

산화철계 형석대체제의 전로 정련특성

김창훈[†] · 허보영*

포스코 기술연구소

*경상대학교 나노신소재공학부

BOF Refining of Fluorspar Substitute Using Iron Oxide Based By-product

C. H. Keum[†] and B. Y. Hur*

POSCO Technical Research Laboratory

*Gyeong Sang National University, Division of Nano Advanced Materials Engineering

(2006년 4월 17일 접수, 2006년 5월 18일 최종수정본 접수)

Abstract Fluorspar has been essential flux in steelmaking process. The main effects of fluorspar addition are lowering of the viscosity and melting temperature of slag. In recent years, due to the increasing price and environmental problem of fluorspar, various types of fluorspar substitute have been investigated. In this study, iron oxide by-products such as sinter dust, basic oxygen furnace (BOF) sludge and mill scale were developed as a substitute in terms of waste recycling. Several plant trials were carried out by addition of briquetted substitutes of 4~6 kg/ton to compare with the fluorspar of 0.7~1 kg/ton. The substitutes showed a similar behavior of slag formation, phosphorus removal and MgO saturation content.

Key words fluorspar, fluorspar substitute, BOF refining, iron oxide, waste material.

1. 서 론

인간계천수의 제강공정에서 슬래그 제어의 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않으며, 특히 다량의 초용속 산소제트를 강속에 분사하여 15분~17분내에 목표로 하는 성분과 온도를 얻는 전로정련의 경우 신속한 슬래그의 형성은 무엇보다 중요하다. 열기성슬래그를 확보하기 위해 전로에 투입된 생석회는 정련이 진행됨에 따라 다른 산화물 등과 함께 슬래그 상으로 용해되지만 슬래그 중의 SiO_2 와 결합하여 용융점이 2130°C 의 고융점화합물인 $\text{dicalciumsilicate}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 를 형성한다. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 는 생석회의 용해속도를 1~2배 할 뿐만 아니라 슬래그 중에서 고체상으로 존재하기 때문에 슬래그의 길고기전도를 높여 유동성을 저하시킨다. 그러므로 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 의 생성을 억제하고, 생석회의 재화를 촉진시킬 목적으로 배용제를 투입하며, 배용제의 대표적인 물질은 CaF_2 가 주 성분인 형석이다. 형석은 배용제로서의 기능 외에도 $\text{fluorapatite}(\text{CaF}_2 \cdot 9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5)$ 의 생성으로 P_2O_5 의 환원도를 감소시키고, FeO 의 환원도를 억제하여 용강중의 불순물인 인의 제거에 유리하며, sulfide capacity 를 증가시

켜 유탄의 제거에 유리하다는 보고도 있다.¹⁾ 형석은 이와 같은 순기능 외에 내화물의 침식을 가속시키고, 실미를 부식시키며, HF가스 발생에 의한 대기오염 및 수질 환경 측면에서 악영향을 끼치기도 한다. 형석대체제에 대한 개발은 1970년대 초 전로제강법의 일반화와 더불어 형석 공급량이 부족하고, 가격이 상승함에 따라 시작되었다. 생석회의 용점강화에 미치는 산화물들의 영향²⁾을 Fig. 1에서 보면 CaF_2 외에도 Al_2O_3 , TiO_2 , FeO 등이 효과적인 일을 할 수 있다. 이때 검토된 형석대체제로는 B_2O_3 를 함유한 borate계,³⁾ TiO_2 를 함유한 titania계⁴⁾ 등이 있으며, 알루미나계, 망간산화물⁵⁾ 및 철산화물 등 다양하다.

본 연구에서는 형석의 사용량을 줄이고, 부산물의 재활용이라는 측면에서 철산화물을 함유한 형석대체제를 고려하였으며, 제철소에서 발생하는 소결디스톡, 전로슬러지 및 밀스케일 등을 저정 배합비로 성형한 후 전로에 투입하여 생석회재화율, 인 및 유탄의 제거, 전로내화물에 미치는 영향 등을 형석 투입시와 비교하여 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

형석 및 형석대체제가 전로에 투입되었을 경우 슬래그

[†]E-Mail : kch62@hanmail.net

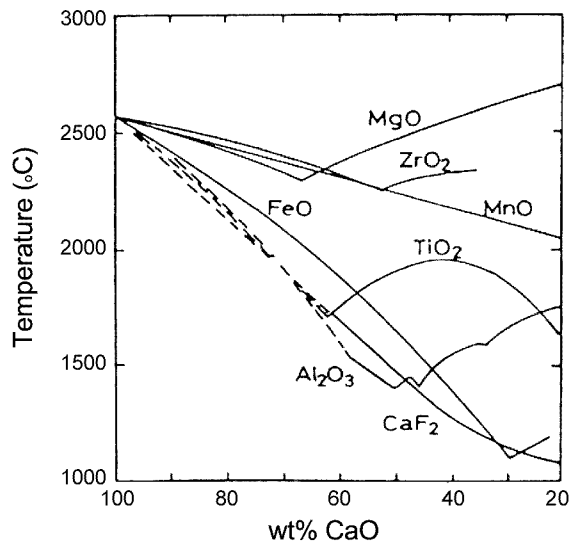


Fig. 1. Melting point depression of CaO based binary mixtures.²⁾

의 용융거동을 알아보기 위하여 고온현미경(heating microscope)으로 용융특성온도를 측정하였다. 측정방법은 직경과 높이가 각각 10 mm인 원통형의 시료를 일정한 승온속도로 가열시키면서 시료의 외관에 생기는 변화를 관찰하였다. 이때 시료의 양모서리가 둥글게 되는 시점의 온도를 연화점(softening), 시료가 녹아내리면서 최초 높이의 2/3와 2/9가 되는 시점의 온도를 각각 용융점(melting) 및 유동점(fluidizing)으로 정의하였다. Table 1은 형석대체제의 원료로서 사용된 제철소에서 발생하는 산화철계 부산물의 성분을, Table 2는 전로슬래그의 용융거동을 측정하기 위하여 전로슬래그와 철산화물의 배

Table 1. Chemical compositions of by-product materials containing iron oxide. (wt.%)

	total Fe	CaO	SiO ₂	S	Na ₂ O+K ₂ O
Sinter dust	44	8	6	0.76	4.5
Sinter ore	56	9	5	0.03	0.15
Converter sludge	60	15	2	0.06	-
Mill scale	74	-	-	-	-

Table 2. Mixing ratio of converter slag and fluorspar substitutes. (wt.%)

Case 1	1.5% fluorspar + 98.5% converter slag
Case 2	3% sinter dust + 3% sinter ore + 94% converter slag
Case 3	3% sinter dust + 3% titanium ore + 94% converter slag
Case 4	3% sinter dust + 3% manganese ore + 94% converter slag

Table 3. Chemical compositions of fluorspar substitutes for plant trials. (wt.%)

substitute	total Fe	CaO	SiO ₂	S	Na ₂ O+K ₂ O
A type	44	8	6	0.76	4.5
B type	53.7	14.4	2.2	0.15	1.15

합비를 나타낸 것이다. 여기서 total Fe는 산화물이나 금속으로 존재하는 Fe성분의 총합을 의미하며, Ti광은 주성분이 TiO₂ 32%, FeO 24%이며, Mn광은 Mn산화물 47%, Fe₂O₃ 29%였다.

공정 적용시험은 250톤 용량의 복합취련전로를 대상으로 소결더스트와 소결광을 각각 50%씩 배합한 A type과 제강슬러지 60%, 밀스케일 20% 및 소결더스트 20%인 B type의 2가지 종류의 형석대체제를 브리켓으로 제조하여 투입하였으며, Table 3에 각 type의 성분을 나타내었다. 투입시점은 형석과 마찬가지로 정련개시 후 10~30% 시점에 하였으며, 투입량은 형석의 경우 0.7~1 kg/ton인 반면 A type은 4~5 kg/ton, B type은 5~7 kg/ton으로 형석 대비 5~6배 정도 증량 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고온용융특성 및 생석회 재화거동

철산화물의 배합비와 종류에 따른 전로슬래그의 용융거동을 Fig. 2에 도시하였다. 형석을 첨가한 case 1이 모든 경우 보다 낮은 용융특성을 보이고 있어 철산화물이나 Ti광, Mn광 대비 재화능이 우수하다는 것을 간접적으로 보여주고 있다. 소결더스트를 기본으로 하고 소결광, Ti광, Mn광을 비교한 case 2, 3, 4를 비교해 보면 연화점이나 용융점은 거의 유사하게 나타났으나 유동점

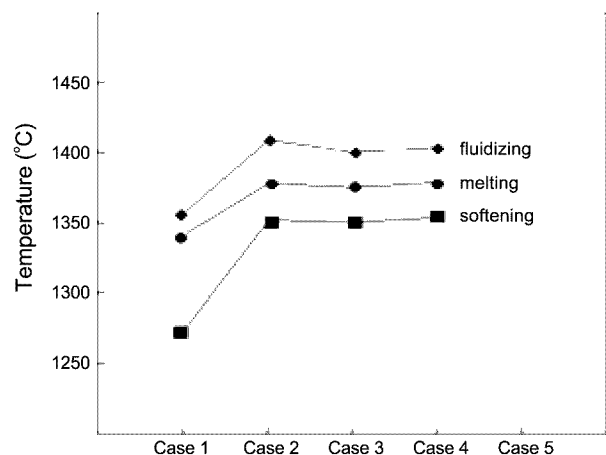


Fig. 2. Melting behavior of converter slag by addition of fluxing material.

은 Ti광의 경우가 산화철계인 소결광이나 망간산화물계인 Mn광 보다 10°C 정도 낮은 것으로 측정되었다. 매용제의 함량이 20% 이하일 경우 동일한 함량을 첨가하였을 때 생석회의 용점강하에 미치는 효과는 $B_2O_3 > CaF_2 > TiO_2 > Fe_2O_3 > FeO$ 의 순서로 크다고 알려진 바⁶⁾와 같이 본 실험의 경우에도 형석이 가장 우수하였으며, Ti광이 산화철 보다 유동점이나 용융점이 낮은 것으로 나타났다. 또한 동일한 산화철일지라도 Fe_2O_3 가 FeO 보다 용점을 떨어뜨리는 효과가 크며, 이는 주성분이 Fe_2O_3 로 구성된 소결더스트나 소결광이 FeO로 구성된 전로슬러지나 밀스케일 보다 생석회의 재화를 빨리 촉진시킨다는 것을 의미한다.

전로에 투입된 생석회는 정련초기 용선중의 규소와 망간의 산화에 의한 SiO_2 , MnO의 생성, FeO의 증가등으로 인하여 재화가 신속하게 이루어지나 취련중기에는 슬래그의 조성이 $2CaO \cdot SiO_2$ 석출영역으로 들어가고, 왕성한 탈탄반응으로 인한 FeO의 감소로 재화가 정체된다. 이때 형석과 같은 매용제는 생석회 입자표면에 형성된 고융점의 $2CaO \cdot SiO_2$ 피막을 저융점화시켜 재화를 촉진시키는 역할을 하며, 재화정도는 생석회의 품질이나 용선 성분 및 온도등의 용선조건, 정련패턴, 부원료 투입량 등의 여러인자에 의해 좌우되지만 가장 큰 영향을 미치는 것은 전로에 투입되는 용선과 고철의 비를 나타내는 용선배합비(hot metal ratio,%)와 용선 중 규소함량이다. 생석회 재화율(degree of slag formation, %)을 계산염기도를 측정염기도로 나눈 값으로 정의하였을 때, 형석 및 형석대체제 투입시 용선배합비와 규소함량에 따른 생석회 재화율을 Figs. 3, 4에 도시하였다. 용선배합비가 높을수록, 용선 중 규소함량이 많을수록 생석회 재화율이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 용선량이 많을수록 규소나 망간의 절대량이 많아지고 결과적으로 슬래그중의 SiO_2 와 MnO의 함량이 증가하기 때문이다. 또한 온도 측

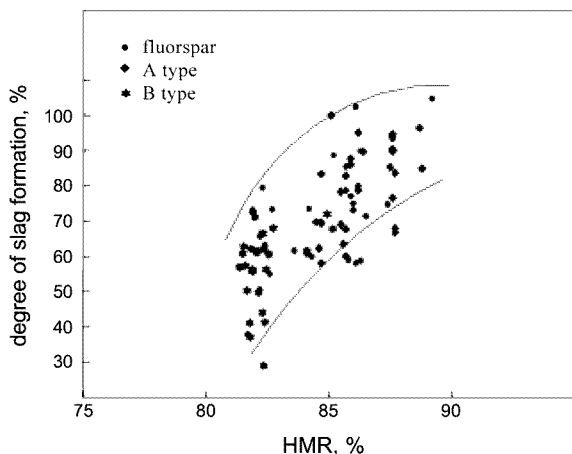


Fig. 3. Relationship between degree of slag formation and hot metal ratio.

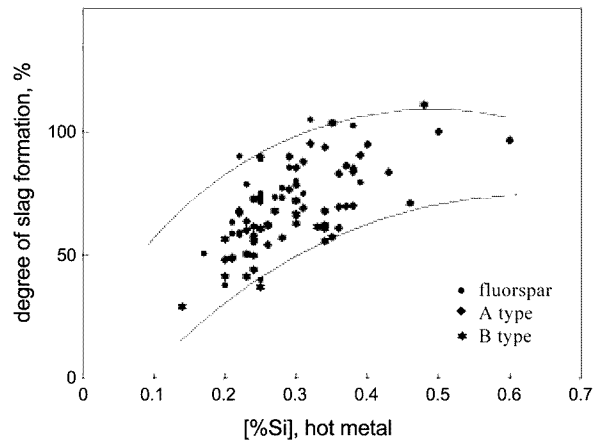


Fig. 4. Effect of Si content in hot metal on degree of slag formation.

면에서도 용선 자체의 함열량 뿐만 아니라 규소와 망간의 산화에 따른 발열량으로 인하여 온도상승이 용이하므로 생석회의 재화에 유리하게 작용한다. 전체적으로 용선 중 규소함량이 증가할수록 재화율은 높게 나타나고 있으며, 특히 규소함량이 0.1~0.4% 범위에서 재화율은 직선적으로 증가하고 있으나 0.4% 이상에서는 다소 둔화되는 경향을 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 생석회 재화율에 미치는 형석과 형석대체제 A, B type의 영향은 거의 없으며, 형석대체제로 적용가능 함을 확인할 수 있다.

3.2 전로정련 특성

전로에서 탈인반응을 식 (1)과 같이 나타낼 때, 인 평형상수 K_p 는 식 (2)와 같이 구할수 있으며,⁷⁾ 형석 및 형석대체제 투입시 K_p 값을 Fig. 5에 비교하였다.



$$K_{p, meas.} = \frac{(\%P)}{[\%P]}$$

$$\log(K_{p, calc.}) = 4.269 \log[(\%CaO) + 0.3(\%MgO) + 0.1(\%MnO)] + 2.5 \log(\%total Fe) + (10420/T) - 13.9 \tag{2}$$

상기 식에서 소괄호는 슬래그 중에서의 농도를, 대괄호는 용강중에서의 농도를 의미한다.

K_p 값이 클수록 인 제거에 유리하며, 측정값과 계산값이 일치하면 평형농도에 도달했음을 의미한다. 그림에서 보면 형석 및 형석대체제 종류에 따른 K_p 값의 뚜렷한 차이를 볼 수 없어 유사한 탈인능을 가지고 있다고 볼 수 있다. 전로정련 시작점에서 용선의 유행농도와 종류

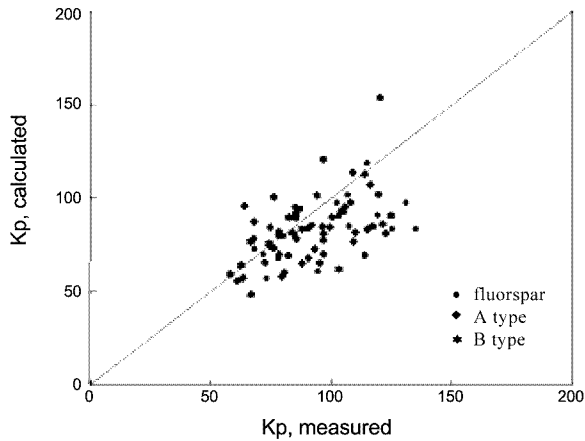


Fig. 5. Comparison of Kp value between fluorspar and fluorspar substitutes.

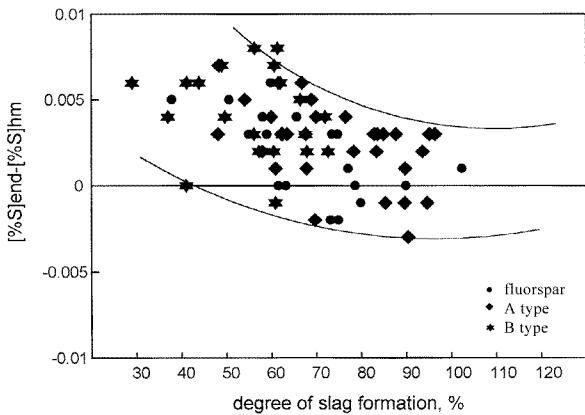


Fig. 6. Sulfur behavior in fluorspar and fluorspar substitutes.

시점에서의 유황농도와와의 차이를 매용제 종류별로 Fig. 6에 도시하였다. 전체적으로 보면 재화율이 증가함에 따라 유황농도의 증가폭은 감소하는 경향을 보이고 있으나 형석대체제 사용시 증가폭이 다소 높게 분포하고 있다. 이와같은 이유는 Table 3에서 보는 바와 같이 형석대체제 중에 유황이 0.1~0.8% 정도 포함되어 있으며, 전로에서 유황제거 즉 탈황반응은 기대하기 어렵기 때문에 유입된 유황은 상당량이 용강내에 잔존한다. 형석대체제에 포함된 유황의 약 60% 정도가 용강으로 재용해 되었으며, 그 결과 형석에 비하여 유황농도가 5~10 ppm 높게 나타났다.

한편 형석대체제 선정 시 정련반응에 미치는 영향 이외에 반드시 고려해야할 요소는 전로 내화물에 미치는 영향이다. 마그네시아카본(MgO-C)연화로 구성된 전로내화물은 고철 장입시의 충격이나 극심한 내부온도 변화에 의한 파괴, 용강 유동에 의한 마모 등의 물리적인 침식 외에도 전로슬래그와 내화물간의 반응에 의한 화학적 침식

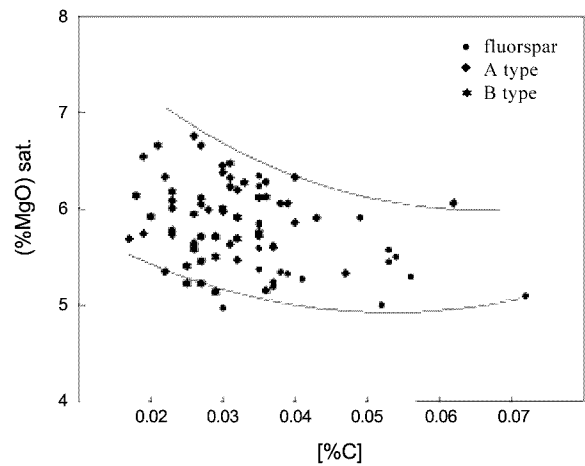


Fig. 7. Comparison of MgO saturation content between fluorspar and fluorspar substitute.

이 동시에 일어나며, 화학적 침식에 의해 내화물의 수명이 큰 영향을 받는다. 마그네시아카본질 연화로부터 MgO의 용출을 최소화하기 위해서는 슬래그의 MgO농도를 포화농도 이상으로 유지시켜야 한다. 전로슬래그의 MgO포화농도는 슬래그조성과 염기도, 온도 등에 따라 다소 차이는 있으나 5~7% 정도로 알려져 있으며, 내화물로부터 MgO용출을 억제시키기 위해서는 슬래그 중의 MgO농도를 포화농도 보다 다소 높게 유지하는 것이 바람직하다. 식 (3)으로부터 계산한 1600°C에서 슬래그중의 MgO포화농도⁸⁾를 탄소농도에 따라 Fig. 7에 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 (\%MgO)_{sat.} = & 0.1773T - 0.589 \frac{(\%CaO)}{[\%SiO_2]} \\
 & + 0.18(\%total\ Fe) - 21.3
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

형석대체제 첨가시 MgO포화농도의 증가는 없었으며, 형석과 큰 유의차를 보이지 않고 있어 내화물 침식 측면에서도 형석 대비 불리하지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

제철소에서 발생하는 철산화물계 부산물을 활용하여 전로에서 형석대체 가능성을 검토하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 형석대체제의 배합비는 소결광과 소결더스트가 각각 50% 이거나, 또는 제강슬러지 60%, 밀스케일 20%, 소결더스트가 20%였으며, 주 조성은 total Fe 44~54%, CaO 8~15%, 유황함량은 0.8% 이하였다.
- 2) 형석을 첨가한 전로슬래그와 유사한 용융특성을 얻기 위해서는 형석대체제의 첨가량이 형석의 4배 정도 필요하며, 이때 용융온도는 형석 첨가시 보다 10~20°C 높

았다.

3) 형석대체계 사용시 생석회 재화용 및 인 반응, MgO 포화용해도는 형석과 유사하게 나타났으나, 형석대체계 중에 포함된 유황의 약 60% 정도가 용강으로 재용해되어 전로 정련 종료시점에서 유황농도는 형석에 비하여 5~10 ppm 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. G. J. W. Korr, Met. Trans., **8B**, 107 (1977).
2. S. Banya, M. Hino et al, TETSU-TO-HAGANE, **75**, 66 (1983).
3. R. L. Kimberly and R. J. Tamminga, Open Hearth Proc., **56**, 358 (1973).
4. A. W. Hutnik and J. Budzor, AIME Open Hearth Proc., 377 (1973).
5. N. T. Mills, J. M. Rounsevell and W. E. Edgar, 58th National Open Hearth and Basic Oxygen Steel Conf., **58**, 465 (1975).
6. D. Poggi and H. Y. Lee, Can. Metall. Quarterly, **13**(3), 529 (1974).
7. J. M. Park and M. H. Dzo, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **33**, 1634 (1995).
8. J. M. Park, J. W. Son and M. H. Dzo, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **30**, 347 (1992).