

## 황화수소 제거를 위한 망간계 탈황제의 물리적 특성과 황화반응 속도

오광중 · 손병현\* · 최은화 · 이강우

부산대학교 환경공학과

\*한서대학교 환경공학과

(2000년 6월 12일 접수, 2000년 10월 4일 채택)

## Physical Properties and Sulfidation Kinetics of Mn-Based Sorbent for Hydrogen Sulfide Removal

Kwang-Joong Oh · Byung-Hyun Shon\* · Eun-Hwa Choi · Gang Woo Yi

*Department of Environmental Engineering, Pusan National University*

*\*Department of Environmental Engineering, Hanseo University*

### ABSTRACT

The experiments have been made to develop manganese-based sorbent(MT, MFT) for the removal of hydrogen sulfide from simulated hot coal gases. Manganese-based sorbents were tested in an ambient-pressure fixed-bed reactor to calculate H<sub>2</sub>S removal efficiency, and a three hole jet attrition tester to characterize the sorbent physical properties. According to the experimental results of attrition test, the attrition resistance of 5% bentonite containing sorbent was higher than that of 2% bentonite. The attrition resistances of both sorbents increased with induration temperature. Effects of sulfidation temperature, space velocity, and H<sub>2</sub>S concentrations on the H<sub>2</sub>S removal efficiency were investigated. Experimental results showed that H<sub>2</sub>S could be removed from 5,100ppmv to 20ppmv at 450°C, and to 30~65ppmv at 550~650°C for both MT/MFT sorbents. As for the change of space velocity, the breakthrough time was decreased with space velocity.

---

Key Words : Mn-based Sorbent, H<sub>2</sub>S, Sulfidation, Attrition Resistance

## 요약문

모사 고온석탄가스로부터 황화수소를 제거하기 위해 망간계 탈황제(MT, MFT)에 대한 실험을 수행하였다. 망간계 탈황제의 황화수소 제거효율과 탈황제의 물리적 특성을 파악하기 위해 각각 고정층 반응기와 attrition tester를 사용하여 실험하였다. 마멸저항에 대한 실험결과, 벤토나이트를 5% 함유한 탈황제가 2%를 함유한 탈황제보다 마멸저항이 컸으며, 또한 경화온도가 높을수록 마멸저항이 큰 것으로 나타났다. 반응온도, 황화수소 농도, 그리고 공간속도가 황화수소 제거효율에 미치는 영향을 조사한 결과, MT와 MFT 탈황제 모두 450°C에서는 황화수소를 5,100ppmv에서 20ppmv까지 제거할 수 있었고, 550~650°C에서는 30~65ppmv까지 제거할 수 있었으며, 공간속도가 증가함에 따라 파과시간은 감소하였다.

주제어 : 망간계 탈황제, 황화수소, 황화, 마멸저항

## 1. 서론

1980년대 이후 석유에 비해 지역적 편재성이 적고 매장량이 풍부한 석탄을 이용하기 위한 기술개발이 활발히 진행되어 황산화물과 질소산화물 그리고 이산화탄소와 같은 오염물질의 배출이 적고 에너지 효율이 높은 시스템인 IGCC(integrated gasification combined cycle), PFBC(pressurized fluidized-bed combustion)와 같은 환경 친화적이며 경제적인 석탄가스화 이용기술이 거의 상업화 단계에 도달했다. 석탄가스화 복합발전에서 석탄내 함유된 재, 황, 질소, 알칼리금속과 여러 가지 미량의 오염물질 등에 의해 오염된 연료가스는 가스터빈에 침적하거나 부식을 일으켜 시스템의 내구성을 단축시키고 환경문제를 유발하므로 이러한 오염물질을 반드시 제거해야 한다. 황성분을 제거하기 위하여 IGCC 발전의 핵심기술이라 할 수 있는 고온건식 탈황기술을 상업화하는데 있어 우선적으로 극복해야 할 과제는 물리·화학적 특성이 서로 잘 조화된 재생가능한 탈황제의 개발이며 가스터빈과 시스템의 부식을 방지하기 위해 석탄가스에 포함된 약 수천 ppmv의 H<sub>2</sub>S를 최소한 100ppmv 미만으로 낮추어야 한다. 최근 들어, 약 350~550°C의 온도범위에서 탈황이 이루어지는 LTHGD(low temperature hot gas desulfurization)는 황부하능, 기계적 강도 등의 초기특성들이 보다 잘 유지될 수 있고 부대장치의 비용도 절감될 수 있으므로 METC의 연구자들

은 탈황제의 흡착능만을 고려하지 않고 탈황제의 교체속도를 최소화하기 위해 탈황제의 초기특성을 유지하는데 연구를 집중하고 있다.<sup>1)</sup>

Ayala와 공동연구자들은 20기압에서 모사 U-Gas와 Texaco 가스를 사용하여 여러 금속 산화물들과 H<sub>2</sub>S의 열적 평형관계를 350~550°C에서 조사한 바 Cu, Zn, Co, Mo, Mn, W, Fe, Ni, Sn 등의 금속산화물이 흡수제의 활성성분으로 가능한 것으로 추정하였다.<sup>2)</sup> 열역학 및 반응론적 자료와 경제성 평가 등을 기초로 한 여러 실험결과에 의하면 석탄가스 중 H<sub>2</sub>S의 농도를 20ppmv 이하로 줄일 수 있는 1차 활성성분으로 Zn, Fe, Cu, Mn, Ce 등의 금속산화물을 들 수 있고 첨가제로는 Cu, Fe, Mn, Cr, Ce, Co, Mo, Ni, 지지체로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등이 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 현재 대부분의 고온건식 탈황제의 연구 및 개발은 아연계에 집중되어 있다. 비록 아연계 탈황제에 대한 다양한 pilot plant 시험과 실증시험이 이루어지고 있지만, 아연계 탈황제는 여러 cycle을 사용함에 따라 황산염 형성과 아연의 휘발 등으로 노화되어 결국 탈황제 교체 비용과 고온탈황공정의 전체 비용을 증가시키게 될 것이다. 따라서 이를 보완할 수 있는 비아연계 탈황제에 대한 연구 개발을 병행하는 것이 바람직하다.

망간계 탈황제는 실공정의 가스화기에서 발생하는 모든 연료가스에 적용하여도 원소 망간으로의 환원저항이 크며 용융온도가 1,232°C이므로 고온에서도 조업할 수 있다. 또한, 아연계 탈황제보다 반응속

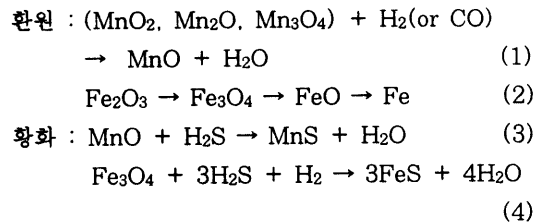
도가 훨씬 빠르다는 장점이 있다. Westmoreland 등은 여러 가지 금속산화물의 속도론적 연구를 통하여 망간산화물의 안정성과 1,000°C 이상의 고온에서 탈황능을 예측하였고 MnO가 고온탈황공정에 가장 효과적이라는 결론을 내렸다.<sup>4,5)</sup> Turkdogan과 Olsson<sup>6)</sup>은 고온탈황공정에서 망간산화물의 이용가능성을 실험하여 Mn과 alumina를 3:1의 무게비로 혼합한 혼합물은 800°C의 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 가스 혼합물로부터 황성분을 제거할 수 있고 공기에 의해 재생될 수 있음을 발견했다. 그들은 연속적으로 18 cycle 동안의 황화/재생 실험을 수행하고 그들이 조사한 조건 하에서 망간산화물은 강도가 높고 빠른 황화반응 속도를 가지며 cycle을 반복함에 따라 탈황과 재생능이 향상된다고 보고하였다. Jha와 Hepworth는 zinc ferrite의 내구성과 반응성을 향상시킬 목적으로 ZnO 대신에 MnO로 대체하여 실험한 결과 좋은 성능을 확인할 수 있었다.<sup>7)</sup> Hepworth 등<sup>3)</sup>은 열역학적 관점에서 고온연료가스로부터 황을 제거하기 위한 단일 혹은 복합금속 탈황제의 거동을 평가하기 위해 망간, 철, 니켈, 마그네슘, 구리, 나트륨, 아연계 금속에 대한 연구를 행한 바 환원성이 낮으며 넓은 온도 범위에 걸쳐 사용할 수 있는 최고의 금속은 망간산화물이라고 평가하였다.

따라서 본 연구에서는 우수한 물리/화학적 특성을 가지는 1차 활성성분과 2차 활성성분으로 각각 망간과 철을 사용하고 티타늄을 지지체로, 그리고 벤토나이트를 결합제로 이용하여 새로운 Mn-Ti-O (MT), Mn-Fe-Ti-O(MFT) 탈황제를 제조하여 탈황제의 물리/화학적 특성을 분석하고 황화반응 실험을 수행한 후, 기존의 탈황제와 비교 분석하여 실공정에의 적용 가능성을 규명해 보고자 한다.

## 2. 탈황 이론

황화수소와 반응성을 가지는 망간산화물과 철산화물에 의한 황화수소 제거 메카니즘은 환원과 황화 단계로 나눌 수 있으며, 먼저 가스기류 내에 포함된 수소나 일산화탄소에 의해  $M_aO_b \rightarrow M_cO_d$ (여기에서,  $b/a > d/c$ , M은 망간이나 철)로 환원이 일어나고  $M_cO_d$ 가 H<sub>2</sub>S와 반응하여 MS로 황화반응이 일어

난다. 또한, MnO는 수소에 의한 환원반응의 평형상수가 매우 작기 때문에 금속망간으로의 환원이 거의 일어나지 않는 반면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 환원성이 커서 수소나 일산화탄소에 의해 쉽게 환원된다. Gupta와 Gangwal<sup>8)</sup>의 연구결과에 따르면, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 625°C에서 환원에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → FeO, Fe로 변화가 생긴다고 보고했으며 Woods 등<sup>9)</sup>은 593°C, 1기압에서 30분간 노출했을 때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 50%가 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 환원되며 650°C에서는 완전히 환원되고 704°C에서는 FeO로 환원된다고 하였다. 본 연구에서 제조한 탈황제 성분 중 탈황능이 있는 성분은 망간과 철이며 망간과 철의 환원, 황화반응 메카니즘은 다음과 같다.



## 3. 실험방법

### 3.1. 탈황제 제조 및 분석

본 연구에서 탈황제 제조에 사용한 물질은 Manganese carbonate(95%, Junsei Chemical Co. Ltd), Iron oxide(98%, Junsei Chemical Co. Ltd), Titanium oxide(98%, Junsei Chemical Co. Ltd), Bentonite(inorganic binder)이며, 이들 시약을 이용하여 MT(MnCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>), MFT(MnCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>)를 제조하였다. 지지체로는 TiO<sub>2</sub>를 사용하였고 2차 활성성분으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 반응성을 향상시켰으며, 모든 경우 결합제로는 벤토나이트를 이용하였고 경화온도와 시간, 그리고 결합제 함량을 변화시키면서 탈황제를 제조한 후 선별실험을 거쳐 본 실험의 탈황제로 선정하였다.

탈황제 제조시 분말 상태의 시료를 각각의 무게비율에 따라 혼합하며 이때 벤토나이트 함량을 달리하여 마멸저항에 미치는 영향을 관찰하였다. 시료를 혼합할 때는 볼밀을 이용하여 완전혼합을 유도하였

으며, 탈이온수를 가해 슬러리 상태로 만든 후 건조기에서 향량이 될 때까지 건조한 다음(110℃), 400℃에서 5시간 소성시켜 MnCO<sub>3</sub>를 분해하였다. 소성 후, 400℃로 예열된 고온로에 옮겨 경화온도(1,000~1,100℃)까지 온도를 올린 후 공기분위기(약 1 L/min)하에서 2시간 동안 경화시켰다. 최종 생성물은 분쇄한 후 입경별로 체거름하여 360~841μm는 황화반응 실험에 이용하고 360μm 이하의 미세한 입자는 attrition test나 XRD 분석과 같은 탈황제의 물성분석에 이용하였다. 탈황제의 조성은 Table 1에 나타내었다.

반응전·후 탈황제의 특성을 알아보기 위하여 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, Max-2400)를 이용하여 결정상을 확인하였고 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4200)으로 표면 상태를 살펴보았다. 그리고 경화온도와 결합제의 함량을 다르게 하여 탈황제를 제조한 후 BET(Micromeritics Co., ASAP 2010), 마멸저항을 측정하였고 탈황제의 환원특성을 알아보기 위해 TGA(Thermogravimetric Analyzer, Rheometric STA1500)를 이용하여 900℃까지 가열하면서 중량변화를 살펴보았다.

탈황제의 제조단계별 결정상은 XRD 분석을 통해 Table 2에 나타내었다. 건조 후에는 탈황제 제조시 첨가한 MnCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 결정상이 그대로 존재하며 소성후에는 343℃에서 MnCO<sub>3</sub>가 MnO와

CO<sub>2</sub>로 분리되어 CO<sub>2</sub>의 증발이 일어나므로 결정상의 변화가 있으며 경화후 제조된 탈황제는 MT의 경우 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnTiO<sub>3</sub>로 구성되어 있었으며, MFT의 경우는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>MnTi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>으로 존재하였다.

1,100℃에서 경화시킨 MT, MFT 탈황제의 BET를 측정한 결과 표면적은 2.28과 1.63m<sup>2</sup>/g이었고, 1,000℃에서 경화시켜 제조한 MT, MFT 탈황제의 표면적은 2.68과 2.73m<sup>2</sup>/g으로 나타났다. 이와 같이 탈황제의 비표면적이 작은 이유는 고온에서 경화시 발생하는 소결때문이며 MT에 비해 MFT에서 소결 영향이 더 큼을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 실험은 크게 탈황제 특성실험과 황화반응 실험으로 구분할 수 있다. 탈황제 특성실험 중 탈황제의 강도특성을 파악하기 위해 마멸저항 정도를 실험하였으며, 본 실험에 사용한 마멸저항 실험장치는 Fig. 1과 같다. 이 마멸저항 측정장치는 Gwyn,<sup>10)</sup> Forsythe와 Hertwig<sup>11)</sup>의 연구결과에 기초한 three hole air jet 형태로서, 1/8inch(6.55 mm)의 원판에 1/64inch(0.40mm) 크기의 오리피스를 통과하는 고속의 공기가 다공판 위에 놓여진 탈황제를 유동화시킴으로써 마모가 발생한다. 공기의 속도는 유량계에 의해 측정되고 10±0.05L/min로 조절하였다. 마모실험 전·후에 80, 100, 140, 170, 200, 230, 325mesh의 체를 이용하여 탈황제의 입자분포를 파악하였으며 체진동기에서 향량을 이룰 때까지 shaking 하였다.

입자크기분포의 대표 시료를 얻기 위해 50g 이상의 탈황제를 취하여 60mesh(250μm)의 ASTM 체를 이용하여 체거름한 후 250μm 이상의 시료는 제거하였으며, 565℃에서 탈황제를 강열하여 휘발분이 날아가도록 함으로써 실험의 오차가 없도록 하였

Table 1. Physical compositions of manufactured sorbent (unit : %)

Designation	MnCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bentonite
MT-5	75	·	20	5
MT-2	78	·	20	2
MFT-5	55	20	20	5
MFT-2	58	20	20	2

Table 2. Crystalline phases of sorbent

	MT	MFT
After drying	MnCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	MnCO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
After calcination	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
After induration	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnTiO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> MnTi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
After reduction	Mn <sub>2</sub> O, MnTiO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnTiO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , Fe
After sulfidation	MnS	MnS, FeS

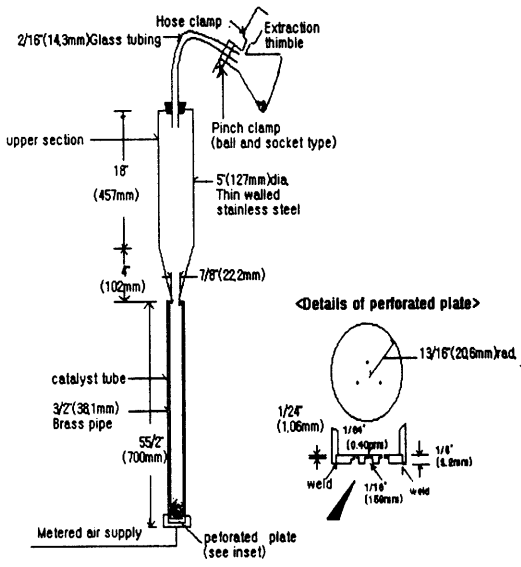


Fig. 1. Three hole jet attrition tester.

다. 시료는 완전히 건조, 냉각시켜 45g을 취한 후 5g의 탈이온수와 혼합하여 균질한 상태가 되도록 하였고 실험 시작 후 5시간이 경과하면 미세입자 포집 플라스크를 제거하여 무게를 측정하였다.

황화반응 실험은 Fig. 2에 나타난 고정층 실험장치에서 수행하였다. 실험장치는 크게 반응기 부분, 모사가스제조 부분, 분석 부분 그리고 배가스 처리 부분으로 구성되어 있고 반응기는 석영관(I.D 15 mm)을 사용하였으며 1,250℃까지 견딜 수 있게 설계되어 원통형 전기로내에 수직으로 장착하였다. 반응가스의 유입구, 중간, 그리고 출구쪽에 K-type 열전쌍을 설치하여 반응기 내의 온도를 연속적으로 관찰하였으며, 반응기 중간위치에 다공성 석영판(fritted quartz plate)을 부착하고 그 위에 360~841µm 크기의 탈황제를 놓았다. 주입 모사가스는 각각의 실린더로부터 MFC(mass flow controller, 5850E, BROOKS Instrument Inc., England)를 이용하여 원하는 모사가스 농도와 유량을 조절한 후 상향으로 반응기에 주입하여 황화반응을 시작하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 heating tape을 이용하여 반응기에 주입되기 전에 예열하였으며, 황화반응 전·후의 반응기는 질소로 30분 동안 세정하였다.

황화반응시 황화수소 농도는 FPD(Flame Photometric Detector)를 장착한 가스크로마토그래피

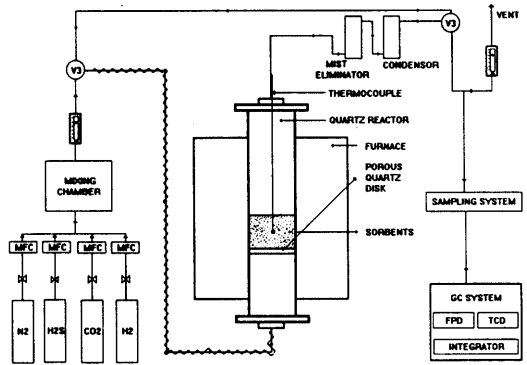


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 3. Conditions of sulfidation experiment

Variables	Conditions
Temperature	450~650℃
Gas compositions	H <sub>2</sub> S 0.3~1.67%, H <sub>2</sub> 10%, N <sub>2</sub> balance
Space velocity	156~310min <sup>-1</sup>
Particle size	360~841µm
Loading weight	1000mg
Pressure	1atm

(DS 6200 GC, DONAM Instrument Inc., Korea)를 이용하여 100℃에서 등온 분석하였으며, 이때 사용한 칼럼은 8'(L)×1/8'(O.D)의 Packed Haysep Q(Supelco Inc.)이다. 시료는 5분마다 250µL sample loop를 이용하여 채취하였고 반응기를 나가는 하류의 관은 황화수소 흡착을 방지하기 위해 테프론으로 코팅된 스테인레스 스틸관을 사용하였으며, 반응기내의 압력은 대기압 보다 약간 높은 상태로 실험하였다. 황화반응에 대한 실험조건은 Table 3과 같다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 탈황제의 환원특성

제조한 MT, MFT 탈황제의 환원특성을 알아보기 위해 360~841µm 크기를 갖는 탈황제 충전량 6~7mg, 20%H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub>의 혼합가스, 그리고 유량

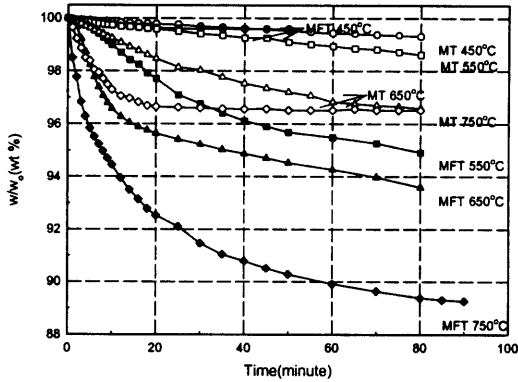


Fig. 3. Reduction characteristics of MF & MFT sorbent with temperature (6~7 mg, 20% H<sub>2</sub>- bal. N<sub>2</sub>, 120mL/min).

120mL/min으로 열중량분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. MT의 경우 450, 550, 650, 750°C에서 각각 80분간 환원시켰을 때 Fig. 3에서와 같이 w/w<sub>0</sub>가 99.32, 98.64, 96.59, 96.52%로 나타났으며 650°C, 750°C에서는 초기환원 속도의 차이가 크나 최종 무게감량의 정도는 차이를 보이지 않았다. 또한 MT의 모든 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 식 (1)에 의해 MnO로 환원될 경우 w/w<sub>0</sub>의 값이 92.89%이므로 본 실험결과와 비교할 때 모든 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 MnO로 환원되지는 않음을 알 수 있다. MFT의 경우 450, 550, 650, 750°C에서 환원시켰을 때 450°C에서는 MT에 비해 그 환원정도가 그다지 크지 않으나 온도가 높아질수록 무게의 감소는 뚜렷하게 나타나 750°C에서 80분간 환원했을 때 w/w<sub>0</sub>가 89.38%이었다. 이는 철산화물이 망간산화물보다 환원정도가 훨씬 큼을 의미한다.

실험조건을 달리하여 새로운 MT, MFT 탈황제를 200°C에서 900°C까지 20% H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub>를 공급하며 4°C/min으로 승온시키면서 그 무게 변화를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 MFT는 MT에 비해 환원 시작온도가 낮고 환원속도가 빠르게 나타났으며, MT의 경우 약 600°C 이후에서, 그리고 MFT는 약 650°C 이후에서 환원이 급격히 일어났다. 또한 같은 실험조건을 유지하고 수소가 없는 질소분위기 하에서 MFT를 승온(4°C/min)시킨 결과 열분해에 의한 무게감소(w/w<sub>0</sub>=97%)를 관찰할 수 있으며, 환원성 가스에 노출된 MFT에 비해 무게감량이 매우 작아 H<sub>2</sub> 가스

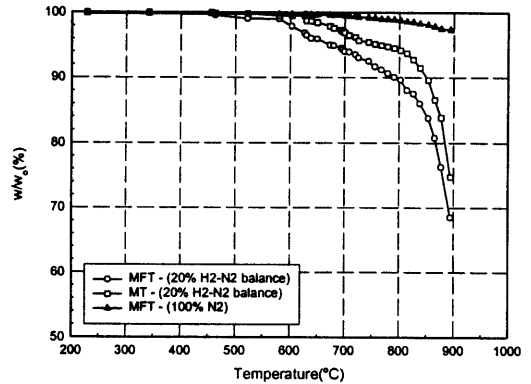


Fig. 4. TG curves of MF & MFT sorbent with increasing temperature (6~7 mg, 4°C/min).

의 환원정도를 간접적으로 알 수 있었다.

#### 4.2. 탈황제의 마멸저항 실험

IGCC공정에 적용할 수 있는 탈황제 개발에서 고려해야 할 주요 특성은 황화/재생반응의 반복과정에서 수반되는 화학적 변화에 따른 탈황제 본래의 물리적 특성을 유지하는 것이므로, 기계적 강도(내마모도, 파쇄강도)가 중요한 관건이다. 연속된 황화/재생 반복 실험 동안 고온에서 열적 스트레스(thermal stress)에 잘 견디는 것은 탈황제의 상업화에 직접 관련되므로 탈황제의 마멸저항 측정은 매우 중요하다. Three hole jet attrition tester를 이용한 마멸저항 실험은 먼저 -60/+80, -80/+100, -100/+140, -140/+170, -170/+200, -200/+230, -230/+270, -270/+325, -325mesh로 탈황제를 분류하고 수분과 전기적 효과를 최소화하도록 전처리하였다. 5시간 동안 10L/min으로 유동화시킨 후 다시 체거름하여 회수율을 측정하고 325 mesh(44μm)를 기준으로 하여 생성된 미세 입자를 산출하였다.

마멸저항 실험 전·후의 탈황제 제조조건과 입자 크기 분포를 Table 4에 제시하였으며, Fig. 5는 마멸저항 실험 후 탈황제의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. 경화온도는 1,000, 1,100°C 그리고 벤토나이트 함량은 2%와 5%를 가지고 실험한 결과, 평균적으로 약 180mesh 보다 큰 입자는 MFT가 많고 180mesh보다 작은 입자는 MT가 더 많아 MT 탈황

Table 4. Particle size distribution of MT/MFT sorbent before and after attrition test

Conditions	Designation		Particle size distribution(%)								
			+80 mesh	-80~+100	-100~+140	-140~+170	-170~+200	-200~+230	-230~+270	-270~+325	-325 mesh
1000°C Calcined 5% Binder	MT	before	6.67	9.14	17.81	23.53	18.60	17.56	4.05	1.41	1.24
		after	0.65	0.16	9.62	20.07	29.47	11.32	2.68	2.94	23.09
1100°C Calcined 2% Binder	MT	before	7.07	3.51	12.60	8.01	14.35	20.61	20.61	8.89	4.35
		after	1.24	1.17	1.87	3.30	4.42	18.32	23.68	17.76	31.83
1100°C Calcined 5% Binder	MT	before	0.21	4.22	14.47	11.20	15.04	22.34	16.97	8.68	6.87
		after	0.14	3.59	13.43	10.68	9.96	8.86	12.24	20.72	20.36
1000°C Calcined 5% Binder	MFT	before	9.03	9.24	23.26	15.93	14.74	18.46	14.52	8.70	5.26
		after	3.47	3.70	17.11	17.16	18.26	8.92	6.06	5.42	17.13
1100°C Calcined 2% Binder	MFT	before	9.74	9.8	18.74	13.68	10.53	15.85	14.47	4.33	2.86
		after	7.51	4.33	19.2	10.55	11.14	13.26	6.67	10.84	16.47
1100°C Calcined 5% Binder	MFT	before	3.07	5.92	15.30	17.42	14.33	17.22	16.78	5.12	4.84
		after	2.65	2.81	18.20	16.76	9.59	10.03	14.59	11.01	14.37

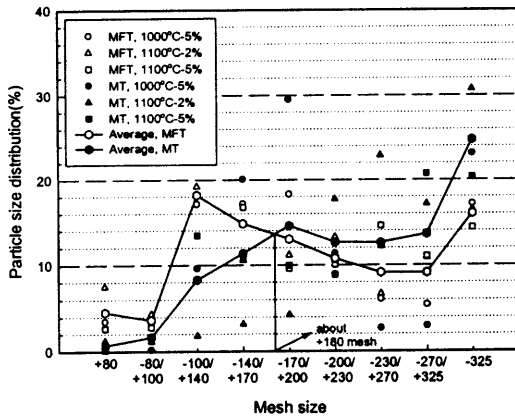


Fig. 5. Particle size distribution of MF & MFT sorbent after attrition test (45 g, 10L/min, 5hr).

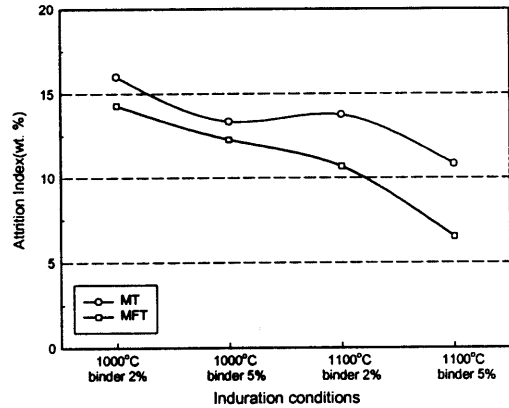


Fig. 6. Attrition indexes of fresh sorbent with manufacturing method (45g, 10L/min, 5hr).

제에 비해 MFT 탈황제의 강도가 더 큼을 알 수 있다. 본 실험에서 표시한 AI(Attrition Index)는 식 (5)를 이용하여 계산하였으며, 325mesh를 실험초기와 실험 후, 혹은 임의의 시점에서 측정된 325 mesh 이하 입자의 무게를 기준으로 한 것이다. AI (Attrition Index)로 나타낸 실험결과를 Fig. 6에 제시하였다. 결합제인 벤토나이트를 5% 함유하고 1,100°C에서 경화시킨 경우와 벤토나이트 함량이 2%인 경우와 벤토나이트를 5% 함유하고 1,000°C

에서 경화시킨 경우에 대해 각각 마멸저항 실험을 수행한 결과, 마멸저항은 벤토나이트 함량이 낮을수록, 경화온도가 낮을수록 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 MT 탈황제보다 MFT 탈황제의 마멸손실량이 적음을 알 수 있었는데, 이는 산화철이 탈황제의 탈황능뿐만 아니라 강도에도 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그러므로 벤토나이트의 함량과 경화온도를 조절하여 유동층에 사용할 수 있는 강도가 큰 탈황제를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

$$AI(\%) = \left( \frac{(g \text{ of } -325\text{mesh after } 5\text{hr})}{\text{loading weight}(45g)} - \frac{(g \text{ of } -325\text{mesh at start})}{\text{loading weight}(45g)} \right) \times 100 \quad (5)$$

### 4.3. 황화반응

본 연구에서는 망간계 탈황제가 H<sub>2</sub>S 제거에 효과적이라고 제시된 400~800℃ 범위중 보다 낮은 온도인 450~650℃에서 MT와 MFT 탈황제의 온도별 황화특성을 살펴보았다. 0.51% H<sub>2</sub>S-10% H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub> 유량 190mL/min에서 온도에 따른 황화실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 표준화시간 t/t\*는 MnS와 FeS를 형성하기 위해 각 실험에 사용된 탈황제가 완전히 황화되는데 필요한 이론시간 t\*에 대한 실제시간 t의 비로서 정의된다. 따라서 t/t\*는 탈황제의 실제 전환율에 해당한다. 또한 여기에서 H<sub>2</sub>S 파과시간은 배출가스내의 H<sub>2</sub>S 농도가 200ppmv일 때를 기준으로 하였다. 유량을 190 mL/min으로 고정하였으므로 MT, MFT탈황제의 공간속도는 밀도차이에 의해 210min<sup>-1</sup>과 240min<sup>-1</sup>으로 달라지며 이에 따라 탈황제와 가스의 접촉시간 또한 달라진다. 유량 190mL/min, 0.51% H<sub>2</sub>S-10% H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub>로 온도를 달리하며 황화실험을 수행한 결과, MT탈황제는 전과과농도가 20~65 ppmv, MFT 탈황제는 10~50ppmv로 나타나 우수한 열역학적 특성을 보였다. MT와 MFT 탈황제 모두 전과과농도는 비슷하였으나 MFT보다 MT가 탈황제 이용효율이 약 25% 좋은 결과를 보였다. 이는 MFT 탈황제가 소결로 인해 내부물질전달 저항이 크기 때문으로 사료된다. 이와 같은 결과로부터 여러 연구자들이 IGCC system의 전체효율면에서 최적의 탈황공정온도임을 지적인 중온영역에서 매우 우수한 탈황능을 관찰할 수 있었다.

Fig. 8은 MT와 MFT 탈황제의 황화반응에 있어 공간속도의 영향을 살펴본 것이다. 공간속도를 156 min<sup>-1</sup>, 210min<sup>-1</sup>, 260min<sup>-1</sup>으로 변화시켰을 때, H<sub>2</sub>S를 포함한 가스유속이 증가함에 따라 가스막에서의 물질전달이 가속화되어 H<sub>2</sub>S가 흡착체에 흡착되어 평형에 도달하는 시간을 단축시킨다. 위 실험 결과를 t/t\* vs. H<sub>2</sub>S 배출농도로 나타내었을 때 공간속도의 변화에 따른 전환율은 MT와 MFT 탈황제

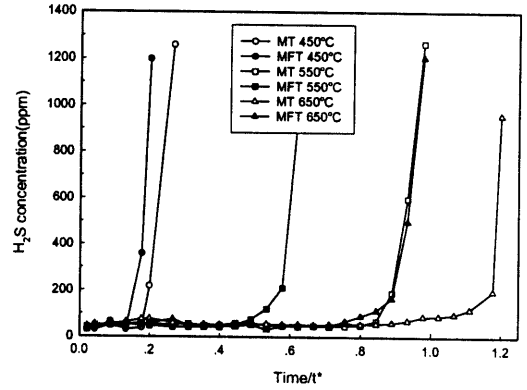


Fig. 7. Breakthrough curves of MT & MFT sorbent with temperature (0.51% H<sub>2</sub>S-10% H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub>, 190mL/min).

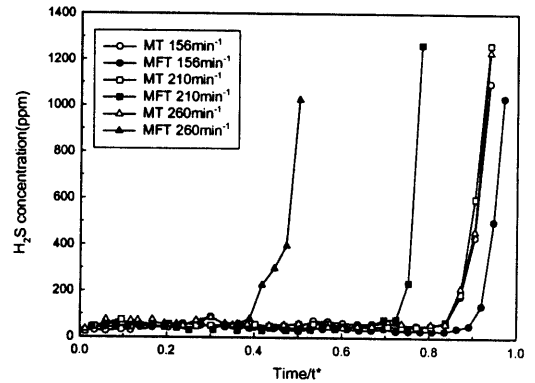


Fig. 8. Breakthrough curves of MT & MFT sorbent with space velocity (0.51% H<sub>2</sub>S-10% H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub>, 190mL/min, 550℃).

가 다른 양상을 나타내었다. MT 탈황제는 공간속도가 156에서 260min<sup>-1</sup>으로 변화할 때 t/t\*≃0.87로 일정하게 나타났으나 MFT 탈황제는 공간속도가 156min<sup>-1</sup>일 경우 t/t\*가 0.92로 높게 나타나고 210min<sup>-1</sup>일 경우 0.75, 260min<sup>-1</sup>일 경우 0.50이었다. 공간속도가 156min<sup>-1</sup>일 경우는 MT 탈황제보다 탈황제 이용효율이 높으나 공간속도가 증가함에 따라 전환율이 감소하므로 20%의 철산화물을 사용한 MFT가 MT 탈황제 보다 반응속도가 느리다는 것을 의미하며 이것은 망간산화물이 철산화물보다 황화수소와의 반응속도가 빠르기 때문이다. 이러한 결과는 망간산화물과 구리산화물의 황화반응속도가 가장 빠르고 ZnO, CaO, FeO 순이라고 보고된 Flytzani-Stephanopoulos 등의 연구결과<sup>12)</sup>와도



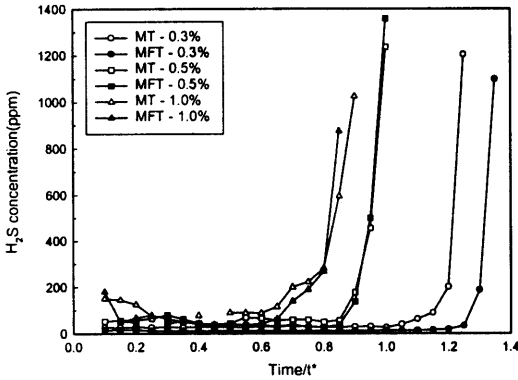


Fig. 9. Breakthrough curves of MT & MFT sorbent with H<sub>2</sub>S concentration (10% H<sub>2</sub>-bal. N<sub>2</sub>, 190mL/min, 550°C).

일치한다.

MT와 MFT 탈황제를 이용한 황화반응 실험에서 황화반응 온도 550°C, 공간속도 156min<sup>-1</sup>일 때 0.3에서 1.5%까지 농도를 달리하여 전파과농도와 전환율을 살펴보았다. Fig. 9에서와 같이 전환율은 농도가 높아질수록 감소하며 MT와 MFT 탈황제는 서로 유사한 양상을 나타내었다. 1.5%의 황화수소를 주입시킨 경우는 전파과농도가 매우 높게 나타나 550°C에서 명확한 파과곡선의 형태를 관찰할 수 없었다. 즉, 흡착가스의 농도가 높을수록 H<sub>2</sub>S의 파과점은 빨라지며, 파과곡선의 기울기가 가파르게 된다. 이는 주어진 실험조건에서 동일 흡착제량에 대해 흡착가스 농도가 높으면 시간당 주입되는 가스량이 더 많으므로 낮은 농도에 비해 흡착량이 보다 빨리 황화평형에 도달하기 때문이다.

## 5. 결 론

석탄가스화 복합발전 시스템의 중요한 단위공정인 고온탈황공정에 이용하기 위해 본 연구에서 개발한 망간계 탈황제(MT, MFT)에 대한 물성치 분석과 황화 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Three hole jet attrition tester를 이용하여 탈황제의 마멸저항을 실험한 결과, 벤토나이트 함량과 경화온도가 증가할수록 마멸저항은 크게 나타났다. 또한 망간산화물 대신 철산화물을 20% 사용한 MFT가 MT 탈황제보다 마

멸저항이 높게 나타나므로 망간을 기초로 한 Mn-Ti 결합에 Fe의 첨가는 마멸저항의 증가 효과를 나타내었다.

- 2) 온도가 망간계 탈황제의 탈황효율에 미치는 영향을 살펴본 결과, MT와 MFT 탈황제 모든 경우 450°C, 550°C, 그리고 650°C에서는 약 65ppmv까지 H<sub>2</sub>S 제거가 가능하여 중온영역에서 매우 우수한 탈황능을 보였으며, 본 연구에서 개발한 탈황제의 최적 황화반응 온도는 550°C이었다.
- 3) 공간속도 변화에 따른 탈황능은 156min<sup>-1</sup>에서 210min<sup>-1</sup>, 260min<sup>-1</sup>으로 공간속도가 증가함에 따라 파과시간이 단축되는 일반적인 결과를 나타내지만 t/t\*로 표현되는 전환율을 기준으로 고려할 때 MFT보다 MT 탈황제가 보다 높은 전환율을 나타내어 철산화물 대신 망간산화물을 이용할 때 황화수소 흡수속도를 향상시킬 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. 류청걸, 위영호, 이증범, 이윤경, "IGCC용 고온 건식 탈황제 개발 연구동향(I)," 화학공업과 기술, **16**(1), 17~29(1998).
2. R. E. Ayala, and R. P. Gupta, Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications, GE Corporate Research and Development, DE-AC21-88MC25003(1992).
3. M. T. Hepworth, R. Ben-Slimane, and S. Zhong, "Thermodynamic Comparison of Several Sorbent System for Hot Coal-Derived Fuel-Gas Desulfurization," *Energy & Fuels*, **7**(6), 602~609(1993).
4. P. R. Westmoreland, J. B. Gibson, and D. P. Harrison, "Comparative Kinetics of High-temperature Reaction between H<sub>2</sub>S and selected Metal Oxides," *Environmental Science & Technology*, **11**(5), 488~491 (1977).

5. P. R. Westmoreland, and D. P. Harrison, "Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases," *Environmental Science & Technology*, **10**(6), 659~661(1976).
6. E. T. Turkdogan, and R. G. Olsson, "Desulfurization of Hot Reducing Gases with Manganese Oxide Pellets," in *Proceedings of the Third International Iron and Steel Congress ASM*: ASM International: Materials Park, OH, pp. 277~288(1979).
7. M. C. Jha, and M. T. Hepworth, Enhanced Sorbent Durability for Hot Gas Desulfurization, DOE Contract DE-AC21-84MC21168, Final Report(1986).
8. R. Gupta, and S. K. Gangwal, Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents of Fluidized-Bed Applications, Topical Report to DOE/METC (DE-AC21 - 88MC25006), Morgantown Energy Technology Center, U. S. Department of Energy, Morgantown, WV, August(1992).
9. M. C. Woods, S. K. Gangwal, D. P. Harrison, and K. Jothimurugesan, "Kinetics of the Reactions of a Zinc Ferrite Sorbent in High-Temperature Coal Gas Desulfurization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(1) (1991).
10. J. E. Gwyn, "On the Particle Size Distribution Function and the Attrition of Cracking Catalysts," *AIChE Journal*, **15**(1), 35~39(1969).
11. W. L. Forsythe, and W. R. Hertwig, "Attrition Characteristics of Fluid Cracking Catalyst," *Ind. Eng. Chem.*, **41**(6), 1200~1206(1994).
12. M. Flytzani-Stephanopoulos, G. R. Gavalas, K. Jothimurugesan, S. Lew, P. K. Sharma, M. J. Bagajewicz, and V. Patrick, Detailed Studies of Novel Regenerable Sorbents for High-Temperature Coal-Gas Desulfurization, DE-FC21-85MC221930, Final Report, October(1987).