

고온건식탈황 연속식 KIER 공정에서의 황화 재생반응특성

조성호, 이창근, 이승용, 진경태, 이봉희\*  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부, \*충북대

Characteristics of Desulfidation and Regeneration Reaction in a Continuous Hot Gas Desulfurization System of KIER

S.H. Cho, C.K. Yi, S.Y. Lee, G.T. Jin B.H. Lee\*  
Korea Institute of Energy Research, \*Chungbuk National Univ.

1. 서론

청정석탄이용기술(Clean Coal Technology)의 일환으로 석탄가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle), 석탄가스화 연료전지(IGFC, Integrated Gasification Fuel Cell)등은 차세대 신기술이며 가스정제공정은 필수 요소기술이다. 현재 개발중인 가스정제공정의 고온건식탈황기술은 가스화기에서 생성된 연료가스중에  $H_2S$ , COS를 고온에서 제거하는 기술로  $H_2S$ , COS만을 선택적으로 흡수할 수 있는 고체탈황제를 사용하여 탈황을 수행하고, 이 탈황제를 재생하여 다시 사용하는 방법이다. 이 기술은 기존 습식공정을 사용하였을 경우보다 발전효율을 향상시킬 수 있으며 환경오염을 최소화할 수 있는 등의 장점으로 현재 선진 각국에서 활발한 연구가 진행 중에 있다. 현재 국내에서는 1994년부터 대체에너지 과제(G7 사업)의 일환으로 공정개발 및 탈황제 개발에 목적을 두고 유동층공정을 택하여 연구를 수행해오고 있다.<sup>1-2)</sup>

그 동안 탈황제개발은 아연계 복합산화물(Zinc Titanate)을 이용하여 분무건조법으로 제조하였으며 탈황제 성능실험은 실험실용의 내경 2 내지 3cm 정도의 고정층반응기에서 이루어져 왔고, 공정개발에서는 분무건조법으로 제조된 탈황제를 이용하여 내경 4.5cm 및 10cm인 반응기에서 황화 및 재생반응실험을 회분식으로 수행하였다. 그러나 실제 고온건식탈황공정은 고온고압상태에서 황화반응과 재생반응이 두 유동층 반응기에서 이루어지므로 회분식반응기에서의 실험결과를 그대로 적용할 경우 연속운전의 예측에 한계가 있다. 두 개의 유동층에서 반응특성을 유지하는 상태에서 연속공정반응실험에서 얻어진 자료를 해석하여 적용하여야 한다.

본 연구에서는 황화반응과 재생반응이 각 반응기에서 동시에 이루어지는 내경 10cm의 두 개의 가압유동층 반응기에서 탈황제 성능실험 및 공정운전실험을 수행하였다. 고온고압 유동층공정 연속실험운전에서 조업조건에 따른 반응특성 실험과 더불어 탈황제의 마모 특성을 측정 및 분석을 수행하였다. 포집된 탈황제에 대해 BET, EDAX, SEM, XRD, 황분석, 입도분석 등의 분석방법을 이용하여 탈황제의 물리·화학적 특성을 분석하였다. 이러한 일련의 실험과 분석을 종합하여 분무건조법으로 제조된 탈황제의 반응조건을 평가하여 차후 고온고압 유동층 공

정설계에 유용하게 적용 될 수 있는 자료를 제공하고자 한다.

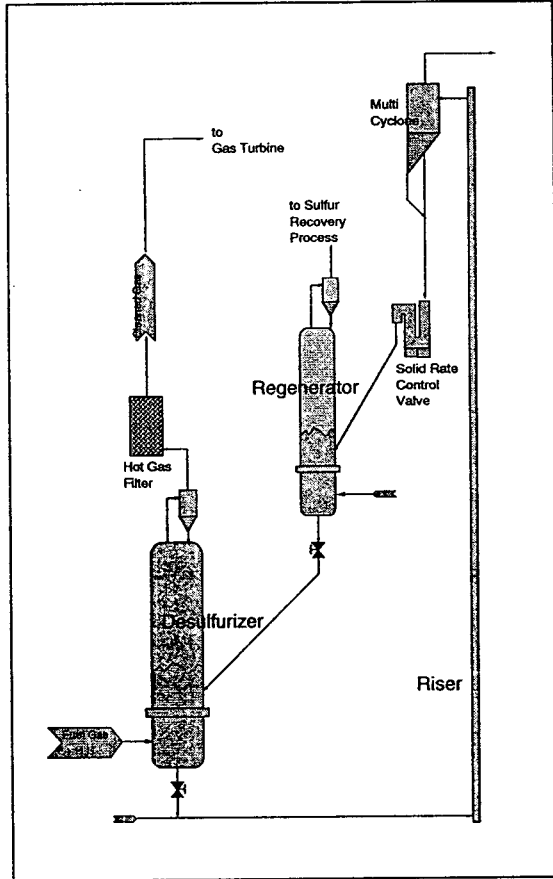
## 2. 실험

### 가. 실험장치

[그림 1]은 연속고온건식탈황 BSU(Bench Scale Unit)장치의 개략도이다. BSU 장치는 크게 가스주입부, 반응기(Desulfurizer, Regenerator, Riser), 가스 후처리 장치, 분석장치로 구성되어 있다. 각 반응기에 공급되는 가스는 MFC(mass flow controller)에 의해 측정 및 조절되었으며 혼합기와 가스예열기를 거쳐 공기상자로 공급되며, 다공판 형태의 분산판을 통과하여 각각의 반응기로 공급되었다. 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 각 반응기와 riser에는 전기가열로와 온도 조절기를 설치하였고, 반응기 내부의 압력조절을 위해 반응기 후단에 압력조절밸브(pressure control valve)를 설치하였으며, 장치의 안전을 위하여 반응기 상단에 안전밸브를 설치하였다.

탈황제 순환을 위해 반응기 하부에 underflow standpipe

와 slide valve를 설치하여 탈황제의 순환배출량을 제어하여 두 반응기의 층높이 변화와 탈황제순환량을 제어하였다. 황화반응기에서 하부에서 배출된 탈황제는 수평관과 riser를 통과하여 multi-cyclone에서 포집되며 가스의 역흐름을 막기 위한 loopseal을 통과하여 재생반응기로 들어가 순환된다. 각 반응기에서 배출되는 가스는 반응기 상부에 설치되어 있는 cyclone, filter, 응축기를 거쳐 먼지와 수분을 제거 후 분석기로 주입된다. 재생반응기 배출가스인  $SO_2$ 와  $O_2$ 을 IR와 Paramagnetic 방법으로 분석하고, 황화반응기에서는  $H_2S$ 와  $H_2$ 을 UV와 TCD 방법으로 분석하는 전용분석기와 FPD(Flame Photometric Detector)가 장착된 Gas Chromatography를 이용하여  $H_2S$ 와 COS을 분석하였다.



[그림 1] KIER 고온건식탈황 벤치규모 연속시스템

#### 나. 실험조건

반응기에 공급한 가스조성은 M.W. Kellogg 가스화로의 조건으로 황화반응기에는 CO 19%, H<sub>2</sub> 13.5%, H<sub>2</sub>O 10%, CO<sub>2</sub> 7.5%, H<sub>2</sub>S 0.5 - 1.5%, N<sub>2</sub> Balance의 조성을 유지하였으며, 재생반응기에는 O<sub>2</sub>는 1.5 - 5%, N<sub>2</sub> Balance의 조성을 유지하였다. 유동화속도는 0.05 - 0.1m/s, 황화반응기의 반응온도는 600 °C, 재생반응기는 700 °C로 유지하였으며, 시스템압력은 5기압으로 유지하였다. 전체 시스템에 초기에 충전한 탈황제의 양은 8 - 12kg이었다.

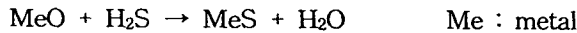
#### 다. 탈황제 물성

실험에 사용된 탈황제는 에너지기술연구소 기능재료팀과 전력연구원에서 분무 건조법에 의해 성형한 EZ4 탈황제를 사용하였다. 입자의 평균직경은 85 μm, bulk 밀도는 1.14 g/cm<sup>3</sup>, 입자밀도는 1.61 g/cm<sup>3</sup>, skeletal 밀도는 3.09 g/cm<sup>3</sup>, porosity는 0.498, BET 표면적은 3.48 m<sup>2</sup>/g, mercury pore volume 0.297 cm<sup>3</sup>/g, median pore 직경 2699 Å, 평균 pore 직경 3380 Å, 마모도는 ASTM-D 5757-95의 장치와 방법에 의하여 10 slpm의 유속에서 마모도 5시간 손실(AI)은 36.2 %였고 1시간과 5시간 사이의 4시간 손실(CAI)은 11.2 %였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 황화반응

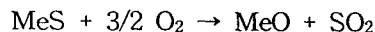
황화반응기에서 일어나는 반응은 다음과 같다.



[그림 2]는 연속시험중 황화반응기 출구에서의 H<sub>2</sub>S 가스의 농도 변화와 층높이의 대표적인 결과이다. LIC5000은 층높이를 간접적으로 나타내는 층내 압력강하이다. 연속실험에서 30시간까지는 층내 압력강하가 최소 200 mmH<sub>2</sub>O에서 최대 200 mmH<sub>2</sub>O까지로 평균 300 mmH<sub>2</sub>O 높이로 운전되고, 30시간 이후는 약 200 mmH<sub>2</sub>O로 안정적으로 운전되고 있다. 본 실험의 반응조건은 주입가스의 H<sub>2</sub>S 가스농도는 14,000 ppm이고 유동화속도는 0.005m/s이었다. 주입된 황화수소가 탈황된 후의 농도는 20 ppm 미만에서 유지되고 있으며 이는 99.8%이상의 탈황율을 보여주고 있다. 조업이 정상적으로 유지될 경우에 H<sub>2</sub>S 농도는 20 ppm 미만에서 유지되고 8시간 과 19시에는 운전조건 변화로 H<sub>2</sub>S 농도가 40 ppm까지 상승하였다. 연속운전 중 H<sub>2</sub>O의 과도한 주입, 재생반응기에서 재생이 원활하지 못하는 경우와 층높이 변화 등의 조건이 변함에 따라 탈황효율이 감소하는 것을 알 수 있다.

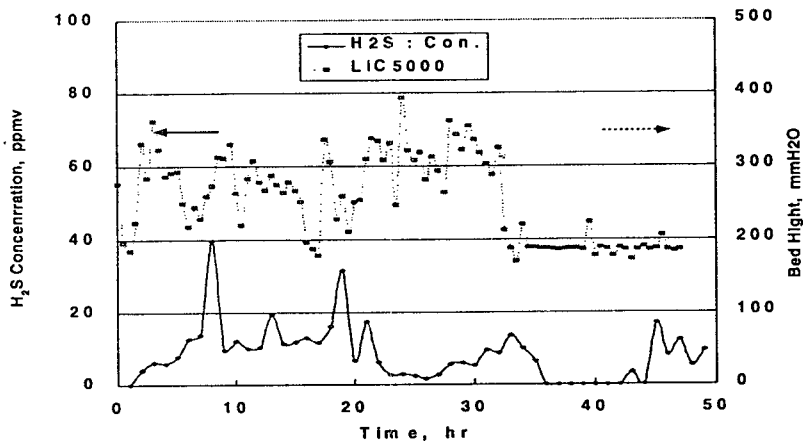
#### 나. 재생반응

재생반응기에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

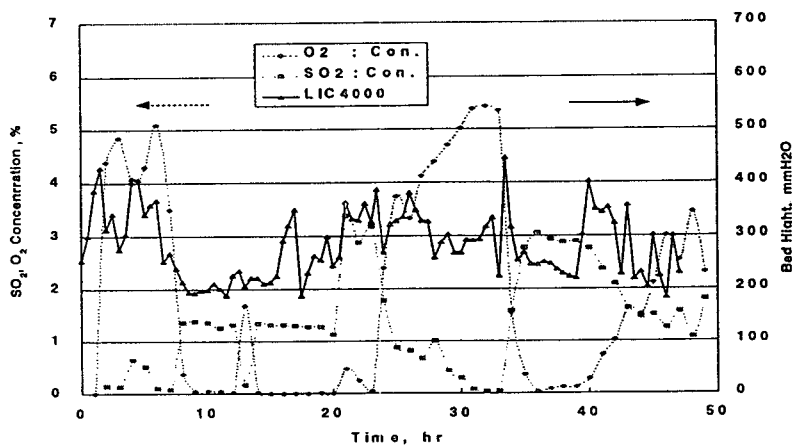


[그림 3]은 연속실험 시간에 따른 재생반응기 출구에서의 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>농도 변화와 층높이를 나타낸 것이다. 황화반응시 주입가스의 H<sub>2</sub>S 가스농도는 14,000 ppm이었다. 초기 산소농도는 5시간까지는 5%, 5시간부터 18시간까지는 2.5 %,

그 이후에는 다시 5%로 유지하였다. 초기 탈황제는 H<sub>2</sub>S를 거의 흡수하지 않은 상태이므로 SO<sub>2</sub>가 초기에는 거의 배출되지 않다가 서서히 증가하였으며 8시간부터 1.4 %정도로 유지된다. 이때 O<sub>2</sub>의 농도가 2.5 % 이었으며 양론적으로 계산한 값과 유사하였다. O<sub>2</sub>농도를 5%로 증가시킨 후에는 SO<sub>2</sub>가 3.3 %까지 상승하였다. 이와 같이 O<sub>2</sub>의 농도를 증가시키면 재생 반응이 촉진되어 황화반응기로 주입되는 탈황제의 황농도가 감소하므로 H<sub>2</sub>S의 농도가 낮게 유지된다. 재생반응 연속 실험결과 SO<sub>2</sub>농도를 전체적으로 적분하면 평균농도가 약 1.4%로 H<sub>2</sub>S의 주입농도와 거의 같은 값을 나타냈다.



[그림 2] 황화반응기에서의 H<sub>2</sub>S 농도와 층높이 (No. 1220)



[그림 3] 재생반응기에서의 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>농도와 층높이 (No. 1220)

다. 연속실험 후 황분석 및 입도분포

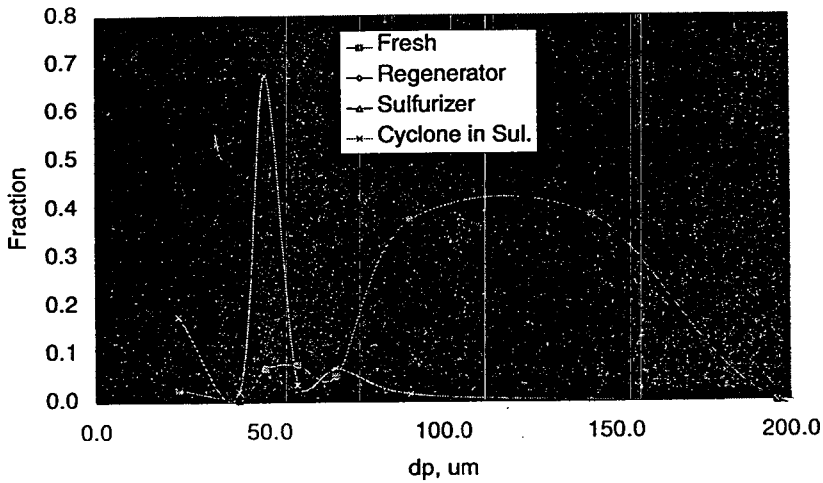
황화-재생 연속실험 후 각 위치에서 포집된 입자의 황분석 결과 및 입도분석 결과를 <표 1>에 나타냈다. 실험 No. 622의 경우 loopseal에서 포집한 입자의 황농도가 4.81 %로 황을 많이 함유하고 있는 탈황제가 재생반응기로 들어가 3.93%로 재생이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 황화반응기에서는 4.88%로 황의 농도가 많이 높아져 있다. 실험No. 1220의 경우 황화반응기에서 0.193%, 재생 반응기에서 0.078%로 전체적으로 황 농도가 낮게 나타나고 있다. 실험 No. 622와 No. 830의 경우 실험 후반에 재생반응기에서 문제발생으로 최종에 얻어진 고체 시료들의 재생이 정상적으로 완전히 이루어 졌다고는 볼 수 없다. 한편 O<sub>2</sub> 농도를 과잉으로 유지한 실험 No.1220의 경우 SO<sub>2</sub>의 농도가 실험이 끝날 시점에 1.8 %이고 과잉 O<sub>2</sub>는 2.3 %로 재생이 대부분 이루어진 것으로 볼 수 있다.

탈황제 입도 및 황분석치를 <표 1>에 나타내었다. 실험 No. 622의 경우 원탈황제는 0.085mm, 황화반응기내의 입자는 0.093mm, 재생반응기는 0.081mm이고, 실험 No. 830의 경우 약 70시간의 유동화가 진행 된 후 황화반응기내의 평균 입경은 0.083mm, 재생반응기내 탈황제는 0.082mm, Loopseal내의 입자는 0.084mm로 초기 탈황제에 비하여 그다지 크기가 많이 변하지 않고 거의 비슷한 평균입경을 유지하고 있다. 이는 반응기내의 대부분의 작은 입자들은 사이클론과 Filter로 비산 유출되어 평균입자는 큰 쪽으로 이동하지만 마모에 의하여 입자가 작아지는 상쇄 효과가 있기 때문에 사료된다.

[그림 4]는 연속실험종료후 No. 622의 경우 장치의 각 부분에서 포집된 입도분포를 나타내고 있다. 실험후 반응기내 입자의 입도분포는 원시료의 입자와 유사하였다. Cyclone에 포집된 시료의 평균입경은 0.043mm이었는데, No. 622의 실험조건이 유속 0.05m/s로 원시료중의 약 0.04mm이하의 미세 입자들이 비산된 것으로 사료된다.

<표 1> 실험후 포집한 시료들의 황분석과 입도분석

실험 No.	No. 622(40hr)		No. 830(72hr)		No.1220(47hr)	
	Sulfur, %	Particle Size, mm	Sulfur, %	Particle Size, mm	Sulfur, %	Particle Size, mm
Fresh EZ4	0	0.085	0	0.085	0	0.085
Multi-cyclone	3.22	0.061	1.57	0.070	0.456	0.067
loopseal	4.81	0.090	1.78	0.084	0.557	
Regenerator	3.93	0.081	1.16	0.082	0.078	0.094
Sulfider	4.88	0.093	4.39	0.083	0.193	0.082
Cyclone after Regenerator	0.66		1.61	0.034	1.847	0.031
Cyclone after Sulfider	1.66	0.043	1.61	0.038	1.163	0.035
Filter after Multicyclone	0.95	0.058	1.05	0.060		



[그림 4] 40시간 연속실험후 포집입자들의 입도분포(No. 622)

#### 4. 결론

한국에너지기술연구소는 황화반응과 재생반응이 각 반응기에서 동시에 이루어지는 내경 10cm 두 개의 가압유동층 반응기 복합아연산화물인 탈황제의 성능 및 공정연속운전실험에서 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- 1) 본 공정에서 황화수소를 탈황하여 농도는 20 ppm 미만으로 유지할수 있었으며, 이때 탈황율은 99.8% 이상을 얻을 수 있었다.
- 2) 재생반응실험결과 SO<sub>2</sub>농도를 전체적으로 적분하면 평균농도가 H<sub>2</sub>S의 주입농도와 거의 유사하였다.
- 3) 고온고압 유동층 반응기에서 40시간운전 후 탈황제의 입자는 원시료와 거의 유사한 평균입경을 유지하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 대체에너지 선도기술개발(G7)사업의 일환으로 수행되었습니다. 산자부, 에너지관리공단R&D본부, 대우고등기술연구원의 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 이창근, “고온건식탈황 BSU 장치의 안정적인운전을 위한 고체순환기술” 고등기술연구원, KIER-994613 (1999).
3. 이창근, 조성호, 배달희, 한근희, 손재익 “가압유동층 반응기의 시동과 정지시 일으킬 수 있는 오류” 화학공학, 37(2), p186-190 (1999).