

# 기포 유동층 반응기내 목질계 바이오매스의 급속열분해 특성

최 항 석<sup>1</sup>

## THE FAST PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS IN A BUBBLING FLUIDIZED BED REACTOR

Hang Seok Choi<sup>1</sup>

*The fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass are investigated for a bubbling fluidized bed reactor by means of computational fluid dynamics (CFD). To simulate multiphase reacting flows for gases and solids, an Eulerian-Eulerian approach is applied. Attention is paid for the primary and secondary reactions affected by gas-solid flow field. From the result, it is scrutinized that fast pyrolysis reaction is promoted by chaotic bubbling motion of the multiphase flow enhancing the mixing of solid particles. In particular, vortical flow motions around gas bubbles play an important role for solid mixing and consequent fast pyrolysis reaction. Discussion is made for the time-averaged pyrolysis reaction rates together with time-averaged flow quantities which show peculiar characteristics according to local transverse location in a bubbling fluidized bed reactor.*

**Key Words :** 목질계 바이오매스(Lignocellulosic biomass), 급속열분해(Fast pyrolysis), 유동층(Fluidized Bed), 다상유동(Multiphase Flow), 혼합(Mixing)

### 1. 서 론

열화학공정에서 많이 사용되는 유동층 반응기(fluidized bed reactor)는 다상(multiphase)간의 혼합, 열전달 및 화학 반응을 증가시키기 위하여, 기포유동층과 순환유동층 등으로 다양하게 개발되어 왔다[1-3]. 특히, 산업 현장에서 반응물간의 화학반응율을 높이기 위하여 소각로, 미분탄 등의 고체연료를 이용하는 연소로 또는 보일러 등에 유동층 반응기가 널리 사용되고 있다. 이러한 유동층 반응기는 모래나 촉매등 고체상으로 구성된 유동매체에 기체상 또는 액체상의 유체를 불어 넣어 유동매체인 고체 입자들을 유동시키며 다상간의 열전달 또는 열화학반응을 촉진시키는 기술이다. 또한, 유동층 반응기는 기체상과 고체상 유동간의 활발한 상호 혼합작용으로 고정층 반응기에 비해 비교적 높은 열/물질 전달율 및 화학반

응율을 나타낸다. 따라서 이러한 열/물질 전달 및 화학반응 촉진에 관한 연구는 다양한 형태의 유동층 반응기에 대해서 많이 다루어져 왔다.

바이오매스(biomass)는 신·재생에너지원 중 가장 풍부하게 존재하는 유기 자원으로, 생화학적 발효, 가스화, 열분해 및 탄화 등을 통하여 다양한 재생에너지원으로 변환하는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행 중에 있다. 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)를 열화학적인 공정을 이용하여 액체연료로 전환하는 방법 중 급속열분해(fast pyrolysis)에 의한 방법이 액체연료의 수율이 가장 높다고 알려져 있다 [4]. 이러한 목질계 바이오매스의 급속열분해를 위하여 여러 가지 종류의 반응기들이 개발되어 왔으나, 열 및 물질 전달율이 양호한 기포유동층 반응기가 널리 사용되고 있다. 이러한 급속열분해 기술은 반응기 외부에서 반응기 내부로 전달되는 열을 유동화(fluidization)되고 있는 유동매체를 통하여 대상 반응 시료에 급속히 전달하는 기술이며, 기체상 및 고체상의 유동형태가 시료의 열화학적 반응에 많은 영향을 미친다. 참고로 기포유동층 열분해 반응기의 경우, 버너나 전기로를 이용하여 유동층 반응기의 벽면을 가열하여 유동층 내부의 기체상 및 고체상을 가열해 주는 방법이 사용된다. 기포유동층 반응기를 이

접수일: 2011년 4월 18일, 수정일: 2011년 5월 16일,

게재확정일: 2011년 5월 17일.

1 정회원, 한국기체연구회, 그린환경기체연구본부

E-mail: hschoi@kimm.re.kr

용한 바이오매스의 급속열분해반응에 대한 연구는 다종의 바이오매스에 대하여 주로 실험적으로 이루어져 왔다 [47]. 하지만, 이러한 실험적인 연구는 단열된 벽으로 구성된 반응기의 특성상 반응기내의 내부유동 및 전달현상에 대한 측정에 한계가 있어 반응기의 최적설계에 필요한 실험적인 데이터가 부족한 실정이다. 특히, 기체상의 유동이 고체상의 움직임에 영향을 주면서 일어나는 일련의 전달현상 및 기체상과 고체상간의 혼합에 의한 화학반응에 대하여 구체적으로 살펴본 경우는 매우 드물다. 이러한 경우 전산유체역학적 해석이 요구되어지며, 전산유체역학을 이용한 방법이 기포유동층 반응기의 최적설계에 도움을 줄 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 기포유동층 반응기를 이용하여 목질계 바이오매스를 급속열분해하는 공정을 전산유체역학을 이용하여 모사하여, 기포유동층 반응기내 다상유동 및 급속열분해 특성에 관한 연구를 수행하였다. 특히, 유동층내 기체상과 고체상의 다상유동을 해석하기 위하여 Eulerian-Eulerian 방법을 사용하였으며, 기포유동층 반응기의 높이방향에 따른 유동영역에 따라 기포유동층 반응기내의 급속열분해 특성이 어떻게 변하는지 살펴보았다.

## 2. 계산 방법

### 2.1 지배방정식

기체상과 고체상의 다상유동에 대한 지배방정식으로 아래와 같이 Wachem et al.[8]이 정리한 Eulerian-Eulerian 방법을 사용하였다.

- 연속방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g) = \sum_{\alpha=1}^n R_{\alpha} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{sj} \rho_{sj}) + \nabla \cdot (\epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{v}_{sj}) = \sum_{\beta=1}^n R_{sj\beta} \quad (2)$$

여기서, "g" 와 "sj"는 각각 기체상과 여러 종류의 고체상이 존재할 경우 j번째의 고체상을 의미하며,  $\epsilon$ 은 기체상 또는 고체상의 체적분율(volume fraction)을 나타낸다. 또한, R은 화학반응에 의하여 생성되는 기체상 또는 고체상 물질의 생성율이다. 참고로 본 계산에서는 기체상에 대하여 질소, 응축가스, 비 응축가스 등의 3가지 화학종이 사용되었으며, 고체상에 대해서는 유동매체인 모래, 목질계 바이오매스 및 활(char) 등 3가지의 화학종이 사용되었다.

- 운동량 방정식

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \mathbf{v}_g \mathbf{v}_g) = & -\epsilon_g \nabla P_g + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_g \\ & + \sum_{j=1}^n F_{gsj}(\mathbf{v}_{sj} - \mathbf{v}_g) + \epsilon_g \rho_g \mathbf{g} \quad (3) \\ & - \sum_{j=1}^n MR_{gsj}(\zeta_{gsj} \mathbf{v}_{sj} + \zeta'_{gsj} \mathbf{v}_g) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{v}_{sj}) + \nabla \cdot (\epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{v}_{sj} \mathbf{v}_{sj}) = & -\epsilon_{sj} \nabla P_g \\ & + \nabla \cdot \mathbf{S}_{sj} - F_{gsj}(\mathbf{v}_{sj} - \mathbf{v}_g) + \sum_{k=1}^n F_{sksj}(\mathbf{v}_{sk} - \mathbf{v}_{sj}) \quad (4) \\ & + \epsilon_{sj} \rho_{sj} \mathbf{g} + MR_{gsj}(\zeta_{gsj} \mathbf{v}_{sj} + \zeta'_{gsj} \mathbf{v}_g) \\ & - \sum_{k=1}^n MR_{sksj}(\zeta_{sksj} \mathbf{v}_{sk} + \zeta'_{sksj} \mathbf{v}_{sj}) \end{aligned}$$

여기서  $\mathbf{v}$ 는 속도벡터를 나타내며,  $\boldsymbol{\tau}_g$ 와  $\mathbf{S}_{sj}$ 는 각각 기체상의 응력텐서(stress tensor) 및 고체상의 응력텐서를 나타낸다.  $F_{gsi}$ 와  $F_{sjk}$ 는 각각 기체상과 고체상간의 상호작용하는 힘(interface force)과 고체상간에 작용하는 힘에 대한 항력 계수(interphase drag coefficient)이다. 또한,  $MR_{ml}$ 은 m번째 상으로부터 l번째 상으로의 질량전달항이며,  $MR_{ml}$ 이 0이 아니면  $\zeta_{ml}$ 이 1이며,  $\zeta'_{ml} = 1 - \zeta_{ml}$ 이다.

- 에너지 방정식

$$\begin{aligned} \epsilon_g \rho_g C_{Pg} \left( \frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{v}_g \cdot \nabla T_g \right) = & \\ - \nabla \cdot \mathbf{q}_g + \sum_{j=1}^n \gamma_{gsj} (T_{sj} - T_g) - \Delta H_{rg} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{sj} \rho_{sj} C_{Psj} \left( \frac{\partial T_{sj}}{\partial t} + \mathbf{v}_{sj} \cdot \nabla T_{sj} \right) = & \\ - \nabla \cdot \mathbf{q}_{sj} - \gamma_{gsj} (T_{sj} - T_g) - \Delta H_{r sj} \quad (6) \end{aligned}$$

여기서 T는 각 상의 온도를 나타내며,  $\mathbf{q}$ 는 기체상 또는 고체상의 전도에 의한 열유속(heat flux)을 나타낸다.  $\gamma_{gsj}$ 는 기체상과 고체상간의 열전달 계수이다. 또한,  $\Delta H_{r sj}$ 는 기체와 고체에 대한 각각의 화학반응에 의한 생성열이다.

- 화학종 방정식

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g Y_{g\alpha}) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g Y_{g\alpha} \mathbf{v}_g) = & \\ \nabla \cdot D_{g\alpha} \nabla Y_{g\alpha} + R_{g\alpha} \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g Y_{sj\beta}) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g Y_{sj\beta} \mathbf{v}_g) = & \\ \nabla \cdot D_{sj\beta} \nabla Y_{sj\beta} + R_{sj\beta} \quad (8) \end{aligned}$$

여기서 Y는 화학종의 질량분율이고 D는 각각의 화학종에 대

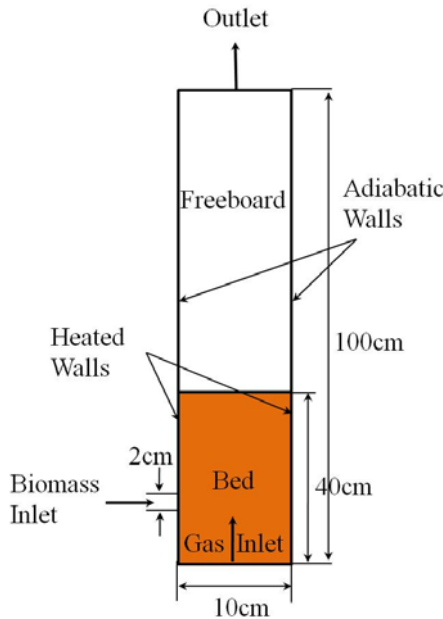


Fig. 1 Computational domain

한 분자확산계수이다.

2.2 계산조건

앞 절의 지배방정식 (1)-(8)을 차분화하기 위하여 유한체적법(Finite Volume Method)이 사용되었다. 시간에 대한 차분화를 위하여 1차 implicit Euler법이 사용되었으며, 공간에 대해서는 2차 Superbee법이 사용되었다. 특히, 본 계산에서는 기체상과 고체상간 운동량전달 계산을 위하여 Syamlal과 O'Brien [9]의 항력(drag)모델이 사용되었다. 지배방정식의 시간항을 적분하기 위한 시간 간격은 1.0E-04 sec.로 주었으며, 계산에 사용된 총 CPU시간은 2.4GHz의 intel프로세서에서 평균 80시간 정도 소요되었다. 참고로 본 계산은 MFIX[10] 코드를 사용하여 수행되었다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 기포유동층 반응기의 계산영역을 나타낸다. 그림에서 보듯이 기포유동층 급속열분해 반응기 아래쪽의 입구를 통해 질소가 주입되어 유동매체인 모래를 유동화시킨다. 본 연구에 사용된 기포 유동층 급속 열분해 반응기는 유동층 벽면이 일정한 온도조건으로 가열되며, 또한 일정온도로 가열된 질소가 투입된다. 따라서, 투입된 열은 유동층의 유동특성에 따라 기포유동층 반응기 내부로 전달된다. 이때, 반응기의 유동층부분의 왼쪽에 설치된 바이오매스 투입구에서 일정량의 바이오매스가 유동층내로 유입된다. 이렇게 유입된 바이오매스는 가열된 유동층에 의해 급속열분해되고, 급속열분해된 생성물들이 질소기체

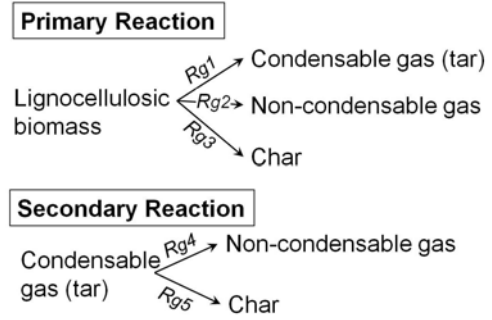


Fig. 2 Two-stage semi-global reaction mechanism

와 함께 출구를 통하여 빠져나오게 된다.

본 연구의 기포유동층 반응기는 열전달이 없는 Hulme et al. [11]의 반응기 형상과 실험조건을 따랐으며, Hulme et al. [11]의 계산과 같이 2차원 계산영역에 대하여 수치해석을 수행하였다. 참고로 Hulme et al. [11]가 언급한 것과 같이, 원통형 기포 유동층 반응기의 경우는 2차원 계산만으로도 적절한 예측을 할 수 있어, 실제 기포유동층 반응기의 설계 시, 2차원 계산이 계산비용 절감을 위하여 많이 사용되고 있다. 또한 본 계산은 기포유동층 반응기의 유동장만 계산한 Hulme et al. [11]와는 다르게 유동장 내 급속열분해 반응에 대해서도 계산하였다. 본 계산에서 사용된 기포유동층 반응기의 계산영역 및 계산조건은 아래의 Table 1에 나타내었다.

고분자화합물인 목질계 바이오매스에 대한 열분해 반응식은 아직까지 명확히 규명된 식이 없으며, 본 연구에서는 Fig.2에서 보여주듯이 목질계 바이오매스의 급속열분해 과정을 묘사하는데 일반적으로 널리 사용되는 two-stage semi-global reaction 모델 [12, 13]을 사용하였다. 따라서, 목질계 바이오매스의 급속열분해 반응을 계산하기 위하여 Arrhenius 형태의 반응식,  $K_i = A_{i0} \exp(-E_i/R_u T)$ ,을 사용하였고, Arrhenius 반응식의 각 계수에 대해서는 two-stage semi-global reaction 모델 [12, 13]에 사용된 계수들을 사용하였다. 또한 본 계산에서는 최소

Table 1 Calculation Conditions

Computational Domain (2-Dimensional)	
Length(L)	10 cm
Height(H)	100 cm
Grid Allocation	20 x 300
Boundary Conditions	
Gas Inlet	Dirichlet ( $V_{inlet}=18.6$ cm/s, $T_{inlet}=753$ K)
Biomass Inlet	Dirichlet ( $V_{inlet}=0.21$ cm/s, $T_{inlet}=300$ K)
Outlet	Neumann
Bed Wall	No-slip, $T_{wall}=753$ K
Freeboard Wall	No-slip, Adiabatic

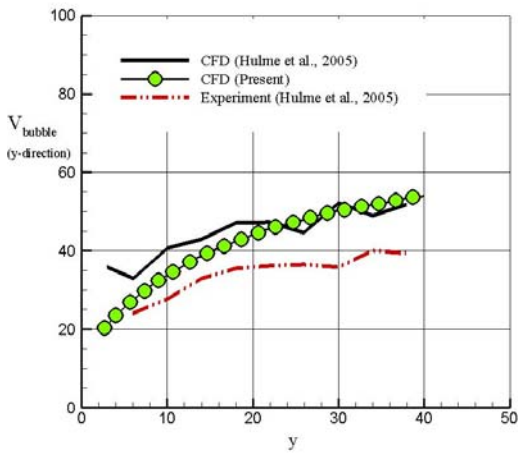
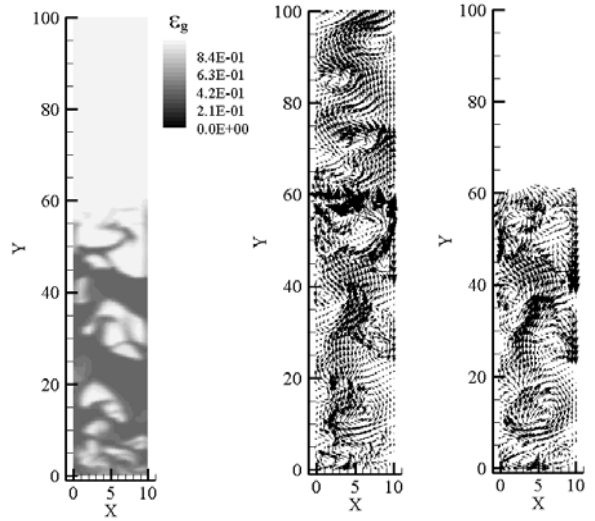


Fig. 3 Distribution of bubble velocity [11, 14]

유동을 위한 체적분율(voidage of minimum fluidization)을 0.42로 설정하였으며, 고체입자에 대한 복원계수(coefficient of restitution) 및 내부마찰각(angle of internal friction)은 각각 0.9 및 30°로 주어졌다. 유동층 매체로는 유동층 반응기에서 많이 사용되는 모래를 선정하였고, 반응물 및 생성물의 고체입자는 목질계 바이오매스와 찰이다. 모래입자의 직경은 200 $\mu$ m로 주어졌으며, 나머지 고체상의 직경은 400 $\mu$ m로 주어졌다. 따라서, 위의 모든 고체상들은 Geldart B 입자[1]로 구별되어진다.

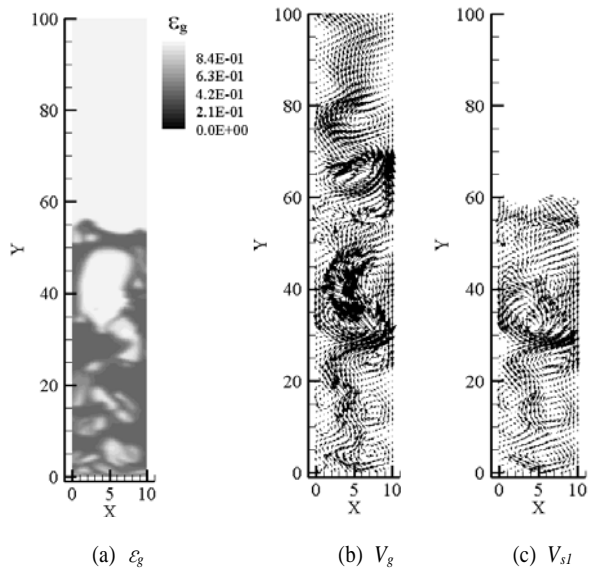
### 3. 계산 결과

본 계산에 사용된 계산 방법의 검증을 위하여, 본 계산에 앞서 Hulme et al. [11]의 기포유동층 반응기에 대해 계산을 수행하여, Fig. 3에서 Hulme et al. [11] 실험 및 CFD계산 결과와 비교하였다. Fig. 3은 기포유동층 반응기내 축방향 각 지점에서 기포의 평균 속도를 비교한 그림으로 기포가 상승할수록 속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 그림에서 보듯이 본 계산은 Hulme et al. [11]의 실험값보다는 조금 큰 값을 가지고, 시뮬레이션 값과는 조금 작거나 비슷한 값을 가지나, 경향은 거의 유사함을 알 수 있다. 따라서, 본 계산에 사용된 계산영역 및 계산방법이 기포유동층의 급속열분해 특성을 살펴보는 본 계산의 목적에 크게 벗어나지는 않는다고 할 수 있다. 참고로, 이러한 계산값과 실험값의 차이는 Hulme et al. [11]이 설명한 바와 같이 실험 시 불규칙하게 생성되는 기포의 체적 및 기포의 평균속도를 정확하게 측정하기가 어렵고, 실험의 경우 유동매체로 쓰인 고체입자들의 크기가 일정하지 않으며,



(a)  $\epsilon_g$  (b)  $V_g$  (c)  $V_{sl}$

Fig. 4 instantaneous gas and solid flow fields I



(a)  $\epsilon_g$  (b)  $V_g$  (c)  $V_{sl}$

Fig. 5 Instantaneous gas and solid flow fields II

정확한 구형 형상을 가지기 어려워 추가적인 항력이 발생 할 수 있는데 기인한다고 할 수 있다.

Figs.4와 5는 기포유동층 반응기의 어느 한순간에서 기체-고체상 유동장의 특성을 나타내는 그림으로, Figs.4-5 (a)-(c)는 각각 기체상의 체적분율, 기체상의 속도벡터 그리고 고체상1(모래)의 속도벡터를 나타낸다. 참고로 기체상의 체적분율이

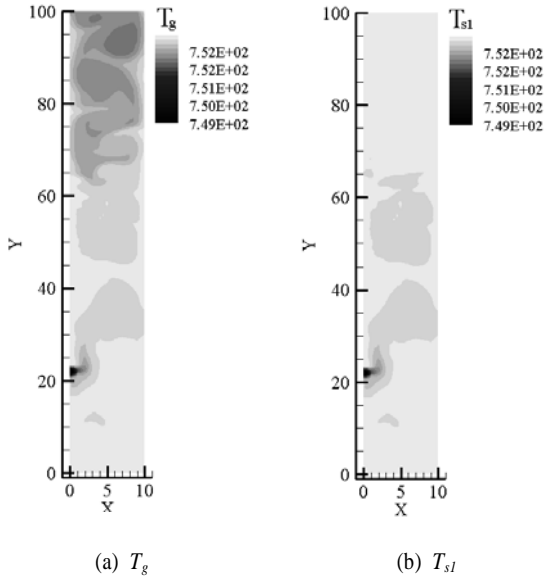


Fig.6 Contours of instantaneous gas and solid temperatures I

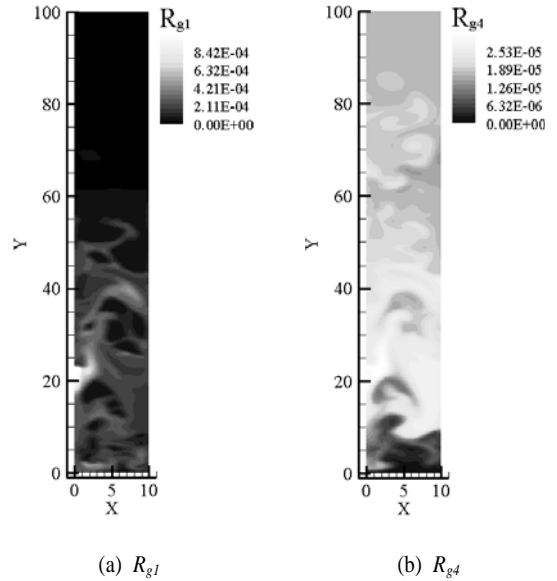


Fig. 7 Contours of instantaneous pyrolysis reaction rates I

0일때는 완전히 고체상만이 존재하며, 1일때는 기체상만이 존재함을 의미한다. 그림에서 보듯이 기포유동층의 바닥면에서 유입된 질소기체에 의하여 바닥면 근처에서 작은 기포들이 형성되며, 기포유동층 위의 출구쪽으로 갈수록 작은 기포들이 합쳐져 큰 기포를 형성한다. 또한, 기포는 주로 벽면에 부착되어 상승하기보다는 반응기의 안쪽으로 형성되어 상승한다. 이렇게 상승된 기포는 Fig. 4에서 보듯이 유동층의 상부에서 터지게 되고, 이로 인해 유동층과 freeboard의 경계면에서 복잡한 다상유동을 일으킨다. 이러한 기포들 주위로는 서로 반대방향으로 회전하는 와류가 생기게 되고 [1], Figs 4-5에서 보듯이 기체상과 고체상에 활발한 와유동을 일으키게 된다. 기포의 상승으로 인하여 형성된 이러한 와유동은 freeboard영역까지 기체의 유동에 영향을 끼치게 된다. 또한, 어느 순간 유동층내 기포들의 중첩으로 체적이 커진 기포가 위로 상승할 경우, 이러한 와류에 의하여 벽쪽 부근에서 입구쪽을 향하는 음의 유동방향 속도가 형성 되는데, 이는 Fig.5의 y=40cm 근방에서 확인할 수 있다. Figs 4-5와 같은 유동현상이 전 계산시간에 걸쳐 반복적으로 일어나며, 하향류는 지속적으로 벽면 근방에서 발생하게 되고, 결과적으로 고체혼합 및 열분해 반응에 영향을 끼치게 된다.

Fig.6은 반응기내 어느 한 순간의 기체상과 고체상1의 온도분포를 나타낸다. 참고로 본 반응기내의 바이오매스 투입구의 위치는 왼쪽 벽면 y=20cm에 위치해 있다. 그림에서 보듯이 투입된 바이오매스가 유동층의 활발한 기포유동에 의해 유동사와 섞이면서 유동사의 열이 바이오매스로 급속하게 전

달되고, 바이오매스의 급속열분해 반응이 일어나게 된다. 이러한 열분해 반응이 일어나는 부분은 온도가 낮으며, 이는 급속열분해 반응이 흡열반응임에 기인하는 현상이다. 가장 온도가 낮은 지역은 바이오매스의 투입구 부근이며, 또한, 급속열분해 반응에 의해 생성된 생성물 중 기체상이 유동층을 지나 freeboard영역으로 들어가면서 freeboard영역의 기체상의 온도가 소폭 감소함을 알 수 있다.

Fig.7은 반응기내 어느 한 순간의 급속열분해 반응율을 나타내는 그림으로, Fig.7 (a)는 Fig.2의 일차반응 중  $R_{g1}$  반응인 바이오매스가 열분해되어 응축가스가 생성되는 반응율을, 그리고 Fig.7 (b)는 이차반응 중  $R_{g4}$  반응인 생성된 응축가스가 비 응축가스로 다시 열분해되는 반응을 나타낸다. 참고로 그림에 나타난 반응율을 제외한 나머지 일차반응과 이차반응의 반응율들은  $R_{g1}$ 과  $R_{g4}$ 의 경우와 매우 유사하므로 지면관계상 생략하기로 한다. Fig. 7(a)와 Figs. 4(a)-(c)를 비교해 보면, 기포에 의해 교란된 고체상의 움직임에 의해 고체상들이 활발히 섞이는 부근에서 일차반응이 주로 일어난다. 이차반응은 일차반응이 일어난 후, 생성된 생성물인 응축가스가 퍼져가면서 일어나게 되며, 유동층을 벗어난 지역 즉, y=60cm를 넘어서도 반응이 계속 일어나게 된다. 이러한 이차반응 역시 흡열 반응이므로 Fig. 6 (a)와 같이 freeboard영역에서 기체상의 온도가 떨어지는 한 요인이 된다. 이러한 이차반응은 바이오원유의 수율을 감소시키므로 실제 기포유동층 반응기내에서 이러한 이차반응이 적게 일어나도록 하는 것이 바람직하다.

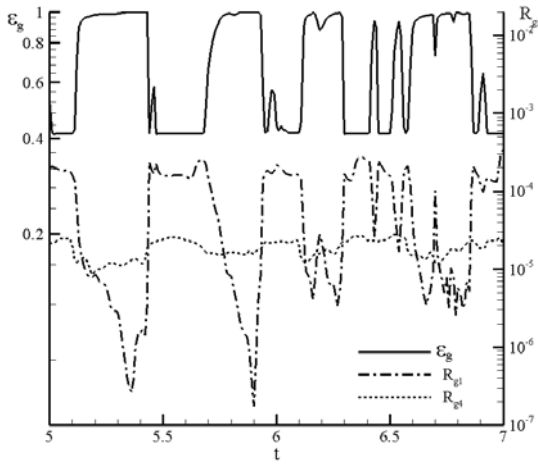


Fig. 8 Distribution of instantaneous gas volume fraction and pyrolysis reaction rates at y=40cm

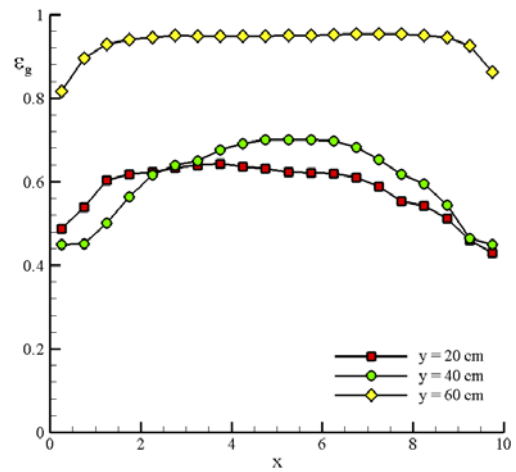


Fig. 9 Distribution of time-averaged gas volume fractions

시간변화에 따른 기포 유동층내의 기포의 운동 및 이에 따른 고체상의 열분해 반응에 대한 영향을 살펴보기 위하여, 유동층 내 한 지점에서의 유동 및 반응특성을 Fig. 8과 같이 살펴보았다. Fig. 8은 반응기내 기포유동이 비교적 활발히 일어나는 지점인 정 중앙 y = 40cm인 한 지점에서의 시간 변화에 따른 기체상의 체적분율과 열분해 반응율을 보여주는 그림이다. 그림의 체적분율 변화에서 보듯이, 시간 경과에 따라 기포가 형성되어 상승하는 것을 알 수 있다. 즉, 측정 지점에 기포가 도달하게 되면 기체상의 체적분율이 증가하기 시작하며, 기포 내부가 측정 지점에 완전히 들어가기 되면 체적분율이 1이 된다. 또한, 기포가 그 지점을 떠나게 되면 다시 체적분율이 기포유동이 없는 경우의 기체-고체의 공극률에 상응하는 체적분율로 떨어지게 된다. 이러한 현상은 시간 경과에 따라 반복적으로 일어나며, Fig. 8에서 일차반응율  $R_{g1}$ 은 기포유동이 없는 경우 증가하게 된다. 이는 기포유동으로 교란된 고체상의 유동사가 투입된 바이오매스와 섞이면서 바이오매스로의 열전달이 급속히 증가하여 급속열분해가 활발히 일어나는 것에 기인한다. 따라서, 기포내에서는 일차반응  $R_{g1}$ 은 거의 일어나지 않는다. 하지만 이차반응율  $R_{g2}$ 의 경우에는 일차반응에 의해 생성된 응축가스가 다시 열분해되는 과정으로, 열분해에 필요한 반응열이 비교적 잘 전달되는 고체상과 접촉을 경우가 반응율이 크게 나타나나, 기포내에서도 어느 정도 화학반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 일정시간 동안 유동층의 기체-고체상의 유동과 이러한 다상유동이 바이오매스의 급속열분해에 미치는 영향을 파악하기 위하여 각 변수들에 대한 시간 평균값을 구하여 다음과 같이 알아보았다.

Fig. 9는 일정시간동안 시간 평균한 기체상의 체적분율

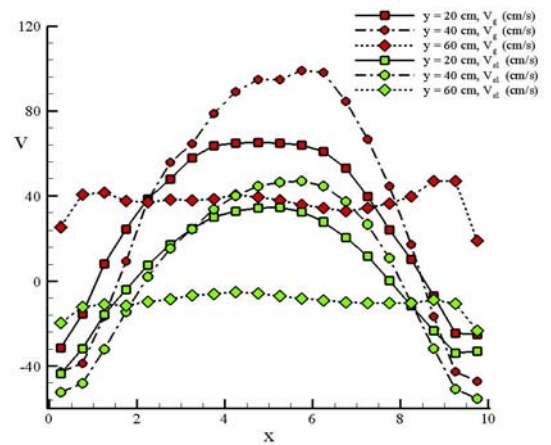


Fig. 10 Distribution of time-averaged gas and solid streamwise velocities

을 나타내는 그림으로, 기포유동층 축방향 (y방향)의 세 지점을 설정하여 나타내었다. 그림에서 보듯이, 출구쪽으로 가까워질수록 전반적으로 체적분율이 증가하는데 이는 앞서 Figs. 4-5에서 설명한 바와 같다. 즉, 입구 근방에서 생성된 작은 기포가 출구쪽으로 상승하면서 중첩되어 기포의 크기가 커져 기체상이 차지하는 체적이 증가하는데 기인한다고 할 수 있다. 특히, y=60cm의 경우는 생성된 기포가 freeboard와의 경계면에서 터지는 지점으로, 체적분율이 급격히 증가하게 된다. 세 경우 모두 전반적으로 벽면 근방에서는 체적분율의 값이 작고, 유동층 내부에서는 체적분율이 크다. 벽 근방에서 체적분율이 작다는 것은 다시

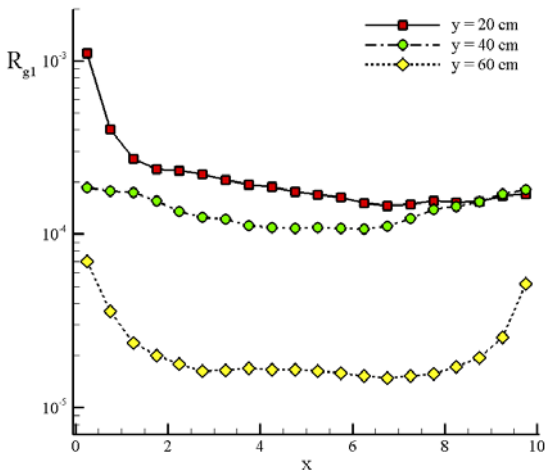


Fig. 11 Distribution of time-averaged primary reaction fraction,  $R_{g1}$

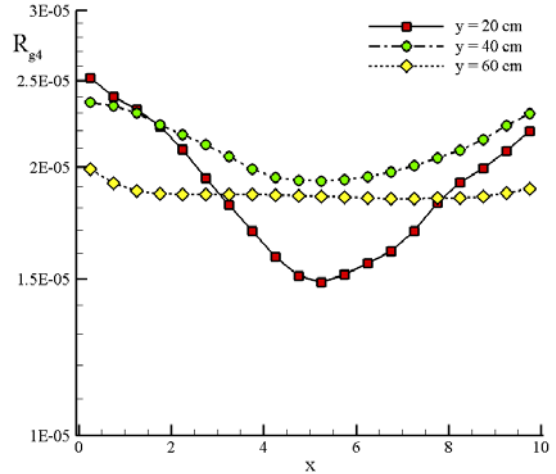


Fig. 12 Distribution of time-averaged secondary reaction rate,  $R_{g4}$

말해 고체상이 존재하는 비율이 높다는 것을 의미하며, 고체상이 차지하는 비율의 크기가 결과적으로 시간 평균한 열분해 반응율에 영향을 주게 된다. 이에 대해서는 아래의 그림들을 이용해 설명하였다.

Fig. 10은 기체-고체상의 유동방향 속도를 기포유동층의 축방향 세 지점에서 나타낸 그림이다.  $y=20\text{cm}$ 와  $y=40\text{cm}$ 의 경우, 기체상의 속도는 Fig. 9의 체적분율의 분포와 증감의 경향이 비슷하게 나타나며, 반응기의 중앙부근에서 유동방향 속도가 빠르고, 벽면으로 갈수록 감소한다. 또한,  $y$ 가 증가할수록 중앙 부근에서 기체상의 속도는 증가하나, 벽면에서는 음의 속도분포를 가진다. 그러나, freeboard와의 경계면에 가까워질수록 유동방향 속도는 떨어지게 되어,  $y=60\text{cm}$ 의 경우에는  $y=20\text{cm}$  및  $y=40\text{cm}$ 의 경우보다 중앙 부근의 속도는 작으나, 비교적 균일한 속도분포를 가지며, 벽면에서 급속히 감소하나 음의 속도로 떨어지진 않는다. 마찬가지로 고체상의 속도분포를 보면 기체상의 속도분포와 크기만 다를 뿐 비슷한 속도분포를 가진다. 여기서 주목해야할 점은 벽면 부근에서 음의 속도값이  $y=20\text{cm}$ 에서  $y=40\text{cm}$ 로 갈수록 증가한다는 점이다. 이를 Fig. 9와 비교하여 생각해 보면, 시간 평균한 고체의 체적 유량이 벽면 근방에서  $y$ 방향 값이 증가할수록 커진다는 점이다. 이는 앞에서 설명한 Fig. 5의 경우를 통해 이해될 수 있으며, 결과적으로 고체에 의한 열전달을 증가시켜 최종적인 열분해 반응율에 영향을 주게 된다.

Figs. 11과 12는 바이오매스의 시간 평균한 열분해 일차 및 이차 반응율 분포를 나타낸 그림이다. Fig. 11의 일차반응율의 경우, 앞서 말한바와 같이 고체혼합 및 열전달 측면에서 유리한 벽면근처에서 큰 값을 가진다. 특히,  $y=20\text{cm}$ 일때  $x=0$ 부근

에서 반응율이 큰 값을 가지는 이유는, 이곳에 바이오매스 투입구가 있기 때문에 다른 곳에 비해 반응물의 양이 상대적으로 많기 때문이다. 출구방향으로 갈수록, 상대적으로 반응물이 열분해 반응에 의해 점차 줄어들어 반응율은 줄어들게 된다. 하지만, 반응율의 기울기는 벽면에서 더욱 증가하게 되는데 이는 Fig. 9에서 보여주는 바와 같이 freeboard로 근접할수록 기체상의 체적분율이 커져 반응기 중앙 부근에는 고체상의 비율이 줄어들어 반응물인 바이오매스가 부족하기 때문이다.

Fig. 12의 이차반응율의 경우,  $y=20\text{cm}$ 에서는 Fig. 11의  $y=20\text{cm}$ 인 경우의 일차반응율과 달리 왼쪽 벽면에서의 반응율이 약간 높으나 양쪽 벽면에서 거의 유사한 반응율 분포를 보인다. 이는 일차반응에 의해 생성된 응축가스가 활발한 기포유동 및 이로 인한 고체유동으로 이미 유동층 내부에 퍼져 있음을 의미한다. 따라서, Fig. 11과는 달리  $y$ 가  $y=20\text{cm}$ 에서  $y=40\text{cm}$ 로 커질수록 전반적으로 이차반응율이 증가하게 된다. 또한, 이 경우 고체혼합 및 열전달 측면에서 유리한 벽면 근방에서 반응율이 높음을 알 수 있다. 하지만 freeboard와의 경계면 근방  $y=60\text{cm}$ 에서는 거의 균일하게 이차반응이 일어난다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기포유동층 반응기를 이용하여 바이오매스(biomass)를 급속열분해(fast pyrolysis)하는 공정에서, 전산유체역학을 이용하여 반응기내의 급속열분해 특성에 관한 연구를 수행하였다. 이러한 급속열분해 기술은 반응기 외부에서 전달

된 열을 유동화(fluidization)되고 있는 유동매체를 통하여 대상 시료에 급속히 전달하는 기술이며, 기체상 및 고체상의 유동 형태가 시료의 열화학반응에 많은 영향을 끼친다. 따라서 본 연구에서는 이러한 경우를 대상으로, 외부에서 기포유동층 반응기 벽면으로 열이 가해졌을 경우, 기체상 및 고체상의 유동이 목질계 바이오매스의 급속열분해 반응에 어떠한 영향을 끼치며, 투입된 바이오매스의 급속열분해 특성은 어떠한가에 대해 살펴보았다. 특히, 기체상의 기포 운동에 의한 고체상의 움직임과 고체혼합 그리고 이의 열화학반응에 대한 영향을 살펴보았다.

계산 결과에 따르면, 기포유동층 반응기내 기체 입구부근에서 생성된 작은 기포가 상승하면서 중첩되어 커다란 기포를 형성하게 되고, 형성된 기포 주위로 서로 반대방향으로 회전하는 와류동이 생성된다. 특히, 유동층 상부에서 커다란 기포가 상승하는 지역에서는 이러한 기포에 의해 벽면에 기체와 고체의 하향류가 발생하게 되며, 이 하향류는 결과적으로 열분해반응에 영향을 미치게 된다. 따라서, 일차열분해 반응은 주로 고체혼합 및 열전달에 유리한 벽면 부근에서 많이 일어나고, 이차열분해 반응 또한 열전달이 상대적으로 잘되는 고체상과 접하는 부분에서 일어나나, 기포 내에서도 반응이 일어난다. 시간 평균한 열분해반응 유동장을 살펴보면, 상대적으로 고체의 유량이 많은 반응기의 벽면 근처에서 일차 및 이차반응율의 값이 크게 나타나며, 이차 반응의 경우는 고체상이 거의 존재하지 않는 freeboard영역에서도 반응이 어느 정도 일어난다. 이러한 이차반응은 바이오원유의 수율을 감소시키므로, 실제 기포유동층 반응기내에서 이러한 이차반응이 적게 일어나도록 설계하는 것이 바람직하다. 참고로 현재까지 바이오매스를 급속열분해하는 실험적인 연구는 반응기내에서 일어나는 열화학 유동장에 대해 주목하기보다는 목재화학에 기반을 둔 연구가 대부분이어서, 반응기에서 생성되는 바이오증기를 별도의 응축열교환기를 통해 응축시켜 얻어지는 바이오원유의 성분 분석에 국한되어 왔다. 따라서 향후 급속열분해 실험결과와의 비교/분석을 통한 계산의 고도화를 위해서는 반응기내의 열화학 유동장에 대한 정확한 실험 데이터를 얻는 실험적 기법 또는 급속열분해 반응뿐만 아니라 바이오증기가 응축되는 현상을 모사하는 계산 기법이 필요하다고 할 수 있다.

참고문헌

[1] 1991, Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Butterworth-Heinemann, Newton.  
 [2] 2009, Wu, C. et al., "Operation characteristics of a

1.2-MW biomass gasification and power generation plant," *Biotechnology Advances*, Vol.27, pp.588-592.  
 [3] 2009, Dahl, O. et al., "Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler," *Fuel Processing Technology*, Vol.90, pp.871-878.  
 [4] 1999, Meier, D. and faix, O., "State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review," *Bioresource Technology*, Vol.68, pp.71-77.  
 [5] 2006, Brammer, J.G. et al., "Opportunities for biomass-derived "bio-oil" in European heat and power markets," *Energy Policy*, Vol.34, pp.2871-2880.  
 [6] 2008, Park, H. et al., "Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiate pine sawdust by fast pyrolysis," *Fuel Processing Technology*, Vol.89, pp.797-802.  
 [7] 2008, Velden, M. et al., "Modeling CFB biomass pyrolysis reactors," *Biomass and Bioenergy*, Vol.32, pp.128-139.  
 [8] 2001, Wachem, B.G.M. et al., "Comparative analysis of CFD models of dense gas-solid systems," *AIChE Journal*, Vol.47, pp.1035-1051.  
 [9] 1988, Syamlal, M. and O'Brien, T.J., "Simulation of granular layer inversion in liquid fluidized beds," *Int. J. Multiphase Flow*, Vol.14, pp.473-481.  
 [10] 1993, Syamlal, M. et al., "MFIx documentation theory guide," *Technical Note*, DOE/METC-94/1004, NTIS/DE94000087, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Morgantown Energy Technology Center Morgantown, WV, National Technical Information Service, Springfield, VA.  
 [11] 2005, Hulme, I. et al., "CFD modeling and validation of bubble properties for a bubbling fluidized bed," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.44, pp.4254-4266.  
 [12] 1985, Chan, W.R. et al., "Modeling and experimental verification of pyrolysis and chemical processes during pyrolysis of large biomass particle," *Fuel*, Vol.64, pp.1505-1513.  
 [13] 1996, Blasi, C.B., "Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation," *Chemical Engineering Science*, Vol.51, pp.1121-1132.  
 [14] 2010, 최항석, "바이오매스 급속열분해 반응기내 열전달 특성," *한국전산유체공학회지*, Vol.15, pp.9-16.