

## 製鋼轉爐 더스트와 슬래그를 利用한 루페製鍊에 關한 研究

黃龍吉 · 李相和 · 金宰逸 · 金連洙

東亞大學校 金屬工學科

### The Study of Luppe Smelting with Converting Dust and Slag

Hwang Young-Gil, Lee Sang-Hwa, Kim Jae-II and Kim Youn-Soo

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University

#### 요 약

LD 제강 더스트를 제철원료로 LD 전로 제강 슬래그를 용제로 하고 페타이어에 의해 제조한 건류탄을 환원제로 사용하여 반사로에서 환원 실험하여 배합비, 온도 및 반응시간 변화에 따른 환원율 및 철 회수율의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 1) 1300°C에서 1시간 동안 환원실험한 결과 탈아연율(removal rate of zinc)이 97%이상이며 잔사중의 Zn은 0.1~0.2%이었다. 2) 펠릿중에 LD 슬래그 15~20%, 페타이어 건류탄 4.1~6.7% 함유된 시료를 대기압, 1350°C에서 3시간동안 환원실험한 결과 선철의 회수율은 89.3~92%이 었다. 3) 환원제런시에 집진장치에서 회수한 더스트는 Zn 60%의 조산화아연이었다 4) 회수한 선철의 성분은 Fe 96%, C 1.6%, P 0.08%, S 0.05%이었다. 5) 환원시에 생성한 슬래그의 조성은  $Ca_2Al_2SiO_7$ , 8CaO 5SiO<sub>2</sub> 및  $Na_2Ca_2(PO_4)_2$  가 확인되었다.

#### ABSTRACT

We smelted the pellets made by mixing the distilled carbon from waste fires, LD converter dust and slag with reduction process in the reverberatory furnace. The obtained results are as follows 1) The removal rate of zinc appears above 97% after reducing the pellets at 1300°C for 1hr and the zinc content in the residuc are 0.1~0.2%. 2) Under the mixing condition of 500 g LD dust, 150~200 g LD slag and 30~50 g distilled carbon of waste fires the removal ratio of zinc shows above 95%, while the 50~60% Fe remains in the residuc. 3) After smelting at 1350°C for 3hrs, the recovery ratio of pig iron reduced from the pellets containing 15~20% LD slag and 4.1~7.2% distilled carbon of waste fires appears in the range of 89.3~92%. 4) The chemical composition of the recovered pig iron is 1.7%C, 0.05%P, 0.05%S and balance Fe. 5) The recovered dust from the dust collector after finishing the reduction reaction appears as a crude zinc oxide containing 60% zinc.

#### 1. 서 론

금속공업은 금속 자원과 에너지 자원 문제가 중요하며 금속 사용량의 증가에 따라 유한한 자원의 고갈이 문제이므로 공장 폐기물의 리사이클링기술 개발이 크게 요구되며 특히 금속공업은 분진, 슬래그, 가스 및 폐액등의 자연 환경 오염원이 크게 문제시되고 있다.<sup>1)</sup>

그러므로 리사이클링 제조공정에 의해 폐기물을 극소화하고 부가가치를 향상시킴과 동시에 공해가 없는 제로에미션공법(Zero Emission Process)<sup>2)</sup>으로 지향하여야만 한다.

LD전로 제강 더스트는 조강톤당 약 12~15 kg정도 발생하며 우리 나라에서만 년간 약 30만톤이 발생한다.

그러나 더스트 중에는 아연이 함유되어 있으므로 이중 아연 함유량이 낮은 더스트는 소결 원료로 재활용되거나 시멘트 제조시 첨가제로 활용하고 그 외는 폐기 또는 매립에 의해 처리되고 있는 실정이다.<sup>3)</sup>

더스트 재활용 방법으로는, 더스트 중에 함유되어 있는 아연을 비중선별법에 의하여 제거한 후 용광로 제철 더스트와 혼합 처리하여 소결 공정에 재활용하는 방법<sup>4)</sup>과 더스트를 물과 혼합한 묽은 펄프를 농축조에 공급하여 ZnO 입자는 오버플로어(overflow)시키고 철 산화물은 스피고트(spigot)에 모이게 하여 펠릿으로 만드는 방법<sup>5,6)</sup> 혹은 더스트를 물과 혼합하여 습식 사이클론에 의해 ZnO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분리하는 공법<sup>7)</sup>등이 이용되어 왔으나 이들 모두가 탈아연

율이 상당히 저조한 편이다.

또한 LD전로 제강 슬래그는 연간 약 100만톤 이상이 발생하며 도로용 재료, 복합로반재, 시멘트 크린카 원료 및 토목용 재료 등으로 사용되고 있으나 CaO함량이 높은 대부분의 슬래그는 CaO의 화학 반응에 의해 발생하는 팽창과 붕괴성 때문에 재활용하기가 어려운 실정이다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 연간 약 2천만개 이상 발생되어 산업 폐기물로 문제시되고 있는 페타이어를 건류하여 얻은 건류탄을 환원제로 사용하여<sup>8)</sup> 이들 산업폐기물을 철, 아연제련에 재활용하여 부가가치를 향상시킬 수 있는 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

제철원료로 사용한 LD전로 제강 더스트(이하 더스트로 함) 및 용제로 사용한 LD전로 제강 슬래그(이하 슬래그로 함)의 화학성분은 Table 1 및 2와 같으며 페타이어를 절단하여 건류 시켜 얻은 건류탄의 화학조성은 Table 3과 같이

Table 1. Chemical composition of LD converter steelmaking dust (wt%)

T. Fe	Zn	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	etc.
41.63	6.24	3.1	18.0	1.2	29.83

Table 2. Chemical composition of LD converter steelmaking slag (wt%)

T. Fe	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	etc.
24.2	3.23	11.8	43.4	1.5	15.87

Table 3. chemical composition of distilled of waste tire (wt%)

C	S	Cl	etc.
89.0	2.3	0.1	8.6

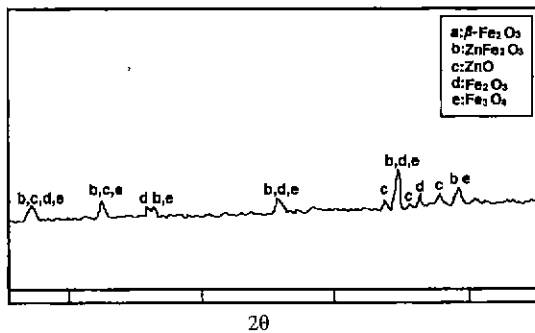


Fig. 1. X.R.D. of LD converter steelmaking dust.

C의 함량이 높아 환원제로 사용하기에 충분 하였다

더스트와 슬래그의 화학조성을 알기위한 XRD 분석 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같으며 형상을 알기위한 전자 현미경 사진의 결과는 Photo 1에서와 같이 더스트는 10 μm이하의 구형으로 이루어져 있으며 분쇄에 의해 얻어진 슬래그는

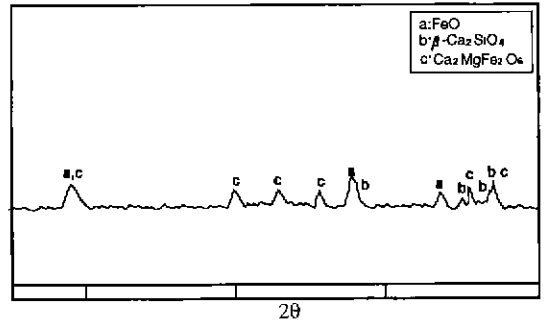


Fig. 2. X.R.D. of LD converter steelmaking slag

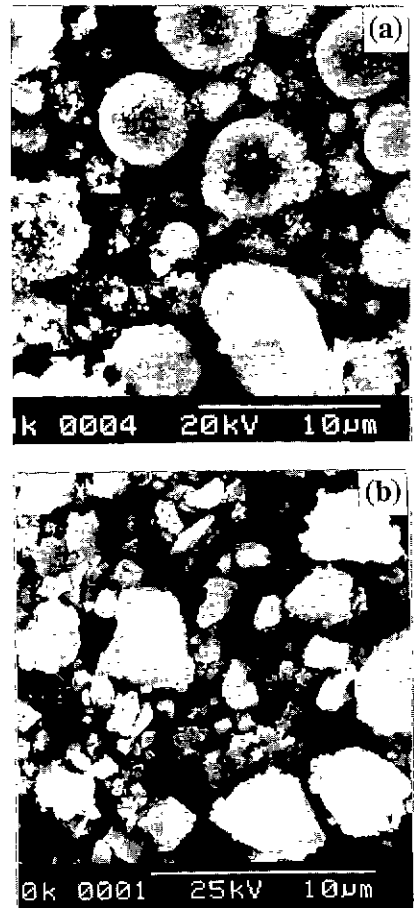


Photo 1. SEM. of LD converter steelmaking dust(a) and slag(b).

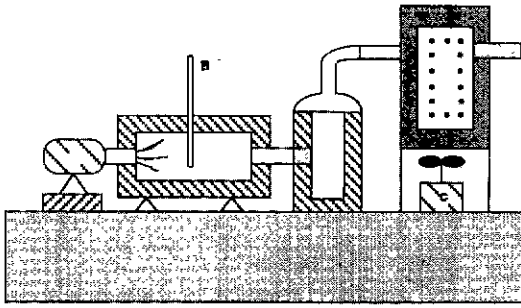


Fig. 3. The schematic of furnace  
A) bunner, B) thermocouple. C) refrigerator

불규칙한 각형이었다.

본 실험에 사용한 실험 장치는 Fig. 3과 같이 원통형 수평식 석유 버너로 가열하는 반사로이며 이 원통로는 분리하여 개폐 할 수 있게 하였고 배기 gas와 분진은 원통로 배출구에 침강실과 내부 냉각식 집진 장치를 연결하여 가열되었던 분진이 온도 구배에 의해 응축 되도록 하였다. 그리고 환원된 철을 자석으로 분리하여 재 용해 시킬수 있도록 머플 전기로를 준비 하였다.

시료는 Table 4와 같이 배합한 후 20~25φ의 펠릿을 만든 후 100°C에서 건조하여 소정의 온도에서 머플 전기로 및 반사로에서 환원 실험하여 배합비, 온도 및 반응시간 변화에 따른 환원율 및 철 회수율을 검토 하였다.

Table 4. Chemical composition of pellets

Pellet No.	LD converter Dust		LD converter Slag		Distilled Carbon of Waste Tire	
	gr	%	gr	%	gr	%
1	500	55.56	300	33.33	100	11.11
2	500	55.56	250	27.78	150	16.67
3		57.14	250	28.57	125	14.29
4		58.82	250	29.41	100	11.76
5		62.5	250	31.25	50	6.25
6		63.29	250	31.65	40	5.06
7		64.1	250	32.05	30	3.85
8		500	62.5	200	25.00	100
9	66.67		200	26.67	50	6.67
10	67.57		200	27.03	40	5.41
11	68.49		200	27.40	30	4.11
12	500	66.67	150	20.00	100	13.33
13		71.43	150	21.43	50	7.14
14		72.46	150	21.74	40	5.80
15		73.53	150	22.01	30	4.41
16		500	76.92	100	15.38	50
17	78.13		100	15.35	40	6.25

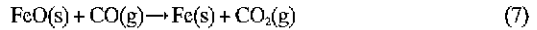
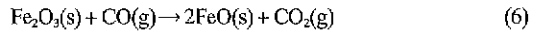
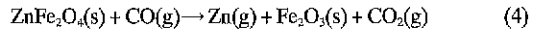
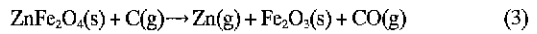
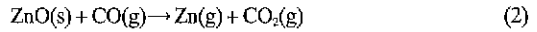
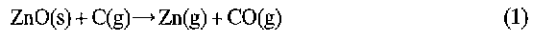
### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 탈 아연 실험

온도에 따른 중량 감소의 영향을 알기 위하여 Table 4에 의해 만들어진 펠릿을 머플로 및 반사로에 의해 소정의 온도에서 1시간 동안 환원 실험하여 얻은 결과를 Fig 4에 나타내었다.

그림에서와 같이 온도 증가에 따라 중량감소는 증가 하였으며 1000°C에서 환원 하였을때의 탈아연율은 40~70% 정도 이었으며 1300°C에서의 탈아연율은 90%이상이었다.

저온에서는 수분의 휘발 등에 의한 것으로 사료되며 고온에서는 다음 반응식 (1)-(7)에서와 같이 C의 연소 및 Zn의 휘발에 의한 것이라 생각된다.



환원된 펠릿의 전자 현미경 사진을 Photo 2에 나타내었다. 사진에서와 같이 1000°C로 환원 하였을때는 환원된 물질(철)이 크게 팽창 되어있음을 알수 있었고 1300°C에서는 철 입자들이 응집되어 있음을 알수 있었다.

1300°C에서는 탄소 흡수 속도가 빠르기 때문에 철에 C이

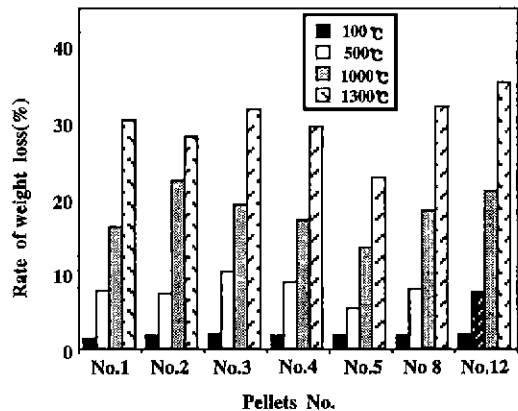


Fig. 4. Pellets of rate of weight loss with various temperature.

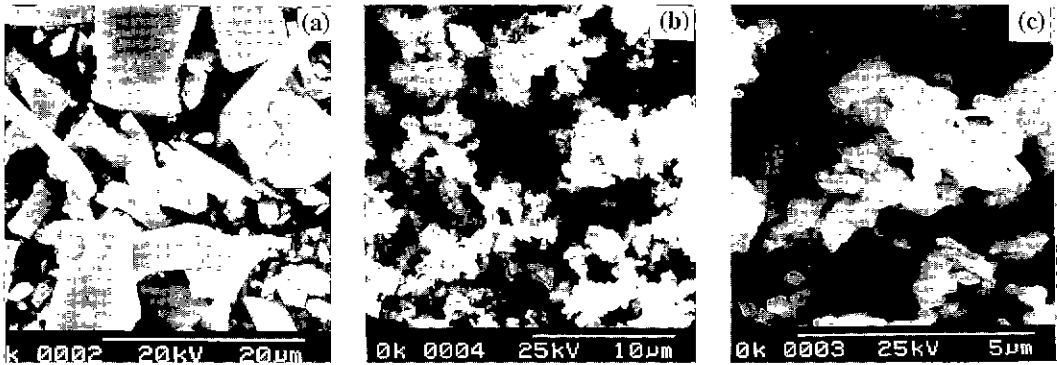


Photo 2. S.E.M. of pellets.

a) Dried pellets at 100°C, b) Pellets after removal of Zn at 1000°C, c) Pellets after removal of Zn at 1300°C

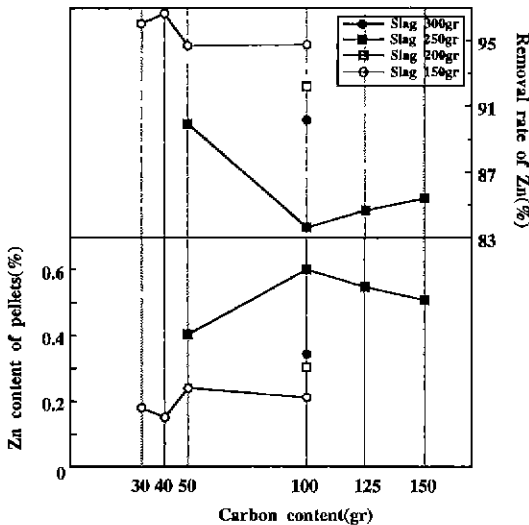


Fig. 5. Zinc content of pellets and removal rate of Zinc with adding amount of carbon after removal of Zinc per dust 500 g at 1300°C.

가탄되어 Fe<sub>3</sub>C 등을 형성하고 이로 인하여 용점이 낮아지기 때문에 응집 현상이 나타났다고 생각된다

슬래그 및 건류탄의 변화량에 따른 탈 아연율의 변화를 알기 위하여 Fig. 4의 결과에서 나타나듯이 1300°C 반사로에서 환원 하였을 때의 탈아연율이 가장 높았으므로 더스트 500 g에 슬래그 및 건류탄의 량을 변화시켜 환원 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서와 같이 더스트 500 g당 슬래그 150 g과 건류탄 30 g 및 40 g을 혼합한 시료의 탈아연율이 95% 이상이고 잔사중의 Zn 함유량은 0.2% 이하이었으며 대체적으로 건류탄 함량이 증가 할수록 환원율이 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이것은 보통 탄소 함량이 이론적 계산량보다 3~

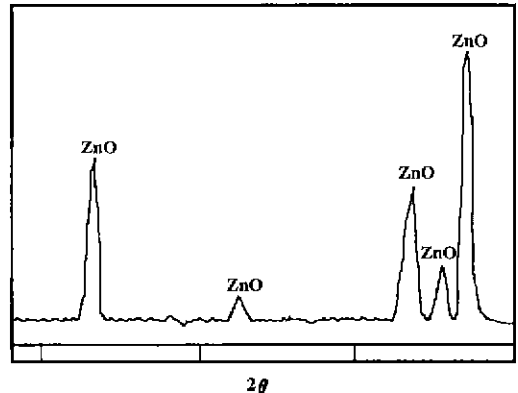


Fig. 6. X.R.D of volatilized Zinc oxide from pellets.

4배 많으면 환원율이 항상 될 것이라 생각되지만 실제로는 탄소량이 너무 많아 반응 하지 못한 탄소가 남아 있기 때문이라 생각된다.

실험후 집진 장치에서 회수한 아연의 화학 조성을 알기 위하여 XRD 분석한 결과는 Fig. 6에서와 같이 ZnO로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

펠릿중의 슬래그 및 건류탄의 변화량에 따른 철함량 변화를 알기 위하여 더스트 500 g에 1300°C에서 1시간 동안 반사로에서 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서와 같이 건류탄의 량이 적을수록 잔사중의 철함량이 증가 하였으며 더스트 500 g, 슬래그 100 g에 건류탄 30 g 및 40 g을 배합한 펠릿을 환원 했을 때 잔사중의 Fe가 56%이상이므로 가장 높았다.

환원시간 변화에 따른 탈 아연율의 영향을 조사하기 위하여 Fig. 5 및 Fig. 7의 결과에 따라 더스트 500 g당 슬래그 및 건류탄을 배합하여 1300°C에서 반응시간을 변화시키면서 환원 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

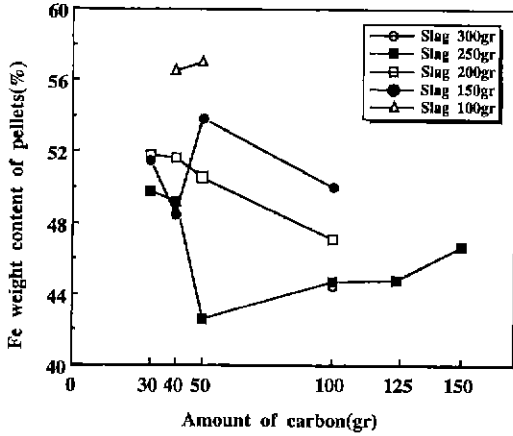


Fig. 7. Fe content in pellets after removal of Zinc with adding amount of carbon at 1300°C for 1 hour.

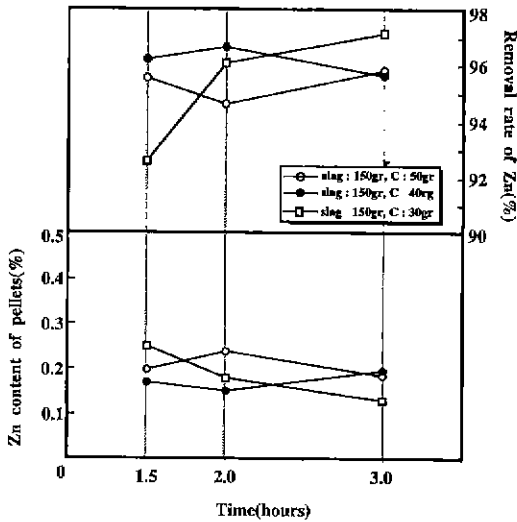


Fig. 8. Zinc content of pellets and removal rate of Zinc with time after removal of Zinc at 1300°C

그림에서와 같이 시간에 따른 탈 아연율은 1시간에서와 같이 95%정도이며 잔사중의 Zn은 0.2% 정도로 함유하고 있으므로 이와같이 환원된 펠릿은 철 제련 원료나 LD전로 냉재로 활용가능하리라 생각된다.

### 3.2. 루페 및 판상철의 환원제련

더스트, 슬래그 및 건류탄을 Table 4와 같이 배합 한 후 20~25φ의 펠릿을 만든후 100°C에서 건조한후 반사료에 장입하여 환원시간, 슬래그 및 건류탄 사용량에 따라 1350°C 대기압하에서 실험하였다.

환원 시간 변화에 따른 철 회수율의 영향을 알기위한 실

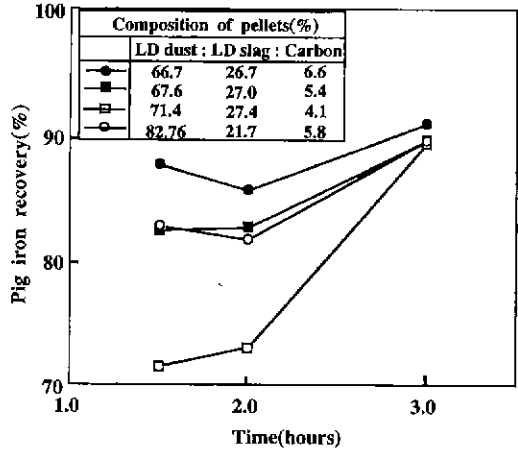


Fig. 9. The variation of pig iron recovery with various reduction times and composition of pellets at 1350°C.

험결과를 Fig. 9 에 나타내었다.

그림에서와 같이 반응시간 증가에 따라 철 회수율은 증가 하였으며 3시간 반응 했을때는 배합비에 관계없이 철 회수율은 약 90%에 도달 하였다.

이 결과에 따라 환원시간은 3시간, 반응온도는 1350°C로 하였으며 이때 회수한 루페와 환원철의 사진은 Photo 3에 나타내었다.

사진에서와 같이 루페는 10φ의 구상으로 생성되었으며 환원철은 입상 및 판상으로 응집되어 있음을 보여주고 있다.

슬래그 및 건류탄의 배합비에 따른 철 회수율의 영향을 알기위한 실험결과를 Fig. 10 및 11에 나타내었다.

Fig. 10에서와 같이 슬래그 배합량이 증가 할수록 철 회수율은 감소하는 경향을 보이고 있으며 펠릿 중 슬래그가 15%함유했을 때 철 회수율은 92%로 가장 높게 나타났다.

Fig. 11의 그림에서는 탄소를 3.85% 함유 했을 때는 철 회수율이 72% 정도였으나 4.1~6.6% 범위에서 철 회수율은 89~92%에 달하였다.

탄소함량이 적을 때는 산화철과의 화학양론적 이론량(C: 4%)에 대하여 부족하기 때문이며 이론량보다 많은량에서 Fe회수율은 증가하지만 탄소량이 과잉으로 존재하면 환원된 펠릿의 용점이 증가한다.

본 실험에서도 탄소가 7%이상 함유된 펠릿은 반응용상대가 되지 못하고 뭉쳐진 상태로 존재하므로 환원된 철입자가 노내분위기 중의 산소와 재산화 되기 때문에 환원율이 감소한다고 생각된다.

환원철을 회수하고 난후의 슬래그를 화학 분석한 결과 CaO 40~51% . SiO<sub>2</sub> 30~40% . Fe 3.1~4.0%이고 Al, Na, P, S 등이 소량 검출 되었다.

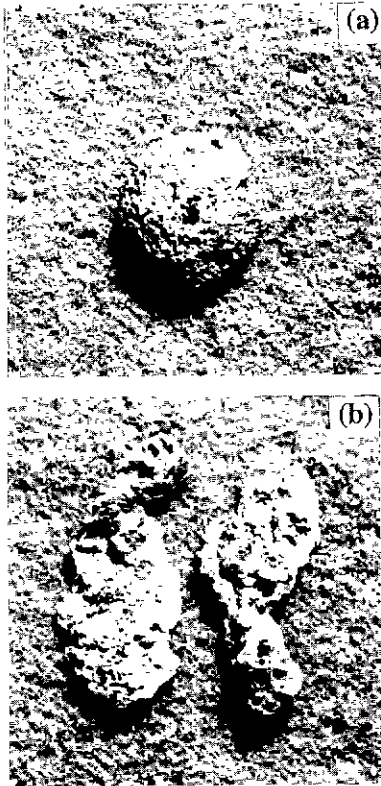


Photo 3. Macrophotograph of Luppe(a) and reduced iron(b).

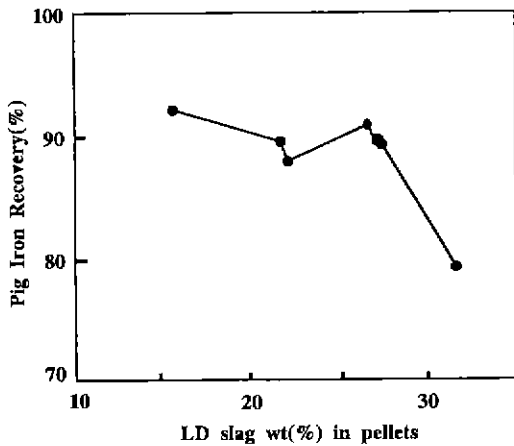


Fig. 10. The variation of pig iron recovery with contained LD slag wt(%) in pellets at 1350°C for 3 hours.

용제로 사용한 LD전로 제강 슬래그 중에는 Fe가 24.2% 함유되어 있었으나 제련 실험한 결과 Fe는 4% 이하로 감소되었음을 알수 있었다.

이 슬래그의 화학 조성을 알기 위하여 XRD분석 실험한

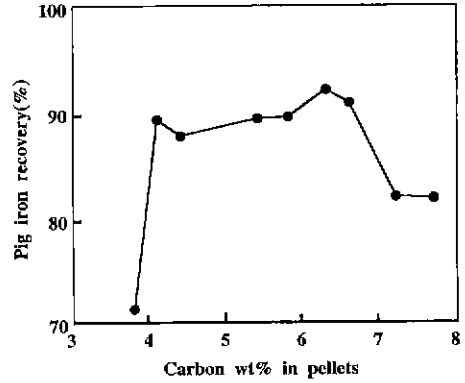


Fig. 11. The variation of pig iron recovery with contained carbon wt% in pellets at 1350°C for 3 hours

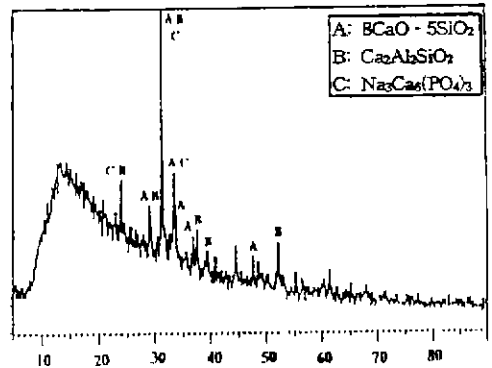


Fig. 12. X.R.D. of reduced slag.



Photo 4. Macrophotograph of pig iron ingot remelt reduced iron for 1 hour at 1400°C.

Table 5. Chemical composition of reduction pig iron

Component No.	Fe	C	Si	Mn	P	S
No. 1	95.91	1.55	0.19	0.08	0.08	0.07
No. 2	96.33	1.55	0.32	0.14	0.08	0.01

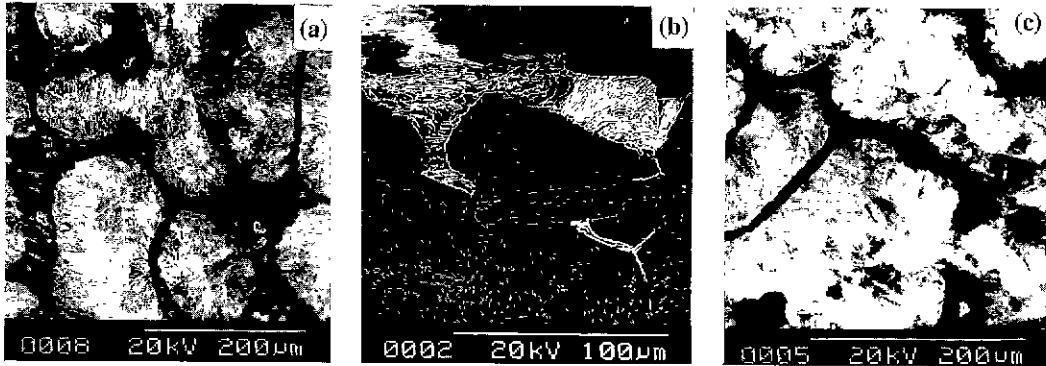


Photo 5. S.E.M. of Luppe(a), pig iron of plate form(b) and remelted ingot(c).

결과를 Fig. 12에 나타내었으며 그림에서와 같이  $8CaO \cdot 5SiO_2$ ,  $Ca_2Al_2SiO_7$  및  $Na_3Ca_6(PO_4)_5$  등의 화합물로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

환원 실험에 의해 회수한 루페, 판상 환원철 및 자력선별로 회수한 철을 혼합하여 샤프트 도가니에 채운 후 용제(유리를 분쇄한 분말과 붕사 혼합)를 선철 중량당 20%를 덮고  $1400^\circ C$ 의 머플로에서 1시간 동안 용해한 후 회수한 ingot 사진을 Photo 4에 나타내었다.

사진에서와 같이 약 3 cm 정도의 구형으로 형성 되었음을 알 수 있으며 중앙 표면이 원으로 파인 흔적은 X선 형광 분광 분석시 아이크 열에 의해 파인 흔적이다.

이 ingot를 X선 형광 분광 분석한 결과는 Table 5와 같으며 C가 1.55%로 Fe-C상태에서도 알 수 있듯이  $1400^\circ C$  이하에서 용해됨을 알 수 있고 실제로 본 실험에서 회수한 철의 용점도  $1400^\circ C$  이하임을 알 수 있었다.

회수한 루페, 환원철 및 재용해하여 회수한 철의 전자 현미경 사진을 Photo 5에 나타내었으며 사진에서와 같이 이들은 모두 퍼얼라이트와 페라이트로 이루어진 형태임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

LD 제강 더스트 LD 제강 슬래그 및 페타이어 건류탄을 혼합하여 제조한 펠릿을 반사로에서 환원 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $1300^\circ C$ 에서 1시간 동안 환원실험한 결과 탈아연율 (removal rate of zinc)이 97% 이상이며 잔사중의 Zn은 0.1~0.2% 이었다
2. 펠릿중에 LD 슬래그 15~20%, 페타이어 건류탄 4.1~6.7% 함유된 시료를 대기압,  $1350^\circ C$ 에서 3시간동안 환

원실험한 결과 선철의 회수율은 89.3~92%이 있다.

3. 환원제련시에 집진장치에서 회수한 더스트는 Zn 60%의 조산화아연이었다.
4. 회수한 선철의 성분은 Fe 96%, C 1.6%, P 0.08%, S 0.05% 이었다.
5. 환원시에 생성한 슬래그의 조성은  $Ca_2Al_2SiO_7$ ,  $8CaO \cdot 5SiO_2$  및  $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ 가 확인되었다.

#### 후 기

본 연구는 1996년도 포항종합제철 주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 現代 金屬學 (製鍊編1), 鐵鋼製鍊 日本金屬學會, 177-79 (1979).
2. Harold E. McGannon: The making shaping and treating of steel, United States Steel, 403-408 (1970).
3. Toshio Matsuoka, Shinichi Kurozu, Yukio Korabu: Iron and steel Engineer Feb. 37-40 (1970).
4. J.C. Wang, M.T. Hepworth, K.J. Reid: JOM. Apr. 42-45 (1990).
5. Gavanagh, P.E.: J of the canadian ceramic society 17, 77-87 (1948).
6. Gavanagh, P.E.: J of the canadian ceramic society 19, 62-67 (1950).
7. P.C. Chaubal, T.J. D' Keefe and A.E. Morris: Iron-making and steelmaking, Vol. 9, No. 6, 32-36 (1982).
8. 황용길, 이상화, 이성룡, 정석수, 최제신, 조충형: 자원리싸이클링, Vol. 4, No. 4, 59-69 (1995).