

## IGCC용 고내마모 탈황제의 반응특성

류청걸, 이중범, 안달홍  
한전 전력연구원

## The Chemical Reactivities of High Attrition Resistant Sorbents for IGCC

Ryu, Chong Kul; Lee, Joong Beom; Ahn, Dal Hong  
Korea Electric Power Research Institute

**서 론**

석탄 등 가용 화석연료로부터 합성가스를 생산하여 신발전, 연료전지, 수송연료, 화학공정용 등 다양한 연료로 사용하려는 연구가 세계적으로 관심의 대상이 되고 있다. 미국은 합성된 연료가스를 이용하여 가스터빈, 연료전지, 화학공정 등 응용분야에 적합한 수준 까지 세분된 정제 개발 프로그램을 Vision 21에 포함시키고 있으며 이 프로그램에 의하면 고온건식 탈황기술은 Vision 21 달성을 위해 우선적으로 극복해야할 기술로 규정하고 있다. 또 일본 등 아시아 국가에서도 개발연구에 참여하고 있다. 고온건식 탈황분야와 관련된 대부분의 연구들은 350℃에서 650℃의 온도범위에서 황화물을 제거할 수 있는 혼합 금속산화물 조성을 갖는 재생용 탈황제의 개발에 집중되어 왔다. 최근 우리나라는 유동층 및 고속유동층을 대상으로 탈황공정 연구 및 탈황제 개발 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 우수한 탈황효율, 반복사용을 위한 재생성, 장기 연속운전에서의 내구성, 유동층과 고속유동층 공정에서 견딜 수 있는 내마모성을 갖춘 아연계 고강도 탈황제의 개발을 목표로 하고 있다. 이런 목적으로 clay와 cement binder를 사용하여 제조한 ZAC-32N 탈황제는 상업용 FCC 촉매와 대등한 내마모도 갖는 것으로 평가되어 국내 공정 개발용으로 제공할 목적으로 ZAC-32NR, ZAC-32SU, ZAC-32SUR 탈황제를 제조하였다. 본고에서는 공정개발을 목적으로 제조된 이들 아연계 탈황제에 대한 micro reactor를 이용한 10 cycle 황화/재생 반응 결과를 발표하고자 한다.

**실 험**

석탄가스 탈황에 적용되는 유동층 또는 고속유동층 공정에 적용할 수 있는 탈황제의 요구조건은 우수한 황화/재생성과 내구성(내마모성)이 중요하며 이들 특성을 결정짓는 인자로는 원료물질의 종류, 원료물질의 입자 크기 및 분포, 슬러리의 농도, 분산, 균질성 및 안정성을 들 수 있다. 고강도의 탈황제 제조를 목적으로 활성성분, 지지체와 무기결합제 및 유기 첨가제를 선정하여 사용하였다. 특히 탈황제의 내마모도를 증가시키기 위해 무기결합제로 시멘트류와 점토류 결합제와 무기결합제 증진제로 초미립자 세라믹과 유기첨가제를 조합한 binder matrix를 사용하였다. 균질한 탈황제를 제조하는 데에는 원료물질의 입자크기와 분포가 중요하기 때문에 원료물질들을 수용액에 혼합하여 High Energy Ball Mill(Fryma. MS-12 Coball Mill)을 사용하여 습식으로 여러 번 재분쇄하여 원료입자의 평균입경을 1 $\mu$ m 이하로 하였다. 이 과정에서 원료의 재분쇄는 물론 유기첨가제와 함께 submicron 원료입자를 분산시켜 colloidal slurry를 제조하였다. 특히 탈황제의 재생성 증진을 목적으로 선정한 재생증진제는 슬러리에 직접 첨가하여 제조공정의 단순화 및 재생 증진제의 균질화를 시도하였다. 각 원료물질을 혼합하여 분산하는 과정에서는 원료 물질들 사이에 응집되는 현상을 방지하고 균질한 분산을 위하여 산도(Acidity) 조절제와 분산제를 필요에 따라 적정량 사용하였으며 슬러리 특성 제어 및 슬러리 안정성 평가를 위해 제타전위 측정기를 사용하였다. 최종으로 제조된 균질하고 안정한 colloidal slurry는 pilot 규모(1m(ID) X 2m(H), 5 kg/h의 수분증발량)의 분무건조기로 분무성형 제조하였다. 분무건조기의 운전 조건은 이전에 확립된 운전조건을 사용하였다. 분무건조기 운전조건은 열풍온도 280℃, 배풍온도 110 - 130℃이며 슬러리 주입 압력은 8-10 kgf/cm<sup>2</sup>의 범위를 사용하였다. 제립체(green body)는 120℃에서 12시간 이상 건조하였고 3단계의 정제 온도를 유지한 후 650, 700, 750℃에서 3시간 공기분위기에 소성하였다. 소성된 탈황제는 형상 및 입도크기, 입도분포, 내마모성, Bulk density, BET 등의 물리적 특성을 평가하였다. 탈황제의 형상은 Cole-Parmer사의 Optical Microscope로 100배 확대 관찰하였으며 입자크기 분포 및 평균입자 크기는 MEINZER-II Sieve Shaker를 사용하였고

Bulk density는 ASTM D 4164-88을 준용하여 제작된 Quantachrome사의 Auto Tap을 사용하였다. 탈황제의 형상과 표면구조는 SEM-EDS(JEOL사의 JSM 6400)를 사용하였으며 BET 표면적은 Quantachrome사의 Autosorb II를, 기공크기는 Micromeritics사의 Hg porosimeter를 사용하였다. 유동층이나 고속유동층 공정에 적용할 때 가장 중요한 물리적 특성인 내마모도 평가는 3-hole attrition tester(ASM D 5757-95)로 측정하였다. 반응성 평가는 STA(Rheometrics)와 microreactor(850°C, 35 bar design)에서 실시하였다. 10 cycle 황화/재생반응에 사용된 실험 조건을 Table 1에 정리하였다.

## 결과 및 토론

분무건조기를 이용하여 고밀도 고강도의 탈황제를 성형하기 위하여 원료물질을 선정하여 슬러리의 농도, 점도, pH, 유기 첨가제량, 분무건조기의 운전변수 등을 제어변수로 하여 여러 종류의 탈황제를 분무 성형한 결과 solid 기준 2 kg 규모로 제조된 ZAC-32N과 재현성 확인을 위해 제조된 ZAC-32NR 탈황제의 경우 구형의 형상과 입자크기, 입자분포, 충전밀도, 내마모성 등의 요구조건을 만족하는 탈황제를 성형할 수 있었다. 그러나 8배 scale-up하여 제조한 ZAC-32SU와 ZAC-32SUR 탈황제의 경우 형상에서 다소 blow-hole이 관찰되었으나 다른 물리적 특성은 ZAC-32N 탈황제와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 탈황제 제조과정에 적용된 여러 가지 parameter를 분석한 결과 슬러리 농도는 30~40 wt% 범위로 조사되었고 Acid/Base와 분산제를 적용하여 얻어진 최종 슬러리의 점도와 산도는 실온에서 각각 300 - 800 cP, 9 - 11 범위로 조사되었다. 특히 ZAC-32N의 경우 제타전위 값이 -129 mV로 분산성이 우수한 것을 알 수 있었고 ZAC-32SU의 경우 그 값이 -3.1 mV로 대량 제조시 상대적으로 정밀한 분산성 제어에 문제가 있었던 것으로 판단되며 결과적으로 입자의 형상에 defect가 형성된 것으로 판단되었다. 또한 분무건조기 운전에서 사용된 조건은 이전에 발표된 조건과 동일한 방법을 적용하는데 문제가 없었다. Fig. 1은 750°C에서 소성한 ZAC-32N 탈황제의 내마모도 전, 후를 300배율로 확대 촬영한 탈황제의 형상이다. 또 탈황제들의 입자크기 분포는 38 - 225  $\mu\text{m}$ 의 범위를 나타내며 이때의 평균 입경은 대략 83 - 111  $\mu\text{m}$ 로 조사되었다. 또한 충전밀도는 0.77-1.48  $\text{g}/\text{cm}^3$  범위의 값으로 소성온도가 700°C 이상일 경우 모두 1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  이상의 값으로 유동층이나 고속 유동층 공정에 고체를 유동화 또는 고체순환하기에 적당한 값으로 평가되었다. 또 5시간동안 내마모도를 측정한 결과 동일조건에서 참고물질인 AKZO/DAVISON FCC(22.5/18.4) 촉매와 비교하여 대등하거나 우수한 것으로 평가되었다. 이들 결과를 Table 2에 정리 하였다. 이러한 결과로부터 탈황제의 내마모도는 여러 조합의 binder matrix를 사용하는 것이 단일 무기결합제를 사용하는 것보다 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또 마모 실험후 회수된 샘플의 형상을 조사한 결과 구형의 형상을 그대로 유지하고 있는 것으로 조사되었고 평균입자크기도 초기의 90% 이상 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 또 본 연구에 사용된 탈황제를 대상으로 표준조건에서 수행한 1.5 cycle 황화/재생반응(TGA) 결과 황흡수능은 11 - 17 wt% 범위로 모두 개발 목표치인 10 wt% 보다 높게 평가되었다(Table 2). 이들 탈황제들 중에서 650°C와 750°C에서 소성한 ZAC-32N 탈황제와 700°C에서 소성한 ZAC-32SU 탈황제를 대상으로 microreactor에서 10 cycle 황화/재생반응을 수행한 결과 얻어진 cycle에 따른 황흡수능을 fig. 2에 도시하였다. 실험 결과 500 또는 550°C에서의 황화반응 개시에는 전혀 문제 없었으나 반응기 운전과 관련된 수분 영향 등에 기인한 탈황제 입자의 agglomeration 문제와 표준 운전 온도인 550°C에서 다소 불완전한 재생 등 복합적인 요인에 의해 cycle의 진행에 따른 황성저하가 관찰되었다. 재생 반응시 발열반응 및 발열시간으로 유추한 재생시간은 대략 5분 이내임을 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해볼 때 본 연구에서 개발된 ZAC-32N계 탈황제들은 고내마모도를 포함한 물리적 특성과 화학적 반응성이 우수하여 유동층 또는 고속 유동층 공정에 적용 가능할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. 류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(I)", 화학공업과 기술, 1998, 16(1), 17-29
2. 류청걸, 위영호, 이중범, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(II)", 화학공업과 기술, 1999, 17(1), 41-52
3. 류청걸, 이중범, 안달홍, "유동층용 아연계 탈황제 개발(II)", 화학공학의 이론과 응용, 2000,

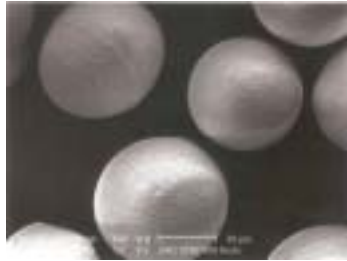
6(1), 1349-1352

4. 이중범, 류청걸, "유동층용 탈황제의 내마모도 특성 평가", 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(1), 1725-1728

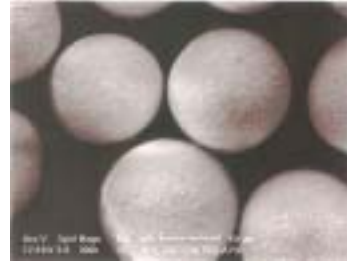
5. 류청걸, 이중범, "내마모성 탈황제의 제조 및 특성", 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(2), 3921-3924

6. 류청걸; 이중범, "내마모성 탈황제의 제조 및 특성(II)", 화학공학의 이론과 응용, 2001, 7(1), 1457-1460

7. 이중범; 류청걸; 안달홍, "Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제의 특성(II)", 2001, 7(1), 1781-1784



(A) Raw Sample



(B) After 5h Attrition

Fig. 1 The Microscope of ZAC-32N(300X)

Table 1 Sulfidation and Regeneration Conditions for ZAC Sorbents

		Sulfidation	Regeneration
sorbent loading volume/cc		2.5	
contact time/sec		2	
Sorbent loading/g		1.925-3.45(depend on bulk density)	
Temp./°C		550	550 - 600°C
Press./psig		294	294
Total gas flow rate/sccm		534	534
Gas composition /vol%	N <sub>2</sub>	51.6	Air or Air/N <sub>2</sub> with or without water vapor
	H <sub>2</sub>	8.5	
	CO	21.4	
	CO <sub>2</sub>	7.1	
	H <sub>2</sub> O	10	
	CH <sub>4</sub>	0.4	
	H <sub>2</sub> S	1.0	
	Total	100	

Table 2 Properties of Spray-Drying Sorbents

Properties Sorbents	입도크기 분포/( $\mu\text{m}$ )	평균입자 크기/( $\mu\text{m}$ )	BET/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	bulk density /( $\text{g}/\text{cc}$ )	AI(5)	TGA sulfur loading/ $\text{wt}\%$
ZAC-32N (650 $^{\circ}\text{C}$ )	38 - 250	111	39.3/8.03*	0.77	31.42	19.3
ZAC-32N (750 $^{\circ}\text{C}$ )	38 - 212	83	9.74/9.74*	1.38	9.06	13
ZAC-32SU (700 $^{\circ}\text{C}$ )	38 - 212	87	26.0/8.76*	1.14	18	-

\* After 10cycle

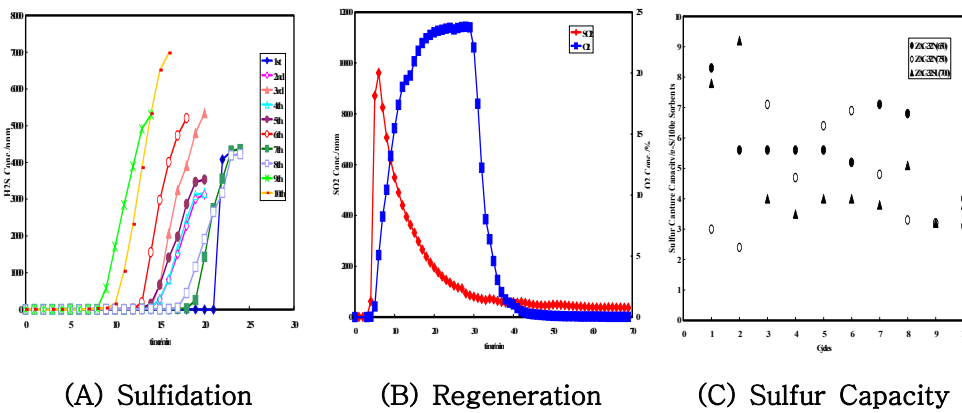


Fig. 2 Sulfur Capture Capacity of ZAC Sorbents