056] 표 1을 참조하면, 실험 결과 도가니의 종류가 Fe 및 P의 환원율에 미치는 영향은 특별히 없는 것으로 나타났다.

[0057] 시험예3: P의 회수율 평가

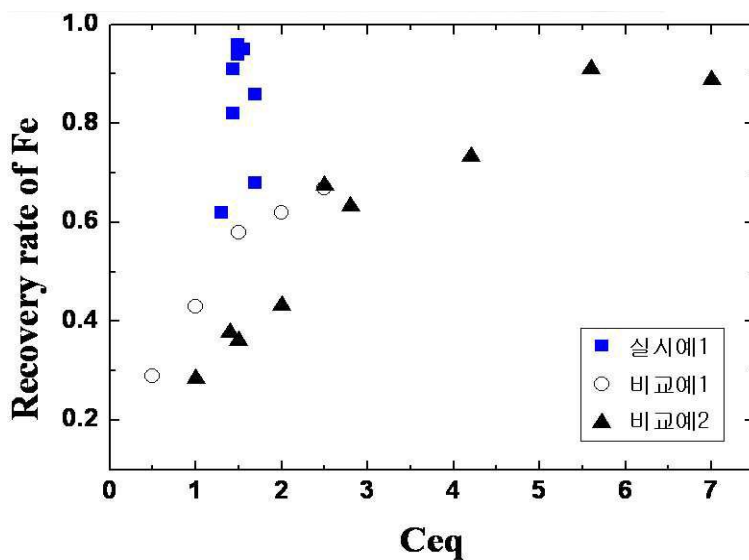
[0058] 도 4와 도 5는 마이크로웨이브 공정에서의 P의 환원율(실시예1)과 플럭스 첨가 공정에서의 P의 환원율(실시예 4)을 나타낸 그래프이다.

[0059] 도 4 및 도 5를 참조하면, 마이크로웨이브 공정(실시예1)에서는 환원율이 높을수록 합금 중 P의 농도가 높아 짐을 알 수 있다. 그러나, 플럭스 첨가 환원 공정(실시예4)에서는 합금 중 P의 농도가 높을수록 환원율이 낮 아지는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

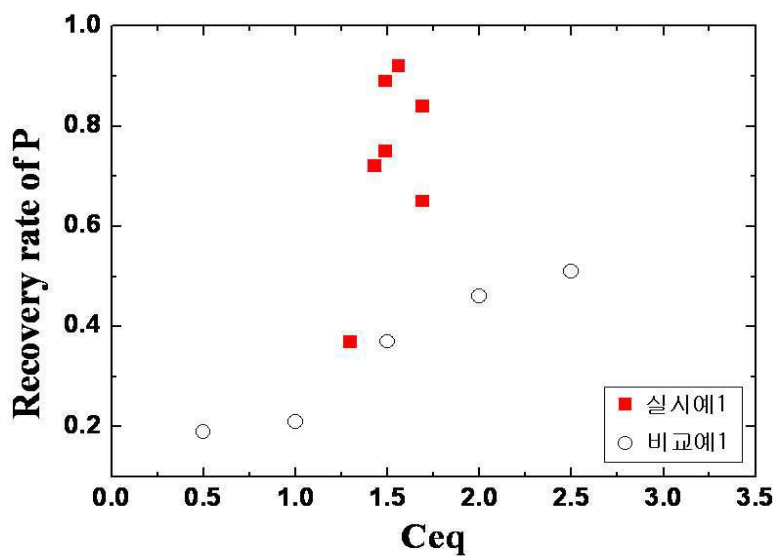
[0060] 따라서, 이 두 관계로부터 P의 회수율을 높이기 위한 마이크로웨이브 조사단계 이후 Fe-C-P 합금 중 P의 농도 는 특정 범위 내에 존재하여야 함을 알 수 있고, Fe-C-P 합금 중 P의 농도가 10~11중량%일 때 최적의 환원율 을 나타냄을 확인할 수 있다(도 5).

도면

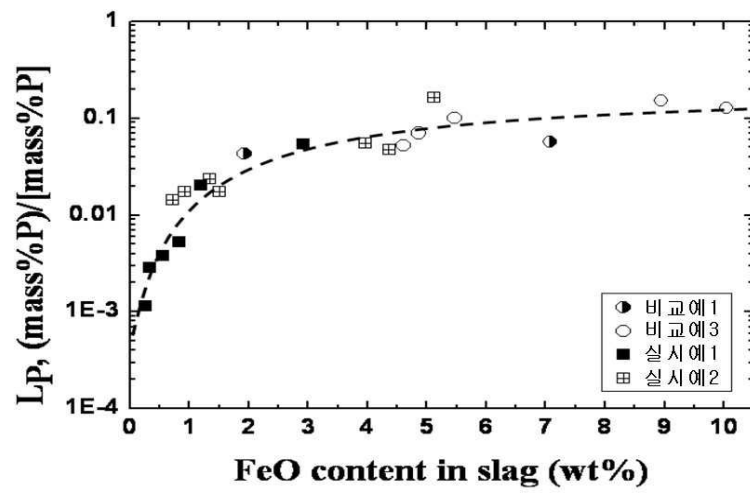
도면1



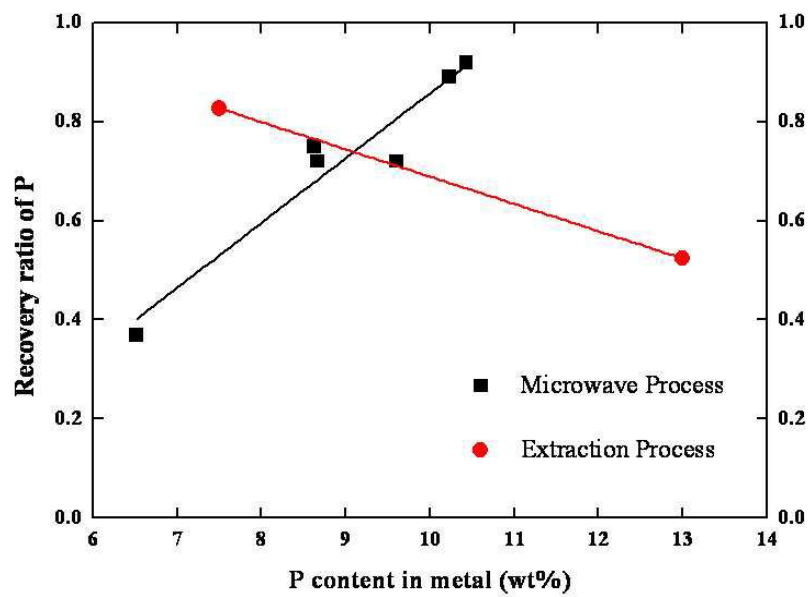
도면2



도면3



도면4



도면5

