

한국에너지공학회(2000년도)

추계 학술발표회 논문집 P55~60

고온고압 조건에서 다양한 흡착제들을 이용한 알칼리증기 제거효율 연구

전수한, 최병철, 김형택  
아주대학교 에너지학과

## Studies of Alkali Vapor Removal Efficiency for Various Sorbents Under High-Temperature and High-Pressure Environments

Su-Han Jeon, Byung-Chul Choi, Hyung-Taek Kim  
Dept. of Energy Studies, Ajou University

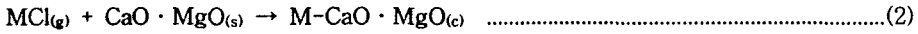
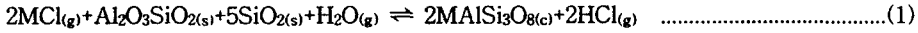
### 1. 서론

현재 석탄화력발전 분야에서 석탄의 효율적인 이용을 목적으로 Pressurized Fluidized Bed Combined cycle(PFBC)과 Integrated Gasification Combined cycles(IGCC) 등이 연구개발되고 있다. 특히, 가압유동층 복합발전 시스템은 석탄의 직접연소 방식으로 가격경쟁력이 있고, 신뢰성이 우수하며, 환경 친화적인 발전기술이다. 이러한 고효율 석탄 연소 시스템의 배가스에는 분진과 다양한 물리, 화학적 형태의 알칼리염들을 포함하고 있다. 가압유동층 복합발전방식에서는 석탄연소에서 생성되는 배가스에 존재하는 증기상의 알칼리염들이 가스터빈의 날과 직접 접촉하여 심각한 고온 부식현상을 초래하게 된다. 이러한 침식, 부식 등을 예방하기 위해서는 가스터빈으로 유입되는 알칼리증기의 함량이 25 ppb ~ 50 ppb수준을 만족해야 한다.[1] 이를 위해서 흡착제를 이용한 효율적이고 신뢰성 있는 알칼리증기 제거공정을 도출해야 한다. 그러므로 본 연구에서는 알칼리증기 제거장치를 이용하여 제어 대상인 알칼리금속의 제거효율이 최대가 되는 운전조건과 흡착제 조성 및 형태 선정에 그 목적이 있다.

### 2. 이론

본 실험에서 선정된 흡착제들에 대한 회분석 및 EDX측정을 통해서 그 조성성분을 분석한 결과, 보크사이트와 고령토의 경우에는 aluminosilicate가 주성분으로 구성되었어 알칼리증기와의 흡착 메카니즘은 식(1)과 같이 표현할 수 있다. 또한 석회석은 불순물형태의 알칼리성분이 함유되어 있지 않았으며, 특히 석회석 샘플들 중에서 석회석 C에는 칼슘 다음으로 규소와 마그네슘의 함량이 높았으며 Ca/Mg 조성비율이 2로 도출되며 칼슘과 마그네슘은 단위질량의 약 80 wt.%를 차지하였다. 이와 같은 측정결과를 통해서 hydrated 석회석 C는 CaO·MgO와 유사한 조성을 보이므로 석회석 C와 알칼리증기간의 흡착 메카니즘은 식(2)

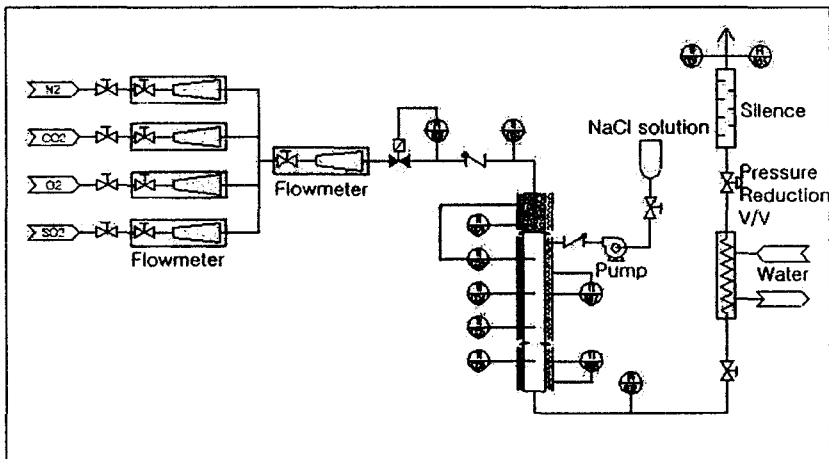
과 같이 진행되는 것으로 사료된다.[2]



(단, M은 알칼리금속인 Na나 K임.)

### 3. 실험

본 실험에 사용된 벤취급 알칼리 제거반응기는 상압 및 가압(10 atm)의 압력조건 및 고온(최대 1300℃)에서 작동할 수 있도록 제작하여 상압 및 가압유동층 연소조건에서 실험을 진행할 수 있다. 알칼리 제거반응기는 크게 예열부, 반응부, 그리고 quenching 부로 분류할 수 있는데, 예열부는 유입되는 가압유동층 연소(PFBC)시 발생되는 배가스를 모사한 혼합가스를 800 ℃로 가열시켜 반응부로 보내게 된다. 이를 위해서 예열부 내부를 세라믹 비드(beads)로 충전시킨 후 약 1000 ℃이상으로 예열부를 가열함으로써 유입되는 가스의 체류시간 및 고온의 발열체와의 접촉면적을 확장시켜 예열부에서 배출되는 가스의 온도가 설정 온도를 유지할 수 있도록 했다. 예열부에서 가열된 고온의 혼합가스가 반응부로 유입될 때, 반응부의 상단에 설치된 알칼리 투입구를 통해서 NaCl 수용액을 넣어 혼합가스와 고온 고압의 상태에서 혼합시켜 실제 PFBC 배가스와 동일한 조성을 갖는 혼합가스를 모사했다. 알칼리증기를 함유한 혼합가스는 반응부 하단에 장착된 불 형태(유동층)나 실린더 형태(고정층)의 흡착제 펠렛을 통과하면서 알칼리증기와 고체상의 흡착제간의 물리 및 화학적 흡착반응에 의해서 알칼리증기가 제거된다. 본 실험에 사용된 장치의 개략도는 [그림.1]에 나타내었다.



[그림 1.] 알칼리 제거반응기 및 주변장치의 개략도

#### 4. 결과 및 토론

##### 가. 흡착제 선정 및 펠렛 제작

본 연구에 사용된 흡착제들은 보크사이트(bauxite), 고령토(kaolinite), 그리고 석회석(limestone)을 선정하였으며, 각각의 흡착제 분말들에 대한 화학조성 및 특성, 입자분포, 그리고 물성치를 조사하였고 알칼리금속과의 흡착성향을 알아보았다. 선정된 세 흡착제들간의 흡착성능을 비교해 보고, 또한 알칼리금속과의 흡착반응성을 향상시키기 위해서 작은 입자 크기( $63 \mu\text{m}$  이하)를 갖는 흡착제 분말을 사용하여 본 실험을 진행했다. 또한 선정된 흡착제들을 유동층 및 고정층의 알칼리 제거반응기 조건에 알맞도록 볼(ball)과 실린더(cylinder) 형태로 성형하여 흡착제 펠렛을 제조하여 알칼리 제거실험을 진행했다. 고정층 형태인 실린더 형태로 제작된 흡착제 펠렛은 다공도(porosity)를 50 % 이상이 되도록 제조함으로써 원활한 가스의 유출입 및 알칼리금속 증기와 흡착 반응성을 향상시켰다. 펠렛의 다공도는 Hg-porosimeter를 이용하여 측정하였으며, 흡착반응 전후의 상변화는 XRD를 이용하였고, 실험에 사용된 펠렛의 정량 및 정성분석은 EDX로 측정하였다.

##### 나. 온도 및 실험조건 변화에 따른 흡착제들의 알칼리 흡착율 변화

본 연구에서 수행한 실험은 동일한 압력(10 atm) 및 알칼리농도(1000 ppm)조건에서 진행되었으며, 여러 흡착제들간의 흡착량에 대한 증감은 1000 K, 20min을 기준으로 산출하였다.

흡착제로 보크사이트를 사용한 경우의 실험결과는 [그림 2.]에 나타내었다. 실린더 펠렛은 1000 K에서  $7.6 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보이며, 900 K에선  $3.7 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보인다. 900 K조건에서 약 48 wt.%만큼의 흡착량 감소하였다. 볼 펠렛은 1000 K에서  $2 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보였다. 이와 같은 수치는 동일 온도조건에서 실린더 펠렛의 흡착량과 비교하여 74 wt.% 감소함을 보였다.

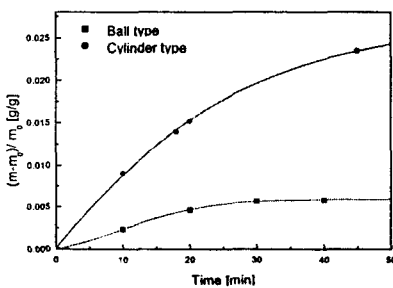


그림 2. 실린더와 볼 형태의 보크사이트 흡착제에 대한 흡착율 비교 (T = 1000 K)

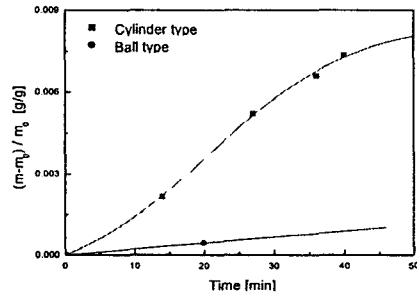


그림 3. 실린더와 볼 형태의 석회석 C에 대한 흡착율 비교 (T = 1000 K)

보크사이트 실린더와 볼 형태의 흡착제 경우, 동일 실험조건에서 두 펠렛 형태간의 흡착

량 차이가 상당히 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 이유는 실험에 이용된 펠렛의 형태는 다르나 동일한 질량을 사용함에 따라 실린더 펠렛의 다공도(50 %)와 random packing된 불 펠렛들의 공극(vol.%)에 의한 밀도사이에 현저한 차이(<표. 1> 참고)가 발생하여 배가스와 흡착제간의 표면적 및 residence time의 현격한 차로 인해서 앞서 지적한 흡착량의 차이가 도출된 것으로 사료된다.

표. 1 보크사이트 흡착제 펠렛의 형태에 따른 밀도 차

| 보크사이트 펠렛의 형태 | 밀도 [g/cm <sup>3</sup> ] |
|--------------|-------------------------|
| 실린더          | 1.355                   |
| 불            | 0.950                   |

흡착제로 고령토를 사용한 경우, 실린더 펠렛은 1000 K에서  $4.3 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보이며, 900 K에선  $2.7 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보였다. 900 K조건에서 약 37 wt.%만큼의 알칼리 흡착율이 감소하였다.

흡착제로 석회석을 사용한 실험결과는 [그림 3.]과 같다. 실린더 펠렛은 900 K와 1000 K 조건에서  $1.9 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보이며, 1100 K 조건에서는  $1.7 \times 10^{-4}$  wt.%/min의 흡착율을 보였다. 이는 실린더형 석회석 흡착제에서는 온도변화에 따른 알칼리 흡착량의 변화가 거의 없음을 보여준다. 불 펠렛은 1000 K에서  $2 \times 10^{-5}$  wt.%/min만큼의 흡착율을 보이며, 900 K에선  $1.6 \times 10^{-5}$  wt.%/min, 1100 K에선  $3 \times 10^{-5}$  wt.%/min 임을 실험결과에 의해서 도출하였다. 1000 K 조건에서 SO<sub>2</sub>를 첨가시켜 실험한 흡착율은  $4 \times 10^{-5}$  wt.%/min으로, 이와 같은 수치는 SO<sub>2</sub>를 첨가하지 않는 조건보다 약 2배 가량 흡착량이 증가한 것이다. 그 이유로는 Ca와 SO<sub>2</sub>가 반응하여 CaSO<sub>4</sub>를 형성하여 무게증가의 결과를 보이는 것으로 사료된다.[3]

동일 온도 및 압력조건에서 실린더와 불 형태의 펠렛에 대한 흡착량을 비교해보면, 불 형태의 펠렛이 실린더에 비해 88 wt.%의 흡착량 감소를 보였다. 또한 석회석 실린더 및 불 형태 펠렛에 대한 각각의 경우, 온도에 따른 흡착율의 변화가 차이가 상당히 크며 흡착성향에 연관성이 거의 없음을 실험결과를 통해서 알 수 있다.

#### 다. 흡착제들에 대한 실험 및 전산모사에 의한 알칼리 흡착율 비교

본 연구에서 알칼리 제거실험에 사용한 세 흡착제들의 무게 변화로 도출한 흡착율을 비교해보면 보크사이트( $7.6 \times 10^{-4}$  wt.%/min), 고령토( $4.3 \times 10^{-4}$  wt.%/min), 그리고 석회석 C( $1.9 \times 10^{-4}$  wt.%/min) 순서로 흡착율에 대한 변화를 보였다. 전산모사에 의해 도출된 흡착율을 보면, 보크사이트는  $6.8 \times 10^{-4}$  wt.%/min이며 고령토의 경우에는  $4.1 \times 10^{-4}$  wt.%/min임을 알 수 있다. 무게변화에 의해 도출된 흡착제들 간의 흡착율은 [그림 4.]에 나타내어져 있으며, 선행 흡착모델링 연구들에 근거한 전산모사에 의해 도출된 흡착율은 [그림 5.]에 도시되었

다.[4] 이 두 그래프들간의 각 흡착제에 대한 흡착율곡선 slope들은 매우 근사하였으며, 무게 변화와 전산모사에 의해서 도출된 흡착제들간의 흡착율도 매우 유사하였다.

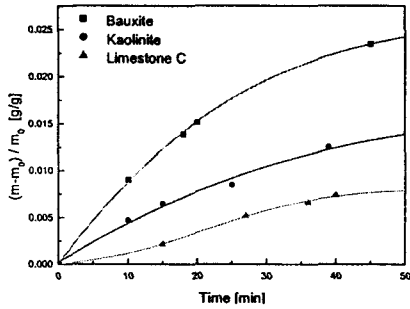


그림 4. 실린더 형태의 펠렛에 대한 흡착율 비교(T = 1000 K)

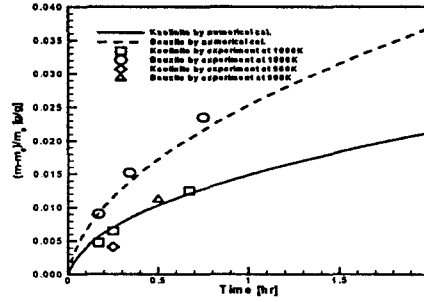


그림 5. 시간변화에 따른 흡착제들의 알칼리 흡착량(CFD와 실험결과 비교)

라. 흡착제 펠렛에 의한 배가스 내에 함유된 알칼리증기 농도변화

본 연구에서 진행한 모든 흡착실험에서는 Na 투입량을 1000 ppm으로 설정하였으며, 흡착제 펠렛을 사용함으로써 배가스에 함유된 알칼리 농도변화에 대한 실험결과는 [그림 6.]과 같다.

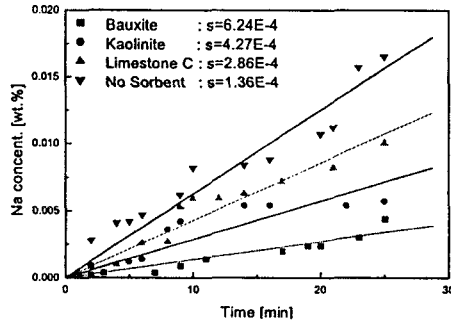


그림 6. 포집장치를 이용하여 흡착제 펠렛을 통과한 배가스에 함유된 알칼리농도 측정결과

흡착제를 사용하지 않은 경우에도 포집장치까지 오는 관로상에서 알칼리 량의 감소가 발

생하였다. 포집장치에서 측정된 농도로 알칼리 투입농도를 보정하여 각 흡착제별 알칼리 제거 효율을 도출한 결과 보크사이트가 가장 우수하였으며 고령토, 석회석 순서로 알칼리 제거 효율을 보였다. 실제 가압유동층 연소시스템의 자료를 근거로 하여, 앞에서 제시된 흡착제에 의한 알칼리 제거 효율 결과를 적용해 보았다. Peat B를 연료로 사용한 경우, 본 실험의 온도조건인 730 ℃와 가장 유사한 배가스 온도인 734 ℃에서 Na 농도가 0.18 ppm로 제시되었다.[5] 이와 같은 자료에 본 실험에서 도출한 알칼리 제거 효율을 적용하면, 보크사이트 펠렛을 흡착제로 사용하면 배가스 내 알칼리 함량은 33 ppb로 저감시킬 수 있다는 유추해석이 가능하다. 이러한 유추해석 결과를 현재 가스터빈 유입 한계치와 비교해보면, 알칼리금속 농도 허용치인 25 ppb에 매우 근접한 값이다.

## 5. 결론

본 실험에 선정되어 사용된 흡착제들을 비교해보면, 보크사이트가 가장 우수하였으며 그 다음으로 고령토, 석회석의 순서로 알칼리증기 흡착율을 보였다. 동일한 흡착제에서도 온도 조건에 따라 흡착율에 차이가 발생하였는데 고온일수록 알칼리증기의 흡착율이 증가하였고, 펠렛의 다공도에서도 미세기공의 증가에 의한 다공도 증가는 더 우수한 흡착성능을 보였다. 펠렛 형태별 흡착율의 차이는 발생했는데, 실린더 형태의 펠렛이 불 형태보다 월등한 알칼리 흡착율을 보였다. 이와 같이 동일한 흡착제를 사용하더라도 여러 물리적 및 화학적 조건이나 실험조건에 의해서 흡착제의 알칼리 제거성능은 결정된다.

흡착제 펠렛의 형태에 따라 알칼리 흡착율에 차이가 발생하는 이유로는 다공도와 표면적에 관계된 physical property 차이, 펠렛 조성 및 형질 변화에 따른 chemical property 차이, 그리고 gas residence time과 펠렛 온도 등과 같은 실험조건에 의해 영향받는다.

## 6. 참고문헌

- [1] Baochun Wu, Keijo K. Jaanu et al. "Multi-functional sorbents for the removal of sulfur and metallic contaminants from high-temperatures gases" Environ. Sci. Tehnol. 1995
- [2] A. Robertson, R. Garland, et al. "Second-generation pressurized fluidized bed combustion plant conceptual design and optimization of a second generation PFBC combustion plant, phase 1, task 1" DOE Topical Report vol. III 1989
- [3] S. F. C. Stewart, S. R. Shatynski "Corrosion of B-1900 in CaSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt mixtures in reducing atmospheres" Metallurgical Transactions A vol. 16A, February 1985
- [4] W. A. Punjak, M. Uberoi, F. Shadman "High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents" AIChE Journal vol. 35, No. 7 July 1989
- [5] Jaana Laatikainen, Matti Nieminen et al. "Release of sodium and potassium in the PFB combustion of peat and coal" Fluidized Bed Combustion vol. 2 1993