

전기로 공정에서 슬래그 중 산화철의 환원 회수에 관한 연구

*김영환 · 유정민

동국제강 중앙기술연구소 제강연구팀

A Study on the Reduction of Iron Oxide from Slag in the EAF Process

*Young-Hwan Kim and Jung-Min Yoo

Steelmaking Research Team in R&D center of Dongkuk Steel mill co.

요 약

전기로 공정에서 슬래그는 Fe를 약 20~35 wt.% 함유한 채로 슬래그 포트에 배출되어 냉각되고 있다. 슬래그 배출 전에 환원하여 용강으로 회수한다면 제강회수율을 향상할 수 있으며, 슬래그 배출량을 감소할 수 있다. 일반적으로 전기로 공정에서는 슬래그 포밍과 (FetO)의 환원제로 카본계의 환원제가 활용되고 있다. 본 실험은 Metal을 유도용해로에 용해한 후 슬래그와 환원제로 흑연분탄과 저가의 Al dross powder를 Pellet으로 투입하여 (FetO)의 환원 회수와 복인(復磷)에 대한 영향성을 조사하였다. 실험결과 Al dross에 의한 환원 회수율은 흑연분탄에 비해 2.5 배 이상의 효과를 나타내었으며, 복인(復磷)에 대한 영향은 50 ppm 이하로 크지 않은 것으로 나타났다.

주제어 : 전기로 슬래그, Fe 회수, Al dross, 흑연분탄, 환원

Abstract

EAF processed slag which contains about 20~35 weight percent FetO is poured to slag pot and cooled. If we recover Fe from molten slag by the reduction, we will improve steel yield rate and reduce slag quantity poured from the furnace. Usually, carbon is used as a reductant and slag foaming agent in the EAF process. In this experiment, after melt the metal in induction furnace and then add slag with carbon and Al dross powder as a reductant, we investigated the reduction of FetO from slag and change of Phosphorus content. As the result, when we use Al dross as a reductant, recovery rate is two times more than carbon. Phosphorus pick up is less than 50ppm with reduction of EAF slag.

Key words : EAF slag, Fe recovery, Al dross, Carbon, Reduction, Phosphorus

1. 서 론

최근 철강업에서는 CO₂ 저감과 슬래그 발생량의 저감이 환경 친화적 측면에서 핵심 과제로 대두되고 있으

며, 제강공정에서 배출된 슬래그를 재활용하여 부가가치를 창출하고자 많은 연구가 진행되어 왔다.

전기로 제강공정에서는 용강량의 10~15%에 해당하는 슬래그가 발생된다. 강재의 생산과정에서 필연적으

· Received : June 8, 2016 · 1st Revised : July 13, 2016 · 2nd Revised : August 9, 2016 · Accepted : August 12, 2016

*Corresponding Author : Young Hwan Kim (E-mail : younghwan2.kim@dongkuk.com)

Department of Steelmaking Research Team in R&D center of Dongkuk Steel mill co., 70, Geonposaneop-ro 3214beon-gil, Daesong-myeon, Nam-gu, Pohang-si, 37874, Korea

©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. Composition of EAF slag used in the experimen

component	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	MnO	T. Fe
mass%	13.98	14.97	9.78	7.25	0.248	7.23	35.9

로 발생하는 슬래그를 재활용하기 위한 연구는 과거부터 다양한 방법으로 시행되어 현재 슬래그의 재활용률은 100%에 이르고 있다.¹⁾ 그러나 대부분의 제강슬래그는 그 재활용처가 마땅치 않아 공정의 종류에 따라 분리 배출하지 않고, 일정기간의 에이징(aging)을 거쳐 도로 보조기층 및 노반재료 등 고로슬래그에 비해 비교적 부가가치가 낮은 용도로 사용되고 있다.²⁾

전기로 조업에서는 보조 열원으로 산소의 반응에 의한 산화열을 이용하기 위하여 산소 부화조업을 실시하고 있으며, 유기금속인 Fe를 20~40 wt.% 정도 함유하여 배출되고 있다. 그러나 산소의 다량 취입은 용강을 산화시켜 슬래그중의 FetO함량이 증가하고, 출강 실수율이 낮아지는 문제가 발생한다. 따라서 슬래그를 배출하기 전에 전기로 내에서 최대한 환원 회수할 필요가 있다.

전기로 제강 슬래그는 (T. Fe), (MnO), (P₂O₅) 등이 비교적 다량 함유되어 있으며, 슬래그의 재활용성을 제한하는 요인이 되고 있다.^{3,4)} 슬래그 중의 (T. Fe), (MnO), (P₂O₅) 등은 통상적인 제강온도에서 탄재와 자발적인 반응을 통해 환원될 수 있을 것으로 기대되는 산화물들로서, 저급산화물(Low-grade oxides)이라고 통칭한다. 이러한 저급 산화물의 환원에 대한 실험으로 온도, 염기도, (Al₂O₃)함량에 대한 연구가 진행된 사례가 있다.⁵⁾

일반적으로 전기로 조업에서 용강중에 산소와 함께 카본계 환원제를 인젝션하고 있다. (%FeO)와 [%C]의 평형곡선보다 과산화된 상태에서 분탄을 취입하면 (FetO)가 환원되며, 이때 발생하는 CO가스에 의해 포밍 슬래그가 형성된다.⁶⁾

환원제로서 카본계 환원제 이외에도 비카본계 환원제도 사용될 수 있으며 이러한 환원제를 적절히 사용해야 저가의 비용으로 회수율을 증대시킬 수 있다.

본 실험은 전기로 조업에서 슬래그중 FetO의 환원을 위해 흑연분탄과 저가의 Al dross powder를 투입하였을 때, Fe의 환원 회수와 불순원소인 P의 용강으로의 pick up 등에 대한 영향을 조사하였다. 이러한 실험 결과를 통해 전기로 공정에서 카본과 비카본계 환원제 사용을 적정화하여 제강회수율을 향상하기 위한 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 전기로 슬래그는 실제 전기로 조업 출강전의 슬래그를 채취하여 분쇄한 후 혼합하여 사용하였다. 슬래그 성분은 Table 1에 나타내었으며 Total Fe의 함량 35.9 wt.%, 염기도(%CaO/ %SiO₂)는 0.9이었다. 제강공정에서 생성되는 슬래그 중의 산화철은 대부분 (FeO)이지만 소량의 (Fe₂O₃)가 공존하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 그러나 Table 1에는 편의상 산화철이 모두 (FeO)인 것으로 가정하고 (T. Fe)로 환산하여 값을 표시하였다. 실험에 사용된 Metal은 전기로 조업 출강전에 채취된 Metal을 1차 용해하여 슬래그를 분리 한 후 사용하였으며, Metal 성분의 함량은 용강 카본 0.062%, Si 0.007%, Mn 0.037%, P 122 ppm, S 210 ppm이었다.

슬래그와 Metal에 대한 흑연분탄과 Al dross powder의 반응 실험에 대한 Flow는 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 고주파 유도로는 Fig. 2에 나타내었으며, 슬래그와 Al dross와 흑연분탄 투입을 위해 상부에 투입구를 설치하였다.

Metal과 슬래그에 대한 흑연분탄, Al dross powder 반응 실험은 우선 Metal을 알루미늄 도가니에 넣고 고주파 유도로서 Ar 분위기하에서 1550°C로 용해한 후,

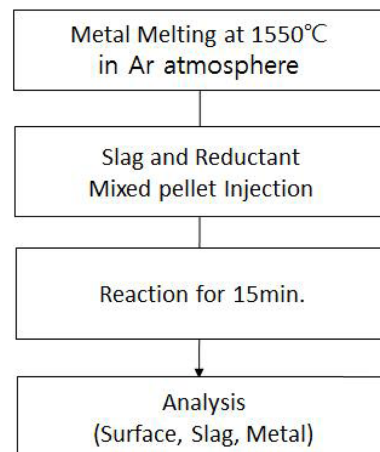


Fig. 1. Flow chart of experiment.

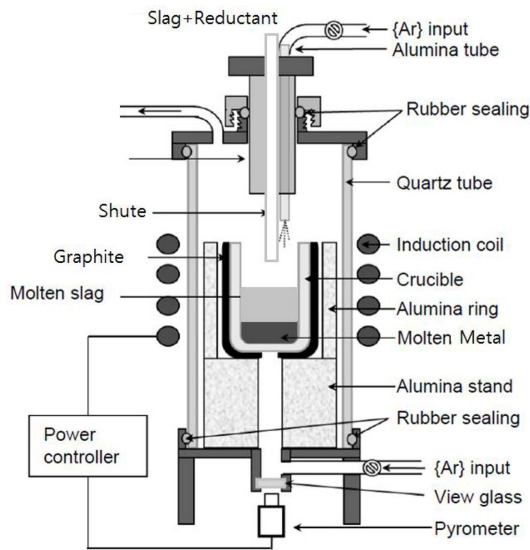


Fig. 2. Experimental apparatus.

슬래그와 흑연분탄 또는 Al dross powder 혼합 pellet 을 투입하여 15분간 반응시키고 노냉하였다. 반응 도가니는 내경 33 mm, 높이 100 mm의 고순도 알루미나 (Al_2O_3) 도가니를 사용하였다.

용강의 온도는 Fig. 2에 나타난 반응관 하부의 Pyrometer에 의해 도가니의 바닥과 상부 용강의 온도와의 상관성을 사전에 측정하여, 도가니 바닥의 온도로 제어하였다. Metal과 슬래그의 무게 비는 조업 조건을 모

사하기 위해 10 : 1로 설정하였으며, 실험에 사용한 실제 무게는 각각 130 g과 13 g이었다.

냉각된 시편은 우선 도가니를 절단하여 표면관찰을 실시하였고, 슬래그와 Metal의 정량분석을 실시하여 반응 전·후의 슬래그 성분변화와 Metal 성분의 변화를 비교하였다. 슬래그의 정량분석은 X-선 형광분석기(XRF, S8-Tiger, Bruker)를 사용하였으며, Metal의 정량분석은 분광분석기(Oxford)를 사용하였다.

슬래그에 대한 흑연분탄의 혼합은 무게비로 1%, 2%, 3%, 4% 투입하였으며, 이에 대해 Al dross powder의 투입은 같은 화학양론적인 환원량을 계산하여 5%, 10%, 15%, 20%를 투입하여 상호 비교하였다. 실험 후 슬래그 무게 변화를 통해 환원제 투입에 따른 희석효과를 반영하여 환원율을 계산하였으며, Al dross에 의한 반응 후 슬래그 무게는 각각의 투입량에 대해 101.1%, 103.8%, 104.8%, 109.2%로 증가하였다. Al dross는 Metal Al함량이 24.5인 제품을 사용하였으며, 흑연분탄은 카본 함량이 85%인 제품을 사용하였다.

3. 실험결과

3.1. 환원제 투입에 따른 Fe의 환원 반응 관찰

3.1.1. 흑연분탄 투입량에 따른 영향

환원반응 실험 후 노냉된 시편의 반응 표면, 슬래그와 Metal에 대한 매크로 사진은 Fig. 3에 나타내었다. Metal 표면은 흑연분탄 1%를 제외하고 2~4% 투입시

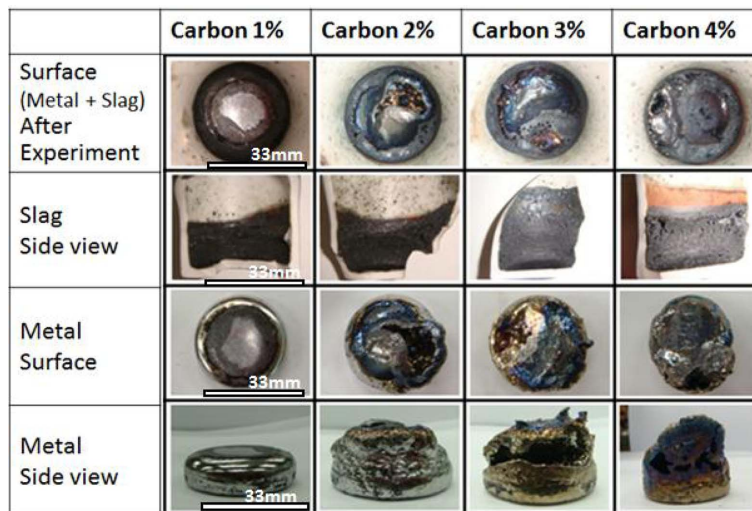


Fig. 3. Photo of metal and crucible after experiment with carbon reduction.

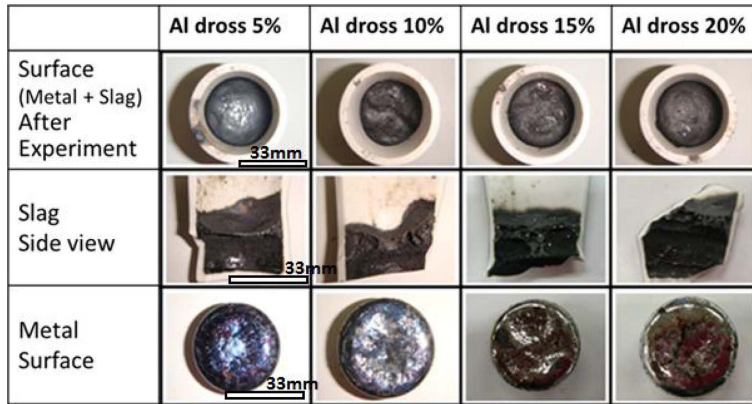


Fig. 4. Photo of metal and crucible after experiment with Al dross reduction.

에는 반응 표면이 진정되지 않고 boiling이 일어난 형태를 나타낸다. 이러한 원인은 슬래그중의 FetO와 흑연 분탄의 카본이 유지시간 15분 내에 반응이 완료되지 않고 진행되는 과정에서 중지하였기 때문에, CO 또는 CO₂가스 방출에 의한 boiling으로 Metal 표면이 부풀어 오른것으로 판단된다. 슬래그 내에 환원된 Metal droplet이 미세하게 Metal층에 가까운 부분에 소량 분산된 형태를 보였으나, 슬래그 분석시 이러한 droplet은 자석으로 분리하고 분석하였기 때문에 분석결과에 큰 영향은 없다.

3.1.2. Al dross powder 투입량에 따른 영향

Al dross powder 투입량은 흑연분탄 투입량에 따른 영향과 비교하기 위해 동일한 이론 환원 양을 계산하여 투입하였다. 실험에 사용된 Al dross powder의 성분은 Table 2에 나타내었으며, Metal Al 함량은 24.5%이다.

실험 후 도가니 표면, 슬래그, Metal의 매크로 사진은 Fig. 4에 나타내었으며, Metal 표면은 반응이 완료되어 진정된 상태를 보이고, 슬래그는 Boiling 현상은 발생하지 않았다. 슬래그 내에 환원된 Metal droplet이 흑연분탄 투입시 보다는 1~3 mm정도로 크게 부분적으로 분산된 형태를 보였으며, 육안으로 구분되는 Fe는 분리하여 제거한 후 슬래그중 FetO를 분석하였다.

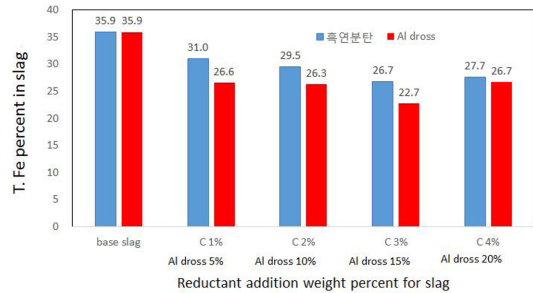


Fig. 5. Comparison of Fe content in slag with Carbon and Al dross addition.

3.2. 환원제에 따른 슬래그 중 산화철의 거동

슬래그중 FetO의 환원에 대한 흑연분탄과 Al dross powder를 투입 비교는 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 환원제 투입은 동일한 이론 환원 양의 투입에 대해 비교하였으며, 슬래그 무게 대비 Al dross powder를 5% 투입할 때 흑연분탄은 1%를 투입하는 것과 동일한 양에 해당된다.

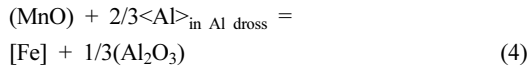
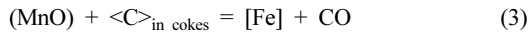
흑연분탄과 Al dross powder의 투입량은 아래의 식에 대한 화학양론적인 반응식을 사용하여 계산하였다.

$$(FeO) + <C>_{in\ cokes} = [Fe] + CO \quad (1)$$

$$(FeO) + 2/3<Al>_{in\ Al\ dross} = [Fe] + 1/3(Al_2O_3) \quad (2)$$

Table 2. Composition of Al dross powder used in the experiment

component	Metal. Al	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	Na ₂ O	Etc.
mass%	24.5	42.6	7.8	8.6	5.9	4.7	1.8	4.1



전기로 슬래그는 13g을 사용하였으며 슬래그 중 (FeO)는 46.54%인 6.5 g (0.084 mol)이며, 0.084 mol의 (FeO)만 100%환원한다고 가정하면 (1)식에 의해 동일한 몰수의 1.19g의 카본(품위 85%C)이 필요하다. 실제 실험에 사용한 카본은 슬래그 무게 대비 각각 1 wt.% (0.13 g), 2 wt.% (0.26 g), 3 wt.% (0.39 g), 4 wt.% (0.52 g)을 투입하였고, 이론 (FeO)환원량은 (MnO)의 환원(식 (3))을 제외하고 고려하면 5.7 wt.%p, 11.4 wt.%p, 17.2 wt.%p, 22.9 wt.%p에 해당한다. 이와 같은 방법으로 Al dross도 (2)식에 의해 (FeO) 1몰에 비해 2/3몰을 반응시키면 동일한 이론 환원량을 얻기 위해서는 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%를 투입하도록 계산된다.

흑연분탄 투입량에 따른 슬래그중 T. Fe의 함량 변화는 흑연분탄 투입량이 1~4 wt.%까지 증가함에 따라 35.9 wt.%로부터 26.7 wt.%로 낮아지는 경향을 보인다. 흑연분탄 투입량은 4wt.% 첨가시 오히려 슬래그중 T. Fe의 함량이 계속 낮아지지 않고 1 wt.%p 증가함을 보였다. 이러한 원인은 카본 투입량 증가에 따른 흡열반응 증가에 의해 슬래그의 온도가 저하 되어 환원 반응이 저하된 것으로 판단된다.

Al dross powder 투입량에 따른 슬래그중 T. Fe함량 변화는 Al dross powder를 슬래그에 대한 무게 비로 5~20% 투입함에 따라 35.9 wt.%에서 26.6~22.7 wt.%까지 감소함을 나타낸다. Al dross powder의 투입량이 15 wt.%인 경우가 가장 높은 환원율을 나타내었으며, 20wt.% 투입시는 오히려 (FeO)의 환원이 감소함을 보인다. 이러한 이유는 (Al₂O₃)함량이 증가함에 따라 (FeO)의 활동도 계수가 낮아져 (FeO)의 환원반응이 억제되기 때문으로 판단된다. Kim 등⁵⁾에 의하면, (CaO)/(SiO₂)=1.0이고 (FeO)/(MnO)=6.0인 50 wt.% (CaO+SiO₂)-50 wt.% (FeO+MnO+Al₂O₃)계 슬래그에 대하여, (Al₂O₃) 함량을 10, 25, 및 40 wt.%로 변화시키며 FactSage program을 이용하여 1500°C에서의 (FeO)의 활동도 계수를 계산한 결과, (FeO)의 활동도 계수는 0.0196, 0.0189, 0.0172로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

슬래그중 T. Fe의 변화는 Al dross powder를 5 wt.% 투입하였을 때 27.4 wt.%이고 흑연분탄 3wt.%를 투입

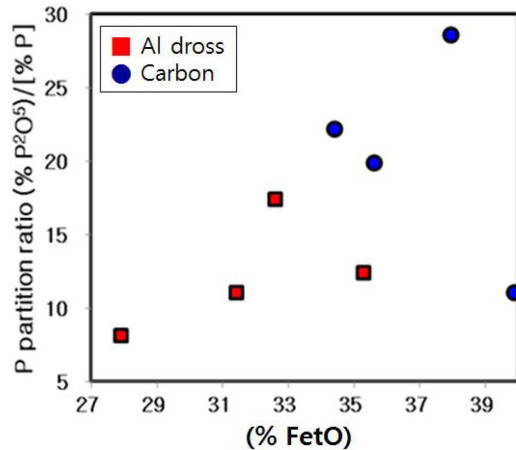


Fig. 6. Partition ratio of P between slag and molten metal with (FeO) weight percent.

하였을 때 26.7 wt.%이었다. 이를 통해 슬래그중 FeO의 환원율은 Al dross powder를 사용시 흑연분탄보다 2.5배 이상 증가 됨을 알 수 있다.

3.3. 환원제 투입에 따른 P의 분배 거동

상기 흑연분탄과 Al dross powder의 투입량에 따른 P의 분배비(%(P₂O₅)/[%P])를 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. Al dross powder 투입의 경우 슬래그중 FeO의 함량이 낮고 P의 분배비도 낮으며, 흑연분탄의 경우 슬래그중 FeO의 함량이 높고 P의 분배비가 높은 경향을 보인다. 이러한 이유는 Al 환원에 의해 (FeO)의 함량이 감소함에 의해, CaO-SiO₂-FeO의 3원계 슬래그중의 FeO의 활동도 및 활동도 계수가 감소하기 때문으로 사료된다.⁸⁾ 그러나 본 실험에서 환원제 투입량에 따라 Metal중 P의 함량은 0.017 wt.%에서 0.022 wt.%까지 변화하였으며, 복인(復磷)은 최대 50 ppm으로 조업에 대한 영향은 크지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

전기로 제강 공정에서 슬래그의 유가금속인 Fe를 환원 회수하기 위한 기초 연구로 카본계 및 비카본계 환원제를 투입하여 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 저가의 Al dross powder (M. Al 24.5%)를 슬래그 무게 대비 10% 투입함에 의해 슬래그중 FeO를 최대 8.5 wt.%까지 환원 회수가 가능하다.

2) Al dross를 슬래그 무게 대비 5% 첨가한 경우 슬래그중 FetO의 환원율은 흑연분탄 보다 2.5배 이상 증가하였다.

3) 환원제 투입량에 따라 슬래그와 Metal 반응 실험에 의하면 복인(復磷)의 영향은 최대 50 ppm으로 크지 않았으며, 본 실험을 바탕으로 FetO의 활동도 계수를 증가시키는 슬래그 조성을 만든다면 Al dross powder를 사용해도 충분히 Fe를 회수하면서 복인(復磷)을 최소화 할 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. Won-Kyong Jung, Hyun-Seok Kim, Bong-Suk Cho et al., 2016 : "Development of Concrete and Evaluation of Properties of Combined Steel making Slag Aggregates for Offshore Structure Production(II)", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 25(2), pp. 60-68.
2. Kee-seok Kim, In-kook Bae, Hyung-seok Kim et al., 2015 : "Properties of Reformed Electric Arc Furnace Slag as Cement Admixtures", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 19(6), pp. 93-101.
3. Seong-Woong Joo, Jong-Dae Shin, Byung-Don You et al., 2012 : "Study on the Reduction of Molten EAF Slag", *Korean J. Met. Mater.* 50(10), pp. 753-761.
4. Soung-Ho Seok, Dong-Joon Min, 2007 : "Study on the Viscous Behavior of the Smelting Reduced Steelmaking Slag", *Korean J. Met. Mater.* 45(6), pp. 360-370.
5. Ju Hun Kim, Seong Woong Joo, Byung Don You et al., 2015 : "A Study on the Reduction Behavior of Molten EAF Slag", *Korean J. Met. Mater.* 52(10), pp. 791-798
6. Isamu kohira, Kogakuhakusi, 1941 : "Fundamental Ideas of the Basic Electric Furnace for Steelmaking", *The Iron and Steel Institute of Japan*, pp. 815-825.
7. J. S. Park, 2001 : M. S. Thesis, p.14, Hanyang University. Seoul
8. Masakatsu HASEGAWA and Masanori IWASE, 2009 : "Thermochemistry of Heterogeneous CaO-P₂O₅-SiO₂-FexO and CaO-P₂O₅-CaF₂-FexO", *Testu-to-Hagané* 95(3), pp. 222-228

김 영 환

- 전북대학교 금속공학과 공학박사
 - 전북대학교 신소재공학부 조교
 - 현재 동국제강 중앙기술연구소 제강연구팀 책임연구원
 - 당 학회지 제22권 1호 참조
-

유 정 민

- 인하대학교 대학원 금속공학과 석사
 - 현재 동국제강 중앙기술연구소 제강연구팀 선임연구원
 - 당 학회지 제22권 1호 참조
-