

산화철 환원반응속도의 수학적 해석

柳慶玉 · 文世基 · 朴大奎

한양대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1979. 12. 1)

A Mathematical Analysis of Reduction Rate of Iron Oxide

Kyong Ok Yoo, Sei Ki Moon and Dae Gyu Park

Department of Chemical Engineering,

College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received December 1, 1979)

Abstract

A general rate expression based on a proposed reaction model has been developed to describe the rate-controlling process in reduction of porous iron oxide with hydrogen. Transport fluxes in the external boundary layer and the porous iron layer and kinetic flux at the unreduced core surface are considered simultaneously in driving the rate equation in gaseous reduction of iron oxide.

Quoting the experimental data appeared on the literatures, the developed rate equation was examined to consider the rate-controlling step for the reduction of iron oxide. Such analysis showed that the interface reaction is the controlling step for the particle sizes smaller than about 1cm in diameter, while the gaseous diffusion is the controlling step for the larger particles. It was found that mass transfer of gas to the surface on the reduction rate can be neglected.

From the mathematical analysis on the reduction rate of iron oxide, the range of particle sizes in which the effect of the diffusion rate is greater than that of the interface reaction rate was also determined.

요 지

수소에 의한 다공질산화철의 환원반응의 율속단계를 고찰하기 위하여 총괄반응속도식을 전개하였다. 총괄속도식은 산화철입자 표면에서의 기체의 경막물질이동, 환원철층에서의 기체확산 및 미반응

각계면에서의 화학반응을 동시에 생각하였다. 전개한 속도식에 문헌에 실린 실험데이터를 적용하여 환원속도의 율속단계를 고찰하였다. 그 결과 반응온도와 압력에 따라 약간의 차이는 있으나, 입자직경이 1 cm 이하인 산화철입자에 있어서는 계면화학반응이 환원속도의 율속단계이나 그 이상에서는 환원철층 내의 기체확산이 율속단계임을 알 수 있었으며, 입자표면에서의 경막물질이동속도는 무시될 정도였다.

또한 이러한 수학적해석으로부터 산화철 환원속도에 대하여 계면반응영향보다 확산영향이 더 커지는 입자직경범위를 정확히 알 수 있었다.

1. 서 론

철광석이나 산화철환원에 대한 연구는 공업상의 중요성으로 말미암아 활성탄소와 산화철의 직접접촉에 의한 직접환원반응^{1,2)}과 수소나 일산화탄소와 같은 환원기체에 의한 간접환원^{3~7)}에 의해 많은 연구자들이 오랜시간 연구하였으나, 이 반응의 율속단계는 연구자마다 다른 결과를 나타내고 있다. Mekwan⁸⁾, Quets⁹⁾, Themelis¹⁰⁾, 등은 환원된 철층과 미반응각사이의 계면에서의 환원반응이 율속단계라 제안했고, Warner¹¹⁾, Olsson¹²⁾ 및 Turkdogan¹³⁾ 등은 환원속도가 기체경막내 기체가동이나 다공질환원철층에서의 내부기체확산에 많은 영향을 받는다고 실험적으로 밝혔다. Turkdogan¹⁴⁾, Spitzer¹⁵⁾, St. Clair¹⁶⁾, Themelis¹⁷⁾ 및 Yoo¹⁸⁾ 등은 환원반응의 율속단계를 알기 위하여 산화철환원에 대한 일반적인 총괄반응속도식을 유도했다.

Tien과 Turkdogan¹⁴⁾은 다공질산화물의 부분 내부환원과 다공질철층에서의 기체확산이 동시에 일어난다고 생각하고 속도식을 전개하였다.

Spitzer, Manning, 및 Philbrook¹⁵⁾는 기체경막저항, 환원철층에서의 확산저항 및 계면반응저항의 기체환원에 대한 일반속도식을 전개했다. 그 결과 환원철층과 산화철층사이에서 점화화학반응(topochemical reaction)이 일어날 때 mixed control 이면 생성철층은 언제나 환원시간에 따라 거의 1 차적으로 증가된다는 것을 알았다. 즉, 생성철층·증가의 1 차적인 시간 의존성이 반드시 계면화학반응율속을 뜻하는 것이 아니라

는 것을 밝혔다.

St. Clair¹⁶⁾는 용광로에서 금속산화물 한입자의 환원에 대한 mixed control equation 을 유도하고 입자의 환원과정을 예측하는 모델로 취급하였다.

Themelis와 Gauvin¹⁷⁾은 산화철입자가 환원기체와 함께 움직이는 유통반응기내에서 적철광입자(직경 5~10 μm)의 환원속도를 연구하였다.

그리고, Yoo¹⁸⁾ 등은 산화철환원에 대한 속도식을 세우고 표면화학반응이 율속단계라고 실험적으로 고찰하였다.

본 연구에서는 다공질산화철입자의 환원에 대한 입자주위 기체경막내 물질이동, 환원철층에서의 기체확산, 그리고 계면화학반응등을 고려하여 총괄반응속도식을 전개하였다. 또한, 산화철환원반응에 대한 Mckewan⁸⁾의 실험데이터를 사용하여 산화철입자직경에 따른 율속단계를 고찰해 보았으며 그리고 온도와 압력변화에 따른 영향도 고찰하였다.

2. 모델 전개

산화철입자의 수소에 의한 환원반응에 대해 다음과 같은 가정하에 총괄반응속도식을 세웠다.

(1) 반응전후에 있어서의 입자의 체적변화와 표면변화는 무시한다.

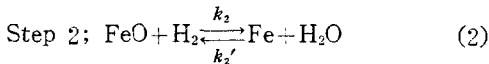
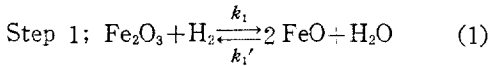
(2) 입자의 계면화학반응은 1 차가역반응이다.

(3) 생성되는 환원철층의 기공율은 일정하다.

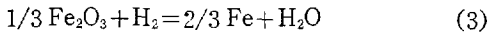
(4) 산화철 입자표면으로의 반응물의 이동, 계면화학반응, 그리고 입자와부로의 생성물이동은 모두 연속적으로 일어난다.

(5) 입자내의 온도분포는 균일하다.

일반적으로 산화철의 환원반응은 570°C 이상에서 magnetite와 wüstite를 거쳐 금속철로 즉 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 순으로 진행된다고 보고되어 있으나 본 연구에서는 주로 다음 두 단계에 의해 수소에 의한 산화철의 환원반응이 일어난다고 보고 환원반응모델을 전개하였다.



이를 총괄적으로 표시하면



이다. 그러므로, 이 반응속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$-\dot{\gamma}_{\text{H}_2} = -\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

여기서,

$$\dot{\gamma} = -\frac{1}{V_r} \frac{dn}{d\theta} \quad (5)$$

이다. 산화철입자의 환원속도는 산화철중의 산소량이 감소되는 속도와 같으므로 환원율 q 는

$$q = \frac{\text{반응전 산소량}(m_0) - \text{반응후 산소량}(m)}{\text{반응전의 시료내 산소량}(m_0)}$$

$$= 1 - \frac{m}{m_0} = 1 - \left(\frac{x_i}{x_0}\right)^3 \quad (6)$$

이 된다.

총괄반응속도식을 얻기 위하여 산화철입자 바깥표면에서의 경막물질이동속도, 환원된 철층에서의 확산속도 및 미반응각계면에서의 계면화학반응속도를 구하면 다음과 같다.

(1) 경막물질 이동속도

기체본체로부터 입자바깥표면까지 환원기체인 수소의 물질이동속도는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} -\dot{\gamma}_{\text{H}_2} &= A_0 k_f, \text{H}_2 (C - C_f) \\ &= \frac{3(1-\epsilon)}{\phi x_0} k_f, \text{H}_2 (C - C_f) = -\dot{\gamma}_0 \end{aligned} \quad (7)$$

한편, 산화철 환원반응에 의하여 반응계면에서 생성되어 입자바깥표면까지 확산하여 나온 H_2O 는 입자표면 기체의경막을 통과하여 기체본

체로 이동하게 되는데 이때 H_2O 의 물질이동속도는 다음과 같이 주어진다.

$$\dot{\gamma}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3(1-\epsilon)}{\phi x_0} k_f, \text{H}_2\text{O} (C_f' - C') = -\dot{\gamma}_0 \quad (8)$$

물질이동계수 k_f 는 Sherwood number에 관계되며 Reynolds number와 Schmidt number의 함수이다. 문헌¹⁸⁾에 의하면 물질이동계수는 다음과 같이 주어진다.

$$k_f = \frac{D_m}{Z x_0} (2.0 + 0.6 N_{\text{Re}}^{\frac{1}{2}} N_{\text{Sc}}^{\frac{1}{3}}) \quad (9)$$

여기서, 분자확산계수 D_m 은

$$D_m = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}{P \sigma_{12}^2 Q D_{12}} \quad (10)$$

이다. (7)식과 (8)식에 (9)식을 대입하여 정리하면 기체경막내에서의 물질이동속도식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} -\dot{\gamma}_0 &= \frac{2\phi x_0^2}{3(1-\epsilon) D_m, \text{H}_2 (2.0 + 0.6 N_{\text{Re}}^{\frac{1}{2}} N_{\text{Sc}}^{\frac{1}{3}})_{\text{H}_2}} \\ &= C - C_f \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} -\dot{\gamma}_0 &= \frac{2\phi x_0^2}{3(1-\epsilon) D_m, \text{H}_2\text{O} (2.0 + 0.6 N_{\text{Re}}^{\frac{1}{2}} N_{\text{Sc}}^{\frac{1}{3}})_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= C_f' - C' \end{aligned} \quad (12)$$

(2) 입자내의 기체확산속도

환원된 다공질철층에서의 환원기체와 생성기체의 확산속도는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= -A_r D_s \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x_i, \theta} \\ &= \frac{3(1-\epsilon') \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} x_i^2}{\phi x_0^3} D_s \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x_i, \theta} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 확산이 일어나는 단면적은 일정하지 않으므로 확산은 어떤 임의의 시간 θ 에서 준정상상태하에 미반응각반경 x_i 와 산화철입자반경 x_0 사이의 다공질철층을 통해 일어날 것이다.

그러므로 어떤 임의시간에 다공질철층을 통한 수소의 반응계면까지의 확산속도는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} -\dot{\gamma}_{\text{H}_2} &= \frac{3(1-\epsilon') \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} x_i}{\phi x_0^2 (x_0 - x_i)} D_{s, \text{H}_2} (C_f - C_0) \\ &= -\dot{\gamma}_0 \end{aligned} \quad (14)$$

또한, 반응계면으로부터 입자표면까지의 H_2O

의 확산속도는 다음과 같다.

$$\gamma_{H_2O} = \frac{3(1-\epsilon') \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} x_i}{\phi x_0^2 (x_0 - x_i)} D_{s, H_2O} (C_0' - C_f') \quad (15)$$

유효확산계수 D_s 는 다공질환원철층의 기공율과 분자확산계수로 부터 계산할 수 있다. 문현¹⁹⁾에 의하면 유효확산계수 D_s 는

$$D_s = D_m \frac{\epsilon'}{\tau} \quad (16)$$

이다. 여기서, ϵ' 는 다공질환원철층의 기공율이요, τ 는 비틀림도(tortuosity factor)이다.

(14)식과 (15)식을 정리하면 입자내의 기체 확산속도 식은 다음과 같이 된다.

$$-\gamma_0 \frac{\phi x_0^2 (x_0 - x_i)}{3(1-\epsilon') \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} x_i D_{s, H_2}} = C_f - C_0 \quad (17)$$

$$-\gamma_0 \frac{\phi x_0^2 (x_0 - x_i)}{3(1-\epsilon') \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} x_i D_{s, H_2O}} = C_0' - C_f' \quad (18)$$

(3) 계면화학 반응속도

산화철이 수소와 반응하여 다공질의 금속철과 물을 생성하는 환원을 1차가 역반응으로 볼 때 그 속도식은 다음과 같다.

$$-\gamma_{H_2} = \frac{3(1-\epsilon)x_i^2}{\phi x_0^3} k_c \left(C_0 - \frac{C_0'}{K_e} \right) = -\gamma_0 \quad (19)$$

여기서 k_c 는 반응속도계수이다.

(19)식을 정리하여 보면 다음과 같다.

$$-\gamma_0 \frac{\phi x_0^3}{3(1-\epsilon)x_i^2 k_c} = C_0 - \frac{C_0'}{K_e} \quad (20)$$

총괄반응속도식을 구하기 위하여 (12)식과 (18)식에 $1/K_e$ 를 곱하여준 후, (11), (17), (20)식과 합하면 다음과 같은 결과식을 얻는다.

$$\begin{aligned} -\gamma_0 \frac{2\phi x_0^2}{3(1-\epsilon)D_{m, H_2}(2.0 + 0.6N_{Re}^{\frac{1}{2}}N_{Sc}^{\frac{1}{3}})_{H_2}} \\ + \frac{2\phi x_0^2}{3(1-\epsilon)D_{m, H_2O}(2.0 + 0.6N_{Re}^{\frac{1}{2}}N_{Sc}^{\frac{1}{3}})_{H_2O}K_e} \\ + \frac{\phi x_0^5}{3(1-\epsilon')(x_0^2 + x_0x_i + x_i^2)x_i D_{s, H_2}} \\ + \frac{\phi x_0^5}{3(1-\epsilon')(x_0^2 + x_0x_i + x_i^2)x_i D_{s, H_2O}K_e} \\ + \frac{\phi x_0^3}{3(1-\epsilon)x_i^2 k_c} = C - \frac{C'}{K_e} \end{aligned} \quad (21)$$

(21)식을 정리하면 아래 별항에 있는 (22~24)가 된다. 한단일산화철입자가 수소와 반응하여 산소가 감소되는 속도 γ_0 는 미반응각체적의 감소속도에 미반응각의 산소몰밀도를 곱한 것과 같으므로 (25)식으로 된다. 또한 (25)식을 (22)식에 대입하여 적분하면 아래 별항에 표시된 (29)식을 얻게 된다.

산화철입자가 완전히 환원되었을 경우 (26)식은 (27)식과 같이 간단히 된다.

$$\gamma_0 = - \frac{\frac{3}{\phi x_0^2} \left(C - \frac{C'}{K_e} \right)}{\frac{2}{(1-\epsilon)\alpha} + \frac{x_0^3}{(1-\epsilon')(x_0^2 + x_0x_i + x_i^2)x_i\beta} + \frac{x_0}{(1-\epsilon)x_i^2 k_c}} \quad (22)$$

여기서,

$$\alpha = \frac{K_e D_{m, H_2} D_{m, H_2O} (2.0 + 0.6N_{Re}^{\frac{1}{2}}N_{Sc}^{\frac{1}{3}})_{H_2} (2.0 + 0.6N_{Re}^{\frac{1}{2}}N_{Sc}^{\frac{1}{3}})_{H_2O}}{D_{m, H_2} (2.0 + 0.6N_{Re}^{\frac{1}{2}}N_{Sc}^{\frac{1}{3}})_{H_2} + D_{m, H_2O} (2.0 + 0.6N_{Re}^{\frac{1}{2}}N_{Sc}^{\frac{1}{3}})_{H_2O} K_e} \quad (23)$$

$$\beta = \frac{K_e D_{s, H_2} D_{s, H_2O}}{K_e D_{s, H_2O} + D_{s, H_2}} \quad (24)$$

$$\gamma_0 = \rho \frac{3(1-\epsilon)x_i^2}{\phi x_0^3} \frac{dx_i}{d\theta} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} -\frac{2x_0^3}{3(1-\epsilon)\alpha} \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} + \frac{x_0^2}{(1-\epsilon')\beta} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{3}{\left(\frac{x_i}{x_0} \right)^2 + \left(\frac{x_i}{x_0} \right) + 1} + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \sqrt{3} \right. \\ \left. - \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \frac{\left(\frac{x_i}{x_0} \right) + 1}{\sqrt{3}} \right\} + \frac{x_0 \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right) \right\}}{(1-\epsilon)k_c} = \frac{C - \frac{C'}{K_e}}{\rho \cdot (1-\epsilon)\theta} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\frac{2x_0^2}{3(1-\varepsilon)\alpha} + 0.8516059 \frac{x_0^2}{(1-\varepsilon')\beta} + \frac{x_0}{(1-\varepsilon)k_c} = \frac{C - \frac{C'}{K_e}}{\rho(1-\varepsilon)} \theta_d \quad (27)$$

$$\theta_M = \frac{2x_0^2}{3\alpha} \left\{ 1 - \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^3 \right\} \frac{\rho}{C - \frac{C'}{K_e}} \quad (28)$$

$$\theta_D = \frac{x_0^2}{\beta} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{3}{\left(\frac{x_i}{x_0} \right)^2 + \left(\frac{x_i}{x_0} \right) + 1} + \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} \tan^{-1} \right.$$

$$\left. \frac{2 \left(\frac{x_i}{x_0} \right) + 1}{\sqrt{3}} \right\} \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\varepsilon')} \frac{\rho}{C - \frac{C'}{K_e}} \quad (29)$$

$$\theta_C = \frac{x_0}{k_c} \left(1 - \frac{x_i}{x_0} \right) \frac{\rho}{C - \frac{C'}{K_e}} \quad (30)$$

(26)식의 각 항은 각 과정에 해당하는 시간을 표시하고 있으므로 (28~30)식과 같이 놓으면 θ_M 은 경락물질 이동이 일어나는 시간, θ_D 는 확산이 일어나는 시간, θ_C 는 계면화학반응이 일어나는 시간을 표시하므로 총괄반응시간 θ_{Total} 은

$$\theta_{Total} = \theta_M + \theta_D + \theta_C \quad (31)$$

로 된다.

3. 계산 및 결과

Mckewan⁸⁾은 직경 1.7 in.인 석영관반응기로 산화철의 환원실험을 다음과 같은 조건하에서 행하였다.

시료 : 입자직경이 0.5 cm에서 1.8 cm인 99.5 % 산화제 2철을 사용하였다. 밀도는 5.0 g/cm³이었다.

환원기체 : H₂

반응기온도 : 400°~1050°C

반응기압력 : 1 atm

반응기중 수소분압 : 0.07~0.97 atm

본 연구에서는 수소기체에 의한 산화철환원과정을 (1)식과 (2)식으로 표시하고 총괄적으로 (3)식을 생각하였다. 반응온도 700°, 800°, 900°, 그리고 1000°C에서의 Fe₂O₃ 구형입자의 환원에 대한 Mckewan⁸⁾의 데이타와 매개변수¹⁶⁾들을 Table 1에 표시했다.

이상의 데이타를 사용하여 산화철환원반응에 대한 총괄반응속도식으로 부터 유도한 수학적모

Table 1. Parameter for Rate of Reduction of Fe₂O₃ in H₂

Parameter	temp.	700°C	800°C	900°C	1000°C
K_e		0.389	0.465	0.546	0.622
$C_0 \times 10^5$ (mole/cm ³)		1.252	1.136	1.039	0.957
D_{m,H_2O} (cm ² /sec)		7.033	8.333	9.583	11.0
D_{m,H_2} (cm ² /sec)		5.43	6.45	7.33	8.35
D_{s,H_2O} (cm ² /sec)		1.758	2.083	2.396	2.75
D_{s,H_2} (cm ² /sec)		1.3575	1.6125	1.845	2.0875
τ		2.0	2.0	2.0	2.0
ε'		0.5	0.5	0.5	0.5
μ_{H_2} (poise)		1.95×10^{-4}	2.08×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.34×10^{-4}
μ_{H_2O} (poise)		3.43×10^{-4}	3.87×10^{-4}	4.23×10^{-4}	4.56×10^{-4}
Flow of H ₂ , (liter/min)		2.0	2.0	2.0	4.0
α		4.7298	6.1398	7.4418	9.0281
β		0.4543	0.6052	0.7654	0.9401
k_c (cm/sec)		1.0	3.317	8.970	20.517

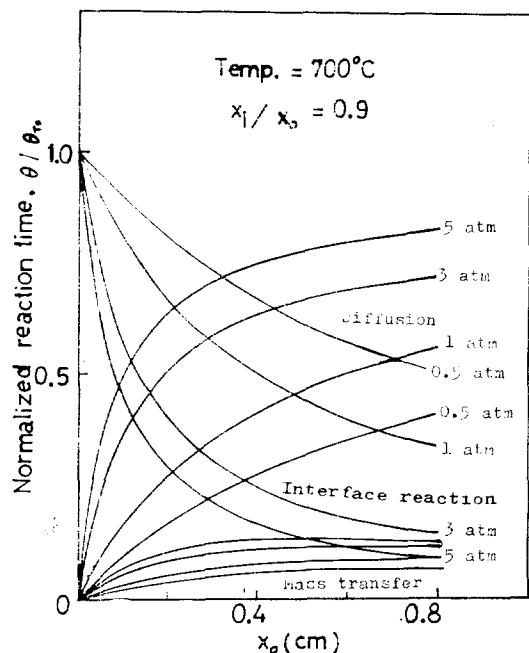


Fig. 1. The Normalized Reaction Time for Particle Sizes on the Reduction of Iron Oxide at 700°C $x_i/x_0 = 0.9$

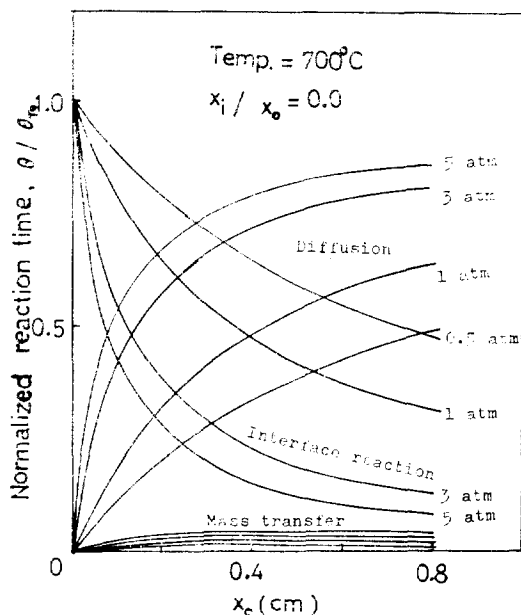


Fig. 3. The Normalized Reaction Time for Particle Sizes on the Reduction of Iron Oxide at 700°C, $x_i/x_0 = 0.0$

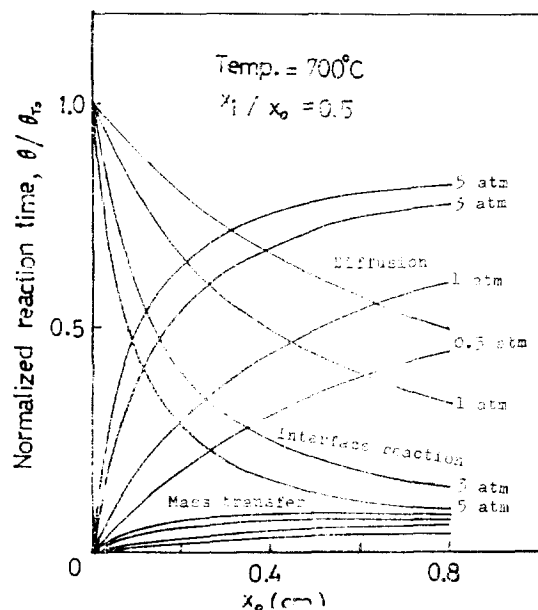


Fig. 2. The Normalized Reaction Time for Particle Sizes on the Reduction of Iron Oxide at 700°C, $x_i/x_0 = 0.5$

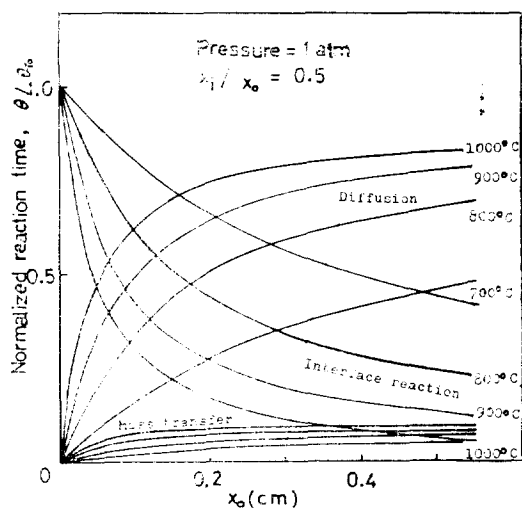


Fig. 4. The Normalized Reaction Time for Particle Sizes on the Reduction of Iron Oxide at 1 atm, $x_i/x_0 = 0.5$

델 (28), (29), (30), 그리고 (31)식에서 입자반경에 따른 총괄반응시간에 대한 경막물질이동시간, 확산시간, 그리고 계면화학반응시간을 각각 Fig. 1에서 Fig. 4까지에 plot했다. Fig. 1은 700°C에서 산화철입자의 환원율이 0.271($x_i/x_0=0.9$)인 경우로 1 atm에서 입자반경이 0.475 cm 이하의 크기에서는 확산보다는 계면화학반응이 율속단계이지만 그 이상의 입자크기에서는 확산이 율속단계임을 알 수 있다. 또한 경막물질 이동속도는 계면화학반응이나 확산에 비해 비교적 영향이 적음을 알 수 있다. 그리고 확산속도의 영향이 계면화학반응속도의 영향보다 커지는 즉 율속단계가 바뀌는점이 압력 1 atm에서는 산화철입자반경이 0.475 cm 이던 것이 압력 5 atm에서는 0.085 cm로 줄어드는 것을 볼 수 있다. 즉 압력이 증가함에 따라 작은 크기의 입자에서도 확산속도가 총괄반응의 율속단계가 됨을 알 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 Fig. 1과 같은 700°C에서 환원율을 각각 0.875($x_i/x_0=0.5$)와 1.0($x_i/x_0=0$)으로 변화시켰을 경우로써, Fig. 1과 같

은 경향을 보이며, 환원율이 증가함에 따라 계면화학반응과 경막물질이동속도의 영향은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응압력이 1 atm 이고, 환원율이 0.875($x_i/x_0=0.5$)인 경우의 산화철환원반응의 율속단계를 온도변화와 산화철입자직경에 따라 plot했다.

반응온도가 800°와 900°C 일 때 율속단계가 바뀌는 입자반경은 각각 0.174 cm, 0.16 cm로 700°C의 경우 0.435 cm 보다 상당히 작아졌다. 즉 온도가 높아짐에 따라 확산속도가 반응의 율속단계가 되는 입자직경은 상대적으로 작아짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 산화철입자반경이 0.4 cm 이고, 환원율이 1.0($x_i/x_0=0.0$)인 경우의 압력과 온도변화에 따른 총괄반응시간에 대한 계면화학반응시간과 확산시간을 각각 plot 하였다. 700°C, 0.5 atm에서는 총괄반응속도에 대한 확산과정의 영향이 0.35였으나, 4 atm에서는 0.77로 증가하였다. 즉 일정한 입자직경에서 반응의 율속단계는 낮은 온도에서도 압력이 높아지면 또한 계면

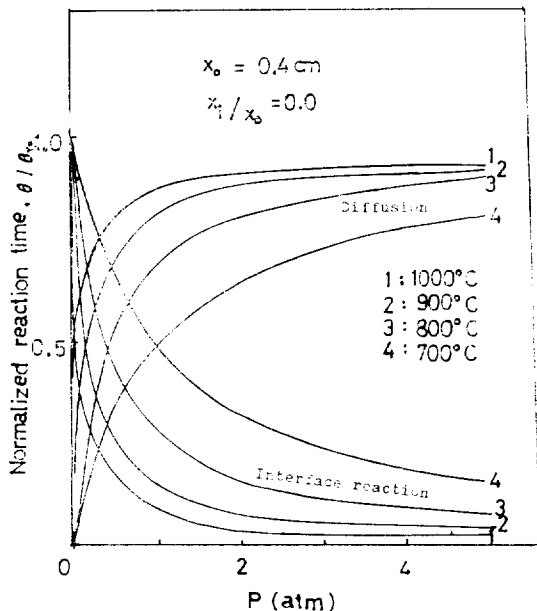


Fig. 5. The Normalized Reaction Time for Reactor Pressure on the Reduction of Iron Oxide at $x_0=0.4$ cm, $x_i/x_0=0.0$

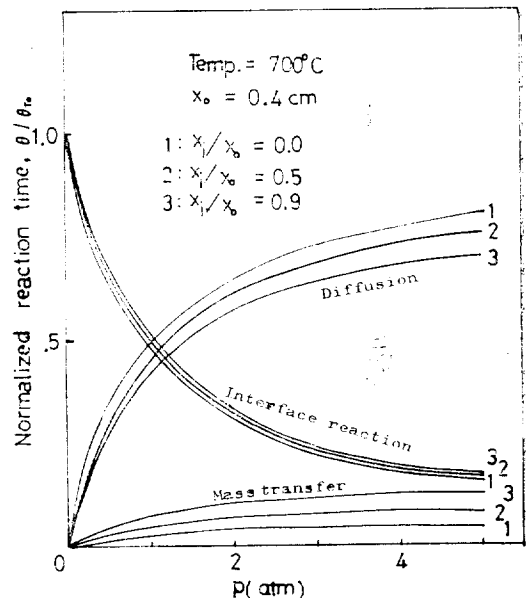


Fig. 6. The Normalized Reaction Time for Reactor Pressure and Reduction Ratio on the Reduction of Iron Oxide at 700°C, $x_0=0.4$ cm

화학반응물속에서 확산물속으로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 6 은 산화철입자반경이 0.4 cm 이고, 반응온도가 700°C 인 경우에 있어서 압력과 환원율변화에 따른 총괄반응시간에 대한 확산시간과 계면화학반응시간을 plot 했다. Fig. 1 에서 Fig. 3 까지의 설명에서 언급한바와 같이 환원율이 증가함에 따라 확산속도의 영향은 증가하고 반면에 계면화학반응속도의 영향은 감소한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) 수소에 의한 다공질 산화철입자의 총괄환원속도식을 세우고 이 속도식에 표시된 기체경막내의 물질이동항 및 화학반응을 표시하는 항들을 (31)식과 같은 시간의 항으로 바꾸어 물속단계를 쉽게 산출하도록 하였다.

(2) 반응온도에 따라 약간의 차이는 있었으나 입자직경이 1 cm 이하의 산화철환원반응의 물속단계는 계면화학반응임이 밝혀졌다.

(3) 입자직경 1 cm 이상의 산화철입자에 있어서는 반응온도와 압력에 따라 약간의 차이는 있으나 입자내의 기체확산이 물속단계임이 밝혀졌으며, 계면화학반응의 영향보다 확산의 영향이 더 커지는 입자직경을 정확히 알 수 있었다.

(4) 기체본체와 입자표면사이의 물질이동은 본 연구에서 검토한 전반응조건에서 환원속도에 미치는 영향은 무시할 정도였다.

사용 기호

A_0, A_r : Surface area of particle per unit volume of reaction bed($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)
 C : H_2 concentration of bulk gases(mole cm^{-3})
 C' : H_2O concentration of bulk gases(mole cm^{-3})
 C_f : H_2 concentration of particle surface (mole cm^{-3})

C_f' : H_2O concentration of particle surface (mole cm^{-3})
 C_0 : H_2 concentration of reduction layer (mole cm^{-3})
 C_0' : H_2O concentration of reacting interface(mole cm^{-3})
 $D_{m,j}$: Molecular diffusion coefficient of species j ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
 $D_{s,j}$: Effective diffusion coefficient of species j in porous iron layer($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
 k_1, k_2, k_1', k_2' : Reaction Rate constant(sec^{-1})
 k_c : Reaction rate constant(cm sec^{-1})
 k_f : Mass transfer coefficient in gas film (cm sec^{-1})
 K_e : Equilibrium constant
 M_1, M_2 : Molecular weight
 n : Concentration of reactant(mole)
 p : Reactor pressure(atm)
 q : Conversion of iron oxide
 V_r : Volume of reaction bed(cm^3)
 x : Distance from the origin in spherical coordinates(cm)
 x_i : Core radius, distance from origin to reaction interface(cm)
 x_0 : External radius of oxide(cm)
 α : Coefficient defined by Equation(23)
 β : Coefficient defined by Equation(24)
 γ : Reaction rate ($\text{mole cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$)
 ϵ : Void fraction of iron oxide
 ϵ' : Void fraction of metallic iron
 θ : Reaction time(sec)
 θ_c : Interface reaction time(sec)
 θ_D : Diffusion time(sec)
 θ_d : Time for complete reduction(sec)
 θ_M : Film mass transfer time(sec)
 θ_{Total} : Overall reaction time(sec)
 μ : Gas viscosity($\text{g-cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$)
 ρ : Concentration of reducible oxygen in oxide(g-atom O cm^{-3})
 τ : Tortuosity factor for effective diffusivity

ϕ : Shape factor

참고 문헌

1. 三本木貢治; 電氣製鋼 **8**(1942) 239.
2. D.S. Yoon; Trans of ASME **54**(1961), 129.
3. J. Feinman and T.D. Drexler; AIChE J. **7**(1961), 584.
4. J.R. Mcgeorge and et. al.; I & EC Process Design and Develop **1**(1962), 217.
5. N.J. Themelis and et. al.; AIChE J. **8**(1962), 437.
6. S. Namkoong and K.O. Yoo; KICChE J. **4**(1966), 187.
7. J.N. Rhim and K.O. Yoo; KICChE J. **8**(1970), 72.
8. W.M. Mekewan; Trans. Met. Soc. AIME., **218**(1960) 2.
9. J.M. Quets, M.E. Wadsworth, and J.R. Lewis; Trans. Met. Soc. AIME., **218**(1960), 545.
10. N.J. Themelis and W.H. Gauvin; Trans. Met. Soc. AIME., **227**(1962), 290.
11. N.A. Warner; Trans. Met. Soc. AIME., **230**(1964), 163.
12. R.G. Olsson and W.H. Mekewan; Met. Trans., **1**(1970), 1507.
13. E.T. Turkdogan and J.V. Vinters; Met. Trans., **2**(1971), 2039.
14. R.H. Tien and E.T. Turkdogan; Met. Trans., **3**(1972), 2039.
15. R.H. Spitzer, F.S. Manning, and W.O. Philbrook; Trans. Met. Soc. AIME., **236**(1966), 726.
16. H.W. St. Clair; Trans. Met. Soc. AIME., **233**(1965) 1145.
17. N.J. Themelis and W.H. Gauvin; Trans. Met. Soc. AIME., **227**(1963) 290.
18. R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot; Transport Phenomena, John Wiley and Sons, New York, 1960, 647, 511.
19. C.N. Satterfield and T.K. Sherwood; The Role of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley Publishing Co., 1963, 15-16.