

고온에서 황화수소 제거를 위한 몇 가지 금속산화물 탈황제의 반응특성 연구

박노국, 김장희, 이태진, 박영성*
영남대학교 화학공학과, 한국에너지기술연구소*

Reactivity of various Metal Oxide Sorbents for Removal of Hydrogen Sulfide at High-Temperature

No-Kuk Park, Jang-Hee Kim, Tae-Jin Lee, Yeong-Seong, Park*
Department of Chemical Engineering, Yeungnam University
Energy & Environmental Research Dept., Korea Institute of Energy Research(KIER)*

서론

지구의 온난화 등과 같은 환경문제를 해결하고, 또한 석유자원의 유한성과 지리적 편재로 인해서 야기될 수 있는 에너지수급의 불안정성 및 가격상등의 가능성에 효율적으로 대처하기 위한 방안의 하나로 매장량이 풍부하고 세계적으로 광범위하게 분포하고 있는 석탄에너지의 이용에 대한 필요성이 강조되고 있다. 석탄이용의 일환으로 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있는 신 기술로 열효율, 환경오염 방지 및 경제성 측면에서 유리하여 최근 미국, 일본 및 유럽을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다.¹⁾ IGCC 공정은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있으며 탈황공정은 가스정제 부분에 속하는 것으로 가스화로에서 생성되어 나오는 석탄가스 중의 H₂S 및 COS를 제거하기 위한 매우 중요한 단위공정이다. 특히 H₂S는 연료의 열효율저하 및 주된 환경오염물질 중의 하나로서 매우 유독하고 부식성이 강하므로 이를 제거하기 위하여 많은 탈황공정들이 연구되고 있으며 습식탈황법과 건식탈황법으로 대별된다.

천연가스 정제와 석유화학공업에서의 가스정제를 위하여 습식탈황법에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔으며 탈황효율과 경제성 향상을 위하여 여러 종류의 탈황흡수제 및 가스의 접촉방법에 따른 많은 공정들이 상업화되어 있다. 습식탈황법은 공통적으로 생성가스를 먼저 수냉각 처리하므로 HCl 이나 Cl₂, HCN, 암모니아 등과 같은 불순물을 제거할 수 있는 장점을 지닌 반면, IGCC의 경우 가스터빈에 들어가기 전에 다시 가스의 온도를 높여야 하므로 열효율 감소라는 단점으로도 작용하게 된다. 반면에 고온건식 탈황법은 습식탈황법에 비해서 열효율과 공해억제 측면에서 유리한 방법으로 다양한 종류의 고온건식 탈황제가 개발 중에 있고 고온건식 탈황장치의 다양한 조합에 대해서도 연구가 한창 진행 중에 있다.²⁾

본 연구에서는 IGCC용 석탄가스화로에서 발생하는 가스 중에 존재하는 H₂S와 COS를 제거하기 위하여 여러 종류의 탈황제를 제조하고 탈황-재생이 반복됨에

따라서 탈황성능의 변화를 조사하였으며, 반응전후의 탈황제에 대한 XRD, SEM 및 BET 흡착실험을 통하여 물성변화를 조사하였다. 이때 탈황제로는 철계 탈황제와 높은 황 수용능력을 가지고 있으며 재생성이 우수하여 최근 활발한 연구가 진행되고 있는 복합금속산화물³⁾(zinc ferrite, zinc titanate) 탈황제를 선정하여 연구를 수행하였다.

실험

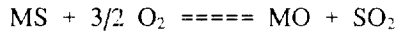
실험을 위하여 국내에서 생산되는 철광석을 구입하여 조성을 분석하였으며 이때 철 함량은 61.8%로 나타났다. 담체와 binder를 사용하여 철 함량을 변화시켜 함량이 다른 3종류의 철계 탈황제(61.8wt% Fe₂O₃, 30wt% Fe₂O₃, 10wt% Fe₂O₃)를 제조하였다. Zinc ferrite와 zinc titanate 탈황제의 경우는 문헌에 나타난 방법으로 본 연구실에서 제조하여 사용하였다.

고정층 반응기를 사용하여 실험을 수행하였다. 반응기는 내경이 10mm의 석영관을 사용하였으며 전열료에 수직으로 설치하였다. 반응기내의 온도는 탈황제가 충전된 중심부에 열전대를 설치하여 측정하였다. 찬 혼합가스의 유입으로 인한 반응기내의 온도의 불균일을 방지하기 위하여 반응기 입구에 가스 혼합기를 설치하여 200°C로 예열하였다. 수증기 분압의 영향을 살펴보기 위하여 반응기 입구와 출구의 모든 line은 수증기의 응축을 방지하기 위하여 120°C로 가열하였다. 반응기에서 배출되는 가스는 T.C.D.가 장착된 G.C.를 사용하여 분석하였다. 이때 독성가스로 인한 부식방지를 위하여 HySep Q(8ft) + Porapack T(2ft)가 충전된 1/8inch teflon tube를 사용하였다. G.C. 분석결과 반응물 및 생성물에 존재하는 H₂S, H₂O 그리고 SO₂가 (H₂+CO+CO₂+N₂) 혼합가스와 뚜렷이 분리되어 탈황 및 재생과정의 거동을 쉽게 관찰할 수 있었다. 분석이 끝난 반응물은 NaOH trap을 통과시킨 후 후드를 통하여 배출하였으며 지시약을 집어넣어 색깔의 변화로부터 NaOH trap 교환시점을 알 수 있도록 하였다.

탈황반응을 위하여 먼저 질소를 100ml/min으로 흘리면서 원하는 반응온도까지 반응기의 온도를 승온한다. 반응기의 온도가 일정하게 되면 석탄가스화로 출구의 가스 조성파 유사한 모사가스를 반응기로 유입한다. 먼저 H₂S가 포함되지 않은 혼합가스(H₂+CO+CO₂+N₂)를 100ml/min의 유속으로 흘리면서 반응온도에서 탈황제를 부분적으로 환원시킨다. 이후에 반응기 입구에서 H₂S의 조성이 1vol.%로 조절된 모사가스를 유량을 일정하게 하여 반응기로 유입시킨다. 또한 수증기의 영향을 관찰하고자 할 경우 syringe pump로 H₂O를 기화시켜 원하는 유량의 수증기가 발생되도록 조절하여 반응기로 유입시킨다. 반응이 시작되면 일정한 시간간격으로 반응기 출구에서 H₂S의 조성을 분석한다. 반응기 출구에서 H₂S의 조성이 3000ppm 이상이 되면 탈황반응을 종결하고 질소가스로 희석된 공기를 반응기로 주입하여 반응기 출구에서 SO₂가 관찰되지 않을때까지 재생반응을 수행한다. 재생반응이 완결되면 위의 과정을 반복하여 탈황-재생 순환실험을 원하는 횟수 만큼 수행하였다.

결과 및 검토

고온건식 탈황공정은 크게 황화반응(sulfidation)과 재생반응(regeneration)으로 구분된다. 먼저 황화반응은 고체상의 탈황제에 고온가스를 접촉시켜서 가스중의 유황화합물(H₂S, COS등)을 탈황제에 흡착시켜서 제거하는 공정이다. 이때 탈황제로는 iron oxide와 같은 금속산화물이나 zinc ferrite와 zinc titanate등의 복합금속산화물등이 이용되고 있다. 황화반응이 완료되면 흡착된 탈황제는 공기, H₂O, CO₂등에 의해서 재생반응을 수행하며 일반적으로 공기중의 산소가 재생제 역할을 한다. 황화반응과 재생반응중에 일어나는 기본반응식은 각각 다음과 같다.



그러나 탈황제는 그 종류에 따라서 최적의 운전온도가 다르기 때문에 최적의 반응온도를 찾는 것이 중요하다. 특히 반응온도가 증가하면 반응속도를 증가시켜서 탈황속도를 증가시킬 수 있으나, 반응온도가 증가함에 따라서 공정 내에 많은 문제점을 야기시킬 수 있고, 탈황-재생이 반복적으로 일어나는 동안에 탈황제의 물성 변화를 초래할 수 있으므로 이러한 현상을 최소로 하면서 최대의 탈황반응이 일어나는 최적의 반응온도를 선정하여야 한다. 예비실험을 통하여 주어진 반응조건에서 각각의 탈황제에 대한 최적의 탈황 반응온도를 찾았다. 철계 탈황제의 경우 반응온도가 증가할 수 록 탈황능력은 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 반응온도가 550°C인 경우 탈황제 표면에 생성된 FeS 결정구조에 균열이 발생하기 시작하였다. 600°C에서는 철광석 표면이 갈라지는 현상이 나타나기 시작하여 FeS 결정구조도 철광석의 표면이 갈라짐에 따라서 갈라진 틈을 따라서 여러 층으로 성장되었다. 따라서 철계 탈황제의 경우 탈황제의 물성변화를 수반하지 않으면서 적절한 탈황반응이 일어나는 반응온도를 500°C로 결정하였다. Zinc ferrite와 zinc titanate의 경우는 반응온도가 증가할 수 록 탈황능력이 점차로 증가하다가 반응온도가 650°C 이상인 경우에 탈황능력이 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 zinc ferrite와 zinc titanate의 경우 최적의 온도를 650°C로 하여 탈황반응을 수행하였다.

탈황-재생이 한번 수행된 것을 1-cycle로 해서 각각의 탈황제에 대해서 10-cycle 실험을 수행하였다. 이때 반응시간에 따른 반응기 출구에서 H₂S의 조성의 경시변화를 구하여 그림1에 나타내었다. 여기서 파과점은 반응기 출구에서 H₂S가 검출되기 시작하는 점으로 정의하였다. 모든 탈황제의 경우 입구에서의 1vol.%의 H₂S 조성에 대하여 99.9%이상의 H₂S가 제거됨을 알 수 있다. 철계와 zinc ferrite 탈황제의 경우 cycle의 횟수가 증가할수록 탈황능력이 증가하는 경향을 나타내었다. 탈황제의 특성치중에 하나로 탈황제의 겉표면이 달걀껍질처럼 벗겨지듯이 한꺼풀씩 벗겨지는 spalling현상과 좀더 심하게 덩어리처럼 부스러지는 cracking현상이 있는데 이들의 주요원인은 sulfate 형성에 따른 화학적 변형에 기인하는 것으로 밝혀져 있다. 즉 sulfate가 형성되면 탈황제의 molar volume이 크게 증가되면서 pore내의 내부응력이 가중되어 탈황제의 강도가 저하되고 spalling이나 cracking현상이 일어나면서 탈황제의 성능저하가 수반되는 것으로 보고되어져 있다. 본 연구에서도 10-cycle 반응이 종결되는 시점에서 탈황제의 BET 표면적을 측정하였으며 그 결과를 표1에 나타내었다. 반응을 시작하지 않은 fresh한 탈황제에 비해서

상당히 증가함을 관찰하였다. 이것은 탈황-재생이 반복적으로 수행됨에 따라서 탈황제의 spalling현상 등으로 인해서 기계적 강도가 저하되어 탈황제가 부서지면서 표면적이 증가하는 것으로 보이며 이것은 탈황제의 성능유지 및 장기사용성 (durability) 측면에서 바람직하지 못한 것으로 사료된다. 반면에 zinc titanate 탈황제의 경우 cycle의 횟수가 증가하여도 탈황반응이 시작되는 시점으로부터 과과점이 시작되는 부분까지의 시간은 거의 일정하게 나타났으며 재생반응이 완결되는 시간도 거의 일정하게 나타났다. 각각의 탈황제에 대하여 수증기 분압에 따른 영향도 조사하였으며, 그 결과 수증기가 유입되면 수증기가 유입되지 않은 모사가스 조건에 비해서 탈황능력이 현저하게 저하되고 철계와 zinc ferrite의 경우 cycle 횟수가 증가함에 따라서 탈황능력은 증가하였다. 반면에 zinc titanate 탈황제의 경우는 전체적인 탈황능력은 감소하지만 cycle의 횟수가 증가하여도 탈황성능의 일정하게 나타났다. 탈황-재생반응의 정도로 볼때 모든 탈황제는 H₂S를 제거하는 성능이 우수하게 나타났다. 그러나 반응전후의 물리적 특성 변화를 관찰한 결과 등과 종합해서 살펴볼 때 이들 탈황제 중에서 장기 사용시 탈황능력을 우수하게 유지하면서 물리적 특성변화가 나타나지 않는 탈황제는 zinc titanate임을 확인하였다.

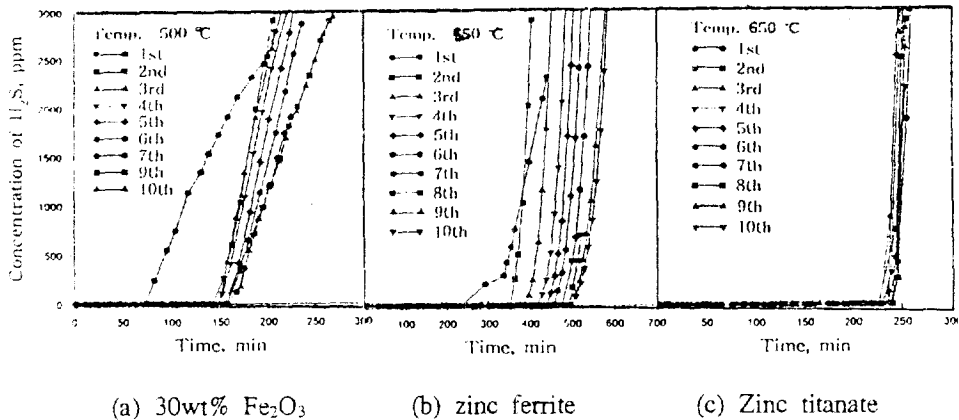


Fig.1 H₂S breakthrough curves of 30wt% Fe₂O₃, zinc ferrite and zinc titanate sorbent.

참고문헌

1. 박태준 등, "석탄가스화 복합발전(IGCC) 기술개발 연구기획", 한국전력공사 기술연구원보고서, P.4(1992).
2. 石川 浩: "石炭가스화 複合發電技術의 開發狀況", 燃料協會誌, 66(2), 94(1987).
3. Gupta, R., Gangwal, S.K.: "High-Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles", Topical Report to DOE/METC. Contract No. DE-AC21-88MC25006, June(1993).