



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0100909
(43) 공개일자 2021년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 5/10 (2006.01) C21C 7/072 (2006.01)
C22B 5/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 5/10 (2013.01)
C21C 7/072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0014863
(22) 출원일자 2020년02월07일
심사청구일자 2020년02월07일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
민동준
서울특별시 강남구 학동로 432, 101동 1404호 (삼성동, 삼성동롯데아파트)
신상균
서울특별시 서대문구 신촌로3길 37, 101호 (창천동)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스, 특허법인(유한)아이시스

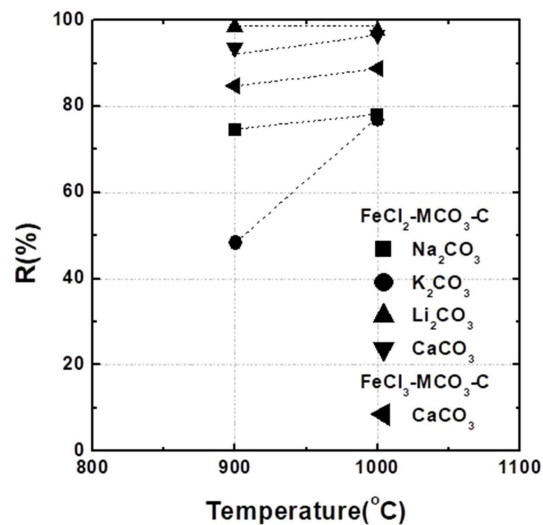
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 탄산염과 탄재를 이용한 철의 회수방법

(57) 요약

본 발명은 탄산염과 탄재를 이용하여 염화철로부터 금속 철을 회수하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 탄산염과 탄재를 이용한 철의 회수방법은 종래의 염화철의 배소를 위한 산화 과정 및 산화철의 환원 과정을 단일 공정으로 단순화할 수 있으며, 이에 따라 에너지 손실 줄이고, 분진 등에 의한 환경문제를 해결할 수 있으며, 경제성을 확보할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
C22B 5/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415162014
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발(R&D)
연구과제명	55-60% TiO ₂ 함량의 저원가 일메나이트광을 활용한 티클4 연속제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(재)포항산업과학연구원
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 반응로에 염화철, 탄산염 및 탄재를 투입하는 단계;
 (b) 환원성 가스 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 상기 반응로를 800 내지 1,100℃로 가열하는 단계; 및
 (c) 상기 반응로에서 반응물을 냉각하고, 환원된 철을 회수하는 단계;를 포함하는, 철의 회수방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 염화철은 염화제1철(FeCl_2), 염화제2철(FeCl_3), 제1철4수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 염화제2철6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 철의 회수방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄산염은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 철의 회수방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄재는 흑연, 석탄 및 무연탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 철의 회수방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

염화철이 염화제1철(FeCl_2)인 경우, 염화철 : 탄산염 : 탄재 내 탄소의 몰비는 1.0 : 0.5 내지 2.5 : 0.5 내지 2.5이고,

염화철이 염화제2철(FeCl_3)인 경우, 염화철 : 탄산염 : 탄재 내 탄소의 몰비는 1.0 : 1.0 내지 3.0 : 1.0 내지 3.0인 것을 특징으로 하는, 철의 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄산염과 탄재를 이용하여 염화철로부터 금속 철을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 니켈 또는 타이타늄 제련 공정 중 발생하는 염화철은 부산물로써 고순도의 금속 철(Fe) 제조에 주요한 원료로 이용되고 있다. 기존의 염화철을 이용하여 환원된 금속 철을 회수하는 방법은 우선 고온에서 염화철을 배소하여 산화철(Fe_2O_3)로 산화시키는 공정을 거친다. 이후, 산화철은 조립화 공정을 거친 뒤에 1500℃ 이상의 고온에서 환원되어 금속 철로 수득된다.

[0003] 그러나 이와 같은 방법으로 금속 철을 회수하는 경우 염화철의 배소 공정, 산화철의 조립 공정 및 환원 공정 등 최소한 3개의 공정이 필요하게 되어 이로 인한 높은 에너지 손실이 발생하게 되고, 분진 발생 등 환경적 부담이 크며 경제성 또한 크지 않다. 이에, 낮은 온도에서 환경 부담이 적으면서도 경제성이 우수한 효율적인 기술 개

발 및 공정이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본 발명의 하나의 목적은, 낮은 온도에서 단일 공정을 통하여 염화철로부터 직접 금속 철을 회수할 수 있는 철의 회수방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 반응로에 염화철, 탄산염 및 탄재를 투입하는 단계; (b) 환원성 가스 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 상기 반응로를 800 내지 1,100℃로 가열하는 단계; 및 (c) 상기 반응로에서 반응물을 냉각하고, 환원된 철을 회수하는 단계;를 포함하는, 철의 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

[0006] 본 발명의 탄산염과 탄재를 이용한 철의 회수방법은 종래의 염화철의 배소를 위한 산화 과정 및 산화철의 환원 과정을 단일 공정으로 단순화할 수 있으며, 이에 따라 에너지 손실 줄이고, 분진 등에 의한 환경문제를 해결할 수 있으며, 경제성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서 사용한 반응로(furnace)의 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 탄산염의 종류에 따른 염화철의 환원율을 나타낸 그래프이다.

도 3은 탄재의 종류에 따른 염화철의 환원율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이하 설명하는 기술은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0009] 본 발명은 하나의 양태로, (a) 반응로에 염화철, 탄산염 및 탄재를 투입하는 단계; (b) 환원성 가스 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 상기 반응로를 800 내지 1,100℃로 가열하는 단계; 및 (c) 상기 반응로에서 반응물을 냉각하고, 환원된 철을 회수하는 단계;를 포함하는, 철의 회수방법을 제공한다.

[0010] 구체적인 일 실시예로, 상기 염화철은 염화제1철(FeCl_2), 염화제2철(FeCl_3), 제1철4수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 염화제2철6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 염화철이 분말 형태로 혼합될 경우에는 염화철 분말 혼합체로 지칭할 수 있다.

[0011] 본 발명에 있어서, 탄산염은 이산화탄소와 금속산화물 또는 수산화물로 구성되는 화합물로, 탄산(H_2CO_3)의 수소가 금속으로 치환된 염을 의미한다.

[0012] 구체적인 일 실시예로, 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 탄산염은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0013] 본 발명에 있어서, 탄재는 탄소를 주성분으로 하는 미세 분말을 의미한다.

[0014] 구체적인 일 실시예로, 이에 제한되는 것은 아니나 흑연, 석탄 및 무연탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

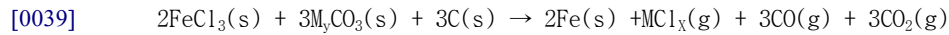
[0015] 구체적인 일 실시예로, 상기 (b) 단계에서 가열은 800 내지 1,100℃로 실시하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 900 내지 1,000℃로 실시한다. 가열 온도가 800℃ 미만인 경우에는 탄재에 의한 직접 환원 반응이 원활히 진행되지 않는 현상이 발생하여 철의 회수율이 저하되며, 1,100℃ 이상의 온도에서는 반응의 경제성이 감소한다.

- [0016] 구체적 일 실시예로, 본 발명에 따른 철의 회수방법은 반응이 적정하게 일어나기 위하여, 염화철이 염화제1철(FeCl_2)인 경우, 염화철 : 탄산염 : 탄재 내 탄소의 몰비는 1.0 : 0.5 내지 2.5 : 0.5 내지 2.5이고, 염화철이 염화제2철(FeCl_3)인 경우, 염화철 : 탄산염 : 탄재 내 탄소의 몰비는 1.0 : 1.0 내지 3.0 : 1.0 내지 3.0이다.
- [0017]
- [0018] 본 발명에 따른 철 회수방법은 고순도 철을 경제적으로 제조할 수 있는 염화철의 환원기술로서, 탄재와 탄산염을 이용하여 간단한 공정으로 고순도 철을 제조할 수 있다.
- [0020] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0022] **실시예 1: 염화철로부터 금속 철의 회수**
- [0023] 염화철로는 염화제1철(FeCl_2)과 염화제2철(FeCl_3)을 사용하였고, 탄산염으로는 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산칼슘(CaCO_3)을 사용하였으며, 탄재로는 흑연(Graphite), 석탄(Coal), 무연탄(Anthracite)을 사용하였다.
- [0024] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시예에서는 산화 알루미늄(Al_2O_3) 재질의 도가니(crucible)를 구비한 반응로를 이용하였으나, 상기 도가니는 규산염(silicate) 도가니와 같은 염화철 및 탄산염과 반응하지 않는 다른 재질의 도가니 등을 사용하여도 무방하다.
- [0025] 상기 반응로 내의 산화 알루미늄 도가니에 염화철, 탄산염 및 탄재를 투입하여 혼합하였다. 반응로로 주입되는 가스로는 아르곤을 사용하였다. 본 실시예에서는 아르곤 가스를 사용하였으나, 이 외에도 비활성 기체인 질소, 헬륨 등을 사용하여도 무방하며, 환원성 가스인 CO 가스를 사용하여도 된다.
- [0026] 염화철로 염화제1철(FeCl_2)을 사용한 경우 염화철 : 탄산염 : 탄재 내 탄소의 몰비가 1.0 : 0.5 내지 2.5 : 0.5 내지 2.5 되도록 혼합하였다. 염화철로 염화제2철(FeCl_3)을 사용한 경우 염화철 : 탄산염 : 탄재 내 탄소의 몰비가 1.0 : 1.0 내지 3.0 : 1.0 내지 3.0 되도록 혼합하였다.
- [0027] 다음으로 부두아 반응(Boudouard reaction)을 활성화하기 위하여 800℃ 이상의 온도가 되도록 가열하였다. 본 실시예에서는 900 내지 1,000℃ 범위로 가열하여 실시하였다. 본 실시예에서는 가열을 1 시간으로 고정하여 실시하였으나, 약 15 분 정도의 가열시간 만으로도 철을 회수할 수 있다.
- [0028] 반응 단계에서 상기 반응은 염화제1철인 경우 하기 반응식 1이 이루어진다. 염화제1철은 탄산염에 의해 산화된 후, 탄소에 의한 환원 반응에 따라 고체 철(Fe)로 환원 회수되며 부생 가스로 CO 가스 및 CO_2 가스를 발생한다.
- [0029] [반응식 1]
- [0030]
$$\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{M}_y\text{CO}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{MCl}_x(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
- [0031] 상기에서 M은 Na, K, Li 및 Ca 중 어느 하나이며, x 및 y는 1 또는 2이다.
- [0032] 상기 반응식 1의 반응을 세부적으로 살펴보면 우선 염화철과 탄산염이 하기 반응식 2와 같이 반응을 하여 산화철(FeO)을 생성한다.
- [0033] [반응식 2]
- [0034]
$$\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{M}_y\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{FeO}(\text{s}) + \text{MCl}_x(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
- [0035] 상기에서 M은 Na, K, Li 및 Ca 중 어느 하나이며, x 및 y는 1 또는 2이다.
- [0036] 생성된 산화철은 탄재에 함유된 탄소와 반응하여 철(Fe)로 회수되며 반응식은 일반적인 산화철의 환원 반응과 같다. 산화철의 생성 반응은 매우 빠르게 진행되므로, 본 실시예에서는 환원제인 탄재를 가열 전에 혼합하였으

나, 반응 단계에서 상기 반응이 진행된 후 환원제를 첨가하여도 철을 회수할 수 있다.

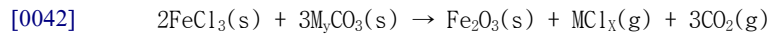
[0037] 염화철이 염화제1철인 경우에는 상기 반응식 1 및 반응식 2에 각각 대응되는 하기 반응식 3 및 반응식 4와 같이 반응이 이루어진다.

[0038] [반응식 3]



[0040] 상기에서 M은 Na, K, Li 및 Ca 중 어느 하나이며, x 및 y는 1 또는 2이다.

[0041] [반응식 4]



[0043] 상기에서 M은 Na, K, Li 및 Ca 중 어느 하나이며, x 및 y는 1 또는 2이다.

[0045] **실시예 2: 탄산염의 종류에 따른 염화철의 환원율**

[0046] 본 실시예 2에서는 탄산염의 종류에 따른 염화철의 환원율을 측정하였다. 상기 실시예 1에 개시한 방법에 따라 철의 회수 공정을 실시한 후, 환원율을 측정하였다. 반응 후 냉각 시에는 도가니 내에 FeO, Fe, MCl_x , C 등이 잔류하게 된다. 증류수를 이용하여 MCl_x 를 제거하면 도가니 내에는 FeO, Fe, C가 남게 된다. MCl_x 가 제거된 시료의 중량을 측정하고 시료 내 탄소 함량을 C/S 분석기로 측정하여 탄소의 무게를 제외하면 FeO 및 Fe의 중량을 얻을 수 있다. 여기에 다시 시료 내 산소함량을 N/O 분석기를 이용하여 측정하여 환원율을 계산하였다.

[0047] 시험에 사용한 염화철, 탄산염 및 탄재의 종류와 양을 하기 표 1에 나타내었다.

[0048]

표 1

[0049]

구분	염화철	탄재	탄산염			
	FeCl_2	Graphite	Na_2CO_3	K_2CO_3	Li_2CO_3	CaCO_3
시험예 1	2	0.1207	1.0662	-	-	-
시험예 2	2	0.1207	-	1.39	-	-
시험예 3	2	0.1207	-	-	0.7433	-
시험예 4	2	0.1207	-	-	-	1.007
구분	염화철	탄재	탄산염			
	FeCl_3	Graphite	Na_2CO_3	K_2CO_3	Li_2CO_3	CaCO_3
시험예 5	2	0.1332	-	-	-	1.1108

[0050] (단위 : g)

[0051] 상기 표 1에서 염화철 : 탄재 내 탄소 : 탄산염의 몰비는 FeCl_2 의 경우 1 : 1 : 1, FeCl_3 의 경우 1 : 1.5 : 1.5이다.

[0052] 탄산염의 종류에 따른 염화철의 환원율을 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이 900℃에서는 탄산염으로 탄산칼륨(K_2CO_3)을 사용한 경우를 제외하고는 모두 75% 이상의 우수한 환원율을 나타내었다. 1,000℃로 가열한 경우에는 탄산칼륨(K_2CO_3)을 포함한 모든 탄산염에서 약 78% 이상의 우수한 환원율을 나타내었다. 특히, 염화제1철과 탄산염으로 탄산리튬 또는 탄산칼슘을 사용하는 경우에는 900 내지 1,000℃의 온도 범위에서도 93% 이상의 높은 환원율을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0053] 본 실험을 통하여, 본 발명에 따른 철의 회수 방법은 단일 공정을 통하여 비교적 낮은 온도에서도 높은 환원율로 염화철로부터 직접 철을 회수할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 탄산염으로 알칼리 금속류의 탄산염과 알칼리 토금속류의 탄산염 모두 사용할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0055] 실시예 3: 탄재의 종류에 따른 염화철의 환원율

[0056] 본 실시예 2에서는 탄재의 종류에 따른 염화철의 환원율을 측정하였다. 상기 실시예 1에 개시한 방법에 따라 철의 회수 공정을 실시한 후, 실시예 2의 방법을 이용하여 환원율을 측정하였다.

[0057] 시험에 사용한 염화철, 탄산염 및 탄재의 종류와 양을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	염화철	탄산염	탄재		
	FeCl ₂	CaCO ₃	Graphite	Anthracite	Coal
시험예 6	2	0.1007	0.1207	-	-
구분	염화철	탄산염	탄재		
	FeCl ₃	CaCO ₃	Graphite	Anthracite	Coal
시험예 7	2	0.1108	0.1332	-	-
시험예 8	2	0.1108	-	0.1665	-
시험예 9	2	0.1108	-	-	0.2378

[0059] (단위 : g)

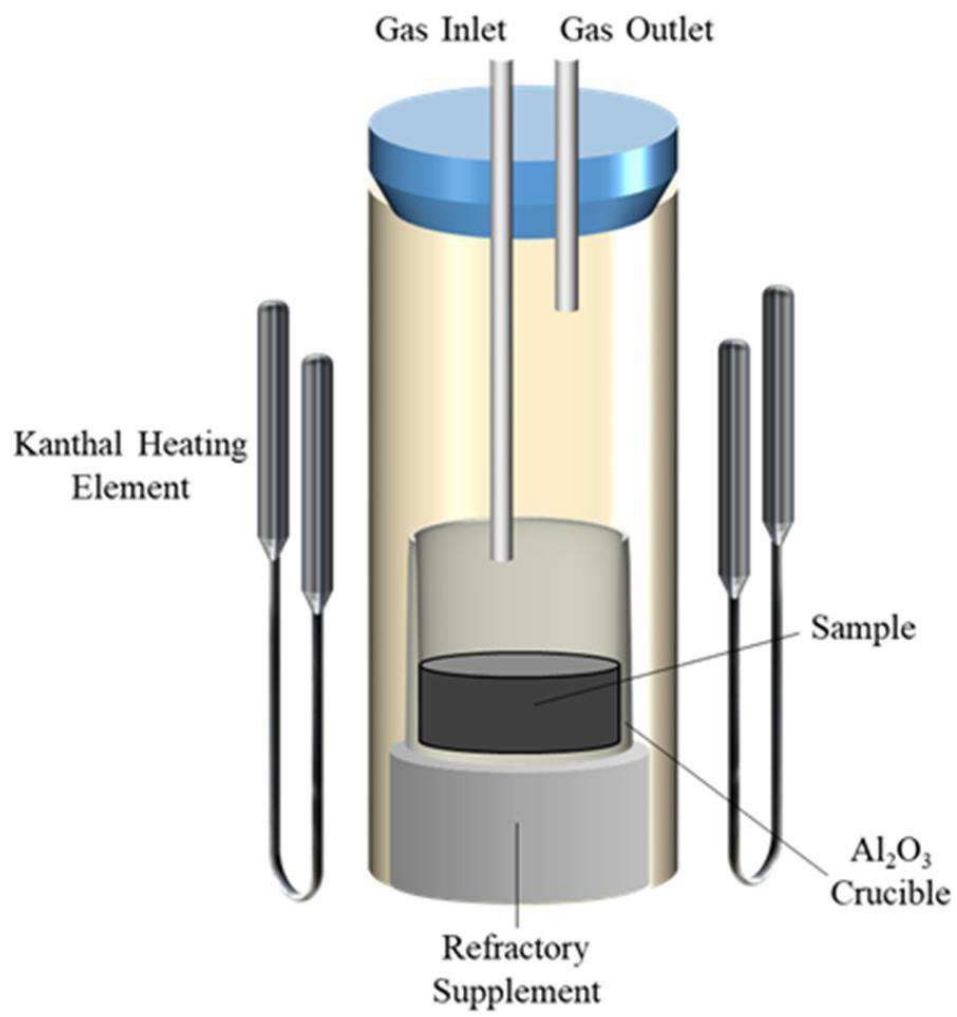
[0060] 상기 표 1에서 염화철 : 탄재 내 탄소 : 탄산염의 몰비는 FeCl₂의 경우 1 : 1 : 1, FeCl₃의 경우 1 : 1.5 : 1.5이다. 무연탄(Anthracite) 및 석탄(Coal)의 경우 탄재 내 탄소량이 각각 80%, 56%이기 때문에 탄소량 기준으로 계산하여 배합하였다.

[0061] 탄재의 종류에 따른 염화철의 환원율을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 도 3에 나타난 바와 같이 시험예 6 내지 9는 모두 우수한 환원율을 나타내는 것으로 확인되었으며, 특히, 1,000℃에서는 모든 탄재가 약 87% 이상의 환원율을 나타내었다. 높은 환원율을 달성하기 위해서는 회분 성분이 탄재를 사용하는 것이 가장 바람직하나, 상기 탄재 이외의 탄소를 포함하는 물질을 사용하여도 염화철로부터 직접 금속철을 환원할 수 있음을 확인할 수 있다.

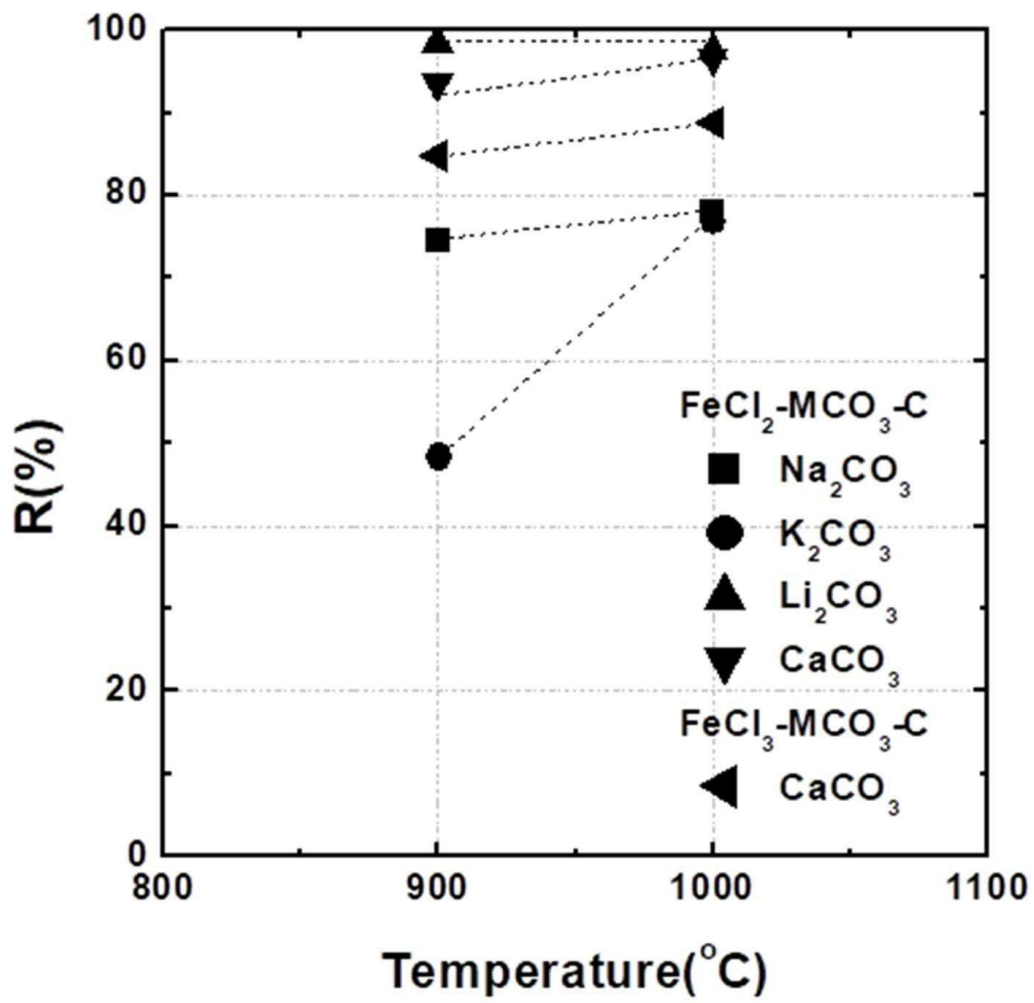
[0063] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

