

Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제의 특성(III)

이중범*, 류청걸, 안달홍, 김성현**
한전 전력연구원

Properties of Spray-Dried Zinc oxide-Based Sorbents for Coal Gas Clean-up(III)

Lee, Joong Beom* ; Ryu, Chong Kul; Ahn, Dal Hong; Kim, Sung Hyun**
Korea Electric Power Research Institute*, Korea University**

서 론

석탄 등 가용 화석연료로부터 가스화하여 생성된 합성가스 중의 황성분을 정제하는 기술을 고온건식 탈황기술이라 하며 합성가스를 가스터빈, 연료전지, 화학공정 등에 응용하기 위한 핵심 요소기술이다. 미국의 Vision 21 계획에는 기술 개발을 통해 최우선적으로 극복해야 할 주요 장애기술로 고온건식 탈황기술을 명시하고 있다. 특히 VISION21 계획에서는 가스터빈, 연료전지, 화학공정에 응용될 정제분야를 세분하여 추진하고 있다. 일본은 2005년 운전계획인 실증사업 이후 고온건식 탈황기술을 접목시킬 예정으로 있으며, 기타 아시아 국가들도 최근 개발연구에 참여하고 있다. 고온건식 탈황기술은 고온(350°C ~ 650°C)과 고압(20기압 이상)상태에서 금속 산화물로 된 고체 흡수제(고온건식 탈황제)를 이용하여 반응기(유동층, 고속유동층 및 고정층과 이동층 반응기 등)에서 흡수와 재생반응을 통하여 석탄가스중에 있는 H₂S 등 황화물을 효율적으로 제거하는 기술이다. 고온건식 탈황제는 흡수/재생반응을 통해 순환되어 반복적으로 사용하게 되며, 재생 반응기에서 생성된 황산화물 등은 황회수공정을 통해 황(또는 황산)으로 회수 되어 다른 목적으로 재 사용할 수 있다. 이러한 공정에는 유동층공정 등이 있으며 유동층 공정은 타공정(고정층, 이동층)에 비해 열 전달이 좋고 압력강하가 적은 이점 등이 있다. 유동층 공정에 적합한 탈황제는 구형의 형상에 약 100 μ m 정도의 입자크기 및 큰 내마모도를 가져야 한다. 이러한 형상과 내열성 및 내마모성을 갖춘 탈황제의 제조에는 분무건조기를 사용하여 성형 제조하는 것이 적합하다. 따라서 본 연구에서는 가압 nozzle type의 spray dryer를 이용하여 서로 다른 바인더 matrix를 갖는 6 종류의 아연계 탈황제를 제조하고 물리, 화학적 특성을 규명하였다.

실 험

석탄가스 정제용 아연계 탈황제 제조를 목적으로 황성분, 지지체, 무기결합제, 유기첨가제 및 재생 증진제를 사용하였고 지지체, 무기결합제 종류와 배합을 달리하여 6 종류의 ZAC series 탈황제를 분무건조 성형하였다. Spray dryer는 제품의 균일한 형상유지와 대량생산 및 경제성 등에 의해 식품들과 같은 유기물뿐만 아니라 무기물질 및 fine ceramics 등에 대해서도 널리 사용되고 있으며 특히 상업급 생산으로의 접근이 용이하다는 장점을 들 수 있다. 탈황제 제조용 원료의 평균 입자의 크기가 10 μ m 이하와 1 μ m 이하인 물질을 선정하였고 입경이 큰 원료물질은 High Energy Ball Mill로 재 분쇄하여 평균입경을 1 μ m 이하로 재분쇄하여 사용하였다. 각 원료물질을 혼합한 슬러리를 안정되고 균질하게 제조하기 위하여 슬러리의 점도와 pH를 조절하였다. 제조된 슬러리는 분무건조기에서 표준 운전 조건과 절차에 따라 분무성형 하였다. 성형된 탈황제는 건조 및 소성한 후 형상, 입자크기 및 분포, 충전밀도(bulk density), 내마모도, BET 등을 표준방법으로 측정하였고 황화/재생성 평가를 위하여 TGA에서 scope and base line test를 수행하였다. 실험에 사용한 total flow rate는 50 ml/min이며 약 10 mg을 사용하였다. 황화반응가스의 조성은 10.38 vol% H₂, 16.8 vol% CO, 6.1 vol% CO₂, 3 vol% H₂S, N₂ balance를 재생반응에는 공기를 사용하였다. Fig. 1에 열 분석기 개략도를 도시하였다.

결과 및 토론

제조된 탈황제들의 최종 슬러리의 고형분 함량은 약 30~40 wt% 범위였다. 또 슬러리의 분산특성 제어를 위해 분산제와 산 또는 염기를 병행 사용하였다. 최종 슬러리 특성은 실온에서 점도 450 - 820 cP, 산도 9.0 - 11 사이로 조절된 6 종류의 슬러리를 유사한 조건에서 분무건조 성형 제조하였다. Table 1에는 제조된 ZAC series 탈황제들의 최종 슬러리 특성, 표준시험 방법으로 측정된 입자크기 및 크기분포 등 물성분석 결과와 승온 모드로 시험한 500°C에서의 TGA 황흡수능 등을 정리한 것이다. 실험 결과 본 연구를 위해 제조된 모든 탈황제는 100 μ m 이상의 평균입경을 가지며 크기 분포는 대략 38~250 μ m 범위로 평가되었다. 또 bulk density는 750 °C에서 소성한 탈황제의 경우 대략 0.8 g/cc 정도의 값을 보여 주어 소성온도와 깊은 연관이 있는 것으로 조사되었다. 또 BET 표면적의 경우도 650°C에서 소성한 탈황제의 경우 대략 30~70 m²/g 으로 비교적 큰 비표면적을 나타내나 750°C에서 소성할 경우 BET 표면적은 대략 20 m²/g 이하의 값을 갖는 것으로 조사되었다. 따라서 소성온도에 따른 BET 감소에 기인한 조직 연구와 일정 이상의 BET를 안정적으로 유지할 수 있는 대책이 필요하다고 판단된다. ASTM 규격에 따른 5시간동안 내마모도 실험결과 ZAC-35N 탈황제는 54 %로 조사되었고 ZAC-36N 탈황제는 74 %로 조사되어 전반적으로 내마모도는 증진해야할 필요성이 제기되었다.

Fig. 3은 온도에 따른 황흡수능과 재생성을 평가하기 위한 baseline & scope test 결과를 나타낸 그림이다. 황화반응은 300~800°C의 온도범위에서 5°C/min의 속도로 승온하면서 황화수소 흡수에 의한 무게 증가를 관찰하였으며 재생반응의 경우 평형 황흡수능을 갖는 탈황제를 대상으로 300°C에서 850°C까지 분당 10°C씩 승온 하면서 재생에 의한 무게 감량을 관찰하였다. Fig. 3의 (A)에서 알 수 있는 바와 같이 ZAC-35N 탈황제는 다른 탈황제에 비해 높은 황흡수능을 보여주고 있다. 이러한 원인은 이 탈황제의 활성성분의 함량(60 %)이 다른 탈황제의 활성성분의 함량(50 %) 보다 높기 때문인 것으로 판단된다. 또 동일한 함량의 활성성분을 갖는 ZAC-36N~ZAC-40N 탈황제들의 평형 황흡수능은 대략 17~21 %로 개발 목표치인 10 wt% 보다 높은 값을 갖는 것으로 평가되었다. 또 비교적 낮은 온도인 300°C에서도 황화반응이 개시되는 것을 확인할 수 있었으며 승온 모드에서 측정된 500°C에서의 황흡수능도 개발목표치인 10 wt% 보다 우수한 13-21 wt%로 조사되었다. 재생반응의 경우 Fig.3 의 (B)에서 보이는 바와 같이 대략 500 °C 부근에서 재생반응이 개시되어 650 °C 부근에서 완전히 재생됨을 알 수 있었다. 특이하게 ZAC-38N, ZAC-39N 탈황제에서 700 °C 이상의 온도에서 무게 감량이 관찰되었는데 이는 부반응에 의한 sulfate가 형성되는 것으로 판단되며 따라서 재생온도는 650°C 이하에서 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 본 연구를 위해 제조된 ZAC-35N~ZAC-40N 탈황제들은 내마모도를 제외하면 물리적, 화학적 특성이 우수한 탈황제로 평가되었으며 향후 내마모도를 개선하기 위한 실험이 진행될 예정이다.

참고문헌

1. 류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경, "IGCC용 고온건식 탈황제 개발 연구동향(I)", 화학공업과 기술, 1998, 16(1), 17-29
2. 류청걸, 위영호, 이중범, "IGCC용 고온건식 탈황제 개발 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, "Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제 제조 및 물성평가", 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(2), 4385-4388
5. 이중범, 류청걸, 안달홍, "Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제의 특성(II)", 화학공학의 이론과 응용, 2001, 7(1), 1781-1784
6. 이중범, 류청걸, 안달홍, "고온건식 탈황제의 Binder Matrix 선정 및 물성 연구", 2001년도 추계 에너지공학회 논문집, 2001, 225-230.
7. Siriwardane, R. V., "Durable Zinc Oxide-containing sorbents for Coal Gas Desulfurization", US Patent 5,494,880(Feb. 27, 1996)
8. G. P. Khare et al, US patent 5,281,445(Jan. 25, 1994)
9. K. Masters, "Spray drying handbook ", 4th ed., Gorge Godwin lim., London, 1985

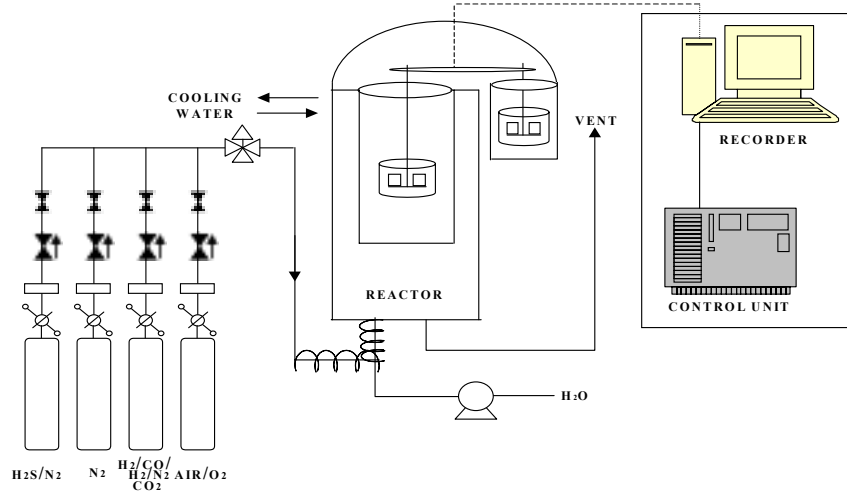
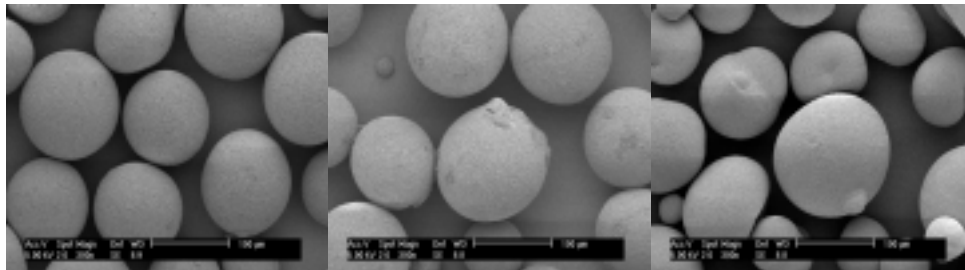


Fig. 1 Schematic diagram of STA-1500



(A) ZAC-36N

(B) ZAC-37N

(C) ZAC-38N

Fig. 2 ZAC Series 탈황제의 형상

Table 1 Properties of Slurry and ZAC-series Sorbents

Properties	35N*	36N*	37N**	38N**	39N**	40N**
Slurry conc./wt%	37.1	36.4	39.3	31	36.6	34.0
Final η/cP ***	450	495	820	650	600	510
Final pH***	9.6	10.0	10.7	9.4	9.8	9.7
Size/ μm	109	117	115	119	110	120
Size distribution/ μm	38-250	38-250	38-250	38-250	38-250	38-250
Tap density/g/cc	1.01	1.00	0.79	0.70	0.77	0.84
Hg bulk density/g/cc	0.87	0.93	0.72	0.63	0.64	0.77
Porosity/%	46.85	82.91	82.12	88.07	47.63	83.65
BET/ m^2/g	17.31	11.6	31.41	49.7	40.1	69.1
AI(5)/%	54.24	74	-	-	-	-
TGA Sulfur loading/ wt% at 500°C	17	12	12.4	12.6	15	18.2

*, ** 750°C, 650°C 소성, *** room temperature(25~28°C)

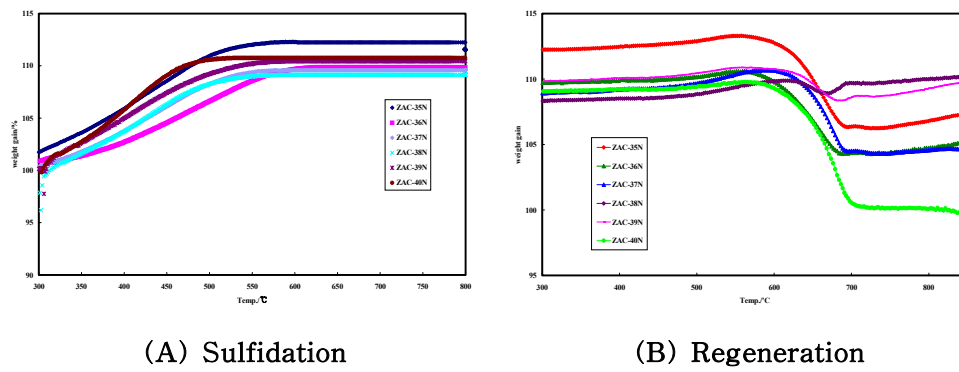


Fig. 3 Scope Test for ZAC Sorbents