

電氣爐 粉塵과 壓延 Scale의 還元 및 炭化舉動

黃浩淳 · 鄭又滄 · 鄭元燮** · 鄭元培**

昌源特殊鋼(株) 技術研究所, 釜山大學校 信賴性研究센터*, 釜山大學校 材料工學部**

Behavior of Reduction and Carburization of EAF Dust and Mill Scale

Ho-Sun Hwang, Uoo-Chang Chung, Won-Sub Chung** and Won-Bae Chung**

Technical Research Laboratories, Changwon Specialty Steel Co., Ltd., Changwon 641-370, Korea

*Reliability Research Center, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

요 약

전기로에서 발생하는 분진과 압연스케일의 재활용을 위하여 전기로의 철원과 열원을 동시에 사용할 수 있는 탄화철 제조가 필요하다. 이를 위한 기초 자료를 확보하기 위하여 전기로 분진과 압연스케일의 환원거동과 탄화 거동을 조사하였다. 650°C 이하의 온도에서 일산화탄소 100%로 탄화를 시키면 유리탄소는 생성되지 않으면서 세멘타이트보다 탄소함량이 더 높은 탄화철(약 9 wt% C)을 생성할 수 있었다. 전기로 분진의 환원에 필요한 탄재의 양은 이론 탄재량의 약 1.2배, 그리고 환원온도는 900°C가 가장 적당하였다. 압연 스케일의 환원온도는 1000°C가 가장 적당하였다. 전기로 분진 및 압연 스케일의 탄화속도는 압연 스케일의 경우가 모두 빠르게 나타났다. 그리고 슈퍼탄화철의 성분은 대부분 Fe_2C 이었다.

주제어: 전기로 분진, 압연 스케일, 환원거동, 탄화거동, 슈퍼탄화철

Abstract

To be recycled iron and heat source in EAF, EAF dust and mill scale generated from steelmaking plant should be made to iron carbide. Behavior of reduction and carburization in EAF dust and mill scale is studied to get fundamental data. EAF dust and mill scale are carburized at 650°C by 100% CO gas. The carbon content of iron carbide(about 9 wt.% C) is higher than that of cementite without free carbon. The 1.2 times of calculated carbon content is suitable for reduction of EAF dust. The reduction temperature is appropriate to 900°C in EAF dust and 1000°C in mill scale. The carburization rate of mill scale are faster than those of EAF dust. The composition of super iron carbide is almost Fe_2C .

Key words: EAF dust, mill scale, reduction and carburization behavior, super iron carbide(SIC)

1. 서 론

탄화철은 새로운 제철공정에서 매우 중요한 물질중의 하나이다. 탄화철은 새로운 철원 뿐 만아니라 열원으로도 사용 가능하다는 장점을 가지고 있다. 최근에는 철내로 6.7%의 탄소가 들어가는 세멘타이트(Fe_3C) 생성을 넘어서서 철내에 무게비로 약 50%까지 함유되는 슈

퍼탄화물(Super Iron Carbide(SIC))의 제조에도 많은 연구가 진행되고 있다.

특수강 전기로 작업에서 발생하는 전기로 분진과 산세 슬러지 같은 제강 폐기물들은 전혀 재활용이 안되고 있으며, 대부분 매립과 같은 외부 위탁 처리에 의존하고 있다. 이와 같이 전기로 분진과 산세 슬러지를 전량 매립에만 의존하면 향후 매립처리 비용의 상승이 예상되며, 이로 인하여 전기로 업체의 처리 부담은 더욱더 가중될 것이다. 그리고 자원 재활용 측면에서 전기로 분진과 산세 슬러지 중의 유가금속을 회수하는 것도

* 2003년 9월 22일 접수, 2003년 10월 17일 수리

* E-mail: hshwang@cssteel.co.kr

매우 중요하다.

일본을 비롯한 선진국에서는 제강 폐기물에 대한 연구가 비교적 활발히 진행되어 왔고¹⁻¹⁰⁾ 현재 실용상태의 공정들도 있다. 그러나 이것들 또한 아연의 회수를 증대에 초점을 맞추어져 있는 실정이며, 특수강 제강 폐기물의 재활용 시 요구되는 유기금속의 회수와 슬래그화에 대한 공정개발은 활발히 진행되고 있지 못하는 실정이다.

전기로 분진은 철을 포함하고 있는데 그 양이 대략 Metal Fe로 30% 전후를 차지하고 있다. 그리고 압연 스케일 내에는 Metal Fe로 약 75% 전후를 차지하고 있으며 압연 스케일은 산화철 업체에 매각하고 있지만 그 활용성은 그다지 크다고 할 수 없다.

이러한 이유로 본 연구에서는 전기로에서 발생하는 분진과 압연스케일을 이용하여 전기로의 철원과 열원을 동시에 사용할 수 있는 탄화물을 제조하고자 한다. 이를 위해서는 전기로 분진과 압연스케일에서 많은 비율을 차지하는 철산화물의 코크스에 의한 환원거동과 탄화거동을 여러 가지 조건에 따라 조사할 필요가 있다.

2. 실험방법 및 환원용 적정 코크스양

Table 1에 나타낸 것과 같이 전기로 분진에는 산화철 뿐만 아니라 알카리 금속 및 아연등이 포함되어 있는데, 이러한 시료에 코크스를 혼합하여 펠렛을 만든 후 환원시키는 경우는 다음과 같은 반응들이 동시에 일어날 가능성이 있다.

- Fe_xO_y+yC=xFe+yCO (1)
- ZnO+C=Zn+CO (2)
- Fe_xO_y+yCO=xFe+yCO₂ (3)
- ZnO+CO=Zn+CO₂ (4)
- Metallic Zn → Evaporation at 906°C (5)
- CO₂+C=2CO (6)

이상과 같이 복잡한 전기로 분진의 반응을 정확히 해

석하는 것은 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 전기로 분진과 압연 스케일의 환원 및 탄화를 현장에 적용할 목적으로 총괄적으로 해석하고자 한다.

2.1. 실험방법

본 실험에 사용된 전기로 분진과 압연 스케일의 조성 과 평균크기를 Table 1에 나타내었다. 환원재는 86.5%의 카본을 함유한 코크스를 사용하였다. 환원 실험용 시료는 적당량의 코크스를 분진과 스케일에 배합하여 5 kg/cm²의 압력으로 가압하여 펠렛을 제작하였다. 본 실험에 사용된 실험장치를 Fig. 1(a)에 나타낸다. 실험방법은 분진과 스케일에 코크스를 배합하여 펠렛을 제조한 후 800, 900, 1000°C 질소 분위기에서 행한 환원실험을 행하였다. 환원실험에서 얻어진 환원철을 이용하여 550, 650°C에서 CO+H₂ 가스 분위기에서 탄화실험을 하였다. 분진과 스케일용 펠렛 제조는 각각 무게비로 1.0, 1.3, 1.5배의 코크스와 함께 혼합한 후 5 kg/cm²의 가압으로 원통형의 펠렛을 제조(0.5 cmØ×1.0 cm)하였다.

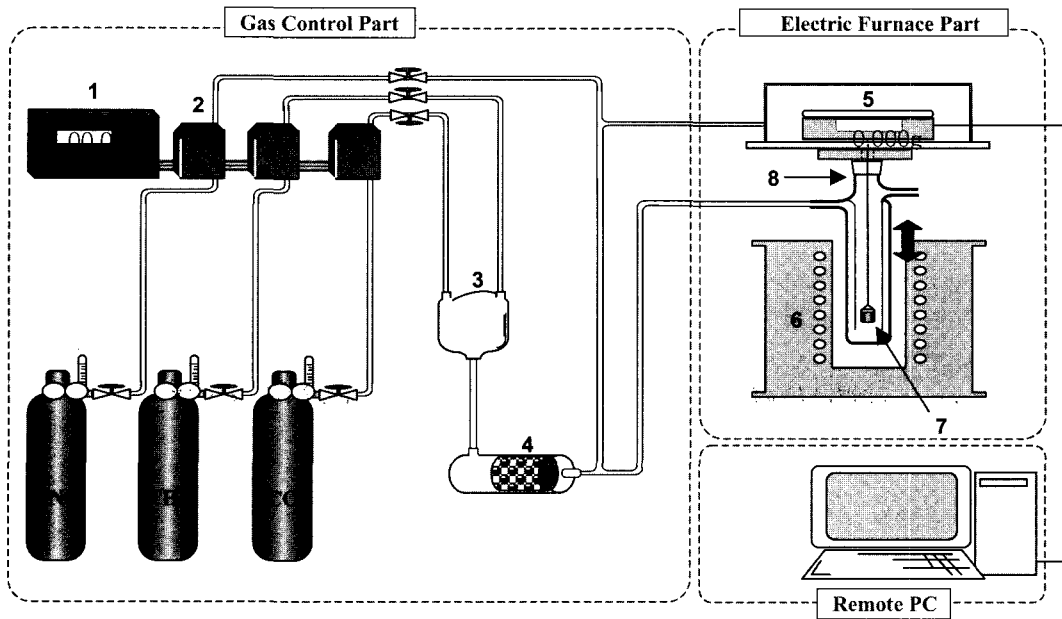
열천평이 장착된 수직 관상로에 백금 바구니(basket)에 제조된 펠렛을 넣어 열천평의 load cell에 연결하였다. 질소가스를 흘려보내면서 소정의 온도까지 승온 시킨 후 열보전대로 시료를 내려 보내어 실험을 행하였다. 탄화 실험은 환원이 종료된 시료를 CO+H₂ 가스 분위기에서 온도는 550, 650°C에서 탄화실험을 열천평에서 행하였다. 이 때 가스의 부피 비를 변화시키고 CO가스 단독으로도 실험을 행하였다. 열천평의 무게 변화와 유리탄소의 무게변화로부터 탄화율을 계산하였다. 분진의 크기가 작은 경우는 Fig. 1(b)를 이용하여 시간별로 각각 환원과 탄화 실험을 행하였다.

2.2. 환원용 적정 코크스양

분진 및 스케일내에 존재하는 FeO 및 Fe₃O₄를 환원시키기 위한 코크스양은 이론적인 화학당량으로 계산하였다. 그리고 코크스내의 탄소량이 약 86%이므로 이를

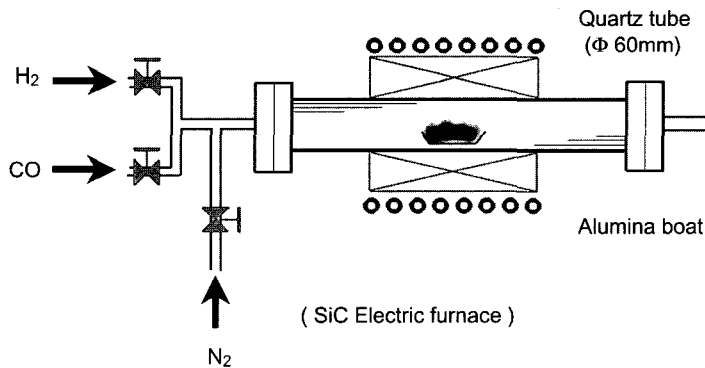
Table 1. The composition and average size of EAF dust and mill scale(wt%)

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
Dust	3.44	1.35	1.81	19.04	4.17	0.63	15.5	3.51
Scale	0.48	0.02	Tr	0.02	0.97	0.50	0.15	0.04
	P ₂ O ₅	PbO	S	FeO	Fe ₃ O ₄	M · Fe	T · Fe	Ave. size(µm)
Dust	0.18	1.12	0.52	1.04	37.06	0.15	26.89	4.8
Scale	0.08	Tr	0.02	63.5	31.9	0.55	72.06	26.0



1. Mass flow meter controller 2. Mass flow meter 3. Gas mixer 4. Gas drying unit
5. Load cell 6. Electric furnace 7. Pt basket 8. Quartz reaction tube

(a) Thermobalance system.



(b) Tubular reactor system.

Fig. 1. Schematic diagram of thermobalance and tubular reactor system.

이용하여 코크스량을 계산하였다. 계산한 결과는 분진의 경우는 코크스량이 약 무게비로 9%이고 스케일의 경우는 약 20%였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분진의 환원 및 탄화율

Fig. 2는 전기로 분진에 이론 코크스량의 1.0배를 섞었을 경우 온도변화에 따른 환원을 변화를 나타낸다. 환

원에 필요한 이론 코크스 양과 같은 경우 800°C에서는 환원시간이 매우 길었지만, 900, 1000°C에서는 현저히 적어진 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 전기로 분진에 이론 코크스량의 1.5배를 섞었을 경우 온도변화에 따른 환원을 변화를 나타낸다. 이 경우도 환원온도가 높아짐에 따라 환원에 소요되는 시간이 현저히 감소됨을 알 수 있었고, 환원소요 시간은 1.0배에 비하여 상당히 감소됨을 알 수 있다. 환원에 필요한 이론 코크스량은 1.0배, 1.5배 모두 800°C에서는 환원에

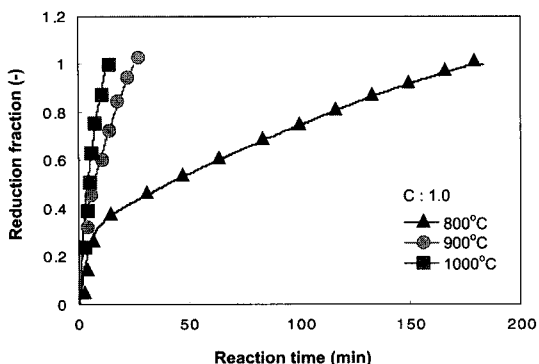


Fig. 2. Relationship reduction fraction and temperatures of EAF dust.

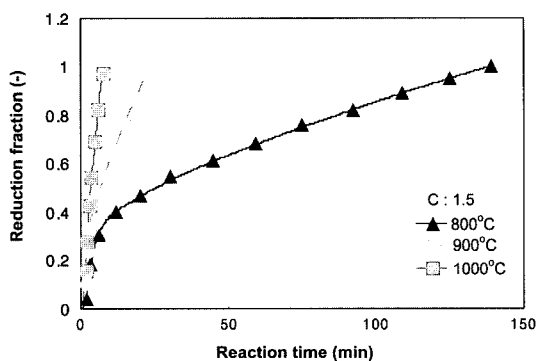


Fig. 3. Relationship reduction fraction and temperatures of EAF dust.

소요되는 시간이 너무 길고 1000°C는 너무 온도가 높기 때문에 경제적으로 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 환원에 필요한 이론 코크스량은 1.2배를 택하였고, 환원온도는 900°C를 선택하여 환원실험을 행하였다.

Fig. 4에 환원온도 900°C에서 얻은 환원철에 대한 CO/H₂=1의 가스조성과 탄화온도 550, 650°C에서의 탄화율 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 세멘타이트(Fe₃C) 내의 탄소의 고용도 6.67 wt% 보다 낮게 나타나고 있다.

Fig. 5(a)에 전기로 분진의 탄화된 시료에 대한 X-ray 실험 데이터를 나타낸다. X-ray 실험 데이터에서

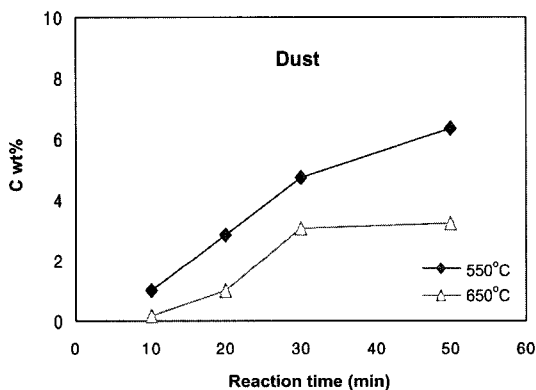


Fig. 4. Effect of temperatures on carbon wt% in iron carbide of EAF dust.

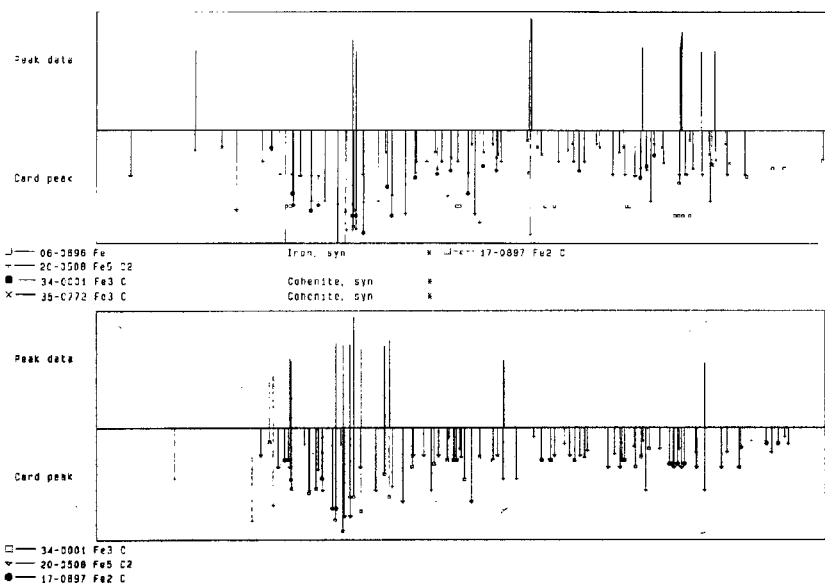


Fig. 5. X-ray diffraction patterns after carburization at 550°C. (a) EAF dust (b) Mill scale

알 수 있듯이 유리탄소는 나타나고 있지 않다. 이것은 본 실험 조건하에서는 석출된 탄소가 철 격자내로 전부 고용되었다는 것을 의미한다. 세멘타이트(Fe_3C)와 철(Fe) 등이 관찰되고 있다. 종래의 연구에 의하면 $700^{\circ}C$ 이상의 고온에서 CO/H_2 의 비가 0이상이면 유리 탄소의 석출이 촉진되어 철 내로는 탄소량이 6.67 wt% 이상이 석출되지 못한다. 반면에 $650^{\circ}C$ 이하의 온도에서 100%

CO에서는 유리탄소의 석출이 억제되고 석출된 탄소의 대부분은 철 격자내로 침입하여 최고 13 wt% 까지 고용된다고 보고하고 있다.^{11,12)}

3.2. 스케일 환원 및 탄화율 결과 및 고찰

Fig. 6에 $900^{\circ}C$ 에서 코크스량의 변화에 따른 압연 스케일의 환원을 나타낸다. 그림로 부터 알 수 있듯이 이론 코크스량이 1.5배에서도 환원이 종료되지 않았다. 모든 경우 환원율이 40%를 넘지 못했다. 이 이유는 압연 스케일의 경우는 Table 1과 Photo 1에서 볼 수 있듯이 표면이 매우 치밀한 우스타이트(wustite)와 난환원성인 마그네타이트(magnetite)로 구성되어 있기 때문으로 생각된다. 따라서 압연 스케일의 환원온도로 $900^{\circ}C$ 는 적당하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7에 $1000^{\circ}C$ 에서 코크스량의 변화에 따른 압연 스케일의 환원을 나타낸다. 이론 코크스량이 많아질수록 환원시간이 짧아지지만 경제성을 나타낼 정도로 현저하지는 않았다. 이는 $900^{\circ}C$ 에의 압연스케일의 환원에서와 같은 이유로 생각할 수 있다. 따라서 압연 스케일의 환원과 탄화는 100% 환원 후 탄화를 시키는

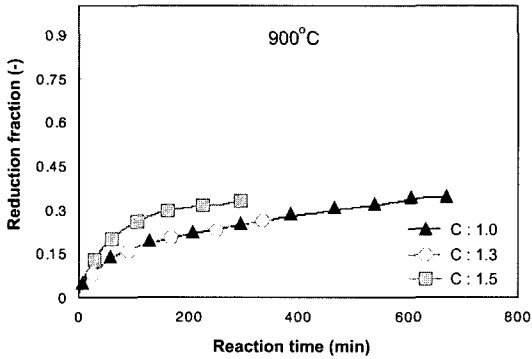


Fig. 6. Relationship reduction fraction and theoretical reduction carbon times in mill scale.

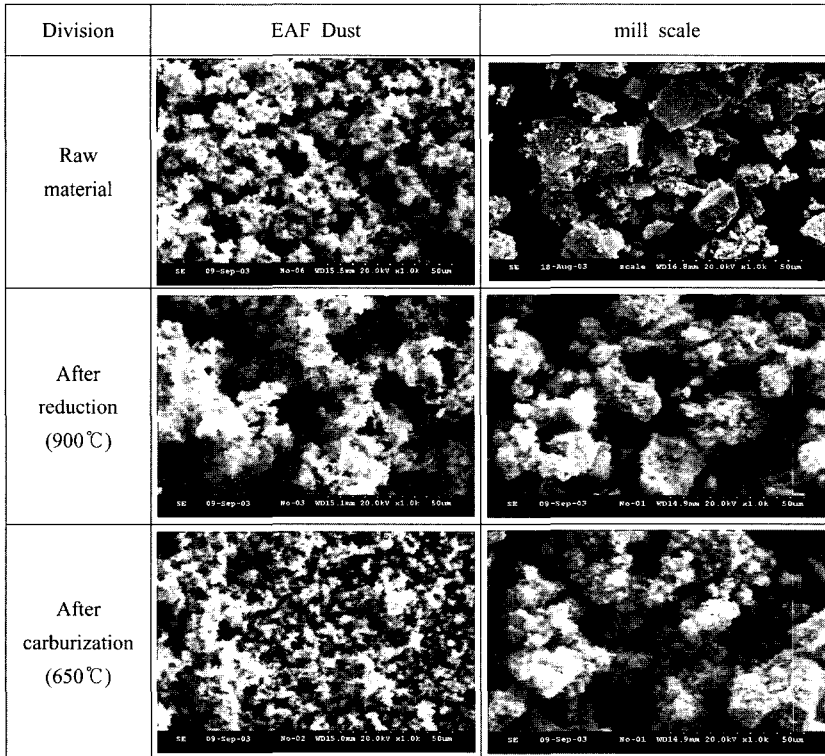


Photo. 1. Surface morphology of EAF dust and mill scale.

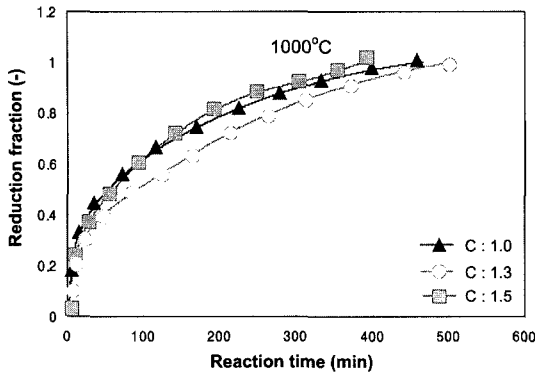


Fig. 7. Relationship reduction fraction and theoretical reduction carbon times in mill scale.

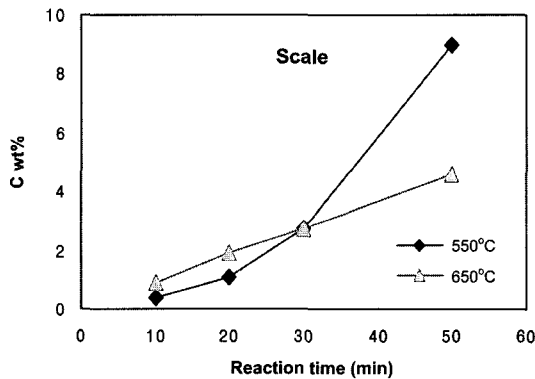


Fig. 8. Effect of temperatures on carbon wt% in iron carbide of mill scale.

것 보다 약 50% 이상의 환원 후에 바로 탄화에 들어가는 것이 유리할 것으로 생각된다. 동일 조건에서 분진과 압연스케일의 환원율의 차이는 Photo 1과 Table 1의 환원전후 시료의 평균입자 크기 및 탄화 후의 평균 입자크기에 나타난 것과 같이 환원 전 시료의 기공율, 조직의 치밀성 때문으로 생각된다. 압연스케일의 경우는 스케일 생성시 고온에서 치밀한 조직으로 된다.

Fig. 8에 환원온도 900°C에서 얻은 압연 스케일 시료에 대한 CO/H₂=1의 가스조성과 탄화온도 550, 650°C에서의 탄화율 변화를 나타낸다. 약 30분까지는 550, 650°C의 탄화율이 비슷하게 나타나고 있지만, 그 이후에는 저온인 550°C의 경우가 훨씬 높은 탄화율을 나타내고 있다. 이것은 환원의 경우와는 반대로 550°C의 경우가 탄화의 구동력이 훨씬 크고 탄화부식에 의한 분화가 촉진되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 5(b)에 압연 스케일(Mill scale)의 탄화된 시료에 대한 X-ray 실험 데이터를 나타낸다. Fe₂C와 Fe₃C등이

관찰되고 있다. 이론적으로 Fe_{2.5}C일 경우 카본의 무게비는 7.7%이고, Fe₂C의 경우는 9.7%이다. 본 연구에서 카본의 무게비가 10%에 가까울 때에 대부분 Fe₂C가 생성되었다고 볼 수 있다.

Dust의 경우와 마찬가지로 X-ray 유리탄소는 나타나고 있지 않고 최고 9 wt%까지 고용됨을 알 수 있다. 이를 슈퍼탄화철(super iron carbide)이라고 한다. 이것은 본 실험 조건하에서는 석출된 탄소가 철 격자내로 전부 고용되었다는 것을 의미한다.

4. 결 론

전기로에서 발생하는 분진과 압연스케일을 이용하여 전기로의 철원과 열원을 동시에 사용할 수 있는 탄화물을 제조하기 위한 기초자료를 확보하기 위하여 전기로 분진과 압연스케일의 환원거동과 탄화 거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기로 분진과 압연 스케일 모두 650°C 이하의 온도에서 일산화탄소 100%로 탄화를 시키면 유리탄소는 생성되지 않으면서 세멘타이트보다 탄소함량이 더 높은 탄화철(약 9 wt% C)을 생성할 수 있었다.
2. 전기로 분진의 환원에 필요한 탄재의 양은 이론 탄재량의 1.2배가 가장 적당하였으며, 환원온도는 900°C가 가장 적당하였다.
3. 압연 스케일의 환원온도는 800, 900°C에 비하여 1000°C가 가장 적당하였다.
4. 전기로 분진 및 압연 스케일의 탄화속도는 압연스케일의 경우가 빠르게 나타났다.
5. 슈퍼탄화철의 성분은 여러 가지가 생성될 수 있으나 본 연구의 조건에서는 대부분 Fe₂C이었다.

감사의 글

본 논문은 부산대학교 학술연구조성비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tien, R. H., and Turkdogan, E. T., 1977: Mathematical analysis of reduction in metal oxide/carbon mixtures, Met. Trans. 8B, pp. 305.
2. Jalan, B. P., and Rao, Y. K., 1977: The reduction of zinc oxide by carbon, The Met. Soc. of CIM, pp. 88.
3. Katayama, H. G., 1979: Reduction of chromite with carbon,

J. Japan Inst. Metal, **41**, pp. 275.

4. Katayama, H. G., and Totuda, M., 1979: The reduction behavior of synthetic chromites by carbon, Tetsu-to-Hagane, **65**, pp. 331
5. Kolchin, O. P., 1971: The mechanism of reduction of metals from their oxides by carbon, Chem. Abstr. **74**, pp. 786.
6. Kim, T. D., and Kim, S. W., 1995: Characteristics of Iron-bearing dust generated in Iron- and steel-making process, KIRR, No. 4-3, pp. 45.
7. Samsonov, G. V., 1982: The oxide handbook, IFI/PLENUM, New York, pp. 93.
8. Eisenhüttenleute, V. E., 1981: Schlackenatlas slag atlas, VERLAG STAHLEISEN M.B.H., pp. 64.
9. Hague, R., and Ray, H. S., 1995: Role ore/carbon and direct reduction in the reduction of iron oxide by carbon, Met. and Mat. Trans., **26B**, pp. 400.
10. Sun, S., and Lu, W.-K., 1993: Mathematical modelling of reduction in iron/coal composites, ISIJ, **33**, pp. 1062.
11. Motlagh, M., 2001: Production of super iron carbides, Iron and steelmaker, ISS, pp. 94.
12. Motlagh, M., 1994: Thermodynamics of gas equilibrations for coal gas direct reduction of iron ore, Iron and steelmaker, ISS, pp. 75.



黃 浩 淳

- 1999년 부산대학교 박사과정 수료
- 현재 창원특수강(주) 기술연구소 책임 연구원



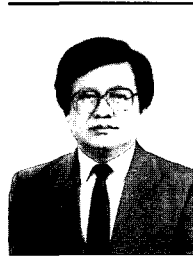
鄭 又 滄

- 1998년 부산대학교 금속공학과 박사
- 현재 부산대학교 고장분석 및 신뢰성 연구센터 연구교수



鄭 元 燮

- 1989년 일본 구주대학교 공학박사
- 현재 부산대학교 재료공학부 부교수



鄭 元 培

- 현재 부산대학교 재료공학부 교수