

氣 · 液 · 固系 流動層에 關하여
(水酸化 第 1 鐵로부터 酸化鐵의 生成)

李奉模* · 申昊澈**

Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed
(Preparation of Iron Oxide)

by

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

Bong Mo Lee · Ho Churl Shin

ABSTRACT

Rate equation on oxidation reaction of ferrous ion solution, holding pH 7~8.4 and reaction temp. 15°C in airblowing system (gas-liquid-solid fluidized bed), was obtained. The results were also discussed on effects of air blowing velocity, pH and solid content.

緒 論

黃酸 第 1 鐵 水溶液으로부터 空氣를 取入함에 依하여 酸化鐵을 生成시키는 反應에 對한 研究은 Kuz'minykh¹⁾ 등의 研究로서, Cu^{++} 를 觸媒로 使用하여 70°C에서 空氣를 取入할 때, 한 時間 동안에 生成된 2價 鐵로부터 3價 鐵의 酸化量은 Cu^{++} 濃度和 函數 關係가 있으며 酸素量과 收率과의 關係에는 直線 關係가 成立된다고 하였다. Hoffman²⁾ 등은 黃酸 溶液 中에서 第 2 價 鐵이온과 酸素와의 사이에 速度論的 研究을 行하였으며, 反應速度는 觸媒인 Cu^{++} 의 濃도에 1次임을 지적하였다. 또한 Krause³⁾ 등은 水溶液 中에서 固相 水酸化 第 1 鐵의 空氣에 依한 酸化 反應速度를 pH의 영향에 對하여 檢討하였다.

本 研究에서는 鹽基性 水溶液 中에서 第 1 鐵이온의 酸化機構를 제안하였고, 酸化速度를 通氣速度, 固相酸化鐵의 重量組成, pH 등의 變化에 依하여 檢討하고 反應速度式을 얻었다.

*, ** 漢陽大 工大 化工科

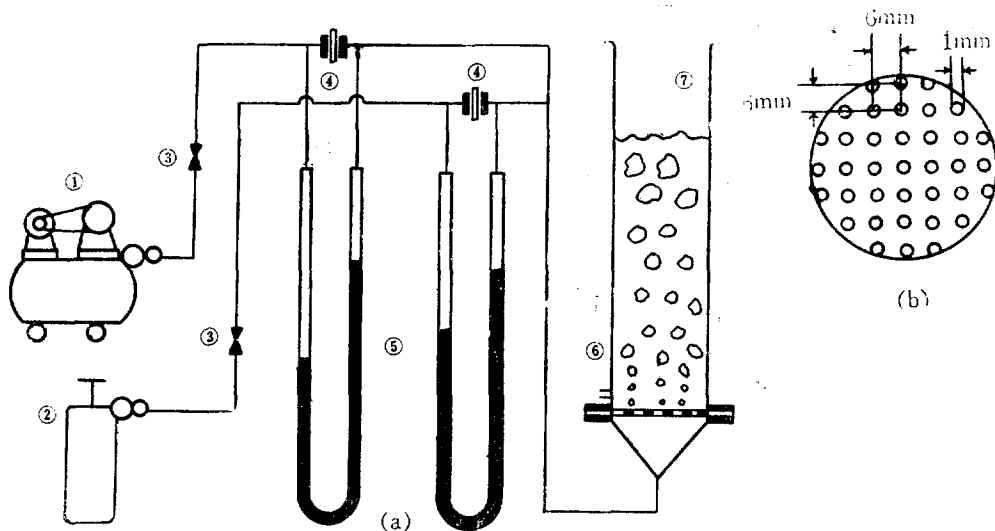
實驗 裝置 및 方法

實驗裝置의 略圖는 Fig. 1-(a)에 圖示하였다. 直徑이 50mm인 2m의 column에 Fig. 1-(b)와 같은 distributor를 設置하고 壓縮空氣에 依하여 空氣를 取入하였다. 또한 液의 pH는 7~8.4 범위에서 變化시켰으며 水酸化 第 1 鐵을 암모니아水에 依하여 生成시켜 使用하였다. 通氣速度는 通氣路에 needle valve를 裝置하여 orifice의 manometer를 봄으로써 조절하였다.

一定한 通氣速度를 維持시키면서 一定 時間마다 試料를 取하여 M/10 $KMnO_4$ 의 標準液으로 滴定하여 酸化된 Fe^{++} 이온의 量을 定量하였다.

單位 부피當 氣液 接觸面積은 camera에 依하여 氣泡徑을 測定함으로 算出하였다.

反應 溫度는 항상 15°C로 維持시켰으며 空氣 中 酸素分壓의 變化는 酸素 bomb의 것을 使用하여 調節시켰다.



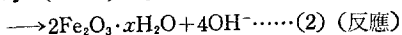
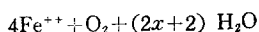
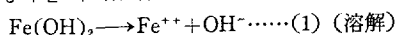
① Compressor ② O₂ Bomb ③ Needle Valve ④ Orifice
⑤ Manometer ⑥ Distributor ⑦ Column

Fig. 1. Schematic Experimental Diagram (a) and Distributor (b)

實驗 結果 및 考察

1. 反應速度式的 導出

溶液의 pH가 鹽基性인 7 以上에서 水酸化鐵은 固相으로 液 中에 浮遊되어 있으며 一部가 溶解하여 그의 溶解度가 維持되기 때문에 酸化反應 機構는 다음과 같이 생각할 수 있다.



吸收된 酸素는 酸化還元反應에 依하여 2價鐵을 3價鐵로 酸化시킨다. 여기서 보면 OH⁻ 이온이 生成됨으로 pH가 클수록 反應速度가 減少하여야 할 것이다. 또한 pH가 크면 水酸化 第1鐵의 溶解度가 減少하여 反應速度는 減少할 것이다. 따라서 速度式은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_{\text{Fe}^{++}} = k [\text{Fe}^{++}] \text{P}_{\text{O}_2}^{1/4} / [\text{OH}^-]^2 \cdots \cdots (3)$$

한편 氣泡塔 流動層에 있어서의 流動條件에 依한 反應速度의 影響을 고려하면 다음을 생각할 수 있다. 氣液界面에서 境膜抵抗은 酸素의 溶解量이 적기 때문에 液側이 지배적이며, 酸素의 分壓, pH 및 液 中의 2'價鐵 이온의 濃度는 溶解度로 一定하도록 維持되었으므로 通氣速度가 一定할 경우 時間에 無關하게 一定할 것이다. 따라서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_{\text{Fe}^{++}} / a_s = \text{const.} \cdots \cdots (4)$$

여기서 a_s 는 塔의 單位 부피當 氣液 接觸面積이다.

2. 速度式의 檢討

反應速度式을 檢討하기 爲하여 一定한 通氣速度에 對하여 反應速度를 plot 한 것이 Fig. 2이며, 이로부터 (4)式이 잘 成立함을 알 수 있다.

또한 酸素分壓의 影響을 보기 爲하여 酸素分壓의 1/4次에 對하여 反應速度를 plot 한 것이 Fig. 3으로 原點을 通하는 直線이 얻어지며 (3)式의 結果와 一致한다.

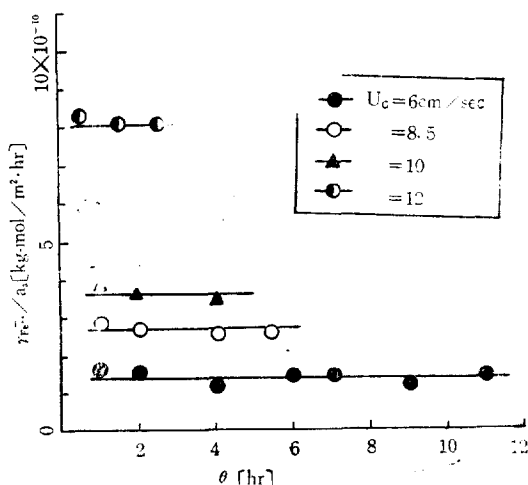


Fig. 2 Plot of Reaction Rate on Reaction Time

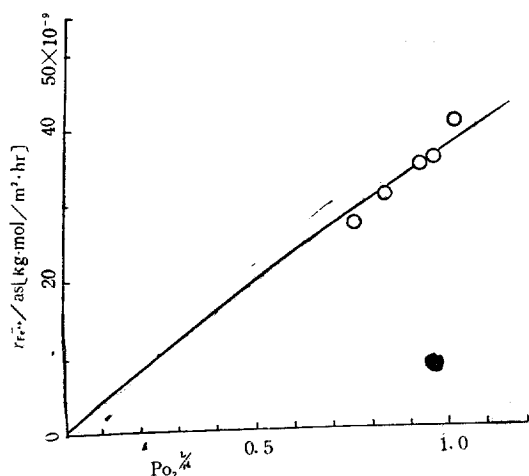


Fig. 3 Order Plot for Partial Pressure of Oxygen

通氣速度的 영향

通氣速度에 따르는 氣液 混合速度的 영향을 보기 위하여 空塔基準의 通氣線速度 U_G 의 범위 5~15cm/sec에 대하여 溫度, 濃度 등의 一定條件下에서 混合速度的 尺度인 反應速度를 plot한 것이 Fig. 4이며 通氣速度的

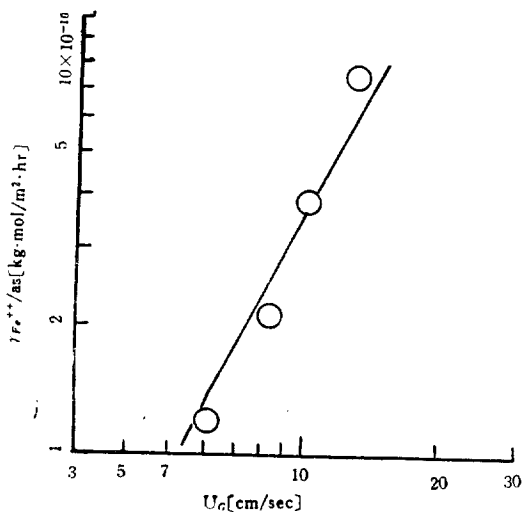


Fig. 4 Effect of Air Blowing Velocity on Reaction Rate

2乘에 比列함을 알 수 있다.

이 경우는 氣泡의 混合速度가 物質境膜抵抗과 關係가 있으리라고 생각된다.

流動溶液 중 固形分 濃度 영향

2價 水酸化鐵인 固形分の 含量에 對한 混合速度的 영향을 보기 위하여 plot한 것이 Fig. 5이며 固體量의 增加에 따라 混合速度가 減少함을 알 수 있다. 즉 固體量의 增加가 氣泡의 混合을 억제하기 때문이라 생각

되며 直線的 減少를 보이고 있다.

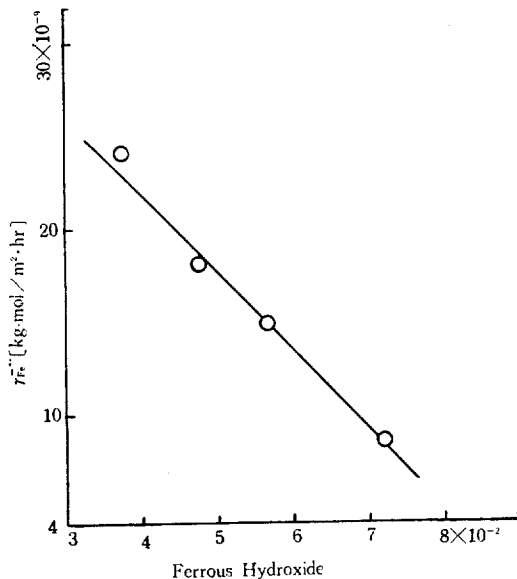


Fig. 5 Reaction Rate vs Solid Content of Fluidizing Fluid

pH의 영향

Fig. 6이 pH 7, 7.7 및 8.4에 대하여 모든 以外條件은 一定한 경우에 있어서 反應速度에 對한 plot이다. 이로부터 pH가 작을수록 反應速度가 훨씬 큼을 알 수 있다. 이는 反應機構로부터 알 수 있는 바와같이 pH가 클수록 OH^- 의 영향으로 생기는 逆反應 때문이라 생각된다.

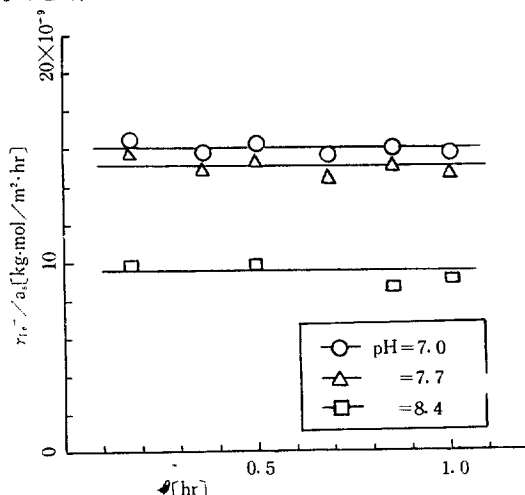


Fig. 6 Effect of pH on Reaction Rate

結 論

① 水酸化 第1鐵의 固體를 含有하는 鹽基性 溶液에서 第1鐵 이온의 酸化速度는 酸素分壓의 1/4次이며,

水酸이온 濃度에 逆比例한다.

② 流體側 物質移動速度는 通氣速度의 $\frac{1}{2}$ 乘에 比例하여 增加한다.

③ 流動層의 固形分の 增加는 氣泡의 混合을 減少시킨다.

使用 記號

a_i : 塔 單位體積當 氣液 接觸表面積 [m^2/m^3]

$[\text{Fe}^{++}]$: 2 價鐵이온 濃度 [$\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$]

k : 反應速度定數

$[\text{OH}^-]$: 水酸이온 濃度 [$\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$]

P_{O_2} : 空氣 中 酸素分壓 [atm]

$r_{\text{Fe}^{++}}$: 2 價鐵이온의 減少速度 [$\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{hr}$]

U_G : 通氣速度 [cm/sec]

引用 文獻

1. I. N. Kuz'minykh & M. D. Babushkina J. Applied Chemistry U. S. S. R. 28 (Eng. Translation) 28, 535~41 (1955)
2. Robert E. Hoffman & Norman Davinson J. Am. Chem. Soc. 78, 4386~42 (1956)
3. Alfans Krause & Alcksandra Borkowska Roczniki Chem. 29, 999~1006 (1955) (German Summary)