

## Co, Ni이 첨가된 고온 건식 Zn-Ti계 탈황제 개발

전희권, 이태진, 김재창  
 경북대학교 공과대학 화학공학과  
 영남대학교 공과대학 화학공학과

### A study of Zn-Ti-based H<sub>2</sub>S removal sorbents promoted with cobalt and nickel oxides

Hee Kwon Jun, Tae Jin Lee, Jae Chang Kim  
 Department of Chemical Engineering Kyungpook National University  
 Department of Chemical Engineering youngnam National University

#### 서론

석탄 가스화 복합발전(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 석탄으로부터 에너지를 생산하는 효과적이고 환경 친화적인 기술로 주목받고 있다[1]. 이러한 기술을 이용하기 위해서 석탄 가스에 포함된 오염물 특히 H<sub>2</sub>S의 제거는 장치 부식을 막을 뿐만 아니라 배출가스의 SO<sub>2</sub>를 억제하기 위하여 필수적이다. 습식 및 건식 탈황법이 활용되지만 에너지 효율면에서 건식 탈황법이 증가하는 추세이며 탈황 및 재생성이 우수한 금속 산화물을 개발하고자 중온 및 고온의 실험 조건에서 많은 연구가 진행되어지고 있다[2-5]. 그 중에서 Zn-Ti 계 탈황제가 우수한 금속 산화물 조합으로 주목 받고 있으나 고온에서의 열화, 중온 영역에서 재생성의 문제점을 드러내고 있다. 최근 몇몇 연구자들에 의해 이를 극복하고자 여러 가지 첨가제 및 지지체를 제시하고 있으나 탈황제내에서 이들의 역할 규명은 미진한 단계이다.

본 연구에서는 Zn-Ti 계 탈황제에 코발트, 니켈 첨가제를 첨가하여 중온의 실험 영역에서 탈황 및 재생 실험이 수행되었고 반복 회수에 따른 비 활성화가 검토되었다. 또한 첨가된 니켈, 코발트가 H<sub>2</sub>S 흡수 반응에서 활성점으로 작용하는지를 규명하기 위해서 탈황 반응이후 XRD를 이용하여 구조 변화를 관찰하였고 재생 반응이후 sulfate 형성 여부를 조사하기 위하여 FT-IR 이 검토되었다. 이를 토대로 첨가된 코발트, 니켈이 Zn-Ti 계 탈황제에 미치는 영향 및 탈황 및 재생 반응에서의 역할을 규명하였다.

#### 실험

본 연구에 사용된 반응 장치는 상압 고정층 흐름 반응기이며 H<sub>2</sub>S에 의한 부식을 고려하여 석영관 반응기를 사용하였다. 반응기의 지름은 1 cm이며 탈황 및 재생 반응시 총 유량은 50 cc/min 로 고정하였다. 또한 과도한 압력강하 및 channeling 현상을 방지하기 위하여서 공간 속도는 5000 h<sup>-1</sup> 유지하였다. 반응기 출구 부분은 수증기 응축을 방지하기 위해 120℃로 유지하였고, 반응기 출구의 배출가스 분석은 TCD를 장착한 G.C (Gas Chromatography)를 사용하였다. 분리관은 Porapak N을 사용하였으며 반응 온도는 중온 영역(탈황 온도: 480℃, 재생 온도: 580℃)에서 수행하였다. 실험 가스 조성은 Table 1에 나타내었으며 탈황 반응은 반응기 출구에서 배출되는 H<sub>2</sub>S의 농도가 15000ppm 될 때까지 수행하였다. 재생 반응에서 사용된 O<sub>2</sub>의 농도는 3%이며 발열 반응에 의한 탈황제의 변형을 최소화하였다. 탈황제의 제조는 물리적인 혼합법을 선택하였고 무기물(벤토나이트) 및 유기물(에틸린 글리콜) 바인더를 이용하여 압출 성형하였다. 건조 및 소성 과정을 거쳐 실험에 적당한 입자 크기인 250-300μm 로 체분리를 하였으며 소성 온도는 1000℃로 고정하였다. Zn과 Ti는 1.5 비율로 고정하였고 코발트 및 니켈 첨가제의 첨가량은 5-25 wt%로 변화시켜 탈황 및 재생성의 향상을 도모하였고 각각의 첨가제들의 역할을 규명하였다.

**Table 1. Experimental conditions for Zn-Ti-based sorbents**

	<b>Sulfidation</b>		<b>Regeneration</b>	
<b>Temperature (°C)</b>	<b>High : 480</b>		<b>High : 580</b>	
<b>pressure (atm)</b>	<b>1</b>		<b>1</b>	
<b>Flow rate (mL/min)</b>	<b>50</b>		<b>50</b>	
<b>Gas composition (vol.%)</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>1.5</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>3</b>
	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>11.7</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>balance</b>
	<b>CO</b>	<b>9.6</b>		
	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>5.2</b>		
	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>balance</b>		

### 결과

Figure 1 은 니켈, 코발트가 첨가된 Zn-Ti 계 탈황제들의 중온의 실험 영역(탈황 온도 : 480°C, 재생 온도 : 580°C)에서 반복 회수에 따른 황 흡수력을 나타낸 그림이다. 가로축은 탈황 및 재생 반응을 1 회로 간주 했을때의 반복 회수를 나타낸 것이고 세로축은 H<sub>2</sub>S 과과 곡선에서 H<sub>2</sub>S 의 출구 농도가 200 ppm 에 도달할 때까지 흡수된 황 흡수력을 의미한다. 첨가제가 첨가되지 않은 Zn-Ti 계 탈황제의 경우(ZT) 초기 2-3 반복 회수의 황 흡수력은 10%로 비교적 높은 황 흡수력이 관찰되지만 반복 회수가 증가함에 따라 비 활성화 경향이 뚜렷하게 관찰되고 있다. 코발트 및 니켈이 첨가된 탈황제(ZTC, ZTN)의 경우 초기 2-3 반복 회수에서 15-16% 의 높은 황 흡수력을 보이고 있으며 첨가량이 증가 함에 따라 비 활성화 현상은 현격하게 감소하고 있음을 볼 수 있다. 또한 코발트, 니켈이 동시 첨가된 Zn-Ti 계 탈황제(ZTCN)의 경우에도 코발트, 니켈 상호간의 첨가량에 관계없이 두 첨가제의 합이 탈황제의 20 wt% 일 때 15-16% 의 황 흡수력이 관찰되었고 반복 회수에 따른 비 활성화 현상은 관찰되지 않았다. 비 활성화 경향은 이전의 논문에서 밝혀진 바와 같이 탈황 반응시 탈황제의 팽창, 재생 반응시 수축에 따른 탈황제의 물리적인 변화와 직접적인 관계가 있으며 이는 반응 속도 변화로 설명될 수 있다[6]. 첨가제가 첨가되지 않은 ZT 탈황제는 반복 회수가 증가함에 따라 탈황제의 팽창, 수축으로 인해 물리적인 변화를 야기시키지만 코발트, 니켈 첨가제는 Zn-Ti 계 탈황제의 물리적인 변화를 최소화 시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 탈황 반응시 코발트, 니켈 첨가제가 H<sub>2</sub>S 흡수 반응에 미치는 영향을 검토하기 위해서 탈황 및 재생 반응 이후 각 탈황제들의 XRD 결과를 Table 2에 나타내었다. 반응전 모든 탈황제는 완전한 스피넬 구조를 이루고 있으며 탈황 반응이후 모든 탈황제는 Ti를 제외한 모든 금속이 H<sub>2</sub>S 와 반응하여 금속 황화물을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 아연 금속 뿐만아니라 첨가된 코발트, 니켈 또한 흡수 반응에 참여하고 있음을 알 수 있다.

탈황제는 황 흡수력 뿐만 아니라 재생 특성 또한 중요한 요소중의 하나이다. 따라서 각 탈황제들의 재생 특성이 중온의 실험 영역에서 고찰되었고 그 결과를 Figure 2 에 나타내었다. 재생 반응은 3% 산소를 포함한 희석가스를 사용하였고, 사용된 산소가 모두 소모되면서 SO<sub>2</sub>를 배출할 때 최대 농도는 2% 이다. ZT 및 ZTN 탈황제의 경우 580°C 재생온도에서 1.5% 이하의 낮은 SO<sub>2</sub> 배출 농도를 보이고 있으며 사용된 산소를 완전히 소모하지 못하고 있음을 알 수 있다. 이는 580°C 재생 온도가 낮아 ZnS, Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 와 산소 반응이 원활히 진행되지 못함을 의미한다. 하지만 ZTC, ZTCN 탈황제의 경우 사용된 3% 산소를 모두 소모하면서 2% 의 SO<sub>2</sub>를 배출하고 재생 시간 또한 단축되고 있음을 볼 수 있다.

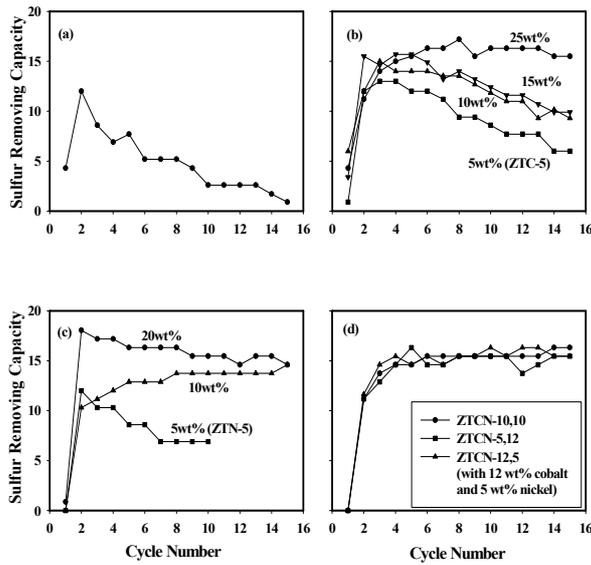


Figure 1. Sulfur removing capacity (g sulfur/g sorbent x 100) of various sorbents at middle temperature: (a) ZT (b) ZTC (c) ZTN (d) ZTCN

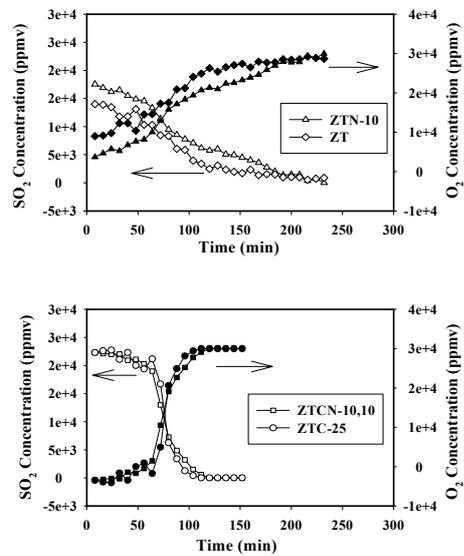


Figure 2. SO<sub>2</sub> emissions and amounts of oxygen used for various sorbents during regeneration at middle temperature: Filled symbols: O<sub>2</sub> concentration, Open symbols: SO<sub>2</sub> concentration

Table 2. XRD patterns of various sorbents before and after reactions at middle temperature

	Fresh	sulfurized	regenerated
ZT	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	ZnS, TiO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , ZnO, TiO <sub>2</sub>
ZTC-25	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (ZnCoTiO <sub>4</sub> )	ZnS, Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , TiO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (ZnCoTiO <sub>4</sub> ), TiO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
ZTN-20	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	ZnS, Ni <sub>x</sub> S <sub>y</sub> , TiO <sub>2</sub> (anatase)	ZnO, NiO, TiO <sub>2</sub> (anatase)
ZTCN-10, 10	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> (rutile)	ZnS, TiO <sub>2</sub> (anatase, rutile)	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , ZnO, NiO, TiO <sub>2</sub> (anatase, rutile)

또한, 각 탈황제들의 보다 자세한 재생 특성을 관찰하고자 TPO(Temperature Programmed Oxidation) 실험이 수행되었고 Figure 3에 나타내었다. ZT와 ZTN 탈황제의 경우 550-630℃에서 주된 SO<sub>2</sub> 피크가 관찰되지만 코발트가 첨가된 ZTC, ZTCN 탈황제의 경우 탈황 온도와 동일한 온도인 480℃에서조차 2%의 SO<sub>2</sub>를 배출하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 코발트 효과로 보여지며 코발트 첨가제가 H<sub>2</sub>S 흡수 반응에 참여함을 고려할 때 흡수 반응이후 형성된 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>는 ZnS, Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub>와 달리 480℃ 이하의 재생 온도에서조차 산소와 반응이 진행됨을 의미한다. 또한 Table 2의 결과에서처럼 ZTC-25 탈황제의 경우 두 종류의 황화물(ZnS, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)이 존재함에도 불구하고 빠른 재생 특성을 보이는 이유는 재생 반응은 발열 반응으로 낮은 온도에서 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>가 반응하면서 발생하는 열이 ZnS를 재생 시키는데 필요한 열을 공급하기 때문에 코발트가 첨가된 탈황제는 우수한 재생 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 한편, Figure 3의 결과에서 코발트가 25wt% 첨가된 탈황제의 TPO 실험의 경우 730℃에서 SO<sub>2</sub> 배출 피크가 관찰되어지는데 이러한 원

인을 규명하기 위하여 각 탈황제들의 580°C 재생 실험 이후 FT-IR을 분석하였고 Figure 4에 나타내었다. ZT, ZTN-20, ZTC-10 탈황제와 달리 ZTC-25 탈황제의 경우 1100cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 흡수 피크가 관찰된다. 이 피크는 sulfate(SO<sub>4</sub>) 피크로 규명되었으며 코발트로 인한 CoSO<sub>4</sub>에 기인한 것으로 계속되는 탈황 반응의 환원 분위기에서 SO<sub>2</sub> Slippage를 초래하는 주된 원인으로 판단된다. 코발트 첨가제가 낮은 온도에서조차 재생 반응이 진행된다 하더라도 sulfate 형성 반응과 경쟁적으로 발생함을 알 수 있으며 Zn-Ti 계 탈황제에 코발트 첨가량은 10wt%가 최대이다. 결론적으로 코발트, 니켈 첨가제는 황 흡수력을 향상시켰고 특히 Zn-Ti 계 탈황제의 비 활성화 현상을 최소화시켰다. 또한 코발트 첨가제의 경우 비록 과도한 양이 첨가되었을 때는 sulfate를 형성하였지만 재생 특성에 탁월한 효과가 있는 것으로 나타났다. 따라서 첨가제 코발트, 니켈이 동시에 10 wt% 첨가된 Zn-Ti 계탈황제가 탈황 및 재생 특성을 모두 만족하는 탈황제로 판단된다.

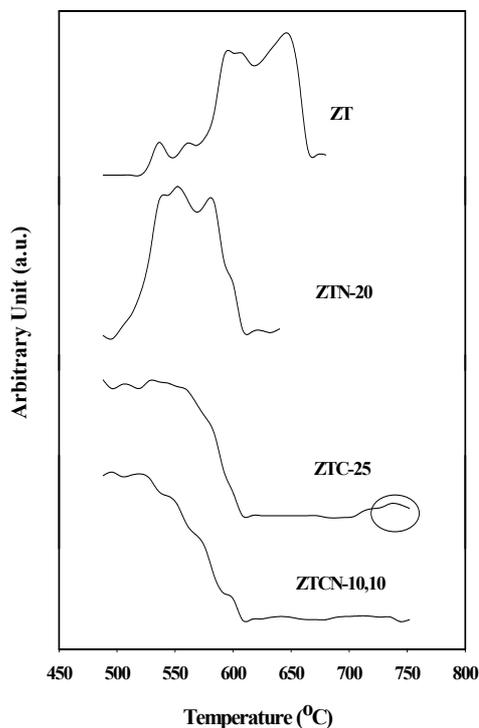


Figure 3. SO<sub>2</sub> TPO results of various sorbents

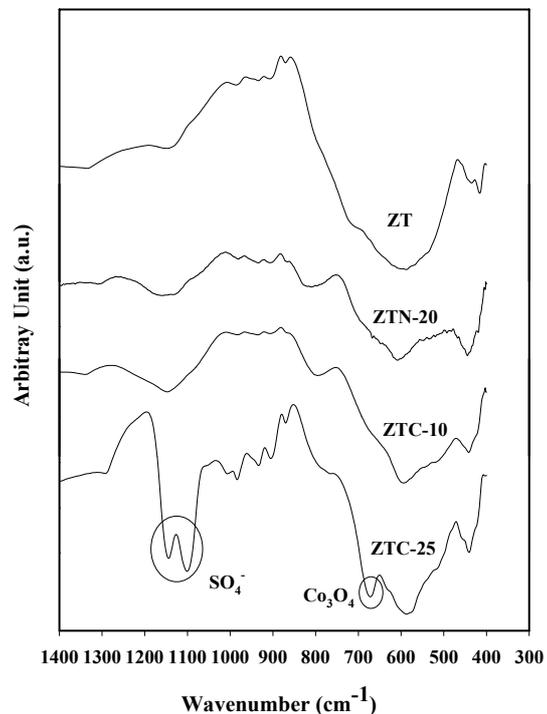


Figure 4. FT-IR spectra of various sorbents after reactions at middle temperature

### 참고 문헌

- [1] Woudstra, T. and Woudstra, N.: *J. Inst. Energy*, 68, 157(1995)
- [2] Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3547(2001)
- [3] Li, Z. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 187(1997)
- [4] Jothimurugesan, K. and Gangwal, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37,1929(1998)
- [5] Sasaoka, E., Sada, N., Manabe, A., Uddin, M. A. and Sakata, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 958(1999)
- [6] Kang, S. C., Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J. C., *HWAHAK KONGHAK*, 40, 289(2002)