

IGCC용 아연계 탈황제의 반응특성

이 중 범, 류 청 결, 위영호, 안달홍
한전 전력연구원

The Chemical Reactivity of Zinc Based Sorbents for IGCC

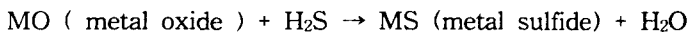
Lee, Joong beom; Ryu, Chong kul; Wi, Young ho; Ahn, Dal Hong
Korea Electric Power Research Institute

1. 서 론

화석 연료중 석탄을 가장 경제적이고, 환경친화적으로 이용하는 신발전기술로 석탄가스 복합발전(IGCC)이 있으며, 이러한 신발전 기술의 핵심은 석탄가스화와 석탄가스 중에 있는 불순물을 제거하는 정제 기술이다. 현재 저온정제와 기존의 복합발전 시스템을 이용한 1세대 IGCC는 상용단계에 있으며 열효율은 40% 전후이다. 이런 IGCC의 발전 단가를 줄이고 열효율을 45%이상 증가시켜 타 발전기술과 경쟁력을 갖추기 위해서는 고온고압에서 석탄가스 중에 있는 불순물을 제거하는 고온정제기술(hot gas cleanup)은 필수적이다. 이 기술은 석탄가스중의 H₂S 및 COS를 고온(350℃~650℃)과 고압(약 20-30기압)상태에서 재생 가능한 금속 산화물 고체흡수제(고온건식 탈황제)로 제거하여 가스터빈 등의 부식문제 및 공해문제를 해결하는 것이다. 고온건식 탈황공정으로는 고정층/이동층과 유동층/고속유동층으로 대별할 수 있으며, 특히 국내에서 개발 대상으로 정한 유동층/고속유동층이 여러 측면에서 유리한 장점을 갖고 있다. 그러나 이러한 공정에 적용될 탈황제는 빠른 반응성과 내마모도 등 물리화학적 특성이 유동층 공정의 요구조건에 만족해야 한다. 이들 중 내마모도와 밀도는 장기간 안정적으로 사용하기 위한 필수조건으로 현재 여러 나라에서 이들 물리적 성능향상을 위해 노력하고 있다. 고온건식 유동층 공정에 사용될 탈황제는 구형으로 충전밀도(bulk density)가 1 g/cc이상이고 입자분포는 40 - 300 μ m로 평균입자 크기가 100 μ m인 것이 적당하다. 또한 내마모도는 상업용 FCC(Fluidized Catalytic Cracking) 촉매와 대등한 값인 95% 이상을, TGA 황흡수력은 10wt% 이상을 목표로 하고 있다. 따라서 본 연구에서는 위에서 언급한 물리적 특성과 화학적 특성을 만족시키는 탈황제의 개발을 목적으로 아연계 탈황제를 분무성형 제조하여 물리적 특성 및 화학적 반응성 평가를 수행하였다.

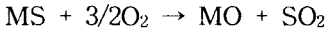
2. 이 론

널리 사용되는 탈황제로는 zinc oxide(ZnO), iron oxide(FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), calcium oxide(CaO)등의 단순 metal oxide 와 zinc ferrite, zinc titanate 등의 혼합금속산화물 등이 이용되고 있으며 황흡수 기본 반응식은 다음과 같다.

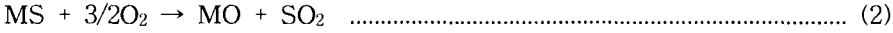
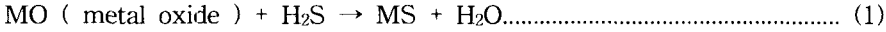


황이 흡수된 탈황제의 재생은 공기(회석 공기)나 공기/수증기로 고온고압 조건에서 이루어진다. 내구성이 있는 탈황제란 수 차례 흡수/재생 사이클에 견디고 또 초기의 황흡수력을 유지해야 하며 재생과정에서 부반응에 기인한 황산염 생성이 없어야 한다. 일반적으로 산소

나 공기 등의 산화제를 사용하여 재생하며 그 반응식은 다음과 같다.



대표적인 황화 및 재생반응은 식(1), (2)와 같이 표현할 수 있다.



일반적으로 금속산화물(MO)이 황화 수소를 흡수하여 금속황화물(MS)이 되고, 산소 등으로 재생되어 SO₂를 발생하며 다시 금속산화물이 된다. 이러한 흡수/재생과정에서 활성성분은 ZnO(14.34 cc/mol) → ZnS(23.85 cc/mol) → ZnO(14.34 cc/mol)로 변하여 각 반응진행과정마다 심한 부피변화를 동반하게 된다. 특히 재생반응 중에 일부의 ZnS가 ZnSO₄(41.57 cc/mol)로 부반응을 일으키게 되면 ZnO 몰 부피의 3배 정도의 부피 증가를 유발하게 된다. 따라서 주로 세라믹으로 구성된 탈황제가 이러한 극심한 조건에서 견디기 위해서는 무엇보다도 내마모도가 우선적으로 좋아야한다.

3. 실험

가. Slurry 제조 및 탈황제의 성형제조

본 연구를 위한 탈황제 제조는 pilot급 분무건조기를 사용하였다. 탈황제의 주 성분은 ZnO를 사용하였으며 지지체 물질로는 Celite를 사용하였고 ceramic 원료물질 사이의 기계적 강도등을 목적으로 무기 바인더를 사용하였다. 유동층 탈황공정에 적합한 탈황제를 분무 건조 성형하기 위하여 슬러리의 고형분 함량, pH, 점도 등을 변수로 다양한 접근 방법이 시도되었다. 또 각각의 슬러리 특성에 대한 분무건조기의 표준운전 조건을 제시하기 위한 노력도 시도되었다. 또한 분무 성형된 탈황제의 재생성을 향상시키기 위하여 vacuum rotary evaporator를 이용한 습식 담지 방법으로 ZAC-9N 탈황제를 제조하였다. 분무 성형된 탈황제와 재생촉매를 담지한 탈황제의 성형후에는 건조과정과 소성과정을 거친 후 최종의 탈황제를 준비하였다.

나. 탈황제의 물리적 특성 분석

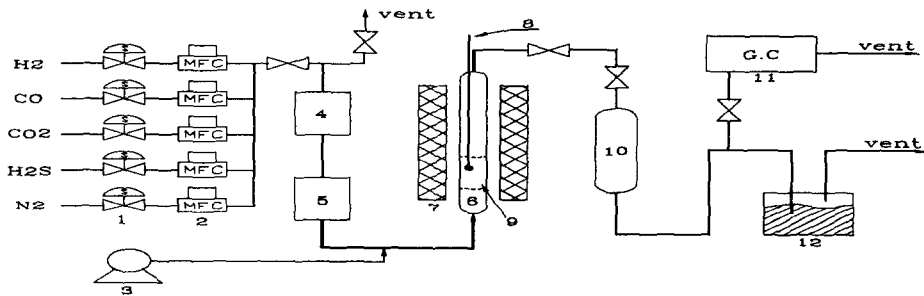
본 연구에 사용된 탈황제들의 물리적 화학적 특성을 규명하기 위하여 탈황제의 BET표면적 측정은 ASAP-2000의 Autosorb 자동 가스흡착시스템을 사용하였고 기타 물리적 특성 분석을 위하여 bulk density, 내마모도, 입자크기 및 입도 분포 등을 측정하였고 탈황반응 전후의 상변화는 XRD를, 표면구조 변화는 SEM-EDS 및 optical microscope를 사용하여 관찰하였다.

다. TGA 및 고온고압 탈황반응기에서의 반응특성

제조된 탈황제들의 TGA에 의한 탈황성능 및 재생성 평가를 위해 사용한 Rheometric사의 STA 1500 model의 특징은 TGA와 DSC를 동시에 수행할 수 있는 장치로 Furnace의 최고 사용가능 온도는 1500℃이며 무게에 대한 민감도는 1μg이다. 실험에 사용한 total flow rate는 50ml/min을 적용하였으며 sample은 150 - 250 mesh size로 약 10mg을 사용하였다. 황화 반응에 사용한 가스의 조성은 H₂ 10.38 vol%, CO 16.8 vol%, CO₂ 6.1 vol%, N₂ 66 vol%, H₂S 3 vol%를 재생반응에는 0.3 vol% - 5 vol% O₂/N₂ balance를 사용하였다. 또한 석탄가스에 함유된 5 - 35% 범위의 수분을 모사하기위하여 syringe pump와 preheating system을 추가로 설치하여 건식 및 습식 석탄가스화 조건에서 1.5 cycle test를 수행하였다. 황화반응에 사용한 수증기는 10 vol%를 사용하였으며 재생과정에서의 수증기 주입은 선택적으로 수행하였다. 황화반응과 재생반응 온도범위와 조건을 결정하기 위한 scope test는 상

압에서 450 - 600℃의 온도범위에서 실시하였으며, 고정층과 유동층반응기에서 장기성능 실험을 위한 조건인 500℃ 온도에서 baseline test를 실시하였다. 또한 10 cycle 실험 후 ZAC-9N의 TGA 황흡수력을 평가하기 위하여 fresh 탈황제의 baseline test와 동일한 조건에서 실험하였다.

ZAC-9N 및 ZAC-9N(HTC)에 대한 1인치 고온고압 탈황반응기에서 10 cycle 황화/재생 반응성 및 부반응성을 평가하였다. 실험에 사용한 운전조건은 500℃, 7Kgf/cm², space velocity는 1800 hr⁻¹이다. 반응기에 충전된 탈황제의 양은 100g이며, H₂S 주입가스 농도는 4000ppm이다. H₂S를 기준으로 200ppm의 농도를 breakthrough point로 정하였고 이때의 반응경과 시간 및 농도를 이용하여 sulfur capture capacity를 계산하였다. 황화반응이 종결되면 H₂S 및 혼합가스의 유입을 차단하고 질소가스로 충분히 정화시킨 후 황화반응과 동일한 운전조건에서 건조 공기로 재생반응을 수행하였다. [그림 1]에 본 실험에 사용된 장치의 개략도를 나타내었다. 황화/재생 반응 전후의 가스 농도분석은 Finnigan 9001 Model의 Gas Chromatography로 detector로는 TCD와 FPD를 사용하였으며 column은 Carboxen 1000과 Chromosorb 102를 사용하였다.



- | | | |
|-------------------------|--------------------|------------------------|
| 1. Solenoid Valve | 5. Pre-heater | 9. Fluidized Bed |
| 2. Mass Flow Controller | 6. Reactor | 10. Condenser |
| 3. Air Compressor | 7. Electric Heater | 11. Gas Chromatography |
| 4. Mixer | 8. Thermocouple | 12. NaOH Solution |

[그림 1] Apparatus for Sulfidation and Regeneration

4. 결과 및 토론

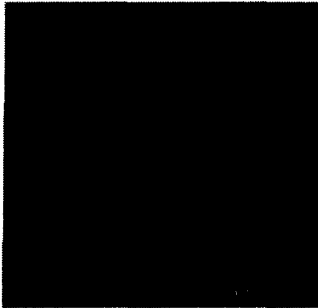
가. 물리적 특성

유동층 탈황공정에 적합한 탈황제를 분무건조 성형하기 위한 슬러리 특성 및 분무건조기 운전조건을 조사한 결과 슬러리의 고형분 함량은 40~45 wt%의 범위가 최적의 slurry 농도로 조사되었고 슬러리의 특성인 pH는 7~9, 점도는 약 500cps 정도일 때 탈황제의 성형 특성이 우수한 것으로 조사되었다. 또 최적의 분무건조기의 운전조건으로 슬러리 주입 압력 10~15kg/m², 열풍온도의 입, 출구 온도는 각각 270~280℃, 95~135℃ 범위를 제시할 수 있었다. 이 조건에서 제조된 탈황제의 물리적 특성은 구형으로 평균 입도가 100μm이며, 아주 좁은 분포(50-180 μm)와 높은 충전밀도(1 g/cc)를 가지고 있어 유동화 및 고체순환은 물론 재생반응시 온도제어에 유리할 것으로 판단되었다([그림 2] ~ [그림 4]). 유동층공정에서 가장 문제점으로 대두되고 있는 탈황제의 마모 비산에 따른 손실 및 탈황제의 내구성 저하를 유발하는 마모율을 나타내는 지표인 내마모도 또한 95%(7slpm) 정도로 우수하였다. 또 초기 비표면적은 20 cm²/g으로 크며, 다공성(porosity) 또한 65 %로 나타났다.

나. TGA 반응성 평가

ZAC-9/9N 탈황제들의 500℃에서의 TGA baseline test 결과 황흡수력(sulfur loading capacity)은 각각 16, 21%로 모두 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 그 결과는 [그림 5]에 도

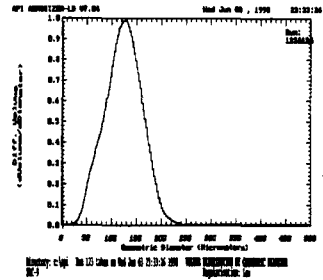
시하였다. 그림에서 보여주는 바와 같이 ZAC-9과 ZAC-9N(HTC)의 500℃ 동일조건에서의 TGA baseline test 결과 첫 번째 황화반응에 의한 황흡수력은 ZAC-9가 ZAC-9N에 비해 높게 나타났으나 반응성과 재생성이 떨어지고, 두 번째 cycle에서는 ZAC-9N이 ZAC-9 보다 높은 황흡수력을 보여주는 결과를 얻을 수 있었다.



[그림 2] ZAC-9
탈황제의 형상

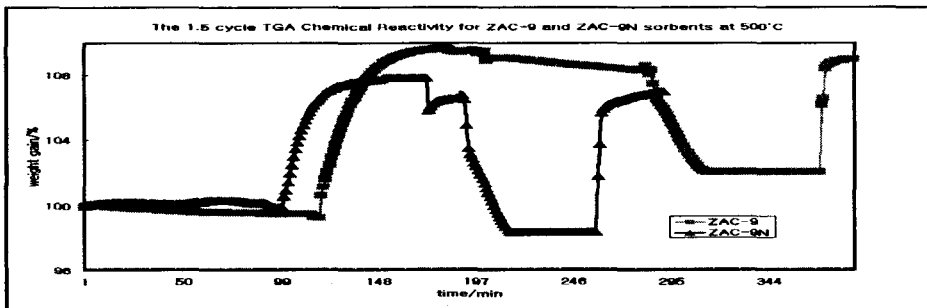


[그림 3] ZAC-9의 단면
(500X)



[그림 4] The PSD of
ZAC-9

이는 재생 촉매 첨가에 따라 재생성이 향상됐음을 의미한다. 또한 황화반응시 기울기로 판단할 때 이들 두 종류의 탈황제들의 반응속도에서의 차이는 없음을 알 수 있다. 또한 고온고압 탈황반응기에서의 반응온도를 제시하기 위한 1.5 cycle scope test 결과는 [그림 6]과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 첫 번째 cycle의 TGA 황흡수력(15, 23과 22 wt%)은 황화 반응 온도의 증가에 따라 550℃까지 증가하였으며, 그 후 600℃까지는 거의 변화가 없었다. 반응속도(기울기)는 온도변화와 무관하게 일정하였다. 그러나 550℃이상의 온도에서 환원성 분위기를 이용한 재생결과 weight gain baseline이 초기의 baseline 보다 현저히 내려감을 알 수 있었으며 이러한 현상은 탈황제 성분 중 일부가 고온의 환원성 가스에 의해 환원됨을 시사한다. 이로부터 탈황제의 환원성 분위기에서의 안정성과 황화 반응성(황흡수능), 재생성 등을 고려한 최적의 반응온도는 550℃ 이하가 적당하다는 결론을 얻을 수 있었다.

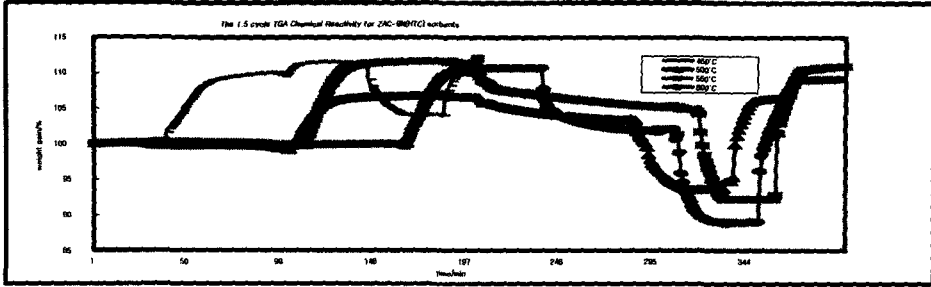


[그림 5] The 1.5 cycle TGA Chemical Reactivity for
ZAC-9/9N sorbent at 500℃

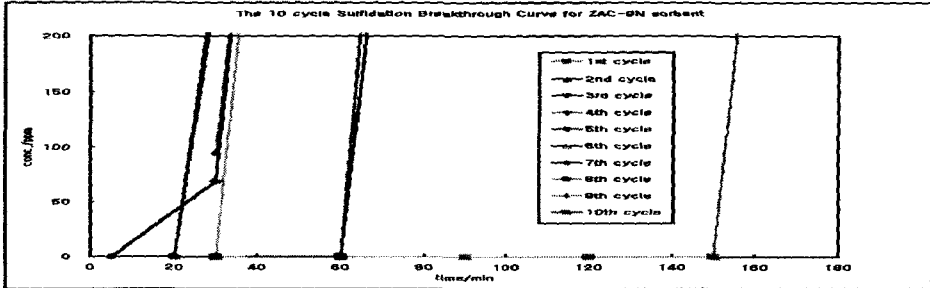
다. 1" HTHP 반응기를 이용한 장기 반응성 평가

1" 고온고압 반응기를 이용한 500℃, 7 Kgf/cm²에서의 실험결과 황화반응성은 양호하였다. 특히 H₂S 누출이 5ppm 이하로 거의 없었으며 부반응에 기인한 COS 생성이 최고 20ppm에서 수ppm으로 일정하게 유지되었다. 재생반응은 대략 30분 이내에 종결되고 이때의 SO₂의 농도는 30 ppm 이하로 낮게 유지되었다. 특히 재생반응 초 5분 이내에 급격한 발

열반응에 의한 100℃ 이상의 온도상승이 관찰되었다.

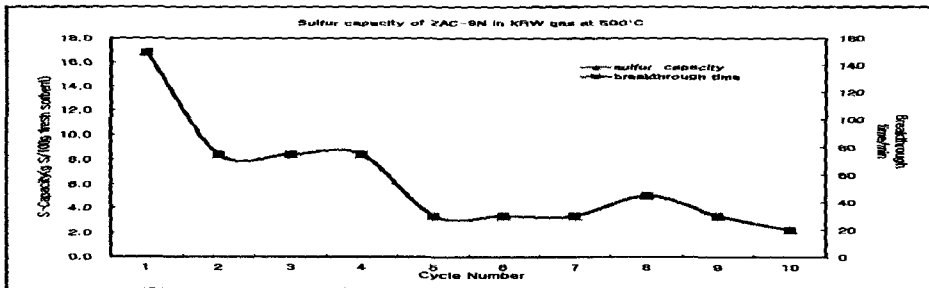


[그림 6] The Chemical Reactivity effect on Temperature for ZAC-9N sorbent



[그림 7] The 10 cycle Sulfidation Breakthrough Curve for ZAC-9N(AC) sorbent

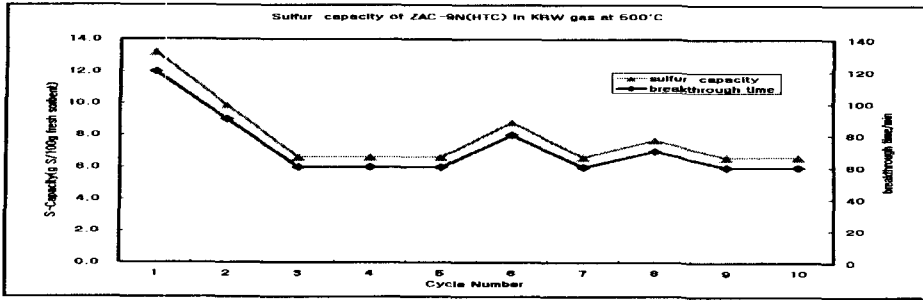
[그림 7]은 10 cycle 동안 시간에 따른 H₂S의 농도변화를 도시한 것이며, [그림 8]은 200ppm을 기준으로한 파괴시간 및 sulfur capture capacity를 도시한 것이다. 초기의 파괴시간이 150분에서 3 cycle 후에는 초기 황흡수능의 50%가 감소하고 이후 계속해서 떨어짐을 확인할 수 있었다.



[그림 8] Sulfur capacity of ZAC-9N(AC) in KRW simulated at 500℃

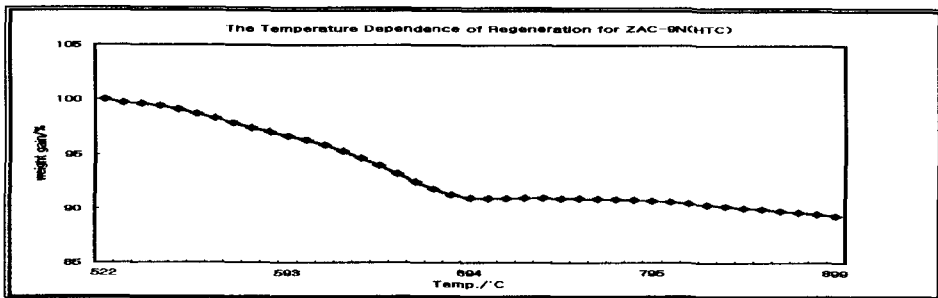
이런 문제를 보완하기 위해 수증기 분위기에서 소성한 ZAC-9N(HTC)의 경우 [그림 9]에서 보는 것과 같이 3cycle 후 성능저하는 있었지만 이후 계속 성능을 유지하였다. 이러한 주원인은 고정층 반응기에서 재생과정 중 발생된 열로 탈황제가 소결되어 탈황제의 성능을 저하시킨 것이며 x-ray 분석 결과 반응후 탈황제에서 활성성분과 지지체들 사이의 반응으로 zinc silicate와 zinc aluminate가 새롭게 형성됐음을 확인할 수 있었다. 이와 더불어 황산염(최고 활성 성분의 25%)이 생성되었으며, 계속적인 cycle 시험을 위하여 각 단계마다 환원가스로 완전히 재생한 후 다음 황흡수 시험을 진행하였다. 반응성 저하의 원인을 밝히기 위하여 반응후의 표면구조 및 상변화를 관찰한 결과 반응전 탈황제의 표면적이 18m²/g에서 7 m²/g로 50% 이상 감소하였으며 이런 결과는 SEM 사진에서도 확인할 수 있었으며 1인치

반응기 실험결과와도 부분적으로 일치됨을 알 수 있었다.



[그림 9] Sulfur capacity of ZAC-9N(HTC) in KRW simulated at 500°C

또 10 cycle 반응 후 TGA 황흡수력을 평가한 결과 13 wt% S로 초기 성능을 거의 유지함을 알 수 있었다. [그림 10]은 ZAC-9N(HTC) 탈황제의 온도의 변화에 따른 재생곡선으로 온도의 증가에 따라 기울기가 커져 재생이 잘 됨을 알 수 있다. 또한 700°C 부근에서 또 하나의 변곡점을 확인할 수 있는데 이는 고온에 의한 상변화가 일어남을 알 수 있었다. 따라서 재생온도는 650°C를 넘지 않아야 함을 알 수 있다.



[그림 10] The Dependence of Regeneration Temperature for ZAC-9N(HTC)

5. 결 론

위에서 살펴본 것처럼 ZAC-9/9N 탈황제들의 물리적 특성인 입자 형상, 충전밀도 등은 유동층이나 고속유동층 공정에 적용하는데 적합함을 알 수 있었다. 또 화학적 반응성이 우수하고 황흡수능도 우수함을 알 수 있었다. 또한 유동층반응기 운전시 급격한 발열온도 제어 실패에 따른 열적 노화에 기인한 활성저하 문제를 해결하기 위하여 20%의 수증기를 주입하여 소성한 ZAC-9N(HTC) 탈황제의 경우 10cycle 후에도 초기 황흡수능의 상당부분을 유지하여 열적 안정성이 향상됐음을 확인할 수 있었다. 향후 초기에 우수한 황흡수능을 계속 유지할 수 있는 탈황제의 조성 선정 및 반응기의 발열제어에 대한 보다 적극적인 연구가 계속되어야 할 것이다.

6. 참고문헌

1. 류정걸, 위영호, 이증범, 이윤경, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(I)", 화학공업과 기술, 1998, 16(1), 17-29
2. 류정걸, 위영호, 이증범, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(II)", 화학공업과 기술, 1999, 17(1), 41-52
3. R. P. Gupta, S. K. Gangwal, S. C. Jain, US Patent 5,714,431 Feb. 3, 1998
4. G. P. Khare et al, US Patent 5,281,445 Jan. 25, 1994