

유동층반응기에서 압력요동특성치를 이용한 왕겨 탄화반응 해석

한승동^{***}, 박지현^{***}, 팽매매^{*}, 이화영^{*}, 차왕석^{**}, 장현대^{*}
^{*}한서대학교 화학공학과, ^{**}군산대학교 토목·환경공학부, ^{***}(주)씨에스글로벌
e-mail : htjang@hanseo.ac.kr

Analysis of Pressure Fluctuation Properties during the Carbonization of Rice husk in a Fluidized Bed Reactor.

Seung Dong Han^{****}, Ji Heon Park^{***}, Meimei Peng^{*}, Hwa Yong Lee^{*}, Wang
Seong Cha^{**}, Hyun Tae Jang^{*}

^{*}Dept of Chem. Eng., Hanseo University,

^{**}School of Civil and Environmental Engineering., Kunsan Nat'l University,

^{***}CS Global Co.,Ltd.

요 약

본 연구에서는 유동층반응기를 이용하여 왕겨의 탄화반응을 수행하였다. 탄화반응은 내경 40mm, 높이 1.8m의 유동층을 사용하였으며, 분산판은 다공성 스테인레스스틸을 사용하였다. 탄화반응은 질소를 이용하여 수행하였다. 왕겨 주입입자 크기는 직경 2.0mm, 0.715mm, 0.359mm, 0.194mm를 각각 사용하였으며, 유동층의 온도는 400℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 탄화특성을 측정하였다. 또한 유동층의 매질로는 직경 1.0mm의 Co-Mo-Fe/Al₂O₃ 촉매를 사용하였으며, 탄화물은 유동층상부에 설치된 사이크론에 의하여 포집분리되었다. 탄화시 유동층 내부의 현상을 압력요동을 이용하여 해석하였으며, 압력신호로부터 평균압력, 압력요동의 표준편차, 주진동수, power spectrum density function을 계산하여 층내현상을 해석하였다. 층내온도, 유동화속도, 공급 입자크기에 따른 층내현상을 압력요동특성치를 이용하여 해석할 수 있었다.

1. 서론

이산화탄소에 의한 지구온난화에 따른 에너지 획득원에 대한 다양한 연구개발이 이루어지고 있으며, 각국은 온실가스 저감과 에너지 안보차원에서 에너지원 확보와 신재생에너지 기술개발에 주력하고 있다. 최근 부각되고 있는 화석연료사용에 따른 지구온난화 가중에 따른 온실가스의 배출과 환경오염문제에 대한 관심증대와 영원한 에너지원인 태양력, 지열, 풍력, 조력 등의 환경에너지의 개발에 선진국들은 관심을 증대하고 있다.

또한 석유 및 천연가스 등의 한정적 매장량과 풍부한 매장량을 지닌 석탄을 이용시 발생하는 다량의 이산화탄소에 의한 문제점으로 인하여 에너지원 확보 차원에서 바이오매스의 이용에 대한 연구가 다양한 방향으로 이루어지고 있다. 본 연구에서는 쌀을 주식으로 하는 국가에서 대량으로 발생하는 왕겨를 이용하여 메조포러스탄소체를 제조함으로써 기존의 메조포러스탄소체 제조에 사용되는 고분자합성물을 대체함으로써 화석연료의 사용을 감소시키고, 현재 자연으로 재순환되어 이산화탄소를 발생시키는 왕겨를 재사용하고자 하였다.

최근 탄소체 활용방안이 증대되고 있으며, 특히 메조탄소체와 카본나노튜브의 경우 다양한 적용처와 에너지 절감

의 효과로 인하여 연구개발이 집중되고 있다. 카본나노튜브의 경우 메탄, 에탄올 등을 이용하여 탄화시켜 얻고 있으며, 메조포러스 탄소체의 경우 고분자화합물을 부분 산화 및 탄화시켜 생산하는 방법이 발표되고 있다. 따라서 이 두 방법의 경우 석유 또는 바이오매스로부터 생산된 유기물을 이용하게 된다. 따라서 본연구에서는 막대한 양이 생산되고 대부분 생물학적 분해과정을 거쳐 순환되는 왕겨를 이용하여 메조포러스 탄소체를 생산할 수 있는 기술을 개발하고자 연구를 수행하였다. 탄소체의 탄화과정과 표면의 활성화 과정에서 유동층반응기를 이용함으로써 연속적 조업이 가능하고 균일한 특성의 메조포러스 탄소체 제조방법을 제시하고자 하였다.

왕겨의 활용방안이 다각적으로 검토되고 있으나 유동층반응기를 이용한 메조포러스 탄소체의 연속적 생산에 대한 보고는 아직 없다. 유동층반응기를 이용할 경우 왕겨의 탄화반응은 다음과 같은 유동층반응기의 장점으로 인하여 활용가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 유동층반응기의 특성인 기체-고체간의 접촉효율이 우수하므로 고온에서 반응이 일어나는 탄화반응의 열전달 속도가 빨라 지므로 효율이 상승하며, 열전달계수가 높으므로 인하여 다른 반응기보다 열회수율이 높아 장치의 소형화가 가능하다. 또한 탄화반응시 생성되는 탄소는 유동층반응기에

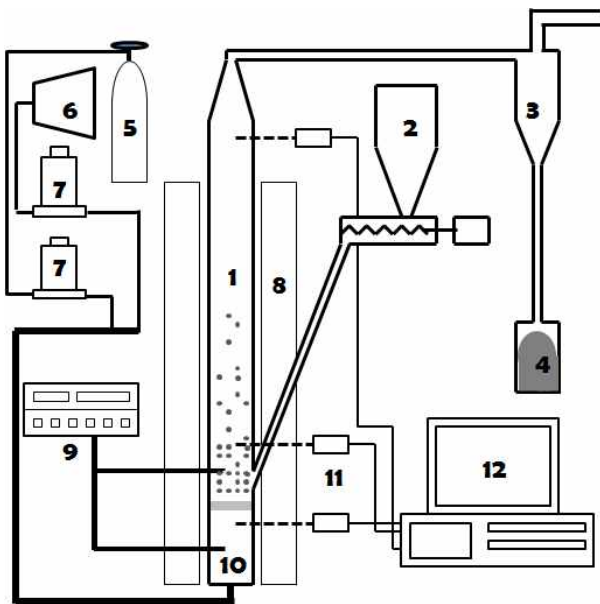
서는 높은 이동성 및 운동성으로 인하여 많은 마찰이 발생되고 마찰의 결과로 입자들이 분쇄되어 층 상부를 통하여 배출되게 된다. 이러한 특성은 탄화반응시에는 반응의 방해 단계로 작용하지 않고 오히려 원활한 연속조업이 가능하게 된다. 또한 유동화매질로 사용되는 금속촉매 표면에서 침적된 탄화부생성물인 타르를 분해하므로써 유동층 내부의 침적율을 낮추고 유동화가스와의 함께 층외부로 배출되게하며, 금속촉매와 유동층반응기 외벽간의 마찰, 타르가 침적된 금속촉매와의 마찰 또한 내부 방해판과 타르로 침적된 금속촉매와의 마찰에 의하여 연속적으로 금속촉매입자로부터 타르를 제거하므로써 높은 수율을 얻을 수 있다. 현재 대부분의 탄화공정에서 사용되는 회분식 공정을 연속식 공정으로 운전할 수 있는 장점을 제공한다.

따라서 본연구에서는 공담유동화속도, 유동층의 온도, 왕겨입자크에 따른 탄화공정의 특성을 압력요동특성치를 이용하여 해석하여 운전변수를 제공하고자 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 유동층 반응기는 Lab. scale로 각 조업조건에 따른 유동층의 동특성 및 조업조건에 따른 메조포러스 탄소체 자료는 산업화의 응용에 필요한 설계의 기초자료로 제공될 수 있을 것이며, 개략도는 그림 1과 같다.



[그림 1] 왕겨 탄화용 유동층반응기 개략도

반응기는 크게 유동층반응기, 왕겨공급부, 생성탄소 배출부 및 탄화가스공급부와 측정부로 구성되어 있다. 유동층부는 내경 40 mm, 높이 1.2 m의 원통형 stainless steel(sus 316)로 제작하였으며, 유동층부 하부에 stainless

steel로 된 sintered metal의 분산판을 설치하였다. 유동층 상부에는 탄화 배출되는 왕겨 탄화입자를 포집하기 위하여 cyclone을 설치하였다. 유동층반응기 온도는 plenum과 유동층 in-bed 영역 및 splash 영역에 전기히터를 설치하여 조절하였으며, 외부는 ceramic wool로 단열하였다. 유동화기체의 공급은 공기압축기와 질소를 사용하며 안정된 공기의 공급을 위하여 냉각기, 제습기, 정압기, 공기정화기를 설치한다. 유동화 기체인 공기와 질소의 유량 조절은 MFC를 사용하였다..

측정부는 유동층 동특성과 탄화반응 진행도를 외부 진단할 수 있는 압력요동신호 측정부와 반응기 온도 측정부, 가스농도 측정부로 구성된다. 압력요동신호 측정부는 압력전달기, 압력전달기를 시동시키는 직류전원공급기, A/D 변환기, 측정된 신호를 계산, 기록하는 컴퓨터 부분으로 구성된다. 온도측정부는 유동층 각 높이에 따라 K-type 열전대를 사용하여 반응 중의 온도 변화를 측정한다. 반응기에서 발생하는 탄화수소류의 농도는 분산판으로 부터 층내영역과 splash 영역, freeboard영역 등에 측방향 높이로 설치된 시료 채취관으로부터 채취하여 수분제거를 위한 제습기, 미분 제거용 filter를 거쳐 G.C.로 분석 측정하였다.

2.2. 실험방법

실제 유동층반응기에서 탄화반응을 수행할 경우 각 조업조건에 따라 유동층을 형성하는 탄화촉매제 입자의 혼합, 운동성 및 반응가스의 흐름형태가 변하게 되며 이는 탄화반응율 및 생성부산물의 종류와 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 유동층에서의 탄화반응 특성을 고찰하기 위해서는 층내 현상에 대한 이해와 고찰이 동시에 수행되어야 하므로 층내에서 압력요동신호를 측정하여 이로부터 층내현상을 관측하였다. 또한 측정된 압력요동신호 중의 압력요동의 표준편차와 유속간 선형관계를 이용하여 유동화 매질인 촉매입자의 최소유동화속도를 측정하였다.

층내현상에 대한 자료를 토대로 실제 생성 배출되는 탄화입자의 특성을 분석하여 유동층반응기의 탄화반응특성과 동특성을 조사하여 온도, 유속, 입자크기, 종횡비 등이 탄화반응 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 실험의 조건은 표 1에 나타내었다.

[표 1] 유동층 탄화반응기 조업조건.

| 조업변수 | 조업 조건 |
|-------------------|------------------------------|
| 공탐속도(m/sec) | 0.504, 0.567, 0.630, 0.692 |
| 유동층 온도(°C) | 400, 450, 500, 600, 700, 800 |
| 촉매입자입경(mm) | 1.00 |
| Aspect ratio(L/D) | 0.5, 1.0, 1.5 |
| 왕겨공급속도(kg/hr) | 0.168, 0.300, 0.408, 0.480 |

2.3. 시료

본 연구에서 탄화원료물질로 사용한 왕겨는 78%가 리그닌과 셀룰로오스로 구성되어 있으며, 이외는 회분으로써 분석치는 <표 2>와 같으며 대부분이 SiO₂이며, 미량의 Al₂O₃, K₂O, CaO, MgO가 포함되어 있다. 왕겨를 유동층에서 사용하기 위해서는 일정한 크기로 분쇄하여야 한다. 이를 위해 cutter mill을 사용하여 분쇄한 후 표준망체를 이용하여 일정한 크기의 입자로 준비하여 사용하였다.

[표 2] 왕겨회분의 화학적 분석.

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | MnO | P ₂ O ₅ | Ignition loss |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|---------------|
| 93.2 | 0.13 | 0.07 | 1.23 | 0.25 | 0.78 | 0.08 | 0.006 | 0.33 | 0.15 | 3.66 |

2.4. 압력요동특성치 계산

유동층내 거동을 관측할 수 있는 방법은 압력요동, 온도 데이터로써 매우 제한적이다. 따라서 제한적인 특성치를 이용하여 유동층 거동을 해석하고 이로부터 유동층 동특성을 파악하고 조업변수를 설정하여야 하므로 유동층의 내부현상을 관측할 수 있는 방법에 대한 연구와 기존 연구결과를 비교 분석 해석하였다. 본 연구의 탄화반응과 금속촉매표면에 침적된 타르의 분해 및 탄화입자의 마찰, 마모에 의한 비산유출을 조업조건에 따른 압력요동 특성치를 이용하여 층내 반응현상을 해석하기 위하여 다음과 같은 유동층의 압력요동 특성치를 계산하여 이를 적용하고자 하였다.

타 연구자들에 의하여 제시되었고, 유동층연소로의 해석에 적용되어 활용하고 있는 몇 가지의 계산 값들을 고찰 하여 보면 다음과 같다

물리적 현상에 의해서 나타나는 데이터는 deterministic data와 non-deterministic data로 분류 할 수 있다. deterministic data는 명확한 수학적 관계식으로 표현될 수 있으며, non-deterministic data는 수학적 관계식보다 확률과 통계적 방법으로 해석 될 수 있다. 유동층에서 일어나는 압력요동 신호는 non-deterministic data로써 이를 다음과 같이 표현 할 수 있다.

물리적 현상에 의한 random data는 정적성분(time invariant)과 동적성분(dynamic property)으로 구성되어 있다. 유동층에서의 압력요동 data의 정적성분 즉, 평균

치는 층내입자에 의한 평균압력을 나타내며 식(1)과 같다. 임의의 시간 t에서 ensemble의 각각 sample function의 값을 취하여 sample function의 수로 나누어 얻을 수 있다. 동적 성분은 variance의 positive square root인 표준편차로 기초적인 data의 intensity를 의미하며 식(2)와 같이 표현된다.

$$\mu_x = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t) dt \quad (1)$$

$$S.D. = \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (X(t) - \mu_x)^2 dt \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Power spectrum density function은 random data의 시간영역함수를 빈도수 영역으로 변환시킨 함수이며 auto-correlation function의 Fourier transform한 것으로 식(3)과 같다.

$$G_x(f) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} R_x(\tau) \exp(-i2\pi f\tau) d\tau \quad (3)$$

이와 같은 압력요동의 특성치를 이용하여 왕겨 탄화반응의 유동층 거동을 층 외부에서 on-line상태로 연속적으로 측정되는 압력신호값을 계산하여 요동특성치를 구하고 층내 현상을 해석할 수 있는 방법과 압력요동특성치 값과 층내 현상의 상관관계를 규명하였다. 즉, 압력요동의 표준편차와 평균치로부터 유동층 조업조건에 따른 생성되는 메조포러스 탄소 특성치를 측정하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

4. 결론

연속식 유동층 탄화 반응기에서 왕겨를 이용한 탄화반응을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 높은 기계적 강도와 우수한 물질전달 alcc 연전달로 인하여 왕겨에 대한 우수한 탄화 전환능을 나타냄을 알 수 있었으며 유동층반응기가 완겨의 탄화반응에 사용이 가능함을 알 수 있었다.

2. 연속식 유동층반응기에서 왕겨를 이용한 탄화공정시 탄화반응은 400 °C에서 이루어졌으며, 800°C까지 온도의 증가에 따라 5% 이내의 탈휘발의 변화만을 나타내었다.

참고문헌

[1] Geldart, D., "The Effect of Particle Size and Size Distribution on the Behaviour of Gas-Fluidised Beds", Powder Tech., Vol. 6, 201-214(1972)
 [2] Arena, U., et al., "Evaluation of Attrition Rate Constants of Char Burning in Fluidized Beds by Means of laboratory-Scale Combustors", AIChE J., Vol. 32, 869-871(1986)

- [3] Shanlou, P. A., liu, Z. and Yates, J.G., "Hydrodynamic Influences on Particle Breakage in Fluidized Bed", AIChE J., Vol. 45, 809-817(1991)
- [4] Bendart, J. S. and Piersol, A. G. : "Random Data", John Wiley, New York(1971).
- [5] Cooper, G. R. and McGillem, C. D. : "Probabilistic Methods of Signals and System Analysis", Holt, Rinehart and Winston Inc.(1971).
- [6] Muradov, N., CO₂-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. Energy & Fuels, **12**, 41~48(1998).