

연료가스의 고온 탈황에 사용된 Zinc Titanate의 재생

이태진 · 권원태

영남대학교 화학공학 및 공업화학부

Regeneration of Zinc Titanate Used for High Temperature Desulfurization of Fuel Gases

Tae Jin Lee and Won Tae Kwon

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University

요 약

Zinc titanate 탈황제를 제조하여 연료가스의 고온탈황에 사용된 탈황제의 재생에 대해서 연구하였다. 준비된 탈황제의 Zn/Ti 몰비는 1.5이고 반응기는 내경 1 cm와 3 cm의 석영관 고정층반응기들을 사용하였다. 고온에서 zinc titanate 탈황제의 재생은 발열반응을 수반하여 탈황제의 물성을 저하시킨다. 따라서 zinc titanate 탈황제의 가장 적합한 재생조건을 선정하기 위해서 반응온도, 산소함량, 유량변화, steam 함량 등을 변화시키면서 재생반응을 실험하였다. 탈황-재생의 실험동안 H₂S와 SO₂의 파과곡선을 구하였다. 또한 반응실험 전후의 탈황제의 물성을 SEM, XRD, Hg-porosimetry 및 BET로 분석하였다. 이런 결과들로부터 zinc titanate 탈황제에 가장 적합한 재생조건은 650°C, O₂ 함량 5%, steam 함량 10% 이상이라는 결론을 얻었다.

Abstract— Zinc titanate sorbents were prepared and regeneration of used sorbents for high temperature desulfurization of fuel gases was studied. Zn/Ti molar ratio of prepared sorbents was 1.5 and quartz fixed-bed reactors with 1 cm and 3 cm diameters were used. Regeneration of zinc titanate sorbents at high temperature is exothermic reaction; that brings about deterioration of sorbents. Therefore, we experimented regeneration reaction of zinc titanate sorbents for the purpose of obtaining the most suitable regeneration conditions by changing experimental parameters such as reaction temperature, oxygen concentration, flow rate and steam content. H₂S and SO₂ breakthrough curves were obtained during desulfurization-regeneration. Also, properties of the sorbents before and after regeneration were analyzed using SEM, XRD, Hg-porosimetry and BET method. From such results, we obtained the most suitable regeneration conditions including regeneration temperature of 650°C, O₂ content of 5% and steam content of 10% in the gas stream.

1. 서 론

석탄은 다른 화석연료에 비해 세계적으로 충분한 매장량, 저렴한 가격 및 공급의 안정성등으로 화력발전의 근간연료로 사용되어 오고 있으며 현재의 추세로는 2000년대초에 현재의 30% 이상 소비가 증가할 것으로 예상된다. 그러나 현재의 미분탄 연소방식은 화력발전소의 입지선정 및 환경측면에서 불리하다. 따라서 점진적으로 강화되고 있는 환경규제로 인해 환경친화적이면

서 저렴한 석탄화력방식을 개발하는 것이 매우 중요한 문제로 대두되고 있다".

이러한 시대적인 석탄이용의 필요성에 부응하여 개발되고 있는 발전 방식이 석탄가스화 복합발전 방식이다. 석탄가스화 복합발전(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 석탄을 산소와 함께 고온, 고압(1200~1500°C, 25 Kg/cm²)의 가스화기에서 반응시켜 가스화한 후 집진 및 탈황장치에서 분진 및 황성분을 제거한 청정 석탄가스를 복합발전의 가스터빈 연료로

사용하는 발전방식이다. 이 발전방식은 기존의 발전설비에 비해 열효율이 우수하고 환경보전성이 탁월한 신발전기술로 선진국에서는 차세대 석탄 신발전기술의 하나로 상용 또는 실증단계에 도달해 있다¹⁾.

이 IGCC 공정은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있는데, 이 중 탈황공정은 가스정제 부분에 속하는 것으로 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄연료가스 중 H₂S 및 COS를 제거하기 위한 매우 중요한 단위공정이다. 석탄내에 들어있는 황성분이 석탄가스화에 의해 대부분 H₂S와 COS 또는 CS₂로 전환됨으로써 공정시스템 상에서 가장 큰 문제점을 발생시킨다. 즉 발생된 H₂S가 터빈에서 연료와 함께 연소될 때 농도가 높은 경우(수천 ppm) 발전 터빈을 비롯한 여러 장비나 장치를 부식시킬 수 있고, 특히 연소 배기후에도 산성비의 주요 원인이 되는 SO₂로 산화 배출되어 환경적인 측면에서도 문제성을 불러 일으키고 있다. 그러므로 이 공정상에서 적절한 기술을 이용하여 석탄가스화 후의 연료가스에서 H₂S를 사전에 제거할 필요성이 제기된다.

따라서 본 연구도 석탄가스중의 H₂S를 제거하고 재생이 가능한 장기연속사용 탈황제를 개발하기 위함이며 본 연구진의 탈황제 개발 연구결과^{2,3)} 타연구자들의 연구결과에서 zinc titanate 탈황제가 탈황능력이 우수하고 물리적인 물성도 다른 고품 탈황제보다 양호하다는 것을 알게 되었다⁴⁾. 그러나 H₂S를 제거하는 탈황반응이나 황을 흡수한 탈황제를 재생하는 재생반응은 고온(600°C 이상)에서 수행되므로 탈황-재생 cycle이 반복됨에 따른 탈황제의 고온소결현상과 황 흡수물질인 아연의 휘발현상 등 고온에서 심각한 물성저하를 초래하고 탈황능력의 저하를 초래한다^{5,6)}. 특히 재생반응의 경우는 산소와 반응하면서 급격한 발열현상을 동반하여 탈황제의 온도상승을 일으킨다⁷⁾. 이러한 결과로 볼 때 탈황-재생 cycle의 장기연속반응에서 재생반응이 차지하는 비중은 상당히 크다. 따라서 본 연구의 목적은 석탄연료가스의 고온건식 탈황에 사용한 zinc titanate 탈황제에 가장 적합한 재생조건을 선정하여 탈황제의 장기연속사용으로 인한 물성저하와 탈황능력감소를 최소화하는데 있다.

2. 실험

2-1. Zinc titanate 탈황제의 준비

IGCC의 경우 탈황-재생공정에서 사용하는 반응기의

형태는 크게 고정층과 이동층, 유동층으로 구분되고¹⁰⁻¹⁴⁾, 본 연구에서는 재생반응에서 심한 발열반응이 일어나기 때문에 공정상에서 온도제어가 유리한 유동층반응기에 초점을 맞추어 탈황제를 제조하였다.

Zinc titanate탈황제는 ZnO와 TiO₂를 볼밀(ball mill)을 사용하여 1시간 동안 50 μm 이하의 미세분말로 분쇄하고 전체 시료량에 대하여 2~5 wt.%의 무기성 결합제(bentonite)를 첨가했다. 여기서 ZnO와 TiO₂의 혼합물비는 여러 가지 몰비(0.8~2.0:1) 중에서 탈황-재생반응시 탈황능력의 유지도 및 물성의 안정성에서 가장 우수한 1.5:1로 하였다³⁾. 볼밀로 분쇄 혼합되어진 복합금속산화물들은 유기성 결합제를 사용해서 반죽한 후 슬러리 형태로 만든다. 만들어진 슬러리형태의 복합금속산화물을 사출성형한 다음 120°C로 유지되는 건조기에서 24시간 동안 건조한 후, 전기로에서 5시간 동안 900°C로 소성하고 막자사발(mortar)로 분쇄하였다. Zinc titanate 탈황제의 크기는 차후의 유동층 반응기에 적용할 목적으로 100~300 μm의 크기로 분쇄하여 준비하였다.

이상과 같이 제조한 탈황제를 사용하여 재생반응성을 실험하였으며 제조된 zinc titanate 탈황제의 물성은 BET 표면적 측정기(Micromeritics Gemini 2375), Hg-porosimetry (Micromeritics AutoPore III), ICP분석기 (Inductively-Coupled Plasma, Jobin-Yvon, Jobin-Yvon 38 plus), EDX(Energy Dispersive X-ray, FISON, KEVEX Superdry), XRD(X-ray Diffractometer, RIGAKU, D/Max-2500) 등을 사용하여 분석하였으며 각각의 물성치를 Table 1에 나타내었다. XRD 분석결과에 의하면 합성몰비를 1.5로 하였을 때 형성될 수 있는 몇 종류의 zinc titanate phase(ZnTiO₃, Zn₂Ti₃O₈, Zn₂TiO₄) 중에서 반응성이 가장 양호한 Zn₂TiO₄로 형성된 것을 알 수 있었다.

2-2. 실험장치

먼저 적절한 유속을 유지할 수 있고 반응기내의 온도가 원하는 온도로 일정하게 유지되도록 하기 위하여 mass flow controller와 PID형 온도제어기를 사용하여 실험장치를 설계하고 제작했다. 이때 탈황반응과 재생반응의 실험온도 변화를 고려하여 실험장치를 설계하였고, 반응기(microreactor)는 석탄가스화된 연료가스 중에 포함되어 있는 H₂S에 의한 부식을 방지하기 위해서 석영관을 사용하였으며, 반응기의 직경은 유량에 따라서

Table 1. Properties of prepared zinc titanate sorbents.

Zinc-Titanate Sorbent	Zn/Ti mole ratio	BET (m ² /g)	Hg-Pore Area (m ² /g)	Bulk Density (g/ml)	ICP Analysis	XRD Phase
	1.5	2.4826	2.309	1.2293	An: 65.9%	Zn ₂ TiO ₄

내경 3 cm 와 1 cm의 크기를 사용하고 전열로에 수직으로 설치하였다. 또한 반응기내의 온도를 측정하기 위해서 반응기를 가로질러 chromel-alumel 열전대를 탈황제 충전부의 중앙에 위치하도록 설치하였다. 석탄가스화로에서 생성된 연료가스를 모사한 반응가스는 반응기의 하부에서 상부로 흐르게 하고 반응가스의 유량은 mass flow controller로 조절하였다. 수증기 분압을 조절하기 위하여 syringe pump(0.001~30.0 ml/min)로 H₂O의 유량을 조절하여 반응기 입구의 가스혼합기에서 기화시켜 반응기로 유입되도록 하였다. 찬 혼합 가스의 유입으로 인한 반응기내의 온도 불균일을 방지하기 위하여 반응기 입구에 pyrex로 제작한 직경 4 cm의 가스혼합기를 설치하여 내부에 유리구슬을 충전시키고 300°C로 예열했다. 반응기 입구와 출구의 line은 수증기의 응축을 방지하기 위하여 150°C로 가열하고 반응기를 빠져나가는 가스는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, Shimadzu GC 8A)를 사용하여 분석하였다.

탈황제의 반응특성 조사를 위해서 석탄가스화 연료가스의 조성과 유사하게 H₂, CO, CO₂, N₂ 등이 포함된 혼합가스를 만들고, H₂S의 농도를 조절한 N₂와의 혼합기체를 준비했다(Table 2). 또한 모사가스에 steam을 유입시키기 위해서 syringe pump로 H₂O를 공급하였으며, 특히 반응기체조성은 석탄가스화 기체가 공기분무형과 산소분무형에 따라서 달라지게 되므로 본 연구에서는 반응기로 유입되는 가스의 조성이 KRW의 공기분무형(CO: 18.97%, CO₂: 6.75, H₂:11.65%, H₂O: 5.12%)과 유사한 조건에서 실험을 수행하였다⁴⁾. H₂S는 유독가스로서 부식의 위험이 있으므로 각각의 line은 모두 stainless관을 사용하였다.

준비된 탈황제와 모사가스를 이용하여 고정층 반응장치로 탈황-재생 실험을 수행하였다. 탈황제의 입자크기가 작을수록 확산에 의한 저항이 없어지고, pilot 규모의 유동층 장치로 scale-up시 적용이 용이하므로 탈황제의 입자크기를 100~300 μm로 조절하여 사용하였다. 물론

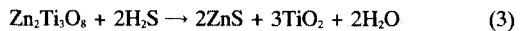
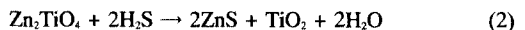
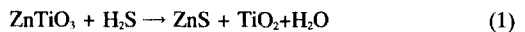
이 크기는 고정상 반응장치에서 지나친 압력손실이 일어나지 않으며 어느 정도 이상의 내구성을 가지는 크기이다.

2-3. 탈황-재생반응 실험

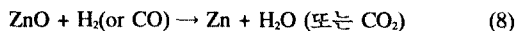
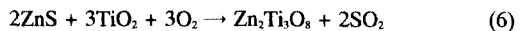
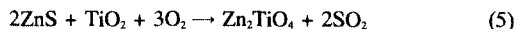
반응특성실험은 탈황반응에서는 준비된 탈황제에 대하여 최적의 반응온도와 압력손실이 크지 않는 범위의 유속, 그리고 모사가스의 H₂S 조성이 10,000 ppm이 되도록 조절하여 반응기로 유입시키고 GC로 반응기 출구의 유황화합물(H₂S 및 COS) 농도의 경시변화(파괴곡선, breakthrough curve)를 조사하였다.

탈황반응이 종결되고 나면 질소로 희석된 산소를 이용하여 재생반응을 수행하였고 석탄 가스화로에서 생성되어 나오는 연료가스를 이용하여 재생반응도 시도하였다. 또한 재생반응 온도를 변화시켜가면서 재생반응을 실험하고 유량에 따른 반응의 특성도 관찰하였다. 이때 산소 농도의 범위를 2.0~10.0%로 하여 재생반응에서 일어날수 있는 발열반응을 관찰하고 이로 인한 반응기 온도의 급격한 상승을 방지하면서 적절한 재생속도를 유지할 수 있는 반응 조건을 선정하고 steam의 영향도 평가하였다. 이러한 일련의 과정을 통하여 탈황 및 재생이 가장 잘 일어나는 최적의 실험조건을 찾아내고, 준비한 zinc titanate 탈황제에 대하여 재생실험에서 구해지는 파괴곡선과 탈황실험에서 구해지는 파괴곡선을 비교하여 탈황제의 재생정도 및 탈황정도를 비교 관찰하여 재생반응이 그 다음의 탈황반응에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. Table 2에 탈황반응과 재생반응의 실험조건을 나타내었고 zinc titanate 탈황제의 탈황반응과 재생반응시에 일어나는 반응은 다음과 같다¹⁵⁾.

• 탈황 반응



• 재생 반응



위의 반응들 중에서 준비된 zinc titanate 탈황제의 주된 반응은 (2)와 (5)반응이고, (7)과 (8)같은 부반응은 반응온도나 반응조건에 따라서 일어날 수 있는 반응으로 탈황제 물성저하의 한 요인으로 작용하여 sulfate 생성이나 zinc의 휘발을 초래한다. 따라서 탈황제의 재생반

Table 2. Nominal test conditions.

	Sulfidation	Regeneration
Temperature (°C)	650	600~750
Pressure (atm)	1	1
Flow rate (ml/min)	250~500	250~500
Gas composition (vol. %)	H ₂ S 1.0	O ₂ 2~10
	H ₂ 11.7	H ₂ O 10~20
	CO 19.0	N ₂ balance
	CO ₂ 6.8	
	H ₂ O 5.0	
	N ₂ balance	

응성 실험을 통해서 이러한 부반응들을 최소화하고 장기연속 사용에서도 zinc titanate 탈황제의 탈황능력이 유지될 수 있는 반응조건을 선정하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 재생반응 특성 실험

재생반응은 발열반응으로 재생반응시 산소의 함량이 증가할수록 반응기에서 탈황제층의 온도가 상승하게 된다. 이로 인해서 zinc titanate 탈황제의 성분 중에서 아연의 고온 휘발현상이 더욱 촉진되며 탈황제의 소결현상 등 물리적인 내구성의 저하로 장기 연속운전시 탈황능력의 저하를 초래하는 요인이 될 수 있다. 이러한 관점에서 실제 공정상에서의 장기연속사용성을 향상시키기 위해서는 탈황-재생반응의 반복에서 적합한 재생반응조건을 부여하는 것이 중요하다. 적합한 재생반응조건을 선정하기 위해서 탈황제의 재생에 영향을 끼치는 다음과 같은 몇 가지 요인에 대해 평가하고자 하였다. 첫째, 다양한 온도 범위에서 재생실험을 하고 이어지는 탈황반응에서의 탈황능력을 검토하였다. 둘째, 재생반응에 사용되는 산소농도의 함량을 변화시키면서 재생성을 살펴보고 탈황제의 재생후 그 다음의 탈황능력을 조사하였다. 셋째로는 차후 공정의 상용화에 대비해서 주입되는 연료가스의 유량이 변화할 때의 영향을 평가하고자 하였다. 마지막으로 경제적 측면에서 석탄연료가스와 유사한 모사가스를 사용해서 재생반응을 시도해보고 steam 등의 영향도 평가하였다. 이러한 일련의 부분적인 재생반응성 실험을 한 후에 적합한 반응 조건들을 종합해서 탈황-재생의 연속반응을 수행하여 zinc titanate 탈황제에 적합한 반응조건인가를 평가하고, 차후의 실제 공정적용시 장기연속운전의 가능성을 제시하고자 하였다.

3-1-1. 재생온도의 영향

탈황반응후의 황화된 탈황제의 재생반응시 반응온도에 따른 발열 정도와 재생정도를 조사해서 가급적 낮은 온도로 재생반응을 유도해서 고온반응에 따른 zinc titanate 탈황제의 물성저하와 변화를 줄이고 탈황제의 물성에 가장 적합한 온도 범위를 구하고자 하였다. 재생가스 중의 산소농도는 5.0%로 하였고 실험온도범위는 600~750°C로 하였다. Fig. 1-a,b,c에 각각의 온도에서 재생반응시의 SO₂ 농도 검출에 따른 파과곡선, 재생반응 동안의 온도 변화곡선, 재생반응 후의 그 다음 탈황능력을 관찰하기 위한 탈황반응에서의 H₂S 농도 검출에 따른 파과곡선을 도시하였다. 이상의 결과에서 보면 온도가 높을수록 재생이 잘되지만 650°C 이상에서는 거의 같은 수준으로 재생되고, 재생반응온도가 높을수록 발

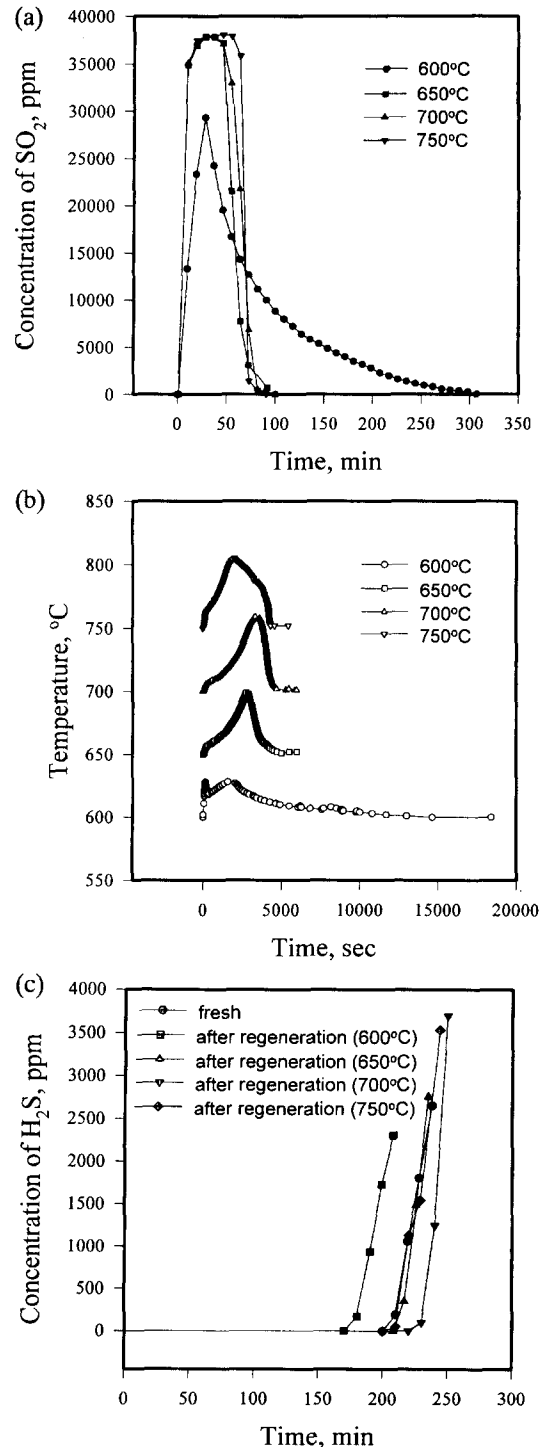


Fig. 1. (a) SO₂ breakthrough curve vs. regeneration temperature, (b) Temperature profile during regeneration, (c) H₂S breakthrough curves after regeneration.

열되는 정도가 조금씩 증가한다는 것을 알 수 있다(Fig. 1-a, 1-b). 또한, 탈황제의 재생후 그 다음의 탈황반응(Fig. 1-c)에서 보면 재생반응온도가 650°C 이상일 때 초기의 fresh한 탈황제와 비슷한 정도의 양호한 탈황성능을 나타내고, 600°C일 때만 파과시간(breakthrough time)이 180분 정도로 탈황성능이 저하되었다. 이를 통해 600°C에서는 zinc titanate 탈황제의 재생반응이 완전하게 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이것은 타연구자의 실험결과인 593°C 이하의 온도에서 이연계 탈황제를 재생하면 부분적으로 sulfata가 생성되어 탈황성능이 저하되는 현상과 같다¹⁰.

3-1-2. 산소 농도의 영향

재생반응시 반응온도는 반응온도변화에 따른 실험결과에 의해서 650°C로 고정하고, 산소의 함량만을 변화시키면서 재생반응을 수행하였을 때 산소의 함량이 5.0% 이상일 경우 상대적으로 높은 발열반응을 일으키나, 재생반응이 원활하고 그 다음의 탈황반응에서도 탈황성능이 초기의 탈황제와 같은 H₂S 제거능력을 보였다. 그러나, 산소의 함량이 2.0%와 3.0%일 때는 재생반응시 온도상승폭이 30°C 정도로 낮았으나 이어지는 탈황반응의 파과곡선에서 보면 파과시간이 산소 5.0% 이상 사용하여 재생한 탈황제보다 훨씬 짧게 나타나고 탈황성능이 상대적으로 저하되었음을 알 수 있다. 이것으로 볼 때 zinc titanate 탈황제는 산소 2.0%나 3.0%를 사용하여 재생하면 재생이 완전하게 이루어진다고 볼 수 없다. Fig. 2-a,b,c에 각각의 산소농도에 따른 재생반응시의 SO₂ 농도 검출에 따른 파과곡선, 재생반응 동안의 온도 변화곡선, 재생반응 후의 그 다음 탈황능력을 관찰하기 위한 H₂S 농도 검출에 따른 파과곡선을 도시하였다.

3-1-3 유량변화에 따른 영향

탈황-재생반응을 같은 조건(재생반응 온도: 650°C, 산소농도: 5.0%)에서 유량만을 다르게 실험했을 때는 재생반응에서 유량이 2배일 때 반응온도가 급속한 상승을 보이고 온도상승폭도 130°C 정도로 2배 이상 높게 나타났다. 이는 공정의 scale up시 온도 조절이 보다 유리한 유동층공정을 검토하는 원인이 되고, 또한 zinc titanate 탈황제의 물성저하의 원인이 되므로 유량에 따른 반응기의 설계에 충분히 검토되어야 한다. Fig. 3-a,b,c에 각각의 유량에 따른 재생반응시의 SO₂ 농도 검출에 따른 파과곡선, 재생반응 동안의 온도 변화곡선, 유량의 차이에 의한 탈황반응을 관찰하기 위한 H₂S 농도 검출에 따른 파과곡선을 도시하였다.

3-1-4. Steam의 영향 및 모사가스 사용 재생

이연계 탈황제를 사용하여 재생반응을 수행한 타연구자의 결과에서 재생가스흐름에 steam이 유입되면 탈황제층의 발열을 최소화한다는 보고가 있고¹⁰, 593°C에서

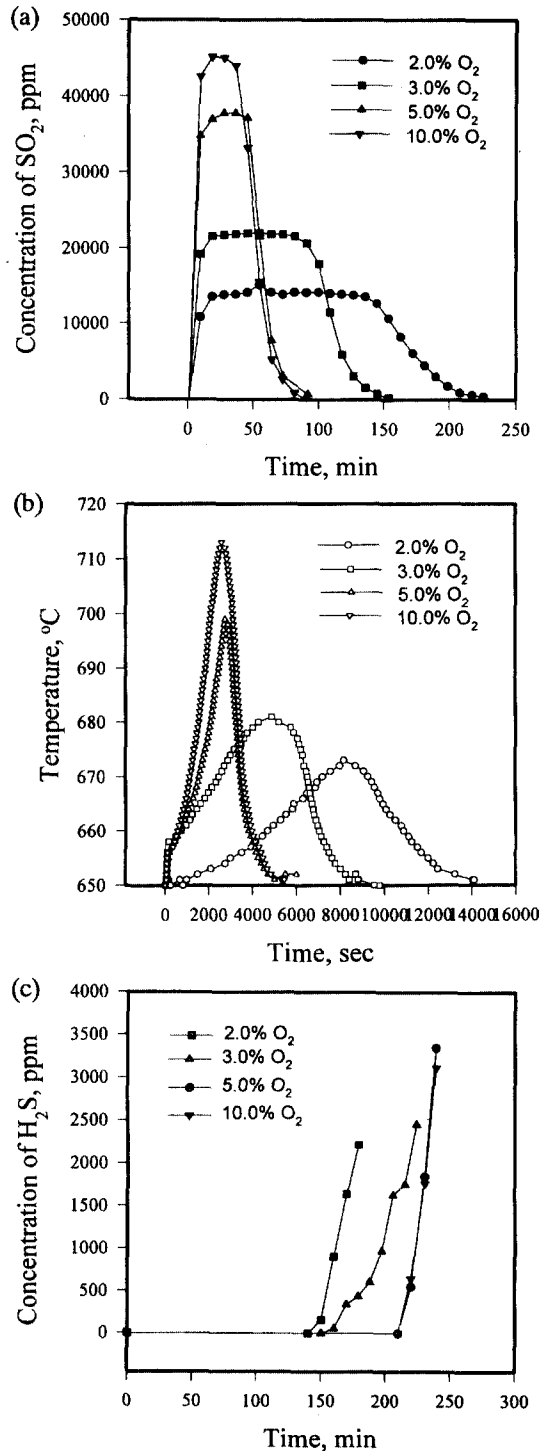


Fig. 2. (a) SO₂ breakthrough curve vs. concentration of Oxygen, (b) Temperature profile during regeneration, (c) H₂S breakthrough curves after regeneration.

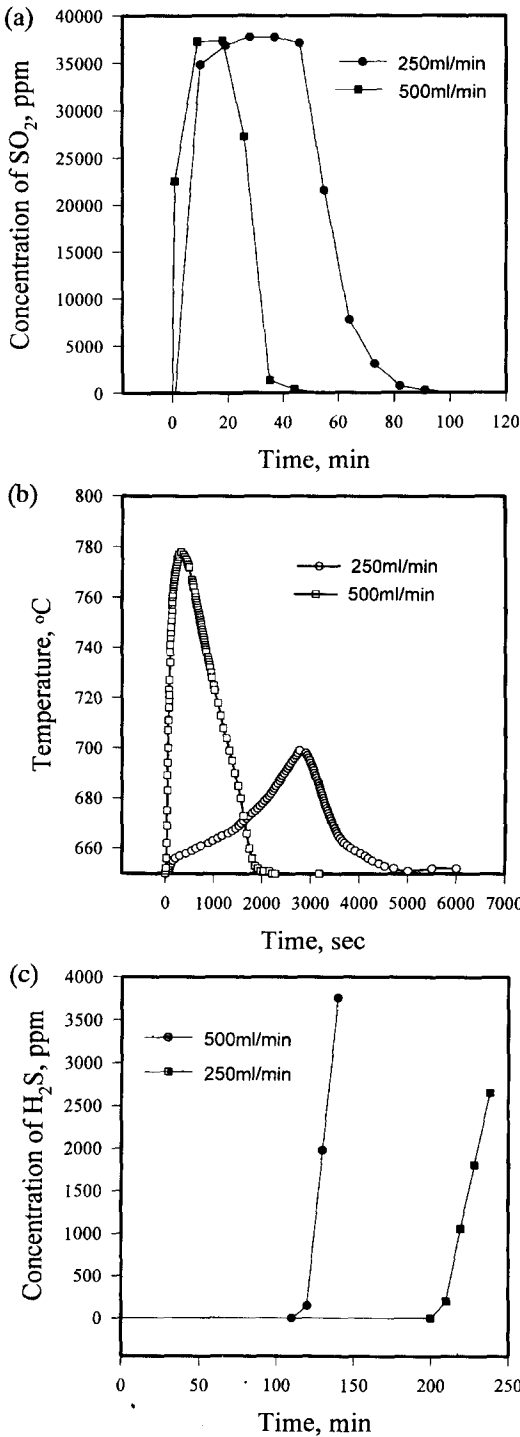


Fig. 3. (a) SO₂ breakthrough curve vs. flow rate of regeneration gases, (b) Temperature profile during regeneration, (c) H₂S breakthrough curves for each flow rate.

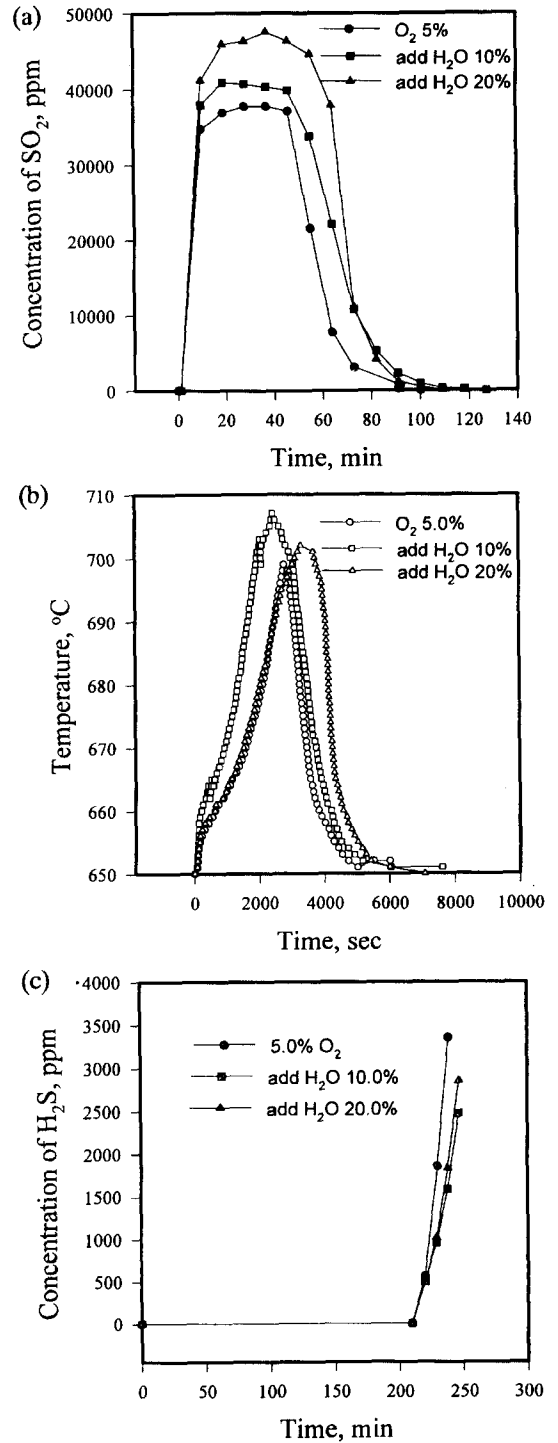


Fig. 4. (a) SO₂ breakthrough curve vs. concentration of steam, (b) Temperature profile during regeneration, (c) H₂S breakthrough curves after regeneration.

는 탈황성능의 저하를 초래하고 768°C에서는 steam soak를 일으킨다는 보고도 있다¹⁰⁾. 그러나, 본 연구의 실험결과에 의하면 재생반응시 재생가스에 steam을 첨가했을 경우는 steam이 없을 때 보다 원활한 재생반응을 나타내며, 발열반응에 의한 온도상승 폭도 산소와 질소만을 사용할 때 보다 크게 높지 않았으며 이어지는 탈황반응에서도 H₂S 제거능력이 우수하였다. 이와 같은 결과에서 타연구자의 결과와 비교해보면 zinc titanate 탈황제는 steam soak로 인한 탈황성능의 저하는 일어나지 않고 재생반응에 steam의 함량을 적절히 조절하면 보다 안정된 재생반응이 이루어짐을 알 수 있었다. Fig. 4-a,b,c에 steam이 없을 때와 10.0%, 20.0% 일 때의 재생반응시의 SO₂ 농도 검출에 따른 파과곡선, 재생반응 동안의 온도 변화곡선, 재생반응 후의 그 다음 탈황능력을 관찰하기 위한 H₂S 농도 검출에 따른 파과곡선을 도시하였다.

또한, 경제적인 측면을 고려하여 준비된 zinc titanate 탈황제의 탈황반응후에 석탄가스화로부터 생성되어 나오는 연료가스와 조성이 유사한 모사가스(성분: H₂, CO, CO₂, H₂O, N₂)를 사용하여 600°C~750°C 범위에서 탈황제의 재생반응을 시도하였으나, XRD분석결과 재생반응 전·후의 XRD peak pattern에서 상(phase)변화가 없었고 재생반응곡선(breakthrough curve)에서 황화합물이 전혀 검출되지 않았다. 이 같은 결과에서 산소의 공급없이 microreactor(600°C~750°C)에서 황화된 탈황제의 재생가능성은 없음을 알 수 있었다.

3-2. 탈황-재생반응 연속실험

부본적인 재생반응성 실험의 결과들을 토대로 적합한 반응 조건들을 종합해서 탈황-재생의 20 cycle 연속반응을 수행하여 zinc titanate 탈황제에 적합한 반응조건인가를 평가하였다. 탈황반응조건은 Table 1과 같고 재생반응은 반응온도 650°C, 산소농도 5.0%, steam 20.0%로 하였다. 반복적인 탈황-재생반응에서 탈황제의 탈황성능을 Fig. 5에 cycle의 증가에 따른 탈황제의 황수용능력변화로 나타내었다. 초기의 1~4cycle 동안은 황수용능력이 조금씩 감소되었으나 이후의 cycle에서는 탈황성능이 양호하게 유지되고 있다. 이것을 RTI(Research Triangle Ins.)에서 제조한 ZT-4 탈황제의 탈황성능과 비교하면 황수용능력은 ZT-4 보다 양호하고, 20 cycle 동안 탈황성능이 거의 일정하게 유지되는 현상은 ZT-4와 같은 결과임을 알 수 있었다⁷⁾. 이런 연속 실험결과로부터 zinc titanate 탈황제의 재생반응온도를 650°C 정도로 조절하고 steam을 첨가하여 재생반응을 원활하게 하면, 고온재생에 따른 탈황제의 물성저하를 어느 정도 방지하고, 이어지는 탈황반응에서 황수용능력을 유지시킨다. 조금더 장기적인 실험이 요구되고 사용하는 반응기의 종류에

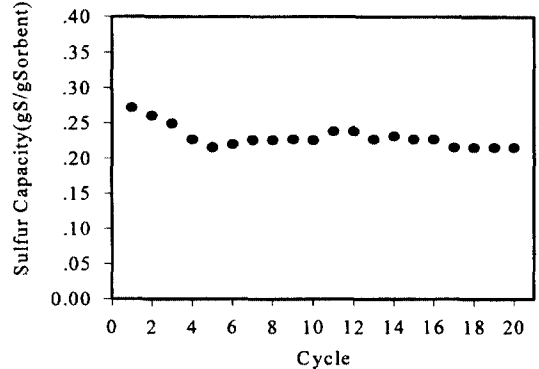


Fig. 5. Sulfur capacity of ZT-sorbent for cycles 1 to 20.

따라서 어느 정도 차이가 나겠지만 차후의 실제 공정 적용시 이러한 탈황-재생반응조건하에서 장기연속운전하면 탈황제의 연속사용가능성이 있다고 판단할 수 있다.

4. 결 론

ZnO와 TiO₂의 혼합물비를 1.5로 하여 zinc titanate 탈황제를 제조하고, 재생반응에 영향을 미치는 변수(온도, 산소함량, 유량, steam함량)들을 달리하면서 재생반응성 실험을 행하고 20 cycle 동안 종합적인 탈황-재생연속실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 재생반응에서 반응온도가 높을수록 재생이 잘되지만 650°C 이상에서는 거의 같은 수준으로 재생되고 재생반응온도가 높을수록 발열되는 정도가 증가한다.
2. 산소의 함량이 5.0% 이상일 경우 상대적으로 높은 발열반응을 일으키나, 재생반응이 완전히 이루어져 이어지는 탈황반응에서는 탈황성능이 초기와 같았다.
3. 재생반응에서 유량이 2배 일 때 급속한 온도상승을 보이고 온도상승폭도 2배 이상 높게 나타났다. 이는 공정의 scale up시 반응기의 선정과 설계에 충분히 검토되어야 한다.
4. 재생반응에 steam을 첨가하면 보다 원활한 재생반응이 이루어지고, 산소의 공급없이 microreactor에서 황화된 탈황제의 재생은 불가능하였다.
5. 20 cycle 동안 재생반응을 650°C, 산소 5.0%, steam 20.0%로 하였을 때 탈황성능이 양호하게 유지되었고, 이로부터 zinc titanate 탈황제가 이런 반응조건에서 장기연속사용가능성을 가진다고 판단할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 영남대학교 학술연구조성비의

지원으로 이루어졌으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김종영, 김종진, 조상기: "국내 IGCC 개발내용 및 향후 계획", 석탄가스화 복합발전기술 워크샵, **55** (1996).
2. 이태진, 박노국, 김장희, 김기석, 박영우, 이창근: "고온석탄가스에서 아연계 탈황제에 의한 H₂S의 제거", 화학공학, **34**(4), 435 (1996).
3. 이태진, 박노국, 권원태, 장원철, 박영성: "Zinc Titanate에서 H₂S 흡수특성 조사", 환경연구, **16**(1), 67 (1996).
4. Gupta, R.P. and Gangwal, S.K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to DOE/METC, November (1992).
5. Ayala, R.E.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications Option 2 Program: Development and Testing Of Zinc Titanate Sorbents", Topical Report to DOE/METC, 7 (1992).
6. Gangwal, S.K., Gupta, R.P. and Cicero, D.C.: "Bench-Scale Testing of Fluidized-Bed Sorbents-ZT 4", *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review meeting*, 229 (1995).
7. 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", Topical Report to DOE/METC, June (1993).
8. Gupta, R.P., Gangwal, S.K. and Johnson, E.W.: "Integration and Testing of Hot Desulfurization and Entrained-Flow Gasification for Power Generation Systems Volume II- Evaluation of Zinc Loss from Zinc Titanate Sorbents During Hot Gas Desulfurization", Final Report to DOE/METC, 9 (1993).
9. Gangwal, S.K. and Gupta, R.P.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", *Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting*, 146 (1993).
10. 박영성, 이영우, 손재익: "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술", 화학공업과 기술, **11**(5), 56 (1993).
11. Khare, G.P., Delzer, G.A., Greenwood, G.J. and Kubick, D.H.: "Phillips Sorbent Development for Tempa Electric Company and Sierra Pacific Power Company", *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review meeting*, (1996).
12. Swisher, J.H. and Gupta, R.P.: "Bench-Scale Testing of Attrition Resistant Moving Bed Sorbents", *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review meeting*, (1996).
13. Copeland, R.J., Cesario, M., Feinberg, D., MacQueen, B., Sibold, J., Windecker, B. and Yang, J.: "Long Life ZnO-TiO₂ and Novel Sorbents", *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review meeting*, (1996).
14. Rutkowski, M.D., Klett, M.G. and Zahachuk, R.: "Assessment of Hot Gas Contaminant Control", *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review meeting*, (1996).
15. Ayala, R.E., Gal, E. and Gupta, R.P.: "Testing of Zinc titanate Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications", *Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting*, 136 (1993).
16. Moorehead, E.L. and Henningsen, G.B.: "Hot Gas Desulfurization Using Transport Reactors", *Proceeding of the Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting*, (1996).