

## TGA 를 이용한 침상형 Göethite 의 탈수 및 환원 기구에 관한 연구

김영호·고재천·이정민

한국화학연구소 화학공학제 1연구실  
(1988년 12월 19일 접수, 1989년 5월 6일 채택)

### A Study on the Dehydration and Reduction Kinetics of Acicular Göethite by TGA Method

Youngho Kim, Jaechon Koh, and Jungmin Lee

Chemical Engineering Lab.-1., KRICT

(Received 19 December 1988; accepted 6 May 1989)

#### 요 약

열칭량 방법(Thermogravimetric Analysis)에 의해 침상형 göethite로부터 고밀도 자기기록용  $\alpha$ -Fe를 얻기 위한 탈수 및 환원반응 기구를 관찰하였다.

실험결과 탈수 및 환원반응 경로를 알 수 있었으며, 각 반응기구의 차수, 활성화에너지 및 빈도인자계수를 구하였다. 실험은 상온에서 500°C까지 일정속도로 가열하는 승온방식에 의하여서 수소농도를 바꾸어가며 행하였다.

결과로 göethite로부터의  $\alpha$ -Fe 전환은 탈수반응을 거쳐  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 중간단계를 거치는 환원반응임을 확인하였으며, 환원단계인  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서  $\alpha$ -Fe 전환반응은 수소의 농도에 큰 영향을 받았다. 그때의 반응차수는 수소에 대하여 2.60 차이고  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 대하여는 1.0차이였으며, 빈도인자계수 및 활성화에너지는 각각  $2.76 \times 10^{14}$  및 50 kcal/gmol 이었다.

또 göethite의 탈수반응에서 반응차수는 göethite에 대하여 0.46이었으며 빈도인자계수 및 활성화에너지는  $5.10 \times 10^9$  및 26.2 kcal/gmol 이었다.

**Abstract**— Kinetics of göethite dehydration and reductions were studied by TGA(thermogravimetric analysis) method. The mechanism for dehydration and reduction of göethite were elucidated. Also, reaction orders, activation energies and frequency factors were obtained in each step. Experiments were done between ambient temp. and 500°C, and the heating rate was kept as 1°C/min. Consequently,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were obviously appeared as intermediates in overall reaction path. And reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was greatly affected by hydrogen concentration. In this reaction, the reaction orders with respect to hydrogen and  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were 2.60 and 1.0, respectively. Also, the frequency factor and activation energy were  $2.76 \times 10^{14}$  and 50 kcal/gmol, respectively.

In the göethite dehydration step, reaction order, frequency factor and activation energy were 0.46,  $5.1 \times 10^9$  and 26.2 kcal/gmol, respectively.

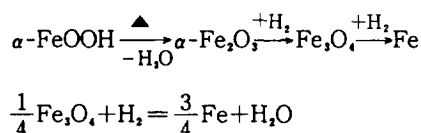
## 1. 서 론

음향기기 및 자기기록 매체로서 침상형  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Co- 피착  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많이 사용되고 있으나 기록밀도의 한계성때문에 자기특성이 우수한 순수 Fe-metal 분말의 제조에 많은 연구를 하고 있다[1-4].

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 침상형 göethite를 탈수·환원 및 산화과정을 통하여 얻어지며, 부가가치가 높은 순철(Fe) 분말의 제조는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고온 환원에 의한 방법과 순수한 철의 진공증발에 의한 방법 등[1]이 있으나 대부분 순철의 산화안정화 및 자기특성에 초점을 두고 있다.

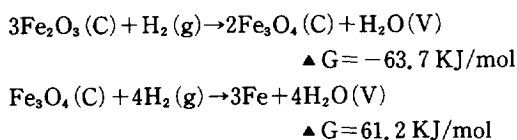
Göethite( $\alpha$ -FeOOH)의 탈수 및 환원공정에 관한 연구는 이미 여러 연구가들에 의하여 행하여진 바 있으며[1, 2], 반응기구에 관한 열역학적 해석으로서 Langmuir[2]는 탈수공정에서 엔탈피 및 Gibb's 자유에너지가 침상형 구조의 영향을 받는다고 보고한 바 있다.

최근에는 göethite로부터 침상형 순수 금속 철을 얻기 위한 연구가 활발하여 지고 있는데 Asada[3]는  $\alpha$ -FeOOH로부터 순수한 Fe를 수소환원에 의하여 제조한 바 있으며 최종시료의 산화안정성을 위하여 Si로 피착한 순철을 제조하였고 전자기적 성질을 검토하였다. 또한 그는 göethite로부터 Fe를 제조하기 위한 반응단계를 아래와 같이 표시하였다.



또한, Tasaki 등[4, 5]은 암모니아 가스로서 환원시켜  $\alpha$ -FeOOH로부터 Fe<sub>x</sub>N을 제조하였으며 이의 자기적 성질을 조사한 바 있다.

Regazzoni 등[6]은 Fe(OH)<sub>2</sub>로부터 용액 중 환원에 의하여 순수한 Fe metal을 얻었으며 중간반응단계 및 그때의 Gibb's free 에너지를 아래와 같이 제시한 바 있다.



고밀도 자기기록용 Fe metal 분말을 얻기 위한 연구는 아직까지 초기단계이지만, 계속적으로 새로운 연구들이 제시되고 있는데, Tanhankar 등[7]은

TGA 실험을 통하여 SiO<sub>2</sub>를 표면피착한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S에 대한 환원반응을 연구하여 grain model에 입각한 해석 결과 intrinsic 반응상수 및 활성화에너지를 구하였다. 또, 반응속도는 입자의 세공확산에도 관여됨을 밝혔다. Tseng 등[8]은 FeS의 탈황 및 산화반응을 열분석법에 의하여 활성화에너지를 구하고 그 결과를 이론치와 비교하였다. 그러나, 수소환원법에 의한 침상형  $\alpha$ -FeOOH로부터 Fe metal을 얻기 위한 반응기구에 대한 연구는 아직까지 미흡하다. 따라서, 본 지에서는 실험실적으로 제조된 göethite( $\alpha$ -FeOOH)의 탈수 및 환원공정을 통한 침상형 Fe metal의 반응기구의 해석을 TGA 분석에 의하여 행하였으며 각 단계별 반응차수, 활성화에너지 및 계수를 구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 실험에서 사용한 실험재료는 전 연구에서 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 및 NaOH를 이용하여 실험실적 방법으로 제조된[9]  $\alpha$ -FeOOH(Göethite)를 사용하였다.

여기서 사용된 göethite 시료의 물리적 성질은 아래 Table 1에 나타낸 바와 같다.

### 2-2. 실험장치

질량을 10<sup>-7</sup> mg 까지 측정 가능한 Cahn micro balance(C-2000)를 이용하여 온도에 따른 무게변화량을 측정하였다. 실험장치는 Fig. 1과 같으며 반응기의 상세한 부분은 Fig. 2와 같다. 사용된 기체는 Metheson Co.의 제품으로 수소 99.999% 및 질소 99.999% 이었다.

실험장치에 설치된 부수기기로는 주입되는 기체의 정

Table 1. Properties of sample

Formula	$\alpha$ -FeOOH
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4.128
Shape	acicular
Average length (μm)	0.27
Standard deviation of length (μm)	0.07
Aspect ratio	15-20
Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]*	33
Color	yellowish brown

\* Calculated by BET experiment

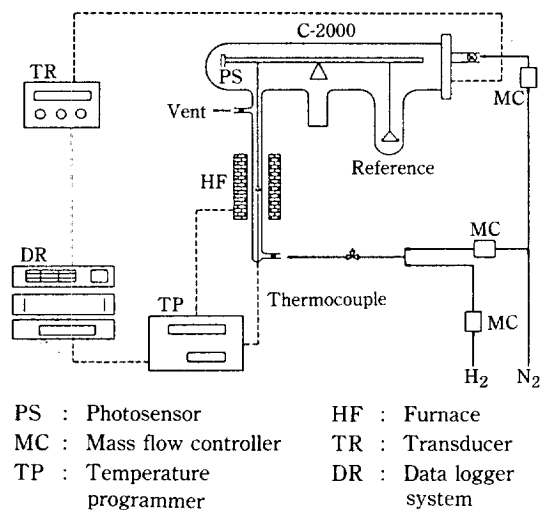
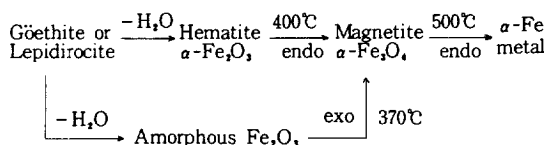


Fig. 1. TGA experimental apparatus.

확한 유량을 유지시키기 위하여 Mass Flow Controller(UNIT UFC-1020)를 각 라인에 부착하였으며 가열로의 정확한 온도제어 및 일정비율의 승온을 하기 위하여 Temperature Programmer(RKC REX-P100)를 설치하였다. 또, 가열관 및 시료 Crucible은 석영을 재질로 한 가공물을 이용하였다. 정밀한 온도를 측정하기 위하여 Fig. 2에 보인 바와 같이 Crucible 바로 밑까지 열전대를 설치하였으며 장치내부에 불순물 및 공기의 유입을 방지하기 위하여 진공용 밸브 및 세라믹 재료를 이용하였다. 정확한 Data의 보관 및 기록을 위하여 Data logger(Yokogawa 3848)를 이용 온도 및 무게변화량을 일정시간의 간격을 두고 측정 기록하였다.

### 2-3. 실험방법

Göethite의 탈수와 수소에 의한 환원반응은 상온에서부터 500°C까지 승온하여 실험하였고 이때 일어나는 제반현상을 측정하고 관찰하였다. Göethite의 탈수와 환원은 수소분위기 하에서 다음 단계[10]를 거쳐 이루어진다.



위와 같은 반응조건은 결정의 형태와 크기 그리고 결정정도(degree of crystallinity) 및 분포도에 따라서 차

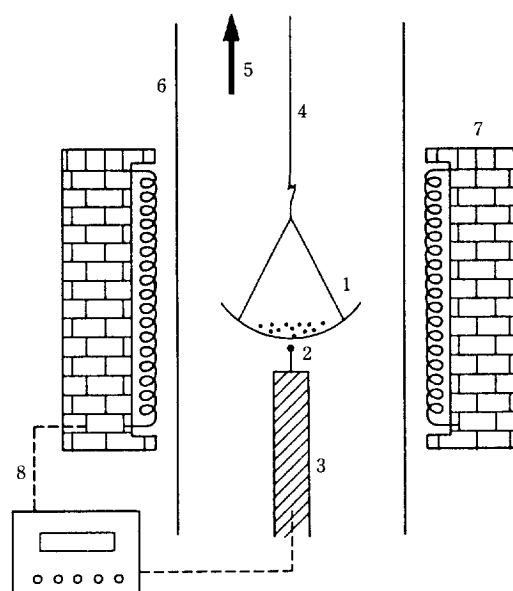


Fig. 2. Detail diagram of reaction system.

1. Sample holder
2. Thermocouple tip (K-type)
3. Thermocouple-insulant
4. Nichrom wire
5. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas flow
6. Quartz tube
7. Furnace
8. Temperature programmer

이가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 göethite로부터의 탈수반응은 흡열반응으로서 보통 100-150°C 부근에서 완전히 일어나며 göethite가 형성된 용액의 pH 조건에 따라서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 핵 생성과 성장온도가 250-450°C까지 분포된다고 보고되어 있다. 아울러 göethite로부터 magnetite로의 반응과정은 hematite를 거치는 과정이 지배적이며 amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 진행되는 과정은 거의 무시할 만 하다고 보고되어 있다 [10]. 따라서 본 실험에 이용한 göethite 시료는 pH 14 부근에서 만들어진 것을 이용하였으며 시료의 조성을 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용 확인한 후 Table 1과 같이 분석된 것을 이용하였다.

Crucible에 올려 놓은 시료의 겉표면 및 내부의 수소침투와 반응 생성물의 확산에 의한 영향을 받지 않게 하기 위하여 예비실험으로서 시료량을 변화시켜 가며 실험을 행하여 결과가 변하지 않는 최대의 시료량을 택하였으며, 시료표면에서의 확산저항을 최소로 하기 위하여 Crucible 바닥에 얇게 깔아서 실험하였다. 또한 Crucible의 하부로부터 공급되는 반응 기체 및 불활성

Table 2. Experimental conditions

Sample	$\alpha$ -FeOOH
Sampling weight (mg)	15-20
Temperature (°C)	R.T-500
Program rate (°C/min)	1
Gases	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Mole ratio (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	0.1-0.5
Total gas flow rate (cc/min)	80
Pressure condition	Atmosphere

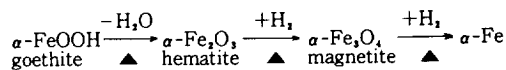
기체에 의한 부력의 영향을 최소로 줄이면서 시료표면의 물질전달을 잘 일으켜 주기 위한 최대의 유속을 예비실험을 통해 조사하여 영향을 주지 않는 최대유속을 찾아내고 그 유속으로 실험을 행하였다. 아울러 시료의 입자 크기 및 반응공학적인 측면에서 Thiele modulus 및 effectiveness factor를 고려한 결과 입자의 격막 저항 및 세공확산저항이 무시할 만 하였으므로 본 실험의 경우는 순수한 기-고 반응을 유효속단계로 고려하였다.

본 실험에서 행한 실험조건은 Table 2와 같다.

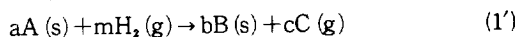
#### 2-4. TGA 결과에 의한 반응기구 해석

TGA 방법에 의한 반응속도 측정은 일정한 온도에서 행하는 등온방식과 계속하여 온도를 올려가며 행하는 승온방식이 있다. 이 두 방법중에서 등온방식은 설정온도까지 시료에 열을 가하는 동안 시료의 열 변형에 의하여 반응속도에 영향을 가져 올 수 있으므로 이를 배제하기 위하여 일정한 가열속도에 의한 승온방식으로 반응속도를 측정하였다.

본 연구에서 반응은  $\alpha$ -FeOOH 결정으로부터 탈수 되고 수소에 의해 환원반응을 일으켜 Fe-metal이 되어가는 과정이 지배적이므로 비가역 반응으로 아래와 같이 가정한 것이다[3, 6, 10].



기체-고체 반응으로서 비가역 반응식을 아래와 같이 반응물이 분해하여 탈수반응 및



환원반응인 식 (1) 및 (1')로 표시할 수 있고 식 (1) 및 (1')의 반응식은 아래 식 (2) 및 (2')로 다시 표현할 수 있다.

$$-\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (2)$$

$$-\frac{dX}{dt} = k'C_{H_2}^m(1-X)^n \quad (2')$$

이때 X는 전환율이며 아래 식 (3)으로 표시되는 항이다.

$$\text{전환율}(X) = \frac{(W/W_0)_{\text{initial}} - (W/W_0)}{(W/W_0)_{\text{initial}} - (W/W_0)_{\text{final}}} \quad (3)$$

여기서 반응속도상수 k가 Arrhenius 식에 따르면 (2) 및 (2')는 각각 아래식 (4), (4')로 표현된다.

$$-\frac{dX}{dt} = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-X)^n \quad (4)$$

$$-\frac{dX}{dt} = k_0 C_{H_2}^m \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-X)^n \quad (4')$$

식 (4')의 경우 수소분압이 일정하다면  $k_0 C_{H_2}^m$  항이 일정하여 (4)와 (4')의 식은 결국 같은 모양이 되므로 이하 식 전개는 다음 식 (5)에 따른다. 단, 탈수과정에서  $A=k_0$  이고 환원과정에서는  $A=k_0 C_{H_2}^m$  이다.

$$-\frac{dX}{dt} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-X)^n \quad (5)$$

식 (5)를 전개하기 위하여, 만약 승온속도가 일정하였으면  $dT/dt=a$ 로 표시되어  $dt=1/a dT$ 로 된다. 따라서 식 (5)에 이를 대입하고 적분형태로 나타내면 식 (6)과 같이 된다[11].

$$-\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

식 (6)의 우항은 식 (a) 근사식[11]에 의하여 전개하고,

$$\int_0^\infty e^{-U} U^{-b} dU = U^{1-b} e^{-U} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n (b)^n}{U^{n+1}} \quad (a)$$

만약  $n \approx 1$ 이고  $2RT/E$ 가 1에 비해 훨씬 작은 수이면 식 (6)은 다음으로 전개된다.

$$\frac{1 - (1-X)^{1-n}}{(1-n)T^2} = \frac{AR}{aE} \exp(-E/RT) \quad (7)$$

양변에 ln을 취하여 정리하면 식 (8)과 같이 표현되며,

$$-\ln\left[\frac{1 - (1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = -\ln\frac{AR}{aE} + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

온도  $T_1$ 에서  $T_2$ 까지 상승시 식 (8)을 각각 풀어서 표시하고 이를 정리하여 다음의 차등식 (9)를 얻을 수 있다[12].

$$\ln\frac{1 - (1-X_1)^{1-n}}{1 - (1-X_2)^{1-n}} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (9)$$

실험 Data로부터 n 및 E를 얻기 위하여, 식 (9)에서

좌변을 Y로 놓고 우변의 항을  $1/T_2 - 1/T_1 \equiv X$ 로 놓으면,  $Y = A_1 + A_2 X$ 로 표시할 수 있다. 이때 A는 오차(error)이며  $A_1 \approx 0$ 이기 위한 n을 구하면, 그때의  $E = -RA_2$ 이다. 이 계산은 16 Bit Computer를 이용 Symphony Worksheet에서 macro command에 의한 반복계산에 의해 단계별 구간내의 온도 및 전환율 실험 data를 이용하여 계산할 수 있다[12].

### 3. 결과 및 고찰

Göethite의 탈수 및 환원은 주위의 환원분위기에 따라 탈수·환원되는 정도가 달라진다[6, 10, 13]. 이에 대한 Fe-O계 상태도[13]에 따르면 환원가스의 수소분압에 따라서  $\alpha$ -Fe로의 환원온도가 결정되므로 환원가스의 수소농도 조절은 매우 중요하다.

Fig. 3은 TGA 실험에서 수소농도를 달리하였을 경우의 각각의 TGA 및 DTG 변화 결과이다. 여기서 종축은 시료의 초기무게에 대한 비율(%) 및 이의 온도에 대한 미분치를 나타내고 있다. Fig. 3을 보면 수소의 농도가 40 mol% 이상인 경우 380°C 이상에서 완전히 Fe로 전환되고 있음을 알 수 있다. 즉, göethite로부

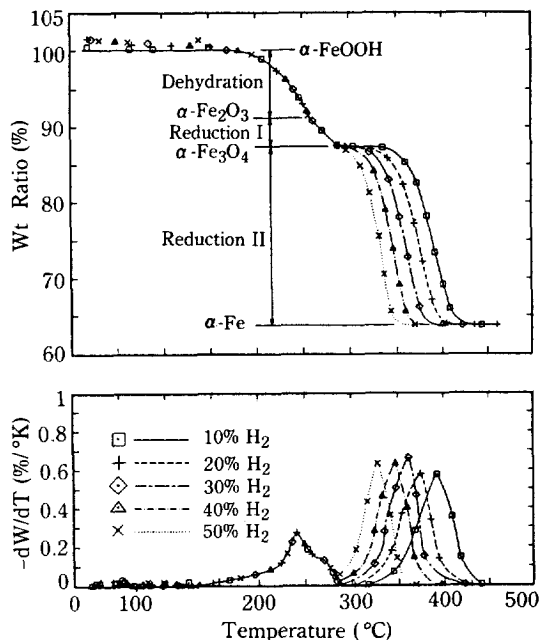


Fig. 3. TGA and DTG diagrams of göethite transforming steps related to hydrogen concentration.

터 탈수는 250°C에서 완전히 이루어져 초기질량의 91.2%로  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 되었음을 알 수 있고 수소에 의하여 환원이 계속되면 초기질량의 87.2%인  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 형성된 후 환원 최종에는 62.86% 상태인  $\alpha$ -Fe가 형성되고 있어 이론치[10]와 잘 일치한다. 또한 최종 환원단계인  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로부터  $\alpha$ -Fe로의 전환은 주위의 수소농도에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있으며 수소농도가 증가함에 따라서 환원온도가 점차로 낮아지는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과는 수소농도에 따라 환원온도가 결정될 수 있음을 보이고 있으며 Fe-O계 상태도[13]의 이론과 일치한다. 또한 초기 탈수반응은 수소농도의 영향이 없는 것으로 보아 수소에 의한 환원반응이 없는  $\alpha$ -FeOOH로부터  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전환되는 순수한 탈수단계임을 알 수 있으며, 중간단계의 환원반응은 실험오차 관계로 정확한 결론을 얻기는 힘들으나 수소농도의 영향을 미소하게 받는 것을 알 수 있다.

#### 3-1. Göethite의 탈수반응

Göethite로부터의 탈수반응 단계는 수소의 영향을 받지 않는다. 이를 확인하기 위하여 순수 질소흐름 분위기하에서 TGA 실험을 행하였다. 이의 결과를 수소 10% 분위기하의 결과와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 이를 고찰하여 보면 순수한 질소 분위기하에서는 91.2% 부근에서 더 이상 무게감소가 없음을 알 수 있다. 또 탈수 영역에서는 수소의 영향을 받지 않음을 확인할 수 있다. 그러므로, 반응식은 식 (4)로 표시될 수 있으며 계산 결과 göethite에 대한 감소반응의 차수(n) 및 활성화에너지(E)는 각각 0.46 및 26.2 kcal/g

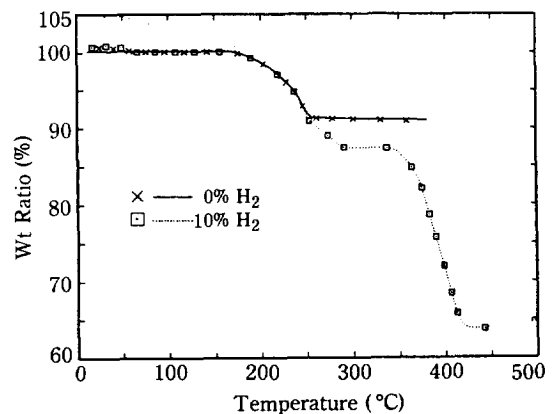


Fig. 4. Comparison of reaction paths on non-existent and existent(10%) hydrogen conditions.

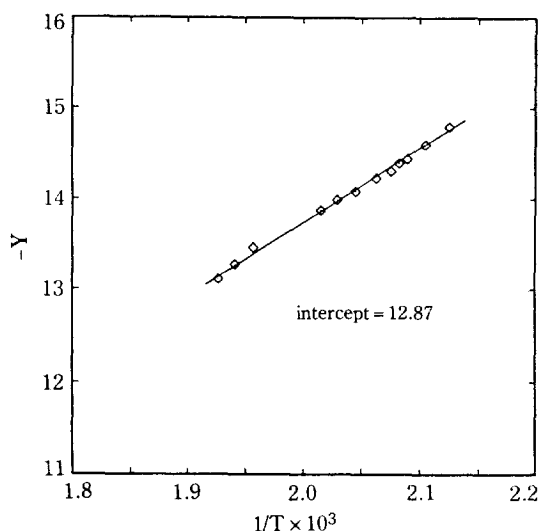


Fig. 5. Y value versus temperature in dehydration region

$$Y = \ln \frac{1-(1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)}, \text{ where } n = 0.46$$

mol 이었다. 따라서 탈수반응식은 아래 식 (10)으로 표기된다.

$$-\frac{d}{dt}(C_{\text{FeOON}}) = k_0 e^{-26,200/RT} C_{\text{FeOON}}^{0.46} \quad (10)$$

또, 수소농도 10%인 경우의 Data를 취하여 식 (8)을 이용  $\ln \left[ \frac{1-(1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  vs.  $(1/T)$ 를 Plot 한 결과는

Fig. 5와 같으며 그때의 절편으로부터  $k_0$ 을 구하였다. Fig. 5에 의하면 실험 Data에 대한 Plot가 직선을 만족하는 것으로 보아 계산된 반응차수가 실제 잘 맞는 것을 알 수 있다. 이 때 식 (8)에 의해 절편은  $-\ln \frac{k_0 R}{aE}$ 이며 실험조건상 가열속도  $a=1$  (°K/min)이므로 앞에서 구한 E 및 절편을 토대로 구한 빈도인자계수 ( $k_0$ )는 다음과 같다.

$$k_0 = 5.1 \times 10^9$$

따라서 탈수반응 단계에서 최종 반응식은 식 (11)과 같이 표시된다.

$$-\frac{d}{dt}(C_{\text{FeOON}}) = 5.1 \times 10^9 e^{-26,200/RT} C_{\text{FeOON}}^{0.46} \left( \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{cc}} \right) \quad (11)$$

### 3-2. Hematite로부터 Magnetite의 환원반응

초기 탈수반응이 완결된 후 제 1차적인 환원반응이 보였다(Fig. 3). 이 과정은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 수소와 반응하

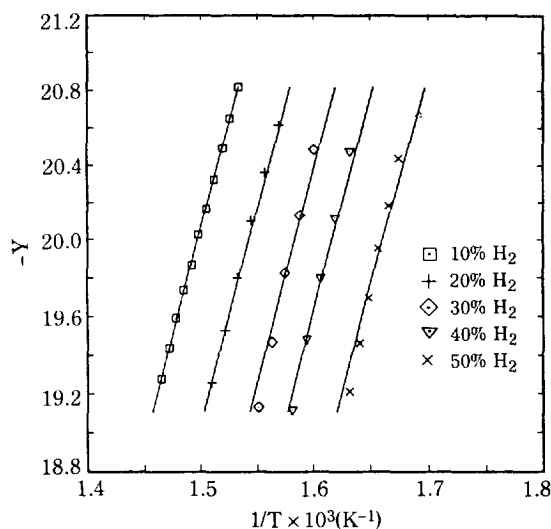


Fig. 6. Y value versus temperature on various hydrogen concentrations in reduction II region.

$$Y = \ln \frac{1-(1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)}, \text{ where } n = 0.999$$

여  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 로 변형되는 과정으로 거의가 250-280°C 사이에서 일어났다. 이 과정은 수소의 농도에 영향을 거의 받지 않는 것으로 보이며 반응온도 구간의 미소함과 실험의 오차 때문에 정확한 반응기구의 해석이 불가능하였다.

### 3-3. Magnetite로부터 $\alpha\text{-Fe}$ 로의 환원반응

본 실험에서 최종 환원단계인  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 로부터  $\alpha\text{-Fe}$ 로의 전환은 Fig. 3에 보인 것처럼 수소농도의 영향을 크게 받는다. 즉, 환원조건 중 수소의 농도가 큰 변수로 보이며 따라서 각각의 수소농도에 대한 일정한 실험 조건에 의하여 얻어진 온도변화에 대한 전환율 Data를 이용, 환원반응이 시작된 점을 초기로 보았을 경우 계산된  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 의 감소 반응차수( $n$ ) 및 활성화에너지는 각각 1.0차 및 50 kcal/g mol이었다. 따라서 이 구간에서 환원반응 속도는 식 (13)과 같이 표시되며 그때의 각각의 수소농도에 대하여 식 (8)에 대한 Plot 결과는 Fig. 6과 같다.

$$-\frac{d}{dt}(C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) = k_0 C_{\text{H}_2}^n e^{-50000/RT} C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (13)$$

Fig. 6을 보면 본지에서 제시한 방법에 의하여 계산된  $n$  및  $E$ 는 각각의 수소농도에 대하여 실험 Data와 잘 일치되는 것을 볼 수 있다. 이때 수소에 대한 반응차

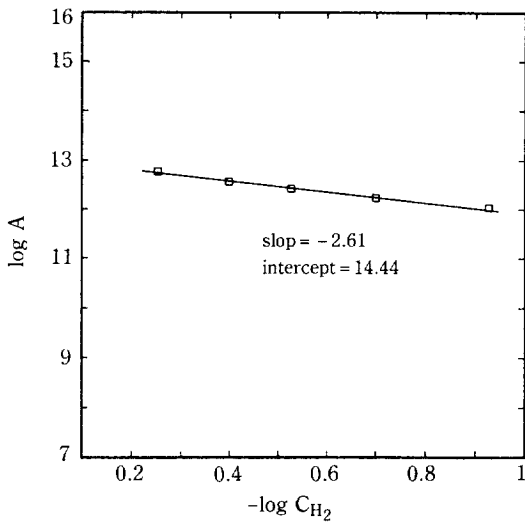


Fig. 7. Relation of A value and hydrogen concentration in reduction II region.

수(m) 및 빈도인자 계수(ko)를 구하기 위하여 각 수소농도에 대한 절편을 구하여 식 (8)로부터 A 값을 구할 수 있다. 식 (4')에서  $A = k_o C_{H_2}^m$  이므로 양변에 log를 취하고 정리하면,

$$\log A = \log k_o + m \log C_{H_2} \quad (14)$$

이고, 여기서 구하여진 A 값을 이용 기울기 및 절편 (Fig. 7)을 이용하여 구한 수소의 반응차수(m) 및 빈도인자계수(ko)는 각각 2.60 및  $2.76 \times 10^{14}$ 이었다. 따라서  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 로부터  $\alpha\text{-Fe}$ 의 환원반응식은 다음으로 표시할 수 있다.

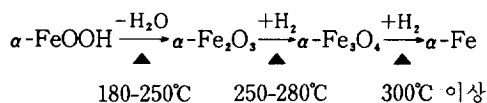
$$-\frac{d}{dt} (C_{Fe_3O_4}) = 2.76 \times 10^{14} e^{-50000/RT} C_{H_2}^{2.6} C_{Fe_3O_4} \quad (15)$$

식 (15)를 관찰하여 보면 환원반응은 수소에 대한 차수가 높아서, 환원속도가 수소농도에 민감한 것을 알 수 있다. 이 결과는 [10]의 이론과 일치한다.

#### 4. 결 론

본 연구 결과로써 다음과 같이 결론을 내릴 수 있다.

1. Göethite( $\alpha\text{-FeOOH}$ )로부터  $\alpha\text{-Fe}$ 를 얻기 위한 탈수 및 환원반응은 TGA 분석 결과 다음의 mechanism에 따른다.



2.  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 로부터  $\alpha\text{-Fe}$ 가 되기 위한 환원반응은 수소의 농도에 크게 영향을 받는다.

3. Göethite( $\alpha\text{-FeOOH}$ )의 탈수반응식 및  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 의 환원반응식은 각각 아래와 같이 표시할 수 있다.

(1) Göethite 탈수반응

$$-\frac{d}{dt} (C_{FeOOH}) =$$

$$5.10 \times 10^9 \exp(-26,200/RT) C_{FeOOH}^{0.46} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cc} \cdot \text{min}} \right]$$

(2)  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$  환원반응

$$-\frac{d}{dt} (C_{Fe_3O_4}) =$$

$$2.76 \times 10^{14} \exp(-50,000/RT) C_{H_2}^{2.6} C_{Fe_3O_4} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cc} \cdot \text{min}} \right]$$

#### NOMENCLATURE

X	: conversion ratio
$C_{H_2}, C_{FeOOH}, C_{Fe_2O_3}, C_{Fe_3O_4}$	: concentration of components [mol/cc]
t	: reaction time [min]
m, n	: reaction orders about hydrogen and Fe-O group components
k <sub>o</sub>	: frequency factor
k	: reaction rate constant
E	: activation energy [cal/g mol]
a	: heating rate [°K/min]
R	: gas constant [cal/g mol·°K]
W <sub>o</sub> , W	: sample weight at initial and at any time [mg]
T	: temperature [°K]

#### REFERENCES

1. Van Der Giessen, A.A. and Klomp, C.J.: IEEE Trans. Mag., MAG-5(3), 317 (1969).
2. Langmuir, D.: Amer. J. Sci., **271**, 147 (1971).
3. Asada, S.: 日本化学會誌, **1**, 22 (1985).
4. Tasaki, A., Tagawa, K., and Kita, E.: IEEE Trans. Mag., MAG-17(6), 3026 (1981).
5. Saegusa, N., Tsukagoshi, T., Kita, E., and Tasaki, A.: IEEE Trans. Mag., MAG-19(5), 1629 (1983).
6. Regazzoni, A.E., Urrutia, G.A., Blesa, M.A., and Maroto, A.J.G.: J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 1489 (1981).
7. Tamhankar, S.S., Hasatani, M., and Wen, C.Y.: Chem. Eng. Sci., **36**, 1181 (1981).
8. Tseng, S.C., Tamhankar, S.S., and Wen, C.Y.: Chem. Eng. Sci., **36**, 1287 (1981).

9. 이정민, 고재천, 이학성, 류병환: "알칼리 수용액 중에서 이가철이온의 공기 산화에 관한 연구", 과학기술처(1986).
10. Mackenzie, R.C.: "Differential Thermal Analysis", 3rd ed., Vol. 1, Academic Press, 271-302 (1978).
11. Coats, A.W. and Redfern, J.P.: *Nature*, **201**, 68 (1964).
12. Reich, L.S. and Patel, S.H.: International Laboratory, May/June, 10 (1988).
13. Darken, L.S. and Gurry, R.W.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 798 (1946).