HWAHAK KONGHAK Vol. 30, No. 6, December, 1992, pp. 700-709
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

황화수소를 제거한 흡착제의 산화재생반응

박도현 · 이영수 · 김희택 · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 6월 13일 접수, 1992년 10월 16일 채택)

Oxidative Regeneration of Sulfided Sorbent by H_2S

Do-Hyeon Park, Young-Soo Lee, Hee-Taik Kim and Kyong-Ok Yoo

Dept. of Chemical Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 13 June 1992; accepted 16 October 1992)

요 약

황화수소를 제거한 흡착제의 산화재생반응에 대한 여러 가지 실험변수들의 영향을 살펴보기 위하여 반응조건을 변화시키면서 배출되는 가스(SO_2)를 G.C.로 분석하였고, 이에 따른 특성을 XRD, SEM, TGA-DTA를 이용하여 분석하였다. 반응온도 750℃ 에서 반응성이 가장 좋음을 알 수 있었고 DTA-TGA 분석으로 소량 첨가한 Fe_2O_3가 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 산소 10 vol%까지는 총 SO_2의 발생량은 비례적으로 증가하였으나 산소량이 증가할수록 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며 총 기체유속이 증가할수록 125 ml/min까지는 총 SO_2의 발생량이 선형적으로 증가하였고 100 ml/min 이상일 경우 경막 물질전달 저항을 무시할 수 있음을 알 수 있었다. 아울러 크기가 다른 흡착제를 황화반응시킨 후 다시 재생반응을 행한 결과 입자 크기가 작을수록 SO_2 발생량이 적었고 황화반응으로 인한 구조적 변화가 산소확산 장벽으로 작용함을 알 수 있었다. 또한 각각의 온도에서 재생된 흡착제를 650℃ 에서 다시 황화반응을 수행한 결과 750℃ 에서 재생된 흡착제가 효율적임을 알 수 있었다.

Abstract—In order to examine the effects of experimental variables on the oxidative regeneration of sulfided sorbents by H_2S, effluent gas (SO_2) was analyzed by G.C. with variation of reaction conditions and oxidized sorbents were characterized by XRD, SEM, and TGA-DTA. The reactivity of oxidative regeneration was maximum at 750℃ and it was revealed that the Fe_2O_3 additive played an important role from the TGA-DTA analysis. Total SO_2 uptake was increased linearly as oxygen increased till 10 vol% and it was decreased drastically as oxygen increased. When the total flow rate was increased, total SO_2 uptake was increased linearly till 125 ml/min and thin-film mass transfer resistance was negligible above 100 ml/min. From the oxidative regeneration of sulfided sorbents with different particle sizes, it was found that for small particle, the SO_2 uptake was little and that the structural change formed during the sulfidation acted as the O_2 diffusion barrier. From the sulfidation at 650℃ after one sulfidation-regeneration cycle, it was found that regenerated sorbent at 750℃ was effective.

1. 서 론

근래에 환경오염이 아주 심각한 사회문제로 대두되고 있는데 본 연구의 제거대상인 황화수소 가스도 SO_x와 NO_x와 더불어 그 주범 중의 하나이다. 이 가스는 특히 독성과 부식성이 강하여 인체와 장치에 많은 손상을

야기하며 또한 촉매독으로도 작용하여 공정의 효율을 저하시키므로 반드시 제거되어야 한다.

이런 황화수소 제거방법으로 고온에서 금속산화물이나 복합금속 산화물 흡착제를 이용하는 연구[1-10]가 많이 진행되어 왔다. 이러한 산화물 흡착제는 재생성이 우수하여야만 하므로 이에 관한 연구[11-15]도 많이 진행되어 왔으나 주로 반응과 관련된 모델링 분야에만 연구가 치우쳐 있으며 최적 반응조건에 관한 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 황화수소 제거능이 우수한 ZnO-5 at.% Fe_2O_3 흡착제[16]를 충진물로 하는 고정층 반응기를 이용하여 산화재생(oxidative regeneration) 반응의 최적 실험변수를 살펴보고자 한다. 450-700℃ 의 온도구간에서 황화반응을 수행한 결과 반응온도가 650℃ 일 때 황화수소 제거능이 가장 우수하였으므로[17] 이 온도에서 황화반응을 수행한 후 산화재생에 미치는 재생온도, 산소 그리고 총 기체유속의 영향을 살펴본다. 아울러 흡착제 크기의 영향도 함께 고찰해 보고 재생된 흡착제의 황화수소 제거능도 살펴보고자 한다.

2. 실 험

2-1. 흡착제의 제조

흡착제의 제조는 일반적으로 다공성 금속산화물을 합성하는 방법[17]에 의해 수행되었고 흡착제의 제조에 사용된 금속산화물은 일본 Hayashi Pure Chemical Industries의 일급시약을 사용하였고, 발포제로 사용한 유기화합물은 Merk사의 Citric Acid 1-hydrate를 사용하였으며 그 구체적 방법은 다음과 같다.

(1) ZnO와 Fe_2O_3의 혼합물에 발포제를 섞는다.
(2) 혼합물에 증류수를 가해 교반시킨다.
(3) 진공오븐하에서 24시간 건조시킨다.
(4) 800℃ 에서 5시간 소성시킨다.

이와 같이 제조한 흡착제를 크기별로 분류하여 사용하였다.

흡착제에 5 at.% Fe_2O_3를 혼합한 이유는 ZnO가 원소아연(elemental zinc)으로 휘발됨을 방지하고[15], 기계적 강도를 강화시키고[16], ZnO의 초기 황화반응속도를 증진시키고[5], 반응으로 인한 구조적 변화를 방지[18]하기 위함이다.

2-2. 흡착제의 특성

반응전과 반응후의 흡착제의 특성을 살펴보기 위하여 X-Ray diffractometer(Rigaku RAD-C)를 이용하여 결정상태와 생성물을 확인하였고 또한 Scherrer formula [19]를 이용하여 ZnO 〈101〉면에 대한 line broadening

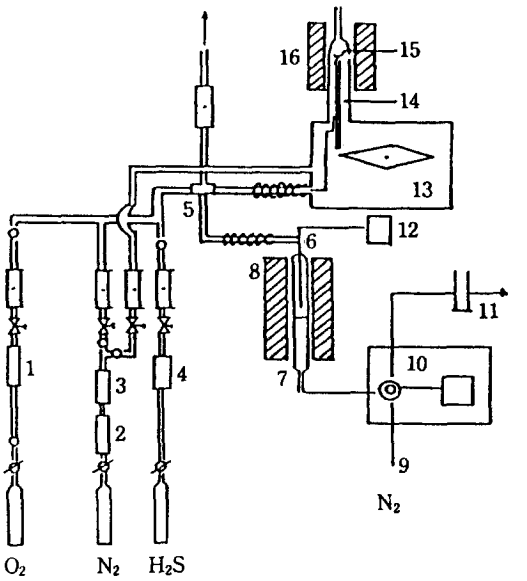


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Zeolite trap	9. Carrier gas
2. Zeolite trap	10. G. C.
3. Purifier	11. Soap flowmeter
4. Silica trap	12. Temperature-controller
5. Three-way valve	13. T. G. A.
6. Thermocouple	14. Detector
7. Quartz reactor	15. Sample cell
8. Furnace	16. Furnace

(K=0.89, λ=1.5405 Å, Scanning Speed=0.2 °/min)을 행하여 산화재생반응후의 흡착제의 결정크기를 측정하였고, SEM(Jeol, JSM-3 SCF)으로 표면형태를 살펴보았다. 또한 반응전의 흡착제를 TGA-DTA(Gemeral V1. OJ Dupont 9900)를 이용하여 1000℃ 까지 가열하여 중량과 열량 변화를 살펴보았으나 변화가 없음을 확인할 수 있었고 산화재생반응후의 흡착제에 대해서도 TGA-DTA 분석을 행하였다.

2-3. 장치 및 실험방법

장치의 개략도는 Fig. 1과 같고 고정층 반응기는 내경 1 cm, 길이 45 cm(입구로부터 fritted wool까지는 30 cm)의 석영관으로 이루어져 있으며 전열로에 수직으로 설치하였다. 열전쌍은 Chromel-Alumel thermocouple을 이용하였고 반응기의 외벽에 설치된 thermowell 내에서 반응기내의 온도를 감지할 수 있게 하였다. 반응가스는 반응기의 상부에서 하부로 흐르게 하였고 찬 혼합가스의 유입으로 인한 반응기내의 온도 불균일을 방지하기 위하여 예열하였다. 반응기를 통해 G.C.로 유입되는 가스

Table 1. Experimental conditions of reactions

	Sulfidation	Oxidative regeneration
Temperature	650℃	500-850℃
Gas composition	H_2S : 2 vol%	O_2 : 0-21 vol%
	N_2 : 98 vol%	N_2 : 100-79 vol%
Total gas flow rate	200 ml/min	50-200 ml/min
Particle size	16-120 mesh	60-80 mesh
Packing amount	0.5 g	0.2 g
Pressure	1 atm	1 atm

역시 응축을 막기 위하여 가열하였다. 고정층 반응기를 빠져나가는 가스는 T.C.D.가 장착된 G.C.를 사용하여 분석하였으며 column은 chromosil 310(Supelco. Inc.)이 충진된 8 ft×1/8의 teflon tube를 사용하였으며 50℃의 일정한 온도에서 황화물을 추적하였다. 산화재생반응의 온도를 500-850℃, 산소를 최대 21 vol%, 총 유속을 200 ml/min까지 변화시키면서 실험을 행하였고, 아울러 흡착제의 입경을 16-120 mesh까지 변화시키면서 황화반응시켜 생성된 흡착제의 산화재생반응을 행하였고, 또한 재생한 흡착제의 황화수소 제거능을 살펴보았다. 황화반응과 산화재생반응의 조건을 Table 1에 나타내었다. 본 실험결과에서 Y-축의 SO_2 uptake 수치는 SO_2에 대한 G.C. calibration을 수행할 수 없어 G.C. recorder에 기록되는 peak의 면적으로부터 계산된 상대적인 수치이며 또한 total SO_2 uptake 수치는 기체의 유속×SO_2량(G.C. recorder의 면적)×시간으로부터 계산하였다. 아울러 편의상 600℃에서 재생된 흡착제를 R-600으로 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2, 3은 650℃의 일정한 온도에서 황화반응을 수행한 후, 500-850℃의 온도범위에서 산화재생반응을 수행한 결과이다. SO_2의 G.C. retention time이 대략 6분 정도이므로 반응초기(약 5분 이내)의 SO_2 발생량을 나타낼 수 없었다. 500℃에서의 반응결과를 표시하지 않은 것은 이 온도에서는 산화반응이 전혀 일어나지 않아 SO_2가 발생되지 않았기 때문이다. 또한 550℃의 경우 부분적인 산화반응이 일어나며 600℃의 경우 역시 소량의 ZnS가 잔존하므로 완전한 산화재생반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 그러나 650℃ 이상의 온도에서 모두 ZnO로의 완전한 산화재생반응이 일어났음을 Fig. 4, 5의 XRD 결과로부터 알 수 있었다. XRD pattern의 분석결과와 line broadening으로부터 얻은 결정크기를 Table 2에 표시하였다. 반응온도가 증가할수록

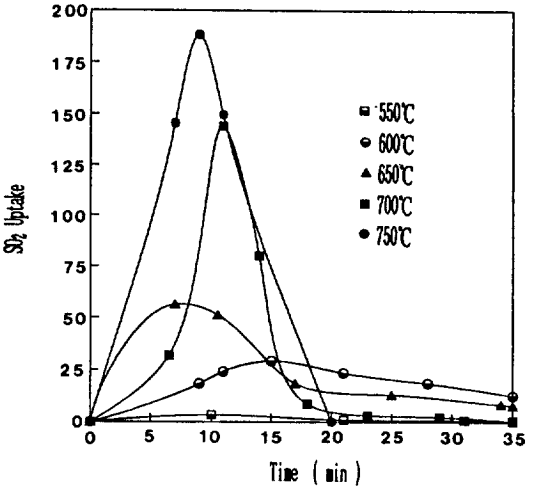


Fig. 2. Effect of temperature of oxidative regeneration on SO_2 uptake(500-750°C).

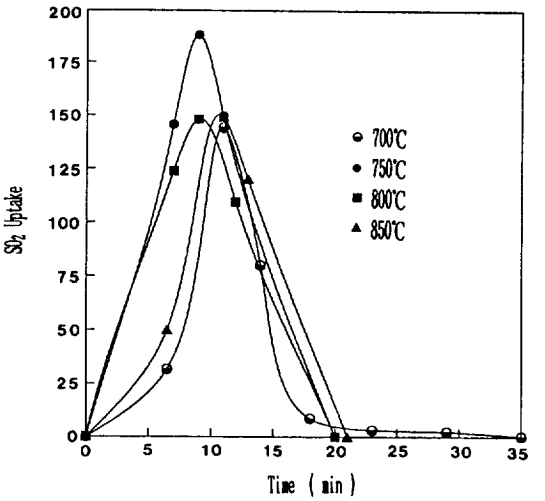


Fig. 3. Effect of temperature of oxidative regeneration on SO_2 uptake(700-850°C).

결정크기가 감소하였으나 850℃의 경우 다시 결정이 커짐을 알 수 있었고 이를 Fig. 6, 7의 SEM사진을 통해서도 확인할 수 있다. 황화반응을 행하지 않은 초기의 흡착제가 작은 결정들로 약간씩 뭉쳐있는 반면에 황화된 흡착제는 심한 응집이 일어났음을 알 수 있으며 R-650의 경우 표면이 조밀하며 R-750의 경우 작은 결정들이 잘 발달해 있으며 초기 흡착제의 표면형태와 가장 유사함을 알 수 있다. 반면에 R-850의 결정들이 더 커졌음을 알 수 있었다.

각 반응온도에의 총 SO_2 발생량과 완전 재생에 필요한

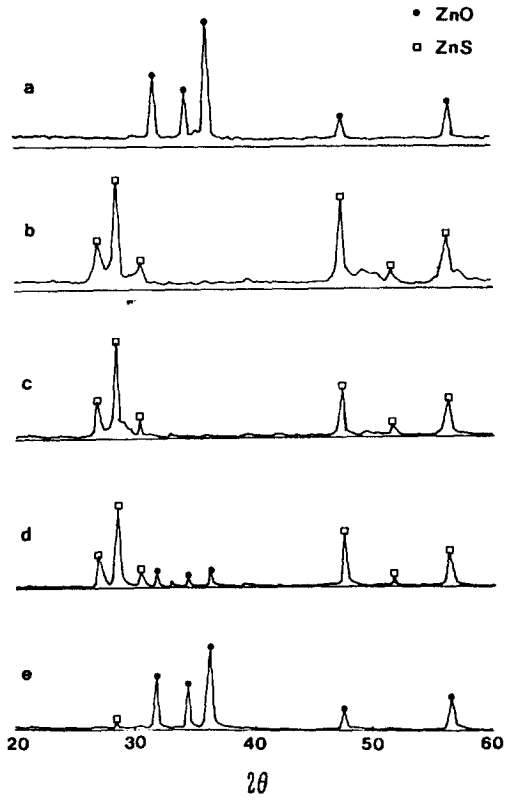


Fig. 4. XRD powder pattern for regenerated sorbents at various temperatures.
(a) fresh, (b) sulfided, (c) R-500, (d) R-550, (e) R-600

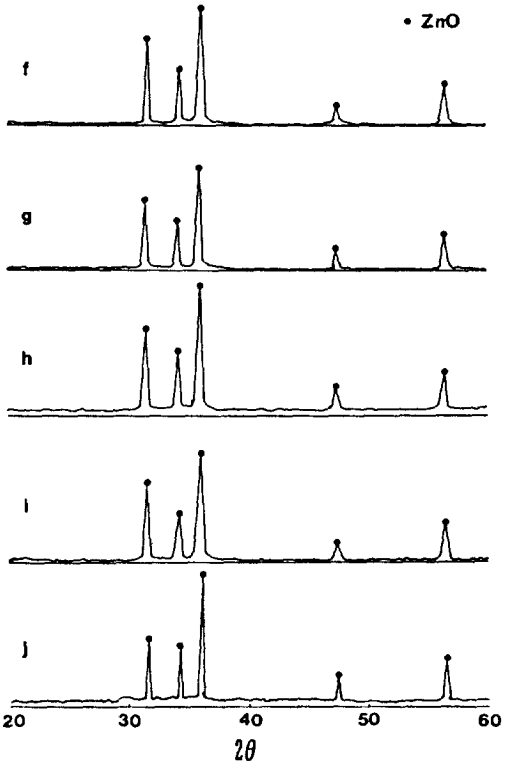
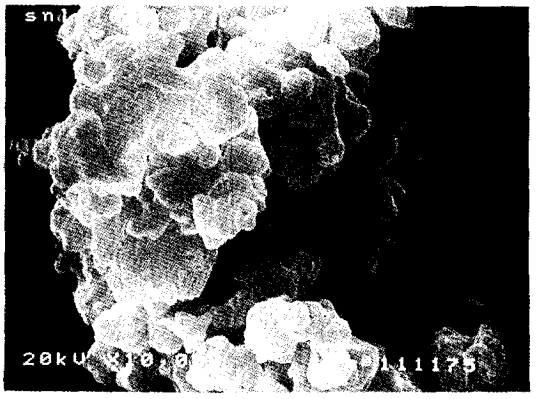


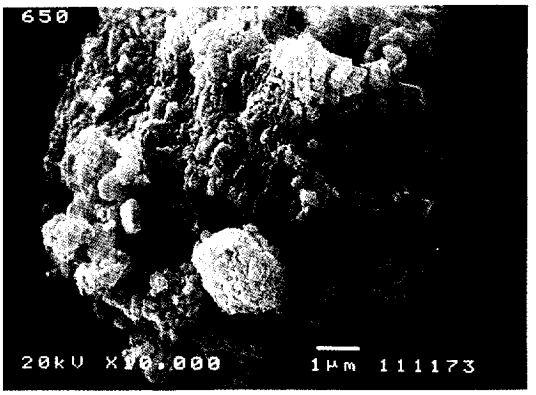
Fig. 5. XRD powder pattern for regenerated sorbents at various temperatures.
(f) R-650, (g) R-700, (h) R-750, (i) R-800, (j) R-850

(a)

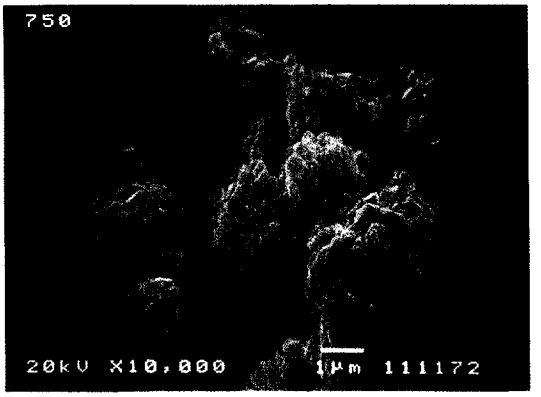


(b)

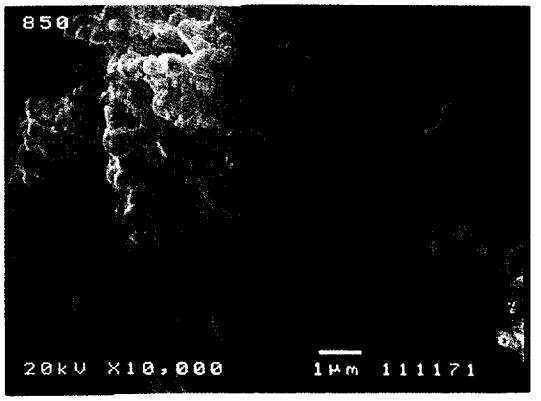
Fig. 6. Scanning electron microscopy of various sorbents.
(a) fresh, (b) sulfided, at 650℃



(c)



(d)



(e)

Fig. 7. Scanning electron microscopy of various sorbents. (c) R-650, (d) R-750, (e) R-850

시간을 Fig. 8에 나타내었는데 흥미로운 현상이 나타났다. 650℃의 일정한 온도에서 황화반응을 수행하였으므로 재생반응에 사용된 흡착제는 모두 같은 양의 황(약 66%)을 함유하고 있음에도[17] 불구하고 각각의 재생온도에서 SO_2 발생량이 많은 차이를 보이고 있는데 그

Table 2. Results of XRD analysis

Sorbent	ZRD	Crystallite size($Å \times 10^{-2}$)[a]
fresh	ZnO	5.68
R-500	ZnS	----
R-550	ZnS, ZnO*	----
R-600	ZnS*, ZnO	----
R-650	ZnO	4.91
R-700	ZnO	4.10
R-750	ZnO	3.52
R-800	ZnO	3.32
R-850	ZnO	6.28

Superscript * means that little amounts of compound exists in the sorbent.

[a] Determined by X-ray diffraction line broading of the ZnO 〈101〉 plane.

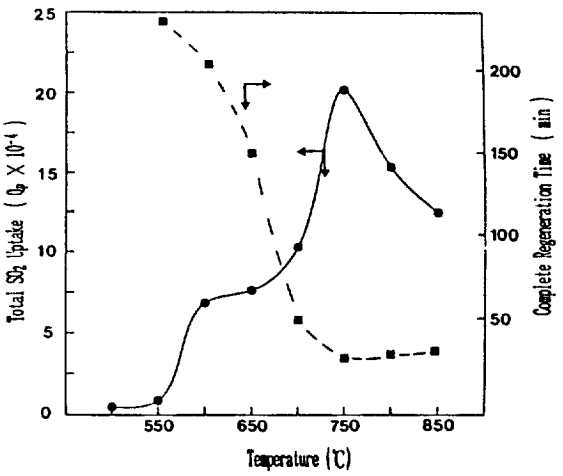


Fig. 8. Total SO_2 uptake (—) and time needed for complete regeneration (---) vs. temperature curves.

이유를 Fig. 9-11의 TGA-DTA 결과로부터 유추할 수 있었다. Fig. 9는 Fe_2O_3를 첨가하지 않은 순수 ZnO 흡착제를 황화반응시킨 흡착제를 air 분위기 하에서 TGA-DTA 분석을 행한 결과로 약 600-830℃ 범위에서 ZnS의 산화반응이 일어나며 특히 715℃ 부근의 강한 발열 peak로 미루어 보아 이 온도 근방에서 생성된 ZnS의 산화반응이 가장 잘 일어남을 알 수 있다[20]. 또한 Fig. 10은 ZnO-5 at.% Fe_2O_3 흡착제를 황화시킨 흡착제를 산소는 유입하지 않고 질소만 흘려보내면서 1000℃ 까지 가열한 경우의 TGA-DTA 분석결과로써 약 4% 정도의 중량감소가 일어났고 652℃ 부근과 715℃에서 강한 발열 deflection이 나타났는데 이는 FeS_2(marcasite)와 ZnS(wurtzite)가 산화반응을 일으키거나 분해되는 것을 의미하며 이 경우는 열분해되는 것으로 생각된다[20].

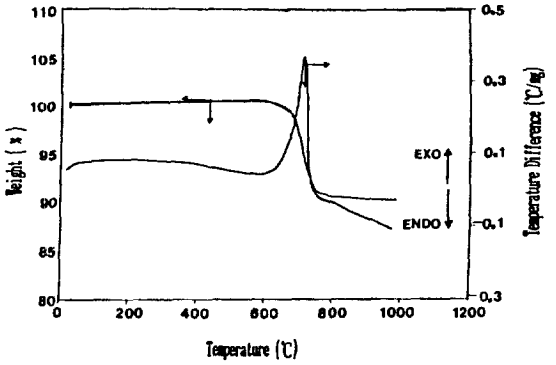


Fig. 9. DTA and TGA curves of air oxidation for ZnO sorbent sulfided at 650°C by H_2S.

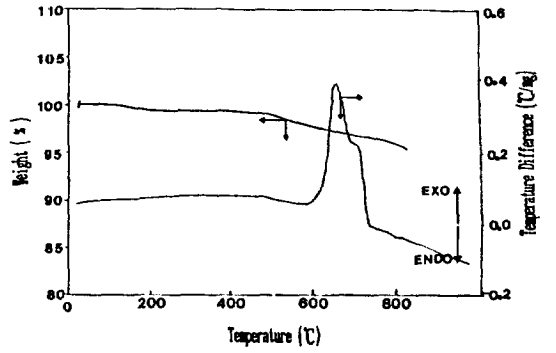


Fig. 10. DTA and TGA curves of thermal treatment in N_2 for ZnO-5 at.% Fe_2O_3 sorbent sulfided at 650 °C by H_2S.

Chivers 등은 황화반응으로 인해 생성된 황화물들(marcasite)은 600℃ 이상에서 열적으로 불안정하며 이 온도 이상에서 열분해되어 비양론적인 황화물(FeS_x)이 생성된다고 하였다[21]. 또한 Kiyoshi 등은 열분해로 생성된 FeS_x의 산화재생은 매우 높은 발열반응이고 FeS_x와 발생되는 SO_2가 반응하여 Fe_3O_4가 생성된다고 하였다[22]. 또한 Fig. 11은 air를 흘려보내면서 TGA-DTA를 행한 결과이다. 약 605℃ 부터 중량감소가 일어나기 시작하고 655℃ 에서 강한 발열 peak를 나타내고 있음으로 보아 황화반응으로 생성된 marcasite의 산화가 일어남을 의미한다. 605℃ 이후의 중량감소는 marcasite가 주로 산화하고 ZnS가 느리게 산화되는 것이며 715℃ 이상에서는 전적으로 ZnS가 산화되면서 중량감소가 일어남으로 두 발열 peak가 겹쳐 나타나게 된다. 그러나 721℃ 부근에서 Fig. 9에서는 나타나지 않는 중량증가를 확인할 수 있는데 이는 FeS_x가 SO_2와 반응하여 생성된 Fe_3O_4가 Fe_2O_3로 산화되거나[23], marcasite로부터 산

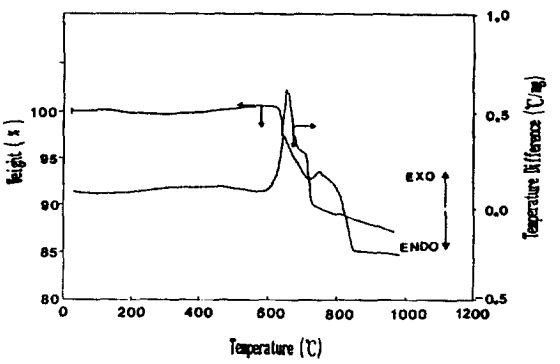


Fig. 11. DTA and TGA curves of air oxidation for ZnO-5 at.% Fe_2O_3 sorbent sulfided at 650°C by H_2S.

화된 Fe_3O_4가 Fe_2O_3로 산화되기[24] 때문이며 따라서 TGA 곡선의 변화는 FeS_x가 다양한 경로로 산화반응되어 감을 보여주는 것이다. Tamhankar, Furimsky, Attar는 황화철의 산화시 여러 종의 산화철이 존재하며 변화해 간다고 보고하였다[22-24].

이상의 결과들을 고찰해 볼 때 첨가된 Fe_2O_3가 산화재생반응에서 변화해 가는 mechanism은 아래와 같을 것으로 예상된다.

Mechanism

$$FeS_2(\text{Marcasite}) \xrightarrow[\text{decomposition}]{\text{thermal}} FeS_x \xrightarrow[\text{oxygen}]{} \begin{cases} SO_2 \rightarrow Fe_3O_4 \xrightarrow{-O_2} Fe_2O_3 \\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \end{cases}$$

이상의 TGA-DTA 분석결과로부터 각각의 재생온도에서 SO_2 발생량이 많은 차이를 보이고 있는 이유를 설명할 수 있었다. 산화재생온도가 650℃ 와 700℃ 의 경우 산화재생반응도중 생성되는 비양론적 황화물 FeS_x가 650-700℃ 에서 산화재생반응의 결과로 생성되는 SO_2와 반응하기 때문에 총 SO_2 발생량이 적은 것으로 생각되어진다. 또 이 온도에서 완전재생 반응시간이 긴 것은 이 온도범위에서 ZnS의 산화반응이 천천히 일어나기 때문이다. 또한 750℃ 의 경우 ZnS와 FeS_2가 동시에 반응을 일으키기 때문에 완전재생에 걸리는 시간이 짧은 것으로 생각된다. 반면 산화재생온도가 800℃ 이상의 경우 SO_2 발생량이 감소하는 것은 ZnS의 증발이 일어나기 때문이며, 850℃ 이상인 경우는 생성된 산화물층이 반응열의 유출을 방해, 흡착제내의 온도상승을 유발하는

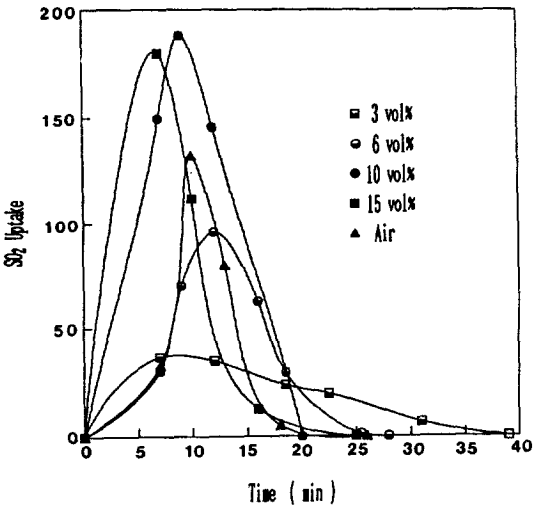


Fig. 12. Effect of oxygen content on SO_2 uptake.

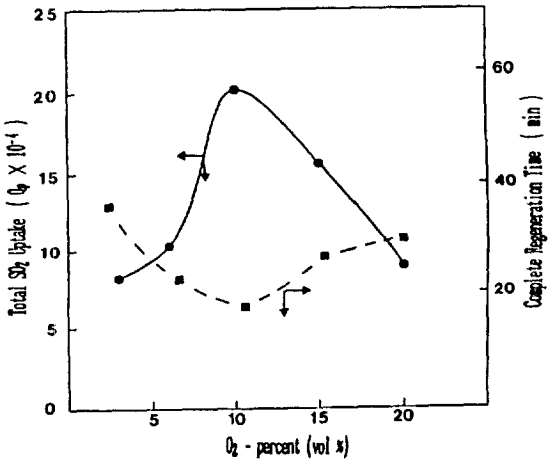


Fig. 13. Total SO_2 uptake (—) and time needed for complete regeneration (---) vs. oxygen content curves.

열적 불안전성(thermal unstability)에 의한 것이나 흡착제의 구조적 변화로 인한 불균등 침투(uneven penetration) 때문인 것으로 생각되어진다[11].

산화재생반응에서 산소의 영향을 Fig. 12에 나타내었으며 산소가 10 vol%일 경우 SO_2 발생량이 가장 많음을 알 수 있었다. 또한 각각의 산소의 vol%에 따른 총 SO_2 발생량과 완전재생에 필요한 시간을 Fig. 13에 나타내었다. 약 10 vol%까지는 SO_2 발생량이 산소농도의 0.7승 정도로 증가하였고 Cannon 등은 일정 반응온도에서 산화반응이 산소농도에 0.5승으로 증가한다고 보고하였다[11]. 그러나 산소가 10 vol% 이상 증가할 경우 급격하게 SO_2 발생량이 감소하고 완전재생에 걸리는

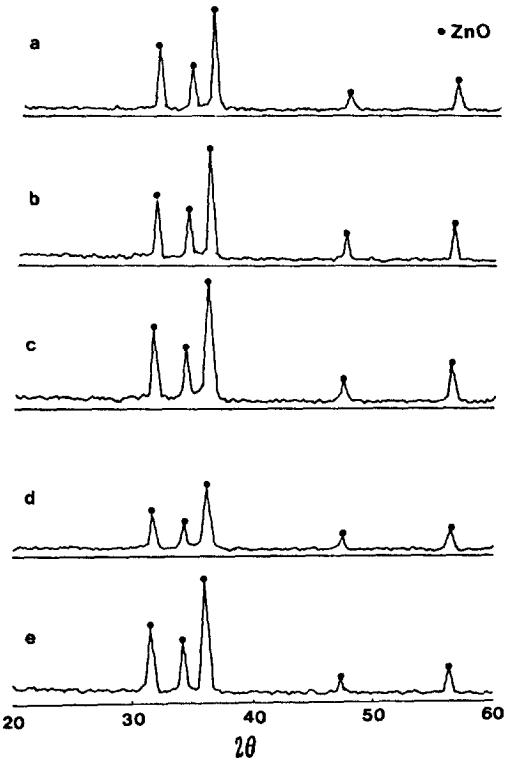


Fig. 14. XRD powder pattern for regenerated sorbents at 750°C by various O_2 contents.
(a) 3 vol%, (b) 6 vol%, (c) 10 vol%, (d) 15 vol%, and (e) Air

시간이 길어지는데 이는 ①황화된 ZnS가 ZnO로 산화되지 않고 $ZnSO_4$로 변화하여 산소확산의 장벽 역할을 하거나[9] ②높은 발열량에 의한 temperature runaway 때문인 것으로[11, 25] 생각되어진다. Krishan이 제안한 열역학적 상평형도에 의한 zinc sulphate의 생성[26]을 배제할 수 없지만 Fig. 14의 XRD powder pattern에서 추적되지 않음으로 보아 높은 발열량에 의한 temperature runaway로 기인된 것 같다. 이를 살펴보기 위하여 700℃ -15 vol% O_2의 산화재생반응을 수행한 결과 750℃ -10 vol% O_2 일 때와 반응시간이 거의 같고 SO_2 발생량이 거의 동일함을 볼 때 산소농도가 온도상승에 미치는 영향을 뚜렷히 관찰할 수 있었다. 아울러 10 vol% 이상일 경우 흡착제의 양에 비해 반응기체의 양이 많을 수도 있으므로 흡착제 충전량을 2.5배로 하여 산소 농도의 영향을 살펴본 결과 위와 유사하였으며 그 원인도 동일한 것으로 생각된다. 또한 이러한 온도상승은 황화반응에서는 발생하지 않았으며 온도 조절기에 연결된 디지탈 온도계로 확인할 수 있었다. 그러므로 산화재생반응에 필연적으로 수반되는 높은 발열량에 의한 반

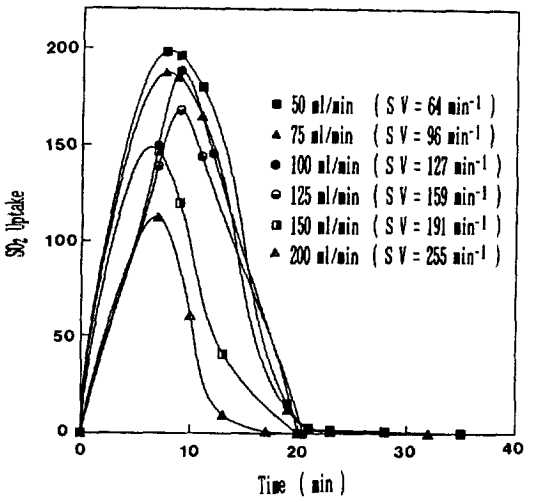


Fig. 15. Effect of total flow rate on SO_2 uptake.

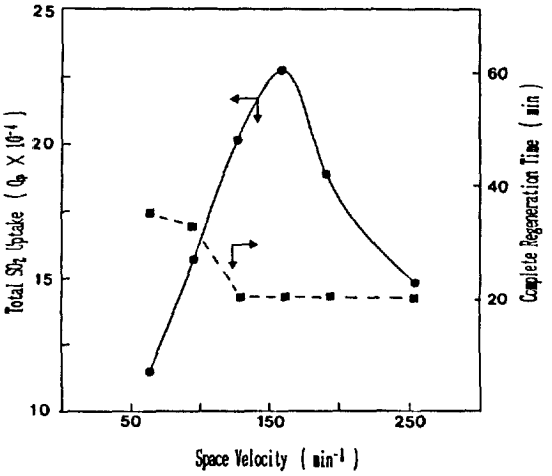


Fig. 16. Total SO_2 uptake (—) and time needed for complete regeneration (---) vs. space velocity curves.

응온도 제어의 어려움이 산소농도가 높을 경우에 나타남을 알 수 있었다.

또한 750℃ 에서 산소를 전체유량의 10 vol%로 일정하게 하면서 총 기체유속을 50-200 ml/min까지 변화시킨 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 그리고 반응이 끝난 후의 XRD powder pattern으로부터 총 기체유속과는 상관없이 산화재생반응이 잘 일어났음을 확인할 수 있었다. 125 ml/min까지는 유속(공탑속도)이 증가할수록 SO_2 발생량이 0.7승에 비례하여 증가하였고, 그 이상일 경우는 감소함을 알 수 있었다. 또한 유속이 낮을 경우 완전재생에 필요한 시간도 아주 길었는데 이는 경막 물질전달 저항때문일거라 생각되며[27] 유속이 100 ml/min 이상인 경우 완전재생에 걸리는 시간이 거의 같음으로 보아 이 이상인 경우 경막 물질전달 저항을 무시할 수 있다고 생각된다. TGA를 이용한 실험에서도 이와 유사한 결과를 얻을 수 있었다[13]. 또한 125 ml/min 이상에서 SO_2 발생량이 적은 것은 앞서 설명한 산화재생반응의 높은 발열량에 기인된 것으로 생각되어진다. 이 온도상승을 재확인할 수 있었고 유속이 125 ml/min에 비해 150-200 ml/min 일 때 온도오름 폭이 더 큼을 확인할 수 있었다.

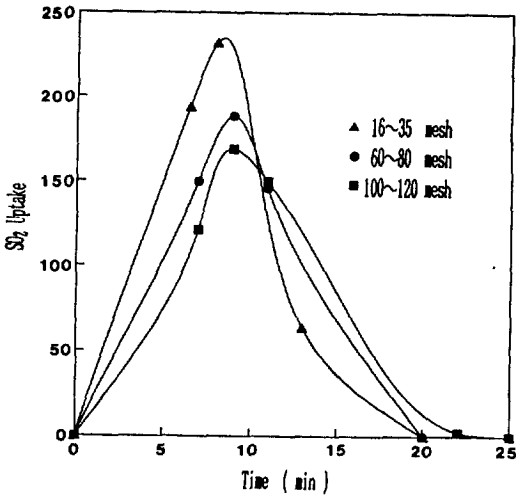


Fig. 17. Effect of particle size on total SO_2 uptake.

16-35, 60-80, 100-120 mesh로 흡착제의 크기를 변화시키면서 황화반응을 수행한 후의 황화된 흡착제를 750 ℃ 에서, 산소 농도 10 vol%, 총 기체유속을 100 ml/min으로 고정시킨 후 산화재생반응을 수행한 결과를 Fig. 16에 나타내었다. 흡착제가 작을수록 SO_2의 발생량이 적었는데 이는 황화반응을 행할 때 흡착제가 작을수록 황화수소 제거능이 떨어졌기 때문이다[18]. 입자의 크기가 100-120 mesh일 때 초기 반응정도가 16-35, 60-80 mesh에 비하여 작았고 완전재생에 걸리는 시간이 길어지는 것은 입자가 작은 경우 황화반응에 의한 구조적 변화가 보다 심하게 발생하고[18] 이 구조적 변화가 O_2의 확산저항으로 작용하기 때문이다[11].

각각의 온도에서 재생시킨 흡착제를 다시 650℃ 에서 황화반응을 행한 결과를 Fig. 19에 나타내었다. 재생을 행하지 않은 흡착제의 황화수소 제거능이 재생한 흡착제보다 약간 우수하였으나 재생된 흡착제의 황화수소 제거능은 거의 비슷하였다. 그러나 재생을 행하지 않은 흡착제의 황화반응을 행할 경우에는 발생하지 않았던 SO_2가 650, 800, 850℃ 에서 재생된 흡착제의 황화반응 동안 발생하였는데 R-700과 R-750의 경우는 이 SO_2가

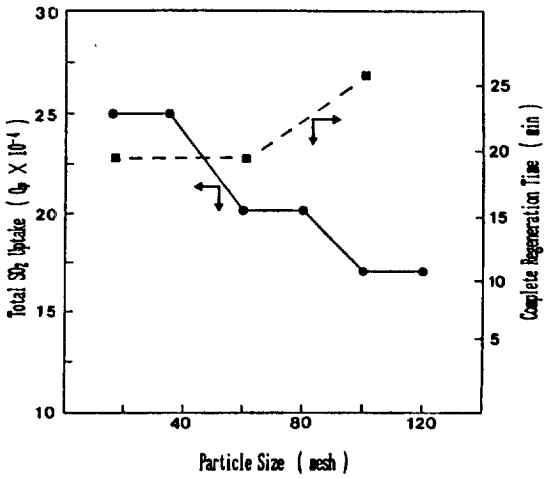


Fig. 18. Total SO_2 uptake (—) and time needed for complete regeneration (---) vs. particle size curves.

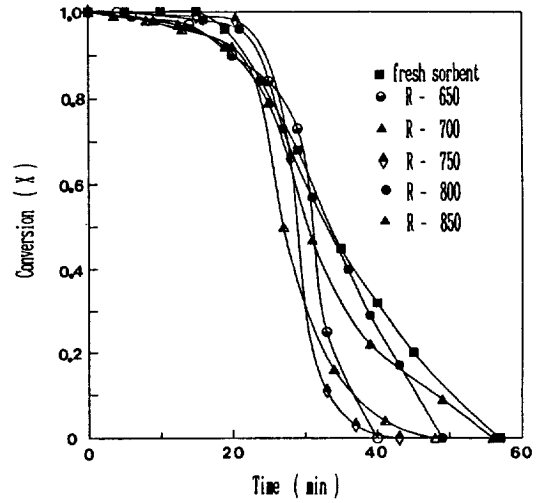


Fig. 19. Conversion vs. time curves for sulfidation after one sulfidation --- regeneration cycle.

발생되지 않았다. R-700과 R-750의 황화수소 제거능은 거의 유사하였으나 완전재생에 필요한 시간 등을 고려해 볼 때 750℃ 에서 재생한 흡착제가 효율적일 것으로 생각된다. R-650, R-800, R-850의 황화반응동안 발생하는 SO_2가 발생하는 것은 산화재생동안 흡착제의 Fe_2O_3 특성이 변화되어 SO_2를 발생시킨다는 연구결과[14]와 일치하며 앞서 SEM 사진이나 XRD line broadening 으로부터 계산한 결정크기와 연관성이 있지않나 생각되나 이러한 산화재생반응으로 인한 흡착제의 특성변화에 대해서는 보다 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각되며 아울러 산화재생동안 발생하는 SO_2를 제거하는 연구도 함께 수행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

황화수소를 제거한 흡착제의 산화재생반응의 결과 및 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

600℃ 이하에서는 재생반응이 일어나지 않았고 반응온도 750℃ 에서 SO_2 발생량이 가장 많았으나 계속 온도가 상승할수록 감소하였고 소량첨가한 Fe_2O_3가 산화재생반응에서 다양하게 변화해 가고 주요한 역할을 함을 DTA-TGA 분석으로부터 알 수 있었다.

산소농도에 따른 SO_2 발생량은 10 vol%까지는 산소농도의 0.7승에 비례하여 증가하였고, 산소농도가 높을수록 높은 발열반응열에 의한 온도상승으로 인하여 반응성이 저하됨을 알 수 있었다.

또한 125 ml/min까지는 반응기체의 총 유속이 증가할수록 SO_2의 발생량이 유속(공탑속도)의 0.7승에 비례하여 증가하였고 100 ml/min 이상일 경우 완전재생에 소요되는 시간이 거의 유사함으로 미루어 보아 이 경우 경막 물질전달 저항을 무시할 수 있음을 알 수 있었다.

아울러 크기가 서로 다른 흡착제를 황화반응시킨 후 다시 재생반응을 행한 결과 크기가 작을수록 SO_2 발생량이 적었고 황화반응으로 인한 구조적 변화가 산소확산 장벽으로 작용하여 완전재생에 걸리는 시간이 길어짐을 알 수 있었다.

각각의 온도에서 재생된 흡착제를 650℃ 에서 다시 황화반응을 수행한 결과 750℃ 에서 재생된 흡착제가 효율적이며 또한 재생을 행하지 않은 흡착제의 황화수소 제거능이 재생된 흡착제의 황화수소 제거능보다 우수함을 알 수 있었다.

사용기호

K : Scherrer constant(=0.89)
Q_p : total SO_2 uptake
λ : wavelength of X-ray diffraction(Å)
θ : angle of X-ray diffraction

참고문헌

1. Gibson, J. B. and Harrison, D. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 231(1980).
2. Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181(1981).
3. Won, S. and Sohn, H. Y.: *Metal. Trans.*, **B 16B**, 163 (1985).
4. Tamhankar, S. S., Bagajewiz, M. and Gavalas, G.

R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 429 (1986).
5. Yoo, K. O.: Research Institute of Industrial Science H. Y. Univ., Research Reports, **25**, 429(1986).
6. Prasannan, P. C., Ramachandran, P. A. and Doraiswamy, L. K.: *Chem. Eng., Sci.*, **40**(7), 1251(1987).
7. Rajaiah, J., Dandekar, H., Puszynsky, J., Degreve, J. and Hlavacek, V.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 513 (1988).
8. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Stephanopoulos, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 5(1989).
9. Sa, L. N., Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(2), 215(1989).
10. Patrick, V., Gavalas, G. R., Stephanopoulos, M. F. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem.. Res.*, **28**, 931(1989).
11. Cannon, K. J. and Denbigh, K. G.: *Chem. Eng. Sci.*, April/May, 145(1957).
12. Schrodt, J. T. and Best, J. E.: AIChE Sympo. Series, **175**(74), 184(1978).
13. Lee, H. P.: Master Thesis, Hanyang University, 1987.
14. Yumura, M. and Furimsky, E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1165(1985).
15. Tamhankar, S. S., Garimella, S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1019(1985).
16. Kim, J. S.: Master Thesis, Hanyang University, 1989.
17. Lee, Y. S., Yoo, K. O. and Gavalas, G. R.: *KIChE J.*, **8**, 4(1981).
18. Choi, Y. J., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 4(1992).
19. Cullity, B. D.: "Elements of X-ray Diffraction", Addition-Wesley Publishing Company, Inc., Second Edition, p. 102, Massachusetts(1978).
20. Werner Smykatz-Kloss: "Differential Thermal Analysis", Springer-Verlag, p. 30, New York(1974).
21. Chivers, T., Hyne, J. B. and Lau, C.: *Int. Journal Hydrogen Energy*, **5**, 499(1980).
22. Tseng, S. C., Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1287(1981).
23. Kiyoshi, F., Plamer, A. D., Paul, S., Dianex. B. and Furimsky, E.: *Fuel*, **70**, 100(1991).
24. Attar, A.: *Fuel*, **57**, 201(1978).
25. Furimsky, E.: *Appl. Catal.*, **44**, 189(1988).
26. Krishnan, G. N., Lamoreaux, R. H., Brittain, R. D. and Wood, B. J.: DOE Contract No., DE-AC21-83 MC20092.
27. Fogler, H. S.: "Elements of Chemical Reaction Engineering", Presentice-Hill, p. 532, New Jersey(1986).