

鐵鋼轉爐 dust의 活用に 關한 研究

金美星 · 金珉奭 · 金性完* · 吳在賢

延世大學校 金屬工學科

* 産業科學技術研究所

The Utilization of the steel converter dust

Mi-Sung Kim, Min-Seuk Kim, Sung-Wan Kim* and Jae-Hyun Oh

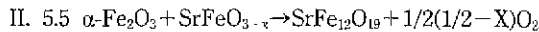
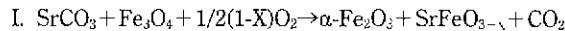
Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

*Research Institute of Industrial Science & Technology

요 약

本 研究에서는 光陽製鐵所 轉爐 dust를 使用하여 磁力選別 및 沈降(분급)實驗을 통해서 酸化鐵(magnetite)를 分離·回收하였다. 그리고 分離·回收한 酸化鐵(magnetite)과 SrCO₃를 固相反應 시켜 Sr-ferrite를 製造하고 그 磁氣의 特性을 調査하였으며, 이를 통하여 다음과 같은 結論을 얻었다

1. 光陽製鐵所 製鋼轉爐 EP dust는 대부분 α-Fe와 magnetite, wüstite 등의 鐵酸化合物 狀態로 存在하며 磁力選別과 沈降(분급)實驗을 行한 結果 magnetite가 主된 構成物質인 產物을 얻을 수 있었다.
2. 轉爐 dust 精製를 통하여 얻어진 magnetite와 SrCO₃를 混合한 後 하소를 行한 結果 magnetite의 酸化焙燒과정 없이도 Sr-ferrite 生成이 可能함을 확인 하였으며, Sr-ferrite 生成 反應은 다음과 같다.



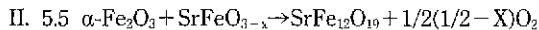
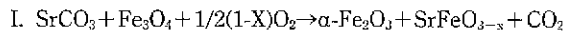
3. 1150°C 에서 1時間 동안 하소한 후 1250°C 에서 2時間 동안 燒結하여 Br=3.75 KG, $1H_c=1.7 \text{ KOe}$, $(B \cdot H)_{\text{max}}=2.64 \text{ MGOe}$ 인 Sr-ferrite 異方性 永久磁石을 製造하였다.

ABSTRACT

In this study, magnetite(Fe₃O₄) from the converter dust of the Kwangyang steel making factory has been recovered by means of the magnetic separation and the sedimentation column. The magnetite recovered from the dust is used for the preparation of Sr-ferrite instead of hematite.

The results obtained in this study as follows :

1. The converter EP dust of the Kwangyang steel making factory are composed of α-Fe, Fe₃O₄, wüstite etc. Magnetite in the converter EP dust is recovered by using sedimentation column and plastic bonding magnet.
2. It was confirmed that Sr-ferrite synthesis could be possible without oxidizing roasting of the magnetite. The steps of Sr-ferrite formation are proposed as follows :



3. By using magnetite from the dust instead of hematite, the hard Sr-ferrite magnet of $(B \cdot H)_{\text{max}}=2.64 \text{ MGOe}$ in the magnetic characteristics was successfully prepared.

1. 緒 論

現在 浦項 및 光陽製鐵所 轉爐 操業時 年間 31.4萬톤 (포항 : 20.8만톤, 광양 : 10.6만톤)의 dust가 排出되고 있는 실정이다.

鐵鋼轉爐 dust는 微細한 粉末로서 成分分析을 行한 結果 α-Fe, Fe₃O₄(magnetite), FeO(wustite) 등의 鐵酸化合物과 소량의 酸化物(CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 등)들로 存在하고 있다.

이러한 轉爐 dust活用に 있어서 가장 바람직한 方法은 多量한 精製방법을 利用하여 高品位의 鐵 및 鐵酸化合物을 分離回收하는 것이다.

精製된 순철粉末은 粉末야금용 原料로, 酸化鐵은 附加價値가 높은 各種 磁性材料 및 顔料로서의 活用을 기대할 수 있다.

따라서 本 研究에서는 dust의 粒度分析, 粒子形態 및 物理化學的 特性을 調査 檢討하였으며, 沈降(분급)實驗 및 磁力選別 實驗을 통해 얻은 鐵酸化合物을 利用하여 Sr-ferrite 異方性 永久磁石을 製造하였다.

2. 實驗方法

2.1. 試料

本 實驗에서는 光陽製鐵所 1製鋼 轉爐 dust(集塵設備은 LT-Dry System¹⁾)를 磁力選別 및 沈降(분급)實驗을 통해서 精製한 酸化鐵을 使用하였다.

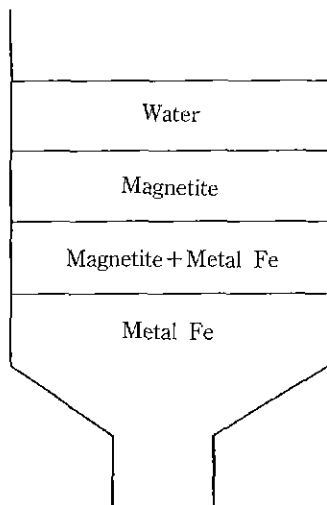


Fig. 1. Schematic diagram of the Sedimentation column.

2.2. 酸化鐵(Fe₃O₄) 回收 實驗²⁾

本 實驗에서는 轉爐 dust EP(Electrostatic Precipitator)를 Attritor에 넣고 2時間 동안 磨鍊한 후 이를 磁力選別하여 非磁性 物質과 磁性物質로 分離 回收하였다. 回收한 磁性物質을 使用하여 沈降實驗을 行한 후 酸化鐵(Fe₃O₄)粉末을 回收하였다.

이때 플라스틱 磁石을 使用하여 磁力選別 實驗을 行하였으며, 沈降實驗장치로는 Sedimentation Column 장치를 使用 하였다.

Fig. 1은 磨鍊한 dust EP의 沈降상태 및 Sedimentation Column 장치를 나타낸 것이다.

Fig. 2는 本 實驗의 分離產物(Fe₃O₄)이 나오기까지의 概略的인 實驗과정을 나타낸 것이다.

2.3. Sr-ferrite 永久磁石의 製造

가) Sr-Ferrite 粉末의 製造^{3,4,5)}

Fig. 3은 Sr-ferrite 永久磁石의 概略적인 實驗과정을 나타낸 것이다.

건조된 SrCO₃ 粉末(일급시약)과 Fe₃O₄(dust의 分離回

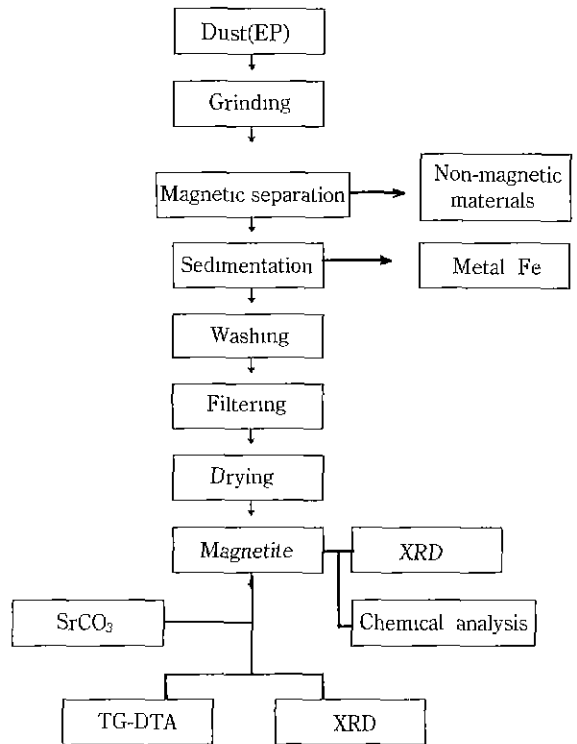


Fig. 2. Experimental procedure for the preparation of magnetite.

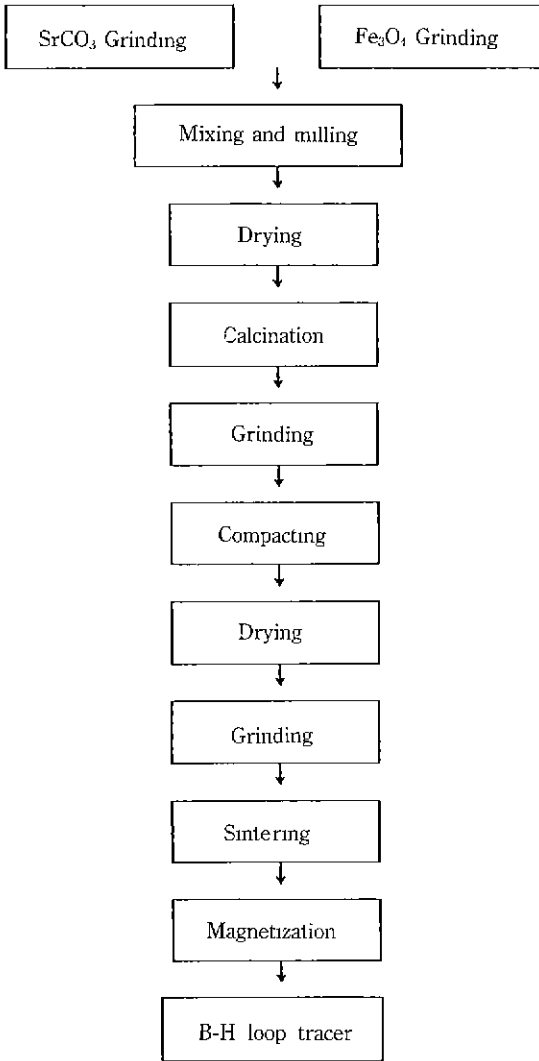


Fig. 3. Experimental procedure for the manufacturing of Sr-ferrite permanent magnet.

收 産物)을 $SrCO_3 : \alpha-Fe_3O_4 = 1 : 5.6$ (or $1 : 5.2$)의 mole 비로 측량하여 Attritor에 넣고 濕式으로 混合하여 粉碎를 행하였다.

이때 ball : 증류수 : 試料의 무게비는 1 : 1 : 1로 하였으며, 粉碎時間은 2時間 이었다. Attritor 교반봉의 回轉速度는 400~450 rpm으로 조절하였다.

Attritor에서 나온 slurry를 沈澱시킨 후 沈澱物을 乾燥爐에서 100℃ 로 24時間 동안 乾燥하여 수분을 제거하였다.

그리고 하소 전에 粉末을 -325 mesh(43 μm)로 체질

하여 입자끼리의 엉김을 방지하였다. 이때 하소는 本實驗실에서 제작한 Batch爐(Box형 Siliconit 발열체 : 길이 460 mm, 내경 30 mmφ)를 使用하여 1200℃ 에서 1~4 時間 동안 행하였다.

이 하소産物을 Attritor를 使用하여 濕式으로 3時間동안 粉碎하여 1 μm 이하로 粒度를 調節 하였다.

粉碎 매개물로는 증류수를 使用 하였으며, 이때 ball : 증류수 : 試料의 무게비는 10 : 1 : 1이었다.

나) 磁場中 壓縮성형

Fig. 3은 compacting machine의 정면도와 die의 형태를 概略적으로 나타낸 것이다. Zn-stearate 윤활제를 금형에 바르고 乾燥시킨 다음 Attritor에서 미분쇄된 粉末을 slurry 상태에 넣고 전자석을 利用하여 8 KOe의 磁場을 가해 磁氣的 정렬을 시켰다. 이후 0.4 ton/cm² 壓力으로 磁氣的 정렬방향에 수직으로 가압성형 하였다. 이때 상부 punch 밑에 필터를 설치하여 試料가 빠져 나오지 않게 하여 수분을 除去 시켰다. 가압이 끝난 후 금형에서 성형체를 빼낼 때 성형체가 가지고 있는 磁性때문에 성형체가 부서지는 것을 막기 위하여 성형체를 탈자시켰다.

다) 燒結³⁾

성형후 성형체 내부의 수분을 除去하기 위하여 試片을 乾燥로에서 100℃ 로, 48時間 이상 乾燥하여 수분을 除去 하였다.

乾燥된 성형체들을 알루미늄이나 내화제로 만든 도가니에 담아 열전대 직하에 장입한 다음 각 燒結온도(1150℃ ~ 1250℃)에서 燒結을 행하였으며, 각 燒結溫度에서 각 燒結時間(30~180 min)별로 燒結을 행하였다.

이때, 자동온도제어기(日本 RKC社, Model REX-P100)를 使用하여 ±1℃ 이내로 燒結온도를 調節하였다. 燒結이 끝나면 자동적으로 전류가 차단되게 하여, 더이상 燒結이 진행되지 않도록 하였고, 급냉으로 인해 試片의 세집을 防止하기 위해 충분한 時間동안 로냉하였다.

라) 磁氣的 特性의 測定

성형시 가한 磁場에 평행한 방향에 대하여 자동 B-H곡선 추적기(日本 Toei社, Model TRR-5)를 使用하여 12 KOe를 가하여 4πM-H 자기이력 곡선을 그려 이로부터 잔류자속밀도(Br), 보자력(iHc), 및 (B·H)_{max}를 구하였다.

마) TG-DTA 分析

열중량 및 열시차 分析機(TG-DTA: 日本 Regaku社, model No. PTC-10A)를 使用하여 SrCO₃와 Fe₃O₄(Dust의 分離回收 産物)粉末이 反應하여 SrFe₁₂O₁₉이 형성되는 하소反應 溫度를 調査하였다.

測定條件은 다음과 같다.

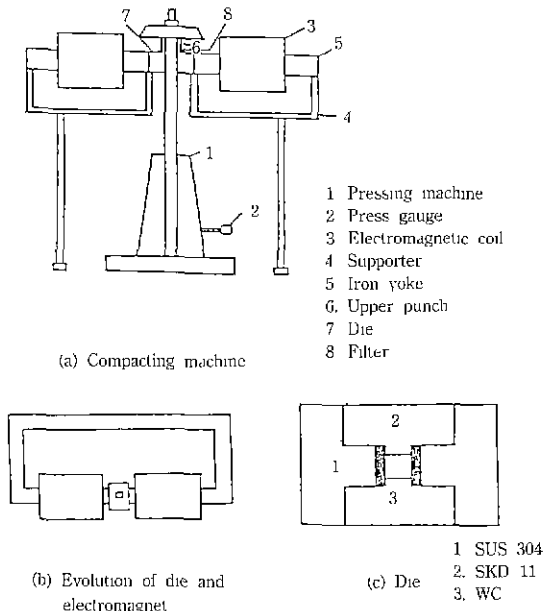


Fig. 4. Schematic diagram compacting apparatus.

Table 1. The Chemical constituents of EC, EP dust.

Sample Name	Elements(%)				
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
EC	3.98	15.86	2.87	0.99	0.074
EP	1.32	7.83	1.44	0.31	0.16
Sample Name	Elements(%)				
	K ₂ O	C	Total Fe	Metal Fe	FeO
EC	0.19	0.68	69.86	48.93	25.88
EP	0.51	0.43	68.52	21.65	48.12

Table 2. Size distribution of steel converter dust.(from Kwangyang steel making factory)

Sample Name	Particle size (mesh)					
	+65	65/100	100/200	200/270	270/325	-325
EC	62.04%	15.72%	12.55%	1.95%	1.36%	6.38%
EP	5.0%	6.4%	13.4%	2.8%	7.0%	64.4%

Table 3. The Chemical constituents of the Fe oxides.

Elements	SiO ₂	CaO	Total Fe	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	C
%	1.56	2.46	62.3	0.92	0.09	0.05	0.48	0.42
Elements	Metal Fe	FeO						
%	2.80	14.10						

- Sample weight : 0.0225 g
- TGA Scale : 10 mg
- DTA scale : ± 10C μv
- Chart speed : 2.5 mm/min
- Temp. : 10°C/min

3. 實驗結果

3.1. 轉爐 dust의 組成 및 粒度分析

Table 1은 光陽製鐵所 轉爐 dust EC, EP에 대하여 化學分析을 行한 結果이다.

分析結果 Total Fe는 69~70%, Metal Fe는 22~49%, FeO는 26~48%이었으며, 酸化物로서 CaO는 7~16%, SiO₂는 1~3%, MgO는 1~3%이었다.

Table 2는 光陽製鐵所 轉爐 dust EC, EP에 대하여 粒度分析을 行한 結果이다.

EC dust는 EP dust에 비해 粒子가 粗大함을 알 수 있었으며, EP dust는 粒子가 微細함을 알 수 있었다.

3.2. 酸化鐵(Fe₃O₄)回收 實驗

Table 3은 磁力選別과 沈降(분급)實驗을 통해서 分離回收한 鐵酸化物의 化學的 組成을 나타낸 것이다.

주된 構成物質로는 Total Fe가 62.3%, FeO 14.10%였으며, 酸化物로서 CaO 2.46%, SiO₂ 1.56%, MgO 0.92% 이었다. 이때 이론적으로 計算한 Fe₃O₄(magnetite)는 83% 이었다.

Fig.5는 實驗전 EP dust와 磁力選別과 沈降(분급)實驗을 통해서 分離回收한 鐵酸化物의 X-ray 分析을 한 結果이다.

이때, 分離實驗전 EP dust의 주된 構成物質은 α-Fe

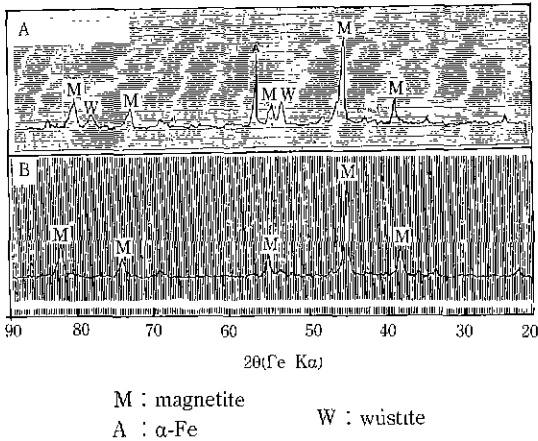


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the EP dust and Fe Oxides.
(A) EP dust (B) Fe oxides

magnetite, wüstite인 반면에 磁力選別과 沈降(분급)實驗을 통해서 分離 回收한 産物의 주된 構成物質은 magnetite였음을 알 수 있었다.

3.3. Sr-ferrite 永久磁石 製造

本 實驗에서는 光陽製鐵所 轉爐 dust를 使用하여 SrCO₃와 高상反應을 시켜 Sr-ferrite를 製造하고 그 磁氣의 特性을 調査 하였다.

일반적으로 Ferrite계 磁石의 磁氣의 特性을 製造시 添加되는 微量의 添加物에 의해서 큰 影響을 받게 된다⁷⁾.

그러나 實驗에 使用된 dust에는 소량의 酸化物(CaO, SiO₂, Al₂O₃ 등)들이 存在하고 있다. 本 實驗에서는 異方性 磁石 製造시 어떠한 添加物도 使用하지 않았으며, 제조 인자(mole ratio, 하소 및 燒結시의 溫度와 時間)들만 變化시켜 磁氣의 特性의 變化와 TG-DTA에 의하여 Sr-hexa ferrite(SrFe₁₂O₁₉)가 形成되는 하소反應 溫度를 調査하였다.

Sr-hexa ferrite(SrFe₁₂O₁₉)의 生成機構에 대하여 Beratka는 (SrCO₃+α-Fe₂O₃) 混合물은 mono hexa ferrite, SrO·Fe₂O₃ 및 SrFeO₅의 中間상을 거쳐 SrO·6Fe₂O₃를 형성한다고 주장하였으며, 1979년 Haberey 및 Kockel⁸⁾은 中間상이 SrFeO_{3-x}라고 보고한 바 있다.

또한 이들은 加熱速度에 따라 하소反應 溫度가 다르게 나타난다고 하였다.

Sr-hexa ferrite의 生成反應을 보면 다음과 같다.

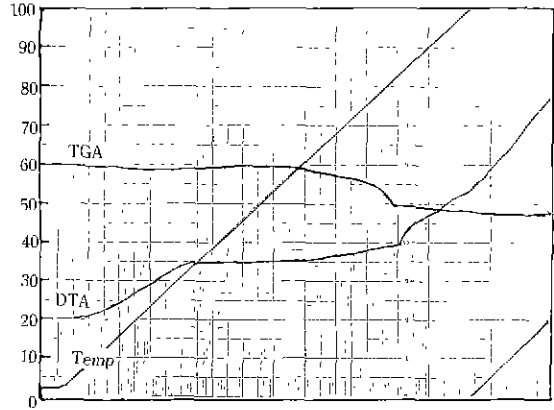
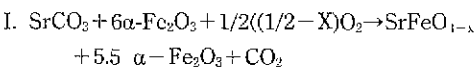
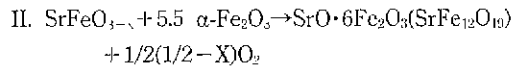


Fig. 6. TG-DTA analysis for(Fe₃O₄+SrCO₃) mixture.



그러나 本 實驗에서는 轉爐 dust 精製를 통하여 얻어진 magnetite와 SrCO₃를 混合한 후 하소를 행한 結果 magnetite의 酸化焙燒 과정없이도 Sr-ferrite 生成이 可能함을 確認(Fig. 6 參照)하였으며, 그러므로 Sr-ferrite 生成反應⁹⁾은 다음과 같이 생각할 수 있다.

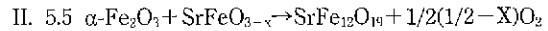
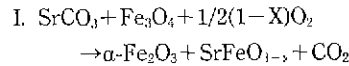
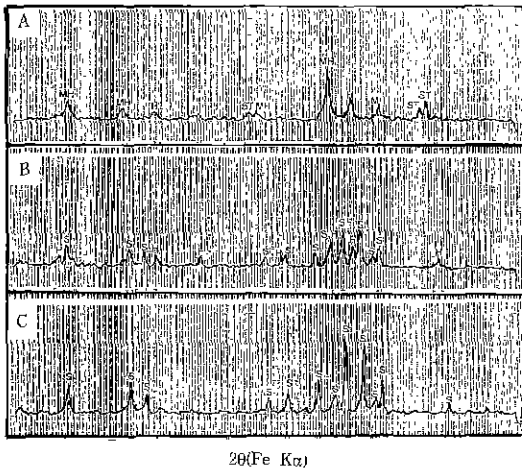


Fig. 6은 TG-DTA에 의하여 SrCO₃와 α-Fe₃O₄(dust의 分離 産物)混合粉末이 反應하여 SrFe₁₂O₁₉이 形成되는 하소反應溫度를 調査한 것이다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 약 830°C 전후로 하여 큰 吸熱 peak가 나타났으며, 이 溫度 구간에서 CO₂의 發生과 무게감소가 일어났으며, 따라서 SrFe₁₂O₁₉ 生成反應이 이루어짐을 알 수 있었다.

Fig. 7은 SrCO₃와 Fe₃O₄(dust의 分離 産物)混合粉末을 하소하여 하소溫度에 따른 反應産物의 X-ray 分析을 나타낸 것이다. 이때, 하소時間은 2時間이었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 하소溫度 1150°C에서는 Sr-ferrite(SrFe₁₂O₁₉) peak만이 관찰되었다.

Fig. 8은 SrCO₃와 α-Fe₃O₄(dust의 分離 産物) 混合粉末을 使用하여 製造한 Sr-ferrite 永久磁石의 燒結溫度에 따른 Br, iHc, (B·H)_{max}를 나타낸 것이다. 이때 1150°C에서 1時間 동안 하소한 후 1250°C에서 2時間 동안 燒結하여 Br=3.75 KG, iHc=1.7 KOe, (B·H)_{max}=2.64



MH : maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ST : SrCO₃
 H : hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) S : Sr-ferrite(SrFe₁₂O₁₉)

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the calcined product.

(Fe₃O₄+SrCO₃) mixture was calcined in box furnace for 2 hr.

(A) 600°C (B) 870°C (c) 1150°C

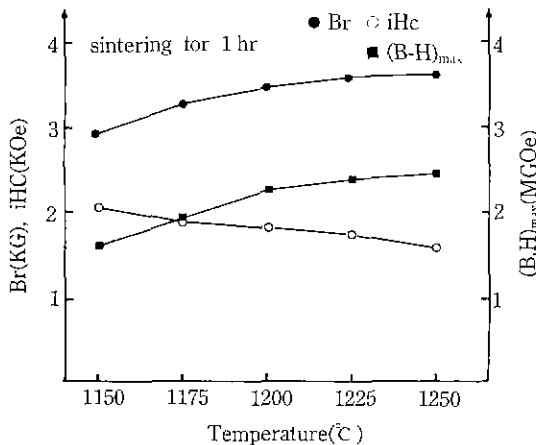


Fig. 8. The effect of sintering temperature for Br, iHc, (B·H)_{max}.

MGOe인 Sr-ferrite 異方性 永久磁石을 製造하였다.

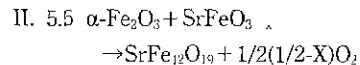
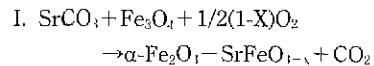
앞으로 轉爐 dust중의 SiO₂를 0.6% 以下¹⁰⁾로 精製할 수 있다면 磁性이 큰 Sr-ferrite 異方性 永久磁石을 製造할 수 있을 것이다.

4. 結 論

1. 光陽製鐵所 鐵鋼轉爐 EP dust는 α-Fe와 magnetite,

wustite 등의 鐵酸化物상태로 대부분이 存在하며 磁力選別과 沈降(분급)實驗을 行한 結果 magnetite가 주된 構成物質인 產物을 얻을 수 있었다.

2. 轉爐 dust 精製를 통하여 얻어진 magnetite와 SrCO₃를 混合한 후 하소를 행한 結果 magnetite의 酸化焙燒과정없이도 Sr-ferrite 生成이 可能함을 확인 하였으며, Sr-ferrite 生成 反應은 다음과 같다.



3. 1150°C 에서 1時間 동안 하소한 후 1250°C 2時間 동안 燒結하여 Br=3.75 KG, iHc=1.7 KOe, (B·H)_{max}=2.64 MGOe인 Sr-ferrite 異方性 永久磁石을 製造하였다.

附 記

本 研究는 1992년도 教育部 지원 韓國學術振興財團의 자유공모課題 學術 研究 組成비에 의하여 研究된 것이다.

參考文獻

1. 浦項製鐵(株), 産業科學技術研究所, "LD converter에 의한 steel making process로부터 集塵되는 dust", pp. 7-12 (1991).
2. 金美星, 崔宗壽, 吳在賢: "製鐵所 轉爐 dust의 物性に 關하여", 韓國資源리사이클링 學會 1992년도 秋季學術대회 초록집, pp. 3-4 (1992).
3. 김명철: "酸化鐵 磁性材料의 技術동향과 展望", 産業技術연구원, pp. 127-131 (1985)
4. 정원용, 최룡: "Hard ferrite계 永久磁石의 開發現況," 제 5회 응용물리 심포지엄자성재료 및 응용, pp. 167-176 (1990).
5. 김동영: "SrCO₃와 α-Fe₂O₃의 合成時 하소특성에 關하여" 금속학회 춘계 발표회, (1985).
6. Federic. J. Klug: "Microstructure development during sintering of ultrafine SrO·6Fe₂O₃" Bull. 157 (12), pp. 1109-1115 (1978).
7. 金美星, 金 晚, 金政爽, 吳在賢: "鐵鋼 轉爐 dust를 利用한 Sr-ferrite의 製造 및 磁氣의 特性에 關하여", 대한금속학회 1992년도 춘계학술발표대회 초록집, (1992).
8. F. Haberey and A. Kockel: "The formation of st-

- rontium hexa ferrite $SrFe_{12}O_{19}$ from pure Iron Oxide and Strontium ferrite", *IEEE Mag-12*, (6) pp. 983-985 (1976)
9. Yung-Tsen Chien, Hong-Chih Pan, Yung-Chao Ko : "Preparation and propertieés of Ba-ferrite using Hot-Rolled Mill Scale", *J.Am. Ceram Soc.* **72**(8), pp. 1328-1332.
10. 金同植, 金東準, 鄭元容 : "CuO와 SiO₂가 Sr-ferrite의 磁氣的 特性에 미치는 影響에 關하여", *요업학회지*, **26**(6), pp. 747-754 (1989).