

다공질 철층을 통한 수소—수증기의 확산

柳慶玉·文世基·金喜澤

한양대학교 공과대학 화학공학과
 (접수 1978. 2. 13)

Diffusion of Hydrogen and Water Vapor Through the Porous Iron Hollow Cylinder

Kyong Ok Yoo, Sei Ki Moon and Hee Taik Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
 Hanyang University, Seoul 133, Korea
 (Received February 13, 1978)*

요 약

수소에 의한 산화철 환원에 있어서 환원층을 통한 기체확산이 환원속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 유효확산계수를 측정하였다. 유효확산계수는 반응온도의 증가에 따라 값이 커졌으며, 이 값과 분자확산계수의 비 $D_{eff}/D_{H_2-H_2O}$ 도 같은 경향을 보였다. 확산에 대한 활성화에너지는 16.49 kcal였으며, 1000°C 때 $D_{eff}/D_{H_2-H_2O}$ 는 이상적인 기공구조에 해당하는 값인 0.35에 접근하였다. 결과적으로 산화철 환원속도에 미치는 환원기체확산의 영향은 크다는 것을 알 수 있었다.

Abstract

To understand the nature of the rate-controlling process in reduction of iron oxide with hydrogen, the effective diffusivity for the equimolar counterdiffusion of hydrogen and water vapor through the porous iron hollow cylinder were measured at temperature from 700°C to 1000°C. The ratio of effective diffusivity to molecular diffusivity, $D_{eff}/D_{H_2-H_2O}$, increase with increasing reduction temperature. At 1000°C, the diffusivity ratio approaches 0.35, the value calculated for an idealized pore structure. The activation energy of diffusion is 16.49 kcal. The reduction rate of iron oxide with hydrogen was shown to be limited to a great extent by the diffusion of hydrogen and water vapor through the porous iron layer.

I. 서 론

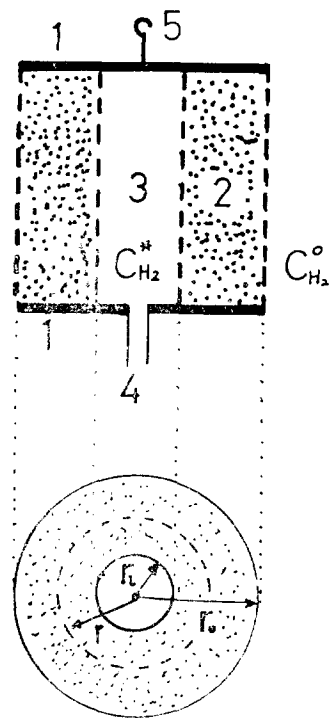
산화철환원기구는 산화철과 환원제의 종류, 산화철입자의 크기, 그리고 철의 상변화 등에 의존된다. 문헌^{1,2,3)}에 의하면 일산화탄소, 수소, 황성탄소 등의 환원제에 의한 산화철환원 반응의 율속단계가 입자주위에서의 환원제의 물질이동¹⁾, 입자내의 확산³⁻¹²⁾, 계면화학반응¹³⁾ 등 연구자마다 다른 결과로 되어 있으나 이는 위에 설명한 조건중 그 일부에 해당하는 연구결과이기 때문이다.

산화철환원에 관한 본연구자의 일련의 연구³⁾¹⁵⁾¹⁶⁾중 기체경막내 가스물질이동, 입자내 가스 확산, 계면화학반응 등의 모든 저항인자를 포함하는 총괄반응속도식을 전개하여 본 결과 산화철 입경이 수 mm 이하인 경우에는 계면화학반응이 율속임이 밝혀졌다. 그러나 큰 입경의 시료에 있어서는 입자내의 가스확산도 큰 역할을 할 것이 예상되므로 전보¹⁶⁾에서 육면체, 구, 무한원통 및 반무한매질에 대한 확산속도식을 전개하고 이들 중 반무한매질에 대한 실험을 행한바 있는데 속도식 자체가 너무 복잡하여 실험상에 많은 불편이 있었다.

본연구에 있어서는 hematite 분말로 내경이 다른 hollow cylinder를 성형하여 1000°C에서 수소가스로 완전히 환원시킨다음 내부에 FeO를 넣고 수소로 환원시키면서 FeO의 감량을 측정하고 이로부터 환원된 철층을 통하는 수소와 수증기의 확산속도를 구하였다. 또한 이 값을 확산방정식에 대입하여 물질이동계수와 유효확산계수를 구하고 문헌값과 비교검토하여 환원철층을 통한 수소가스 및 반응에 의하여 생성된 수증기가 산화철환원에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 확산방정식

Fig. 1에 표시된바와 같은 바깥반지름 r_0 , 안반지름 r_i 인 모델을 생각하자. 원통외부에 일정농도 $C_{H_2}^0$ 를 유지하고 있는 수소가스가 반지름 방향으로 원통벽을 통하여 내부에 있는 산화제



1. Platinum plate 2. Porous iron layer
3. Wustite 4. SST tube, connected to microcylinge 5. Connected to TGA beam

Fig. 1. The Porous Iron Hollow Cylinder Sample

일질을 환원시키는 과정을 고찰하자(Fig. 1) 정상상태에 있어서는 Fick의 제 2 법칙에 의하여

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dc}{dr} \right) = 0 \quad (1)$$

이며, 경계조건은

$$\left. \begin{aligned} r=r_i \text{ 일 때 } C &= C_{H_2}^* \\ r=r_0 \text{ 일 때 } D_{eff} \frac{dc}{dr} &= k_f (C_{H_2}^0 - C) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

이므로 확산방정식 (1)의 해는

$$C = \frac{C_{H_2}^* [1 + (k_f/D_{eff})r_0 \ln(r_0/r)]}{1 + (k_f/D_{eff})r_0 \ln(r_0/r_i) + C_{H_2}^0 (k_f/D_{eff})r_0 \ln(r/r_i)} \quad (3)$$

가 된다. 원통단위길이당 표면에서 반경방향으로 통하여 내부로 들어가는 수소의 확산속도 F 는

$$F = 2\pi r_0 D_{eff} \frac{dc}{dr} \bigg|_{r=r_0} \quad (\text{g-mole/cm} \cdot \text{sec}) \quad (4)$$

이므로 (3)식을 (4)식에 대입하여 풀면

$$F = \frac{2\pi(C_{H_2}^o - C_{H_2}^*)}{\frac{1}{k_f r_o} + \frac{\ln(r_o/r_i)}{D_{eff}}} \quad (5)$$

$$\text{또는} \quad \frac{2\pi\Delta c}{F} = \frac{1}{k_f} + \frac{\ln(r_o/r_i)}{D_{eff}}$$

이 된다. 한편 산화철환원반응에 있어서 생성된 환원철층이 위의 모델과 같이 견고하며 부스러지지 않고 원형을 계속유지할때 미반응산화철계면에서의 수소의 물질수지는

$$-2\pi r_i w \frac{dr_i}{dt} = \frac{2\pi\Delta c}{\frac{1}{k_f r_o} + \frac{\ln(r_o/r_i)}{D_{eff}}} \quad (6)$$

가 된다. 이 (6)식을 풀어서 정리하면 반응시간 θ 와 환원철층의 두께와의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\theta = \frac{w}{\Delta c} \left[\left(\frac{1}{2r_o k_f} + \frac{1}{4D_{eff}} \right) \times (r_o^2 - r_i^2) - \frac{r_i^2}{2D_{eff}} \ln(r_o/r_i) \right] \quad (7)$$

III. 실험

III-1. 시 료

99.9%의 Fe_2O_3 를 함유한 hematite를 바깥지름(25.6 mm)과 길이(20 mm)를 일정하게 하고, 안지름을 6, 9.6, 13.0, 16.8, 21.6 mm로 변화시킨 다섯종류의 환상형의 원통시료를 사용했다(Fig. 1). 성형할때 가한 압력은 동일하게 2 ton이었다. 각 시료는 파손을 방지하고 기공율을 일정하게 하기 위하여 $1000^\circ C$ 에서 6시간 소경시킨다음 역시 $1000^\circ C$ 에서 수소가스로 완전히 환원시켰다. 이 시료내부에 순도 99.9%인 산화제일철을 약 2~10 gr 정도 충전한다음 양단면은 시료와 같은 단면적을 가진 얇은 백금판을 백금 paste로 접착시키고 이들중 한쪽에 직경 2 mm의 구멍을 뚫어 stainless steel tube로 microcyringe를 연결시켜 FeO 시료가 들어있는 내부의 압력증가를 볼 수 있게 하였다(Fig. 1).

III-2. 실험장치

실험장치는 산화철환원에 대한 첨가물효과를 연구한 전보¹⁵⁾의 것을 사용하였다.

III-3. 실험방법

실험은 다음과 같은 방법으로 행하였다.

(1) Fig. 1에 표시된 시료를 TGA 축에 고정시킨다. (2) 반응기내의 산소를 제거하기 위하여 10^{-3} torr 까지 감압시킨다. (3) 반응기의 온도가 원하는 실험온도보다 약 $10^\circ C$ 정도 미달되었을 때 microbalance의 영점을 재조정한다 다음 수소가스를 통과시키면서 산화제일철의 감량을 기록한다. 반응온도는 $700^\circ C$ 에서 부터 $100^\circ C$ 간격으로 $1000^\circ C$ 까지였으며, 수소의 유량은 전보¹⁵⁾와 동량인 57 cc/min 였다. 내부에서의 수소농도 $C_{H_2}^*$ 는 시료인 산화제일철과 반응에 의하여 생긴 금속철이 평형조성을 이루었을 때의 수소의 농도로서 다음과 같은 방법으로 측정되었다. 즉 환원철층을 통하여 들어간 수소가스가 산화제일철을 환원시키며, 이 결과로 생긴 금속철이 평형조성을 이루어 TGA 곡선이 반응시간경과에 관계없이 일정한 값을 표시하게 된다. 이때 시료에 부착된 주사기 내의 가스를 빠져 Gaschromatograph로 분석하여 $C_{H_2}^*$ 값을 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

본연구에서 사용한 확산모델은 환원철층을 통한 수소가스와 수증기가 등물상호확산을 한다는 가정을 한 것인데 실험결과와는 이와 약간의 차이가 있었다. 즉 반응초기에 있어서는 시료에 연결된 주사기의 부피가 약간 증가되는 점으로 보아 수증기의 확산속도가 수소보다 약간 느린 것으로 보여진다. 물론 시료내부의 압력이 외부의 수소기류압력(1 atm) 보다 높은 것은 내부수소가스압력이 증가되었다고도 볼 수 있으나, 내부에 산화제일철을 넣지 않고 행한 예비실험에서는 내부압력이 크지 않은 점으로 보아 수소확산속도가 수증기확산속도보다 빠른 것은 확실하다. 비슷한 모델에 대한 Olsson¹¹⁾ 역시 같은 설명을 하였다.

시료단위권이당 수소가스의 이동속도 $F(g\text{-mole/cm}\cdot\text{sec})$ 는 TGA 곡선에서 얻은 산화일제

철의 감량을 다공질철환상시료의 길이로 나누고 이것을 반응시간에 대하여 그린 직선의 기울기로 부터 얻었다. Fig. 2는 이런 그림의 대표적인 것으로서 $r_o=12.8$ mm, $r_i=3.0$ mm 인 시료에 대한 결과이다.

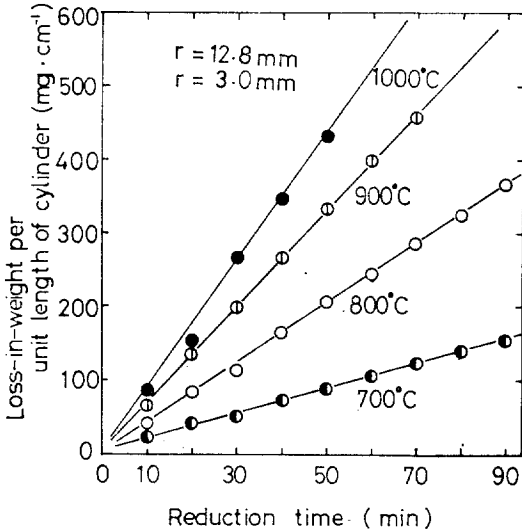


Fig. 2. Loss-in-weight per Unit Length of the Porous Iron Hollow Cylinder

이와 같은 방법으로 700~1000°C에서 각시료에 대하여 얻어진 수소가스의 이동속도를 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Experimental values of transfer rate per unit length of the porous iron hollow cylinder. ($F \times 10^6$)

r_i (mm)	3.0	4.8	6.5	8.7	10.8
t (°C)					
700	1.80	2.10	2.30	2.60	2.80
800	4.20	5.50	5.20	5.60	6.80
900	6.90	7.90	8.70	9.40	11.00
1,000	8.90	11.00	11.80	12.50	13.40

Fig. 3은 F 값을 (5)식과 상관시켜 $2\pi\Delta c/F$ 대 $\ln(r_o/r_i)$ 로 그린 결과로서 직선적 경향을 얻을 수 있었다. 이 직선의 기울기의 역수는 유효확산계수이며, $\ln(r_o/r_i)=0$ 일 때 값은 $1/k_1r_o$ 이다.

Fig. 4에서는 유효확산계수를 문헌치와 함께

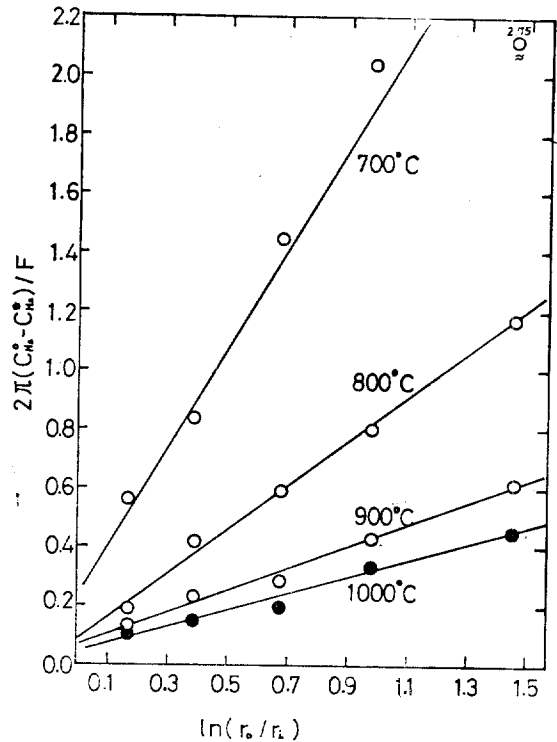


Fig. 3. Correlation of $2\pi(C_{H_2}^0 - C_{H_2}^*)/F$ and $\ln(r_o/r_i)$

반응온도에 대하여 그렸다. 계산값은 $D_{eff} = D_{H_2+H_2O} \cdot \xi$ 의 관계로 부터 얻은 값인데, 여기서 ξ 는 기공율로서 0.69이며, ξ 는 형상계수로서 약 0.12이다. 실측치와 계산치는 700°C에서는 일치하나 800°C 이상에서는 실측치가 큰 값을 나타낸다. Turkdogan¹²⁾은 직경 18 mm, 높이 4 cm 인 한쪽이 막힌 철재의 원통관에 FeO를 넣고 원통관 위를 hematite 원광을 환원시킨 다공질 철로 막은 다음, 이 철층을 통해 들어간 수소가 FeO를 환원시킬 때 FeO의 감량을 측정하여 다음과 같은식에 의하여 유효확산계수를 계산하였다.

$$F = \frac{W}{16A} = \frac{P \cdot D_{eff}}{RTl} (N_{H_2} - N_{H_2}^*) \quad (8)$$

또한 Olsson 등¹¹⁾은 한쪽이 막힌 직경 3/4 inch의 stainless steel tube에 산화제일철을 넣고 위의 개방된 단면을 중심에 1~2 mm의 구멍이 뚫린 고순도의 철로 막은 다음 이 작은 구멍을 동일직경을 가진 다공질의 철펠레트로 막고 역시

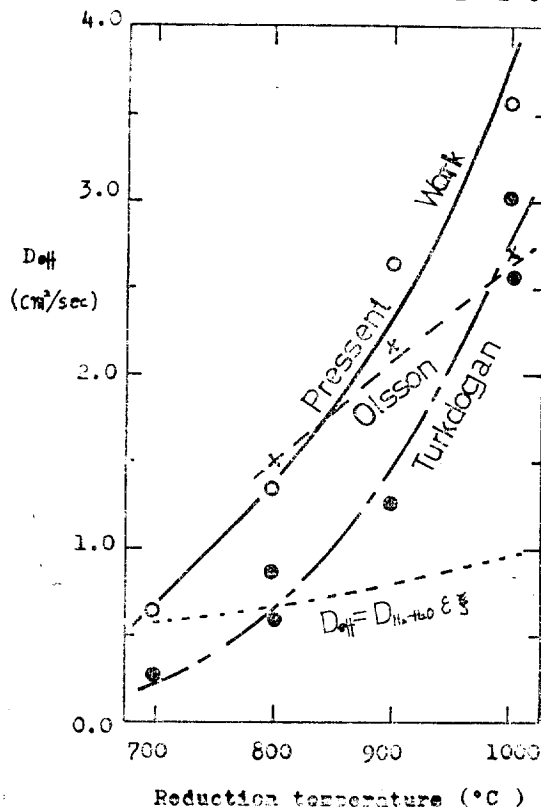


Fig. 4. Temperature Dependence of Effective Diffusivity

이 철층을 통해 들어간 수소와 FeO 간의 반응에 의한 감량을 측정하고, 본 실험과 같은 이론식에 의하여 유효확산계수를 계산하였다. Table 2에는 본연구결과와 함께 이들의 결과를 수록하였으며, 또한

$$D_{H_2-H_2O} = \frac{1.8583 \times 10^{-3} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}} \right)}}{P \sigma^2 \Omega} \quad (9)$$

에 의하여 계산된 H_2-H_2O 계의 분자확산계수를 수록하였다.

Fig. 4는 유효확산계수를 환원온도에 대하여 그린 그림이다. Fig. 4에 의하면 유효확산계수의 온도 의존성은 본 실험의 결과와 Turkdogan의 결과가 비슷한 경향을 보였으며, Olsson의 결과는 이 두 결과보다 온도증가에 따른 유효확산계수 증가율이 그리크지 않다. Fig. 5는 Table 2에 표시된 실측된 유효확산계수를 Arrhenius plot 한 결과이다. 이로부터 활성화에너지를 계산해보면 본실험의 것이 16.49 kcal, Olsson의 것이 8.05 kcal, 그리고 Turkdogan의 것은 19.27 kcal이다. 각 연구에 있어서 사용된 실험모델이 비슷한데 반하여 활성화에너지 값이

Table 2. The Physical Properties Measured and Calculated

t (°C)	Author	measured k_f	measured D_{eff}	calculated $D_{H_2-H_2O}$	calculated $D_{eff} = D_{H_2-H_2O} \epsilon \xi$	$\frac{k_f d}{D_{H_2-H_2O}}$	$\frac{D_{eff}}{D_{H_2-H_2O}}$
700	Present work	3.39	0.59	7.04	0.58	1.24	0.08
	Olsson						
	Turkdogan		0.29 0.40				
800	Present work	9.41	1.33	8.28	0.69	2.93	0.16
	Olsson	5.4	1.46				
	Turkdogan		0.58 0.88				
900	Present work	11.66	2.67	9.59	0.79	3.13	0.29
	Olsson	10.0	2.20				
	Turkdogan		1.25				
1,000	Present work	17.76	3.52	10.98	0.91	4.17	0.32
	Olsson	13.3	2.63				
	Turkdogan		2.65 3.07				

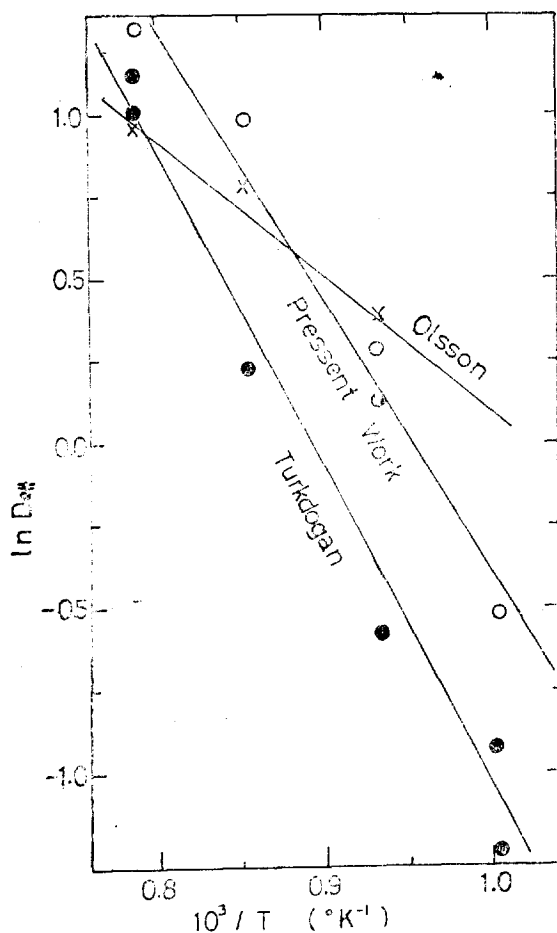


Fig. 5. Arrhenius Plot of the Effective Diffusivity

서로 크게 다른점을 검토하기 위하여, 사용된 다공질물질의 기공율을 비교하였다. 본연구에서 사용한 시료의 기공율은 0.69(밀도 3.5 g/cm^3)이며 Olsson 것이 0.53(밀도 5.2 g/cm^3)이고, Turkdogan의 경우는 본실험에서 사용한 것보다 약간 작은 0.68(밀도 3.6 g/cm^3)이다. 즉 본연구에 있어서는 기공율 0.69에 활성화에너지 16.49 kcal이고 Turkdogan의 결과에 있어서는 기공율 0.68에 활성화에너지 19.27 kcal로서 이 두 결과에 의하면 활성화에너지는 다공질매체의 기공율에 반비례하여 커지는것 같기도 하나 olsson의 결과는 이와 일치하지 않는다. 즉 기공율이 위의 두 결과보다 작은 0.53인데 반하여 활성화에너지는 8.05 kcal 정도 밖에 안된다. 이런 점

으로 보아 기공율 이외의 다공질특성을 더 밝혀 보지 않는한 활성화에너지 값의 차이점을 논할 수 없겠다. 일반적으로 다공질물질을 통한 기체의 확산속도는 다공질물질의 특성 즉 다공질의 구조에 의존하며, 다공질의 구조는 또한 온도에 따라 변한다. 본실험에서 사용한 다공질물질의 현미경 구조를 볼 때 낮은 온도때는 스폰지에서 볼 수 있는 바와 같은 곱고 균일한 구조를 하고 있다가 온도가 증가함에 따라 다공질구조는 둘 또는 그 이상의 구멍이 한개로 합쳐지는 등 낮은 온도때 보다 더 거칠어 진다는 것은 관찰할 수 있었으나 그 이상의 것은 알 수 없었다. 문헌¹²⁾에 의하면 가장 이상적인 다공질물질은 기

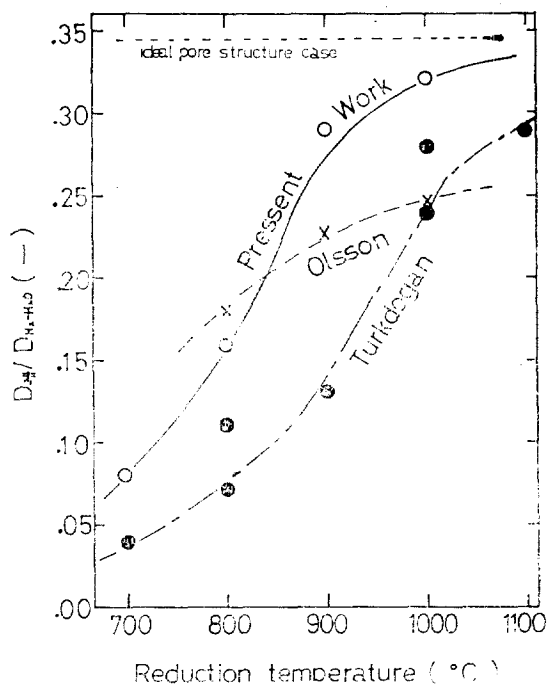


Fig. 6. The Diffusivity Ratio, $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$, as a Function of Reduction Temperature

공이 원통처럼 직경이 일정하며 각구멍이 서로 연결되어 있고 그 교차각이 45° 일때 유효확산계수와 분자확산계수의 비는 $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = \epsilon/2$ 인 관계가 있다. 단 ϵ 는 기공율이다. $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 역시 기공의 특성에 관계되는 양으로 Fig. 6은 $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 를 환원온도에 대하여 그린 것이다. Fig. 6에 의하면 본실험 결과에 나타난 확

산계수의 비는 온도가 증가함에 따라 지수적으로 증가하다가 900°C 이상에서는 증가율이 완만하다. 본실험에서 사용한 다공질물질의 기공율이 0.69 이므로 $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 의 값은 $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = \varepsilon/2$ 에 의하여 0.345를 넘지 못할 것이다. 물론 기공율은 온도에 따라 변화되나 본실험에 있어서는 확산매질인 다공질매질을 1000°C 에서 6시간 소결시켰고 1000°C 이하에서만 반응시켰으므로 가장 이상적인 다공질물질을 형성했다해도 $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 의 값은 0.345를 넘지 못한다. Turkdogan의 결과도 본연구와 비슷한 결과를 나타내고 있으며 1200°C 에서 $\varepsilon=0.68$ 이므로 확산계수의 비도 0.34를 넘지 못할 것이다. 한편 Table 2에 표시된 Sherwood number를 Reynolds number에 상관시킨 결과를 Fig. 7에 그

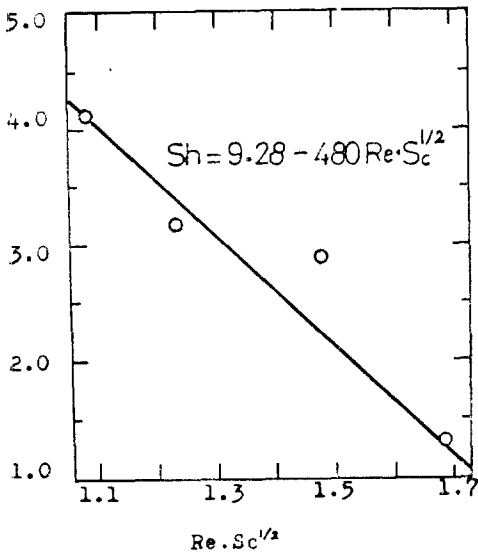


Fig. 7. Sherwood Number vs. $\text{Re} \cdot \text{Sc}^{1/2}$

렸다. 그림에 표시된 바와 같이 800°C 에 해당하는 점 ($\text{Sc}^{1/2} \text{Re} = 1.48$)은 해석된 직선과 많은 차가 있으나 근사식으로서 다음식을 얻었다.

$$\text{Sh} = 9.28 - 480 \text{Sc}^{1/2} \text{Re} \quad (10)$$

일반적으로 $\text{Re} < 10$ 일때 다공물질에 대한 기체 확산에 있어서는

$$\text{Sh} = 2.0 + \alpha \text{Sc}^b \text{Re}^c \quad (11)$$

의 관계가 성립하는 것이 보통이다. 그러나 본 연구에서는 700°C 때 $\text{Sh} = 1.24$ 로 (11)식의 관

계에서 벗어나고 있는데 그 이유는 더 연구해야겠다.

실험결과에 대한 이상의 고찰에서 확산속도식 (5)와 실험결과가 맞았으며 (Fig. 3 참조), 확산계수의 비 $D_{\text{eff}}/D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ 가 0.35 이하인 사실로부터 산화철환원에 있어서 환원된 다공질철층을 통하는 기체확산이 종괄반응속도에 미치는 영향은 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 실험에 데 이타와 (7)식을 사용하여 그린 환원층의 두께 ($r_0 - r$)와 반응시간과의 상관도이다. 이 그림에서 보면 환원철층의 두께는 반응시간에 대하여

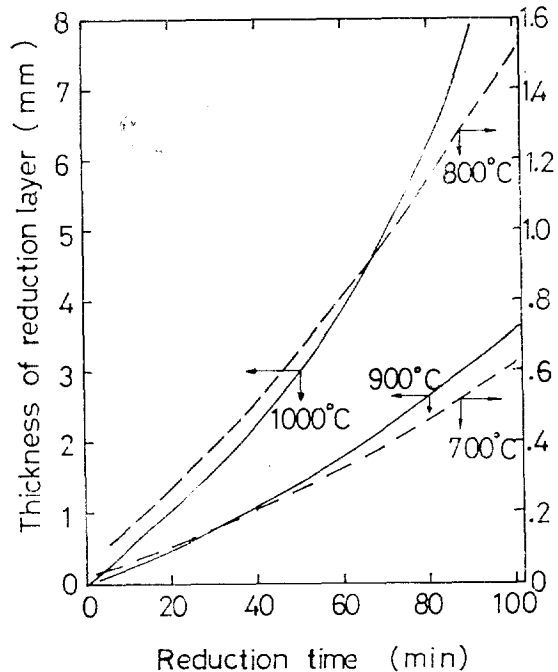


Fig. 8. Thickness of Reduction Layer Depended on Reduction Time

지수함수적으로 증가된다. 이와 같이 환원층의 두께와 반응시간과의 관계를 안다는 것은 산화철환원이나 장치설계에 있어서 생성물을 화학분석이나 TGA 등에 의존하지 않고도 환원율산출이 가능하다는 것을 내포하고 있다. 즉 경과된 반응시간에 대하여 Fig. 8로 부터 환원층의 두께를 산출하고 이를 환원속도식에 대입하므로써 환원율이나 속도정수 및 기타 장치설계인자 등을 얻을 수 있을 것으로 본다.

V. 결 론

1. 수소에 의하여 환원된 철층을 통한 수소-수증기의 확산계수를 측정했는데 확산속도식 (5)와 실험결과가 잘 맞으며 확산계수의 비가 0.35 이하인 점으로 보아 산화철의 환원반응에 있어서 환원된 철층을 통한 가스확산이 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

2. 환원된 철층을 통하여 내부로 들어가는 수소의 확산속도는 환원반응에 의하여 생성된 수증기가 환원된 철층을 통하여 밖으로 나오는 확산속도보다 약간 빠른 것으로 보인다.

3. 환원된 철층의 두께와 반응시간과의 상관도는 환원율의 계산이나 장치설계에 있어서 반응기의 크기와 같은 중요한 인자를 계산하는데 도움을 줄 것이다.

Nomenclature

- A : Cross sectional area of the porous iron hollow cylinder (cm^2)
 C : Concentration of hydrogen (g-mole/cm^3)
 $C_{\text{H}_2}^*$: Concentration of hydrogen in Fe-FeO equilibrium composition (g-mole/cm^3)
 $C_{\text{H}_2}^o$: Concentration of hydrogen in bulk-gas stream (g-mole/cm^3)
 $\Delta C = C_{\text{H}_2}^o - C_{\text{H}_2}^*$: (g-mole/cm^3)
 $D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$: Molecular intradiffusion coefficient (cm^2/sec)
 D_{eff} : Effective diffusion coefficient for the equimolar counterdiffusion of $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ through the porous iron hollow cylinder (cm^2/sec)
 F : transfer rate of hydrogen(or water vapor) per unit length of the porous iron hollow cylinder ($\text{g-mole/cm}\cdot\text{sec}$)
 k_f : Mass transfer coefficient at surface of the porous iron hollow cylinder (cm/sec)
 $l = r_o - r_i$: thickness of the porous iron layer (cm)

- M_{H_2} : molecular weight of hydrogen (-)
 $M_{\text{H}_2\text{O}}$: molecular weight of water. (-)
 N_{H_2} : mole fraction of H_2 in bulk-gas stream (-)
 $N_{\text{H}_2}^*$: mole fraction of H_2 at iron-wustite equilibrium (-)
 P : total pressure (atm)
 R : gas constant
 r : Radius of the porous iron hollow cylinder (mm)
 r_i : Inside radius of the porous iron hollow cylinder (mm)
 r_o : Outside radius of the porous iron hollow cylinder (mm)
 Re : Reynolds number [-]
 Sc : Schmidt number [-]
 Sh : Sherwood number [-]
 w : Oxygen removal per unit volume of iron oxide (g-atm/cm^3)
 α, β, γ : Experimental constant
 ϵ : Porosity of the porous iron hollow cylinder [-]
 θ : Reduction time (sec)
 ξ : Shape factor of the porous iron hollow cylinder [-]
 σ : average collision diameter (Å)
 Ω : Collision integral

Reference

1. A. Moriyama, J. Yagi and J. Much, *J. of Japan Inst. of Metals*, **29** (1965), 528.
2. S. Yagi and D. Kunii, "5th Symposium on Combustion" Reinhold N.Y. (1955), p. 231.
3. K.O. Yoo, *KICHE.*, **8** (1970), 72.
4. P.J. Joryensen and coworkers, *J. of Am. Cer. Soci.*, **42** (1959), 613.
5. W. Jander, *Z. anorg U. allgen Chem.*, **163** (1927), 1.
6. G. Temman and W. Köster, *Z. anorg U.*

- allgen chem.*, **123** (1922), 196.
7. E. Kawasaki and coworkers, *AIChE Journal*, **8** (1962), 48.
 8. K.G. Denbigh and coworkers, *Chem. Eng. Soci.*, **6** (1957), 145.
 9. L. von Boydendy and W. Joke, *Z.f. electrochem*, **61** (1957), 1146.
 10. G. Narsimham, *British Chem. Eng.*, **8** (1963), 322.
 11. R.G. Olsson and W.M. Mckewan, *Trans of Metal. Soci. of AIME*, **236** (1966), 1518.
 12. E.T. Turkdogan and J. Vinters, *Metallurgical Trans.*, **2** (1971), 3186.
 13. W.M. Mckewan, *Trans. of AIME*, **185** (1946), 515, 741.
 14. N.J. Themelis and W.H. Gauvin, *AIChE Journal*, **8** (1962), 437.
 15. K.O. Yoo, *KIChE.*, **12** (1974), 8.
 16. K.O. Yoo, *Faculty Research Papers (Hanyang Univ.)*, **6** (1972), 807.