

## 제철소내 폐기물의 소결공정에서의 이용기술

문석민 · 이대열 · 신형기 · 정원섭\*

(재)산업과학기술연구소

\*부산대학교 금속공학과

### Recycling of Waste Materials for Iron Ore Sintering

Seok-Min Moon, Dae-Yeol Lee, Hyoung-Ky Shin and Won-Sub Chung\*

Research Institute of Industrial Science and Technology

\*Dept. of Metallurgy Busan University

#### 요 약

제철공정에서 발생하는 각종 분진 및 Sludge류는 미세한 입도와 Zn, Alkali의 높은 농도 때문에 소결공정에서의 직접활용이 곤란하다. 이러한 성분 및 입도상의 문제를 극복하기 위하여 이들 폐기물로부터 새로운 Flux를 개발하여 철광석 소결공정에 적용하였다. 소결 Dust와 석회석 Sludge를 혼합 예비소성하여 얻은 Calcium ferrite를 새로운 Flux로써 철광석의 소결에 적용한 결과 소결 생산성을 향상시키고 소결광의 상온강도를 개선하는 효과를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Difficulties lies on using the dust from iron making process as a raw material for sintering process mainly because of high amount of Zn or alkali content and its ultra fine characteristics. To eliminate these toxic influence, new fluxing materials were tested and could get a very successful results. This fluxing materials, Calcium-ferrite or magnesio-ferrite were made from various waste materials such as lime stone sludge, bag filter dust, waste EP dust and dolomite sludge by simple way of pre-sintering. Sintering behavior as a fluxing materials was revealed to be good in any aspects and new concept of total recycling system could be established.

#### 1. 서 론

Green Round와 같은 국제적인 환경보호 움직임 뿐 아니라 점차 심화되고 있는 환경규제법에 대응하기 위하여 철강업체 및 연구단체 등에서 폐기물의 양과 CO<sub>2</sub> 발생량을 저감하고 경제성있는 환경 보호설비의 개발에 많은 노력을 경주하고 있는 실정이다. 그러나 기존의 공정이 가지고 있는 물질수지 및 점차 악화되어 가는 원료조건 등을 고려할 때 이러한 노력들은 일정한 한계를 가지고 있다. 따라서 폐기물의 양을 저감하려는 노력과 함께 발생하는 폐기물을 처리하여 환경에 무해한 물질로 변환하면서 유가물질을 회수하는 기술의 개발은 시급하다 하겠다.

석회석이나 사문암을 세척시 발생하는 Sludge는 그

자체가 가지는 미분으로서의 특성때문에 활용이 곤란한 물질로 알려져 있다. 석회석 Sludge는 독성이 없는 물질이므로 현재 전량 매립하고 있으나 국토가 좁은 국내사정을 감안할 때, 기존의 매립 방법 이외에 환경적으로 영향을 미치지 않으며 자원으로써 재활용하는 기술의 개발이 요구되는 실정이다.

한편 제선공정에서 발생하는 Dust는 크게 고로 dust와 소결 dust로 구분되는데 성분상 Zn 및 Alkali를 다량 함유하고 있으며, 입도가 미세한 특성을 가지고 있어 소결공정에서의 직접 사용이 제한받고 있다.

제철공정에서 발생하는 Dust의 처리에 관한 대부분의 연구는 습식 또는 열처리 방법에 의한 Zn 및 Alkali성분의 제거에 초점을 맞추어 진행되어 왔다. 이 경우 Zn이나 Alkali 등 소결공정에서의 유해물질은 제거되지

만 입도분포가 미세하여 소결공정에서 직접 재사용하기는 어렵다. 이외에도 Plasma smelting, reduction smelting process 등도 제안되고 있으나, 설치비나 전기료 등의 경제성에 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 대부분의 연구 및 기술 개발은 자국의 실정에 맞추어 공정을 수립하는 데 초점이 맞추어지고 있다. 국도가 좁으며 자원 빈국인 우리나라로서는 외국 기술의 직접 도입보다는 국내 실정에 맞는 재활용공정의 개발이 요구된다 하겠다.

따라서 본 연구에서는 Sludge와 Dust를 함께 처리하여 성분 및 입도상의 문제점을 해결함으로써 소결공정에 직접 사용이 가능한 기술을 개발하고자 하였다.

## 2. 자용성 소결광중 신개념의 Flux

고로의 원료중 대다수를 차지하는 자용성 소결광은 제조시 염기도를 맞추고 고로에서 원하는 성상을 얻기 위하여 석회석 첨가가 필요하며, 맥석 성분의 증가 등 원료 조건이 악화됨에 따라 석회석 첨가량은 짐중하고 있다. 자용성 소결광의 소결중 생성되는 Calcium ferrite는 잘 알려진 결합제로써 소결시 액상으로부터 생성되므로, 소결중 액상의 생성은 아주 중요하다. 일반적으로 소결광중 액상의 생성을 증대시키기 위한 방법으로는 1) Coke 증배함에 의한 열량의 증대, 2) 용융온도 저하를 위한 Flux의 첨가 등이 있다. 후자의 경우 Flux의 첨가는 강도, 고온성상, 환원성 등 고로에서의 요구 물성에 따라 제한을 가지게 된다.

CaO원으로써 석회석은 자용성 소결광 제조시 Flux로 사용되며, 다른 광물상과는 달리 철광석과 비교적 저온에서 쉽게 반응하는 특성을 가지고 있다. Ca-Fe-O계 상태도로부터 실제 조업범위에서는 CaO의 증배함이 용융온도를 저하시킴을 알 수 있다. 실제 소결광 조직중에 철광석 입자 표면에 부착되어 국부적으로 존재하는 CaO 성분은 계산에 의한 혼합비보다는 훨씬 많아 저온에서의 용융이 일어난다. 한편 석회석이 존재하지 않는 부분의 용융은 상대적으로 고온에서 이루어져 액상의 존재량이 저하한다. 따라서 소결조직은 미시적으로 아주 불균질한 상태를 갖는다.

분석회석이나 분생석회는 다른 소결원료와의 조립과정에서 수분 존재시 자체 응집성에 의하여 국부적인 편석이 유발된다. 이러한 현상은 소결시 국부적인 용융 부를 형성하게 되어 소결광 조직 불균질의 원인이 된다. 또한 소결시 석회석은 하소반응을 거쳐 CaO가 되는데 이때 열손실을 보상하기 위하여 coke의 배합량을 증대시켜야 하므로 소결광 제조 원가의 상승을 수반한다.

균질한 조직의 소결광 제조를 위하여 무편석 장입, 열이력 제어, 원료 입도 분포제어 등의 방법이 제안되고 있으나 실공정에서의 도입은 어렵다. 따라서 소결조직을 불균질하게 하는 주구성상인 Calcium ferrite를 외부에서 인공적으로 제조하여 소결원료와 혼합 소결함으로써 석회석의 편재에 따른 소결조직의 불균질 상황을 극복하고 하소반응에 필요한 연료비를 저감하는 방법을 강구하였다.

소결조업에서 발생하는 Dust와 석회석의 소성전 수세기 발생하는 Sludge를 일정비율로 혼합 소성하면, 인공적으로 Calcium ferrite를 얻을 수 있다. 제조된 Calcium ferrite는 이미 열이력을 가지고 있는 상태이므로 소결시 비교적 낮은 열량만으로도 용융이 가능하다. 또한 소결시 철광석과의 반응에 의하여 괴상화를 이루는 것이 아니라 철광석과 철광석 사이의 가교 역할만 하므로 석회석과 같은 편재에 의한 조직의 불균질화는 억제할 수 있다.

## 3. 실험 방법

### 3.1. 원료

실험에 사용된 고로 dust, 소결 dust 및 석회석 Sludge의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 화학성분으로부터 이들 물질은 간단한 방법에 의한 입도의 조절이나 Zn 및 Alkali과 같은 유해 물질을 제거하면 소결원료로서의 사용이 가능함을 알 수 있다.

Photo 1에 실험에 사용된 소결 집진 Dust의 미세조직을 나타내었다. 소결반응에 참여하지 못하고 배출된 철광석 입자와 소결 반응으로 생성된 Calcium ferrite가 혼재하고 있음을 알 수 있다. 소결 집진 Dust를 X-선회절 분석한 결과(Fig. 1(a)) 철광석의 성분인 Hematite, Mag-

Table 1. Chemical composition of raw materials

	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Zn	Mn	P	S	C	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
EP Dust	40.2	7.0	1.98	10.6	1.56	0.05	0.33	0.05	0.70	6.18	2.30	1.16
Lime Sludge	—	2.71	0.34	51.4	0.93	—	—	—	—	—	0.21	0.03

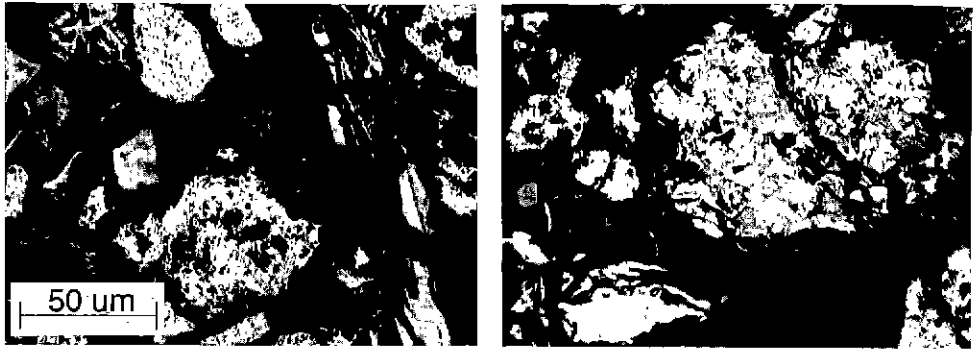


Photo 1. Microstructure of EP dust.

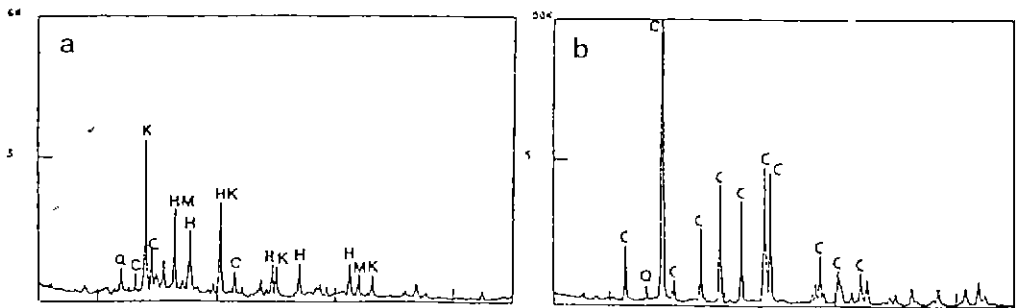


Fig. 1. XRD Patterns of EP dust(a) and limestone sludge(b).  
(H: Hematite, K: KCl, C: Calcite, Q: Quartz, M: Magnetite)

netite 및 미량의 규석이 존재함을 확인하였다. 또한 Flux로 첨가한 석회석이 반응에 참여하지 아니하고 Dust중에 혼입되어 있었다. 한편 특이하게 KCl이 다량 함유되어 있음을 알 수 있었는데 KCl을 소결공정에 재 투입할 경우 전기집진기의 집진능을 저하시키므로 환경의 측면에서 소결조업자들은 사용을 꺼린다. 그러나 이러한 KCl은 수용성이므로 석회석 슬러지와 혼합조내에서 수 침출에 의하여 쉽게 제거가 가능하다. 석회석 슬러지의 X-선회절 분석결과(Fig. 1(b)) 대부분이 Calcite로 구성되어 있으며, 일부 미량의 규석이 혼입되어 있기는 하나 석회석의 대용재로서 충분한 조건을 가지고 있음을 알 수 있다.

3.2. 인공 Calcium ferrite의 제조

소결집진 Dust와 석회석 슬러지는 소성시 상태도상에서 Mono Calcium ferrite(CaO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)나 Di Calcium ferrite(2CaO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 형성하는 영역에 맞도록 무게비로 7:3으로 혼합 및 성형하였다. 성형된 시료는 건조하면서 1시간 간격으로 압축강도를 측정하였다. 상온에서

Table 2. Mixing Condition for sample prepared

	C-0	C-50	C-100
E. P Dust	70	68.17	66.42
Lime Sludge	30	29.21	28.47
Coke	—	2.62	5.11

건조시 22 시간, 건조기(105 C)에서 건조시 90분 후에는 이차분진을 발생하지 아니하고 후공정으로 이송하는데 충분한 강도인 3.7 Kg/P을 얻을 수 있었다. 건조된 시료는 600~900°C 범위의 온도 영역에서 소성을 시켰으며, 이때 사용된 혼합비를 Table 2에 나타내었다.

3.3. 소결 시험

기초 실험의 결과로부터 얻은 인공 Calcium ferrite의 제조조건에 의하여 소결에 필요한 인공 Calcium ferrite를 제조하였다. 제조조건은 1100°C로 유지된 Box F'ce에서 90분간 소성 후 소성된 Briquette를 소결원료로 사용하기에 적합한 입도(-3 mm)로 조절하였다. 인공

Table 3. Standard of sinter pot

T. Fe	55.57	Slag Vol. 19.71
SiO <sub>2</sub>	5.79	C/S Ratio 1.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71	Coke Ratio 3.50
CaO	10.53	Suction Press. 1500 mm H <sub>2</sub> O
MgO	1.67	Moisture Content 7.0 wt%

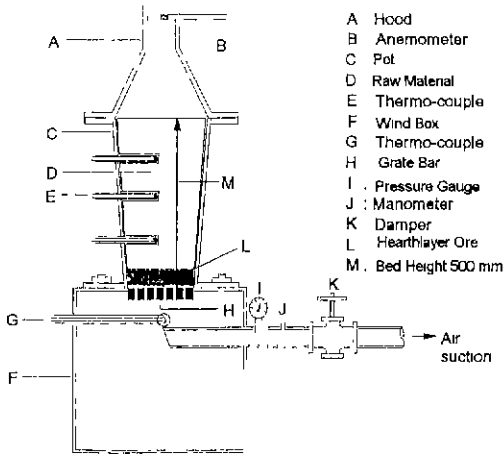


Fig. 2. Schematic layout of sinter pot test equipment.

Calcium ferrite를 첨가하여 행한 소결시험의 배합 기준과 실험 장치를 각각 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다.

인공 Calcium ferrite의 첨가는 소결 배합원료중 석회석을 대체할 목적으로 행하였으며, 인공 Calcium ferrite중의 CaO 함량과 석회석 중의 CaO 함량을 기준으로 하여 대체비율을 25, 50, 75, 100%로 하였다. 소결시험은 일반적인 소결 시험조건에 의하여 행하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 인공 Calcium ferrite의 제조

Calcium ferrite의 생성기구를 확인하기 위하여 무게

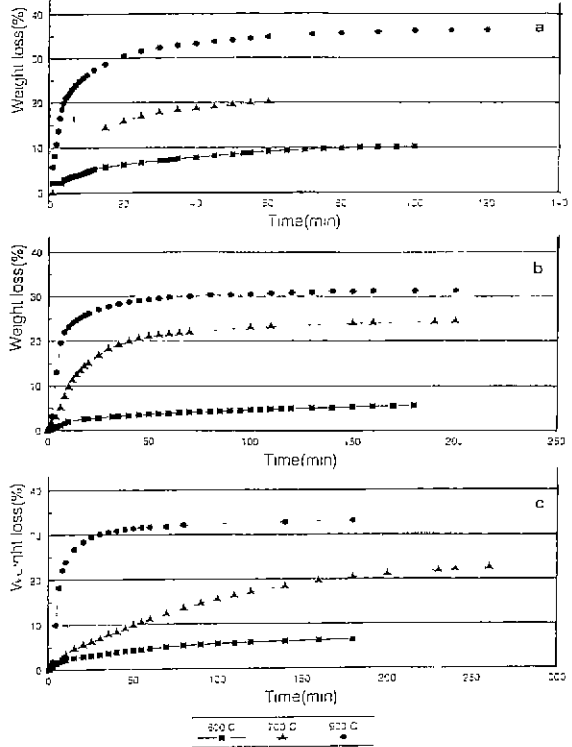


Fig. 3. Weight loss curve of carbon bearing mixture with or without carbon(a : 0, b : 50, c : 100%) during sintering at different temperature.

감량의 측정이 가능한 수직관상로에서의 실험은 분당 2 liter의 질소 유량하에서 반응온도를 일정하게 유지하여 등온실험을 행하였다. 원료의 혼합은 소결 Dust와 석회 Sludge의 혼합비를 7 : 3으로 하였으며, 유해물질 제거의 영향 확인을 위하여 Carbon 양을 변화하였다. Table 4에 900°C에서 소성한 시료의 화학성분을 나타내었다. 탄소량의 증가에 따른 Alkali성분의 제거 효과는 확인할 수 없으나, Fe<sup>+2</sup>의 양이 감소되어 Calcium ferrite의 생성을 촉진했음을 알 수 있다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 탄소의 첨가는 고온에서의 무게 감량에는 영향을 미치지 않으나

Table 4. Chemical composition of the samples after reacted at 900°C (The number denoted carbon content)

(unit : wt%)

	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	CaO	MgO	Zn	P	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
C-0	41.14	29.81	7.16	2.22	0.37	31.55	2.08	0.013	0.068	0.33	1.28
C-50	41.66	21.21	7.58	2.47	0.38	33.30	2.12	0.008	0.072	0.20	2.19
C-100	41.91	11.05	7.78	2.72	0.38	32.95	2.09	0.008	0.072	0.21	3.73

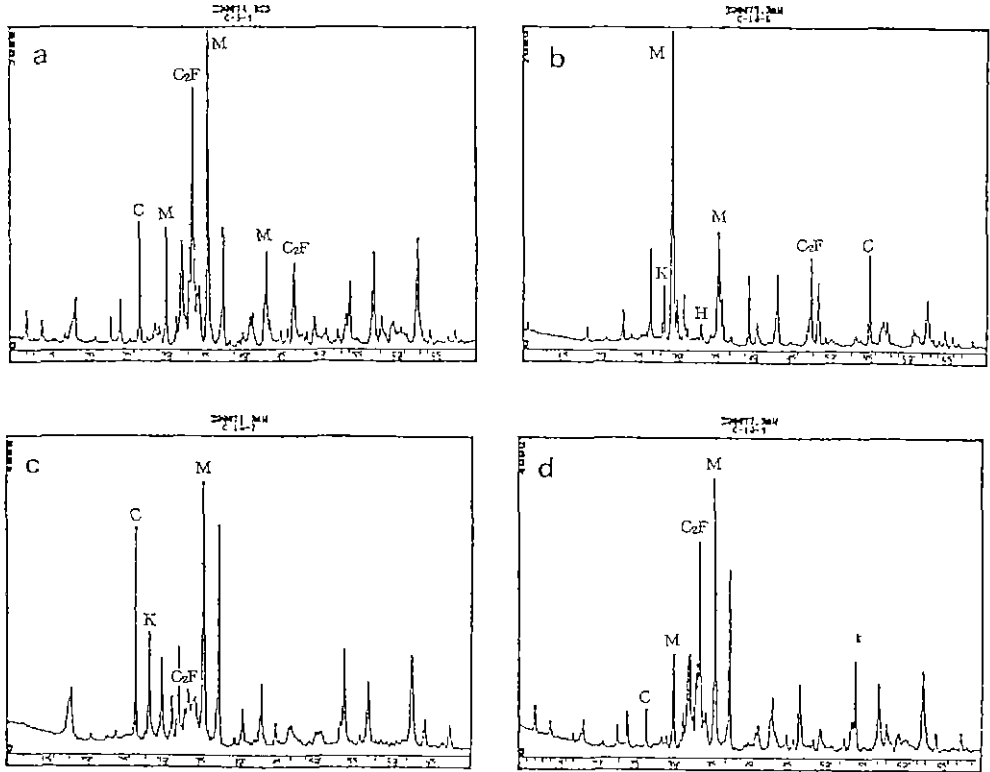


Fig. 4. XRD Pattern of carbon bearing EP dust-limestone sludge mixture reacted at 600°C (b), 700°C (c), 900°C (a,d) Carbon content in this mixture is 50%(a) and 100%(b,c,d) at its stoichiometric reduction needs. (H: Hematite, K:KCl, C: Graphite, Q: Quartz, M: Magnetite, C<sub>2</sub>F: 2CaO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

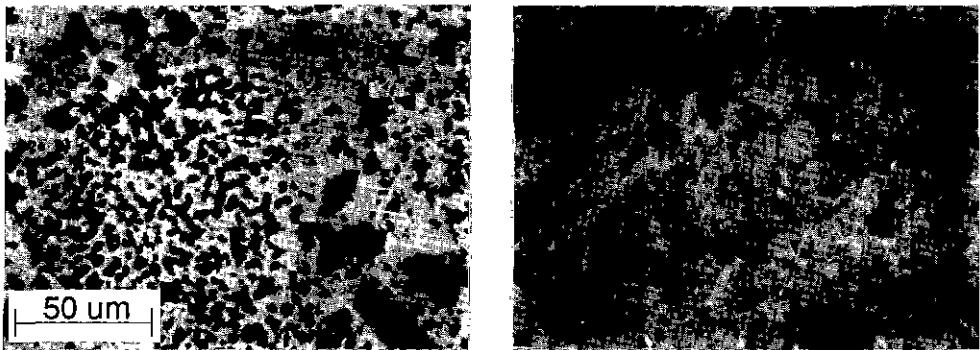


Photo 2. Microstructure of mixture of EP dust and lime stone sludge sintered at 900°C (a) and 1100°C (b).

지온에서는 감량을 억제하는 경향이 있다. 이는 실제 반응에 의해서 일어난 현상이기 보다는 첨가된 탄소의 미연소에 기인한다.

Fig. 4의 X-선 회절분석 결과로부터 600°C 에서도 일부 Di-Calcium ferrite의 Peak를 확인할 수 있으나 이는

원료 상태에서부터 존재하던 것으로 생각된다. 온도가 증가함에 따라서 Magnetite의 Peak가 약화되고 Calcium ferrite의 peak가 강화되는 경향을 보여준다. 900°C 에서 비로소 Calcium ferrite의 생성이 현저하며, Calcium ferrite 생성 억제 효과는 내재하는 탄소에 의한 철산화물의

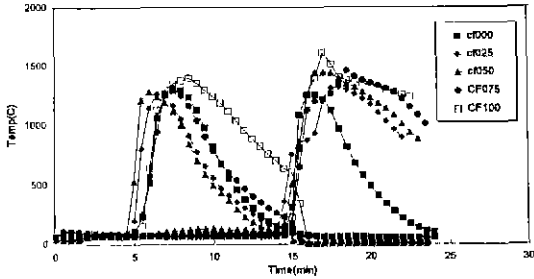


Fig. 5. Variation of bed temperature during sintering of iron ore with the amount of Calcium ferrite.

환원에 기인하는 것으로 판단된다.

소성된 시료의 미세 조직 관찰 결과 900°C (Photo 2(a))에서 형성된 Calcium ferrite는 부분적으로 용해된 Hematite 표면과 주위의 Calcium oxide가 서로 반응하여 생성된 것으로 1100°C에서 형성된 것과는(Photo 2(b)) 다른 형상을 나타내고 있다. 1100°C에서 형성된 조직에서는 Hematite조직은 관찰되지 않고 비교적 커다란 형태의 Calcium ferrite가 나타나고 있다. 이로부터 원료중 Hematite와 Calcium oxide가 서로 반응하여 완전히 새로운 조직을 형성했음을 알 수 있다. 이상의 실험 결과로부터 석회석 Sludge와 소결 Dust는 비교적 낮은 온도인 900°C 부근에서 쉽게 Calcium ferrite를 형성하는 것을 알 수 있었다.

4.2. 새로운 Flux와 철광석의 소결

인공 Calcium ferrite를 석회석과 대체하면서 소결 Pot 시험을 실시하였을때 소결이 진행되는 동안의 소결층내 온도 분포와 최고온도 변화를 각각 Fig.5와 Fig.6에 나타내었다. 석회석에 대한 인공 Calcium ferrite의 대체

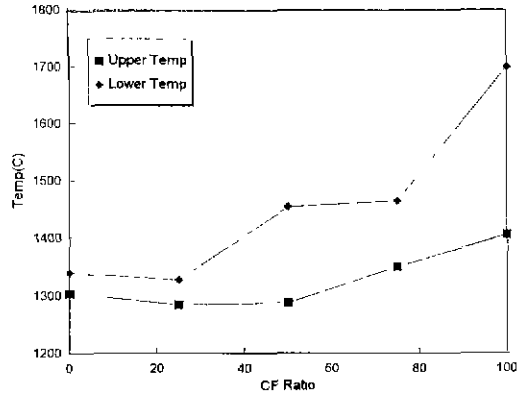


Fig. 6. Change of maximum temperature with substitution ratio of Calcium-ferrite at upper and lower part of sinter bed.

율이 0~100%로 증가함에 따라 소결층내 상부와 하부에서의 온도분포 폭선의 폭이 넓어지는 것으로 나타났다. 이는 열이력을 이미 겪은 인공 Calcium ferrite는 용융에 소모되는 열량이 적기 때문에 동일한 Coke비에서 소결층내의 잔류열량을 증가시키기 때문이다. 또한 소결과정에서의 상, 하층부의 최고온도는 인공 Calcium ferrite의 대체율이 증가함에 따라 높아졌으며 100% 대체한 경우 하부 최고 온도는 1700°C를 상회하였다. 이는 인공 Calcium ferrite가 이미 제조과정에서 열이력을 겪었기 때문에 석회석과 대체됨에 따라 석회석이 하소되면서 소비하는 열량만큼이 소결층에 기여하기 때문이다. 따라서 인공 Calcium ferrite를 석회석과 대체하여 소결 flux로 사용할 경우에는 석회석과 대체될수록 기존의 석회석 사용시보다 연료비를 저하시킬 수 있음을 알 수 있었다.

소결시 인공 Calcium ferrite와 철광석과의 반응거동을

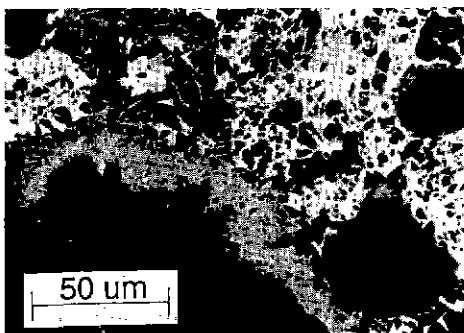
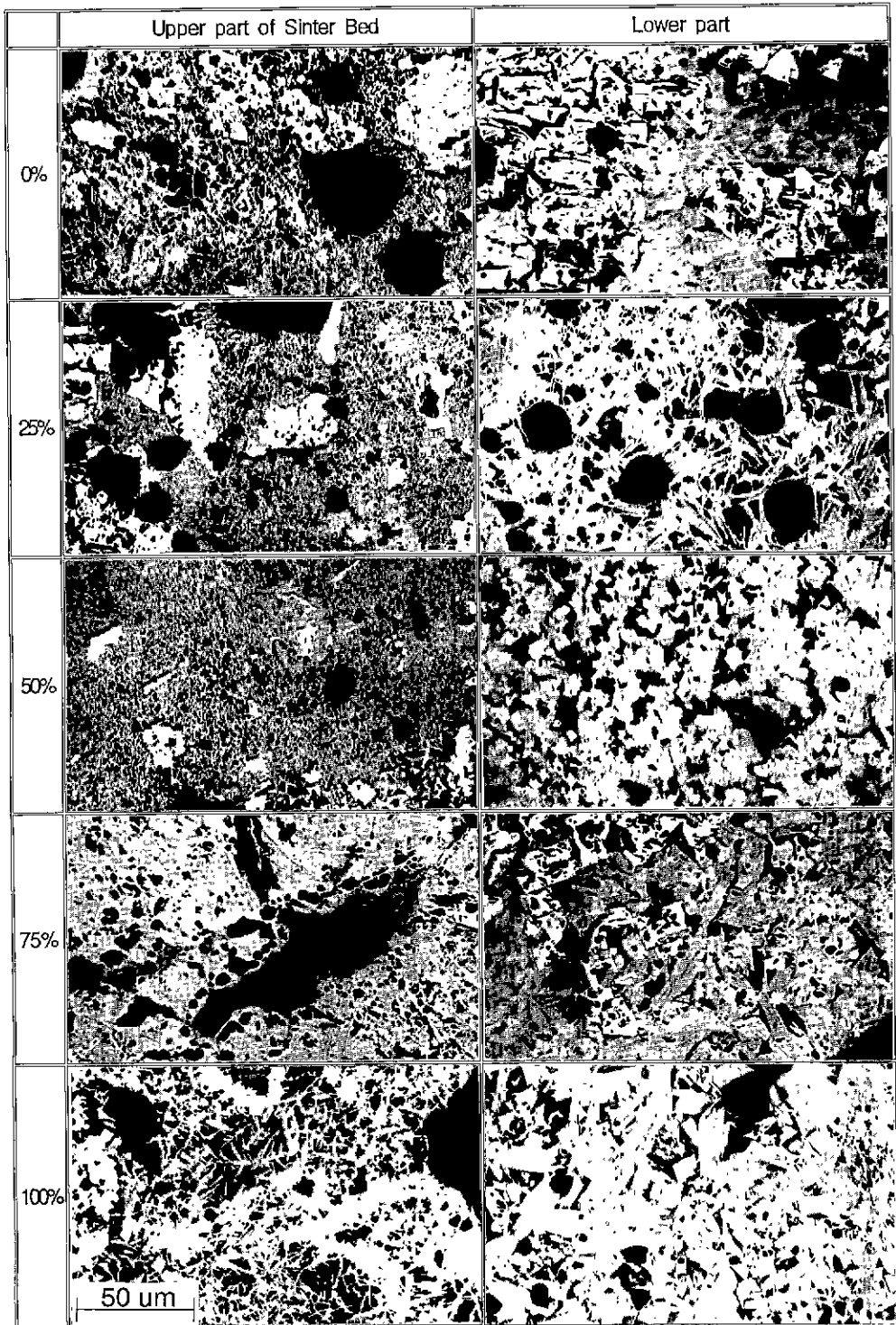


Photo 3. Microstructural change of reaction boundary during sintering of iron ore and artificial Calcium ferrite.



**Photo 4.** Variation of microstructure with substitution of calcium ferrite for lime stone in sintering process.  
(% denotes the substitution ratio of calcium ferrite)

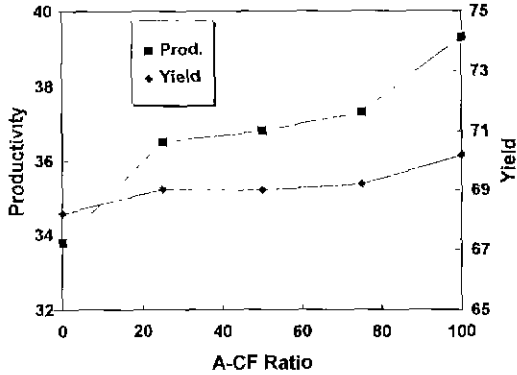


Fig. 7. Change of Productivity and Yield according to the substitution Ratio of artificial calcium ferrite.

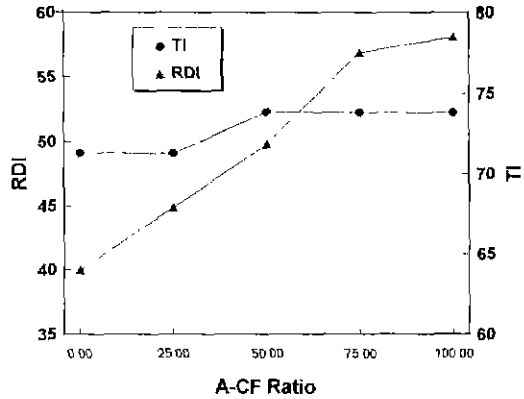


Fig. 8. Change of RDI and TI according to the substitution Ratio of artificial calcium ferrite.

Photo 3에 나타내었다. 인공 Calcium ferrite가 철광석 경계부에 존재하는 것으로부터 소결 조직들을 연결 시켜주는 架橋物質로 작용함을 확인할 수 있었으며 이러한 결합형태가 저온 영역에서도 존재하는 것으로부터 인공 Calcium ferrite를 소결 Flux로 사용할 경우에는 열량이 불충분한 저온에서도 Solid 상태에서의 확산에 의한 철광석의 소결이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7에 인공 Calcium ferrite를 석회석과 대체하였을 때의 소결 생산성 및 회수율의 변화를 나타내었다. 석회석에 대한 인공 Calcium ferrite의 대체율이 0~100%로 증가함에 따라 생산성, 회수율 모두 증가하였으며 100% 대체시에는 대체하지 않았을 때 보다 생산성은 14%, 회수율은 3% 정도 향상되었다.

회수율의 증가는 인공 Calcium ferrite를 첨가함에 따라 저온에서도 쉽게 소결이 진행되며, 소결 종료후 미반응물이 잔류하는 석회석의 경우와는 달리 이미 Calcium ferrite로 제조된 상태이므로 가교역할을 하는 Calcium ferrite의 양이 증가함과 동시에 소결 Cake 전체에 걸쳐 균일하게 소성이 이루어지기 때문이다. 생산성의 증가는 회수율의 증가 효과 이외에 인공 Calcium ferrite와 석회석 모두 입도조건을 -3 mm 이하로 하였으나 강도 차이에 의하여 인공 Calcium ferrite의 입도 분포가 석회석보다 Coarse함에 따라 통기도가 개선되어 소결 시간이 짧아진 효과가 복합적으로 작용하였기 때문이다.

인공 Calcium ferrite가 상온강도(TI) 및 환원분화율(RDI)에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. Calcium ferrite의 대체율이 0~100%로 증가함에 따라 상온강도는 향상되는 반면에 환원분화율은 악화되는 것으로 나타났다. 상온강도의 증가는 Calcium ferrite 생성량의 증가

및 소결층내 열량 증가에 따른 충분한 소성의 영향 때문이며, 환원분화율의 악화는 소결 하부층의 열량 증대에 따른 과용융 때문으로 생각되나, 이러한 현상은 Calcium ferrite의 조성 및 형태의 조절에 따라 개선이 가능할 것으로 여겨진다.

인공 Calcium ferrite를 석회석과 대체함에 따른 소결층내 상, 하부의 조직 변화를 Photo 4에 나타내었다. 인공 Calcium ferrite의 대체율이 0~100%로 증가함에 따라 소결층 상부에 있어서 조직이 치밀해지면서 Calcium ferrite의 생성량이 증가하였다. 하부에 있어서도 대체율이 증가함에 따라 Calcium ferrite의 양이 증가함과 동시에 그 형상도 침상보다는 주상과 판상으로 나타났다. 이는 소결층내 열량증대에 따른 영향으로 생각된다.

### 5. 결 론

제철공정에서 발생하는 각종 분진 및 Sludge류를 소결공정에서 재활용하기 위하여, 이들을 혼합 소성하여 인공 Calcium ferrite를 제조하고 이를 철광석 소결의 Flux로 활용하는 공정을 수립하기 위하여 실험한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 소결 Dust와 석회석 Sludge를 혼합하여 제조한 인공 Calcium ferrite를 철광석 소결시 Flux로 첨가하는 제철소내 분진류의 Total Recycling System을 구축하였다.
2. 소결 Dust와 석회석 Sludge를 반응온도 900℃ 이상, 반응시간 90분 이상의 조건으로 대기분위기에서 소성하여 철광석 소결에 Flux로 첨가가 가능한 인



- 공 Calcium ferrite를 제조하였다.
3. 인공 Calcium ferrite를 Flux로써 철광석의 소결에 적용한 결과 소결 생산성이 향상되고 소결광의 상온강도가 개선되는 효과를 얻었다.

#### 참고문헌

1. Orvar Nyquist : "Studies of the Effect of Gangue in the Sintering of Rich Magnetite and Hematite Concentrates", *Jernkont. Ann.*, **146**, 82-84 (1962).
2. 今田邦弘 외 : "F광물 조직 관찰에 의한 소결 조업 관리", *철과강*, S821 (1984).
3. Ahsan, S. N. *et al* : "Structure of Fluxed Sinter", *Ironmaking & Steelmaking* **10**, 54-55 (1983)
4. 岡崎 潤 외 : "Calcium Ferrite의 생성기구", *철과강*, S 42 (1985).
5. 坂本 豊 외 : "각종 광석에 의한 Calcium Ferrite 생성 속도 및 그 형태", *철과강*, S45 (1985).
6. 宮崎武志 외 : "Calcium Ferrite 및 Hematite의 형태별 분리정량법", *철과강*, S80 (1984).
7. 志垣一郎 외 : "소결광의 환원분화기구의 검토", *철과강*, **68**, 1513 (1982).
8. R. I. Harker *et al.* : "The Thermal Dissociation of Calcite, Dolomite and Magnetite". *American Journal of Science*, **253**, 209-211, April (1955).