

# TCE 열분해 반응기의 형상 설계를 위한 수치해석적 연구

라승혁<sup>†</sup>, 강경태<sup>\*\*</sup>, 김상용<sup>\*\*</sup>, 황정호<sup>\*</sup>

## A Numerical Study on Pyrolysis of Trichloroethane for Reactor geometry design

Seung-Hyuck La, Kyung-Tae Kang, Sang-Young Kim, Jung-Ho Hwang

### Abstract

Trichloroethane (TCE) is known as one of major carcinogens. TCE is difficult to be incinerated environmentally friendly, so pyrolysis is suggested for TCE treatment. In this study, we examined effects of cylinder-type pyrolysis reactor design parameters like existence of baffle inside reactor and reactor operating condition like heating reactor wall temperature and residence time numerically using CFX 4.3, a commercial computational fluid dynamic program.

**Key words** : Trichloroethane, Pyrolysis, reactor, simulation, CFX-4

### 기 호 설 명

$C_k^o$	Specific heat of $k$ th species	$R$	Gas constant
$\Delta G$	Gibb's energy	$S_k^o$	Entropy of $k$ th species
$H_k^o$	Enthalpy of $k$ th species	$S_i$	Heat source by reaction
$h_i$	Enthalpy of $i$ th species	$\tau_{ij}$	Shear stress
$k$	Chemical kinetics constant	$\tau$	Retention time
$k_i$	Heat conduction coefficient	$v$	Chemical kinetics
$K$	Backward reaction constant		

### 1. 서 론

폐기물의 처리에는 매립, 소각, 재활용으로 구분할 수 있는데 VOC 등의 성분이 포함되어 있는 지정 폐기물은 매립이나 단순한 소각 방법으로는 처리할 수 없다. 특히 국토가 좁은 우리나라에서는 소각 및 매립은 다이옥신, 일산화탄소 등의

유해가스 발생, 처리과정에서의 2차 오염 등의 문제가 있다. 열분해 방식은 이러한 문제뿐만 아니라 폐기물을 재활용하는 방법으로 경제적인 의미에서도 고려되어야 하며 최근에 CO<sub>2</sub>에 대한 규제가 논의되면서 소각처리 방법의 대안으로 제시되고 있다.

열분해는 무 산소 상태에서 열을 가하여 유기성 물질을 가스, 액체 및 고체형태의 유용한 부산물로 전환시키는 공정으로 환원·흡열 반응을 일으킨다. 최근에는 석탄, 바이오매스 등의 가스화에 도 적용되고 있다.

\*연세대학교 대학원 기계공학과

\*\*한국생산기술연구원 신에너지 환경팀

† 라승혁, E-mail : emotionaltech@yonsei.ac.kr

Table 1 Kinetic parameters of reactions

No.	Reaction	A	$\beta$	$E_a(\text{cal/mol})$
1	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{Cl}$	1.05E+16	0	58300
2	$\text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{CH}_2\text{ClCHCl} = \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	1.40E+12	0	0
3	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CHCl}_2 = \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	8.97E+10	0	-4000
4	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	2.14E+12	0	2500
5	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	2.51E+12	0	3600
6	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} = \text{CCl}_2\text{CH}_2 + \text{HCl}$	6.31E+13	0	58700
7	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} = \text{trans-CHClCHCl} + \text{HCl}$	2.00E+14	0	59000
8	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} = \text{cis-CHClCHCl} + \text{HCl}$	2.00E+14	0	59000
9	$\text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{Cl} = \text{trans-CHClCHCl} + \text{HCl}$	1.00E+8	2	0
10	$\text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{Cl} = \text{cis-CHClCHCl} + \text{HCl}$	1.00E+8	2	0
11	$\text{Cl} + \text{CHClCCl} = \text{C}_2\text{HCl}_3$	1.00E+13	0	0
12	$\text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	1.11E+13	0	1700
13	$\text{C}_2\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{CHCl}_2\text{CHCl}$	1.00E+13	0	3000
14	$\text{Cl} + \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} = \text{HCl} + \text{cis-CHClCHCl} + \text{Cl}$	2.00E+10	0	3100
15	$\text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$	1.00E+13	0	0
16	$\text{CCl}_2\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HCl}$	1.05E+14	0	79100
17	$\text{CHClCCl} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{Cl}$	3.82E+28	-5	37441
18	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CHCl}_2\text{CHCl} + \text{HCl}$	2.51E+12	0	3600

최근에 트리클로로에틸렌(TCE) 성분이 토양 및 지하수에서 기준치(0.03ppm이하)보다 114배 높은 3.418ppm 검출됐다는 보고가 있다. TCE는 세탁소 세제, 공장의 금속 세척제, 페인트 등의 유기용매를 사용하는 과정에서 배출이 되는 물질이다. TCE는 지정 폐기물로 지정된 발암물질로 매립 등 임의로 방출할 수 없다. 그러나 열분해 방식을 이용하면 탄화수소 계열의 화합물이므로 이를 재활용 가능하거나 무해한 기체로 분해하는 것이 가능하여 단순 처리뿐만 아니라 재활용 및 자원화가 가능하다.

TCE에 대해 대체 물질을 개발하거나 태양광 및 자외선을 이용하여 하수에 포함된 성분을 크게 낮추는 기술이 개발 되었지만 대량으로 빠른 시간에 분해하는 실용적인 기술의 개발이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 TCE를 대량으로 처리할 수 있는 열분해 반응기를 기존의 알려진 열분해 반응 메커니즘과 수치해석방법을 이용하여 설계하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 TCE 열분해 반응 네트워크

열분해 반응은 라디칼 반응으로 개시(initialtion), 전파(propagation), 종결(termination)단계로 나뉘고 TCE는 Cl radical이 생성되는 것으로 개시 반응이 시작된다. TCE의 열분해 반응은 총 18개

의 반응으로 이루어져 있으며 기존 연구(송보현, 2001)에 밝혀진 결과를 참고하였다.

### 2.2 수학적 모델링

본 연구에 사용된 열분해 반응기 내의 유동장, 온도장 및 각 화학종의 발생량을 예측하기 위하여 기체상에서의 지배방정식을 질량 보존식, 운동량 보존식, 엔탈피 보존 방정식을 기초로 운동량의 전달과 물질확산을 고하였다. 모사에 사용된 기상에 대한 정상상태에서의 질량, 운동량, 에너지, 화학종에 대한 지배방정식은 다음과 같다.

Mass balance

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0$$

Momentum balance

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = \rho g_i + F_i$$

Energy balance

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} k \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{\partial t_{aj}}{\partial x_j} \sum_j h_j J_j + \partial P + \tau_{ij} \frac{\partial P}{\partial x_i} + S_h$$

Species balance

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i m_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} J_i + R_i + S_i$$

**2.3 Kinetics and Thermodynamic data**

TCE 열분해 반응 메커니즘에 필요한 parameter 들은 NASA-Chemkin database를 이용한 결과들이다. 반응 비열, 엔탈피, 엔트로피 등을 다음과 같은 온도에 대한 다항식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{C_{pk}^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4$$

$$\frac{H_k^0}{R} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2} T_k + \frac{a_{3k}}{3} T_k^2 + \frac{a_{4k}}{4} T_k^3 + \frac{a_{5k}}{5} T_k^4 + \frac{a_{6k}}{T_k}$$

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T_k + a_{2k} T_k + \frac{a_{3k}}{2} T_k^2 + \frac{a_{4k}}{3} T_k^3 + \frac{a_{5k}}{4} T_k^4 + a_{7k}$$

반응기내의 입의 지점에서 반응물의 조성은 시간에 따른 반응물의 농도 변화로 계산되며 반응 속도식은 다음과 같다.

$$v = k[X]^n[Y]^m$$

반응 속도 상수는 다음과 같이 아레니우스 식의 형태로 정의된다.

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

**3. 열분해 반응기**

열분해 반응은 기본적으로 흡열·환원 반응이므로 대상 물질에 대해 효율적인 열전달이 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 다음과 같은 조건들을 고려한다.

**3.1 반응기내 균일한 온도 형성**

반응기는 대류에 의한 전열과 복사에 의한 전열로 나눌 수 있는데 복사에 의한 전열은 반응기 형상이 일정할 때 변화가 없고 반응기내 온도가 균일하고 가열된 벽과 온도차가 감소함에 따라 급격하게 감소함으로 대류에 의한 열전달량을 지배적인 전열 현상으로 가정하고 대류의 한 유체의 열전달을 항상 시켜야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 반응기내에 baffle을 설치하여 반응기내의 균일한 온도 분포와 빠른 열전달을 꾀하였다.

**3.2 공간시간(Space Time)**

TCE 열분해 반응에 있어서 공간시간은 반응기내 열 전달량과 함께 중요한 요소이다. 공간 시

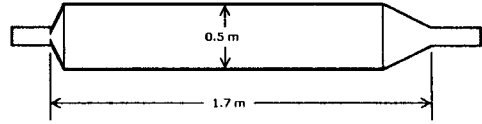


Fig. 1 반응기 형상 1 개략도

간은 반응기의 부피를 반응기에 들어가는 부피유량으로 나눴으로서 얻어지고 다음과 같이 정의한다

$$\tau \equiv \frac{V}{v_o}$$

*V*: Volume of reactor  
*v<sub>o</sub>*: Volume flow through reactor

공간시간은 입구조건에 기준하여 한 반응기 부피의 유체를 처리하는데 필요한 시간이다. 즉 유체가 반응기로 완전히 들어가는데 소요되는 시간이 공간시간이다. 이를 체류시간(holding time) 또는 평균체류시간(mean residence time)이라고도 한다.

본 연구에서는 분해 대상 물질의 농도를 일정하게 하고 주입 질량 유량 및 주입 속도를 조절하여 TCE의 공간 및 체류시간을 조절하였다.

**3.3 열분해 반응기 수치해석 모델**

원형의 지면에 대해 수직한 반응탑 형상의 모델을 축대칭으로 가정하여 해석하였다. 전체적인

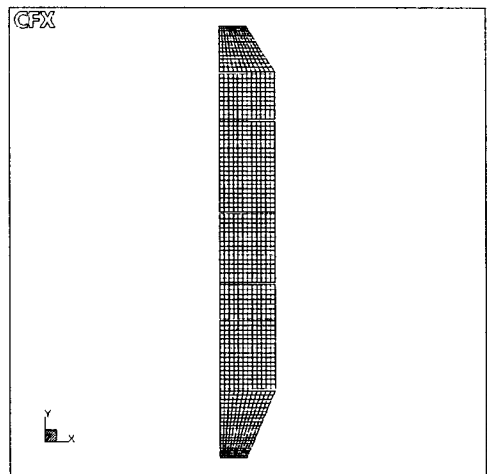


Fig. 2 반응기 mesh model

반응기의 형상은 다음과 같고 설계의 변수를 선정하여 여러 가지 형상으로 분해능에 향상에 적절한 형상을 비교한다.

### 4. 결 과

#### 4.1 온도 변화에 따른 반응 및 생성물

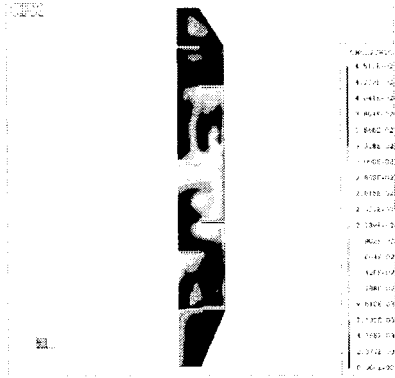


Fig. 3 300K TCE 농도분포

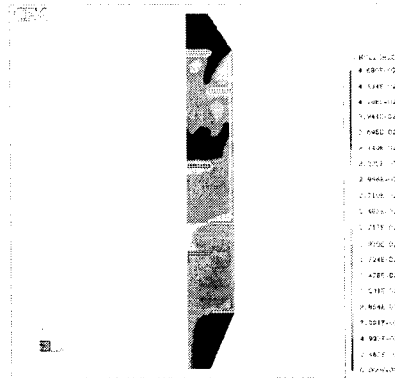


Fig. 4 600K TCE 농도분포

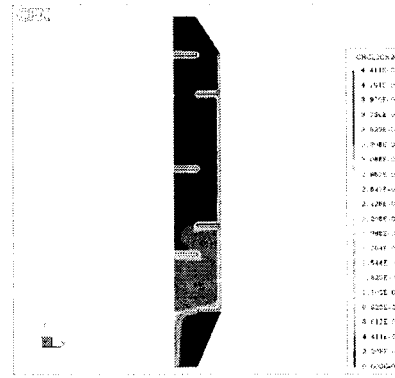


Fig. 5 800K에서의 TCE 농도

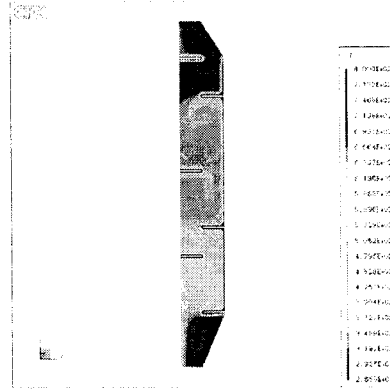


Fig. 6 600K에서의 온도 분포

Fig. 3부터 Fig. 5까지는 반응기 벽 온도에 따른 TCE의 변화를 나타낸 것이다. 300K에서는 반응기 내에서 혼합은 일어 나고 있는 것으로 보이나 TCE의 농도 감소는 크게 관찰되지 않는 반면 600K에서는 반응기 하류쪽에서 TCE 농도의 현저한 감소를 볼 수 있었다. 그러나 800K에서는 오히려 농도가 증가하는 것을 볼 수 있으며 이러한 온도에 따른 TCE의 변화를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7은 반응기내 출구 부분에서 중심으로부터 point 1, point 2, point 3의 세 점을 잡아 세 점에서의 농도 변화와 그 평균값을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 감소하던 TCE의 농도가 800K에서는 증가하는 것으로 보인다.

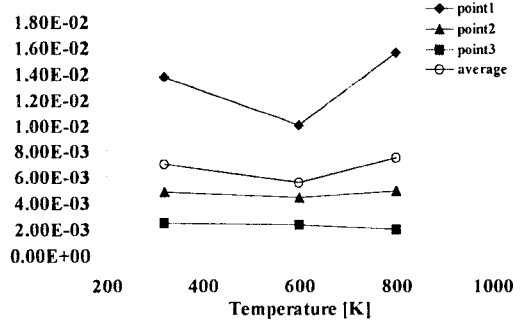


Fig. 7 온도에 따른 TCE 농도 변화

또한 Fig. 6에서는 반응기내 온도의 분포를 나타내었는데 반응기 하단으로 갈수록 반응기내 온도 장이 균일하여 지는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 Baffle 설치로 인해 반응기내 균일한 온도 분위기가 형성되는 것으로 볼 수 있으며 Fig. 6에서 균일한 온도 분위기를 나타내는 부분에서 TCE의 균일한 분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 TCE 분해에 온도의 영향이 큰 것을 알 수 있다.

4.2 반응기 형상 변화에 따른 반응

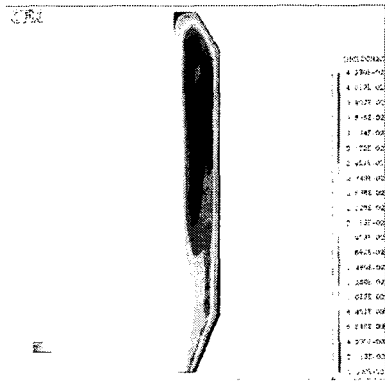


Fig. 8 Baffle 설치 전 TCE 분포 (600K)

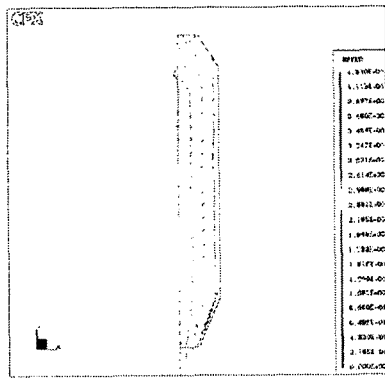


Fig. 9 Baffle 설치 전 TCE 속도 분포(600K)

Fig. 8 과 Fig. 9 는 반응기내 Baffle을 설치하지 않았을 경우에 TCE의 분포 및 속도장을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응기 전체에

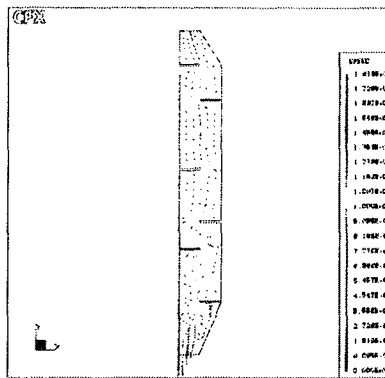


Fig. 10 baffle 설치 후 속도장

재순환류가 생기는 것을 볼 수 있으며 TCE의 분해율도 상당히 감소 하는 것으로 보인다. 이는 재순환류가 TCE의 체류시간을 증가시키는 역할을 하여 TCE의 재합성을 일으키는 것으로 보인다. 따라서 Fig. 10 같이 baffle을 설치 하여 이러한 현상을 방지 할 수 있으며 처리 용량에 증가에 따른 주입 입구의 TCE 농도 및 주입 속도를 증가시키기 위해서도 baffle 설치로 재순환류를 방지하는 것이 바람직하다.

5. 결론 및 고찰

- 1) 300K~600K에서 반응기 벽온도 따라 TCE는 분해되는 현상을 보였으나 800K 이상에서는 다시 TCE의 농도가 증가하는 것을 보였다.
- 2)반응기내 온도가 과다하게 높을 경우 TCE의 재합성이 일어나는 것으로 판단된다.
- 3)baffle의 설치는 반응기내 균일한 온도 분포에 도움이 되었다
- 4)baffle은 반응 물질들의 재순환도 방지하는 효과를 가지게 되었다

6. 후 기

본 연구는 산업자원부 미군 검용기술개발 사업 (유독화학물질 처리기술개발)의 지원으로 수행되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

7. 참고문헌

[1] 송보현, 최병석, 김상용, 이종협, "1,2 - Dichloroethane의 열분해 반응속도 및 메카니즘 연구", 화학공학회지 제39권 제4호, 2001, pp.481-487.

[2] 이주혁, 최병석, 이상욱, 오주석, 이종협, "염소라디칼이 촉매로 작용하는 에틸렌 디클로라이드 열분해 반응의 해석", 화학공학회지 제38권 제2호, 2000, pp.296-303

[3]송보현, "C2계열 염화탄화수소화합물의 열분해 반응연구", 서울대학교 석사학위논문, 2001.

[4]H. Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed., Prentice-Hall, NJ, 1999.

[5]산업자원부, "유독화학물질 처리기술개발", 민군겸용 기술사업 보고서, 2001.

[6]Sanford Gordon, Bonnie J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA, Washington DC, 1971.