

황화수소 포집수 증류공정에서의 에너지 절감

김장규, 이용국, 장래웅
 포항산업과학연구원 환경에너지연구센터

Energy Saving in the Distillation Process for Hydrogen Sulfide Scrubbing Water

J.G. Kim, Y.K. Lee, R.W. Chang
 Environment & Energy Research Center, RIST

1. 서론

COG(Coke Oven Gas) 중에는 여러 가지 불순물이 섞여 있어서 이들을 어느농도 이하까지 제거해야 연료가스로 쓰일 수가 있다. 처음에는 암모니아와 타르를 제거하는 것이 주목적이었지만 황화수소는 연소시 공해물질을 배출시키는 원인이 될 뿐 아니라 철강제품 가열로에서는 제품 불량률의 원인이 되고 배관퇴적 및 부식의 원인이 되어 황화수소의 제거가 중요하게 되었다. 암모니아는 황산용액에 흡수하여 황산암모늄으로 제거할 때 암모니아원으로써 매우 중요한 원료였지만 최근에는 석유화학이 이 역할을 담당하게 되어서 암모니아를 물에 흡수시킨 후 증류하여 분해시키는 공정이 많이 채택되게 되었다. 독일에서 암모니아를 흡수시킨 안수를 이용해 황화수소 및 시안화수소를 흡수시키는 Ammonia Process(물에 흡수시키는 공정)를 오래전부터 개발하여 사용하여 왔다. 이와같은 방법을 채용한 코크스 가스 정제공정을 Fig. 1에 나타내었다.

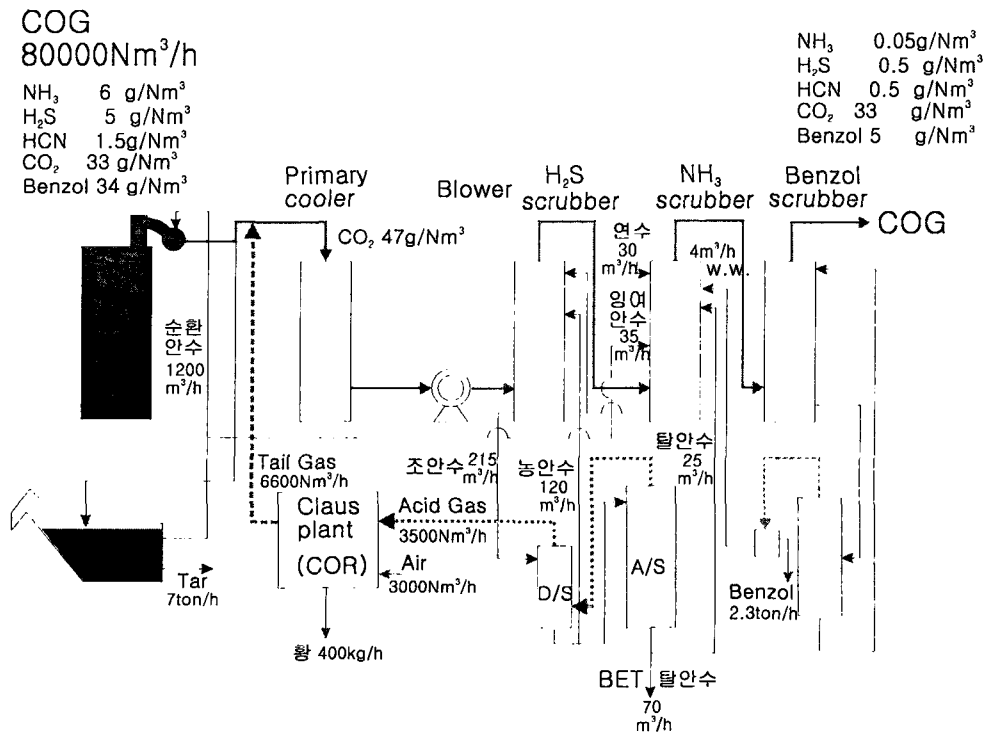


Fig. 1 코크스가스 정제공정 개념도

2. Ammonia Process에서의 포집수 증류

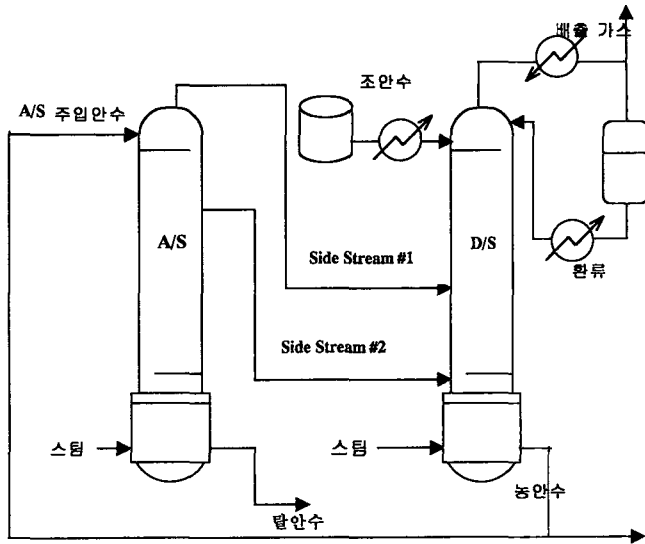


Fig. 2 황화수소 및 암모니아 포집수 증류공정

Fig. 2는 Fig. 1 에서 보여진 그림중 증류공정 부분만을 상세히 표현한 것이다. 이 그림에서 조안수라고 표현된 것이 증류되어야 할 포집수이며 우선 Dissociator(D/S)에 장입되며 하부액 중 일부는 황화수소 포집을 위하여 다시 보내지고 나머지 액은 Ammonia Still(A/S)에서 증류된 후 폐수처리장으로 보내진다. 여기서 D/S의 역할은 A/S에서 배출 되는 암모니아 증기와 포집수를 접촉시켜 황화수소는 증류되고 암모니아는 첨가되도록 하는 역할을 하는 것이며 암모니아의 농도가 증대된 액은 황화수소 포집수로 쓰이게 된다.

Fig. 3은 다시 A/S와 D/S를 연결된 하나의 증류탑으로 보고 도식적으로 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 알 수 있는 것은 A/S보다 D/S의 크기가 작은 반면 유량은 A/S에서보다 많기 때문에 처리량에서의 문제점이 발생할 것으로 예측할 수 있고 실제로 D/S에서의 처리량이 A/S에서의 처리량보다 2배가량 많고 D/S 장입온도가 62℃이상을 초과할 경우 압력손실이 커져서 증류 불능상태로 들어가기 때문에 온도의 제약으로 작용하여 열회수를 충분히 하지 않기 때문에 에너지 손실이 발생한다. Fig. 4 는 이와 같은 문제점을 개선할 수 있는 방안을 보여주고 있는데 여기서는 D/S의 유량을 절반가량으로 줄이고 나머지 유량은 A/S에서 처리되도록 함으로써 압력손실을 줄일수 있는 가능성을 보여주고 있다. 이 방식을 따르게 되면 증류탑 최상부에 농도가 낮은 액을 다량 주입함으로써 최상단의 농도가 낮아지도 이에따는 증류효율 감소가 발생하는데 이와 같은 비효율성도 어느정도 줄일 수가 있게 됨이 예상된다.

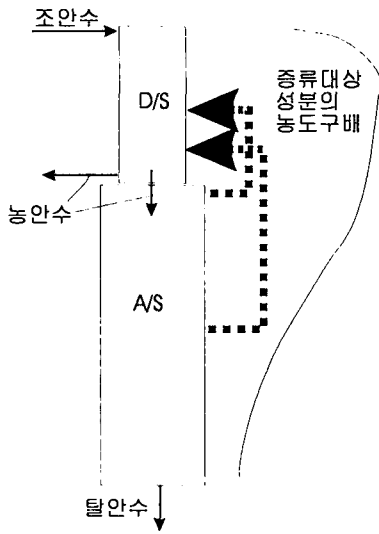


Fig. 3 D/S 및 A/S의 개념도

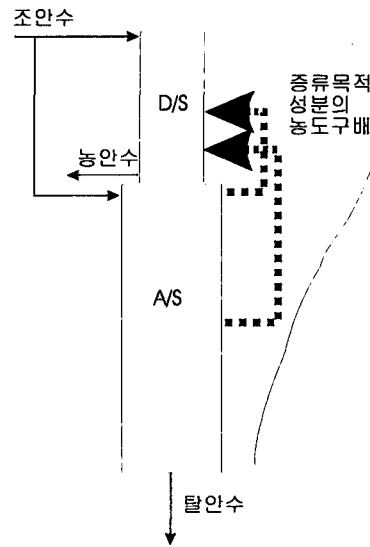


Fig. 4 A/S 및 D/S 포집수 장입형태의 개선

3. ASPEN을 이용한 증류탑 최적운전 계산

위와 같은 개선사항의 적용성을 검토하기 위하여 ASPEN을 이용한 모사계산을 수행하였으며 본 계산에 사용한 표준 운전조건은 다음과 같다.

- 1) 조안수 성분 : NH_3 13000mg/L, CO_2 8000mg/L, H_2S 2500mg/L,
HCN 200mg/L
- 2) 조안수 장입온도 : 64°C
- 3) 조안수 장입량 : 80700kg/h
- 4) D/S 상부 조건: 1.29bar, 92°C
- 5) D/S 하부 조건: 1.35bar, 100°C
- 6) A/S 상부 조건: 1.33bar, 101°C
- 7) A/S 하부 조건: 1.55bar, 112°C
- 8) D/S steam : 1500kg/h, 170°C , 6bar
- 9) A/S steam : 5900kg/h, 170°C , 6bar

포집수 주입위치 변화의 효과를 알아보기 위해 주입단 변화의 영향을 고찰하였다. 여기서 볼 때 조안수의 주입단을 아래로 내렸을 때 상부 증기 중에 수증기의 함량이 적어지는 것을 볼 수 있으며 이는 증류에너지를 적게 사용하게 됨을 의미한다. 이것은 장입수 주입위치를 바꾸어주기만 해도 에너지를 절감할 수 있는 가능성을 보여주는 것이나 실제로는 열교환기의 배치등에 따라서 장입온도가 달라질 수 있기 때문에 에너지 사용량은 주로 장입온도에 의존하는 함수가 된다. 암모니아의 증류효율은 크게 향상되지만 황화수소의 증류효율에는 크게 영향을 주지않는 것을 알 수 있다. 그러나 이와 같은 계산은 가능성만을 확인하는 것이고 실제 구현에 있어서는 설비의 제약 등이 따르기 때문에 운전 방법에 따라 많은 차이가 발생할 수 있다.

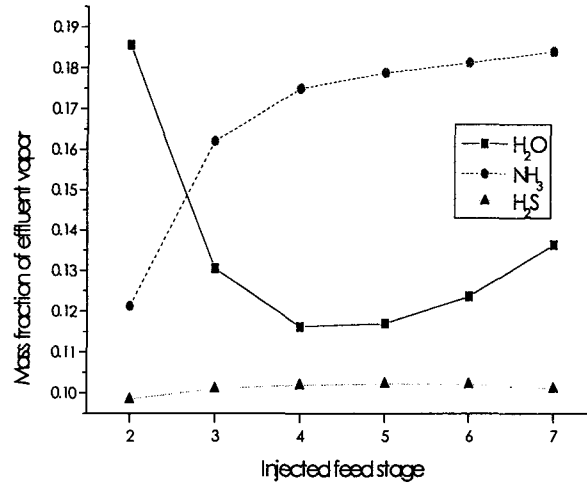


Fig. 5 조안수 장입단을 내렸을 때 상부 증기 조성변화

4. 개선운전 결과

1차시험에서는 열교환기를 우회하여 곧바로 D/S에 장입되도록 하였다. 그리고 A/S에는 열교환 후 포집수의 일부가 장입되도록 하였다. Table 1, 2에 요약된 바와 같이 이 시험에서는 증류탑의 온도가 너무 낮았고 특히 D/S 상부 온도는 황화수소나 암모니아를 전혀 증발시킬 수 없을 정도로 낮게 유지되어 실패하였다. 2차시험에서는 모든 포집수가 열교환기를 거치고 난 후에 나누어져 D/S 및 A/S에 같은 온도로 장입되도록 하였다. 이 때는 장입 온도를 70℃가까이 유지하였으며 D/S에서의 압력이 모두 해소되어 온도가 상승되어도 증류의 장애가 발생하지 않았다. 두가지 시험의 공통점은 D/Sr에서는 황화수소 흡수용 농안수로 사용할 만큼의 유량만을 통과시켜 D/S에서의 압력 부담 해소 및 조안수에 의한 희석효과를 감소시켜 증류효율을 올리하고자 하는 것이었다.

1차시험에서는 A/S에서의 온도상승 실패로 시험이 실패로 돌아갔지만 2차시험에서는 D/S와 A/S에서 동시에 온도를 상승시킴으로써 증류에 전혀 지장을 초래하지 않았으며 장입 온도 상승 및 증류효율 상승 효과로 인하여 Table 3에 나타낸 바와 같이 steam을 8%가량 절감할 수 있었다.

Table 1 온도 및 유량 데이터

구분	Dissociator				Ammonia still			
	장입온도 ℃	장입유량 m ³ /h	steam ton/h	상부온도 ℃	장입온도 ℃	장입유량 m ³ /h	steam ton/h	상부온도 ℃
조업기준	62	50	0.5	90		55	5.5	92
1차test	30	63	0.5	38	76	48	7.5	92
2차test	69.2	59	0.75	92.5	69.2	70	8.9	94.3

Table 2 각종 stream 중에 농도 분석치

구분	조안수 NH ₃ g/L	농안수		탈안수 NH ₃ ppm	연수 m ³ /h
		NH ₃	H ₂ S		
조업기준	15	18		200 ↓	28
1차 data	20	30.6	8.4	430	25
2차 data	10.8	16.8	1.7	53	28

Table 3 안수 처리량 및 steam 사용량 비교

구분	Ammonia Still 처리용량		Dissociator 처리용량	
	TEST 전	TEST 후	TEST 전	TEST 후
안수(m ³ /h)	40	70	35	58
steam 사용(kg/m ³)	140	128	0.5	1

5. 결론

황화수소포집수 증류공정에 있어서 장입 방법의 개선을 수행하였으며 이로 인한 열교환 효율의 증대 및 장입온도 상승을 도모할 수 있었으며 또한 증류효율을 증대시킬 수 있었다. 이 모든 효과를 이용하여 최종적으로 사용 steam을 절감할 수 있었다. 이 경우 열교환기의 확장 작업을 수행하고 열교환망을 개선하여 열교환효율을 더욱 올릴 때 에너지 절감효과는 더욱 증대될 것으로 보인다. 이는 D/S에서의 압력부담을 완전히 해소하여 장입온도를 가능

한 최대로 상승 하여도 증류상의 장애를 일으키지 않도록 문제가 해결되었기 때문이다.

6. 참고문헌

- 1) Alberty, R.A., Physical Chemistry 3rd ed., John Wiley & Sons (1983)
- 2) McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriot, Unit Operations of Chemical Engineering 4th ed., McGraw-Hill (1985)
- 3) Kohl, A. L. and F.C. Riesenfeld, Gas Purification 4th ed., Gulf Publishing Company (1985)
- 4) Massey, M.J., F.C. McMichael, and R.W. Dunlap, Chemical engineering, 109 - 113 (1976)
- 5) Treybal, R.E., "Mass-Transfer Operations," 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1985. a) p.31, b) p.36 c) p.205.
- 6) Perry, J.H.(ed.), "Chemical Engineer's Handbook," 6th ed., p3-258, McGraw-Hill, New York, 1984.
- 7) Stumm, W. and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry," 3rd ed., p981, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- 8) Van Krevelen, D.W., P.J. Hoftijzer, and F.Y. Huntjens, Rec. Trav. Chim 68, 191, 1949.
- 9) Astarita, G., D.W. Savage, and A. Bisio, "Gas Treating with Chemical Solvents", John Wiley & Sons, New York, 1983.