

스프레이드라이법에 의한 탈황제의 제조 및 특성

안영수 · 한성옥 · 김시경 · 유윤종 · 한문희
한국에너지기술연구소

Characterization and Fabrication of Desulfurization Sorbents by Spray Drying Methods

Young-Soo Ahn · Seong-Ok Han · Si-Kyoung Kim · Yoon-Jong Yoo · Moon-Hee Han
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

발전 열효율이 높고 환경오염 방지가 가능한 차세대 전력생산 기술의 하나인 석탄가스화 복합발전시스템(Integrated Coal Gasification Combined Cycle: IGCC)은 경제성, 환경문제등 여러 측면에서 장점을 가지고 있어 선진국 여러 나라에서 연구가 활발하게 이루어지고 있다. IGCC공정에 사용되는 주연료인 석탄 가스중에는 H₂S가 포함되어 있어 발전 터어빈 등 여러 장비를 부식시키고 연소 배기 후에도 산성비 등 환경문제를 야기시키므로 적절한 기술을 사용하여 제거되어야 한다. IGCC 공정에서는 고온의 연료가스가 발생하므로 습식탈황법과 비교시 고온 건식탈황법이 열효율과 환경보호 측면에서 유리하다¹⁾고 할 수 있다. 고온 건식탈황법은 고체상의 탈황제에 고온고압의 석탄가스가 접촉했을 때 선택적으로 H₂S를 흡수제거하는 방식이다. 따라서 탈황제는 고온에서 황성분을 제거할 수 있고 쉽게 재생이 가능하며 내구성이 우수한 탈황제의 개발은 효율적인 IGCC 공정을 위하여 필수적이라 할 수 있다.^{2,3)} 따라서 본 연구에서는 반응 특성 및 물리적 특성이 우수한 zinc titanate계 탈황제 조성⁴⁾⁵⁾을 기본조성으로 하여 주연료인 TiO₂ 및 ZnO 원료를 공업용으로 대체하고 무기결합제의 함량 및 슬러리 농도조건 등을 달리한 후 대량제조가 가능한 스프레이드라이법을 사용하여 제조한 다음 탈황제의 물리적 특성, 입도크기, 내마모성 및 탈황반응성 등을 분석하여 탈황제 최적의 제조조건을 확립하고 경제적으로 저렴한 탈황제를 제조하는데 있다.

2. 실험

탈황제 제조을 위한 주원료로는 ZnO(동양화학), TiO₂(한국티탄) 공업용원료를 사용하였으며 무기결합제로는 Na-bentonite(Wyoming Co.)외에 alumina sol 및 silica sol을, 유기 첨가제로는

PVA 205C, Cerasperse 5468-CF, SN-Deformer485를 사용하였다. 이때 무기결합제로 사용되는 벤토나이트 및 alumina sol의 첨가량을 고정하고, silica sol의 첨가량을 변화시켰다.

<표 1>에는 본 실험을 위하여 사용된 zinc titanate 탈황제 조성을 정리하여 나타내었다. 실험 방법은 시료의 각 조성을 정확하게 평량한 후, 먼저 분산제와 증류수를 폴리에틸렌 병에 넣어 지르코니아볼과 함께 일정시간동안 혼합하고 또한, 슬러리내의 원료들의 분산상태가 좋도록 하기 위하여 일정한 시간간격을 두고 무기결합제, 탈황제 원료, 유기결합제 및 소포제 순으로 각각을 첨가시켜 제조된 슬러리를 분무건조시켜 조립화 하였다.

<표 1> Znc titanate계 탈황제 슬러리조성

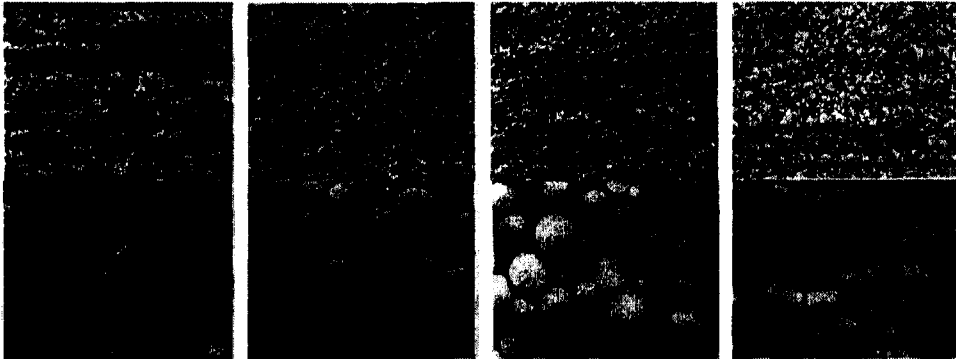
| Composition (wt%) Sample | Solid/Liquid Ratio | ZnO | TiO ₂ | Na-bentonite | Alumina sol. | Silica sol. |
|-----------------------------|---------------------------|-------|------------------|--------------|--------------|-------------|
| ASN-3 | 45/55 | 58.33 | 38.17 | 3.05 | 0.10 | 0.35 |
| ASN-4 | 40/60, 42.5/57.5 45/55 | 58.18 | 38.07 | 3.04 | 0.10 | 0.61 |
| ASN-5 | 45/55 | 58.00 | 37.96 | 3.03 | 0.10 | 0.91 |
| ASN-6 | 45/55 | 57.83 | 37.84 | 3.02 | 0.10 | 1.21 |

3. 결과 및 고찰

3. 1. Silica sol 함량 변화특성

Silica sol의 함량변화에 따른 특성측정결과, 밀도는 silica sol의 함량이 증가함에 따라 밀도값들이 0.98~1.01g/cc사이의 값을 갖고 있어 큰 차이가 없다. 비표면적은 silica sol이 1.21wt% 첨가된 ASN-6 조성에서 347m²/g으로 가장 크고, 내마모성^{6),7)}은 0.61wt% 첨가된 ASN-4 조성에서 93.2%로 가장 큰 값을 갖는 것으로 조사되었다. 입도크기는 특히 ASN-4 조성의 경우, 평균입도크기가 53.8μm로 다른 조성에 비해 입도가 가장 크다. 탈황반응전환율은 비표면적이 가장 큰 ASN-6 조성에서 99.8%로 가장 높았다. [그림 1]에는 이들 탈황제 입자와 입자표면의 미세구조에 대한 SEM사진을 나타내었다. 탈황제 입자에 대한 SEM 사진을 보면, 특히 ASN-6 조성은 평균입도크기보다 크기가 작은 미세한 입자가 많이 존재한다. ASN-4조성에서는 다른 조성에 비해 입자가 크고 입자형상이나 상태가 가장 양호하였다. 입자의 미세구조에 대한 SEM 사진을 관찰해 보면 silica sol의 함량이 증가할수록 입자내의 큰 기공들이 감소하고 탈황제 입자내의 소결된 분말들이 더욱 미세화하는 경향이 있다. 위의 분석결과를 종합해 볼 때, silica sol의 함량이 0.61wt% 첨가될 때 입자의 크기나 형상이 양호하며 비표면적 및 탈황반응율이 크며 내마모성이 가장 우수하였다. 그리고 silica sol함량변화에 따른 탈황제 시료에 대해 결정상을 분석결과, 모든 조성의 경우에서 Zr₂Ti₃O₈, Zr₂TiO₄, 적은양의 ZnTiO₃상 등이 존재하고

있는 것으로 나타났다.

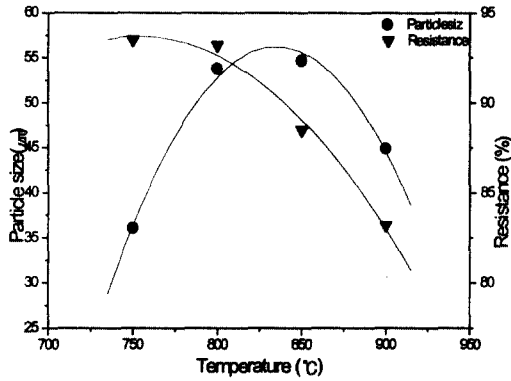


(a) 0.35wt% (b) 0.61wt% (c) 0.91wt% (d) 1.21wt%

[그림 1] Silica sol 함량변화에 따른 탈황제 입자의 미세구조

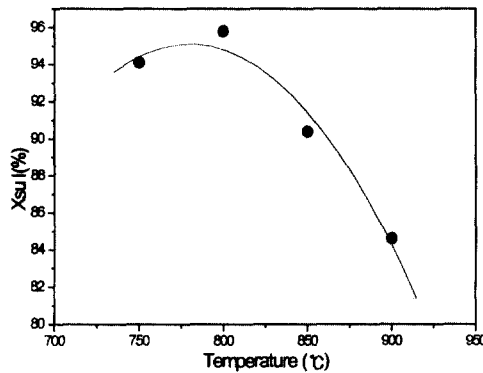
3. 2. 소성온도 변화특성

탈황제 성능이 좋았던 ASN-4조성을 대상으로 하여 소성온도를 750°C, 800°C, 850°C, 900°C로 달리하여 소성한 후 탈황제의 특성을 측정한 결과, 밀도는 소성온도가 증가함에 따라 매우 미미하게 증가하며 특히, 900°C 온도에서는 밀도가 1.09g/cc로 많이 증가하였다. 또한 비표면적은 소성온도 750°C에서 5.38m²/g 으로 가장 높고 소성온도가 증가함에 따라 비표면적이 800°C에서는 3.41m²/g, 850°C에서는 2.32m²/g, 900°C에서는 1.80m²/g으로 크게 감소하고 있는데 이는 소성온도가 높을수록 탈황제 입자의 치밀화가 많이 진행되어 나타난 결과이다. [그림 2]에는 소성온도 변화에 따른 내마모성 및 입도크기 변화를 동시에 그래프화하여 나타내었다. 내마모성 측정결과를 보면, 소성온도가 증가함에 따라 내마모성이 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이는 소성온도가 높아질수록 탈황제 입자들이 치밀하게 소결된 판제로 유동층내에서 입자간의 충돌에 의한 마모는 더욱 증가하였기 때문으로 생각된다. 소성온도에 따른 탈황제 내마모성과 입도크기의 상관관계를 보면, 소성온도가 증가함에 따라 내마모성이 감소하는 경향을 보이고 있는 반면, 입도크기는 850°C온도까지는 증가하다가 이후 감소하는 경향을 갖고 있어 일부 소성온도 구간에서 반비례 관계를 갖고 있는 것으로 추정 된다. 탈황반응을 측정결과인 [그림 3]을 보면, 800°C온도에서 소성한 경우가 탈황반응율이 95.8%로 가장 높았으며 이때 입도 크기가 53.8μm로 크고 비표면적도 3.41m²/g으로 크기 때문에 이 온도에서의 소성이 최적의 소성온도임을 알 수 있다. [그림 4]에는 이들 탈황제 입자와 입자표면의 미세구조에 대한 SEM사진을 나타내었다. 탈황제 입자에 대한 SEM사진을 보면, 탈황제 입자내에 기공이 많이 존재하고, 특히 소성온도가 증가함에 따라 입자 크기가 작아짐을 알 수 있다. 탈황제 입자들의 미세구조를 보면, 750°C로 소성한 입자의 경우는 입자내에 기공이 많이 존재하고 충분한 소결이 되지 않았으며 850°C에서 소성한 경우는 800°C의 경우보다 소결에 의한 분말들의 입성장에 의해 미세분



[그림 2] 소성온도에 따른 내마모성 및 입도크기 변화

말들이 거의 존재하지 않았다. 위의 분석결과로 종합해 보면, ASN-4 조성의 경우는 750°C보다 800°C온도에서 소성할 때 입자형상이 양호하고, 또한 비표면적 및 내마모성이 크며 특히, 탈황 반응율이 우수한 탈황제임을 알 수 있다.

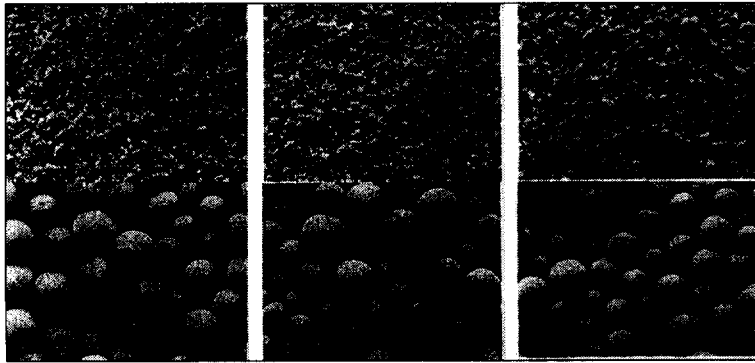


[그림 3] 소성온도에 따른 탈황반응율 변화

3. 3. 슬러리농도 변화특성

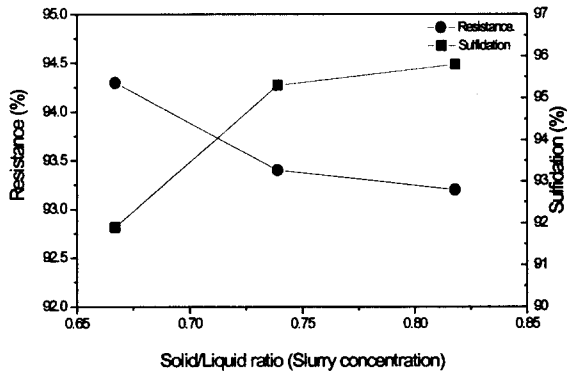
성능이 좋았던 ASN-4 시료를 대상으로 하여 슬러리 농도, 즉 고체/액체 비를 40/60, 42.5/57.5, 45/55로 달리하여 제조한 후 800°C온도에서 소성한 다음 탈황제의 특성을 측정하였다. 그 결과, 밀도는 고체비율이 증가함에 따라 큰 차이가 없고, 비표면적은 고체/액체 비가

42.5/57.5에서 비표면적이 $3.92\text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장 큰 값을 나타냈다. 내마모성과 탈황반응을 측정결과는 [그림 5]에 나타난 바와 같이 내마모성은 고체/액체 비가 40/60에서 94.3%의 가장 높은 값을 가지나 탈황반응율은 45/55에서 95.8%로 가장 높을 뿐만 아니라 비표면적도 크며 내마모성도 93.2%로 높음을 알 수 있다. 탈황제 입자와 입자표면의 미세구조에 대한 SEM사진에 대한 관찰결과, 고체/액체 비가 45/55일 때 탈황제 입자의 형상이 양호하며 입자내에 기공도 많이 존재한다. 탈황제 입자 표면에 대한 미세구조사진에서는 특별한 차이를 관찰할 수 없었다. 위의 분석결과를 종합해 보면, ASN-4 조성의 경우 슬러리 제조시 고체/액체 비가 45/55 일때 입자형상이 양호하고, 또한 입자크기, 비표면적 및 내마모성도 좋으며, 특히 탈황반응율이 우수한 탈황제임을 알 수 있다.



(a) 750°C (b) 800°C (c) 850°C

[그림 4] 소성온도 변화에 따른 탈황제 입자의 미세구조



[그림 5] 고체/액체 비에 따른 내마모성 및 탈황 반응율 변화

4. 결론

1. 주원료인 ZnO, TiO₂원료를 공업용으로 사용하고, 무기결합제로 Na-bentonite 외에 alumina sol 및 silica sol을 첨가함으로써 성능이 우수하면서도 경제성 있는 탈황제를 제조할 수 있었다.

2. Silica sol 함량변화에 따른 특성분석결과를 보면, 함량변화에 따른 뚜렷한 특성변화는 관찰되지 않았으나 silica sol이 0.61wt% 첨가된 ASN-4 조성에서 비표면적이 3.41m²/g으로 크고 탈황반응율이 95.8%로 높으며, 특히 다른 조성에 비해 입자 크기가 크며 내마모성이 93.2%로 가장 좋게 나타나고 있어 silica sol이 0.61wt% 첨가된 ASN-4 조성이 최적의 조성임이 확인되었다.

3. ASN-4 조성에 대한 소성온도변화 특성 결과를 보면, 800°C 온도에서 소성한 경우가 입자 크기가 크며 비표면적 및 내마모성도 양호하고, 특히 탈황반응전환율이 95.8%로 가장 좋은 것으로 나타나고 있어 이온도가 최적의 소성온도로 조사되었다.

4. ASN-4 조성에 대한 슬러리 농도 즉, 고체/액체비 변화에 따른 특성 결과를 보면 고체/액체비를 45/55로 조절할 때가 입자형상이 양호하며, 입자도 크고 또한 비표면적 및 내마모성이 좋고, 특히 탈황반응율도 가장 좋은 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

1. DOE report "Clean Coal Technology Demonstration Program- program update 1995", DOE/FE-0346 (1996)
2. 이창근 외 12명: "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술 개발(II)", 연구보고서, 한국전력공사 (1995).
3. 이창근 외 15명: "석탄가스화 복합발전 고온건식 탈황기술 개발(III)", 연구보고서, 한국전력공사 (1996).
4. Gangwal, S. K., Harkins, S. M., Woods, M. C. and Rogers, N: "Bench-Scale Testing of Novel High-Temperature Desulfurization Sorbents", NTIS/DE89000935(1988)
5. Gupta, R. P.: "Fluidizable Zinc Titanate Materials with High Chemical Reactivity and Attrition Resistance", U. S. Patent No. 5,254,516, Oct. 19 (1993).
6. ASTM D 5757-95, "Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets".
7. James H. Swisher and Jing Yang, "Attrition-Resistant Zinc Titanate Sorbent for Sulfur", Ind. Eng.Chem. Res. 34, 4463 (1995).