

고체 입자의 표면 성질이 삼상역유동층의 수력학적 특성에 미치는 영향

한희동 · 최호석[†] · 강 용 · 김상돈*

충남대학교 화학공학과

*한국과학기술원 화학공학과

(2001년 10월 24일 접수, 2001년 11월 29일 채택)

Effect of the Surface Property of Solid Particles on the Hydrodynamic Characteristics of Three-Phase Inverse Fluidized Bed

Hee-Dong Han, Ho-Suk Choi[†], Yong Kang and Sang-Don Kim*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong Yusong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received 24 October 2001; accepted 29 November 2001)

요 약

본 연구에서는 삼상역유동층의 수력학적 특성에 대한 연구를 하였다. 실험에 사용한 삼상역유동층반응기는 내부 직경이 11.5 cm이고 높이가 2 m인 투명한 아크릴 컬럼으로 제작되었다. 기체, 액체, 고체로는 각각 공기, 물, 폴리에틸렌 입자를 사용하였다. 고상으로 친유성 입자와 친수성 입자를 모두 사용하였고, 액상으로는 증류수, 기상으로는 공기를 사용하였다. 우리는 고체입자 표면의 성질을 친유성에서 친수성으로 변화시키기 위하여 chlorosulfonic acid를 이용하여 화학적 처리를 하였다. 그 결과 친유성입자의 표면 성질이 친수성으로 변화되었고, 밀도의 증가가 발생하였다. 그리고 친유성/친수성 입자의 수력학적 특성을 분석하기 위하여 정압을 측정하였으며, 임계 유동화 속도도 관찰하였다. 이번 연구의 결과로서, 친유성/친수성 입자를 적당한 비율로 혼합하여 사용할 경우 임계유동화 속도는 감소하는 것을 발견하였다. 이때 밀도의 증가와 표면처리의 영향이 원인이 되었다. 그러나 고체입자의 표면 처리의 영향보다는 밀도 증가의 원인이 유동화에 더욱 큰 기여를 하였다.

Abstract – We have studied hydrodynamic characteristics of three-phase inverse fluidized bed. Three-phase inverse fluidized bed of this experiment is made of a transparent acrylic column of 11.5 cm inner diameter and 2 m height. Air, water and polyethylene particles were used as the gas, liquid and solid phase, respectively. We used both hydrophobic LDPE(low density polyethylene) and hydrophilic LDPE as solid phase, and distilled water as liquid phase, and air as gas phase. LDPE was chemically treated by chlorosulfonic acid to change the surface from hydrophobic to hydrophilic and then LDPE density was increased. We measured the static pressure and critical fluidization velocity, to analyze the hydrodynamics characteristics of hydrophobic/hydrophilic particles. As a result of this study, we observed that the density increased when the surface of LDPE particles was treated hydrophilically using chlorosulfonic acid. As observed, the critical fluidization velocity of hydrophilic particles was decreased. But, this result is more due to density increase rather than surface modification. When we used two kinds of particles(hydrophobic/hydrophilic) together, the efficiency of the inverse fluidization was improved. This comes from the mutual aid between two factors such as density and surface property. Thus, critical fluidization velocity decreased with increasing hydrophilic particle content.

Key words: Surface Modification, Inverse Fluidized Bed

1. 서 론

유동화란 고체 입자층에 유체를 주입하여 고체 입자층이 유체와 같은 특성을 나타내게 조업하는 방식을 말한다. 유동층은 크게 이상유동층

및 삼상유동층으로 구분이 되는데 이상유동층의 경우 주입하는 유체의 종류에 따라서 기상 유동층과 액상 유동층으로 나눈다.

삼상유동층은 고체 입자층에 서로 섞이지 않는 두 종류의 유체를 동시에 주입하여서 유동화 시키는 공정이다. 삼상유동층에서 가장 많이 사용되는 형태가 기-액-고 삼상 유동층이다. 삼상유동층의 흐름 형태는 기포분쇄영역, 기포 합체 영역 및 슬러그 형태로 구분이 될 수 있으며, 각 흐름 형태에 따라서 수력학적 특성이 매우 다른 현상을 보인다. 삼

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hchoi@hanbat.cnu.ac.kr

상유동층에서의 수력학적 특성을 연구하는 분야는 주로 각상의 상체류량, 액상의 축 방향 및 반경방향의 분산 특성, 기포의 특성(속도, 크기 및 크기분포) 등에 대하여 연구되어 왔다. 일반적으로 삼상유동층에서는 주로 고체 입자의 크기 및 밀도, 액상의 물리적 특성에 따라 흐름 형태가 결정되는데, 이러한 삼상유동층에 대하여 Ostergaard[1], Kim과 Kim[2], Epstein[3], Baker[4], Muroyama와 Fan[5], Yu and Kim[6] 등이 종합 보고한 바 있다.

삼상유동층 내에서는 흐름형태가 난류이므로 이러한 난류 혼합에 의하여 좋은 접촉효과를 얻을 수 있어서, 물질 전달 및 열 전달이 고정층보다 우수하고, 높은 유체 주입 속도에서도 압력 강하가 크지 않으며, 온도 조절 및 조작 변수의 조절이 용이하다. 또한 촉매를 사용하는 경우에 연속적 촉매 주입 및 제거가 가능하며, 액체가 윤활 작용을 하므로 고체의 마모가 심하지 않다는 장점이 있으므로, 상업적인 이용이 점차로 증대되고 있다. 삼상유동층이 상업적으로 사용되는 주요 공정은 석유 잔류분의 수소 탈황 공정[7]과 석탄 액화 공정인 H-Coal 공정, calcium bisulphite acid의 생산 공정[8], 그리고 최근에는 미생물 산화 공정 등에 많이 이용이 되고 있다. 그러나, 삼상유동층 내부는 난류 흐름계이며 기포의 생성, 합체 및 분체가 일어나게 되어 그 내부의 유동 현상이 매우 복잡하므로, 실제 반응기 성능을 예측하기 어렵기 때문에 효율적인 응용을 위하여 수력학적 특성을 연구한다는 것은 매우 중요하다.

지금까지 삼상유동층의 수력학적 특성에 대해서는 상 체류량, 기포 특성, 혼합 특성에 관하여 연구가 매우 많이 이루어져왔다. 그러나, 역유동층에 대한 연구에 관해서는 아직 그 연구가 부족한 실정이다. 삼상역유동층이란 액체보다 밀도가 작은 고체를 사용하기 때문에 기상을 주입하여 기-액 유체의 평균 밀도를 조절함으로써 부유하는 고체상을 유체내부로 유동시키는 공정을 말한다. 기체는 아래에서 위로 흘러가고, 이때 발생하는 밀도차에 의하여 고체는 위에서 아래로 흐르는 상호교차의 흐름을 갖는다[9]. 결과적으로 기체와 고체의 흐름방향이 서로 반대를 이루면서 유동화가 이루어지는 것이 삼상역유동층의 특징이다. 이러한 특징을 해석하기 위하여 여러 상들의 상체류량의 변화에 따라서 삼상역유동층 반응기 내부의 수력학적 거동을 조사하는 것은 매우 중요하다[10, 11]. 삼상역유동층의 가장 중요한 장점은 낮은 유체속도와 적은 에너지, 그리고 고체의 파손 없이 유동화를 시킬 수 있다는 것이다[12]. 이러한 공정은 액체상에 기상을 주입함으로써 기-액상의 평균 밀도가 감소하는 것이 원인이 되어 기체의 양이 많아지면서 입자의 유동화의 결과로써 나타난다. 대부분의 연구에서 유동층의 높이는 시각적인 측정[13, 14]이나 정압구배(static pressure profile)에 의해 측정되며, 일반적으로 최소 유동화속도와 마찰계수를 층의 팽창과 압력강하로부터 얻어진다[15]. 그러나, 삼상역유동층 반응기 내에서의 액체, 기체, 고체의 흐름유형은 매우 복잡하다. 그러므로 이러한 흐름현상을 지배하는 기본원리가 중요한 문제로 나타나기 시작하였다. 따라서 삼상역유동층 반응기내에서의 국부흐름 특성에 관한 실험적 이론적 조사가 선행되어야 한다[16].

최근에는 경제적으로 저렴할 뿐만 아니라 밀도가 액상보다 작은 LDPE (Low Density Polyethylene) 입자를 이용한 유동층 내부의 수력학적 특성이 많이 연구되어지고 있으며, 층의 팽창과 압력강하 데이터들은 최소유동화속도와 마찰계수를 결정하는데 사용되어지고 있다. 한편, 최근에는 폴리에틸렌 입자의 표면 성질을 변화시켜 새로운 극성을 도입하여 유동층 공정에서 사용을 하기도 한다. Park[17] 등은 폴리에틸렌 입자를 플라즈마를 이용하여 표면처리를 실시하였고, Lee[18] 등은 계면활성제를 첨가하여 폴리에틸렌 입자의 극성을 바꾸어 주려는 시도를 하였다. 따라서, 본 연구의 목표는 삼상역유동층 내부의 수력학적 특징을 유동층 내부의 정압을 측정하여 규명하는 것이다. 이때 친유성물질인 LDPE 입자와 LDPE 입자를 chlorosulfonic acid를 이용하여 표면을 산

화처리하여, 친수성으로 표면의 성질을 변화시킨 LDPE 입자와의 수력학적 특징을 살펴보고, 고체 입자체류량이 임계유동화 속도에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

2. 실험

2-1. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에 사용한 삼상역유동층반응기의 모습이다. 실험에 사용한 삼상역유동층 반응기의 유동층 부분은 상승관의 직경이 11.5 cm 이고, 높이가 2 m인 아크릴 관으로 제작하였다. 액상 및 기상의 분산관은 다공관 형태의 perforated distributor를 사용하였고 Table 1에 분산관의 규격을 서술하였다. 실험에 사용된 고체 입자로는 표면의 성질이 친유성인 순수한 LDPE 입자와 chlorosulfonic acid로 표면을 산화처리한 LDPE 입자를 사용하였고 실험에 사용한 LDPE 입자의 물리적인 성질을 Table 2에 나타내었다. 한편 액상으로는 증류수를 사용하였고 액상은 별도로 주입하지 않고 정지된 상태에서 기상을 주입함으로써 고체상의 유동을 유발하였다. 장치내의 압력강하를 측정하기 위하여 column의 벽에 10 cm 간격으로 탭을 만들어 마노미터를 설치하였다. 기상으로

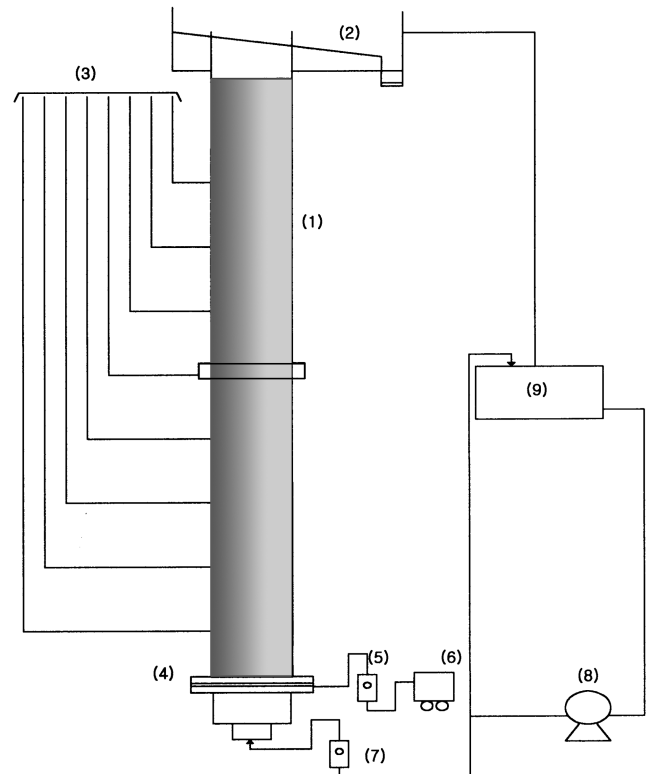


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Main column | 6. Compressor |
| 2. Weir | 7. Rotameter |
| 3. Manometer | 8. Pump |
| 4. Air-liquid distributor | 9. Liquid reservoir |
| 5. Flow meter | |

Table 1. Gas sparger characteristics

Sparger	Square pitch arrangement (mm)	Orifice diameter (mm)	Holes/cm ²	Thickness (mm)
Perforated plate	10	1	1	12

Table 2. Physical property of LDPE particles

	Average diameter(mm)	Thickness(mm)	Average density(g/cm ³)	Void fraction	Sphericity
Hydrophobic particle	4.4	1.6	0.907(s=0.0020)	0.357(s=0.0055)	0.45
Hydrophilic particle	4.4	1.6	0.926(s=0.0057)	0.408(s=0.0010)	0.45

*s(standard deviation)

는 compressor로부터 주입되는 공기를 사용하였고, 기상유속을 증가시키면서 실험을 수행할 경우 반응기안에서 기상이 packing되는 현상 때문에 실험은 기상 유속을 감소시키며 수행하였다.

2-2. 실험재료

본 실험에서 사용한 LDPE(Low Density Polyethylene)입자는 HANWHA CHEMICAL CO.으로부터 제공받은 상업용으로 제조한 pellet의 형태로, 친유성 LDPE 입자와 chlorosulfonic acid로 표면처리를 하여, 표면의 특성을 친수성으로 바꾸어 준 입자를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 LDPE 입자의 물성을 Table 2에 나타내었다.

LDPE입자의 표면에 친수성기를 도입하기 위하여 입자의 표면처리를 실시하였다. 먼저 입자표면의 전처리를 위해서 10 mM ferric chloride 용액에 입자를 넣고, 30 °C에서 3시간 동안 강하게 교반시킨 후, 입자를 꺼내어 증류수로 세척하고, 1시간 동안 100-105 °C에서 건조시켰다. 입자 표면의 화학적 에칭을 위한 chlorosulfonic acid 처리는 처리 용액 [ClSO₃H : CCl₄=2 : 1(w/w)]에 입자를 넣고 실온에서 교반하에 4시간 동안 반응시킨 후 입자를 꺼내 증류수로 세척한 후 건조시켰다[19]. Table 2는 친유성 LDPE입자와 친수성 LDPE 입자의 물리적인 성질을 나타내 주고 있다. 산화처리과정 후 표면에 도입된 chlorosulfonyl group 때문에 친수성 LDPE 입자의 밀도가 다소 상승하였음을 발견하였다.

2-3. 접촉각 측정

재료 표면의 친수성 척도인 물에 대한 접촉각은 Erma contact angle meter(Model G-1)를 이용해서 LDPE입자의 표면에 일정한 간격으로 일정한 양(0.01 mL)의 초순수를 떨어뜨리고 그때 필름의 표면과 물방울이 이루는 각도로 측정하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 실용공정 중 접촉각을 일반적으로 60이하인 재료에 대하여는 친수성, 60이상인 재료에 대하여는 친유성으로 구분하고 있다. 따라서 본 실험에 사용되어진 화학적 처리 방법은 친유성 입자를 친수성 입자로 표면을 변화시키는 데에 적당한 방법이라고 사료된다.

2-4. 삼상 및 이상의 상체류량 측정

다상 흐름계에서 한 상의 체류량은 그 계에서 그 상이 차지하는 부피 비율로 정의된다. 또한 층 공극률은 흐름계에서 고체 입자들 사이에서 유체가 차지하는 비율로 1에서 고체 체류량을 뺀 것과 같다. 상체류량은 그 계에서 각 상들의 평균 체류 시간과 관계가 있기 때문에 평균적인 전달속도나 평균반응 전환율을 예측하는데 중요한 인자가 된다. 층 공극률 또한 삼상역유동층의 중요한 성질중의 하나인데 그것은 층 공

극률이 장치의 부피뿐만 아니라 유체의 체류시간과도 관련이 있기 때문이다. 정상상태에서 탑의 축 방향에 대한 탑내의 압력구배(정압구배)는 단위 부피 당 삼상으로 이루어진 층의 전체 무게를 나타내며 식 (1)과 같이 표시할 수 있다.

$$-\frac{dp}{dz} = (\epsilon_G \rho_G + \epsilon_L \rho_L + \epsilon_S \rho_S)g \quad (1)$$

삼상역유동층에서 삼상의 부피분율은 식 (2)와 같은 관계를 가지고 있다.

$$\epsilon_G + \epsilon_L + \epsilon_S = 1 \quad (2)$$

한편, 고체입자의 체류량은 식 (3)에 의하여 계산되었다.

$$\epsilon_S = \frac{M_S}{H_b A \rho_S} \quad (3)$$

기포탑에서 기체의 체류량 결정은 층이 팽창하는 정도를 실험에 의해 측정하여 결정하거나, 마노미터의 압력변화를 측정하여 식 (4), (5)로부터 유도되는 다음의 식 (6)에 의하여 계산할 수 있다.

$$-\frac{dp}{dz} = (\epsilon_G \rho_G + \epsilon_L \rho_L)g \quad (4)$$

$$\epsilon_G + \epsilon_L = 1 \quad (5)$$

$$\epsilon_G = \frac{\rho_L}{(\rho_L - \rho_G) \Delta z} \approx \frac{\Delta h}{\Delta z} \quad (6)$$

액상의 팽창의 정도에 의한 측정은 상승관에서 상승한 액상의 높이를 관찰하여 식 (7)에 의하여 계산하였다[9].

$$\epsilon_G = \frac{H - H_0}{H} \quad (7)$$

한편 본 실험의 결과를 비교하기 위하여 column내부에서 수직방향의 고체 입자의 분산도는 고체 입자들의 밀도와 기-액 혼합상태하의 유체의 평균 밀도와 차이를 조정함으로써 조절이 가능하고, 기-액 혼합물의 밀도는 반응기 내부의 어느 곳에서나 균일하다는 가정을 하여, 기-액 혼합물의 평균밀도는 다음의 식 (8)로 나타낼 수 있었다.

$$\bar{\rho} = \frac{\epsilon_G \rho_G + \epsilon_L \rho_L}{\epsilon_G + \epsilon_L} \quad (8)$$

식 (8)에서 기상의 밀도는 상대적으로 아주 작기 때문에 더욱 간단한 식 (9)를 유추해 낼 수 있다.

$$\bar{\rho} \approx \frac{\epsilon_L \rho_L}{\epsilon_G + \epsilon_L} \quad (9)$$

이때, 고체 입자의 밀도가 기-액 혼합물의 평균 밀도보다 크다($\rho_s > \bar{\rho}$)면 고체 입자는 반응기의 아래 방향으로 이동할 것이고, 고체 입자의 밀도가 혼합물의 평균 밀도보다 작다($\rho_s < \bar{\rho}$)면 입자는 부유할 것이다. 고체 입자의 밀도가 혼합물의 평균 밀도와 같다($\rho_s = \bar{\rho}$)면 고체 입자는

Table 3. Contact angle measurement values

Number	Hydrophobic particle (untreated bead)	Hydrophilic particle (treated bead)
1	92.93	20.21
2	88.69	20.22
3	78.66	21.19
Average	86.76	20.54
Error range (stand deviation)	7.328	0.563

반응기에 전체적으로 퍼질 것이다. 본 연구에서는 고체입자의 밀도가 혼합물의 평균밀도와 같은 상태가 되었을 때의 기상유속을 임계유동화 속도로 정의하였다. 이 모델에서는 상승하는 bubble 때문에 순환하게 되는 액상의 유속영향은 고려하지는 않았다. 가스 속도가 임계유동화 속도가 되었을 때 혼합물의 밀도와 고체 입자의 밀도는 같아지게 되므로 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{\rho} = \rho_s \quad (10)$$

그리고 식 (9), (10)으로부터 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$\frac{\rho_s}{\rho_L} = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_G + \varepsilon_L} \quad (11)$$

이때 R을 식 (12)와 같이 정의하고,

$$R \equiv \frac{\rho_L - \rho_s}{\rho_L} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_L} \quad (12)$$

식 (2), (11), (12)를 이용하여 다음 식 (13)을 얻을 수 있다.

$$\varepsilon_L = (1 - \varepsilon_s) \frac{\rho_s}{\rho_L} \quad (13)$$

그리고, 식 (2), (12), (13)을 이용하여 식 (14)를 얻을 수 있다.

$$\varepsilon_G = R(1 - \varepsilon_s) \quad (14)$$

Wallis[20] 등에 의해 다음과 같이 정의된 G(slip velocity)를 사용하면,

$$G = \frac{U_{GC}}{\varepsilon_G} \quad (15)$$

임계유동화 속도는 다음의 식 (16)과 같이 표현할 수 있다.

$$U_{GC} = GR(1 - \varepsilon_s) \quad (16)$$

식 (16)은 임계유동화 속도가 slip velocity, 고체상의 밀도, 입자의 상채류량에 따라 어떻게 영향을 받는지를 설명해 준다. 이 식으로부터 고체 채류량이 증가할수록 임계유동화 속도는 작아짐을 예측할 수 있고, 입자의 밀도가 감소할수록 R값이 증가하여 임계유동화속도는 증가함을 알 수 있다. 또한, 본 식으로부터 입자 표면특성을 친유성에서 친수성으로 변화시켰을 때, 입자의 표면특성이 기포의 상승속도, 즉 slip velocity에 미치는 영향을 조사할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기포탐 특성

본 연구에서는 삼상역류층반응기를 설계, 조작함에 있어서 유동층의 수력학적인 특성 즉, 각 상의 체류량과 밀도변화에 따른 유동화의 특성 분포 및 상승 속도 등에 주안점을 두고 실험을 실시하였다. 먼저 삼상역류층의 수력학적인 특성을 규명하기 위하여 기포탐 내에서 주입 기체의 유속변화에 따른 정압 변화를 관찰하였다. 이 결과로부터 기포탐의 gas holdup을 계산하였으며 manometer 액위의 실측값을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 유동층의 높이가 150 cm일 때의 압력변화의 결과이고, Fig. 2(b)는 유동층의 높이가 165 cm, 그리고 Fig. 2(c)는 유동층의 높이가 180 cm일 때의 압력변화의 결과이다. 세 가지의 결과로부터 기체 유속이 증가할수록 탐 높이의 변화에 따른 압력의 변화율도 일정하게 증가한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3(a)는 Fig. 2의 실험으로부터 구한 기포탐 내의 압력변화로부터 기체의 holdup을 식 (6)에 의하여 구한 결과이다. 그리고 Fig. 3(b)는 가스의 속도가 증가할수록 bed가 팽창하는 높이를 관찰하여 얻은 결과를

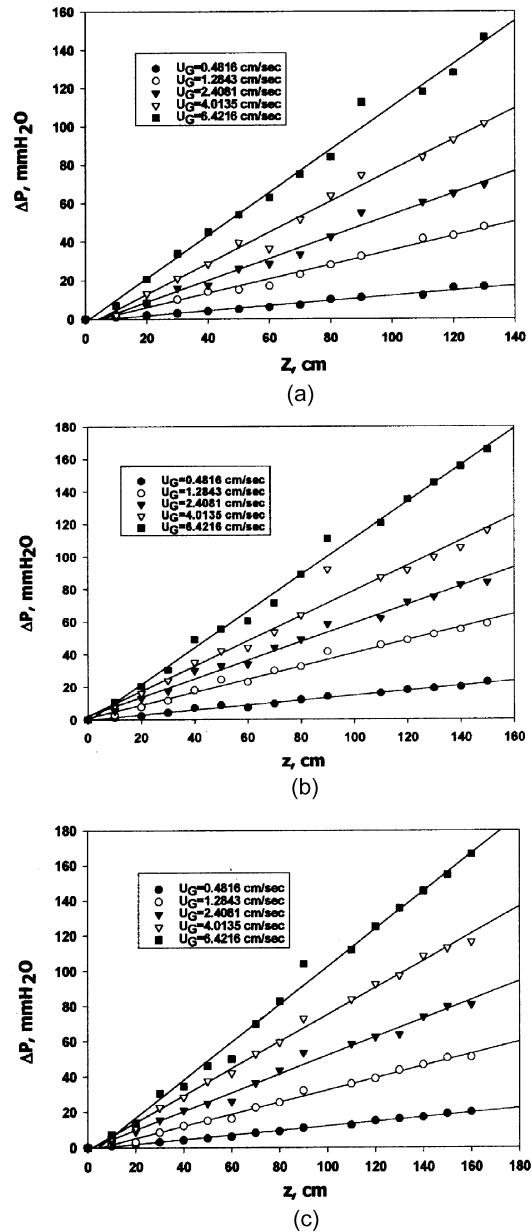


Fig. 2. Pressure variations with respect to position in bubble column.

(a) 150 cm bubble column; (b) 165 cm bubble column; (c) 180 cm bubble column.

식 (7)에 의하여 계산한 것이다. 식 (6)에 의하여 계산한 기체의 holdup과 층의 팽창을 관찰하여 얻은 결과는 유사함을 알 수 있다. 한편 유동층의 높이변화에 대하여 기체의 체류량은 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한 기상 유속이 증가하면, 기상 체류량은 계속 증가하지만, 기상 체류량의 증가율은 감소함을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 기포 빈도수와 기포 합체로 설명될 수 있다[21]. 즉, 기상 유속의 증가는 기포 생성 빈도수를 증가시켜서 기상 체류량을 증가시키지만, 기상 유속이 높아질수록 기포 합체가 활발히 일어나게 되어 기포 크기가 증가하기 때문에 기포 상승 속도는 증가한다. 따라서, 기상 체류량의 증가율은 감소하게 된다.

Fig. 3의 결과를 이용하여 기포탐에서 실제 기포의 상승속도(G_0)를 Wallis 등[19]의 식 (15)를 이용하여 계산해 본 결과, $U_G < 0.5$ cm/sec일 때, 기체의 실제 상승속도는 약 40 cm/sec이고, $U_G \approx 8$ cm/sec에서는 기

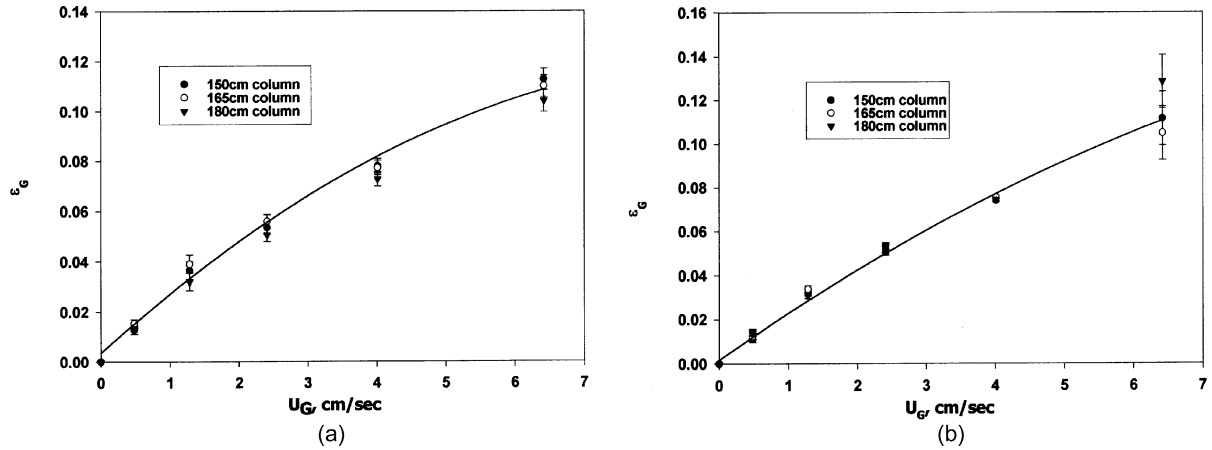


Fig. 3. Gas holdups at different U_{GS} in a bubble column.

(a) Gas holdups calculated from Eq. (6) at different U_G ; (b) Gas holdups observed from Eq. (7) at different U_G .

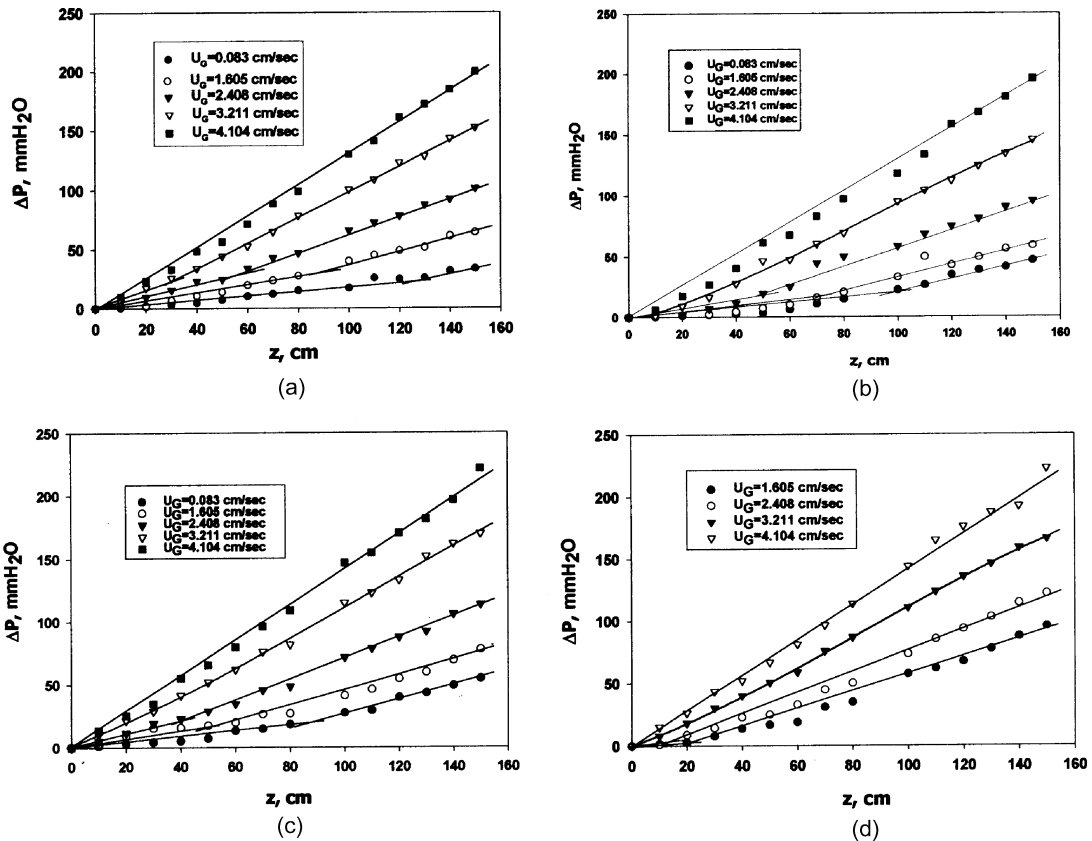


Fig. 4. Axial pressure profile with respect to column height(100% hydrophobic particles).

(a) Column height($H_{bo}/H_{to}=10\%$); (b) Column height($H_{bo}/H_{to}=20\%$); (c) Column height($H_{bo}/H_{to}=30\%$); (d) Column height($H_{bo}/H_{to}=40\%$).

체의 실제 상승속도가 약 80 cm/sec로 2배 증가하였다. 따라서, 본 실험 조건하에서 기포탑내의 기포 상승속도는 $G_0=40-80$ cm/sec 정도임을 알 수 있었다.

3-2. 천유성 입자가 수력학적 특성에 미치는 영향

삼상역유동층의 특징은 고체입자의 밀도가 액체보다 가볍다는 것이다. 이러한 특징을 이용하여 삼상유동층반응기내에서 압력변화를 측정하여 반응기 내부에서 입자들의 유동특성을 규명하고자 하였다. Fig. 4

는 초기 액상 높이가 180 cm일 때, 입자들의 양을 변화시키며 압력강하를 측정 한 것이다. 반응기 하부에서 가스를 주입시킬 경우 부유하고 있는 고체 입자가 하강을 하기 시작한다. 이때 압력의 변화가 발생하는데 이 압력변화의 구배가 서로 다른 두 직선이 교차되는 부분은 이상(two-phase)과 삼상(three-phase)의 경계를 나타내 주는 증거가 된다. 이때 가스의 유속이 변화됨에 따라 입자의 팽창하는 정도를 그래프를 통하여 예측할 수 있고 그 거동 또한 예측이 가능하다. Fig. 4(a)-(d)를 비교해보면 입자의 양이 증가할수록 낮은 유속에서도 층 팽창의 정도가 증가

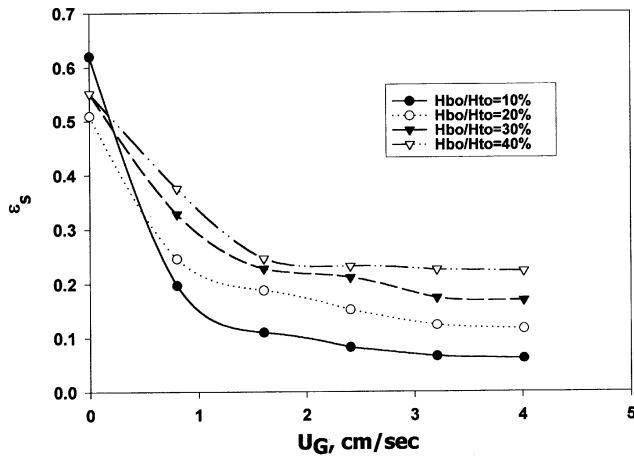


Fig. 5. Variations of the solid holdup profile with increasing gas velocity.

함을 알 수 있다. 그 이유는 Comte[22] 등이 제시한 식 (16)으로부터 설명될 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4의 이상과 삼상의 경계 지점으로부터 입자층이 팽창한 지점을 측정하여 식 (3)으로부터 고상의 체류량을 계산한 후 기상유속의 변화에 따른 고상의 체류량 변화를 도시한 그림이다. 이 결과로부터 가스속도가 증가할수록 삼상영역의 팽창으로 삼상영역의 입자 체류량은 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 유속의 증가에 따라 입자의 체류량은 계속 감소하다가 어느 정도 평행한 기울기를 가질 때가 유동층 반응기 내부에 입자들이 균일하게 분포하고 있는 상태이다. 이 그림으로부터 입자 체류량이 일정해지기 시작하는 지점의 기상유속이 임계유동화 속도인 U_{GC} 가 된다. 이때 기체속도의 범위는 0.083-4.104 cm/sec이었고, 입자의 양은 유동층반응기의 높이에 비례하여 Hbo/Hto=10-40% 사이에서 실험을 실시하였다. 초기 주입 입자의 양에 따른 임계유동화 속도를 비교한 결과, 초기 주입 입자의 양이 커질수록 임계유동화 속도가 감소함을 알 수 있었다. 즉, 전체 삼상 중에 고체 입자가 차지하는 비율이 증가할수록 역유동화는 더 낮은 기상유속에서 일어남을 알 수 있다. 그러나, 이 결과만으로는 정확한 임계유동화 속도를 산출하기 어려워 매 실험마다 기상유속을 세밀하게 조절하면서 고체상이 최초로 반응기 전체에 균일하게 분포하게 될 때의 기상유속을 측정하여 임계유동화 속도를 결정하였다.

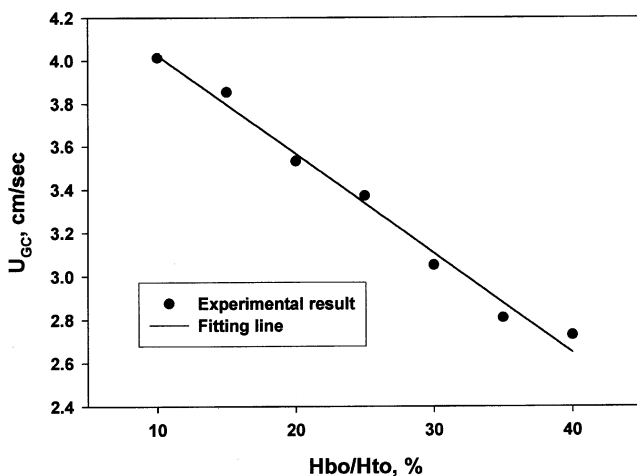


Fig. 6. Change of critical fluidization velocities with respect to particle loads.

Fig. 6은 초기 주입 입자량의 변화에 따른 임계유동화 속도의 변화를 도시한 그림이다. Fig. 6으로부터 초기 주입 입자량이 증가할수록 임계유동화속도(U_{GC})는 감소함을 알 수 있다. 이는 삼상역유동층반응기의 특징 중 많은 양의 입자를 처리할 경우에 저유속에서도 우수한 효율을 나타내는 특징을 설명해준다.

3.3. 친수성 입자가 수력학적 특성에 미치는 영향

Fig. 7은 유동층 반응기 내에서 순수한 친수성 입자를 채운(Hbo/Hto=10%) 후 정압의 변화를 관찰한 것이다. 한편 Fig. 4(a)는 Fig. 7과 동일 조건 하에서 순수한 친유성 입자의 정압 변화를 측정된 것이다. Fig. 7과 4(a)를 비교해 보면 동일조건 하에서 친수성 입자가 친유성 입자보다 빠르게 하강하며, 같은 가스속도 하에서 층의 팽창이 더욱 많이 이루어짐을 알 수 있다. 이러한 현상을 설명하기 위하여, 다음과 같은 두 가지의 경우를 고려할 수 있다. 첫째, 친수성 입자는 표면처리 과정에서 입자의 밀도가 상승하였으므로, 입자 밀도 상승이 유동특성의 변화에 어떻게 영향을 미치는가를 고려할 수 있다. 둘째, 입자의 표면 처리로 인한 입자와 기포간의 상호작용력의 변화가 유동특성의 변화에 어떻게 영향을 주는가에 대하여 고려할 수 있다. 이 각각의 변화가 유동특성의 효과에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 먼저 Fig. 4(a)에서 계산된 slip velocity, G 를 사용하고, 친유성 입자의 밀도만을 $\rho_s=0.907$ g/cm³에서 $\rho_s=0.926$ g/cm³로 증가시켰을 때, 식 (16)으로부터 임계 유동화 속도 U_{GC} 를 계산하였다. 한편, 밀도는 $\rho_s=0.907$ g/cm³로 고정시키고, Fig. 7의 실험결과로부터 계산된 G 값을 사용하여, 식 (16)으로부터 임계 유동화 속도(U_{GC})를 계산하였다. 이에 대한 결과를 Table 4에 정리하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 친유성 입자에서 밀도만을 증가시켰을 경우, U_{GC} 는 4.0135 cm/sec에서 3.1952 cm/sec로 상당히 감소함을 알 수 있었다. 반면에 입자의 밀도는 고정시키고, 입자의 표면 특성을 친유성에서 친수성으로 변화시켰을 경우에는 U_{GC} 가 오히려 상승되는 것을 알 수 있었다. 이는 입자의 밀도가 물의 밀도와 가까워질수록 역유동화가 더욱 쉽게 달성되

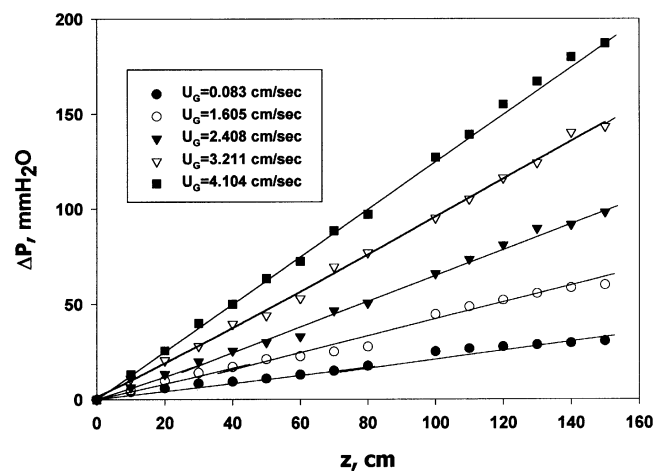


Fig. 7. Axial pressure profile with respect to column height at Hbo/Hto=10% (100% hydrophilic particles).

Table 4. Variation value of critical fluidization velocity(U_{GC})

	U_{GC} (cm/sec)	
	Hydrophobic particle	Hydrophilic particle
$\rho_s=0.907$ g/cm ³	4.0135 ^A	4.8434 ^B
$\rho_s=0.926$ g/cm ³	3.1952 ^B	3.8530 ^A

*A: Experimental value, B: Calculated value

는 반면에 입자의 표면특성을 친유성에서 친수성으로 변화시킬 경우에는 역유동화를 오히려 저해함을 의미하는 것이다. 이와 같은 결과는 기포는 친유성이므로 입자의 표면특성을 친유성으로부터 친수성으로 변화시켰을 때, 기포와 입자의 친화력이 줄어들게 되고, 그 결과 기포의 상승속도, 즉 slip velocity가 증가하게 된 결과라고 사료된다. 다시 말하면, 친유성 입자는 친수성 입자보다 상승하는 기포를 잡아두려는 성질이 더 강하여 결과적으로 동일한 기체 유량속에서도 반응기내부에 체류하는 기체의 양을 증가시키게 되고, 이는 반응기 내부의 기액 평균 밀도 감소의 원인이 되어 입자의 역유동화를 더욱 쉽게 해 준다. 결론적으로 역유동층 반응기에서 입자의 유동효율을 증가시키기 위해서는 입자의 밀도를 증가시키거나, 입자의 표면성질을 친유성으로 유지하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

3-4. 친유성/친수성 혼합입자가 수력학적 특성에 미치는 영향

Fig. 8과 Fig. 4(b)는 Hbo/Hto=20%인 지점까지 입자를 채운 후 친유성 입자와 친수성 입자의 비율을 바꾸어 주면서 실험을 실시한 결과이다. Fig. 4(b)는 친유성 입자가 100%일 경우이고 Fig. 8은 점차적으로 친유성 입자의 비율을 감소시키며 실험을 실시하였다. Fig. 4(b)와 Fig. 8을 비교하여 보면 친수성 입자의 비율이 증가할수록 동일한 기체 속도 하에서 팽창되는 층의 길이가 일정하게 증가함을 알 수 있다. 이것은 친수성 입자의 함량이 증가할수록 동일한 기체 유량속에서도 친수성 입자의 밀도 증가 및 표면 특성 변화의 복합적인 영향으로 인하여 친유성 입자만으로 실험을 실시하였을 경우 보다 친수성 입자를 혼합하여 실험을 하였을 경우가 삼상층의 팽창을 더욱 손쉽게 해줄을 의미한다. 그러나, 앞서 전술한 바와 같이 친수성 입자만으로 실험을 하였을 경우,

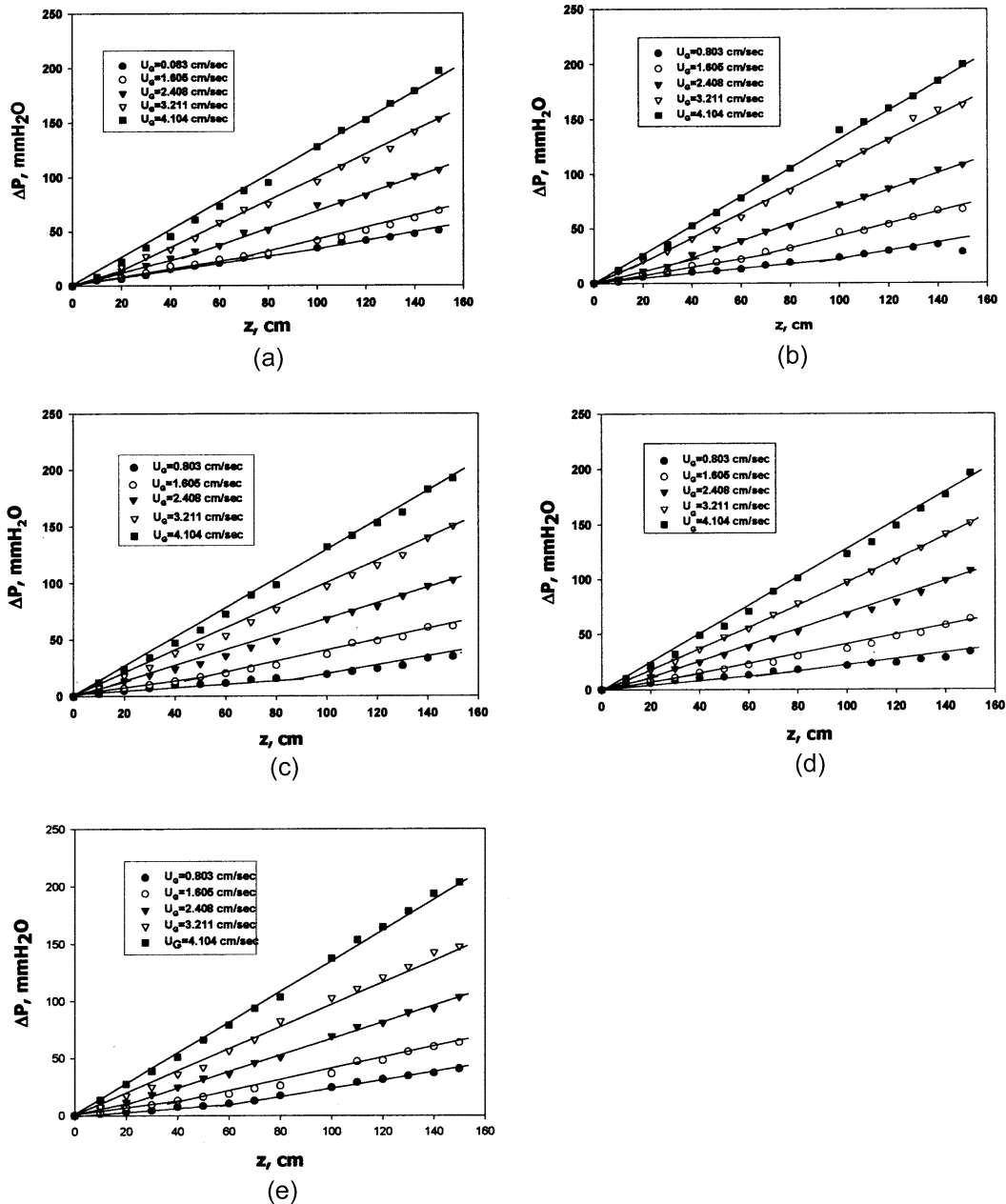


Fig. 8. Axial pressure profile with respect to column height(Hbo/Hto=20%).

(a) untreated beads : treated beads=90 : 10; (b) untreated beads : treated beads=70 : 30; (c) untreated beads : treated beads=60 : 40; (d) untreated beads : treated beads=50 : 50; (e) untreated beads : treated beads=30 : 70.

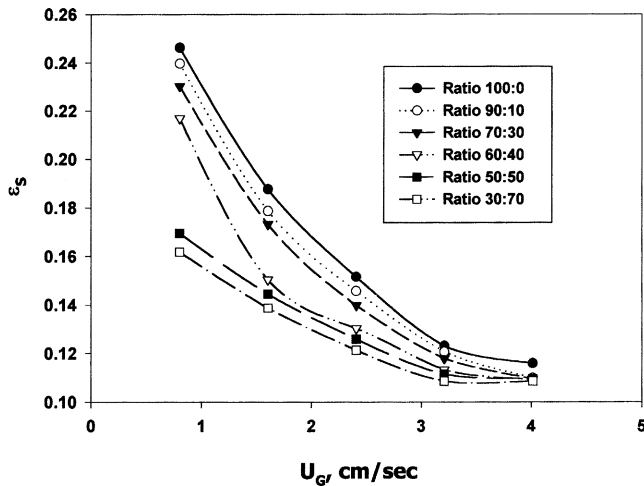


Fig. 9. Variations of the solid holdup profile with increasing gas velocity at different particle ratios($H_{bo}/H_{to}=20\%$).

밀도는 증가되어 역유동화를 촉진시키지만, 표면특성의 변화는 오히려 역유동화를 저해하기 때문에 두 가지 입자를 혼합하였을 때, 각 입자들의 밀도 및 표면 특성이 역유동화에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

Fig. 9는 친유성 입자와 친수성 입자의 비율을 바꾸어 주면서 실험을 하였을 경우에 가스의 속도와 고체 입자의 체류량에 대한 그래프이다. 역유동층 반응기 하부에서 가스를 주입하였을 때 친유성 입자와 친수성 입자는 혼합되어 친유성 입자만으로 유동층을 운전하였을 때 보다 고체 입자가 빠르게 하부로 이동을 하기 시작한다. 이때 가스의 속도가 증가하면서 입자의 체류량 또한 친유성 입자로만 운전된 실험보다도 빠르게 감소하였다. 한편 유동층 반응기 내부에서는 운전 초기에 친유성 입자와 친수성 입자가 다소 분리가 되며 친수성 입자가 먼저 하강을 하기 시작한다. 그러나 시간이 경과할수록 입자들은 모두 유동층을 이루는 상태로 되며, 유동층 반응기의 상층부에 부유하는 친유성 입자 역시 친수성 입자와 혼합이 되면서 모두 유동을 하기 시작한다. 결과적으로 친수성 입자가 친유성 입자의 유동작용을 촉진시키는 역할을 수행하고 있는 것이라고 사료된다.

Fig. 10은 친유성 입자와 친수성 입자의 비율을 바꾸어 주면서 유동화 실험을 하였을 때 변화되는 임계유동화 속도에 대한 결과이다. 실험은 친수성 입자의 비율을 0-70%의 범위로 변화시키며 진행하였다. 친수성 입자의 비율이 증가할수록 유동층 내부에 입자가 균등하게 분포되는 임계유동화 속도는 감소함을 보여주고 있다. 그러나 약 50%의 부분까지는 거의 일정하게 U_{GC} 가 감소하지만 50%의 비율 이상으로는 다소 상승하는 결과를 나타냈다. 이 결과로부터 유동층 운전시에는 밀도의 증가가 표면처리의 영향보다는 큰 영향을 끼쳤으나 혼합시에는 50:50의 비율이 가장 우수한 유동효율을 나타냄을 입증할 수 있다. 한편 혼합 유동시에는 친수성 입자가 친유성 입자의 유동에도 도움을 준다는 사실을 발견하였다. 반응기 내부에서는 가스의 주입 시 미소하게 부분적으로 치우치는 경향이 발생하였으나 유동층 반응기 전체를 관찰하였을 경우에 친수성 입자들은 대부분이 아래로 하강하며, 친유성 입자 역시 친수성 입자와 혼합이 되어 함께 유동층 하부까지 유동화가 이루어진다. 그러므로 친수성 입자의 비율이 적당하게 증가할수록 유동효율은 증가하며, 유동층 반응기 내부의 효율적인 운전조작을 하기 위해서는 친유성/친수성 입자를 혼합하여 사용하는 것이 보다 우수한 효율을 얻을 것으로 사료된다.

Fig. 11은 친유성/친수성 입자의 G (slip velocity)를 도시한 그림이다. Fig. 11로부터 친유성 입자와 친수성 입자의 비율이 50:50일 때 G 가 가장 작게 나타나는 것을 발견할 수 있다. 그러므로 유동층 반응기 내부에

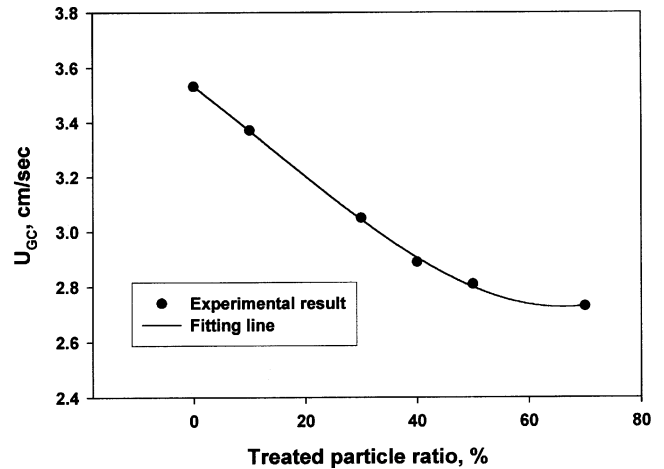


Fig. 10. Change of critical fluidization velocities with respect to different particle ratios($H_{bo}/H_{to}=20\%$).

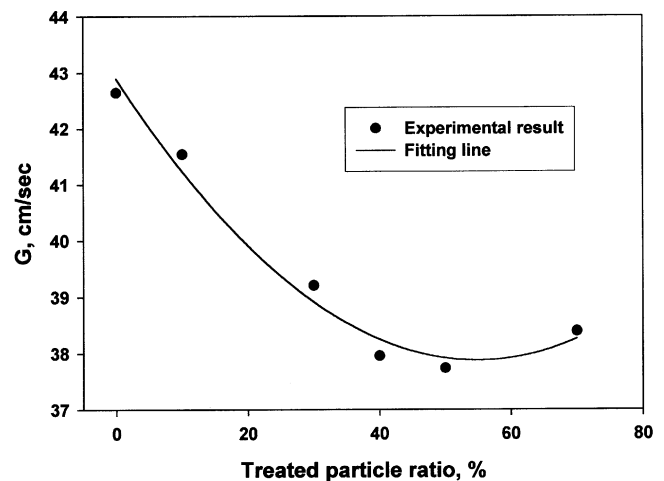


Fig. 11. Change of slip velocities with respect to treated particle ratios.

서 고체 입자의 선정시에 입자의 밀도는 물과 가까울수록 좋고 입자의 표면정질이 친유성 입자와 친수성 입자를 50:50의 비율로 혼합하여 사용시에 가장 우수한 효율을 얻을 수 있음을 발견하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 순수한 친유성 LDPE 입자와 표면전하를 증가시키기 위하여 chlorosulfonic acid로 표면을 처리한 친수성 LDPE 입자를 사용하여 삼상역유동층 내부의 수력학적 특성을 조사하였다. 한편 화학적 처리를 하였을 경우 LDPE 입자가 친수성을 나타내며 다소 밀도가 상승하였다. 그러므로 친유성 입자와 친수성 입자사이의 밀도의 증가에 대한 영향과 표면처리의 영향에 대한 결과를 함께 고찰하여 다음과 같은 중요한 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 압력변화의 실험으로부터 입자의 양이 많아질수록 낮은 가스속도에서 유동화가 더욱 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

(2) LDPE 입자를 chlorosulfonic acid로 처리하였을 경우 약간의 밀도 상승이 관찰되었다. 관찰된 것처럼 LDPE 입자의 밀도 증가와 입자 표면의 친수성기 도입으로 인하여 친수성 입자의 임계유동화 속도는 더욱 낮게 나타났다. 그러나 임계유동화 속도가 낮게 나타난 이유는 표면

참고문헌

1. Ostergaard, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 470(1966).
2. Kim, S. D. and Kim, C. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **18**, 313(1980).
3. Epstein, N.: *Can J. Chem. Eng.*, **59**, 649(1981).
4. Baker, C. G. J.: "Three Phase Fluidization," Multiphase Chemical Reactors, Vol II-Design Methods, NATO Advanced Study Inst. Ser., 343(1981).
5. Muroyama, K. and Fan, L. S.: *AIChE J.*, **31**, 1(1985).
6. Yu, Y. H. and Kim, S. D.: *Chem. Ind. Technol.*, **4**, 14(1986).
7. Schuman, S. C., Wolk, R. H. and Chervenak, M. C.: U.S. Patent 3, 183, 180(1965).
8. Volpicelli, G. and Massimilla, L.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1361(1970).
9. Buffiere, P. and Moletta, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1233(1999).
10. Krishnaiah, K., Gurm, S. and Sekar, V.: *Chem. Eng. J.*, **51**, 109(1993).
11. Uribe-Salas, A., Gomez, C. O. and Finch, J. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1 (1994).
12. Briens, C. L., Ibrahim, Y. A. A., Margaritis, A. and Bergougrou, M. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4975(1999).
13. Karamanev, D. and Nikolov, L.: *AIChE J.*, **38**, 1916(1992).
14. Ibrahim, Y. A. A., Briens, C. L., Margaritis, A. and Bergongrou, M. A.: *AIChE J.*, **42**, 1889(1996).
15. Fan, L. S., Muroyama, K. and Chern, S. H.: *Chem. Eng. J.*, **24**, 143 (1982).
16. Jianping, W. and Shonglih, X.: *Chem. Eng. J.*, **70**, 81(1998).
17. Park, S. H. and Kim, S. D.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 731(1999).
18. Lee, D. H., Epstein, N. and Grace, J. R.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 684(2000).
19. Choi, H. S. and Shin, M. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 670(1999).
20. Wallis, G.: "One-Dimensional Two Phase Flow," McGraw-Hill, New York(1969).
21. Yu, Y. H.: "Bubble Characteristics and Local Liquid Velocity in Two and Three Phase Fluidized Beds," Korea Advanced Institute of Science and Technology Ph-degree thesis(1989).
22. Comte, M. P., Bastoul, D., Hebrard, G., Roustan, M. and Lazarova, V.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 3971(1997).

성질의 변화에 대한 영향보다는 밀도 증가에 대한 영향이 컸다. 그러므로 유동층 조작시에는 입자의 밀도가 유동층 반응기 내부의 액상의 밀도와 가까울수록 유동효율이 증가함을 발견하였다.

(3) 친유성/친수성 혼합입자를 사용할 경우 혼합되어 있는 친수성 입자가 친유성 입자의 유동을 촉진시키므로 적당한 비율로써 혼합시에 유동효율은 더욱 상승한다.

(4) 본 연구의 결과를 토대로 유동층 조작시 유동층 내부의 입자는 친유성/친수성 혼합입자가 유동화에 유리하며, 반응기에 충전해야 하는 입자의 양이 증가할수록 저유속(기체흐름을 위한 낮은 동력비)에서도 유동화가 가능함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

사용기호

A	: cross section area of the column [cm^2]
$-dp/dz$: axial pressure gradient [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$]
d_p	: particle diameter [mm]
g	: gravitational acceleration [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]
G	: slip velocity [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]
G_0	: slip velocity for $\epsilon_s=0$ [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]
H_b	: bed height [cm]
H	: total bed height [cm]
H_0	: static bed height [cm]
M_s	: weight of solid introduced into the column [g]
$R=1-\rho_s/\rho_L$: density ratio [dimensionless]
U_{Lmf}	: liquid velocity for the fluidization [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]
U_{GC}	: critical gas velocity [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$]

그리스 문자

ϵ_G	: gas holdup [dimensionless]
ϵ_L	: liquid holdup [dimensionless]
ϵ_S	: solid holdup [dimensionless]
ρ_G	: gas density [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
ρ_L	: liquid density [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
ρ_S	: solid density [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]