

固 相 反 應 에 대 하 여

尹 錫 文*

化學工學에 있어서 固相反應이라는 分野는 以前부터 固體燃料의 燃燒, 硫化鐵의 焙燒, 酸化鐵의 還元, 固體의 熱分解等을 包含하여 重要な 카테고리를 占하고 있다. 이러한 反應은 다른 均一系反應에 比하여 高溫에서 일어나는 것이 보통이다. 固相反應이라는 比較의 위에 새로운 이름의 이 分野는 近年 特히 注目을 받고 있다. 歐羅巴에서는 1948年 Paris에서 第一回 固體反應에 關한 國際 Symposium을 연 以後 4年마다 계속하여 왔고¹⁾ 美國에서는 1958年 M. I. T.에서 High Temperature Conference²⁾, 日本에서는 高溫反應裝置에 關한 國井의 解説³⁾, 化學工業系雜誌의 解説과 一般記事⁴⁾로 取扱하는 등, 이의 重要性은 점점 높아지고 있는 現象이다.

固相反應의 速度式을 決定하는 因子는 研究者에 따라 各기각색이고, 잘 파악하지 못하고 있다는 것이 事實이지만, §1에서는 간단한 式으로 表示되는 速度式을 分類해 보았다. §2, §3, §4에는 固相反應을 固體의 熱分解, 固氣相反應, 固固相反應으로 나누어 各기 解説하였다.

§ 1. 固相反應에 있어서의 速度式

金屬과 氣體와의 反應, 金屬酸化物의 還元, 固體의 熱分解 등 固相反應에는 研究者에 따라 여러가지 速度式이 提案되고 있다.

(1) 拋物線法則(Parabolic rate law)

$$w^2 = kt + c \quad (1)$$

Pilling et al⁵⁾에 依하여 導出된 이 式에 있어서 反應速度를 定하는 因子는 生成膜中の 擴散이고, 많은 金屬은 空氣中에 放置하여 두면 時間 t 와 함께 表面에 酸化物의 厚기 w 가 (1)式에 따라 늘어간다. 例를 들면 Al은 厚기가 10^{-6} cm까지는 拋物線法則에 따른다.

Vernon⁶⁾, Mott⁷⁾들도 酸化物의 生長機構를 이 法則을 써서 說明하였다.

(2) 對數法則(Logarithmic rate law)

$$t = \beta(e^{w/\alpha} - 1) \quad (2)$$

α, β : 定數

反應律速은 生成物層의 擴散이고, 例를 들면 Cu, Ni, Zn 등의 低溫及高溫酸化가 이 法則에 따른다. Tamman et al⁸⁾은 金屬(Fe, Ag, Cu, Pb, etc.)과 氣體(H_2 , Halogen, etc.)와의 反應을 研究하여 이 法則을 導出하였다.

(3) 線型法則(Linear rate law)

$$w = kt + c \quad (3)$$

이 法則이 쓸 수 있는 것은 一般的으로 生成物의 比容이 金屬의 比容보다 작을 때이고, 反應速度는 生成膜의 두께와는 無關係이고 律速因子는 단지 擴散이 아님을 表示하고 있다.

(4) 以上 세 가지 法則의 比較研究

Gulbrausen et al⁹⁾은 Zr, Ti과 O_2 , N_2 , H_2 와의 反應에 以上 세가지 法則을 適用시켜 보았는데, Oxidation, Nitration reaction 때에는 拋物線法則이 適應되고 Hydride reaction 때에는 $dw/dt = AP^{1/2}$ (P : 分壓, A : 定數)의 關係를 얻었다. Farrar et al¹⁰⁾은 酸化니켈의 3 弗化鹽素에 依한 弗化反應($NiO + F_3Cl \rightarrow NiF_2$)에 있어서 線型法則이 適合하다는 結果를 얻었고 Massoth et al¹¹⁾도 Farrar et al과 같은 方法으로 $3NaF + UF_6 \rightarrow UF_6 \cdot 3NaF$ 의 反應을 研究하여 拋物線法則에 따른다는 結果를 얻었다.

(5) McKewan의 式

McKewan¹²⁾은 酸化鐵還元の 研究에서 還元速度는 酸化物과 金屬과의 界面에서 決定된다는 假定을 하고 fact orf를 導入하여 다음과 같은 速度式을 導出하고 實驗 data를 適用하였다.

$$r_o d_o [1 - (1 - R)^{1/3}] = r_o d_o f = kt \quad (4)$$

r_o : 酸化物球의 初期半徑 d_o : 初期密度

R : 反應率 $f = \frac{r_o - r}{r_o}$

r : 未反應酸化物球의 半徑

그는 Stalhane and Malmberg¹³⁾, Lewis¹⁴⁾, Joseph¹⁵⁾의 實驗 data를 (4)式을 利用하여 整理하고 自己自身도 實驗하여¹⁶⁾ $r_o d_o [1 - (1 - R)^{1/3}]$ vs. t 가 直線關係가

* 東京大學 化學工學科 博士課程 在學中

되는 것을 確認하였다.

Warner and Ingraham¹⁷⁾은 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의, Ingraham and Marier¹⁸⁾는 CaCO_3 의 熱分解를 研究하

여 이들도 McKewan의 式의 助力을 얻어 圓筒狀 pellet에 關하여 다음과 같은 f 를 써서 速度式을 만들었다. Fig. 1에 反應模型을 表示한다. R 를 다음과 같이 定

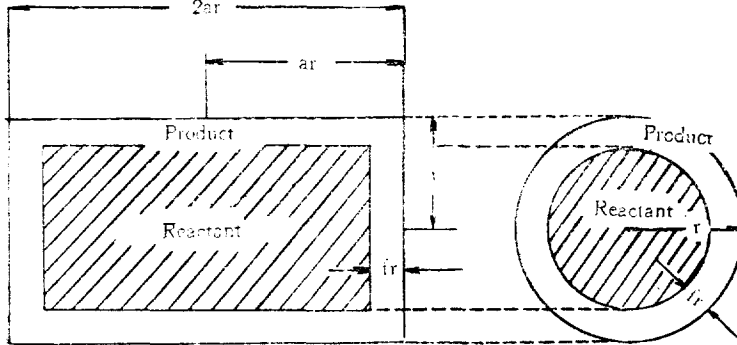


Fig 1. Diagram of the geometric changes which accompany the decomposition of a cylindrical pellet of $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$

義하면

$$R = \frac{\text{初期體積} - \text{未反應體積}}{\text{初期體積}} \\ = \frac{2a\pi r^3 - 2(ar - fr)\pi(r - fr)^2}{2a\pi r^3} \\ = 1 - \left(\frac{a-f}{a}\right)(1-f)^2 \quad (5)$$

Pellet의 높이와 直徑이 똑같으면 球가 되어 $a=1$ 이 고, $R=1-(1-f)^3$ or $f=1-(1-R)^{1/3}$ 이 되며, pellet가 bar shaped particle이면 $R=1-(1-f)\left(\frac{a-f}{a}\right)\left(\frac{b-f}{b}\right)$ 가 된다.

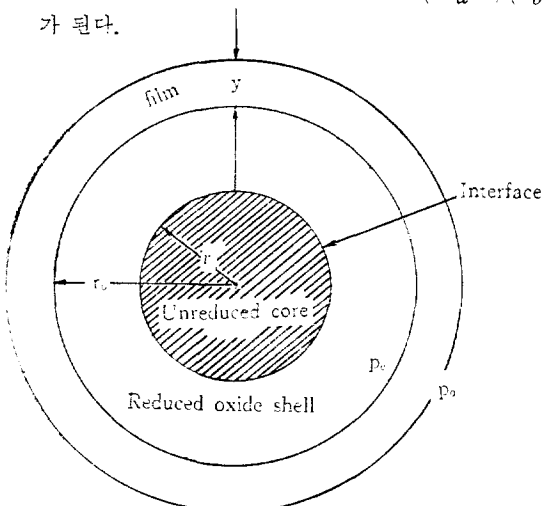


Fig 2. Sketch of Reduction Model

(5) Jander의 式

Jander¹⁹⁾는 $A(\text{solid}) + B(\text{solid}) \rightarrow C(\text{solid}) + \text{gas}$ 의 反應速度式을 다음과 같이 導出하였다. 半徑이 r 인 A 成分의 試料의 全表面이 過剩 B 成分과 反應한다고 생각한다. 反應은 擴散律速을 假定하고 反應生成物層의 두께를 y 라 하고 反應生成物의 生長速度는 그 두께의 逆數에 比例한다고 하면, 表面反應은

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \quad (7)$$

로 表示할 수 있다. (7)式을 積分하면

$$y^2 = 2kt \quad (8)$$

t 時間後의 反應生成物의 두께 y 와 反應程度 x 와의 사이에는, 反應前後의 體積이 똑같다고 하면

$$\frac{4}{3}\pi(r-y)^3 = \frac{4}{3}\pi r^3(1-x) \quad (9)$$

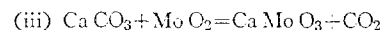
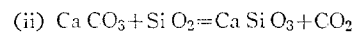
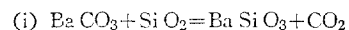
의 關係가 있다. 그러므로

$$y = (1 - \sqrt[3]{1-x})r \quad (10)$$

(8)式과 (10)式부터

$$(1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = \frac{2k}{r^2}t = \bar{k}t \quad (11)$$

이것이 有名한 Jander의 式이다. 그는



의 세가지 反應을 取扱하여 (11)式의 成立되는 것을 實驗의으로 밝혔다. 例를 들면 (i)의 反應에서 試料의 體積比를 $\text{BaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 10$ 로 하고 BaCO_3 의 半徑을 여러가지로 바꾸어(즉 \bar{k} 의 값을 變化시켜) x 를 0.3까지 實驗한 結果 完全히 直線關係를 얻었다.

1927年 Jander에 依하여 위와같이 固相反應의 kinetic model이 發表된 以後 數 많은 研究者들이 그의 뒤를 따랐다. Jorgensen et al²⁰⁾은 非金屬의 酸化研究에 SiC 의 酸化를 例를 들어 Jander와 같이 1) 反應은 擴散律速, 2) 試料의 球形, 3) 界面積은 一定한 速度로 變한다는 假定을 세워 (11)式을 利用하였고 Ecoromas et al²¹⁾은 Fe_2O_3 와 NiO 가 反應하여 Nickel Ferrite를 生成할 때 Fe_2O_3 의 粒子의 크기의 影響을 研究하여 Jander의 思考를 導入하여 實驗結果를 整理하였다.

Baukloh et al²²⁾도 酸化鐵을 黑鉛으로 直接還元하는 研究을 하여 Jander의 式을 利用하여 좋은 一致를 보았다. 그러나 같은 酸化鐵의 直接還元에도 三本木²³⁾,

尹東錫²⁴⁾ 등은 좋은 一致를 보지 못하였다.

우리가 粉末混合物의 反應을 생각할 때 兩成分의 粒度的 差에 의하여 接觸狀態가 一定하지 않고 內部擴散과 함께 面擴散效果도 無視할 수 없기 때문에 反應機構의 決定은 慎重을 期하지 않으면 안된다고 생각한다. 그 외에도 Jander의 式을 빌린 사람이 있지만^{25, 26, 27)} 그의 缺點을 들어내어 새로운 速度式을 導出した 研究者도 있다. Carter²⁸⁾는 Jander의 式은 다음과 같은 두 가지 缺點이 있다하여 새로운 模型을 생각하여 (12) 式을 導出하였다.

- 1) (7)式 $dy/dt = k/y$ 는 表面反應에 適用되고, 反應生成物屬의 부의 變化는 外側과 內側의 面積에 比例한다.
- 2) (9)式이 이상하다. 이 式은 A 成分의 未反應部分과 反應生成物과의 容積이 最初의 A 成分의 容積과 같을 때에만 成立된다.

$$[1 + (z-1)x]^{\frac{2}{3}} + (z-1)(1-x)^{\frac{2}{3}} = z + 2(1-z) \frac{k}{r_0^2} t \quad (12)$$

$z = \frac{\text{生成物 體積}}{\text{反應한 A 成分의 單位體積}}$

x : 反應한 A 成分의 分率

r_0 : A 成分의 初期半徑

k : 反應速度定數

t : 時間

Carter는 文獻值를 써서 (12)式의 妥當性を 調査하였는데 全혀 理論値와 一致안함에 直面하였다. 그는 文獻值의 大部分은 1) x 가 充分히 넓은 範圍가 아니다. 2) Data의 大部分은 試料의 크기가 똑같다는 境界條件에서 얻은 것이 아니다. 라고 생각하여 Ni 球의 酸化反應의 實驗을 上記의 點을 考慮하여 實施하고 (12)式의 妥當性を 證明하였다.

그 結果 Jander의 式에 依하면 反應率이 클수록 實測値와의 偏差가 커지는데 Carter의 式에 依하면 100%까지 잘 合致하고 있다.

Serin²⁹⁾은 擴散을 非定常의으로 取扱하여 球($t=0$ 일 때 擴散物質의 濃도는 0)의 周圍에 一定한 濃度の 擴散物質이 存在하고 있을 때, $\nabla^2 C = (1/D)(\partial c/\partial t)$ 를 풀어 擴散의 進行度를 α 라고 하여,

$$1 - \alpha = \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_n \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2} \right) \quad (13)$$

$$\therefore \alpha = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_n \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 k t) \quad (14)$$

라는 關係를 導出하여, $k t$ 의 函數로서 α 를 내고 있다. 그는 精力的으로 非定常의인 問題를 풀어 $(1 - \sqrt{1 - \alpha})^2 / k t$ 를 計算하여 보았지만 잘 맞지 않아, Jander의 式의

하나의 限界를 指摘한 셈이 되었다.

宮城³⁰⁾는 均一粒徑의 假定은 實際로는 適用되지 못한다하여 粒子의 粒度分布가 있는 것을 取扱하며 修正式을 만들어 Jander의 實驗値와 理論値의 不一致를 說明하고자 하였다.

§ 2. 固體의 熱分解

固體의 熱分解라고 하면 主로 石灰石(CaCO_3)의 熱分解에 關한 研究가 大部分인데, 그 外에 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 熱分解¹⁷⁾, Calcite, Magnesite, Dolomite의 熱分解³¹⁾, 粘土의 脫水³²⁾ 등에 關한 研究도 있다. 石灰石의 熱分解에서 反應速度를 생각할 때 다음과 같은 세가지 速度過程의 相互關係를 考慮해야 한다. 즉, 1) 物質表面으로부터 CaO를 通하여 反應帶에 熱이 移動한다. 2) 生成개스의 CO_2 는 CaO의 外核을 通하여 밖으로 나간다. 그러니까 反應帶의 分壓의 球의 表面의 分壓보다 높아야 하며 分解를 保持하기 위하여서는 反應帶의 溫度가 높아야 한다. 3) 化學反應.

CaCO_3 의 熱分解에 關한 研究는 以前부터 많이 行하여져왔고 研究者의 實驗條件에 따라 實로 가지각색의 結論을 내고 있다. Furnas³³⁾는 다음과 같은 實驗式을 만들어 分解面의 移動速度는 一定하고, 950°C 이상에서는

$$\log_{10} R = 0.003145 t - 3.3085 \quad (15)$$

R : 分解面의 移動速度 [cm/hr] t : 溫度 [$^\circ\text{F}$]
反應은 傳熱이 支配한다고 하였다. Satterfield et al³⁴⁾도 $d=10\sim15\mu$ 의 粒子를 成形하여 定性的으로 研究하여 傳熱律速을 主張하였다. 杉山等³⁵⁾도 傳熱의 立場에서 總括比熱 $C_p(\theta)$ 의 概念을 導入하여 若干의 假定을 세워 電子計算機로 基礎式을 풀어 實驗結果와 比較하여 $240\sim300^\circ\text{C}$ 의 範圍에서는 滿足할 만한 一致를 보았다는 報告를 하였다. 그리고 溫度가 350°C 이상, 試料가 比較的 큰 粒子일 때는 擴散抵抗의 影響을 認定하였다고 한다. 反面 Polanyi³⁶⁾ Britton et al³¹⁾ Slonim³⁷⁾ 등은 石灰石의 熱分解의 律速段階는 表面化學反應이라는 結論을 내고 있다.

Narsimhan³⁸⁾은 定常狀態를 假定하여 化學反應은 極 빠르다고 하여 그 影響을 無視하고 理論의으로 다음과 같은 式을 導出하였다.

試料가 球形일 때;

$$\text{熱移動} \quad \theta_d = \alpha_H(0.33 + 0.17 k_H) \quad (16)$$

$$\text{物質移動} \quad \theta_d = \alpha_M(0.33 + 0.17 k_M) \quad (17)$$

試料가 圓筒形일 때;

$$\text{熱移動} \quad \theta_d = \alpha_H(0.5 + 0.15 k_H) \quad (18)$$

$$\text{物質移動} \quad \theta_d = \alpha_M(0.5 + 0.25 k_M) \quad (19)$$

t_d : 分解時間	$\alpha_H = \frac{oR \Delta H_T}{h_r(t_F - t_d)}$
ρ : 密度	R : 球, 圓筒의 半徑
h_r : 輻射傳熱係數	ΔH_T : 分解熱
t_F : 爐溫	t_d : 時間 θ 일때의 表面溫度
$\alpha_M = \frac{0.44oR}{k_g(p_d - p_o)}$	k_g : 物質移動係數
p_d : 中心의 分壓	p_o : R 에서의 分壓
k_H : modified Nu	$k_M = \frac{R}{Z_g E}$
Z_g : equivalent film thickness	E : 空隙率

Wahre et al³⁹⁾도 各種形狀의 試料에 對하여 理論을 만들어 實驗과 比較하고 또 脫酸過程의 舉動, 溫度的 變化, 分解帶의 進行狀態, 物質移動, 熱移動을 數學的으로 求하였다.

§ 3. 固體-氣體反應

固氣相反應에는 一般的으로 未反應核心模型(Unreacted core model)이 잘 알려져 있는데 國井의 理論⁴⁰⁾에 依하던 다음과 같은 段階를 생각한다. 즉

- 1) 固體粒子周圍의 境膜을 通하여 氣스가 擴散,
- 2) 氣스가 未反應核心에 向하여 內部擴散,
- 3) 氣스와 固體와의 化學反應,
- 4) 生成氣스가 固體表面에 向하여 擴散,
- 5) 生成氣스가 氣스境膜을 通하여 外部로 擴散.

이 外에 律速段階로서

- 6) 熱移動

도 생각한다. 矢木, 國井는 이와같은 律速段階를 考慮하여 速度式을 創案하였는데, 이에 關係서는 O. Levenspiel의 著書⁴¹⁾에 詳細히 나타나 있기 때문에 여기서는 省略한다.

固·氣相反應은 金屬의 酸化, 酸化金屬의 還元 等에서 典型的인 例를 볼 수 있는데, 特히 酸化鐵의 還元反應에 關한 研究는 화려한 分野의 하나이기 때문에 우선 이에 對해서 記述한다. 還元機構에 關係서는 Themelis et al⁴²⁾의 總說이 있고, 또 最近의 Bogdandy 들의 精力的인 研究^{43, 47)}에도 注目하지 않으면 안된다. Bogdandy et al^{43~44)}은 hematite와 H_2 와의 反應에서

- 1) Hematite의 反應面은 pellet의 半徑에 比하여 辟 狹다.
- 2) 그러나 反應面에는 鐵, 酸化第一鐵, 水蒸氣, 水素間에 平衡이 成立된다.

라는 假定을 세워, 反應氣스(水蒸氣)가 試料의 pore를 通하여 밖으로 擴散하는 것이 律速이라하고 (17)式을 導出하였다.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3D_v \eta \{ (H_2O)_{eq} - (H_2O)_o \}}{(1-\varepsilon)k_o r_o^2} \cdot \frac{1}{(1-R) - 1} \quad (20)$$

R : 還元率 t : 時間
 D_v : Pore 內의 氣스 擴散係數
 η : 迷宮因子
 $(H_2O)_{eq}$: 平衡에 도달한 때의 水蒸氣濃度
 $(H_2O)_o$: 初期水蒸氣濃度 ε : 空隙率
 k_o : 初期酸素濃度 r_o : Pellet의 半徑

文獻⁴³⁾에는 迷宮因子 $\eta = 0.099(1 - 2.33R^2)$ 를 代入하여 實驗과 좋은 一致를 보았다. η 는 試料의 密度, 空隙率, 크기, 形體等에 따라 값이 辟 틀리고 또 還元の 進行에 따라 變하기 때문에 經驗的으로 求해야 하는데 文獻⁴⁴⁾에서는 η 를 0.1~0.3로 바꿈으로서 良好한 一致를 보았다. (17)式에서

$$\frac{dR}{dt} \propto \frac{1}{r_o}$$

그러나 r_o 가 작으면 反應速度는 커지지만 이 關係가 成立되는 範圍는 限定된다. Bogdandy 등은 다음과 같이 粒徑과 反應速度와의 關係를 表示하였다.

粒徑 d_p	反應速度 v 粒子的 半徑 r_o
5~10mm	v 와 r_o 와는 無關係
15~20	$v \propto \frac{1}{r_o}$
30	$v \propto \frac{1}{r_o^2}$

Kawasaki et al⁴⁵⁾은 hematite의 H_2 , CO에 依한 還元研究에 Fig. 2와 같은 unreacted-core model를 생각하여 反應은 擴散律速이라 하고 다음과 같이 速度式 (21式)을 導出하여 實驗과 良好한 一致를 보았다. 反應氣스와 生成氣스의 等 mol 相互擴散은 Fick의 法則에 따라 氣스抵抗境膜과 還元酸化物層을 通하여 일어난다. 擴散速度 N 는

$$N = \frac{D \cdot A_m (p_o - p_e)}{R \cdot T [(r_o - r) + y]} \quad (21)$$

試料가 球일때에는

$$f = \frac{r_o^3 - r^3}{r_o^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_o} \right)^3 \quad (22)$$

$$A_m = 4\pi r(r_o + y) \quad (23)$$

(19)式, (20)式을 (18)式에 代入하여 $t=0$ $f=0$, $t=t$ $f=f$ 의 境界條件을 넣어 積分하면

$$-\frac{w_o r_o}{A_D (p_o - p_e)} \left[\frac{3}{2} \{ 1 - (1-f)^{\frac{2}{3}} \} - \frac{r_o f}{(r_o + y)} \right] = k_d t \quad (24)$$

N : 擴散速度 [g/cm·min]

D : 擴散係數 [cm²/sec]

A_m : 擴散面의 平均面積 [cm²]

p : 氣스壓力 [atm]

R : 개스定數 [cc · atm/g mol °K]

T : 絶對溫度 [°K]

r : 未反應酸化물의 半徑 [cm]

y : 試料周圍의 境膜두께 [cm]

f : 還元率

w_0 : 酸化물이 完全히 還元했을 때의 重量減少 [g]

A_0 : 試料의 外部面積 [cm²]

k_d : 擴散定數 [g/cm · min]

Narsimhan⁴⁹⁾은 非觸媒固氣相反應의 一般의 速度式을 $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ 를 例를 들어 다음과 같은 假定을 세워 理論式을 만들었다.

- 1) 傳熱速度와 吸着, 脫離速度는 빠르다.
- 2) 總括反應은 개스擴散과 表面化學反應으로 律速된다.
- 3) 表面에서의 反應은 固體相과 反應개스가 서로 接觸하는 點에서 活性複合體를 만든다.

다음에 酸化鐵의 還元反應 以外에 固氣相反應의 例를 몇가지 들면, Denbigh et al^{50,51)}은 ZnS의 酸化를 研究하여 反應을 支配하는 因子가 溫度에 따라 바뀌어지는 것을 實驗으로 밝혔다. 즉 680~830°C間에는 酸化速度는 ZnO의 두께와는 無關係로 溫度에 對數적으로 變하는데 이것은 化學反應律速을 意味한다. 溫度가 830°C以上이 되면 擴散抵抗이 支配의이 된다. 900°C以上이 되면 ZnO의 두께는 一樣하지 않고 熱의으로 不安定하게 된다. Bandrowski et al⁵²⁾은 NiO와 H₂에 의한 還元을 研究하여 反應速度를 溫度와 壓力의 函數로 表示하였다. 즉 그들은 다음과 같은 두 개의 逆次反應을 생각하였다.

- 1) NiO에 吸着한 H₂와 NiO와의 反應

$$r_1 = k_1(1-\theta)p^{m+1} = k_1(1-\theta)p^{0.43} \quad (25)$$

- 2) NiO와 Ni에 吸着한 H₂와의 界面反應

$$r_2 = k_2(1-\theta)p^{n+1} = k_2(1-\theta)p^{0.05} \quad (26)$$

r_1, r_2 : 反應速度

[g mol H₂O formed]/(g mol of initial NiO) (min)]

k_1, k_2 : 表面反應速度定數

θ : 反應率

p : H₂의 分壓

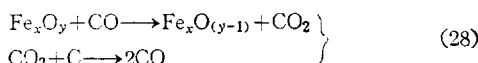
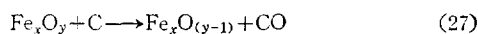
§ 4. 固體—固體反應

一般的으로 固固相反應이라고 하면 $A(\text{solid}) + B(\text{solid}) \rightarrow C(\text{solid}) + \text{gas}$ 의 反應을 말하는데, 反應機構의 見地로 보면, 酸化鐵의 固體炭素에 의한 直接還元과 같이 反應의 段階에서 發生하는 CO개스가 還元に 影響을 주는 것같이 純粹한 固固相反應이 아니라 오히려 固氣相反應에 屬하는 것도 있다.

固固相反應의 例는 文獻 2)를 보면, Economos가 亞鐵酸鹽(ferrites)內의 反應($\text{MO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, M: Ni, Zn, Mn, etc), Pask and Templeton은 $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ba-TiO}_3 + \text{CO}_2$, Mrozowski는 黑鉛化反應에 대하여 各各記述하고 있고, 反應의 機構와 動力學에 關해서는 文獻 1, 2) 등에 物理化學的인 說明이 詳細히 總括되어 있기 때문에 이에 關해서는 省略하고 여기서는 酸化鐵의 固體炭素에 의한 直接還元に 關한 既往의 研究를 總括하였다.

還元劑로서 CO와 H₂를 使用한 研究와 比較하여, 固體炭素를 利用한 研究의 數는 적으나, 熔鑄爐의 作業이나 直接製鋼法의 基礎의 問題를 究明하기 위하여서는 꼭 重要하기 때문에, 많은 사람들로부터 注目을 받고 있다. 固體炭素로서는 木炭, 黑鉛, 石炭, carbon black, 雪糖炭等 實로 多類種가 利用되고 있다. 研究方法는 酸化鐵과 固體炭素를 混合하여 1) 眞空狀態에서 還元, 2) N₂氣流中에서 還元하는 方法으로 大別할 수 있다.

酸化鐵과 固體炭素와의 反應은



여기서 $x=1, 2, \text{ or } 3$

$y=1, 3, \text{ or } 4$

로 表示하는데 Tamman and Sworykin⁵⁴⁾, Baukloh et al^{23,57)}은 (27)式을 主張하고 대개의 研究者들은 (28)式과 같이 反應에 依하여 發生하는 CO가 重要的 役割을 하고 있다는 것을 認定하고 있다. Baukloh et al은 Fe₂O₃, FeO와 黑鉛과의 還元實驗을 眞空狀態(0.02~0.04 mmHg)에서 長時間(50時間)에 걸쳐 行하여 그 結果를 前述한 바와같이 Jander의 式으로 plot하여 直線關係를 얻어, 700°C以上에서는 鐵層을 通하여 炭素가 擴散함으로써 還元이 進行된다는 結論을 얻고 있는데, 같은 眞空條件(約 5×10^{-4} mmHg)에도 尹東錫의 結果⁵⁷⁾에 依하면 直線이 되지 않고 따라서 還元機構는 炭素元子の 擴散으로는 說明 못하고, 오히려 酸化物結晶에의 Fe ion의 擴散이 律速이라고 結論을 내고 있다.

Baldwin⁶¹⁾은 N₂氣流中에서 hematite와 coke와의 反應을 脫酸素速度를 測定하여 N₂流速의 影響을 研究하였는데, 그 結果 N₂流速을 增加시키면 試料中の O₂의 減少速度는 작아지고 어느 값이 되면 그 以上 N₂流速의 影響을 받지 않는다. 또 N₂流速이 꽤 커도 反應을 認知할 수 있다. 이 結果 少量이지만 어느 程度의 固固反應도 일어난다고 推量하였다. 卽 反應은 (27)式과 (28)式的 兩쪽으로부터 일어난다고 하였다.

Gabrilova and Shishakov⁶⁴⁾은 熱天秤을 쓰고 N₂氣

Table 1. 酸化鐵의 直接還元에 關한 既往의 研究

研究者(發表年次)	雰 圍 氣	溫 度(°C)	試 料	方 法 及 結 果
Charpy & Bonnerot ⁵³⁾ (1910)	眞 空		FeO 炭 素 劑	發生개스量부터 反應速度를 測定. 개스壓力이 增加할 수록 反應은 進行. 還元開始溫度는 950°C.
Tammann & Sworykin ⁵⁴⁾ (1928)			Fe, Cu, Mn, etc 의 酸化物 黑鉛 lamp black, sugar carbon	5.4°C/min 의 속도로 加熱하여, 吸熱反應 에 依한 上昇速度의 停滯點을 觀測. FeO 의 還元開始溫度는 670°C.
Meyer ⁵⁵⁾ (1930)	N ₂ (0.3~2cm/sec)	390~1030	Fe ₂ O ₃ , FeO, Fe ₃ O ₄ , 木炭, cokes, sugar carbon	炭素劑의 種類, 混合狀態를 바꾸어 還元 開始溫度를 測定.
岩瀬・福島 ⁵⁶⁾ (1930)	N ₂ (100cc/min)	1000	砂鐵(65~80mesh) 木炭, 活性炭素, 該炭, gas carbon	炭素劑의 種類와 使用量에 依한 還元の 難易.
Baukloh & Darrer ²²⁾ (1931)	眞 空 (0.02~0.04 mmHg)	400~1000	Fe ₂ O ₃ , FeO, Acheson 黑鉛, Böhmischen 黑鉛	長時間(50時間)에 걸친 還元. 鐵層을 통한 炭素의 擴散速度가 律速. Jander의 式을 利用하여 直線을 얻음.
Baukloh & Zimmerman ⁵⁷⁾ (1933)	同 上	同 上	同 上	還元發生개스의 組成에 대하여 研究. CO ₂ 의 組成은 어느 時間 後 極大가 되고 時間과 함께 減少.
Klarding ⁵⁸⁾ (1938)	N ₂	800~1000	褐炭, 木炭, 樹脂 炭, 半成酸炭, cokes의 粉末.	炭素劑의 種類에 依하여 還元速度에 匹 差가 있다. 褐炭이 제일 크고, cokes 가 제일 弱하다.
三本木 ²³⁾ (1942)	N ₂ (0.449 0.673cm/sec)	900 950	Fe ₂ O ₃ (100~130 mesh) Acheson 黑鉛 (100~130mesh)	黑鉛의 量은 CO로 해서 O ₂ 를 除去하는 理論量의 4倍를 使用. Jander의 式을 利 用하였으나 直線을 못얻음. 反應初期에는 CO가 還元에 關與.
Ratnam ⁵⁹⁾ (1953)	N ₂ (100~150cc/min)	1500°F 1650°F	Fe ₂ O ₃ (200 mesh) 褐 炭(")	H ₂ O의 影響을 調査.
Dobovišek ⁶⁰⁾ (1955)	N ₂	300~1000	鐵鑛石, 木炭	Fe ₂ O ₃ 는 300~350°C에서 反應開始. 630°C에서 Fe ₃ O ₄ 가 되고 700°C에서 Fe ₃ O ₄ →FeO, FeO→Fe는 930°C에서 max가 된 다. Al ₂ O ₃ 를 混入하여 그 影響도 調査.
Baldwin ⁶¹⁾ (1955)	N ₂ (1/4~10cc/sec)	800 900 1000	Itabera hematite (8~30mesh) Coke(")	CO, CO ₂ 를 分析하여 分離, 酸素의 量으 로 고쳐, 還元速度를 求함. 試料의 크기, N ₂ 의 流量의 影響을 研究.
Arkharov & Chufarov ⁶²⁾ (1955)	眞 空 (0.001mmHg)	1000~1150	FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ 黑鉛	反應速度(R)와 反應率(D)과의 關係를 graph化함. R과 D의 값에 의하여 極大와 極小가 나타난다.
Kurchatov ⁶³⁾ (1956)	眞 空	~1200	鑛石, 酸化鐵, 木 炭, 黑鉛, carbon black, coke, lamp black	C의 構造樣式에 依하여 還元速度는 틀리 다. 生産하는 CO도 反應에 큰 役割을 한 다.
Gabriloa & Shishakov ⁶⁴⁾ (1958)	N ₂ (0~0.392cc/min)	800~1000	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , 半 cokes, carbon black	Gravimetric reactor를 使用, 生成개스를 採取하여 還元度를 求함. 還元速度는 C가 30%過剩일 때 빠르다. CO의 役割도 있다. N ₂ 流速, C의 濃度, 溫度의 影響을 研究.
Chao-Chi Lu, Pang-Ju Shen et al ⁶⁵⁾ (1958)			Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , 木炭	還元度(%)對 脫酸素速度의 plots부터 數 分間에 wüstite가 되나 wüstite→iron은 1 時間 가량 걸리는 것을 認知. 表面反應律速을 推定.
Rostovtsev & Simonov ⁶⁶⁾ (1960)	N ₂ (10~90cc/min)	760~1000	Fe ₂ O ₃ 固體炭素(黑鉛?)	개스相이 큰 役割을 한다. N ₂ 에 H ₂ O를 加 하면 反應을 強化한다. N ₂ 의 流速의 影響 을 調査. Al ₂ O ₃ , MgO의 添加에 依한 影 響도 調査.
Yun ⁶⁷⁾ (1961)	眞 空 (5×10 ⁻⁴ mmHg)	700~1100	Fe ₂ O ₃ (~100mesh) Acheson 黑鉛(")	金屬鐵은 900°C以上일 때 얻을 수 있는. 개스組成을 調査하여, CO ₂ 의 組成이 時 間과 함께 減少하는 data를 얻음. Fe ion의 酸化物結晶에의 擴散이 律速.

流中, 酸化鐵과 Carbon black, semi-cokes 와의還元을 研究하였는데, N_2 의流速과 無關係로還元도가 60~63%인데가還元速度는極大, 炭素가 30%過剩일 때 제일 빠르고, 또 溫度의影響도 研究하였는데 $1000^\circ C$ 以上일 때는還元도가 30%일 때還元速度는極小値를 갖고 60%일 때極大値를 갖는다. 尹⁶⁷⁾의 研究에도 $900^\circ C$ 以上일 때極小値를 갖는 結果를 얻고 있는데 이것은 Fe_2O_3 부터 金屬鐵이 될 때 wüstite 부터 金屬鐵이 되는 段階가 제일 困難한 곳이며 이것이極小의 原因이 된다.

Rostovtsev and Simonov⁶⁶⁾도 N_2 氣流中에서 Fe_2O_3 : $C=1:3$ 의 混合比, $760^\circ\sim 1000^\circ C$ 의 條件으로 kinetic의 研究를 하여, 그도 개스相이還元에 重要な 役割을 한다고 하였다. 筆者도 酸化鐵의 直接還元을 위한 高溫固相反應裝置의開發을 目的으로 하여 Fe_2O_3 와 石炭 cokes의 粉末을 適當量 混合하여 球形 pellets를 만들어, $800\sim 1200^\circ C$, N_2 氣流中($80cc/min: 0.139 cm/sec$)에서 한 개의 pellet에 대하여 熱天秤을 使用하여 基礎的인 研究를 하였다. Data는 pellet의 反應에 의한 重量減少, 一定한 時間마다 採取한 生成개스의 分析, 反應後 試料의 化學分析을 각각 얻었는데, 反應速度와 CO 개스의 發生速度 data로부터 개스相의 役割의 重要性을 認知하였다. 또 process의 見地에서 今後 pellet의 應用이 甚 利롭다는 結果도 얻었다.

끝으로 Table 1에 既往의 研究를 表示하였다.

Literature Cited

- 1) Edited by J. H. De Boer: "Reactivity of Solids" Proceedings of 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, May 30th-June 4th, (1960)
- 2) Edited by W. D. Kingery: "Kinetics of High-Temperature Process"(1958), John Wiley and Sons, Inc., N. Y.
- 3) 國井大藏, 化學工學(日本) 27 261 (1963)
- 4) 케미칼엔지니어링(日本) 9, 8, 1 (1964)
井本, 原納: 化學工業, 15, 9, 34 (1964)
- 5) N. B. Pilling and Bedworth: J. Inst. Met., 29, 529 (1923)
- 6) W. H. J. Vernon: Trans. Faraday Soc., 23, 152 (1927)
- 7) N. F. Mott: ibid, 35, 1175 (1939)
" ibid, 36, 472 (1940)
" ibid, 43, 429 (1947)
- 8) G. Tamman und W. Köster: Z. anorg. u. allgem. chem., 123, 196 (1922)
- 9) E. A. Gulbrausen and F. A. Kenneth: Trans. AIME, 185, 515, 741 (1949)
- 10) R. L. Farrar and H. A. Smith: J. Phys. Chem., 59, 763 (1955)
- 11) F. E. Massoth and W. F. Hensel: ibid, 62, 479 (1958)
- 12) W. M. McKewan: Trans. AIME, 212, 791 (1958)
- 13) B. Stalhane and T. Malmberg: Jerkontorets Ann., 85, 1 (1930)
- 14) J. R. Lewis: Trans. AIME, 172, 27 (1947)
- 15) T. L. Joseph: ibid., 120, 72 (1936)
- 16) W. M. McKewan: ibid., 218, 2 (1960)
- 17) N. A. Warner and T. R. Ingraham: Can. J. Chem. Engr., 263 (1962)
- 18) T. R. Ingraham and P. Marrier: ibid., 170 (1963)
- 19) W. Jander: Z. anorg. u. allgem. chem. 163, 1 (1927)
- 20) P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, and I. B. Cutler: J. Am. Ceram. Soc., 42, 613 (1959)
- 21) G. Economos and T. R. Clevenger, Jr.: ibid., 43, 48 (1960)
- 22) W. Baukloh und R. Durrer: Archiv f. das Eisenhütt., 4, 455 (1931)
- 23) 三本木貢治: 電氣製鋼, 18, 239 (1942)
- 24) T. S. Yun: Trans. of ASME, 54, 129 (1961)
- 25) 田中: 日本化學會誌, 60, 201 949 (1939)
ibid, 61, 1023 (1940)
- 26) D. W. Hopkins: J. Electrochem. Soc., 96, 195 (1949)
- 27) Y. Iida: J. Japan Soc. Powder Met., 6, 11 (1959)
- 28) R. E. Cartr; J. Chem. Phys., 34, 2010 (1961)
- 29) Serin: J. ibid., 9, 742 (1941)
- 30) 宮城精吉: 窯業協會誌, 59, 132 (1951)
- 31) H. T. S. Britton, S. J. Gregg, and G. W. Winsor: Trans. Faraday Soc., 48, 63 (1952)
- 32) J. L. Evans and J. White: "Kinetics of High Temperature Process" edited by W. D. Kingery, P. 301 (1958)
- 33) C. C. Furnas: I. E. C., 23, 534 (1931)
- 34) K. C. N. Satterfield and F. Feaks: AICHE Journal, 5, 115 (1959)
- 35) 杉山幸男, 架谷昌信: 化學工學(日本), 28, 5, 355 (1964)
- 36) M. Polanyi and E. Wigner: Z. phys. chem., 139, 439 (1928)
- 37) C. Z. Slonim: Electrochem., 36, 439 (1930)
- 38) G. Narsimhan: C. E. S., 16, 7 (1961)

- 39) J. Wahner und G. Radermacher: Chem. Ing. Techn., 28, 328 (1958)
- 40) S. Yagi and D. Kunii: "5th Symposium(International) on Combustion," Reinhold, N.Y. (1955) P. 231, 19, 500 (1955)
- 41) O. Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1962)
- 42) N.J. Themelis and W.H. Gaubin: Can. Min. and Met., 444 (1962)
- 43) L.V. Bogdandy und W. Janke: Z. f. Electrochem., 61, 1146 (1957)
- 44) L.V. Bogdandy und H.G. Riecke: Archiv f. das Eisenutt., 29, 603 (1958)
- 45) L.V. Bogdandy: ibid., 32, 275 (1961)
- 46) L.V. Bogdandy, H.P. Schulz, B. Würzer, und I.N. Stranski: ibid., 34, 401 (1963)
- 47) L.V. Bogdandy, H.P. Schulz, B. Würzer, und I.N. Stranski: Berichte der Bunsengesellschaft, 958 (1963)
- 48) E. Kawasaki, J. Sanscrainte, and T. Walsh: AICHE Journal, 8, 48 (1962)
- 49) G. Narsimhan: British Chem. Engr., 8, 322 (1963)
- 50) K.G. Denbigh and K.J. Cannon: C.E.S., 6, 145 (1957)
- 51) K.G. Denbigh and G.S.G. Beveridge: Trans. Inst. Chem. Engr., 40, 23 (1962)
- 52) J. Bandrowski, C.R. Bickling, K.H. Yang, and O.A. Hougen: C.E.S., 17, 379 (1962)
- 53) G. Charpy and S. Bonnerot: Stahl und Eisen, 30, 2206 (1910)
- 54) G. Tamman und A. Sworykin: Z. f. anorg. und allg. chem., 170, 62 (1928)
- 55) H. H. Meyer: Mitt. aus dem K. W. I. für das Eisenforschung, 12, 1 (1930)
- 56) 岩瀬, 福島: 金属の研究, 7, 13 (1930)
- 57) W. Baukloh and G. Zimmerman: Stahl und Eisen, 53, 172 (1933)
- 58) J. Klarding: ibid., 58, 1143 (1938)
- 59) C.V.S. Ratnam: CA Vol. 47, 11099 C (1955)
- 60) B. Dobovisek: CA Vol. 50, 7693 e (1956)
- 61) B.G. Baldwin: J. of Iron and Steel Inst., 179, 30 (1955)
- 62) V.I. Arkharov, G.I. Chufarov, et al: CA Vol. 50, 14331 a (1956)
- 63) M.S. Kurchatov: CA Vol. 52, 7890 abcde(1958)
- 64) A.A. Gabrilova and N.V. Shishakov: Khim. i tekhnol. Topliv i Masel, 3, 63 (1958)
- 65) C.C. Lu, P.J. Shen, et al: CA Vol. 53, 11923 h (1959)
- 66) S.T. Rostovstev and V.K. Simonov: Nauchn. Issled. v Pomoshch Domennomu Proizv., Inst. Chernoi Met., Akad. Nauk Ukr. SSR. P. 65 (1960)
- 67) T.S. Yun: Am. Soc. Metals Trans. Quart., 54, 129 (1961)
- 68) 尹 錫文: 東京大學 化學工學 修士論文 (1965)