

ZrO₂를 첨가제로 사용한 아연계 탈황제의 재생성에 관한 연구

박노국, 이동환, 한기보, 최경덕, 정용화, 이종대, 전진혁, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

A study on the regenerability of zinc-based sorbents with ZrO₂ as additive

No-Kuk Park, Dong-Hwal Lee, Gi-Bo Han, Kyung-Duck Choi, Jong-Dae Lee,
 Jin-Hyuk Jun, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

최근 전 세계적으로 심각하게 부각되고 있는 에너지/환경 문제를 해결하기 위하여 다양한 형태의 대체에너지기술이 개발되고 있다. 특히 미국 DOE에서는 Vision 21 프로젝트와 FutureGen 프로젝트를 계획하여 차세대 청정에너지로 수소와 합성가스를 생산하고자 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 화석연료나 폐기물을 가스화 시켜 합성가스를 생산한 후 발전공정과 연계하여 전기를 생산하는 신개념 발전시스템이 개발되고 있으며, 실증화단계에 있다. 국내에서도 석탄가스화 복합발전 시스템과 같은 신개념 발전시스템에 관한 연구가 10여년전부터 수행되어 현재 파이롯 시험단계에 있으며 가스화 공정기술을 이용하여 폐기물을 자원화 하려는 노력들도 이루어지고 있다.

현재까지는 화석연료(석탄, Heavy oil, Visbreaker, Deasphalter, Petroleum coke 등)의 가스화로부터 생산된 연료가스를 이용하여 전기와 스팀을 생산하거나 합성가스(CO, H₂), 암모니아, 메탄올 등을 생산하는 프로젝트들이 수행되거나 진행 중에 있다. 차후 생산된 연료가스를 고부가가치의 에너지(수송연료, H₂)나 화학원료(MeOH, DME, DMC 등)로 전환할 경우 석유자원의 대체효과가 높아 질 것으로 기대된다.

화석연료의 가스화로 얻어진 연료가스의 정제는 고온건식 방법이 유리한데, 본 연구에서는 IGCC시스템의 고온건식 탈황공정에 적용 가능한 아연계 탈황제의 재생성에 관하여 연구하였다. 아연계 탈황제는 고온에서 황화합물과 반응성이 우수하며 황화합물만 선택적으로 제거할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 아연계 탈황제는 황화합물과 반응성이 우수한 반면 고온에서 장시간 노출될 경우 소결되고, 높은 환원성 분위기에서 산화아연이 원소 아연으로 환원되어 비활성화가 진행되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 열적안정성 문제를 해결하기 위하여 zinc ferrite와 zinc titanate와 같은 복합금속산화물 탈황제가 개발되었다. 이들 복합금속산화물 탈황제는 650 °C 이상의 고온에서 열적안정성이 매우 우수하지만 650 °C 이하의 반응조건에서는 오히려 반응성이 낮아지는 것으로 조사되었다.

이상에서 소개한 바와 같이 선진국에서 개발된 탈황제의 문제점을 해결하고 650°C 이하의 중온영역에서 탈황효율과 황화된 탈황제의 재생효율이 우수한 아연계 탈황제를 개발하기 위하여 ZnO/natural zeolite/ZrO₂ 탈황제를 개발하였다. 본 연구에서는 개발된 탈황제의 황화 및 재생속도를 ZnO/natural zeolite 탈황제와 비교하였으며, 특히 ZrO₂ 첨가제를 적용한 경우에 탈황제의 재생반응특성을 관찰하였다. 또한 장기성능시험과 내마모 시험으로 ZrO₂를 첨가한 탈황제의 내구성 및 내마모성을 평가하고자 하였다.

실험방법

본 연구에서 제조한 아연계 탈황제는 ZnO:natural zeolite:ZrO₂를 65:25:10의 무게비율로 ball mill에서 24 h 정도 혼합한 후 유기성 결합제인 E.G.(Ethylene glycol)을 적당량 첨가하고 반죽하여 압출성형법으로 성형되었다. 성형된 탈황제는 150 °C에서 24 h 동안 건조한 후 750 °C에서 2 h 동안 소성 하였다. 소성 후 유동층 공정에 적용할 수 있는 입자크기(150~300 μm)로 체분리하여 750 °C에서 2 h 동안 2차 소성하여 성능이 개선된 탈황제를 얻었다.

제조된 탈황제의 반응속도는 Cahn-balance를 사용하여 무게변화로 측정하였으며 이때 반응온도는 480 °C/580 °C, 충전한 탈황제의 무게는 50 mg정도, 반응기체의 유속은 250 ml/min로 고정하였다. 반응기체는 황화반응 시 H₂S가 10000 ppm인 석탄 모사가스를 이용하였고, 재생반응 시 O₂(5%), H₂O(10%), N₂ balance로 조절된 혼합가스를 사용하였다.

탈황제의 내구성은 고정층 반응기에 탈황제 3g을 충전하여 상기에 기술한 반응조건과 동일한 조건으로 황화/재생반응실험을 수행하였다. 이때 탈황/재생온도를 각각 480 °C/580 °C로 설정하였다. 고정층 흐름반응기로 유입되는 모사가스의 흐름은 250ml/min으로 하였으며 모사가스의 조성은 H₂(11.7vol%), CO(19.0vol%), CO₂(6.8vol%), H₂O(5.0vol%), H₂S(1.0vol%), N₂-balance이고 R_p(reducing power)는 2.6이었다. 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D가 장착된 G.C를 사용하여 분석하였다. 황화반응은 H₂S 과과곡선이 나타나는 시점에서 종료하였으며 재생반응은 생성물 SO₂가 검출되지 않을 때 종료하였다. 이와 같은 방법으로 탈황과 재생을 반복하여 5 cycle 정도 실험하여 탈황제의 내구성을 평가하였다.

내마모특성은 ASTM-D-5757-95에 규정된 방법으로 실험을 수행하였으며, attrition tester에 탈황제 50 g을 충전하고 유동화가스(N₂)를 10 l/min의 유속으로 흘리며 5 h 동안 마모손실량인 AI값과 CAI값을 측정하였다. 1 h 간격으로 포집기를 교체하면서 포집기에 포집된 무게변화로부터 AR(Attrition rate)값을 계산하였다.

결과 및 고찰

제조된 ZnO/natural zeolite 및 ZnO/natural zeolite/ZrO₂ 탈황제의 황화속도를 측정하기 위하여 Cahn balance에서 황화반응에 의한 무게증가를 관찰하였으며 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 두 탈황제의 초기 황화반응속도는 모두 빠른 것으로 나타났으며 평형에 도달한 상태에서 황수용능력은 ZnO/natural zeolite 탈황제가 조금 더 높은 것으로 나타났다. 황수용능력의 차이는 H₂S와 직접적으로 반응하는 ZnO의 함량이 다르기 때문인데, ZnO/natural zeolite 탈황제가 ZnO/natural zeolite/ZrO₂ 탈황제 보다 약 10wt%정도 많은 ZnO를 함유하고 있다. 결과적으로 두 탈황제의 황화속도는 비슷한 상태이며 첨가제 적용에 따른 특별한 현상은 관찰되지 않았다.

두 탈황제의 재생실험을 Cahn balance에서 수행하였으며 재생반응에 의해서 탈황제의 무게가 감소되는 과정을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 황화된 탈황제의 재생에서는 ZrO₂를 첨가한 탈황제의 재생속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 그러나 두 탈황제의 재생이 평형에 도달한 시점에서 재생된 수준은 90%와 80%로 ZrO₂를 첨가한 탈황제의 재생반응이 20%정도 진행되지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과의 원인을 규명하기 위하여 황화합물의 잔존여부와 결합상태를 TPO 실험과 FT-IR로 분석하였다. Q-MASS로 TPO 실험한 결과, 600 °C 이상에서 SO₂가 생성되기 시작하였다. 이와 같은 결과로부터 탈황제표면에 강하게 결합되어 본 연구의 재생온도인 580 °C에서 완전히 재생되지 않은 황화합물이 탈황제에 잔존해 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석결과에서도 zinc sulfate로 판단되는 스펙트럼이 1098 cm⁻¹에서 나타났는데, 재생반응과정에서 일부 황산염이 생성되어 분해되지 않고 남아 있음을 확인할 수 있었다.

최적 재생온도를 찾기 위하여 미리 황화시킨 두 탈황제를 TGA로 TPO 실험을 수행하였다. 두 탈황제의 승온-산화실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 두 탈황제의 산화재생에 의한 TPO 곡선은 명확하게 구분이 되었는데, ZrO_2 를 첨가한 탈황제의 TPO 곡선이 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 급격하게 무게가 감소되는 것으로 나타났다. 이와 같이 무게가 감소되는 것은 탈황제 내부에 흡수되어 있는 황화물이 SO_2 의 형태로 산화되어 기체상태로 전환되기 때문인데, ZrO_2 를 첨가함으로써 아연계 탈황제의 재생성이 향상되었다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 ZrO_2 첨가제가 아연계 탈황제의 재생을 도와준다고 판단하여, 이들 탈황제의 내구성을 조사하였다. 내구성은 탈황 및 재생실험을 5 cycle 반복하여 황수용능력의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. $ZnO/natural\ zeolite$ 탈황제의 내구성실험에서 황수용능력은 2 cycle에서 최고치(27 gS/100g sorbent)를 나타내었으나, 3 cycle 이후부터 서서히 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 $ZnO/natural\ zeolite/ZrO_2$ 탈황제는 2 cycle에서 최고치를 나타내었으며, 3 cycle 이후 약 25 gS/100g sorbent 정도로 일정하게 유지되었다. ZrO_2 를 첨가한 탈황제의 내구성이 비교적 잘 유지되었는데, 이러한 결과는 아연계 탈황제의 재생성이 개선되었기 때문이라 판단된다.

개발된 탈황제의 유동층 탈황공정에 적용 가능성을 평가하기 위하여 내마모실험을 수행하였다. 탈황제의 내마모도는 5 h 동안 유동화시켜 유출되어 손실된 양으로부터 계산되었다. 두 탈황제의 내마모성은 높은 것으로 나타났으며, 마모실험에 의해서 $ZnO/natural\ zeolite$ 및 $ZnO/natural\ zeolite/ZrO_2$ 탈황제의 손실된 양은 각각 14.7%와 9.0%였다. 두 탈황제의 마모속도는 각각 2.9%/h와 1.8%/h 정도였다. 두 탈황제 모두 내마모성이 우수하여 유동층 탈황시스템에 적용 가능한 것으로 판단되며, 특히 ZrO_2 를 첨가한 탈황제의 내마모성이 더욱 우수함을 확인할 수 있었다.

결론

고온건식 탈황공정에 아연계 탈황제의 재생성을 개선하기 위하여 ZrO_2 첨가제를 적용하여 $ZnO/natural\ zeolite/ZrO_2$ 탈황제를 개발하였다. 개발한 아연계 탈황제는 황화반응성이 높았으며 재생성이 우수하였다. 특히 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 재생반응성이 첨가제를 적용하지 않은 탈황제에 비하여 매우 우수한 것으로 나타났다. 또한 탈황제의 내구성과 내마모성이 우수한 것으로 평가되었다. 이상의 결과들을 종합할 경우 석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황공정에 적용 가능한 탈황제임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 재생성이 우수한 탈황제의 개발은 국내의 고온 건식 탈황기술을 발전시킬 수 있으며, 이들 기술의 실증화를 더욱 앞 당길 것으로 기대된다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Lee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K : Chemical industry and Technology, 15(3), 237(1997).
- [2] Siriwardane, R. V. : "Fixed Bed Testing of Durable, Steam Tolerant Zinc Containing Sorbents" in Proceedings of the Thirteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference: "Coal-Energy and Environment", (1996).
- [3] Siriwardane, R. V., Poston, J. A. and Hammerbeck, K. : "Testing and Analysis of METC10 Sorbent", In Proceedings of the Advanced Coal-Based Power and Environmental Systems '97

Conference. Pittsburgh, PA July 22-24, (1997).

- [4] Siriwardane, R. V. : "Durable Regenerable Sorbent Pellet for removal of Hydrogen Sulfide from Coal Gas, U.S. Patent 5,703,003 (1997).

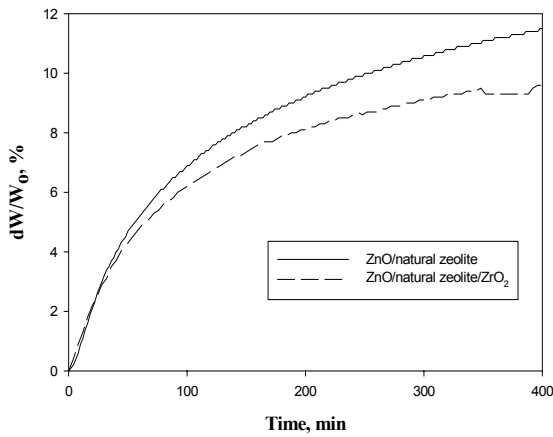


Fig. 1. Sulfidation rates of ZnO/natural zeolite sorbents with ZrO₂.

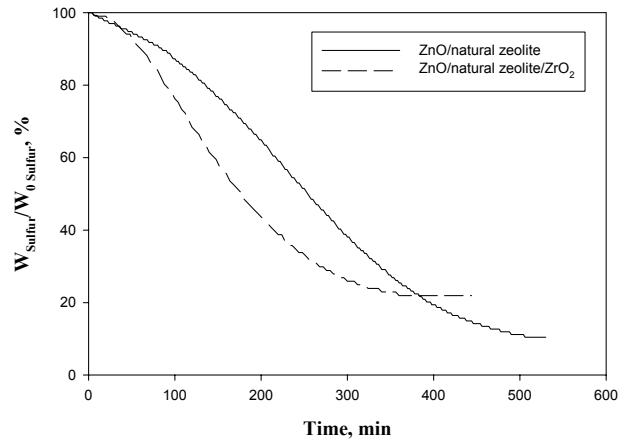


Fig. 2. Regeneration rates of ZnO/natural zeolite sorbents with ZrO₂.

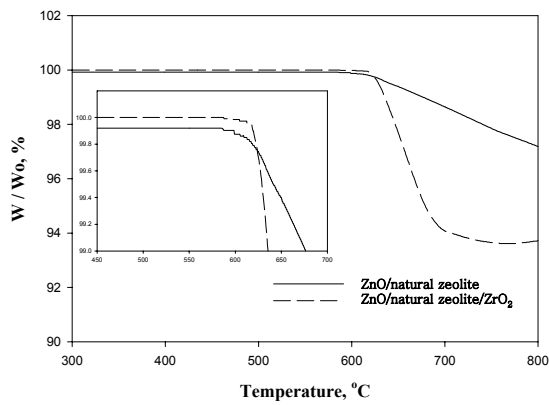


Fig. 3. TPre curves of sulfidated zinc-based sorbents.

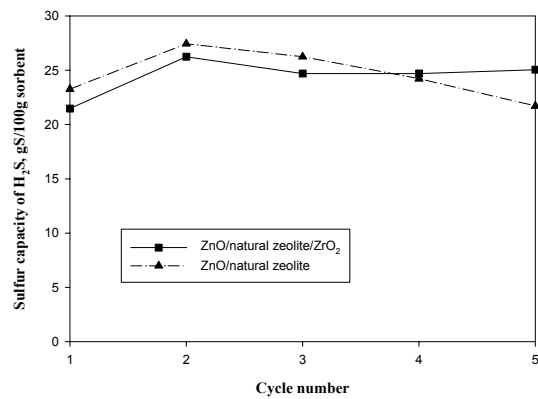


Fig. 4. Sulfur capacity of zinc-based sorbents.