

매체유동층에서 미세 고분자의 건조특성

김옥신, 이동현*

성균관대학교 화학공학부
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300

(2011년 7월 25일 접수; 2011년 8월 25일 1차 수정본 접수; 2011년 8월 29일 2차 수정본 접수; 2011년 8월 29일 채택)

Drying Characteristics of Fine Polymers in an Inert Medium Fluidized Bed

Og Sin Kim, and Dong Hyun Lee*

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300, Chuncheon-Dong, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea

(Received for review July 25, 2011; 1st Revision received August 25, 2011; 2st Revision received August 29, 2011; Accepted August 29, 2011)

요 약

직경 0.15 m, 높이 1.0 m인 매체유동층 건조기 내에서 유입 열풍유속(0.26~0.31 m/s), 유입 열풍온도(315~353 K) 및 미세 고분자입자와 매체입자의 질량비(0.1~0.4)에 따른 미세 고분자의 건조속도에 관한 영향을 조사하였다. 건조에 사용된 미세 고분자는 평균입경이 20 μm 인 가교 PMMA beads로써 Geldart group C 입자이고, 매체입자는 Group B인 직경 590 μm 인 glass beads를 이용하였다. 건조속도는 유입열풍유속 및 유입열풍온도에 따라 증가하였고, 미세 고분자와 매체입자의 질량비에 따라 감소하였다. 건조된 미세 고분자(PMMA)의 입도분포형태는 단일분포를 나타내었다.

주제어 : 매체유동층, 미세 고분자, 건조속도, 기체유속, 열풍온도

Abstract : The effects of inlet gas velocity (0.26-0.31 m/s), inlet gas temperature (315-353 K) and the mass ratio (0.1-0.4) of fine polymer (crosslinked poly methyl methacrylate beads) to inert medium particles on the drying rate of fine polymer in a 0.15 m-ID \times 1.0 m-high inert medium fluidized bed dryer have been investigated. Crosslinked PMMA beads of 20 μm (group C) were used as fine polymer, and glass beads of 590 μm (group B) were used as the inert medium. The drying rate increases with increasing inlet gas temperature and velocity. However, the drying rate decreases slightly as the mass ratio of fine polymer to inert medium particles increases. The particle size distribution of dried fine polymers was mono distribution.

Keywords : Inert medium fluidized bed, Fine polymer, Drying rate, Gas velocity, Inlet gas temperature

1. 서 론

상업적으로 고분자소재는 현탁중합, 괴상중합, 유화중합 및 용액중합 등을 이용하여 생산된다. 특히 유화중합은 고성능 고분자의 생산에 많이 이용되며, 생산된 입자는 대부분 마이크로 크기를 갖는다. 이러한 마이크로 크기의 미세 고분자는 액체 용매안에서 생성되므로 실제적인 사용을 위해서는 수분을 건조시키는 과정이 필요하며 미세 고분자를 건조할 수 있는 효과적인 건조기를 개발하는 것은 매우 중요하다[1]. 미세 고분자는 대부분 열에 약한 분자구조를 가지고 있어 373 K 이상의 고온에서 건조를 하는 것은 고분자의 물리적 특성이나 화학적 성질에 많은 변형이 생길 위험이 있다. 건조 방법의 하나인 유동층을 이용한 건조는 수분을 함유한 고체 입자로부터 액체를 제거하기 위한 편리하고 중요한 열적 공정

이다[2]. Geldart[3]는 고체입자의 크기와 종류에 따라 유동화 현상을 관찰해 분류한 결과 Group A에서 D로 구분하였다. Group A는 고체입자가 유동화될 때 층팽창이 크며, 최소유동화 속도와 최소기포생성속도와의 차이가 큰 입자들을 총칭한다. Group B는 최소유동화 속도 이후에 바로 기포가 형성되며, 분배기에서 생성된 작은 기포들이 층내 통과하면서 기포 합체에 의하여 큰 기포로 성장하는 기포유동층을 형성하는 입자들을 총칭한다. Group C 입자는 입자의 크기가 작고 밀도가 작은 입자들로서 입자간 응집현상이 심하게 발생하여 유동층 형성이 어려운 입자들을 총칭한다. Group D 입자들은 입자의 크기가 크고 밀도가 무거운 입자들을 나타낸다. 본 연구에서 사용된 미세 고분자는 Group C에 해당하는 입자로서 그 크기가 미세하여 비표면적이 크고 점착력이 강하여 입자들간 응집현상이 일어나 유동화 시키기 어렵다[4]. 이런 입자들의 일반적인 건조방법은 교반식 팬 건조기, 기류이송에 의한 기류건조기, 회전식 건조기, 분무식 건조기 등이 사용되고

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dhlee@skku.edu

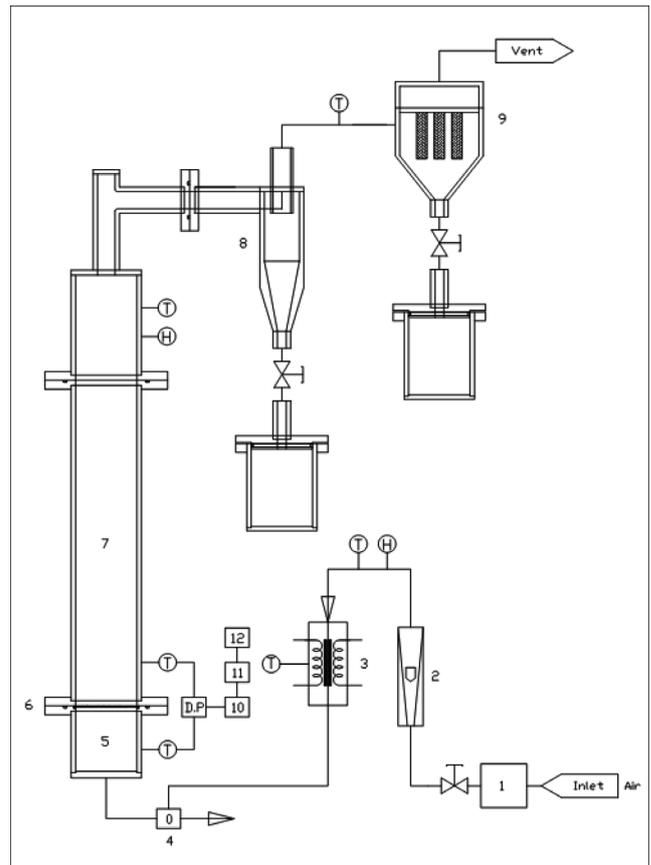
있다[5,6]. 교반식 팬 건조기의 경우 용매회수가 용이하고 액체나 슬러리상태에서도 건조가 가능하나 처리용량이 작고 젖은 케이크의 교반에 의한 동력소모가 많다[5]. 기류건조기는 총괄열전달계수가 매우 작고 입자내부에 있는 수분제거가 어려우며, 회전식 건조기는 드럼과 피건조물 전체를 기계적으로 회전시켜야 하므로 동력비 소모가 크다. 분무식 건조기는 액체 또는 슬러리상태인 피건조물의 처리가 가능하지만 처리량이 적고, 고속회전을 하는 atomizer의 유지보수가 어려우며 열에 약한 고분자 건조시 특별한 주의가 요구된다. Jariwara and Hoelscher[7]는 전분의 유동특성을 개선하기 위하여 모래를 질량비로 사용한 결과 양호한 결과를 얻었다고 보고했다. 이때 사용한 모래는 유동특성을 개선하기 위한 유동화 매체인 동시에 열전달매체로 작용한다. Lee and Kim[8]은 매체 유동층에서 전분의 건조 특성을 설명하였는데, 매체입자로서 0.4 또는 1.0 mm glass beads를 사용하였으며 기체유속과 유입공기 온도, 매체입자와 전분의 질량비가 건조 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 매체를 이용한 유동층 건조기는 유동화 및 열전달 매체인 매체입자를 유동화시키면서 미세고분자를 건조시키고 건조된 미세고분자는 열풍과 같이 유동층 밖으로 이송된 후 포집됨으로써 기류건조기나 회전식 건조기의 단점을 해결하면서도 총괄 열전달계수를 상승시켜 교반식 팬 건조기나 기류건조기의 단점을 해결할 수 있다[7,8].

본 연구에서는 매체입자를 유동화 시키면서 미세 고분자를 건조할 수 있는 매체유동층건조기의 조업조건으로 유입열풍 유속(0.26~0.31 m/s), 유입열풍온도(315~353 K) 및 FP/IM 질량비(0.1~0.4) 변화에 대한 건조의 최적화를 고찰하였다.

2. 실험

Figure 1은 회분식 매체유동층 건조장치의 개략도를 나타내었다. 유동층은 직경 0.15 m, 높이 1.0 m인 stainless steel로 제작되었다. Windbox는 동일 직경에 높이 0.2 m stainless steel이며 열풍의 분배기로는 직경 3.0 mm, 20 mm pitch인 33개의 구멍이 균일하게 배치된 다공판을 사용하였다. 매체입자로는 화학적 반응성이 없고 기계적 강도가 좋은 glass beads를 사용하였다. 미세고분자로는 wet cake 상태(수분함량 = 약 30 wt%, wet basis)인 평균입경이 20 μm인 가교 PMMA beads를 사용하였다. 유입되는 공기가 유량계(rotameter)를 거쳐 공기 예열기로 들어가고 이때 들어가는 공기의 상대습도와 온도를 측정한다. 예열기를 거치며 뜨거워진 공기를 컬럼내로 불어넣어 주어 미리 컬럼내에 넣어둔 매체입자를 설정온도까지 예열시킨다. 설정한 온도에 도달된 후 솔레노이드 밸브를 사용하여 열풍의 컬럼내 유입을 차단한 상태로 준비된 미세 고분자(PMMA beads)를 컬럼내로 투입한 후 다시 열풍을 불어넣어 주어 유동층에서 건조가 일어나게 한다.

이때 컬럼 밖으로 나오는 수분을 함유하고 있는 열풍의 상대습도와 온도를 측정한다. 건조 전과 후의 절대습도의 차이를 이용하여 건조된 수분의 양을 계산할 수 있다. Figure 1에서 보는 바와 같이 T-type 열전대를 이용하여 유입온도, 층내



- | | |
|-------------------|------------------------|
| 1. Rotameter | 8. Bag filter |
| 2. Preheater | 9. Pressure transducer |
| 3. Solenoid valve | 10. Data acquisition |
| 4. Windbox | 11. Personal computer |
| 5. Distributor | H. Hygrometer |
| 6. Main Column | T. Thermocouple |
| 7. Cyclone | P. Pressure tap |

Figure 1. Experimental apparatus of batch drying in an inert medium fluidized bed dryer.

온도 등을 측정하여 공정 자료로 활용한다. 기준 온도는 컬럼으로 들어가는 온도라 할 수 있는 windbox의 온도이다. Table 1은 본 연구에서 사용된 조업변수와 변수범위를 나타내었다.

매체유동층에서 건조 메카니즘(drying mechanism)은 Lee and Kim[7]이 제안하였으며 단계별 설명은 다음과 같다. 1단계로서 미세고분자의 부착 또는 분산 단계이다. 수분을 함유한 미세고분자가 유동화 및 열전달 매체인 매체입자의 주변에 둘러붙게 된다. 2단계는 수분의 증발 단계로서 기포에 의해 매체입자들의 유동이 본격적으로 행해지면서 동시에 유입되는 열에 의해 수분이 증발한다. 3단계는 disintegration 및 유출단계로 입자들끼리의 마찰로 인해 건조된 미세고분자들이 떨어져 나오고 유출 공기를 따라 매체입자와의 종말 속도 (terminal velocity) 차에 의하여 유동층 밖으로 나온다.

Lee and Kim[10]은 회분식 매체건조에서 건조 메카니즘을 고려한 수학적 모델을 제시하였고 실험결과와 모델의 예측값을 비교하였다.

Table 1. Ranges of experimental variables

No.	Variable	Unit	Operating range
1	Gas temperature	K	315, 323, 338, 353
2	Gas flow rate	m/s	0.26, 0.27, 0.29, 0.31
3	F/I ratio	—	0.1, 0.2, 0.3, 0.4

건조 전과 후의 상대습도(ϕ) 값으로부터 다음 식 (1)에 의해 절대습도를 구할 수 있다.

$$Y = \frac{m_A(\text{kg of vapor})}{m_B(\text{kg of dry air})} = \frac{0.622 \phi P_{A,eq}}{P - \phi P_{A,eq}} \quad (1)$$

절대습도 Y (kg H₂O/kg dry air)를 이용하여 습윤 용적(V)을 다음의 식 (2)에서 구한다.

$$V = 22.4 \left(\frac{1}{M_B} + \frac{Y}{M_A} \right) \frac{273 + T_g}{273} = 22.4 \left(\frac{1}{29} + \frac{Y}{18} \right) \frac{273 + T_g}{273} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)를 이용하여 건조된 수분의 양 W_{H_2O} 를 (3)식으로부터 구할 수 있다.

$$W_{H_2O} = \dot{m}_g \int_0^t (Y_{g0} - Y_{gt}) dt, \quad \dot{m}_g = \frac{Q(m^3/s)}{V(m^3/kg)} \quad (3)$$

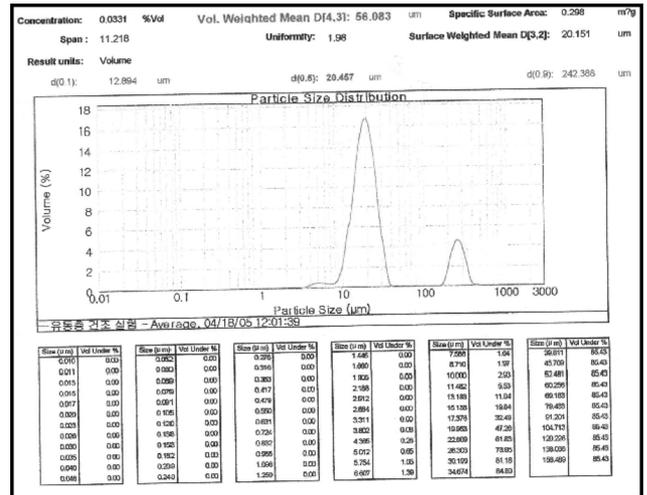
건조속도(R_D)는 식 (4)의 관계에 의해 계산할 수 있다[7].

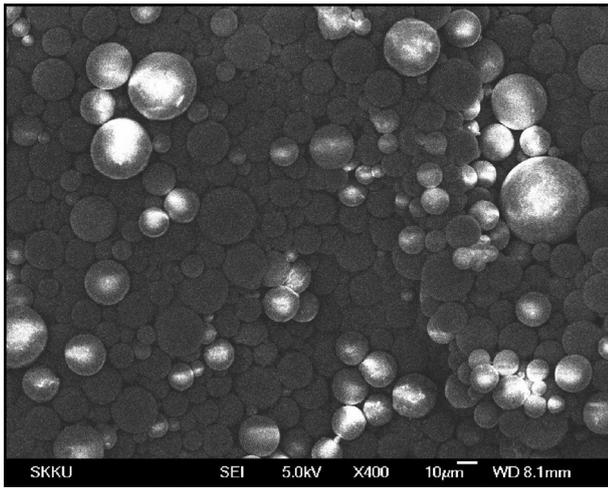
$$R_D = \frac{1}{A_t} \frac{d}{dt} W_{H_2O} \quad (4)$$

동일 건조조건에서 시간에 따라 건조속도(R_D)가 최대값이 되는 점을 최대건조속도(DR_{max})로 정의하였다.

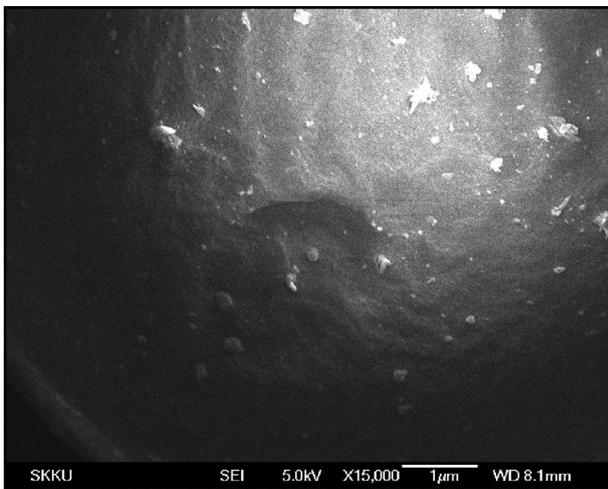
3. 결과 및 고찰

Figure 2는 매체입자의 크기에 따른 건조후 미세 고분자의 입도분포를 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 매체 입자의 크기가 340 μm 인 glass beads를 사용하여 건조실험을 한 후 bag filter에서 포집된 미세 고분자의 입도분포는 평균 입경 20 μm 인 입자들과 평균입경 242 μm 인 입자들이 혼합되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 매체입자가 건조되는 과정에서 건조열풍에 의하여 매체입자들간의 격렬한 혼합으로 미세 고분자들을 분리하여야 하는데 매체입자의 운동량이 적어 분리되지 못하고 멎쳐있음을 알 수 있다. Figure 2(b)는 매체입자의 크기가 590 μm 인 glass beads를 이용하여 건조된 입자의 입도분포를 나타내었다. Figure 2(a)와 다르게 평균입경 20 μm 인 단일입도분포를 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 매체입자의 크기를 590 μm 로 고정하여 미세 고분자의 건조실험을 실시하였다. 매체입자의 크기가 590 μm





(a)



(b)

Figure 3. SEM images of the dried PMMA beads, (a) x 400; (b) x 15,000.

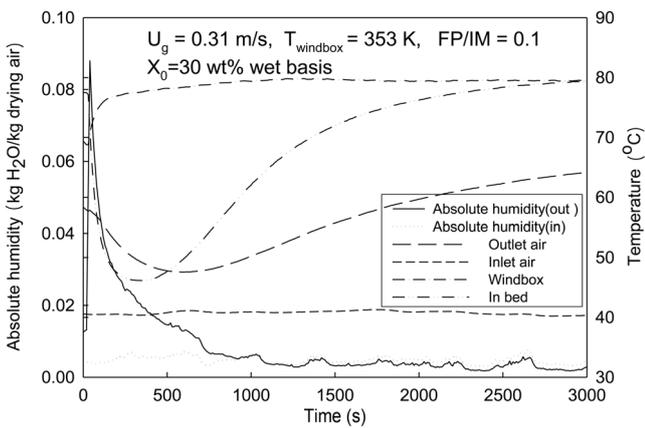


Figure 4. Variation of the various gas humidities and temperatures with the elapsed time.

완료됨을 알 수 있다. Windbox 온도는 353 K를 가리키고 있고, 층의 온도는 초기에 습하고 차가운 시료에 의해 급격히

줄었다가 건조가 진행되면서 점점 유입 열풍 온도에 접근해감을 알 수 있다. 유동층내에서의 온도는 층내 매체입자의 격렬한 혼합으로 균일한 온도를 유지하지만 유동층밖으로 배출되면 열손실에 의하여 유동층내의 온도보다 떨어짐을 알 수 있다.

Figure 5는 Figure 4와 동일한 실험조건에서 얻은 건조시간에 따른 건조속도의 그래프이다. 실제로 1,000 s 부근에서 건조가 완료되었음을 알 수 있다. 다른 유량과 온도조건에 대해서도 위와 같은 그래프들을 얻을 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 보통 건조개시 후 20~30 s 전후에서 최대 건조속도, DR_{max} 에 도달하였다. 회분식 매체유동건조기는 초기에 습윤한 미세 고분자와 매체입자간의 격렬한 혼합이 발생하고, 고온의 열풍이 매체입자의 표면에 부착된 미세 고분자에 열이 공급된다. 공급된 열은 미세 고분자의 표면에 있는 수분을 건조시키고, 건조된 열량은 잠열로 소모되므로 전체적인 층 내부의 온도는 감소함을 알 수 있다. Figure 4와 Figure 5를 비교하면 최대 건조속도 이후에 층 온도는 다시 상승하며 건조가 완료된 후에는 층내온도가 공급된 열풍온도에 접근함을 알 수 있다.

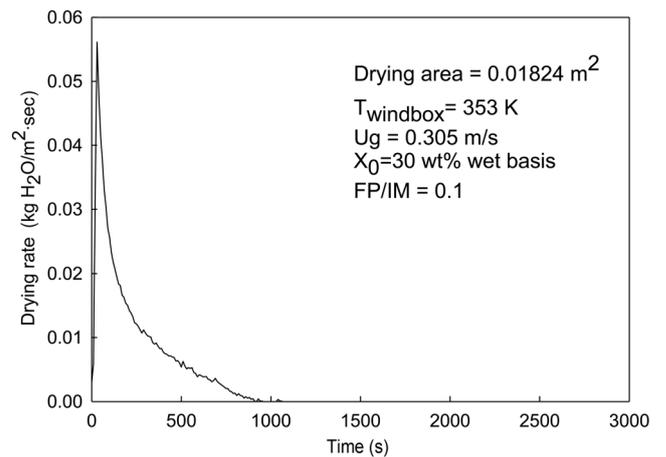


Figure 5. Variation of the drying rate with the elapsed time.

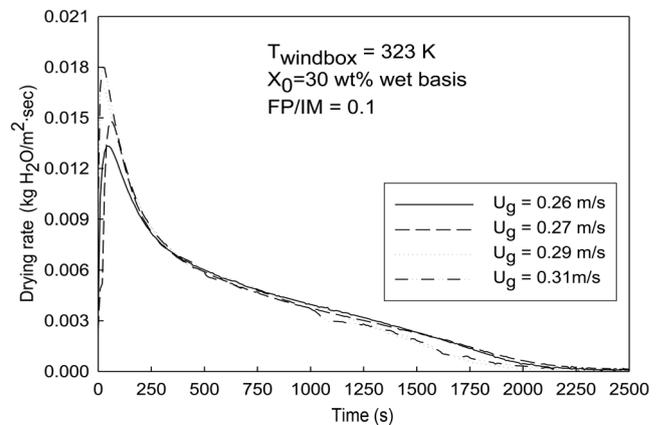


Figure 6. Variation of the drying rate; $dp = 0.59$ mm, $T_{windbox} = 323$ K and $FP/IM = 0.1$.

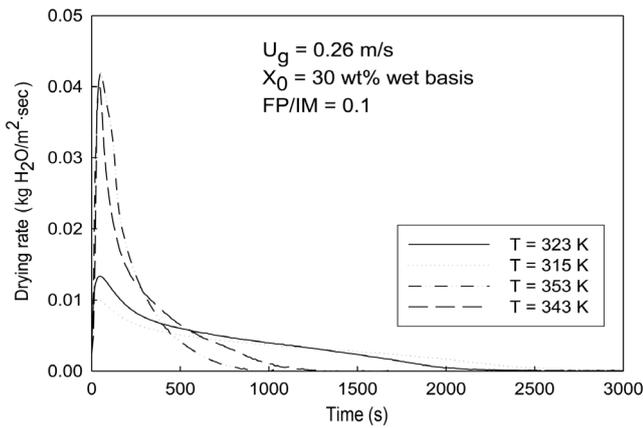


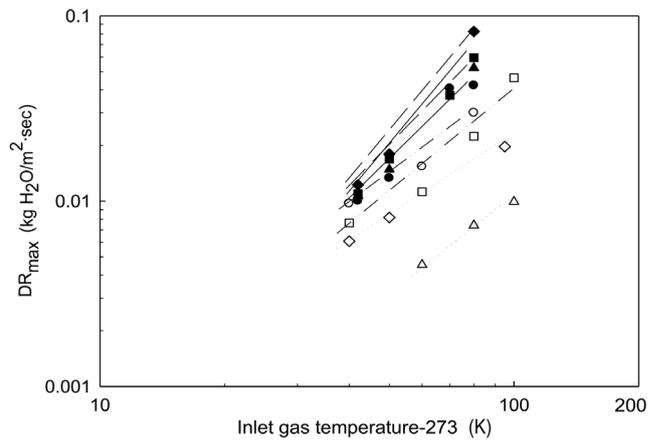
Figure 7. Variation of the drying rate; $d_p = 0.59$ mm, $U_g = 0.26$ m/s and $FP/IM = 0.1$.

Figure 6은 기준온도가 50 °C일 때 유입 열풍유속에 따른 건조속도를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 열풍의 유속이 높을수록 초기 건조속도가 빠르고 건조시간도 적게 걸린다. 열풍의 유속이 빠르면 매체입자의 혼합도 격렬하고, 열 및 물질전달 속도가 크게 향상되므로 건조속도가 빨라짐을 알 수 있다.

Figure 7은 일정한 공급유속에서 열풍온도의 변화에 따른 건조속도를 비교한 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 동일 유속(0.31 m/s)에서 기준온도 353 K의 건조시간이 323 K의 건조시간보다 약 1,200 s 이상 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 매체 유동층 건조에서 건조속도에 크게 영향을 미치는 인자는 열풍유속보다 열풍온도임을 알 수 있다. 건조구표에서 온도의 상승은 같은 절대습도에서 상대습도를 크게 낮추므로 건조의 구동력이 크게 증가하므로 건조속도가 빨라짐을 알 수 있다.

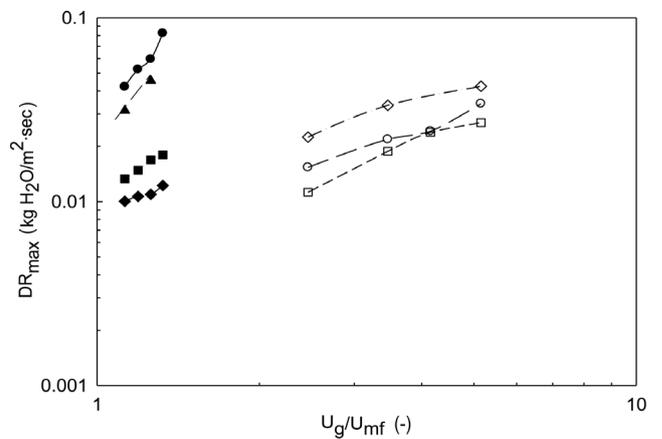
Figure 8은 열풍온도에 따른 최대건조속도를 나타내었다. 본 실험과 비교를 위하여 직경 0.24 m인 agitated pan dryer에서 ALSi ($d_p = 0.59$ mm)의 DR_{max} data[11]와 회분식 유동층에서 이온교환수지($d_p = 0.56$ mm)의 DR_{max} data[12] 및 매체유동층에서 전분의 건조 특성[8] data를 함께 도시하였다. 매체입자가 있든 없든[12] 유동층의 DR_{max} 는 agitated pan dryer보다 크다. 건조기 종류에 관계없이 온도가 증가함에 따라 건조속도가 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Figure 7에서 설명한 바와 같이 건조구표에서의 상대습도로 설명할 수 있다.

Figure 9는 열풍유속에 따른 최대 건조속도를 나타내었다. 비교를 위하여 Lee and Kim[8]의 실험결과와 같이 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 매체입자의 크기가 커지면 건조속도에도 영향을 미치며, 대체로 건조속도를 빠르게 만든다. 매체입자가 커지면 최소유동화 속도도 높은 유속이 되므로 같은 유속비를 유지하기 위해서는 더 많은 열풍이 공급되어야 할 것이다. Figure 9에서 알 수 있는 바와 같이 열풍온도 353 K인 경우 미세 고분자와 매체입자의 질량비를 0.1에서 0.4로 증가시키면 최대 건조속도는 감소하였다. 미세 고분자와 매체입자의 질량비를 증가시키면 매체유동층내의 유동화 매체



Symbol	d_p [mm]	FP/IM [-]	U_g [m/s]	Remark
●	0.59	0.1	0.26	This work
▲	0.59	0.1	0.27	This work
■	0.59	0.1	0.29	This work
◆	0.59	0.1	0.31	This work
○	0.40	0.1	0.32	[7]
□	0.40	0.2	0.32	[7]
△	Agitated pan dryer			[9]
◇	Fluidized bed dryer			[10]

Figure 8. Effect of inlet gas temperature on the maximum drying rate in the beds



Symbol	d_p [mm]	FP/IM [-]	U_g [m/s]	Remark
●	0.59	0.1	353	This work
■	0.59	0.1	323	This work
◆	0.59	0.1	315	This work
▲	0.59	0.4	353	This work
○	0.40	0.1	333	[7]
□	0.40	0.2	333	[7]
◇	0.40	0.2	353	[7]

Figure 9. Effect of inlet air velocity on the maximum drying rate in the beds.

입자의 감소에 따른 혼합특성의 감소와 열전달 매체의 감소에 따른 열전달감소로 최대 건조속도는 감소함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 직경 0.15 m이고 높이 1.0 m인 매체유동층 건조기에서 유입 열풍유속(0.26~0.31 m/s), 유입 열풍온도(315~353 K) 및 미세 고분자와 매체입자의 질량비(0.1 to 0.4)에 따른 미세 고분자(PMMA beads)의 건조속도에 관한 실험을 수행하여 다음과 같은 연구결과를 얻었다. 매체유동층에서 미세 고분자의 건조속도는 유입 gas 온도, 유입 gas 유속이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 미세입자의 건조속도는 미세 고분자와 매체입의 질량비(FP/IM mass ratio)의 증가에 따라 감소하였다. 미세 고분자의 건조속도는 유입유속과 비교하여 유입 gas 온도에 더 의존적이다. 건조 후 얻어진 미세 고분자(PMMA beads)의 입도 분석 및 SEM image 분석 결과 매체유동층 건조는 미세입자인 고분자 물질의 외형이나 기타 물리적 성질에 특별한 영향을 미치지 않았다. 매체 유동층 건조기는 교반식 팬 건조기보다 건조성능이 향상됨을 알 수 있다.

감사

이 논문의 저자중 이동현은 성균관대 GRRC program을 통한 지원에 감사를 드립니다.

사용부호

A_t	: cross-sectional area of column, [m ²]
d_p	: diameter, [m]
DR_{max}	: maximum drying rate, [kg H ₂ O/m ² s]
m	: mass, [kg]
m_g	: mass flow rate, [kg/s]
M_A	: molecular weight, [kg/kmol]
P	: pressure, [Pa]
P_{eq}	: saturated vapor pressure, [Pa]
R_D	: drying rate, [kg H ₂ O/m ² s]
T	: temperature, [K]
$T_{gi, go}$: temperature of inlet or outlet gas, [K]
t	: time, [s]
U_g	: velocity, [m/s]
V	: humid volume, [kg/m ³]
$Y_{go, gi}$: absolute humidity of outlet or inlet gas, [kg H ₂ O/kg dry air]
ϕ	: relative humidity, [-].

참고문헌

1. Nakagawa, N., Ohsawa, K., Takarada, T., and Kato, K., "Continuous Drying of a Fine Particle-water Slurry in a Powder-particle Fluidized Bed," *J. of Chem. Eng. Japan*, **25**, 495-501 (1992).
2. Palancz, B., "A Mathematical Model for Continuous Fluidized Bed Drying," *Chem. Eng. Sci.*, **38**(7), 1045-1059 (1983).
3. Geldart, D., "The Effect of Particle Size and Size Distribution on the Behavior of Gas-fluidized Beds," *Powder Technol.*, **6**(4), 201-215 (1972).
4. Geldart, D., "Challenges in Fluidized Bed Technology," *AIChE Symp. Ser.*, **85**(270), 111-121 (1989).
5. Land, C. M. van't, "Selection of Industrial Dryers," *Chem. Eng.*, March, 53-61 (1984).
6. Jun, K.-S., Hwang, E.-J., and Kim, H.-J., "A Study on Drying and Carbonization of Organic Sludge from Sewage Plant and Petrochemical Industries for Energy and Resources Recovery," *Clean Technology*, **15**(3), 154-164 (2009).
7. Jariwara, S. L., and Hoelscher, H. E., "Model for Oxidative Thermal Decomposition of Starch in Fluidized Reactor," *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 278 (1970).
8. Lee, D. H., and Kim, S. D., "Drying Characteristics of Starch in an Inert Medium Fluidized Bed," *Chem. Eng. Technol.*, **16**, 263-269 (1993).
9. Lee, D. H., and Kim, S. D., "Drying Characteristics of PVC Resin in an Inert Medium Fluidized Bed," *HWAHAK KONG-HAK*, **32**(3), 463-468 (1994).
10. Lee, D. H., and Kim, S. D., "A Mathematical Model for Batch Drying in An Inert Medium Fluidized Bed," *Chem. Enging. Technl.*, **22**, 443-450 (1999).
11. Schlunder, E.-U., "Drying '85 (Toei, R., Mujumdar, A.S., EDS), 75-83 (1985).
12. Chandran, A. N., Rao, S. S., and Varma, Y. B. G., "Fluidized Bed Drying of Solids," *AIChE J.*, **36**(1), 29-38 (1990).