

流動層 研究에 對한 最近의 動向

南 宮 寔*

緒 論

流動層은 反應裝置로 使用할 경우 溫度制御가 容易하고 傳熱速度가 크며 固體粒子的 取扱이 容易하다는 등 많은 利點을 가지고 있으나 氣固系 接觸觸媒反應裝置로써 流動層을 택할 경우 反應率이 低下한다는 것을 알 수 있다. 이러한 原因으로써 流動化機構의 복잡한 현상 卽 粒子群 및 氣體의 거동, 接觸時間分布函數의 特性 등을 考慮할 수 있다. 그 中 가장 큰 原因으로써 接觸時間分布函數의 特性을 生覺하면 流動層을 粒子가 密集한 濃厚相과 氣泡相으로 形成되었다고 假定할 수 있겠다. 이것이 소위 2相說 model 이며 最近의 定說로 되어 있다.

近來, 口井¹⁾, 小林²⁾, 桐榮³⁾, Rowe⁴⁾, Davidson⁵⁾, Harrison⁶⁾ 등에 의해서 氣泡의 舉動이 詳細히 研究됨으로써 氣泡의 上昇速度, 氣泡徑의 分布, 氣泡頻度, 氣泡內粒子 分布, 氣泡下部의 wake의 存在, 周壁의 gas cloud의 存在, 會合現象 등의 諸現象을 解明하게 되었다.

여기서는 口井氏의 理論을 基礎로 하여 上記 諸研究者들의 實驗結果를 아울러 使用해서 氣泡에 基準을 둔 model로 부터 流體의 混合, 氣泡과 連續相間의 氣體交換, 反應 등의 諸現象을 統一的으로 說明하려 한다.

氣泡群 Model

Fig. 1과 같은 gas系 流動層의 간단한 model을 考慮하면 다음과 같은 式을 얻는다.

$$u_0 = \delta u_b + (1 - \delta) u_d \quad (1)$$

$$\varepsilon = \delta + (1 - \delta) \varepsilon_d \quad (2)$$

위의 두식으로부터,

$$u_b = \frac{1}{\delta} \left(u_0 - \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_d} u_d \right) = \frac{1}{\delta} (u_0 - u_{mf}) \quad (3)$$

한편 Davidson 등에 의하면,

$$u_b = u_0 - u_{mf} + 0.711(gd_b)^{1/2} \quad (4)$$

Fig. 1에서와 같이 높이 l 에서 上昇氣泡의 直徑을 d_b 라고 하면, 높이 l 의 位置에 裝置한 檢知端은 檢知端 주위 $\frac{d_b}{2}$ 의 半徑圓內를 그의 中心이 通過하는 氣泡만을

알아냈다. 따라서 流動層斷面積 A_l 를 單位時間에 通過하는 全氣泡數는 다음 式으로 주워진다.

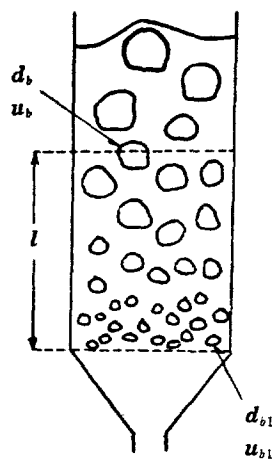


Fig. 1. 流動層 Model

$$\frac{At \cdot n}{(\pi/4)d_b^2} \quad (5)$$

따라서 높이 l 에서 全斷面을 通過 나오는 氣泡에 있어서의 gas의 體積은 다음과 같다.

$$\frac{At \cdot n}{(\pi/4)d_b^2} \cdot \frac{\pi}{6} d_b^3 = A_l \delta u_b$$

$$\therefore d_b = \frac{3}{2} \left(\frac{\delta}{n} \right) u_b \quad (6)$$

(3)과 (6)式으로부터

$$d_b \cong \frac{3}{2} \frac{1}{n} (u_0 - u_{mf}) \quad (7)$$

다음은 氣泡의 coalescence에 對해서 生覺해 보자. 實際의 流動層에서는 氣泡은 分散板 위의 많은 點으로부터 發生하여, 상승하면서 會合을 일으켜 성장한다. 여기서 分散板으로부터 어떤 높이 l 에서 會合의 結果 1個의 氣泡을 주기 위해서 必要한 分散板 直上에서의 氣泡의 數 N 는 다음 式으로 求할 수 있다.

$$N = \frac{\text{分散板 直上을 通過하는 氣泡數}}{\text{Level } l \text{을 通過해 나가는 氣泡數}}$$

*漢陽大 工大 化工科 教授

$$\begin{aligned}
&= \frac{A_t \cdot n_t / \left(\frac{\pi}{4}\right) d_{b1}^2}{A_t \cdot n / \left(\frac{\pi}{4}\right) d_b^2} \\
&= \left(\frac{n_t}{n}\right) \left(\frac{d_b}{d_{b1}}\right) \quad (8)
\end{aligned}$$

여기서 다공판에 대해서는 다음 식이 성립한다.

$$N \cong \frac{A_t \cdot n_d f_d}{A_t \cdot n / \left(\frac{\pi}{4}\right) d_b^2} = \left(\frac{n_d}{n}\right) f_d \left(\frac{\pi}{4}\right) d_b^2 \quad (9)$$

만일 기포의 승합이 서로 같은 직徑의 2개의 기포間에서 일어난다면 N 은 다음과 같이 승합의 回數 m 로表示할 수 있다.

$$N \cong 2^m \quad (10)$$

Orifice 로 부터의 기포徑

Davidson 등은 inviscid liquid 中에서 orifice 를 통해서 gas 를 불어넣는 경우에 生成하는 기포의 體積을 理論的으로 求했으며 實測値와는 잘 一致했다.

$$V_b = 1.138 G^{3/5} / g^{3/5} \quad (11)$$

V_b 를 다공판으로 부터 發生하는 기포體積으로 生覺하면,

$$n_d = \frac{G}{V_b} = g^{3/5} / 1.138 G^{1/5} \quad (12)$$

$$t_f = \frac{1}{n_d} = 1.138 G^{1/5} / g^{3/5} \quad (13)$$

기포生成時의 Gas 交換速度에 대해서

Szekely⁷⁾에 依하면 濃厚相과 기포相과의 物質이동의 大部分은 기포의 上昇 中에서 보다 生成 中에 일어난다는 것이 實驗的으로 確認되었다. 여기에서 기포生成 中의 gas 의 物質移動을 表示함으로써 重要的인 $(\overline{K_{bc}})_{b1}$ 과 $(\overline{K_{cd}})_{b1}$ 을 유도했다.

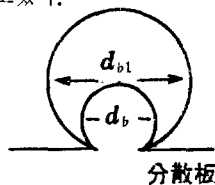


Fig. 2. 기포의 生成

Fig. 2 에서 보면,

$$(\pi/\sigma) d_b^3 = G t_f, \quad (\pi/\sigma) d_{b1}^3 = G t_f \quad (14)$$

위의 식으로 부터,

$$\frac{d_f}{t_f} = 3 \frac{d_b d(d_b)}{d_{b1}^3} \quad (15)$$

(8), (9) 식을 使用하여 $(K_{bc})_{b1}$, $(K_{cd})_b$ 의 $t=0$ 로 부터 t_f 까지의 平均을 求했다.

$$\begin{aligned}
(\overline{K_{bc}})_{b1} &= \int_{t=0}^{t=t_f} (K_{bc})_b \frac{dt}{t_f} \\
&= 6.75 \frac{u_d}{d_{b1}} + 10.03 \frac{D^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_{b1}^{\frac{5}{4}}} \quad (16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(K_{cd})_{b1} &= \int_{t=0}^{t=t_f} (K_{cd})_b \frac{dt}{t_f} \\
&= \frac{22.95}{d_{b1}} \left(\frac{\varepsilon_d D G}{d_{b1}^2} \right)^{1/2} \quad (17)
\end{aligned}$$

上式의 計算에 의해서 기포中心의 移動速度를 u_b 라 하면

$$u_b = \frac{1}{2} \frac{d(d_b)}{dt} = \frac{1}{\pi} \frac{G}{d_b^2} \quad (18)$$

따라서 分散板 直上에서의 기포의 生成狀態에서 當か지는 순간까지의 平均氣泡徑 d_{b1} , 그의 生成時間 t_f , 單位體積當의 平均發泡點의 數 f_d 가 重要하다.

여기에 口井氏의 實驗結果를 정리한다.

使用粒子: 水澤化學製 Micro spherical 觸媒

粒子徑 $80\mu \sim 230\mu$ ($\bar{D}_p = 150\mu$)

比重 1.91

$u_{mf} = 3.4$ cm/sec

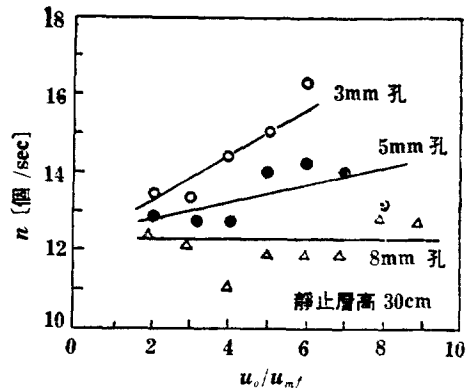


Fig. 3. 分散板 위에서의 기포頻度

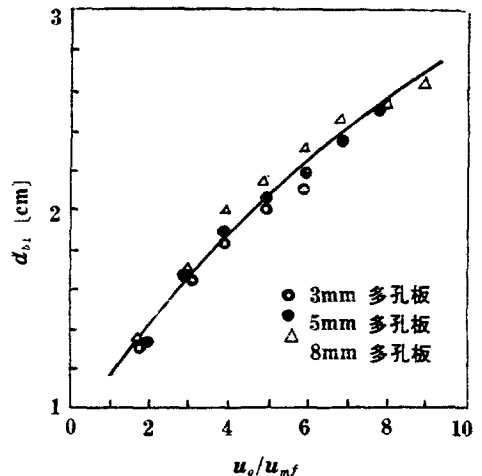


Fig. 4. 分散板 위에서의 기포徑

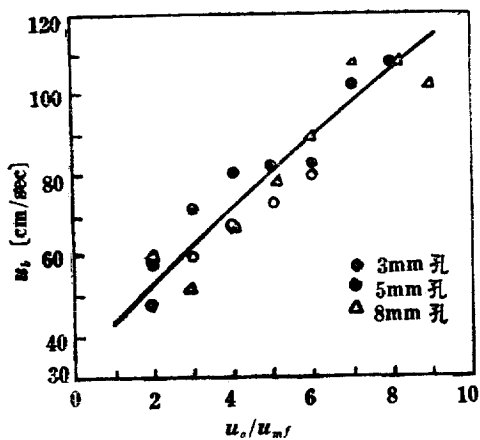


Fig. 5. 分散板 直上에서의 氣泡上昇速度

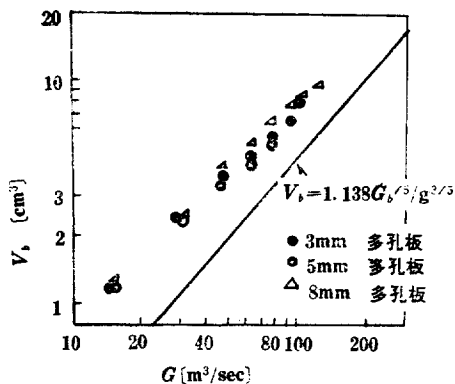


Fig. 6. V_b vs. G

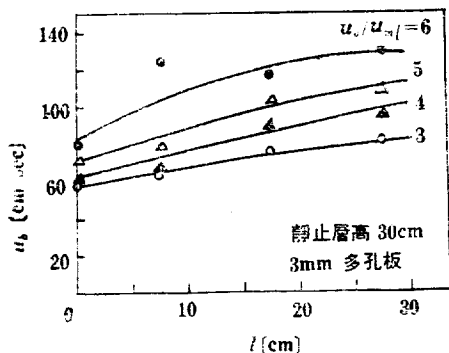


Fig. 7. 氣泡上昇速度의 l 에 의한 變化

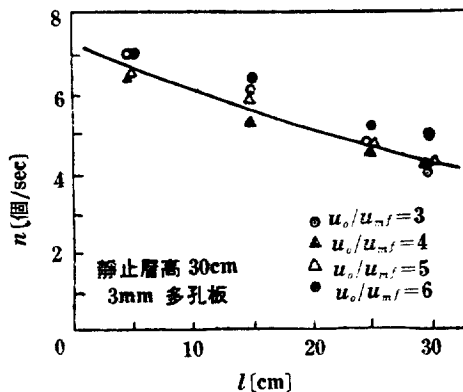


Fig. 8. 氣泡頻度の l 에 의한 變化

$u_o/u_{mf}=6$ 의 경우의 計算結果를 다음표에 表示한 다.

Table 1

l [cm]	直上	5	10	15	20	25	30
n [個/sec]	—	6.8	6.2	5.7	5.2	4.8	4.4
d_b [cm]	2.09	3.72	4.08	4.44	4.86	5.25	5.75
全氣泡數[個]	1120	197	149	116	88	69	53

$l=0\sim 30$ cm 間에서의 會合의 回數를 求했다.

Table 2

u_o/u_{mf}	3	4	5	6
d_b at $l=30$ cm	2.32	3.48	4.63	5.75
分散板直上에 서의全氣泡數	919	994	1030	1120
$l=30$ cm 에서 의 全氣泡數	328	146	83	53
N	2.80	6.70	12.4	21.2
m	1.5	2.7	3.6	4.4

Gas 交換速度係數

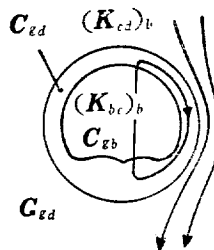


Fig. 9. 氣泡의 狀態와 氣泡連絲相間 Gas 交換方式

Fig. 9에서 氣泡의 單位體積에 基礎를 두어 氣泡과 cloud 間, cloud와 연속상간의 gas 交換速度 係數를 各 各 $(K_{bc})_b$ $(K_{cd})_b$ 라 하고 氣泡과 連續相間的 總括 gas 交換速度係數를 $(K_{bd})_b$ 라 하면,

$$\frac{1}{(K_{bd})_b} = \frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{(K_{cd})_b} \quad (19)$$

$$(K_{bc})_b = 4.5 \left(\frac{u_d}{d_b} \right) + 5.85 \frac{D_b^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_b^{\frac{5}{4}}} \quad (20)$$

$$(K_{cd})_b = 6.78 \left(\frac{\varepsilon_d D u_b}{d_b^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

流動層單位體積에 基礎를 두어 gas 交換速度係數 $(K_{bd})_f$ 는,

$$(K_{bd})_f = \delta (K_{bd})_b \quad (22)$$

Tracer gas 를 넣어서 定常狀態에서 半徑方向, 軸方向의 濃度分布을 測定해서 各各의 混合擴散係數를 求하는 方法을 다음에 記述하겠다.

半徑方向混合現象

Fig. 10 과 같이 2 個의 氣泡가 Δr 간격으로써 上昇할 때의 半徑方向의 gas 의 移動을 生覺했다. 이때,

$$\delta = \frac{(\pi/4)d_b^2}{\Delta r^2} \quad \therefore \Delta r^2 = \left(\frac{\pi}{4} \right) \frac{d_b^2}{\delta} \quad (23)$$

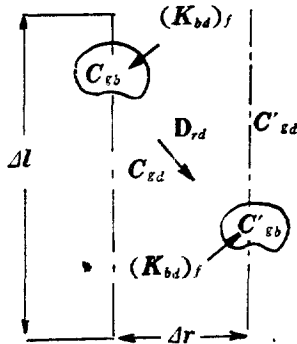


Fig. 10. 半徑方向 Gas 混合

Gas 의 試料을 2 個의 位置로부터 붙어넣었다면, 그의 濃度差 ΔC 는 氣泡의 頻度 n 을 考慮할 경우

$$\Delta C = \frac{d_b n}{u_b} (C_{gb} - C'_{gb}) + \left(1 - \frac{d_b n}{u_b} \right) (C_{gd} - C'_{gd}) \quad (24)$$

假定 1

氣泡와 連續相間의 gas 交換速度係數를 $(K_{bd})_f$ 라 한다.

假定 2

分子擴散과 粒子 內에 포함된 流體가 氣泡의 運動이 生해서 混合함으로써 半徑方向으로 移動한다. 이의 分散係數를 D_{rs} 라 한다.

連續相 內의 粒보기 半徑方向 分子擴散係數를 D_{rd} 라 하던 Δt 時間에 Δl 에서

$r \rightarrow r + \Delta r$ への 移動은,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\Delta l \Delta r^2) (K_{bd})_f (C_{gb} - C_{gd}) \Delta t \\ & = (\Delta l \Delta r) \frac{D_{rd}}{\Delta r} (C_{gd} - C'_{gd}) \Delta t \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (\Delta l \Delta r^2) (K_{bd})_f \cdot (C_{gd}' - C_{gb}') \Delta t$$

$$= \frac{(\Delta l \Delta r) (C_{gb} - C_{gb}') \Delta t}{\left(\frac{\Delta}{\Delta r} \right) / (K_{bd})_f + \Delta r / D_{rd}}$$

$$= (\Delta l \Delta r) \frac{D_{rd}}{\Delta r} \Delta C \Delta t \quad (25)$$

$$\therefore \frac{1}{D_r} = \frac{1}{D_{rd}} + \frac{\delta}{(\pi/24) (K_{bd})_b d_b^3} \quad (26)$$

假定 2 로 부터,

$$D_{rd} = \varepsilon D + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} D_{rs}$$

$$= [\varepsilon_d + (1 - \varepsilon_d) \delta] \left[D + \frac{u_b d_b}{2(1 - \varepsilon_d)} \right] \quad (27)$$

$u_0 \cong u_{mf}$ 인 경우 $\delta \cong 0$

따라서,

$$D_r \cong D_{rd} \cong \varepsilon_d D \cong \varepsilon_{mf} D \quad (28)$$

u_0 가 커서 流動이 격심한 경우에는,

$$D_r = \left(\frac{\pi}{24} \right) (K_{bd})_b d_b^2 / \delta \quad (29)$$

따라서 u_0, u_b, d_b 등이 주어진다면, (28), (29)式으로부터 D_r 를 計算할 수 있다. Baerns⁸⁾ 등은 內徑 7.5 cm 높이 35.7 cm 의 裝置에서 N_2 gas 로써 石英砂를 流動시켜, H_2 gas 를 tracer gas 로 해서 原點에서 注入했다. 그의 濃度分布을 熱傳導度 cell 을 利用하여서 測定했다.

Fig. 11 에 表示한 바와같이 半徑方向 混合 擴散係數를 얻었다. Fig. 11 로 부터 $Q 75(0.06 \sim 0.09 \text{ mm})$ 의 粒子에 對한 D_r 를 取하면 Table 3 과 같다.

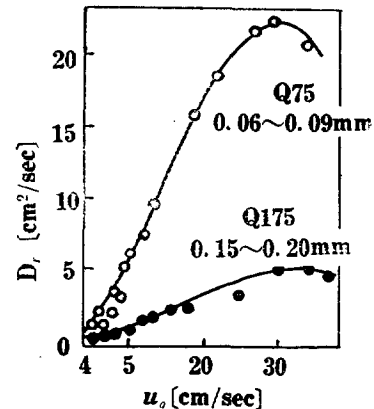


Fig. 11. Baerns 등에 의한 D_r 의 實測值

여기서 $u_{mf} = 2.5 \text{ cm/sec}$, $D = 0.67 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\varepsilon_d \cong \varepsilon_{mf} = 0.45$ 라 假定하고 (29)式을 使用해서 u_0, D_r 에 對해서 氣泡의 有效直徑을 求했다.

Table 3. Baerns 에 의한 D_r

$u_0 [\text{cm/sec}]$	16	20	24	28	33
$D_r [\text{cm}^2/\text{sec}]$	12	16.5	20	21.7	20.0
$d_b [\text{cm}]$ Calcul	2.4	3.7	4.9	5.7	5.8

이 d_b 값은 종래의 기포徑에 對한 實測值를 만족시킨다. 이로부터 (28), (29)式의 有用性이 確認되었다.

軸方向混合現象

氣泡 wake의 粒子가 上方으로 移動하는 것을 보아서, 連續相內 粒子가 下方으로 移動하는 경우로부터 gas의 逆混合이 일어난다는 것을 生覺했다. 粒子의 침강速度 u_s 가 連續相內의 gas 流速보다 큰 범위에서 이 假定은 成立한다.

Fig. 12에서

$$u_b \delta dC_{gb} = \left(u_s - \frac{u_d}{\varepsilon_d} \right) (1 - \delta - \alpha \delta) \varepsilon_d dC_{gb} \\ = -(K_{bd})_f (C_{gd} - C_{gb}) dl \quad (30)$$

여기서 l 은 tracer 注入部로부터 上方까지이다.

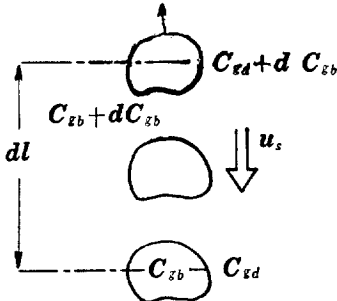


Fig. 12. 軸方向 Gas 混合

또한 一點에서 採集한 濃度는,

$$C_g = \left(\frac{d_b \cdot n}{u_b} \right) C_{gb} + \left(1 - \frac{d_b \cdot n}{u_b} \right) C_{gd} \quad (31)$$

(30)式을 $l=0$ 에서 $C_{gd}=C_{gd0}$, $l=\infty$ 에서 $C_{gb}=0$ 의 境界條件에서 解析하면,

$$\ln \frac{C_g}{C_{g0}} = - \frac{1-\beta}{\beta} \cdot \frac{(K_{bd})_f}{u_0 u_b \delta} \cdot l \\ = - \frac{1-\beta}{\beta} \cdot \frac{(K_{bd})_b}{u_0 u_b} \cdot l \quad (32)$$

따라서 軸方向 混合擴散係數 D_a 는,

$$D_a = \frac{\beta}{1-\beta} \cdot \frac{u_0 u_b}{(K_{bd})_b} \quad (33)$$

여기서 $\beta = \frac{\varepsilon_d u_s - u_d}{u_b \delta} (1 - \delta - \alpha \delta)$

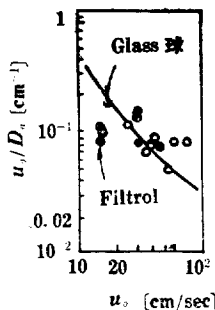


Fig. 13. Gilliland 등에 의한 D_a 의 實測值

$$\approx \frac{\varepsilon_{mf} u_s - u_{mf}}{u_0 - u_{mf}} (1 - \delta - \alpha \delta) \quad (34)$$

(33), (34)兩式으로부터 D_a 를 計算했다.

Gilliland⁹⁾등은 空氣로 流動시키는 中에 He를 tracer로 注入하고 Fig. 13과 같은 軸方向 混合擴散係數 D_a 를 求했다.

여기서 $D=0.75 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\varepsilon_{mf}=0.45$, $u_{mf}=8 \text{ cm/sec}$, $\alpha=0.28$ 이며 이때의 氣泡의 有效直徑을 (33), (34)式으로부터 求했다.

Table 4. Gilliland 에 의한 D_a 의 解析

$u_0 [\text{cm/sec}]$	15	25	40	60
$u_0/D_a [\text{cm}^{-1}]$	0.20	0.10	0.065	0.050
$d_b [\text{cm}]$ calcul	5.6	6.9	8.1	8.8

結 論

氣泡에 근거를 둔 model로부터 導入한 式에 의해 流體의 混合 流體粒子間 物質移動에 關한 實驗의 結果를 氣泡의 有效直徑을 假定하여 說明할 수 있다. 이들로부터 逆으로 氣泡徑, 速度, 頻度등을 測定함으로써 流體의 混合擴散係數, 粒子·流體間物質移動係數를 求할 수 있다.

使用記號

A_i :	流動層斷面積	$[\text{cm}^2]$
C_{gb} :	氣泡內 gas 濃度	$[\text{mole/l}]$
C_{gd} :	連續相內 gas 濃度	"
D :	擴散係數	$[\text{cm}^2/\text{sec}]$
D_a :	軸方向混合擴散係數	"
D_r :	半徑方向 "	"
d_b :	氣泡徑	$[\text{cm}]$
d_p :	粒子徑	$[\mu]$
f_d :	單位面積當의 發泡點의 數	$[\text{個}/\text{sec}]$
G :	Orifice를 通하는 gas의 體積流量	$[\text{cm}^3/\text{sec}]$
g :	重力加速度	$[\text{cm}/\text{sec}^2]$
$(K_{bc})_b$:	氣泡單位體積當의 氣泡와 gas cloud와의 gas 交換速度係數	$[\text{l}/\text{sec}]$
$(K_{cd})_b$:	氣泡單位體積當의 gas cloud와 濃厚相間의 gas 交換速度係數	$[\text{sec}^{-1}]$
l :	分散板으로부터의 높이	$[\text{cm}]$
m :	會合의 回数	$[-]$
N :	分散板 直上에서의 氣泡數比	$[-]$
n :	氣泡頻度	$[\text{個}/\text{sec}]$
n_d :	Orifice로 부터의 氣泡生成頻度	$[\text{個}/\text{sec}]$
n_1 :	分散板 直上の 氣泡頻度	$[\text{個}/\text{sec}]$
t_f :	氣泡生成時間	$[\text{sec}]$
u_b :	氣泡上昇速度	$[\text{cm}/\text{sec}]$
u_{mf} :	流動化開始速度	$[\text{cm}/\text{sec}]$

u_d : 濃厚相内 gas 上昇速度
 u_0 : 空塔基準의 gas 流速
 V_b : 氣泡體積
 ε : 걸브기 공격율
 ε_d : 濃厚相의 "
 δ : 氣泡의 占有比

文 獻

- 1) 口井: 3 回總合シンポジウム
- 2) 小林: 3 回 4 回反應工學シンポジウム

- 3) 桐榮: 3 回總合シンポジウム
- 4) Rowe; Chem. Eng. Progr. Sym. 38 **58** 42-62 Chem. Eng Sci. **18** 511. 63
 Trans. Instu. Chem. Engrs. 43 1 157. (65)
 [-]
 [-] 5) Davidson: "Fluidized Particles" (1963)
 6) Harrison: Trans. Intsu. Chem. Engrs. **39** 409 (61)
 7) Szekely: Europ. Fed. Chem. Engrs. B 60 (1962)
 8) Baerns: Chemi. Ing. Tech. **35** 609 (63)
 9) Gilliland: Ind. Eng. Chem. **44** 218 (52)