

## 製鋼 轉爐 精鍊時 슬래그 폼(Slag Foam)發生 現像 및 鎮靜劑 種類에 따른 使用效果†

†田相浩 · 宋忠玉\* · 潘奉贊\*\*

(株)포스코 光陽製鐵所, \*(株)龜洋, \*\*順天大學校

## The Phenomenon of the Slag Foaming and the Result of using Various Slag Deforming Agents in the Steelmaking Converter†

†Sang-Ho Chun, Choong-Ok Song\* and Bong-Chan Ban\*\*

Steelmaking Dept. Kwangyang Works POSCO, \*Kooyang Co., \*\*Suncheon Nat'l Univ.

### 요 약

일관제철소 제강공정의 전로 조업시 발생하는 슬래그 폼은 전로 외부로 슬래그가 용출되는 현상으로써 용강의 실수를 저하와 설비 이상을 초래할 수 있다. 이러한 슬래그 폼을 억제시킬 수 있는 다양한 진정제가 사용중에 있는데, 본 보고에서는 제지산업에서 발생하는 폐기물인 제지슬러지를 이용하여 슬래그 폼 진정제를 제조하였고 그 효과를 확인하였다. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO계 슬래그 물성이 폼 발생에 미치는 영향을 모사 실험을 통해 관찰한 결과, 슬래그 염기도 및 슬래그중(FeO) 농도가 증가할수록 슬래그 표면장력 증가와 슬래그중(SiO<sub>2</sub>) 활량의 저하로 인해 폼 지수( $\Sigma$ )는 감소하였다. 알루미늄 드로스, 코크스, 쌀겨 및 제지슬러지 등 4가지 종류의 슬래그 진정제를 실제 공정에 적용하여 슬래그 폼 진정효과를 관찰한 결과, 알루미늄 드로스가 슬래그 폼 진정효과가 가장 우수하였고 제지슬러지를 이용해 제조한 진정제도 우수한 효과를 나타내었다.

**주제어** : 슬래그 폼, 슬래그 진정제, 제지슬러지, 슬래그 염기도, 슬래그 폼 지수

### Abstract

Foaming of slag is a thermodynamically unstable phenomenon and has significant effects in iron and steelmaking processes. For better recycling method of pulp sludge, the application as an defoaming agent during steelmaking process was adopted and tested. The forming machine has been modified in order to produce the briquettes, which are made of pulp sludge and slag with different weight ratio. Influencing factors on the foaming phenomena have been studied and tested for better understanding of foaming phenomena. Experiments were carried out with CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> based slags with Ar gas injection and addition of coke particles. The slag basicity and (%FeO) contents adapted as major factors to measure foaming tendency of the slag system. It was found that foam index ( $\Sigma$ ) gradually decreased as both the basicity and the (FeO) content increase. Four kinds of antifoaming agent such as aluminium dross, cokes, rice bran and pulp sludge with steelmaking slag have been tested in actual process. Aluminium dross was the most effective, and pulp sludge with steelmaking slag also showed the desired results.

**Key words** : Foaming of slag, Antifoaming agent, Pulp sludge, Slag basicity, Foam index

### 1. 서 론

현재 국내 제지산업에서 발생하는 폐기물(슬러지)은

연 1백만 톤을 넘지만, 전량 매립 또는 소각 처리되고 있다. 일반적인 슬러지의 처리방법은 매립, 해양투기, 재이용, 소각 등이 있으나, 국내에서 사용되고 있는 슬러지의 최종 처분방법은 1999년을 기준으로 대부분이 매립과 해양투기로 집중되고 있다. 2003년 이후부터는 국

† 2005년 8월 12일 접수, 2006년 1월 9일 수리

\* E-mail: chunsh@posco.co.kr

제법 준수에 따라 슬러지의 해양투기가 금지됨에 따라 이에 대한 대책이 시급하므로 설비투자의 확대를 통해 저공해형 환경 친화적 산업구조로 전환해나가야 하고, 제지슬러지를 재활용하거나 에너지를 절감할 수 있는 방안도 마련해야 한다.

한편, 일관제철소 제강공장에서 전로조업시 취련중에 발생하는 슬래그 폼 및 슬로핑은 출강실수를 저하, 슬래그 조성변화 및 열손실 등을 초래하여 조업불안요인이 될 뿐만 아니라 환경공해를 유발할 수도 있다. 그러나, 제강공장에는 슬래그 폼 방지를 위한 설비나 조업 기술 개발이 심도있게 검토되지 않아서, 슬래그 폼으로 인해 전로의 밀폐정면이나 고속취련과 같은 신기술개발, 적용이 장애를 받고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 제지산업에서 발생하여 폐기 되는 기존의 제지슬러지를 회수하여 브리켓팅하고, 이것을 전로조업중 슬래그 폼 발생시 투입하여 슬래그 폼 억제 효과를 관찰하였다. 이와 함께 슬래그 물성이 폼 발생에 미치는 영향을 모사 실험을 통해 고찰하였고, 여러 종류의 슬래그 진정제에 대해 실제 공정에 적용하여 슬래그 폼 억제 효과를 유추하여 전로조업 안정화 방안을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 제지슬러지 고형화 실험

제지슬러지의 브리켓팅(고형화)을 위한 성형실험에는 extruder type 성형기(스크류 외경 56 mm, 다이스(dies) 직경 10~30 mm)를 사용하였다. 브리켓트는 제지슬러지와 제강공장에서 발생한 슬래그를 적정 비율로 혼합하여 제조하였으며, 제조된 브리켓트의 원소분석은 Elemental Analyzer(HAERAUS GMBH, Elemental

Vario El)를 이용하여 C, H, O, N, S의 함량을 측정하였고, 발열량(calorific value)은 calorimeter(LED0, AC-350)를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO계 슬래그의 폼 모사 실험

실험적인 규모에서의 폼의 안정화에 미치는 영향인자들을 관찰하기 위해서 Ito & Fruehan<sup>1)</sup>, Jiang & Fruehan 등<sup>2)</sup>이 사용했던 전기특성을 이용한 장치로 슬래그 폼의 높이를 측정하였다. 사용된 슬래그 시료는 시약급의 CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO 및 FeO를 배합한 후, 알루미늄 도가니에서 1500°C까지 가열, 용해시킨 후 냉각과 파쇄과정을 거쳐 실험에 사용하였다. Table 1에 사용한 슬래그의 화학조성을 나타내었다. 또한, 분말의 코크스는 제철소에서 제조된 상용 코크스로서 입도 2~4mm의 분코크스를 사용하였다. 개략적인 화학조성을 Table 2에 나타내었다.

실험에는 소형 고주파 유도용해로가 사용되었으며, 슬래그 층으로의 가스 주입은 Hara 등<sup>3,4)</sup>이 사용했던 방법을 채택하였다. 스테인레스 파이프(직경 6 mm) 끝단에 0.2 mm의 스테인레스 세선(細線)을 5 mm 길이로 20개씩 삽입한 후, 일정압으로 압축해서 가스 취입 랜스로 사용하였다. 사용 가스는 아르곤가스(99.9%)였으며, 70~120 ml/min의 속도로 취입하였다. 특히, 코크스 분말을 슬래그 층내로 안정되게 투입시키기 위해서, 스테인레스 파이프를 밀봉한 후 실험이 시작되면 슬래그 용체내로 침지시켜 약간의 압력으로 투입시켰다.

Table 2. Chemical composition of powdered coke

(wt.%)

	C	S	Ash	Size(mm)
coke breeze	87	0.008	12.2	2~4

Table 1. Chemical composition of slag samples

(wt.%)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	C/S	Remarks
slag-1	45	30	20	5	1.5	fixed (FeO)
slag-2	50	25	20	5	2.0	"
slag-3	54	21	20	5	2.5	"
slag-4	57	18	20	5	3.0	"
slag-5	60	25	10	5	2.5	fixed basicity
slag-6	58	22	15	5	2.5	
slag-7	50	20	25	5	2.5	
slag-8	47	18	18	5	2.5	

실험은 1500°C에서 슬래그의 염기도를 1.5~3로 변화시키면서, 제강단계의 슬래그를 모사하기 위해서 10~30 wt.%의 FeO를 첨가하였다. 슬래그의 가스발생속도에 따른 폼 특성을 관찰하기 위해서 슬래그중의(FeO) 농도를 20 wt.%로 일정하게 유지한 후 염기도 변화를 유도하였다. 가스유량을 점차 증가시켜 기체속도의 증가와 함께 폼 높이를 측정하였다. 상승되는 슬래그 층의 높이는 전극봉을 상승시키면서, 전극봉이 슬래그 층에 접촉될 때마다 램프가 켜지는 것을 관찰하여 폼의 높이를 측정하였다.

### 2.3. 실제 공정에서의 진정제 적용실험

실험에서 확인된 진정제의 조건 및 효과를 실제 작업에서 확인하기 위해, 일관제철소 공정중 슬래그 폼 발생을 외부에서 계측할 수 있고, 슬래그의 용융 상태를 유지할 수 있는 고로 주상 탈규 공정에 적용하였다. 탈규제로 소결분광을 사용하였으며, 초기 [Si] 농도는 0.35~0.50 wt.%, 그리고 탈규 후 [Si] 농도는 0.15~0.25wt.% 수준을 목표로 탈규 작업을 실시하였다. 슬래그 폼을 진정시킬 수 있는 물질로, 금속 알루미늄을 포함한 드로스 및 종류와 고체카본, 쌀겨(rice bran) 및 제지슬러지를 이용한 진정제를 투입하여 그 효과를 관찰하였다. 진정제는 용선 수송용기인 TLC(Torpedo Ladle Car)내로 투입되었으며, 각 진정제는 150~200 kg/TLC의 양을 투입하였는데, 비산에 의한 손실을 최대한 방지하기 위해 20 kg 단위의 소포장을 하여 슬래그내로 안착하기 쉽게 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제지슬러지 브리켓트의 특성

제지슬러지는 함수율에 따라 성형효과의 차이를 보였는데, 슬러지 함수율이 27~29%일 경우에 고품화 슬러지인 브리켓트의 생산성 및 강도가 양호하였다. 또한, 제지슬러지와 제강 슬래그의 혼합비율은 65:35일 때, 가장 좋은 성형형태를 나타내었으며, 제품 강도를 높이기 위하여 성형기 전단부에 전기 가열장치를 설치하였는데 160~180°C의 온도에서 성형성이 가장 우수하였다. 제조된 제지슬러지의 모습을 Fig. 1에, 성분 및 물리적 특성 결과를 Table 3과 Table 4에 각각 나타내었다. 또한, Fig. 2에 두 종류 슬러지의 열적 특성을 나타내었는데, 분석결과에서 나타나는 100°C 부근의 중량 감소는 수분의 제거로 인한 것으로 보이며, 200°C 부근에서

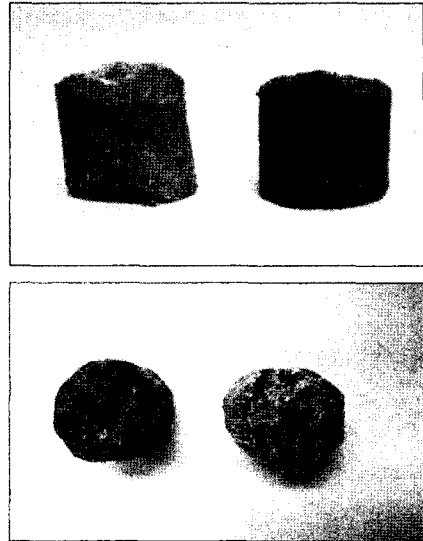


Fig. 1. Shape of final sludge product for antifoaming agent.

Table 3. Elemental analysis of two kinds of sludges and heat values

	C	H	O	N	S	Heating value (kcal/kg)
white pulp (wt.%)	44.9	6.8	47.4	0.92	0.003	4.48
black pulp (wt.%)	44.12	6.39	48.66	0.71	0.12	4.24

Table 4. Analysis of two pulps

	White pulp sludge	Black pulp sludge
moisture content	54.53%	48.18%
specific gravity	1.15%	1.14%
volatile matter	58.66%	60.24%
ash	41.34%	39.76%

시작하여 700°C까지는 휘발분과 저분자 탄화수소 및 타르가 제거되는 것으로 판단된다.

### 3.2. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO계 슬래그에서의 폼 특성

일정 (FeO)농도에서 염기도를 1.5에서 3까지 변화시키면서 가스유속에<sup>5)</sup> 따른 폼 높이변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 폼 지수( $\Sigma$ )는 식 (1)과 같이, 폼의 높이( $\Delta h$ )를 표면상 가스 속도( $U_g$ )로 나눈 값으로 정의하였는데, 염기도가 상승함에 따라 폼 지수는 증가하지만

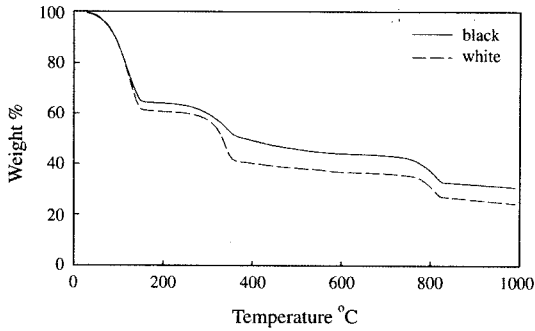


Fig. 2. Thermogravimetric analysis of two typical sludges.

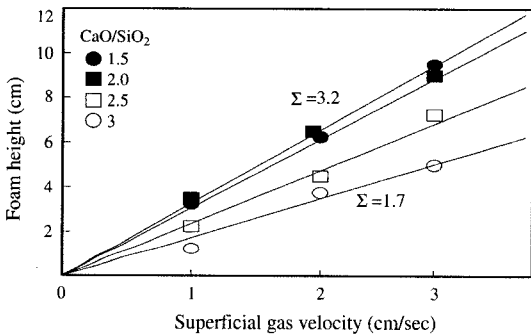


Fig. 3. Effect of basicity variation on the foam height measured with increasing superficial gas velocity.

저 염기도 영역에서는 큰 차이를 확인 할 수 없었다.

$$\Sigma = \Delta h / U_g \quad (1)$$

염기도를 일정하게 유지시킨 슬래그의 (FeO)농도를 10~30 wt.%로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (FeO)의 증가에 따라 폼 지수는 큰 차이를

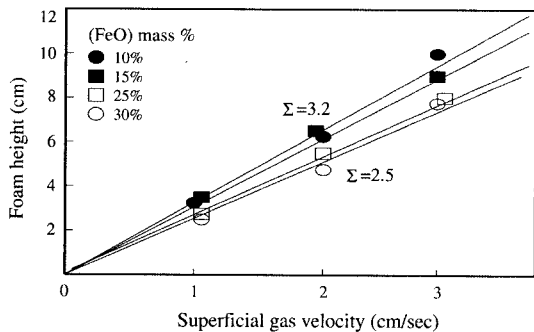


Fig. 4. Effect of (FeO) content variation on the foam height measured with increasing superficial gas velocity.

보이지 않았으며 앞서 염기도 변화 실험과 유사하게 3.2에 이르는 값에서 출발하여 2.5수준으로 변화되었다. 슬래그중 (FeO)농도의 증가에 따라 폼의 최대높이는 크게 변화하지 않았으나 (FeO)농도가 10 wt.%인 경우에 최대의 폼 높이를 나타내었는데, 이는 상대적으로 슬래그중의 (SiO<sub>2</sub>)의 절대량이 높아 점도 상승에 기여하였고, 표면장력의 저하에도 원인이 있는 것으로 추정된다. (FeO) 30 wt.%에서 가장 낮은 값을 나타낸 것은 화학반응에 의한 미세 CO(g) 기포의 생성에도 불구하고 대다수의 기포가 아르곤가스의 취입에 의한 것임을 고려할 때, 화학반응에 의한 기여보다는 취입된 아르곤가스 기포가 폼의 안정화에 관계한 것으로 생각된다. 전체적으로 오차가 큰 실험이지만, 평균 기포직경의 감소와 폼 지수사이의 대체적인 경향의 유지는 Fig. 5에 나타낸 대로 앞서 검토한 염기도 변화 실험과 유사한 결과이다.

한편, (FeO) 농도변화와 슬래그의 물성에 미치는 영향을 분석하기 위해서 Ghag & Lee<sup>6)</sup>가 제안한 방법을 이용하였다. 본 실험의 경우, 본 코크스를 슬래그 용체 내에서 투입하여 반응시키고자 하였으나 슬래그의 일부분에서 국부적으로 반응이 진행되어 효율이 낮았으며, 투입 직후 슬래그 상부로 부상되어 효과적인 CO 가스 생성에 기여하지 못하였다. 또한, CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO계 슬래그 상태도에 Ghag & Lee<sup>6)</sup>가 plot한 표면장력 값(실선)과 본 실험의 염기도 변화 실험과 (FeO) 농도 변화 실험의 결과(화살표)를 동시에 나타내면 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 보면 전체적으로 염기도 및 (FeO) 증가에 따른 표면장력(σ)의 증가로 기포의 성장이 활성화되어 폼의 안정화가 이루어지지 못한 것으로 추정할 수 있었다.

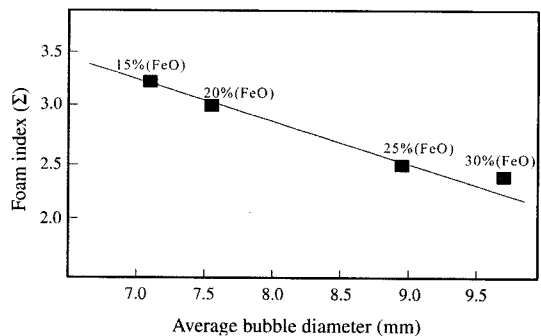


Fig. 5. Relation between foam index and average bubble diameters with (FeO) contents. this work (FeO increased) this work (basicity increased).

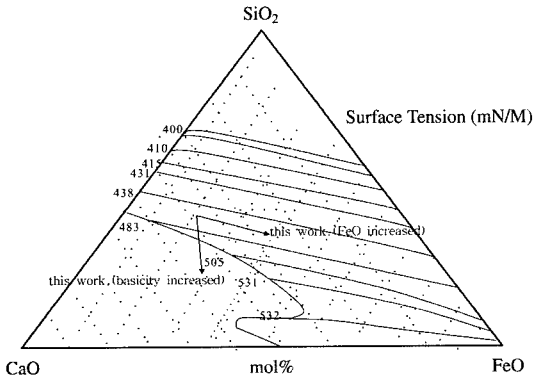


Fig. 6. The surface tension of CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO at 1823K as a function of slag composition-surface tensions calculated from Ghag & Lee<sup>6)</sup> and experimental results of this work.

3.3. 진정제 종류에 따른 슬래그 폼 억제 효과

슬래그 진정제로 사용한 알루미늄 드로스(dross)는 metal 알루미늄 기준 30 wt.%를 포함하고 입도는 1 mm 이하를 사용하였으며, 원단위를 0.8 kg/T-pig(200 kg/250 ton Ladle)로 사용하였다. 용선을 수선하기 전에 TLC내에 미리 탈규제를 투입하고 수선을 개시하였다. 170톤 수선시점에 격렬한 폼이 발생하여 20 kg 단위 진정제 10개를 일시에 투입하였고, 투입직후에 TLC상부의 슬래그가 진정됨을 확인하였다. 알루미늄 드로스를 이용한 슬래그 폼 진정제는 구성물질 중 알루미늄 금속 성분이 폼 층의 (FeO)를 환원시켜, 폼 슬래그의 점성을 개선시킬 뿐 아니라, 일시적인 발열 현상으로 폼의 점도가 급강하여 순간적으로 내재된 폼 속의 가스가 배출되는 효과가 있는 것으로 생각된다.

같은 양의 투입 원단위를 사용한 경우의 코크스 및 쌀겨에 의한 폼 진정효과를 드로스의 경우와 비교하였다. 피 코크스는 10~15 mm의 평균입도로 구성되었으며, 입도의 효과를 확인하기 위해서 전기로 슬래그 폼제로 사용되는 2~4 mm의 분 코크스도 사용하였다. 쌀겨는 자연 상태의 것을 소포장하여 사용하였다. 우선 피 코크스를 폼이 발생하는 시점에 120 kg/TLC로 투입하였다. 상승하는 폼은 약간의 지체가 있었지만, 급격히 상승하는 폼의 발생을 막지 못하고, 결국, 용선 수선을 220톤 수준에서 중단하였다. 이러한 현상은 드로스에 비해서 급격히 발생하는 폼을 파괴할 수 있는 반응속도가 낮고 일시적인 냉각재의 역할정도만 있는 것으로 추정되었다. 동일한 방법으로 쌀겨에 의한 실험을 실시하였는데 쌀겨를 이용한 슬래그 폼 제어의 경우, 일시적인

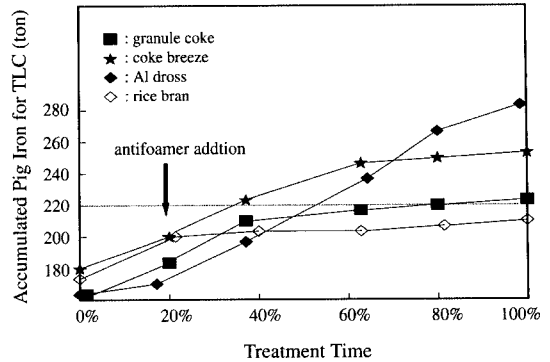


Fig. 7. Effect of antifoamers on the productivity of steelmaking process in actual trials.

폼의 진정에는 순간적인 가스의 과다방출 등으로 효과적이었으나, 재차 용선을 수선한 경우 급격한 폼이 발생하였다. 이는 쌀겨가 기포의 생성을 도와주는 불균질 핵생성 층으로서 작용하여 오히려 폼 발생의 원인이 되는 것으로 추정된다. 이상의 3종류에 대한 실제 공정 적용 실험결과를 TLC내 전체 수선량에 대한 각 수선 시점별 가능량을 중심으로 Fig. 7에 나타내었다.

제지슬러지 진정제에 의한 폼 제어효과를 육안으로 관찰하였다. 제지슬러지 첨가에 따라 생성되는 폼 층의 높이가 감소하였는데, 이는 제지슬러지 진정제에 함유된 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>이 계면 활성화 용질로 작용하여 폼 현상을 조장하였을 것으로 추정된다. 또한, 온도가 증가할수록 생성되는 폼 층의 높이가 감소하였는데, 이는 점성의 저하에 기인한 것으로 생각된다. 환원가스인 CO가 가스 취입의 경우에 질소가스 취입의 경우보다 생성되는 폼 층의 높이가 증가하였는데, 이는 용융 슬래그내의 산화철의 환원에 의해 생성된 철입자 및 결정화된 고체 입자들의 영향으로 판단된다.

4. 결 론

제지산업에서 발생하는 제지슬러지를 제강 슬래그와 일정비율로 혼합하여 성형한 후 강도가 우수한 브리켓트를 제조할 수 있었고, 이를 슬래그 폼 진정제로 사용하여 그 효과를 확인하였다. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO계 슬래그 물성이 폼 발생에 미치는 영향을 모사 실험을 통해 관찰한 결과, 슬래그 염기도 및 슬래그중 (FeO)농도가 증가할수록 슬래그 표면장력 증가와 슬래그중 (SiO<sub>2</sub>) 활량의 저하로 인해 폼 지수(Σ)는 감소하였다. 용선 수선

용기인 TLC를 이용한 슬래그 진정제 실제 공정 적용 실험에 알루미늄 드로스, 코크스 및 쌀겨의 슬래그 폼 진정효과를 관찰한 결과, 알루미늄 드로스가 슬래그 폼 진정효과가 우수하였다. 이와 함께 제지슬러지를 이용해 제조한 브리켓트도 진정제로서 우수한 효과를 나타내었다.

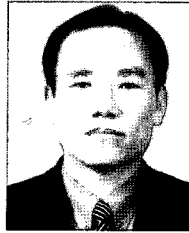
이상의 결과를 토대로 제지산업에서 발생하는 슬러지를 재활용하여 제강공정의 전로 조업시 발생하는 슬래그 폼 억제용 진정제로 사용할 수 있음을 확인하였고, 이의 상용화를 통해 제지산업의 폐기물 재활용과 전로 조업안정을 통한 생산성 향상이 가능할 것으로 판단된다.

**참고문헌**

1. Ito, K. and Fruehan, R. J.: Metals Trans. B, **20B**, 509-514.
2. Jiang, K. and Fruehan, R. J.: Metals Trans. B, **22B**, 481-489.
3. Hara, S. and Ogino, K. : ISIJ Int'l, **32**(1), 81.

4. Hara, S., Kitamura, M., and Ogino, K.: ISIJ Int'l, **30**(9), 714.
5. Bikerman, J. J.: "Foams, Theory and Industrial Applications", Rheinhold Publishing Co., NewYork.
6. Ghag, S. S. and Lee, H. G., 1997 : "Physical Modeling of Slag Foaming", Ph.D. Thesis, Univ. of Queensland
7. Zhang, Y. and Fruehan, R. J.; 1995: Metal Trans.B, **26B**, 803.
8. Krevelen, D.W. and Hofijizer, P. J., 1950: Chem. Eng. Prog., **46**, 29.
9. Sato, A., Argane, G, and Kamihara, K., 1987: Trans. ISIJ, **27**, 789.

**田 相 浩**



- 1973. 02. 15 (주)포스코 포항제철소 입사
- 1984. 04. 25 (주)포스코 광양제철소 전입
- 1995. 09. 05 명장(名壯) 및 대통령표창
- 1997. 07. 28 철야금기술사
- 2000. 12. 22 대통령표창
- 현재 (주)포스코 광양제철소

**宋 忠 玉**



- 1981. 01. 19 (주)포스코 입사
- 1992. 07. 01 (주)구양 입사
- 현재 (주)구양 상무이사

**潘 奉 贊**



- 1978. 02 서울대학교 졸업
- 1987. 02 독일 Aachen공대 공학박사
- 현재 순천대학교 공과대학 재료·금속공학과 교수