

## 고온석탄가스에서 아연계 탈황제에 의한 H<sub>2</sub>S의 제거

이태진<sup>†</sup> · 박노국 · 김장희 · 김기석 · 박영우\* · 이창근\*\*

영남대학교 화학공학과

\*한국화학시험연구원

\*\*한국에너지기술연구소 폐자원연구팀

(1995년 8월 3일 접수, 1996년 1월 16일 채택)

## Removal of H<sub>2</sub>S by Zinc-Based Sorbents from High Temperature Coal-Derived Gases

Tae-Jin Lee<sup>†</sup>, No-Kuk Park, Jang-Hee Kim, Ki-Seok Kim, Young-Woo Park\* and Chang-Kun Yi\*\*

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

\*Korea Testing and Research Institute for Chemical Industry

\*\*Korea Institute of Energy Research

(Received 3 August 1995; accepted 16 January 1996)

### 요 약

복합금속산화물인 zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제를 사용하여 석탄가스에서 H<sub>2</sub>S의 제거 가능성을 연구하였다. 고온가스에 함유한 H<sub>2</sub>S와 탈황제의 반응에 있어서 최적반응온도를 찾기 위해서 500-750°C 범위에서 조사하였으며, 실험결과 zinc ferrite와 zinc titanate의 H<sub>2</sub>S제거 효율은 각각 550°C와 650°C에서 최적조건을 나타내었다. 또한 SEM과 BET분석을 통해서도 최적온도에 대한 입자의 특징을 확인할 수 있었다. 황화-재생의 연속반응 10-cycle 실험은 탈황제의 연속적인 사용가능성을 평가하기 위해서 충전층 반응기에서 수행하였으며 표본시료에 대한 BET표면적, XRD, SEM 등의 분석도 같이 수행하였다. 황화-재생반응의 cycle이 반복되는 동안 zinc ferrite는 탈황제의 화학적 변형으로 인해서 황수용 능력이 증가하는 특이한 결과가 나타났으며, zinc titanate는 연속적인 cycle에서 거의 일정한 황수용 능력을 보였다.

**Abstract**— Removal of H<sub>2</sub>S by mixed-metal oxides was studied experimentally to demonstrate the potential use of zinc ferrite and zinc titanate as a sorbent in high temperature desulfurization of coal gas. To find optimal temperature, the reactions of sorbents with a hot gas containing H<sub>2</sub>S were investigated over a temperature range of 500-750°C. The experimental results showed that optimal H<sub>2</sub>S removal efficiency of zinc ferrite and zinc titanate sorbents was obtained at 550°C and 650°C respectively, and SEM and BET analyses were in accord with this feature. Ten cycles of sulfidation and regeneration were sequentially conducted in the packed-bed reactor to determine the long-term performance of the sorbents. A series of characterizations were also performed sample including BET surface area, XRD, and SEM. Zinc ferrite sorbent exhibited a significant rise in sulfur capacity during the repeated cycles of absorption and regeneration due to the chemical transformations of the sorbent, while zinc titanate sorbent showed nearly constant sulfur capacity with the successive cycle operation.

**Key words:** H<sub>2</sub>S Removal, Zinc Ferrite, Zinc Titanate, Absorption and Regeneration

### 1. 서 론

석유자원의 유한성과 지리적 편재로 인해서 야기될 수 있는 에너지 공급의 불안정성과 가격상등의 가능성에 효율적으로 대처하기 위한 방안의 하나로 매장량이 풍부하고 세계적으로 광범위하게 분포하고 있는 석탄에너지의 이용에 대한 필요성이 강조되고 있으며, 세계적인 지구환경보전 및 오염규제 강화추세에 따라 공해배출을 최소화할 수 있는 청정석탄이용기술(Clean Coal Technology)의 개발이 절실히 요구되고 있다[1]. 석탄이용의 일환으로 개발된 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있는 신기술로 열효율, 환경 및 경제성 측면에서 유리하여 최근 미국, 일본 및 유럽을

중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

IGCC 공정은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있는데 이중 가스정제 부분에 속하는 탈황공정은 가스화로서 생성되어 나오는 석탄가스 중의 H<sub>2</sub>S 및 COS를 제거하기 위한 매우 중요한 단위공정으로 인식되고 있다. H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 공정으로는 기존의 석유화학공업에서 사용하고 있는 저온의 습식탈황법도 있으나 폐수가 많이 발생하고 열효율이 낮은 단점이 있는 반면에 고온건식탈황 기술은 400°C 이상의 고온에서 탈황제를 이용하여 가스를 직접 처리하므로 가스냉각에 따르는 타르응축의 방지가 가능하고, 열손실이 적으며, 수증기 및 고질량의 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율 면에서 높은 장점을 지니고 있다[2].

고온전식탈황에 이용되는 탈황제로는 순수 금속산화물이나 첨가제를 가한 금속산화물 또는 복합금속산화물 탈황제가 이용되고 있으며, 특히 복합금속산화물의 경우는 이론적으로 높은 황수용능력을 가지고 있고 석탄가스화 가스 중에 포함되어 있는  $H_2S$ 의 농도를 수 ppmv(parts per million by volume)까지 낮출 수 있으며 공기로 쉽게 재생이 가능한 zinc ferrite와 zinc titanate에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5]. 여러 연구에서 zinc ferrite 탈황제는 탈황능력이 우수하고 재생이 용이하며, 높은 황수용능력을 가지는 것으로 보고되었다[4, 6]. 그러나 zinc ferrite 탈황제에 대한 sub-pilot 규모의 연구에서  $H_2S$ 를 98.9%까지 제거할 수 있으나 높은 환원성 분위기의 석탄가스에서는 탈황제의 심각한 물성저하가 관찰된다고 보고하였다[7-8]. 이와 같은 문제점 때문에 zinc titanate 탈황제가 관심의 대상이 되었으며, 최근의 연구에서 zinc titanate 탈황제는 zinc ferrite와 유사한 탈황능력을 가지고 있고 내구성이 우수하다는 결과를 나타내고 있다[5, 10]. 그러나 고정층 반응기를 이용한 연구에서 이들 탈황제는 탈황-재생이 반복적으로 일어나는 중에 부서지는 현상으로 인한 물리적 특성 저하가 관찰되며, 부서짐의 주된 원인은 재생과정에서 물 부피(molar volume)를 증가시키는 zinc sulfate의 생성 때문이라고 알려져 있다[5, 9]. 그러나 zinc titanate 탈황제의 경우 고정층 반응기에서도 우수한 화학적 반응특성을 보이면서 물리적 특성이 우수하다는 연구결과도 있으며[11], 유동화가 가능한 zinc titanate 탈황제의 경우 cycle이 증가함에 따라서 오히려 물리적 특성이 강해지고 sulfate가 생성되지 않으며[12], 고온 고압의 유동층 반응기에서 zinc titanate 탈황제는 높은 환원성 연료가스 조성에서 온도범위를 760°C까지 높게 유지하여도 아연의 휘발을 무시할 수 있다는 보고도 있다[13].

$H_2S$ 를 제거하기 위해서 사용되어지는 탈황제는 적어도 100-cycle 이상의 탈황-재생공정을 거쳐야 경제성이 있다고 보고되어져 있으므로 대부분의 연구는 아연계 탈황제에 대한 내구성에 초점을 맞추고 있다. 따라서 본 연구에서는 고정층 반응기를 이용하여 고온에서 탈황반응에 대한 적당한 화학적 반응특성을 가지면서 연속사용 실험에서도 물리적 특성 변화를 초래하지 않는 내구성이 우수한 탈황제의 개발가능성을 제시하고자 하였다. 이러한 관점에서 적당한 방법으로 zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제를 제조하고 제조된 탈황제에 대하여 실험조건에 따른 반응특성과 장기연속실험을 수행하였으며, 반응실험전후의 탈황제의 물리적 특성을 관찰하고 수집된 자료들과 비교하여 탈황제 개발을 위한 기초자료로 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 방법

본 연구에 이용된 고정층 반응장치에서 반응기는 내경이 10 mm 인 석영관을 사용하였으며 전열로에 수직으로 설치하였다. 반응기 내의 온도는 탈황제가 충전된 중심부에 chromel-alumel thermocouple을 설치하여 측정하였다. 고정층 반응기를 이용하여 탈황 및 재생반응 실험을 수행한 Grindley 등[4]과 같이 탈황반응시 반응가스는 반응기의 하부에서 상부로 흐르게 하였고, 반응가스의 유속은 mass flow controller로 조절하여 사용하였다. 상대적으로 저온인 혼합가스의 유입으로 인한 반응기내의 온도불균일을 방지하기 위하여 반응기 입구에 가스혼합 chamber를 설치하여 200°C로 예열하였다. 반응기 입구와 출구의 모든 line은 수증기의 응축을 방지하기 위하여 150°C로 가열하였다. 반응기에서 배출되는 가스는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography: Shimadzu GC-8A)를 사용하여 분석하였다. 이때 칼럼은 독성가스로 인한 부식방지를 위하여 HySep Q(8 ft) + Porapak T(2 ft)가 충전된 1/8 in.

teflon tube를 사용하였다. 분석이 끝난 반응물은 NaOH trap을 통과시킨 후 후드를 통하여 배출하였다.

### 2-2. 탈황제의 제조 및 분석

Zinc ferrite 탈황제를 제조하기 위하여 ZnO(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.)와  $Fe_2O_3$ 를 각각 100  $\mu m$  이하로 분쇄하고 혼합한 후에 다시 binder로서 bentonite를 사용하여 전체 시료량에 대해서 2 wt% 만큼 첨가한 다음 볼밀에 넣어 다시 잘 혼합하였다. 이때의 ZnO와  $Fe_2O_3$ 의 혼합몰비는 1.64로 하였으며 혼합된 시료분말을 성형압축기에 넣어서 높이가 1 cm, 지름이 1 cm인 실린더형 입자를 만들었다. 이것을 800°C로 유지되는 전기로에 넣어서 공기 분위기 하에서 2시간 동안 소성시켰으며, 소성이 끝난 입자를 다시 100-200  $\mu m$ 로 분쇄하여 탈황실험을 수행하였다.

Zinc titanate 탈황제는 ZnO와  $TiO_2$ 를 100  $\mu m$  이하의 미분말로 분쇄한 다음 전체 시료량에 대하여 2 wt%의 binder를 첨가하였다. 여기에서 ZnO와  $TiO_2$ 의 혼합몰비는 각각 0.8과 1.5로 하여 볼밀에 넣어 잘 혼합한 후 성형압축기에 넣어 실린더형 입자를 만들었다. 입자를 800-900°C로 유지되는 전기로에서 2시간 동안 소성하고 100-200  $\mu m$ 의 크기로 분쇄하여 탈황실험을 수행하였다. 이렇게 만들어진 탈황제의 XRD(X-ray diffractometer) 결과를 Fig. 1에 나타내었다.  $ZnTiO_3$ 의 경우에는 2 $\theta$ 각이 약 30도, 33도 그리고 35.4도 부근에서 특성 peak가 나타나고,  $Zn_2TiO_4$ 는 2 $\theta$ 각이 약 30도, 35.3도 정도에서 특성 peak가 나타나며  $Zn_2Ti_3O_8$ 의 경우 2 $\theta$ 각이 약 30도와 35도인 경우에 특성 peak가 나타나는 것으로 보고되어져 있다. 이상과 같이 문헌에 의하면  $ZnTiO_3$ ,  $Zn_2TiO_4$  그리고  $Zn_2Ti_3O_8$ 의 경우 특성 peak가 나타나는 각도가 거의 동일하게 나타나므로 구별이 쉽지 않다.

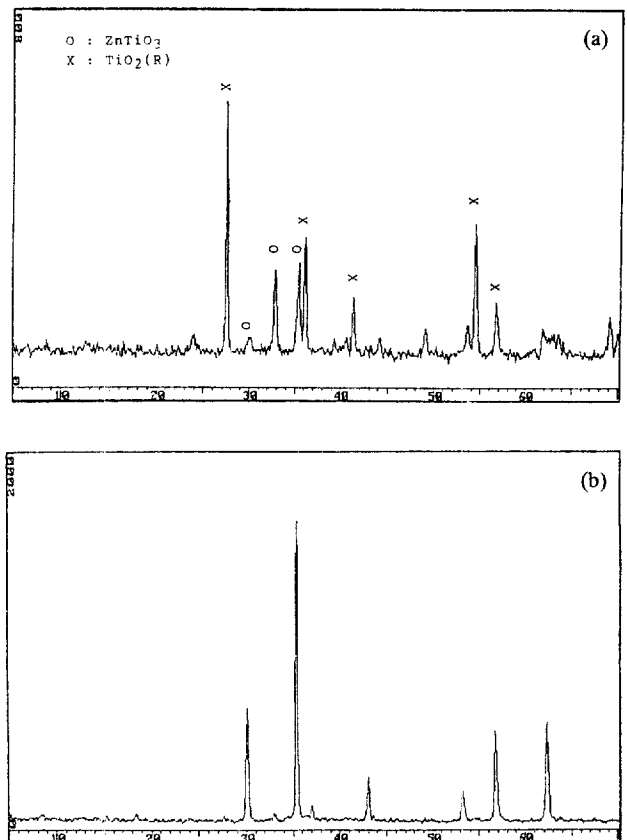


Fig. 1. XRD patterns of zinc titanate sorbents.

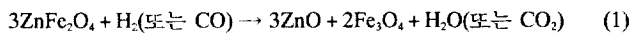
(a) Zn/Ti=0.8, (b) Zn/Ti=1.5

본 연구에서도 구별이 쉽지는 않았으나, Fig. 1(a)에서와 같이 Zn/Ti의 비가 0.8인 경우 대부분이 ZnTiO<sub>3</sub>임을 알 수 있었고, 반면에 Zn/Ti의 비가 1.5로 증가하면 ZnTiO<sub>3</sub>가 거의 존재하지 않았으며 Zn<sub>2</sub>-TiO<sub>4</sub>와 구별이 용이하지는 않았으나 다른 문헌[13, 15]과 비교해 본 결과 Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 합성됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 zinc titanate 탈황제는 Zn/Ti를 0.8로 하였다. Zinc titanate의 경우 여러 가지 합성조건에 따라서 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 3가지 결정구조를 갖는데, 이들 중에서 Zn/Ti의 비가 가장 높은 Zn<sub>2</sub>-TiO<sub>4</sub>가 황수용능력이 가장 높다는 점에서 바람직한 결정구조라고 보고되어져 있다[14]. 그러나 zinc titanate의 결정구조는 탈황-재생이 반복되는 가운데 변화해 되므로 탈황제의 초기 결정구조에 의해서 성능을 평가할 수 없으며 반응실험을 통하여 규명되어야 한다.

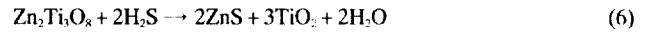
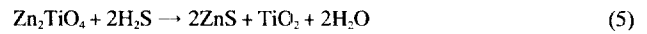
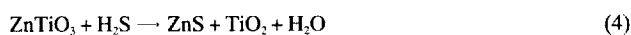
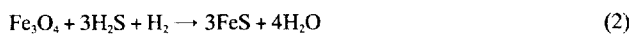
### 2-3. 탈황-재생실험

제조된 각각의 탈황제 3g을 고정층 반응기의 온도분포가 일정한 중앙부분에 위치하도록 충전하였다. 이때 충전층의 길이는 20 mm 정도였으며 탈황제의 아랫부분과 윗부분은 반응성이 없는 ceramic wool을 충전하여 탈황제가 반응 중에 반응가스와 함께 빠져나오지 못하도록 하였다.

황화반응을 위하여 질소를 흘리면서 반응기의 온도를 원하는 반응온도로 승온시켰다. 반응기가 반응온도에 도달한 후 석탄가스화 가스의 조성과 유사한 H<sub>2</sub>S가 함유되지 않은 모사가스를 100 ml/min으로 흘리면서 탈황제를 1시간 정도 환원시켰다. 이와 같이 황화반응을 수행하기 이전에 탈황제를 환원시키는 이유는 식 (1)에 나타난 것과 같이 zinc ferrite를 H<sub>2</sub>S와 반응성이 있는 ZnO와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 전환하기 위한 것이다.

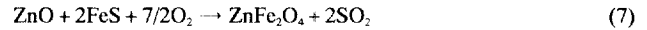


환원이 끝난 후 반응기 입구에서 H<sub>2</sub>S의 농도가 10,000 ppm이 되도록 by-pass line을 통해서 H<sub>2</sub>S의 농도를 확인하면서 조절한 후 모사가스(H<sub>2</sub> + CO + CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>)와 혼합하여 전체 유량을 100 ml/min이 되도록 하여 반응기로 유입하였다. 탈황제의 황화반응은 zinc ferrite의 경우[6] 식 (2), (3) 그리고 zinc titanate의 경우[12]는 식 (4)-(6)과 같이 진행된다고 밝혀져 있다.

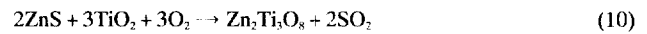
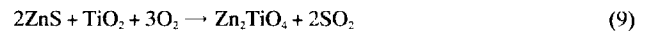
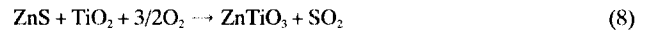


황화반응이 시작되면 일정한 시간간격으로 반응기 출구에서 유황화합물(H<sub>2</sub>S) 농도의 경시변화를 관찰하고 이것으로부터 H<sub>2</sub>S의 흡수특성을 조사하였으며, 반응기 출구에서 H<sub>2</sub>S의 조성이 3,000 ppm 이상되면 황화반응을 종결시키고 재생반응을 수행하였다. 재생반응을 위하여 반응기의 온도를 각각의 탈황제에 대한 재생반응온도로 승온시키면서 H<sub>2</sub>S 및 혼합가스(H<sub>2</sub> + CO + CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>)의 유입을 차단하고 질소가스로 희석된 공기를 계속 흘려주었다. 재생반응 동안에 다음의 반응이 일어난다.

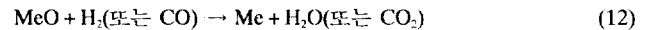
(for zinc ferrite)



(for zinc titanate)



재생이 일어나는 동안에 식 (7)-(10)에 의해서 SO<sub>2</sub>가 생성되므로, 재생반응이 시작되는 시점부터 반응기 출구에서 SO<sub>2</sub>가 관찰되지 않을 때까지 재생반응을 수행하였다. 탈황제의 경우 재생반응이 일어나는 동안에 (11)식과 같은 부반응이 일어날 수 있으며, 또한 황화반응 중에도 (12)식과 같은 반응이 일어날 수 있다[15].



여기서 Me는 금속성분을 나타낸다. 위의 반응들은 탈황제의 물성변화를 초래하기 때문에 최적화를 통하여 실험조건에서 이들 반응이 최소로 일어나는 조건을 찾아야 한다. 환원반응, 황화반응 그리고 재생반응이 진행될 경우 반응기 입구에서 가스의 조성 및 실험조건들을 Table 1에 각각 나타내었다. 석탄가스의 환원도가 크면 탈황제의 물리적 특성변화가 심하게 되는데 환원도는 R<sub>p</sub>에 비례함을 알 수 있고, 또한 본 연구에서 실험조건이 다른 연구자들의 조건에 비해서 상당히 가혹하다는 것을 알 수 있다.

이상과 같이 탈황-재생이 한번 진행된 상태를 1-cycle로 하고 zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제에 대해서 10-cycle 실험을 수행하였다. 그리고 본 연구에서는 수증기 분압에 대하여 탈황제와 H<sub>2</sub>S의 반응 특성 변화를 조사하기 위해서 Table 1과 같이 20% 수증기를 함유한

Table 1. Experimental conditions for reduction, sulfidation and regeneration

Sorbent	Reduction		Sulfidation			Regeneration	
	ZF	ZT	ZF	ZT		ZF	ZT
Temperature(°C)	550	650	550-750	650-750		650	750
Flow rate(ml/min)	100		100			100	
Gas composition(vol%)			This	work	KRW (A)	KRW (B)	Texaco (C)
H <sub>2</sub>	15.0	10.0	7.0	11.65	8.85	27.70	
CO	25.0	16.6	11.5	18.97	15.01	39.44	
CO <sub>2</sub>	10.0	6.7	4.7	6.75	6.89	13.10	
H <sub>2</sub> O	-	0.0	20.0	5.12	19.17	18.64	
H <sub>2</sub> S	-	1.0	1.0	0.55	0.44	1.12	
O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	5.0
N <sub>2</sub>	Balance	65.7	55.8	56.95	49.54	0.00	Balance
Reducing power(R <sub>p</sub> )		3.97	0.75	2.58	0.92	2.11	

ZF=zinc ferrite, ZT=zinc titanate, Reducing power(R<sub>p</sub>)=(CO + H<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>), (A) KRW Gas(5 percent steam; highly reducing low Btu gas)[15], (B) KRW Gas(20 percent steam; high steam containing low Btu gas)[15], (C) Texaco O<sub>2</sub>-Blown Gas(highly reducing medium Btu gas)[15].

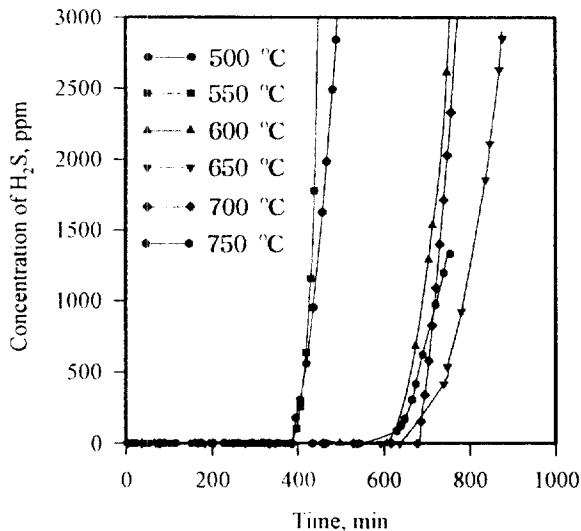


Fig. 2.  $H_2S$  breakthrough curves of zinc ferrite sorbent at various temperatures.

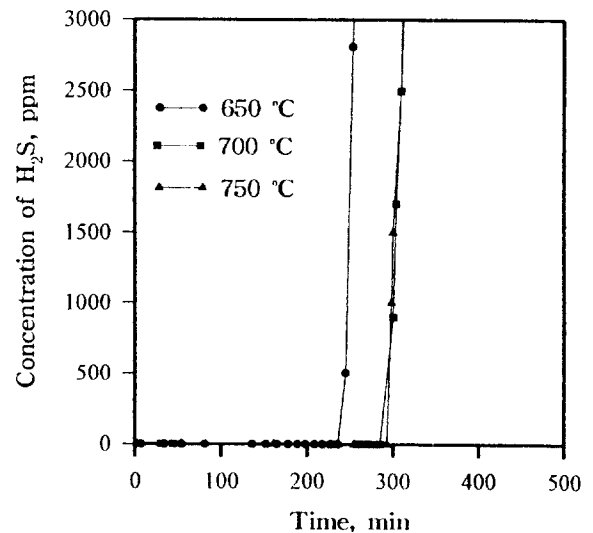


Fig. 3.  $H_2S$  breakthrough curves of zinc titanate sorbent at various temperatures.

모사가스로 탈황실험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 반응온도의 영향

전형적인 황화반응실험에서 반응기 출구의  $H_2S$  농도는 반응이 진행된 후 어느 일정시간까지 서서히 증가하다가 그 이후 반응기 입구에서 유입되는  $H_2S$  농도까지 갑자기 증가한다. 이와 같이 농도가 갑자기 변하는 것을 파과점(breakthrough point)이라 하고, 반응시간에 따른 반응기 출구에서  $H_2S$  농도의 경시변화를 파과곡선이라 정의한다. 본 연구에서는 반응기 출구에서  $H_2S$ 의 농도가 약 500 ppmv 이상이 되는 부분을 파과점으로 정의하고 실험조건을 달리하면서 파과점과 파과곡선을 구하고 이것으로부터 탈황제의 성능을 평가하였다.

일반적으로 탈황제는 그 종류에 따라서 최적의 운전온도가 다르기 때문에 최적의 반응온도를 찾는 것이 중요하다. 특히 반응온도가 증가하면 반응속도를 증가시켜서 탈황속도를 증가시킬 수도 있으나, 공정내에 많은 문제점을 야기시킬 수 있고, 반응이 일어나는 동안 탈황제의 물리적 변화를 초래할 수 있으므로 이러한 현상을 최소로 하면서 최대의 황화반응이 일어나는 최적의 반응온도 선정이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 먼저 zinc ferrite 탈황제에 대한 최적의 탈황반응 온도를 찾기 위하여 Table 1과 같은 반응조건에서 반응온도를 500-750°C까지 50°C 단위로 변화시키면서 황화반응을 수행하였다. 각각의 경우에 대하여 반응기 출구에서  $H_2S$  농도변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 탈황반응 온도가 500°C에서 650°C까지는 반응온도가 증가할수록 탈황능력도 점차 증가하는 추세를 보였으나 700°C 이상에서는 오히려 탈황능력이 감소하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 제조한 zinc titanate 탈황제의 최적반응온도를 찾기 위하여 반응온도를 650-750°C의 범위에서 50°C 간격으로 황화반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도가 650°C에서 700°C까지는 반응온도가 증가할수록 탈황능력이 증가하였으나 750°C에서도 700°C와 파과점이 나타나는 시간이 비슷한 것으로 보아서 700°C 이상에서는 더 이상의 탈황능력의 증가가 보이지 않음을 알 수 있었다. 그리고 이런 파과곡선에 의해서 최적의 탈황반

응 온도를 조사한 결과 zinc ferrite와 zinc titanate의 경우 각각 650°C와 700°C로 나타났지만, 반응온도의 상승에 따른 탈황제의 물성 변화가 예상되므로 황화반응을 수행하기 전후의 물성변화를 주사전 자현미경(SEM: Scanning Electronic Microscopy)으로 관찰하여 이 결과와 결부시켜 적당한 반응성을 가지면서 물리적 특성 변화를 초래하지 않는 최적의 탈황반응 온도를 선정할 수 있었다.

#### 3-2. SEM 사진분석

반응온도의 증가가 탈황제의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 황화반응을 수행하지 않은 탈황제 표면과 황화반응 및 재생반응을 진행시킨 후 탈황제 표면을 SEM으로 조사하였으며 그 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다.

Fig. 4(a)는 반응전의 zinc ferrite 탈황제의 표면이고 Fig. 4(b)는 550°C에서 탈황반응 후의 탈황제 표면에 대한 SEM사진 결과이다.  $H_2S$ 와 반응한 탈황제의 표면에서 황화반응이 잘 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 황화반응이 끝난 후의 탈황제를 650°C에서 재생반응을 수행하였으며 Fig. 4(c)에서 보아서 알 수 있듯이 재생 후의 탈황제 표면은 황화반응이 진행되기 전의 탈황제 표면과 거의 유사하게 그 형태가 복귀되었고, 또한 탈황제 표면에는 심한 균열이 발생하고 있음을 확인할 수 있었다. 재생반응 중에는 (11)식에 의한 sulfate가 생성될 수 있으며, 확인할 수는 없었지만 본 연구에서도 재생반응 후 탈황제 표면의 균열이 발생한 것은 재생과정에서 일어나는 부반응에 의한 sulfate의 생성에 기인한 것으로 추정된다. 온도가 600°C 이상의 조건에서 탈황반응을 실행할 경우 탈황제 입자들이 서로 엉겨 붙는 현상이 나타났는데, 이것은 FeS결정이 과도하게 성장하여 이웃한 탈황제 입자에까지 영향을 미쳤기 때문이라고 사료된다. 참고로 750°C에서 탈황반응을 실행한 후 탈황제 입자가 서로 엉겨 붙은 모습을 Fig. 4(d)에 나타내었다. Zinc ferrite 탈황제에 대하여 625°C에서 황화반응을 수행한 다른 연구자들의 결과에서 과도한 탈황제의 손실이 관찰되었으며, 이는 반응기내에서 탈황제의 마모에 의한 것으로 물리적인 변화보다는 화학적인 변화에 의한 것이 주요 원인이라고 보고하였으며, 마모를 일으킬 수 있는 가능한 화학적 변화로는 (11)식에 의한  $ZnFe_2O_4$ 의 과도한 환원과 (12)식에 의한 sulfate의 생성을 들 수 있다고 하였다. 또한 그들은 고온전식 탈황에 zinc ferrite를 사용하기 위해서는 550°C 이하의 온도에서 중간정도

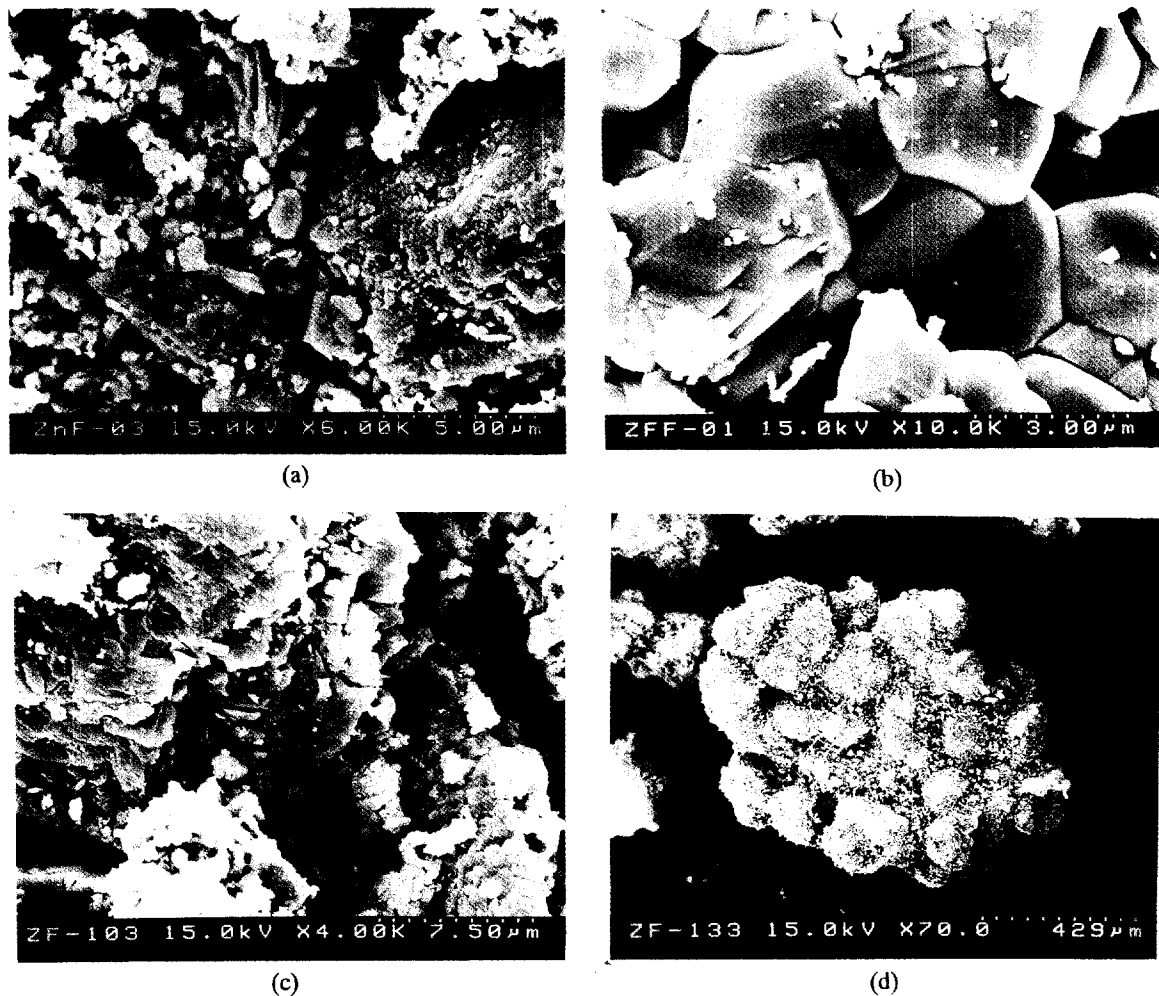


Fig. 4. Scanning electron microscopy of zinc ferrite sorbent.

(a) Before sulfidation, (b) After sulfidation at 550°C, (c) After regeneration, (d) After sulfidation at 750°C.

의 환원성 석탄가스에 대해 적용하여야 하며, 온도가 높을 경우 탈황제의 과도한 물성저하를 초래한다고 보고하였다[13].

Zinc titanate의 경우에는 Fig. 5(a)에서 나타난 반응전의 탈황제에 비해서 Fig. 5(b)에 나타난 것과 같이 탈황반응 후에 작은 ZnS결정이 생성되었음을 확인할 수 있었으며 ZnS의 물 부피가 작고 sulfate의 형성이 거의 없었기 때문에 Fig. 5(c)에서 나타난 것과 같이 800°C로 재생을 하더라도 입자의 균열은 관찰할 수 없었다. 그리고 재생시 fresh한 zinc titanate 탈황제와 거의 유사한 탈황제 표면특성을 관찰할 수 있었다. 그러나 700°C 이상에서는 zinc ferrite의 경우와 마찬가지로 Fig. 5(d)에서 보는 것과 같이 탈황제 입자간에 서로 붙는 현상이 일어남을 쉽게 관찰할 수 있었다. Zinc ferrite와 마찬가지로 zinc titanate의 경우도 탈황제의 부서짐이나 탈황반응이 일어나는 동안에 과도한 환원에 의한 금속아연의 손실로 인해서 탈황능력의 저하가 일어날 수 있다. 약 730°C 이상의 온도에서는 아연의 휘발현상이 심각하며, 이런 이유로 GE(General Electric Company)에서는 moving-bed를 이용하여 538°C 정도에서 탈황반응을 실시한 연구에서 아연의 휘발현상은 발견할 수 없었다고 보고하였다[16]. 고온 고압의 유동층 반응기를 이용하여 550-750°C의 온도범위에서 실험을 수행한 다른 연구에서는 15 atm, 750°C의 운전조건에서 100-cycle이 진행되는 동안에 ZnO의 환원에 의한 탈황제로부터 아연의 휘발은 무시할 수 있다고 보고하였다[13]. 이것은  $TiO_2$ 가 CO와  $H_2$ 의 환원

과 금속아연의 휘발에 의한 zinc titanate 탈황제로부터 아연의 손실을 억제하는 역할을 하는 것으로 볼 수 있다[17]. 본 연구에서도 반응온도가 높아짐에 따라서 일부 아연의 휘발현상이 관찰되었으나, 비교적 높은 온도인 650°C에서 환원도가 높은 연료가스 조성에 대하여 아연의 휘발에 의한 탈황제의 물성저하는 관찰할 수 없었다.

이상에서 보았듯이 반응온도에 따른 탈황능력과 주사전자현미경에 의한 탈황제의 표면특성변화를 조사해 본 결과 본 연구의 실험조건에서 zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제의 최적반응온도를 각각 550°C와 650°C로 하였으며, 최적의 반응온도에서 각각의 탈황제에 대한 연속사용가능성 실험을 실행하였다.

### 3.3. 탈황-재생 반복실험(10-cycle)

탈황-재생이 1회 수행된 것을 1-cycle로 해서 zinc ferrite 및 zinc titanate 탈황제에 대하여 각각 10-cycle 실험을 수행하였다. 이러한 반복실험은 탈황-재생이 계속적으로 일어나는 고온석탄탈황공정에서 필수적으로 조사되어야 한다. 특히 유동층 반응기의 경우 cycle의 수가 증가됨에 따라서 탈황제의 마모가 일어날 수 있고 이것은 황수용능력에 변화를 주기 때문에 탈황제의 탈황능력을 평가하기 위해서 다른 연구자들에 의해서도 실시되고 있는 방법이다.

먼저 반응온도를 550°C로 고정시키고 zinc ferrite 탈황제에 대해서 10-cycle 실험을 수행한 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. Cycle의

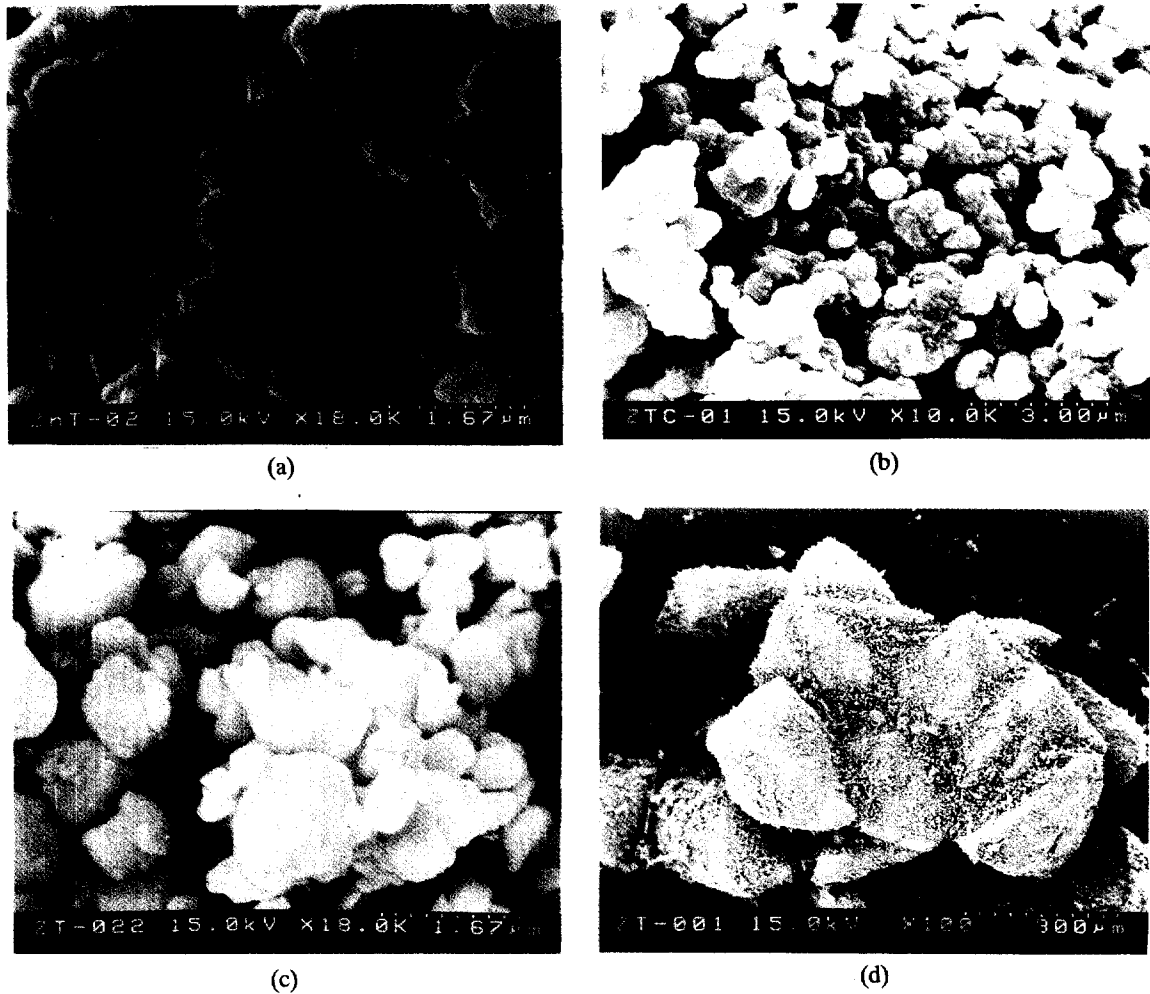


Fig. 5. Scanning electron microscopy of zinc titanate sorbent.

(a) Before sulfidation, (b) After sulfidation at 650°C, (c) After regeneration, (d) After sulfidation at 750°C

횟수가 증가할수록  $H_2S$ 의 흡수가 완료되는 시간이 증가하는 특이한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 cycle의 횟수가 증가함에 따라서 탈황능력이 증가하는 것은 다른 연구자들의 결과와는 상반되는 것으로 SEM 사진분석에서도 나타났듯이 반응이 진행됨에 따라서 탈황제의 표면에 균열이 일어나고 균열된 표면이 노출됨에 따라서 반응이 진행될 수 있는 표면적이 증가하기 때문이라고 사료된다. X축 상단에 표시된 무차원 시간은 탈황제를 충전한 반응기에서  $H_2S$ 를 흡수하기 위하여 실제로 소요된 시간을 이론적으로 완전 흡수가 일어나기 위한 시간으로 나눈 값으로 표현된다. Zinc ferrite 탈황제의 경우 파괴점에 도달하는 시간은 반응초기에 이론치의 약 20%를 나타내었으며, cycle의 횟수가 증가하여 10-cycle일 경우 약 30% 정도를 나타내고 있다.

Zinc titanate 탈황제의 경우 탈황반응 온도를 650°C로 고정하여 10-cycle 실험을 수행한 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다. Zinc ferrite의 경우와는 달리 zinc titanate 탈황제의 경우 파괴점에 도달하는 시간이 이론치의 약 55% 정도를 유지하면서 매 cycle시  $H_2S$  흡수가 일어나는 시간이 거의 일정하였다. 이것으로 보아서 본 실험조건에서 zinc titanate 탈황제의 물성저하는 발견할 수 없었으나 향후 scale-up 과정에 적용하여 더 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

Zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제에 대하여 파괴점에 도달하기 이전까지  $H_2S$ 의 농도는 IGCC 공정에서 요구하는 농도인 150 ppmv 이

Table 2. BET Surface area of sorbents

Sorbents	Reaction temperature(°C)	Surface area(m <sup>2</sup> /g)		
		Fresh	After 9 and half cycle	After 10-cycle
Zinc ferrite	500	0.93	2.14	2.72
	550		4.62	2.63
	600		5.18	2.64
	650		5.31	2.87
	700		1.75	2.40
	750		1.41	2.18
Zinc titanate	650	2.24	3.69	2.24
	700		2.30	2.14
	750		2.19	2.38

하로 유지할 수 있었다.

#### 3-4. BET 표면적 측정

각각의 탈황반응 온도에 대한 반응전후 탈황제 입자의 표면적 변화를 관찰하였으며 각각의 탈황제에 대한 결과를 각각 Table 2에 나타내었다. Zinc ferrite 탈황제의 경우 SEM사진의 분석에서 나타났듯이 표면적이 재생반응 후에 약 2-3배 정도 증가하였는데 이것은

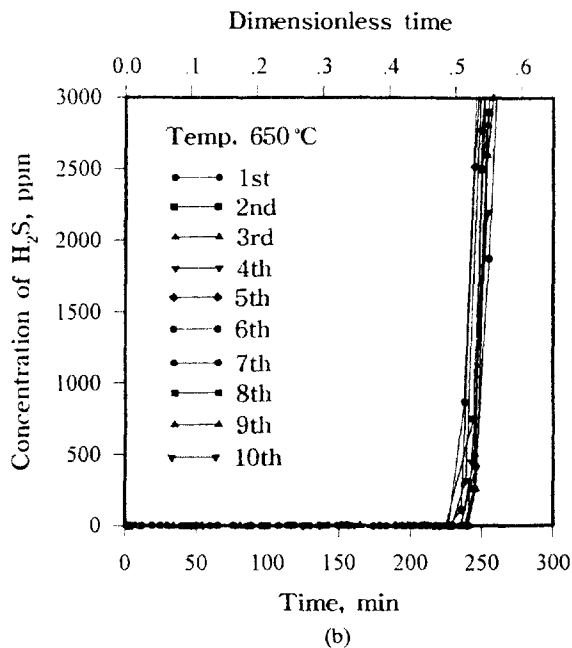
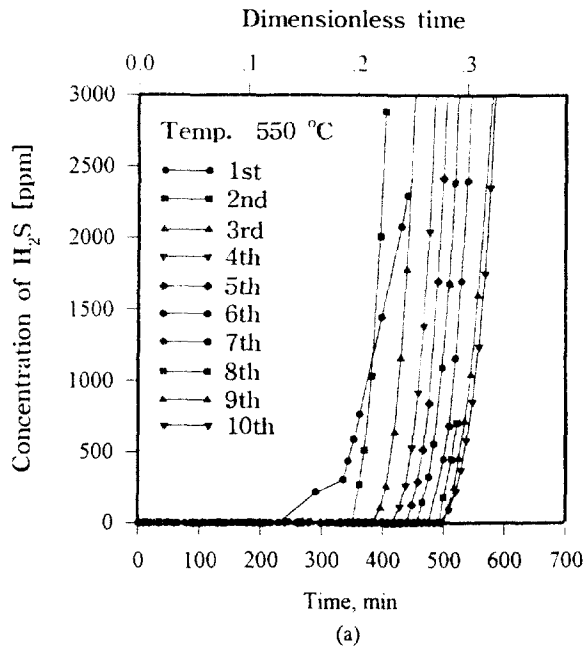


Fig. 6.  $H_2S$  breakthrough curves for cycle 1 to 10.  
(a) Zinc ferrite, (b) Zinc titanate

앞서 제시한 것과 마찬가지로 재생반응 중에 sulfate의 형성에 의한 것으로 사료된다. 이는 탈황제의 특성치 중 중요한 것으로는 탈황제의 겉표면이 달걀껍질 벗겨지듯이 한 겹씩 벗겨지는 spalling 현상과 좀더 심하게 덩어리째 부스러지는 cracking 현상을 들 수 있는데 이들의 주된 원인은 sulfate형성에 따른 화학적 변형(chemical transformation)에 기인하는 것으로 알려져 있다. 즉 sulfate가 형성되면 탈황제의 molar volume이 크게 증가(molar volume:  $ZnO=14.37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $ZnS=23.85 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $ZnSO_4=41.57 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )되면서 pore 내 internal stress가 가중되어 탈황제의 강도(crush strength)가 저하되어 spalling이나 cracking현상이 일어나면서 탈황제의 성능저하(degradation, deterioration)가 수반되는 것으로 보고되어지고 있다[15]. 그러나 zinc

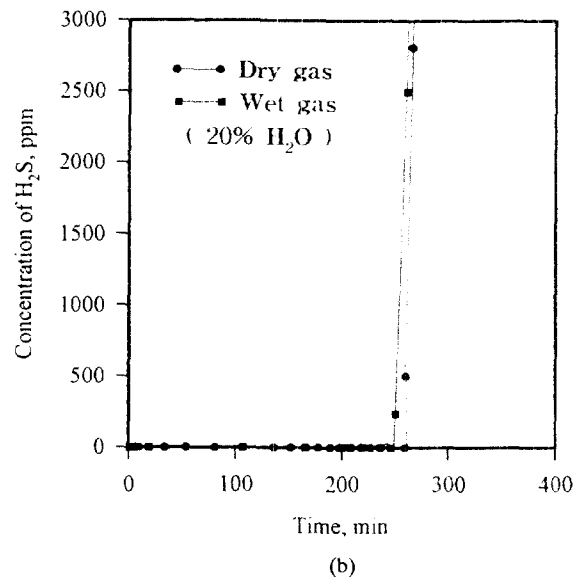
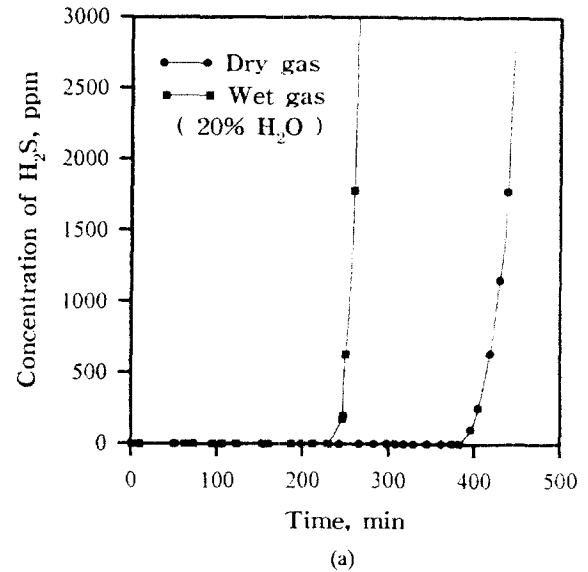


Fig. 7. Effect of  $H_2O$  concentration on  $H_2S$  breakthrough curve.  
(a) Zinc ferrite, (b) Zinc titanate

ferrite와는 달리 zinc titanate의 경우에는 재생반응 후의 표면적 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 그리고 zinc ferrite와 zinc titanate탈황제 모두  $700^\circ\text{C}$  이상에서 탈황반응을 수행할 경우 탈황반응 후의 표면적은 저하하는데, 이것은 SEM사진의 분석에서 나타났던 탈황제 입자가 서로 붙는 현상을 뒷받침해 준다.

### 3-5. $H_2O$ 의 영향

모사가스 내의 수증기분압 증가에 대한 탈황물의 변화를 조사하였으며 각각의 탈황제에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 석탄가스화로에서 생성되는 연료가스에는 약 20-30 vol%의  $H_2O$ 를 함유하는데 고온에서 금속과의 반응에서 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 석탄가스화 가스의 조성과 유사한 모사가스에 20 vol% 수증기를 첨가하였을 경우와 수증기를 함유하지 않은 건조한 가스의 경우에 대해서 각 탈황제의 탈황성능을 비교하였다. Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이 zinc ferrite의 경우에는 수증기가 함유

된 모사가스를 사용하였을 때가 수증기가 함유되지 않은 경우에 비하여 현저히 탈황률이 저하하는 것으로 나타났다. 그러나 zinc titanate의 경우에는 수분이 함유한 경우와 수분이 함유하지 않은 경우에도 탈황률은 거의 일정하게 나타났다[Fig. 7(b)]. 이것으로 보아서 본 연구에서 제조한 zinc titanate 탈황제의 경우 연료가스의 환원도와 관계없이 탈황능력이 일정하게 나타남을 알 수 있다. 이것으로 보아서 본 연구에서 제조한 zinc titanate 탈황제의 경우 탈황률은 연료가스의 환원도에는 무관한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

Zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제에 대하여 탈황반응 온도를 각각 550°C와 650°C로 조작하여 10-cycle 실험을 수행한 결과 실험조건에서 반응기 출구의 H<sub>2</sub>S 농도를 IGCC 공정에서 요구하는 150 ppmv 이하로 유지할 수 있었다.

Zinc ferrite 탈황제의 경우 탈황-재생시에 물리화학적 변화를 고려할 경우 최적반응온도는 550°C로 나타났으며, 550°C에서 연속반응성 실험인 10-cycle 반응을 수행한 결과 탈황-재생이 진행될수록 탈황능력이 증가하는데 이것은 SEM 및 BET 등의 분석결과 sulfate 등이 형성되어 탈황제 입자가 부서져서 표면적이 증가한 것으로 판단된다. 그리고 모사가스 내의 수증기 분압이 증가할 경우 탈황능력이 현저히 저하하는 것으로 나타났다.

Zinc titanate의 경우에는 최적반응온도는 650°C로 나타났으며, 650°C에서 10-cycle 반응을 수행한 결과 cycle의 증가에 따라서 탈황률이 일정하였으며 반응전후의 표면적 변화가 없었고 탈황제 입자의 부서짐도 관찰할 수 없었다. 그리고 모사가스내의 수증기 분압 증가에 따른 탈황률의 변화는 없었다.

본 연구에서는 탈황-재생의 연속사용에서도 심각한 물성변화를 가지지 않으면서 반응특성이 우수한 탈황제를 선정하고자 하였으며 연구결과로부터 내구성인 우수한 고정층반응기를 이용한 연속사용실험에서 cycle이 진행됨에 따라서 반응특성도 일정하게 유지하는 zinc titanate 탈황제를 제조할 수 있었다. 따라서 실제 공정으로 scale up시에 적용이 가능한 아연계 탈황제의 개발가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. 이인철, 진경태, 손재익: "미국의 청정석탄 활용기술현황", 제 3회 신, 재생에너지기술 개발 및 동향에 관한 세미나, 한국에너지기술연구소, 12-1(1990).
2. 박영성, 이태진: "석탄가스화 복합발전용 고온건식탈황기술 개발(I)", 한국전력공사 기술연구원 보고서, p. 1(1994).
3. Hepworth, M. T. and Ben-Silmane, R.: "Hot Coal Gas Desulfurization with Manganese-Based Sorbents", Proceeding of the Coal-Fired Power Systems 94 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 94/1008, Vol. 1, p. 337-350(1994).
4. Grindley, T. and Everitt, C. E.: "Absorption of Hydrogen Sulfide by Zinc Ferrite in the Temperature Range 315 to 538°C", Proceeding of the Coal-Fired Power Systems 94 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 94/1008, Vol. 1, p. 431-443(1994).
5. Mei, J. S., Gasper-Galvin, L. D., Everitt, C. E. and Katta, S.: "Fixed-Bed Testing of a Molybdenum-Promoted Zinc Titanate Sorbent for Hot Gas Desulfurization", Proceedings of the Coal-

- Fired Power Systems 93 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC93/6131, p. 315-325(1993).
6. Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
7. Haldipur, G. B.: "KRW Process Development Coal Gasification Hot-Gas Cleanup", Proceedings of the Seventh Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors' Review Meeting, DOE/METC87/66079, Vol. 2, p. 668-677(1992).
8. Wu, J. C., Robin, A. M. and Kassman, J. S.: "Integration and Testing of Hot Gas Desulfurization and Entrained Flow Gasification for Power Generation Systems", Proceedings of the Ninth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors' Review Meeting, DOE/METC89/6106, Vol. 1(1989).
9. Robin, A. M., Jung, D. Y., Kassman, J. S., Leininger, T. F., Wolfenbarger, J. K. and Yang, P. P.: "Integration and Testing of Hot Desulfurization and Entrained Flow Gasification for Power Generation Systems", Proceedings of the Twelfth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors' Review Meeting, DOE/METC92/6128, Vol. 1, p. 95-104(1992).
10. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "Fluidizable Zinc Titanate Materials with High Chemical Reactivity and Attrition Resistance", U.S. Patent No. 5,254,516(1993).
11. Campbell, W. M., O'Donnell, J. J., Katta, S., Grindley, T., Delzer, G. and Khare, G.: "Desulfurization of Hot Fuel Gas with Z-Sorb-III Sorbent", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 93/6131, p. 179-190(1993).
12. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "High-Temperature, High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles", Topical Report to DOE/METC, Contract No. DE-AC21-88MC25006, June(1993).
13. Gangwal, S. K. and Gupta, R.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC93/6131, p. 146-157(1993).
14. Ayala, R. E., Gal, E. and Gupta, R. P.: "Testing of Zinc Titanate Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications", Proceedings of the Coal-Fired Power Systems 93 -- Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, DOE/METC 93/6131, p. 136-145(1993).
15. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to METC, Contract No. DE-AC21-88MC25006, November(1992).
16. Ayala, R. E.: "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Moving-Bed Applications Option 2 Program: Development and Testing of Zinc Titanate Sorbents", Topical Report to METC, Contract No. DE-AC21-88MC25003, April(1992).
17. Woods, M. C., Leese, K. E., Gangwal, S. K., Harrison, D. P. and Jothimurugesan, K.: "Reaction Kinetics and Simulation Models for Novel High Temperature Desulfurization Sorbents", Final report to DOE/METC, DOE/MC/24160-2671(1989).