

銅精鑛 粒子的 酸化反應에 관한 速度論的 研究

*孫 豪 祥

慶北大學校 金屬工學科

Kinetic Studies on the Oxidation of Copper Concentrate Particles

†Ho-Sang Sohn

Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University

요 약

내경 2.8 cm, 높이 65 cm의 반응관을 이용하여 1000~1400 K에서 산소-질소 혼합 가스류 중을 낙하하는 동정광 입자의 1차원 비등온 산화반응의 초기거동에 대하여 검토하였다. 동 정광은 반응관을 낙하하면서 매우 빠르게 산화 용융되었다. 입자 온도는 미 반응핵 모델과 가스-입자간의 물질전달 및 가스-입자-관벽 사이의 열전달을 조합하여 계산하였다. 계산에 의한 입자 온도는 반응관 상단에서 20~30 cm의 위치에서 최고온도에 도달하였으며, 고 산소분압에서는 약 1700 K에 도달하였다. 산소분압이 0.2 atm 이상인 경우 대부분의 입자는 용융되었다.

주제어 : 동정광, 물질전달, 열전달, 미반응핵 모델

ABSTRACT

Copper concentrate particles were fed from the top of vertical reaction tube of 2.8 cm ID and 65 cm long with an O₂-N₂ gas mixture. The reaction tube was heated to 1000 K to 1400 K. The copper concentrate particles were very rapidly oxidized and melted down during their descent in the reaction tube. The particle temperature were calculated by combining an unreacted core model, mass transfer between gas and particles, and heat transfer between gas, particles and tube wall. The particle temperature reached its maximum at the height of 20 to 30 cm from the top of the reaction tube, and it attained about 1700 K at higher oxygen partial pressure. The most particles were melted at the oxygen partial pressure above 0.2 atm.

Key words : copper concentrate, mass transfer, heat transfer, unreacted core model

1. 서 론

동제련 프로세스는 自溶爐(flash smelting furnace) 방식과 미쯔비시(三菱)식 연속 製銅爐가 있으나 Outokumpu형 자용로는 조작성이 양호하고 안전한 品位의 동 매트(matte)를 轉爐에 공급할 수 있기 때문에 자용로에 의한 溶鍊 프로세스의 합리적인 설계 및 최적 조작에 대하여 많은 관심이 주어져 있다. 특히 최근에는 동 정광과 함께 전로 슬래그에서 회수한 燃燒性이 낮은 슬래그 精鑛도 혼합하여 처리하는 경우가 많기 때

문에 자용로 샤프트부에서의 氣-固 반응에 따른 熱收支에 관한 지식도 중요하게 되었다. 따라서 샤프트부에서의 반응속도에 관한 지식을 축적하는 것이 매우 중요하다.

그러나 자용로의 샤프트(shaft)부에서는 3차원 非等溫亂流 구조를 갖는 켓트류 중에서 동정광 입자가 1초 이내의 단시간에 산화 용융하는 현저한 비등온 반응이 진행하므로 실제의 작업조건과 용련반응의 진행을 정량적으로 파악하는 것은 매우 곤란한 실정이다. Asaki 등¹⁾은 기-고 噴流의 유동특성을 단순화한 1차원 層流 반응 장치 내에서 pyrrhoite 입자를 비등온 산화 반응시켰으며, Sohn 등²⁾은 동일한 장치 내에서 동 정광 입자의

* 2002년 8월 17일 접수, 2002년 9월 19일 수리

† E-mail: sohn@knu.ac.kr

계면 반응속도에 미치는 조성의 영향에 관하여 검토하였다. 또 Jorgensen^{3,4)}은 층류 반응관 중을 낙하하면서 반응하는 pyrite 입자의 온도를 2색 온도계를 이용하여 측정하였다. Hahn과 Sohn⁵⁾은 亂流모델의 일종인 2방정식 모델을 이용하여 샤프트 내 반응에 대한 수치계산을 하였다. Seo와 Rhee⁶⁾는 자용로에서의 黃銅鑛 입자의 반응에 관한 수치해석을 통하여 샤프트 상부의 1 m 이내에서 반응이 종료하는 것으로 보고하고 있다. 그러나 실험적인 연구의 축적이 부족하고 반응해석이 충분히 이루어지지 않아 이러한 모델들의 타당성에 대해서는 더 많은 검토가 필요하다.

저자는 전 연구⁷⁾에서 높이 2 m의 수직 圓管내에 가스를 層流로 흘리면서 동정광 입자를 낙하시켜 입자의 비등은 산화반응 속도에 관하여 검토하였다. 그리고 동정광 입자의 산화반응은 반응관 상부로부터 약 60 cm 사이에서 현저한 온도 상승을 수반하면서 진행되는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 동정광 입자의 비등은 산화 반응의 초기과정을 이해하는 것이 자용로의 용련반응을 이해하기 위한 하나의 열쇠가 되는 것을 시사하는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 초기과정에 대하여 상세하게 검토하기 위하여 높이 65 cm의 소형 反應爐를 만들어 1차원 층류 중을 낙하하는 동정광 입자의 초기 산화반응에 관하여 속도론적으로 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 동 정광 시료는 23.6% Cu, 29.9% Fe 및 36.0% S를 함유하고 있으며, 불순 원소로서 As, Sb 및 Pb 등이 소량 함유되어 있다. 본 시료는 그 조성과 X선 회절분석 결과로부터 계산한 결과 69 mol% $CuFeS_2$ 와 31 mol% FeS_2 로 되어있다. 동 정광은 일정량의 수분을 함유하고 있기 때문에 약 500 K의 N_2 기류 중에서 3시간 정도 건조시킨 후 200~300 메쉬로 정립하여 본 연구의 시료로 사용하였다. 동 정광 입자의 크기는 현미경 사진에 의하여 측정하였으며, 평균 직경은 67 μm 이다.

실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응관으로는 내경 28 mm, 높이 820 mm의 스테인레스 강관(SUS 304)을 이용하였고, 여기에 그림에 나타낸 바와 같이 낙하하는 입자의 채취 및 관찰을 위한 측관을 상부에서 300 mm 및 600 mm 위치에 설치하였다. 그리고 시료 채취용 측관의 반대측에는 수냉식 측관을 설치하여 낙하하는 입자의 적열 상태를 관찰할 수 있도록

하였으며, 반응관의 길이방향 측면에는 내경 2 mm의 SUS 304 파이프를 용접시켜 반응관 벽의 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 한편, 반응관의 가열은 높이 65 cm의 전기로를 이용하였다. 반응관으로 동 정광 입자를 공급하기 위하여 3중관 수냉식 랜스를 제작하였으며, 내관으로는 동 정광 입자를 공급하고, 외관에는 냉각수를 흘려서 동 정광 입자가 내관을 낙하하는 도중에 가열되지 않도록 하였다. 그리고 3중관 수냉식 랜스의 위치를 상하로 이동시킬 수 있도록 하여 시료 채취용 측관까지의 거리를 변경시켜 체류시간을 조정할 수 있도록 하였다. 따라서 본 장치를 이용하는 것에 의하여 랜스 출구로부터 입자의 위치에서 시료를 채취할 수 있으며, 반응관 상부로부터의 거리 $z = 60$ cm의 경우를 제외하면 랜스의 출구는 항상 반응관 내의 균열부에 위치하도록 하였다. 반응관으로의 시료 공급은 마이크로 피더(MFOV-1 : Sankyo Dengyo Co. Ltd.)를 이용하였으며, 대기와 차단하기 위하여 마이크로 피더를 아크릴 수지 제 원통 내에 설치하였다.

실험은 우선 질소가스를 시료 공급용 마이크로 피더가 설치되어 있는 밀폐 원통에 흘려 보내면서 반응관을

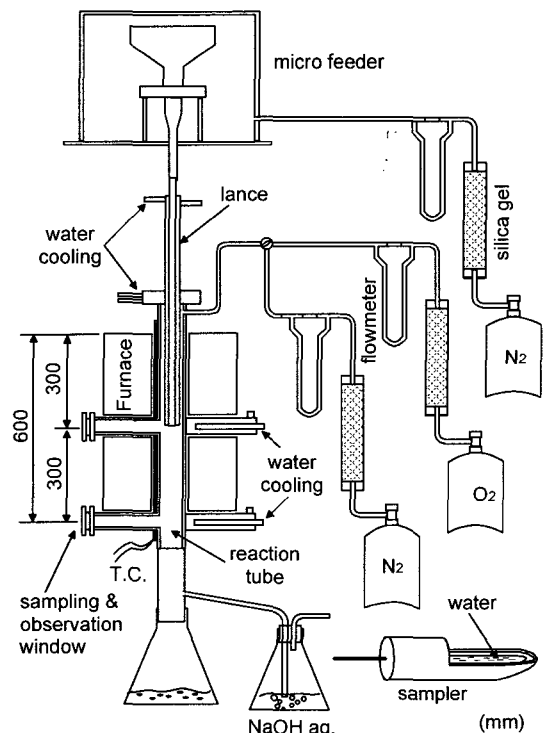


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

가열하였다. 반응관 온도가 소정의 온도까지 도달한 후 반응관 상부의 측관으로부터 소정의 산소 분압으로 조정된 산소-질소 혼합가스를 흘려 보내면서 동 정광 입자를 6 g/min의 속도로 공급하였다. 혼합가스 유량은 100 cm³/s로 일정하게 유지하고, 관벽온도 T_w는 1000, 1200, 1400 K의 3가지 수준, 산소분압 p_{O₂}는 0, 0.2, 0.3, 0.4 atm의 4가지 수준으로 변화시켰다.

반응관내를 낙하하는 시료는 Fig. 1에 나타난 sampler를 반응관의 측관에 삽입하여 채취하였으며, 이때 시료를 급냉할 수 있도록 하기 위하여 sampler내에 물을 담아서 삽입하였다. 그리고 낙하하는 입자의 적열 상태는 시료 채취용 측관에 내열유리를 설치하여 관찰하였다.

채취한 입자는 건조 후 현미경 관찰, X선 회절분석 및 S 분석을 하였다. S는 시료를 1300 K의 산소가스 분위기 중에서 40분간 연소시키고 발생하는 SO₂ 가스를 H₂O₂ 용액에 흡수시킨 후 NaOH로 중화 적정하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. 탈황거동

Fig. 2에는 관벽온도 T_w = 1000 K일 때 반응관 상단에서의 낙하거리(z) 및 산소분압 p_{O₂}에 따른 입자 중 잔류 유황 량의 변화를 나타내었다. 산소분압에 관계없이 낙하거리 약 15 cm 부근부터 탈황반응이 일어나기 시작하여 40~50 cm까지 지속되는 것을 알 수 있다. 그리고 혼합가스 중의 산소 분압이 증가함에 따라 초기의

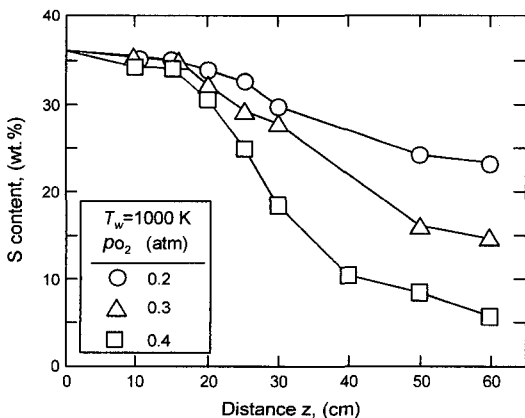


Fig. 2. Effect of oxygen partial pressure on the desulfurization rate of copper concentrate at T_w = 1000 K.

탈황반응속도가 빨라지고 탈황율도 상승하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에는 관벽온도 T_w = 1400 K일 때 산소분압에 따른 입자 중 잔류 유황 량의 변화를 나타내었다. 산소분압이 0 atm인 순 질소가스 분위기 중에서도 z = 20 cm 부근에서 탈황이 일어나기 시작하며, z = 60 cm에서는 정광 중 유황 함유량의 약 15%가 제거되었다. 산소분압이 0.2 atm인 경우는 z = 10~20 cm 부근에서부터 탈황을 개시하여 z = 60 cm까지 서서히 탈황이 진행되고 있다. 그리고 산소 분압이 0.4 atm인 경우는 z = 10~20 cm 부근에서 탈황을 개시하여 z = 20~30 cm 사이에서 급격한 탈황거동을 보인 후 z = 60 cm까지는 완만한 탈황속도를 나타내었다.

Fig. 4에는 산소 분압이 0.4 atm인 경우 T_w에 따른

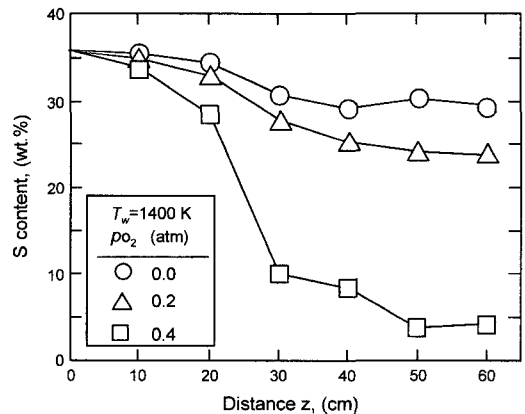


Fig. 3. Effect of oxygen partial pressure on the desulfurization rate of copper concentrate at T_w = 1400 K.

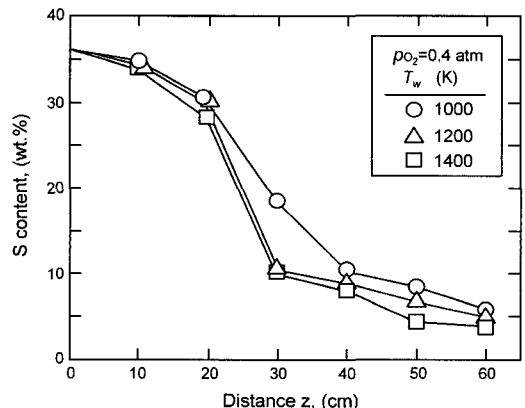


Fig. 4. Effect of wall temperature on the desulfurization rate of copper concentrate at p_{O₂} = 0.4 atm.

잔류 유허량의 변화를 나타내었다. 동 정광 입자의 탈황은 관벽 온도에 관계없이 $z = 10 \sim 20$ cm 부근에서 일어나기 시작하였으며, $z = 30$ cm 부근까지 최대의 탈황속도를 나타내었다. 그리고 관벽온도가 증가할수록 탈황률이 높아지지만 1200 K 이상에서는 큰 차이가 없었다. 이러한 결과로부터 본 연구의 실험조건에서 탈황속도는 관벽 온도보다 분위기 가스의 산소 분압에 의존하는 것으로 판단된다.

3.2. 소광 입자의 현미경관찰

관벽온도 1000 K, 가스유량 100 cm³/s, 산소분압 0.4 atm의 조건 하에서 반응관 상부로부터의 위치에 따른 燒鑛(cinder)의 현미경 관찰 결과를 Fig. 5에 나타내었다. $z = 10$ 및 20 cm에서는 동 정광과 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 그리고 $z = 30$ 및 40 cm에서는 약 반 이상의 입자가 용융되어 구형으로 바뀐 것을 알 수 있다. 그 이후에는 대부분의 입자가 용융되어 구형으로 바뀌었다. 또한 입자가 용융하기 시작한 $z = 30$ cm 부근부터는 작은 입자들이 나타났다.

이러한 현미경 관찰 결과를 구상화 정도에 따라 A(각형), A(S)(일부 입자만 구상화), S(A)(반 이상의 입자

가 구상화) 및 S(대부분의 입자가 구상화)로 분류하여 Table 1에 종합하여 나타내었다. 어떠한 조건 하에서도 $z = 20$ cm까지는 용융한 흔적을 찾아볼 수 없었다. 그러나 $z = 30$ cm가 되면 산소가 존재하는 한 용융한 입자가 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 2~4에 나타낸 탈황반응 속도의 결과와 잘 대응하고 있다. 그리고 관벽 온도 1000 K, $p_{O_2} = 0.4$ atm의 경우와 1400 K, $p_{O_2} = 0.2$ atm의 경우를 비교하면 전자의 탈황반응이 보다 많이 진행되었으나 입자의 용융정도는 오히려 적게 나타났다. 1400 K, $p_{O_2} = 0.2$ atm의 경우에는 동정광 입자로의 산소 공

Table 1. Macroscopic observation of cinders

T _w (K)	P _{O₂} (atm)	z (cm)					
		10	20	30	40	50	60
1000	0.4	A	A	A(S)	S(A)	S(A)	S(A)
1200	0.4	A	A	S(A)	S(A)	S	S
1400	0	A	A	A	A(S)	S(A)	S(A)
	0.2	A	A	A(S)	S(A)	S	S
	0.4	A	A	S(A)	S	S	S

angular ← A A(S) S(A) S → spherical

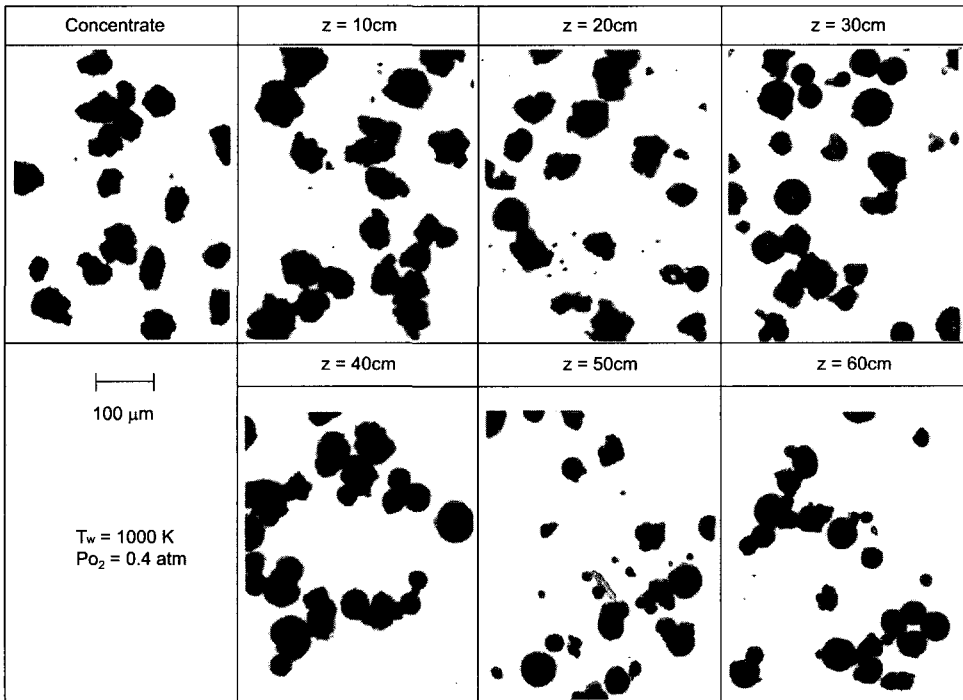


Fig. 5. Comparison of micrographs of cinders obtained at various locations ($T_w = 1000$ K, $p_{O_2} = 0.4$ atm).

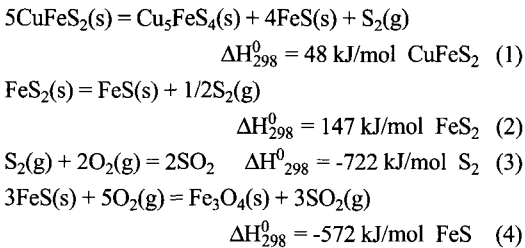
급속도는 전자에 비하여 느리지만 관벽온도가 1400 K로 고온이기 때문에 관벽으로부터의 방사전열에 의하여 입자의 용융이 보다 많이 진행되었기 때문으로 판단된다. 산화반응을 수반하지 않고도 입자가 용융하는 것은 1400 K 질소분위기에서 z = 50 및 60 cm에서 채취한 시료의 반 이상이 완전히 용융된 것으로부터도 알 수 있다.

4. 고찰

4.1. 동정광 입자의 산화반응 속도식

반응관 내를 낙하하는 동 정광 입자의 산화용융 과정을 미반응 핵 모델을 가정하여 전 연구⁷⁾에서와 마찬가지로 입자의 비등온 반응 속도식, 입자 및 가스에 관한 열 및 물질수지와 입자의 낙하속도를 이용하여 수식화하였다.

우선 X선 회절 분석 결과로부터 동 정광 입자는 CuFeS₂와 FeS₂로만 구성되어 있으므로 반응관을 낙하하는 동 정광 입자에서는 다음과 같은 반응들이 일어날 수 있다.



소광을 X선 회절 분석한 결과 전 연구⁷⁾에서와 마찬가지로 CuFeS₂와 FeS₂의 열분해 생성물인 FeS는 나타나지 않았으나 Fe₃O₄의 존재가 확인되었다. 이러한 결과로부터 반응관을 낙하하는 동 정광 입자 중에서는 CuFeS₂와 FeS₂의 열분해 반응과 S₂ 및 FeS의 산화반응이 동시에 일어나는 것으로 생각하여 1계면 미반응핵 모델을 가정하여 계산하였다.

우선 동정광 입자의 비등온 산화반응의 총괄 반응속도는 식 (5)와 같이 나타낸다.

$$J_{\text{O}_2} = \frac{4\pi r_0^2 p_{\text{O}_2} RT}{\frac{1}{R_g} + \frac{r_0(r_0 - r_1)}{r_1 D_c} + \left(\frac{r_0}{r_1}\right)^2 \frac{1}{k_r}} \quad (5)$$

여기서 J_{O₂}는 산소의 반응속도(mol/s), r₀는 입자의 초기 반경(cm), r₁는 미 반응핵의 반경(cm), p_{O₂}는 가스상 분

체에서의 산소분압(atm), k_g는 가스 경계층에서의 물질 이동 계수(cm/s), D_c는 생성물 층에서의 유효 확산계수(cm²/s), k_r은 계면반응 속도상수(cm/s)를 나타낸다.

D_e는 다음 식¹⁾으로부터 계산하였으며, 기공도 ε은 Asaki 등¹⁾의 결과를 참고하여 0.2로 가정하였다.

$$D_e = \epsilon^2 \cdot D \quad (6)$$

확산계수 D는 Chapman-Enskog의 식⁸⁾으로부터 계산하였다. 계면반응 속도상수 k_r은 다음 식으로부터 계산하였다.

$$k_r = k_0 \exp(-E/RT_p) \quad (7)$$

여기서 k₀는 빈도인자(cm/s)를 나타내며, E는 계면반응 활성화 에너지(kJ/mol)를 나타내며 전 연구⁷⁾에서와 마찬가지로 55 kJ/mol의 값을 채용하였다.

식 (5)로부터 탈황율 x는 다음 식과 같이 계산할 수 있다.

$$x = \frac{1}{n_s^0} \int_0^{tr} J_{\text{SO}_2} dt \quad (8)$$

여기서 tr은 입자의 체류시간, n_s⁰는 1개의 동정광 입자에 포함되어 있는 S의 몰수이다. J_{SO₂}는 산화반응에 의한 탈황속도이며 화학양론적으로 J_{O₂}와 동일하다.

한편 입자에 관한 열 수지식은 반응관벽-입자간의 복사전열, 가스-입자간의 대류전열 및 산화반응에 따른 반응열을 고려하여 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$u_p \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p C_p \frac{dT_p}{dz} = \Delta H_1 \frac{d(n_s^0 X)}{dt} + \pi d_p^2 h_p (T_g - T_p) + \pi d_p^2 \epsilon_p \sigma (T_w^4 - T_p^4) \quad (9)$$

u_p는 입자의 낙하속도(cm/s), d_p는 입자 직경(cm), ρ_p는 입자의 밀도(g/cm³), C_p는 입자의 열용량(kJ·mol⁻¹·K⁻¹), T_p, T_g, T_w는 각각 입자, 가스 및 반응관벽의 온도(K), z는 입자의 낙하거리(cm), ΔH₁는 식 (1)~(4)에 나타난 각 반응의 반응열(kJ/mol), h_p는 가스-입자 사이의 열전달 계수(kJ·m⁻²·s⁻¹·K⁻¹), ε_p는 복사율(-), σ는 Stefan-Boltzmann 상수를 나타낸다. 식 (9) 중의 ε_p는 0.8의 값을 사용하였다.⁹⁾ 그리고 가스에 관한 열 수지식은 반응관 벽-가스간 및 가스-입자간의 대류 전열을 고려하여 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{u_g^0 p C_g dT_g}{RT_g} dz = \frac{4h_w}{d_i} (T_w - T_g) + \pi d_p^2 h_p (T_p - T_g) \quad (10)$$

C_g 는 가스의 열용량($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), m 은 단위 체적당의 입자 수(cm^{-3}), u_g^0 는 초기의 가스 선속도(cm/s), T_g^0 는 초기의 가스온도(K), d_p 는 반응관의 내경(cm), h_w 는 가스-반응관벽 사이의 열전달 계수($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)를 나타낸다. 식 (5)의 물질이동 계수 k_g 와 식 (9)의 열전달 계수 h_p 는 Ranz-Marshall의 식¹⁰⁾을, 식 (10)의 가스-관벽 사이의 열전달 계수 h_w 는 Sieder-Tate의 식¹¹⁾을 이용하여 계산하였다.

한편 입자의 공급속도는 6 g/min 이므로 가스 중에서 입자가 차지하는 체적은 매우 작다. 따라서 입자간의 상호간섭을 무시하고 개개의 입자가 분산하여 가스 중을 낙하하는 것으로 가정하면 입자의 낙하속도(u_p)는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{(\rho_p - \rho_g)g}{\rho_p} - \frac{15}{2} \frac{\rho_g (u_p - u_g)^2 \mu^{1/2}}{d_p \rho_p \{d_p (u_p - u_g) \rho_g\}^{1/2}} \quad (11)$$

μ 는 가스의 점도($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), g 는 중력가속도, u_g 는 가스의 선속도(cm/s)를 나타낸다. 또한 u_g 는 온도에 따라 변화하므로 이상기체 거동을 가정하여 계산하였다. 그리고 u_g 를 이용하여 반응관 내에서의 O_2 와 SO_2 가스에 관한 물질 수지를 계산하였다.

4.2. 반응모델에 의한 검토

초기값으로 가스 및 입자의 온도, 산소분압, 가스 및 입자의 유속, 동 정광 중 CuFeS_2 및 FeS 의 몰수를 대입하고, 낙하거리 z 에서의 반응속도, 각 물질의 몰 수, J_{O_2} , J_{SO_2} , T_p , T_g , u_p , u_g 및 반응을(탈황률) x 를 입자 온도 및 반응물질의 수지에 따라 계산을 수행하여 반응율의 계산값과 실험값이 일치하도록 식 (7)의 빈도인자 k_0 를 시행착오적으로 결정하였다.

이와 같이 결정한 k_0 값을 이용하여 계산한 반응율과 실험값을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 이때의 k_0 값은 산소분압과 관계없이 $45,000 \text{ cm/s}$ 로 일정한 값을 적용하였다. 산소분압이 낮은 경우에는 반응율이 낮으며 Table 1에 나타난 바와 같이 입자는 거의 용융되지 않았으며, 실측값과 계산곡선은 잘 일치하고 있다. 산소분압이 0.4 atm 으로 되면 입자가 완전히 용융된 후 냉각이 일어나는 반응관 하부에서는 약간의 차이가 있으나 전체적으로 양호한 일치를 보인다. 따라서 본 연구에서 채용한 모델에 의해 동정광 입자의 초기의 비등은 산화반응을 비교적 잘 설명할 수 있는 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 $T_w = 1000 \text{ K}$ 의 조건에서 산소분압에 따른 T_p 의 변화를 나타내었다. 실선은 본 연구에서의 결과를

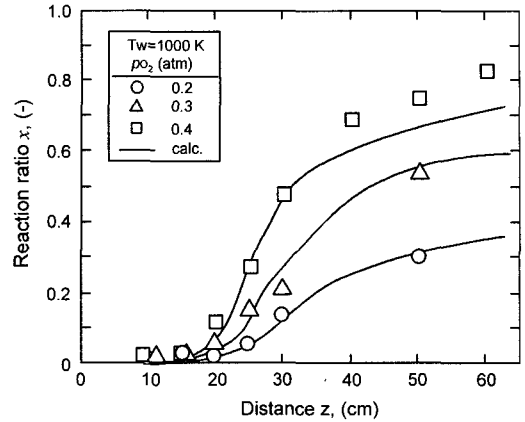


Fig. 6. Comparison of calculated desulfurization curves with the observations at different oxygen partial pressure ($T_w = 1000 \text{ K}$).

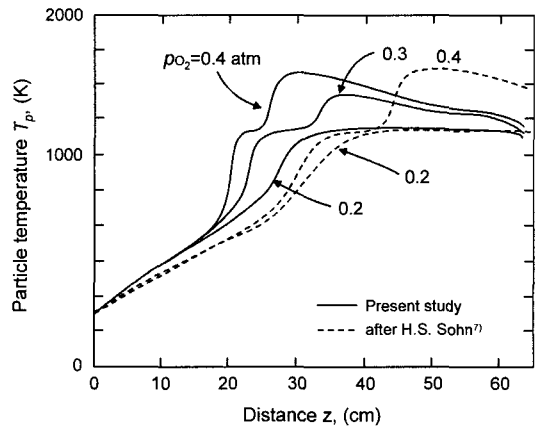


Fig. 7. Variation of calculated particle temperature ($T_w = 1000 \text{ K}$).

나타내며, 점선은 전 연구⁷⁾에서의 결과이다. 전 연구에서와 마찬가지로 산소분압이 높을수록 산화반응에 의해 T_p 는 급격하게 상승하고 최고온도도 높게 나타났으며 p_{O_2} 가 0.2 atm 인 경우에는 입자의 용융에는 도달하였으나 온도는 더 이상 상승하지 못하였다. 이러한 결과는 Fig. 5와 Table 2에 나타난 소광 입자의 현미경 관찰결과와 잘 대응하고 있다.

한편 p_{O_2} 가 0.4 atm 인 경우 전 연구의 결과(점선)와 비교하면 온도 상승속도가 매우 빠르고 용점 및 최고온도 도달 지점도 약 20 cm 정도 빨라진 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 실험장치에서 오는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 반응관으로의 동 정광 입자의 공급을 수냉식 3중관 렌스를 이용하였으며, 렌스를 상하로 이동

시켜 낙하거리(체류시간)를 조절하였다. 따라서 $z = 60$ cm 위치를 제외하면 동 정광 입자는 반응관의 균열대에 공급되므로 비교적 빨리 착화온도에 도달한다. 그러나 전 연구에서는 180 cm의 반응관 최상단에서 동 정광 입자가 공급되므로 초기의 분위기 온도가 본 연구보다 낮기 때문에 착화온도에도 늦게 도달하여 최고 온도 도달 위치에 차이가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 8 에는 반응관을 낙하 중인 동 정광 입자를 측관을 통하여 관찰한 결과를 나타내었다. 산소분압이 높을수록 보다 상부에서 산화반응에 따른 밝은 불빛이 나타나고 있다. 산소분압이 0.2 atm인 경우 $z = 20$ cm부터 반응이 일어나고 있으나 전체적으로 왕성한 산화반응은 일어나지 않는 것으로 생각된다. $p_{O_2} = 0.3$ atm이 되면 $z = 15$ cm 부근부터 동 정광의 산화반응에 의한 불꽃이 관찰되었으며, $z = 20$ cm부터 30 cm까지 반응이 지속되고 있는 것을 알 수 있다. $p_{O_2} = 0.4$ atm이 되면 $z = 10$ cm 부근부터 불꽃이 관찰되고, $z = 20$ cm에서는 백색 및 황색의 불꽃을 나타내어 입자의 온도가 대략 1300 K 이상인 것으로 추정되며 이러한 격렬한 반응이 $z = 30$ cm까지 지속되고 있는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 6 에 나타낸 반응율의 계산 결과 및 Fig. 7 의 입자 온도 계산결과와 잘 대응하고 있다.

실제의 사용료에서는 shaft에 공급되는 공기(산소 부

화)의 예열 정도에 따라 입자의 용융 및 최고 온도 도달 위치를 제어 할 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 공급되는 정광량과 산소량에 따라 차이는 있으나 본 연구의 결과에 의하면 산소분압이 0.2 atm 보다 높은 경우 입자는 용융온도에 도달하고 기-액 반응에 의한 산화반응이 지속되어 최고온도에 도달하는 것으로 생각된다. 따라서 실제의 제련공정에서는 목표로 하는 맷트의 품위와 용융 정도 및 온도에 따라 산소분압, 가스유량 및 가스의 예열 정도를 적절히 제어하는 것이 필요하다.

5. 결 론

높이 65 cm의 1차원 층류 반응장치를 이용하여 그 중을 낙하하는 평균 입자경이 $67 \mu\text{m}$ 인 동 정광의 비등온 산화반응의 초기 거동에 미치는 산소분압 및 관벽온도의 영향에 대하여 검토하였다.

반응관을 낙하하는 동 정광 입자는 낙하거리 20 cm 부터 현저한 탈황거동을 나타내었으며, 산소분압에 따라 30~40 cm 이후에는 탈황속도가 완만해졌다. 탈황속도는 산소분압에는 크게 의존하지만 본 연구의 실험조건에서는 반응관 벽의 온도에는 그다지 영향을 받지 않았다. 1 계면 미 반응핵 모델의 가정 하에 낙하입자의 온도 및 반응율을 계산한 결과 동정광 입자는 반응관

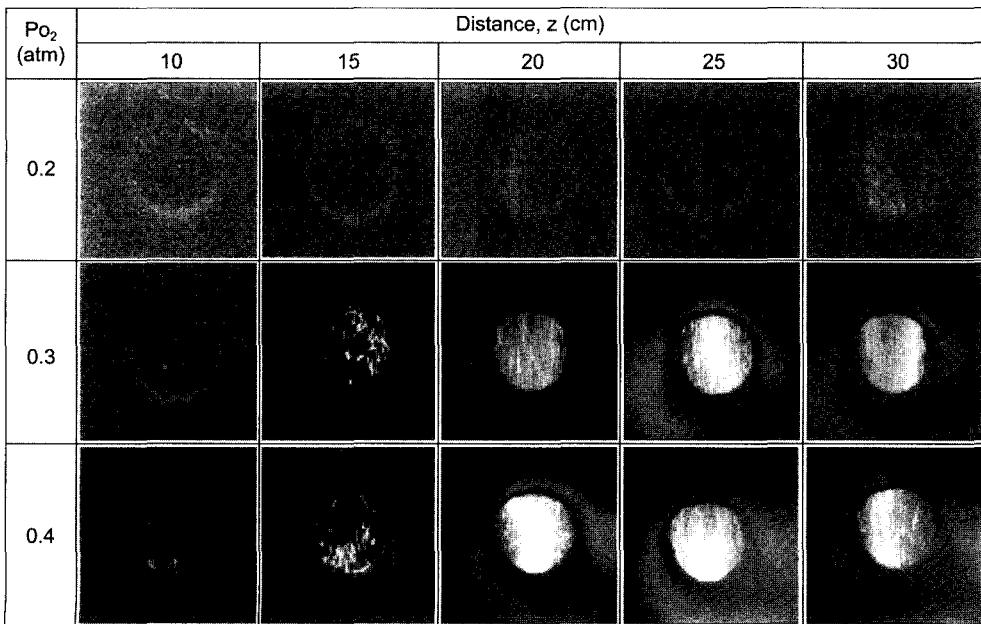


Fig. 8. Photographs of falling particles obtained under different oxygen partial pressure ($T_w = 1000$ K).

상단으로부터 20~30 cm의 위치에서 가장 현저한 탈황 반응이 일어나고 입자의 최고 온도에 도달하였으며, 0.2 atm 이상의 산소분압에서는 용체로 되었다. 이러한 결과는 탈황속도 곡선, 소광의 현미경 관찰결과 및 낙하 중인 입자의 적열상태를 측관에서 관찰한 결과와 양호한 대응을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 채용한 1계면 미 반응핵 모델에 의해 동정광 입자의 비등온 산화반응의 초기과정을 비교적 잘 설명할 수 있는 것으로 생각된다.

참고문헌

- Z. Asaki, S. Mori, M. Ikeda and Y. Kondo: "Oxidation of pyrrhotite particles falling through a vertical tube", *Metall. Trans. B*, 16B, 627-638 (1985).
- 孫豪祥, 熊澤宏之, 福中康博, 朝木善次郎: "1次元가스流中における銅精鐵の非等溫酸化反應", *資源と素材*, 107(8), 531-536 (1991).
- F.R.A. Jorgensen: "Combustion of pyrite concentrate under simulated flash-smelting conditions", *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Precess. Extr. Metall.)*, 90(3), C1-C9, (1981)
- F.R.A. Jorgensen: "On maximum temperatures attained during single-particle combustion of pyrite", *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C : Mineral Precess. Extr. Metall.)*, 90(3), C10-C16, (1981).
- Y.B. Hahn and H.Y. Sohn: "Mathematical modeling of the combined turbulent transport phenomena, chemical reactions, and thermal radiation in a flash-furnace shaft", *Proc. of mathematical modeling of materials processing operations*, J. Szekeley, Lb. Hales, H. Hencin, N Jarretrt, K. Rajamani, and I. Samarsekera, 799-834, AIME, Palm Springs, California-USA, 2 Dec. 1987, Printed in USA (1992).
- K.W. Seo and K.I. Rhee: "Computer Simulation of a Commercial Flash-Smelting Operation". *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, 32(10), 1187-1196 (1994).
- 孫豪祥: "동정광 입자의 비등온 산화반응에 관한 속도론적 연구", *대한금속재료학회지*, 40(5), 575-583 (2002).
- R.B. Bird, W.E. Steward and E.N. Lightfoot: "Transport Phenomena", 510, John Wesley & Sons, New York (1968).
- R.C. Wast and M.J. Astle: "Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed., E-387, CRC Press Inc., Boca Raton, FL (1982).
- G.H. Geiger and D.R. Poirier: "Transport Phenomena in Metallurgy", 250, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. Philippines (1973).
- G.H. Geiger and D.R. Poirier: "Transport Phenomena in Metallurgy", 244, Addison-Wesley Publishing Co. Inc. Philippines (1973).



孫 豪 祥

- 1983년 경북대학교 금속공학과 공학사
- 1985년 경북대학교 금속공학과 공학석사
- 1993 Kyoto Univ. 야금학과 공학박사
- 1994년 (주)영풍 석포제련소 기술연구소
- 2001년 POSCO 기술연구소 책임연구원
- 현재 경북대학교 금속공학과 교수

《영문학회지 발간》

당 학회에서는 2000년도부터 영문학회지를 4개학회(한국자원리싸이클링학회, 한국자원공학회, 한국암반공학회, 한국지구물리탐사학회)공동으로 발간합니다. 회원여러분의 많은 관심과 참여를 바라며 영문원고를 학회 사무국으로 제출하여 주시기 바랍니다.