

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0102599
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 7/04 (2006.01) C21B 5/00 (2006.01)
C22B 5/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 7/04 (2013.01)
C21B 5/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0194424
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
왕제필
부산광역시 남구 용호로110번길 28(용호동)
(74) 대리인
남건필, 정지향, 차상윤

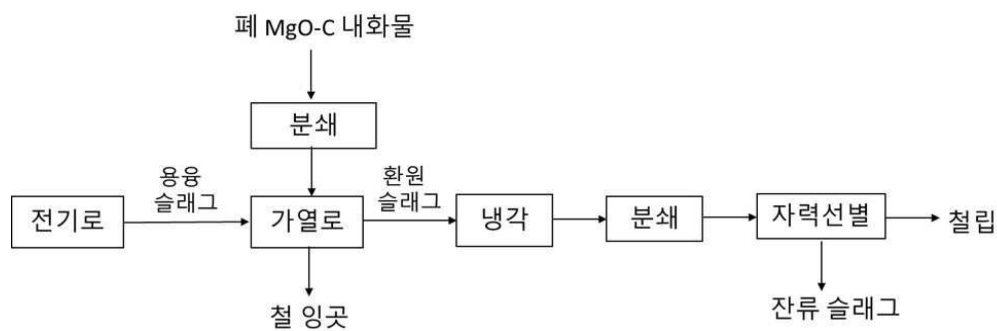
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법

(57) 요약

산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법이 개시된다. 상기 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법은 산화 슬래그를 도가니에 넣고, MgO-C 내화재를 첨가하고, 불활성 조건에서 열처리함을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22B 5/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185814
과제번호	20016138
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	마그네슘(Mg)계세라믹원재료국내생산시범사업(R&D)
연구과제명	마그네슘(Mg) 함유 폐내화물 활용 산화마그네슘 제조기술 및 이를 활용한 응용제품
화 기술개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	국립부경대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

산화 슬래그를 도가니에 넣고, MgO-C 내화재를 첨가하고, 불활성 조건에서 열처리함을 포함하는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 산화 슬래그는 전기로 제강에서 발생하는 산화슬래그를 분리하고, 별도의 도가니에 넣음을 특징으로 하는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 도가니는, 하측 내경이 상측 내경보다 작은 원뿔형 도가니임을 특징으로 하는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 도가니는 마그네시아 도가니 또는 흑연 도가니임을 특징으로 하는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 열처리하는 1400℃ 이상에서 1시간 이상 열처리함을 포함하는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 산화슬래그는 CaO 22.7 중량%, SiO₂ 22.1 중량%, Fe₂O₃ 19.4 중량%, Al₂O₃ 12.9 중량%, MgO 11.6 중량%, MnO 6.0 중량% 및 P₂O₅ 0.13 중량%를 포함하는 조성을 가지는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 MgO-C 내화재는 CaO 5.01 중량%, MgO 61.6 중량%, SiO₂ 6.83 중량%, Al₂O₃ 8.81 중량%, FeOx 1.41 중량% 및 C 15.3 중량%를 포함하는 조성을 가지는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기로(Electric Arc Furnace) 제강에서 발생하는 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 국내에서 전기로 제강에서 발생하는 산화 슬래그는 300만톤/년 정도되나, 철(Fe)함량이 대개 10~30 wt% 범위로 낮고 대부분 FeO 형태로 다른 산화물과 혼합된 상태로 존재한다. 그러므로 단순한 자력선광처리로는 제선용으로 사용할 수 있는 철 품위 (50% 이상)를 얻을 수 없어, 철 품위를 충분히 확보하기 위해서는 함유된 철산화물을 용융금속상의 철로 환원하고 냉각한 후 자성 분리하는 과정이 필요하다. 그러나, 이를 위해서는 고가의 환원제와 고온 용융을 위한 추가 열원이 필요하여 경제성을 확보하기가 어려운 상황이다.

[0003] 한편 전기 아크로(EAF) 라이닝에 많이 사용하고 MgO계 내화물은 비접착 특성을 강화하기 위해 탄소를 5~20% 첨가하여 MgO-C 내화물로 변형하고, 이 탄소의 산화를 방지하여 수명을 늘리기 위해 분말형태의 알루미늄(Al)나 실리콘(Si) 같은 금속과 접촉제인 페놀수지를 각 2~4% 정도 첨가한다. 이러한 MgO-C 내화제는 폐기된 후에 사전 처리 없이 그대로 재활용할 경우 내화물 제조 중 크랙 발생 및 파쇄 등의 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위해 일부는 수처리를 통해 산화방지제 제거 후 저급 MgO-C 내화물 원료로 재사용하는 방법을 사용하고 있다.

[0004] 한국공개특허 10-2010-0908855호에는 폐 MgO-C 내화물을 분쇄하고 강산과 반응시킨 후 여과 처리하여 여과액을 교반하면서 인산염과 반응시켜 인산 마그네슘 화합물을 제조 방법이 개시되어 있고, 한국공개특허 10-2010-0044169호에는 적용범위를 다양하게 하기 위해 재생된 내화물을 입도별로 등급 선별하고 1100℃에서 탈탄처리하는 방법이 제시되어 있다.

[0005] 종래의 기술은 이상과 같이, 폐내화재를 분쇄한 후 폐내화물에서 원하지 않는 성분을 제거하여 다른 화합물로 제조하거나 이를 다시 내화물로 사용하고자 하지만, 발생 폐수에 의한 환경문제와 여러 단계의 공정수행이 필요하여 경제성 확보가 쉽지 않다. 또한, 폐 MgO-C 내화물에는 우수한 환원제 성분인 탄소와 금속상의 알루미늄이나 실리콘 분말이 그대로 남아 있으나, 종래의 기술들은 수처리나 배소 등과 같은 전처리로 이를 활용하지 않고 오히려 제거하는 기술들에 관한 것이다.

[0006] 따라서, 폐 MgO-C 내화물을 제강 환원제로 재활용하여 산화 슬래그로부터 철과 건축용 원료를 회수하는 기술의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 목적은, MgO-C 내화재를 제강 환원제로 활용하여 산화 슬래그로부터 철을 경제적으로 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에서 본 발명은 산화 슬래그를 도가니에 넣고, MgO-C 내화재를 첨가하고, 불활성 조건에서 열처리함을 포함하는, 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법을 제공한다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 산화 슬래그는 전기로 제강에서 발생하는 산화슬래그를 분리하고, 별도의 도가니에 넣음을 특징으로 한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 도가니는, 하측 내경이 상측 내경보다 작은 원뿔형 도가니임을 특징으로 한다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 도가니는 마그네시아 도가니 또는 흑연 도가니임을 특징으로 한다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 열처리는 1400℃ 이상에서 1시간 이상 열처리함을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 산화슬래그는 CaO 22.7 중량%, SiO₂ 22.1 중량%, Fe₂O₃ 19.4 중량%, Al₂O₃ 12.9 중량%, MgO 11.6 중량%, MnO 6.0 중량% 및 P₂O₅ 0.13 중량%를 포함하는 조성을 가질 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 MgO-C 내화재는 CaO 5.01 중량%, MgO 61.6 중량%, SiO₂ 6.83 중량%, Al₂O₃ 8.81 중량%

%, FeOx 1.41 중량% 및 C 15.3 중량%를 포함하는 조성을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 전기로에서 고온 상태로 출탕되는 산화 슬래그의 현열을 이용하여 용융 시 사용 에너지량을 절감할 수 있고, 폐 MgO-C 내화재를 제강 환원제로 재활용하여 산화 슬래그로부터 철과 건축용 원료를 경제적으로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법을 도시한 공정 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 도가니 및 가열로의 형태와 환원 조업을 나타내는 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 마그네시아 도가니에서 얻어진 슬래그와 철립을 나타내는 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0018] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법을 도시한 공정 흐름도이다.

[0021] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 산화 슬래그로부터 철을 회수하는 방법은, 산화 슬래그를 도가니에 넣고, MgO-C 내화재를 첨가하고, 불활성 조건에서 열처리함을 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 산화 슬래그는 전기로 제강에서 발생하는 용융 상태의 산화 슬래그를 사용할 수 있다. 전기로에서 용융 상태로 분리 배출되는 산화 슬래그는 1400℃ 이상의 온도를 가지고 있고 이들이 가지고 있는 현열은 슬래그 톤당 300 kWh 이상이다. 본 발명에서, 전기로에서 고온 상태로 출탕되는 상기 산화 슬래그의 현열을 효율적으로 이용하기 위해, 상기 산화 슬래그는 전기로 제강에서 발생하는 산화슬래그를 용융 상태로 분리하고, 별도의 도가니에 넣어 약 1450℃ 이상 온도의 용융 상태를 유지하게 할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 도가니는, 도 2에 도시된 것처럼, 하측 내경이 상측 내경보다 작은 원뿔형 도가니일 수 있다.

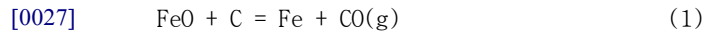
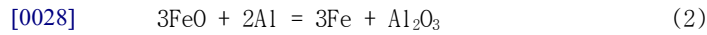
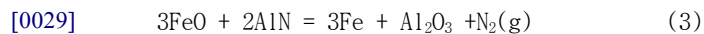
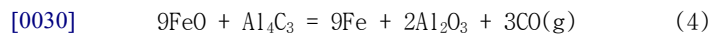
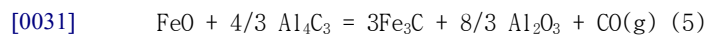
[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 도가니는 마그네시아 도가니 또는 흑연 도가니일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 산화슬래그는 CaO 22.7 중량%, SiO₂ 22.1 중량%, Fe₂O₃ 19.4 중량%, Al₂O₃ 12.9 중량%, MgO 11.6 중량%, MnO 6.0 중량% 및 P₂O₅ 0.13 중량%를 포함하는 조성을 가질 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 MgO-C 내화재는 폐 MgO-C 내화물을 수처리 같은 전처리 없이 분쇄하고 적정 입도로 분급하여, 잔존하는 탄소와 금속상의 알루미늄이나 실리콘 분말이 그대로 남겨져 있는 폐 MgO-C 내화물을 사용할 수 있다. 상기 MgO-C 내화재는 산화철의 효과적인 환원제 역할을 할 수 있다. 여기서, 상기 폐 MgO-C 내화물의 분쇄는 전기로 제강에서 사용하는 부원료 입도를 고려하여, 폐 MgO-C 내화물을 내화물이 0.15 ~ 50 mm 이하

입도가 90% 이상을 갖도록 하는 것이 바람직하다. 일 예로, 폐 MgO-C 내화물은 용탕 내 취입용은 3 ~ 15 mm 내 입도가 90% 이상, 그리고 그 외 대립자 사용의 경우는 20 ~ 50 mm 이내 입도가 90% 이상을 갖도록 분급할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 MgO-C 내화재는 마그네시아(MgO)와 흑연(C)을 주재료로 하고, 흑연의 산화를 방지하기 위해 Al과 같은 금속분말을 2~3% 첨가하여 제조될 수 있다. 이들 산화 방지제는 내화물이 사용이 끝나면 일부는 산화되지만 대부분의 폐 MgO-C 내화재에 AlN 이나 Al₄C₃로 존재하든지 아니면 미반응 상태로 남게 된다. 이들은 산화 슬래그에 존재하는 철 산화물을 아래와 같은 반응을 통해 환원제로 활용되어 환원제비를 절감할 수 있다.



[0032] 일 실시예에 있어서, 상기 MgO-C 내화재는 CaO 5.01 중량%, MgO 61.6 중량%, SiO₂ 6.83 중량%, Al₂O₃ 8.81 중량%, FeOx 1.41 중량% 및 C 15.3 중량%를 포함하는 조성을 가질 수 있다.

[0033] 일 실시예에 있어서, 상기 MgO-C 내화재는 산화 슬래그 내 MgO 용해도를 고려하여, 산화 슬래그 내 총 MgO 함량이 20%를 넘지 않는 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0034] 한편, 상기 열처리하는 도가니에 투입된 산화 슬래그에 MgO-C 내화재를 첨가하고 혼합시킨 후, 1400℃ 이상에서 1 시간 이상 열처리함을 포함할 수 있다. 일 예로, 열처리시 승온 속도는 약 5℃/min으로 조절할 수 있다. 이후, 상기 도가니에서 용융 환원된 슬래그를 냉각하고, 분쇄하여 자력 선별로 철과 잔류 슬래그를 분리하여 회수할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따르면, 전기로에서 고온 상태로 출탕되는 산화 슬래그의 현열을 이용하여 용융 시 사용 에너지량을 절감할 수 있고, 폐 MgO-C 내화재를 제강 환원제로 재활용하여 산화 슬래그로부터 철과 건축용 원료를 경제적으로 회수할 수 있다.

[0036] 이하 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 실시예

[0038] 하기 표 1의 조성의 슬래그를 준비하고, 하기 표 2의 조성의 폐 MgO-C 내화재를 준비하였다. 이때, 산화 슬래그의 현열을 이용하기 위해, 전기로에서 용융 상태로 분리된 슬래그를 별도로 마련된 도 2와 같이 하측 내경이 상측 내경보다 작은 원뿔형 도가니로 옮겨 적정 온도의 용융상태를 유지하게 한다.

표 1

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅
22.7	22.1	19.4	12.9	11.6	6.0	0.13

[0039]

표 2

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeOx	C
5.01	61.6	6.83	8.81	1.41	15.3

[0040]

[0041] 이후, 슬래그 100g에 준비된 폐 MgO-C 내화재를 10g 첨가한 후 혼합하고, 마그네시아 도가니 및 흑연 도가니에 각각 장입하였다. 다음으로, 수직 관상로에서 Ar 가스 분위기에서 용융 반응을 수행하였다. 용융 반응 시 승온 속도는 5℃/min이었고, 1600℃에서 1시간 용융 반응을 유지하였다. 그 결과로 얻어진 슬래그 성분은 하기 표 3과 같다.

표 3

전기로 슬래그	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
폐 MgO-C 사용 후 (마그네시아 도가니)	22.9	23.4	19.7	14.0	7.0	8.2
폐 MgO-C 사용 후 (흑연 도가니)	29.1	28.0	21.5	15.1	4.1	0.17

[0042]

[0043] 그 결과, 표 3에 나타난 것처럼 폐 MgO-C계 내화재로 환원한 후에는 슬래그 성분 중 철 산화물 함량과 망간 산화물 함량이 57% 이상 줄어들고 흑연 도가니를 사용한 경우에는 고로 슬래그 수준으로 크게 줄어드는 결과를 보였다.

[0044] 마그네시아 도가니를 사용한 경우 도 3에 나타난 것처럼, 구형 철립들이 내포되어 있음을 관찰하였으며, 이 철립들은 쉽게 슬래그로부터 분리 가능하였다. 이 철립들의 조성은 하기 표 4와 같다.

표 4

성분	Fe	C	Mn	Al	Si
wt%	70.3	7.7	14.3	0.96	0.95

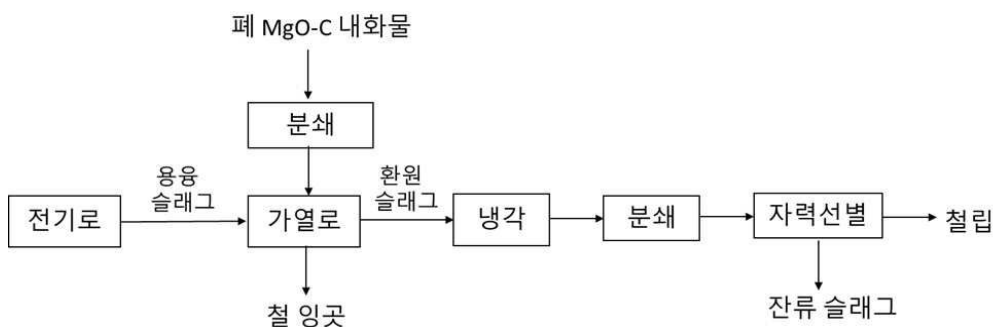
[0045]

[0046] 표 4에 나타난 것처럼, 이 철립은 대량의 망간과 탄소를 함유하고 있어 제강 뿐만 아니라 합금철 원료로 사용할 수 있다. 그러므로 고온 용융 상태의 전기로 산화슬래그를 폐 MgO-C계 내화재로 환원한 후 냉각하여 고가의 철강자원을 회수하는 것이 가능하며, 남은 슬래그는 산화철 성분이 제거되어 건축 골재나 시멘트 원료로 사용이 가능하다.

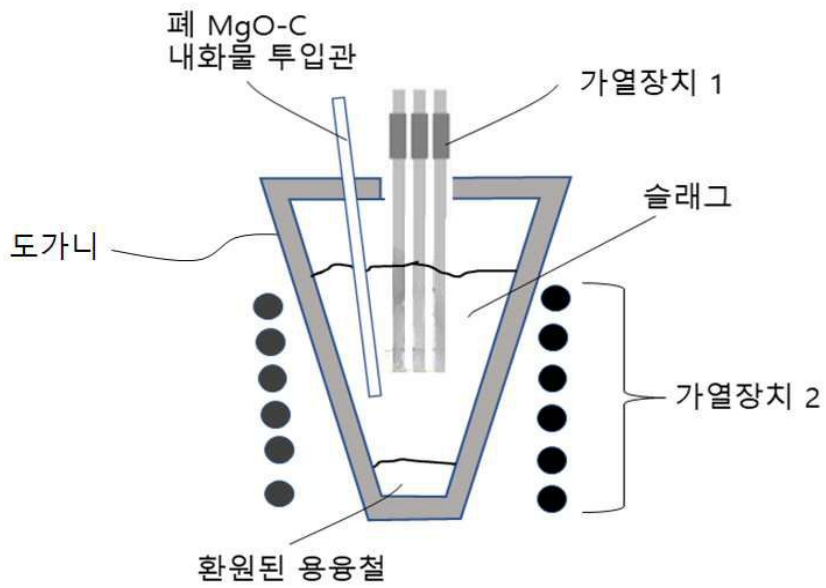
[0047] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

