

酸化鐵 顏料의 色相改善 研究

*孫晉君 · 金大榮 · 李在永 · 李勳河

浦項産業科學研究院 資源活用研究팀

Improvement of Color for Iron Oxide from Waste Pickling Acid

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

Research Institute of Industrial Science & Technology, P.O.BOX 135,

Pohang, Kyungbuk, 790-600 Korea

요 약

철강압연공장에서 산세공정중 발생하는 산화철의 색상을 개선하기 위하여 배소로 조업 과 색상혼합공정을 연구하였다. 배소로 조업에서는 조업온도, 폐산장입량, 폐산분사 노즐수에 대하여 검토하였으며, 색상혼합공정에서는 산화티탄, 실리카, 피타이트를 색상혼합제로 검토하였다. 배소로 조업에서는 조업온도를 낮게 할수록 산화철의 명도가 개선되었으며, 색상혼합공정에서는 피타이트 첨가 경우에 제일 많이 산화철의 적색 및 명도가 개선되었다.

주제어 : 산화철, 안료, 폐산, 분무배소로

ABSTRACT

In this study, to improve the color of iron oxide from waste pickling acid at the cold rolling mill, the quality control technologies especially about color were investigated on the spray roaster and iron oxide powder. At the operation condition of the spray roaster, the charge amount of waste acid per hour, temperature, numbers of spray nozzle were investigated. At admixing process, titanium oxide, silica, goethite were tested. Color character of iron oxide can be improved by process control at spray roaster and by admixing process at a pigment factory. Iron oxide from results of this study is enough to use as the colorant of concrete product.

Key words : iron oxide, colorant, waste acid, spray roaster

1. 서 론

철강산업의 냉연공정에서 철판을 산세 하면 폐산이 발생하며, 이 폐산은 산회수설비에 의해 회수산과 산화철로 회수된다.¹⁾ 회수산은 산세공정에 재사용되며 산화철은 전자용 및 안료용으로 재활용 된다. 국내에서 안료용 산화철은 습식법의 안료제조공정으로 제조한 산화철과 산회수공정에서 발생한 산화철이 사용되고 있다. 습식법으로 제조한 산화철은 안료 특성이 우수하나 제조가격이 비싼 단점이 있다. 반면 산회수공정에서 발생

한 산화철은 안료특성이 떨어지는 반면 경제성이 우수한 장점이 있다. 페인트용에는 착색력, 분산성 등으로 습식법 제조 산화철이 필요하나, 보도블럭과 같은 일반 콘크리트용의 경우는 안료특성 측면에서 산회수공정 발생 산화철도 충분히 사용 가능하다.^{2,3)}

현재 국내 산화철 안료업체에서는 산화철의 품질향상을 위하여 여러 방법을 검토중에 있다. 지금까지 산회수공정 발생 산화철에 대하여 전자용도의 경우 품질개선에 대한 여러 연구가 있었으나, 안료용에 대한 연구는 별로 없었다.⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 산회수발생 산화철에 대하여 산회수 공정과 국내 수요가인 산화철안료 제조업체에서 가능한 산화철의 색상 개선방법에 대하여 검토하였다.

* 2002년 8월 2일 접수, 2002년 9월 10일 수리

* E-mail: jgsohn@nist.re.kr

Table 1. Color of iron oxide from the operation of a spray roaster

Operation Condition	Temp.	Flow rate (l/hr)	No. of nozzle	Air ratio	Lightness	Red	Yellow
1	580	2700	14	1.35	27.82	24.63	17.40
2	580	2900	14	1.35	27.43	24.36	17.19
3	580	3100	14	1.35	26.98	24.01	17.08
4	550	2900	14	1.35	25.11	23.15	15.79
5	560	2900	14	1.35	25.76	23.13	16.24
6	600	2900	14	1.35	27.26	24.37	17.20
7	580	3100	14	1.4	27.42	23.95	16.52
8	580	3100	21	1.35	27.59	23.83	16.57
9	580	4050	21	1.35	26.17	21.89	13.83
10	580	4650	21	1.35	24.92	21.19	13.31
11	550	3100	21	1.35	30.68	24.83	18.14
12	560	3100	21	1.35	28.92	23.27	17.16
13	600	3100	21	1.35	27.05	22.92	15.40
14	580	3100	21	1.4	28.85	23.38	16.78

2. 실험방법

2.1. 산화수조업 실험

산화수 조업인자가 산화철의 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 국내 P회사 냉연공장 산화수설비에서 조업실험을 행하였다.¹⁾ 산화수 조업조건인 온도, 유량, 노즐수, 산소비 등을 변경하며 산화철을 제조한후 제조 산화철의 색상을 색도분석계로 명도, 적색 및 황색 색도를 분석하였다.

2.2. 혼합재 첨가실험

산화철의 색상을 개선하기 위하여 산화철에 혼합재를 첨가하는 혼합실험을 행하였다. 혼합재로는 주로 명도를 개선하기 위하여 티탄, 실리카, 피타이트 를 사용하였다. 산화철 중량비 5% 간격으로 혼합재를 5-30% 첨가하고 불밀로 20분간 혼합한후 혼합산화철의 색도를 측정하였다.

3.결과 및 고찰

3.1. 산화수 조업

냉연공장의 산화수 설비에서 배소로의 조업조건인 온도, 유량, 노즐수, 산소비가 산화철안료 색상에 미치는

영향을 실험한 결과는 Table 1 과 같다. 배소로 조업실험에서 조업온도는 550~600°C에서 실험하였다. 일반적으로 산화철의 색상은 배소로 온도가 낮을수록 명도가 증가하나, 낮은 온도에서 배소로 조업을 하면 염화철 용액이 철과 염소성분으로 분해하지 못한다. 따라서 산화철중 염소성분함량이 높아 안료로 사용할 수 없다.

온도 및 유량을 고정하고 배소로의 폐산분사 노즐수만을 14 개에서 21 개로 변경한 경우, 노즐수가 증가함에 따라 노즐당 분사량은 221 l/hr에서 148 l/hr로 감소하게 된다. 노즐수가 증가하면 각 노즐에서 분사량은 작아지나 분사되는 폐산 액적의 전체 표면적이 증가하여 배소 반응도가 올라가므로 명도가 향상된 것으로 사려되며 적색 및 황색은 근소하게 저하하였다.

산소비가 배소반응에 미치는 영향을 실험한 결과, 산소비가 증가하면 산화철 안료의 명도는 향상되나 적색 및 황색은 유사하거나 감소하였다. 이 결과는 배소반응율로 설명된다. 배소로 에서 폐산이 열분해하며 철성분이 산화되어 2가 산화철이 되었다가, 계속 산화되면 3가 산화철로 변환된다. 2가 산화철의 색상은 흑색이며 3가 산화철은 적색으로 배소로내 산소가 충분하고 산화반응이 활발하면 2가 산화철이 잔존하지 않고 3가 산화철로 산화 되므로 색상이 개선된다. 노즐수가 21개인 경우, 산소비가 1.35 에서 1.4로 증가함에 따라 산화철

의 명도가 24.92 에서 28.85 로 증가 하였다. Table 1 에서 보이는 바와 같이, 10번 조건에서 낮은 배소로 조업온도와 저 산소비로 폐산이 충분히 분해반응을 하지 못해 염화철과 2가 산화철의 혼합상이 잔존하여 제조된 산화철의 명도가 낮고 염소성분을 다량함유 하였다.

배소로의 온도를 580°C로 고정한 후 폐산의 분무유량이 산화철안료 색상에 미치는 영향을 검토하기 위하여 배소로의 폐산분사 노즐수 14개 와 21개 에서 유량을 2700-4650 l/hr 범위에서 변화시키며 실험한 결과는 Fig. 1 과 같다. 분무 유량이 증가함에 따라 노즐 수에 관계없이 제조산화철의 명도, 적색, 황색 모두가 저하하는 경향을 나타내었다. 특히 노즐수가 21개인 경우 분

사유량 간격이 600 l/hr로 분사량이 크게 증가하여 산화철 안료의 색상이 급격히 저하된 것으로 사려된다. 따라서 색상을 향상시키기 위해서는 분무량을 최소화할 필요가 있다. 동일조건 580°C, 3100 l/hr에서 단지 노즐수가 14개와 21개로 다른 경우 산화철의 명도는 유사하며, 적색은 노즐수가 작은 경우가 약간 향상하였다.

반응온도에 따른 산화철안료 색상변화를 검토하기 위하여 노즐수 14에서는 유량을 2900 l/hr, 반면 노즐수 21에서는 유량을 3100 l/hr로 고정하고 반응온도를 550-600°C까지 변화시킨 결과는 Fig. 2 와 같다. 노즐수 14 에서는 반응온도가 올라갈수록 색상이 점차 개선되었다. 반면 노즐수 21에서는 반응온도가 올라갈수록 명

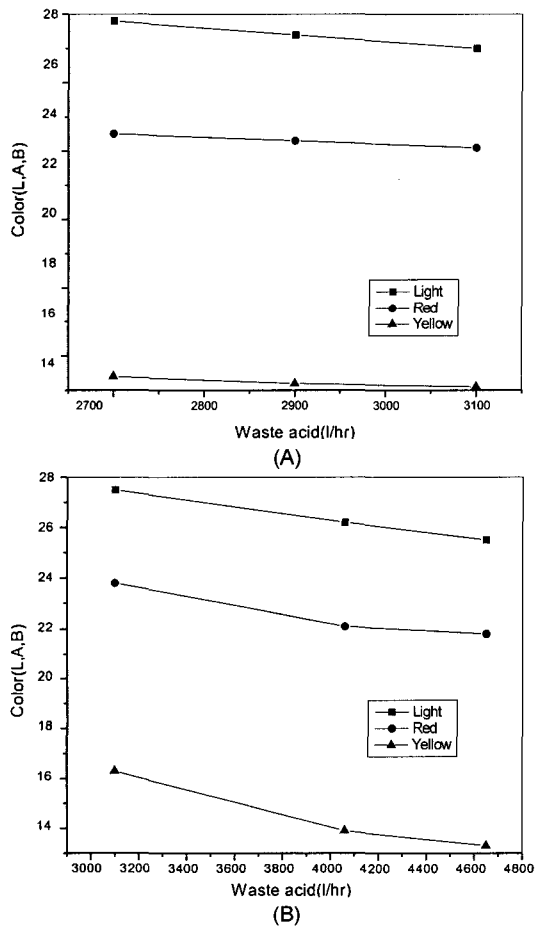


Fig. 1. Effect of charge amount of waste acid on color of iron oxide in spray roaster process. (A) No. of 14 nozzles, Temp. 580°C, (B) No. of 21 nozzles, Temp. 580°C

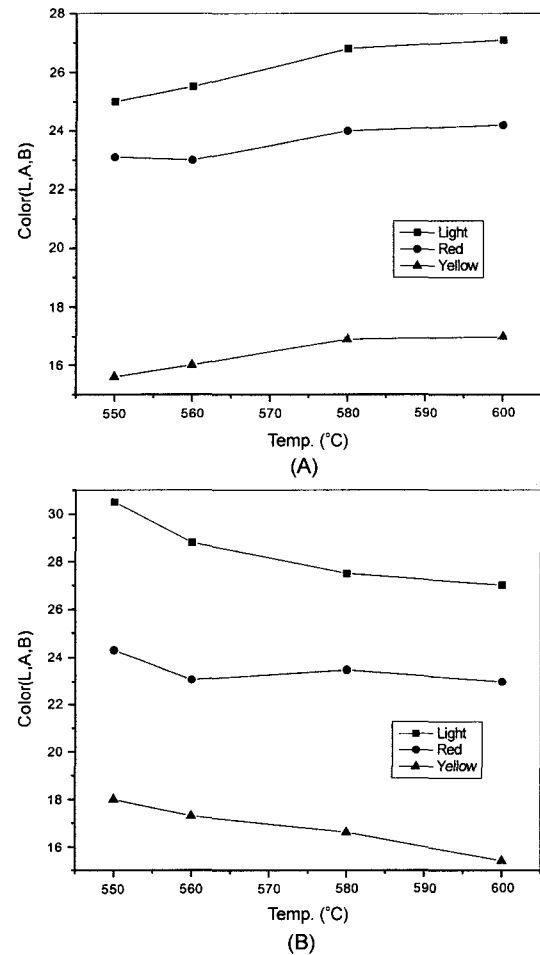


Fig. 2. Effect of operation temperature on color of iron oxide in spray roaster process. (A) No. of 14 nozzles, flow rate 2900 l/hr, (B) No. of 21 nozzles, flow rate 3100 l/hr

도 및 황색은 점차 저하하였으나 적색은 약간의 저하경향만을 나타내었다. 결과적으로 노즐수가 다른 경우 반응온도에 따른 색상변화 경향이 반대로 나타났다. 그 원인에 대하여는 노즐수 14 에서는 노즐당 폐산 분사량이 207 l/hr이나, 노즐수 21에서는 148 l/hr로, 상대적으로 노즐수 21에서의 분사량이 노즐수 14에 비하여 2/3수준으로 작기 때문이다. 그러므로 동일온도 540°C에서 노즐수 14 조건에서는 노즐당 분사되는 폐산량이 많아 점에 따라 배소로내에서 충분한 분해 및 산화반응이 일어나지 못하여 2가 산화철 등 검은색 계통의 물질이 생성되어 산화철의 색상이 저하된 것으로 사려된다. 이 현상은 노즐수 21에서 유량 4650 l/hr 경우, 노즐당 분사량이 221 l/hr으로 계산되는 경우와 같이 배소로내에서 노즐당 반응량에 비하여 분사량이 많아 불충분한 반응이 일어나 산화철안료 색상이 저하된 결과와 동일한 현상이다. 따라서 노즐수 14의 경우 반응온도가 올라가게 되면 충분한 반응이 일어나게 되어 산화철안료의 색상이 향상되는 것으로 사려된다. 반면, 노즐수 21에서는 노즐당 분사량이 상대적으로 작아 반응이 충분히 일어날 수 있어 550°C에서 색상이 가장 우수하다. 점차 온도가 증가하면 산화철입자간의 소결현상이 발생하여 입자가 커짐에 따라 명도 및 적색 색상이 저하하는 것으로 사려된다.^{3,4)}

현장실험결과 반응온도 550°C, 유량 3100 l/hr, 노즐수 21, 산소비 1.35 에서 가장 색상이 좋은 산화철 안료가 제조되었다. 종합적으로, 노즐수가 14개인 경우에는 배소로의 운전조건에서 유량을 2700 l/hr이하로, 산소비는 1.4로 증가시키면 산화철의 색상이 향상될 가능성이 있다. 그러나 조업온도에 대하여, 온도가 올라가면 산화반응은 향상될 가능성이 있으나 산화철간의 소결발생으로 색상저하의 경향이 보인다. 노즐수가 21개인 경우는, 폐산유량을 3100 l/hr이하로 하고 반응온도도 가능한 낮추고, 산소비는 1.4로 증가시키면 색상향상의 가능성이 보인다.

3.3. 색상혼합제

혼합제 첨가실험을 위하여 혼합가능한 혼합제의 색상을 측정된 결과는 Table 2 와 같다.

괴타이트를 제외한 알루미늄, 석회석, 실리카등은 주로 명도를 높이기 위한 혼합제이며, 괴타이트는 명도 및 일부 황색도를 높이는 혼합제이다. 혼합제의 명도는 산화철에 비하여 매우 높으나, 적색도 및 황색도는 매우 낮음을 알 수 있다. 특히 적색도의 경우는 대부분 마이너스 수치

Table 2. Color index of iron oxide and colorant

Materials	Lightness	Red	Yellow
Iron oxide	29.19	27.37	21.06
Titanium oxide	94.17	0.03	4.82
Silica	92.50	-0.02	2.32
Goethite	56.30	16.62	54.79

로 적색보다는 녹색을 띄는 것을 알 수 있다.⁵⁾ 혼합제를 산화철과 혼합할 경우 입도가 유사하여야 혼합시 균일한 색상 및 시멘트 2차 제품 사용시 품질에 영향이 없으므로 산화철에 비해 입도가 큰 재료는 혼합제로 사용하기가 어렵다. 따라서 각종 혼합제중 비교적 입도가 산화철과 유사한 티탄, 실리카, 괴타이트 분말을 혼합제로 선택하여 실험하였으며 실험에 사용된 혼합제는 Fig. 3 과 같다. Fig. 3 에 보이는 바와 같이 산화철은 구형으로 평균 입도가 5 μm 이다. 산화티탄 과 실리카는 구형이며 입도가 0.2 μm이다. 반면 괴타이트는 침상형이며 침상비가 10 이고 평균입도가 1 μm 이다.

티탄을 산화철에 첨가한 실험 결과는 Fig. 4 와 같다. 이론상 명도가 높은 산화티탄을 산화철에 첨가하면 산화철의 명도가 증가 하여야 한다. 그러나 티탄을 5-10% 첨가한 산화철의 명도는 원래 산화철에 비하여 저하 하였으며, 그 이상으로 첨가량을 증가시키는 경우 명도는 향상되었다. 이 현상은 혼합과정중 산화티탄의 입자가 산화철에 비하여 너무 작아 균일혼합이 되지 않고 비균일 혼합이 발생하여 소량 첨가에서는 오히려 명도가 저하한 것으로 사려된다. 적색도의 경우는 5% 첨가시 색상이 저하하였으나 그이상의 첨가량에서는 변화가 없다. 황색도의 경우는 원래 산화철의 황색이 10% 첨가량까지 저하한 후 그 이상의 첨가에서는 황색이 향상되었다.

실리카를 산화철에 첨가한 실험 결과는 Fig. 5 와 같다. 실리카 첨가량 증가에 따라 산화철의 명도는 향상되었으나, 적색도와 황색도는 급격히 저하하였다. 특히 명도의 경우 첨가량 15%에서 급격히 향상되었다. 혼합제의 첨가량 증가와 산화철 색상변화 관계가 직선적으로 되지 않는 것은 산화철과 혼합제의 입자크기 분포가 서로 달라 혼합시 혼합산화철에서 색상발현 효과가 다르게 나타나기 때문이다.

괴타이트를 산화철에 첨가한 실험 결과는 Fig. 6 와 같다. 괴타이트를 산화철에 첨가한 경우, 첨가량 증가에 따라 산화철의 명도는 급격히 향상된 반면, 적색도는 급격히 저하하였다. 황색도는 첨가량에 비해 직선적으

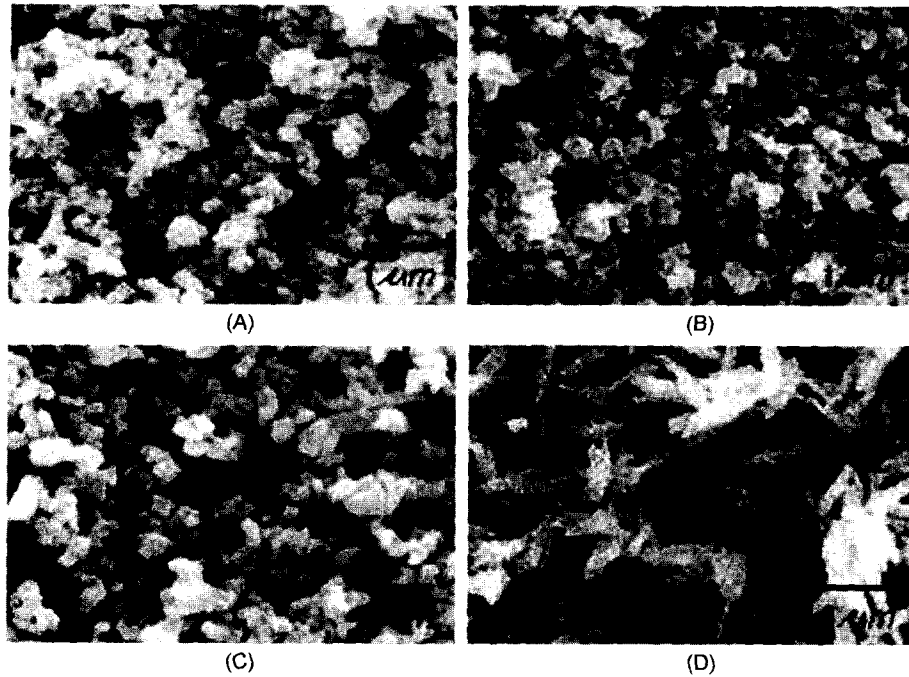


Fig. 3. Photograph of iron oxide and colorant used in admixing test A: Iron Oxide, B: Titanium Oxide, C: Silica D: Goethite

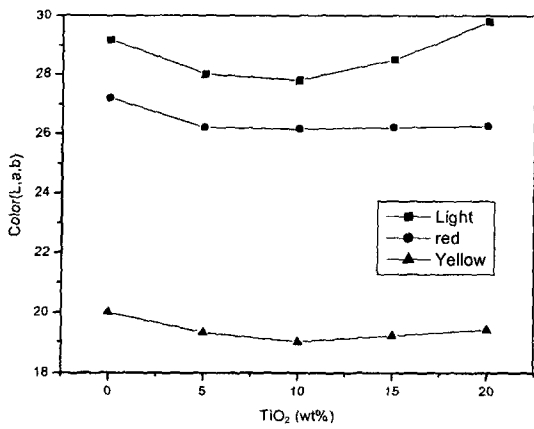


Fig. 4. Effect of titanium oxide colorant on color of iron oxide.

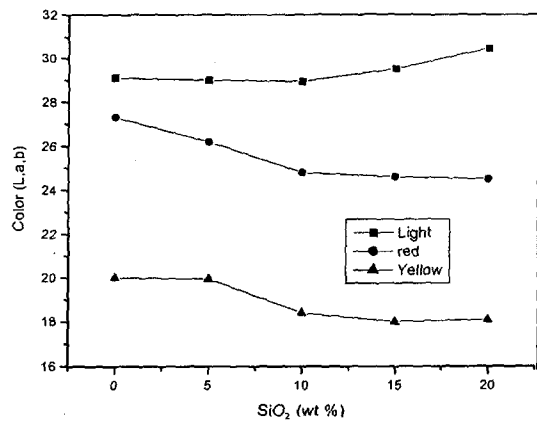


Fig. 5. Effect of silica colorant on color of iron oxide.

로 약간씩 향상되었다.

실리카, 티탄 혼합재 경우는 첨가량 증가에 따라 산화철의 명도만 약간씩 향상되고 적색도 및 황색도가 저하한 반면, 괴타이트는 명도와 황색도가 크게 향상하였다. 실제 실리카, 티탄을 혼합한 산화철의 경우 육안 관찰시 약간 저하된 색상으로 보이나, 괴타이트를 혼합한 산화철은 황색이 보강되어 주황색으로 밝은 색상이 나

타나 일반적으로 수요가 선호색상으로 관찰되었다. 색상혼합을 통한 산화철의 색상개선 실험결과 여러 혼합재가 있으나, 경제성, 혼합재 입자크기, 혼합성, 색상친밀도 등을 고려하면 혼합재로 괴타이트가 매우 적절함을 알 수 있다. 특히 괴타이트는 산화철의 일종으로 일반적인 안료 산화철 제조시 중간과정에서 발생하는 화합물로 적색 산화철과 동종으로 혼합재로 사용시 유리하다. 반면 괴타이트는 온도 및 화학약품에 약하므로 사

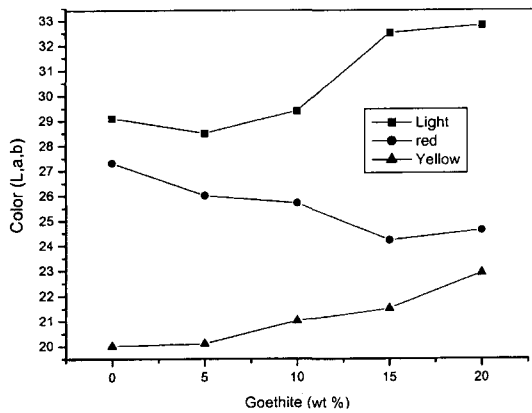


Fig. 6. Effect of goethite colorant on color of iron oxide.

용시 이점을 유의할 필요가 있다.

4. 결 론

산화철안료의 색상향상을 위하여 산화철이 발생하는 철강산업 냉연공장 산회수 설비에서 수행한 조업실험과 산화철 안료제조공정의 혼합실험을 검토한 결론은 다음과 같다.

산회수설비에서 여러 조업인자로 실험한 결과, 반응

온도 550°C, 유량 3100 l/hr, 노즐수 21, 산소비 1.35에서 가장 색상이 좋은 산화철 안료가 제조되었다. 색상이 향상된 산화철을 생산하기 위하여는 배소로의 온도를 낮춘 상태에서 폐산의 분무량을 최소화하여 배소로내에서 폐산의 산화반응이 충분히 일어나도록 조업할 필요가 있다.

혼합실험에서는 혼합제로 티탄, 실리카, 괴타이트가 사용가능하며, 괴타이트를 혼합한 산화철이 황색이 보강된 밝은 색상으로 일반적으로 수요가가 선호하는 색상으로 개선되었다.

참고문헌

1. Jin-Gun Sohn, T. B. Byeon : Bulletin of the Korean Inst. of Met. & Mat. 9(2), 190-198 (1996).
2. M. H. Gutcho : "Inorganic Pigment Manufacturing Process" Mayes Data Corp. Park Ridge, NJ: 110-128 (1988).
3. Takao Kazama, Katsuo Koshizuka : J. of the Japan Society of Color Material, 57(6), 342-349 (1984).
4. Jae-Keun Yu, K.I.Lee, S.S Lee : J. of Korean Inst. of Resources Recycling. 8(4) 45-56 (1999).
5. V. Schwertmann, R. M. Cornell : "Iron Oxide in the Laboratory" VCH Publisher New York: 30-34 (1991).

《광 고》 본 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)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "