

## 내마모성이 우수한 고온건식 탈황제의 제조

권원태, 박노국, 김장희, 이태진, 이창근\*  
영남대학교 화학공학과  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부\*

### Preparation of High Attrition Resistance Sorbents on High Temperature Desulfurization

Won-Tae Kwon, No-Kuk Park, Jang-Hee Kim, Tae-Jin Lee, Chang-Kun Yi\*  
Department of Chemical Engineering, Yeungnam University  
Energy & Environmental Research Dept., Korea Institute of Energy Research(KIER)\*

#### 서론

고온 건식 탈황에 적용되는 탈황제로는 크게 고�형탈황제와 용융탈황제로 구분할 수 있으며 각 탈황제에 따라서 최적운전온도가 다르며 재생이용에 의한 물리적 강도저하, 마모, 활성의 열화현상이 수반되므로 탈황능력과 함께 재생능력도 고려한 탈황제 선정이 요구된다. 반면에 고�형탈황제로는 칼슘계, 철계, 동계, 아연계등이 있으며 비교적 가격이 저렴하고 탈황능력이 우수한 등의 장점이 있다. 최근 관심의 대상이 되고 있는 탈황제로는 철산화물 계통과 아연산화물에 철 및 티타늄 산화물을 혼합한 탈황제에 우수한 내구성을 가지게 하기 위해서 소량의 첨가제를 넣은 것들이 있으며, 이들에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.

탈황공정과 재생공정에서 사용하는 반응기의 형태는 크게 고정층과 이동층 그리고 유동층으로 구분된다. 본 연구에서는 재생반응에서 심한 발열반응이 일어나기 때문에 공정상의 온도제어에 유리한 유동층반응기에 초점을 맞추어 탈황제를 제조하였다.

유동층반응기를 사용할 경우에 온도제어가 유리하다는 장점이 있으나 탈황제가 유동화되는 과정에서 탈황제입자들 사이의 마찰에 의해서 심한 마모가 일어나 탈황제의 입자가 미세하게 분쇄될 우려가 높은 단점이 있다. 탈황제 입자가 미세할 경우 탈황-재생반응시에 반응가스와 함께 탈황제가 빠져나가게 되어 탈황제의 손실과 함께 공정상의 line을 막아버리는 등의 치명적인 문제를 발생시킬 수 있다. 그러므로 탈황제의 제조에 있어서 내마모성은 매우 중요한 특성치라고 할 수 있다.

본 연구에서는 고온건식 탈황에 이용되는 마모저항이 우수한 탈황제를 개발하기 위하여 먼저 다양한 제조방법으로 탈황제를 제조하고, 이들에 대한 물리적 특성 및 반응특성을 조사하여 탈황능력과 재생능력이 우수하고 물성과 내구성이 뛰어난 탈황제의 개발가능성을 모색하는 것이 최종 목표이다.

#### 실험

본 연구에서는 고�형탈황제 중에서 아연계탈황제로 알려져 있는 zinc titanate를 제조하였다. zinc titanate탈황제는 ZnO와 TiO<sub>2</sub>를 볼밀을 사용하여 100 $\mu$ m이

하의 미세분말로 분쇄한 다음 전체 시료량에 대하여 2-5wt.%의 무기성 binder를 첨가했다. 여기에서 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 혼합몰비는 1.5정도로 하여 볼밀에 넣어 잘 혼합한 후 유기성 Binder와 혼합하여 슬러리 형태로 만든다. 만들어진 슬러리 형태의 복합금속산화물을 사출성형한 다음 800-1000°C로 유지되는 전기로에서 2-5시간 동안 소성하고 100-200 $\mu$ m의 크기로 분쇄하여 내마모성 실험과 탈황실험을 수행하였다.

내마모성실험을 위한 Attrition Tester를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 내마모성 측정은 탈황제입자를 유동화시켜 유동화 전후의 입자크기를 유지하는 정도로 측정하였다. 유동화장치의 아랫부분에 3개의 홀(0.4mm)을 가지는 Air-jet Plat을 설치하였으며 아래로 부터 질소가스를 분사하여 유동화 시켰다. 이때 탈황제의 충전량은 50g이고, 유동화 시간은 5시간과 20시간이며 질소가스의 유속은 약 7 l/min으로 하였다. 본 연구에서는 이러한 방법으로 탈황제의 제조에서 소성온도, 소성시간, 바인더의 종류 및 함량등의 여러가지 조건을 변화시킨 zinc titanate탈황제에 대하여 내마모성 실험을 수행하였다.

탈황실험은 고정층반응기를 사용하여 수행하였다. 반응기는 내경이 30mm의 석영관을 사용하였으며 전열도에 수직으로 설치하였다. 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D.가 장착된 G.C.를 사용하여 분석하였다. 이때 사용된 column은 HySep Q(8ft) + Porapac T(2ft)가 충전된 1/8in. teflon tube를 사용하였다. 분석이 끝난 반응물은 NaOH trap을 통과시킨 후 후드를 통하여 배출하였다.

제조된 zinc titanate탈황제 10g을 고정층 반응기의 온도분포가 일정한 중앙부분에 위치하도록 충전하였다. 이때 충전층의 길이는 10mm 정도였으며 탈황제의 아랫부분과 윗부분은 반응성이 없는 ceramic wool을 충전하여 탈황제가 반응중에 반응가스와 함께 빠져나오지 못하도록 하였다.

반응을 위하여 질소를 흘리면서 반응기의 온도를 650°C로 승온시킨다. 반응기의 온도가 650°C에 도달한 후 석탄가스화 가스의 조성구와 유사한 조건의 모사가스를 500ml/min으로 흘리면서 황화반응을 실행한다. 이때 반응기 출구에서 유황화합물(H<sub>2</sub>S)농도의 경시변화를 조사하여 H<sub>2</sub>S의 흡수특성을 조사하고자 하였다.

황화반응이 종결되면 질소가스를 흘리면서 반응기의 온도를 750°C로 승온시키고 반응기의 온도가 750°C로 유지된 상태에서 5 vol. %의 산소를 함유하는 공기-질소 혼합가스를 500ml/min으로 흘려주면서 재생반응을 실시한다. 이때의 반응기 출구부분의 SO<sub>2</sub>농도를 조사하여 SO<sub>2</sub>가 완전히 사라질때를 재생반응이 종결된것으로 간주하였다.

## 결과 및 고찰

탈황제의 제조에서 두가지 금속산화물을 합성하는 조건에는 탈황제의 소성온도, 소성시간, 바인더의 종류 및 함량 등이 중요한 변수로 작용하는데, 이 중에서 최근 연구의 관심이 되고 있는 Binder와 같은 첨가제가 탈황제의 내마모성 향상에 중요한 인자로 작용하는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서 조사한 바인더의 종류를 Table 1에 나타내었다.

바인더는 크게 무기성 Binder와 유기성 Binder로 나눌 수 있고 또 이것을 점토결합제와 분자결합제로 나눌 수 있다. 점토 결합제중에 벤토나이트는 비표면적이 매우 넓은 콜로이드 광물이며, 양이온 포착제인 몬모릴로나이트를 높은 퍼센트로 함유하는 점토같은 재료이다. 이러한 몬모릴로나이트를 지닌 점토는 자연적으로 응고되는 경향이 있으며 비교적 강력한 응교제와 결합제이다. 그리고 분자결합제는 입자 표면에 흡착되어 입자들을 서로 가교시키는 낮은 분자량에서부터 높은 분자량의 중합체 분자들이며, 이들의 형태는 비닐, 셀룰로오스, 왁스

Table 1. Binder Materials

Colloidal Particle Type			
Organic		Inorganic	
Microcrystalline Cellulose		Kaolin Ball clay Bentonite	
Molecular Type			
Organic	Example	Inorganic	Example
Natural Gums	Xanthan gum, gum arabic	Soluble silicates	Sodium silicate
Polysaccharides	Refined starch, dextrine	Organic silicates	Ethyl silicate
Lignin extracts	Paper waste liquor	Soluble phosphates	Alkali phosphate
Refined alginate	Na, NH <sub>4</sub> alginate	Soluble aluminates	Sodium aluminate
Cellulose ethers	Methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, sodium carboxymethyl cellulose		
Polymerized alcohols	Polyvinyl alcohol		
Polymerized butyral	Polyvinyl butyral		
Acrylic resins	Polymethyl methacrylate		
Glycols	Polyethylene glycol Paraffin,		
Waxes	wax emulsions, microcrystalline wax		

그리고 글리콜의 형태가 있다. 이런 분자결합체는 가열시에 결합의 파괴가 일어나며 고온에서 소성유동은 비교적 낮은 응력하에서 일어난다. 그러나 벤토나이트와 같은 점토결합체는 무기성의 경우 고온에서도 결합이 파괴되지 않고 입자들이 강한 응교 및 결합을 유지한다. 유기성 Binder의 경우에는 500°C 이상의 고온에서는 소결되어 Binder로서의 기능을 하지 못한다.

본 연구에서 초점을 맞추고 있는 zinc titanate탈황제의 경우 ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 합성시에 소성온도는 900-1000°C 범위 정도가 요구된다. 그러므로 본 연구에서는 무기성 바인더를 중심으로 점토결합체와 분자결합체를 사용하여 zinc titanate의 결합강도를 높이는 것에 중점을 두었으며, 결합강도는 간접적인 측정방법으로 본 연구에서 제작한 내마모성 측정장치를 이용하였다. 실험결과 벤토나이트를 바인더로 사용하였을 경우가 내마모성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

본 연구에서 zinc titanate탈황제를 사출성형(Extrusion)으로 제조하였는데, 내마모성 측정에서 유동화 전후의 입자형상을 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscopy)으로 조사한 결과 입자의 모서리 부분이 과도하게 마모되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 마모현상으로 볼 때 내마모성은 결합체인 바인더의 영향뿐만 아니라 Shaping method에 따른 영향이 큰 것으로 나타났다. 즉 탈황제의 제조시에 입자의 형상을 구형으로 제조하여 모서리를 적게 한다면 유동화 과정에서 입자들 간의 마모를 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 입자의 형상은 탈황제 제조시의 Shaping method에 따라 달라지는데, Shaping method의 종류로는 Spray Drying, Granulation, Pelletization, Extrusion,

Oil-Drop Method/Sol-Gel Method가 있다. 이 중에서 Granulation method와 Spray Drying method 그리고 Oil-Drop method가 입자의 형상을 구형으로 제조할 수 있다.

본 연구의 결과로는 내구성이 우수한 탈황제의 제조방법은 ZnO, TiO<sub>2</sub>와 결합제인 Binder를 적당량 혼합한 후 액체의 유기성 분자결합제와 혼합하여 슬러리 형태의 혼합물을 얻은 다음, 1단계로 150-200°C 범위에서 Granulation method를 이용하여 입자크기가 100-200µm인 구형입자를 만들고 2단계로 900-1000°C의 온도 범위에서 5시간 동안 소성하여 제조하는 것이다. 이러한 방법으로 본 연구에서는 내마모성이 우수한 탈황제의 개발가능성을 확인할 수 있었다.

<감사>

이 연구는 통상산업부 대체에너지과제(G7과제)의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1. Gupta, R., Gangwal, S.K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized Bed Applications", Topical Report to DOE/METC. Report No. DOE/MC/25006-3011, Morgantown Energy Technology Center, U.S. Department of Energy, Morgantown WV., NTIS/DE91002090, June(1991).

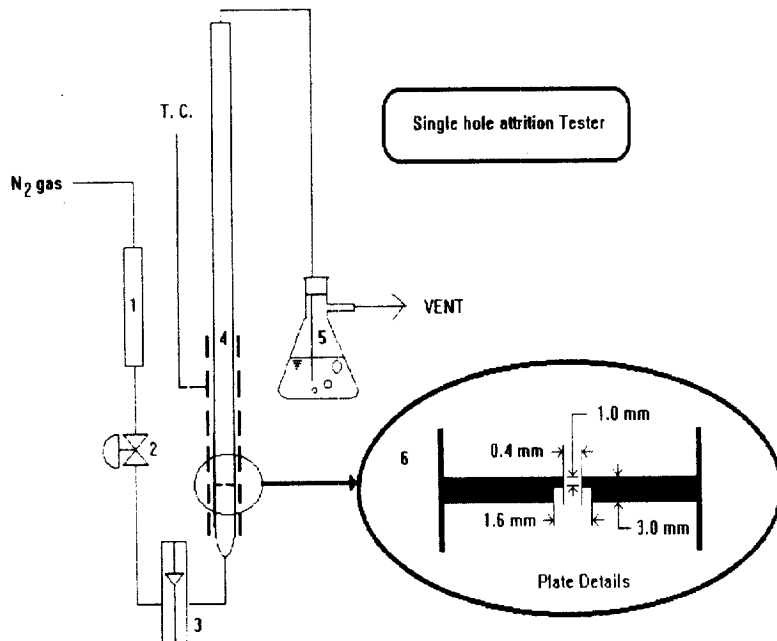


Fig. 1. Apparatus Attrition Tester