

석탄가스용 아연계 탈황제의 특성

위영호, 이 중 범, 류 청 결
한전 전력연구원

Characteristics of Zinc Based Sorbents for IGCC

Young ho Wi, Joong beom Lee, Chong kul Ryu
Korea Electric Power Research Institute

1. 서 론

CCT(Clean Coal Technology)의 응용분야인 IGCC, PFBC 및 MCFC 등 석탄을 이용한 새로운 발전기술에 활용될 것으로 예견되는 고온건식 탈황기술은 고온(350℃~650℃)과 고압(약 20기압)상태에서 금속 산화물로 된 고체흡수제(고온건식 탈황제)를 이용하여 반응기(유동층, 고속유동층 및 고정층과 이동층 반응기 등)에서 흡수와 재생반응을 통하여 석탄가스중에 있는 H₂S 등 황화물을 효율적으로 제거하는 기술이다. 고온건식 탈황제는 흡수/재생 반응을 통해 순환되어 반복적으로 사용하게 되며, 재생 반응기에서 생성된 황산화물 등은 황회수공정을 통해 황(또는 황산)으로 회수 되어 다른 목적으로 재 사용할 수 있다. 이러한 공정에는 유동층공정 등이 있으며 유동층 공정은 타공정(고정층, 이동층)에 비해 열전달이 좋고 압력강하가 적은 이점 등이 있다. 유동층 공정에 적합한 탈황제는 구형의 형상에 약 50~300 μ m 정도의 입자크기 및 상당한 내마모성을 갖어야 한다. 이러한 형상과 내열성 및 내마모성을 갖춘 탈황제의 제조에는 분무건조기를 사용하여 성형제조하는 것이 적합하다. 따라서 본 연구에서는 가압 nozzle type의 spray dryer를 이용하여 아연계 탈황제를 제조하여 그 성형특성을 고찰하여 기본적인 탈황제의 성형기법을 확립하고자 하였다.

2. 이 론

Spray dryer는 제품의 균일한 형상유지와 대량생산 및 경제성 등에 의해 식품들과 같은 유기물 뿐만 아니라 무기물질 및 fine ceramics 등에 대해서도 널리 사용되고 있으며 분무 건조는 액체 공급재료에 한정되기 때문에 증발부하가 높다. 공급액들은 맥동이 없는 균일한 가열공기의 흐름속으로 균일한 속도로 균일한 패턴을 형성하도록 분무되어야 한다. 이때 분무능력은 주로 액체의 점도와 표면장력에 의하여 결정된다. 분무건조기는 입자를 분무하는 atomizer의 구조에 따라 3가지로 나눌 수 있는데 각각 pressure nozzle, two-fluid nozzle, rotary wheel atomizer로 구분된다.

Pressure nozzle은 centrifugal pressure energy를 이용하는 장치로서 노즐 뒤쪽에서 액체가 회전하는 공간(swirl chamber)이 있고 여기서 원심력을 얻은 액체가 노즐로 분사되는 형태이며, 분무압력이 클수록 미세입자를 제조하는데 적합하며 노즐에 따라서 분무각도는 30~160°가 된다. 고온건식 탈황제 성형에 필요한 100 μ m 정도의 크기를 갖기 위해서는 보통 0.6-0.9mm의 오리피스 직경에 14-17kg/cm²의 압력이 필요한 것으로 보고되고 있다. 물론 이때에는 chamber의 직경과 높이 및 chamber의 열풍온도 등 여러 가지 변수를 고려해야 할 것이다. 노즐의 운전형태는 주로 유체(시료)를 공급하는 pump의 압력으로 결정되며, 노즐의 분사각도는 보통 60-85° 범위에서 이루어지고 있다. 또한 완전건조를 위한 설계방법으로 chamber 하단에서 분무를 시켜 생산물의 체류시간을 길게 유지하는 방법도 있다. 이 경

우에는 상단에서 분무될 때와는 다르게 시료가 분무후 상단에서 나오는 열풍과 어우러져 와류를 형성하며 비산낙하 하므로 분무형태가 넓게 형성된다.

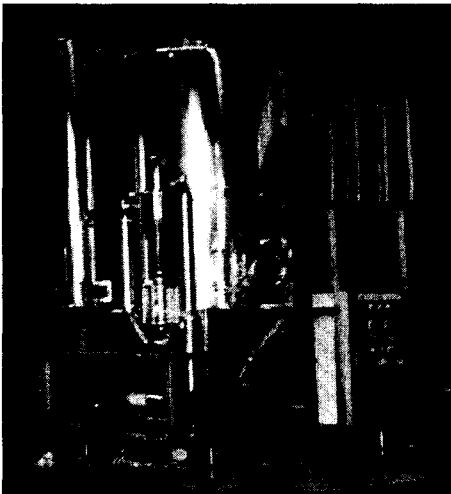
3. 실험

가. Slurry 제조 및 탈황제의 성형제조

본 연구에서는 ZAC series와 NZT series를 10여차례 씩 제조하였는바 탈황제를 원하는 입자크기(100 μ m 이상)로 만들기 위해서는 균질하고 안정된 slurry를 만드는 것이 필수적이다. 이에 따라 원료시료인 ZnO와 TiO₂는 평균 1 μ m 이하인 시료를 준비하였고 입도크기가 큰 시료들은 Air Jet mill을 사용하여 micron size로 분쇄하였고, ZAC series의 경우 inorganic binder로는 inorganic sol을 사용하였다. 이러한 탈황제의 원료와 유기바인더, 분산제, 소포제 등 ceramic additives를 shear mixer와 mechanical mixer를 사용하여 점도 control을 병행하여 분무건조에 필요한 slurry를 제조하였다.

[그림 1]은 본 연구에 사용된 spray dryer이며 주요사양은 <표 1>과 같다.

<표 1> Spray dryer의 주요사양



[그림 1] Pilot spray dryer

ITEM	Speck or Dimension
건조용량	5kg/h water base
Heater 용량	17 kw, 300 $^{\circ}$ C max
유입가스유량	120 kg/h
분사방법 및 Nozzle	Nozzle 분사 : 향류식 Nozzle 직경 : 0.5mm
Dimension	2360Lx1200Wx3700H - Chamber size : 1000IDx2000H - Cone size : 820H, 60 $^{\circ}$, 942L - Cyclone : ID200A, 910H
Control Panel	21kw, 600x1150x300
Feeding Pump	Eccentric Mono Pump

약 500cps로 제조된 slurry를 blank(water) test를 통해 미리 설정된 분무건조기의 적당한 운전조건(inlet 열풍온도 270~280 $^{\circ}$ C, outlet 열풍온도 110~135 $^{\circ}$ C, nozzle pressure 10~20kg/cm²)에서 ZAC 및 NZT series의 탈황제를 성형제조 하였으며 예비건조(120 $^{\circ}$ C, overnight)후 muffle furnace로 각각 650 $^{\circ}$ C와 850 $^{\circ}$ C의 공기분위기에서 2시간과 6시간 동안 소성 하였다.

나. 탈황제의 물리적특성 분석

소성이 완료된 탈황제에 대하여 입자크기 및 입도분포를 측정하였고, 3 hole attrition tester를 이용한 내마모도 측정 및 bulk density, BET surface area 등 고체순환 상온장치 운전에 필요한 탈황제의 물리적 특성을 분석 고찰하였다.

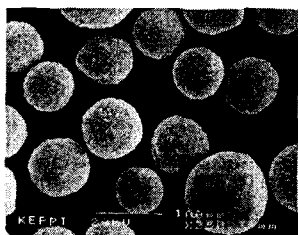
다. TGA 및 고온고압 탈황반응기에서의 반응특성

ZAC-4를 중심으로 TGA 반응특성 실험을 수행하였다. 황화 반응에 사용한 가스의 조성은 H₂ 10.38 vol%, CO 16.8 vol%, CO₂ 6.1 vol%, N₂ 66 vol%, 10 vol% H₂O, H₂S 3 vol%이다. 재생반응가스는 공기를 사용하였다. 사용한 시료는 10mg으로 40~220 μ m 입자분포를 갖는다. TGA를 이용한 baseline 및 scope test 결과를 토대로 1인치 고온고압 탈황반응기에서 NiO를 담지한 ZAC-4N에 대하여 10 cycle 황화/재생반응실험을 수행하였다. 운전조

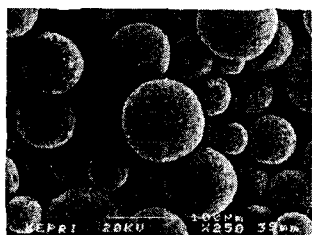
건은 500℃, 7kg/cm²를 적용하였으며, space velocity는 1800 hr⁻¹를 적용하였다. 특히 KRW 석탄가스화기의 생성가스를 모사하기 위하여 10%의 수증기를 주입하여 실험하였으며 실험에 사용된 탈황제는 75 - 125μm의 크기로 선별하여 약 100g을 충전후 4000ppm의 H₂S주입 후 시간의 변화에 따른 H₂S 변화를 GC로 분석하였으며 H₂S를 기준으로 200ppm의 breakthrough에 도달하는 시간을 이용하여 sulfur capture capacity를 계산하였다.

4. 결과 및 토론

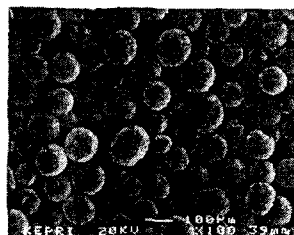
본 연구에서 탈황제로 성형될 slurry를 제조하기 위해 사용된 material은 ZAC series의 경우 주성분인 ZnO와 지지체로 규조토와 유기첨가제 등을 사용하여 solid가 약 40~45wt%인 slurry를 제조하였으며 slurry의 pH는 7~9 사이 이며 점도는 약 500cps 정도로 유지하였다. 탈황제의 성형조건에 적합한 slurry의 균질성 및 적정 점도를 유지하기 위해서는 material의 배합순서와 mixing time 및 적합한 분산제의 종류와 양, 유기바인더의 종류와 첨가량, 소포제의 종류와 양 등이 대단히 중요한 변수임을 알 수 있었다. 분무건조기의 운전 온도는 inlet 열풍온도는 270~280℃로 outlet 열풍온도는 95~135℃를 유지하여 탈황제를 성형 건조 하였다. 이때 nozzle의 분사방식은 counter current flow injection 방식을 채택하여 chamber내 체류시간을 길게 유지하였고 slurry feed pump의 feeding 압력은 10~15kg/m²로서 직경 0.51mm nozzle의 orifice를 통하여 분사가 이루어졌다. 이때 성형된 입자의 크기와 형상에 영향을 미치는 것은 주로 feeding 압력이며 열풍온도의 영향은 그리 크지 않으나 고온일수록 표면이 매끈한 형상을 갖는 것으로 나타났다. 물리적특성 분석결과는 탈황제의 형상고찰을 위하여 optical microscope와 SEM분석을 실시하였으며 [그림 2]에는 그 결과를 보여주고 있다. 분석결과 탈황제의 형상은 거의 구형이었다.



ZAC-4



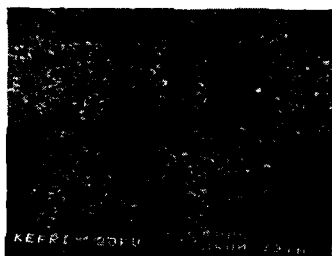
ZAC-5



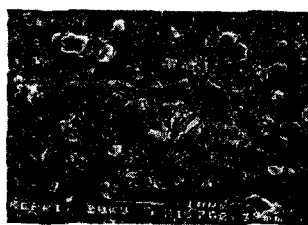
ZAC-9

[그림 2] ZAC series

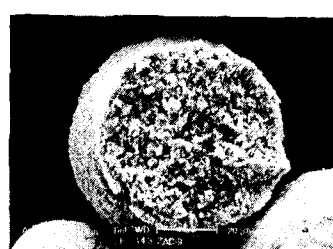
일반적으로 구형도가 좋고 형상이 매끈한 반면 slurry feed pump stator의 소손시와 원료배합의 문제점으로 인한 slurry의 균질화에 문제가 있을 경우 심한 dimple 형상이 많이 형성되었다. 이는 분무건조기의 기본 운전조건 및 원료시료의 입자크기와 제조된 slurry의 균질성, 점도가 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다. 특히 feed pump stator의 소손은 빈도가 매우 잦기에 stator 재질선정도 대용량화를 대비하여 심도있는 검토가 필요하다.



ZAC-4의 단면(400X)



ZAC-4의 단면(1700X)



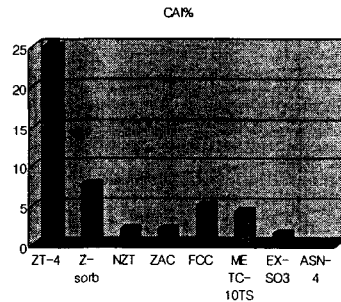
ZAC-9 단면(500X)

[그림 3] ZAC series

[그림 3]은 탈황제의 원료시료가 얼마나 균일하게 분포되었는가를 확인하기 위해 절단가공한 탈황제 표면을 400X와 1700X로 확대한 SEM 사진이다. 보편적으로 균일한 분포를 보이나 원료중 일부의 큰 입자가 발견되어 타성분과의 균일한 혼합이 이루어지지 않았음을 확인하였다. 체가름을 통해 40 μ m 이상의 탈황제 입자 약 50g을 내마모도 측정기내의 유동화 영역에 충전한후 3 hole nozzle air jet plate를 통해 질소가스를 10 l/h의 유속으로 1시간 동안 유동화 시킨후 비산되는 미세입자를 fine particle collection assembly에 포집하여 비산탈황제의 양을 측정하고 다시 같은 조건으로 4시간을 유동화시켜 총 비산되는 탈황제의 양을 측정하여 내마모도를 측정하였다. 내마모도 측정결과 외국에서 개발중인 탈황제에 비교해 손색이 없는 것으로 나타났다. 이것은 외국의 탈황제와 다르게 고압을 이용한 nozzle type의 분무건조기를 이용해 성형제한 결과이며 슬러리의 높은 농도(약 40% 이상)와 분무전 균질슬러리를 만든점 및 원료시료의 미분쇄에 의한 결과로 해석될 수 있다. 최종 목표치인 CAI 1%(Attrition Resistance 99%)를 달성하기 위해서는 ceramic 및 binder matrix를 통한 원료시료의 적정 recipe 조합과 미분쇄를 통한 균질슬러리제조 및 촉진제의 직접 담지 성형 기술개발이 이루어져야 할 것이다. <표 2>는 ZAC series와 NZT series의 주요 물성분석 결과를 나타내고 있다. 이 결과 탈황제의 다량연속 제조와 균질 slurry제조 및 점도유지 등을 통하여 아연계 탈황제의 성형제조에 대한 기초기술을 확보하였으며, 물리적 특성 분석 결과 bulk density, 내마모도 등 두 종류 모두 유사하게 나타났으나 입자의 평균크기는 NZT series가 다소 큰 것으로 나타났는데 이것은 slurry의 농도 때문인 것으로 판단된다. [그림 4]는 각종 탈황제와 자체 성형제조한 탈황제의 내마모도를 비교한 그림이다.

<표 2> ZAC-4 & NZT-11의 물성분석치

물성분석항목	ZAC series	NZT series
slurry 농도	40wt%	60wt%
Slurry 점도	500 cps	450 cps
소성온도/시간	650 $^{\circ}$ C/2hr	850 $^{\circ}$ C/6hr
입자형상	Spherical	Spherical
평균입자크기	95 μ m	110 μ m
Bulk density	1.1 g/cc	1.0 g/cc
BET 표면적	20 m ² /g	2.4 m ² /g
CAI(내마모도)	2.0 %	2.0 %

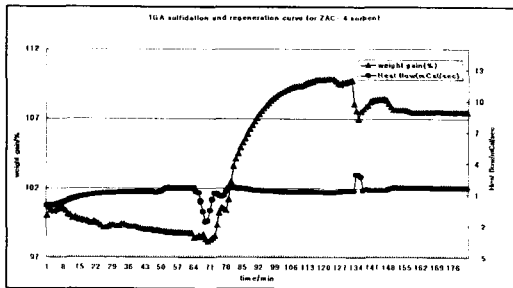


[그림 4] 탈황제의 CAI 비교

ZAC series 탈황제의 경우 zinc titanate 탈황제와는 달리 BET 표면적이 매우 크게 나타나고 있다. Zinc titanate의 경우 대개 2~3 m²/g 인데 반하여 ZAC series는 약 7~10배의 BET 표면적을 가지고 있다. 이것은 제조된 탈황제에 macro pore 보다는 meso pore나 micro pore가 상대적으로 많음을 의미하며 탈황반응에 있어서 상대적으로 sulfur capture 능력이 우수할 것으로 예상되고 있다. 하지만 micro pore가 너무 많아 BET 표면적이 커진다는 황화반응시 기공의 막힘등을 초래할 수 있어 오히려 탈황능력을 저해할 요인이 될 수 있다. 본 연구에서는 이러한 점을 감안하여 적절한 BET 표면적 유지와 평균 pore의 크기유지에 초점을 맞추고 있다. ZAC-4N은 성형제조된 ZAC-4에 NiO를 약 7.5% 담지[Ni(NO₃)₂]시킨 것으로 rotary vacuum evaporator를 이용하여 담지한 것이다. 보편적으로 이러한 방법으로는 BET의 변화가 거의 없는 것으로 알려져 있는데 약간의 BET 표면적이 증가하였는데 이것은 소성시 NiO의 순간적인 표면분출로 인한 pore의 새로운 형성에 기인한 것으로 판단된다. 반면 ZAC-9N은 ZAC-9 탈황제에 NiO를 7.5% ball miller에서 1시간정도 rolling 하면서 담지시켰으며 소성과정에서 분당 상승온도와 체류시간 조절로 인하여 NiO의 순간적인 분출을 억제하여 BET표면적의 변화는 없었다. 본 연구에서는 BET 표면적을 최대 20 m²/g 으로 목표치를 선정하였는데 현재 목표치의 95%

이상의 수준을 유지하고 있는바 무기첨가제의 배율조정과 촉진제의 담지방법 및 소성온도 조절 등 목표치 이상으로 근접시키기 위한 일련의 연구가 필요한 실정이다. 현재 담지 방법의 개선을 위하여 NiO를 직접 slurry에 담지시키는 방법을 실험중에 있으며 이때에는 slurry의 pH 조절이 가장 큰 문제점으로 나타나고 있다. ASTM D 4164-88 방법을 이용하여 250ml 실린더에 ZAC-4 적정량을 충전후 충분히 packing 시킨후 sonicator에서 20분을 진탕시킨 다음 bulk density를 측정하였는데 ZAC-4의 경우 1.1 g/ml 으로 측정되었으며 대부분 1.0 g/ml 이상으로 측정되었다. 반면에 zinc titanate 계열인 NZT 탈황제는 약 1.0 g/ml 으로 측정되었다. 이와 같이 다양한 물성분석 결과를 외국의 개발중인 탈황제와 비교해본 결과 ZAC series 탈황제는 모든면에서 미국에서 개발중인 탈황제와 비교해 손색이 없는 것으로 나타났으며, 유동층 고온건식 탈황공정에 적합한 크기(약 100 μ m)와 모양(spherical shape) 및 내마모도 등 형상과 물성제어의 가능성이 확인되었다.

500 $^{\circ}$ C와 540 $^{\circ}$ C 및 650 $^{\circ}$ C에서 TGA의 반응특성을 분석한 결과 온도가 증가하면서 황흡수력이 감소하는 것은 수증기와 탈황제가 고온에서 소결되어 반응가스와의 접촉이 감소되기 때문이다. 이들 결과로부터 ZAC-4의 황화반응 설정온도는 기준 온도인 500 $^{\circ}$ C에서 시험하는 것이 적당함을 확인할 수 있었다. [그림 5]는 500 $^{\circ}$ C에서의 황화/재생반응 결과를 도시한 것이다. 또한 공기에 의한 재생반응시 재생온도는 650 $^{\circ}$ C가 되어야 원만한 재생이 일어남을 TGA weight gain과 DSC에 의한 발열 peak로 확인할 수 있었다. ZAC-4 탈황제의 초기 황흡수력은 500 $^{\circ}$ C(11.6% weight gain)와 540 $^{\circ}$ C(12.23% weight gain)에서 유사한 24 wt%로 매우 우수하였다. 650 $^{\circ}$ C 초기 황흡수력도 목표값보다 아주 높은 18%(9% weight gain)였다. 이러한 초기 황흡수력은 bench marking한 탈황제보다 우수한 결과다.

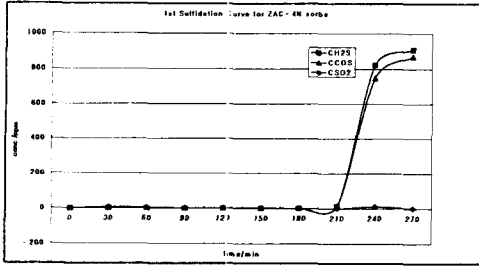


[그림 5] 1.5 cycle TGA reactivity for ZAC-4 sorbent at 500 $^{\circ}$ C

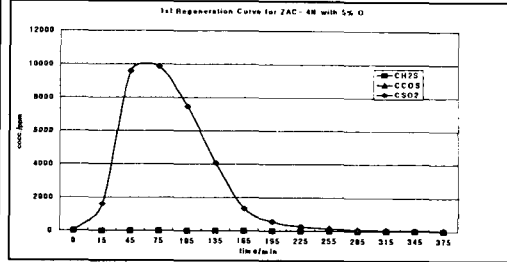
조성은 3000 ppmv H₂S, 10 vol% H₂O와 KRW 모사 clean coal gas를 사용하였으며, 재생반응은 공기를 사용하였다. H₂S는 mixer를 거치지 않고 반응기 전단으로 공급하였다. 출구에서 H₂S농도가 200ppm의 파과점(breakthrough point)에 도달할 때까지 황화반응을 진행시키며 황화반응이 종결되면 H₂S 및 혼합가스의 유입을 차단하고 질소가스로 purge 시킨 후 500 $^{\circ}$ C에서 dry Air로 재생반응을 수행하였다. 황화/재생 반응 전후의 농도분석은 Finnigan 9001 Model의 Gas Chromatography를 사용하였다. 특히 GC 분석시 수분의 영향을 최소화하기 위하여 2단계 냉각 처리하여 10 $^{\circ}$ C이하를 유지하였다.

[그림 6]과 [그림 7]은 1 cycle 황화/재생반응 결과이다. TGA 결과 500 $^{\circ}$ C에서 공기로 완전 재생이 이루어지지 않았으나 반응기의 종류가 다르고, 특히 발열반응에 의한 반응기 내부의 온도상승을 확인하기 위하여 1 cycle 재생반응가스로는 5% O₂를 사용하였다. 파과시간은 210분이며 파과전 H₂S와 COS의 농도는 수 ppmv이하였다. 재생반응에서 최대 SO₂ 농도는 0.99%에 이르면 50 ppmv까지 이르는데 약 345분이 소요되었다. 2 cycle 황화/재생반응 결과 파과시간은 1 cycle과 유사한 210분이며, H₂S의 누출은 거의 없으며, COS의 생성도 10 ppmv 이하로 유지되었다. SO₂의 농도는 80 ppmv에서 10 ppmv로 감소하여 SO₂ slippage가

탈황제의 재생효율을 향상시키기 위하여 첨가제로 NiO 7.5%를 담지시킨 ZAC-4N 탈황제에 대하여 500, 540 $^{\circ}$ C에서 황화/재생반응을 실험하였으며 500 $^{\circ}$ C(10.35% weight gain)와 540 $^{\circ}$ C(9.13% weight gain)에서의 황흡수력은 거의 유사하며 각각 20 wt%와 18 wt%로 ZAC-4에 비하여 다소 감소하였으나 기준 목표값의 2배정도 좋은 결과를 보였다. 공기에 의한 재생반응에서는 540 $^{\circ}$ C에서는 거의 완전 재생이 되고있음을 보여주지만 500 $^{\circ}$ C에서는 완전재생이 이루어지지 않았다. 황화반응가스



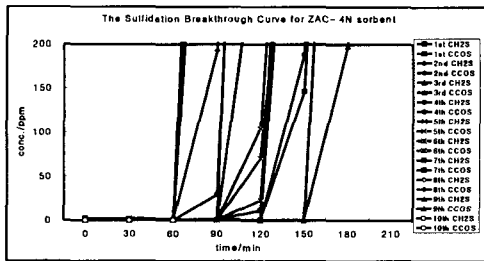
[그림 6] 1차 황화곡선 for ZAC-4N



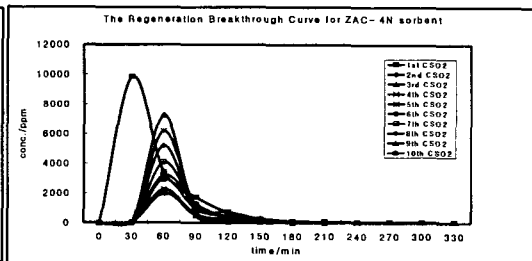
[그림 7] 1차 재생곡선 for ZAC-4N

보이는 듯하나 반응기 시스템 구조상 첫 번째 재생에서 생성된 SO₂가 완전히 제거되지 않아서 일어나는 현상도 배제할 수 없다. 공기에 의한 두 번째 재생반응은 150분 이내에 완료되었다. 3 cycle 황화/재생반응 결과 파과시간은 250분 정도 유지되었으며, H₂S의 누출은 거의 없으며, COS의 생성도 2 ppmv 이하로 유지되었다. SO₂의 농도는 초기 15분에서 75분사이에서 최고 580 ppmv가 검출되었고, 이후 20-50 ppm정도 유지 되었다. 이역시 SO₂ slippage가 보이는 듯하나 반응기 시스템 구조상 두 번째 재생에서 생성된 SO₂가 완전히 제거되지 않아서 일어나는 현상도 배제할 수 없다. 세 번째 재생반응은 130분 대에 완료되었고, 최고 SO₂ 농도는 0.88%였다.

[그림 8]은 10 cycle 황화실험 결과를 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 첫 번째 황화 반응시 Breakthrough time이 120분 에서 8, 9, 10 cycle에서는 30분으로 점점 짧아지는 경향을 나타냈으며 sulfur capture capacity도 5.54 g-sulfur/100g-sorbent에서 1.39g-sulfur/100g-sorbent로 감소하였다. 이러한 결과는 수분 및 반복사용에 의한 탈황제의 활성저하에 기인한 것으로 판단된다. 또 파과전 H₂S 누출이 5ppm 이하로 거의 없었으며 COS 생성이 최고 20ppm에서 수ppm으로 유지되었다.



[그림 8] 황화 파과곡선 for ZAC-4N



[그림 9] 재생 파과곡선 ZAC-4N

[그림 9]는 10cycle 재생실험 결과를 도시한 것이다. 재생하는데 걸리는 시간은 대략 3시간 이내로 재생반응초기에 급격한 발열반응이 일어남을 알 수 있었다. 이상의 결과로 볼 때 본 연구에 사용된 ZAC-4N 탈황제는 유동층이나 고속유동층에 적용가능한 물리적 내구성을 만족할 뿐만 아니라 황흡수능에서도 좋은 결과를 얻었다. 또한 H₂S leakage나 COS formation도 수 ppm 이하로 낮게 유지되어 향후 유동층 탈황공정에 적용가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Siriwardane, R. V., "Durable Zinc Oxide-containing sorbents for Coal Gas Desulfurization", U.S. patent 5,494,880(Feb. 27, 1996).
2. Gyanesh P. Khare et al, US Patent 5,281,445 Jan. 25, 1994
3. K. Masters, "Spray drying handbook ", 4th ed., Gorge Godwin lim., London, 1985
4. A. S. Mujumdar, "Drying '86", Hemisphere Pub. Co., Washington, 1986