

HGD-DSRP연계공정에서의 환원성 가스에 의한 탈황반응특성

조인학, 박노국, 한기보, 윤석훈, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부 반응공학연구실
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

The Reactivity of Desulfurization with HGD-DSRP plant as reductivity gas

In-Hak Cho, No-Kuk Park, GI Bo Han, Suk Hoon Yoon, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,
 yeungnam university
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

전세계는 급격한 산업발전에 의해서 환경과 에너지 문제가 심각해 지고 있다. 그 중에서도 에너지 문제인 석유, 천연가스와 같은 화석연료의 고갈되면서 대체 에너지 개발 및 수급이 절실하다. 지역적으로 비편재화 되어있고, 매장량도 풍부한 석탄을 이용하는 에너지 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 석탄을 이용한 에너지 생산에는 다양한 방법들이 알려져 있지만, 그 중에서도 석탄의 가스화를 이용한 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC)에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. IGCC는 기존의 화력발전방식보다 발전효율이 높으며 환경친화적인 차세대 신에너지기술이다. IGCC기술은 석탄을 가스화공정에서 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스를 생산하고, 생산된 연료가스는 가스터어빈이나 연료전지와 같은 발전설비를 이용하여 전기를 생산하거나, 화학반응에 의한 화학원료합성 또는 수송연료합성에 사용될 수 있다. 이와 같이 석탄가스화로부터 얻어지는 연료가스는 전기생산과 더불어 수송연료와 화학원료를 합성하는 등의 다양한 분야에 적용될 수 있기 때문에 이 기술로부터 얻을 수 있는 파급효과는 매우 클 것으로 기대하고 있다. 그러나, 석탄의 가스화과정에서는 수천 ppmv 수준의 H_2S 가 합성가스와 함께 배출되는데, 기체상의 황화합물은 고온에서 금속과 반응하여 부식에 의한 장치 및 설비에 손상을 줄 수 있으며, 특히 터어빈과 같은 고가의 발전설비에 치명적인 해를 끼치는 영향을 줄 수 있다. 금속산화물로 이루어져 있는 탈황제를 이용한 고온건식 탈황공정으로 H_2S 를 제거할 수 있다. 고온건식 탈황과정(HGD) 가운데 재생과정에서 SO_2 가 발생하게 된다. 이렇게 발생된 SO_2 는 공기중으로 노출되었을 경우 산성비를 유발하는 대기오염원으로 작용할 수도 있다. SO_2 를 제거하는 방법으로는 여러 가지가 있으나, 최근 연구동향에서는 직접 황 회수 공정(direct sulfur recovery process, DSRP)이 적용되고 있는 추세이다. DSRP 공정은 촉매 상에서 환원성 가스를 환원제로 이용하여 직접적으로 SO_2 를 원소 황으로 환원시켜 회수할 수 있는 공정이다. 본 연구에서는 황화합물을 제거하기 위해 HGD-DSRP연계공정에서 실험이 수행되었다. 그리고, 환원성 가스에 의한 탈황반응특성을 조사하기 위해 다양한 석탄가스조성으로 실험을 하였다.

탈황제와 DSRP 촉매 제조 및 실험방법

본 연구에서 사용된 고온건식용 탈황제는 슬러리를 제조하여 분무건조법으로 성형되었다. 탈황제의 주성분은 ZnO, 천연 제올라이트, Fe_2O_3 , CaO이며 이들 성분은 각각 64 : 24 : 9 : 3의 무게비로 혼합되었다. 이 혼합물 전체의 3 wt%에 해당되는 벤토나이트를 첨가하여 attrition mill로 3 h 동안 분쇄 및 교반되어졌다. 500 mL의 증류수에 5 mL의 분산제와 1 mL의 소포제를 혼합시켜 30 min 동안 교반하였다. 앞서 준비된 400 g의 고체원료 분말을 여기에 첨가한 후 2 h 동안 교반시켰다. 3 M의 질산을 천천히 가하며 슬러리의

pH를 6.0 정도로 조절하였으며 이 후 유기 결합제인 PEG을 5 mL 첨가한 후 1h 동안 교반시켰다. 마지막으로 무기 결합제인 10 vol% 질산계 알루미늄 졸을 200g 첨가한 후 12 h 동안 숙성시켜 슬러리를 제조하였고 슬러리의 점도는 약 600 cP 정도였다. 구형의 고체 입자형태의 탈황제를 성형하기 위하여 분무건조기가 사용되었는데, 분무건조기 내의 온도는 110°C로 유지시켰다. 분무 디스크는 약 6000 rpm의 속도로 슬러리를 분사시켰으며, 이렇게 성형된 탈황제는 750°C로 4 h 동안 소성시켜 ZZFCa 탈황제가 제조되었다. DSRP 촉매는 Sn/Zr 몰비(2/1)로 침전법 및 공침법으로 제조되었다. 전구체는 tin chloride pentahydrate와 zirconyl nitrate hydrate를 사용하였다. 먼저 교반 하에서 원하는 Sn/Zr 몰비의 정량화된 양의 두 전구체 증류수에 용해시킨 다음, 암모니아수로 pH가 약 9-10정도 될 때까지 적정하여 침전물을 형성시켜줬다. 침전에 의해 형성된 슬러리를 약 80°C에서 물증탕하여 수분을 증발시켜 슬러리 상태가 되도록 하였다. 110°C 온도에서 24시간 건조시킨 후, 600°C로 4 h 동안 소성시켰다. 이렇게 만들어진 탈황제와 DSRP 촉매는 반응실험을 위해 extrusion method로 성형되어졌다.

황화합물을 제거하기 위한 실험에서는 직경 50 mm, 길이 1200 mm 인 두 개의 고정층 반응기가 고온건식 탈황공정을 위해 장착되어, 탈황제의 황화 및 재생을 동시에 가동할 수 있도록 하였다. 두 반응기의 출구는 모두 직경 50 mm, 길이 900 mm 인 고정층 반응기인 DSRP공정과 연결되어 있어서 HGD-DSRP연계 실증실험이 가능하다. HGD-DSRP연계실험에서 환원성 가스에 의한 황화반응특성을 살펴보기 위해 다양한 석탄모사가스조성으로 실험이 되었다. 재생실험에서는 5 vol.%인 O₂와 N₂를 흘려주었다. 황화실험에서 H₂S 농도는 1 vol.%로 고정시키고 환원성 가스인 CO+H₂ 농도를 변화시켜 각각의 석탄모사가스조성에 대해 50 h 씩 실험을 수행하였다. 황화 및 재생 공정으로 유량은 각각 1000 mL/min씩 MFC에 의해 조절되어 유입되어졌다. 황화 및 재생 공정에서의 온도는 580 °C로 유지되었으며, DSRP 공정 온도는 350 °C로 유지하였다. 황화 및 DSRP 반응기의 출구에는 2대의 G.C와 재생 반응기는 가스분석기와 온라인으로 연결되어 실시간으로 각 단계의 반응기체의 조성변화를 관찰할 수 있으며, 모든 시스템이 컴퓨터로 제어되고 정보가 기록되도록 구성되었다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 HGD의 재생반응에서 생기는 SO₂를 제거하기 위해 DSRP 공정을 연계해서 환원성 가스에 대한 탈황반응특성을 알아보기 위해 다양한 석탄모사가스 조성으로 실험이 되어졌다, Table 1은 현재 선진국에서 건설되어 시운전 중인 IGCC시스템의 석탄가스화공정에서 생산되는 연료가스의 조성을 나타낸 것이다.

Table 1. 석탄모사가스 조성

Syngas	Gas composition (vol.%)			
	Texaco (Air)	GE (Air)	고등기술연구원	Shell
H ₂	11	16	19.6	31.6
CO	16	8	53.1	64
CO ₂	8	11	11.5	0.8
N ₂	balance gas			

H₂S의 영향을 받지 않도록 H₂S 농도는 1 vol.%로 고정시키고 환원성 가스의 농도만 달리하여 반응성실험이 수행되어졌다. HGD-DSRP 연계실험에서 580 °C에서 아연계 탈황제를 이용해서 황화반응을 살펴본 결과 반응시작 후 종료될 때까지 H₂S가 검출되지 않았다. 5 vol.%의 O₂를 흘려주면서 580 °C에서 재생반응을 수행한 결과 재생반응 시작 후 약 15 min 정도부터 SO₂ 농도가 약 2.8 vol.% 기록되어졌지만, 재생시간은 짧았다. 환원성 가스에 의한 ZZFCa 탈황제의 활성저하 여부를 알아보기 위해 황화반응 후의 탈황제에

대하여 SEM/EDX을 이용하여 표면형상과 표면조성의 변화를 조사하였다. ZZFCa 탈황제의 반응전후 표면의 SEM 사진을 Fig.1 에 나타내었다.

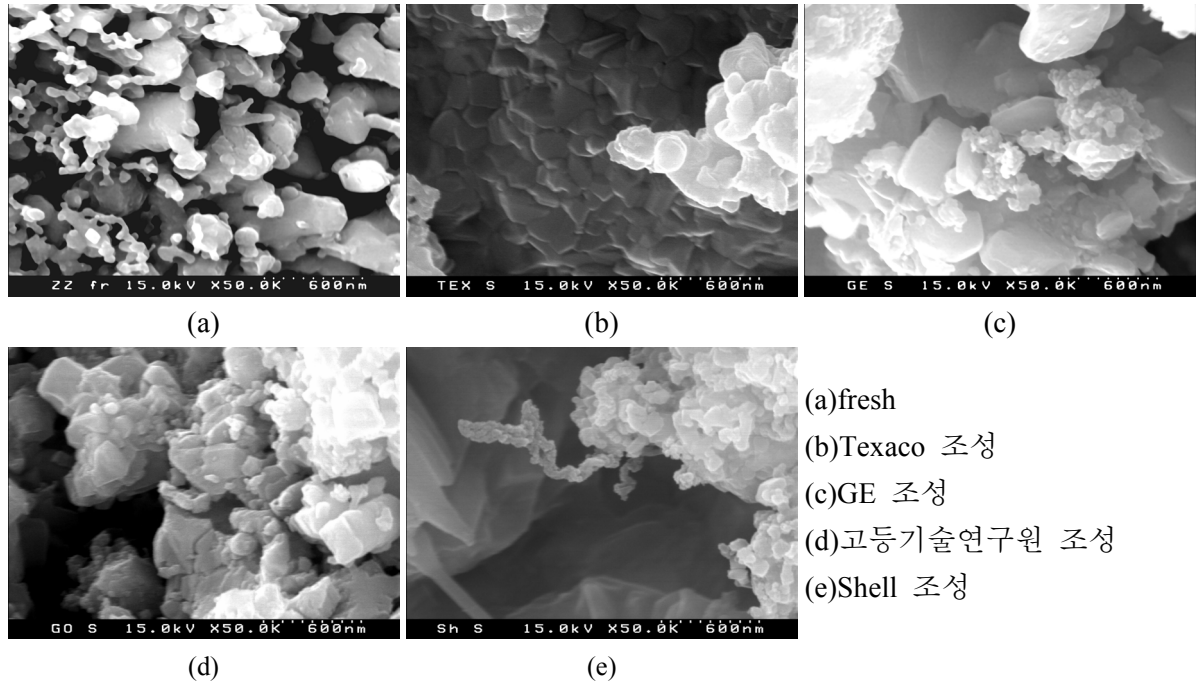


Fig. 1 ZZFCa 탈황제의 SEM 사진.

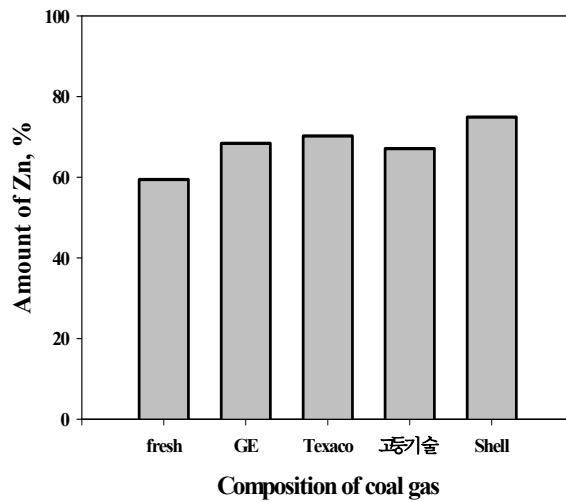


Fig. 2 EDX를 이용한 ZZFCa 탈황제의 반응전후 표면의 아연의 함량.

Fig. 1(a)에서 나타낸 것과 같이 반응 전의 ZnO 결정이 반응 후에는 Fig. 2(b) ~ (e)에 나타낸 것과 같이 탈황제 표면의 입자간에 서로 엉켜 붙는 형상이 나타났다. EDX를 이용하여 표면조성을 조사한 결과 아연의 함량이 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 표면의 아연함량이 증가한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 석탄가스의 환원성으로 인하여 산화아연의 환원이 진행되었으며 환원된 원소 아연이 고온고건에서 표면으로 이동한 것으로 판단된다.

탈황제의 표면적을 BET 방법으로 측정하였으며 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2.에 보듯이 Shell 조성으로 실험한 탈황제의 표면적이 반응 전 초기탈황제의 표면적보다 약 2배 이상 증가한 것을 알 수 있다.

Table 2. ZZFCa 탈황제의 BET에 의한 표면적

	Sample				
	fresh	Texaco	GE	고등기술연구원	Shell
Surface area(m ² /g)	3.6946	5.5739	4.6089	4.3039	6.4721

이렇게 표면적이 증가한 이유는 Shell 조성으로 황화 및 재생실험이 완료되었을 때, 마지막 황화반응 후의 탈황제만 깨져있었기 때문이다. 이것은 고농도의 환원성 가스 때문에 탈황제가 spalling 되어졌다고 판단된다.

DSRP 공정에서의 반응성 결과 SO₂ 전환율은 평균 70%, 원소 황 수율은 약 60% 정도였다. 석탄모사가스 조성중 환원성 가스의 농도가 높으면 HGD의 황화반응에서 정제된 환원성 가스의 농도도 높아져서 COS, H₂S와 같은 부산물 생성으로 인해 DSRP 반응성이 떨어지는 것을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 황화합물을 제거하기 위해 HGD-DSRP연계공정에서 실험이 수행되었다. 또한, 다양한 석탄모사가스 조성으로 환원성 가스에 의한 탈황반응특성을 살펴보았다. H 실험장치가 scale-up 규모여서 여러 가지 문제점이 발생되었다. 실증화 실험을 통하여 석탄모사가스 조성중 환원성 가스인 H₂, CO 농도가 높으면 고온건식 탈황공정의 황화반응에서 정제된 환원성 가스의 농도도 높아지게 되고, 이 환원성 가스를 이용하는 DSRP에서도 COS, H₂S 생성량이 증가하게 되어 DSRP 반응성이 감소함을 확인하였다. HGD의 황화공정에서 나오는 환원성 가스를 DSRP공정으로 유입시킬 때 유량을 조절해야 하는 최적화 실험이 요구된다.

참고문헌

1. No-Kuk Park, "The Development of Zinc-based Sorbents for Hot-gas Desulfurization", 영남대학교 박사학위 논문 (2002)
2. 한기보, 박노국, 류시욱, 이태진 "Sn-Zr계 촉매 상에서 CO와 H₂를 이용한 SO₂ 환원 반응특성" 한국화학공학회지 44(4), 356~362 (2006)
3. Tzu-Hsing Ko, Hsin Chu, Ya-jing Liou "A study of Zn-Mn based sorbent for the high-temperature removal of H₂S from coal-derived gas", Journal of Hazardous Materials HAZMAT-6396; No. of pages 8 (2007)