J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 9, No. 5, 2000. 22-27
≫ 研究論文 ≪

酸化鐵中 鹽素成分 除去技術 硏究

孫晉君 · 金大榮 · 李在永 · 李熏夏

浦項産業科學硏究院 資源活用硏究팀

Study on Dechlorination of Iron Oxide

Jin-Gun Sohn, Dae-Young Kim, Jae-Young Lee and Hun-Ha Lee

Material Recycling & Utilization Research Team, Research Institute of Industrial Science & Technology, P.O.BOX 135, Pohang, Kyungbuk, 790-600 Korea

요 약

철강산업 냉연공장에서 산세공정중 발생하는 산화철은 대부분 전자재료용과 안료용 원료로 사용되고 있다. 특히 산화철중에는 여러 불순물이 포함되어 있는데 최근에는 염소성분 저감을 통한 고품질화가 요구되고 있다. 본연구에서는 실제로 냉연공장 산회수설비에서 배소로의 조업조건을 변경하며 산화철중 염소성분 제거실험을 하였으며, 산회수설비 배소로 후단에 탈염소장치를 설치하고 산화철의 탈염소 현장실험을 실시하였다. 실험결과 산회수설비 배소로의 현장조업 범위내에서 산화철중 염소성분은 최대 1,100 ppm으로 저감 가능 하였으며, 배소로에 부착한 탈염소 실험장치에서는 최대 360 ppm으로 저감 가능하였다.

주제어: 산화철, 염소성분, 탈염소, 배소로, 스크류 콘베이이

ABSTRACT

Iron oxide produced from the pickling process at the cold rolling mill in iron & steelmaking industry, use for raw material of electronic and colorant product. Recently, decreasing of the chlorine content in iron oxide is demanded at the market. In this study, under the field test of the spray roaster and the screw conveyer for dechlorination, the experiments of the chlorine content in iron oxide were investigated. From the results of experiment, the chlorine content in iron oxide can be reduced to 1,100 ppm from the spray roaster and, 383 ppm from the screw conveyer.

Key words: Iron oxide, chlorine, dechlorination, spray roaster, screw conveyer.

1. 서 론

철강산업에서 열간압연 작업중 열연판의 표면은 고온산화작용에 의해 철산화물이 발생한다. 발생된 스케일 형태의 철산화물은 냉연공장에서 압연작업전에 산세작업으로 제거된다. 현재 대부분의 냉연 공장에서는 산세작업시 염산을 사용하고 있으며, 산세작업시 발생한 폐염산은 산회수설비에서 열분해공정으로 산화철과 회수산으로 분리하고 있다. 회수산은 산세공정에 재사용 되며, 발생한 산화철은 페라이트 전자제품 및 적색안료의 원료로 사용되고 있다.[1] 산화철은 여러용도의 원료로 사용되는데 용도특성에 따라 품질이 공업규격으로 규정되어 있다. 산화철중에는 철분이외에도 여러 미량성분이 함유되어 있고, 물리적 특성도 용도에 따라 다른데 전자용 산화철(KS-M 1315)과 안료용 산화철(KS-M5102)에 대한 공업규격은 Table 1, 2 와 같다.

산화철에 대한 수요가의 요구품질은 계속 고급화하여 공업규격을 상회하고 있는 실정이다. 산화철은 전자용과 안료용의 용도에 따라 품질요구 수준이 다른데, 전자용 산화철의 경우는 우선 하드 페라이트용과 소프트 페라이트용으로 구분되며, 소프트 페라이트용 산화철은 다시 용도에 따라 불순물의 함량 규제수준이 각기 다르

† E-mail: jgsohn@rist.re.kr

Table 1. Specification of iron oxide for ferrite (KS-M1315)

Grade / Wt (%)	1	2	3
Fe_2O_3	99.0>	98.8>	98.5>
Ig Loss	<0.30	<0.30	<0.30
SiO_2	<0.01	<0.06	<0.30
Aluminum	<0.02	<0.02	<0.05
Manganese	<0.30	<0.30	<0.30
Calcium	<0.01	<0.02	<0 04
SO_4^{2-}	-	<0.20	<0.30
Cl^-	-	<0.15	<0.15

다. 특히, 고순도 전자용 산화철의 경우는 Table 3 과 같이 각종 성분에 대한 수요가의 요구가 매우 엄격함을 알수 있다. 반면 안료용 산화철의 경우는 밝은 적색 색상, 1 μm의 입자크기 및 염소성분 1,000 ppm 이하로 비교적 단순하다.[2,3]

산화철의 품질조절에 관하여, 실리카, 인, 알루미늄의 화학 성분은 산세폐액 상태에서 응집 및 여과 방법에 의하여 조절 가능하며, 평균입경 및 겉보기 밀도는 산화수설비에서 배소로 조업조건, 로타리 킬른에서 탈염소시 산화철의 재가열방법, 분쇄작업에 의해 조절 가능하다. 아울러, 염소성분은 배소로의 조업조건이나 산화철의 수세, 로타리킬른에 의한 산화철의 재가열 방법에 의해 조절 가능하다.[2]

일반적으로 제철소 산화수공정에서 발생하는 산화철은 염화철계 산화철이 대부분이기 때문에 염소이온은 떼어놓을 수 없는 불순물로 작용하게 된다. 이러한 염소이온은 페라이트 제조공정시 저융점 화합물이나 저비점 화합물을 형성하여 페라이트 결정조직과 조성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 가소나 소성공정에서 염소가스나 기타 염소 화합물로 방출되어 각종설비를 손상시키므로 페라이트 제조공정전의 원료상태에서 산화철중 염소성분을 최대한 제거하여야 한다.[3,4] 또한 안료용 산화철은 공업규격에 pH 형태로 염소성분을 제한할뿐만 아니라 안료제조공정에서 염소가스가 발생하여 작업환경을 저해하는 원인이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 산화철의 품질향상을 위하여 산화철중 염소성분의 저감에 주안점을 두고 냉연공장 산화수설비에서 배소로의 조업조건을 변경하며 생산한 산화철의 염소함유량 관계를 검토하였으며, 산화수설비 배소로 후단에 준생산설

Table 2. Specification of red iron oxide for colorant (KS-M5102)

Grade / Wt.(%)	1	2	3	4	5
Fe_2O_3	98.5>	96.0>	92.0>	85.0>	70.0>
Moisture & volatile matter	< 0.5	<1 0	<1.0	<1 0	<2.0
Ig. Loss	<1.0	<2 5	<2.5	<3.0	<5.0
Matter soluble in water	<0 3	<0 5	<0.8	<1 0	<1 5
pH	<6.0-8.0	<6.0-8.0	5.0-8.0	-	-
Organic matter	Non	Non	Non	Non	Non
Coarse particles (No.325)	<0.3	<0 5	<0.5	<1.0	<2.0
Color	No makings distinguishing between units of production appear samples				
Color strength					
Oil absorption					
Tinting strength					

Table 3. Quality demanded of high grade iron oxide for soft ferrite

Iron oxide	SiO_2 (ppm)	P (ppm)	A *l* (ppm)	C *l* (%)	Average particle size (μm)	Appearant density (g/cc)
Product	50-80	20	80	0.15	0 8	0.4
Demanded quality	60 ↓	20 ↓	80 ↓	0.1 ↓	0.8-0.9	0.6-0.8

비 규모의 탈염소 실험장치를 설치하여 실조업중 배소로에서 생산된 산화철에 대한 탈염소능을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 산화철 배소로 조업실험

국내 P기업의 냉연공장 산화수공정의 분무배소로에서 조업온도 550~600°C, 폐산분사량 2,700~4,650 *l*/hr, 노즐수 14, 21 등 조업조건을 변화시키며 산화철을 제조하여 조업조건과 산화철중 잔류염소성분의 상관관계를 검토하였다. 산화철중 염소성분은 이온 크로마트그라피(Dionex-500)로 분석 하였다.

2.2. 탈염소 장치실험

각기 외경 74 mm와 125 mm, 길이 1.5 m의 실기설비 1/4 규모의 스크류 콘베어 방식의 탈염소장치 2기를 제작후 현장 산화수공정 분무배소로 후단부에 실험장치를 설치하고 산화철의 탈염소 실험을 수행하였다. 배소로는 조업온도, 폐산분사량을 고정하여 발생산화철의 성상이 최대한 균일 및 동일하도록 하였으며, 탈염소 실험장치의 온도는 300~600°C로 LPG 가스버너로 조절하였으며, 투입산화철의 충진율은 30~70%, 장치의 회전속도는 2~4 rpm으로 실험조건을 변화시키며 탈염소 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

산화철의 탈염소방법에는 크게 습식법과 건식법으로 대별되는데 습식법은 산화철을 물이나 약알카리성 용액으로 수세하여 산화철중 잔존하는 미반응 FeOCl, $FeCl_2$, HCl 를 제거하는 방법이다.[1] 습식법은 수세후 산화철의 건조와 수세수의 환경처리 어려움등으로 한정적으로 활용되고 있다. 반면 건식법은 주로 열분해법으로 미반응 염화철을 산화 시키고, 염소성분을 가스화 하여 제거하는 방법이다.[3] 기존에는 산화철이 배소로에서 발생하면 수요가에서 수세법으로 탈염소 하거나 로타리킬른형의 탈염소장치에서 가열하여 탈염소 하였다. 최근에는 산화수공정 배소로후단에 스크류 콘베어 형태의 탈염소 설비를 연결설치 하여 산화철의 탈염소를 시도함으로서 수요가에서 산화철의 재가열에 소비되는 에너지의 절약, 배출가스에 의한 환경오염 및 재가열에 의한 산화철입자의 소결을 생략함으로서 산화철의 품질향상을 도모하고 있다.

Table 4. Chlorine content in iron oxide from the spray roaster under the various working temperature

No. of nozzle	Flow rate (*l*/hr)	chlorine (ppm)	Specific surface area (m^2/g)
14	2700	1100	6.65
	2900	1300	6.61
	3100	1300	6.42
21	3100	79200	7.63
	4050	2200	5.32
	4650	4400	5.75

3.1. 배소로조업

산화수 설비에서 배소로내 반응은 다음과 같다.

$$2\ FeCl_2 + 2H_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4\ HCl$$

이때 생성된 산화철에는 염소성분이 흡착되어 있으며, 배소반응중 미반응한 FeOCl, $FeCl_2$, HCl등이 산화철과 혼재되어 배소로에서 배출되므로 산화철에 염소성분이 잔류하게 된다.[3]

배소로의 온도를 580°C로 고정하고 폐산의 장입량을 변화 시키며 배소로 현장조업 실험을 수행한 결과는 Table 4 와 같다. 배소로의 폐산장입 노즐수는 현장배소로의 작업가능 조건으로 14개와 21개를 배소로 상단부에 설치하고 배소로조업을 실험 하였다. 폐산장입 노즐이 14개인 경우, 폐산장입량의 증가에 따라 발생 산화철의 염소농도가 약간 증가하는 경향을 보이며, 염소흡착량과 연관이 있는 산화철의 비표면적은 큰 차이가 없었다. 폐산장입량이 증가하면 단위시간당 분해하는 폐산량이 증가하여 산화철중 잔류염소량이 증가하였다. 반면 폐산장입 노즐수를 21개로 조업실험한 경우 폐산장입량 3,100 *l*/hr에서 산화철의 염소량이 79,200 ppm으로 매우 높게 나타났다. 원인은 노즐당 148 *l*/hr의 분사량으로 폐산 분사시에, 노즐에서 폐산의 균일액적을 제조하지 못하여 배소로내 열풍에 의한 폐산분무 액적의 기액반응이 불완전하게 발생한 결과로 사려된다.[5] 발생산화철을 X-선 회절분석한 결과, 미반응의 염소화합물이 다량존재 하였으며 비표면적도 7.63 m^2/g 으로 매우 높았다. 폐산 장입량 4,050 *l*/hr 에서는 노즐의 분사가 정상적으로 이루어져서 산화철의 잔류염소량이 2,200 ppm 으로 낮아졌으며, 폐산분사량의 증가에 따라 잔류염소량이 증가하였다 폐산장입량이 산화철의 잔류염소량에 미치는 영향은 폐산장입량이 증가하면 배소로에서 시간당 분해하는 폐산의 양이 증가하여 충분한 배

Table 5. Chlorine content in iron oxide from the spray roaster under the various flow rates of waste acid

Temp (°C)	Condition A		Condition B	
	Chlorine (ppm)	Specific surface area (m^2/g)	Chlorine (ppm)	Specific surface area (m^2/g)
550	1800	6.38	176600	4.57
560	1600	6.83	132400	7.85
580	1300	6.61	39200	7.63
600	1200	6.28	22100	7.82

Condition A: Flow rate (l/hr) = 2,900, No. of nozzle = 14
Condition B: Flow rate (l/hr) = 3,100, No of nozzle = 21

소반응이 일어나도 분해후 염소가스분위기 농도가 높아 산화철의 잔류염소농도가 높아진다. 그러므로 배소로조업에서 폐산장입량을 균일분사가 가능한 최소량으로 조업하면 산화철의 잔류염소농도를 1,100 ppm 까지 낮출 수 있다.

냉연공장 배소로에서 조업온도를 변경하며 실험한 결과는 Table 5 와 같다. 실험조건 A(폐산분사량 2,900 l/hr, 장착노즐수 14)의 경우, 조업온도가 올라감에 따라 산화철중 잔류염소량은 감소하여 조업온도 600°C에서는 잔류염소량이 1,200 ppm 까지 감소하였다. 잔류염소의 흡착량과 관련이 있는 산화철의 비표면적은 조업온도에 무관한 것으로 나타났다. 실험조건 B(폐산분사량 3,100 l/hr, 장착노즐수 21)에서도 실험조건 A와 동일하게 조업온도가 올라감에 따라 산화철중의 잔류염소량이 급격히 감소하였다. 그러나 실험조건 A 결과와 비교하여 잔류염소량이 10배 이상 크게 증가한 것을 알수 있다. 그원인은 X선 회절 분석결과 실험조건 A에서는 배소후 발생 생성 물이 산화철이나 실험조건 B의 배소생성물에는 미분해의 FeOCl, $FeCl_2$가 잔존하기 때문이다.[6] 실험결과로 부터 배소로내 조업온도가 올라가면 생산된 산화철의 잔류염소량이 감소하는 것을 확인하였다. 실제, 현장조업에서 배소로의 폐산분사량을 균일분사가 가능한 최소량으로 운전하며, 배소로운전을 조업가능 최고온도인 600°C로 조업하는 경우 발생산화철의 잔류염소농도는 KS공업규격치인 1.500 ppm 이하는 가능하나, 수요가의 요구치인 1,000 ppm 이하는 매우 어려움을 확인 하였다. 해결책으로 현 배소로의 하단부를 개조하여 배소로내에서 탈염소를 실시하는 방법도 고려하여 볼 수 있으나 기존 배소로의 개조보다는 추가장치의 부착이 현실적으로 더 용이하다.[2] 따라서 수요가의 염소농도 요구치인 1,000 ppm 이하를 만족시키기 위하여는 배소로 조업 보다는 별도의 탈염소장치의 검토가 필요함을 알 수 있다.

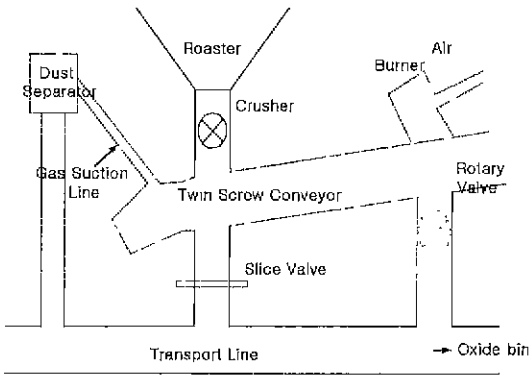

Fig. 1. Schematic diagram of the screw conveyer installed for dechlorination experiment of iron oxide.

3.2. 탈염소장치

탈염소실험을 위하여 제작한 탈염소장치를 산회수배소로 후단에 설치한 개략도는 Fig. 1 과 같다. 외경 74 mm의 1차 실험장치로 탈염소실험을 수행한 결과는 Table 6 과 같다. 실험조건은 충진율 70%, 회전수는 2.5 rpm 으로 하여 산화철의 탈염소 장치내 체류시간을 5, 11분으로 하였다.

우선 체류시간을 5분으로 한 탈염소실험에서, 배소로 조업온도 보다 낮은 300, 400°C의 탈염소 실험온도에서도 탈염소반응이 일어나 평균적으로 250 ppm 이상의 염소성분이 제거 되어 배소로후단에서 별도의 설비로 탈염소하는 것이 매우 효율적임을 알수 있다. 물론 배소로 하단부에 산화철을 적체시켜 탈염소하는 방법도 있으나 배소로의 조업운전을 고온으로 유지하는 문제와 배소로의 하단부를 확장하여 적체공간을 확보하는 설비상의 문제로 탈염소설비를 별도로 설치하는 것이 일반적인 방법이다. 일반적으로 탈염소온도가 올라가면 산화철중의 미반응 염소계 물질이 재차 산화반응 하여 염소성분을 분리증발 시키고 산화철에 흡착되어 있는 염

Table 6. Experimental results of dechlorination of iron oxide at No. 1 dechlorination screw conveyer

Temperature (°C)	Duration time (5 min.)		Duration time (11 min.)	
	Initial Cl content (ppm)	Final Cl content (ppm)	Initial Cl content (ppm)	Final Cl content (ppm)
300	1744	1458	-	-
400	1744	1307	-	-
	1400	1132	2500	657
	1400	1173	2500	1064
500	1400	980	2500	689
	1400	1153	2500	741
600	1400	766	2500	439
	1400	908	2500	539

Table 7. Experimental results of dechlorination of iron oxide at No 2 dechlorination screw conveyer

Rotating speed of screw (rpm)	Volume percentage (%)	Dechlorination temperature (°C)		
		500	550	600
2	30	541	453	378
	50	566	462	404
	70	522	534	404
3	30	506	500	425
	50	646	602	358
	70	684	592	516
4	30	535	562	490
	50	705	594	477
	70	638	573	437

소성분이 탈착하여 산화철중의 염소성분이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 체류시간 5분조건에서는 수요가가 요구하는 산화철중 염소농도 1,000 ppm 이하는 조업편차를 고려할 때 반응온도 600°C에서 가능하였다.

체류시간 11분의 탈염소 실험에서, 산화철의 초기농도가 배소로의 조업변경으로 2,500 ppm 으로 증가하였음에도 불구하고, 전의 실험조건에 비하여 탈염소 시간이 11분으로 연장되어 400°C의 낮은 탈염소 온도에서도 1,900 ppm 정도의 탈염소 반응이 일어나 산화철중의 염소성분이 657 ppm 으로 낮아진 것을 알수 있다. 조업편차를 고려하여도 탈염소온도 500°C이상에서는 충분히 산화철의 염소농도를 1,000 ppm 이하로 조절가능 함을 알 수 있다. 탈염소 실험장치를 이용한 1차 실험결과로부터 탈염소 온도와 체류시간이 탈염소에 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

1차 실험장치의 탈염소실험 결과로부터 탈염소 설비의 조업조건과 설비규모를 산정하기 위하여 125 mm 로 외경을 확대한 2차 실험장치의 탈염소실험 결과는 Table 7 과 같다. 탈염소장치는 스크류 콘베어 형태로 단위시간당 산화철 탈염소 처리량은 다음 식으로 산정할수 있다.

산화철 처리량 = 산화철 겉보기 밀도(0.3 g/cc) * 충진률 * 설비내경 면적 * 배출속도

탈염소장치의 조정인자는 크게 온도, 내부 스크류의 시간당 회전수로 구분된다. 스크류의 회전수는 산화철 처리량의 배출속도, 충진률과 연관이 있으며, 탈염소시간을 나타내는 지표이다. 스큐류의 회전수가 증가하면 장치내에서 이동되는 산화철의 속도가 빨라져 단위시간당 처리량이 증가하는 반면 산화철의 탈염소시간은 상대적으로 감소한다. 단위시간당 동일량의 산화철이 장치에 투입되는 경우 스크류의 회전수가 올라가면 장치내 충진률은 당연히 감소한다. 배소로조업에 따라 시간당 산화철 발생량 변화에 대한 검토를 위하여 산화철의 충진률 실험도 수행하였다.

배소로에서 배출되어 탈염소장치에 투입된 산화철의 초기염소농도는 1,300 ppm 이었으나 모든 실험조건에서 750 ppm 이하로 탈염소 되었다. 실험결과는 온도가 올라갈수록, 충진률이 낮을수록, 회전속도가 늦어 반응 시간이 길수록 탈염소율이 높았다 탈염소 온도가 높을수록 산화철에서 탈염소가 활발히 진행되었다. 탈염소 장치내 충진율이 낮을 경우 산화철에서 탈착된 염소가 쉽게 배출되어 전체적으로 탈염소 분위기 농도가 낮아져 탈염소율이 향상 된것으로 사려된다. 탈염소 장치의 회전속도는 탈염소 시간과 반비례하는데, 2차 실험장치에서 회전속도 2 rpm 은 체류시간 20분에 해당된다. 회전속도가 빨라질수록 단위시간당 탈염소 산화철 처리량은 증가하나 산화철의 탈염소 시간이 짧아져 탈염소율이 저하하였다. 특히 1차 실험장치에 비하여 2차 실험장치는 외경이 커서 장치내 가스흐름이 원만하고 상대적으로 큰 스크류에 의해 내부혼합효과가 증대 되어 산화철의 탈염소율이 향상 된 것으로 사려된다.

4. 결 론

산화철의 품질향상을 위하여 산회수공정의 배소로와 탈염소장치로 실험한 산화철의 탈염소실험결과에서 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 산회수공정의 배소로 현장조업 실험에서 배소로 조업온도가 올라가면 산화철의 염소농도가 감소하였다. 배소로 조업온도 600°C에서 산화철의 염소농도는 최대 1,200 ppm 까지 감소하였다.
2. 배소로내 폐산장입량을 줄일수록 배소로내 폐산의 분해반응이 충분히 발생하여 산화철의 염소농도가 최대 1,100 ppm 까지 감소하였다.
3. 탈염소장치 실험에서 탈염소 온도가 높을수록, 장치내 산화철의 충진률이 낮을수록, 장치 회전속도가 늦을수록 탈염소율이 증가하였다.
4. 산화철의 탈염소에 관하여, 배소로조업에 의한 탈염소 보다는 별도 탈염소장치에 의한 산화철의 탈염소가 효과적이며 산화철중의 염소농도를 최대 360 ppm 까지 낮출수 있었다.

후 기

산회수설비 배소로후단에 설치한 탈염소설비의 실험을 도와주신 이지(주)에 감사 드린다.

참고문헌

1. 손진군, 이재영, 김대영, 이훈하 : "안료산화철의 유색콘크리트 품질향상 연구", 포항산업과학연구원 연구보고서, 1-3 (1998).
2. 손진군, 김대영, 이재영, 이훈하 : "산화철의 탈염소 공정검토", 포항산업과학연구원, 연구보고서, 12-31 (1999).
3. 손진군, 김대영, 이재영, 이훈하 : "산화철안료의 품질향상 연구", 포항산업과학연구원, 연구보고서, 104-122 (2000).
4. 손진군, 변태봉, 김대영, 이재영 : "원료용 고순도 산화철의 제조에 관한 기술개발", 포항산업과학연구원, 연구보고서, 20-44 (1994).
5. 유재근, 이경익, 이성수 : "분무배소법에 의한 복합산화물의 제조공정 및 Mn-Zn ferrite의 자기특성에 관한 연구", 한국자원리싸이클링학회지 8(4), 45-56 (1999).
6. 손진군, 김대영, 이재영, 이훈하 : "POSCO산 산화칠 품질향상 연구", 한국자원리싸이클링학회 산학칠 국제워크샵, 54-60 (1999).

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽. 價格 : 20,000원
  (International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 · 15,000원
- 학회지 합본집 I, II, III 價格 · 40,000원, 50,000원(비회원)
  (I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호)
- 한 · 일자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- 한 · 미자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- 자원리싸이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- 日本의 리싸이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- 리싸이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 · 15,000원 〃