

합철 더스트를 원료로 한 고로용 비소성 펠릿의 강도 및 환원거동

김태동 · 백찬영 · 조종민

포항제철(주)

Strength and Reduction Behaviour of Cold-bonded Pellet for Blast Furnace Burden using Iron-bearing Dust

요 약

철강공정에서 발생하는 합철더스트에 시멘트를 첨가한 비소성 더스트 펠릿을 제조하여 고로용으로서의 특성을 평가하였다. 시멘트를 10wt.% 첨가한 펠릿은 적절한 양생조건하에서 150kg/p 이상의 압축강도에 도달하였다. 더스트 펠릿은 특히 900°C에서의 환원성이 우수하였는데, 이는 비소성 펠릿 중에 함유된 탄소의 직접환원 반응과 고온에서 증가된 기공때문이다. 이외에 비소성 펠릿의 회전강도, 환원분화성 및 환원 팽창성도 철광석 소결광 및 소성 펠릿에 비교하여 우수하거나 대등한 성상을 나타내는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

Iron-bearing dust which stems from steelworks were pelletized and bonded with portland cement in order to attempt to use for blast furnace burdens. The characteristics of cold bonded dust pellet were investigated. It was found that the compression strength of cold bonded pellet containing portland cement of 10 wt.% reached above 150kg/p by proper curing treatment. Direct contact of carbon with iron oxides seems to greatly enhance a reduction reaction and herewith increased chances to form pores at high temperature environment. Tumbler strength, RDI, and swelling of cold bonded pellet were similiar to and/or better than those of iron ore sinter and fired pellet.

1. 서 론

일관 제철소내에서 발생되는 합철 더스트류를 제선 공정에서 리사이클링하기 위하여는 적절한 사전처리를 하여야 한다. 즉 분상의 합철 원료를 고로에 장입하여 용선을 제조하기 위하여는, 분상의 원료를 사전처리 하여 적절한 강도와 입경을 가진 괴상화물(agglomerate)로 만들어야 한다. 이러한 사전처리의 목적은 각종 장입물들이 고로라는 반응 용기내에서 원활한 통기성을 유지케 함으로써, 노내에서의 기상-고상-액상의 복합적인 화학반응을 효율적으로 진행시키기 위한 것이다. 이외에도 사전처리를 하면 철광석 중 불순 성분이 제거되기도 하고, 피환원성이 향상되기도 한다. 따라서 사전처리한 철광석-즉, 소결광이나 펠릿 등-은 원광석의 성상에 비하여 양질의 장입물이며, 이의 사용에 의해 노황을 순조롭게 유지할 수 있으며, 또한 생산성 및 연료비가 향상된다.

이러한 분상 합철 원료-대표적으로는 분철광석-의 사전 처리법은 소결법과 펠릿법이며, 이 양자의 차이는 출발 원료의 입도 구성 차이에 기인한다. 즉 소결법에서는 원료 철광석의 입경이 대체적으로 8-0.125mm 범위인 분광(iron ore fine)과 괴광석의 과쇄나 정립과정의 산물인 체밀광(篩下粉)이고, 펠릿법에서는 입도가 보다 미세한 精鑛(iron ore concentrate)이나 극미분광(pellet feed, 입도: -0.044mm 입자) 70~80%이다. 소결법이나 종래의 소성 펠릿(fired or oxidized pellet)법에서는 고로 장입물로서의 입도와 강도를 확보하기 위하여 각각 약 1350°C 이상과 1250°C 이상의 온도에서 소결 혹은 소성하게 되며, 따라서 이들 과정에는 연료비 및 대기 오염-SOx와 NOx 등-의 측면에서 해결해야 할 문제점 들이 있다. 또다른 펠릿법인 비소성 펠릿(cold-bonded pellet) 법¹⁾은 1970년대부터 일부 제철소에서 실용화된 공정이므로써, 주로 시멘트를 결합제로 하여 물과 함께 수화물을 형성하여 철광석 입자들을

괴상화하는 방법이다.

제철소의 각 공정에서 발생하는 더스트류는, 그 입도가 극미분으로 구성되어 있어 사전처리법으로 펠릿법이 적절하다. 더스트를 원료로 한 고로용 펠릿의 경우 그 처리물량이나 2차적인 대기 오염 요인등의 문제상 종래의 소성 펠릿법은 부적절하기 때문에 비소성 방식에 의한 펠릿법을 검토할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 합철 더스트류로 제조된 비소성 펠릿의 고로 사용성을 검토하기 위하여, 비소성 펠릿 시제품과 비교재료써 소결광 및 소성 펠릿 2종을 선택하여 고로 장입물로서의 평가를 위한 일련의 실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

본 실험에서 사용한 비소성 펠릿은 광양제철소에서 발생하는 각종 더스트류를 원료로 하여 S사의 파일릿 플랜트에서 제조한 시제품이다. 결합제로는 보통 시멘트를 사용하였으며, 이 시멘트의 첨가량은 이전의 연구결과²⁾를 참고하여 7wt.%와 10wt.%의 2 수준으로 하였다. Table 1에 나타난 더스트류의 배합표는, 현재 포항제철(주)에서 추진 중인 폐기물 종합처리 시스템에 따라 리사이클링되는 물량을 고려한 것으로써, 현재 Zn 함량이 많아 폐기/사의 판매되는 고로 슬더스트는 금 후에 적용될 탈 Zn 공정에 의해 회수될 물량을 예상한 것이다.

시제품으로 제조한 비소성 펠릿은, Table 2에 나타난 바와 같이, T.Fe 함량이 약 48%로 기존 고로 장입물로 사용 중인 소결광이나 소성 펠릿에 비하여 낮은 수준이나, C(탄소)를 약 10% 함유하고 있어서 이것이 환원제로 작용하여 산화철과의 직접환원 반응이 일어날

것으로 예측된다. 한편 2종의 비소성 펠릿 화학 조성이 시멘트 첨가량과 잘 일치하지 않는 것은 야드에서의 원료 혼합이 균일하지 못했던데 기인하는 것이다. 본 비소성 펠릿의 고로 사용성을 전형적인 철광석 괴상화물과 비교 평가하기 위하여 소결광(광양제철소 소결공장)과 국내에서 수입하여 사용하는 소성 펠릿인 칠레산 Algarrobo 펠릿 및 페루산 Peru 펠릿을 비교재료 하였다.

2.2. 물성 측정

2.2.1. 냉간 강도

펠릿은 제조과정에서 생펠릿(green pellet)과 성품-소성 혹은 양생 후의-펠릿으로 구분된다. 생펠릿은 원료가 펠리타이저에서 조립된 직후 배출된 합습 상태의 취약한 펠릿으로써, 이 펠릿의 강도로는 압축강도와 낙하강도를 측정하였다. 낙하강도는 50cm의 높이에서 생펠릿을 강판상에 반복적으로 자유 낙하시켜 파괴될 때까지의 낙하 횟수로 산출하는데, 생펠릿 10개를 조사하여 그 평균치로 나타내었다.

양생 중 혹은 양생이 완료된 펠릿의 강도로는 압축강도와 회전 강도를 측정하였다. 압축 강도는, JIS M 8718 에 준하여, 가압판의 속도를 10mm/min로 하여 압축하중을 걸어 펠릿이 파괴될 때까지의 최고 하중치로 산출하였으며, 시료의 갯수는 종류에 따라 3~10개를 사용하여 그 평균치를 구하였다. 압축 강도 시료로는 생펠릿, 양생 기간에 따른 합습 상태의 펠릿, 100℃로 2 시간 건조한 펠릿, 각종 온도에서 환원한 후의 펠릿을 대상으로 하였다. 한편 회전 강도는 JIS M 8712(드럼 1000mm ID×500mm W, 25r.p.m., 200 회전)에 따라 펠릿은 6.3~40mm 입径의 것을, 소결광은 10~40mm 입径의 것을 15±0.15kg 사용하여 회전 후, 아래

Table 1. Mixing ratio of dust for cold bonded pellet. (unit : wt.%)

BF-D/C	BF-C/H	BF-Bin E/P	BF-Wet	DL-RE/P	Lime Sludge
27.9	8.5	6.3	17.2	33.9	6.3

Table 2. Chemical compositions of various agglomerates for blast furnace burden. (unit: wt.%)

	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	C	S	Zn	K ₂ O	Na ₂ O
CB Pellet(10%)	48.3	14.0	12.7	5.7	1.6	2.2	9.9	0.34	0.49	0.13	Tr.
CB Pellet(7%)	47.4	10.6	13.4	6.4	1.6	2.2	9.9	0.35	0.43	0.11	Tr.
Sinter(K-3DL)	58.2	6.6	9.3	5.4	1.5	1.8	n.d	0.01	Tr.	0.002	Tr.
Algarrobo P.	66.4	1.9	2.6	1.9	0.4	0.4	n.d	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Peru P.	66.5	1.2	0.6	3.0	0.9	0.4	n.d	Tr.	Tr.	0.062	Tr.

식과 같이, +6.3mm 입자의 백분율을 회전강도 지수 (tumbler index, T.I)로 나타내었다.

$$T.I.(%) = (\text{회전 후} + 6.3\text{mm 시료의 질량, kg} \times 100) / (\text{시료의 질량, kg})$$

2.2.2. 기공율

펠릿의 기공율은 비중법에 의해 측정된 진비중과 파라핀 코팅법에 의해 측정된 겉보기 비중을 아래의 식으로 계산하여 산출하였다. 진비중은 JIS M 8717에 따라 펠릿을 -325mesh로 미분쇄 후 용매로 톨루엔(xylene)을 사용하여 측정하였다. 겉보기 비중은 질량을 미리 아는 펠릿을 파라핀 용액으로 코팅 한 후 100ml 매스 실린더의 수중에 넣어 증가된 체적을 측정하여 계산하였다.

$$\text{기공율, (\%)} = (\text{진비중} - \text{겉보기비중}) \times 100 / \text{진비중}$$

2.3. 환원 실험

2.3.1. 환원분화성

고로 장입물에 대한 환원분화성은 포항제철(주)에서 규정한 소정의 방법에 따라 측정하였다. 즉 시료 500g을 RDI/RI tester에 장입한 후 N₂ 분위기에서 550°C까지 승온 후 CO 30%-N₂ 70%의 혼합가스를 15 liter/min로 통과시키면서 환원하였다. 환원시간 30분이 지나면 분위기를 다시 N₂ 분위기로 바꾸어 시료를 상온까지 냉각하여 드럼에 장입하고, 30r.p.m.으로 30분간 회전 후 +2.83mm 입자의 백분율을 환원분화 지수(reduction degradation index, RDI)로 나타내었다. 시료의 입도는 펠릿의 경우 10~12.5mm의 것을, 소결광의 경우 15~20mm의 것을 사용하였다. 한편 각종 장입물의 환원 후 강도를 조사하기 위하여 환원 후 시료에 대한 압축강도를 측정하였다.

$$RDI, \% = [(\text{장입량, g}) - (\text{회전 후} - 3\text{mm 시료 질량, g})] \times 100 / (\text{장입량, g})$$

2.3.2 환원성

고로 장입물의 환원성을 평가하기 위한 환원조건은 JIS M 8713 에 규정된 조건으로 하였으며, 사용한 시료의 입경은 펠릿의 경우 10~12.5mm, 소결광의 경우 15~20mm 범위로 하였다. 소결광과 소성 펠릿의 환원율은, 500g의 시료를 RDI/RI tester에 장입하여, N₂ 분위기에서 900°C까지 승온하고 30분 유지한 다음, 분위기를 CO 30%-N₂ 70%의 혼합가스로 바꾸어 15 liter/min 으로 180분간 환원하고, 다시 N₂ 분위기에서 냉각한 후 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\text{환원율, (JIS-RI, \%)} = [(m_1 - m_2) / \{m_0 (0.430A - 0.111B)\}] \times 10^4$$

(여기서 m₀, m₁, m₂는 각 최초, 환원 직전, 환원 후의 시료 질량, A, B는 각 환원전 시료의 전철분과 2가 산화철의 백분율이다.)

한편 비소성 펠릿의 환원율은, 다음 식과 같이, 산화철에서 제거된 산소의 비를 계산하여 산출하였다.

$$\text{환원율, (\%)} = (\text{Weight of oxygen removed} \times 100) / (\text{Total removable oxygen})$$

이와 같이 환원율 계산 방법을 다르게 한 것은 소결광이나 소성 펠릿의 경우 휘발 물질이 거의 없는 산화철과 슬래그 성분으로 구성되어 있으나, 비소성 펠릿은 환원에 의한 무게 감량 외에도 자체 결정수 및 휘발 성분에 의한 감량이 동시에 일어나기 때문에 JIS 방법에 의해서는 환원율에 차이가 나기 때문이다.

2.3.3. 팽창성

펠릿의 팽창율을 측정하기 위한 환원조건은 JIS M 8715 의 규정을 따랐으나, 펠릿의 체적을 측정하는 방법은 파라핀 코팅법을 적용하였다. 즉, 체적을 미리 측정된 시료를 수평 관상로에 장입하고, N₂ 200ml/min를 통과시키면서 900°C까지 승온하여 30분간 유지한 다음 CO 30%-N₂ 70% 혼합가스를 500ml/min 주입하면서 60분 환원 후 다시 N₂ 분위기로 바꾸어 냉각한 시료의 체적을 구하여 아래의 식으로 계산하여 팽창율(swelling,%)을 산출하였다.

$$\text{Swelling, (\%)} = (\text{환원후 체적, ml} - \text{환원전 체적, ml}) \times 100 / (\text{환원전 체적, ml})$$

한편 펠릿의 체적은, 질량을 미리 측정된 시료를 파라핀 코팅 용액으로 코팅한 후 다시 질량을 측정하고, 100cc 매스 실린더의 수중에서 증가된 체적을 구하여 다음 식과 같이 계산하였다.

$$\text{펠릿 부피, (cc)} = (\text{파라핀 코팅펠릿의 수중 체적, cc}) - [(\text{파라핀 코팅 후 펠릿 중량, g} - \text{펠릿 중량, g}) / (\text{파라핀 밀도, g/cc})]$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 펠릿의 강도특성

일반적으로 펠릿의 강도는 원료의 입경에 따라 반비례하는 특성⁹⁾을 보이고 있으며, 또한 소성 펠릿의 경우에는 소성 온도 및 원료의 화학 조성에 따라 달라질 수 있다. 그러나 시멘트 수화물에 의한 결합력을 주체로 하는 비소성 펠릿의 경우에는 소성 온도 대신 결합제의 종류나 첨가량 및 양생 조건이 강도를 결정하는 주

요인이다. 즉, 더스트류를 원료로 하고 결합제로 시멘트를 첨가하는 비소성 펠릿의 경우에는 우선적으로 시멘트 첨가량 및 양생 조건에 따라 성품 펠릿의 강도가 결정될 것이다.

생펠릿의 성상을 Table 3 에 나타내었다. 생펠릿은 중간 단계의 반제품이므로, 그 목표 강도는 관련 설비의 형태나 레이아웃에 따라 차이가 있지만, 대체적으로 압축강도는 2kg/p 이상, 낙하강도는 3회 이상의 수준으로 관리¹⁾되고 있다. 본 실험에서 시멘트를 10% 첨가하여 조립한 생펠릿의 경우 압축강도와 낙하강도가 각각 2.6kg/p와 7.6회 수준에 도달함으로써, 실용적인 생펠릿의 필요 성상을 만족하였다.

이러한 생펠릿을 실온의 밀폐 용기 내에서 양생시키면서, 시간 경과에 따른 강도발현 거동을 Fig. 1에 나타내었다. 생펠릿 중에 함유된 물과 시멘트는 경과 시간에 따라 수화반응을 일으켜, 펠릿 구성입자간의 결합을 강고히 하면서 강도를 상승시킨다. 본 실험에서 조사한 비소성 펠릿의 압축강도는 양생 기간 약 10일에서 15일까지 급속히 증가하고 있으며, 그 이후는 강도가 완만히 상승하는 경향을 보인다. 이러한 생펠릿의 양생 과정에서는 다음과 같은 수화반응에 의하여 calcium



여기서 C는 CaO, S는 SiO₂, H는 H₂O 임.

silicate hydrate를 주체로 하는 수화물 조직이 생성되어 펠릿의 강도가 발현²⁾하게 된다. 또한 수분을 함유한 펠릿을 건조 처리(100°C, 2시간)하면, 펠릿의 강도가 현저히 증가하는 현상을 보이고 있다. 이에 대하여 宮下 등³⁾은 펠릿이 다공질로 구성되어 있어서, 펠릿을 건

Table 3. Properties of green pellet added portland cement.

	Compression strength(kg/p)	Drop strength (Number)	Moisture (%)
CB pellet(C-10%)	2.6	7.6	9.93
CB pellet(C-7%)	2.0	7.4	9.97

Table 4. Compression and tumbler strength of blast furnace burdens.

	CBP(10%)	CBP(7%)	ALG P.	Peru P.	Sinter
Compression strength(kg/p)	173.5	66.8	412.7	166.7	n.d
Tumbler strength(%)	84.2	52.8	94.4	94.4	75.0

조시키면 부착수와 현탁물 중 중 수분의 일부가 제거되고 입자간 거리가 단축되어 마찰저항이 커지기 때문에 강도가 향상되는 것으로 해석하고 있다.

고로 장입물로 제조되는 실용적인 비소성 펠릿의 압축강도는 각 제철소마다 목표치가 다르지만, 대체적으로 약 150~170kg/p로 관리⁴⁾되고 있다. 본 실험에서 비소성 펠릿의 압축강도가 150kg/p에 도달되는 조건은, 시멘트 10% 첨가 펠릿의 경우 14일 밀폐양생 후 건조처리하였을 때이나, 시멘트 7% 첨가 펠릿의 경우에는 36일 밀폐양생 후 건조처리하여도 압축강도가 100kg/p 수준에 불과하였다. 따라서 고로 사용성을 평가하기 위한 비소성 펠릿 시료는 시멘트 첨가량에 관계없이 14일 양생 후 건조처리한 펠릿을 대상 시료로 하였다. Table 4에 비소성 펠릿을 포함한 각종 장입물들의 압축강도 및 회전강도를 나타내었다. 이 표로부터 시멘트를 10% 첨가한 비소성 펠릿의 압축강도는 현재 국내에서 수입사용하는 소성 펠릿인 Peru 펠릿의 압축강도 166.7kg/p 보다 높은 수준이었으며, 또한 회전강도도 실용적인 소결광에 비하여 우수한 것을 알 수 있었다.

3.2. 펠릿의 환원분화성

고로 장입물 중 소결광은 고로의 피상대에서 환원될 때, 환원에 기인하는 체적 팽창 때문에 분화되는 현상이 있고, 분화의 정도가 심하게 되면 고로 내의 통기성을 악화시켜 노환 부조를 야기할 우려가 있으며, 이러한

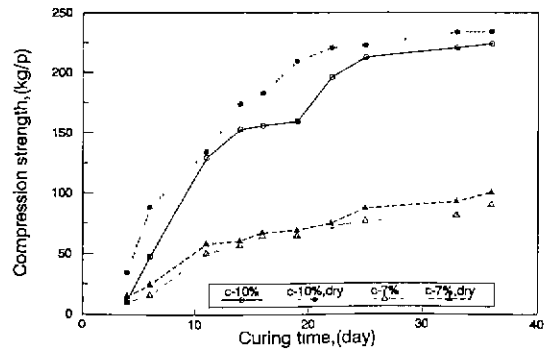


Fig. 1. Comparisons of compression strength of cement bonded pellet and curing time.

Table 5. RDI and compression strength after reduction of blast furnace burdens.

		CBP(10%)	CBP(7%)	ALG P.	Peru P.	Sinter
550°C	RDI(%)	2.3	3.1	3.6	4.2	43.7
	C.S(kg/p)	133.8	45.6	47.4	322.8	—
700°C	RDI(%)	4.5	30.6	3.3	3.6	14.8
	C.S(kg/p)	73.6	14.1	46.6	186.6	—
900°C	RDI(%)	8.5	8.4	19.0	15.8	8.2
	C.S(kg/p)	58.0	31.9	44.4	21.8	—

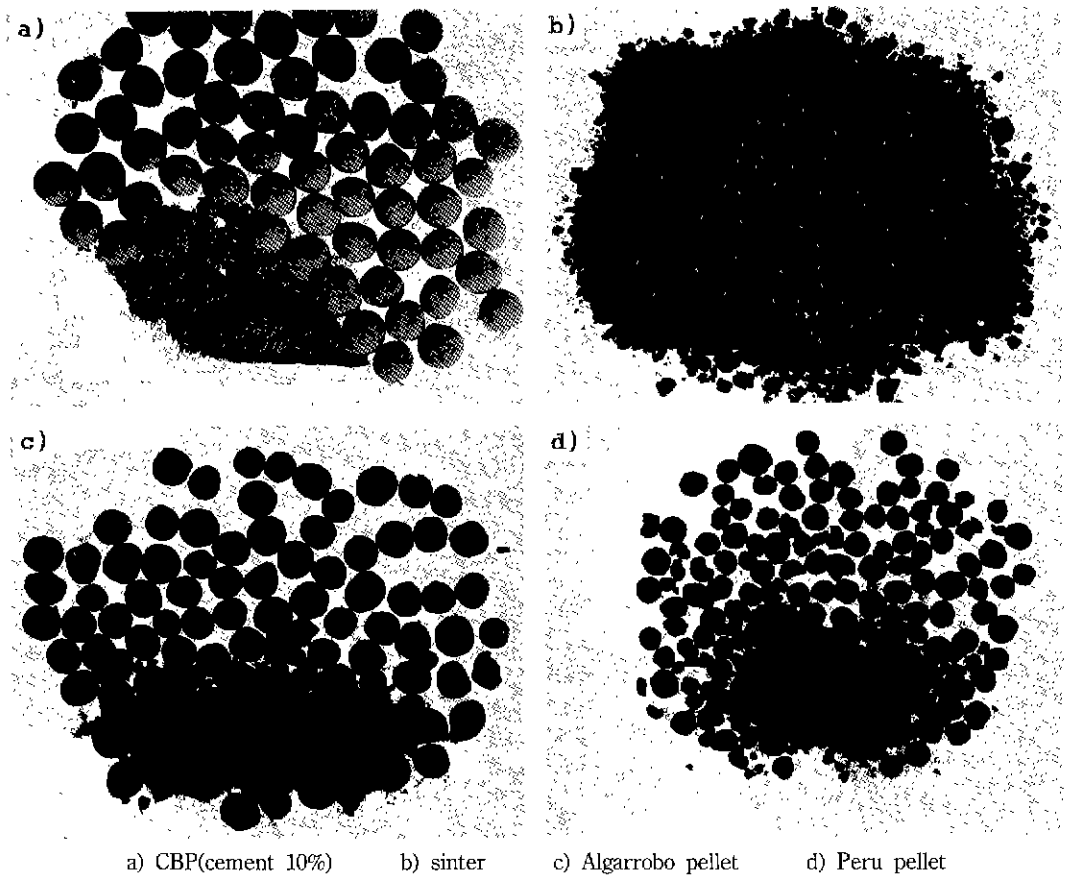
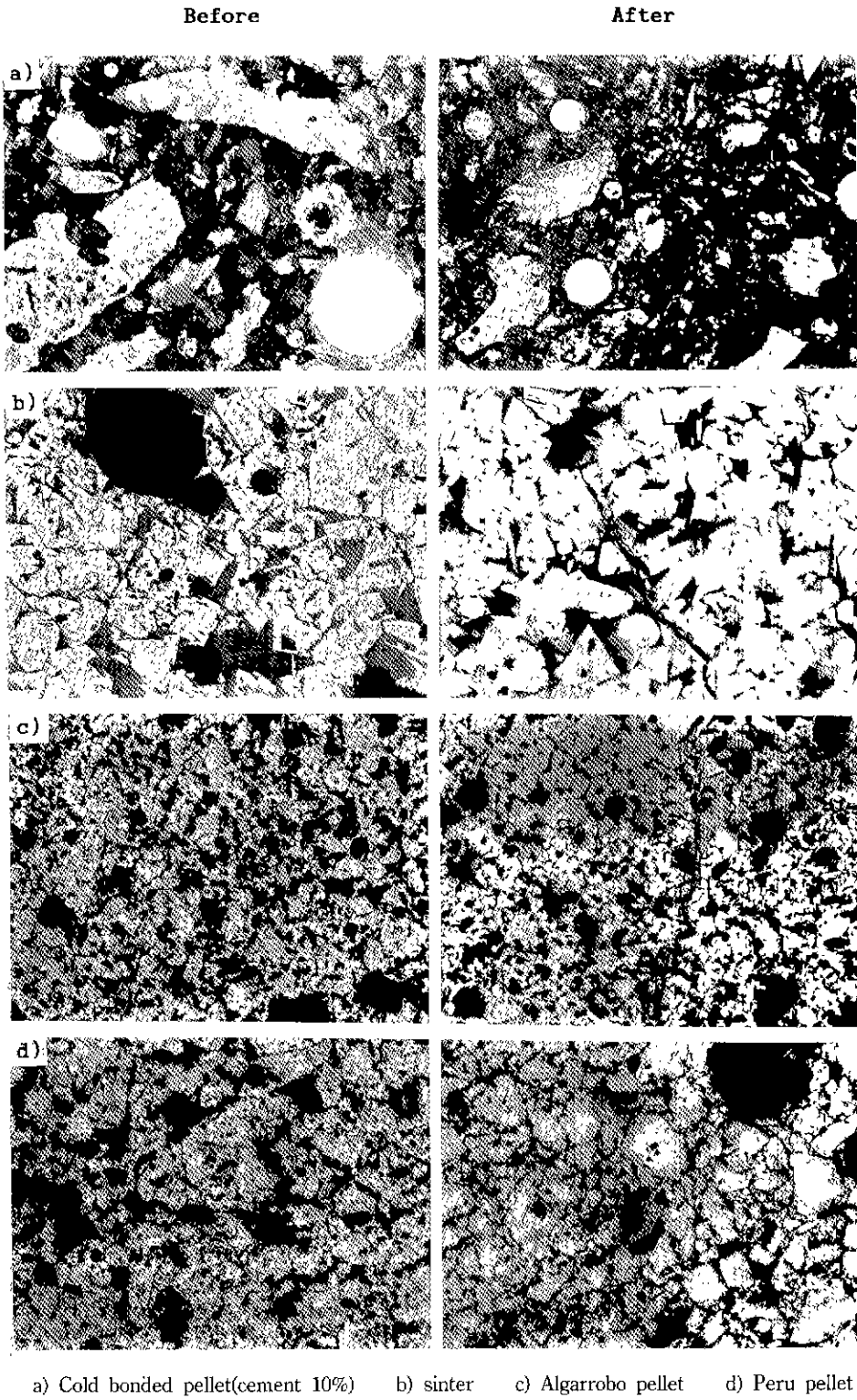


Photo 1. Photographic views of blast furnace burden after reduction degradation.

환원분화는 특히 소결광의 경우에 현저하게 나타나는 특성이다. 소결광 환원분화의 원인으로는 여러 요인들이 있으나, 특히 제조특성에 기인하는 광물조직, 즉 소결반응시 용액으로부터 생성되는 2차 hematite가 주원인 중의 하나이다. 따라서 소성 펠릿의 경우에는, 소성온도가 소결광 제조시의 온도보다 낮은 약 1250~1300°C 이므로 2차 헤마타이트에 의한 이상 환원이 거의 없

으며, 실제의 RDI도 낮은 수준이다. Table 5에, 비소성 펠릿을 포함한 각종 고로용 장입물의 RDI 및 환원 후 강도를 표시하였다. 비소성 펠릿의 RDI는 소성 펠릿인 Algarrobo 펠릿이나 Peru 펠릿에 비하여도 낮은 수준인데, 이는 소성 펠릿이나 소결광은 고온의 소성과정을 거치는데 비하여 비소성 펠릿은 상온에서 산화철 입자들을 결합시킨 피상화물이기 때문이다. RDI를 측정



a) Cold bonded pellet(cement 10%) b) sinter c) Algarrobo pellet d) Peru pellet

Photo 2. Microstructures of blast furnace burden before and after reduction degradation.($\times 400$)

Table 6. Reduction degree of blast furnace burdens.

(unit : %)

CB pellet(10%)	CB pellet(7%)	sinter	ALG. pellet	Peru pellet
98.9	99.1	65.2	74.2	66.1

하는 환원온도는 550°C이나, 참고로 700°C와 900°C의 경우를 비교하였다. 소결광에 대하여는 趙 등²⁾이 보고한 바와 같이, 환원온도가 높아지면 RDI가 개선되는 경향을 본 실험에서도 확인할 수 있었다. 그러나 비소성 펠릿이나 소성 펠릿은 환원 온도의 상승에 따라 환원 분화율이 다소 증가하는 것으로 나타났다.

한편 각 장입물들에 대한 환원 후의 압축강도는 환원 온도가 높을 수록 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 본 실험 온도 범위에서의 이러한 경향은 hematite를 주체로 한 괴상화물의 경우⁹⁾에 일반적으로 나타나는 강도저하 현상이다. 또한 보통의 실용적인 소성 펠릿의 900°C에서의 환원 후 압축강도가 대체적으로 50kg/p 수준⁹⁾인 것을 고려하면, 본 실험에서의 시멘트 10% 첨가 비소성 펠릿의 환원 후 강도는 양호한 수준인 것으로 생각된다.

환원 후 드럼에서 소정 시간 회전시킨 시료의 상태를 Photo.1에 나타내었다. 사진으로부터 각종 장입물에 대한 분화 산물의 입경이 다른 것을 알 수 있었다. 즉, 소결광은 대부분 원래의 입도보다 작은 입도로 분화되었으나, 비소성 펠릿은 분화된 산물이 미세한 분말이었으며, 소성 펠릿의 분화 산물은 사진에서와 같이 미세 분말과 작은 입경의 입자들로 구성되었다. 이와 같이 장입물의 종류에 따라 분화 상태가 다른 것은, 소결광의 경우에는 불규칙한 형태의 입자 내부에서 환원에 따라 균열이 일어난 상태에서 다시 회전 충격을 받아 균열 부분이 박리되는 것에 기인하는 것으로 생각되며, 비소성 펠릿의 경우에는 환원 후 펠릿에 균열이 거의 없었기 때문에 드럼 내에서 주로 펠릿간의 마찰에 의해 미세한 분말상 입자가 발생하는데 기인하는 것으로 생각된다. 소성 펠릿의 경우에는 환원 후의 펠릿 중에 다소의 균열이 존재하였기 때문에 분화물이 박리된 입자와 미세 분말이 공존하는 것으로 추정된다. 한편 저온 환원 전후의 시료 단면에 대한 조직 사진을 Photo. 2에 나타내었다. 환원 전 비소성 펠릿의 조직에서는 전형적인 소결광 기원의 칼슘 페라이트입자 및 구형의 고로 주상(BF-C/H) 더스트 입자들이 관찰되며, 환원 후의 지지 조직에서는 균열이 관찰되지 않았다. 소결광의 조직 사진에서는 전형적인 2차 헤마타이트 조직 및 대형 균열이 전파되는 모습을 볼 수 있다. 환원 전 소성 펠릿의 경우 전형적인 확산 결합형의 조직을

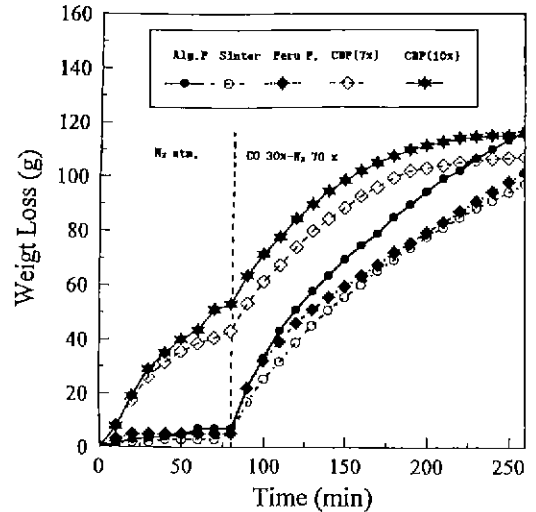


Fig 2. Weight loss curves of blast furnace burdens during reduction under 30% CO-70% N₂ atmosphere.

볼 수 있으며, 또한 작은 기공들이 비교적 균일하게 분포하는 것을 볼 수 있다. 한편 환원 후에는, Algarrobo 펠릿의 경우 외각부(사진의 상부)의 환원층과 중심부 방향(사진의 하부)의 미환원층이 뚜렷이 구별되는 한편 드물지만 균열을 볼 수 있었으며, Peru 펠릿의 경우 전체적으로 외각부의 사진이지만, 큰 헤마타이트 입자 내부에 아직 미환원층이 존재하는 것을 볼 수 있다.

3.3. 펠릿의 환원성

고로 장입물의 환원성이 좋으면 고로 샤프트부에서 장입물의 환원이 신속히 진행하게 되어 결과적으로 고로 연료비가 저하된다. 고로 장입물 종류별로 환원성을 비교하면, 일반적으로 자용성 펠릿, 보통 펠릿, 자용성 소결광, 적철광, 자철광의 순으로 높다. 소결광이나 펠릿은 기공율이 커서 환원성이 양호한데, 특히 펠릿은 미세한 기공이 균일하게 분포되어 있기 때문에 소결광의 환원성에 비교하여 뛰어나다. 또한 철분의 함유량이나 철분의 산화도가 높을 수록 환원성이 양호한 것은 일반적인 경향이다.

본 실험에서 사용한 시료들의 환원율과 시간 경과에

따른 무게감량 곡선을 Table 6과 Fig. 2에 나타내었다. 이로부터 비소성 펠릿의 환원성이 현저히 우수한 것을 알 수 있는데, 이러한 이유는 두 가지로 설명할 수 있다. 즉 우선적으로 비소성 펠릿에는 소성 펠릿에는 없는 탄소 성분이 약 10% 정도 함유되어 있기 때문이다. 즉, 소성 펠릿의 경우 펠릿의 외각부부터 CO 가스와 접촉에 의한 환원반응이 시작되어 내부로 확산되어, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 와 같이 topochemical한 환원 반응이 일어난다. 그러나 비소성 펠릿의 경우에는 펠릿 외부의 CO 가스에 의한 환원 이외에도, 펠릿의 내부에 존재하는 탄소에 의해 $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$ 의 반응이 펠릿의 내외부에서 동시 다발적으로 일어나기 때문에 그 반응 속도가 빠르게 된다. 또 한가지는 비소성 펠릿의 특성으로, 환원 전 비소성 펠릿의 기공율은 소성 펠릿과 유사한 수준이지만, 비소성 펠릿이 고온에 노출되면 펠릿 구성입자들을 결합하고 있는 수화물로부터 결정수가 해리되면서 펠릿의 고온 기공율이 높아지기 때문에 환원 가스의 내부로의 확산이 더욱 용이해지기 때문으로 추정된다. 환원용 시료를 반응관에 장입한 후 900°C까지 승온하는데는 약 80분이 소요되는데, 비소성 펠릿의 경우 이 시간 중에도 지속적인 무게 감량이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 무게 감량은 결정수나 휘발 성분의 제거 이외에 전술한 탄소의 직접환원에 의한 감량등에 기인한다.

이와 같이 펠릿에 내장된 탄소 성분의 영향을 확인 하기 위하여, 환원실험 도중-펠릿을 N_2 분위기에서 900°C까지 승온시켜 $CO-N_2$ 혼합가스를 취입하기 전 -의 시료를 도중에 꺼내어 분석한 결과, 시멘트 10% 첨가 비소성 펠릿의 환원율은 73%, 시멘트 7% 첨가 펠릿의 환원율은 76%에 도달한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 비소성 펠릿을 900°C에서 $CO-N_2$ 분위기에서 180분 간 환원시킨 후의 최종 환원율은 99%에 달하고 있으며, 또한 이때의 금속화율은 각 98.8%와 98.6%에 달하는 우수한 환원 결과를 나타내었다. 이들 펠릿의 기공율은 환원을 통해 Table 7에 나타낸 바와 같이 변화하는 경향을 보이고 있다.

3.4. 펠릿의 팽창성

소성 펠릿에 있어서의 이상 팽창은 wustite 결정 표면의 결합에 핵이 발생되고, 이 부분에서 결정이 신장하여 섬유상 금속철로 되는 것에 기인¹⁰⁾한다고 알려져 있다. 이러한 팽창의 방지에는 CaO나 SiO_2 양을 증가 시킴으로써 슬래그 결합을 촉진하여 펠릿의 조직을 확산 결합과 슬래그 결합의 공존형으로 하는 것이 효과적인 것으로 알려져 있다. 펠릿을 CO 30%- N_2 70% 혼합가스 중에서 60분간 환원 후 측정된 팽창율을 Table 8에 나타내었다. 소성 펠릿의 경우에는 자용성 펠릿인 Algarrobo 펠릿이 12.2%, 산성 펠릿인 Peru 펠릿이 7.8%의 팽창율을 나타내었으나, 비소성 펠릿의 경우에는

Table 7. Porosity of pellet before and after reduction.

	CBP(10%)	CBP(7%)	ALG P.	Peru P.
Before(%)	23.3	23.8	22.5	22.9
After(%)	50.7	51.4	36.6	32.2

Table 8. Reduction swelling of pellets. (unit : %)

CBP(10%)	CBP(7%)	ALG P.	Peru P.
-20.3	-19.2	12.2	7.8

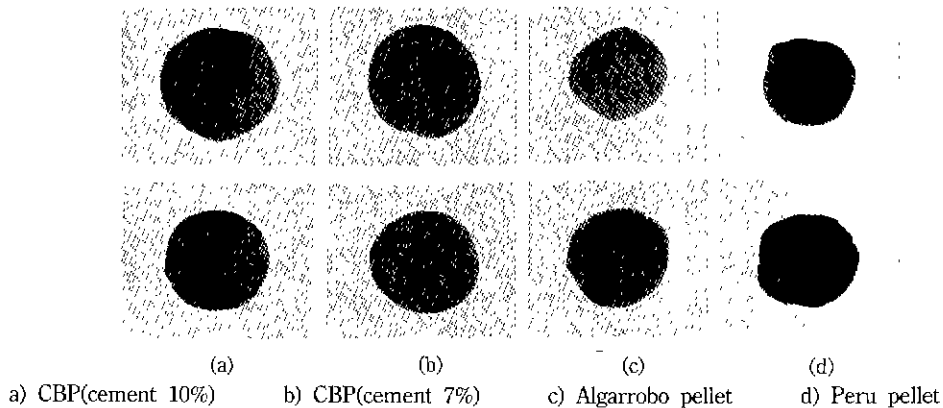


Photo. 3. Photographic views of pellet before and after reduction swelling.

오히려 약 20%의 수축율을 나타내었다. 이와 같은 비소성 펠릿의 수축은, 900°C에서의 환원 과정에서 소성 펠릿에는 없는 휘발성 성분들—원료 중 탄소와 석회석 슬러지(lime sludge) 중의 CO₂, 펠릿 중 수화물로 존재하는 결정수—이 제거되면서 전체적으로 체적이 감소하는 영향이 균열이나 섬유상 금속철의 성장에 의한 체적 증가의 영향보다 컸기 때문에 야기된 것으로 추정된다. 또한 환원 후의 펠릿을 육안 관찰한 결과 펠릿 표면에 발생된 균열은 Algarrobo 펠릿이 Peru 펠릿의 경우보다 심하였으며, 시멘트를 10% 첨가한 펠릿이 원형을 잘 유지하고 있었다. 이들 환원 전후의 시료 상태를 Photo 3에 나타내었다.

4. 결 론

제철소내 발생 더스트류를 원료로 하고 시멘트를 결합제로 첨가한 비소성 펠릿의 강도 및 환원거동을 고로 장입물인 소결광과 소성 펠릿의 강도 및 환원성과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시멘트를 10% 첨가한 비소성 더스트 펠릿은 적절한 양생 및 건조처리에 의해 압축강도가 150kg/p 이상, 회전강도는 84% 이상의 수준에 도달하였다. 이러한 강도는, 소결광 및 소성 펠릿의 강도와 비교할 때 등하거나 그 이상인 수준이었다.

2) 비소성 펠릿의 환원성은 다른 장입물에 비교하여 현저히 우수한데, 이는 더스트에 유래하는 탄소 성분의 존재와 비소성 펠릿의 특성인 고온에서의 기공율 증가에 의한 것으로 추정된다. 즉 비소성 펠릿에 함유된 탄소는 펠릿 내부에서 동시다발적으로 산화철과의 직

접환원반응을 일으키며, 또한 펠릿 중의 수화물과 휘발 성분들이 고온에서 제거되면서 펠릿의 기공율을 증가시키기 때문이다.

3) 비소성 펠릿의 저온환원분화성—550°C, 30% CO + 70% N₂ 분위기—은 소성 펠릿의 경우와 같이 5% 이하의 수준으로 대단히 낮은 수준인데, 이는 비소성 펠릿의 경우 소결광에 비하여 환원시 이상 균열을 일으키는 2차 헤마타이트 조직이 없기 때문이며, 따라서 환원 후의 압축강도도 타 장입물에 비교하여 높은 수준을 보이고 있다. 또한 비소성 펠릿의 환원 후 체적은 내장 탄소에 의한 환원반응의 촉진, 결정수 소실 및 석회석 슬러지의 하소반응에 기인하여 감소하는 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. 김태동: 포항제철(주) 연구기보, 6 (3), 126 (1984).
2. 김태동, 조용환, 이혜수 외: 포항제철(주) 연구기보, 8 (2), 185 (1986).
3. K.Meyer: Pelletizing of Iron Ores, 102, Verlag Stahleisen mbh Dusseldorf, Germany, (1980).
4. 佐藤勝彦 外: 製鐵研究, (299), 35 (1979).
5. 宮下恒雄, 松井正治, 吉越英之: 水曜會誌, 20 (1), 79 (1983).
6. 高橋愛和, 高橋禮二郎: 鐵と鋼, 70 (1), 37 (1984).
7. 조종민, 정석광, 한정환 외: 산업과학기술연구소 연구보고서(No. 1003A) 25, (1991).
8. H.B.Edwards, H.E.N.Stone, and B.L.D Daniell: JISI, (Dec.), 1565 (1969).
9. 土屋脩, 小野田守, 藤田勇雄: 鐵と鋼, 65 (3), 21 (1979).
10. 石光章利: ベレット, 266, たたら書房, 東京, 日本, (1976)