

CaO—CaF₂—Fe₂O₃ 계 Slag에 의한 탄소포화 용철의 동시탈인, 탈황에 관한 연구

임성규* · 김영홍
금속공학과

<요 약>

실험실적 규모로 CaO—CaF₂—Fe₂O₃계 Slag를 사용하여 1350°C에서 탈인 및 탈황에 대한 거동을 규명하였다.

실험조건은 용선의 초기 [Si] 함량, Fe₂O₃첨가량 및 염기도를 변화시켜 결정하였다.

본 실험으로 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) 용선중 초기[Si] 함량이 적을수록 탈인 반응에는 유리하게 작용하나, 탈황반응에는 [Si] 함량이 높을수록 활발히 진행되었다.
- 2) 적절한 동시탈인, 탈황반응을 위하여 용선의 초기 [Si] 함량은 낮아야 효율적이다.
- 3) 용선중[P]의 농도는 Slag Feeding말기에 최저 수준으로 떨어졌으며, 그후 복인현상이 현저히 나타났다. 한편, 탈황반응은 복황현상이 나타나지 않았다.
- 4) 동시 탈인, 탈황반응에 미치는 염기도의 영향은 매우 크며, 적정염기도는 3이상이었다.

이상의 실험결과는 실제 제강조업과 일치하는 것이며, Bubbling법에 의한 CaO—CaF₂—Fe₂O₃계 Slag로 부터 탄소 포화용철에 대한 탈인, 탈황율은 각각 85%와 80%를 얻을 수 있었다.

A study on the simultaneous dephosphorization and desulfurization of carbon-saturated iron by CaO-CaF₂-Fe₂O₃ Slag

Ihm, Sung-Kyu · Kim, Young-Hong
Dept. of Metallurgical Engineering

<Abstract>

Laboratory-scale experiments using CaO—CaF₂—Fe₂O₃ slags were carried out to clarify the behaviors of dephosphorization and desulfurization in carbon-saturated iron at 1350°C.

Experimental conditions were determined by varying initial silicon content in the molten metal, amount of Fe₂O₃ and basicity of slag.

The results obtained in this study were as follows.

- 1) The beneficial effect of lower initial silicon content in liquid iron on dephosphorization was not applied to the desulfurization.
- 2) It was necessary to lower initial silicon content to the appropriate value for the purpose of simultaneous

* 한국전열·화학(주) 책임연구원

Han kook Elctric-Heat co, Technical Research Institute.

dephosphorization and desulfurization.

- 3) The phosphorous concentration fell to a minimum value soon after the end of slag feeding, and noticeable reversion of phosphorous follow thereafter.

On the other hand, substantial reversion of sulfur was not observed.

- 4) The influence of the slag basicity on the simultaneous dephosphorization and desulfurization was great, then optimum basicity was more than 3.

The results of the experiment are corresponding to the steelmaking stage.

It was found that high dephosphorization and desulfurization(85% and 80%) were obtained by CaO-CaF₂-Fe₂O₃ slag with N₂gas bubbling condition.

I. 서 론

최근에 들어와서 철강수요산업이 고도화됨에 따라 고급강에 대한 수요요구가 증가하며, 제강기술은 고생산성을 유지하면서 고급강을 제조하기 위한 공정 개발에 주력하고 있다.

특히, 고급강을 목표로한 제강공정은 B.O.P(Basic Oxygen Process)중심에서 용선예비처리, 전로취련, Ladle정련으로 제강기능이 분리되고 있으며, 그에 따른 주요 과제로서는 용선예비처리에서 탈인 및 탈황을, 전로 취련에서 탈탄반응을 이상적으로 진행시키고, 탈산 및 초정련을 위한 노외정련으로 강의 기계적 성질을 개선하여 이과정에서 제강부원료의 절감을 이루어 효율적으로 양질의 조강을 생산하는데 역점을 두고 있다.^{1,2)}

현행 B.O.P제강법에서는 대량의 CaO를 투입하여 용선의 [C]와 [Si]를 열원으로 냉철의 배합비율을 높이며 순도높은 신소를 취입하면서 정련처리를 행하고 있다.

이 방법의 결점은 탈탄과 탈인이 고온상태에서 동시에 일어나기 때문에, Slag/Metal간 인의 분배비가 상당히 불리한 상태에서 탈인이 이루어지는 것이다.³⁾

더구나, 저인 고급 킬드강을 제조할 경우, 일반적으로 진공 탈Gas처리를 하기 위해 고온 취련이 필요하며, 2차 정련처리시에는 출강전 전로의 내부온도가 1700℃~1750℃에 이르므로 탈인 효율이 더욱 저하하게 된다.

일반적으로 Slag/Metal간의 반응에서 반응온도가 낮을수록 효과적이며, 유동성이 좋은 고염기도의 Slag로서 Slag중의 산소 Potential이 많을수록, 즉 (FeO)_T양이 많을수록 탈인반응에 유리하다고 알려져 있다.⁴⁾

이에 따라, B.O.P제강법으로 [C]0.25%이상인

고탄소저인강을 취련할 경우에는 탈탄을 최대한 억제하면서 Slag중 (FeO)_T 함량을 높이기 위한 Soft Blow등의 특별한 취련방법으로 용강과 Slag간에 산소 Potential을 조절하여 효율적인 탈인반응을 촉진시키고 있다.

한편, 염기도(CaO/SiO₂)가 높을수록 탈인효율이 증가하는 원인으로서는 Slag중으로 들어오는 [P]의 산화생성물인 (P₂O₅)를 안정한 인산염(3CaO · P₂O₅)으로 고정시켜 (P₂O₅)의 분해로 인한 복인 현상을 억제시켜주는 (CaO)의 역할로 설명되고 있다.

그러나, (CaO)의 지나친 증가는 제강온도에서 Slag중 CaO의 용해도와 관련하여 한계를 가지며, 일반적인 B.O.P제강법에서 염기도(CaO/SiO₂)가 4 이상인 경우 CaO가 완전히 Slag화 되지 못하므로 반응성 저하와 배제작업의 어려움이 발생한다는 보고가 있다.^{5,6)}

또한, 제강용 선철의 [Si]함량은 0.4%~0.6%로서 전로 취련시에 SiO₂가 Slag중에 증가 생성되므로 조제제로 투입되는 CaO는 상당량이 2CaO · SiO₂로 된다. 따라서 탈인 반응생성물인 3CaO · P₂O₅에 기여하는 유효 CaO를 감소시켜, 이에 상응하는 CaO보충을 위한 대량의 조제제 투입으로 인해 많은 양의 Slag가 발생하며, 부원료 사용량의 증가를 초래한다는 사실에 유념할 필요가 있다. 더구나, 용선중 [Si]성분은 [P]보다 먼저 산화되는 열역학적 성질을 갖고 있기 때문에, 탈인반응의 측면으로부터 [Si]성분은 적을수록 효과적이다.

상기와 같은 이유로, 최근 제철산업계에서는 B.O.P제강법의 문제점을 보완하기 위한 일환으로 탈 [Si]를 전제로한 용선예비처리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{7,8)}

반면에 Slag에 의한 용선의 탈황반응은 탈인반응과는 달리 고온일수록, 그리고 환원성 분위기(낮은 산소 Potential)일수록 효과적이며, Slag중의 Free (O²⁻)의 함량 즉, 염기도가 크고, 유동성이 좋을수

특 촉진된다는것은 탈인반응과 동일조건임이 일반적
으로 알려져 있다.⁹⁾

또한, 탈황반응 측면에서는 용선중의 [Si]함량이
많을수록 용선중 [S]의 황량계수를 증가시키고,
[Si]가 (SiO₂)로 산화됨에 따라 Slag/Metal 반응계
를 환원분위기로 만들어 줌으로써 탈황이 촉진된다고
알려져 있으며, 이것은 탈인반응의 경우와는 상
반되는 현상이다.

이와 같은 탈인반응과 탈황반응은 서로 상이한 반
응조건에서 일어나는 문제가 있지만, Na₂O나 CaO
는 P₂O₅와 쉽게 안정한 인산염을 형성하여 높은 탈
인력을 갖는 동시에, 황에 대하여도 친화력이 크기
때문에, Na₂O와 CaO를 사용하여 [P]와 [S]를 한
공정에서 동시에 제거하려는 노력을 많이 경주하고
있다.¹¹⁾

그러나, 일반적으로 용선에비처리에 가장 흔히 사
용되는 정련제는 Na₂CO₃계와 CaO계로 대별할 수
있다.

그러나 Na₂CO₃계는 단독으로도 강력한 탈인 및
탈황능력을 갖고 있으나 용점이 낮고 강알칼리성이
기 때문에 내화물 용손이 심하며, 용선의 온도에서
Na₂O와 CO₂로 분해시 다량의 Fume과 먼지 발생으
로 집진설비와 Soda Ash의 회수를 위한 대규모 부
내설비가 필요하다.^{12,13)}

한편, CaO계 정련제는 Na₂CO₃에 비하여 안정하
며, Slag의 용점강하와 유동성을 향상시키는 CaF₂,
CaCl₂와 같은 적절한 매용제를 첨가하고, 탈인에 필
요한 산소공급원으로서 Fe₂O₃를 첨가함으로써 충분
한 탈인, 탈황능력을 갖게 된다. 특히 고염기도 Slag에
서 CaO의 난용성을 향상시키기 위하여 Powder
Injection법과 Bubbling 등을 채택하여 CaO계 정련제
의 효율적인 동시 탈인, 탈황을 목표로 많은 시도가 있
어왔다.^{14,15)}

본 연구에서는 Bubbling법으로 CaO—CaF₂—Fe₂
O₃계 Slag에 의한 탄소 포화용철의 탈인, 탈황반응
을 조사하고, 특히 용선중[Si] 함량을 0.05, 0.15,
0.35wt%로 변화시키면서 초기 [Si]함량이 탈인,
탈황반응에 미치는 영향과 Slag중에 투입된 산소공
급원으로서의 Fe₂O₃양과 Slag의 염기도를 변화시키
면서, 탈인, 탈황반응을 고찰하였으며, 반응에 따른
상분거동을 비교 검토해 보았다.

II. 실험

1. 실험장치

본 실험에서 사용된 실험개략도를 Fig. 1에 나타
내었다.

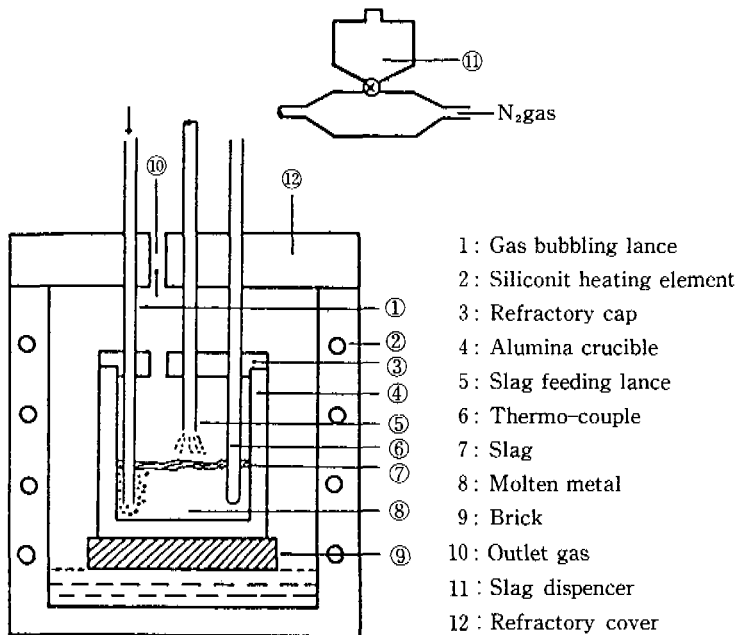


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

용해용 가열로는 Silconit 전기저항로 (220V, 18 KW, 1600°C, max)를 사용 하였으며, 용해용 도가니는 내경 130mm, 길이 120mm인 알루미늄 도가니와 실험도중 Slag의 재화촉진 및 온도저하를 방지하기 위해 도가니 상부에 Refractory Cap을 설치하였다. 한편, 상부에는 Refractory Cover을 설치하여 대기에 의한 산화를 방지하였고, N₂ Bubbling Lance와 Slag Feeding Lance를 지지하기 위하여 Refractory Cover의 상부에 지지대를 설치하였다.

또한, 분체 공급장치는 노즐의 위치와 Carrier

Gas 유량을 조절하여 분체 공급 속도를 일정하게 할 수 있도록 하였다.

2. 철시료 및 사용 Slag

철시료는 전해철 (C<0.005%, S<0.005%, P<0.004%, Si<0.007%)에 시약급의 FeP, FeS, Fe-Si Alloy를 소정량 배합하여 질소분위기 하에서 흑연 도가니를 사용하여 고주파 유도도로 1회에 약 10kg을 용융하여 원시료로 제조하였다.

Table. 1 Chemical composition of pig iron used.

| Type | Si | S | P | C |
|------|------|-------------|------------|---------|
| M1 | 0.05 | 0.035~0.050 | 0.082~0.12 | 4.1~4.5 |
| M2 | 0.15 | | | |
| M3 | 0.35 | | | |

Table. 2 Chemical composition of initial Slag

| Run NO | Fe ₂ O ₃ | CaO ₂ | CaF ₂ | SiO ₂ | [Si]* ₁ | Experimental Condition |
|--------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------------------------------------|
| R- 1 | 60 | 30 | 10 | | 0.05 | Initial Silicon Content Variation |
| R- 2 | 60 | 30 | 10 | | 0.15 | |
| R- 3 | 60 | 30 | 10 | | 0.35 | |
| R- 4 | 70 | 20 | 10 | | 0.05 | Fe ₂ O ₃ Content Variation |
| R- 5 | 55 | 30 | 15 | | 0.05 | |
| R- 6 | 40 | 40 | 20 | | 0.05 | |
| R- 7 | 25 | 50 | 25 | | 0.05 | Basicity Constant Variation |
| R- 8 | 35 | 45 | 10 | 10 | 0.05 | |
| R- 9 | 30 | 45 | 10 | 15 | 0.05 | |
| R-10 | 30 | 40 | 10 | 20 | 0.05 | |
| R-11 | 40 | 25 | 10 | 25 | 0.05 | |

* [Si]₁ : Initial [%Si]in metal

이때, 시료의 조성은 Si을 엄격히 조정하여 Table.1과 같은 3종류의 성분으로 하였으며, 이 원시료에서 배회 실험에 필요한 3kg의 철을 정량하여 본 실험의 알루미늄도가니에 투입용해하여 사용하였다. 한편, 사용Slag는 시약급 CaO, CaF₂, Fe₂O₃, SiO₂를 Muffle Furnace에서 200°C 온도로 1시간이상 예비건조후 혼합하여 Table.2의 조성으로 조제하여 사용하였다.

3. 실험방법

본 실험에서는 먼저 3kg의 철시료를 정량하여 Fig.1에서의 알루미늄 도가니에 장입한 후, 노내부

를 N₂ Gas로 완전히 치환하여 불활성분위기하에서 용해하여 1350°C의 온도로 유지하였다.

실험온도에 도달하면 내경 4mm인 Feeding Lance(알루미늄)를 통해 용탕위 3~4cm 높이에 조제한 Slag 분체가 일정하게 뿌려지도록 하기 위하여 4 l/min유량의 N₂ Gas를 Carrier Gas로 하여 Slag분체를 일정한속도로 투입하였다.

Feeding Lance를 통한 Slag투입량은 Ohguchi¹⁶⁾ 등의 실험치를 참고하여 12g/min의 속도로 15분간 연속투입하였다(60g-Slag/kg-Pig Iron).

그러나 용선시료중 초기 [Si]함량이 높은 경우에는 Slag중에 SiO₂의 증가가 더불어 심한 Foaming Slag의 형성으로 인하여 Feeding Lance의 출구를

Slag가 막아 연속투입이 어려워 순조로운 투입이 12분까지 가능하였고, 이 경우 투입예정량의 전량을 일시에 투입하지 않으면 안되었다.

이와 동시에 Metal과 Slag의 교환효과를 증대시키고자 내경 3mm의 알루미늄관을 용탕깊이의 1/2 정도까지 침적시켜 건조장치를 통과한 N₂ Gas를 1.5 l/min의 유량으로 흘려보내 Gas Bubbling을 반응 종료시까지 계속하였다.

실험온도는 자동비례 온도조절기로 1350±10°C의 온도범위로 유지한 다음 Pt—Pt/Rh 13% 열전대를 용탕에 침적시켜 확인하였다.

Slag를 투입하기전에 용선의 초기성분을 조사하기 위하여 내경 5mm의 석영관으로 용선시료를 흡인 채취한 후 물에 급냉시켜 분석 시료본 인었으며, Slag투입시작후 처음 9분까지는 3분 간격으로, 그 후 30분까지는 5분 간격으로 매회 7~8g의 용선시료를 취조시료와 같은 방법으로 채취하였다.

채취한 용선시료는 파쇄하여 1mm이하로 Sieving을 한후, 이물질의 혼입을 방지하기 위하여 Aceton 용액으로 반복 세척한 다음 건조하였다.

세척한 용선시료의 [C], [S], [P], [Si] 성분은 다음과 같은 방법으로 정량분석을 하였다.

[C], [S]는 연소식 Carbon-sulfur Analyzer (KS-M-1104에 준한 연소로, 대한이화학), [P]의 경우에는 Molybdenum 청흡광 광도법(Ultra Violet Visible Spectrophotometer; LKB 4050)에 의해 분석하였으며, [Si]성분은 원자흡광 광도법(Atomic Absorption Spectrometer, Perkin-Elmer 750)으로 각각 분석하였다.

반면에 Slag시료는 최종 용선시료를 채취한 다음 철 봉 부착법으로 채취하여 본쇄한 후 자선처리를 하여 분석시료로 하였다.

Slag중 SiO₂는 중량법으로, CaO, Al₂O₃등은 원자흡광 광도법에 의해 분석하였으며, P₂O₅는 Molybdenum 청흡광 광도법, F는 이온선택법(Iron Meter, Fisher 750)으로 정량분석을 하였다.

한편, Slag중 (S)는 용선시료 분석과 같이 Carbon-Sulfur Analyzer로 분석하였고, [Fe]성분은 원자흡광 광도법에 의해 T. Fe성분으로 분석하여 이를 (FeO)_T로 환산하였다.

Table.3 Chemical analysis results for the final slag composition

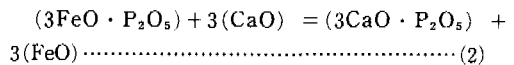
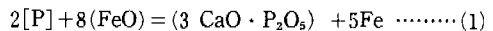
| NO | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | FeO | CaO | CaF ₂ | CaS | Al ₂ O ₃ |
|------|------------------|-------------------------------|------|-------|------------------|------|--------------------------------|
| R- 1 | 3.89 | 4.08 | 0.73 | 59.52 | 19.41 | 1.66 | 9.10 |
| R- 2 | 10.50 | 2.84 | 0.62 | 54.63 | 19.34 | 1.81 | 7.74 |
| R- 3 | 22.27 | 1.02 | 0.75 | 48.50 | 16.82 | 2.26 | 5.94 |
| R- 4 | 6.30 | 5.25 | 1.04 | 45.81 | 23.26 | 2.24 | 10.32 |
| R- 5 | 4.49 | 4.36 | 0.94 | 52.83 | 25.90 | 2.12 | 6.48 |
| R- 6 | 3.18 | 2.65 | 0.67 | 55.12 | 26.50 | 1.88 | 6.65 |
| R- 7 | 2.54 | 0.96 | 0.42 | 57.40 | 28.83 | 1.43 | 6.94 |
| R- 8 | 16.18 | 2.75 | 0.33 | 56.85 | 12.51 | 1.44 | 7.52 |
| R- 9 | 19.21 | 2.42 | 0.75 | 57.20 | 11.72 | 1.46 | 5.54 |
| R-10 | 26.53 | 1.48 | 0.96 | 50.71 | 12.20 | 0.97 | 5.65 |
| R-11 | 38.65 | 1.06 | 0.57 | 37.66 | 15.24 | 1.03 | 4.67 |

III. 결과 및 고찰

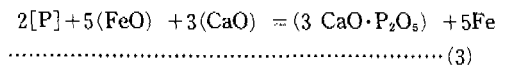
1. 용선중의 [Si]함량이 탈인, 탈황반응 속도에 미치는 영향

1) [Si]함량과 탈인반응

Slag에 의한 용선의 탈인반응은 다음 반응식으로 표현할 수 있다.



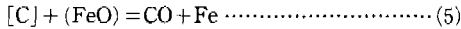
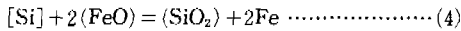
(1), (2) 식은 다음과 같이 정리된다.



(3)식에 따라 Slag중의 (CaO) 및 (FeO)의 함량이 클수록 탈인은 효과적인 것이다.

그러나, 탈인에 필요한 산소공급원으로서의 Slag

중의 (FeO)는 용선중의 [Si] 및 [C]와도 같은 반응을 하므로써 탈인반응과 밀접한 관계를 갖는다.



일반적으로 용선 성분중 [Si]은 [P]보다 우선 산화되는 열역학적 특성때문에 용선 예비처리에서 탈규소 처리를 한후 탈인, 탈황처리를 단일 공정에서 하는 SMP(Slag Minimum Process)정련처리가 실제 산업에서 적용되고 있다.¹³⁾

Fig. 2는 SiO₂와 P₂O₅생성에 대한 ΔG° - T 관계¹⁷⁾를 나타낸 것으로서 SiO₂의 표준생성에너지가 P₂O₅의 경우보다 훨씬 낮기 때문에 [Si]의 우선 산화가 일어나는 것은 충분히 예상되는 사실이다.

물론, Slag중의 SiO₂나 P₂O₅는 순수한 산화물이 아니므로 Fig. 2의 표준생성 자유에너지의 단순비교는 문제가 있다하더라도 이들 산화반응의 경향에는 근본적인 착오가 없다고 생각된다. 이에 따라, 본 실험에서는 탈규소처리에서 예상되는 수준치를 참고하여 용선중 [Si]함량을 0.05, 0.15, 0.35wt %로 변화시키면서 초기 [Si] 함량이 탈인, 탈황반응에 미치는 영향을 조사하였다.

실험에 사용한 Slag는 Table.2의 R1~R3의 Fe₂O₃ : CaO : CaF₂ = 6 : 3 : 1동일한 조성으로 실험결과를 Fig. 3과 Fig. 5에 나타내었다.

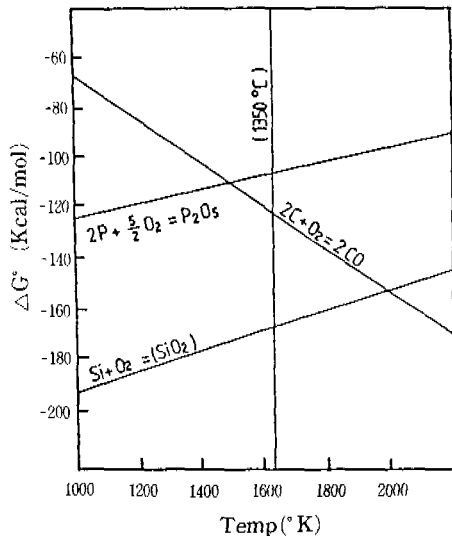


Fig. 2 Free energy of formation of CO, P₂O₅, and SiO₂¹⁷⁾

Fig. 3은 초기 [Si]함량의 변화에 따른 용선중의

[P]의 경시 변화를 보여주는 것이며, 탈인물과 함께 탈규소반응을 나타내 보았다. 동일조성의 Slag에 대하여 용선성분중 [Si]이 탈인에 민감한 영향을 주는 것이 명백하다.

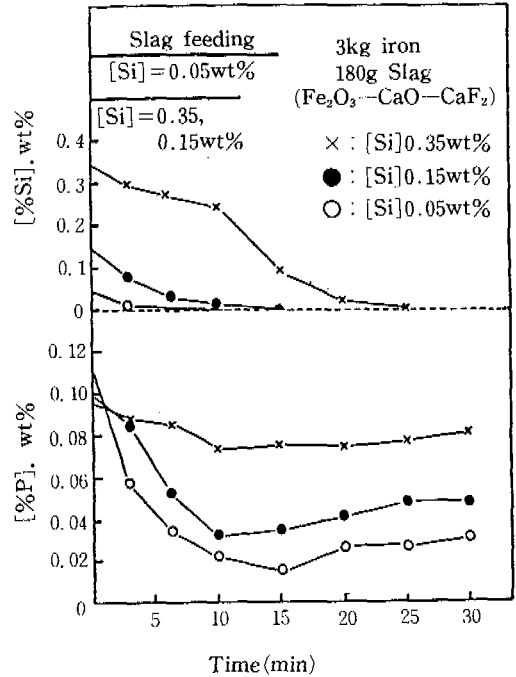


Fig. 3 [%P] Changes with different initial [%Si] ([%Si] Changes included)

즉, [Si]=0.05%일때 탈인반응은 가장 빠르며 탈인반응은 탈[Si]반응과 함께 반응초기부터 진행되고 있으나, [Si]=0.15% 경우에는 반응초기에는 탈인이 원만히 진행되며, 그 이후에는 [Si]=0.05%때와 비슷한 빠른 속도로 탈인이 진행되고 있다.

이는 반응초기에 탈규소반응이 탈인반응보다 과도하게 활발히 진행되어 탈인반응에 장애를 주지 않는 일정수준 이하로 [Si]이 저하한 이후 탈인이 활발히 진행되는 것으로 생각된다.

이상과 같은 결과로부터 효과적인 탈인반응을 위해서는 초기 [Si]성분은 적을수록 유리함을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 Ochuchi¹⁶⁾등의 실험결과와도 잘 일치하였다.

일반적으로 30분 정도의 처리기간중 Slag Feeding이 중단되면 즉시 복원현상이 나타나고, 일정수준의 평형상태로 집근해 가고 있다.

이것은 Slag중의 산소공급원으로서의 Fe₂O₃가 Slag Feeding의 중단으로 계속적으로 투입되지 못

한데 기인한다.

탈인반응식 (3)에서 알수 있는 바와 같이 Slag중 (P₂O₅)의 활량증가 및 (FeO)의 감소는 복인을 일으킬수 있는 조건이 된다는 것과 일치하는 현상이지만 특이한점은 [Si]=0.05%의 경우 Slag Feeding 중단후 복인경향이 [Si]=0.15% 및 0.35% 경우보다 크다는 사실이다.

이것은 [Si]=0.05%의 경우가 탈인율이 가장키서 Slag중에 (P₂O₅)가 다른 경우 보다 농축되어 있다는 일반적 사실외에 Fig. 4에서 보는 바와 같은 탈탄반응과도 연관하여 생각해 볼지한 것이다.

Fig. 4는 동일한 실험조건하에서 용선중의 탄소 거동을 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이 탄소는 탈인반응과 함께 완만한 감소현상을 보이고 있으며, 복인이 발생하는 시간동안의 탈탄속도 차이는 복인의 경향과 비례하여 나타나는 것으로 미루어 [Si]함량이 적을수록 그 복인경향이 크게 되는 것으로 생각된다.

탈탄반응은 다음에 기술하게 되는 탈황반응과도 관련성이 크므로 다음 항에서 자세히 검토하고자 한다.

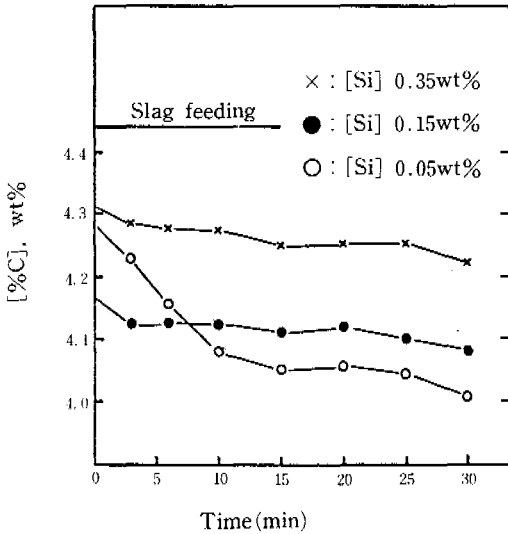


Fig. 4 [%C]Changes in pig iron during treatment

처리시간 30분 종료후 용선중 [Si]함량에 따른 탈인율을 비교해보면 [Si]=0.05%인때 70%의 수준을 보이고 있으나, [Si]=0.15%와 0.35%에서는 각각 50%, 15%의 저조한 탈인율을 나타내고 있다.

2) [Si]함량과 탈황반응

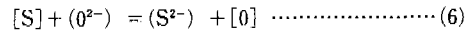
본 실험에서 사용한 Fe₂O₃—CaO—CaF₂계 Slag

는 탈인과 함께 동시 탈황의 능력을 가지는 것으로 확인이 되었다.

Fig. 5는 전항의 탈인반응을 설명한 실험에서 용선의 탈황반응과 [Si]함량과의 관계를 나타낸 것이다.

용선중의 초기 [Si]함량이 많을수록 탈황율이 커지며 반응시간 30분까지 완만하게 탈황이 계속 진행되고 복황현상이 나타나지 않는점이 탈인반응과 비교되는 특징이라 하겠다.

즉, 탈황반응은 다음과 같으며



$$K_s = \frac{(f_s^{2-})(wt\%S^{2-}) \cdot [a_o]}{[f_s][wt\%S] \cdot (a_o^{2-})} \dots\dots\dots (7)$$

또한 용선에 공존하는 [C]과 [Si]에 의해서 다음과 같이 표현할 수 있다.

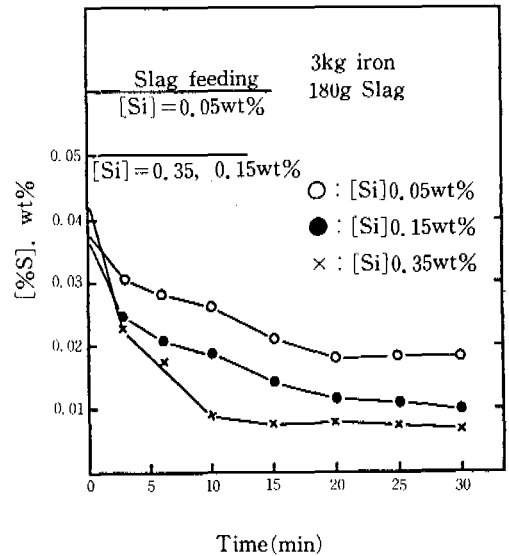
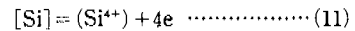
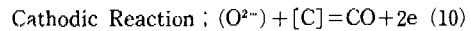
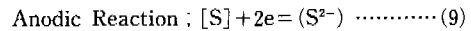
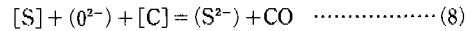


Fig. 5 [%S]Changes with different initial [%Si]

상기와 같은 반응식으로부터 탈황반응은 Slag중의 Free Oxygen Ion, (O²⁻)의 활량이 클수록, Slag/Metal 계면에서의 CO Gas의 탈출속도가 클수록 탈황속도가 클뿐만 아니라, 용선중의 [S]의 활량계수 [f_s]를 증대시키거나 (11)식에서 처럼 [S]가 (S²⁻)로 이온화하는데 필요한 전자를 [Si]이 이온화하면서 전자를 공급해 주는것과 같은 공존원소가 존재할 수록 탈황반응은 촉진된다는 사실을 알

수 있으며, 이와 관련된 많은 발표들이 있어왔다.^{18,19)}

그러므로 Fig. 5의 결과에서 [Si]=0.35%의 경우가 가장 큰 탈황속도를 보여준 당연한 결과이며, 이는 [Si]이 탈황속도에 미치는 영향에 대한 실험보고¹⁰⁾와도 잘 일치하고 있다.

그러나 [Si]함량이 많은 경우에는 Table. 3에서 나타낸 최종 Slag분석결과와 같이 상당량의 (SiO₂)가 생성 증가하여 열기도가 낮아져 탈인반응에는 바람직하지 못하므로 동시, 탈인 탈황반응을 촉진하기 위해서 초기 [Si]농도가 0.05% 수준이 바람직한 것으로 생각된다.

한편 탈황반응과 관련하여 Fig. 4에서의 탈탄반응을 고찰하여 보면 [Si]함량이 적을수록 반응식 (10)의 주도적 반응으로 탈황에 따라 탈탄반응이 활발히 진행됨을 확인할 수 있었다.

2. Fe₂O₃첨가량 변화가 탈인, 탈황속도에 미치는 영향

1) Fe₂O₃첨가량과 탈인반응

탈인, 탈황반응을 동시에 효율적으로 기대할 수 있는 초기 [Si]=0.05wt%에 대하여 Slag의 CaO와 CaF₂의 중량비를 2:1로 고정시키고 탈인반응에 필요한 산소공급요소인 Fe₂O₃를 변화시켜 [P]의 성분 거동을 관찰하였다. Fig. 6은 Fe₂O₃양을 25, 40, 55, 70wt%로 하였을 때 경시변화에 따른 [P]의 거동으로 최종 탈인율이 각각 40, 50, 70, 80%로 나타나고 있다. 여기에서 알 수 있듯이 용존 [P]는 Fe₂O₃양을 상대적으로 증가함에 따라 탈인율이 향상됨을 보여주고 있다.

이러한 이유는 Healy의 인 분배식²⁰⁾에서도 알 수 있다.

$$\log(\%P) / [\%P] = \frac{22350}{T} - 16.0 + 2.50 \log(\%FeO)_T + 0.08(\%CaO) \dots (12)$$

위식에서도 알 수 있듯이 높은 인 분배비를 얻기 위해서는 Slag의 (FeO)_T 함량이 높고, 온도가 낮을수록 탈인반응이 유리함을 알 수 있다.

본 실험에서 사용된 Slag중의 Fe₂O₃는 탄소포화 용철과 반응하는 용융 Slag상태에서 (FeO) 및 (Fe₂O₃)의 형태로 존재하므로 편의에 따라 (FeO)_T로써 각종 Data를 해석하기로 하였다.

한편 R4~R7의 모든 조성에 Slag Feeding이 종료됨과 동시에 복인현상이 일어나고 있음을 볼 수 있다. 그러나 Fe₂O₃ 첨가량이 70%인 R4조성에서 첨가량이 40, 55%인 R5, R6보다 복인속도가 느리

게 나타나는 것은 [O]양이 많아 산소 Potential이 높아지기 때문이라 생각된다.

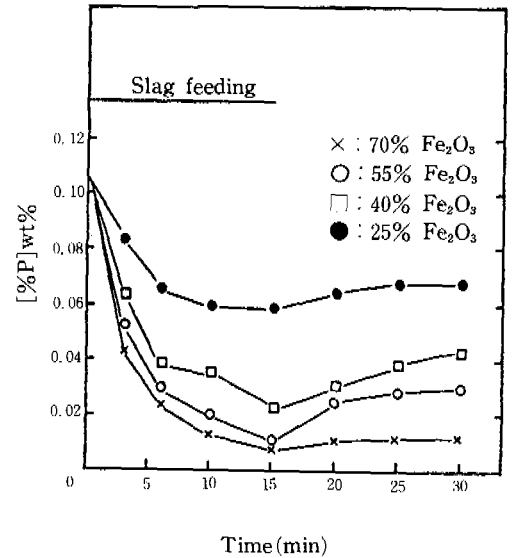


Fig. 6 Effect of Fe₂O₃ addition on the dephosphorization of pig iron

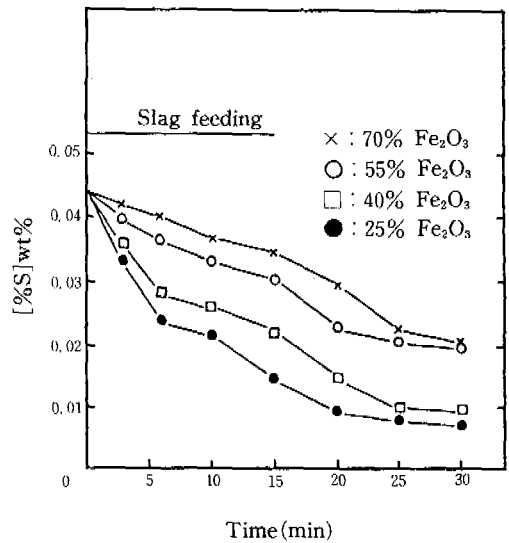


Fig. 7 Effect of Fe₂O₃ addition on the desulfurization of pig iron

2) Fe₂O₃ 첨가량과 탈황반응

Fe₂O₃ 첨가량에 따른 탈황거동은 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 Fe₂O₃의 첨가량이 적을수록 높은 탈황율을 보여 Fe₂O₃가 25wt%, 70wt%일때 각각 80%,

50%의 탈황율을 나타내고, Slag Feeding 종료후 복황현상은 보이지 않고 있다.

본 실험조건에서 Fe₂O₃의 첨가량이 감소함에 따라 탈황율이 높아지는 것은 산소 Potential 저하와 Slag중에 (FeO) ↑ 함량이 적어지는 한편 CaO, CaF₂ 첨가량이 상대적으로 많아져서 (CaO)에 의해 [S] 반응이 촉진되며, CaF₂에 의해 Slag의 점도가 낮아져서 유동성이 향상되고 Gas Bubbling에 의한 용선의 교반력 증가로 Slag/Metal간의 반응성 향상으로 해석된다.

3. 탈인, 탈황반응에 미치는 염기도의 영향

탈인, 탈황성분 거동에 미치는 염기도의 영향을 조사하기 위하여 염기도, (CaO/SiO₂)의 중량비율 1, 2, 3, 4, 5로 변화시켰다(Table. 2 참조).

Fig. 8에서 볼수있는 바와 같이 염기도가 1, 2, 3, 4, 5인 R11~R8인 조성에서 각각 30%, 50%, 70%, 70%의 탈인율을 보이고, 저염기도인 R10, R11같은 영역에서는 시조한 탈인율을 나타내고 있다. 이는 본 실험조건에서 저염기도(CaO/SiO₂=1)인 R11의 경우에 비록 Fe₂O₃첨가량이 많으나 Slag Feeding하는 동안 발생하는 반응생성물인 (P₂O₅)를 3CaO·P₂O₅형태로 고정시켜야 할 Slag중의 (CaO)가 2CaO·SiO₂ 화합물로 우선하여 고정되므로, 불안정한 상태인 (P₂O₅)의 복인반응이 빨리 진행되는 것으로 생각된다.

그러나 고염기도(CaO/SiO₂=3, 4, 5)의 R9, R8에서는 Slag 유동성이 떨어지는 조건임에도 높은 탈인율을 보이고 있다.

이러한 경향은 Tonomura²¹⁾, Narita²²⁾등이 보고한 탈인에 적합하다는 염기도(CaO/SiO₂=3~5)영역과 일치하고 있다.

한편 처리시간 30분 종료후 Slag의 염기도와 인분배비 관계를 Fig. 9에 도시하였다.

여기에서 염기도는 (CaO/SiO+P₂O₅)로 표시한 값으로 염기도가 증가할수록 인의 분배비가 증가하는 경향을 보이고 있다.

반면에 [S]의 성분거동을 살펴보면 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 탈황반응은 반응초기에는 급속하게 진행되지만 Slag Feeding 중단후 반응종료시까지 완만히 진행되고 있다.

탈황반응에 미치는 염기도의 영향도 고염기도 영역(CaO/SiO₂=3, 4, 5)의 R8, R9에서 탈황율 80% 수준을 나타내 저염기도 (CaO/SiO₂=1)R11의 탈황율 35%에 비해 그 효율이 증가됨을 알 수 있

다.

이러한 실험결과를 볼때, 탈인 및 탈황반응에서 염기도, (CaO/SiO₂=3)에서 효율이 높으며, 그 원인은 Slag에 함유된 SiO₂의 양이 적어 탈인, 탈황반응에 작용할 수 있는 유효(CaO)양이 많아짐에 따라 반응성이 향상되는 것으로 해석된다.

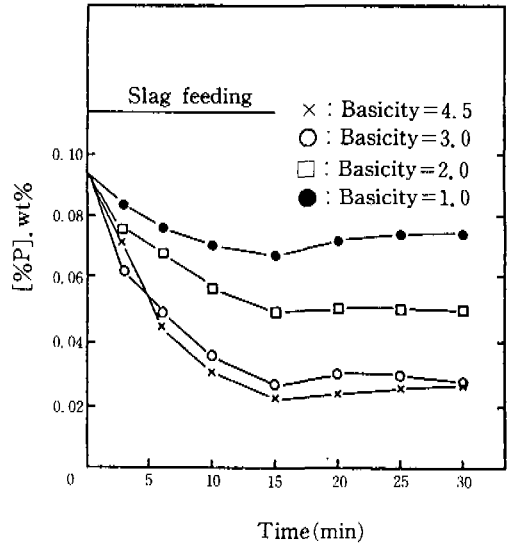


Fig. 8 Effect of basicity on the dephosphorization of pig iron

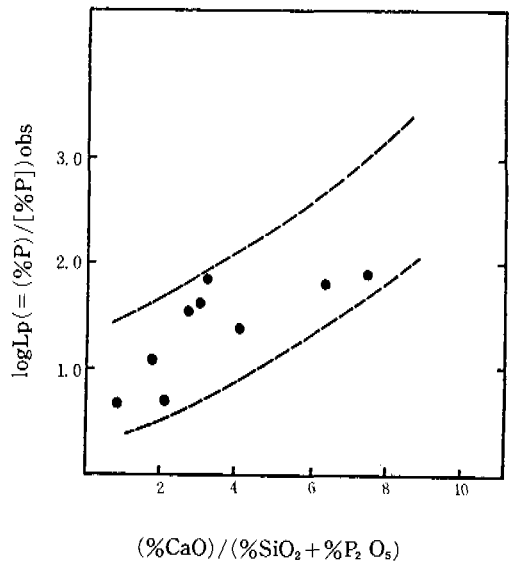


Fig. 9 Relation between logLp and (%CaO)/(%SiO₂+%P₂O₅)

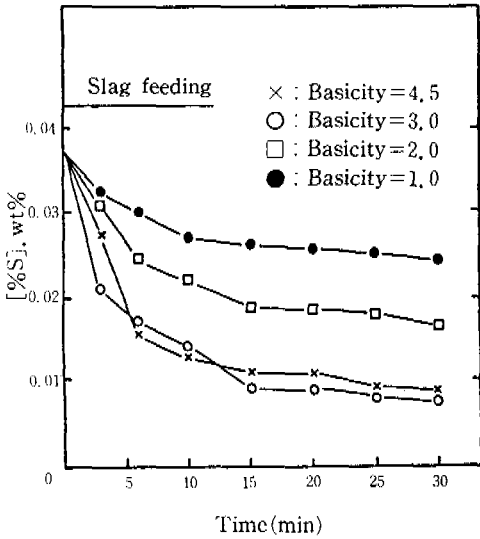


Fig. 10 Effect of basicity on the desulfurization of pig iron

4. Slag-Metal간 인의 분배평형

본 실험조건에서 처리시간 30분 종료후에도 탈황 반응은 계속적으로 일어나기 때문에 S의 분배평형을 적용할 수 없으나, 탈인은 최저수준의 [P] 도달 이후(Feeding의 중단이후)부터 복원현상이 나타나면서 평형치에 접근하는 경향을 보이므로 P의 분배평형에 관해서만 고찰하고자 한다.

Slag-Metal간 P의 분배평형에 대한 많은 연구 보고가 있으나 Slag의 구성성분에 관한 열역학적 자료가 정립되어 있지 않기에 대부분 실험치를 근거로 평형식에 가깝도록 유도하고 있는 실정이다.

예를 들면, Barajiva²³⁾ 등은

CaO-SiO₂-FeO-MgO-Al₂O₃-P₂O₅계의 염기성 Slag중 탄[P]에 영향을 미치는 성분은 (FeO), (CaO), (P₂O₅)이며 용존[P]는 Slag중 (FeO)와 반응하여 산화한다는 가정하에 다음과 같은 식을 나타내었다.

$$2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5Fe \dots\dots\dots (13)$$

$$K = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (\%FeO)^5}$$

그리고 평형상수 K와 Slag중 (FeO)함량과의 관계를 실험치로부터 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (\%FeO)^5} = 10.78 \log (\%CaO) + C \dots\dots\dots (14)$$

여기서 C는 상수로써 1550°C에서 -20.28,

1585°C에서 -20.41로 하였다.

한편 Turkdogan²⁴⁾ 등은 분자식에 근거를 두고 (P₂O₅)의 활량계수에 관한식을 다음과 같이 구하였다.

$$K_P = \frac{(a_{P_2O_5})}{[\%O]^5 [\%P]^2} = \frac{\gamma_{P_2O_5} \cdot N_{P_2O_5}}{[\%O]^5 [\%P]^2} = \gamma_{P_2O_5} \cdot K \dots\dots\dots (15)$$

여기에서 분배평형치 (K = $\frac{N_{P_2O_5}}{[\%O]^5 [\%P]^2}$)의 값은 반응에 관계 하는 각 성분의 분배평형치의 합으로 표현하였다.

Ni ; Slag중에 함유된 각 성분의 mole 분율.

Ki ; Slag중에 함유된 각 성분의 평형상수 값.

$$\log K = \sum Ni \log Ki \dots\dots\dots (16)$$

(15), (16)식에서

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -\sum Ni \log Ki + \log K_p$$

여기서 log Ki는 실험치를 이용하여 그 값을 정하고, log K_p는 온도의 함수로 나타내었다. 그러므로 (P₂O₅)의 활량계수는

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \sum AiNi - \frac{4200}{T} + 23.58 \dots\dots\dots (17)$$

$$\sum AiNi = 22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2} \dots\dots\dots (18)$$

으로 나타냈으며 온도가 낮을수록 γ_{P₂O₅}가 작아지고 CaO는 다른 산화물보다 γ_{P₂O₅}에 영향이 더 크다고 하였다.

그러나 이들의 분배식은 대부분 1500°C 이상의 제강과정에서 얻은 실험식이며 Slag성분계가 본 실험의 Slag계 성분과 상당히 차이가 있어 적용하기가 어렵다.

따라서 본 실험의 용선온도와 유사한 조건에서 실험하여 도출한 Kawai의 수정 Healy²⁵⁾식을 본 실험 결과에 적용하였다.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = -26.34 + 0.32[C] + \frac{22350}{T} + 5.6 \log (CaO + 0.72CaF_2) + 2.6 \log (CaF_2) + 2.5 \log (FeO) \dots\dots\dots (19)$$

(19)식을 이용하여 P의 분배비에 대한 실험치와 이론치를 비교하여 Fig. 11에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 일부 조성에서는 근접하나 Kawai식에 대해 편위정도가 약간 크게 나타난다. 그 이유는 Kawai의 실험조건은 흑연도가니와 교반 Gas를 일부기체 산소로 사용하여 최종 [P]의 농도를 평형 [P]값으로 하였기 때문에 생긴 오차라고 생각한다.

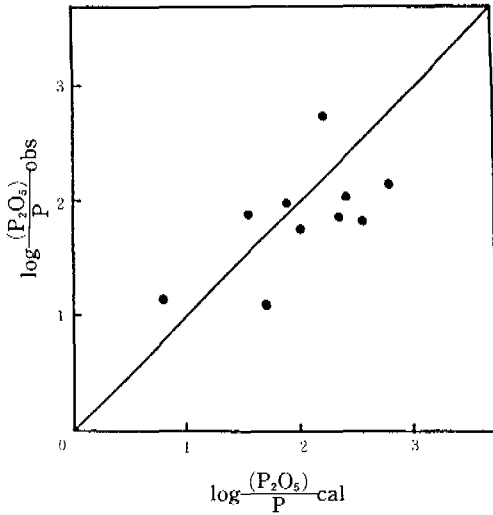


Fig. 11 Comparison of phosphorus partition ratio between calculated value and measured one

IV. 결 론

CaO-CaF₂-Fe₂O₃계 Slag에 의한 탄소포화용철의 동시 탈인탈황 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) CaO-CaF₂-Fe₂O₃계 Slag에 의한 탄소포화용철의 탈인 및 탈황율은 각각 85%, 80%까지 가능하였다.
- 2) 용선중 [Si]함량은 탈인 및 탈황반응속도에 상반되는 영향을 미치며 적정의 탈인, 탈황반응을 위하여 초기 [Si]함량 ([Si]=0.05wt%)이 적을수록 유리하였다.
- 3) 탈인반응의 경우 Slag Feeding말기에 최대 탈인율을 나타내다가 그후 복인현상이 일어났으며 탈황의 경우 반응말기까지 일정한 수준으로 탈황반응이 진행되었다.
- 4) CaO와 CaF₂중량비 2:1로 고정시키며 Fe₂O₃양을 25, 40, 55, 70wt%로 변화시켜 실험한 결과 Fe₂O₃증가에 따라 85%(75wt% Fe₂O₃) 이상 최대 탈인효율을 얻었으나 탈황 효율은

Fe₂O₃첨가량에 비례하지 않았다.

- 5) 염기도에 따른 탈인 탈황거동은 고염기도 (CaO/SiO₂=3, 4, 5) 영역이 저염기도 (CaO/SiO₂=1, 2)에 비해 현저히 높은 탈인, 탈황반응을 나타내며 탄소포화 용철의 동시 탈인, 탈황을 위한 염기도는 3이상이었다.

References

- 1) H. Takai, et. al: Tetsu-Hagane? 70(1984) S-1008
- 2) R. Inoue, et. al: Tetsu-to Hagane. 64(1979) p.14
- 3) Y. Nakamura, et. al: Tetsu-to-Hagane. 67(1981) p 2138
- 4) T. Ueda, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p.24
- 5) A. Niida, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p.42
- 6) R. Hori, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983)S-130
- 7) H. Nomiya, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p 1738
- 8) T. moriyama et. al: Trans. ISIJ. 19(1979) p.758
- 9) K. Marukawa, et. al: Tetsu-to-Hagane. 66(1980) p 723
- 10) 김영홍, 대한금속학회지 18(1980), p.17.
- 11) H. Inoue, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p.210
- 12) K. Harashima, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p.1779
- 13) T. Matsuo, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p 929
- 14) Y. Itoh, et. al: Trans. ISIJ. 23(1983) p.256
- 15) T. Nozaki, et. al: Tetsu-to-Hagane. 13(1982) p 1737
- 16) H. Ohguchi, et. al: Ironmaking steelmaking 11(1984) p.202
- 17) J.J. Moore; Chemical Metallurgy.(1981) p.87 Butterworth co.
- 18) S. Ramachadran, et. al: Trans AIME. 206(1956) p.1550
- 19) R.G. Ward, et. al: JISI 196(1960) p.393
- 20) G.W. Healy: JISI.(1970) p.664
- 21) S. Tonomura, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p. 1810
- 22) K. Narita, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p. 1826
- 23) K. Barajiva, et. al: JISI. 140(1946) p.115
- 24) E.T. Turkdogan, et. al: JISI. 173(1953) p.398
- 25) Y. Kawai, et. al: Tetsu-to-Hagane. 69(1983) p 1775