

粉粒體 混合流動層에 의한 鐵鑛石의還元

林 鎮 男* · 柳 慶 玉*

Reduction of Iron Ore by the Fluidized-Mixed Bed

Chin-Nam Rhim · Kyong-Ok Yoo

Dept. of Chem. Eng., Hanyang University

Abstract

The mechanism of the iron ore with the anthracite in the fluidized-mixed bed was studied. The experimental data were compared with the theoretical equation based on the steps, such as the diffusion through the gaseous film around the ore particles, the intraparticle diffusion, and the surface chemical reaction.

The reaction of reduction with the solid carbon and the carbon monoxide were simultaneously occurred in the fluidized-mixed bed and the latter was predominated. The experimental results of the direct reduction are in good agreement with the McKewan's equation which was deduced from the results of reducing iron ore in hydrogen stream.

The cohesion phenomenon which frequently obstructed the industrial manufacturing process of the sponge iron could be interpreted from the effect of the existence of the ferrous oxide; however, this phenomenon could be prevented by applying the fluidized-mixed bed which was diluted with the packing materials, such as fire-brick and sand.

1. 緒 論

일반적으로 流動層을 利用해서 鐵鑛石을還元하는 경우 鑛石과 환원제 사이에 接觸效率이 좋아져서還元速度가 빨라지며, 多段操作으로 환원제의 利用度를 높일 수 있으며 建設費가 싸다는 등의 長點이 있는 반면 열가의 환원제를 얻기 힘들며, 溫度調節이 비교적 어렵고, 粘着 같은 현상으로 流動化를 방해하며, 또한 비교적 적은 고장으로 全 process를 중지시키는 등의 결점이 있다.

이에 本研究에서는 流動層의 모든 長點을 살리고 短

點을 除去하기에 적합한 장치로 粉粒體混合流動層¹⁾을 써서 鐵鑛石을 환원시켰다.

粉粒體混合流動層이라 함은 固定充填된 粒子層 사이에서 粉體가 流動化하는 反應器로서, 粒子로는 鐵鑛石과 耐火벽돌을 충전시키고, 환원제로서는 國內에서 多量 產出되는 無煙炭을 使用하였다.

지금까지 해 온 鐵鑛石還元研究로는 Baukloh²⁾ 등의 眞空中에서의 直接還元 및 Meyer 등³⁾의 N₂ 氣流中の 直接還元에 관한 研究가 있고, 間接還元으로는 Kawasaki⁴⁾ 등의 CO gas에 의한 연구와 Bogdandy 등⁵⁾의 H₂에 의한 研究가 있으며, 流動層에 대해서는 Feinman⁶⁾의 H₂에 의한 研究가 있다.

그러나 反應의 律速단계가 研究者마다 다르며 速度

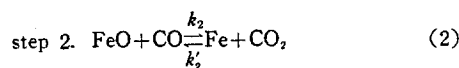
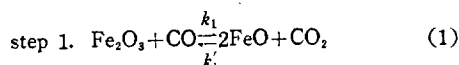
* 漢陽大學校 化工科

式도 重量감소, 체적변화, 두께변화 등 각양각색이어서 그還元기구를 알 수 없다.

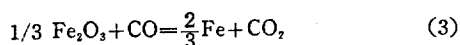
이에 CO gas에 의한 間接還元과 고체탄소에 의한 直接反應이 동시에 일어나는 粉粒體混合流動層의 환원 기구를 밝히는 동시에, 이러한 환원법의 工業的 實用性을 검토하였다. 또한 海綿鐵製造工程에서 자주 생기는 塊塊現象이 일어나는 理由와 그의 防止條件을 究明하려고 한다.

2. 反應速度式

一般的으로還元反應에 영향을 미치는 因子는還元體의 氣孔率, 化學組成, 粒度 그리고還元劑의 종류 등이며, 反應器가 流動層일 경우에는 流動化 gas의 通氣速度, 化學組成 및 流動層의 공격率, 裝置因子 등 많은 點을 고려해야 된다. 이미 報告⁷⁾한 바와 같이 本研究에서는 一酸化炭素에 의한 鐵鑛石의還元反應을 다음 두 단계로 표시하였다.



이를 총괄적으로 표시하면



가 되고, 反應速度 r 를

$$r = -\frac{1}{V_r} \frac{dn}{d\theta} \quad (\text{mole/cm}^3 \cdot \text{min}) \quad (4)$$

로 표시할 수 있다. 한편 鐵鑛石의還元 model로서,

i) 反應前後에 있어서 鐵鑛石의 크기는 變하지 않는다.

ii) 鐵鑛石粒子 주위에는 N_2 , CO_2 , CO 등의 混合 gas film이 형성되어 있어서 CO gas는 이 경막을 통과하며 鑛石粒子 表面에 도달한다.

iii) 表面에서 化學反應이 일어난다.

iv) 나머지 CO gas가還元層을 확산침투해서 内部未反應鑛과 反應한다고 가정할 때 우선 gas film內 확산速度는

$$r = \frac{3(1-\epsilon)k_f}{\phi\gamma_0} (C - C_f) \quad (5)$$

粒內의 CO gas 확산速度 r 는

$$r = \frac{3(1-\epsilon)\gamma_i D_s}{\phi\gamma_0^2(\gamma_0 - \gamma_i)} (C_f - C_0) \quad (6)$$

또한 表面化學反應速度 r 는

$$r = \frac{3(1-\epsilon)\gamma_i^2 k_c}{\phi\gamma_0^3} \left(1 + \frac{1}{k}\right) (C_0 - C^*) \quad (7)$$

이를 총괄적으로 표시하면

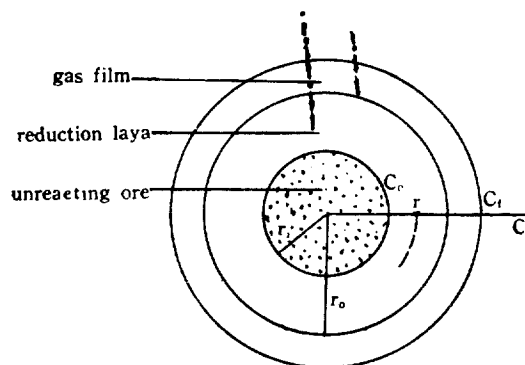


Fig. 1. Schematic Diagram of the Reacting Particle

$$r = \frac{3(1-\epsilon)/\phi\gamma_0}{1/k_f + \frac{\gamma_0(\gamma_0 - \gamma_i)}{\gamma_i D_s} + \frac{\gamma_0^2}{\gamma_i^2 k_c(1+1/k)}} (C - C^*) \quad (8)$$

으로 된다.

1) 氣體境膜內 物質移動係數 k_f 計算.

文獻⁸⁾에 依하면

$$k_f = \frac{D_m}{D_p} (2.0 + 0.6 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3}) \quad (9)$$

Andrussow⁹⁾ 등에 依하면

$$D_m = 7.92 \times 10^{-4} T^{1.78} \frac{1 + \sqrt{M_1 + M_2}}{P(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2 \sqrt{M \cdot M}} \quad (10)$$

M 와 V 를 넣어 D_m 을 구하여 이를 (9)에 대입하면 k_f 는 Fig. 2와 같이 된다.

2) 鑛石粒子內 擴散係數 D_s 計算

Moriyama¹⁰⁾에 依하면

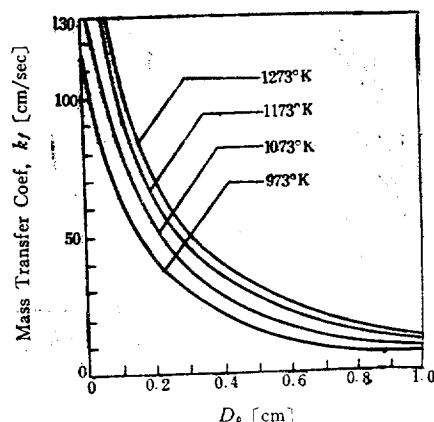


Fig. 2. Correlation between Mass Transfer Coefficient of Carbon Monoxide and Particle Diameter of Iron Ore

$$D_s = D_m \epsilon_s \quad (11)$$

$$\text{단 } \epsilon_s = 0.53 + 0.47 \epsilon_p$$

$$\xi = 0.24 \epsilon_p + 0.04$$

이므로 본 실험 시료의 기공률 $\epsilon_p = 0.35$ 를 대입하여 D_s 를 구하면 fig. 3 과 같다.

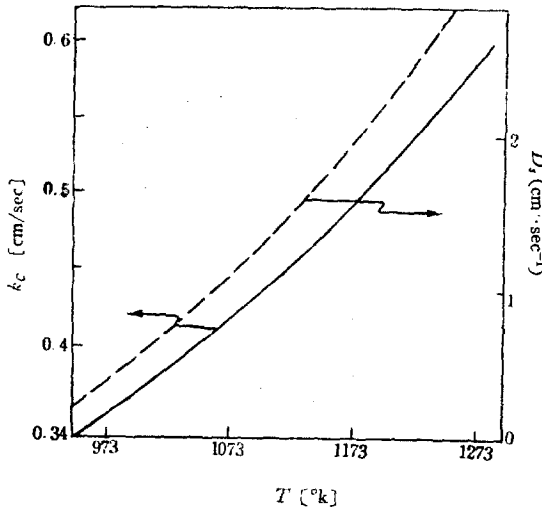


Fig. 3. D_s, k_c vs T

3) 化學反應速度定數 k_c

本研究에서 얻은 k_c 의 값을 D_s 와 함께 Fig. 3 에 plot 하였다. 그런데 本實驗에 使用한 鐵鑛石粒子的 크기는 $D_p = 10\text{mm}$ 이므로 (8) 式의 총괄反應速度定數 k_T 는

$$1/k_T = 1/k_f + 4\gamma/D_s + 1/k_c$$

Fig. 2, 3. 에 표시된 바와 같이 $k_f = 5 \sim 150$, $D_s = 0.3 \sim 0.6$ 인데 反하여 $k_c = 3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ 이므로 $k_T \approx k_c$ 로 보아도 무방하므로 鐵鑛石의 還元速度式은 (7) 式으로 표시된다. 그런데 粉粒體 混合流層은 反應層의 구조가 복잡하여 환원 gas 濃度나 孔隙率 및 기타 장치 因子 등을 測定할 수 없었고 더우기 鎚光석 粒子的 크기가 均一치 못하므로 (7) 式으로 Data 를 整理할 수 없었다. 그러나 反應 進후에 있어서 鐵鑛石의 구조나 반응장치 因子에 拘束되지 않고 試料中の 酸化鐵이나 金屬鐵의 量은 測定할 수 있으므로 鐵의 mole 分率로써 還元速度式을 展開하였다.

이미 報告한¹⁾ 바와 같이 CO gas 에 依한 鐵鑛石의 還元은 逆反應이 거의 일어나지 않으므로 不可逆一次式으로 표시된다. 즉

$$x_{(s)}^{\text{II}} = k_1 x_{(s)}^{\text{I}}$$

$$x_{(s)}^{\text{I}} = \frac{k_2 x_{(s)}^{\text{II}}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \theta} + e^{-k_2 \theta}) + x_{(s)}^{\text{I}} e^{-k_2 \theta}$$

$$x_{(s)}^{\text{I}} = 1 - (x_{(s)}^{\text{II}} + x_{(s)}^{\text{I}})$$

그러나 粉粒體 混合層에 있어서는 Gas 化反應을 위해서 吸入시킨 酸素에 依해서 酸化反應이 일어나므로 (12) 式에서 反應速度式을 나타낼 수 없다. 지금 酸素의 酸化反應과 CO gas 에 依한 還元反應의 正反應만을 고려하여 速度式을 세우면,

$$\left. \begin{aligned} dx_{(s)}^{\text{II}}/d\theta &= k_1 y_{\text{CO}} x_{(s)}^{\text{II}} + k'_1 y_{\text{O}_2} x_{(s)}^{\text{I}}, \\ dx_{(s)}^{\text{I}}/d\theta &= k_1 y_{\text{CO}} x_{(s)}^{\text{II}} - (k_2 y_{\text{CO}} + k'_1 y_{\text{O}_2}) x_{(s)}^{\text{I}} \\ &\quad + k'_2 y_{\text{O}_2} x_{(s)}^{\text{I}}, \\ x_{(s)}^{\text{I}} &= 1 - (x_{(s)}^{\text{II}} + x_{(s)}^{\text{I}}) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

가 되며 初期條件 $\theta = 0$ 때 $x_{(s)}^{\text{II}} = x_{(s)}^{\text{II}}$, $x_{(s)}^{\text{I}} = x_{(s)}^{\text{I}}$, $x_{(s)}^{\text{I}} = x_{(s)}^{\text{I}}$ 에 依해서 (13) 式을 풀면

$$\left. \begin{aligned} x_{(s)}^{\text{II}} &= C_1 e^{D_1 \theta} + C_2 e^{D_2 \theta} + \gamma/\beta \\ x_{(s)}^{\text{I}} &= C_1 \delta_1 e^{D_1 \theta} + C_2 \delta_2 e^{D_2 \theta} + K_1 \gamma/\beta \\ x_{(s)}^{\text{I}} &= 1 - (x_{(s)}^{\text{II}} + x_{(s)}^{\text{I}}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$$\text{단 } C_1 = \frac{x_{(s)}^{\text{II}} + (x_{(s)}^{\text{I}} - \gamma/\beta) - K_1 \gamma/\beta}{\delta_1 - \delta_2},$$

$$C_2 = \frac{(x_{(s)}^{\text{II}} - \gamma/\beta) \delta_1 - x_{(s)}^{\text{I}} + K_1 \gamma/\beta}{\delta_1 - \delta_2}$$

$$D_1 = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2}, \quad D_2 = \frac{-\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2}$$

$$\alpha = (k_1 + k_2) y_{\text{CO}} + k_1 y_{\text{O}_2} / K_1,$$

$$\beta = k_1 k_2 \left(y_{\text{CO}}^2 + \frac{y_{\text{O}_2}^2}{K_1 K_2} + \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{O}_2}}{K_2} \right)$$

$$\gamma = k_1 k_2 y_{\text{O}_2}^2 X_{\text{O}} / K_1 K_2,$$

$$\delta_1 = K_1 \left(\frac{D_1}{k_1 y_{\text{O}_2}} + \frac{y_{\text{CO}}}{y_{\text{O}_2}} \right),$$

$$\delta_2 = K_1 \left(\frac{D_2}{k_1 y_{\text{O}_2}} + \frac{y_{\text{CO}}}{y_{\text{O}_2}} \right)$$

$$\lambda_1 = 1 + K_1 y_{\text{O}_2} / y_{\text{CO}} + K_1 D_1 / k_1 y_{\text{O}_2},$$

$$\lambda_2 = 1 + K_1 y_{\text{O}_2} / y_{\text{CO}} + K_1 D_2 / k_1 y_{\text{O}_2}.$$

3. 實驗裝置 및 實驗方法

實驗裝置는 第2報¹⁾에서 설명하였으므로 생략하고, Fig. 4 에 粉粒體 混合層(反應層)의 細部圖를 표시하였다. 즉 氣體分散板인 sand 層으로부터 길이 8cm 는 耐火벽 兩面을 充填하여 無煙炭의 燃燒層을 만들고 이 위에 鐵鑛石粒子和 耐火벽 兩面을 순차적으로 쌓아올려 還元帶를 만들었다.

i) 實驗條件

試料: 金谷産 Hematite 로 代表徑 1cm 와 50~80 mesh, 80~100 mesh 의 3種이며 化學組成은 第一報¹⁾에 發表되었다.

還元劑 또는 燃燒劑: 40~60 mesh 의 無煙炭을 150°C 에서 3時間씩 건조시킨 다음 窒素氣流中에서 再分級하고 Carbon hopper 에 넣어 空氣와 차단시킨다.

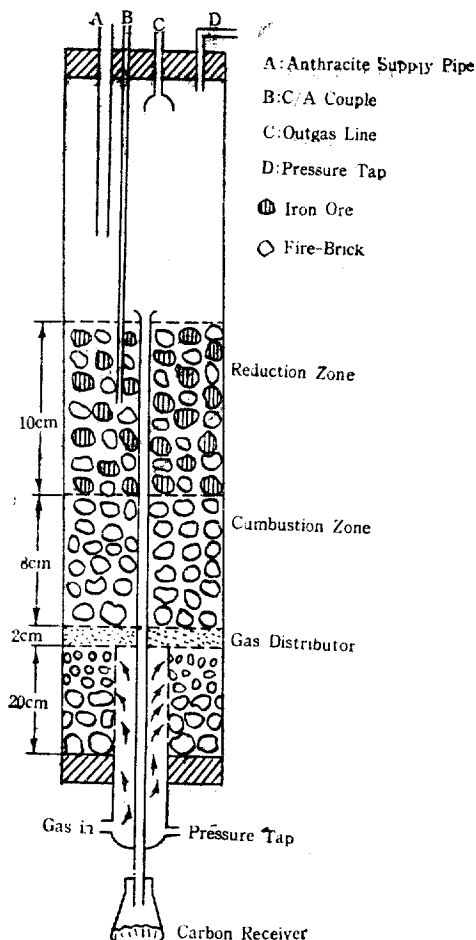


Fig. 4. Schematic Diagram of Reactor

流動化 Gas : N_2 와 O_2 ,還元 Gas : CO gas

反應溫度 : $700 \sim 1000^\circ C$

流速 : $U_0/U_{mf}=1$, (40~60 mesh 無煙炭의 $U_{mf}=1.75$ cm/sec)

空塔實驗 : 예열 期間中 鐵鑛石의 組成變化 여부를 보기 위하여 N_2 氣流中에서 各實驗溫度까지 加熱하여 組成을 分析한 結果 源鑛成分과 별 差가 없었다. 한편 실험 Data는 第1報와 같은 方法으로 整理되었다.

ii) 固定層에서의 間接還元實驗

Fig. 4에 표시된 바와 같이 管徑 2.5cm ϕ 의 反應器에 代表徑 1cm ϕ 의 鐵鑛石粒子和 같은 크기의 耐火벽돌片을 充填시키고 N_2 gas로서 反應器內의 酸素를 추출한 다음 계속 N_2 를 넣어 주면서 所定の 溫度까지 加熱한다. 所定온도에 도달하면 $U_0=1.75$ cm/sec로 還元 gas인 CO를 공급하면서 反應시킨다.

iii) 無煙炭에 依한 直接還元實驗

Fig. 4에 표시된 것과 같은 管徑 5.5cm ϕ 의 反應器

에 N_2 를 넣어 出口 gas中 酸素가 存在하지 않음이 확인되면 N_2 를 계속 넣어 주면서 실험溫度보다 約 $150^\circ C$ 이상 加熱한 다음 carbon hopper를 열어 無煙炭을 넣어 주면서 실험을 行한다.

iv) 粉粒體混合層에 대한 實驗

역시 Fig. 4에 표시한 5.5cm ϕ 反應器를 $400^\circ C$ 정도로 예열한 다음 N_2 를 흡입시키면서 所定溫度보다 $150^\circ C$ 이상 도달할 때 연소환원제인 無煙炭을 充填시키고 流動化가 圓만히 일어나는가를 Check 한 다음 組成 $N_2 : O_2=1 : 10$ 인 混合 gas를 $U_0/U_{mf}=1$ 로 공급하면서 反應시킨다. 즉 들어가는 酸素와 무연탄이 反應해서 발생된 CO gas가 酸化鐵을 환원시키고 나머지 炭素와 酸化鐵과 直接反應을 하게 된다. 일정시간마다 出入口 gas를 分析하여 組成을 Check 한다.

위의 各 實驗이 끝나면 N_2 gas를 불어넣어 外部로부터 들어오는 酸素를 막고 反應層에 남아 있는 CO gas 또는 고체탄소와의 反應을 억제하면서 常溫까지 냉각시킨다. 試料는 定量分析法에 依해 Fe_2O_3 , FeO 中の 철의 量과 金屬鐵의 量을 구하여 이로부터 mole fraction을 計算한다. 分析法은 JIS 規格(인산法)을 택하였다.

4. 實驗 結果

1) 間接還元結果

一酸化炭素分壓에 對한 환원速度的의 影響을 第一報에 報告되었는데 $P_{CO}=0.5$ atm 以上이면 還元이 잘 일어나므로 本實驗에서는 組成비가 $N_2 : O_2=1 : 1$ 인 還元 gas를 $U_0=1.75$ cm/sec (60~80 mesh 무연탄의 U_{mf} 에 해당하는 量)로 흡입시키면서 실험한 結果를 Fig. 5.6.에 Plot 했다. 反應溫度가 $900^\circ C$ 以上인 Fig. 5를 보면 粒徑이 50~80, 80~100mesh인 流動層의 結果⁽²⁾나 50~100 mesh의 回分反應器結果⁷⁾와 비슷하나 $850^\circ C$ 以下에서는 全然 다르다. 즉 $900^\circ C$ 以下の 溫度에서는 金屬鐵의 生成量이 적은 대신 FeO가 反應時間에 따라 增加된다. 이를 化學反應式으로 說明하면 Step 1 反應($Fe_2O_3 + CO \rightarrow FeO + CO_2$)은 잘 진행되나 step 2 反應($FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$)은 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

이러한 現象은 流動層 反應時 $900^\circ C$ 以下에 일어나는 團塊中の 大部分이 FeO인 點과 같은 現象이다. 그러나 이 固定層間接還元反應에서는 團塊는 일어나지 않았다.

한편 Fig. 7에는 Fe_2O_3 의 mole fraction $x_{Fe_2O_3}$ 를 反應時間에 對해서 plot 했는데 片對數方眼紙에서 直線關

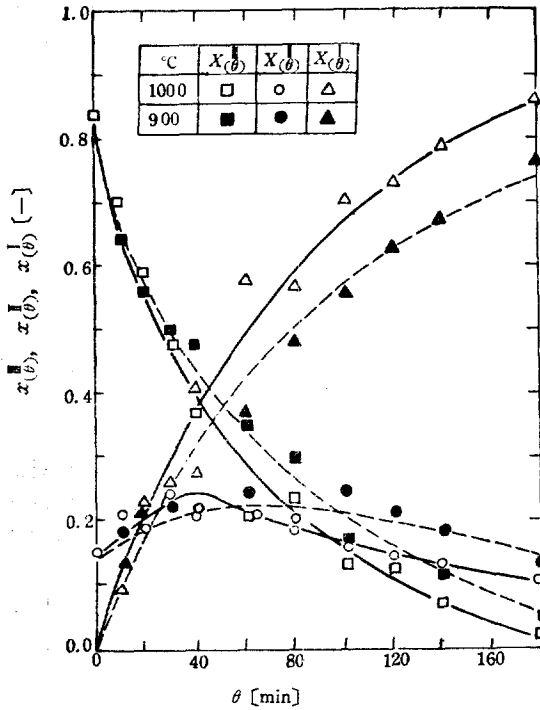


Fig. 5. Mole Fraction vs. Reaction Time for the Indirect Reduction

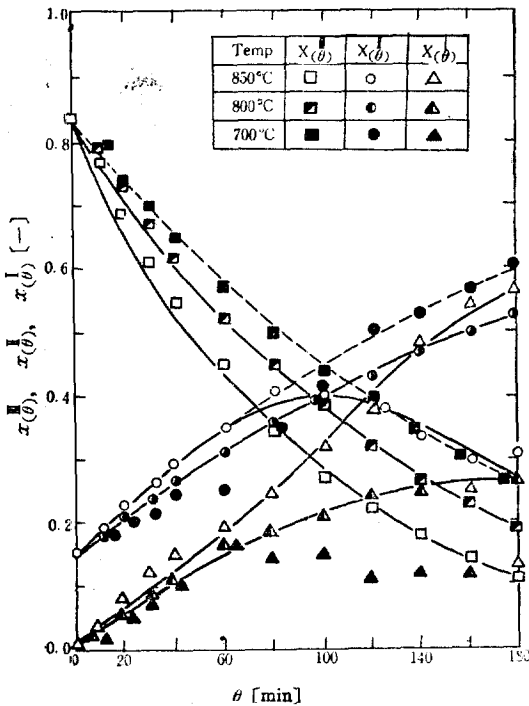


Fig. 6. Mole Fraction vs. θ for the Indirect Reduction

係를 나타내어 step 1 反應의 正反應速度를 구할 수 있었다. 이러한 사실은 CO gas에 의한 鐵鑛石의 還元은 表面化學反應에依해서 不可逆一次反應으로 進行된다는 本研究의 還元 model이 正當하다는 것을 立證하는 사실이 된다.

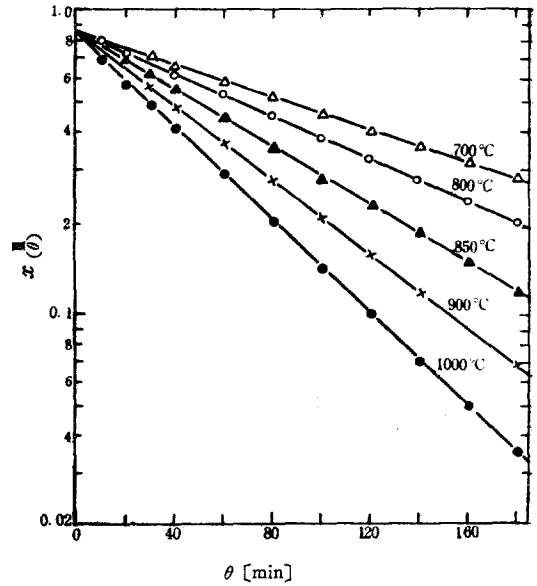


Fig. 7. $\ln x(\theta)$ vs. θ for the Indirect Reduction

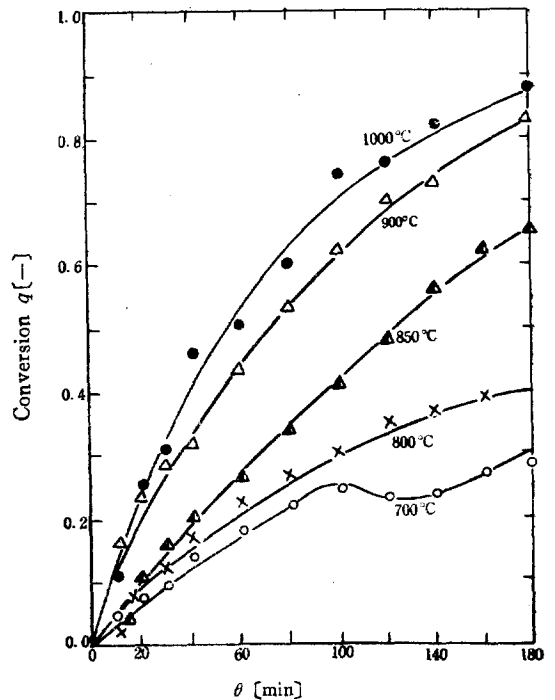


Fig. 8. Correlation Data between the Conversion and the Reaction Time for the Indirect Reduction

Fig. 7에서 얻은 속도定數 k_1 을 (12)식의 $x_{(0)}$ 에 대입하여 trial and error method로 구한 k_2 를 Table 1과 Fig. 13에 표시했는데, 이들의 相互關係는 다른反應層에 對한 것과 함께 고찰해서 종합적으로 검토한다. 또한 Fig. 8에는 鐵鐵石의 轉化率을 反應時間에 대해서 plot한 結果인데 曲線으로 나타나 있다.

2) 直接還元

Fig. 9에 結果를 plot하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 直接還元은 間接還元과 양상이 다르다. 즉 900°C, 100°C의 結果를 볼 때 $\theta=80$ 분까지 金屬鐵은 生成되지 않고 Fe_2O_3 의 減少率이나 FeO 의 增加率이 그리 크지 못하나 反應時間에 對해서 直線關係를 갖는다.

그러나 80分 以上에서는 酸化鐵의 減少率이 크더 이에 따라 金屬鐵의 生成율이 급격히 增加한다. 그 原因은 固相反應이 進行됨에 따라 發生되는 一酸化炭素가 다시 酸化鐵還元에 참여하여 CO_2 가 生成되고, 이 CO_2 가 carbon solution에 依해서 CO 를 發生하여 連續的으로 反應에 關與하기 때문이다. 이러한 현상은 固相反應에 있어서 反應이 어느 정도 進行되면 氣相反應이 全反應을 支配하게 된다는 것을 말한다. 한편 800°C에서는 全反應을 通하여 金屬鐵은 生成되지 않고 step 1反應($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$)만이 일어난다. Gas分析結果를 볼

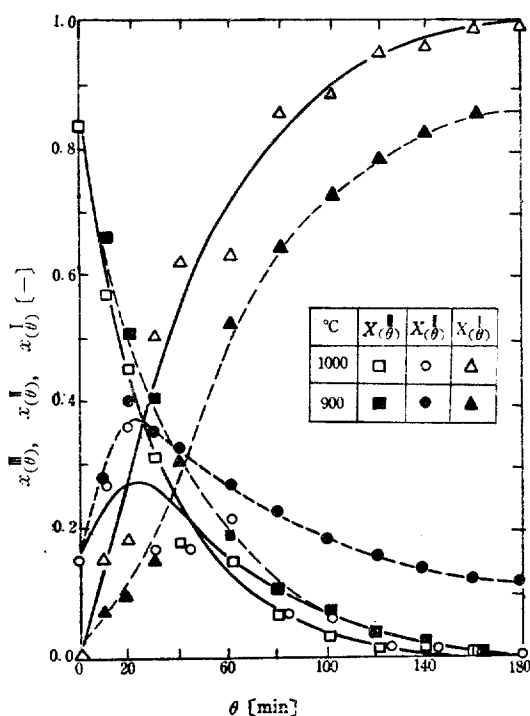


Fig. 9. Mole Fraction vs. θ for the Direct Reduction

때 金屬鐵이 生成되는 과정에서는 약간의 CO_2 gas와 CO gas가 發生되나, 800°C인 경우는 全反應과정에서 CO 나 CO_2 는 Gas chro로 check할 수 없었다. 이와 같이 直接還元時에 金屬鐵이 生成하는 것은 反應中 發生하는 CO gas에 依한 것이므로 Fig. 9에 plot한 900, 1000°C의 $\theta=80$ 分 以上の 結果는 氣相反應과 固相反應이 混合된 結果로 볼 수 있다. 그러므로 固相反應에서 發生되는 CO gas를 다시 酸化鐵과 反應하기 전에 除去할 수 있는 理想的인 反應器가 있다면 900°C 以上에서도 金屬鐵은 生成되지 않을 것이며 酸化鐵과 金屬鐵의 增減量은 反應時間과 直線關係를 이룰 것이다. 즉 800°C의 結果는 純固相反應에 대한 結果로 이상의 檢討는 고찰에서 하겠다.

3) 粉粒體混合流動層의 結果

結果를 Fig. 10, 11에 plot했으며 이로부터 計算된 轉化率의 時間的變化를 Fig. 12에 나타냈다. Fig. 10에 나타난 一般的인 傾向은 還元反應物中の 酸化鐵이나 金屬鐵의 增減率이 CO gas를 還元劑로 吸入시킨 固定層 間接환원 結果보다 빠른 點으로 보아 無煙炭을 환원제로 사용한 粉粒體 混合流動層에 依한 鐵鐵石還元法의 工業的實用性이 좋음을 알 수 있다.

한편 fig. 11에 나타낸 900°C 以下에서는 金屬鐵의 生成률이 낮은 反面 FeO 가 40% 以上을 차지하여 粘着

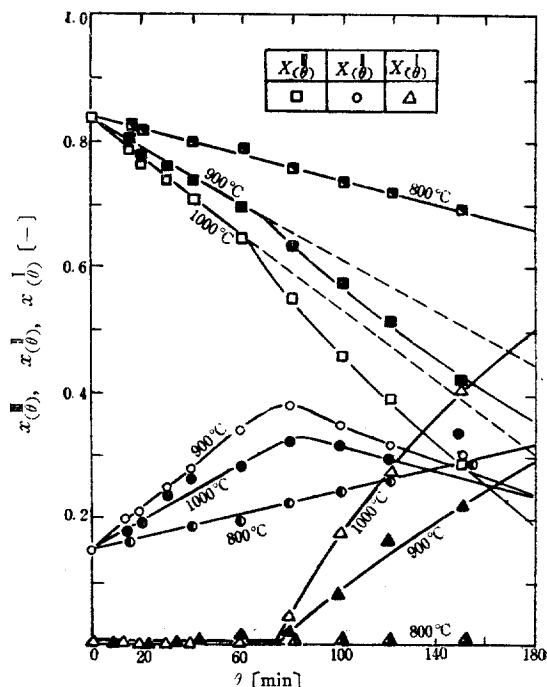
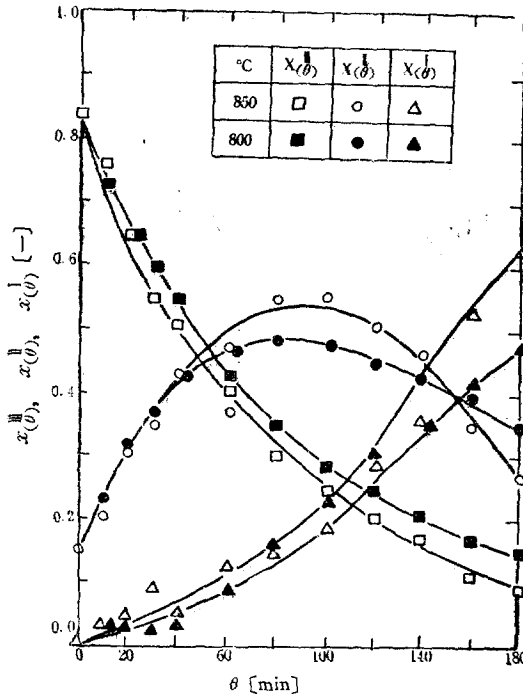
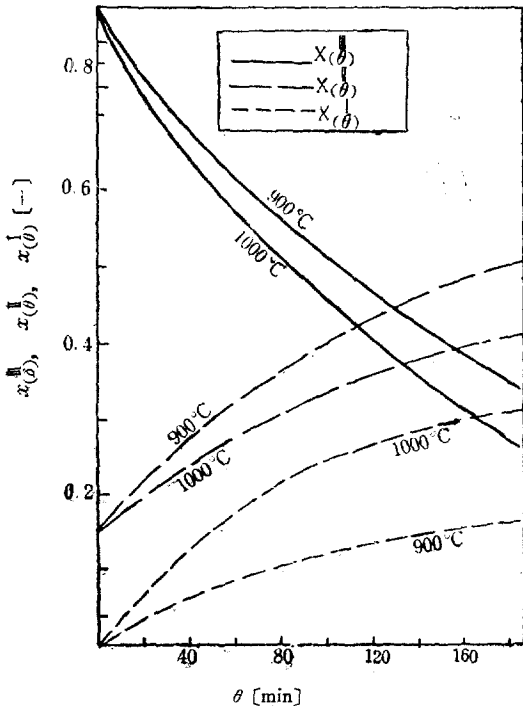


Fig. 10. Mole Fraction vs. θ for the Fluidized-Mixed Bed

Fig. 11. Mole Fraction vs θ for the Fluidized-Mixed BedFig. 12. Mole Fraction of Fe_2O_3 , FeO and Metallic Fe Calculated the Eq. (14)

團塊 현상이 일어나는 限界點(FeO 가 35% 이상 존재할 때 粘着이 일어난다¹⁸⁾)을 넘고 있지만 이러한 현상이 볼 수 없었는데 鐵鐵粒子 사이에 充填된 耐火벽들의 효과와 연소환원제인 無煙炭에 원인 있는 것으로 본다.

한편 反應器에 吸入시키는 CO gas 分壓과 轉化率과의 關係¹⁾를 볼 때 1000°C 에서 100分 동안에 90%의 轉化率을 올리는 데 $P_{\text{CO}}=0.8 \text{ atm}$ 이상이어야 하는데 Gas化 실험結果¹¹⁾에 依하면 1000°C 에서 發生되는 CO gas의 mole 分率은 보통은 0.2이며, 가장 理想的인 경우에 0.4 일에 불구하고 粉粒體 混合流動層에 있어서 1000°C , 100分 때 90% 以上の 轉化率이 되는 것은 酸化鐵 자신이 CO gas에 依해서 환원되면서 동시에 Gas化反應의 촉진제로 작용하여 CO 의 생성율을 높여 주었는지도 모르겠다. 이 點은 계속 밝히려 한다.

또한 入口 gas 속에는 Gas化反應을 위하여 多量의 酸素($\text{N}_2 : \text{O}_2 = 1 : 10$ 체적비)가 吸入되었음에도 불구하고 出口 gas中 酸素의 mole 分率은 0.1이며 酸化鐵과 金屬鐵의 增減率이 間接還元時와 같은 경향을 나타내는 點으로 보아 粉粒體 混合流動層에 있어서는 酸化反應이 크게 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 이 點에 대한 검토는 酸化反應을 고려해서 導出한 (13) 식과 함께 고찰에서 하겠다.

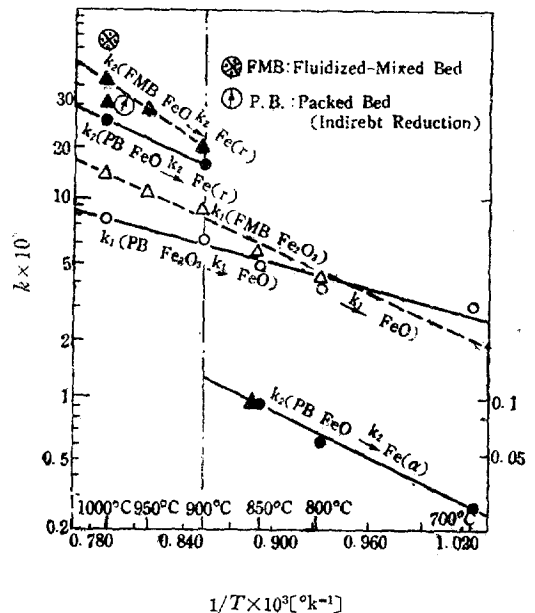


Fig. 13. Correlation Data between Rate Constant and Reaction Temperature

5. 考 察

1) 間接還元時 反應速度定數에 對하여

本研究에서는 CO gas 에 의한 鐵鑛石의 還元과정을 (1), (2) 식에 表示한 바와 같이 두 단계로 나누었다. 이 두 反應의 正反應速度定數 k_1 ; k_2 와 酸化反應速度定數 k_1' , k_2' 를 table 1 에 수록했으며, fig. 13 에 $\ln k$ 對 $1/T$ 로 plot 하였다. 이 結果에 依하면 900°C 以上에서는 step 1 反應의 正反應速度定數 k_1 은 step 2 反應의 正反應速度 k_2 보다 적으나, 900°C 以下에서는 그 逆이 된다. 즉 900°C 以上에서는 step 1 이 controlling-step 이며 그 이하에서는 step 2가 controlling-step 이다. 그런데 Nu-Iron Process 等 많은 海綿鐵 製造 process

Table 1. Rate Constants Measured or Calculated

Temp °C	Bed	Reduction		Oxidation		Constant Reaction $K_1 = K_2 =$ $k_1/k_1' \quad k_2/k_2'$
		k_1	k_2	k_1'	k_2'	
1000	P B	0.007665	0.022500	0.001955	0.069231	3.921
	FMB	0.013743	0.042000			0.325
950	P B					
	FMB	0.011308	0.030000			
900	P B	0.006058	0.015000	0.001703	0.069231	3.558
	FMB	0.009688	0.020000			0.371
850	P B	0.004590	0.000091	0.001539	0.000226	2.981
	FMB	0.005218	0.000900			0.398
800	P B	0.003427	0.000055	0.001395	0.000113	2.450
	FMB	0.004622				0.485
700	P B	0.002985	0.000027	0.001898	0.000047	1.559
	FMB					0.581

P. B.: Indirect Reduction of Packed Bed

FMB: Fluidized-Mixed Bed

의 現場 Dnta¹³⁻¹⁵⁾에 依하면 step 2가 controlling step 으로 되어 있는데, 그 操作溫度範圍가 500~870°C 이므로 900°C 以下の 本實驗結果와 一致된다. 그러나 900°C 以上에서의 兩反應의 速度定數의 比較에 대한 文獻은 찾을 수 없다. 이에 本研究에서는 이와 같은 現象이 근본적으로 金屬鐵의 特性에 依한 것으로 보아 이를 熱力學的으로 검토했다. 즉 體心立方體인 α -Fe는 910°C에서 相變態를 하여 面心立方體인 γ -Fe로 되므로¹⁶⁾ 이런 點을 고려하여 Free energy를 계산하고 이로부터 平衡定數를 求하였으나 本實驗結果와 만족스런 一致性은 없었다. 단지 910°C 이상에서 step 2 반응은 900°C 이전보다 빨라진다는 것을 Free energy와 온도와의 관계인 Fig. 16에서 알 수 있다.

2) 固相反應에 對하여

實驗結果에서 固體炭素에 依한 鐵鑛石의 固相反應은

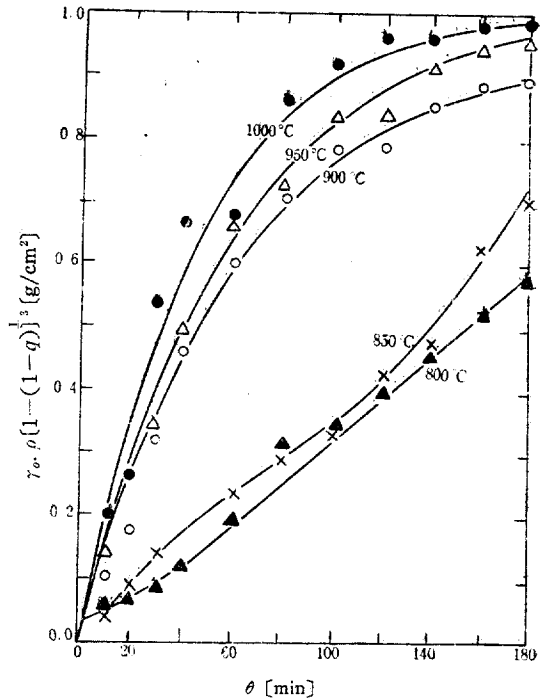


Fig. 14. $\gamma_0 \rho [1 - (1 - q)]^{1/3}$ vs. θ

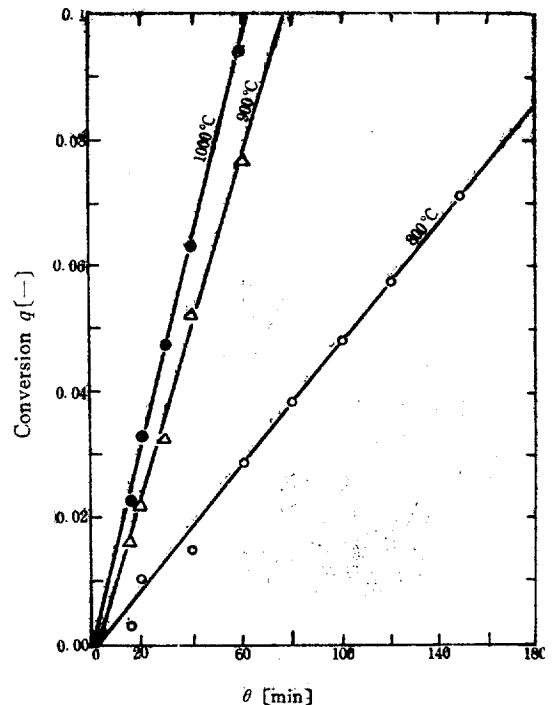


Fig. 15. Correlation Data between the Conversion and the Reaction Time for the Fluidized-Mixed Bed

Fig. 9의 800°C 경우와 같이 反應時間에 對해서 Fe_2O_3 , 나 FeO 와 같은 酸化鐵의 增減率이 直線關係를 가진다고 說明했는데, 이를 Mckewan¹⁷⁾의 結果와 比較한다. Mckewan은 還元反應은 酸化鐵과 환원제와의 界面에서 일어난다는 가정 하에 다음과 같은 식을 도출하였다. 즉

$$\gamma_0 \rho [1 - (1 - q)^{\frac{1}{2}}] = k' \theta \quad (15)$$

本實驗 Data를 (15) 식에 대입하여 計算된 結果가 Fig. 14에 plot되었는데, $\gamma_0 \rho [1 - (1 - q)^{\frac{1}{2}}]$ θ 가 直線關係가 成立한다. 즉 이것은 固體탄소에 依한 鐵鑛石의 환원이 표면 化學反應으로 進행된다는 것을 말하며 또한 鐵鑛石 中の 酸化鐵의 增減率이 시간과 直線關係가 있는 것은 이 反應이 零次反應임을 말한다.

3) 粉粒體混合流動層에 대한 고찰

間接還元反應에서 900°C 이상에서는 step 1 reaction이 律速이고 900°C 이하에는 step 2 reaction이 律速이라는 것을 알았으며, 이를 열역학적 면에서 검토하였다. 이상의 Data로부터 粉粒體 混合流動層에 있어서 鐵鑛石의 酸化還元과정을 檢討한다. 즉 鐵鑛石은 CO에 依해서는 還元反應만 일으키고 O_2 에 依해서는 酸化反應만 일으킨다고 가정해서 얻은 (14) 식에 各 項의 速度定數를 代入하여, Fe_2O_3 , FeO , Fe 의 物분율 $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, x_{FeO} , x_{Fe} 를 Fig. 15에 plot하였다. Fig. 15를 Fig. 10, 11과 比較해 볼 때 $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, x_{FeO} 의 감소율이나 x_{Fe} 의 增加率이 Fig. 10, 11에 표시된 混合層 實則值보다 작다. 이러한 사실은 粉粒體 混合流動層에서의 鐵鑛石의 反應은 酸素에 依한 酸化反應은 거의 당하지 않고 CO gas에 依한 間接환원 反應이 支配的이라는 것을 알 수 있다. 그러므로 還元속도式도 不可逆一次反應으로 展開된 (12) 식에 近似될 것이다. 이러한 點으로부터 $\ln x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 를 反應時間에 대하여 plot한 結果 양자간에는 直線關係가 성립하여 氣固相反應이 동시에 일어나는 混合層에 있어서도 (12) 식을 적용할 수 있었다. $\ln x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 對 θ 의 slope에서 얻은 k_1 을 (12)의 $x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 에 代入하여 k_2 를 구했는데, 그 結果를 Table 1과 Fig. 13에 plot하였다. 즉 混合層에서의 速度定數 k_1 , k_2 는 간접反應時보다 크다는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 이유는 獨立的인 直接환원反應에보다 混合層에 있어서 固相反應의 역할이 增加되었다고 해석된다.

한편 해면철 제조 process를 실패로 이끈 단과현상이 本研究에서는 일어나지 않았는데 그 이유는 充填된 내화벽돌과 還元劑인 무연탄의 效果로 본다. 本研究中 이와 같은 粘着現象의 原因이 밝혀지게 된 것은 환원 시료를 Fe_2O_3 , FeO , Fe 등 增減曲線으로 정리한 데 있었다. 즉 대부분의 FeO 酸化反應과 900°C 이하의 流

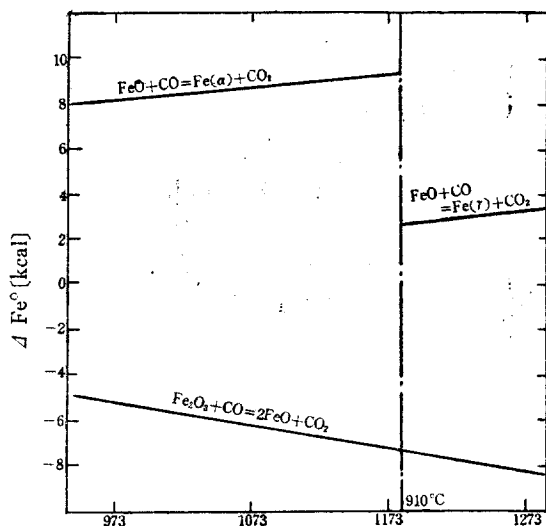


Fig. 16. Free Energy vs. Reaction Temperature

動層 실험 中 단과가 자주 일어났는데 이 괴를 분석한 결과 FeO 가 항상 40% 이상이었던 點이다. 그러나 같은 size의 모래나 耐火벽돌片을 넣어 주므로써 이런 현상은 방지되었다.

이상과 같은 點을 종합적으로 검토할 때 粉粒混合流動層에 依한 鐵鑛石의 還元法은 實用性이 크다고 본다.

6. 結 論

- 1) 鐵鑛石還元反應의 律速과정은 표면化學反應이다. 기체膜이나 粒子內의 확산과정인자는 律速이 아니다.
- 2) 化學反應이 進행될 때 900°C 이상에서 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ 로 되는 반응이 律速이었고 900°C 이하에서는 逆이 되는데, 이는 鐵의 상변태에 依한 結果이다.
- 3) 固相反應은 酸化鐵 界面에서 일어난다.
- 4) 粉粒體混合流動層에 있어서 支配的인 反應은 CO gas에 依한 間接反應이며 固體탄소에 依한 直接反應은 크지 않다. 또한 吸入된 酸素의 大部分은 Gas化反應에 참여하고 鐵鑛石을 酸化시키지 않는다. 즉 환원 速度式은 (12) 식으로 표시된다.
- 5) 粘着은 FeO 의 존재效果이며 다른物質을 넣어 FeO 를 40% 이하로 감량하면 이러한 현상은 없어진다.

記號 說明

- C: CO concentration of reacting gases [mole/cm³]
 C_f : CO concentration of particle surface ["]
 C_0 : CO " of reacting interface ["]
 C_0' : CO_2 " of reacting interface ["]

C^* : CO_2 Concentration of equilibrium state [“]
 D_m : Molecular diffusion Coefficient of CO_2 in the mixture gases [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$]
 D_p : Diameter of Particle [cm]
 D_i : Diffusion coefficient of CO gas in iron ore [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$]
 $k_1, k_2, \bar{k}_1, \bar{k}_2$: Rate constant [min^{-1}]
 k_T : Over-all rate constant [cm/sec]
 k_T' : Over-all rate constant [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
 M_1 : average molecular weight of mixture gases [g/mole]
 M_2 : Molecular weight of carbon dioxide [g/mole]
 P : Total pressure [atm]
 q : Conversion. [—]
 r : Radius of particle [cm]
 r_0 : Radius of particle surface [cm]
 r_i : Radius of reacting interface [cm]
 U_{mf} : Minimum fluidization velocity [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]
 U_0 : Superficial gas velocity [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]
 V_r : Volume of reaction bed [cm^3]
 $x_{(Fe)}^{\text{II}}, x_{(Fe)}^{\text{I}}, x_{(Fe)}^{\text{0}}$: Mole fraction of Fe_2O_3 , FeO , and metallic Fe [—]
 $y_{\text{CO}}, y_{\text{O}_2}$: Mole fraction of carbon monoxide and oxygen, respectively. [—]
 ϵ : Void fraction of the bed. [—]
 ϵ_r : Porosity of reduction layer. [—]
 ϵ_p : Porosity of iron ore [—]
 ϕ : Shape factor (surface area of iron ore/volume of bed) [cm^2/cm^3]
 ρ : Density of iron ore [g/cm^3]

ξ : Labyrinth factor [—]

参考文献

1. 南宮寔; *Japanese patent* No. 39—1570.
2. Bankloh, W and R. Durrer; *Archiv. f. das Eisenhüttw.* 4 455 (1931)
3. Meyer, H. H.; *Mit. aus dem K. W. I. für das Eisen.* 12 1 (1930)
4. Kawasaki, E. and et al; *J. of A I Ch E* 8 48 (1962)
5. Bogdandy, L. V and et al; *Z. f. electrochem.* 61 1146 (1957)
6. Feinman, J. and et al; *J of A, I, Ch, E*, 7 584 (1961)
7. 南宮寔・柳慶玉; *화학공학* 4 187 (1966)
8. Bird, R. B. W. E. Stewart and EN Lightfoot: *Transport Phenomena* (Wiley company 1961) p. 17.
9. Andrussov, k.; *化學工學* 28 490 (1964)
10. Moriyama, A.; *金屬學會誌* 29 528 (1965)
11. 南宮寔・柳慶玉; *화학공학* 6 81 (1968)
12. 林鎮男・柳慶玉; 69년 추계 연구 발표회 발표 (1969. 11)
13. 和田・兒玉重見; *鐵と鋼* No. 11 (1961)
14. 伊勢田・荒川; *鐵と鋼* No. 6 (1963)
15. 遠藤・松下; *鐵と鋼* No. 6 (1962)
16. 日本鐵鋼協會; *鐵鋼便覽* (1963丸善社發行) p. 77
17. Mckewan, W. M.; *Trans of AIME* 212 791 (1958)
18. 柳慶玉; *大學院論文集* (漢陽大, 1970)