

염화물의 기상환원반응에 의한 미립질 철분말의 생성속도에 관한 연구

이 화 영 · 김 성 규

한국과학기술연구원 금속공정연구센터

Kinetic Study on Preparation of Iron Fine Powders by Hydrogen Reduction of Ferrous Chloride Vapor

Hwa Young Lee and Sung Gyu Kim

Metals Processing Research Center Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791

(2000년 1월 18일 받음, 2000년 4월 21일 최종수정본 받음)

초 특 염화철 (Ferrous Chloride) 증기의 고온 수소환원 반응을 통한 미립질 철분말의 생성속도에 대한 이론적인 해석과 실험을 수행하였다. 철분말의 생성기구는 염화철이 증발하여 생성된 증기와 운반가스인 아르곤을 혼합하여 반응부로 유입시키고 수소에 의한 고온환원반응을 통하여 철분말과 함께 부산물인 염화수소 (HCl) 가스를 얻게 된다. 생성된 철분말은 반응부 후미에 설치한 유기용매 포집기를 이용하여 회수하였으며, 염화수소 가스는 가성소다 수용액에 흡수시키고 이를 적정함으로써 초기 반응물인 염화철의 전환율을 계산하였다. 반응속도식이 반응물에 대하여 1차 반응 (1st-order reaction) 이고 염화철 증기와 운반체인 아르곤가스가 평형상태일 때의 속도상수는 $k = 7,879 \exp(-53,840/RT) \text{ dm}^3/\text{mole}\cdot\text{sec}$ 으로 표시되며, 이때의 활성화에너지는 53.84kJ/mole 이었다. 철분말의 TEM 사진에 의하면 입도범위는 0.1 ~ 1.0 μm 이며, 반응온도 및 가스유량에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Abstract A kinetic study on the preparation of iron powder by hydrogen reduction of ferrous chloride vapor has been carried out both experimentally and theoretically. For the preparation of iron powder, ferrous chloride was vaporized and transported to a reaction zone by Ar gas used as carrier. Ferrous chloride vapor and hydrogen were mixed and subject to a reduction reaction at high temperature to produce iron powder and HCl gas. Iron powder was collected with organic solvent at the end of reaction zone and HCl gas was also absorbed in a caustic soda solution to determine the conversion ratio of ferrous chloride. For the development of rate equations, a 1st-order reaction and equilibration of ferrous chloride vapor with Ar gas were assumed. According to the results, the rate constant, k could be expressed as $k = 7,879 \exp(-53,840/RT) \text{ dm}^3/\text{mole}\cdot\text{sec}$ and the activation energy was found to be 53.84kJ/mole. From TEM observation, the particle size distribution of iron powder produced was found to be in the range of 0.1 ~ 1.0 μm which was not significantly influenced by reaction temperature or gas flow rates.

Key words : chemical synthesis, powder processing, kinetics

1. 서 론

최근 들어 미립질 금속분말 (Metallic Fine Powders, MFPs) 에 대한 관심과 수요가 급증하고 있다. 특히, 마이크로 이하 크기의 금속분말은 고밀도 자성재료, 촉매, 화학센서 등의 용도로 현재 사용되고 있고, 앞으로 각종 산업에서의 기능성 재료로서 그 활용도가 기대되고 있다. 이미 알려진 바와 같이 이와 같은 미립질 금속분말의 제조에는 종래의 애토마이징 (atomizing) 이나 분쇄법과 같은 break-down process를 이용할 수 없으며, 가스상에서 핵생성을 시키고 이를 성장시키는 소위 grow-up process를 보편적으로 사용하고 있다. 이들 방법으로는 inert-gas evaporation, hydrogen arc plasma, 기상반응법, 열분해법 및 수용액상에서 이루어지는 침전법 및 가수분해법 등이 있다.¹⁾

이 가운데 염화물을 기상에서 수소환원시키는 기상반응법이 여러 가지 면에서 앞으로 상업적으로 이용될 가능성이

높은 공정으로 알려져 있다.^{2,3)} 그럼에도 불구하고 아직까지 수소환원법에 의한 미립질 금속분말의 제조에 관한 연구는 그리 활발하게 수행되지 않고 있으며, 더욱이 반응기구 혹은 반응속도론적 해석에 대한 연구보고는 거의 전무한 실정이다.

염화물의 기상환원에 의한 금속분말의 제조에 있어서, Dugleux와 Marques⁴⁾는 2개의 염화물을 혼합하여 환원시키는 경우 생성된 금속입자가 벽면에 부착하는 것을 방지할 수 있어 금속분말의 회수에 유리한 것으로 보고하고 있다. 특히 크롬의 경우 다른 금속에 비해 벽면에 부착하는 특성이 강하기 때문에 이와 같은 방법을 사용할 경우 이를 방지하는데 매우 효과적인 것으로 보고 있다. 예를 들어, 염화크롬과 다른 금속염화물을 혼합하여 수소환원을 시키는 방법으로 생성된 크롬입자가 벽면에 부착하는 것을 상당히 완화시킬 수 있으며, 환원율을 90%까지 달성할 수 있는 것으로 발표하였다. Ishikawa 등⁵⁾은 염화물의 수소환원에

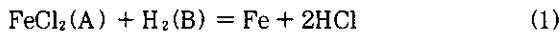
의하여 미립질 Ag, Cu, W 분말을 제조하였으며, 이때 생성된 Ag와 Cu는 구형입자를, W은 다면체의 입자상을 보이는 것으로 나타났다. 입도범위는 20~1,000nm에서 금속 종류 및 반응조건에 따라서 변하며, 특히 염화물 증기의 농도 또는 반응온도를 조절함으로써 입도를 제어할 수 있는 것으로 보고하고 있다.

Ko 등⁵⁾은 ferric chloride (FeCl₃)의 수소환원을 통하여 미립질 철분말을 제조한 바 있으며, 이때 환원속도는 1,173°K까지 반응온도가 증가할수록 혹은 염화철 및 수소 분압이 증가할수록 빨라지는 것으로 보고하였다. 한편, Lamprey와 Ripley⁶⁾의 연구보고에 의하면, 미립질 W과 Mo의 제조에 있어서 반응물을 환원시키기 전에 미리 적당한 온도로 예열시킬 경우 생성된 미립자의 입도가 보다 작아지고 입자내의 염소함량을 크게 줄일 수 있는 등의 특징이 있는 것으로 발표한 바 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 현재까지 보고된 염화물의 수소환원에 대한 연구는 대부분 입자형태, 평균입도 및 분포에 대한 반응조건에 영향을 주로 다룬 것으로서^{7,8)}, 반응속도론적인 해석에 대한 연구보고는 거의 없는 편이다. 본 논문에서는 염화철의 수소환원에 의한 미립질 철분말의 생성에 있어서, 반응속도론적 해석을 통하여 염화물의 수소환원시 반응속도에 대한 보다 이론적인 접근을 시도하고자 하였다. 또한, 염화철 (FeCl₂)을 사용한 수소환원 실험을 통하여 생성된 철분말의 입도를 조사하고 이론식에 의한 반응속도와 상호 비교함으로써 반응속도상수 및 활성화에너지 값을 제시하였다.

2. 반응속도의 이론적 고찰

염화철 증기와 수소의 환원반응에 의한 철분말 생성식은 다음과 같이 표시된다.



여기에서 A는 반응물 FeCl₂를, B는 H₂를 각각 나타낸

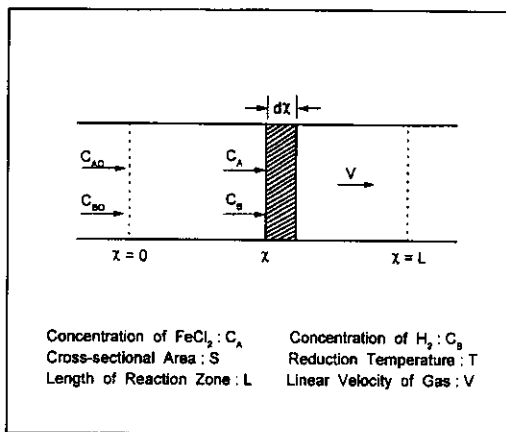


Fig. 1. Schematic diagram of differential mass balance for a reaction zone.

다.

(1) 식의 반응이 일반적인 희박가스 상태의 반응에서 볼 수 있는 바와 같이 FeCl₂와 H₂에 대하여 각각 1차 반응으로 가정하면, 반응속도식은

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A C_B \quad (2)$$

와 같이 표시된다. 또한, Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응부내의 미분화 영역 (differential zone)에 대한 염화철 증기의 물질수지식은

$$\partial C_A / \partial t = -v(\partial C_A / \partial x) - kC_A C_B \quad (3)$$

와 같이 나타낼 수 있으며, 정상상태 (steady state)에서 $\partial C_A / \partial t = 0$ 이므로 (3) 식은

$$dC_A/dx = -(k/v)C_A C_B \quad (4)$$

로 표시된다. (4) 식에서 C_B는 C_A의 함수로 표시가 가능하나, 수소유량이 염화철 증기의 유입량에 비해 매우 큰 경우 식의 간소화를 위하여 C_B ≃ C_{B0}와 같이 상수로 보아도 무방하다. 이 경우 (4) 식을 적분하면 미분화 영역 출구에서의 염화철 증기 농도 C_{AL}은 (5) 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{AL} = C_{A0} \exp(-kC_{B0}L/v) \quad (5)$$

한편, 수소환원 반응을 통하여 생성된 염화수소 가스의 양은 물질수지로부터

$$d[HCl]/dt = 2Sv(C_{A0} - C_{AL}) \quad (6)$$

이 되고, (5)와 (6) 식으로부터

$$d[HCl]/dt = 2SvC_{A0}(1 - \exp(-kC_{B0}L/v)) \quad (7)$$

을 얻을 수 있다. (7) 식에서 염화철 증기의 유입농도, C_{A0}는 염화철의 증발속도를 측정함으로써 결정할 수 있으나, 본 논문에서는 염화철 증기와 이의 운반가스인 알곤이 반응부로 유입되기 전에 평형상태에 있다고 가정하여 (즉, 염화철 증기의 유입속도는 운반가스의 유속과 비례관계에 있다고 가정) (8) 식의 관계식을 도출하였다.

$$F(FeCl_2) = V_p F(Ar) / (1 - V_p) \quad (8)$$

여기에서 F(FeCl₂)와 F(Ar)은 각각 염화철 증기의 유입속도 및 운반가스인 알곤의 유속을, 또한 V_p는 염화철 증기압을 나타낸다. (8) 식의 타당성에 대한 고찰은 다음 장에서 다시 다루기로 한다. (8) 식을 이용할 경우 염화철 증기의 유입농도인 C_{A0}는 계산이 가능하며 이와 함께 S, v 및 L 등의 변수값을 대입하고 HCl의 생성속도를 측정함으로써

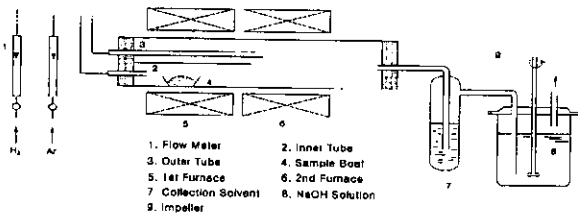


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

로써 (7) 식으로부터 속도상수 k 를 구할 수 있게 된다.

3. 실험 방법

본 실험에서 사용한 수소환원반응의 장치 개략도는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 실험장치는 2개의 관형 전기로를 직렬로 연결하여 앞쪽에 위치한 로는 염화철의 증발용으로, 또한 뒷 부분의 로는 염화철 증기와 수소의 환원반응용으로 각각 사용하였다. 두 개의 전기로 내부로는 내경이 35mm, 길이 1000mm인 외부석영관을 먼저 삽입하고 외부석영관 속에 내경이 18mm, 길이 390mm인 내부 석영관을 삽입하였다. 또한, 내부 석영관에는 염화철 시료 (Extra Pure, 99%)를 담은 시료보트를 미리 정해진 위치에 오도록 밀어 넣는다. 이때 염화철의 초기무게는 미리 정량하여 시료보트에 채워 넣으며, 시료보트는 증발용 로의 중간부분에 오도록 위치시킨 다음 로를 승온시켜 일정온도에서 염화철을 증발시킨다. 한편, 내부석영관으로는 운반가스인 알곤을 일정 유량으로 흘려 증발된 염화철 증기를 반응부(길이 약 200mm)로 유입시키며, 외부석영관을 따라 유입된 수소가스와 환원반응이 일어나도록 한다. 염화철의 환원반응을 통하여 생성된 철분말은 부산물로 생성된 염화수소 가스와 함께 반응로 외부로 배출되는데, 이때 철분말은 반응로 후미에 장착된 포집기를 이용하여 회수하게 된다. 철분말 포집기는 초자용기(pyrex 제)에 유기용매(kerosene)를 채운 것으로 반응가스가 내부를 통과하면서 철분말이 슬러리 상태로 회수되도록 하였다. 한편, 포집기를 통과한 염화수소 가스는 1N 가성소다 수용액에 흡수시키고 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 산-알칼리 적정함으로써 염화철의 전환율을 측정하였다.

포집기로부터 회수한 철분말은 X-선 회절분석(Rigaku) 및 TEM(JEOL, JEM 200CX) 사진을 통하여 입도분포와 입자형태를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 염화철 전환율에 대한 환원조건에의 영향

Fig. 3은 염화철 증발온도 1098 K에서 염화철의 전환율 $((C_{A0} - C_{A})/C_{A0})$ 에 대한 반응온도의 영향을 도시한 것으로, 예상한 바와 같이 반응초기에는 전환율과 반응시간이 선형관계를 보이나 시간이 경과할수록 전환율의 증가속도가 서서히 둔화되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 반응초기에 전환율과 시간이 선형관계를 보이는 것은 (7) 식의 유도시에 가정하였던 염화철의 환원반응이 정상상태(steady

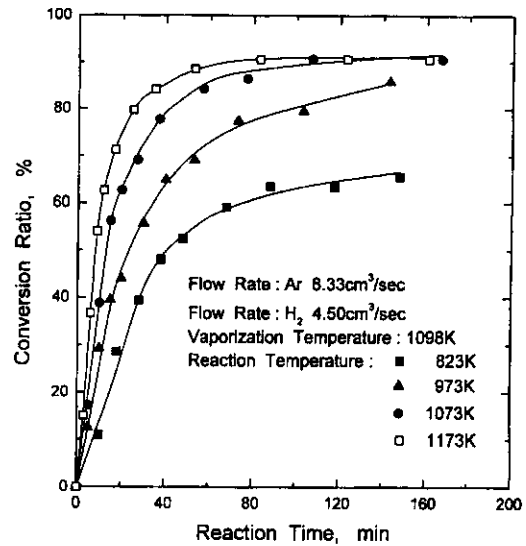


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the conversion ratio of ferrous chloride.

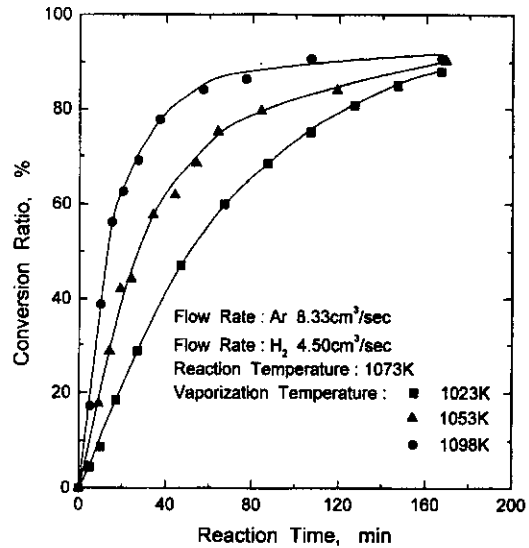


Fig. 4. Effect of vaporization temperature on the conversion ratio of ferrous chloride.

state)에서 진행된다는 사실을 뒷받침해주고 있다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 염화철의 환원속도와 최종전환율(ultimate conversion)은 반응온도가 증가함에 따라 상승하는 것으로 나타났다. 반응온도가 973K 미만에서는 염화철의 최종전환율이 매우 낮아 증발된 염화철의 상당부분이 환원이 되지 않은 상태로 외부로 배출되었다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 반응온도 1073K에서 염화철의 전환율에 대한 증발온도의 영향을 보여주고 있다. 이 그림에서 보면 증발온도가 낮을수록 염화철의 환원속도가 느린 것으로 나타나고 있는데, 이것은 증발온도가 낮을수록 반응부로 유입되는 염화철 증기량이 적어지기 때문인 것으로 사료된다. 그러나, 이 경우에도 염화철의 최종전환율에 있어서는 증발온도의 영향에 따른 차이가 별로 없는 것으로 나타나고 있어서

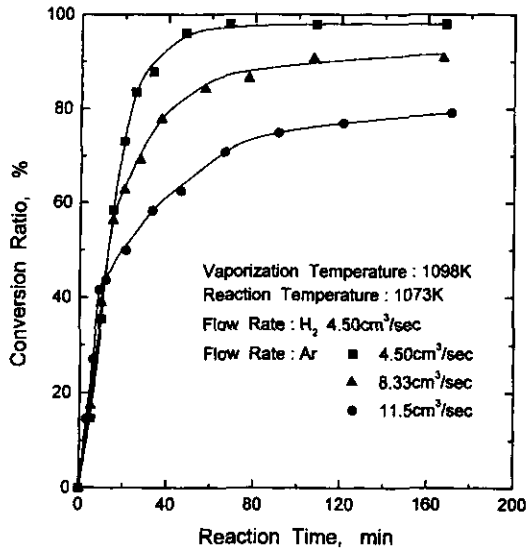


Fig. 5. Effect of Ar flow rate on the conversion ratio of ferrous chloride.

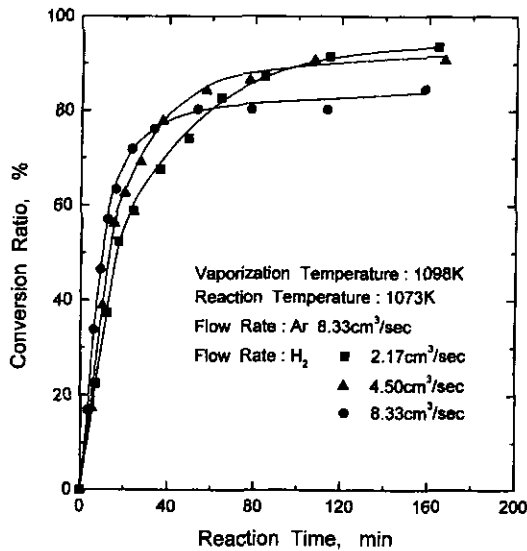


Fig. 6. Effect of H₂ flow rate on the conversion ratio of ferrous chloride.

(5) 식에서 볼 수 있는 바와 같이 염화철의 전환율은 염화철 증기의 유입농도 (C_{A0})와 무관하다는 사실을 말해 주고 있다.

Fig. 5는 운반가스인 알곤 유량이 증가하면 염화철의 최종전환율이 감소하는 현상을 보여주는 것으로서, 그 이유는 알곤 유량이 증가하게 되면 염화철 증기가 반응부에서 체류하는 시간이 그만큼 단축되고 이에 따라 염화철의 반응시간이 짧아지기 때문인 것으로 풀이된다. 실제로 알곤 유량이 증가하게 되면 반응부로 유입되는 염화철 증기량이 많아질 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 그림에서 보는 바와 같이 초기환원속도는 알곤 유량에 관계없이 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타나고 있는데, 이것은 앞에서 유도한 (7) 및 (8) 식의 결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

한편, Fig. 6은 염화철 전환율에 대한 수소유량의 영향을

나타낸 것으로서, 초기환원속도는 수소유량이 증가함에 따라 약간 상승하는 경향을 보이나 최종전환율에 있어서는 수소유량이 증가하면서 오히려 다소 감소하는 현상을 보이고 있다. 이와 같이 수소유량이 증가하면 최종전환율이 감소하는 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 유량이 증가하면서 반응부 내에서의 체류시간(반응시간)을 단축시키기 때문인 것으로 풀이된다.

4.2. 속도상수 k 및 활성화 에너지

Fig. 7은 염화철의 증기압 V_p 와 온도와의 관계⁹⁾를 도시한 것으로서, 이 관계로부터 반응부로 유입되는 염화철 증기의 유입속도를 (8) 식을 이용하여 계산할 수 있게 된다. 또한, 염화철 증기의 유입농도 C_{A0} 는 가스상(gas phase) 중의 염화철 증기의 분압으로부터 구할 수 있으며, 이를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 한편, Fig. 3에서 도시한 각 curve의 초기 기울기는 염화수소(HCl)의 생성속도 ($d[HCl]/dt$)로써, 반응온도에 따른 염화수소의 생성속도 수치를 계산하여 이 결과를 Table 2에 표시하였다. 앞에서 구한 $d[HCl]/dt$ 및 C_{A0} 와 C_{B0} , 그리고 S , v 및 L 의 변수값을 (7) 식에 대입함으로써 반응속도상수 k 를 계산할 수 있으며, 반응온도에 따라 각각 계산한 k 값을 Table 2에 함께 표시하였다.

반응속도상수 k 를 (9) 식의 Arrhenius equation으로 표시하면,

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \tag{9}$$

k_0 와 활성화에너지 E_a 는 Fig. 8의 Arrhenius plot으로부터 구할 수 있다. 이와 같은 방법으로 최종적으로 구한 속도상수 k 는

$$k = 7,879 \exp(-53,840/RT) \text{ [dm}^3/\text{mole}\cdot\text{sec}] \tag{10}$$

과 같이 나타낼 수 있었다.

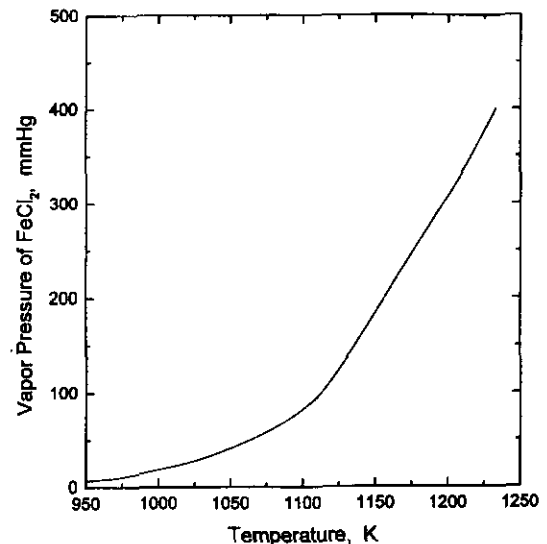


Fig. 7. Vapor pressure of FeCl₂ depending on temperature.

Table 1. Calculation of C_{A0} for each condition.

Vaporization Temperature	Vapor Pressure	C_{A0} at STP, mole/dm ³			
		Ar 4.50cm ³ /s	Ar 8.33cm ³ /s	Ar 8.33cm ³ /s	Ar 11.5cm ³ /s
		H ₂ 4.50cm ³ /s	H ₂ 2.17cm ³ /s	H ₂ 4.50cm ³ /s	H ₂ 4.50cm ³ /s
1023K	0.0316atm	0.000716	0.00113	0.000925	0.001022
1053K	0.0526atm	0.001205	0.00188	0.001552	0.001712
1098K	0.1013atm	0.002380	0.00366	0.003042	0.003343

Table 2. Calculation of Rate Constant, k, for each reaction temperature.

Reaction Temperature	d[HCl]/dt (mole/sec)	linear velocity, v (cm/sec)	C_{B0} (mole/dm ³)	rate constant, k (dm ³ /mole.sec)
823K	0.587×10^{-5}	4.314	0.00484	3.23
973K	1.163×10^{-5}	5.100	0.00409	9.32
1073K	1.635×10^{-5}	5.624	0.00371	16.44
1173K	2.542×10^{-5}	6.149	0.00339	32.86

vaporization temperature 1098K, Ar 8.33cm³/sec, H₂ 4.50cm³/sec

S=9.621cm², v=1.431cm/sec at STP, L=20cm, C_{B0} =0.01458mole/dm³ at STP

Table 3. Variation of d[HCl]/dt with Reduction Conditions.

a) from Fig. 3

Reaction Temperature	FeCl ₂ used (mole)	d[HCl]/dt, exp. (mole/sec)	d[HCl]/dt, calc. (mole/sec)
823K	0.01242	0.587×10^{-5}	0.563×10^{-5}
973K	0.01312	1.163×10^{-5}	1.285×10^{-5}
1073K	0.01270	1.635×10^{-5}	1.883×10^{-5}
1173K	0.01258	2.542×10^{-5}	2.500×10^{-5}

b) from Fig. 4

Vaporization Temperature	FeCl ₂ used (mole)	d[HCl]/dt, exp. (mole/sec)	d[HCl]/dt, calc. (mole/sec)
1023K	0.01258	0.507×10^{-5}	0.590×10^{-5}
1053K	0.01242	0.833×10^{-5}	0.985×10^{-5}
1098K	0.01270	1.635×10^{-5}	1.883×10^{-5}

b) from Fig. 4

Vaporization Temperature	FeCl ₂ used (mole)	d[HCl]/dt, exp. (mole/sec)	d[HCl]/dt, calc. (mole/sec)
1023K	0.01258	0.507×10^{-5}	0.590×10^{-5}
1053K	0.01242	0.833×10^{-5}	0.985×10^{-5}
1098K	0.01270	1.635×10^{-5}	1.883×10^{-5}

c) from Fig. 5

Ar flow rate (cm ³ /sec)	FeCl ₂ used (mole)	d[HCl]/dt, exp. (mole/sec)	d[HCl]/dt, calc. (mole/sec)
4.50	0.01299	1.667×10^{-5}	1.867×10^{-5}
8.33	0.01270	1.635×10^{-5}	1.883×10^{-5}
11.5	0.01304	2.033×10^{-5}	1.717×10^{-5}

d) from Fig. 6

H ₂ flow rate (cm ³ /sec)	FeCl ₂ used (mole)	d[HCl]/dt, exp. (mole/sec)	d[HCl]/dt, calc. (mole/sec)
2.17	0.01258	1.343×10^{-5}	1.365×10^{-5}
4.50	0.01270	1.635×10^{-5}	1.883×10^{-5}
8.33	0.01283	2.250×10^{-5}	2.100×10^{-5}

본 논문에서는 앞에서 유도한 이론식 (7) 및 속도상수식 (10)의 타당성 여부를 확인하기 위하여 각 실험조건에서 얻은 염화수소 생성속도 (d[HCl]/dt) 실험치와 (7)식을

이용하여 계산한 계산치를 상호 비교해 보았다.

Table 3은 각 실험조건에서 얻은 d[HCl]/dt 값과 이론적으로 계산한 값을 비교한 결과로써, 두 개의 값이 편차

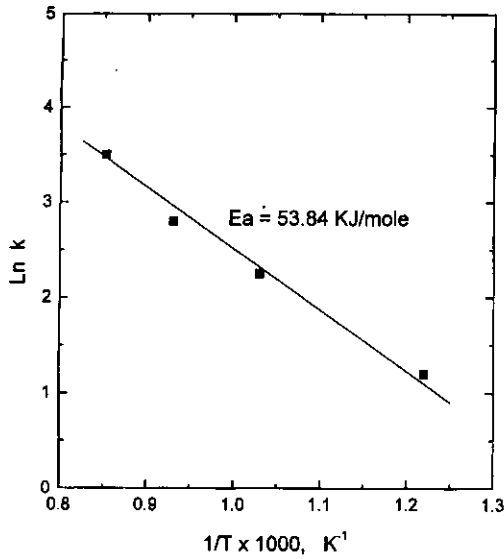


Fig. 8. Arrhenius plot of rate constant k.

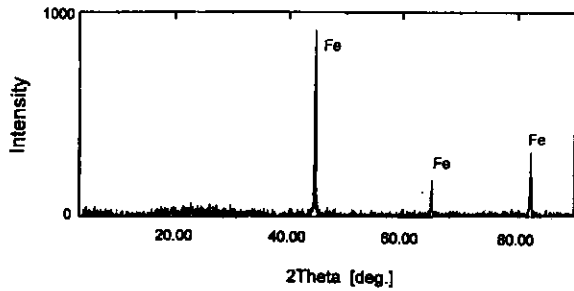


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of iron powder.

15% 이내에서 매우 유사한 것으로 나타남을 알 수 있다. 따라서, 앞에서 유도한 이론식에 대한 타당성을 확인할 수 있었으며, 특히 $d[HCl]/dt$ 에 대한 염화철의 증발온도 및 알곤 유량의 영향이 실험치와 이론치가 근접한 것으로 볼 때 본 반응속도의 해석에 있어서 (8) 식의 도입이 큰 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

4.3. 철분말의 입도

Fig. 9는 생성된 철분말을 회수하여 X-선 회절분석을 한 결과로써 반응산물인 Fe powder임을 확인할 수 있었으며, 철분말의 입도범위와 입자형태를 조사하기 위한 TEM 사진을 Fig. 10 및 11에 나타내었다. 우선, Fig. 10에서 입도에 대한 반응온도의 영향을 살펴보면 일반적으로 반응온도가 높을수록 입자핵끼리 상호 충돌하여 열응집이 일어나거나 혹은 입자핵의 성장속도가 빨라지기 때문에 생성입자의 입도가 다소 커지는 것으로 알려져 있는데, 본 실험의 결과에서는 반응온도에 따른 입도변화가 두드러지게 나타나지 않고 대개 $0.1 \sim 1.0 \mu m$ 의 범위에 존재하는 것으로 나타났다. 그 이유는 본 실험의 반응부 길이가 상대적으로 짧아 염화철이 환원되는 과정에서 생성입자끼리 충분한 열응집이 일어나지 않았기 때문인 것으로 풀이되며, 마찬가지로 Fig. 11에서 보는 바와 같이 가스유량에 따른 철분말의 입도변화에 있어서도 두드러진 경향은 관찰되지 않았다.

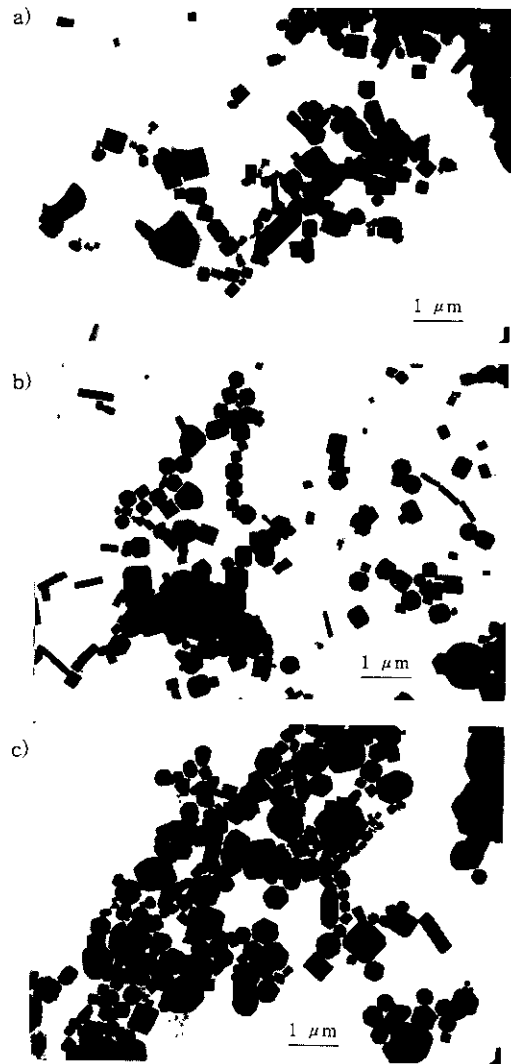


Fig. 10. TEM observations of iron powder depending on reaction temperature. (Vaporization temp. 1,098K, Ar 8.33cm³/sec, H₂ 4.50cm³/sec) a) 973K b) 1,073K c) 1,173K

5. 결 론

염화철의 환원반응을 통한 미립질 철분말의 생성속도에 있어서, 가스유량이 증가하는 경우 반응부 내에서의 염화철 증기의 체류시간이 짧아져 최종전환율이 감소하는 경향을 보였다. 알곤 유량이 증가할 경우 염화철 증기의 유입량은 비례하여 증가하나 초기환원속도는 알곤 유량변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타나 이론식의 결과와 일치함을 확인할 수 있었으며, 염화수소의 생성속도 ($d[HCl]/dt$)에 대한 실험치와 계산치를 비교해 본 결과 편차 15% 이내에서 매우 유사하게 나타났다.

최종적으로 얻은 반응속도상수 k 는 $k = 7,879 \exp(-53,840/RT)$ [dm³/mole.sec]의 형태로 나타낼 수 있었으며, 이때의 활성화에너지는 53.84kJ/mole이었다. 생성된 철분말을 회수하여 TEM 사진에 의한 입도분포를 확인한 결과 $0.1 \sim 1.0 \mu m$ 의 범위에 존재하였으며, 반응온도 또는 가스유량에 의한 입도변화는 크지 않은 것으로 관찰되었다.

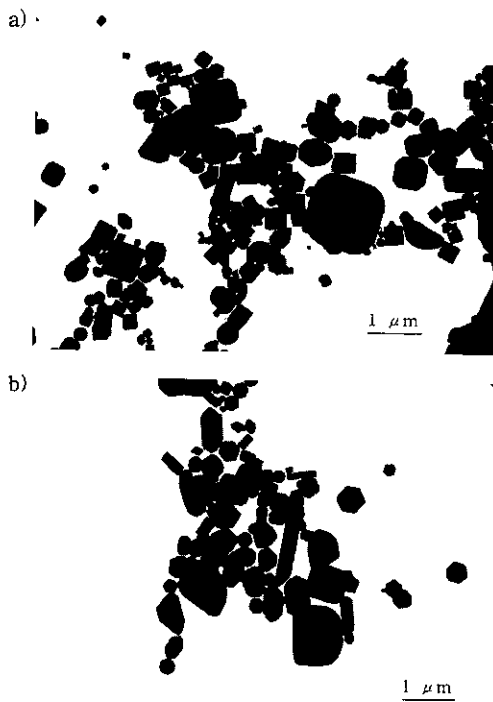


Fig. 11. TEM observations of iron powder depending on gas flow rate. (Vaporization temp. 1,098K, Reaction temp. 1,073K)
 a) Ar 8.33cm³/sec, H₂ 2.17cm³/sec b) Ar 11.5cm³/sec, H₂ 4.50cm³/sec

사용 기호

- A : 염화철 (FeCl₂)
- B : 수소 (H₂)
- C : 화합물 농도 [mole/dm³]
- E_a : 활성화에너지 [J/mole]
- F : 가스 및 증기 유량 [cm³/sec]
- k, k₀ : 반응속도상수 [dm³/mole.sec]

- L : 반응부 길이 [cm]
- R : 가스상수 (8.314J/mole.K)
- r : 염화철 환원속도 [mole/dm³.sec]
- S : 석영관의 단면적 [cm²]
- T : 온도 [K]
- t : 반응시간 [sec]
- v : 가스 선속도 [cm/sec]
- V₀ : 염화철 증기압 [atm]

참고 문헌

1. H. Ishikawa, L. Otsuka, M. Nitta, and Y. Yonehana, Kawasaki Steel Technical Report, No. 23, 41 (1990).
2. K. Otsuka, H. Yamamoto, and A. Yoshizawa, J. Chem. Soc. of Japan, No. 6, 869 (1984).
3. A. Yoshizawa and K. Otsuka, J. Soc. Powder Tech. Japan, vol. 21, 15 (1984).
4. P. Dugleux and S. Marques, Powder Technology, vol. 27, 45 (1980).
5. S. K. Ko, C. W. Won, and B. S. Chun, J. Korean Inst. of Metals, vol. 27, 606 (1989).
6. H. Lamprey and R. L. Ripley, J. of Electrochem. Soc., vol. 109, 713 (1962).
7. D. K. Chang, H. H. Lee, and C. W. Won, J. Korean Inst. Min. & Min. Eng., vol. 26, 137 (1989).
8. A. Kato, J. Soc. Powder Tech. Japan, vol. 18, 36 (1981).
9. CRC Handbook of Chem. & Phys., 74th Ed., CRC Press, Boca Raton, pp. 6-68 (1993).