



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2021년 2월
석사학위 논문

전기로 공정 내 화학에너지 증대를
위한 Coke 및 Al-Dross의 용해
거동 및 반응 모델 개발

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 규 완

전기로 공정 내 화학에너지 증대를
위한 Coke 및 Al-Dross의 용해
거동 및 반응 모델 개발

**Development of dissolution behavior and reaction model of Coke
and Al-Dross to increase chemical energy in EAF process**

2021년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 규 완

전기로 공정 내 화학에너지 증대를
위한 Coke 및 Al-Dross의 용해
거동 및 반응 모델 개발

지도교수 김 선 중

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2020년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 규 완

김규완의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장희진 (인)

위원 조선대학교 교수 김희수 (인)

위원 조선대학교 교수 김선중 (인)

2020년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	vii
제 1 장 서 론	1
제 1 절 제강 공정 내 EAF Process	1
제 2 절 화학에너지 연료	8
1. 탄소(Carbon)계 연료	8
2. 알루미늄(Aluminium)계 연료	10
제 3 절 본 연구의 목적	12
제 2 장 대체 연료 용해 실험	13
제 1 절 실험 방법	13
1. 샘플 준비	13
2. 실험 과정	17
3. 분석 방법	20
제 2 절 용해 실험 결과 및 고찰	21
1. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도	21

2. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도	25
3. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율	28
4. 대체 연료의 최적 배합비	32
5. 용해 속도 상수	34
제 3 장 산소 취입 실험 모델	42
제 1 절 실험 방법	42
제 2 절 모델 설명	45
제 3 절 산소 취입 실험 결과 및 모델 검증	50
제 4 장 결 론	54
참고문헌	55

LIST OF TABLES

Table. 2.1 Components of Coke through Proximate analysis	14
Table. 2.2 Components of Al-Dross through ICP analysis	15
Table. 2.3 Alternative fuel ratio condition	16
Table. 2.4 Experimental condition	19
Table. 3.1 Experimental condition	44

LIST OF FIGURES

Fig. 1.1. Global June temperatures measured by NASA GISS satellites ..	4
Fig. 1.2. Worldwide CO ₂ emissions	5
Fig. 1.3. Worldwide energy usage	6
Fig. 1.4. Schematic diagram of life cycle of steel	7
Fig. 1.5. Schematic diagram of life cycle of Al-Dross	11
Fig. 2.1. Schematic diagram of induction furnace	18
Fig. 2.2. Concentration changes of [C] & [Al] at 1823K	22
Fig. 2.3. Concentration changes of [C] & [Al] at 1873K	23
Fig. 2.4. Concentration changes of [C] & [Al] at 1973K	24
Fig. 2.5. Maximum dissolution concentration of [C] according to molten steel temperature	26
Fig. 2.6. Maximum dissolution concentration of [Al] according to molten steel temperature	27
Fig. 2.7. Maximum dissolution ratio changes of C in metal as a function of temperature	30
Fig. 2.8. Maximum dissolution ratio changes of Al in metal as a function	

of temperature 31

Fig. 2.9. Oxidation reaction heat and content of impurities change as a function of C/Al 33

Fig. 2.10. a_{Coke} change in metal as a function of reaction time 36

Fig. 2.11. $a_{Al-Dross}$ change in metal as a function of reaction time 37

Fig. 2.12. Dissolution rate constant change of fuel as a function of temperature 38

Fig. 2.13. Comparison with experimental values and values calculated using k at 1823K 39

Fig. 2.14. Comparison with experimental values and values calculated using k at 1873K 40

Fig. 2.15. Comparison with experimental values and values calculated using k at 1973K 41

Fig. 3.1. Schematic diagram of experimental method 43

Fig. 3.2. Schematic diagram of model 48

Fig. 3.3. Model algorithm 49

Fig. 3.4. The temperature changes of the molten steel by oxygen blowing 51

Fig. 3.5. XRD analysis data of slag 52

Fig. 3.6. The slag composition and weight changes by oxygen blowing 53

Abstract

Development of dissolution behavior and reaction model of Coke and Al-Dross to increase chemical energy in EAF process

Gyu-Wan Kim

Advisor: Prof. Sun-Joong Kim, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The reduction of CO₂ emission is an important issue for the sustainable production and processing of steel in EAF (Electric Arc Furnace). The way to decrease CO₂ emissions can be achieved by reducing the use of electrical energy and by increasing the use of chemical energy. In general, the chemical energy of EAF can be improved by the heats of oxidation reaction and the carbon combustion. However, by adding carbon based materials into the molten steel, the carbon is not dissolved completely and floated to the slag layer due to low density. On the other hand, Al dross is a by-products of Al smelting process and it includes 27 mass% of metallic Al. In general, the oxidation heat of aluminium is three times higher than that of carbon. In the present study, the optimized fuel ratio of Al-dross was investigated by maximum dissolution ratio. After dissolution of fuel with optimized ratio, the temperature changes in molten steel was measured during oxygen blowing and simulated by the coupled reaction model.

제 1 장 서 론

제 1 절 제강 공정 내 EAF Process

지구온난화의 주된 원인인 화석연료는 전세계적으로 사용량의 증가와 함께 CO₂ 배출량이 급증하고 있다. 그림 1.1은 지구 표면의 6월 평균 기온을 나타내고 있다. 1880년대 이후부터 지구의 표면 평균 온도가 계속하여 상승하고 있으며, 19세기 후반보다 약 1°C 상승하였다.^[1] 지구 온난화의 주된 원인은 CO₂ 가스이며, 그림 1.2는 전세계 CO₂ 가스 배출량에 대해 나타내고 있다. 1965년 이후로 계속하여 CO₂의 발생량은 증가하고 있으며, 교토의 정서부터 파리 협약에 이르기까지 CO₂ 발생 저감을 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 그림 1.3은 전세계 에너지 사용량을 나타내고 있다. CO₂ 발생량의 증가와 함께 화석 연료의 사용량도 증가하고 있다. 반면, Clean 에너지의 사용량은 화석 연료에 비해 낮은 상승률을 보이고 있다.^[2] 지구온난화를 막기 위해서는 CO₂ 발생량을 줄여야하며, 궁극적으로 화석 연료의 사용량을 줄이고 새로운 대체 연료를 개발해야한다.

철강 산업에 있어서 CO₂ 배출 감소는 지속 생산 및 가공에 중요하며, EAF(Electric Arc Furnace) Process 내 전기에너지를 줄이고 화학에너지의 효율을 증대함으로써 저감을 달성할 수 있다. 제강 공정 내 EAF Process를 이해하기 위해서는 먼저 전체적인 철강 제련 공정에 대한 이해가 필요하다. 그림 1.4는 전체적인 Material Flow를 보여준다. 먼저, 소결 공정(Sintering Process)에서 성분 및 입자크기가 다양한 철광석을 고르게 하기 위해 소량의 코크스(Coke)를 혼합하여 입자크기가 일정한 소결광은 제작한다.^[3] 그 후, 소결광은 코크스와 함께 고로(Blast Furnace)에 장입되며, 소결광의 직접·간접 환원 반응을 일으켜 선철이(Pig Iron)이 추출되는 공정을 제선 공정(Ironmaking Process)이라 한다.^[4] 제선 공정으로부터 생성된 용선은 일반적으로 탄소(Carbon)를 약 4 ~ 5% 정도 함유하고 있다. 선철과 같은 고농도의 탄소는 제품의 강도 및 취성을 높이므로 일반적인 용도로는 사용이 제한된다. 따라서 탈탄과 같은 용선 내 탄소의 농도를 감소시키는 제강 공정(Steelmaking Process)을 거치게 된다.

제강 공정은 크게 전로 공정(Basic Oxygen Furnace Process)과 전기로 공정

(Electric Arc Furnace Process)으로 분리된다. 예비 처리를 통해 불순물로 알려진 규소(Si), 황(Sulfur), 인(Phosphorus) 등 제거된 용선은 전로로 장입된다. 전로 공정은 상부에서 산소(O₂) 취입을 통해 용선 내 탄소를 제거하게 된다.^[5] 탈탈된 용강은 2차 정련 공정(Secondary Refining)으로 옮겨진다. 이차 정련을 통해 생성된 강(Steel)은 필요한 합금 원소의 투입으로 수요자 원하는 강종으로 제작이 된다.^[6]

전기로 공정은 전기에너지와 화학에너지를 열로 전환하여 철 스크랩(Fe Scrap)을 용해하고 정련하는 공정이다. 철 스크랩은 일반적으로 철강업 자체에서의 강재 생산과정 또는 철강 수요 산업이 철강재 가공과정, 철강제품의 사용불능, 상태 등에서 발생한 것을 수집과정을 통하여 회수 한 후에 철강재 생산에 재투입하는 부산물을 말한다. 철 스크랩은 일반적으로 총 3가지로 분류되며, 분류방법은 발생원에 의한 분류, 성분 및 형태에 의한 분류, 구입 형태에 의한 분류가 있다.^[7]

자가 발생 철 스크랩(Home Scrap)은 제강 공정 또는 철강재 제조공정에서 발생하는 철 스크랩으로서 대부분 강괴(Steel Ingot), 블룸(Bloom), 빌렛(Billet), 파이프(Pipe), 봉강(Bar)의 절단면 및 불량품이며, 별도의 가공처리나 유통거래 없이 대부분 회수되는 일명 환원 철 스크랩(Return Scrap)이라고도 한다.^[8]

가공 철 스크랩(Prompt Industrial Scarp)은 기계 공장 및 철강재 가공 공장, 조선, 자동차 공장 등에서 철강재를 사용하여 공업용 또는 소비자용 제품을 제조하는 과정에서 발생하는 철 스크랩을 말하며, 재사용을 위해 제강 공장 및 주물 공장으로 되돌아온다.^[9]

노폐 철 스크랩(Obsolescent Scrap)은 이미 유용성이 소멸되어 소유자로부터 처리된 철강 폐기물로서 재사용에 적합하도록 가공 및 처리되는 철 스크랩을 말한다. 전국에 걸쳐 다양한 형태로 산재되어 있으며, 상이한 경제 가치 기준을 가지고 있다.^[10]

이와 같은 철 스크랩은 전기로 공정에 주원료로 사용되고 있으며, 환경친화적인 산업으로 전기로 업종의 국내 고철 자급율이 70%에 달하고 있다. 반면, 생산성 대비 에너지 비용이 너무 높아 에너지 다소비 산업으로 전기에너지의 효율 절감기술 개발이 요구되고 있다. 전기로를 이용한 철강 제조 비용 구성은 원료인 스크랩이 약 60%, 전력비 약 14%, 정비비 약 10%, 기타 재료비 등으로 구성되어 있으며, 에너지 절감이 생산성 향상과 직결되어 있음을 알 수 있다. 전기로의 전력원단위 절감 기술은 대체 에너지에 의한 전력절감, 전기로 배가스 열회수, 발열량에 의한 열효율 향상, 슬래그 포밍(Slag Foaming) 기술 등이 있다.^[11]

전기로 공정은 일정량의 스크랩을 용해하며 목표로 하는 용강 온도를 얻기 위하여 전체 투입에너지 대비 약 70%의 전기에너지를 사용한다는 점에서 전력에너지의 절감 기술 및 산소 취입과 슬래그 포밍으로 인한 화학에너지의 효율 증대를 위한 개발이 요구된다.

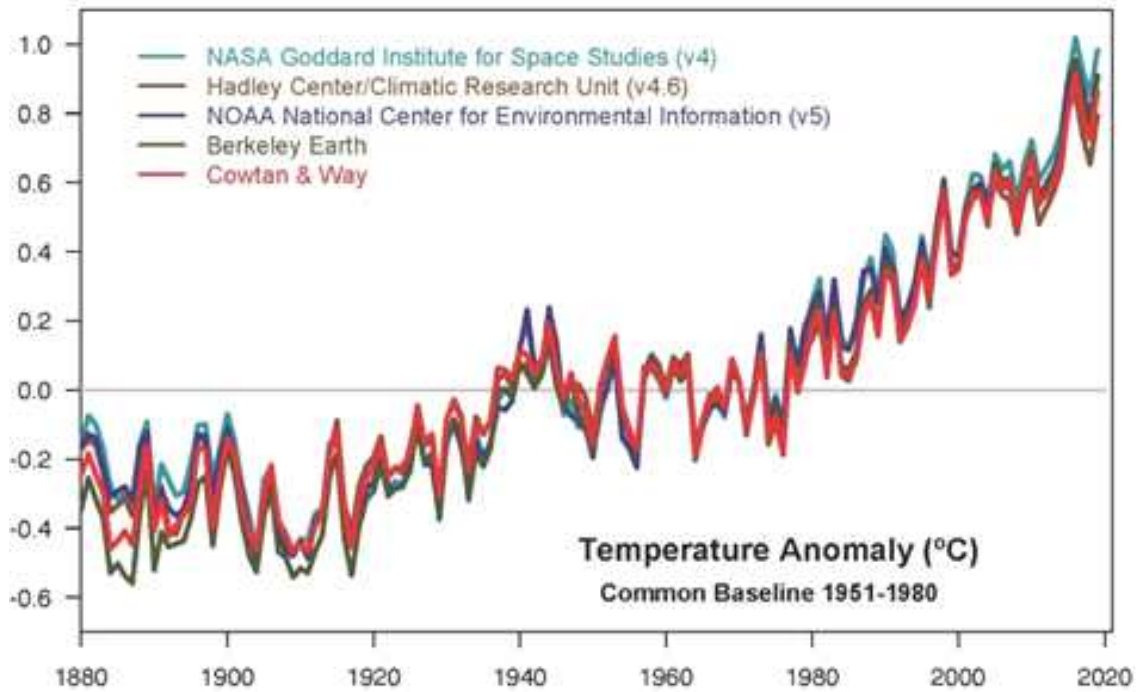


Fig. 1.1. Global June temperatures measured by NASA GISS satellites.^[1]

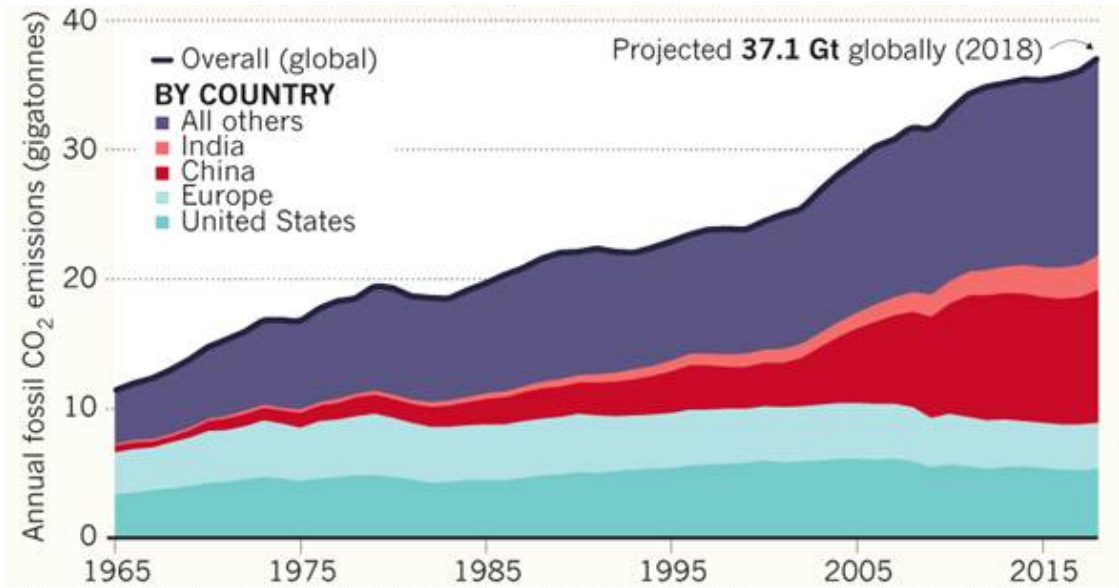


Fig. 1.2. Worldwide CO₂ emissions.^[2]

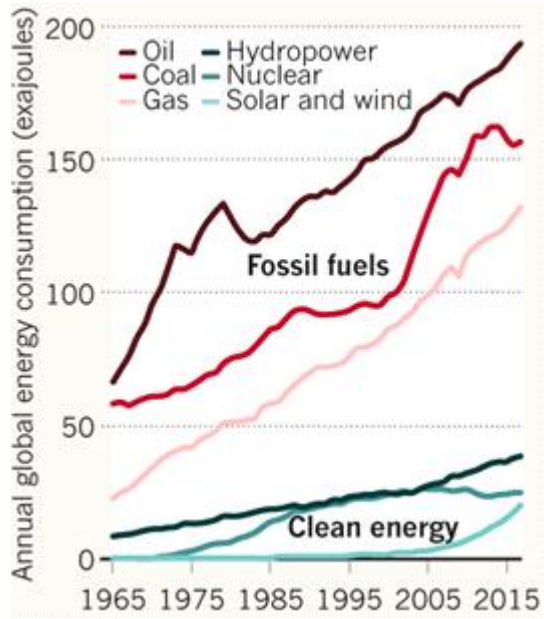


Fig. 1.3. Worldwide energy usage.^[2]

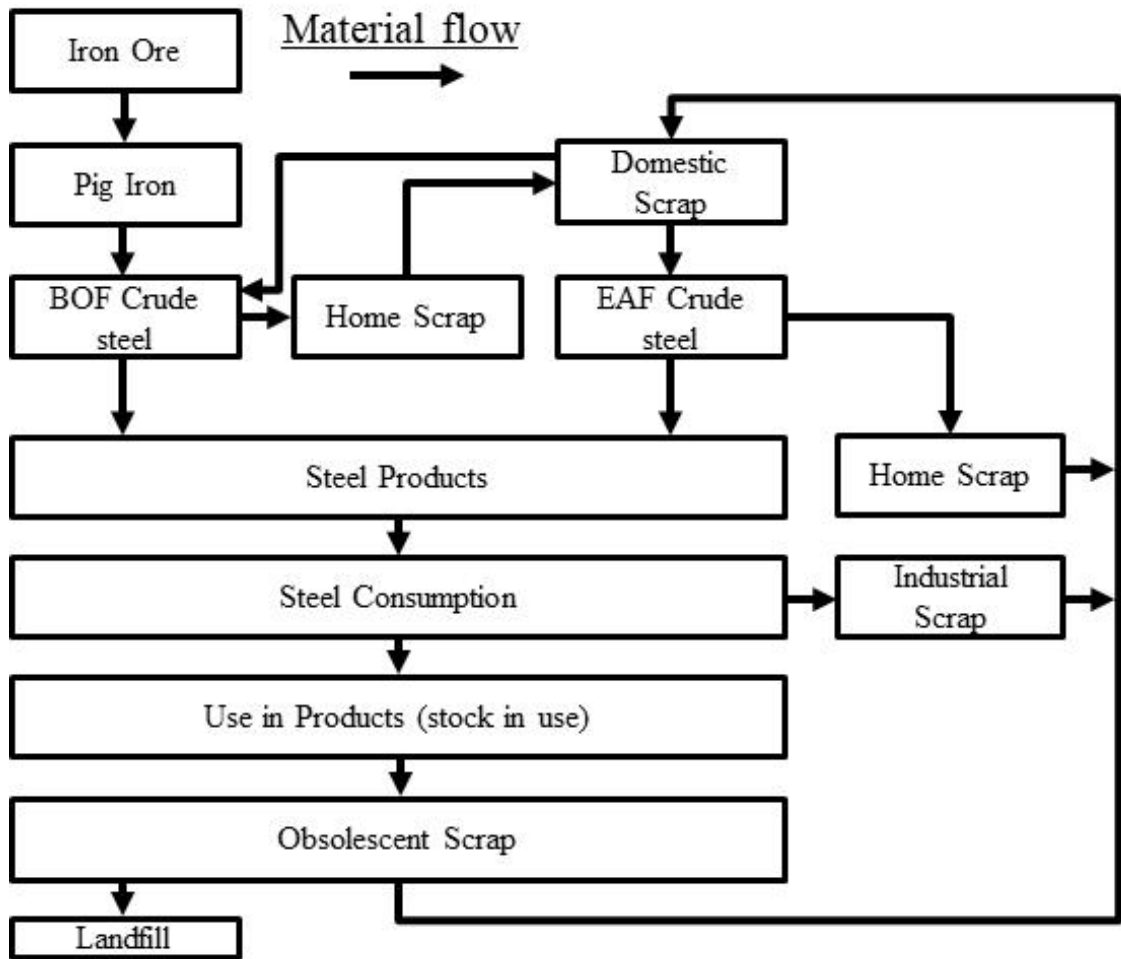


Fig. 1.4. Schematic diagram of life cycle of steel.

제 2절 화학에너지 연료

1. 탄소(Carbon)계 연료

철강 공정 내 탄재 연료는 철광석의 환원, 슬래그 포밍, 연소열을 이용한 용강 온도 유지 등의 중요한 역할을 가지고 있으며, 탄소는 필수불가결한 재료이다. 전기로 내 투입 가능한 탄재를 설명하기 위해 우선 탄소에 대한 이해가 필요하다. 탄소는 일반적으로 밀도가 낮고, 용점이 3000℃ 이상으로 매우 높기 때문에 용해시키기 어렵다.^[12] 전기로 내 단독으로 탄소를 투입할 경우, 용강보다 낮은 밀도로 인하여 미반응 또는 미용해 탄소가 대량으로 발생하게 된다. Matoba 등 보고에서 탄소 도가니 내부에 전해철과 흑연(Graphite)을 장입하여 CO 가스 분위기 및 1609 ~ 1863K의 온도에서 각각 평형 실험을 진행하였다. 반응시간 50분 후에 각각 용강 온도에서 평형이 이루어졌음을 보였고, 반응 온도의 상승과 함께 탄소의 용해도도 증가함을 보고하였다.^[13] Kim 등 보고에서, 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni)을 포함한 용강 내 탄소의 용해도를 조사하였다. 알루미늄 도가니 하부에 흑연 도가니를 장입하고 그 내부에 바나듐을 27mass% 함유하고 있는 철을 장입하여 1873K 및 비활성 분위기에서 용해를 진행하였다. 반응 온도와 함께 용강 내 탄소의 용해도는 증가함을 보고하였다.^[14] 탄소는 이전 보고들과 같이 용해시간과 온도에 많은 영향을 받으며, 효율적으로 용해시키기 위해 투입 방법 및 용해 효율 등에 대한 연구가 필요하다.

코크스는 철강 제련 공정 중 가장 많이 투입되는 탄재 연료이며, 일반적으로 탄소를 약 80% 함유하고 있다. 탄화실에 여러 종류의 석탄을 혼합한 배합탄을 넣고 연소실에서 연료가스를 연소시켜 벽을 통해 석탄으로 전달된 열에 의해 약 19시간 정도 공기를 차단시켜 건류시키면 코크스가 생성된다.^[15] Michael 등은 반응시간 및 용강 온도에 따른 코크스의 용해 농도를 조사하였다. 알루미늄 도가니 내에 탄소강 및 코크스를 장입하여 불활성 분위기 및 1450 ~ 1550℃에서 용해 실험을 진행하였다. 코크스의 용해 농도는 반응시간 및 용강 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 코크스의 용해 농도는 60분 이상부터 거의 일정함을 보였다고 보고하였다.^[16] 또한, Cham 등 보고에서 용강의 온도가 1723, 1823K 일 때, 반응시간에 따른 용강 내 탄소의 농도를 조사하였다. 용강의 온도가 1723K 일 때, 용강 내 탄소의 농도는 60분 이후에 최대를 보였다. 반면, 용

강의 온도가 1823K 일 때, 용강 내 탄소의 농도는 약 5.8wt%로 60분 이전에 최대 용해 농도를 보였다고 보고하였다.^[17] 철강 공정 내 코크스를 활용한 연구는 많은 진행이 이루어지고 있으며, 발열제 및 환원제로서 필수불가결한 연료이다. 반면, 코크스의 지속적인 사용은 화석 연료의 사용량과 밀접한 관련이 있으므로 이를 대체하기 위한 탄재 대체 연료의 개발이 필요하다.

탄재 대체 연료 중 폐플라스틱(Waste Plastic)은 고정 탄소(Fixed Carbon)를 약 71.36wt% 함유하고 있으며, 야금 코크스와 혼합하여 전기로 공정 내 환원제로서 부분적으로 대체할 수 있다. 코크스를 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)와 혼합할 때 높은 환원속도 및 환원율이 관찰되었다.^[18] 또한, 폴리프로필렌(PP), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 페트(PET)를 활용하여 산화철의 환원을 진행하였으며, 환원 반응 중 CO₂ 배출량은 야금 코크스를 사용하였을 때 보다 낮음을 보고하였다.^[19] Dankwah 등 보고에서 전기로 공정 내 FeO 환원제로서 코크스와 페타이어(End-of-Life Tyre)를 혼합한 연료를 사용하였으며, 페타이어를 혼합할 경우에 환원된 금속의 침탄도는 상승하였음을 보고하였다.^[20] 탄소 연료로서 버려지는 폐기물 자원을 활용할 수 있으며, 인위적인 가공을 거치지 않은 바이오매스(Biomass)도 일부 연료로서 사용이 가능하다. 코코넛 껍질은 고정 탄소를 약 56.5mass% 함유하고 있으며, Yonos^[21] 및 Nayak^[22] 등 연구에서 코코넛 껍질과 코크스를 활용하여 산화철의 환원 실험을 진행하였다. 단일 코크스보다 낮은 환원 속도를 보인 반면에 바이오매스에 의한 CO₂ 가스의 발생량은 감소되었다고 보고하였다. 다음과 같이 야금 코크스를 대체하기 위한 탄소 연료의 연구는 활발하게 진행 중이며, 대체 연료를 일부 활용하여 CO₂ 발생량 감소 및 공정 효율 상승을 기대해 볼 수 있다.

2. 알루미늄(Aluminium)계 연료

일반적으로 알루미늄은 철강 공정 내 탈산제로서 사용되고 있으며, 낮은 밀도와 약 650℃의 낮은 용융점을 가지고 있다. 낮은 용융점으로 인해 가공이 쉬우며, 높은 내식성으로 합금 원소로서도 작용하고 있다. Heo 등 보고에서, 1823K 에서 전기 아크로 슬래그 내 산화철의 감소 거동 및 다양한 몰비에 따른 Al-C 복합 펠릿(ACCP)의 영향을 조사하였다. 알루미늄의 몰비가 증가함에 따라 Fe의 회수율은 약 90%의 수율로 증가하였으며, FeO의 환원율은 ACCP의 알루미늄 몰비에 비례한다고 보고했다.^[23] 반면, 환원율을 높이기 위한 알루미늄의 투입량 증가는 코크스보다 높은 비용을 차지하므로, 실 공정 내에서는 효율의 증대를 높이기 어렵다. Al-Dross는 알루미늄 제련 후 부산물로서, 금속성 알루미늄을 약 23mass% 함유하고 있다.^[24-26] 그림 1.5는 Al-Dross의 발생 과정을 보여준다.^[27] Al-Dross는 대부분 매립 및 시멘트 재료로서 사용되고 있다.^[28] Kim 등 보고에서, Al-Dross를 활용하여 EAF Slag 내 FeO의 환원 실험을 진행하였다. 아르곤(Ar) 분위기 및 1823K에서 Metal을 용해 후, 슬래그와 흑연분탄 또는 Al-Dross powder를 투입하여 15분간 반응시키고 노냉하였다. Al-Dross를 슬래그 무게 대비 5% 첨가한 경우 슬래그 내 FeO의 환원율은 흑연분탄 보다 2.5배 이상 증가하였다고 보고했다.^[29] 폐기물로서 분리된 Al-Dross를 재활용하기 위한 연구가 계속하여 진행 중이며, 탈산제 및 환원제로서 철강 공정 내 Al-Dross의 효율을 기대해 볼 수 있다.

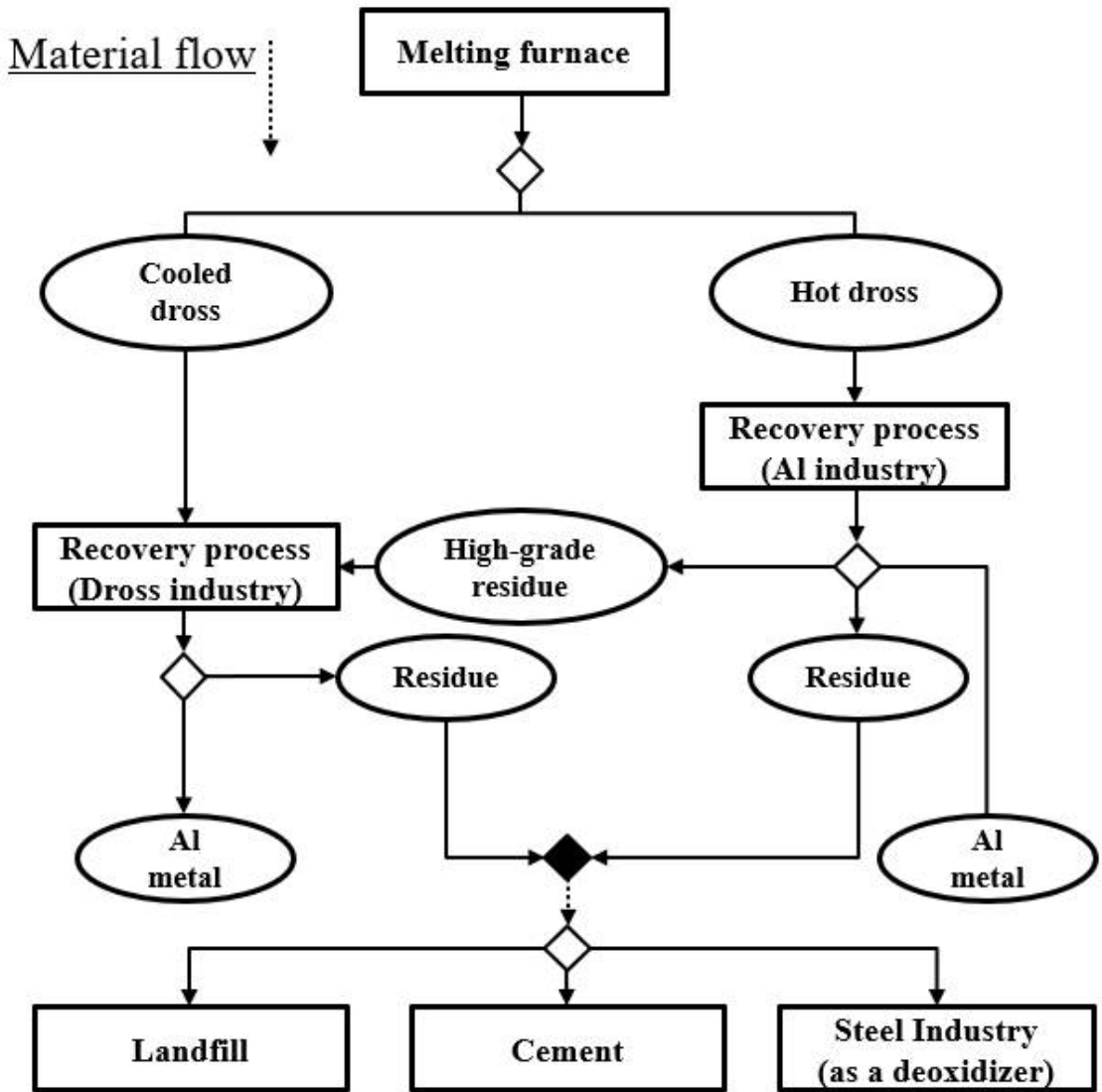


Fig. 1.5. Schematic diagram of life cycle of Al-Dross.^[27]

제 3절 본 연구의 목적

CO₂ 배출 감소는 EAF 에서 철강의 지속 가능한 생산 및 가공을 위해 중요한 문제이다. CO₂ 배출량을 줄이는 방법은 전기에너지의 사용을 줄이고 화학에너지의 사용을 증대시킴으로서 달성할 수 있다. 일반적으로 EAF 의 화학에너지는 산화 반응열 및 탄소 연소열에 의해 향상시킬 수 있다. 그러나 용강 내 탄소계 재료를 첨가하면 낮은 밀도와 높은 용융점으로 인해 탄소가 완전히 용해되지 않고 슬래그 층으로 부유하게 된다. 한편, Al-Dross 는 알루미늄 제련 공정의 부산물이며, 금속성 알루미늄을 약 23mass% 함유하고 있다. 일반적으로 알루미늄의 산화열은 탄소의 연소열보다 약 3배 높으며, 낮은 용융점으로 비교적 용해가 쉽다. 본 연구에서는 화학에너지의 연료로서 코크스와 Al-Dross 를 혼합하여, 다양한 배합비 및 온도에서 용강 내 탄소 및 알루미늄의 용해 농도, 용해 효율 및 용해 속도 상수를 조사하였으며, 최적의 배합비를 도출하였다. 또한 최적화 된 비율로 연료를 용해시킨 후, 산소 취입 중 용강의 온도 변화를 측정하고 Coupled reaction model 로 Oxygen blowing Model 을 구축했다.

제 2 장 대체 연료 용해 실험

제 1 절 실험 방법

1. 샘플 준비

본 연구에서 사용한 화학에너지 연료는 Coke와 Al-Dross이며, 각 연료의 성분은 표 2.1 및 2.2에 명시되어있다. Coke는 공업 분석을 활용하였으며, 약 86mass%의 고정 탄소를 함유하고 있다. Al-Dross는 ICP 분석을 진행하였으며, 27mass%의 금속성 알루미늄과 65mass%의 알루미나를 함유하고 있다. 표 2.3은 대체 연료의 배합비를 나타내며, 배합된 연료 내 탄소 및 알루미늄의 함량을 C/Al로 표기하였다. 샘플 장입 순서는 다음과 같다. Fe Crucible 내부에 코크스, Al-Dross, Fe-Powder 순서로 장입하였으며, 낮은 밀도로 인해 용강 상부로 부유하는 현상을 막기 위해 저밀도 순서로 장입하였다. 그 후, 하부에 전해철이 담긴 알루미나 도가니에 Fe Crucible을 장입하였다. 본 연구에서 사용한 Powder는 모두 150 μ m 이하의 시브(Sieve)로 걸러졌다. 투입한 전체 Fe의 양은 90g이며, 대체 연료의 양은 4.5g으로 전체 Fe의 5%를 투입하였다.

Chemical composition (mass%)			
Moisture	Volatile	Fixed carbon	Ash
0.93	2.10	86.06	10.91

Table. 2.1. Components of Coke through Proximate analysis.

Chemical composition (mass%)						
Fe	Sn	Al	Ni	Zn	SiO₂	Al₂O₃
0.156	0.006	27.020	0.002	0.029	7.000	65.783

Table. 2.2. Components of Al-Dross through ICP analysis.

Alternative Fuel	Coke : Al-Dross		
Mixing Ratio (%)	80 : 20	60 : 40	40 : 60
C/Al	0.4	0.2	0.1

Table. 2.3. Alternative fuel ratio condition.

2. 실험 과정

본 연구에서 사용한 Furnace(로)는 고주파 유도로이며, 그림 2.1에 명시되어있다. 또한 실험 조건은 표 2.4에 표기되어있다. 연료가 모두 장입된 알루미늄 도가니를 흑연 도가니에 투입 후 열보존을 위해 C.P 도가니에 넣어주었다. 그 후, 불활성 분위기를 형성하기 위해 석영관 내부를 진공상태로 만들고 마그네슘(Mg)을 이용하여 탈산된 Ar 가스를 취입하는 과정을 총 5회 실시하였다. 불활성 분위기에서 승온 시간은 약 1시간이며, 목표 온도 및 목표 반응 시간에 따라 용해를 실시하였다. 용강의 온도는 알루미늄 도가니 하부로부터 약 5mm 위에서 측정하였다. 본 연구에서 용강의 온도를 측정하기 위해 사용된 열전대는 B-type Thermocouple를 사용하였다. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도를 조사하기 위해 반응 시간은 0초 ~ 7200초 까지 진행하였다. 반응이 끝난 후, 모든 샘플은 Water Quenching을 하여 회수하였다. 회수된 Metal은 무게 측정 후, Cutting 및 Polishing하여 분석 시료를 제작하였다.

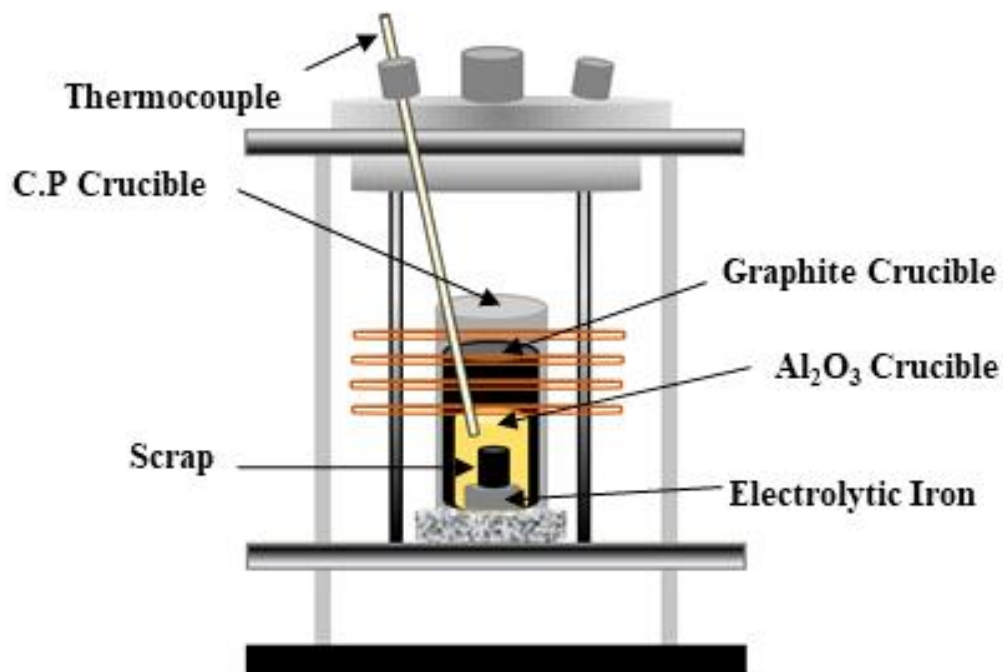


Fig. 2.1. Schematic diagram of induction furnace.

Temperature (K)	1823, 1873, 1973
Atmosphere (ml/min)	Ar (500)
React time (sec)	0, 600, 1800, 3600, 7200
Crucible	Al ₂ O ₃
Fe (g)	90
Alternative fuel (g)	4.5

Table. 2.4. Experimental condition.

3. 분석 방법

본 연구에서, 회수된 Metal 내 탄소 및 알루미늄의 함량을 조사하기 위하여 C/S 분석 및 ICP 분석을 진행하였다. 용강 내 탄소의 함량 조사를 위한 분석기기는 C/S 분석기(LECO)이며, 회수된 Metal의 0.5g, 조연제, 텅스텐(Tungsten)을 분석용 도가니에 장입 후에 고온에서 Melting을 진행하였다. 용해가 끝난 후, 발생하는 CO가스의 양을 분석하여 Metal 내 함유된 탄소의 함량을 조사하였다. 본 연구에서 진행한 ICP 전처리 방법은 다음과 같다. 회수된 Metal의 2g을 100ml 비이커에 투입 후, 50% 질산 수용액을 30ml 넣어주었다. Hot Plate에서 150℃로 시료가 완전히 용해될 때 까지 확인하면서 가열하였다. 완전히 용해된 후 상온까지 냉각을 시켜주며, 과염소산을 30ml 투입하여 용액이 모두 휘발될 때 까지 170℃로 가열을 진행하였다. 그 후, 완전 휘발된 비이커에 50%의 염산 수용액을 35ml 넣은 후 상온에서 유리막대로 저어준다. 그리고 용액 내 Fe를 제거하기 위해 분해로드에 용액 투입 후, MIBK 용액 50ml를 넣고 흔들어주었다. Fe를 분리시킨 용액은 다시 비이커에 옮겨 담고 5ml의 염산을 넣어 MIBK 용액 제거를 위해 100℃로 가열해준다. 이전과 같은 방법을 총 5회 진행하였으며, Fe가 제거된 용액의 색깔은 연노랑색을 보인다. 그리고 용액을 20ml까지 휘발 후 100ml 매스 플라스크에 옮겨 담고 증류수로 채워주었다. 그 후, Standard 용액 제작하여, Metal 내 Al의 함량을 알아보기 위해 ICP 분석을 진행하였다.

제 2 절 용해 실험 결과 및 고찰

1. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도

본 연구에서는 용강 내 탄소 및 알루미늄의 용해 농도 및 용해 효율을 측정하기 위하여 용해 실험을 진행하였으며, 그림 2.2 ~ 2.4는 반응 시간, 용강 온도, 배합비(C/Al)에 따른 용강 내 탄소 및 알루미늄의 용해 농도를 보여준다. 각 그래프의 X축은 반응 시간, 주 Y축은 탄소의 농도, 보조 Y축은 알루미늄의 농도를 나타낸다. Closed Symbol은 탄소의 농도, Open Symbol을 알루미늄의 농도를 보여준다. 그리고 Blue Symbol은 배합비(C/Al)이 0.1, Red Symbol은 0.2, Black Symbol은 0.4를 나타낸다. 각 용강 온도 및 배합비(C/Al)에서, 용강 내 탄소 및 알루미늄의 용해 농도는 반응 시간과 함께 증가하였으며, 일정 시간 이후에 일정함을 보였다. 1823K 및 1873K의 용강 온도에서, 알루미늄의 용해 농도는 탄소보다 더 빠르게 용해 농도가 일정함을 보였다. 1873K 이하의 용강 온도에서, 탄소의 용해 농도는 3600sec 이후에 일정함을 보였다. 반면, 알루미늄의 용해 농도는 반응 시간이 1800sec 이후에 일정함을 보였다. 1973K의 용강 온도에서, 탄소 및 알루미늄의 용해 농도는 모두 1800sec 이후에 일정함을 보였으며, 1873K의 조건보다 빠르게 용해가 진행됨을 알 수 있다. 또한 일정 반응 시간에서, 용강 내 탄소의 용해 농도는 배합비(C/Al)와 함께 증가하였으며, 알루미늄의 용해 농도는 감소함을 보였다.

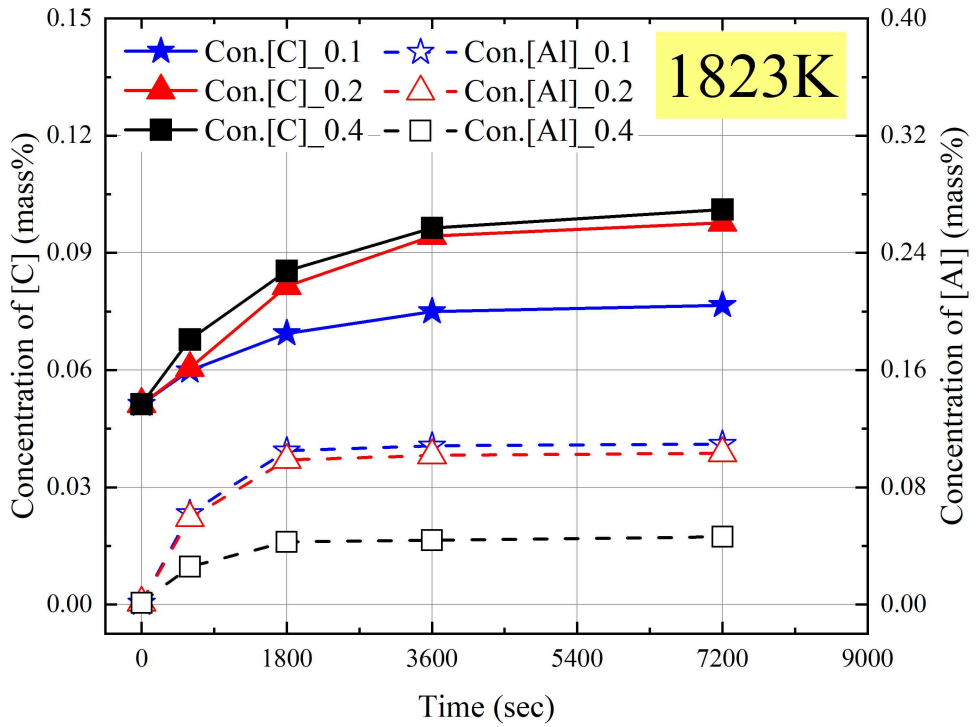


Fig. 2.2. Concentration changes of [C] & [Al] at 1823K.

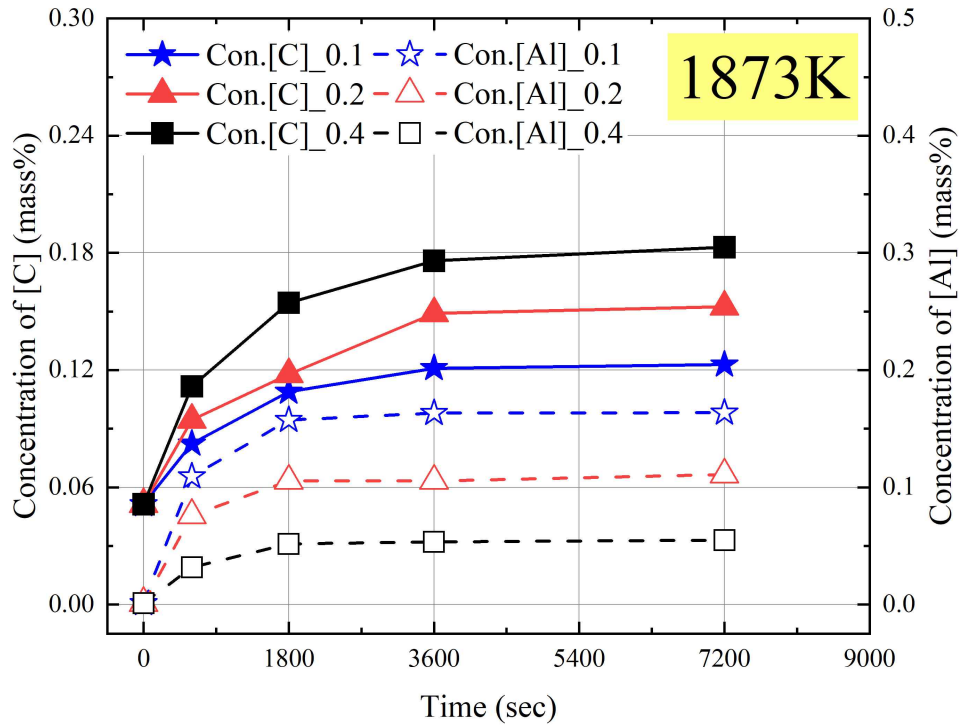


Fig. 2.3. Concentration changes of [C] & [Al] at 1873K.

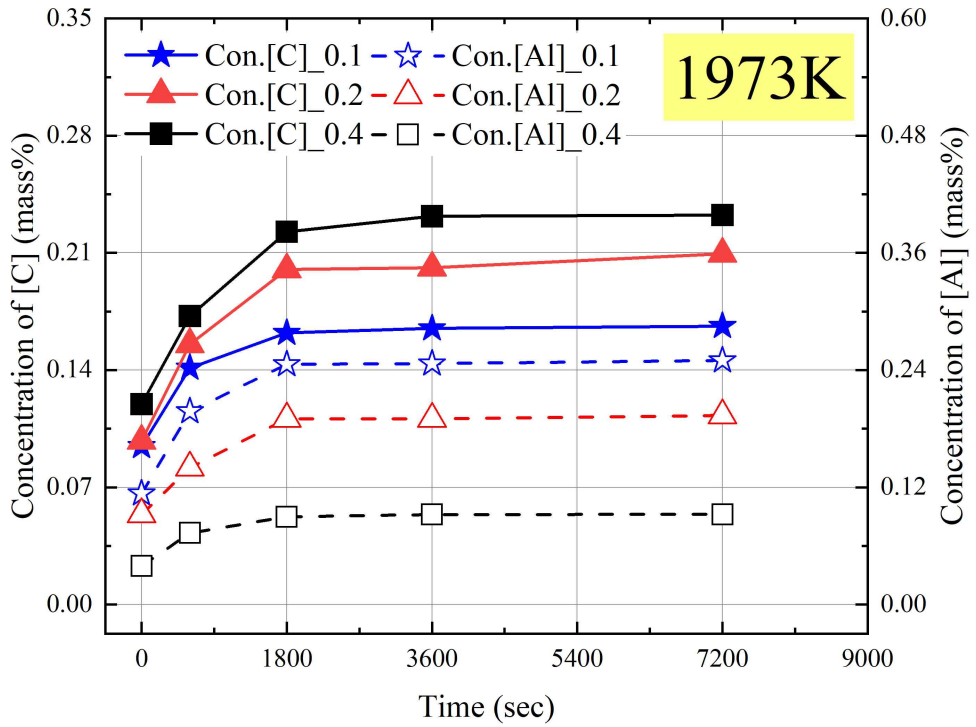


Fig. 2.4. Concentration changes of [C] & [Al] at 1973K.

2. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도

그림 2.5 및 2.6은 용강 온도에 따른 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도를 보여준다. 1873K 이하의 용강 온도에서, 탄소의 최대 용해 농도는 3600sec일 때이며, 1973K의 용강 온도에서는 1800sec일 때의 탄소의 용해 농도이다. 또한 알루미늄의 최대 용해 농도는 모든 용강 온도에서 1800sec의 용해 농도를 나타낸다. 각 그래프의 X축은 용강 온도, Y축은 탄소와 알루미늄의 최대 용해 농도를 표시한다. 또한 Blue symbol은 배합비(C/Al)가 0.1, Red Symbol은 0.2, Black Symbol은 0.4를 나타낸다. 일정 배합비(C/Al)에서, 용강의 온도가 증가함에 따라 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도는 상승함을 보였다. 또한 일정 용강 온도에서, 배합비(C/Al)의 증가와 함께 용강 내 탄소의 최대 용해 농도가 증가하였다. 반면, 알루미늄의 최대 용해 농도는 감소함을 보였다. 용강 내 탄소의 최대 용해 농도는 1873K 및 배합비(C/Al) 0.4일 때, 약 0.23mass%의 가장 높은 용해 농도를 보였다. 또한 용강 내 알루미늄의 최대 용해 농도는 1973K 및 배합비(C/Al) 0.1일 때, 약 0.24mass%의 가장 높은 용해 농도를 보였다. 본 연구에서는 최대 용해 농도에 대해 추세선을 활용하여 경험식을 도출했으며, 식 [1] ~ [6]을 이용하여 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도를 예측할 수 있다.

$$[mass\% C_{0.1}] = -0.9628 + 0.0006 \times T(K) \dots [1]$$

$$[mass\% C_{0.2}] = -1.2069 + 0.0007 \times T(K) \dots [2]$$

$$[mass\% C_{0.4}] = -1.3697 + 0.0008 \times T(K) \dots [3]$$

$$[mass\% Al_{0.1}] = -1.5747 + 0.0009 \times T(K) \dots [4]$$

$$[mass\% Al_{0.2}] = -1.0638 + 0.0006 \times T(K) \dots [5]$$

$$[mass\% Al_{0.4}] = -0.5343 + 0.0003 \times T(K) \dots [6]$$

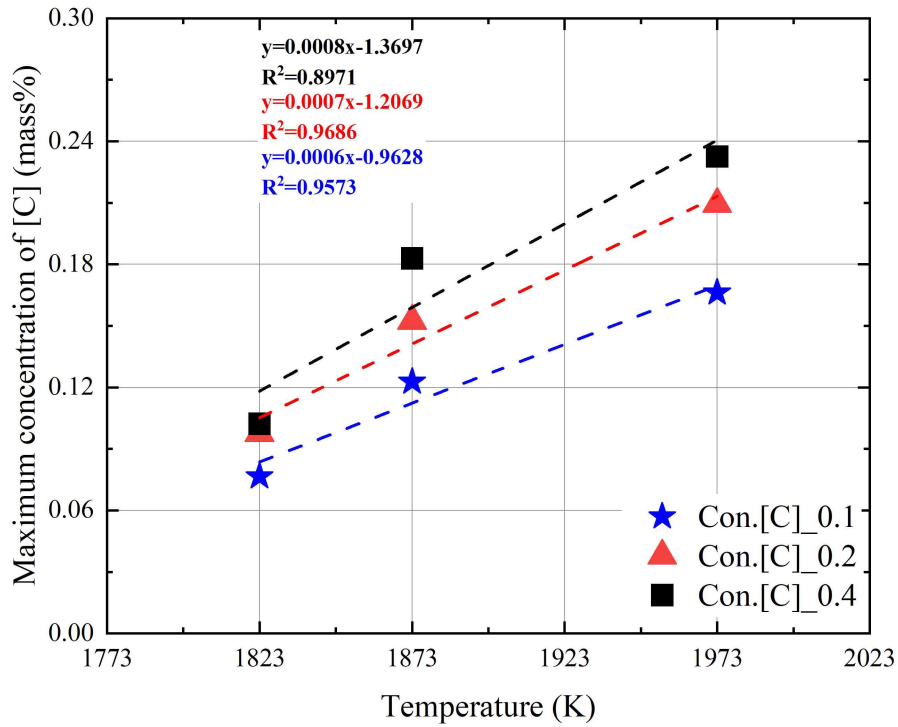


Fig. 2.5. Maximum dissolution concentration of [C] according to molten steel temperature.

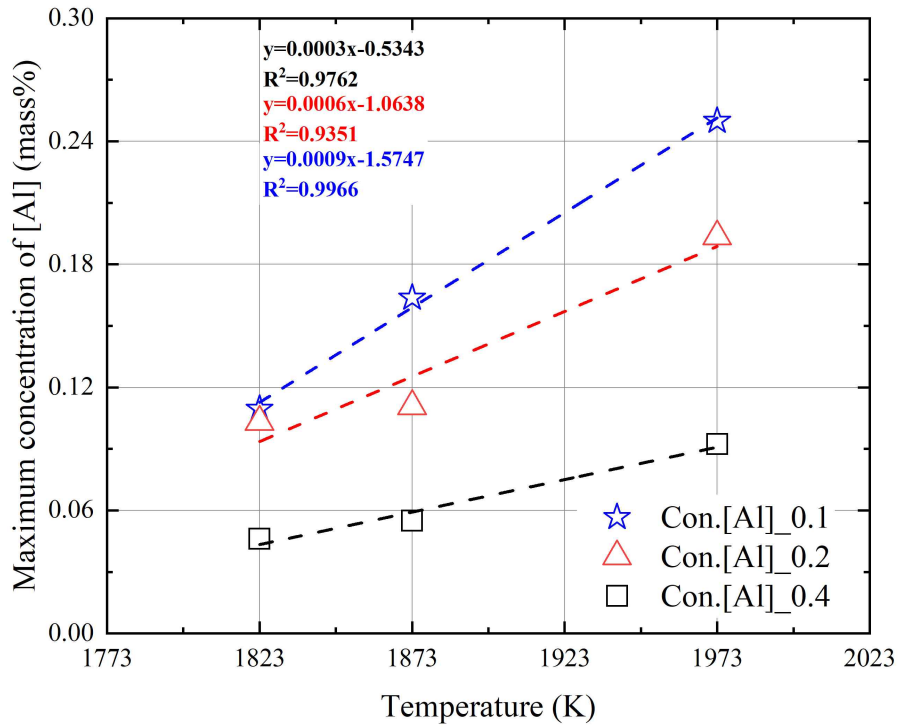


Fig. 2.6. Maximum dissolution concentration of [Al] according to molten steel temperature.

3. 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율

그림 2.7 및 2.8은 용강 온도에 따른 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율은 보여준다. 식 [7]을 사용하여 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율을 계산하였으며 다음과 같다.

$$Dissolution\ ratio\ of\ M(\%) = \frac{mass\ \% M \times mass\ Fe}{Initial\ mass\ of\ M} \times 100 \dots [7]$$

$mass\ \% M$ 은 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도를 나타내며, $mass\ Fe$ 는 회수한 Metal의 무게를 나타낸다. $Initial\ mass\ of\ M$ 은 초기에 투입한 탄소 및 알루미늄의 질량을 나타낸다. 각 그래프에서 X축은 용강 온도, Y축은 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율을 나타낸다. Blue Symbol은 배합비(C/Al)가 0.1, Red Symbol은 0.2, Black Symbol은 0.4를 나타낸다. 일정 배합비(C/Al)에서, 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율은 온도와 함께 증가함을 보인다. 따라서 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율은 용강의 온도에 비례함을 알 수 있다. 용강의 온도가 1973K일 때, 용강 내 탄소의 최대 용해 효율은 약 90%이며, 알루미늄의 최대 용해 효율은 40%이다. 반면, 일정 용강의 온도에서, 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율은 큰 차이가 없음을 보인다. 따라서 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율에 미치는 용강의 온도는 큰 영향을 미친다고 판단된다. 또한 용강 내 화학에너지 연료의 용해 거동과 최대 용해 효율을 알아보기 위해서는 용강 온도와의 관계를 정리할 필요가 있다. 본 연구에서는 일정 배합비(C/Al)에서 탄소와 알루미늄의 최대 용해 효율에 미치는 영향을 식 [8] ~ [13]처럼 평가하였다.

$$(\%C_{0.1}) = -474.20 + 0.2839 \times T(K) \dots [8]$$

$$(\%C_{0.2}) = -537.37 + 0.3201 \times T(K) \dots [9]$$

$$(\%C_{0.4}) = -536.38 + 0.3198 \times T(K) \dots [10]$$

$$(\%Al_{0.1}) = -233.23 + 0.1371 \times T(K) \dots [11]$$

$$(\%Al_{0.2}) = -227.63 + 0.1363 \times T(K) \dots [12]$$

$$(\%Al_{0.4}) = -242.74 + 0.1437 \times T(K) \dots [13]$$

위 식은 본 연구의 탄소 및 알루미늄의 용해 농도를 바탕으로 도출한 경험식이며, 일정 배합비(C/Al)일 때의 용강 온도에 따라 화학에너지 연료의 최대 용해 효율을 예측할 수 있다.

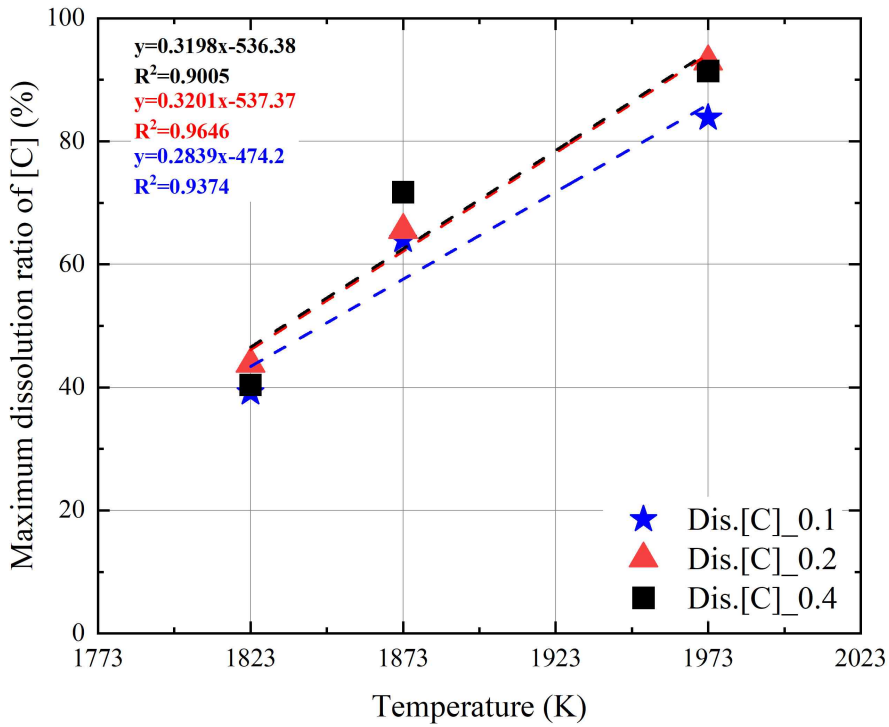


Fig. 2.7. Maximum dissolution ratio changes of C in metal as a function of temperature.

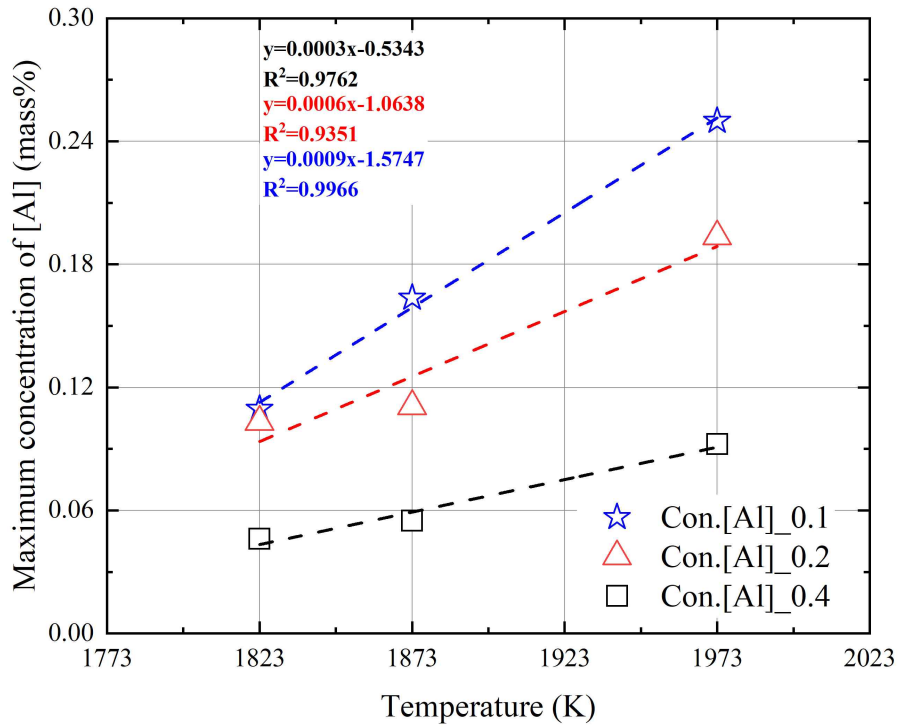


Fig. 2.8. Maximum dissolution ratio changes of Al in metal as a function of temperature.

4. 대체 연료의 최적의 배합비

그림 2.8은 배합비(C/Al)에 따른 이론 산화 반응열 및 불순물의 함량을 보여준다. 이론 산화 반응열은 식 [14]를 이용하여 계산되었으며, 다음과 같다.

$$Theoretical\ oxidation\ reaction\ heat = \frac{[(mass\% C \times mass\ Fe) \times 9211 + (mass\% Al \times mass\ Fe) \times 31000]}{mass\ Fe} \dots [14]$$

mass% C 및 *mass% Al*은 실험 결과로 얻어진 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도를 나타낸다. *mass Fe*는 회수한 Metal의 무게이며, 각 상수는 탄소와 알루미늄의 연소열과 산화 반응열을 나타낸다. 그림 2.9에서, X축은 배합비(C/Al), 주 Y축은 이론 산화 반응열, 보조 Y축은 불순물의 함량을 나타낸다. 또한 Blue Symbol은 1823K에서의 이론 산화 반응열, Red Symbol은 1873K, Black Symbol은 1973K을 나타내며, Circle Symbol은 불순물의 함량을 나타낸다. 알루미늄의 산화 반응열이 탄소보다 약 3배 높으므로, 배합비(C/Al)가 증가함에 따라 이론 산화 반응열은 감소함을 보였다. 1823K 및 1873K의 용강 온도에서, 배합비(C/Al)가 0.1 및 0.2일 때의 산화 반응열은 거의 유사함을 보였다. 반면, 불순물의 함량 차이는 매우 크게 나타났다. 실제 EAF 공정에서, 배합비(C/Al)이 감소함에 따라 Al₂O₃ 및 SiO₂의 함량이 증가하기 때문에 슬래그의 염기도 감소로 실제 조업조건에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 이론 산화 반응열 및 불순물의 함량을 고려하면, 화학에너지 연료의 최적 배합비(C/Al)은 0.2이다.

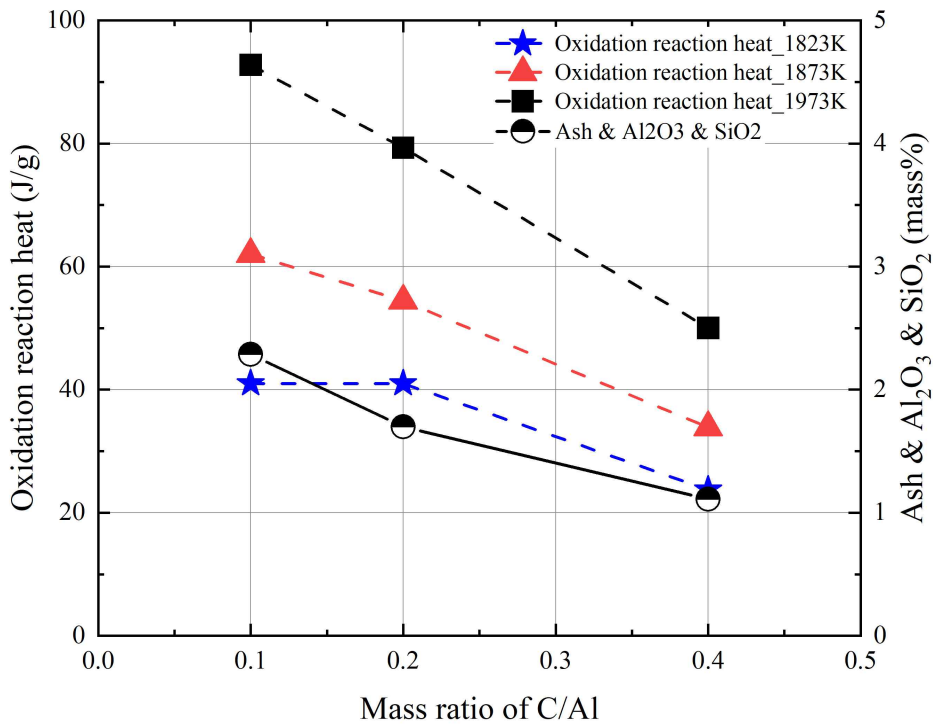


Fig. 2.9. Oxidation reaction heat and content of impurities change as a function of C/Al.

5. 용해 속도 상수

본 연구에서는 화학에너지의 연료로서 Coke 및 Al-Dross를 장입하여 용해 농도 및 용해 효율을 측정하였으며, 실험 결과 및 식 [15], [16]을 이용하여 겉보기 용해 속도 상수를 계산하였다. 본 연구에서 사용된 용해 속도 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{d[\%M]}{dt} = \frac{Ak}{V} \times ([\%M]_{Sat.} - [\%M]) \dots [15]$$

$$\alpha_M = \ln \frac{([\%M]_{Sat.} - [\%M]_{Time})}{([\%M]_{Sat.} - [\%M]_{Initial})} = -\frac{Ak}{V}t = -K_{Ap}t \dots [16]$$

식 [15]에서 A 는 대체 연료와 용강과의 반응 면적(m^2), V 는 용강의 부피(m^3), k 는 용해 속도 상수를 나타낸다. 또한 $[\%M]_{sat.}$ 는 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도, $[\%M]$ 은 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도를 나타낸다. 식 [16]은 식 [15]를 풀이하여 나타낸 반응식이며, a_M 은 탄소 및 알루미늄의 겉보기 용해 속도 상수를 구하기 위한 미지수이며, 각 반응시간에 따른 용해 농도와 최대 용해 농도를 이용하여 계산되었다. 또한 $[\%M]_{Time}$ 은 반응 시간에 따른 탄소 및 알루미늄의 용해 농도, $[\%M]_{Initial}$ 은 초기의 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도, K_{Ap} 는 겉보기 용해 속도 상수(m/sec), t 는 반응 시간(sec)을 나타낸다. 그림 2.10 및 2.11은 식 [16]을 이용하여 계산된 결과 값을 보여주며, 그래프의 기울기는 K_{Ap} 를 나타낸다. 각 그래프에서 X축은 반응 시간, Y축은 계산된 a_M 을 나타낸다. 또한 Blue Symbol은 1823K, Red Symbol은 1873K, Black Symbol은 1973K의 용강 온도를 나타낸다. Coke의 겉보기 용해 속도 상수(K_{Ap})는 온도와 함께 증가함을 보였다. 반면, Al-Dross의 겉보기 용해 속도 상수는 온도에 거의 영향을 받지 않음을 보였다.

그림 2.12은 겉보기 용해 속도 상수를 활용하여 계산된 용강 온도 및 배합비(C/Al)에 따른 용해 속도 상수(k)를 보여준다. X축은 용강온도, Y축은 용해 속도 상수를 나타낸다. Dot Line은 이전 연구에서 얻어진 Graphite의 용해 속도 상수를 나타내며, 용강의 온도가 증가함에 따라 Graphite의 용해 속도 상수도 증가함을 알 수 있다.^[23] Closed Symbol은 Coke의 용해 속도 상수, Open Symbol은 Al-Dross의 용해 속도 상

수를 나타낸다. 또한 Blue Symbol은 배합비(C/Al)가 0.1, Red Symbol은 0.2, Blue Symbol은 0.4를 표시한다. 본 연구에서, Coke 및 Al-Dross의 용해 과정 중 연료의 부유로 인해 Coke의 용해 속도 상수는 이전에 보고된 Graphite의 용해 속도 상수 보다 낮은 값을 보였다. 또한 일정 용강 온도 및 배합비(C/Al)에서, Al-Dross의 용해 속도 상수는 Coke보다 높음을 보였다.

그림 2.13 ~ 2.15는 본 연구에서 실험으로 얻어진 탄소 및 알루미늄의 용해 농도 값과 용해 속도 상수로 계산된 용해 농도 값을 비교한 그래프이다. 각 그래프에서 X축은 반응 시간, 주 Y축은 탄소의 용해 농도, 보조 Y축은 알루미늄의 용해 농도를 나타낸다. Closed Symbol 및 Open Symbol은 실험으로 얻어진 탄소 및 알루미늄의 용해 농도이며, Full Line 및 Dot Line은 용해 속도 상수로 계산된 탄소 및 알루미늄의 용해 농도를 나타낸다. 용해 속도 상수를 이용하여 계산된 탄소 및 알루미늄의 용해 농도의 변화량은 실제 실험값과 거의 동일함을 보였으며, 본 연구에서 얻은 용해 속도 상수를 이용하여 탄소 및 알루미늄의 용해 농도를 예측할 수 있다.

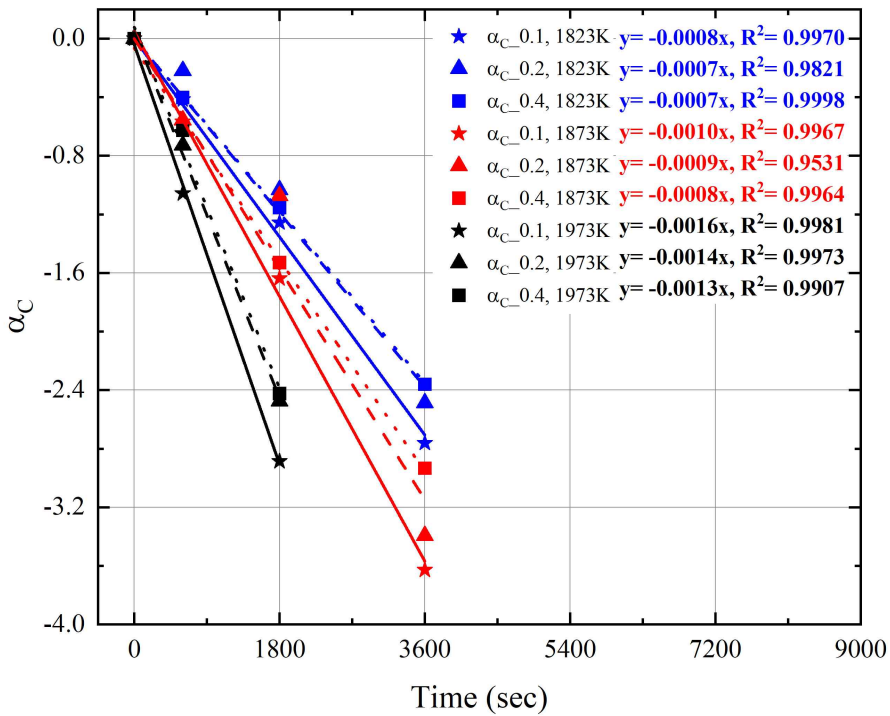


Fig. 2.10. a_{Coke} change in metal as a function of reaction time.

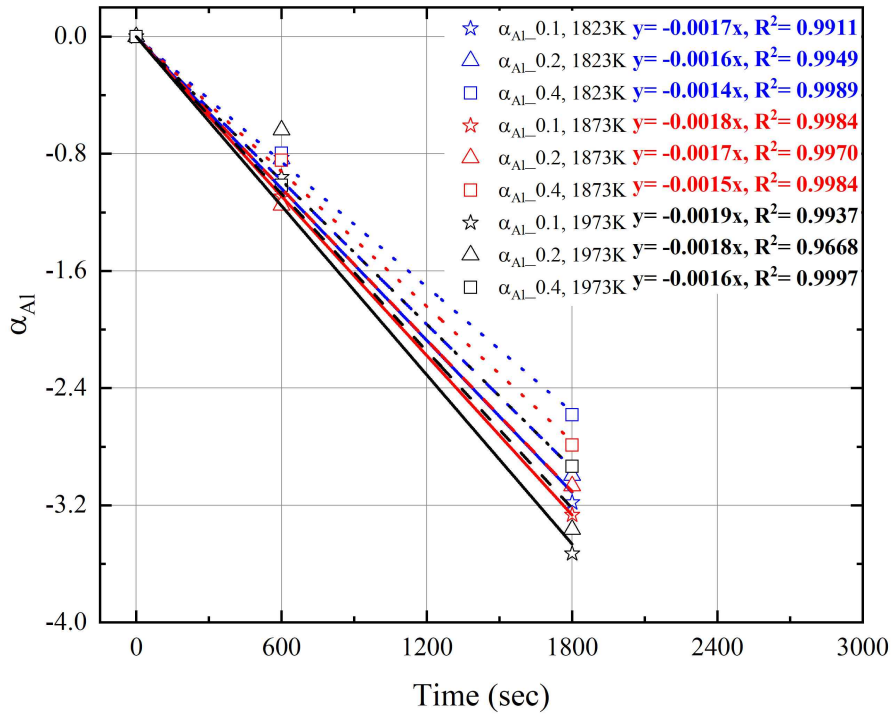


Fig. 2.11. $\alpha_{Al-Dross}$ change in metal as a function of reaction time.

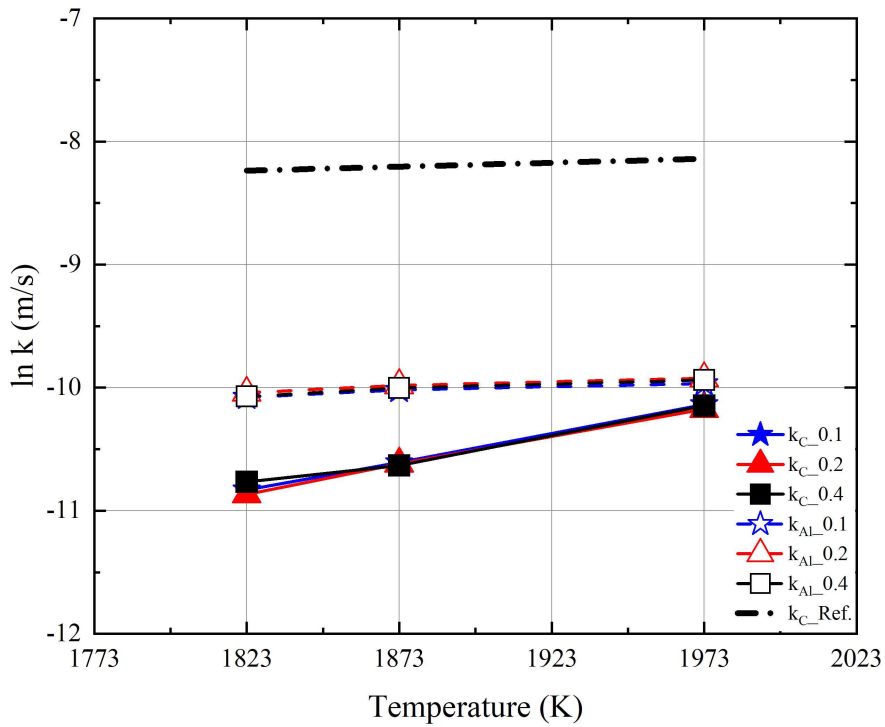


Fig. 2.12. Dissolution rate constant change of fuel as a function of temperature.

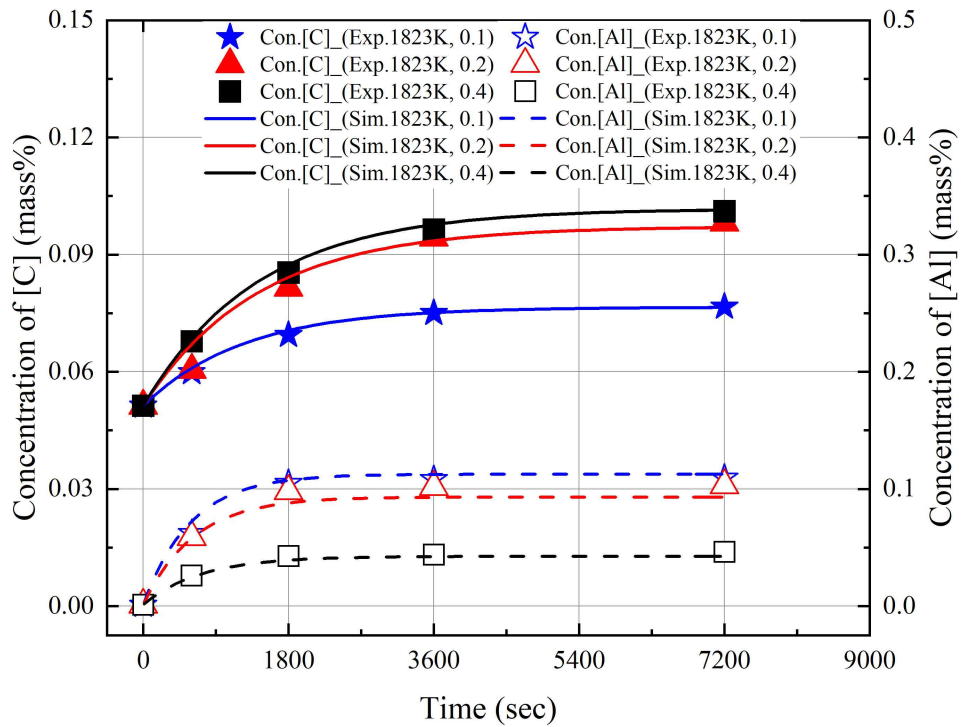


Fig. 2.13. Comparison with experimental values and values calculated using k at 1823K.

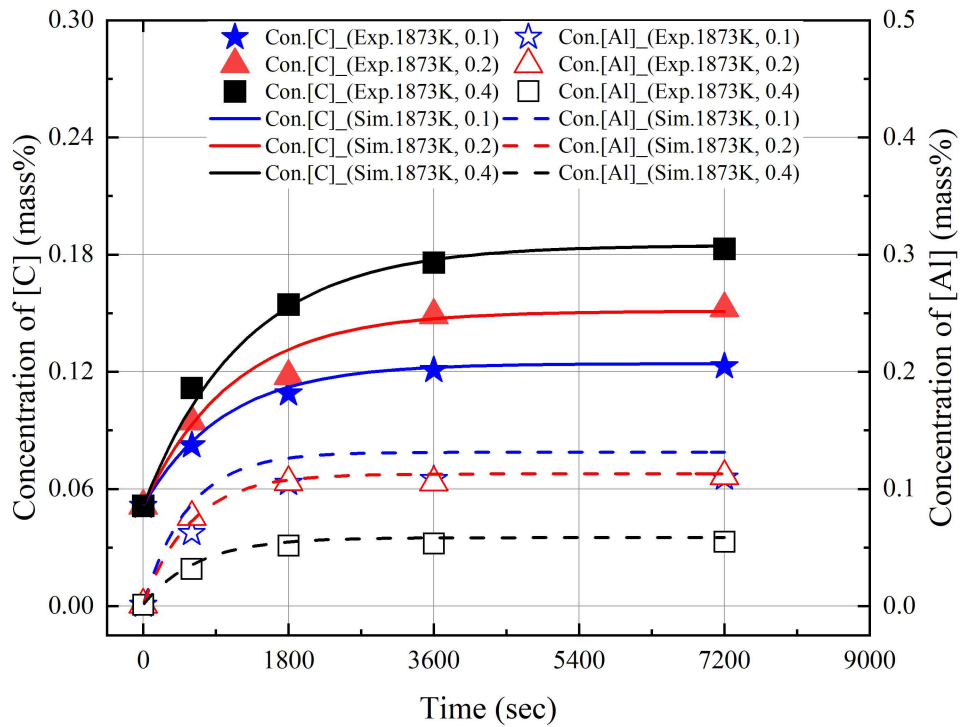


Fig. 2.14. Comparison with experimental values and values calculated using k at 1873K.

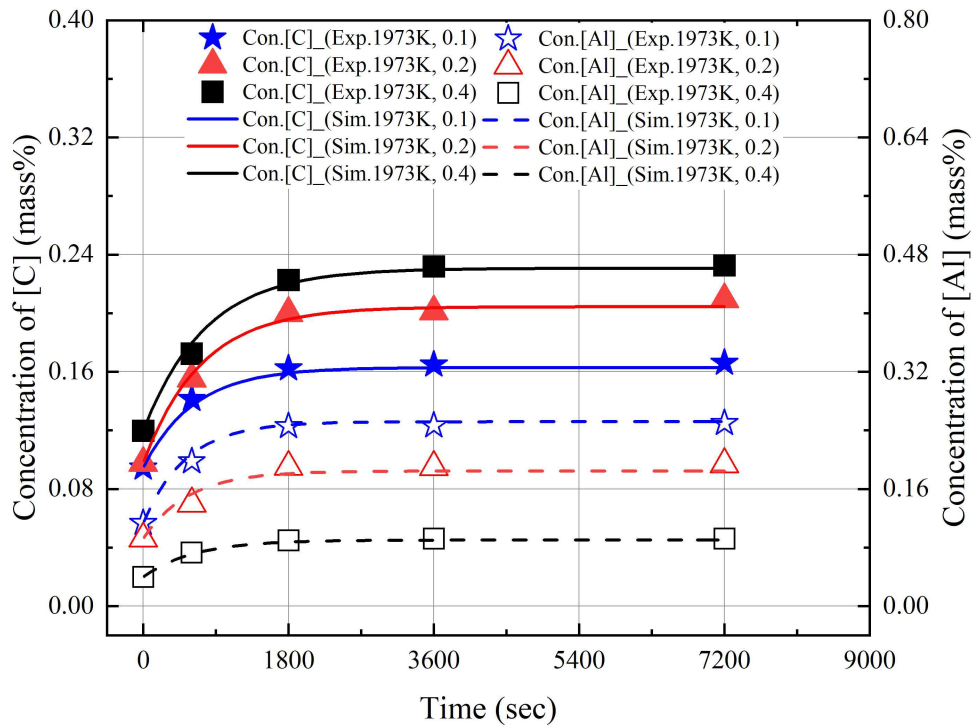


Fig. 2.15. Comparison with experimental values and values calculated using k at 1973K.

제 3 장 산소 취입 실험 및 모델

제 1 절 실험 방법

본 연구에서는 화학에너지 증대를 위해 Coke 및 Al-Dross를 장입하여 용강 내 탄소 및 알루미늄 농도, 용해 속도 상수를 구했으며, 반응 모델의 검증을 위해 최적의 배합비(C/Al) 0.2에서 산소 취입 실험을 진행하였다. 산소 취입 전 용강의 제조는 이전의 용해 실험과 동일한 방식으로 제조하였으며, 그림 3.1과 표 3.1은 산소 취입 실험의 모식도 및 실험 조건을 보여준다. 산소 취입 전 용강의 온도 및 분위기는 1873K 및 Ar Gas로 유지하였으며, 최대 용해 농도 지점에서 산소 취입 진행하기 위해 1시간 동안 용해 실험을 진행하였다. 그 후, O₂ Gas를 용강 상부로부터 5mm 위에서 100ml/min으로 취입하였다. 산소 취입에 의한 용강의 온도 변화를 매 초마다 기록하였으며, 취입 실험이 끝난 후 Water Quenching으로 Metal을 회수하였다. 회수된 Metal 및 Slag는 C/S 분석, ICP 분석, XRD 분석을 진행하였다.

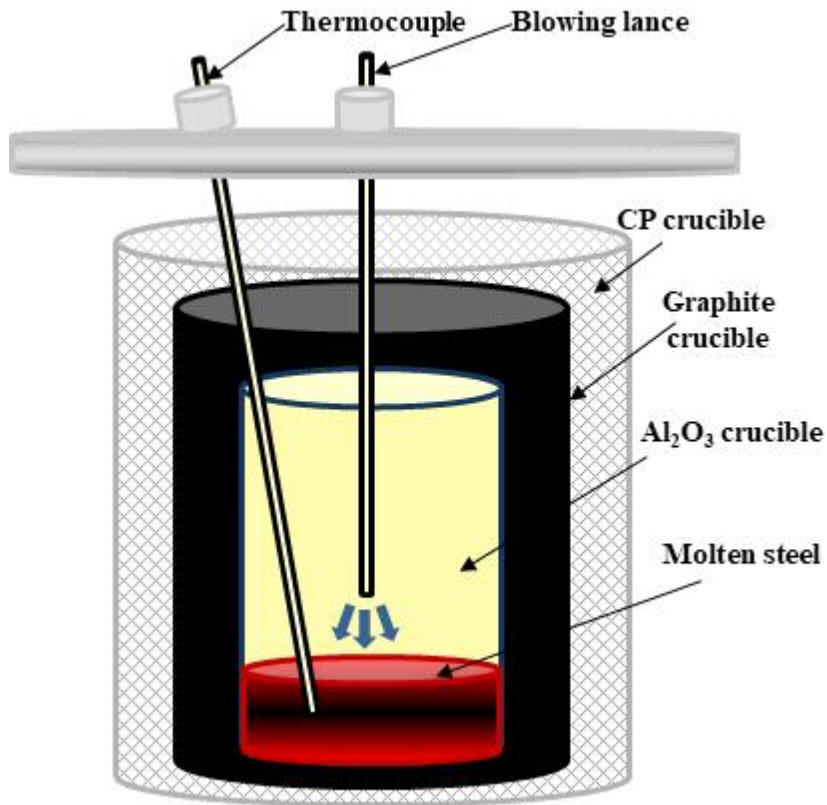


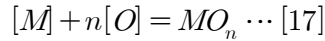
Fig. 3.1. Schematic diagram of experimental method.

Temperature (K)	1873
Atmosphere (ml/min)	Ar (500)
Blowing gas (ml/min)	O ₂ (100)
React time (sec)	3600
Blowing time (sec)	3600
C/Al	0.2

Table. 3.1. Experimental condition.

제 2 절 모델 설명

제강 공정에서는 Mass Transfer가 속도 제어 단계라는 가정하에 반응 모델을 사용하여 Kinetic analysis를 수행하는 경우가 많으므로, 공정이 Equilibrium 상태가 아니고 여러 반응이 동시에 발생하는 경우 Coupled Reaction Model을 사용할 수 있다. 반응은 계면에서 평형 조건을 가정하여 Double Film Theory를 통해 설명하였다. 식 [17]은 원소 “M”의 산화반응에 대한 반응식이다.



Molar Flux Density는 식 [18]에서 설명된다.

$$\begin{aligned}
 J_M &= (k_m \cdot \rho_m / (100M_M)) \cdot ([\%M]^b - [\%M]^*) = \\
 &(k_s \cdot \rho_s / (100M_{MO_n})) \cdot ((\%MO_n)_L^* - (\%MO_n)_L^b) \cdots [18]
 \end{aligned}$$

위 식에서, J_M 은 Molar Flux(Mol/m²·s), k_m 및 k_s 는 Metal 및 Slag의 Mass Transfer Coefficient(m/s), ρ_m 및 ρ_s 는 Metal 및 Slag의 밀도(kg/m³), M_M 은 원소 “M”의 원자량, M_{Mon} 은 산화물의 Molar Weight, b 는 Bulk의 농도, “*”는 Interface의 농도를 나타낸다. 그리고 Interface에서의 평형 관계는 식 [19]에서 계산된다.

$$E_M = (\%MO_n)_L^* / ([\%M]^* \cdot a_O^{*n}) = 100 \cdot C \cdot M_{MO_n} \cdot f_M \cdot K_M / (\rho_s \cdot \gamma_{MO_n}) \cdots [19]$$

위 식에서, a_O 는 Oxygen Activity, C 는 액상 Slag 내 Total mole number, f_M 은 Activity Coefficient, γ_{MO_n} 은 산화물의 Activity Coefficient, K_M 은 Equilibrium Constant를 나타낸다. 그리고 Fe와 산소의 Molar Flux Density는 식 [20] 및 [21]에서 설명된다.

$$J_{Fe} = (k_s \cdot \rho_s / (100M_{FeO})) \cdot ([\%FeO]^* - [\%FeO]^b) \cdots [20]$$

$$J_O = (k_m \cdot \rho_m / (100M_O)) \cdot ([\%O]^b - [\%O]^*) \cdots [21]$$

Coupled Reaction Model에서 탈탄 반응은 식[22]와 같이 금속상의 물질 전달 속도와 CO Gas 형성 속도로 표현된다.

$$J_C = (k_m \cdot \rho_m / (100M_C)) \cdot ([\%C]^b - [\%C]^*) = G_{CO}(P_{CO}^* - P_{CO}^b) \dots [22]$$

위 식에서, P_{CO}^* 는 Interface에서의 CO Gas의 분압, G_{CO} 는 CO Gas Bubble의 형성 속도($\text{mol/m}^2 \cdot \text{sec}$), P_{CO}^b 는 대기에서의 CO Gas의 분압을 나타낸다. 식[23]은 전기적 중립성을 나타내며, 양이온과 음이온의 Total Molar Flux Density가 같다고 가정함을 나타낸다.

$$\sum J_M = 0 \dots [23]$$

Mass Transfer Coefficient는 식 [24] 및 [25]로 계산되며, 이전의 보고된 교반에너지의 함수로서 경험식을 사용하여 계산되었다.^[30, 31]

$$\varepsilon \cdot = \frac{6.18 Q_g T_L}{W} \left(\ln \left(1 + \frac{h_0}{1.46 \times 10^{-5} P_a} \right) + \eta \left(1 - \frac{T_n}{T_L} \right) \right) \dots [24]$$

$$\log k_m = 1.98 + 0.5 \log \left((\varepsilon \cdot \times 1000) \left(\frac{h_V^2}{d_V} \right) \right) - \frac{125000}{2.3RT} \dots [25]$$

위 식에서, ε 은 교반에너지(W/t), Q_g 는 Ar Gas의 유량(Nm^3/min), T_L 및 T_n 은 용강 및 가스의 온도(K), W 는 전체 용강의 무게(t), H_0 및 H_V 는 Injection 및 Bath의 높이(m), P_a 는 대기압(Pa), d_V 는 Bath의 지름(m)을 나타낸다. Top Blowing에서, 금속상의 Mass Transfer Coefficient는 식 [25]를 사용하여 계산되며, 교반에너지는 식 [26]에서 계산되었다.

$$\varepsilon_{\top} = \frac{0.632 \times 10^{-6}}{W} \cos \xi \frac{Q_T^3 M}{n_L^2 d_e^3 h} \dots [26]$$

위 식에서, $\dot{\epsilon}_T$ 는 Top Blowing에 의한 교반에너지(W/t), Q_T 는 Top Blowing Gas의 유량(Nm³/min), n_L 은 노즐의 수, d_e 는 노즐의 지름(m), H 는 Lance의 높이(m), ξ 는 노즐의 경사각, M 은 Top Blowing Gas의 Molecular Weight를 나타낸다. 또한 W 는 Metal의 Total Weight를 나타낸다. Model 내 Slag Phase의 Mass Transfer Coefficient는 Metal Phase의 10분의 1로 설정되었다. 위 식들은 모두 Model 내 적용되었으며, 그림 3.2 및 3.3은 Model의 계략도 및 알고리즘을 보여준다. Model 내 반응은 크게 3개로 구성되어있으며, Bulk Metal과 Bulk Slag의 반응, Top Blowing에 의한 계면 내 Interfacial Metal과 Interfacial Slag의 반응, 상취에 의한 교반에너지 생성으로 나뉜다. 본 연구에서는 Bottom Blowing에 의한 하부 교반에너지는 고려하지 않으므로 계산 적용 값은 1로 설정했다. Model 내 투입된 Input Data는 실제 실험조건과 동일하게 적용하였다.

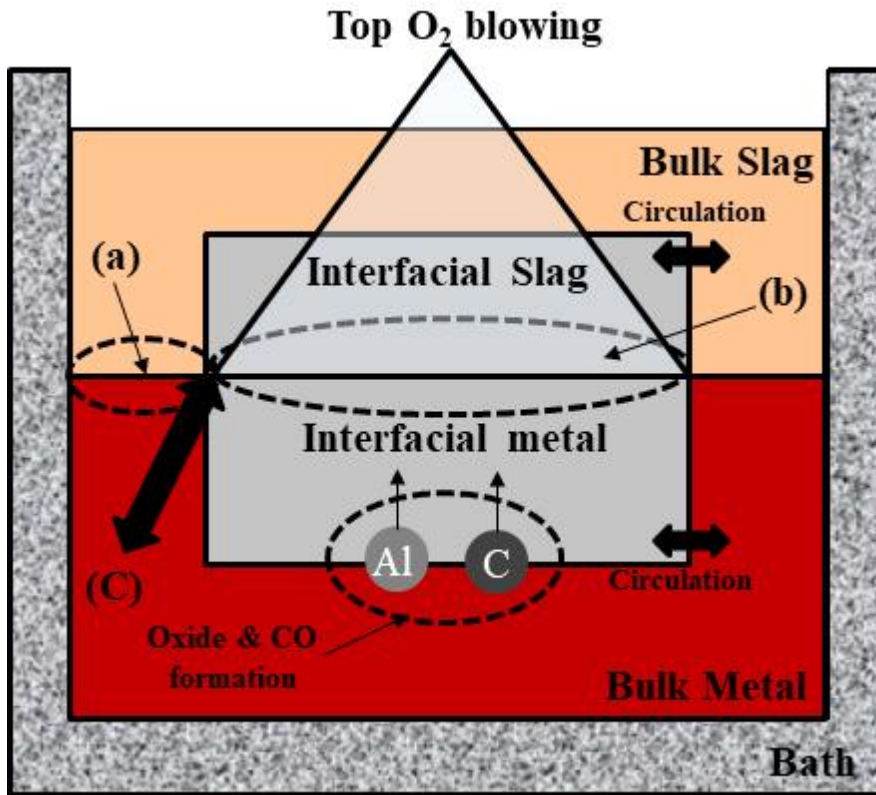


Fig. 3.2. Schematic diagram of model.

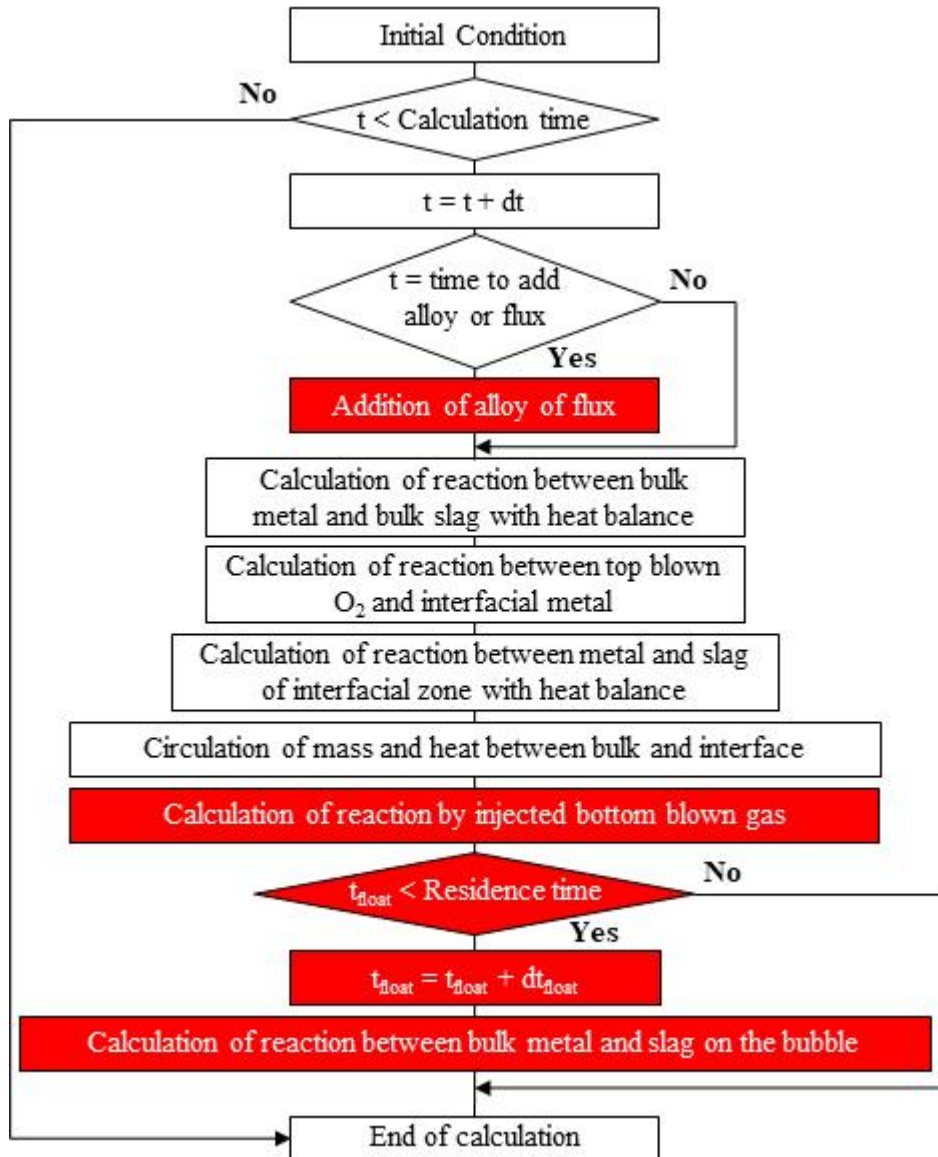


Fig. 3.3. Model algorithm.

제 3 절 산소 취입 실험 결과 및 모델 검증

본 연구에서는 최적의 배합비(C/Al)조건에서 연료 투입 시, Coke 및 Al-Dross 내 탄소 및 알루미늄의 산화열로 인한 용강의 온도 변화 측정 및 모델의 검증을 확인하기 위해 진하였다. 그림 3.4는 산소 취입으로 인한 용강의 온도 변화와 탄소 및 알루미늄의 농도 변화를 실험값과 Model로 계산된 값을 비교하였다. X축은 반응 시간, 주 Y축은 용강의 온도, 보조 Y축은 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도를 나타낸다. Black Line은 산소 취입 실험으로 측정된 용강의 온도, Red Line은 Model로 계산된 용강의 온도, Blue Line 및 Green Line은 Model로 계산된 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도, Blue Symbol 및 Green Symbol은 산소 취입 실험으로 측정된 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도를 나타낸다. 산소 취입으로 인해 약 800sec까지 용강의 온도가 급격하게 상승하였으며, 1600sec 이후에 FeO의 형성으로 인하여 용강의 온도가 유지되었다. 용강 상부로 FeO·Al₂O₃의 완전한 형성으로 2400sec 이후로 용강의 온도가 급격하게 감소함을 보였다. 그림 3.5는 반응이 끝난 후에 회수한 Slag의 XRD 분석 결과를 보여주며, 산소 취입으로 인한 Fe 및 Al의 산화물이 확인되었다. 산소 취입으로 인한 용강의 온도는 약 30℃ 증가하였으며, 실 EAF 공정에서 연간 약 200MW의 전력을 절약할 수 있다. 그림 3.6은 Model로 계산된 FeO 및 Al₂O₃의 농도, Slag의 무게를 보여준다. 산소 취입 후 약 800sec까지 알루미늄의 산화로 인하여 Slag의 중량이 증가하였으며, 1600sec 이후에 용강 내 탄소 및 알루미늄의 대부분의 연소 반응이 일어남에 따라 Fe의 산화가 진행되었다. 본 연구에서 개발한 Oxygen Blowing Model의 결과값은 실험값과 거의 유사하였으며, 실 EAF Process 내 Scale Up하여 적용을 기대할 수 있다.

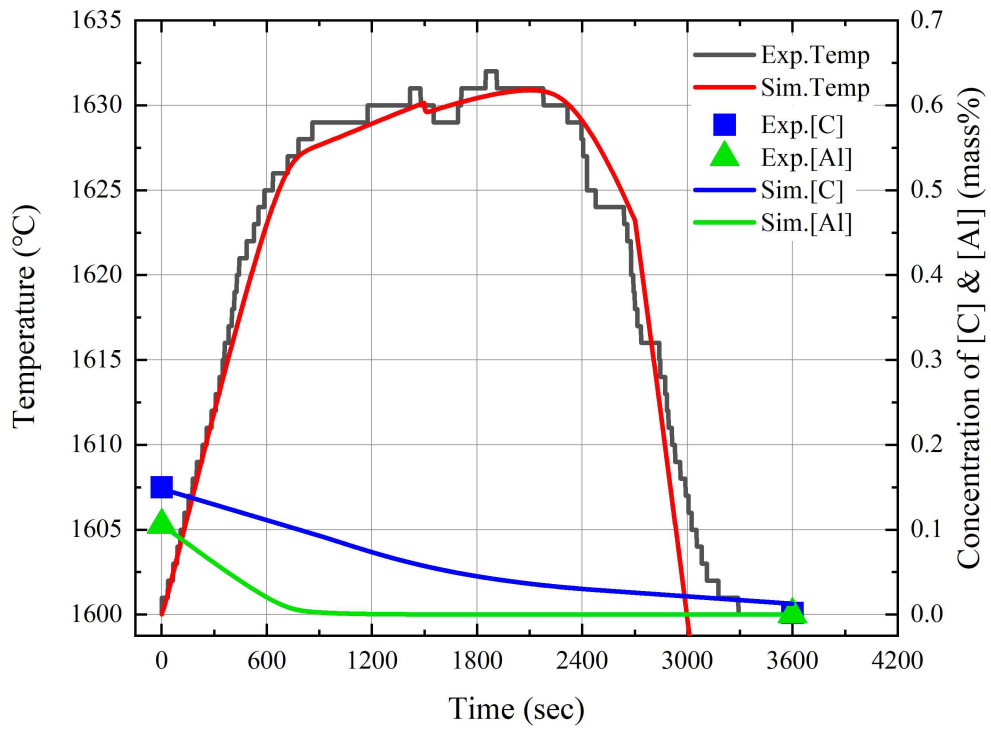


Fig. 3.4. The temperature changes of the molten steel by oxygen blowing.

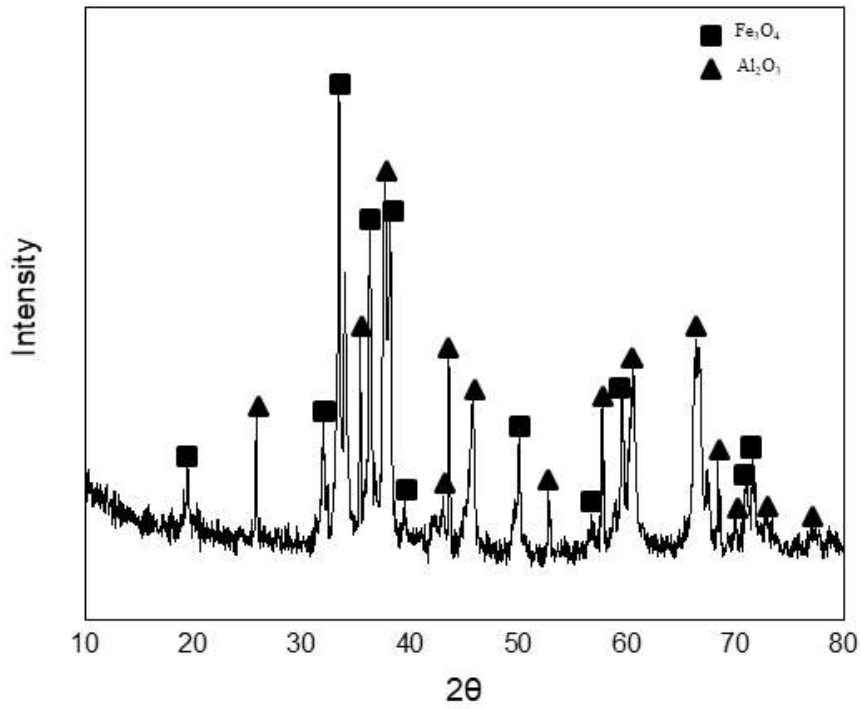


Fig. 3.5. XRD analysis data of slag.

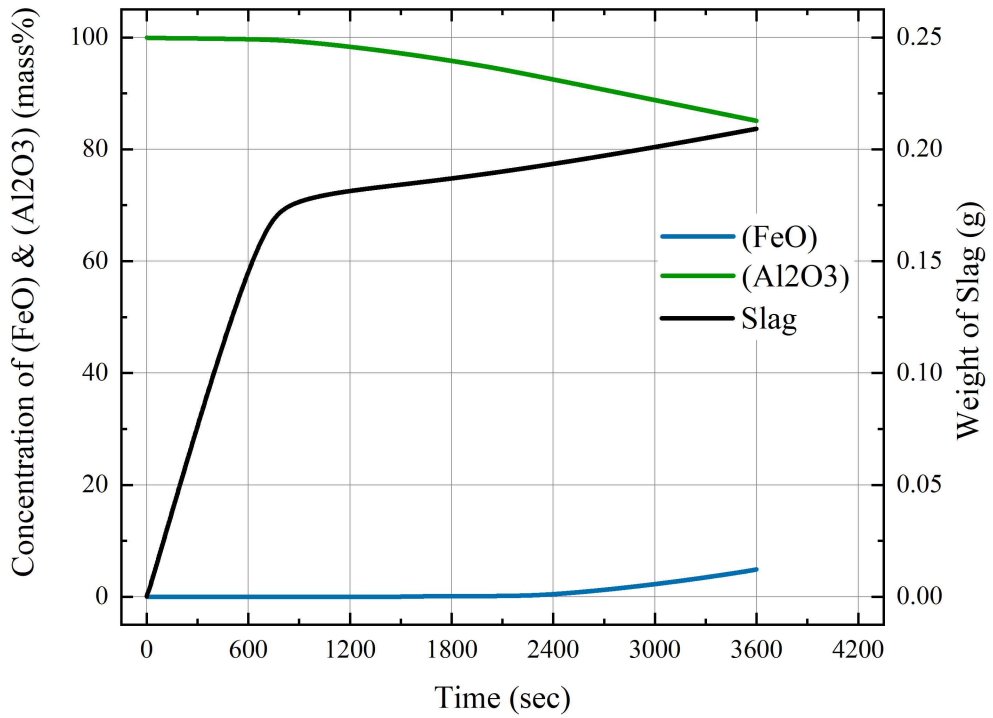


Fig. 3.6. The slag composition and weight changes by oxygen blowing.

제 4 장 결론

본 연구에서, Coke 및 Al-Dross를 장입하여 다양한 배합비(C/Al)와 온도에서 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도와 용해 효율을 조사하였으며, 산소 취입으로 인한 온도 변화를 측정하였다.

1. 반응 시간에 따라 용강 내 탄소 및 알루미늄의 농도가 증가하였다. 1873K 이하의 용강 온도에서, 용강 내 탄소의 용해 농도는 3600sec 이후에 일정함을 보였으며, 알루미늄의 용해 농도는 1800sec 이후에 일정함을 보였다.

2. 일정 배합비(C/Al)에서, 용강의 온도가 증가함에 따라 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 농도가 증가하였다.

3. 일정 용강 온도에서, 연료의 배합비(C/Al)는 용강 내 탄소 및 알루미늄의 최대 용해 효율에 큰 영향을 미치지 못했으며, 최대 용해 효율에 대한 용강 온도의 영향은 매우 컸다.

4. Coke의 걸보기 용해 속도 상수는 온도와 함께 증가하였다. 반면, Al-Dross의 걸보기 용해 속도 상수는 온도에 영향을 받지 않았다.

5. 산소 취입 시, 용강 내 탄소 및 알루미늄의 연소 및 산화로 인하여 용강의 온도를 약 30℃ 증가시켰으며, 본 연구에서 개발한 Model은 실험 결과값과 거의 일치함을 보였다.

본 연구에서, 용강 내 탄소 및 알루미늄의 산화 반응열을 이용하여 화학에너지의 효율을 높이고 전기에너지의 사용을 낮추고자 하였으며, 용해 속도 상수 및 반응 모델을 활용하여 실제 EAF Process 내 적용을 기대할 수 있다.

참고문헌

- [1] NASA GISS/Gavin Schmidt: Giss Surface Temperature Analysis, Data.
- [2] C. Figures, C.L. Quere, A. Mahindra, O. Bate, G. Whiteman, G. Peters, D. Guan,: Nature, 2018, Vol. 564, pp. 27-30.
- [3] M.-Y. Hwang, C.-H. Jeon, Y.-J. Lee, Y.-S. Kim: The Korean Society For Energy, 2010, pp. 64.
- [4] M. Geerdes, R. Chaigneau, I. Kurunov, O. Lingiard and J. Ricketts: Modern Blast Furnace Ironmaking an introduction, IOS Press, Amsterdam, Netherlands, 3rd edition, 2015.
- [5] K. Miyamoto, S. Kitamura, R. Tsujino, K. Kato, T. Yuki and I. Takikawa: Tetsu-to-Hagané, 1996, Vol. 82(3), pp. 15-20.
- [6] K. W. Lange: International Materials Reviews, 1988, Vol. 33(2), pp. 53-89.
- [7] J.-M. Lee: Steel Story, 2014, pp. 50.
- [8] P. Ramakrishnan: Conservation & Recycling, 1983, Vol. 6, pp. 49-57.
- [9] J. G. Pounds: Economic Geography, 1959, Vol. 35, pp. 247-258.
- [10] J.-C. Choi: Journal of the Korea Foundrymen's Society, 2008, Vol. 28, pp. 57-63.
- [11] D.-W. Oh, H. Park, T. Park and S.-K. Im: The Korean Institute of Electrical Engineers, 2003, Vol. 7, pp. 71-23.
- [12] S.-D. Choi, H.-I. Seo, B.-J. Lim, I. C. Sihm, J. M. Lee, J. K. Park, K. S. Lee: The Korean Society for Composite Materials, 2018, Vol. 31, pp. 260-266.
- [13] S. Matoba and S. Banya: Testu-to-Hagane, 1957, Vol. 43, pp. 790-796.
- [14] D.-H. Kim, M.-K. Paek, T.-J. Kim, S.-Y. Won, and J.-J. Pak: The Japan Institute of Metals and Materials, 2014, Vol. 55, pp. 610-615.
- [15] K.-H. Yoon, K.-H. Kim, Y.-K. Lee: Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, 1997, Vol. 35, pp. 585-589.
- [16] M. W. Chapman, B. J. Monaghan, S. A. Nightingale, J. G. Mathieson and R. J. Nightingale: The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2008, Vol. 39, pp. 418-430.

- [17] S. T. Cham, R. Sakurovs, H. Sun, and V. Sahajwalla: ISIJ International, 2006, Vol. 46, pp. 652-659.
- [18] J. R. Dankwah, P. Koshy, N. M. Saha-Chaudhury, P. O. Kane, C. Skidmore, D. Knights and V. Sahajwalla: ISIJ International, 2011, Vol. 51, pp. 498-507.
- [19] J. R. Dankwah, T. Amoah, J. Dankwah and A. Y. Fosu: Ghana Mining Journal, 2015, Vol. 15, pp. 73-80.
- [20] J. R. Dankwah, P. Koshy, P. O. Kane and V. Sahajwalla: Steel Research International, 2012, Vol. 83, pp. 766-774.
- [21] N. F. M. Yunus, M. Zaharia, A. N. Ismail, M. A. Idris: International Journal of Materials Engineering, 2014, Vol. 4, pp. 167-170.
- [22] D. Nayak, N. Dash, N. Ray, S. S. Rath: Institute of Minerals and Materials Technology, 2019, Vol. 353, pp. 450-458.
- [23] J. H. Heo, J. S. Yoo, T. Chung and J. H. Park: The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2019, Vol. 50, pp. 903-913.
- [24] A. B. Y. Hazar, M. N. Saridede and M. Cigem: Scandinavian Journal of Metallurgy, 2005, Vol. 34, pp. 213-219.
- [25] O. Manfredi, W. Wuth and I. Bohlinger: JOM, 1997, Vol. 49, pp. 48-51.
- [26] L. Zhang: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006, pp. 931-936.
- [27] K. Nakajima, H. Osuga, K. Yokoyama and T. Nagasaka: Materials Transactions, 2007, Vol. 48, pp. 2219-2224.
- [28] H.K. Park, H.I. Lee, J.S. Kim and E.P. Yoon: J. of Korean Inst of Resources Recycling, 1996, Vol. 5, pp. 14-20.
- [29] Y.-H. Kim and Y.-M. Yoo: J. of Korean Inst of Resources Recycling, 2016, Vol. 25, pp.54-59.
- [30] K. Mori and M. Sano: Tetsu-to-Hagané, 1981, Vol. 67, pp. 672.
- [31] S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: ISIJ International, 1991, Vol. 31, pp. 1322.