

## 마이크로웨이브 가열을 이용한 슬래그로부터 인의 용철로의 환원이동에 관한 열역학적 고찰

이준호<sup>†</sup> · 김은주 · 김태영 · 강윤배\*

고려대학교 공과대학 신소재공학과, \*포항공과대학교 철강대학원

## Thermodynamic Study for P Reduction from Slag to Molten Steel by using the Microwave Heating

Joonho Lee<sup>†</sup>, Eunju Kim, Taeyoung Kim and Youn-Bae Kang\*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 5 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-713 Korea  
\*GIFT, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang, 790-784 Korea

(2009년 12월 11일 접수 : 2010년 1월 12일 최종수정 : 2010년 1월 13일 채택)

**Abstract** Phosphorus exhibits considerable segregation in steelmaking slag. In order to recover phosphorus from slag to  $K_3PO_4$  via molten iron, a carbothermic reaction using microwave heating was suggested recently. The carbothermic reduction of phosphorus from slag to molten iron using microwave heating was carried out at 2073K. However, at this temperature the thermodynamic properties of both slag and molten iron cannot be determined experimentally. Therefore, the computational approach of the so-called CALPHAD method is very useful to understand the transfer of phosphorus from slag to metal and to enhance this reaction. In the present investigation, a theoretical study of the reduction behavior of phosphorus in slag was carried out at much lower temperatures using the recently developed thermodynamic database in the FactSage program. The calculated results showed reasonable accordance with the experimental data; namely, the thermodynamic database could be applied successfully to higher temperature reactions. The current study found that higher temperature and high  $SiO_2$  concentration are favorable for the recovery of phosphorus from slag.

**Key words** carbothermic reduction, microwave, P recovery, slag, thermodynamic.

### 1. 서 론

인은 지상에 미량 존재하나, 농업, 화학약품 제조 등에는 필수 불가결한 원소이다. 현재 전세계 인의 채광량은 41.4 백만 톤으로, 주로 미국, 모로코, 남아공, 중국 등에서 생산되고 있으며, 한국의 경우 인회암의 형태로 전량 수입하고 있는 실정이다.<sup>1)</sup> 그러나, 미국이 1998년 이후 자국의 자원보호를 위하여 인회암의 수출을 전면 금지한 이래, 인의 지속 가능한 공급 방안의 마련이 요구되고 있다.<sup>2)</sup> Fig. 1에 국내 인의 물질 흐름도를 나타내었다.<sup>1)</sup> 국내 인의 주요 유입 경로는 비료와 인회암이며, 상당수의 인이 철강산업의 원료에 포함되어 유입되고 있음을 알 수 있다. 특히 철강산업으로 유입된 인은 대부분 슬래그로 폐기 처분되고 있는 것으로 나타났는데, 폐기되고 있는 양이 연간 약 38.5 kt에 이르는 것으로 나타났다. 따라서, 슬래그로 폐기되는 인의 회수 재활용 방법의 개발이 요구된다.

슬래그 중 인을 용철로 환원이동시키기 위한 방법으로 마이크로웨이브를 이용한 열탄소환원법이 Morita 등에 의하여 제안되었다.<sup>3)</sup> 마이크로웨이브 가열법을 이용할 경우, 시료를 급속 가열하여 높은 온도를 얻을 수 있기 때문에, 슬래그 중 인을 금속 철로 환원이동하기 적합한 방법으로 여겨진다. 또한 회수된 Fe-C-P 합금을  $K_2CO_3$  등의 플럭스를 사용하여  $K_3PO_4$ 로 회수하고, 나머지 Fe-C 합금은 제철 공정에서 순환 사용하여 폐기물 발생량을 획기적으로 줄일 수 있다. 그러나, 마이크로웨이브를 이용한 열탄소환원시 인회수에 미치는 온도 및 슬래그 조성에 대한 검토는 충분히 이루어지지 못하였다. 본 연구에서는 마이크로웨이브 가열법을 이용한 열탄소환원법의 온도 및 슬래그 조성 선정을 위한 열역학적 검토를 수행하였으며, 이러한 계산 결과를 실험 결과와 비교하여 타당성을 분석하였다.

### 2. 모 델

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : joonholee@korea.ac.kr (J. Lee)

본 연구에서는 Quasi-chemical 모델로 최적화된 슬래

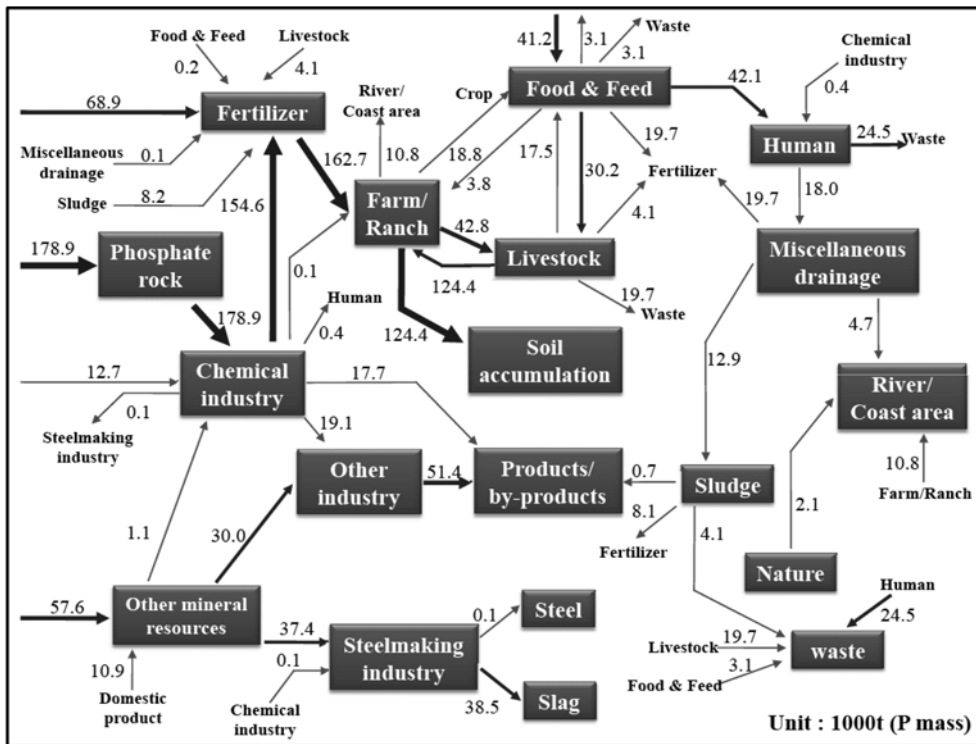


Fig. 1. Mass flow of phosphorus in Korea in 2005.<sup>1)</sup>

그 데이터 베이스와 Associate 모델로 최적화된 용철의 데이터베이스를 바탕으로 FactSage 다윈 다상계 열역학 소프트웨어를 이용하여, 슬래그와 철의 열역학적 평형을 가정하여 계산을 실시하였다.

AO-BO로 이루어진 이원계 슬래그에서 아래와 같은 pair exchange reaction을 고려할 수 있다.

$$(A-O-A) + (B-O-B) = 2(A-O-B) \quad \Delta G_{AB} \quad (1)$$

여기서 (A-O-A), (B-O-B), (A-O-B)는 각각 산소를 중심으로 A의 두번째 인접 원자가 A, B의 두번째 인접 원자가 B, 그리고 A의 두번째 인접 원자가 B인 pair를 나타내며 위 반응의 깃스 에너지 변화를  $\Delta G_{AB}$ 로 나타낸다.  $\Delta G_{AB}$ 가 음의 값을 가질수록 위 반응은 오른쪽으로 진행된다. 예를 들어 A가 Ca, B가 Si(혹은 P)이면 위 반응의 깃스 에너지 변화는 큰 음의 값을 가지고 슬래그 내에는 Ca-O-Ca와 Si-O-Si(혹은 P-O-P) pair 대신 Ca-O-Si(혹은 Ca-O-P) pair가 늘어나게 된다. 이러한 pair의 분배를 통계열역학을 사용하여 분배 함수(partition function)을 구한 다음, 이를 깃스 에너지로 변환을 하여 최종적으로 슬래그의 깃스 에너지를 구현하게 된다. 이러한 방법은 Fowler등에 의해 처음으로 제안되었으며<sup>4)</sup> Pelton등에 의하여 수정되어 현재 슬래그 데이터베이스 개발에 사용되어오고 있다.<sup>5,6)</sup> 최근에는 슬래그와 용강 사이에서 P의 분배비를 계산할 수 있도록 개발된바 있다.<sup>7)</sup> 용철에 대하여는 용철 내의 Fe와 P간의 강한 상호 작용

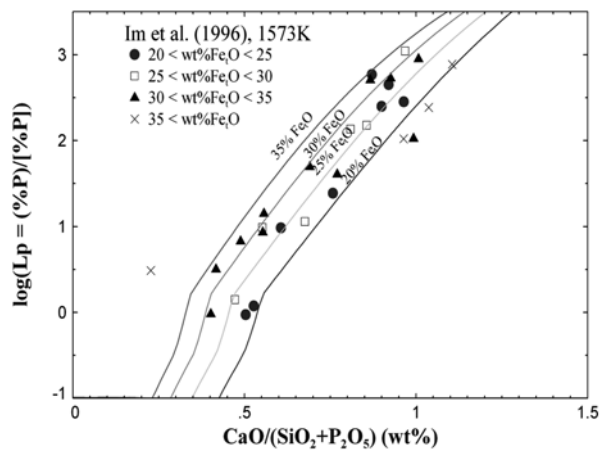


Fig. 2. Dependence of P distribution between Fe and CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag at 1573K. Equilibrium was obtained between steel strip and liquid slag. (Experimental data.)<sup>8)</sup>

을 FeP associate로 가정하여 용철의 열역학 성질을 기술하였다.<sup>7)</sup>

Fig. 2에 1573K에서 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 3원계 슬래그와 평형하는 철에 각각 포함된 인의 분배비의 계산결과 및 실험결과<sup>8)</sup>를 비교하여 나타내었다. 비록 실험결과의 큰 편차로 인하여 계산결과와 실험결과의 정확한 일치는 얻을 수 없었으나, 계산결과는 염기도 증가 및 FeO 농도 증가에 따른 P의 분배비 증가를 양호하게 재현하였다. 본 연구에서는 해당 열역학 데이터 베이스를 고온으로 확대

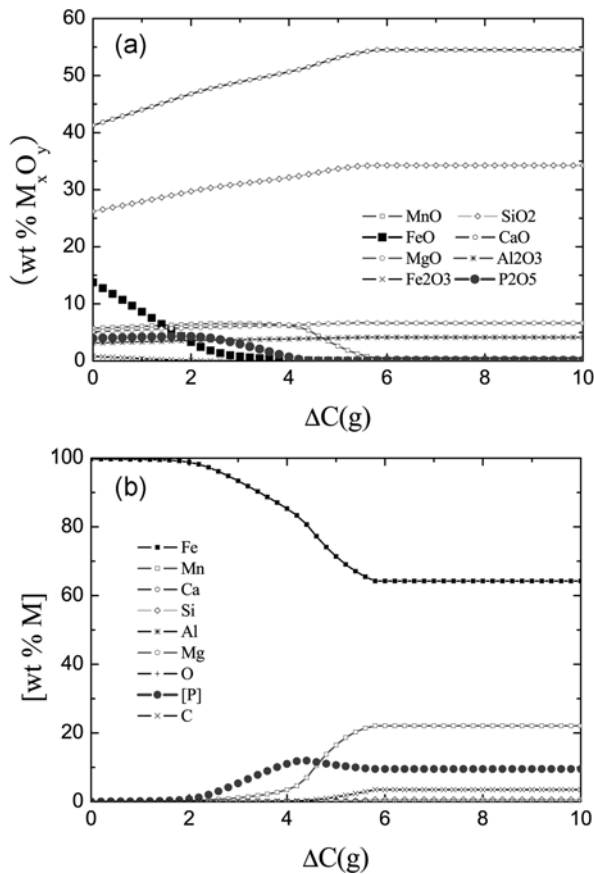


Fig. 3. Change in the composition of (a) slag and (b) metal at 2073K by the carbothermic reduction. (Initial slag weight was 100 g.)

적용하여, 일정 온도에서 탄소와 반응시켰을 때, 탄소의 소모량에 따른 슬래그 및 메탈의 조성 변화를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 마이크로웨이브 가열로는 다양한 세라믹재료의 소결에 많이 이용되는데,<sup>9)</sup> Morita 등은 마이크로웨이브 가열로를 이용하여 금속의 환원 실험을 실시하였다.

Morita 등은 석영 도가니(내경 38 mm, 높이 45 mm)에 15 g의 슬래그와 일정 당량의 그라파이트를 혼합하여 50 mm 두께의 내화재 벽돌 안에 위치시키고, 이를 마이크로웨이브 가열로 (2.45GHz, 1.6kW)에 장입하여 2~9분간 마이크로웨이브를 조사하여 환원반응을 실시하였다. Morita 등의 실험은 용철로의 인의 환원이동을 높여주기 위하여 반응 온도를 2073K까지 높여 주었다. 이러한 온도는 실제 실험적으로 평형 분배비의 측정이 매우 어

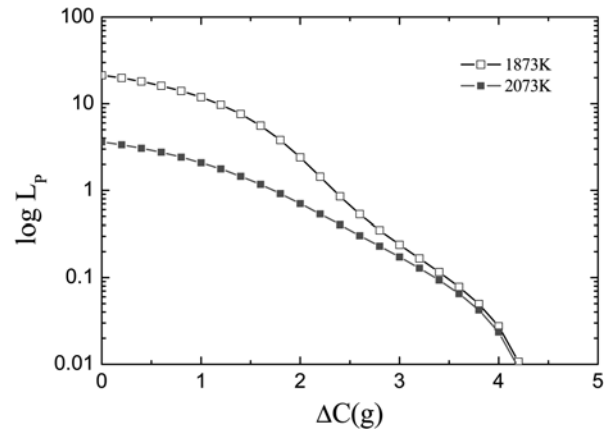


Fig. 4. Dependence of P distribution between liquid iron and liquid slag. ( $L_p = (wt\%P)/(wt\%P)$ , where ( ) and [ ] denote slag and metal respectively. Initial slag weight was 100 g.)

렵기 때문에, 열역학 계산이 매우 유용한 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 Morita 등의 실험결과와 비교하기 위하여, 동일한 조성에서 계산을 실시하였다. 실험 조성을 Table 1에 나타내었다. 온도의 영향을 살펴보기 위해 1873 및 2073K의 두 온도를 검토하였으며, 플럭스 첨가에 의한 효과를 살펴보기 위해 10wt%의 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우, 인 회수율의 변화에 대한 검토를 실시하였다. 열역학 계산은 평형상태에서 이루어지므로, 본 연구에서는 100 g의 슬래그와 반응하는 탄소의 양을 조금씩 증가시키며 슬래그 및 메탈의 조성 변화를 관찰하는 방법으로 실시되었다.

#### 3.1 탄소 반응량에 따른 슬래그 및 메탈의 농도 변화

Fig. 3에 2073K에서 탄소 소모량에 따른 슬래그 및 메탈의 조성 변화를 나타내었다. 반응 초기 FeO가 가장 먼저 환원되고, 차례로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO 순서로 환원되는 것을 알 수 있다. 용철 중 인의 농도는 12%까지 증가하였다가 다시 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 슬래그 중 MnO가 환원하여 용철 중 Mn의 농도가 증가하기 때문이다. Fig. 4에는 슬래그와 용철의 인 분배비를 탄소 소모량에 대하여 나타내었다. 반응이 진행함에 따라 인의 분배비( $L_p = (\text{슬래그 중 P의 농도, wt\%})/(\text{용철 중 P의 농도, wt\%})$ )는 점차 감소하는 것을 알 수 있으며, 이로부터 용철로의 인의 회수는 지속적으로 나타남을 알 수 있다. Morita 등의 실험에서는 1.5당량의 탄소를 첨가한 7분간의 환원 실험에 따른 용철 중 인의 농도가 8.34%로 이때 슬래그 중 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도는 1.91%로 나타난다. 이는 탄소 소모량 3.4 g의 계산결과 (슬래그 중 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.07%,

Table 1. Chemical composition of the steelmaking slag employed in the Morita's experiments.<sup>3)</sup> (wt%)

Total Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11.7	41.9	26.6	5.80	5.20	4.00	3.20

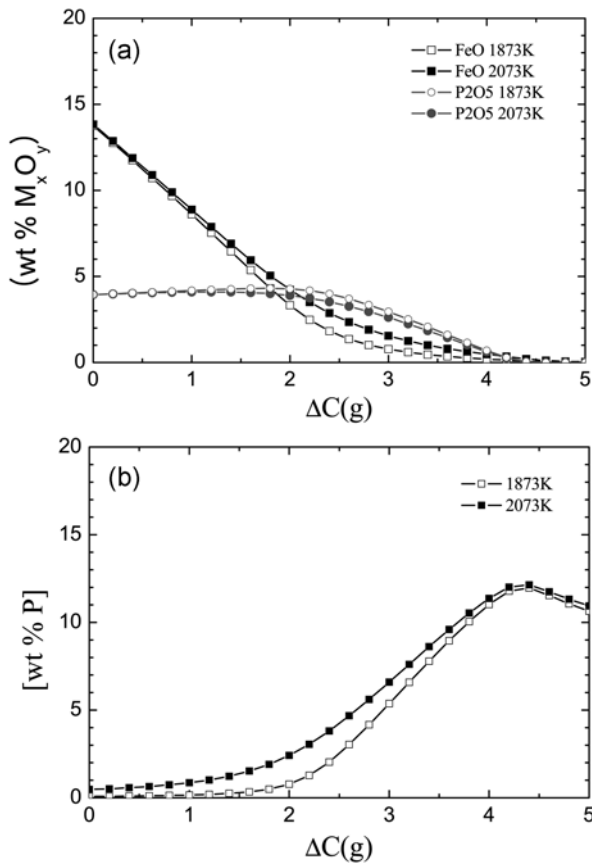


Fig. 5. Change in the composition of (a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in slag and (b) P in metal at 1873 and 2073K by the carbothermic reduction. (Initial slag weight was 100 g.)

용철 중 P 7.79%) 와 매우 유사한 결과를 나타낸다. 마이크로웨이브 가열의 경우, 시료 전체의 온도가 균일하지 않고, 또한 냉각 중 시료의 일부가 재산화할 수 있는 점을 고려할 때, 열역학적 계산 결과는 실험 결과와 유사한 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 즉, Decterov 등<sup>7)</sup>에 의하여 상대적으로 낮은 온도 영역에서 최적화된 열역학 데이터 베이스를 본 실험 온도인 2073K까지 승온시켜 적용시킬 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 온도의 영향

Fig. 5에 1873 및 2073K에서 탄소 소모량에 따른 슬래그 및 용철 중 P의 조성 변화를 탄소 소모량에 대하여 나타내었다. 온도가 감소함에 따라 탄소 소모량에 따른 슬래그 중 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 FeO의 농도 변화 및 용철 중 P의 농도 변화 속도의 차이는 그리 크지 않음을 알 수 있다. 단, Fig. 4에 나타낸 바와 같이 반응 초기 P의 분배비의 경우 고온 영역이 더 낮은 값을 나타내고 있는 것으로부터, 고온 영역일수록 초기 반응에서 P의 회수에 유리함을 알 수 있다. 실제로 반응 속도론적 입장에서 고온에서 화학반응 속도상수의 증가로 인하여, 탄소의 소

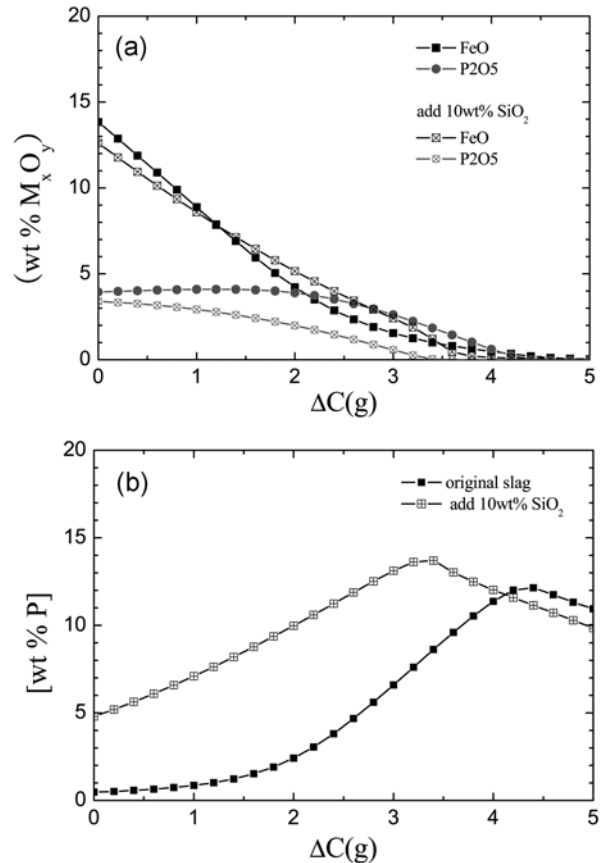


Fig. 6. Effect of SiO<sub>2</sub> addition on the change in the composition of (a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in slag and (b) P in metal at 2073K by the carbothermic reduction. (Initial slag weight was 100 g.)

모 속도가 빠르게 증가하기 때문에, 전체적인 반응 효율은 고온이 될수록 유리할 것을 유추할 수 있다.

### 3.3 SiO<sub>2</sub>의 첨가 영향

Fig. 6에 2073K에서 기본 슬래그에 10wt%의 SiO<sub>2</sub>를 추가한 경우, 탄소 소모량에 따른 슬래그와 용철의 조성 변화를 나타내었다. FeO의 농도 변화 속도에는 큰 차이가 나타나지 않았으나, 용철 중 P의 농도는 반응 초기부터 급격하게 증가하여 탄소 소모량 3.4g에서 최고값인 13.70wt%를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 슬래그의 SiO<sub>2</sub> 첨가에 의하여 슬래그 중 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 활동도 계수가 증가가 원인인 것으로 판단된다. 이러한 사실은 기본 슬래그 조성의 탄소 소모량과 동일한 탄소 소모량에서 메탈 중 P의 농도가 13.7wt%까지 증가함을 의미하며, 이는 Morita 등의 실험결과 (13.3%)와 매우 유사한 값을 나타낸다.

### 3.4 열역학 계산에 의한 고철의 한계와 향후 연구방향

열역학 계산은 평형상태를 가정하여 실시되므로, 실제 실험결과와는 차이를 보일 수 있다. 대표적으로 열역학

계산에서는 용철 중 C 및 Si 농도의 증가가 FeO의 환원이 거의 종료된 시점부터 개시되나, 마이크로웨이브를 이용한 열탄소환원 실험에서는 FeO의 환원이 종료되지 않았음에도 메탈 중 C 및 Si의 농도가 증가하는 거동을 나타내었다. 이러한 사실은 전술한 바와 같이 마이크로웨이브 실험에서 시료 전체의 온도가 균일하게 유지되기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 마이크로웨이브 가열 실험에서는 슬래그보다 탄소 입자가 우선적으로 가열되어 반응을 일으키기 때문에, 시료 전체의 온도가 일정하게 유지되기 어려운 경향을 보이는 것으로 생각된다. 또한 반응 종료 후 인의 회수에는 불리한 냉각 과정에서도 침탄(탄재의 양이 많은 경우) 혹은 탈탄(탄재의 양이 부족한 경우) 반응이 연속적으로 일어나기 때문에 최종적으로 얻게 되는 시료의 조성의 변화가 나타날 수 있을 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고, 이러한 열역학 계산 모델의 사용을 통하여 온도의 영향, 첨가제의 영향을 검토할 수 있으며, 이를 바탕으로 마이크로웨이브 가열을 이용한 열탄소환원법의 최적의 조업 조건을 도출할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 열역학 계산에 의하여 Morita 등에 의하여 수행된 마이크로웨이브를 이용한 제강 슬래그로부터의 Fe 및 P 환원에 대한 열역학적 고찰을 실시하였다. 최근 개발한 열역학 데이터 베이스를 이용하여 Im 및 Morita 등의 실험결과를 어느 정도 재현할 수 있었으며, 이를 바탕으로 반응에 미치는 온도 및 첨가 원소의

영향을 살펴 보았다. 온도가 증가함에 따라 환원 초기 P의 분배비가 감소하였으며, SiO<sub>2</sub> 농도 증가에 의하여 메탈 중 P의 농도가 증가하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국환경산업기술원 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Yokoyama, H. Kubo, K. Nakajima, Y. -S. Jeong and T. Nagasaka, in Proceeding of 3<sup>rd</sup> International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (Lulea, Sweden, June 2008), MEFOS, Lulea, Sweden, vol.1, p.551.
2. K. Yokoyama, H. Kubo, K. Mori, H. Okada, S. Takeuchi and T. Nagasaka, Tetsu-to-Hagane, **92**, 683 (2006).
3. K. Morita, M. Guo, N. Oka and N. Sano, J. Mater. Cycles Waste Manag. **4**, 93 (2002).
4. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, p.350, Cambridge, Cambridge, England (1939).
5. A. D. Pelton and M. Blander, Metall. Mater. Trans. B **17**, 805 (1986).
6. A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin and Y. Dessurault, Metall. Mater. Trans. B **31**, 651 (2000).
7. S. Dechterov, Y.-B. Kang, I.-H. Jung, J. Phase Equilibria Diffusion **30**, 443 (2009).
8. K. Im, K. Morita and N. Sano, ISIJ Int. **36**, 517 (1996).
9. S. S. Park, Y. B. Lee, S. C. Ryu, Y. S. Jang and H. C. Park, Kor. J. Mater. Res. **6**(6), 576 (1996).