

황화수소 정제용 아연계 분무건조 탈황제의 활성성분 함량 변경에 따른 물성 및 반응 특성

백점인[†] · 엄태형 · 이중범 · 제갈성 · 류청걸
한국전력공사 전력연구원

The Effect of ZnO Content on the Performance of Spray-dried Zn-based Desulfurization Sorbent for H₂S Cleanup

JEOM IN BAEK[†], TAE HYOUNG EOM, JOONG BEOM LEE, SEONG JEGARL, CHONG KUL RYU
Korea Electric Power Corporation Research Institute Munji-ro 105, Yuseong-gu, Daejeon, 305-760, Korea

Abstract >> Gaseous sulfur compound such as H₂S or COS in coal- or biomass-derived hot syngas can be purified by solid sorbents at high temperatures. In this study, we investigated the physical properties and reactivity of solid regenerable desulfurization sorbents with 37.2, 41.9, and 46.5wt% ZnO to look into the ZnO content effect. The sorbents were produced by spray-drying method to apply to a fluidized-bed process. Sulfidation and regeneration reaction were carried out using a thermogravimetric analyzer. Sorbent prepared with 46.5wt% ZnO had physical properties suitable for a fluidized-bed process applications such as spherical shape, sufficient mechanical strength and density, high porosity and surface area. It showed high sulfur sorption capacity of 10.4wt% (ZnO utilization of 57%) at reaction temperatures of 500 and 650°C for sulfidation and regeneration, respectively. However, the sulfur sorption capacity and ZnO utilization were significantly reduced and dimple shape appeared when the ZnO content decreased to 37.2 and 41.9wt%. Sulfur sorption capacity and regenerability were improved as reaction temperature increased within the experimental temperatures used in this work. The reaction temperature zones of 500~550°C and 650~700°C are recommended for sulfidation and regeneration, respectively, to lead best reaction performances of the ZnO-based spray-dried sorbents developed in this work.

Key words : Synthesis gas(합성가스), Hydrogen sulfide(황화수소), Hot gas cleanup(고온정제), Desulfurization(탈황), Sorbent(흡수제)

Nomenclature

AI : attrition index, %

1. 서론

석탄가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)은 현재 석탄화력발전소의 대부분을 차지하고 있는 미분탄발전소(Pulverized coal plants)에 비해 건설비용이 비싸고, 이용율이 낮아 설비보급에 어려움을 겪고 있다. 하지만 이산화탄소 포집 및

[†] Corresponding author : perbaek@kepco.co.kr

[접수일 : 2014.07.18 수정일 : 2014.10.04 게재확정일 : 2014.10.31]

Copyright © 2014 KHNES

저장(CCS, Carbon Capture and Storage)을 고려하는 경우 전기생산비용 측면에서 경쟁력이 있어 향후 보급이 확대될 것으로 예상되고 있다. 미국 에너지성(DOE, Department of Energy)의 Clean Coal Research Program에서는 IGCC 발전소의 경제성을 향상시키기 위한 기술로 high-pressure dry-feed pump, advanced oxygen production, hot gas cleanup, hydrogen transport membrane, advanced H₂ turbine 등을 제시하고 있다¹⁾. 이 중 고온정제기술(hot gas cleanup)은 상업적으로 이용되고 있는 습식정제 기술과 대비하여 IGCC 발전소 열효율을 고위발열량(HHV, High Heating Value) 기준으로 2~3.6% 정도 향상시킬 수 있을 것으로 보고되었다²⁾.

석탄을 가스화하면 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스를 얻을 수 있다. 이 합성가스를 연료 및 다른 화학물질을 생산하기 위한 원료로 사용하기 위해서는 정제과정을 거쳐야 한다. 합성가스정제의 주요 대상 물질은 석탄이 가스화되는 과정에서 석탄에 포함되어 있던 0.1~1wt%의 황이 수소와 결합하여 발생한 황화수소, 즉 H₂S 가스이다. H₂S 가스는 설비의 부식을 유발하고, 수성가스전환공정과 같은 촉매를 사용하는 공정에서 촉매를 피독시켜 활성을 저하시키므로 일정 농도 이하로 정제되어야 한다. 가스터빈의 경우 연료가스 중의 황농도가 20ppmv 이하일 것을 요구하고 있다³⁾. Hot gas cleanup 기술에서는 고온에서 H₂S를 정제하기 위해 고체흡수제를 사용하며 활성물질에 따라 정제온도 및 정제농도의 한계가 달라진다. H₂S 정제용 고체탈황제의 활성물질로는 Fe, Mn, Zn, Cu, Ca의 산화물이 주로 사용되며 이중 ZnO는 H₂S를 <0.3ppmv까지 정제할 수 있어 다른 금속산화물에 비해 정제한계가 우수하다⁴⁾. 또한 ZnO는 상대적으로 풍부하고 99% 이상의 황 제거효율이 가능하며 재생하여 반복사용할 수 있다는 장점이 있어 H₂S 고온 정제용 활성물질로 선호되고 있다. ZnO가 H₂S의 황을 흡수하는 sulfidation 반응은 식 (1)과 같

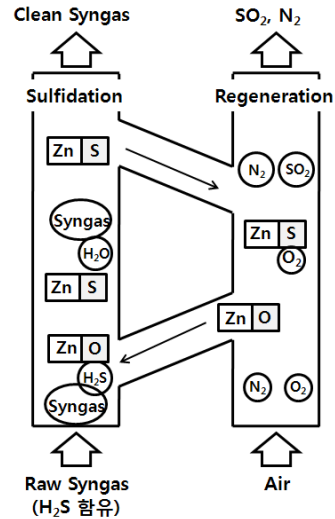
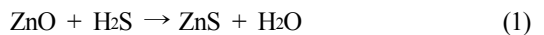


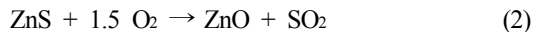
Fig. 1 Conceptual diagram of hot syngas desulfurization

이 표현되며 공기중의 산소와 반응하여 재생되는 regeneration 반응은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. ZnO는 합성가스 중에 포함된 또다른 황화합물인 COS와도 반응하여 황을 제거하는 장점을 가지고 있다.

황흡수반응(Sulfidation) :



재생반응(Regeneration) :



석탄 IGCC발전소와 같이 대량의 합성가스 중에 포함된 H₂S를 고체흡수제를 이용하여 연속적으로 고온에서 정제하기 위한 공정으로 순환유동층공정을 이용할 수 있다. Fig. 1에서와 같이 고온탈황공정은 흡수탑과 재생탑의 두 개의 유동층 반응기가 서로 연결된 형태로 구성된다. 흡수탑에서 탈황제에 포함된 ZnO는 식 (1)에 의해 공급되는 합성가스 중의 H₂S와 반응하여 ZnS 형태로 황을 흡수한 후 재생탑으로 보내지고, 재생탑에서는 황을 흡수한 탈황제가 식

(2)에 따라 공기 중의 산소와 반응하여 흡수한 황을 SO₂ 형태로 배출하고 ZnO로 재생된 후 다시 흡수탑으로 재순환되는 과정을 반복한다. 따라서 유동층 공정에 사용되는 탈황제는 우수한 반응성은 물론 유동층 공정에 사용하기 적합한 물성도 함께 갖춰야 하며, 장기적으로 사용가능한 내구성도 보유하여야 한다. 이러한 특성을 갖는 고체 탈황제를 생산하기 위한 제조법으로는 분무건조 기술이 주로 이용되고 있다. 분무건조기술은 특히 유동층 공정에 사용하기에 적합한 크기와 형상(구형)을 갖는 입자를 대량생산하기에 적합하다.

분무건조법에 의해 생산되는 탈황제의 조성은 황을 흡수하는 활성물질과 이를 지지하는 지지체, 그리고 강도 및 형상 유지를 위해 첨가하는 결합제로 구성된다. 탈황제의 물성과 황흡수 및 재생특성은 활성물질의 종류 및 함량, 지지체 및 결합제의 성분 등에 의해 크게 달라지므로 이에 대한 선택이 중요하다. 합성가스 중 황성분 제거에 대한 이전의 여러 문헌 자료는 분무건조법으로 제조한 ZnO계 탈황제의 우수한 황흡수능 및 황제거율을 보고하고 있다. Lee⁵⁾ 등은 50wt% ZnO를 혼합하여 제조한 분무건조 탈황제로 벤치 규모 순환유동층 공정에서 모사 석탄합성가스 중에 함유된 5500ppm의 H₂S를 40ppm 수준으로 정제하는 결과를 보고하였다. Lee⁶⁾ 등의 또다른 연구에서는 50wt% ZnO를 혼합하여 제조한 여러 종류의 분무건조 탈황제의 물성 및 반응성을 보고하고 있으나 강도가 약하여 실제 공정에 적용하기에는 부적합하다. Kyung⁷⁾ 등의 연구에서는 50wt% ZnO를 혼합하여 제조한 분무건조 탈황제로 5Nm³/h 규모의 벤치 규모 순환유동층 공정에서 모사 합성가스 중에 함유된 약 5000ppm의 H₂S를 1ppm 이하 수준으로 정제하는 결과를 보고하였다. Park⁸⁾ 등의 연구에서도 50wt% ZnO를 혼합하여 제조한 탈황제를 이용하여 석탄가스화기와 연계한 110Nm³/h 규모의 순환유동층 공정 실험에서 석탄합성가스에 포함된 약 1000~

1150ppmv의 H₂S 및 COS를 1ppmv 이하로 정제하는 결과를 보고하였다. 하지만 ZnO 함량과 반응온도에 따른 성능 자료는 충분히 검토되지 않았다. 본 연구에서는 아연계 고온 탈황제에 있어 ZnO의 함량 변화에 따른 탈황제 성능을 비교하고자 ZnO 함량을 달리 한 세 종류의 탈황제를 분무건조법으로 제조하였다. 표면분석을 통하여 제조된 탈황제의 형상특성을 관찰하고, 강도를 비롯한 물성과 황흡수 및 재생 반응 특성을 비교하여 보다 우수한 고온탈황 성능을 얻기 위한 조건들을 제안하였다.

2. 실험

2.1 탈황제 제조

본 연구에서 제조된 탈황제의 원료조성을 Table 1에 나타내었다. 알루미늄을 지지체 주원료로 사용하였다. ZnO 함량 효과를 관찰하기 위하여 분무건조에 필요한 슬러리 제조를 위한 고체원료 중의 ZnO 함량을 37.2, 41.9, 46.5wt%로 변화시켰다. 탈황제 제조에 사용된 기타 원료로는 재생반응을 촉진시키기 위한 재생증진제를 7.0wt% 첨가하였고, 유동층 공정에 적용할 수 있는 충분한 강도를 확보하기 위하여 다성분 무기결합제를 첨가하였다.

탈황제 제조과정은 다음과 같다. Table 1의 조성에 따른 분말 형태의 원료를 증류수에 투입 후 믹서로 혼합한 후 불밀을 이용하여 원료입자크기를 균질하게 분쇄함으로써 전체적으로 물성이 균일한 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 분무건조기 내부의

Table 1 Composition of desulfurization sorbent

	ZnO / wt%	Al ₂ O ₃ (support) / wt%	Regeneration promoter / wt%	Multi-binder matrix / wt%
A	37.2	27.9	7.0	27.9
B	41.9	23.2	7.0	27.9
C	46.5	18.6	7.0	27.9

고온 공간에 위치한 노즐을 통해 분무하였다. 분무건조기 하단 입자 포집부까지 떨어지는 동안 수분이 증발하면서 소성전의 탈황제로 성형하였다. 성형된 탈황제 생소지체를 120°C에서 12시간 이상 건조시킨 후 650 또는 750°C로 승온하여 공기분위기에서 5시간 소성함으로써 원료물질간의 결합에 의한 강도가 부여된 최종탈황제를 얻었다. 소성온도는 탈황제 제조시 첨가한 유기첨가제가 모두 연소되어 없어지는 온도와, 탈황제 재생이 600~700°C 구간에서 일어나고 발열반응에 의한 탈황제 내부 국부적인 온도 상승을 고려하여 선정하였다. 소성후 얻어진 최종 탈황제에는 ZnO가 주요 활성성분으로 남게 되고 ZnO의 일부는 지지체와 결합하여 $ZnAl_2O_4$ 로 변형된다. 또한 고온에서 황흡수/재생 반응을 반복하는 과정에서 ZnO의 일부는 지지체와 결합하여 $ZnAl_2O_4$ 변형된다.

2.2 탈황제 물성측정

탈황제 물성은 유동층 공정에서 요구하는 조건에 부합되는지를 확인하기 위한 항목들인 형상, 충전밀도, 입자크기, 강도(또는 마모손실율)를 표준 측정기법을 적용하여 측정하였다.

분무성형된 탈황제의 형상은 산업용 비디오 현미경으로 확인하였으며, 소성 후 최종 형상 및 표면 상태 분석은 SEM(Scanning Electronic Microscope, JEOL JSM 6400)으로 확인하였다. 평균입경과 입도분포는 ASTM(American Society for Testing and Materials) E-11를 준용하여 표준체(sieve)와 sieve shaker (Meinzer II)를 사용하여 측정하였다. 충전밀도 ASTM D4168-88 규정에 따라 packing volume/tap density device (Quantachrome, single autotap)를 사용하여 흡수제 약 250g을 cylinder에 넣고 1000번 두드린 후 부피와 무게를 계량하여 산출하였다. 일반적으로 유동층에서 요구되는 입도분포는 40~300 μ m 정도이며 평균입경은 약 100 μ m을 추천하고 있다. 입자의 순환 특성에

크게 영향을 미치는 충전밀도는 약 0.8g/cc 이상이면 양호한 것으로 알려져 있다.

고온건식 탈황제는 황화/재생 반응에 반복적으로 사용되는 동안 화학적 변환을 통해 계속적으로 팽창/수축을 반복한다. 또한 흡수탑을 통과하는 시간이 수초에 불과하므로 H_2S 와 COS 가스가 탈황제 내부까지 빠르게 확산되어 ZnO와 반응할 수 있어야 하고, 재생과정에서도 탈황제 내부 깊숙이 O_2 가 확산되어 ZnS와 반응하고 생성된 SO_2 는 탈황제 외부로 확산될 수 있는 반응가스 이동통로가 확보되어야 한다. 따라서 높은 비표면적과 충분한 기공 확보가 중요하다. 탈황제의 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2420으로 측정하였고, 기공부피와 기공도는 Micromeritics사 AutoPore IV 9500 Hg porosity meter로 측정하였다.

탈황제의 마모는 탈황제 손실과 탈황효율을 낮추며, 또 발생한 미세 분말은 집진 등에서 제거해야 하고, 집진장치의 막힘 등 부수적인 문제를 유발할 수 있으며, 입자의 유동화 및 고체순환 등에도 심각한 영향을 미친다. 따라서 강한 내마모도(강도)가 요구된다. 제조된 탈황제의 내마모도는 ASTM D 5757-95에 따른 공기 고속분사 마모시험기를 사용하여 측정하였다. 5시간 동안 마모로 인한 마모지표(AI: Attrition Index) 또는 마모손실율은 다음과 같이 계산된다.

$$AI(5) = \left[\frac{\text{total fine collected for 5h}}{\text{amount of initial sample(50g)}} \right] \times 100\%$$

유동층 공정에 적용 가능한 탈황제 마모지수는 통상적으로 상업용 FCC(Fluidized Catalytic Cracking) 촉매의 마모지표를 비교기준으로 사용하고 있다. 탈황제의 내마모도 측정과 동일한 조건에서 본 연구에서 사용한 마모시험기로 측정된 상용 FCC 촉매인 Akzo의 AI값은 22.5%였다.

2.3 탈황제 반응성 측정

탈황제의 황흡수능 및 흡수속도 비교 측정은 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer: TGA, Cahn TherMax500)를 이용하여 수행하였다. 열중량분석기를 이용한 실험장치의 구조도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는 크게 반응가스 및 퍼지가스 공급라인, 수분 공급라인, 데이터 수집장치로 구성되어 있다. 실험절차는 다음과 같다. 질소를 공급하면서 반응기의 온도를 흡수반응 온도설정값으로 올린 후 TGA 무게변화가 없을 때까지 시스템을 안정화시켰다. 시스템이 안정화되면 H₂S가 함유된 합성가스(CO 64%, H₂ 30%, CO₂ 3%, H₂O 2%, H₂S 1%)를 주입하여 황흡수 반응을 진행하였다. 황흡수 반응이 종료되면 시스템을 질소가스로 퍼지시키면서 반응기의 온도를 탈황제 재생반응 온도설정값으로 올렸다. 재생 온도조건에서 무게가 안정화되면 공기를 공급하여 흡수된 황을 SO₂ 형태로 배출시키면서 탈황제를 재생시켰다. 흡수반응은 450~550°C에서, 재생반응은 650~700°C에서 수행하였다. 반응가스에 포함된수증기는 후단 시스템 보호를 위해 반응기 후단에 설치한 수분 응축기를 사용하여 제거하였다. 유량은 실험 전과정동안 표준상태를 기준으로 300mL/min 으로 유지하였고, 질량유량계(MFC: Mass Flow Controller,

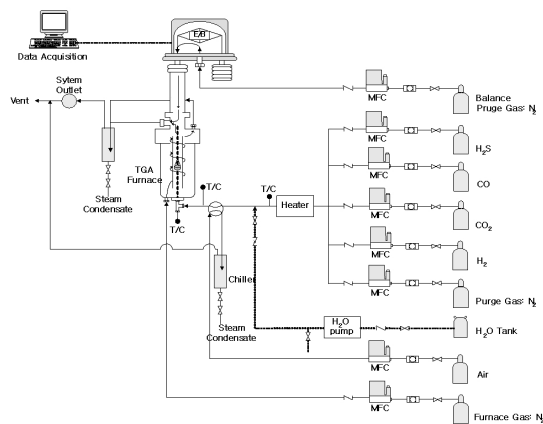


Fig. 2 Schematic of TGA experimental apparatus

Brooks 5850E)를 이용하여 정량 공급하였다. 실험에 사용된 샘플의 양은 30±2mg이다. 열중량분석기에서 시간에 따라 측정된 온도와 무게데이터는 PC에 실시간 저장되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈황제 물성

분무성형한 탈황제의 형상을 Fig. 3에 보여주었다. 탈황제 A와 B에서는 덩플형태의 입자가 대부분을 차지하였고 탈황제 C는 구형을 나타내었다. 구형의 입자는 유동층 공정에서 마모손실을 줄일수 있기 때문에 더 바람직한 형상이다. 탈황제 C에 대해 300배와 10,000배로 확대 촬영한 SEM 이미지(Fig. 3 하단 사진 참조)로부터 탈황제 제조에 사용된 원료물질이 슬러리 제조의 분쇄과정에서 0.1µm 이하 수준으로 균질하게 분쇄되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 탈황제에 대해 2.1에서 제시한 물성측정법에 따른 물성측정결과를 Table 2에 나타내었다. 평균입자크기는 115±15µm 범위에 있었으며 충전밀도는 0.80~0.95g/mL이었다. 평균입자크기는 슬러리 점도, 슬러리 내 고체농도, 분무압력 등에 의해 조절이 가능하며 평균입자크기가 100~120µm가 되도록

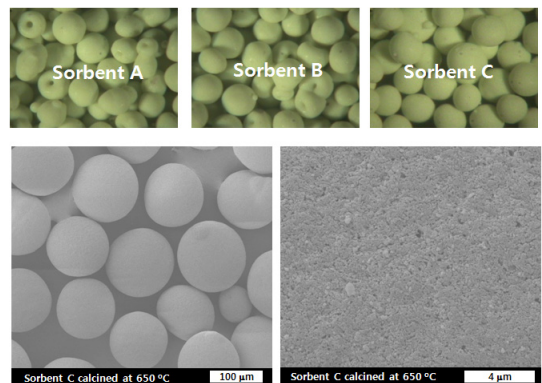


Fig. 3 Shape of desulfurization sorbents captured by industrial microscope(upper images) and SEM(lower images)

Table 2 Physical properties of desulfurization sorbents

Sorbent	A		B		C	
	650	750	650	750	650	750
Cacination temperature / °C	650	750	650	750	650	750
Average particle size / μm	109	109	129	107	115	111
Tap density / (g/mL)	0.83	0.85	0.90	0.94	0.92	0.93
BET surface area / (m ² /g)	69.4	42.1	64.9	40.1	52.9	34.2
Porosity / %	29.2	30.6	25.6	30.2	32.8	37.2
Attrition index (AI) / %	2.6	12.4	2.3	12.6	13.1	29.5

분무압력을 조절하였다. 제조된 모든 탈황제는 전체 입자 중 최소 95wt%가 49~196μm 크기범위 이내, 최소 85wt%가 82.5~196μm 크기범위 이내에 있었다. 입자크기분포가 좁을수록 유동층 공정의 고체순환 제어가 더 용이하다.

예상한 대로 750°C에서 소성한 입자는 650°C에서 소성한 입자에 비해 수축에 의한 입자크기 감소와 비표면적 감소, 이에 따른 충전밀도 증가 현상이 나타났다. 탈황제 A, B, C 비교결과 ZnO의 함량이 증가할수록 BET 비표면적이 감소하였다. 이는 ZnO의 함량이 높을수록 지지체로 사용된 비표면적이 큰 알루미나 첨가량이 감소하였기 때문이다. 750°C 소성 입자는 650°C 소성입자에 비해 비표면적이 약 35~40% 감소하였다. 이에 비해 기공도는 750°C 소성입자가 더 크게 나타났다. 이로부터 소성온도 증가시 BET 비표면적을 제공하는 micropore 및 mesopore 영역의 작은 기공들이 상당부분 사라지고 macropore가 증가함을 예측할 수 있다. 이는 650°C와 750°C에서 소성한 탈황제 C에 대해 Hg intrusion법으로 측정된 기공크기분포도 그래프(Fig. 4 참조)로부터 확인할 수 있다. 750°C에서 소성한 입자는 650°C에서 소성한 입자에 비해 직경이 큰 기공의 부피가 훨씬 증가하였음을 알 수 있다.

제조된 모든 탈황제에 대해 650°C에서 소성된 입자가 750°C에서 소성된 탈황제에 비해 더 우수한 내

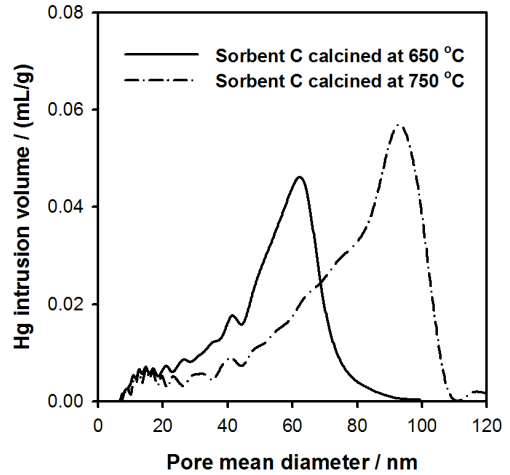


Fig. 4 Pore distribution of desulfurization sorbent C

마모도, 즉 강도를 나타내었다. ZnO 함량이 40 또는 45%인 입자가 50%인 입자보다 더 높은 강도를 나타내었다. 이는 결합제 역할을 하는 알루미나의 함량이 더 높기 때문이다. 750°C에서 소성한 탈황제 C를 제외한 모든 입자는 상용 FCC 촉매인 Akzo 촉매의 AI 값(22.5%) 보다 낮은 AI값을 보여주어 유동층 공정에 적용하기에 충분한 강도를 보유하고 있었다. 제조된 탈황제는 ZnO 기반 탈황제로 공기와 반응하는 재생반응이 발열반응이어서 재생과정에서 입자 내부가 국부적으로 재생반응 온도보다 더 높은 온도까지 올라갈 수 있다. Table 2에서 제시된 바와 같이 탈황제 C는 750°C 소성시 650°C 소성에 비해 낮은 강도를 나타낸다. 따라서 재생과정에서 흡수제 내부가 국부적으로 고온으로 상승하면 탈황제 C는 강도가 약해지는 문제가 발생할 수 있는 단점이 있다.

3.2 탈황제 황흡수능

Fig. 5에 탈황제 A, B, C에 대해 500°C에서 측정된 황흡수능을 비교하여 나타내었다. 첫 번째 사이클에서의 황흡수능에 비해 두 번째, 세 번째 사이클에서의 황흡수능이 더 낮게 나타났다. 이는 첫 번째 사이클에서 흡수된 황의 일부가 재생단계에서 완전히 재

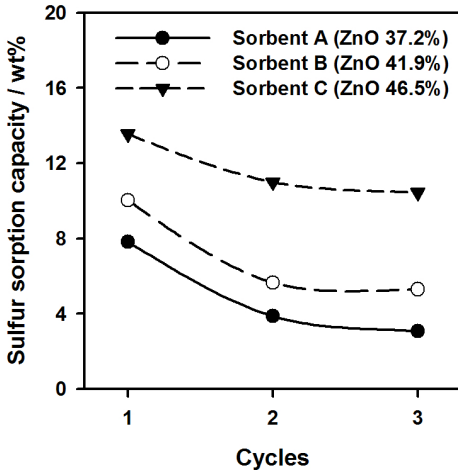


Fig. 5 Sulfur sorption capacity of the sorbents with different ZnO content(at 500 °C)

생되지 않고 잔류하거나 탈황제가 흡수재생 반응을 거치면서 성분간의 결합 등 구조적인 변화를 일으켜 황을 흡수할 수 있는 활성점이 감소하였기 때문인 것으로 추정된다. 세 번째 사이클에서부터 황흡수능이 안정화되는 경향을 나타내었다. ZnO함량이 46.5%인 탈황제 C의 황흡수능은 약 10.4wt%로 ZnO 이용율은 약 57%였다. 이에 비해 ZnO함량이 37.2, 41.9%인 탈황제 A, B의 황흡수능은 각각 3.1, 5.3wt%, ZnO 이용율은 각각 21, 32%로 탈황제 C에 비해 훨씬 낮은 ZnO 이용율을 나타내었다. 이는 ZnO 함량이 낮은 경우 지지체와의 상호작용이 크지면서 ZnO와 지지체와의 결합에 의해 활성 ZnO의 함량이 감소하기 때문인 것으로 추정된다.

3.3 탈황제 황흡수 및 재생 특성 : 반응온도 영향

본 연구에서 제조된 분무건조 ZnO 흡수제의 최적 황흡수 온도와 재생온도를 탐색하기 위하여 탈황제 C를 대상으로 흡수온도 및 재생온도별 황흡수능 및 황흡수속도 비교실험을 수행하였다. Fig. 6에 재생온도를 500°C에서부터 650°C까지 50°C 간격으로 변화시키면서 측정된 황흡수능을 비교하였다. 재생온도

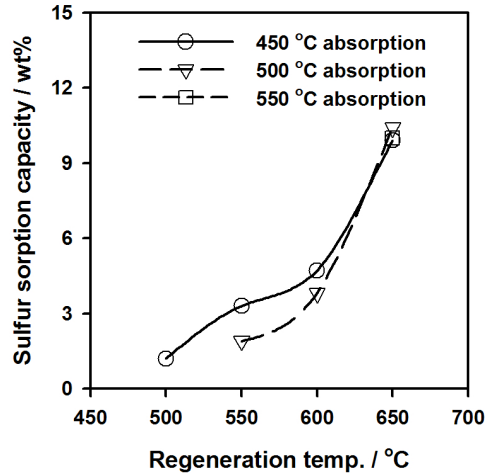


Fig. 6 Temperature effect on the sulfur sorption capacity of desulfurization sorbent C

증가에 따라 흡수한 황에 대한 SO₂로의 반응성이 증가하여 황흡수능이 향상되는 것으로 나타났으며 650 °C 재생온도에서 9wt% 이상의 높은 황흡수능을 얻을 수 있었다. 따라서 순환유동층 고온탈황공정에서 재생탑의 온도를 가능한 높게 유지하는 것이 유리하지만 재생탑 온도는 별도로 추가의 열원을 이용하여 가열하지 않고 재생반응에서 방출되는 발열반응열을 이용하여 유지하기 때문에 반응기 온도를 임의로 제어하지는 못한다. 따라서 재생 반응기 단열을 충분히 함으로써 열손실을 최소화하는 것이 중요하다.

Fig. 7과 Fig. 8에 흡수온도 및 재생온도 변화에 따른 탈황제 C의 황흡수 및 황탈착 속도를 비교하여 나타내었다. 두 경우 모두 온도가 높은 경우 훨씬 빠른 황 흡수 및 탈착 특성을 나타내었다. 이로부터 고온탈황 순환유동층 공정운전 시 높은 황흡수능과 함께 빠른 흡수반응속도 및 재생반응속도를 얻기 위해서는 흡수반응기의 온도를 높게 유지하는 것이 유리함을 알 수 있다. 흡수반응기의 온도를 높게 유지할 경우 재생반응기와의 온도차이를 줄일 수 있어 공정운전을 보다 안정적으로 할 수 있다는 장점도 기대할 수 있다.

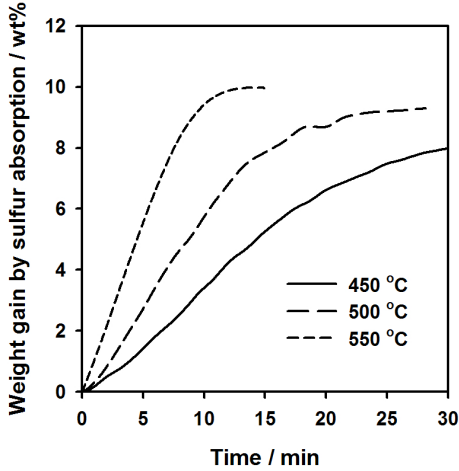


Fig. 7 Temperature effect on the sulfur absorption of desulfurization sorbent C

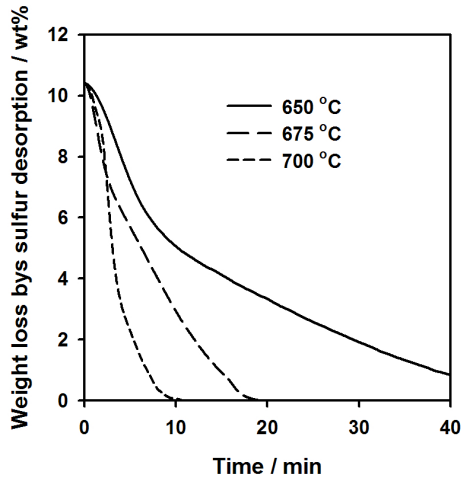


Fig. 8 Temperature effect on the regeneration of desulfurization sorbent C

4. 결 론

석탄 또는 바이오매스의 가스화로 얻은 합성가스 중에 포함된 H_2S 를 고온에서 순환유동층공정을 이용하여 정제하기 위한 고체탈황제를 분무건조법을 이용하여 제조하였다. 황을 흡수하기 위한 활성성분인 ZnO의 함량에 따른 물성 변화를 표준시험법으로 측정하여 비교하였고, 흡수 및 재생 온도조건에 따른 황흡수능, 황 흡수 및 탈착 속도를 측정 및 해석하였

으며 이를 바탕으로 고온건식 순환유동층 공정 운전 시 고려할 사항을 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 알루미늄을 주요 지지체로 사용한 ZnO 탈황제는 ZnO 함량 37.2, 41.9wt%에서는 형상이 뒎플 형태로 나타났으며, ZnO 함량 46.5wt%에서는 구형의 형상은 구현되었으나 결합제 역할을 동시에 하는 지지체 함량의 감소로 강도가 약화되는 현상을 나타내었다. 따라서 높은 ZnO 함량에서도 충분한 강도를 얻을 수 있는 지지체 및 결합제에 대한 연구가 필요하다. 제조된 세 종류의 탈황제는 모두 유동층 공정 적용에 적합한 강도, 충전밀도, 및 입자크기를 보유하고 있어 분무건조 조건이 적절한 것으로 나타났다.
- 2) 소성 후 탈황제의 비표면적은 35~70m²/g 범위에 있었으며 750°C 소성 시 650°C 소성에 비해 비표면적이 약 35~40% 감소하였다. 기공도는 25~40%로 나타났으며, 750°C 소성 시 고온 소성으로 인해 작은 직경의 기공이 무너지고 직경이 더 큰 기공이 생성되면서 650°C 소성에 비해 기공도가 증가하였다.
- 3) ZnO 함량이 46.5wt%인 탈황제는 황흡수능이 약 10.4wt%로 ZnO 이용율이 약 57%이었으며 ZnO 함량이 37.2, 41.9wt%인 탈황제는 ZnO와 지지체와의 결합에 의한 활성 ZnO 함량이 감소하여 황 흡수 반응 시 ZnO 이용율이 훨씬 낮게 나타났다.
- 4) 황 흡수 및 재생에 대한 반응온도 영향 실험 결과 흡수온도는 500~550°C, 재생온도는 650°C 이상이 적합하였다. 흡수 및 재생 반응온도가 높을수록 흡수능과 재생성이 향상되었다. 따라서 외부 가열원이 없는 실제 순환유동층 고온 탈황 공정에서는 흡수 및 재생 반응기에 대해 충분한 단열을 통해 반응기 온도를 최대한 고온으로 유지하는 것이 중요하다.

후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2011201020004A). 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. United States Department of Energy, "Gsification Systems: Technology Program Plan", January 2013.
2. Nexant, "Preliminary Feasibility Analysis of RTI Warm Gas Cleanup(WGCU) Technology", 2007.
3. P. J. Woolcock and R. C. Brown, "A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 52, 2013, pp. 54-84.
4. R. W. R. Zwart, "Gas cleaning downstream biomass gasification: Status Report 2009", ECN, Netherlands, June 2009.
5. J. B. Lee, J.-I. Baek, C. K. Ryu, C. K. Yi, S. H. Jo and S. H. Kim, "Highly attrition-resistant zinc oxide-based sorbents for H₂S removal by spray-drying technique", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 47, 2008, pp. 4454-4464.
6. J. B. Lee, C. K. Ryu, C. K. Yi, S. H. Jo and S. H. Kim, "Screening of zinc-based sorbents for hot-gas desulfurization", *Energy Fuels*, Vol. 22, 2008, pp. 1021-1026.
7. D.-H. Kim, J.-Y. Kim, S.-H. Jo, Y. C. Park, J.-H. Moon, C. K. Yi and J.-I. Baek, "A Study of hydrodynamics and reaction characteristics in relation to desulfurization temperatures of Zn-based solid sorbent in the lab-scale high pressure and high temperature desulfurization process", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 50, No. 3, 2012, pp. 492-498.
8. Y. C. Park, S.-H. Jo, H.-J. Ryu, J.-H. Moon, C.-K. Yi, Y.-S. Yoon and J.-I. Baek, "Simultaneous removal of H₂S and COS using Zn-based solid sorbents in the bench-scale continuous hot gas desulfurization system integrated with a coal gasifier", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 29, No. 12, 2012, pp. 1812-1816.