

Zinc Titanate 탈황제의 입자 마모 특성

문영섭, 최정후, 이창근*, 손재익*

건국대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구원

Attrition Characteristics of Zinc Titanate sorbent

Young-Sub Moon, Jeong-Hoo Choi,

Chang-Keun Yi* and Jae-Ek Son*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701

*Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343

서론

IGCC 공정은 크게 석탄가스화로와 기체정제 및 발전부분으로 구성되어 있다. 고온 고압 건식 탈황 공정은 기체정제공정에 속하며, 가스화로에서 생성되어 나온 석탄가스중의 H₂S, COS 등의 황 화합물을 제거하여 발전부분에서 부식, 공해 및 마모 등의 문제를 해결하는 매우 중요한 단위공정이다[1].

고온 건식 탈황에 관련된 핵심기술은 적절한 탈황제의 개발과 탈황탑과 재생탑의 공정 기술로 나누어 볼 수 있다. 석탄가스와 탈황제의 원활한 접촉을 위하여 탈황·재생공정은 유동층 공정으로 조업된다. 유동층 공정에서 입자의 마모는 고체의 손실에 따른 효율 감소 혹은 경제적 손실, 분진 제어의 필요성 등의 문제를 제기한다. 따라서 유동층 공정에서 고체의 마모 특성은 중요한 관심사 중에 하나이다. 고온 건식 탈황·재생공정에 사용되는 탈황제는 다양한 종류가 개발되었으나 zinc titanate 탈황제가 우수한 탈황·재생 능력과 기계적 특성을 가진 것으로 보고되었으며 zinc titanate 탈황제를 유동층 탈황·재생공정에 사용하기 위해서는 유동층 공정에서 입자 마모 특성의 파악이 중요하다. 유동층 공정에서 발생하는 입자의 마모 현상을 가장 유사하게 모사 하는 마모 특성 측정 장치로는 ASTM D 5757-95의 방법이 사용될 수 있다.

본 연구에서는 ASTM D 5757-95 방법의 간단한 응용을 통하여 유동층 공정에서 zinc titanate 탈황제의 마모특성에 미치는 인자들의 영향을 고찰하고 탈황·재생공정에 적용할 수 있는 입자 마모 특성의 해석 방법을 제시하고자 하였다.

이론적 배경

Vaux 등[2], Werther와 Xi[3], Merrick와 Highly[4]에 의하면 기체 유동층에서 입자 마모는 기체 분배기 orifice의 jet 영역에서 jet 효과에 의한 마모와 jet 영역 상부의 유동화 영역에서 마모로 구분될 수 있다. 이에 따라 유동층 공정에서 총괄 입자 마모 속도($R_{a, tot}$ [kg/s])를 jet 마모 속도($R_{a, distr}$ [kg/s])[2]와 bubbling 마모 속도($R_{a, bub}$ [kg/s])[3]의 합으로 고려할 수 있다.

$$R_{a, tot} = R_{a, distr} + R_{a, bub} \quad (1)$$

$$R_{a, distr} = C_{a, j} d_{pb} N_{or} \rho_g d_{or}^2 u_{or}^3 \quad (2)$$

$$R_{a, bub} = K_{a, bub} (U - U_{mf})^{n_1} W_{bub} \quad (3)$$

where

d_{or} : orifice diameter [m]

d_{pb} : specific surface mean diameter [m]

$K_{a,bub}$: bubbling attrition rate constant

$C_{a,j}$: jet attrition rate constant

N_{or} : total orifice number [ea]

n_1 : exponent [-]

U : superficial gas velocity [m/s]

U_{mf} : U at minimum fluidizing condition [m/s]

u_{or} : orifice velocity [m/s]

W_{bub} : bed weight [kg]

ρ_g : gas density [kg/m^3]

한편 $C_{a,j}$, $K_{a,bub}$, n_1 은 입자의 특성이 포함된 변수로써 실험적으로 결정되어야 한다.

$$C_{a,j} = f(RH, T) \quad (4)$$

$$K_{a,bub} = f(RH, T, P) \quad (5)$$

where

P : pressure [atm]

RH : relative humidity [%]

T : temperature [$^{\circ}\text{C}$]

실험

Fig. 1은 본 실험에 사용된 ASTM D 5757-95 입자 마모 측정 장치를 나타내고 있다. 입자 마모 측정 장치는 마모관(attrition tube)과 침강조(settling chamber)로 구성되어 있다. 마모관은 내경 0.035 m, 높이 0.71 m, 두께 0.003 m의 stainless steel로 제작되었다. 침강조는 내경 0.11 m, 높이 0.63 m, 두께 0.003 m의 stainless steel로 제작되었다. 침강조의 하부는 높이 0.23 m의 확장관으로 마모관에 연결되어 있으며, 상부는 높이 0.1 m의 수축관으로 직경 0.034 m의 기체 출구와 연결되어 있다. 기체 출구를 통하여 외부로 비산된 입자는 삼각 flask와 thimble filter에서 포집 된다. 기체 분배기는 0.381 mm hole 3개가 삼각 pitch (pitch 0.017 m)로 배열되어 있다. 공기는 압축기로 공급되고, 압력 조절기와 수분 제거용 prefilter를 거친 후, 질량 유량계로 정량 되고, 증습기(humidifier)와 silica-gel이 채워진 건조기(dryer)를 통과시켜 습도를 조절하여 공급하였다. 공기 유량은 gas meter (Sinagawa, DC-2A)로 확인되었다.

고체로는 고온 건식 유동층 탈황공정에 사용되는 Zinc titanate 탈황제 ZAC-32N(bulk density 1.38 g/cm^3 , 평균입도 $83 \mu\text{m}$, 최소유동화 속도 0.0066 m/s) 입자를 사용하였다. 유속 변화의 영향 실험에서는 유속을 5, 10, 12.5, 15 l/min (0.085, 0.173, 0.216, 0.260 m/s)으로 고정하고, 습도를 일정하게 조정하였으며 포집기를 연결하여 30분간 유지 후 포집기의 무게를 측정하였다. 공기의 유속을 일시적으로 미량으로 낮추고 상부로 시료를 주입하고 다시 유속을 5, 10, 12.5, 15 l/min(0.085, 0.173, 0.216, 0.260 m/s)로 유지하였다. 습도

변화의 영향실험은 입자마모 측정장치의 증습기에 수위를 조절하여 측정장치내의 상대습도를 각 0.03, 14.5, 25.6 %에서 증물질의 양을 50 g, (층높이 0.037 m) 유속 10 l/min(0.173 m/s)으로 고정한 후 실험하였으며 증습기의 영향실험은 입자층의 높이를 0.038, 0.068, 0.11, 0.15, 0.19, 0.23, 0.26, 0.30, 0.38, 0.45 m에서 유속을 10 l/min (0.173 m/s), 상대습도를 0 %로 고정하여 실험을 수행하였다. 실험 수행 1시간 후 포집기의 무게를 측정하여 비산된 입자의 양을 결정하였다. 총 5시간 후 실험을 종료하고, 포집기와 층내 잔류 시료의 무게를 측정하여 비산 입자량, 잔류 고체량, 고체 회수율을 결정하였다.

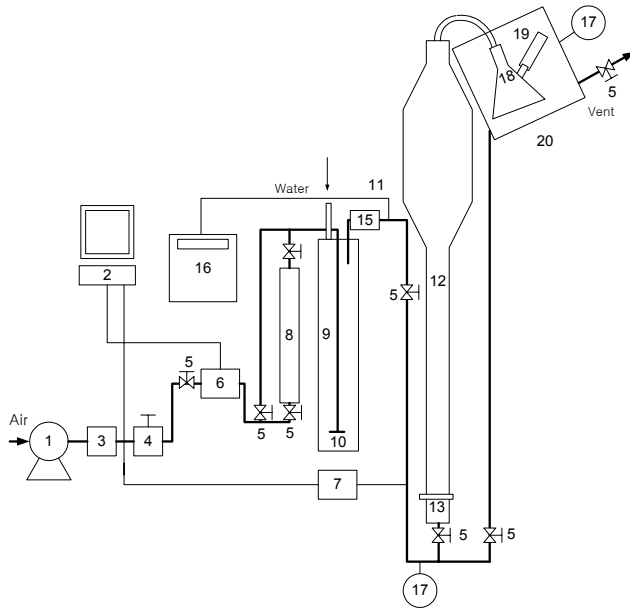


Fig. 1. Schematic diagram of attrition tester.

- 1. compressor, 2. PC, 3. filter
- 4. regulator, 5. valve,
- 6. mass flow meter,
- 7. humidity meter,
- 8. air dryer, 9. humidifier,
- 10. sparger, 11. thermocouple,
- 12. attrition tester,
- 13. distributor, 14. thimble filter,
- 15. mist eliminator, 16. data logger,
- 17. pressure gage, 18. flask,
- 19. pressure vessel

결과 및 고찰

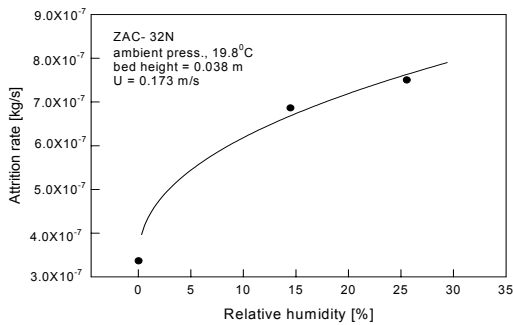


Fig. 2. Effect of relative humidity on attrition rate of zinc titanate sorbent.

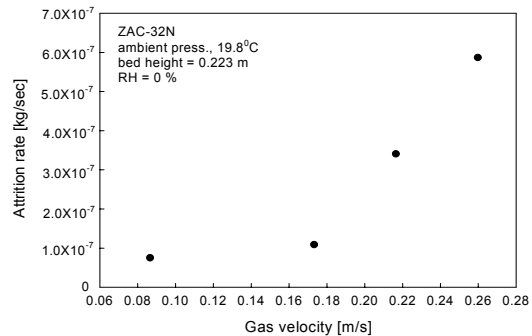


Fig. 3. Effect of gas velocity on attrition rate of zinc titanate sorbent.

Fig. 2는 jet영역에서 상대습도 증가에 따른 탈황제의 입자 마모 속도 변화를 나타내고 있다. 필터에 포집된 입자를 마모에 의하여 생성된 미분입자로 고려했을 때 ZAC-32N 탈황제는 상대습도가 증가함에 따라 jet영역에서 입자 마모 속도가 지수적으로 증가하였으며 이는 ZAC-32N의 소성에 사용된 소결제가 수용성이기 때문으로 사료되었다. 지수값은 0.441 승이었다.

Fig. 3은 기체유속에 따른 총괄 입자 마모 속도(jet + bubbling)의 변화를 나타내고 있다. 기체 유속이 증가함에 따라 총괄 입자 마모 속도는 지수적으로 증가하였다. 이는 기체 유속이 증가함에 따라 입자에 가해지는 기체의 momentum도 증가하기 때문으로 사료되었다.

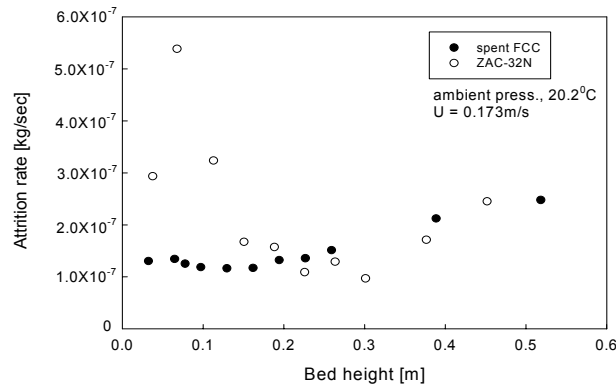


Fig. 4. Effect of bed height on attrition rate of zinc titanate sorbent.

Fig. 4는 입자 마모 속도에 미치는 층높이의 영향을 나타내고 있다. FCC입자와는 달리 탈황제의 층무게(높이)에 따른 총괄 입자 마모 속도(jet + bubbling)는 낮은 층높이에서 층높이 변화에 따른 마모 입자량의 차이가 크게 나타났다. 이는 jet 영역에서의 마모가 bubbling 영역의 마모에 비해 상대적으로 많은 영향을 미치기 때문으로 사료되었다.

결론

고온 건식 탈황에 사용되는 zinc titanate 계열의 ZAC-32N 탈황제의 입자 마모 속도는 상대습도가 증가함에 따라 지수적으로 증가하며 유속이 증가함에 따라 증가하였다. 층물 질량이 증가함에 따라 일정한 층높이 이후에서 감소한 후 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며 상대습도의 영향이 포함된 jet영역에서 입자 마모 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$R_{a, distr} = 2.54 \times 10^{-5} d_{pb} N_{or} \rho_g d_{or}^2 u_{or}^3 (1 + 0.303 (RH)^{0.441}) \quad (6)$$

감사

본 연구는 대체에너지기술개발사업(G7)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ryu, C.K.: "Standard Test Method for Determination of Attrition of Powdered Sorbents by Air Jets," KEPRI, TM.97GJ17.I1999.431, Taejeon, 1(1999).
2. Vaux, W.G. and Schruben, J.S.: "Kinetics of Attrition in the Bubbling Zone of a Fluidized Bed," AIChE Symp. Ser., **222**(79), 97(1983).
3. Werther, J. and Xi, W.: "Jet Attrition of Catalyst Particles in Gas Fluidized Beds," *Powder Tech.*, **76**, 15(1993).
4. Merrick, D. and Highly, J.: "Particle Size Reduction and Elutriation in a Fluidized Bed Process," AIChE Symp. Ser., **137**(70), 367(1974).