



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월09일
 (11) 등록번호 10-1039836
 (24) 등록일자 2011년06월01일

(51) Int. Cl.
B01J 38/68 (2006.01) *C22B 11/00* (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0048306
 (22) 출원일자 2009년06월01일
 심사청구일자 2009년06월01일
 (65) 공개번호 10-2010-0129640
 (43) 공개일자 2010년12월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 US5286465 A1
 US5082493 A1
 JP2008540835 A
 JP2000054010 A

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전 유성구 가정동 30번지
 (72) 발명자
 김형석
 대전 유성구 어은동 한빛아파트 113동 1506호
 안지환
 대전광역시 유성구 장대동 푸르지오아파트 106동 901호
 이봉한
 대전 유성구 신성동 두레아파트 102동 105호
 (74) 대리인
 최병길

전체 청구항 수 : 총 10 항

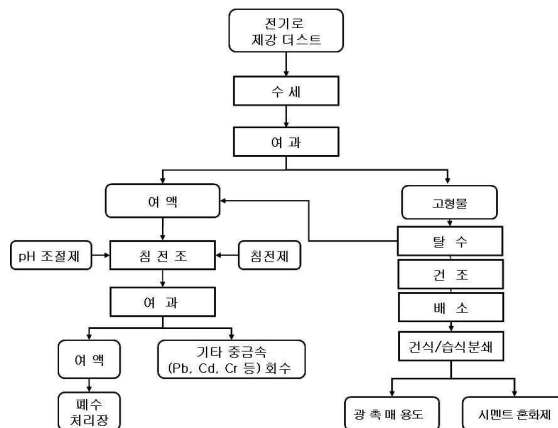
심사관 : 이영완

(54) 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법 및 이를 통해 제조된 광촉매

(57) 요약

본 발명은 전기로 제강 공정에서 폐기물로 발생되는 전기로 제강 더스트를 광촉매 용도 및 시멘트 혼화제 등으로 활용하는 것에 관한 것으로서, 이는 전기로 제강 공정의 집진기에서 포집되는 제강 더스트에 함유된 ZnO(zincite), Fe₃O₄(magnetite), ZnFe₂O₄(franklinite) 물질을 이용하여 광촉매 재료로 활용 및 응용에 관한 것이다. 이를 위해 본 발명은 전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와; 상기 제1 단계를 거쳐 분리된 고형물을 탈수한 다음으로 건조 및 배소하는 제2 단계와; 상기 제2 단계를 거쳐 취해진 물질을 건식 또는 습식 분쇄하는 제3 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와;

상기 제1 단계를 거쳐 분리된 고형물을 탈수한 다음으로 건조 및 배소하는 제2 단계와;

상기 제2 단계를 거쳐 취해진 물질을 건식 또는 습식 분쇄하는 제3 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 단계를 통해 분리된 액체를 침전조 내로 운반하여 NaOH, Na₂CO₃, CaO, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃ 중 선택된 어느 하나의 pH 조절제와 H₂S, NaSH, Na₂S 및 (NH₄)₂S 중 선택된 어느 하나의 침전제를 통해 그 분리된 액체에 함유된 중금속 이온을 침전시켜 2차 고액상태로 분리하는 제4 단계와;

상기 제4 단계를 거쳐 분리된 액체는 폐수처리장으로 이송처리하고 고체는 별도로 회수되어 폐기처분하는 제5 단계;가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 3

전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와;

상기 제1 단계에서 분리된 액체는 폐수처리장으로 이송처리하고 고체는 무기산 및 아세트산을 포함하는 유기산으로 산세 처리한 다음으로 2차 고액상태로 분리하는 제2 단계와;

상기 제2 단계를 거쳐 분리된 고형물을 수세 및 탈수하는 제3 단계와;

상기 제3 단계를 거친 고형물을 건조 및 배소하는 제4 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 제2 단계에서 분리된 액체 및 제3 단계에서 탈수된 액체를 침전조 내로 운반하여 NaOH, Na₂CO₃, CaO, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃ 중 선택된 어느 하나의 pH 조절제와 H₂S, NaSH, Na₂S 및 (NH₄)₂S 중 선택된 어느 하나의 침전제를 통해 그 액체에 함유된 중금속 이온을 침전시켜 2차 고액상태로 분리하는 제5 단계;가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제5 단계에서 분리된 액체에 황산을 첨가하여 그 분리된 액체 내 칼슘이온을 석고로 만들어 추출하고, 나머지 여액을 폐수처리장으로 이송처리하거나, 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지를 통과시켜 그 여액에 함유된 양이온 및 음이온을 제거한 후 상기 제2 단계에서 사용된 아세트산을 회수하여 재사용하는 제6 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 제5 단계에서 분리된 고체를 수세, 탈수 및 건조하여 이로부터 유가금속인 아연을 포함한 금속황화물을 회수하는 제7 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 침전제는 황화이온(S²⁻) 작용기가 함유된 H₂S, Na₂S 및 NaSH 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 8

청구항 3에 있어서,

상기 제4 단계에서 배소온도는 100~600℃ 이고, 배소기간은 5분 이상인 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여 압축강도를 향상시키기 위한 시멘트 혼화제로 상기 광촉매가 1~20중량부 첨가되는 것을 특징으로 하는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법 및 이를 통해 제조된 광촉매에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 전기로 제강 공정의 집진기에서 포집되는 ZnO(zincite), Fe₃O₄(magnetite), ZnFe₂O₄(franklinite) 물질이 함유된 전기로 제강 더스트를 수세 및 산세에 의해 무해화시킨 다음으로 건조 및 배소함으로써 향상된 특성을 갖는 광촉매의 제작을 가능하게 하는 한편으로, 시멘트 콘크리트의 강도를 증진시키기 위한 시멘트 혼화제로도 기능할 수 있는 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법 및 이를 통해 제조된 광촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기로 제강공정(Electric Arc Furnace Steelmaking)에서 배출되는 더스트의 발생량은 고철 장입량의 1~2%이며, 현재 우리나라 제강업체에서 발생하는 전기로 더스트는 연간 30만톤 이상이다. 고철의 용해과정에서 발생하는 전기로 더스트에는 Fe: 27.4~33.3%, Zn: 16.9~22.6%, Pb; 2.3~3.9%, Cu: 0.24~0.34%, Cr: 0.11~0.17%, Cd: 0.026~0.044%의 범위로 함유되어 있고, 중금속용출량이 환경기준치를 초과하기 때문에 지정폐기물로 고시되어 있어 안정화 처리 후 관리형 매립장에 매립하고 있는 실정이다. 그리고 Zn 및 Fe는 주로 ZnO(s),

ZnFe₂O₄(s), Fe₃O₄로 존재하고 일부는 나머지 중금속 및 기타 성분은 산화물 및 염화물 등으로 존재한다.

[0003] 국외에서는 환경보호와 Fe, Zn 등의 유가 금속 회수를 목적으로 더스트를 건식 및 습식제련방법으로 처리하고 있지만, 습식 제련 방법은 처리용수의 과다와 폐수처리비용이 크고 시설투자비도 높기 때문에 현재는 대부분 Waelz Kiln 등을 이용하여 건식제련방법으로 처리하고 있는 실정이다. 그러나 국내에서는 아직까지 제강더스트에 함유된 유가 금속을 회수하지 않고 고가의 비용으로 매립처분하고 있는 실정이다.

[0004] 광촉매란 말 그대로 빛(光)에 의하여 작용하는 촉매를 말한다. 기존의 오염저감 기술은 주로 포집, 농축 후 화석연료를 사용하여 열분해하는 방식으로, 환경을 정화하기 위하여 다량의 에너지가 요구되며, 불완전한 연소에 의해 다이옥신 등의 이차오염을 유발할 염려가 있다. 그러나 광촉매는 유독 약품이나 화석연료를 사용하지 않고 광 에너지만을 사용하기 때문에 난분해성 물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있고, 살균 효과도 보이므로 환경친화적 정화재료로 각광을 받고 있다.

[0005] 광촉매 반응은 무기화합물에 의한 광분해 반응, 즉 안료에 의한 도료의 열화 등으로 오래전부터 알려져 있었으며 1950년까지 도료의 내구성 증진을 위하여 광촉매 반응을 억제하는 열화방지 관련 연구의 주류를 이루어 왔다. 1960년대 중반에 이르러 소련의 Krasnovskij와 Brin이 산화텅스텐(WO₃), 이산화티탄(TiO₂), 산화아연(ZnO) 등의 분말을 물에 현탁시켜 Fe³⁺ 이온 등을 가한후, 광을 조사시키면 산소가 발생된다는 사실을 발견하였는데, 이것이 반도체 분말계에 의한 물분해, 즉 광촉매에 의한 물분해의 최초의 예이다. 그리고 1970년 전후에 산화티탄(TiO₂) 전극에 의해 물이 수소(H₂)와 산소(O₂)로 분해된다는 산실을 일본의 Fujishima와 Honda가 보고하였다. 이는 혼다 후지시마 효과로 불리워지고 있는데, 당시의 석유판도에 의한 새로운 에너지의 개발이라는 사회적 요구에 부응하여 유망한 태양에너지 변환 방법 중 하나로 주목받았다. 이러한 발견은 물을 원료로 하여 태양광에 의해 수소 연료를 생성시키는 가능성을 보였기 때문에 많은 연구자들의 관심을 끌었다. 이후에 마이크로화한 반도체 미립자 광촉매가 개발되었으며, 반도체 광촉매를 사용하여 물 분해뿐만 아니라 물과 다양한 유기물의 혼합액에서의 수소 발생이나, 탄산가스의 환원, 질소 고정 및 새로운 유기물의 합성 등 다양한 연구가 진행되었다. 현재 이 기술은 태양에너지 이용효율이 낮고 반응을 도중에 중지하는 등의 반응제어가 어렵다는 것 때문에 실용화에 이르지 못했지만 연구개발이 계속되고 있다.

[0006] 고체의 광촉매로서는 이산화티탄(TiO₂)과 같은 금속 산화물이나 복수의 금속을 포함한 복합 금속산화물, CdS 와 같은 금속황화물, CdSe와 같은 금속 칼코젠나이트, 특히 Si 및 GaAs 등이 있다. 어느 것이나 빛이 닿으면 전기를 통하게 되므로 광반도체(光半導體)라고 불린다.

[0007] 용액에 녹는 광촉매로서는 Ru²⁺로 대표되는 금속 착체가 다수 있고, 이것들을 거두어 들인 고분자계의 광촉매 등이 있다. 일반적으로 금속 착체 촉매에 관한 연구는 광촉매 작용의 메커니즘 해명 등 기초적인 것이 많으므로 실용성이 높지는 않다.

[0008] 표 1. 광촉매 종류

[0009]

분류	광촉매
고체 (금속산화물, 황화물 등)	TiO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , WO ₃ , SnO ₂ , Nb ₂ O ₅ , ZrO ₂ , SrTiO ₃ , KTaO ₃ , Ni-K ₄ N ₆ O ₁₇ , CdS, ZnS, CdSe, GaP, CdTe, MoSe ₂ , WSe ₂
균일용액이 되는 화합물 (금속착체 등)	[Ru(bpy) ₃] ²⁺ , Co 착체, Rh착체 폴리필닌유도체(Zn, Al, Mg,)

[0010] 도 3은 전기로 제강 더스트 시료의 XRD 분석 결과를 보인 것으로, ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₃O₄ 등의 광촉매 기능을 갖고 있는 물질로 구성되어 있고, NaCl 및 KCl 등의 가용성 물질로 존재하는 것으로 나타났다. 주요 구성 광물 중

ZnO의 경우는 전술한 바와 같이 수용액 중에서 광을 조사하면 Zn^{2+} 로서 녹아 버리는 광용해 현상을 일으킬 수 있어 장기적으로 안정한 화합물로 볼 수 없기 때문에 제거하는 것이 바람직할 것으로 보인다. 또한 Fe_3O_4 는 광촉매 기능이 없기 때문에 이들을 공기중에서 Fe_2O_3 로 산화시킴으로서 광촉매 기능을 향상시키는 것이 바람직해 보인다.

- [0011] 한편, $ZnFe_2O_4$ (franklinite)의 경우는 Armendariz 등에 따르면 n-butane을 butenes으로 산화 탈수소할 때 불균질한 촉매로서 작용하고, Valenzuela 등이 ZnO, Fe_2O_3 , $ZnFe_2O_4$ 등을 침전 및 공침법으로 합성하여 광촉매 기능과 페놀의 분해 특성을 연구한 결과를 보면 $TiO_2 > ZnFe_2O_4 > ZnO > Fe_2O_3$ 순으로 제강더스트를 구성하고 있는 광물상 광촉매의 기능을 갖는 것으로 보고되었기 때문에 $ZnFe_2O_4$, ZnO, Fe_2O_3 이 함유된 전기로 제강 더스트 또한 광촉매 기능을 발휘할 수 있을 것으로 충분히 예측할 수 있다.
- [0012] $ZnFe_2O_4$ 는 아연광(ZnS)을 제련할 때 배소에 의해 ZnS를 ZnO로 만들어야 하며, 이때 600℃ 이상에서 불순물인 황화철이 산화하여 생성된 FeO가 ZnO와 결합하여 Zn-ferrite($ZnFe_2O_4$)가 생성되며, 이들의 생성반응은 온도가 높을수록 빠르게 일어난다. $ZnFe_2O_4$ 는 습식의 전해법에서 묽은 황산에 용해되지 않으며, 증류법에서는 환원되지 않으므로 매우 산에 안정된 물질인 것으로 알려져 있기 때문에 광촉매로 사용하여도 인체와 환경에 크게 유해하지 않을 것으로 판단한다.
- [0013] 따라서 제강 더스트를 인체 및 환경적으로 안정한 광촉매 용도로 활용하기 위해서는 제강 더스트를 무해화 시킨 후 광촉매 기능을 갖고 있는 $ZnFe_2O_4$, ZnO, Fe_2O_3 를 회수하거나, 또한 광 용해에 안정한 용도로 활용할 경우에는 $ZnFe_2O_4$ 만을 선택적으로 회수하는 기술을 개발하는 것이 절대적으로 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 전기로 제강 더스트가 광촉매 기능을 갖는 ZnO, $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 등의 물질을 함유하고 있기 때문에 이들을 선택적으로 회수하여 다양한 광촉매 용도로 활용하고자 하는 것이다. 그러나 제강 더스트에는 광촉매 기능을 갖는 물질이외에 Pb, Cd, Cr 등과 같은 중금속과 NaCl 및 KCl 등의 불필요한 물질을 함유하고 있어 지정폐기물로 고시되어 있기 때문에 제강 더스트를 광촉매로 활용하기 위해서는 제강 더스트를 무해화 시킨 후, 용도에 따라서 무해화된 더스트를 그대로 활용하거나 내구성을 요구하는 용도에서는 광용해 현상이 없는 물질만을 선택적으로 회수해야만 한다.
- [0015] 따라서 본 발명에서는 지정 폐기물인 전기로 제강 더스트를 무해화 처리하여 유해하지 않은 일반 물질로 변환시킨 후 각종 광촉매 용도로 활용하고자 한다. 이를 위해서 본 특허에서는 물에 용출되는 유해한 중금속 및 불필요한 성분을 수세 및 산세를 통해 제거하고자 한다. 또한, 광촉매 용도로 적용할 때에 제강 더스트에 함유된 ZnO의 광용해 현상이 문제가 될 경우에는 $ZnFe_2O_4$ 및 Fe_3O_4 만 남겨두고 제거하는 것이 바람직할 것으로 보인다. 이때 광촉매 기능이 없는 Fe_3O_4 를 산화시켜 광촉매 기능을 갖는 α - Fe_2O_3 로 변환시켜야 하며, 수세 및 산세 여액에 함유된 금속 성분(주로 아연)을 회수하여 재활용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

과제 해결수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와; 상기 제1 단계를 거쳐 분리된 고형물을 탈수한 다음으로 건조 및 배소하는 제2 단계와; 상기 제2 단계를 거쳐 취해진 물질을 건식 또는 습식 분쇄하는 제3 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 여기서 상기 제1 단계를 통해 분리된 액체를 침전조 내로 운반하여 pH 조절제 및 침전제를 통해 그 분리된 액체

에 함유된 중금속 이온을 침전시켜 2차 고액상태로 분리하는 제4 단계와; 상기 제4 단계를 거쳐 분리된 액체는 폐수처리장으로 이송처리하고 고체는 별도로 회수되어 폐기처분하는 제5 단계;가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 한편으로 본 발명은, 전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와; 상기 제1 단계에서 분리된 액체는 폐수처리장으로 이송처리하고 고체는 무기산 및 아세트산을 포함하는 유기산으로 산세 처리한 다음으로 2차 고액상태로 분리하는 제2 단계와; 상기 제2 단계를 거쳐 분리된 고형물을 수세 및 탈수하는 제3 단계와; 상기 제3 단계를 거친 고형물을 건조 및 배소하는 제4 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한 상기 제2 단계에서 분리된 액체 및 제3 단계에서 탈수된 액체를 침전조 내로 운반하여 pH 조절제 및 침전제를 통해 그 액체에 함유된 중금속 이온을 침전시켜 2차 고액상태로 분리하는 제5 단계;가 포함되고, 상기 제5 단계에서 분리된 액체에 황산을 첨가하여 그 분리된 액체 내 칼슘이온을 석고로 만들어 추출하고, 나머지 여액을 폐수처리장으로 이송처리하거나, 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지를 통과시켜 그 여액에 함유된 양이온 및 음이온을 제거한 후 상기 제2 단계에서 사용된 아세트산을 회수하여 재사용하는 제6 단계가 포함되며, 상기 제5 단계에서 분리된 고체를 수세, 탈수 및 건조하여 이로부터 유가금속인 아연을 포함한 금속황화물을 회수하는 제7 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 추가적으로 상기 침전제는 황화이온(S^{2-}) 작용기가 함유된 H_2S , Na_2S 및 $NaSH$ 중 어느 하나이고, 상기 제4 단계에서 배소온도는 $100\sim 600^{\circ}C$ 이고, 배소기간은 5분 이상인 것을 특징으로 한다.

효 과

[0021] 상술된 바와 같이 본 발명에 따른 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법 및 이를 통해 제조된 광촉매는 현재 연간 30 만톤 이상 발생되고 있어 고가의 안정화 비용과 매립비를 들여 매립지에 처분하고 있는 제강 더스트를 대상으로 일련의 수세 및 산세 → 여과 → 탈수 → 건조 → 배소 → 분쇄 등의 단계에 걸쳐 무해화되고 광촉매 기능이 향상된 물질을 광촉매용 용도 및 시멘트 혼화제로 사용하게 되면 전기로 제강업체에서는 이들의 안정화 처리 및 매립처분에 따른 환경비용의 부담을 저감할 수 있고, 이들을 광촉매 용도로 활용에 따른 경제적 가치의 상승 및 환경 개선효과, 또한 시멘트 혼화제로 사용에 따른 시멘트 사용량 저감으로 자원훼손 억제, 자원 절약, $CO_2(g)$ 발생 저감, 시멘트 콘크리트의 물성향상, 콘크리트 구조물의 환경개선 등의 다양한 효과 획득을 가능하게 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 도면을 참조로 하여 본 발명에 따른 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법 및 이를 통해 제조된 광촉매를 설명하기로 한다.

[0023] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 전기로 제강 더스트로부터 무해한 광촉매 재료를 제조하는 방법 및 유가금속인 아연을 회수하는 과정을 도시한 공정도이다.

[0024] 본 발명의 제1 실시예에 따른 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법은 전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와, 상기 제1 단계에서 분리된 액체는 폐수처리장으로 이송처리하고 고체는 무기산 및 아세트산을 포함하는 유기산으로 산세 처리한 다음으로 2차 고액상태로 분리하는 제2 단계와, 상기 제2 단계를 거쳐 분리된 고형물을 수세 및 탈수하는 제3 단계와, 상기 제3 단계를 거친 고형물을 건조 및 배소하는 제4 단계와, 상기 제2 단계에서 분리된 액체 및 제3 단계에서 탈수된 액체를 침전조 내로 운반하여 pH 조절제($NaOH$, Na_2CO_3 , CaO , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ 등) 및 침전제(H_2S , $NaSH$, Na_2S , $(NH_4)_2S$ 등)를 통해 그 액체에 함유된 중금속 이온을 침전시켜 2차 고액상태로 분리하는 제5 단계와, 상기 제5 단계에서 분리된 액체에 황산을 첨가하여 그 분리된 액체 내 칼슘이온을 석고로 만들어 추출하고, 나머지 여액을 폐수처리장으로 이송처리하거나, 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지를 통과시켜 그 여액에 함유된 양이온 및 음이온을 제거한 후 상기 제2 단계에서 사용된 아세트산을 회수하여 재사용하는 제6 단계와, 상기 제5 단계에서 분리된 고체를 수세, 탈수 및 건조하여 이로부터 유가금속인 아연을 포함한 금속황화물을 회수하는 제7 단계로 이루어진다.

- [0025] 상기 제강 더스트를 무해화시키는 제2 단계에서 제강더스트에 함유된 일부 무용 및 유해물질을 용해시켜 제거하는 산은 염산, 황산, 질산 등의 무기산과 아세트산 및 아세트산 나트륨 등의 유기산이고, 이때 $ZnFe_2O_4$ 는 용해되지 않고, ZnO 만을 선택적으로 녹일 수 있는 pH는 2~6의 범위이다.
- [0026] 상기 제2 단계에서 분리된 액체에 함유된 중금속 이온을 고체로 침전시키는 단계에서 용해된 Zn이온과 Fe, Pb, Cr 등의 이온을 pH 및 침전제의 종류(알칼리성 침전제 및 황화물계 침전제)를 변화시켜 Zn 성분을 염기성 탄산이온 침전으로 만든 후 여과 → 수세 → 탈수 → 건조하여 ZnO를 얻는 단계이다.
- [0027] 상기 제2 단계를 거쳐 회수된 고형물을 건조 및 배소하는 제4 단계에서는 산세과정을 거쳐 회수된 고형물에 함유된 광촉매 기능 물질을 100~600℃에서 배소하여 광촉매 기능을 향상시키는 것을 목적으로 하는 단계이다.
- [0028] 상기 배소된 물질을 광촉매 재료 및 시멘트 혼화제로 활용하기 위해 그 물질을 건식 또는 습식으로 분쇄하여 각종 광촉매 용도로 활용하거나 포틀랜드 시멘트 100중량부에 대해 1~20중량부까지 첨가하여 시멘트 콘크리트의 강도를 향상시키면서 광촉매 기능까지 발휘하는 용도로 활용할 수 있다.
- [0029] 도 2는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 전기로 제강 더스트로부터 무해한 광촉매 재료를 제조하는 방법 및 유해금속을 회수하는 과정을 도시한 공정도이다.
- [0030] 본 발명의 제2 실시예에 따른 전기로 제강 더스트를 이용한 광촉매 제조 방법은 전기로 제강공정 중 전기로 집진기에 포집된 제강 더스트를 수세 및 여과하여 1차 고액상태로 분리하는 제1 단계와, 상기 제1 단계를 거쳐 분리된 고형물을 탈수한 다음으로 건조 및 배소하는 제2 단계와, 상기 제2 단계를 거쳐 취해진 물질을 건식 또는 습식 분쇄하는 제3 단계와, 상기 제1 단계를 통해 분리된 액체를 침전조 내로 운반하여 pH 조절제(NaOH, Na_2CO_3 , CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ 등) 및 침전제(H_2S , NaSH, Na_2S , $(NH_4)_2S$ 등)를 통해 그 분리된 액체에 함유된 중금속 이온을 침전시켜 2차 고액상태로 분리하는 제4 단계와, 상기 제4 단계를 거쳐 분리된 액체는 폐수처리장으로 이송처리하고 고체는 별도로 회수되어 폐기처분하는 제5 단계로 이루어진다.
- [0031] 상기 제강 더스트를 무해화시키는 제1 단계에서 제강 더스트에 함유된 일부 무용 및 유해물질을 용해시켜 제거하는 물은 가정용수 또는 공업용수이고, 이때 pH는 수세에 사용된 물과 제강더스트가 평형을 유지하는 자연 pH이다.
- [0032] 상기 제4 및 제5 단계는 제1 단계에서 분리된 액체에 용해된 유해 중금속 이온을 pH 및 침전제의 종류(알칼리성 침전제 및 황화물계 침전제)를 변화시켜 중금속 만을 선택적으로 침전시켜 제거하는 단계이다.
- [0033] 상기 제1 단계를 거쳐 분리된 고형물을 건조 및 배소하는 제2 단계에서는 수세과정을 거쳐 회수된 고형물을 100~600℃에서 배소하여 광촉매 기능을 향상시키는 것을 목적으로 한다.
- [0034] 상기 제2 단계 및 제3 단계를 거쳐 배소 및 분쇄된 물질은 광촉매 재료 및 시멘트 혼화제로 활용될 수 있고, 광촉매 기능이 향상된 재료를 제3 단계를 통해 건식 또는 습식으로 분쇄하여 각종 광촉매 용도로 활용하거나포틀랜드 시멘트 100중량부에 대하여 1~20중량부까지 첨가하여 시멘트 콘크리트의 강도를 향상시키면서 광촉매 기능까지 발휘하는 시멘트 혼화제로도 기능할 수 있다.
- [0035] 이하 실험예를 통해 본 발명에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 전기로 제강 공정에서 발생하는 더스트는 도 3과 같이 Zn은 광촉매 기능을 갖는 $ZnO(s)$, $ZnFe_2O_4(s)$ 의 형태로 존재하고, Fe 성분은 일부 광촉매 기능을 갖는 $ZnFe_2O_4(s)$ 와 광촉매 기능이 없는 magnetite(Fe_3O_4)로 존재하며, Na 및 K는 가용성 물질인 NaCl과 KCl의 형태로 존재한다. 유해 중금속인 Pb, Cu, Cr은 미량으로 함유되어 있기 때문에 XRD 분석으로 이들 성분이 존재하는 광물상을 확인하기 곤란하였다.
- [0037] 따라서 전기로 제강 더스트를 광촉매로 활용하고 광촉매 기능을 향상시키기 위해서는 유해 중금속인 Pb, Cu, Cr은 반드시 안정화시키거나 제거해야만 할 것이다. 또한 주 구성광물인 $ZnO(s)$, $ZnFe_2O_4(s)$, $Fe_3O_4(s)$ 중에서 ZnO는 광 용해 특성이 문제가 되는지의 여부에 의한 용도에 따라서 제거 대상 유무를 판단해야 하며, $ZnFe_2O_4(s)$ 는 반드시 회수해야 할 것이며, Fe_3O_4 자체는 광촉매 특성이 없기 때문에 이들을 활용하기 위해서는 광촉매 특성이 있는 Fe_2O_3 변화시켜야 할 것으로 보인다.

[0038] (실험예 1)

성분	Al	C	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	K
Wt.%	0.61	7.29	0.94	0.032	4.99	0.14	0.31	28.61	2.91
성분	Mg	Mn	Na	Pb	S	Si	Zn	Hg	
Wt.%	0.44	1.11	2.95	3.77	0.253	2.05	20.5	Tr	

[0039]

[0040]

표 2-전기로 제강 더스트의 화학적 조성비

[0041]

표 2와 같은 화학조성을 갖는 전기로 제강 더스트: 증류수를 1:10의 고액비로 30분 동안 각각 1차, 2차, 3차 수세한 후 여과하여 얻은 물질을 110℃ 1시간 동안 건조한 것을 XRD 분석한 결과를 도 4에 나타내었다.

[0042]

전기로 제강 더스트에 함유된 가용성 물질인 KCl 및 NaCl은 물에 쉽게 용해되기 때문에 이들 광물의 회절상을 보이지 않고, ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₃O₄만이 결정질상으로 존재하는 것으로 나타났다.

	중금속 용출량(mg/L)					
	As	Cr ⁶⁺	Cd	Pb	Cu	Zn
원시료	0.16	<0.1	20.2	1.54	1.02	99.1
1차수세	0.18	<0.1	0.22	0.24	0.21	2.06
2차수세	0.17	<0.1	0.038	0.11	0.21	1.02
3차수세	0.17	<0.1	0.011	0.18	0.14	0.98
규제치	<1.5	1.5	<0.3	<3	<3	-

[0043]

[0044]

표 3- 전기로 제강 더스트 원시료, 1차, 2차, 3차 수세한 시료를 폐기물

[0045]

공정시험법의 중금속용출시험법에 의해 중금속의 용출량을 분석한 결과

[0046]

도 5 및 표 3은 전기로 제강 더스트 원시료, 이들을 1차, 2차, 3차 수세한 시료를 각각 폐기물공정시험법의 중금속용출시험법에 의해 중금속의 용출량을 분석한 결과이다. 표 3에서 알 수 있는 바와 같이 수세처리를 하지 않는 전기로 제강 더스트 원시료는 카드뮴이 환경 규제치를 초과하는 것으로 나타났다. 그러나 1차 수세하게 되면 대부분의 중금속이 규제치 이하로 용출되며 수세회수가 거듭됨에 따라 용출량이 적어지는 경향을 보이면서 무해화됨을 알 수 있다.

[0047]

전기로 제강 더스트: 증류수를 1:10의 고액비로 맞춘 후 슬러리의 pH를 4이하로 HCl로 조절하여 30분 동안 산세한 후 여과하여 얻은 물질을 110℃에서 1시간 동안 건조한 것을 XRD 분석한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0048]

전기로 제강 더스트에 함유된 가용성 물질인 KCl 및 NaCl은 물에 쉽게 용해되기 때문에 이들 광물의 회절상을 보이지 않고, ZnO 또한 용해되어 비교적 산에서 안정한 물질인 ZnFe₂O₄와 결정질 상으로 존재하며 일부 Fe₃O₄가 ZnFe₂O₄와의 회절선과 중첩하여 존재하는 것으로 나타났다.

[0049]

표 4는 산세 처리한 물질을 국내폐기물공정시험법으로 중금속용출량을 측정된 결과를 보인 것으로 대상물질이 산에 안정한 ZnFe₂O₄와 Fe₃O₄로 구성되어 있기 때문에 중금속 용출량이 환경규제치 이하로 됨으로써 산세처리에 의해서도 무해화되었음을 알 수 있다.

	중금속 용출량(mg/L)					
	As	Cr ⁶⁺	Cd	Pb	Cu	Zn
산세시료	0.15	ND	0.003	0.05	0.061	0.56
규제치	<1.5	1.5	<0.3	<3	<3	-

[0050]

[0051]

표 4-산세 처리한 물질을 국내폐기물공정시험법으로 중금속용출량을

[0052]

측정한 결과

[0053]

(실험예 2)

[0054]

실험예 1에서 전기로 제강 더스트: 증류수를 1:10의 고액비로 30분 동안 수세한 후 여과하여 얻은 물질을 110℃ 1시간 동안 건조한 물질 즉, 주로 ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₃O₄의 광물상으로 존재하는 물질을 400℃에서 30분 동안 배소한 후 Visual Spectro photometer로 분석한 결과를 도 6에 나타내었다.

[0055]

자외선 영역인 400nm이하의 파장에서 뿐만 아니라 가시광선영역인 400~800nm에서도 제강 더스트가 흡수율을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 흡수 특성은 ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₂O₃의 세가지 물질이 복합적으로 보이는 흡광 특성으로 보여진다. 일반적으로 ZnO는 자외선 영역에서 파장을 흡수하므로 400nm이하에서 자외선이 흡수되는 것은 ZnO의 영향인 것으로 판단된다. 그리고 가시광선영역에서는 ZnFe₂O₄ 및 Fe₂O₃가 가시광선을 흡수하는 것으로 알려져 있기 때문에 이들 두 물질에 영향인 것으로 보인다. 따라서 이와 같이 수세에 위해 제조된 제강더스트는 자외선 영역에서 뿐만 아니라 가시광선영역에서도 산화반응을 일으킬 수 있는 광촉매 능력을 갖는 것으로 예상된다.

[0056]

(실험예 3)

[0057]

실험예 1에서 전기로 제강 더스트: 증류수를 1:10의 고액비로 맞춘 후 슬러리의 pH를 HCl을 통해 4이하로 조절하여 30분 동안 산세한 후 여과하여 얻은 물질을 110℃에서 1시간 동안 건조한 물질 즉, 주로 ZnFe₂O₄와 소량의 Fe₃O₄광물상으로 존재하는 물질을 400℃에서 30분 동안 배소한 후 원자흡광분석기로 분석한 결과를 도 7에 나타내었다.

[0058]

실험예 2와 유사하게 자외선 영역인 400nm이하의 파장에서 뿐만 아니라 가시광선영역인 400~800nm에서도 제강 더스트가 흡수율을 보이는 것으로 나타났다. ZnO가 산에 용해되어 제거되었기 때문에 이러한 흡수 특성은 ZnFe₂O₄와 Fe₂O₃의 두가지 물질이 복합적으로 보이는 흡광 특성으로 보여진다. 따라서 산세에 위해 제조된 제강 더스트는 일부 자외선 영역에서 뿐만 아니라 가시광선영역에서도 산화반응을 일으킬 수 있는 광촉매 능력을 갖을 것으로 예상된다.

[0059]

(실험예 4)

[0060]

실험예 2와 3에 따라 제조된 수세 및 산세 후 배소 과정을 거쳐 얻은 제강 더스트와 세계적으로 일반적인 광촉매 물질인 Degussa P-25 TiO₂와의 광촉매 성능을 비교하기 위해 Phenol이 약 10ppm 함유된 용액에 285nm의 자외선을 조사하였을 때 조사 시간에 따른 phenol의 상대적인 광촉매 분해량 비교를 도 8에서 나타내고 있다.

[0061]

Degussa P-25 TiO₂의 50~60분까지의 광촉매 성능은 수세 및 산세로 제강더스트 광촉매보다 분해효과가 낮은 것으로 나타났다. 그러나 계속해서 시간이 경과됨에 따라 150분 정도에서는 초기 phenol의 약 23% 까지 광촉매 분해특성을 보였다. 반면에 수세 및 산세하여 제조된 제강더스트 광촉매는 약 25분 정도이내에 광촉매 반응이 빠르게 종료되며 Degussa P-25 TiO₂ 보다 다소 광촉매 기능이 낮기는 하지만 각각 초기 phenol의 약 17% 및 19%

까지 광분해를 시키는 것으로 나타났다.

[0062] (실험예 5)

[0063] 실험예 1에서 전기로 제강 더스트: 증류수를 1:10의 고액비로 맞춘 후 슬러리의 pH를 4이하로 HCl로 조절하여 30분 동안 산세한 후 여과하여 얻은 물질을 110℃에서 1시간 동안 건조한 물질 즉, 주로 ZnFe₂O₄와 소량의 Fe₃O₄ 광물상으로 존재하는 물질을 400℃에서 30분 동안 배소한 것을 보통포틀랜드시멘트와의 혼합비를 변화시켜 제조한 물:시멘트=0.48:1(중량비), 시멘트:모래=1:2.45(중량비)의 비율로 제조한 시멘트 몰탈(5cm X 5cm X 5cm)공시체에서 1일간 습윤 양생 한 후 탈형하여 수중 양생시 재령에 따른 압축강도를 비교한 것을 도 9에서 나타내고 있다.

[0064] 도9에서 볼 수 있듯이 보통포틀랜드 시멘트만으로 제조한 몰탈의 1일 강도는 제강 더스트를 함유한 것보다 다소 높게 나타나 제강 더스트를 넣은 것이 다소 조강성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 제강 더스트에서 일부 용해된 금속 성분이 시멘트의 수화반응을 다소 지연시키기 때문으로 생각된다. 그러나 7일 이후부터는 제강 더스트를 함유한 몰탈의 강도가 첨가량에 비례하여 증가되어 재령 28일 이후에서는 보통 포틀랜드시멘트몰탈 100중량부에 대해 제강더스트를 10중량부 첨가하였을 때 압축강도가 약 175%이상 증가되는 현상을 보였다. 이러한 현상을 보이는 것은 제강더스트의 구성광물이 시멘트 수화물과 친화성이 있는 철성분이고, 또한 제강 더스트의 입자크기가 시멘트 수화물 겔 공극 및 모세관 공극을 메울 정도로 매우 작아 공극을 메워주기 때문에 압축강도가 매우 증가된 것으로 보인다. 따라서 산세 및 배소처리한 제강 더스트를 시멘트 혼화제로 사용하게 되면 제강 더스트의 광촉매 효과에 의한 토목 건축물의 환경개선효과와 내구성 증대 효과, 그리고 포틀랜드 시멘트 사용량의 저감에 따른 여러 가지 부수효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 값비싼 TiO₂를 사용하여 활용할 수 없었던 토건재료로 활용하는 용도에 순환자원인 제강 더스트를 여러 가지 광촉매 용도로 대량으로 활용할 수 있기 때문에 경제적인 효과도 매우 클 것으로 판단된다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 전기로 제강 더스트를 이용한 ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₂O₃계 광촉매 제조방법을 도시한 공정도.

[0066] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 전기로 제강 더스트를 이용한 ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₂O₃계 광촉매 제조방법을 도시한 공정도.

[0067] 도 3은 본 발명의 원료 물질인 전기로 제강 더스트의 X선 회절도.

[0068] 도 4는 본 발명에 사용된 전기로 제강 더스트를 수세→여과→탈수→건조→배소하였을 때 생성된 광촉매의 X선 회절도.

[0069] 도 5는 본 발명에 사용된 전기로 제강 더스트를 산세→여과→탈수→건조→배소하였을 때 생성된 광촉매의 X선 회절도.

[0070] 도 6은 본 발명에 사용된 전기로 제강 더스트를 단지 물에 의해서만 수세한 후 여과 → 탈수한 물질을 건조 및 배소하여 제조한 광촉매의 흡수 스펙트럼도.

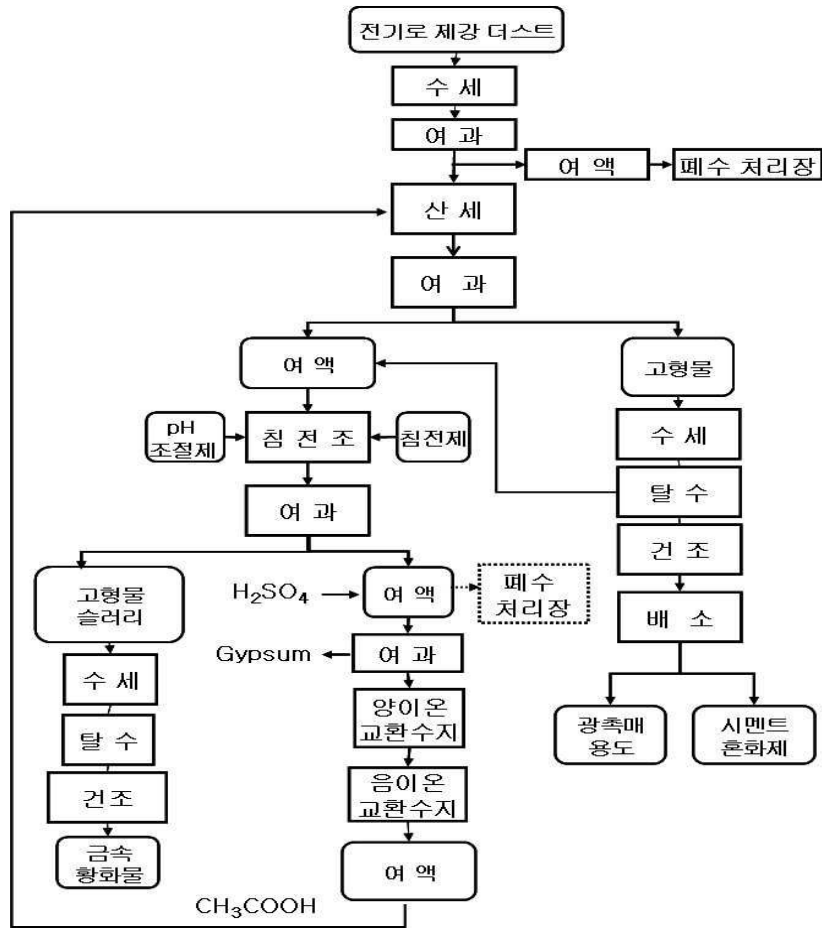
[0071] 도 7은 본 발명에 사용된 전기로 제강 더스트를 산세→여과→탈수→건조→배소하여 제조한 광촉매의 흡수 스펙트럼도.

[0072] 도 8은 본 발명에 사용된 전기로 제강 더스트를 수세 및 산세→여과→탈수→건조→배소하여 제조한 광촉매의 Phenol 분해량을 나타낸 그래프도.

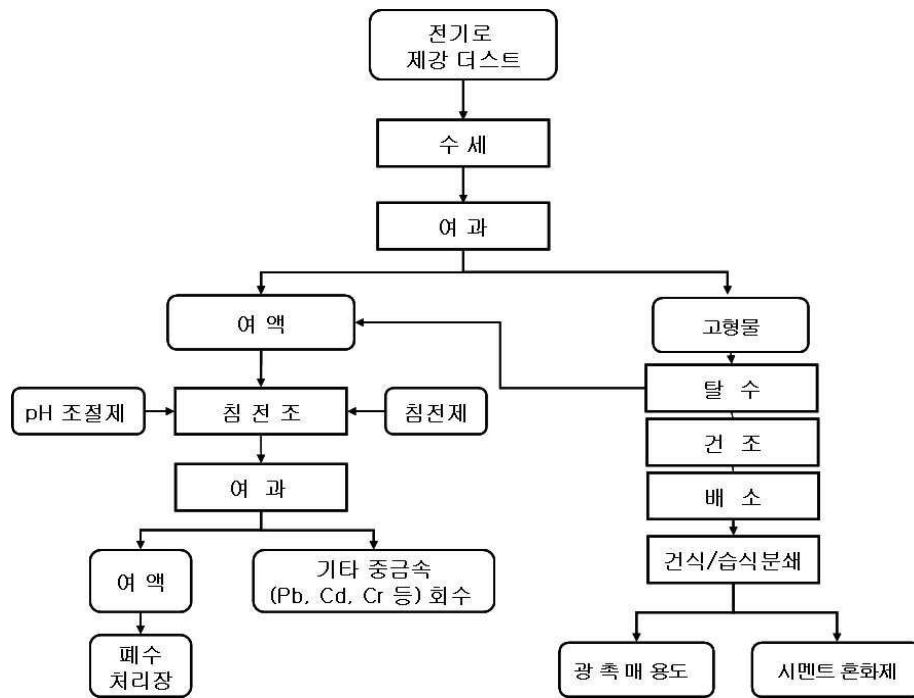
[0073] 도 9는 본 발명에 사용된 전기로 제강 더스트를 수세 및 산세→여과→탈수→건조→배소→분쇄하여 제조한 광촉매를 시멘트 혼화제로 사용하였을 때 재령 및 혼합량에 따른 몰탈 압축강도를 나타낸 그래프도.

도면

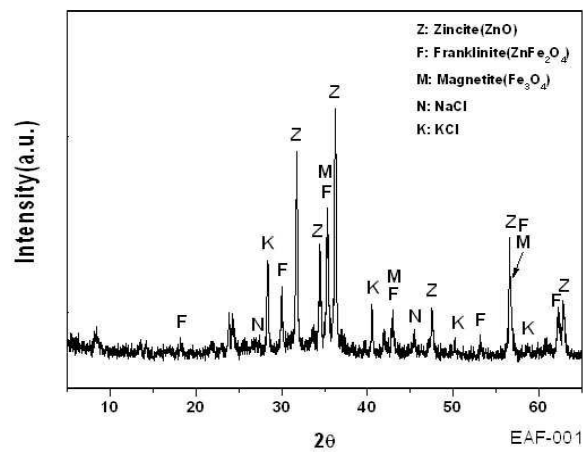
도면1



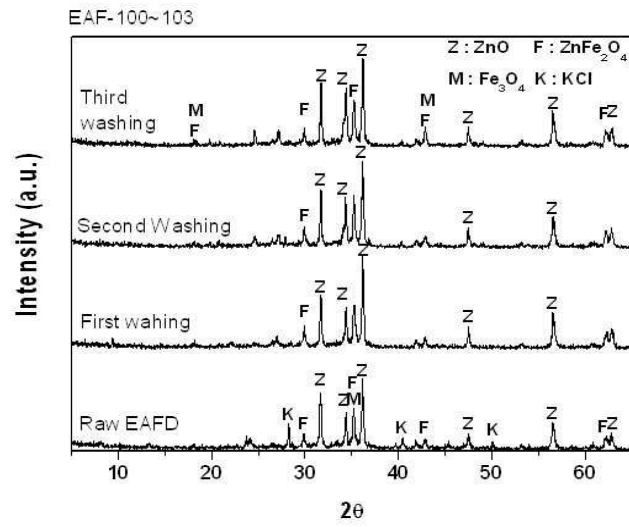
도면2



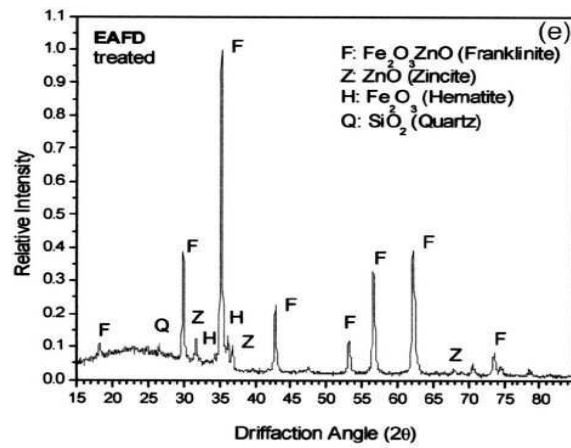
도면3



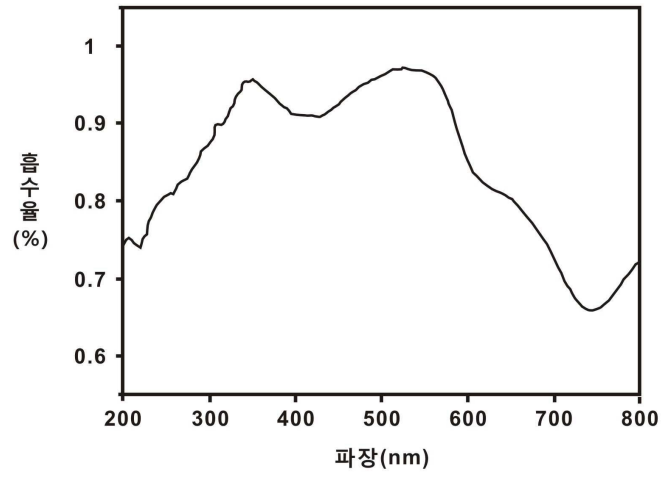
도면4



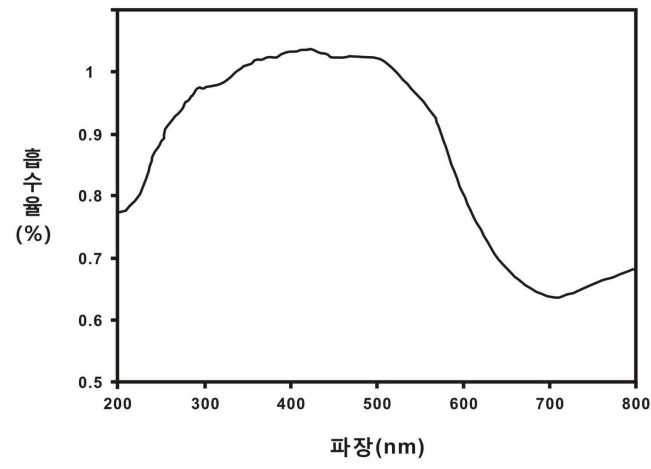
도면5



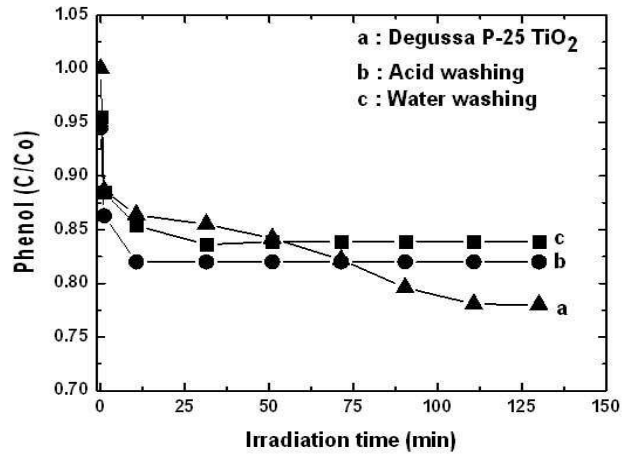
도면6



도면7



도면8



도면9

