

固體炭素에 의한 Fe, Cr 酸化物의還元 Model

朴炳燾, 李海洙
中央大學校 化學工學科

Reduction model of Fe, Cr oxide with cokes

Byung-Hee Park, Hae-Soo Lee
Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University

서론

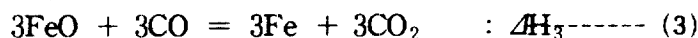
일반적으로 철광석을 비롯한 금속 산화물로부터 금속을 얻기 위해서는 용광로 또는 전기로와 같은 고온로에서 탄재와 함께 용융환원 함으로써 얻는 것이 보통이다. 그러나 선행된 혼합 pellet에 대한 연구결과 광석-탄재 혼합 pellet를 용해하지 않는 온도 범위에서 고체반응으로 90% 이상 환원이 가능하다는 것을 확인 하였다¹⁾⁻²⁾.

광석-고체탄소 혼합물 사이에서 일어나는 고온반응은 광석으로 부터 유용금속을 제조한다는 야금공학 기술의 측면에서 볼때 매우 중요하며, 접촉하는 고체상 사이의 반응은 고체탄소에 의한 금속산화물의 환원으로 CO₂가 발생하며 그것과 pellet 내에 존재하는 탄재와의 연속적인 solution loss반응으로 산화금속의 환원이 활발히 일어난다. 이렇게 해서 얻은 환원 pellet를 자선법(磁選法)이나 기타의 방법으로 금속을 분리할 수 있다면 용해과정을 거치지 않은 만큼 연료 소비와 금속의 생산설비의 열적부담이 감소됨으로 금속 생산 cost는 용융법에 비해 저렴해질 것이 기대 된다. 또한 제철소를 비롯한 많은 생산업체 폐수처리 과정에서는 유가 금속화합물이 다량 함유된 sludge가 생성되는 경우가 많다. 따라서 그것으로부터 유가금속을 회수하는데도 본 방법은 유효한 방법으로 주목 된다. 그러나 혼합 pellet의 환원기구와 이론해석은 미비한 상태이며³⁾⁻⁴⁾ 크로마이트와 고체탄소 혼합물의 반응계는 gas화 반응이므로 기공을 통한 물질이동과 금속산화물 입자의 환원에 있어서 고체상 확산, 계면화학반응, CO₂의 표면반응 등이 반응온도와 시료의 입도등 환원조건에 따라 다르게 나타나는 것을 산화철과 Cr 산화물에 대한 실험결과와 그에 의거한 pellet의 환원 model 해석 결과로써 고찰한다.

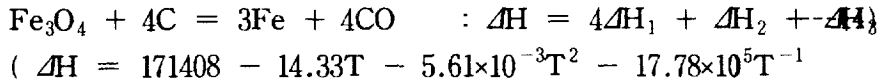
이론

1) 환원반응

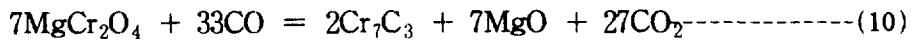
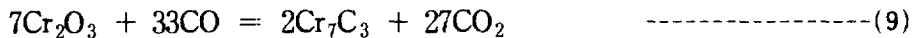
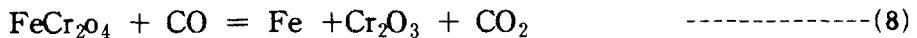
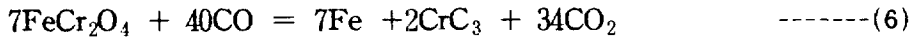
Fe₃O₄-carbon 혼합 pellet의 환원반응은 다음과 같다.



(1), (2), (3)식으로 부터 나타나는 총괄적 환원 반응은 다음과 같이 표시 된다.



한편, chromite-carbon 혼합 pellet의 환원반응은 다음과 같은 gas 환원 반응식으로 표시된다.



이들 중 가장 난환원반응은 (10)식이며 MgCr_2O_4 가 다른 산화물과 복합화 하면 더욱 난환원화 된다는 것이 알려지고 있다.

2) 반응속도식

철광석 환원반응 (4)의 속도식을 단순화한 일차반응식으로 표현하기 위해 환원율의 시간적 변화를 미환원율에 비례한다고 가정하여 1차 반응식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial R}{\partial t} = k(1-R(r,t)) \quad \text{-----}(11)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \text{-----}(12)$$

R : 환원율(-) r : pellet입자내의 반경방향위치(cm)
 t : 시간 k : 총괄반응 속도상수
 A : 정수 E : apparent activation energy(cal/mol)
 R' : 기체상수 T : 온도 (K)

혼합 pellet의 가열과정에서 반경 (r)방향에는 온도분포가 있으며 이것으로 인해 k와 환원율 R의 r방향 분포가 생긴다. 이러한 온도변화는 반응열의 효과를 포함한 전열속도식으로 표현하여 다음과 같은 전열속도 방정식이 얻어진다.

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}) + \gamma \Delta H \quad \text{-----}(13)$$

단, $a = \lambda / (\rho_p c_p)$
 $\gamma = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot \partial D / \partial t \cdot 1 / \rho_p \cdot c_p$
 λ : 열전도율
 ΔH : 반응열
 ρ_p : pellet의 밀도

C_p : pellet의 비열
 ρ_{Fe3O4} : Fe_3O_4 밀도

예열온도 $T_1(^\circ C)$ 때의 (I.C)과 (B.C)은 (14), (15)로 된다.

$$T(r,0) = T \quad \text{-----(14)}$$

$$-\lambda(\partial T/\partial r)_{r=r_0} = h(T - T_2) \quad \text{-----(15)}$$

T_2 : 분위기온도($^\circ C$)
 T : pellet의 표면온도($^\circ C$)
 h : 전열계수 ($h = h_r + 1$)

실험방법

실험에 사용한 금속산화물은 Magnetite(Fe_3O_4)와 남아프리카산 Chromite였으며 탄재는 Coke와 무연탄을 사용했다. 크롬광석과 coke의 화학분석치 및 공업분석치를 Table.1, 2에 나타내었다. 이것들은 60과 200 mesh 이하 입자로 조정해 pellet화 하였으며 pellet는 100 $^\circ C$ 건조기에서 24시간 동안 건조한 후 흑연도가니에 pellet를 넣어 다시 140 mesh coke분으로 외장한 후 뚜껑을 하여 대기 중에서 Cr광석의 환원이 일어나지 않는 1200 $^\circ C$ 이하는 제외하여 1200 $^\circ C$ 에서 1500 $^\circ C$ 까지 소성 하였다. pellet의 온도변화는 2분간격으로 중심부와 표면에 열전대를 설치하여 측정하였다. 환원 pellet의 환원율은 화학분석으로 산출하여 그 환원 과정을 추구하였다.

Table.1 Chemical analysis of chromite (W/O)

Cr_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO
47.69	22.31	3.41	11.67	1.9	12.46	0.31

Table.2 composition of coke (W/O)

Fixed.C	Volitile	Moisture	Ash
87.78	2.34	0.70	9.80

결과및 고찰

pellet의 환원 model을 구성하여 수치해석 하므로써 일정한 결과를 얻었다. Fe_3O_4 혼합 pellet의 환원은 입자가 작을수록 반응이 빠르고 탄재입자 보다는 광석입자의 크기가 환원에는 영향이 컸다. 이것은 광석입자가 커지면 광석표면에 형성된 환원철층을 통한 gas 확산의 영향이 나온 결과라고 추측되며, 또한 환원온도가 높을수록 환원은 촉진되며 200 mesh 이하 입자의 20mm ϕ pellet 경우 1200 $^\circ C$, 50min으로 95 % 환원이 가능했으나 chromite는 같은 200mesh 이하 입자의 혼합 20mm ϕ pellet는 1400 $^\circ C$, 3hr으로 90 %. 환원에 걸쳐 철광석에 비해

난환원성인 것을 알 수 있었다.

Fe_3O_4 와 환원 model은 Fe_3O_4 과 탄재사이에서 $C + CO_2 = 2CO$ 의 연쇄반응이 일어나므로 pellet 표면부터 열전달이 된다면 pellet 전 영역에 걸쳐 균일하게 환원 반응이 일어난다고 가정, 반응속도식과 전열속도식을 세워 chromite에 적용한 결과 온도에 따라 근사도에 약간의 차이가 생겼다. 이것은 magnetite 환원에 비해 반응이 복잡하고 또한, chromite 광석의 환원이 진행된다면 입자내부의 Fe와 Cr이 광석입자 표면으로 이동하는 현상이 있어 이것이 반응에 영향을 주기 때문으로 생각된다.

참고문헌

1. 李海洙, 館充, 鐵と鋼, 57, 465(1971)
2. 李海洙, 金台東, 鐵と鋼, 75, 1869(1989)
3. 李海洙, 館充, 鐵と鋼, 62, 4(1976)
4. Y. Iguchi, S. Hayashi, 鐵と鋼, 79, 431(1993)