

고온건식 금속산화물 탈황제의 환원에 관한 연구

이동환, 박노국, 이종대, 전진혁, 류시옥, 이태진
영남대학교 응용화학공학과, 국가지정연구실

A study on the reduction of metal oxide sorbents for hot gas desulfurization.

Dong-Hwal Lee, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee
National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
Yeungnam University

1. 서론

석유자원은 에너지 자원으로서 인류 발전에 큰 기여를 하였으나, 자원의 고갈로 가채년수가 30~50년 정도밖에 남지 않았다. 현재 각국은 자국의 에너지 자원의 확보를 위해서 서로 이해 관계가 충돌하고 있으며, 심지어 석유자원을 확보하기 위한 유혈사태까지 발생하고 있다. 따라서 대체 에너지의 개발이 무엇보다 시급한 실정인데, 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 석탄을 활용하여 에너지 보급 및 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 기술이라 할 수 있다.

IGCC시스템의 가스정제공정에 포함된 탈황공정은 환경오염규제 및 장치부식문제를 극복할 수 있는 중요한 단위공정이다[1]. 석탄가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점은 석탄에 함유된 황 성분이 석탄가스화가 일어나는 동안에 대부분 황화수소로 전환된다는 것이다. 황화수소는 터빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO₂로 산화되어 대기오염원이 되며 발전용 가스터빈의 날개와 다른 장비를 부식시킬 수 있다. 이런 문제를 해결하기 위해서 황화수소의 농도를 5 ppm이하로 낮출수 있는 가스정제기술이 필요하다. 또한 IGFC(Integrated Gasification Fuel Cell), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell), MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)등과 같은 차세대 신 발전 기술에 적용 가능하도록 하기 위해서는 황화수소의 농도를 1 ppm 이하로 처리하는 초정밀 정제가 필요하다. 현재 석탄가스 중의 탈황을 위해서는 습식탈황법과 건식 탈황 법으로 구분될 수 있으며, 습식탈황의 경우 고온의 가스를 상온상태로 온도를 낮추어서 황을 제거 후 다시 고온으로 가스를 가열하여야 하기 때문에 현저한 열 손실이 발생을 하게 된다. 그러나 금속산화물을 이용한 고온건식 탈황은 고온의 상태에서 탈황이 이루어짐으로서 열 손실을 방지할 수 있는 이점이 있다. 따라서 본 연구에서는 석탄가스 정제를 위한 금속산화물 탈황제의 반응성을 조사하였다. 특히 석탄가스의 높은 환원성에 대한 금속산화물 탈황제의 환원 거동을 조사하였다.

2. 실험

2.1 탈황제 제조

실험에 사용된 ZZFCa 탈황제는 ZnO(Aldrich Co. 99.0%)를 탈황제의 주원료 사용하였고, 지지체로 natrual zeolite(경주 동신산업)를 사용하였으며, 첨가제로 Fe₂O₃, CaO(Duksan pure chemicals, 99.0%)를 이용하여 고체혼합법(Solid Mixing Mehtod)으로 탈황제를 제조하였다. 이들 성분의 함량비를 중량비로 기준으로 했을때 64%, 24%, 9%, 3%로하여 ball mill에서 12시간 혼합하고 유기결합제로 ethylene glycol(Duksan pure, chemicals Co. Ltd, 99.5%)를 넣어 반죽하여 Extrusion method로 성형하였다. 성형한 탈황제를 150℃에서 4시간 건조하고 750℃에

서 4시간정도 1차 소성하였다. 소성이 완료된 탈황제는 분쇄한 후 표준체를 이용하여 탈황제의 최종 입자크기가 150~300 μm 로 되게 체분리 하였다. 체로 분리된 탈황제를 다시 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 다시 2차 소성 한 후 실험에 사용하였다.

2.2 유동층에서 ZZFCa 탈황제의 반응성 실험

제조된 ZZFCa 탈황제는 유동층 반응기에서 탈황제 150g을 충전한 후 황화반응시 $\text{H}_2\text{S}(1\%)$, $\text{H}_2(11.7\%)$, $\text{CO}(19\%)$, $\text{CO}_2(6.8\%)$, $\text{H}_2\text{O}(10\%)$ 그리고 N_2 balance의 가스조성으로 5.8 l/min의 유속으로 하여 480 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 황화반응 실험을 수행하였고, 재생은 $\text{O}_2(5\%)$, $\text{H}_2\text{O}(10\%)$ 그리고 N_2 balance의 가스조성으로 580 $^{\circ}\text{C}$ 에서 재생 실험을 수행하였다. 이때 재생시 공급한 유량은 3.6 l/min이었다. 황화-재생이 한번 진행된 상태를 1-cycle로 하였으며, 황화반응은 배출가스 내에 포함되어 있는 H_2S 의 농도가 1000~1500ppmv일 때 반응을 종결하였다. 재생반응은 배출 가스 중에 포함되어 있는 SO_2 의 농도를 gas analyzer로 실시간 분석하였을 때 검출되지 않을때까지 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 ZZFCa탈황제의 황화반응성 실험

이전 연구에서 수행되어진 “고온건식 아연계 탈황제의 조성 개발 연구”에서 금속산화물 탈황제의 활성저하를 탈황제 내부에 있는 아연의 외부로 이동과 소결에 의해 탈황제의 표면적 감소와 환원성 분위기 하에서 산화아연의 원소아연으로의 환원 후 원소아연의 휘발로 인해 활성저하가 발생함을 언급한바가 있다[2]. 따라서 ZZFCa 탈황제의 황화 반응시 온도에 따른 금속산화물들의 환원에 대한 영향을 살펴보았다. 480 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 구간에서 황화반응을 수행 후 580 $^{\circ}\text{C}$ 에서 온도를 고정하여 두고 재생을 수행하였다. Figure 1~3에 480 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1cycle, 2cycle, 3cycle동안 황화-재생 반응 후 생성되는 SO_2 , 산소 소모량 그리고 SO_2 발생량을 기준으로 계산된 이론적 산소 소모량을 누적곡선으로 나타내었다.

Figure 1 (a)에 나타낸것과 같이, 480 $^{\circ}\text{C}$ 1cycle에서는 가장 낮은 활성을 보였지만 ZZFCa 탈황제의 황화-재생 반응의 횟수가 증가 될 수록 탈황제의 반응 활성이 향상됨을 SO_2 발생량으로부터 확인 할 수 있었다. 그러나 480 $^{\circ}\text{C}$ 황화반응 후 재생반응에서 1,2,3cycle 모두 SO_2 발생량에 대한 이론적 산소 소모량 보다 실제 더 많은 산소가 소비됨을 확인 할 수 있었다. 이는 결국 산소 소모가 ZZFCa 탈황제의 황화반응 후 황화합물을 재생시키는데 산소가 소비되었을 뿐만 아니라 황화 반응시 환원성 가스에 의한 금속산화물들의 환원이 진행되고 다시 이를 재 산화시키는데 산소가 소모된 것으로 판단된다. 또한 반응 온도를 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 ZZFCa 탈황제를 황화 반응 후 재생시켜 SO_2 발생량과 이론적 산소 소모량 그리고 실제 소모된 산소량을 cycle별 누적곡선으로 Figure 2에 나타내었다. 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 480 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행한 황화-재생 반응과는 달리 초기 1cycle에서는 아주 우수한 반응성을 확인 할 수 있으나, 황화-재생의 횟수가 증가 될 수록 ZZFCa의 탈황제의 활성이 급격히 저하됨을 확인 할 수 있었다. 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 황화-재생반응을 수행한 경우를 Figure 3에 나타내었는데, 600 $^{\circ}\text{C}$ 와 유사한 결과를 관찰할 수 있었다.

Figure 2와 Figure 3처럼 황화온도가 높은 경우, 1cycle에서는 반응성이 우수하지만 2-cycle, 3-cycle로 황화-재생 반응 횟수가 증가 될 수록 반응성은 급격히 감소됨을 확인 할 수 있었다.

3.2 온도에 따른 ZZFCa탈황제의 비활성화의 원인

온도 증가에 대한 ZZFCa 탈황제의 비활성화의 원인을 확인하기 위해서 480 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$,

700℃ 황화반응 후 재생반응시 SO₂ 발생을 위해 소비되는 산소량과 배출되는 O₂량을 누적하여 공급되는 산소량과 비교하여 Figure 4에 나타내었다. 480℃의 경우 황화반응시 황화-재생의 횟수가 증가될수록 반응성이 점차 증가되었다. 그러나 480℃ 황화반응 후 재생반응에서 모두 SO₂ 발생량에 대한 이론적 산소 소모량 보다 많은 산소가 소비됨을 확인 할 수 있었다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 산소 소모가 ZZFCa 탈황제의 황화반응 후 황화합물을 재생시키는데 산소가 소비되었을 뿐만 아니라 황화 반응시 환원성 가스에 의한 산화아연의 원소 아연으로 환원이 진행되고 다시 이를 재 산화시키는데 산소 소모가 발생한 것으로 판단된다.

480℃의 3cycle에서처럼 우수한 황화 반응성을 보였던 600℃, 700℃의 1cycle 경우 역시 재생을 초기 많은 양의 산소가 소비됨을 Figure 4의 (b),(c)를 통해 확인 할 수 있었다. 온도가 높아질수록 탈황제의 재생완료후 SO₂는 더 이상 생성되지 않았으나, 여전히 산소는 소모되는 것으로 관찰되었다. 이는 온도가 높아질수록 환원성 가스에 의한 금속산화물의 환원이 심화되어 환원된 금속을 재산화시키기 위해서 더 많은 양의 산소가 소비되는 것으로 설명된다.

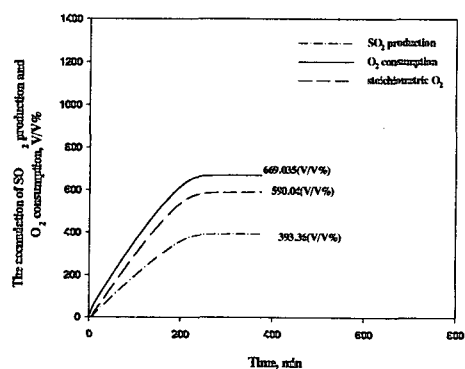
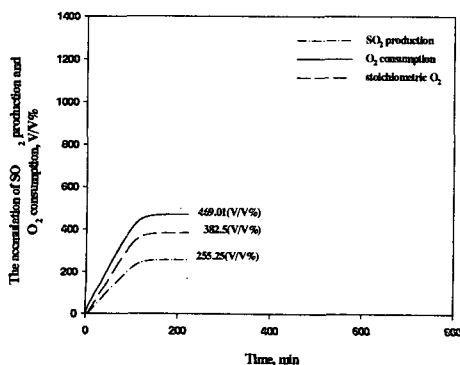
600℃, 700℃ 모두 1-cycle과는 달리 2-cycle, 3-cycle에서는 재생초기 황화물의 산화-재생을 위해 소모되는 산소량과 미반응 산소량의 합이 공급한 산소량보다 훨씬 적음 확인 할 수 있는데 이는 탈황제에 의한 황화반응이 원활이 진행되지 못함으로 인해서 황화반응시 환원성 기체에 의한 금속산화물의 후 탈황제의 재생반응시 환원된 금속의 재산화에 의한 산소 소모로 판단된다.

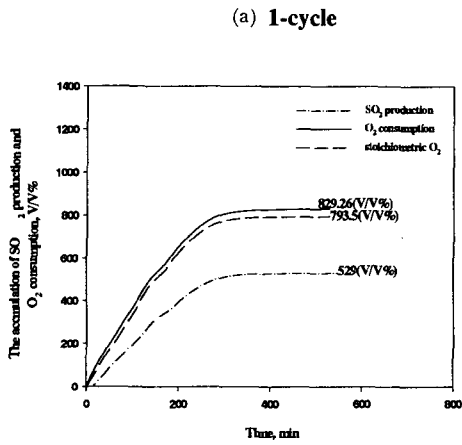
4. 결론

온도가 높아질수록 탈황제의 황화반응성은 급격히 감소하였다. ZZFCa 탈황제의 황화반응시 온도가 높아질수록 환원성 기체에 의한 금속산화물의 환원이 심화되고, 재생과정에서 환원된 금속의 재산화를 위해서 더 많은 양의 산소가 소모됨을 확인하였다. 따라서 ZZFCa 탈황제의 황화반응을 위한 가장 적절한 온도는 480℃임을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. T. Hamamatsu, Future view of fossil fuel power generation of coal IGCC, J. Gas. Turb. Soc. Jpn., 18, 3(1993)
2. Park, No-Kuk., The Development of Zinc-Based Sorbents for Hot-Gas Desulfurization, Department of Chemical Engineering, Ph. D., (2002)

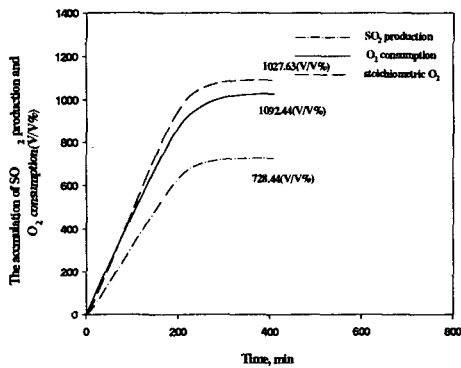




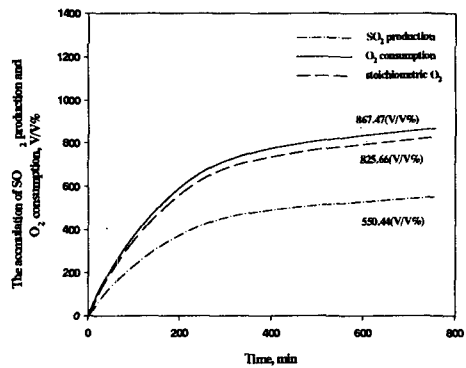
(b) 2-cycle

(c) 3-cycle

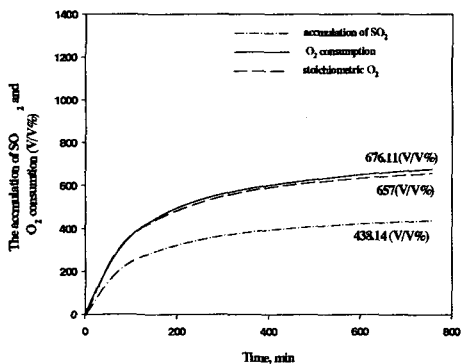
Figure 1. The accumulation of SO₂ production, O₂ consumption and stoichiometric O₂ consumption during regeneration of ZZFCa sorbents after desulfurization at 480 °C. ((a) 1-cycle, (b) 2-cycle and (c) 3-cycle)



(a) 1-cycle



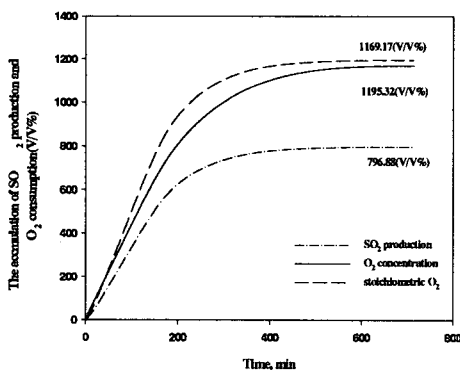
(b) 2-cycle



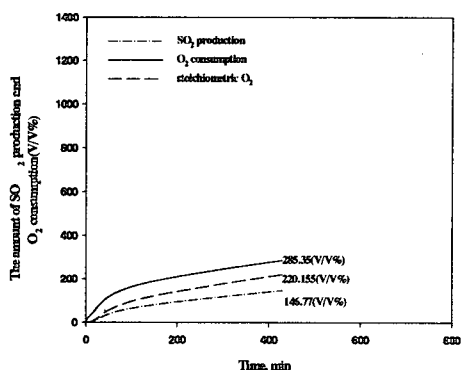
(c) 3-cycle

Figure 2. The accumulation of SO₂ production, O₂ consumption and stoichiometric O₂ consumption

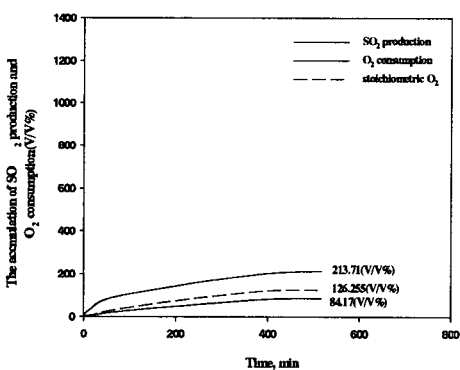
during regeneration of ZZFCa sorbents after desulfurization at 600 °C ((a) 1-cycle, (b) 2-cycle and (c) 3-cycle)



(a) 1-cycle

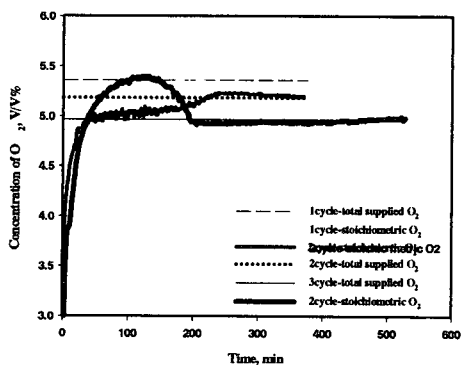


(b) 2-cycle

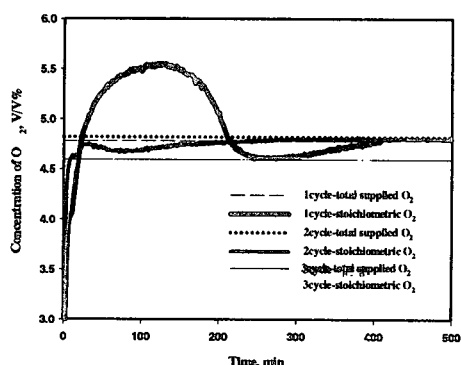


(c) 3-cycle

Figure 3. The accumulation of SO₂ production, O₂ consumption and stoichiometric O₂ consumption during regeneration of ZZFCa sorbents after desulfurization at 700 °C ((a) 1-cycle, (b) 2-cycle and (c) 3-cycle)



(a) 480 °C



(b) 600 °C



(a) 700 °C

Figure 4. The comparison of stoichiometric O₂ and total supplied O₂ during regeneration of ZZFCa sorbents after desulfurization at 480 °C (a), 600 °C (b), 700 °C (c)