

고온 탈황을 위한 흡착제의 황화/재생 반응 특성

강동환, 박주원, 유경선¹, 한춘*, 이재구², 김재호²
 광운대학교 공과대학 화학공학과, ¹광운대학교 공과대학 환경공학과,
²한국에너지기술연구원
 (chan@daisy.kw.ac.kr*)

Regeneration characteristics of sulfated sorbent(Pure & modified Li₂ZrO₃)

D.H. Kang, J.W. Park, K.S. Yoo¹, C. Han*, J.K. Lee², J.H. Kim²
 Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ.,
¹Dept. of Env. Eng., Kwangwoon Univ.,
²Korea Institute of Energy Research
 (chan@daisy.kw.ac.kr*)

1. 서론

과학기술의 급진적인 발전과 많은 양의 화석연료 사용으로 인하여 대기중 온실가스 농도는 급속히 증가 하였으며, 환경오염문제의 심각성은 이미 잘 알려져 있다. 향후 세계적으로 온실가스 감축을 위한 특별한 조치를 취하지 않는 한 21세기는 지구온난화의 피해가 극심할 것으로 예상되어 자연 생태계는 물론 인간의 건강과 사회경제적 활동의 중심인 대기질, 산업, 수산업, 거주지, 수자원 등 자연과 인간의 모든 부분에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 전망된다. 이러한 문제점의 대안으로 에너지 절약이나 에너지원의 전환과 같은 방법을 연구하게 되었고, 적극적인 대안으로 재활용 방안이 연구되기 시작하였다. 여러 가지 처리 방법 중 폐기물 처리 공정의 관심이 날로 증가하면서 폐기물 가스화를 이용하여 에너지를 구하고자 상당한 연구가 이루어지고 있다. 폐기물 가스화 시스템을 제공해, 고효율로 운전하기 위해서는 합성가스에 포함된 황 화합물을 고온에서 제거하는 고온건식 탈황기술의 개발이 필수적이라고 할 수 있다. 기존의 습식 탈황공정은 열역학적으로 효율 면이나 2차 폐수처리 문제 등을 고려할 때 비효율적인 방법이므로 이에 대한 대안으로 비교적 높은 온도 조건 하에서 복합 산화물 흡수제를 이용한 고온건식탈황 기술은 고온에서 탈황제를 이용하여 가스를 직접 처리하므로 가스냉각에 따르는 타르응축의 방지가 가능하고, 열손실이 적으며, 수증기 및 고질량의 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율 면에서 높은 장점을 지니고 있다. 또한 고온건식탈황기술은 가스화복합발전(IGCC), 2세대 가압 연소발전(PFBC), 가스화연료전지(IGFC)등의 연료가스 정제를 위한 필수 요소들이다. 현재 개발중인 가스정제 공정의 고온건식탈황기술은 가스화기에서 생성된 연료 가스중에 H₂S, COS를 고온에서 제거하는 기술로 황화합물만을 선택적으로 흡수할 수 있는 탈황제를 사용하여 탈황을 수행하고, 이 탈황제를 재생하여 다시 사용하는 건식법이다. 고온건식 탈황공정에 사용되는 탈황제는 우수한 탈황능력과 내마모성이 좋아야 하는데 zinc계 탈황제는 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 것으로 기대되고 있는 탈황제이다. 하지만 이러한 단일 흡수제는 흡수제의 특성상 부식 및 열화반응 높은 재생에너지 등과 같은 문제점을 가지고 있다. 그리하여 기존의 탈황제에 대한 흡수능을 증진시키고 탈황, 재생시의 에너지 요구량을 절감하기 위해 두 가지 이상의 탈황제를 혼합한 탈황제가 고려되어 있으며 더욱 우수한 탈황제를 개발

하는 연구는 계속 진행되어지고 있다. 탈황반응제의 재생반응 경우 산소와 반응하여 급격한 발열반응으로 반응기 내에 온도 상승을 일으키는데 해결방안을 위해 zinc계 탈황제를 중심으로 많은 연구가 진행되어 지고 있다. 본 연구에서도 고온건식 탈황공정에 사용될 가능성이 있고 황제거능과 재생성이 우수하다고 판단되어지는 탈황제로 ZrO_2 와 Li_2CO_3 를 합성한 Li_2ZrO_3 (lithium zirconate)를 사용하여 고정층반응기에서 탈황된 흡수제로 재생 평가 실험을 수행하였다. Li_2ZrO_3 /Honeycomb의 재생성 향상을 위해 첨가제, 담지량, 재생온도, 유량에 변화를 주어 그 성능을 비교 평가 분석하였다. 이러한 부분적인 재생반응 실험과 XRD, GC, SEM분석을 종합하여 850°C에서 소성시켜 제조한 탈황제의 적합한 재생반응조건을 제시하고, 탈황제 개발의 기초 자료로 제공하고자 한다. 아울러 흡착제의 경제성 문제를 고려할 때 여러번 탈황/재생을 하여도 황화수소 제거능과 재생성이 유지되어야 하므로 황화/산화반응을 연속적으로 수행하여 재생 효과도 고찰하였다.

2. 실험

장치 개략도는 Fig. 1 과 같고 고정층 반응기 내부에 Li_2ZrO_3 를 10~40wt% 담지한 Honeycomb을 장착한 후, Ar gas를 주입하면서 중앙에 장착한 K-type의 thermocouple을 이용하여 반응온도를 700°C로 조정하였다. 원하는 반응온도가 유지되면 반응기내로 주입되는 Ar gas를 반응가스인 H_2S (0.25~1%)로 변경시키고 황화반응을 시작하였다. 고정층 반응기를 빠져가는 유출가스는 GC-8A(Shimazu)를 사용하여 분석하였고, GC column은 Heyseb Q이 충전된 8ft x 1/8의 teflon tube를 사용하였으며 일정한 온도에서 황화물을 분석하였다. H_2S 의 유량은 10cc/min - 300cc/min으로 실험하였다. 반응 전·후의 시료는 XRD, SEM/EDX, TGA를 이용하여 성분 분석하였다. 재생반응은 탈황된 흡수제에 공기와 H_2 를 위에서 아래로 고정층 반응기내로 흘려 실험하였고, 재생 반응온도를 700-980°C로 변화시키면서 탈황/재생 실험을 반복 수행 하였다.

4. 결과 및 토론

Li_2ZrO_3 /honeycomb 탈황제의 재생성을 살펴보기 위하여 700°C 에서 탈황시킨 반응제를 850°C, 900°C, 950°C, 980°C에서 air를 100ml/min으로 흘려주며 황화/재생 과정을 3회 반복 실험하여 얻은 반응제로 H_2S 흡수능을 비교하여 Fig. 1, 2, 3, 4에 나타내었다. 그 결과 850°C, 900°C에서는 재생성이 미미한 반면 950°C, 980°C에서는 제거율이 8% 향상된 것을 관찰 할 수 있었다. 탈황/재생 실험에서 Li_2ZrO_3 /honeycomb가 탈황이 되면 연한 초록의 Li_2S 가 생성되는 것을 확인 하였으며, 산소와 반응함에 따라 흰색의 Li_2SO_4 로 산화됨을 확인 할 수 있었다. 탈황반응과 재생반응을 온도에 변화를 주어 연속적으로 수행한 결과를 보면 점차 탈황반응의 성능이 감소하며 재생반응에 의하여 생성되는 아황산가스의 농도 역시 점차 감소하였다. 3회의 탈황반응과 재생반응을 수행한 결과 점진적인 탈황반응성의 감소를 유발하였으며 이는 Li_2ZrO_3 격자와 Li_2O/ZrO_2 의 격자의 변화에 따라 소결반응이 진행되어 향후 반응성의 감소를 유발하는 것으로 판단되나 보다 세밀한 후속연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 탈황/재생온도 980°C에서 Li_2ZrO_3 /honeycomb에 의하여 제거된 H_2S 의 양을 Li_2O 를 기준으로 환산하면, 각각 0.231, 0.0632, 0.0346mol로 나타났고 반응온도 700°C 에서도 Li_2O 의 전환율이 높지 않았으며 이는 H_2S 와의 반응에 의하여 결정격자구조가 변화하기 때문인 것으로 사료된다. 탈황반응된 반응제의 H_2 분위기 재생가능성을 구체적으로 확인하기 위하여 고정층 반응기에서 honeycomb에 Li_2ZrO_3 를 20~30wt%로 담지한 후, 반응온도 700°C, 재생온도 700°C 반응 H_2S 농도 1%, 반응 H_2S 유량 300ml/min으로 H_2S 제거실험을 하였고, 재생은 H_2 분위기 탈황-재생을 3회 반복하여 실험 하였다. Li_2ZrO_3 /honeycomb의 재생/탈황반응의 담지량 변화에 있어서 H_2S 에 대한 탈황제의 재생 반응성은 미미하였음을

확인하였고. 반응은 20min전에 완료 되어지는 것을 볼 수 있었다. 그 원인으로 재생반응에서 Air반응에 의해 sulfate가 생성된 경우 황화반응시 SO₂가 배출되는데, H₂ 재생시에는 SO₂가 생성되지 않는 것으로 보아 sulfate가 형성되지 않았음을 확인 할 수 있었으며, 탈황 후에 반응제에 심한 응집이 일어나기 때문인 것으로 사료되어 진다. 유량변화에 따른 탈황반응 된 반응제를 수소로 환원 시켰을 경우, 시간에 따른 재생 전환율을 보여주는 것이다. 재생반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 반응기체 H₂S의 유량을 300cc/min, 10cc/min으로 변환시키고, 700°C 온도구간에서 20wt%가 담지 되어있는 Li₂ZrO₃/Honeycomb으로 탈황반응을 수행하였다. 재생온도 구간 역시 700°C로 하여 실험을 하였다. 결과를 살펴보면 유량속도가 감소함에 따라서 초기반응속도가 현저히 감소함을 알 수 있으며, 유량이 증가할수록, 초기 반응속도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 유량이 증가할수록 기체 격막에서의 확산속도가 증가하기 때문이라고 사료된다. 연속 탈황-재생 반응을 통한 반응제의 성능평가를 위해 탈황-재생 반응을 6회 반복하여 그 결과를 도출한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 탈황 반응시 Li₂S가 생성되며 고온에서의 H₂ 환원 재생반응에서 이 sulfate들이 반응에 직접 참여한다. 재생되어진 흡수제는 다시 황화반응에 참여하게 되어 Li₂S로 다시 생성되는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 결론

반응온도별 실험에서 850°C, 900°C는 재생성이 미미한 반면 950°C, 980°C에서는 제거율이 8% 향상된 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 Li₂ZrO₃ 격자와 Li₂O/ZrO₂의 격자의 변화에 따라 소결반응이 진행되어 향후 반응성의 감소를 유발하는 것으로 판단되나 보다 세밀한 후속연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

탈황 반응된 반응제의 Air에 의한 재생반응에서 초기에는 잔류 H₂S가 배출되고 이후에 탈황반응에 의해 생성된 LiS와 O₂의 반응에 의해 SO₂가스가 생성되어지는 것을 확인하였고 H₂를 사용하는 경우 반응온도 700°C 이상에서 재생반응이 완만하게 진행되며 SO₂를 방출하지 않았음을 확인하였다. Li₂ZrO₃/honeycomb의 탈황-재생 반응의 담지량 변화에 있어서 H₂S에 대한 탈황제의 재생 반응성은 미미하였음을 확인하였고 탈황-재생 실험에서의 Li₂ZrO₃/honeycomb의 최적 재생 반응조건은 반응온도 700°C, Li₂ZrO₃담지량 20wt%, 유량 10 ml/min임을 확인하였다. 이는 유량이 증가할수록 흡수제의 내마모성이 떨어지면서 반응속도가 증가되어지기 때문이다. 탈황/재생온도 980°C에서 Li₂ZrO₃/honeycomb에 의하여 제거된 H₂S의 양을 Li₂O를 기준으로 환산하면, 각각 0.231, 0.0632, 0.0346mol로 나타났다. 6회의 탈황반응과 재생반응을 수행한 결과 점진적인 탈황반응성의 감소를 유발하였으며 이는 Li₂ZrO₃ 격자와 Li₂O/ZrO₂의 격자의 변화에 따라 소결반응이 진행되어 향후 반응성의 감소를 유발하는 것으로 판단되나 보다 세밀한 후속연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 반응제의 기-고반응 모델을 평가한 결과 반응차수는 1차이며 확산저항이 유효임을 확인하였고 미반응응축핵 모델에 부합하였다.

참고문헌

- 1) 10. K. Jothimurugesan, Gangwal, Santosh K. : "Regeneration of zinc titanate H₂S Sorbents" , Ind . Eng. Chem. Ree. 37, (1998)
- 2) Shirai, H. Characteristics of regeneration and H₂S removal during desulfurization -regeneration cycles using honeycomb type iron oxide sorbent in simulated hot coal gas, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 28, (4), 379-385 (2002).
- 3) Nakagawa K., Ohashi T., 1998, High temperature CO₂ absorption using lithium

- zirconate powder, Proceedings-Electrochemical Society, v. 145, pp. 370-376.
- 4) Rentian Xiong, Junichi Ida, Y.S. Lin, 2003, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, Chemical Engineering Science, v. 58, pp. 4377-4385.
 - 5) Jun-ichi Ida, Rentian Xiong, Y.S. Lin, 2003, Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate, Separation and Purification Technology, v. 1, pp. 1-12.
 - 6) Jun-ichi Ida, Y.S. Lin, 2003, Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate, Environ. Sci. Technol., v. 37, pp. 1999-2004
 - 7) Heriberto Pfeiffer, Kevin M. Knowles, 2004, Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, pp. 2433-3443.

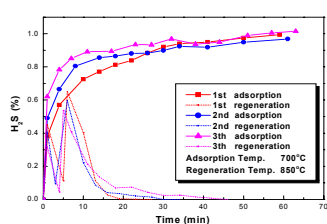


Fig. 1. Patterns of regenerated Li₂ZrO₃/honeycomb at 850°C.

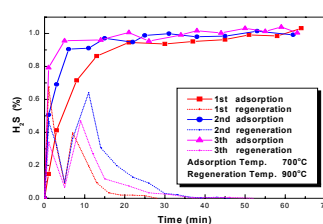


Fig. 2. Patterns of regenerated Li₂ZrO₃/honeycomb at 900°C.

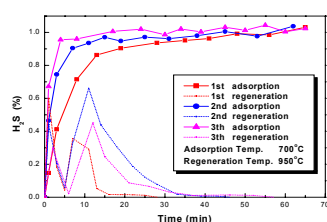


Fig. 3. Patterns of regenerated Li₂ZrO₃/honeycomb at 950°C.

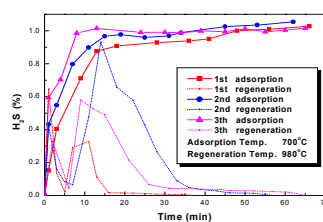


Fig. 4. Patterns of regenerated Li₂ZrO₃/honeycomb at 980°C.

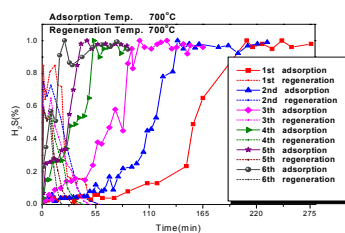


Fig. 5 6th patterns of regenerated Li₂ZrO₃/Honeycomb