

망간계 탈황제에 의한 황화수소 제거에 관한 연구

손병현 · 최성원 · 김영식* · 정종현** · 조상원 · 오광중

부산대학교 환경공학과
*밀양산업대학교 환경공학과
**경주전문대학교 환경공업과

A Study on the Removal of Hydrogen Sulfide by the Manganese Based Sorbents

Byung Hyun Shon, Sung Won Choi, Young Sick Kim*, Jong Hyeon Jung**
Sang Won Cho and Kwang Joong Oh

Department of Environmental Engineering, Pusan National University
*Department of Environmental Engineering, Milyang National University
**Department of Environmental Industry, Kyongju Junior College

ABSTRACT

Experiments have been made to test the practical feasibility of using calcined manganese ore to desulfurize hot reducing gas. In this study, the effects of particle size of sorbents, temperature of sulfidation, flow rate and sorbent characteristics on the H₂S removal efficiency of calcined manganese ore were investigated. Experimental results showed that the removal efficiency of H₂S was optimum when the temperature was about 800°C and that the smaller particle size the higher the H₂S removal efficiency. When the temperature was above 800°C, the reactivity of sorbent has lowered because agglomeration of sorbent increased intraparticle transport resistance, and this phenomenon was confirmed by SEM photographs. As the temperature increases, capacity for the H₂S removal was increased but the equilibrium concentration of H₂S was not affective.

Keywords : High-temperature desulfurization, Mn-based sorbents, sulfidation.

I. 서 론

근래에 에너지 소비량이 급격히 증가하여 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있고, 이러한 오염물질들은 발생원에서 제거되지 못하면 사후처리 시 많은 시간과 투자가 요구된다. 본 연구의 제거대상인 황화수소 가스도 SO_x, NO_x와 더불어 주요한 대기오염물질 중의 하나이다.

전력 생산을 보다 효율적으로 하고 또한 점차 엄격해지는 황 함유물질 방출에 대한 정부 규제를 만족시키기 위해 석탄가스화 연료가스로부터 탈황을 한다. 전통적인 전력 생산 시스템은 석탄을 연소시켜 얻은 열이 보일러에서 스팀으로 전환되고, 이 스팀이 터빈을 통과하면서 발전기를 구동시켜 전기를

얻는 시스템으로서 비효율적이다. 또한 석탄내에 존재하는 황은 배기가스중에 SO₂ 형태로 배출되며, 황을 제거하기 위한 전통적인 공정들은 이미 잘 개발되어 있고 세정제와 접촉시키기 위해 55°C이하로 냉각되어야 한다. 전통적인 배연 탈황(Flue Gas Desulfurization, FGD) 공법은 냉각공정에서 열효율의 손실로 가용에너지를 낮게 하므로 만약 고온에서 석탄가스 탈황이 이루어진다면 효율을 높일 수 있을 것이다. 또한 습식 FGD 공법은 gypsum 슬러지를 생성하므로 gypsum 처리 비용이 들지만 재생 탈황제를 사용하면 이러한 문제를 피할 수 있고 황을 황산이나 또는 다른 유용한 부산물로 회수할 수 있다.

석탄 가스화기에서 생성되는 황 함유 물질은 H₂S로

써 이 H₂S를 제거하기 위한 전통적인 습식 세정기술은 낮은 온도에서 조업이 되기 때문에 열전달 장치에 드는 비용과 열역학적 손실과 같은 단점이 있다. 그러므로 최대의 효율을 얻기위해 석탄가스화 복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) 시스템의 탈황장치는 가스흐름 중에 있는 황과 다른 불순물을 고온정화법을 사용해서 처리하며 이러한 방법은 비용절감효과와 아울러 저온 세정 공법의 비효율성을 상당부분 제거할 수 있다.

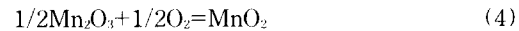
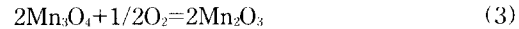
아연계 탈황제의 성공적인 개발에도 불구하고 몇몇 단점들을 극복하기 위해 망간계 탈황제에 대한 관심을 갖게 되었다. Westmoreland *et al.*¹⁾은 열역학적인 특징을 기초로 하여 고온탈황능이 있는 23개 고체산화물(주로 금속산화물)을 선별하였으며, 계속해서 속도론적 연구를 통해 망간산화물의 안정성과 1,000°C 이상의 온도에서도 탈황능이 있음을 보고했다. Turkdogan & Olsson²⁾은 고온탈황에 망간산화물의 이용가능성을 실험하였으며, H₂-H₂S 혼합물로부터 쉽게 황성분을 제거할 수 있고 공기로 재생할 수 있음을 보였다. 또한 그들이 조사한 조건하에서 이 망간산화물은 강도가 크고 빠른 황화반응속도를 가지며 아연계탈황제와는 달리 황화/재생이 반복됨에 따라 탈황과 재생반응속도가 향상됨을 보고했다. Hepworth & Ben-Slimene³⁾은 최근의 연구에서 고온연료가스로 부터 황을 제거하기 위해 단일 또는 복합산화물 탈황제의 열역학적인 특징을 살펴본 결과 환원력에 관계없이 넓은 온도범위에 사용할 수 있는 탈황제는 망간계 산화물이라고 결론지었다.

고온건식 탈황기술은 금속산화물 계통의 탈황제를 사용하며, 탈황반응은 석탄가스화기에서 생성되는 H₂S 및 COS 등을 제거하고 재생공정에서 탈황제를 재생시키는 기술이다. 또한 400°C이상의 고온에서 가스를 처리하므로 가스냉각에 따르는 타르응축 방지가 가능하고 열손실이 적으며, 수증기 및 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율이 높아 미국, 일본 등 선진국을 중심으로 고온건식 탈황공정개발이 한창 진행중에 있다. 특히 에너지의 수입의존도가 매우 높은 우리나라로서는 비교적 가격이 저렴하고 안정적 공급이 가능한 석탄에너지의 확대활용 및 공해방지 관련 기술의 확립차원에서 고온건식 탈황기술의 개발은 매우 중요하며, 그 파급효과 또한 아주 클 것으로 예상되고 있다.

II. 실험방법

1. 이론적 배경

망간은 4가지 산화물 형태, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, 그리고 MnO₂로 존재하며⁴⁾ 환원성 가스내에 CO₂와 H₂O가 상시 존재하기 때문에 망간산화물들은 CO나 H₂에 의해 금속 망간으로 환원이 일어나지 않는다. 또한 Mn₃O₄, Mn₂O₃, 그리고 MnO₂는 약한 환원분위기 하에서도 쉽게 MnO로 환원되므로, 망간산화물 중에서 MnO가 가장 안정함을 의미한다. Fig. 1은 온도와 산소농도 함수로 Mn-O 시스템의 안정도 다이아그램을 나타낸 것으로서, 망간산화물은 식 (1)~(4)에 따라 4가지 형태로 전환된다.



망간산화물에 의한 황화수소 제거 메커니즘은 크게 환원, 황화, 재생단계로 나눌 수 있다. 먼저 수소나 일산화탄소에 의해 MnO로 환원이 일어나고, MnO가 H₂S와 반응하여 MnS로 황화반응이 일어나며 산소에 의해 Mn₃O₄로 재생된다.

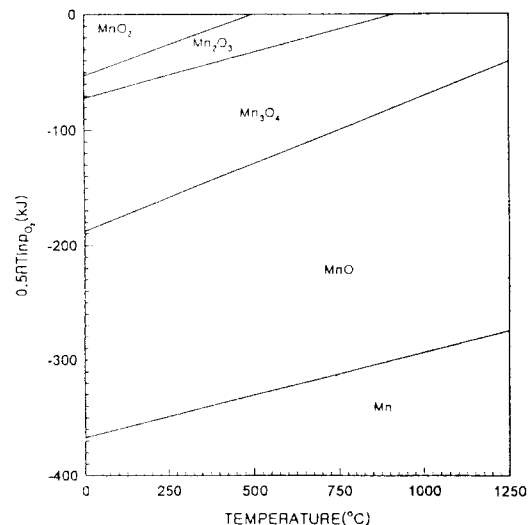
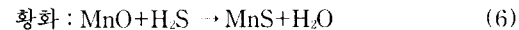
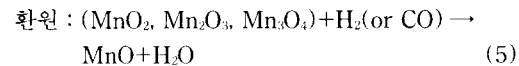
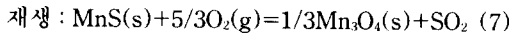
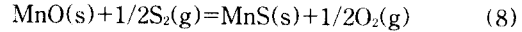


Fig. 1. Oxygen potential diagram for the Mn-O system.



여러 가지 연구^{2,4,5})로부터 얻은 결과를 분석하여 Turkdogan⁶⁾은 평형상수(P_{H_2O}/P_{H_2S})의 로그값을 온도의 역 함수로 Fig. 2에 나타내었고, 실험으로부터 구한 MnO-MnS 반응에 대한 자유에너지값(ΔGr)^{2,4,5})과 SO_2 , H_2O , 그리고 H_2S 의 표준상태 자유에너지값(ΔGr°)을 조합하여 식 (8)에 대한 자유에너지값(ΔGr)

을 얻었다.



이 값^{2,4,5})들이 Fig. 3의 A에서 C까지 주어지고 선 D와 E는 ΔG°_{MnO} ⁷⁾와 ΔG°_{MnS} ^{8,9,10)}를 이용하여 구했다. 완전히 다른 두 가지 실험장치와 방법을 사용하여 행한 실험결과 선 D 보다는 E가 중간범위에 있으므로 Turkdogan⁶⁾은 E가 더 정확하다고 해석했으며 아래의 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$\Delta Gr = 106,900 - 9.18T, J/mol$ (9)

식 (9)와 $\Delta G^\circ_{H_2S}$, $\Delta G^\circ_{H_2O}$ 를 조합하면 황화반응을 지배하는 평형관계인 식 (10)을 얻을 수 있고, 식 (10)에서 볼 수 있듯이 온도가 증가할수록 평형상수값이 작아지므로 평형황화수소 농도가 증가함을 알 수 있다.

$\log(P_{H_2O}/P_{H_2S}) = 2,557/T + 0.204$ (10)

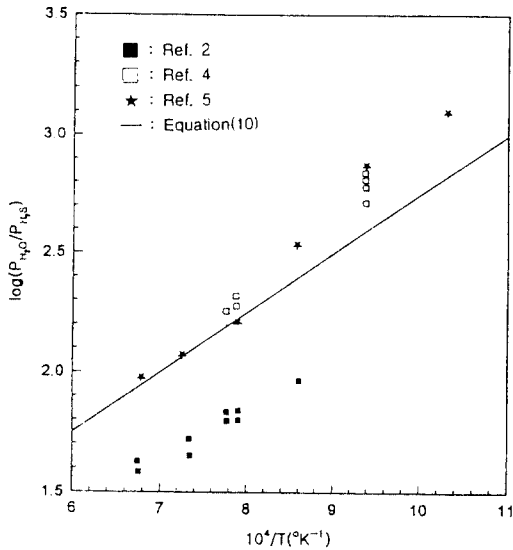


Fig. 2. Comparison of experimental data on reaction equilibrium $MnO + H_2S = MnS + H_2O$ with those calculated from compiled thermochemical tables.

2. 탈황제

망간산화물이 황화수소와의 반응에 활성을 보인다는 점은 널리 알려진 사실^{11,12)}이며, 정제한 망간산화물은 분말형태이므로 고정층용으로 사용하기 위해서는 이를 일정한 크기를 갖는 형태로 다시 제조해야한다. 정제 전의 천연산 망간광석(Natural manganese ore)의 형태로 직접 사용해도 탈황제로의 효과를 보인다면 분말형태의 망간산화물을 일정크기로 다시 만드는데 드는 비용을 줄일 수 있으므로 경제적인 잇점이 있을 것으로 기대된다. Table 1의 천연산 망간광석 공업분석결과에 나타난 바와 같이 정제과정을 거치지 않았음에도 망간의 함량이 51.85wt.%로 매우

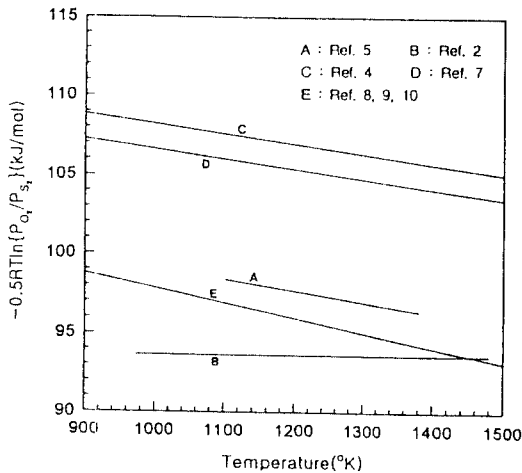


Fig. 3. Experimental(A, B, C) and calculated(D, E) free energy data for the reaction $MnO + 1/2S_2 = MnS + 1/2O_2$.

Table 1. Ultimate analysis of natural manganese ore^{a)}

Component	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	others
wt.%	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25	38.33

^{a)}: 한국화학시험연구원 분석

Table 2. Physical properties of natural and calcined manganese ore^{a)}

Specific surface area(m ² /g)	natural	17
	calcined	29.5
Specific bulk density(g/cm ³)	natural	3.25
	calcined	3.64

^{a)}: 포항공대 분석

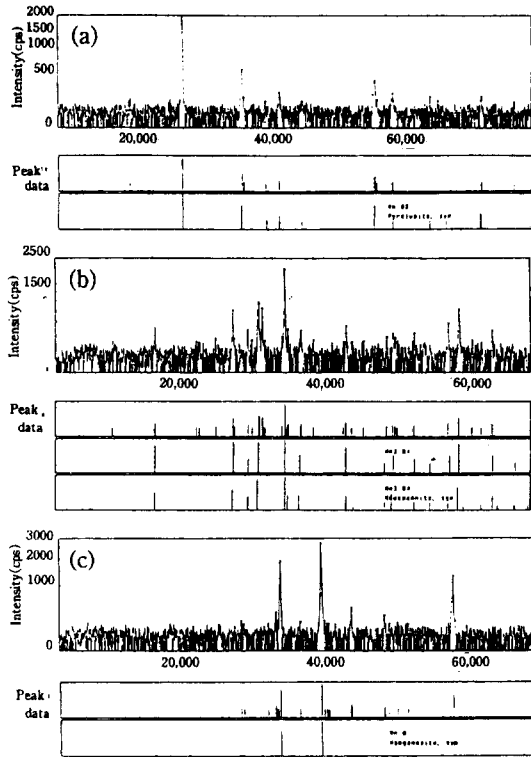


Fig. 4. XRD diagrams of natural manganese ore.
 (a) natural manganese ore
 (b) after calcination with air
 (c) after reduction with 20% H₂-80% N₂

높으며 표면적도 17 m²/g으로서 기존의 탈황제와 거의 비슷한 수준임을 알 수 있다. 이에 본 실험에서는 천연산 망간광석을 온도 1,000°C에서 5시간 가소하여 MnO₂를 Mn₂O₃로 산화시켜 사용하고자 하였으며, Table 2는 천연산 망간광석과 가소한 망간광석을 비교한 것으로, 가소한 망간광석이 표면적과 밀도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 4는 천연산 망간광석, 가소 후의 망간광석, 그리고 수소로 환원 후의 망간광석의 XRD 크로마토그램을 나타낸 것으로 천연산 망간광석은 MnO₂, 가소 후의 망간산화물은 Mn₂O₃, 환원 후에는 MnO로 존재함을 알 수 있다.

3. 분석

망간광석의 결정상태와 반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 Siemens D500 X-ray 회절기를 이용하였으며, X-ray 관은 30 kV, 20 mA, 그리고 scan speed 2°/min에서 작동되었고 2θ범위는 20-

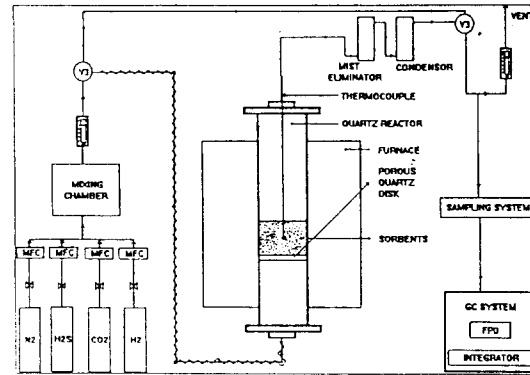


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

80°에서 크로마토그램을 얻었다. 또한 망간광석 가지고 있는 탈황능력의 원인을 파악하고자, 망간광석의 표면형상, 성분 및 표면적 등을 조사하였다. 망간광석 표면의 미세조직을 보기위해 EDX(Energy Dispersive X-ray)가 부착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)을 이용하였으며, 망간광석의 표면적은 BET 측정방법(Micromeritics Co., ASAP 2010C)으로 진공도 1×10^{-3} torr, 180°C에서 2시간 전처리한 후 측정하였다.

4. 실험장치 및 방법

실험은 Fig. 5에 나타낸 고정층 반응기 시스템에서 수행했다. 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사 가스제조 시스템, 분석 시스템으로 구성되어 있고 반응기는 석영관(내경 15 mm×길이 450 mm)을 사용하여 전기로내에 수직으로 설치하였다. 또한 반응기 입구, 중간, 그리고 마지막 위치에 K-type 열전쌍을 설치하여 반응기내의 온도를 조사하였으며, 반응기 중간위치에 다공성 석영판(fritted quartz plate)을 부착하고 그 위에 탈황제 20/80 mesh를 놓았다. 주입가스는 각각의 실린더로부터 MFC(BROOKS INSTRUMENT, Microprocessor Control & Read Out Unit Model 0154E, Mass Flow Controller Model 5850E)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 반응기에 주입하여 황화반응을 시작하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 heating tape를 이용하여 예열하였으며, 반응기의 압력은 모든 실험에 있어서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험을 수행했다. 또한 황화반응 전·후의 반응기는 질소로 purging한

Table 3. Experimental conditions of reaction

Temperature(°C)	600-900
Pressure(atm)	1
Total gas flow rate(ml/min.)	150, 200, 300
Particle size(mesh)	20/40, 40/60, 60/80
Sorbent amount(g)	1
Gas composition(%)	H ₂ S 1-2%, H ₂ 20%, N ₂ 78-80%

다음 실험을 수행하였다.

황화반응시, 반응가스는 H₂S(1-2%), H₂(20%), 그리고 N₂(78-80%)였으며 온도는 600°C-900°C였다. 유입가스량은 100-300 cm³/min(STP)를 사용하였고 반응 후 배가스는 FPD(Flame photometric detector)를 장착한 DS 6200 GC(DONAM INSTRUMENT INC.)를 이용하여 H₂S를 분석하였다. 칼럼은 8' (길이)×1/8" (외경)의 Teflon tubing packed Haysep Q(Supelco Inc.)를 사용하였고 조업은 100°C에서 등온분석하였다. 시료는 매 5분마다 250 μl 시료 포집기를 이용하여 채취하였고 반응기를 나가는 하류의 관은 황화수소 흡착을 방지하기 위해 테프론으로 코팅된 스테인레스를 사용하였으며, 본 실험의 황화반응 조건을 Table 3에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 온도 영향

Fig. 6은 고정층 반응기 내에 일정량의 탈황제를 충전하고 탈황능을 알아보기 위해 반응온도의 변화에 따른 배출농도와 반응시간의 관계를 도식한 것이다. 반응온도가 증가할수록 반응시간은 길지만 배출 평형농도는 점차 증가하는 것으로 나타났으며, 또한 Breakthrough curve의 기울기가 완만해지는 것을 볼 수 있었다. 배출농도가 일정하게 유지하다가 급격히 증가하는 시점을 Breakthrough time이라고 하면, 온도에 따른 Breakthrough time은 온도증가에 비례하는 결과를 얻었다. 이는 식 (10)에서 볼 수 있듯이 황화수소의 평형농도는 온도와 비례한다는 사실과 일치한다. 온도 600°C, 700°C, 그리고 800°C에서의 평형농도는 각각 10 ppmv, 650 ppmv, 그리고 900 ppmv 이었으며, Breakthrough time은 70분, 100분, 그리고 140분으로 나타났다. Break-

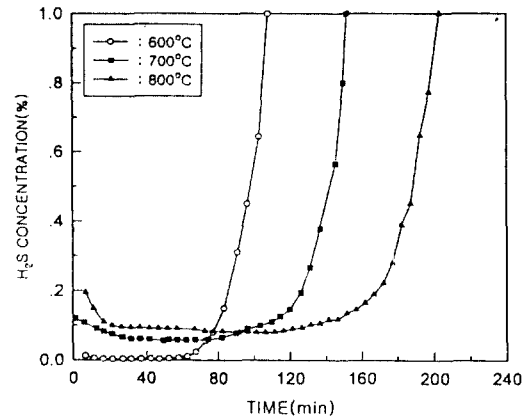


Fig. 6. Breakthrough curve for sulfidation of calcined manganese ore as a function of temperature. (1%, H₂S-H₂-N₂, 200 ml/min, 40/60 mesh)

through time까지의 총괄 황화수소 제거량을 비교해보면 600°C는 0.15 g/g of sorbent, 700°C는 0.22 g/g of sorbent, 800°C는 0.28 g/g of sorbent로 나타나 평형농도 측면에서 보면 온도가 증가할수록 반응에 불리하지만 총괄 제거한 황화수소량(총괄 황포집능) 면에서는 온도가 증가할수록 더 좋은 경향을 보였다. 본 실험으로부터 구한 온도에 따른 황화수소 평형농도가 열역학적인 자료로부터 유도한 식과 차이가 나는 이유는 본 실험에서 사용한 망간광석이 정제과정을 거치지 않은 천연산으로서, Table 1에서와 같이 약 38%의 불순물과 3.13%의 SiO₂를 함유하고 있다. 이 중에서 실리카는 탈황제의 표면에 침착하여 탈황제의 반응성에 영향을 미치며,⁶⁾ 온도가 증가할수록 망간산화물과 불순물의 응집으로 황화반응에 방해로 일으키는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 반응 전·후의 가소한 망간광석 SEM 사진으로서, Fig. 7(a)의 반응 전 망간광석은 그레이(grain)의 생성없이 비표면적이 큰 상태를 알 수 있다. Fig. 7(b)-(e)는 1% H₂-20% H₂-79% N₂, 40/60 mesh, 200 ml/min의 조건하에서 온도 변화에 따른 탈황제의 구조적 변화를 나타낸 것으로서, 600°C에서 황화반응 시킨 망간광석은 그레이의 생성이 시작되었음을 알 수 있고 700°C-800°C에서 황화반응한 경우 완전한 그레이의 생성을 볼 수 있다. 그러나 800°C 이상으로 온도를 증가함에 따라 소결(sintering)로 인해 그레이의 응집이 일어남을 관찰할 수 있으며, 900°C에서 반응을 한 경우는 완전히 응집이 일어나 그레이의 형태를 알아볼 수 없었다. 이에 본 연

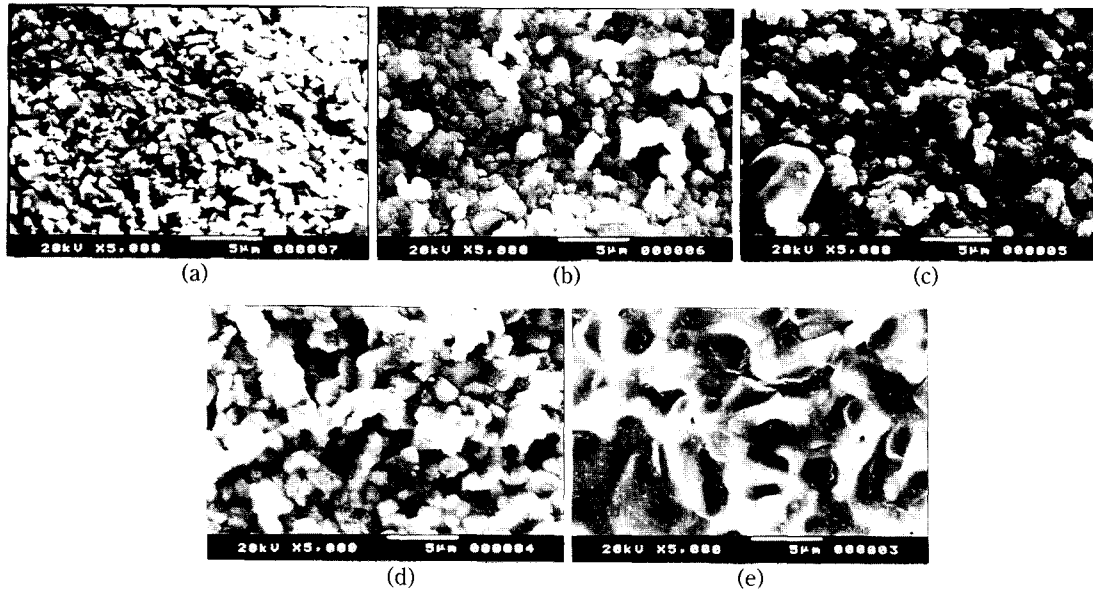


Fig. 7. SEM photographs of manganese ore sorbents.
 (a) fresh, X5,000 (b) sulfided at 600°C, X5,000 (c) sulfided at 700°C, X5,000
 (d) sulfided at 800°C, X5,000 (e) sulfided at 900°C, X5,000

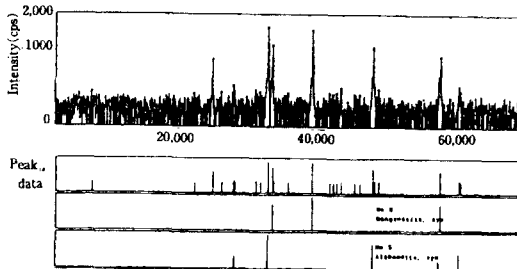


Fig. 8. XRD diagrams of sulfided manganese ore.
 (H_2S 1%- H_2 20%- N_2 79%, 800°C, 200 ml/min)

구에서는 황포집능이라는 측면과 구조적 변화방지라는 측면에서 적정조업 온도가 800°C라고 사료된다.

Fig. 8은 가스농도 1% H_2S - 20% H_2 - 79% N_2 , 40/60 mesh, 800°C, 200 ml/min의 반응조건하에서 황화반응을 시킨 망간광석의 XRD 그림이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 황화반응을 시킨 망간광석은 MnS 로 전환됨을 확인할 수 있고 또한 MnS 외에 미반응 MnO 가 존재하고 있어 이론적인 황포집량과 실험값과의 차이를 설명해준다.

2. 입자크기의 영향

탈황제 크기에 따른 황화수소 제거능을 Fig. 9에

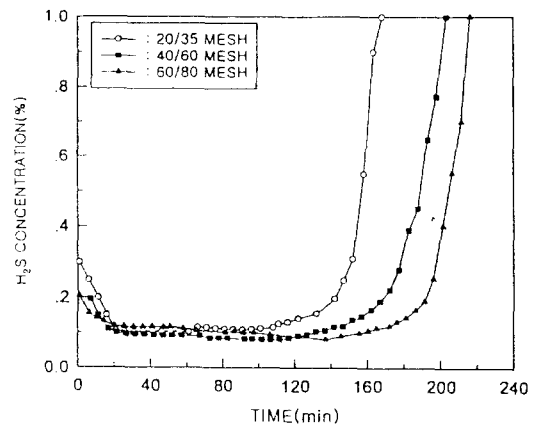


Fig. 9. Breakthrough curve for sulfication of calcined manganese ore as a function of temperature.
 (1%, H_2S - H_2 - N_2 , 200 ml/min, 40/60 mesh)

나타내었다. 본 탈황제의 경우, 황화수소 제거능은 시료크기가 작을수록 조금 더 좋은 제거능을 보였으며, 이는 입자가 작을수록 반응이 활발하다는 반응 속도론적 견해¹²⁾에 부합되고, 입자크기가 너무 크면 새로이 형성된 MnS 층을 통한 확산이 활발하지 못하여 반응속도가 감소하고,¹³⁾ 입자가 작을수록 반응으로 인한 구조적 변화로 인해 반응기체의 흐름경로가

변하여¹⁴⁾ 미반응 MnO가 잔존하게 된다. 이에 본 연구에서는 20/40 mesh, 40/60 mesh, 그리고 60/80 mesh의 입자크기를 가지고 실험을 수행하였으며 80 mesh보다 작은 입자는 유량의 변화에 따라 반응기 외부로 비산되는 양이 많아 고정층 실험에는 적합하지 않았다. 모든 입자에 대해서 평형농도는 약 900 ppmv를 유지하였으므로, 본 연구에서는 황포집능과 구조적변화 방지를 위해서 40/60 mesh가 적당하다고 사료된다. Breakthrough time은 20/40 mesh의 경우 약 100분, 40/60 mesh의 경우 약 140분 정도였고, 60/80 mesh의 경우는 170분 정도로 약간 증가하는 것으로 나타났다.

3. 황 포집능

Fig. 10은 본 실험에서 사용한 가소한 천연산 망간 광석과 현재까지 개발된 탈황제 중에서 가장 성능이 우수한 것으로 평가되고 있는 zinc ferrite,¹⁵⁾ zinc titanate¹⁵⁾와의 이론흡착량을 비교한 것이다. 여기에서 망간광석은 식 (6)에 의해 탈황이 일어난다고 가정하며, 식 (11)에 나타낸 zinc ferrite(ZnFe₂O₄)의 황화 반응시 ZnFe₂O₄는 ZnO와 철산화물로 분리되어 황화 반응이 진행되며, 철산화물의 안정한 존재형태는 Fe₂O₃이고 또한 식 (12)에 나타낸 zinc titanate의 최적 형태는 1.5ZnO : 1.0TiO₂ 라고 가정했다.¹⁵⁾ 각 탈황제의 총괄반응식은 아래와 같다.

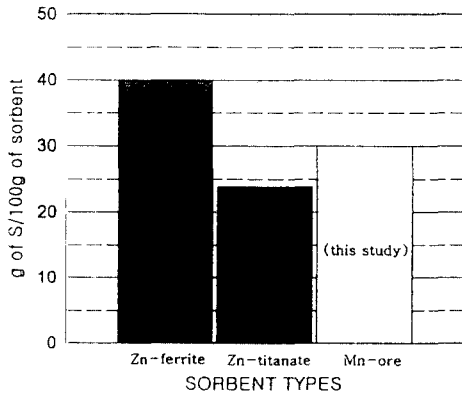
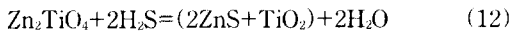
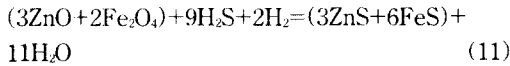


Fig. 10. Comparison of theoretical capacities of calcined manganese ore with Zn-based sorbents. Adopted of refs.^{15,16)}

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 가소한 망간광석 탈황제의 탈황능은 30.0 g/100 g of sorbent로서 zinc ferrite의 39.8 g/100 g of sorbent보다는 성능이 떨어지지만, pilot-scale과 실증실험에 광범위하게 사용된 zinc titanate의 23.8 g/100 g of sorbent와는 필적할 만함을 볼 수 있어, 망간광석은 특별한 정제과정을 거치지 않고도 탈황제로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

망간광석은 Mn함유량이 51.85%이므로 이 망간이 완전히 MnO로 전환된다고 가정하면, MnO와 H₂S는 식 (6)에서 볼 수 있듯이 몰 대 몰비로 반응하므로 이론적인 최대 황포집능은 0.3 g S/g of sorbent이다. Fig. 11은 40-60 mesh, 200 ml/min, 그리고

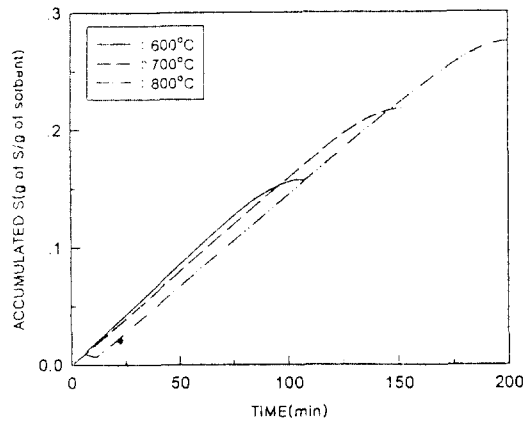


Fig. 11. Cumulative amount of H₂S removed at various temperature. (1% H₂S-H₂-N₂, 200 ml/min, 40/60 mesh)

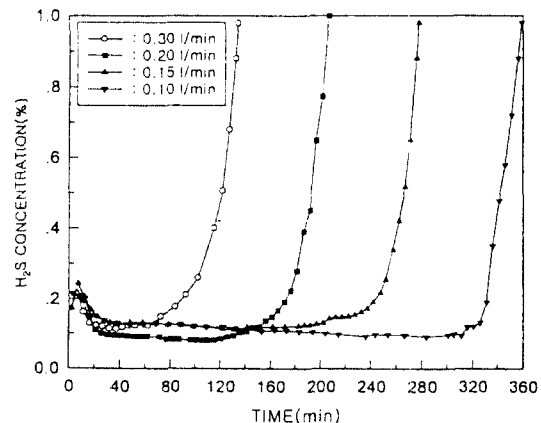


Fig. 12. Breakthrough curve for sulfidation of calcined manganese ore as a function of flow rate. (1%, H₂S-H₂-N₂, 800°C, 40/60 mesh)

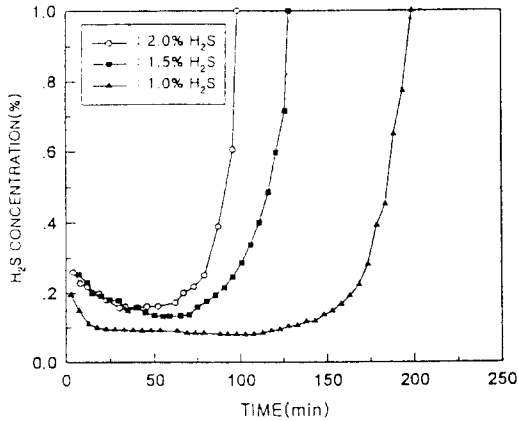


Fig. 13. Breakthrough curve for sulfidation of calcined manganese ore as a function H_2S concentration. (200 ml/min, 40/60 mesh, $800^\circ C$)

H_2S 1%의 반응조건하에서 시간에 따른 황화수소 포집능을 누적해서 나타낸 것으로, 온도의 증가에 따라 황포집능이 향상됨을 볼 수 있으며 황포집능은 반응기로 유입/유출되는 황화수소 농도를 분석하여 물질수지로 계산하였다. 앞에서 언급했듯이 평형농도 측면에서는 저온에서 조업되는 것이 바람직하지만 황포집능에서는 고온일수록 효율은 향상되었으며, $600^\circ C$ 의 경우는 약 55% 효율, $700^\circ C$ 의 경우 약 70% 효율 그리고 $800^\circ C$ 경우는 약 90% 정도의 이용효율을 보였다.

4. 유량 및 농도 영향

Fig. 12는 40/60 mesh, 온도 $800^\circ C$, 그리고 H_2S 농도 1%로 고정하고 유량의 변화에 따른 황화수소 평형농도를 살펴본 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 유량의 변화는 평형농도에는 영향을 미치지 않았으며 유량이 낮을수록 황포집능은 약간 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 유량이 작을수록 체류시간의 증가로 포집능이 향상되었으나 평형농도가 일정한 것으로 보아 확산저항에는 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 또한 반응초기 약 20분 후에 배출 황화수소 농도가 평형을 이루었으며, 이는 Mn_3O_4 가 수소에 의해 MnO 로 환원되는 시간으로 사료되며, 환원반응 속도가 황화반응속도 보다 빠름을 알 수 있다. Fig. 13은 40/60 mesh, $800^\circ C$, 유량 200 ml/min에서 황화수소 농도 변화에 따른 흡착능과 평형상태를 살펴본 것으로서, 농도가 증가할수록 breakthrough time이 짧아지는 사실과 일치하며 평형농

도는 약간 증가하는 식 (10)의 결과와 일치한다. 그러나 황포집능에는 크게 영향을 끼치지 않았다.

IV. 결 론

황화수소와 가소한 망간광석의 반응을 실험한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 천연산 망간광석의 망간산화물상은 MnO_2 , 가소한 후에는 Mn_3O_4 , 그리고 황화반응이 일어나기 전에 먼저 MnO 로 환원이 일어난 후 황화반응이 진행된다. 또한 반응초기 약 20분 후에 배출 황화수소 농도가 평형을 이루는데, 이는 Mn_3O_4 가 수소에 의해 MnO 로 환원되는 시간으로 사료되며, 환원반응 속도가 황화반응속도 보다 빠름을 알 수 있다.

2. 가소한 망간광석은 망간의 함유량이 51.85%, 비표면적이 $29.5 m^2/g$ 으로서 기존에 개발된 탈황제와 비슷한 물리적 특성을 가지고 있으며, 망간광석의 이론 황포집량은 30.0 g S/100g of sorbent로 기존에 개발되어 있는 zinc ferrite, zinc titanate와 비슷하여, 정제과정을 거치지 않고 가소만 하여도 탈황제로 적용할 수 있을 것으로 밝혀졌다.

3. 황화반응온도가 증가할수록 평형농도는 증가하였으며, 황화반응 후 MnS 의 결정상태는 $700-800^\circ C$ 에서 최적의 상태였으며, $900^\circ C$ 에서는 응집되는 현상을 보였다. 또한 황화반응시 황화수소의 농도변화는 황포집능에 크게 영향을 끼치지 않았으며 평형농도만 약간 증가하는 것으로 나타났다. 황포집능이라는 측면과 탈황제의 구조적 변화방지라는 측면에서 적정 조업온도는 $800^\circ C$, 40/60 mesh라고 판단되며, 이 조건에서의 탈황제 이용효율은 90%이다. 이와같은 탈황제 이용효율은 미반응 MnO 에 기인한 것이며 XRD를 통해 알 수 있었다.

Nomenclatures

ΔG : Free energy data	[J/mol]
ΔG° : Standard free energy data	[J/mol]
R : Gas constant	[J atm/mol K]
T : Absolute temperature	[$^\circ K$]
P_A : Partial pressure of component A	[atm]

사 사

본 연구는 교육부 공과대학 국책지원사업과 관련하여 1995년 한국중공업에서 부산대학교 공과대학

국책발전 기금으로 출연한 지원금에 의해 수행되었으므로, 지원해 주신 기관에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Westmoreland, P. R., Gibson, J. B., & Harrison, D. P. : Comparative Kinetics of High-Temperature Reaction Between H₂S and Selected Metal Oxides. *Environmental Science & Technology*, **11**(5), 488-491, 1977.
- 2) Turkdogan, E. T., Olsson, R. G. : Desulfurization of Hot Reducing Gases with Manganese Oxide Pellets. Proceedings of the Third International Iron and Steel Congress ASM; ASM International : Materials Park, OH, 277-288, 1979.
- 3) Hepworth, M. T., Ben-Slimane, R. : Hot Coal Gas Desulfurization with Manganese -Based Regenerable Sorbents. Proceedings of the Cool-Fired Power Systems 93-Advances in JGCC and PFBC Review Meeting, 1993; Bonk, David L., Ed.; DOE/Metc-93/6131; NTIS; Springfield, VA, 432-444, 1993.
- 4) Turkdogan, E. T., Olsson, R.G., & Vinters, J. V. : Sulfate and Sulfide Reaction in the Mn-S-O system. *Metall. Trans.* 5B, 59-65, 1977.
- 5) Larson, H. R., Elliott, J. F. : The Standard Free Energy of Formation of Certain Sulfides of Some Transition Elements and Zinc. *Trans. Aime*, 239, 1713-1720, 1967.
- 6) Turkdogan, E. T. : Synchronising Free Energy Data on Reactions in Liquid Fe-Mn-O and Solid Mn-S-O Systems. *Ironmaking and Steelmaking*, **20**(6), 469-475, (1993).
- 7) Coughlin, J. P. : U.S.Bur. Mines Bull. 542. 1954.
- 8) Cooper, W. J., Scarpiello, D. A. : Thermodynamic properties of metal borides, iodides, sulfides, sulfates, chromates, metphosphates, molybdates, tungstates, borates, and hydroxides, Report SC-RR-64-67, Sandia Corp.(for U.S. Atomic Energy Commission), Palo Alto, CA, 1964.
- 9) Pankratz, L. B., King, E. G. : High temperature heat contents and entropies of two zinc sulfides and four solid solutions of zinc and iron sulfides. U.S.Bur. Mines Rep. Invest., 6708, 1965.
- 10) Mills, K. C. : Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides, and tellurides. Butterworths, London, 1974.
- 11) Darken, L. S. and Gurry, R. W. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**(6), 1398, 1945.
- 12) Foglet, H. S. : Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice-Hill, New Jersey, 5319, 1986.
- 13) Ben-Slimane, R., Hepworth, M. T. : Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 1. Loading (Desulfidation) Tests. *Energy & Fuels*, **8**(6), 1994.
- 14) Stroh, F. and Balakotaiah, V. : *AIChE J.*, **37**(7), 1035, 1991.
- 15) Ayala, R. E., Marsh, D. W. : Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High-Temperature Desulfurization Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(3), 55-60, 1991.
- 16) Lew, S., Jothimurugesan, K. & Flytzani-Stephanopoulos, M. : High - Temperature H₂S Removal from Fuel Gases by Regenerable Zinc Oxide-Titanium Dioxide Sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(6), 535-541, 1989.