

## 氣 · 液 · 固系 充填 流動層에 關한 基礎的 研究

李 奉 模\*

### On the Gas-Liquid-Solid packed Fluidized Bed

Dept. of Chem. Eng. HanYang Univ.

Bong Mo Lee

#### ABSTRACT

Rate equation for oxidation reaction of metal iron on the surface in spiral iron wire packed air-acid solution-iron oxide fluidized bed was obtained. Effects of partial pressure of oxygen on the reaction and of air blowing velocity,  $U_G$  were also discussed.

#### 緒 論

氣 · 液 · 固系 充填流動層의 反應條件은 그의 特異한 例가 充填物인 鐵을 酸性溶液에 充填하고 空氣를 取入 함에 依하여 固相의 酸化鐵을 生成시키는 것이다. 酸素와 鐵에 對한 水中에서의 反應에 對한 研究로는 Lin nenbon<sup>1)</sup>의 反應溫度 범위에 따라 生成物의 구조에 差異가 있다고 지적한 것 등이 있으며, 鐵의 酸化에 對 하여는 高溫 乾燥狀態의 研究<sup>2),3)</sup>가 많이 있으나 濕式 操作에 對하여는 速度論的 檢討等이 거의 되어있지 않다.

따라서 筆者는 이러한 系를 氣 · 液 · 固系 充填 流動層 이라하고 이에 對한 酸化鐵 生成條件의 基礎的 研究 data를 보고한다.

#### 實驗方法 및 裝置

使用된 裝置의 略圖는 Fig. 1 과 같다. 直徑이 50mmφ 인 1m 의 column 에 Fig. 2-(a)와 같은 氣體分散板을 設置하고 壓縮空氣를 그림과 같이 불어넣었다.

充填物은 鐵線(1.2mmφ)을 螺旋狀으로 Fig. 2-(b)에 서와 같이 하여 直徑과 길이가 5, 10, 15 및 20mm 인

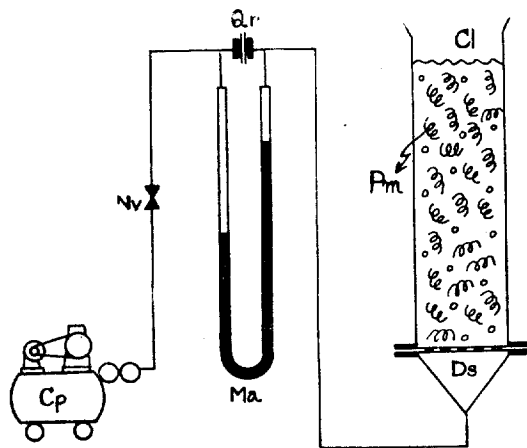


Fig. 1 Experimental Diagram

Cl: Column, Cp: Compressor, Ds: Distributor, Ma: Manometer, Nv: Needle Valve, Or: Orifice, Pm: Packing Material

것으로 使用하였으며, 使用前에는 반드시 稀黃酸으로 表面을 처리하여 使用하였다.

流體의 정지層高  $L_0$  對 塔의 直徑  $D$  의 比,  $L_0/D$  를  $z, 0$  으로 하고 一定 濃度の 酸性( $pH=2.7$ ) 溶液을 넣 은 塔에 空氣를 불어 넣으면서 酸化된 酸化鐵의 量은 一定 時間마다 現탁액 1.0 cc 를 取하여 질산에 溶解한

\* 漢陽大 工大 化工科

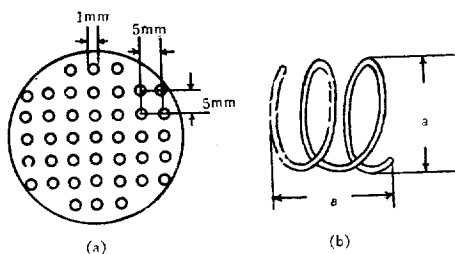


Fig. 2. Distributor (a) and Packing Material (b)

後  $\text{NH}_4\text{CNS}$ 의 指示藥을 使用 M/100 E. D. T. A에 依하여 滴定하였다. 反應溫度는 恒상  $10^\circ\text{C}$ 로 維持하였으며 空氣中 酸素의 分壓變化는 酸素筒의 閥을 needle valve에 依하여 조절하였다.

### 理論式의 導出

流動層內에서 充填物인 鐵表面에는 酸性의 鹽溶液境膜이 形成되어 있으며 液은 取入되는 空氣로부터 酸素를 吸收하여 이 境膜을 通하여 드러가 鐵表面에서 鐵을 酸化시켜 二價의 鐵을 生成하며 이는 이 境막을 通하여 亂流域으로 확산한다. 이 二價鐵이온은 다시 산화되어 고체의 酸化鐵을 形成한다.

여기서 問題를 단순화 하기 위하여 다음을 가정한다.

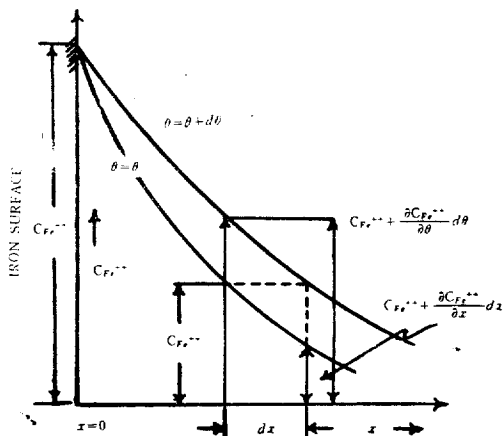


Fig. 3 Diffusion Model of Ferrous Ion

1. 液中吸收된 酸素는 氣相과 平衡狀態에 있으며
2. 反應으로인한 鐵表面의 變化는 무시한다.
3. 溫度와 液의 反應條件이 一定하기 때문에 鐵表面과 境막사이의 二價鐵이온의 濃度는 一定하다.

따라서 鐵線은 圓柱狀의 긴 螺旋形임으로 그 表面에서는 二價鐵이온이 對稱의으로 확산하므로 다음의 확산方程式이 성립한다. (Fig. 3 참조)

$$\frac{\partial G_{Fe^{++}}}{\partial \theta} = D_{Fe^{++}} \frac{\partial^2 C_{Fe^{++}}}{\partial x^2}$$

初期條件  $\theta=0$  때  $C_{Fe^{++}}=0$   $x>0$

境界條件  $x=0$ 에서  $C_{Fe^{++}}=C_{Fe^{++}0}$ —一定

$x=\infty$ 에서  $C_{Fe^{++}}=0$

여기서  $x$ 는 鐵表面으로부터 流體域으로의 거리이다. 따라서 上記 初期 및 境界條件에 對하여 積分하면 다음 式이 얻어진다.

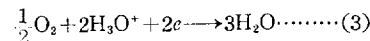
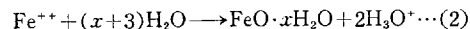
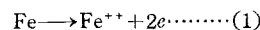
$$\frac{C_{Fe^{++}}}{C_{Fe^{++}0}} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe^{++}}\theta}}\right)$$

任意 時間  $\theta$ 에 있어서 鐵 表面의 反應速度는  $x=0$ 에서  $\text{Fe}^{++}$  이온의 擴散速度로 表示될 수 있으므로

$$\frac{r_{Fe}}{a_s} = -D_{Fe^{++}} \left( \frac{\partial C_{Fe^{++}}}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{Fe^{++}} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\left[ \frac{2C_{Fe^{++}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe^{++}}\theta}}} e^{-u^2} du \right] = \sqrt{\frac{D_{Fe^{++}}}{\pi\theta}} C_{Fe^{++}0}$$

즉  $r_{Fe}/a_s$ 는  $\theta$ 의  $-0.5$ 乘에 比例한다. 또한 反應機構는 다음과 같은 素反應으로 나누워 생각할 수 있다.



따라서 反應의 速度決定단계는 液中に 溶解된 酸素가 鐵 金屬으로부터  $\text{Fe}^{++}$ 이온이 生成될 때 남겨놓은 電子를 除去하는 것이다(3式).

따라서 反應速度式은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{dW_{Fe}}{d\theta} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha P_{\text{O}_2}^{1/2} \dots \dots (4)$$

따라서 酸素分壓의  $1/2$ 次임을 알 수 있다.

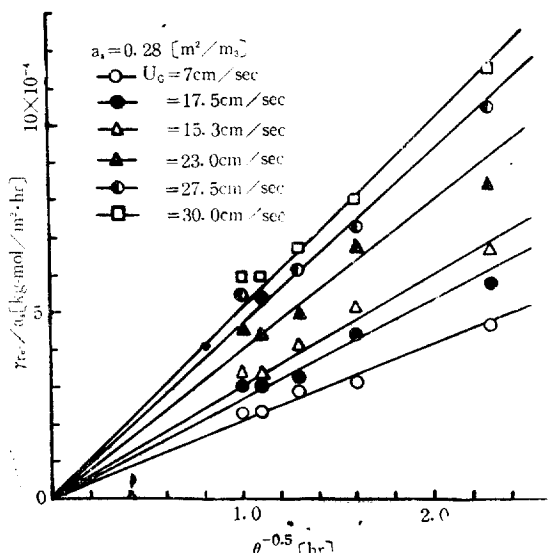


Fig. 4 Reaction Rate vs Reaction Time

## 實驗結果의 考察

### 速度式의 檢討

酸素 分壓이 0.21[atm]인 空氣를 使用하여 一定한 通氣速度에 對하여  $\theta^{-0.5}$  乘에 對하여 鐵의 減少速度  $r_{Fe}/as$ 를 plot 한 것이 Fig. 4 이며 初期에 있어서는 速度式이 잘 적용되나 時間이 길어질수록 맞지 않음을 알 수 있다. 이는 初期에는 假定이 成立되나 時間이 길어질수록 濃度差가 一定해지므로 一定한 값을 보인다.

Fig. 5는 酸素의 分壓,  $PO_2^{1/2}$ 과 反應速度를 plot 한 것으로 거의 原點을 通하는 直線으로 (4)式이 成立함을 안다.

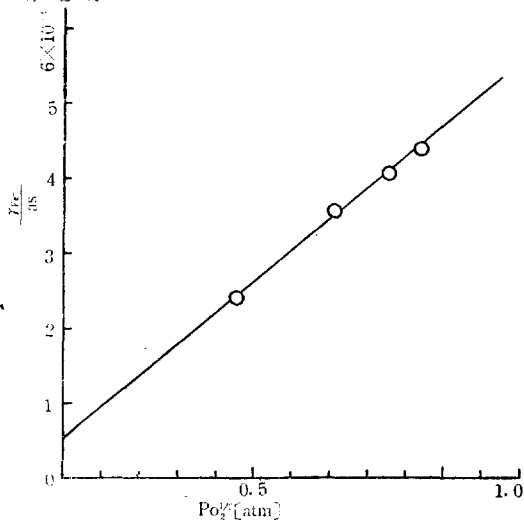


Fig. 5 Order plot on Oxygen.

### 通氣 速度의 영향

Fig. 6은 通氣速度  $U_G$ 의 變化에 對한 境膜抵抗의 尺度로 反應速度를 plot 한 것으로 주어진  $U_G$ 의 범위에 對하여 充填物의 크기에 關係없이  $U_G^{3/2}$ 에 比例함을 알 수 있다.

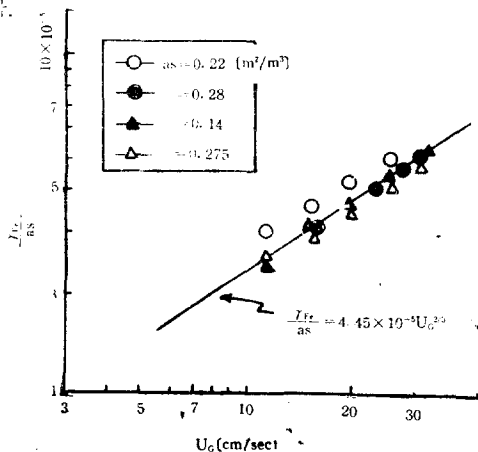


Fig. 6 Effects of Air Blowing on Reaction Rate

즉 通氣量 變化에 따라서 亂流 現象의 增加로 因하여 境膜抵抗이 적어지는데 기인되며 亂流가  $U_G$ 의 變化에 關係없이 一定해지는 點부터 境膜抵抗은  $U_G$ 에 關係없이 一定해지리라고 생각된다.

## 結 論

1. 反應速度는 酸素分壓의 1/2 次이며 反應時間  $\theta$ 의  $-0.5$  乘에 比例한다.
2. 鐵表面에서의 物質傳達速度는 6~20cm/sec의 通氣速度의 범위에서  $U_G$ 의 3/2 乘에 比例한다.

## 使用 記號

- $a_s$ : 流動層內單位體積當 鐵과 流體와의 接觸面積  
 $C_{Fe^{++}}$ : 二價鐵이온濃度[kg-mol/m<sup>3</sup>]  
 $C_{Fe^{++}_0}$ : 鐵表面과 流體의 界面에서의 二價鐵이온의濃度[kg-mol/m<sup>3</sup>]  
 $D_{Fe^{++}}$ : 二價鐵이온의 擴散係數[m<sup>2</sup>/sec]  
 $PO_2$ : 酸素의 分壓[atm]  
 $[H_3O^+]$ : 水素이온濃度[kg-mol/m<sup>3</sup>]  
 $r_{Fe}$ : 鐵의 減少速度[kg-mol Fe/m<sup>3</sup>hr]  
 $x$ : 鐵表面으로부터의거리[m]  
 $U_G$ : 空塔基準의 通氣線速度(cm/sec)  
 $\theta$ : 時間(hr)

## 引用 文獻

1. V. J. Linnenbon  
J. Electrochem. Soc. 105, 322~4 (1958)
2. V. G. Lyuakovskaya & B. L. Sarycher  
Trudy Gosudarst Nauch-Issledovatel  
Proekt. Inst. Azot. Pran. 1957 No 8, 259-67
3. V. V. Ipat'ev & V. I. Tikhomirov  
Ser. khim. Nauk No14, 7-20(1954)  
C. A. 4918(1957)