HWAHAK KONGHAK Vol. 40, No. 2, April, 2002, pp. 231-236

공기재생용 고온건식탈황제의 가압유동층 반응기에서의 사이클 성능실험

조성호 · 이봉희* · 이중범** · 류청걸** · 진경태 · 이창근†

한국에너지기술연구원 에너지환경연구부
*충북대학교
**전력연구원
(2001년 11월 5일 접수, 2002년 1월 10일 채택)

Multi-cyclic Test of a Air-Regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization

Sung-Ho Jo, Bong-Hee Lee*, Joong-Beom Lee, Chong-Kul Ryu**, Gyoung-Tae Jin and Chang-Keun Yi†**

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea*
***Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea*
(Received 5 November 2001; accepted 10 January 2002)

요 약

고온고압 기포유동층 반응기에서 분무건조기로 성형제조한 아연계 탈황제(ZAC C)에 대하여 총 6회 황화-재생 반복실험을 500 °C, 5 atm 조건에서 수행하였다. 1% H_2S를 포함한 석탄모사가스를 반응기에 주입하여 황화반응을 시킨 결과 배출가스 중 H_2S 농도는 10 ppmv 이하로 유지되었다. ZAC C의 황흡수력은 6회 황화반응 동안 각각 11.1, 10.9, 11.1, 11.1, 10.9, 10.5 g S/100 g sorbent으로 유지되어 초기 황흡수력을 유지하였다. 공기를 이용한 500 °C 재생반응에서 배출되는 SO_2의 최대농도는 양론적으로 이론값과 일치하였다. 재생반응에서 탈황제 층의 온도는 발열반응에 의해 500 °C에서 최대 750 °C까지 상승하였다. 연속 70시간 동안 유동층 반응기내에서 실시된 ZAC C 탈황제의 비산되어 유출된 양은 1.07%이고, 실험 후 탈황제의 크기와 조직특성의 변화도 적었다. 고온고압반응기 multi-cyclone 실험결과 ZAC C 탈황제는 이론 황흡수력의 50% 이상을 유지하였고, 공기를 사용한 500 °C의 재생반응이 원활하고 완전히 이루어졌고, 황산염생성과 같은 부반응이 없었다.

Abstract – Two desulfurization-regeneration experiments for a spray-dried zinc-based sorbent(ZAC C) were performed at 500 °C and 5 atm in a fluidized-bed reactor(ID 0.097 mm) facility. The H_2S concentration after each desulfurization run was maintained below 10 ppmv from a simulated coal gas of 1% H_2S. The estimated sulfur absorption capacities of ZAC C sorbent were 11.1, 10.9, 11.1, 11.1, 10.9, 10.5 g S/100 g sorbent, and the sorption capacity of sorbent was maintained in spite of six times sorption experiments. The maximum SO_2 concentration in regeneration effluent gas agreed with a stoichiometric value of 500 °C(ca. 14 vol%). In regeneration run, the peak temperature of sorbent bed in the reactor reached up to 750 due to the vigorous exothermicity of regeneration reaction with neat air. While entrainment rate for 70 h continuous run in fluidized-bed reactor is 1.07%, the size and the textural properties of ZAC C sorbent also show a little change. Multi-cycle tests in fluidized-bed show that ZAC C sorbent maintains over 50% of its theoretical sorption capacity during 70 h run and regeneration reaction undergoes smoothly and completely without side reactions such as sulfate formation.

Key words: Hot Gas Desulfurization, Fluidized Bed Reactor, Air-Regeneration, Sorbent

1. 서 론

고온건식탈황기술은 고온고압에서 황화물을 제거하여 터빈을 보호하고 환경오염을 해결하는 가스정제공정으로 차세대 발전기술의 필수요소기술이다. 고온건식탈황기술은 황화공정, 재생공정과 유황회수공정으로 구성되어 있다. 황화공정은 가스화기에서 생성된 연료가스중에 H_2S, COS형태인 황화합물을 고체 탈황제를 이용하여 흡수 제거하고, 흡수된 탈황제는 재생공정에서 공기, 스팀 등에 의해 재생되어 반복적으로 사용하게 된다[1-2].

고온건식탈황기술의 핵심기술은 탈황제개발과 공정기술개발로 나누어 볼 수 있다. 고온건식탈황공정은 고정층, 이동층, 유동층으로 구분할 수 있다. 이중 국내에서 개발 중인 유동층공정은 재생반응에서 반응기 온도조절이 용이하고 안정적인 연속조업조건 등의 유리한 장점이 있어 연구가 진행 중에 있다[3-5]. 유동층공정에 적합한 탈황제로는 우수한 탈황능력과 재생성은 물론 내마모성이 우수해야한다. 현재 개발된 탈황

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckyi@kier.re.kr

제의 반응실험은 열천칭과 고정층 반응기에서 사이클실험으로 탈황제의 성능을 평가하고 있다[6-10]. 그런데 실제 탈황공정은 고온고압유동층반응기에서 황화, 재생반응이 연속적으로 이루어진다. 그러므로 고온고압유동층 탈황공정조건에서의 실험이 필요하다. 아연계 탈황제의 재생반응은 고온(650 °C이상)에서 수행되므로 탈황제 소결, 부반응 등으로 인하여 탈황제의 물성변화를 초래하며, 장기연속 운전에서 탈황능력을 저하시키는 원인이 된다. 특히 재생반응의 경우 산소와 반응하여 급격한 발열반응으로 반응기내에 온도상승을 일으킨다. 고정층의 경우 재생반응에서 발열반응으로 인한 국부적인 온도상승 현상에 의한 탈황제의 소결, 부반응 등이 물성변화를 일으키므로 산소농도를 5% 미만으로 하여 재생반응을 수행하고 있다[11-13]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 재생 증진제를 이용한 탈황제를 개발하고 있다[14-17]. 본 연구에 사용된 탈황제는 황화, 재생반응이 모두 500 °C에서 이루어지고 기포유동층과 고속유동층 공정에 적용 가능하며 순수한 공기를 사용하여 재생이 가능하도록 설계된 탈황제로 전력연구원에서 분무건조법으로 성형된 ZAC C 탈황제이다. 이와 같이 황화반응과 재생반응온도를 같은 500 °C에서 유지하면 두 반응기사이의 열균형 때문에 공정운전이 용이하고, 공기를 이용하여 재생이 가능하면 장치비의 절감효과를 얻을 수 있다.

본 연구의 목적은 새로 개발된 탈황제(ZAC C)를 이용하여 고온고압유동층 반응기에서 H_2S 흡수력을 알아보고 유동층 반응기에서의 마모특성을 확인하며 반응온도 500 °C에서 공기를 사용하였을 때의 재생특성을 확인하는데 있다. 실험 전 후 탈황제에 대해 입도분석, BET, Hg porosimeter를 이용하여 탈황제의 물리적 특성을 분석하였다. 이러한 실험으로 분무건조법으로 성형된 탈황제의 성능을 평가하고 차후 고온고압 유동층연속실험과 공정개발설계에 적용할 수 있는 자료를 제공하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 실험장치의 개략도이다. 실험장치는 가스주입부, 반응기, 가스 후처리장치, 분석장치로 구성되어 있다. 반응기는 내경이 0.097 mm, 높이 1.2 m인 벤치규모의 고온고압 유동층 반응기를 사용하였다. 반응기에 공급되는 가스는 질량유량계에 의해 조절되며 혼합기와 가스예열기를 거쳐 분산판을 통과하여 반응기로 공급된다. 반응기온도는 반응기 외부에 전기로가 설치되어 있고, 압력조절을 위해 반응기 후단에 압력조절밸브를 설치하였다. 반응기에서 비산되는 입자의 특성을 측정하기 위하여 반응기 상부에 사이클론과 필터가 설치되어 있다. 실험 전 유동층 반응기 내부에 탈황제를 충전한 후 질소가스를 흐르게 하면서 온도를 조절하고, 가스유량계를 사용하여 실험조건으로 유량을 조정하였다. 황화반복실험은 반응온도를 500 °C로 하고 가스화로에서 생성되는 연료가스 조성으로 모사하여 실험을 수행하였다. 재생반응실험은 반응온도 500 °C에서 순수공기를 이용한 조건에서 배출되는 O_2, SO_2 가스농도와 반응기 온도를 측정하였다. 황화반응기에서 배출되는 가스 CO, H_2, CO_2은 infrared 분광법을 이용한 Uras14(ABB Ltd., Germany)로 측정하고 H_2S는 UV분광법을 이용한 Radas2(ABB Ltd., Germany)를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 황화합물인 H_2S, COS, CS_2, SO_2는 FPD(Flame Photometric Detector)가 장착된 가스 크로마토그래프 HP 5890(Hewlett Packard)를 이용하여 측정하였다. 가스 크로마토그래프의 가스분석의 시료주입은 5분마다 자동으로 주입된다. 분석에 사용한 column은 Chromosil 310을 사용하고, carrier gas는 He 20 ml/min, 반응기온도 40 °C 조건으로 분석하였다. 가스 크로마토그래프의 측정범위는 황화합물을 3 ppm까지 정량분석할 수 있다. 재생반응에서 배출가스인 SO_2는 infrared 방식인 Uras14 분석기를 사용하였고, O_2 가스는 paramagnetic 방식으로 분석하는 Magnos 16(ABB Ltd., Germany)분석기를 사용하였다.

2-2. 탈황제 시료분석

실험에 사용한 탈황제(ZAC C)는 기포유동층 또는 고속유동층 공정에 적용할 수 있는 탈황제로 전력연구원에서 분무건조법에 의해 성형되었다. 기포유동층에서 탈황제의 비산유출과 마모특성을 조사하기 위하여 각 부위에서 입자를 채취하였다. 유동층 공정에 적용할 때 중요한

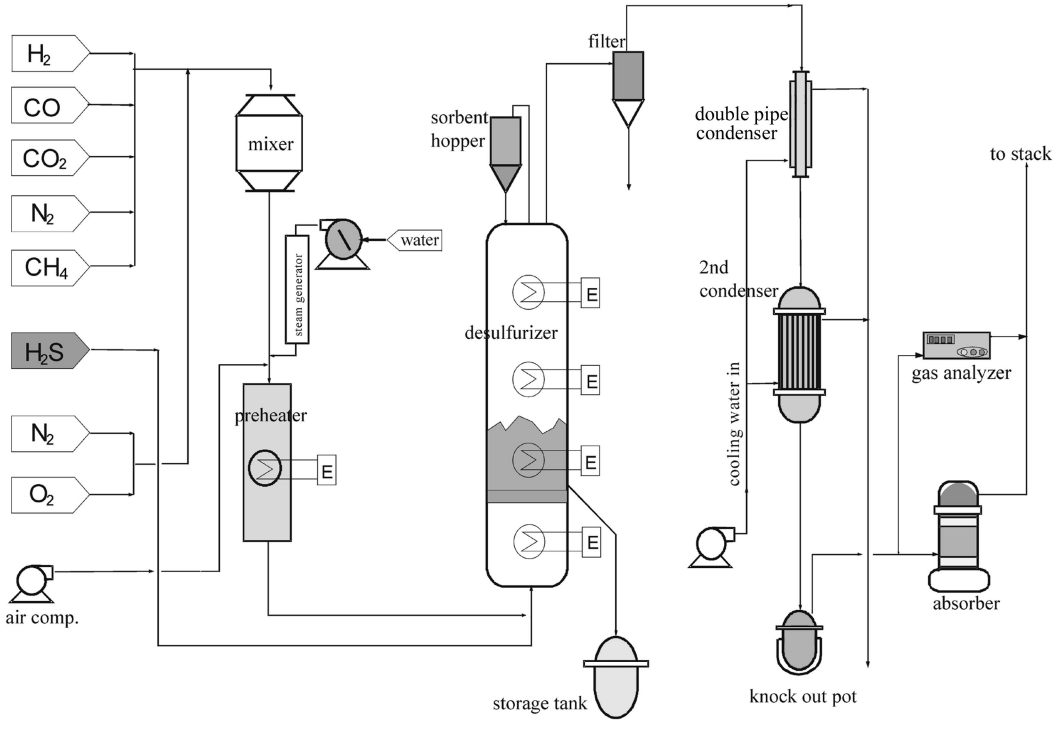

Fig. 1. Schematic diagram of a fluidized reactor of batch type.

Table 1. Experimental conditions of the reaction

Condition	Sulfidation	Regeneration
Gas composition(%)	H_2 : 18, CO_2 : 17, CO : 38, H_2O : 10, H_2S : 1, N_2: balance	O_2 : 21, N_2 : 79
Temperature(°C)	500	500
Pressure(atm)	5	5
Inventory(g)	1,500	1,500
Gas velocity(u_o/u_{mf})	5	5
Bed height(m)	0.23	0.23

물리적 특성인 마모도 측정은 ASTM-D 5757-95[18]의 장치와 방법에 의하여 측정되었으며 10 slpm의 유속에서 5시간 손실과 초기 1시간 손실을 측정하였다. BET 분석으로 흡수제의 활성과 물리적 성질과의 중요한 연관 인자를 측정하는 분석기는 Auto sorb-1(Quanta Chrome Ltd.)을 사용하였다. Hg-Porosimeter 분석으로 기공크기와 부피를 측정하였으며 분석기는 Autopore II-9220(Micrometrics Ltd.)을 이용하여 측정하였다.

2-3. 실험조건

기포유동층 반응기에서의 황화, 재생조건을 Table 1에 나타내었다. 황화반응기에 공급한 가스조성 조건은 CO 38%, H_2 18%, H_2O 10%, CO_2 17%, H_2S 1%, N_2 balance로 하였다. 재생반응은 순수공기(O_2 : 21%)를 사용하였다. 본 실험에서 황화반응기, 재생반응기 온도는 500 °C로, 압력은 5기압으로 유지하였다. 초기에 충전한 탈황제의 양은 1.5 kg이었고, 유동화속도는 5 u_o/u_{mf}, 유동층 높이는 약 27 cm인 조건에서 batch type으로 황화, 재생실험을 교대로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탈황제의 물리적 특성

고온건식 탈황제는 반응성은 물론 입자크기, 밀도, 내마모도 등의 물리적 특성이 유동층공정에 적합해야한다. Table 2에 탈황제 ZAC C의 특성을 나타내고 있다. 탈황제의 입자분포는 40-200 μm의 범위의 분포를 갖고 입자의 평균직경은 91 μm이다. 충전밀도는 0.92 g/cm^3, 입자밀도 1.42 g/cm^{3}로 유동층이나 고속유동층 공정에 적용하기에 알맞은 밀도이다. BET 표면적은 20.9 m^2/g, 평균기공부피 0.441 cm^3/g, 평균기공직경 448 Å이다. 물리적 특성인 마모도 측정은 ASTM-D 5757-95의 장치와 방법에 의하여 측정되었으며 10 slpm의 유속에서 5시간 손실이 72%이었고, 초기 1시간 손실은 34%이다.

3-2. 황화반응

고온건식탈황공정은 황화, 재생반응이 연속적으로 이루어진다. 황화반응에서는 가스화로에서 생성된 가스중의 H_2S를 탈황제가 흡수하며 기본반응식은 다음과 같다[19].

$$MeO+H_2S \rightarrow MeS+H_2O \quad (1)$$

Table 2. Physical properties of fresh ZAC C sorbent

Mean particle size(μm)	91
Bulk density(g/cm^3)	0.92
Skeletal density(g/cm^3)	3.85
Particle density(g/cm^3)	1.42
BET surface area(m^2/g)	20.97
Mercury pore volume(cm^3/g)	0.441
Mean pore diameter(Å)	448
ASTM attrition loss(%)	72

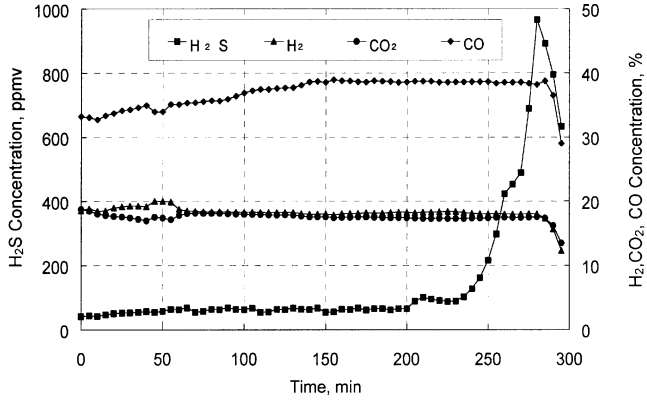

Fig. 2. The gas concentration profiles in the sulfidation reaction.

황화반응기에서의 가스조성은 가스화로에서 생성되는 연료가스를 모사하여 주입하였다. Fig. 2는 황화반응기에서의 주입가스 H_2, CO, CO_2 농도와 배출가스중의 H_2S 농도를 나타내고 있다. 황화반응기에서 주입되는 모사가스는 황화반응이 이루어지는 동안 일정하게 유지하고 있다. 초기에 H_2S를 10,000 ppmv으로 주입하여 가스제거실험을 수행하였으며 약 200분까지는 H_2S농도가 50 ppmv이하로 유지하였다. 이후는 sorbent가 포화되어 H_2S의 배출농도가 증가하였다. 황화 사이클실험에서 실험종료시간은 배출가스 중 H_2S농도가 100 ppmv이 되면 종료하였다. ZAC C 탈황제의 이론적인 황흡수력은 탈황제의 조성으로부터 계산하면 21.3 g S/100 g sorbent이다. 실험조건에서 이론적인 황포화시간은 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다[20]. 황화실험에서 황흡수력을 이론적인 황포화시간 대비 실험시각으로 나타내었다.

$$T = \frac{W_0\lambda_0}{GY_{H_2S,\,inlet}} \quad (2)$$

초기 황화-재생 사이클실험과 사이클 증가에 따른 탈황제의 황흡수력을 조사하기 위하여 첫 번째는 2회, 두 번째는 4회 사이클실험을 수행하였다. Fig. 3의 (a)는 ZAC C 탈황제의 2회 사이클 황화반응에서 배출되는 H_2S 농도를 나타내고 있다. X축은 이론적인 황포화시간 대비 실험시각인 특성시간(characteristic time, t/T)으로 나타내고, Y축은 배출되는 H_2S농도를 나타내고 있다. 배출되는 황화합물의 낮은 농도분석은 가스 크로마토그래프를 사용하여 매 5분마다 분석하였다. 황화반응기에 H_2S의 주입농도를 10,000 ppmv로 주입하였을 때 황화반응 후의 배출가스농도는 이론적인 황포화시간 대비 실험시각 약 0.2까지는 10 ppmv 이하로 유지하며 이때 탈황률은 99.9%이상이다. 이론적인 황포화시간 대비 약 0.2부터 H_2S농도의 농도곡선이 서서히 증가하여 0.5부터는 급하게 증가하고 있다. 2차 사이클 황화실험에서도 거의 같은 결과를 나타내고 있으며 H_2S 배출가스 농도가 100 ppmv일 때 이론적인 황흡수력 대비 특성시간이 0.5이었다. Fig. 3의 (b)는 ZAC C 탈황제의 황화반응에서 4회 사이클실험결과 배출가스인 H_2S농도를 나타내고 있다. 4회 사이클실험결과에서 거의 비슷한 경향의 농도곡선을 나타내고 있다. Fig. 3의 (a), (b)농도곡선에서 1st와 2nd 값이 약간 다른 것은 수분 주입량이 약간의 차이가 있는 것으로 사료된다. H_2S 농도곡선은 첫 번째 실험 Fig. 3(a)과 같은 경향으로 이론적인 황흡수력 대비 특성시간 0.2까지는 10 ppmv 이하로 유지하고 0.2에서부터 서서히 농도가 증가하고 있다. 이는 초기에는 탈황제의 표면에서 매우 빠른 반응이 이루어지고 황이 흡수됨에 따라 반응속도가 감소하는 것으로 사료된다. 재생반응에서 sulfate가 형성되었을 경우 황화반응 중 SO_2형태로 배출되는데 황화 사이클실험결과 SO_2가 배출되지 않아 재생반응이 원활하게 이루어진 것을 알 수 있다. Table 3은 두 차례 사이클실험결

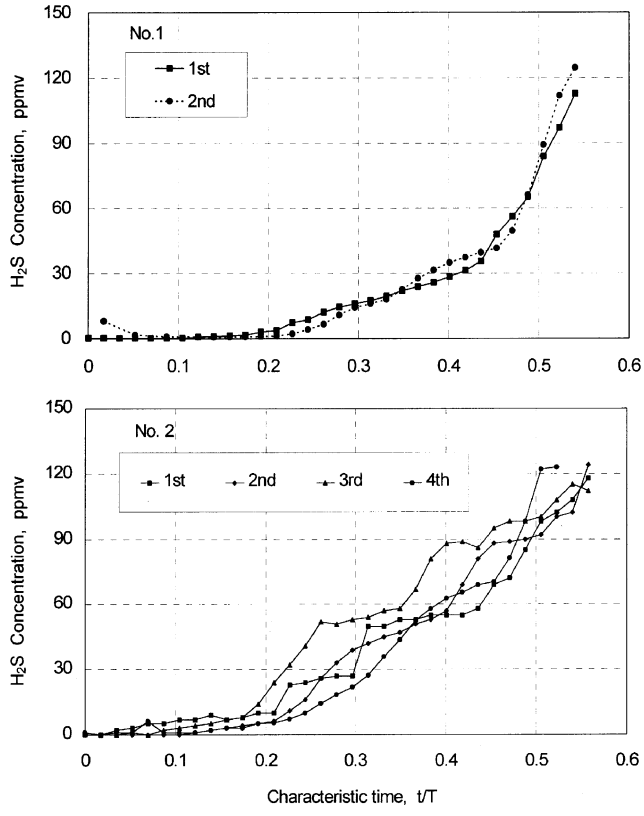

Fig. 3. H_2S concentration profiles during sulfidation cyclic tests.
(a) test No. 1, (b) test No. 2

과 중 황화반응의 황흡수력을 나타내고 있다. 총 6회 황화실험결과 초기 H_2S의 농도를 10,000 ppmv로 주입하여 황화반응에서 배출되는 H_2S의 농도가 100 ppmv일 때 황 함유량은 11.1, 10.9, 11.1, 11.1, 10.9, 10.5 g S/100 g sorbent로 황흡수력은 일정하게 유지하고 있다. Gupta 등[20]은 Z-SORBIII 탈황제를 이용하여 사이클실험결과 초기 10회 사이클실험에는 황 흡수능력이 20 g S/100 g sorbent으로 일정하게 유지하였으나, 사이클회수가 증가하여 50회에 사이클실험에서 황흡수능력은 10 g S/100 g sorbent으로 감소하는 것으로 보고하고 있다. 현재까지 가장 상용화에 근접한 탈황제로 대표되고 있는 EX-S03의 성능은 벤치규모 고온고압반응기에서 황화-재생 사이클실험결과 H_2S농도를 2,000 ppmv으로 주입하였을 때 황화반응 후 배출되는 H_2S농도를 20 ppmv 이하로 유지시키는 것으로 보고되고 있다[21]. 실험에 사용된 ZAC C 탈황제의 황화사이클실험결과 탈황능력은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 상용탈황제로 사용하기 위해서는 더 많은 사이클실험과 실제연속공정에서의 장시간 연속실험이 필요하다.

3-3. 재생반응

재생공정은 황화공정에서 황을 흡수한 탈황제를 산소와 반응시키는 산화반응으로, 다음과 같은 기본반응식으로 진행된다[19].

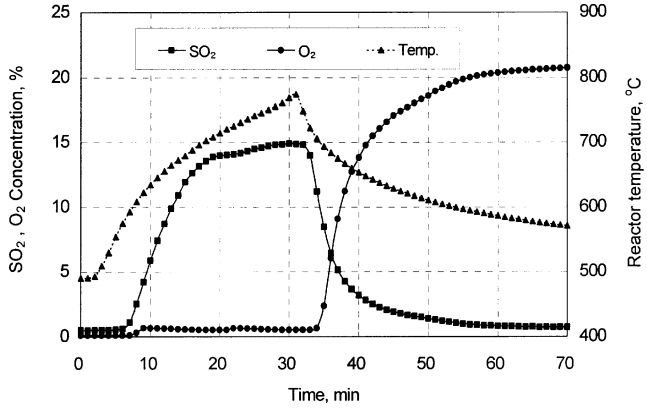

Fig. 4. The reaction temperature and the outlet SO_2, O_2 concentration profiles during regeneration reaction.

$$MeS+3/2O_2 \rightarrow MeO+SO_2 \quad (3)$$

또한 재생반응에서 온도가 충분히 높지 않으면 반응이 완결되지 않고 ZnS의 산화에 의해서 식 (4)와 같은 sulfate 반응이 진행된다. 또 다른 sulfate 반응은 식 (5), (6)과 같이 진행된다.

$$ZnS+2O_2 \rightarrow ZnSO_4 \quad (4)$$
$$SO_2+1/2O_2 \rightarrow SO_3 \quad (5)$$
$$ZnO+SO_3 \rightarrow ZnSO_4 \quad (6)$$

ZAC C 탈황제는 재생 증진제를 첨가하여 재생온도 500 °C에서 공기를 이용하여 유동층 반응기에서 재생가능 하도록 설계된 탈황제이다. 재생반응은 고온고압 유동층 반응기에서 황화반응이 끝난 후 황을 흡수한 탈황제를 재생하기 위하여 황화반응온도와 같은 500 °C로 유지하고 재생반응가스는 공기를 이용하였다. Fig. 4는 재생반응기에서 배출가스농도와 반응기 온도곡선을 나타내고 있다. 재생반응기에 공기(O_2: 21%)가 주입되어 초기에 거의 모든 산소가스가 SO_2로 전환되어 약 15% 농도까지 올라갔다가 모든 MeS가 전부 재생되고 난 후에는 산소농도가 증가하여 초기 주입농도인 21%까지 증가한다. 재생반응에서 유동층반응기 온도는 초기 500 °C 시작하여 발열반응으로 인하여 최대 750 °C까지 상승하였다. Fig. 5는 4회 재생사이클실험에서 유동층 반응기 온도곡선을 나타내고 있다. 황을 흡수한 탈황제의 재생반응은 높은 발열반응으로 유동층 반응기내의 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 반응기 온도를 500 °C로 일정하게 유지한 후 사이클회수에 따라 반응기 온도는 최대 750 °C까지 각각 상승하였다. 고정층[21]의 경우는 급격한 발열반응에 의해 반응기 내부에 hot spot이 발생하기 때문에 산소농도를 5% 이하로 유지해야 하는 반면에 유동층의 경우 온도는 상승하지만 빠른 고체혼합에 의해 공기를 사용하여 재생할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 상용탈황공정의 경우 재생반응기에서 발생된 열은 열교환기를 설치하거나 황화반응기로부터 순환되는 입자를 이용하는 등의 방법으로 온도를 제어하여야 한다. Fig. 6의 (a)는 재생반응에서 배출가스농도인 SO_2를 나타내고 있다. 황을 흡수한 ZAC C 탈황제의 재생반응은 부반

Table 3. Sulfur loading after sulfidation reaction in the two multicycle tests

Test no.	No. 1		No. 2			
	1st	2nd	1st	2nd	3rd	4th
Breakthrough point concentration(ppmv)	100	100	100	100	100	100
Sulfur loading(g S/100 g sorbent)	11.1	10.9	11.1	11.1	10.9	10.5
Sulfur loading/theoretical sulfur loading(%)	52	51	52	52	51	49

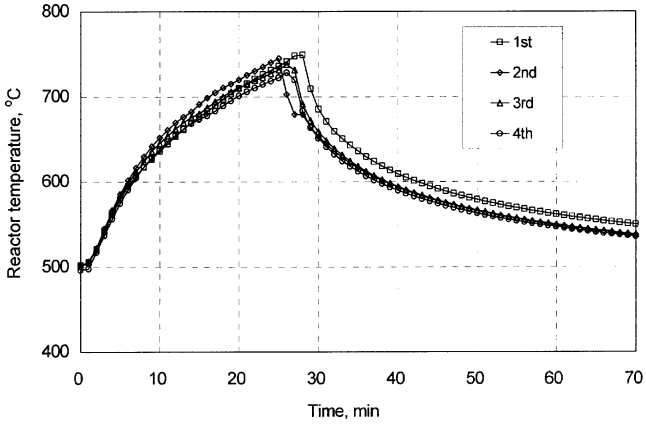

Fig. 5. The temperature profiles during regeneration reactions of four-cycle test.

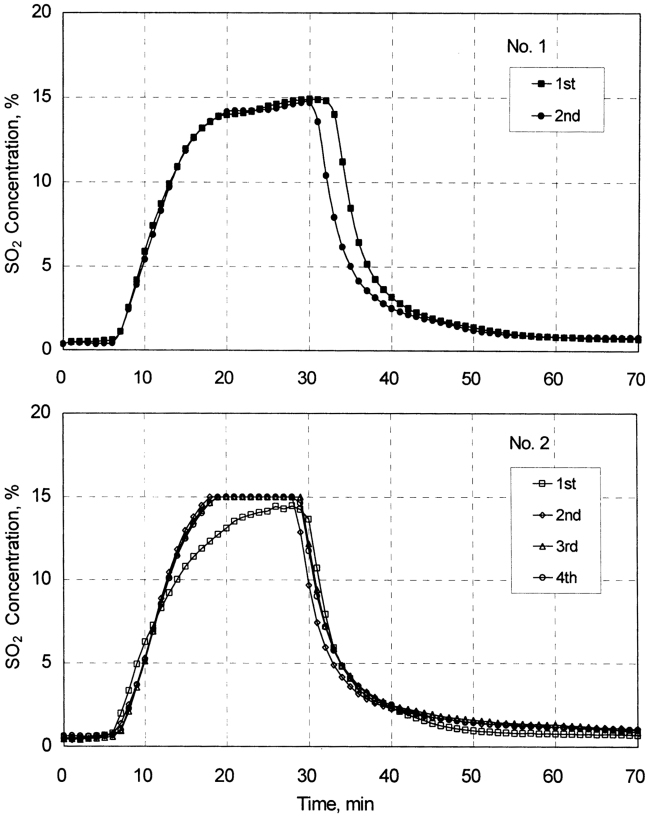

Fig. 6. The SO_2 concentration profiles during regeneration reactions at cyclic tests.
(a) test No. 1, (b) test No. 2

응이 없을 경우 식 (3)에 따라 주입산소농도와 배출 SO_2농도의 양론비는 3 : 2가 된다. 그림에서 산소의 농도 21%일 경우 SO_2 최대농도는 14% 이며, 실험 SO_2농도가 이론 SO_2농도 최대치와 근사한 값을 보였다. Fig. 6의 (b)도 위와 유사한 결과를 보였다. 4회 사이클실험동안 거의 같은 SO_2농도곡선으로 원활한 재생이 이루어짐을 알 수 있다.

3-4. 입자 특성

본 실험에서 반응실험과 더불어 고온고압 기포유동층 반응기에서의 입자비산과 마모로 인한 입자특성을 측정하였다. 실험에 사용한 탈황제

Table 4. Captures in a cyclone and a filter after the multicycle tests

Test no.	No. 1	No. 2
Fluidizing time(hr)	60	70
Initial total weight(g)	1500	1500
Final total weight(g)	1469	1484
Cyclone(g)	24.8	12.7
Filter(g)	3.7	2.2
Loss(g)	2.5	1.1
(Cyclone+Filter+Loss)(%)	2.07	1.07

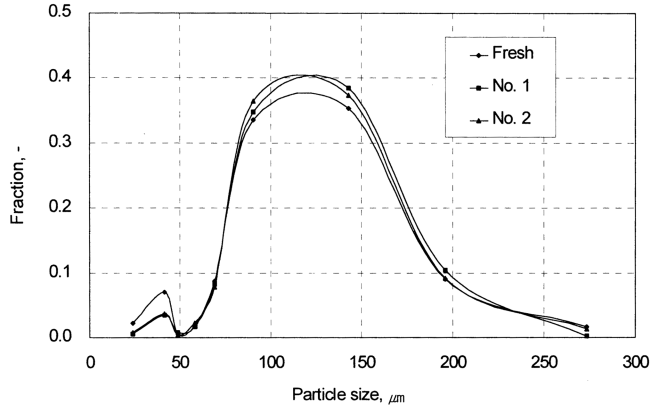

Fig. 7. Particle size distributions of fresh and reacted sorbents.

(ZAC C)의 입자는 유동층 또는 고속유동층 공정에 적용할 수 있는 탈황제로 분무건조법에 의해 성형되었다. 고온고압 유동층 반응기에서 황화, 재생반응이 이루어지는 동안 반응기에서 입자의 마모 및 비산되는 입자를 사이클론과 필터에서 채취하여 입자특성을 분석하였다. Table 4는 실험종료후 각 부위에서 채취한 입자특성을 요약한 것이다. 초기 원시료 1,500 g을 유동층 반응기 충진하고 70시간동안 황화, 재생반복실험종료 후 입자특성이다. 실험종료 후 반응기내 1,484 g 남아 있었고, 사이클론과 필터에 12.7, 2.2 g이 포집되었으며 유실량은 1.1 g이다. 사이클론에 포집된 입자는 원시료 중의 약 30 μm 미만의 작은 입자가 주로 포집되었으며, 필터에 포집된 시료는 마모로 인한 미세입자가 포집되었다. 70시간 유동화 실험 후 사이클론, 필터, 유실량으로부터 비산되어 유출된 양은 1.07%이다. Fig. 7은 실험전후 탈황제의 입자분포를 나타내고 있다. ZAC C 탈황제의 경우 최소 20 μm에서 최대 250 μm까지 분포되어 있으며 평균입경은 91 μm이다. 반응후 반응기내 입자형상은 원시료와 같은 형상을 나타내고 입자의 평균입경이 No. 1 실험에는 96 μm, No. 2 실험에는 94 μm로 원시료 보다 약간 증가하였다. 이는 원시료중에 작은 30 μm이하의 입자는 유동층 반응기에서 비산유출되어 평균입경이 증가하였다. 황화, 재생반응에서 탈황제는 황흡수 반응과 특히 재생반응에서 탈황제의 온도상승과 부반응 등의 원인으로 물리적 변화로 마모와 깨짐현상(cracking)의 가능성을 갖고 있으나[22] ZAC C 탈황제의 경우 고온고압 기포유동층 반응기에서의 마모율은 매우 적게 나타났다.

3-5. 실험전후 입자분석

실험전후 탈황제의 물리적 특성을 Table 5에 나타내었다. ZAC C 탈황제의 초기 충진밀도는 0.92 g/cm^{3}에서 반응후 0.87, 0.88 g/cm^{3}이며 입자밀도는 초기 1.42 g/cm^{3}에서 1.39, 1.45 g/cm^{3}로 나타났다. BET분석에서 원시료의 비표면적이 20.97 m^2/g에서 반응후 15.09, 15.25 m^2/g로 감소하였다. 이는 재생반응에서 온도상승에 따라 탈황제가 소결되어 감소한 것으로 사료된다. Hg-porosimeter 분석으로 기공크기와 부피를 측정하였다. 원시료의 평균기공부피는 0.441 m^2/g이고, 반응 후 0.412,

Table 5. Physical properties of fresh and reacted ZAC C sorbents

Test no.	Fresh	No. 1	No. 2
Mean particle size(μm)	91	96	94
Bulk density(g/cm^3)	0.92	0.87	0.88
Skeletal density(g/cm^3)	3.85	3.27	3.44
Particle density(g/cm^3)	1.42	1.39	1.45
BET surface area(m^2/g)	20.97	15.09	15.25
Mercury pore volume(cm^3/g)	0.441	0.412	0.417
Mean pore diameter(Å)	448	384	325
ASTM attrition loss(%)	72	91	79.6

0.417 m^2/g로 약간 감소하였고, 평균기공직경의 경우에도 원시료의 경우 448 Å에서 반응 후 384, 325 Å로 약간 감소하였다. 이는 BET표면적에서 감소한 것과 같이 재생반응에서 탈황제가 소결되어 감소한 것으로 판단된다. 물리적 특성인 마모도 측정결과 5시간 손실은 원시료 ZAC C의 경우 72%이었으나 사이클실험 후 손실은 91, 79.6%로 높게 나타났기 때문에 보다 장시간의 실험에 의해 마모특성을 관찰하는 것이 필요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

다량 제조한 아연계 복합산화물 ZAC C를 이용하여 내경 9.7 cm의 고온고압 기포유동층 반응기에서 6회 황화-재생의 반복 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. H_2S농도 10,000 ppmv의 가스를 주입하여 황화반응 후 배출가스농도는 10 ppmv 이하로 유지되었다. 사이클실험결과 파과점(breakthrough point)까지의 황흡수력은 11.1, 10.9, 11.1, 11.1, 10.9, 10.5 g S/100 g sorbent으로 초기 황흡수능력을 유지하였다. 재생반응에서 발열반응으로 유동층 반응기 온도는 초기반응 500 °C에서 최대 750 °C까지 상승하였다. 공기를 이용한 재생반응에서 부 반응 없이 SO_2로 전환되어 SO_2 최대농도는 양론적으로 이론값과 일치하였다. 황화, 재생반응온도 500 °C에서 공기를 이용한 재생반응이 원활하게 이루어졌다. 70시간동안 고온고압 기포유동층 반응기에서의 비산 유출된 양은 1.07%이고, 탈황제의 입자분석, BET, Hg-porosimeter 분석결과 물성변화가 적게 나타났다. 위와 같은 황화-재생반복실험결과 분무건조기로 하여 다량(kg base)으로 성형된 ZAC C 탈황제의 경우 우수한 탈황능력과 재생성을 보여 국산화의 가능성을 제시하고 있다.

감 사

본 연구는 대체에너지 선도기술개발(G7)사업의 일환으로 수행되었습니다. 산자부, 에너지관리공단 R&D 본부, 대우고등기술연구원의 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

W_o : sorbent charge in the reactor [g]
λ_o : moles of MeO per g of the sorbent [mol/g]
G : total molar rate of gas [mol/min]
$Y_{H2S,inlet}$: inlet H_2S concentration of gas in mole fraction units [-]

참고문헌

1. Ryu, C. K., Wi, Y. H., Lee, J. B. and Lee, Y. K.: *Chemical Industry and Technology*, **16**, 17(1998).
2. Rhee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K.: *Chemical Industry and Technology*, **15**, 237(1997).
3. Yi, C. K., Bea, D. H., Shun, D., Jin, K. T. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 604(1999).
4. Yi, C. K. and Luyben W. L.: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**(11), 4290(1999).
5. Yi, C. K., Jo, S. H., Bea, D. H., Shun, D., Jin, K. T. and Son, J. E.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **34**, 269(2001).
6. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535(1989).
7. Park, J., Kim, J., Jo, S. H., Han, K. H., Yi, C. K. and Jin, G. T.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 659(1999).
8. Lee, T. Y., Park, N. K., Kim, J. H., Park, Y. W. and Yi, C. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 435(1996).
9. Kang, S. H., Rhee, Y. W., Kang, Y., Han, K. H. and Jin, K. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 642(1997).
10. Yi, C. K., Park, J., Jo, S. H., Jin, K. T. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 81(1999).
11. Gangwal, S. K., Gupta, R. P. and McMichael, W. J.: *Heat Recovery System & CHP*, **15**, 205(1996).
12. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: Topical Report to DOE/METC(1993).
13. Gupta, R. P., Gangwal, S. K. and Johnson, E. W.: Final Report to DOE/METC(1993).
14. Abbasian, J. and Slimane, R. B.: *Ind. Eng. Chem Res.*, **37**, 2775(1998).
15. Jothimurugesan, K. and Gangwal, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1029(1998).
16. Yi, K. B., Choi, E. M., Song, Y. K. and Rhee, Y. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 795(1999).
17. Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3547(2001).
18. ASTM D5757-95: "Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets."
19. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535(1989).
20. Gupta, R. P., Gangwal, S. K. and Khare, G. P.: "Fluidized-Bed Testing of Z-sorb III Sorbent," Topical Report to DOE/METC(1994).
21. Gupta, R. P., Turk, B. S. and Vierheilig, A. A.: "Desulfurization Sorbents for Transport-Bed Applications," Proceedings of the Advanced Coal-Based Power and Environmental System '97 Conference, 2A.6(1997).
22. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications," DOE/MC/25006-3271(DE93000247)(1992).