

다양한 지지체에 따른 탈황제 내마모특성 연구

정용길, 김봉석, 박노국, 류시옥, 이태진
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실

Attrition Resistance of Zinc-based Sorbent with Various Supports

Yong-Kgil Jung, Bong-Suk Kim, No-Kuk Park, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam
 University

서론

석탄은 석유에 비해 지역적 편차가 적고 앞으로 250년 이상 사용이 가능한 주요 화석 연료로 전세계적으로 청정석탄활용기술개발이 활발하게 연구되어 왔다. 최근 미국, 일본, 유럽 등의 선진국을 중심으로 개발되고 있는 석탄가스화복합발전시스템(Integrated Coal Gasification Combined Cycle System, IGCC)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있으며 99%의 유황성분 제거, 90%의 NO_x 제거 및 35%의 이산화탄소 제거가 가능할 뿐만 아니라 기존의 석탄발전소의 효율(34%)을 42 ~ 52%로 매우 높고 발전 단가 및 투자비도 낮아 21세기형 에너지 플랜트로 평가되고 있다[1].

IGCC공정은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있으며 탈황공정은 가스정제 부분에 속하는 것으로 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄가스 중의 H₂S 및 COS를 제거하기 위한 매우 중요한 단위공정이다. 특히 H₂S는 터어빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO₂로 산화되어 환경적인 측면에서도 독 작용하게 될 뿐만 아니라 H₂S의 농도가 높을 경우(수천 ppm) 터어빈의 날개와 다른 장비나 장치를 부식시킬 수 있다. 가스화로에서 나오는 H₂S의 농도는 가스화 방법에 따라 차이가 있지만 약 수천 ppm 정도이며 발전공정의 가스 터어빈으로 유입허용치는 약 50ppm 정도이다. 특히 MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)와 같은 연료전진에서는 H₂S의 농도를 수 ppb이하로 낮추어야 하는 고도의 가스정제 기술을 필요로 한다.

초기의 고온건식 탈황공정의 반응시스템은 탈황제를 반응기에 충전하여 사용하는 고정층 반응기였으나 탈황제를 재생하기 위한 산화재생반응에서 급격한 발열이 일어나기 때문에 발열에 대한 온도 제어가 유리한 이동층 또는 유동층 반응시스템으로 전환하게 되었다. 현재에는 일부 이동층 공정이 개발되고 있으나 대부분이 유동층 또는 고속 유동층 반응시스템으로 설계되고 있는데, 탈황제를 유동층 반응시스템에 적용하기 위해서는 내마모특성이 우수해야 한다. 내마모도 측정값은 ASTM규격의 가속 마모측정기(accelerated attrition tester)로 측정하며 마모지표(attrition index, AI) 및 마모율(attrition rate, AR)로 나타내는데, 석유화학공정에서 잘 알려진 유동층용 FCC(Fluidized Catalytic Cracking)촉매의 내마모도 측정방법과 유사한 방법으로 측정한다.

탈황제의 내마모도는 탈황제 제조시의 조성과 성형방법 등에 따라서 결정될 수 있는데, 주로 유기 및 무기 결합체의 종류와 함량, 지지체의 종류 및 함량, 성형방법이 내마모도 변수라고 할 수 있다. 대부분의 내마모성 연구는 결합체 및 성형방법에 대하여 많이 연구되었는데, 본 연구에서는 다양한 재료를 적용하여 탈황제의 내구성이 지지체 변화에 따라 변화할 수 있음을 조사하고 특히 내마모성의 관점에서 우수한 지지체를 찾고자 하였다.

실험방법

다양한 재료를 지지체로 적용하여 탈황제를 제조하였는데, 지지체 재료는 bauxite, 황토, 천연제올라이트 3종류, bentonite로 6종류를 사용하였다. 제조방법은 고체혼합법(solid mixing method)을 사용하였고 압출성형(extrusion method)에 의해서 성형하였다. 미 분쇄한 ZnO와 지지체를 75:25의 무게비로 혼합하여 ball mill에서 24시간동안 혼합분쇄하고 유기 결합제인 E.G(ethylene glycol)를 넣어 반죽한 후 extruder로 성형하였다. 성형한 탈황제는 120°C에서 24시간동안 건조하고 750°C에서 2시간동안 소성하였다. 소성이 완료된 탈황제는 유동층에 적용할 수 있는 입자크기(150-300 μ m)로 분쇄한 후 다시 750°C 2시간정도 소성을 하였다.

내마모시험은 ASTM D 5757-95[2]에 의거하여 제조된 attrition tester에서 수행되었는데, 내마모장치의 개략도와 사진을 Fig. 1에 나타내었다. ASTM D 5757-95에 의거 하여 단시간 측정법으로 계산되는 내마모도는 마모지표(Attrition index, AI(x)), 수정 마모지표(Corrected Attrition index, CAI(x)), 마모율(Attrition rate, AR(x))로 표현할 수 있으며 각각 (1)식, (2)식, (3)식과 같이 계산된다.

$$AI(5) = \frac{M(1) - M1 + M(5) - M2}{S} \times 100 \quad (1)$$

$$= \frac{f(5)}{S} \times 100 \quad (2)$$

$$CAI(5) = \frac{f(5) - f(1)}{S} \times 100 \quad (3)$$

M1 = 시험 시작할 때 첫 번째 빈 미세분말 포집기의 무게(g)

M(1) = 1시간 후 제거한 미세분말 포집기의 무게(g)

M2 = 시험 시작할 때 두 번째 빈 미세분말 포집기의 무게(g)

M(5) = 5시간 후 제거한 미세분말 포집기의 무게(g)

f(1) = 처음 1시간 동안 포집된 미세분말의 무게(g)

f(5) = 처음 5시간 동안 포집된 미세분말의 무게(g)

S = 초기 시료무게(g)

실험방법은 내마모측정기의 유동화 부분에 탈황제 50g을 충전하고 유동화가스(N₂)를 10 l/min의 유속으로 흘러주었으며 유속은 습식 가스미터(wet gas meter)를 이용하여 측정하였으며 표준온도 및 압력상태의 조건으로 보정하였다. 이때의 평균습도는 약 30%정도로 유지하였다. 습도는 유동화장치내의 정전기를 제거하기 위한 것이며 인위적으로 주입한 물이 상온조건의 포화증기압에 의해서 발생하도록 장치하였다. 미세분말 포집기는 매 1시간 단위로 교체하여 포집된 미세분말의 무게를 측정하였다.

결과 및 고찰

내마모도 실험에 앞서 제조한 탈황제의 반응성을 평가하기 위하여 Cahn balance를 이용하여 반응속도를 조사하였다. 탈황반응속도와 재생반응속도는 천연제올라이트 A > 천연제올라이트 B > 황토 > 천연제올라이트C > bauxite > TiO₂의 순이었으며 비교적 우수한 것으로 나타났는데, 특히 많은 연구가 이루어진 TiO₂를 지지체로 사용한 탈황제와 비교하

면 천연물을 지지체로 이용한 경우에 더 높은 탈황반응속도를 보였다.

각각의 지지체를 사용하여 제조한 탈황제의 AI와 CAI를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 지지체는 대부분 알루미나계 재료들인데, bauxite와 bentonite를 제외한 대부분 우수한 것으로 나타났다. 이들 중에서 천연제올라이트가 가장 우수한 내마모 특성을 보였는데, 가장 최소의 마모지표가 1.6%였으며 수정내마모지표는 0.7%였다. 내마모도는 100에서 %마모지표를 뺀 값으로 상업용 FCC 촉매의 내마모도가 93%이상이다. 탈황제의 경우 대개 88%이상이면 상업용으로 가능한데, 유동층용 탈황제의 경우 현재 Pinon Pine의 실증시험에 사용되고 있는 탈황제의 내마모도는 수정 마모 지표를 기준으로 95%이상인 것으로 알려져 있다. 본 실험의 제올라이트 지지체의 아연계 탈황제는 수정 마모지표를 기준으로 99.3%의 내마모성을 나타내었다.

제조한 탈황제 중에서 내마모성이 가장 우수하다고 평가된 ZnO/천연제올라이트 A 탈황제에 대하여 성형방법에 따른 내마모특성을 조사하였다. 앞서 기술한 extrusion method와 granulator를 이용한 granulation method로 성형하였으며 마모특성은 5시간동안 마모율을 1시간 간격으로 포집된 미세분말무게로 비교하였다. ZnO/천연제올라이트 A 탈황제의 성형방법에 따른 마모율을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Extrusion method에 의해서 제조된 탈황제는 초기 1시간동안 약 0.9%정도 마모되었으며 이후 4시간동안 약 0.7%정도 마모된 것으로 나타났으며 granulation method에 의해서 제조된 탈황제는 초기 1시간동안 13.3% 정도 마모가 진행되었으며 이후 4시간동안 6.9%정도 마모되었다. 이와 같이 1시간 단위로 미세분말의 포집량을 측정할 경우 실험결과에 나타나 듯이 초기의 1간의 마모손실율이 이후의 마모손실율보다 상당히 높게 나타난다. 이러한 결과의 일반적인 해석은 두 가지로 정리되는데, 첫째 초기에 충전한 탈황제내에 20 μ m이하의 미세분말이 포함되어 있어서 탈황제의 마모와 관계없이 손실되는 양이라고 할 수 있으며, 둘째 성형제조과정에서 일부 불량으로 제조된 탈황제가 부서진 경우이다. 탈황제가 충돌마모(abrasion), 마찰(friction), 깨짐(breakage) 등으로부터 발생하는 순수한 마모에 의해서 손실된 양을 비교한다면 초기 1시간동안 포집된 미세분말의 양을 제외한 값, 즉 CAI(수정마모지표)로 비교하는 것이 적당하다고 판단된다[3].

결론

다양한 재료를 지지체로 사용하여 아연계 탈황제를 제조하고 내마모특성을 조사한 결과 천연광물인 천연제올라이트를 사용한 것이 아주 우수였으며 탈황/재생반응성도 우수한 것으로 나타났다. 또한 성형방법에 따른 내마모도 측정한 결과는 extrusion method로 제조한 탈황제가 granulation method에 의해서 제조한 탈황제보다 우수한 것으로 나타났다. 본 연구에서 제조한 탈황제의 반응성과 내마모성을 평가한 결과 실증용으로 사용 가능한 탈황제임을 확인하였다.

참고문헌

1. Lawrence A. R : "Vision 21:Fossil-Based Energy for the 21st Century", Workshop on Clean Energy Utilization Technology proceeding, 19(2001).
2. ASTM D 5757-95.
3. U.S. Patent No. 5,739,072.

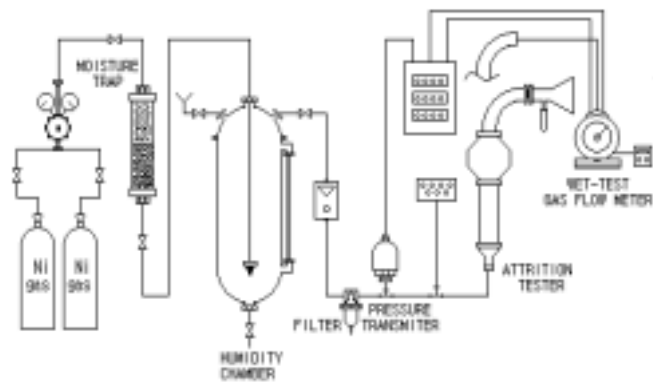


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus(Attrition Tester).

Table 1. AI, CAI of zinc based sorbents

Sorbents	AI(%)	CAI(%)
ZnO/Bauxite	42.4	32.9
ZnO/황토	5.7	0.8
ZnO/Natural Zeolite A	1.6	0.7
ZnO/Natural Zeolite B	2.5	1.4
ZnO/Natural Zeolite A*	20.2	6.9
ZTG40-KIER**	26.2	11.6
ZiO/Bentonite	84.2	25.3
ZnO/Zeolite C	14.76	9.06

* : Grannaul Method

** : Spray Drying Method(한국에너지 기술연구원)

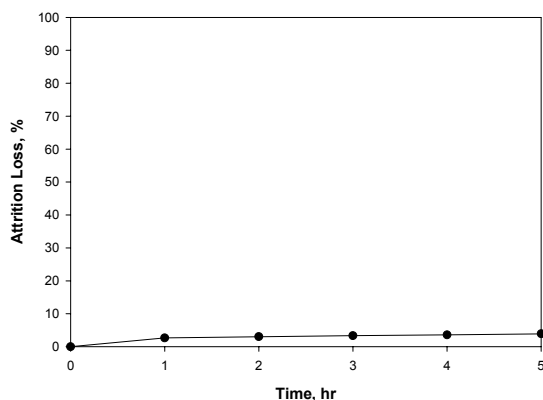


Fig. 2. AR of ZnO/natural zeolite (Extrusion method).

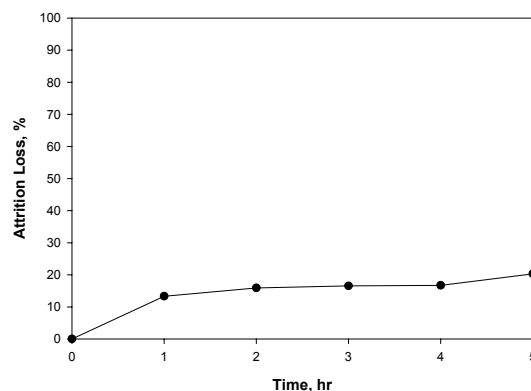


Fig. 3. AR of ZnO/natural zeolite (Gxtrusion method).