

고온건식 아연계 탈황제의 거동

박노국, 정용길, 김봉석, 류시옥, 이태진, 김기석
영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구소

Behavior of Zinc based Sorbents for Hot Gas Desulfurization

No-Kuk Park, Yong-Kgil Jung, Bong-Suk Kim, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee, Ki-Seok Kim
National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

서론

고온건식 탈황은 화석연료를 배출오염 없이 청정하게 이용하여 전기를 생산하는 차세대 신발전기술에 없어서는 안될 아주 중요한 단위공정이다. 특히 청정석탄이용기술로 잘 알려진 IGCC, PFBC, IGFC 등은 발전용 가스터빈과 연료전지 셀을 보호하는 차원에서 반드시 추가되어야 하는 공정이다. 미국, 일본, 유럽의 선국에서 많은 연구가 진행되어 왔으며 현재 실증용 탈황제를 개발하고 있는 단계이다. 국내에서도 본격적인 탈황제 개발연구를 시작한지 9년이 지났으며 현재 실증용 탈황제를 개발하기 위한 전 단계에 도달해 있다[1].

고온건식 탈황은 고온의 화석연료중에 함유한 황화합물(H_2S , COS)을 수천 ppm에서 수 ppm 정도로 제거하여 배출량을 감소시키는 공정이다. 고온건식 탈황제는 우수한 반응성과 내구성 그리고 내마모성을 구비조건으로 갖추어야 한다. 탈황제와 연료가스의 접촉시간이 매우 짧기 때문에 반응속도가 빨라야하며 H_2S 와 반응하여 황화된 탈황제는 산소분위기에서 다시 재생하여 연속적으로 사용하기 때문에 내구성이 우수해야 한다. 또한 유동층 탈황공정에서 사용하기 때문에 내마모성이 우수해야 한다.

석탄을 가스화 시켜 생산하는 연료가스의 조성은 합성가스의 주성분인 CO , H_2 를 비롯하여 CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2S , COS , 산성가스 및 암모니아와 같은 염기성가스가 미량 함유되어 있다. 이들 성분 중에서 CO , H_2 , CH_4 는 금속산화물에 대하여 환원성을 가지고 있는데, RTI의 Gangwal 등은 석탄가스의 환원성이 탈황제에 미치는 영향으로 아연계 탈황제의 경우 산화아연을 원소 아연으로 환원시켜 고온에서 휘발손실이 일어난다고 보고한 바 있다 [2].

본 연구에서는 고온건식 아연계 탈황제의 탈황/재생반응 과정에서 연료가스의 환원성으로 인하여 발생하는 원하지 않는 화학반응거동과 아연계 탈황제 자체의 물리화학적 변화 등을 다양한 분석에 의하여 실험적으로 규명하였다. 또한 이들 연구결과를 차후 성능이 개선된 탈황제의 설계에 활용할 기초자료로 제시하고자 하였다.

실험

아연계 탈황제의 환원특성을 조사하기 위하여 H_2 환원분위기에서 TPR(Temperature Program Reduction)실험을 수행하였으며 환원된 탈황제의 산화재생특성은 공기분위기에서 TPO(Temperature Program Oxidation)실험으로 관찰하였다. 탈황제는 ZnO분말을 extrusion method에 의하여 $150 \sim 300\mu m$ 의 입자크기로 성형하여 사용하였으며 환원실험은 fresh ZnO를 사용하였고, 산화재생실험은 미리 환원시킨 ZnO(즉 원소Zn)와 황화시킨 ZnS를 사용하였다. TPR, TPO 실험은 TGA(Thermal Gravity Analyzer, Shimadzu)를 사용하였고, $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 $800^\circ C$ 까지 온도를 올렸으며 이 때 가스의 유속은 $50ml/min$ 으로 유지하였다. TPR, TPO 실험은 ZnO 뿐만 아니라 본 연구진이 첨가제로 사용한 바 있는 금속산화물(Co_3O_4 , NiO, $FeO(OH)$, MoO_3 , TiO_2)에 대해서도 함께 수행하였다.

탈황제의 석탄가스 조성에서 황화반응과 재생반응에서 일어나는 반응을 조사하기 위하여 천연제올라이트를 지지체로 사용한 아연계 탈황제에 대하여 30cycle 연속반응실험을 수행하였다. 반응기는 석영재질의 관형반응기를 사용하였으며 탈황제를 반응기 중앙부분에 3g 충전하였으며 반응온도는 황화/재생반응 시 각각 480°C/580°C로 고정하여 실험을 수행하였다. 사용한 석탄가스의 조성은 CO(19.0%), H₂(11.7%), CO₂(6.8%), H₂O(5.0%), H₂S(1.0%), N₂-balance로 조절하여 사용하였으며 이때의 R_p(reducing power)는 2.6이었다. 가스의 유속은 MFC를 이용하여 250ml/min으로 흘려주었다. 반응물과 생성물의 성분 및 조성은 TCD 및 PFPD(O.I-Analytical 5380)가 장착된 G.C(Donam DS6200)로 분석하였다.

반응실험 전후 탈황제의 물리화학적 특성변화를 XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku, D/Max-2500), SEM/EDX(Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray, Hitachi, S-4100), BET(Micromeritics Gemini 2375)로 분석하였다.

결과 및 고찰

석탄가스의 환원성으로 인하여 산화아연의 환원특성을 조사하기 위하여 TGA 실험을 수행하였으며 H₂ 환원에 의한 무게변화를 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 ZnO와 천연제올라이트를 지지체로 사용한 ZnO/천연제올라이트 탈황제를 480°C에서 10시간동안 환원시킨 결과 순수한 ZnO는 초기무게의 2wt% 정도 무게가 감소되었고 지지체와 혼합된 ZnO/천연제올라이트는 약 0.5wt% 정도 무게가 감소되었다. 이러한 결과로부터 중저온 영역의 반응조건에서도 산화아연의 환원이 진행됨을 알 수 있었으며 지지체와 혼합할 경우 환원속도를 개선 가능성도 함께 알 수 있었다. 그러나 여전히 산화아연의 환원이 진행되는 것으로 나타났는데, 환원의해 생성된 원소아연이 공기분위기의 산화재생과정에서 ZnO로 재생가능 여부를 판단하기 위하여 ZnS와 Zn의 TPO 실험을 수행하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 ZnS는 570°C정도에서부터 무게가 감소하는 것으로 나타났는데, 이것은 ZnS가 3/2O₂와 반응하여 ZnO와 SO₂로 전파되는 과정이다. 원소 아연은 약 650°C에서부터 무게가 증가되는 것이 관찰되었는데, 이와 같은 무게증가는 원소 아연이 산화됨으로 나타나는 결과이다. Zn의 산화재생온도와 속도는 ZnS의 산화재생에 비하여 높은 온도가 요구될 뿐만 아니라 반응속도 역시 느린 것으로 나타났다. 즉 ZnO가 석탄가스에 의해서 환원될 경우 탈황효율이 높은 ZnO로 재생되기 어렵다는 것을 의미한다. ZnO 이외에 탈황제의 첨가제로 사용되는 금속산화물들의 환원 및 산화특성능 조사한 TPR/TPO 실험결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

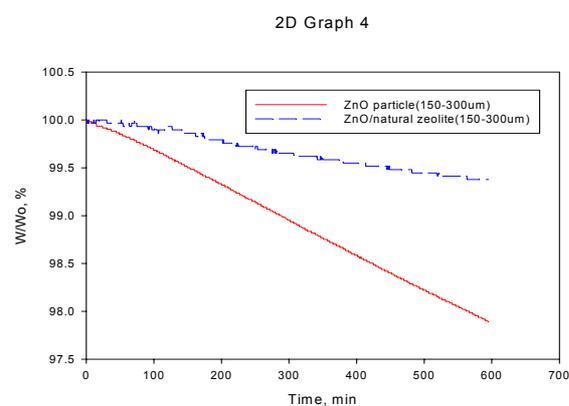


Fig. 1. Reduction of ZnO and ZnO/Natural zeolite with H₂.

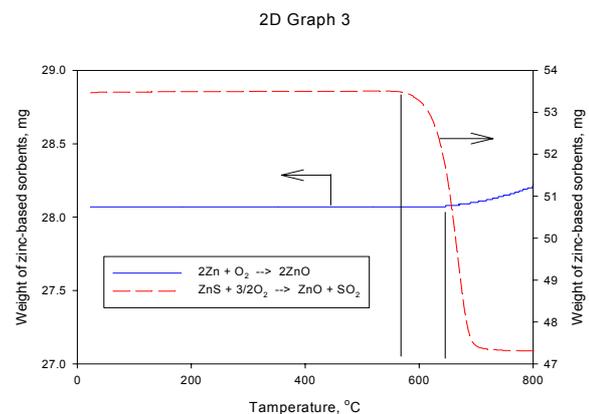


Fig. 2. Temperature program oxydation of Zn and ZnS to ZnO by TGA.

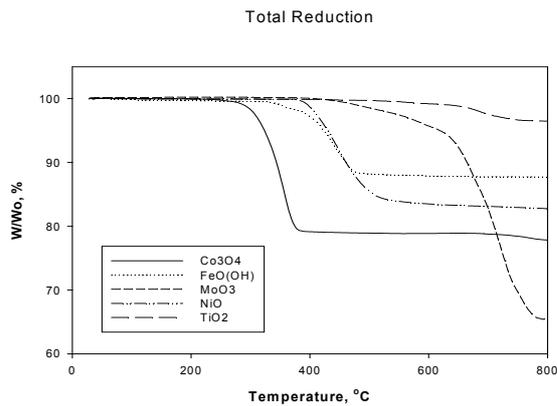


Fig. 3. Temperature program reduction of various metal oxides by TGA.

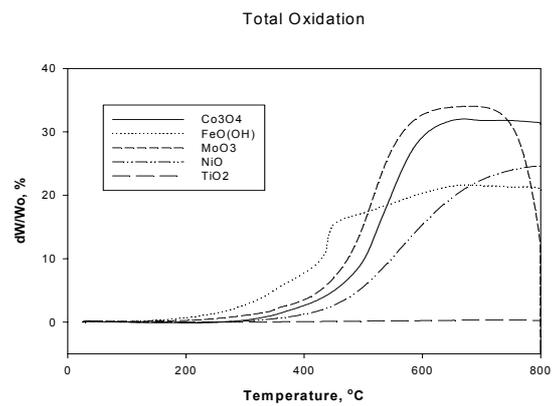


Fig. 4. Temperature program oxydation of various reduced metal oxides by TGA.

첨가제의 환원에서 Co_3O_4 의 경우 약 300°C 정도에서 환원이 시작되어 무게감소가 상당히 빠르게 진행되는 것으로 나타났으며 $\text{FeO}(\text{OH})$ 와 NiO 는 약 $350\text{--}400^\circ\text{C}$ 정도에서 환원이 일어나기 시작하여 400°C 정도에서 환원속도가 빨라지는 것으로 나타났다. MoO_3 는 450°C 정도에서 환원되기 시작하여 600°C 이상에서 환원속도가 빨라지고 TiO_2 는 650°C 이상에서 환원이 일어나지만 환원되지만 환원이 잘 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이렇게 환원된 금속산화물들을 다시 공기분위기에서 산화재생시킨 결과 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 200°C 에서 산화가 시작되어 400°C 이상에서 산화속도가 급속도로 증가하는 것으로 나타났다. TiO_2 의 경우는 산화가 원활이 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 아연계 탈황제의 첨가제로 사용하는 여러 가지 금속산화물의 환원과 산화 특성을 조사한 결과 산화아연과는 달리 환원도 쉽게 일어나지만 그보다 산화가 더 쉽게 이루어져 석탄가스에 의해서 환원이 되었다 하여도 재생과정에서 쉽게 재생됨을 알 수 있었다.

아연계 탈황제의 연속 cycle 실험에서의 sulfur capacity 감소는 산화아연의 환원에 의한 영향이라고 판단할 수 있다. 반응초기에는 환원되는 산화아연의 양이 적지만 환원속도에 비하여 산화재생속도가 느리기 때문에 탈황/재생 연속반응이 진행될수록 환원된 아연의 양은 축적될 것으로 예상할 수 있다. 실제로 30cycle 탈황/재생반응을 수행한 탈황제의 반응전후 표면형상을 전자현미경으로 관찰하였는데, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 탈황제 표면이 마치 퇴적물이 덮여 있는 것과 같은 형상을 관찰할 수 있었다. 또한 24cycle, 30cycle 반응한 탈황제의 표면조성을 EDX로 분석한 결과 cycle 진행됨에 따라 Zn의 함량이 증가하는 경향으로 나타났으며 XRD분석결과에서도 ZnO의 peak intensity가 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로부터 아연계 탈황제의 환원에 의해 생성된 원소아연이 외부표면으로의 이동과 원자이동기구(Atomic Migration Mechanism)[3]에 의한 소결이 진행된 것으로 판단된다. RTI의 Gangwal 등도 아연계 탈황제의 비활성화는 650°C 이상의 고온에서 환원된 아연의 휘발손실과 산화아연의 소결에 의한 것으로 보고한 바 있다[2]. 그러나 탈황/재생반응을 $480^\circ\text{C}/580^\circ\text{C}$ 에서 수행할 경우 아연의 휘발손실에 의한 탈황제의 비활성화로 판단하는 것은 다소 무리가 있을 것으로 판단된다.

중저온조건의 탈황/재생반응에서 아연계 탈황제의 비활성화 원인으로 추정할 수 있는 것이 황산염(sulfate)의 형성이다. 재생과정에서 ($\text{ZnO} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4$)식과 같은 반응이 일어나면 zinc sulfate가 생성되어 황화반응에서 석탄가스 중의 환원성 분위기에서 SO_2 를 발생시키는 slippage 현상이 발생한다. 이러한 slippage 현상이 일어나면, 탈황제는 완전한 역할을 못하는 결과를 초래하게 된다. 본 연구의 실험결과에서도 황화반응 시 반응초기에 SO_2 가 생성되는 것이 관찰되었다. 즉 탈황에 사용한 아연계 탈황제가 중저온에서 재생시

에 sulfate를 형성한다는 것을 의미하는데, BET분석에 의한 표면적 증가원인으로도 설명이 가능하다. 또한 생성된 SO_2 가 환원성 가스인 CO와 ZnS의 반응에서 생성되는 COS와 반응할 경우 ($\text{SO}_2 + 2\text{COS} \rightarrow \text{S}_3 + 2\text{CO}_2$)식과 같은 결과로 탈황제 표면에 원소 황(S)으로 피독시키는 결과를 초래할 수 있다. 이와 같은 반응은 알루미나 또는 제올라이트와 같은 고체산에서 Lewis 산점과 Bronsted 산점에 SO_2 와 COS가 각각 화학흡착하여 Langmuir-Hinshelwood mechanism에 의해서 반응이 일어난다고 알려져 있다[4]. 본 연구에서 수행한 실험에서도 반응후 탈황제의 색깔이 백색에서 노란색으로 변한 것으로 나타났으며 EDX분석 결과에서도 약 1.71%정도 황이 함유된 것으로 나타났다.

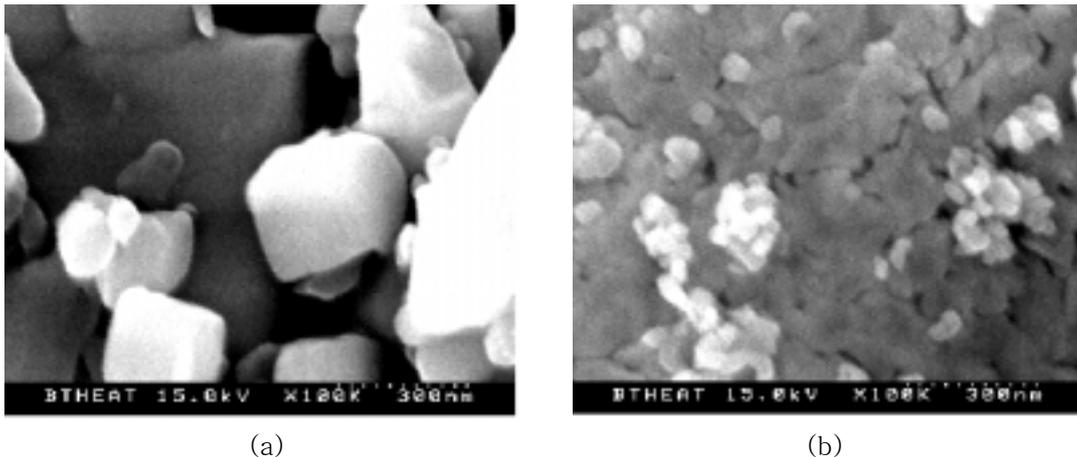


Fig. 5. SEM photography of ZnO/natural zeolite sorbents, (a)fresh, (b)reacted.

결론

아연계 탈황제의 탈황/재생반응에서 연료가스의 환원성으로 인하여 발생할 수 있는 여러 가지 부반응과 탈황제 표면의 일어나는 현상은 다음과 같이 정리할 수 있었다.

1. 산화아연의 환원과 소결에 의한 비활성화
2. 중저온조건의 재생에서 sulfate의 형성 및 SO_2 slippage로 인한 비활성화
3. ZnS와 CO의 반응으로부터 COS의 생성
4. SO_2 와 COS의 반응으로부터 원소 황의 생성 및 탈황제 표면퇴적에 의한 비활성화

이상과 같은 결과로부터 아연계 탈황제의 거동을 관찰하였으며 비활성화의 원인을 규명할 수 있었다. 이와 같은 비활성화 원인에 대한 대책을 마련할 경우 우수한 반응성능을 가지는 탈황제를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Lawrence A. R : "Vision 21:Fossil-Based Energy for the 21st Century", Workshop on Clean Energy Utilization Technology proceeding, 19(2001).
2. Gupta, R.P., Gangwal, S.K. and Johnson, E.W.: "Integration and Testing of Hot Desulfurization and Entrained-Flow Gasification for Power Generation Systems-Volume II. Evaluation of Zinc Loss from Zinc titanate Sorbents During Hot Gas Desulfurization", Topical Report to DOE/METC(1993).
3. Flynn, P. C. and Wanke, S. E. : J. Catal., 34, 390(1974).
4. Haas, L. A., Khalafalla, S. E. : J. Catal., 24, 121(1972).