

알루미늄 드로스와 래들 슬래그를 활용한 무형석 용선 탈황제 개발

이창현* · 구연수** · §이만승*

*목포대학교 공과대학 신소재공학과, **광양보건대학교 제철금속과

Development of Fluorite-free Desulfurizing Agent for Molten Iron using Al-dross and Ladle Slag

Chang-Hyun Lee*, Yeon-Soo Koo** and §Man-Seung Lee*

*Dept of Advanced Materials Science & Engineering, MokPo National University

**Dept. of Manufacture and Metallurgical Engineering, Gwangyang Health Sciences University

요 약

제철기술은 고순도, 친환경화와 더불어 공정능력 및 제조원가를 고려한 최적의 공정개발이 요구되고 있다. 전로조업의 전 공정인 용선예비처리 단계에서 탈황처리가 실시된다. 탈황제로 CaO와 CaCO₃에 반응촉진제로 형석이 첨가되어 사용되지만, 슬래그 중 불소농도의 규제에 인하여 사용이 제한되고 있다. 본 연구에서는 형석을 대체하기 위해 CaO에 알루미늄 드로스와 알루미늄 함유 래들 슬래그를 배합하여 첨가하는 방안을 제시하였다. 알루미늄 드로스와 알루미늄 함유 래들 슬래그를 CaO에 배합하여 제조한 탈황제의 온도에 따른 물성과 KR(Kanvara Reactor)에서 탈황능을 비교하는 시험을 하였다. 본 연구에서 개발한 탈황제는 형석을 기반으로 제조한 종전의 탈황제와 탈황능이 동일하였다.

주제어 : 알루미늄 드로스, 알루미늄 함유 래들 슬래그, 탈황, 형석

Abstract

In developing an optimum steelmaking process, the purity of the product, environmental impact, capability and cost of the process should be considered. Desulfurization of molten iron is conducted during preliminary treatment stage before converter operation. Although fluorite is added as a desulfurizing agent in CaO and CaCO₃ based agents, the concentration of fluorine in slag is strictly regulated. In order to develop desulfurizing agent without fluorine, CaO was mixed with Al dross and ladle slag containing alumina. The characteristics and desulfurizing capacity of the CaO based desulfurizing agent thus prepared were tested by varying temperature of Kanvara Reactor. Our results showed that the desulfurizing capacity of the samples prepared in this work was found to be similar to that of the traditional desulfurizing agents with fluorine.

Key words : Al-Dross, ladle slag, desulfurization, fluorine

1. 서 론

친환경, 저비용이라는 시대적인 요구에 따라 철강제

품의 경쟁력 향상이 중요시되고 있는 시점에서 용선에 비쳐리는 탈황 효율이 높은 조강 생산을 위한 필수적인 공정이다. 그러나 실제 조업에서는 용선의 성분이나

· Received : August 22, 2018 · Revised : September 3, 2018 · Accepted : September 14, 2018

§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Muan-gun, Chonnam 58554, 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.

탈Si 처리 여부 등에 따라 탈황 효율의 편차가 심하며 그에 따른 플럭스 원단위도 매우 높은 편이다.

탈황 방법으로는 각종 탈황제를 사용하여 탈황하는 방법에 CaCO_3 계를 주성분으로 하는 Flux^{1,2)}, C 및 MgO를 첨가한 CaO계 Flux³⁾ 및 Na_2CO_3 -CaCO₃계 Flux⁴⁾ 등이 있으며, N₂, Ar과 같은 중성가스나 Ar+CH₄ 혼합가스⁵⁾를 사용하여 용선 중에 취입하는 방법이 보고되고 있다.

용선 예비처리공정에서 사용하는 용선 탈황제는 주로 생석회(CaO)를 기반으로 탈황 반응을 촉진하기 위해 형석을 첨가한다. 그러나 토양환경보전법에 의해 슬래그중 불소농도의 규제치가 설정된 이후, 조업 현장에서는 용선탈황제에 함유된 형석을 제거하는 기술 개발이 시급하다. 따라서 본 연구에서는 용선 탈황제로 알루미늄이나 함유 폐기물을 이용하여 최적의 조업조건을 확보하면서 탈황 능력을 확인하는 연구를 진행하였다. 본 연구에서는 알루미늄이나 중전의 탈황제로 사용된 CaO와 칼슘알루미네이트(calcium aluminate)의 원료로 황화물 용량(sulphide capacity)을 증진시키는 효과를 이용하였으며, CaO에 알루미늄 드로스 및 알루미늄을 함유한 래들 슬래그를 배합하여 탈황제로 사용시 온도에 따른 물성변화와 탈황효율을 측정하여 중전 형석을 함유한 탈황제를 대체할 수 있는 가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. CaO에 알루미늄 배합 시료

2.1.1. 온도에 따른 물성 변화 측정

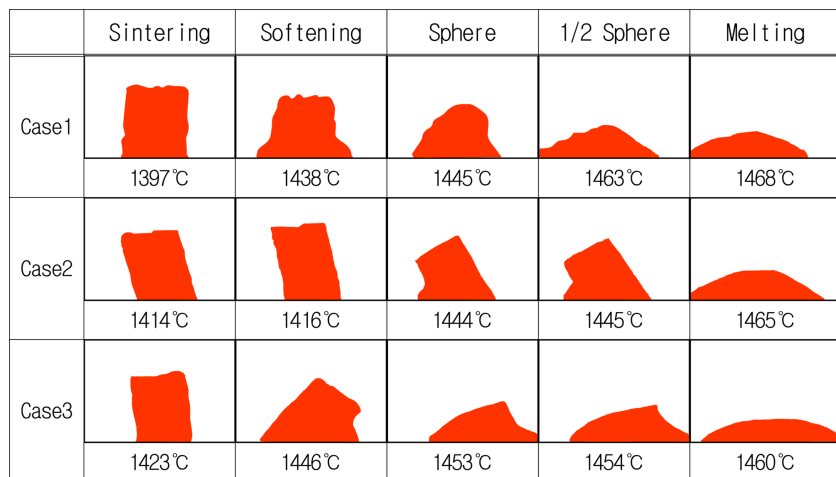


Fig. 1. The change in the characteristics of the samples with temperature.

Table 1. The weight percentage of each component in the samples

	CaO(wt.%)	Al-Dross(wt.%)	Mn-slag(wt.%)
Case1	90	10	
Case2	88	6	6
Case3	86	6	8

시료는 CaO를 기반으로 한 탈황제에서 함유량 증가에 따라 Sulfide Capacity가 증가하는 것으로 알려진 알루미늄 드로스와 망간 슬래그를 각각 다음과 같이 배합하여, Heating Microscope로 온도에 따른 물성 변화를 측정하였다(Fig. 1).

시료의 소결온도는 Case1(CaO 90 wt%, Al-Dross 10 wt.%)이 1397 °C로 가장 낮았으나, 용점은 1468 °C로 가장 높았다. 용선 중 탈황반응은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 분체인 Flux가 액상화되지 않은 상태에서

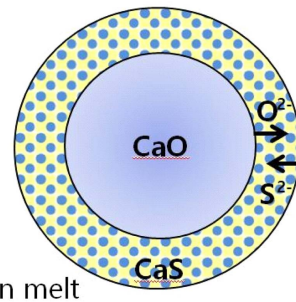


Fig. 2. The desulfurization reaction between molten iron and CaO.

입자 표면 반응에 의해 진행되므로 소결점이 가장 낮은 Case 1을 대상으로 실기(KR) 시험을 진행하였다.

2.1.2. 실기(KR)에서의 탈황 시험

상기 Case1과 종전 형식을 배합한 탈황제를 대상으로 KR(Kanvara Reactor)에서 탈황능을 비교하는 시험을 하였다. 용선 250 ton에 탈황 Flux는 각각 동등하게 1300 kg을 투입하고, Impeller의 회전 속도는 120 rpm으로 유지하였다. 온도와 Si 농도에 따른 탈황능 영향도를 배제하기 위해 기존의 탈황제와 비교하는 조건을 용선의 온도는 1330 °C ~ 1340 °C, Si 농도는 0.4 ~ 0.5 wt.%로 한정하였다.

2.2. CaO에 Ladle Slag 배합 시료

2.2.1. 시료 제작

시험에 사용한 Ladle Slag의 화학 조성은 Table 2에 나타난 바와 같이 주성분은 CaO와 Al₂O₃이다. Ladle Slag는 제철소의 제강공정에서 주조가 완료된 후 용강을 담고 있는 래들에 남아 있는 Slag이다. 용강을 탈산하기 위해 Al을 투입하는데, Al₂O₃는 탈산 과정에서 주로 발생한다. 시료는 Table 3과 같은 배합비율로 제작했다.

Table 2. The chemical composition of ladle Slag

성분	Wt.%
CaO	43.806
SiO ₂	5.697
MnO	0.292
P ₂ O ₅	0.016
Al ₂ O ₃	36.639
MgO	10.293
TiO ₂	0.173
T-Fe	2.098

Table 3. The weight percentage of the samples prepared from ladle slag

Case	생석회 (CaO) (wt.%)	Ladle Slag (wt.%)
C1	90	10
C2	87	13
C3	85	15

2.2.2. 실기(KR)에서의 탈황 시험

상기 Case 1, Case 2, Case 3을 모두 KR에서 종전 형식을 배합한 탈황제와 탈황능을 비교하는 시험을 하였다. 탈황능에 미치는 인자에 의한 영향을 배제하기 위해 용선의 조건은 Al-Dross의 경우와 마찬가지로 용선량 250 ton에 탈황 Flux는 각각 동등하게 1300 kg을 투입하고 Impeller의 회전 속도는 120 rpm으로 유지하였다. 용선의 온도는 1330 ~ 1340 °C, Si 농도는 0.4 ~ 0.5 wt.%로 한정하였다.

3. 결과 및 고찰

탈황능의 비교는 탈황효율을 지표로 사용했다. 탈황효율은 CaO가 용선에 함유된 황과 결합 정도를 계량화한 값으로 수치가 높을수록 적은 양의 Flux를 사용해서 황의 농도를 낮은 수준까지 제어할 수 있음을 있음을 의미하며 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{탈황효율} = \frac{[(\text{처리 전 mass\%S}) - (\text{처리 후 mass\%S})] \times 10 / \text{CaO원단위} \times 56 / 32 \times 100}{1} \quad (1)$$

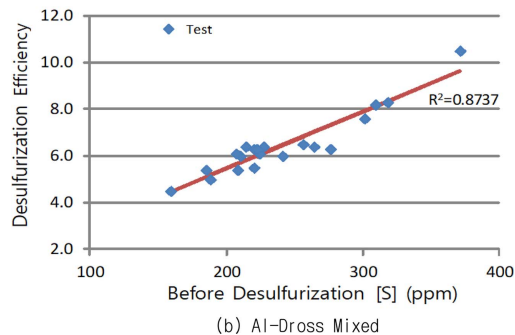
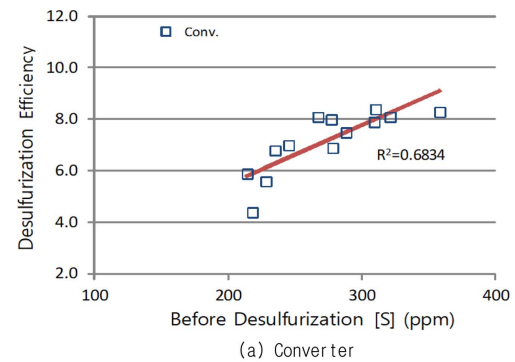


Fig. 3. Desulfurizing efficiency of the samples mixed with Al-Dross.

3.1. Al-Dross 배합시료의 탈황효율(Desulfurization Efficiency)

용선중 황의 농도가 230 ppm 정도일 때 기존의 전로조업에서 탈황효율은 6.16 정도였지만, Al-Dross를 배합한 시료를 사용한 조업에서 탈황효율은 6.20 정도로 0.04 증가하는 것으로 나타났다. 또한 용선중 황의 농도가 350 ppm 정도일 때 기존의 전로조업에서는 탈황효율은 8.89였으나, Al-Dross를 배합한 시료를 사용한 조업에서도 탈황효율이 9.10 정도로, 기존 조업보다 탈황효율이 0.21 높은 것으로 나타났다.

3.2. Ladle Slag 배합시료의 탈황효율

래들 슬래그의 배합시료에 대한 탈황율을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 전로조업에서 일반적으로 탈황처리 전의 S농도가 높은 영역에서는 탈황효율이 비교적 높게 나타난다. Fig. 4(b)는 래들 슬래그를 배합한 시료의 황농도에 따른 탈황효율을 나타낸 것으로 Case3 배합시료가 Case1이나 Case2 배합시료보다 탈황효율이 약간 높지만, 전반적으로 Case1, Case2 및 Case3 모두 비슷한 경향을 보이고 있다. 또

한 래들 슬래그의 배합시료 3가지의 경우 모두 Fig. 4(a)의 일반적인 탈황조업 조건인 실선 A와 B 범위 안에서 탈황효율을 나타내므로 기존 탈황제와 동일한 효과가 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 CaO에 알루미늄 드로스와 알루미늄 함유 래들 슬래그를 배합한 탈황제를 사용하여 용선에 비처리시 탈황효율을 조사하였다. CaO에 알루미늄 드로스만 배합한 시료(CaO 90 wt%, Al-Dross 10 wt%)의 소결온도가 1397 °C로 가장 낮은 온도를 보였으나, 융점은 1468 °C로 가장 높게 측정되었다. 이 시료의 탈황효율은 용선의 황농도가 230 ppm 정도일 때 6.20 정도로 기존 탈황제의 탈황효율보다 0.04 증가하는 것으로 나타났다. 또한 CaO에 래들 슬래그를 10~15 wt.% 배합한 시료의 탈황효율은 모두 비슷했으며, 전로조업에서 형석을 배합한 탈황제의 일반적인 조업조건과 비교해도 탈황효율은 조업조건 범위 내에서 진행되는 것을 알 수 있다. 따라서 알루미늄 드로스나 래들 슬래그를 CaO와 배합한 탈황제 모두 종전에 형석을 배합한 탈황제와 동등한 수준의 탈황효율을 나타내고 있으며 조업에 큰 영향을 주지 않고 형석을 함유한 탈황제의 대체가 가능한 것으로 판단된다.

References

1. B. J. Min, 1985 : Study on the Desulfurization of Molten Pig Iron by CaCO₃ Based Flux Injection, *Advanced Materials Metals and Materials International*, **23(3)**, pp. 209-218.
2. J. J. Kim, 1985 : Study on desulfurization of molten pig iron by injection of a domestic CaCO₃, *Advanced Materials Metals and Materials International*, **23(3)**, pp.335-335.
3. K. B. Lee, 1986 : Desulfurization of Liquid Iron by Carbon and Magnesia Added CaO-base flux, *Advanced Materials Metals and Materials International*, **150(1)**, pp.23-28.
4. W. S. Jung, 1984 : Study of simultaneous Dephosphorization and Desulfurization of hot metal by Na₂CO₃-CaCO₃ flux, *Advanced Materials Metals and Materials International*, **22(9)**, pp.937-937.
5. H. S. Sohn and W. G. Jung, 2004 : Desulfurization Behavior of Hot Metal by Ar+CH₄ Gas Bubbling, *Advanced Materials Metals and Materials International*, **42(6)**, pp.514-520.

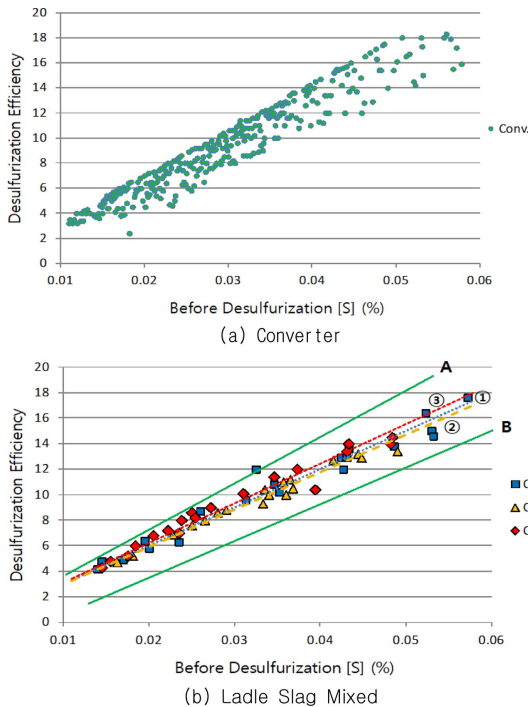


Fig. 4. Desulfurizing efficiency of the samples mixed with ladle Slag.

이 창 현

• 현재 목포대학교 신소재공학과 박사과정

구 연 수

• 현재 광양보건대학교 제철금속과 교수

이 만 승

• 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
• 당 학회지 제11권 1호 참조

공 지 사 항

- 항상 본 학회에 관심을 가지고 참여해주셔서 감사합니다. 그간 한국자원리사이클링학회는 회원 여러분의 참여와 활동으로 많은 발전을 하였습니다.
- 당 학회에서는 국문학회지 “資源리사이클링”에 게재되는 원고에 대해 20부의 별쇄를 제작하여 우편으로 보내드렸습니다. 그러나 ‘온라인투고시스템’ 및 출판환경의 변화로 별쇄가 필요하지 않은 상황이 되었으며, 모든 원고는 pdf 파일로 관리가 가능한 시스템이 갖춰졌습니다.
- 이에 당 학회에서는 편집위원회와 이사회의 논의를 거쳐 ‘별쇄 20부’의 인쇄물을 저자분들께 제공하지 않는 것으로 결정하였습니다. 학회지 제27권 1호(2018년 2월 발간)에 게재되는 원고부터는 별쇄를 제공하지 않고, pdf 파일로 보내드릴 예정입니다. 다만, 저자의 요청이 있을 경우 제작이 가능합니다.
- 별쇄 인쇄는 학회지가 발행되는 짝수월(2,4,6,8,10,12월) 20일 전까지 요청하시면 인쇄가 가능합니다. 비용은 기본 20부/20,000원, 추가 10부당/10,000원씩 추가되며 원고게재료와 함께 청구합니다.
- 당 학회에서 발간하는 국문학회지 “資源리사이클링”은 한국연구재단의 등재학술지로 1992년 창간호를 시작으로 25년이 넘는 학회의 역사와 함께한 학회지입니다. 회원여러분의 많은 관심과 투고를 부탁드립니다.
- 원고의 투고는 당 학회의 홈페이지 <http://www.kirr.or.kr> 또는 <https://kirr.jams.or.kr> 에 회원가입을 하시고 투고하여 주시면 됩니다.
- 연락처 : 한국자원리사이클링학회 사무국
전화 02-3453-3541~2, 팩스 3453-3540, E-mail : kirr@kirr.or.kr, <http://www.kirr.or.kr>