

### 분무건조법을 이용한 고온건식 아연계 탈황제의 반응특성 연구

이동활, 최경덕, 박노국, 이종대, 전진혁, 장원철<sup>1</sup>, 류시옥, 이태진\*  
 영남대학교 응용화학공학과, 국가지정연구실,  
<sup>1</sup>풍남반도체 테크  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### A study on the preparation and reactivity of zinc-based sorbents for hot gas desulfurization by spray drying method

Dong-Hwal Lee, Kyung-Duk Choi, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Jin-Hyuk Jun,  
 Won-Chul Chang<sup>1</sup>, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee\*  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University,  
<sup>1</sup>Pungnam semiconductor tech  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 서론

석유자원은 인류 발전에 큰 공헌을 하였으나, 가채년수가 30~50년 정도밖에 남지 않아 세계의 에너지 수급이 국제적인 문제점으로 부각되고 있다. 현재 각국은 자국의 에너지 자원 확보를 위해서 서로 이해관계가 충돌하고 있으며, 심지어 석유자원을 확보하기 위한 유혈사태까지 발생하고 있다. 따라서 대체 에너지의 개발이 무엇보다 시급한 실정이다. 이러한 현실에서 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 석탄을 활용하여 청정에너지를 보급하고 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 신기술이라 할 수 있다. 석탄가스화 복합발전시스템은 가스화기 공정, 가스 정제공정, 발전 공정으로 구성되어 있으며, 가스정제공정에 포함된 탈황공정은 환경오염규제 및 장치부식문제를 극복할 수 있는 중요한 단위공정이다[1].

석탄가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점은 석탄에 함유된 황 성분이 석탄가스화공정에서 대부분 황화수소로 전환된다는 것이다. 황화수소는 터빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO<sub>2</sub>로 산화되어 대기를 오염시키며, 발전용 가스터빈의 주요장비를 부식시킬 수 있다. 이와같은 문제를 해결하기 위해서 황화수소의 농도를 5 ppm이하로 저감시킬 수 있는 가스정제기술이 절실히 필요하다. 또한 IGFC(Integrated Gasification Fuel Cell), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell), MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)등과 같은 차세대 신 발전 기술에 적용하기 위해서는 황화수소의 농도를 1 ppm 이하로 처리하는 초정밀 정제가 필요하다. 금속산화물을 이용한 고온건식 탈황은 고온에서 탈황이 이루어짐으로서 열 손실을 방지할 수 있는 이점이 있다. 본 연구에서는 실증화를 목적으로 분무건조기를 이용하여 고온건식 탈황제를 대량제조 하고자 하였으며, 유동층 탈황반응시스템에서 이들 탈황제의 반응특성을 조사하였다.

#### 실험

실험에 사용된 ZZFCa 탈황제는 ZnO(Aldrich Co. 99.0%)를 탈황제의 주원료로 사용하였고, 지지체로 natural zeolite(경주 동신산업)를 사용하였으며, 첨가제로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO(Duksan pure chemicals, 99.0%)를 첨가 하였으며 분무건조법(Spray Drying Mehtod)으로 제조하였다. 탈황제의 성분 함량비는 중량비로 64%(ZnO), 24%(natural zeolite), 9%(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 3%(CaO)로

하여 ball mill에서 24시간동안 충분히 혼합하였다. 탈황제는 분무건조법으로 성형하였으며, 슬러리는 원료혼합물 400g에 증류수 450ml를 혼합하여 충분히 교반하고 6M HNO<sub>3</sub>와 유기결합제(PEG), 분산제 그리고 소포제를 적당량 첨가하여 교반하였다. 무기결합제로 알루미늄나졸을 사용하였으며, 고형물의 중량비를 기준으로 25~50% 혼합시켜 숙성한 후 분무건조하여 평균 입도 50 $\mu$ m 정도의 구형입자를 얻었다. 분무건조된 탈황제는 750 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 소성하였으며, 유동층 탈황시스템에 사용 할 수 있는 아연계 탈황제를 제조하였다.

분무건조로 성형된 ZZFCa 탈황제는 유동층 반응기에 150g정도 충전하고 H<sub>2</sub>S(1%), H<sub>2</sub>(11.7%), CO(19%), CO<sub>2</sub>(6.8%), H<sub>2</sub>O(10%) 그리고 N<sub>2</sub> balance의 가스조성으로 1 l/min의 유속으로 석탄모사가스를 흘렸으며, 480 $^{\circ}$ C에서 황화반응 실험을 수행하였다. 재생은 O<sub>2</sub>(5%), H<sub>2</sub>O(10%) 그리고 N<sub>2</sub> balance의 가스조성으로 580 $^{\circ}$ C에서 재생 실험을 수행하였다. 이때 재생반응시 공급한 유량은 1 l/min이었다. 황화-재생이 한번 진행된 상태를 1-cycle로 하였으며, 황화반응은 PFPD와 TCD가 장착된 GC로 측정되었으며, 배출가스 내에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>S의 농도가 1000ppmv일 때 반응을 종결하였다. 재생반응은 배출 가스 중에 포함되어 있는 SO<sub>2</sub>의 농도를 gas analyzer(NDIR)로 실시간 분석하였을 때 검출되지 않을 때까지 수행하였다.

### 결과 및 고찰

분무건조기를 이용하여 아연계 탈황제를 제조하였으며 반응성 실험을 수행하였다. 유동층 탈황용 탈황제는 높은 내마모도가 요구되는데, 본 연구에서는 탈황제의 내마모도를 향상시키기 위하여 무기결합제로 사용한 알루미늄나졸의 양을 조절하였다. 분무건조법으로 제조한 ZZFCa 탈황제의 SEM image를 Fig. 1에 나타내었다. 분무건조법으로 제조한 탈황제의 경우 평균입경이 50 $\mu$ m 정도의 입자 분포를 가지며, 구형도는 98.8%였다. 알루미늄나졸 100g을 첨가 하였을때 탈황제의 bulk density는 1.25g/ml 이었다.

알루미늄나졸 100g을 넣고 성형한 탈황제를 유동층에서 황화반응 후 배출되는 가스중의 H<sub>2</sub>S와 COS의 농도를 PFPD로 측정하여 Fig.2~3에 각각 나타내었고 TCD로 분석된 H<sub>2</sub>S의 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 실험 결과, 11시간동안 H<sub>2</sub>S의 농도가 전혀 측정이 되지 않았으며, COS 파과곡선에서 COS의 농도 또한 8시간까지는 2ppm 미만으로 분석되었다. 이때 PFPD의 검출 하한값은 500ppb정도로 볼 때 황화반응 11시간동안 H<sub>2</sub>S의 농도는 거의 500ppb미만으로 배출됨을 확인 할 수 있었다. 성형된 탈황제의 황수용능력은 6.2 g S/100g sorbent 였다.

알루미늄나졸의 양을 200g으로 증가하였을 경우, 성형된 탈황제의 bulk density는 1.34g/ml로 증가 되었으나, 황화반응 후 배출되는 가스를 PFPD로 분석하였을 경우 초기에 H<sub>2</sub>S의 농도가 2ppm 미만으로 측정되었고 황수용능력은 4.1 gS/100g sorbent로 황화반응성이 급격히 낮아짐을 확인 할 수 있었다.

압출성형법으로 제조한 아연계 탈황제의 경우 480 $^{\circ}$ C에서 황화-재생의 횟수가 5 cycle이상에서의 황수용능력과 600 $^{\circ}$ C 1cycle의 경우와 비슷함을 확인 할 수 있었다. 분무건조법에 의하여 제조한 탈황제의 황수용능력을 측정 해 보기 위하여 황화반응 온도를 600 $^{\circ}$ C로 높여서 황화반응 수행하였다. 그 결과 600 $^{\circ}$ C에서 분무건조 성형된 탈황제의 황수용 능력이 11 gS/100g sorbent 정도 였다. 따라서 480 $^{\circ}$ C에서 황화-재생 cycle의 횟수가 증가 할수록 황수용능력이 10 gS/ 100g sorbent 임을 예상 할 수 있다.

### 결론

분무건조법으로 제조한 고온 금속산화물 탈황제는 구형도가 98.8%이며, 무기결합제인 알루미늄나졸을 첨가함에 따라서 Bulk density는 1.25~1.3374g/ml로 변하였다. 성형된 탈황

제를 이용한 유동층반응기에서  $H_2S$  1%를 함유하고있는 석탄가스를 500ppb미만으로 제거할 수 있었다. 알루미나졸 첨가에 따른 황화 반응성은 100g의 알루미나 졸을 첨가 하였을때 황수용능력이 6.2 gS/100g sorbent에서 4.1 gS/100g sorbent로 낮아 졌다. 600°C의 황화반응 온도에서는 황수용능력이 11gS/ 100g sorbent로 확인 되었다.

따라서 본 연구에서 고온건식 탈황기술을 실용화 가능하도록 탈황제의 대량생산을 목적으로 분무건조기를 이용하여 탈황제를 성형한 결과 반응성이 우수한 탈황제를 대량 제조 할 수 있었으며, 고온건식 기술이 충분히 실용화가 가능할 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. T. Hamamatsu, Future view of fossil fuel power generation of coal IGCC, J. Gas. Turb. Soc. Jpn., 18, 3(1993)
2. Park, No-Kuk., The Development of Zinc-Based Sorbents for Hot-Gas Desulfurization, Department of Chemical Engineering, Ph. D Thesis, (2002)

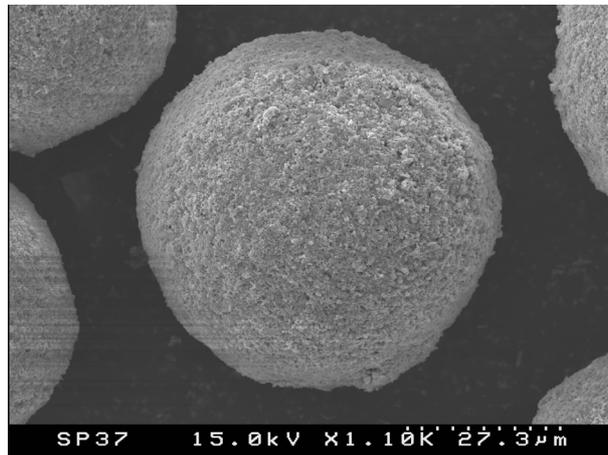


Fig. 1. SEM images of sorbent prepared by spray drying method for Hot gas desulfurization.

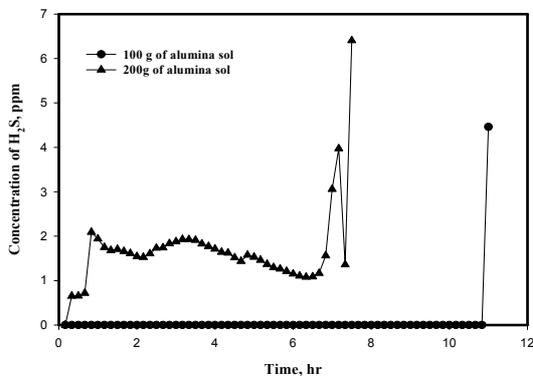


Fig. 2.  $H_2S$  breakthrough curves of ZZFCa sorbent added 100g and 200g of alumina sol with P.F.P.D during 1cycle of desulfurization

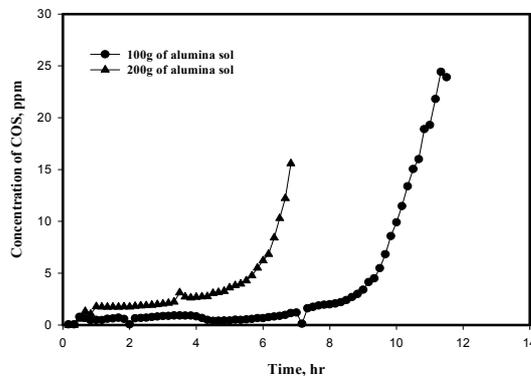


Fig. 3. COS breakthrough curves of ZZFCa sorbent added 100g and 200g of alumina sol with P.F.P.D during 1cycle of desulfurization at

480°C.

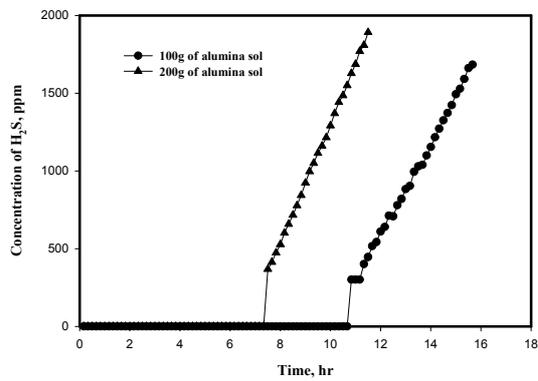


Fig. 4. H<sub>2</sub>S breakthrough curves of ZZFCa sorbent added 100g and 200g of alumina sol with TCD during 1 cycle of desulfurization at 480°C.

at 480°C.

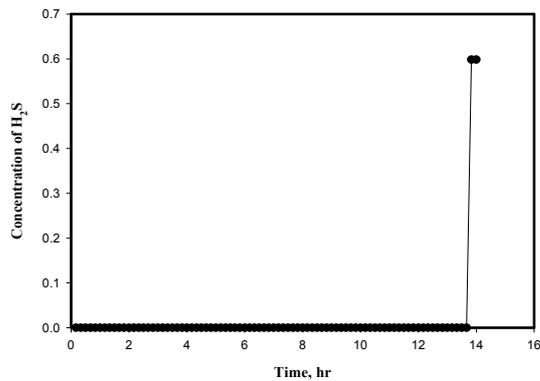


Fig. 5. H<sub>2</sub>S breakthrough curves of ZZFCa sorbent added 200g of alumina sol with P.F.P.D during 1 cycle of desulfurization at 600°C.

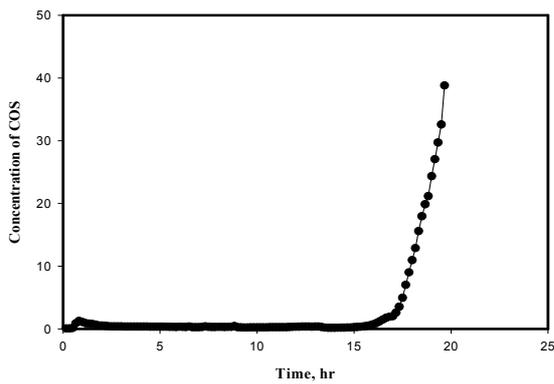


Fig. 6. COS breakthrough curves of ZZFCa sorbent added 200g of alumina sol with PFPD during 1 cycle of desulfurization at 600°C.

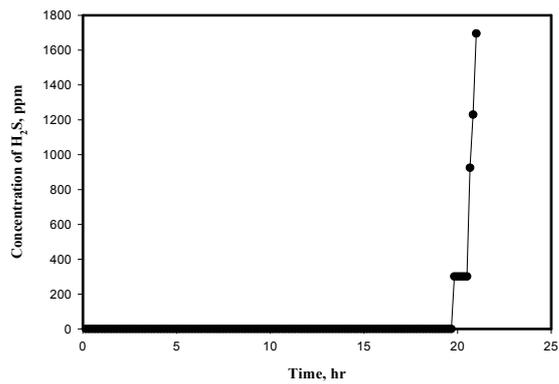


Fig. 7. H<sub>2</sub>S breakthrough curves of ZZFCa sorbent added 200g of alumina sol with TCD during 1 cycle of desulfurization at 600°C.