

분무건조기를 이용한 산화아연/천연제올라이트계 탈황제 제조에 관한 연구

이동환, 최경덕, 박노국, 이종대, 전진혁, 강석호, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실
 (tjlee@yumail.ac.kr*)

A study on the preparation of ZnO/natural zeolite sorbents using spray dryer

Dong-Hwal Lee, Kyung-Duck Choi, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, Suk-Ho Kang, Si-Ok Ryu, Tae-Jn Lee*
 National Research Labortory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
 (tjlee@yumail.ac.kr*)

서론

고온건식 탈황공정은 석탄가스화 복합발전(IGCC; Integrated Gasification Combined Cycle)의 주요 요소기술로서 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄가스중의 H₂S 및 COS를 고온(650°C)과 고압(약 20기압) 상태에서 금속 산화물로 제거하여 가스터빈의 부식과 공해문제를 해결하는 매우 중요한 단위공정이다. 고온건식 탈황법은 습식탈황법에 비하여 열효율면과 공해억제 측면에서 장점을 가진다. 탈황반응시스템은 탈황제의 재생과정에서 발생하는 심한 발열을 효율적으로 제어하기 위하여 유동층반응 시스템을 채택하고 있다. 유동층 반응 시스템에 고체탈황제를 적용하기 위해서는 탈황제의 내마모도가 높아야 한다. 또한 석탄가스와 탈황제의 접촉시간이 짧기 때문에 반응속도가 빠른 것이 유리하다.

본 연구에서는 탈황제를 대량생산하기 위한 목적으로 분무건조기를 이용하여 탈황제를 제조하였다. 분무건조법을 이용한 탈황제 제조시 슬러리의 특성은 탈황제의 물성을 결정하는 중요한 변수로 작용한다. 슬러리 제조변수는 pH, 유·무기 결합제, 점도, 원료물질의 입도분포, 슬러리의 농도 등이며, 이들 변수의 변화로 슬러리의 특성에 달라지며 분무건조된 탈황제의 특성도 변화된다. 그러므로 고강도의 탈황제를 제조하기 위하여 첨가물들에 따른 탈황제의 물리화학적 특성변화를 조사하였다. 주원료 물질의 함량, 유기성 결합제의 조성, 분산제와 소포제의 함량 등을 변화시켜 슬러리를 제조하였으며, 분무 건조후의 얻어진 평균입도 50 μ m의 탈황제를 SEM 분석을 통하여 각 탈황제의 형상을 조사하였다.

실험

분무 건조법을 이용한 산화아연/천연 제올라이트계 탈황제 제조에 있어서 슬러리 제조시 ZnO/natural zeolite/Fe₂O₃/CaO의 각 함량은 중량비로서 64%, 24%, 9% 그리고 3%로 혼합하였다. 전체 고형물의 함량을 400g으로 기준하여 물 500ml를 부어 습식 혼합 후 각 원료 물질을 혼합하고 분산하는 과정에서 원료물질들간의 응집되는 형상을 방지하고 균질한 분산을 위하여 HNO₃으로 pH를 조정하였다. 분산제는 sannopco사의 SN-5468, 소포제는 HS-551를 첨가하여 슬러리를 교반 하였다. 유기결합제 PEG를 사용하였으며, 탈황제의 조립성을 강화시키기 위하여 알루미나 졸을 첨가하였다. 슬러리를 제조 후 12시간 동안 노화시킨 다음 150 μ m의 체로 큰 입자들을 제거하였다. 분무 건조기의 운전 조건으로 Atomizer 8000rpm으로 슬러리를 분사하고 열풍온도를 190°C로 하였으며, 배풍온도를 110~120°C로 유지하면서 건조하여 평균 50 μ m의 구형 입자를 얻었다. 이때 건조 용량은 물 증발기준으로 약 2kg/h 이다. 분무건조로 얻어진 탈황제 입자를 750°C에서 소성하여 산화

아연/천연 제올라이트계 탈황제를 제조하였다. 이상에 기술한 방법으로 제조한 탈황제 (SP1~SP7-1)의 성분 함량과 소성온도 및 bulk density를 Table 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

SP1은 분산제, 소포제, 결합제를 첨가하지 않고 탈황제의 주원료물질인 ZnO, natural zeolite, Fe₂O₃ 그리고 CaO만으로 슬러리를 제조하여 분무건조 및 소성한 탈황제이다. 분무건조 후 750°C에서 4시간동안 소성하여 얻어진 SP1 탈황제를 전자현미경으로 관찰한 형상을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 그림에서 확인되는 것과 같이 입자의 형상이 불규칙적이며 표면이 거칠고 완전한 구형을 이루지 못하였다. 이는 여러 가지 원료물질을 혼합하는 과정에서 균일하게 분산되지 않고 같은 성분들간의 엉켜 생기는 결과라 할 수 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 분산제를 첨가하여 SP2 탈황제의 슬러리를 제조하였다. 분산제를 첨가한 경우에는 Fig. 1(b)에 나타낸 것과 같이 입자의 형상이 구형을 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 여전히 표면이 균일하지 못하고 기공으로 보이는 구멍이 많은 것으로 관찰되었다. SP2 탈황제에 대하여 bulk density를 비교한 결과 분산제를 사용하지 않은 것에 비하여 오히려 밀도가 낮은 것으로 나타났다. 이는 전자현미경으로 관찰된 결과와 일치하는 결과라 할 수 있다. 본 연구에서는 탈황제의 밀도를 증가시키기 위하여 분무건조과정에서 입자의 결합(조립)에 영향을 줄 수 있는 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 유기결합제의 첨가량을 변화시켜 SP2-SP5 탈황제를 제조하였는데, Fig. 1(b)(c)(d)(e)에 나타낸 전자현미경사진을 비교한 결과, 유기결합제의 첨가량이 증가할수록 탈황제 입자의 형상이 구형이었으며 표면상태도 개선됨을 확인할 수 있었다. 탈황제의 충전밀도는 SP2를 제외한 모두 0.89정도였다.

탈황제의 조립성을 더욱 강화시키기 위하여 알루미늄과 실리카 졸을 첨가하여 SP6과 SP7 탈황제를 제조하였다. 알루미늄 졸을 첨가한 SP6 탈황제의 탈황제의 표면형상은 Fig. 1(f)에 나타낸 것과 같이 균열이 발생하였으나 충전밀도는 0.9정도로 비교적 다른 탈황제에 비하여 높은 값을 나타내었다. 또한 실리카 졸을 첨가한 SP7 탈황제는 충전밀도는 낮았으나 입자표면에 균열은 발생하지 않았고 구형을 잘 유지하였다. 한편 무기결합제로 알루미늄과 실리카 졸을 사용한 두 탈황제의 평균입도가 70 μ m 정도로 입자크기가 약 20 μ m 정도 증가하였다. 이는 무기성 결합제의 영향으로 탈황제 입자의 조립성이 개선되었음을 확인할 수 있는 결과이다. 또한 소성온도의 증가로 탈황제의 물성변화를 조사하기 위하여 SP7와 동일한 조건에서 분무건조된 입자를 900°C에서 소성하였다. 그러나 입자형상이 오히려 나빠졌음을 Fig. 1(h)에서 확인할 수 있었으며 충전밀도의 개선도 없었다.

이상과 같이 제조된 여러 가지 탈황제 중에서 SP2탈황제에 대하여 탈황-재생반응 실험을 수행하였다. 반응성 실험은 Cahn-balance로 무게변화를 관찰하였으며 시간에 대한 무게변화속도로부터 황화 및 재생반응속도를 조사하였다. 이 때 반응온도는 탈황온도 480°C, 재생온도 580°C였으며 무게변화로부터 계산된 황수용능력곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 황화반응실험 결과, Fig. 1(a)에 나타낸 것과 같이 0.247 gS/min-100g sorbent의 속도로 황을 흡수하는 것으로 비교적 흡수속도가 빠른 것으로 평가된다. 또한 재생속도도 매우 빠름을 Fig. 2(b)로 알 수 있었다.

결론

국내고유의 성분으로 개발된 ZnO/natural zeolite/Fe₂O₃/CaO 탈황제를 분무건조법으로 제조하였으며 분산제와 유기결합제 그리고 무기결합제의 첨가에 따른 입자형상과 충전밀도를 조사하였다. 유동층용 탈황제의 내마모성을 개선하기 위해서는 충전밀도를 높이는 것이 중요하다. 이들 첨가물의 종류와 함량에 따라서 입자의 조립특성이 달라지며 특히 유

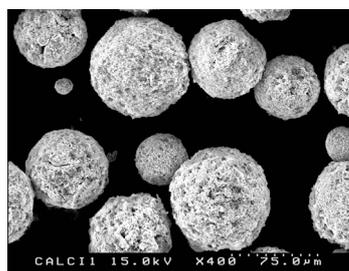
기결합제와 무기결합제의 종류에 따라서 충전밀도가 달라짐을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

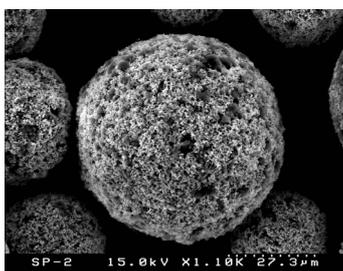
1. 류청걸, 위영호, 이중범, “IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(II), 화학공업과 기술, 1999, 17(1), 41-52
2. 이중범, 류청걸, “유동층용 탈황제의 제조 및 특성” 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(2), 3921-3924
3. 이중범, 류청걸, 안달홍, “Spray dryer를 이용한 석탄가스 정제용 아연계 탈황제의 특성(II)”, 2001, 7(1), 1781-1784
4. 류청걸, 이중범, 안달홍, “유동층용 아연계 탈황제 개발(II), 화학공학의 이론과 응용, 2000, 6(1), 1349-1352

Table 1. Compositions and preparation conditions of slurry for spray drying

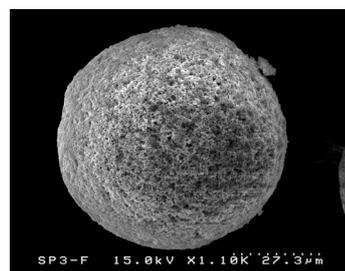
sorbents	composition							
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP7-1
ZnO(g)	256	256	256	256	256	256	256	256
Natural zeolite(g)	96	96	96	96	96	96	96	96
Fe ₂ O ₃ (g)	36	36	36	36	36	36	36	36
CaO(g)	12	12	12	12	12	12	12	12
H ₂ O(ml)	500	500	500	500	500	500	500	500
SN-5468 분산제(ml)	-	15	15	15	15	15	15	15
HS-551 소포제(ml)	-	2	2	2	2	2	2	2
PEG 유기결합제(ml)	-	5	10	15	20	20	20	20
알루미나 졸(ml)	-	-	-	-	-	100	100	100
Na ₂ SiO ₃ (g)	-	-	-	-	-	-	30	30
Bulk density(g/cc)	0.88	0.78	0.89	0.85	0.87	0.90	0.81	0.86
Calcination Temperature(°C)	750	750	750	750	750	750	750	900
pH	3~4	3~4	3~4	3~4	3~4	3~4	14	14



(a) SP1



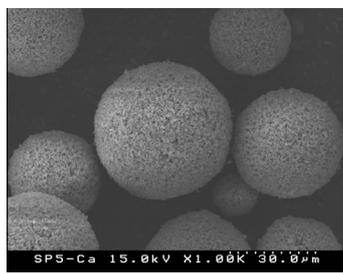
(b) SP2



(c) SP3



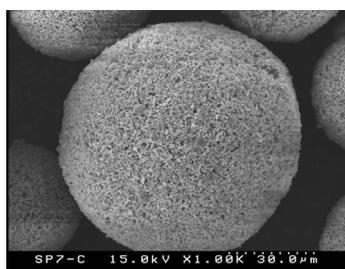
(d) SP4



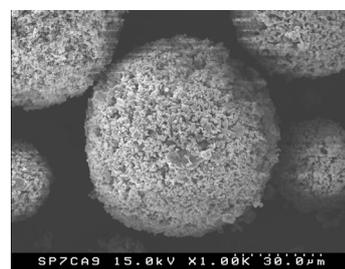
(e) SP5



(f) SP6



(g) SP7



(h) SP7-1

Fig 1. The SEM images of various sorbents

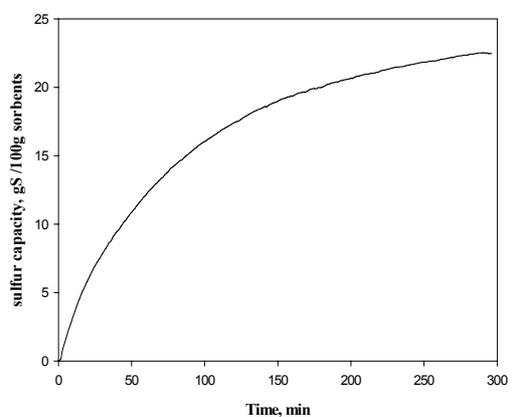
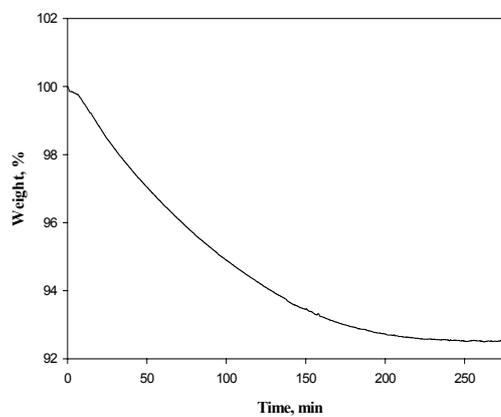


Fig 2. (a) Sulfidation rates of SP2 at 480°C



(b) Regeneration of SP2 at 580°C