

## NiO/MoO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>의 공탑속도에 따른 유동화 특성

이재량<sup>1,2)</sup> · Naim Hasolli<sup>1)</sup> · 전성민<sup>1)</sup> · 이강산<sup>1)</sup> · 이관영<sup>2)</sup> · 김광득<sup>1)\*</sup> · 박영옥<sup>1)\*\*</sup>

한국에너지기술연구원 기후변화연구본부<sup>1)</sup> 고려대학교 화공생명공학과<sup>2)</sup>

(2017년 4월 27일 투고, 2017년 5월 7일 수정, 2017년 5월 8일 게재확정)

## Flow behavior characteristics according to superficial gas velocity of NiO/MoO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>

Jae-Rang Lee<sup>1,2)</sup> · Naim Hasolli<sup>1)</sup> · Seong-Min Jeon<sup>1)</sup> · Kang-San Lee<sup>1)</sup> ·

Kwan-Young Lee<sup>2)</sup> · Kwang-Deuk Kim<sup>1)</sup> · Young-Ok Park<sup>1)\*\*</sup>

<sup>1)</sup>Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research

<sup>2)</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(Received 27 April 2017; Revised 7 May 2017; Accepted 8 May 2017)

### 요 약

실험실 규모의 유동층 반응기(Length=0.25m, Diameter=0.05m)에서 고부가가치 물질인 희유금속 산화물 NiO/MoO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>의 공탑속도에 따른 최소유동화 속도 및 압력손실 경향을 확인하였다. 시료의 L/D 1, 2, 3 변화에 따른 Superficial gas velocity 0.07~0.45 m/s 범위에서 NiO/MoO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>의 L/D 1, 2, 3에서의 평균 압력손실은 Decreasing flux에서 290~1952 Pa, Increasing flux에서 253~1925 Pa로 나타났다. Wen이 제시한 이론값과 실험데이터를 비교해본 결과, 0.021~0.36배 차이 나는 것을 확인하였다. 이번 결과를 통하여, 희유금속 산화물을 실제 현상에서 적용 가능한 운전조건을 결정할 수 있었다.

### Abstract

This study identified the loss of minimum fluidization velocity and pressure in accordance with the superficial velocity of NiO/MoO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>, a rare metallic oxide and high value-added material in the lab-scale fluidized bed reactor (L=0.25 m, D=0.05 m). The average pressure loss in L/D 1, 2, and 3 of NiO/MoO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> within the scope of superficial gas velocity between 0.07 and 0.45 m/s based on the L/D 1, 2, and 3 of the specimen was shown to be 290~1952 Pa at decreasing flux and 253~1925 Pa at increasing flux. The comparison between the theoretical value proposed by Wen and the test data showed a difference between 0.021~0.36 magnification. Based on these results, this study was able to determine the operation conditions where rare metallic oxides could be applied in real phenomena.

Keywords: Fluidized Bed, Superficial gas velocity, Minimum fluidization velocity, Pressure drop

\* Corresponding author.

Y.-O. Park, Tel : +82-(0)42-860-3625, E-mail : yopark@kier.re.kr,

K.-D. Kim, Tel : +82-(0)42-860-3731, E-mail : kdkim@kier.re.kr

## 1. 서론

Ni, Mo은 자동차, 핸드폰, 반도체 등 고부가가치 재료에 이용되는 희유금속이다[1]. 이러한 희유금속들은 자연에서 산화물의 형태로 존재하고 있다. 희유금속 산화물의 금속화를 위해 유동층 반응기로 조업해야한다. 이러한 희유금속 산화물의 유동특성을 알기위한 연구를 필요로 하고 있다[2]. 유동층 반응기는 고체와 기체간의 접촉 효율이 우수하고 균일하게 해준다. 이러한 유동층 반응기의 압력손실 경향을 아는 것은 중요한 데이터이며, 유동층 반응기 내의 물질거동의 예측과 금속화를 위한 기초자료로 제공된다[3]. 희유금속 산화물들의 유동특성을 알아보기 위한 방법으로 Superficial gas velocity 변화에 따른 압력손실을 파악할 수 있다[4]. 또한, 입자 밀도와 입자사이즈별로 유동화 조건의 기초자료를 정립한 Geldart의 Group A, B, C, D는 유동화 조업전에 입자의 특성을 알기위한 가장 중요한 지표가 되고 있다[5]. Powder 형태의 시료를 효율적인 유동을 위해서 유동층 반응기의 분산판은 압력손실이 낮아야한다[6]. 입자 특성을 파악하고 공탐속도 변화에 따른 압력손실의 경향을 파악하는 것은 대한 실제 희유금속산화물을 유동화 조업하는 곳에서 전력소모 및 유동화조건을 파악하는 자료로 필요한 자료이다[7]. 이러한 고부가 가치의 희유금속 산화물의 유동 특성을 제대로 파악하는 연구는 많은 기초자료들의 확보와 유동층 반응기의 설계가 중요하다[8, 9].

본 연구에서는 유동층 반응기를 이용하여 Superficial gas velocity 변화에 따른 압력손실, 최소유동화 속도의 실험값을 알아본 뒤, 이론값과 비교해 보았다. 실제 희유금속 산화물을 유동하는 공정에 적용하기 위한 운전조건을 획득하고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 압력손실경향(Pressure drop trend)

#### 2-1-1 압력손실(Pressure drop)

압력손실은 시료가 있는 상태의 압력을 측정하며, 유동층 내부 분산판 위에 균일하게 시료를 채운 후의 압력을 측정하여 식(1)과 같이 계산한다.

$$\Delta P = \Delta P_t - \Delta P_0 \tag{1}$$

$\Delta P_t$  : 분산판 상부 0.1 m에서 측정한 압력손실 (Pa)

$\Delta P_0$  : Bubbling 최대 높이에서 측정한 압력손실 (Pa)

#### 2.1.2 최대압력손실(Maximum pressure drop)

최대압력( $\Delta P_{max}$ )은 각 시료의 무게를 측정하여 유동층 반응기의 부피로 나누어 식(2)과 같이 계산한다[10].

$$\Delta P_{max} = \frac{W \cdot 9.8m/s^2}{\frac{\pi}{4} D^2} \tag{2}$$

W : 시료의 무게(kg)

Dt : 유동층 반응기 지름(m<sup>2</sup>)

#### 2.2 최소유동화 속도(Minimum fluidization velocity)

압력손실이 고체 층의 무게와 같아지면서 기체에 의해서 고체에 가해지는 항력이 중력과 같아지고 고체들이 상호움직임을 갖는 지점을 최소유동화 속도이며, 식(3)과 같이 계산한다[11].

$$U_{mf} = (\mu/\rho_g d_p) [\{33.7^2 + 0.0408 d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g / \mu^2\}^{1/2} - 33.7] \tag{3}$$

$\mu$ : 유체점성(kg/m·s)

$\rho_g$ : 기체밀도(kg/m<sup>3</sup>)

$d_p$ : 입자크기(m)

$\rho_s$ : 입자밀도(kg/m<sup>3</sup>)

g : 중력가속도(kg/m·s)

#### 2.3 Geldart group A, B, C, D

입자의 유동 특성을 관찰하기 위해, Geldart는 Group A, B, C, D로 입자의 특성을 분류하였다. Figure 1을 보면 알 수 있듯이, 입자의 평균 크기와 입자의 밀도에 따라 분류의 기준으로 사용되었다. 이는 입자의 밀도와 크기가 유동 특성에 중요한 영향을 주는 것을 의미한다. Group C는 응집력이 있는

입자로 유동화가 힘들고 **Channeling** 현상이 발생하기 쉽다. **Group A**는 낮은 유속에서 원활한 유동화가 이루어지며 높은 가스속도에서 작은 기포의 형태로 버블링 현상을 나타낸다. **Group B**는 입자들이 활발한 버블링 현상을 보여주면서 고체의 총 순환이 원활하다. **Group D**는 입자의 크기가 크고 밀도가 높아, 기포가 빨리 합쳐져 크게 성장하는 것과 같이 불안정한 모습을 나타낸다[12, 13].

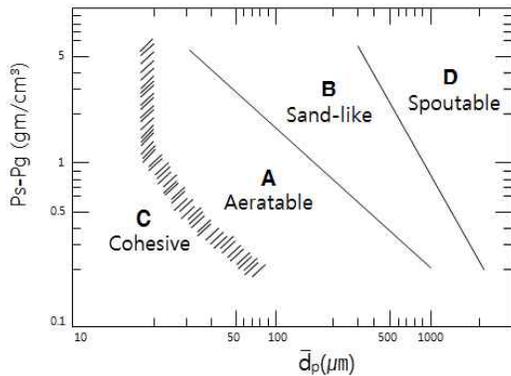


Fig. 1. Powder classification diagram for fluidization by ambient conditions from Geldart.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 시료준비

본 실험에서 사용한 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> 시료의 입자크기, 밀도, 부피밀도를 Table 1에 나타내었다. 입도분석은 TSI사의 입자크기 측정 장치(TSI, Particle Size Distribution Analyzer, Model 3603)를 이용하였다. Bulk density는 Mess cylinder에 충전된 입자의 양과 Messcylinder의 부피를 나눠 구하였고, Particle density는 비중병에 물과 측정 입자를 넣어 입자 부피와 물의 밀도를 고려하여 구하였다. NiO, MoS<sub>2</sub> 시료는 Geldart A, MoO<sub>3</sub> 시료는 Geldart B 그룹에 속한다.

Table 1. Basic specification of experimental sample

Parameter	NiO	MoO <sub>3</sub>	MoS <sub>2</sub>
Particle size, μm	22	109	55
Particle density, kg/m <sup>3</sup>	6,990	4,086	3,900
Bulk density, kg/m <sup>3</sup>	2,559	1,746	1,151

#### 3.2 유동층 반응기 제원 및 흐름도

본 연구에서 사용한 유동층 반응기 및 실험 장치를 Figure 2에 나타내었다. 실험 장치의 제원과 실험 조건을 Table 2, 3에 나타내었다. 아크릴 재질의 유동층 반응기의 직경은 0.05 m, 높이는 0.76 m이다. 분산판은 perforated plate로 Table 4에 제원을 나타내었다. 유동화 매개체인 Air를 유동층 반응기 전체에 골고루 분산하여 Death region이 없도록 시료의 유동화 역할을 해준다. 시료의 압력손실을 측정하기 위해, 분산판 바로 밑과 시료의 bubbling 최대 높이를 고려한 높이에서 압력손실 포트를 각각 설치하였고 압력손실은 전자식 원격센서 차압계(Differential pressure transmitter, Rosemount, Inc., USA)를 이용하여, 공탑 속도 각 지점에서 20분을 유동화가 안정화되는 값으로 가정한 뒤 측정된 데이터의 평균값으로 결과를 나타내었다.

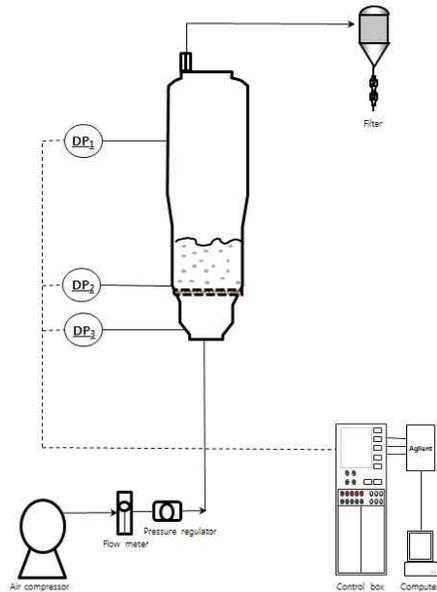


Fig. 2. Flow diagram of the fluidized bed and experimental apparatus.

Table 2. Basic specification of fluidization bed and experimental

Parameter	Contents
Gas treatment capacity	Max. 60 l/min
Temperature	25 ± 2 °C
Functional role	Fluidization
Geometrical dimension	Internal diameter : 0.05 m, Height : 0.76 m

Table 3. Experimental conditions

Variables[unit]	Contents
Test unit	Fluidized bed reactor
Test sample	NiO, MoO <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub>
Gas flow rate	0 - 60 l/min
Superficial gas velocity	0 - 0.45 m/sec
Length/Diameter	1, 2, 3
Distributor type	Perforated plate
Gas injection type	Air

Table 4. Basic specification of perforated plate distributor

Variables[unit]	Contents
Open ratio	2.2 %
Plate diameter	0.0525 m
Area plate	0.002165 m <sup>2</sup>
Hole diameter	0.0015 m
Thickness	3 mm
Number of nozzles	27

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 분산판 압력손실 경향

분산판의 압력손실은 유동화 조업전에 확인하여 반응기 전체 압력손실에 필요한 데이터이다. 공탑속도 증가에 따라 분산판의 압력손실은 증가하는 경향을 보이며, 너무 높은 압력손실 값이 측정된다면, 제대로 된 유동화가 힘들고 비효율적인 운전조건을 갖게 된다[14, 15].

본 실험에 사용된 Perforated plate 분산판의 압력손실을 알아보기 위해, Superficial gas velocity 0.07 ~ 0.45 m/s 범위에서 측정하여, Figure 3에 나타내었다. 0.3 m/s 범위까지는 천천히 압력손실이 증가하는 경

향을 보였지만, 그 이상에서는 급격하게 증가하는 경향을 알 수 있었다.

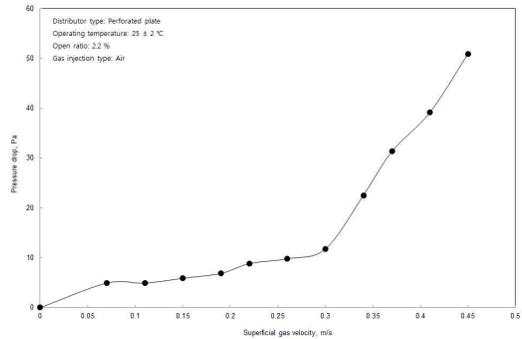


Fig. 3. Pressure drop trend according to superficial gas velocity of distributor.

##### 4.2 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>의 superficial gas velocity에 따른 압력손실

공탑속도 증가함에 따라 시료 층에 형성되는 압력손실은 비례하여 증가하게 된다. 유속을 올리면서 측정하는 Increasing 방식과 반대로 유속을 내리면서 측정하는 Decreasing 방식으로 압력손실을 측정하는 방식은 시료의 압력손실 경향을 정확히 판단할 수 있는 자료로 이용되고 있다. 유속이 증가하면 시료 내에 공기의 체류량이 증가하게 되어 유동화 조업에서는 매우 좋다[16].

NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> 시료를 Length(시료층의 높이)/Diameter(시료층의 지름)비율 1, 2, 3 변화시켜, Superficial gas velocity 증가에 따른 압력손실 변화경향 Figure 4, 5, 6에 나타내었다. NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> 시료의 L/D 1에서 압력손실 최고 높은 수치는 700, 520, 340 Pa, L/D 2에서는 1500, 843, 800 Pa, L/D 3에서는 2320, 1440, 1200 Pa를 보여주었다. MoS<sub>2</sub>는 NiO보다 낮은 압력손실 경향을 보여주었고 MoO<sub>3</sub>는 MoS<sub>2</sub>와 NiO의 중간 값의 수치를 보여주었다. Increasing flux는 Fixed bed 상태에서 공탑속도를 증가하면서 채널링 등의 유동화가 잘 되지 않는 경향을 보일 수 있어 압력손실이 불안정 할 수 있다. 그러나, Decreasing flux 방식은 공탑속도가 높은 상태에서 시료가 버블링 상태하면서 Fixed bed 상태로 가기 때문에 압력손실이 안정한 것을 볼 수 있었다.

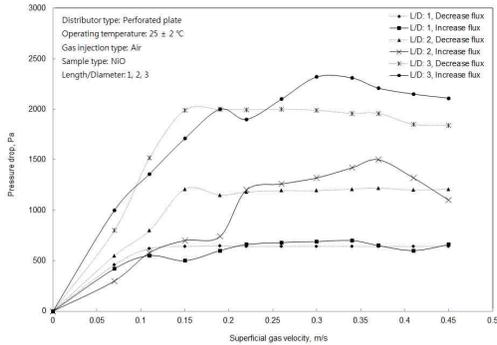


Fig. 4. Pressure drop of NiO L/D: 1, 2, 3 according to superficial gas velocity.

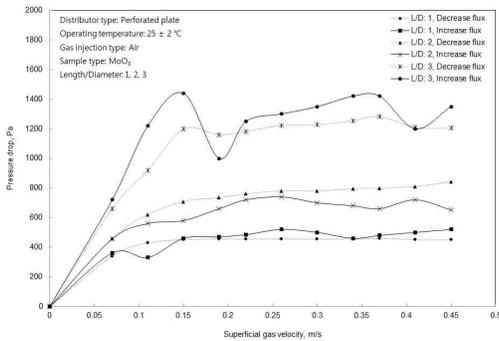


Fig. 5. Pressure drop of MoO<sub>3</sub> L/D: 1, 2, 3 according to superficial gas velocity.

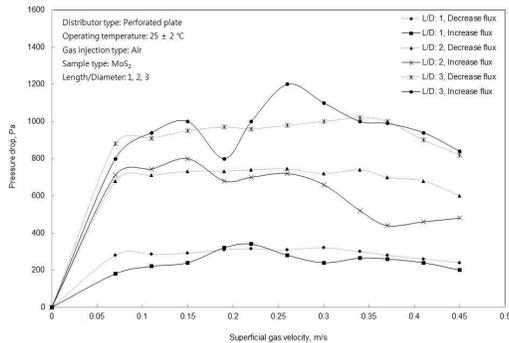


Fig. 6. Pressure drop of MoS<sub>2</sub> L/D: 1, 2, 3 according to superficial gas velocity.

4.3 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>의 평균 압력손실

시료들은 처음에 Fixed bed 상태를 유지하다가 유속을 올리게 되면, 최소유동화 속도 구간을 지나 일정한 압력손실을 유지하게 된다. 평균 압력손실을 파악하는 것은 유동화 공정에서 필요한 데이터이다[17].

Figure 7에서 보는 바와 같이, 평균압력손실이 가장 높은 시료는 NiO로 나타났다. NiO의 Particle density 6990 kg/m<sup>3</sup>, Bulk density 2559 kg/m<sup>3</sup>으로 MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>보다 가장 큰 밀도를 가지고 있었다. 반대로 밀도가 가장 낮은 MoS<sub>2</sub>는 가장 낮은 평균압력손실을 보여주었다. 입자의 밀도와 압력손실은 비례하는 경향을 알 수 있다. 그러나, Geldart의 Group과 압력손실의 상관관계를 찾을 수 없었다.

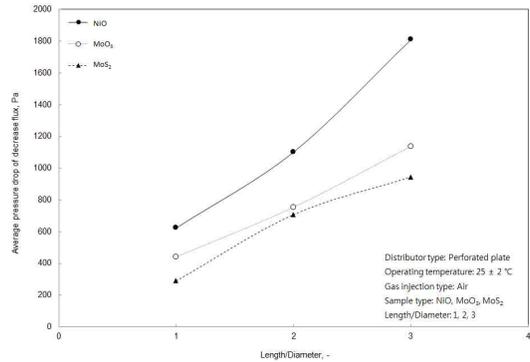


Fig. 7. Average pressure drop trend of decrease flux according to L/D: 1, 2, 3.

4.4 최소유동화 속도 실험값과 이론값 비교

최소유동화 속도의 예측은 실제 유동화 조업시 필요한 필수적인 데이터이다. 최소유동화 속도는 주입유속이 증가하면서 압력손실이 일정해지는 구간을 의미한다. 다양한 실험을 통해서 최소유동화속도를 찾기 위한 방법으로 압력손실이 일정하게 유지되는 부분을 보통 최소유동화속도 지점이라고 말한다. 너무 큰 공탑속도는 시료의 손실을 유발하여, 유동화 조업시 필요한 유속을 찾는 것은 중요하다[18, 19]

NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>의 Wen의 최소유동화속도 이론값을 계산하면, 0.02, 0.016, 0.004 m/s로 계산된다. 실험 데이터 값은 0.075, 0.075, 0.011 m/s으로 이론값과 0.27, 0.21, 0.36배 차이 나는 것을 Figure 8에 나타내었다.

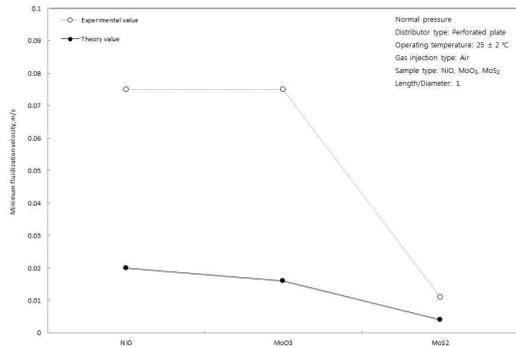


Fig. 8. Minimum fluidization velocity of NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> compare theory value and experimental value.

## 5. 결 론

본 실험에서 사용한 Perforated plate 분산판의 압력손실은 공탑속도 0.07~0.3 m/s 범위에서는 압력손실이 원만하게 증가하는 경향을 보였다. 고부가가치의 희유금속 산화물인 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>의 시료의 압력손실을 측정해본 결과, L/D 1에서 340~7000 Pa, L/D 2에서 800~1500 Pa, L/D 3에서 1200~2320 Pa를 보여주었다. Particle density, Bulk density 가장 높은 NiO의 평균압력손실이 가장 높은 경향을 보여주었다. Geldart의 Group 군과 압력손실의 상관관계는 찾기 힘들었으며, 입자의 밀도와 압력손실이 비례하는 것을 알 수 있었다. Wen이 제시한 최소유동화속도 이론값과 실험 데이터 값은 0.021~0.36 배 차이 나는 것을 확인하였다. 최소 유동화 조건 이상에서의 유속의 증가는 불필요한 에너지낭비로 판단된다.

본 연구 결과들을 바탕으로 희유금속 산화물들을 유동화 조업하는 곳의 필요로 하는 데이터로 사례된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국산업기술평가관리원 “청정생산기반전문기술개발사업”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

- Mentus, Slavko, et al. "Gel-combustion synthesis of NiO-MoO<sub>3</sub> mixtures and their reduction to Ni-Mo alloys." *Materials Chemistry and Physics* 112.1 (2008): 254-261.
- Saghafi, M., et al. "Synthesis of nanocrystalline molybdenum by hydrogen reduction of mechanically activated MoO<sub>3</sub>." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 30.1 (2012): 128-132.
- Yagi, Sakae, and Daizo Kunii. "Fluidized-solids reactors with continuous solids feed—I: Residence time of particles in fluidized beds." *Chemical Engineering Science* 16.3-4 (1961): 364-371.
- Song, Lianying, Tao Zhou, and Jingsi Yang. "Fluidization behavior of nano-particles by adding coarse particles." *Advanced Powder Technology* 20.4 (2009): 366-370.
- Geldart, Derek. "Types of gas fluidization." *Powder technology* 7.5 (1973): 285-292.
- Garncarek, Zbigniew, et al. "A quantitative assessment of the effect of distributor type on particle circulation." *Powder technology* 91.3 (1997): 209-216.
- Gauthier, D., S. Zerguerras, and G. Flamant. "Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization." *Chemical Engineering Journal* 74.3 (1999): 181-196.
- Evans, J. W., S. Song, and C. E. Leon-Sucre. "The kinetics of nickel oxide reduction by hydrogen; measurements in a fluidized bed and in a gravimetric apparatus." *Metallurgical and Materials Transactions B* 7.1 (1976): 55-65.
- Kunii, Daizo, and Octave Levenspiel. *Fluidization engineering*. Elsevier, 2013.
- Gauthier, D., S. Zerguerras, and G. Flamant. "Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization." *Chemical Engineering Journal* 74.3 (1999): 181-196.

- Ching, Yang Wen. "Handbook of fluidization and fluid-particle systems." (2003).
- Molerus, O. "Interpretation of Geldart's type A, B, C and D powders by taking into account interparticle cohesion forces." *Powder technology* 33.1 (1982): 81-87.
- Rhodes, M. J. (2008). *Introduction to particle technology*. John Wiley & Sons.
- Garncarek, Zbigniew, et al. "A quantitative assessment of the effect of distributor type on particle circulation." *Powder technology* 91.3 (1997): 209-216.
- Sobriño, Celia, Naoko Ellis, and Mercedes de Vega. "Distributor effects near the bottom region of turbulent fluidized beds." *Powder Technology* 189.1 (2009): 25-33.
- Morooka, Shigeharu, et al. "Fluidization state of ultrafine powders." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 21.1 (1988): 41-46.
- Menon, Narayanan, and Douglas J. Durian. "Particle motions in a gas-fluidized bed of sand." *Physical Review Letters* 79.18 (1997): 3407.
- Gauthier, D., S. Zerguerras, and G. Flamant. "Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization." *Chemical Engineering Journal* 74.3 (1999): 181-196.
- Wu, S. Y., and J. Baeyens. "Effect of operating temperature on minimum fluidization velocity." *Powder technology* 67.2 (1991): 217-220.