

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C04B 35/20	(11) 공개번호 특2001-0027546	(43) 공개일자 2001년04월06일
(21) 출원번호 10-1999-0039340		
(22) 출원일자 1999년09월14일		
(71) 출원인 세정산업 주식회사 정방규		
(72) 발명자 정방규		
(74) 대리인 김영호		

심사청구 : 없음

(54) 형석 대용물질의 제조방법

요약

본 발명은 형석대용물질인 칼슘알루미늄네트의 제조법에 관한것이다.

본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 알루미늄재와 생석회를 일정한 비율로 혼합하여 전기로에서 완전용융함으로써 주성분이 12Ca07Al203(Ca12Al14033)인 칼슘알루미늄네트(Calcium Alum inate)를 생성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의하면, 강에 유해로운 성분없이 안전하게 형석 대용물질을 제련될 수 있게 된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 제강공업에서 많이 이용되고 있는 형석대용물질인 칼슘알루미늄네트의 제조법에 관한 것이다.

일반적으로, 조성이 12Ca07Al203으로 된 칼슘알루미늄네트는 용점이 낮고 재화(滓化)속도가 빠르고 조재기능이 좋고 형석대용물질이다.

또한, 불소를 포함한 형석은 우수한 조화성(造化性)으로 인하여 제강공정에서 사용되는 생석회의 용해제로서 제강의 필수품으로 많이 이용되고 있다. 그러나 최근에 불소에 대한 환경문제가 제기되어 형석을 사용한 제강슬라그들을 노반재(路盤材) 등으로 이용할 때, 불소의 용출기준이 엄격히 제한됨으로서 제강에서 형석사용은 사실상 불가능하게 된다. 일본을 비롯한 여러부나라에서는 불소규제를 강화하고 있다.

형석대용물질로 이용되는 칼슘알루미늄네트는 형석의 조재기능 외에도 탈황(탈유황), 강중의 비금속개제물들 감소시키거나, 그 형태를 강질을 낮추지 않는 형태로 제어하는 기능이 있다는 것도 알려져 있다. 선행기술로 만들어진 것들은 가격문제, 품질문제 등으로 실용화가 실현되지 못하고 있다.

이에 따라, 12Ca07Al203 조성물을 제조하기 위한 기술개발이 꾸준히 진행되고 있다. 20년전에는 순수한 생석회와 알루미나를 완전용융하여 상품화되었는데 가격이 높아 실용화 되지 못했다. 원가를 낮추기 위하여 알루미나 원료로서 알루미늄공업에서 발생하는 알루미늄재와 생석회를 소성 또는 소성반용융 방법으로 만들어진 것이 원가적으로는 가장 낮은 것으나, 알루미늄재에 포함되어 있는 질화알루미늄(AlN)이 완전분해 되지 않고 사용시 많은 제한성이 있다는 것과 생성물의 형태가 균일하지 않고 분말부분이 많고 보관시 습도가 많으면 암모니아 냄새가 있다는 결함 등으로 인하여 결과적으로는 실용화되지 못했다.

생성물의 성분에서 질소는 강에 유해롭다. 특히 제강공정의 환원기 또는 노외정련(爐外精鍊)에서는 첨가물의 질소는 쉽게 강중에 침투되어 강의 품질을 크게 악화 시킨다.

한편, 노외정련에서 생석회와 알루미나를 투입식으로 사용하여 용강 중에서 12Ca07Al203를 형성시켜 제련하는 방법도 실시되고 있으나 에너지를 손실, 첨가하는 작업성문제들로 코스트적으로는 높고 합리적이지 않다.

이와 같이, 종래 기술에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 강에 대한 유해성분함유, 가격문제, 품질문제 등의 문제점이 나타나고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 강에 유해로운 성분없이 안전하게 제련될 수 있도록 한 형석 대용물질의 제조 방법을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 알루미늄재와 생석회를 일정한 비율로 혼합하여 전기로에서 완전용융함으로써 주성분이 12CaO7Al₂O₃(Ca₁₂Al₁₄O₃₃)인 칼슘알루미네트(Calcium Alum inate)를 생성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 알루미늄재와 생석회를 기본으로 하여 생석회의 일부를 산화칼슘으로 변화시킬수 있는 카바이트슬라그, 소각장의제진먼지, 조개껍질등의 석회질폐기물로 이용하여 이들을 일정한 비율로 혼합한 것을 전기로에서 완전용융하여 주성분이 12CaO7Al₂O₃인 칼슘알루미네트(Calcium Aluminate)를 생성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 주성분이 12CaO7Al₂O₃인 Calcium Aluminate을 전기로에서 제조함에 있어서 생석회성분을 30-50으로 하여 나머지 부분을 알루미늄재와 알루미늄재 중의 금속알루미늄을 완전산화시킬수 있는 산화철을 첨가한 테르미트혼합물로 구성하여 형석 대용물질을 생성하는 것을 특징으로 한다.

형석 대용물질은 형석과 동등 또는 그 이상의 기능과 효과들이 있어야 한다.

또한, 형석 대용물질은 그 생산공정이 복잡하지 않고 단순하여야 하며, 형석 대용물질의 생산물이 안정된 물리화학적 성질을 유지하여 보관기간에 변질이 있어서는 안된다. 또한 주입(Injection)용으로 사용되는 분말투입식에서 형석 대용물질은 과상등 제강작업에 따라 사용하는 임의의 입도형태가 보장되어야 한다. 형석 대용물질은 무엇 보다도 강에 대한 유해성분이 없고 모든 강종에 사용할수 있는 보편적 특성이 있어야 한다.

상기 형석 대용물질 및 그 제조방법의 과제들은 본 발명에 따른 형석 대용물질의 원재료들을 전기로에 장입하여 완전용융하는 것에 의해 실현된다.

본 발명에 따른 형석 대용물질의 원재료는 알루미늄재와 생석회를 일정한 비율로 혼합함으로써 얻어진다. 이 원재료를 전기로에 장입한 후, 2시간 이상 통전하면 원재료들이 완전히 용융됨으로써 주성분이 12CaO7Al₂O₃(Ca₁₂Al₁₄O₃₃)인 칼슘알루미네트(Calcium Alum inate)가 얻어지게 된다. 여기서, 용융과정에서 알루미늄재 중에 5~15포함되고 있는 질화알루미늄이 분해된다.

본 발명에 따른 형석 대용물질의 원재료는 알루미늄재와 생석회를 기본으로 하여 생석회의 일부를 산화칼슘으로 변화시킬수 있는 카바이트슬라그, 소각장의제진먼지, 조개껍질등의 석회질폐기물로 이용하여 이들을 일정한 비율로 혼합한 것을 이용하게 된다. 여기서, 효과적 처리수단이 없는 조개껍질은 순도 높은 칼슘산화물이다. 이 조개껍질은 열분해되면 질 좋은 생석회가 얻어지며 형석 대용물질의 좋은 원료로 된다. 이러한 원재료를 전기로에서 소정시간 완전용융시키게 되면 주성분이 12CaO7Al₂O₃인 칼슘알루미네트를 얻을 수 있다. 이와 같이, 생석회생성재료를 사용하면 생석회 생성과 동시에 이산화탄소 가스를 발생시킨다. 가스의 발생은 용융물의 혼합효과로하여 용융물성분의 균일성을 보장하는데 도움이 된다. 여기서, 필요에 따라 산소를 다소 취입해주면 용융물의 균일성과 질화알루미늄 분해 제거에 도움이 된다.

이와 같이 실용적인 품질, 가격, 기능들을 구비된 형석 대용물질인 칼슘알루미네트는 본발명에 의한 수단으로 현실적으로 해결 할수 있다.

본 발명의 제1 실시예에 따른 형석 대용물질의 제조방법을 단계적으로 설명하면 다음과 같다. 원재료의 혼합비는 CaO 순분 90이상, 입도 3mm이하의 생석회1000kg과 금속알루미늄 16.8, Al₂O₃이 58.7, SiO₂이 25.5, MgO이 5.5, N가 3.6성분이다. 먼저, 80 메쉬(MESH) 이하의 알루미늄재 1000kg를 혼합 해놓고 이 혼합물 2000kg를 공칭능력 10톤급 전기로에 장입하여 통전하였다. 전체가 용융된 후는 생석회 1000kg과 알루미늄재 1000kg을 교체로 삼으로 전량 투입하였다. 합계 4000kg의 원료를 완전용융 하는데 3시간 정도가 소요된다. 용융물을 슬라그받비에 받고 자연 냉각시킨다. 얻어진 고형물의 중량은 3560kg이며 수율은 89였다. 전력소비는 원료 4000kg용융에 2940KWH이다. 생성물 즉, 칼슘 알루미네트는 광석과 같이 경고하게 되었으며, 0.1이하의 질소를 포함하고 있다.

본 발명의 제2 실시예에 따른 형석 대용물질의 제조방법을 단계적으로 설명하면 다음과 같다. 본 발명의 제2 실시예에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 생석회 900kg과 자연건조한 조개껍질 200kg, 알루미늄재 1000kg을 혼합한 것을 원재료로 이용한다. 이 원재료를 전기로에 장입하여 통전, 서서히 용융하게 된다. 그러면 조개껍질은 CaCO₃→CaO + CO₂ 분해반응으로 100부가 56부의 CaO로 변하게 된다. 따라서 200kg의 조개껍질은 112kg의 생석회에 해당한다. 열분해에 의한 가스 발생이 있으므로 전기로 내부가 먼지로 충만되지만 혼합효과가 있는 것 같다. 3시간 정도의 용융시간으로 원재료는 완전용융이 되었다. 얻어진 생성물 즉, 칼슘 알루미네트는 본 발명의 제1 실시예와 같이 광석형태이며 중량은 1760kg이다.

본 발명의 제3 실시예에 따른 형석 대용물질의 제조방법을 단계적으로 설명하면 다음과 같다. 본 발명의 형석 대용물질의 제조방법은 생석회 1000kg, 알루미늄재 1000kg에 산화스켈(Fe₃O₄) 300kg이 혼합된 것을 원재료로 이용한다. 여기서, 산화스켈 300kg은 알루미늄재 1000kg에 포함되는 금속알루미늄 168kg를 산화시키기 위한 산소공급체로서 첨가한 것이다. 이 원재료를 전기로에 장입하여 용융 하게 된다. 아래의 반응식 1에서 금속알루미늄과 산화철의 비율은 대략 1: 2로 된다.

반응식 1



반응식 1에 의해 발열효과가 기대되는 바, 용융시간은 본 발명의 제1 및 제2 실시례와 같이 3시간으로 고정시켰다. 소비전력은 본 발명의 제1 실시례에 비해 5정도 감소 되었다. 얻어진 생성물 즉, 칼슘 알루미늄네트는 광석형태의 경고한 고체이다.

본 발명의 제1 내지 제3 실시례에 따른 형석 대용물질의 제조방법에 의해 얻어진 생성물들의 화학조성 분석결과를 아래의 표 1에 나타낸다. 그리고 X선 회석결과에 대해서는 모든 생성물에서 12Aa07A1203의 존재를 확인하였는 바, 본 발명의 제1 실시례의 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 1]

-생성물의 분석결과-

	제1 실시례	제2 실시례	제3 실시례
Al ₂ O ₃	46.9	45.9	47.0
CaO	42.1	38.9	40.7
SiO ₂	5.3	9.8	4.7
MgO	3.2	2.2	3.8
P	0.01	0.01	0.017
S	0.03	0.02	0.03
N	0.10	0.08	0.07

[표 2]

-X선 회석결과성물의 분석결과-

피크(Peak)위치 No	회석각(2θ)
1	18.126
2	23.453
3	27.822
4	29.776
5	33.407
6	35.079
7	36.696
8	38.288
9	41.206
10	46.661
11	55.222
12	57.518

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 강에 유해로운 성분없이 안전하게 제련 될 수 있게 된다. 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법에 의해 얻어진 생성물 즉, 칼슘알루미늄네트는 완전용융품 만큼 강고한 고형물이면서도 비교적 쉽게 파쇄되며, 소유자가 희망하는 임의의 립도물을 제공할수 있다. 본 발명에 의해 얻어진 칼슘알루미늄네트는 사용하는 원재료 성분으로 보아 12Ca07A1203 성분이 70이상으로 되고 있으며, 용점이 1360도 부근이며 재화성이 좋고 형석의 충분한 대용물질로 될수 있다. 본 발명에 의해 얻어진 칼슘알루미늄네트를 용강속에 투입 혹은 취입시키면, 강중의 유황(S)을 잘 흡수하는 기능이 있으므로 좋은 탈유제로 이용될 수 있음은 물론, 강중의 비금속개제물을 부상·제거하는 효과, 가제물의 형태를 구상으로 형태 제어하는 효과도 있다. 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 품질좋은 강생산에 크게 기여할 것이며, 생석회 소비량을 감소시키고 제강기술을 한계단 높은 수준에 올릴 수 있게 된다. 나아가, 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 귀중한 금속알루미늄을 포함하면서도 경제동향, 수급바란스의 붕괴로 과잉물이 매립되는 문제가 해결되며 환경보호에 큰 기여를 할 수 있다. 아울러, 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법은 쓰레기 소각제진먼지의 일부 이용의 파급효과를 크게 한다. 본 발명에 따른 형석 대용물질의 제조방법에 의하면, 먼지에 포함되는 다이옥신(Dioxin)은 용융과정에서 완전히 분해되며, 분해 후의 생성물이 강철공업의 필수품으로 변한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

알루미늄재와 생석회를 일정한 비율로 혼합하여 전기로에서 완전용융함으로써 주성분이 $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)인 칼슘알루미네트(Calcium Alum inate)를 생성하는 것을 특징으로 하는 형석 대용물질의 제조방법.

청구항 2

알루미늄재와 생석회를 기본으로 하여 상기 생석회의 일부를 산화칼슘으로 변화시킬수 있는 카바이트 슬라그, 소각장의 제진먼지, 조개껍질 등의 석회질폐기물을 이용하여 이들을 일정한 비율로 혼합한 것을 전기로에서 완전용융하여 주성분이 $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 칼슘알루미네트(Calcium Aluminate)를 생성하는 것을 특징으로 하는 형석 대용물질의 제조방법.

청구항 3

주성분이 $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 칼슘알루미네트(Calcium Aluminate)를 전기로에서 제조함에 있어서, 생석회성분을 30-50으로 하여 나머지 부분을 알루미늄재와 상기 알루미늄재 중의 금속알루미늄을 완전산화시킬수 있는 산화철을 첨가한 테르밋트혼합물로 구성하여 형석 대용물질을 생성하는 것을 특징으로 하는 형석 대용물질의 제조방법.