

제강 공정중 산화바나듐활용 연구

최영기*

조선대학교 환경생명공학과

A study for use a vanadium oxide in steel manufacture

Young-key Choi*

Department of Life environment Engineering, Chosun University

Abstract

Fe-V is used as raw material of vanadium in the steel making process. The purpose of this study, Fe-V is to replace the VO_4 .

So the distribution behavior of vanadium in VO_4 of the steel investigated.

The distribution ratio of the vanadium where potential of the free oxygen ion will increase in slag decreased.

When CaO and MgO content which is a basic oxide from CaO-SiO₂-FetO-MgOsatd. slag increases, S distribution ratio increases.

CaO-SiO₂-FetO-MgOsatd. slag better than CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag is the recovery of vanadium and desulfurization.

Key words : Vanadium, distribution ratio

* Corresponding author E-mail: kenaa@hanmail.net

I. 서론

최근 첨단산업이 무한경쟁시대에 도래하여 철강소재의 품질에 대한 요구가 엄격해지고 환경 측면에서 자원절약 및 폐기물 최소화의 필요성이 대두되고 있다. 한편 이러한 요구에 부응하기 위하여 새로운 기술들이 개발되고 제조원가절감을 위한 공정개선이 이루어지고 있다.

제강공정의 경우 생산성을 증대시키고, 전체적인 원가를 낮추어 효율을 높이기 위한 노력의 하나로 용선을 탈규 처리하고 용선 예비처리 후 전로에서의 슬래그 양을 대폭 저감할 수 있는 소량슬래그 조업(SMP, Slag Minimum Refining Process)을 적용하고 있으며, 전로에서 고가의 합금철을 첨가하는 대신, 저가의 광석을 첨가하여 용융·환원시켜 강중에 합금원소를 첨가하는 방법이 적극적으로 검토되고 있다.

강의 성질을 좌우하는 주요 원소인 바나듐(V)은 미량합금원소로서 강에 첨가되는 양은 보통 0.30% 이하이나 구조용 특수강, 공구강의 경우 2.50%까지도 첨가된다. 바나듐(V)은 질소 및 탄소와 친화력이 비교적 강해서, 강중에 V이 첨가되면 안정한 미세 질화물(VN)이나, $(Fe, V)_3C$, V_4C_3 , VC 등과 같은 탄화물이 석출되어 이러한 물질의 영향으로 강의 결정립이 미세하여지고 균열의 전파가 억제되며, 상변태를 지연시키는 효과가 있어서 강의 전반적인 기계적 성질이 향상되고, 열간 압연 시 강의 미세조직을 균일하게 하는 효과가 있다¹⁻⁴⁾.

용선 중에 함유되어 있는 V은 기존 고로의 경우 0.003% 정도로서 그다지 많지 않으며, 전로 취련 중에 대부분 산화되기 때문에 V첨가강 제조 시 V은 주로 전로 출강 중에 Ferro-V의 형태로 첨가된다. 그러나 Ferro-V은 고가이고, 투입 시 용강의 온도가 저하되는 등 불리한 점이 있다. 따라서 전로에서 보다 저렴한 V산화물을 직접 투

입하고 환원시켜 전로 중점에서의 강 중 V의 농도를 가능한 한 높게 유지하거나, 2차 정련 공정에서 Al dross와 함께 V산화물을 투입하여 환원, 첨가하는 용융환원 공정이 제안되고 있다.

본 연구에서는 제강공정에서 합금용 원소인 바나듐의 원료로 사용되는 Fe-V합금철을 사산화 바나듐으로 대체할 목적으로, 사산화 바나듐 중의 바나듐이 용강 중에 분배되는 거동을 파악하고, 제강정련공정에서 사산화 바나듐을 회수하고 정련효율을 P와 독립적으로 제어할 수 있는 최적조건을 도출하고자 한다.

이를 위하여 전로 슬래그계인 $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-MgO_{std}$ 슬래그 중 V의 정련 반응기구와 안정상을 분배비와 capacity개념을 도입하여 정량화하고, 전로 슬래그의 조성에 미치는 염기도와 FeO농도의 영향을 평가하여 V을 회수하고 정련의 최적조건을 모색하였다. 또 인에 대한 영향을 고려하여, Al-killed steel의 2차 정련의 경우 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 슬래그의 CaO포화영역과 Al_2O_3 포화영역의 영향을 평가하여 V회수 및 정련의 최적 조건을 제시하고자 한다.

또한 분말상 사산화 바나듐을 제강공정에서 효율적으로 사용할 수 있는 단광제조 기술을 개발하는데 있다. 사산화바나듐 분말에 결합제를 섞고 물을 첨가하여 프레스 기계로 압축 성형하여 단광화 작업 후 건조하여 용강 안에 투입하면 테르밋 제련의 문제점을 일거에 해결할 수 있는 사산화바나듐 단광을 제조할 수 있다.

II. 이론적 고찰

1. 바나듐 이온의 결정

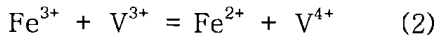
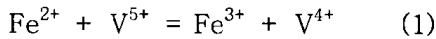
Inoue와 Suito⁵⁾는 Fe^{2+} 과 Fe^{3+} 의 함량을 알고 있는 슬래그에 $V_2O_5(V^{5+})$, $VOSO_4(V^{4+})$,

$VCl_3(V^{3+})$ 를 첨가한 후 용철과 $CaO-SiO_2-MgO-Fe_2O_3$ 계 슬래그의 평형실험 후 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 함량을 분석하여 슬래그 중 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 함량과 V^{5+} , V^{4+} 및 V^{3+} 이온의 관계를 조사하였다. 그 결과 V^{3+} 이 존재하면 슬래그의 Fe^{2+} 함량이 증가하고 Fe^{3+} 함량은 감소하며, V^{4+} 의 영향은 없으며, V^{5+} 이 존재하면 슬래그의 Fe^{2+} 함량이 감소하고 Fe^{3+} 의 함량은 증가하였다고 보고하였다.

Table 1. 슬래그 중 Fe이온의 함량과 V이온의 관계

V 이온	슬래그 중 Fe^{2+} 의 함량	슬래그 중 Fe^{3+} 의 함량
V^{3+}	증가	감소
V^{4+}	영향 없음	영향 없음
V^{5+}	감소	증가

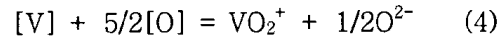
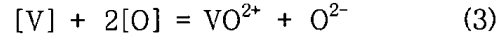
그리고 슬래그 중 V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} 이온 등 V이온의 상관관계는 다음과 같은 평형반응식에 의해 결정된다고 제안하였다.



2. V 평형분배비에 미치는 슬래그 염기도의 영향

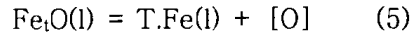
슬래그 중의 V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} 이온은 큰 ionic potential 때문에 단원자 양이온(monoatomic cation) 또는 VO^+ , VO^{2+} , VO_2^+ , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-} 와 같이 O^{2-} 이온을 배위해서 착이온(complex ion)의 형태로 존재한다.

Kato 등⁶⁾은 산성 슬래그 영역에서 $VO^{2+}(V^{4+})$, $VO_2^+(V^{5+})$ 이온을 확인하고 다음과 같은 이온식을 도출하였다.



3. V 평형분배비에 미치는 슬래그 중 Fe_2O_3 함량의 영향

슬래그 중의 Fe_2O_3 와 용철 중 용존산소와의 평형반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁷⁾



$$\Delta G_{10}^\circ = 117,700 - 49.83 T(J/mol) \quad (6)$$

$$\log K_{10} = -6,150/T + 2.064 \quad (7)$$

본 실험조건에서 $Fe(l)$ 의 활동도는 거의 1이므로 식 (5)에 대한 평형상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{10} = \frac{a_O}{a_{Fe_2O}} \quad (8)$$

여기서 용철 중 산소가 Henry의 법칙에 따른다고 가정하면, (8)식으로부터 일정 온도에서 슬래그 중 Fe_2O 활동도와 용철 중 용존산소는 비례관계가 있으며, 슬래그 중 Fe_2O 의 함량이 증가하면 용철 중 용존산소는 증가하게 된다. 그러므로 (8)식과 3~4)식의 반응기구로부터 V의 평형분배비와 Fe_2O 함량과는 특정한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

4. V 평형분배비의 온도의존성

임의의 닫힌 계에서 Gibbs-Helmholtz식은 다음 식으로 표현된다.

$$\left[\frac{d(\Delta G/T)}{dT} \right]_P = \left[-\frac{\Delta H}{T^2} \right]_P \quad (9)$$

슬래그로부터 용철에 용해되는 V의 반응은 슬래그의 조성과 같은 변수들에 의해 여러 가지 반응기구가 동시에 작용하기 때문에 화학양론적으로 반응의 평형상수와 표준자유에너지를 규정할 수는 없지만, 임의 반응의 평형상수 K 와 표준자유에너지 ΔG° 로부터 (9)식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\left[\frac{d \log K}{dT} \right]_p = \left[-\frac{\Delta H}{2.303RT^2} \right]_p \quad (11)$$

따라서 일정 슬래그 조성에서 슬래그로부터 용철 중으로 녹아들어가는 V의 용해반응은 반응의 표준엔탈피로부터 V의 평형분배비에 미치는 온도의 영향을 알 수 있다.

III. 실험장치

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험은 칸탈(MoSiO₂) 전기저항로를 이용하였다. 온도는 반응관 외부에 설치된 열전대(Pt/Rh20-Pt/Rh40)에 의해 PID 자동온도제어장치를 이용하여 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 의 범위에서 제어하였다.

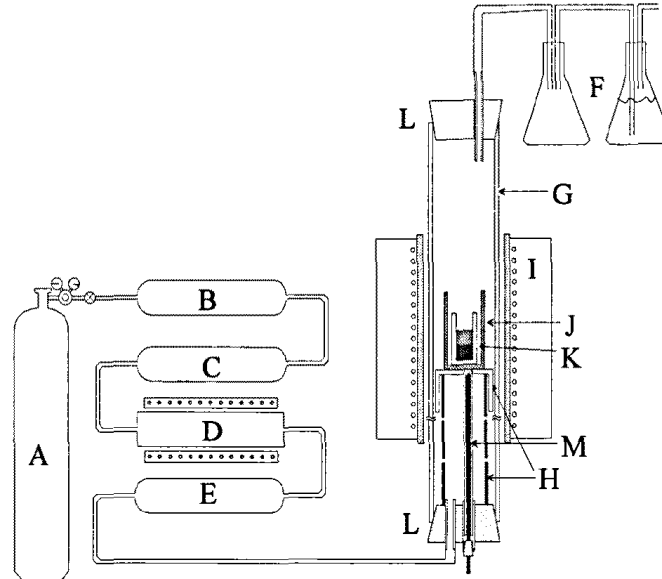
또한 실험온도는 도가니 하부에 실측용의 열전대(R-type or B-type)를 삽입하여 측

정하였으며, 정확한 온도의 측정을 위하여 열전대와 전압계 접점을 얼음물에 침적하여 실험온도를 확인하였다.

반응관은 외경 90mm, 내경 80mm, 길이 1000mm의 알루미나관(Al₂O₃ 99.8%)을 사용하였고 반응관 상부와 하부는 실리콘 고무마개를 사용하여 밀봉하였다. 전술한 방법으로 조제한 혼합 슬래그와 전해철을 MgO 도가니(외경 25mm, 높이 75mm, 두께 2.5mm)에 충전하고 이를 알루미나 보호도가니(외경 75mm, 내경 67mm, 높이 100mm)에 넣은 후 실험로의 균일 온도대에 장입하여 1540~1640°C 범위의 목표 온도까지 Ar gas 분위기 하에서 2°C/min의 속도로 승온하였다. 평형유지시간은 목표온도에 도달한 시점에서부터 산정하였다.

분위기는 고순도 Ar gas로 조절하였으며, gas 중의 미량의 수분은 Silica gel, P₂O₅, Drierite(CaSO₄)를 사용하여 제거하였고, 미량의 산소는 900°C로 유지한 Sponge Ti granule 탈산로를 사용하여 제거하였다.

목표온도에서 소정시간 동안 유지한 후 반응관 내의 도가니를 신속하게 꺼내어 Ar 기류 중에서 Water Quenching 하였다. 그 후 건조한 시료는 슬래그와 철을 분리하고 슬래그는 100 μm 까지 분쇄한 후 분석시료로 사용하였다. 철은 조각(Piece)형태로 절단, 가공하여 분석시료로 사용하였다.



A : Ar gas, B : silica gel, C : drierite(CaSO_4),
 D : sponge Ti granule at 900°C , E : P_2O_5 ,
 F : bubbling, G : alumina tube($80 \times 90 \times 1000$),
 H : alumina supporter, I : LaCr_3O_4 heating element,
 J : protecting crucible, K : MgO crucible,
 L : Silicon rubber, M : R-type or B-type T.C.

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

철 시료중의 V 농도는 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometry)를 이용하여 분석하였다. O 농도는 불활성 gas 용융 열전도도 측정법을 이용하였다. 슬래그 시료 중의 CaO, SiO_2 , MgO, T.Fe의 농도는 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry)를 이용하여 분석하였다.

IV. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Al-killed steel의 경우를 가정하여 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5\%MgO}$ 의 슬래그계에서 실험하였다. 이때 Al 첨가로 인해 슬래그 조성이 변화하는 실 상황 모사를 하기 위하여, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO 포화조성에서부터 Al_2O_3 와 평형하는 melilite 포화조성까지 조성변화를 주어 실험하였다.

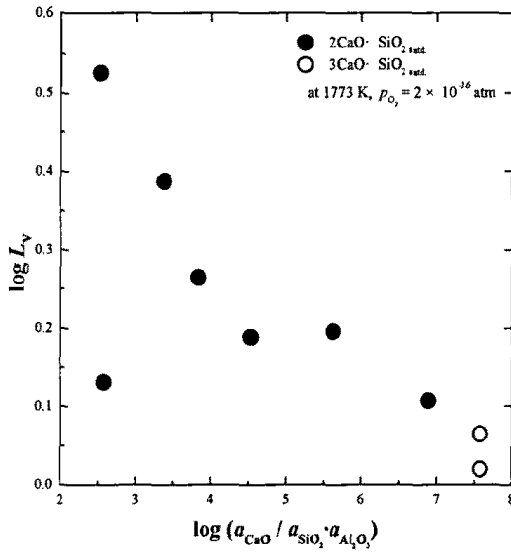


Fig. 2 Effect of free oxygen potential on the distribution ratio of vanadium in 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂ saturated composition slag

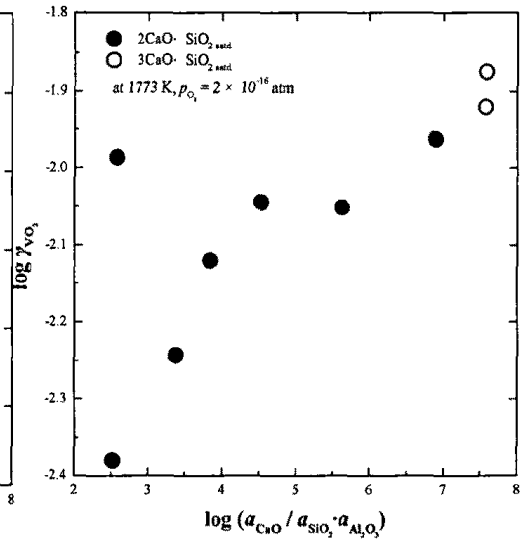


Fig. 3 Effect of free oxygen potential on the activity coefficient of VO₂ in 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂ saturated composition slag

바나듐은 일반적으로 metal 중 바나듐은 산소분압과 슬래그의 염기도가 증가할수록 슬래그로의 이동이 원활해지는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 2의 결과, 슬래그 중

자유산소이온의 potential이 증가할수록 바나듐의 분배비가 감소하는 것을 알 수 있다.

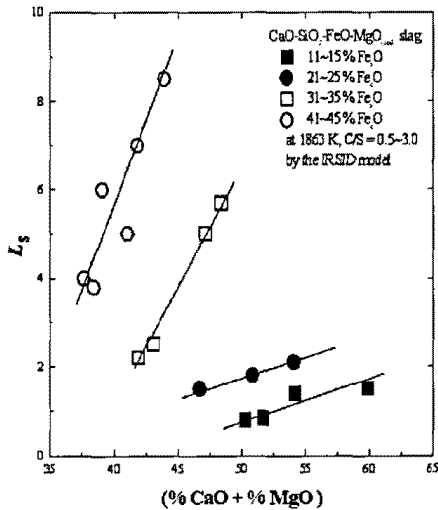


Fig. 4 Effect of (% CaO + % MgO) on the distribution ratio of sulfur in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO satd. slag at 1863 K

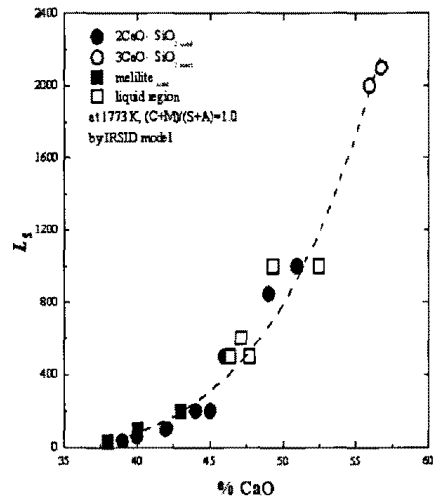


Fig. 5 Effect of (% CaO) on the distribution ratio of sulfur in CaO-SiO₂-Al₂O₃-5%MgO slag at 1773 K

본 실험의 조성인 CaO-SiO₂-FeO-MgO_{satd.}와 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 슬래그에서 황의

분배비를 IRSID's model을 사용하여 계산한 결과를 각각 그림 4와 5에 도시하였다.

CaO-SiO₂-FeO-MgO_{satd.} 슬래그계에서 염기성 산화물인 CaO와 MgO의 함량이 증가할수록, 또한 FeO의 함량이 증가할수록 황의 분배비가 증가함을 확인할 수 있다.

따라서 본 연구의 슬래그 조성에서의 황의 분배비를 살펴본 결과, CaO-SiO₂-FeO-MgO_{satd.} 슬래그보다 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 슬래그가 바나듐 회수와 더불어 탈황에도 유리한 것으로 판단된다.

V. 결론

제강공정에서 합금용 원소인 바나듐의 원료로 사용되는 Fe-V합금철을 사산화 바나듐으로 대체할 목적으로, 사산화 바나듐 중의 바나듐이 용강 중에 분배되는 거동을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 슬래그 중 자유산소이온의 potential이 증가할수록 바나듐의 분배비가 감소하였다.
2. CaO-SiO₂-FeO-MgO_{satd.} 슬래그계에서 염기성 산화물인 CaO와 MgO의 함량이 증가할수록, 또한 FeO의 함량이 증가할수록 황의 분배비가 증가한다.

3. CaO-SiO₂-FeO-MgO_{satd.} 슬래그보다 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 슬래그가 바나듐 회수와 탈황에 유리하다고 판단된다.

참고문헌

1. V. L. Arbutov, Raspopova G. A. and Vykhodets V. B., *J. Nuclear Mat.*, 271, p.340 (1999).
2. Quisoe A. B., Medina S. F., Cabrera J. M. and Prado J. M., *Mat. Sci. & Tech.*, 15, No. 6, p.635, (1999).
3. Adrian H., *Mat. Sci. & Tech.*, 15, No. 4, p.366, (1999).
4. A. Fatemi, G. Tandon and L. Yang, *Congress-FATIGUE'96*, 1, (1996).
5. R. Inoue and H. Suito, *Trans. ISIJ*, 22, p.705, (1982).
6. A. Kato, K. Tomoda, I. Mochida and T. Shimizu, *Shokubai(CATALYST)*, 11, p.180, (1969).