

마이크로웨이브 加熱을 利用한 製鐵 슬래그 중 鐵 回收에 관한 實驗的 研究[†]

金兌映 · 金銀珠 · 辛敏秀 · [†]李俊昊

高麗大學校 新素材工學科

An Experimental Study on Iron Recovery from Steelmaking Slag by Microwave Heating[†]

Taeyoung Kim, Eunju Kim, Minsoo Shin and [†]Joonho Lee

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 5 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea

요 약

본 연구에서는 마이크로웨이브 열탄소환원에 의한 제철 슬래그의 Fe 회수를 위한 기초연구로서, CaO-SiO₂-FeO 계 슬래그의 열탄소환원 반응에 미치는 가스 분위기(질소 및 대기분위기) 및 탄소 첨가량의 영향을 살펴보았다. 실험결과, 질소 분위기에 비하여 대기 분위기에서 반응 시 최고 도달 온도 및 환원률이 증가하고, 대기 분위기에서는 탄소 당량 증가에 따라 최고 도달 온도 및 환원률이 증가하는 경향을 나타내었다. 대기 중 탄소 당량(C_{eq})이 5인 조건에서 최고 온도는 1800 K에 도달하였으며 약 90%의 철회수율을 얻을 수 있었고, 탄소 당량이 5 이상 증가할 경우 최고 온도 및 환원율의 변화는 크지 않음을 알 수 있었다.

주제어 : 제철 슬래그, 마이크로웨이브, 리사이클링, 철 회수

Abstract

In order to understand the microwave carbothermic reduction of steelmaking slag to recover Fe, the effects of gas atmosphere and carbon addition on the carbothermic reduction behavior of CaO-SiO₂-FeO slag were investigated. It was found that the maximum temperature and the reduction rate were higher in air than in nitrogen atmosphere. In addition, under air atmosphere, the maximum temperature and the reduction rate were increased by increasing the amount of additive carbon. When the carbon equivalent is 5, the maximum temperature reached as high as 1800K and the reduction rate was approximately 90%. As the carbon equivalent increased further, the maximum temperature and the reduction rate did not change.

Key words : steelmaking slag, microwave, recycling, recovery of iron

1. 서 론

최근 건축, 조선, 자동차 산업 등의 발전에 따른 철 사용량의 증가로 인해 철강 부산물의 발생량도 지속적으로 증가하고 있다. 현재 국내 철강 슬래그의 발생량은 연간 약 1,900만톤의 규모로, 매년 3% 이상 증가되

고 있는 추세이다. 고로 슬래그의 경우 시멘트의 원료 등으로 고부가가치 재활용이 가능하나, 전기로 및 제강 슬래그의 경우 높은 Fe 함량으로 인하여 비중이 매우 높아 천연골재를 대체하지 못하고 매립처리 되는 실정이다.¹⁾ 따라서, 전기로 및 제강 슬래그의 Fe 성분을 효과적으로 회수하여 자원 리사이클링 효과를 높이고, 슬래그의 비중을 낮추어 주어 슬래그의 고부가가치화를 이루기 위한 연구가 요구되고 있다.

슬래그로부터 Fe 성분을 회수하기 위해서 일반적으

[†] 2009년 12월 8일 접수, 2009년 12월 16일 1차수정

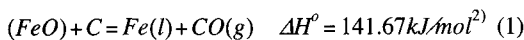
2009년 12월 24일 수리

^{*}E-mail: joonholee@korea.ac.kr

Table 1. Chemical composition of the steelmaking slag (POSCO) employed in the present experiment (wt%)

T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
15.71	17.18	3.35	28.94	29.6	9.186	3.13	3.4	3.28

로 탄소에 의한 열환원법을 고려할 수 있다. 그러나, 이러한 공정이 성립하기 위해서는 탄소에 의한 슬래그 중 FeO의 환원 반응 (1)에 필요한 일정한 에너지의 공급이 요구된다.



한편 슬래그의 낮은 열전도도 및 전기전도도의 특성으로 인하여 슬래그 처리에 있어서 아크 또는 유도가열 공정, 일반적 탄소 연소에 의한 복사가열 공정은 비효율적으로 판단된다. 따라서 슬래그 내부에 에너지를 공급하기 위한 효과적 방법이 요구된다.

최근 철광석 및 제철소 부산물의 탄소 열환원법에서 슬래그 등 산화물의 내부 가열을 위한 마이크로웨이브 이용 연구가 다수 보고되었다.³⁻¹⁰⁾ 특히, Morita 등은 슬래그와 탄소의 혼합체에 마이크로웨이브를 주사하여 시료를 내부에서 직접 급속 가열시킴으로써 최단 시간에 슬래그로부터 유가 성분을 회수하는 기술을 제안하였다.¹⁰⁾ 그러나, Morita 등의 연구는 P와 Fe의 동시 회수를 위하여 P의 회수에 유리하도록 조업을 2072 K의 높은 온도에서 실시하였고, 대기 중 반응으로 인한 Fe의 재산화로, 실제 Fe의 회수율은 최대 약 65%에 불과하였다.

이에 본 연구에서는 제철 슬래그를 대상으로 마이크로웨이브 탄소 열환원에 의한 Fe 회수를 높이기 위한 기초연구로서 가스 분위기 및 탄소 첨가량에 따른 승온 특성 및 환원률에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 제철 슬래그 중 Fe 회수를 위한 최적 조건을 고찰하고자 POSCO의 탈탄 슬래그를 직접 사용하였다. 본 실험에 사용된 슬래그의 조성을 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에는 본 실험에 사용된 슬래그의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 기본적으로 CaO-SiO₂-FeO 3원계 슬래그로 이루어져 있으며, MnO, MgO, Al₂O₃ 등이 포함되어 있다. 본 실험에서는 분체를 통하여 53 μm부터 106 μm사이의 입도의 슬래그 입자를 선별 사용하였다. 슬래그 중 T.Fe 및 FeO의 분석은 중크

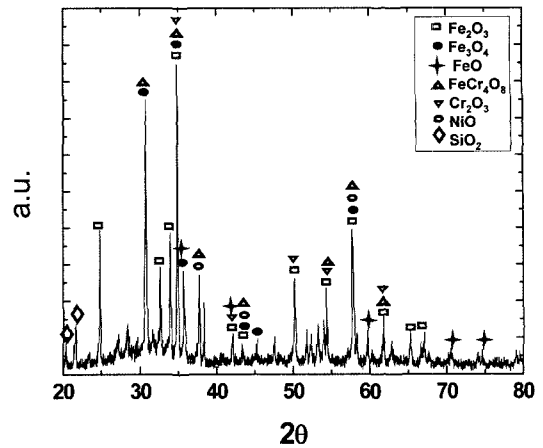


Fig. 1. XRD analysis result of the slag sample used in the present study.

롬산칼륨 적정법을 사용하였고, SiO₂는 중량법을 이용하여 분석하였다. 또한 슬래그 중 P의 농도는 UV를 이용하여, 기타 성분은 XRF를 사용하여 분석하였다. 환원에 사용된 탄소로는 5 μm 이하의 입도, 99% 이상의 순도를 갖는 흑연 분말을 사용하였다. Fig. 2에는 본 실험에서 사용된 실험장치의 개략도를 나타내었다. 본 실험에서는 대기 중 분위기의 실험을 위하여 상업용 마이크로웨이브로(1.7 kW, 2.45 GHz, LG Electronic) 및 질소 분위기에서의 실험을 위하여 분위기 조절용 마이크로웨이브로(2 kW Max., 2.45 GHz, Unicera)를 사용하였다. 약 5 g의 슬래그에 1.4~7.0의 탄소당량(C_{eq}: 슬래그 중 철산화물로부터 Fe 1 mol을 얻기 위해 필요한 탄소의 양)의 흑연 분말을 혼합하여 석영 도가니(내경 34 mm, 높이 34 mm)에 충전 한 후, 출력 1.7 kW으로 6분 동안 마이크로웨이브를 주사하였다. 시료의 온도는 각각 광온계(CHINO, IR-HQH, two-color) 및 백금열전대(Pt-30%Rh, Pt-6%Rh)를 사용하여 측정하였다. 반응 종료 후, 시료는 마이크로웨이브 조사를 차단하여 로 내에서 냉각되었으며 (냉각속도 약 -1.7 K/s), 회수된 금속을 잔류 슬래그로부터 분리하여 무게를 측정하고, 금속 중 탄소 농도를 C/S 분석기(LECO사)를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스 분위기의 영향

Fig. 3에는 탄소당량을 1.4로 고정시킨 상태에서 질소 분위기 및 대기 분위기에서의 시료의 승온 특성을 나타

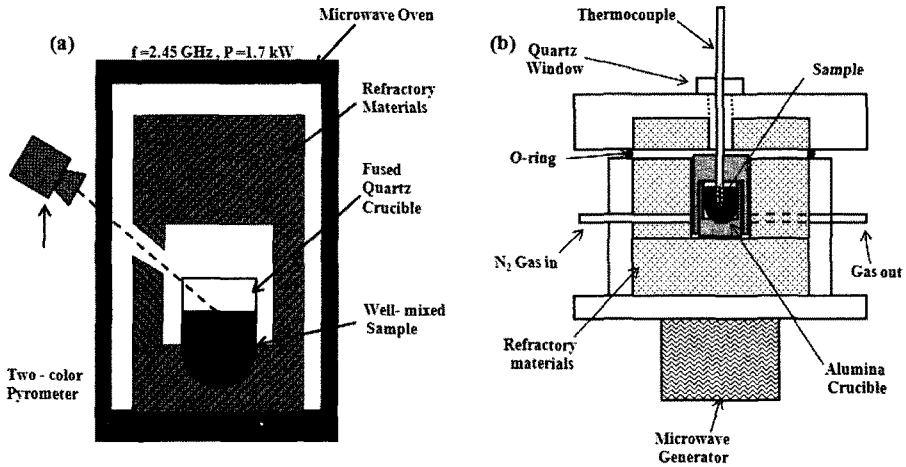


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus: (a) the commercial microwave oven in air, (b) the vacuum (or controlled atmosphere) microwave furnace.

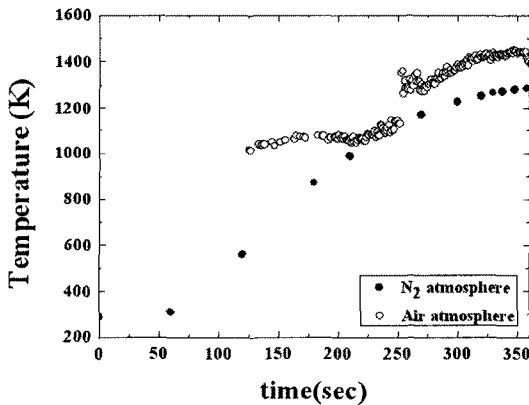


Fig. 3. Influence of the atmosphere (N₂/air) on temperature increase (C_{eq}=1.4).

내었다. 마이크로웨이브 주사 초기 60초 동안은 온도가 상승하지 않았으나, 60초 이후로부터 약 180초 동안 온도는 급격히 상승하다가, 그 이후 완만히 상승하는 것이 관찰되었다. 대기 분위기의 경우 온도측정을 광고온계를 사용하여 측정하였기 때문에, 저온 부분에서의 온도 측정은 부정확하였으나, 가열 후 약 240초까지 온도가 급격히 상승하다가 그 이후 온도가 완만히 상승하는 것으로 나타나, 승온 형태는 두 실험의 경우 유사한 것으로 생각되었다. 반응 최고 온도는 질소 분위기에 비하여 대기 분위기의 경우가 약 130 K 높게 나타났다. 이는 대기 분위기에서는 슬래그 중 FeO의 탄소 환원에 의하여 발생한 CO 가스가 대기 중 산소와 반응하여 식 (2)에 의한 추가적인 연소 에너지를 공급하기 때문

인 것으로 생각된다.

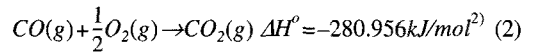


Fig. 4에 질소분위기에서의 반응 후 도가니 내부 사진을, Fig. 5에 대기분위기에서 환원된 금속 입자의 사진을 나타내었다. 대기분위기에서 실험하여 얻은 환원된 금속 입자는 수 mm의 입자 형태로 잔류 슬래그 및 잔류 탄재로부터 용이하게 분리되었다. 그러나 질소분위기의 실험에서는 물리적으로 분리할 수 있는 수 mm 크기의 금속 입자를 발견할 수 없었다. 반응 후 시료를 XRD 분석하여 Fe의 피크가 일부 관찰된 것으로부터

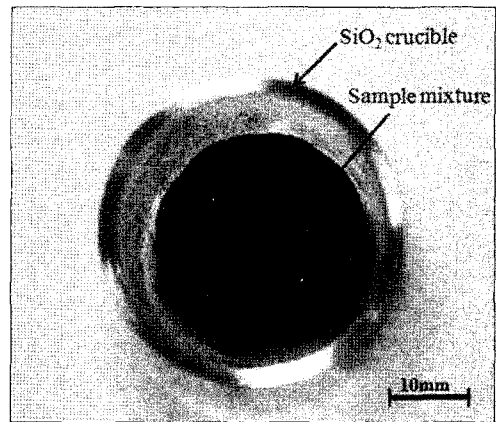


Fig. 4. A typical sample after microwave irradiation under N₂ atmosphere for 6 min (C_{eq}=1.4).

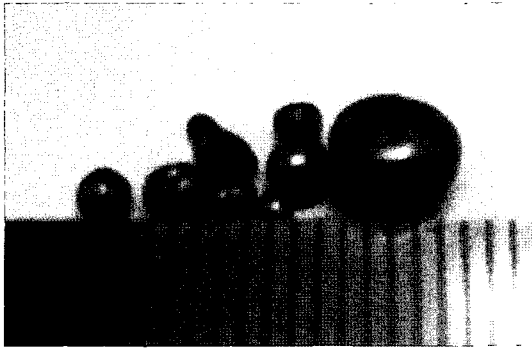


Fig. 5. A typical example of the metallic droplets obtained by the microwave carbothermic reduction of steelmaking slag in air for 6 min ($C_{eq}=7.0$).

금속환원이 진행된 것은 확인되었으나, 반응 온도가 철의 공정점보다 낮아 반응 속도가 느리기 때문에 환원률이 미세하고, 환원된 철도 금속 미립자로 존재하는 것으로 판단되었다.

3.2. 탄소 첨가량의 영향

Fig. 6에 대기 분위기에서 슬래그의 마이크로웨이브 탄소열환원 반응시 첨가된 탄소 당량에 따른 승온곡선을 나타내었다. 탄소 당량 증가에 따라 초기 승온 속도가 급격하게 증가하였고, 최고 도달 온도도 1.4 당량의 경우 1449 K이던 것이 4.2 당량의 경우 1822 K로 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 4.2 당량 이상의 실험에서는 1800 K 이상의 고온이 얻어짐을 확인하였다. 즉, 슬래그에 첨가한 탄소의 당량이 증가할수록 승온이 빠르게 진행되는 경향을 보이며, 이 때 도달하는 최고온

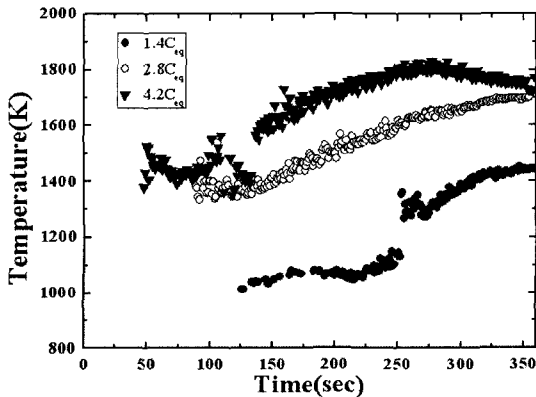


Fig. 6. Effect of carbon addition on the temperature increase.

도도 높아지는 것을 알 수 있다. 이러한 경향성은 슬래그의 탄소 열환원 반응시 승온 거동이 미분 탄재 자체의 표면에서 마이크로웨이브에 의해 발생한 유도 전류에 의해 지배되기 때문인 것으로 판단된다.²⁾ 한편, Fig. 6에서 탄소의 당량이 4.2인 경우, 일단 반응 온도가 최고점에 도달한 이후 온도가 다소 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 고온에서 (1)의 흡열 반응이 급격히 활발하게 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 또 한 가지 이유로는 온도 증가에 따라 시료로부터의 복사에 의한 열 손실과 마이크로웨이브에 의한 에너지 공급이 상쇄되기 때문인 것으로도 생각된다.

마이크로웨이브 가열 후의 탄소의 당량에 따른 금속의 회수율은 Table 2 및 Fig. 7에 나타내었다. 첨가된 탄소의 양이 증가할수록 실험 후 환원된 금속의 양은 증가하며, 이는 Morita 등의 실험결과와 양호한 일치를 보이는 것을 확인할 수 있다.⁹⁾ 단, 탄소 첨가량에 따른 금속회수율의 증가의 원인이 반응온도의 증가에 의한 것인지 환원제 증가로 인한 반응 면적의 증가에 의한 것인지는 불명확하다. 또한, 본 실험의 경우 Morita 등

Table 2. Results of iron recovery rate and carbon content

No.	Heating time (sec.)	C_{eq}	W_{metal} (g)	Carbon content in metal (wt %)	Recovery ratio of metal in experiment
1	360	1.4	0.34	1.071	0.37781
2	360	2.8	0.57	1.188	0.63338
3	360	4.2	0.66	1.491	0.73339
4	360	5.6	0.88	1.038	0.91118
5	360	7.0	0.80	1.646	0.88896

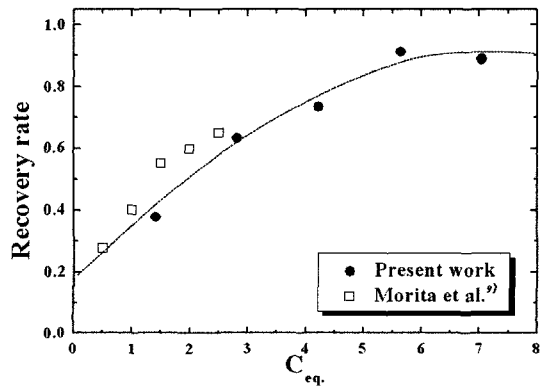


Fig. 7. Recovery rate of Fe after carbothermic reduction by microwave heating.

의 실험 결과와 비교하여 상대적으로 낮은 온도를 나타낸 것은 시료의 크기의 차이에 따른 열용량의 차이 및 복사 차폐에 대한 차이에서 비롯된 것으로 보이며, 적절한 공정제어를 위하여 이 부분에 관한 추가적 연구가 요구된다. 반응 후 얻어진 금속의 환원률은 약 탄소 당량 5이상일 때 약 90%에 가까운 값을 보이며, 이 후 일정한 값을 나타내었다. 한편, 금속 중 탄소의 농도는 대략 1~1.7 wt%로 나타났는데, 이는 환원 후 냉각과정에서 탄소가 일부 재산화 되었기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 제철 슬래그로부터 마이크로웨이브를 이용한 열탄소환원에 의한 금속 Fe의 회수에 대한 기초연구로서, CaO-SiO₂-FeO계 슬래그의 열탄소환원 반응에 미치는 가스 분위기 및 탄소 첨가량의 영향을 살펴보았으며, 주요 결론은 다음과 같다.

1) 질소 분위기에 비하여 대기 중 반응 시 발생한 CO 가스의 2차 연소에 의하여 더 높은 승온 특성과 이에 따른 금속 환원 특성을 얻을 수 있었다.

2) 대기 중 제철 슬래그로부터 마이크로웨이브를 이용한 열탄소환원에 의하여 수 mm 크기의 금속 Fe 알갱이를 얻을 수 있었으며, 이렇게 얻은 금속 알갱이들은 슬래그 및 잔류 탄소로부터 물리적으로 쉽게 분리 가능하였다.

3) 첨가한 탄소의 당량이 증가함에 따라 금속 Fe의 회수율이 증가되었으며, 탄소 당량 5에서 약 90%의 회수율을 얻을 수 있었다. 이때 최고온도는 1800 K에 도달하였으며, 탄소의 당량에 따른 온도의 증가는 탄재 자체의 승온효과가 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 또한 환원된 금속 Fe의 회수율은 약 탄소 당량 5 이상에서 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 메탈과 슬래그의 혼합물은 자력선별 등을 통하여 효과적으로 분리할 수 있을 것으로 기대된다.¹¹⁾

감사의 글

이 논문은 2009년도 환경부 한국환경산업기술원 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원을 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. Shen, H. and Forsberg, E., 2003: *An overview of recovery of metals from slags*, Waste Management, **23**(10), pp. 933-949.
2. Morita, K., Guo, M., Miyazaki, Y., and Sano N., 2001: *The heating characteristics of CaO-SiO₂-FeO system slags under microwave irradiation*, ISIJ Int., **41**(7), pp. 716-721.
3. Standish N. and Huang W., 1991 : *Microwave application in carbothermic reduction of iron ores*, ISIJ Int., **31**(3), pp. 241-245.
4. Mourao, M.C., Carvalho Jr, I.P., and Takano, C., 2001: *Carbothermic reduction by microwave heating*, ISIJ Int., **41**, pp. S27-S30.
5. Ishizaki, K. and Nagata, K., 2007: *Selectivity of microwave energy consumption in the reduction of Fe₃O₄ with carbon black in mixed powder*, ISIJ Int., **47**(6), pp. 811-816.
6. Saidi, A. and Azari, K., 2005: *Carbothermic reduction of zinc oxide concentrate by microwave*, J. Mater. Sci. Technol., **21**(5), pp. 724-728.
7. Ishizaki K., Nagayta, K., and Hayashi, T., 2006: *Production of pig iron from magnetite ore-coal composite pellets by microwave heating*, ISIJ Int., **46**(10), pp. 1403-1409.
8. Cho, S. and Lee, J., 2008: *Metal recovery from stainless mill scale by microwave heating*, Metal. Mater. Int., **14**(2), pp. 193-196.
9. Morita, K., Guo M., Oka, N., and Sano, N., 2002 : *Resurrection of iron and phosphorus resource in steelmaking slag*, J. Mater. Cycles and Waste Management, **4**, pp. 93-101.
10. Turkdogan, E. T. 1980: *1.2 Standard free energy data*, Physical Chemistry of High Temperature Technology, pp. 5-24, Academic Press, New York.
11. Hyun J. Y., Kim H. S., Shin K. H., and Cho D. S., 1997: *A study on the recovery of a metallic Fe-particle from the steelmaking E.A.F. slag by the magnetic separation*, J. of Korean Ist of Resources Recycling, **6**, pp. 3-8.



金 兌 映

- 2009년 2월 고려대학교 신소재공학부 졸업(공학사)
- 현재 고려대학교 대학원 신소재공학과 석사과정



金 銀 珠

- 2008년 2월 고려대학교 신소재공학부 졸업(공학사)
- 현재 고려대학교 대학원 신소재공학과 석사과정



辛 敏 秀

- 2008년 8월 고려대학교 신소재공학부 졸업(공학사)
- 현재 고려대학교 대학원 신소재공학과 석박통합과정



李 俊 昊

- 1997년 8월 연세대학교 금속공학과 졸업(공학사)
- 1999년 8월 연세대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사)
- 2002년 9월 University of Tokyo, 금속공학전공(공학박사)
- 현재 고려대학교 신소재공학부 부교수

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.