

## 粒度分布가 넓은 粉鐵鑛石의 炭化特性

\*黃浩淳 · 鄭又滄\* · 鄭元燮\*\* · 鄭元培\*\*

昌源特殊鋼(株) 技術研究所, 釜山大學校 信賴性研究센터\*, 釜山大學校 材料工學部\*\*

## Characteristics of Carbidization for Iron Ore Fines with a Wide Size Range

\*Ho-Sun Hwang, Uoo-Chang Chung\*, Won-Sub Chung\*\* and Won-Bae Chung\*\*

Technical Research Laboratories, Changwon Specialty Steel Co., Ltd., Changwon 641-370, Korea

\*Reliability Research Center, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*\*School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

### 요 약

넓은 입도분포를 가지는 헤마타이트 철광석을 사용하여  $H_2$  및  $H_2$ -CO 혼합가스 분위기에서 환원 및 탄화특성에 대하여 고찰하였다. 환원에 의한 활성화에너지 값은 약 20 kJ/mol 였다. 환원 및 탄화단계에서 무게변화는 환원단계에서는 약 28% 감소하였고, 탄화단계에서는 약 5% 증가하였다. 이는 이론 계산식에 의한 값과 거의 일치하였다. 온도, 입도 및 가스비( $H_2/CO=1-5$  범위)에 따른 탄화속도는 온도가 낮을수록 입자가 작을수록 그리고 가스비가 작을수록 탄화속도가 증가하였다. 또한  $H_2$ 의 가스비( $H_2/CO=1$ )가 낮을 때는 유리카본(C, free carbon)이 발생하였다. 수소가스를 혼합하였을 경우가 탄화속도는 증가하였으나, 수소분율에 비례하여 증가하지는 않았다. 혼합가스 중 수소분율( $X_{H_2}$ )이 0.5일 때 ( $H_2/CO=1$ )탄화속도가 최대였다. 이때 수소가 탄화철 생성과정에 있어서 촉매역할을 한 것으로 추정된다.

**주제어:** 헤마타이트, 혼합가스, 환원, 탄화, 유리카본

### Abstract

Characteristics of reduction and carbidization for hematite ore with a wide size range have been investigated at high temperature(590~640°C) under  $H_2$  and  $H_2$ -CO gas mixtures. The apparent activation energy for reduction of hematite ore with  $H_2$  gas was found to be 20 kJ/mol. The weight loss by reduction was about 28% and the weight gain by carbidization was about 5%. The measured values of weight change were compared with those calculated from equation (3) & (5) and fairly good agreement was obtained. The rate of carbidization was increased with an decrease in temperature, particle diameter and gas ratio( $H_2/CO$ ). The free carbon was increased with decrease in gas ratio( $H_2/CO$ ). The rate of carbidization was increased with mixing of  $H_2$  gas but this effect was not proportional to fraction of  $H_2$  gas. It was also found that the rate of carbidization was the maximum in the  $H_2$  gas fraction of 0.5. It is considered that  $H_2$  plays a part as a catalyst for formation of iron carbide( $Fe_3C$ ).

**Key words:** hematite, gas mixture, reduction, carbidization, free carbon

### 1. 서 론

가스상 탄화(gas phase carburization)에 의하여 만들어진 탄화철(iron carbide, cementite)은 뉴밀리엄(new millennium) 시대의 전기로(EAF, Electric arc furnace)

제강을 위한 중요한 공급재료(feedstock)로 제공될 수 있다. 탄화철의 대량생산이 가능하게 되면 용선 또는 유해원소를 함유하지 않은 고급 스크랩의 대용품으로 사용될 뿐만 아니라 저급 스크랩의 회석용 철원으로 이용할 수 있다. 또한 제강공정의 보조열원으로 이용될 수 있으며, 환원철과는 달리 대기상태에서 안정성이 우수하다. 이러한 장점으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있

\*2003년 9월 19일 접수, 2003년 10월 17일 수리

\*E-mail: hshwang@cssteel.co.kr

으며,<sup>1,4)</sup> 향후 조업원가 절감과 강의 품질향상에 기여할 것으로 생각된다.

최초의 탄화철 프로세스는 1957년 Stelling<sup>5)</sup>에 의하여 발명되었으나, 상업적인 탄화철 제조를 위한 본격적인 프로세스는 1975년 Gray<sup>6)</sup>와 F. A. Stephens<sup>7)</sup>에 의하여 확립되었다. 이 프로세스는 600°C 부근에서 메탄과 수소를 주 반응가스로 이용하기 때문에 나오는 배가스가 수증기이며, 우수한 환경친화성이 장점으로 부각되었다. 1960년 Osdoit<sup>8)</sup>는 550°C에서 CO-H<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하여 탄화철(Fe<sub>3</sub>C)을 제조하였으나, CO 가스의 분율(CO/H<sub>2</sub>=5)이 높아 이 범위에서는 유리탄소의 발생을 피하기가 어렵다고 보고하였다. Nakagawa 등<sup>9)</sup>은 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>계 가스를 사용하여 650~950°C 온도범위에서 철광석 입자로부터 탄화철을 제조할 수 있는 최적조건을 연구하였다. 또한 1995년 Conejo<sup>10)</sup> 등은 CO-H<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하여 600~640°C 온도범위에서 헤마타이트로부터 세멘타이트를 제조하는 연구를 행한 결과, Fe로 환원 후 세멘타이트로 완전히 전환되는 시점에서 세멘타이트가 촉매로 작용하여 유리탄소가 생성되는 것을 관찰하였다.

과거에는 값싼 스크랩이 충분하여 탄화철을 이용한 제선, 제강기술이 주목받지 못했지만, 최근의 경제사정, 환경문제, 지리적 또는 자본적 조건에 부응하는 제선법의 필요성이 대두될 무렵 1994년 미국 뉴요어사에서 탄화철 제조를 위한 본격적인 상업화 플랜트를 건설하였으나, 반응시간이 20시간이상 소요되는 등 생산성이 극히 낮은 것이 문제점으로 지적되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Iguchi 등<sup>11-13)</sup> 및 Martin<sup>10)</sup> 등에 의하여 탄화철의 반응속도 향상에 대한 연구가 진행되었다.

상기 언급한 바와 같이 기존 연구내용은 탄화철 제조에 관한 것이 대부분이며, 제강공정에 적용 가능한 입도분포를 가지는 철광석에 대한 환원 및 탄화거동에 관한 고찰은 미흡하다. 따라서 본 연구에서는 반응속도를 향상시켜 효율적으로 탄화철을 제조하기 위하여 H<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>-CO 혼합가스 분위기에서 실제 제강공정에 투입 가능한 다양한 입도크기의 헤마타이트 광석을 사용하여

환원 및 탄화특성에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 가스매체

본 실험에 사용한 분철광석은 현재 국내에서 많이 사용되고 있는 광종으로써 헤마타이트(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 계통인 호주산 광석(Mt. F)을 사용하였다. 수분에 의한 시료들의 영향을 배제하기 위하여 105°C에서 48시간 동안 건조기(dry oven)내에서 건조시켜 철광석의 부착수분을 완전히 제거시킨 후, 체질장치(sieve shaker)를 사용하여 3분 동안 체질하여 입도 별로 분리하였다. 또한 이들 시료를 습식분석을 통하여 total Fe, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 기타 성분을 분석하였다. Table 1은 분철광석의 화학적 조성과 물리적 성질을 나타낸 것이다.

입자의 평균입도를 구할 때 넓은 범위의 입도분포를 가지는 분철광석에 대해서는 식 (1)에 나타난 조화평균경으로 계산하나, 본 실험에 사용한 좁은 범위의 입도에 대해서는 식 (2)에 나타난 산술평균경을 사용하였다.<sup>14)</sup>

$$\overline{dp}_{h,m} = \frac{1}{\sum(x_i/d_i)} \tag{1}$$

$$\overline{dp}_{a,m} = \sum(x_i \cdot d_i) \tag{2}$$

여기서  $\overline{dp}_{h,m}$ 는 조화평균경(harmonic mean size,  $\mu\text{m}$ ),  $\overline{dp}_{a,m}$ 는 산술평균경(arithmetic mean size,  $\mu\text{m}$ ),  $x_i$ 는 각 입자의 중량분율(mass fraction, -),  $d_i$ 는 인접한 입자사이의 평균입도( $\mu\text{m}$ )이다.

반응전에 반응기 정화(cleaning), 환원 및 탄화를 위하여 사용된 가스는 각각 질소(N<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>) 및 H<sub>2</sub>-CO 혼합가스이며, 그 조성은 Table 2에 나타내었다.

**Table 2.** Compositions of gas media used for reduction and carburization

|                           |               |                                   |
|---------------------------|---------------|-----------------------------------|
| Gas compositions (vol. %) | Cleaning      | N <sub>2</sub> (100)              |
|                           | Reduction     | H <sub>2</sub> (100)              |
|                           | Carburization | H <sub>2</sub> (50~83)+CO (17~50) |

**Table 1.** Chemical compositions and physical properties of raw ore

|                             |  |      |                  |                                |                  |               |                 |
|-----------------------------|--|------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Chemical compositions (wt%) | T. Fe  | FeO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO, Mn, P, S | Contained water |
|                             | 63.49  | 0.37 | 4.32             | 2.33                           | 0.11             | bal.          | 3.55            |
| Physical properties         | True density(g/cm <sup>3</sup> ): 4.50   |      |                  |                                |                  |               |                 |
|                             | Mean size : 13 $\mu\text{m}$ (0~26 $\mu\text{m}$ ), 181 $\mu\text{m}$ (150~212 $\mu\text{m}$ ), 231 $\mu\text{m}$ (212~250 $\mu\text{m}$ ) |      |                  |                                |                  |               |                 |

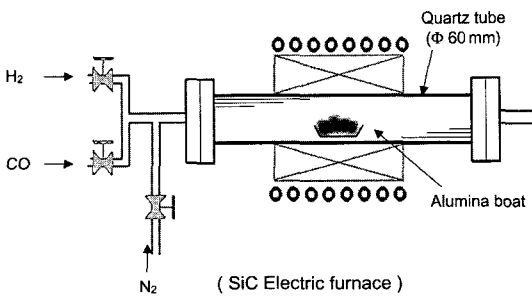


Fig. 1. Schematic diagram of tubular reactor system.

2.2. 실험장치

본 실험에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 수평 관상로는 분철광석의 환원 및 탄화현상을 육안으로 관찰할 수 있도록 직경 6 cm, 길이 100 cm의 투명 석영관(Quartz tube)으로 제작하였다. 또한 반응기 내로 가스량을 제어하는 유량조절계 및 온도제어계 등으로 구성되어 있다.

2.3. 실험방법

시료 장입후 목적온도에서 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하여 반응을 정화한 후 실험을 행하였다. 환원단계에서는 CO 가스에 의한 탄화를 배제하기 위하여 순수 H<sub>2</sub> 가스 분위기에서 시료무게가 평형에 도달할 때까지 행하였으며, 탄화실험은 H<sub>2</sub>-CO 혼합가스비 및 입도크기를 달리하여 탄화특성을 파악하였다. 이때 환원 및 탄화에 의한 무게변화는 전자저울을 사용하여 측정하였으며, 실험조건은 Table 3과 같다.

3. 중량분석에 의한 무게변화 예측식

반응물질 헤마타이트 광석(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)과 환원 및 탄화시

Table 3. Experimental conditions for reduction and carbidization

| Variables               | Conditions   |
|-------------------------|--|
| Particle size           | 0~26 μm, 150~212 μm, 212~250 μm  |
| Temperature             | 590~640°C  |
| Gas flow rate and ratio | Before experiment → N <sub>2</sub> (2 l/min)<br>Reduction → H <sub>2</sub> (2 l/min),<br>Carbidization → CO+H <sub>2</sub> (2 l/min)<br>H <sub>2</sub> /CO (1~5, vol. %) |
| Reaction time           | Reduction : 6~20 min<br>Carbidization : 5~22 min   |
| Ore weight              | 40 g   |

생성물(Fe, Fe<sub>3</sub>C)의 무게변화 즉 철함유상의 분배를 예측하기 위하여 다음과 같은 이론적인 식이 제안되었다.

3.1. 환원단계

100% 환원에 의한 무게감소는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내의 산소무게와 동일하다. 따라서 헤마타이트(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로부터 환원철(Fe)로 변할 때 무게감소는 광석내의 맥석 성분을 고려하여 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{O_2}(wt\%) = \frac{M_{O_3}}{M_{FeO_3}} \times [100 - W_{gan}(wt\%)] \quad (3)$$

여기서 W<sub>O<sub>2</sub></sub>(wt%)는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 내의 산소무게, M은 분자식량, W<sub>gan</sub>(wt%)는 시료중의 맥석 성분의 중량%를 의미한다.

3.2. 탄화단계

환원철(Fe)로부터 탄화철(Fe<sub>3</sub>C)로 변할 때 탄화철 중의 탄소(C) 무게 및 탄화철 생성에 의한 무게증가는 광석내의 맥석 성분을 고려하여 식 (4) 및 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Fe_3C \text{ 중의 C 무게}(wt\%) = \frac{M_c}{M_{Fe_3C}} \times 100 = 6.68(wt\%) \quad (4)$$

$$Fe_3C \text{ 생성에 의한 무게증가}(W_c) = \frac{f_c}{f_{Fe} + f_c} \times 100 = 6.68$$

$$\therefore W_c(wt\%) = f_c \times 100 = \frac{f_{Fe} \times 6.68 / 100}{(1 - 6.68 / 100)} \times 100 \quad (5)$$

여기서 f<sub>n</sub>는 각 원소의 분율(-), WC는 Fe<sub>3</sub>C 생성에 의한 무게증가(wt%)를 의미한다. 상기 식으로부터 환원 및 탄화단계에서 무게변화는 Table 4와 같이 요약할 수 있다.

Table 4의 ( )값은 본 실험에서 사용한 광석 중 맥석 성분이 6.65% 함유된 경우의 값을 나타낸다.

여기서 W<sub>con</sub> 및 b는 각 단계에서 전환에 의한 무게증감율(wt%), a는 100% 환원에 의한 무게증감율(wt%)-전환에 의한 무게증감율(wt%)을 의미한다.

Table 4. Mass change in step of reduction and carbidization

| Step  | W <sub>con</sub> (wt%) (b) | 30-b (a) | wt% C |
|---|----------------------------|----------|-------|
| Reduction Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Fe | 30(28.1)                   | 0        | 0     |
| Carbidization Fe → Fe <sub>3</sub> C          | 25(23.4)                   | 5(4.7)   | 6.68  |

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 헤마타이트의 환원속도

탄화전 H<sub>2</sub> 가스를 사용하여 환원속도를 측정하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 590°C 및 640°C 온도에서 입도에 따라 환원 반응속도를 비교한 것으로 입도가 작을수록 반응속도는 증가하였다. 특히 이하의 입자에서는 반응속도가 거의 직선을 나타내며 빠르게 증가하였으나, 150~250 μm 범위를 가지는 입자의 반응속도는 현저히 저하되었다. 150~212 μm 및 212~250 μm 범위를 가지는 입도에 있어서는 저온 590°C에서는 다소 반응속도에 차이를 보이나, 상대적으로 고온인 640°C에서는 큰 차이가 없었다. 반응의 형태로 보아 혼합물속으로 미반응 핵 모델(topo-chemical reaction)를 따르는 것으로 추정된다. 즉 반응초기 표면 화학반응 이후 환원가스가 내부로 확산하는데 시간이 필요함을 의미한다.

Fig. 4는 590~640°C 온도범위에서 입도크기에 따른 환원에 대한 결과를 아레니우스(Arrhenius) 식을 사용하여 환원속도를 나타낸 것이다. 활성화에너지 값은 약 20 kJ/mol 였으며, 온도 증가 및 입도크기가 작을수록 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 온도가 낮을수록

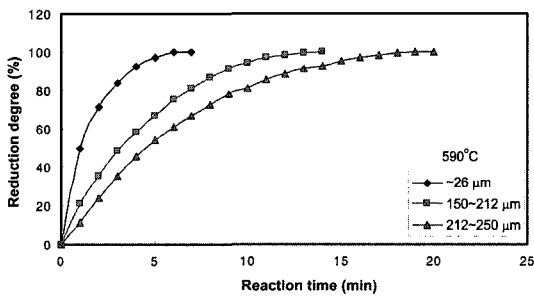


Fig. 2. Effect of particle size on reduction degree with reaction time at 590°C.

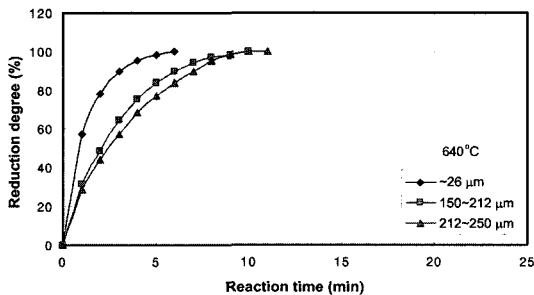


Fig. 3. Effect of particle size on reduction degree with reaction time at 640°C.

150~212 μm와 212~250 μm 입자간의 속도차이는 큰 것을 알 수 있다. 따라서 실제조업 시에는 이러한 반응속도 결과를 고려해야 할 것으로 생각된다.

##### 4.2. 환원 및 탄화에 의한 무게변화

Fig. 5는 640°C에서 입도를 변화시켜 환원 및 탄화 단계에서 무게변화를 측정된 결과이다. 환원단계에서는 입자가 클수록 환원종료 시간(-26 μm: 5분, 150~212 μm: 10분, 212~250 μm: 12분)이 길었으며 일반적으로 잘 알려진 사실<sup>15,16</sup>과 같이 Fe<sub>x</sub>O → Fe 단계의 반응속도가 가장 늦었다. 환원시 무게변화는 입도에 관계없이 동일하게 약 28% 감소함을 알 수 있다. 순수 헤마타이트 광석일 때 이론적 계산에 의한 무게감소는 약 30% 감소하지만 본 실험에 사용한 광석에는 맥석이 6.65% 포함되어 있어 차이를 나타내었다. 탄화단계에서는 입자가 작을수록 탄화속도가 빠르며, 탄화단계에서 탄화

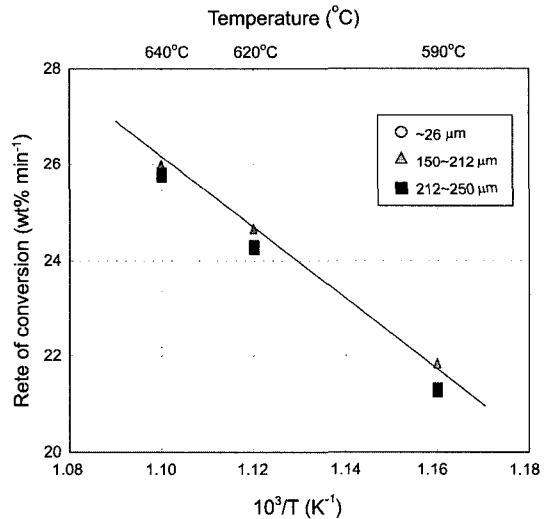


Fig. 4. Arrhenius plot for the reduction of various particle sizes.

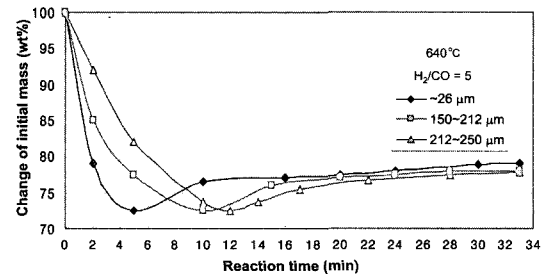


Fig. 5. Change of initial mass for reduction and carbidization with various particle sizes.

완료 시간(-26 μm: 12분, 150~212 μm: 14분, 212~250 μm: 18분)이 감소하였다. 본 실험에 사용한 시료의 이론상의 탄화에 의한 무게 증가량은 4.7%와 거의 일치함을 보였다. 입도가 작은 경우 탄화철(Fe<sub>3</sub>C) 생성 이후 15분 경과(총34분)함에 따라 1% 정도 무게가 증가하는 것으로 보아 미량의 유리카본(C, free carbon)이 발생하는 것을 예측할 수 있다. 이러한 무게변화로부터 탄화시 탄화철(Fe<sub>3</sub>C) 외에 유리카본(C, free carbon)이 거의 발생하지 않음을 알 수 있는데, 이는 H<sub>2</sub>의 가스비(H<sub>2</sub>/CO=5)가 상대적으로 높음에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 탄화단계에서 생성될 수 있는 유리카본(C, free carbon)양을 정량적으로 파악하기 위하여 150~212 μm 입자를 사용하여 반응온도 640°C에서 H<sub>2</sub>/CO 가스비(H<sub>2</sub>/CO=1~5)에 따른 환원 및 탄화단계에서 무게변화를 측정하였다. 결과에서 보는 바와 같이 H<sub>2</sub>의 가스비(H<sub>2</sub>/CO=1)가 낮은 경우 환원속도가 느렸으나, 탄화속도는 빨랐으며, 특히 탄화단계에서 시간이 경과함에 따라 무게가 상당히 증가하였다. 이는 탄화철(Fe<sub>3</sub>C) 생성에 의한 무게증가 외에 유리카본(C, free carbon)이 계속 발생하고 있음을 알 수 있다. 이는 CO 가스비가 상대적으로 증가함에 따라 카본 생성반응 (2CO→CO<sub>2</sub>+C)의 구동력을 증가시켜 활발하게 진행됨을 알 수 있다. 이때 발

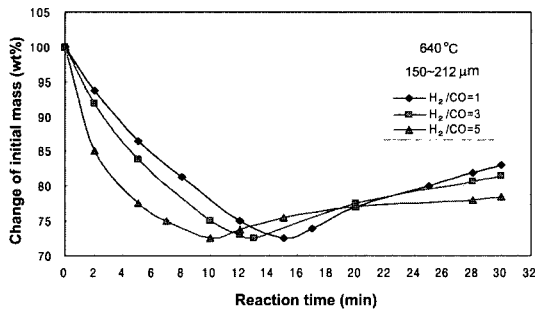


Fig. 6. Change of initial mass for reduction and carbidization with H<sub>2</sub>-CO gas ratios.

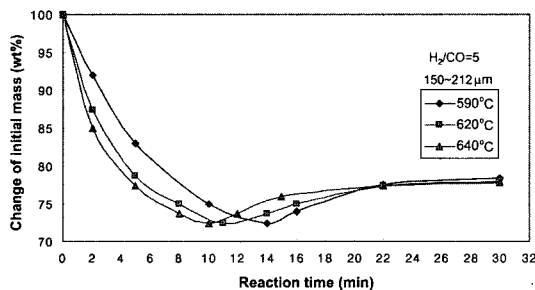


Fig. 7. Change of initial mass for reduction and carbidization with various temperatures.

생한 유리카본은 환원된 Fe 및 Fe<sub>3</sub>C가 촉매작용을 하는 것으로 기존 연구자<sup>10, 17-19)</sup>들은 보고하고 있다.

Fig. 7은 입자를 사용하여 H<sub>2</sub>/CO=5 가스비 조건에서 반응온도 590~640°C 변화에 따른 환원 및 탄화단계에서 무게변화를 측정하였다. 온도가 낮을수록 환원속도가 저하하지만, 탄화속도는 증가하였다. 즉 온도가 낮을수록 탄화완료 시간이 짧았다(590°C: 12분, 620°C: 21분, 640°C: 22분). 탄화철 생성 이후 무게변화로부터 탄화철(Fe<sub>3</sub>C) 외에 유리카본(C, free carbon)이 거의 발생하지 않음을 알 수 있는데, 이는 전술한 결과와 일치함을 알 수 있다.

### 4.3. 탄화속도

Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10은 590~640°C 온도범위에

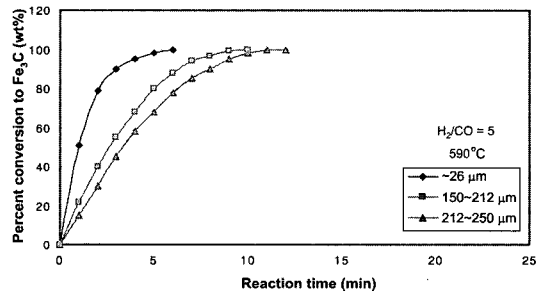


Fig. 8. Percent conversion of Fe to Fe<sub>3</sub>C with reaction time.

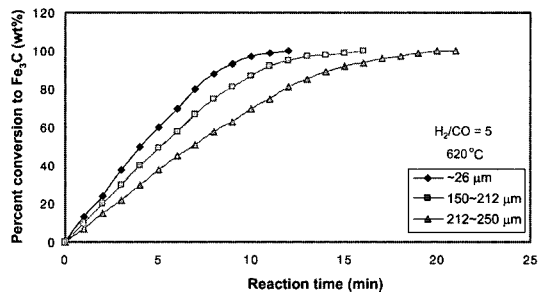


Fig. 9. Percent conversion of Fe to Fe<sub>3</sub>C with reaction time.

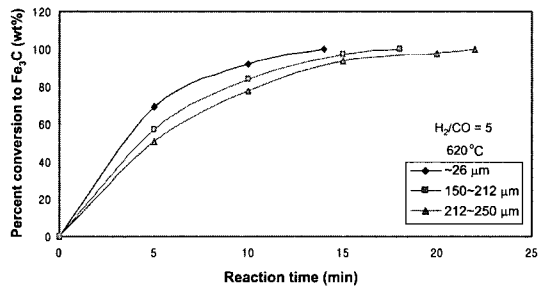


Fig. 10. Percent conversion of Fe to Fe<sub>3</sub>C with reaction time.

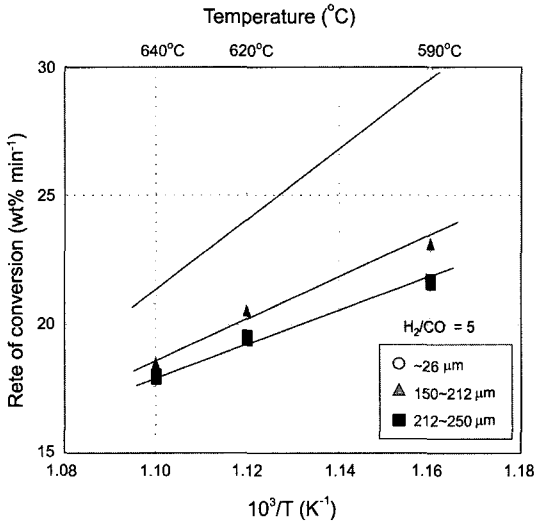


Fig. 11. Effect of temperature on carbidization rate with various iron ore sizes in H<sub>2</sub>-CO gas mixture.

서 입도에 따른 탄화속도를 비교한 것이다. H<sub>2</sub>/CO 가스 비(=5)를 높게 한 이유는 유리카본의 영향을 최대한 줄이고, Fe가 Fe<sub>3</sub>C로 전환될 때만의 탄화속도를 측정하기 위한 것이다. 동일 입도에서 온도에 따른 탄화속도의 영향은 온도가 낮아짐에 따라 탄화속도가 증가하였다. 이는 기존 연구자들의 보고와 일치하며, Boudouard 평형선도(Boudouard equilibrium curve)에서 저온, CO가스 분율이 높을수록 탄소(C)의 증착(Carbon deposition) 즉, 2CO→C+CO<sub>2</sub> 반응이 활발하게 진행되는데 기인한 것으로 판단된다.<sup>20)</sup>

또한 동일온도에서 입도에 따른 탄화속도의 영향은 입도가 작을수록 탄화속도가 증가하였다. 입도 26 μm이하의 입도가 상대적으로 큰 150~212 μm, 212~250 μm의 입자보다 탄화속도가 훨씬 빨랐다. 입도가 작은 경우는 입도가 큰 경우보다 탄소의 확산이 용이함을 의미한다. 150~212 μm와 입자간의 탄화속도는 온도가 높을수록 입도에 의한 영향은 감소하였다. 이는 범위의 입자가 고온에서 환원시 환원분화<sup>21)</sup>가 발생하여 150~212 μm 범위의 입자의 환원분화에 의한 입도분포가 서로 비슷한 것으로 추정된다. 그러나 탄화속도가 입도 26 μm 이하보다는 느린 것으로 보아 분화가 발생하더라도 평균입도가 이상인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 탄화속도에 대한 다른 표현으로서 온도와 입도의 영향을 나타낸 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 온도가 감소함으로써 탄화속도는 직선적으로 증가하였

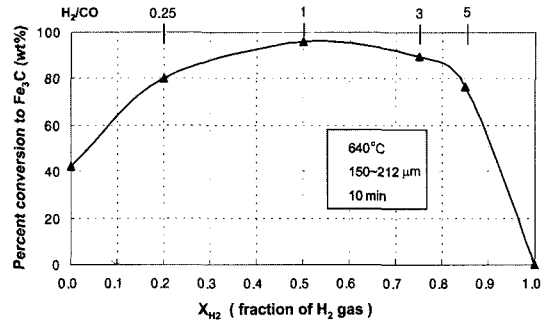


Fig. 12. Effect of hydrogen gas on conversion to Fe<sub>3</sub>C in H<sub>2</sub>-CO gas mixture.

다. 또한 입도가 작을수록 탄화속도는 증가하였으며, 26 μm 이하 입도에서 탄화속도에 비하여 150~212 μm와 212~250 μm 입도의 탄화속도는 상당히 느렸으며(기울기) 두 입도 간의 탄화속도에는 큰 차이가 없었다.

#### 4.4. 탄화속도에 미치는 수소 (H<sub>2</sub>)의 영향

Fig. 12는 150~212 μm 입자를 사용하여 반응온도 640°C에서 H<sub>2</sub>-CO 혼합가스 중 H<sub>2</sub>의 영향을 자세하게 파악하기 위하여 H<sub>2</sub> 가스분율(0~1) 변화에 따른 탄화속도의 영향을 고찰한 결과이다. CO 가스 100%(X<sub>H2</sub>=0)일 때 보다 수소가스를 혼합하였을 경우가 탄화속도는 증가하였다. 이는 수소가 탄화철 생성과정에 있어서 촉매역할을 한 것으로 추정된다. 달리 설명하면 수소첨가에 의하여 환원속도가 증가하여 Fe로 빠르게 환원되고 Fe 표면 위에 탄소(C)가 흡착하여 Fe<sub>3</sub>C가 생성되는 속도가 100% CO 가스 경우보다는 빠른 것으로 생각된다. 하지만 결과에서 보는 바와 같이 수소가 탄화철 생성속도 영향을 미치지만 비례하여 증가하지는 않았다. 본 실험 조건에서는 혼합가스 중 수소분율(X<sub>H2</sub>)이 0.5일 때 (H<sub>2</sub>/CO=1)탄화속도가 최대였으며, 이를 기준으로 수소분율(X<sub>H2</sub>)이 0~0.5 범위에서는 수소분율이 증가할수록 탄화속도는 증가하였고, 수소분율(X<sub>H2</sub>)이 0.5~1.0 범위에서는 수소분율이 증가할수록 탄화속도는 반대로 감소하였다.

#### 5. 결 론

입도분포가 넓은 헤마타이트 광석을 사용하여 환원 및 탄화특성을 고찰하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 590~640°C 온도범위에서 입도크기에 따른 환원은

반응의 형태로 보아 혼합율속으로 미반응핵 모델(topochemical reaction)를 따르는 것으로 생각되며, 온도 증가 및 입도크기가 작을수록 반응속도가 빨랐다. 이때 활성화에너지 값은 약 20 kJ/mol 였다.

2. 환원 및 탄화단계에서 무게변화를 측정된 결과, 환원단계에서는 입도에 관계없이 동일하게 약 28% 감소하였고, 탄화단계에서는 약 5% 증가하였다. 이는 이론 계산식에 의한 값과 거의 일치하였다.

3. 탄화단계에서 생성되는 유리카본(C, free carbon)은 H<sub>2</sub>의 가스비(H<sub>2</sub>/CO=5)가 상대적으로 높을 경우는 거의 발생하지 않았으며, H<sub>2</sub>의 가스비(H<sub>2</sub>/CO=1)가 낮을 때는 탄화철(Fe<sub>3</sub>C) 생성에 의한 무게증가 외에 유리카본(C, free carbon)이 계속 발생함을 알 수 있었다. 이는 CO 가스량이 증가함에 따라 카본 생성반응 (2CO→CO<sub>2</sub>+C)이 활발하게 진행됨을 알 수 있다. 이때 유리카본 생성은 환원된 Fe 및 Fe<sub>3</sub>C가 촉매작용을 하는 것으로 생각된다.

4. 온도, 입도 및 가스비(H<sub>2</sub>/CO=1~5 범위)에 따른 탄화속도는 온도가 낮을수록 입도가 작을수록 그리고 가스비가 작을수록 탄화속도가 증가하였다.

5. H<sub>2</sub>-CO 혼합가스 중 H<sub>2</sub>가 탄화속도에 미치는 영향은 100% CO 가스(X<sub>H<sub>2</sub></sub>=0)일 때 보다 수소가스를 혼합하였을 경우가 탄화속도는 증가하였으나, 수소분율에 비례하여 증가하지는 않았다. 수소가 탄화철 생성과정에 있어서 촉매역할을 한 것으로 보인다. 또한 본 실험 조건에서는 혼합가스 중 수소분율(X<sub>H<sub>2</sub></sub>)이 0.5일 때 (H<sub>2</sub>/CO=1)탄화속도가 최대였다.

### 참고문헌

1. Gradke, H. J., Muller-Lorenz, E. M., and Schneider. A., 2001: Carburization and Metal Dusting on Iron, ISIJ Int., 41, p. S1-S8
2. Geiger, G. H., and Stephens. F. A., 1993: Ironmaking Conf. Proc., pp. 333-340
3. Pollock. B. A., 1993: Iron Steelmaker 20, pp. 25-28.
4. Garraway., 1996: Nucor's Startup of the World's First Commercial Iron Carbide Plant, Iron Steelmaker, 23, pp. 27-31.
5. Steeling. O., 1985: JOM, 10, pp. 290-299.
6. Gray, P. R., and Leroy. B. J., 1975: U.S.A Patent 3 885 023
7. Hager, J. P., Stephens, F. A. and Stephens. F. M., 1994: Method for Controlling the Conversion of Iron-Containing Reactor Feed into Iron Carbide, U.S.A Patent 5 366 897, Nov. 22.
8. Osdoit. B., 1960: Mem, Sc. Rev. Met., 57, pp. 194-199
9. Nakagawa, H., Murayama, T., and Ono. Y., 1996: Tetsu-tohagane 82, pp. 1-8.
10. Conejo, A. N., and Martins. G. P., 1997: Conversion of Hematite to Iron Carbides by Gas Phase Carbidization, ISIJ Int., 37, pp. 967-976.
11. Hayashi, S., and Iguchi. Y., 1997: Synthesis of Iron Carbide by Reaction of Iron Ores with H<sub>2</sub>-CO Gas Mixtures Bearing Traces of Sulfur, ISIJ Int., 37, pp. 16-20.
12. Hayashi, S. and Iguchi. Y., 1997: Iron Carbide Synthesis by Reaction of Iron Ore with H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Gas Mixtures Containing Traces of Sulfur, ISIJ Int., 37, pp. 345-349.
13. Hayashi, S. and Iguchi. Y., 1998: Production of Iron Carbide from Iron Ores in a Fluidized Bed, ISIJ Int., 38, pp. 1053-1061.
14. Linoy, K., Gotoh, K., and Higashitani. K., 1991: Power Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, pp. 13
15. Edström. J. O., 1953: J. Iron Steel Inst., pp. 289.
16. Turkogan. E. T., 1980: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, pp. 412
17. Olmer. F., 1942: J. Phys. Chem., 46, pp. 405.
18. Kolesnik, N. F., and St. Pierre. G. R., 1980: Metall. Trans., 11B, pp. 285
19. Manning, M. P., and Reid. R. C., 1977: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16, pp. 358.
20. Stephenson, R. L., and Smailer. R. M., 1980: Direct Reduction Iron Technology and Economics of Production and Use, Iron & Steel Society of AIME, USA, pp. 24
21. Chung, U. C., Lee, I. O., Kim, H. G., Sahajwalla, V., and Chung. W. B., 1998: Degradation Characteristics of Iron ore Fines of a Wide Size Distribution in the Fluidized-bed Reduction, ISIJ Int. 38, pp. 943-952.



黃浩淳

- 1999년 부산대학교 박사과정 수료
- 현재 창원특수강(주) 기술연구소 책임 연구원



鄭又滄

- 1998년 부산대학교 금속공학과 박사
- 현재 부산대학교 고장분석 및 신뢰성 연구센터 연구교수



鄭元燮

- 1989년 일본 구주대학교 공학박사
- 현재 부산대학교 재료공학부 부교수



鄭元培

- 현재 부산대학교 재료공학부 교수

### 학회지 광고게재 안내

격월 년간 6회로 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

|           | 칼라인쇄<br>(1회) | 흑백인쇄<br>(1회) | 1년 6회 게재 기준 |        |        |        |
|-----------|--------------|--------------|-------------|--------|--------|--------|
|           |              |              | 칼라 인쇄       |        | 흑백 인쇄  |        |
|           |              |              | 일 반         | 특별회원사  | 일 반    | 특별회원사  |
| 앞표지 안 쪽   | 50 만원        | 30 만원        | 170 만원      | 120 만원 | 130 만원 | 100 만원 |
| 뒷표지 안 쪽   | 50 만원        | 30 만원        | 170 만원      | 120 만원 | 130 만원 | 100 만원 |
| 뒷표지 바깥쪽   | 60 만원        | 40 만원        | 200 만원      | 150 만원 | 150 만원 | 120 만원 |
| 학회지 안(내지) | 30 만원        | 20 만원        | 100 만원      | 80 만원  | 80 만원  | 50 만원  |

\*Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.