

## 유동층용 아연계 탈황제의 내마모성 연구 : 산화칼슘 첨가제

정용길, 김동현, 박노국, 이종대, 전진혁, 류시옥, 이태진\*, 김재창<sup>1</sup>  
 영남대학교 응용화학공학부 국가지정연구실, 경북대학교 화학공학과<sup>1</sup>  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### A study on the attrition resistance of zinc-based sorbents in the fluidized-bed desulfurization process : CaO additive

Yong-Kgil Jung, Dong-Hyun Kim, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee\*, Jae-Chang Kim<sup>1</sup>  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University Department of Chemical Engineering, Kyungpook University<sup>1</sup>  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 서론

탈황공정은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 먼저 물이나 유기용매를 흡수제로 사용하는 습식탈황공정과 고온에서 흡착제를 이용하는 Dry Sorbent Injection(DSI)공정이 있다. 습식탈황공정은 효율이 높고 H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>를 동시에 제거할 수 있으나 설치단가가 높고 2차적인 폐수를 발생시킨다는 문제점을 안고 있다. 반면, Dry Sorbent Injection의 경우에는 상대적인 제거효율은 낮으나 현재의 배출허용 기준을 만족시킬 수 있을 뿐만 아니라 고온에서 운전하기 때문에 열효율 측면에서 유리하다. 또한 사용한 탈황제를 재생하여 재사용 할 수 있어서 경제적이다 할 수 있다. 최근 다양한 화석연료를 환경친화적으로 이용하는 차세대 신발전기술로 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle), PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion), IGFC(Integrated Gasification Fuel Cell) 등이 주목받고 있는데, 이들 기술들의 효율을 높이고 청정하게 이용하기 위해서는 연료 가스에 함유된 불순물을 효과적으로 제거해야만 한다. 선진국에서는 연료가스 중에 다량 함유되어 있는 황화합물(H<sub>2</sub>S, COS 등)을 고온조건에서 제거하기 위해 다양한 형태의 건식 탈황공정을 개발하고 있으며 특히, 이들 공정에 적용 가능한 고효율 탈황제를 개발하고자 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2].

고온건식 탈황공정은 연료가스 중에 함유한 황화합물을 선택적으로 흡수하는 황화공정과 황화된 탈황제를 재생시키는 재생공정 그리고 흡수한 황 성분을 원소 황으로 회수하는 황 회수공정으로 구성되어 있다. 일반적으로 화학공장의 정제공정에서는 단순히 불순물의 흡수-제거하는 수준이지만 고온건식 탈황공정은 흡수제인 탈황제를 재생하여 연속적으로 재사용하기 때문에 경제성이 우수하다.

초기의 고온건식 탈황공정의 반응기 형태는 주로 고정층 반응기를 사용하였으나 탈황제를 재생하기 위한 산화재생 반응시 급격한 발열(hot spot) 등으로 온도제어가 어렵고 탈황제의 수명 저하되는 문제가 있어서 지금은 온도제어가 용이한 이동층 또는 유동층공정으로 설계되고 있다. 고온건식 탈황제를 유동층 또는 고속 순환식 유동층공정에 적용하기 위해서는 탈황제의 내마모성과 반응성이 우수해야 한다.

본 연구에서는 ZZF(ZnO/natural zeolite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)탈황제의 내마모성을 향상시키기 위하여 산화칼슘(CaO)을 첨가제로 사용하여 첨가제 함량에 따른 내마모성 및 반응성을 조사하여

유동층 공정에 적용 가능한 고효율 아연계 탈황제의 최적 조성을 개발하고자 하였다.

### 실험방법

ZZF 계 탈황제의 조성을 Table 1에 나타내었다. 첨가제로 사용한 CaO의 함량은 각각 3, 5, 10wt%로 조절하여 혼합하였으며, 탈황제의 제조방법은 고체산화물 혼합법으로 제조하였다. 탈황제의 주반응물질인 산화아연과 구조안정제로 사용되는 천연제올라이트, 그리고 첨가제로 산화철과 산화칼슘을 정해진 함량만큼 ball mill에 넣고 24h 동안 분쇄-혼합한 후 유기성 결합제인 E.G.(Ethylene glycol)을 사용하여 혼합물을 반죽하고 압출성형하였다. 압출성형한 혼합물을 120°C에서 24h 동안 건조하고 750°C에서 4h 동안 소성한 후 150~300 $\mu$ m 크기로 체 분리하여 ZZF계 탈황제를 얻었다.

제조된 탈황제의 내마모성은 ASTM D-5757-95[4]로 실험을 수행하였으며 측정방법은 단시간 측정법으로 attrition tester에 탈황제 50g을 충전하고 유동화가스(N<sub>2</sub>)의 유속은 10 L/min로 유지하였다. 내마모시험은 5hr 동안 수행하였으며, 탈황제의 마모손실량은 내마모측정기 상부 출구에 장착된 미세분말포집기에 포집된 미세분말입자의 무게를 측정하여 마모지표(AI:Attrition Index)와 수정 마모지표(CAI:Corrected Attrition Index)를 계산하였다. 마모속도(AR:Attrition rate)는 1시간 간격으로 포집기를 교체하면서 포집기에 포집된 무게변화로부터 측정하였다.

탈황제의 반응성은 내경이 1cm인 석영관 반응기에 탈황제를 3g정도 충전하여 실험을 수행하였으며, 이 때 황화/재생온도는 480/580°C, 석탄모사가스의 유량은 250 ml/min이며 반응기 출구의 가스조성은 TCD와 PFPD가 장착된 G.C로 분석하였다. 석탄모사가스는 KRW사의 공기분무형 가스화기에서 생산되는 석탄가스의 조성으로 조절하였으며, H<sub>2</sub>S농도는 10000 ppmv로 유지하였다. 재생가스는 O<sub>2</sub>(5%), H<sub>2</sub>O(10%), N<sub>2</sub> balance로 조절된 혼합가스를 사용하였다.

### 결과 및 고찰

반응성과 내구성이 우수한 국내산 아연계 탈황제인 ZZF 탈황제의 내마모성을 개선하고자 산화칼슘을 내마모성 개선제로 첨가하였다. 산화칼슘(CaO)의 함량을 3, 5, 10 wt%로 변화시켜 내마모시험을 수행한 결과를 Table 2에 나타내었다. 산화칼슘을 첨가하지 않은 ZZF 탈황제의 AI는 28.3%정도 였다. 그러나 산화칼슘을 약 3wt%정도 첨가한 경우에는 AI가 17.3%로 증가되었다. 유동층 공정용 촉매로 잘 알려진 FCC촉매의 경우 AI가 20%정도인데, ZZFCa-3 탈황제의 경우 유동층용으로 적절한 내마모성을 가지는 것으로 판단된다. 산화칼슘 첨가제를 5, 10wt%정도 첨가한 ZZFCa-5, -10 탈황제의 경우는 AI가 43.9%, 63.3%로 오히려 내마모성이 저하된 것으로 나타났다.

Fig. 1은 산화칼슘의 함량에 따른 마모속도를 나타낸 것으로 곡선의 기울기가 높을수록 마모손실속도가 빠르다. 탈황제의 마모속도는 산화칼슘의 양이 증가할수록 증가되었다. 마모시험 시간이 경과되면서 전반적으로 마모손실량이 증가하는데, ZZFCa-5, -10 탈황제의 경우 처음 1h 동안 마모손실속도가 가장 빨랐으며 이후 4h 동안 마모손실속도가 일정하였으며 지속적으로 마모되는 것으로 나타났다. 그러나 ZZFCa-3의 경우에는 처음 1h 동안 마모손실속도가 가장 빨랐지만 이후 4h 동안 마모손실속도가 감소되었으며 처음 1h 동안 마모손실된 양을 제외한 CAI가 8.8%정도였다. 이러한 결과는 ZZFCa-3 탈황제가 내마모성이 우수하여 마모손실량이 적은 것을 의미하는데, 일반적으로 처음 1시간동안의 마모손실량은 탈황제의 입자형상이 구형이 아니고 edge가 많은 경우에 나타나는 증상으로 입자 모서리부분이 떨어져 나간 것으로 판단된다. 이상에서 관찰한 마모손실량과 손실속도를 비교한 결과 산화칼슘을 3wt%정도 첨가한 ZZFCa-3 탈황제의 내마모성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

내마모성이 가장 우수했던 ZZFCa-3 탈황제의 반응성을 조사한 결과로서 5사이클 동안의 황화 및 재생반응에서 얻어진 파과곡선을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 1, 2, 3 사이클은 200min까지 4, 5 cycle은 230min까지 비교적 일정한 시간동안 황화합물이 검출되지 않았으며 파과곡선의 기울기도 급하였다. 재생시간은 탈황제의 황화반응시간 보다 짧은 170min 정도에서 완료되었다. 파과곡선의 기울기가 급할수록 탈황제의 이용율이 높는데, ZZFCa-3 탈황제의 황화 및 재생반응성이 우수함을 확인 할 수 있었다.

### 결론

탈황 효율이 우수한 ZZF 탈황제의 내마모성을 개선하기 위하여 산화칼슘 첨가제의 함량을 조절한 결과, 내마모특성을 개선할 수 있었다. 첨가제로 사용한 탈황제의 최적 함량은 3wt%정도였으며 마모손실량과 마모손실속도를 조사한 결과 유동층 탈황공정에 적용 가능한 수준의 내마모성을 가짐을 확인하였다.

이상의 연구결과로부터 본 연구에서는 유동층 탈황공정에 적용 가능한 정도의 반응성, 내구성, 내마모성이 동시에 만족되는 고효율 아연계 탈황제의 조성을 개발할 수 있었다.

Table 1. Composition of ZnO/natural zeolite sorbents

Sorbents	Compositions, wt%	Calcination Temp., °C
ZZF	ZnO(65), natural zeolite(25), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)	750
ZZFCa-3	ZnO(62), natural zeolite(25), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10), CaO(3)	750
ZZFCa-5	ZnO(60), natural zeolite(25), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10), CaO(5)	750
ZZFCa-10	ZnO(55), natural zeolite(25), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10), CaO(10)	750

Table 2. Attrition resistance of ZnO/natural zeolite sorbents

Sorbents	AI, %	CAI, %	Flow rate, L/min	RH, %	Temp., °C
ZZF	28.3	10.5	10	26.1	22
ZZFCa-3	17.3	8.8	10	27.9	16
ZZFCa-5	43.9	30.5	10	33.7	21
ZZFCa-10	63.3	53.4	10	24.8	13

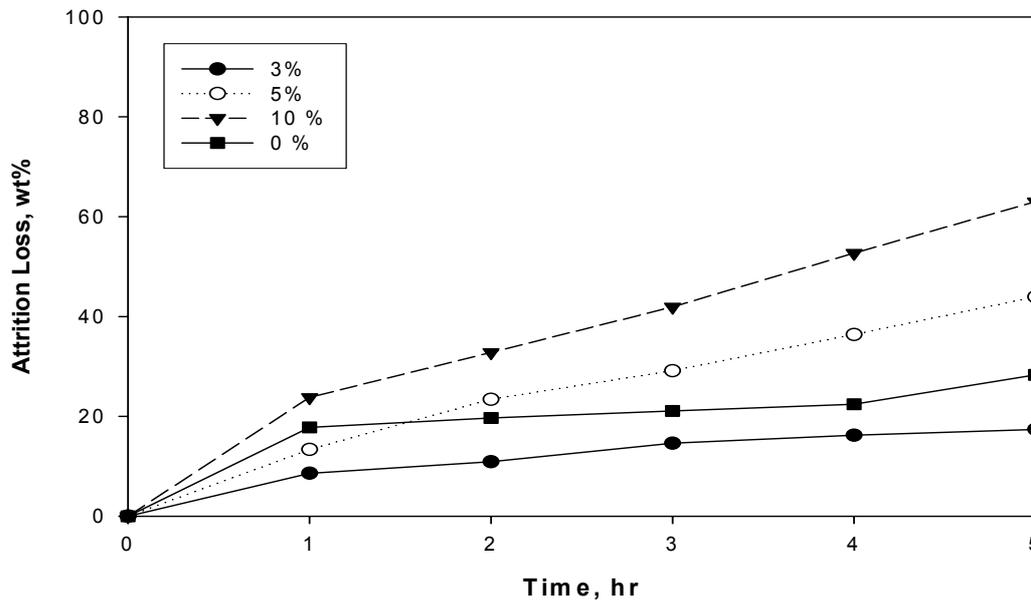


Fig. 1.

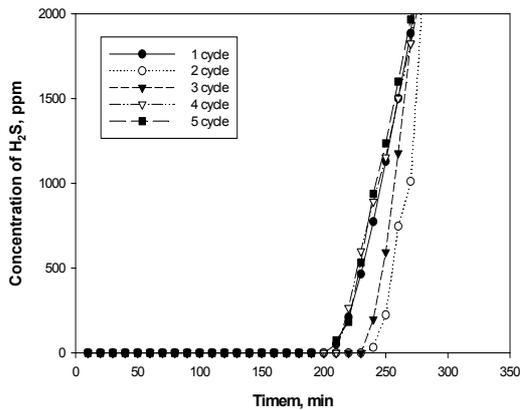


Fig. 2. H<sub>2</sub>S Break through curve of ZZFCa-3 sorbent.

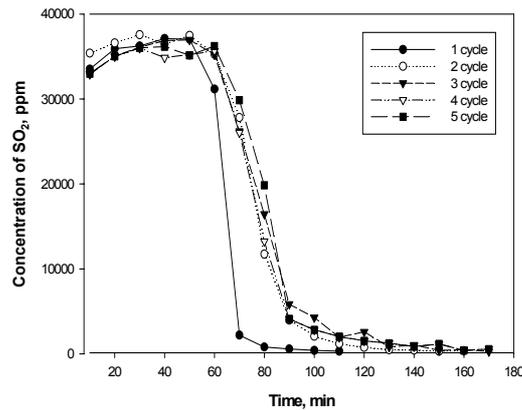


Fig. 3. SO<sub>2</sub> Break through curve of ZZFCa-3 sorbent.

**참고문헌**

1. 박영성, 이태진, "석탄가스화 복합발전용 고온건식탈황기술 개발( I)", 한국전력공사 기술연구원 보고서, (1994).
2. Feder Energy Technology Center, "Vision 21 Program Plan Clean Energy Plants for the 21st Century" FETC, office of Fossil Energy, U.S. Department of Energy(199)
3. 정용길, 김봉석, 박노국, 류시욱, 이태진, "다양한 지지체에 따른 내마모특성구", 화학공학의 이론과 응용, 8(2) (2002).
4. ASTM D 5757-95.