

석탄가스의 초정밀 정제를 위한 활성탄의 COS 흡착특성 연구

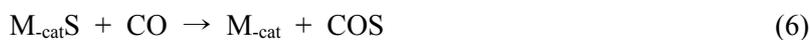
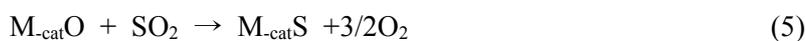
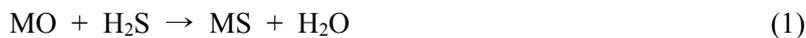
이유진, 박노국, 한기보, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정 연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The adsorption of COS with activated carbon for ultra-cleanup of coal gas

You Jin Lee, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

최근 석유자원의 고갈과 국제적 환경규제의 강화로 청정에너지기술의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 화석연료를 이용한 청정에너지기술로서 가스화복합발전시스템과 같은 차세대 신발전기술이 개발되고 있다. 화석연료의 가스화로부터 얻어지는 연료가스에는 다량의 황화합물이 함유되어 있는데, 이들 황화합물(H₂S, COS)은 부식성이 강하여 발전시스템의 주요설비를 부식시키거나 산성비의 원인물질인 SO₂로 배출된다. 이러한 이유로 연료가스 중의 황화합물은 반드시 제거되어야 된다. 연료가스중의 황화합물을 효과적으로 제거하기 위하여 다양한 탈황공정이 개발되고 있는데, 고온건식 탈황공정이 그 중 하나이다. 고온건식 탈황공정은 (1)식과 같이 금속산화물 탈황제를 이용하여 500 °C 이상의 고온에서 H₂S를 제거하고 황화된 탈황제는 (2)식과 같이 재생공정에서 원래의 금속산화물로 재생하여 사용할 수 있다. 또한 재생공정에서 발생하는 SO₂는 환원성가스(CO, H₂)를 이용하여 촉매반응, 즉 직접황회수공정(DSRP)에 의해서 (3)식과 같이 유용한 원소 황으로 전환시킬 수 있다. 그러나 직접황회수공정에서는 재생공정에서 배출되는 SO₂의 대부분을 원소황으로 전환시키면서 (4)식과 (5)식과 같은 부반응에 의해서 미량의 COS를 함께 배출하게 된다. 이와 같이 생성된 COS는 H₂S보다 더 유독할 뿐만 아니라 부식성도 강하다. 미량의 COS를 경제적으로 처리하기 위한 방안으로 흡착기술을 적용할 수 있다. 본 연구에서는 저농도 COS를 효과적으로 제거할 수 있는 흡착제로 활성탄을 선택하였으며, 활성탄의 COS 흡착특성을 조사하고자 하였다.



실험방법

COS를 흡착제거하기 위한 흡착제로는 Aldrich사의 100-150 μm 크기의 활성탄이 사용되었다. 활성탄의 COS 흡착특성은 칸-벨런스를 이용한 중량분석법과 충전층 흡착반응기를 이용한 기체분석법으로 조사되었다. 두 가지 분석법에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 중량법의 흡착반응기는 석영재질의 1/2 inch관이 사용되었으며 수직형 전기로에 설치되었다. 반응기의 중앙부분에는 석영재질의 용기를 반응기 상부에 설치된 정밀화학저울(Cahn balance)과 석영재질의 와이어로 연결되었으며, 용기에 0.3 g의 활성탄을 담아 흡착에 의한 무게변화를 측정하였다. 흡착실험전에 흡착제의 전처리과정으로 상온에서 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 탈수하였으며, 온도가 상온까지 냉각된 후 30-60 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 10 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 온도를 변화시켜 각 온도에서 COS 등온흡착량을 측정하였다. 이때 전처리과정에서는 He를 약 50 ml/min으로 흘려주었으며, 등온흡착실험에는 2000 ppmv농도의 COS를 약 50 ml/min으로 흘렸다. 이들 실험은 모두 상압조건에서 수행되었다.

활성탄의 COS흡착제거 성능을 조사하기 위하여 충전층 반응기에서 흡착실험이 수행되었다. 충전층 반응기는 1/2 inch 석영관이 사용되었으며, 수직형 전기로에 설치하여 반응기의 중앙부분에 0.3 g의 흡착제를 충전하였다. 흡착온도는 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였으며, 흡착실험을 위하여 사용된 COS의 농도는 10 ppmv이며 유량은 100 ml/min정도였다. 활성탄의 COS흡착제거성능을 조사하기 위하여 반응기 출구에 TCD와 PFPD가 장착된 기체크로마토그래피로 COS농도를 측정하였다. 분석에 사용된 기체크로마토그래피의 칼럼은 Chromosil-310(Supelco)을 충전한 1/8 inch teflon tube와 GS-GASPRO(J&W Science) capillary tube가 사용되었다.

결과 및 고찰

상용 활성탄의 COS 흡착특성을 조사하기 위하여 칸-벨런스를 이용하여 시간에 따른 흡착량 변화가 측정되었다. Fig. 2는 온도와 시간에 따른 등온 흡착곡선을 나타낸 것이다. 각각의 온도에서 초기에는 흡착속도가 매우 빠른 것으로 나타났으며 시간의 경과에 천천히 평형흡착량에 수렴되는 형태의 전형적인 다공성 흡착제의 흡착등온선을 나타내었다. 또한 온도가 증가될수록 평형흡착량은 감소하였는데, 이와 같은 결과는 활성탄의 COS 흡착이 물리흡착임을 의미한다. 각각의 온도에서 평형흡착량은 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 17 mg/g-adsorbent, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 mg/g-adsorbent, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 mg/g-adsorbent 그리고 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 mg/g-adsorbent정도였다.

활성탄의 COS 흡착속도를 흡착온도에 따라 측정하였는데, Fig. 3은 흡착시작 후 2 min 동안의 흡착에 의한 무게변화로부터 흡착속도를 나타낸 것이다. 초기 흡착속도는 온도에 따라 다르게 나타났으며 온도가 낮을수록 흡착속도가 빠른 것으로 나타났다. 흡착온도에 따른 COS 흡착속도는 각각 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.0287 mg/s, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.0250 mg/s, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.0125 mg/s 그리고 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.0108 mg/s정도였다. 비교적 온도에 따라 흡착속도의 변화가 큰 것으로 나타났다. 특히 흡착온도가 40 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 흡착량의 감소가 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 활성탄으로 COS를 흡착제거하기 위해서는 40 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온공정에서 유리함을 의미한다. 일반적으로 물리흡착은 온도가 낮을수록 유리하지만 정제공정의 온도를 무조건 낮게 유지하는 것도 경제성이 떨어지는 이유가 될 수 있는데, 상온영역에서 COS 흡착량이 높게 유지된다는 것은 활성탄의 COS 흡착제거제로서 가능성을 기대할 수 있는 부분이다.

이상의 결과들을 기초하여 활성탄의 COS 흡착제거성능을 조사하기 위하여 충전층 흡착반응기에서 실험을 수행하였다. Fig. 4는 충전층 반응기 출구의 COS 조성을 기체크로마토그래피로 분석하여 나타낸 COS 파파곡선이다. 이때 사용된 COS의 농도는 약 10

ppmv이다. 반응기 출구의 COS농도는 흡착반응시작 후 약 60 min동안 1 ppmv이하로 유지되었으며, 초기 20 min동안은 COS를 전혀 관찰할 수 없었다. 이러한 결과로부터 활성탄의 COS 흡착성능이 우수할 뿐만 아니라 석탄가스의 초정밀 정제용으로 사용가능함을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 고온건식 탈황공정의 직접황회수공정에서 발생하는 저농도 COS의 초정밀 정제를 위한 흡착제를 개발하기 위하여 활성탄의 COS 흡착특성을 조사하였다. 활성탄은 상온에서 COS를 물리흡착하고 흡착속도도 빠른 것으로 나타났다. 또한 충전층 반응기에서 실험을 수행한 결과, 흡착에 의한 COS제거성능이 우수하여 고온건식 탈황공정의 초정밀 정제를 위하여 적합함을 알 수 있었다. 차후 활성탄을 이용한 연료가스의 정제의 가능성도 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Federal Energy Technology Center, "Vision 21 Program Plan: Clean Energy Plants for the 21th Century", FETC office of Fossil Energy, U.S. department of energy, (1999).
- [2] Park, N. K., Jung, Y. K., Lee, J. D., Lee, T. J. and Kim, J. C., J. Korean Ins. Chem. Eng., 41(5), 667(2003).
- [3] Han, G. B., Park, N. K., Lee, J. D., Ryu, S. O., Lee, T. J., Catalysis Today, 111, 205(2006).

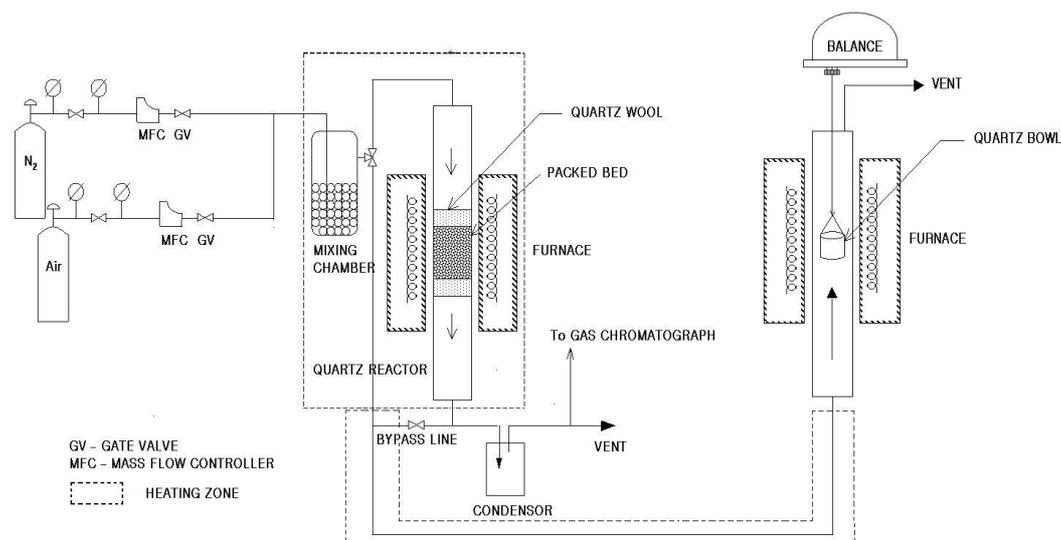


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for COS adsorption.

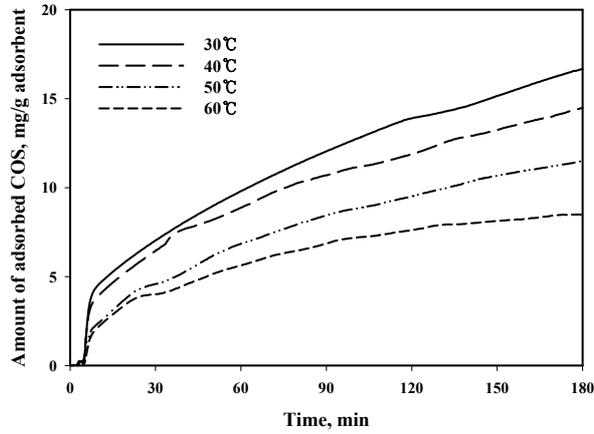


Fig. 2. COS adsorption isotherm of activated carbon.

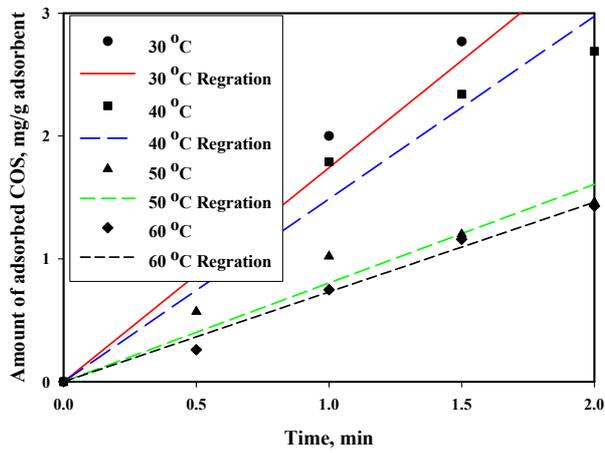


Fig. 3. COS adsorption rate of activated carbon.

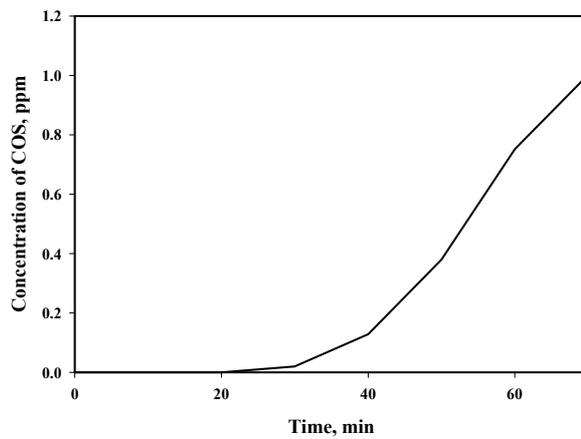


Fig. 4. COS breakthrough curve for adsorption of activated carbon at 30 °C.