

천연제올라이트를 지지체로 사용한 고온건식 이연계 탈황제의 반응특성 연구

박노국 · 정용길 · 이종대 · 이태진[†] · 김재창*

영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실

712-749 경북 경산시 대동 214-1

*경북대학교 화학공학과

702-701 대구시 북구 산격동 1370

(2003년 5월 6일 접수, 2003년 8월 11일 채택)

A Study on the Reactivity of Zinc-based Sorbents for Hot Gas Desulfurization using Natural Zeolite as the Support

No-Kuk Park, Yong-Kgil Jung, Jong-Dae Lee, Tae-Jin Lee[†] and Jae-Chang Kim*

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Kyungpook 712-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University 1370 Sankeuk-dong, Bukgu, Daegu 702-701, Korea

(Received 6 May 2003; accepted 11 August 2003)

요 약

고온건식 탈황제의 지지체로 알루미나와 천연제올라이트를 사용하여 이연계 탈황제를 제조하였으며 성능을 조사하였다. 두 가지 탈황제의 반응특성실험은 480 °C/580 °C(황화/재생온도)에서 칸 밸런스 와 고정층 반응장치로 반응속도와 황수용능력을 비교하였으며 내마모 실험장치를 이용하여 탈황제의 내마모도를 조사하였다. 두 탈황제의 성능 실험결과 천연제올라이트를 지지체로 사용한 탈황제의 초기 황화반응속도가 알루미나를 지지체로 사용한 탈황제보다 빨라졌으며, 10 cycle에서 황수용능력이 20 gS/100 g sorbent 이상 유지되었다. 내마모성은 AI(마모지표)값이 14.7% 정도였다. 본 연구에서는 천연제올라이트의 고온건식 탈황제의 지지체로 적용 가능성을 확인하였다.

Abstract – Two types of zinc-based sorbents using alumina and natural zeolite as the supports for hot-gas desulfurization were prepared, and investigated their desulfurization capability. Their reaction rate and sulfur capacity were compared by Cahn balance and over the fixed bed reactor system at 480 °C/580 °C (sulfidation/regeneration). The attrition resistance was measured by ASTM method. The initial sulfidation rate of ZnO/natural zeolite sorbent was higher than that of ZnO/alumina, and the sulfur capacity of ZnO/natural zeolite sorbent was maintained above 20 gS/100 g sorbent for 10 cycles. A attrition index was 14.7%. The use of natural zeolite as a support of sorbents may be possible for hot gas desulfurization.

Key words: Desulfurization, Zinc-Based Sorbent, Natural Zeolite, IGCC, Support

1. 서 론

미래의 전력수급을 위한 대체에너지개발 기술은 저렴한 가격으로 환경친화적이며 청정한 에너지를 고효율로 생산할 수 있어야 한다. 최근 국내·외에서 대체에너지개발을 위하여 화석연료를 이용한 청정에너지 생산기술에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 화석연료를 이용하여 연료가스를 생산할 수 있는 대표적인 차세대 에너지 플랜트로는 가스터빈으로 전기를 생산하는 석탄가스화 복합발전 시스템(IGCC)과 가압유동층 연소 발전시스템(PFBC) 등이 있으며, 용융탄산염 연료전지(MCFC) 또는 고체산화물 연료전지(SOFC)를 이용하여 전기를 생산하

는 가스화 연료전지(IGFC) 등이 연구 개발되고 있는데, 이들 기술은 환경친화적인 대체에너지개발 기술로 주목을 받고 있다. 화석연료의 에너지 전환과정에서 발생하는 H₂S, SO₂, COS, CS₂ 등과 같은 황화합물은 발전공정의 터빈이나 연료전지에 치명적인 손상을 줄 수 있을 뿐 아니라 대기 중에 유출될 경우 환경오염을 유발할 수 있다[1-3]. 이러한 이유로 화석연료를 이용하여 청정에너지를 생산하기 위해서는 연료가스 중에 함유된 다량의 황성분을 반드시 제거해야만 한다.

화석연료의 에너지 전환과정에서 발생하는 황화합물을 선택적으로 제거하는 방법으로 개발되고 있는 고온건식 탈황공정은 고체 분말 탈황제를 이용하여 450 °C 이상의 고온에서 황화합물을 직접 흡수 제거하므로 에너지효율이 높고 수처리방식이 아니므로 2차 오염이 발생하지 않는다. 또한 사용한 탈황제를 공기분위기에 쉽게 재생할 수 있어 경제성이 우수하다는 여러 가지 장점을 가지고 있다[4].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@yu.ac.kr

고온건식 탈황제는 주로 금속산화물로 이루어져 있는데, 칼슘계, 구리계, 철계, 아연계와 같은 다양한 조성의 탈황제가 연구 개발되었으며 이들 중에서 산화아연이 주 반응물질인 아연계 탈황제는 황화합물과 반응성이 우수하여 미국의 DOE(department of energy) 산하의 RTI(research triangle institute), METC(morgantown energy technology center) 등에서 다양한 조성의 탈황제를 연구 개발하였으며 실증실험이 수행된 바 있다. 특히, 산화아연과 산화티탄을 주 성분으로 하는 복합금속산화물인 zinc titanate 탈황제는 열적 안정성이 우수하여 650 °C 이상의 고온탈황에 적합한 탈황제로 알려져 있다[5-12].

최근 국내외 여러 연구자들은 고온건식 탈황공정이 650 °C 이상의 고온에서 운전될 경우 장치설계상의 문제와 운전의 어려움 때문에 500 °C 정도의 중온으로 운전조건을 하향 조절하려는 노력을 하고 있다. 운전 온도의 하향조절에 따라 중온조건에 적절한 탈황제의 조성개발이 새로운 과제로 도출되기 시작했다. 이미 선진국과 국내 연구자들에 의해서 성능이 검증된 zinc titanate 탈황제는 650 °C 이상의 고온에서 우수한 성능을 가질 뿐만 아니라 주반응물질인 산화아연의 열적 안정성을 높여주는 것으로 알려져 있지만 중저온 운전조건에서는 비교적 물질이 안정한 반면 반응성은 낮은 것으로 조사되었다. 이와 같은 복합금속산화물(zinc titanate)의 문제점을 해결하기 위하여 열적 안정성이 낮은 산화아연의 환원 및 소결현상을 최소화 시키면서 중저온 운전조건에서 반응성이 우수한 탈황제를 개발하기 위한 노력으로 알루미늄 또는 실리카 등을 지지체로 사용하고 반응성을 개선하기 위하여 다양한 첨가제를 적용한 연구가 많이 진행되었으며 미국에서는 다수의 특허가 나와 있는 실정이다[13-18].

고온건식 탈황공정의 반응시스템은 고정층, 이동층, 유동층이 개발되어 있으며 각각의 장단점이 있으나 최근에 개발되고 있는 고온건식 탈황공정은 발열반응에 대하여 온도제어가 유리한 유동층 탈황공정이 채택되고 있다[19]. 유동층공정에 적용하기 위해서는 적절한 내마모성을 가져야 하며 연속 재생반복 사용시 성능이 유지되기 위해서는 내구성이 우수해야 한다.

본 연구에서는 알루미늄과 실리카를 동시에 함유하고 있는 국내산 천연제올라이트를 지지체로 사용하여 탈황제를 제조하였으며 알루미늄을 지지체로 사용한 탈황제와 반응특성 및 내마모 특성을 비교하였다. 제조한 두 가지 탈황제의 반응성, 내구성, 내마모성을 조사하고 이들 결과를 기초로 국내산 천연제올라이트를 유동층용 아연계 탈황제의 성능개선을 위한 새로운 지지체로 제시하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 탈황제 제조

본 연구에서는 고체산화물 혼합법(solid oxide mixing method)으로 고온건식 아연계 탈황제를 제조하였다[17]. 입자크기가 20 μm이하인 산

Table 1. Composition of natural zeolite

Elements	Composition of natural zeolite, wt%
SiO ₂	65.0
Al ₂ O ₃	14.8
K ₂ O	1.61
Fe ₂ O ₃	2.64
MgO	0.78
CaO	4.44
Na ₂ O	2.65
TiO ₂	0.36
MnO	0.08
P ₂ O ₅	0.33
ZnO	0.15
BaO	0.07

화아연과 지지체를 75:25의 무게비율로 볼밀(ball mill)에 넣고 24 시간 동안 분쇄 및 혼합한 후 유기성 결합제인 E.G(ethylene glycol)을 적당량 첨가하여 원료물질을 충분히 반죽하여 얻어진 고체혼합물을 압출 성형하였다. 이때 지지체는 알루미늄(aldrich)과 천연제올라이트(동신산업, 경주산)를 사용하였다. 압출성형으로 제조된 실린더 모양의 성형체를 150 °C에서 24 시간동안 건조하고 750 °C에서 2 시간동안 열처리하였으며 적당한 크기로 분쇄하여 150-300 μm 크기의 입자만 체 분리한 후 750 °C에서 2 시간동안 다시 열처리하였다. 또한 지지체 사용에 따른 아연계 탈황제의 환원특성을 비교하기 위하여 지지체를 사용하지 않고 순수 산화아연으로만 동일한 방법으로 탈황제를 제조하였다.

2-2. 칸-벨런스 실험

반응기는 내경 15 mm의 석영관을 사용하였으며 시료를 넣는 sample capacity tube는 석영재질의 제품을 사용하였고 시료의 충전량은 50 mg 정도로 하여 환원, 황화, 재생실험을 수행하였다. 환원, 황화, 재생시의 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

아연계 탈황제의 중온조건에서 환원특성을 조사하기 위하여 칸-벨런스를 이용하여 환원실험을 수행하였다. 순수 산화아연으로만 제조한 탈황제와 천연제올라이트를 지지체로 혼합한 탈황제에 대하여 황화소스가 함유되지 않은 석탄모사가스에 각각 10시간씩 노출시켜 무게변화를 관찰하였다. 이 때 환원온도는 480 °C이며 석탄모사가스의 유속은 250 ml/min으로 반응기 하부에서 상부로 흐르도록 하였다.

탈황제의 반응성은 황화 및 재생속도로부터 평가하였으며 반응속도는 반응시간에 대한 칸-벨런스(CAHN instrument)로 측정된 무게 변화로부터 반응속도를 비교하였다. 황화반응은 공기분무형 가스화물에서 생산되는 석탄가스와 조성이 유사한 모사가스를 사용하였으며 재생가스는 5%의 산소가 함유된 질소로 희석한 공기를 사용하였다. 이 때 유

Table 2. Experimental conditions for reactivity and durability tests by micro-reactor system

Conditions	This work						KRW			
	Reduction		Sulfidation		Regeneration		Sulfidation		Regeneration	
Temperature (°C)	480		480		580		650-750		690-760	
Pressure (atm)	1		1		1		15			
Flow rate (ml/min)	250		250		250					
Gas composition (vol.%)	-		H ₂ S	1.0	O ₂	5.0	H ₂ S	0.55	O ₂	2.0
	H ₂	11.7	H ₂	11.7	H ₂ O	10	H ₂	11.65	N ₂	98.0
	CO	19.0	CO	19.0	N ₂	balance	CO	18.97		
	CO ₂	6.8	CO ₂	6.8			CO ₂	6.75		
	H ₂ O	10.0	H ₂ O	10.0			H ₂ O	5.12		
	N ₂	balance	N ₂	balance			N ₂	56.95		
R _p (reducing power)	2.6		2.6				2.58			

입되는 반응가스는 하부에서 상부로 250 ml/min의 유속으로 흘러주었으며 황화 및 재생반응 온도는 각각 480 °C와 580 °C로 유지하였다.

2-3. Micro-reactor 실험

탈황제의 장기 연속반복실험에 의한 내구성조사 실험은 고정층 반응기에서 수행하였으며 탈황제의 황화 및 재생반응을 한 사이클로 간주하여 사이클의 반복횟수가 증가함에 따른 황 수용능력(sulfur capacity)의 변화정도로부터 내구성을 평가하였다. 반응기는 석영재질의 내경 10 mm인 고정층 흐름반응기를 사용하였고 유입되는 모사가스의 흐름은 250 ml/min으로 하였다. 본 연구에서 사용한 연료가스의 조성을 Table 2의 실험조건에 나타낸 바와 같이 KRW사의 공기분무형 가스화로에서 생산되는 석탄가스조성을 모사 하였다. 재생가스는 5 vol%의 산소와 함께 10 vol%의 물을 혼합하였으며 황화 및 재생반응온도는 각각 480 °C, 580 °C에서 수행하였다. 반응기 출구는 T.C.D.(thermal conductivity detector) 및 PFPD(plused framable photometric detector, O.I Analytical)가 장착된 G.C(gas chromatograph, Donam DS6200A)와 온라인으로 연결하여 반응전·후 가스조성을 분석하였는데, 분석용 칼럼은 Chromosil-310 (Supelco) 테프론 칼럼과 GS-GASPRO 모세관 칼럼을 각각 TCD와 PFPD에 연결하여 사용하였다. 황화반응은 반응기 출구에서 H₂S의 농도가 2,000 ppm이 되면 종료하였고 공기와 질소 그리고 물을 혼합한 재생가스를 유입하면서 황화된 탈황제를 다시 재생시켰으며 반응기 출구의 가스조성을 분석하여 SO₂가 검출되지 않을 때 재생반응을 종료하였다.

2-4. 내마모성 실험

탈황제의 내마모성 실험은 ASTM[20]규격으로 제작된 내마모성 시험장치(attrition tester)에서 수행하였다. 유동화가스는 질소(N₂)를 사용하였으며 실험방법은 내마모측정기의 유동화 부분에 탈황제 50 g을 충전하고 유동화가스를 10 l/min의 유속으로 흘러주었으며 유속은 습식 가스미터(wet gas meter)를 이용하여 측정하였다. 이때의 유속은 표준상태(0 °C, 1 atm)조건으로 보정하였으며 평균습도는 약 30%정도로 유지하였다. 습도는 내마모측정장치내의 정전기를 제거하기 위한 것이며 인위적으로 주입한 물이 상온조건의 포화증기압에 의해서 발생하도록 장치하였다. 미세 분말 포집용 트랩은 매 1시간 단위로 교체하여 포집된 미세분말의 무게를 측정하였다.

2-5. 탈황제의 표면물성 분석

탈황제의 반응전·후 물성변화조사는 BET 표면적 측정기(Micromeritics Gemini 2375), XRD(X-Ray Diffractometer, RIGAKU, D/May-2500), EDX (Energy Dispersive X-ray, FISONs, KEVEX SIGMA), SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-4100)등을 사용하여 분석하였으며 표면물성변화로 표면적, 결정성, 아연의 함량, 표면형상 등을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. ZnO의 환원과 지지체의 영향

본 연구의 탈황반응온도인 480 °C에서 석탄가스에 의한 산화아연(ZnO)의 환원특성을 조사하기 위하여 칸-벨런스 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 산화아연과 천연제올라이트를 지지체로 첨가한 탈황제를 480 °C에서 각각 10시간 동안 환원시킨 결과 순수한 산화아연은 약 15%정도, 천연제올라이트를 지지체로 사용한 탈황제는 약 3.4% 정도 환원되었다. 이 때 환원도는 각각의 탈황제에 함유한 ZnO의 산소량에 대한 무게감량의 비를 백분율로 계산하였다.

$$\text{환원도(degree of reduction, \%)} = \frac{\text{환원에 의한 무게감소량}}{\text{ZnO함량} \times \frac{\text{O원자량}}{\text{Zn원자량} + \text{O원자량}}} \times 100$$

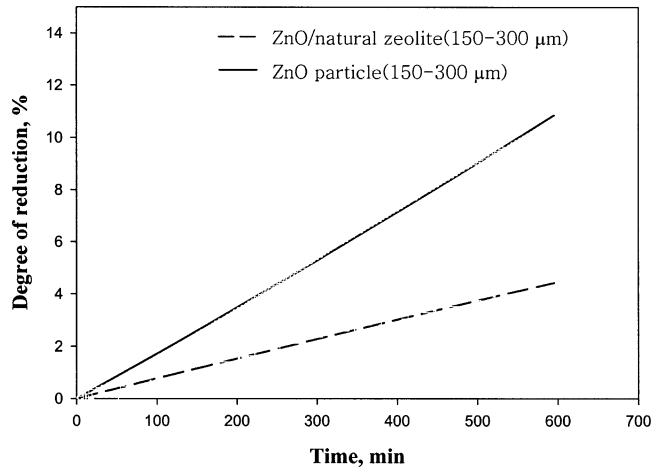


Fig. 1. Reduction of ZnO and ZnO/Natural zeolite with H₂ at 480 °C.

이러한 결과로 볼 때 아연계 탈황제의 석탄가스에 의해서 480 °C 정도에서 환원이 진행됨을 확인할 수 있었으며, 지지체를 사용함으로써 환원을 억제할 수 있었다. 산화아연이 환원되면 원소 아연(Zn)으로 존재하게 되는데, 원소 아연의 녹는점은 419.5 °C 정도로 본 연구의 탈황반응온도보다 낮기 때문에 고온반응조건에서 쉽게 소결(sintering)된다. 환원된 아연의 소결은 탈황제의 반응성 저하의 원인이 될 수 있는데, 천연제올라이트와 같은 적절한 지지체를 사용한 아연계 탈황제(ZnO/natural zeolite)의 경우 지지체를 사용하지 않은 순수한 산화아연 탈황제(ZnO)에 비하여 환원속도가 느려졌음을 확인할 수 있었다. 환원속도가 느리다는 것은 원소 아연으로 환원되기 어렵기 때문에 소결빈도를 감소시키고 동시에 소결에 의한 아연계 탈황제의 성능저하를 억제할 수 있다.

3-2. 반응 속도 비교

두 가지 지지체를 적용한 탈황제의 황화 및 재생반응시의 반응시간에 대한 무게변화를 칸-벨런스로 측정된 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 알루미늄이나 천연제올라이트를 지지체로 사용한 두 가지 탈황제의 황화반응속도를 비교한 결과 알루미늄을 지지체로 사용한 ZnO/Al₂O₃ 탈황제에 비하여 천연제올라이트를 지지체로 사용한 ZnO/natural zeolite 탈황제의 초기반응속도와 평형에 도달한 상태에서 황 흡수량이 더 높은 것으로 나타났다. 알루미늄의 경우 황화반응에서 황화수소와 반응성이 없으나 천연제올라이트는 황화수소와 반응성이 있는 다양한 성분의

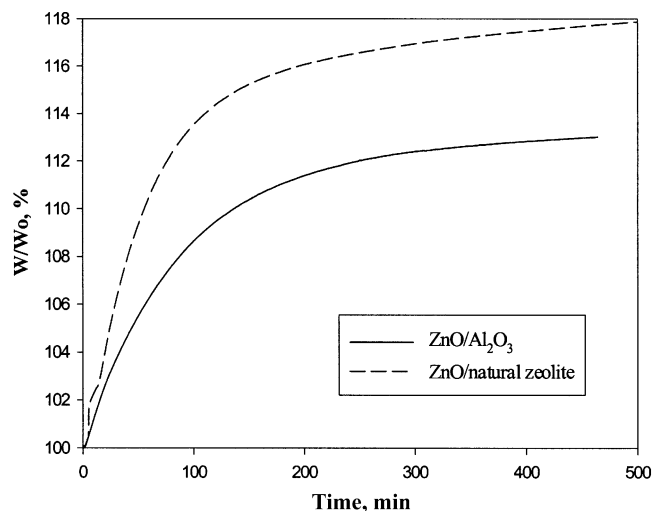


Fig. 2. Sulfidation rates of zinc-based sorbents.

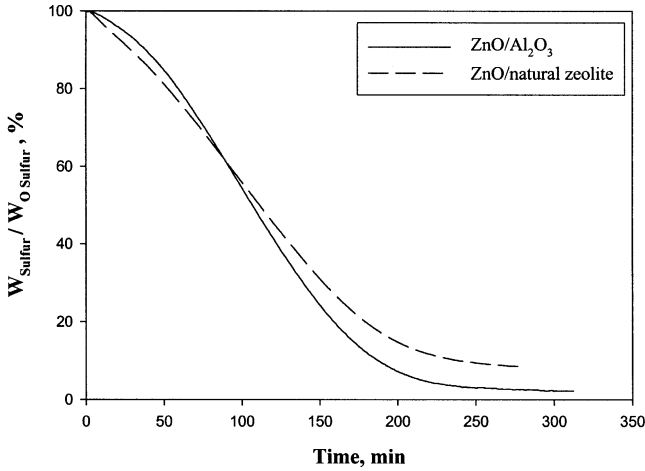


Fig. 3. Regeneration rates of zinc-based sorbents.

미네랄이 함유되어 있기 때문에 초기반응속도와 황수용능력이 더 우수한 것으로 판단된다. Kim, Lee 등[21-23]은 아연계 탈황제에 산화철, 산화니켈, 산화코발트 등과 같은 금속산화물을 첨가제로 사용할 경우 반응성 및 내구성을 개선할 수 있다고 보고한 바 있다. 천연제올라이트에 함유한 Fe₂O₃(2.64 wt%)과 Na₂O(2.65 wt%)는 식 (1-3)과 같은 반응으로 400 °C이하의 온도에서 황화수소와 반응성이 우수하기 때문에 아연계 탈황제의 초기 반응성 개선과 황수용능력 증가에 영향을 미치는 첨가제로 작용할 것으로 판단된다.



두 가지 탈황제의 재생반응특성을 반응시간에 대한 무게변화로 관찰한 결과, Fig. 3에 나타난 바와 같이 초기 80분까지의 재생반응속도는 ZnO/natural zeolite 탈황제가 빨랐으나 80분 이후에는 ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 무게변화가 더 빨리 진행되었다. 두 탈황제 모두 250분 이내에 재생이 완료되었다.

3.3. 연속 반응성 실험

황화-재생이 1회 실시된 것을 1 사이클로 하여 ZnO/Al₂O₃ 탈황제와 ZnO/natural zeolite 탈황제에 대한 황화-재생 연속 사이클 실험을 수행하였다. 탈황온도와 재생온도를 각각 480 °C와 580 °C로 고정시키고 10 사이클 실험을 실시한 결과의 H₂S 파괴곡선을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 경우 6 사이클 탈황-재생이 반복되는 동안 1 사이클 반응시작 후 약 150 min, 2 사이클은 약 180 min, 3 사이클은 약 220 min, 4 사이클은 약 210 min, 5 사이클은 약 200 min, 6 사이클은 약 170 min까지 반응기 출구에서 H₂S가 전혀 검출되지 않았으며 파괴곡선의 기울기도 비교적 급하였다. ZnO/natural zeolite 탈황제의 경우도 9 사이클이 진행되는 동안 1 사이클 황화반응 시작 후 140 min, 2 사이클 이후에는 약 200 min 정도까지 H₂S가 전혀 검출되지 않았으며 파괴곡선의 기울기도 급하였다. 일반적으로 탈황제와 같은 흡수제는 흡수에 따른 반응기 출구의 경시변화 파괴곡선의 기울기가 급할수록 효율적이며 주성분의 반응에 참여하는 비율도 높다. 두 탈황제 모두 비교적 탈황효율이 높고 주반응물인 산화아연의 반응에 참여하는 비율이 높은 것으로 나타났다.

한편 두 탈황제 모두 사이클 증가에 따라 초기에는 황수용능력이 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 원인은 1 사이클에서 탈황제입자의 내부까지 완전히 반응에 참여하지 않았기 때문이다. 고온건식 탈황제의

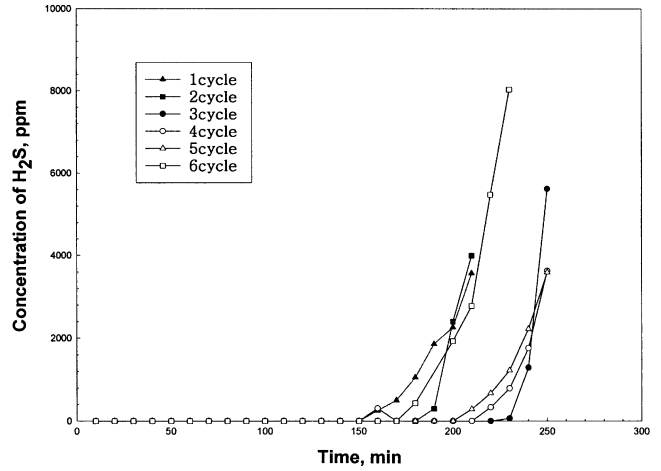


Fig. 4. H₂S breakthrough curve for the sulfidation of ZnO/Al₂O₃ sorbent at 480 °C.

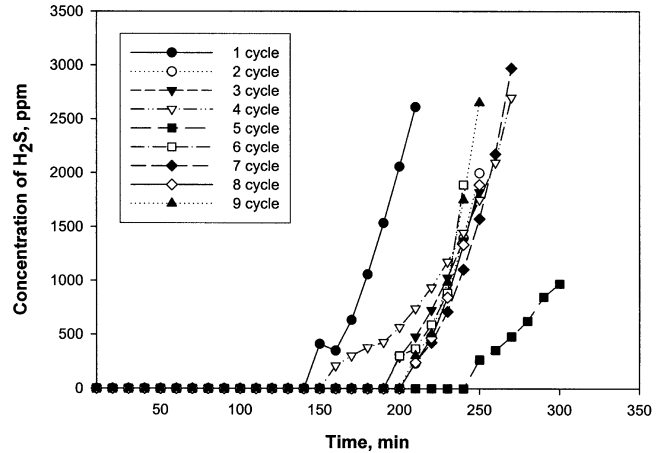


Fig. 5. H₂S breakthrough curve for the sulfidation of ZnO/natural zeolite sorbent at 480 °C.

기체-고체 사이의 반응은 Szekely 등[24]이 제안한 grain model로 설명되는데, Gibson과 Harrison 등[25]은 중저온에서 grain 확산저항(grain diffusion resistance)이 높기 때문에 H₂S가 탈황제의 입자중심부분까지 확산되지 않기 때문에 탈황제의 활성이 낮게 나타난다고 보고한 바 있다. 한편 Kang 등[18]은 황화-재생반응이 반복되는 과정에서 탈황제입자의 부피가 팽창하여 미세기공이 형성되고 표면적이 증가한다고 보고한 바 있다. 이들 연구결과를 비교해 볼 때 초기 사이클 황화반응에서 탈황제의 황수용능력이 낮은 것은 H₂S의 내부확산속도가 느린 것이 원인이며 황화-재생이 반복되면서 기공의 생성으로부터 내부확산이 유리해졌기 때문에 황수용능력이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

황화반응에서 황을 흡수한 탈황제를 580 °C, 5vol% 산소(O₂)조건의 재생과정에서 발생하는 SO₂의 경시변화를 관찰한 파괴곡선을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 경우 재생반응이 시작 후 약 3%정도의 SO₂가 유출되었으며 반응시작 후 약 50-100 min 정도에서 SO₂ 유출농도가 감소하기 시작하는데, 대체적으로 SO₂ 파괴곡선의 기울기가 완만하며 반응 사이클이 증가할수록 파괴곡선의 기울기가 완만해지고 동시에 재생종료시간이 지연되어 6 사이클에서는 300 min 정도에서도 재생이 종료되지 않았다. ZnO/natural zeolite 탈황제의 경우에는 재생반응을 시작 후 약 100 min 정도까지 약 3%정도의 SO₂가 유출되었으며 파괴곡선의 기울기가 급하고 250 min 이후에는 SO₂가 관찰되지 않았다. 이와 같이 탈황제의 재생속도가 느린 것은 황산염의 생성이 주 원인으로 알려져 있다[26]. 즉, 황화아연(ZnS)이 산소에 의해서 산화제

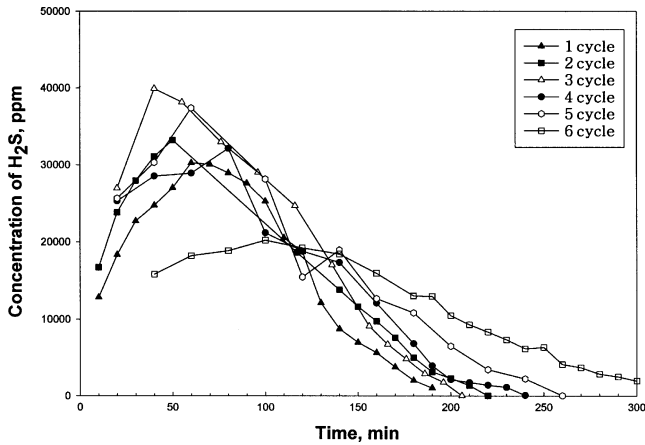


Fig. 6. SO₂ breakthrough curve for the regeneration of ZnO/Al₂O₃ sorbent at 580 °C.

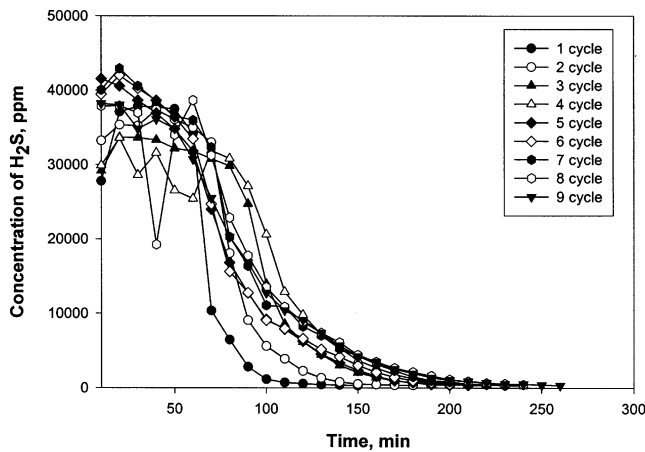
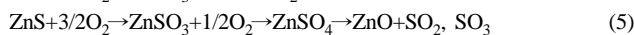


Fig. 7. SO₂ breakthrough curve for the regeneration of ZnO/natural zeolite sorbent at 580 °C.

생되는 과정에서 두 가지 경로를 가지는데, 하나는 식 (4)와 같이 SO₂로 산화되는 것이며 다른 경로는 식 (5)와 같이 황산염(ZnSO₄)이 생성된 후 황산염의 고온 열분해에 의해서 SO₂로 전환되는 경로이다. 본 연구에서 탈황제 재생의 마지막 부분에서 재생속도가 느리지는 이유는 황산염의 생성에 기인하는 것으로 판단된다.



이상의 결과에서 ZnO/Al₂O₃ 탈황제에 비하여 ZnO/natural zeolite 탈황제의 재생이 사이클 증가에 따라 비교적 안정적인 재생특성을 유지하였는데, 천연제올라이트에 함유한 산화철과 같은 미량의 금속산화물이 탈황제의 재생에 영향을 주는 첨가제 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. Kim, Lee, Jun 등[21-23]은 탈황제의 재생성을 개선하기 위하여 금속산화물을 첨가제로 사용하였는데, 이들 연구결과에서도 산화철(Fe₂O₃)을 첨가제로 사용할 경우 재생성이 개선되었다고 보고한 바 있다. 산화아연에 비하여 산화철이 450-600 °C구간에서 재생속도가 빠르며 아연계 복합산화물인 zinc titanate와 zinc ferrite의 경우에도 zinc ferrite의 재생속도가 더 빠른 것으로 조사되었다.

본 연구에서는 고온건식 탈황제의 황화 및 재생이 연속적으로 진행될 경우에도 황수용능력이 일정하게 유지되는 정도를 탈황제의 내구성이란 정의하였다. 본 연구에서 제조한 두 가지 아연계 탈황제의 연속-반복적인 황화-재생 사이클 실험에서 사이클 증가에 따른 탈황제의 황수용

Table 3. Sulfur capacity of Zn/natural zeolite and ZnO/Al₂O₃ sorbents

Sorbents	Sulfur capacity(gS/100g sorbent), Number of cycles								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ZnO/Al ₂ O ₃	21.1	25.3	27.2	26.1	25.2	22.2	-	-	-
ZnO/natural zeolite	20.2	26.1	25.3	23.2	25.1	26.3	27.4	26.2	26.1

용능력을 Table 3에 나타내었다. ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 경우 1 사이클에서 황수용능력이 약 15 gS/100 g sorbent 정도, 3 사이클에서 약 25 gS/100 g sorbent 정도였으며, 5 사이클 이후에 약 20 gS/100 g sorbent 정도를 유지하는 것으로 나타났다. ZnO/natural zeolite 탈황제는 1 사이클에서 황수용능력이 20 gS/100 g sorbent 정도였으며 2 사이클에서 26 gS/100 g sorbent 정도로 유지된 후 4 사이클까지 감소되다가 다시 증가하여 26 gS/100 g sorbent로 유지되는 것으로 나타났다. 사이클 증가에 따른 황수용능력은 ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 경우 4 사이클까지 증가하다가 이후 감소하는 경향을 나타내었으며 ZnO/natural zeolite 탈황제의 경우 25 gS/100 g sorbent 이상으로 10 사이클 까지 유지되는 것으로 나타났다. 내구성이 우수한 것으로 조사된 ZnO/natural zeolite 탈황제에 대하여 10 사이클 이후의 성능을 확인하고자 장기 성능실험으로 탈황-재생 30 사이클 실험을 수행하였다.

3-4. 30 사이클 장기연속반응실험

지지체로 천연제올라이트를 사용한 ZnO/natural zeolite 탈황제의 30 사이클 장기 성능실험에 의한 황 수용능력을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 나타낸 바와 같이 10 사이클에서 황 수용능력이 갑자기 저하되었는데, 석영반응기의 탈황제 충전층 부분을 관찰한 결과, 탈황제의 팽창에 의해서 채널링 현상이 발생한 것으로 탈황제와 반응하지 않고 통과하는 황화수소에 의해서 마치 탈황제의 성능이 저하된 것처럼 보인 것으로 확인되었다. 탈황제를 재충진한 결과, 10 사이클에서 약 18 gS/100 g sorbent로 감소하였던 황 수용능력이 11 사이클에 다시 회복되었는데 황수용능력이 이론값(29.6 gS/100 g sorbent)에 접근하는 정도로 향상되었다. 그러나 회복되었던 황 수용능력은 15 사이클까지 유지되다가 16, 20, 24 사이클에서 단계적으로 감소되는 경향으로 나타났다. 황수용능력이 감소하는 사이클에서 반응기 내의 충전층을 확인하였으나 채널링으로 볼 수 있는 특이한 점이 발견되지 않았다. 비록 탈황효율이 지속적으로 감소되었지만 30 사이클까지 황수용능력이 15 gS/100g sorbent 이상 유지되었는데, 이러한 결과는 특별히 첨가제를 사용하지 않고 산화아연과 천연제올라이트 지지체만으로 제조된 아연계 탈황제로서는 아

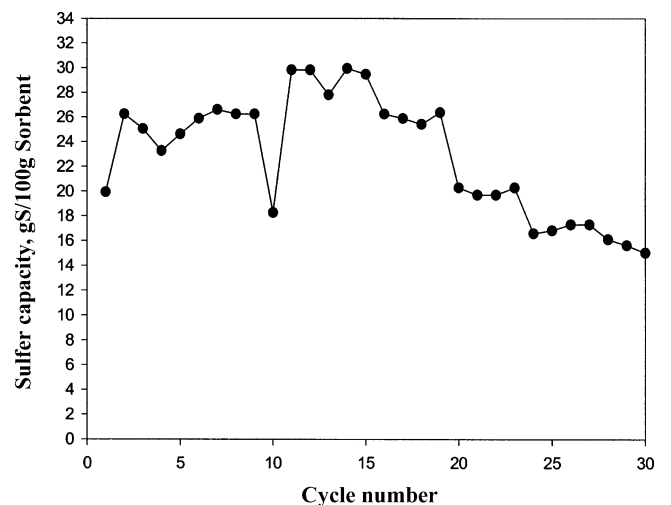
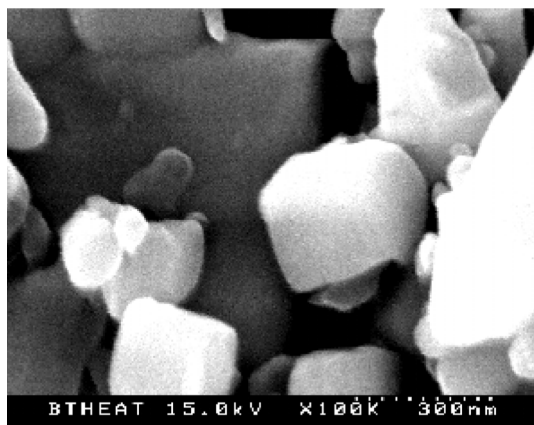
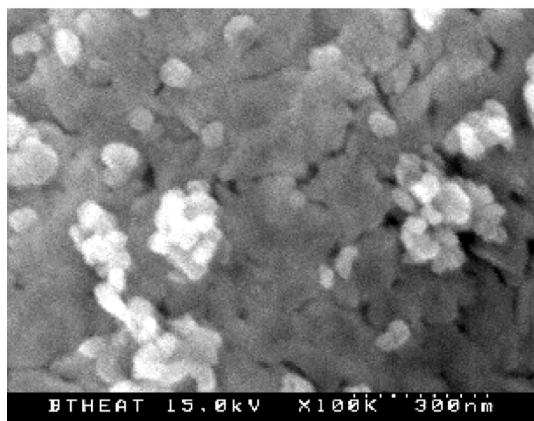


Fig. 8. Sulfur capacity of ZnO/natural zeolite during 30 cycle reaction.



(a)



(b)

Fig. 9. SEM photography of ZnO/natural zeolite sorbent, (a) fresh, (b) 30 cycle reacted.

주 우수한 성능으로 평가된다.

한편 장기성능실험에서 관찰되는 비활성화 원인을 조사하기 위하여 반응전후 탈황제의 표면적을 측정하였으며 SEM/EDX를 사용하여 표면물성변화를 관찰하였다. 표면적 측정결과, 황화-재생 장기연속반복 실험전후 탈황제의 표면적이 3.7 m²/g에서 9.4 m²/g으로 증가하였음에도 불구하고 황수용능력은 저하되었다. EDX로 분석한 탈황제 표면의 아연함량은 반응전에 86.4%정도였는데, 24 사이클과 30 사이클 반응후에 각각 90.2%, 94.6%로 증가되었다. 또한 30사이클 후 탈황제의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 9(b)에 나타낸 것과 같이 퇴적물이 덮여 있는 형상을 볼 수 있었다. 이상의 표면특성변화 분석결과로부터 아연계 탈황제를 장기간 연속 반복적으로 사용할 경우 석탄가스 중의 합성가스(CO, H₂)에 의해 산화아연이 환원되어 원소 아연으로 전환되고, 이들의 표면이동(migration) 및 소결에 의해 비활성화가 일어날 수 있음을 확인할 수 있었다.

3-5. 내마모성 조사

천연제올라이트와 알루미늄을 지지체로 사용하여 제조한 두 가지 아연계 탈황제에 대하여 5시간동안 Air jet으로 유동시킨 탈황제의 마모 손실 양으로부터 얻어진 마모지표(AI: attrition index)와 수정마모지표(CAI: collected attrition index)를 Table 3에 나타내었다. 알루미늄을 지지체로 사용한 탈황제는 5시간동안 유동화에 의한 마모지표가 43.1%, 수정마모지표는 34.5%정도였으며 천연제올라이트를 지지체로 사용한 탈황제는 마모지표가 14.7%, 수정마모지표는 9.1%정도였다. 석유화학 공장의 유동층 촉매반응공정에 적용되는 FCC 촉매의 마모손실정도는

Table 4. Attrition resistance of zinc-based sorbents

Sorbents	AI(5), [%]	CAI(5), [%]	Initial weight, [g]	Flow rate, [slpm]	RH, [%]	Temp.,
ZnO/Al ₂ O ₃	43.1	34.5	50	10	28.3	22
ZnO/natural zeolite	14.7	9.1	50	10	30.2	26

유동화가스의 유속이 10 slpm(standard liter per minute) 일 때 약 20% 정도인데, 천연제올라이트를 지지체로 사용한 탈황제의 경우 특별히 결합제를 사용하지 않았음에도 불구하고 높은 내마모성을 가진 것으로 나타났다. 일반적으로 탈황제의 입도를 유지하기 위하여 벤토나이트(bentonite)와 점토(clay) 등과 같은 무기성 결합제를 사용하는데, 본 연구에서 지지체로 사용한 천연제올라이트의 경우도 벤토나이트나 점토와 마찬가지로 다양한 미네랄 성분이 복합적으로 혼합된 천연광물로서 시멘트와 유사한 성분을 포함하고 있다. 지지체로서의 역할과 무기성 결합제의 역할을 동시에 가지는 것으로 판단된다. 특히 천연제올라이트에 4.44 wt% 정도 함유된 산화칼슘(CaO)은 알루미늄과 실리카가 주성분인 시멘트에 산화아연, 염화아연등과 함께 함유되어 응결제로 작용한다. 산화칼슘이 함유된 천연제올라이트를 지지체로 사용할 경우 내마모 특성을 개선하는데 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

3-6. XRD

두 탈황제의 황화-재생 연속반응실험을 수행한 반응전후에 물리화학적 특성 변화를 관찰하기 위하여 XRD를 이용하여 탈황제의 결정구조 변화를 조사하였으며 이들 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. ZnO/Al₂O₃ 탈황제는 반응전의 경우 2θ 값이 31.7, 34.3, 36.2인 ZnO의 특성피크만 나타났으나 반응 후에는 ZnO와 2θ 값이 31.22, 36.8인 ZnAl₂O₄의 특성피크가 함께 나타났다. 반응이 진행되는 동안 주반응물 질인 ZnO와 지지체인 Al₂O₃가 결합하여 복합산화물인 ZnAl₂O₄와 같

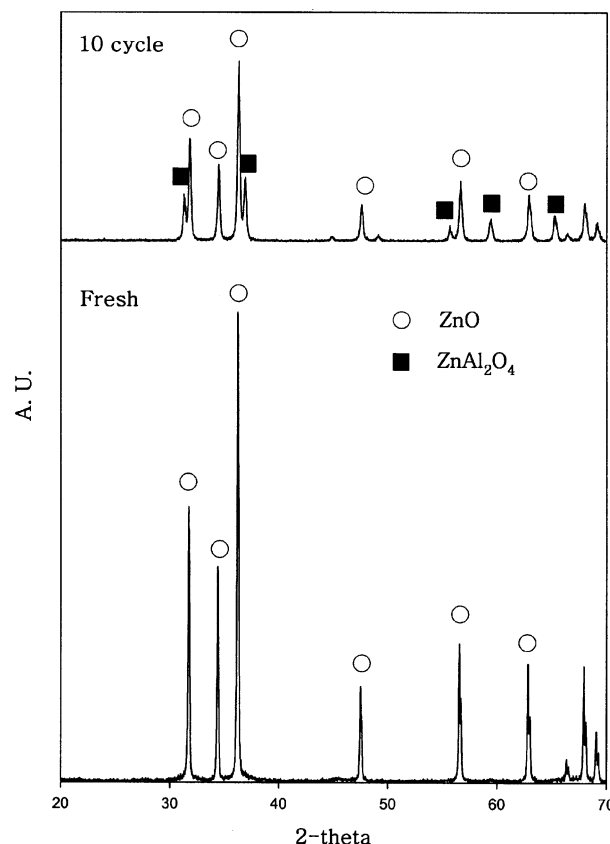


Fig. 10. XRD pattern of ZnO/Al₂O₃ sorbent.

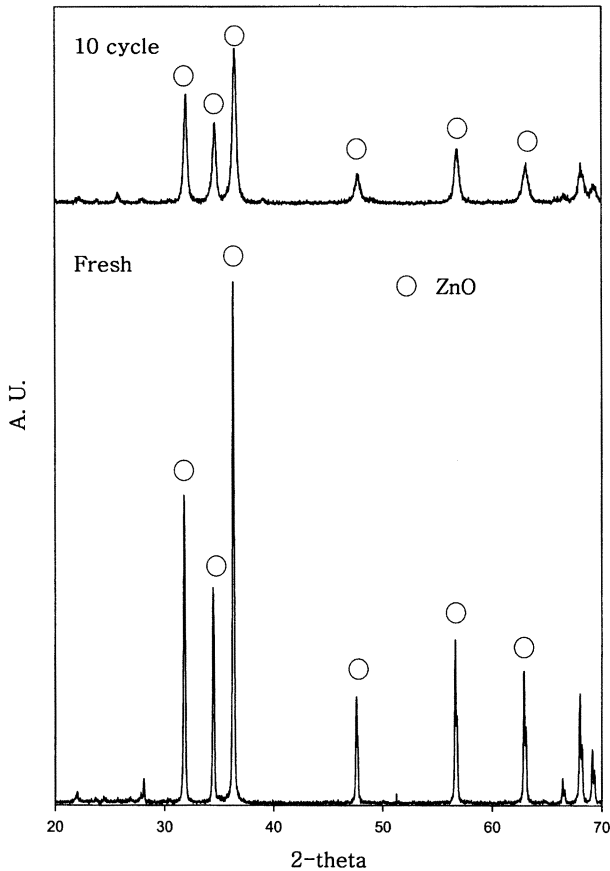


Fig. 11. XRD pattern of ZnO/natural zeolite sorbent.

은 스피넬구조의 물질이 생성되었다. 그러나 $ZnAl_2O_4$ 는 강도가 강하고 열적안정성이 높은 물리화학적 특성을 가지지만 H_2S 와 반응성이 거의 없는 것으로 알려져 있는데, 본 연구의 황화-재생연속반응실험에서 황 수용능력이 점차 감소하는 여러 가지 원인 중의 하나로 볼 수 있다[27]. 반면 ZnO/natural zeolite 탈황제는 반응전과 후의 XRD 분석결과 ZnO 만 관찰되었으며 연속반응에 의해서 ZnO의 결정성이 저하되어 피크세기가 감소한 것 이외에 다른 결정구조를 찾아 볼 수 없었다. 비교적 알루미늄에 비하여 천연제올라이트가 지지체로서 안정적인 것으로 판단된다.

4. 결 론

알루미늄과 천연제올라이트를 아연계 탈황제의 구조안정성을 개선하기 위한 지지체로 사용하여 탈황제를 제조하였으며, 이들 탈황제의 성능을 평가하기 위하여 반응성, 내구성, 내마모성을 비교하였으며 실험 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

아연계 탈황제의 황화-재생연속반응성을 개선하기 위해서는 산화아연의 소결을 방지할 수 있는 적절한 지지체를 사용하는 것이 유리하며 천연제올라이트를 지지체로 사용할 경우 알루미늄을 지지체로 사용한 경우와 마찬가지로 산화아연의 소결을 억제할 수 있었다. 또한 천연제올라이트에 함유한 Fe_2O_3 , Na_2O , CaO 등과 같은 금속산화물이 첨가제 및 결합제로 작용하여 반응성, 내구성, 내마모성을 향상시키는 영향이 있으므로 천연제올라이트와 같은 천연광물이 탈황제의 성능개선에 유리함을 확인하였다.

본 연구에서는 국내산 천연제올라이트를 지지체로 사용하여 아연계 탈황제를 제조함으로써 가격이 저렴하면서 성능이 우수한 고온건식 탈황제의 국산화 가능성을 확인할 수 있는 성과를 얻었다. 차후 천연제올

라이트에 함유한 다양한 성분이 탈황성능에 미치는 영향을 상세하게 조사할 경우 고효율 고온건식 탈황제의 상용화 및 국산화시기를 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업에 의해서 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, Y. S., Rhee, Y. W. and Son, J. E., *Chemical Industry and Technology*, **11**(5), 366(1993).
2. Rhee, Y. W. and Son, J. E., *Chemical Industry and Technology*, **13**(1), 53(1995).
3. Yi, C. K. and Wi, Y. H., *Chemical Industry and Technology*, **13**(5), 466(1995).
4. Rutkowski, M. D., Klett, M. G. and Zaharchuk, R., "Assesment of Hot Gas Containment Control," Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting, METC(1996).
5. Copeland, R. J., Cesario, M., Dubovik, M., Feinberg, D. and Windecker, B., "A Long Life ZnO-TiO₂ Sorbent," Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting Volume I, 394(1995).
6. Copeland, R. J., Cesario, M., Dubovik, M., Feinberg, D., NacQueen, B., Sibold, J., Windecker, B. and Yang, J., "Long Life ZnO-TiO₂ and Novel Sorbent," Proceeding of the Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting(1996).
7. Rhee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K., *Chemical Industry and Technology*, **15**(3), 273(1997).
8. Rhee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K., *Chemical Industry and Technology*, **15**(4), 342(1997).
9. Ayala, R. and March, D. W., "Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High-Temperature Desulfurization Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(1), 55(1991).
10. Woods, M. C. and Gangwal, S. K., "Kinetics of the Reactions of a Zinc Ferrite Sorbent in High-Temperature Coal Gas Desulfurization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(1), 100(1991).
11. Gibson, J. B. and Herrison, D. P., "The Reaction between Hydrogen Sulfide and Spherical Pellets of Zinc Oxide," *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **19**, 231(1980).
12. Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P., "High-Temperature Desulfurization Using Zinc Ferrite: Solid Structural Property Changes," *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
13. Kidd, D. R., "Nickel-promoted Absorbing Compositions for Selective Removal of Hydrogen Sulfide," U.S.Patent No. 5,094,996(1992).
14. Kidd, D. R., Delzer, G. A., Kubick, D. H. and Schubert, P. F., "Selective Removal of Hydrogen Sulfide over a Zinc Oxide and Silica Absorbing Composition," U.S.Patent No. 5,358,921(1994).
15. Khare, G. P. and Cass, B. W., "Fluidizable Sulfur Sorbent and Fluidized Sorption Process," U.S.Patent No. 5,439,867(1995).
16. Kidd, D. R., "Selective Removal of Hydrogen Sulfide over a Nickel-promoted Absorbing Composition," U.S.Patent No. 4,990,318(1991).
17. Lim, C. J., Cha, Y. K., Park, N. K., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Kim, J. C., "A Study of Advanced Zinc Titanate Sorbent for Mid-Temperature Desulfurization," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(1), 111-116(2000).
18. Kang, S. C., Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J. C., "The

- Characterization of Zn-based Desulfurization Sorbents on Various Supports," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(3), 289-297(2002).
19. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K., "Enhanced Durability of High-Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications," Topical Report to DOE/METC, November(1992).
 20. ASTM D 5757-95, "Standard Method for Determination of Attrition of Powered Catalysts by Air Jets,"(1995).
 21. Jun, H.-K., Lee, T.-J. and Kim, J.-C., "Role of Iron Oxide in Promotion of Zn-Ti-Based Desulfurization Sorbents during Regeneration at Middle Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4733(2002).
 22. Lee, H. S., Kang, M. P., Song, Y. S., Rhee, Y. W. and Lee, T. J., "Desulfurization Characteristics of CuO-Fe₂O₃ Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(5), 635(2001).
 23. Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J.C., "A Study of Zn-Ti-Based H₂S Removal Sorbents Promoted with Cobalt Oxides," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3547(2001).
 24. Szekely, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y., "Gas-Solid Reactions," Academic Press, New York(1976).
 25. Gibson, J. B. III, and Harrison, D. P., "The Reaction between Hydrogen Sulfide and Spherical Pellets of Zinc Oxide," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 231(1980).
 26. Sasaoka, E., Hatori, M., Yoshimura, H. and Su, C., "Role of H₂O in Oxidation of Spent High-Temperature Desulfurization Sorbent Fe₂O₃ and CuO in the Presence of O₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2512(2001).
 27. Park, N. K., Lee, C. U., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Kim, J. C., "Preparation and Reactivity of ZnO/Al₂O₃ Desulfurization Sorbents for Removal H₂S," *Energy Engg. J.*, **11**(2), 136-141(2002).