

## 고온에서 천연산 망간광석과 황화수소의 반응특성

손병현·오광중·김영식\*

부산대학교 환경공학과

\* 밀양산업대학교 환경공학과

## Reaction of Natural Manganese Dioxide with Hydrogen Sulfide at High-Temperature

Byung-Hyun, Shon · Kwang-Joong, Oh · Young-Sick, Kim\*

Dept. of Environ. Eng., Pusan Nat'l University

\*Dept. of Environ. Eng., Milyang Nat'l University

### 요 약

석탄가스화기에서 방출되는 황을 제어하는 것은 가스정화시스템에서 연료가스 중의 황화수소를 제거하는 것이다. 이에 본 연구에서는 천연산 망간광석의 황화수소 제거능에 영향을 미치는 탈황제의 입자크기, 황화반응 온도 및 탈황제 특성에 대해서 고찰하였다. 실험결과 황화수소 제거능은 반응온도 700℃에서 효과적이었으며 입자크기가 작을수록 탈황효율은 증가하였으나 그 차이는 크지 않았다. 온도가 증가할수록 탈황제의 응집으로 인해 입자 내 물질전달저항이 증가하여 반응성이 저하되며 SEM 사진으로 탈황제의 응집을 확인할 수 있었다. 실험으로부터 구한 평형비 ( $P_{H_2O}/P_{H_2S}$ )는  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2S}) = 5653/T - 3.7909$ 였다. 천연산 망간광석의 황화수소 제거능이 기존에 개발되어 있는 탈황제들과 비슷하기 때문에 탈황제로 사용할 수 있음을 알았다.

**ABSTRACT** : Sulfur emission control in coal gasification plants implies the removal of  $H_2S$  from the fuel gas in the gas clean-up system. In this study, the effects of particle size of sorbents, temperature of sulfidation and sorbent characteristics on the  $H_2S$  removal efficiency of manganese ore were investigated. Experimental results showed that the removal efficiency of  $H_2S$  was optimum when the temperature was about 700°C. And that the smaller particle size, the higher the  $H_2S$  removal efficiency, but that was not effective very much. As the temperature increases, the reactivity of sorbents has lowered because agglomeration of sorbents increased the intraparticle transport resistance. This phenomenon was confirmed by SEM photographs. The equilibrium ratio ( $P_{H_2O}/P_{H_2S}$ ) obtained by experiments is represented as a  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2S}) = 5653/T - 3.7909$ . It was showed that the natural manganese ore could be used as a sorbent because its capacity for  $H_2S$  removal is equivalent to the earlier developed sorbents.

## 1. 서론

화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 현재의 방법은 열효율과 대기오염물질 방출이라는 면에서 바람직하지 못하다. 오염물질 방출에 대한 보다 엄격한 정부의 규제와 공정의 효율을 향상시키기 위한 필요성으로 고효율(Advanced) 화력발전 시스템의 개발이 필요하다.

석탄을 보다 효율적으로 이용하기 위한 한가지 방법은 석탄가스화 복합발전시스템(Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)으로서, IGCC는 전력을 생산하는데 기존의 석탄화력 발전을 대체할 수 있는 가장 확실한 공법중의 하나로 여겨진다[1]. IGCC공법은 환원(Reducing)조건 하에서 석탄을 가스화하여 황성분( $H_2S$  형태)을 포함한 연료가스를 생산하며, 이 연료가스로부터  $H_2S$ 를 제거하는 것은 엄격한 환경규제와 터빈의 부식방지를 위해서 필요하다. IGCC로 최대의 효율을 얻기 위해서는, 연료가스의 냉각에 의한 현열(Sensible Heat) 손실을 막기 위해 고온에서 황화수소를 제거해야 한다. IGCC시스템에 사용하기 위한 황화수소의 농도 한계는 약 150ppmv이므로 탈황제는 황화수소의 농도를 약 5000ppmv에서 150ppmv로 낮출 수 있어야 한다[2].

경제적인 관점에서 탈황제는 적어도 100회 정도 재생사용할 수 있어야 하고 황포집능과 재생성이 우수해야 하므로, 현재까지 연구의 초점은 거의 내구성 있는 아연계 탈황제의 개발에 있었다. 아연계 탈황제의 제한적인 성공에도 불구하고, 미국에너지성 METC (Morgantown Energy Technology Center)의 연구책임자들은 zinc ferrite와 zinc titanate는 단지 고정층에서만 사용할 수 있다는 의심을 하게 되어, 망간계 탈황제의 제조와 테스트에 관심을 가지기 시작했다[3]. Westmoreland와 Harrison[4, 5]은 단지 열역학적인 특징에 근거를 두고, 고온탈황능이 있는 23개 산화물(주로 금속 산화물)을 선별했으며, 속도론적 연구를 통하여  $H_2S$ 와  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$  그리고  $V_2O_5$ 와의 초기반응속도(at 300 ~ 800°C)를 실험한 결과, 반응속도가 크고 고온에서도 사용할 수 있는 금속산화물은  $MnO$ 라고 제안했다.

Turkdogan과 Olsson[6]은 고온환원가스(Hot Reducing Gas) 탈황에 망간산화물의 이용가능성을 실험했다. 이 실험에서 망간광석과 알루미늄을 3:1(무계비)로 혼합한 혼합물은 고온(800°C)  $H_2-H_2S$  가스로부터

황성분을 제거할 수 있고 공기 또는 다른 산화성가스에 의해 재생될 수 있음을 발견했다. 연속적인 18회 황화와 재생실험을 행한 결과, 이 망간 산화물은 강도가 세고 황화반응 속도가 빠르며 반응성이나 탈황능의 저하가 일어나지 않았다. 아연계 탈황제와는 반대로 황화/재생을 반복함에 따라 탈황과 재생 속도가 향상된다는 것이다. Jha와 Hepworth[7]는 zinc ferrite의 내구성과 반응성을 향상시킬 목적으로 몇개의  $ZnO$ 대신에  $MnO$ 로 대체하여 실험했으며 좋은 결과를 얻었다. 최근의 연구에서 Hepworth 등[8]은 열역학적인 관점에서 고온연료가스로부터 황을 제거하기 위한 단일 또는 혼합금속탈황제의 거동을 평가하기 위한 모델을 개발하여 각 탈황제에 대한 능력을 모델링한 결과, 환원력(Reducing Power,  $CO_2/CO$ )에 관계없이 넓은 범위의 온도에 사용할 수 있는 탈황제는 망간계 탈황제라고 결론지었다.

고온건식 탈황기술은 금속산화물 계통의 탈황제를 사용하며, 탈황반응은 석탄가스화기에서 생성되는  $H_2S$  및  $COS$  등을 흡수하고 재생공정에서 탈황제를 재생시키는 기술이다. 또한 400°C 이상의 고온에서 가스를 처리하므로 가스냉각에 따르는 타르응축 방지가 가능하고 열손실이 적으며, 수증기 및 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율이 높아 미국, 일본 등 선진국을 중심으로 고온건식 탈황공정개발이 한창 진행중에 있다. 특히 에너지의 수입의존도가 매우 높은 우리나라로서는 비교적 가격이 저렴하고 안정적 공급이 가능한 석탄에너지의 확대활용 및 공해방지 관련 기술의 확립차원에서 고온건식 탈황기술의 개발은 매우 중요하며, 그 파급효과 또한 아주 클 것으로 예상되고 있다.

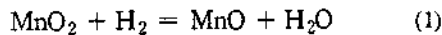
## 2. 열역학적인 특성

3가지 황화물-산화물 시스템에 대한 평형상수가 Fig. 1에 비교되어 있다.  $CaS-CaO$  시스템에 대한 선은 Rosenqvist[9]로부터  $MnS-MnO$  시스템은 Turkdogan 등[10] 그리고  $FeS-FeO$  시스템은 iron sulfide의 평형 데이터[11]와 산화철 시스템[12]의 조합으로부터 구했다. Fig. 2에 주어져 있지는 않지만  $MgS-MgO$ 의 평형  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$ 비는  $CaO/CaS$  시스템에 대한 평형  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$ 보다 3배 정도 낮기 때문에[6]  $MgO$ 는 본 목적에는 적합하지 않다.  $NiS/NiO$ 와  $Cu_2S/Cu_2O$ 의 평형  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$ 비는  $CaS/CaO$ 보다 크

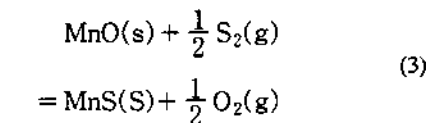
지만[6], 이 산화물들은 환원성 가스에 안정하지 못하고, 마찬가지로 이유로 철산화물도 사용상의 많은 문제점을 가지고 있다. 그러나 MnO는 가스탈황 조건 하에서 환원되지 않고 용융온도가 1,232℃이므로 고온에서도 조업할 수 있으며, 고온 환원성 가스의 탈황에 대한 평형  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  비가 IGCC 시스템에 적용할 수 있다.

망간은 4가지 산화물 형태, MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 MnO<sub>2</sub>로 존재하며 환원성 가스내에 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 상시 존재하기 때문에 MnO는 CO나 H<sub>2</sub>에 의해 금속 망간으로 환원이 일어나지 않는다. 그러나, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 MnO<sub>2</sub>는 매우 약한 환원분위기 하에서도 쉽게 MnO로 환원되므로, 망간산화물 중에서 MnO가 가장 안정함을 의미한다.

망간광석에 의한 황화수소 제거 반응은 먼저 MnO<sub>2</sub>가 MnO로 환원이 일어나고 연이어서 황화반응이 일어난다.



Turkdogan[13]은 식(3)에 대한 자유에너지자료(식 4)와,  $\Delta G_{H_2S}^0$ , 그리고  $\Delta G_{H_2O}^0$ 값을 이용하여 식(1)의 황화반응을 지배하는 평형관계(식 (5))를 유도하였고, 이 식에서 볼 수 있듯이 온도가 증가할수록 평형상수값이 커지므로 평형황화수소 농도가 증가함을 알 수 있다.



$$\begin{aligned} \Delta G_r &= 106,900 - 9.18T \\ &= \frac{1}{2} RT \ln [P_{O_2}/P_{S_2}], \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2S}} \rightarrow \log \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2S}} \right) \\ &= \frac{2,557}{T} + 0.204 \end{aligned} \quad (5)$$

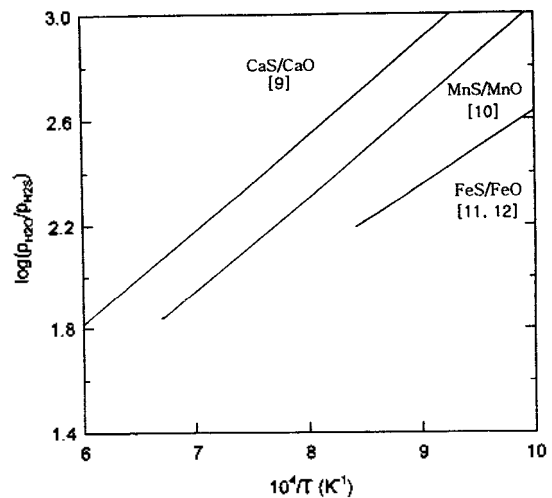


Fig. 1. Temperature dependency of the equilibrium constant for sulfide/oxide reactions.

### 3. 실험

#### 3.1 탈황제

망간산화물이 황화수소와의 반응에 활성을 보인다는 점은 널리 알려진 사실이다[5, 6, 7]. 정제된 망간산화물은 분말형태이므로 고정층용으로 사용하기 위해서는 이를 일정한 크기를 갖는 형태로 다시 제조하며, 정제 전의 천연산 망간광석(Natural Manganese Ore)의 형태로 직접 사용해도 탈황제의 효과를 보인다면 분말형태의 망간산화물을 일정크기로 다시 만드는데 드는 비용을 줄일 수 있으므로 경제적인 잇점이 있을 것으로 기대된다. Table 1과 2의 천연산 망간광석 공업분석결과에 나타난 바와 같이 정제과정을 거치지 않았음에도 망간의 함량이 51.85wt.%로 매우 높은 것을 볼 수 있으며, 표면적도 17m<sup>2</sup>/g으로서 기존의 탈황제와 거의 비슷한 수준임을 알 수 있다. Fig. 2는 천연산 망간광석의 XRD 크로마토그램을 나타낸 것으로서 광석내 존재하는 망간산화물의 대부분이 MnO<sub>2</sub>로 존재함을 알 수 있다.

Table 1. Ultimate analysis of natural manganese ore<sup>a</sup>

a : 한국화학시험연구원 분석

Component	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	CaO	MgO	others
wt. %	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25	38.33

Table 2. Physical properties of natural manganese ore<sup>a</sup>

a : 부산시 수질검사소 분석

Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	17
Skeletal density(g/cm <sup>3</sup> )	3.86
Specific bulk density(g/cm <sup>3</sup> )	3.25

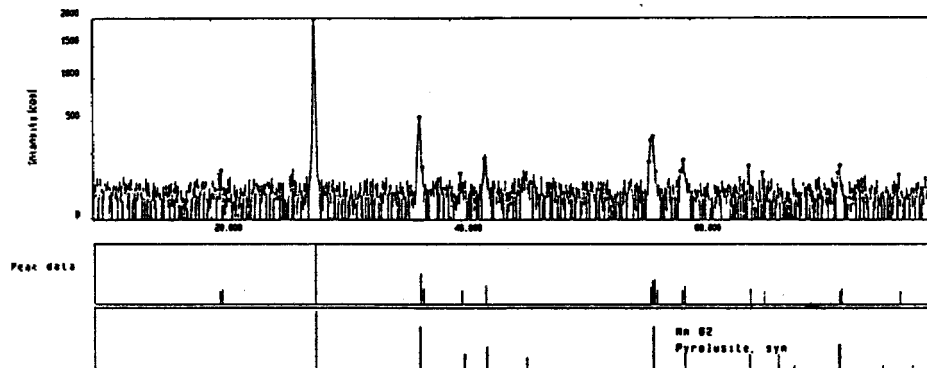


Fig. 2. XRD diagram of natural manganese ore.

### 3.2 분석

망간광석의 결정상태와 반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 Siemens D500 step-scanning X-ray 회절기를 이용하였으며, X-ray 관은 30kV, 20mA, 그리고 scan speed 2°/min에서 작동되었고 2θ 범위는 20-80°에서 크로마토그램을 얻었다.

또한 망간광석이 가지고 있는 탈황능력의 원인을 파악하고자, 망간광석의 표면형상, 성분 및 표면적 등을 조사하였다. 망간광석 표면의 미세조직을 보기 위해 EDX(Energy Dispersive X-ray)가 부착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)을 이용하였으며, 망간광석의 표면적은 BET 측정방법(미, COUITER사, OMNISORP 100/300 series)으로 측정하였다.

### 3.3 실험장치 및 방법

실험은 Fig. 3에 나타난 고정층 반응기 시스템에서 수행했다. 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사가스 제조 시스템, 분석 시스템으로 구성되어 있다. 반응기는 석영관을 사용하였으며, 내경 15mm×길이 450mm, 전기로내에 수직으로 설치하였다. 또한 반응기 입구, 중간, 그리고 마지막 위치에 K-type 열전쌍을 설치하여 반응기내의 온도를 조사하였다. 반응기 중간위치에 다공성 석영판(Fritted Quartz Plate)을 부착하고 그 위에 탈황제 20/60mesh를 놓았다. 주입가스는 각각의 실린더로부터 MFC(BROOKS INSTRUM-ENT, Microprocessor Control & Read Out Unit Model 0154E, Mass Flow Controller Model 5850E)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 반응기에

주입하여 황화반응을 시작하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 가열하였으며, 반응기의 압력은 모든 실험에 있어서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험을 수행했다.

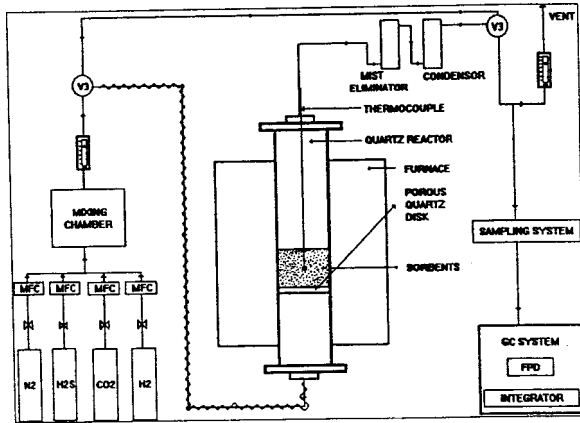


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 3. Experimental conditions of reaction

Temperature(°C)	600-900
Pressure(atm)	1
Total gas flow rate(ml/min.)	200
Particle size(mesh)	20-60
Sorbent amount(g)	1
Gas composition(%)	H <sub>2</sub> S 1%, H <sub>2</sub> 20%, N <sub>2</sub> 79%

황화반응시, 반응가스는 H<sub>2</sub>(20%), H<sub>2</sub>S(1%), 그리고 N<sub>2</sub>(79-80%)였으며 온도는 600°C ~ 900°C였다. 유입가스량은 모든 경우 200cm<sup>3</sup>/min(STP)를 사용하였고 반응 후 배가스는 FPD(Flame Photometric Detector)를 장착한 DS 6200 GC(DONAM INSTRUMENT INC.)를 이용하여 H<sub>2</sub>S를 분석하였다. 칼럼은 8in(길이)×1/8in(외경)의 Teflon tubing packed Haysep Q(Supelco Inc.)를 사용하였고 조업은 100°C에서 등온분석하였다. 시료는 매 5분마다 250μl 시료 포집기를 이용하여 채취하였고 반응기를 나가는 하류의 관은 황화수소 흡착을 방지하기 위해 테프론으로 코팅된 스테인레스를 사용하였으며, 본 실험의 황화반응 조건을 Table 3에 나타내었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 온도 영향

고정층 반응기 실험의 장점으로는 산업현장에서 사용하는 반응기와 비슷한 조건하에서의 실험이므로 탈황제의 총괄성능에 대해서 알아볼 수 있고 또한 황제거 효율에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 4는 고정층 반응기 내에 일정량의 탈황제를 충전하고 탈황능을 알아보기 위해 반응온도의 변화에 따른 배출농도와 반응시간의 관계를 도식한 것이다. 반응온도가 증가할수록 반응시간은 길지만 배출 평형농도는 점차 증가하는 것으로 나타났으며, 또한 Breakthrough curve의 기울기가 완만해지는 것을 볼 수 있었다. 배출농도가 일정하게 유지하다가 급격히 증가하는 시점을 Breakthrough time이라고 하면, 온도 증가에 따라 Breakthrough time은 온도증가에 비례하는 결과를 얻었다. 이는 식 (5)에서 볼 수 있듯이 황화수소의 평형농도는 온도와 반비례한다는 사실과 일치한다.

온도 600°C, 700°C, 800°C, 그리고 900°C에서의 평형농도는 각각 20ppmv, 90ppmv, 400ppmv, 그리고 750ppmv 정도로서 각각의 온도에 대해 Turkdogan[6]이 열역학적인 자료로부터 유도한 14ppmv, 28ppmv, 50ppmv, 그리고 82ppmv와는 다른 결과를 얻었다. 이는 본 실험에서 사용한 망간광석이 정제과정을 거치지 않은 천연산으로서, Table 1에서와 같이 약 38%의 불순물과 3.13%의 SiO<sub>2</sub>를 함유하므로, 실리카는 탈황제의 표면에 침적하여 탈황제의 반응성에 영향을 미치며[6], 온도가 증가할수록 망간산화물과 불순물의 응집으로 황화반응에 방해할 일으키는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 천연산 망간산화물의 존재 상(Phase)이 MnO<sub>2</sub>로 구성되어 있으

나 Turkdogan[6]이 사용한 시료는  $Mn_3O_4$ 이므로 이러한 차이도 황화반응 평형농도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. IGCC시스템에 이용하기 위한 황화수소의 농도 한계는 150ppmv이므로, 본 실험결과 황화수소 평형농도가 90ppmv인 700℃가 적정 조업온도라고 사료된다.

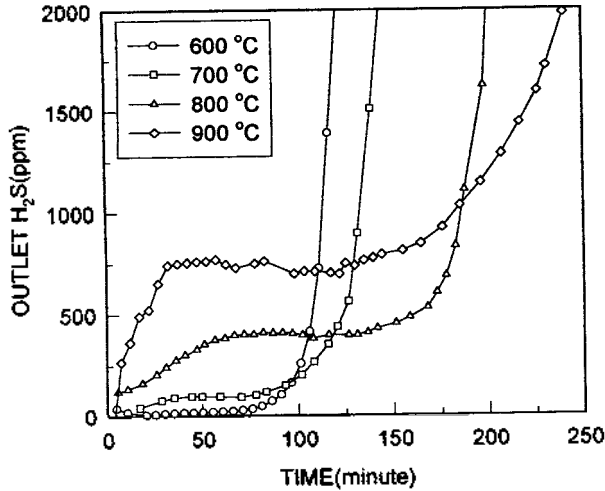


Fig. 4. Breakthrough curves for sulfidation of Mn-based sorbents; (1%  $H_2S$ - $H_2$ - $N_2$ , 200ml/min, 35/40 mesh.)

Fig. 5는 반응 전·후의 망간광석 SEM 사진으로서, Fig. 5(a)의 반응 전 망간광석은 그레인(Grain)의 생성없이 비표면적이 큰 상태를 알 수 있다. Fig. 5(b)-(e)는 1%  $H_2S$  - 20%  $H_2$  - 79%  $N_2$ 의 조건하에서 온도 변화에 따른 탈황제의 변화를 나타낸 것으로서, 600℃에서 황화반응 시킨 망간광석은 그레인의 생성이 시작되었음을 알 수 있고 700℃에서 황화반응한 경우 완전한 그레인의 생성을 볼 수 있다. 그러나 800℃, 900℃로 온도를 증가함에 따라 소결(Sintering)로 인해 그레인의 응집이 일어남을 관찰할 수 있어 적정조업 온도가 700℃임을 보여준다.

Fig. 6(a)는 반응 전의 망간광석, Fig. 6(b)는 반응 온도 700℃, 가스농도 20%  $H_2$  - 80%  $N_2$ 로 환원반응을 시킨 망간광석, 그리고 Fig. 6(c)는 반응온도 700℃, 가스농도 1%  $H_2S$  - 20%  $H_2$  - 79%  $N_2$ 의 반응조건하에서 황화반응을 시킨 망간광석의 XRD 그림이다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 천연산 망간광석은  $MnO_2$ 로 존재함을 알 수 있고, 환원반응 후의 망간광

석은  $MnO$ 이며 황화반응을 시킨 망간광석은  $MnS$ 로 전환됨을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 6(c)에서 볼 수 있듯이 탈황반응이 종결된 후에도  $MnS$ 외에 미반응  $MnO$ 가 존재하고 있어 이론적인 황포집량과 실험값과의 차이를 설명해준다.

## 4.2 입자크기의 영향

탈황제 크기에 따른 황화수소 제거능을 Fig. 7에 나타내었다. 본 탈황제의 경우, 황화수소 제거능은 시료크기에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있으나 시료크기가 작을수록 조금 더 좋은 제거능을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

이는 입자가 작을수록 반응이 활발하여 반응이 빨리 종결된다는 반응속도론적 견해[14]에 부합되고, 또한 크기가 0.2-0.6mm인 경우는 입자크기가 황화반응 속도에 미치는 영향이 크지 않다는 Turkdogan과 Olsson[6]의 연구 결과와 일치한다. 입자크기가 너무 크면 새로이 형성된  $MnS$ 층을 통한 확산이 활발하지 못하여 반응속도가 감소하고[15], 입자가 작을수록 반응으로 인한 구조적 변화로 인해 반응기체의 흐름 경로가 변하여[16] 미반응  $MnO$ 가 잔존하게 된다. 이에 본 연구에서는 20/35mesh, 35/40mesh, 그리고 40/60mesh의 입자크기를 가지고 실험을 수행하였으며 모든 입자에 대해서 평형농도는 약 90ppmv 정도를 유지하였다. Breakthrough time은 20/35mesh와 35/40mesh의 경우 약 100분 정도였고, 46/60mesh의 경우는 110분 정도로 약간 증가하는 것으로 나타났다.

## 4.3 황 포집능

Fig. 8은 본 실험에서 사용한 천연산 망간광석과 현재까지 개발된 탈황제 중에서 가장 성능이 우수한 것으로 평가되고 있는 zinc ferrite[17], zinc titanate[18]와의 이론흡착량을 비교한 것이다.

여기에서 망간광석은 식 (1)에 의해 탈황이 일어난다고 가정하며, 식 (6)에 나타낸 zinc ferrite( $ZnFe_2O_4$ )의 환원 후 Fe의 안정한 형태는  $Fe_3O_4$ 이고 또한 식 (7)에 나타낸 zinc titanate의 최적 형태는  $1.5ZnO : 1.0TiO_2$  라고 가정했다[15]. 각 탈황제의 총괄반응식은 아래와 같다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯이 망간광석계 탈황제의 탈황능은 28.2g/100g of sorbent로서 zinc ferrite의

39.8g/100g of sorbent보다는 성능이 떨어지지만, pilot-scale과 실증실험에 광범위하게 사용된 zinc titanate의 23.8g/100g of sorbent와는 필적할 만한을 볼

수 있어, 망간광석은 특별한 정제과정을 거치지 않고도 탈황제로 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 황화반응온도에 따른 망간광석의 황포집능을 Fig. 9에 나타내었다.

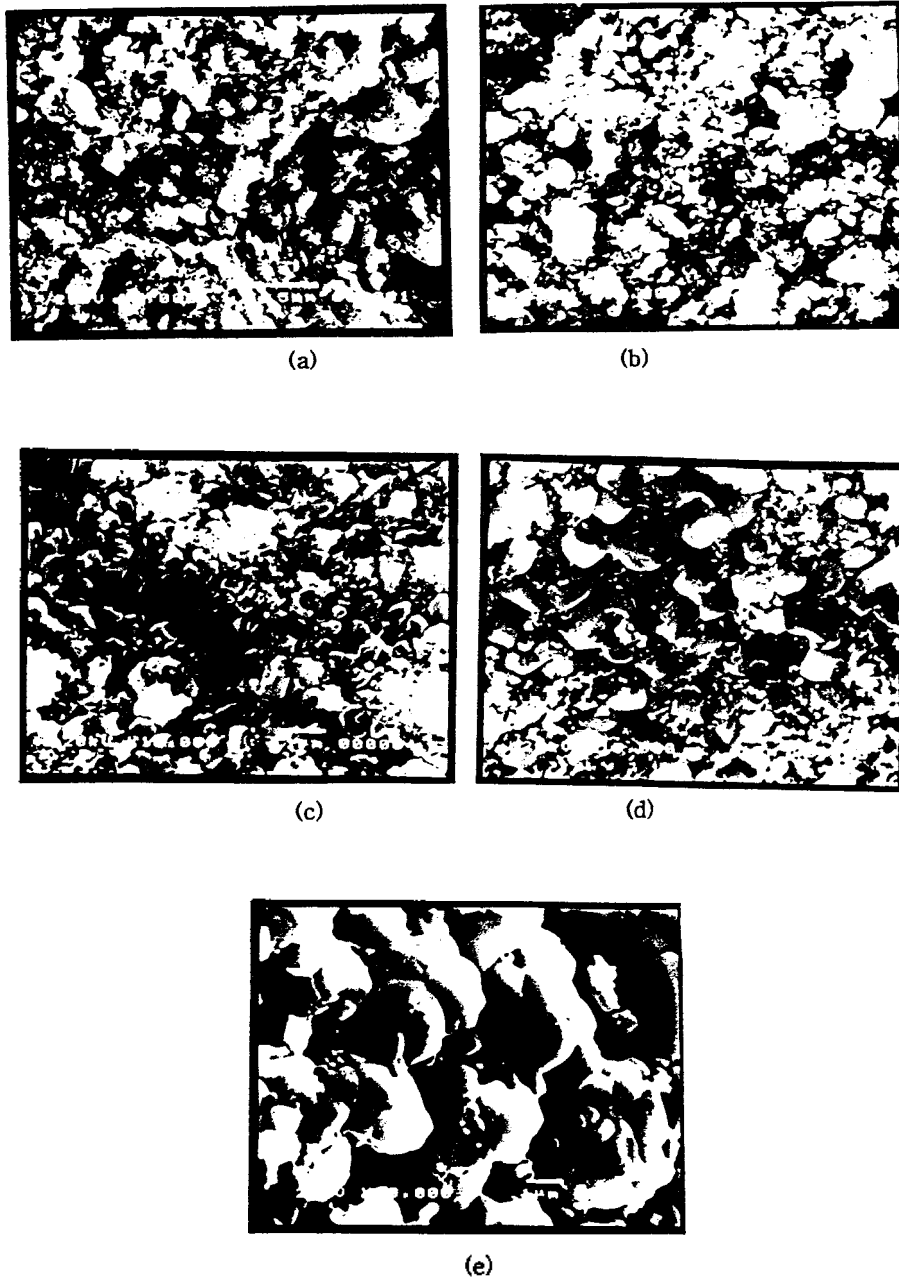
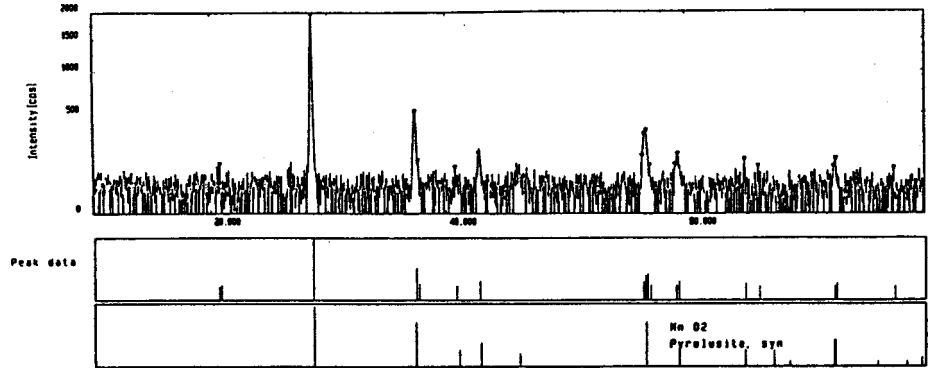
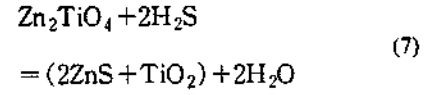
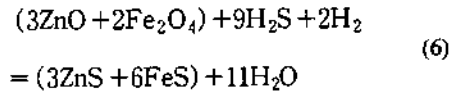
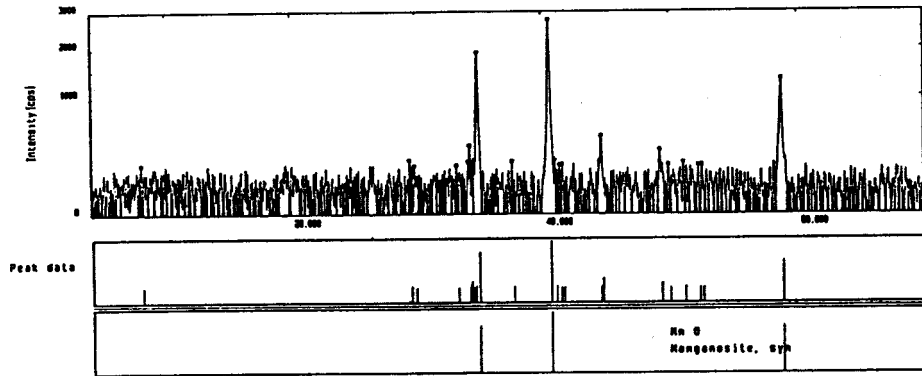


Fig. 5. SEM photographs of manganese ore sorbents.

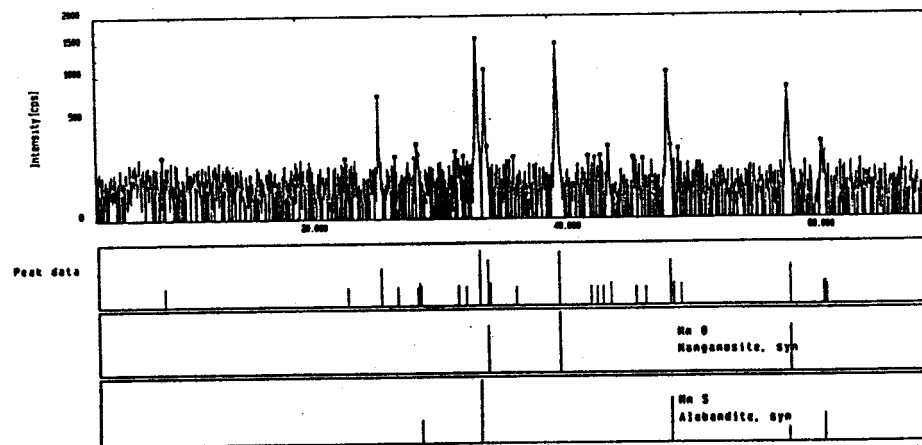
- (a) fresh, X5,000
- (b) sulfided at 600°C, X10,000
- (c) sulfided at 700°C, X10,000
- (d) sulfided at 800°C, X10,000
- (e) sulfided at 900°C, X10,000



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. XRD diagrams of natural manganese ore.

(a) natural manganese ore

(b) after reduction with 20% $\text{H}_2$  - 80% $\text{N}_2$ (c) after sulfidation with 1% $\text{H}_2\text{S}$  - 20% $\text{H}_2$  - 80% $\text{N}_2$



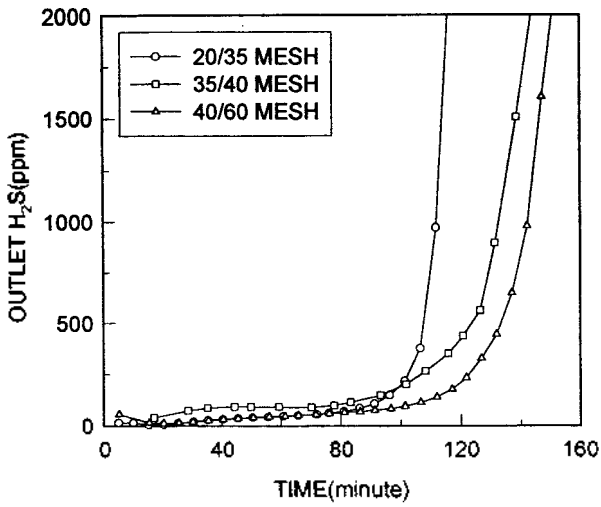


Fig. 7. Breakthrough curves for sulfidation of Mn-based sorbents (1% H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, 200ml/min, 700°C)

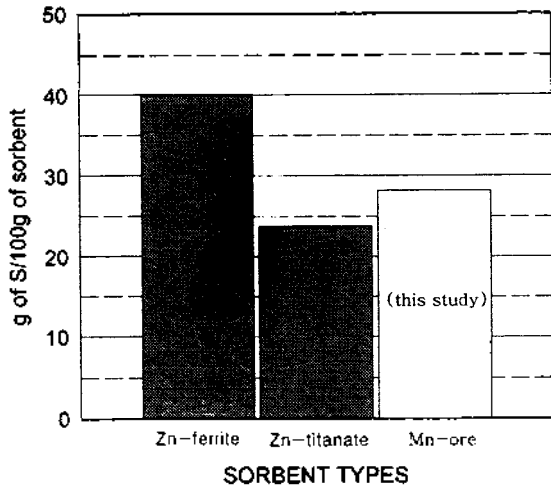


Fig. 8. Comperation of theoretical capacities of manganese ore with Zn-based sorbents. Adopted of Refs.[14,15].

황포집능(탈황제 100g당 제거한 S g수)은 각각의 온도에서 배출농도가 1000ppmv일때를 기준해서 반응기로 유입되는 황화수소 농도와 유출되는 황화수소 농도를 분석하여 물질수지로 계산하였다. 700°C에서 황포집능이 26.1%로서 최대의 포집효율을 보였으며

이는 이론최대량인 28.2%의 약 86%로서, 탈황제의 이용도를 의미한다. 600°C에서는 23.7%, 800°C에서는 24.2%, 그리고 900°C에서는 23.4%로 최소의 효율을 보였다.

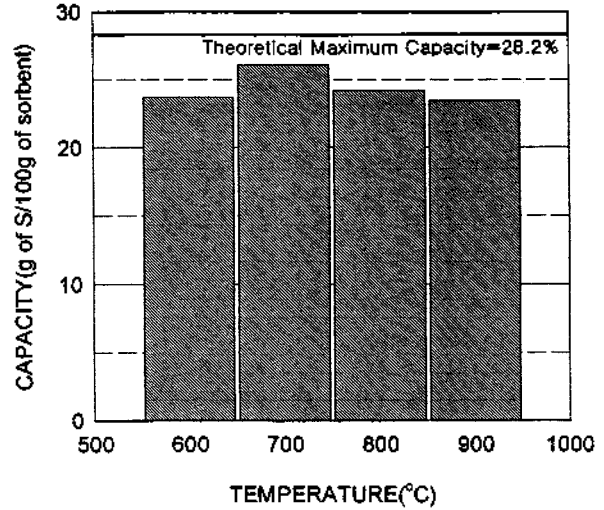


Fig. 9. Effect of sulfidation temperature on sulfur capacity of manganese ore.

4.4 평형관계

Fig. 10은 온도에 따른 평형상수 변화를 나타낸 것으로서 식(5)에서 볼 수 있듯이, 평형상수는 온도만의 함수이므로 1% H<sub>2</sub>S - 20% H<sub>2</sub> - 79% N<sub>2</sub>, 혼합가스를 유량 200ml/min으로 흘려보내면서 황화반응을 수행하였다. 온도 600°C, 700°C, 800°C, 그리고 900°C에서 평형상수 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>에 로그를 취한값을 구하여 열역학적인 자료로부터 유도한 이론식과 비교해 보았다. 온도가 증가할수록 평형상수는 급격히 감소함을 알 수 있었으며 Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 본 실험으로 얻은 결과와 Turkdogan[13]이 열역학적 특징으로부터 유도한 평형식과는 저온에서 고온으로 갈수록 편차가 커짐을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 사용한 망간광석이 정제과정을 거치지 않은 천연산이므로 약 38%정도인 불순물을 함유하고 있으며, 또한 Fig. 5(e)의 SEM사진에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가할수록 응집으로 인해 입자내 물질전달저항(Intraparticle Transport Resistance)이 증가하여 반응성이 저하되기 때문으로 여겨진다. 본 실험으로 부터

구한 온도함수로서의 평형관계는 식 (8)과 같다.

$$\log (P_{H_2O}/P_{H_2S}) = \frac{5653}{T} - 3.7909 \quad (8)$$

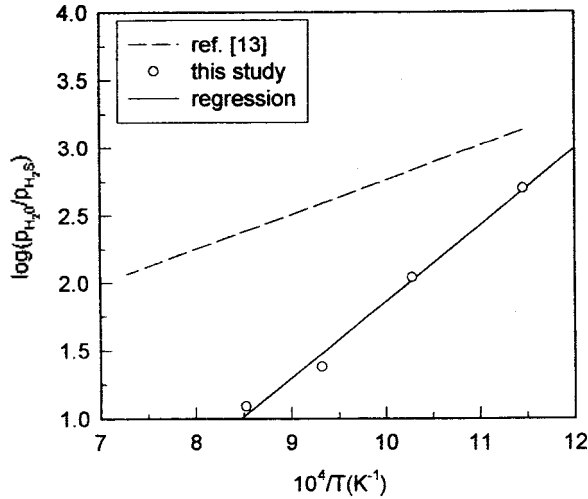


Fig. 10. Temperature dependency of the equilibrium constant for sulfidation.

## 5. 결 론

황화수소와 망간광석의 반응을 실험한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 천연산 망간광석의 망간산화물상은  $MnO_2$ 이며 황화반응이 일어나기 전에 먼저  $MnO$ 로 환원이 일어난 후 황화반응이 진행된다.

- 황화반응온도  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$ , 그리고  $900^\circ C$ 에서의 평형농도는 20ppmv, 90ppmv, 400ppmv, 그리고 750ppmv였으며, IGCC시스템에 사용하기 위한 황의 한계농도는 150ppmv이므로, 천연산 망간광석과 황화수소와 반응시 적정조업온도는  $700^\circ C$ 이다. 황화반응 후  $MnS$ 의 결정상태는 고온에서( $800^\circ C$  이상)는 응집되는 현상을 볼 수 있었으며 최적의 결정상태는  $700^\circ C$ 에서 얻을 수 있었다.

- 망간광석은 망간의 함유량이 51.85%, 비표면적이  $17m^2/g$ 으로서 기존에 개발된 탈황제와 비슷한 물리적 특성을 가지고 있으며, 망간광석의 이론 황포집량은 28.2g S/100g of sorbent로 기존에 개발되어 있는 zinc ferrite, zinc titanate와 비슷하여, 정제과정을 거치지 않아도 탈황제로 적용할 수 있을 것으로 밝

혀졌다.

## 감 사

본 연구는 교육부 공과대학 국책지원사업과 관련하여 1995년 한국중공업에서 부산대학교 공과대학 국책발전 기금으로 출연한 지원금에 의해 수행되었으므로, 지원해 주신 기관에 감사를 드립니다.

## Nomenclatures

$\Delta G$  : Free energy data [J/mol]

R : Gas constant [ $\ell \cdot atm/mol \cdot K$ ]

T : Absolute temperature [K]

$P_A$  : Partial pressure of component A [atm]

## 참고 문헌

- 1) Notestein, J. E. : Commercial Gasifier for IGCC Applications, Study Report. U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Morgantown Energy Technology Center, June, (1990)
- 2) Woods, M. C., Gangwal, S. K., Jothimurugesan, K., and Harrison, D. P. : Ind. Eng. Chem. Res., 29(7), 1160(1990)
- 3) Hepworth, M. T., Ben-Slimane, R. : Hot Coal Gas Desulfurization with Manganese -Based Regenerable Sorbents. Proceedings of the Cool-Fired Power Systems 93-Advances in IGCC and PFBC Review Meeting, 1993; Bonk, David L., Ed.; DOE/Metc-93/6131; NTIS; Springfield, VA, 432(1993)
- 4) Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. : Environmental Science & Technology, 10, 659(1976)
- 5) Westmoreland, P. R., Gibson, J. B. and Harrison, D. P. : Environmental Science & Technology, 11(5), 488(1977)
- 6) Turkdogan, E. T. and Olsson, R. G.: Desulfurization of Hot Reducing Gases with Manganese Oxide Pellets. Proceedings of the Third International Iron and Steel Congress ASM; ASM International: Materials Park, OH, 277(1979)
- 7) Jha, M. C., Hepworth, M. T. : Enhanced Sorbent Durability for Hot Gas Desulfurization, DOE Contract DE-AC21-84MC21168, Final Report, (1986)
- 8) Hepworth, M. T., Bezn-Silmane, R. and Zhong, S. :

- Energy & Fuels, 7(6), 602(1993)
- 9) Rosenqvist, T. : Trans. AIME, Vol. 191, 535(1951)
  - 10) Turkdogan, E. T., Olsson, R. G. and Vinters, J. V. : Met. Trans. B, 8B, 59(1977)
  - 11) Rosenqvist, T. : J. Iron Steel Inst., 176, 37(1954)
  - 12) Darken, L. S. and Gurry, R. W. : J. Amer. Chem. Soc., 67, 1398(1945)
  - 13) Turkdogan, E. T. : Ironmaking and Steelmaking, 20(6), 469(1993)
  - 14) Foglet, H. S. : "Elements of Chemical Reaction Engineering" Presentice-Hill, New Jersey, 5319(1986)
  - 15) Ben-Silmane, R. and Hepworth, M. T. : Energy & Fuels, 8(6), 1175(1994)
  - 16) Stroch, F. and Balakotaiah, V. : AIChE J., 37(7), 1035(1991)
  - 17) Ayala, R. E. and Marsh. D. W. : Ind. Eng. Chem. Res., 30, 55(1991)
  - 18) Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M. : Ind. Eng. Chem. Res., 28, 535(1989)