

아연계흡수제의 반응특성 규명연구

연장희 · 이영우 · 이창근*

충남대학교 화학공학과, *한국에너지 기술연구소 에너지환경연구부

A Study on Reactivity of Zinc-Based Sorbents

Chang Hui Yon, Young Woo Rhee and Chang Keun Yi*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

*Energy & Environment Research Department, KIER

요 약

본 연구에서는 ZnO 및 TiO₂의 혼합소결시에 접합제 및 첨가제의 종류 및 구성비가 아연계 흡수제의 탈황 및 재생반응 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 접합제로 bentonite와 kaolinite를, 첨가제로는 Mo계, Ni계, Cu계를 선정하여 함량을 변화시켰다. 흡수제에 대한 탈황-재생-탈황반응의 반복실험을 위해 열칭분석기(TGA)계를 조립하여 각 흡수제에 대해 탈황-재생반응의 2사이클 반복실험특성을 조사하였다. XRD분석결과 접합제 및 첨가제의 종류 및 함량에 관계없이 대부분 Zn₂TiO₄와 Zn₂Ti₃O₈가 형성됨을 확인하였다. Kaolinite를 접합제로 사용한 탈황제의 표면적이 더 컸으며 접합제의 함량이 증가할수록 표면적과 세공부피는 증가하였다. 탈황반응은 680°C, 재생반응은 730°C가 적합하였으며 3 mol%의 CuO를 첨가제로 사용한 경우 탈황과 재생반응이 모두 우수하였다. NiO를 첨가제로 사용한 경우 재생성이 우수하였으며 MoO₃를 첨가제로 사용한 경우 성능이 우수하지 못하였다. 3 mol%의 CuO를 첨가제로 사용한 흡수제에 대해 고정층에서 연속반복반응실험을 한 결과 반응성이 높게 유지되었다.

Abstract— In this research, effects of the types and amounts of binders and additives on desulfurization and regeneration reactivities of zinc titanate were investigated. Bentonite and kaolinite were used as binders and Mo-based, Ni-based, and Cu-based compounds were used as additives. A thermogravimetric analyzer (TGA) was utilized to investigate reactivities of desulfurization and regeneration for each sorbent. Two-cycle reactions of desulfurization-regeneration were performed in the TGA reactor. Results of XRD analysis showed that all sorbents had the crystalline phases of Zn₂TiO₄ and Zn₂Ti₃O₈ irrespective of the type and amount of binder and additive. Kaolinite-bound sorbents gave higher surface areas than bentonite-bound ones and the surface areas and pore volumes of sorbents increased with the amount of binder increased. It was found that the most suitable temperatures for desulfurization and regeneration were 680°C and 730°C, respectively, and the sorbent prepared by the addition of 3 mol% CuO showed the best performance in terms of desulfurization and regeneration. NiO-added sorbents had good regenerability whereas MoO₃-based sorbents showed poor performance. In cyclic experiments in a fixed bed reactor 3 mol% CuO-added sorbent showed high reactivity.

1. 서 론

석탄가스화복합발전(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 주요 석탄청정활용기술의 하나로 기존의 미분탄연소발전기에 비해 효율이 높고 공해방

지효과가 크다. IGCC 시스템은 크게 석탄을 가스화시키는 가스화공정, 가스화로에서 생성된 석탄가스에 포함된 H₂S와 COS를 제거하는 탈황공정, 분진을 제거하는 탈진공정, 그리고 가스터빈과 스팀터빈을 이용한 발전공정으로 구성되어 있다. 석탄을 가스화하면 석탄에

포함되어 있는 유황이 대부분 H_2S 형태로 배출되므로 가스가 터빈으로 유입되기 전에 반드시 제거해야 한다. H_2S 제거기술로는 이미 상업화되어 있는 저온습식탈황 공정과 현재 개발중에 있는 고온건식탈황공정이 있다. 고온탈황공정에서는 $400^\circ C$ 이상의 고온에서 가스가 처리되므로 저온습식공정에 비해 타르의 응축을 방지할 수 있고 열손실이 적어 열효율이 높으며 폐수처리문제가 없다는 장점을 가지고 있다¹²⁾.

고온탈황공정에서 흡수제의 선정은 매우 중요하다. 지금까지 알려진 대표적인 흡수제로는 철계와 아연계가 있다. 흡수제의 선정은 고온탈황공정의 유형 즉, 고정층, 유동층, 이동층중 어느 것을 사용하느냐와 밀접한 관련이 있다. 미국의 경우 개발 초기에는 고정층에 철광석 흡수제를 사용하였으나 hot spot 등의 문제로 차츰 유동층이나 이동층의 사용을 선호하게 되었다. 그러나, 철광석 흡수제의 효율을 제고시키기 위해 개발된 zinc ferrite 흡수제는 유동층과 이동층에서 기계적 강도가 매우 약한 것으로 판명되어 새로운 아연계 흡수제의 개발에 대한 연구가 최근들어 매우 활발해지게 되었다. 고온건식탈황공정의 개발 연구에 가장 앞선 미국과 일본의 경우 탈황공정으로 유동층의 사용이 거의 확정적이며 다만 탈황효율과 내구성이 뛰어난 저렴한 고온건식 탈황용 흡수제의 개발이 가장 큰 연구 대상으로 부각되고 있다^{3,5)}.

아연계는 철계에 비해 H_2S 제거능력이 우수하고 재생성도 뛰어나지만 고온에서 아연이 휘발하는 현상이 있고 무엇보다도 반복 사용시 기계적 강도가 약해져 실용성이 떨어지는 단점이 있다. 그러나 Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO 등의 금속산화물을 첨가하여 생성된 복합금속산화물은 이와 같은 단점을 극복할 수 있는 것으로 보고되어 있다⁶⁾. 현재 미국에서는 이러한 문제를 해결할 수 있는 대표적인 아연계 흡수제로서 zinc titanate에 대한 연구가 본격적으로 진행되고 있다. 반면 일본의 경우 아직까지 아연계 흡수제에 대한 개발연구는 알려진 바 없고 다만 철광석을 흡수제로 사용하여 주로 파이롯트 규모의 유동층 고온건식 탈황장치를 운전 중에 있다⁸⁾.

H_2S 흡수제로서의 zinc titanate에 대한 본격적인 연구가 진행되기 시작한 것은 고온건식탈황공정을 유동층으로 선정한 후부터이다. 미국의 METC(Morgantown Energy Technology Center)에서 개발한 zinc ferrite 흡수제는 반복사용에 대한 기계적 강도가 약해 유동층용 흡수제로는 적합하지 못하다는 것이 bench-scale 고온탈황장치에서 입증되었다. 이에 따라 새로운 흡수제로서 안료 산업에 사용되고 있는 zinc titanate를 고온건식탈황장치에 적합하도록 수정하기 위한 연구가 많은 진척을 보게 되었다. 대부분의 개발현황은 미에너지성에서 발행한 연차보고서에 발표되고 있으나 zinc titanate제조에 관한

기술적인 자세한 자료는 지적소유권 보호차원에서 외부에 발표되고 있지 않고 소위 'Z-Sorb'라는 흡수제 명칭으로 일반적인 사항이 보고되어 있다^{9,10)}.

국내의 경우 학문적인 관심에서 대학을 중심으로 ZnO 흡수제에 대한 기초연구가 진행된 바 있다^{15,16)}. 또한, 최근들어 IGCC 탈황기술개발과 관련하여 철광석, zinc ferrite 및 zinc titanate에 대한 매우 초보적인 단계의 연구가 시도되고 있다¹⁷⁾. 미국의 경우와 비교해 볼 때 흡수제에 대한 국내의 연구경험이 매우 빈약하고 체계적인 연구방향이 아직 정립되어 있지 못하다. 외국에 대한 에너지의존도가 95%나 되는 우리나라의 경우 석탄청정활용기술의 개발은 에너지원의 확보면에서 매우 중요한 연구사업이다. 따라서 석탄청정활용기술의 대표적인 IGCC기술의 핵심단위기술인 고온건식탈황공정에 사용되는 흡수제의 개발은 필수적이라 아니할 수 없다.

아연계 흡수제개발의 주요 관건은 아연의 휘발을 억제하여 아연의 높은 H_2S 흡수성능을 유지하고 탈황-재생-탈황의 반복되는 반응사이클에서 높은 기계적 강도를 유지하는 것이다. 흡수제 개발의 선두주자인 미국의 지난 10년간 연구결과를 종합해 보면 zinc titanate가 가장 유망한 흡수제인 것으로 결론지을 수 있다. ZnO와 TiO_2 를 혼합하여 zinc titanate를 제조할 때 사용되는 접합제(binder)와 첨가제의 종류 및 구성비 그리고 최적 제조공정 조건을 규명하는 것이 일차적인 주요 연구대상이라 볼 수 있다. Bench-scale 탈황장치에서 흡수제의 성능을 최종 테스트하기에 앞서 위와 같은 변수가 흡수제 성능에 미치는 영향을 실험적으로 파악하고 그 실험결과를 이론적으로 분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 ZnO 및 TiO_2 의 혼합소결시에 접합제 및 첨가제의 종류 및 구성비가 아연계 흡수제의 탈황 및 재생반응 특성에 미치는 영향을 분석하였다. ZnO의 내구성을 제고시키기 위하여 TiO_2 와의 혼합소결을 시도하되 접합제 및 첨가제의 종류 및 구성비가 zinc titanate에 미치는 영향을 열친침분석기 실험장치하에서 황화 및 재생반응의 연속실험을 통하여 규명하였다. 이를 위해 zinc titanate제조에 관한 문헌적 고찰, ZnO와 TiO_2 의 혼합시 접합제 및 첨가제의 영향 규명, XRD, Porosimeter, BET 및 ICP에 의한 zinc titanate 흡수제의 물성특성 분석, 그리고 TGA 실험장치에서의 zinc titanate 흡수제의 탈황 및 재생반응 특성실험을 수행하였다.

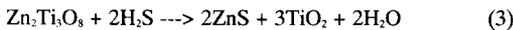
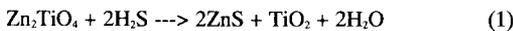
2. 연구방법 및 이론

2-1. 이 론

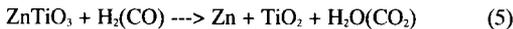
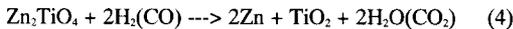
2-1-1. 황화반응

Zinc titanate는 zinc orthotitanate(Zn_2TiO_5), zinc meta-

titanate($ZnTiO_3$)와 zinc sesquittitanate($Zn_2Ti_3O_8$)와 같이 세 가지 상으로 존재한다. Titanium은 황화반응과는 연관이 없으며, 단지 zinc oxide의 안정성을 증가시키는 역할만을 한다. Titanium의 양이 증가할수록 zinc titanate 표면에 존재하는 Zn^{2+} 가 감소함으로써 안정성이 증가하지만, 전환율과 표면적, 세공부피는 감소한다. 서로 다른 zinc titanate의 황화반응속도는 차이가 없으며, titanium은 zinc sulfide의 소결을 억제하는 하는 효과가 있다¹⁹⁾. 여러 가지 zinc titanate 화합물중 zinc orthotitanate는 Zn/Ti가 높다는 점에서 가장 바람직한 구조라 할 수 있으며, 총괄 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다¹⁹⁾.



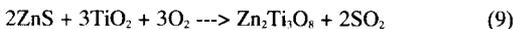
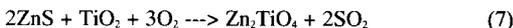
황화반응이 진행되는 동안 zinc titanate는 환원성 가스에 의해서 다음과 같이 금속아연으로 휘발될 수 있다.



황화반응이 732°C이상에서 진행되면 아연의 휘발이 심각하다고 보고되어 있다²⁰⁾. 그러나, 고온·고압 하에서 유동층반응기를 이용한 다른 연구에서는 750°C에서도 아연의 휘발을 무시할 수 있다고 보고하였다²¹⁾.

2-1-2. 재생반응

황화된 zinc titanate를 수증기가 없는 조건하에서 재생반응을 수행하면, 다음과 같은 반응이 진행된다고 알려져 있다¹⁹⁾.



만약 수증기가 존재한다면 다음과 같은 반응이 진행된다²²⁾.



(7), (8)과 (9)반응은 (10)반응보다 매우 빠르게 일어난다고 보고되어 있다. 재생반응시 소량의 수분은 zinc oxide와 zinc titanate의 환원반응을 저해시키는 효과가 있으며 H_2S 또한 같은 효과가 있는 것으로 보고되어 있다¹⁹⁾. 재생반응은 상당한 발열반응이므로 발열에 의한 zinc titanate의 물성변화를 막기 위해서는 산소의 농도를 5 vol%이하로 하여야 한다. 또한 재생반응시 재생온도가 충분히 높지 않으면 zinc sulfate가 형성된다. 이러한 sulfate는 600°C~740°C에서 분해된다고 알려져 있

며, Gupta 등은 760°C에서 sulfate형성과 물성변화를 억제할 수 있었다고 보고하였다⁹⁾.

2-2. 실험

2-2-1. 장치 및 실험방법

실험에 이용된 반응장치는 Du Pont TGA-951이다. 이 반응장치는 수평형 반응기로 반응기체를 분당 최고 1리터까지 흘려 보낼 수 있다. 반응기는 석영관으로 직경이 23 mm이며, 저울부위의 오염방지를 위해 저울부위 뒤쪽으로 질소가스를 유입시켰다. 시료의 측정한계는 2 μ g이며 시료와 시료접시를 합하여 500 mg까지의 무게 측정이 가능하다. 본 연구에서의 시료무게는 0.01 g정도였다. 반응의 불활성 분위기로 질소를 사용하였으며 가스내의 O_2 나 H_2O 를 제거하기 위해서 Supelco사의 Oxisorb를 가스라인에 설치 사용하였다. Zinc titanate의 반응온도를 580°C~730°C의 구간에서 50°C간격으로 변화시키면서 탈황-재생실험을 수행하였다. 실험은 탈황-재생-탈황-재생의 2cycle 반복실험을 하였으며, 각각의 구간마다 질소가스로 purge시켰다.

TGA반응실험에서 가장 성능이 우수한 흡수제에 대한 고정층반응기에서의 탈황-재생반응 반복실험을 위한 시스템을 구성하였다. 반응에 필요한 가스의 정확한 혼합을 위해 Bronkhorst MFC를 설치하여 유량조절을 하였다. 시료의 무게는 15 g이었으며 25.4 mm 석영관을 반응기로 사용하였다. 반응기에서 나오는 가스는 6-port sampling valve(sample loop의 부피는 5cc임)를 이용하여 필요할 때마다 GC로 분석하였으며 전체 시스템에서 나오는 가스는 5wt% NaOH용액으로 황성분을 제거한 후 후드로 배출하였다. 탈황 및 재생반응온도는 TGA실험결과로부터 각각 680°C 및 730°C로 하였다. GC의 column은 HP사의 Poraplot Q(25 m×0.53 mm, 30 μ m)였고, GC oven의 온도는 70°C, injector의 온도는 230°C, TCD검출기의 온도는 250°C였다. Table 1에 실험조건을 나타냈다.

2-2-2. 시료

시료의 제조는 영남대에서 시도한 제조법을 따랐다²³⁾. ZnO와 TiO_2 의 몰비는 1.5로 하였다. 접합제로는 Bentonite와 Kaolinite를 사용하였으며, 접합제의 첨가량은 고체혼합물의 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%이었다. 첨가제로는 CuO, NiO, MoO_3 을 사용하였으며, 첨가제의 양은 금속을 기준으로 3 mol%, 6 mol%, 9 mol%이었다. 시료의 원료화학약품은 모두 Aldrich사의 시약급 제품이다. 흡수제의 제조과정을 정리하면 다음과 같다.

a) ZnO, TiO_2 를 불밀에서 분쇄후 80 μ m이하로 체질한다.

b) 분쇄된 시료, 접합제, 첨가제를 V형 혼합기에서

Table 1. Experimental conditions for TGA and fixed-bed microreactor.

	TGA		Microreactor	
	Desulfurization	Regeneration	Desulfurization	Regeneration
Temperature (°C)	580~730	580~730	680	730
Pressure (atm)	1	1	1	1
Total flow rate (ml/min)	150	150	333	525
Gas Composition (vol%)				
H ₂	8.6		30.0	
H ₂ S	1.09		1.0	
O ₂		4.20		2.0
N ₂	Balance	Balance	Balance	Balance

3시간 정도 혼합한다.

- c) 혼합된 시료를 다시 불밀에 넣고 10시간 정도 분쇄·혼합한다.
- d) 분쇄된 시료를 ethylene glycol을 이용하여 반죽한다.
- e) 반죽된 시료를 압축성형기에 넣어 성형후 160°C의 건조기에서 4시간 정도 건조시킨다.
- f) 건조된 시료를 900°C의 로에서 5시간 소성시킨다.
- g) 소성된 시료를 분쇄 후 100~300 μm의 크기로 체질한다

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 물성

제조된 시료의 물성조사를 위해서 XRD(X-ray Diffractor), BET 표면적, Hg-Porosimeter, ICP(Inductively Coupled Plasma)분석을 하였다. 각 흡수제에 대한 분석 결과를 Table 2에 정리하였다. Zinc titanate는 Zn/Ti비와

소성조건에 따라서 각기 다른 결정상이 형성된다. 또한, 결정상에 따라서 이론적인 황수용능력의 차이가 나타나게 된다. XRD분석결과 접합제의 종류와 첨가제의 종류에 관계없이 대부분 Zn₂TiO₄ (zinc orthotitanate)와 Zn₂Ti₂O₇ (zinc sesquittitanate)가 형성됨을 알 수 있었다. Fig. 1은 대표적으로 CuO를 3 mol% 첨가한 경우에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

BET분석은 흡수제의 활성과 물리적 성질과의 중요한 연관인자가 된다. 액체 질소온도에서 압력을 변화시켜 가면서 일정량의 흡수제에 물리흡착되는 N₂ gas의 양을 가지고 표면적을 측정하는 방법으로 본 실험에서는 자동가스흡착시스템인 Quantachrome사의 Autosorb-1을 이용하여 표면적을 측정하였다. 접합제 양의 증가에 따라 표면적은 증가하는 경향을 보였다. 첨가제를 넣었을 경우 첨가제의 양의 증가에 따라 표면적은 감소하는 경향을 보였다. 대부분의 경우 2 m²/g이상의 표면적을 보였으나, MoO₃을 넣은 경우의 표면적은 0.5 m²/g이하였

Table 2. Physical properties of fresh sorbents.

Sorbent Name ^a	Type of Binder	wt%. Binder	Type of Additive	mol%. Additive	Surface area, m ² /g	ICP		MPV ^b , ml/g	Bulk density, g/ml	MPD ^c , Å
						ZnO/TiO ₂ molar ratio	mol%. Additives			
ZTB5	Bentonite	5	-	-	3.0	-	-	0.26	1.21	5200
ZTB10	Bentonite	10	-	-	3.2	-	-	0.28	1.17	4670
ZTB15	Bentonite	15	-	-	2.9	-	-	0.31	1.09	5015
ZTK5	Kaolinite	5	-	-	3.2	-	-	0.23	1.24	3510
ZTK10	Kaolinite	10	-	-	3.3	-	-	0.29	1.09	3950
ZTK15	Kaolinite	15	-	-	3.8	-	-	0.31	1.05	3840
ZTC3	Bentonite	5	CuO	3	2.6	1.45	3.02	0.23	1.29	4210
ZTC6	Bentonite	5	CuO	6	2.4	1.64	6.00	0.20	1.41	3770
ZTC9	Bentonite	5	CuO	9	2.5	1.48	9.02	0.21	1.30	4080
ZTM3	Bentonite	5	MoO ₃	3	0.5	1.50	2.95	0.03	2.28	1110
ZTM6	Bentonite	5	MoO ₃	6	0.4	1.65	5.73	0.02	1.92	1220
ZTM9	Bentonite	5	MoO ₃	9	0.4	1.66	9.01	0.02	1.96	1130
ZTN3	Bentonite	5	NiO	3	2.3	1.5	3.01	0.23	1.25	3910
ZTN6	Bentonite	5	NiO	6	2.2	1.54	5.62	0.23	1.25	4990
ZTN9	Bentonite	5	NiO	9	2.1	1.54	8.5	0.24	1.21	4370

Note: a: ZT for zinc titanate, B for bentonite, K for kaolinite, C for CuO, M for MoO₃, N for NiO, and numbers for percentages. b: mean pore volume. c: mean pore diameter.

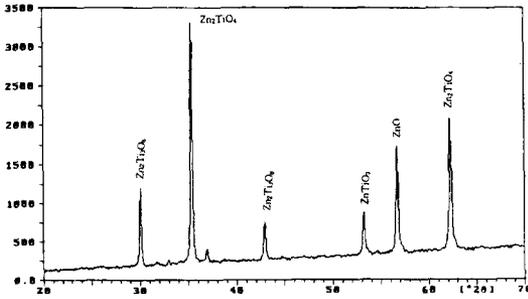


Fig. 1. XRD peak for 3 mol% CuO-added zinc titanate.

다. 또한 흡수제의 강도가 다른 흡수제의 강도에 비해서 상당히 높았다. 이러한 현상은 MoO₃의 녹는점이 795°C 인점과 시료의 소성온도가 900°C인점을 고려할 때 소성 온도의 영향 때문인 것으로 보인다.

BET 표면적 측정값으로 보아 흡수제는 macropore를 많이 가지고 있을 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 Micromeritics사의 Autopore-9220을 이용하여 흡수제의 세공을 측정하였다. 측정온도는 상온이었으며 10분동안 10⁻³torr로 진공을 건 뒤 측정하였다. 계산시 접촉각을 140°, 표면장력을 485 dyn/cm로 하였다. 집합제의 양에 따라 세공부피는 증가하는 경향을 보였고 밀도는 감소하는 경향을 나타내었다. Bentonite를 집합제로 사용하였을 경우 median 세공직경이 가장 크게 나타났다. MoO₃의 경우 세공부피와 세공직경이 현격히 감소하였다. 이러한 현상은 소성온도에 따른 세공구조의 변화 정도에 기인하는 것으로 보여진다.

첨가제를 넣은 시료는 첨가제의 양이 적기 때문에, 시료의 전체적인 조성비를 확인하는 것이 필요하며 이를 위해 ICP분석을 수행하였다. Jobin Yvon사의 JY 38PLUS가 분석기로 이용되었다. ICP분석에서는 흡수제를 산에 녹인 후 이 용액을 분석시료로 사용한다. 분석 대상 성분을 Zn, Ti, Cu, Mo, Ni, Si, Al로 제한하여 분석하였다. Al, Si는 집합제의 주성분이다. ICP의 상대적인 오차값이 ±5%인 점을 감안한다면 Table 2에 나타난 분석 결과는 거의 이론적인 값에 근접한다고 볼 수 있다.

3-2. 탈황-재생실험

3-2-1. 집합제의 영향

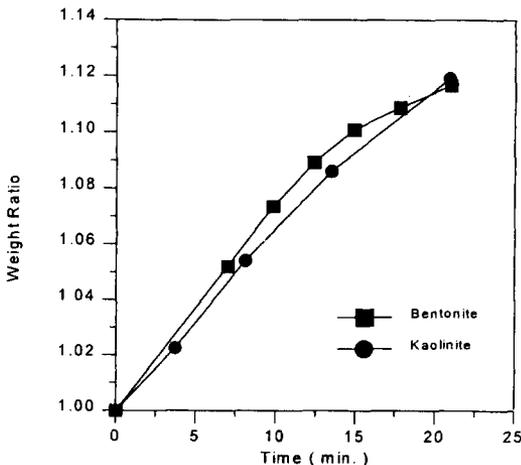
3-2-1-1. 집합제 종류의 영향

Fig. 2-a)는 bentonite 5 wt%를 집합제로 사용한 zinc titanate와 kaolinite 5 wt%를 집합제로 사용한 zinc titanate의 680°C에서의 탈황반응을 나타낸 것이다. 흡수제의 최대 황흡수능에는 큰 차이를 보이지 않았으며, 반응속도에 있어서는 bentonite가 빠른 것으로 나타났다. Fig. 2-b)는 bentonite 5 wt%를 집합제로 사용한 zinc titanate와 kaolinite 5 wt%를 집합제로 사용한 zinc titanate의 재생반응 전환율을 나타낸 것이다. Zinc titanate의 재생은 식(7), (8), (9)와 같이 일어나며 이 때의 반응재생율은 다음 식과 같이 쓸 수 있다¹⁸⁾.

$$X_{reg} = \frac{(W/W_o)_i - (W/W_o)}{(W/W_o)_i - (W/W_o)_f} \tag{11}$$

W/W_o는 재생반응의 무게비이고, (W/W_o)는 재생반응 전의 초기무게비, (W/W_o)_f는 완전한 재생반응 후의 이

(a) Desulfurization (5 wt%, 680°C, 1 st cycle)



(b) Regeneration (5 wt%, 730°C, 1 st cycle)

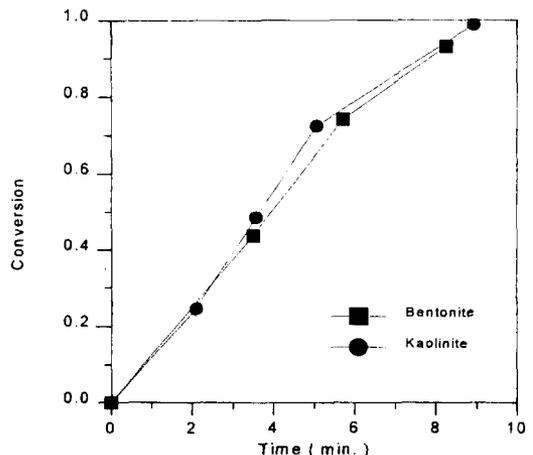


Fig. 2. Effect of binder type on sorbent reactivity.

른 무게비이다.

Kaolinite를 접합제로 사용한 zinc titanate의 재생반응이 bentonite를 접합제로 사용한 zinc titanate의 재생반응보다는 약간 더 우수한 것으로 나타났다. 초기 재생반응율은 kaolinite를 접합제로 사용한 zinc titanate와 bentonite를 접합제로 사용한 zinc titanate가 비슷했지만, 반응전환율 30%를 지나면서 kaolinite를 접합제로 사용한 zinc titanate의 재생반응이 빨라지기 시작했다. kaolinite를 접합제로 사용한 zinc titanate의 경우 재생반응전환율이 98%정도 진행된 반면에, bentonite를 접합제로 사용한 zinc titanate는 95%정도 재생반응이 진행되었다. 모든 시료에 대해서 탈황반응과 재생반응을 비교해 본 결과 접합제의 종류에 관계없이 비슷한 결과를 보였다.

즉, 접합제의 종류에 따라 차이를 보이는 것이 아니라 반응온도에 따라서 차이를 보이는 것으로 나타났다. 따라서, 접합제의 종류가 zinc titanate의 반응성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그러나, 전체적으로 비교해 본 결과 bentonite를 접합제로 사용하였을 때 탈황능이 약간 더 우수하였고, kaolinite를 접합제로 사용하였을 경우 재생성이 약간 더 우수한 것으로 나타났다.

3-2-1-2. 함량의 영향

Fig. 3-a)는 bentonite의 함량에 따른 황화반응의 반응성을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 bentonite의 함량이 증가할수록 황흡수능과 반응속도가 현격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 탈황반응성이 없는 접합제의 함량 증가로 인해 전체적으로 반응성이 저하하기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 3-b)는 bentonite 함량에 따른 재생반응 전환율을 나타낸 것이다. 재생반응은 황화반응과는 달리 bentonite의 함량 증가에 의해 반응이 빠르고 완전한 재생을 보였으며 반응속도는 접합제의 함량이 10 wt%일 때가 가장 빨랐다. Hg-Porosimeter 분석결과에서 접합제의 함량이 증가할수록 밀도가 감소했는데, 이는 접합제의 함량 증가에 의해 세공이 많아졌기 때문으로 볼 수 있으며 이러한 효과로 인해 재생반응은 접합제의 함량 증가로 어느 정도 빨라지는 것으로 사료된다.

3-2-2. 첨가제의 영향

3-2-2-1. 종류의 영향

Fig. 4-a)에서 보는 바와 같이 CuO를 첨가제로 사용하였을 경우는 그렇지 않은 경우에 비해서 황흡수능과 황화반응속도가 더 빠르게 나타났다. 첨가제의 양이 3 mol%이고 황화반응온도가 730°C일 경우는 첨가제를 넣지 않은 경우의 황흡수능이 가장 좋았으며 반응속도는 CuO의 경우가 가장 빨랐다. 첨가제의 양이 6 mol%이고 황화반응온도가 630°C일 경우는 NiO의 황흡수능이 가장 좋았으며 CuO의 반응속도가 가장 빨랐다. 첨가제의 양이 9 mol%이고 황화반응온도가 730°C의 경우 NiO의 황화반응속도가 가장 빨랐으며 황흡수능은 첨가제를 넣지 않은 경우가 가장 좋았다. 위의 결과로부터 첨가제의 양과 종류에 따른 차이뿐만 아니라 zinc titanate의 조성과 반응온도에 따른 차이에 의해 반응속도와 황흡수능에 변화가 생김을 알 수 있다. 전체적으로 비교해 보았을 때 CuO를 첨가제로 사용한 zinc titanate가 가장 우수한 것으로 나타났다. 특이할만한 점은 MoO₃을 첨가하였을 경우에는 첨가제의 함량과 반응온도에 관계없이 황흡수능이 현격히 감소하였다는 것이다. Ayala는 MoO₃은 조성과 소성온도에 특히 영향을 많이 받는 것으로 발표한 바 있는데 본 연구에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다¹⁹⁾. MoO₃의 용융점(melting

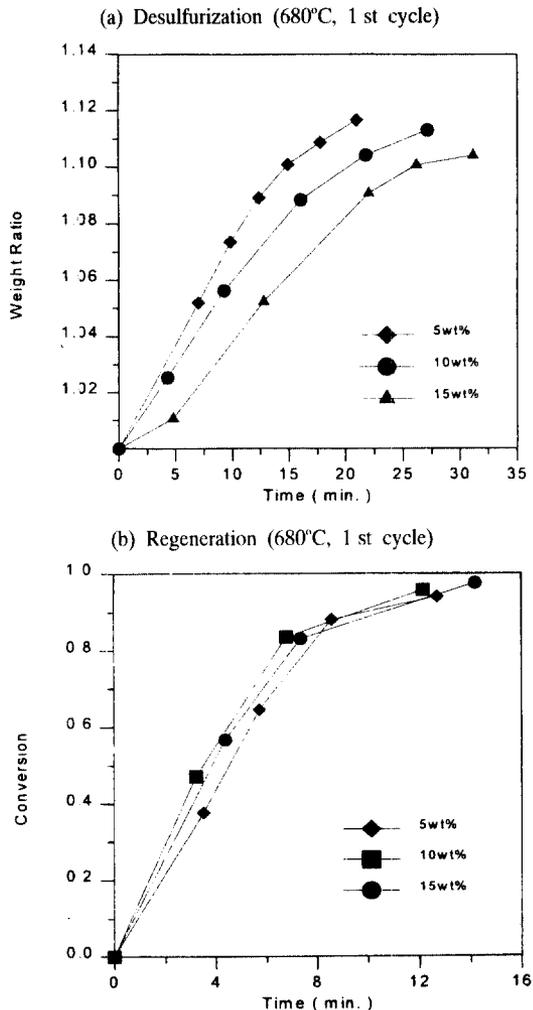


Fig. 3. Effect of bentonite binder contents on sorbent reactivity.

point)이 795°C이기 때문에, 900°C에서 소성시킨 본 연구에서의 시료는 MoO₃이 zinc molybdenum compounds로 된 것이 아닌가 의문시된다. 이의 확인을 위해서 XRD분석을 수행하였으나, XRD 분석에서는 확인할 수 없었다.

MoO₃를 첨가제로 넣은 경우 zinc titanate의 세공 구조의 변화로 인해서, zinc titanate의 강도는 증가하지만 세공부피와 평균세공직경이 원활한 황화반응이 일어날 정도의 값을 가지지 못하는 것으로 판단된다. MoO₃를 첨가제로 사용할 경우 소성온도와 함량에 관한 포괄적인 연구가 좀 더 진행되어야 할 것으로 보인다.

Fig. 4-b)는 첨가제의 종류에 따른 재생 전환율을 나타낸 것이다. MoO₃의 경우를 제외하고는 거의 비슷한 경향을 보였다. CuO를 첨가제로 사용하였을 경우 낮은

온도에서 재생이 원활히 일어나지 않았다. 재생반응온도가 630°C일 때 CuO의 양이 6 mol%인 경우에는 91%의 재생율을, 9 mol%의 경우 62%의 재생율을 보였다. 재생반응온도가 680°C일 때 CuO의 양이 9 mol%의 경우 89%의 재생율을 보였다. 두 재생온도의 경우 재생반응 온도중 sulfate가 형성되었다가 분해한 것으로 보여진다. 그러나, 재생반응온도가 730°C일 때에는 CuO의 양에 관계없이 완전한 재생을 보였다. NiO를 첨가제로 사용한 zinc titanate는 다른 zinc titanate에 비해서 재생율이 좋았다. 반응속도에 있어서는 첨가제를 넣은 경우가 그렇지 않은 경우보다는 빠르게 나타났다. MoO₃의 경우는 전환율이 13%를 나타내는데 이러한 현상이 zinc의 휘발로 인한 것인지 molybdenum의 휘발로 인한 것인지의 시료의 양이 극히 적어서 확인하지는 못했지만, 금속의 휘발이 심각할 정도로 발생한다는 사실을 알 수 있었다

3-2-2-2. 함량의 영향

Fig. 5-a)는 CuO의 함량에 대한 황화반응의 반응성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 CuO의 함량이 3 mol%일 때 황흡수능과 황화반응속도가 가장 빠르게 나타났다. 그러나 첨가제의 종류와 황화반응온도에 따라 함량에 따른 황흡수능과 황화반응속도는 달랐다. CuO의 경우 730°C에서는 6 mol%~3 mol%~9 mol%순으로, 630°C에서는 9 mol%~6 mol%~3 mol%순이었다. NiO의 경우 730°C에서는 9 mol%~3 mol%~6 mol%순으로, 680°C에서는 6 mol%~3 mol%~9 mol%순으로, 630°C에서는 9 mol%~6 mol%~3 mol%순으로 나타났다. 위의 사실로 미루어 보아 첨가제의 종류에 따라 적정 함량이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 5-b)는 재생반응 전환율을 나타낸 것이다. 재생반응전환율은 첨가제의 함량에 관계없이 730°C이상에서는 비슷한 것으로 나타났다. 그러나 CuO의 경우에 있어서 재생반응온도가 낮고 CuO의 함량이 높을 경우 재생이 불완전하게 일어남을 알 수 있었다. 재생반응은 NiO를 첨가제로 사용하였을 경우 가장 좋은 것으로 나타났다.

3-2-3. 온도의 영향

3-2-3-1. 황화반응

Fig. 6-a)는 대표적으로 황화반응 반응성을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 반응속도와 황흡수능이 좋아지는 것으로 나타났다. Bentonite를 접합제로 사용한 경우, 1차 황화반응에서는 680°C가 가장 효과적인 결과를 보였지만 2차 황화반응에서는 730°C가 가장 효과적인 반응온도로 나타났다. Fig. 6-b)는 CuO 함량 3 mol%의 경우에 대한 황화반응을 나타낸 것으로 680°C가 가장 효과적인 반응온도로 나타났지만 6 mol%의 경우엔

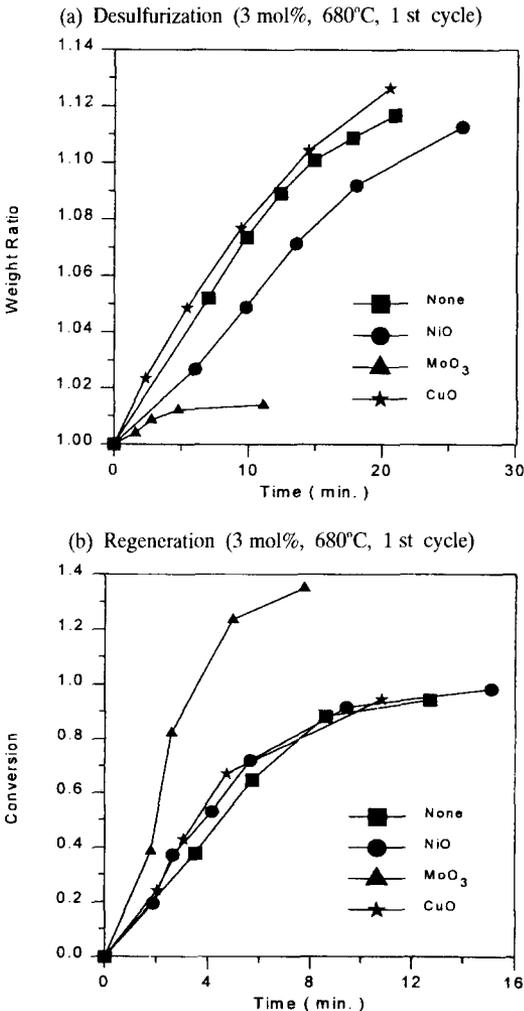


Fig. 4. Effect of additive type on reactivity.

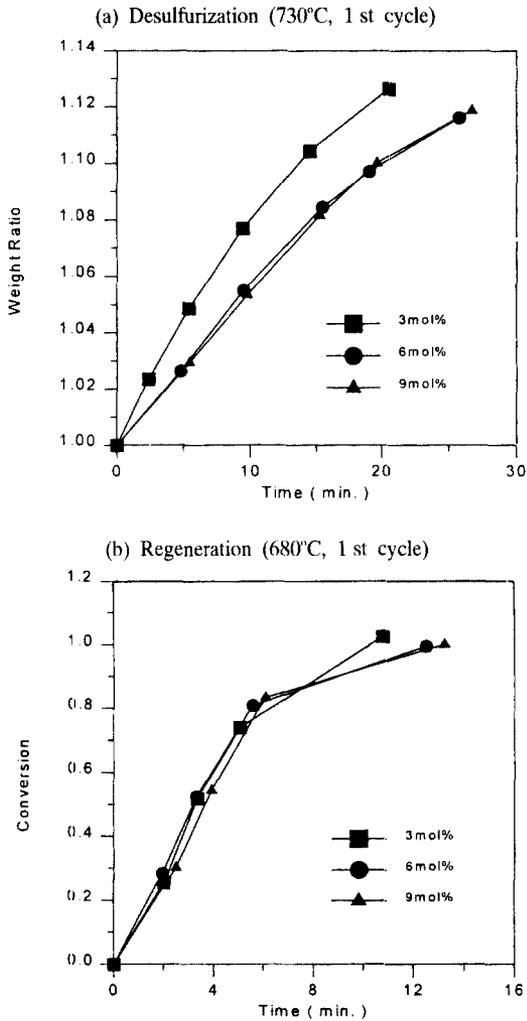


Fig. 5. Effect of CuO additive contents on reactivity.

730°C가 가장 효과적인 반응온도로 나타났다. NiO 함량 3 mol%와 6 mol%의 경우 황화반응은 680°C가 가장 효과적인 반응온도로 나타났다.

이와 같이 최적 황화반응 온도는 접합제의 함량과 첨가제의 종류, 첨가제의 함량, cycle에 따라서 다른 결과를 보였다. Bentonite 5 wt%의 경우 첫 번째와 두 번째 황화반응의 결과가 다르게 나타났으며, CuO의 경우 함량에 따라서 다른 결과를 보였다. 그러나, NiO의 경우는 함량에 따라 같은 결과를 보였으며 온도에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다. 위의 모든 결과를 종합해 볼 때 대략 680°C이상의 황화반응에서는 큰 차이를 보이지 않고 비슷한 결과를 보였다. 따라서, 고온에서의 흡수제 물성 변화를 고려한다면 680°C가 최적의 반응온도로 여

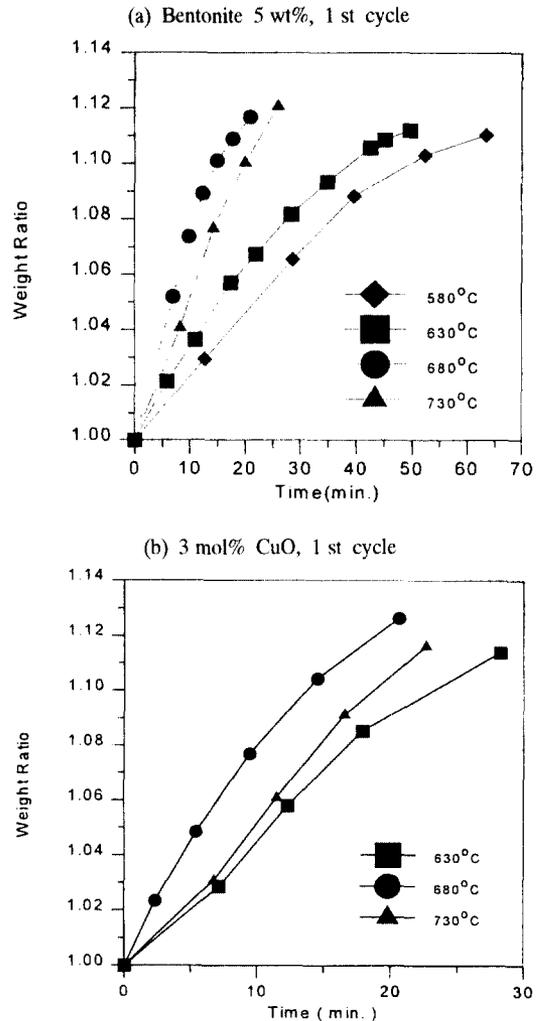


Fig. 6. Effect of temperature on desulfurization.

겨진다.

문헌에 보고되어 있는 최적온도도 본 연구에서 관찰된 바와 같이 제조과정에 의해 영향을 받는 것으로 나타나 있다. 최근의 한 국내연구에 의하면 첨가제나 접합제의 영향을 고려하지 않고 단순히 2 wt% bentonite 접합제를 사용하여 제조한 zinc titanate 흡수제에 대해 반응온도를 600°C에서 750°C까지 50°C간격으로 증가시키면서 실험한 결과 최적 탈황온도는 700°C임을 정성적으로 나타낸 바 있다²⁴⁾.

실제로 흡수제가 상업적으로 인정을 받기 위해서는 최적 탈황공정의 조업온도가 정해진 후 벤치규모에서의 연속적인 실험(약 100 cycle 반복실험)을 통해 반응성이 입증되고 저렴한 가격으로 다량 생산이 가능해야 하

로 단순히 TGA 실험을 통해서 전적으로 최적온도를 결정할 수는 없다고 본다. 그러나, 높은 반응성을 갖는 온도 범위를 알면 탈황공정의 설계 등에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

3-2-3-2. 재생반응

Fig. 7-a)에 나타낸 바와 같이 재생반응은 온도가 증가함에 따라 원활히 일어남을 알 수 있다. 그러나, 대략 재생온도가 680°C 이상이 되면 큰 차이를 보이지 않았다. NiO의 경우도 첨가제를 넣지 않은 경우와 유사한 결과를 나타내었다. Fig. 7-b)는 CuO의 재생반응을 나타낸 것이다. CuO의 경우 첨가제를 넣지 않은 경우와 NiO의 경우와는 달리 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나, CuO의 함량이 증가함에 따라 재생반응이 원활

히 일어나지 못했으며 CuO의 양이 3 mol%인 경우 630°C 이상에서 원활한 재생반응이 일어났다. CuO의 양이 6 mol%인 경우 630°C에서는 재생이 원활하지 못했으며 680°C 이상에서 원활한 재생을 보였다. CuO의 양이 9 mol%인 경우 730°C 이상에서만 원활한 재생을 보였다. 이러한 사실로 보아 모든 zinc titanate 흡수제의 재생반응은 680°C 이상에서 수행되는 것이 바람직함을 알 수 있다.

3-3. 고정층반응기에서의 탈황-재생 실험

TGA에서 H₂S에 의한 부식을 어떻게 극복하느냐 하는 것은 매우 어려운 문제이다. H₂S는 환원성 기체여서 자신이 산화되려는 성향이 매우 강하며 수많은 시행착오와 TGA 제조사와의 상담에도 불구하고 부식에 의한 TGA 부품의 망실이 자주 발생하였다. 여러 가지 시도 후 이 문제는 미국 탈황연구전문가의 국내 자문에 의해 간접적으로 해결될 수 있었다. 간접적인 방법은 TGA내에 내장되어 H₂가스에 노출되어 있는 열전대를 제거하고 간접적으로 TGA로의 온도를 제어하는 방법이다. 이와 같은 방법에서 과연 TGA로가 정확히 제어될 수 있을 것인가가 중요한 문제였다. 다행히도 본 연구에서 시도한 반응이 모두 등온반응이어서 제어상의 문제는 발생하지 않았다.

고정층에서의 연속반응 실험의 목적은 실제 석탄가스를 모사하여 연속 반복반응시 반응성의 변화를 관찰하고자 함에 있다. CO가스는 취급상의 문제로 해당 분율만큼 H₂ 가스로 대체하였다. TGA 실험에서 최적으로 판단된 흡수제를 선정하여 10회 연속실험을 수행하였다. CuO가 3 mol% 첨가된 zinc titanate 흡수제 15g을 사용하여 수행한 탈황 및 재생반응 결과를 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. 사용된 H₂S 가스는 N₂ balance로 5.35 vol% 표준가스이다. 시료에 대한 이론적인 황흡수능을 계산하여 사용된 유량으로 계산해 주면 시료가

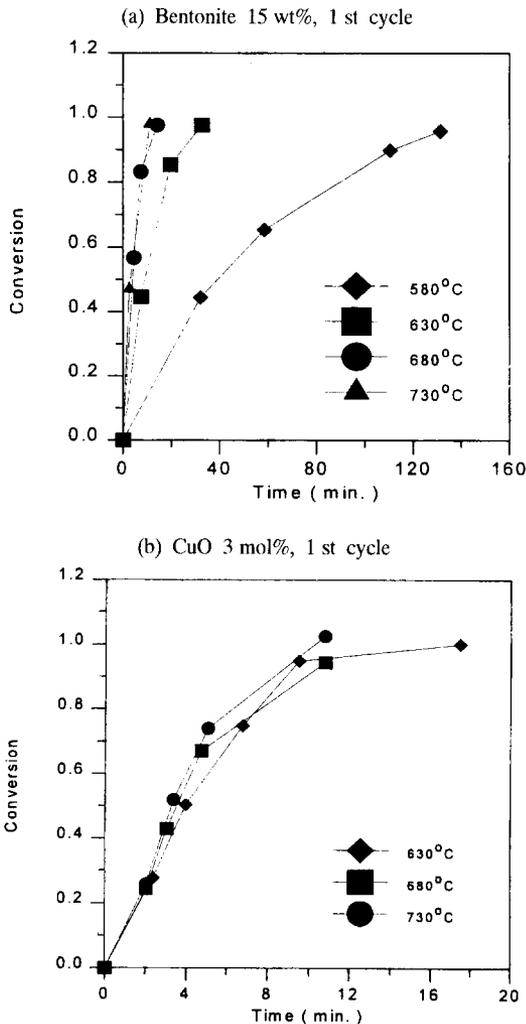


Fig. 7. Effect of temperature on regeneration.

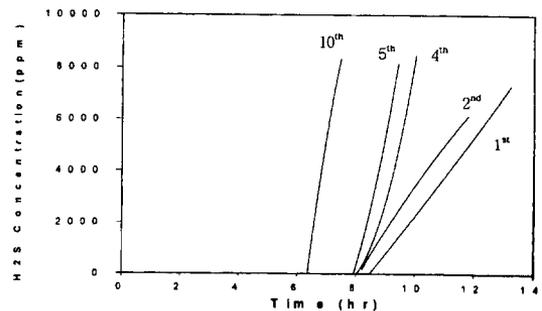


Fig. 8. H₂S breakthrough curve at 680°C for 10-cycle reaction of 3 mol% CuO-added zinc titanate.

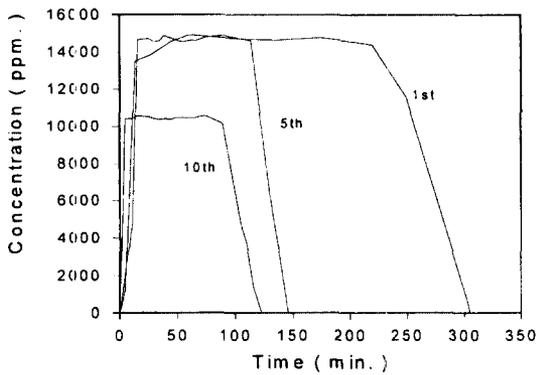


Fig. 9. Relative SO₂ concentration curve at 730°C for 10-cycle reaction of 3 mol% CuO-added zinc titanate.

H₂S와 반응하여 모두 ZnS로 전환되는데 필요한 최대시간은 약 11.9시간이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 5회 반복실험때까지는 약 8시간 정도에서 H₂S가 검출되기 시작하였고 파과곡선의 기울기는 초기 cycle에서 급격히 증가하는 경향을 나타냈으나 5회 이후부터는 황수용능력이 cycle의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 최근에 보고된 연구결과와 일치하는 것으로 장기적인 안목에서 cycle의 증가에 따른 황수용능력의 감소속도를 여하히 줄일 수 있으나 하는 문제가 주요 연구대상의 하나로 부각되고 있다²⁹⁾.

재생반응의 경우 온도의 제어가 용이하여 재생반응중 온도의 급격한 증가는 관찰되지 않았다. 재생반응에 의한 SO₂ 생성의 상대적 비교를 위해 Fig. 9에 1회, 5회 및 10회 반응에 대한 결과를 정리하였다. 재생반응은 탈황반응에 비해 주어진 조건하에 빠른 시간내에 진행되었으며 재생반응에 소요되는 시간의 변화는 탈황반응의 경우와 경향이 유사하였다. 즉, 흡수제 황수용능력의 감소에 따라 탈황반응후 재생이 필요한 부분이 감소하게 됨을 알 수 있다. 탈황-재생의 반복실험은 100회 정도에 걸친 장기적인 시험이 필요하지만 본 연구의 10회 반복 실험결과로부터 TGA 반응에서 가장 우수한 것으로 평가된 구리계가 첨가된 zinc titanate 흡수제의 개발 가능성이 매우 높음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) XRD분석결과 접합제 및 첨가제의 종류 및 함량에 관계없이 zinc titanate 흡수제는 대부분 Zn₂TiO₅와 Zn₂Ti₂O₇의 결정상을 형성하였다. 접합제로 kaolinite를 사용한 흡수제가 bentonite를 사용한 흡수제보다 BET 표면적이 더 컸으며, 접합제의 함량이 증가할수록 벌크 밀도와 평균 세공직경은 감소하는 경향을, BET 표면적과

Mercury porosimeter에 의한 세공 부피는 증가하는 경향을 보였다.

2) MoO₃을 첨가제로 사용한 경우 mercury porosimeter에 의한 세공 부피와 BET 표면적이 현저히 감소하였으며 이는 소성온도와 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다. 또한, 다른 첨가제의 경우에 비해 금속의 휘발현상이 심하게 발생하였다.

3) 황화반응과 재생반응은 온도가 증가함에 따라 빨라졌으며 대략 680°C이상에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 접합제의 종류와 함량에 따른 탈황성능은 큰 차이를 보이지 않았지만 접합제의 함량이 적을 때 탈황성능이 더 우수하였다.

4) CuO를 첨가한 경우 탈황성능이 증가하였으나 680°C이하에서는 재생이 원활하지 못한 단점이 있었다. 그러나, 730°C정도에서는 완전한 재생이 이루어졌다. CuO를 첨가제로 사용한 경우가 가장 우수한 성능을 보였으며 특히 함량이 3 mol%일 때 탈황과 재생성이 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 주관하는 "핵심연구과제" (KOSEF961-1109-057-1)로 수행된 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 지평삼, 박태준, 김종진: "석탄가스화 복합발전기술", 화학공업과 기술, **11**(2), 14 (1993).
2. 박영성, 이영우, 손재익: "석탄가스화 복합발전용 고온건식탈황기술", 화학공업과 기술, **11**(5), 366 (1993).
3. Berggren, M.H. and Jha, M.C.: "Enhanced Durability and Reactivity for Zinc Ferrite Desulfurization Sorbent", DOE/MC/23172-2764 (DE 90000422), (1989).
4. 白井裕三, 田中隆, 新田義孝: "石炭カス化カス用乾式脱硫劑の開発", 燃料協會誌, **69**(6), 453 (1990).
5. Cicero, D.C.: "METC Hot Gas Desulfurization Program Overview", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, p. 219, DOE/METC-94/1008 (DE 94012252), (1994).
6. Tamhankar, S.S., Hasatani, M. and Wen, C.Y.: "Kinetic Studies of the Reactions Involved in the Hot Gas Desulfurization using a Regenerable Iron Oxide Sorbent-I. Reduction and sulfidation of iron oxide", Chem. Eng. Sci., **36**, 1181 (1981).

7. Tamhankar, S.S., Bagajewicz, M., Gavalas, G.R., Sharma, P.K. and Flytzani-Stephanopolous, M.: "Mixed-Oxide Sorbents for High Temperature Removal of Hydrogen Sulfide", *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, **25**, 429 (1986).
8. IHI, "Test Results of Hot Gas Clean-up Facility for 200T/D Entrained Flow Coal Gasification Pilot Plan", 방문자료, (1994).
9. Gupta, R.P. and Gangwal, S.K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", DOE/MC/25006-3271 (DE 93000247), (1992).
10. Gupta, R.P. and Gangwal, S.K.: "High-Temperature, High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles", DOE/MC/25006-3492 (DE94000025), (1993).
11. Gupta, R.P., Gangwal, S.K. and Johnson, E.W.: "Integration and Testing of Hot Desulfurization and Entrained-Flow Gasification for Power Generation Systems Vol II. Evaluation of Zinc Loss from Zinc Titanate Sorbents During Hot Gas Desulfurization", DOE/MC/23277-3548 (DE94000074), (1993).
12. Ayala, R.E.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications Option 2 Program: Development and Testing of Zinc Titanate Sorbents", DOE/MC/25003-3495 (DE94000028), (1993).
13. Ayala, R.E., Chuck, T., Gal, E. and Guota, R.P.: "Development of Sorbents for High-Temperature Desulfurization in Moving-Bed Systems", *Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting*, DOE/METC-94/1008 (DE94012252), 637 (1994).
14. Siriwardane, R.V., Grimm, U., Poston, J. and Monaco, S.: "Desulfurization Sorbent Development at the Morgantown Energy Technology Center", *Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 94-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting*, DOE/METC-94/1008 (DE94012252), 662 (1994).
15. 서인식: "산화아연의 황화반응속도에 관한 연구", 석사학위논문, 한양대학교, (1987).
16. 이해평: "황화아연의 산화반응속도에 관한 연구", 석사학위논문, 한양대학교, (1987).
17. Rhee, Y.W., Lee, T.J., Yi, C.K. and Son, J.E.: "Basic Study on High-Temperature Desulfurization Sorbents", the Eleventh U.S.-Korea Joint Workshop on Coal Utilization Technology, (1995).
18. Lew, S., Sarofim, A.F. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: "Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc Oxide Solids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1890 (1992).
19. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: "High-Temperature H₂S Removal from Fuel Gases by Regenerable Zinc Oxide-Titanium Dioxide Sorbent", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535 (1989).
20. Gangwal, S.K., Harkins, S.M., Woods, M.C. and Rogers, T.N.: "Bench-Scale Testing of Novel High-Temperature Desulfurization Sorbents", DOE/MC/23126-2662(DE89000935), (1988).
21. Gangwal, S.K. and Gupta, R.P.: "High-Temperature, High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles", Topical Report to DOE/METC93/6131.
22. Woods, M.C., Gangwal S.K., Jothimurugesan, K. and Harrison, D.P.: "Reaction between H₂S and Zinc Oxide-Titanium Oxide Sorbent. 1. Single-Pellet Kinetic Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1160 (1990).
23. 김종영 외: "석탄가스화 복합발전 기술개발", 통상산업부, 951E104252FG1 (1995).
24. 강석환: "고온흡수제의 반응특성 연구", 석사학위논문, 충남대학교, (1997).
25. 김종영 외: "석탄가스화 복합발전 기술개발", 통상산업부, 961E102252FG1 (1996).