

초임계 및 아임계 프로판(C_3H_8)을 이용한 grinding swarf으로부터 fiber stainless steel의 회수

양준열, 김용호, 이창하¹, 이운우, 임종성*
한국과학기술연구원 초임계유체연구실, 연세대학교 화학공학과¹
(limjs@kist.re.kr*)

The fiber stainless steel recycle from grinding swarf by propane at super- and subcritical conditions.

Jun Youl Yang, Yong Ho Kim, Chang Ha Lee¹, Youn Woo Lee, Jong Sung Lim*
Supercritical Fluid Research Lab., KIST
Dept. of Chem. Eng., Yonsei University¹
(limjs@kist.re.kr*)

서론

철강제조공정은 분진, H_2S , 폐수, 슬래그, 슬러지 등 많은 부산물을 발생시키는 공정으로 이에 대한 처리공정이나 재활용공정 설비가 요구되며 지속적인 연구가 진행되고 있다. 철강제조는 제선, 제강, 연주, 압연공정순으로 진행된다. 특히 철강제조의 마지막 공정인 압연공정은 회전하는 여러 개의 롤(roll)사이로 슬래프(slab), 블룸(bloom), 빌릿(billet)등을 통과 시키며 철강을 연삭하는 과정으로 이러한 과정에서 연마유와 혼합된 많은 양의 금속편류가 발생하게 되는데 이러한 부산물을 swarf라 말한다. swarf에는 연마유가 10%이상 함유되어 있어서 지정폐기물로 분류되고 있다. 따라서 swarf의 처리 및 재활용에 대한 연구의 필요성이 강조되고 있다. Swarf는 평균 $150\mu m$ 크기의 섬유상입자형태를 갖고 있으며 이러한 섬유상입자의 특징 때문에 금속필터, 음향제어, 전도성필터등 다양한 고부가가치 제품생산 소재로 사용될 수 있다. Swarf에서 오일을 제거하는 방법으로는 진공가열법과 유기용매를 사용하는 Soxhlet추출법이 있고, 그밖에 비이온 수용성세제로 오일을 제거하는 방법[1]과 swarf를 컨베이어 벨트로 이동시키며 진공펌프를 이용하여 오일을 제거시키는 방법[2]이었다. 최근에는 임계압력, 임계온도 이상에서 존재하는 초임계 유체의 기체에 가까운 확산도와 비극성 유기물질에 용해력을 이용하여 오일을 제거하는 방법에 대해서도 연구가 이루어지고 있다[3,4]. 본 연구에서는 swarf의 오일을 제거하는 방법으로 초임계 및 아임계 상태의 프로판을 용매로 압력범위 5 ~ 20MPa와 온도범위 80 ~ 110°C 구간에서 실험을 수행하였고, 오일이 제거된 swarf의 입자형태를 SEM을 이용하여 관찰하였다.

실험

가. 실험재료

본 연구에 사용된 swarf는 (주)포항제철에서 철강제조공정시 부산물로 생산된 briquette swarf를 사용하였다. swarf에 함유된 오일 함량은 불균일하게 함유되어 있지만 평균적으로 10wt%~12wt%정도 함유되어 있다. 표 1은 swarf의 성분을 분석한 내용이다. 실험에서

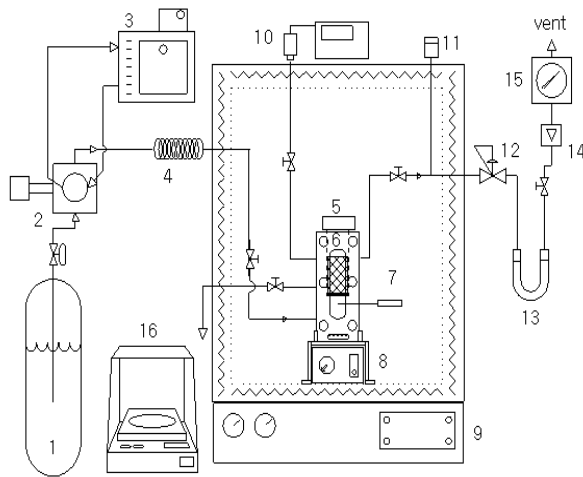
는 swarf를 13.4g씩 준비하였고, 용매는 프로판으로 MG Industry(USA)사의 순도 99.5%의 것을 사용하였다.

표 1. The composition of swarf

composition	Cr	Ni	Mo	Cu	T-Fe
content(wt%)	12.4	4.4	0.09	0.11	51.7

나. 실험방법

본 실험을 위한 장치는 그림 1에 나타내었다. (주)포항제철에서 배출되는 briquette swarf를 13.4g씩 정량하여 시편으로 사용하였다. 시편을 basket(그림 1의 (6))에 넣고 이것을 탈지장치[5]속에 넣어 입구를 완전히 밀봉시킨다. 장치의 온도가 원하는 온도로 유지되면 고압펌프를 이용하여 액상 프로판을 탈지 장치 안으로 유입시킨다. back-pressure regulator에 의해 압력이 유지되면서



(1) C₃H₈ cylinder, (2) high pressure pump, (3) cooling circulator, (4) pre-heater, (5) extraction vessel, (6) metal basket, (7) thermocouple, (8) magnetic stirrer, (9) air bath, (10) pressure transducer, (11) rupture, (12) back-pressure regulator, (13) separator, (14) rotameter, (15) dry gas meter

그림 1. A schematic diagram of the experimental apparatus

연속적으로 초임계 및 아임계 프로판이 swarf속의 오일을 용해시킨뒤 back pressure regulator를 지나 separator로 나오면서 오일과 기체 프로판으로 분리된다. separator에 모인 오일의 질량을 시간대별로 측정하면서 swarf속의 오일 제거량을 측정하였다. 본 실험에서의 액상 프로판의 유량은 1ℓ/min 유지시켰으며 온도는 80℃, 90℃, 100℃, 110℃로 변화시켰고 압력은 5MPa, 10MPa, 20MPa로 변화시켜가면서 실험을 수행하였다. 프로판의 임계온도는 96.83℃이고 임계압력은 42.57MPa이다. 오일이 완전히 제거된 스와프의 입자 형태를 관찰하기 위해서 SEM을 이용하여 분석하였다.

실험결과

가. 초임계 및 아임계 프로판을 이용한 오일제거.

초임계유체를 이용한 비극성유기물질 제거 기술은 이미 여러분야에서 응용되었고 이에 대한 효과도 확인되었다[3-5]. 본 연구에서는 swarf속의 오일을 제거시키기 위한 용매로 사용하였다. 본 실험에서는 배출되는 프로판을 재사용하지는 않았지만 액화시켜서 다시 재사용이 가능하기 때문에 배출가스가 없는 청정기술로 볼수있다. 프로판을 용매로 사용하는 경우 이산화탄소보다 비극성 성질이 강한 물질을 훨씬 효과적으로 용해시킬수 있다. 실험은 온도는 80℃, 90℃, 100℃, 110℃와 압력은 5MPa, 10MPa, 20MPa의 조건에서 수행하였다. 프로판의 경우 임계온도는 96.83℃이고 임계압력은 42.57MPa이기 때문에 실험조건에서 80℃, 90℃에서는 프로판이 액상으로 존재하며 100℃, 110℃에서는 초임계상으로 존재하게 된다. 각각의 조건에서 얻은 결과는 그림 2, 그림 3, 그림 4, 그림 5에 나타내었다. 그림 2의 경우 80℃, 5, 10, 20MPa에서 액상 프로판으로 swarf의 오일을 제거

한 실험의 결과를 나타낸 그래프이다. 5MPa의 경우 13.4g 스와프속의 오일을 전부 제거 시키는데 소요된 프로판의 양은 960g이고, 압력을 증가시켜 20MPa이 되면 720g의 프로판이 소요된다. 그림 3는 온도를 90°C로 증가시켜 압력변화를 동일하게 주었을 때의 결과를 나타낸 그래프이다. 90°C, 5MPa일때는 스와프속의 오일을 제거시키는데 720g의 프로판이 소요되지만 압력을 증가시켜 20MPa의 조건이 되면 600g의 프로판으로도 오일을 제거시킬 수 있었다. 그림 4는 초임계조건인 100°C에서 압력을 5, 10, 20MPa로 변화시키며 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. 100°C, 5MPa의 경우 13.4g 스와프속의 오일을 전부 제거시키는데 600g의 프로판이 소요되었지만 압력을 10MPa로 증가시켰을때는 480g의 프로판이 소요되었다. 마지막으로 그림 5의 경우에 110°C, 압력 5MPa의 조건에서는 스와프속의 오일을 전부 제거시키는데 600g의 프로판이 소요되었지만 10MPa로 압력을 증가시킨 조건에서는 480g으로 오일을 전부 제거 시킬수 있었다.

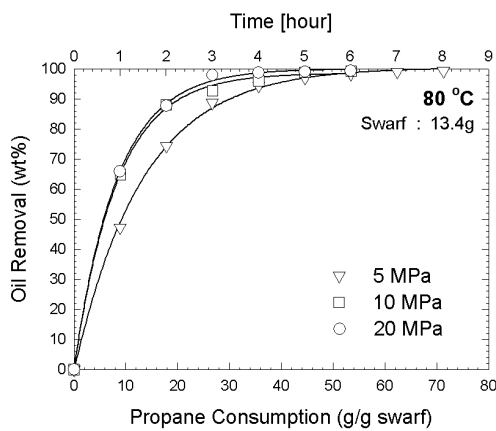


그림 2. Oil removal in swarf vs. C₃H₈ consumption as a function of pressure at 80°C.

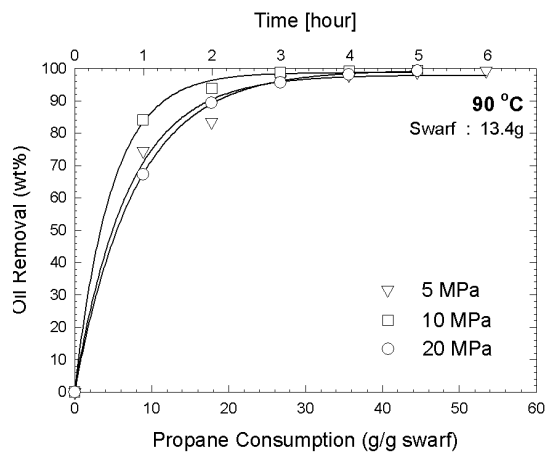


그림 3. Oil removal in swarf vs. C₃H₈ consumption as a function of pressure at 90°C.

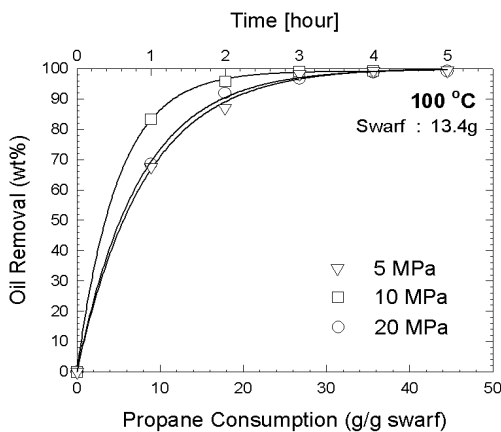


그림 4. Oil removal in swarf vs. C₃H₈ consumption as a function of pressure at 100°C.

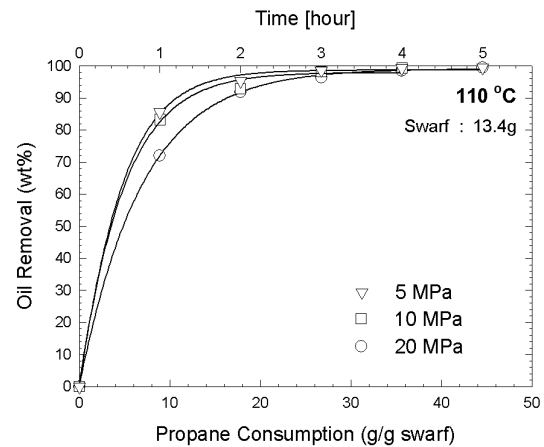


그림 5. Oil removal in swarf vs. C₃H₈ consumption as a function of pressure at 110°C.

나. SEM을 이용한 실험 전 후의 swarf의 입자 형상 비교.

swarf가 고부가가치 금속소재로 재활용될 수 있는 가장 큰 이유는 섬유상입자형태를

갖고 있기 때문이다. 섬유상 입자 형태로 금속 섬유를 제조하려면 방법이 어렵고 복잡할 뿐 아니라 가격 또한 동일 금속소재의 10배이상된다. 그러므로 swarf내의 섬유상입자형태를 변형시키지 않으며 오일을 제거시키는것이 가장 중요하다. 본 연구에서는 실험 전의 swarf와 초임계 및 아임계 프로판을 이용한 실험 후의 swarf에 대한 입자형태를 비교하였다. 그림 6은 실험 전의 swarf의 입자사진으로 fiber에 많은 오일이 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 그림 7, 그림 8의 초임계 및 아임계 프로판에 의한 실험후의 입자사진을 보게되면 swarf 입자에 아무런 변화없이 오일 및 잔존용매가 제거 되었음을 확인 할 수 있다.



그림 6. a fiber-structure of swarf.

그림 7. supercritical propane extraction. (100°C, 20MPa)

그림 8. subcritical propane extraction.(90°C 20MPa)

결론

초임계 및 아임계 프로판을 이용한 swarf내의 오일을 제거 하기 위하여 유량을 1ℓ/min로 하여 스와프 13.4g을 온도 80°C, 90°C, 100°C, 110°C에서 압력을 5MPa, 10MPa, 20MPa로 변화시키며 실험을 수행하였다. 프로판의 높은 용해력으로 빠른 시간안에 swarf내의 오일을 제거시킬 수 있었다. 압력과 온도의 증가에 따라 프로판의 소비량을 낮출 수 있었는데 100°C, 20MPa의 경우에 480g의 프로판으로 오일을 전부 제거시킬 수 있었다. 그리고 실험후의 swarf의 SEM을 통한 관찰을 통해서 입자형태 또한 변하지 않았다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 swarf의 재활용에 있어서 초임계 및 아임계 프로판을 이용한 기술은 매우 효과적이며 우수하다고 평가할 수 있다.

참고문헌

1. Carman, L., "Method of Cleaning Swarf", U.S. Patent No. 4,097,306(1978).
2. Frese, E., Dusseldorf, "Separating and Cleaning Apparatus for Cooling Lubricant", U.S. Patent No. 4,440,642(1984).
3. Fu, H., Matthews, M. A. and Warner, L. S., "Recycling steel from grinding swarf", *Waste Management*, 18, 321-329(1998).
4. Fu, H., Matthews, M. A., "Comparison between supercritical carbon dioxide extraction and aqueous surfactant washing of an oily machining waste", *J Haz Mat*, B67, 197-213(1999).
5. Kim, Y. H., Lim, J. S., Lee Y. W., Park, J. K., " Debinding Process Using Supercritical Fluids in Metal Powder Injection Molding". *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 10(1), 6-14(2003).