

IGCC용 아연계 탈황제의 황화/재생 반응특성

이 중 변, 류 청 결, 안달홍
한전 전력연구원

Sulfidation and Regeneration of Zinc Based Sorbents for IGCC

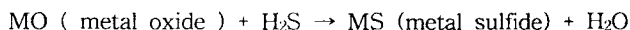
Lee, Joong Beom; Ryu, Chong Kul; Ahn, Dal Hong
Korea Electric Power Research Institute

1. 서 론

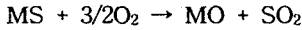
화석 연료중 석탄을 가장 경제적이고, 환경친화적으로 이용하는 신발전기술로 석탄가스 복합발전(IGCC)이 있으며, 이러한 신발전 기술의 핵심은 석탄가스화와 석탄가스 중에 있는 불순물을 제거하는 정제 기술이다. 현재 저온정제와 기존의 복합발전 시스템을 이용한 1세대 IGCC는 상용단계에 있으며 열효율은 40% 전후이다. 이런 IGCC의 발전 단가를 줄이고 열효율을 45%이상 증가시켜 타 발전기술과 경쟁력을 갖추기 위해서는 고온고압에서 석탄가스 중에 있는 불순물을 제거하는 고온정제기술(hot gas cleanup)은 필수적이다. 이 기술은 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 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

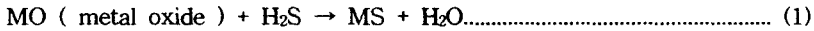
고온건식 탈황기술은 고체상(미립자, pellet형, honey comb type등)의 금속산화물 탈황제에 고온, 고압의 석탄가스를 접촉시켜 가스중의 황화합물(H₂S, COS 등)을 흡착 제거하고 산소나 공기에 의해 흡착된 황성분을 재생하는 기술이다. 널리 사용되는 탈황제로는 zinc oxide(ZnO), iron oxide(FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), calcium oxide(CaO)등의 단순 metal oxide 와 zinc ferrite, zinc titanate 등의 혼합금속산화물 등이 이용되고 있으며 황흡수 기본 반응식은 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 없어야한다. 일반적으로 산소나 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 주성분은 ZnO를 사용하였으며 지지체 물질로는 Celite를 사용하였고 ceramic 원료물질 사이의 기계적 강도 등을 목적으로 무기 바인더를 사용하였다. 유동층 탈황공정에 적합한 탈황제를 분무건조 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 황화/재생 반응성 향상을 위하여 재생촉매를 사용하였다. 재생촉매 첨가방법은 이전의 vacuum rotary evaporator를 이용한 습식 담지 방법에서 슬러리 제조시 직접 첨가하는 방법으로 변경하여 공정의 단순화와 지지체 전체에 재생촉매의 분포가 균일하도록 제조하였다. 또한 탈황제의 각 원료물질은 단독 또는 혼합하여 stirred bead mill에서 2-3회 분쇄 및 균질화를 통하여 탈황제의 평균입경이 1μm 이하로 제어하였다. 최종적으로 건조와 소성을 통하여 완성된 탈황제를 얻을 수 있었다.

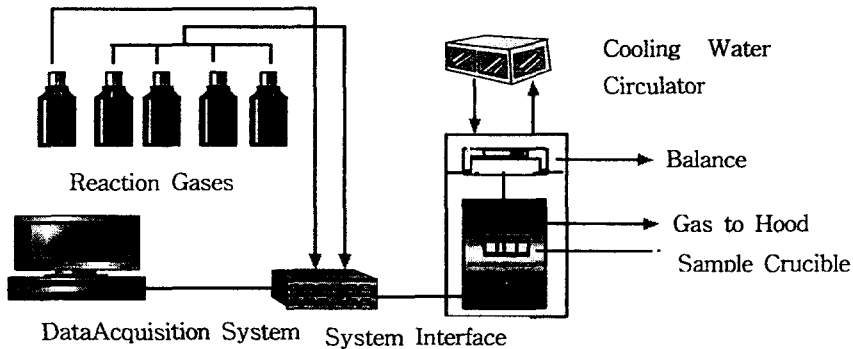
나. 탈황제의 물리적 특성 분석

본 연구에 사용된 탈황제들의 물리적 화학적 특성을 규명하였다. 탈황제의 BET 표면적 측정에는 Quantachrome사의 Autosorb 자동 가스흡착시스템을 사용하였다. 입자크기 및 입도 분포는 sieving method를 이용하였고 bulk density는 ASTM 규격 제품인 Auto Tap을 사용하였다. 또한 탈황제의 내구성 규명을 위한 내마모도 평가는 ASTM 규격을 준용하여 자체 제작한 Attrition tester를 사용하였다. 탈황제의 형상과 표면구조는 optical microscope과 SEM을 사용하여 관찰하였다.

다. TGA 및 고온고압 탈황반응기에서의 반응특성

[그림 1]은 제조된 탈황제들의 TGA에 의한 탈황성능 및 재생성 평가를 위해 사용한 Rheometric사의 STA 1500 model을 나타낸 것이다. 본 장치의 특징은 TGA와 DSC를 동시

에 수행할 수 있는 장치로 Furnace의 최고 사용가능 온도는 1500℃이며 무게에 대한 민감도는 1μg이다. 실험에 사용한 total flow rate는 50ml/min을 적용하였으며 sample은 38 - 250 μm size로 약 10mg을 사용하였다. 황화 반응에 사용한 가스의 조성은 H₂ 9.8 vol%, CO 17.5 vol%, CO₂ 6.1 vol%, H₂S 3 vol%, N₂ balance를 재생반응에는 dry Air를 사용하였다. 또한 석탄가스에 함유된 5 - 35% 범위의 수분을 모사하기 위하여 syringe pump와 preheating system을 추가로 설치하여 건식 및 습식 석탄가스화 조건에서 1.5 cycle test를 수행할 수 있도록 하였다.



[그림 1] Schematic Diagram of STA

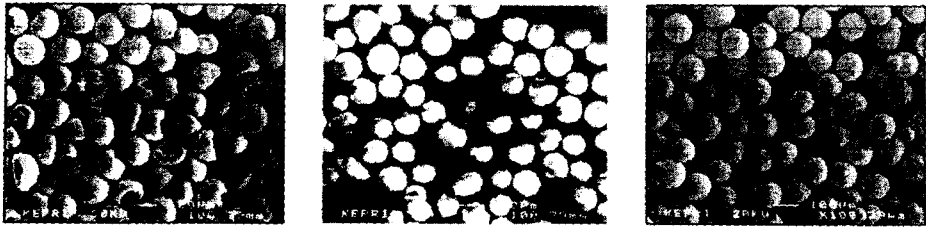
황화반응과 재생반응 온도범위와 조건을 결정하기 위한 scope test는 상압에서 400 - 650℃의 온도범위에서 실시하였으며, 고정층과 유동층반응기에서 장기성능 실험을 위한 조건인 500℃ 온도에서 baseline test를 실시하였다.

4. 결과 및 토론

가. 물리적 특성

유동층 탈황공정에 적합한 형상이 구형인 탈황제를 분무건조 성형에 성공한 슬러리 특성 및 분무건조기 운전조건을 조사한 결과 슬러리의 고형분 함량 35~43 wt%의 범위가 본 장치에서 최적의 slurry 농도로 조사되었고 슬러리의 특성인 pH는 6~7, 점도는 약 500~1400cP 범위에서 구형의 탈황제를 성형할 수 있었다. 또 최적의 분무건조기의 운전조건으로 슬러리 주입 압력 9~11kg/m², 열풍온도의 입, 출구 온도는 각각 270~280℃, 115~135℃ 범위를 제시할 수 있었다.

이 조건에서 제조된 탈황제들의 물리적 특성은 구형으로 평균 입도가 90-100μm이며, 좁은 입도분포(40-180 μm)와 높은 충전밀도(약 1 g/cc)를 가지고 있어 유동화 및 고체순환은 물론 재생반응시 온도제어에 유리할 것으로 판단되었다([그림 2] ~ [그림 3]). 또 비표면적은 대략 20-25 cm²/g로 조사되었다. 유동층공정에서 가장 문제점으로 대두되고 있는 탈황제의 마모 비산에 따른 손실 및 탈황제의 내구성 저하를 유발하는 마모율을 나타내는 지표인 내마모도는 60%(10 slpm) 정도로 조사되었다. <표 1>에 물리적 특성을 요약하였다.

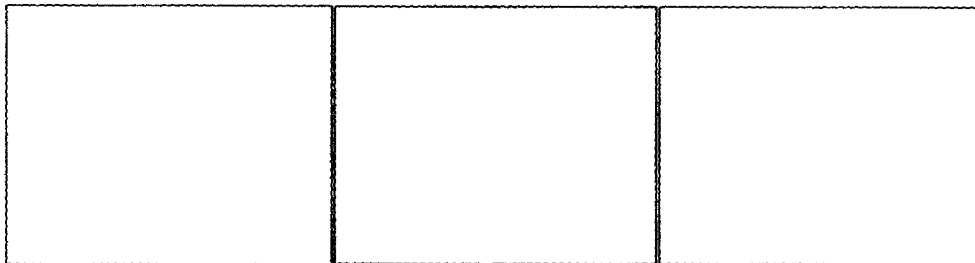


(A) ZAC-17N

(B) ZAC-20N

(C) ZAC-25N

[그림 2] ZAC series 탈황제의 형상



(A) ZAC-18N

(B) ZAC-24N

(C) 입자크기분포

[그림 3] ZAC series 탈황제의 입자크기 분포

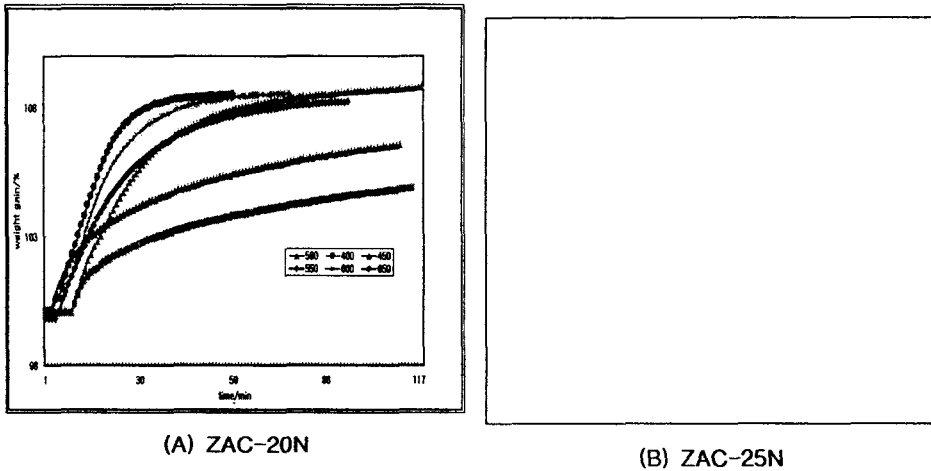
<표 1> ZAC series 탈황제의 물리적 특성

	ZAC 15N-17N	ZAC 18N-19N	ZAC 20N	ZAC 21N-25N
Shape	blow-hole	sphere	sphere	sphere
BET/(m ² /g)		22-25	19	19-24
Bulk density/(g/cc)		0.85-0.9	0.90	0.88-1.03
Avg. Size/ μ m		90	83	89
Size distribution/ μ m		38-180	38-180	38-250

나. TGA 반응성 평가

본 연구에서 성형 제조된 ZAC series 탈황제들 중에서 ZAC-20N과 ZAC-25N에 대하여 온도에 따른 황화반응 screening test를 400℃에서 650℃까지 수행하였다. [그림 4]와 <표 1>에서 보는 바와 같이 온도의 증가에 따른 초기반응속도는 증가함을 볼 수 있으나 황 흡수능은 400℃에서만 ZAC-20N, ZAC-25N 각각 9.8, 9.9wt%로 개발목표인 10wt% 이하로 나타났으며 450℃ 이상의 온도에서는 개발목표치보다 우수한 황 흡수능을 보여주었다. 또한 500℃ 이상의 온도에서 황 흡수능의 변화는 거의 없는 것으로 나타나 본 ZAC series의 탈황

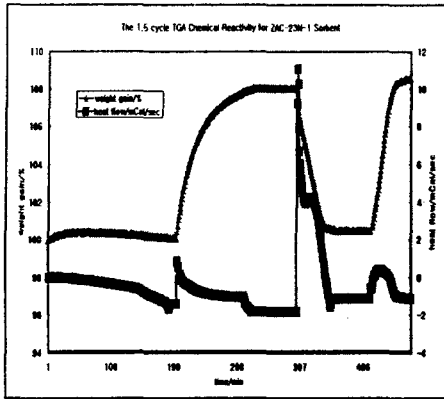
제의 최적 황화반응은 500℃가 적당함을 알 수 있었다. 또 ZAC-25N 탈황제에 대하여 황화 반응과 같은 방법으로 재생반응에 대한 온도선별실험을 수행한 결과 650℃ 이상의 온도에서 거의 완전 재생이 이루어짐을 알 수 있었다. 이 두 가지 반응에 대한 온도선별 시험으로부터 얻어진 결과를 바탕으로 500℃ 황화반응, 650℃ 재생반응의 1.5 cycle TGA baseline test 를 수행한 결과 첫 번째 황화반응에서 얻어진 황흡수력(sulfur loading capacity)은 각각 14~19%로 모두 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 재생성도 90% 이상 재생됨을 확인할 수 있었으며 두 번째 황화반응으로부터 얻어진 황흡수능도 13~16%로 우수한 결과로 황흡수능이 크게 떨어지지 않음을 알 수 있었다. 이들 결과를 [그림 5]와 <표 3>에 정리하였다.



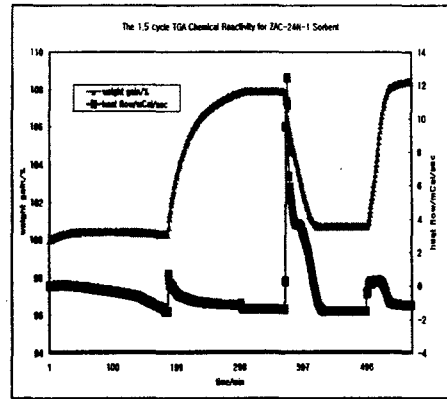
[그림 4] 온도에 따른 황화반응

<표 2> 온도에 따른 황흡수능

반응온도/℃	Sulfur loading/wt%	
	ZAC-20N	ZAC-25N
400	9.8	9.9
450	13.1	13.8
500	17	17
550	17	17
600	17.3	17
650	17	16



(A) ZAC-23N



(B) ZAC-24N

[그림 5] ZAC series 탈황제의 1.5 cycle 황흡수능

<표 3> ZAC series 탈황제의 황흡수능

Sorbents Sulfidation	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1st	14.4	15.1	17.7	19.1	17.2	17.3	16	17.5	15.7	15.5	15.5	14.8	17.3
2nd	14	13.1	15.6	14.2	15.4	14	13.7	13.7	15.8	14.6	16	14.5	16

5. 결 론

위에서 살펴본 것처럼 ZAC-18N~ZAC-25N 탈황제들의 물리적 특성인 입자 형상, 층진 밀도 등은 유동층이나 고속유동층 공정에 적용하는데 적합함을 알 수 있었다. 또 화학적 반응성이 우수하고 황흡수능도 우수함을 알 수 있었다. 또한 재생성이 우수하여 두 번째 황화 반응시 황흡수능도 우수하게 유지함을 알 수 있었다. 그러나 유동층반응기 운전에서 중요하게 고려되는 내마모도는 향후 탈황제 matrix등의 변화를 통하여 향상시킬 필요가 있는 것으로 판단된다. 향후 이 탈황제들을 대상으로 Micro reactor와 1인치 고온고압 반응기에서 반응성 선별시험과 장기 반응성 시험이 진행될 예정이다.

6. 참고문헌

1. 류청걸, 위영호, 이중범, 이윤경, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(I)", 화학공업과 기술, 1998, 16(1), 17-29
2. 류청걸, 위영호, 이중범, "IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(II)", 화학공업과 기술, 1999, 17(1), 41-52
3. Gangwal, S.K.; Gupta, R.; McMichael, W.J., "Hot -gas cleanup-sulfur recovery: Technical, Environmental, and Economic Issues", Heat Recovery Systems & CHP, 1996, 15(2), 205-214.
4. R. P. Gupta, S. K. Gangwal, S. C. Jain, US Patent 5,714,431 Feb. 3, 1998
5. G. P. Khare et al, US Patent 5,281,445 Jan. 25, 1994