

轉爐粉塵의 鎔銑脫硅 特性

金東秀 · 朱善惠 · 具成恩 · 潘奉贊

梨花女子大學校 環境工學科, *順天大學校 材料 · 金屬工學科

Use of Converter Dust as Desiliconization Agent for Molten Pig Iron

Dong-Su Kim, Sun-Hye Joo, Sung-Eun Kuh and Bong-Chan Ban

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

*Department of Materials Science & Metallurgical Engineering, Sunchon National University

요 약

전로 분진의 재활용 방안을 모색하기 위해 용선 탈규 처리제로서의 이용가능성을 파악하였다. 분진에 의한 탈규 효과는 투입량의 증가에 따라 향상되었으며, 분진에 CaO의 첨가에 따른 탈규 양상의 변화는 거의 없는 것으로 관찰되었다. 탈규 반응은 대부분의 경우에 있어 탈규제의 조성에 관계없이 반응 개시 10분 이내에 집중적으로 일어남을 알 수 있었다. 본 연구에서는 또한 전로 분진을 탈규제로 사용함에 있어 용선내의 Si 이외의 성분들인 Mn, P, C, 그리고 S 등에 대해서도 분진의 조성에 따른 거동을 조사하였다. 한편, 분진 내의 CaO의 존재는 탈규제에 의한 탈망간 방지, 슬래그 거품현상의 억제 및 탈인 공정을 위한 탈규 슬래그 제거 측면에서 효과적인 것으로 나타났다.

주제어: 전로, 분진, 탈규, CaO

ABSTRACT

The desiliconization characteristics of converter dust for molten pig iron has been studied for the purpose of converter dust reuse. Desiliconization efficiency was observed to be increased with increasing feeding rate of dust, and there was no effect to the desiliconization efficiency for the addition of CaO to dust. In most cases, the desiliconization reaction was accomplished within 10 minutes regardless of the dust composition. In addition to the desiliconization effect, the removal characteristics of Mn, P, C, and S from molten iron by converter dust also have been investigated. CaO in the converter dust was observed to reduce the demanganization effect and slag foaming phenomenon and make the dephosphorization process easier.

Key words: Converter, Dust, Desiliconization, Calcium Oxide

1. 서 론

제철소에서 대량으로 발생되는 분진의 대부분은 현재 막대한 비용을 들여 해안에 매립 폐기되고 있는 실정이다. 또한, 국내 일관 제철소에서 건식집진법인 LT-건식법을 채용한 전로배가스처리방식의 도입으로 인해 철산

화물 함량이 90% 이상인 건조 분진이 부산물로 연간 11만톤 가량 발생하고 있는 현실을 감안하여 볼 때, 자원의 재활용 및 오염 방지 측면에서 이들 산업 폐기물의 유효 이용 및 용도 개발이 시급한 상황이다.

전로 분진은 건식기준으로, 평균적으로 16 kg/ton-steel 정도로 발생된다. 제강 공장의 분진을 습식 제진법으로 축적시에는 전로 슬러지로, 건식 제진법일 경우에는 전로 분진의 형태로 발생된다. 조대입자 슬러지와 분진은 일반적으로 모두 소결공장에서 재이용되는데 반하여, 미

* 1999년 3월 5일 접수, 1999년 8월 9일 수리

* E-mail dongsu@ewha.ac.kr

세립자 슬러지와 분진의 재활용 여부는 분진중 Zn 및 Pb의 함량에 따라 좌우므로, 이들의 제거여부에 따라 미세 분진의 재활용 및 매립과 같은 폐기 처분과정이 결정된다. 현재 폐기되는 미세 분진과 슬러지가 대략 분진 발생량의 50~80%를 차지한다.

전로 분진과 슬러지는 건식시스템에서 회수시 약 55~85%의 Fe를 함유하고 있으므로 고가의 Fe를 주목한 이들 산업 폐기물의 재활용 연구가 이루어져 왔다. 이들의 재활용 공정은 크게 습식분급기술과 건식공정으로 대별되는데, 철산화물로부터 Zn 과 Pb를 분리할 목적으로 하는 습식분급기술은 분진중 Zn-Fe 합금의 영향으로 인하여 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다. 현재 채택되고 있는 분진의 건식 재활용 공법으로서 분진을 회수하여 전로 냉각제로 활용하는 Hot Briquetting 법이 가장 보편적이다.^{1,2)} 분진의 자연발화적(Pyrophoric) 특성을 이용하여 분진을 Briquette 화하는데 필요한 온도인 600~700°C 까지 가열시켜 제조된 Briquette을 전로 냉각제로서 전로에 장입시키는 이 방법은 다량의 원료를 경제적으로 처리할 수 있는 장점을 가지지만 여러 가지 문제점으로 인해 분진의 재활용도가 저하되며, 특히 우리나라의 경우 선진국에 비하여 그 응용 및 활용 연구가 미진한 실정이다. 따라서, 부산물 발생의 저감기술과 함께 발생분진에 의한 고부가가치의 제품을 적극 개발하는 것이 동시에 요구된다. 선진 제철소에서는 현재 발생하는 전로 분진을 앞서 언급한 Hot Briquetting 법에 의한 자체이용 이외에도 저급, 중급, 고급 등의 도료용 원료^{3,4)}와 난방용 제품 원료 및 특수 용도로서 시멘트 원료 등으로 사용하고 있는 실정이다.

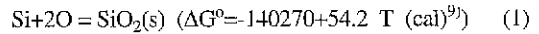
분진의 자체 활용방안으로서, 용철 중의 규소의 제거를 통한 고청정강의 제조 및 전로의 기능 단순화에 따른 슬래그 발생 최소화 공정(Slag Minimum Process)의 실현을 목적으로 하는 용선의 탈규 처리를 고려할 수 있다. 고청정강용 용선의 제조를 위한 용선 탈규 처리후의 Si 함량 목표치는 대략 0.1~0.2 wt.% 정도로 설정된다.

제철공정에서 다량으로 발생하는 전로분진에는 FeO 및 Fe₂O₃ 등의 산소함유화합물을 다량으로 포함되어 있는데, 이들은 산소공급원으로서 작용하여 용선중에서 탈규제로 사용될 수 있다.^{5,6)} 그리고, 전로 분진은 현재 용선탈규제 및 탈인제로서 쓰이는 고순도의 Mill Scale^{7,8)}에 비하여 저가인 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 분진의 청정공정화 방안의 하나로서 제철, 제련

소 내부에서 분진의 자체 활용을 목표로 전로 분진의 정상 분석과 용선 탈규 처리시 탈규제로서의 이용 가능성을 검토하였다.

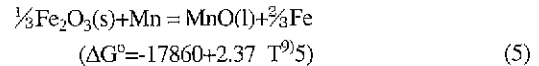
1.1. 탈규 처리의 이론적 고찰

산화 탈규 처리는 용선중의 Si 와 산소와 산화반응하여 산화물의 형태로 제거되는 것으로 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

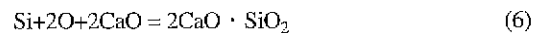


$$\log K = \log \{ a_{\text{SiO}_2} / (a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2) \} = (30110/T) - 11.40 \quad (2)$$

이 때, 용존산소는 산화철계(FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ 등) 플릭스에 의해 결정되는 것으로 이들은 용선중의 C 및 Mn 이나 발생 CO 가스 등에 의해 환원되어지기도 한다. 즉, 다음과 같은 일련의 반응들이 관계되어진다



한편, 규소와 산소의 반응에 의한 산화물인 SiO₂를 슬래그중의 염기성물질과 결합시켜 안정화 시킴으로써 탈규효율을 증가시킬 수 있다. 사용가능한 염기성 물질은 주로 생석회로서 생석회를 첨가하면 슬래그중의 규소화합물은 2CaO · SiO₂의 형태로 존재하게 된다. 이때의 기본 반응식은 다음과 같다.



$$\log K = \log \{ a_{2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2} / (a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2 a_{\text{CaO}}^2) \} = (35566/T) - 10.32 \quad (7)$$

(2) 와 (7)식의 평형상수값은 각각 K(2)=4.74×10⁴, K(7)=4.61×10⁸으로서, 탈규반응에 의해 생성된 규소산화물이 단독으로 존재할 때보다는 생석회가 첨가되어 형성된 규소화합물 상태일 때가 더욱 안정함을 알 수 있다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

본 연구에서 탈규 실험에 사용된 시료로는 제강용 선철과 건식집진법인 EP(Electrostatic Precipitator)

Table 1. Chemical composition of EP dust (wt.%)

Total Fe	Metallic Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	C	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	ZnO	S	P ₂ O ₅	PbO
66.34	14.34	38.66	31.38	0.41	5.62	1.03	1.12	1.03	0.19	0.50	0.122	0.20	0.26

Table 2. Chemical composition of pig iron (Wt.%)

C	Si	Mn	S	P
4.4-4.5	0.2-0.5	0.3-0.5	0.015-0.030	0.09-0.10

에 의한 EP 분진을 이용하였다. 이 때, 회수된 분진은 200°C 에서 8 시간동안 건조한 후 실험에 사용하였다. 사용된 탈규제 및 선철의 화학적 조성을 각각 Table 1 과 Table 2에 나타내었다. 탈규제의 화학 성분 중 Fe₂O₃ 는 계산치로서 이는 분석된 총 Fe, 금속 Fe, 그리고 FeO 성분의 각 함량으로부터 구한 것이다.

한편, 탈규 반응시 EP 분진에 의한 산소공급능력인 산소 원량이 탈규반응에 있어 주요 요인으로 작용한다. 산소 원량이라 함은 산화철 성분중에 산소 원자만이 산화 반응에 참여한다는 가정하에 분석된 FeO 와 계산된 Fe₂O₃ 로부터 환산된 산소의 양으로서, 이는 FeO 와 Fe₂O₃ 의 함량중 산소 원자의 총량으로 정의되는데, 실험에 사용된 EP 분진의 산소 원량은 18.04 wt.% 였다. 또한, 탈규 반응시 염기도 조절을 위해 첨가한 생석회 는 시약급 생석회를 0.5 mm 이하의 크기로 파쇄하여 사용하였다.

2.2 실험장치 및 분석

전로분진을 이용한 탈규반응 실험을 위하여 유도용해로(125 kW, 3 kHz) 를 사용하였다. 용해 설비는 Fig. 1 에 나타낸 것처럼 내경 135 mm, 외경 170 mm, 그리고 높이 282 mm인 MgO 도가니를 MgO 분말에 몰입시켜 반응 도가니로 사용하였다.

탈규실험시에는 우선 선철 16 kg 을 도가니에서 용해한 후, 실조업에서 탈규 공정이 진행되는 고로주상의 반응 온도를 고려하여 1450 20°C 의 범위로 온도를 조절하였다. 투입된 탈규제의 양을 변수로 하여 각각의 탈규 반응성을 관찰하고자 탈규제인 EP 분진 플럭스를 각각 0.6 kg, 0.8 kg, 그리고 1.0 kg 등으로 변화시켜 4 회(0, 2, 4, 6분) 에 걸쳐 균등분할 투입하였으며, 탈규 반응이 비교적 초기에 일어나는 것을 고려해 석영관을 이용하여 처음 10분간은 약 2분마다, 그 후는 약 5분

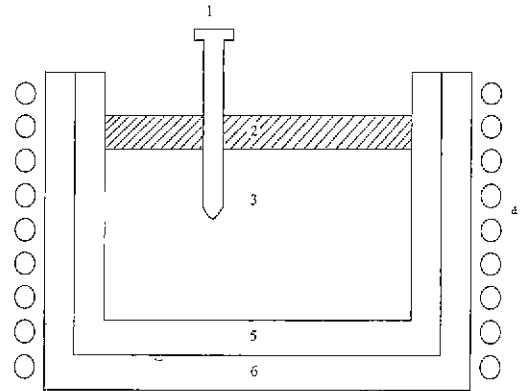


Fig. 1. Experimental apparatus for desiliconization 1. T/C, 2. Desiliconization agent, 3. Hot metal, 4. Induction coil, 5. MgO crucible, 6. MgO stamp

간격으로 용선 시료채취를 수회 이상 실시하였고, 총 반응시간은 상황에 따라서 30~35분 정도로 하였다. 온도 측정은 Pt-Pt/13Rh 열전대를 실험중인 용선에 침적시켜 수시로 측정하였다.

채취한 용선과 중간 및 최종슬래그 (실험시작 15분 및 30분후 채취) 는 분쇄하여 금속 Fe 입자를 자력선별한 후 나머지 슬래그는 습식분석을 하였다. 실험시 유도 용해의 강력한 교반이 병행되면서 상부의 열발산이 지속되고, 격렬한 거품 (Foaming) 현상을 나타내어 슬래그가 상부에서 응고하여 슬래그와 용선층이 분리되어 버리는 경우가 종종 발생하였는데, 이 경우에는 슬래그를 용융상태로 유지시켜주기 위하여 고화된 슬래그층을 인위적으로 파괴하여 용선속으로 함몰시켜 재용융시켜 주었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. EP 분진의 투입량과 CaO 첨가량의 변화에 따른 용선내 탈규효과

Fig. 2 는 용선의 탈규에 미치는 용선내의 탈규제 양의 영향을 알아보기 위해 EP 분진을 0.6 kg, 0.8 kg, 1.0 kg/16 kg-Pig Iron 등으로 그 첨가량을 변화시켜 규소 제거 효과를 조사한 결과를 나타낸 것이다 또한, 전

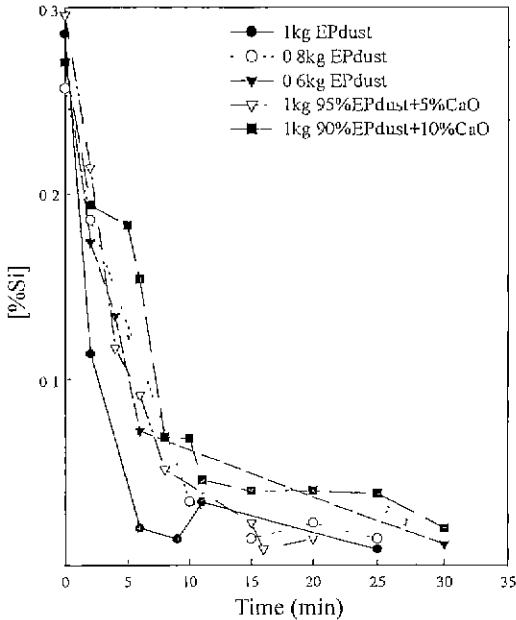


Fig. 2. The addition effect EP dust and CaO on the Si content of pig iron during desiliconizing reaction

로 분진만을 투입한 경우에는 격렬한 거품현상이 일어나므로 거품현상을 억제시키는데 있어 효과적인 것으로 알려진 CaO 를 EP 분진에 첨가시켰으며, 그 첨가량의 변화에 따른 탈규능의 변화를 조사하기 위하여 CaO 첨가량 역시 변화시켜 실험해 보았다. 그 결과 CaO 첨가량이 증가할수록 플럭스의 유동성이 향상되었고, 그에 따라 거품현상 역시 매우 양호해 짐을 알 수 있었다.

탈규제 양과 염기도가 탈규 반응에 미치는 영향을 보다 명확히 알아 보기 위해 Table 3에서 각 시료의 산소공급제의 산소 원량과 플럭스의 초기염기도 및 이론적 탈규량을 나타내었다. 여기서 금속 Fe 는 용탕 중으로 용해되는 것으로 가정하였고, 이론적 탈규량은 반응시작 30분 후를 기준으로 설정하여 계산하였다. Fig. 2

와 Table 3 의 결과로부터 우선 탈규제의 투입량이 증가할수록 분진에 의한 산소공급이 증가함으로써 탈규 반응능이 향상되는 것을 알 수 있다 또한, 모든 경우에 대해서도 10분 내에 급격한 반응속도를 나타내고 있으나 그 이후에서는 완만한 반응양상을 나타내고 있다. 또한 탈규제의 투입량이 감소할수록 거품현상이 완화되는 것으로 관찰되었다.

CaO 첨가량을 50 g, 100 g, 200 g 등으로 각각 변화시켜 탈규에 대한 CaO 의 영향을 검토하였다. EP 분진 투입량의 변화로 인한 상대효과, 즉 CaO 첨가량의 증가에 따라 상대적으로 산소 공급량의 감소에 의한 탈규 반응에의 영향은 매우 미미한 것으로 사료된다. 그러나 일반적으로 CaO 첨가에 의해 나타나는 효과는 염기도의 증가와 함께 탈규반응의 산물인 SiO₂ 와 안정한 결합을 형성함으로써 실제의 탈규반응을 촉진할 수 있으나, 첨가량이 과다한 경우, 슬래그 용점의 증가에 의한 고체 상태의 CaO 가 존재하게 되므로 그 첨가량의 최적화가 요구된다. 탈규반응시 CaO 의 첨가는 슬래그의 유동성 향상과 거품현상의 감소 등으로 나타나는 슬래그 반응성을 향상시키는 효과와 과다한 첨가량에 따른 일부 미반응상태의 잔류로 인한 탈규반응의 저해효과가 공존하게 되므로 탈규반응시의 염기도조절은 공정운영상 중요한 사항이라고 간주된다.

3.2. 탈규 플럭스 조성에 따른 Si 이외의 용선내 성분의 거동

탈규 플럭스 조성에 따른 용선내 Si 이외의 성분들의 농도변화에 미치는 각 플럭스 조성의 영향을 조사하였다. Fig. 3 은 플럭스 조성에 따른 용선중 Mn 함량 변화를 나타낸 것이다. EP 분진만을 첨가하는 경우, 반응개시 10분 후 약 65~70% 정도의 탈망간 반응이 일어나고 그 이후에는 탈망간 반응의 정도가 크게 둔화됨을 알 수 있다. 그리고, 총 탈망간 반응량은 분진량이

Table 3. Amount of oxygen source, initial basicity and theoretical amount of SiO₂ after Desiliconization

	EP dust 1 kg	EP dust 0.8 kg	EP dust 0.6 kg	95% EPdust + 5% CaO 1 kg	90% Epdust +10% CaO 1 kg	80% Epdust + 20% CaO 1 kg
Amount of Oxygen Source (g)	180.4	144.3	108.2	171.4	162.46	144.3
Initial Basicity (wt.%) (CaO/SiO ₂)	6.54	6.54	6.54	3.54	103.6	200.72
Theoretical Amount of SiO ₂ After Desiliconization (g)	3458	8080	8423	9450	9108	9450

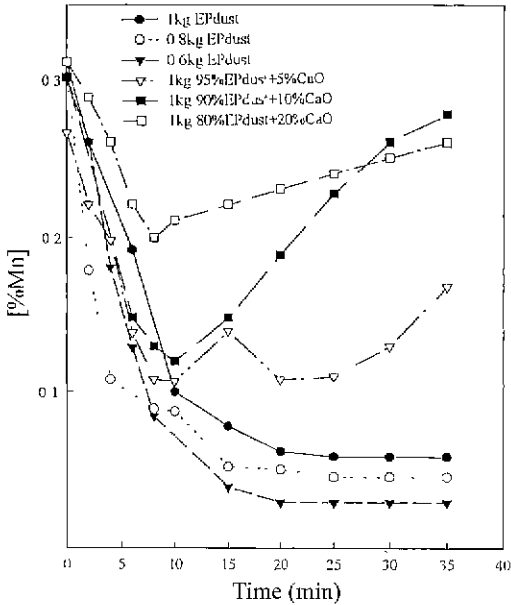


Fig. 3. The addition effect of EP dust and CaO on the Mn content of pig iron during desiliconizing reaction

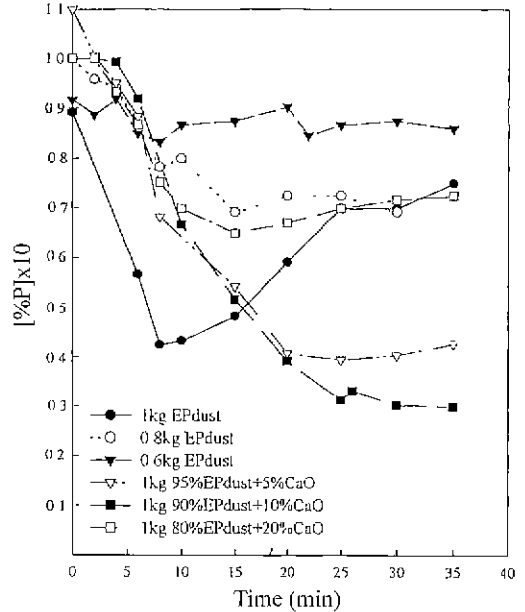


Fig. 4. The addition effect of EP dust and CaO on the P content of pig iron during desiliconizing reaction

증가할수록 감소함을 관찰할 수 있었는데, 이는 분진중에 포함되어있던 Mn 성분으로부터 기인된 현상이라고 사료된다.

EP 분진과 함께 CaO를 첨가하였을 경우 CaO의 함량이 증가할수록 탈망간량은 감소함을 알 수 있다. 따라서 CaO의 첨가에 의한 탈망간을 막는 역할을 이용해서 탈규와 탈망간은 방지효과를 동시에 기대할 수 있을 것으로 생각한다. CaO를 EP 분진과 더불어 첨가하는 경우 반응개시 약 10분 후부터는 용선내 망간의 함량이 오히려 증가하고 있는 현상은 CaO에 의한 MnO의 활동도 계수 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 산소원이 많은 경우에는 비교적 탈규와 탈망간 반응을 동시에 촉진시키지만 산소원이 감소하고 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 Mn의 재환원이 일어남을 알 수 있

다. Mn의 재환원량은 전체적으로 볼 때 CaO 첨가량에 대략 비례적인 것을 관찰할 수 있었다.

EP 분진만을 탈규반응에 투입시 초기 탈규플럭스내에는 약 1.03% 정도의 MnO가 존재하나, 슬래그중 SiO₂와 MnO의 대부분은 용선내의 Si와 Mn의 산화로 인하여 생성되는 것으로서 이들의 SiO₂/MnO비가 CaO를 첨가했을 때보다 낮은 것(Table 4 참조)은 탈규반응시 Si보다 Mn의 산화가 활발하였기 때문이다. 이처럼 Si에 비하여 Mn의 산화가 많은 것은 염기도가 낮기 때문으로 판단된다. 즉, 염기도가 낮을수록 SiO₂의 열역학적 안정도가 낮아지기 때문에 탈규반응보다 탈망간반응이 우선적으로 일어나게 된다. 따라서, 탈망간반응을 억제하고 탈규반응을 촉진시키기 위해서는 SiO₂의 안정도를 증가시켜야 하며, CaO와 같은 염

Table 4. Basicity, SiO₂/MnO value and SiO₂/P₂O₅ value of final slag (wt.%)

	EP dust 1 kg	EP dust 0.8 kg	EP dust 0.6 kg	95% EPdust +5% CaO 1 kg	90% EPdust +10% CaO 1 kg	80% EPdust +20% CaO 1 kg
Final Slag Basicity (CaO/SiO ₂)	1.24	0.64	0.64	0.97	1.42	3.26
Final Slag (SiO ₂ /MnO)	0.996	1.306	1.216	.262	1.327	1.714
Final Slag (SiO ₂ /P ₂ O ₅)	78.27	57.65	9.56	4.98	4.09	.55

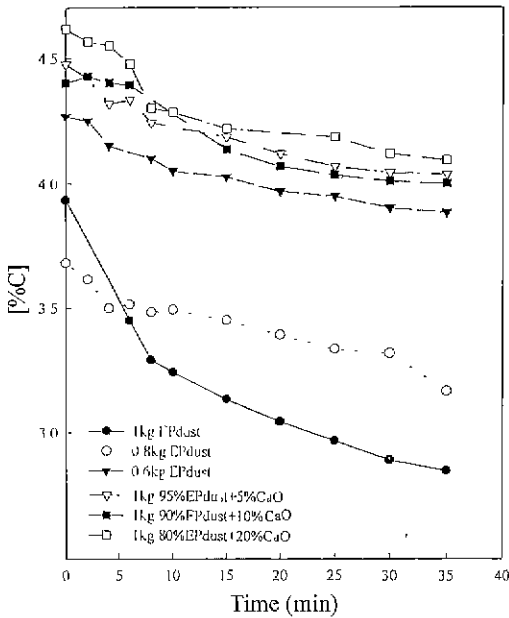


Fig. 5. The addition effect of EP dust and CaO on the C content of pig iron during desilicizing reaction

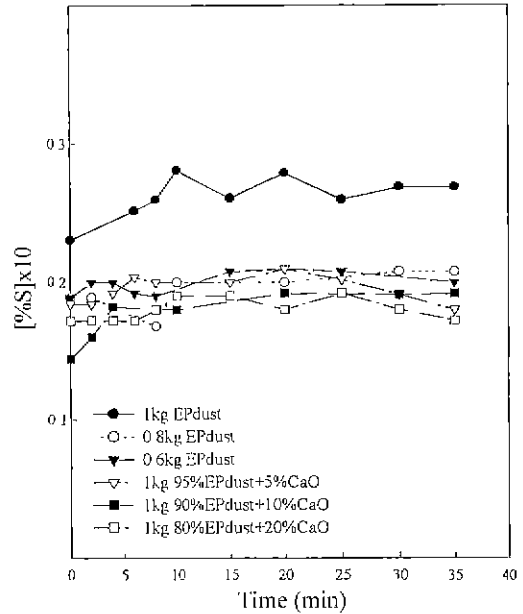


Fig. 6. The addition effect of EP dust and CaO on the S content of pig iron during desilicizing reaction.

기성 산화물을 첨가하여 슬래그의 염기도를 증가시키는 것이 필요하다고 생각된다.

EP 분진에 의한 탈규 처리시 용선내의 P 함량변화를 Fig. 4에 나타내었다. 탈인율은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응개시 초기 10분 동안에는 탈규의 경우와 같은 경향으로 30~40% 정도이지만, CaO의 활량이 증가함에 따라 제거율도 증가함을 알 수 있다. Table 4에서 최종 슬래그의 SiO₂/P₂O₅ 비율을 살펴보면 CaO 활량의 증대에 따른 탈인 효과를 뚜렷이 알 수 있다. CaO 첨가에 따른 탈인율의 향상은 염기도 향상과 CaO와의 높은 친화력에 기인하는 것으로 추정된다.

EP 분진을 이용한 탈규처리시 용선중의 C 함량변화를 Fig 5에 나타내었다. 여기에서 EP분진의 투입량이 많아질수록 탈탄 경향이 증가하나 초반의 급격한 탈탄에 비해 후반기에는 비교적 완만하게 탈탄이 진행됨을 볼 수 있다. 또한 EP 분진과 더불어 CaO를 첨가했을 때에는 공급되는 산소포텐셜의 상대적인 저하로 용존 탄소의 산화에 소요되는 산소의 양이 적어짐으로 인해 Fig. 5에서와 같이 최종 용선 성분중 C의 농도가 상대적으로 높게 유지됨이 파악되었다. 이의 결과로 용선으로부터 CO 및 CO₂ 가스 발생량이 억제되는 것으로

추정되는 바, 실제로 실험중 슬래그 거품현상이 크게 완화되는 것으로 관찰되었으며 이는 이러한 가스 발생량의 감소에 기인하는 것으로 사료되었다.

탈황 반응은 염기도가 높고 산소포텐셜이 낮을수록 잘 진행된다. 그러나 Fig. 6에서 보는 바와 같이 초기 EP 분진 플럭스를 투입했을 때에는 플럭스 내에 존재하는 황의 유입으로 인하여 오히려 약간의 증가를 가져오는 것이 관찰되나 전체적으로 볼 때 용선중 황의 함량변화는 매우 미미한 수준이었으며, CaO 첨가도 탈황 반응에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

Table 5에는 탈규 플럭스 조성에 따른 최종 슬래그 성분(반응 개시후 30분 경과)의 함량이 나타나 있으며, 이들 성분을 최종 슬래그 염기도(=CaO/SiO₂)에 따라 표시한 것이 Fig 7이다. 플럭스중의 CaO는 SiO₂의 활량을 낮춤과 동시에 슬래그중의 MnO 및 FeO의 활량을 증가시키기 때문에 염기도가 증가하면 탈규율과 Mn 환원율이 증가한다. 이러한 탈규율 및 Mn 환원율, 그리고 슬래그 거품현상과 유동성 등을 고려했을 때 탈규제의 염기도 조절은 매우 중요하다고 할 수 있다.

일반적으로 탈규처리시 발생된 슬래그는 후공정인 탈인공정에 있어서 저해 요인이 되므로 용선 탈인 처리의 효율화를 위해서 탈규 슬래그를 배제(제거)시켜야 한다

Table 5. Final slag composition (after 30 min.) (wt.%)

	SiO ₂	CaO	MnO	P ₂ O ₅	Total Fe	FeO	Metallic Fe	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO
EP dust 1kg	17.22	21.39	17.29	0.88	14.90	9.79	3.23	5.80	0.13	tr
EP dust 0.8kg	26.52	16.98	16.03	0.46	12.99	6.95	2.65	7.06	0.16	tr
EP dust 0.6kg	23.72	15.21	19.56	2.48	24.32	18.98	3.07	9.29	0.40	tr
95% EP dust+5% CaO 1 kg	22.04	21.31	17.46	4.43	23.35	19.03	2.16	9.01	0.61	tr
90% EP dust+10% CaO 1 kg	21.12	30.00	15.91	5.16	17.22	10.56	3.75	7.52	0.62	tr
80% EP dust+20% CaO 1 kg	13.06	42.52	7.62	2.87	16.20	10.14	6.09	3.19	0.34	tr

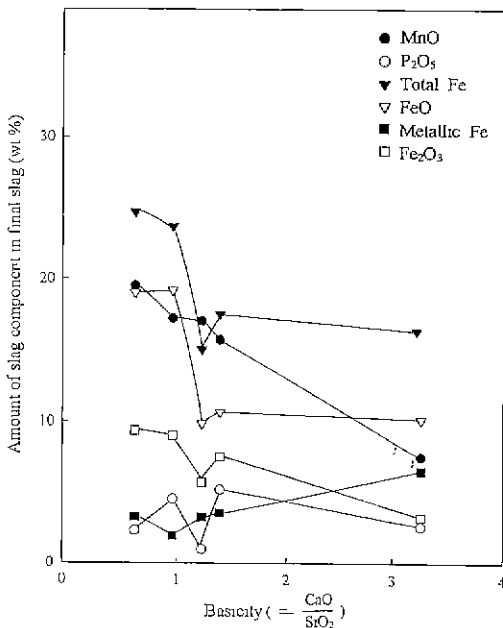


Fig. 7. Relationships of basicity and amount of slag components in final slag.

슬래그 배제효율에 직접적인 영향을 주는 것으로 슬래그 성상을 들 수 있는데, 이러한 슬래그 성상은 탈규제, 용선 온도, 용선 성분 등의 제반조건에 의해 변화한다. 탈규슬래그 지체는 액상량이 많으며 액상의 점성 또한 일반적인 슬래그에 비하여 상대적으로 낮으므로 슬래그 Skimmer 와 같은 물리적 슬래그 배제 방법의 효율은 낮아지게 된다. 따라서, 탈규 슬래그의 조성 변경을 통해 액상보다는 고상량을 증가시킴으로써 슬래그 배제 효율을 증대시킬 수 있다. 그러므로, 탈규 플럭스에 CaO 를 첨가하여 탈규 슬래그의 액상량을 감소시키는 것이 바람직한데, EP 분진의 경우 CaO 가 상당량 존재하고 있어 슬래그 거품현상의 방지 측면이나 배제

효율 측면 모두에서 Mill Scale 을 포함한 다른 탈규제 리제보다 유리하게 작용할 수 있다고 생각된다. 즉, 본 실험에서의 전로 EP 분진 첨가에 따른 최종 슬래그 성분을 고려해볼 때 전로 EP 분진에 소량의 CaO 를 첨가한 상태인 염기도 1.2~1.4 범위의 상태에서 탈규 반응의 증대 및 탈망간의 방지, 그리고 슬래그 거품현상의 방지 측면에 가장 효과적인 탈규제로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

3.3. 플럭스 조성에 따른 각 성분의 용선내 제거반응 속도

실험에 사용한 플럭스의 조성에 따른 각 성분의 제거양상은 각기 달리 나타난다. 이를 반응속도식에 따른 구체적인 수치, 즉, 제거반응속도상수로 표현하는 것은 본 연구에 적용된 실험방법이 고온실험이고, 따라서 각 실험에서의 용선의 초기조건이 다름과 조건 및 결과의 정확한 재현이 용이하지 않다는 점에서 일반적인 경우와는 상이점이 있다고 할 수 있다. 그러나, 실험의 결과로부터 용선내 성분들의 제거속도를 반정량적으로 도출함은 플럭스의 조성에 따라 각 성분이 어떠한 속도로 제거되며, 성분마다 각기 다른 제거특성을 추정하는데 있어 의미있는 자료로 활용할 수 있을 것으로 사료된다. 그리고, 플럭스에 첨가한 CaO 가 각 성분의 제거에 있어 어떠한 효과를 나타내는지에 대해서도 그 의미를 파악할 수 있는 근거를 제시해 줄 수 있을 것이다.

본 실험에서 플럭스의 조성에 따라 각 성분의 제거양상에 적용한 반응속도식은 각 성분의 제거양상이 0차반응속도식을 따른다는 가정하에 다음 형태의 식으로 생각할 수 있다.

$$d(\%X)/dt = k \cdot A \cdot [\%X^{ini} - \%X^{final}] \quad (8)$$

여기서, d(%X)/dt 는 설정된 시간의 경과에 따른 용

Table 6. Rate constants for the removal reaction of each elements from pig iron

	Si		Mn		P		C		S	
	$k_1 (\times 10^3)$	$k_2 (\times 10^5)$	$k_1 (\times 10^3)$	$k_2 (\times 10^5)$	$k_1 (\times 10^3)$	$k_2 (\times 10^5)$	$k_1 (\times 10^3)$	$k_2 (\times 10^3)$	$k_1 (\times 10^3)$	$k_2 (\times 10^5)$
EP dust 1 kg	-0.399	-0.556	-0.188	-0.118	-0.536	10.570	-0.683	-0.418	0	0
EP dust 0.8 kg	-0.196	-1.121	-0.452	-0.221	-0.177	1.327	-0.190	-0.109	0	0
EP dust 0.6 kg	-0.302	-2.238	-0.243	-0.442	-0.104	0.553	-0.189	-0.045	0	0
95% Epdust +5% CaO 1 kg	-0.270	-2.662	-0.175	1.592	-0.306	1.946	-0.265	-0.062	0	0
90% EPdust +10% CaO 1 kg	-0.179	-0.802	-0.162	5.697	-0.242	-2.589	-0.153	-0.063	0	0
80% EPdust +20% CaO 1 kg	-	-	-0.125	1.900	-0.205	3.406	-0.341	-0.065	0	0

선내 특정 성분의 농도의 변화치를 의미하며, k 는 용선내 성분의 제거반응속도상수, A 는 반응면적으로서 본 연구에서는 실험에 이용한 도가니의 내부단면적을 적용할 수 있다. 그리고, $[\%X^{in} - X^{final}]$ 는 일정시간의 경과에 따른 특정성분의 농도의 변화를 의미한다. 실제로 실험결과는 시간에 따른 성분농도의 변화가 전체적으로 볼 때 직선적으로 변화하는 양상을 보이므로 (8) 식에 의거해 반응속도상수를 추정할 수 있을 것으로 간주된다.

(8) 식의 좌변항은 실험의 결과에 따른 직선부분의 기울기로부터 구할 수 있으므로 우변의 반응속도상수값을 도출할 수 있으며 다음의 표는 이를 각 성분과 각각의 플럭스 조성에 따라 계산한 결과를 나타낸다. 반응속도상수값을 k_1 과 k_2 로 구분하여 표현한 것은 대부분의 결과에서 나타난 바와 같이 시간에 따른 성분 제거정도의 직선성이 대부분의 경우 크게 두부분으로 나누어 표현되므로 하나의 반응속도상수로 전체의 변화 양상을 표현하는데 있어 무리가 있을 것으로 판단되었기 때문이다. 또한, 일반적인 화학반응식에서 반응속도상수는 대부분의 경우 본 연구에서의 결과와 유사한 형태로 나타나며 그 반응속도상수를 표현하는데 있어서도 두부분, 혹은 경우에 따라 세부분으로 나누어 표기하기도 하는 바, 본 연구에 있어도 이러한 형태로 표현하는 것이 전체 반응의 양상을 좀더 명확히 표현할 수 있을 것이라고 사료되었다. 표의 결과는 앞서 언급한 각 성분의 제거에 미치는 플럭스 성분의 영향을 표현해주고 있으며 이를 바탕으로 차후 제거반응의 열역학적인 면을 검토하고자 할 때 의미있는 기초자료로 활용될 수

있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전로 EP 분진을 탈규제로 사용한 경우 용선내 탈규 양상을 고찰하였으며, 그 결과로 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 탈규 효과는 탈규제의 산소 원량에 의해 영향을 받는 것으로, 탈규제로서 EP 분진의 투입량이 증가할수록 산소포텐셜이 증가하여 높은 탈규능을 나타내었으며, 대부분 10분 이내에 급격한 탈규 반응을 보여주었다.
2. EP 분진에 CaO를 첨가했을 때, 그 첨가량의 증가는 탈규 반응에는 큰 영향을 미치지 않았으나 탈망간 반응의 저하, 슬래그 거품현상 억제, 그리고 후속탈인 공정을 위한 탈규 슬래그 제거 효과가 있으므로 탈규 처리시 적정수준으로 첨가해 주는 것이 필요하다고 사료된다.
3. 탈규 플럭스 조성에 따른 용선내 Si 이외 성분들의 거동 양상을 검토해 본 결과, Mn의 경우 EP 분진만 투입되었을 때는 비교적 탈규와 함께 탈망간도 용이하나, CaO의 첨가량이 증가하게 되면 Mn의 재환원이 일어나는 것으로 관찰되었다. P의 경우에는 EP 분진에 CaO를 첨가함에 따라 탈인 효과가 커지는 것으로 나타났으나, 탈탄의 경우에는 오히려 그 효과가 감소하는 것으로 파악되었다. 한편, 용선내 S의 함량은 탈규 플럭스의 조성에 무관하게 일정하게 유지되는 것으로 나타나

탈규제의 탈황효과는 거의 없는 것으로 사료된다

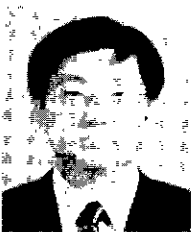
- 본 실험에서 전로 EP 분진 첨가에 따른 최종 슬래그 성분을 고려해볼 때, 분진에 소량의 CaO를 첨가하여 탈규제로 사용했을시 형성되는 슬래그의 염기도가 1.2~1.4인 범위에서 가장 탈규가 효과적인 것으로 나타났다.
- 플럭스 조성에 따른 용선내 각 성분의 시간에 따른 제거양상을 고려하여 반응속도식에 따라 각 성분에 대한 반응속도상수를 도출하였으며, 이는 플럭스 및 CaO 함량이 용선 성분에 미치는 영향을 정량적으로 파악하는데 있어 의미있는 자료로 간주된다.

참고문헌

- Auth R., Hoffken E., Kaas W., Maas H., and Seidelmann L.: "Hot briquetting of precipitator dust produced in basic oxygen steelmaking". Stahl und Eisen. 107, Nr. 2, p 80

(1987)

- Hoffken E., Pflipsen H.D., Seidelmann L., and Auth R "Development of aluminum coated steel sheet made by new powder coating method", Stahl und Eisen, 108, Nr. 14/15, p 705 (1988).
- 力カラケシカル編集委員會編, 昭和 63年. 力カラケシカル事典.
- 日本化學會編, 九卷, 化學便覽(應用編), 改訂 2 版.
- 이일욱 등 "Flux 조건 설정 및 슬래그 foaming 억제 연구". 산업과학기술연구소 연구과 제 보고서 (1987).
- 이상호, 이일욱 : "각종 산화철을 함유한 탈규제의 적정조건에 관한 연구", 대한금속학회 지. v. 26, n. 9. p. 855 (1988).
- 최인섭 송규섭 : "CaO와 CaF₂를 함유한 Fe₂O₃-MnO₂ 플럭스에 의한 용선의 탈규소처리". 대한금속학회지. v. 25, n 1, p.3 (1987).
- 이원욱 등 "극저P강 제조를 위한 flux류 개발 및 현장 적용". 산업과학기술연구소 인 구과제 보고서 (1988).
- Kubaschewski O., and Alcock C.B.: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press (1977).

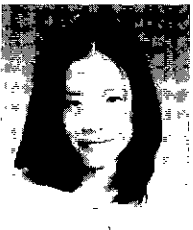


金 東 秀

- 1985년 서울대학교 금속공학과 학사
- 1987년 서울대학교 대학원 금속공학과 석사
- 1992년 비지니아공대 재료공학과 박사
- 현재 이화여자대학교 환경공학과 조교수

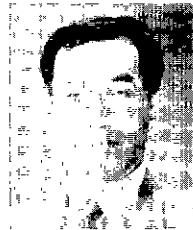
朱 善 惠

- 1999년 이화여자대학교 환경공학과 학사
- 현재 이화여자대학교 대학원 환경공학과 석사과정



具 成 恩

- 1999 이화여자대학교 환경공학과 학사
- 현재 이화여자대학교 대학원 환경공학과 석사과정



潘 奉 贊

- 1978 서울대학교 지원공학과 공학사
- 1980 서울대학교 금속공학과 공학석사
- 1982 서울대학교 금속공학과 박사과정 수료
- 1987 독일 Aachen공대(금속공학-금속제련 및 전기화학)공학박사
- 현재 순천대학교 공대 학장