

灰분이 많은 無煙炭의 瓦斯化 反應速度 測定*

柳 重 基** · 趙 東 滿**

On the Gassification Rate of Anthracite Coal Abundant in Ash

Dongman, Cho*, Choongki, Yoo*

*Electric laboratory, Korea Electric Company

With CO₂ gas and steam, gassification rate of anthracite coal containing various of ashes were measured. The reaction of C+CO₂ and C+H₂O in this work is followed the rate of chemical reaction, and was expressed as two stage reaction like M. A. Mayer's work.

C+CO₂ Reaction

$$kc_2 = \frac{2.24 \times 10^{10}}{\sqrt{T}} e^{-\frac{55.790}{RT}} \quad (900 \sim 1070^\circ \text{C})$$

$$kc_2 = \frac{5.89 \times 10^6}{\sqrt{T}} e^{-\frac{33.520}{RT}} \quad (1070 \sim 1250^\circ \text{C})$$

C+H₂O Reaction

$$kc_3 = \frac{8.77 \times 10^8}{\sqrt{T}} e^{-\frac{43.160}{RT}} \quad (800 \sim 1000^\circ \text{C})$$

$$kc_3 = \frac{2.249 \times 10^6}{\sqrt{T}} e^{-\frac{28.590}{RT}} \quad (1000 \sim 1150^\circ \text{C})$$

緒 言

灰분이 적은 黑鉛質에 대한 gas化反應速度論的 研究은 일찌기 M. A. Mayer¹⁾²⁾의 연구가 있었고, 灰분이 있는 coke에 관한 연구는 切刀⁴⁾ 등의 연구가 있었다. 우리는 灰분이 많은 國產無煙炭의 gas化反應速度에 관하여 실험하고 그 灰분이 미치는 영향을 검토하였다.

既往의 Gas化反應速度式

1. 黑鉛質의 gas化反應速度式: M. A. Mayer는 黑鉛棒에 CO₂ gas를 반응시켜서 黑鉛棒 單位表面積當

CO gas 生成率 A¹⁾ [cm³-CO · cm⁻²C · sec⁻¹ · atm⁻¹ -CO₂ N. T. P.]를 기초로 하여 다음 (1)식과 같이 표시하였고,

$$\left. \begin{aligned} \log A_1 &= 3.4 - \frac{32.360}{4.575} \frac{1}{T} \quad (850 \sim 950^\circ \text{C}) \\ \log A_2 &= 5.07 - \frac{38.700}{4.575} \frac{1}{T} \quad (950 \sim 1,300^\circ \text{C}) \end{aligned} \right\} (1)$$

다시 黑鉛棒에 steam을 반응시켜서 單位表面積當 黑鉛重量減少率 G²⁾ [10⁻³mol-C cm⁻².sec⁻¹]를 기초로 하여 다음 (2)식과 같이 표시하였다.

$$\left. \begin{aligned} \log G_1 &= 8.42 - \frac{49.720}{4.575} \frac{1}{T} \quad (850 \sim 1,000^\circ \text{C}) \\ \log G_2 &= 6.2 - \frac{35.130}{4.575} \frac{1}{T} \quad (1,000 \sim 1,160^\circ \text{C}) \end{aligned} \right\} (2)$$

한편 두 식 중 A₁A₂ 및 G₁G₂는 C+CO₂ 반응이나

* 1966年 10月 31日 受理

** 韓電 電氣試驗所

$$\left. \begin{array}{l} \text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{C} - \text{O} \rightarrow 2\text{CO} \\ \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C} - \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} \end{array} \right\} \quad (3)$$
$$k_c = \frac{8.9 \times 10^5}{\sqrt{T}} e^{-\frac{53,000}{RT}} \quad (4)$$
$$V_{C\theta/2} = -V_{C\theta 2} = -V_C \quad (5)$$

$$V_c = \frac{-dN}{Ard\theta_p} = k\Delta C = \frac{-dr}{\alpha \cdot d\theta_p} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{gmol-CO}}{22.4 \times 10^3} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \frac{\text{gmol-CO}_2}{22.4 \times 10^3} \frac{273}{T} \\
 &= \frac{T}{273} \text{cm/sec}
 \end{aligned}$$

$$k = \frac{T}{273 \times 2} A \quad (7)$$

$$V_2 = \frac{-dN_c}{A r d\theta_p} = \frac{-dr_2}{\alpha d\theta_p} = \bar{k}_2 \Delta C_2 \quad (8)$$

$$V_3 = \frac{-dN_c}{A r d\theta_p} = \frac{-dr_3}{\alpha d\theta_p} = \bar{k}_3 \Delta C_3 \quad (9)$$

灰分이 많은 無煙炭의 總括反應速度定數 \bar{k} 는 化學反應速度定數 k_c [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]와 灰層內 gas擴散速度抵抗定

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad (10)$$
$$k_c = \frac{a}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

$$k_c = \frac{12}{D_p} D_{vf} \cdot e \quad (12)$$

$$c = 1 - \left(\frac{W_a}{3.9V} \right)^{2/3} \quad (13)$$

實驗裝置 及 實驗方法

2. 試料: 國產無煙炭의 各 地區別 代表的인 炭礦 10 箇試料를 이용하고 60 mesh 이하 粉炭으로 高 1.0~1.5 cm, 徑 1.3 cm 程度의 pellet 를 만들었다.

試料의揮發分은 온도가 700°C에서 800°C까지 상승하는 동안에 완전히 제거되었으며, 試驗 pellet에는 純炭素分 $W_w[g]$ 와 純灰分 $W_a[g]$ 만이 殘存하며 여기서 gas化反應開始溫度를 測定하고, 이 온도에서부터 反應完結時까지 實測하였으며 各試料에 대한 실험結果는 Table 1과 Table 2와 같다.

이 방법에 의한 各 溫度別 反應速度의 正確性을 기하기 위하여 950°C 및 1000°C에서 온도를 일정히 유지하고, 그 反應完結時間 $t_B[\text{sec}]$ 를 얻고, (6)식을 積

Table 1. Experimental data of sample for C+CO₂(Pellet dia=1.3 cm)

	Jungsung	Homyung	Hamtai	Macha	Hambaik	Kangnung	Hukyun	Eunsung	Baikjai	Sanan
H (cm)	1.48	1.34	1.30	1.24	12.4	1.24	1.24	1.24	1.32	1.20
D _p (cm)	1.554	1.503	1.488	1.465	1.465	1.465	1.465	1.465	1.495	1.449
V (cm ³)	1.764	1.777	1.725	1.645	1.645	1.645	1.645	1.645	1.751	1.592
W _a (g)	0.827	1.105	0.401	1.031	0.890	0.528	0.410	0.530	1.000	0.561
W _c (g)	1.918	1.420	1.804	1.168	1.475	1.568	1.822	1.509	1.254	1.508
W _{VM} (g)	0.129	0.155	0.103	0.166	0.103	0.088	0.136	0.116	0.086	0.074
ρ _c (g/cm ³)	1.63	1.503	1.338	1.439	1.446	1.328	1.44	1.316	1.314	1.345
α	11.032	15.45	11.475	16.87	13.383	12.587	10.179	13.024	17.304	12.672

Table 2. Experimental data of sample for C+H₂O(Pellet dia=1.3 cm)

	Jungsung	Homyung	Hamtai	Macha	Hambaik	Kangnung	Hukyun	Baikjai	Sanan	Eunsung
H (cm)	1.40	1.20	1.24	0.88	1.24	1.26	1.34	13.6	1.12	1.28
D _p (cm)	1.525	1.449	1.463	1.306	1.465	1.473	1.503	1.51	1.416	1.48
V (cm ³)	1.837	1.592	1.645	1.167	1.645	1.672	1.777	1.804	1.804	1.698
W _a (g)	0.844	1.015	0.360	0.743	0.800	0.535	0.451	1.057	0.526	0.535
W _c (g)	1.653	1.258	1.653	0.900	1.475	1.578	1.945	1.295	1.448	1.595
W (g)	0.167	0.088	0.094	0.118	0.103	0.089	0.147	0.091	0.069	0.155
ρ _c (g/cm ³)	1.434	1.483	1.28	1.45	1.440	1.32	1.43	1.35	1.373	1.345
α	13.43	15.186	12.20	16.89	13.359	12.69	11.57	16.77	12.34	12.86

분한 (14)식의 \bar{k} 의 값과 비교하여 相互近似함을 確認하고 本實驗을 進行하였다.

$$\theta_B = \frac{R}{\alpha \cdot \Delta C \cdot \bar{k}} \quad (14)$$

사용한 CO₂ gas 성분은 CO₂ 98 %, O₂ 0.4 %, N₂ 1.6 %인 CO₂ gas 를 썼었다.

實驗結果 및 考察

1. \bar{k}_2 및 \bar{k}_3 測定: 本實驗中 pellet 에 灰分離脫은 없었으며, gas 化反應이 表面에서 시작하여 未反應部가 점차 球形으로 감소되어지고 이 gas 化反應이 化學反應速度의 支配下에서 進行될 때는 試料의 灰分含有率에 無關함이 實測되어졌으므로 gas 化反應開始溫度에서부터 反應完結時까지 2.5 分間의 平均溫度와 重量減少量 ΔW [g]를 기초로 하여 다음 식들을 써서 各溫度別 \bar{k}_2 , \bar{k}_3 등을 實測하였다.

$$W_r = W_c - \sum_{\theta_P=0}^{\theta_P=\theta_B} \Delta W \quad (15)$$

$$(W_r/W_c)^{1/3} = r/R \quad (16)$$

$$V = \bar{k} \Delta C = \frac{-dr}{\alpha d\theta_P} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{M}{\rho_c f_c} = 12V/W_c \quad (17)$$

2. 實測結果와 計算結果의 한 例는 Table 3 과 Table 4 와 같다: 各試料別 \bar{k}_2 와 \bar{k}_3 의 값을 plot 하면 각기 약간씩 各異한 曲線이 그려지나 이들을 종합하면 Fig.

Table 3. Experimental data for C+CO₂ reaction
CO₂+Homyng
(H: 1.34 cm D_p: 1.503 cm V. M: 0.155 g)
(W_c: 1.420 g W_a: 1.105 g)

θ _p	T	ΔW	W _r	r	Δr	\bar{k}	[k _{c2}] ₁
[min]	[°C]	[mg]	[mg]	[cm]	[cm]	[cm/s]	[cm/s]
0	780	0	1.420	0.7565	0	0	0
5	810	7.0	1.421	0.7553	0.0012	0.0213	0.0064
10	850	6.0	1.415	0.7542	0.0011	0.0203	0.0130
15	880	8.0	1.407	0.7528	0.0014	0.0265	0.0228
20	915	12.0	1.395	0.7506	0.0022	0.0430	0.0240
22.5	935	7.0	1.388	0.7495	0.0011	0.0436	0.0256
25.0	950	9.0	1.379	0.7477	0.0018	0.0723	0.0270
27.5	960	11.0	1.368	0.7458	0.0019	0.0773	0.0876
30.0	980	14.0	1.354	0.7432	0.0026	0.107	0.1100
	995	17.0	1.337	0.7401	0.0031	0.129	0.134
35	1,010	19	1.318	0.7366	0.0035	0.147	0.164
	1,025	25	1.293	0.7319	0.0047	0.200	0.210
40	1,040	27	1.266	0.7267	0.0052	0.224	0.245
	1,060	37	1.229	0.7196	0.0071	0.311	0.336
45	1,070	40	1.189	0.7116	0.0080	0.353	0.376
	1,085	48	1.141	0.7020	0.0096	0.423	0.482
50	1,100	55	1.086	0.6904	0.0118	0.532	0.537
	1,120	60	1.026	0.6775	0.0129	0.591	
55	1,135	65	961	0.6629	0.0146	0.675	
	1,150	70	891	0.6464	0.0165	0.772	
60	1,160	75	816	0.6278	0.0196	0.923	
	1,177	75	741	0.6079	0.0199	0.946	
65	1,185	75	666	0.5871	0.0208	0.996	
	1,195	73	593	0.5644	0.0227	1.09	
70	1,200	72	521	0.5406	0.0238	1.15	
	1,210	63	458	0.5178	0.0228	1.16	
75	1,215	62	396	0.4971	0.0207	1.012	
	1,220	58	338	0.4680	0.0291	1.43	
80	1,225	55	283	0.4410	0.0270	1.33	
85	1,235	92	191	0.3869	0.0540	1.34	
90	1,240	68	123	0.3341	0.0528	1.31	
95	1,250	45	78	0.2871	0.0470	1.176	
100	"	33	45	0.2389	0.0482	1.20	
105	"	19	26	0.1990	0.0399	0.998	
110	"	5	21	0.1854	0.0136	0.9	
115	"	10	11	0.1494	0.0366	0.9	
120	"	7	4	1.1066	0.0428	1.13	
125	"	4	0.0	0.00	0.1066		

Table 4. Experimental data for C+H₂O reaction
H₂O+Macha

(H: 0.88 cm W_c: 0.900 g)
(W_a: 0.743 g V.M: 0.118 g)

θ_P	T	ΔW	W_r	r	Δr	\bar{k}_3	$[kc_3]_1$
[min]	[°C]	[mg]	[mg]	[cm]	[cm]	[cm/s]	[cm/s]
0	690	0	900	0.6530	0	0	
2.5	705	3.0	897	0.65228	0.00072	0.0240	
5.0	720	3.0	894	0.65165	0.00072	0.0251	
7.5	735	3.0	891	0.65086	0.00071	0.0251	0.1750
10.0	750	4.0	887	0.64980	0.00105	0.0376	0.0240
12.5	765	5	882	0.64863	0.00117	0.0420	0.0274
15	780	5	877	0.64738	0.00125	0.0462	0.0405
20	800	5	872	0.64614	0.00124	0.0461	0.0580
	810	6	866	0.64464	0.00150	0.0570	0.0727
	825	10	856	0.64216	0.00248	0.0960	0.091
25	845	13	843	0.63896	0.00320	0.126	0.127
	860	15	828	0.63511	0.00385	0.153	0.147
30	875	20	808	0.62995	0.00516	0.208	0.158
	895	24	784	0.62368	0.00617	0.253	0.272
35	910	30	754	0.61558	0.00810	0.331	0.341
	925	35	719	0.60592	0.00968	0.408	0.406
40	940	42	677	0.59390	0.01202	0.512	0.510
	960	49	628	0.57921	0.01469	0.636	0.630
45	970	57	571	0.56112	0.01809	0.790	0.743
	990	59	512	0.54108	0.02004	0.889	0.955
50	1,005	61	451	0.51868	0.02240	1.00	1.14
	1,020	66	385	0.49203	0.02665	1.21	
55	1,030	67	318	0.46167	0.03037	1.39	
	1,045	65	253	0.42778	0.03389	1.57	
60	1,065	60	193	0.39088	0.03690	1.73	
	1,080	55	138	0.34929	0.04159	1.98	
65	1,090	46	92	0.30534	0.04395	2.10	
	1,105	39	53	0.25401	0.05133	2.48	
70	1,120	32	21	0.18591	0.06810	3.34	
	1,130	17	4	0.10735	0.07856	3.87	
75	1,130	4.0	0.0	0.0	0.10735	—	

1 과 같이 서로 隣接한 曲線群이 되어 이들의 平均曲線을 구할 수 있었다.

이 平均値에 의한 \bar{k}_2 와 \bar{k}_3 의 曲線과 M. A. Mayer의 値와 비교하면 Fig. 2 와 같다.

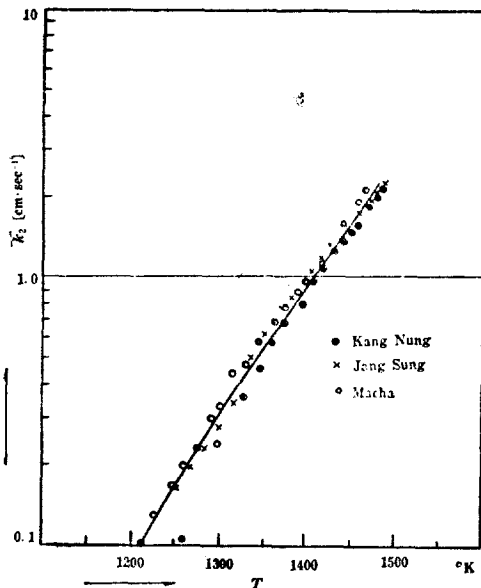


Fig. 1. \bar{k}_2 vs Temperature.

여기서 實測된 \bar{k} 의 값으로써 \bar{k}/T 와 $\frac{10^4}{T}$ 의 關係를 plot 하면 Fig. 3 과 같이 兩段의 直線이 존재함은 M. A. Mayer의 실험과 같으므로 本實驗 溫度範圍內에서는 C+CO₂ 및 C+H₂O 반응이 다 같이 化學反應速度의 支配下에서 進行되었다고 볼 수 있다.

다시 上段의 直線이 혹 k_c 와 k_d 의 共同支配로 進行된 結果가 아닌가 하여 \bar{k} 의 값과 下段直線 k_c 의 값을 (10)식 및 (12)식에 대입하여 灰層內 gas 擴散速度低

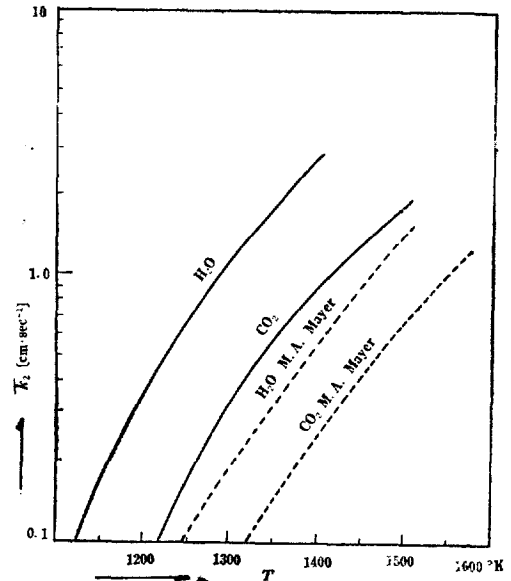


Fig. 2. \bar{k} vs Temperature.

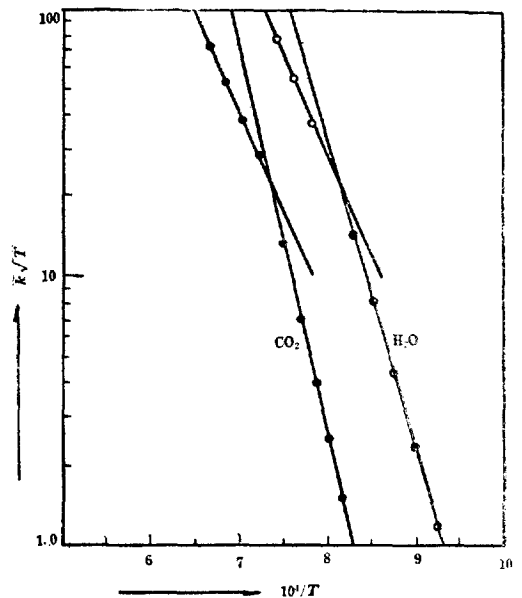


Fig. 3. \bar{k}/T vs $\frac{10^4}{T}$

抗을 검토하였던 바 $D_{vf}=D_o\left(\frac{T}{273}\right)^m$ 의 관계에서 D_{vf} 의 값과 $\frac{T}{273}$ 의 관계가 log-log 紙上에 直線關係가 성립되지 않으므로 이 上段直線 즉 第2段反應速度 역시 化學反應速度임을 알 수 있었다.

그러나 有煙炭을 乾溜한 coke에서는 이 第2段反應速度가 나타나지 않음을 보아서 석탄의 炭素構造가 1000°C 부근에서 변화를 이끈 결과라고 보아 진다.

Table 5. Activation energy data

Sample	C+CO ₂ =2CO		C+H ₂ O=H ₂ +CO	
	E 1 Cal/mol	E 2 Cal/mol	E1 Cal/mol	E2 Cal/mol
Hongyung	49.190	35.190	53.800	24.100
Hamtai	49.730	33.150	53.800	38.200
Macha	40.670	—	40.670	31.600
Hambaik	61.000	40.490	48.300	33.900
Kangnung	61.000	39.690	60.500	35.200
Hukyun	60.160	22.880	51.200	38.200
Eunsung	55.790	25.140	51.200	39.800
Sanan	55.500	24.700	60.500	45.750
Baikjai	48.160	38.100	53.800	39.800
Jangsung	48.250	33.020	48.300	35.200

2. k_{c2} 및 k_{c3} : 各試料마다의 개별적인 Fig. 3과 같은 兩段直線을 얻고 (11)식 Arrhenus 식의 a 와 E 의 값을 각기 구하여 종합하면 Table 5와 같으며, E_1 의 값이 各試料炭의 炭化程度를 보여 주고 있다.

한편 同一한 試料 pellet를 1,100°C로 一定溫度로 유지하고 air로 燃燒시킬 때와 CO₂ 및 H₂O로 gas化시킬 때 그 燃燒完結時間 θ_B [sec]가 거의 유사하여 짐을 알 수 있었다.

이는 air로 燃燒될 때는 灰層內酸素擴散速度抵抗의 支配 즉, k_d 의 支配下에서 반응이 진행되며, 그 k_d 의 값이 10[cm·sec⁻¹] 정도이므로 air에 대하여는 2.1[cm·sec⁻¹] 정도이며, CO₂나 H₂O에 의한 gas化反應이 비록 化學反應速度의 支配下에서 반응이 진행된다 하더라도 k_{c2} 및 k_{c3} 의 값이 1.5~2.0[cm·sec⁻¹] 정도임에 基因함이라고 본다.

結 論

總括적인 gas化反應速度式은 역시 國井 등의 연구와 같으며 國產無煙炭의 gas化反應速度는 M. A. Mayer의 실험과 같이 兩段階의 化學反應速度의 支配下에서 진행되었다.

이 兩段階反應速度가 존재함은 1000°C 부근에서 석탄의 炭素構造變化에 의한 결과라고 본다.

本實驗의 溫度範圍內에서는 國產無煙炭의 gas化反

應速度定數 平均値를 다음 식들로써 표시할 수 있다.

C+CO₂ 反應

$$k_{c2} = \frac{2.24 \times 10^{10}}{\sqrt{T}} e^{-\frac{55.790}{RT}} \quad (900 \sim 1070^\circ\text{C})$$

$$k_{c2} = \frac{5.89 \times 10^6}{\sqrt{T}} e^{-\frac{33.520}{RT}} \quad (1070 \sim 1250^\circ\text{C})$$

C+H₂O 反應

$$k_{c3} = \frac{8.77 \times 10^8}{\sqrt{T}} e^{-\frac{43.160}{RT}} \quad (800 \sim 1000^\circ\text{C})$$

$$k_{c3} = \frac{2.24 \times 10^6}{\sqrt{T}} e^{-\frac{28.590}{RT}} \quad (100 \sim 1150^\circ\text{C})$$

記 號 說 明

- A ; CO gas formation rate (cm³·CO, cm⁻²·CO, sec⁻¹, atm⁻¹·CO₂ N. T. P.)
- A_s ; Surface area of reacted core (cm²)
- ΔC_2 ; ΔC_3 , Mean value of concentration CO₂ and steam. (mol cm⁻³)
- D_p ; Particle diameter. (cm)
- D_{vf} ; Diffusivity in fluid (cm². sec⁻¹.)
- E ; Activation energy (Cal. mol⁻¹)
- F_c, F_a ; Fraction of carbon and ash in sample.
- K_2, K_3 ; Overall reaction rate coefficient of CO₂ and steam. (cm, sec⁻¹)
- K_{c2}, K_{c3} ; Chemical reaction rate coefficient of CO₂ and steam. (cm. sec⁻¹)
- K_d ; Mass transfer coefficient through solid layer. (cm. sec⁻¹)
- H ; Height of sample (cm)
- R ; Radius of sample (cm)
- V ; Reaction rate (g. mol. cm². sec⁻¹)
- W_d ; Weight of dry sample (g)
- W_a ; Weight of ash in sample (g)
- W_c ; Weight of carbon in sample (g)
- W_u ; Weight of unreacted carbon in sample (g)
- α ; Volume of particle corresponding for 1 mol of carbon (cm³. mol⁻¹)
- ρ_c ; Density of particle (g. cm⁻³)

REFERENCE

1. M. A. Mayer, J. Amer. Chem. SOC, 56-70-1934.
2. M. A. Mayer, J. Amer. Chem. SOC, 56-1879-1934
3. Namkoong, Yoo, J. Korea Inst. Chem. Eng. Vol. 3-2 166-1965.
4. 澤井切刀; 工業化學誌 54-301-1951.
5. 失木國井; 化學工學 19-401-1955.