Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 18, No. 3, 1981
Printed in Republic of Korea

Fe_2O_3의 환원반응 기구

최 태 운·이 홍 림
연세대학교 요업공학과
(1981년 7월 30일 접수)

Reduction Mechanism of Fe_2O_3

Tae-Woon Choi and Hong-Lim Lee
Dept. of Ceramic Eng, Yonsei University
(Received July 30, 1981)

ABSTRACT

Fe_2O_3 was reduced over the temperature range of 600-1000°C in both the atmospheres for the Fe-stable and FeO-stable states.

It was found that the reduction follows first order kinetics and the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 is the rate-controlling step.

1. 서 론

일반적으로 철은 철광석이나 산화철의 환원반응[1]에 의해서 얻어지는데 이에 관한 연구는 그 공업적인 가치 때문에 여러사람에 의해서 많이 연구되어 왔다. Tien과 Turkdogan[2]은 수소분위기하에서 다공질산화철의 부분내부환원에 대해서 연구를 했으며 Mekewan[3]은 환원된 친층과 미반응 물 즉 Fe_2O_3사이의 계면에서의 화학반응이 율속단계라 보고했다. 또한 Spitzer와 S. T. Clan[4]는 산화철의 환원반응에 대한 총괄반응속도식을 전개했으며, J. H. Sharp[5]는 고·기체반응에 대한 일반적인 반응모델을 확산, 계면화학반응, 핵생성반응의 세가지 유형으로 나타내었다.

본 연구에서는 산화철의 환원반응기구를 조사하고자 H_2-CO_2계의 혼합기체를 이용하여 600-1000°C의 온도범위에서 각 반응온도에 있어서 Fe 및 FeO가 안정상을 유지하도록 산소분압(Po_2)을 조절하여 각 산소분압하에서 환원반응의 거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시료 및 시편제조

본 실험에 사용한 Fe_2O_3 시료는 분말상(150mesh)의 일본산(大阪化學) 특급시약을 사용하였으며 적외선 건조기하에서 5시간동안 건조한 Fe_2O_3 분말상의 시료 1g을 취하여 steel mold로 1,500kg/cm²의 압력을 가하여 14mmϕ×2.5mm의 시편으로 만든 것을 공기중에서 siliconit 발열체 전기로에서 1250°C로 24시간 소결한 다음 서냉하여 고온처리중에 시료표면이 오염 또는 화학적으로 변화하였을 것을 염려하여 SiC paper로 표면을연마하고 다시 아세톤으로 세척한 후 500°C에서 20분간 가열하여 시료로 했으며 이때 소결체의 기공율은 약 1%였다.

2.2 실험장치

반응로는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 tube형 siliconit를 발열체로 하는 전기로를 사용했으며 온도조절은 SCR 방식에 의했으며 백금·로듐열전대(Pt-Pt. Rh)를 사용하였는데 이때 온도의 오차는 ±5°C였다. 산소분압은 H_2-CO_2계를 이용하여 조절하였으며[6] 백금판에 놓인 시편은 siliconit 발열체의 중심부에 설치하여 그 윗부분에 열전대를 위치시켰다. 노내온도가 400°C가 될때 CO_2기체를 송입한 후 20°C/min의 속도로 소정의 온도까지 승온하였다. 이때 소정의 온도에 도달하면 노내

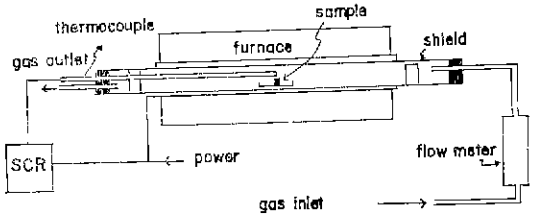

Fig. 1 Schematic view of the vaporization apparatus.

분위기를 소정의 산소분압이 되도록 조절했으며 H_2-CO_2 혼합기체는 기체혼합장치를 사용하여 10ml/s로 항상 일정하게 유지시켰다. 다음 소정의 온도에서 일정시간 반응시킨 후 다시 CO_2 분위기로 급냉을 시켜 microbalance로 칭량하였다.

2.3. 반응율의 측정

고체에 대한 증발속도 또는 증기압의 측정방법에는 Langmurir법, Knudsen법, transpiration법[7]등이 있으나 본 연구에서는 transpiration법을 사용하여 반응전후의 시료의 질량변화로 부터 반응율을 다음 (1)식에 의해서 측정하였다.

$$\text{반응율}(x)=\Delta W/\Delta W_0 \cdots\cdots(1)$$

여기에서 ΔW는 다음 (2), (3)식의 반응에 의해 산소량이 감소되는 질량감소, ΔW_0는 완전히 환원반응이 종결되어서 Fe_2O_3 입자가 각각 Fe 및 FeO로 완전히 변화되었을 때의 질량감소량이다.

3. 결과 및 고찰

Fe 및 FeO가 안정상을 유지하는 산소 분압하에서 Fe_2O_3의 반응식은 각각 다음 (2)식과 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$Fe_2O_3(S)=2Fe(S)+\frac{3}{2}O_2(g) \cdots\cdots(2)$$

$$Fe_2O_3(S)=2FeO(S)+\frac{1}{2}O_2(g) \cdots\cdots(3)$$

따라서 표면에 Fe 및 FeO가 각각 생성하는 불균일증발[8](incongruent vaporization) 반응에 해당된다. Kohl과 Stearn[13]은 각 산화철사이의 평형산소분압을 보고한 바 있는데 Fe_2O_3와 Fe_3O_4, Fe_3O_4와 FeO 및 FeO와 Fe 상이 평형을 유지하는 산소분압을 각각 다음 식으로 나타내었다.

Fe_2O_3/Fe_3O_4: $\text{Log } P_{O_2}=-24450/T+14.072 \cdots\cdots(4)$

Fe_3O_4/FeO : $\text{Log } P_{O_2}=-29960/T+11.935 \cdots\cdots(5)$

FeO/Fe : $\text{Log } P_{O_2}=-27950/T+6.405 \cdots\cdots(6)$

본 실험에서 (5)식과 (6)식을 이용하여 각 온도에 있어서 FeO 및 Fe가 안정상을 유지할 수 있도록 산소분압을 조절하였다. 즉 600, 700, 800, 900, 1000°C에 있어서 FeO안정상을 유지하기 위해서는 산소분압을 각각 10^{-25}, 10^{-21}, 10^{-18}, 10^{-16}, 10^{-14}atm이 되도록 H_2와 CO_2의 비를 조절하였다. 또한 Fe_2O_3 소결체에 대한 실험결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었는데 질량감소량이 모두 시간에 대해서 포물선고양을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이와같이 불균일증발을 하면서 반응율이 시간에 대해서 포물선을 나타낼 경우에는 그 표면층의 조직이 치밀하기만 하면 일반적으로 이 증발반응은 확산이 율속으로 되는 것이다. 본 실험에서 Fe와

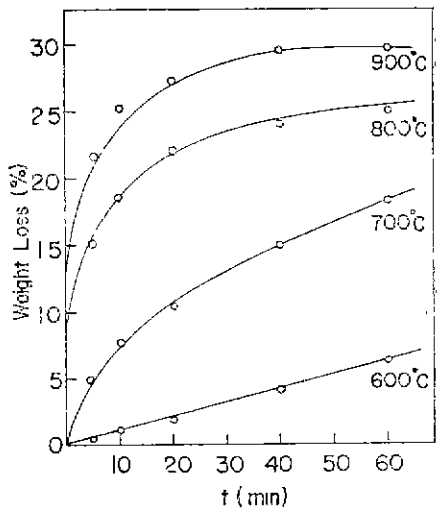

Fig. 2 Time dependence of volatility of sintered pellets in an atomosphere for the Fe-stable state.

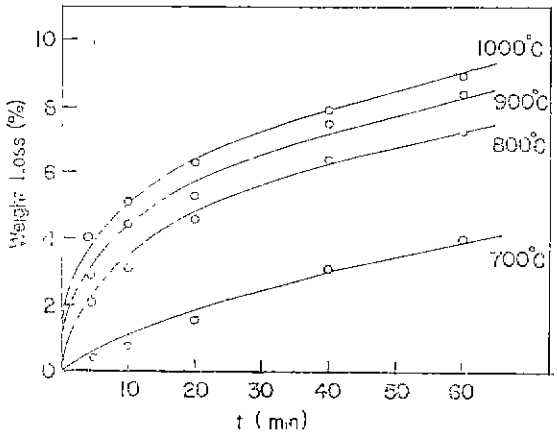

Fig. 3 Time dependence of volatility of sintered pellets in an atmosphere for the FeO-stable state.

Fig. 4 Microstructure photographs of a Fe–stable state reacted at 800°C and $Po_2=1\times10^{-25}$ atm for 1h. (×100)

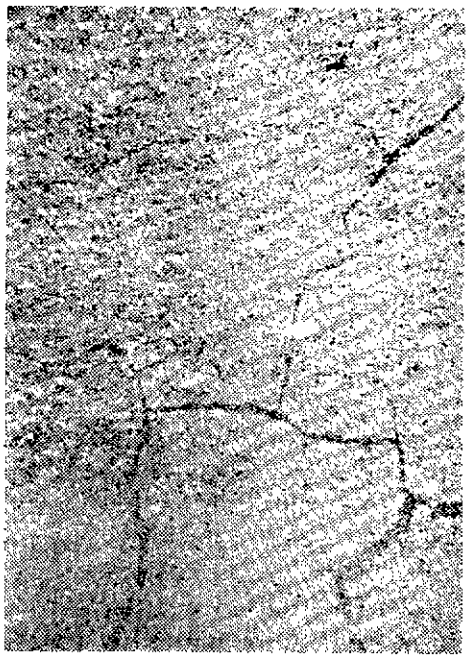

Fig. 5 Microstructure photographs of a FeO–stable state reacted at 800°C and $Po_2=1\times10^{-18}$ atm for 1h. (×100)

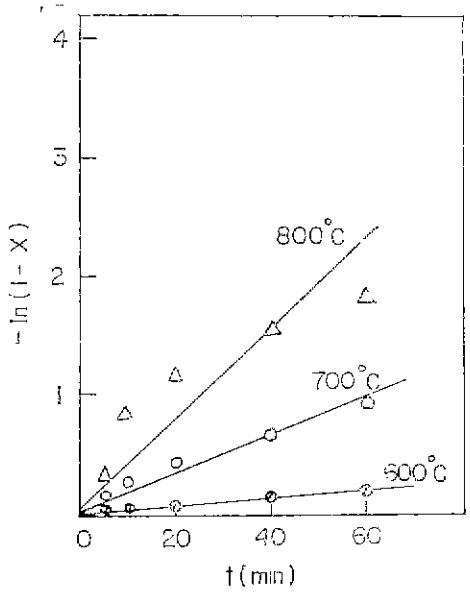

Fig. 6 Plot of –ln(1–X) versus reaction time for sintered pellets in an atmosphere for the Fe-stable state.

FeO가 각각 안정한 산소분압에서 반응시킨 후 표면의 조직을 현미경으로 관찰한 것을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 실험전에는 조직이 치밀하여 기공율이 1% 정도이던 것이 실험 후에는 표면에 심한 균열이 일어나서 조직이 치밀하지 못한 것을 볼 수 있다. 즉 표면층을 통한 확산이 율속단계 이기에는 너무나 균열이 심하게 일어나 있다. 아마 이것은 표면층이 형성될 때 내부의 산화물층과는 밀도등과 같이 너무나 물성차이가 큰 것이 원인이 되어 표면전체에 균열이 간 것으로 믿어진다. Fe, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3의 밀도는 각각 7.86, 6.0, 5.2, 5.2로 여기서 상당한 밀도의 차이를 볼 수 있다. 따라서 Mekewan[3]이 Fe_2O_3의 환원반응은 계면 · 학반응이 율속단계라고 보고한 결과를 증시하여 일단 계면화학반응에 대한 추적을 다음과 같이 행하였다. 우선 1차화학반응[5]이라고 가정하면 (7)식을 유도할 수 있는데 여기서 X는 반응율(무차원),

$$-\ln(1-X)=kt \quad \cdots\cdots(7)$$

k는 반응속도상수(h^{-1}), t는 반응시간(h)이다. 실험결과를 나타내면 Fig. 6, Fig. 7과 같이 (7)식을 잘 만족시키는 것을 알 수 있다. 즉 Fe_2O_3의 환원반응은 Fe가 안정상을 유지하는 분위기에서나 FeO가 안정상을 유지하는 분위기하에서 모두 1차화학반응을 행함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2와 Fig. 3에서 나타난 프물선모양의 것도 결국 1차화학반응의 결과를 보여주는 것 임

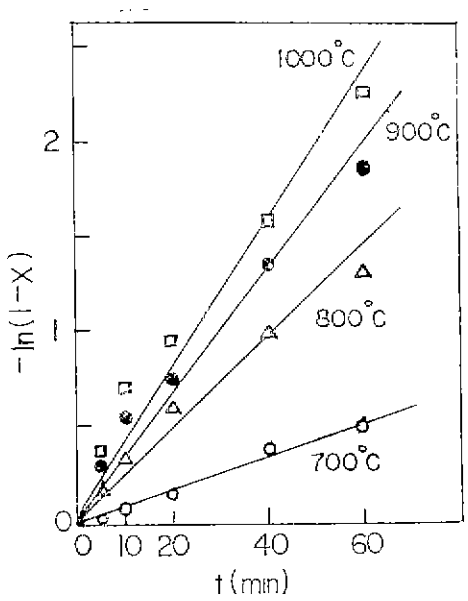

Fig. 7 Plot of -ln(1-X) versus reaction time for sintered pellets in an atmosphere for the FeO-stable state.

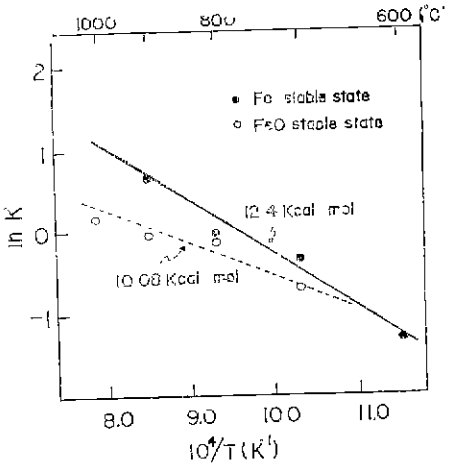

Fig. 8 Arrhenius plot of vaporization rates.

율 알 수 있다. 다시 실험결과를 Arrhenius plot하여 Fig. 8에 나타내었는데 여기서 활성화에너지를 구해보면 각각 12.4, 10.08 kcal/mol이 되는데 이것은 (8)식의 반응에 의한 반응엔탈피 19.9 kcal/mol에 가까운 값이

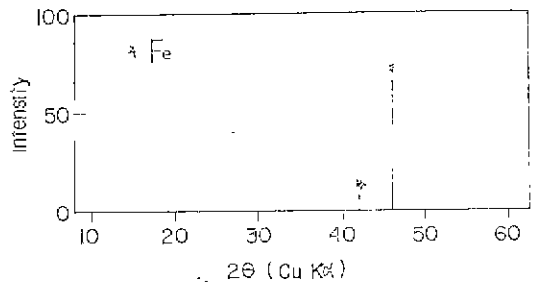

Fig. 9 The X-ray diffraction pattern for a Fe-stable specimen which was heated at 800°C and $Po_2=1\times10^{-25}$ atm.

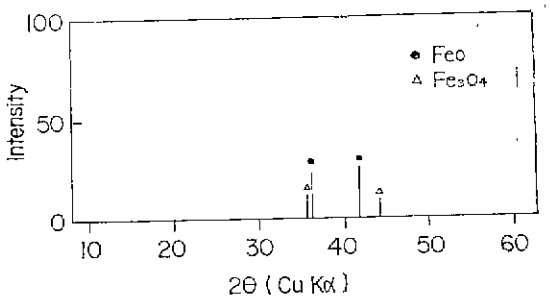

Fig.10 The X-ray diffraction pattern for a FeO-stable specimen which was heated at 800°C and $P_{O_2}=1\times10^{-18}$ atm.

다. 따라서 Fe_2O_3가 Fe_3O_4, FeO, Fe의 과정을 거치는

$$Fe_2O_3(S)=\frac{2}{3}\ Fe_3O_4(S)+\frac{1}{6}O_2(g)\cdots\cdots\cdots\cdots(8)$$

중 Fe_2O_3가 Fe_3O_4로 되는 반응이 율속단계임을 알 수 있다. 또한 Fe_2O_3, FeO, Fe의 자기확산에 대한 활성화에너지값은 각각 146Kcal/mol[10], 34-42Kcal/mol[11], 그리고 47-77Kcal/mol[12]이므로 확산이 율속단계가 아님을 이 활성화에너지 값으로 부터 다시 확인할 수 있는 것이다. 한편 반응 후의 시료에 대한 X-선 회절분석을 행하고 Fe 및 FeO가 안정상을 유지하는 분위기에서 실험을 행한 시료에 대한 X-선 분석결과를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에서는 모두 Fe의 X-선 회절 peak만 나타나 있으나 Fig. 10에서는 FeO 이외에 Fe_3O_4가 포함되어 있는 것을 알 수 있는데 이것은 앞의 Fig. 2와 Fig. 3을 비교해서 알 수 있듯이 같은 온도, 같은 시간에 FeO가 형성될 때가 Fe가 형성될 때의 질량감소에 비해서 훨씬 작은 것과 일치하고 있다. 이것은 일단 FeO안정상이 형성되기까지 반응은 진행하였으나 냉각과정때에 CO_2분위기로 해준

때문에 반응이 반대로 일부 진행된 것이며, 이 정도는 고온일수록 현저하여 Fig. 8에서도 FeO가 안정한 분위기 일때가 기울기가 감소하여 활성화에너지값이 실제의 값보다 작게 나타난 것으로 믿어진다.

4. 결 론

H_2-CO_2계의 혼합기체를 이용하여 600~1000°C의 온도범위에서 Fe_2O_3의 환원반응을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화철의 환원반응은 1차가역반응이고 다공질반응층과 미반응산화물의 계면에서의 표면화학반응이 율속단계임을 알았다.

2) Fe 및 FeO가 각각 안정한 분위기에 대한 질량감소를 Arrhenius plot 한 결과 각각의 반응에 대한 활성화에너지의 값은 12.4와 10.08Kcal/mol였다.

3) 본 실험에서는 Fe_2O_3가 Fe_3O_4로 환원이 되는 단계가 율속단계인 것으로 추측된다.

References

1) N. J. Themelis and W. H. Gauvin, "A Generalized Rate Equation for the Reduction of Iron Oxide," *Trans. Met. Soc. AIME.*, **227**[4] 290–300(1963).

2) R. H. Tien and E. T. Turkdogan, "Mathematical Analysis of partial Internal Reduction–Diffusion Control," *Met. Trans.*, 3[8] 2039–2048(1972).

3) W. M. Mekewan, "Rate of reduction of an Iron Oxide," *Trans. Met. Soc. AIME.*, **218** 2–6 (1960).

4) R. H. Spitzer, "Mixed–Control Reaction Kinetics in the Gaseous Reduction of Hematite," *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**[5] 726–742 (1966).

5) J. H. Sharp and G. W. Brindley, "Numerical Data for some Commonly Used Solid State Reaction Equation." *J. Am. Cer. Soc.*, **49**[7] 379–382 (1966).

6) Arnulf Muan and E. T. Osborn, "Phase Equilibria Among Oxides in Steelmarking," 49–52, addition–Wesley Publishing Company. Inc. 1965.

7) H. L. Lee and T. Sata. "Vaporization from Refractory Bricks of the System MgO–Al_2O_3–Cr_2O_3 and Effect of Oxide Additives on Vaporization Rate of MgAl CrO_4" *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87** [1] 32–36 (1979).

8) H. L. Lee and T. Sata, "Vacuum Vaporization of the System MgO–Al_2O_3–Cr_2O_3," *Yogyo-Kyokai-Shi* **86**[3] 136–146 (1978).

9) H. L. Lee and T. W. Choi, "Oxidation mecanism of Si_3N_4." *J. Kor. Cer. Soc.*, **17**[4] 14–19 (1980).

10) W. D. Kingery, D. C. Hill and R. P. Nelson," "Oxygen Mobility in Polycrystalline $NiCr_2O_4$ and α–Fe_2O_3," *J. Am. Cer. Soc.*, **43**[9] 473–476 (1960).

11) H. Ricket and W. Weppner. *Z. Naturforsch.*, **29a** 1849 (1974).

12) J. Askill. "Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides," IFI/Pleunum. New York–Washington–London (1970).

13) F. J. Kohl and C. A. Stearn, NASA TMX–67980.