

이동층용 고온건식탈황제의 반응특성연구

문재웅, 박태성, 김성현
고려대학교 화학공학과

High-Temperature Desulfurization of Sorbents for Moving Bed

Jae Woong Moon, Tae Sung Park, Sung Hyun Kim
Department of Chemical Engineering, Korea University

서론

석탄가스화 복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle)은 기존의 석탄의 직접 연소 발전 방식에 비하여 발전 효율면이나 공해배출문제 등에서 월등히 우수한 차세대 화력발전기술로 세계적으로 크게 각광을 받고 있다. 그러나 IGCC 공정은 환원조건에서 이루어지는 석탄가스화 반응으로 인해 석탄속의 유황성분이 H_2S 또는 COS 의 형태로 발생되며 이들 가스가 가스터빈으로 공급된 경우 가스터빈의 부식을 야기하기 때문에 이들의 제거는 필수적이다[1-2].

탈황기술중 습식탈황법은 미분탄 석탄화력발전소의 배가스 탈황이나 일반 산업체에서 널리 사용되고 있는 기술로 폐수 발생이 많고 낮은 조업온도로 인한 열손실이 큰 공정이기 때문에 가스화 공정의 탈황기술로는 적합하지 않다. 따라서 IGCC을 위한 탈황기술로 현재 활발한 연구개발이 진행중인 고온건식탈황공정은 $300^{\circ}C$ 이상의 고온의 석탄가스를 탈황제에 접촉시켜 가스중의 H_2S 및 COS 성분을 흡수 제거하므로 가스냉각에 따른 타르응축의 방지가 가능하고 열손실이 적으며 수증기 및 고질량의 탄산가스를 제거하지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율이 높다. 또한 고온건식탈황기술은 석탄가스화 복합발전 뿐만 아니라 석탄가스를 사용하는 용융탄산염형 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cells)에도 직접 이용될 수 있는 장점을 가지고 있다[3-4].

이와 같은 고온건식탈황공정에 사용하기 위해 개발된 탈황제는 크게 고정층탈황제와 용융탈황제로 나눌 수 있으며 탈황제의 사용성과 적용장치의 부식성, 효율성 등을 고려하여 점차 용융탈황제 보다는 고정층탈황제의 개발 및 적용 실험연구가 집중되고 있다.

고온건식탈황을 위한 공정은 크게 고정층, 이동층, 유동층으로 구분될 수 있으며 가스처리용량 및 연속조업의 우수성으로 인해 이동층 및 유동층 공정이 현재 가장 많이 채택되고 있는 추세이다. 하지만 이동층 및 유동층공정의 경우 연속조업을 위해 탈황제를 연속적으로 공급, 배출시켜야 하기 때문에 이 과정에서 반응기내부 및 탈황제 입자간의 마찰로 인한 손실이 발생하게 된다. 그러므로 이동층 및 유동층공정용으로 사용되는 탈황제는 우수한 탈황성능 못지 않게 큰 기계적강도가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 기존의 연구자들이 탈황능력이 우수하다고 보고한 zinc titanate, zinc ferrite등을 대상으로 내구성을 갖춘 탈황제를 제조하고 이들을 이동층 탈황공정에 사용하기위해 고정층 반응기에서의 각 반응조건에 따른 탈황 및 재생특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 탈황제는 순도 99.9%이상의 ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ 특급시약을 사용하여 제조하였다. 탈황제의 기계적 강도를 높이기 위해서 탈황제 각 종류에 따라 제조하고자 하는 탈황제의 구성성분물질인 금속산화물과 binder의 함량을 조절하였으며 binder로서 inert한 bentonite를 사용하였다. 탈황제를 구성하는 각 성분을 먼저 혼합기에서 완전히 혼합한 후 drum type의 granulator에서 구형으로 성형하고 대기중에서 자연건조시켰으며 온도에 따른 탈황제의 내구성 및 탈황성능을 고찰하기 위해 650 - 850°C의 온도범위에서 각각 소성시켰다.

본 탈황 및 재생반응 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며 크게 고정층 반응기, 온도조절부, 가스 공급부, 및 가스농도 측정부로 이루어져 있다. 고정층 반응기는 내경 9mm, 길이 0.55m의 석영관으로 제작하였으며 온도조절기가 부착된 전열로에 수직으로 설치하였다. 1/16 inch의 K-type의 열전대를 층내부에 설치하여 층내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. 또한 반응기로 유입되는 가스는 Mass Flow Controller (Sierra Co. Ltd)를 이용하여 일정하게 조절하여 혼합한후 공급하였으며 반응 전후의 가스농도는 NDUV방식의 가스 분석기를 사용하여 연속적으로 측정하였다.

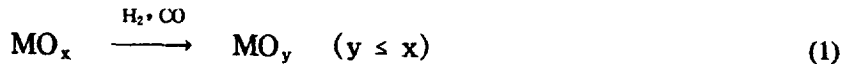
실험은 zinc titanate, zinc ferrite에 대해 탈황제의 구성성분의 함량비, 온도, 탈황제의 입자크기등이 반응성에 미치는 영향에 대해 각각 수행하였다. 온도에 따른 반응성을 고찰하기 위해 500 - 750°C 범위에서 실험을 실시하였으며 분당 500 - 660ml의 혼합가스를 반응기에 공급하였다. 고정층에 충전한 입자의 크기는 0.715, 0.505, 0.359mm의 평균입경을 가지는 입자를 각각 사용하였으며 충전량은 1.5 - 3g이다.

또한 제조한 탈황제의 정확한 성분비 및 기초물성자료는 각각 AA, XRD 분석을 통해 얻었으며, 반응 전 후의 탈황제의 표면적의 변화를 측정하기 위해 SEM 및 BET분석도 동시에 실시하였다.

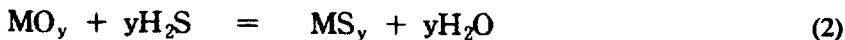
3. 결과 및 고찰

고온건식탈황공정에서 탈황제가 고온의 석탄가스와 접촉하면 탈황제의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 일반적으로 (1)식의 reduction과 (2)식과 같은 sulfidation 반응이 동시에 발생하며 (3)식의 반응을 통해 금속산화물로 재생된다.

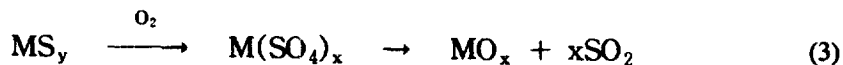
Reduction



Sulfidation



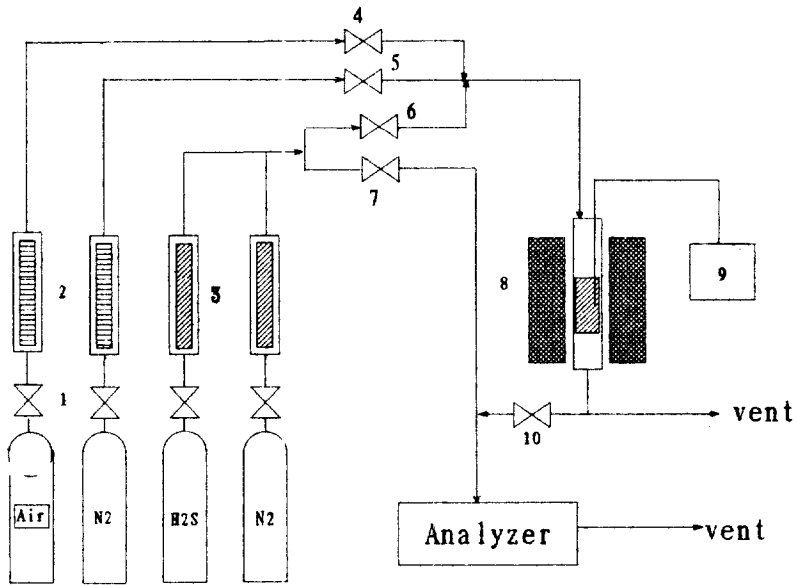
Regeneration



M : metal(Fe, Zn, etc.)

Zinc ferrite의 경우 500 - 600°C 온도범위에서 환원반응이 일어나고 700°C 이상에서는 탈황효율을 떨어뜨리 FeO로의 과도한 환원 반응과 표면적과 세공부피

의 감소와 같은 구조적 변화가 나타났으며 최적온도의 유지가 중요하였다. Zinc titanate 탈황제의 경우 제조시의 ZnO와 TiO₂ 분말은 고온에서 소결하면 Zn/Ti의 비에 따라 ZnTiO₃(zinc meta-titanate), Zn₂Ti₃O₈(zinc sesquiti-tanate), Zn₂TiO₄(zinc ortho-titanate) 등의 여러 결정구조가 합성되는데 이들 중 750°C 이상에서 안정하고, Zn/Ti의 비가 가장 높은 Zn₂TiO₄가 황 수용능력이 높다는 점에서 이상적인 결정구조로 알려져 있다[5]. Fig. 2는 0.359mm의 평균입경을 가지는 zinc titanate 입자에 대해 H₂S과 과공선에 미치는 온도의 영향을 나타낸 그림인데 온도가 증가함에 따라 탈황제의 반응성이 증가함을 알 수 있으며 Fig. 3의 다양한 Zn/Ti mole비로 제조된 각 탈황제의 반응성 결과에서 볼 수 있듯이 Zn:Ti가 2:1인 탈황제의 반응성이 가장 높게 나타났다.



- ① needle valve
- ② mass flow controller
- ③ rotameter
- ④⑤⑥⑦⑩ ball valve
- ⑧ 2-zone furnace
- ⑨ temperature controller

Fig1. Schematic Diagram of Fixed Bed

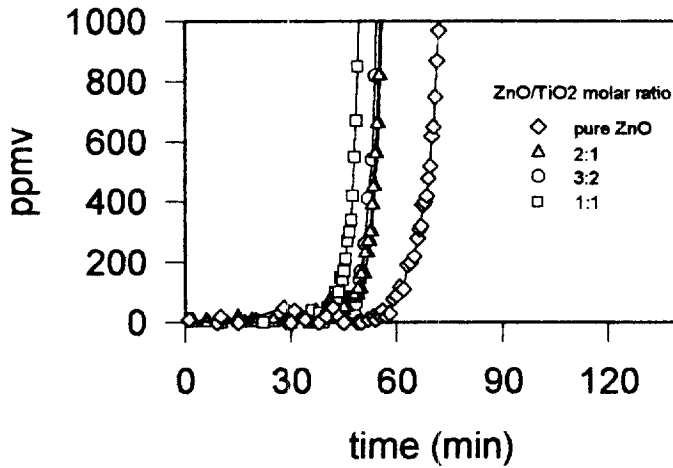


Fig 2. breakthrough of various formulation

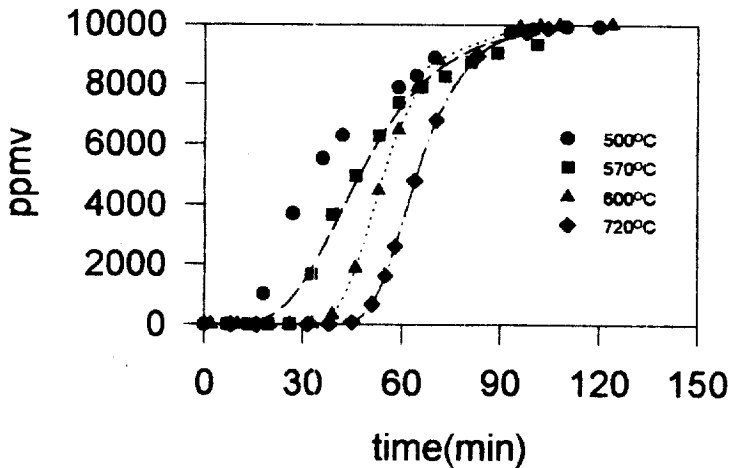


Fig 3. Effect of temperature on breakthrough

참고 문헌

1. 박태준 등, "석탄가스화 복합발전(IGCC) 기술개발 계획", 한국전력공사기술 연구원 보고서, (1992).
2. Patrick, V. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 931 (1989).
3. Focht, G. D., Ranade, P. V. and Harrison, D. P., *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3005 (1988).
4. Tamhankar, et al., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 25, 429 (1986).
5. Lew, S., Jothimurugesan, K. and Flytzani-Stephanopoulos, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 538 (1989).