

CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈황제의 소성온도에 따른 탈황성능 조사

이효송, 강민필, 이태진\*, 이영우  
 충남대학교 화학공학과  
 \*영남대학교 응용화학부

Investigation of Desulfurization Ability for CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbents  
 with Various Calcination Temperatures.

Hyo-Song Lee, Min-Pil Kang, Tae-Jin Lee\*, Young-Woo Rhee  
 Department of Chemical Engineering  
 Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea  
 \*School of Chemical Engineering and Technology  
 Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

### 서론

석탄 가스화 복합발전 (IGCC : Integrated coal Gasification Combined Cycle)은 높은 열효율의 측면에서 많은 연구가 이루어지고 있으며, 석탄가스의 고온정제 기술은 필수적이다. 특히 고온건식 탈황 공정은 가스터빈의 부식을 방지하기 위해 필수적인 공정이다 [1-2].

Westmoreland와 Harrison은 28가지의 원소에 대하여 고온에서 탈황실험을 실시하였고 [3], Ayala 등은 350°C ~ 550°C의 온도 범위에서 여러 가지 금속 산화물을 이용하여 H<sub>2</sub>S와의 열역학적 평형농도를 조사하였다. 그 결과 CuO가 Cu로 환원되는 것을 막는다면 CuO가 가장 우수한 탈황성능을 보인다는 것을 제시하였다 [4]. Song 등은 지지체 SiO<sub>2</sub>의 최적의 함량을 조사하였으며, 지지체로 25wt%의 SiO<sub>2</sub>를 사용하였을 경우에 구조적인 안정성이 유지되며 구리의 이용효율이 최대가 된다는 것을 알았다 [5]. Kyotani 등은 순수 CuO, CuO와 SiO<sub>2</sub>의 물리적 혼합물, SiO<sub>2</sub>로 지지된 CuO, SiO<sub>2</sub>에 분산된 CuO, zeolite로 지지된 CuO를 제조하여 탈황성능을 조사하였다. 그 결과 물리적으로 혼합된 탈황제 역시 지지된 탈황제와 거의 같은 반응을 나타냄으로써, 제법에 따라 탈황성능에 큰 차이가 없음을 보여주었다 [6].

본 연구에서는 지지체 SiO<sub>2</sub>의 함량을 25wt%로 고정하고, 첨가제 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 비를 달리하였다. 탈황제들은 소성온도를 700°C, 900°C, 1100°C로 달리하여 소성온도에 따른 탈황제의 탈황성능을 조사하였다. TGA 및 GC/microreactor를 이용한 실험을 통하여 제조된 탈황제들의 탈황성능을 조사하였다.

### 실험

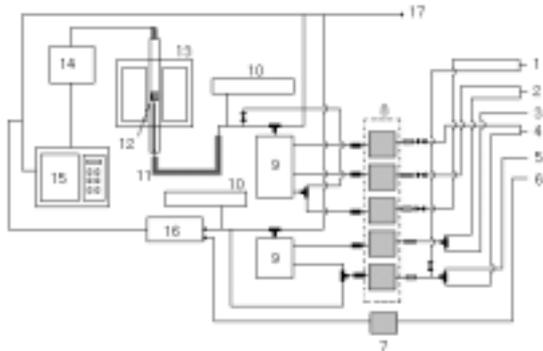
제조된 CFS 탈황제의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가제 함량은 전체의 7.5wt%, 15wt%, 22.5wt%로 달리하였으며, 지지체의 함량은 25wt%로 고정하여 제조하였다. 제조법은 탈황성능에 큰 차이가 나지 않았으므로, 제조에 용이한 단순 혼합법을 사용하였다. 제조된 탈황제들의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of various sorbents.

	Metal oxides (wt%)		SiO <sub>2</sub> (wt%)
	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CFS1	67.5	7.5	25
CFS2	60	15	
CFS3	52.5	22.5	

탈황제의 제조는 다음과 같은 순서로 이루어졌다. 우선 원하는 비율의 시료를 볼밀에 넣고 6시간 돌린 후, ethylene glycol을 첨가하여 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료를 사출기를 통하여 사출한 뒤, 200°C에서 4시간동안 건조하였다. 건조가 끝난 시료를 전기로에서 4시간 동안 소성하였다. 소성 후에 분쇄하고 90-106 $\mu$ m의 원하는 크기 범위로 탈황제를 제조하였다. 특히 소성온도는 700°C, 900°C, 1100°C로 달리하여, 소성온도에 따른 탈황제의 탈황성능을 조사하고자 하였다.

제조된 탈황제들은 TGA 및 GC/microreactor를 이용하여 screening test 및 장기사이클 실험을 실시하였다. TGA는 TGA2050 모델을 사용하였으며, GC는 M600D 모델을 사용하였다. 가스의 흐름은 MFCs에 의하여 조절되며, mixing tank에서 혼합된 후 TGA부나 GC/microreactor부로 유입된다. TGA 실험에는 약 10mg 그리고 GC/microreactor 실험에는 약 3g의 시료를 사용하였다. 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 모사가스는 크게 황화공정 및 재생공정의 두 부분으로 나눌 수 있으며, 사용된 모사가스의 조성을 Table 2에 나타내었다.



1. N<sub>2</sub>
2. H<sub>2</sub>S
3. SO<sub>2</sub>
4. Mixed gas
5. Air
6. N<sub>2</sub>
7. Flow meter
8. MFC
9. Mixing tank
10. Syringe pump
11. Heating tape
12. Sample
13. Microreactor
14. Water trap
15. GC
16. TGA
17. Vent

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Composition of simulated gas.

Sulfidation		Regeneration	
H <sub>2</sub>	12.1 vol.%	O <sub>2</sub>	5 vol.%
CO	19.1vol.%	N <sub>2</sub>	Bal.
CO <sub>2</sub>	6.8 vol.%		
H <sub>2</sub> S	for TGA: 0.28 vol.% ; for GC: 1 vol.%		
H <sub>2</sub> O	10.8 vol.%		
N <sub>2</sub>	Bal.		

### 결과 및 토론

CFS 탈황제의 소성온도에 따른 XRD를 비교한 결과, 소성온도가 700°C, 900°C일 때의 XRD는 동일한 형태를 보였다. 그러나 소성온도가 1100°C인 경우에  $\text{CuFeO}_2$ 라는 새로운 화합물형태를 발견할 수 있었다. 기존의  $\text{CuO}$ 의 탈황형태는 주로  $\text{Cu}_2\text{S}$ 의 형태로 이루어졌다. 그러나  $\text{CuFeO}_2$ 라는 새로운 화합물이 발견됨으로써, 기존의 탈황성능보다 높은 탈황성능을 나타내는  $\text{CuFeS}_2$ 의 새로운 형태의 탈황이 가능하다는 것을 보여준다. Fig. 2와 Fig. 3에 CFS1 탈황제의 소성온도가 900°C, 1100°C일 때의 XRD 결과를 나타내었다.

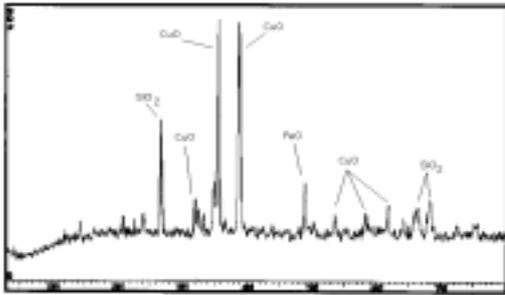


Fig. 2. XRD result of CFS1(900°C).

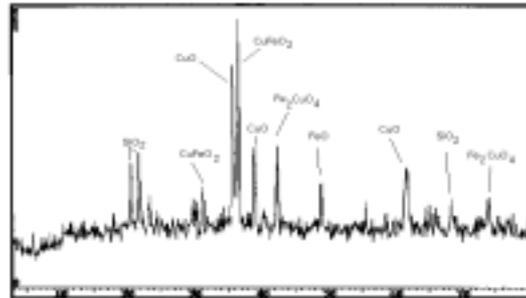


Fig. 3. XRD result of CFS1(1100°C).

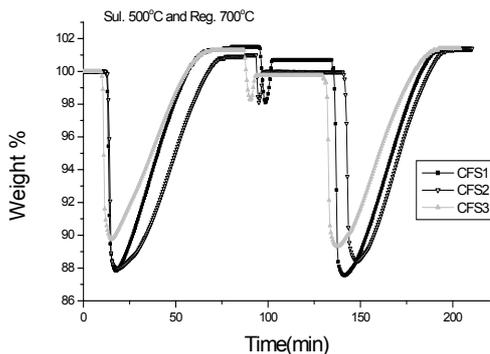


Fig. 4. TGA results of CFS sorbents.

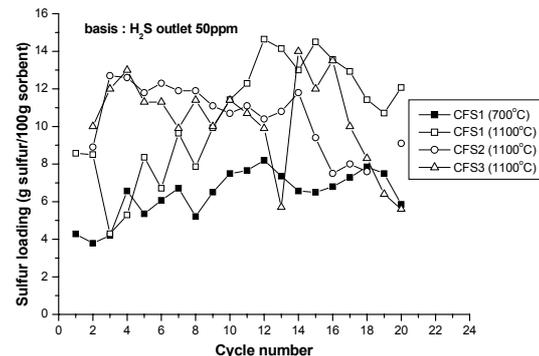


Fig. 5. Multi-cycle test of CFS sorbents.

Fig. 4에는 700°C에서 소성한 CFS 탈황제들의 TGA 실험결과를 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, CFS1 탈황제가 가장 높은 탈황성능을 나타내었다. 그리고 모든 탈황제가 10%이상의 높은 탈황성능을 보여주었다.

Fig. 5에는 CFS 탈황제들의 장기사이클 실험결과를 비교하여 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, 700°C에서 소성한 탈황제보다 1100°C에서 소성한 탈황제의 탈황성능이 전체적으로 높게 나타났다. 이는 새로운 형태의 화합물인  $\text{CuFeO}_2$ 의 형성에 의한 것으로 사료된다. 또한 1100°C에서 소성한 탈황제 중에서는 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 가장 적은 CFS1 탈황제의 탈황성능이 CFS2, CFS3 탈황제보다 높게 나타났다. 이는 주 반응물질인  $\text{CuO}$ 의 함량이 증가할수록 탈황성능이 증가한다는 기존의 실험과 같은 결과이며, 첨가제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 수증기의 영향을 많이 받는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가하여서 탈황성능이 감소하는 것으로 사료된다. 특히 1100°C에서 소성한 CFS1 탈황제의 경우, 고정층에서 나타나는 일부 cycle에서의 채널링 현상을 제외하고는 100cycle 동안 전체적으로 약 10g sulfur/100g sorbent의 안정된 탈황성능을 보여주었다.

실험결과, CFS 탈황제의 경우에는 700°C, 900°C에서 나타나지 않았던 새로운 화합물 형태인  $\text{CuFeO}_2$  형태가 소성온도를 1100°C로 하였을 때 나타났다. 이로써 기존의  $\text{Cu}_2\text{S}$  형태와는 다른 새로운  $\text{CuFeS}_2$ 의 새로운 탈황형태를 발견하였다. 또한, 장기사이클 실험을 통하여 1100°C에서 소성한 CFS 탈황제가 기존의 탈황제에 비하여 높은 탈황성능을 달성할 수 있다는 것을 확인하였다. 특히, 1100°C에서 소성한 CFS1 탈황제의 경우에는 100cycle동안 전체적으로 약 10%의 안정된 탈황성능을 유지하는 것으로 나타났다.

### 감사

본 연구는 IGCC 기초기술 개발을 위한 G7 프로그램의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. Ryu, C. G., Wi, Y. H., Lee, C. B. and Yoo, L. O. : "Removal for the Development of High Temperature Sorbent for IGCC(I)", *Chemical Industry and Technology*, **16**, 17 (1998).
2. Moon, S. J. and Ihm, S. K. : "Characteristics of Bimetallic Cobalt and Molybdenum Catalysts Supported on Activated Carbon or Alumina in Hydrodesulfurization", *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 214 (1991).
3. Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. : "Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases", *Environmental Science & Technology*, **10**, 659 (1976).
4. Ayala, R. E., Venkataramani, V. S., Abbasian, J. and Hill, A. H. : "Advanced Low-Temperature Sorbent", *Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting*, **1**, 407 (1995).
5. Song, Y. K., Lee, K. B., Lee, H. S. and Rhee, Y. W. : "Reactivity of Copper Oxide-Based Sorbent in Coal Gas Desulfurization", *Korean, J. Chem. Eng.*, **17**, 691 (2000).
6. Kyotani, T., Kawashima, H., Tomita, A., Palmer and Furimsky, E. : "Removal of  $\text{H}_2\text{S}$  from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents," *Fuel*, **68**, 74 (1989).