

산화칼슘이 첨가된 ZnO/Natural-zeolite/Fe₂O₃ 탈황제의 내마모성특성 연구

정용길 · 박노국 · 이종대 · 전진혁 · 류시옥 · 이태진

영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실

E-mail : tjlee@yu.ac.kr

The Study on Attrition Resistance of ZnO/natural-zeolite/Fe₂O₃ Desulfurization Sorbents with CaO for Hot Gas Clean-up

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

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

요 약

본 연구에서는 ZZFCa 탈황제의 내마모성을 개선하기 위하여 산화칼슘함량을 1, 3, 5, 10 wt% 정도 첨가한 탈황제를 제조하여 마모실험을 수행하였다. 마모실험전과 후의 탈황제 형상을 SEM으로 관찰하고 입자크기분포를 쿨터계수기로 측정하였다. 산화칼슘을 첨가하지 않은 ZZFCa 탈황제의 마모도는 AI=28.3%, CAI=10.8% 정도였다. CaO 함량이 3 wt%인 ZZFCa-3 탈황제의 마모도(AI=17.3%, CAI=8.8%)가 가장 낮았다. ZZFCa-3 탈황제가 입자모양과 평균입도가 잘 유지되었다. ZZFCa-3 탈황제의 황화 및 재생실험을 수행하였다. 석탄가스 중의 10000 ppm 수준의 H₂S를 1 ppm 이하로 정제할 수 있었으며, 탈황제의 황수용능력은 최대 28.8 g S/100 g sorbent 정도 유지되었다. 재생된 탈황제의 XRD분석에서 CaSO₄의 생성은 관찰되지 않았으며, 황화반응에서도 SO₂ slippage가 관찰되지 않았다. 이러한 결과로 국내 고유 기술에 의한 반응성, 내구성, 내마모성이 모두 만족되는 고온건식 탈황제를 개발할 수 있었다.

Abstract — ZZFCa sorbents for hot gas desulfurization in IGCC were prepared by adding calcium oxide to ZZFCa sorbent in order to improve its attrition resistance in this study. ASTM attrition test for the sorbent was performed at several different weight percentages of CaO to investigate the attrition characteristics of ZZFCa sorbents as a function of CaO content. Attrition index of ZZFCa without CaO was 28.3% and its collected attrition index was 10.8%. ZZFCa-3 containing 3 wt% CaO showed the lowest attrition index (AI=17.3%, CAI=8.8%) in the test. From the results of SEM morphologies and particle size distribution measurements, ZZFCa-3 maintained a fine shape and a desirable average particle size even after attrition test. In the experiments of sulfidation/regeneration for ZZFCa-3 sorbent concentration of hydrogen sulfide in coal gas was lowered from 10000 ppm to below 1 ppm. Sulfur removing capacity was about 28.8 g S/100 g sorbent. Neither formation of CaSO₄ was observed in XRD measurement nor SO₂ slippage was observed during sulfidation process.

1. 서 론

차세대 신발전기술로 주목받고 있는 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle), PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion), MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) 등은 다양한 화석연료를 합성가스로 전환하여 전기에너지를 생산하는 환경친화적인 신발전시스템이다. 이들 공정이 환경친

화적으로 이용되기 위해서는 화석연료의 가스화에서 생성되는 고온 연료가스 중에 다량 함유된 황화합물을 제거하여야 한다. 고온조건에서 연료가스 중의 황화합물을 제거하기 위하여 고온건식 탈황공정이 개발되고 있는데, 이들 공정에 적용 가능한 고효율 탈황제를 개발하는 것이 무엇보다도 중요하다^[1-4].

고온건식 탈황공정은 연료가스 중의 황화합물을 선택적으로 흡수하는 황화공정과 황화된 탈황제를 재생시키

는 재생공정 그리고 흡수한 황성분을 원소 황으로 회수하는 황 회수공정으로 구성되어 있다. 일반적으로 화학공장의 정제공정에서는 단순히 불순물을 흡수제거하는 정도의 수준이지만, 고온건식 탈황은 황을 흡수한 탈황제를 재생하면서 동시에 SO₂로 전환시켜 다시 원소 황으로 회수할 수 있다는 점에서 기존 탈황기술과 차이가 있다. 또한 탈황제를 재생하여 재사용할 수 있다는 것도 고온건식 탈황제의 주요 특징이라 할 수 있다. 고온건식탈황공정은 고정층, 이동층, 유동층 방식이 적용될 수 있는데, 유동층 반응시스템은 기체-고체간의 접촉효율이 좋고, 고체를 유체처럼 취급할 수 있으며, 발열반응에 대한 온도제어가 용이하여 탈황제의 열에 의한 수명저하를 억제할 수 있다. 이와 같은 이유로 고온건식 탈황 공정은 대부분 유동층공정으로 설계되고 있다. 고온건식 탈황제를 유동층공정에 적용하기 위해서는 높은 내마모성이 요구된다¹⁾.

본 연구에서는 유동층에 적용하기 위하여 국내 고유기술로 개발된 ZZF 탈황제의 내마모성을 향상시키기 위하여, 산화칼슘(CaO)을 첨가제로 적용하여 탈황제를 제

조하였으며, 첨가제인 CaO의 함량변화에 따른 내마모특성을 조사하였다. 또한 최적 조성으로 선정된 탈황제의 반응성 실험을 수행하여 첨가제의 영향으로부터 발생할 수 있는 부반응에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

2-1. 탈황제의 제조

ZZF 탈황제는 ZnO(Aldrich Co., 99.0%)와 천연제올라이트(경주 동신산업) 그리고 첨가제인 Fe₂O₃(Duksan Pure chemicals, 99.0%)를 혼합하여 간단한 고체혼합법(Solid Mixing Method)으로 제조되었으며, 탈황제의 조성과 제조조건을 Table 1에 나타내었다. 20 μm 이하의 ZnO, natural zeolite, Fe₂O₃, CaO 분말을 적당한 비율로 혼합하여 ball mill에서 12 hr 정도 분쇄/혼합하고 유기성 결합제로 ethylene glycol(Duksan Pure, Chemicals Co. Ltd, 99.5%)을 5~7% 넣어 반죽한 후 extrusion method로 성형하였다. 이 때 CaO의 함량은 1, 3, 5, 10 wt%로 조절하여 첨가하였다. 성형한 탈황제는 150°C에

Table 1. Components and calcination conditions for ZZF, ZZFCa sorbents.

Sorbents	Composition				Calcination conditions	
	ZnO (%)	Natural zeolite (%)	Fe ₂ O ₃	CaO (%)	Temp. (°C)	Time (hr)
ZZF	75	25	10	0	750	4 hr
ZZFCa-1	64	25	10	1	750	4 hr
ZZFCa-3	62	25	10	3	750	4 hr
ZZFCa-5	60	25	10	5	750	4 hr
ZZFCa-10	55	25	10	10	750	4 hr

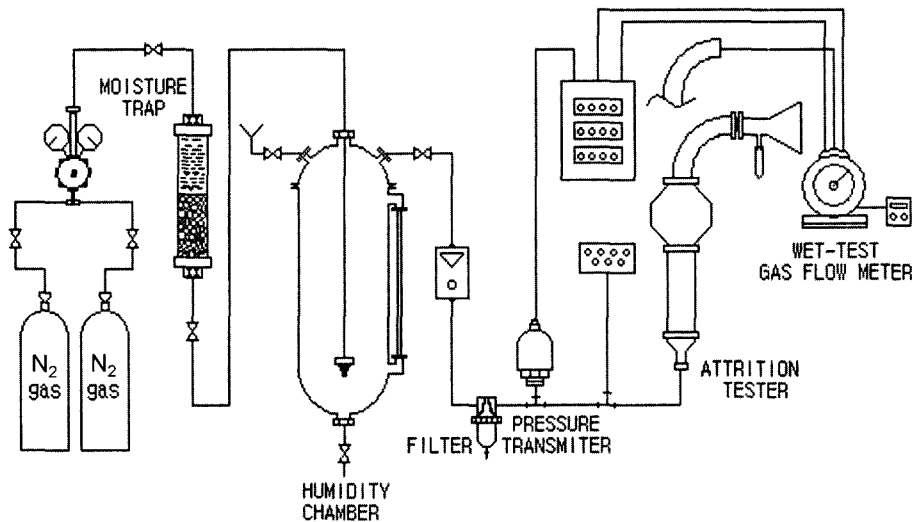


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus (attrition tester).

서 4시간 동안 건조하고 750°C에서 4 hr 동안 1차 소성 하였다. 소성이 완료된 탈황제는 분쇄한 후 150~300 μm 크기의 입자만 표준체로 체 분리하여 750°C에서 4 hr 동안 2차 소성하여 실험에 사용하였다.

2-2. 내마모도 특성 실험

탈황제의 내마모도는 ASTM D 5757-95 규격의 마모 측정기(attrition tester)로 측정하였으며, 마모측정기의 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 마모도 측정장치는 유동화 기체의 유량조절기, 탈황제를 마모시키는 유동층 칼럼, 미세 분말입자를 포집하는 트랩으로 구성되어 있으며, 유동층 칼럼하부의 분산판은 0.3 mm, 3-hole plat를 사용 하였다. 탈황제의 마모도는 5 hr 동안 초기 탈황제양에 대한 마모손실된 미세분말의 양을 무게비율로 나타내는 단시간 측정법으로 실험하였다. 유동층 칼럼에 탈황제를 50 g 충전하였으며, 유동화 기체로 N₂를 10 L/min의 유속으로 흘렸다. 이 때 탈황제의 유동화에 의한 정전기 발생을 억제하기 위하여 상대습도를 약 30% 정도로 유지하였다. 마모실험을 시작한 후 매 1시간 간격으로 유동층 칼럼 출구에 장착된 미세분말 포집기를 교체하여 5시간 동안 마모손실량을 측정하였다. 단시간 측정법에서 마모지표(Arrition Index, AI(X)), 수정 마모지표(Corrected Attrition Index, CAI(X))는 (1), (2) 식으로 계산하였다^{54,7)}.

$$AI(5) = \frac{M(1) - M1 + M(5) - M2}{S} \times 100 = \frac{f(5)}{S} \times 100 \quad (1)$$

$$CAI(5) = \frac{f(5) - f(1)}{S} \times 100 \quad (2)$$

M1=시험 시작할 때 첫 번째 빈 미세분말 포집기의 무게(g)

M(1)=1시간 후 제거한 미세분말 포집기의 무게(g)

M2=시험 시작할 때 두 번째 빈 미세분말 포집기의 무게(g)

M(5)=5시간 후 제거한 미세분말 포집기의 무게(g)

f(1)=처음 1시간 동안 포집된 미세분말의 무게(g)

f(5)=처음 5시간 동안 포집된 미세분말의 무게(g)

S=초기 시료무게(g)

2-3. 고정층 반응기에서 장기연속반응실험

탈황제의 내구성을 조사하기 위하여 고정층 반응기에서 장기연속반응실험을 수행하였다. 장기연속반응실험은 황화-재생을 1 cycle로 하여 5 cycle 반복 실험하였으며 cycle 증가에 대한 탈황제의 황 수용능력을 비교하여 내구성을 평가하였다. 장기연속반응실험에 사용한 반응기는 석영재질의 내경 10 mm인 관형흐름반응기를 사용

Table 2. Gas compositions for reactivity and durability test in the micro - reactor system.

Gas compositions			
Sulfidation (vol.%)		Regeneration (vol.%)	
H ₂ S	1.0	O ₂	5.0
H ₂	11.7	H ₂ O	10
CO	19.0	N ₂	balance
CO ₂	6.8		
H ₂ O	10.0		
N ₂	balance		

하였으며, 반응기의 중심부분에 탈황제를 3 g 정도 충전 하였다. 실험조건은 Table 2에 나타낸 것과 같이 황화 및 재생 반응온도를 각각 480°C, 580°C, 석탄모사가스 인 반응가스의 조성은 MFC(mass flow controller)로 조절하였으며 총 유량은 250 ml/min(GHSV=5000 hr⁻¹)로 고정하였다. 반응가스(H₂S)와 생성가스(SO₂)의 농도는 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 PFPD(Plused Framable Photometric Detector, OI Co.)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, Donam 6200A)로 분석하였다. TCD에 연결된 분석용 칼럼으로는 Chromosil-310(Supelco) 이 충전된 테프론 컬럼이며, PFPD에서는 GS-GASPRO 모세관 칼럼을 사용하였다. 황화반응 시 반응기 출구에서 H₂S의 농도가 2000 ppm이 될 때 황화실험을 종료하였으며, 재생반응은 반응기 출구에서 SO₂가 검출되지 않을 때 재생실험을 종료하였다. 탈황제의 황수용능력은 황화반응시 H₂S의 농도가 50 ppm일 때를 파괴시간으로 하여 파괴시간까지의 반응기로 유입된 S의 전체 양으로 (3) 식과 같이 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{Sulfur Capacity(gS/100 g Sorbent)} \\ &= \frac{[M_f \text{ of H}_2\text{S in Coal Gas}] \times T}{\text{g of Fresh Sorbent Loaded in the Reactor/100} \times [molar \text{ flow rate of G}_i] \times [MW_s]} \quad (3) \end{aligned}$$

M_f=mole fraction of H₂S in coal gas
G_i=mole flow rate of reaction gas (mol/min)
MW_s=molecular weight of sulfur
T=breakthrough time (min)

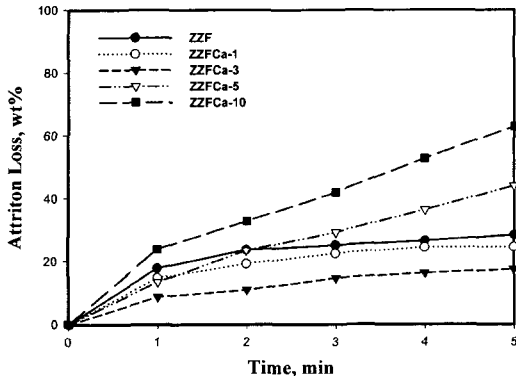
3. 실험 결과 및 고찰

3-1. ZZF 탈황제의 내마모성

ZZF 탈황제의 고속 유동층 공정에 적용가능성을 평가하기 위하여 내마모실험을 수행하였으며, 실험으로 얻어진 결과를 Table 3에 나타내었다. ZZF 탈황제의 AI와 CAI는 각각 28.3%, 10.5% 정도였다. 또한 1 hr 간

Table 3. Attrition resistance of ZZFCa sorbents.

Sorbents	AI (%)	CAI (%)	RH	Temp. (°C)
ZZF	28.3	10.5	26.1	22
ZZFCa-1	26.4	11.8	27.2	25
ZZFCa-3	17.3	8.8	27.9	16
ZZFCa-5	43.9	30.5	33.7	21
ZZFCa-10	63.3	53.4	24.8	13

**Fig. 2. Attrition rates of ZZFCa sorbents.**

격으로 마모측정기의 미세분말포집기에 포집된 탈황제의 양(무게)을 Fig. 2에 나타내었다. ZZFCa 탈황제는 초기 1 hr 동안 17.8% 정도 마모되었으며 이후 4시간 동안 10.5% 정도 마모되었음을 Table 3과 Fig. 2로부터 확인할 수 있었다. 초기 1 hr 동안의 마모속도와 이후 4 hr 동안의 마모속도차는 탈황제의 형태에 따라 달라질 수 있다. 탈황제의 형태가 구형일 경우 마모속도차가 적지만 구형이 아닐 경우에는 탈황제 입자의 모서리부분의 충돌빈도가 높아 입자의 마모도가 증가할 수 있다. 본 연구에서 제조한 탈황제의 경우 압출성형 후 분쇄된 탈황제로서 입자의 모서리가 많기 때문에 초기 마모속도가 높다고 판단된다. 한편 유동층용 상용촉매로서 잘 알려진 FCC (Fluidized Catalytic Cracking) 촉매의 경우 ASTM D 5757-95의 방법으로 측정된 내마모도는 AI= 20% 정도이다. ZZFCa 탈황제의 내마모성을 FCC 촉매와 비교할 경우 마모도가 높았는데, 이는 유동층에 적용할 경우 탈황제 입자의 마모에 의한 손실이 증가할 수 있음을 의미한다.

3-2. CaO 첨가 탈황제의 내마모성

본 연구에서는 ZZFCa 탈황제의 내마모특성이 FCC 촉매에 비하여 낮으며 유동층에 적용할 경우 경제성이 떨어질 것으로 판단하여 이를 개선하기 위하여 CaO를 내마모개선제로 사용하였으며 CaO 함량에 따른 마모특성을 조사하였다. CaO는 ZnO와 함께 시멘트의 강도를 높

여주는 성분중의 하나이다. ZZFCa 탈황제에 CaO의 함량을 1, 3, 5, 10 wt% 정도 첨가하여 마모실험을 수행하였으며 실험결과를 Table 3에 나타내었다. ZZFCa 탈황제의 마모실험결과, 산화칼슘의 함량이 1 wt% 첨가한 경우 AI=26.4%, CAI=11.8% 정도로 CaO를 첨가되지 않은 ZZFCa 탈황제와 비슷하였다. CaO 함량을 3 wt% 정도 첨가한 경우에는 탈황제(ZZFCa-3)의 AI=17.3%, CAI=8.8%로 ZZFCa 탈황제보다 AI는 11%, CAI는 1.7% 정도 낮았으며 상용촉매(FCC)보다 내마모성이 더 우수하였다. 그러나 CaO 함량을 5 wt%로 증가시킨 경우에는 AI=43.9%, CAI=30.5% 정도로 마모손실량이 오히려 증가되었으며, CaO 함량을 10 wt%인 경우에는 AI=63.3%, CAI=53.4% 정도로 탈황제(ZZFCa-10)의 대부분이 마모손실되었다. CaO를 5 wt% 이상, 과량으로 첨가할 경우 오히려 내마모성이 저하되며 CaO의 내마모개선제로서 최적 함량이 3 wt% 정도임을 확인하였다.

Fig. 2는 CaO를 첨가한 각 탈황제의 마모시간에 따른 마모손실량을 나타낸 것이다. 탈황제의 마모손실량을 5시간 동안 1시간 간격으로 조사한 결과, 대부분의 탈황제는 초기 1시간 동안의 마모율이 높은 것으로 나타났는데, CaO를 3 wt% 정도 첨가한 ZZFCa-3 탈황제의 마모속도가 가장 낮았으며 CaO 함량이 증가할수록 오히려 마모속도는 증가하는 것으로 나타났다. 또한 1시간 이후의 마모속도도 ZZFCa-3 탈황제가 가장 낮았으며 CaO 함량이 1 wt%인 ZZFCa-1 탈황제는 CaO를 첨가하지 않은 ZZFCa 탈황제와 유사하였고 CaO 함량이 3 wt% 보다 높은 경우에도 마모속도가 증가하였다. 이상의 결과에서 내마모개선제의 최적 함량을 결정할 수 있었으며 시간에 따른 마모특성을 알 수 있었다.

3-3. SEM에 의한 탈황제의 형상분석

마모실험 전/후 탈황제 입자의 형상을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 3은 CaO 함량을 달리한 ZZFCa 탈황제의 마모실험 전/후 SEM 사진이다. Fig. 3(a), (c), (e), (g), (i)에 나타낸 것과 같이 마모실험전의 탈황제 형상은 150~300 μm 크기의 불규칙한 모서리가 많은 형상이었다. 마모실험 후 이들 각각의 탈황제는 Fig. 3(b), (d), (f), (h), (j)와 같은 형상으로 변하였다. CaO를 첨가하지 않은 ZZFCa 탈황제의 입자크기는 Fig. 3(b)에서와 같이 약 150 μm 이하로 작아졌으며, CaO를 1 wt% 첨가한 ZZFCa-1 탈황제(Fig. 3(d))도 입자마모정도가 비슷하였다. CaO를 3 wt% 첨가한 ZZFCa-3 탈황제의 경우 Fig. 3(f)에 나타낸 것과 같이 마모실험 후에 날카로운 모서리가 마모되었으나 입자크기는 비교적 잘 유지되었다. 그러나 CaO를 5, 10 wt% 첨가한 ZZFCa-5, ZZFCa-10 탈황제는 심하게 마모되어 입자크기가 상당히 작아졌음을 쉽게 확

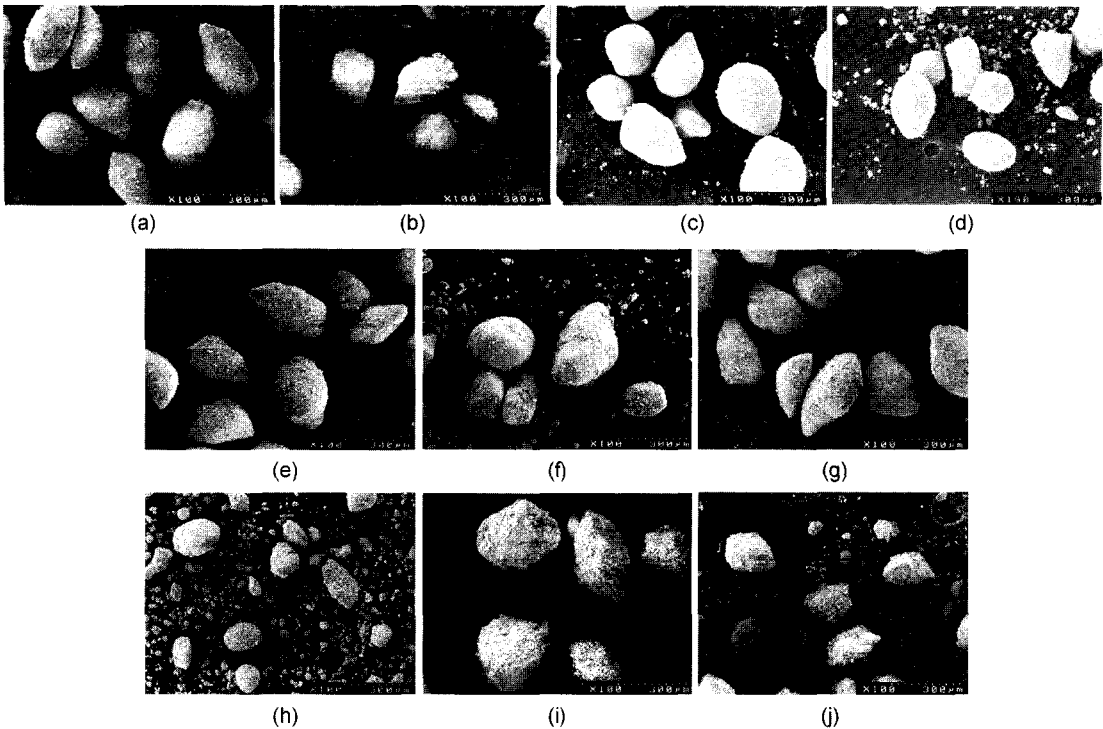


Fig. 3. Scanning electron microscopy of ZZFCa sorbents before and after attrition test; (a) ZZFCa-1 (Fresh), (b) ZZFCa-1 (after attrition test), (c) ZZFCa-3 (Fresh), (d) ZZFCa-3 (after attrition test), (e) ZZFCa-5 (Fresh), (f) ZZFCa-5 (after attrition test), (g) ZZFCa-10 (Fresh), (h) ZZFCa-5 (after attrition test), (i) ZZFCa-10 (Fresh), (j) ZZFCa-10 (after attrition test).

인할 수 있었다. 이상의 SEM에 의한 입자크기변화 분석결과는 탈황제의 내마모실험결과와 일치하며 CaO를 적당량 첨가함으로써 내마모개선에 영향이 있음을 확인할 수 있었다.

3-4. 입도분포

CaO 첨가에 의한 ZZFCa 탈황제의 마모특성변화를 관찰하기 위하여 쿨터 카운트로 분석한 마모실험 전/후 탈황제의 입도분포변화를 Fig. 4에 나타내었다. 각 탈황제의 마모실험전과 후에 입도분포는 CaO 함량에 따라 다르게 나타났는데 대부분의 탈황제는 입자크기에 대한 정규분포곡선이 왼쪽으로 이동하였다. 이러한 결과는 마모에 의한 탈황제의 평균입도가 작아졌기 때문이다. 탈황제의 초기 평균입도는 220 μm 정도인데, CaO가 첨가되지 않은 ZZFCa-1 탈황제는 마모실험후에 약 150 μm로 작아졌으며, ZZFCa-1 탈황제와 비슷한 크기로 마모되었다. 또한 CaO를 5 wt% 이상 첨가한 ZZFCa-5와 ZZFCa-10 탈황제의 평균입도는 130 μm 정도로 작아졌다. 그러나 ZZFCa-3 탈황제의 평균입도는 200 μm 정도로 CaO 함

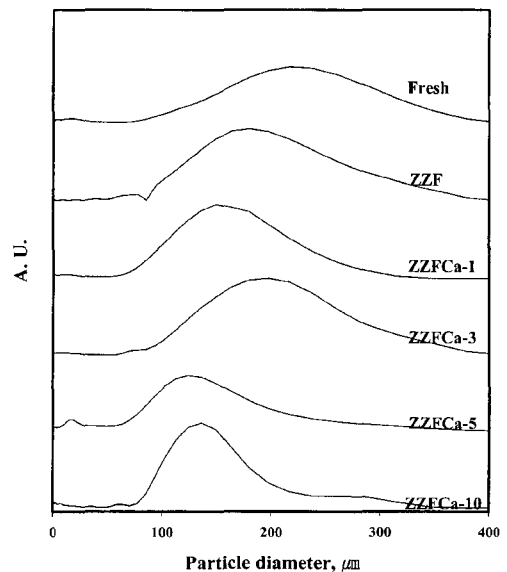


Fig. 4. Particle size distribution of ZZFCa sorbents after attrition test.

량이 다른 탈황제보다 마모손실이 적은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 마모시험과 SEM 분석과 거의 일치하는 것으로, CaO의 첨가량을 적절히 조절함으로써 내마모성을 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3-5. 탈황제의 반응성

CaO를 첨가한 ZZFCa-3 탈황제 중에서 내마모성이 우수 하였던 ZZFCa-3 탈황제의 탈황반응성을 조사하였다. 고정층반응기를 사용한 탈황시스템에서 황화반응에 의한 H₂S 파과곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

ZZFCa-3 탈황제의 반응시간에 대한 반응기출구의 H₂S 경시변화는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 1 cycle은 210분에서부터 H₂S가 검출되었으며 2, 3 cycle에서는 각각 230분과 240분부터 H₂S가 검출되기 시작하였다. 4 cycle 이후부터는 200분부터 H₂S가 검출되었으며 일정하게 유지되었다. 비교적 cycle 증가에 따른 파과시간의 변화는 심하지 않았으며 파과곡선의 기울기도 높은 것으로 나타났다. 대개 흡수공정에서 파과곡선의 기울기가 높으면 흡수제의 이용율도 높은 것으로 볼 수 있는데, ZZFCa-3 탈황제의 경우 탈황제의 이용율이 높았다. 파과시간이 전에는 부반응으로부터 생성될 수 있는 COS와 SO₂가 전혀 검출되지 않았다. 또한 황수용능력을 계산한 결과, 약 28.8 g S/100 g sorbent 정도의 높은 황수용능력을 가지는 것으로 나타났다.

ZZFCa-3 탈황제의 재생실험에서 반응기출구에서 검출되는 SO₂의 경시변화를 Fig. 6에 나타내었다. 재생반응시작 후 약 70분까지 35000 ppm 정도의 SO₂가 검출되었으며 70분 이후 SO₂의 농도가 빠르게 감소하였다. 1 cycle 재생에서는 70분 정도에서 SO₂ 유출량이 감소하였으며 100분 이후에는 검출되지 않았다. 2-5 cycle에는 약 70분 정도에서 유출농도가 감소하였으며 약 170분 후 부터는 SO₂가 검출되지 않았다. 1 cycle을 제외한 2-5 cycle 동안 재생에 의한 SO₂ 파과곡선의 경향

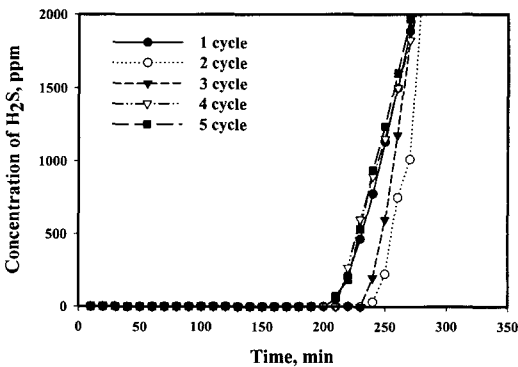


Fig. 5. H₂S breakthrough curve for ZZFCa-3 sorbent.

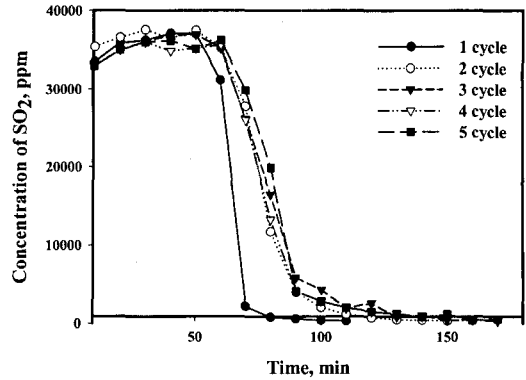
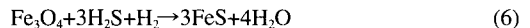
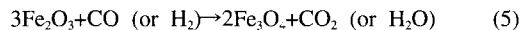


Fig. 6. SO₂ breakthrough curve for ZZFCa-3 sorbent.

은 거의 일정하였다. 일반적으로 재생반응이 원활하게 진행되지 않고 황산염생성과 같은 부반응이 일어날 경우 재생파과곡선의 기울기가 완만하며 재생완료시간도 지연된다고 알려져 있다. 그러나 ZZFCa-3 탈황제의 재생반응은 반응속도가 빠르며 부반응이 관찰되지 않았다.

3-6. XRD 분석

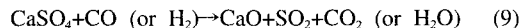
ZZFCa-3 탈황제는 ZnO, Fe₂O₃가 H₂S를 흡수할 수 있는 주요 성분이며 이들의 H₂S와 반응은 (4) 식-(6) 식과 같이 진행된다.



그러나 내마모 개선제로 사용한 CaO도 H₂S 흡수용으로 사용되는 고온탈황제로 작용할 수 있는데, (7) 식과 같이 반응한다.



특히 H₂S를 흡수한 CaS의 경우 (8) 식 및 (9) 식에 나타낸 것과 같이 재생반응에서 황산염(CaSO₄)이 쉽게 생성되는데, 황산염은 이어지는 황화반응에서 환원성 가스에 의해서 SO₂로 전환될 수 있다.



이와 같이 재생반응에서 황산염이 생성되어 이어지는 황화반응 초기에 SO₂가 생성되는 것을 SO₂ slippage 현상이라 한다. 이는 고온건식 탈황공정에는 바람직하지 못한 부반응이다. 칼슘계 탈황제는 고온에서 H₂S 흡수반응이 일어나기 때문에 가스화로 내 탈황에 적용하고 있

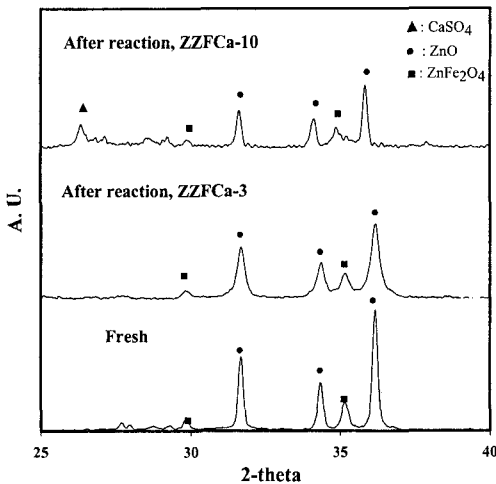


Fig. 7. XRD patterns of ZZFCa-3, 10 sorbents.

으며 황산염의 생성으로 재생온도가 높고 재생이 잘 안 되는 단점이 있다.

CaO 함량이 10 wt%인 ZZFCa-10 탈황제의 경우 황화반응 후 Fig. 7에 나타난 것과 같이 XRD 특성피크를 분석한 결과, 황산염에 해당되는 특성피크가 나타났다. ZZFCa-3 탈황제의 경우에는 5 cycle 반응실험을 수행하였으나 황산염(CaSO₄)은 관찰되지 않았다.

4. 결 론

ZZF 탈황제의 내마모도를 향상시키기 위해 산화칼슘을 내마모 개선제로 사용하였으며 이들의 함량에 따른 내마모성 및 반응성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- CaO를 내마모개선제로 사용할 경우 첨가량에 따라서 마모특성이 다르며 약 3 wt% 정도 첨가한 경우에 최적 내마모도(AI=17.2%, CAI=8.8%)를 나타내었다.

- 3 wt% CaO를 첨가할 경우, CaO의 황화반응에 의해 일어날 수 있는 황산염에 대한 영향은 관찰되지 않았으나, CaO 함량이 5 wt%이상일 경우에는 내마모성이 감소할 뿐만 아니라 재생반응에서 CaSO₄의 생성으로부터 SO₂ slippage 현상이 발생할 수 있다.

이상의 결과로 고온건식 유동층 탈황공정에 적용 가능한 탈황제의 반응성, 내구성, 내마모성이 동시에 만족되는 국내고유기술의 아연계 탈황제로 ZZFCa-3 탈황제를 개발하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술기획평가원의 국가지정연구실 사업으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박영성, 이태진: "석탄가스화 복합발전용 고온건식탈황기술 개발(I)", 한국전력공사 기술연구원 보고서 (1994).
2. 김종영, 김종진, 조상기: "국내 IGCC 개발내용 및 향후 계획", 석탄가스화복합 발전기술 workshop (1996).
3. Cicero, D.C., Gupta, R.P., Turk, B.S., Portzer, J.W. and Gangwal, S.K.: "High Temperature Gas Cleaning", Institut Fur Mechanische Verfahrenstechnik and Mechanik, University of Karlsruhe, 525 (1999).
4. Lim, C.J., Cha, Y.K., Park, N.K., Ryu, S.O., Lee, T.J. and Kim, J.C.: "A Study of Advanced Zinc Titanate Sorbent for Mid-temperature Desulfurization", HWAHAK KONGHAK, 38(1), 111 (2000).
5. 한국전력공사전력연구원: "Standard Test Method for Determination of Attrition of Powdered Sorbents by Air Jets", Report (1999).
6. ASTM D5757-95.
7. Jung, Y.K., Kim, B.S., Park, N.K., Ryu, S.O. and Lee, T.J.: "Attrition Resistance of Zinc-base Sorbent with Various Supports", Theories and Applications of Chem. Eng., 8(2), (2002).
8. Yoo, K.O.: Research Institute of industrial science H. Y. Univ., Research Reports, 25, 1023 (1987).
9. Jun, H.K., Lee, T.J. and Kim, J.C.: "Role of Iron Oxide in the Promotion of Zn-Ti-Based Desulfurization Sorbent During Regeneration at Middle Temperatures", Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4733 (2002).
10. Park, N.K., Ruy, S.O. and Lee, T.J.: "Characterization of Surface for Zinc-based Desulfurization Sorbents on Hot Gas Clean-up", Applied Chemistry, 6(1), 202 (2002).
11. Jung, Y.K., Lee, J.D., Park, N.K. and Lee, T.J.: "Effect of Additives on Zinc-based Desulfurization Sorbent for Hot Coal Gas Clean-up", Applied Chemistry, 7(1), 169 (2003).
12. Park, N.K.: "The Development of Zinc-based Sorbent for Hot-gas Desulfurization", 영남대학교 박사학위 논문 (2002).