

## H<sub>2</sub>S제거를 위한 아연계 탈황제 제조 및 반응특성 연구

이 창민 · 윤 여 일 · 김 성 현<sup>†</sup>

고려대학교 화학공학과  
(1998년 2월 7일 접수, 1999년 1월 9일 채택)

### A Study on Preparation and Reactivity of Zinc-based Sorbents for H<sub>2</sub>S Removal

Chang Min Lee, Yea Il Yoon, and Sung Hyun Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, KOREA University, Seoul 136-791, Korea  
(Received February 7, 1998; accepted January 9, 1999)

**요약:** H<sub>2</sub>S를 제거를 위한 아연계 복합금속산화물 탈황제를 제조하고 반응특성을 연구하였다. 최적 황화반응 온도인 650 °C의 고정층에서 탈황-재생의 연속 cycle에 따른 반응성을 관찰하였다. 내마모성 향상을 위한 구형입자의 탈황제를 제조하기 위해 Granulation방법을 이용하였다. XRD와 XPS분석에 의해 zinc titanate결정생성을 확인하였고 소성조건에 따른 탈황제의 특성을 분석하기 위해 mercury porosimetry와 BET분석을 행하였다. Cycle이 증가함에 따라 고온에서의 zinc loss와 sintering, cracking, 그리고 spalling에 의한 탈황제의 확산저항의 증가로 인해 반응성은 떨어졌다.

**Abstract:** Zinc-based sorbents for H<sub>2</sub>S removal were prepared. The reactivity of sorbents was investigated by the successive cycles of sulfidation-regeneration at 650 °C in a fixed bed reactor. The desulfurization sorbents were prepared with granulation method to produce a spherical pellet with good attrition resistance. The fresh and reacted sorbents were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and the characteristics of sorbents on calcination conditions were analysed by Mercury Porosimetry and BET. The reactivity of sorbents decreased as the number of sulfidation-regeneration cycle increased. It is due to the zinc loss and the increase of the diffusion resistance by sintering, cracking and spalling of sorbents at the high temperature.

**Key words:** Zinc Titanate, Hydrogen Sulfide, Desulfurization, Sorbent

### 1. 서 론

최근 석유자원의 유한성에 따른 대체에너지 개발에 관심이 쏠리고 있는 가운데 매장량이 풍부한 석탄을 효율적으로 이용하고자 하는 연구가 진행중이다. 또한 무공해 에너지에 대한 욕구에서 석탄을 이용한 가스화 공정의 개발이 선진국을 중심으로 진행중이다. 석탄은 매장량이 풍부하고 세계적으로 고르게 분포되어 있어 장기적으로 안정적인 공급이 가능하고 경제적인 측면에서도 다른 에너지원에 비하여 유리하기 때문에 앞으로도 가장 중요한 에너지원으로 사용될 것이다. 석탄가스화 기술은 미분탄연소의 문제점인 환경오염물질 배출과 낮은 효율 문제를 획기적으로 개선시킬 수 있는 신기술이기 때문에 선진국들간에도 실용화를 앞당기기 위해 치열한 연구개발 경쟁을 하고 있다.

석탄가스화 복합발전 시스템 (integrated gasification combined cycle)은 크게 석탄가스화 부분, 가스정제 부분, 발전 부분으로 구성되어 있는데 가스정제기술중 탈황기술은 석탄가스화로부터 생성된 석탄가스중의 H<sub>2</sub>S, COS 등의 황화합물을 제거하는 기술로 공해 및 장치의 부식문제를 동시에 해결하는 매우 중요한 요소기술이며 열효율면, 경제성, 환경 측면에서 종래의 미분탄 화력 발전을 상회할 가능성을 보유한 신기술이다.

IGCC의 열효율은 45 내지 50%로써 미분탄 화력발전효율 (30~

33%)를 훨씬 능가할 것으로 평가되고 있으므로 2000년대의 주요한 발전수단으로 자리잡을 것으로 보고 있다[1-3]. 탈황기술중 습식탈황기술은 폐수 발생이 많고 낮은 온도로 인한 열 손실이 큰 공정이기 때문에 고온건식탈황공정에 대한 연구가 집중적으로 수행되고 있다. 고온건식탈황공정은 주로 금속산화물계통의 탈황제를 써서 석탄가스화로부터 나오는 H<sub>2</sub>S 및 COS 등을 흡수하고 재생 공정에서 탈황제를 재생시키는 기술이다. 고온건식탈황공정에 이용되는 탈황제는 금속산화물계통으로서 석탄가스화 가스 중에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>S의 농도를 수 ppmv (parts per million by volume) 까지 낮출 수 있으며, 공기로 쉽게 재생이 가능한 아연계 탈황제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4].

아연계 탈황제의 대표적인 물질로는 zinc ferrite와 zinc titanate가 있는데, 이 중 zinc ferrite는 ZnO의 열역학적인 우수성과 함께 FeO의 높은 반응속도의 장점을 살려 높은 황제거율을 나타내지만, CO, H<sub>2</sub> 등의 환원가스에 의해 환원되어 iron carbide를 형성하는 등의 부반응으로 인해 가스의 환원력과 온도에 제한점이 있는 것으로 알려지고 있다[5-7]. 반면에 zinc titanate는 환원력에 의한 영향이 적고 탈황제 단위질량당의 황제거량은 적지만 좋은 반응성과 함께 아연의 안정성이 뛰어나고 내마모성이 우수하여 좋은 내구성을 갖는 것으로 알려져 있다[8-12]. 현재의 zinc titanate에 대한 연구경향은 합성조건에 따라서 습식방법이나 promoter 작용을 하는 Co, Mo, V을 첨가하는 방법 등 다양한 합성법이 연구되고 있지만 소성조건을 달리한 연구내용은 없으므로 이에 대한 연구를 집중적으로 수행하였고, 제조된 zinc titanate 탈황제에 대하여 실험조건

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: kimsh@kucenx.korea.ac.kr)

에 따른 반응특성과 반복실험을 하여 반응실험전후의 탈황제 물성 변화를 관찰하였다. 본 연구에서는 고정층 반응기를 이용하여 고온에서 탈황반응에 대한 적당한 화학적 반응특성을 가지면서 반복실험에서도 물리적특성 변화를 초래하지 않는 내구성이 우수한 탈황제의 개발가능성을 제시하고자 하였다. 이런 관점에서 granulation 방법으로 zinc titanate를 제조하고 제조된 탈황제에 대하여 실험조건에 따른 반응특성과 반복실험을 수행하였으며, 반응실험전후의 탈황제의 물성변화를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 탈황제 제조

Zinc titanate 탈황제를 제조하는 방법으로는 extrusion method, granulation method, spray drying method 등 여러 가지 방법이 있다[13]. 이 중에서도 내마모성이 뛰어난 구형의 형태의 탈황제를 제조하기 위한 방법은 granulation method, spray drying method 가 있다. 그러나 spray drying method는 입자 크기에 제한이 있기 때문에 본 연구에서는 granulation method를 이용하여 탈황제를 제조하였다.

본 연구에서 사용된 zinc titanate는 순도 99.9% 이상의 ZnO, anatase형태의 TiO<sub>2</sub> (Yakuri Pure Chemical Co. Ltd.) 특급시약을 사용하여 제조하였다. 이들 시약들은 미세한 분말가루의 형태로 존재하지만 시약 자체의 흡습성 때문에 서로 응어리진 형태로 존재하려고 한다. 그래서 이들 시약을 sieve shaker를 이용하여 다시 미세한 분말형태의 시약을 분류하여 이용하였다. 분류한 시약을 0.8~2.5의 비율로 혼합하고 이것을 원통형태의 혼합기에서 완전혼합시키고 다시 V-type의 혼합기에서 적절한 시간 동안 원하는 크기의 탈황제를 만들어냈다. 이것들을 muffle furnace에 3시간에서 10시간 내의 범위에서 여러 소성조건에 따라 제조하였다. 결합제로는 아연계탈황제 제조시 주로 쓰이는 bentonite를 사용하였으며 함량은 0~15 wt. %내에서 첨가하였고 제조된 탈황제를 700~1000 °C의 범위에서 소성한 후 표준규격 체로 크기를 300 μm 범위의 탈황제를 분리하여 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 고정층 실험장치는 Figure 1와 같으며 크게 고정층 반응기, 가스 유량조절계와 가스분석기로 이루어져 있다[14]. 고정층반응기는 내경 16 mm, 길이 600 mm의 석영관으로 제작하였으며 탈황제는 석영관 중심부에 quartz wool로써 지지하였다. 반응기는 온도조절이 가능한 전기로에 수직으로 설치되어있으며 전열로내의 온도분포를 측정하여 온도분포가 1 °C미만인 지점에 반응영역을 위치시켰다. 반응기내의 온도는 1/16 in.의 K타입 열전대를 bed에 설치하여 조절하였다. 반응가스는 mass flow controller (Sierra Co. Ltd)를 이용하여 반응이 진행되는 동안에 유량의 변화없이 반응기 상부에서 하부로 일정하게 공급되도록 하였으며 이때 반응가스의 조성은 1% H<sub>2</sub>S, 16% CO, 10% H<sub>2</sub>, 그리고 N<sub>2</sub> balance로 이루어졌다. 이러한 조성은 실제 IGCC공정에서 발생하는 여러 가스 중에서 탈황성과 환원성의 정도를 중점적으로 알아보기 위한 조성으로 이루어졌다[15]. 재생실험에서는 O<sub>2</sub>조성이 4%가 되도록 공기를 질소로 희석해서 사용하였다. 반응전후의 혼합가스는 황화수소와 이산화황을 분석할 수 있는 NDUV타입의 가스분석기 (Hartmann & Braun)를 이용하여 일정량의 가스를 연속적으로 채취하여 분석하였다. 탈황반응실험은 상압에서 탈황제 3 g을 반응기중심부에 충전한 뒤 전기로의 등온부분에 위치시키고 질소가스를 흘려주어 불활성 분위기에서 원하는 온도까지 승온시켰다. 반응

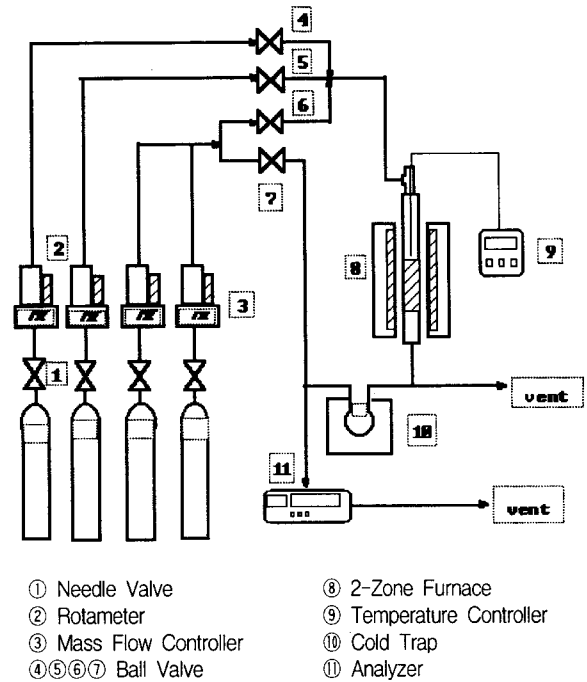


Figure 1. Experimental apparatus for fixed bed.

온도는 탈황제의 최적 황화반응온도로 알려진 650 °C에서 행하였고 일정한 반응온도에 도달한 뒤 mass flow controller를 통해 1000 mL/min 혼합가스를 흘려 탈황반응시키고 반응이 끝난 뒤 질소가스를 흘려 purging시켰다. 탈황반응은 배출되는 황화수소의 농도가 1000 ppm를 넘어서면 종료하였다. 재생반응도 상압에서 질소가스와 공기를 이용하여 4%의 산소가스를 유지하여 실험하였고 배출되는 SO<sub>2</sub>의 농도가 50 ppm이하로 떨어질 때 재생이 완료된 것으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 zinc titanate 계통의 탈황제 제조를 위해 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 혼합비, 소성온도와 시간, 소성방법에 따른 물성 및 탈황능력 변화, 제조된 탈황제의 TGA를 통한 탈황반응온도 조건을 살펴 보았다.

### 3.1. 복합산화물 형성에 대한 소성온도 및 시간영향

Zinc titanate의 결정생성에 관한 주된 변수인 소성온도와 소성 시간, 그리고 조성비율에 따른 결정변화를 관찰하기 위해 XRD 분석을 행하였다. 소성온도를 변수로하여 700 °C부터 1000 °C까지 100 °C간격으로 소성시킨 Zn/Ti = 2의 탈황제에 대한 XRD분석결과는 Figure 2에 나타내었다. XRD 분석결과 700 °C의 소성온도에서는 25°, 32°, 36.5° 등에서 나타나는 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 특성 peak가 존재하는 것으로 보아 ZnO와 TiO<sub>2</sub>가 완전히 반응하여 복합산화물을 형성하지 못하고 있음을 알 수 있다. Zn-Ti간의 결합이 형성되어야 고온에서 Zn의 환원에 대한 안정성이 생기게 되므로 700 °C의 온도는 소성온도로써 부적합함을 알 수 있다. 소성온도가 700 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 미반응한 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 특성 peak가 줄어드는 것을 볼 수 있으며 이들이 복합산화물로 전이되고 있음을 알 수 있다. 소성온도가 900 °C 이상 되었을 때 미반응한 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 성분이 관찰되지 않으므로 zinc titanate의 소성

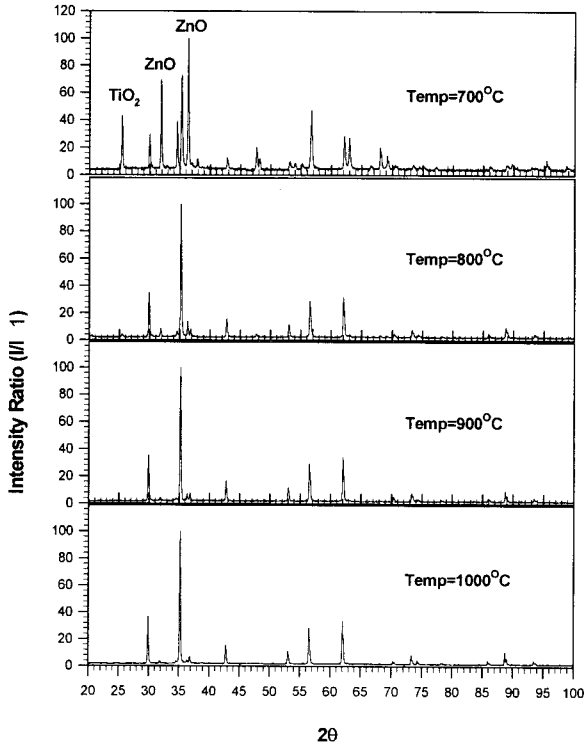


Figure 2. The effect of calcination temperature on XRD pattern (Zn/Ti = 2).

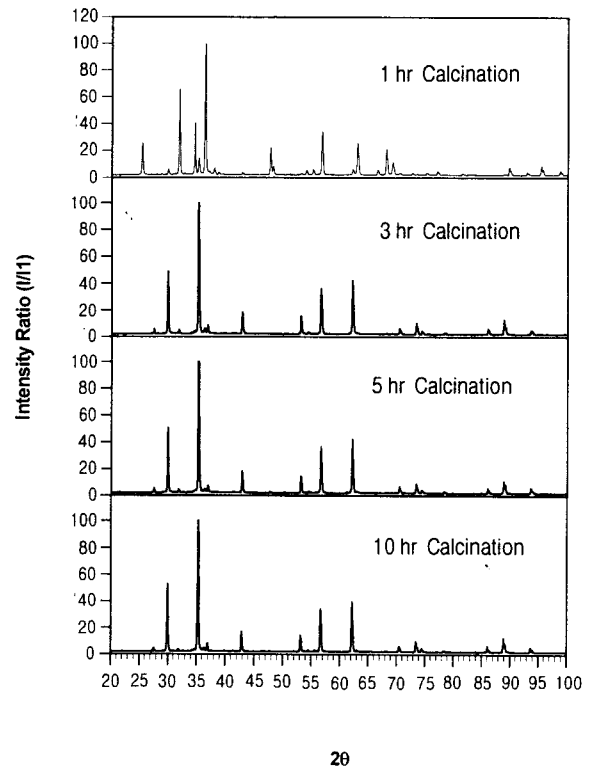


Figure 4. The effect of calcination time on XRD pattern (Zn/Ti = 2).

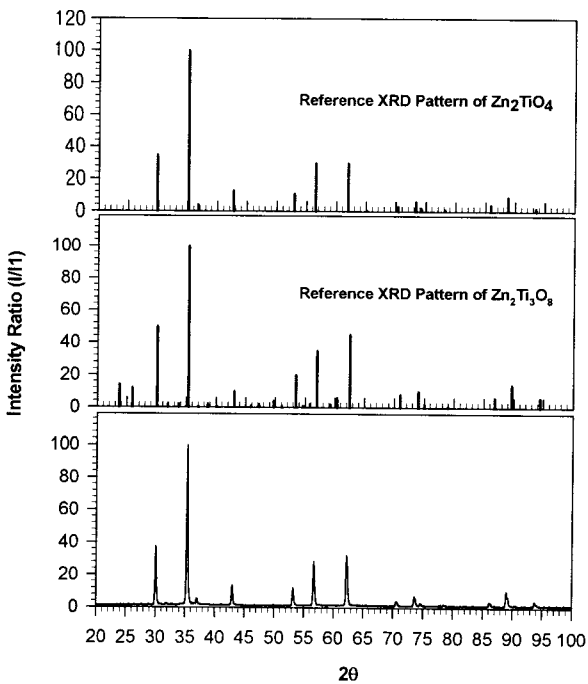


Figure 3. XRD pattern for Zn/Ti = 2.

온도는 900 °C가 이상적이라 할 수 있다.

Figure 3에는 Zn/Ti비율이 2.0이고 900 °C에서 소성시킨 탈황제의 XRD와 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>와 Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>결정의 표준 XRD 형태를 비교하기 위해 함께 나타내었다. 각 결정의 표준 peak를 보면 peak가 나타나는 각도가 두 결정구조에 있어서 상당히 비슷함을 알 수 있지만

탈황제는 Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 결정보다는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 결정에 더욱 더 유사함을 알 수 있다[8,10].

소성시간에 따른 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 반응에 의한 복합구조물 결정구조 생성여부는 Figure 4에 나타내었다. 소성온도는 위의 결과를 바탕으로 900 °C로 고정시켰다. XRD분석결과 소성시간이 3시간 이전에는 미반응한 ZnO나 TiO<sub>2</sub>의 특성 peak가 나타났지만 3시간 이후부터는 나타나지 않고 일정한 형태의 복합산화물로 전이되었음을 알 수 있었다. 이를 통해 소성시간은 900 °C에서 3시간 이상이 이상적이라 할 수 있다.

ZnO과 TiO<sub>2</sub>의 몰비에 따른 복합산화물 결정구조 생성여부는 Figure 5에 나타내었다. 이때의 소성온도는 위의 결과를 바탕으로 900 °C로 고정하고 소성시간은 4시간으로 정하였다. Figure 5를 보면 Zn/Ti 비율을 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5로 변화시켜 생성되는 결정구조를 XRD분석을 통하여 조사한 결과 0.8과 1의 비율에서는 미반응한 TiO<sub>2</sub>가 잔류하고 있음을 알 수 있고 이는 불필요한 파잉의 TiO<sub>2</sub>이므로 탈황제의 황수용능력을 떨어뜨리게 되고 따라서 바람직하지 못하다. 반대로 2.5의 비율에서는 미반응하고 남은 ZnO가 관찰되므로 고온에서 아연의 휘발에 의한 손실을 초래할 수 있어서 바람직하지 못하다. 비율이 1.5와 2.0이 되었을 때는 미반응한 ZnO과 TiO<sub>2</sub>의 peak가 관찰되지 않으므로 zinc titanate 탈황제의 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 비율은 1.5와 2.0이 적합함을 알 수 있다. 그러나 ZnO의 고온에서의 휘발성과 ZnO와 TiO<sub>2</sub>물질의 경계성을 판단해 볼 때 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 비율이 2.0보다는 1.5일 때가 적절하다고 판단되었다.

### 3.2. TGA에 의한 환원성 관찰

전 단계에서 얻어진 소성온도와 조성조건을 참고하여 제조한 Zn/Ti비율이 1.5인 zinc titanate에 대해 고온에서의 안정성과 환원

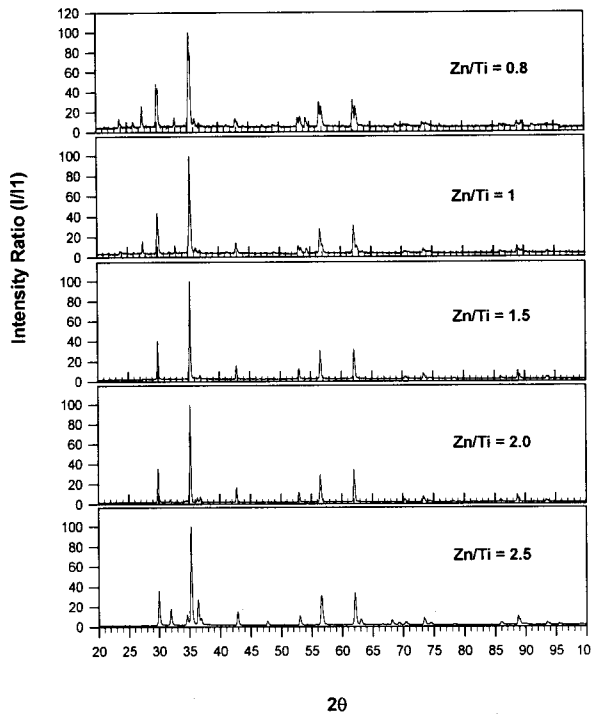


Figure 5. The effect of Zn/Ti ratio on XRD pattern.

가스 내에서의 환원정도를 파악하기 위해 각각 질소를 이용한 불활성분위기와 수소를 이용한 환원분위기에서 TGA (V5.1A Dupont 2000)를 이용하여 무게감량 변화를 관찰하였다. 이때 승온 속도는 10 °C/min이고 기체유속은 100 mL/min이었으며 탈황제의 충전무게는 약 10 mg이었다. 또한 탈황제 내의 잔류수분이나 기타 휘발성물질 등에 의한 영향을 없애기 위해 500 °C에서 30분간 유지하였다.

Zinc titanate의 무게감량의 주요 원인으로서는 고온에서 zinc oxide의 환원으로 생성된 zinc 금속이 휘발되어 zinc 증기로 인한 아연의 손실로 알려져 있다[15].

Figure 6는 불활성분위기에서 Zn/Ti = 1.5인 탈황제를 900 °C까지 처리하여 무게감량을 나타낸 것이다. 그림을 보면 900 °C에 이르기까지 탈황제의 무게감량이 거의 일어나지 않음을 볼 수 있고 따라서 탈황제 자체의 열적안정성은 높다고 보여진다. Figure 7은 같은 탈황제를 900 °C까지 수소를 이용한 환원분위기에서 처리하여 무게감량을 나타낸 것이다. 그림을 보면 불활성분위기에서 처리한것과는 달리 약 500 °C 부근에서부터 무게감량이 일어나기 시작하여 약 700 °C를 전후로 하여 탈황제의 급격한 무게감량이 있음을 알 수 있다. 이는 수소에 의해 zinc oxide가 환원되어 zinc metal이 형성되고 이것이 고온에서 증발하여 발생하는 현상임을 알 수 있다. 약 650 °C 정도까지는 zinc titanate의 무게 감량이 심하지 않음을 볼 수 있고 이에 따라서 zinc titanate의 최적환원반응 온도라고 알려진 650 °C에서 탈황반응실험을 수행하였다.

### 3.3. 소성방법에 따른 탈황제의 특성분석

Zinc titanate제조과정에서 주된 변수로는 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 몰비, binder의 종류 및 혼합비율, additives의 종류 및 첨가비율, 소성온도 및 소성시간 등을 들 수 있다.

이중에서도 탈황제의 물성과 직접적으로 관련있는 소성온도 및 소성시간 등의 소성방법에 의한 탈황제의 물성을 mercury porosimetry를 통하여 분석하였다.

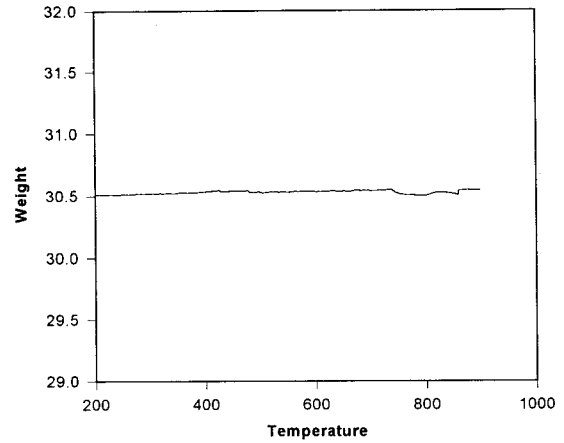


Figure 6. TGA profile for Zinc titanate (N<sub>2</sub> atmosphere, Zn/Ti = 1.5).

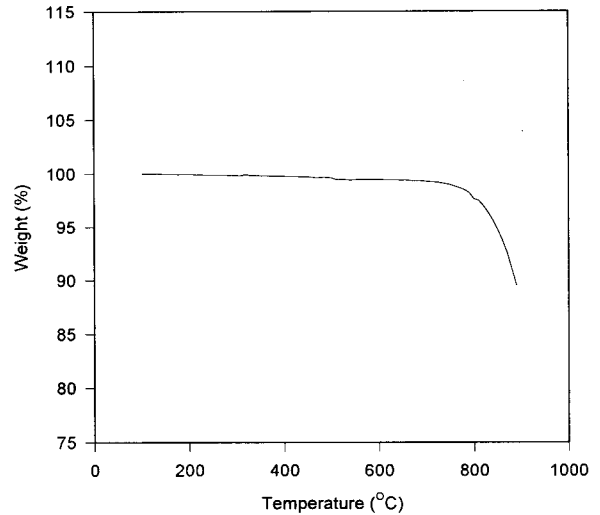


Figure 7. TGA profile for Zinc titanate (H<sub>2</sub> atmosphere, Zn/Ti = 1.5).

소성방법은 Zn/Ti = 1.5인 탈황제를 900 °C에서 4시간 소성시킨 ZT-1과 200 °C에서 2시간 동안 불순물을 제거시킨 다음 7 °C/min으로 가열시켜 900 °C에서 3시간 소성시킨 ZT-2, 그리고 200 °C에서 2시간 소성하고 탈황제의 반응온도를 고려한 700 °C에서 3시간, 6시간 각각 소성시키고 다시 900 °C에서 2시간 소성시킨 ZT-3, ZT-4로 나누었다. 소성방법에 따른 탈황제의 물성은 Table 1에 나타내었다.

분석결과 200 °C에서 2시간 소성하고 900 °C에서 3시간 소성시켜 제조한 ZT-2가 다른 소성방법에 의해 제조된 탈황제보다 기공의 표면적이 크고 표면적을 기준으로 한 기공의 크기가 작게 나타남을 알 수 있다. 이것은 일정한 승온속도의 소성을 통해 미세기공이 유지되어 표면적이 크게 나왔다고 생각되어진다. Mercury porosimetry에 의한 탈황제의 특성분석은 30 Å 이상의 mesopore에 대해서만 가능하므로 그 이하의 기공들에 대한 특성까지 분석하기 위해 mercury porosimetry의 분석에서 표면적이 넓은 ZT-2와 비교대상으로서 ZT-1에 대해 BET분석을 하였다. BET분석결과 Table 2에 나타내었다. 분석결과를 보면 ZT-2가 ZT-1보다 표면적과 부피가 크게 나옴을 알 수 있다.

Figure 8에는 탈황제의 기공크기에 따른 누적부피를 나타냈고

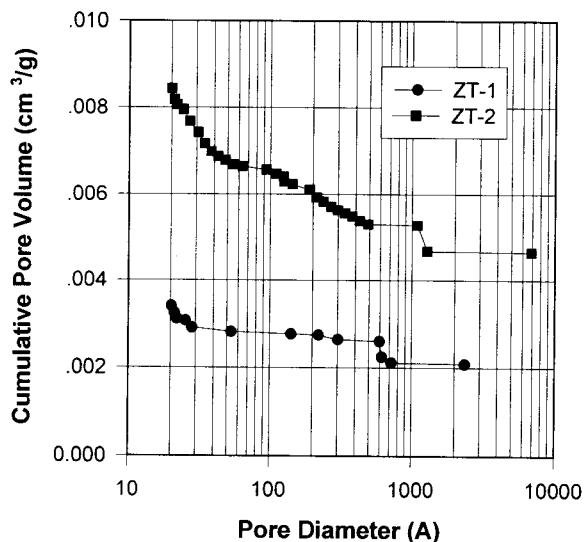
**Table 1.** The Characteristic of Sorbents on Calcination Conditions (Mercury Porosimetry)

	ZT-1 <sup>i)</sup>	ZT-2 <sup>ii)</sup>	ZT-3 <sup>iii)</sup>	ZT-4 <sup>iv)</sup>
Total intrusion volume [mL/g]	0.3075	0.3151	0.3464	0.3314
Total pore area [m <sup>2</sup> /g]	5.146	5.473	4.334	4.111
Median pore diameter (volume) [μm]	0.3854	0.4312	0.4752	0.4470
Median pore diameter (area) [μm]	0.2067	0.0233	0.3276	0.3379
Average pore diameter (4V/A) [μm]	0.2390	0.2303	0.3197	0.3224
Bulk density [g/mL]	1.5565	1.5756	1.4303	1.4592
Apparent(Skeletal) density [g/mL]	2.9851	3.1290	2.8350	2.8257
Porosity [%]	47.86	49.65	49.55	48.36

- i) ZT-1: 900 °C (4 h)
- ii) ZT-2: 200 °C (2 h)~900 °C (3 h) 7 °C/min
- iii) ZT-3: 200 °C (2 h)~700 °C (3 h)~900 °C (2 h) 7 °C/min
- iv) ZT-4: 200 °C (2 h)~700 °C (6 h)~900 °C (2 h) 7 °C/min

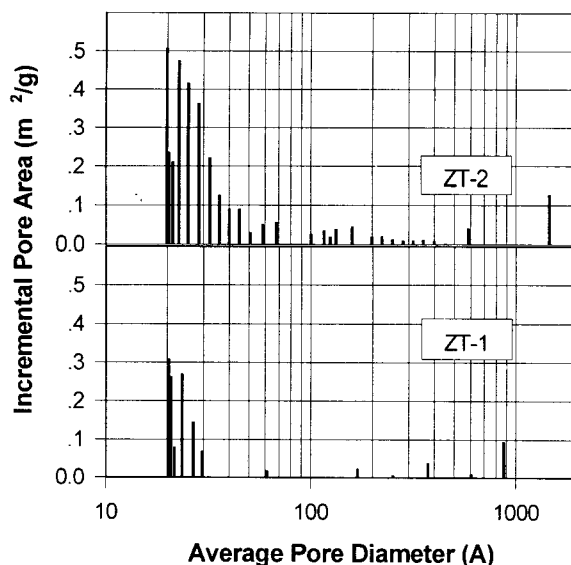
**Table 2.** The Characteristic of Sorbents on Calcination Conditions (BET)

	ZT-1	ZT-2
BET Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	1.9261	2.7112
Area BJH Adsorption Cumulative Surface Area (17.0~3000 Å) [m <sup>2</sup> /g]	1.3239	3.3062
Volume BJH Adsorption Cumulative Pore Volume (17.0~3000 Å) [cm <sup>3</sup> /g]	0.003406	0.008437
Pore Size Average Pore Diameter (4V/A by BET) [Å]	76.6879	120.6273
BJH Adsorption Average Pore Diameter(4V/A) [Å]	102.8993	102.0737

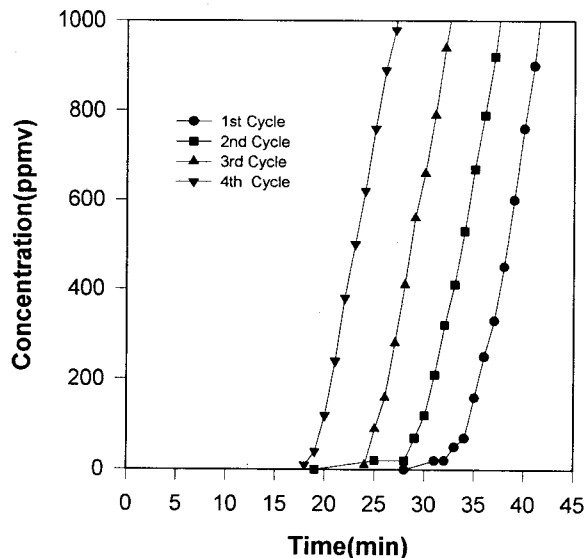


**Figure 8.** The cumulativer pore volume on pore diameter (BET).

Figure 9에는 탈황제의 평균 기공크기에 따른 증분 기공면적을 나타내었다. Figure 8, 9를 보면 ZT-2가 ZT-1에 비해 기공부피가 훨씬 크고 미세기공에서 다른 물질에 비해 기공면적이 크게 나옴을 알 수 있다. 이것은 mercury porosimetry의 결과에서와 같이



**Figure 9.** The incremental pore area on average pore diameter.



**Figure 10.** The breakthrough curve of ZT-1.

일정한 승온속도의 소성을 통해 미세기공이 막히지 않고 유지되어 기공면적이 크게 나타난다고 생각되어진다.

앞의 분석결과에서 표면적이 다른 물질에 비해 큰 ZT-2와 비교 물질인 ZT-1의 탈황제에 대해 650 °C의 온도에서 탈황/재생의 반복실험에 의한 파과곡선을 Figure 10, 11에 나타내었다. Figure 10, 11를 보면 두 물질 모두 첫번째 cycle에서부터 cycle이 진행됨에 따라 파과 곡선이 많이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 그러나 ZT-2의 경우 미세기공의 큰 표면적으로 인해 첫번째 cycle에서는 ZT-1보다 파과곡선이 늦게 나왔지만 두번째 cycle로 진행됨에 따라 파과곡선이 크게 떨어짐을 확인할 수 있었다. 이것은 ZT-2의 pore 증 많은 비율을 차지하고 있는 micropore들이 고온에서 공기와의 산화반응인 재생과정을 거치면서 기공의 열화현상 등의 물리적 변형되어 2차 황화반응에서는 micropore보다는 mesopore가 반응에 실제 참여하는 결과때문이라고 생각되어진다. 이것을 확인하기 위해 미반응한 탈황제와 4 cycle의 탈황반응 뒤 재생시킨 탈황제의

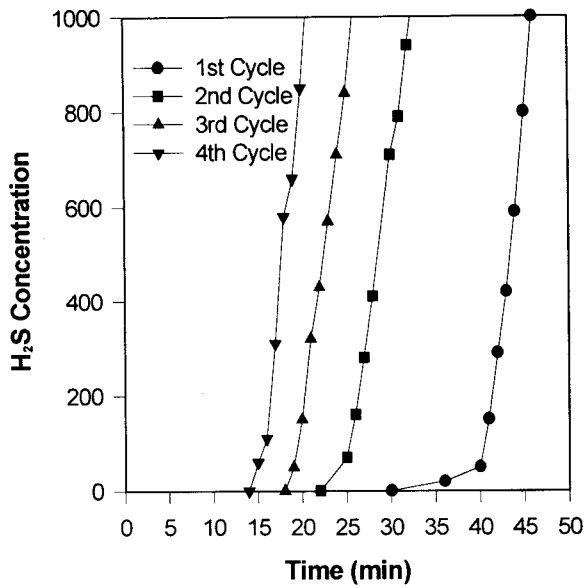
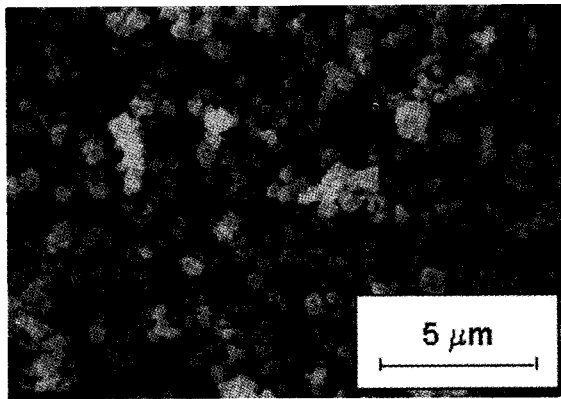
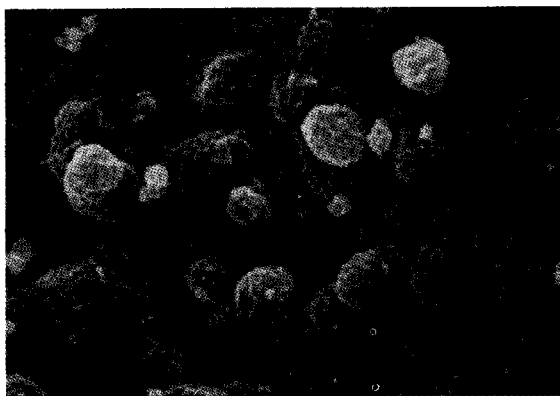


Figure 11. The breakthrough curve of ZT-2.



(a) Fresh



(b) After 4cycle Regeneration

Figure 12. The scanning electron microscopy of zinc titanate.

SEM (scanning electron microscopy)을 Figure 12에 나타내었다. SEM을 통해 미반응한 탈황제와 4 cycle반응한 탈황제와는 상당한 기공변화가 있으며 4 cycle을 반응한 물질은 탈황제의 표면에서 열화 등에 의한 물리적 변형이 현저함을 알 수 있다. 또한 기공도

도 초기의 48%에서 탈황/재생의 4 cycle 후 38% 정도로 떨어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 탈황-재생의 반복 cycle을 통해 우수한 재생성을 가진 탈황제의 개발을 위해서는 미세기공에서의 큰 표면적보다는 물리적 변형을 받지 않는 내구성이 뛰어난 탈황제의 개발이 반드시 필요하며, 이는 소성조건 등의 제조변수에 의해 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

이상과 같이 제조된 탈황제를 이용한 고정층에서의 반복실험과 반응전후의 물성분석들을 종합하여 볼 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Zinc titanate는 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 몰비를 1.5로 하고 900 °C 이상에서 3시간 소성시킬 때 미반응한 ZnO나 TiO<sub>2</sub>가 남지 않고 전부 복합산화물로 전이됨을 알 수 있었다. 미반응한 ZnO나 TiO<sub>2</sub>가 잔존할 경우 ZnO의 휘발에 의한 손실이나 불필요한 과량의 TiO<sub>2</sub>가 존재하게 되므로 소성온도는 900 °C 이상으로 유지됨이 바람직하다.
- 2) XRD의 분석을 통해 생성되어지는 zinc titanate의 결정상태는 몰비가 1.5이고 소성온도가 900 °C일 때 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 결정구조가 생성됨을 알 수 있었다.
- 3) TGA분석결과 zinc titanate의 반응온도가 600 °C 이상이 되면 아연의 휘발에 기인하는 것으로 생각되는 탈황제의 질량감소를 확인할 수 있었는데 이것은 탈황/재생의 반복실험의 탈황능을 감소하는 요인으로 볼 수 있다.
- 4) 소성방법에 따른 탈황제의 반응특성 결과 미세기공을 유지하는 소성방법에 의한 탈황제는 탈황/재생의 반복 실험결과 반응성이 떨어지고 SEM분석을 통해 많은 물리적 변형이 일어났음을 알 수 있었다. 이를 통해서 탈황/재생의 반복 cycle을 통해 우수한 재생성을 가진 탈황제의 개발을 위해서는 미세기공에서의 큰 표면적보다는 물리적 변형을 받지 않는 내구성이 뛰어난 탈황제의 개발이 반드시 필요하며 이는 소성조건등의 제조변수에 의해 좌우됨을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 통상산업부 대체에너지기술개발사업에 의해 연구되었으며, 연구비지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 김종영 등, "석탄가스화 복합발전 기술개발(I)", TR. 92GJ11. 97. 26-8, 52(1997).
2. 박태준 등, "석탄가스화 복합발전(IGCC) 기술개발 연구 계획", 한국전력공사 기술연구 원 보고서, 4(1992).
3. C. S. Cook, *Proc. Eighth annual gasification and gas stream cleanup systems contractor's Meeting*, DOE/METC, p. 11 (1988).
4. S. L. Kandaswani and M. Flytzani-stefanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535(1989).
5. C. W. Mark, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 100(1991).
6. G. N. Krishnan, *Proc. Fifth annual contractors Meeting on contaminant control in coal-derived gas streams*, U.S. DOE/METC, p. 6 (1985).
7. G. D. Forcht, P. V. Ranade, and D. P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3005(1988).

8. L. Susan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1890(1992)
9. L. Susan, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1421(1992).
10. S. K. Gangwal, S. M. Harkins, M. C. Woods, N. Rogers, *Report to DOE/METC*, NO. DOE/MC/23126-2662 NTIS No. NTIS/DE89000935 (1988).
11. M. Flytzani-Strphanopoulos, K. Jothimurugesan, U.S. Patent No. 4,977,123, December, 11(1990).
12. V. B. Reddy, S. P. Goel, P. N. Mehrotra, *Mater. Chem. Phys.*, **10**, 365(1984).
13. L. N. Sa, G. D. Focht, P. V. Ranade, D. P. Harrison, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 215(1989).
14. Lee. Y. S, Yoo. K. O, G. R. Gavalas, *KJChE*, **8**, 214(1991).
15. A. James, Poston, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 875(1996).