

철광석 Brand별 수소환원 반응속도

김영진 · 서도수 · 이재운* · 김홍식 · 김영홍 · 이광학

재료금속공학부

*영동전문대학 금속과

<요 약>

반응온도가 증가할수록 Brand별 철광석의 환원율은 증가하였으며 일정반응온도에서 원광석형태인 Romeral 보다 펠렛형태인 CVRD, IOC 및 ALG 시편의 환원율이 더 높음을 알 수 있었고 펠렛시편 중 IOC가 타 시편에 비해 환원율이 가장 큼을 알 수 있었다. 수소가스에 의한 원광석 및 펠렛시편의 환원반응에서 전반응속도는 계면화학반응에 의해 율속됨을 알 수 있었으며, 활성화에너지값은 Romeral, CVRD, IOC 및 ALG의 경우 각각 약 4.8, 7.7, 4.5 및 5.3kcal/mol이었다. 이들 활성화에너지값으로부터 수소가스에 의한 환원반응은 펠렛형인 IOC가 가장 우수함을 알 수 있었다.

The Reaction Kinetics of Hydrogen Reduction for Ore Brands

Young-Jin Kim · Do-Soo Seo · Jae-Un Lee* · Heung-Shik Kim

Young-Hong Kim · Kwang-Hak Lee

School of Materials and Metallurgical Engineering

*Department of Metallurgy, Yeong Dong College

<Abstract>

In order to get an fundamental data to select a suitable ore brand for hydrogen reduction, the reaction kinetics of hydrogen for ore brands was investigated. Four kinds of ore brands such as Romeral ore, CVRD, IOC, ALG pellet were selected for this experiment. It was observed that the reduction ratio of pellets was higher than ore and

IOC pellet showed the highest in comparing with other pellets. The kinetics data was fitted to $[1-(1-R)^{1/3}] = kt$ for surface reaction control. The activation energy for the reduction of Romeral, CVRD, IOC and ALG were 4.8, 7.7, 4.5 and 5.3 kcal/mol respectively. It was shown that the overall reduction rate was controlled by surface reaction. And also, we can get result that IOC was the most suitable ore for the reduction with hydrogen gas among the specimens.

1. 서론

최근 국제적으로 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있으며, 특히 제철공정에서 발생하는 CO₂ 가스가 대기중의 CO₂ 농도증가에 주 요인으로 인식됨에 따라 일부 선진국을 중심으로 CO₂ 가스 발생규제에 관한 국제협약이 지속적으로 논의되고 있다. 이에 따라 강제 규제방안의 일환으로 화석원료 사용에 대한 탄소세(carbon tax) 부과를 계획하고 있으며 철강업계에서 이러한 탄소세를 부담할 경우 연간 많은 추가예산이 원가부담으로 지출되어질 것으로 예상된다. 그러나, 제철공정에서 탄소사용에 따른 CO₂가스의 발생은 불가피하기 때문에 철강업계를 중심으로 이러한 경제적, 환경적 문제점을 최소화하기 위한 신제철공정 개발을 위해 많은 연구가 진행중에 있다.^{1~3)} 그 중에서 한때 연구가 있었지만 공정상의 경제성 문제로 이론단계에 머물렀던 수소가스를 환원제로 사용할 경우 코크스 사용으로 인한 이산화탄소의 발생을 억제할 수 있고 따라서 탄소세 부과에 대한 부담감을 해소할 수 있으며, 아울러 탄소보다 약 4배 정도의 빠른 환원속도로 단위시간당 철강생산량의 상승으로 경제적, 환경적 문제점을 모두 해결할 수 있을 것이라 예상된다.¹⁾ 따라서, 본 연구에서는 현재 포항제철에서 사용되는 철광석중 가장 많은 수입량을 보이는 Romeral(칠레광), ALG(칠레광), CVRD(브라질광) 및 IOC(캐나다광)을 시료로 사용하여 각 지역에서 산출되는 철광석에 대한 수소환원반응속도를 규명함으로써 수소환원시 가장 적합한 brand의 철광석을 선택할 수 있는 기초자료를 얻고자 하였으며, 나아가 green제철법의 활용방안 모색에 도움을 줄 수 있는 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시료

본 실험에서는 현재 포항제철(주)에서 제선 원료로 수입한 철광석중 원광석 형태의 Romeral(칠레광)과 원광석을 분쇄한 후 펠렛타이징¹⁾을 만든 CVRD(브라질광), IOC(캐나다광) 및 ALG(칠레광)등 4종류를 시료로 사용하였다. 시료 중 예비실험을 위해 원광석은 다이아몬드 절단기로 약 1cm 크기의 정육면체로 만들어 사용하였으며, 펠렛은 직경 약 1cm, 평균무게 약 5~6g의 시료를 선택하여 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 사용하였다. 이들 각 시료의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 이들 시료 중 CVRD(브라질광)와 ALG(칠레광)는 타 시료에 비해 T. Fe함량이 높고 SiO₂, Al₂O₃등의 맥

석성분이 낮게 함유되어 있어 고품질의 펠렛 광석임을 알 수 있다.

2.2 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 분위기 조절을 위한 아르곤 및 수소가스는 시판되는 고순도 가스(99.99%)를 사용하였으며, 가스유량은 TICNP시리즈 유량계(NP.25L Rota)를 사용하여 조절하였다. 반응로는 실리콘트발열체를 설치한 수직관상로이며 반응관은 높이 1000mm, 외경 6000mm 및 내경 5000mm의 고순도 알루미늄 튜브를 사용하였다. 반응 중 노내온도는 열전대(Rt-Pt 13%Rh)를 반응관의 hot zone 및 반응관벽에 부착시켜 측정하였으며, 노내온도는 자동온도조절기를 이용하여 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 조절하고 승온속도는 시간당 200°C 로 일정하게 승온시켜 노내의 무리한 온도상승을 방지하였다. 한편, 시료는 백금와이어에 매달아 반응관내의 hot zone부에 위치하게 하고 hot zone부가 반응온도까지 도달하는 동안 아르곤가스를 일정량(1 l/min.) 흘려 노내 분위기를 조절하였으며 반응온도에 도달한 후 반응가스인 수소가스로 치환하고 이때를 환원반응 개시시간으로 정하였다. 일정시간동안 환원반응을 진행시킨 후 수소가스 유입을 중단하고 아르곤 분위기하에서 냉각시켰으며, 상온까지 냉각되어진 시료를 꺼내어 반응 전·후의 중량변화로써 환원율을 측정하였다. 아울러 광학현미경(Optical Microscope, Zeiss, Axioskop, Germany), SEM(Scanning Electro Microscope, JSM-820, Jeol, Japan) 및 XRD(X-ray Diffractometer, D/Max-B, Rigaku, Japan)를 이용하여 환원반응 후 각각의 시료에 대한 조직 및 성분분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시료의 비표면적 측정

일반적으로 철광석의 반응속도에 영향을 미치는 인자는 입도분포, 산화도, 기공율 및 비표면적 그리고 원료 광석중에 fayalite($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), ilmenite($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) 함유량등 여러가지가 있으나 그중 반응성 및 환원특성을 고찰하기 위한 기초자료로 시료의 기공율과 비표면적은 매우 중요하다. 입자의 기공은 크게 개기공(Open pore)과 폐기공(Isolated pore)으로 대별할 수 있는데, 실제 반응성등의 측면에서 중요한 것은 개기공이다. 물론 폐기공이 반응 중 개기공화 되어 반응계면적으로 작용하는 경우도 있지만, 정량화가 곤란하고 특별한 경우를 제외하고는 큰 영향을 미치지 않는다. 또한 입자의 기공율이 증가함에 따라 비표면적 역시 증가함을 나타내고 있어 기공율과 비표면적이 환원속도에 미치는 영향은 중요한 의미를 갖는다.²⁾ 따라서 본 실험에서는 BET를 이용하여 각시료의 비표면적을 측정하였으며 그 결과 CVRD 시편의 표면적은 약 $0.26\text{m}^2/\text{g}$ 로 가장 크며 ALG 시편은 약 $0.18\text{m}^2/\text{g}$ 로 가장 작았으며 평균 약 $0.18\sim 0.26\text{m}^2/\text{g}$ 값을 나타내었다(Table 2 참조).

3.2 수소가스의 임계유량 측정

수소가스에 의한 철광석의 환원처럼, 고체-기체 반응계에서는 고체표면주위에 가스경막이 형성되어 경막의 두께에 따라 반응속도가 변하기 때문에 전체반응 경로를 정확히 규명할 수 없다. 따라서 본 실험과 같이 가스유량이 전체반응속도를 지배할 경우 반응속도에 영향을 미치지 않는 최소한의 가스량인 임계가스유량 조사⁴⁾가 본 실험에 앞서 우선되어야 하므로 각 Brand별 수소가스량을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2는 1000℃에서 수소유량을 100~900ml/min.로 변화하면서 30분간 반응시켰을 때 원광석인 Romeral의 환원율을 나타낸 것이며, Fig. 3은 1000℃에서 100~900ml/min.로 유량을 변화하면서 10분간 가스를 취입하여 펠렛시료들에 대한 수소가스의 임계유량을 측정하는 것이다. 이처럼 Romeral과 펠렛시료들 사이에 반응시간을 달리한 이유는 펠렛시료의 반응성이 원광석 시료보다 크기 때문에 Romeral처럼 30분간 가스를 흘려주었을 경우 반응초기부터 환원율이 거의 100%에 달해 임계유량을 측정할 수가 없었기 때문에 철광석과 펠렛시료와의 반응시간을 달리하여 임계가스유량을 측정하였다. Fig. 2에서 보듯이, Romeral의 경우 수소가스 유량이 100ml/min.일 때 30분 동안 약 45%의 환원율을 보였고 500ml/min.에서는 약 75%의 환원율을 나타내었으며 그리고 500ml/min. 이상의 수소가스하에서는 환원율의 변화가 거의 없어 반응이 평형에 도달하였음을 알 수 있었다. 한편, 펠렛시료의 경우(Fig. 3) 100ml/min.의 유량하에서 반응 10분 동안 각각 약 50~60%의 환원율을 보였으며 500ml/min.에서는 약 86~95%의 환원율을 나타내었으며 500ml/min.이상에서는 Romeral처럼 환원율의 변화가 거의 없어 반응이 평형에 도달하였음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 4종류의 시료 모두 500ml/min. 이상의 가스유량은 환원반응에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었으며 따라서, 본 실험에서는 환원에 참여하지 않고 손실되어지는 양을 감안하여 수소가스유량을 900ml/min.로 일정하게 실험을 행하였다.⁵⁾

3.3 환원율에 미치는 반응온도의 영향

일반적으로 가스에 의한 철광석의 환원등과 같은 불균일반응계에서는 반응온도 증가와 더불어 반응초기 단계에 환원가스가 시료내부로 확산이 용이하여 반응속도가 증가한다⁶⁾. Fig. 4는 반응온도에 따른 각 시편의 환원율을 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이, 원광석인 Romeral 보다 펠렛시료들이 환원율이 높게 나타남을 알 수 있는데 이는 원광석보다 펠렛화 했을 때 내부응집을 위한 입자사이의 강도가 약해져 온도상승으로 인한 균열 발생으로 가스확산이 용이하여 환원속도가 향상된 것으로 생각되며²⁾ 또한, Romeral의 경우 주구성상이 Fe_2O_3 인 펠렛시료보다 치밀한 구조인 Fe_3O_4 로 이러한 구성상의 차이도 환원속도에 영향을 미친 것으로 사료된다. 그림에서 반응 10분 후 반응온도 1000℃에서 Romeral은 약 32%, CVRD는 약 90%, IOC는 약 98% 그리고 ALG의 경우는 약 86%의 환원율을 각각 나타내었다. 또한, 펠렛시료들의 환원실험결과 동일조건하에서 IOC의 환원율이 CVRD나 ALG에 비해 상당히 높음을 알 수 있는데 이는 펠렛화시 펠렛입자의 물리적 특성에 따라 입자표면형태가 미려할수록 반응온도 상승과 반응가스의 확산으로 시료내부의 균열이 쉽게 일어나 반응속도가 급속히 증가하는 반면에 거칠고 요철이 많을수록 시료내부에 응력이 집중되어 용체와의 반응이 용이하여 단단한 펠렛이 제조됨에²⁾ 따라 IOC의

경우 시료입자표면의 성상이 비려하여 타 펠렛시료들에 비해 환원성이 높은 것으로 생각된다. 환원실험결과에서 반응초기에는 공히 환원율이 거의 직선적으로 증가하며 반응시간 약 20분 이후부터는 환원율의 변화가 거의 없어 반응이 평형에 도달했음을 알 수 있었다. 이는 반응초기에는 기공을 통한 수소가스의 확산이 용이하여 환원속도가 급격히 증가하였으나 후기로 갈수록 반응생성물층의 두께 증가와 치밀한 조직형성으로 가스확산이 어려워졌기 때문이라 생각된다.^{7,8)} 한편, Fig. 5에서는 4종류 시료들의 환원율이 80%정도 진행되었을 때 반응시간에 대한 반응온도의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, Romeral의 경우 약 80%의 환원율을 얻기 위해서는 펠렛시료 보다 더욱 고온이 요구되며 펠렛시료 중에서는 IOC가 다른 시료에 비해 저온에서도 유사한 환원율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

한편, 평균입자 형상이 구형인 CVRD, IOC 및 ALG 시료의 환원반응에 대한 율속기구를 규명하기 위하여 각 온도에 따른 $[1-(1-R)^{1/3}]$ 값과 시간 t 와의 관계를 도식하여 보았으며^{6,9)} 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 각 시편들의 환원반응에서 $[1-(1-R)^{1/3}]$ 값과 시간 t 와의 관계는 반응시간 20분까지는 거의 직선적인 경향을 나타내며, 그 이후부터는 직선으로부터 벗어남을 알 수 있었다. 이는 반응초기부터 20분까지는 계면 화학반응에 의해 지배되고 그 이후부터는 다른 반응에 의해 지배됨을 알 수 있다. 본 실험에서는 각 시편들이 반응시간 20분까지 전체환원율의 70~80%가 진행되고 있으며 따라서, 전반응속도는 반응표면에서 일어나는 계면화학반응이 율속단계임을 알 수 있다.

상기 반응속도식에서 얻은 값을, 아레니우스식에 대입하여 도식한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 온도구간에서 거의 직선적인 관계가 성립됨을 알 수 있으며 직선의 기울기로부터 수소가스에 의한 각 시료의 환원반응에 대한 활성화에너지 값은 Romeral은 약 4.8kcal/mole, CVRD은 약 7.7kcal/mole, IOC은 약 4.5kcal/mole. 그리고 ALG는 약 5.3kcal/mole로 나타났으며, 펠렛형 시료 중 IOC의 활성화에너지값이 가장 낮은 값을 보이고 있어 본 실험의 결과로 볼 때 수소를 이용한 철광석 환원에서는 IOC가 가장 적합한 brand임을 확인할 수 있었다.

3.4 시편의 조직 관찰

수소가스에 의해 환원된 철광석 시료의 조직을 관찰하기 위해 일정온도(900℃)에서 환원 반응 한 시편을 광학현미경을 통하여 그 조직을 관찰하였으며, 시료 중 가장 높은 환원성을 나타낸 IOC의 현미경 조직을 Photo.1에 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이, 시료의 반응층과 생성층이 명확히 구분되어 반응이 펠렛의 외부에서 내부로 진행되는 총상반응 형태임을 확인할 수 있었다.^{7,8,10)} 이러한 반응형태는 환원가스농도는 시료 표면에서 내부로 갈수록 감소됨과 동시에 산소농도는 내부에서 표면으로 갈수록 감소되는 즉, 환원반응이 표면에서 내부로 진행되기 때문에 생성된 것으로 사료된다. 한편, 반응생성물층의 상을 XRD를 이용하여 조사한 결과 가장 외각부(a)는 Fe, 다음층(b)은 FeO 그리고 가장 넓은 범위를 차지하고 있는 중앙부(c)는 Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 상이 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 사진에서 환원율이 높아질수록 중앙부의 면적이 작아지면서 각 층 계면이 흐릿하게 나타남을 볼 수 있는데, 이는 환원이 진행됨에 따라 수소가스가 시료 내부까지 확산하여 철산화물층의 산소가 H_2O 의 형태로 제거됨에 따라 시료내의 기공이 증가됨으로서 불규칙

적인 계면이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.^{7,8,10)}

한편, Photo. 2는 반응온도에 따른 IOC 펠렛시편의 조직변화를 SEM으로 관찰한 것으로 반응온도가 800°C에서 1100°C로 증가됨에 따라 시료 내부의 환원된 철입자들 사이에 소결이 진행되어 입자크기가 점진적으로 조대해져감을 알 수 있으며 이때의 상변화를 XRD로 확인한 결과 환원된 Fe량은 반응온도가 증가할수록 많아짐을 알 수 있었다(Fig. 8 참조).

4. 결 론

수소가스에 의한 철광석 환원시 가장 적합한 Brand를 선택하기 위한 기초자료를 제시하고자 수소가스에 의한 각 Brand별 철광석의 환원반응속도에 미치는 가스유량, 반응온도 및 반응시간의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 증가할수록 Brand별 철광석의 환원율은 증가하였으며 일정반응온도에서 원광석(Romeral)보다 펠렛형(CVRD, IOC 및 ALG)시편의 환원율이 더 높음을 알 수 있었다. 또한, 펠렛시편 중 IOC가 타 시편에 비해 환원율이 가장 큼을 알 수 있었다.

2. 수소가스에 의한 원광석 및 펠렛시편의 환원반응에서 전반응속도는 계면화학반응에 의해 가속됨을 알 수 있었으며, 활성화에너지값은 Romeral, CVRD, IOC 및 ALG의 경우 각각 약 4.8, 7.7, 4.5 및 5.3kcal/mol 이었다. 이들 활성화에너지값으로부터 수소가스에 의한 환원반응은 펠렛형인 IOC가 가장 적합한 Brand임을 알 수 있었다.

3. 일정온도에서 환원반응이 종료된 시편의 단면조직을 SEM 및 XRD로 관찰한 결과 시편의 환원은 층상반응을 일으키며 시편의 외각부는 Fe, 다음층은 FeO 그리고 중앙부는 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄가 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 환원율이 높아질수록 수소가스가 시료 내부까지 확산하여 철산화물층의 산소가 H₂O로 제거되면서 시료내의 기공이 증가하여 불규칙적인 계면이 형성됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 梁勳泳 : 製鍊製鋼工學 文運堂, 서울, (1990), 141.
2. 産業技術研究所 : 鐵鑛石의 性狀과 物理·化學的 特性, 産業科學技術研究所出版部, 포항, (1994).
3. 李在喆 : 熔融還元 製鍊工程에서 酸化鐵 還元の 速度論的 研究” (1995) 嶺南大學校, 博士學位 論文.
4. Julian Szekely, James W.Evans, and Hong-Yong Sohn : Gas-Solid Reaction, Academic Press, New York, (1976), 240.
5. 朴泰善 : 水素에 의한 輝安鑛의 還元에 관하여,(1981), 延世大學校 碩士學位 論文
6. Fathi Habashi : Principles of Extractive Metallurgy, Gordon and Breach, New York, (1968), 111.
7. E. T Turkdogan & J. V. Vinters: Gaseous Reduction of Iron Oxides : Part I. Reduction of Hematic in Hydrogen, Metall. Trans., 2 (1971), 3175.
8. E. T Turkdogan, R. G. Olsson, & J. V. Vinters: Gaseous Redution of Iron Oxides : Part II. Pore Characteristics of Iron Reduction from Hematite in Hydrogen, Metall. Trans., 2 (1971), 3189.
9. M.N.Sharon : Ph.D dissertation, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, (1988) 146.
10. E.T.Turkdogam : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 303.

Table 1. Chemical composition of the specimens(wt.%).

Specimen	TiFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	S	CaO	K ₂ O
Romeral (Fe ₃ O ₄)	64.64	5.02	0.93	0.05	0.081	-	-
CVRDP (Fe ₂ O ₃)	65.96	2.42	0.56	-	0.003	2.57	0.010
IOC.P (Fe ₂ O ₃)	65.33	4.75	0.26	-	0.003	0.98	0.032
ALG.P (Fe ₂ O ₃)	65.7	2.13	0.44	-	0.006	2.52	0.039

P	TiO ₂	FeO	Cu	Zn	Na ₂ O	MgO	H ₂ O
0.090	0.34	28.30	0.005	0.004	0.045	-	-
0.029	-	0.99	-	-	0.010	-	-
0.10	-	0.12	-	-	0.42	0.35	1.13
0.052	-	1.07	-	-	0.073	0.036	1.10

Table 2. Specific surface area of specimens.

Specimen	Specific surface area(sq · m/g)
Romeral	0.2247
CVRD	0.2635
IOC	0.2013
ALG	0.1776

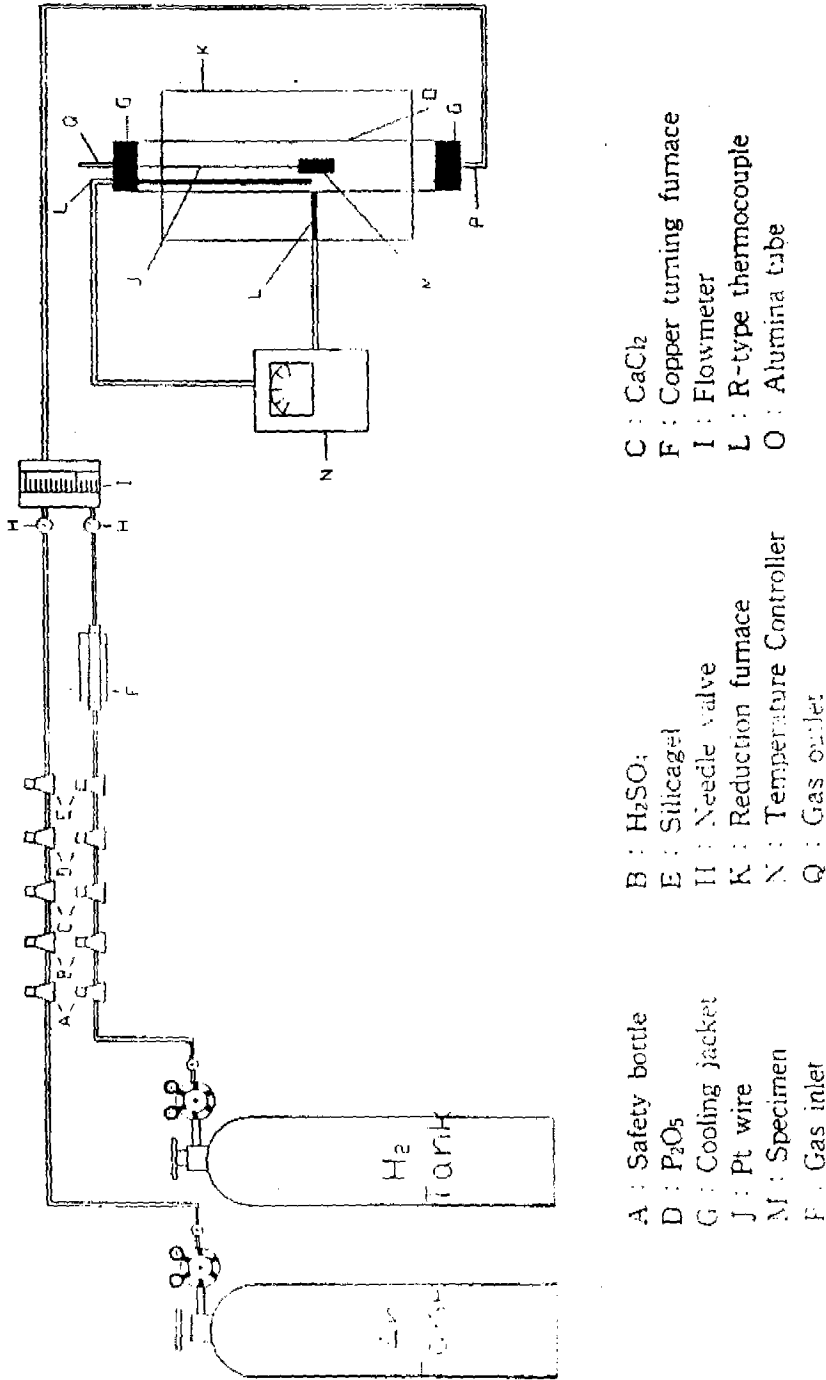


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

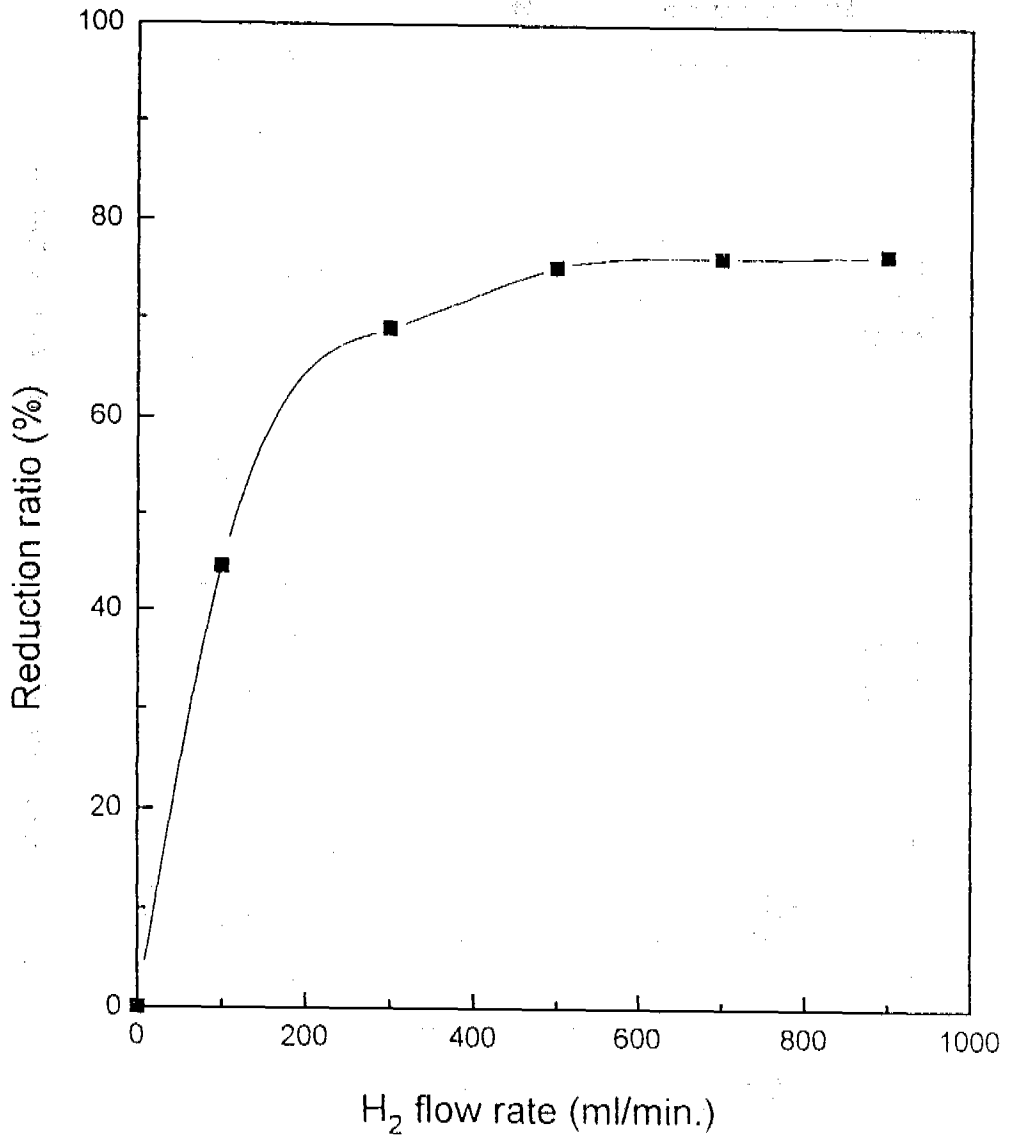


Fig. 2. Effect of hydrogen flowrate on the reaction of Romeral for 30min. at 1000°C

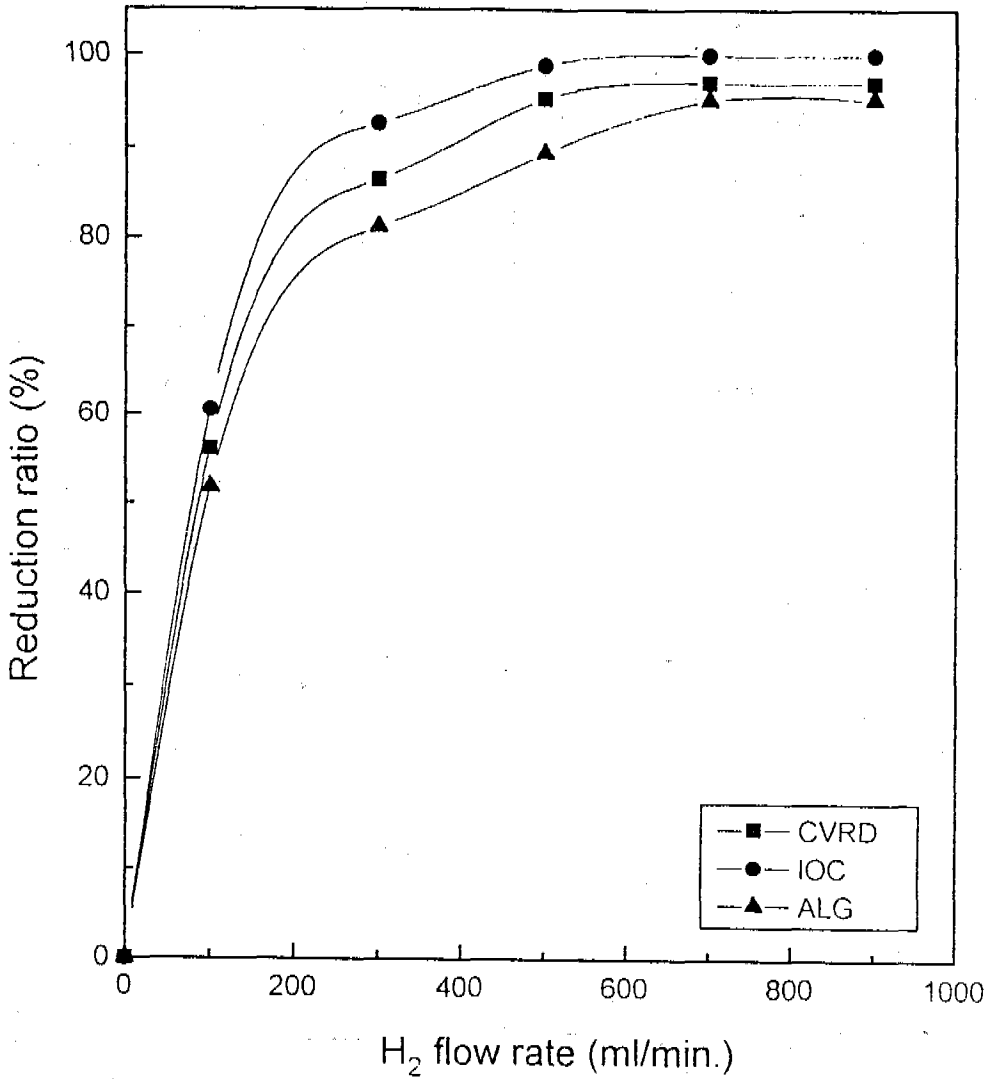
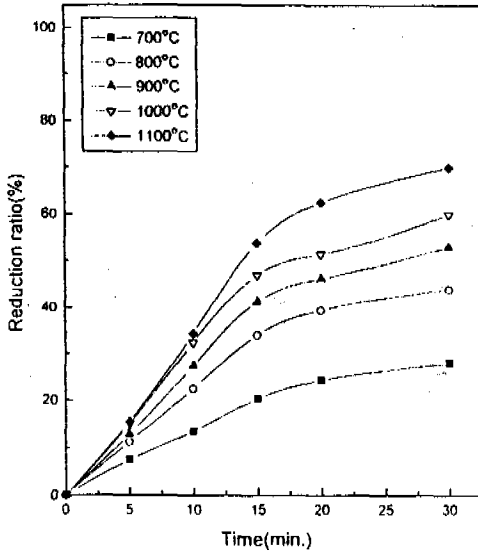
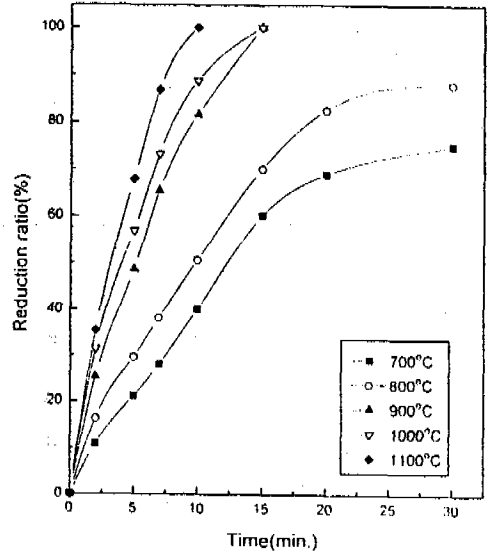


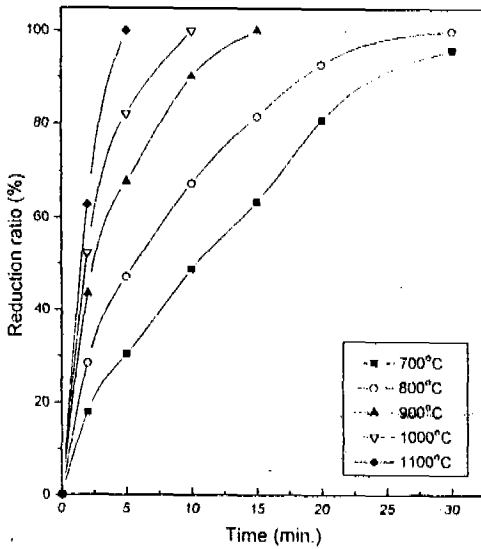
Fig. 3. Effect of hydrogen flowrate on the reduction of pellets for 10min. at 1000°C.



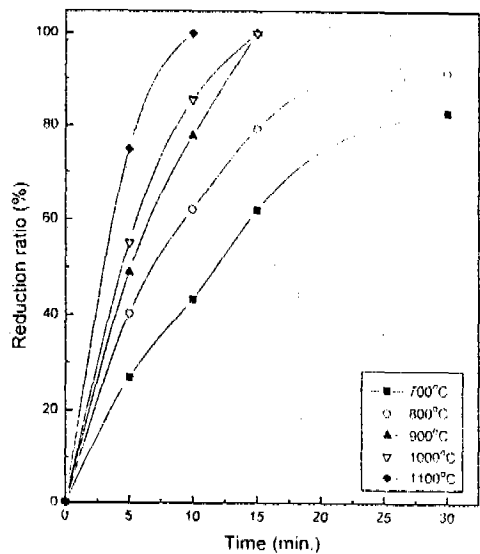
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. Effect of temperature on the reduction ratio in H₂ gas flowrate of 900ml/min.

(a) Romeral (b) CVRD (c) IOC (d) ALG

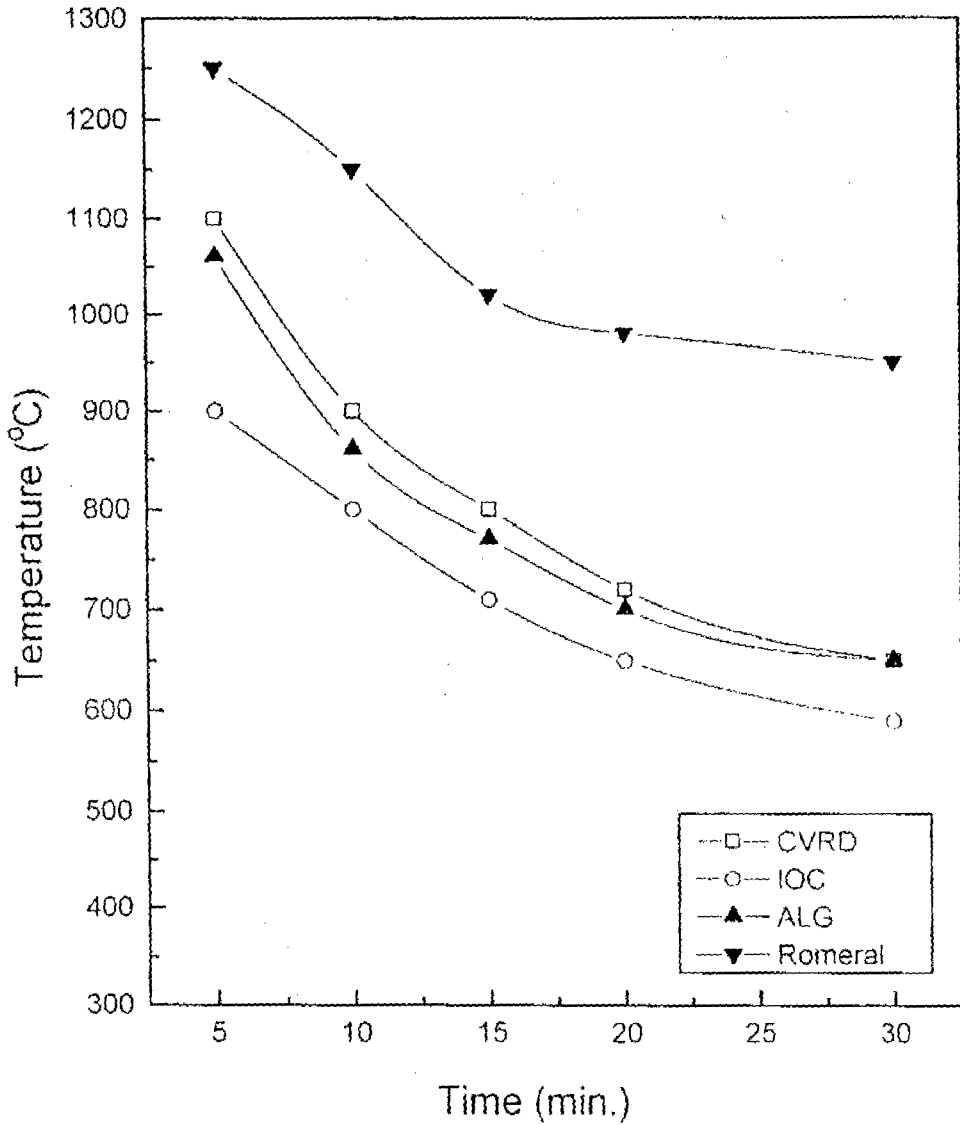
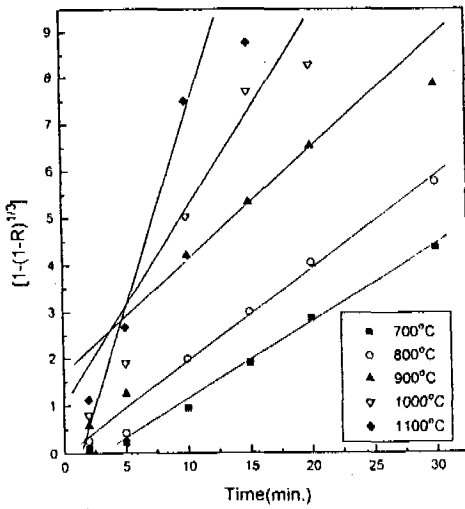
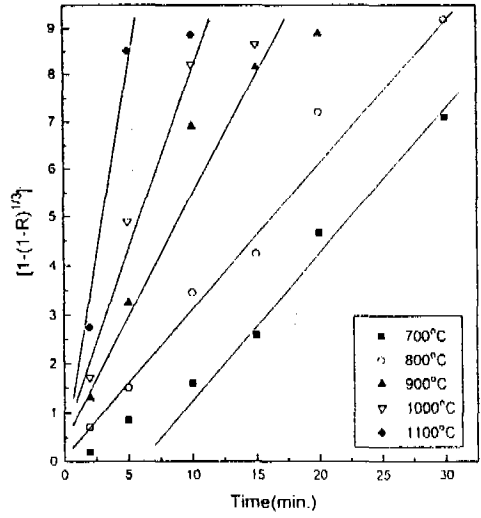


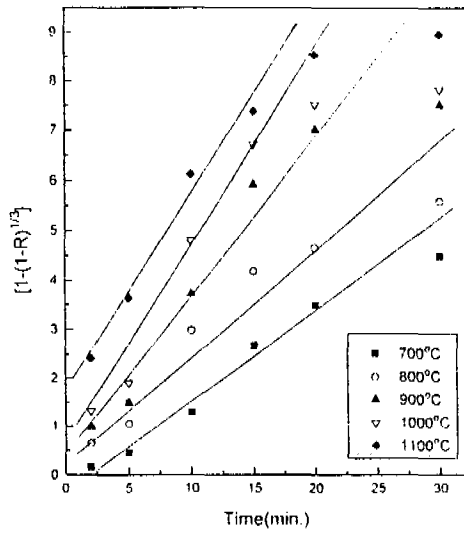
Fig. 5. Effect of temperature on the reduction time for 80% reduction.



(a)



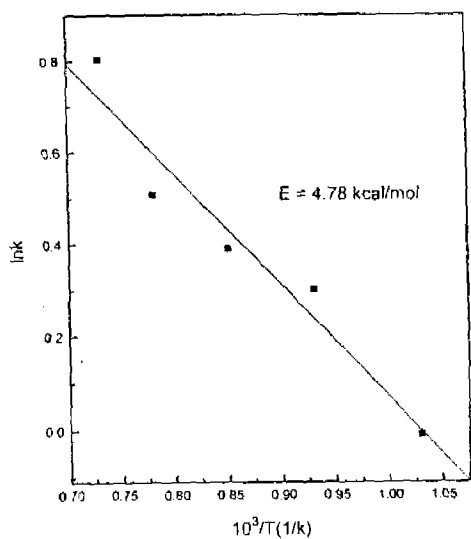
(b)



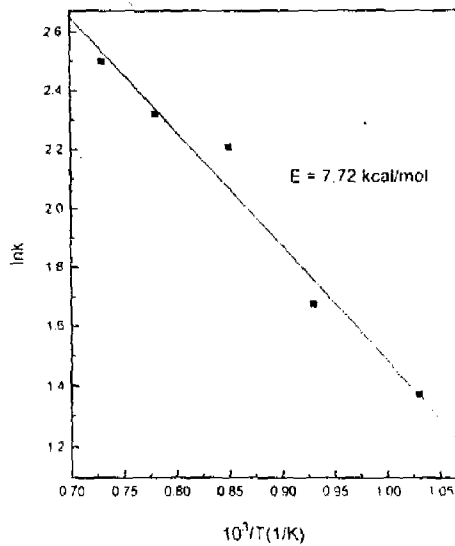
(c)

Fig. 6. Plotting on the reduction kinetics of pellets by $[1-(1-R)]^{1/3} = kt$.

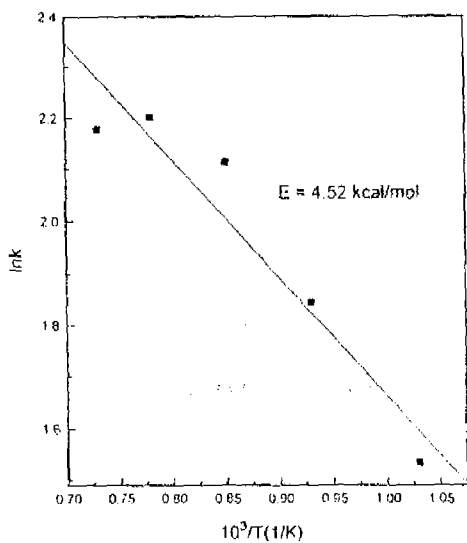
(a) CVRD (b) IOC (c) ALG



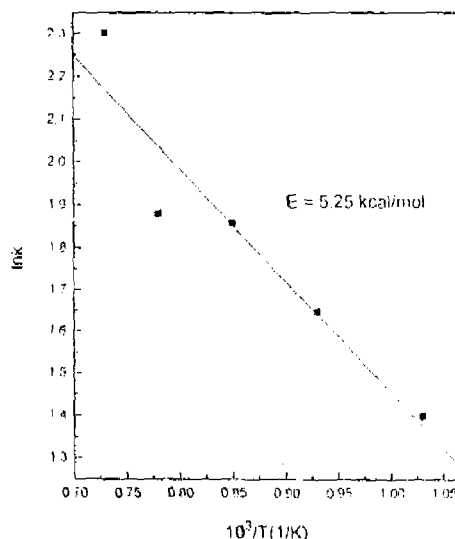
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. Arrhenius plots for pellets.

(a) Romeral (b) CVRD (c) IOC (d) ALG

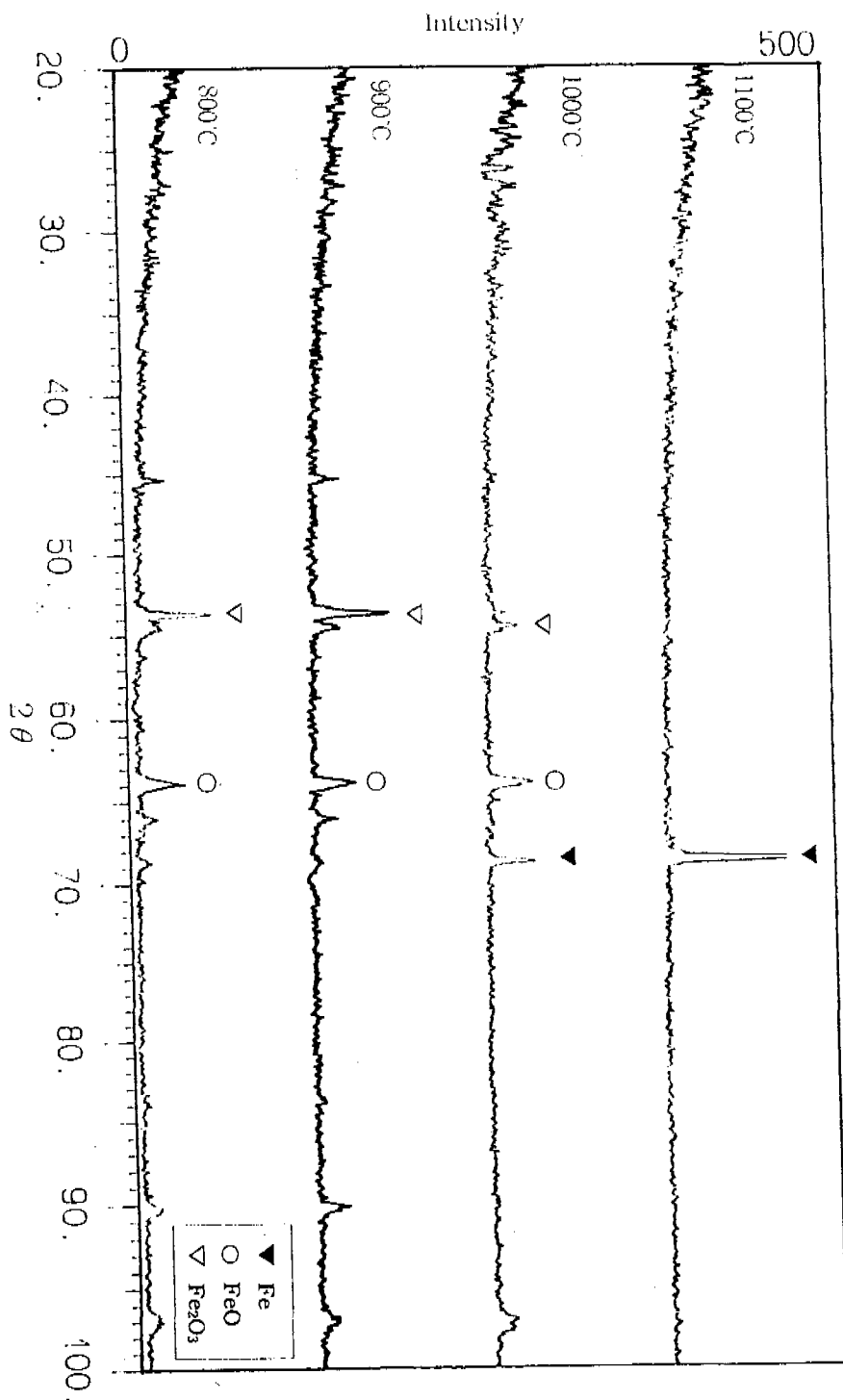
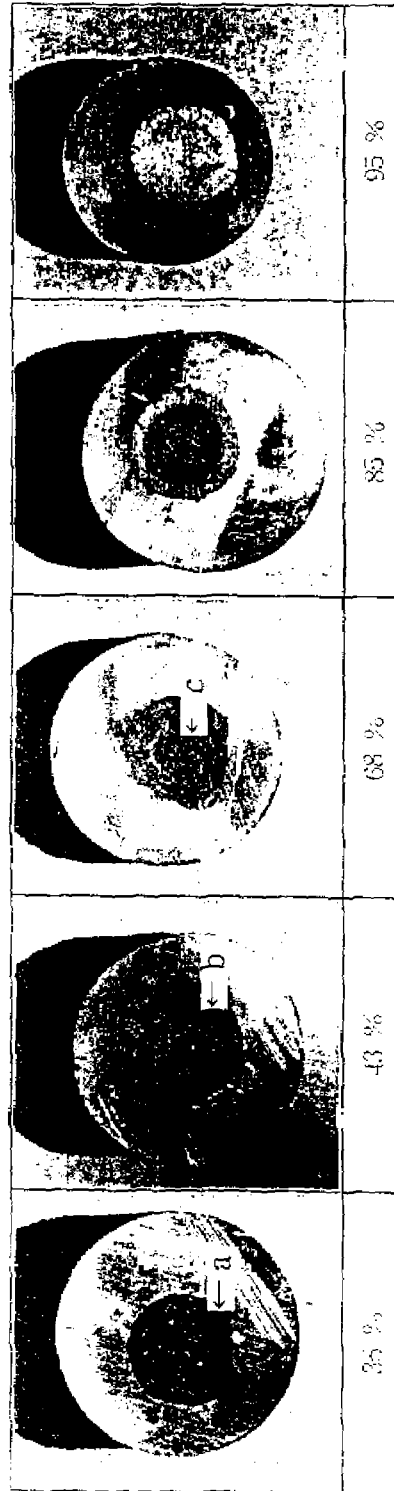


Fig. 8. XRD patterns of reduced IOC with hydrogen gas in the various reaction temperature.



a : Fe b : FeO c : Fe₂O₃

Photo. 1. Cross sections of reduced IOC with hydrogen gas at 900°C.

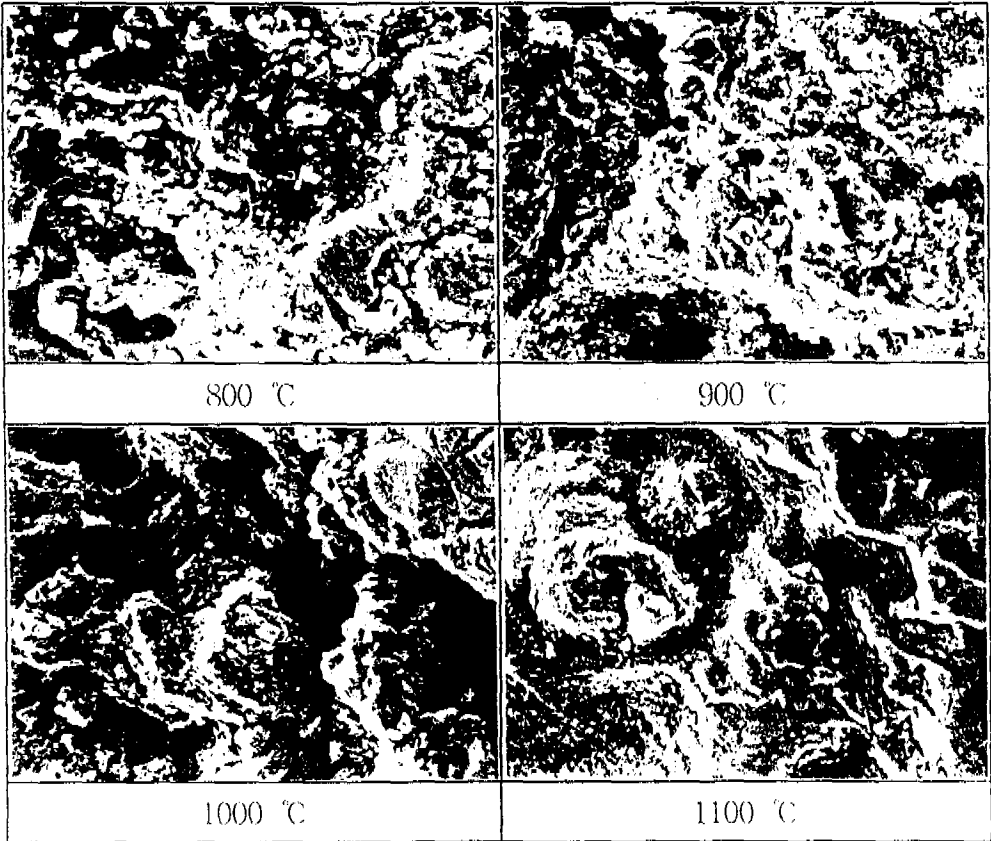


Photo. 2. SEM photographs of reduced IOC with hydrogen gas in the various reaction temperature(800~1100°C).