

단 신

황화된 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 흡착제의 재생반응에 미치는 산화철의 영향

이영수[†] · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 21일 접수, 1994년 1월 11일 채택)

Effect of Ferric Oxide on the Oxidative Regeneration of Sulfided $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ Sorbent

Young-Soo Lee[†] and Kyong-Ok Yoo

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received 21 July 1993; accepted 11 January 1994)

요 약

황화수소를 제거함으로써 황화된 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 계의 복합 금속산화물 흡착제의 산화적 재생반응에 관하여 살펴 보았다. 순수 ZnO 를 황화시킨 흡착제는 완전한 재생이 되지 않았으나 Fe_2O_3 를 혼합한 흡착제를 황화시킨 경우는 초기의 흡착제와 유사한 XRD diagram을 보이면서 완전한 재생이 되었다. 또한 ZnFe_2O_4 를 산화적 재생반응시키는 동안 생길 수 있다고 보고된 zinc sulfate는 추적되지 않았다. 아울러 재생반응동안 발생하는 SO_2 의 발생량 곡선이나 완전재생에 소요되는 시간을 고려해 볼 때 Fe_2O_3 의 함량은 산화적 재생반응에 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Abstract—The oxidative regeneration over $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ mixed metal oxide sorbent sulfided by H_2S was investigated. Complete regeneration was occurred on all the sulfided sorbents containing Fe_2O_3 except pure ZnS . XRD diagram of regenerated sorbents was similar to that of fresh sorbents. Zinc sulfate reported to be generated during the oxidative regeneration was not detected. On the basis of SO_2 uptake curve and the time required for complete regeneration, we concluded that the amount of Fe_2O_3 added did not affect the oxidative regeneration.

1. 서 론

독성과 부식성이 강하고 환경오염원인 황화수소 가스를 제거하기 위하여 금속산화물 또는 복합금속산화물 흡착제를 이용하는 연구[1-12]가 진행되어 왔다. 여러 금속산화물 흡착제중 특히 ZnO 흡착제가 황화수소 제거능과 재생성이 매우 우수하다고 보고되어 왔으나 이 ZnO 흡착제의 가장 큰 단점은 고온에서 원소 아연(elemental zinc)으로의 증발이 일어난다는 점이다. 이의

대안으로 Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO 등과 같은 금속산화물을 첨가한 복합 금속산화물 흡착제를 이용한 연구가 수행되었다[1-10].

Tamhankar 등[1, 2]은 SiO_2 에 45 wt% Fe_2O_3 를 혼합한 흡착제가 황화수소 제거능이나 재생성 등이 우수하다고 보고하였다. 또한 Focht와 Harrison 등[8]은 ZnO 와 Fe_2O_3 의 복합물인 zinc ferrite(ZnFe_2O_4) 흡착제가 흡착능이나 재생성이 가장 우수하다고 발표하였으며 반면에 Krishnan 등[3]은 황화된 zinc ferrite의 재생

Table 1. Results of XRD analysis and complete regeneration time for various sorbents

Sorbent	ZnO (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	Crystal phase			Complete regeneration time(min)
			Fresh	Sulfided	Regenerated	
A*	100	0	ZnO	ZnS, ZnO	ZnO, ZnS	13
B	97	3	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	ZnS, ZnO	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	26
C	95	5	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	ZnS	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	23
D	90	10	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	ZnS	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	22
E	70	30	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	ZnS	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	25
F	50	50	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	ZnS, FeS _x	ZnO, ZnFe ₂ O ₄	25
G	30	70	ZnFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	FeS _x , ZnS	ZnFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	25
H	0	100	Fe ₂ O ₃	FeS _x	Fe ₂ O ₃	22

*For sorbent A, complete regeneration was not occurred.

도중 zinc sulfate가 생성된다고 보고하는 등 서로 다른 결과들이 보고되고 있다.

우리의 이전 연구에서 ZnO에 Fe₂O₃를 혼합한 복합 금속산화물 흡착제의 황화수소 제거능과 이에 따른 특성변화를 보고하였고[15] 그 결과 기존 연구자들의 보고와는 다른 결과를 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 황화수소를 제거함으로써 황화된 흡착제의 산화적 재생반응에 미치는 산화철의 영향을 살펴보고자 한다. 또한 반응으로 인한 흡착제의 결정구조의 변화를 X-선회절법(XRD)분석으로 살펴 보았다.

2. 실험

흡착제의 제조와 실험방법은 참고문헌[14]에 상세하게 나타나 있다. 반응전, 후의 흡착제의 특성을 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer(Rigaku RAD-C)를 이용하여 결정상태와 생성물을 확인하였다.

황화반응은 약 650℃ 부근에서 황화수소 제거능이 가장 우수하였으므로[12] 이 온도에서 수행하였으며 산화적 재생반응은 750℃에서 반응성이 가장 우수하였으므로[14] 이 온도에서 수행하였다. Table 1에 사용된 흡착제에 대한 XRD 분석결과와 완전재생에 소요되는 시간을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 초기 흡착제의 XRD diagram을 나타내었다. 그 결과 Fe₂O₃를 3 wt% 첨가한 경우부터 spinel구조를 가지는 zinc ferrite와 hexagonal 결정구조를 가지는 ZnO의 두 가지 결정구조가 공존됨을 알 수 있었고 Fe₂O₃의 함량이 증가할수록 2θ가 36°인 곳에서의 ZnO 특성 peak가 점차 작아지며 반면 2θ가 35°인 곳에서의 Zn-

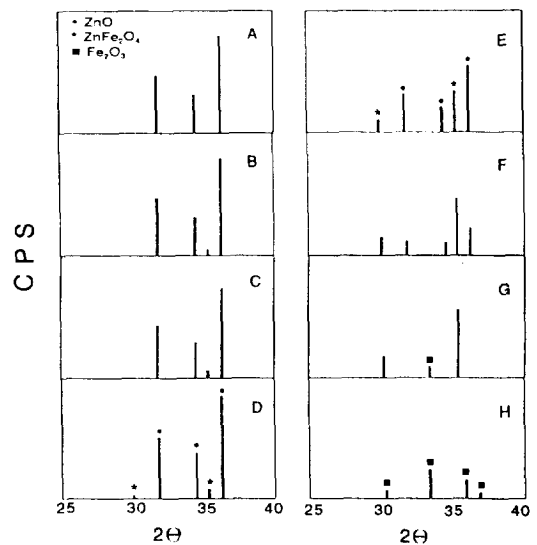


Fig. 1. XRD diagrams for fresh sorbents.

Fe₂O₄의 특성 peak가 커짐을 알 수 있었다. Fe₂O₃(Corundum)의 함량이 70 wt%인 경우 ZnO-ZnFe₂O₄의 결정구조에서 ZnFe₂O₄-Fe₂O₃으로의 결정구조 변화(double phase crystallographic structure change)가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2에 황화반응 후의 XRD diagram을 나타내었다. 순수한 ZnO 흡착제(Fig. 2A)의 경우와 3 wt% Fe₂O₃ 포함한 흡착제(Fig. 2B)를 제외한 모든 경우에 황화반응이 잘 일어났음을 알 수 있었다. A와 B 흡착제의 경우 반응되지 않고 남아 있는 ZnO의 특성 peak가 있음은 반응으로 인하여 구조적 변화(structural change)가 생길 때 channeling과 같은 수력학적 현상이 일어나 반응기체의 flow path가 변화하기 때문이며 Yoo 등[13]은 황화반응시킨 흡착제들의 SEM 분석으로 위의 구조적 변화를 확인하였다. 산화철의 함량이 낮은 경우(1-3 wt

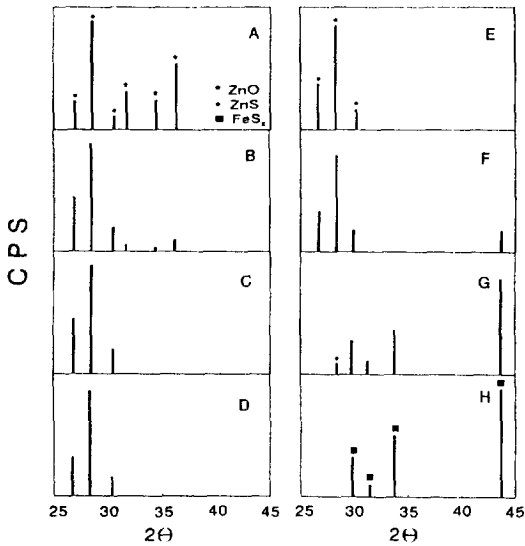


Fig. 2. XRD diagrams of sulfided sorbents.

%) 완전재생에 소요되는 시간과 SO_2 발생량은 별 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있었고 XRD 분석결과도 모두 ZnO로 나타났다. 그러나 3, 5, 10, 30 wt% Fe_2O_3 를 혼합한 흡착제의 경우 43° 근방의 FeS_x 의 특성 peak는 추적되지 않고 있는데 이에 대해선 보다 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 또한 생성된 철 황화물을 Tamhankar[2]는 $\text{FeS}_{1.1}$, Focht 등[10]은 FeS 라고 보고하였고 Lee 등[14]은 생성된 철 황화물의 DTA 분석결과 FeS_2 라고 보고하였으나 본 실험의 분석결과 $\text{FeS}_x (x=0.2)$ 로 나타났다. 이는 이전의 여러 연구와도 일치한다.

Fig. 3에 산화적 재생반응동안 발생하는 SO_2 uptake를 도시하였으며 Table 1에 완전재생에 걸리는 시간을 나타내었다. Fig. 3A의 순수 ZnS의 산화적 재생반응의 경우 반응이 종결되는 시간이 대략 13분 정도로 가장 짧았으며 SO_2 발생량도 급격하게 감소됨을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4A의 XRD 결과로부터 순수 ZnS는 완전한 재생이 되지 않았음을 알 수 있었다. 이는 두 가지 경우로 해석할 수 있다. 첫째 Fe_2O_3 를 첨가하지 않은 ZnO를 황화반응시켰을 경우 황화반응으로 인한 구조적 변화가 심하며[13] 이러한 구조적 변화가 심할 경우 산화적 재생반응시 산소 확산장벽(O_2 diffusion barrier)으로 작용하여 반응시간이 길어지고 SO_2 의 발생량 곡선모양도 tailing이 존재하며 완전한 재생반응도 일어나지 않는 경우와 들쭉는 앞선 Fig. 2에 대한 설명에서 언급한 것처럼 반응으로 인한 구조적 변화가 channeling과 같은 수력학적 현상을 야기하여 반응기체의 flow path를 변

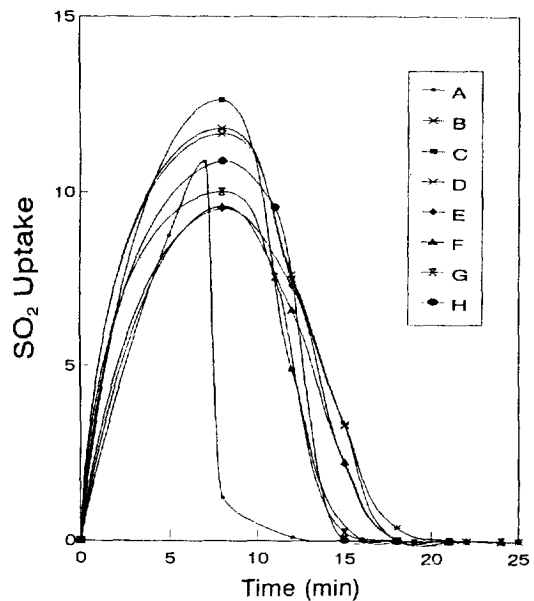
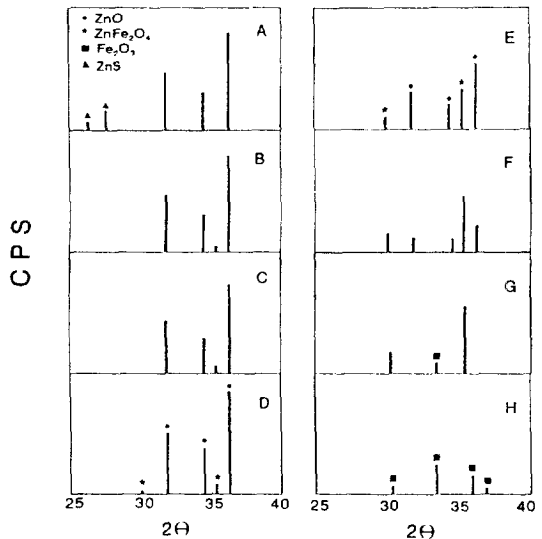
Fig. 3. SO_2 uptake for various sorbents during the regeneration.

Fig. 4. XRD diagrams for regenerated sorbents.

화시키는 경우이다. 특히 본 실험과 같은 심한 발열반응[14]일 경우 많은 발열반응열로 인한 흡착제의 구조적 변화가 산소의 불균일 침투(uneven penetration)를 야기한다고 Schrodtt 등[16]은 보고하였다. 또한 Stroch 등[17]은 많은 발열반응열로 고정층 반응기내에서 국소 고온점(hot spot)이 생성되고 반응기체의 흐름과 체류

시간이 달라지는 반응으로 인한 불균일분포(reaction-induced flow maldistribution)를 수학적으로 묘사하였다. 이 두 가지 경우중 반응시간이나 SO₂ 발생량 곡선 형태를 살펴볼 때 둘째 경우가 더 타당하지 않나 여겨진다. 또한 구조적 변화가 심할 경우 완전한 재생이 되지 않음은 Sa 등[9]이 보고한 결과들과도 일치한다. 아울러 Fe₂O₃ 함량이 SO₂ 발생량이나 완전재생에 걸리는 시간에 별 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 4에 산화적 재생반응 후의 XRD diagram을 나타내었다. A의 경우를 제외하곤 모두 다 초기 흡착제와 똑같은 XRD diagram을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 Krishnan[3]이나 Sa 등[9]이 보고한 zinc sulfate는 추적되지 않았다. 이는 이들의 실험조건보다 본 실험의 반응온도가 높기 때문이다.

4. 결 론

황화수소를 제거함으로써 황화된 ZnO-Fe₂O₃계의 복합 금속산화물 흡착제의 산화적 재생반응에 관하여 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Fe₂O₃를 혼합하지 않은 순수 ZnO 흡착제를 황화시킨 경우 완전한 재생이 되지 않았으며 이는 황화반응으로 인한 구조적 변화가 반응기체의 흐름경로와 체류시간을 변화시켜 산소의 불균일 침투를 야기시키기 때문이다. 그러나 다른 모든 황화된 흡착제의 경우 초기의 흡착제와 유사한 XRD diagram을 보이면서 완전한 재생이 되었다. 따라서 Fe₂O₃를 소량 첨가하더라도 황화된 흡착제의 재생에 영향을 미침을 알 수 있었다. 그러나 재생반응동안 발생하는 SO₂의 발생량 곡선이나 완전재생에 소요되는 시간을 고려해 볼 때 Fe₂O₃의 함량변화는 산화적 재생반응에 별 다른 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 아울러 ZnFe₂O₄의 산화적 재생반응동안 생길 수 있다고 보고된 zinc sulfate는 추적되지 않음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Tseng, S. C., Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.:

- Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1181(1981).
2. Tamhankar, S. S. and Wen, C. Y.: *ACS Symposium Series*, **223**, 255(1983).
3. Krishnan, G. N., Lamoreaux, R. H., Brittain, R. D. and Wood, B. J.: Quarterly Technical Progress Report 1, Oct.-Nov. (1983).
4. Yumura, M. and Furimsky, E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **V**, **24**(4), 1167(1985).
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. Tamhankar, S. S., Bagajewiz, M. and Gavalas, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **25**, 429 (1986).
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. Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(12), 2919(1989).
11. Patrick, V., Gavalas, G. R., Stephanopoulos, M. F. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 931(1989).
12. Lee, Y. S., Yoo, K. O. and Gavalas, G. R.: *KJChE*, **8**, 4(1991).
13. Choi, Y. J., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(4), 433(1992).
14. Park, D. H., Lee, Y. S., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(6), 700(1992).
15. Lee, Y. S. and Yoo, K. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**(6), 753(1993).
16. Schrodtt, J. T. and Best, J. E.: *AIChE Sympo. Series*, **175**(74), 184(1978).
17. Stroch, F. and Balakotaiah, V.: *AIChE J.*, **37**(7), 1035(1991).