

석탄가스 고온건식 탈황제 특성연구

A Study on Characteristics of High Temperature Desulfurization Sorbents for IGCC

이 영우⁰, 한 근희, 박 영성, 손 재익, 박 영철*

한국에너지기술연구소, 경상대학교*

1. 서론

석탄가스화 복합발전시스템 (IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)은 열효율면, 경제성 및 환경측면에서 종래의 미분탄 화력발전을 상회할 것으로 평가되어 선진각국에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 이러한 IGCC기술은 크게 석탄가스화로, 가스정제 및 발전부분으로 구성되어 있는데 가스정제공정 중 탈황공정은 석탄가스에 포함되어 있는 유황화합물 (주로 H_2S , CO_2S)을 제거하기 위한 공정으로 크게 저온습식탈황 ($120^\circ C$ 이하)과 고온건식탈황 ($450^\circ C$ 이상)으로 구분된다. IGCC의 경우 발전열효율을 향상시키기 위하여 가스화로에서 생성되는 고온가스를 냉각하지 않고 그대로 처리하는 건식탈황공정이 주로 채택되고 있으며 효율적인 탈황을 위한 탈황제의 개발 및 탈황시스템 연구가 무엇보다도 중요하다.

본 연구에서는 IGCC 기술의 단위공정중 하나인 고온건식 탈황기술의 개발을 장기적인 목표로 제1단계 사업기간 (1993-1997)에 사용될 고온건식 탈황제의 특성을 조사하였다. 탈황제로는 기존의 철계, 아연계 등을 선정하여 탈황제의 기공특성을 조사하였고 열분석기 (TGA: Thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 탈황제의 반응성을 측정하였다. 또한 고온건식 탈황시스템 설계를 위한 기초조사 연구도 수행하였다.

2. 고온건식 탈황제 기초반응 실험

2.1. 실험

기초반응 실험에서는 선진각국에서 검토되고 있는 주요 탈황공정의 비교를 위해 노내 직접 탈황제로 석회석, 백운석을, 생성가스 후처리 탈황제로 Zinc Ferrite, 철광석, 산화아연 등을 선정하였고, 제철공정의 부산물인 제철 slag에 대해서도 탈황제로서의 사용 가능성을 조사하기 위해 선정하였다. 먼저 탈황제의 물리적 특성을 알아보기 위해 입자크기 분포를 측정하고 화학성분을 분석하였으며 Autosorb-1을 사용하여 기공특성을 조사하였다. 탈황제의 반응성 실험에는 Du Pont사 제품인 TGA-951 기기가 사용되었다.

TGA실험은 크게 노내 탈황제에 대한 소성반응, 생성가스 후처리 탈황제에 대한 환원 및 황화반응으로 이루어졌다. 소성반응에서는 예비실험으로 질소기체의 유량변화 실험, 시료량변화 실험 및 입경변화 실험을 행하였으며, 최종적으로는 가열속도를 20, 40, 60, 80 $^\circ C/min$ 로 변화시키면서 반응성 실험을 하였다. 환원반응에서는 소성반응에서와 같은 예비실험을 거쳐 결정된 실험조건하에서 반응온도를 500, 550, 600, 650 $^\circ C$ 로 변화시키면서 등온실험을 행하였고 이와 아울러 반응기체 농도의 영향도 조사하였다. 황화반응에서도 환원반응에서와 같은 방법으로 H_2S 농도 0.75%에서 실험하였다.

2.2. 결과 및 고찰

소성반응의 경우 질소기체의 유량에는 영향이 없는 것으로 나타났으며 시료량 15mg 이하에서는 시료량의 변화가 소성반응속도에 거의 영향을 미치지 않았다. 입경크기 변화실험에서는 단양 석회석의 경우 25/40 mesh, 영월 석회석의 경우 60/80 mesh 이하에서는 입자 크기의 영향이 없었다. 또한 가열속도가 증가할수록 소성반응속도가 증가하였으며 최대 소성반응온도가 높아졌다. 소성반응

의 전환율은 CO₂ 생성량을 기준으로 계산하였으며 비등은 TGA 실험자료 해석에 널리 쓰이는 Friedman 미분법을 적용하여 활성화에너지 값을 구하였다. 이 방법에 의해 구한 활성화에너지 값은 영월 석회석이 155.3KJ/mole, 단양 석회석이 157.1KJ/mole, 영월 백운석이 189.2KJ/mole, 단양 백운석이 201.6KJ/mole 이었다.

철화합물의 종류에 따라서 최대 반응속도는 Zinc Ferrite, 철광석, 철광 slag 순으로 감소하였으며 반응 개시온도는 약 500 °C 근처였다. Zinc Ferrite의 경우 입경의 변화에 따른 영향은 20 mesh-200 mesh 사이에서 나타나지 않았다. 반응속도와 전환율과의 상관관계를 그래프로 표시하였을 때 전체적으로 Zinc Ferrite와 철광석의 경우 상관성이 뚜렷이 나타났으나 철광 slag의 경우 다소 복잡한 결과를 얻었다. 수소농도에 대한 환원반응의 상관성을 반응온도 610 °C에서 검토하였는데 Zinc Ferrite의 경우 뚜렷한 상관관계를 나타내었다.

현재 환원반응 실험자료의 해석방법에 대한 검토가 진행되고 있고 황화반응에 대한 TGA실험이 수행중에 있어 환원 및 황화반응 결과에 대해서는 향후 고찰될 예정이다.

3. 결론

- 탈황공정 및 탈황제에 대한 비교 검토를 하였는 바, IGCC의 경우 유동층을 이용한 고온건식 탈황공정이 유력시되며 탈황제로서 철계가 선정될 가능성이 높다.
- 노내탈황제에 대한 TGA실험자료 분석에는 미분법인 Friedman법이 적용되었으며 평균 활성화에너지 값은 149.2-215KJ/mole 이었다.
- 진행중인 환원반응의 자료해석 및 황화반응실험이 완결되면 탈황제의 특성에 적합한 탈황시스템의 제안이 가능할 것으로 기대된다.

<참고문헌>

1. HAN 프로젝트 신에너지기술개발 연구보고서, “석탄가스화 복합발전 기술개발 연구기획,” 한국에너지기술연구소 및 한국전력공사기술연구원, 1992년 4월.
2. 박 영철, 손 재익; “석탄가스 탈황기술 개발현황,” *Energy R & D*, **14**, pp.198-212, 1992.
3. 박 영철, 양 현수, 손 재익; “석회석 비등은 소성 반응치의 해석법 비교 연구,” *Energy R & D*, **10**, pp.36-44, 1988.
4. Westmoreland, P. R., Gibson, J. B., and Harrison, D. P.; “Comparative Kinetics of High-Temperature Reaction Between H₂S and Selected Metal Oxides,” *Envi. Sci. & Tech.*, **11**, pp.488-491, 1977.
5. 橋 伸一, 渡邊正敏; “石炭ガス化複合發電: 200t/dパイロットプラントの研究開発について,” *燃料協會誌*, **68**, pp.776-786, 1989.
6. 白井裕三, 田中 隆, 新田義孝; “石炭ガス化ガス用乾式脱硫劑の開発: Fe₂O₃ 粒狀脱硫劑のH₂S吸收特性,” *燃料協會誌*, **69**, pp.453-459, 1990.