(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0063050
(43) 공개일자 2008년07월03일

(51) Int. Cl.
C22B 1/00 (2006.01) *C21B 13/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0104058
(22) 출원일자 2007년10월16일
심사청구일자 2007년10월16일
(30) 우선권주장
1020060139199 2006년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
이준호
서울 강남구 대치4동 914-15, 301호
조승연
경기 고양시 일산동구 마두동 732 백마 303-2001
(74) 대리인
현종철

전체 청구항 수 : 총 11 항

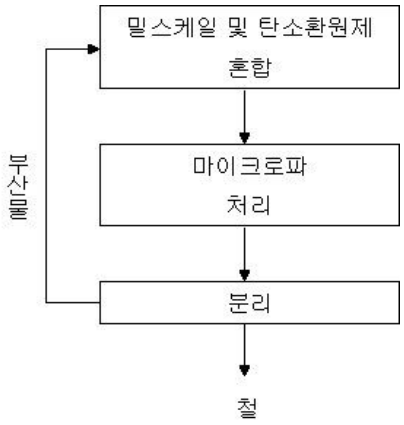
(54) 환원철 제조방법

(57) 요 약

마이크로파 가열처리를 이용한 환원철 제조방법이 제공된다.

본 발명에 따른 마이크로파 가열을 이용한 환원철 제조방법은 (a) 밀스케일 및 탄소환원제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및(b) 상기 혼합물을 마이크로파로 가열처리하여 밀스케일로부터 환원된 환원철 및 나머지 부산물로 이루어진 생성물을 얻는 단계를 포함하며, 고속, 고효율로 밀스케일의 전처리 없이 용이한 상태의 고순도의 환원철을 밀스케일로부터 회수할 수 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 밀스케일 및 탄소환원제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

(b) 상기 혼합물을 마이크로파로 가열처리하여 상기 밀스케일로부터 환원된 환원철 및 부산물을 얻는 단계를 포함하는 환원철 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 밀스케일에서 철의 함량은 55~78중량%인 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 탄소환원제는 그라파이트(graphite), 석탄, 목탄, 코크스, 석유코크스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (a)단계의 밀스케일과 탄소환원제의 혼합물 중 밀스케일 함량은 중량비로 1/4~2/3인 것을 특징으로 하는 마이크로파 가열을 이용한 환원철 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계는 무산소조건으로 진행되는 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계는 반응챔버 내에서 진행되며, 상기 (b)단계에서 발생하는 반응가스를 상기 반응챔버 외부로 배출시키는 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계에서 발생한 상기 환원철을 상기 부산물로부터 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 부산물을 상기 (a)단계의 탄소환원제로 재사용하는 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계에서 마이크로파 가열처리 시간은 10~15분인 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계에서 최종 처리 온도는 1100~1300℃인 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 (b)단계에서 얻어진 환원철은 지름 1~5㎜의 구형태인 것을 특징으로 하는 환원철 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 환원철 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고속, 고효율로 밀스케일의 전처리 없이 밀스케일로부터 용이하게 분리될 수 있는 환원철 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 밀스케일(Mill scale)은 철강제조공정, 특히 열간압연 또는 냉각작업 중에 강표면에 생기는 산화철 피막을 말한다. 이러한 밀스케일은 철강공장에서 나오는 주된 폐기물이며, 재활용이 필요한 물질이다. 연간 전세계적으로 1350만톤의 밀스케일이 발생하며, 대한민국에서만 50만톤이 발생한다. 주로 상기 밀스케일은 로의 냉각제로 사용되고 있으나, 밀스케일 중 철의 함량이 보통 70%이상인 것을 고려하면, 냉각제로 사용하는 것은 비경제적이다.

<3> 따라서, 밀스케일로부터 환원철을 회수하기 위한 종래의 방법은 건식환원법이며, 이 방법은 연소가스를 이용 밀스케일을 외부가열하고 이후 환원제로 환원시키는 단계로 이루어진다. 이러한 방법은 2~5시간이라는 장시간의 환원반응이 필요하고, 1000~1400℃의 높은 온도에서 반응을 시키기 위해 외부 가열을 한다는 점에서 에너지소모가 크다는 문제점이 있었다. 또한, 밀스케일의 크기가 일정하지 않으므로, 종래의 외부가열에 의한 열처리를 위해서 펠렛화 등과 같은 전처리가 필요하며, 이러한 펠렛화 공정은 분쇄-> 선별 -> 혼합 -> 성형단계로 이루어지므로 공정이 복잡해진다는 문제점이 있다. 더 나아가, 상기 전처리에는 벤토나이트, 당밀, 폐플라스틱 등과 같은 결합제(binder)가 반드시 사용되어야 하므로, 열처리가 끝난 후 얻어진 환원철에는 전처리에 사용된 결합제로부터 발생한 Si와 같은 불순물이 포함되므로 순도가 떨어진다는 문제점이 있었다.

<4> 도 1은 종래의 방법에 따라 얻어진 환원철을 나타내는 사진이다.

<5> 도 1을 참조하면, 외부가열의 직접 대상이 되는 펠렛형태의 환원철 표면에 미반응부(결합제)가 존재하는 것을 알 수 있다. 이 경우, 종래에는 펠렛의 표면으로부터 미반응부를 제거하기 위한 별도의 공정을 수행하였으므로 비경제적이었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 고속, 고효율로 밀스케일의 전처리가 요구되지 않으며, 부산물과의 분리가 용이한 상태의 고순도 환원철을 밀스케일로부터 회수할 수 있는 환원철 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<7> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<8> (a) 밀스케일 및 탄소환원제를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

<9> (b) 상기 혼합물을 마이크로파로 가열처리하여 밀스케일로부터 환원된 환원철을 얻는 단계를 포함하는 환원철 제조방법을 제공한다.

<10> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 밀스케일 중 철의 총함량이 55~78중량%일 수 있다.

<11> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 탄소환원제는 그라파이트(graphite), 석탄, 목탄, 코크스, 석유코크스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

<12> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a)단계의 밀스케일 및 탄소환원제의 혼합물중 밀스케일 함량이 중량비로 1/4~2/3일 수 있다.

<13> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (b)단계는 무산소조건 하에서 반응챔버에서 진행되며, 발생하는 반응가스를 반응챔버의 외부로 배출시킬 수 있다.

<14> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 환원철 제조방법은 상기 (b)단계 발생한 환원철을 부산물로부터 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

<15> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 부산물을 상기 (a)단계의 탄소환원제로 재사용할 수 있다.

<16> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (b)단계에서 마이크로파 가열처리 시간은 10~15분일 수 있다.

<17> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (b)단계에서 마이크로파 거열처리의 최종온도는 1100~1300℃일 수 있다.

<18> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (b)단계에서 얻어진 환원철은 지름 1~5㎜의 구형태일 수 있다.

효 과

<19> 본 발명에 따른 마이크로파 가열을 이용한 환원철 제조방법은 고속, 고효율로 밀스케일의 전처리 없이도 고순도의 철을 용이하게 분리, 회수할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<20> 이하, 첨부된 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<21> 도 2는 본 발명에 따른 환원철 제조방법을 나타내는 단계도이다.

<22> 도 2를 참조하면, 먼저, 밀스케일과 탄소환원제를 혼합하는데, 여기에서 상기 밀스케일은 철강제를 열간압연 등을 할 때 표면에 생기는 산화철(FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 등)의 피막을 말하며, 상기 밀스케일에 포함된 철의 총함량은 총 55~78중량%일 수 있다. 만약 상기 밀스케일에 포함된 철의 총함량이 55중량% 미만일 경우는 회수되는 철의 양이 적을 염려가 있고, 78중량% 초과일 경우의 밀스케일은 존재가능성이 거의 없어 수집이 곤란할 염려가 있다. 또한, 상기 탄소환원제는 그라파이트(graphite), 석탄, 목탄, 코크스, 석유코크스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있는데, 상기 그라파이트는 결정성의 탄소로 마이크로파의 열변환 능력이 높다는 점에서 이점이 있고, 상기 석탄, 목탄, 코크스, 석유코크스 등은 입수가 용이하다는 점에서 이점이 있다.

<23> 또한, 상기 밀스케일과 탄소환원제의 혼합물 중 밀스케일 함량은 중량비로 1/4~2/3일 수 있으며, 만약 상기 중량비가 1/4미만인 경우 잉여 탄소환원제가 다량 존재하여 환원효율이 나빠지고, 밀스케일의 자기조립화가 어려워지며, 2/3초과인 경우 환원반응이 충분히 이루어지지 않는다.

<24> 이후, 상기 밀스케일과 상기 탄소환원제의 혼합물을 반응챔버에서 마이크로파로 처리하여, 상기 밀스케일에 포함된 산화철을 환원시켜 환원철을 얻는 단계가 진행된다.

<25> 상기 탄소환원제는 산화철을 환원시켜 환원철과 일산화탄소 또는 이산화탄소를 발생시키는 반응을 수행하며, 이는 하기 반응식 1에 나타난다. 상기 환원반응을 통하여 생성되는 반응생성물 중 환원철 이외의 다른 생성물은 모두 가스상태이므로, 반응 챔버로부터 용이하게 배출될 수 있다.

반응식 1

<26> $FeO_x+C \rightarrow Fe+CO_x$ (x=1 또는 2)

<27> 상술한 바와 같이 본 발명에서는 밀스케일 산화철을 환원시키기 위한 가열수단으로 열에너지, 자기에너지 및 전기에너지를 모두 가하여 산화철을 급속히 가열시킬 수 있는 마이크로파를 사용한다. 즉, 종래의 건식환원반응법은 열에너지만을 이용하여 밀스케일의 표면에 가하는 외부가열에 의하여 환원반응이 진행되지만, 본 발명에서는 열에너지 이외에 자기에너지와 전기에너지를 사용하는 마이크로파를 이용, 밀스케일의 표면뿐만 아니라 밀스케일의 내부에 존재하는 물질 모두의 쌍극자를 회전 또는 진동시켜 열을 발생시킴으로써 환원반응이 진행된다. 본 발명에 따른 마이크로파 가열처리는 밀스케일을 내부와 외부의 구분 없이 고르게 가열함으로써 밀스케일의 크기에 관계없이 밀스케일을 빠르게 환원처리할 수 있다.

<28> 더 나아가, 상기 마이크로파 처리는 상술한 가열효과뿐만 아니라 별도의 전처리 없이도 분리가 용이한 구형의 자기조립화된(Self-assembled) 밀스케일 환원철을 얻을 수 있는 놀라운 효과를 발생시킨다.

<29> 도 3, 4는 각각 본 발명에 따라 제조된 환원철의 구형형상을 나타내는 사진과 전자현미경이미지이다.

<30> 도 3, 4를 참조하면, 환원철은 구형으로 자기조립화되어 있는 것을 알 수 있으며, 이러한 형태의 환원철은 추후 탄소환원제 등으로부터 용이하게 분리될 수 있다. 즉, 종래의 건식환원법에서는 분말상의 밀스케일로부터 환원되는 환원철을 용이하게 회수하기 위하여 밀스케일을 펠렛화시키는 전처리 단계가 필수적이었는데, 이때 사용되는 결합제는 도 1에서 도시한 바와 같이 환원철의 순도를 저하시키는 등의 문제가 있었다. 또한 환원철로부터

반응 후 잔존하게 되는 결합제 등을 분리시키기 위한 별도의 분리공정이 요구됨으로 인해 경제성의 저하와 같은 문제 역시 있었다. 또한 공정의 안정성 측면에서도, 종래의 건식환원법에서는 외부로부터 반응챔버로 취입되는 연소가스는 밀스케일을 부유시키므로, 안정적 반응을 기대할 수 없었다. 하지만, 본 발명에서는 연소가스의 사용없이 밀스케일의 내부까지 인가되는 마이크로파를 이용, 펠렛화의 전처리없이도 고순도의 환원철을 안정적으로 얻을 수 있다.

<31> 이와 같이 본 발명에서 자기조립화된 구형의 환원철을 얻을 수 있는 이유를 살펴보면, 먼저 본 발명에서 사용되는 마이크로파는 밀스케일의 표면뿐만 아니라 내부의 작은 입자들까지도 가열시켜, 용융시키게 되며, 이때 용융된 입자는 인접한 입자들 간에 접착하게 되어, 점차 가열이 진행될수록 응집입자의 크기가 커지게 되고, 이후 냉각과정을 거치면서 상기 응집입자는 표면에너지를 최소화하기 위해 구형을 형성하게 된다고 판단된다.

<32> 본 발명의 또 다른 일 실시예에서, 상기 마이크로파 처리는 무산소 조건 하에서 진행할 수 있다. 그 결과, 밀스케일의 산화철을 환원시켜야 하는 탄소환원제가 산소에 의해 먼저 산화되어 산화철과의 반응하지 않게 되는 문제를 방지할 수 있다. 또한, 반응에 의하여 생성되는 반응가스를 마이크로파 처리가 진행되는 반응챔버로부터 배출시켜 제거할 수 있는데, 이로써 상기 반응식 1의 정반응이 보다 우세하게 진행될 수 있다.

<33> 본 발명의 또 다른 일 실시예에서 상기 마이크로파 처리 시간은 10~15분일 수 있다. 만약, 상기 처리 시간이 10분 미만일 경우는 산화철의 환원이 충분히 일어나지 않게 되고, 15분 초과일 경우는 처리설비에 부담이 되고, 불필요하게 에너지가 소비될 염려가 있다.

<34> 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서 상기 마이크로파 최종 처리 온도는 1100~1300℃인 것을 특징으로 한다. 만약 상기 최종 처리 온도가 1100℃미만일 경우는 산화철의 환원이 충분히 일어나지 않게 되고, 1300℃초과일 경우는 처리설비에 부담이 되고, 불필요하게 에너지가 소비될 염려가 있다. 다만, 상기 처리온도는 겉보기 온도를 의미하며, 실제 국부 온도는 1300℃를 초과할 수 있다.

<35> 본 발명에 의해 얻어진 환원철은 자기조립에 의해 구형의 입자상이 되며, 크기는 지름 1~5㎜일 수 있다. 만약, 상기 지름이 1㎜ 미만인 경우는 부산물과 철을 채 등과 같이 간단한 물리적 방법만으로 분리하기 어렵고, 5㎜ 초과일 경우는 에너지의 소비가 불필요하게 증가되므로 비경제적이다.

<36> 상기 마이크로파 처리로부터 발생하는 환원철은 이후 탄소환원제 등과 같은 부산물로부터 분리되는 단계를 거치게 된다.

<37> 도 5는 마이크로파 가열처리 후 반응생성물로부터 분리한 환원철과 부산물의 사진이다.

<38> 도 5를 참조하면, (a)는 구형으로 자리조립된 환원철, (b)는 탄소환원제를 포함하는 부산물을 나타낸다. 이때, 구형으로 응집된 상기 환원철은 분말 상의 부산물과 질량, 크기 등의 물리적 측면에서 명백히 구별되고, 또한 결합제 등과 같은 이물질이 전혀 표면상에 존재하지 않게 되므로 중력선별기 등과 같은 간단한 방법만으로도 용이하게 분리할 수 있다. 또한, 탄소가 풍부한 부산물 역시 별도의 처리공정없이도 탄소환원제로 재사용될 수 있는 이점이 있는데, 이는 하기의 시험예결과를 이용, 보다 상세히 설명한다.

<39> <실시예 1>

<40> 압연공정에서 직접 채취한 밀스케일(총철함량 58%) 1.00g과 시약급 그라파이트(Aldrich사 제조, 순도 99.8%) 0.50g을 물리적으로 잘 혼합한 후, 상기 혼합물을 알루미나(alumina) 도가니(내경 24㎜, 높이 27㎜, 삼화제도사 제조)에 주입하고 알루미나(alumina) 뚜껑으로 덮었다. 그 후 출력 1.2kW이고 주파수 2.45GHz인 마이크로파 로의 중앙부에 위치한 단열챔버의 내부에 상기 도가니를 넣은 후 마이크로파로 총 15분간 가열하면서 환원반응을 진행하여 환원철과 부산물로 이루어진 반응생성물을 얻었다. 이후, 단열챔버 안에서 반응생성물을 냉각시키고, 얻어진 구형의 환원철을 핀셋 등을 이용 부산물로부터 간단히 분리하였다.

<41> <시험예 1>

<42> 반응온도 측정

<43> B-형 열전대(B-type thermo-couple)를 상기 알루미나 뚜껑의 표면에 직접 접촉시켜 상기 실시예 1에 의한 마이크로파 가열중인 시료의 온도를 측정하였고 그 결과를 도 6에 나타내었다.

<44> 도 6을 참조하면, 먼저 마이크로파를 인가한 후 8분 정도 경과시까지 온도가 1000℃까지 선형적으로 증가하고, 이후 3분 경과 시까지 온도는 다시 1100℃까지 상승한 후, 이후 4분 정도 동안 1100℃를 유지하였다.

<45> 상기의 결과는 본 발명에 의할 경우 종래에 비해 단축된 시간 내에 밀스케일을 환원시키는 것이 가능하다는 것을 나타낸다.

<46> <시험예 2>

<47> 금속입자의 외형분석

<48> 실시예 1에서 회수된 금속입자를 사진기(Olympus사 제조, X-200 zoom, 일본)로 촬영하였고, 그 결과를 상기 설명한 도 3에 나타내었다. 도 3을 참조하면, 금속 입자의 형태는 구형이며, 1~5㎜의 직경을 갖는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 분말상의 다른 부산물로부터 일반적인 중력 선별기 등과 같은 간단한 방법만으로도 본 발명에 따른 환원철을 용이하게 분리할 수 있다.

<49> <시험예 3>

<50> 금속입자의 단면분석(SEM분석)

<51> 실시예 1의 환원철의 횡단면에 대하여 주사전자현미경(FE-SEM, 히다치사 제조, S-4300, 일본)으로 분석하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7을 참조하면, 환원철의 횡단면에서 비금속성 함유물(산화물이나 그라파이트)이 관찰되지 않는다. 상기의 결과는 본 발명에 의해 환원된 철의 입자에 비금속성 함유물이 함유되지 않은 것을 나타내는 것이며, 결국 본 발명에 의할 경우 고순도의 환원철을 생산하는 것이 가능하다.

<52> <시험예 4>

<53> 금속입자 이외의 잔여 입자분석

<54> 실시예 1의 부산물을 x선회절분석기(XRD, 필립스사 제조, XPERT MPD, 네덜란드)로 분석하였다. 또한, 비교를 위해 실시예 1에서 사용한 밀스케일을 동일하게 분석하였고 그 결과를 모두 도 8에 나타내었다.

<55> 도 8을 참조하면, 반응 전 밀스케일은 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4 에 해당하는 다수의 피크가 존재하나, 실시예 1에서 얻어진 부산물은 탄소에 해당하는 피크만 존재할 뿐 Fe_2O_3의 피크는 거의 존재하지 않는다. 이와 같은 결과는 본 발명에 따라 얻어진 불순물은 대부분 탄소환원제라는 것을 의미하며, 따라서 상기 분말은 본 발명에 따른 탄소환원제로 재사용이 가능하다는 것을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

<56> 도 1은 종래의 방법에 따라 얻어진 환원철을 나타내는 사진이다.

<57> 도 2는 본 발명에 따른 환원철 제조방법을 나타내는 단계도이다.

<58> 도 3, 4는 각각 본 발명에 따라 제조된 환원철의 구형형상을 나타내는 사진과 전자현미경이미지이다.

<59> 도 5는 마이크로파 가열처리 후 분리된 환원철과 부산물을 나타내는 사진이다.

<60> 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 마이크로파 가열처리에 따른 밀스케일의 온도변화를 나타내는 그래프이다.

<61> 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 환원철의 횡단면에 대하여 주사전자현미경이미지이다.

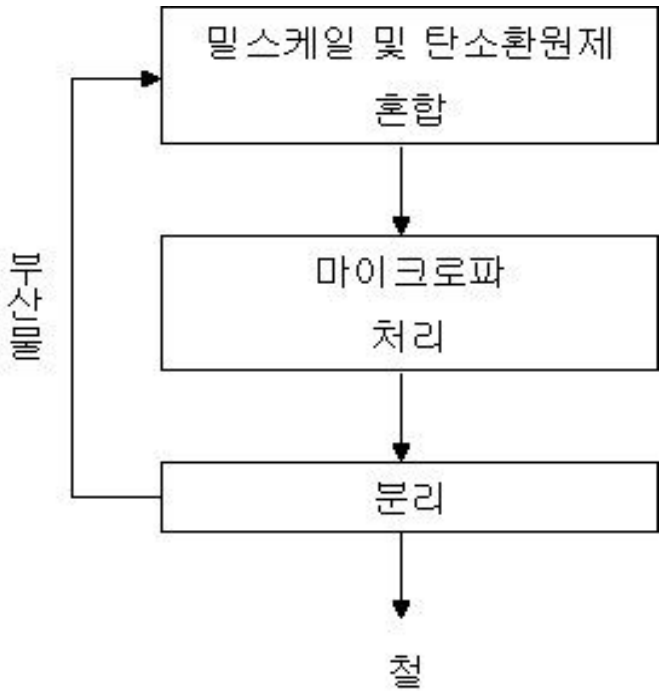
<62> 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 얻어진 부산물과 원료 시료인 밀스케일에 대한 X선 회절 분석 결과를 나타낸다.

도면

도면1



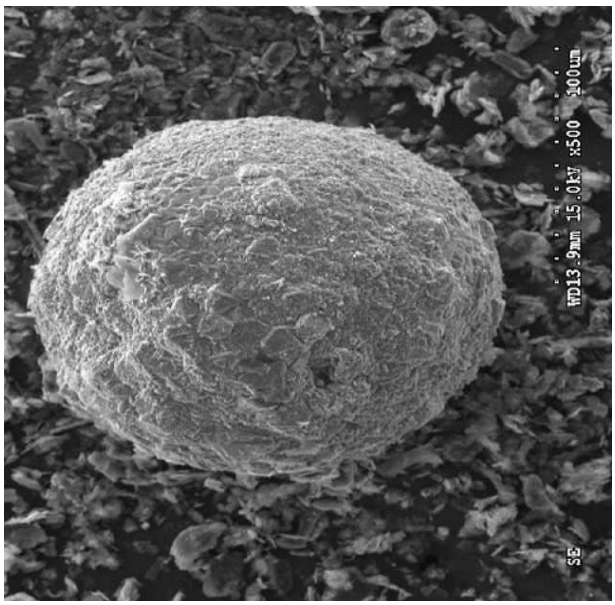
도면2



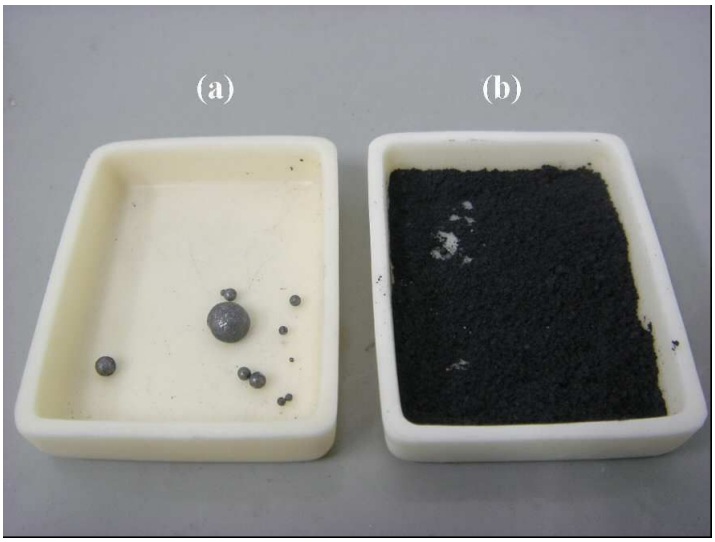
도면3



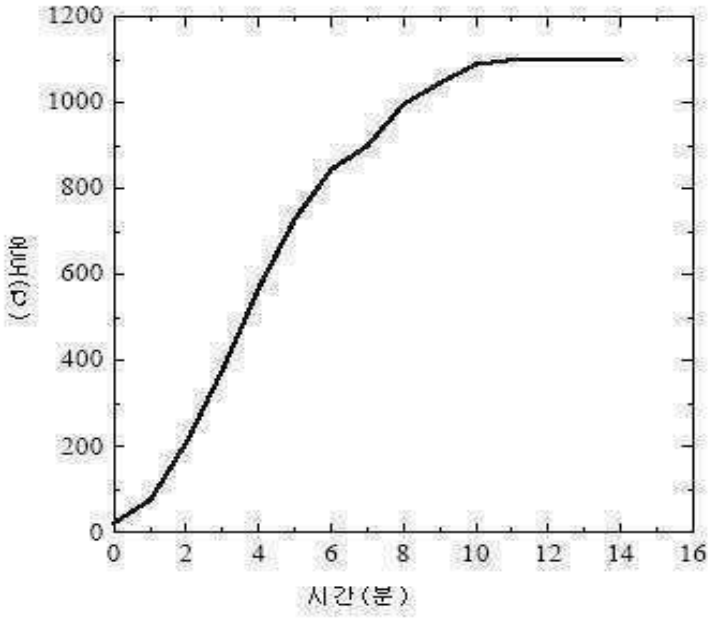
도면4



도면5



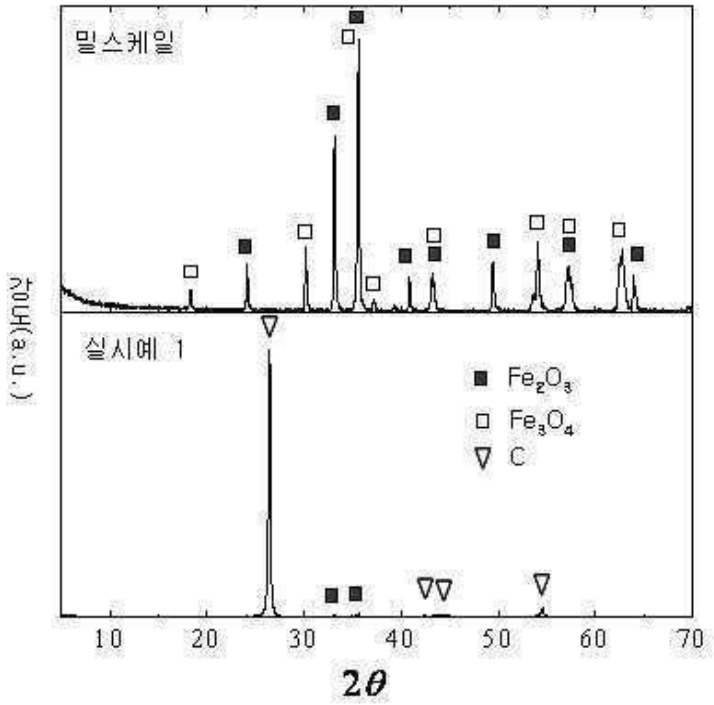
도면6



도면7


SE
WD14.0mm 15.0kV x50
1mm

도면8


밀스케일
실시예 1
Fe_2O_3
Fe_3O_4
C
강도(a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ