

고온 석탄 가스 탈황을 위한 개선된 망간계 탈황제 개발

손병현 · 최은화* · 조기철* · 전대영** · 오광중*

한서대학교 환경공학과
*부산대학교 환경공학과
**부산광역시 보건환경연구원

(1999년 8월 20일 접수, 1999년 10월 29일 채택)

Development of the Advanced Manganese-Based Sorbent for Hot Coal Gas Desulfurization

Byung-Hyun Shon · Eun-Hwa Choi* · Ki-Chul Cho* ·
Dae-Young Jeon** · Kwang-Joong Oh*

Department of Environmental Engineering, Hanseo University
**Department of Environmental Engineering, Pusan National University*
***Public Health and Environmental Institute of Pusan Metropolitan*

ABSTRACT

This experiments have been made to develop of manganese-based sorbent for the removal of hydrogen sulfide from hot coal gases. Manganese-based sorbent were tested in an ambient-pressure fixed-bed reactor to determine steady state H₂S concentrations, breakthrough times and feasibility of the sorbent when subjected to cycle sulfidation and regeneration testing. Effects of particle size of sorbent, temperature of sulfidation, regeneration temperature and regeneration characteristics on the H₂S removal efficiency were investigated. Experimental results showed that the H₂S removal efficiency was optimal when the temperature was about 800°C and the smaller particle size, the better H₂S removal efficiency but in the range of 0.214~0.631mm didn't influence it much. The equilibrium constant(K) is represented as a $\log(K) = 3.396/T - 1.1105$ and the utilization efficiency of sorbents was about 92% at 800°C. Regeneration in air produced SO₂ concentration as high as 8.5% at 800°C, 8.4% at 850°C, and 8.8% at 900°C and may be used in sulfuric acid production.

Key Words : High-temperature Desulfurization, Mn-based Sorbent, H₂S, Sulfidation, Regeneration

요 약 문

연료가스로부터 황화수소를 제거하기 위해 망간계 탈황제를 개발하여, 대기압하 고정층반응기에서 황화/재생 반복실험을 통하여 탈황제의 효율성, breakthrough times, 그리고 평형농도를 구하였다. 황화수소 제거능에 영향을 미치는 입자크기, 황화반응 온도, 재생온도 그리고 재생 특성에 대해 살펴보았다. 황화수소 제거를 위한 적정 조업온도는 800℃였으며 입자크기가 감소할수록 탈황능은 증가하였으나 입경 0.214~0.631mm에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 실험으로부터 구한 황화수소 평형관계식은 $\log(K) = 3.396/T - 1.1105$ 이고 탈황제 이용효율은 800℃에서 92%를 나타냈다. 공기를 사용해서 재생할 때 SO₂ 배출농도는 800℃에서 8.5% 이상, 850℃에서 8.4% 이상, 그리고 900℃에서 8.8% 이상을 보여 황산제조에 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 고온탈황, 망간계 탈황제, 황화수소, 황화, 재생

1. 서 론

석유의 불안정한 공급과 고가화에 대처하기 위해 최근 석탄의 효율적인 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 석탄가스화 복합발전(integrated gasification combined cycle, IGCC) 시스템은 이러한 석탄의 이용과 무공해 연료에 대한 선호도를 동시에 만족시킬 수 있는 신기술로서 선진국에서 높은 관심하에 기술개발이 진행되고 있다. 석탄가스화의 기본원리는 가스화기내로 공급된 산화제(산소 또는 공기)와 석탄의 산화반응 및 가스화기내에서 생성된 이산화탄소, 수증기, 수소 등의 기체와 산화/환원반응에 의하여 주성분이 수소와 일산화탄소인 연료가스를 합성하는 것이다. 석탄가스화기 내에서 생성된 가스는 아주 빠르고 복잡한 반응을 하며, 석탄 속의 유황은 복잡한 경로를 통해 최종 생성물질인 황화수소(H₂S, COS)로 변환된다. 석탄가스내에 존재하는 오염물질인 제, 황, 질소, 그리고 알카리 금속 등은 가스터빈 날개에 침적하거나 부식을 일으켜 시스템의 내구성을 단축시키고 환경문제를 유발하기 때문에 가스터빈에 도달하기 전에 제거해야만 한다.

현재 미국의 DOE/METC(Morgantown Energy Technology Center, Department of Energy)에서는 IGCC에 적용할 수 있는 고온 탈황제 개발에 심혈을 기울이고 있으며¹⁾, 고온 탈황제의 구비조건

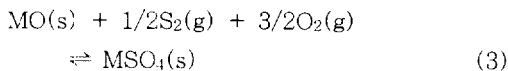
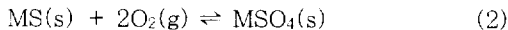
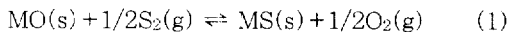
은 i) 고온고압조건에서 황과의 반응성이 뛰어나고, ii) 환원조건에서 금속이온으로 환원이 일어나지 않아야 하며, iii) 재생이 쉽고 여러번의 재생에도 반응성의 저하없이 내구성이 있어야 한다. 현재까지 개발된 탈황제 중 상압화 단계에 도달한 것은 대부분 아연계 탈황제다. Focht 등²⁾은 ZnO와 FeO로부터 합성한 zinc ferrite(ZnFe₂O₄)를 가지고 실험한 결과 황화수소 농도를 100ppmv 이하로 감소시킬 수 있는 좋은 결과를 얻었으나 온도 650℃ 이상에서는 사용할 수 없음을 보고했으며, Susan 등³⁾은 산화아연과 zinc ferrite의 단점을 극복하기 위해 산화아연에 TiO₂를 가해 zinc titanate를 제조하여 탈황과 재생실험을 행한 결과, 황화반응시 산화아연보다 황화반응속도와 황제거효율은 비슷하였으나 환원에 의한 금속아연으로의 휘발손실은 더 적음을 알아냈다. 아연계 탈황제의 제한적인 성공에도 불구하고, 미국 에너지성의 METC⁴⁾는 망간계 탈황제의 제조에 관심을 가지기 시작했다. Westmoreland와 Harrison⁵⁾은 열역학적인 자료를 기초로 고온탈황이 가능한 23개 금속 산화물을 선정하였으며, 다른 금속산화물과는 달리 망간산화물은 온도범위 600~700℃에서 탈황능이 있고 1,000℃ 이상의 고온에서도 탈황이 가능함을 예상했다. 또한 Westmoreland 등⁶⁾의 속도론적 연구결과, H₂S와 MnO, CaO, ZnO 그리고 V₂O₅와의 초기반응속도의 상대적인 크기는 MnO>CaO≈ZnO>V₂O₅였다. Hepworth와 Ben-

Slimane⁷⁾은 열역학적인 관점에서 고온연료가스로부터 황을 제거하기 위한 단일 또는 혼합금속산화물 탈황제의 거동을 평가하기 위해 열역학적인 시스템을 개발하였으며, 이 연구에서 연구자들은 넓은 범위의 온도에 사용할 수 있고 또한 반응속도도 빠른 탈황제는 망간계 탈황제라고 보고하였다.

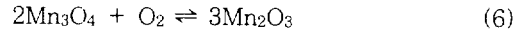
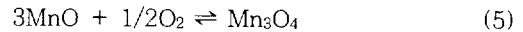
이에 본 연구에서는 반응속도가 빠르고 환원가스에 대한 금속으로의 휘발저항이 큰 망간계 탈황제를 제조하여 대기압에서 고정층반응기를 이용하여 탈황제의 황화수소 제거능과 재생에 관하여 실험해 보고자 한다.

2. 탈황 이론

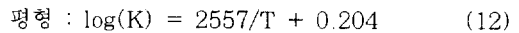
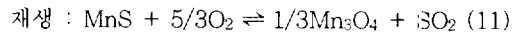
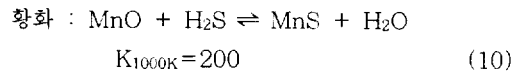
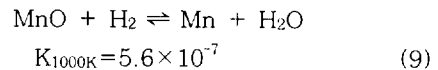
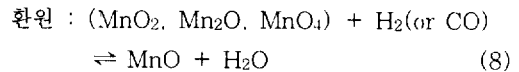
고온탈황제로는 금속산화물과 이들 혼합물을 많이 사용하며, 금속산화물과 황화수소의 반응은 황과 산소의 분압으로 나타낼 수 있다⁷⁾. 식 (1)에 의해 황화반응이 일어나지만 반응시 식 (2), (3)과 같은 부반응이 일어날 수 있으며, 이 부반응에 의해 생성된 sulfate는 황화된 탈황제의 재생을 어렵게 하므로 가능한 한 부반응이 억제되는 조업조건을 찾아야 한다. 여기에서 M은 Zn, Fe, Cu, Ca, 그리고 Mn과 같은 금속이다.



망간은 4가지 산화물 형태(MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, 그리고 MnO₂)로 존재하며⁸⁾ 망간산화물은 CO나 H₂에 의해 금속망간으로 환원이 쉽게 일어나지 않는다. 또한 Mn₃O₄, Mn₂O₃, 그리고 MnO₂는 약한 환원분위기 하에서도 쉽게 MnO로 환원되므로, 망간산화물 중에서 MnO가 가장 안정한 형태이다. 망간산화물은 식 (4)~(7)에 따라 4가지 형태로 전환되며, MnO의 구조는 spinel 구조를 가지고 있으므로 황화수소와의 반응에 유리한 구조이다⁹⁾.



망간산화물에 의한 황화수소 제거 메카니즘은 크게 환원, 황화, 재생단계로 나눌 수 있으며, 먼저 수소나 일산화탄소에 의해 MnO로 환원이 일어나고 MnO가 H₂S와 반응하여 MnS로 황화반응이 일어나며 산소에 의해 Mn₃O₄로 재생된다. 식 (9)에서 볼 수 있듯이 MnO의 수소에 의한 환원반응 평형상수는 매우 작기 때문에 금속망간으로의 환원은 거의 일어나지 않으며, 황화반응 평형상수는 환원반응 평형상수보다 큰 값을 가지므로 황화반응 속도가 더 빠름을 알 수 있다²⁾.



1993년 Turkdogan은 열역학적인 자료와 여러 가지 실험결과를 이용하여 식 (10)의 온도에 대한 황화수소의 평형관계식, K(P_{H₂O}/P_{H₂S})을 (12)와 같이 얻었다¹⁰⁻¹²⁾.

3. 실험방법

3.1. 탈황제 제조 및 분석

본 연구에서 실험한 망간계 탈황제 제조에 사용한 물질은 Manganese carbonate(94~95.5%, Junsei Chemical Co. Ltd, Japan, G.R grade), aluminum oxide(97.6% Al₂O₃, 2.1% TiO₂, Junsei Chemical Co. Ltd, Japan, G.R grade), bentonite(inorganic binder) 등이고 각 시약은 입자 크기 100μm 이하를 사용하였으며, 비용을 절감하

고 화학적으로 활성이 있는 탈황제를 만들기 위해 가능한한 bentonite의 사용량은 적게 하였다. 탈황제 제조순서는 아래와 같다.

- i) 각각의 물질을 비율에 따라 첨가한 다음 불밀에 넣어 완전히 혼합
 - ii) 탈이온수로 슬러리 상태로 만든 후 oven에서 일정무게가 될때까지 건조(110℃, 13시간)
 - iii) 건조된 MnCO₃ 혼합물을 tubular furnace에서 가소(400℃, 5시간)
 - iv) 공기를 주입하면서(1ℓ/min) 경화(1,100℃, 2시간)
 - v) 최종 생성물은 분쇄 후 10/20, 20/40, 40/60, 60/80mesh로 체거름하여 실험에 사용
- 탈황제의 망간함량을 정량적으로 분석하기 위해 원자흡광광도계(360 atomic absorption spectrophotometer, Perkins Elmer, U.S.A)를 사용하였으며, 시료전처리 방법은 한국공업규격 망간광석의 망간분석방법(KS E 3005)을 이용하였다. 탈황제의 결정상태와 반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 XRD(D500 X-ray diffractometer, Siemens, Germany)를 사용하였으며, X-ray 회절기의 조업 조건으로는 시료를 미세하게 분쇄(<325 mesh)한 후 X-ray tube 30kV, 20mA, 그리고 scan speed 2°/min에서 작동하였고 2θ 범위는 20~80°에서 크로마토그램을 얻었다. 제조한 탈황제 표면의 미세조

Table 1. Physical properties of the Mn-based sorbents

Variables	Properties	Quantity
Make up(%)	MnCO ₃	80
	Al ₂ O ₃	15
	Binder	5
Phase state		Mn ₃ O ₄
Mn content(%)		44.12
BET surface area(m ² /g)		3.35
Bulk density		1.25
Pore volume(cc/g)		0.0068
Pore size distribution		0.05μm>, 40.3%
		0.002~0.05μm, 42.55%
		0.002μm<, 17.02%

직을 관찰하기 위해 EDX(energy dispersive X-ray)가 부착된 전자주사현미경(JEOL superprobe JSM-5400, 日本電子社, Japan)을 이용하였으며, 탈황제의 표면적은 BET 측정방법(ASAP 2010C, micromeritics Co., U.S.A)으로 진공도 1×10⁻³ torr, 180℃에서 수증기 등을 제거하기 위해 2시간 전처리한 후 측정하였다. Table 1에 탈황제의 물리적 특성을 나타내었다.

3.2. 실험장치 및 방법

황화반응 실험을 Fig. 1에 나타낸 고정층 실험장치에서 수행하였다. 실험장치는 크게 반응기 부분, 모사가스제조 부분, 분석 부분 그리고 배가스 처리 부분으로 구성되어 있고 반응기는 석영관(I.D 15mm)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 monitoring 하였으며, 반응기 중간위치에 다공성 석영판(fritted quartz plate)을 부착하고 그 위에 탈황제를 놓았다. 주입 모사가스는 각각의 cylinder로부터 MFC(mass flow controller Model 5850E, BROOKS instrument inc., England)를 이용하여 원하는 모사가스의 농도와 유량을 조절한 후 상향으로 반응기에 주입하여 황화반응을 시작하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 heating tape를 이용하여 반응기에 주입되기 전에 예열하였으며, 황화반응 전·후의 반응기는 질소로 30분 동안 세정하

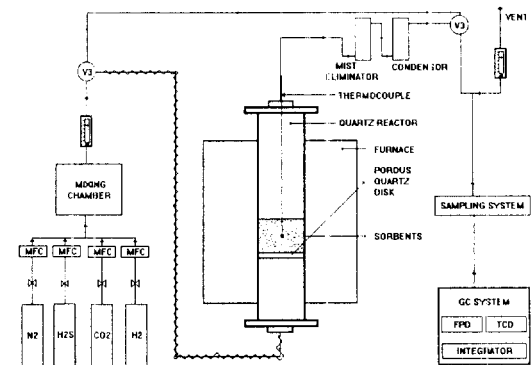


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 2. Experimental conditions for sulfidation and regeneration reaction

Variables	Sulfidation conditions	Regeneration conditions
Temperature(°C)	600~900	800~900
Particle size(mm)	0.21~1.42	0.63
Gas compositions(%)	H ₂ S 0.75~3%, H ₂ 20%, N ₂ 77~79%	Air, Air+N ₂
Flow rate(ml/min)	100~300	100
Sorbent amount(mg)	1000	1000

었다.

반응가스의 농도는 FPD(flame photometric detector)를 장착한 가스크로마토그래피(DS 6200 GC, DONAM Instrument Inc., Korea)를 이용하여 황화합물을 분석하였고 칼럼은 8'(length) × 1/8"(O.D)의 Teflon tubing packed Haysep Q (Supelco Inc.)로 100°C에서 등온 분석하였다. 시료는 5분마다 250 μ l sample loop를 이용하여 채취하였고 반응기를 나가는 하류의 관은 황화수소 흡착을 방지하기 위해 테프론으로 코팅된 스테인레스를 사용하였으며, 본 실험의 조건을 Table 2에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 입경 영향

Fig. 2는 유량 200ml/min, 반응온도 700°C, 그리고 H₂S 0.75%-N₂ 79.25%-H₂ 20%의 모사가스 조성에서 탈황제의 입자크기에 따른 황제거량(sulfur capacity)과 전환율(conversion)을 나타낸 것으로서, 입자크기 약 0.63mm 부근에서 황제거량 및 전환율의 변곡점이 생김을 알 수 있다. 황제거량은 시료크기가 작을수록 조금 향상된 탈황능을 보였으나, 입자크기 0.214~0.631mm의 범위에서는 영향이 크지 않았다. 이는 입경이 0.2~0.6mm인 경우 황화반응 속도에 미치는 입경영향이 크지 않다는 Turkdogan & Olsson⁸⁾ 그리고 손 등¹³⁾의 연구 결과와 일치한다. 그러나 입자크기 0.631mm 이상에서는 탈황제 효율의 현저한 저하를 볼 수 있었으며, 이는 입자크기가 너무 크면 새로이 형성된 MnS층

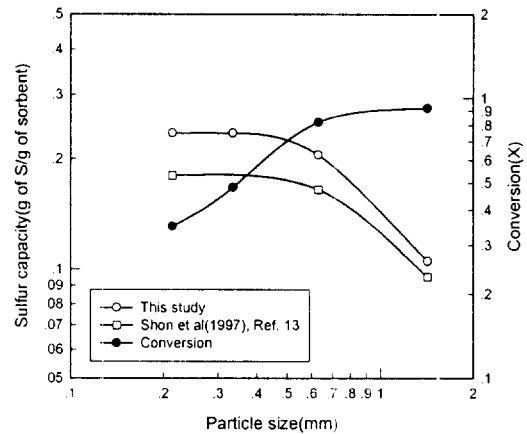


Fig. 2. Sulfur capacities and conversion obtained as a function of sorbent particle size.

을 통한 확산이 활발하지 못하여 반응속도가 감소하기 때문에 추정되며^{10,14)}, 이로 인해 미반응 MnO가 잔류하게 된다. 전환율의 경우, 입경이 0.63mm까지는 급격한 증가를 보이다가 0.63mm 이후에서는 증가량이 둔화되었다. 일반적으로 고온탈황은 입경이 작을수록 화학반응으로 인해 구조적 변화가 생겨 반응기체 및 생성기체의 흐름경로가 변하고 입경이 0.1mm 이하에서는 고정층 반응기 내에서 압력강하의 문제가 발생하며, 입경이 너무 크면 전환율의 감소를 초래하여 탈황제 이용효율이 감소하게 된다. 본 실험결과 반응속도가 크고 새로이 생성된 MnS층을 통한 확산 저항도 작게 할 수 있는 입경이 약 0.631mm 정도이므로 이 입경으로 실험을 수행하기로 한다.

4.2. 온도 영향

고정층 황화반응 실험에서 반응기 배출 황화수소

농도는 처음 어느 시간까지는 일정한 농도를 유지하다가 천천히 상승하지만 그 이후에는 주입농도와 같은 수준까지 급격히 증가한다. 이와 같이 농도경사의 급격한 변화가 일어나는 시간을 breakthrough time, 배출 농도가 일정한 상태를 평형(equilibrium), 그리고 시간에 따른 농도곡선을 breakthrough curve라고 하며, 본 논문에서는 황화반응에 대한 H₂S breakthrough curve와 탈황제 단위 g당 제거된 황의 양으로 탈황능과 탈황효율을 해석하였다.

물질전달과 반응속도에 저항이 존재하지 않으면 breakthrough curve는 계단함수를 이룬다¹⁵⁾. 이러한 계단함수에서 $t < t^*$ 일 때 $y = y_{eq}$ 이고 $t > t^*$ 일 때 $y = y^0$ 이다. 여기에서 y_{eq} 는 황화수소의 반응 후 평형 농도이고 y^0 는 황화수소의 반응 전 주입농도이며, t^* 는 이론 breakthrough time(탈황제의 완전한 황화반응에 필요한 시간)이다. 반응속도와 확산속도가 크지않고 축방향 분산(axial dispersion)과 편류(channeling)가 일어나면 breakthrough curve의 경사가 완만해진다. 또한 x축의 실제 breakthrough time은 부분전환율(fractional conversion)로서 탈황제의 이용효율을 나타내고 breakthrough time 이전의 황화수소 농도는 탈황제의 성능을 측정하는데 중요하다. 식(10)에서 알 수 있듯이 MnO와 H₂S의 반응은 가역반응이므로 정반응이 최대로 일어나는 반응조건이 최적의 실험조건이 된다.

Fig. 3은 온도 600℃, 700℃, 800℃, 그리고 900℃에서 정규화 시간(normalized time) t/t^* 에 따른

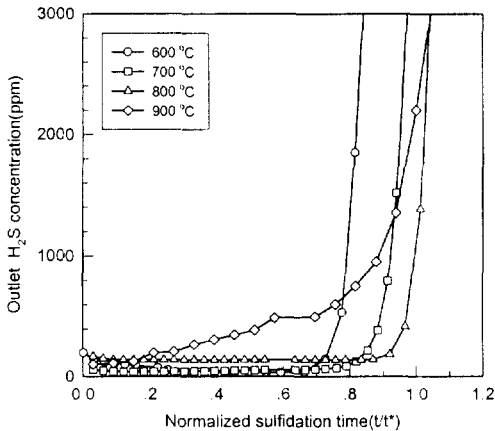


Fig. 3. Effect of temperature on H₂S breakthrough curve for sulfidation.

배출 황화수소의 농도를 나타낸 것이다. 식 (12)에서 볼 수 있듯이, 평형상수는 온도만의 함수이므로 0.75% H₂S-20% H₂-79.25% N₂ 모사기스를 유량 200ml/min으로 흘려보내면서 온도에 따른 황화반응을 수행하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 망간계 탈황제의 황화반응은 가역반응임을 알 수 있으며 온도 600℃에서의 평형농도는 20ppmv, 부분전환율은 0.75, 온도 700℃에서의 평형농도는 30ppmv, 부분전환율은 0.82로 탈황제 이용효율은 600℃의 경우보다 약 10% 정도 향상된 결과를 얻었다. 온도 800℃에서의 평형농도는 90ppmv, 부분전환율은 0.93으로 나타나 탈황제 이용효율면에서 최고의 성능을 보였으며, 온도 900℃에서의 breakthrough curve는 다른 온도에서와는 달리 기울기의 경사가 완만하고 또한 breakthrough time이 정확하지 않다. 이는 Fig. 4의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 반

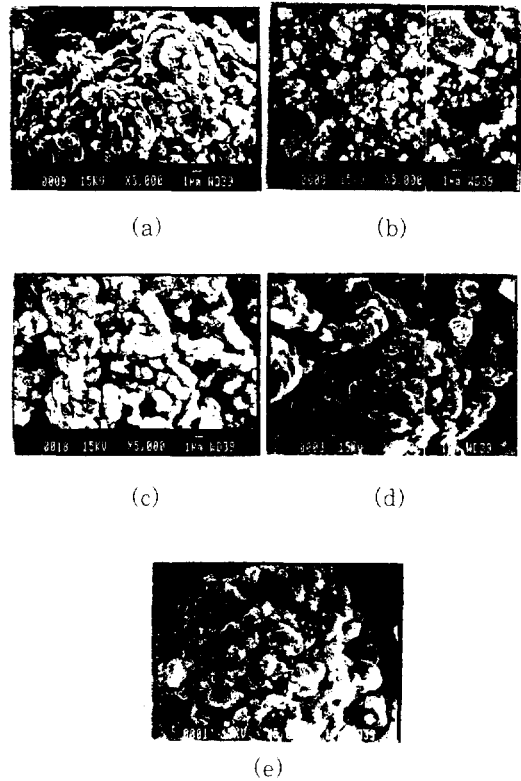


Fig. 4. SEM photographs of manganese-based sorbent. (a) fresh (b) sulfided at 600℃ (c) sulfided at 700℃ (d) sulfided at 800℃ (e) sulfided at 900℃.

응온도가 증가할수록 소결로 인한 응집과 또한 화학 반응으로 인한 고체 생성물 입자내 물질전달저항 (intraparticle transport resistance)이 증가하여 반응성이 저하되기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 반응전 새 탈황제와 600°C, 700°C, 800°C, 그리고 900°C에서 황화반응 후 탈황제의 SEM 사진이다. 반응 전의 탈황제는 그레인(grain)의 생성없이 표면적이 큰 상대임을 알 수 있고, 0.75% H₂S-20% H₂-79.25% N₂, 입자크기 0.631 mm, 유량 200ml/min의 조건하에서 온도변화에 따른 황화반응 후 탈황제의 구조적 변화를 살펴본 결과, 600°C에서 황화반응 시킨 탈황제는 그레인의 생성이 시작되었음을 알 수 있고 700°C~800°C에서 황화반응한 경우 완전한 그레인의 생성을 볼 수 있다. 900°C에서 반응을 시킨 경우 약간의 응집을 보이기는 했으나 그레인의 구조를 파악하지 못할 정도는 아니었다. 탈황제의 구조적 변화를 일으키는 메카니즘은 고온 탈황반응의 경우 화학반응과 소결 두 가지 현상에 기인한다. 신터링이 일어나는 온도는 그 물질 용융온도의 40~50%이며 순수한 MnO의 신터링 온도는 500°C부터 시작된다고 Caillet¹⁶⁾는 보고했으나 본 실험에서 제조한 탈황제는 900°C에서 약간의 신터링이 일어났으며, 이는 binder와 알루미늄을 혼합하여 고온에서 경화법으로 제조했기 때문으로 사료된다. 이에 본 연구에서는 황포집능, 탈황제의 구조적 변화방지, 그리고 IGCC시스템에 이용하기 위한 황화수소의 농도 한계는 150 ppmv이므로 적정 조업온도는 800°C라고 사료된다.

4.3. 평형관계와 황 포집량

Fig. 5는 온도에 따른 평형농도의 관계를 나타낸 것이다. 탈황제의 온도에 따른 평형농도 관계를 구하기 위해, 먼저 실험으로부터 온도 600, 700, 800, 그리고 900°C에서 구한 평형농도를 이용하여 각 온도에서 평형상수 $K((P_{FeO})/(P_{FeS}))$ 를 구하고 여기에 로그값을 취하여 온도에 따른 황화수소의 평형관계 실험식을 구하였다. 본 실험으로부터 구한 실험식은 식 (13)과 같으며, 이와 같은 결과는 Turkdogan¹⁰⁾, Ben-Slimane & Hepworth¹⁷⁾, 그리고 손 등¹³⁾의 실험결과와 비슷한 경향을 보이며,

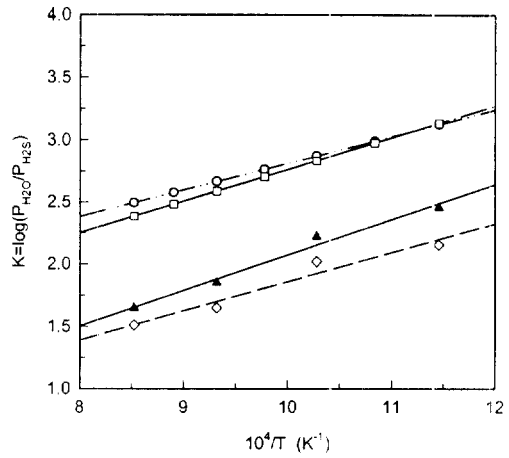


Fig. 5. Temperature dependency of the equilibrium constant for sulfidation.

탈황제의 온도의 증가에 따른 평형황화수소 농도는 반비례한다는 사실과 일치한다.

$$\log(K) = 3.396/T - 1.1105 \quad (13)$$

망간계 탈황제의 황 제거량은 망간 함량이 42.129%이므로 탈황제 중에 포함되어 있는 망간은 완전히 MnO로 전환된다고 가정하여 식 (10)을 이용하여 황화반응 후의 이론적인 황 제거량을 계산하였다. 망간계 탈황제의 탈황능은 25.7g/100g of sorbent로 zinc ferrite의 39.8g/100g of sorbent 보다는 성능이 약간 떨어지지만 pilot-scale과 공정개발 실험에 많이 사용된 zinc titanate의 23.8g/100g of sorbent와는 비슷한 성능¹⁷⁾을 보이므로 망간계 탈황제는 아연계 탈황제의 대체 탈황제로 이용할 수 있으리라 판단된다.

Fig. 6은 입자크기 0.63mm, 유량 200ml/min, 모사가스 조성 H₂S 0.75%-N₂ 79.25%-H₂ 20%에서 반응온도의 변화에 따른 실제 황 포집량과 이론 황 포집량(25.7g of S/100g of sorbent)을 비교한 것으로, 실제 황 포집량은 이론 황 포집량을 기준으로 600°C에서 75%, 700°C에서 82%, 800°C에서 92%, 그리고 900°C에서 70%로 나타나 800°C에서 가장 좋은 탈황제 이용효율을 보여 Fig. 3의 결과와 일치하는 결과를 얻었다.

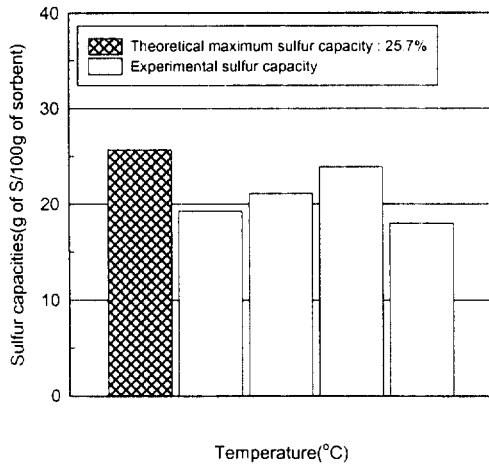


Fig. 6. Comparison of the theoretical capacity with the experimental results.

4.4. 탈황제의 재생

대부분의 금속산화물 탈황제의 재생은 황화된 탈황제에 공기 또는 공기/스팀 혼합가스를 주입하여 산화재생한다¹⁸⁾. 경제적으로 효율성이 있는 탈황제는 sulfate의 생성없이 완전한 재생이 이루어져야 할 뿐만 아니라 수많은 황화/재생 후에도 탈황제 초기의 탈황능을 유지해야 하므로, 재생 조건들(온도, 산소농도, 그리고 재생가스 특성)은 탈황제의 물리적 내구성과 반응성을 유지하기 위해 조심스럽게 조절되어야 한다. 재생온도가 너무 높으면 소결을 일으켜 결국 기공도의 손실을 가져와 반응성의 저하를 초래하며, 상대적으로 낮은 온도에서 재생이 이루어지면 MnSO₄가 생성되어 재생 후 황화반응에 영향을 미치기 때문에 가능하면 MnSO₄ 생성을 억제하는 방향으로 재생을 행해야 한다¹⁹⁾.

망간계 탈황제의 재생반응은 아래 식에 따라 진행된다. 먼저 MnO가 황화반응 후 MnS로 전환되며, 이 MnS가 공기 중의 산소와 반응하여 MnO로 재생된다. 식 (14)의 반응이 진행된 후 MnO는 가스 중에 존재하는 산소와 반응하여 Mn₃O₄로 쉽게 전환되므로 재생 후 망간산화물 존재 형태는 Mn₃O₄ 형태이며⁸⁾ 총괄 재생반응식은 (16)과 같다.

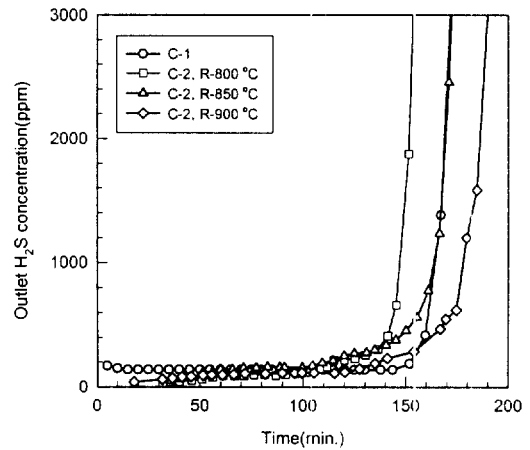
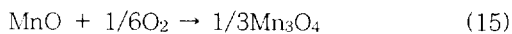
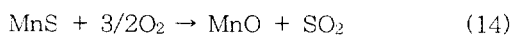
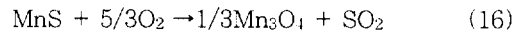


Fig. 7. Effect of regeneration on H₂S breakthrough curve for successive sulfidation cycles.



위 반응들은 열역학적으로 일어나기 쉽고 온도범위 800~1200°C에서 완전한 반응이 일어나므로 반응가스 중의 산소는 사실상 SO₂로 전환되고 재생된 망간산화물은 Mn₃O₄ 형태를 가지며, 이 Mn₃O₄는 황화반응시 고온 환원성 연료가스(H₂ 또는 CO)에 노출되면 즉시 MnO로 환원된다. 황화/재생의 최고온도는 가상 2원 MnO-MnS 시스템의 용융온도인 1,232°C이고¹⁰⁾ 재생반응은 비가역적이며 높은 발열반응이다.

본 연구에서 재생시 사용한 실험장치는 Fig. 1의 황화반응 실험장치와 동일하며 황화반응은 상향으로 반응가스를 주입하였고, 재생반응은 황화반응이 종료된 후 질소로 완전히 반응기내의 가스를 세정한 후, 하향으로 반응가스를 주입하여 실험을 행하였다. 망간계 탈황제의 경우 산소농도와 온도만을 고려하여 공기에 의해 완전히 재생할 수 있으며, 산소농도가 낮을 때에는(약 5% 이하) 단지 재생시간만의 함수이고²⁰⁾ 산소농도가 5% 이상일 때는 재생에 크게 영향을 미치지 않으므로 본 실험에서는 온도만을 고려하여 실험을 행하였으며, 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

4.4.1. 탈황제의 재생에 미치는 온도의 영향

Fig. 7은 탈황제의 재생온도 영향을 살펴본 것으로

서, 온도 800°C, H₂S 0.75%-H₂ 20%-N₂ 79.25%, 유량 200ml/min의 조건에서 황화반응을 시키고 온도 800°C, 850°C, 그리고 900°C에서 유량 100ml/min의 공기로 재생을 한 후 2차 황화반응 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 C-1은 새 탈황제를 황화반응시킨 것이고 C-2는 각각의 온도에서 재생한 후

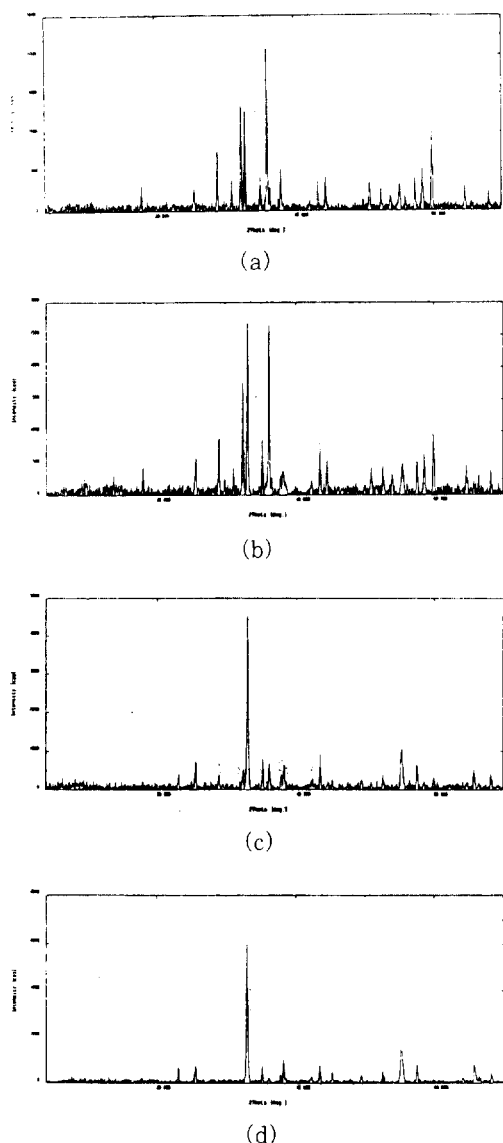


Fig. 8. XRD diagram of the manganese-based sorbent with respect to regeneration temperature. (a) fresh (b) regeneration at 900°C (c) regeneration at 850°C (d) regeneration at 800°C.

황화반응 시킨 것을 의미한다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 재생온도가 증가할수록 탈황능력이 조금씩 증가하였다. 800°C에서 재생했을시 1차 황화반응 때보다 탈황능이 약간 감소하였으며, 850°C에서 재생한 경우 탈황능이 1차 황화반응과 같은 결과를 얻었다. 그리고 900°C에서 재생했을 경우 탈황능은 약 5% 정도 향상되었다.

또한 Fig. 8은 새 탈황제와 800°C, 850°C, 900°C에서 재생한 Mn-C 탈황제의 XRD 그림을 나타낸 것으로 800°C, 850°C에서 재생한 경우 망간산화물은 Mn₂O₃ 형태로 재생이 되고 sulfates의 생성을 볼 수 있어 2차 황화반응에 영향을 미친 것으로 보인다. 그러나 900°C에서 재생한 경우는 Mn₃O₄ 형태로 재생이 되고 또한 sulfate의 생성을 볼 수 없었으며, 원래의 탈황제와 같은 상(phase)으로 재생됨을 보여주고 있다. 망간산화물의 sulfate 생성을 피하기 위한 최소 온도는 915°C 이상이지만⁹⁾, 망간계산화물의 재생은 매우 큰 발열반응으로서 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 재생반응열에 의해 온도가 약 20°C 정도 상승하므로 900°C에서 재생하여도 sulfate의 생성을 관찰할 수 없어, 본 실험에서 구한 적정 재생온도는 900°C라고 사료된다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 망간계 탈황제를 고정층 반응기에서 실험한 결과 약 20°C의 온도증가를 관찰할 수 있어 반응기의 온도제어에 아연계 탈황제보다 망간계 탈황제가 더 유리함을 볼 수 있으며, 이와 같은 이유는 zinc

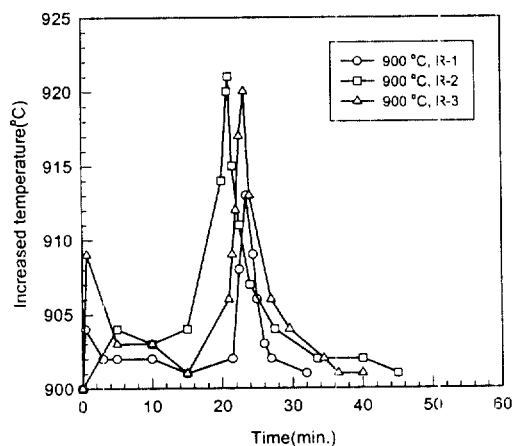


Fig. 9. Variation of the temperature for regeneration at 900°C of sulfided sorbent using air.

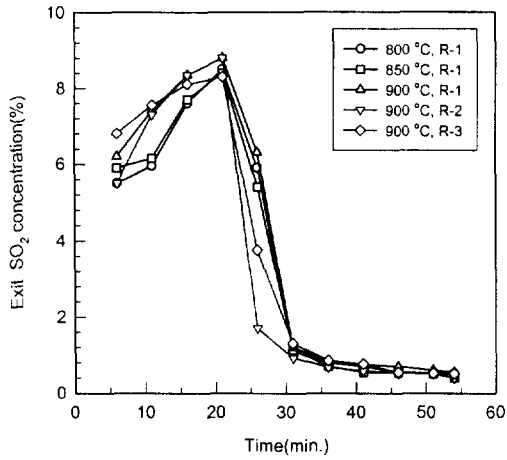


Fig. 10. Exit SO₂ concentration for regeneration of sulfided sorbent.

ferrite 재생 반응열이 -1.700kJ/mol 이고 MnO의 재생 반응열이 -527.2kJ/mol 이기 때문에 사용된다²¹⁾. Fig. 9는 900°C에서 재생시 재생횟수의 증가에 따른 온도증가를 나타낸 것으로, 여러번 황화/재생을 반복해도 재생시간은 30분 이내임을 간접적으로 알 수 있다.

4.4.2. 재생시 사용한 산소량과 배출 SO₂농도

망간계 탈황제의 수소에 의한 환원속도와 산소에 의한 재생반응 속도는 황화반응 속도보다 훨씬 빠르다²⁰⁾. Fig. 10은 재생시 시간에 따른 SO₂ 배출농도를 나타낸 것으로서 재생은 모든 경우 30분 이내에 종료됨을 볼 수 있으며, 800°C에서 재생시 SO₂ 최고 도달 농도는 8.5%, 850°C는 8.4%, 그리고 900°C는 8.8%로서 온도에 따른 배출 SO₂농도는 큰 차이를 보이지 않았다. 망간계 탈황제의 재생시 배출될 수 있는 이론적인 최고 SO₂농도는 식 (16)의 화학양론 계수로부터 13.7%이지만 MnS층의 일부의 S가 원소황의 형태로 배출되기 때문이며 관 하류의 응축 trap과 반응기 하류의 배출구에서 원소황을 확인할 수 있었다. 또한 배출 SO₂농도는 반응시간 약 20분에서 8.4~8.7%로 최고치에 도달한 후 30분에서 약 1.2%로 급격히 떨어진 다음 매우 낮은 속도로 감소하므로 대부분의 황화된 탈황제의 재생은 약 30분 이내에 종료됨을 알 수 있으며, 또한 SO₂ 배출 농도가 6% 이상이므로 황산제조공장이나 원소황

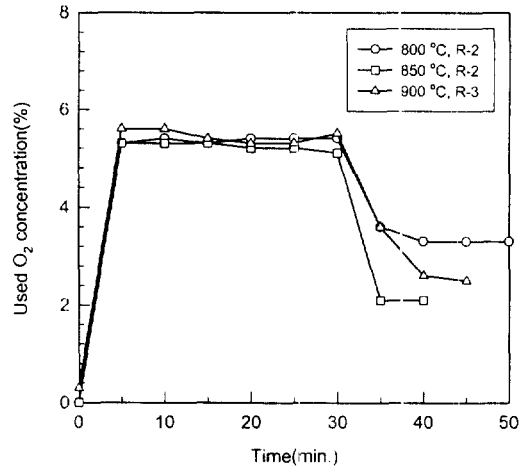


Fig. 11. Used O₂ concentration for regeneration of sulfided sorbent.

으로 회수할 수 있을 것으로 판단된다 Fig. 11은 재생시 사용되는 산소의 양을 나타낸 것으로 사용되는 산소량은 재생온도에 관계없이 공기 중의 약 5.5%만이 사용되었으며, 이는 Ben-Slimane & Hepworth²⁰⁾가 제시한 산소농도 5% 이상에서는 재생속도나 시간에 영향을 미치지 않는다는 사실과 일치하였다.

5. 결 론

MnCO₃, Al₂O₃, 그리고 bentonite(bnder)를 합성하여 제조한 탈황제를 가지고 황화수소 제거에 관한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 입자크기에 따른 탈황능은 탈황제의 크기가 작을수록 더 좋은 탈황능을 보였으며, 입자크기 0.214~0.631mm의 범위에서는 영향이 크지 않았고, 입자크기 0.631mm 이상에서는 탈황효율의 현저한 저하를 볼 수 있었다. 전환율의 경우 마찬가지로 0.214~0.631mm의 범위에서는 전환율이 급격히 증가하였으나, 그 이후에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러므로 본 고정층 반응기 실험조건에서는 반응속도도 활발하고 새로이 생성된 MnS층을 통한 확산저항도 작게 할 수 있는 0.631mm가 적정 입자크기라고 판단된다.

- 2) 온도가 망간계 탈황제의 탈황효율에 미치는 영향을 살펴본 결과, 온도 600°C에서의 평형농도는 20ppmv, 부분전환율은 0.75, 온도 700°C에서의 평형농도는 30ppmv, 부분전환율은 0.82, 그리고 800°C에서의 평형농도는 90ppmv, 부분전환율은 0.93으로 나타나 탈황제 이용효율면에서 최고의 성능을 보였으며, 온도 900°C에서는 기울기의 경사가 완만하고 신터링으로 인한 응집으로 평형농도와 전환율을 구할 수 없었다. 그러므로 황포집능, 탈황제의 구조적 변화방지, 그리고 IGCC시스템에 이용하기 위한 황화수소의 농도 한계는 150ppmv이므로 적정 조업온도는 800°C라고 사료된다.
- 3) 온도에 따른 평형농도를 실험해 본 결과, 온도와 평형농도간의 실험식은 $\log(K) = 3.396/T - 1.1105$ 이었으며, 반응온도의 변화에 따른 실제 황 포집량은 이론 황 포집량(25.7g of S/100g of sorbent)을 기준으로 600°C에서 75%, 700°C에서 82%, 800°C에서 92%, 그리고 900°C에서 70%로 나타나 800°C가 가장 좋은 탈황제 이용효율을 보였다.
- 4) 탈황제의 재생에 미치는 온도 영향을 살펴본 결과, 재생온도가 증가할수록 탈황능이 조금씩 증가하였다. 850°C에서 재생한 경우 탈황능이 1차 황화반응과 같은 결과를 얻었고 900°C에서 재생했을 경우 탈황능은 약 5% 정도 향상되었고 또한 Mn_3O_4 형태로 완전히 재생이 되고 sulfate의 생성을 볼 수 없었다. 망간산화물의 sulfate의 생성을 피하기 위한 최소 온도는 915°C 이상이지만 재생반응열에 의해 온도가 약 20°C 정도 상승하므로 900°C가 적정 재생온도라고 사료된다.
- 5) 재생반응시 SO_2 최고 도달 농도는, 800°C 8.5%, 850°C는 8.4%, 그리고 900°C는 8.8%로서 온도에 따른 배출 SO_2 농도는 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 배출 SO_2 농도는 반응시간 약 20분에서 8.4~8.7%로 최고치에 도달한 후 30분에서 약 1.2%로 급격히 떨어진 다음 일정한 상태를 유지하므로 재생은 약 30분 이내에 종료됨을 알 수 있었으며, 또한 SO_2 배출 농도가 6% 이상이므로 황산제조공장이나

원소황으로 회수할 수 있다. 또한 재생시 사용되는 산소의 양은 5% 이상에서는 배출 SO_2 농도에 큰 차이가 없음을 알았다.

사 사

본 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

- K : equilibrium constant [-]
 P_A : partial pressure of gaseous component A [atm]
 R : universal gas constant [$cm^3 \cdot atm/mol \cdot K$]
 t^* : dimensionless time [-]
 t : time [sec]
 T : absolute temperature [K]
 y^o : inlet concentration [ppmv]
 y_{eq} : equilibrium concentration [ppmv]

참 고 문 헌

1. Ayala, R. E. et al., "Moving-Bed Sorbents," *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting*, Morgantown, WV, Jun. 12~16, McDaniel et al., (Ed.), **2**, pp. 591~600(1995).
2. Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P., "High-temperature desulfurization using zinc ferrite : reduction and sulfidation," *Chemical Engineering Science*, **43**(11), 3005~3013(1988).
3. Susan, L., Sarofim, A. F. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Modeling of the sulfidation of zinc-titanium oxide sorbents with hydrogen sulfide," *AIChE J.*, **38**(8), 1161~1169(1992).

4. Hepworth, M. T., Ben-Slimane, R., "Hot coal gas desulfurization with manganese-based regenerable sorbents," *Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting*, DOE/METC-93/6131, NTIS, Springfield, VA, pp. 432~444(1993).
5. Westmoreland, P. R., Harrison, D. P., "Evaluation of candidate solids for high temperature desulfurization of low-Btu gases," *Environmental Science & Technology*, **10**(4), 659~661(1976).
6. Westmoreland, P. R., Gibson, J. B. and Harrison, D. P., "Comparative kinetics of high temperature reaction between H₂S and selected metal oxides," *Environmental Science & Technology*, **11**(5), 488~491(1977).
7. Hepworth, M. T., Ben-Slimane, R. and Zhong, S., "Thermodynamic cooperation of several sorbent system for hot coal-derived fuel-gas desulfurization," *Energy & Fuels*, **7**(6), 602~609(1993).
8. 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, pp. 277~288(1979).
9. Deasi, M., Brown, M., Chamberland, B. and Jalan, V., *Prep. Pap. AM. Chem. Soc. Fuel Chem.*, **35**(1), 87~94(1990).
10. 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).
11. Mills, K. C., *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides, and tellurides*, London, Butterworths(1974).
12. Coughlin, J. P., *US Bur. Mines Bull.*, p. 542(1954).
13. 손병현, 오광중, 김영식, "혼합 망간계 탈황제에 의한 고온 황화반응에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **19**(8), 1087~1100(1997).
14. Grindley, T., Steinfeld, G., "Development and testing of regenerable hot coal gas desulfurization sorbents," DOE/METC/16545, METC, Morgantown, WV, pp. 1118~1125(1981).
15. Tamhanker, S. S., Bagajewicz, M., Gavalas, G. R., Sharma, P. K. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Mixed-oxide sorbents for high temperature removal of hydrogen sulfide," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**(8), 429~437(1986).
16. Caillet, D. A., Harrison, D. P., "Structural property variations in MnO-MnS system," *Chemical Engineering Science*, **37**(4), 625~636(1982).
17. 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), 1175~1183(1994).
18. Tamhanker, S. S., Hasatani, M. and Wen, C. Y., "Kinetic studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron oxide sorbent. I. Reduction and sulfidation of iron oxide," *Chemical Engineering Science* **35**(7), 1181~1191(1980).
19. Turkdogan, E. T., Olsson, R. G., "Desulfurization of hot reducing gases with calcined dolomite," *Ironmaking and Steelmaking*, **4**, 168~176(1978).
20. Ben-Slimane, R., Hepworth, M. T., "Desulfurization of hot coal-derived fuel gases with manganese-based regenerable sorbents. 2. Regeneration and multicycle tests," *Energy & Fuels*, **8**(6), 1184~1191(1994).
21. Ayala, R. E., Kim, S. M., "Modeling and Analysis of Moving-Bed Hot-Gas Desulfurization Processes," *Environmental Progress*, **8**(1), 19~25(1989).