

H₂S의 선택적 제거에 관한 연구

이성영, 김제영, 김장규, 이인범*

포항산업과학연구원

포항공과대학교 화학공학과 지능자동화 연구센터*

Selective removal of H₂S from coke oven gas

S.Y.Lee, J.Y.Kim, J.G.Kim, I.B.Lee*

Research Institute of Industrial Science and Technology

Department of Chemical Engineering, Automation Research Center, POSTECH*

서론

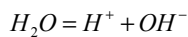
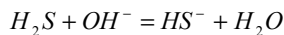
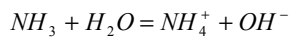
코크스 제조시 발생하는 Coke Oven Gas(COG)는 수소 및 메탄 성분이 다량함유 되어 발열량이 매우 높은 연료로서 코크스로의 연료 및 제철공정의 전 분야에서 연료로 사용되고 있다. 그러나 이 COG에는 석탄의 열분해에 의해 발생하는 기타 여러 가지 성분의 화합물이 다량 함유되어 있으며 특히 환경오염성 물질들이 여러 종류 함유되어 있다. 이러한 환경 오염성 물질로 대표되는 것은 암모니아, 시안화물, 황화합물 등이 있으며 COG를 재사용하기 위해서는 이러한 공해성 물질을 제거하여야 한다. 발생한 COG는 이러한 공해성 물질을 제거하기 위해 가스 정제공정이 설치되어 있어, COG중에 함유된 공해성 물질을 제거하게 되며 현재 포항제철에서는 Primary Cooler를 통하여 냉각된 COG는 황화수소 흡수탑, 암모니아 흡수탑 및 Benzol Scrubber 등을 통하여 각 설비별로 목표로 하는 성분을 흡수하여 제거하고 있다. 이러한 공정 중에서 현재 가장 문제가 되고 있는 것은 대기 오염물질로 규제되고 있는 유황화합물인 황화수소의 제거에 이용되는 황화수소 흡수탑이며, 특히 대기온도가 높은 하절기에 충분한 흡수효율을 나타내지 못하고 있다. H₂S의 제거에 있어서 사용되고 있는 흡수액은 COG중에 함유된 암모니아를 흡수한 안수를 이용하고 있으며 이 안수에 대한 H₂S의 용해속도는 매우 빠르지만 COG중에 다량 함유된 CO₂에 의해 흡수가 방해되고 있음은 널리 알려져 있다. 안수에 대한 CO₂, H₂S의 흡수속도는 매우 유사하나 H₂S의 흡수속도가 CO₂의 흡수속도에 비해 빠른 것으로 발표되고 있으나 안수 중에 CO₂의 용해도가 높아지면 이미 흡수된 H₂S를 배출시키므로 H₂S의 흡수에 있어서 CO₂는 큰 영향을 미치고 있다. 그러나 이론적으로는 흡수속도의 차이에 의해서 H₂S의 흡수속도가 빠르므로 접촉시간을 단축하면 H₂S의 흡수율을 향상시키고 CO₂의 흡수는 억제할 수 있는 것으로 판단되며 흡수탑의 길이 등에 의해 접촉시간이 길어지면 CO₂의 흡수율이 향상되면서 H₂S의 흡수는 저하시킨다. 따라서 본 연구에서는 H₂S의 흡수에 있어서 가장 영향이 큰 CO₂의 흡수를 억제하고 H₂S의 흡수율을 향상시키기 위하여 흡수에 미칠수 있는 인자들을 고려하여 흡수실험을 수행함으로써 CO₂의 흡수를 감소시키고 H₂S의 흡수율을 증가시키는 방안을 확립하고자 한다.

황화수소 및 이산화탄소의 흡수속도

COG중에 함유된 황화수소는 안수를 이용하여 제거하게 되는데 이 때 황화수소의 흡수율에 방해요소로서 작용하는 것이 이산화탄소이다. 이는 이산화탄소와 황화수소의 흡수가 서로 경쟁적으로 이루어지기 때문이며 이산화탄소가 적게 흡수될수록 황화수소의 흡수율은 향상된다. 천연가스 등에서 산성가스를 정제할 때 이러한 문제를 해결하기 위해 이산화탄소보다 황화수소를 더 잘 흡수할 수 있는 용액을 여러가지 개발하여 사용하고 있으며 주로 아민계 화합물이다. 그러나 안수를 이용할 때는 황화수소가 이산화탄소보다

물질전달 속도 및 반응속도가 빠르고 흡수속도가 빠른 반면에 이산화탄소는 해리상수가 크기 때문에 평형에 도달했을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 크게 된다. 그러므로 황화수소에 대한 선택성을 높이기 위해서는 접촉시간을 짧게 하여야 하며 그 외에 용액의 pH, 물질전달 효율 등이 관계를 가지게 된다. 접촉시간이 길어져서 평형에 가까울수록 이산화탄소의 용해도가 높아지며 이미 녹아 있던 황화수소까지 용액으로부터 몰아내는 현상이 발생하게 된다.

암모니아 용액을 이용하여 황화수소를 제거하는 경우 반응식은 다음과 같다.



$$K_{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 2.49 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-266.4}{T}\right)$$

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.474 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-634.17}{T}\right)$$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

이산화탄소에 대한 상평형은 황화수소나 암모니아보다는 반응속도가 느려서 물속에서 평형상태로 존재하지 못하기 때문에 반응하지 않고 남아 있는 이산화탄소의 양은 반응속도식으로부터 계산하고 남아있는 이산화탄소의 양으로부터 기체 중에 존재하는 평형농도를 계산한다. 화학반응식은 다음과 같다.



화학반응 속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = k[OH^-][CO_2]$$

$$\log k = 13.635 - 2895/T$$

$$[CO_2]_2 = [CO_2]_1 - \frac{d[CO_2]_1}{dt} \Delta t$$

실험방법

내경이 25mm이며 길이 500mm인 반응관을 황화수소 흡수탑으로 사용하였으며, 길이 330mm인 반응관을 암모니아 흡수탑으로 사용하였다. 흡수탑 내의 충전제는 extended metal의 형태를 가진 것으로서 Sulzerchemtech사의 실험용 gauze packing(직경 20mm)을 사용하였으며 황화수소 흡수탑 및 암모니아 흡수탑에 각각 3개씩 장착하여 실험을 수행하였다. COG 중의 CO₂, H₂S 및 NH₃의 흡수에 미치는 여러 가지 인자들을 고려하여 CO₂의 흡수를 억제하고 H₂S의 흡수를 증진시키는 방안을 확립하기 위하여 Model COG를 제조하여 사용하였고 유속은 4L/min으로 고정하였으며 CO₂, H₂S 및 NH₃의 농도는 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 2001년 광양제철소 평균치인 20,200ppm, 3,400ppm 및 8,700ppm으로 각각 고정하였다. 황화수소 흡수탑에 사용되는 흡수액인 조안수의 경우에는 농도가 5g/L, 8g/L 및 12g/L인 암모니아수를 제조하여 사용하였으며, 농안수의 경우에는 18g/L인 암모니아수를 제조하여 사용하였다. 흡수액의 유량은 현장의 기(Nm³)/액(m³)비인 400을 맞추기 위하여 10cc/min으로 고정하였다. COG의 온도는 하절기에 황화수소 흡수율 저하되는 것을 모사하기 위하여 30℃ 및 35℃로 변화시켜 그 영향을 관찰하였다. 흡수탑 내에서 반응한 후 배출되는 가스 중의 CO₂, H₂S, 및 NH₃의 농도는 Agilent사의 micro GC를 이용하여 측정하였으며 흡수전, 후의 농도변화를

조사하여 흡수율을 구하였다. Fig.1에 COG 흡수공정의 개략도를 나타내고 있으며 본 실험에서는 황화수소 흡수탑(H/S) 및 암모니아 흡수탑(A/W 1) 만을 사용하여 온도, 조안수의 농도 및 농안수의 장입구 위치의 변화에 대한 Model COG의 흡수율의 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig.2~4에 COG 온도가 30℃일 때, Fig.5~7에 COG 온도가 35℃일 때 각 조안수의 암모니아 농도에 따른 흡수패턴을 나타내었다. 조안수의 암모니아 농도가 5g/L일 때 COG의 온도가 증가함에 따라 배출 CO₂의 농도는 큰 변화가 없었고 배출 NH₃의 농도는 425ppm에서 500ppm으로 높아졌으며, 배출 H₂S의 농도는 550ppm에서 750ppm으로 급격히 높아짐을 알 수 있다. 향후 광양제철소 화성공장에서 현장테스트를 수행하여 본 연구의 결과를 활용할 예정이다.

참고문헌

1. Kohl, A.L. and Nielsen, R.B., "Gas Purification, 5th ed." Gulf publishing, Texas, 1997.
2. Bontozoglou, V. and Karabelas, A.J., "Simultaneous Absorption of H₂S and CO₂ in NaOH Solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 165 (1993)
3. Kuorki, M. and Terasaki, D., "Study on Desulfurization of Coke Oven Gas by Diluted Ammonia Water(1)", *J. of Japan Institute of Energy*, **77**, 896, 1998
4. Kuorki, M. and Terasaki, D., "Study on Desulfurization of Coke Oven Gas by Diluted Ammonia Water(2)", *J. of Japan Institute of Energy*, **78**, 129, 1999

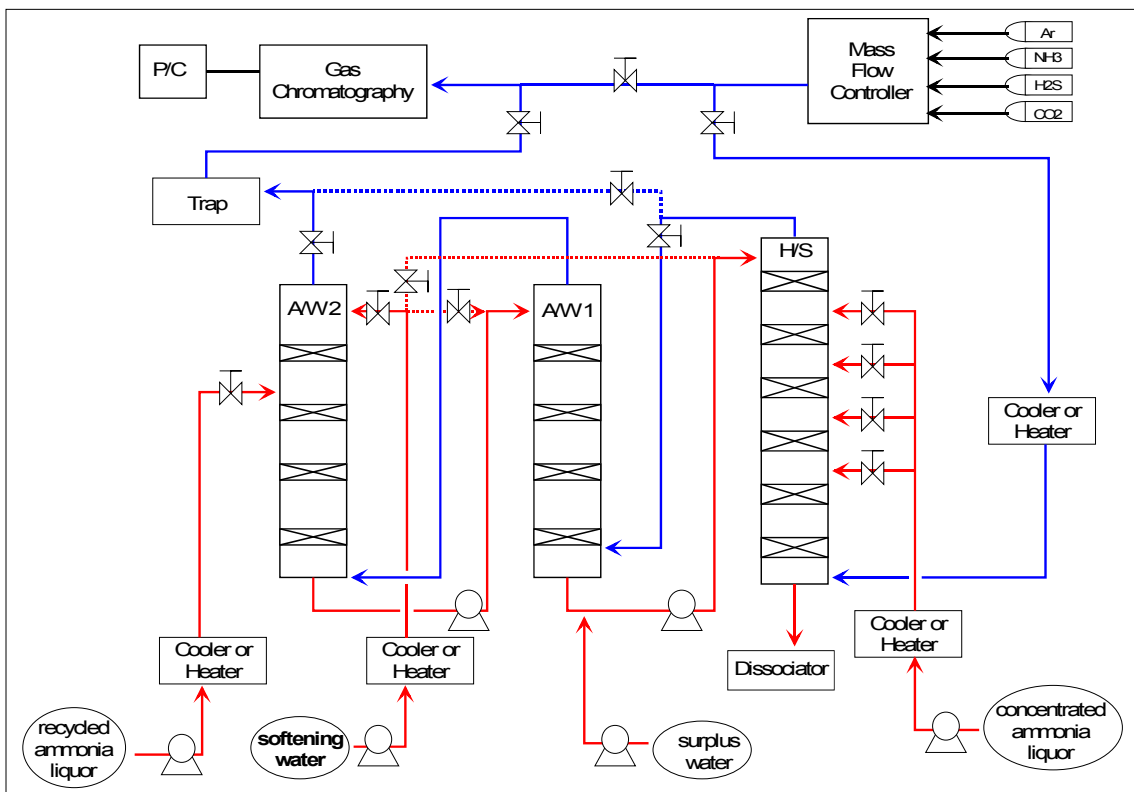


Fig.1 COG 흡수공정 개략도

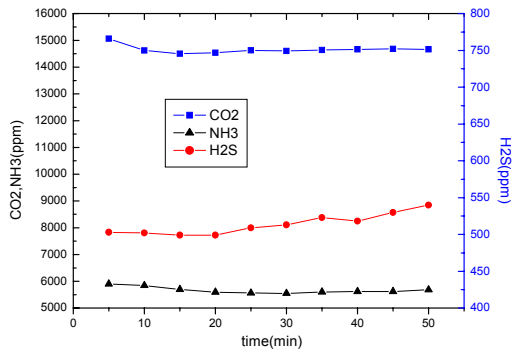


Fig.2 안수의 흡수패턴 (30°C, 5g/L)

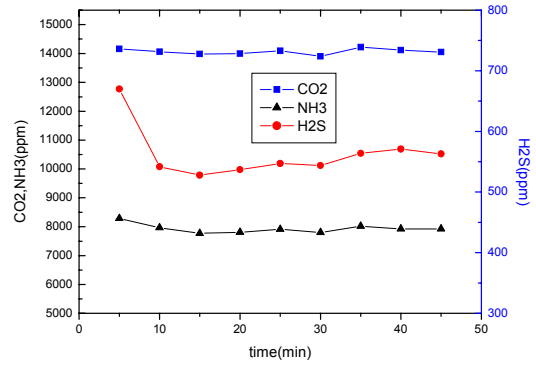


Fig.3 안수의 흡수패턴 (30°C, 8g/L)

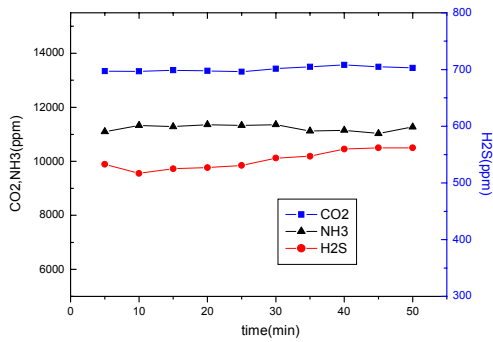


Fig.4 안수의 흡수패턴 (30°C, 12g/L)

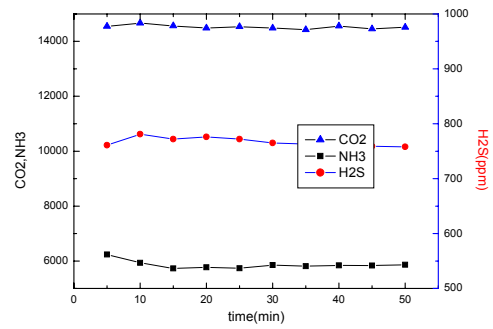


Fig.5 안수의 흡수패턴 (35°C, 5g/L)

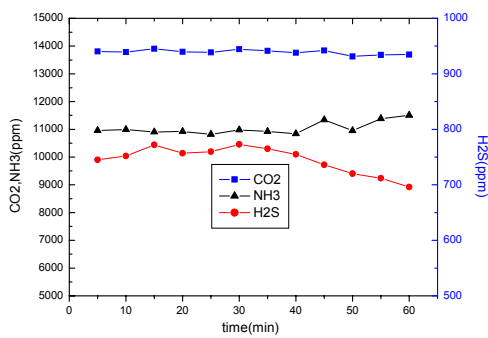


Fig.6 안수의 흡수패턴 (35°C, 8g/L)

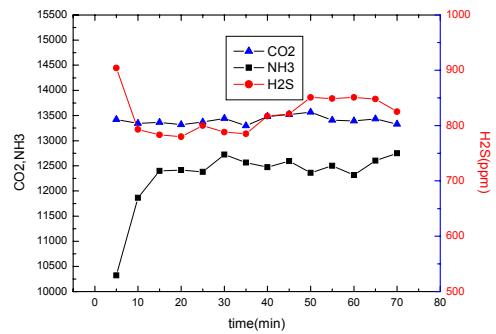


Fig.7 안수의 흡수패턴 (35°C, 12g/L)