

분무건조법을 이용한 탈황제 제조시 슬러리 특성연구

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

A study on the characteristics of slurry for the preparation of sorbents using spray drying method

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 하였다. 그러나 무분별한 에너지 남용으로 석유자원의 가채년수가 30~50년 정도밖에 남지 않아 대체에너지의 개발이 시급함이 보고되고 있다. 현재 전세계 각국은 자국의 에너지 자원을 확보하기 위하여 국가간의 이해관계가 충돌되어, 자원확보를 위한 유흥사태까지 발생되고 있는 실정이다. 따라서 대체에너지의 개발이 국제적인 과제로 부각되고 있다. 수년 전부터 석유를 대체하기 위한 차세대 신발전기술로서 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔는데, 미국을 선두로 한 선진국에서는 석탄을 청정하기 이용하는 것이 21세기의 에너지수급 문제를 해결하고 국제적인 환경규제에 대처할 수 있는 신기술이라 주장하고 있다.

본 연구에서는 IGCC시스템에서 생산되는 연료가스를 청정하게 이용하기 위하여 연구개발되고 있는 고온건식 탈황공정을 연구하였다. 고온건식 탈황기술은 석탄가스에 함유되어 있는 황화합물을 제거하여, 황화물로부터 발생할 수 있는 환경오염문제와 발전장치의 부식문제를 극복할 수 있는 중요한 단위기술이다[1]. 석탄가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점은 석탄에 함유된 황 성분이 석탄가스화가 일어나는 동안에 대부분 황화수소로 전환된다는 것이다. 이렇게 형성된 황화수소는 터빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO₂로 산화되어 대기오염원이 되며 발전용 가스터빈의 날개와 다른 장비를 부식문제를 발생시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 황화수소의 농도를 5 ppm이하로 제거 할 수 있는 가스정제기술이 요구되어진다. 더욱이 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 석탄가스의 탈황은 습식탈황법이 사용되고 있는데, 습식탈황은 고온의 연료가스를 상온까지 온도를 낮추어서 황을 제거 후 다시 가스를 가열하여 발전설비에 공급되기 때문에 열적 효율성이 낮다. 그러나 금속산화물이 탈황제로 사용되는 고온건식 탈황법은 고온의 상태에서 탈황이 이루어짐으로서 열 손실을 방지할 수 있는 이점이 있다[1-2].

본 연구에서는 고온건식 탈황제를 대량 생산하기 위하여 분무건조법을 이용하였다. 분무건조법을 이용한 탈황제의 제조과정에서 원료물질을 분무하기 위하여 합성되는 슬러리의 특성은 최종 생산되는 탈황제의 내구성 및 내모마도를 좌우할 만큼 중요한 부분을 차지하고 있다. 특히, 제조과정에 첨가되는 유/무기 결합제의 양, 분산제, 소포제 등과 제조된 슬러리의 pH, 점도, 온도 등에 따라서 슬러리의 분무건조 특성이 상당히 달라진다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 변수 중에서 내구성과 내모성을 향상시키기 위하여 사용되는 무기마인더

인 알루미늄아 졸의 첨가 시 슬러리합성을 위한 노화시간(aging time)과 합성온도 등이 슬러리의 pH와 점도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 슬러리의 점도에 따라 분무건조법으로 제조된 탈황제의 내마모성을 조사하여 최적의 슬러리 합성조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2.1 탈황제 제조

본 연구에서는 분무건조법을 이용하여 아연계 탈황제를 제조하였으며, ZnO(Aldrich Co., 99.0%)를 탈황제의 주원료로 사용하였고, 지지체로 natural zeolite(경주 동신산업)를 사용하였으며, 첨가제로 Fe₂O₃, CaO(Duksan pure chemicals, 99.0%)를 중량비로 64:24:9:3의 비율로 혼합하여 전체무게를 400g으로 하여 24 h 동안 ball milling을 하였다. 먼저 분무건조기를 이용하여 탈황제를 제조하기 위한 슬러리 준비로서 물 500ml에 분산제(5468-CF) 5ml를 넣고 30 min동안 충분히 교반 후 24 h 동안 ball milling을 한 400g의 고형물을 혼합하였다. 이 때 슬러리의 pH는 12.5정도인데, 알루미늄아 졸을 첨가하기 전에 용액의 pH를 무기바인더인 알루미늄아 졸의 pH와 비슷하게 유지하기 위해서 6M의 HNO₃를 첨가하여 pH를 4.6~5정도로 조절하였다. 이 후 분무건조과정에서 입자들의 형상을 유지시키기 위해서 유기결합체인 PEG (poly ethylene glycol)를 첨가하고 교반 중에 발생하는 기포를 억제하기 위해서 소포제(HS-Deformer)를 1ml첨가하여 슬러리를 준비하였다. 슬러리의 점도는 Brookfield사의 spindle geometries를 이용하여 측정하였으며, 본 실험에서는 2 spindle에 6rpm으로 슬러리의 점도를 측정하였다. 분무건조기의 분사기는 디스크형 분사장치인 오토마이저가 사용되었으며, 디스크의 회전속도는 7500rpm, 분무건조기의 내부온도는 110℃로 유지되었다. 분무건조법으로 얻어진 탈황제는 750℃에서 2 h 정도 소성되어 최종 아연계 탈황제를 얻었다.

2.2 탈황제의 내마모성 실험

탈황제의 내마모실험은 ASTM D 5757-95의 규격으로 제작된 내마모성 시험장치(attribution tester)에서 수행되었으며, 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 내마모실험장치는 유동화 가스 주입부, 탈황제의 유동화 튜브, 미세입자 포집부, 유속 및 유량 측정부로 구성되어 있다. 주입되는 유동화가스는 질소(N₂)를 사용하였으며 실험방법은 내마모측정기의 유동화 부분에 탈황제 50g을 충전하여 유동화가스를 7 l/min의 유속으로 흘려주었으며, 유량은 습식 가스미터(wet gas meter)를 이용하여 측정하였다. 이 때 유동화가스의 유량은 표준온도 및 압력상태의 조건으로 보정하였으며, 평균습도는 약 30% 정도로 유지하였다. 습도는 유동화장치내의 정전기를 제거하기 위한 것이다. 미세 분말 포집용 트랩은 매 1 h 단위로 교체하여 포집된 미세분말의 무게를 측정하여 AI(마모지표) 및 CAI(수정마모지표)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 슬러리의 pH변화에 따른 영향

슬러리의 pH는 균질혼합을 유지하고 입자들간의 agglomeration이나 정전기적 흡착이나 반발을 방지하기 위해서는 pH의 조절이 매우 중요하다. 특히 슬러리 제조과정에서 무기결합제로 사용하는 알루미늄아 졸은 슬러리의 pH에 따라 성상이 심하게 변화된다. 따라서 분산제, 소포제, 그리고 알루미늄아 졸의 양 및 숙성시간 등을 일정하게 유지하고 알루미늄아 졸 첨가 시 pH변화를 관찰하였다. 먼저 고형물을 첨가하지 않고 알루미늄아 졸을 넣은 상태에서 적당량의 분산제를 첨가하고 충분히 교반한 후에 pH변화에 따른 슬러리의 점도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 슬러리의 pH가 5미만일 경우, 점도가 매우 낮아 측정할 수 없었지만, pH가 5이

상일 경우에는 서서히 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 pH가 6이상이 되면 슬러리의 점도가 급격히 증가함을 확인할 수 있었고, pH=7 이상에서 슬러리의 점도가 다시 낮아지는 것으로 나타났다. 무기바인더로 사용되는 알루미늄나 졸을 첨가 시 적절한 pH구간은 5~6, 그리고 pH 10~12 임을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 슬러리의 준비는 pH가 5정도 구간에서 수행되었다. SP1 탈황제에서는 pH가 5.2~5.38 정도로 조절되었으며 25시간동안 숙성한 후, 최종 슬러리의 점도는 1100 CP 정도(2spindle, 6rpm)였다. 분무건조된 SP2탈황제의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 이 슬러리 조건에서 제조한 탈황제의 bulk density는 1.4g/cc정도였으며, AI 값은 16.8%, CAI 값은 13% 정도였다.

3-2-2 슬러리 온도에 대한 영향

슬러리의 pH를 적절히 조절하고 숙성시키는 동안 슬러리의 온도가 슬러리의 점성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 슬러리의 온도를 18℃(SP1), 23℃(SP2), 25℃(SP3), 32℃(SP4)에서 실험을 수행하였으며, 이때의 숙성시간에 따른 점도 변화를 관찰하였다. 분무건조 후 750℃에서 소성한 각 탈황제의 bulk density 및 내마모도를 측정하여 슬러리의 온도변화에 따른 슬러리의 점도변화가 탈황제의 최종 물성에 미치는 영향을 확인하였다. 18, 23, 25, 32℃에서 bulk density는 각각 1.1, 1.4, 1.32, 1.28g/cc 이었다. 각 탈황제의 SEM사진을 Fig 4에 나타내었다. SP2의 경우 슬러리의 점도변화가 숙성시간에 따라서 가장 낮았으며, bulk density도 가장 큰 값을 가짐을 확인할 수 있었다. SP1의 경우 AI값은 55%, CAI 값은 26%인 반면 bulk density가 가장 큰값을 가졌던 SP2의 경우 AI 값은 16.8%였으며, CAI값은 13% 이었다.

4. 결론

분무건조법으로 아연계 탈황제를 성형하기 위한 슬러리의 특성은 최종 탈황제의 물성을 결정하는 아주 중요한 부분이다. 본 실험에서 슬러리 제조과정에 첨가되는 무기바인더인 알루미늄나 졸 첨가 시 온도와 pH변화에 따른 슬러리의 점도 변화를 확인하였으며, 적절한 pH는 5~6이었으며, 온도의 경우는 23℃이었다. 특히 슬러리의 점도는 1000~1300 CP (2spindle, 6rpm)정도였으며, 이 조건에서 AI값은 16.8%, CAI 값은 13%인 아연계 탈황제를 제조할 수 있었다.

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)

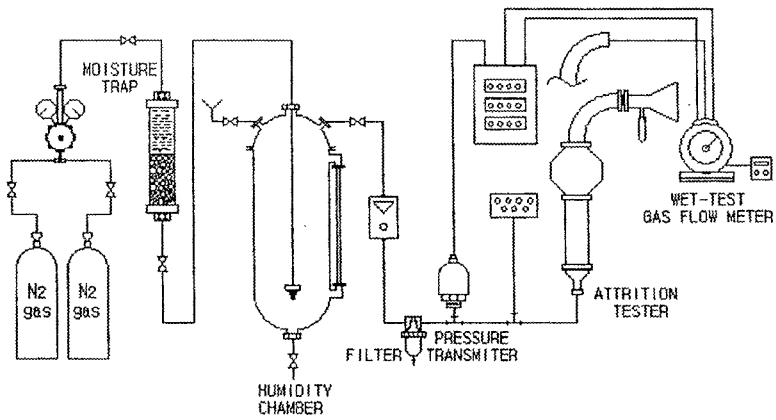


Fig. 1. Schematic diagram of attrition tester apparatus.

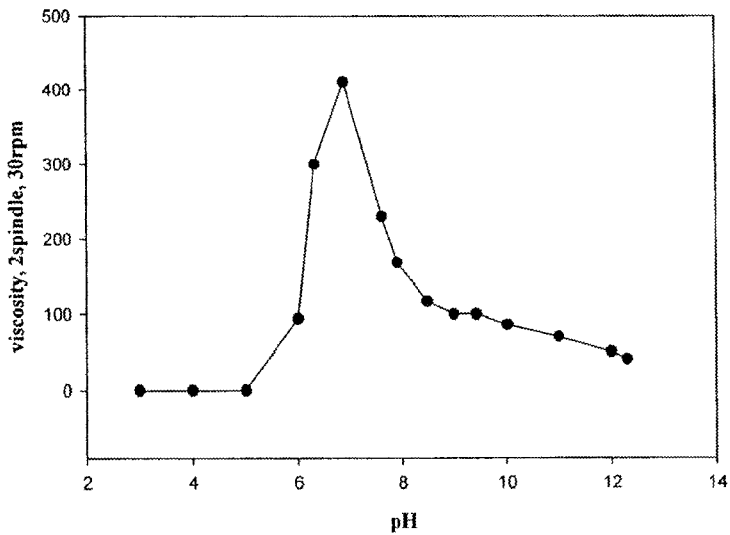


Figure 2. The change of Slurry viscosity at various range of pH

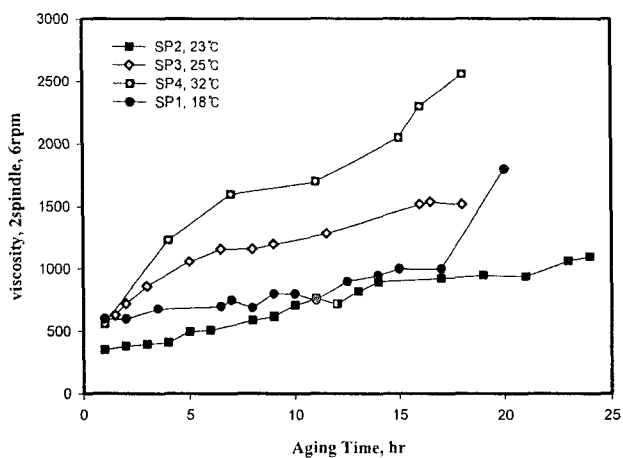


Figure 3. The change of slurry viscosity caused by various slurry temperature.

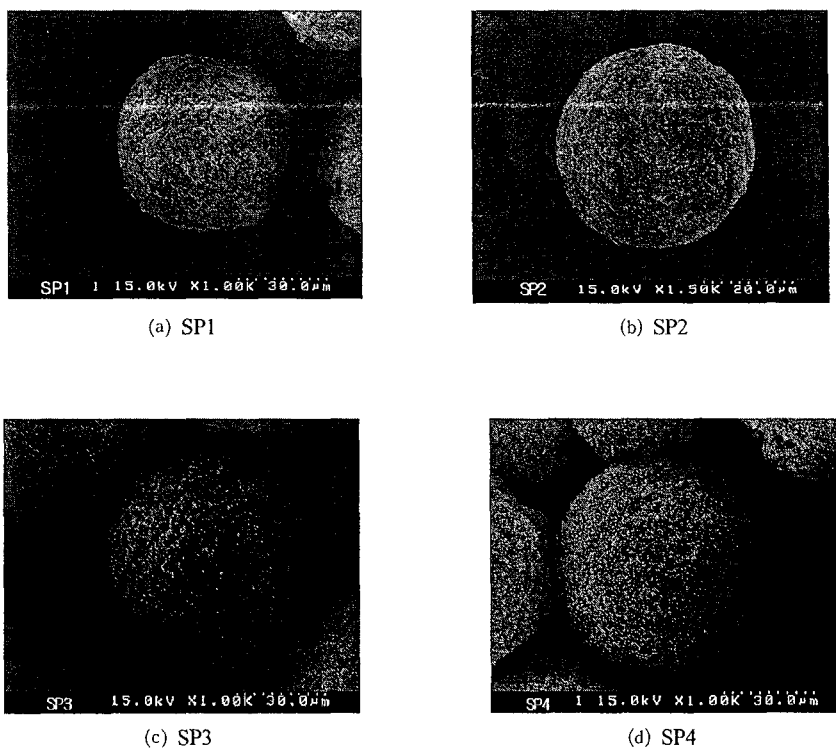


Figure 4. SEM images of each sorbent prepared by various temperature at 18(SP1) 23(SP2), 25(SP3) and 32 °C(SP4)