

아연계 탈황제의 내마모성을 위한 첨가제 Al_2O_3 의 영향

조인학, 박노국, 윤석훈, 한기보, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부 반응공학연구실
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

The effect of Al_2O_3 as additive for the attrition resistance of zinc based
 desulfurization sorbents

In-Hak Cho, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

석탄가스화 복합발전시스템(IGCC : Integrated coal Gasification Combined Cycle system)은 기존의 화력발전방식보다 발전효율이 높으며 환경친화적인 차세대 신에너지기술로서 21세기 에너지 수급문제를 해결하기 위한 연구자들의 관심을 모으고 있다. IGCC기술은 석탄을 가스화공정에서 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스를 생산하고, 생산된 연료 가스는 가스터어빈이나 연료전지와 같은 발전설비를 이용하여 전기를 생산하거나, 화학 반응에 의한 화학원료합성 또는 수송연료합성에 사용될 수 있다. 이와 같이 석탄가스화로부터 얻어지는 연료가스는 전기생산과 더불어 수송연료와 화학원료를 합성하는 등의 다양한 분야에 적용될 수 있기 때문에 이 기술로부터 얻을 수 있는 파급효과는 매우 클 것으로 기대하고 있다. 그러나 석탄과 같은 화석연료의 가스화 과정에서 상당량의 황화합물이 함께 생성되기 때문에 이들 기체상 황화합물을 선택적으로 제거하는 것이 무엇보다 중요하다. 석탄의 가스화과정에서는 수천 ppmv 수준의 H_2S 가 합성가스와 함께 배출되는데, 기체상의 황화합물은 고온에서 금속과 반응하여 부식에 의한 장치 및 설비에 손상을 줄 수 있으며, 특히 터어빈과 같은 고가의 발전설비에 치명적인 해를 끼치는 영향을 줄 수 있다. 또한 가스터어빈에서 연소되어 SO_2 로 배출될 경우 산성비를 유발하는 대기오염 원인으로 작용할 수도 있다. 이러한 이유로 석탄가스에서 배출되는 황화합물은 반드시 제거되어야 된다. 이러한 황화합물을 선택적으로 제거하기 위하여 고온건식 탈황공정이 연구개발되고 있다. 고온건식 탈황공정에서 사용되는 탈황제로는 아연계, 구리계, 철계 등 다양한 금속산화물들이 적용될 수 있다. 이들 중에서 아연계 탈황제의 성능이 우수한 것으로 알려져 있는데, zinc titanate 또는 zinc ferrite 등이 이미 연구개발되어 데모연구가 진행된 바 있다. 그러나 이들 탈황제는 고온건식 탈황공정에서 주로 채택하고 있는 유동층 반응시스템에 적용하기에는 내마모성이 너무 낮은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 고온건식 탈황의 선두 연구그룹인 미국의 RTI의 경우에도 이를 극복하기 위한 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 아연계 탈황제의 내마모성을 위하여 첨가제로 알루미늄을 적용하였으며, 산화아연과 알루미늄의 결합으로부터 생성되는 zinc aluminate의 생성으로부터 내마모성을 개선하고자 하였다. 산화아연과 알루미늄의 혼합비에 따른 zinc aluminate의 생성정도를 조사하고, 이들 탈황제의 마모특성을 조사하였다.

탈황제의 제조 및 실험방법

본 연구에서 사용된 탈황제는 주 원료물질로 ZnO 와 첨가제로 Al_2O_3 를 사용하고, 이들 성분들을 물과 함께 혼합하여 슬러리를 제조하여 분무건조법에 의해서 성형되었다. ZnO 는 공업용 분말 고무용 산화아연을 사용하였으며, Al_2O_3 는 질산계 알루미늄을 혼합하

여 두 성분의 비를 Table 1과 같은 조성으로 혼합하였다. 준비된 슬러리는 24 h 동안 충분히 혼합되었으며, 슬러리의 점도는 약 400 cP 정도였다. 성형을 위하여 분무건조기가 사용되었는데, 분무건조기의 분사기는 디스크형 분사장치인 오토마이저가 사용되었으며, 디스크의 회전속도는 6000 rpm, 분무건조기의 내부온도는 110 °C로 유지되었다. 분무건조법으로 성형된 평균입도 50 μm 정도의 탈황제는 1000 °C에서 4 h 동안 소성시켰다.

탈황제의 내마모성 실험은 ASTM D 5757-95에 준하여 제작된 마모시험장치에서 수행되어졌다. 마모시험장치는 유동화 가스 주입부, 탈황제의 유동화 튜브, 미세입자 포집부, 유속 및 유량 측정부로 구성되어 있다. 유동층 칼럼하부의 분산판은 0.3 mm, 3-hole이 사용되었으며, 유동화 가스는 질소를 사용하였다. 실험방법은 마모시험장치의 유동화 부분에 50 g의 탈황제를 충전하고, 유동화 가스를 10 L/min의 유속으로 흘려주었다. 유속은 습식 가스미터를 이용하여 측정하였으며, 표준온도 및 압력상태의 조건으로 보정하였다. 유동화 칼럼내부의 평균습도는 약 30 % 정도로 유지시켰다. 마모실험을 시작한 후 매 1시간 간격으로 유동층 칼럼출구에 장착된 미세분말 포집기를 교체하여 5시간 동안 마모 손실량을 측정하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 아연계 탈황제의 내마모성을 개선하기 위하여 첨가제로 Al_2O_3 를 적용하였으며 Table 1에 나타낸 것과 같이 $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합비를 ZA-1(90:10), ZA-2(80:20), ZA-3(70:30), ZA-4(60:40), ZA-5(50:50)로 조절하여 다섯 가지 탈황제를 제조하였다. 제조된 탈황제의 결정학적 구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 탈황제의 XRD pattern으로 관찰된 결정구조는 전형적인 ZnO 의 wurtzite 구조와 zinc aluminate(ZnAl_2O_4)의 스피넬구조로 나타났다. ZnO 의 함량이 높을수록 ZnO wurtzite 구조의 피크 세기가 강하게 나타났으며, Al_2O_3 의 함량이 증가될수록 zinc aluminate의 스피넬구조에 해당되는 피크 세기가 강하게 나타났다. ZnO 와 Al_2O_3 의 함량을 조절함으로써 결정구조가 다른 탈황제의 시료가 제조되었다. 이들 탈황제의 내마모성을 조사하기 위하여 마모시험장치를 이용하여 내마모성을 측정하였다.

$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량을 변화시켜 제조된 다섯 가지 탈황제의 마모시험결과를 Table 2에 나타내었다. 마모실험이 진행되는 5 h 동안 손실된 양을 AI(%)로 나타내었으며, 초기의 1 h 동안 마모된 양을 제외한 나머지 4 h 동안 마모된 양을 CAI(%)로 나타내었다. 결과에서 나타낸 것과 같이 탈황제는 Al_2O_3 첨가제의 함량이 높을수록 마모가 적게 진행되었다. 이와 같은 결과는 앞서 XRD pattern에서 나타낸 것과 같이 Al_2O_3 의 함량이 높은 탈황제에 zinc aluminate와 같은 스피넬구조가 많이 형성되어 있기 때문이다. Zinc aluminate는 대단히 안정한 복합금속산화물로서 기계적 강도가 높은 특성을 갖고 있다. 그러나 zinc aluminate는 H_2S 와 화학적으로 반응성이 거의 없기 때문에 탈황제로서는 유용하지 못하다. 그러므로 탈황제의 내마모성을 높이기 위하여 Al_2O_3 의 함량을 높이는 것은 바람직하지 못하다고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 zinc aluminate를 부분적으로 합성하고자 하는 이유는 적절한 ZnO 와 Al_2O_3 의 혼합비를 조절함으로써 내마모성과 반응성이 동시에 만족되는 최적 혼합비를 찾기 위함이다.

한편, $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성비에 따른 마모실험에서 마모실험의 진행시간에 따른 마모되어 손실된 양을 측정한 결과, Fig. 2에 나타낸 것과 같이 Al_2O_3 의 첨가량이 증가될수록 초기 1 h 동안의 마모손실량이 차이가 분명하게 나타났다. 일반적으로 탈황제의 마모손실은 초기 1 h 이내에 많이 진행되는데, 내마모성이 우수한 탈황제일수록 초기 1 h 동안의 마모손실량이 낮게 나타난다. 본 연구의 실험결과에서는 Al_2O_3 의 첨가량이 30-50%인 탈황제는 거의 동일한 마모율을 보이며 낮게 유지되었으나, 첨가량이 10 그리고 20%인 탈황제는 함량이 낮을수록 마모손실량이 증가되었다. 이와 같은 결과들은 마모속도로 나타낼 수 있는데, 결과적으로 Al_2O_3 의 함량이 증가되어 zinc aluminate의 함성된 정도가 높을수록 탈

황제의 내마모성은 증가된다고 판단된다.

결론

본 연구에서는 고온건식 탈황공정에 적용되는 탈황제로 ZnO/Al₂O₃ 함량을 달리하여 탈황제를 제조하였다. Al₂O₃의 함량을 적절히 조절하여 ZnO의 소결 및 열화현상에 의한 활성저하를 억제할 수 있으며, Al₂O₃의 첨가량이 높을수록 탈황제의 내마모성도 함께 증가되는 것을 알 수 있었다. 그러나 반응성 실험을 통하여 반응성과 내마모성이 동시에 만족되는 결과를 얻기 위해서는 최적화 실험이 요구된다. 본 연구의 선행연구의 결과와 비교하면 ZnO/Al₂O₃ 탈황제의 최적 조성이 ZA-3(70:30)인 것을 확인하였다.

참고문헌

1. 박노국, 이종욱, 류시욱, 이태진, 김재창 "H₂S 제거를 위한 ZnO-Al₂O₃ 탈황제의 제조 및 반응특성 연구", 한국에너지공학회지, 11(2), 136~141, 2002
2. Suk Yong Jung, Soo Jae Lee, Tae Jin Lee, Chong Kul Ryu, Jae Chang Kim "H₂S removal and regeneration properties of Zn-Al based sorbents promoted with various promoters", Catalysis Today, 111, (2006), 217-222
3. M. Pineda, J.M. Palacios, L. Alonso, E. Garcia, R. Moliner "Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor", Fuel, 79, (2000), 885-895
4. 박노국, 김장희, 김기석, 이태진, 박영우, 이창근 "고온석탄가스에서 아연계 탈황제에 의한 H₂S의 제거", 화학공학, 34(4), 435~442, 1996
5. No-Kuk Park, "The Development of Zinc-based Sorbents for Hot-gas Desulfurization", 영남대학교 박사학위 논문 (2002)

Table 1. ZnO/Al₂O₃의 조성비에 따른 제조조건

Sorbents	Contents		Calcination conditions	
	ZnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Temp. (°C)	Time (hr)
ZA-1	90	10	1000	4
ZA-2	80	20	1000	4
ZA-3	70	30	1000	4
ZA-4	60	40	1000	4
ZA-5	50	50	1000	4

Table 2. 탈황제의 마모지표와 수정마모지표

Sorbents	AI (%)	CAI (%)	Flow rate (L/min)	Temp. °C
ZA-1	68.0667	25.60	10	22
ZA-2	62.900	28.65	10	18
ZA-3	54.360	32.16	10	15
ZA-4	52.550	28.45	10	15
ZA-5	46.880	25.08	10	18

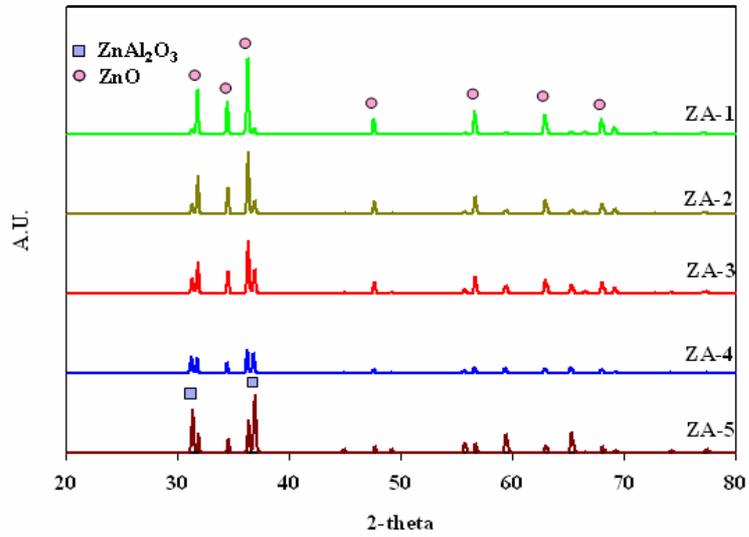


Fig. 1. ZnO/Al₂O₃의 조성비에 따른 탈황제의 XRD patterns.

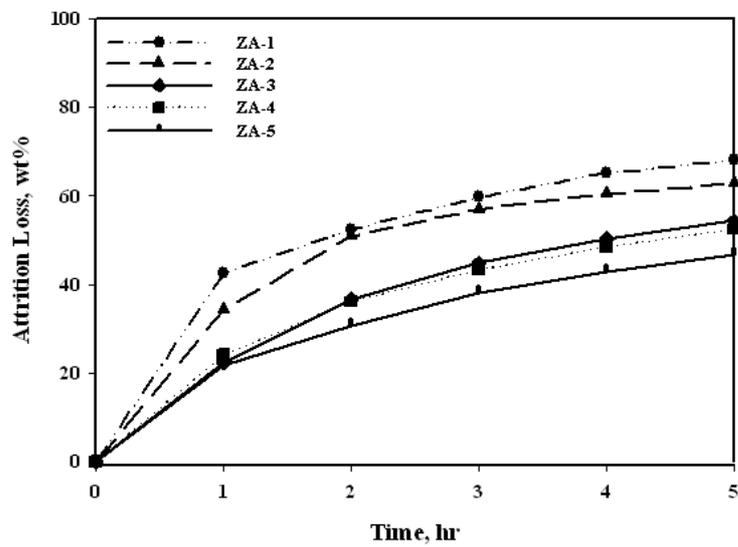


Fig. 2. 탈황제의 마모시간에 따른 마모손실량.