

고온건식 탈황공정에서 연료가스의 Reducing power(Rp)에 의한 아연계 탈황제의 물성변화 조사

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

Effect of the reducing power of the coal-derived gas on the properties of Zn-based sorbent in hot gas desulfurization process

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

석유자원의 고갈과 국제적인 환경규제강화에 대처하기 위하여 청정에너지기술의 개발이 필요하다. 지역적으로 비편재화 되어있고, 매장량도 풍부한 석탄을 이용하는 에너지 개발에 대한 관심이 높아지면서, 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 H₂S가 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 H₂S를 제거할 수 있다. 고온건식 탈황과정(HGD) 가운데 재생과정에서 SO₂가 발생하게 된다. 이렇게 발생된 SO₂는 공기중으로 노출되었을 경우 산성비를 유발하는 대기오염원으로 작용할 수도 있다. SO₂를 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 SO₂를 원소 황으로 환원시켜 회수할 수 있는 공정이다. 본 연구에서는 황화합물을 제거하기 위해 HGD-DSRP연계공정에서 실험이 수행되었다. 그리고, 석탄모사가스 속에 포함되어 있는 환원성 기체의 Reducing power에 의한 아연계 탈황제의 물성변화를 조사가 조사되었다.

탈황제와 DSRP 촉매 제조 및 실험방법

본 연구에서 고온건식용 탈황제로는 아연계 탈황제가 사용되었다. 탈황제의 주성분은 ZnO, 천연 제올라이트, Fe₂O₃, CaO이며 이들 성분은 각각 64 : 24 : 9 : 3의 무게비로 혼

합되었다. 이 혼합물 전체의 3 wt%에 해당되는 벤토나이트를 첨가하여 attrition mill로 3 h 동안 분쇄 및 교반되어졌다. 이 후 유기 결합제인 PEG를 첨가해서 반죽 한 후 extrusion method로 성형되었다. 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 형성시켜왔다. 침전에 의해 형성된 슬러리를 약 80°C에서 물증탕하여 수분을 증발시켜 슬러리 상태가 되도록 하였다. 110°C 온도에서 24 h 건조시킨 후, 600°C로 4 h 동안 소성시켰다. 이렇게 만들어진 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 기체인 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. 탈황반응 전과 후에 얻어진 탈황제의 물성을 조사하기 위하여 EDX, SEM, XRD, BET 분석이 수행되었다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 HGD의 재생반응에서 생기는 SO₂를 제거하기 위해 DSRP 공정을 연계해서 환원성 가스에 대한 탈황제의 특성을 알아보기 위해 다양한 석탄모사가스 조성으로 실험이 되어졌다. Table 1은 석탄가스화 데모플랜트에서 생산되는 연료가스의 조성을 나타낸 것이다. H₂S의 영향을 받지 않도록 H₂S 농도는 1 vol%로 고정시키고 환원성 가스의 농도만 달리하여 반응성실험이 수행되어졌다. HGD-DSRP 연계실험에서 아연계 탈황제를 이용해서 580 °C로 황화반응 실험을 수행한 결과 반응시작 후 50 h동안 H₂S가 검출되지 않았다. 또한, 5 vol%의 O₂를 흘려주면서 580 °C에서 재생반응을 수행한 결과 재생반응 시작 후 약 15 min 정도부터 SO₂ 농도가 약 3.2 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(a)에서 나타낸 것과 같이 반응 전의 ZnO 결정이 반응 후에는 Fig. 1(b) ~ (e)에 나타낸 것과 같이 탈황제 표면의 입자간에 서로 엉켜 붙는 형상이 나타났다. EDX를 이용하여 표면조성을 조사한 결과 표면의 Fig. 2에 나타난 것과 같이 아연함량이 증가한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 석탄가스의 환원성으로 인하여 산화아연의 환원이 진행되었으며 환원된 원소 아연이 고온고건에서 표면으로 이동한 것으로 판단된다. 탈황제의 표면적을 질소흡착법으로 측정하였으며 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2.에 보듯이Shell 조성으로 실험한 탈황제의 표면적이 반응 전 초기탈황제의 표면적보다 약 2배 이상 증가한 것을 알 수 있다. 이와같이 표면적의 증가로부터 과도한 팽창은 Fig. 3에 나타난 것과 같이 부서진 결과를 초래한다. 이것은 고농도의 환원성 가스 때문에 탈황제가 spalling 되어졌다고

추측된다. DSRP 공정에서의 반응성 결과 SO₂ 전환율은 평균 70%, 원소 황 수율은 약 60% 정도였다. 석탄모사가스 조성 중 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 탈황제를 이용한 고온건식 탈황공정에서 연료가스의 Reducing power(Rp)에 의한 아연계 탈황제의 물성변화가 조사되었다. 석탄모사가스속에 포함된 H₂, CO 등의 환원성 가스의 농도가 높아질수록 반응 후 얻어진 탈황제의 대부분이 손상되어 있음이 관찰되었다. 환원성 기체의 농도가 높은 석탄모사가스를 이용한 탈황반응 후 탈황제의 분석을 통해서 비표면적이 반응 전보다 약 2배 이상 증가되었음을 알 수 있었으며, 이는 탈황반응의 황화-재생과정을 통해 탈황제가 팽창되어 생긴 현상으로 추측되었다.

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 147, 334~341 (2007)

Table 1. 석탄모사가스 조성과 Rp

Gases	Gas composition (vol.%)			
	GE	Texaco (Air)	IAE	Shell
H ₂	16	11	19.6	31.6
CO	8	16	53.1	64
CO ₂	11	8	11.5	0.8
N ₂	balance gas			
Rp	3.375	2.1818	6.321	119.5

Table 2. ZZFCa 탈황제의 표면적

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

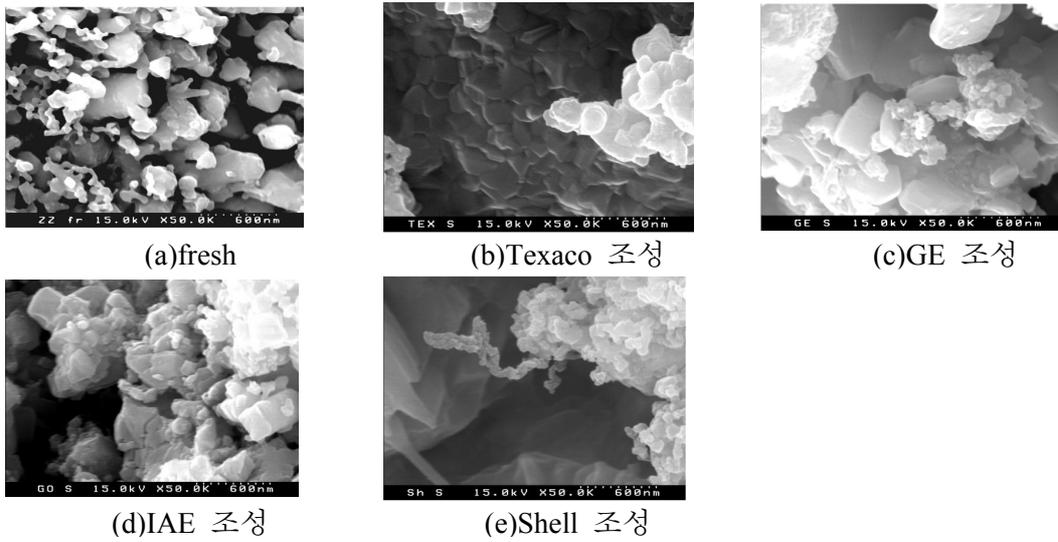


Fig. 1 ZZFCa 탈황제의 SEM 사진.

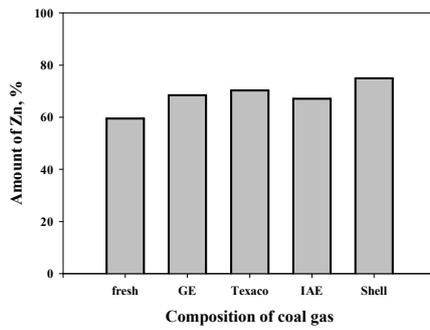


Fig. 2 EDX를 이용한 ZZFCa 탈황제의 반응전후 표면의 아연의 함량.

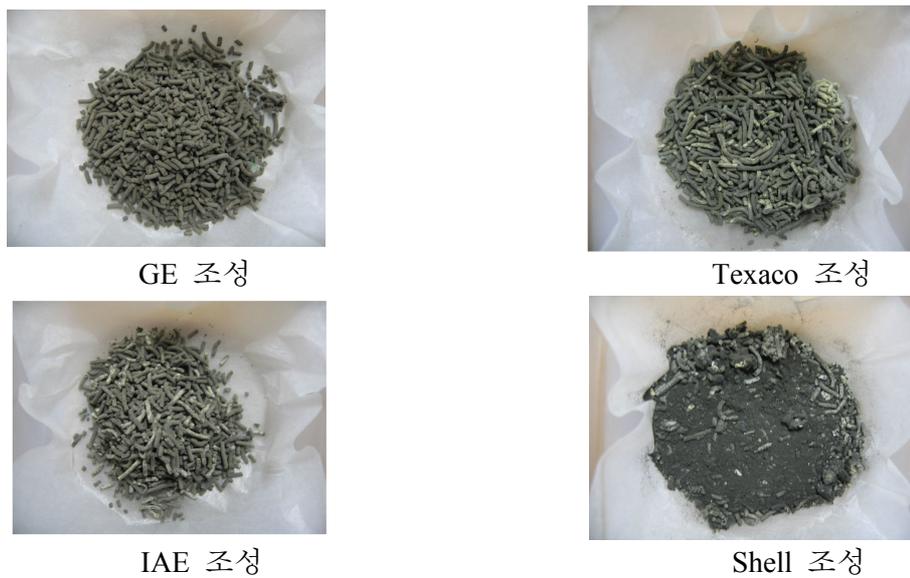


Fig. 3 ZZFCa 탈황제의 황화반응 후 사진.