

H₂S 제거를 위한 고온건식 탈황제의 연구 및 기술개발동향

서준형* · 백철승*** · 권우택*** · 안지환**** · 조계홍*

*한국석회석신소재연구소 연구개발실
**광운대학교 화학공학과
***한국세라믹기술원 에너지환경소재본부
****한국지질자원연구원 탄소광물화적정기술사업단

Trends in Research and Technical Development of Sorbents for Hot Gas Desulfurization for H₂S Removal

Jun-Hyung Seo*, Chul-Seoung Baek***, Woo Tech Kwon***, Ji-Whan Ahn**** and Kye-Hong Cho*

*Department of Research and Development, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials

**Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

***Department of Energy Environment Materials, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

****Affiliation Carbon Resource Recycling Appropriate Technology Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

청정석탄기술 중 하나인 석탄가스화 복합발전기술의 이론적 고찰 및 주요단위공정에 사용되는 고온건식 탈황제의 연구 및 기술 개발 동향을 조사하였다. 고온건식 탈황제 개발의 중요한 요소는 반응성, 내구성 및 내마모성에 있으며, 탈황제 종류는 칼슘계, 아연계, 망간계, 철계, 구리계 등이 있다. 현재 고온건식 탈황제의 경우 선진국을 중심으로 아연계 탈황제 제조기술이 가장 상용화 단계에 있으며, 국내에서도 다양한 지지체를 사용하여 가격이 저렴하고 성능이 우수한 아연계 및 비아연계 고온건식 탈황제의 상용화를 위한 연구개발이 진행 중에 있다.

주제어 : H₂S, 고온건식 탈황제, 청정석탄기술, 석탄가스화복합발전, 배연탈황,

Abstract

Theoretical reviews of integrated gasification combined cycle one of the clean coal technologies and trends in the study and technology development for high temperature desulfurization sorbents were investigated. Reactivity, durability and abrasion resistance is an important key for development of high temperature desulfurization sorbents, the kind of things include calcium, zinc, manganese, iron and copper-based sorbents. Current status of high temperature desulfurization sorbents, manufacturing techniques of zinc-based sorbent in advanced countries has commercialized. In case of Korea, various research studies are underway to commercialize the Zn and non Zn-based high temperature desulfurization sorbents to cheaper and superior capability using various supports.

Key words : H₂S, High temperature desulfurization sorbents, Clean coal technology, Integrated gasification combined cycle, Flue gas desulfurization

· Received : September 5, 2016 · Revised : October 10, 2016 · Accepted : October 19, 2016

*Corresponding Author : Kye-Hong Cho (E-mail : khcho99@kilam.re.kr)

R&D Department, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, 18-1, Udeok-gil, Maepo-eup, Danyang-gun, Chungcheonbuk-do, 27003, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 중국과 인도 및 동남아시아를 비롯한 비 OECD 개도국의 급격한 경제성장으로 인해 전 세계적으로 에너지수요 증가를 주도하고 있으며, 이에 따라 석유와 석탄을 비롯한 1차 에너지 자원의 수요 또한 급증하고 있는 상황이다.¹⁾ 우리나라는 2013년 기준으로 127 Mt의 석탄을 수입하여 전 세계 석탄 수입 국가 중 4위를 기록하고 있으며,²⁾ 전 세계 석탄화력 발전 용량은 2015년 1,805 GW 규모에서 2040년 2,843 GW 규모로 성장할 것으로 예상된다.³⁾

이러한 석탄을 이용하는 방법은 석탄을 직접적으로 연소시켜 발생하는 화학적인 연소열을 활용하는 기술이었지만, 최근 석탄에 대한 물리화학적인 연구결과를 기반으로 채광에서부터 연소 전 건조 및 슬러리화, 가스화, 액화 등을 통한 다양한 방식에서의 응용을 위한 연구들이 실제 현장에 실증화되는 기술로서 구현되고 있다. 이에 우리나라뿐만 아니라 전 세계 전력 산업계에서는 석탄 화력의 효율은 높이면서, 온실가스 배출은 줄일 수 있는 기술개발에 적극 나서고 있다. 이 중 현재의 에너지 산업, 특히 석탄을 주 연료로 사용하는 전력 산업의 핵심적인 이슈는 청정석탄기술(Clean coal technology, CCT)이며, 이 중 전 세계적으로 실증설비를 통한 기술개발이 적용되고 있는 석탄가스화 복합발전(Integrated gasification combined cycle, IGCC) 기술이 고효율 친환경(High-efficiency, Low-emissions)의

청정발전기술로 각광받고 있다⁴⁾.

이에 본 논문에서는 IGCC 기술 고찰을 통해 이론적 이해를 돕고, IGCC 시스템의 주요 단위 공정인 고온건식 탈황기술의 원리 및 특성과 고온건식 탈황제의 종류 및 연구개발 동향에 대해 제시하고자 한다.

2. 석탄가스화 복합발전 기술

IGCC 기술은 석탄을 고온 및 고압 하에서 부분 연소시켜 가스화 함으로써 일산화탄소 및 수소가 주성분인 연료가스(CO 50%, H₂ 30%)를 제조·정제한 후, 1차적으로 가스터빈을 구동하고 2차적으로 배가스 열을 이용하여 증기터빈을 구동하는 고효율 발전기술이다.⁵⁾ IGCC 기술은 기존의 석탄을 이용한 발전보다 효율이 높고 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 신기술로 99%의 유황성분, 90%의 NOx 및 35%의 CO₂ 제거가 가능하다. 또한 기존의 석탄발전소의 시스템별 발전효율이 35% (아임계)~43% (초초임계)인데 반해 IGCC의 효율은 48~50%로 매우 높고 발전 단가 및 투자비도 낮은 장점이 있어 환경 친화적인 석탄발전 기술로 여겨지고 있다.^{4,6)}

IGCC 공정은 Fig. 1과 같이 가스화부분, 가스정제부분, 발전부분, 수소 및 액화부분으로 구성되어 있으며, 가스화로에서 석탄이 가스화되면서 석탄에 함유되어 있는 유황이 대부분 H₂S로 환원된다. H₂S는 고온에서 급속에 대하여 강력한 부식성을 가지고 첨단기술로 제작

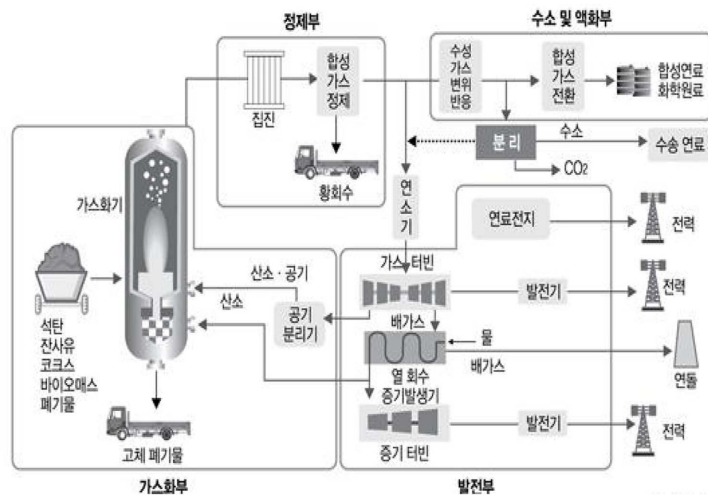


Fig. 1. Classification of integrated gasification combined cycle system.

된 고가의 가스터빈과 연료전지의 셀을 부식시켜 발전 설비에 치명적인 손상을 줄 수 있기 때문에 석탄가스에 함유된 황화합물은 발전설비에 공급되기 전에 반드시 제거되어야 한다⁶⁾. 이러한 H₂S를 선택적으로 제거하는 방법은 알카놀아민과 같은 탈황흡수제를 사용하는 저온 습식 탈황방법과 금속산화물을 탈황제로 사용하는 고온 건식 탈황방법으로 크게 나눌 수 있다. 저온습식 탈황 방법은 성능이 우수하고 상용공정이라는 큰 장점에도 불구하고 40 - 50°C 이하로 온도를 낮추어야 하며, 합성 가스에서 산성가스를 흡수 제거한 후 다시 합성가스의 온도를 올려야 하는 단점이 발생한다. 반면, 고온건식 탈황방법은 여전히 상용설비가 존재하지 않고 데모플랜트 수준의 개발단계에 머물러 있지만, 고온에서 산성가스를 선택적으로 처리할 수 있으며, 석탄가스의 경우 수증기 및 고열량의 탄산가스가 제거되지 않아 열효율 향상에 기여하고, 습식공정 시 발생하는 폐수 처리에 따른 부대비용의 절감효과도 있다는 측면에서 IGCC의 경제성 제고에 크게 기여할 것으로 기대된다⁷⁾.

국외의 경우 2000년대 초까지는 상용급 석탄가스화기 기술을 미국과 유럽만이 보유하고 있었지만, 2009년부터 아시아의 중국과 일본도 자체기술로 상용화 단계에 이르고 있다. 미국은 연방정부 및 주 정부의 재정적 지원 하에 IGCC 기술개발 및 사업화에 적극적이며, 약 26개의 프로젝트가 진행되었고 설비 규모는 약 15,000 MW이다. 중국의 경우 상업용 석탄가스화기 기술을 선진국에서 도입하여 30기 이상을 자국 내에 건설하고 자체 기술개발 노력을 통해 상용급 기술 2개를 보유하는 단계에 이르렀으며, 일본의 경우 80년대 초부터 석탄가스화기에 중점을 둔 기술개발을 추진하여 상용급 IGCC 기술을 제공하는 단계에 이르렀고 자국의 에너지 안보 및 지속적인 경제성장을 위한 전력 인프라를 구축하고 있다. 국내의 경우 1994년부터 대체에너지 과제(G7) 일환으로 산업자원부와 에너지관리공단이 지원하고, 전력연구원 및 고등기술연구원 주관 하에 IGCC용 고온건식 탈황기술개발에 관한 연구가 본격적으로 진행되었다. 정부의 제 1차 전력수급기본계획에 정책형 추진사업으로서 IGCC 발전설비 건설계획이 반영된 이후 2009년부터 SK 에너지와 POSCO가 석탄가스화를 활용한 기술개발과 사업을 시작하였고, 제 2차 전력수급기본계획에 따라 2011년부터 2016년까지는 300 MW급 IGCC 발전소를 태안에 건설하는 국내 최초의 IGCC 발전소 프로젝트가 진행되었다¹⁾. 그리고 제 6차 전력수급기본계획에 2017년, 2019년 완공되는 각 1기

의 300 MW급 IGCC가 반영되어 2020년까지 석탄 IGCC 총 3기, POSCO에서 시작한 석탄가스화 1기와 경남, 삼척지역에 추진되는 추가 2기로 석탄가스화 기준으로 최대 6기의 국내 시장이 예상된다. 이와 같이 IGCC 기술은 미국과 일본, 유럽 중국 등의 상용화 추세로 보아 향후 석탄에너지 이용 기술의 큰 축이 될 것으로 예상되지만, 상용급 규모로 운영된 역사가 짧아 아직 플랜트 신뢰도가 75~85% 수준에 머물러 있어 이를 향상시키기 위한 설비와 단위공정의 개발요구가 크다. 그리고, IGCC 기술을 전적으로 해외 기술에 의존할 수 없으므로 국내의 가용한 자원을 최대한 활용하는 기술 개발 및 관련 기반 기술의 축적이 필요할 것으로 판단된다.

3. 고온건식탈황기술

IGCC 시스템의 주요 단위공정인 고온건식탈황기술은 고체상의 탈황제에 고온고압의 석탄가스가 접촉했을 때 선택적으로 H₂S와 COS를 흡수 제거하는 방식으로 탈황제와 석탄가스의 접촉방식에 따라 Fig. 2와 같이 크게 고정층(Fixed Bed), 이동층(Moving Bed), 유동층(Fluidized Bed)으로 구분되어지며 이들 공정에 적용 가능한 고온건식 탈황제가 다양한 조성으로 개발되고 있다.⁸⁾

고정층은 탈황제가 고정되어 있는 탈황탑과 재생탑 반응기로 구성되어 있으며 탈황 및 재생반응이 교대로 일어난다. 이 공정은 운전기술이 간단하고 탈황제의 이용률이 높으며, 부하변동에 신속한 적응성을 갖는 등의 장점을 가지고 있는 반면, 재생반응시 발열반응에 따라 온도상승에 기인한 온도조절이 어렵고 국부적인 과열로 탈황제의 소결현상에 따른 물성저하가 초래되며, 분진에 의한 탈황제의 성능저하가 우려되는 단점이 있다. 이동층은 탈황제가 중력에 의해 탈황탑에서 하부로 이동되며, 석탄가스는 하부로부터 공급되어 향류로 접촉하면서 탈황반응이 진행되도록 되어 있다. 탈황반응이 완료된 탈황제는 바로 아래에 있는 재생탑으로 보내지고 재생가스와 향류로 접촉하면서 탈황성능을 회복하게 되며, 재생된 탈황제는 고체 수송에 의하여 다시 탈황탑으로 보내지는 고체순환공정으로 조작되게 되어있다. 이 공정은 비교적 공정기술이 간단하고 탈황과 탈질을 동시에 수행할 수 있는 장점을 가지는 반면, 재생과정에서 발생하는 열에 의한 온도제어가 어렵고 가스 처리속도가 느린 단점이 있다. 유동층은 탈황탑과 재생탑 모두 유동층으로 조작되게 되어 있다. 석탄가스는 유동층

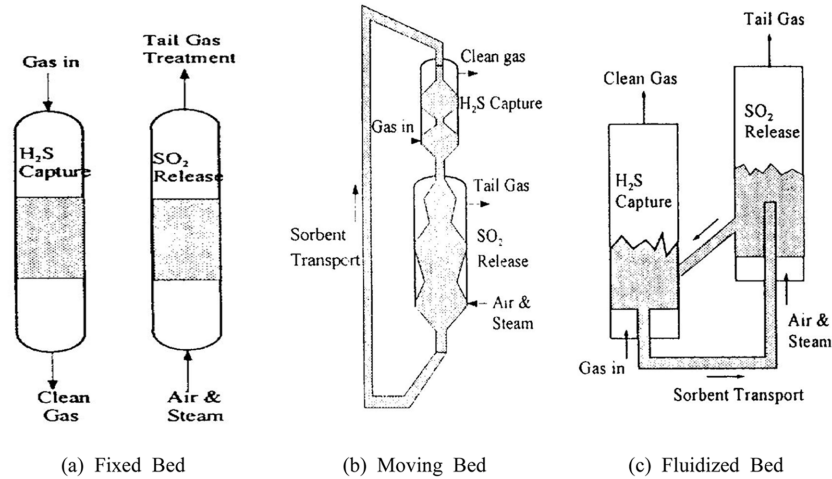


Fig. 2. Classification of hot gas desulfurization processes.

탈황탑 하부로 분배기를 통해 공급되어 탈황제와 반응하여 정제되며, 탈황반응이 완료된 탈황제는 재생탑으로 보내져서 재생가스와 반응하여 탈황능력이 회복된다. 이 공정은 고정층과 이동층의 단점인 발열에 의한 온도제어가 유리하고 안정적 연속조업이 가능하며, 기체와 고체의 혼합효과가 좋은 장점을 가지는 반면 유동화 과정에서 마모에 의한 비산손실이 단점으로 지적되고 있다.⁴⁾

이러한 3가지 공정은 운전장치의 구조상 각각의 장단점을 가지고 있지만 유동층이 가장 많은 각광을 받고 있으며, 유동층 공정을 중심으로 고온고압 조건에서 황과의 반응성이 우수한 고온건식 탈황제 개발에 연구 초점이 맞추어지고 있다⁹⁻¹⁴⁾. 이때 고온건식 유동층 공정에 사용되는 탈황제는 구형으로 충전 밀도(bulk density)는 1 g/cc 이상, 입자분포는 40 - 300 μm, 평균 입도는 약 100 μm인 것이 적당하며, 내마모도 지수는 상업용 FCC (Fluidized Catalytic Cracking) 촉매와 대등한 값으로 정하고 있고 약 20% 이하이면 상업용으로 적합하다고 보고되었다.¹⁵⁾

4. 고온건식탈황제

고온건식탈황공정에서 탈황제는 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며 가스화로부터 유출되는 H₂S를 황화금속염 형태로 흡수하는 흡수공정과 황화금속염을 SO₂로 전환시키는 재생공정의 반응에 관여한다. 고온건식용 탈황제 개발에서 고려할 주요 특성은 황화/재생(sulfidation/

regeneration) 반응의 반복과정에서 수반되는 화학적 변화에 대하여 탈황제 본래의 물리적 형상(physical integrity)을 유지하는 것이므로 탈황제의 반복적 사용에 따른 내마모성과 효율적인 황 흡수력이 가장 중요하다.¹⁶⁾ 또한, Fig. 3과 같이 각각의 탈황제에 따라 최적운전온도가 다르며 재생이용에 의한 물리적 강도저하, 마모, 황성의 열화현상이 수반되므로 탈황능력과 함께 재생능력도 고려한 탈황제 선정이 요구된다.¹⁷⁾ 여러 연구기관에서 이루어진 탈황실험 결과를 바탕으로 Westmoreland와 Harrison¹⁸⁾은 체계적으로 28가지의 원소를 이용하여 탈황실험을 실시한 결과, 유용한 11가지 원소들(Zn, Fe, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Cu, Co, W)이 400 - 1200°C의 온도범위에서 탈황제에 적합하다는 사실을 발견하였으며, 이후 H₂S 제거용으로 다양한 금속산화물 첨가 연구가 진행되고 있다.¹⁹⁻²³⁾ 또한, 여러 실험 결과

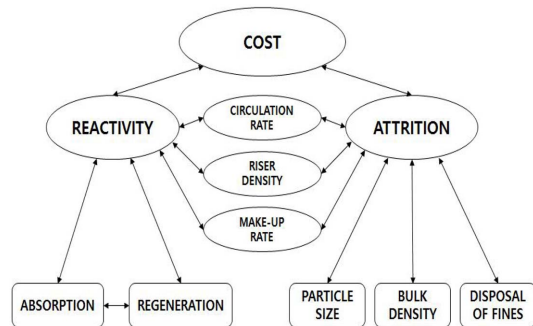
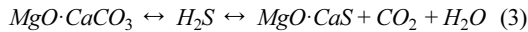
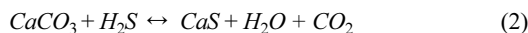
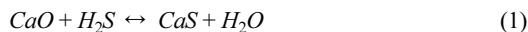


Fig. 3. Criteria for commercial sorbent selection.

에 따르면 석탄가스 중 H₂S의 농도를 20 ppm 이하로 줄일 수 있는 1차 활성성분으로 Zn, Fe, Cu, Mn, Ce 등을 들 수 있고, 첨가제로는 Cu, Fe, Mn, Cr, Ce, CO, Mo, Ni 등이 있으며, 지지체로는 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ 등을 사용할 수 있는 것으로 보고되고 있다.²⁴⁾ 각각의 탈황제에 대한 특성 및 연구동향을 요약하면 다음과 같다.

4.1. 칼슘계

칼슘계 탈황제는 석회석이나 백운석이 주로 사용되며 일부 소성된 형태의 칼슘계도 사용되고 있다. 이들은 먼저 650~900°C 근처에서 완전히 소성되거나 반소성된 후 흡착이 이루어지고 수증기나 탄산가스 또는 산소를 사용하여 450~600°C에서 재생된다. 칼슘계 화합물의 소성반응은 입자의 형상 및 크기, 표면적, 반응온도, 반응기체 종류 등에 따라 많은 영향이 있다고 보고되고 있다.²⁵⁻²⁷⁾ 특정조건하에서 석회석 및 백운석은 아래의 반응식 (1) - (3)을 통해 H₂S를 제거한다.



칼슘계 탈황제는 가격이 저렴하여 CaS와 CaSO₄로 각각 산화, 환원시킬 수 있는 효과가 있고 고온 및 로내 탈황적용이 가능하며 탈황능력이 높은 장점이 있지만,²⁸⁾ 반복 사용 시 탈황능력이 저하되며 내마모성이 약할 뿐 아니라 CaS 찌꺼기가 H₂O 및 CO₂와 반응하여 H₂S를 형성하기 때문에 직접적인 매립이 쉽지 않은 단점이 있다.²⁹⁾ 그러나 석회석은 전 세계적으로 널리 분포하는 광물 중 하나이며 석회석의 소성 후 얻어지는 CaO는 고온건식탈황에서 이론적으로 95% 이상의 높은 황 제거율을 가진다고 보고되고 있을 뿐만 아니라,³⁰⁾ 수 mm 입도가 되더라도 빠르고 완전하게 CaS로 전환되기 때문에, 아직까지 칼슘계 탈황제에 대한 많은 연구가 이루어지고 있는 상황이다.³¹⁾

국외의 경우 Air products, Atlantic Refining, CCNY, Conoco, U.S. Steel 등에서 연구가 진행되었으며, 탈황 효율이 떨어지는 단점을 극복하기 위해 백운석에 산화동이나 산화망간을 첨가제로 사용하여 극복하려는 연구가 진행 중에 있다. 이외에도 Bhatia와 Perlmutter³²⁾는 석회석을 사용하여 400~725°C 범위에서 CO₂ 흡착반응 실험을 수행하였으며, Akiti Jr³³⁾는 칼슘계 탈황제의

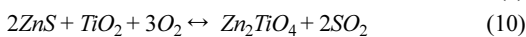
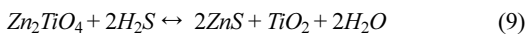
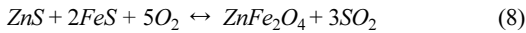
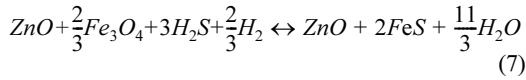
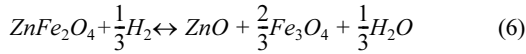
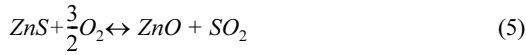
재사용성 향상을 위해 pellet 형태로 제작하여, 1,150~1,200 K의 높은 온도에서 다량의 H₂S를 제거할 수 있다고 보고하였다. Delucia³⁴⁾는 석회석을 사용하여 CO₂ 분위기에서 500~800°C 범위의 소성-탄산화반응 연속 cycle 실험결과, 매 cycle 당 10~25% 정도의 탄산화 반응율이 감소하는 것으로 나타났으며 이것은 소성반응 시의 세공축소 현상이 원인인 것으로 설명하였다. Harrison³⁵⁾은 750°C, 15% CO₂ 조건에서 소성백운석의 탄산화반응 실험을 수행한 결과 생석회는 탄산화반응이 일어나지만 산화마그네슘은 탄산화반응에 관여하지 않는 결과를 얻었다.

국내의 경우 Kim³⁶⁾은 석회석과 동일한 성분을 가지고 있는 굴 껍질을 사용하여 황 성분의 제거 특성을 살펴보고 있으며, Kim³⁷⁾ 등은 시약급 CaO를 사용하여 550~850°C 범위에서 CO₂ 흡착반응 실험을 수행한 결과 CaO의 반응성이 높다는 것을 보고하였다. Park³⁸⁾은 국내산 생석회, 백운석 및 굴 껍질을 고온건식 대용량 CO₂ 제거용 칼슘계 흡착제로 사용하기 위한 소성 및 탄산화 반응실험을 열 중량 분석기에서 수행한 결과, 소성반응 최종온도가 증가할수록 탄산화반응 속도는 감소하였고 Kim³⁸⁾과 같이 CaO가 CO₂ 흡착 반응성이 가장 높다는 것을 보고하였다. Park³⁹⁾ 등은 세 가지 결정 형태를 가지는 CaCO₃의 반응온도에 따른 황화반응성을 조사하고 반응 후 시료의 물성을 분석한 결과, 천연에 존재하지 않고 합성에 의해서 만들어지는 vaterite 구조의 CaCO₃가 고온 탈황반응에 가장 우수한 성능을 가진다고 보고하였다.

4.2. 아연계

아연계 탈황제는 수 ppm의 황화합물을 제거할 정도로 높은 탈황능력을 가지고 있어, 현재 대부분의 고온건식 탈황제 연구 및 개발은 아연계에 집중되어 있다. 미국의 경우, DOE (Department of energy) 산하의 RTI (Research triangle institute), METC (Morgantown energy technology center) 등에서 다양한 조성의 탈황제를 연구 개발하였으며 실증실험이 수행된 바 있다.³⁹⁾ 특히, ZnO와 TiO₂를 주성분으로 하는 복합금속산화물인 zinc titanate 탈황제는 열적 안정성이 우수하여 650°C 이상의 고온 탈황에 적합한 탈황제로 알려져 있다.⁴⁰⁻⁴⁴⁾ ZnO와 관련된 반응식들은 다음 식 (4) - (10)과 같다.





아연계 탈황제는 H₂S 제거능 및 재생성이 매우 우수하여 수 ppm 수준까지 유황화합물을 제거할 수 있는 장점이 있으나, 600°C 이상의 온도에서 휘발하는 현상이 나타난다. 또한, 재생 가스 내의 SO₂ 존재 하에서 흡착제 pellet에 손상을 일으키는 황산염을 생성시키고, 환원 조건 하에서 배가스 내의 HCl과 반응하여 ZnCl₂를 형성하기 때문에, 이에 대한 대안으로 Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, CuO 등과 같은 금속 산화물을 지지체로 첨가한 복합 금속 산화물을 탈황제로 개발하는 연구가 수행되고 있다^{10,12,45-52}). 그러나 지지체가 첨가됨으로써 나타나는 황 흡수력 변화와 이에 따른 기-고 반응 메커니즘의 제안, 그리고 지지체의 역할 및 탈황, 재생 공정 이후 탈황제의 구조적인 변화에 대한 연구는 아직 미진한 상태이다. 특히, 현재의 반응공정이 고온영역(탈황 650°C, 재생 800°C)에서 중온영역(탈황 500°C 미만, 재생 600°C 미만)으로 바뀌어 가면서 중온에서도 탈황능력을 유지시키고 재생을 원활히 하기 위한 지지체 및 첨가제에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

국외의 경우 미국은 고체 흡수제를 이용한 오염가스 정제분야에서 가장 앞선 기술을 보유하고 있으며, 90년대 초반 이후부터 GTI, Philips Petroleum Company, TDA research 등의 기관에서 zinc titanate와 zinc ferrite와 같은 아연계 탈황제 및 비아연계 금속산화물 탈황제 개발을 진행하였으며, 미국 에너지부 산하 연구기관인 국립에너지기술연구소(NETL)는 탈황성능이 우수한 ZnO 계열의 탈황제를 개발하였다. 중국에서는 가스화기로부터 생산된 합성가스 중 오염가스 정제를 위해 연구기관과 대학을 중심으로 고온건식 탈황연구가 진행되고 있으며, 이동층과 유동층에 적용 가능한 아연계 탈황제 중 Zn-Ti, Zn-Fe계 복합금속산화물 탈황제의 황 흡수능력 향상을 위한 연구를 수행하였다.⁵³) 이외, Ikenage⁵⁴)는 탄소물질의 존재 하에서 ZnFe₂O₄를 조제하여 100%에 가까운 황화합물의 제거율을 보였으며,

Susan⁵⁵)등은 산화아연에 TiO₂를 가해 zinc titanate를 제조하여 zinc ferrite의 단점을 극복하였다.

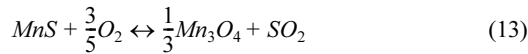
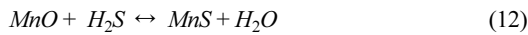
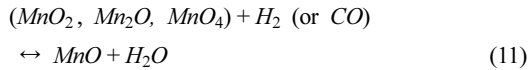
국내의 경우 Lee⁵⁶) 및 Kim⁵⁷)은 1994년부터 유동층 탈황공정에 적합한 탈황제 기초연구를 수행하였는데 초기에는 미국에서 개발된 조성을 기본으로 설정하여 연구를 시작하였고, 성형압축기를 이용하여 zinc ferrite와 zinc titanate를 제조 및 소성 후 분쇄하여 실험에 사용하였다. 이후 Lee⁵⁸) 및 Park⁵⁹)이 ZTE, ZTG, ZTM series 탈황제 조성에 대한 multicycle microreactor 실험결과, Co와 Ni을 첨가한 탈황제의 성능이 우수하였으며, 100 cycle 실험에서도 초기성능이 50% 이상 유지되고 내구성이 뛰어난 ZTG-40 탈황제를 제조하였다. 또한, 2000년도 이후에는 지지체로 Al₂O₃와 SiO₂를 사용한 ZA series, ZS series 조성연구와 재생증진제 첨가 연구도 이루어졌다.¹⁰) 이외에도 Park⁶⁰)은 고온건식 탈황제의 지지체로 Al₂O₃와 천연제올라이트를 사용하여 아연계 탈황제 제조 후 성능 평가를 수행한 결과 천연제올라이트를 지지체로 사용한 탈황제의 초기 황화반응속도가 Al₂O₃를 지지체로 사용한 탈황제보다 빠르다는 것을 보고하였다. Kwon⁸) 등은 ZnO, TiO₂와 결합체인 벤토나이트를 적당량 혼합하여 내구성이 우수한 아연계 탈황제를 개발하였으며, Jung¹⁴)은 Zn/natural zeolite 탈황제의 재생능력과 내구성, 그리고 내마모성 개선을 위해 Fe₂O₃와 ZrO₂를 첨가하여 황화/재생 능력이 개선되고 연속순환식 탈황공정에 적용 가능한 탈황제를 개발하였다.

4.3. 망간계

망간은 4가지 산화물 형태(MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂)로 존재하며, 망간산화물은 CO나 H₂에 의해 금속망간으로 환원이 쉽게 일어나지 않는다. 또한 Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂는 약한 환원 분위기 하에서도 쉽게 MnO로 환원되므로, 망간산화물 중에서 MnO가 가장 안전한 형태로 보고되고 있다.⁶¹)

망간산화물에 의한 H₂S 제거 메커니즘은 크게 환원, 황화, 재생단계로 나눌 수 있으며 반응식은 아래 식 (11)-(13)과 같다, 먼저 H₂나 CO에 의해 MnO로 환원이 일어나고 MnO가 H₂S와 반응하여 MnS로 황화반응이 일어나며, O₂에 의해 Mn₃O₄로 재생된다. 아래 식 (12)에서 볼 수 있듯이 MnO의 H₂에 의한 환원반응 평형상수는 매우 작기 때문에 금속망간으로의 환원은 거의 일어나지 않으며, 황화반응 평형상수는 환원반응 평형상수보다 큰 값을 가지므로 황화반응 속도가 더 빠름

을 알 수 있다.⁶²⁾



망간계 탈황제는 실공정의 가스화기에 발생하는 모든 연료가스에 적용하여도 원소 망간으로의 환원 저항이 크며 용융온도가 1,232°C 이므로 고온에서도 안정적이며 높은 탈황능력을 보인다. Westmoreland와 Harrison¹⁸⁾은 열역학적인 자료를 기초로 고온탈황이 가능한 금속산화물을 선정하였으며, 다른 금속산화물과는 달리 망간산화물의 경우 온도범위 600 - 700°C에서 탈황능이 있고 1000°C 이상의 고온에서도 탈황이 가능함을 예상하였다. 또한 Westmoreland⁶³⁾ 등의 속도론적 연구에서 300 - 800°C 범위에서 MnO, CaO, ZnO, V₂O₅를 반응시킨 결과, 초기 반응속도의 상대적인 크기는 MnO > CaO = ZnO > V₂O₅로 나타났으며, 이는 아연계 탈황제보다 빠르다는 것을 보고하였다.

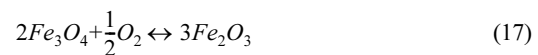
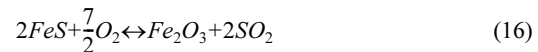
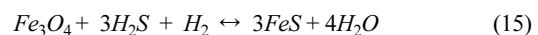
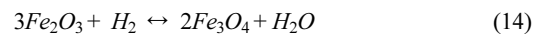
국외의 경우, Turkdogan과 Olsson⁶¹⁾은 고온탈황공정에서 망간산화물의 이용가능성을 실험하여 망간과 알루미늄을 3:1의 무게비로 혼합한 혼합물은 800°C의 H₂-H₂S 가스 혼합물로부터 황 성분을 제거할 수 있고 공기에 의해 재생될 수 있음을 발견했으며, cycle을 반복함에 따라 강도가 높고 탈황과 재생능이 향상된다고 보고하였다. Jha와 Hepworth⁶⁴⁾는 zinc ferrite의 내구성과 반응성을 향상시킬 목적으로 ZnO 대신 MnO로 대체하여 실험한 결과 우수한 성능을 확인할 수 있었으며, Hepworth⁶⁵⁾ 등은 열역학적 관점에서 고온 연료가스로부터 황을 제거하기 위한 단일 혹은 복합금속 탈황제의 거동을 평가하기 위해 Mn, Fe, Ni, Mg, Cu, Na, Zn 계 금속에 대한 연구를 수행한 결과 망간계가 환원 저항이 크고 넓은 온도 범위에 걸쳐 사용할 수 있는 최고의 금속이라고 평가하였다. 그러나 재생공정시 온도가 너무 높으면 소결을 일으켜 기공도의 손실을 가져와 반응성의 저하를 초래하며, 상대적으로 저온에서 재생이 이루어지면 MnSO₄가 생성되어 재생 후 황화반응에 영향을 미치기 때문에 가능하면 MnSO₄ 생성을 억제하는 방향으로 재생이 이루어져야 한다고 보고하였다. Huang⁶⁶⁾은 망간계 탈황 흡수제의 지지체로 r-Al₂O₃와 mesoporous silica (MCM-48, MCM-41, SBA-15, MCF

(mesocellular silica foam))을 지지체로 활용하여 탈황 성능을 평가한 결과 mesoporous silica의 반응성이 r-Al₂O₃보다 우수하였으며 이 중에서도 MCF가 탈황능이 가장 우수한 것을 도출하였다.

국내의 경우, Shon⁶⁷⁾ 등은 고온탈황제의 망간계 이용가능성을 알아보기 위한 실험을 진행하여 황화된 탈황제는 750°C 이상에서 황산염의 생성을 최소로 하면서 공기로 재생할 수 있다고 보고하였으며, Hong⁶⁸⁾은 우수한 내마모성과 분쇄 이외에는 전처리 조건이 필요하지 않고, 가격이 저렴한 천연망간광석을 이용하여 연속식 유동층 반응기에서 탈황 실험을 수행 후 입자 내의 구조변화를 고려한 grain model에 따라 탈황율을 모사하여 망간계 탈황제의 활용가능성을 제시하였다. Oh⁶⁹⁾ 등은 모사 고온석탄가스로부터 H₂S를 제거하기 위해 망간계 탈황제를 제조하여 반응온도, H₂S 농도, 공간속도가 H₂S 제거효율에 미치는 영향을 조사한 결과 550°C에서 약 65 ppm까지 H₂S 제거가 가능함을 보고하였다.

4.4. 철계

철계 탈황제는 정제가스 중 CO, H₂ 분압 등의 사용조건에 따라 산화상태가 다른 산화철(Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO 등)의 형태로 존재하고 환원, 황화 및 재생의 3가지 반응단계로 구분된다. TGA, BET 표면적, SEM, 탈황/재생 반복 실험, 반응온도 변화 및 탈황제의 질량변화 곡선 등을 이용하여 철계 탈황제에 대한 반응특성을 규명한 결과, 환원반응은 450 ~ 700°C, 황화반응은 500 ~ 600°C, 재생반응은 700°C에서 수행하는 것이 바람직하다고 보고하였다.⁷⁰⁻⁷¹⁾ 반응식은 다음 식 (14)-(17)과 같다.



철계 탈황제는 환원, 황화, 재생의 3가지 반응에 의해 반복사용이 가능한 것으로 보고된 바가 있으며, 가격이 저렴하고 탈황능력이 크며 재생성이 우수한 장점을 가지고 있으나 수증기 분압증가에 따른 평형 탈황율에 큰 영향을 주고 수분함유량이 증가할수록 탈황율도 현저히 저하되는 단점이 있어 연구가 거의 진행되지 않고 있지만, 재생과정에서 다량의 황 원소를 형성하기 때

문에 일본 및 네덜란드 등에서는 여전히 연구가 진행되고 있다. 또한, 마모 특성을 향상시키기 위해서 비산재(fly ash)나 규소 등과 같은 담체나 금속산화물을 첨가하는 연구도 수행되었다.⁷²⁾

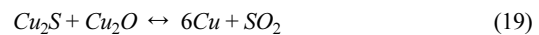
일본 전력중앙연구소⁷³⁾는 SiO₂, Al₂O₃의 지지체를 사용한 pellet 형태의 탈황제를 제조하여 연구한 결과 H₂S 흡수 특성은 지지체의 종류에는 무관하고 Fe₂O₃ 함량에 의존함을 보고하였으며, Kawasaki Heavy Industries, LTD. (KHI)⁷⁴⁾에서는 IGCC 발전용 고온건식탈황 공정으로 집진과 탈황이 동시에 수행되어지는 4 t/d 규모의 이동층 공정을 개발하여 400°C의 낮은 온도에서의 재생실험 결과 95% 이상의 효율을 나타내었다. Sasaoka⁷²⁾ 등은 마모 특성을 향상시키기 위해 여러 가지 담체나 금속산화물을 첨가한 후 망간계 탈황제를 제조하여 탈황성능을 평가하였으며, de Wild⁷³⁾ 등은 고온건식용 탈황제 개발을 목적으로 Fe₂O₃-MoO₃ 탈황제에 대한 연구를 수행한 결과 400°C에서 황흡수력은 약 5 wt%이며, 34회 반복 실험결과 성능이 좋고 화학적으로도 안정성을 얻는다고 보고하였다. Tseng⁷⁴⁾ 등은 SiO₂에 45 wt% Fe₂O₃를 혼합한 흡착제가 H₂S 제거능 및 재생성 등이 우수하다고 보고하였으며, Pan⁷⁵⁾ 등은 40 ~ 120 μm 입도의 Fe₂O₃-FeO를 주요 활성제로써 포함하는 탈황제를 사용하여 500 ~ 600°C의 범위에서 탈황성능을 측정하고 이연계보다 약 1.9배 증가하는 것으로 보고하였다.

국내의 경우 철계 탈황제 개발 연구는 많지 않은 실정이며 기존의 연구들은 대부분이 실험실 규모의 반응을 이용한 기초반응 특성연구를 진행하였다. 전력연구원²⁴⁾에서 수행한 철광석계 탈황제는 Co와 Mo를 첨가제로 사용한 탈황제가 있으며, TGA 실험결과 기준값 이상의 성능을 보였다. Lee⁷⁶⁾ 등은 Fe₃O₄가 주성분인 철광석계 흡수제를 대상으로 다양한 첨가물을 활용하여 400 ~ 700°C 온도구간에서 H₂S의 탈황성능을 평가한 결과, 황화반응온도가 높아질수록 탈황성능이 향상되는 경향을 보였으나 600°C 이상에서는 흡수제의 열적 불안정성에 기인하여 탈황성능이 저하되었으며, CO₂O₃를 첨가한 흡수제의 탈황성능이 가장 우수한 것으로 보고하였다. Kim⁷⁷⁾의 경우 주 활성성분으로 천연 철광석, 첨가제로는 Sb₂O₃를 사용하고 기계적 강도를 향상시키기 위해 벤토나이트를 결합제로 첨가하여 황화반응 및 재생성이 양호하며 내구성이 뛰어난 철광석계 탈황제 개발을 수행하였다. 이외에도 Ji⁶⁾ 등은 400 ~ 600°C의 조건 하에서 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄와 같은 산화철

의 경우 100 ppm 이하까지 황화합물이 제거 가능하고 재생도 용이한 것으로 보고하였다.

4.5. 구리계

구리계 탈황제는 CuO, Cu(OH)₂ 등이 사용된다. 탈황제의 재생은 수증기나 공기를 사용하여 이루어지고 관련된 반응은 아래 식 (18) - (20)과 같다.



구리계 탈황제는 가열에 의한 열화현상 및 회복능에 따른 탈황을 저하가 수반되나, 최근에는 낮은 온도에서도 탈황이 가능하다는 점 때문에 관심을 끌고 있다.

국외의 경우, Ayala와 March⁷⁸⁾ 및 Ayala 등⁷⁹⁾은 금속산화물을 이용하여 중저온(350 ~ 550°C)의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 모사가스 내 열역학적 H₂S 평형농도에 관해 조사한 결과 Cu는 사용된 금속이나 금속산화물 중에서 가장 성능이 떨어지는 반면 CuO는 H₂S의 평형농도를 가장 낮게 유지시키는 것으로 보고하였다. Kyotani⁸⁰⁻⁸¹⁾ 등은 제조 방법이 다른 3개의 구리계 탈황제를 제조하여 탈황성능을 평가한 결과, 탈황제 성능의 주요인은 제조 방법 및 소성온도가 아닌 조성이라는 것을 주장하였으며, 산성 지지체를 사용함으로써 탈황성능이 월등히 향상됨을 발견하였다. Patrick⁸²⁾ 등은 Al₂O₃를 지지체로 이용하고, 휘발성 금속으로의 환원으로 인한 탈황제 손실이 없는 구리 산화물을 이용한 탈황제를 제조한 후 성능을 평가한 결과, 황산화물 형성을 억제하기 위해서는 750°C 이상에서 재생반응이 수행되어야 한다고 주장하였다. Li와 Stepanopoulos⁸³⁾ 등은 첨가제로 Ce와 Cr을 사용한 구리계 탈황제를 제조하여 TGA 실험을 수행한 결과 Cr₂O₃를 첨가제로 사용할 경우 중저온 시스템의 적용가능성을 검증하였다.

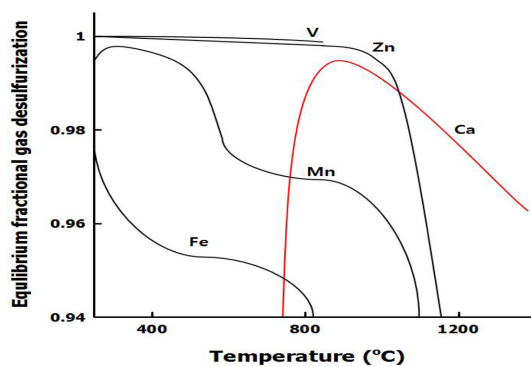
국내의 경우 Lee⁸⁴⁾ 등은 주 활성물질로 CuO, 첨가제로 MoO₃ 및 MnO₂, 지지체로 SiO₂를 사용하여 구리계 탈황제를 제조한 후에 500°C에서 환원 및 황화반응, 500 ~ 800°C에서 재생반응을 수행한 결과, 650°C 이하의 온도에서는 재생반응 시 형성되는 황산화물이 분해되지 않았으며, MnO₂, MoO₃ 첨가제를 각각 사용하였을 때보다 MnO₂와 MoO₃ 첨가제를 같이 사용하였을 경우 더 우수한 탈황성능을 보였다. Song⁸⁵⁾ 등은

Table 1. Characteristic of various desulfurization sorbents

Division	Advantage	Disadvantage
Ca-based	<ul style="list-style-type: none"> - low price - applicable in-furnace desulfurization - high desulfurization efficiency - possible high temperature 	<ul style="list-style-type: none"> - weak abrasion resistance - low desulfurization efficiency for repetitive use - low desulfurization efficiency increasing CO₂ and H₂O partial pressure - generation of CSA wastes
Zn-based	<ul style="list-style-type: none"> - high desulfurization efficiency 	<ul style="list-style-type: none"> - fall of sinterability - occurrence of volatilization phenomenon for high temperature - much abrasion and deterioration
Mn-based	<ul style="list-style-type: none"> - possible high temperature - fast reaction rate 	<ul style="list-style-type: none"> - degradation of reactivity with calcination - influencing the sulfur reactivity with creation of MnSO₄
Fe-based	<ul style="list-style-type: none"> - low price - high desulfurization efficiency - good regeneration 	<ul style="list-style-type: none"> - degradation of desulfurization efficiency increasing water vapor partial pressure
Cu-based	<ul style="list-style-type: none"> - possible low temperature desulfurization 	<ul style="list-style-type: none"> - desulfurization sorbents deterioration with heating - degradation of desulfurization efficiency with accumulation of ash

최적의 지지체 함량을 결정하기 위한 구리계 탈황제 제조 실험결과, 탈황제의 황 함량은 CuO의 함량이 많을수록 크게 나타났으며, 장기 cycle에서 탈황제의 구조적인 안정성과 탈황성능을 유지하기 위해서는 지지체인 SiO₂ 함량이 25 wt% 이상이 되어야 한다는 결론을 도출하였고, SiO₂가 25 wt% 이상인 탈황제는 장기실험 후에도 소결 현상이 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. Kang⁸⁶⁾ 등은 지지체 및 첨가제 함량변화에 따른 탈황제의 반응특성 평가를 위해 TGA 실험을 수행하였으며 Chatterjee-Conrad 법을 적용하여 활성화 에너지를 구한 결과, 탈황능력 측면에서는 지지체인 SiO₂ 함량이 증가할수록, 활성화 에너지 측면에서는 MoO₃ 보다 Fe₂O₃ 첨가제를 함유한 탈황제가 유리한 것으로 나타나 실제 탈황제 제조 시 탈황성능과 활성화 에너지 모두 고려해야 한다고 보고하였다.

이와 같이 고온건식탈황제로 적용되는 것은 칼슘계, 아연계, 망간계, 철계, 구리계가 대표적이며 Table 1은 고온건식 탈황제의 종류별 장단점을 요약해서 나타내었다. Fig. 4는 고온건식반응시 분위기 온도에 따른 탈황제 이온별 최대 효율값을 나타낸 것으로 600°C 이상의 고온에서는 열적 안정성이 떨어지는 경향이 있으며, 800°C 이상의 고온반응 조건에서는 Mn, Zn, V, Ca와 같은 일부 원소만 효율적인 탈황성능을 제공하는 것을 알 수 있다. 이 중 유동층 공정 내 고온건식 탈황에서 수급안정성 및 경제성을 고려해 볼 때 Ca가 700°C

**Fig. 4.** Desulfurization potential of candidate solids.

이상의 고온에서 가장 높은 경제성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.^{18,87)} 그러나 최근 국내외 연구자들은 고온건식 탈황공정이 700°C 이상의 고온에서 운전될 경우 장치설계상의 문제와 어려움 때문에 500°C 정도의 중온으로 운전조건을 하향 조절하려는 노력을 하고 있다. 이러한 운전온도의 하향조절에 따라 중온조건에 적절한 탈황제의 조성개발이 새로운 과제로 도출되기 시작하였으며, 현재까지는 국내의 적으로 내구성 및 내마모성이 우수한 아연계 탈황제가 가장 상용화 단계에 접근한 것으로 보고되고 있다.^{5,53)} 이외에도 Al₂O₃, SiO₂ 성분 및 활성탄 등을 지지체로 사용하고 반응성을 개선하기 위해 다양한 금속 산화물을 첨가제로 활용한 탈황제 제조기술⁸⁸⁻⁹⁸⁾도 연구되었다.

5. 결 론

석탄가스화복합발전기술은 전 세계적으로 실증설비를 통한 기술개발이 적용되고 있고 친환경 청정발전기술로 각광받고 있으며, 이 기술에 필수적으로 수반되어야 하는 것이 고온건식 탈황제의 개발이다. 이러한 고온건식 탈황제 개발의 중요한 요소는 반복되는 탈황 및 재생반응이 진행되는 동안 반응성과 물리적 형상을 얼마나 유지할 수 있는가 하는 내구성 및 내마모성에 있다.

고온건식 탈황제 종류는 칼슘계, 아연계, 망간계, 철계, 구리계 등의 다양한 종류가 있으며, 각각의 장단점을 보완하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 현재 고온건식 탈황제의 경우 미국, 일본 등의 선진국을 중심으로 재생이 용이하고 내구성 및 내마모성이 우수한 아연계 탈황제에 대한 다양한 pilot plant 시험 및 개발이 가장 실증화 단계에 있지만, 황산염 형성과 아연의 휘발 등으로 인해 여러 cycle 사용 중에 탈황제가 노화되어 결국 탈황제 교체 비용과 고온 탈황공정의 전체 비용을 증가시키게 된다. 이에 따라 국내외에서도 이를 보완할 수 있는 아연계 및 비아연계 탈황제에 대한 연구/개발을 병행하는 것이 바람직한 것으로 인식되고 있다. 따라서, 앞으로 국내에서도 장기적인 관점에서 산학연이 협력하여 고온건식 탈황제 개발에 대한 지속적인 연구투자와 다변화된 연구가 필요하며, 국제적 수준으로 이끌어가기 위한 탈황제 개발에도 많은 관심을 기울여야 할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 20141010101880).

References

1. Lee, H. D, 2014 : *Coal energy utilization technology and market trends*, J. of the Electric World, pp. 45-51.
2. Greenpeace, 2015 : <http://www.greenpeace.org/korea>.
3. World Coal Association, 2015 : *COP21 Position Statement*, <http://www.worldcoal.org>.
4. Kim, S. C, 2011 : *Integrated Gasification Combined cycle Technology and Carbon Capture Storage*, NICE, 29(5), pp. 600-604.
5. Lee, C. U. et al., 2011 : *Reactivity of Zinc-based Desul-*

- furization Sorbents with Various Supports*, J. of the Korean Society for Energy Engineering, Korea, Nov. 2011, pp. 239-242.
6. Ji, P. S., et al., 1993 : *Integrated Gasification Combined cycle Technology*, J. of the Korean Institute of Chemical Engineers, 11(2), pp. 76-86.
7. Park, N. K et al., 2003 : *A Study on the Reactivity of Zinc-based Sorbents Using Yellow Earth as Support at Middle Temperatures*, J. of Energy Engineering, 12(4), pp. 302-308.
8. Kwon, W. T et al., 1996 : *Preparation of High Attrition Resistance Sorbents on High Temperature Desulfurization*, Theories and Applications of Chemical Engineering, 2(1), pp. 709-712.
9. Park, N. K., 2000 : *Reactivity of Calcium Carbonate for Hot Gas Desulfurization System*, J. of the Institute of Industrial Technology, 28(2), pp. 85-93.
10. Jun, H. K et al., 2001 : *A Study of Zn-Ti-Based H₂S Removal Sorbents Promoted with Cobalt Oxides*, Industrial Engineering Chemistry Research, 40(16), pp. 3547-3556.
11. Zhijiang, Li and Maria, F. S., 1997 : *Cu-Cr-O and Cu-Ce-O Regenerable Oxide Sorbents for Hot Gas Desulfurization*, Industrial Engineering Chemistry Research, 36(1), pp. 187-196.
12. Jothimurugesan, K and Gangwal, S. K., 1998 : *Regeneration of Zinc Titanate H₂S Sorbents*, Industrial Engineering Chemistry Research, 37(5), pp. 1929-1933.
13. Sasaoka, E. et al., 1999 : *Modification of ZnO-TiO₂ High-Temperature Desulfurization Sorbent by ZrO₂ Addition*, Industrial Engineering Chemistry Research, 38(3), pp. 958-963.
14. Jung, Y, K et al., 2003 : *Effect of additives on Zinc-based Desulfurization Sorbents for hot coal gas clean-up*, Applied Chemistry, 7(1), pp. 169-172.
15. Lee, J. B., et al., 2001 : *Binder Matrix Screening and Properties for Attrition Resistant Sorbents*, J. of the Korean Society for Energy Engineering, Korea, Nov. 2011, pp.225-230.
16. Kim, H. T. et al., 2004 : *Effect of Additives for the Removal of H₂S by Iron-based Sorbents*, J. of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 15(4), pp. 407-416.
17. Kobayashi, S., 1990 : *Test Result of Yubari Hot Gas Desulfurization Pilot Plant*, Coal Conversion Technology Department Ishikawajima-Harima Heavy Industries CO. Ltd, Engineering Research Association for IGCC Report, pp. 198.
18. Westmoreland P. R and Harrison D. P., 1976 : *Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases*, J. of Environmental Science and Technology, 10(7), pp. 659-661.

19. Mayernick, A. D et al., 2011 : *Energetics and Mechanism for H₂S Adsorption by Ceria-Lanthanide Mixed Oxides : Implications for the Desulfurization of Biomass Gasifier Effluents*, The Journal of Physical Chemistry, 115(49), pp. 24178-24188.
20. Wang, J et al., 2015 : *Calcium-based regenerable sorbents for high temperature H₂S removal*, Fuel, 154(15), pp. 17-23.
21. Yu, J. L et al., 2013 : *Sulfur removal property of activated-char-supported Fe-Mo sorbents for integrated cleaning of hot coal gases*, Fuel, 108, pp. 91-98.
22. Dooley, K. M. et al., 2011 : *High-Temperature Desulfurization of Gasifier Effluents with Rare Earth and Rare Earth/Transition Metal Oxides*, Energy Fuels, 25(3), pp. 1213-1220.
23. Dhage, P et al., 2011 : *Regenerable Fe-Mn-ZnO/SiO₂ sorbents for room temperature removal of H₂S from fuel reformates : performance, active sites, Operando studies*, Physical Chemistry Chemical Physics, 13(6), pp. 2179-2187.
24. Ryu, C, K. et al., 1998 : *Status of research on Development of High Temperature Desulfurization Sorbents for IGCC (I)*, Chemical industry and Technology, 16(1), pp. 17-29.
25. Satterfield, C. N. and Feakes, F., 1959 : *Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate*, American Institute of Chemical Engineers. 5(1), pp. 115-122.
26. Gallagher, P. K. and Johnson, D. W., 1976 : *Kinetics of the thermal decomposition of CaCO₃ in CO₂ and some observations on the kinetic compensation effect*, Thermochemica Acta, 14(3), pp. 255-261.
27. Caldwell, K. M. et al., 1977 : *Effect of thermal transport mechanisms on the thermal decomposition of CaCO₃*, Thermochemica Acta, 18(1), pp. 15-19.
28. Fenouil, L. A. and Lynn, S., 1995 : *Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 3. Comparison of Calcium-Based Sorbents for Coal Gas Desulfurization*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 34(7), pp. 2343-2348.
29. Slimane, R. B. and Abbasian, J., 2001 : *Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas desulfurization*, Fuel Processing Technology, 70(2), pp. 97-113.
30. Fenouil, L. A and Lynn, S., 1995 : *Study of Calcium Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 1. Kinetics of H₂S Sorption by Uncalcined Limestone*, Industrial Engineering Chemical Resources, 34(7), pp. 2324-2333.
31. Fenouil, L. A and Lynn, S., 1995 : *Study of Calcium Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 2. Kinetics of H₂S Sorption by Calcined Limestone*, Industrial Engineering Chemical Resources, 34(7), pp. 2334-2342.
32. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D., 1983 : *Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction*, American Institute of Chemical Engineers. 29(1), pp. 79-86.
33. Akiti Jr. T. T. et al., 2002 : *An improved core-in-shell sorbent for desulfurization hot coal gas*, Advances in Environmental Research, 6(4), pp. 419-428.
34. Delucia, D. E., 1985 : *The cyclic use of limestone for CO₂ capture*, Massachusetts Institute of Technology, M. S. Thesis, pp. 1-150.
35. Harrison, D. P., 1990 : *A Calcium Oxide Sorbent Process for Bulk Separation of Carbon Dioxide*, DOE Annual report, DOE/MC/26366-2979.
36. Kim, Y. S. et al., 1999 : *Kinetic of High-Temperature Removal of H₂S by Ca-based Sorbents*, J. of Environmental Science International, 8(1), pp. 125-133.
37. Kim, J. K. et al., 2002 : *Reaction Characteristics of CO₂ Separation from a Syngas Using CaO*, J. of the Korean Institute of Chemical Engineers, 40(5), pp. 582-587.
38. Park, Y. C. et al., 2003 : *Reaction Characteristics of Calcium-Based Adsorbents for Bulk Separation of CO₂ in High-Temperature*, J. of Korean Society of Environmental Engineers, 25(5), pp. 595-601.
39. Office of Fossil Energy., 2001 : *Market-Based Advanced Coal Power Systems*, Washington Technology, DOE report, DOE/FE-0400.
40. Schrodt, J. T. et al., 1975 : *High-temperature desulfurization of low-CV fuel gas*, Fuel, 54(4), pp. 269-272.
41. Rutkowski, M. D. et al., 1996 : *Assessment of Hot Gas Containment Control*, Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems, 1996 Review Meeting.
42. Copeland, R, J. et al., 1996 : *A Long Life ZnO-TiO₂ Sorbent*, Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems, 1996 Review Meeting.
43. Copeland, R, J. et al., 1996 : *Long Life ZnO-TiO₂ and Novel Sorbent*, Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems, 1996 Review Meeting.
44. Gibson, J. B. and Harrison, D. P., 1980 : *The reaction between hydrogen sulfide and spherical pellets of zinc oxide*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 19(2), pp. 231-237.
45. Lew, S. et al., 1989 : *High-Temperature H₂S Removal from Fuel Gases by Regenerable Zinc Oxide-Titanium Dioxide Sorbents*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 28(5), pp. 535-541.
46. Siriwardane, R. V. et a., 1994 : *Spectroscopic Characterization of Molybdenum-Containing Zinc Titanate Desulfurization Sorbents*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 33(11), pp. 2810-2818.
47. Tamhankar, S. S. et al., 1986 : *Mixed-oxide sorbents for high-temperature removal of hydrogen sulfide*, Industrial

- and Engineering Chemistry Process Design and Development, 25(2), pp. 429-437.
48. Lew, S. et al., 1992 : *Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc Oxide Solids*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 31(8), pp. 1890-1899.
 49. Woods, M. C. et al., 1990 : *Reaction Between Hydrogen Sulfide and Zinc Oxide-Titanium Oxide Sorbents. I. Single Pellet Kinetic Studies*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 29(7), pp. 1160-1167.
 50. Gupta, R. et al., 1992 : *Development of Zinc Ferrite Sorbents for Desulfurization of Hot Coal Gas in a Fluid-Bed Reactor*, Energy Fuels, 6(1), pp. 21-27.
 51. Ibarra, J. W. et al., 1998 : *Vibrational Spectroscopy Study of Zinc-Containing Mixed as Regenerable Sulfur Sorbents at High-Temperature*, Vibrational Spectroscopy, 16(1), pp. 1-10.
 52. Khare, G. P., 1994 : *Absorption of Hydrogen Sulfide and Absorbent Composition Therefor*, U.S patent, 5,306,685.
 53. Park, N. K., 2014 : *Status of development for Coal Gas Clean up in Integrated System of Hot Gas Desulfurization process*, Trend Data of New and Renewable Energy, New and Renewable Energy Center in Korea Energy Agency, pp. 54-60.
 54. Ikenaga, N. et al., 2004 : *Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot gas cleaning*, Fuel, 83(6), pp. 661-669.
 55. Susan, L. et al., 1992 : *Modeling of the sulfidation of zinc-titanium oxide sorbents with hydrogen sulfide*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 38(8), pp. 1161-1169.
 56. Lee, T. J. et al., 1996 : *Removal of H₂S by Zinc-Based Sorbents from High Temperature Coal-Derived Gases*, J. of the Korean Institute of Chemical Engineers, 34(4), pp. 435-442.
 57. Kim, K. S. et al., 1997 : *A Study on Preparation and Reactivity of Zinc Titanate Sorbents for H₂S Removal*, J. of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 8(1), pp. 122-131.
 58. Lee, T. J. et al., 1997 : *A study on Regeneration of Zinc Titanate Sorbents for H₂S Removal*, Korean Journal of Chemical Engineering, 14(6), pp. 513-518.
 59. Park, N. K. et al., 2005 : *The preparation of a high surface area metal oxide prepared by a matrix-assisted method for hot gas desulphurization*, Fuel, 84(17), pp. 2165-2171.
 60. Park, N. K. et al., 2003 : *A Study on the Reactivity of Zinc-based Sorbents for Hot Gas Desulfurization using Natural Zeolite as the Support*, J. of the Korean Institute of Chemical Engineers, 41(5), pp. 667-674.
 61. Turkdogan, E. T. and Olsson, R. G., 1979 : *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.
 62. Focht, G. D. et al., 1988 : *High temperature desulfurization using zinc ferrite : reduction and sulfidation kinetics*, Chemical Engineering Science, 43(11), pp. 3005-3013.
 63. Westmoreland, et al., 1997 : *Comparative kinetics of high temperature reaction between H₂S and selected metal oxides*, Environmental Science and Technology, 11(5), pp. 488-491.
 64. Jha, M. C. and Hepworth, M. T., 1986 : *Enhanced Sorbent Durability for Hot Gas Desulfurization*, DOE Final Report, DOE Contract DE-AC21-84MC21168,
 65. Hepworth, M. T. et al., 1993 : *Thermodynamic Comparison of Several Sorbent System for Hot Coal Derived Fuel-Gas Desulfurization*, Energy and Fuels, 7(6), pp. 602-609.
 66. Huang, Z. B. et al., 2016 : *Performance of rare earth oxide doped Mn-based sorbent on various silica supports for hot coal gas desulfurization*, Fuel, 177(1), pp. 217-225.
 67. Shon, B. H. et al., 2001 : *Regeneration Properties of Manganese-Based Sorbent for Hot Coal Gas Desulfurization*, J. of Korean Society of Environmental Engineers, 23(11), pp. 1775-1784.
 68. Hong, S. C., 2005 : *A Study on Simulation of Desulfurization in a Continuous Fluidized Bed Using Natural Manganese Ore*, J. of Korean Chemical Engineering Research, 43(2), pp. 278-285.
 69. Oh, K. J. et al., 2000 : *Physical Properties and Sulfidation Kinetics of Mn-Based Sorbent for Hydrogen Sulfide Removal*, J. of Korean Society of Environmental Engineers, 22(11), pp. 2067-2076.
 70. Kang, S. H. et al., 1996 : *A Study on Reaction Characteristics of Fe₂O₃ High-Temperature Desulfurization Sorbents*, J. of the Korean Society for Energy, 5(2), pp. 123-130.
 71. Patrick, V. and Gavalas, G. R., 1993 : *Reduction, Sulfidation, and Regeneration of Mixed Iron-Aluminum Oxide Sorbents*, Industrial Engineering Chemistry Research, 32(3), pp. 519-532.
 72. Sasaoka, E. et al., 1993 : *Reactivity and Durability of Iron Oxide High Temperature Desulfurization Sorbents*, Energy and Fuels, 7(5), pp. 632-638.
 73. Wild, P. J., Kiel, J. H. A. and Schenk, E., 1996 : *Iron Oxide/Molybdenum Oxide Sorbents for High temperature Fuel Gas Desulfurization*, In Proceedings of the 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA (United States).
 74. Tseng, S. C. et al., 1981 : *Kinetic studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron oxide sorbent. II. Reactions of iron sulfide with oxygen*

- and sulfur dioxide. *Chemical Engineering Science*, 36(8), pp. 1287-1294.
75. Pan, Y. G. et al., 2005 : *Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization*, *Fuel*, 84(9), pp. 1105-1109.
 76. Lee. H. P. et al., 2004 : *A study on Reactivity of Iron-based Sorbents for H₂S Removal*, *J. of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 15(2), pp. 260-264.
 77. Kim. H. T. 2001 : *Development of Fe₂O₃-based desulfurization sorbents in Domestic*, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, pp. 1-9.
 78. Ayala, R. E and March, D. W., 1991 : *Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High-Temperature Desulfurization Processes*, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30(1), pp. 55-60.
 79. Ayala, R. E. et al., 1995 : *Advanced Low-Temperature Sorbent*, Proceedings of the Advanced Coal Fired Power Systems' 1995 Review Meeting, Washington DC, pp. 407.
 80. Kyotani, T. et al., 1989 : *Removal of H₂S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents*, *Fuel*, 68(1), pp. 74-79.
 81. Kyotani, T. et al., 1989 : *High-Temperature Desulfurizing Reaction with Cu-Containing Sorbents*, *Environmental Science and Technology*, 23(2), pp. 218-223.
 82. Patrick. V. et al., 1997 : *High-Temperature Sulfidation-Regeneration of CuO-Al₂O₃ Sorbents*, *Industrial Engineering and Chemical Research*. 28(7), pp. 931-940.
 83. Li. Z and Stephanopoulos, M. F., 1997 : *Cu-Cr-O and Cu-Ce-O Regenerable Oxide Sorbents for Hot Gas Desulfurization*, *Industrial Engineering Chemical Resources*, 36(1), pp. 187-196.
 84. Lee. K. B. et al., 1999 : *Low-Temperature Desulfurizing Reaction with Cu-Containing Sorbents*, *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 37(5), pp. 795-799.
 85. Song, Y. K. et al., 2001 : *Desulfurization characteristics of CuO-Fe₂O₃ sorbents*. *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 18(5), pp. 635-639.
 86. Kang, M. P. et al., 2002 : *Investigation of Reduction and Sulfurization Reactions for CuO-based Sorbents*, *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 40(4), pp. 492-497.
 87. Baek. C. S. et al., 2015 : *A Review of Desulfurization Technology using Limestone in Circulating Fluidized Bed Boiler Type Power Plant*, *J. of the Korean Institute of Resources Recycling*, 24(5), pp. 3-14.
 88. Kidd, D. R., 1992 : *Nickel-promoted Absorbing Compositions for Selective Removal of Hydrogen Sulfide*, U.S. Patent No. 5,094,996.
 89. Kidd, D. R. et al., 1994 : *Selective Removal of Hydrogen Sulfide over a Zinc Oxide and Silica Absorbing Composition*, U.S. Patent No. 5,358,921.
 90. Khare, G. P and Gass. B. W., 1995 : *Fluidizable Sulfur Sorbent and Fluidized Sorption Process*, U.S. Patent No. 5,439,867.
 91. Kidd, D. R., 1991 : *Selective Removal of Hydrogen Sulfide over a Nickel promoted Absorbing Composition*, U.S. Patent No. 4,990,318.
 92. Lim, C, J. et al., 2000 : *A Study of Advanced Zinc Titanate Sorbent for Mid-Temperature Desulfurization*, *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 38(1), pp. 111-116.
 93. Kang, S. C. et al., 2002 : *The Characterization of Zn-based Desulfurization Sorbents on Various Supports*, *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 40(3), pp. 289-297.
 94. Nguyen-Thanh. D and Bandosz, J., 2005 : *Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide*, *Carbon*, 43(2), pp. 359-367.
 95. Cal. M. P. et al., 2000 : *High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: 1. Effect of gas composition and metal addition*, *Carbon*, 38(3), pp. 1757-1765.
 96. Sakanishi, K et al., 2005 : *Simultaneous removal of H₂S and COS using activated carbons and their supported catalysts*. *Catalysis Today*, 104(1), pp. 94-100.
 97. Zhang, X. et al., 2004 : *Effect of pore structure and loaded metal catalyst on SO₂ removal property of porous carbon, Part (1) : Influence of Ca catalyst on meso-pore formation of activated carbon*, *Coal Conversion*, 17(4), pp. 87-90.
 98. Itaya, Y. et al., 2009 : *Dry gas cleaning process by adsorption of H₂S into activated cokes in gasification of carbon resources*, *Fuel*, 88(9), pp. 1665-1672.

백 철 승

- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발실 연구원
 - 당 학회지 제24권 5호 참조
-

서 준 형

- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발실 연구원
 - 당 학회지 제24권 5호 참조
-

권 우 택

- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재연구본부 수석연구원
- 당 학회지 제22권 2호 참조

안 지 환

- 현재 한국지질자원연구원 탄소광물화 적정기술사업단 단장
- 당 학회지 제10권 4호 참조

조 계 흥

- 현재 한국석회석신소재연구소 책임연구원
- 당 학회지 제24권 6호 참조

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I-X 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제62호, VII: 통권 제63호~제74호, VIII: 통권 제75호~제86호 IX: 통권 제87호~제98호, X: 통권 제99호~제110호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년) 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2009년) 592쪽, 價格 : 30,000원, 발행처-淸文閣
- * EARTH 2009 Proceeding (2009) 911쪽, 價格 : 100,000원
(The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2014년) 435쪽, 價格 : 35,000원, 발행처-S&M미디어(주)