

고온건식 탈황제의 Binder Matrix 선정 및 물성 연구

이 중 범, 류 청 결, 안 달 홍
한전 전력연구원

Binder Matrix Screening and Properties for Attrition Resistant Sorbents

Lee, Joong Beom; Ryu, Chong Kul; Ahn, Dal Hong
Korea Electric Power Research Institute

1. 서 론

석탄가스 고온건식 탈황제 개발에서 유동층용 재생용 탈황제는 석탄가스중에 있는 H₂S 등의 불순물을 고온고압 조건에서 효율적으로 제거할 수 있어야하고 유동층공정에서 연속적이고 반복하여 재사용 하여야 한다. 이러한 탈황제의 특성은 현재 상업화된 FCC(Fluidized Catalytic Cracking) 공정에서 사용되는 촉매의 특성과 유사하다. 즉 고온건식 탈황제는 화학 반응성은 물론이고 밀도, 내마모도 및 기타 물리적 탈황제 입자의 특성이 유동층 공정에 적합해야 한다. 이중에서도 내마모도와 밀도를 증가시키기 위한 연구들이 많은 연구진들에 의해 진행중이다. 고온건식 유동층 공정에 사용될 탈황제는 구형으로 충전밀도(bulk density)가 1g/cc 이상이고 입자분포는 40-300 μ m로 평균입도가 약 100 μ m인 것이 적당하다. 내마모도 지수는 상업용 FCC 촉매와 대등한 값으로 정하고 있으며 약 20% 이하이면 상업용으로 적합하다. 탈황제를 구성하는 성분은 크게 활성성분, 지지체, 무기결합제, organic additives등이 있으며 소성후 탈황제를 구성하는 성분은 organic additives를 제외한 무기물들이다. 따라서 탈황제의 형상과 물리적 특성을 만족시키기 위해서는 적절한 binder matrix와 첨가제를 선정하는 것이 중요하다. Binder matrix는 최종 탈황제의 형상, 조직과 강도를 유지시켜줄 뿐만 아니라 탈황 및 재생반응에도 참여하기 때문에 활성성분의 특성과 조화를 이룰 수 있도록 하여 흡수/재생반응 중 일어날 수 있는 부반응을 최소화 할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 탈황제의 내마모도를 부여하기 위한 binder matrix를 선별하기 위하여 Cement-like binder, Clay-like binder, Binder promoter등의 조합으로 구성된 Binder matrix를 갖는 아연계 탈황제를 분무건조 성형하여 상용공정에 적용 가능한 고강도의 탈황제 배합을 제시하고 다양한 binder matrix를 갖는 아연계 탈황제에 대한 내마모도 등 주요 물리적 특성실험 결과를 발표하고자 한다.

2. 이 론

기-고 접촉에 의해 석탄가스의 H₂S를 제거하고 다시 공기등 산화분위기 또는 환원분위기 등에서 재생하는 석탄가스 탈황공정에서 흡수제를 고정층, 이동층, 또는 유동층 공정에서 사용한다. 이중 유동층 탈황공정은 다른 공정에 비해 여러 가지 이점이 있으나 성형된 탈황제가 공정 운전 중 깨짐, 쪼개짐, 마찰 및 마모로 손실되지 않는 내마모성이 우수한 것이어야 한다. 유동층 공정에 사용될 탈황제는 분무건조기를 사용하여 구형의 미세 입자로 성형 제조하며 이때 활성성분들과 지지체들은 무기결합제를 사용하여 결합시켜 기계적 강도를 갖

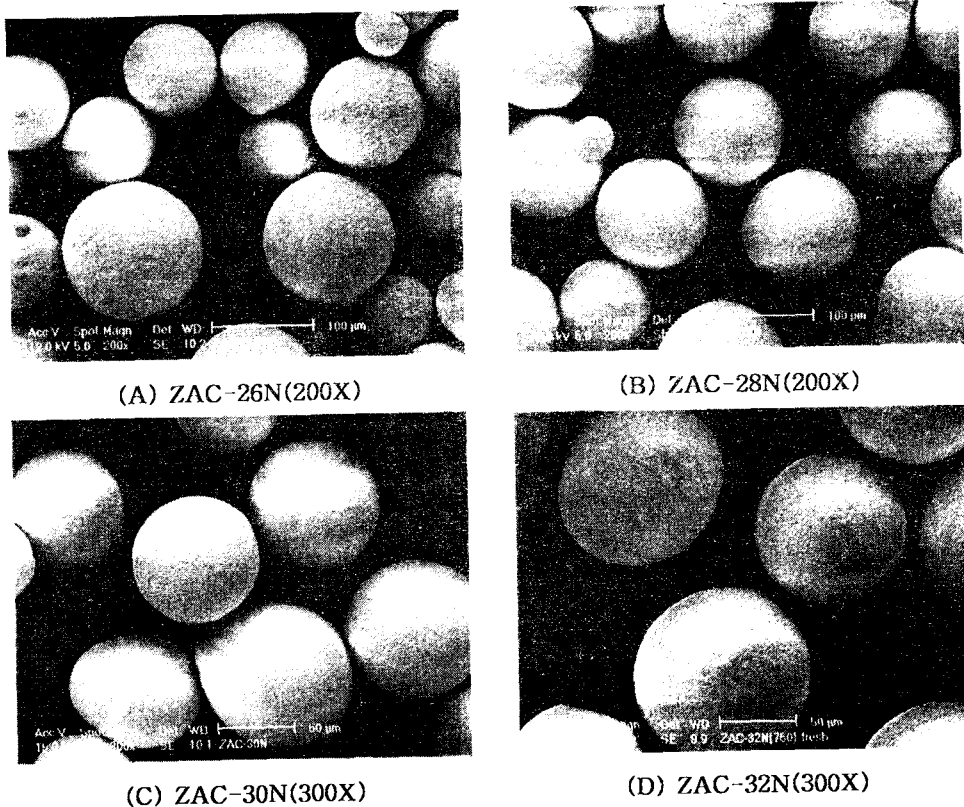
게 한다. 다른 여러 성분들의 선택과 더불어 높은 강도의 탈황제를 제조하기 위해서는 결합제의 선택은 성형된 탈황제의 강도뿐 아니라 기-고 반응에도 직접 또는 간접적으로 참여하기 때문에 매우 중요하다. 무기결합제로는 크게 시멘트류와 점토류 결합제가 있다. 시멘트류 결합제의 결합은 주로 화학결합중 수소결합에 의한 것으로 일반적으로 결합력은 약하지만 응고될 때에 형상변화가 거의 없어 내마모도 물질, 건물, 내화제 등에 응용된다. 또 시멘트류 결합제와 더불어 초미세 입자를 첨가하여 강도를 증가시키거나 입자의 분산과 생소지체의 충전밀도를 향상시키기 위해 유기 첨가제를 함께 사용한다. 점토류 결합제는 2:1층상구조를 갖는 스멕타이트와 1:1 층상구조를 갖는 kandite로 구분되며, 물을 가할 때 팽윤성이 있고 점성과 결합력을 나타내며 일반적으로 세라믹과 도자기의 결합제로 많이 사용된다. 탈황제와 같은 흡수제 또는 촉매 제조에서는 한 종류의 결합제를 사용하기보다는 여러 종류의 결합제를 혼합하여 사용하며 소성과정에서 소결 등을 통하여 결합력을 강화시켜 탈황제의 강도를 향상시킨다.

3. 실험

석탄가스 탈황 공정인 유동층 또는 고속유동층에 적용할 수 있는 탈황제의 요구조건은 우수한 황화/재생성과 내구성(내마모성)이 중요하며 이들 특성을 결정짓는 인자로는 원료물질의 종류, 원료물질의 입자 크기 및 분포, 슬러리의 농도, 분산, 균질성 및 안정성을 들 수 있다. 고강도의 탈황제 제조를 목적으로 황성분, 지지체와 무기결합제 및 유기 첨가제를 선정하여 사용하였다. 특히 탈황제의 내마모도를 증가시키기 위한 binder matrix의 선별을 위해 다양한 종류의 시멘트류, 점토류 결합제, 무기결합제 증진제를 사용하였다. 균질한 탈황제를 제조하기 위해서 원료물질의 입자크기와 분포가 중요하며 이를 위해 원료물질들을 수용액에 혼합한 후 Stirred Bead Mill(Fryma. MS-12 Coball Mill)에서 습식으로 여러 번 재분쇄하여 평균입경을 $1\mu\text{m}$ 이하로 제어하였다. 이 과정에서 원료의 재 분쇄는 물론 유기첨가제와 함께 submicron 원료입자를 분산 및 균질화 시켜 colloidal slurry를 제조하였다. 특히 탈황제의 재생성 증진을 목적으로 선정한 재생 증진제는 슬러리에 직접 첨가하여 제조공정의 단순화 및 재생 증진제의 균질화를 시도하였다. 각 원료물질을 혼합하여 분산하는 과정에서는 원료물질들간의 응집되는 현상을 방지하고 균질한 분산을 위하여 각 단계마다 필요에 따라 pH 조절과 분산제를 적정량 사용하였다. 최종적으로 제조된 슬러리는 세타전위 측정기를 사용하여 슬러리의 안정성을 평가하였다. 제조된 균질하고 안정한 colloidal slurry는 pilot 규모(1m(ID) X 2m(HI), 5kg/h의 수분증발량)의 분무건조기로 분무성형 제조하였다. 분무건조기의 운전 조건은 표준 운전조건을 사용하였다. 분무건조기 운전조건은 열풍온도 280℃, 배풍온도 110 - 130℃이며 슬러리 주입 압력은 8-10kg/cm²의 범위를 사용하였다. 제립체(green body)는 120℃에서 12시간 이상 건조하였고 3단계의 정제 온도를 유지한 후 750℃에서 6시간 공기분위기에서 소성 하였다. 소성된 탈황제는 형상 및 입도크기, 입도분포, 내마모성, Bulk density, BET 등의 물리적 특성을 평가하였다. 탈황제의 형상은 Cole-Parmer사의 Optical Microscope로 100배 확대 관찰하였으며 입자크기 분포 및 평균입자 크기는 MEINZER-II Sieve Shaker를 사용하였고 Bulk density는 ASTM D 4164-88을 준용하여 제작된 Quantachrome사의 Auto Tap을 사용하였다. 탈황제의 형상과 표면구조는 SEM-EDS(JEOL사의 JSM 6400)를 사용하였으며 BET 표면적은 Quantachrome사의 Autosorb II를 사용하였다. 유동층이나 고속유동층 공정에 적용할 때 가장 중요한 물리적 특성인 내마모도 평가는 3-hole attrition tester(ASTM D 5757-95)로 측정하였다. 반응성 평가는 STA(Rheometrics)와 microreactor(850℃, 35 bar design)에서 실시하였다.

4. 결과 및 토론

석탄가스 정제용 탈황제의 내마모성을 부여할 수 있는 무기결합제 조합을 선별하기 위해 다양한 binder matrix를 갖는 탈황제들을 분무성형 제조하였다. 이 탈황제들의 최종 colloidal slurry의 고형분 함량은 약 27~40wt% 범위로 이러한 고농도 슬러리를 제조하기 위해서는 적절한 분산제의 사용이 필수적이었다. 또 슬러리의 분산 및 안정성을 위해서 1차적으로 원료를 bead mill로 2회 재 분쇄하여 입자의 평균 입경이 약 0.65 μm 되게 하였으며 슬러리의 안정성을 위해 강염기로 슬러리의 pI를 용이하게 제어할 수 있었다. 또 생소지체의 강도와 충전밀도를 증가시키기 위해 유기결합제를 사용하였다. 실온에서 최종 슬러리의 점도, pH와 제타전위는 각각 450 - 1490cP, 9.0 - 10.3과 -4 ~ -129 mV로 조사되었다. 광학현미경으로 성형 제조된 탈황제들의 형상을 관찰한 결과 무기결합제 다변화를 위해 새로운 Clay-like binder를 적용한 탈황제(ZAC-38N, 39N, 40N)들에서 blow-hole(dimple)이 관찰되었으나 나머지 탈황제는 모두 흡집이 없는 구형의 탈황제를 얻을 수 있었다.([그림 1]) ZAC-38N, 39N, 40N 탈황제에서 blow-hole이 관찰된 것은 슬러리 제조과정에서 분산이 충분치 못한 결과로 판단되며 보다 자세한 원인 규명이 필요하다.



[그림 1] The Microscope of ZAC Series Sorbents

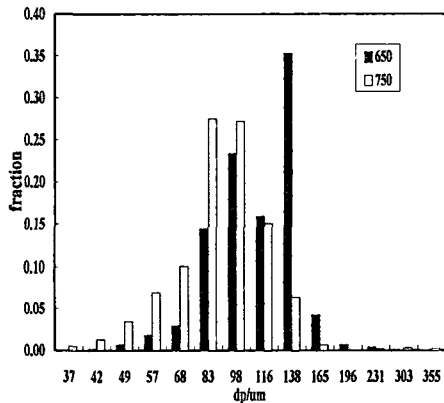
<표 1>에는 제조된 ZAC series 탈황제들의 최종 colloidal slurry 특성, 입자형상, 크기 및 분포 등의 물성분석 결과를 요약한 것이다. 탈황제들의 입자크기 분포는 38 - 250 μm 의 범위를 나타내며 이때의 평균 입경은 대략 83 - 117 μm 로 조사되었다. 또한 충전밀도는 모두

1.0g/cm³ 이상의 값으로 나타나 유동층이나 고속 유동층 공정에서 고체를 유동화 시키거나 고체순환하기에 적당한 값으로 평가되었다.

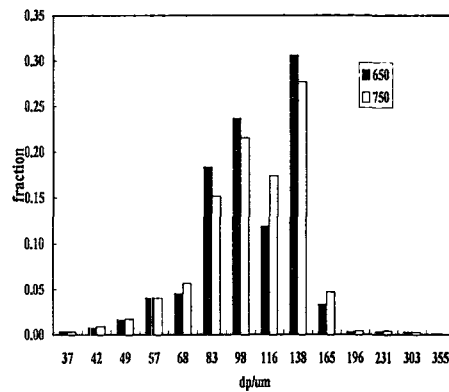
<표 1> Colloidal Slurry Properties and ZAC Sorbents's Properties

Sorbents	Properties								
	Conc. /wt%	η /cP*	pH*	ζ /mV	Shape	BET/(m ² /g)	tap density/(g/cc)	Size / μ m	Size distrib./ μ m
ZAC-26N	39.88	680	10.1	-90	S	-	1.03	100	38-250
ZAC-27N/28N	29/39	580/520	9.8-10.1	-8/-120	S	-/15	1.04/1.03	101/112	38-250
ZAC-29N/30N	27/31	1490/890	9.0/9.4	-4/-19	S	6/9	1.18/1.11	86/90	38-180
ZAC-31N/32N	31/30	850/680	9.0/10.3	-33/-129	S	7/9.7	1.45/1.38	86/83	38-212
ZAC-33N/35N	39/38	560/450	10/10	-30/-35	S		1.10/1.0	109	38-212
ZAC-34N	35	600	9.9	-40	S		1.0	102	38-212
ZAC-36N	37.1	495	10.1	-31	S		1.0	117	45-250
ZAC-37N	40	950	10.8	-10	S				
ZAC-38N	34	530	9.5	-18	B				
ZAC-39N	35	630	9.9	-15	B				
ZAC-40N	34	510	9.7	-15	B				

또한 BET 표면적은 6 - 15 m²/g을 갖는 것으로 평가되었다. 또 성형된 탈황제의 평균 입자크기는 슬러리의 농도와 깊은 관계가 있음을 알 수 있었으며 소성 온도와의 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다([그림 2]). 이상의 결과로부터 탈황제의 형상, 평균입자크기 및 분포 등 물리적 특성은 상업 유동층 공정에 요구되는 조건을 만족하는 것으로 평가되었다.



(A) ZAC-33N



(B) ZAC-35N

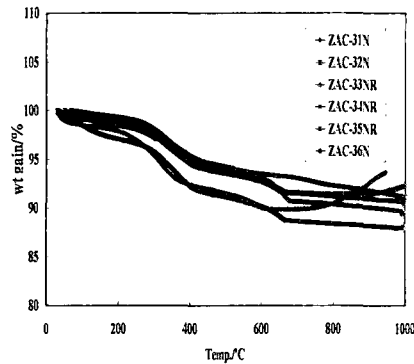
[그림 2] Particle Size Distribution on Calcination Temperature

<표 2>에는 ASTM 규격에 따른 5시간 동안 내마모도 실험결과를 상업 유동층 공정에 적용되는 두 가지의 FCC 촉매와 같은 종류의 무기결합제군 끼리 묶어 비교하였다. 결과에서 보여지는 바와 같이 여러 가지의 무기 결합제군 중에서 ZAC-27N ~ ZAC-33N 까지 4가지의 무기결합제를 갖는 탈황제들의 내마모도가 다른 종류의 무기결합제 군에 비해 우수함을

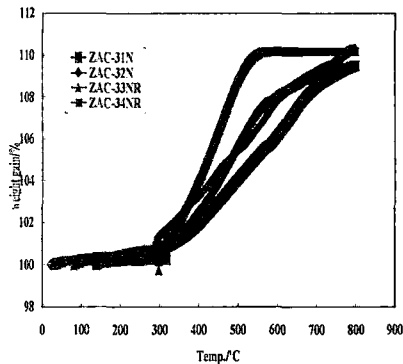
알 수 있다. 또 Kandite clay를 사용한 ZAC-28N과 사용하지 않은 ZAC-33N의 경우를 비교할 때 사용하지 않은 ZAC-33N 탈황제의 내마모도가 다소 비교 우위에 있음을 알 수 있었다. 또 Cement-like binder의 함량변화와 내마모도의 영향을 조사하기 위해 ZAC-33N과 같은 Matrix를 갖고 함량만 35%에서 25%로 조정된 ZAC-35N을 상대 비교하였다. 그 결과 예상한 바와 같이 함량의 높은 ZAC-33N 탈황제의 내마모도가 우수한 것으로 평가되었다. 또 Binder Promoter의 종류에 따른 내마모도 평가영향을 알아보기 위하여 ZAC-27N/28N 계열과 ZAC-29N/30N 계열의 탈황제를 비교하였다. 그 결과 사용한 두 종류의 Promoter는 큰 차이 없이 비슷한 결과를 보여주고 있다.

<표 2> Comparison of Attrition Index and Rate

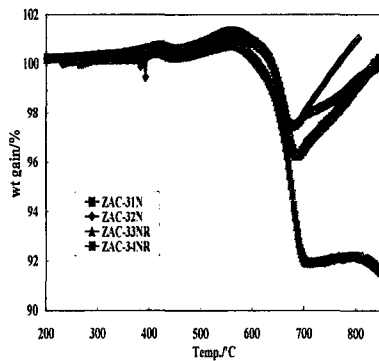
Sorbent AI	AKZO	DAVISON	26N	27N/28N	29N/30N	31N/32N	33N	34N/35N	36N
AI(5)	22.5	18.41	63	32/23	15.7/32	8.4/9.1	17.1	54/54	80
CAI(5)*	18	13.05	38	30/21	14/30	7.8/8.3	16.1	47/51	75.9
AR(5)	1.59	1.84	6.3	3.2/2.3	1.57/3.2	8/0.9	1.7	5.4/5.4	6.3
CAR(5)	1.57	1.23	2.9	3.7/2.5	1.77/3.7	1.0/1.0	1.99	5.2/5.8	7.9



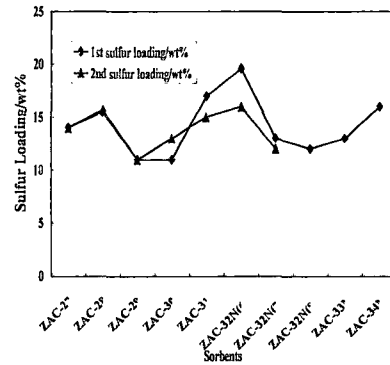
(A) Calcination Properties



(B) Sulfidation Scope



(C) Regeneration Scope



(D) 1.5 cycle Sulfur loading

[그림 3] TGA Scope Calcination(A), Sulfidation(B), Regeneration(C) and 1.5 cycle(D) Test for ZAC Sorbents

이상의 결과를 종합해보면 탈황제의 내마모도는 탈황제의 Binder Matrix에 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있으며 본 연구에서 제시된 ZAC-27N ~ ZAC-33N까지의 4가지의 Binder Matrix를 갖는 탈황제들의 내마모도는 상업 유동층 공정에 적용 가능하며 상용 FCC 촉매와 비교할 때 대등 이상의 내마모도를 갖는 것으로 평가되었다.

[그림 3]에는 ZAC 탈황제의 온도에 따른 소성특성(A), 황화반응 특성(B), 재생특성(C) 그리고 1.5 cycle 황화/재생반응 결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 ZAC-32N 탈황제의 경우 900℃ 까지 열적 안정성을 보여주는 반면 ZAC-31N 탈황제의 경우는 800℃ 부근에서 무게 증가가 관찰되며 이는 상변화에 기인한 현상으로 판단되며 소성온도에 따른 내마모도 평가결과에서도 같은 결과를 보여 주었다. 또 황화/재생 scope test 결과 황화반응은 300℃ 이상에서 황화반응이 개시됨을 알 수 있었고 재생반응은 450℃ 근처에서 개시되어 650℃ 부근에서 종결됨을 알 수 있었다. 또 1.5 cycle 황화/재생반응 결과 황흡수능은 11 - 17wt% 범위로 모두 개발 목표치인 10wt% 보다 높게 평가되었다. 이상의 결과를 종합해볼 때 본 연구에서 개발된 ZAC-28 ~ ZAC-32N 탈황제들은 고내마모도를 포함한 물리적 특성과 화학적 반응성이 우수하여 유동층 또는 고속 유동층 공정에 적용 가능할 것으로 판단된다.

5. 결 론

다양한 무기바인더를 적용하여 성형된 탈황제들의 물리, 화학적 특성을 평가한 결과를 종합하면 탈황제의 내마모도는 탈황제를 구성하는 무기결합체의 종류 및 조합에 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 또 본 연구의 결과로 제시된 ZAC-27N~ZAC-33N까지의 4가지 무기바인더 조합을 갖는 탈황제들의 내마모도는 상업 유동층 공정에 적용가능 하며 상용 FCC 촉매와 비교할 때 대등 이상의 내마모도를 갖는 것으로 평가되었다. 따라서 이들 탈황제들은 내마모도를 포함하는 물리적 특성과 화학적 특성이 모두 상업 조건을 충족하는 것으로 평가되었다. 향후 이 탈황제들을 대상으로 Micro reactor와 1인치 고온고압 반응기에서 반응성 선별시험과 장기 반응성 시험이 진행될 예정이다.

6. 참고문헌

1. 류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경, "IGCC용 고온건식 탈황제 개발 연구동향(I)", 화학공업과 기술, 1998, 16(1), 17-29
2. 류청걸, 위영호, 이중범, "IGCC용 고온건식 탈황제 개발 연구동향(II)", 화학공업과 기술, 1999, 17(1), 41-52
3. 류청걸, 이중범, 안달홍, "유동층용 아연계 탈황제 개발(II)", 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(1), 1349-1352
4. 이중범, 류청걸, "유동층용 탈황제의 내마모도 특성 평가", 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(1), 1725-1728
5. 이중범, 류청걸, "Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제 제조 및 물성평가", 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(2), 4385-4388
6. 류청걸; 이중범, "내마모성 탈황제의 제조 및 특성(II)", 화학공학의 이론과 응용, 2001, 7(1), 1457-1460
7. 이중범; 류청걸; 안달홍, "Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제의 특성(II)", 2001, 7(1), 1781-1784