

산업부산물을 활용한 제철·제강용 합성 칼슘 페라이트 특성 - (1)

박수현 · *추용식 · 서성관 · 박재완

한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

The Properties of Synthetic Calcium Ferrite for Ironmaking and Steelmaking using Industrial By-products - (1)

Soo Hyun Park, *Yong Sik Chu, Sung Kwan Seo and Jae Wan Park

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech.

요 약

칼슘 페라이트는 기존 소결광용 결합제 및 제강용 용제보다 용융온도가 낮아 결합제 및 용제로서의 효과가 우수하다. 본 연구에서는 제조비용절감과 생산성 증대를 위해 기존 용융법이 아닌 시멘트 제조과정에서의 소성법으로 칼슘 페라이트를 제조하였다. 칼슘페라이트의 석회질 원료로 소성슬러지 및 석회석을 사용하였고, 철질 원료로 제강슬러지, 고로분진 및 철광석을 사용하였다. 이때 소성온도는 950~1170°C이며, 저융점 특성을 가진 '소결광용 결합제' 또는 '전로 및 전기로용 용제'로의 사용 가능성을 검토하고자 원료를 분석하고 소결 특성을 평가하였다.

주제어 : 칼슘 페라이트, 소결광, 소성, 결합제, 용제

Abstract

Calcium ferrite is more effective binder for making sintered ore and flux for steel making because of its low melting temperature. In this Study, calcium ferrite was made by calcinating method in the cement manufacturing process in order to reduce manufacturing costs and increase productivity. Limestone and calcination sludge were used as CaO source, steelmaking sludge, blast furnace dust and iron ore were used as Fe-bearing raw materials. The sintering temperature of specimens is in the range of 950 ~ 1170°C. For Calcium ferrite can be used 'binder for making sintered ore' or 'flux for converter/electric furnace' with a low melting point properties, the raw material characteristics and sintering properties were investigated.

Key Words : Calcium ferrite, Sintered Ore, Calcination, Binder, Flux

1. 서 론

기존 소결광 부원료는 규석, 사문석, 백운석, 석회석, 생석회, 칼슘 페라이트 등이 사용되고 있으며, 이들 원

료는 결합제 역할과 더불어 소결광의 염기도를 동시에 조정하도록 제어되고 있다. 특히, 칼슘 페라이트는 결합제 역할과 더불어 소결광 역할을 동시에 수행하는 자용성 소결광(Self fluxing sintered ore)이기도 하다.^{1,2)} 기

· Received : August 29, 2013 · Revised : October 31, 2013 · Accepted : October 13, 2014

*Corresponding Author : Yong Sik Chu (E-mail : yschu@kicet.re.kr)

Energy & Environmental Division Eco Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 77, Digital-ro 10-gil, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea
Tel : +82-2-3282-7791 / Fax : +82-2-3282-2430

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Chemical composition calcium ferrite

(Unit : %)

Type*	CaO (Min.)	SiO ₂ (Max.)	Fe ₂ O ₃ (Min.)	Al ₂ O ₃ (Max.)	MgO (Max.)	S (Max.)	ZnO (Max.)	Size (mm)
For iron making	35	-	35	3.2	-	-	0.5	1 ~ 15
For steel making	40	4	50	1.5	1.5	0.08	-	5 ~ 70

*China-Anyang Lishi Industrial Co., Ltd⁸⁾

존 연구에서는 부원료의 입도를 미분으로 하여 반응성을 높이는 방법과 SiO₂ 또는 Al₂O₃ 함량이 적은 고품위 철광석을 사용하는 방법을 연구하였다.³⁾ 이외에도 미분 철광석을 혼합하여 비교적 저온에서 용체가 생성되도록 제어하는 방법도 있다.⁴⁾ 그러나 상기 연구들은 소결광 결합제에 대한 구체적 특성분석이 아니라, 철광석과 부원료를 적절히 혼합하여 소결하거나 용융·냉각한 소결광에 대한 것이 대부분이다.

전로·전기로용 용제는 제강공정에서 강의 물성을 향상시키는 것으로, 용강 내 S와 P를 제거하기 위해서 사용하는 대표적인 제강용 첨가제이다. 일반적으로 전로·전기로용 용제로 생석회이 사용되고 있다. 생석회는 열역학적 탈류한계가 우수하고, 가격이 저렴하여 불순물을 제거하는 탈류제로 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 용점(2,570°C)이 높아 반응속도가 늦고 탈류처리 시간이 증가하며, 슬래그 유동성을 향상시키기 위해 노(爐) 온도를 강(鋼)의 용점(1,400°C) 이상으로 유지해야 하는 등의 문제가 있다. 따라서 생석회 대체제로서 칼슘 페라이트를 전로·전기로용 용제로 사용하고 있다. 이는 용융점(1,205°C)이 낮은 칼슘 페라이트가 저온에서 녹아, 용강에 포함된 S 또는 P와 반응하도록 하는 것이다. 즉 용제의 Ca 성분과 용강 내의 S와 P가 반응하여 슬래그화 됨으로서, 용강 내의 S와 P를 제거하는 것이다.⁵⁻⁷⁾

현재 중국 등 (Anyang Lishi Industrial Co., Ltd, Zheng Zhou Whale Special Materials Co., Ltd 등) 일부 국가에서 생산·판매되는 칼슘 페라이트는 용융법으로 제조된다. 석회질과 철질 원료를 혼합하여 전기로 내에서 용융한다. 이후 용융물은 로에서 배출되어 냉각·분쇄 과정을 거치며, 이후 최종 제품으로 판매된다. 그러나 용융법은 혼합원료를 충분히 용융시키기 위해 많은 열원을 소모하는 에너지 다소비 방법이며, 일정크기로 분쇄·체분리해야 하는 추가 공정도 필요하다.⁸⁾

중국 Anyang Lishi Industrial Co., Ltd에서 생산되는 칼슘 페라이트의 화학성분 일례를 Table 1에 나타내었다. 제철공정 소결광용 결합제 기준 CaO 성분은

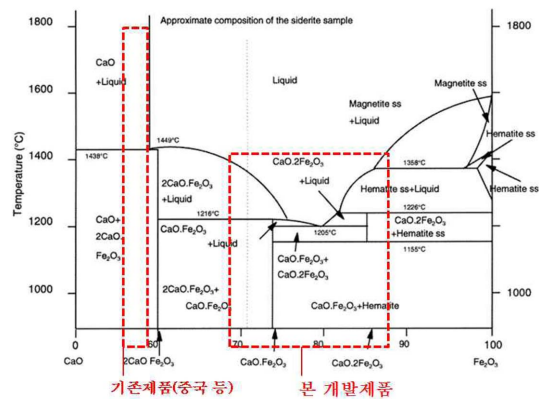


Fig. 1. Composition range of existing products and develop products.

35% 이상, Fe₂O₃ 35% 이상이며, 제강용 용제 기준 CaO 성분은 40% 이상, Fe₂O₃ 50% 이상으로 규정하고 있다. 이외에도 각 제조사별 차이가 있으나, 제강용 칼슘 페라이트는 S 0.05% (SO₃ 환산시 0.125%) 이하, P 0.05% (P₂O₅ 환산시 0.115%) 이하로 제품을 만들기도 한다. 이외에도 해외제품의 화학성분 특징은 CaO : Fe₂O₃ 중량비가 제철용 1.0 : 1.0, 제강용 0.8 : 1.0이며, 몰비로는 제철용 2.72 : 1.0, 제강용 2.17 : 1.0 수준이다.⁹⁾

상기와 같은 화학조성으로 제조된, 해외 제품 (중국 등의 칼슘 페라이트)의 용융온도는 Fig. 1과 같이 1438°C를 상회한다. 더불어 1438°C 이상에서도 CaO는 용융 상태가 아닌 고체 상태로 존재 (CaO+Liquid)한다. 특히 용융물이 고체 상태로 냉각된 후에는, 2CaO·Fe₂O₃ 뿐만 아니라 CaO도 잔존하게 된다. 즉 칼슘 페라이트 생성시에 Fe₂O₃원이 부족하여, 칼슘 페라이트 생성 반응이 종료된 후에도 유리(遊離) CaO가 남아있게 된다. 유리 CaO는 생석회의 주성분으로, 대기 중의 수분과 반응하여 수화팽창 (CaO + H₂O → Ca(OH)₂) 한다. 칼슘 페라이트를 대기 중에 방치할 경우, 일부 CaO의 수화 팽창 압에 의해 칼슘 페라이트는 분화(分化)될 수도 있다. 따

Table 2. Chemical analysis of raw materials

(Unit : wt%)

Type		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	SO ₃	LOI	Moisture
CaO Source	Calcination sludge	2.08	0.79	1.87	49.50	0.83	0.08	0.26	12.5	0.11	42.60	14.99
	Limestone	0.22	0.04	0.10	52.00	0.85	0.02	0.05	-	0.03	43.60	-
Fe ₂ O ₃ Source	Steel making sludge	0.58	0.28	85.09	6.10	2.63	0.10	0.17	2.26	0.10	-	22.79
	Blast furnace dust	1.25	0.23	98.39	0.47	0.01	0.07	0.2	5.25	0.44	1.77	-
	Iron ore	5.11	1.59	67.78	8.89	0.74	0.09	0.12	-	0.10	14.3	9.92

라서 칼슘 페라이트의 용융온도를 대폭 낮출 수 있고, 분화되지 않는 안전 조성범위가 검토되어야 한다.¹⁰⁾

그러므로 본 연구에서는 저융점 특성을 발현하여 ‘소결광용 결합제’ 또는 ‘전로/전기용 용제’로 사용이 가능한, ‘칼슘 페라이트’를 제조한 후 칼슘페라이트를 평가하였다. 특히 칼슘 페라이트의 원료로는 제철공정에 발생하는 부산물들을 사용하였고, 칼슘페라이트를 용융법이 아닌 소성법으로 제조하였다. 본 연구에서의 소성법은 공정 적용시, 소성 열에너지를 최소화할 수 있는 ‘시멘트 제조공정 시험법’을 기초 하였다. 시멘트 제조공정 시험법을 선정한 이유는 크게 3가지로 구분될 수 있다. 시멘트 제조공정은 1)혼합원료가 시멘트 킬른 프리히터를 통과하는 과정에서 석회질의 탈탄산을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라, 2)칼슘 페라이트 크기는 킬른 내에서 소정의 크기로 제어될 수 있기 때문에, 용융법의 필수공정인 분쇄과정이 필요치 않을 수도 있다. 또한 펠렛 제조과정도 필요치 않다. 더불어 3)칼슘 페라이트 클링커의 냉각과정에서 얻어지는 폐열을 소성열원으로 회수·재사용할 수 있기 때문이다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 대표적 저융점 소결광용 결합제 또는 전로/전기용 용제로 사용될 수 있는 칼슘 페라이트를 제조하기 위해서, 천연원료인 석회석 및 철광석뿐만 아니라 산업부산물인 소성슬러지, 제강슬러지 및 고로 분진 등을 사용하였다. 이중 석회석과 소성슬러지는 석회질 (CaO원)로 사용되며, 철질 (Fe₂O₃원)로는 철광석, 제강슬러지, 고로 분진 등이 사용되었다. 이들 원료들은 진동밀로 분쇄하여 150 μm 통과분을 사용하였으며, 100°C에서 함량이 될 때까지 건조 (슬러지류는 건조 후 분쇄)하였다. 사용원료의 특성평가를 위해 화학분석, 입도분석 및 XRD 패턴을 분석하였다. 건조 후 습식 분

석된 주요 화학성분은 Table 2에 나타내었으며, 이때 금속-Fe도 Fe₂O₃로 환산하여 표시하였다. Table 2의 화학성분을 갖는 원료들로 칼슘 페라이트 결합제/용제를 제조하였으며, 이때 CaO와 Fe₂O₃의 조성비는 0.282가 되도록 배합하였다. 배합이 완료된 혼합원료에 혼합수 20% (Water/Powder = 0.20)를 첨가·혼합하였으며, 이후 무게 20 g, 지름 약 25 mm의 구형 성형체를 제조하였다. 성형체는 100°C에서 건조한 후, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C의 온도에서 30분 동안 소성하였다.

칼슘 페라이트의 용점을 최소화하기 위해서는 석회질 원료와 철질 원료의 적합한 조성제어가 필요하다. Fig. 1의 상태도로부터 유추할 수 있는 최저 융점은 1205°C이며, 이때 CaO와 Fe₂O₃의 조성은 약 22 ± 10 wt% 및 78 ± 10wt% 범위임을 확인할 수 있다. Fig. 1의 상태도에서와 같이, 생성광물은 냉각조건에 따라 달라질 수 있으나, 칼슘 페라이트 결정으로 CaO·Fe₂O₃, CaO·2Fe₂O₃, Fe 산화물로는 hematite (Fe₂O₃) 등이 생성된다. 이러한 결정들은 CaO/Fe₂O₃ 조성비가 0.282 수준에서 생성되며, 조성비를 만족시킬 수 있는 석회질 원료와 철질 원료의 배합설계비는 Table 3과 같다.

석회질 원료로 소성 슬러지를 사용할 경우의 고로 분진 혼합량은 64.2%, 석회석을 사용한 경우에는 65.6%이다. 고로 분진 혼합량은 다른 철질 원료보다 낮은 양이며, 이는 고로 분진의 Fe₂O₃ 함량이 98.39%로 가장 높기 때문이다. 이와 반대로 Fe₂O₃ 함량이 적은 철광석 혼합량은 가장 높은 수준이기도 하다.

소성이 종료된 성형체 시료는 원료 종류 및 소성 온도별 소성 특성을 판단하기 위하여 균열, 깨짐 현상 등의 외관 관찰과 지름 측정을 통한 부피 변화를 계산하였다. 또한 배합의 적합성 및 소성성 판단을 위하여 에틸렌글리콜을 사용한 미반응 CaO (Free-CaO) 측정을 실시하였다.

Table 3. Blending design of raw materials for manufacturing calcium ferrite (Unit : wt%)

CaO source materials \ Fe ₂ O ₃ source materials	Steel making sludge	Blast furnace dust	Ironstone
Calcination sludge	No.1 [73.2 : 26.8] ^①	No.2 [64.2 : 35.8] ^②	No.3 [82.7 : 17.3]
Limestone	No.4 [74.4 : 25.6]	No.5 [65.6 : 34.4] ^②	No.6 [83.6 : 16.4]

* Fe₂O₃, CaO contents with blending design of raw materials

① [73.2 : 26.8] = Fe₂O₃ : CaO

② CF Clinker : No.2=[CaO 21.56%, Fe₂O₃ 76.35%], No.5=[CaO 21.71%, Fe₂O₃ 77.04%]

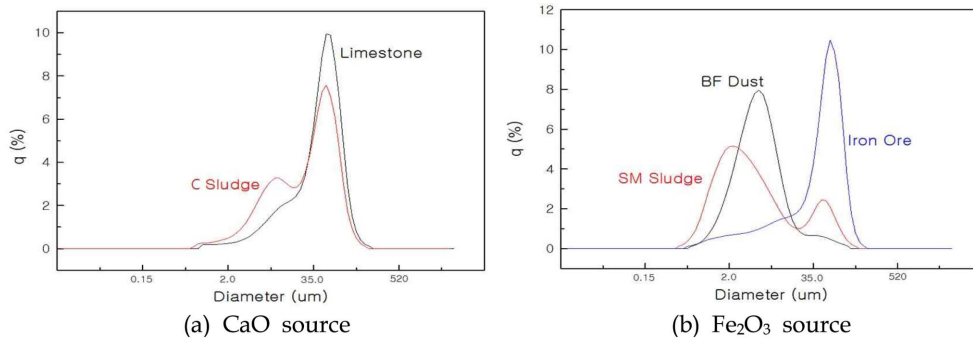


Fig. 2. Particle size distribution of CaO, Fe₂O₃ Source (C Sludge : Calcination sludge, SM Sludge : Steel making sludge, BF Dust : Blast furnace dust).

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료분석 및 혼합원료 배합

사용원료의 특성평가를 위해 화학분석, 입도분석 및 XRD 패턴을 분석하였으며, 화학분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 소성슬러지의 CaO 함량은 49.5%이었으며, 석회석은 52.0%이었다. 소성슬러지에는 C 함량이 12.5%이었으며, 특히 제철·제강공정에서 중요 성분인 SiO₂ 2.08%, SO₃ 0.11%, P₂O₅는 검출되지 않았다. 철질원료인 Fe₂O₃ 함량은 고로분진 98.39%, 제강슬러지 85.09% 및 철광석 67.78%이었다. 이외에도 각각의 SO₃ 함량은 0.44%, 0.10%, 0.10%이었으며, 고로분진의 C 함량은 5.25%이었다. 철광석의 SiO₂ 함량은 5.11%, Al₂O₃는 1.59%이었다. 석회질과 유사하게 철질원에서도 P₂O₅는 검출되지 않았다.(P₂O₅는 모든 시료에서 검출되지 않아 Table 2에 기록하지 않음.) 모든 시료는 함량이 될 때까지 충분히 건조한 후 분석하였으며, 이에 따라 수분함량은 화학조성의 총량에 포함되지 않는다(수분함량 : 소성슬러지 14.99%, 제강슬러지 22.79%, 철광석 9.92% 등).

석회질 및 철질 원료의 입도분포 그래프를 Fig. 2에, 입도분포 특성은 Table 4에 나타내었다. 석회질 원료인

소성 슬러지의 평균 입경은 34.9 μm, 석회석은 42.4 μm이었다. 철질 원료의 평균 입경은 제강슬러지 3.8 μm, 고로분진 5.3 μm이었으나, 철광석은 45.8 μm이었다. 또한 최대 입경도 철광석이 174 μm로, 가장 큰 크기를 나타내었다. 석회질 및 철질 원료 모두 150 μm 체분리로 얻어진 원료였으나, 입도분석기의 결과와는 일부 차이가 존재하기도 하였다. 석회질인 석회석과 소성슬러지의 입도에는 큰 차이가 없었으나, 철질원인 고로분진/제강슬러지와 철광석의 입도에는 큰 차이가 존재하였다. 이는 고로분진과 제강슬러지가 미분으로 포집되는 반면, 철광석은 괴로 존재하여 분쇄되기 때문이다. 88 μm를 상회하는 입도 비율은 석회질인 소성슬러지 6.5%, 석회석 6.0%이었으며, 철질인 제강슬러지 0.7%, 고로분진 0.2% 및 철광석 6.6%이었다. 상기의 입도분포 차이는 칼슘 페라이트 제조시, 소성성 및 최종 제품의 물리적 특성 등에 큰 영향을 줄 수 있다. 참고로 시멘트 제조시의 원료 입도 분포는 최종 제품의 물성에 영향을 주는 중요한 물성이므로, 일반적으로 시멘트 제조공정에서의 혼합원료 (석회석 ≒ 90%, 철질 1~2%, 규석 2%, 점토질 1~5%로 혼합) 입도는 90 μm 잔분을 10% 전후로 관리하고 있다.

사용원료의 결정학적 특성을 분석하기 위해 XRD를

Table 4. Particle size of raw materials.

Type		Maximum grain size (μm)	Average grain size (μm)	Minimum grain size (μm)	> 88 μm (%)
CaO Source	Calcination sludge	200	34.9	0.88	6.5
	Limestone	200	42.4	1.00	6.0
Fe ₂ O ₃ Source	Steel making sludge	133	3.8	0.45	0.7
	Blast furnace dust	101	5.3	0.67	0.2
	Iron ore	174	45.8	0.58	6.6

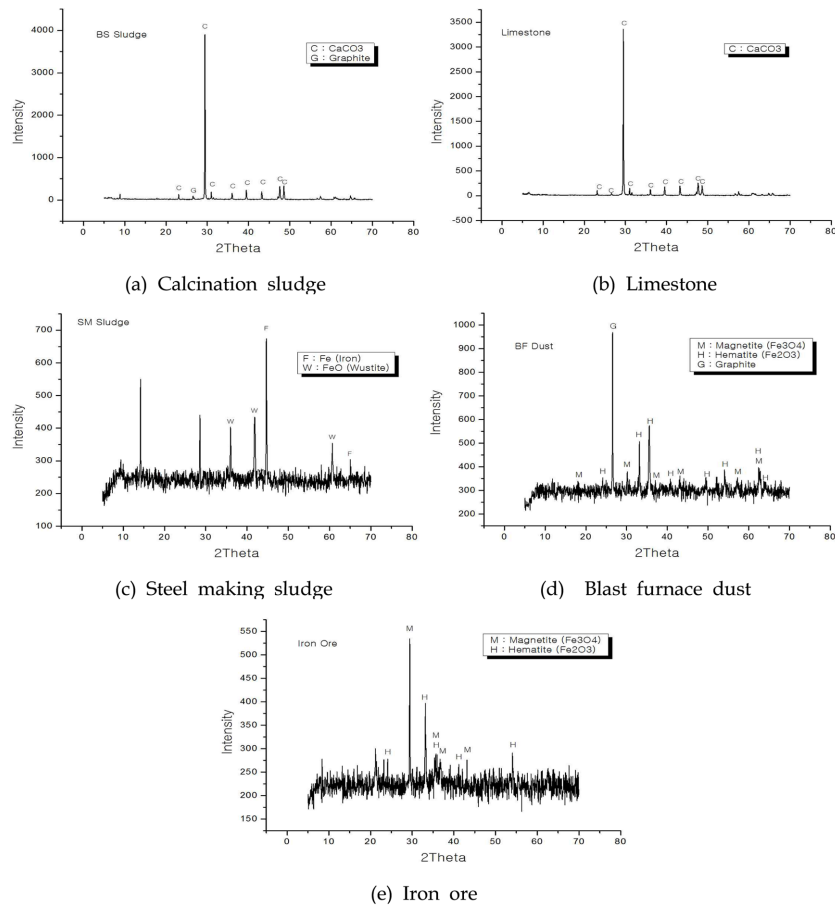


Fig. 3. XRD pattern of raw materials.

측정하였으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 석회석과 소성슬러지는 CaCO₃ 결정 (calcite)으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며, 소성슬러지는 소량의 graphite (carbon) 결정도 존재하였다. 제강슬러지는 금속-Fe와 FeO, 고로 분진은 graphite, hematite 및 magnetite 등이, 철광석은 magnetite와 hematite가 관찰되었다. 소성슬러지와 고로분진에서 graphite 결정도 관

찰되었으며, 이는 Table 2의 화학성분 분석과도 일치하는 결과이기도 하다. 또한 제강슬러지는 Fe 산화물이 아닌 금속 Fe와 wustite (FeO) 등으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 상기 사용원료의 구성 광물상의 차이는 최종 제품의 물성에도 충분히 영향을 줄 수 있을 것이다.

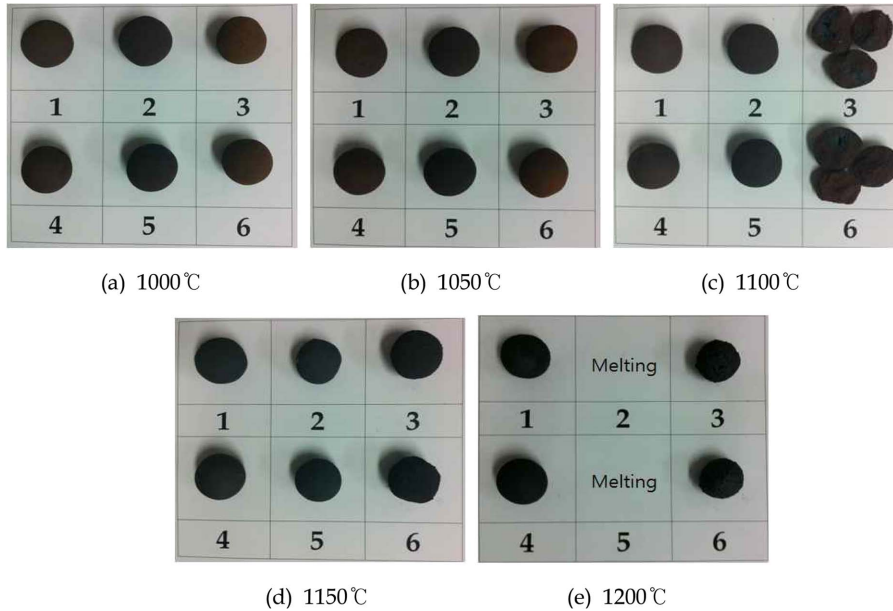


Fig. 4. Appearance of calcium ferrite specimens with sintering temperature.

3.2. 혼합원료 소결특성

각각의 소성온도에서 30분 동안 소성된, 칼슘 페라이트 외관을 Fig. 4에 나타내었다. 소성이 종료된 후 관찰한 칼슘 페라이트는 소성온도 및 원료의 종류에 따라 균열이 발생하거나, 깨지는 현상도 관찰되었다. 특히 1000°C 소성 조건에서는 모든 시편에서 균열이 존재하였으며, No.3, No.6의 배합조건으로 1100°C에서 소성하였을 때 깨짐 현상도 발생하였다. 일반적으로 균열 및 길게 갈라진 틈 (fissure)은 Fe 산화물인 hematite가 magnetite로 결정 변태되면서 발생하는 부피 및 구조변화 때문이라고 보고되고 있다. 즉 비중 5.24 g/cm³인 hematite (hexagonal)가 5.17 g/cm³인 magnetite (cubic)로 결정 변태될 경우, 부피가 증가하기 때문이라고 하였다.

본 연구에서도 다수의 시편에서 균열과 틈 등이 관찰되었으며, 이는 칼슘 페라이트 생성과정에서 미반응 상태로 존재하는 Fe 산화물의 결정변태에 따른 것으로 판단되었다. 그러나 1100°C 이상의 소성조건(철광석-1100°C 제외)에서는 균열이 발생치 않았으며, 이는 보다 많은 칼슘 페라이트 생성 때문으로 추정된다. 즉 1000°C 내외에서 발생된 균열이 칼슘 페라이트의 고상소결 및 액상소결의 진행에 따라 치밀질로 변화하며, 이때 균열이 메워지기 때문이다. Fig. 5에서와 같이 No.2 및 5는 1200°C에서 완전 용융하여, 용융물이 wetting되

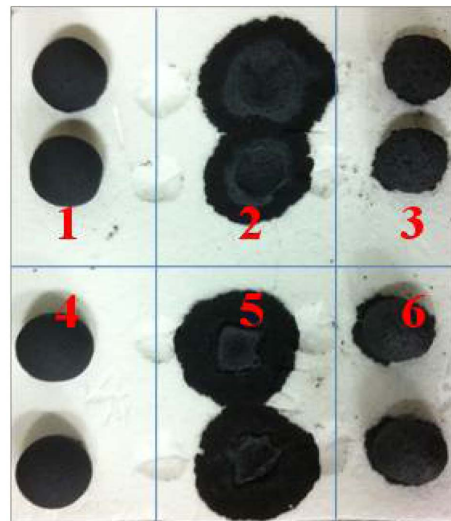


Fig. 5. Appearance of calcium ferrite specimens at 1200°C.

는 현상도 관찰되었다. 이외에도 Fig. 6과 같이 No.3 시료를 1100°C에서 소성하여 제조한 칼슘 페라이트 클링커 내부에서의 색상 차이도 관찰되었다. 이는 미반응 Fe 산화물이 산소공급이 용이한 표면부에서는 적색의 hematite로, 산소공급이 어려운 내부에서는 회색의 magnetite로 존재하기 때문이다.

소성온도별 칼슘 페라이트의 지름을 측정하여 Fig. 7



Fig. 6. Photograph of cross section of calcium ferrite specimen(NO. 3) at 1100°C.

에 나타내었다. 성형·건조된 칼슘 페라이트의 지름은 약 24 mm 전후이며, 1100°C 소성온도까지 유사하였다. No. 3과 6은 1100°C에서 소결체의 파괴가 발생되어 지름을 측정할 수 없었다. No. 2 및 5는 1150°C 소성조건에서 지름이 크게 감소하였다. No.2는 성형체 24.0 mm에서 1150°C 21.5 mm로, No. 5는 24.1 mm에서 21.8 mm로 감소하였다. 이를 완전한 구형이라고 가정할 경우, No. 2의 성형체 부피는 7.2 cm³이며, 소결체 부피는 5.2 cm³로 27.8% 감소하였다. No. 5는 7.3 m³에서 5.4 m³로 변화하여 26.0%의 부피 감소를 동반하였다. No. 2 및 5의 부피 감소는 소성온도 상승에 따라 칼슘 페라이트가 생성되며, 생성된 칼슘페라이트가 액상으로 변화되기 때문이다. 즉 Ca와 Fe의 고상반응으로 생성된 칼슘 페라이트가 타 조건보다 낮은 온도에서 액상화 하며, 생성 액상은 소결입자들 사이로 용착·반응하여 부피 감소를 일으킨다. 그러나 1150°C까지 No. 2와 5를 제외한 대부분의 칼슘 페라이트에서는 상대적으로 액상량이 적어, 소결체 부피감소가 크게 동반되지 않았다. 소성온도 1200°C에서는 No. 2와 5가 완전 용해하여 지름측정이 불가능하였다. No.3과 6은 부피감소가 컸으며, 각각의 부피는 4.75 cm³ 및 3.90 cm³이었다. 이러한 부피 감소는 소성의 용이성을 대표할 수 있는 간접적인 요소이기도 하다. 그러므로 No.2와 5의 소성성이 가장 양호하고, 1200°C 소성조건에서는 No.1과 4 보다는 No. 3과 6에서 좀 더 양호한 소성특성이 발현되리라 추정할 수 있었다.

소성이 완료된 칼슘 페라이트의 소성성 평가를 위해 미반응 CaO를 분석하였다. 미반응 CaO (遊離 CaO)는 석회질 원료의 CaO가 철질 원료의 Fe₂O₃와 반응하지

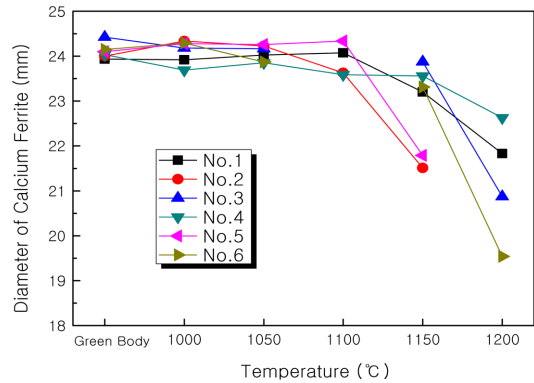


Fig. 7. Diameter of calcium ferrite with sintering temperature.

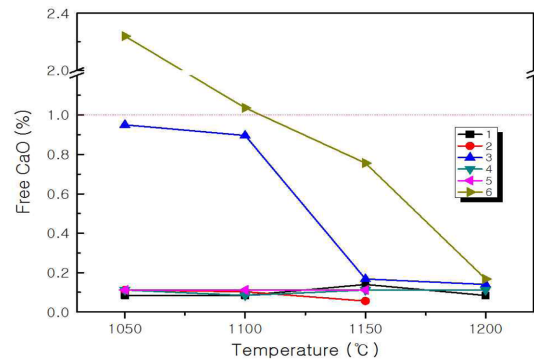


Fig. 8. Effect of sintering temperature on the free CaO content of calcium ferrite specimens.

못하고 남아있는 CaO라고 할 수 있다. 즉 동일 소성조건에서 석회질과 철질의 반응이 빠르면, 미반응 CaO가 적게 잔존하여 소성성이 양호한 것(易燒成性)이며, 반대로 반응이 느리면 미반응 CaO가 많이 존재하여 소성성이 불량하다(難燒成性)고 평가되는 것이다. 더불어 배합설계의 적합성을 평가하는 기준이기도 하다.

Fig. 8에서와 같이 1150°C 이하 조건에서는 No. 3 및 No.6을 제외할 경우, 모든 칼슘 페라이트에서 유사한 수준의 CaO가 검출되었다. No. 6은 1050°C에서 가장 많은 CaO 함량 (2.24%)을 나타내었으며, No. 3은 0.95%를 나타내었다. 특히 CaO가 1%를 상회한 경우는 No.6-1050°C 및 1100°C 조건이었다. 그러나 소성온도 상승에 따라 CaO 함량은 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 1200°C에서는 모두 0.2%를 하회하는 수준이었다. No. 1, 2 및 4, 5는 1050°C에서도 0.1% 전후의 CaO 값을 나타내었으며, 소성온도 상승에 따라 큰 폭의 감소는 동반되지 않았다. 또한 No. 2와 5는

1200°C에서 모두 용해되어 미반응 CaO를 측정할 수 없었다. 더 정확히는 No. 2와 5는 약 1175~1200°C 조건에서 완전 용해되어 젖음 현상(wetting 현상, 넓게 흘러 퍼짐.)이 발생하였다. 따라서 칼슘 페라이트 생성이 가장 용이한 배합조건은 소성슬러지 또는 석회석에 고로분진을 혼합한 경우라고 추정할 수 있다. 상대적으로 석회석/소성슬러지와 철광석 혼합조건은 소성성이 불량하다고 할 수 있다. 이는 원료에 함유된 화학성분의 종류·함량, 결정성 차이, 더불어 입도특성 등에 의해서도 좌우되는 것으로 생각된다. 특히 배합량이 큰 철광석의 평균 입경(45.8 μm)은 고로분진(5.3 μm) 및 제강슬러지(3.8 μm) 보다 매우 크며, 이는 소성성에도 좋지 못한 영향을 미친 것으로 판단되었다. 철광석 배합량(82~84%)은 고로분진(64~66%) 및 제강슬러지(73~75%) 보다 높은 수준이며, 이는 철광석에 함유된 Fe_2O_3 함량이 상대적으로 적기 때문이다. 입도분석기를 이용한 철광석의 88 μm over분은 6.6%이었으며, 이는 시멘트 제조공정에서 관리하는 입도수준과 유사한 수준이었다. 그러나 고로분진은 0.2%, 제강슬러지는 0.7%로, 시멘트 제조공정 관리치 보다도 매우 낮은 수준이었다. 그러므로 시멘트 제조공정에서 칼슘 페라이트를 생산할 경우, 고로분진 및 제강슬러지 활용은 열에너지 저감을 위한 효과적 방법의 하나라고 추정할 수 있다. 그러나 시멘트 제조공정 적용시, 슬러지류의 수분함량에 따른 공정 트러블도 충분히 검토되어야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 제철·제강용 칼슘 페라이트를 제조하기 위해 제철공정에서 발생하는 다양한 산업부산물을 사용하였다. 최종 생성물인 칼슘 페라이트 물성을 분석·평가하기 위해, 시멘트 제조공정 시험법을 준용하였다. 칼슘 페라이트 제조를 위한 사용원료·혼합원료 및 이들의 소결특성과 더불어 칼슘 페라이트의 물성을 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

(1) 석회질 원료로는 소성슬러지와 석회석을, 철질 원료로는 제강슬러지, 고로분진 및 철광석을 사용하였다. Fe_2O_3 함량은 제강슬러지 85.09%, 고로분진 98.39%, 철광석 67.78%이었으며, 평균 입경은 각각 3.8 μm , 5.3 μm , 45.8 μm 이었다. 시멘트 제조공정에서의 혼합원료 입도는 88 μm 이상 잔사가 10% 전후로, 본 연구에서 사용한 철광석과 유사한 수준이다.

(2) 고로분진과 제강슬러지의 평균 입경은 시멘트 혼

합원료 보다 매우 작은 수준이다. 칼슘 페라이트용 혼합원료는 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 중량비 0.282를 기준으로 배합하였다. 이때 철질원료 배합량은 고로분진 사용시 가장 적음을 알 수 있었으며, 이는 고로분진의 Fe_2O_3 함량이 높기 때문이다.

(3) 혼합원료 소결은 고로분진 사용시, 가장 우수한 소결특성을 나타내었다. 즉 용융온도가 낮으며, 미반응 CaO 함량이 가장 낮은 특성을 발현하였다. 이는 고로분진의 입경이 매우 미세하여, 고·액상 소결반응에 유리하게 작용하였기 때문이다. 모든 칼슘 페라이트 혼합원료는 1000°C 소성조건에서도 2.5% 이하의 낮은 미반응 CaO 함량을 나타내었으며, 이는 석회질 원료와 철질 원료가 반응하여 칼슘 페라이트로 생성되었기 때문이다. 아울러 공정생산 용이성, 칼슘 페라이트 물성 및 경제성 등을 고려한 최적 원료 배합조건은 석회석과 고로분진 배합이다.

(4) 석회석과 고로분진 배합에서의 소성온도 범위는 1000°C~1175°C가 적합함을 알 수 있었으며, 1175°C 이상에서는 점차 액상으로 전환되어(젖음 현상) 구형 소결체 유지가 불가능하였다. 이와 같은 저융점 특성은 소결광용 결합제와 전로/전기로용 용제로서 양호한 물성을 발현하는 중요한 인자가 될 수 있다.

References

1. F. Matsuno, T. Harada, 1981 : *Change of mineral phases during the sintering of iron ore-lime stone systems*, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, **21**, pp. 318-325.
2. L. H. Hsieh, J. A. Whiteman, 1989 : *Effect of oxygen potential on mineral formation in lime-fluxed iron ore sinter*, ISIJ International, **29**, pp. 625-634.
3. L. H. Hsieh, 2005 : *Effect of raw material composition on the sintering properties*, ISIJ International, **45**, pp. 551-559.
4. J. K. Litster, A. G. Waters, 1988 : *Influence of the material properties of iron ore sinter feed on granulation effectiveness*, Powder Technology., **55**, pp. 141-151.
5. Y. Takeda, S. Nakazawa, A. Yazawa, 1980 : *Thermodynamics of calcium ferrite slag at 1200 and 1300°C*, Canadian Metallurgical Quarterly, **19**, pp. 297-305.
6. H. P. Pimenta, V. Seshadri, 2002 : *Characterization of structure of iron ore sinter and its behaviour during reduction at low temperatures*, Ironmaking and Steelmaking, **29**, pp. 169-174.

7. I. Shigaki, M. Sawada, N. Gennai, 1986 : *Increase in low-temperature reduction of iron ore sinter due to hematite-alumina solid solution and columnar calcium ferrite*, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, **26**, pp. 503-511.
8. H. Wang, Y. Zhang, 1999 : *Measures to reduce energy consumption of sintering process*, Iron and Steel, **01**, pp. 5-11.
9. D. Hirabayashi, et. al., 2006 : *Characterization and application of calcium ferrites based materials containing active oxygen species*, Advances in Science and Technology, **45**, pp. 2169-2175.
10. J. W. Jeon, S. M. Jung, Y. Sasaki, 2010 : *Formation of calcium ferrite under controlled oxygen potentials at 1273K*, ISIJ International, **50**, pp. 1064-1070.

박 수 현

- 인천대학교 화학과 학사
- 현재 한국세라믹기술원 위촉연구원

추 응 식

- 한양대학교 무기재료공학 박사
- 현재 한국세라믹기술원 책임연구원

서 성 관

- 숭실대학교 화학과 학사
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원
(한양대학교 신소재공학과 석·박 통합 과정)

박 재 완

- 한국교통대학교 나노고분자공학과 학사
 - 현재 한국세라믹기술원 위촉연구원
-