

三相流動層의 研究

金 相 敦 · 金 昌 浩

韓國科學院 化學工學科

Three Phase Fluidized Beds

Sang Done Kim and Chang Ho Kim

*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science, Seoul. 131, Korea*

要 約

삼상 유동층에 대한 현재까지의 연구활동에 관하여 종합 평가하였다. 삼상유동층 내의 각상의 체유량, 층팽창 및 수축특성, 기포특성, 축방향 혼합 및 물질전달, 열전달 특성에 관한 현재까지의 연구결과들을 종합하였다.

삼상유동층의 각 연구 부문에 대하여 이제까지의 연구결과를 근거로 하여 앞으로의 연구활동이 필요한 영역을 제안하였다.

ABSTRACT

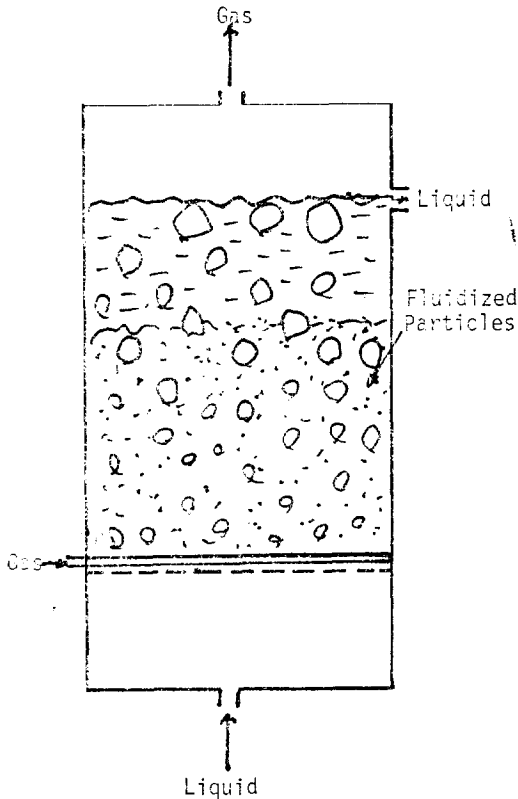
This review evaluates the present research activities in the field of three phase fluidized beds. The published research works on the individual phase holdup, bed expansion and contraction, bubble properties, phase axial mixing characteristics, and mass and heat transfer properties are summarized.

New research directions are recommended for the future research activities in three phase fluidized beds.

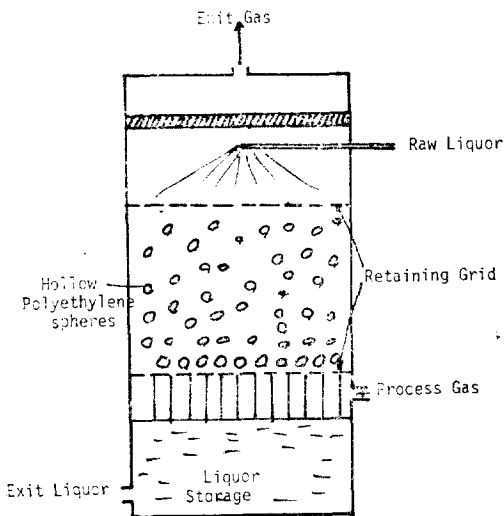
I. 서 론

삼상 유동층의 기본적인 개념은 고체입자들을 두 종류의 비혼합성 유체로 유동화시키는 것이

다. 일반적으로 기체 및 액체가 동시에 유동화 매체로 사용될 경우에도 광의의 이 범주에 들어갈 수 있다. 그러나 증점적인 삼상유동층의 연구 및 응용은 기체 및 액체를 유동화 매체로 상호 유동화하는 계에 대하여 진행되어 오고 있다



[A] Gas-Liquid Fluidized Bed



[B] Turbulent Bed Contactor

Fig. 1. Schematic diagrams of Three Phase Fluidized Systems.

(Figure 1-A).

전반적인 삼상유동제에 대한 연구를 Østergaard 가 종합한바 있다.^{1,2)}

또 다른 형태의 삼상유동제는 기체와 액체가 역류로 흐르는 경우이며 이러한 흐름형태를 난류접촉기 (Turbulent Contactor)라 부르며 이에 대한 산업적인 응용 및 연구가 진행되고 있다.³⁻⁸⁾ 이 계에서는 기상어, 낮은 비중을 가진 고체입자를 유동화시키는 매체로 반응기상부로 흐르고 액상은 상부에서 하부로 내려오면서 매우 격렬한 혼합과 접촉을 유발케한다(Figure 1-B).

실제적인 산업적응용에 있어서나 연구실험에 있어서 가장 일반적이고 실용적인 삼상유동제는 고체입자를 기액상의 유체로 동시에 상향 유동화시키는 계이며 이러한 계를 기-액유동화(Gas-Liquid Fluidization)라 부르며, 이 계에 관하여 본 총설에서 다루고져 한다. 상기한 기-액유동화와 고정층 삼상접촉 장치와 비교할때 기-액유동화장치는 다음과 같은 장점을 열거할 수 있겠다. 반응기 내에서 촉매와 반응물 사이의 와류혼합(Turbulent mixing)에 의한 우수한 반응을 가지며, 높은 유체량일 경우에도 압력강하가 심하지 않으며, 전반응기를 통하여 열전달이 균일하고, 온도조절이, 높은 액체 체유량이 heat sink로 작용하므로, 용이하며 발열반응인 경우 recycle되는 액상을 냉각시킬 수 있으므로 쉽게 온도를 조절할 수 있고, 연속적으로 촉매를 첨가 제거할 수 있으며, 액상이 고체입자의 cushion 역할을 하므로 입자 마모가 심하지 않는 등의 여러가지 장점이 있다고 하겠다.

이러한 계의 산업적 응용은 석유잔류분의 접촉수소화 및 분해공정,⁹⁻¹⁴⁾ Zinc dithionite의 생산, Fisher Tropsch형의 공정,¹⁵⁾ 석유의 탈황공정,¹⁶⁾ 석탄의 액화공정,¹⁷⁾ calcium bisulphite acid의 생산공정¹⁸⁾ 및 여러 공정에서 사용되고 있다. 특히 근래의 미생물 배양기로서의 삼상유동층의 응용¹⁹⁾이 주목되고 있다.

효율적이며 경제적인 삼상유동층의 산업적 응용을 위한 반응기설계는 많은 연구자료를 필요로 하여 기본적 자료가 선결되어야만 가능하다. 그럼에도 불구하고 유동화제에 대한 이해의 어

려움과 유동화제의 한정된 연구 개발로 인해 아직까지 만족할만한 자료제시가 되어 있지 못한 상황이다.

현재까지 발표된 연구결과는 각상의 체유량, 유동층팽창 및 수축, 기포특성, 물질 및 열전달, 측방향혼합에 관한 한정된 연구결과가 있을 뿐이다.

삼상유동층의 특성을 예측키 위하여 기포탑이나 고체-기체 유동층, 고체-액체 유동층의 상대적으로 많은 자료를 이용할 수 있으나 삼상유동층이 다른 2상유동층보다 제자체가 복잡하고 해석이 어려우므로 유추해석은 실질적으로 불가능하므로 보다 더 많은 정확한 연구자료가 필요한 실정이다.

따라서 본 총설에서는 삼상유동층의 세분된 연구영역에 대한 기존연구 결과들을 비교, 검토하고 앞으로의 필요한 연구 방향을 제시하였다.

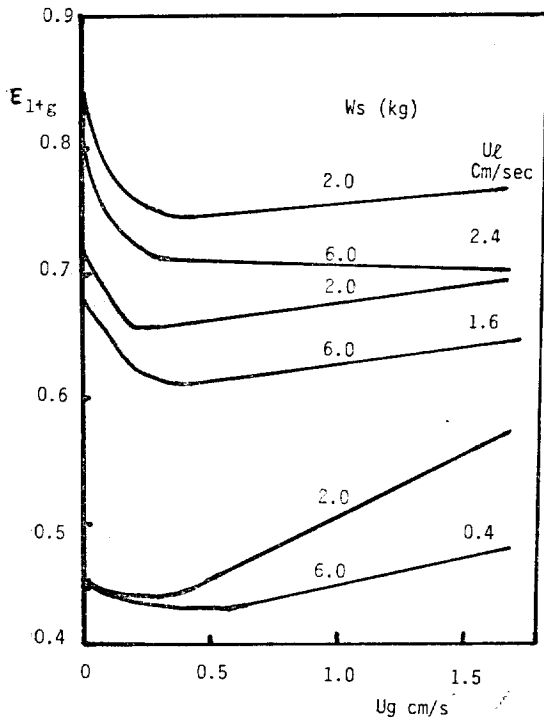


Fig. 2. Bed porosity in Three-Phase Fluidized Bed of 0.28mm ballotini.
[Data of Østergaard and Teisen⁴²⁾]

II. 상체유량, 유동층팽창 및 수축

유동층 내에서의 층팽창은 상체유량 및 층체적에 영향을 미치므로 인해 유체의 체류시간에 영향을 주는 중요한 인자이다.

삼상유동층에서 각상의 체유량은 그 계내에서 각상의 차지한 체적율로 정의한다. 즉, 각상의 체유량의 합은 1.0이며 유동층내의 정압력과 체유량의 관계는 (2) 및 (3)식으로 표시할 수 있다.

$$\varepsilon_l + \varepsilon_g + \varepsilon_s = 1.0 \quad (1)$$

$$P_B = H_e(\varepsilon_l \rho_l + \varepsilon_s \rho_g + \varepsilon_s \varepsilon_s)g/g_c \quad (2)$$

$$\varepsilon_s = \frac{W}{\rho_s A H_e} \quad (3)$$

유체의 유입량이 증가하면 유동층의 팽창이 일어나며 이 층 높이의 증가는 액체의 체유량을 증가시키게 된다. 그러나 2상유동층과 달리 삼상유동층에서는 층팽창 및 수축현상이 일어나므로 인해 층팽창과 액상체유량의 관계는 독립적이라고 할 수 있다.

삼상유동층에서 흥미있는 현상은 작은 입자 ($d_p < 2.5\text{mm}$)의 유동층이 액상유체만으로 유동화할때 액상의 유속을 일정하게 하고 기체를 소량 주입하면 유동층 높이가 증가하는 대신 오히려 감소한다는 현상이다(Figure 2). 그러나 계속적으로 기체유량을 증가시키면 다시 유동층 높이는 증가하게 된다. 이와같이 층높이가 기체주입시 감소하는 현상을 층수축(Bed contraction)이라 부르며 Turner²⁰⁾가 최초로 관찰하였고 그 후 Stewart와 Davidson²¹⁾에 의하여 정성적으로 기포밀에 쫓아 올라가는 액상 wake에 의하여 일어난다고 발표되었다. 또한 Stewart²²⁾는 정량적으로 수식화하였고, Effremov와 Vakrushev²³⁾도 독립적으로 수식화하였다.

Østergaard²⁴⁾는 기포 wake가 particulate phase와 같은 공극율(porosity)를 갖는다는 가정과 wake내에는 입자가 존재치 않는다는 가정하에서 유사한 식을 유도하였으나 그의 mechanism은 유동층 수축현상을 설명하기 힘들다.

Rigby와 Capes²⁵⁾는 작은 입자들의 유동층 수

Table 1. Systems where bed contractions are observed

Column type	Particles	U_1 cm/s	U_g cm/s	ε_{1+g}	ε_g	ε_1	Bed Contraction	Description	ref.
3-dimensional	sand 40~60 mesh	three different velocities above 1.14	0~1.7	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	*	First observation of bed contraction	20
				$U_g \uparrow$	$\downarrow \rightarrow$	—			
2-dimensional	glass ballotini 30~36 mesh $d_p = 0.46$ mm	seven different velocities 1.14~2.85	0~1.0	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	*	qualitative explanation of bed contraction	21
				$U_g \uparrow$	$\downarrow \rightarrow$	—			
3-dimensional	glass beads 0.61mm and 2.2mm	eight different velocities 1.6~11.0	0~3.2	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	reverse ** trend for 2.2mm particle	quantitive derivation of bed porosity equation	22
				$U_g \uparrow$	\searrow	—			
3-dimensional	glass ballotini 0.5mm sp.gr. 2.83	three different velocities 2.25~3.37	0~0.5	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	*	quantitative explanation of bed contraction	24
				$U_g \uparrow$	\searrow	—			
2-dimensional	glass ballotini 120~775 micron	eight different velocities 2.0~16.0	0~2.5	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	*	qualitative explanation of bed contraction	25
				$U_g \uparrow$	$\searrow \rightarrow$	—			
3-dimensional	glass bead 0.25, 1.0, 6.0mm	four different velocities 10~26	1.0~15.0	$U_1 \uparrow$	\uparrow	$\downarrow \uparrow$	only expand for 6.0 mm particles	individual phase holdup and fluid mixing	27
				$U_g \uparrow$	—	$\uparrow \downarrow$			
3-dimensional	glass beads 0.73mm sili- cate catalyst 0.77mm	0.4~20.0	0.4~20.0	$U_1 \uparrow$	\uparrow	\downarrow	—	gas contents analysis	41
				$U_g \uparrow$	—	\uparrow			
2-dimensional	glass beads 6.0, 1.0mm gravel 2.6mm	three different velocities 3.81~7.7	0~10	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	*** ** expansion occurs for 6mm beads	Holdup characteristics in viscous liquids	39
				$U_g \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	—			
3-dimensional	0.29, 1.4, 2.3, 4.12mm particles sp. gr. 2.85	0.98~21.36	0.5~11.0	$U_1 \uparrow$	\uparrow	\downarrow	expansion ** occurs for 2.8, 4.12mm particles	Dynamic behaviour	33
				$U_g \uparrow$	$\searrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$			
2-dimensional	glass beads 6.0mm gravel 2.6mm	1.5~10.5	0~26	$U_1 \uparrow$	\uparrow	\downarrow	—	Holdup and liquid axial mixing	36
				$U_g \uparrow$	\downarrow	$\uparrow \downarrow$			
3-dimensional	0.25~3mm spheres sp. gr.= 2.5~11.1	~28.77	2~12.0	$U_1 \uparrow$	\uparrow	\searrow	expansion ** occurs for 2.0mm particles	Generalized model phase holdup in viscous liquid	29
				$U_g \uparrow$	$\searrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$			
3-dimensional	catalyst sized particles 0.635, 1.27 1.60mm	0.86~9.40	0~25.9	$U_1 \uparrow$	\uparrow	—	expansion ** occurs for 1.6mm particles	bed expansion characteristics	40
				$U_g \uparrow$	$\downarrow \uparrow$	—			

 \uparrow ; increase \downarrow ; decrease \searrow ; slightly decrease \nearrow ; slightly increase \rightarrow ; nearly no change occurs

*; contractions are observed for all given systems

**; contractions are partially observed

—; not estimated in the literature

+; decreases for 6mm particles, increases for 0.25 and 1.0mm particles

tt; in high viscous liquid medium (70cp), a slight bed contraction observed for 6mm beads.

측효과는 상승기포의 wake 및 vortex trail에 의해 영향을 받는다고 보고하였다. 기포가 상승할때 vortex의 원심력으로 인해 momentum을 잃을때 충수축이 있다는 제안은 Stewart와 Davidson²¹⁾의 wake 모델에 vortex trail의 현상을 가미한 흥미있는 발견이다.

상기한 wake에 의한 충수축현상의 정성적인 해석은 삼상유동층은 기포상, wake상 및 액체의 연속상으로 구성되어 있다는 가정하에 wake상에는 입자와 액체가 포함되어서 기포의 상승속도와 거의 같은 속도로 연속상인 액체상보다 더우 빠르게 상승한다고 보며 연속적인 점을 고려할때 연속상으로서의 액체의 공탁속도는 감소하여야 한다는 점이다. 고로 연속상의 액체속도의 감소는 액상의 체유량 감소를, 가하는 기체상의 체유량보다 크게 함으로 인해 결국 층높이의 감소를 가져온다는 것이다. 그러나 높은 기상유속하에서는 높은 기상체유량의 영향으로 다시 층높이의 증가를 가져온다고 할 수 있겠다(Table 1).

Darton과 Harrison²⁶⁾은 Michelsen과 Østergaard²⁷⁾ 및 Effremov와 Vakhrushev²³⁾ 등의 실험결과를 포괄하여서 액상 wake와 유체속도와 의 관계식을 유도하였으며 Baker²⁸⁾ 등도 광범위한 액체점도 및 표면장력을 갖는 액상을 유동화 매체로 사용하여서 유속과 표면장력의 함수로서

wake의 부피를 표시했으며 Bhatia와 Epstein²⁹⁾은 wake내의 입자농도를 0에서 연속상의 값까지 변화시켜서 그대의 wake부피를 계산하는 관계식을 제시하였으며 Letan과 Kehat³⁰⁾은 물에 분산된 액상 Kerosen의 방울크기를 취하여서 기-액상계의 wake부피를 계산한 바 있다. Wake에 대한 상기 관계식들을 Table 2에 종합하였다.

Epstein과 Nicks³¹⁾는 유동층의 팽창 및 수축에 대한 관계식을 유도하였다.

$$\left| \frac{d\varepsilon_{l+g}}{dU_g} \right|_{U_g=0} = 0$$

$$= \frac{\left(\frac{n'}{n'-1} + K \right) V_l - (1+K) U_l + \frac{KV_{gl}}{n'-1}}{\left(\frac{n'}{n'-1} \right) V_l (V_l + V_{gl})}$$
(4)

$$\text{여기서 } V_l = U_l/\varepsilon_l = (aV_0)^{1/n'} U_l^{n-1}$$
(5)

n' 은 Ridhardson과 Zaki³²⁾의 식과 유사한

$$V_{lf}\varepsilon_{lf} = aV_0\varepsilon_{lf}^{n'}$$
(6)

에서 얻어진 지수이다. 여기서 각 변수들을 대입하여서 양수이면 층팽창이, 음수이면 충수축이 일어난다고 정의하였다.

일반적으로 상기한 여러 연구자의 결과를 종합하던 충수축은 액체유속이 크고 즉, K 값(wake

Table 2. Wake holdup estimations in three-phase fluidized beds

Investigators	Specification	Equations
Effremov and Vakhrushev ²³⁾	ratio of wake holdup to gas holdup \bar{K}	$\bar{K} = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_g} = 5.1 \varepsilon_{l2}^{4.85} [1 - \tanh(40(U_g/U_l)\varepsilon_{l2}^{10} - 3.32 \varepsilon_{l2}^{5.45})]$ ε_{l2} : liquid holdup in fluidized system
Darton and Harrison ²⁶⁾	ratio of wake volume to bubble volume K	$1+K = 1.4(U_l/U_g)^{0.33}$
Baker et al. ²⁸⁾	\bar{K}	$\bar{K} = 1.617(U_l/U_g)^{0.610} \sigma^{-0.654}$
Bhatia and Epstein ²⁹⁾	\bar{K}	$\bar{K} = K'(1-\varepsilon_s)^3$ $K' = 0.61 + 0.037/(\varepsilon_g + 0.013)$ K' : \bar{K} value where no particles exist Letan and Kehat ³⁰⁾

Table 3. Comparisons of Holdup equations in Three-Phase Fluidized Beds

Kim et al. ³⁹⁾	bed porosity in case of expansion	$(\varepsilon_{t+g}) = 1.40 (F_{r,t})^{0.170} (We)^{0.078}$	0.167
Effremov and Vakhrushev ²³⁾	bed porosity ε_{t+g}	$\varepsilon_{t+g} = \left(\frac{U_t - \bar{K} U_g}{U_t} \right)^n (1 - \varepsilon_g + \bar{K} \varepsilon_g)^{1-n} + \varepsilon_g (1 + \bar{K})$ $\bar{K} = \varepsilon_w / \varepsilon_g, n = \frac{Re^{0.1}}{0.45} \left(1 < Re = \frac{U_t d_p}{\nu} < 500 \right)$	0.127
Bazumov et al. ⁴⁴⁾	individual holdup $\varepsilon_s, \varepsilon_t$	$\varepsilon_s = 0.578 - 3.198 U_t - 0.538 U_g [U_t, U_g (\text{m/s})]$ $\varepsilon_t = 0.422 + \frac{0.135 U_1}{d_{av}^{0.562}} - 1.82 U_g [d_{av}, (\text{m})]$	0.280 0.229
Kim et al. ³⁶⁾	Liquid holdup ε_t	$(\varepsilon_t)_{u_g=0} - \varepsilon_t = 0.0025 (F_{r,t} \rho_s / \rho_l)^{0.149}$ $(F_{r,t} \rho_s / \rho_l)^{0.161} (R_{e,t} R_{e,g})^{0.259}$ $(\varepsilon_t)_{u_g=0} = 0.409 (F_{r,t} \rho_s / \rho_l)^{0.193} (R_{e,t})^{0.074}$	0.390 0.127
Dakshinamurthy et al. ³⁷⁾	bed porosity ε_{t+g}	$\varepsilon_{t+g} = 2.65 \left(\frac{U_t}{U_t} \right)^{0.6} (U_t U_g / \sigma)^{0.08}, R_{e,t} > 500$ $\varepsilon_{t+g} = 2.12 \left(\frac{U_t}{U_t} \right)^{0.41} (U_t U_g / \sigma)^{0.08}, R_{e,t} < 500$	0.183
Darton and Harrison ³⁸⁾	liquid holdup ε_t	$\varepsilon_t = (U_t / U_t - \bar{K} U_g / U_t)^{\frac{1}{n}} (1 - \varepsilon_g - \bar{K} \varepsilon_g)^{1 - \frac{1}{n}} + \bar{K} \varepsilon_g$ n : Richardson and Zaki's index	0.073
Investigators	Specitication	Equation	error esitmate
Kim, et, al. ³⁹⁾	Liquid Hold up ε_t	$\varepsilon_t = 1.504 (F_{r,t})^{0.234} (F_{r,g})^{-0.086} (R_{e,t})^{-0.082}$	0.055

* Error estimates are based on the data of Oh and Kim⁴⁵⁾

부피비 기포부피)이 크고 기포상승속도가 작으며 입자크기가 작을때 쉽게 일어남을 알 수 있다.

층수층이 일어나는 계에 관하여서 이제까지 발표된 대표적인 연구를 Table 1에 종합하였다.

삼상유동층에서의 액체 및 기체유속이 각 층기공을 및 기-액상의 체유량에 미치는 영향을 많은 연구자^(20-22, 24, 25, 27, 29, 33-44)들이 보고하였고 그 영향들을 역시 Table 2에 종합하였다.

층기공율, 즉 층팽창높이는 액체유속이 증가함에 따라 어느 조건이나 momentum의 증가로 인하여 증가하나 기체유속에 따라서는 먼저 언급하였듯이 입자가 작은 경우 대략 $d_p < 2.5\text{mm}$ 인 유동층에서는 층수층현상에 의하여 감소하다가 증가하는 경향을 알 수 있다. 또한 많은 논문들이 확실한 data를 제시하지 않았으나 기체체유량은 감소하는 것이 일반적인 현상이다. 그

러나 액체유속이 기체체유량에 미치는 영향은 실험체에 따라 증가 혹은 감소하는 경우를 보고하였고 액체체유량은 액체유속이 증가함에 따라 층팽창이 이루어짐으로 인해 증가하는 것으로 나타났다.

층기공율, 액체체유량 및 기체체유량의 대표적인 실험식을 Table 3에 중하였고 본 실험실에서 얻은 실험결과⁴⁵⁾를 근거로 하여서 이제까지 발표되어진 식들의 오차범위를 시험한 결과 표에서 보듯이 오차범위는 비교적 크며 층기공율(ε_{t+g})은 Effremov와 Vakhrushev²³⁾의 식이 제일 작은 오차를 나타내었으나 ε_w 값이 포함되어서 계산하기에 복잡한 점이 있다. 액체유량 ε_t 은 Kim³⁹⁾ 등이 제시한 식이 제일 적은 오차를 가짐을 보였다.

Kim³⁹⁾ 등은 액체의 점도를 $70c_p$ 까지 변화시켜서 액체점도가 층기공율에 미치는 영향을, 관찰

하던중 d_p 가 6mm인 비교적 큰 입자도 70°C의 액체로 유동화시 기체의 유량주입에 의한 증수축 현상을 관찰하였으며 증수축현상이 입자크기뿐만 아니라 액체점도의 함수로 보고 액체로 입자들을 유동화시킬 수 있는 초기 유동화 속도가 1.28 cm/sec 보다 크면 증팽창이 일어나며 이보다 작으면 증수축현상이 일어남을 여러 연구자^{21,24,25,27,37,42,46)}의 실험결과를 근거로 하여서 발표하였다.

Shuman⁴⁷⁾ 등은 입자크기 및 비중이 체유량에 미치는 영향은 유체속도의 영향보다 적은 것을 관찰하였으며 U_i/U_g 가 0.4 보다 작을때 계의 교반이 매우 증가함을 관찰하였다. Parulekar와 Shah⁴⁸⁾는 실험변수들과 삼상유동반응기의 성능과의 관계를 논의하였고 그들은 Kim^{36,39)} 등 Kato⁴⁹⁾ 등과 Reith⁵⁰⁾ 등의 결과를 종합하여서 기체체유량의 상관식을 제시하였다.

$$\varepsilon_g = 0.0866(1/\sigma)^{0.01} U_g^{0.5} / D_t^{0.48} \quad (7)$$

Bhatia⁶¹⁾ 등은 Dakshinamuty³⁷⁾ 등의 연구결과로부터 고체입자의 Wettability가 증기공율에 미치는 영향을 지적하였다. 즉, non-wettable한 1mm glass beads는 증수축현상을 보이지 않는 반면 wettable한 1mm glass beads는 증수축현상을 관찰하였다. 즉 non-wettable한 입자는 기체상과 직접 접촉할 수 있는 관계로 증팽창을 가져오며 따라서 기체체유량의 감소를 가져왔다. Armstrong⁵²⁾ 등도 6mm glass beads에 teflon을 도포한 경우와 하지 않은 경우의 실험을 통하여서 non-wettable한 입자가 기체상과의 adherence를 증가시켜서 접촉을 원활히 하여 기포분해를 상대적으로 적게하며 기체체유량의 감소를 가져온다고 발표하였다.

Oh와 Kim⁴⁵⁾은 실제 삼상유동층의 촉매입자가 균일한 크기의 입자가 아닌 점을 감안하여서 2개의 다른 크기의 입자들을 섞어서 상체유량에 미치는 영향을 보았으며 Kim과 Chang⁵³⁾은 부동물질의 삼상유동층내의 기포분쇄효과를 실험하였으며 부동물질과 입자의 무게비가 10%~15% 범위에서 가장 좋은 기포분쇄효과를 관찰하였다.

(1) 제 안

여러 연구자들의 연구결과를 종합해볼때 아직 까지도 삼상유동층 반응기 설계에 필요한 상체유량 및 증기공율에 관한 정확한 해석이나 수식이 미흡한 상태이며 앞에서 언급하였듯이 증팽창 및 증수축현상의 복합적인 현상을 정확히 규명하지 못한 상태이다. 물론 체계적인 삼상유동층의 연구가 1960년대 초에 시작된 관계로 아직 까지도 많은 연구결과가 발표되지 못한 상황이다.

액체 및 기체, 촉매로서의 입자상들의 물성에 따라 상체유량 및 공기율이 큰 영향을 보이라 믿으며 이에 대한 정성 및 정량적 연구가 요구된다고 하겠다.

Ⅲ. 기포 특성

이제까지의 삼상유동층에서의 기포에 관한 연구는 세부분에서 연구되었다. 첫째는 단일기포의 크기와 상승속도와의 관계를 결정하는 것, 둘째로는 “freely bubbling bed”에서의 기포의 크기 및 속도의 특성 등을 규명하는 것과 셋째로는 기포의 “breakup”의 메커니즘을 결정하는 것으로 대별할 수 있겠다.

단일기포의 크기와 속도에 관해 Massimilla⁵⁴⁾ 등이 아는 부피의 단일기포를 물로 0.22~1.09 mm의 입자층을 유동화시키는 제에 주입하여 실험하였으며 그 결과는 단일기포의 크기와 속도는 유동층팽창에 영향을 받으나 입자크기에는 별 영향이 없다고 발표하였다.

액체의 점도 및 표면장력이 기포에 미치는 영향을 보기 위하여 Henriksen과 Østergaard⁵⁵⁾는 물 methanol 및 glycerol 용액을 사용하여서 표면장력을 22.7~72 dyne/cm 까지 점도를 1.0~170 cP 까지 변화시켜서 0.2~3mm의 입자를 유동화시키는 제에 단일기포를 주입하여서 “circular cap” 기포를 관찰하였다. 기포의 상승속도 U_b 와 circular cap의 직경 R의 관계는 Davies와 Taylor⁵⁶⁾가 제시한 inviscid 용액에서의 단일 기포의 상승속도 식과 같은 형태의 식으로 연관되어 진다고 보고하였다.

$$U_B = \alpha(gR)^x \quad (8)$$

여기서 Davis Taylor 식에서는 α 는 $\frac{2}{3}$ 이며 x 는 $\frac{1}{2}$ 이었으나 이 실험에서의 x 값은 0.42에서 0.6의 지수를 가짐을 보였다. 또한 액체표면장력은 기포상승속도에 별 영향이 없으며 액체점도는 기포 상승속도를 약간 둔화시키는 결과를 얻었다. 이는 일반적 기-액계에서 기포상승속도가 표면장력의 제곱근에 비례하는 것과 대조가 된다.⁵⁷⁾

두번째 부분의 연구에서는 기포간의 상호작용의 영향을 관찰할 수 있겠다.

Massimilla⁵⁸⁾ 등은 또한 기포크기의 분포를 유동층에서 나오는 거포크기로서 측정하였고 기포크기는 기체유속과 유동층높이의 증가에 따라 증가하며 이 결과는 Østergaard⁵⁹⁾의 실험결과에서도 일치한다. 또한 Østergaard는 기포의 합체 현상은 초기 유동화조건에서 격렬하게 일어나며 액체속도의 증가로 인해 층광장이 크면 합체현상은 감소함을 발표하였다.

기포크기의 분포를 Page와 Harrison⁶⁰⁾도 0.5 mm의 모래입자를 물과 공기로 유동화계에 관하여 연구한 결과 기포크기는 액체유속이 증가할수록 감소하고 낮은 액체 유속하에서는 기체유속에 따라 오히려 감소하나 높은 유속하에서는 기체유속에 무관함을 알았다.

기포의 크기, 빈도, 속도 및 크기분포를 Rigby⁶¹⁾ 등이 electroresistivity probe를 이용하여서 측정하였다. 기포의 크기는 일반적으로 기체유속에 따라 증가하고 액체유속에 따라 감소하는 반면 분산판에서 부터의 거리가 증가할수록 증가함을 관찰하였으며 이 결과들은 Massimilla⁴⁵⁾ 등과 Page⁶²⁾의 결과와 일치하는 것이다.

Angelino⁶³⁾ 등도 기포탐 및 삼상유동층내에서의 기포크기와 상승속도는 일반적으로 비례관계에 있음을 보였다. 그러나 기체유속의 계속적 증가는 오히려 상승속도의 정근값 및 감소를 가져올 수도 있다.⁵⁴⁾

Darton과 Harrison⁵⁸⁾은 Impedance probe를 사용하여서 기포의 특성을 0.5mm 모래를 물과 공기로 유동화시켜 측정하였다. 이들 역시 기포크기는 기체유속에 비례하고 액체유속에 반비례

함을 관찰하였고 기포크기는 log-normal 분포를 보임을 알았다.

Kim⁶⁴⁾ 등은 액체의 점도 및 표면장력이 기포에 미치는 영향을 사진을 찍어서 측정하였으며 액체표면장력을 39.8에서 72.8 dyne/cm까지 변화시켰고 액체점도는 CMC 용액과 Sugar 용액을 사용하여 1에서 70c_p까지 변화시켜서 1~6

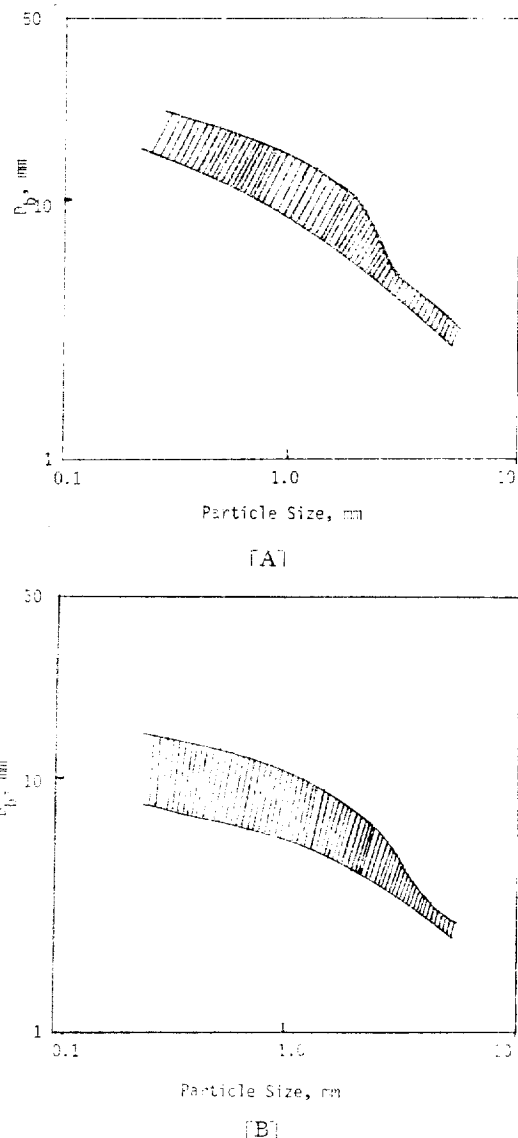


Fig. 3. Effect of Particle Size on Bubble Size [Data of Lee et al.]⁶⁶⁾ Water-Air-Glass beads System, D_b measured at 50cm above distributor, V_g range; 0.3~4.4cm/sec.

mm 입자들을 유동화시켜 공기를 주입하였다. 이들 역시 기포크기는 log-normal 분포를 가짐을 관찰하였고 기포의 크기는 기체유속의 함수이며 액체의 성질은 기포크기나 속도에 큰 영향을 미치지 못함을 알았으며 높은 기체유속하에서는 입자크기가 기포특성에 미치는 영향도 적음을 관찰하였다. 같은 경향을 Armstrong⁶⁵⁾도 보고하였다.

세째법주의 기포연구는 기포분해 mechanism을 규명하자는 것으로서 Lee⁶⁶⁾ 등 및 Sherrard⁶⁷⁾는 고체입자가 기포를 침투하면서 분해된다는 가정하에 액체점성력이 없는 하에서 weber number가 3.0 이상이면 기포분해가 일어난다고 보고 사진을 찍어 관찰한 결과는 그들의 가정을 충족시킨 결과를 얻었다.

Lee^{68,69)}는 6mm glass beads의 유동층에서 현저한 기포분해를 관찰하였다. 이는 ϕ stergaard^{59,70-72)}와 Km³⁶⁾등의 결과에서도 관찰되었다. Henriksen과 ϕ stergaard⁷³⁾는 물과 Methanol을 하향류로 하여 2cm 직경의 기포를 고정시키고 5mm의 철구와 3과 6mm의 유리구를 기포상부로부터 투하하는 실험을 행하였으나 기포분해를 관찰하지 못하였다. 그들은 기포의 분해가 기포 "roofs"의 Taylor instability⁷⁴⁾에 의하여 일어난다고 결론지었으며 물-공기 계에서의 기포를 분해시킬 수 있는 최소입자크기는 8.5

mm인 것을 보였다. 기포의 불안정성은 기포의 roof 위에서부터 "water finger"를 유입시켰을 때 크게 증가하였고, 기포는 쉽게 분해하였다.

Ha와 Kim⁷⁵⁾도 Rigby 등과 유사한 electro-resistivity probe를 이용하여서 기포의 크기, 빈도 및 속도등을 1.6~7.85mm의 유리구를 무게비로 섞어서 물과 공기로 유동화시킨 제에 관하여 연구하였다. 이들의 결과는 기포의 크기는 기체유속에 따라 증가하고 빈도는 층높이에 따라 감소하며 크기와 빈도는 기상유량이 클수록 넓은 범위의 분포를 보였으며 작은 입자의 유동층에 큰 입자가 혼합되었을 때 유동층내의 기포와 과밀상간의 계면의 disturbance wave length를 증가시켜서 기포의 분해효과를 가져오며 입자의 크기가 클수록 분해효과가 큼을 관찰하였다(Figure 3). El-Temtamy와 Epstein⁷⁶⁾은 Davies와 Taylor⁵⁶⁾ 식(8)에 Darton과 Harrison³⁸⁾이 제시한 식

$$V_b = U_B - U_l/\varepsilon_l \quad (9)$$

으로부터 V_b 를 계산하여서 Darton과 Harrison³⁸⁾ 및 Hanriksen과 ϕ stergaard⁶⁵⁾의 실험치와 비교하여서 만족할 만한 결과를 얻었다.

상기한 여러 연구자들이 제시한 기포상승속도 및 크기에 관하여 제시된 대표적 실험식을 Table 4에 종합하여 Table에 있는 식들을 본 실험실의 기포상승속도 Data와 비교해 본 결과 Rigby⁵¹⁾

Table 4. Bubble rising velocities in Three-phase Fluidized Bed

investigators	Specification	Equations
Rigby et al ⁵¹⁾	bubble rising velocity V_b	$V_b = 32.5(U)^{1.53} \left(\frac{-\varepsilon_l + g}{\varepsilon_l + g} \right) + (U_l + U)$
Kim et al ⁶⁴⁾	bubble diameter, rising velocity d_B, U_B	$d_{Br} = 10.2 U_l^{-0.138} U_g^{0.354} \gamma^{-0.027} \sigma^{0.153}$ standard error estimate = 7.9mm $U_B = 253 U_l^{-0.138} U_g^{0.341} \gamma^{-0.026} \sigma^{0.157}$ standard error estimate = 156mm/s d_B ; mm U_B, U_l, U_g ; mm; σ ; dyne/cm
Ha and Kim ⁷⁵⁾	bubble diameter, rising velocity d_{Br}, U_B	$d_{Br} = 1.35 U_l^{0.230} U_g^{0.353} d_p^{-0.567}$ $V_b = 43.05 d_B^{0.417} U_l^{0.050} U_g^{0.137} d_p^{0.187}$
EL-temtamy and Epstein ⁷⁶⁾	bubble rising velocity V_b	$U = U_B = \frac{2}{3}(gR)^{\frac{1}{2}}$ from ref. (56) $V_b = U_B + U_l/\varepsilon_l$ from ref. (38)

등의 결과는 매우 높은 값을 가진다. Kim⁶⁴⁾ 등과 Ha와 Kim⁷⁵⁾의 결과는 비교적 적은 오차 범위를 보이며, El-temtamy와 Epstein⁷⁶⁾의 값은 매우 낮은 값을 값을 발견하였다. 즉, 각 계에 따라 유체 및 고체의 특성에 따라 기포특성이 영향을 받는 관계로 아직까지 전반적으로 사용할 수 있는 경험식이 없으며 주어진 조건에 근사한 범위내에서 발표되어진 식을 선택하여서 사용해야 할 형편이다.

(1) 제 안

기포특성에 영향을 미치는 인자들은 기체 및

액체유속, 입자의 크기, 액상의 물리적 성질, 유동층자체의 dimension 및 분산판의 형태 등의 복합적인 함수관계를 갖는다.

이제까지의 연구활동을 통하여서 입자의 크기, 기체 및 액체유속 및 액상의 물리적 성질에 관하여 한정된 결과가 발표되어져 있다. 그러나 아직도 만족할만한 결론을 내릴 수 없는 상황이다. 특히 기체의 물리적 성질, 유동층자체의 dimension 및 분산판의 형태가 기포특성에 미치는 영향은 조사되어진 것이 거의 없으며 실질적으로 화공반응기의 조건인 고온고압하에서의 기포의 특성이 연구되어야 하겠으나 발표되어진

Table 5. Measurements used for the mixing studies

a. Liquid phase

System	Tracers	Measurement	Reference
Air-water-slurry spheres	NaCl	Sampling and titration	Vail et al. ⁷⁷⁾
Air-water-glass beads	NaCl	Infrared analyzer	Schügerl ⁷⁸⁾
Air-slurry	KCl	Electrical conductivity	Kato et al. ⁸¹⁾
Air-water-glass beads	KMnO ₄	Spectrometer	Kim et al. ³⁶⁾
Air-water-glass ballotini	Br ₂	Scintillation detector	Østergaard and Michelsen ⁸⁰⁾ Michelsen and Østergaard ²⁷⁾
Air-water-glass loads	1N NH ₄ Cl	external sampling	EL-Temtamy et al. ^{82,83)}

b. Gas phase

System	Tracers	Measurements	Reference
Air-water-glass beads	CO ₂ , He	Infrared analyzer	Schügerl ⁷⁸⁾
Air-water-glass ballotini	Ar 41	Scintillation detector	Østergaard and Michelsen ⁸⁰⁾ Michelsen and Østergaard ²⁷⁾

c. Solid phase

System	Tracers	Measurement	Reference
Air-water-glass spheres	glass spheres	external sampling	Kato et al. ⁸¹⁾
Glycerin solution water-Air-glass spheres, resin, FeSiO ₂ Powder, Cu powder	Solid particles and liquid solution	external sampling of solid liquid solution at various points	Imafuku et al. ⁸⁸⁾
Air-water-glass bead multistage system	glass beads	external sampling	Kubota and sekizawa ⁸⁹⁾

Table 6. Correlations for phase mixing characteristics and transfer operations
a) Phase mixing

Investigators	Specification	Equation
Kim et al. ³⁶⁾	liquid phase Axial mixing	$(\text{HMU}/H_0) - (\text{HMU}/H_0)_{U_g=0} = 0.068(F_{r,i}\rho_s/\rho_l)^{0.128}(F_{r,g}\rho_s/\rho_g)^{0.168} (R_{e,i}R_{e,g})^{0.120}$ $(\text{HMU}/H_0)_{U_g=0} = 5.05(F_{r,i}\rho_s/\rho_l)^{0.842}(R_{e,i})^{-0.450}$
Kato et al. ⁸¹⁾	liquid phase and solid phase Axial mixing	$P_{e,i} = U_g dt/D_{z,i} = 13 F'_{r,g} / (1 + 8 F'_{r,g}{}^{0.85})^{-0.80}$ $P_{e,s} = U_g dt/D_{r,s} = 13 F'_{r,g} (1 + 0.009 R_{e,p} (1 + 0.009 R_{e,p} F'_{r,g} / (1 + 8 F'_{r,g}{}^{0.85}))$
EL-Temtamy et al. ^{82,83)}	liquid phase Axial and Radial mixing	$P_{e,i} = 0.0012 R_{e,p}{}^1.56 D_i^{-1.156}$

b) Transfer operations

Kawanura et al. ⁹⁹⁾	solid-liquid mass transfer	$\frac{K_L d_p}{D} = 0.72 (R_e)^{1/2} (S_c)^{1/3}$
Davidson et al. ⁹⁷⁾ (with data of Østergaard and Suchozebrskip ⁷²⁾	gas-liquid mass transfer	$K_L a_i = 0.975 \varepsilon_g$ for 6mm particles $K_L a_i = 0.012 \varepsilon_g$ for 1mm particles
Baker et al. ¹⁰²⁾	Heat transfer coefficient	$h = 1977 U_i^{0.070} U_g^{0.059} d_p^{0.106}$ $h: \text{W/m}^2 \text{K}^0, U_i, U_g: \text{mm/s}$ correlation coefficient = 0.9974

결과가 없는 상황이다. 그러므로 상기한 조건에서의 연구가 필요하다. 또한 기포분쇄의 mechanism에 관한 체계적 연구가 필요하나 실질적으로 측정하는 기술의 제한성을 배제할 수 없는 상황이다. 최근의 의학계에서 활용되는 CT (computerized tomography) 방법으로 3차원의 기포의 내부를 규명하면 정확한 기포의 모양, 크기, 속도 및 wake의 크기 및 wake 상에 입자 분포들을 규명할 수 있으리라 생각되나 기기 장비 자체의 가격이 고가이므로 쉽게 적용할 수 없는 제한성이 있다고 하겠다.

IV. 상(Phases) 혼합특성

화학 및 물리적 반응기로서의 삼상유동층의 응용은 기상과 액상 반응물의 촉매입자와의 접촉이 매우 잘 일어난다는 장점을 가지고 있다. 이러한 계는 회분식이나 연속식으로 이루어질 수 있다.

반응을 효율적으로 수행하기 위하여는 촉반향 혼합을 감소시키고 횡방향 혼합을 증가시켜서 plug 흐름에 근사하게 조합하여야 할 것이다.

각상의 혼합도의 자료는 반응기 설계에 매우 중요한 자료가 된다. 특히 각상의 혼합도 측정은 각상의 체유량 자료와 동시에 결정되어야 하며, 또한 각상의 체류시간분포를 제시하여 반응의 최적조건을 결정할 수 있도록 해야 할 것이다.

1. 액상 혼합

액상혼합은 Vail⁷⁷⁾ 등, Schügerl⁷⁸⁾, Afschar and Schügerl⁷⁹⁾, Østergaard와 Michelsen^{35,80)}, Michelsen과 Østergaard²⁷⁾, Kato⁸¹⁾ 등, Kim³⁶⁾ 등, El-Temtamy^{82,83)} 등에 의하여서 연구되어졌다. 액상혼합 측정방법을 Table 5.a에 종합하였고 상기 연구자들이 제시한 실험식들을 Table 6.a에 기술하였다.

Vail⁷⁷⁾ 등은 기포탑과 삼상유동층에서의 촉반향 혼합을 측정하여서 액체유속에 따라 혼합도

는 감소하며 기체유속에 따라 작은 입자층에서의 혼합도는 증가하고 삼상유동층의 축방향 혼합이 기포탑보다 낮음을 관찰하였으며 이 결과는 ϕ stergaard와 Michelsen³⁵⁾도 관찰하였다.

ϕ stergaard와 Michelsen²⁷⁾은 역상 축방향혼합을 0.21, 1.0 및 6mm의 입자를 물과 공기로 유동화할 때 축방향 분산 "piston flow model"로 가정하여서 만족할만한 결과를 얻었으나 0.25 mm 입자의 경우와 1mm 입자의 경우 낮은 액체유속하에서는 상기한 층수층현상에 의해 model에 잘 적용되지 못하였음을 관찰하였다. 작은 입자의 경우 낮은 액체유속에서 혼합은 상대적으로 크게 일어났으나 입자크기가 6mm인 경우의 혼합은 비교적 낮은 값을 가지며 기체유속에 별 영향이 없다고 보고하였다.

그 반면 Kim³⁶⁾ 등은 ϕ stergaard와 Michelsen³⁵⁾의 결과와 비슷한 결과를 1mm 입자 경우에 얻었으나 6mm 입자의 경우에도 역상 축방향 혼합은 액체 및 기체유속에 따라 증가함을 관찰하였으며 이 실험에서의 기체유속이 매우 높은 영역을 사용한 결과라고 주장하였다.

ϕ stergaard⁸⁴⁾는 유동탑의 크기가 역상혼합도에 큰 영향을 미치는 경우를 22.9cm의 유동층직경의 경우, 같은 조업조건에서 15.24cm의 경우보다 50~100%의 혼합도의 증가를 보임을 제시하였다.

최근에 El-Temtamy^{62,63)} 등은 축방향과 횡방향 혼합계수를 0.45~3.0mm 입자를 공기와 유동화시켜서 측정하였으며 축방향 혼합계수는 6~83cm²/sec이며 횡방향 혼합계수는 0.5~7cm²/sec의 값을 가짐을 관찰하였고 횡방향 혼합은 축방향 혼합에 비해 무시할 정도로 작다고 보고하였다.

그들의 결과와 Michelsen과 ϕ stergaard²⁷⁾ 및 ϕ stergaard⁸⁴⁾의 결과를 종합하여 Peclet 수의 함수로 표시하였다(Table 6. a). 그러나 제시한 관계식에 기체유량에 관한 영향이 표시되지 않는 것은 비교적 낮은 기체유속에서 행하여진 때문이다.

Michelsen and ϕ stergaard³⁵⁾는 축방향 혼합계수의 측정방법을 제시하였다. 액상의 축방향 혼

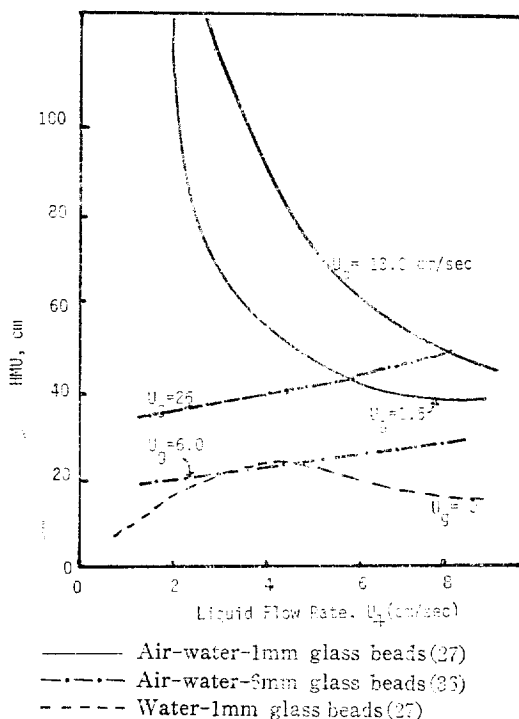


Fig. 4. Effect of Liquid Flow Rate on Liquid Phase Axial Mixing.

합의 대략적 경향은 Figure. 4에 도시하였다.

역상 혼합은 액체 및 기체유량, 체유량, 입자의 물리적 성질, 액체의 물리적 특성 및 유동층 구조에 따라 영향을 받으리라 생각된다. 그러나 아직까지 액체 및 기체의 물리적 성질 및 유동층크기에 대한 영향은 거의 실험결과가 발표된 것이 없다.

2. 기상 혼합

기포의 분산 및 합체현상은 기상혼합에 영향을 미치는 주요인자이다. 기체유량은 기포의 속도 및 크기에 영향을 주며 입자의 크기도 혼합도에 영향을 주는 인자이다.

삼상계 내에서의 기상의 혼합도를 Schügerl⁷⁸⁾ Afschar과 schügerl⁷⁹⁾, Michelsen과 ϕ stergaard²⁷⁾ 및 ϕ stergaard와 Michelsen³⁵⁾ 등이 측정

하였다.

기상혼합측정 방법을 Table 5.b에 기술하였다.

Schügerl⁷⁹⁾은 0.25mm 입자를 유동화시 기체의 혼합도는 유동층 상부로 갈수록 증가함을 관찰하였으며 이 결과는 기포탐의 경우와 같은 결과이다. 낮은 액체유량에서 기상의 Peclet 수는 기체속도에 따라 증가하나 액체유량이 기체혼합에 미치는 영향은 적다고 발표하였다.

østergaard와 Michelsen³⁵⁾은 기체혼합도, HMU (Height of Mixing Unit)를 기체 및 액체 유속의 함수로 표시하였으며 측방향 piston flow model을 가정하였다.

액상 혼합도와 비교해 볼때 기상혼합도는 무시할 정도로 작게 나타났으나 매우 낮은 유동층에서는 고려하여야 할 점이다. 또한 기포탐보다는 적은 입자의 삼상유동층내의 기체혼합도는 크나 입자크기가 6mm인 경우에는 그 반대현상을 보였다.

Michelsen과 østergaard²⁷⁾에 따르면 작은 입자(1mm)의 경우 액체유속의 증가는 기상혼합을 증가시키나 입자크기가 커질수록 혼합도는 감소한다. 1mm 입자의 경우 기체 유속에 따라 기포분쇄 영역에서는 기상혼합은 감소하나 기포합체 영역에서는 증가함을 보고하였다.

기체혼합에 관하여서는 아직 정량적인 결과가 주어지지 못하였으며 기체특성 및 분산판, 입자특성이 기체체유량에 미치는 영향은 규명되어진 것이 없는 상황이다.

3. 고체입자상 혼합

고상 입자의 운동 및 혼합에 관한 연구결과는 발표되어진 것이 매우 적은 상황이다.

Rowe와 Partridge⁸⁶⁾에 의하여 고체입자의 운동은 기포의 동력학에 의하여서 영향을 받으며 특히 입자의 entrainment에 의하여 지배한 영향을 받음이 관찰되었다. østergaard²⁴⁾도 적은 입자($d_p < 0.5\text{mm}$)를 유동화시킨 계에서 같은 현상을 관찰하였다. 또한 Cova⁸⁷⁾는 정상상태에서 입자의 농도분포를 측정하였다. Kato⁸¹⁾ 등은 slurry 입자(0.053~0.25mm)층의 입자의 측방향 혼합을 측정하여서 Peclet 수를 Froude 및

Reynolds 수의 함수로 표시하였다(Table 6.a).

Imafuka⁸⁸⁾ 등도 slurry 입자의 혼합도를 실험하여서 작은 입자들의 혼합도는 액체상과 같은 영향을 받으나 입자크기가 증가하면 유체와의 momentum 전달이 활발해지고 액상에서 받은 momentum은 자체진동과 에너지 방출효과를 가져온다고 결론지었다. 즉, 입자크기의 증가는 유동층내의 free area를 감소시켜서 입자자체의 혼합도를 감소시키며 이 경우 액, 기상의 혼합도도 작아지는 경향을 보인다.^{27,35,36)}

Kubota와 Sekizawa⁸⁹⁾는 0.086~0.153mm의 유리구를 물과 공기로 10cm 직경의 multistage 유동층에서 유동화시킬때의 고체입자의 농도 분포를 구하였다. 각 단마다 고체입자 농도가 stepwise 및 saw-tooth 형태의 분포를 가짐을 관찰하였다. 아직까지 매우 적은 양의 연구결과가 발표되어서 일반적인 경향을 규명할 수 없는 상황이다. 고체혼합도의 측정을 위하여 사용되어진 방법을 Table 5.c에 종합하였다.

(1) 제 안

액상 혼합도를 예측키 위한 실험식이 Table 6.a에 종합되었다. Table에서 보듯이 아직까지 일반적인 식의 제안이 없는 상황이며 특히 기상혼합에 관하여서는 발표되어진 식도 없는 형편이다. 또한 고상혼합에 관하여서는 Kato⁸¹⁾ 등이 제안한 식이 있을 뿐이다.

제한된 영역에서의 이제까지의 결과로써는 일반적인 경향을 예측키 힘든 상황이며 앞으로의 연구는 보다 넓은 영역에서의 각 상의 혼합도에 기체 및 액체의 유속 및 물성, 입자의 크기 및 물성, 유동층의 크기등에 관한 변수들이 어떠한 영향을 미치는가를 규명하여야 하겠다.

V. 물질 및 열전달

1. 물질 전달

삼상유동층내에서 고체입자의 존재는 기-액계면에서 액상쪽의 물질전달을 원활케 한다. 고체입자는 기포의 크기, 형태 및 속도에 영향을 미

치게 하므로서 물질전달 계수에 영향을 끼친다. 삼상계의 반응은 기상과 액상의 반응이 일반적인 상태이므로 기-액상계면의 물질전달 현상은 반응속도 결정단계라 할 수 있겠다. 그러므로 이제까지의 연구활동도 이러한 측면에서의 관찰이며 액상과 고상계면의 물질전달 현상에 관하여서는 발표되어진 것이 거의 없는 상황이다.

Kato⁸⁹⁾는 황산나트륨 용액-산소로서 0.04~0.3mm의 입자를 유동화시켰을 때, 산소의 용해율을 측정하여 기-액간의 접촉을 연구하여서 기체유량의 증가가 총괄부피 흡수율을 증가시킨을 관찰하였고 기-액상간의 단위 부피에 대한 접촉면적과 기상체유량의 관계식을 제안하였다.

Misaka와 Yamada⁹¹⁾는 1~25 μ m의 입자를 포함한 황산칼슘의 고-액 혼합상을 공기로 유동화시켜서 회분식 삼상계에서의 산화반응을 실험하였다. 산화 반응속도의 결정은 산소의 용해율에 의존하며 기포의 교반효과에 의하여 기체유량의 증가에 따라 반응율도 증가함을 관찰하였다.

Calderbank¹⁵⁾ 등은 slurry 계내의 Fischer-Tropsch 반응을 연구하였고, Kölble⁹²⁾ 등은 slurry 계에서 CO의 CH₄로의 수소화반응을 연구하였으며, Farkas,⁹³⁾ Scherwood와 Farkas⁹⁴⁾ 등은 α -methyl styrene, ethylene과 cyclohexane의 수소화 반응을 연구하였다.

Massimilla⁵⁸⁾ 등은 CO₂-N₂의 혼합기상으로 부터 CO₂의 물에 용해되는 율을 0.22~0.8mm의 고체입자를 유동화할 때 측정하였다. 흡수율은 액체유속이 증가함에 따라 증가하고 입자크기가 클수록 감소하였다. 흡수율은 기포탑의 경우보다 낮았다. 이는 고체입자의 기포합체효과로 인해 기-액계면의 면적이 감소되기 때문이라고 생각된다. 이러한 관측은 Massimilla⁵⁴⁾ 등과 Østergaard⁵⁹⁾에 의한 기포합체현상과 Adlington과 Thomson¹⁶⁾의 기-액간의 표면측정 실험에도 입증되었다.

삼상 유동계에서 작은 입자들은 기포의 합체현상을 조장하고 큰 입자층에서의 액체유속 증가는 기포합체를 감소시킨다. 그러므로 Massimilla⁵⁸⁾ 등이 실험한 작은 입자계에서는 액체유

량에 흡수율이 비례하나 6mm 입자상에서는 고체입자의 기포분쇄⁵⁹⁾ 작용에 의해서 더 좋은 흡수율을 보이게 된다.

Østergaard와 Suchozebrski⁷²⁾는 1mm와 6mm glass ballotini를 유동화시켰을 때 CO₂의 용해율을 실험하여서 6mm 입자의 경우 용해율은 기포탑보다 약 2배, 1mm 입자의 경우보다 약 열배 정도의 크기를 가짐을 발견하였다. 이는 전술한 기포분쇄효과(6mm 입자)와 기포합체효과(1mm 입자)의 영향이라고 생각되며 이는 후에 같은 입자크기를 사용한 Michelsen과 Østergaard²⁷⁾의 유동층 높이 자료에서도 입증되었다.

일반적으로 기체체유량이 증가하면 기-액 물질전달 계수는 증가하게 된다.⁹⁵⁻⁹⁷⁾

기-액 표면간의 산소 전달현상⁹⁶⁾의 연구에서도 평균부피 용해계수는 기체유량에 따라 증가하였으며 기포분쇄효과는 기-액 표면적을 증가시켜서 부피물질전달 계수를 증가시켰다.

Gatrsman⁹⁸⁾ 등은 충전탑과 유동층과의 비교

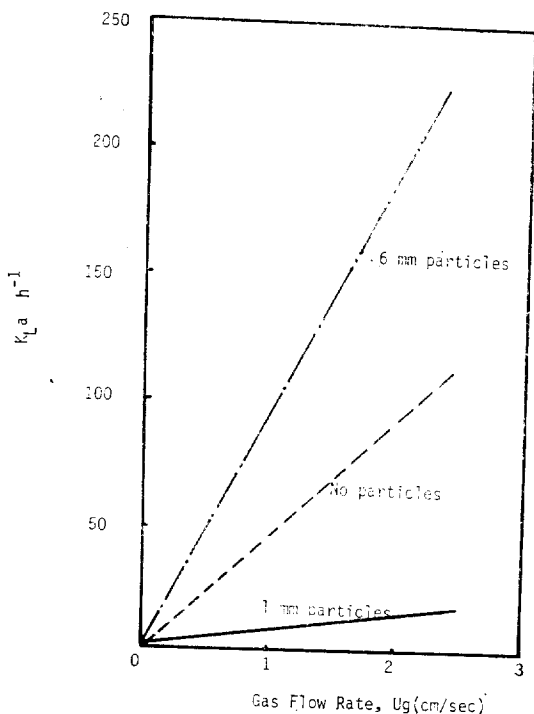


Fig. 5. Volumetric Mass Transfer Coefficient for absorption of CO₂
[Data of Østergaard and Suchozebrski⁷²⁾]

를 위해 1-heptene의 수소화 반응을 연구하였고 유동층의 경우 충전탑보다 5~10배의 좋은 성능을 얻었으며, 1차반응속도 상수는 기체유량에 따라 증가한다고 보고하였다.

기-액 물질전달은 기포특성에 달려있으므로 인해 기포의 분쇄 및 합체 영역의 정확한 예측을 통해 보다 효율적인 반응기 설계가 가능할 것이다.

고-액간의 물질전달 현상이 Kawamura⁸⁹⁾ 등에 의하여 다양한 용해성 고체입자(5.3~60 μ m)를 사용하여 conductivity bridge로 측정되었다. 고-액간의 물질전달 저항은 점도가 커질수록 또한 기체유속이 작아질수록 증가함을 보였고 그 관계를 실험식으로 표시하였다.

기체유속 및 입자크기가 물질전달 계수에 미치는 영향을 Figure 5에 도시하였고 발표되어진 물질전달 상관식들을 Table 6.b에 종합하였다.

2. 열 전달

열을 흡수하거나 방출하는 화학반응은 열전달 현상을 이해하여야만 반응기 설계가 가능하다. 그러나 삼상유동층계에 대한 열전달현상에 대한 연구는 매우 적은 상황이다.

Van Driesen과 Stewart¹²⁾는 공업적인 2단계 촉매 desulphurization 및 hydrocracking 반응기내의 온도를 여러곳에서 측정하였고 그 결과 첫번째 반응기에서의 최대 온도차이는 4°F이며 2번째 반응기의 온도차이는 2°F라는 것을 발표하였다. 즉, 삼상유동층내에서의 열전달 특성은 매우 우수함을 입증하였다.

ϕ stergaard⁷⁹⁾와 Viswsnathan⁴⁶⁾ 등은 낮은 유체량에서의 기체유입은 매우 큰 Wall-to-bed 열전달을 가져오며 액체유량이 높을 경우 기체유속의 영향은 크지 않음을 관찰하였다. 이러한 현상은 기포의 교반효과가 큰 액체유속에서는 상대적으로 작기 때문이다.

Amstrong¹⁰¹⁾ 등은 0.5, 1.0, 3.0, 5.0mm의 입자를 물과 공기로 유동화할때 열전달계수를 구하였고 그 결과는 ϕ stergaard⁷⁹⁾와 유사하나 주어진 액체유속(4.1~12.8cm/sec)에서의 기체상

의 주입은 현저한 열전달 계수의 증가를 가져왔다. 또한 층기공율의 증가에 따라 열전달 계수는 극대치를 갖게 되었다가 다시 감소하는 것으로 나타났으며 이는 Viswanathan⁴⁶⁾의 결과에서도 보여주고 있다.

삼상제와 이상제에서의 열전달계수를 Baker¹⁰²⁾ 등이 측정하고 삼상제에서의 열전달 계수는 입자 크기에 따라 증가하고 기상 및 액상유량에 비례한다고 하였다. 일반적으로 삼상제는 이상제(기체-액체, 액체-고체)보다 열전달계수가 크나 비교적 작은 입자($d_p < 0.5$ mm)인 경우에는 기체-액체계 보다 낮은 값을 나타낸다고 보고하였고 열전달계수와 실험변수와의 관계식을 제시하였다. 삼상유동층의 온도분포를 Figure 6에 표시하였다.

(1) 제 안

기-액 및 고-액간의 물질전달 현상에 대한 보다 많은 연구결과가 산업적 응용이 가능한 여러 공정에서 행하여져야 하겠으며 최근의 주 연구대상이 되고 있는 석탄액화공정에서의 석탄

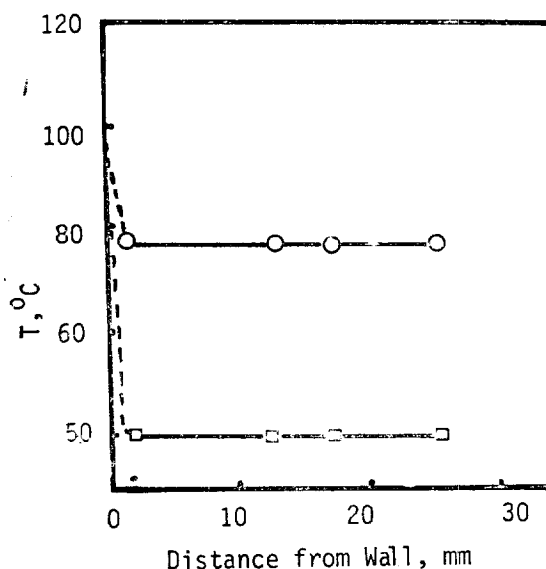


Fig. 6. Radial Temperature Profile in Three Phase Fluidized Bed
[Data of Viswanathan et al. (46)]
○-0.93mm quartz particles
□-0.65mm quartz particles

slurry의 수소화 반응등에 대한 체계적 연구가 요망된다. 주어진 기-액상의 물성에 따라서, 또한 촉매로서의 고체상의 특성에 따른 영향과 기포의 특성이 물질전달에 미치는 영향이 체계적으로 연구되어야 하겠다.

열전달에 대한 연구가 비교적 적은 것은 유동층내에서의 높은 열전달 효과로 인해 열전달 자체의 문제가 유발되지 않기 때문이다.

그러나 체계적인 삼상유동층내의 열전달 mechanism에 관한 연구와 증기공을, 기포특성, 고체입자특성, 유체의 특성 및 연속적 순환이 열효율 및 전달현상에 미치는 영향이 규명되어야 하겠다.

V. 결 론

삼상유동층의 현재까지의 연구결과를 소개하였고 앞으로 연구가 필요한 점을 제안하였다. 연구의 대부분이 지극히 제한된 영역에서 이루어졌고 삼상유동층 자체의 현상이 매우 복잡한 것이므로 해석하기가 힘든 분야이나 여러면에서 많은 장점이 있는 점을 감안할때 앞으로 넓은 영역의 화학공업공정에 활용하기 위하여 보다 정성적이고 정량적인 연구가 필요한 분야라고 하겠다. 그러므로 이 분야에 대한 많은 연구자의 절약적이고 능동적인 연구가 앞으로 이루어져야 하겠다.

지금까지의 연구결과를 토대로 다음과 같은 정성적인 결론을 내릴 수 있겠다.

1. 액상의 체유량은 액유량에 비례하며 입자의 크기가 작을수록 커지는 경향을 보인다.
2. 기상 체유량은 wettable한 입자의 경우 약 2.5mm 이상의 크기일때 기포분쇄효과가 있으므로 증가한다고 볼 수 있다.
3. 기상 및 액상의 체유량은 각 상의 유량에 따라 증가하는 것이 일반적이다.
4. 층수축현상은 작은 입자의 경우($d_p < 2.5\text{mm}$)에 현저하게 발생하며, 입자의 형태, 비중 및 점착성등이 이에 관계한다.
5. 기포분쇄효과와 합체현상은 입자크기와 "wettability"가 주된 요인이 된다.

6. 액상의 축방향온도는 액유량에 따라 일반적으로 감소하나 큰 유동층에서는 유량의 증가는 교반효과를 주므로 유동층 dimension에 따라 증가하는 경향이 보인다.

7. 기상혼합도 및 기-액 물질전달계수는 기유량의 증가에 따라 큰 값을 갖는다. 일반적으로 기-액 물질전달계수는 입자의 크기 및 기유량의 함수이다.

8. 열 전달계수는 같은 고정상의 3상 반응기보다 월등히 큰 값을 가지며, 매우 균일한 등온효과를 얻을 수 있는 장점이 있다.

Nomenclature

A	bed cross section area	(L^2)
a	wall effect factor defined in equation (5)	(—)
a_i	interfacial area per unit volume of bed	(L^{-1})
D_i	bed diameter	(L)
$D_{z,i}$	Axial mixing coefficient of ith phase	(L^2/T)
D	diffusion coefficient	(L^2/T)
d_p	particle diameter	(L)
d_{av}	average particle diameter	(L)
d_{br}	bubble diameter	(L)
$F_{r,i}$	Froude number of ith phase	(—)
	($=U_i^2/d_p g$ or $U_i^2/D_i g$)	
$F'_{r,g}$	modified gas phase Froude number based on column diameter	(—)
	($=U_g/\sqrt{gD_i}$)	
g	gravity constant	(LT^{-2})
g_c	conversion factor	(—)
H_0	Height of static packed bed	(L)
H_e	height of expanded bed	(L)
h	heat transfer coefficient(w/ m^2 °K)	($MT^{-2}deg^{-1}$)
HMU	height of mixing unit($=2H_e/Pe$)	(L)
K	ratio of wake volume to bubble volume in three phase fluidized	

	bed	(—)
\bar{K}	ratio of wake holdup to gas holdup in three phase fluidized bed	(—)
K'	ratio of wake holdup to bubble holdup in bubble column	(—)
K_c	fluid consistency	(ML ⁻¹ T ⁻² S ^N)
K_L	mass transfer coefficient in liquid phase	(L ² T ⁻¹)
l	average bubble length	(L)
N	fluid behaviour index	(—)
n'	index defined by equation (6)	(—)
P_B	pressure drop across bed	(ML ⁻¹ T ⁻²)
$P_{e,i}$	Peclet number of ith phase ($=U_i H_e/D_{z,i}$ or $U_i d_p/D_{z,i}$)	(—)
R	radius of curvature of spherical-cap bubble or circular-cap bubble	(L)
$R_{e,i}$	Reynolds number of ith phase ($d_p U_i \rho_i / \mu_i$ or $D_T U_i \rho_i / \mu_i$)	(—)
$R_{e,t}$	Reynolds number based on particle terminal velocity ($d_p U_t \rho / \mu$)	(—)
Sc	Schmidt number ($=\mu/\rho D$)	(—)
U_i	Superficial velocity of ith phase	(LT ⁻¹)
U_B	relative bubble rising velocity	(LT ⁻¹)
U_t	terminal velocity of particle	(LT ⁻¹)
V_i	average linear velocity of i th phase ($\frac{U_i}{\epsilon_i}$)	(LT ⁻¹)
$V_{g,l}$	relative velocity between gas and non-wake liquid	(LT ⁻¹)
V_{lf}	average linear velocity of non-wake liquid	(LT ⁻¹)
V_0	terminal free settling velocity of solid particles in liquid medium	(LT ⁻¹)
W	weight of solid particles	(M)
We	Weber number ($\rho_s V_0^2 d_p / \sigma$ or $D_i V_g^2 \rho_l / \sigma$)	(—)

Greek Symbols

ν	kinematic viscosity	(L ² T ⁻¹)
γ	generalized viscosity constant	(ML ⁻¹ T ⁻² S ^N)
ϵ_{l+g}	bed porosity of three-phase fluidized beds	(—)
ϵ_i	holdup of ith phase	(—)
ϵ_{lf}	average liquid holdup in particulate legion	(—)
ρ_i	density of ith phase	(ML ⁻³)
μ'	viscosity of ith phase	(ML ⁻¹ T ⁻¹)
σ	surface tension	(MT ⁻²)

Subscripts

g	gas
l	liquid
s	solid
i	phase identification

REFERENCES

1. Østergaard, K., Adv. Chem. Eng., 7, 71, Academic Press (1968).
2. Østergaard, K., "Fluidization", 753, Academic Press, (1971).
3. Douglas, W.J.M., Chem. Eng. Progr., 60 (1964), 66.
4. Douglas, H.R., Snider, I.W.A., and Tomlinson, G.H., Chem. Eng. Progr., 59 (1963), 85.
5. Groeneveld, K. J.W., Dr. Ing. Dissertation, Technische Hochschule, Delft (1967).
6. Chen, B.H., and Douglas, W.J.M., Can. J. Chem. Eng., 46 (1968), 245.
7. Levsh, I.P. Krainev, N.I., and Niyazov, M.I., Int. Chem. Eng., 8 (1968), 311.
8. Strumillo, C., and Kudra, T., Chem. Eng. Sci., 32 (1977), 229.
9. Schuman, S.C., Chem. Eng. Progr., 57

- (1961), 49.
10. Hellwig, L.R., Van Driesen, R.P., Schuman, S.C., and Slyngstad, C.E., *Oil & Gas J.*, **60** (1962), 119.
 11. Chervenak, M.C., Feigelman, S., Wolk, R., Byrd, C.R., and Hellwig, L.R., *Oil & Gas J.*, **61** (1963), 227.
 12. Van Driesen, R.P., and Stewart, N.C., *Oil & Gas J.*, **62** (1964), 100.
 13. Griswold, C.R., and Van Driesen, R.P., *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner*, **45** (1966), 153.
 14. Hellwig, L.R., and Van Driesen, R.P., *Chem. Eng. Progr.*, **59** (1963), 53.
 15. Calderbank, P.H., Evans, F., Farly, R., Jepson, G., and Poll, P., *Proc. Sym. Catalysis Pract.*, (1963), 66.
 16. Adlington, D., and Tompson, E., *Proc. 3rd European Sym. Chem. React. Eng.*, Pergamon Press, Oxford, (1965), 203.
 17. Hellwig, K.C., Johanson, C.A., Schuman, S.C., and Stotler, H.H., *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner*, **45** (1966), 165.
 18. Volpicelli, G., and Massimilla, L., *Pulp Paper Mag. Can.*, **60** (1965), T512.
 19. Smith, E.L., James, A., and Fidgett, M., *Fluidization, Proc. 2nd Eng. Found. Conf.*, (1978), 196.
 20. Turner, R., *Fluidization, Proc. of Chem. Engng. Grnp. Soc. Chem. Ind.*, **42** (1963), 47.
 21. Stewart, P.S.B., and Davidson, J.F., *Chem. Eng. Sci.*, **19** (1964), 319.
 22. Stewart, P.S.B., Ph.D. Dissertation, University of Cambridge, Cambridge (1965).
 23. Effremov, G.I., and Vakhrushev, I.A., *Int. Chem. Eng.*, **10** (1970), 37.
 24. Østergaard, K., *Chem. Eng. Sci.*, **20** (1965), 165.
 25. Rigby, G.R., and Capes, C.E., *Can. J. Chem. Eng.*, **48** (1970), 343.
 26. Darton, R.C., and Harrison, D., *Chem. Eng. Sci.*, **30** (1975), 581.
 27. Michelsen, M. L., and Østergaard, K., *Chem. Eng. J.*, **1** (1970), 37.
 28. Baker, C.G.J., Kim, S.D., and Bergougnou, M.A., *Powder Tech.*, **18** (1977), 201.
 29. Bhatia, V.K., and Epstein, N., *Proc. Int. Symp. on Fluidization and its Applications* (1973), Cepadues editions, Toulouse, (1974), 380.
 30. Letan, R., and Kehat, *AIChE J.*, **14** (1968), 393.
 31. Epstein, N., and Nicks, D., *Fluidization Technology* (Keairns, ed.), Vol. 1, Hemisphere Publishing (1976), 389; Paper Presented at Int. Fluidization Conf., Pacific Grove, California, (1975).
 32. Richardson, J.F., and Zaki, W.N., *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **32** (1954), 35.
 33. Mukherjee, R.N., Bhattacharya, P., and Taraphdar, D.K., Paper Presented at 21st Canadian Chem. Eng. Conf., Montreal, October (1971).
 34. Bhaga, D., and Weber, M.E., *ibid.*, (1971).
 35. Østergaard, K., and Michelsen, M.L., *Symp. on Fund. Appl. Fluidization*, Tampa, Florida, May (1968).
 36. Kim, S.D., Baker, C.G.I., and Bergougnou, M.A., *Can. J. Chem. Eng.*, **50** (1972), 695.
 37. Dakshinamurty, P., Subrahmanyam, V., and Rao, J.N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **10** (1971), 322.
 38. Darton, R.C., and Harrison, D., *Multi-phase Flow Systems, I. Chem. E. Symp. Ser. No. 38, Vol. I, Paper B1; Trans. Instn. Chem. Engrs., London*, **52** (1974), 301.
 39. Kim, S.D., Baker, C.G.J., and Bergougnou, M.A., *Can. J. Chem. Eng.*, **53** (1975), 134.
 40. Wen, Y.S., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **17** (1978), 33.
 41. Vail, Y.K., Manakov, N.Kh., and Manshilin, V.V., *Int. Chem. Eng.*, **10** (1970), 244.
 42. Østergaard, K., and Teisen, P.I., *Chem. Eng. Sci.*, **21** (1966), 413.
 43. Dakshinamurty, P., Rao, K.V., Suhboraja, R.V., and Subrahmanyam, V., *Ind. Eng.*

- Chem. Proc. Des. Dev., **11** (1972), 318.
44. Razumov, I.M., Manshilin, V.V., and Nemets, L.L., *Int. Chem. Eng.*, **13** (1973), 57.
 45. Oh, J.S., and Kim, S.D., *J.KiChE*, **18**, 5 (1980), 427.
 46. Viswanathan, S., Kakar, A.S., and Munti, P.S., *Chem. Eng. Sci.*, **20** (1965), 953.
 47. Schuman, S.C., Wolk, R.H., and Chervenak, M.C., *US Pat.* 3, 183, 180, (1965).
 48. Parulekar, S.J., and Shah, Y.T., *Chem. Eng. J.*, **20** (1980), 21.
 49. Kato, Y., Nishiwaki, A., Fukuda, T., and Tanaka, S., *J. Chem. Eng. Japan*, **5** (1972), 112.
 50. Reith, T., Renken, S., and Israel, B.A., *Chem. Eng. Sci.*, **23** (1968), 619.
 51. Bhatia, V., Evans, K., and Epstein, N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **11** (1972), 151.
 52. Armstrong, E.R., Baker, C.G.J., and Bergougnou, M.A., *Fluidization Technology* (Kearns, ed.) Vol. 1, Hemisphere Publishing (1976), 405; Paper Presented at Int. Fluidization Conf., Pacific Grove, California, (1975).
 53. Kim, S.D., and Chang H.S., *J. KiChE*, **17**, 6 (1979), 407.
 54. Massimilla, L., Salimando, A., and Squillace, E., *Brit. Chem. Eng.*, **6** (1961), 232.
 55. Henriksen, H.K., and Østergaard, K., *Chem. Eng. J.*, **7** (1974), 141.
 56. Davies, R.M., and Taylor, G.I., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 200 (1950), 375.
 57. Mendeson, H.D., *AIChE J.*, **13** (1967), 2.
 58. Massimilla, L., Majuri, H., and Signorini, P., *Ric. Sci.*, **29** (1959), 1934.
 59. Østergaard, K., *Chem. Eng. Sci.*, **21** (1966), 479.
 60. Page, R.E., and Harrison, D., *Powder Tech.*, **6** (1975), 245.
 61. Rigby, G.R., Van Blockland, G.P., Park, W.H., and Capes, C.E., *Chem. Eng. Sci.*, **25** (1970), 1712.
 62. Page, R., Ph.D. Dissertation, University of Cambridge (1966).
 63. Angelino, H., Chazat, C., and Williams, R., *Chem. Eng. Sci.*, **19** (1964), 289.
 64. Kim, S.D., Baker, C.G.J., and Bergougnou, M.A., *Chem. Eng. Sci.*, **32** (1977), 1299.
 65. Armstrong, E.R., M.E.Sc. Thesis, University of Western Ontario, London, Canada (1975).
 66. Lee, J.C., Sherrard, A.J., and Buckley P.S., *Proc. Int. Sym. Fluidization*, Toulouse (1973), Paper 4.5.
 67. Sherrard, A.J., Ph.D. Dissertation, University College of Swansea, Swansea (1966).
 68. Lee, J.C., *Proc. 3rd European Symp. Chem. React. Eng.*, Pergamon Press, Oxford (1965), 211.
 69. Lee, J.C., *Proc. 4th. European Sym. Chem. React. Eng.*, Pergamon, Oxford (1969), 27.
 70. Østergaard, K., *Fluidization*, Soc. Chem. Ind., London (1964), 58.
 71. ———, *Proc. Intern. Symp. Fluidization*, Netherlands Univ. Press, Amsterdam (1967), 794.
 72. ———, and Suchozebrski, W., *Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng.*, Pergamon Press, Oxford (1969), 21.
 73. Henriksen, H.K., and Østergaard, K., *Chem. Eng. Sci.*, **29** (1974), 626.
 74. Taylor, G.I., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 201 (1950), 192.
 75. Ha, C.S., and Kim, S.D., *J. KiChE*, **18**, 4, (1980), 255.
 76. El-temtamy, S.A., and Epstein, N., *Chem. Eng. J.*, **19** (1980), 153.
 77. Vail, Y.K., Mansakov, N.Kh., and Manshilin, V.V., *Int. Chem. Eng.*, **8** (1968), 298.
 78. Schügerl, K., *Proc. Int. Sym. of Fluidization*, Eindhoven, Preprint 9.4, (1967), 782.
 79. Afschar, A.S., and Schügerl, K., *Chem. Eng. Sci.*, **23** (1968), 267.
 80. Østergaard, K., and Michelsen, M.L., *Can.*

- J. Chem. Eng., **47** (1969), 107.
81. Kato, Y., Fukuta, T., and Tanaka, S., J. Chem. Eng. Japan, **5** (1972), 112.
 82. El-Temtamy, S.A., El-Sharnoubi, Y.D., and El-Halwagi, M.M., Chem. Eng. J., **18** (1979), 151.
 83. ———, *ibid.*, *iqid.*, 161.
 84. Østergaard, K., Paper Presented at AIChE 69th Annual Meeting, Chicago (1976).
 85. Michelsen M.L., and Østergaard, K., Chem. Eng. Sci. **25** (1970), 583.
 86. Rowe, P.N., and Patridge, B.A., *proc. symplInteraction Fluids Part*, Inst. Chem. Engrs., London (1962), 135.
 87. Cova, D.R., Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. Des., **5** (1966), 1.
 88. Imafuku, K., Wang, T.Y., Koide, K., and Kubota, H., J. Chem. Eng. Japan, **1** (1968), 153.
 89. Kubota, H., and Sekizawa, T., *Fluidization Technology* (Keairns, ed.) Vol. 1, Hemisphere Publishing (1976), 431, Paper Presented at Int. Fluidization Conf., Pacific Grove, California (1975).
 90. Kato, Y., Kagaku Kogaku, **27** (1963), 7.
 91. Misaka, Y., and Yamada, N., Kagaku Kogaku, **30** (1966),
 92. Kolbel, H., Hammer, H., and Meisl, U., *Proc. 3rd European Sym. Chem. React. Eng.*, Pergamon, Oxford (1965), 115.
 93. Farkas, E.J., Ph.D Dissertation, M.I.T. (1964).
 94. Sherwood, T.K., and Farkas, E.J., Chem. Eng. Eng. Sci., **21** (1966), 573.
 95. Lee, J.C., and Worthington, H., *Multi-phase Flow Systems, I*, Chem. Eng. Sym. Ser., **1**, (38), Paper (B2), (1974).
 96. Østergaard, K., and Fosbol, P., Chem. Eng. J., **3** (1972), 105.
 97. Davidson, J.F., Harrison, D., Darton, R. C., and LaNauze, R.D., *Chemical Reactor Theory* (Lapidus and Amundson ed.), Prentice-Hall, N.J. (1977), 665.
 98. Gartsman, A.N., Ermakova, A., Bakhbalova, V.P., and Ressadnikova, N.I., Int. Chem. Eng., **17** (1977), 697.
 99. Kawamura, K., Sasano, T., and Mifune, A., Kagaku Kogaku, **29** (1965).
 100. Armstrong, E.R., Baker, C.G.J., Bergougnou, M.A., *Fluidization Technology* (Keairns, ed.), Vol. 1, Hemisphere Publishing (1976), 453.
 101. Baker, C.G.J., Armstrong, E.R., and Bergougnou, M.A., Powder Tech., **21** (1978), 195.