

低 質 鐵 鑛 石 의 還 元

II. 流動層에 있어서 二酸化炭素에 의한 無煙炭의 Gas化 反應速度에 對하여

南宮寔* · 柳慶玉** · 劉毅然***

Reduction of Iron Ore by the Fluidized-Mixed Bed

II. Gasfication of Anthracite by Carbon Dioxide in Fluidized Mixed Bed

by

Shik NamKoong, Kyong Ok Yoo, and Eui Youn Yoo

Dept of Chem. Eng. College of Eng. Hanyang Univ.

ABSTRACT

In this work, it was attempted to obtain kinetic data of gasification of anthracite which is needed for the design of fluidized mixed reactor for the sponge iron production

Of a domestic anthracite (Bong Myung mines) rate equations of carbon monoxide formation under the temperature range from 800°C~1200°C were determined as follows;

$$r = \frac{kP_{CO_2}}{1 + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2}}$$

$$k = 1.32 \times 10^{-2} e^{-34,800/RT}$$

$$K_{CO} = 1.6e^{1,210/RT}$$

$$K_{CO_2} = 0.82e^{915/RT}$$

Over reaction rate and each constants were compared with that of Lewis⁽¹⁾ et al and of Yoo⁽²⁾ et al numerically over the range of reaction conditions to distinguish the relative reaction characteristics of coals.

緒 論

既報한 바와 같이 本研究는 鐵鑛石粒子和 無煙炭粉으로 된 粉粒體混合流動層에서 海綿鐵을 製造하는 一聯의 研究로서 第一報⁽¹⁾는 氣體流通式反應器를 써서 40~80 mesh의 鐵鑛石粒자를 一酸化炭素(流動化 gas中 $P_{CO}=0.6$ atm 以上)로 還元시키므로써 90%以上の 金屬鐵을 가진 海綿鐵을 얻을 수 있었다.

그런데 工業的으로 海綿鐵을 製造하기에 必要한 量의 一酸化炭素를 比較의 安價로 얻는 問題는 그리쉽지

않다.

이에 本研究에서는 比較의 廉가인 國產無煙炭을 燃燒시킬때 나오는 一酸化炭素로써 鐵鑛石을 還元시키고자 하는데 一般的으로 反應溫度가 800°C 以下에서 나오는 燃燒 gas의 大部分은 酸化鐵을 還元시킬 能力이 없는 二酸化炭素뿐이다. 그러므로 本報에서는 流動層에 의한 無煙炭燃燒過程에 操作이 可能한 限 많은 量의 一酸化炭素를 發生시킬수 있는 流動層 gas化 裝置를 檢討하고 그 操作條件 범위내에서의 一酸化炭素生成反應의 速度式을 究明하고자 한다.

鐵鑛石의 還元方法에는 一酸化炭素나 水素같은 活性

*, **, *** 漢陽大 工大 化學工學科

gas를 被還元體와 接觸시키는 氣固系 間接反應과 不活性인 窒素 gas 氣流中에서 炭素와 還元體를 直接接觸시키는 固-固系直接還元反應 등 두가지가 있다.

이에 本研究에서는 無煙炭粉과 鐵鐵石粒으로 形成된 粉粒體 混合流動層에서 反應시킴으로써 위에 말한 間接還元과 直接還元の 二重效果를 갖게되며 또한 流動層의 特性인 우월한 熱傳達性과 아울러 還元域과 燃燒域이 區別없이 共存함으로써 熱經濟面에서도 利點이 있는 것으로 생각된다.

無煙炭燃燒의 速度論的 考察

Bourdard 에 依하면 炭素를 燃燒시켜 二酸化炭素 및 一酸化炭素를 발생시킨 結果를 發生 gas의 體積百分率對 反應溫度로서 點綴했는데 Fig. 0에 보인 바와 같이 400°C 程度에서는 燃燒 gas의 대부분이 二酸化炭素이고 溫度가 增加함에 따라 二酸化炭素가 서서히 減少하는 대신 一酸化炭素發生量이 增加하여 1000°C 以上이 되면 一酸化炭素만 發生된다.

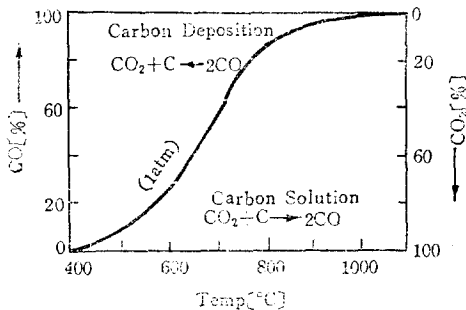
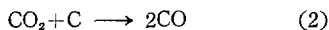
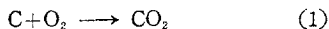


Fig. 0 Bourdard Curve [還元爐 및 燒結爐(日刊工業, 1964 刊) p. 16]

그러므로 炭素燃燒反應으로부터 一酸化炭素를 많이 얻기 위한 첫째 條件은 反應溫度를 1000°C 以上으로 해주어야 한다.

一般的으로 炭素燃燒反應에서 一酸化炭素가 發生되는 過程은 다음과 같은 두가지 反應으로 表示할 수 있다.



二酸化炭素가 炭素와 反應해서 一酸化炭素를 發生시키는 反應 (2)를 炭素表面에 二酸化炭素가 吸着됨으로써 反應이 이리난다고 가정하고 速度式을 전개한다.

지금 C_v 를 炭素單位質量當 二酸化炭素를吸着할 수 있는 物表面濃度라고 하면 그때 吸着速度 r 는

$$r = k_a P_{CO_2} C_v \quad (3)$$

但 r_a : rate of adsorption [moles · min⁻¹ · g · carbon⁻¹]

P_{CO_2} : pressure of carbon dioxide at surface [atm]

C_v : molal concentration of vacant adsorption sites per unit mass of carbon [moles/g · carbon]

k_a : adsorption velocity constant [min⁻¹ · atm⁻¹]

그런데 吸着面에 있어서 炭素, 一酸化炭素, 二酸化炭素의 總括濃度 C_t 는

$$C_t = C_v + C_{CO} + C_{CO_2} \quad (4)$$

여기서 C_{CO} , C_{CO_2} 의 平衡值⁽⁴⁾는

$$\left. \begin{aligned} C_{CO} &= K_{CO} P_{CO} C_v \\ C_{CO_2} &= K_{CO_2} P_{CO_2} C_v \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

(5)를 (4)에 代入하고 C_v 에 대해서 整理하면,

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (6)$$

(6)式을 (3)式에 代入하면 r 는

$$r = \frac{k_a C_t P_{CO_2}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (7)$$

지금 k 를

$$k \equiv k_a C_t \text{ [moles · atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g · carbon}^{-1}]$$

라고 놓으면 (7)式은 다음과 같이 된다.

$$r = \frac{k P_{CO_2}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (8)$$

지금 二酸化炭素의 轉化率을 q 라고 하면

$$q = \frac{(F_{CO_2})_{in} - x_{CO_2}(F_t)_{out}}{(F_{CO_2})} \quad (9)$$

但 $(F_{CO_2})_{in}$: inlet feed rates of carbon dioxide [moles · min⁻¹]

$(F_t)_{out}$: total flow rates of exit gases [moles · min⁻¹]

x_{CO_2} : CO₂ mole fraction at outlet gases [—]

萬一 W 를 流動層에 充填한 無煙炭의 무게라고 하면 그때 이 流動層反應器의 設計 方程式은 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$F_{CO_2} \cdot dq = r \cdot dw \quad (10)$$

그런데 (9)式의 壓力項은 다음과 같이 q 의 項으로 表示되므로

$$\left. \begin{aligned} P_{CO_2} &= P_t \cdot \frac{(F_{CO_2})_{in}(1-q)}{(F_t)_{in} + (F_{CO_2})_{in}q} \\ P_{CO} &= P_t \cdot \frac{2(F_{CO_2})_{in}q}{(F_t)_{in} + (F_{CO_2})_{in}q} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

(11)式을 (8)에 넣어 이를 (10)式에 代入하여 整理하면

$$dq = \frac{k P_t (1-q) dw}{[(F_t)_{in} + (F_{CO_2})_{in}q] + K_{CO_2} P_t (F_{CO_2})_{in} (1-q) + 2K_{CO} P_t (F_{CO_2})_{in}q} \quad (12)$$

(12)式을 境界條件 $w=0$ 때 $q=0$, $w=W$ 때 $q=q$ 를

■ 넣어 積分하면

$$W = -(\alpha + \beta) \cdot \ln(1 - q) - \beta \cdot q \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{但 } \alpha &= \frac{(F_i)_{in} + K_{CO} \cdot P_i (F_{CO_2})_{in}}{k \cdot P_i} \\ \beta &= \frac{(F_{CO_2})_0 - K_{CO_2} \cdot P_i (F_{CO_2})_{in}}{k \cdot P_i + 2K_{CO_2} \cdot P_i \cdot (F_{CO_2})_{in}} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

가 된다.

實驗裝置

裝置의 개략을 Fig. 1에 표시하였다.

反應管은 直徑 5.5 cm ϕ 길이 120 cm의 불투명 石英

管이고 加熱源은 日本 Shimadzu 製 2.2 KW의 Siliconit 爐(Series No. 325.24)로서 最高溫度 1500°C 까지 올릴 수 있었다. 反應器 上部에는 無煙炭의 供給을 위한 hopper와 熱電對, pressure drop meter, 그리고 出口 gas 流路가 있으며 下部에는 流動化 gas 流入路, carbon의 over flow pipe 및 그의 受器가 있는데 無煙炭의 供給方法은 hopper의 gas 壓力을 反應器壓力보다 약간 높게 해주고 hopper 밑에 있을 valve를 열어 줌으로써 쉽게 공급할 수 있었다.

流動化 gas는 市販의 窒素, 炭酸 gas 그리고 com-

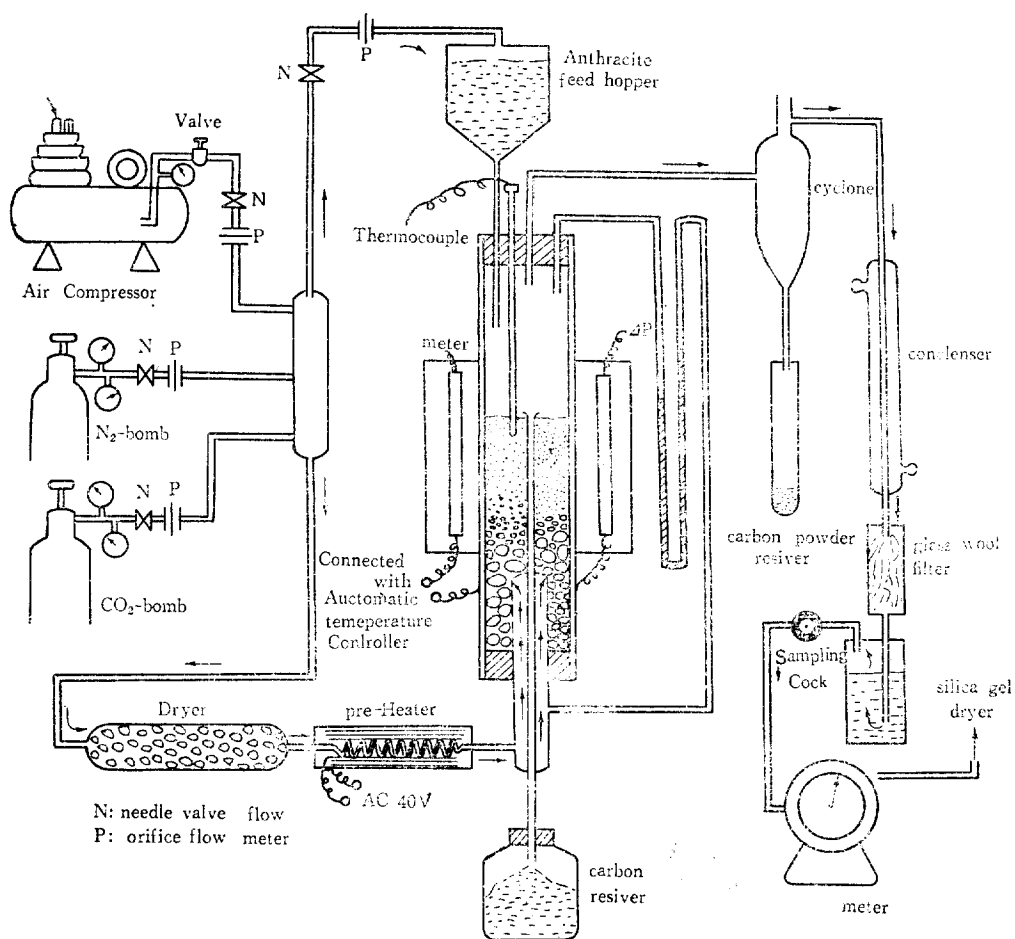


Fig. 1 Experimental Apparatus

pressor에서 나오는 壓縮空氣를 乾濕器로써 水分을 除去한 다음 豫熱器에서 約 400°C로 예열해서 反應器에 流入시켰다. 또한 Siliconit 爐의 溫度調節은 美國 West Instrument Corp 製의 自動溫度調節器(Series No 580533 4, couple C/A)로서 所定의 溫度를 유지시켰으며 出口 gas 流路에는 水冷式 condenser를 달아서 out gas 溫度

를 常溫으로 내린 다음 含有된 無煙炭粉은 cyclone에서 集진하고 나머지 微粉炭과 濕氣는 glass wool과 silica gel 제습기에서 除去하고 wet test meter로 出口 gas의 總유량을 測定하였다.

그리고 出入口 gas는 Shimadzu Gas Chromatograph(No. 86727)로써 分析하였는데 分離 column은

3 m의 Mx-13x 와 1 m의 Scilica gel column 을 사용했으며 Carrier gas 로는 水素를 사용했다.

實驗 方法

試料로 사용한 無煙炭은 桶形炭으로써 40~80 mesh 로 粉碎하여 約 140°C 에서 한 시간씩 건조시킨 것을 窒素氣流中에서 流動化시켜 40~80 mesh 以外の 微分炭과 試料속에 있는 酸素를 除去시킨 다음 hopper 로 옮겨 넣는다. 또한 反應器의 加熱은 試料를 燒지 않고 300~400°C 로 加熱한다. 다음 N₂ gas 를 通해 주어 反應器 속에 있는 습기와 空氣(物히 酸素)를 추출하면서 서서히 加熱한다. 所定の 反應溫度보다 約 150°C 以上の

溫度에 도달하면 炭酸 gas와 N₂ gas bomb 瓶을 調節하여 流速을 調節하고 carbon hopper value 를 열어 無煙炭을 反應器에 넣어주면서 한 run 의 實驗을 行한다.

Gas chromatograph 의 chart 로부터 data 分析은 다음과 같이 하였다.

지금 a_i 를 i 번째 gas 의 chart 上의 面積이라 하면 그 gas mole fraction x_i 는

$$x_i = \frac{a_i \cdot f_i}{\sum_i a_i \cdot f_i} \quad (i = N_2, CO, CO_2)$$

여기서 f_i 는 각 gas 補正系數⁽⁵⁾인데

$N_2=1$ (based), $O_2=1.09$, $CO_2=0.85$, $CO=1$ 이다.

Table. 1 反應時間 變化에 따른 實驗結果

Temperature [C°]		8 0 0						1 0 0 0					
Reaction time [min]		10	30	60	90	120	180	10	30	60	90	120	180
exit gas mole fraction [-]	N ₂	0.092	0.075	0.08	0.084	0.087	0.087	0.074	0.06	0.065	0.065	0.06	0.064
	CO ₂	0.85	0.855	0.86	0.856	0.848	0.084	0.356	0.296	0.215	0.222	0.369	0.332
	CO	0.052	0.07	0.06	0.06	0.063	0.062	0.57	0.064	0.62	0.613	0.609	0.606
Inlet gas flow rate [moles. min ⁻¹]		F _{N2} 0.209×10 ⁻² F _{CO2} 2.101×10 ⁻²						0.209×10 ⁻² 2.101×10 ⁻²					
Total Pressure [atm ⁻¹]		~1						~1					
Temperature [C°]		1 1 0 0						1 2 0 0					
Reaction time [min]		10	30	60	90	120	180	10	30	60	90	120	180
exit gas mole fraction [-]	N ₂	0.065	0.049	0.052	0.053	0.052	0.052	0.048	0.03	0.04	0.043	0.04	0.041
	CO ₂	0.257	0.271	0.277	0.27	0.27	0.27	0.19	0.069	0.074	0.087	0.083	0.081
	CO	0.602	0.694	0.677	0.67	0.678	0.662	0.753	0.961	0.88	0.87	0.875	0.87
Inlet gas flow rate [moles. min ⁻¹]		E _{N2} 0.209×10 ⁻² F _{CO2} 2.101×10 ⁻²						0.209×10 ⁻² 2.101×10 ⁻²					
Total Pressure [atm ⁻¹]		~1						~1					

實驗結果 및 考察

二酸化炭素의 轉化率이 反應時間에 따라 어떻게 變化되는가를 보기 위하여 實驗한 結果中 入口 gas 의 組成比가 N₂:CO₂=1:10 인 實驗結果를 Table. 1. 에 나타냈으며 一酸化炭素의 mole fraction x_{CO} 對 反應時間으로 Fig. 2 에 표시하였다. 그림에서 알수 있는 바와 같이 溫度가 增加함에 따라 一酸化炭素의 生成量은 增加하는 한편 反應始作 時間後에 反應은 平衡에 도달하여 x_{CO} 는 一定한 값을 유지하고 있다.

다음 入口 gas 의 組成比를 一定하게 하고 流速 變化에 따른 結果를 Table. 2 에 표시하였고 Fig. 3 에는 이를 一酸化炭素轉化率 q 對 反應溫度를 點綴한 것인데 轉化率 q 는 溫度에 比例해서 增加하나 流速增加에 反比例해서 減少한다.

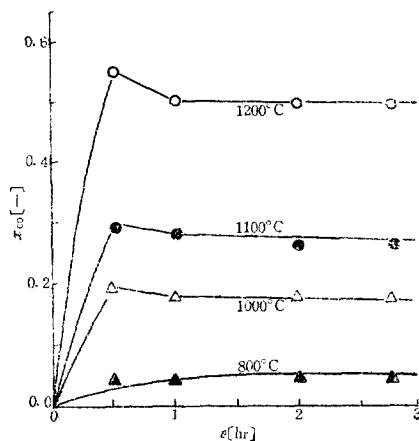


Fig. 2 CO-gas Mole Fraction vs Reaction Time

Table. 2 流速變化에 의한 實驗結果

Temperature [°C]		800			1000			1100			1200		
Uo/Umf		1	1.2	1.5	1	1.2	1.5	1	1.2	1.5	1	1.2	1.5
Exit gas mole fraction [—]	N ₂	0.089	0.09	0.073	0.028	0.103	0.058	0.052	0.069	0.029	0.042	0.809	0.054
	CO ₂	0.848	0.85	0.871	0.367	0.396	0.64	0.27	0.41	0.58	0.083	0.151	0.322
	CO	0.063	0.060	0.056	0.606	0.501	0.302	0.678	0.521	0.391	0.875	0.75	0.624
Exit gas total flow rate × 10 ² [moles min ⁻¹]	Ft	2.59	3.01	3.86	3.09	3.60	4.21	3.2	3.72	4.66	3.82	4.56	5.02
Inlet gas flow rate × 10 ² [moles min ⁻¹]	FN ₂	0.209	0.251	0.316	0.209	0.251	0.316	0.209	0.251	0.316	0.209	0.251	0.316
	FCO ₂	2.101	2.509	1.149	2.101	2.509	3.149	2.101	2.509	3.149	2.101	2.509	3.149
Total Pressure [atm ⁻¹]		~1			~1			~1			~1		

Table. 3 流入 gas 組成比 變化에 의한 實驗結果

Temperature [°C]		800			1000			1100			1200		
PCO ₂ /PN ₂		1	4	10	1	4	10	1	4	10	1	4	10
Exit gas mole fraction [—]	N ₂	0.484	0.196	0.087	0.406	0.15	0.065	0.397	0.131	0.052	0.34	0.079	0.042
	CO ₂	0.476	0.758	0.848	0.399	0.521	0.367	0.243	0.44	0.27	0.12	0.141	0.083
	CO	0.035	0.046	0.063	0.195	0.334	0.609	0.35	0.43	0.678	0.542	0.78	0.875
Exit gas total flow rate × 10 ² [moles min ⁻¹]	Ft	2.31	2.31	2.59	2.34	2.45	3.09	2.46	2.51	3.2	2.51	3.21	3.92
Inlet gas flow rate × 10 ² [moles min ⁻¹]	FN ₂	1.155	0.465	0.209	1.155	0.465	0.209	1.155	0.465	0.209	1.155	0.465	0.209
	FCO ₂	1.155	1.845	2.101	1.155	1.845	2.101	1.155	1.845	2.101	1.155	1.845	2.101
Total Pressure [atm]		~1			~1			~1			~1		

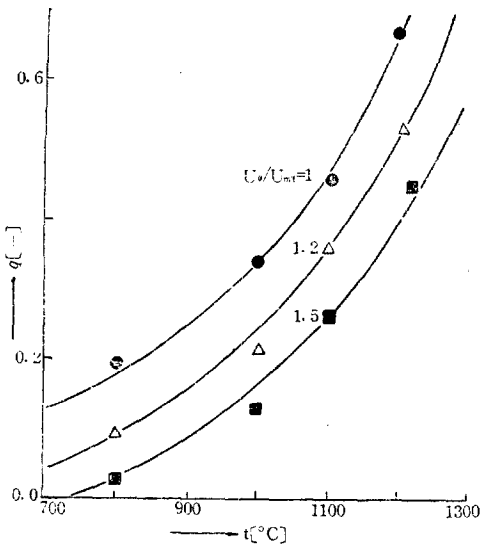


Fig. 3 Conversion vs Reaction Temperature

또한 Table. 3 에는 流速을 一定($U_o/U_{mf}=1$)하게 하고 入口 gas 의 組成比를 變化시켰을 때의 結果이다. Fig. 4 는 이 경우 轉化率을 溫度에 對해서 點綴한 것인데 그림에서 알 수 있는 바와 같이 二酸化炭素의 流入量이 많으면 많은 量의 一酸化炭素를 生成한다.

한편 이상과 같은 實驗結果로부터 反應速度定數를

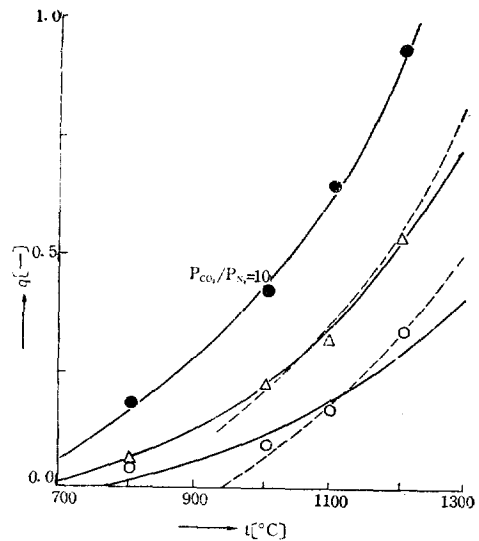


Fig. 4 Conversion vs Reaction Temperature

구할 수 있다. (13)式의 各項들은 k , K_{CO} , K_{CO_2} 세 定數를 除外하고는 直接 또는 間接으로 實驗的으로 決定된다. 그러므로 一定溫度에서 行한 어떠한 세개의 因子를 變化시킨 實驗結果를 (13)式에 각각 代入하면 우리는 3개의 三元一次聯立方程式을 얻을 수 있는데 이 세 方程式으로부터 k , K_{CO} , K_{CO_2} 를 구할 수 있다.

이와 같은 實驗結果가 Table. 3 에 표시되어 있는데 反應溫度 1000°C 일 때의 計算方法을 소개하면

$P_{CO_2}/P_{N_2}=1$ 일 때

$$q = \frac{(F_{CO_2})_{in} - x_{CO_2} \cdot (F_t)_{out}}{(F_{CO_2})_{in}} = \frac{2.101 - (0.399)(2.34)}{2.101}$$

$$= 0.553.$$

$$\alpha = \frac{(F_t)_{in} + K_{CO} \cdot P_t \cdot (F_{CO_2})_{in}}{k \cdot P_t} = \frac{2.31 + 2.101 \cdot K_{CO}}{k} \times 10^{-2}$$

$$\beta = \frac{2.31 - 2.101 \cdot K_{CO} + 2(2.101) \cdot K_{CO}}{k} \times 10^{-2}$$

이들을 (13)式에 代入하고 정리하면

$$2000k = -3.760 - 6.88K_{CO} + 2.835 K_{CO_2}$$

또한 $P_{CO_2}/P_{N_2}=10$, 4 일 때 같은 계산을 하면 위식과 같이 k , K_{CO} , K_{CO_2} 에 대한 세개의 方程式을 얻을 수 있는데 이 聯立方程式을 풀므로써 세 定數가 決定된다. $t=1000^\circ\text{C}$ 일 때에는 $k=4.2 \times 10^{-4}$ moles/(atm)(min)(g-carbon), $K_{CO}=7.8[\text{atm}^{-1}]$, $K_{CO_2}=2.1[\text{atm}^{-1}]$ 이었다.

같은 方法으로 나머지 溫度에 대해서 計算한 값들이 Fig. 5 와 Fig. 6 에 나타나 있다. 즉, Fig. 5 에는 速度定數 k 를 Arrhenius plot 했는데 $\ln k$ 와 $1/T$ 은 直線關係를 이루며, Fig. 6 에 보인 平衡定數들은 溫度增加에 따라 다 같이 감소하며 두 定數 값의 差는 低溫度에서 보다 매우 작아진다.

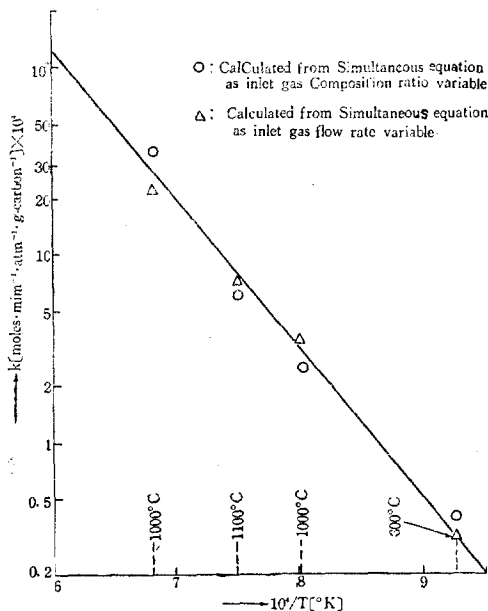


Fig. 5 Effect to Temperature on the Rate Constants

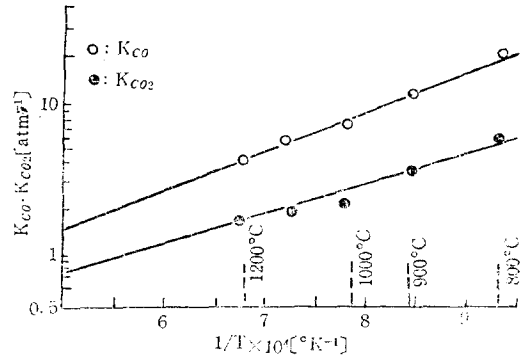


Fig. 6 Effect to Temperature on the Equilibrium Constants

지금 보인 세 定數의 값은 流速이 一定할때 ($U_0/U_{mf}=1$) inlet flow rate의 gas 組成比를 變化시켰을 때의 얻어진 값인데, 組成比를 一定하게 하고 inlet flow rate를 變化시켰을 때에도 (8) 또 (13)式은 成立되어야 하므로 이 경우의 값들을 먼저와 같은 方法으로 計算하여 이를 Fig. 5 와 Fig. 6 에 함께 plot 하였다. Fig. 5 에 表示된 速度定數 값들은 條件이 다른 두 경우에 대해서 서로 잘 一致되어 있어서 기대했던 바와 같이 二酸化炭素에 의한 無煙炭의 gas 化反應은 流入 gas의 流速이나 組成比에 關係없이 一定하게 進行된다는 것을 알 수 있다.

速度式 (8)은 無煙炭의 表面에 二酸化炭素吸着이 反應律速이라는 假定下에 세워진 식인데 Fig. 5 에서와 같이 Arrhenius plot 上에서 直線關係는 成立하나 세 定數決定에는 다음과 같은 두가지 모순이 내포되어 있다.

첫째 세 定數中 어느 하나도 獨立的 實驗方法으로 決定이 불가능하다. 즉 聯立方程式을 풀어서 어느 한 定數를 決定할 때 필히 다른 두 定數의 간섭을 받아야 하는 點이다. 그 둘째는 이 세 定數들 사이에 報償性이 큰 點이다. 즉 k 가 큰 값이면 K_{CO} , K_{CO_2} 는 작은 값이 되어야 하며, 逆으로 K_{CO} , K_{CO_2} 가 큰 값이면 k 는 작아져야만 均衡을 이루게 된다. 이러한 關係는 또한 K_{CO} 와 K_{CO_2} 사이에서 成立한다.

한편 지금 (13)式에 α , β 를 代入하여 整理하면

$$\left(\frac{k \cdot P_t}{q \cdot (F_{CO_2})_0} \right) w = ((F_t)_{in} / (F_{CO_2})_0 - K_{CO_2} \cdot P_t + 3K_{CO} P_t + 1) \left(\frac{1}{q} \ln \frac{1}{1-q} \right) - (1 - K_{CO_2} P_t + 2K_{CO} P_t) \quad (14)$$

와 같이 되는데 이 關係는 裝置設計面에서 많은 利點을 內包하고 있다. 즉 주어진 溫度에 대해서는 k 는 常數이므로

$$\frac{k P_t}{q (F_{CO_2})_0} W \text{ vs } ((F_t)_{in} / (F_{CO_2})_{in} - K_{CO_2} P_t$$

$$+3K_{CO}P_i+1)\left(\frac{1}{q}\ln\frac{1}{1-q}\right)$$

를 plot 하면 이는 直線關係가 成立된다.

우리는 이러한 圖面으로부터 諸實驗測定因子中 어느 하나를 모를때 이를 實驗의 測定이나 其他方法에 의하지 않고 이 關係로부터 決定하는 것이 可能하다. 例로써 (14)式中 모든 因子들은 決定되어 있는데 流動層에 充填해야 할 無煙炭의 量을 모른다면 (14)式의 關係圖로부터 願하는 轉化率에 필요한 無煙炭의 量을 決定할 수 있다. Fig. 7, 8 에는 1000°C 와 1200°C 의 경우에 이러한 關係圖를 보였는데 實驗 data 부족으로 溝足할만한 結果를 나타내지 못했지만 이러한 關係圖는 反應裝置設計面에 유익할 것으로 생각된다.

그리고 (8)式에서

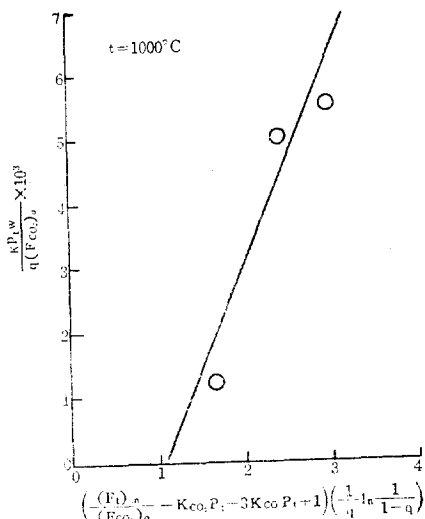


Fig. 7 Correlation of Data for Anthracite

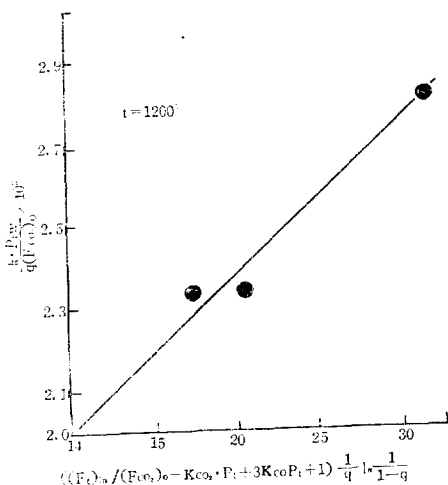


Fig. 8 Correlation of Data for Anthracite

$$\bar{k} = \frac{kP_{CO_2}}{1 + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2}}$$

$$\alpha = \frac{P_{CO} - P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

라 두고 $\alpha=0.02, 0.3$ 인 경우 $\ln \bar{k}$ 를 $1/T$ 에 plot 한 것을 Fig. 9 에 表示하였는데 Lewis 등의 실험결과와 경향이 같음을 알았으며 그리고 $\bar{k} = \frac{k}{1 + K_{CO}P_{CO}}$ 두고 $\ln \bar{k}$ 을 $1/T$ 에 plot 하였는데 이는 Fig. 9 에 나타난 바와 같이 Lewis, (1) 柳 (2) 등과 같이 거의 같은 값을 나타냈다.

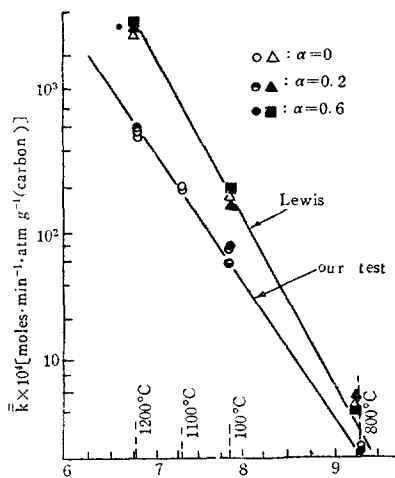


Fig. 9 $\ln \bar{k}$ vs $1/T$

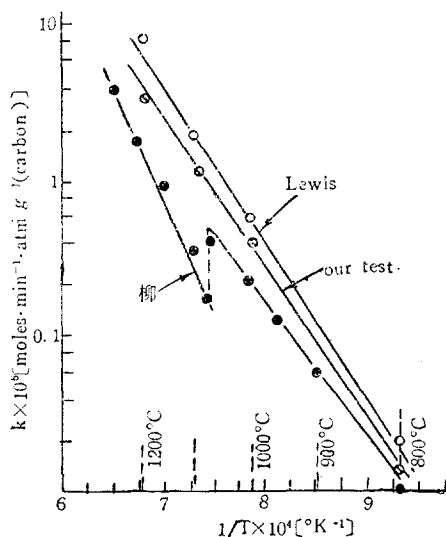


Fig. 10 $\ln k$ vs $1/T$

結 論

1. 二酸化炭素에 의한 無煙炭의 gas 化反應은 $U_o/U_{mf}=1$ 程度의 낮은 流速와 反應溫度 1000°C 以上에서 50% 以上の 轉化率을 얻을 수 있으며, 그 速度式은 入

口 gas의流速이나組成比에無關하게 Langmuir type인 (8)式에 잘 적용된다'

2. 그러나 (8)式의 세 定數 決定에 있어서는 세定數中 어느 하나 나머지 두定數의 간섭을 받지 않고는 決定할 수 없다는 모순성이 내포되어 있다.

3. Fig. 7, 8 과 같은 關係圖는 (13)式이 한 因子를 제외한 모든 因子들이 正해졌을때 이 未決定因子를 쉽게 決定할 수 있으므로 反應裝置 設計에 큰 도움이 될 것이다.

4. 한편 鐵鑛石還元反應에 있어서는 二酸化炭素에 의한 無煙炭의 gas 化가 아니라 入口 gas로 酸素를 써서 反應 (1), (2)를 同時에 일으켜야 하므로 이에 수반되는 諸因子決定에는 많은 문제가 있을 것으로 생각된다.

記 號

a_i	Peak area of Gas Chro. Chart	[cm ²]
C_t	The equivalent molal concentration total vacant active center	[moles·g ⁻¹ (carbon)]
C_v	The molal concentration of vacant adsorption site	[moles·g ⁻¹ (carbon)]

(F_{CO_2})in Inlet flow rate of carbon dioxide

		[moles min ⁻¹]
F_t	Total gas flow rate	["]
k_a	Adsorption rate constant	[min ⁻¹ ·atm ⁻¹]
k	Adsorption rate constant	[moles·min ⁻¹ ·atm ⁻¹ ·g ⁻¹ (carbon)]
K	Adsorption equilibrium constant	[atm ⁻¹]
P	Partial pressure of gases	[atm]
P_t	Total pressure of reactor	["]
q	Conversion of carbon dioxide	[—]
w	Weight of anthracite in bed	[gr]
x	mole fraction	[—]

引 用 文 獻

- 1) Lewis, W. K and coworkers; I & E Ch. 41 1213 (1949)
- 2) 柳重基, 趙東滿; 化學공학 4 193(1966)
- 3) 南宮寔, 柳慶玉; 化學공학 4 187(1966)
- 4) Smith, J. M: Chem, Eng. Kinetic(Mc Graw-Hill Co 1956)p. 248.
- 5) 實驗化學講座續 9. (丸善社 1964 刊) p. 141.