

마이크로파 가열에 의한 스테인레스강 분진의 환원

潘奉贊 · 조환종* · 임병모*

順天大學校 工科大學 金屬工學科

*朝鮮大學校 工科大學 金屬工學科

Reduction of Stainless Steelmaking Dust by Microwave Heating

Ban Bong-Chan, Cho Hwan-Jong* and Lim Boung-Mo*

Department of Metallurgical Engineering, Suncheon National University.

*Department of Metallurgical Engineering, Chosun University.

요 약

마이크로파 가열 공정에 의하여 스테인레스강 제조시의 발생하는 분진의 환원거동을 환원제로서 코크스와 목탄을 이용하여 조사하였다. 원래 상태의 펠릿 분진과 환원제로서 펠릿을 만든 분진을 마이크로파 가열오븐 내에서 1,000℃ 까지 가열하여 환원시켰다. 코크스에 비하여 목탄의 경우가 더 높은 환원율을 나타내었다. 마이크로파 오븐에서 500W와 700W의 사용한 경우 유사한 환원율을 나타냈으며 200분 이내에 급속하게 환원되었다. 환원정도는 Fe > Ni > Cr로 감소되었다.

ABSTRACT

Reduction behavior of stainless steelmaking dust by microwave heating process was investigated using coke and charcoal as reducing agents. Pellet dust and stainless steelmaking dust pelletized with reducing agent were reduced by the heating upto 1,000℃ in microwave oven. The results showed that charcoal and coke seemed effective in the reduction of metals from stainless steelmaking dust by microwave heating and charcoal was found to be better than coke. Degree of reduction seemed similar with the power of 500W and 700W in microwave oven. Dusts were rapidly reduced within 20 minutes. Reducing degree decreased in the order of Fe > Ni > Cr.

1. 서 론

현재 국내 POSCO의 스테인레스강 제조공정에서는 연간 2만톤 가량의 전식 분진, 밀스케일, 슬러지 등이 발생되고 있는데 특히 분진에는 극독성의 공해물질인 6가 크롬이 포함(10~90 ppm)되어 있어 특정 유해 산업폐기물로 분류되며 시멘트로 고형화처리하여 특수 저장 폐기하여야 하는 등 이의 폐기절차가 극히 곤란하기 때문에 폭넓은 고찰이 필요하다¹⁾. 또한 유가급속성분인 Cr, Ni, Mo, Mn 및 Fe 산화물 회수측면에서도 이의 활용방법에 대한 고찰이 필요하다²⁾. 스테인레스강 분진의

처리방법으로는 SKF-플라즈마 분진공정³⁾, 분진브리켓트 화 공법⁴⁾, 플라즈마 용련법⁵⁾, Misshin Steel Co. 공법^{6,7)} 및 INMETCO법⁸⁾ 등 몇 가지 기업화된 것이 있으나 많은 문제점을 내포하고 있는 것으로 알려져 있다⁹⁻¹¹⁾.

또한 제품의 열처리에 이용되고 있는 마이크로파 가열의 장점으로는 아래와 같은 사항들이 대표적이다¹²⁻¹⁶⁾:

- 열전도도가 낮은 물질이라 할지라도 물체 전체부위
에의 급속 가열
- 마이크로파를 통과시키는 주변을 가졌을 때에도 포
장된 물질의 가열
- 열처리 동안에 물질의 기계적 저항이 별로 없으며

구조 변화가 별로 없음.

특히 마이크로파 가열에 의한 제련, 정련 및 열처리하는 차세대 기술로서 이의 용도개발이 시급한 실정이며 가열 기구가 기존의 방사가열방식과는 달라 이의 이용이 크게 기대된다. 날로 규제가 심화되고 있는 공해방지 규정과 생산량의 증대로 인한 스테인레스강 분진의 대량 발생으로 문제시 되고 있는 분진을 새로운 가열원으로서 관심을 끌고 있는 마이크로파 오븐내에서 처리하는 본 연구에서는 마이크로파 가열하에서의 스테인레스강 분진의 환원거동 및 환원기구를 조사하고자 하고 현재 문제시 되고 있는 매립 폐기물의 문제를 해결하는 기초자료를 얻는데 그 목적을 두고 있다. 이를 위해 본 연구에서는 1) 마이크로파와 재료의 상호작용, 2) 마이크로파 가열 공정, 3) 고체탄소에 의한 환원거동 등을 실험을 통해 알아보고자 한다.

2. 실험방법

마이크로파를 이용한 스테인레스강 분진의 환원에 사용된 시료는 현재 포항제철 스테인레스강 공장에서 강제조시 발생하는 8가지 분진 중 가장 발생량이 많은 펠릿 분진을 대상으로 하였으며 200°C에서 2시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. 시료인 펠릿분진의 화학 조성과 입도분포는 표 1과 표 2와 같다.

Cr, Fe, Ni의 경우에는 환원상태가 시료에 따라 불균일 하였으므로 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 총 금속량

Table 1. Chemical analysis of stainless steelmaking pellet dust. (unit: wt%)

T.Cr	T.Fe	T.Ni	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Zn	C
12.8	24.6	2.7	16.8	4.8	0.97	4.35	2.5	2.45	0.5

Table 2. Particle size distribution of stainless steelmaking pellet dust. (unit: wt%)

size(mesh)	7	18	40	60	100	140	200	325	-325
	-	-	23.09	20.70	20.23	6.72	11.52	14.74	3.00

Table 3. Proximate analysis of metallurgical coke and charcoal for reduction. (unit: wt%)

	Fixed Carbon	Ash	Volatüe Matter	Sulphur*	Moisture
coke	90.43	4.87	1.1	0.77	4.4
charcoal	75.2	1.0	23.8	0	4.5

*moisture-ash-free

으로 계산하여 금속회수 측면에서의 환원율의 정확도를 기하고자 하였다. 또한 환원에 사용된 환원제는 주로 야금용 코크스와 환원을 비교를 위한 목탄이었으며 공업분석의 결과가 표 3에 주어졌다.

목탄과 코크스의 입도는 -200 mesh가 약 85%가 되도록 조정하였다. 분진과 환원제의 혼합펠릿은 환원율에 미치는 불순물의 혼입방지를 고려하여 결합제로서 15% 사탕무우 용액을 소량 사용하여 디스크형의 펠릿타이저에서 펠릿을 제조하였고 이때 환원제의 첨가량은 환원 가능한 원소인 Cr, Fe, Ni, Mn 등의 양을 고려해야 하기 때문에 화학양론적 이론량으로 환산하여 각각 100%, 200%, 300%로 배합하였고 약 12 mm의 펠릿을 제조한 후 건조로에서 건조하여 사용하였다. 마이크로파 환원 실험에 사용된 장치는 2,450 MHz의 500W, 700W 용량으로서 시중에서 구입이 가능하였고 그 중 500W 전자오븐(Model 명칭: GS MR-191M)의 개략적인 내부구조는

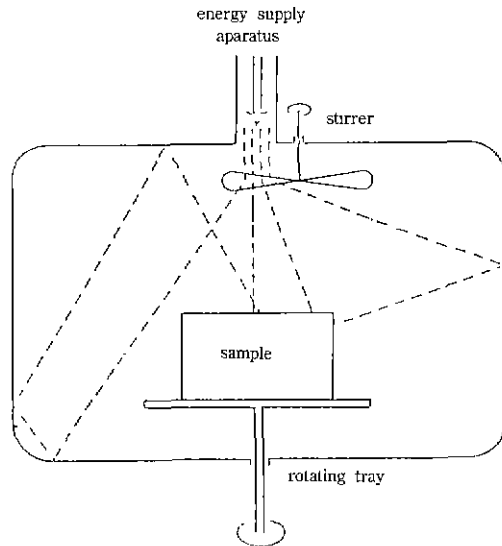


Fig. 1. Schematic diagram of experimental microwave oven.

Table 4. Technical data of microwave oven used in the experiment.

Model Type	G S MR-191M	
Rated frequency	60Hz	
Oscillation frequency	2,450 MHz	
Rated voltage	110V	220V
Rated consumption power	950W	950W
Rated high frequency output	500W	500W

그림 1과 같으며 그 사양은 표 4와 같다.

환원시료의 금속화율은 화학분석치에 의하여 다음식으로 계산하였다.

$$M.Fe = \frac{Fe^*}{T. Fe} \times 100, (\%)$$

$$M.Cr = \frac{Cr^*}{T. Cr} \times 100, (\%)$$

$$M.Ni = \frac{Ni^*}{T. Ni} \times 100, (\%)$$

(*: acid soluble)

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 마이크로파와 재료의 상호작용

일반적으로 마이크로파에 의한 재료의 직접가열은 전통적인 방사가열기술과는 근본적으로 차이가 있는데, 전통적인 가열방식의 경우 표면으로부터 열적 전도가 이루어지는 반면 마이크로파 가열의 경우 재료 전반에 걸쳐 균일하게 에너지가 축적된다. 피가열체의 표면에 마이크로파가 비쳐질때 전자기적 진폭의 원리에 따라 일부가 반사하게 되며 반사율은 마이크로파의 편광과 입사각 외에도 전기적 물성(저항전도율, 침투크기, 누출각 등)과 피가열체의 크기에도 영향을 받는다¹⁷⁾.

그림 2에서 볼 수 있는 것처럼 전도성이 없는 재료의 경우 마이크로파를 통과시키는 반면에 금속과 같은 전도성이 큰 재료는 마이크로파에 불투명하므로 거의 전체가 덩어리형태로 반사된다. 이것은 레이더탐사에 의해 잘 알려진 사실이다. 또한 이 두가지 극단적 특유저동의 중간인 어느정도 마이크로파를 흡수하는 경우가 있는데 이때 마이크로파의 대부분이 재료의 내부에 축적된다¹⁸⁻²⁰⁾.

해당 주파수의 마이크로파 출력은 자전관(magnetron)에서 생성되어지며 사출기나 도파관을 통해 피가열체에 전달되어지고 반사되지 않은 광선은 일정비를 가지고 피가열체로 침투·흡수되어지고 열로 바뀐다. 다행히 많은 광물과 광석은 어느정도 마이크로파 에너지를 흡수하여 공정 중에 가열된다. 표 5에 시료 100g을 마이크로파를 사용하여 5초 동안 가열하였을 때 도달된 온도를 나타내었다.

표 5의 결과는 여러가지 조건하의 오븐에서 얻어진 결과이므로 출력이 다른 경우 변화가 있으며 실제로 상대적 수치비교, 즉 상호 경향비교만이 가능함을 보여준다. 특히 분진펠리트와 목탄 및 코크스는 신속하게 가

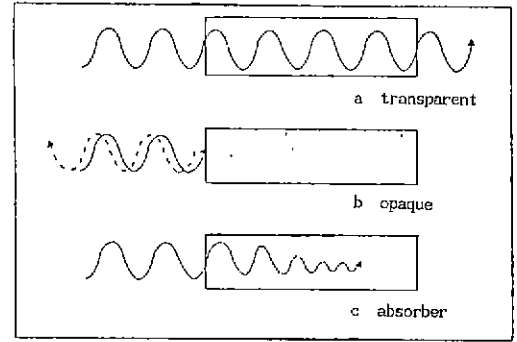


Fig. 2. Interaction of microwave with materials.

Table 5. Ts of some materials used in the experiment.

Materials	Weight(g)	Time(sec)	Temperature(°C)
Pellet Dust	100	5	504
Limestone	100	5	72
Charcoal	100	5	392
Coke	100	5	300

열되며 석회석의 경우 가열속도가 대단히 낮다.

마이크로파 주파수 방출로부터 물질로의 에너지가 전달될 수 있는 수많은 물리적 기구 중 대표적인 것은 쌍극손실(dipolar loss), 이온 점프 이완(ion jump relaxation)과 저항손실효과(ohm loss effect) 등의 3가지가 있으나 많은 재료의 경우 전달기구의 정확한 성질은 아직 잘 알려져 있지 않다. 쌍극이 존재하는 재료에서 에너지들은 전기장의 영향하에 재배열하는 경향이 있다. 높은 주파수의 경우 쌍극들은 전기장의 신속한 도치를 따를 수 없게 되므로 분극화된 상은 적용된 전기장을 끌게 되고 이로 인해 전류밀도는 전기장과 같은 상의 성분을 소유하게 되므로 힘은 물질속에서 산포된다. 이러한 기구가 적용되는 주파수는 쌍극을 갖는 재료내에서 공명효과(resonance effect)를 일으킨다. 그러나 여러 세라믹 재료에 대한 마이크로파 가열을 설명하는에는 공명효과 보다는 최근에 소개된 이온 점프 이완기구가 더 합리적이다. 이 이론에 따르면 결정질 세라믹에서 다른 이온가를 가진 이온과 공공이 하나의 쌍을 이룰 때 이온 점프 이완이 일어난다. 이 공공은 전계와 쌍극을 정렬하기 위하여 이온주위를 점프하는 것으로 생각된다. 또 다른 기구는 전도성 전류의 흐름인데 재료의 전도도가 많은 역할을 하는 저항 손실기구이다. 이 기구는 특히 라디오 주파수에서 흔히 나타나나, 반도체 세라믹의 매우 큰 마이크로파 주파수에서도 일어나며 절연세라믹의 높

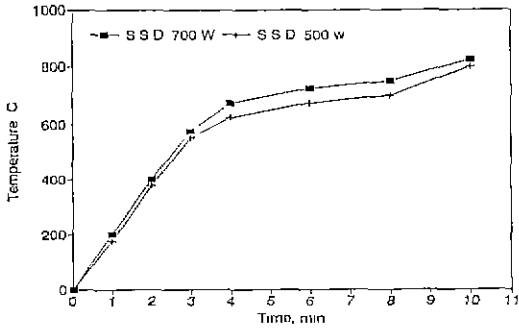


Fig. 3. Microwave heating of S.S.D.(stainless steelmaking dust) in microwave oven with power of 500W and 700W.

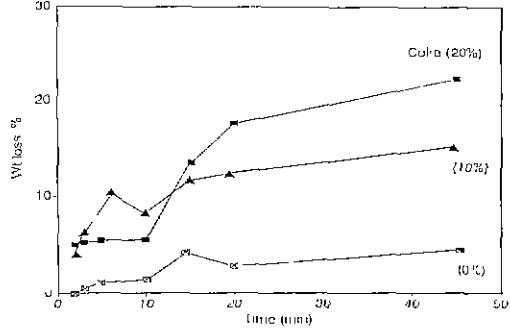


Fig. 5. Weight loss of S.S.D with coke in the 500W-microwave oven as a function of heating time.

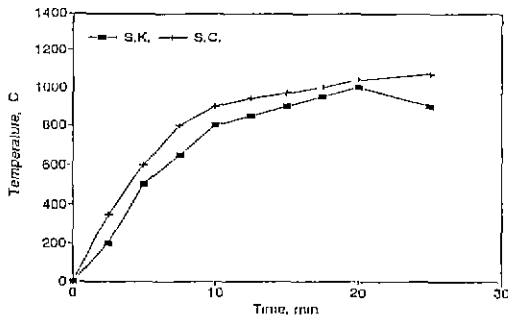


Fig. 4. Typical heating behaviour by irradiation of microwave on the S.S.D with coke (S.K.) and charcoal (S.C.).

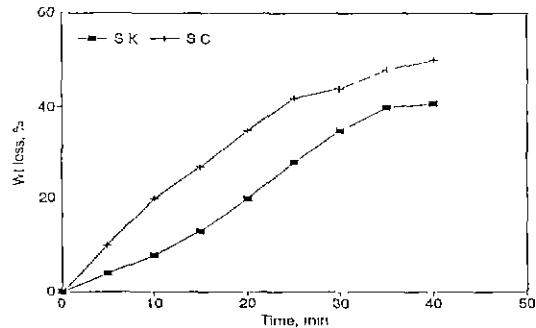


Fig. 6. Weight loss of S.S.D mixed with coke or charcoal as a function of heating time in 500W microwave oven.

은 온도에서도 역시 일어날 수 있다. 예로서는 이온성 성분의 운동으로 인해 전도성 전류가 발생하는 이온성 불순물을 가진 세라믹 SiC이며 와류가 유도된다. 마이크로파 가열시 위에서 언급된 에너지 전이기에 따라 에너지는 재료전체에 축적되며 이것은 마이크로파 처리의 주요 장점이 된다.

3.2. 마이크로파 가열공정

스테인레스강 분진을 마이크로파 조사하에서 가열하였을 경우 온도는 초기단계에서 대단히 빠르게 상승하며 그 후는 서서히 상승하였다. 그림 3은 500W, 700W에서의 스테인레스강 제조분진의 가열속도를 환원제없이 측정된 결과이다. 큰 차이가 보이지 않는다.

대표적인 가열곡선이 그림 4에 나타나 있는데 거의 대부분이 이러한 경향을 갖는데 이 그림에는 스테인레스강 분진(50 g)과 목탄(18 g)을 혼합한 시료 S.C.와 동일량의 코크스를 혼합한 시료 S.K.에 마이크로파를 조

사한 결과들을 표시하였다. 목탄을 사용했을 경우가 코크스에 비해 온도 상승율이 더욱 커보였다.

마이크로파 가열시 피가열체의 비부피가 크면 클수록 발생열은 더욱 커진다¹⁷⁾. 즉, 피가열체의 두께가 감소할수록, 접촉면의 크기가 커지면 커질수록 가열속도가 커진다. 목탄의 경우는 코크스에 비해 입자크기분포가 미세한 쪽에 치우쳐 있어 스테인레스강 분진이 대단히 큰 접촉면적을 가지고 있고, 펠릿상의 현미경조사를 통해 확인된 월등히 많은 기공으로 인해 또한 표 5의 결과를 검토하여 보면 마이크로파 흡수율이 코크스에 비해 대단히 높다. 따라서 그림 4에 나타난 결과는 당연하리라 사료된다.

3.3. 고체탄소에 의한 환원거동

그림 5는 코크스를 첨가하지 않은 상태, 전체 중량의 10% 코크스를 첨가와 코크스가 20%인 경우에서 스테인레스강 제조분진의 중량감소를 500W 마이크로파 오븐에서 측정된 결과이다. 분진내에 존재하는 탄소분의

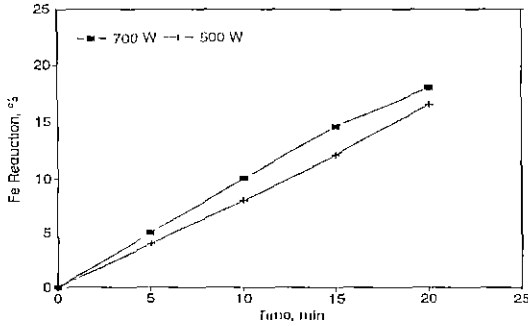


Fig. 7. Reduction of iron from S.S.D dependent upon power of microwave oven as a function of heating time.

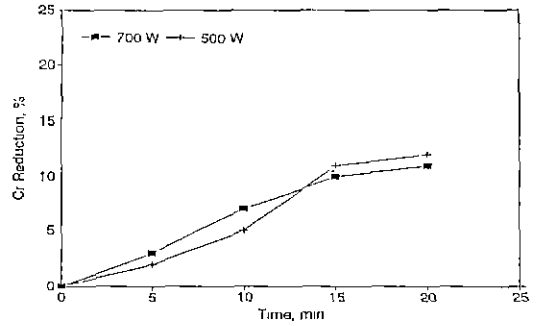


Fig. 9. Reduction of chromium from S.S.D dependent upon power of microwave oven as a function of heating time.

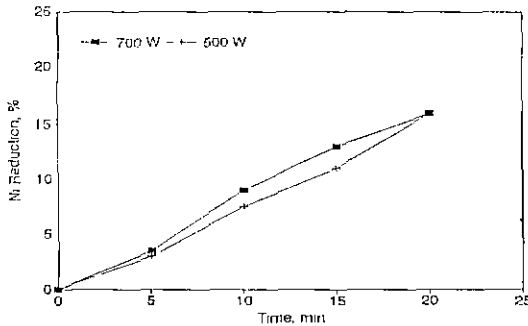


Fig. 8. Reduction of nickel from S.S.D dependent upon power of microwave oven as a function of heating time.

연소에 의해 약간의 무게 감소가 있는 것으로 사료된다.

상기의 결과들에 따르면 코크스의 양이 증가할 수록 무게손실이 급격히 일어난다는 것을 보여주고 있다.

그림 6은 코크스 및 목탄을 첨가한 분진의 중량감소에 대한 차이를 나타내었다. 목탄인 경우가 코크스에 비해 중량감소가 현저하게 큰 것을 확인할 수 있었으며 거의 선형적으로 변하고 있음을 알 수 있다.

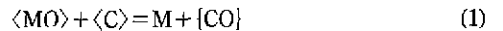
상기의 중량변화 실험의 결과에 나타난 바와 같이 시간이 흐름에 따라 시료의 중량은 감소하였는데 모든 결과에서 보는 바와 같이 반응 초반기에는 급격한 중량감소가 일어나고 중반에 접어들면서 중량감소의 추세는 완만하였다. 이 현상은 반응시간 약 5분까지의 초반에는 환원제나 결합제 중에 포함되어있는 습기나 휘발분(표 3 참조)같은 불순원소의 증발이 신속하게 일어났고 반응 중반기에 접어들면서 탄소분의 연소가 본격적으로 진행되고 있다는 사실을 보여준다. 특히 코크스첨가시에 비해 목탄첨가시 중량감소율이 높다는 사실은 목탄을 첨가시

온도가 빠르게 상승함으로서 탄소분의 연소가 코크스 첨가의 경우보다 빠른 시간내에 일어난다는 것을 입증한다.

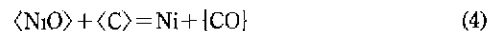
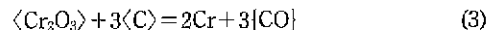
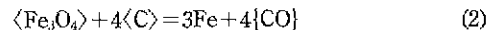
그림 7,8 및 9에 500W와 700W에서의 Fe, Ni 및 Cr의 환원율을 반응시간에 대해 도시하였다.

상기의 그림들로부터 알 수 있듯이 시간에 대한 환원경향은 유사하였으나 500W와 700W 사이에는 약간의 차이가 났다. 일정시간에서의 Fe의 환원율은 Ni의 환원율에 비해 컸고 Cr은 Ni의 경우보다 더 작았으나 큰 차이는 나타나지 않았으며 또한 대부분 1,000°C 이하에서 환원이 이루어지는 것으로 나타났다.

일반적으로 고체탄소에 의한 금속산화물 MO의 환원은 보통 식(1)로 표시되며



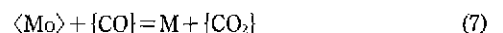
분진에 포함되어 있는 원소들을 산화물로 가정하면 본 실험에서의 Fe, Cr, Ni의 고체탄소에 의한 환원반응은 아래와 같이 표시할 수 있다.



여기서 < >, { } 표시는 각각 고체상 및 기체상을 의미하며, 상기의 종합반응 (1)은 아래와 같은 두 개의 부분반응으로 이루어진다:



물론, 실제에 있어서 산화물의 반응에 있어서



식(7)식과 식(8)의 양반응이 변형하게 된다. 그럼에도 불구하고 두 반응물이 접촉되어 있어 직접 금속이 형성되기 때문에 식(1)로 총체적 반응을 나타내는 것이 유효하다.

따라서 충전량의 환원제용 탄소가 공급되었다는 본 실험의 조건하에서 고려해 보면, 환원율 및 환원속도는 금속산화물 MO가 분해되어 발생시키는 산소가스와 고체탄소가 결합하는 조건에 전적으로 의존하게 된다. 이들 조건으로서 중요한 인자는 반응온도 및 CO가스의 분압이다.

본 실험의 결과에서 보는 바와 같이 동일 조건하에서 반응온도가 상승하면 MO의 분해와 {CO}가스의 형성속도가 빨라지기 때문에 환원율은 증가한다. 그러나 만약 CO가스의 분압이 계속해서 상승한다면 상기의 환원반응들은 중단해 버리거나 오히려 역반응을 일으키게 될 것이다. 따라서 연속적으로 금속을 환원시키기 위해서는 CO의 분압을 낮추어 줄 수 있는 기계적 처리 혹은 촉매를 사용해야만 할 것이다.

또한 Fe, Cr 및 Ni의 환원율을 비교한 결과에서 나타난 바와 같이 동일 온도조건에서의 산화물 종류에 따른 환원율은 MO의 분해속도(산소분압)에 전적으로 의존한다는 것을 알 수 있다. 즉, 동일온도에서 반응의 표준 자유에너지 ΔG^0 의 크기는 $Fe_2O_3 > NiO > Cr_2O_3$ 의 순이다. 따라서 Cr→Ni→Fe순으로 환원율이 증가할 것이다.

예를 들면 DRI 직접 제철법 같은 전통적 방사가열공정에서 Fe는 식 (7), (8)에 의한 부분반응에 의해 생성되어지므로 식(8)의 탄소가스화 반응에 의해 소모되는 열을 복합펠릿의 내부로 신속히 보충·공급하기 위해, 즉 환원율과 가스화율을 더욱 가속화시키고자 하면 할수록, 온도가 급격히 떨어지며 환원율 및 가스화율은 오히려 더욱 떨어지게 된다. 특히, 높은 활성화 에너지를 갖는 물질들은 온도에 대단히 민감하므로 환원공정이 더욱 어려워진다. 요약하면 전통적 가열방법에 의한 복합펠릿의 탄소환원은 차거운 중심을 갖게 된다. 그러나 마이크로파 가열시는 펠릿에 hot center를 주게 되므로 앞서의 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 활성화 에너지가 기존의 방사가열방식에 비해 매우 낮으므로 마이크로파 가열이 훨씬 유리하다.

4. 결 론

본 연구는 마이크로파 가열을 통한 고체탄소에 의한 스테인레스강 제조분진의 환원율 및 환원기구의 거동을 알아보기 위해 500W 및 700W의 마이크로파 오븐에서

1,000°C 까지 시간대별로 반응시키고 시료 중의 금속 Fe, Cr 및 Ni의 농도를 측정해 본 결과 아래와 같은 결과를 얻었다:

- 1) 목탄과 코크스는 효과적인 환원제이나 전자가 훨씬 강력하였다.
- 2) 마이크로파 오븐의 용량에 따라 환원율은 큰 차이가 없었으며 약 20분 정도에서 거의 완전한 환원이 이루어졌다.
- 3) 환원율은 Fe→Ni→Cr의 순서로 작아졌으나 크게 차이가 없었다.
- 4) 더욱 높은 환원율을 얻기 위해서는 플럭스조성의 조정이 필요하다.
- 5) 약 1,000°C 까지 환원이 진행되었다.

후 기

본 연구는 1992년도 (주)포항제철의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 산업과학기술연구소 과제번호 9128A, 전기로 및 전로 dust의 활용 기술개발(I).
2. R.H. Hanewald : "Recovery of metals by the INMETCO process", Iron and Steel Engineer, March, 62 (1985).
3. G. Björling, I.Faldt, and G.O. Santen : *Erzmetall* **34**, No. 4, 77 (1981).
4. W. Kass, *et al.* : *Metallurgical Plant and Technology*, **3**, 145 (1984).
5. T.P. McAloon : *Iron and Steelmaker*, Aug. 9 (1986).
6. R.H. Hanewald : *Iron and Steel Engineer*, March, 62 (1985).
7. R.H. Hanewald and D.E. Dombrowski : *Iron Steel Eng.* **62**, No. 3. 62 (1985).
8. K.Okoshi : Seminar on Environmental Control Technology in the Steel Industry, Rio de Janeiro. IISI, Brussels, (1986).
9. T.P. McAloon : "Plasma power", *Iron and steelmaking*, Aug. 9.(1986).
10. W. Kaas, *et al.* : "Production and preparation of dust briquettes", *Metallurgical Plant and Technology*, (3), 145 (1984).
11. P. Cowx and B. Roddis : *Metallurgy Soc. Extractive and Process Metallurgy*, Colorado Springs, USA, Nov. (1986).
12. G. Orth and J. Walter : "Mikrowellenerwärmung-Anwendungen in der Industrie Microwave Heating". In-

- dustrial Applications, Elektrowärme International **49**, Aug. (1991).
13. W.L. Harrison : "Heating and processing with 1 to 3000 MHz", Elektrowärme International **45**, Feb. (1987).
 14. D.H. Bradhurst and H.K. Wormer : "The applications of microwave energy in mineral processing and pyrometallurgy in Australia", Steel & Metals Magazine, Vol. **28**, No. 10, (1990).
 15. G. Naumann : "Mikrowellenwärme in Industrie und Haushalt Microwaveheat, in Industry and Households", Elektrowärme International **48**, Apr. (1990).
 16. Y. Baziard, D. Douibi and A. Gourdenne : "Microwave curing and dielectric properties of epoxy resin-copper powder composites", Steel Metals Magazine, Vol. **28**, No.4/5, (1990).
 17. British National Committee for Electroheat, "Dielectric Heating for Industrial Processes" (1983).
 18. J.W. Walkiewicz, S.L. McGill and L.A. Moyer : Symp. on "Microwave processing of materials", Mater. Res. Soc., Spring Meeting. April Reno, NV, Paper No. M4.7, Mater. Res. Soc. (1988).
 19. L. McGill, J.W. Walkiewicz and G.A. Smyres : Symp. on "Microwave processing of materials", Spring Meeting. April Reno, NV, Paper No. M4.6, Mater. Res. Soc. (1988).
 20. N. Standish : Proc. 1st Australian Symp. on "Microwave Power Applications", Univ. Press, Wollongong, 227 (1989).