

## TGA에서의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제를 이용한 고온건식 탈황반응 특성 연구

강 석환, 이 영우, 강 용, 한 근희\*, 이 창근\*, 박 영성\*, 손 재익\*  
충남대학교 화학공학과  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구단\*

### A Study of High-Temperature Desulfurization using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent with TGA

S. H. Kang, Y. W. Rhee, Y. Kang  
K. H. Han\*, C. K. Lee\*, Y. S. Park\* and J. E. Son\*  
Dept. of Chem. Eng., Chungnam Nat'l. Univ.  
Energy & Environment Research Dept., KIER, Taejon, 305-343\*

#### 1. 서론

석탄가스화복합발전(Integrated Coal Gasification Combined Cycle, IGCC)은 발전 설비의 열효율이 높고 환경오염 방지가 가능하여 최근 청정석탄이용기술(Clean Coal Technology, CCT)로 세계적으로 크게 각광받고 있다. 고온건식 탈황기술은 석탄 가스화 부문에서의 가스 정제를 통해 전체 발전 시스템의 고효율화는 물론 공해 및 부식 문제를 동시에 해결하는 매우 중요한 요소 기술이다. 이 기술은 400℃ 이상의 고온에서 흡수제(iron ore, zinc ferrite, zinc titanate 등)를 이용하여 H<sub>2</sub>S나 COS 가스를 직접 처리하므로 지금까지 일반 화학 공장에서 널리 사용되었던 저온 습식탈황법(폐수가 많이 발생하고 열효율이 낮음)에 비하여 가스냉각에 따른 타르 응축의 방지가 가능하고, 열 손실이 적으며, 수증기 및 고질량의 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율이 매우 높은 장점을 가지고 있다.

고온건식 탈황기술에 있어서 탈황제는 고온, 고압하의 탈황/재생의 반복 사이클을 거치며 장시간 사용되어야 하므로 탈황 및 재생 능력이 뛰어나고 내열성, 내마모성은 물론 내구성이 좋아야 하며, 현재 선진국에서는 고온, 고압 하의 전반적인 탈황공정개발과 병행해서 성능이 우수한 탈황제 개발에 상당한 역점을 두고 있는 실정이다. 대표적인 고온탈황공정방식으로는 유동층, 고정층, 이동층 등이 있다. 이 중 유동층 탈황공정은 온도 제어가 용이하고, 기-고 반응물의 혼합 효과가 크고, sulfate의 형성이 적기 때문에 공정의 운전 및 제어성이 우수한 것으로 알려져 있다[1].

한국에너지기술연구소에서는 유동층 탈황공정을 선정하여 bench-scale 유동층 탈황시스템을 설계·제작하고, 성능 시험 및 simulation 연구를 수행 중에 있다.

본 연구에서는 이 유동층 탈황시스템에 사용되는 탈황제의 기초반응특성을 이해하기 위하여 철계 탈황제인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>시약, 국내산 철광석(양양 분광) 및 호주산 철광석(Hamersley)을 선정하여 TGA를 이용한 환원 및 탈황실험을 수행하였다.

또한 소형 고정층반응기시스템을 구성하여 선정된 철계 탈황제에 대해 환원-탈황-재생 반응 실험을 수행하여 탈황제의 탈황성, 재생성, 내구성 등을 고찰하였으며 앞으로 계속될 탈황제 개발에 보탬을 주고자 하였다.

#### 2. 이론

고온건식 탈황은 고체상(미립자, pellet형)의 탈황제에 400℃ 이상의 고온 가스

를 접촉시켜 가스 중의 황산화물(H<sub>2</sub>S, COS등)을 흡수시켜 제거하는 방법이다. 전체적인 탈황공정은 <표 1>에 나타낸 바와 같이 흡수공정, 탈황제 재생공정, 유황회수공정의 세 가지 서로 다른 공정으로 구성되어 있으며 이들 공정의 유기적인 조작에 의해 전체 탈황공정의 조업이 이루어진다.

석탄가스화로에서 생성된 가스는 흡수공정에 유입되어 탈황제와 함께 기-고 반응을 통해 황산화물이 선택적으로 흡수된 후 집진 등의 후처리 과정을 거쳐 가스터빈으로 공급된다. 황산화물을 흡수한 탈황제는 공기, 스팀, 탄산가스 등과의 반응으로 SO<sub>2</sub>를 배출하면서 본래의 흡수 기능을 갖는 탈황제로 재생된다.

재생반응은 상당한 발열반응으로 반응기의 온도를 위해 배출 가스의 재순환 등을 이용한 반응기체의 유입량 및 농도 조절이 주요 변수가 된다. 재생탑으로부터 배출된 SO<sub>2</sub> 함유 가스는 유황회수공정으로 보내져 SO<sub>2</sub> 환원반응을 통해 원소황(element sulfur)으로 변환된 후 회수된다. 반응 온도의 경우 산화철의 종류(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO)에 따라 흡착반응은 400~800℃ 온도에서 최적 조건을 유지하며, 공기를 사용한 재생반응은 700℃에서 재생된다[2].

<표 1> 탈황공정의 반응 메커니즘

흡수공정	재생공정	SO <sub>2</sub> 환원공정
3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> → 2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	2FeS + 7/2O <sub>2</sub> → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub>	C + SO <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 1/2S <sub>2</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> S → 3FeS + 4H <sub>2</sub> O	2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 1/2O <sub>2</sub> → 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

세 가지 철광석 시료 10mg에 대해 각 환원 반응 단계에서의 이론적 상대시료량(%)을 계산하여 <표 2>에 정리하였다.

<표 2> 환원반응 후 철광석 시료의 상대 무게 이론치 (%)

	순수 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	시 약	국내산	호주산
Fe 함량(%) <sup>a</sup>	69.9	67.9	58.4	59.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> →Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	96.7	96.8	97.2	97.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> →FeO	90.0	90.3	91.7	91.5
FeO→Fe	70.0	70.9	75.0	74.4

주) a : 한국자원연구소의 성분 분석 자료

### 3. 실험

#### 가. 장치

TGA 실험에는 Du Pont사 제품인 TGA-951 열중량 천칭을 사용하였다. 반응기는 직경 23mm의 수정관이고, 수평형 반응기로 반응 기체를 최대 1 l/min까지 흘려 보낼 수 있으며 부식 기체에 의한 무게 센서부위의 오염을 방지하기 위해 센서 뒤쪽에서 질소 가스를 흘려 보냈다. 이 장치의 무게 측정 한계 범위는 2 μg이며 시료와 시료 접시를 합해 500mg까지 무게 측정이 가능하다. TGA 반응기의 제어 및 측정치의 저장은 Du Pont 9900 열분석기에 의해 이루어진다. 이 열분석기에 의해 TGA-951 열 천칭의 가열로를 0.5℃/min-100℃/min 범위의 속도로 가열할 수 있으며 1200℃까지 노내 온도를 변화시킬 수 있다. 또한 컴퓨터에 저

장된 결과를 시간, 온도, 무게감량, 감량속도 등으로 도시할 수 있다.

탈황제의 세공 표면적 및 micropores 부피는 탈황제 반응특성에 큰 영향을 미친다. 시료의 세공 부피는 주로 macropores의 영향을 받으므로 micropores의 측정 은 전체 세공 부피를 아는데 매우 중요하다. Micropores의 측정을 위하여 Quantachrome사의 Autosorb-1을 사용하였다. TGA 반응기에 사용되는 시료량은 10mg 정도이기 때문에 반응 후 시료의 세공 변화를 보기 위해서는 비슷한 조건 하에서 측정에 필요한 시료를 준비하는 것이 필요하다. 이를 위해 소형 고정층 반응 시스템을 구성하여 시료를 제조하였다.

반응의 불활성 분위기 기체로 질소 가스를 사용하였으며 가스내의 미량 산소 나 수분에 의한 반응 오차를 줄이기 위하여 유량계 유입 이전에 산소, 수분 제거 필터인 Oxisorb(Supelco사 제품)를 설치하였다. 실험에 사용된 반응 기체는 N<sub>2</sub> balance로 H<sub>2</sub> 14.1%, H<sub>2</sub>S 5.21%이며 각각의 유량계를 거쳐 혼합 후 반응기로 유입되었다.

#### 나. 방법

환원 반응은 10mg정도의 시료를 TGA에 장착한 후 질소 가스를 50ml/min의 유속으로 유입시키면서 10°C/min의 가열 속도로 원하는 온도까지 온도를 증가시켰다. 원하는 온도에 도달한 후 약 20~40min이 지나면 14.1% H<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> balance)를 50ml/min의 유속으로 투입하였다. 반응 온도에 따른 영향을 보기 위하여 450~700°C 등의 온도에서 세 가지 철계 탈황제에 대한 등은 환원실험을 하였다.

황화반응의 경우는 환원반응과 같은 조건으로 반응시킨 후 무게 변화가 없으면 H<sub>2</sub>가스를 5.21% H<sub>2</sub>S(N<sub>2</sub> balance)로 대체하였으며 유속은 30ml/min로 하였다.

세 가지 철계 탈황제에 대하여 반응 온도가 탈황반응에 미치는 영향을 조사 하기 위하여 450, 500, 550, 700°C에서 등은 탈황실험을 수행하였다.

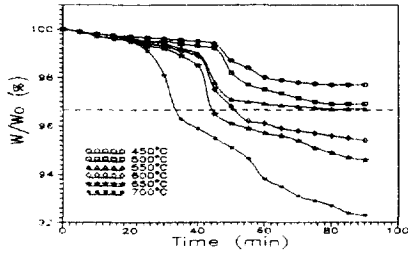
### 4. 결과 및 고찰

#### 가. 환원반응

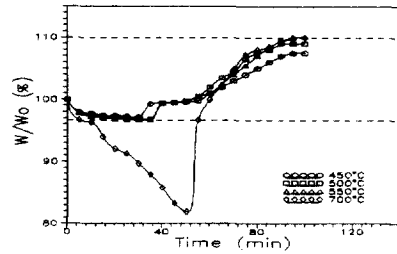
산화철의 경우 온도 상승에 따라 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO→Fe의 단계별 환원반응 이 진행된다. 철광석 시약은 이러한 단계별 반응이 분명히 관찰되지만 국내산 철광석의 경우 단계별 반응을 관찰하기 어렵다. 반면 호주산 철광석의 경우 초기의 감량 상태를 제외하고는 철광석 시약의 경우와 유사한 반응 진행을 보여 주고 있다. <표 3>에 나타낸 바와 같이 환원반응 후의 비표면적은 반응 전보다 감소하고 반응 온도가 높을수록 비표면적이 감소함을 볼 수 있다[3]. [그림 1]과 <표 3>의 환원반응 후 Fe함량을 비교해 볼 때 반응 온도가 650°C 이상에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 모두 환원되고, 더 반응이 진행되어 FeO까지 환원됨을 알 수 있다[4]. 분석 결과 국내산 철광석의 경우만 FeO가 다량 함유되어 있어 두 시료와 다른 형태의 환원반응을 보여 주었다.

<표 3> 환원반응 전과 후의 철광석 Fe 함량 및 표면적 비교

	표면적 (m <sup>2</sup> /g)			Fe 함량 (%)		
	반응 전	450°C 반응 후	700°C 반응 후	반응 전	450°C 반응 후	700°C 반응 후
시 약	8.3	7.1	4.1	67.9	69.8	71.1
국 내 산	1.7	1.4	1.3	58.4	59.5	61.3
호 주 산	10.4	10.0	6.0	59.7	64.5	65.2



[그림 1] 철광석 시약의 온도별 환원반응 감량 곡선



[그림 2] 철광석 시약의 온도별 황화반응 감량 곡선

나. 황화반응

황화반응은 [그림 2]에서와 같이 반응 온도가 높을수록 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 FeS로 빠르게 전환됨을 알 수 있고, 700℃의 경우엔 높은 반응 온도로 인해 환원반응이 2단계 까지 급속히 진행되었고 따라서 다른 황화반응에 비해 반응속도가 매우 빠르게 나타났다. 황화반응의 경우 반응 온도에 따라 황화물의 구조가 바뀌는데 반응 온도가 357℃ 이하에서는 사방형의 FeS<sub>2</sub>(백철광, marcasite)가 생성되기 쉽고, 415℃ 이상의 온도에서는 입방형의 FeS(황철광, pyrite)가 대부분이며 FeS<sub>1+α</sub>(α=0~0.2)로서 약간 존재하고[5], 826℃에서는 철과 황의 비가 1.3~1.5가 된다[6].

본 실험에서는 황화반응의 최종 질량비가 110%를 넘지 않았기 때문에 황화물 대부분이 FeS라 추정할 수 있다. 그리고 낮은 반응 온도 구간에서 호주산 철광석의 반응속도가 약간 빠르고, 세 시료의 경우 온도가 높을수록 황화반응 속도가 빠른 것으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사 기술연구원에서 주관하는 “석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술 개발” 연구사업의 일부입니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- [1] 박영성 등 : “석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술 개발”, 한국전력공사 기술연구원 보고서, p.155 (1994)
- [2] 박영성, 이영우, 손재익 : “석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술”, 화학공업과 기술, 11(5), 56(1993)
- [3] Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Engng. Sci.*, **44**, 215(1989)
- [4] Woods, M. C., Gangwal, S. K., Harrison, D. P. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 100(1991)
- [5] Schrodtt, J. T., Hilton, G. B. and Rogge, C. A.: *Fuel.*, **54**, 269(1975)
- [6] Abel, W. T., Shultz, F. G. and Langdon, P. F.: *U.S. Dept. of Interior, USBM Rep. Invest.* 7947(1974)