

## 황토를 지지체로 사용한 중온건식 아연계 탈황제의 반응특성 연구

박노국 · 정용화 · 이종대 · 류시옥 · 이태진

영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실

E-mail : tjlee@yu.ac.kr

## A Study on the Reactivity of Zinc-based Sorbents Using Yellow Earth as Support at Middle Temperatures

No-Kuk Park, Yong-Hwa Jung, Jong-Dae Lee, Si-Ok Ryu and Tae-Jin Lee

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University

### 요 약

본 연구에서는 황토를 지지체로 사용한 고온연료가스 정제용 아연계 탈황제의 성능시험을 수행하였다. 산화아연과 황토를 75 : 25의 비율로 혼합하여 탈황제를 제조하였고 황화/재생 반응속도, 황수용능력, 내마모성을 조사하였다. 탈황 및 재생반응실험은 중온(황화/재생 : 480°C/580°C)에서 수행되었다. 황토를 지지체로 사용한 아연계 탈황제는 장기사이클실험중에 나타나는 급속한 비활성화가 억제되었으며 반응속도, 황수용능력, 내구성 그리고 내마모성이 개선되었다. 황수용능력은 약 19 gS/100 g sorbent 정도로 10 cycle 까지 유지되었으며, 내마모도는 AI=19.1% 정도였다. 아연계 탈황제의 성능개선은 황토에 함유된 금속산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub> 등)의 영향으로 판단된다. 이들 결과로부터 황토를 지지체로 사용하여 중온건식 아연계 탈황제의 특성을 개선할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract**— The performance tests of zinc-based desulfurization sorbents using the yellow earth as support for the hot gas clean up were carried out. The zinc-based sorbent with 25 wt% yellow earth was prepared, and their properties such as the reaction rate, the sulfur capacity and the attrition resistance, were investigated. The reactivity tests for hot gas desulfurization was performed at middle temperatures (sulfidation/regeneration : 480°C/580°C). During multi-cyclic desulfurization, the deactivation of zinc-based sorbent was decreased by the addition of yellow earth, and their efficiency was enhanced. The ZnO/yellow earth sorbent had high reactivity, good regenerability, long-term durability (about 19 gS/100 g sorbent for 10-cycles) and high attrition resistance (AI=19.1%). It was concluded that the properties of zinc-based sorbent were improved by metal oxides (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, etc) in the yellow earth. From these results, it was confirmed that the desulfurization properties of zinc-based sorbents at middle temperatures could be improved by the yellow earth using as support.

### 1. 서 론

화석연료를 이용하는 차세대 에너지 플랜트는 가스 터빈으로 전기를 생산하는 석탄가스화 복합발전 시스템(IGCC)과 가압유동층 연소 발전시스템(PFBC)과 용융탄산염 연료전지(MCFC) 또는 고체산화물 연료전지(SOFC)를 이용하여 전기를 생산하는 가스화 연료전지(IGFC) 등이 개발되고 있다. 화석연료의 에너지 전환과정에서 발생하는 H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub> 등과 같은 황화합물은 발

전공정의 터어빈이나 연료전지에 치명적인 손상을 줄 수 있을 뿐 아니라 대기 중에 유출될 경우 환경오염을 유발할 수 있다<sup>[1][3]</sup>.

최근에는 화석연료의 에너지 전환과정에서 발생하는 황화합물을 선택적으로 제거하는 방법으로 반응기 형태에 따라 고정층, 이동층, 유동층 고온건식 탈황공정과 이들 공정에 적용 가능한 고온건식 탈황제가 다양한 조성으로 개발되고 있다. 고온건식 탈황제는 450°C 이상의 고온에서 황화합물을 직접 흡수제거 할 수 있기 때문에

에너지효율이 높고, 수처리 방식이 아니므로 2차 오염 물이 발생하지 않는다. 또한 사용한 탈황제를 쉽게 재생할 수 있어 경제성이 우수하다는 여러 가지 장점을 가지고 있다<sup>14)15)</sup>.

고온전식 탈황제는 주로 금속산화물로 이루어져 있는데, 칼슘계, 구리계, 철계, 아연계 등이 개발되어 있으며 이 중에서 산화아연이 주 반응물질인 아연계 탈황제는 황 화합물과 반응성이 우수하여 미국 DOE(Department of Energy) 산하의 RTI(Research Triangle Institute), METC (Morgantown Energy Technology Center) 등에서 다양한 조성으로 연구 개발된 바 있다<sup>16)18)</sup>. 특히, 산화아연과 산화티탄을 주성분으로 하는 복합금속산화물인 zinc titanate 탈황제는 열적 안정성이 우수하여 650°C 이상의 고온탈황에 적합한 탈황제로 알려져 있다<sup>19)112)</sup>.

초기의 고온전식 탈황공정은 가스화기로부터 공급되는 연료가스를 냉각하지 않고 온도를 고온상태로 가스 터어빈에 전달하기 위하여 가스정제공정에서도 650°C 이상의 고온조건으로 운전되었다. 그러나 운전온도가 높을수록 공정의 설계 및 운전조작이 어렵고 안정상의 여러 가지 문제점이 발생하여, 최근에는 운전온도를 증온(500°C 정도)으로 낮추려는 노력을 하고 있다.

선진국에서 다양한 조성으로 개발된 바 있는 zinc titanate 계열의 복합금속산화물 탈황제는 650°C 이상의 고온에서 높은 탈황효율과 열적 안정성을 가지고 있으나 중·저온에서는 탈황효율이 낮고 ZnS로 황화된 탈황제의 일부는 재생 후 zinc titanate(Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)의 스피넬 구조로 회복되지 못하고 ZnO와 TiO<sub>2</sub>로 잔존하는 문제점을 안고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 중·저온반응조건에서 높은 탈황효율을 가지면서 산화아연의 소결에 의한 성능저하를 억제할 수 있는 새로운 조성의 탈황제 개발이 요구되고 있다<sup>113)115)</sup>.

본 연구에서는 증저온에서 탈황효율을 개선하고 산화아연의 소결에 의한 비활성화를 억제하기 위하여 황토를 지지체로 사용하여 아연계 탈황제를 제조하였으며 보크사이트를 지지체로 사용한 탈황제와 함께 반응성과 내구성 그리고 내마모성을 비교·조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 탈황제 제조

본 연구에서는 고체산화물 혼합법(solid oxide mixing method)으로 고온전식 아연계 탈황제를 제조하였다. 입자크기가 20 μm 이하인 산화아연과 지지체를 75(ZnO) : 25(지지체)의 무게비율로 볼밀(ball mill)에 넣고 24 hr 동안 분쇄 및 혼합한 후 유기성 결합제인 E.G(ethylene glycol)을 적당량 첨가하여 원료물질을 충분히 반죽하여

Table 1. Composition of yellow earth.

Elements	Composition of yellow earth, wt%
SiO <sub>2</sub>	51.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.65
K <sub>2</sub> O	2.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.29
MgO	0.78
Na <sub>2</sub> O	0.27
TiO <sub>2</sub>	0.71
MnO	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04

얻어진 고체혼합물을 압출성형하였다. 압출성형된 실린더 모양의 성형체를 150°C에서 24 hr 동안 건조하고 750°C에서 2 hr 동안 열처리하였으며 적당한 크기로 분쇄하여 150~300 μm 크기의 입자만 체 분리한 후 750°C에서 2 hr 동안 다시 열처리하였다. 본 연구에서는 지지체로 황토와 보크사이트를 사용하였으며 한국화학시험 연구원에서 ICP(Inductivity Coupled Plasma Spectrometer)로 분석된 황토(전라북도 고창산)의 성분조성을 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 반응성 실험

탈황제의 반응성실험은 칸-벨런스를 이용하여 탈황 및 재생에서 무게변화에 의한 반응속도를 비교하였으며, 고정층반응기에서 연속반복적인 실험으로 내구성을 조사하였다.

탈황제의 반응속도는 황화 및 재생반응시간에 대한 무게 변화로 비교하였으며 무게변화는 반응기 상단에 설치한 칸-벨런스(CAHN instrument)로 측정하였다. 반응기는 내경 15 mm의 석영관을 사용하였고 시료를 넣는 sample capacity tube는 석영재질의 제품을 사용하였으며 탈황제는 50 mg 정도 충전하였다. 이 때 유입되는 반응가스는 하부에서 상부로 250 ml/min의 유속으로 흘러주었다.

탈황제의 장기 연속반복실험에 의한 내구성조사 실험은 고정층 반응기에서 수행하였으며 탈황제의 황화 및 재생반응을 한 사이클로 간주하여 사이클의 반복횟수가 증가함에 따른 황 수용능력(sulfur capacity)의 변화정도로부터 내구성을 평가하였다. 반응기는 석영재질의 내경 10 mm인 고정층 흐름반응기를 사용하였고 반응기 중앙에 약 3 g 정도의 탈황제를 충전하였으며 반응물인 석탄모사기스의 유량을 250 ml/min 정도로 흘렸다. 반응기 출구는 T.C.D.(Thermal Conductivity Detector) 및 PFPD (Plused Flame Photometric Detector, O.I Analytical)가 장착된 G.C.(Gas Chromatograph, Donam DS6200A)와 온-라인으로 연결하여 반응 전·후 가스조성을 분석하

**Table 2. Gas compositions for reactivity and durability tests by micro-reactor system.**

Gas compositions	This work		KRW	
	Sulfidation	Regeneration	Sulfidation	Regeneration
H <sub>2</sub> S	1.0	-	0.55	-
H <sub>2</sub>	11.7	-	11.65	-
CO	19.0	-	18.97	-
CO <sub>2</sub>	6.8	-	6.75	-
H <sub>2</sub> O	10.0	10	5.12	-
O <sub>2</sub>	-	5.0	-	2.0
N <sub>2</sub>	balance	balance	56.95	98.0
R <sub>p</sub> (Reducing Power)	2.6		2.58	

였으며 분석용 컬럼은 Chromosil-310(Supelco) 테프론 칼럼과 GS-GASPRO 모세관 칼럼을 각각 TCD와 PFPD에 연결하여 사용하였다. 황화반응은 반응기 출구에서 황화수소의 농도가 2000 ppm이 되면 종료하였고 공기와 질소 그리고 물을 혼합한 재생가스를 유입하면서 황화된 탈황제를 재생시켰으며 반응기 출구의 가스조성을 분석하여 이산화황(SO<sub>2</sub>)이 검출되지 않을 때 재생반응을 종료하였다.

본 연구에서 사용한 연료가스의 조성은 Table 2의 실험조건에 나타난 바와 같이 미국 KRW사의 공기분무형 가스화로서 생산되는 석탄가스조성과 유사한 석탄모사가스를 사용하였다. 재생가스는 5 vol%의 산소와 함께 10 vol%의 물을 혼합하였으며 반응성을 조사하기 위한 실험에서 황화 및 재생반응온도는 각각 480°C, 580°C에서 수행하였다.

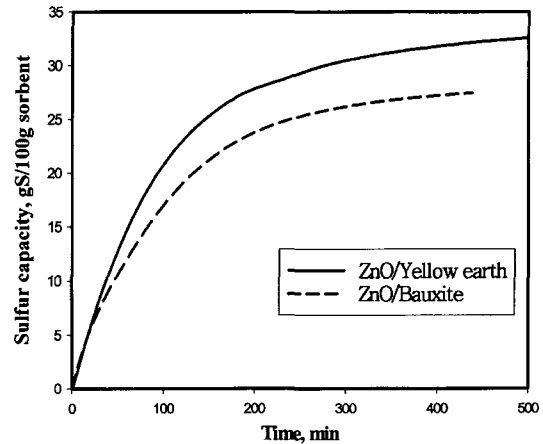
### 2-3. 내마모성 실험

탈황제의 내마모성 실험은 ASTM D 5757<sup>[6]</sup> 규격으로 제작된 내마모성 시험장치(attrition tester)에서 수행하였다. 유동화가스는 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하였으며 실험방법은 내마모측정기의 유동화 부분에 탈황제 50 g을 충전하고 유동화가스를 10 l/min의 유속으로 흘려주었으며 유속은 습식 가스미터(wet gas meter)를 이용하여 측정하였다. 이때의 유속은 표준상태(0°C, 1 atm)조건으로 보정하였으며 평균유속은 약 30% 정도로 유지하였다. 유속은 유동화장치내의 정전기를 제거하기 위한 것이며 인위적으로 주입한 물이 상온조건의 포화증기압에 의해서 발생하도록 장치하였다. 미세 분말 포집용 트랩은 매 1시간 단위로 교체하여 포집된 미세분말의 무게를 측정하였다.

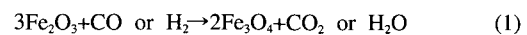
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응성속도 비교

이연계 중온용 탈황제를 개발할 목적으로 황토와 보

**Fig. 1. Sulfidation rates of zinc-based sorbents.**

크사이트를 지지체로 적용하여 탈황제를 제조하였으며 황화 및 재생반응시의 반응시간에 대한 무게변화를 간-밸런스로 관찰하였다. 두 가지 탈황제의 황화반응속도를 비교한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 초기 50 min 동안의 황흡수속도를 비교한 결과, 보크사이트를 지지체로 사용한 경우 3.54 mgS/sec 정도였으며 황토를 지지체로 사용한 경우 4.35 mgS/sec 정도였다. 평형에 도달한 상태에서 황흡수량은 ZnO/bauxite 탈황제의 경우 약 29.5 gS/100 g sorbents 정도였으며 ZnO/yellow earth 탈황제의 경우 약 32.54 gS/100 g sorbent 정도로 황토를 지지체로 사용한 탈황제의 황흡수속도와 황수용능력이 높게 나타났다. 산화이연의 함량이 동일한 ZnO/bauxite 탈황제에 비하여 황 흡수량이 높은 것은 황토에 함유한 산화철이 식(1)과 같이 환원된 후 식(2)에서와 같이 황화수소를 흡수하기 때문인 것으로 고찰된다.



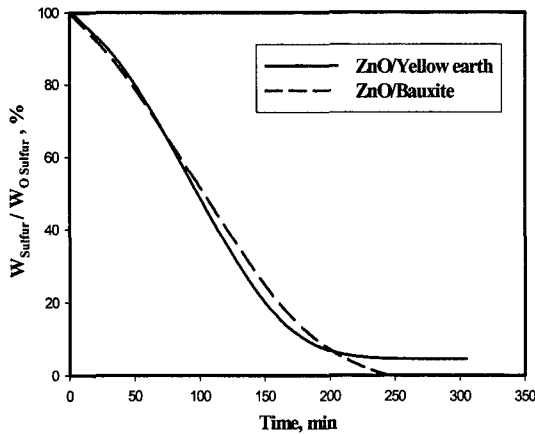
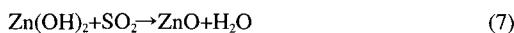
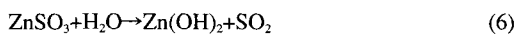
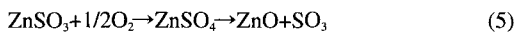


Fig. 2. Regeneration rates of zinc-based sorbents.

황화된 탈황제의 재생반응에 의한 무게감소를 Fig. 2에 나타내었다. 두 탈황제 모두 재생이 원활하게 진행되었으며 재생에 의한 무게변화속도는 거의 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 황토를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 황화반응초기의 무게로 완전히 회복되지 못하고 초기무게에 대하여 반응후에 약 5% 정도 증가한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 탈황제의 재생이 완료되지 않았다고 볼 수 있는데, Sasaoka 등<sup>[17]</sup>은 산소와 물에 의해서 ZnS의 재생과정을 식(3)-(7)과 같이 제시하였다. 즉 식(3)의 반응으로 생성된 중간체(ZnSO<sub>3</sub>)가 식(5)와 같이 일부 황화물이 황산염의 형태로 전환된 후 ZnO와 SO<sub>3</sub>로 분해되지 않고 ZnSO<sub>4</sub>의 형태로 남는 것으로 판단된다.



본 연구에서 지지체로 사용한 보크사이트는 황화반응에서 황화수소와 반응성이 없으나 황토의 경우는 Table 1에 나타낸 바와 같이 황화수소와 반응성이 있는 다양한 성분의 금속산화물이 함유되어 있는데, 이들 금속산화물은 탈황제의 황화 및 재생반응에 영향을 미칠 수 있다. 김, 이 등<sup>[18],[20]</sup>은 아연계 탈황제의 성능개선에 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화니켈(NiO), 산화코발트(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 등과 같은 금속산화물을 첨가제로 사용하여 반응성 및 내구성의 개선이 가능하다고 보고한 바 있으며 Westmoreland 등<sup>[21]</sup>

은 Co, Cu, Fe, Mn, Mo, W, V, Zn 등을 함유한 금속산화물이 400°C 이상의 중온에서 평형탈황율이 95% 이상 유지된다고 제시한 바 있다. 특히 황토에는 약 6.29 wt% 정도의 산화철이 함유되어 있는데, 본 연구에서 제조한 황토를 지지체로 사용한 아연계 탈황제의 경우에도 초기 황화 및 재생속도의 증가와 황흡수량의 증가 등이 황토에 함유한 산화철의 영향으로 판단된다.

### 3-2. 연속 반응성 실험

황토와 보크사이트를 지지체로 사용한 아연계 탈황제로 석탄가스중의 황화수소를 선택적으로 제거하기 위한 황화반응성과 재생반응성을 조사하기 위하여 10 사이클 연속반응실험으로 H<sub>2</sub>S 및 SO<sub>2</sub>의 파과곡선을 관찰하였다. 두 탈황제의 황화반응에서 반응기 출구의 H<sub>2</sub>S 파과

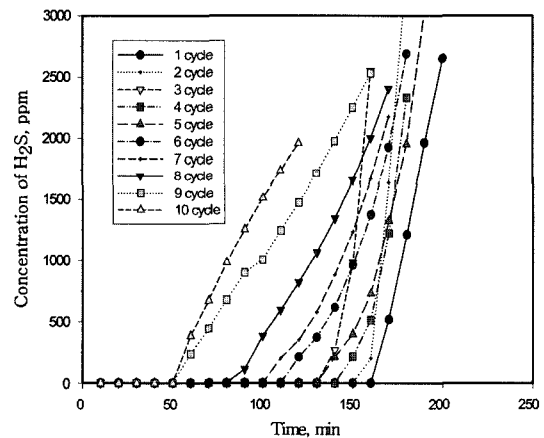


Fig. 3. H<sub>2</sub>S breakthrough curves for ZnO/bauxite sorbent in sulfidation process.

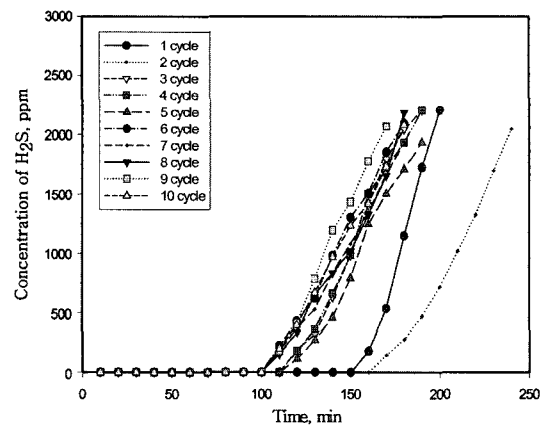


Fig. 4. H<sub>2</sub>S breakthrough curves for ZnO/yellow earth sorbent in sulfidation process.

곡선을 각각 Fig. 3와 Fig. 4에 나타내었다. ZnO/bauxite 탈황제의 경우 Fig 3에 나타난 것과 같이 1 사이클에서 160 min까지 H<sub>2</sub>S가 검출되지 않았으며 파괴곡선의 기울기도 매우 급하였으나 연속반복실험에 의한 사이클이 증가할수록 파괴시간이 감소하였는데, 9 사이클에서는 50 min 정도였다. 이와 같이 연속반복실험에서 사이클 증가에 따른 파괴시간이 감소되는 현상은 ZnO를 단독으로 사용한 경우에 나타나는 결과로서 열적안정성이 낮은 ZnO의 소결로부터 나타나는 현상이다. ZnO/bauxite 탈황제의 경우 지지체로 사용한 보크사이트가 ZnO의 소결을 원활히 억제하지 못함으로써 아연계 탈황제의 내구성 개선에 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. 반면 ZnO/yellow earth 탈황제는 Fig. 4에서와 같이 1 사이클과 2 사이클에서 H<sub>2</sub>S가 검출된 파괴시간이 150 min 정도였으며 10 사이클까지 약 100 min 이상 유지되었다. 또한 파괴곡선은 보크사이트를 지지체로 사용한 경우와 마찬가지로 기울기가 급하여 탈황제로서 반응성이 우수할 뿐만 아니라 탈황제의 이용율이 우수한 것으로 확인되었다. 일반적으로 흡수제를 이용하여 불순물을 제거하는 공정에서 파괴시간과 파괴곡선의 기울기는 흡수제의 성능을 알 수 있는 중요한 변수인데, 파괴시간이 길고 파괴곡선의 기울기가 급할수록 흡수제의 이용율이 높고 성능이 우수하다고 평가된다.

황화된 두 탈황제의 재생반응으로 얻어진 SO<sub>2</sub> 파괴곡선을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 두 탈황제 모두 비교적 재생속도가 일정하였으나 황화반응에서 우수한 성능을 나타내었던 ZnO/yellow earth 탈황제는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 SO<sub>2</sub>가 약 250 min까지 배출되어 SO<sub>2</sub> 배출량이 많지만, ZnO/bauxite 탈황제의 경우 Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응시작 후 약 170 min 정도에서 재생이 완료되었으며 상대적으로 SO<sub>2</sub> 배출량이 적었다.

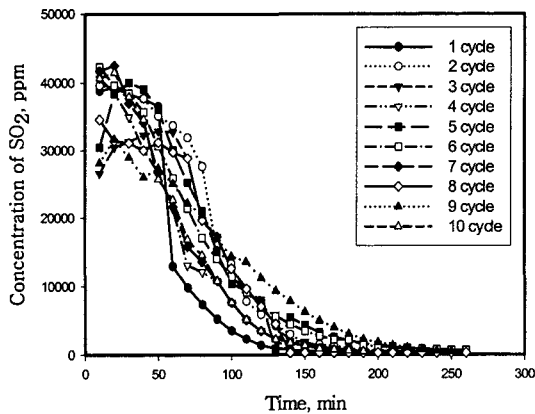


Fig. 5. SO<sub>2</sub> breakthrough curves for ZnO/yellow earth sorbent in regeneration process.

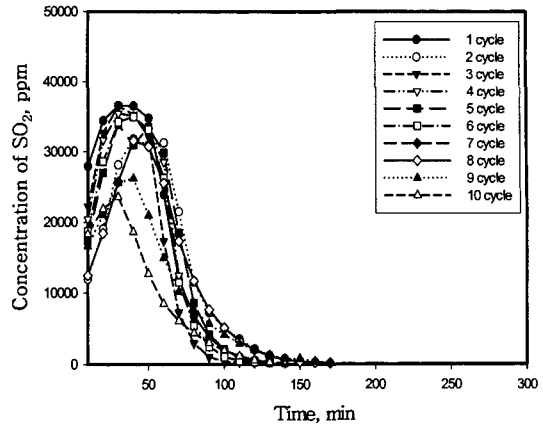


Fig. 6. SO<sub>2</sub> breakthrough curves for ZnO/bauxite earth sorbent in regeneration process.

ZnO/bauxite 탈황제의 재생반응에서 SO<sub>2</sub> 배출량이 적은 이유는 황화반응이 진행되는 동안 황흡수율이 저하되었기 때문인 것으로 판단된다.

두 가지 아연계 탈황제의 황화반응성과 재생반응성을 비교한 결과, 황토를 지지체로 사용한 ZnO/yellow earth 탈황제의 성능이 우수하며 재생가능한 고온건식 탈황제로서 적합함을 확인하였다.

### 3.3. 아연계 탈황제의 내구성

최근 연구개발되고 있는 순환유동층 반응공정은 황화반응과 재생반응이 연속적으로 진행되기 때문에 고온건식 탈황제는 황화 및 재생이 연속적으로 진행될 경우에도 황 수용능력이 일정하게 유지되는 내구성이 요구된다. 본 연구에서는 지지체를 사용하지 않은 순수 산화아연으로 제조한 탈황제와 산화아연에 지지체를 사용한 두 가지 탈황제의 연속-반복적인 황화/재생 사이클 증가에 따른 황수용능력을 Table 3에 나타내었다. 이들 결과로부터 지지체가 아연계 탈황제에 미치는 영향과 지지체의 조성에 따른 내구성을 비교하였다.

지지체를 사용하지 않은 산화아연(ZnO) 탈황제는 초기 1 사이클에서 황수용능력이 약 28.1 gS/100 g sorbent 정도로 아주 높았으나 사이클이 증가할수록 황수용능력은 급격하게 감소하여 10 사이클에서는 약 10.2 gS/100 g sorbent 정도의 수준까지 저하되었다. 황수용능력의 저하는 환원성 가스인 석탄가스에 의해 산화아연이 원소아연으로 환원된 후 고온에서 아연이 휘발손실되었기 때문에 일어난다고 알려져 있다<sup>[22]</sup>. 그러나 본 연구에서와 같이 480°C 정도의 반응조건에서는 아연의 휘발손실보다는 오히려 산화아연의 소결에 의한 비활성화로 판단되는데, 산화아연의 소결은 황화수소의 내부물질전달

**Table 3. Sulfur capacity of zinc-based sorbents on the multi-cycle tests.**

Sorbents	Sulfur capacity, gS/100 g sorbent										
	Cycles	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ZnO		28.1	24.3	22.2	19.8	17.2	14.1	12.5	11.2	10.8	10.2
ZnO/bauxite		20.2	19.3	17.2	19.2	18.6	17.2	15.6	13.8	9.8	8.2
ZnO/yellow earth		20.4	22.5	19.2	19.3	19.5	19.1	18.6	17.2	17.9	16.4

**Table 4. Attrition resistance of zinc-based sorbents.**

Sorbents	AI(5), %	CAI(5), %	Initial weight, g	Flow rate, slpm	RH, %	Temp., °C
ZnO/bauxite	47.2	32.4	50	10	30.4	24
ZnO/yellow earth	19.7	10.1	50	10	31.2	26

저항을 증가시킬 수 있기 때문이다.

보크사이트를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 1 사이클에서 황수용능력이 약 20.2 gS/100 g sorbent 정도, 3 사이클에서 약 17.2 gS/100 g sorbent 정도까지 감소되었으며 10 사이클에서는 약 8.2 gS/100 g sorbent 정도까지 감소하였다. 황토를 지지체로 사용한 탈황제는 1 사이클에서 황수용능력이 약 20.4 gS/100 g sorbent 정도였으며 2 사이클에서 약 22.5 gS/100 g sorbent 정도로 증가하였다가 거의 7 사이클까지 약 19 gS/100 g sorbent 로 유지되는 것으로 나타났다. 10 사이클에서도 약 16.4 gS/100 g sorbent 정도 유지되었다. 일반적으로 고정층 반응기를 이용한 실험에서 10 사이클까지 10 gS/100 g sorbent 정도의 황수용능력을 유지하면 비교적 우수한 탈황제로 평가된다.

이상에서 관찰한 바와 같이 지지체를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 비교하면 지지체를 사용한 탈황제가 비교적 내구성이 우수한 것으로 나타나는데, 지지체의 사용으로 산화아연의 소결에 의한 비활성화를 억제 가능함을 확인할 수 있었다. 즉, 산화아연의 미립자 사이에 알루미늄( $Al_2O_3$ )-실리카( $SiO_2$ )성분의 지지체가 혼합되어 산화아연 미립자간의 소결억제에 영향을 미친다고 판단된다. 본 연구의 실험결과에서는 보크사이트에 비하여 황토를 지지체로 사용한 탈황제가 황수용능력과 내구성이 더 우수한 것으로 나타났는데, 이 결과 역시 황토에 함유된 산화철과 기타 미량의 금속산화물이 첨가제로서 작용하였음을 짐작할 수 있다.

### 3-4. 내마모성 조사

고온건식 탈황제를 유동층 공정에 적용하기 위해서는 적절한 내마모성을 부여해야 한다. 분체의 내마모성을 측정하는 방법이 다양하지만 유동층 공정에 적용하기 위해서는 실제로 분체를 유동화시켜 내마모특성을 조사하는 것이 합리적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 유동층

공정에 적용되는 분립체의 내마모성을 측정할 수 있는 ASTM D5757 방법으로 실험을 수행하였다.

지지체를 달리하여 제조한 두 가지 아연계 탈황제에 대하여 5 hr 동안 Air jet으로 유동시킨 탈황제의 마모손실 양으로부터 얻어진 마모지표(AI(5) : Attrition Index)와 수정마모지표(CAI(5) : Collected Attrition Index)를 Table 4에 나타내었다. 마모지표(AI(5))는 5 hr 동안 유동화에 의한 마모손실된 탈황제의 양을 의미하며 수정마모지표(CAI(5))는 마모지표값에서 초기 한 시간동안의 마모손실량을 제외한 나머지 4 hr 동안의 마모손실량을 의미한다. 보크사이트를 지지체로 사용한 탈황제는 5시간동안 유동화에 의한 마모지표가 47.2%, 수정마모지표는 32.4% 정도였으며 황토를 지지체로 사용한 탈황제는 마모지표가 19.7%, 수정마모지표는 10.1% 정도였다. 이러한 결과는 보크사이트를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 5 hr 동안 지속적으로 마모손실이 진행된 것으로 판단되며, 황토를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 초기 1 hr 동안 탈황제 입자의 모서리나 분쇄과정에서 이미 기계적 강도가 낮아진 입자의 마모손실이 진행되고 이후에는 마모손실속도가 적었음을 알 수 있다. 석유화학공장의 유동층 촉매반응공정에 적용되는 FCC 촉매의 마모손실정도는 유동화가스의 유속이 10 slpm(standard liter per minute) 일 때 약 20% 정도인데, 황토를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 결합제를 사용하지 않았음에도 불구하고 비교적 높은 내마모성을 가진 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 국내산 황토를 아연계 탈황제의 지지체로 사용하여 탈황제를 제조하였으며, 이들 탈황제의 성능을 평가하기 위하여 반응성, 연속반응에 의한 내구성, 내마모성을 비교하였다.

아연계 탈황제에 지지체를 사용함으로써 반응성을 높

일 수 있으며 산화이연의 소결에 의한 비활성화를 억제하여 내구성을 유지시킬 뿐만 아니라 내마모성을 개선할 수 있음을 실험적으로 확인할 수 있었다. 특히, 본 연구에서 사용한 두 가지 지지체를 사용하여 제조한 탈황제의 경우 지지체로 보크사이트를 사용한 탈황제에 비하여 황토를 사용한 탈황제의 반응성, 내구성, 내마모성이 더 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 황토에 함유된 다양한 금속산화물이 성능개선에 영향을 주는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 천연에 존재하는 광물을 지지체로 이용할 경우 가격이 저렴하고 성능이 우수한 고온건식 탈황제를 개발할 수 있는 새로운 접근방법으로 제시하고자 하였다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업에 의해서 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 박영성, 이영우, 손재익: "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술", 화학공업과 기술, 11(5), 366 (1993).
2. 이영우, 손재익: "복합발전용 가압유동층 연소기술", 화학공업과 기술, 13(1), 53 (1995).
3. 이창근, 위영호: "IGCC를 위한 고온건식탈황기술", 화학공업과 기술, 13(5), 466 (1995).
4. 이영우, 이태진, 이창근: "고온건식탈황용 Zinc Titanate 탈황제의 개발동향(I)", 화학공업과 기술, 15(3), 273 (1997).
5. 이영우, 이태진, 이창근: "고온건식탈황용 Zinc Titanate 탈황제의 개발동향(II)", 화학공업과 기술, 15(4), 342 (1997).
6. Rutkowski, M.D., Klett, M.G. and Zaharchuk, R.: "Assesment of Hot Gas Containment Control", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting, METC (1996).
7. Copeland, R.J., Cesario, M., Dubovik, M., Feinberg, D. and Windecker, B.: "A Long Life ZnO-TiO-Sorbent", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting Volume I, 394 (1995).
8. Copeland, R.J., Cesario, M., Dubovik, M., Feinberg, D., NacQueen, B., Sibold, J., Windecker, B. and Yang, J.: "Long Life ZnO-TiO<sub>2</sub> and Novel Sorbent", Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting (1996).
9. Ayala, R. and March, D.W : "Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High-Temperature Desulfurization Processes", Ind. Eng. Chem. Res., 30(1), 55 (1991).
10. Woods, M.C. and Gangwal, S.K.: "Kinetics of the Reactions of a Zinc Ferrite Sorbent in High-Temperature Coal Gas Desulfurization", Ind. Eng. Chem. Res., 30(1), 100 (1991).
11. Gibson, J.B. and Herrison, D.P.: "The Reaction between Hydrogen Sulfide and Spherical Pellets of Zinc Oxide", Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev., 19, 231 (1980).
12. Sa, L.N., Focht, G.D., Ranade, P.V. and Harrison, D.P.: "High-Temperature Desulfurization Using Zinc Ferrite: Solid Structural Property Changes", Chem. Eng. Sci., 44(2), 215 (1989).
13. 임창진, 차영권, 박노국, 류시옥, 이태진, 김재창: "중온용 탈황제 개발을 위한 Zinc Titanate 제조 및 반응특성", 화학공학, 38(1), 111 (2000).
14. 강석찬, 전희권, 이태진, 류시옥, 김재창: "지지체에 따른 아연계 탈황제의 특성", 화학공학, 40(3), 289 (2002).
15. Gupta, R.P. and Gangwal, S.K.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to DOE/METC, November (1992).
16. ASTM D 5757 95.
17. Sasaoka, E., Norimasa, S., Akifumi, M. and Yusaku, S.: "Modification of ZnO-TiO<sub>2</sub> High-Temperature Desulfurization Sorbent by ZrO<sub>2</sub> Addition", Ind. Eng. Chem. Res., 38, 958 (1999).
18. Jun, H.K., Lee, T.J. and Kim, J.C.: "Role of Iron Oxide in Promotion of Zn-Ti-Based Desulfurization Sorbents during Regeneration at Middle Temperatures", Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4733 (2002).
19. Lee, H.S., Kang, M.P., Song, Y.S., Rhee, Y.W. and Lee, T.J.: "Desulfurization Characteristics of CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbents", KJChE, 18(5), 635 (2001).
20. Jun, H.K., Lee, T.J., Ryu, S.O. and Kim, J.C.: "A Study of Zn-Ti-Based H<sub>2</sub>S Removal Sorbents Promoted with Cobalt Oxides", Ind. Eng. Chem. Res., 40, 3547 (2001).
21. Westmoreland, P.W. and Harrison, D.P.: "Evaluation of Candidate Solid for High Temperature Desulfurization of Low Btu Gases", Env. Sci. Tech., 10, 15 (1976).
22. 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", Topical Report to DOE/METC (1993).