탄재내장 산화철 브리켓의 환원거동에 미치는 염기도 영향

권재홍·권의혁·이기우·김강민·이지아·한정환*

인하대학교 신소재공학과

Effect of Basicity on the Reduction Behavior of Carbon Composite Iron Oxide Briquette

Jae-Hong Kwon, Eui-Hyuk Kwon, Ki-Woo Lee, Kang-Min Kim, Ji-A Lee, and Jeong-Whan Han*

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract: The world is gradually running short of high quality iron resources. This forces ironmaking processes to focus on the use of low quality iron ores. Carbon composite iron oxide briquettes (CCB) are one of the alternative choices. CCB enables the utilization of low quality powdered iron ores and coal, and also enhances the fast reduction rate of iron oxides by providing direct contact with coal. The iron ore and coal used for making CCB initially contain impurity components such as gangue and ash. Impurity components are generally well known to suppress contact between the iron ore and coal. In this study, the effect of basicity on the reduction behavior of CCB is discussed. Basicity in the range of 0 and 1.632 was considered. CCB mixed with reagent iron oxide and graphite was prepared to have a molar ratio C/O = 1. Reduction experiments were carried out in N₂ gas condition by heating from 200 °C to 1200 °C in an electric furnace. CO and CO₂ gas were measured by a gas analyzer to analyze the reduction mechanism. In the case of CCB with a basicity less than 0.816, the degree of reduction was decreased due to the formation of fayalite phase. CCB whose basicity was higher than 1.224 also showed that the decrease of the reduction degree was due to the formation of high melting point slag. As a result, the highest value of degree of reduction was measured at the basicity in between 0.8 and 1.2.

(Received March 30, 2016; Accepted May 14, 2016)

Keywords: iron oxides, ironmaking process, reduction, scanning electron microscopy (SEM), CCB

1. 서 론

세계적으로 철강 생산량이 지속적인 증가 추세를 보이고 있으며, 그 중 전기로 제강법에 의한 생산량 또한 증가하고 있다 [1]. 그에 따라 전기로 제강법의 주원료로 사용되는 고철은 수급이 불안정하며, 노폐 고철 같은 저품위 고철 사용시 불순물 원소를 포함하여 조성 제어의 어려움이 대두되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해, 직접 환원철이 청정 대체 철원으로 주목 받고 있는 추세이다 [2].

제철 공정분야에서는 탄재내장 산화철 브리켓을 상용 고로 및 소결기에 활용하려는 연구가 진행되고 있다. 기존 소결 공정의 경우, 소결 베드 상·하부의 열 분포 불균형으로 인해, 소결광 품질이 문제가 되고 있다 [3]. 따라서, 상부의 부족한

열량을 보충하기 위한 방법으로 연소가스 조건을 변화시키거나, 추가적인 연료를 투입하는 방법 [4-8], 하부의 과열량을 활용하기 위해 소결 베드 하부에 탄재내장 산화철 브리켓을 편식 장입하는 방법 [9] 등의 연구가 진행되고 있다. 또한, 철강 생산 조업에서 발생하는 CO₂ 저감 [9,10]을 위해 고로에서는 예비 환원된 탄재 내장 산화철 브리켓을 대체 장입하는 연구도 진행되고 있다.

탄재내장 산화철 브리켓은 분광석과 mill scale 같은 산화철분과 고체 환원제인 미분탄을 혼합, 압축 성형한 후, 1200 °C 이상의 고온에서 환원시키는 방법이다. 이러한 환원법은 미분형태의 저품위 철광석과 석탄을 사용할 수 있어 자원 활용적인 이점이 있으며, 원료비 절감을 통한 경제성 향상에 기여할 수 있다. 반응적인 측면에서는 환원제의 직접 접촉에 의해 가스에 의한 환원반응보다 빠른 반응속도를 가지며, 비교적 낮은 온도에서의 환원반응이 가능해 연료비가 낮고, 환경

*Corresponding Author: Jeong-Whan Han

[Tel: +82-32-860-7543, E-mail: jwhan@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus and green sample.

친화적이라는 장점이 있다. 그러나, 저품위 분광석과 분탄에 필연적으로 존재하는 맥석과 ash 같은 불순물들은 산화철과 탄재의 직접접촉을 억제하여 환원반응을 지연시키는 역할을 한다 [11]. 따라서 환원 특성 향상을 위해 불순물이 낮은 온도에서 용융이 가능한 조성으로 제어 할 필요가 있기 때문에, 본 연구에서는 flux를 첨가하여 염기도를 변화시키며, 탄재내장 산화철 브리켓의 환원거동에 대한 기초실험을 진행했다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

탄재내장 산화철 브리켓의 환원실험을 위해 주원료로써 45 μm 이하 입도의 시약급 산화철(hematite, Fe_2O_3)과 흑연(graphite, C) 분말을 사용했다. 실제 조업에서는 미분의 석탄을 사용하지만, ash에 의한 산화물 조성제어 어려움과 휘발분에 의한 복잡한 영향을 배제하고 염기도에 대한 영향만을 비교하기 위해 흑연을 사용했다. 산화철과 흑연의 몰 당량비(C/O)는 1.0으로 설정하여 직접환원 환원반응이 충분히 발생할 수 있도록 했다. 산화철과 흑연의 단일 반응거동 확인을 위해 flux가 첨가하지 않은 no flux 조건, 염기도에 따른 반응거동 확인을 위해 flux를 첨가한 flux 1~5조건을 표 1에 나타냈다. 이때 염기도는 다음과 같은 식에 의해서 계산했다

$$\text{CaO (mass\%)/SiO}_2 \text{ (mass\%)} \quad (1)$$

Flux는 45 μm 이하 입도의 시료급 CaO, SiO_2 , Al_2O_3 분말을 혼합하여 사용했으며, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 3성분계 상태에서 가장 낮은 용융점을 갖는 조성을 기준으로 Al_2O_3 첨가량을 고정시켰다. C/S=0 조성과 저융점 조성의 염기도 차이

Table 1. Experimental composition of sample mixtures (mass %).

Sample	Hematite	Graphite	Flux	Flux coposition			Basicity
				CaO	SiO_2	Al_2O_3	
No Flux	81.64	18.36	0	-	-	-	-
Flux 1	73.46	16.54	10	0	86.6	13.4	0
Flux 2				25.1	61.5	13.4	0.408
Flux 3				38.9	47.7	13.4	0.816
Flux 4				47.7	38.9	13.4	1.224
Flux 5				53.7	32.9	13.4	1.632

인 0.408만큼 염기도를 증가시켜 다섯 가지 조성을 선정했다. Flux 첨가량은 실 조업과의 유사성을 위해 상용 자기환원성 펠릿에서의 철광석과 탄재에 포함된 맥석, ash의 양을 기준으로 하여 10 mass%로 선정했다 [12]. 각 조건의 시료들을 제시된 질량비로 측정된 후, 24 시간 이상 혼합기를 사용하여 균일 혼합시켰다. 그 후, 직경 20 mm인 몰드(mould)에 혼합 시료 5 g을 측정하여 넣고, 2000 kgf/cm^2 의 압력으로 일방향 압축하여 원통형의 브리켓을 제조했다. 제조된 브리켓은 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 dry oven에서 24 시간 이상 유지하여 부착 수분 제거한 후, 환원실험에 사용했다.

2.2 환원 실험

탄재 내장 산화철 브리켓의 환원실험 진행을 위해 분위기의 제어가 가능한 SiC 수평 관상로를 사용했으며 그 모식도를 그림 1에 나타냈다. 로의 온도를 올리기 전에 원료 조건에 따라 제작된 시편을 Al_2O_3 plate에 놓고, heat zone에 위치하도록 장입했다. 산소 가스에 의한 탄재의 연소 및 브리켓의 재산화를 방지하기 위해 고순도 N_2 가스를 1 SLM (Standard Liter per Minute, 1 atm, 20 $^{\circ}\text{C}$) 취입하였으며, 가스 분석기를 통해 불활성 분위기를 확인하고 실험을 진행했다. 온도 구간별 환원거동을 파악하기 위해 200~1200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 두 구간으로 나눴다. 200~1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로, 1000~1200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 온도 패턴을 가지고 승온시켰고, 승온 완료 후, 환원 거동 확인을 위해 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 분 동안 온도를 유지시켰다. 승온과 유지시간 총 80 분에 걸쳐 온도 구간에 따른 환원반응 특성을 확인했다. 환원반응에 의해 발생된 CO, CO_2 가스는 가스분석기(MRU사, DELTA 1600S model)를 통해 측정하였고, 이를 통해 환원율을 계산했다. 환원실험 종료 후, 비활성 분위기를 유지하며 시편을 노내에서 상온까지 냉각하고 환원 후 브리켓의 형상 비교 및 분석을 진행했다.

Fig. 2. Briquette shape after reduction experiment for the basicity : (a) No flux, (b) C/S=0 (flux 1), (c) C/S=0.408 (flux 2), (d) C/S=0.816 (flux 3), (e) C/S=1.224 (flux 4), (f) C/S=1.632 (flux 5).

2.3 환원을 계산

환원을 계산은 공급된 N_2 의 유량(Q_{N_2})과 가스 분석기를 통해 측정된 N_2 가스의 분율(% N_2)의 비례식을 사용하여 전체 배가스 유량(Q_{total})을 계산했다. 계산된 전체 배가스 유량과 가스분석기에 의해 측정된 CO 및 CO_2 가스의 부피 분율(%CO, % CO_2)의 곱으로써 임의의 시간 't'에서의 CO 및 CO_2 가스의 발생량(Q_{CO} , Q_{CO_2})을 계산할 수 있으며, 그 식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Q_{total} : 100 = Q_{N_2} : \%N_2 \quad (2)$$

$$Q_{total} = (Q_{N_2} / \%N_2) \cdot 100 \quad (3)$$

$$(Q_{CO})_t = (Q_{total})_t \cdot (\%CO)_t \quad (4)$$

$$(Q_{CO_2})_t = (Q_{total})_t \cdot (\%CO_2)_t \quad (5)$$

계산된 CO 및 CO_2 가스 발생량을 통해 특정 시간에서 환원된 산소의 질량을 계산할 수 있으며, 환원된 산소의 질량과 초기 Fe_2O_3 의 산소 질량(W_o)₀의 차로써 임의의 시간에서 탄재내장 산화철 브리켓에 잔존하는 산소 질량(W_o)_t을 계산할 수 있다.

$$(W_o)_t = (W_o)_0 - (16 \cdot \sum Q_{CO} + 32 \cdot \sum Q_{CO_2}) / V_g \quad (6)$$

최종적으로, 초기 산소질량에 대한 제거된 산소질량 비를 통해 탄재내장 산화철 브리켓의 환원율을 계산할 수 있다 [13,14].

$$Re = \{(W_o)_0 - (W_o)_t\} / (W_o)_0 \cdot 100 \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 환원실험 후 시편 형상

환원실험 종료 후 각 시편을 노내에서 N_2 분위기로 냉각한 후, 염기도 조건에 따른 시편형상을 그림 2(a)~(f)에서 비교했다. 그림 2(a)의 no flux 조건에서는 환원실험 전의 시편에 비해 수축하여 부피가 감소된 것을 확인했다. 이는 산화철 환원으로 형성된 금속 Fe에 잔류 C가 침탄되고, 그 결과 금속 Fe의 확산성이 증가하여 응집이 진행된 것으로 판단했다 [15]. 환원실험 종료까지 반응에 참여하지 못한 잔류 graphite는 시편의 내부와 표면에 잔류하고 있는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 그림 2(b)의 flux 1 조건에서는 금속 Fe가 조대한 구형 입자 형태로 응집되었고, 용융된 슬래그가 시편의 밖으로 흘러나와 시편의 형상이 붕괴된 것을 확인할 수 있었다. 이때, 잔류 graphite는 금속 Fe 및 슬래그와 분리되어 표면에 잔류하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(c)~(f)의 flux 2~5 조건에서는 초기의 브리켓 형상을 유지하지만 환원전의 시편에 비해 부피가 팽창한 것을 확인했다. 이때, 환원된 금속 Fe는 다수의 미세한 구형 입자 형태로 존재하였으며, 이는 분말 형태의 슬래그 및 흑연과 손으로 부스러질 정도로 약하게 결합하고 있었다. 비록 환원실험 후의 브리켓 형상이 붕괴되거나 강도가 약한 경향이 나타났지만, 본 연구에서는 강도적인 측면보다 반응특성에 초점을 맞춰 논의하고자 한다.

3.1 Hematite와 graphite의 환원거동

염기도에 따른 탄재내장 산화철 브리켓의 환원거동을 평가하기 위해 앞서 시약급 hematite와 graphite의 단일 환원거동을 고찰하기 위해 flux가 첨가되지 않은 탄재내장 산화철 브리켓의 환원실험을 우선적으로 진행했다. hematite와 graphite의 단일 환원반응은 산화철과 탄재의 직접접촉에 의해 발생하는 직접환원반응과 직접환원으로 발생된 CO 가스에 의한 간접환원반응으로 분류할 수 있으며, 그 반응식은 다음과 같이 표현된다 [16].

Fig. 3. Change of off-gas composition from graphite-Fe₂O₃ composite with temperature for no flux condition.

환원반응 동안 발생하는 CO, CO₂ 가스 부피 분율과 온도 패턴을 그림 3에 나타냈으며, 온도 구간에 따른 환원반응 메커니즘을 가스발생 거동에 따라 네 단계로 분류했다. 환원 반응이 매우 느려 가스분석기를 통해 가스가 측정되지 않는 단계를 stage 1, 환원반응이 시작되지만 느린 반응속도 단계를 stage 2, 환원반응이 가속화되고 반응속도가 최고조에 이르는 단계를 stage 3, 마지막으로 반응속도가 느려지며 환원반응이 종결되는 단계를 stage 4으로 분류했다.

900 °C 도달 전의 stage 1 구간에서는 CO 및 CO₂ 가스가 측정되지 않았다. 이는 열역학적으로 환원반응이 발생할 수 있지만, 속도론적으로 반응 속도가 매우 느리기 때문에 가스 분석기에 측정될 만큼 충분한 가스가 발생하지 않은 것으로 판단된다 [17].

900 °C 이후 구간인 stage 2에서는 환원반응의 속도가 매우 느려 소량의 가스만 측정할 수 있었다. 이는 속도론적으로 직접환원보다 간접환원반응이 더 주도적으로 발생하여, 직접환원으로 발생된 CO 가스가 모두 간접환원반응에 사용되어 CO₂ 가스로 배출된 것으로 판단된다. 반응 온도가 조금 더 높아지게 되면, CO₂ 가스 발생 거동이 다소 감소하는 경향이 나타난다. 이는 반응 초기에는 압축 성형에 의해 산화철과 탄재의 직접 접촉으로 환원이 용이하게 발생하지만, 환원반응 진행에 의한 탄재 입자의 크기 감소로 산화철과 탄재의 직접 접촉이 감소하게 되고, 그에 따라 직접환원반응이 저하하여 CO₂ 가스 발생이 부분적으로 감소한 것으로 판단했다.

Stage 3에서는 CO, CO₂ 가스발생량이 급격하게 증가하는 거동이 나타났다. 이는 온도 증가에 따른 환원 속도 증가와 Fe₂O₃에서 Fe₃O₄ 또는 Fe₃O₄에서 FeO로의 환원에 의한 부피

Fig. 4. The relation between gas emission and the basicity condition : (a) CO₂ gas, (b) CO gas.

팽창으로 발생하는 산화철과 탄재의 직접 접촉 회복의 복합적인 영향으로 판단된다 [18-20]. 이 구간부터 CO 가스가 측정되는 것을 확인할 수 있는데 이는 온도 상승으로 인해 직접 환원반응이 간접환원반응보다 속도론적으로 더 주도적인 반응이 되었음을 의미한다. 그 후 CO 가스 발생이 다시 일시적으로 감소하는 경향이 나타나는데 이는 앞선 환원반응으로 생성된 FeO의 환원반응이 율속단계이기 때문에 환원반응 속도의 저하로 가스 발생이 감소된 것으로 판단된다 [21]. 약 1100 °C 이후 다시 CO 가스 발생량은 증가하며 최대치를 보이게 된다. 이 같이 다시 CO 가스 발생량이 증가하는 것은 Iguchi 등에 의하면 산화철이 환원되어 생성된 금속 Fe에 C이 침탄되어지고, 그 결과 금속 Fe와 FeO상의 경계에서 침탄된 C와 FeO의 환원반응이 촉진된 것이 그 원인이라 판단된다 [21].

Stage 4에 도달 후 발생하는 가스량은 급격하게 감소하며 이를 통해 탄재내장 산화철 브리켓의 환원반응은 완료된 것

Fig. 5. Relation between reduction degree and the basicity condition : (a) Change of reduction degree according to experimental time, (b) The final reduction degree differences.

으로 판단할 수 있다. 전체 구간에서의 배가스 발생 거동을 확인해보면 대부분 CO 가스인 것을 확인할 수 있다. 이로써, 탄재 내장 산화철 브리켓의 환원반응은 간접환원반응과 직접환원반응에 의해 복합적으로 발생하지만, 주요 메커니즘은 직접환원 반응이라 판단 할 수 있다.

3.2 염기도에 따른 환원거동

앞서 고찰한 hematite와 graphite의 환원거동에 기초하여 염기도에 따른 탄재내장 산화철 브리켓의 환원반응 특성을 비교했다. 먼저 그림 4 (a)를 통해 각 염기도 조건에 따른 CO₂ 가스 발생 거동을 비교했다. No flux 조건의 CO₂ 발생량과 비교하면 flux 1 조건은 경향성의 큰 차이가 나타나지는 않지만 전체적으로 CO₂ 발생량이 약간 감소했다. 하지만 C/S=0.408 이상의 flux 2~5 조건에서 환원반응 구간이 전체적으로 낮은 온도로 이동되었으며, 환원반응이 빠르게 진행되어 CO₂ 가

Fig. 6. Microscope images of briquette for the basicity condition, Fe - Metal Fe, S - Slag, P - Pore, R - Resin : (a) C/S=0 (flux 1), (b) C/S=0.816 (flux 3).

스 발생량이 증가한 것을 확인했다. 이는 첨가된 flux 2~5에 의해 환원특성이 향상된 것이라 판단된다. 그림 4 (b)를 통해 각 염기도 조건에서 CO 가스 발생거동을 확인했으며, 이는 flux가 첨가되지 않은 경우와 비교했을 때 큰 차이가 나타났다. No flux 조건의 환원반응의 경우, 반응이 종료되기 전까지 지속적으로 CO 가스가 발생하는 경향이 나타났다. 하지만 flux를 첨가한 경우에는 특정 구간에서 대부분의 CO 가스가 발생하는 경향이 나타났다. 그 중 flux 1 조건의 경우 상대적으로 낮은 CO 가스 발생량이 나타났으며, 대부분의 환원반응이 1200 °C 도달 후 온도유지 구간에서 발생했다. 하지만 C/S=0.408 이상의 flux 2~5조건의 경우 환원 특성이 향상되어 더 낮은 온도인 1100 °C 부근의 구간에서 대부분의 환원반응이 발생했다.

각 염기도 조건에서 시간에 따른 환원율의 변화를 비교하기 위해 식 (2)~(7)을 사용하여 각 시간에서의 환원율 값을 계산하였으며, 이를 그림 5 (a)에 나타냈다. 우선 CO 및 CO₂ 가스 발생량이 다른 조건보다 낮게 나타난 flux 1 조건은 no

Table 2. EDS results of metal Fe and slag phase (mass %).

Element	Area 1	Area 2	Point 1	Point 2
C	10.62	13.29	6.35	10.75
O	45.6	0	51.94	0
Al	7.53	0	5.57	0
Si	17.24	0.34	20.84	0.7
Ca	0	0	13.58	0
Fe	19.01	86.37	1.72	88.55

flux 조건보다 전체 환원시간 동안 환원율 값이 낮게 나타났다. Flux 2 조건에서는 1200 °C 온도에 도달하기 전까지는 no flux 조건보다 환원율이 더 높게 나타났지만, 1200 °C 도달 후 온도유지 구간에서 오히려 환원율 값이 낮게 나타났다. flux 3~5 조건에서는 전체 환원시간 동안 no flux 조건보다 환원율 값이 높은 것을 확인했다. 환원실험 종료 후, 각 염기도 조건에서의 최종 환원율을 그림 5 (b)에 나타냈다. C/S=0.408 이하의 flux 1, 2를 첨가한 조건의 경우 no flux 조건에 비해 환원율 값이 낮아졌지만, C/S=0.408 이상의 flux를 첨가한 조건에서는 환원율이 no flux 조건에 비해 증가하는 경향이 나타났다. Flux 3, 4 조건의 경우 각각 98.9 %, 98.8 %로 100%에 근접한 환원율 값을 얻을 수 있었지만, 더 높은 염기도 조건인 C/S=1.632에서는 오히려 최종 환원율 값이 다시 감소하는 경향이 나타났다.

염기도가 환원거동에 미치는 영향을 확인하기 위해 최종 환원율 값이 가장 낮은 flux 1과 가장 높은 flux 3 조건의 미세조직을 OM 및 SEM을 통해 비교했다. 우선 그림 6에 각 시편의 OM 이미지를 비교했다. 환원율 값이 가장 낮은 flux 1 조건의 단면 이미지의 경우 밝은 색의 금속 Fe와 어두운 색의 슬래그가 환원이 종료된 후에도 다량 존재하는 것을 확인했다. 하지만 환원율 값이 가장 높은 flux 3 조건의 단면 이미지의 경우 작은 크기의 구형 금속 Fe를 확인 할 수 있었다. 대부분의 슬래그는 금속 Fe와 분리된 것을 확인했지만, 소량의 슬래그는 금속 Fe와 결합하고 있는 것을 확인했다. OM을 통해 확인된 상들의 성분 확인을 위해 SEM 및 EDS 분석을 진행하였으며, 그 이미지와 성분을 그림 7과 표 2에 나타냈다. 그림 7(a)는 flux 1 조건의 시편 단면에서 금속 Fe와 슬래그 상의 경계를 나타낸 이미지이다. 각 부분을 EDS 분석으로 측정 한 결과 area 1은 Al, Si, Fe 성분이 포함된 슬래그로 확인이 되었으며, area 2는 침탄된 금속 Fe로 확인되었다. 이때 슬래그상에 환원되지 않은 다량의 Fe 성분이 flux 1 조건에서 환원율이 낮게 나타나게 된 원인으로 판단된다. 환원율이 가장 높게 나타난 flux 3 조건의 작은 구형 입자 내부를 확인 한 결

Fig. 7. SEM images of metal Fe and slag after reduction: (a) C/S=0 (flux 1), (b) C/S=0.816 (flux 3).

과, 금속 Fe 내부에 소량의 슬래그가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. EDS를 통한 성분 확인결과 point 1은 Al, Si, Ca와 미량의 Fe가 포함된 슬래그로 확인되었으며, point 2는 침탄된 금속 Fe로 확인되었다. 슬래그에 잔류하고 있는 환원되지 않은 Fe는 미량이며, 높은 환원율 값이 나타나는 경향과 잘 일치함을 확인 했다.

3.3 염기도에 따른 환원 메커니즘

Flux를 첨가할 경우 탄재내장 산화철 브리켓의 환원거동은 no flux 조건의 경우보다 더 복잡한 거동이 예상된다. 첨가된 flux와 환원반응 동안 발생된 FeO가 반응하여 용융 슬래그를 형성하게 되고, 추가적으로 용융 슬래그를 경유한 FeO의 확산과 환원이 발생할 수 있다. 이와 같이 형성되는 슬래그는 반응 온도 및 조성에 따라 다양한 상이 형성될 수 있으며, 형성된 슬래그의 특성에 따라 탄재내장 산화철 브리켓의 환원거동의 차이가 발생할 수 있을 것이다.

염기도 조건에 따른 혼합 flux의 용융점을 열역학 계산 프

Fig. 8. Melting point of CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternary oxide system for the basicity (Al₂O₃ mass fraction = 13.4%, 1atm).

로그래임 FactSage를 사용하여 계산하여 그림 8에 나타냈다 [22]. 슬래그의 용융점은 염기도가 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하는 경향이 나타난다. 실제 실험에서는 환원에 의해 발생하는 FeO와 flux 성분이 복합 슬래그를 형성하여 더 낮은 온도에서 용융하는 경향이 나타난다. Matsui 등에 의하면 환원반응 중에 산화철과 탄재 사이에 용융 슬래그가 형성된다면 이는 두 물질 사이의 접촉을 유발시켜 직접환원반응 촉진에 기여 할 수 있다고 발표했다 [23-25]. 또한, 용융 슬래그에 포함된 FeO도 잔류탄소와 환원반응을 진행하게 되고 결과적으로, 더 많은 산화철이 환원에 참여할 수 있게 된다 [26]. 따라서 더 낮은 온도에서 용융 슬래그 형성은 탄재내장 산화철 브리켓의 직접환원반응에 바람직한 현상이며, flux가 첨가되지 않은 조건에 비해 탄재내장 산화철 브리켓의 높은 환원율에 기여 할 수 있을 것으로 예측하고 실험을 진행했다.

그러나, 환원실험을 통해 환원율을 비교한 결과, 가장 낮은 슬래그 용융점을 갖는 flux 2 조건에서 오히려 낮은 환원율 값이 나타났다. 이는 flux가 첨가된 탄재내장 산화철 브리켓 내 환원은 슬래그의 용융점뿐만 아니라 환원율에 영향을 주는 다른 요소가 있음을 의미한다. 환원특성에 영향을 주는 다른 원인을 확인하기 위해 실험에서 환원율이 가장 낮게 나타난 flux 1 조건, 환원율이 가장 높게 나타난 flux 3 조건, 환원율이 다시 감소하는 flux 5 조건의 상태도를 열역학 계산 프로그램인 FactSage [22]를 사용하여 계산하였으며 그 결과를 그림 9(a)-(c)에서 비교했다.

환원율이 가장 낮은 flux 1 조건의 상태도 그림 9(a)를 보면 비교적 낮은 온도와 FeO 질량분율에서 Fe₂SiO₄(=fayalite) 형성이 가능한 것을 확인할 수 있다. 저융점 화합물인 Fe₂SiO₄

Fig. 9. Phase diagram of mixed flux for mass fraction of FeO in Metallic Fe saturation condition, 1atm: (a) Flux 1 (SiO₂ : 86.6 mass %, Al₂O₃ : 13.4 mass %), (b) Flux 3 (CaO : 38.9 mass %, SiO₂ : 47.7 mass %, Al₂O₃ : 13.4 mass %), (c) Flux 5 (CaO : 53.7 mass %, SiO₂ : 32.9 mass %, Al₂O₃ : 13.4 mass %).

은 FeO의 피환원성을 저하시키며, 탄재내장 산화철 브리켓의 환원율 감소에 영향을 준다 [27,28]. 따라서, flux 1 조건에서 Fe₂SiO₄ 형성에 의해 다른 염기도 조건에 비해 환

원을 값이 낮게 나타난 것으로 판단 할 수 있다. 그림 4(b)에서 환원에 의해 발생하는 CO 가스가 다른 염기도 조건에 비해 더 높은 온도에서 발생하는 경향을 확인할 수 있는데, 이 또한 피환원성이 낮은 Fe_2SiO_4 형성에 의해 환원 속도가 감소된 것이 그 원인으로 판단된다. 결론적으로, flux 1 조건에서 가장 낮은 환원을 값이 나타난 주된 이유는 Fe_2SiO_4 의 형성이라 판단 할 수 있으며, 이는 그림 7의 EDS 분석결과 경향과 잘 일치한다. 따라서, flux 2 조건에서는 가장 낮은 slag 용융점을 갖지만 Fe_2SiO_4 상 형성에 의해 낮은 환원율이 나타난 것으로 판단된다.

환원을 값이 가장 높은 flux 3 조건의 상태도 그림 9(b)를 보면 열역학적으로 Fe_2SiO_4 의 형성이 가능하지만, Fe_2SiO_4 형성을 위해서는 매우 높은 FeO 질량 분율이 요구되는 것을 확인 할 수 있다. 하지만, 앞서 그림 5(a)에서 확인한 것과 같이 해당 온도에서는 20%보다 낮은 환원을 값이 나타나기 때문에 충분한 FeO가 존재하지 않을 것으로 판단 할 수 있다. 따라서, Fe_2SiO_4 상 보다 피환원성이 좋은 다른 상을 형성할 가능성이 더 높을 것이며, 이 또한 그림 7의 EDS 분석결과 경향과 잘 일치한다. 따라서 Fe_2SiO_4 상에 의한 탄재내장 산화철 브리켓 환원성 저하는 없을 것이고, 분자간 확산에 의한 미용융 Calcium silicate 형성에 의해 산화철과 탄재의 접촉이 촉진되었거나, 비교적 낮은 온도에서 용융 슬래그 형성으로 환원이 촉진되어 더욱 높은 환원율이 나타났을 것으로 판단했다.

환원을 값이 다시 감소하는 경향이 나타나는 flux 5 조건의 상태도 그림 9(c)를 보면 높은 FeO 질량 분율에서도 Fe_2SiO_4 는 형성되지 않지만, 다른 염기도 조건에 비해 슬래그 용융 온도가 높아져, 약 1150 °C 이상부터 용융 슬래그가 형성 가능한 것을 확인 할 수 있다. 따라서, C/S=1.632 이상의 염기도 조건에서는 슬래그의 용융점 증가로 인해 다시 환원율이 감소하는 경향이 나타나는 것으로 판단된다.

염기도에 따른 환원특성 차이가 실제로는 더욱 복잡한 원인에 의해 발생하겠지만, 본 논문에서는 환원특성에 영향을 주는 주요 원인을 형성되는 상과 슬래그의 용융점으로 설명했다. 환원을 결과 데이터와 각 조건의 상태도를 비교를 한 결과, 최종 환원을 값에 가장 큰 영향을 주는 인자는 피환원성이 좋지 않은 Fe_2SiO_4 의 형성 유무이고, 상에 의한 환원을 감소 영향이 높지 않다면 슬래그의 용융점이 영향을 준다고 판단했다.

4. 결 론

염기도에 따른 탄재내장 산화철 브리켓의 환원거동을 파악하기 위해 실험을 진행했다. 환원실험 중 발생하는 CO 및 CO_2 가스 측정, SEM, EDS, 컴퓨터 열역학 프로그램인 FactSage를 활용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

탄재내장 산화철 브리켓의 환원반응의 주요 메커니즘은 직접 환원반응이며, 금속 Fe가 생성되면 내부 침탄에 의해 FeO의 환원반응이 가속화 된다.

C/S=0~0.408의 낮은 염기도에서는 피환원성이 좋지 않은 Fe_2SiO_4 상이 형성되고, 결과적으로 환원율이 낮게 나타난다.

C/S=0.816~1.224에서 가장 높은 환원을 값이 나타나며, 해당 염기도 범위가 가장 높은 환원을 값을 얻기 위한 적정 염기도라 판단된다.

C/S=1.632 이상부터 다시 환원율이 감소하는 경향이 나타나는데, 이는 비교적 높은 슬래그 용융점에 의해 산화철과 탄재의 직접접촉 기회 저감에 의한 영향이라 판단된다.

최종 환원을 값에 가장 큰 영향을 주는 인자는 Fe_2SiO_4 상의 형성 유무이며, 그 다음으로 슬래그의 용융점이 영향을 주는 것으로 판단된다. 따라서, 실 조업에서 탄재내장 산화철 브리켓의 높은 환원율을 얻기 위해 본 논문의 염기도 및 슬래그 용융점 조건을 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Y. J. Cha, T. H. Kim, B. D. You, J. W. Han, E. S. Choi, and D. W. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **40**, 237 (2002).
2. C. H. Whi, S. M. Kim, K. W. Yun, B. D. You, D. S. Kim, and H. J. Choi, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **45**, 368 (2007).
3. T. Kawaguchi and T. Usui, *ISIJ Int.* **45**, 414 (2005).
4. Y. Iwami, T. Yamamoto, T. Higuchi, K. Nushiro, M. Sato, and N. Oyama, *ISIJ Int.* **53**, 1633 (2013).
5. L. Lu, M. Adam, M. Kilburn, S. Hapugoda, M. Somerville, S. Jahanshahi, and J. G. Mathieson, *ISIJ Int.* **53**, 1607 (2013).
6. Y. Arikata, K. Yamamoto, and Y. Sassa, *ISIJ Int.* **53**, 1523 (2013).
7. T. Higuchi, Y. Iwami, Y. Kuriki, K. Nushiro, M. Sato, and N. Oyama, *ISIJ Int.* **53**, 1545 (2013).

8. H. J. Kang, S. M. Choi, W. Yang, and B. K. Cho, *ISIJ Int.* **51**, 1065 (2011).
9. M. Satoshi, S. Hideaki, and T. Kanji, *JFE TECHNICAL REPORT* **13**, 7 (2009).
10. J. Y. Yu, S.-S. Jung, and I. Sohn, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 35 (2015).
11. T. Matsui, N. Ishiwata, Y. Hara, and K. Takeda, *ISIJ Int.* **44**, 2007 (2004).
12. K. I. Ohno, M. Kaimoto, T. Maeda, K. Nishioka, and M. Shimizu, *ISIJ Int.* **51**, 1279 (2011).
13. S. W. Joo, J. D. Shin, D. K. Shin, S. H. Hong, J. S. Ki, J. I. Hwnag, and B. D. You, *Korean J. Met. Mater.* **50**, 753 (2012).
14. J. H. Kim, S. W. Joo, D. J. Kim, S. Y. Kim, J. I. Hwang, H. C. Lee, and B. D. You, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 791 (2014).
15. Y. Iguchi and S. Endo, *ISIJ Int.* **44**, 1999 (2004).
16. J. Yang, T. Mori and M. Kuwabara, *ISIJ Int.* **47**, 1394 (2007).
17. J. Xin, H. Wang, F. He, and Z. Zhang, *J. Nat. Gas Chem.* **15**, 248 (2005).
18. T. Murakami, T. Nishimura, N. Tsuda, and E. Kasai, *ISIJ Int.* **53**, 1763 (2013).
19. Z. Huang, L. Yi, and T. Jiang, *Powder Technol.* **221**, 284 (2012).
20. S. Prakash, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall* **1**, 3 (1996).
21. Y. Iguchi and Y. Takada, *ISIJ Int.* **44**, 673 (2004).
22. C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen, *CALPHAD* **33**, 295 (2009).
23. M. Nakamoto, H. Ononakazato, H. Kawabata, T. Usui, and T. Tanaka, *ISIJ Int.* **44**, 2100 (2004).
24. T. Matsui, N. Ishiwata, Y. Hara, and K. Takeda, *ISIJ Int.* **44**, 2105 (2004).
25. H. S. Kim, J. G. Kim, and Y. Sasaki, *ISIJ Int.* **50**, 1099 (2010).
26. K. I. Ohno, T. Miki, Y. Sasaki, and M. Hino, *ISIJ Int.* **48**, 10, 1368 (2008).
27. H. S. Park and V. Sahajwalla, *ISIJ Int.* **54**, 49 (2014).
28. S. B. An, M. S. Shin, K. J. Sim, and J. H. Lee, *Met. Mater. Int.* **20**, 351 (2014).