UIT Report Vol.13, No.1, pp.79~86, 1982 연구논문집 제13권 제1호 pp.79~86, 1982

수소 gas에 의한 산화철의 환원속도에 관한 첨가물의 영향

이 광 학
재 료 공 학 과
(1981.12.30 접수)

〈초 록〉

본 실험에서는 산화철의 환원시 rate-determining step이 되는 Wüstite의 환원을 900°C 이상의 온도에서 수소 gas 분위기 하에서 실시하였다.

promoter로서는 Li_2O, MgO, CaO를 각각 첨가하였고 Wüstite의 환원속도에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험결과 불순물 함량이 1.2wt% 일때가 환원속도가 최대로 나타났다.

순수한 Wüstite의 환원속도보다 promoter가 첨가되었을 때의 환원속도가 약 1.5—2배 정도 크게 나타났다.

수소 gas의 유속이 일정할 때는 환원온도가 높을수록 환원속도는 증가하고 일정한 반응온도에서는 수소 gas의 유속이 클수록 환원속도가 증가하였다. 이러한 현상은 적절한 수소 gas를 흘려 보냄으로서 H_2 gas의 starvation를 피할 수 있는 것으로 생각할 수 있다.

실험결과에서 관찰된 모든 현상들은 lattice defect의 이론 보다는 Vol'kenshtein의 lattice disturbance 이론으로 잘 설명될 수 있었다.

Doping Effect on the Reduction Rate of Wüstite by H_2-Gas

Lee Kwang Hack
Dept. of Materials Science and Engineering
(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

Doping effect on the reduction rate of wüstite by H_2 gas wüstite reduction which is the rate-determining step of iron oxide reduction, was studied in H_2 gas atmosphere at temperatures above 900°C. Promoters such as Li_2O, MgO and CaO were added respectively to observe their effects on reduction of wüstite.

The results showed that the reduction rate maximum at 1.2wt% regardless of promoters.

When promoters were added, the reduction rates were increased at a degree of about 1.5 to 2 times in comparison with that of no addition. At constant H_2 gas flow rate the reduction rate increased as the reaction temperature increased. Similarly, at constant reaction temperature the reduction rate increased as the H_2 gas flow rate increased.

This may be due to advoiding hydrogen gas starvation. Those could be well explained by the Vol'kenshtein's lattice disturbance theory rather than the lattice defect theory.

I. 서 론

철의 산화와 산화철의 기체에 의한 환원에 관한 연구는 오래전부터 많은 학자들에 의하여 폭넓게 연구되어 왔다.

산화 분위기 하에서 철의 산화속도는 parabolic rate law를 따름을 오래전 부터 관찰되었다.[1-7]

특히 Smeltzer[5]는 CO-CO_2 분위기 하에서 철의 산화시 wüstite film의 성장속도는 CO_2의 분압에 직접비례하며 그것의 activation energy는 CO_2의 분해 energy며 wustit에서 양이온 (Fe^{+2}) vacancy의 확산에 대한 activation energy와 같다고 하였다. 산화철은 wüstite (FeO), magnetite (Fe_3O_4)로 구성되어 있으며 각기 결정구조, 생성기구 및 반응속도가 상이 하므로 산화, 환원에 관한 연구에 문제점이 따른다. Fe_xO는 570°C 이하에서는 열역학적으로 불안정하므로 wüstite phase를 거치치 않고 직접 Fe로 환원된다. wüstite는 NaCl형의 cubic structure로서 큰 oxygen ion사이의 octahedral interstices에 Fe ion이 침입형으로 배열된 close packed oxygen lattice를 형성하는 p-type semiconductor로서 vacant cation site의 결함이 존재하므로 확산은 주로 양이온이 vacnt site로 이동함으로서 이루어진다.

wustite중의 Fe 최대함량은 $Fe_{0.915}O$[8], $Fe_{0.953}O$[9]등 넓은 조성범위의 single phase structure를 가지며 Darken과 Gurry[8]는 1,440°C 이상에서 wustite에 5—12%의 vacancy가 존재한다고 했으며 magnetite는 과잉으로 산소가 존재하고 defect density는 wüstite보다 적으며 확산은 양이온의 기여도가 80%이상이며 나머지는 음이온 확산에 의해 형성된다고 Davis[6] 등이 보고하였다.

hematite는 oxygen ion이 약간 부족한 n-type semiconductor로서 anion확산에 의해 주로 형성된다. Edstrom[10]은 Fe산화에 대한 Hauffe제안을 근거로 hematite확원에 대한 4가지 model를 제시하였다. 즉,

(1) gas와 wustite경계면에서 반응에 의해 격자로부터 산소이온들이 빠져 나오며 그결과는

$Fe_xO+H_2 \rightarrow xFe+H_2O$ 또는

$Fe_xO-CO \rightarrow Fe-CO_2$가 된다.

(2) Fe_xO와 Fe_3O_4 경계면에서 Fe ion들이 charge를 교환하며 산소격자의 침입형 위치에 들어간다.

(3) 내부 ion들의 감소나 gas분자들을 포함하는 mass transfer는 Fe 외부표면에서 Fe의 crystal과 gas 계면층을 통하는 사이의 과정으로 설명된다

(4) wustite를 통한 vacancy mechanism에 의해 Fe^{+2}와 e^-은 이동한다고 했다.

산화철에 impurity element가 존재하므로서 환원속도에 미치는 영향에 대한 연구는 정립되어 있지 않는 상태이다.

Vol'keshtein[11]의 이론에 의하면 산화철에 소량의 promoter를 첨가했을 때 환원속도는 증가하며 이는 상대적으로 큰 interstitial ion들의 lattice disturbance에 기인하며, promoter의 농도가 적당량에 이르기 까지는 증가되지만 그 이상이 되면 오히려 환원속도가 감소된다고 보고했다.

Hauffe[12] 등은 metal deficit형인 p-tepy defect를 갖는 NiO에 Li_2O를 첨가 했을때 Ni^{+2}의 vacancy는 Li^+ ion에 의해 감소되고 structure 내부의 vacancy수가 electron수보다 적게됨으로서 산화속도가 감소하고 lithium보다 higher valency ion이 첨가 될때는 반대 현상이 일어나 Wagner mechanism에 의한 parabolic rate law를 따라 산화속도가 증가한다고 했다.

Weston[13]은 1000°C에서 wüstite에 K, Na, Be등을 첨가하여 CO gas로 환원 했을때 환원속도가 증가하며 동일한 valence element 일때는 ionic radius가 클수록 환원속도는 증가하고 1가보다 2가 불순물이 첨가되었을 때 환원속도가 더 크다고 하였다.

Ezz[11] 등은 hematite briquette에 CaO와 SiO_2를 첨가하여 환원실험을 한 결과 환원초기에는 환원속도가 증가하지만 환원말기에는 fayalite($2FeO \cdot SiO_2$)를 형성하므로서 환원속도가 감소한다고 하였다. 앞에서 논의한 바와같이 wüstite의 환원기구는 impurity 또는 promoter의 첨가에 따르는 물리적 성질의 영향, 즉 atomic volume, electronic charge, concentration등을 도태로 하여 간단한 model를 제시하여 설명하려는 시도를 하였음을 알 수 있다.

본 실험에서는 wüstite에 promoter로 Li_2O, MgO, CaO와 같은 금속산화물을 첨가하여 H_2 gas 분위기 하에서 환원시킴으로서 원자가 및 ionic radius에 따라 wüstite에 결정결함을 생성시키고 이것이 환원속도에 미치는 영향을 조사하고 아울러 wustite의 환원과정 중에서 rate-determining이 되는 FeO의 환원에 대한 반응기구를 규명하는데 본 실험의 목적이 있다.

Ⅱ. 시료제작 및 실험방법

1. 시료제작

산화철은 570°C 이하에서는 열역학적으로 불안

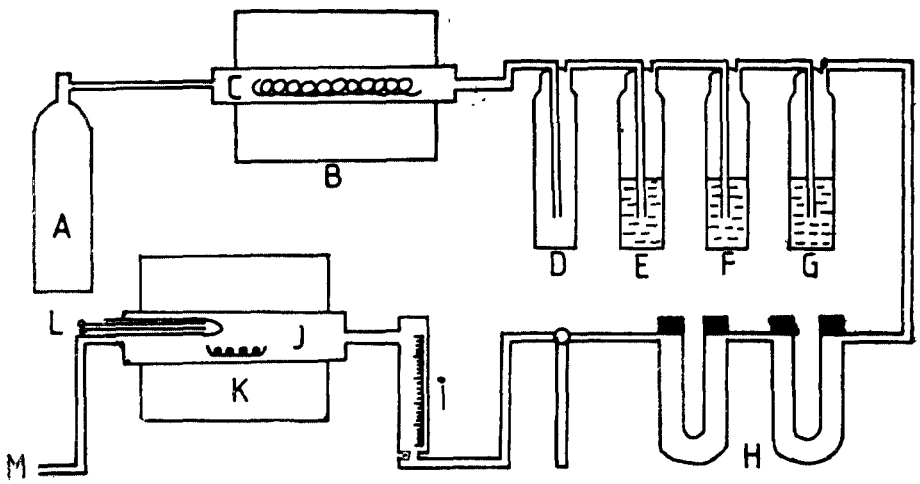
정하며 쉽게 magnetite 와 Fe로 분해됨으로서 상온에서 wüstite시로를 얻기는 어렵다. 따라서 본실험에서는 Kanto chemical Co. 제품의 전해철 분말(−300mesh)과 Wako pure chemical In. Ltd.제품의 ferric oxide (−200mesh)를 1mole : 1mole 비로 섞어 steel ball과 함께 24시간 mixing 한후 1g씩 평량한후 2ton의 하중으로 직경 12mm, 높이 5mm 하여 compacting하여 green pellet를 만들었다. 이로부터 wüstite의 제조는 Foster[15]의 방법을 택하였다 즉, 이 green pellet를 alumina tube에 넣고 1100°C의 Argon gas 분위기 하에서 16시간 동안 sintering 한후 copper tube에 넣어 water quenching 하여 wüstite를 만들었다. 이와같이 하여 얻은 wüstite를 agate mortar에서 −200mesh로 분쇄한후 promoter로 Li_2O, MgO, CaO를 각각 소정의 량만큼씩 섞어 앞서와 같은 방법으로 mixing weighing compacting, sintering의 과정을 거쳐 환원실험을 행하였다.(Fig.1 참조)

합성순수 wüstite와 promoter 첨가시 wüstite는 X-ray diffraction를 통하여 확인되었으며 전자의 경우 격자상수 값은 4.307 Å 이었고 후자의 경우는 promoter의 크기와 량에 따라 lattice parameter 값의 변화만 감기 되었다.

Table.1은 순수한 wüstite 시편을 분석한 결과를 나타낸것이다.

Table.1 Analysis of wustite sample

Elements	C	S	P	Al	Si	Mn	Fe
weight%	0.02	0.072	—	0.19	0.42	—	balance



a. Argon gas b. Tube furnace c. Copper turnings d. Safety bottle
e. KOH solution f. Sulfuric-acid g. Pyrogallic acid h. Sillica gel
i. Flow meter j. Pellets k. Firing furnace l. Thermocouple (pt/pt-Rh) m. Gas outlet

Fig.1 Appratus for preparation of wustite powder and specimens.

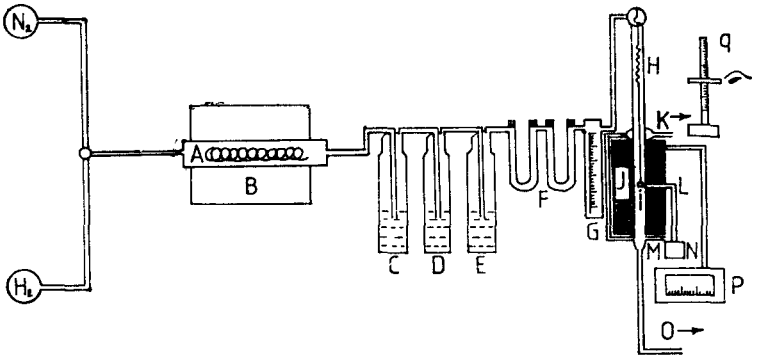
2. 환원실험

상기와 같이하여 얻어진 wüstite pellet를 H_2 gas를 사용하여 quartz spring Cathetometer 장치로 환원실험을 실시하였다. Fig.2는 환원실험 장치를 나타낸 것이다. 시편은 약 700cc/min의 N_2 gas로 노내를 flushing 하여 반응온도까지 올린후 그 온도에서 약 30분간 유지한 후 이미 정해진 반응분위기로 바꾸어 실험하였다. 반응로는 수직관상로로서 직경 3.5cm, 길이 35cm인 alumina tube의 양단에 water jacket이 달린 pyrex-tube를 연

결하였으며 반응시 중량변화는 quartz spring-Cathetometer 장치로 측정하였다.

사용된 quartz spring은 Wordon Quartz Products Co. 제품으로 10mg당 0.03cm의 선 증가를 하는 감도를 갖고 있으며 온도는 alumel-chromel thermocouple를 tube 벽에 부착시키고 자동온도 조절기로서 온도를 ±2°C 내에서 조절하였다.

본 실험에 사용된 N_2, Ar 및 H_2gas는 시린용을 Fig.1,2처럼 adsorption trap를 거쳐 정제하여 사용하였다.



a. Copper turnings b. Tube furnace c. KOH Solution d. Sulfuric acid e. Pyrogallic acid f. Sillica gel g. Flow meter h. Quartz spring i. Sample j. Furnace k. Cooling water outlet l. Thermocouple (Alomel-Chromel) m. Cooling water inlet n. Cold junction o. Gas outlet p. Automatic temperature Controller q. Cathetometer

Fig.2 Experimental Apparatus.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

Fig.3, Fig.4, Fig.5, Fig.6은 Li_2O MgO CaO를 각각 promoetr로 wt.%씩 첨가하여 시간에 따른 환원속도에 미치는 영향을 1,000°C에서 측정한 결과치이다.

Li_2O 첨가시 환원초기 약 2분까지는 약 30%정도로 환원율이 증가하였으며 시간이 경과함에 따라 환원말기에는 점점 감소 현상을 보여주고 있다. 환원말기에는 dense layer형성으로 총 반응표면적이 감소함으로서 반응율이 지연되는 것으로 사료된다. Li_2O promoter 첨가시 1.2wt.% 일때가 환원속도가 최대가 되며 1.2wt.% 이상 또는 이하일때는 환원속도가 감소하고 있음을 볼수 있다.

MgO promoter 첨가시 환원초기 약 2분까지는 약 35%정도로 환원속도가 증가되나 환원말기에는 감소하고 있음을 알 수 있다. 환원속도는 Li_2O의 경우에서와 같이 1.2wt.% 일때가 최대가 된다. CaO promoter 첨가시 환원초기 약 2분까지는 약 50정도로 환원율이 증가되나 환원말기에는 감소되며 환원율은 역시 1.2wt.% 일때가 최대가 되며 반응이 끝나는 시간도 거의 같음을 보여준다.

각 promoter 첨가시 환원초기 반응율은 대체로 전체의 약 30~50%정도를 나타내고 있으며 이는 환원에 의해 porous wustite layer가 형성되고 따라서 gas diffusion이 용이하며 반응면적이 증가함으로서 Fe ion들이 쉽게 diffusion in되고 반면에 O_2 ion이 diffusion out되어 wustite주위에 gas 확산을 막는 dense iron layer가 형성되므로 chemical control되기 때문인 것으로 믿어진다.

또한 환원말기에는 산화철의 critical thickness가 증가하며 고온으로 인해 생성된 산화철의 치밀도가 증가하여 gas-diffusion이 어려워진결과로 환원속도가 지연되는 것으로 사료되며 이 지연 이유에 대해서는 철의 재결정과 retained wustite[16]의 sintering 등의 현상으로 해석되어 지고 있다.

그림에서 보는바와 같이 promoter의 첨량에 따라 Li_2O-MgO-CaO 순서로 ionic radius가 증가함에 따라 valance가 증가함에 따라 환원속도가 증가 되고 있음을 보여준다.

Vol'kenshtein[11]의 이론에 의하면 impurity element가 첨가될때 환원속도에 미치는 영향은 lattice disturbance에 기인하며 이는 침입형으로 들어간 aton들이 새로운 adsorption site를 형성하여 active center site의 수를 증가시키며 lattice

disturbance는 마치 격자결함의 중심으로 작용하게 된다. 따라서 이론적으로 structural promoter의 영향은 첨가 불순물의 ionic volume $(4/3\pi r^3)$에 비례하고 vacancy formation은 첨가제의 ionic potential에 따라 증가된다. 따라서 valance가 동일할때의 환원속도는 promoter의 ionic radius가 클수록 증가하며 ionic radius가 동일하게 되면 valance가 클수록 환원속도는 증가한다고 했다.

Khalafalla와 Weston[13]은 산화철에 alkali metal oxide 및 alkali earth metal oxide를 promoter로 각각 0.69at.%씩 첨가했을 때 환원속도가 최대가 되며 그 이상이 되면 환원속도가 감소하고 1가 보다 2가 promoter를 첨가했을때, ionic radius가 클수록 환원속도가 증가한다고 했으며 이는 Vol'kenshtein의 이론과 일치함을 알 수 있다. RaO[17]는 Fe_2O_3+9C mixture에 5wt.%씩 Li_2O와 FeS를 첨가했을때 Li_2O는 환원속도가 증가하지만 FeS는 inhibitor로 작용하여 환원속도를 감소시킨다고 했다. Shehata와 Ezz[16]는 Fe_2O_3에 CaO와 SiO_2를 첨가했을때 CaO는 1wt.%까지는 환원속도가 증가하나 그 이상에서는 CaO와 Fe_2O_3가 monocalcium ferrite를 형성하여 일종의 slag화가 일어난 것으로 생각하며 calcium oxide는 phase boundary reaction에 의하여 환원이 촉진되고 gas diffusions이 controlling mechanism이라고 했다. SiO_2 첨가시도 환원속도를 증가시키지만 일정량 이상이 되면 refractory fayalite($2FeO, SiO_2$)를 형성하므로서 환원속도가 감소된다고 했다. 따라서 pore structure는 온도와 H_2 gas유속의 상호효과에 의해 결정되며 차기 반응성 결정에도 똑같이 상호 절충효과를 갖는 것으로 사료된다. 일반적으로 결정격자내에 promoter를 첨가 했을때 lattice disturbance는 physical part와 electrical part의 2종으로 구분하여 생각할 수 있다. 즉

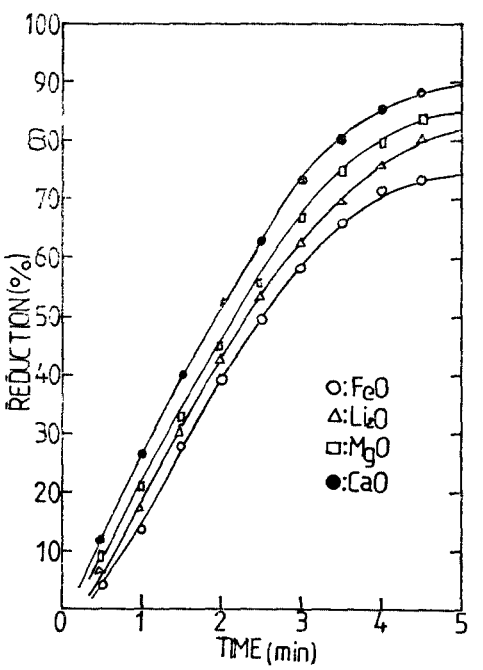


Fig. 3 Effect of promoter (0.4wt.%) on wustite reduction at 1,000°C.

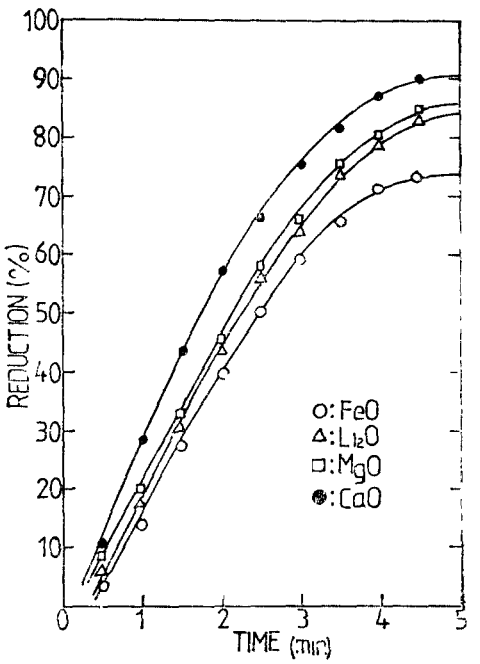


Fig. 4 Effect of promoter (0.8wt.%) on wustite reduction at 1,000°C.

Fe^{+2} ion보다 크거나 작은 ion들을 wustite에 첨가하였을 때 격자는 팽창하거나 수축하는 결과를 초래할 것이며 미량 첨가시 이와같은 현상은 국부적인 disturbance에 그치게 된다. 따라서 energy 관점에서 보면 이것은 active center site의 역할을 하게되고 반응속도를 촉진하는 결과를 초래한다 반면에 격자 ion보다 원자가가 높거나 낮은 ion들을 promoter로 첨가하였을 때는 격자 결함을 일으켜 ion의 확산을 크게 좌우하게 되는 결과로 반응속도에도 영향을 주게된다.

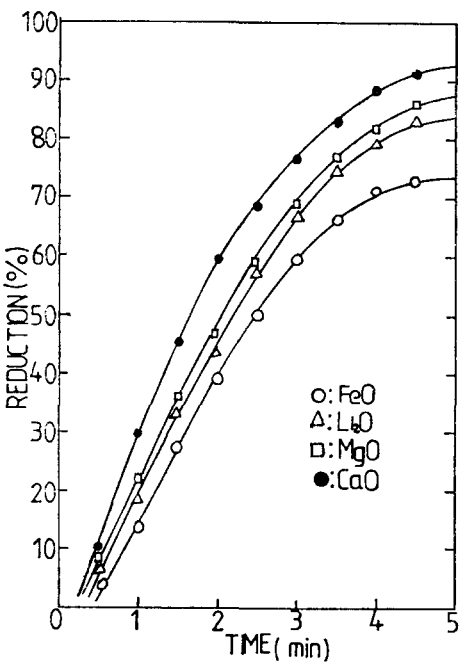


Fig.5 Effect of promoter (1.2wt.%) on wustite reduction at 1,000°C.

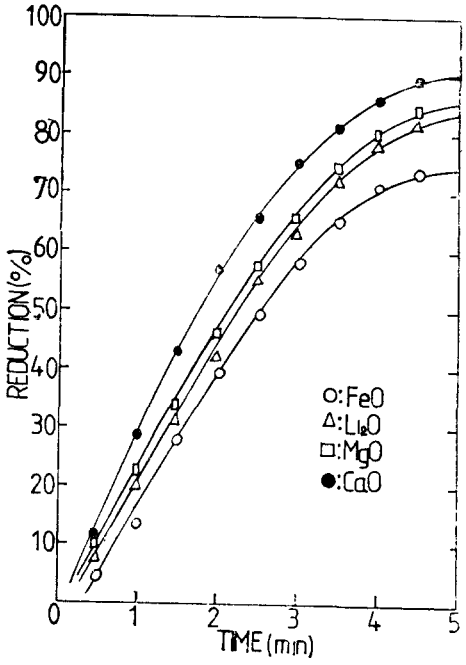


Fig.6 Effect of promoter (1.6wt,%) on reduction at 1,000°C.

Table.2 Crystal ionic radii[18]

Ion	Li^{+}	Mg^{+2}	Ca^{+2}	Fe^{+3}	Fe^{+2}	O^{-2}
Ionic radius(Å)	0.68	0.65	0.91	0.64	0.76	1.40
Relative size*	0.89	0.86	1.2	0.84	1.00	1.84

*Ratio based on 0.76Å of Fe^{+2} ion

Fig.7은 CaO 1.2wt.%를 promoter로 하여 1000°C에서 H_2 gas flow rate의 변화에 따라 얻은 curve이다. 그림에서 보는바와 같이 H_2 gas의 유속이 클수록 환원속도가 증가함을 보여주고 있으며 이는 H_2 gas의 starvation를 극복함과 동시에 환원속도가 H_2gas의 분압에 관계됨을 의미한다. Fig.8은 H_2 gas flow rate 1,000cc/min에서 온도변화에 따른 환원속도의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 높을 수록 환원속도는 증가하였다. 이는 온도가 높아짐에 따라 porous iron이 소결되어 gas diffusion이 용이하고 반응면적의 증가로 인한 반응성향상 및 internal reduction의 활잔등에 기인한 것으로 생각된다. 다음 Table.2에서는 wustite matrix를 형성하는 Fe^{+2}, O^{-2} ion 등과 promoter ion들의 결정 ion radius 등을 예시하였다.

Table.2에서 보는 바와같이 Fe^{+2}ion에 대한 반경비가 Mg^{+2}, Li^{+}, Ca^{+2}순서로 증가함을 알 수 있다. 이와같은 현상은 환원실험의 결과와도 잘 일치하고 있다.

wustite matrix에 promoter를 첨가하면 결정격자 결함이 발생하게 된다. FeO에 Li_2O를 첨가하면 Li^{+} ion은 Fe^{-2} ion보다 산화수가 적기 때문에 격자이온 중에 positive hole를 생성하게 되며 Fe^{+2} ion vacancy는 (intrinsic vacancy □Fe) 감소하게 된다.

다음 그림은 wustite lattice에 Li^{+} ion을 첨가하였을 때 발생할 수 있는 격자결함을 간략하게 표시한 것이고 반응식들은 promoter의 첨가시 격자내부에서의 electric 및 mass balance를 기초로 defect 반응식을 보여준 것이다.

$Fe^{\square}$ $O^{=}$ $Fe^{\square}$ $O^{=}$ $Fe^{\square}$ $O^{=}$

$O^{=}$ $Fe^{\square\oplus}$ $O^{=}$ Li^{+} $O^{=}$ $Fe^{\square\oplus}$

$Fe^{\square}$ $O^{=}$ $Fe^{\square\oplus}$ $O^{=}$ $Fe^{\square}$ $O^{=}$

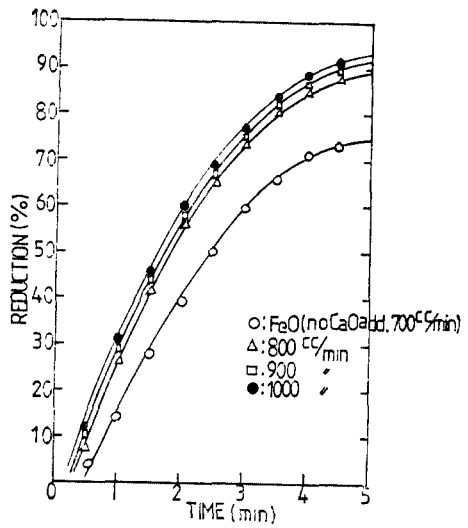


Fig. 7 Effect of H_2-gas flow rate on the reduction of doped wustite (1.2wt, % CaO) **at 1,000°C.**

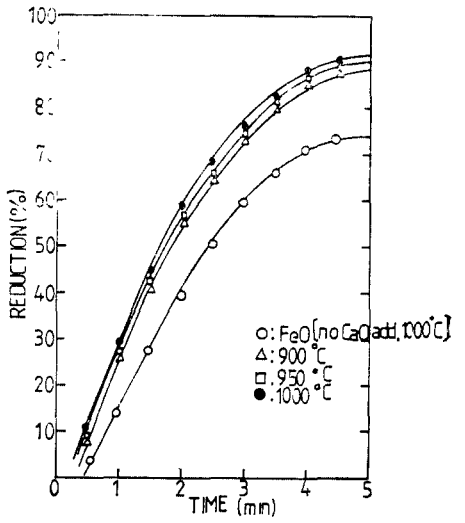


Fig. 8 Effect of Temperature on the rate of reduction of doped wustite (1.2 wt, % CaO) **under H_2-gas** (1,000cc /min.)

$O^{=}$ □ $O^{=}$ $Fe^{\cdot\cdot}$ $O^{=}$ Li^{+}
$Fe^{+\oplus}$ $O^{=}$ $Fe^{\cdot\cdot}$ $O^{=}$ $Fe^{\cdot\cdot}$ $O^{=}$

lattice defect equation 에 의하여

$$\frac{1}{2}O_2(g)+Li_2O=2Li'_{Fe}+2FeO+2\oplus$$

$$Li_2O+V_{Fe}=2Li_{Fe}+FeO$$

여기서 $V_{Fe}=Fe^{+2}$의 vacancy

$\oplus$=electron hole

Li_{Fe}=Fe site 가 Li 로 치환

wüstite 환원시 Fe^{+2} ion 의 확산이 용이하면 환원속도가 증가할 것은 자명한 사실이다. 또 Fe^{+2} ion 의 확산은 V_{Fe}에 함수관계가 있어 V_{Fe}의 증가에 따라 Fe^{+2} ion 의 확산은 용이하게 된다. 빈정식에서 볼 수 있는 바와 같이 Li_2O첨가시 V_{Fe}는 감소하나 CaO, MgO 첨가시에는 V_{Fe}도 증가하여야 한다. 실험결과를 보면 반응속도는 Li_2O, MgO, CaO promoter의 순서로 증가함을 볼 수 있으나 순수 wüstite 보다 반응속도가 증가하는 이유는 격자결함의 영향보다는 결정격자의 disturbance 영향으로 보여진다. 반응속도는 Li_2O, MgO, CaO 순서로 증가하며 이는 앞서 기술한 Vol'kenshtein 의 lattice disturbance 이론과 잘 일치하고 있으며 promoter 를 첨가했을 때는 첨가 산화물의 cation valence와 첨가량에 따라 다르나 순수 FeO 의 환원속도 보다 항시 빠른 것으로 나타났다.

Ⅳ. 결 론

1. impurity element 첨가시 환원속도는 순수 wüstite 의 환원속도 보다 약 1.5배정도 증가하였다

2. 환원속도는 $Li_2O \rightarrow MgO \rightarrow CaO$ 순서로 증가하였으며 Li_2O, MgO 및 CaO 첨가시에는 각각 1.2wt. %에서 환원속도가 최대로 나타났다.

3. H_2gas 유속이 일정할때는 온도가 높을 수록 환원속도는 증가하였으며 온도가 일정 할때는 H_2gas 유속이 클수록 증가 하였다.

4. impurity element에 의한 환원속도의 증가는 lattice defect 의 영향보다는 Vol'kenshtein 의 lattice disturbance 의 영향으로 설명될 수 있다.

참 고 문 헌

1. W.W. Smeltzer; Acta Met., 8, (1960) p. 377—383.
2. W.M.Mckewan: Trans. Met. Soc. AIME., 212, (1958) p.791—793.
3. F.Pettit, R. Vingner; J.B. Wagner Acta Met., 8, (1960) p.617—623.
4. J.K.Stanly, Miss J von Hoene & R.T.Huntoon; Trans. A.S.M., 43, (1951) p.426—

453.
5. W. W. Smeltzer; Trans. Met. Soc. AIME., 218, (1960) pp. 481—674.
6. M. M. Davis, M. T. Simnad & C. E. Birchenall; J. Metals., (1951) pp. 889—896.
7. E. T. Turkdogan, W. M. Mckewan & L. Zwell J. Phy. Chem., 69, (1965) p. 327—334.
8. L. S. Darken & R. W. Gurry; J. ACB., 67, (1945) p. 1389. 68, (1946) p. 798.
9. E. R. Jette & F. Foote; J. Chem. Phy., 1, (1933) p. 29, Trans. AIME., 105, (1933) p. 276.
10. J. O. Edström; J. Iron & Steel Inst., 175, (1953) p. 289.
11. F. F. Vol'kenshtein; Zh. fiz. Khim., 22, (1948) p. 311—330.
12. H. Pfeiffer & K. Hauffe; Z. Metallk., 43, (1952) p. 364.
13. S. E. Khalalla & P. L. Weston; Trans. Met. Soc. AIME., 239. (1967) p. 1494.
14. K. A. Shehata & S. Y. Ezz; Trans. ISIJ., 17, (1977) p. 629—635.
15. P. K. Foster & A. I. E. Welch; Trans. Frad. Soc., 52, (1956) p. 1626.
16. K. A. Shehata & S. Y. Ezz; Trans. I. M. M., (1973) PC38. Inst. Min. Metal., (1973) March.
17. Y. K. RaO; Met. Trans., 3, (1972) p. 1439.
18. N. N. Greenwood; Ionic crystals lattice defect & non-stoichiometry, Butlerwoth, London (1968) p. 135.