

無煙炭의 反應性에 관한 研究
(第 1 報) 反應性 試驗裝置의 試作

韓 泰 熙* · 李 載 聖** · 申 城 植***

(1962. 2. 28 受理)

Studies on the Reactivity of Korean Anthracites.
(Part 1) Setting-Up of an Apparatus for Testing the Reactivity of Korean Anthracites

By Tae Hee Hahn, Chai-Sung Lee and Sung Sik Shin

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University

The "reactivity" of coal is one of the important characteristics of a coal used as a process raw material as well as a fuel.

In this study, the reactivity was measured in terms of the magnitude of the reaction rate constant in the reduction of carbon dioxide with coal. A reactivity-testing apparatus was designed and constructed, and its performance characteristics were investigated by using Korean anthracite and hard-wood charcoal.

Experiments were carried out at temperatures ranging from 750 to 1100°C with pulverized Korean anthracite whose sizes range from 1 to 10mm in diameter. Results showed that the reaction rate constant was not appreciably affected by the particle size investigated, and the reactivities of the anthracite and the charcoal were found to be a function of reaction temperature alone. It was also found that a straight line was produced when the logarithm of the rate constant is plotted against the reciprocal of the absolute temperature.

The reactivities of the charcoal were found to be 2 to 10 times higher than those of the anthracite at a temperature ranging from 750 to 1100°C, and 90% of carbon dioxide was reduced to carbon monoxide by the anthracite at a temperature above 1050°C.

緒 論

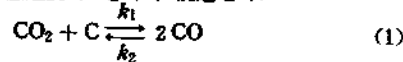
지금까지 燃料로만 消費되어 오던 無煙炭의 用途를 좀 더 廣範圍하게 開拓하는 의미에서 本研究에서는 國產無煙炭을 合成用가스로 氣化하는데 필요한 基礎 資料를 얻고자 無煙炭의 反應性試驗裝置를 製作하였으며, 慶尙道産 白炭과 咸太炭礦産 無煙炭을 試料로 하여 裝置의 性能을 調査하였다.

反應性(Reactivity)이란 아직 그 定義가 確定되지 못한 概念이며, 便宜와 必要에 따라 各樣各색으로 定義되어 그 試驗方法도 數多하다.¹⁾

本 研究에서는 炭酸가스로서 無煙炭을 氣化하여 그 의 反應性을 試驗하기로 하였다. 이 方法은 副反應이

없으며 또한 高溫에서 逆反應이 抑制되기 때문에 쉬 급하기에 매우 간편한 利點을 가지고 있다.

다음에 反應速度에 관하여 概述한다.



로 表示되는 이 反應은 주로 700~1100°C의 溫度에서 활발하게 일어난다. Fig. 1에서 反應이 일어나는 試料層중의 微小한 부피, dV 를 考察하면, CO_2 가스가 單位時間 當 選元 되는 mole數는 다음 式으로 表現된다.

$$r \cdot dV = F \cdot m \cdot df \quad (2)$$

700~1100°C에서 逆反應은 正 反應에 比하여 無視할 수 있

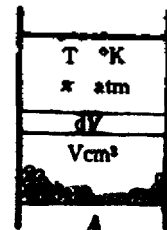


Fig. 1-- Fixed bed of coal.

* ** *** 서울大學校 工科大学 化學工學科

을 정도이므로^{2,3)} r 은 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$r = k_1\pi X = k_1\pi \frac{Fm(1-f)}{F(1-m)+Fm(1+f)}$$

$$= k_1\pi \frac{m(1-f)}{1+mf} \quad (3)$$

(2), (3)式으로부터 다음 식을 얻는다.

$$\frac{dV}{F} = \frac{1}{k_1\pi} \frac{(1+mf)}{(1-f)} df$$

이 식을 적분하면,

$$\frac{V}{F} = \frac{1}{k_1\pi} \int_0^f \frac{(1+mf)}{(1-f)} df$$

$$= \frac{1}{k_1\pi} \left[(1+m) \ln \frac{1}{1-f} - mf \right] \quad (4)$$

(4)式으로부터 反應速度定數, k_1 을 구할 수 있는데 본 연구에서는 이 k_1 을 反應性的 基準으로 삼아, 反應溫度 및 煤의 粒度的 영향을 究明하였다.

石炭의 反應性은 上記한 反應 이외에 水기나 酸素 혹은 水蒸氣와의 反應에 의하여서도 定義될 수 있으나, 이들 모든 反應은 石炭의 같은 特性의 尺度이므로 한 方法으로 얻은 反應性 데이터는 큰 修正없이 다른 反應에 의거하는 反應性으로 간주할 수가 있다.⁴⁾

試驗裝置

本研究에서 사용한 裝置의 製作과 觸媒의 調製 및 그 性能에 관하여 다음에 略述한다.

A. 가스의 混合 및 精製

(1) 가세미터(Gasometer), 二種 以上の 가스의 混合 및 洗淨을 위하여 銅板製의 圓筒型容器(實効容量 20 l)를 사용하였는데 圓筒上部의 水槽 中心에서 垂直으로 뻗은 管을 통하여 물이 오르내리도록 되어 있다. 가스는 圓筒下部로 넘게 되며, 圓筒 外面에 닫힌 유리 管에 의하여 가스의 量을 읽는다.

(2) 水分捕集器(Water trap), 가스 속에 동반된 물방울을 分離하기 위하여 또는 試驗終了後 裝置內의 溫度降下로 因한 물의 吸入을 防止하기 위하여 가스 通路中에 水分捕集器를 挿入하였다.

(3) 酸素除去管, 가스 中の 酸素를 除去하기 위하여 1/2 in. 鐵管에 Pd觸媒를 充塡하였고, 이 觸媒層 사이에 白金石綿을 挿入하여 이 管을 1kw 容량의 管狀 電氣爐로 加熱하였다. 이 管에서 酸素는 가세미터에서 混合해준 水素와 化合하여 물이 된다. Pd觸媒는 2% 細管 안팎을 PdCl₂ 飽和溶液에 漬서 말린 다음 水素流로서 완전히 還元시켜 얻었다. 이 管의 性能은 一定流速, 常溫~320°C에서 試驗한 結果는 Table I 가 같다.

TABLE I

Inlet and Outlet Compositions of O₂ Converter

Run No.	Temp. °C	Inlet Composition (mole %)					Outlet Composition (mole %)				
		CO ₂	O ₂	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	CO	N ₂
1	25	73.3	3.1	10.9	0.2	12.5	80.6	0.1	5.4	0.2	13.7
2	155	74.8	3.0	10.7	0.2	11.3	82.2	0	5.2	0.2	12.4
3	208	74.2	2.9	11.2	0.2	11.5	81.3	0	5.9	0.2	12.6
4	274	73.7	3.2	10.9	0.2	12.0	81.3	0.1	5.2	0.2	13.2
5	320	72.5	3.3	11.3	0.2	12.7	80.5	0	5.2	0.2	14.1

이 結果로 보아, 本管을 使用함으로써 3% 以內的 酸素는 常溫~320°C에서 完全除去됨을 알 수 있다.

(4) 水分凝縮管, 酸素除去管에서 生기는 水蒸氣를 응축시키기 위하여 水冷式 凝縮管을 사용하였다.

(5) 酸化銅充塡管, 이것은 가스 중에 含有된 CO와 酸素除去管을 거쳐서 나온 過剩의 水素를 酸化 除去하는 目的에 쓰이는 鐵管이다. 이 管은 1kw 管狀 電氣爐로서 加熱되며, 그 溫度는 Gardsman 溫度調節器(West Instrument Co.製)에 의하여 自動制御 된다. 酸化銅觸媒는 粉末狀의 酸化銅을 C.M.C. 0.5%, 물 15%와 混合하여 3000 psi에서 圓板型으로 壓搾成型하고, 900°C로 燒成한 후 粉碎하여 使用하였다. 水蒸氣와 空素를 혼합하여 一定流速에서 行한 이 管에의 實驗結果는 Table I와 같다.

TABLE II

Inlet and Outlet Compositions of CuO-packed Tube

Run No.	Temp. °C	Inlet Composition					Outlet Composition				
		CO ₂	O ₂	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	CO	N ₂
1	300	0.9	7.0	13.1	5.6	73.4	8.6	1.0	1.0	0	89.4
2	430	1.6	7.4	8.0	5.5	77.5	6.7	1.5	0.3	0.2	91.3
3	500	1.6	7.4	8.0	5.5	77.5	8.7	2.8	0	0.1	88.4

이 結果는 500°C가 最適選擇條件임을 表示한다.

酸化銅은 試驗溫度와 같은 500°C에서 空氣를 불어 넣어 再生하였다.

(6) 吸濕管, 酸化銅을 거쳐나온 가스 중에 包含된 水分을 완전히 除去하기 위하여 1" 鐵管에 silica gel을 充塡하였다.

B. 反應器部分

(1) 電氣爐, 1100°C까지의 高溫이 필요한 이 電氣爐는 抵抗體로서 矽리콘·카아바이드 棒 3개를 直列로 連結하였으며, 鐵板으로 圓筒型外殼을 이루었다. 圓軸을 中心으로 둘레에 3개의 抵抗棒을 垂直으로 세우

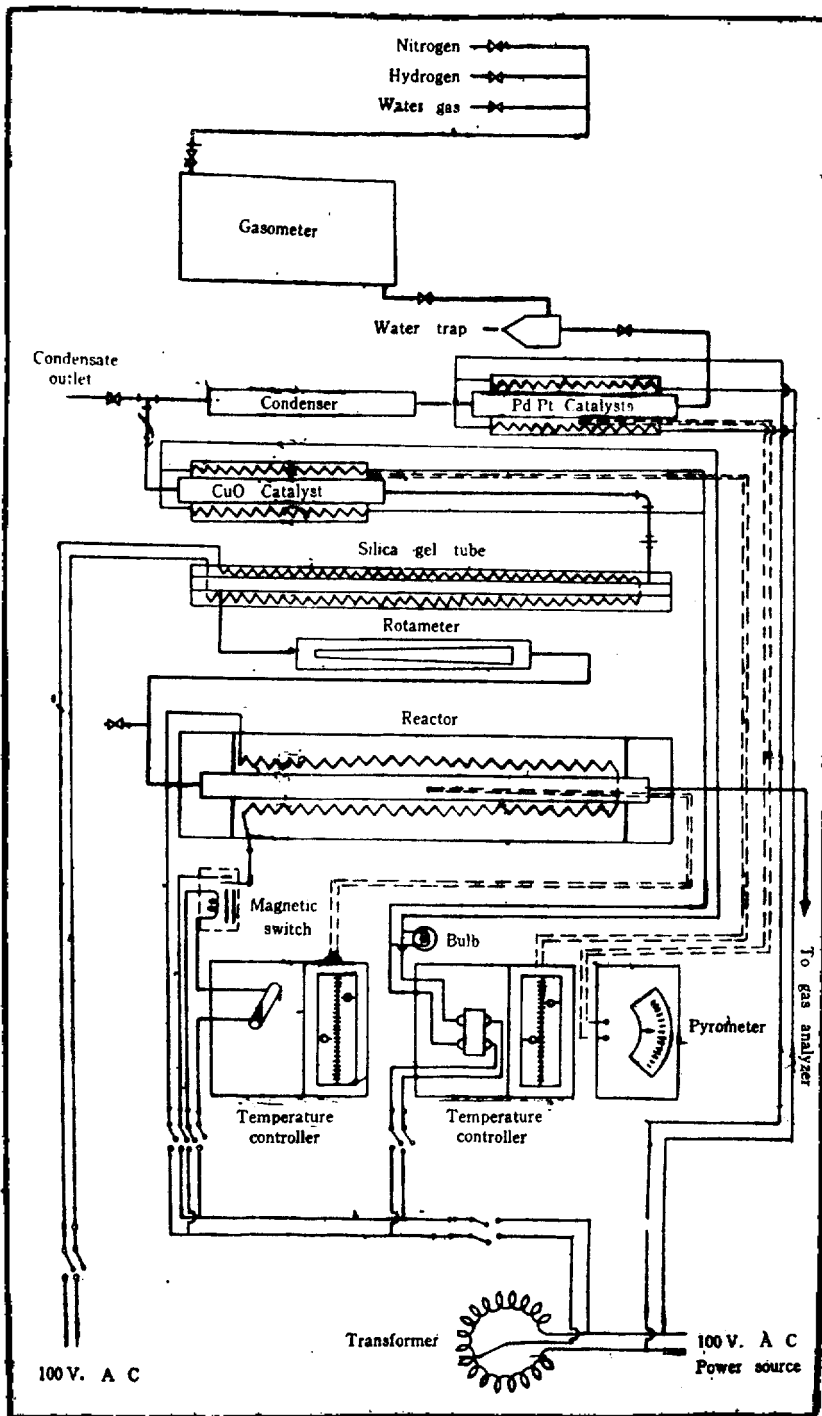


Fig. 2—Coal reactivity testing apparatus.

고, 耐火벽으로 熱의 發散을 막았다. 벽중과 鐵板外殼 사이에는 硅藻土를 넣고, 銷子線으로 外殼의 틈새를 감아 絕緣效果를 크게 하였다.

(2) 反應本管. 電氣爐의 中心軸에 불라이프관을 게우고 이 管의 밑에서부터 灼熱部分까지 磁器 Raschig 環을 充填하여 가스를 豫熱함과 同時에 그 分布를 均一히 되도록 하였다. Raschig 環의 充填層마로 위에는 石炭試料의 支持用으로 下面에 많은 細孔이 있는 사문트圓筒을 놓았다.

反應本管으로 流入되는 가스들은 모타미터로 읽었으며, 反應 후에 나오는 가스는 Fisher 가스分析器로서 分析하였다. Fig. 2는 以上 여러 裝置의 配置圖이다.

試 驗

위와 같이 製作한 反應性試驗裝置의 性能을 調査하기 위하여 다음과 같은 試驗을 하였다.

(1) 試料. 咸太炭鑛産 無煙炭을 20 mesh~10mm의 크기로 粉碎, 篩分하여 다섯가지 試料를 마련하였고 (A~E), 無煙炭의 反應性과 比較하기 위하여 두 粒

度範圍의 慶尙道産 白炭을 사용하였다(CA, CB).

試料名 粒度範圍 (mesh)	無煙炭					試料	
	A	B	C	D	E	CA	CB
	-13 +20	-8 +13	-6 +8	-4 +6	-10 +7	-13 +20	-10 +7

여기서 사용한 無煙炭의 示性分析値는 다음과 같다.

固定炭素	灰 分	揮 發 分	結合水
73.72	20.28	2.42	3.58%

(2) 試驗方法. 一定量의 試料(無煙炭은 110 g, 白炭은 45 g)를 취하여 反應本管에 넣고 試料層의 높이를 檢다.

酸液除去管과 酸化銅充填管을 加熱하여 그 溫度가 각각 200°C, 500°C로 되면, 窒素와 少量의 水素의 混合가스로 全裝置를 洗滌하며, 反應器의 溫度가 豫定點에 오를때까지 이를 계속한다. 다시 反應시킬 溫度에서 약 15分間 洗滌하고 試料로부터 發生하는 揮發分을 완전히 除去한다.

TABLE II
Experimental Results on Hamtae Coal

Run	Sample			Reaction temp. °C	Inlet gas flow rate, gmole/sec × 10 ⁴	Residue, g	Gas composition					
	Particle size, mesh	Weight, g	Bed height, cm				Inlet			Outlet		
							CO ₂	N ₂	CO ₂	H ₂	CO	N ₂
A-1	-13+20	110	14.6	790	1.839	105.1	75.4	24.6	63.3	0	13.9	22.8
A-2	-13+20	110	14.6	877	1.610	—	66.3	33.7	28.6	0.1	45.3	26.0
A-3	-13+20	110	14.6	961	1.978	103.2	70.7	29.3	23.0	0	55.9	21.1
A-4	-13+20	110	14.6	1080	1.851	101.5	69.8	30.2	3.4	0	78.2	18.4
B-1	-8+13	110	14.8	804	1.835	104.3	75.0	25.0	66.1	0.2	10.1	23.6
B-2	-8+12	110	14.8	877	2.391	—	69.0	31.0	33.7	0.3	41.8	24.2
B-3	-8+12	110	14.8	986	1.861	102.6	64.9	35.1	7.0	0	70.2	22.8
B-4	-8+12	110	14.8	1076	1.827	101.2	73.8	26.2	2.3	0	82.3	15.4
C-1	-6+8	110	15.3	804	1.838	105.9	74.9	25.1	52.2	0	25.9	21.9
C-2	-6+8	110	15.3	877	1.690	—	74.6	25.4	33.6	0.1	47.0	19.3
C-3	-6+8	110	15.3	981	1.834	102.4	72.9	27.1	11.3	0.1	71.3	17.3
C-4	-6+8	110	15.3	1032	1.843	102.5	70.5	29.5	1.8	0	80.6	17.6
D-1	-4+6	110	15.4	809	1.858	105.4	69.7	30.3	56.4	0	15.6	28.0
D-2	-4+6	110	15.4	885	1.692	—	74.1	25.9	36.6	0.2	43.1	20.1
D-3	-4+6	110	15.4	978	1.834	103.6	71.6	28.4	8.7	0.1	73.4	17.8
D-4	-4+6	110	15.4	1068	1.818	101.1	76.2	23.8	4.5	0	81.4	14.1
E-1	-10+7	110	15.6	804	1.825	105.0	75.3	24.7	58.3	0.1	19.4	22.2
E-2	-10+7	110	15.6	877	1.684	—	77.7	22.3	36.9	0	46.0	17.1
E-3	-10+7	110	15.6	976	1.820	102.0	77.4	22.6	14.9	0	70.6	14.5
E-4	-10+7	110	15.6	1073	1.827	100.0	73.0	27.0	3.4	0	50.8	16.1

TABLE IV
Experimental Results on Hardwood Charcoal

Run	Sample		Reaction temp., °C	Inlet gas flow rate gmole/sec $\times 10^4$	Residue, g	Gas composition						
	Particle size, mesh	Weight, g				Bed height, cm	Inlet		Outlet			
							CO ₂	N ₂	CO ₂	H ₂	CO	N ₂
CA-1	-13+20	45.1	13.5	793	1.829	39.0	76.6	23.4	43.8	0.2	37.2	18.8
CA-2	-13+20	45.0	13.4	905	1.855	37.8	67.3	32.7	5.3	0.2	74.1	20.4
CA-3	-13+20	45.0	13.4	1004	1.862	38.3	64.6	35.4	0.7	0.1	77.6	21.6
CA-4	-13+20	45.0	13.4	1063	1.830	34.0	71.4	28.6	0.5	0	82.8	16.7
CB-1	-10+7	45.0	17.3	814	1.855	36.6	69.5	30.5	13.0	0	66.7	20.3
CB'-1	-10+7	45.0	17.3	788	1.834	38.7	75.9	24.1	22.0	0.1	61.3	16.6
CB-2	-10+7	45.0	17.3	887	1.401	34.6	76.0	24.0	6.9	0.3	78.5	14.3
CB'-2	-10+7	45.0	17.3	877	1.919	37.8	52.8	47.2	6.2	0	61.0	32.8
CB-3	-10+7	45.0	17.3	971	1.844	37.2	69.2	30.8	1.0	0.1	80.7	18.2
CB-4	-10+7	36.9	15.1	1043	1.618	26.6	74.7	25.3	5.4	0	79.4	16.2

炭酸가스를 가세미리에 準備하고 適當量의 水素를 混合한 후 流量을 一定하게 하여 反應을 일으킨다. 이로부터 30分 후에 反應器를 통해 나오는 가스를 分析裝置에 받아 分析한다. 이 때에 가스의 流量을 비롯

하여 모라미터를 거치는 가스의 溫度와, 酸素除去管, 酸化銅充填管 및 反應器의 溫度를 읽는다.

4~5回의 試驗을 끝마칠 때 마다 酸化銅觸媒의 活性를 空氣로써 再生하였다.

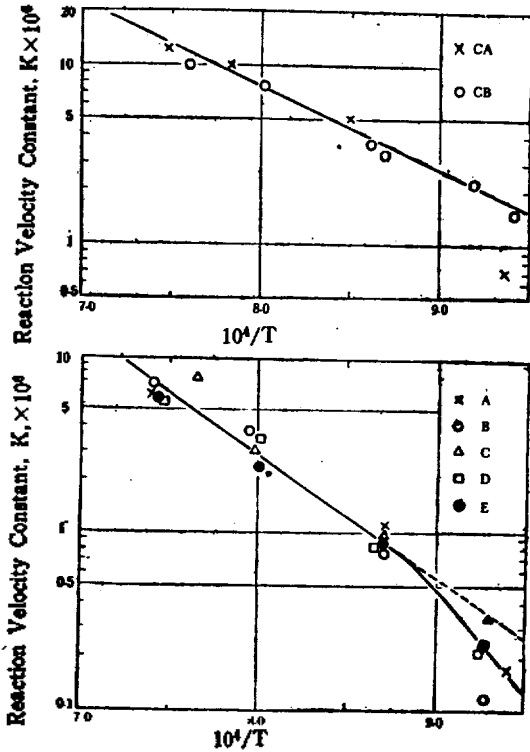


Fig. 3—Effect of temperature on reaction velocity constant.

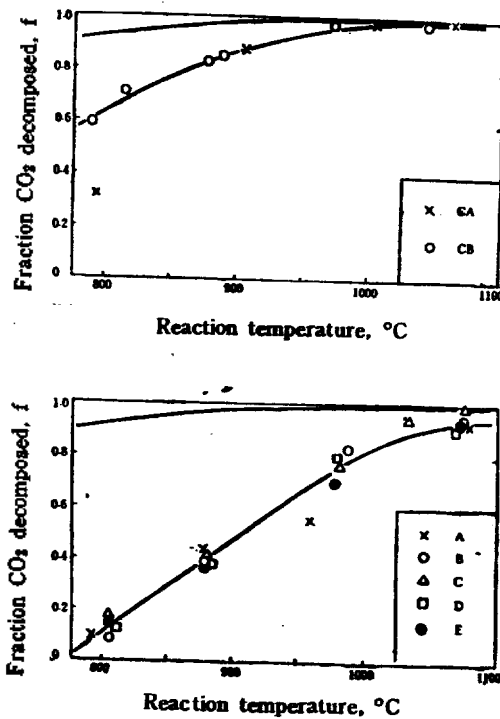


Fig. 4—Effects of temperature on fraction CO₂ decomposed.

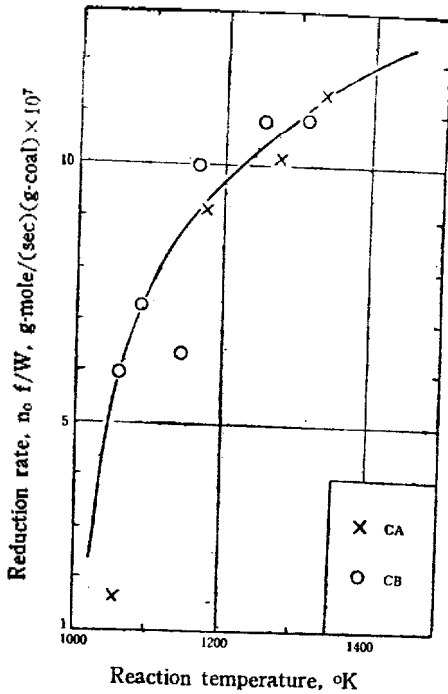


Fig. 5—Effect of temperature on reduction rate.

結 果

本實驗에서 얻은 威太炭과 白炭에 관한 데이터들 각각 Table I 및 Table II에 표시하였다. 이 데이터에서 (4)式에 의하여 反應速度定數, k_1 을 구하였고, 이 k_1 과 溫도의 逆數, $1/T$ 와의 關係를 Fig. 3에 圖示하였다.

反應溫度 (t °C)와, 炭과 反應한 CO_2 가스의 分率 f 와의 關係는 Fig. 4에 표시하였다. 이 그림에는 각 溫度에서 平衡에 도달하였다고 假定했을 때의 還元된 CO_2 의 分率도 함께 표시되어 있다.

Fig. 5와 6은 각각 白炭과 威太炭에 대한 CO_2 의 還元速度와 反應溫度와의 關係를 圖示한 것인데, 이 還元速度는 試料 1g에 대하여 每秒 還元되는 炭酸가스의 量을 g-mole 單位로 표시한 것이다.

檢 討

石炭試料層에 CO_2 炭酸가스를 還元시킴으로써 石炭의 反應성을 試驗(本研究는 合成用가스 製造에 適合한 基礎資料가 되리라고 본다).

無煙炭의 反應성과 비교하기 위하여 使用한 白炭은 앞으로는 炭素性物質의 反應성의 좋은 基準이 되리라고 생각한다.

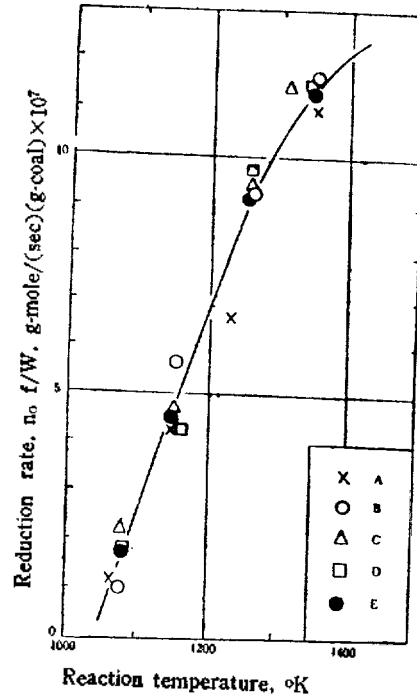


Fig. 6—Effect of temperature on reduction rate.

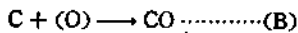
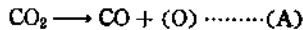
炭酸가스와 窒素 중의 不純物을 除去하기 위한 精製段階는 매우 좋은 性能을 보여 주는데 (Table I 및 Table II 참조), 反應시킬 溫度가 950°C 이상인 경우에는 窒素로 洗滌하는 過程에서 炭試料 중의 揮發分이 大部分 除去되겠지만 950°C 이하인 경우에는 揮發分이 殘存하기 때문에 CO_2 의 還元反應 후에 나오는 가스 중에 少量의 水素가 包含하게 된다. 그러나 이 量은 無視할 수 있을 정도이다.

이 反應은 그 初期에서 매우 큰 完結率을 보여주는 데, 低溫에서 보다 高溫에서 더욱 顯著하다. 다시 말하면 炭酸가스가 炭試料層을 통과하여 還元됨에 따라 CO 의 分壓이 增大하고 또한 이 CO 의 正反應抑制作用 때문에 CO_2 의 還元速度가 차차로 減小하는 바, CO 의 抑制作用은 反應溫度를 높게 하는 것 만으로도 (850°C 정도) 無視할 수 있을만큼 충분히 작아진다.³⁾

Hinshelwood¹⁾와 Gilliland²⁾는 이 CO 의 正反應抑制作用을 고려하여, CO 의 分壓을 變化시켜 反應試驗을 하였고, Langmuir 型의 關係式³⁾을 使用하였으나 本研究에서는 高溫度에서 CO_2 만을 使用하였기 때문에 CO 의 影響을 無視하고 (4)式을 利用하였다.

白炭과 威太炭에 대하여 그린 $\log k_1$ 과 $1/T$ 와의

關係(Fig. 3)가 直線으로 表示되는 것은 CO의 正反應抑制作用이 無視되어도 무방함을 의미하며, 850°C 以下에서 威太炭의 直線이 若干 下落하는 것은 그 構造가 白炭과 다르며 850°C 以下에서의 反應機構가 달라지기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 解析은 Mayer⁶⁾의 研究에서도 指摘되었다. 또한 Fig. 3은 反應速度가 1~10 mm의 粒度에서 오직 溫度만의 函數이며, 炭表面積의 大小에는 無關係를 보여 준다. 이 사실은



로 解析되는⁵⁾이 還元反應에서 反應速度를 支配하는 機構가 (A)임을 立證하여 준다. 이러한 反應機構는 모든 炭素質燃料에 適用되는 것이겠으나, 그 反應速度定數는 炭素質燃料에 따라 다르다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이, 800°C에서 白炭은 威太炭의 약 7배의 反應性을 보여 주지만, 1100°C 부근에서는 약 2배 밖에 안된다. 이것은 無煙炭이 高溫으로 갈수록 反應性이 더욱 커지기 때문이다.

Fig. 4에서 反應分率은 溫度의 變化에 비해 급격히 增加함을 알 수 있고, CO₂ 가스의 90%가 反應하려면 같은 條件下에서 白炭은 920°C, 威太炭은 1050°C가 되어야 함을 알 수 있다.

結 論

(1) 本反應性試驗裝置는 無煙炭의 反應性試驗에 適合하다.

(2) 無煙炭의 反應性의 基準으로 삼은 白炭은 그 反應機構가 넓은 溫度範圍에서 변하지 않으므로, 앞으로 여러가지 無煙炭의 反應性 決定에 좋은 基準物質이 될 것이다.

(3) 無煙炭의 反應性에 영향을 주는 것은 특히 反應溫度와 炭의 內部構造이며, 炭의 粒度는 큰 영향을 주지 않는다.

(4) 白炭과 威太炭의 反應性(正反應速度定數 k_1)은 反應溫度와 함께 증가한다. 즉, $\log k_1$ 은 絕對溫度의 逆數 $1/T$ 과 直線의 關係가 성립한다.

(5) 反應, $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 의 逆反應速度는 反應溫度를 높게 하는 것 만으로도(850°C 이상) 무시할 수 있을 정도로 작아진다.

(6) 威太炭은 1050°C 이상의 溫度에서 CO₂의 還元

率이 90% 이상이 된다.

使用 記號

C = 積分定數

F = 反應器로 들어가는 全가스의 物流速, g-mole/sec.

f = 炭酸가스의 一酸化炭素로 還元된 分率

k_1 = 正反應의 速度定數, g-mole/(sec)(cm³)(atm)

k_2 = 逆反應의 速度定數, g-mole/(sec)(cm³)(atm)

m = 反應전의 炭素가스의 物分率

n_0 = 反應전의 炭酸가스의 流速, g-mole/sec

r = 正反應速度, moles of CO₂ decomposed/(sec)(cm³)

T = 絕對溫度, °K.

t = 反應溫度, °C

V = 充填된 炭試料의 全부피, cm³

W = 充填된 炭試料의 무게, g

$X = \theta$ sec 후 가스중의 CO₂의 物分率

θ = 反應時間, sec

π = 全壓(大氣壓), atm

引用 文 獻

1. J.H. Perry, *Chemical Engineers Handbook*, p.1566, 3rd Ed.,(1950).
2. Haslem and Russell, *Fuel and Their Combustion*, p. 152(1926).
3. W.K. Lewis F.R. Gilliland and G.T. McBride, *Ind Eng Chem.*, 41, 1213(1949).
4. J. Gadsby, C.N. Hinshelwood and K.W. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 187A, 129-51(1946).
5. E.R. Arnold, *J. Phys. Chem.*, 56, 785(1952)
6. M.A. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2053(1939).
7. J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol.XV.
8. A.A. Orning, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 813(1944).
9. P.L. Walker, R.J. Forest, and C.C. Wright, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1703(1953).
10. *Gas Engineer's Handbook*, 3rd Ed., McGraw Hill Book Co., New York.
11. Hougen and Watson, *Chemical Process Principles*, Part 1, 2, and 3, John Wiley and Sons Inc. New York.