

## 고온 고압 조건하의 기포유동층 반응기에서의 입자 마모특성

문종호\*, 이동호, 류호정, 박영철, 이종섭, 민병무, 진경태

한국에너지기술연구원 저탄소공정연구실  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102

(2014년 10월 14일 접수; 2014년 11월 7일 수정본 접수; 2014년 11월 10일 채택)

## Particle Attrition Characteristics in a Bubbling Fluidized Bed Under High Temperature and High Pressure Conditions

Jong-Ho Moon\*, Dong-Ho Lee, Ho-Jung Ryu, Young Cheol Park,  
Jong-Seop Lee, Byoung-Moo Min, and Gyoung Tae Jin

Low Carbon Process Laboratory, Korea Institute of Energy Research  
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received for review October 14, 2014; Revision received November 7, 2014; Accepted November 10, 2014)

### 요 약

연소전 CO<sub>2</sub> 흡수제인 PKM1-SU와 원유의 접촉분해 촉매인 FCC (fluid catalytic cracking) 입자의 고온, 고압 조건 마모 실험을 수행하였다. 지름 15.1 cm, 높이 120 cm에 스파저 튜브(sparger tube, 1 mm 오리피스)를 장착한 원통형 기포유동층반응기를 이용하여, 다양한 온도조건(0~400 °C), 압력조건(0~20 bar)에서 입자마모 실험을 수행하였다. BET, 광학현미경, 입도분석기 등을 이용하여 실험 전, 후 입자를 분석 하였다. 또한 기존의 마모도 측정 방법인 ASTM D5757-95 방법을 이용하여 층물 질의 높이(4.4~10.2 cm) 및 수분 주입이 입자 마모에 미치는 영향에 대하여 확인하였다.

**주제어** : 마모, 고온, 고압, 기포유동층

**Abstract** : Attrition characteristics of PKM1-SU particles, CO<sub>2</sub> absorbents for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process, and FCC particles, catalytic particles for hydro cracking of crude oil, were investigated at high temperature and high pressure conditions. Particle attrition tests were executed at various kinds of temperature (0-400 °C) and pressure (0-20 bar) conditions in a cylinder type bubbling fluidized bed with 15.1 cm diameter, 120 cm height and 1 mm orifice-sparger tube. Attrited particles before and after tests were analyzed by BET, optical microscopy, and particle size analyzer. Effects of bed material height (solid inventory) and steam injection were also verified by using ASTM D5757-95, conventional attrition test method.

**Keywords** : Attrition, High temperature, High pressure, Bubbling fluidized bed

### 1. 서 론

입자마모란 고체의 입자가 기계적, 화학적 반응을 통하여 분해되는 현상을 말한다. 일반적으로 고체 입자가 사용되는 모든 공정에서 마모는 일어난다. 고체 입자는 운송 중 혹은 반응 중에 마찰(friction) 혹은 분해(degradation)로 인하여 크기와 수가 변하게 된다. 의도적인 입자의 분해는 분쇄(commi-nution)라고 하며, 의도하지 않은 입자의 분해를 마모(attrition)

라고 한다[1].

입자마모는 성격이 완전히 다른 두 가지 형태로 진행된다. 아래그림에서 보는 바와 같이 절단(fragmentation)과 마쇄(ab-ration)가 바로 그 형태들이다. 마쇄는 초기 입자의 표면에서 다량의 미세 물질들이 발생하는 과정이며, 원래 입자는 처음의 크기보다 약간 작아지게 된다. 마쇄 후에는 이원분포(bi-modal)형태의 입도 분포를 나타내게 된다. 절단은 원래 크기의 입자들을 파괴하여 각각의 작은 입자들을 생성하는 과정

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moon\_jongho@kier.re.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/ksct.2014.20.4.359 pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이다. 입도분포는 넓어지고 평균입경은 원래의 크기보다 작아지게 된다, 일반적인 화학공정에서는 두 가지 형태가 분리되어 발생하지 않으며, 특성에 따라 두 가지가 결합되어 일어난다. 유동층에서 입자의 마모는 입자의 손실을 초래한다. 이런 이유로 많은 연구자들은 비산된 입자들을 마모입자로 정의하고 집중적으로 연구를 수행하였으며 절단과 마쇄를 확실하게 구분하지는 않았다[1-3].

유동층 공정에서 입자마모속도에 기여하는 인자로는 몇 가지를 들 수 있다. 기체 분산판은 다공판 형태나 노즐, 송풍구(multi-tuyeres)형태로 설계된다. 최소의 압력강화와 층단면에 균일한 기체 분산이 이루어져야하기 때문에 오리피스 면적은 상대적으로 작고, 분산판 노즐에서의 기체 제트(jet)는 고속이다. 입자들은 제트에 의하여 고속으로 가속되고 제트의 끝에서 유동층의 조밀상(suspension)에 충돌하며 마모된다. 또 다른 충격은 층 표면에서 기포의 파괴로 인하여 입자사이의 높은 속도의 충격에 의해서 일어날 수 있다. 입자-벽 충돌도 작은 크기의 실험 장치에서는 중요할 수 있으나 산업용 크기 장치에서는 무시할만하다. 또한 입자간의 충돌과 열교환기의 관다발 혹은 배플(baffle)과 같은 부속물들은 일반적으로 입자마모에 영향을 준다. 입자마모는 벽이나 다른 입자에 입자가 충돌 하는 입구영역에서 대부분 발생한다.

제트에 의한 마모는 제트 길이(jet penetration length)로 정의된 분산판 위 제한된 층높이까지 영향을 미친다. Werther and Xi[4]는 제트가 층물질에 충분히 잠기게 되면 입자마모는 층높이가 증가해도 일정하게 유지된다고 보고하였다. 마모속도는 층높이가 증가함에 따라 거의 선형으로 증가하였다. 제트 길이는 Zenz et al.[5], Merry et al.[6], Yates et al.[7], Blake et al.[8] 등에 의해 다양한 상관식으로 예측되었다[2].

현재까지 마모특성 실험은 ASTM-D5757-95시험법을 주로 사용하여 왔으나, 상온-상압 조건에서만 측정 가능하며 실제 공정에서의 결과와는 다소 차이가 있었다. 실제 화학공정 조업조건인 고온, 고압, 기포유동 및 고속유동 조건에서의 입자마모특성의 경우, 측정, 해석 및 비교가 어려운 실정이었다. 상온-상압조건에서 내마모도가 우수한 것으로 평가되어 선정된 입자의 경우에도, 고온-고압조건에서는 내마모도가 저하되어 여러 가지 공정 문제를 일으켰다. 마모된 입자에 의해 공정 운전을 정지 하는 경우도 있으며(shut-down, 배관 또는 컨트롤 밸브 막힘), 유동층 내 입도분포 및 수력학적 특성 변화에 의한 공정 유지가 어려워지는 경우도 있었다. 입자 마모로 인한 입자의 손실은 공정 운전비용 증가의 직접적인 원인이 될 수 있다. 마모특성 실험과 같은 사전 스크리닝을 통해 최적의 입자를 선정하는 작업은 유동층 공정 최적화의 시작점이라 볼 수 있다.

본 연구에서는 고온, 고압 조건에서 연소전 이산화탄소 흡수제인 PKM1-SU와 원유의 접촉분해 촉매인 FCC입자의 마모 특성을 확인하였다. 입도분석기, BET, 광학현미경 등을 이용하여 실험 전, 후의 입자를 분석하였으며, 지름 151 mm인 고온, 고압 기포유동층반응기를 이용하여 다양한 온도조건(0~400 °C), 압력조건(0~20 bar)에서 실험을 수행하였다. 또한 기

존의 마모도 측정 방법인 ASTM D5757-95을 이용하여 층높이(4.4~10.2 cm), 수분주입 영향에 대하여 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험장치

입자마모 특성 평가를 위해 두 가지의 평가 장치를 사용하였다. 상온, 상압 조건에서 입자의 마모 특성을 평가하기 위해 미국재료시험협회(american society for testing material, ASTM) D5757-95장치를 사용하였다. 고온, 고압 조건에서 마모 특성을 평가하기 위해 기포유동층 마모 특성 평가장치(bubbling fluidized bed attrition tester, 이하 BF-AT)를 사용하였다.

#### 2.1.1. ASTM D5757-95 마모 평가 장치

Figure 1에는 상온, 상압 조건에서 마모 특성 평가를 위해 사용한 표준 내마모도 실험장치인 ASTM (American Standard Testing Material) D5757-95 장치를 나타내었다. 표준 내마모도 실험 장치는 분산판(orifice plate), 마모관(attrition tube), 침전실(settling chamber), 미분수집부(fine collection assembly)로 구성되어 있으며, 분산판은 0.381 mm의 구멍이 세 개 뚫려 있다. 내경 35 mm, 높이 710 mm 마모튜브에서 입자가 고속으로 유동화 되어 입자가 마모되고 고속의 유동화 기체는 직경이 110 mm로 확장된 침전실(하부 높이 230 mm, 중앙부 높이가 300 mm, 상부 높이가 100 mm)에서 유속이 감소된다. 침전실에서 분리되지 않고 비산된 입자는 입자 수집부로 이동되어 포집된다. 주입되는 기체에 수분을 공급하기 위하여 버블

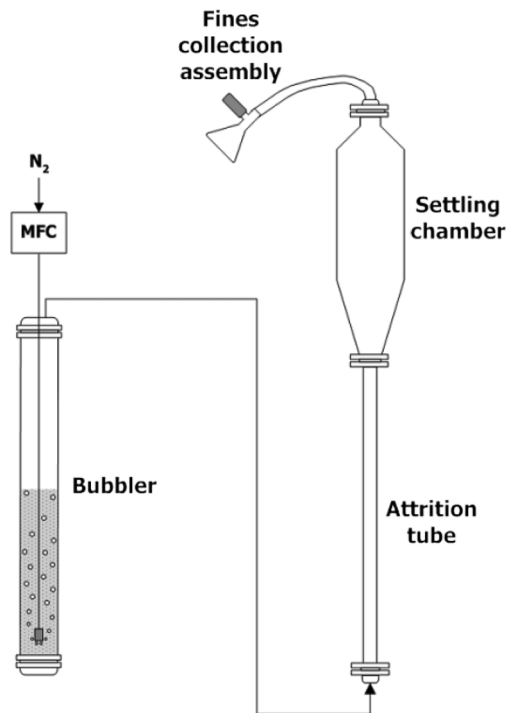


Figure 1. Schematic diagram of ASTM D5757-95 attrition tester for atmospheric temperature and pressure condition[9].

리(bubbler)를 사용하였다. 유동화 기체로는 질소를 사용하였고 버블가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E, Brooks instruments)와 제어장치(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 이용하여 주입하였다[9].

2.1.2. BF-AT 마모 평가 장치

고온, 고압 마모도 평가를 위해, 자체 제작한 기포유동층-마모특성 평가장치(이하 BF-AT)를 사용하였다. BF-AT는 Figure 2에 수록한 것과 같은 반응기를 사용하였다. 기포 유동층반응기는 내경 15.1 cm, 높이 120 cm, 분산판은 1 mm 오리피스 의 스파저 튜브를 사용하였다. 반응기 및 배관은 고온, 고압에 견딜 수 있는 SUS310, 40S 파이프를 이용하여 제작하였으며, 정상 운전 온도는 약 600 °C(최대 900 °C), 압력은 약 30 bar(최대 40 bar)이다.

반응기의 온도를 측정하기 위해, 밑에서부터 5, 40, 50, 115.5 cm에 열전대(thermocouple)를 설치하였다. 또한 히팅재킷, 외부배관, 필터하우징 등에도 열전대를 설치를 하였으며, 온도 조절기(temperature controller, Yokogawa Co.)를 이용하여 온도를 조절하였다. 반응기의 압력을 측정하기 위해, 분산판 전단, 반응기 상단의 플렌지(flange), 시스템 후단에 전기 압력계(pressure transmitter, Simmens Co.)를 설치하였으며, 반응기의 압력조절은 장치 후단에 설치된 유압식 압력조절밸브를 이용하였다. 또한 유동층 반응기내의 차압(differential pressure)을 모니터링하기 위해, 반응기내 2기, 분산판과 반응기 사이 1기, 외부 배관 1기, 그리고 필터 전·후단에 1기의 차압계(differential pressure transmitter, Simmens Co.)를 설치하였다. 반응기내로 유동화 기체인 질소(N<sub>2</sub>)를 주입시켜주기 위해, 500 SLPM (1기), 30 SLPM (2기)용량의 질량유량계를 설치하였다.

마모 및 비산된 입자는 텀블필터(thimble filter)를 이용하여 수집(sample collection)하였으며, 고압 운전 중 입자마모에 대

한 과도경과(transient behavior)를 확인하기 위해 필터 및 필터하우징 시스템을 병렬로 2기 설치하였다.

모든 장비의 조작은 제어실(control room)에서 자동 조절할 수 있게 하였으며, PLC (programmable logic controller)는 LabVIEW (National Instrument社)를 이용하여 제작하였다.

2.2. 시료 입자

입자마모도를 측정하는데 사용된 시료는 비다공성 물질인 PKM1-SU와 다공성물질인 FCC (spent fluid catalytic cracking) 촉매입자이다. 아래 Table 1에 두 입자의 물성을 나타내었다. 유동층공정의 관점에서 본 두 입자는 Geldart 분류 AB에 해당한다.

2.3. 실험조건

유동층의 층높이(무게), 상대습도, 온도, 압력, 기체의 선속도 등 실험변수로 사용되었다. 본 연구에서 상온, 상압실험은

Table 1. Physical properties of PKM1-SU and FCC catalyst

	PKM1-SU	Spent FCC
Mean particle diameter (μm)	129.3	113.2
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	0.712	0.821
Geldart classification	AB	AB
Sphericity	0.9	0.9
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	25.22	204.24
Langmuir surface area (m <sup>2</sup> /g)	35.26	222.60
Purpose	CCS process	FCC process
Synthesis (%)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 21	N/A
	MgO 24	
	others 55	

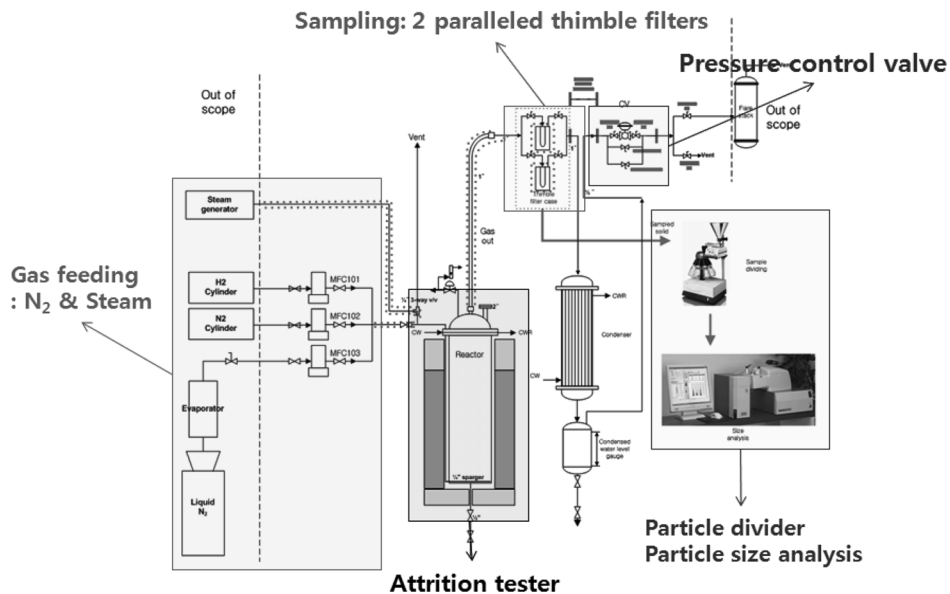


Figure 2. Schematic diagram of attrition test apparatus for high temperature and high pressure conditions (BF-AT).

**Table 2.** Example of experimental conditions at  $u_0 = 8 u_{mf}$  for FCC catalyst particles: superficial velocity ( $u_0$ ), terminal velocity ( $u_t$ ), and flow rate

• $u_0$ (cm/s)					
P \ T	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
1 bar	4.60	4.25	3.97	3.72	3.51
10 bar	4.56	4.22	3.94	3.70	3.49
20 bar	4.52	4.19	3.91	3.67	3.47
• $u_t$ (cm/s)					
P \ T	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
1 bar	20.36	19.16	18.11	17.19	16.37
10 bar	15.55	15.01	14.49	14.01	13.55
20 bar	13.55	13.22	12.89	12.56	12.24
• Flow rate (NLPM)					
P \ T	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
1 bar	28.5	23.9	20.3	17.5	15.3
10 bar	282.8	236.9	201.7	174.2	152.3
20 bar	560.5	470.0	400.5	346.1	302.6

ASTM D5757-95를 이용하였다. 층높이(4.4~10.2 cm) 및 상대 습도의 영향에 대한 실험을 수행하였다. 고온, 고압실험은 BF-AT를 사용하였으며, 온도(상온~400 °C), 압력(상압~20 bar), 기체의 선속도(8~16  $u_{mf}$ )가 입자 마모에 미치는 영향을 확인하였다.

엑셀-Visual Basic Macro기능을 이용하여 자체 제작한 프로그램을 이용하여 특정 온도, 압력, 농도 조건에서의  $u_{mf}$ (최소 유동화속도, minimum fluidizing velocity),  $u_t$ (종말속도, terminal velocity), 제트 투과 길이(jet penetration length), 점도(viscosity) 등을 계산하였다. 여기서 최소유동화속도, 종말속도, 제트 투과 길이 등은 Kunii and Levenspiel[10]이 제시한 식을 사용하였다. Table 2에는 기체의 도입속도( $u_0$ )가 8  $u_{mf}$ 일 때의 실험 조건 예에 대해 나타내었다.

## 2.4. 실험방법

ASTM D5757-95반응기에는 1회 실험시 30~70 g(일반적으로 50 g)의 시료를 투입하였으며, BF-AT에는 1회 실험 시 3 kg의 시료를 투입하였다. 유동화기체는 입자와 반응을 최소화하기 위해, 질소(99.9%)를 사용하였다.

### 2.4.1. 상온, 상압 실험(ASTM D5757-95)

시료 주입이 끝나면 곧 무게가 측정된 포집기를 연결하고, 실험 조건의 기체유량, 온도, 압력, 상대 습도의 공기를 주입한다. 이후 일정한 시간 간격으로 실험결과를 기록한다.

실험 시작 1시간 후, 비산 미분 포집기(flask + thimble filter)의 무게를 측정 후 실험을 계속 진행한다. 실험 시작 5시간 후 실험을 종료하고 비산 미분 포집기의 무게를 다시 측정한다. 마모 장치를 분해하여 장치 내 잔류 입자를 모두 모아 무게를 측정한다.

### 2.4.2. 고온, 고압 실험(BF-AT)

시료를 반응기내에 주입한 뒤, 최소유동화속도( $u_0/u_{mf} = 1$ )로 질소를 주입시켜주면서, 원하는 온도로 승온시킨다. 원하는 온도 조건에 도달하면, 압력 조절 밸브(pressure control valve, PCV)를 이용하여 가압한다. 원하는 온도, 압력 조건에 도달하면, 기체유량, 온도, 압력, 상대 습도 조건을 고려하여 질소를 주입한다.

실험 시작 후 1시간 간격으로 텀블필터(thimble filter)에 포집된 시료를 채취한 뒤, 미세저울로 그 무게를 측정한다. 실험 시작 6시간 후 실험을 종료하고 비산 미분 포집기의 무게를 측정한다. 마모 장치를 분해하여 장치 내 잔류 입자를 모두 모아 무게를 측정한다.

## 2.5. 마모지표, 수정마모지표 및 마모속도

ASTM D5757-95 방법은 일반적인 마모지표(AI)와 수정마모지표(CAI)를 결정하여 입자의 마모도 표시에 사용한다.

$$AI(5) = \frac{f(5)}{S} \times 100 [\%] \quad (1)$$

위 식에서 S는 초기 고체 층 무게(g), f(5)는 5시간 동안에 미세 분말 포집기에 포집된 비산 손실 고체 무게(g)이다.

$$CAI(5) = \frac{f(5) - f(1)}{S} \times 100 [\%] \quad (2)$$

위 식에서 f(1)은 처음 한 시간 동안 비산 입자 포집기에 포집된 고체의 무게이다. 또한 특정시간 t에서의 마모속도(attrition rate)는 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$attrition\ rate = \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{S} \times 100 \quad [\%/hr] \quad (3)$$

위 식에서 f(t)는 특정시간 t동안 미세 분말 포집기에 포집된 비산손실 무게(g)이다[9].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응기내 층물질 양이 입자마모에 미치는 영향

Figure 3은 PKM1-SU 입자를 층물질로 사용하는 경우에 층물질 무게(층높이, static bed height)의 변화에 따른 입자마모 특성에 대해 나타내고 있는 그림이다. 기체유량 10 NLPM(질소), 선속도 17.3 cm/sec, 상대습도 0%, 상온(25 °C), 상압(1 bar) 조건에서 실험을 수행하였다. ASTM D5757-95 반응기에 PKM1-SU 입자를 각각 30 g, 50 g, 70 g을 넣은 뒤, 입자의 마모정도를 확인하였다.

AI(5)와 CAI(5)는 층물질량의 변화에 영향을 받을 수 있다. 유동층에서 입자의 마모는 크게 분산판 제트에 의한 마모와 유동화에 의한 마모로 나누어 생각할 수 있는데, 전자가

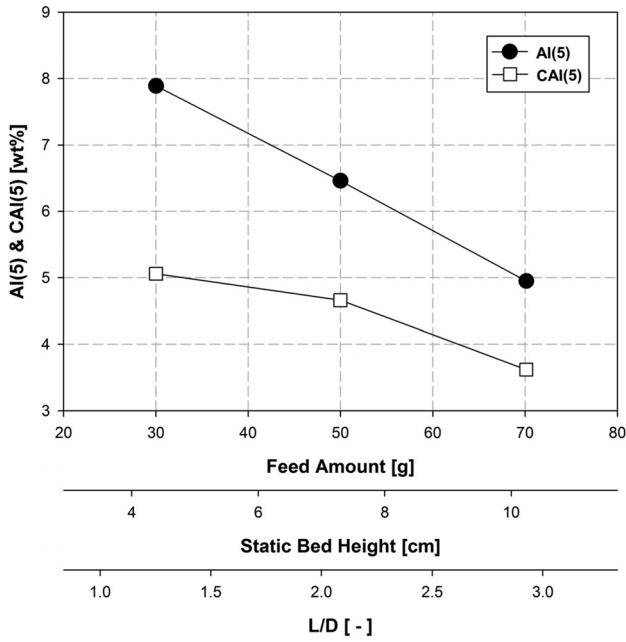


Figure 3. Effect of solid height (loaded particle amount) on attrition characteristics of PKM1-SU at atmospheric condition.

지배적이라면 입자마모도는 층물질의 양이 증가함에 따라 감소해야 하고, 후자가 지배적이라면, 입자마모도는 반대로 층물질의 증가에 따라 증가하여야 한다.

입자의 마모는 일정기간의 충격이 흡수되어 피로현상과 균열발생에 이은 분해로 나타나는 것으로 보인다. 이 경우, 층물질의 양이 증가하면 입자가 분산판 제트영역에서 머무를 수 있는 시간이 상대적으로 짧아지며, 그만큼 입자마모는 감소되는 것으로 유추할 수 있다. AI(5)와 CAI(5)의 차이가 층물질의 양이 증가함에 따라 감소하는 것도 동일한 이유로 설명될 수 있다.

층높이가 제트높이보다 상당히 높을 경우, 유동화 되는 입자의 순환에 의하여 제트영역에서의 입자 체류시간이 감소하고, 따라서 입자의 입자가 기체의 제트로부터 받을 수 있는 충격이 감소하여, 층높이가 증가함에 따라 마모량이 감소하는 것으로 사료된다. 본 연구에 사용된 PKM1-SU입자의 경우 ASTM D5757-95반응기에서의 제트 투과 길이(jet penetration length)는 Kunii[10]의 방법으로 계산하였을 때 약 5.52 cm, Hirsan의 상관식[11]으로 계산하였을 때 약 1.79 cm로 층높이보다 상당히 낮음을 확인 할 수 있다. 한편 층높이가 증가하면 제트에 의한 마모량 및 마모속도는 감소하게 되나, 입자의 유동화에 의한 마모가 증가하여, 총괄 입자마모속도는 잠시 최저값을 보인 후, 다시 증가하는 경향을 나타낼 것으로 사료된다.

### 3.2. 반응기내 수분의양이 입자마모에 미치는 영향

Figure 4와 5는 각각 PKM1-SU 및 FCC 촉매입자에서 수분에 따른 마모현상을 나타낸 그림이다. 기체유량 10 NLPM(질소), 선속도 17.3 cm/sec (0 °C 기준), 상대습도 약 10%(버블러

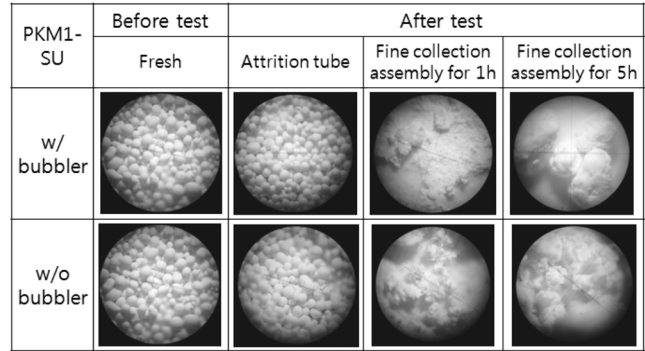


Figure 4. Effect of humidity on attrition of PKM1-SU particles by ASTM D5757-95 test method.

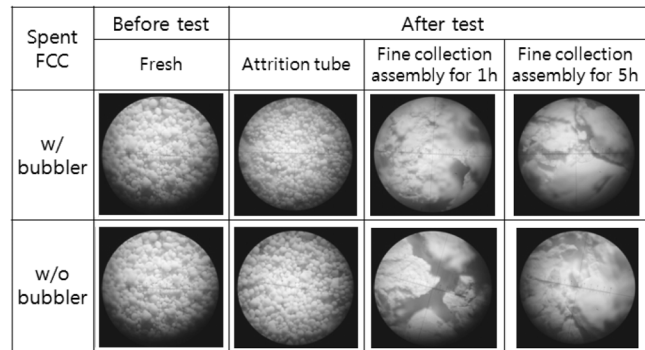


Figure 5. Effect of humidity on attrition of FCC catalysts by ASTM D5757-95 test method.

이용), 온도 상온(25 °C), 압력 상압(1 bar) 조건에서 실험을 수행하였다.

신규 생산한 PKM1-SU의 경우, 구형입자에 그보다 조금 작은 혹은 같은 작은 알갱이들이 붙어 있는 경우가 많았다. 또한 알루미늄 복합체를 지지체로 사용하며, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 MgO가 활성물질이기 때문에 상당량의 수분을 흡수할 가능성이 있다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 버블러를 통해 수분을 주입한 경우, 실험 진행 중 입자의 마모가 활발히 이루어져 마모관내 다양한 크기의 입자가 분포함을 확인 할 수 있었다.

이에 반해, FCC입자의 경우, Figure 5에서 볼 수 있듯이, 수분 주입의 유무에 상관없이 필터에 포집되는 미세 분진의 양이 많지 않았으며, 실험 전 후의 입자 크기 분포가 일정하였다. 이는 FCC입자가 수분 흡착능이 거의 없는 단단한 구형입자이기 때문일 것으로 사료된다.

Figure 6(a)에서 볼 수 있듯이, 수분 흡착능이 높은 PKM1-SU의 경우, 상대습도가 높을수록 AI(5) 및 CAI(5)가 낮아졌다. Segler[12], Wyszynski and Bridgwater[3] 역시 입자에 수분이 많을수록 입자마모량이 작아짐을 밝힌 바 있는데, 이는 입자 표면에 수분이 흡착되어 수분에 의한 윤활현상이 생기기 때문으로 설명하고 있다. 반면 Moon[2]은 수분이 증가할수록 입자마모량이 증가한다고 밝혔는데, 이는 입자내에 흡착된 수분으로 인해 입자강도가 약해지는 것으로 해석을 하였다.

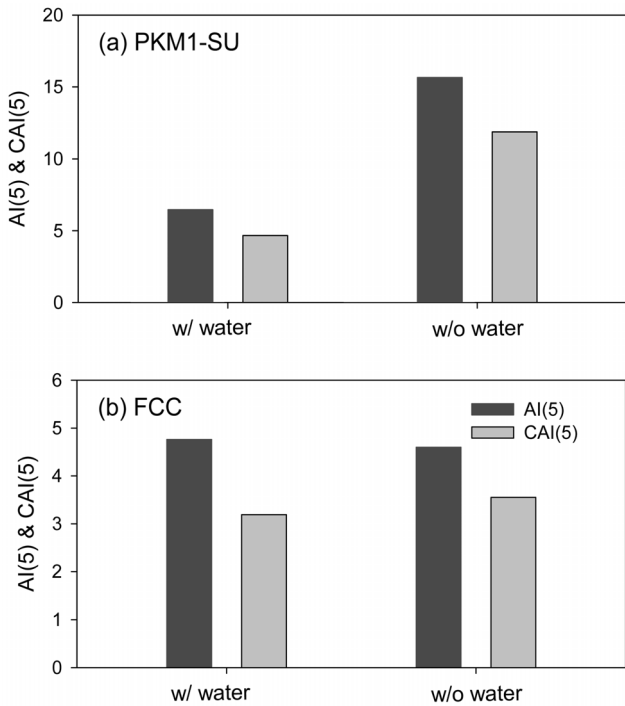


Figure 6. Effect of humidity on particle attrition: (a) PKM1-SU, (b) FCC catalyst.

Table 3. Superficial velocities and inlet flow rate for experiments of temperature effect on attrition characteristics of FCC particles at atmospheric pressure

	$u_0 (=8 u_{mf})$	Flow Rate	$u_{mf}$	$u_t$
	[cm/sec]	[NLPM]	[cm/sec]	[cm/sec]
100 °C	5.52	43.4	0.69	23.32
200 °C	4.60	28.5	0.57	20.36
300 °C	3.97	20.3	0.50	18.11
400 °C	3.51	15.3	0.44	16.37

한편, Figure 6(b)에서 볼 수 있듯이, 수분흡착능이 비교적 작은 FCC촉매입자의 경우, 수분의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 확인하였다. 수분이 입자 마모에 미치는 영향은 본 연구팀의 이전 논문[9]에서도 확인할 수 있다.

### 3.3. 반응기내 온도가 입자마모에 미치는 영향

Table 3은 온도에 따른 FCC 촉매 입자의 마모특성 평가를 위한 유속, 유량조건이다. 표에서도 볼 수 있듯이 유속을 8  $u_{mf}$ 로 고정시켰는데, 그 이유는 제트(jet)를 발생시킬 수 있는 충분한 선속도를 확보하면서, 마모되지 않은 입자가 비산되는 것을 방지하기 위해서이다. 질소의 도입속도( $u_0$ )를 입자의 종말속도( $u_t$ , terminal velocity) 이상으로 할 경우, 마모된 입자뿐만 아니라 마모되지 않은 온전한 입자가 비산될 가능성이 있다. 또한 기포유동층 공정에서는 기체의 선속도 보다는 최소유동화속도로 기준을 잡는 것이 보다 일반적이라 할 수 있다.

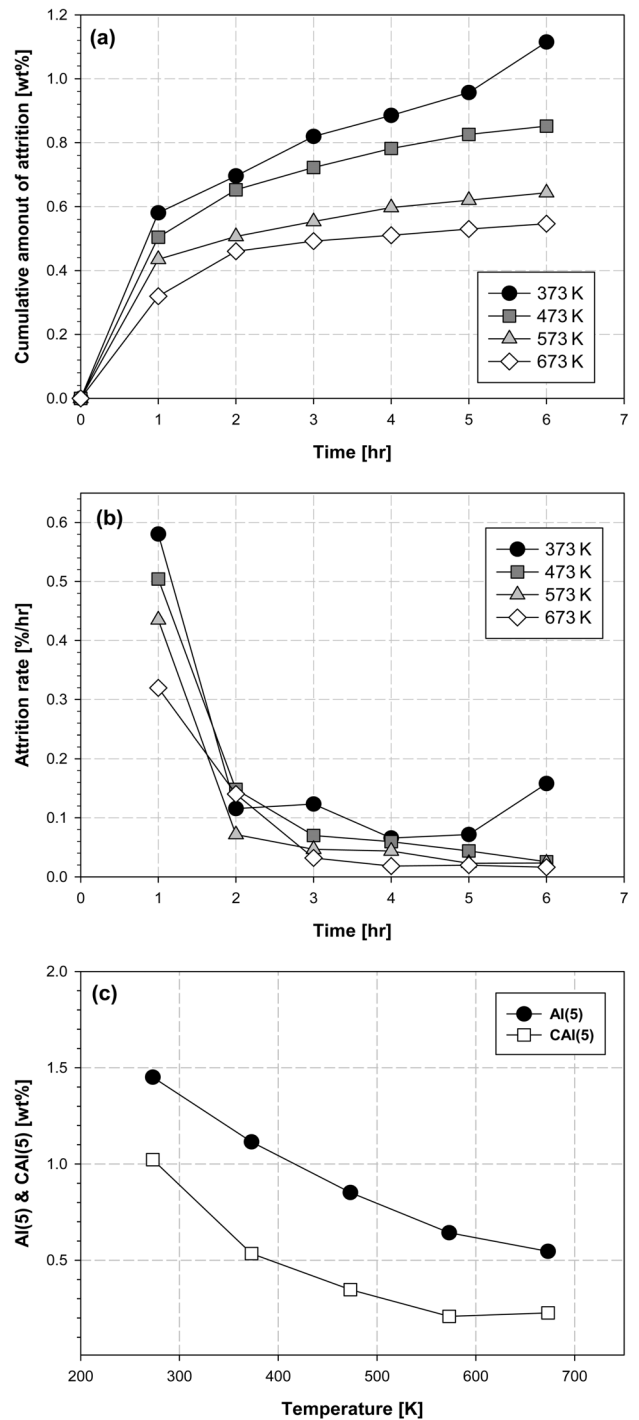


Figure 7. Effect of system temperature on attrition characteristics of FCC catalysts at atmospheric pressure in a BF-AT: (a) transient attrition behavior, (b) attrition rates, (c) AI(5) and CAI(5).

Figure 7은 FCC 촉매입자에서 온도에 따른 마모현상을 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 낮은 온도에서 마모정도가 심하며, 온도가 증가할수록 마모도가 낮아진다. 온도가 증가함에 따라 마모도는 선형적으로 감소하였으며, 이는 유동화 기체의 밀도가 감소하여 기체의 운동에너지가 감소되기 때문으로 사료된다. 이는 분산판의 오리피스 제트에 의한

마모도는 기체밀도에 선형으로 비례하는 것과 일치한다.

한편 Figure 7(b)에서 볼 수 있듯이 마모속도 역시 온도가 낮을수록 빨랐다. 특히 모든 온도 조건에서 1시간 경과 후 급격한 감소를 보였다. 이는 유동화 초기 1시간 동안 발생하는 분산판 제트에 의한 마모 이외에 Fresh 입자에 섞여있던 미세 분진, 그리고 이송 중 발생한 마모 등에 의한 비산 손실이 많다는 것을 의미한다.

입자마모 특성값에 미치는 온도의 영향은, 반응이 배제된 상태에서 기체밀도의 영향으로 해석 할 수 있다. 온도가 증가하면 기체의 밀도가 감소하기 때문에 기체가 입자에 가하는 운동에너지가 감소하므로 마모로 생성된 입자의 최대크기, 평균입경, 그리고 마모속도가 감소하는 것으로 사료된다. 물론 반응기내의 온도가 높을수록 입자 자체가 열적 충격을 받아 분해되는 경우도 있으나, 이는 마모에 의한 물리적인 분해라 보기는 힘들다. 이러한 특성은 반응기내 압력, 즉 기체의 밀도와외의 상관관계를 통해서도 알 수 있다.

3.4. 반응기내 압력이 입자마모에 미치는 영향

Figure 8은 반응기내 압력이 입자마모에 미치는 영향이며, Table 4는 압력에 따른 PKM1-SU 입자의 마모특성 평가를 위한 유속, 유량조건이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 압력이 증가함에 따라 입자마모도, 마모속도, 그리고 AI(5), CAI(5) 모두 증가하였다. 반응기내의 유속은 모두 PKM1-SU 입자기준, 8  $u_{mf}$  를 유지하였으며, 온도, 압력, 기체 밀도, 기체 점도 등을 고려하여 유량(flow rate)을 계산하였다.

반응기내의 유속(기체의 선속도)이 일정한 상태에서 압력이 증가하면 기체밀도 및 점도 역시 증가하게 된다. 이들이 증가하면 오리피스 제트(orifice jet)가 입자에 가하는 운동에너지가 증가하기 때문에 비산 유출되는 입자량이 증가될 수 있다. 또한 기체의 밀도 증가로 고체입자의 부력이 증가하여 더 많은 미분입자가 유출된 것으로 여겨진다.

입자들간의 상호작용(interaction)에 의한 입자의 마모는 기체 밀도 및 점도의 증가에 큰 영향을 받는다. 압력이 증가하면 기체밀도 및 점도가 증가하게 되어, 기포의 크기 및 기포의 상승속도가 작아진다. 이로 인해 압력이 증가할수록 마모량 감소할 수도 있다. 그러나 Figure 8(a), (b)에서도 볼 수 있듯이, 압력이 증가할수록, 마모도가 증가하였고, 마모속도역시 빨라졌다. 이는 대부분의 입자마모가 오리피스 제트에 의해 일어난다는 것을 의미한다. 즉, 기포유동층내 입자들 간의 상

Table 4. Superficial velocities and inlet flow rate for experiments of pressure effect on attrition characteristics of PKM1-SU particles at 400 °C

	$u_0 (=8u_{mf})$	Flow Rate	$u_{mf}$	$u_t$
	[cm/sec]	[NLPM]	[cm/sec]	[cm/sec]
1 bar	3.97	17.3	0.50	18.30
10 bar	3.95	172.2	0.49	14.83
18 bar	3.93	308.1	0.49	13.51

호작용에 기인한 입자마모는 매우 미미하다는 것을 의미한다. 이러한 결과들은 그동안 발표되었던 오리피스 제트에 의한 입자마모 연구 논문들의 결과와도 일맥상통 한다[2-4,14-17].

결론적으로, 화학반응이 없는 경우, 압력의 증가에 의한 오리피스 제트의 운동에너지의 증가가 입자마모를 증가시키는 것으로 추정할 수 있다.

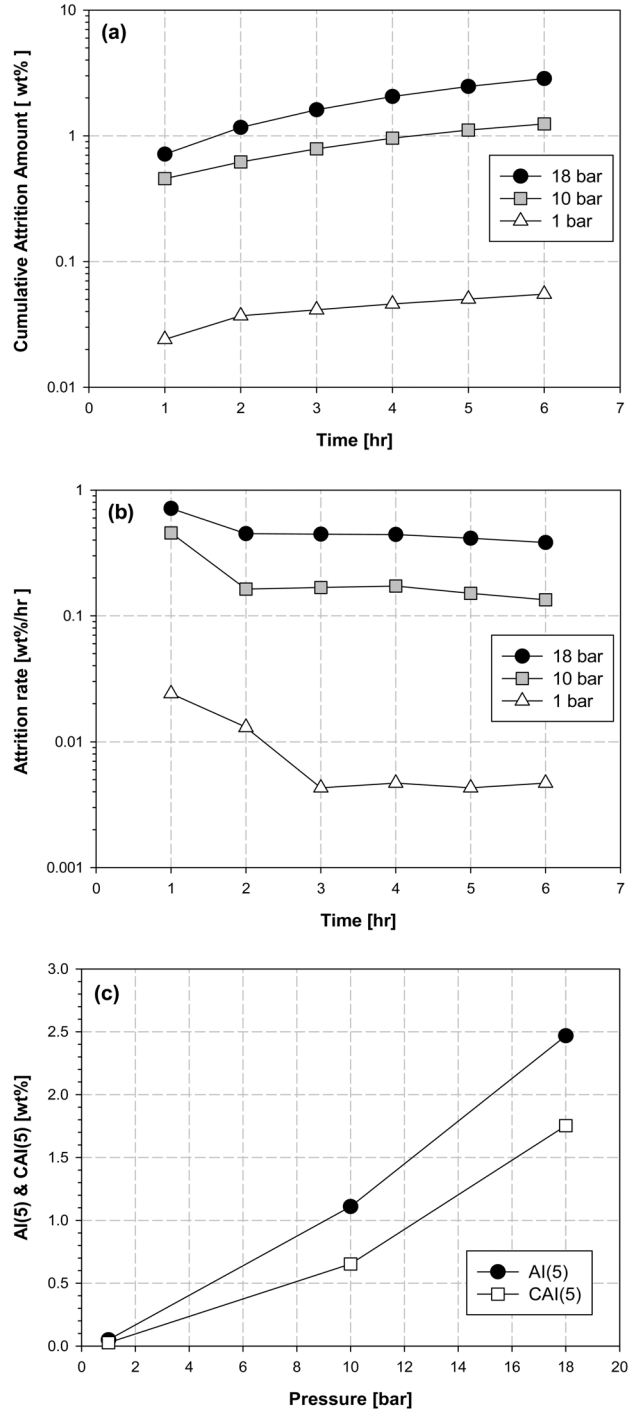


Figure 8. Effect of system pressure on attrition characteristics of PKM1-SU particles at high temperature (400 °C) in a BF-AT: (a) transient attrition behavior, (b) attrition rate, (c) AI(5) and CAI(5)

## 4. 결론

연소전 CO<sub>2</sub>포집공정 입자인 PKM1-SU와 원유의 접촉분해 촉매인 FCC입자의 마모특성을 기존의 특성평가 방법인 ASTM D5757-95방법과 기포유동층 마모평가장치(BF-AT)를 이용한 고온, 고압 마모 특성 평가 방법을 통해 살펴보았다. ASTM D5757-95방법을 이용하여 유동층내 층물질의 양(혹은 층높이)이 입자마모에 미치는 영향과 반응기내 수분이 입자마모에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 BF-AT를 이용하여 온도 및 압력이 입자마모에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 상온, 상압 조건에서, 반응기내의 입자량(혹은 입자의 층높이)이 증가함에 따라, 마모도 및 마모속도가 감소하였다. 즉 반응기의 높이가 직경에 비해 길 경우, 유동층 반응기내 입자의 마모가 현저히 줄어들었다. 이는 분산판 제트에 의해 직접적으로 영향 받는 영역은 줄어들고, 입자들 상호간의 영향이 커진 결과라 볼 수 있다.

2) PKM1-SU와 같이 수분흡착능이 큰 입자에 수분을 주입할 경우, 마모도가 증가하였다. 반대로 FCC입자와 같이 수분흡착능이 작은 입자의 경우, 수분이 마모에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

3) 온도가 낮을수록 마모도 및 마모속도가 증가하였다. 이는 기체의 점도 및 밀도증가에 따른 운동에너지 증가에 기인한 것으로 사료된다. 고온에서 발생하는 마모의 경우 재료 자체의 물성으로 인한 결과일 뿐, 마모를 발생시키는 물리적 요인이라 볼 수 없다.

4) 압력이 높을수록 마모도 및 마모속도가 증가하였다. 압력이 높아질수록 오리피스 제트(orifice jet)가 입자에 가하는 운동에너지가 증가하기 때문에 비산 유출되는 입자량이 증가되었으리라 사료된다.

위의 결과들을 토대로 PKM1-SU 및 FCC 입자의 경우 기포 유동층 반응기에서의 마모는 입자상호간의 영향 보다는 분산판 오리피스 제트에 의한 영향이 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.

## 감사

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20122010200071).

## References

1. Werther, J., and Reppenhagen, J., "Catalyst Attrition in Fluidized-Bed Systems," *AIChE J.*, **45**, 2001-2010 (1999).
2. Moon, Y., "Attrition Characteristics and Desulfurization Regeneration Reaction Rates of Zinc Titanate Sorbent," Ph.D. Dissertation, Konkuk University, Seoul, 2004.
3. Choi, J., Moon, Y., Yi, C., and Kim, S., "Attrition of Zinc-Titanate Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **41**, 656-660 (2010).
4. Werther, J., and Xi, W., "Jet Attrition of Catalyst Particles in Gas Fluidized Beds," *Powder Technol.*, **76**, 39-46 (1993).
5. Zenz, F., "Bubble Formation and Grid Design," *ICHEME Symposium Series*, **30**, 136-139 (1968).
6. Merry, J., "Penetration of Vertical Jets into Fluidized Beds," *AIChE J.*, **21**, 507-510 (1975).
7. Yates, J., Rowe, P., and Cheesman, D., "Gas Entry Effects in Fluidized Bed Reactors," *AIChE J.*, **30**, 890-894 (1984).
8. Blake, T., Webb, H., and Sunderland, P., "The Nondimensionalization of Equations Describing Fluidization with Application to the Correlation of Jet Penetration Height," *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 365-371 (1990).
9. Ryu, H., Lee, D., Moon, J., Park, Y., and Jo, S., "The Characteristics of Attrition of Absorbents for Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture," *Trans. Korean Hydro. New Energy Soc.*, **24**, 428-436 (2013).
10. Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
11. Hirsan, I., Sishla, C., and Knowlton, T., "The Effect of Bed and Jet Parameters on Vertical Jet Penetration Length in Gas Fluidized Beds," 73rd Annual AIChE Meeting, Nov. 16, Chicago, IL, (1980).
12. Segler, G., *Pneumatic Grain Conveying*, National Institute of Agriculture Engineering, Braunschweig, Germany, 1951.
13. Wyszynski, M., and Bridgwater, J., "The Effect of Solid Lubricants on the Powder Attrition and Breakage," *Tribol. Int.*, **26**, 311-317 (1993).
14. Lee, S., and Kim, S., "Particle Size Reduction Rate of Anthracite Ash by a Gas Jet," *I, EC Res.*, **43**, 1090-1095 (2004).
15. Moon, Y., Yi, C., Son, J., Ryu, C., and Choi, J., "The Effect of Fluidized-Bed Variables on Attrition of Solid Particles," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 603-608 (2005).
16. Bemrose, C., and Bridgwater, J., "A Review of Attrition and Attrition Test Methods," *Powder Technol.*, **49**, 97-126 (1987).
17. Boerefijn, R., Gudde, N. J., and Ghadiri, M., "A Review of Attrition of Fluid Cracking Catalyst Particles," *Adv. Powder Technol.*, **11**, 145-174 (2000).