

炭素에 의한 電氣爐 粉塵의 還元反應에 관한 研究

陳英柱 · 金永眞 · 朴炳九 · 李廣學 · 金永弘 · 李載雲*

蔚山大學校 材料工學 · 金屬工學部, *嶺東專門大學 金屬科

A Study on the Reduction of Electric Arc Furnace Dust with Carbon

Young-Ju Jin, Young-Jin Kim, Byung-Ku Park, Kwang-Hak Lee,
Young-Hong Kim and Jae-Un Lee*

Division of Metallurgical Eng. & Materials Eng., University of Ulsan, Ulsan 681-749, Korea

*Department of Metallurgy, Young Dong junior college, Kangnung 210-840, Korea

요 약

전기로 제강업체에서 생성되는 분진을 매립할 경우 토양 및 수질오염등의 심각한 환경문제를 야기시킬 수 있지만 적절한 처리공정을 거치게 되면 고부가가치를 얻을 수 있는 Fe, Zn, Pb, Cd등의 원소들이 함유되어 있다. 이에 국내의 제강업체에서는 폐자원의 재자원화 측면 뿐만 아니라 환경오염 억제 차원에서 이러한 전기로 분진중 유가금속의 회수를 위한 처리공정의 개발이 시급히 요구되고 있으나, 현재 전기로 분진의 대부분은 재활용 처리되지 않고 매립되고 있는 실정이다 따라서, 본 연구에서는 전기로 분진에 함유된 산화철을 Fe로 회수하기 위한 기초자료를 얻고자 실제 전기로 분진의 화학적 조성과 유사한 시료를 제조하여 1500°C Ar분위기 하에서 탄소첨가량 및 염기도의 변화가 슬래그내의 Fe₂O₃회수율에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다. 합성 시료의 고온용융특성 조사에서 탄소환원당량대비 탄소첨가량이 증가함에 따라 연화점 및 용융점이 증가하였으며 슬래그중 Fe₂O₃의 환원속도는 탄소환원당량대비 탄소첨가량이 100%, 염기도 1.7에서 가장 높았다. 또한 Fe₂O₃의 환원반응차수는 거의 1차반응임을 알 수 있었다

주요어: 탄소 환원 당량, 환원율, 반응차수

ABSTRACT

EAF dust generated from electric arc steelmaking process is classified as "hazardous" materials by the environmental regulation because of the existence of water leachable heavy metals such as Fe, Zn, Pb, and Cd. However, Fe and Zn among the elements in the dust can be recovered to high valuable materials by applying a proper process. Therefore, in order to study the possibility of recovery of iron from EAF dust, the effect of carbon content and basicity of synthesized EAF dust on the reduction rate of iron oxide was studied. Experimental results are as follows: The softening and melting temperature of the slag was increased with increasing carbon addition amount for carbon reduction equivalent. At the carbon addition amount of 100% for carbon reduction equivalent and basicity of 1.7, reduction rate of Fe₂O₃ in the slag was the highest. The reaction order for reduction of Fe₂O₃ by carbon was nearly first order.

Key words: carbon equivalent, reduction ratio, reaction order.

1. 서 론

최근 산업이 고도로 발달함에 따라 철강제 사용범위의

다양화 및 고급화로 금속·비금속재료를 제강품에 병용하는 경우가 많아 철강스크랩의 품질이 저하되고 있다. 이러한 스크랩의 등급저하로 스크랩을 주원료로 하는 전기로 제강 공정시 발생되는 분진중에는 Fe, Zn, Pb, Cd등의 처리

*1998년 4월 30일 접수, 7월 14일 수리

공정에서 심각한 환경오염을 유발시킬 수 있지만 적절한 처리를 통하여 회수한다면 고가의 부가가치를 얻을 수 있는 유가금속성분이 다량 함유되어 있다.

최근, 국내의 여러 제강업체 및 연구기관에서 전기로 분진중의 유가금속 회수에 대한 연구¹⁻³⁾가 진행중에 있으며 특히 분진내 유가금속중 Zn회수에 대해서는 건식 및 습식 제련법을 이용한 여러방법으로 활발한 연구가 진행중에 있다. 건식제련법을 이용한 접근은 환원제로서 탄소와 분진을 적당히 섞어 펠릿을 만든 후 낮은 비등점을 이용한 휘발제련을 통해 Zn회수에 대한 연구를 행하고 있으며, 습식제련법은 분진과 황산을 섞은 후 용해되어진 Zn을 침출시켜 회수하는 연구등이 진행되고 있다. 상기 방법으로 전기로 분진내의 Zn회수에 대한 연구는 활발하지만, 상대적으로 분진내의 증금속으로 약 25%정도 함유되어 있는 Fe의 회수에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 전기로 분진중에 산화물 형태로 존재하고 있는 Fe를 탄소에 의한 고온 반응으로 회수하기 위한

방안을 모색하기 위하여 용제 첨가에 따른 염기도 변화 및 고체 탄소첨가량이 Fe의 회수에 미치는 영향을 조사하였다.

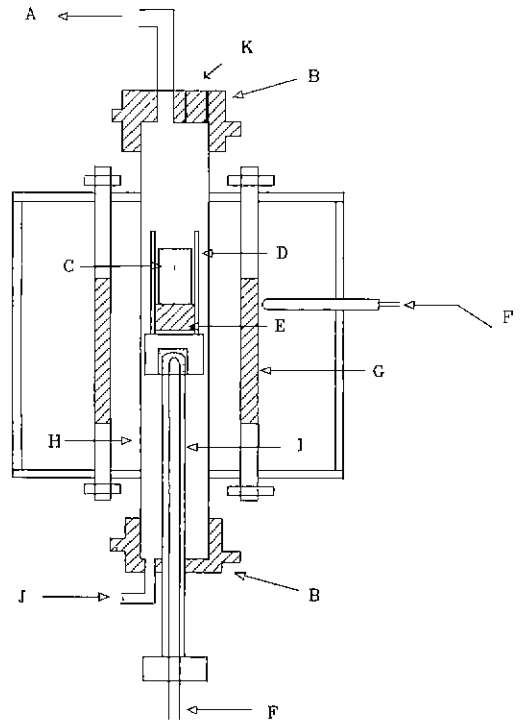
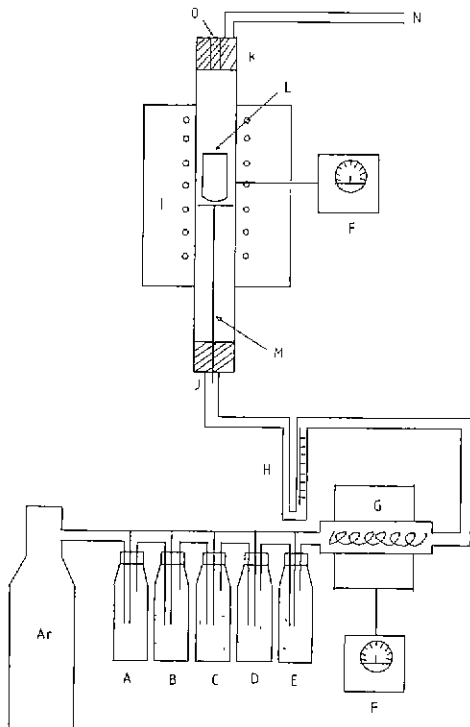
2. 실험방법

2.1. 시료 및 환원제

본 실험에 사용된 시료는 전기로 제강 업체인 국내 K사의 전기로에서 생성되어진 분진의 조성에 근거를 두어 제조하였다. 시료 제조에 사용된 시약은 Fe₂O₃, CaO, SiO₂,

Table 1. Chemical composition of synthesized specimen (wt%)

Element Basicity	T.Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
1.0	68.76	68.76	3.45	13.225	13.225	3.56	1.23
1.3	68.76	68.76	3.45	14.95	11.5	3.56	1.23
1.5	68.76	68.76	3.45	15.87	10.58	3.56	1.23
1.7	68.76	68.76	3.45	16.63	59.87	3.56	1.23
2.0	68.76	68.76	3.45	17.65	8.8	3.56	1.23



A; Safety bottle, B; Sulfuric acid, C; Silicagel, D; CaCl₂, E; P₂O₅, F; Flowmeter, G; Copper turning furnace, H; Temp. controller, I; Furnace, J; Gas inlet, K; Cooling jacket, L; Graphite crucible M; Alumina crucible supporter, N; Gas out let, O; Sampling hole

A; Gas outlet, B; Cooling jacket, C; Dust specimen, D; Graphite Crucible, E; Electrolytic iron, F; R-type thermocouple, G; Heating element, H; Alumina tube, I; Alumina crucible supporter, J; Ar gas inlet, K; Sample hole

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

FeO, Al₂O₃ 및 MgO등의 시판용 일급시약을 사용하였고, 환원제는 고순도 흑연분말(99.99%)을 사용하였으며 반응용기는 흑연봉을 외경 50 φmm, 내경 35 φmm, 길이 120 mm로 절삭가공하여 사용하였다. 이들 시약들을 일정한 비율로 24시간 동안 불밀에서 혼합한 후 briquetting press(20 ton/cm²)로 100 g의 시료를 지름 30 φmm, 높이 15~20 mm로 성형한 후 흑연도가니에 넣어 1500°C의 반응온도에서 실험을 행하였다. 염기도 변화는 CaO와 SiO₂의 양을 변화시켜 조절하였으며 본실험에 사용된 시료의 조성은 Tabal 1과 같다. 한편, 슬래그중에 존재하는 산화철은 Fe₂O₃, Fe₃O₄ 및 FeO등으로 이들중 대부분은 Fe₂O₃ 및 FeO로 구성되어 있어 Table 1에서 이들의 합을 T.Fe로 나타내었다. 또한, 환원제의 첨가량에 따른 Fe의 회수율을 조사하기 위하여 탄소첨가량은 탄소환원당량을 100%로 하였을 때 80, 100, 130 및 150% 대비로 변화시켜 실험을 행하였다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

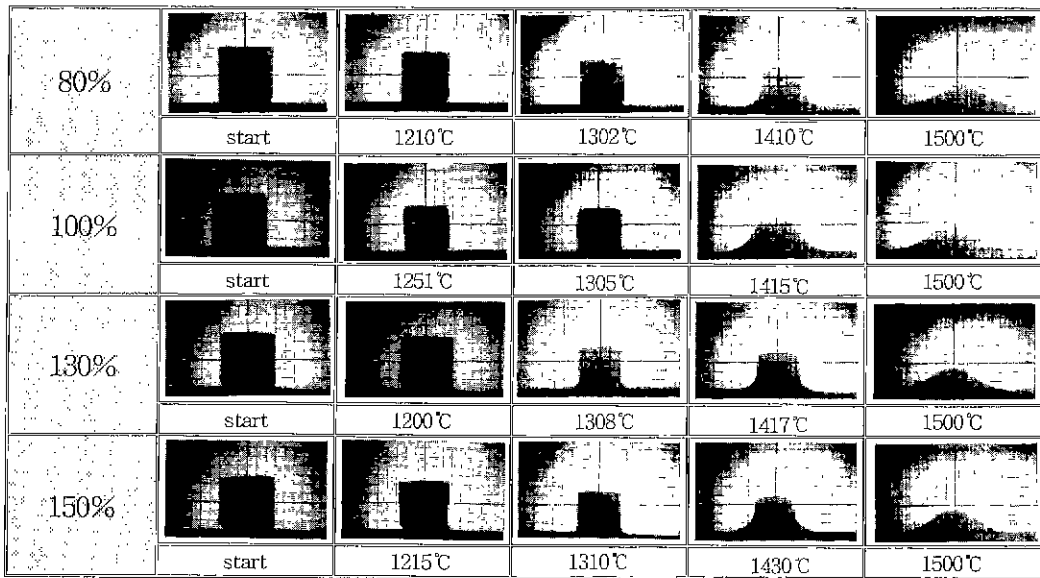
Fig. 1은 본 실험에 사용된 실험장치를 개략적으로 나타낸 것이며, 사용된 반응로는 본 연구실에서 자체 제작한 실리콘 카바이드(SiC) 발열체를 사용한 수직관상로이다. 반응관은 고온에서 사용가능한 높이 1300 mm, 외경 65 φmm 및 내경 60 φmm 인 고순도 알루미늄이나 튜브를 사용하였으며, 반응관의 상·하단 부분은 반응관의 과열방지 그리고 시료

의 장입 및 제거가 용이하도록 개폐가 가능한 냉각자켓을 설치하였다. 또한, 반응시 생성되는 가스의 원활한 배출을 위하여 냉각자켓에 가스 배출관을 외부로 연결시켜 CO 및 CO₂ 가스등 유독가스의 실내방출을 제어하였다. 노내 분위기는 실험시작부터 종료까지 Ar가스로 유지하였으며 반응로 hot zone부위의 온도가 1500°C가 되었을 때 온도분포상 약 1000°C를 나타내는 반응로 하부로부터 시료를 담은 흑연도가니를 장입한 후 소정의 실험온도(1500°C)까지 승온하였다. 실험온도에 도달했을 때 노하부에 있던 흑연도가니를 서서히 반응로의 hot zone 위치로 옮겼으며, 이때를 실험개시시간으로 정하고, 반응로 상부의 냉각자켓 중앙부에 설치한 hole을 통하여 Cu봉으로 시간에 따라 시료를 채취하였으며, 일회 시료 채취량은 약 2 g으로 하였다. 채취한 시료는 ICP(Atom scan 25, Thermo Jarrell Ash)를 이용하여 성분을 분석하였으며, 실험종료 후 시료를 담은 흑연도가니는 반응관의 하부로 꺼내어 급냉시켜 반응 후의 시료에 대한 형상 및 도가니내의 형태를 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 시료의 고온용융특성 관찰

전기로 분진중 산화철의 탄소에 의한 환원특성을 조사하기 위한 실험에 앞서 본 연구에 사용된 합성시료들의 용융점



Softening temp Melting temp

Photo. 1. Melting behavior of synthesized dust with variation of carbon reduction equivalent (CaO/SiO₂ : 1.5).

을 확인하고 염기도 및 탄소환원당량 변화에 따른 고온용융 특성을 조사하기 위하여 합성시료를 고온현미경(Leitz GMBH)하에서 1200~1500°C 온도 범위로 가열하면서 시료형상의 변화거동을 관찰하였다. 예비실험에서 환원율이 좋은 것으로 판단된 염기도 1.5 및 1.7의 것을 선정하여 탄소첨가량을 탄소환원당량 대비 80, 100, 130 및 150%로 변화시켜 만든 시료를 24시간 불밀에서 충분히 혼련 후 직경 3 φmm, 높이 2.5 mm의 tablet로 만들어 Ar분위기하에서 1500°C까지 승온하면서 연화점과 용융점을 측정하였다. 연화점 및 용융점의 측정방법은 시료와 알루미늄 기판의 직각부가 라운드화되는 온도를 연화점으로 하였으며, 관찰중 시료의 높이가 grid상으로 기판위에서 4번째가 되는 선에 도달할 때의 온도를 용융점으로 선택하였다. 그리고 시료의 높이가 기판에서 용융점의 1/3이 되는 온도가 유동점이지만, 본 실험의 최고 온도인 1500°C까지의 관찰결과에서는 유동점을 발견할 수 없었으며 본 실험의 결과를 Photo 1 및 Photo 2에 각각 나타내었다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이, 각 시료들은 1000°C 이하의 온도에서는 시료형태의 변화거동은 거의 찾아볼 수 없었으나, 1000°C에서부터 부피감소가 미소하게 시작하여 1200°C 이상에서는 연화점 및 용융점을 관찰할 수 있을 만큼의 부피변화를 보여주고 있다. 탄소첨가량이 탄소환원당량대비 100%이하의 경우에는 염기도에 따른 용융점 변화는 거의 없었으며, 이때의 용융점은 1410~1415°C이었던

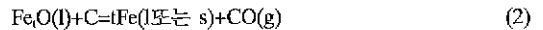
다. 한편, 탄소첨가량이 증가함에 따라 연화점 및 용융점이 다소 높아지는 경향은 일반적인 양상과 같으며 염기도 1.7의 경우 탄소첨가량이 150%의 경우에는 용융점이 가장 높은 1440°C정도임을 확인할 수 있었다.

3.2. 고체탄소량의 변화에 의한 Fe₂O₃의 환원을

고체탄소에 의한 산화철의 환원거동에 대한 탄소량의 조절은 경제적 및 환경적인 측면에서 볼 때 매우 중요한 문제 중의 하나이다. 이는 고체탄소에 의한 환원식



및 용융 Fe-C 합금에 의한 환원식



에서 보듯이, 어느 반응계에서나 탄소에 의해 반드시 CO가스가 발생하기 때문이다. 따라서, 본 연구에서는 일정한 염기도(1.0, 1.5 및 1.7)하에서 고체탄소 첨가량을 변화시켰을 때 반응시간에 따른 슬래그내의 Fe₂O₃량을 조사하였으며 그 결과를 Fig 2, 3 및 Fig. 4에 각각 나타내었다. 각 Fig에서 알 수 있듯이, 주어진 염기도하에서 고체탄소환원당량 대비 100%일때가 반응 후 슬래그내의 Fe₂O₃량이 가장 낮음을 볼 수 있으며 이는 격렬한 CO가스의 기포현상에 의한 반응계 면적의 증가⁹⁾로 활발한 환원반응이 진행된 것으로 생각된

80%					
	start	1133°C	1298°C	1410°C	1500°C
100%					
	start	1200°C	1301°C	1415°C	1500°C
130%					
	start	1223°C	1303°C	1426°C	1500°C
150%					
	start	1215°C	1305°C	1440°C	1500°C

Softening temp Melting temp

Photo. 2. Melting behavior of synthesized dust with variation of carbon reduction equivalent (CaO/SiO₂ : 1.7).

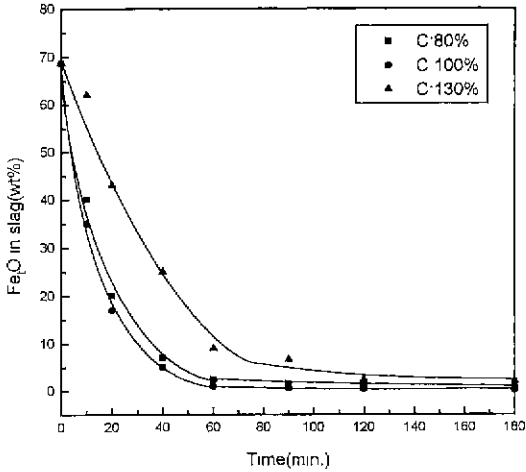


Fig. 2. Effect of carbon equivalent on the reduction of synthesized dust (basicity : 1.0).

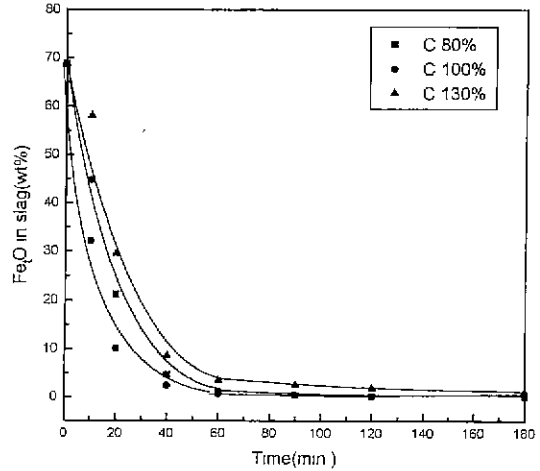


Fig. 4. Effect of carbon equivalent on the reduction of synthesized dust (basicity : 1.7).

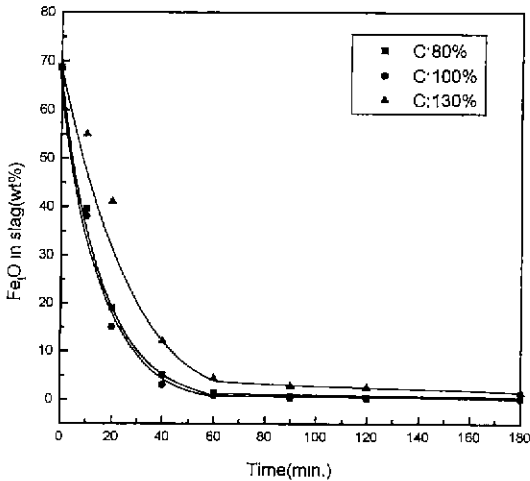


Fig. 3. Effect of carbon equivalent on the reduction of synthesized dust (basicity : 1.5).

다. 염기도 1.0인 Fig. 2에서 탄소환원당량대비 80, 100 및 130%의 변화에서 반응 10분 후 각각 약 42, 49 및 약 9.8%의 환원율을 보였고 반응 1시간 후는 각각 약 96.5, 98.7 및 약 87%의 환원율을 나타내었으며 반응 1시간 이후부터는 슬래그중의 FeO 함량의 변화는 거의 없어 반응이 평형에 도달하였음을 보여주고 있다. 또한, 가장 반응성이 큰 염기도 1.7인 Fig. 4에서 탄소환원당량 대비 80, 100 및 130%의 변화에서 반응 10분 후 각각 약 35, 53 및 약 16%의 환원율을 보였고 반응 1시간 후는 각각 약 98.5, 99.2 및 약 95%의 환원율을 나타내었으며 반응 1시간 이후 Fig. 2에서처럼 슬래그중의 FeO 함량의 변화는 거의 없어 반응이 평형에

도달하였음을 보여주고 있다. 이처럼 탄소환원당량 대비 100%일 때 보다 130%일 때가 더 낮은 환원율을 보이는 것은 실제 환원반응에 필요한 탄소량보다 과다히 존재할 경우 용융산화철과 탄소와의 주반응인 CO가스발생에 참여하지 못한 잔존 고체탄소가 환원반응을 촉진시키는 기포현상을 제어하는 역할^{5,6)}로 인한 반응성 저하에 기인한 것으로 사료된다. 반면에, 탄소환원당량 대비 80%인 경우에는 환원에 필요한 탄소량의 공급이 충분치 못하여 산화철을 환원시키기 위한 CO기포발생이 원활하지 못해 이로 인한 반응계면적의 저하로 환원율이 떨어지는 것으로 생각된다. 한편, 반응속도식을 실험결과에서 구할 경우 여러가지 방법이 있으나 일반적으로 이용되는 방법은 첫째로 반응차수를 가정한 다음 적분형의 반응속도식을 이용하여 농도변화에 따른 반응속도 상수를 구하는 방법과, 둘째로 반응차수를 모를 경우 반응속도식을 실제 반응곡선에서 미분형태로 처리하여 반응차수를 결정하는 방법이 있다. 따라서, 본 실험에서는 실험계에 대한 반응차수를 알 수 없으므로 반응 속도식을 실제 반응곡선에서 미분형태로 처리하여 환원반응에 대한 반응차수를 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉,

$$R = -\frac{W}{A} \frac{d(\%FeO)}{dt} = K^m (\%FeO)^m \quad (3)$$

여기서, K^m =m차수의 반응속도상수

m =반응차수

W =슬래그 중량

A =반응계면적

t =반응시간

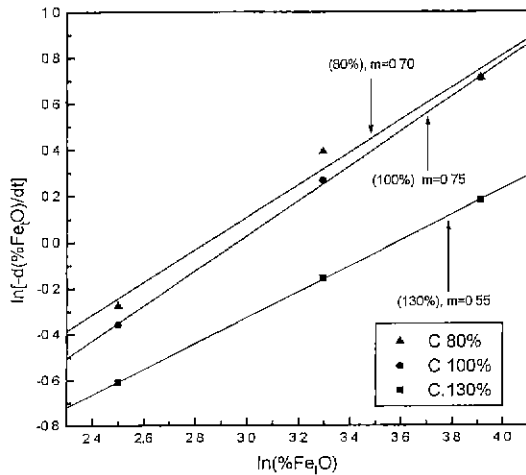


Fig. 5. Plot of $\ln[-d(\%Fe_2O_3)/dt]$ vs. $\ln(\%Fe_2O_3)$ according to various of carbon equivalent (basicity : 1.0).

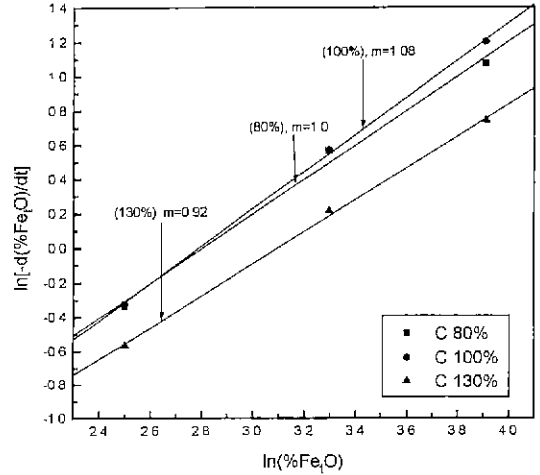


Fig. 6. Plot of $\ln[-d(\%Fe_2O_3)/dt]$ vs. $\ln(\%Fe_2O_3)$ according to various of carbon equivalent (basicity : 1.5).

다시 정리하면

$$-\frac{d(\%Fe_2O_3)}{dt} = K_{app}^m (\%Fe_2O_3)^m \quad (4)$$

양변을 대수로 취하고 정리하면

$$\ln \left[-\frac{d(\%Fe_2O_3)}{dt} \right] = \ln K_{app}^m + m \ln(\%Fe_2O_3) \quad (5)$$

그러므로 $\ln \left[-\frac{d(\%Fe_2O_3)}{dt} \right]$ 에 대하여 $\ln(\%Fe_2O_3)$ 를 plot하

여 기울기로부터 m 값을 구하면 환원반응속도의 반응차수가 된다. 상기 결과로부터 일정 염기도하에서 탄소량의 변화에 따른 환원반응속도를 조사하기 위해 상기 식 (5)을 이

용하여 $\ln(\%Fe_2O_3)$ 에 대한 $\ln \left[-\frac{d(\%Fe_2O_3)}{dt} \right]$ 을 도시하여 Fig.

5, 6 및 Fig 7에 각각 나타내었으며, 이들의 기울기값으로부터 본 실험계인 Fe₂O-SiO₂-CaO 슬래그에서 고체탄소에 의한 용융산화철의 환원반응속도에 관한 반응차수를 구하였다. 염기도 1.0인 Fig. 5에서 보듯이, 탄소환원당량 대비 80, 100 및 130%일 때 반응 차수는 각각 약 0.7, 0.75 및 0.55를 나타내었으며 염기도 1.5인 Fig. 6에서도 탄소환원당량 대비 80, 100 및 130%일 때 반응차수는 각각 1.0, 1.08 및 0.92의 값을 보이며 염기도 1.7인 Fig. 7에서는 각각 0.91, 1.17 및 0.79값을 나타내었다. Davies등⁷⁾은 환원반응이 진행됨에 따라 슬래그중 Fe₂O의 농도가 감소함으로써

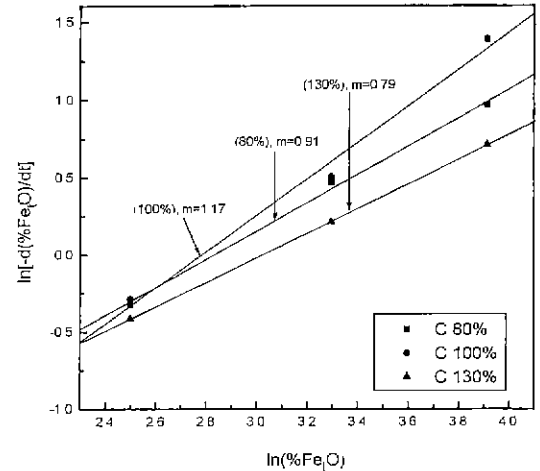


Fig. 7. Plot of $\ln[-d(\%Fe_2O_3)/dt]$ vs. $\ln(\%Fe_2O_3)$ according to various of carbon equivalent (basicity : 1.7).

반응차수는 0차 →1차 →2차로 변한다고 하였으며 Philbrook,⁸⁾ Kondakov,⁹⁾ Shabrin,¹⁰⁾ Shurygin,¹¹⁾ 佐藤¹²⁾ 등은 Fe₂O 농도가 약 2~20 wt%에서는 환원속도가 Fe₂O농도의 2차에 비례함을 보고하였다. 한편, Kramer등¹³⁾은 염기도 약 1에서 Fe₂O-SiO₂-CaO 슬래그계에서 흑연으로 환원시킨 결과 환원속도는 Fe₂O농도의 1차에 비례함을 보고하였다. 이와같이, 환원 진행에 의한 반응차수는 Fe₂O의 농도감소에 따라 0차 →1차 →2차 →1차등으로 변화할 것으로 생각되나 어느것이나 실제적인 이유를 설명하기란 사실상 어려운 실정이다. 따라서, 본 실험의 슬래그계에서 얻어진 반응차수값으로부터 유추하면 환원반응차수는 거의 Fe₂O 농도의

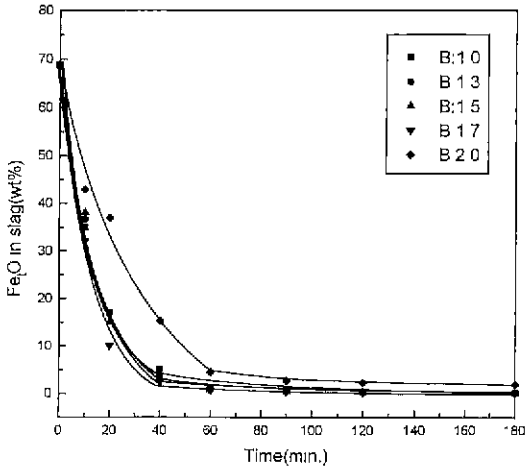


Fig. 8. Effect of basicity on the reduction of synthesized dust (carbon equivalent : 100%).

1차에 비례함을 알 수 있었다.

3.3. 염기도 변화에 의한 Fe₂O₃의 환원율

용융산화철의 환원반응에서 반응속도에 영향을 미치는 인자중 염기도변화에 대한 실험은 현재까지 많이 연구되어져 왔다. 일반적으로 염기도 증가와 더불어 Fe₂O₃의 환원율은 증가하며 또한 슬래그의 점도가 감소함에 따라 CO에 의한 활발한 슬래그의 기포현상으로 슬래그의 반응계면적의 증

가에 의한 슬래그계면의 유동성 향상 등으로 산화철의 환원반응이 향상되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이러한 연구결과를 토대로 용융산화철의 환원시 슬래그내의 Fe₂O₃에 대한 최고의 환원율을 얻을수 있는 적정염기도를 찾고자 앞절에서 실험한 결과로 가장 높은 환원율을 나타내는 적정 탄소환원당량(탄소환원당량대비 100%)하에서 염기도를 변화(1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0)시켰을 때, 환원반응 후 슬래그내에 잔존하는 Fe₂O₃량을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig에서 알 수 있듯이, 염기도가 1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0으로 각각 변화시켰을 때 환원율은 반응 10분 후 각각 약 49, 46.7, 44.7, 53.5 및 약 37.6%의 환원율을 보였고 반응 1시간 후는 각각 약 98.7, 98.7, 98.9, 99.2 및 약 93.5%의 환원율을 나타내었으며 반응 1시간이후 부터는 슬래그중의 Fe₂O₃함량 변화는 거의 없어 반응이 평형에 도달하였음을 알 수 있었다. 따라서, 염기도가 1.7일 때 Fe₂O₃의 환원율이 가장 높았음을 알 수 있었으며 이러한 결과는 佐藤¹²⁾ Elliott¹⁴⁾ 등의 산화철의 환원반응실험에서 염기도가 2이하일 경우에는 염기도의 증가와 더불어 Fe₂O₃환원율 증가 및 슬래그의 점성 증가¹³⁾로 반응속도가 저하하며 염기도가 약 1.5일때 반응속도상수값이 최대값을 나타낸다고 보고하였는 바 이는 본 실험에서 얻은 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 한편, 이러한 실험결과에 대한 원인을 규명하고자 적정 탄소환원당량 대비 100%에서 염기도를 변화(1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0)를 하였을 때 반응시간 동안 도가니

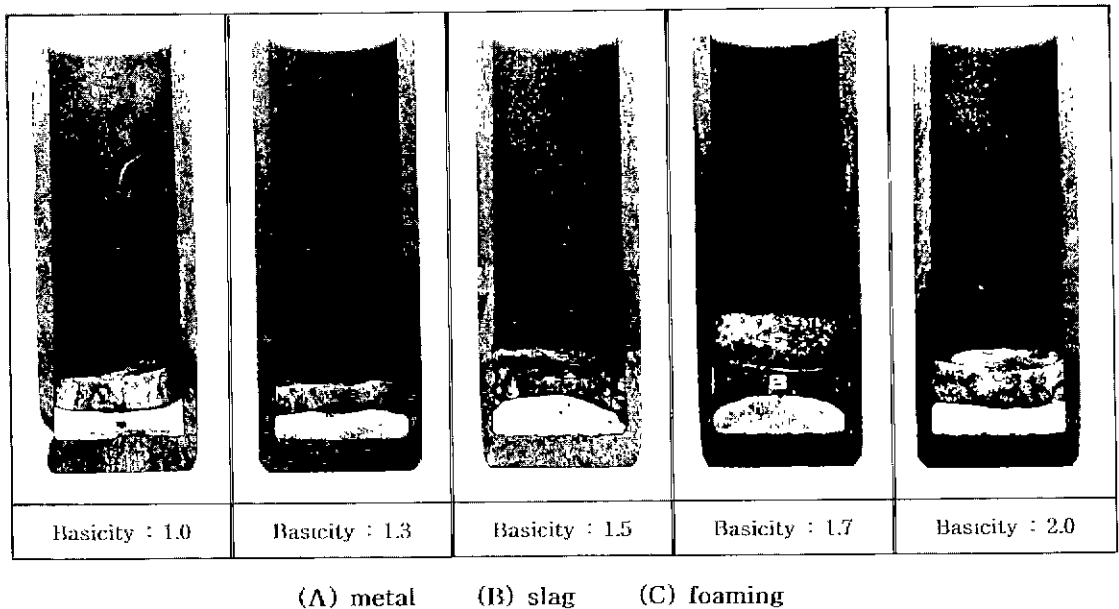


Photo. 3. Cross section of the synthesized dust melted (carbon equivalent : 100%, 1500°C).

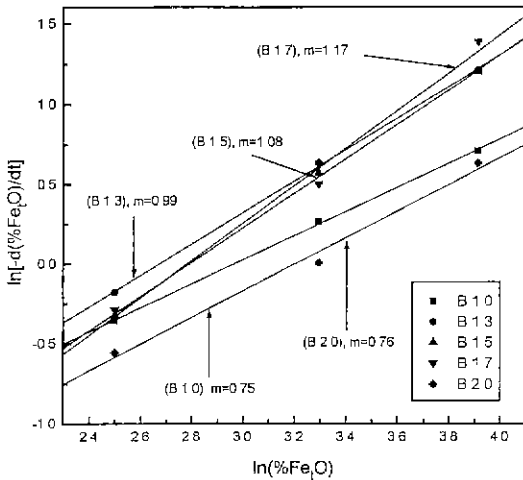


Fig. 9. Plot of $\ln[-d(\%FeO)/dt]$ vs $\ln(\%FeO)$ according to various of basicity (carbon equivalent : 100%).

내의 상황을 예측하기 위해 반응이 끝난 후 도가니를 수직으로 절단하여 그 단면조직을 촬영하여 Photo 3에 나타내었다. 사진에서 보듯이, 환원반응 후 슬래그내에 가장 낮은 Fe_2O_3 함량을 나타낸 염기도 1.7에서 활발한 CO가스에 의한 기포현상으로 격렬한 반응이 진행되었음을 도가니 내벽에 붙어 있는 슬래그 및 매탈 액적을 보고 유추할 수 있었다. 한편, 본 실험에서 고염기도인 2.0에서는 염기도 1.7일때와는 달리 슬래그의 기포현상은 거의 관찰되지 않았으며 이로 인하여 흑연도가니 내벽에 기포 현상에 의한 슬래그 및 탄재등의 부착도 전혀 관찰되지 않음을 볼 때 염기도가 2.0이상이면 본 실험인 $FeO-SiO_2-CaO$ 슬래그계의 액상

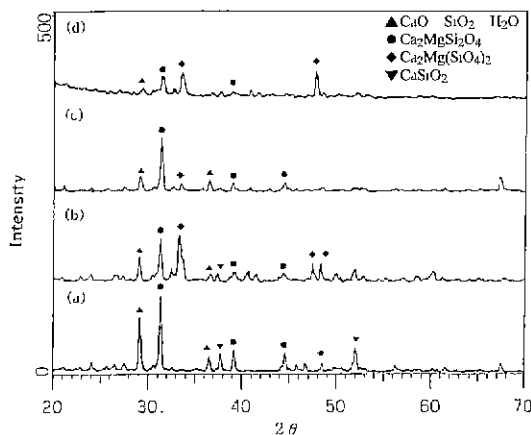


Fig. 10. XRD patterns on the behavior of oxides in slag according to various of basicity (Carbon reduction c-equivalent : 100%). (a) 1.3 (b) 1.5 (c) 1.7 (d) 2.0

선 온도의 증가로 유동성¹⁶⁾¹⁷⁾이 저하하여 환원반응이 낮은 것으로 생각된다. 상기 결과로부터 탄소환원당량대비 100%하에서 염기도 변화에 따른 환원반응속도를 조사하기 위해 앞의 식 (5)을 이용하여 $\ln(\%Fe_2O_3)$ 에 대한 $\ln[-d(\%Fe_2O_3)/dt]$ 을 도식하여 Fig. 9에 나타내었으며, 이들의 기울기 값으로부터 반응 차수를 구하였다 염기도 1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0일때의 반응 차수는 각각 0.75, 0.99, 1.08, 1.17 및 0.76의 값을 얻을 수 있었으며 이러한 결과는 앞의 고체탄소량 변화에 의한 Fe_2O_3 의 환원율에서와 같이 본 실험의 슬래그계에서 얻어진 상기의 반응차수값으로부터 유추하면 환원반응속도는 Fe_2O_3 농도의 1차에 비례함을 알 수 있었다. 한편, Fig. 10은 반응종료 후 슬래그내에 잔존하고 있는 산화물의 형태를 XRD로 조사한 결과를 나타낸 것으로 합성 시료제작에 첨가된 용제들이 다양한 화합물의 형태로 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

전기로조업에서 생성되는 분진에 대한 고온반응기구를 규명하기 위해 실제 전기로 분진의 화학적조성과 유사한 시료를 제조하여 염기도 및 고체탄소량의 변화가 슬래그내의 Fe_2O_3 의 회수율에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분진의 고온용융특성 실험에서 1000°C이하에서는 시료형태의 변화 거동은 없었고 탄소환원당량대비 100%이하에서 염기도 변화에 따른 연화점 및 용융점 변화는 거의 없었으며 이때의 연화점 및 용융점은 각각 약 1298~1305°C와 1410~1415°C이었다.
2. 1200°C이상에서는 연화점 및 용융점을 관찰할 수 있을 정도의 부피변화를 나타내었으며 탄소환원당량대비 130~150%인 경우 연화점 및 용융점은 각각 1303~1310°C와 1417~1440°C 이었다
3. 고체탄소첨가에 의한 Fe_2O_3 의 환원반응이 가장 큰 탄소환원당량대비 100% 및 염기도 1.7하에서 반응 10분 후는 약 53% 그리고 반응 1시간 후는 약 99.2%의 환원율을 나타내었다. 한편, 일정한 염기도하에서 탄소량의 변화에 따른 환원반응속도를 $\ln(\%Fe_2O_3)$ 에 대한 $\ln[-d(\%Fe_2O_3)/dt]$ 을 도식하여 기울기값으로부터 반응차수를 구한 결과 환원반응차수는 거의 Fe_2O_3 농도의 1차에 비례함을 알 수 있었다
4. 본 실험조건하에서 가장 환원율이 높은 탄소환원당량대비 100%에서 염기도 변화에 따른 환원반응속도는 염기도가 1.7일 때 슬래그중의 Fe_2O_3 의 환원율이 가장

높았다. 이는 염기도의 증가와 더불어 FeO의 활량증가 및 슬래그의 점성감소로 인한 CO의 기포현상 증가로 슬래그의 반응계면적의 향상등으로 환원속도가 증가한 것으로 생각된다.

5. 반응종료 후 슬래그내 잔존하고 있는 산화물의 형태는 XRD로 조사한 결과 합성시료제작에 첨가된 용제들이 다양한 화합물의 형태로 존재함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1996년도 환경부 G7과제중 "플라즈마를 이용한 유해폐기물 처리기술개발"의 RIST 연구과제비로 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. 金 晚, 金美星, 柳擇秀 : J. of Kor Inst. of Resources Recycling, 1(1), 14-22, (1992).
2. 金美星, 金性完 : J. of Kor Inst. of Resources Recycling, 2(2), 9-15, (1993).
3. 金美星, 金性完 : J. of Kor Inst. of Resources Recycling, 3(2), 9-16, (1994).
4. 萬浴 志郎, 長坂 育也 : 鐵 と 鋼, 1484-1493, (1992).
5. 産業科學技術研究所 : "鐵鋼 製鐵(I. 製鐵部門)", 508-511, (1992).
6. Yasuji Kawai and Katsumi Mori : Transaction ISIJ 13, 304-317, (1973).
7. 荒金 吾郎, 中川 龍一, 吉松 史朗 : 鐵 と 鋼, 384-395, (1983).
8. W.O. Philbrook and L.D. Kirkbride : J. Met., 8, 351-362, (1956).
9. V.V. Kondakov and D.I. Ryzenkov : Izv. VUZ. Chern. Met. 1, 23-31 (1965).
10. S.V. Shavrin and L.I. Zakharov : Izv. VUZ. Chern. Met. 5, 23-29, (1964)
11. P.M. Shurygin, V.N. Boronenkov, V.I. Kriuk and V.V. Revebtsov : Izv. VUZ. Chern. Met, 23-29, (1965).
12. 佐藤彰, 中川龍一 : 鐵 と 鋼, 303-312, (1981).
13. H. Krainer, H.P. Beer and H. Brandl : Techn. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber., 24, 139-148, (1996).
14. J.F. Elliott : Trans. Metall. Soc. AIME, 203, 485-492, (1955).
15. 日本鐵鋼協會編 : "溶鐵-溶渣 の 物性値便覽", 22-25, (1972).
16. Hans-Jürgen Engell 著, 沈 毅動 譯 : "金屬工學에서의 슬래그", 62-132, (1991)
17. Arnulf Muan, E.F. Osborn : Phase Equilibrium Among Oxides in Steelmaking, 183-185, (1992).