報 文
화학공학 제4권 제3호
J. KIChE, Vol. 4, No. 3
Dec. 1966

# 低質鐵鑛石의 還元*
## ——I. 反應速度式——

南宮 寔*·柳 慶 玉**

# Reduction of Iron Ore by the Fluidized-Mixed Bed
## —Kinetics of Reduction of Iron Ore—

Shik Namkoongt, * and Kyong Ok Yoo*

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

Reduction of domestic iron ore by carbon mono-oxide was studied. It was found that reduction rate of iron ore follows first order consecutive reaction.

## 緒 論

國內에서 産出되는 鐵鑛石의 大部分은 鐵含量이 50 % 以下의 低質鑛이며 더욱 이 鐵鑛石들은 國內産業에 直接利用되지 않고 原鑛을 輸出하는 형편이다.

이에 本研究는 無煙炭을 利用해서 鐵鑛石中의 酸化鐵을 還元시키므로써 鐵含量이 많은 海綿鐵을 만들어 國內産業에 이바지 하자는데 그 目的이 있다.

海綿鐵製法은 高溫인 熔鑛爐에 依한 製鑛보다 른 利點이 있다. 즉, 熔鑛爐의 操作溫度가 1500°C 以上의 高溫임에 反하여 海綿鐵의 製造는 1000°C 以下의 比較的 낮은 溫度에서 可能하므로 經濟的으로 有利하며 操作過程도 간편하다.

海綿鐵 製造方法[1)2)3)]을 反應形式으로 區別해 보면 炭素와 鐵鑛石이 直接還元을 이르키는 固固系反應法과 水素 또는 一酸化炭素 같은 氣體에 依해서 間接的으로 還元시키는 氣固系反應法이 있다.

그런데 固固系反應은 炭素粉과 鐵鑛粒을 流動粒子로 하고 窒素 gas를 流動 gas로 하여 流動層을 利用하는 方法과 眞空中에서 炭素와 鐵鑛石을 反應시키는 方法等이 있는데 裝置가 復雜할 뿐 아니라 還元時間이 긴 缺點이 있으며, 氣固系反應中 水素에 依한 還元은 400~700°C에서 數時間內에 比較的 간단한 裝置로서 높은 還元率을 올릴 수 있지만 國內에는 水素供給源이 없는 缺點이 있다. 한편 一酸化炭素는 國內에서 많이 生産되는 無煙炭을 燃燒시키므로써 安價로 얻을 수 있으므로 本研究에서는 一酸化炭素에 依한 還元法을 擇하였다.

本報에서는 無煙炭燃燒와 이때 發生하는 一酸化炭素로써 鐵鑛石을 還元시키는 데 適合하다고 本人들이 考案한 氣體流通 回分式反應器와 反應速度式 그리고 其他의 諸還元條件에 대해서 研究하고저 한다.

## 反應速度式

炭素에 依한 鐵鑛石의 直接還元[4)5)]이나, 水素에 依한 間接還元[6)7)8)9)]에 對한 研究는 많으나 一酸化炭素에 依한 還元反應에 對한 報文[10)]은 그리 많지 않다. 그리고 이들 大部分은 熱天秤으로써 試料의 重量減少나, 眞空中 發生하는 $CO_2$量으로 還元率을 計算하여 이 還元率로서 反應速度式을 표시하였다.

이에 本研究에서는 鐵鑛石의 還元과정을

反應 1. $Fe_2O_3+CO \rightarrow 2\,FeO+CO_2$ (1)

反應 2. $FeO+CO \rightarrow Fe+CO_2$ (2)

의 두 段階로 보고 다음의 逐次反應에 對해서 速度式을 展開했다.

$$Fe^{+++} \xrightarrow{k_1} Fe^{++} \xrightarrow{k_2} Fe \quad (3)$$

萬一 一酸化炭素를 과잉으로 하고 酸素와 炭酸 gas가 反應器內에 存在하지 않는다면 反應은 不可逆 一次 反

* 1966년 10월 31일수리
** 漢陽大 工大 化學科

應으로 解析할 수 있다.

지금 $n^{\mathrm{III}}(\theta)$, $n^{\mathrm{II}}(\theta)$를 各各 酸化物 $Fe_2O_3$ 또는 FeO 中의 鐵分만의 mole 濃度라고 하면, 反應速度式은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{dn^{\mathrm{III}}(\theta)}{d\theta}=k_1n^{\mathrm{III}}(\theta) \tag{4}$$

$$-\frac{dn^{\mathrm{II}}(\theta)}{d\theta}=-k_1n^{\mathrm{III}}(\theta)+k_2n^{\mathrm{II}}(\theta) \tag{5}$$

로 되는데 初期條件 $n^{\mathrm{III}}(0)=n_0^{\mathrm{III}}$, $n^{\mathrm{II}}(0)=n_0^{\mathrm{II}}$를 써서 上式을 풀면

$$n^{\mathrm{III}}(\theta)=n_0^{\mathrm{III}}e^{-k1\theta} \tag{6}$$

$$n^{\mathrm{II}}(\theta)=\frac{k_1n_0^{\mathrm{III}}}{k_2-k_1}(e^{-k1\theta}-e^{-k2\theta})+n_0^{\mathrm{II}}e^{-k2\theta} \tag{7}$$

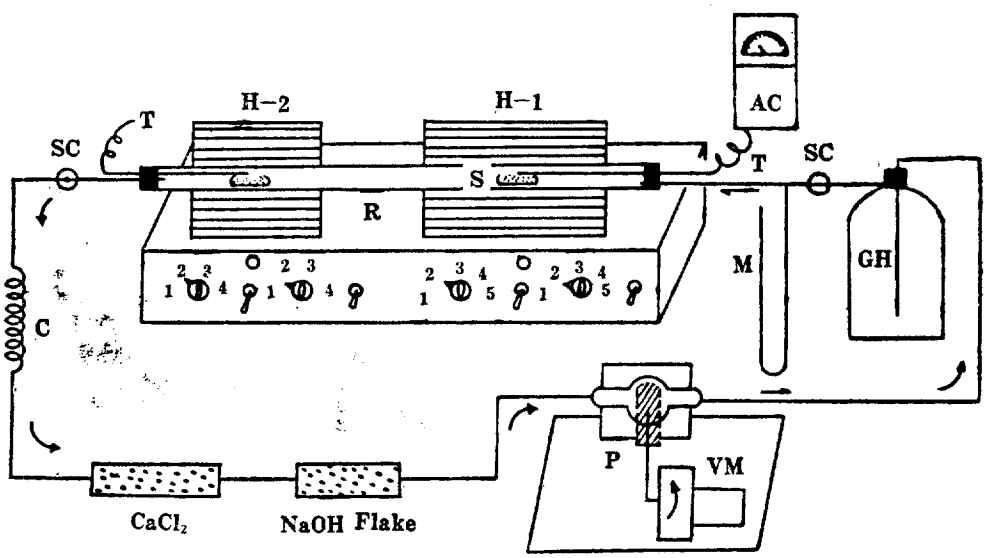
로 되는데 지금 $Fe^{+++}$, $Fe^{++}$의 mole fraction을 各各 $x^{\mathrm{III}}(\theta)$, $x^{\mathrm{II}}(\theta)$라 하고 (6), (7)式을 이로써 표시하면 다음과 같이 된다.

$$x^{\mathrm{III}}(\theta)=x_0^{\mathrm{III}}e^{-k1\theta}$$

$$x^{\mathrm{II}}(\theta)=\frac{k_1x_0^{\mathrm{III}}}{k_2-k_1}(e^{-k1\theta}-e^{-k2\theta})+x_0^{\mathrm{II}}e^{-k2\theta} \tag{9}$$

## 實驗 裝置

Fig. 1에 裝置의 개략을 표시하였다.




AC: Automatic temperature controller
C: Cooling system
GH: Gas holder
H-1, H-2: Electric heater
M: Manometer (Hg)
P: Cycling pump
R: Ceramic reactor (30mm$\phi$×0.7m)
S: Sampling boat
SC: Sampling cock
T: Chromel-Alumel thermocouple
VM: Speed variable motor

**Fig. 1. Flow Sheet of Experimental Apparatus**

反應管은 直徑 3 cm$\phi$, 길이 70 cm 의 石英管이며 熱源은 電氣爐인데 heater 1 은 反應部이고 heater 2 는 gas 化 또는 反應氣中 酸素除去用이다. Heater 1, 2의 中央部 反應管 속에는 Chromel-Alumel 熱傳對를 삽입시켜 溫度를 읽었고 溫度調節은 Westman 製 自動溫度調節計를 使用하였다.

Gas holder에 充眞된 反應 gas는 循環 pump(P)에 依해서 反應器中을 순환하게 되며, 水分과 필요時 炭酸 gas 除去用으로 $CaCl_2$ 管과 NaOH flake 管이 부착되어 있다. 또한 反應管 出入口에는 필요時 反應 gas를 채취하기 위한 sampling cock가 부착되어 있다. Gas 分析 裝置는 Simazu's Gas Chromatograph(GC-2B No. 86727)이다.

## 實驗 方法

鐵鑛石試料는 金谷産 Hematite로써 50~100 mesh로

粉碎하여 3.00 g을 ceramic boat에 넣어 反應部인 heater 1 中央部에, 그리고 反應器內 酸素를 除去하기 위하여 活性炭을 역시 ceramic boat에 넣어 heater 2 中央部에 넣고 反應管을 gas holder와 連結시킨다. Boardard 曲線[1]에 依하면 1000°C에서 炭素의 燃燒 gas는 거의 一酸化炭素이므로 heater 2를 1000°C로 올린 다음 gas holder와 연결하는 cock를 열고 순환 pump를 동작시켜 反應 gas를 순환시킨다.

대개 이 溫度에서 約 1時間동안 熱燒시키면 酸素는 完全히 除去되는데 gas分析은 MS—13X와 silica gel column을 充塡劑로 하여 gas chromatography로 行하였다. 酸素가 完全히 除去되었다는 것이 認知되면 gas 순환을 中止시키고 gas holder와 연결된 cock를 閉하고 常溫까지 냉각시킨다. 다음 heater 1을 加熱하여 所定의 溫度까지 올린 다음 20分間 예열한다. 다음 gas holder에 연결된 cock를 다시 열고 gas를 순환시키면서 所定시간 동안 反應시킨다. 그리고 一定한 간격으로 gas分析을 行하여 反應 여부를 check 한다.

反應이 끝나면 cock를 막고 gas순환을 中止한 상태에서 常溫으로 냉각시킨다.

反應後 試料를 定量分析하여 $Fe^{+++}$, $Fe^{++}$ 그리고 金屬鐵의 量을 算出하였다. 分析法은 JIS 規格을 사용했다.

本實驗에서 溫度範圍는 700～1000°C, 反應時間은 0～180分, 反應器中 CO gas의 分壓은 0.11～0.84 atm, 反應器壓力은 ～1 atm이다.

Table 1에는 사용한 鐵鑛石 試料의 分析表를 표시하였다.

**Table 1. 鐵鑛石試料의 化學組成 分析表**
**[產地; 金谷鐵鑛(Hematite)]**

| ΣFe | $Fe^0$ | $Fe^{++}$ | $Fe^{+++}$ | $O_2$ | $SiO_2$ | CaO | S | sp. gr | $n_r$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 48.35 | 0.22 | 7.55 | 40.58 | 28.50 | 20.50 | 3.08 | 0.064 | 4.16 | 1.4160 |

還元率은 酸化鐵中 酸素脫離量을 基準으로 하여 計算하였다. 즉, 還元率 $q_{CA}$는

$$q_{CA}=\frac{n_o-n_r}{n_o}[-] \tag{10}$$

단, $n_o$; 試料의 結合酸素數

$n_r$; 反應後 試料 結合酸素數

$$n_j=\frac{1}{\frac{\Sigma Fe}{55.85}}\left(\frac{Fe^{++}}{55.85}+\frac{Fe^{+++}}{55.85}\times\frac{3}{2}\right)(\text{단 } j=o,r)$$

$$=\frac{Fe^{++}}{\Sigma Fe}+\frac{Fe^{+++}}{\Sigma Fe}\times\frac{3}{2}$$

$$=x^{II}(\theta)+x^{III}(\theta)\times\frac{3}{2} \tag{11}$$

## 實驗 結果

(1) 一酸化炭素 分壓에 依한 영향

一酸化炭素量이 還元率에 미치는 영향을 調査하기 위하여, 예비실험[11][12]에서 gas化 反應이나 鐵鑛石 還元反應이 다 좋은 條件인 1000°C에서 CO分壓을 0.11～0.84 atm 까지 變化시켜 보았는데 0.11～0.84 atm 範圍에서는 反應 1(즉, $Fe_2O_3\rightarrow 2FeO$)만이 進行되었고 金屬鐵은 生成되지 않았다. $P_{CO}=0.5$～$0.6$ atm에서는 金屬鐵은 生成되었으나 그 生成速度가 매우 느렸다. 그런데 0.6 atm 以上에서는 좋은 結果를 보였다. 즉 $P_{CO}=0.8$ atm 이상에서는 反應時間 120分 동안에 90% 以上의 還元率을 올렸다.

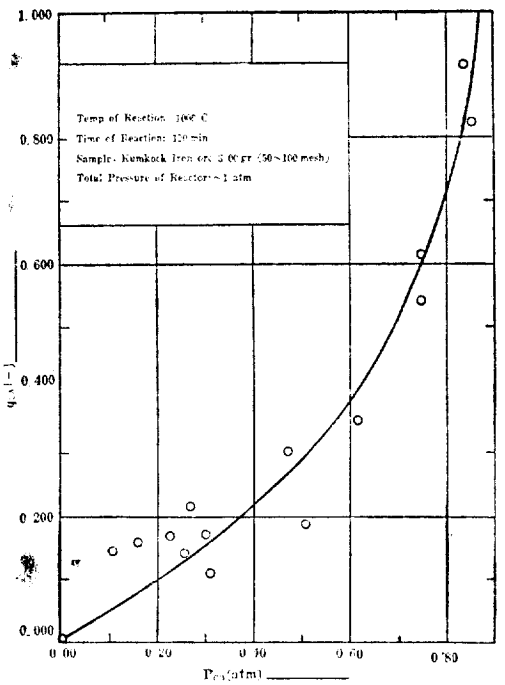



**Fig. 2. Reduction Ratio($q_{CA}$) vs Partial Pressure of CO gas.**

Fig. 2로 부터 $P_{CO}=0.6$ atm에서 數時間을 反應시킨다면 90% 以上의 還元率을 올릴 수 있다는 것을 예측할 수 있다. 이를 定量的으로 計算해 보면 1 mole의 $Fe_2O_3$를 金屬鐵까지 完全히 還元시키려면 적어도 4 mole 以上의 一酸化炭素가 필요한 셈이다.

(2) 反應時間變化에 依한 영향

CO量變化에 依한 還元率의 영향으로 $P_{CO}=0.6$ atm 以上이면 反應 1, 2가 다 進行된다는 것을 알았다.

그런데 (8), (9)式은 CO gas가 과잉이라는 條件下에 展開된 式이므로 CO量이 과잉이라고 認定되는

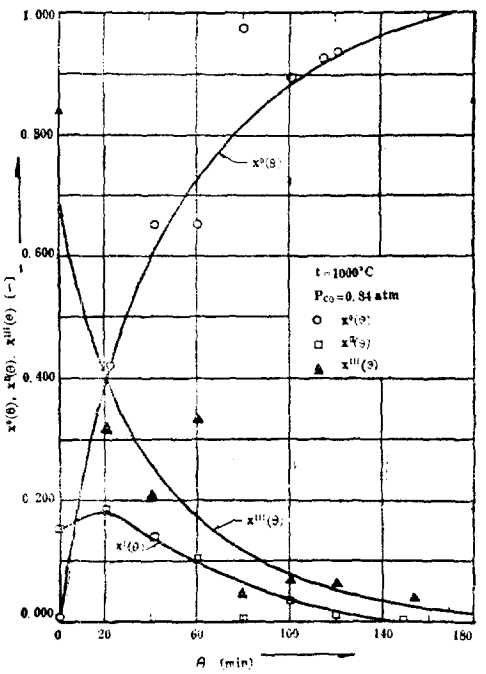



Fig. 3. $x^{\circ}(\theta)$, $x^{\mathrm{I}}(\theta)$, $x^{\mathrm{II}}(\theta)$ vs Times of Reaction.

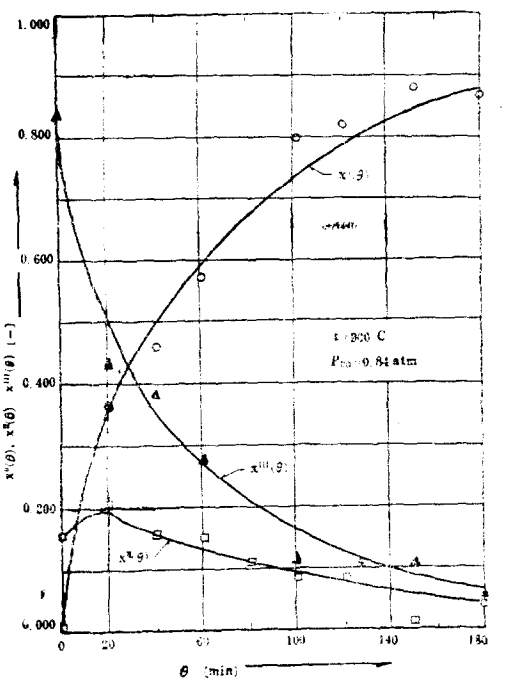



Fig. 4. $x^{\circ}(\theta)$, $x^{\mathrm{I}}(\theta)$, $x^{\mathrm{II}}(\theta)$ vs Times of Reaction.

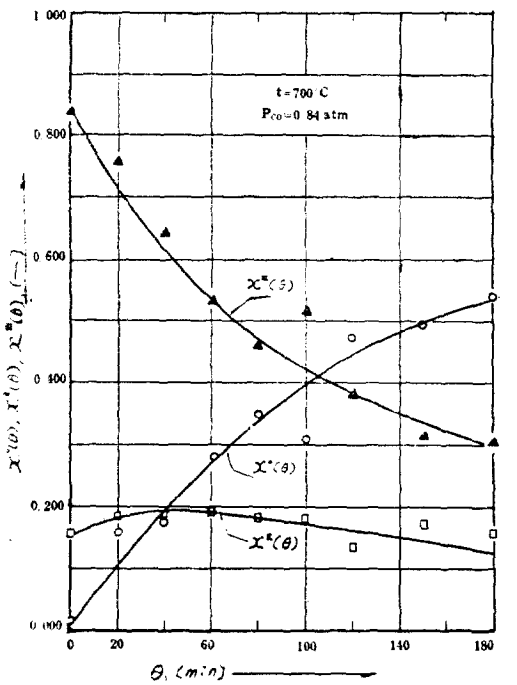



Fig. 5. $x^{\circ}(\theta)$, $x^{\mathrm{I}}(\theta)$, $x^{\mathrm{II}}(\theta)$ vs Times of Reaction.

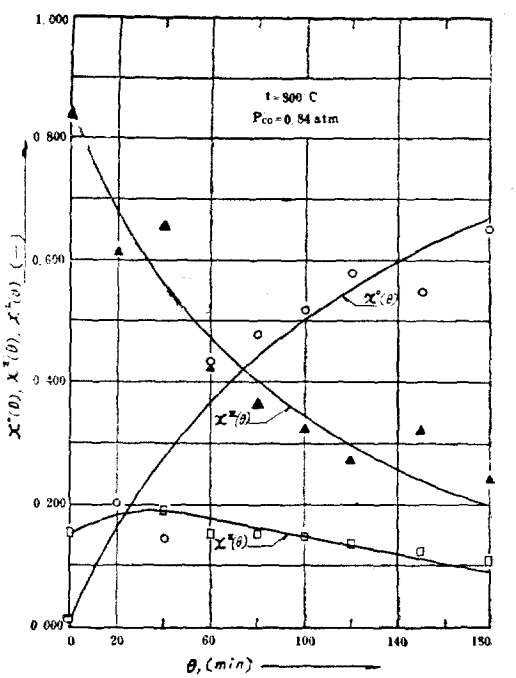



Fig. 6. $x^{\circ}(\theta)$, $x^{\mathrm{I}}(\theta)$, $x^{\mathrm{II}}(\theta)$ vs Times of Reaction.

Table 2. 反應後 試料의 分析表
(t=1000°C, $P_{CO}$=0.84 atm)

| $\theta$ [min] | $x^{0}(\theta)$=$Fe^{0}/\sum Fe$ [−] | $x^{II}(\theta)$=$Fe^{++}/\sum Fe$ [−] | $x^{III}(\theta)$=$Fe^{+++}/\sum Fe$ [−] | $n_r$ [−] | $q_{C_A}$ [−] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.0045 | 0.1555 | 0.8400 | 1.4160 | 0.0000 |
| 20 | 0.4170 | 0.1940 | 0.3190 | 0.7805 | 0.4480 |
| 40 | 0.6500 | 0.1390 | 0.2110 | 0.5650 | 0.6000 |
| 60 | 0.6545 | 0.0105 | 0.3350 | 0.3750 | 0.7350 |
| 80 | 0.9550 | 0.0000 | 0.0450 | 0.2400 | 0.8290 |
| 100 | 0.8997 | 0.0356 | 0.0657 | 0.1470 | 0.8940 |
| 120 | 0.9240 | 0.0153 | 0.0607 | 0.0930 | 0.9310 |
| 150 | 0.9491 | 0.0039 | 0.0470 | 0.0420 | 0.9670 |

$P_{CO}$=0.84 atm 으로 하고 1000°C, 900°C, 800°C, 700°C 에서 反應時間을 變化시킨 結果가 Fig. 3, 4, 5, 6 에 表示되어 있다.

## 考 察

Fig 3~6 을 考察해 보면 900°C 以上에서는 還元反應이 잘 일어나지만 800°C 以下에서는 저조한 상태이다. 그런데 熱力學的 data 를 고찰해 보면 反應 1 은 吸熱反應, 反應 2 는 發熱反應인데 800°C 以下에서는 反應

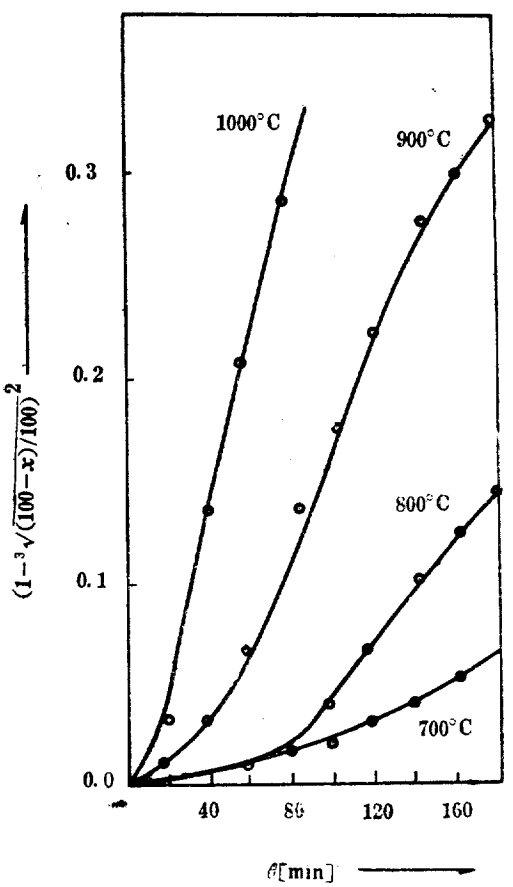



Fig. 7. $\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2$ vs $\theta$

1 이 일어 나는데 적합치 못한 溫度라고 본다.

Fig. 7 에는 Fig. 3~6 의 smooth curve 의 값을 써서 (以下 考察에서는 實測値대신 smooth cure 値를 使用한다) Jander[13]式 $\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2=k\theta$ 를 $\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2$ 對 $\theta$ 로 點綴한 것인데 直線關係를 나타내지 못하고 있다. 또한 Mckewan[14], Feinman[6], Mcgeoge[7], Themelis[8] 井等[9] 等의 式과도 比較하여 보았지만 一致性이 없었다.

다음 (8), (9)式의 妥當性을 가리기 위해 Fig. 8 에 종축을 log $x^{III}(\theta)$, 횡축에 時間을 點綴한 것인데 $\theta$=20 分 以上에서는 直線關係가 成立되지만 0~20 分 사이에서는 成立되지 않는다. 그러나 各直線들을 外挿시키면 $\theta$=20 分에 해당하는 點에서 $x^{III}(\theta)$=0.84 에 모든 直線들은 集合한다.

$x^{III}(\theta)$의 初期値 $x_0^{III}$=0.84 이고 反應前 20 分식 예열해 준 것을 計算한다면 log $x^{III}(\theta)$ vs $\theta$ 가 直線的 關係가 成立한다는 것은 의심할 바가 없다. 즉 實際試料 3.00 g 을 完全히 還元시킬 수 있는 一酸化炭素의 量을 化學量的으로 計算해 보면 約 0.02 mole 인데 이것은 $P_{CO}$=0.05 atm 에 해당하는 적은 量이므로 gas holder 와 反應管을 결연시키고 예열했다 하더라도 反應管中에 存在하는 CO 와 鐵鑛石 試料가 예열中에 反應했다고 보아도 무리가 아니기 때문이다.

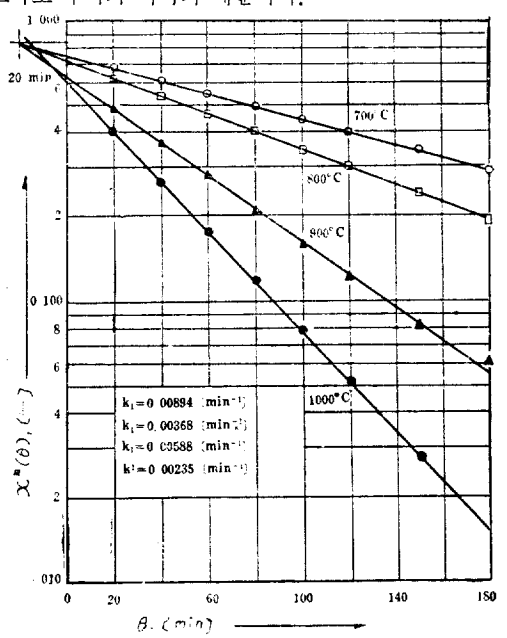



Fig. 8. log $x^{III}(\theta)$ vs $\theta$

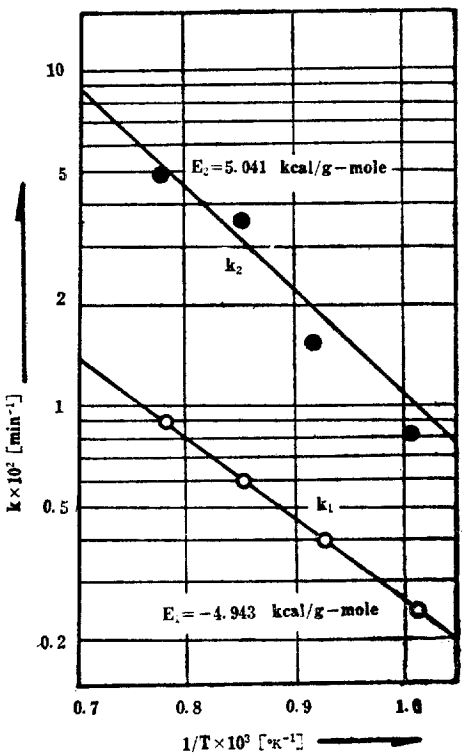



**Fig. 9. log $k$ vs 1/T**

Fig. 9에는 Fig. 8의 各直線의 slope으로 부터 計算된 反應 1의 速度定數 $k_1$을 Arrhenius plot한 것인데 그림에 보는바와 같이 直線關係가 잘 成立한다. 그러므로 反應 1은 非可逆 一次反應으로 展開된 (8)式과 잘 一致한다는 것을 알 수 있었다.

다음 反應 2의 速度定數 $k_2$는 旣知의 $x^{II}(\theta)$, $k_1$, $\theta$ 等을 써서 trial-error method로 計算되었는데 1000°C에서는 많은 誤差가 許容되었으며 900°C에서는 近似的으로 맞으나, 800°C 以下에서는 잘 맞는다. 물론 $k_2$의 計算에서도 $\log x^{III}(\theta)$ vs $\theta$에서와 마찬가지로 예열시간 20分을 加해서 計算하므로써 (9)式과의 一致性이 좋아 졌다.

$k_2$를 $k_1$와 함께 Fig. 9 1/T에 對해서 plot했는데 $k_1$과 같이 完全한 直線關係는 없으나 直線的 경향은 充分히 있다. $k_1$. $k_2$의 slope으로 부터 活性化 energy를 計算해 보면 反應 1의 活性化 energy $E_1$=4.943 kcal/g-mole, 反應 2의 活性化 energy $E_2$=5.041 kcal/g-mole이다. 이를 고찰해 보면 反應 1은 反應 2보다 活性化 energy는 작아서 反應 始作은 먼저 일어나지만 反應速度는 反應 2가 더 크다.

그러나 文獻[10]에 依하면 反應 1이 反應 2보다 反應速度가 빨라서 酸化鐵의 還元反應은 反應 2가 律速이라고 規定했는데 本 硏究에서는 오히려 反應 1이 律速인 셈이다.

그런데 本硏究의 예비실험[12]에서 보면 反應 1은 解離壓이 커서 酸素存在下에서도 잘 일어나나 反應 2는 解離壓이 매우 작아서 極小量의 酸素存在에서 일어나지 않은 點으로 보아 文獻치는 酸素存在下에 反應시킨 결과이리라 본다.

## 結 論

1. 1 mole의 $Fe_2O_3$를 完全히 金屬鐵로 還元시키는데 필요한 CO의 量은 約 4 gmole-CO/mole-$Fe_2O_3$이다.

2. 試料 size가 50～100 mesh일 때 90% 以上의 還元率을 올리려면 900°C 以上에서 적어도 3～5時間은 反應시켜야 한다.

3. Jander 等의 旣往硏究者의 反應速度式과 좋은 一致를 못 보았다.

4. 이제껏 많은 硏究者들은 대부분 환원률로써 反應速度式을 표시 했는데 本實驗條件下에서는 非可逆一次反應으로 展開한

$$x^{III}(\theta)=x_0^{III}e^{-k1\theta}$$

$$x^{II}(\theta)=\frac{k_1x_0^{II}}{k_2-k_1}(e^{-k1\theta}-e^{-k2\theta})+x_0^{II}e^{-k2\theta}$$

가 잘 맞았다.

5. 旣往硏究에서는 酸化鐵 還元反應은 FeO→Fe 과정이 律速으로 規定되었는데 本 實驗條件下에서는 $Fe_2O_3$→2FeO가 律速단계 였다.

## References


1) 日本粉末冶金技術協會編; "還元爐および燒結爐" p. 14～45 (1964)
2) Stalhead J.; Centenary Congress of the Societe D' L'industrie Min **Sb 5** 1(1955·6)
3) 尹錫文; 화학공학 **3** (1966)
4) 三本木貢治; 電氣製鋼 **8** 239(1942)
5) 尹東錫; Trans of ASME **54** 129(1961)
6) Feinman J. and et al; A. I. C. h. E. J **7** 584(1961)
7) Mcgeoge A, et al; I & EC Process Design and Develop. **1** 217(1962)
8) Themelis N. J., et al; A. I. Ch. E. J **8** 437(1962)
9) 井本立也; 化學工學(日本) **30** 538(1966)
10) 蒸川昌敏; 粉粒體混合層を利用した鐵鑛石の還元 (1965)
11) 南宮 奎, 柳慶玉; 한국화학공학회 1965年 硏究發表會 發表 (1965, 11)
12) ibid, 한국화학공학회 1966年 硏究發義會發表(1966. 5)
13) Jander W.; Z. anog. u. allgem. chem. **163** 1(1927)
14) Mckewan W. M.; Trans. of AIME **212** 791(1958)