한국에너지공학회(2001년도)
추계 학술발표회 논문집 P239~242

다양한 지지체를 이용한 아연계 탈황제의 반응 특성 연구

이종욱, 박노국, 장원철, 류시옥, 이태진
영남대학교 응용화학공학부

Reactivity of Zinc-based Desulfurization Sorbents with Various Supports

Chong-Uk Lee, No-Kuk Park, Won-Chul Chang, Lee, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee
School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

1. 서론

석탄가스화복합발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)은 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 신기술로 99%의 유황성분 제거, 90%의 NO_x 제거 및 35%의 이산화탄소 제거가 가능하다. 또한 기존의 석탄발전소의 효율이 34%인데 반해 IGCC의 효율은 42~52%로 매우 높고 발전단가 및 투자비도 낮다.

석탄의 가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 석탄내에 들어있는 황 성분은 석탄가스화가 일어나는 동안에 대부분이 H_2S로 전환되고 일부가 COS 및 CS_2로 전환된다. 이때 H_2S는 터어빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO_2로 산화되어 환경적인 측면에서도 독 작용을 하게 된다. 또한 H_2S의 농도가 높은 경우(수천 ppm) 터어빈의 날개와 다른 장비나 장치를 부식시킬 수 있다. 가스화로에서 나오는 H_2S의 농도는 가스화 방법에 따라 차이가 있긴 하지만 약 수천 ppm 정도이며 발전공정의 가스터어빈으로 유입허용치는 약 50 ppm 정도이다. 특히, 용융탄산염 연료전지(MCFC: molten carbonate fuel cell)의 경우 황 성분에 의한 전극의 독 작용이 진행되므로 연료가스에서 H_2S의 농도를 수 ppb이하로 낮추어 주어야 하는 고도의 가스정제기술을 필요로 한다[1, 2].

기존의 탈황방법으로는 주로 저온습식법으로 화학흡수법, 물리적 흡수법, 혼합법, 상온고체흡착법 그리고 cock oven 가스의 정제 및 합성암모니아의 제조공정과 잔류기름(residual oil)의 연소공정 등에서 발생하는 H_2S를 제거할 목적으로 cold scrubbing technique 등이 있는데, H_2S 제거능은 우수하지만 가스를 상온까지 냉각시켜 처리해야하므로 열역학적 효율면에서 바람직하지 못하다. 따라서 이의 대안으로 고온에서 금속산화물이나 복합금속 산화물 흡수제를 이용한 H_2S의 제거공정인 고온건식 탈황공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고온건식 탈황공정은 고체상의 금속산화물 탈황제를 사용하여 석탄가스 중의 H_2S 및 COS를 황화물 형태로 흡수하는 탈황설비, 황 흡수로 인해 황화된 탈황제를 산소를 이용하여 금속산화물로 다시 재생하는 재생설비, 그리고 황회수공정이 주된 구성 설비이다. 특히 탈황공정 및 재생공정이 장기적이면서 연속적으로 반복 cycle로 유동층 반응공정에서 수행되기 때문에 적합한 탈황제의 개발이 아주 중요하다. 고온건식 탈황제 개발기술은 탈황제 제조방법, 결합제 및 첨가제 등의 핵심 제조변수, 물리적 및 화학적 특성분석이 반드시 뒷받침되어야만 한다. 특히, 650℃이상의 고온 운전시 공정의 여러 가지 제어장치의 설계의 어려움과 조작상의 문제점 및 고온조건에서 탈황제의 재생이 연속적으로 반복됨으로 탈황제의 구조적 기계적 강도가 저하되어 탈황제의 수명을 단축시키는 문제점을 해결하기 위하여 중온용 탈황제의 물성개선에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 그리고 탈황제의 재생시 생성되는 SO_2의 원소 황으로 회수는 2차 오염원을 제거하고 공업적으로 유용한 물질의 회수차원에서도 중요한 단위공정이다. 최근 황 회수공정에는 직접황회수공정(DSRP: Direct Sulfur Recovery Process)으로서 Claus 공정을 포함하여 여러 가지 공정이 개발되었거나 개발 중에 있는데, IGCC공

정에 적합한 DSRP공정의 선택과 그 타당성 조사와 더불어 적절한 촉매개발이 요구되고 있다.

본 연구에서 아연계 탈황제를 중심으로 고온에서 아연의 물리화학적 안정성을 향상시키기 위하여 알루미늄산화물, Zeolite, Bauxitee 등을 지지체로 사용하였다. 이들 탈황제의 황화/재생 반응성, 내구성 및 내마모성을 조사함으로써 아연계 탈황제 개발에 대한 국내고유의 기술을 확보하기 위한 기초자료로 사용하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 Lee 등[3]의 연구에서와 같은 방법으로 탈황제를 제조하였으며 ZnO와 여러 가지 지지체를 혼합하여 Table 1에 나타낸 것과 같이 아연계 탈황제를 제조하였다. 제조된 탈황제를 480/580℃의 반응조건에서 황화/재생 반응성 실험을 수행하였고 ASTM 규격의 Attrition tester를 이용하여 내마모도를 측정하였다. 또한 반응전후 탈황제의 물성변화를 관찰하기 위하여 황화반응전과 재생반응후에 XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku, D/Max-2500)를 이용하여 물성변화를 조사하였다.

탈황제의 황화/재생 반응속도를 측정하기 위해서 Cahn balance(D200)를 이용하였다. 50mg 정도의 탈황제를 장착하고 질소가스를 흘리면서 원하는 온도까지 승온하여 모사가스를 100ml/min 유속으로 유입하면서 무게변화를 관찰했다. 더 이상의 무게 변화가 없으면 모사가스를 차단하고 질소가스를 흘리면서 재생반응온도까지 승온 후 질소로 희석된 O_2(5vol%)를 이용하여 재생으로 인한 탈황제의 무게감량을 관찰하였다.

탈황제의 황 흡수능력을 평가하기 위한 실험은 micro-reactor를 사용하였으며 반응기는 내경 10mm의 고정층 흐름반응기를 사용하였고 유입되는 모사가스의 흐름은 250㎖/min으로 하였다. 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D가 장착된 G.C를 사용하여 분석하였으며, 이때 반응기 출구에서 H_2S의 농도가 2000ppm이 되면 탈황반응을 종료하였다. 반응 종료 후 공기와 질소를 혼합한 재생가스를 유입하면서 황화된 탈황제를 다시 재생시켰으며 반응기 출구의 SO_2 농도를 조사하여 SO_2가 검출되지 않을 때 재생반응을 종료하였다.

탈황제의 내마도는 ASTM규격의 내마모측정장치를 이용하였는데, 탈황제의 충진량은 50g이며 유동화시간은 5시간이고 이때의 유속은 10㎖/min으로 하였다.

본 실험에 이용한 황화/재생 micro reactor의 개략도를 fig. 1에 나타내었다.

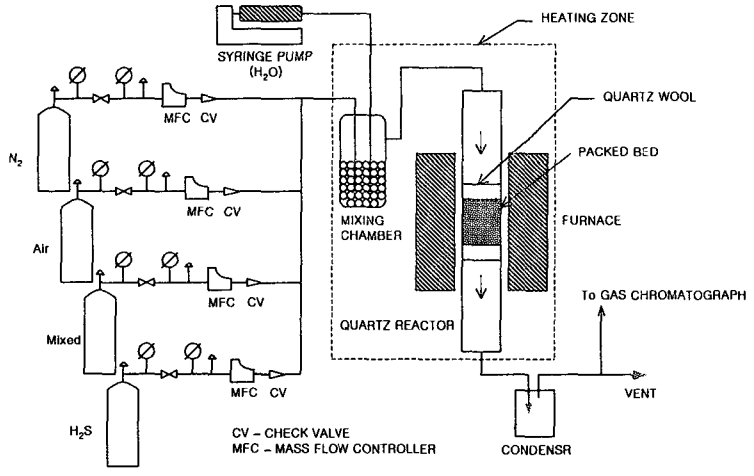

Fig. 1. Schme of Micro-reactor Experimental Apparatus.

3. 결과 및 고찰

지지체로 황토, 천연제올라이트를 사용한 탈황제의 황화반응속도를 Fig. 2에서 비교하였다. 황토와 천연제올라이트는 모두 알루미나-실리카가 주요성분인 물질인데, 천연제올라이트는 구분을 위하여 천연제올라이트 A, B, C로 표기하였다. 반응속도를 비교하면 천연제올라이트 A > 합성제올라이트 13X > 천연제올라이트 B > 황토 > 천연제올라이트 C 의 순으로 반응속도를 비교할 수 있는데, 대부분 TiO_2, Al_2O_3, Bauxite 등을 지지체로 사용한 탈황제 보다는 우수한 것으로 나타났다. 이러한 탈황제의 재생반응속도는 합성제올라이트 13X를 제외한 대부분의 알루미나계 지지체의 재생반응속도는 거의 유사한 것으로 나타났다.

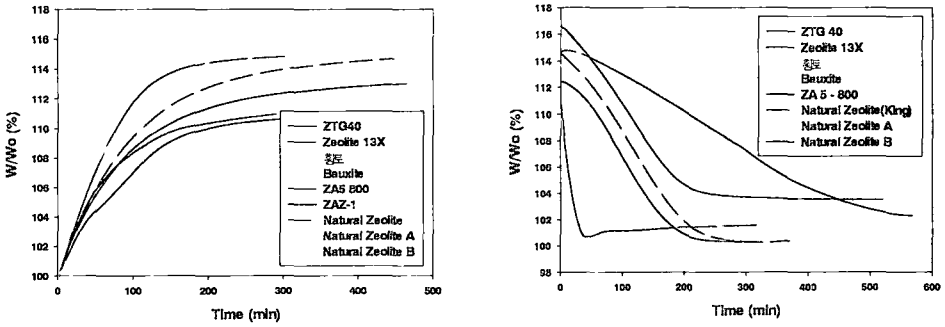

Fig. 2. 아연계 탈황제의 지지체변화에 따른 황화/재생 반응성 비교.

반응속도가 우수한 것으로 판단되는 황토와 천연제올라이트 두 종류에 대하여 내구성 실험으로 황화/재생 10-cycle 수행하였는데, 전체적으로 cycle이 증가할수록 황수용능력이 감소하는 경향을 보이는데, ZnO/황토 탈황제가 10 cycle 까지 15gS/100g sorbent이상을 유지하였으며 ZnO/bauxite 탈황제는 지속적인 탈황효율의 감소를 보이면서 8 cycle에서 14gS/100g sorbent 이하로 떨어졌다. 현재 실험중인 천연제올라이트 A의 경우 2cycle에서 이론적인 황수용능력(29.6gS/100g sorbent)에 접근하는 정도로 높은 황수용능력을 나타내었으나 점차 효율이 감소하는 경향을 보였다. ZnO/황토, ZnO/천연제올라이트 A와 같이 반응성이 우수하고 어느정도의 내구성을 가진 탈황제에 2/4분기의 연구결과인 ZrO_2 첨가제를 사용하여 내구성을 개선한다면 더욱 우수한 탈황제를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

최근 탈황제 연구에서 가장 문제가 되고 있는 내마모도를 ASTM 규격의 Attrition tester를 이용하여 마모손실률(Attrition Index, AI)과 수정마모지표(Corrected Attrition Index, CAI)을 측정하였다. Bauxite, 황토, 천연제올라이트 A, 천연제올라이트 B, 그리고 TiO_2를 지지체로 사용하고 내마모성 향상을 위하여 MoO_3를 첨가한 탈황제의 AI와 CAI를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 bauxite를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 습도를 부여하지 않은 시험에서는 AI 값이 4.2%로 내마모성이 우수한 것으로 나타났으나 습도를 부여한 결과 AI 값이 42.4%로 내마모성이 아주 낮은 결과로 나타났다. 그러나 황토와 천연제올라이트 A 및 천연제올라이트 B의 경우에는 습도 존재하에서도 높은 내마모도를 나타내었다.

Table 1. 아연계 탈황제의 내마모도

Sorbents	AI(%)	CAI(%)
ZnO/bauxite	42.4	32.9
ZnO/bauxite	6.1*	-
ZnO/황토	5.7	0.8
ZnO/천연제올라이트 A	1.6	0.7
ZnO/천연제올라이트 B	2.5	1.4
Zinc titanate/MoO3	21.2	-

* : 건식 내마모성 시험

4. 결론

본 연구에서는 IGCC용 고온 및 중온용 건식탈황제의 개발을 위한 탈황제의 조성연구의 일환으로 아연계 탈황제의 지지체를 다양하게 적용하여 제조하였다. 황화반응속도의 비교에서는 천연제올라이트A가 가장 빠른 반응을 보였으며, 재생반응의 경우는 대부분 유사한 경향을 나타내었다. micro reactor를 이용한 황수용능력의 평가에서 전체적으로 황수용능력의 감소하는 경향을 보이고 있으나 천연제올라이트A가 가장 좋은 성능을 보이고 있다. 또한 내마모도측정의 결과에서도 천연제올라이트A의 성능이 우수한 것으로 나타났다. 첨가제를 도입하여 탈황제의 원활한 재생을 도모한다면 국내고유의 탈황제의 기술을 확보할 수 있으리라 사료된다.

5. 참고문헌

1. 이영우, 이태진, 이창근, "고온건식 탈황용 Zinc Titanate 탈황제의 개발동향 (1)", Chemical Industry and Technology, 15(3), 237(1997).
2. Gupta, R.P. and Gangwal, S.K., "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to DOE/METC, November(1992).
3. 임창진, 차영권, 박노국, 류시옥, 이태진, 김재창, "중온용 탈황제 개발을 위한 Zinc Titanate 제조 및 반응특성", 화학공학, 38(1), 111(2000).