

기포유동층반응기와 고속유동층 사이의 고체순환 및 고온건식탈황반응

조성호, 권학선\*, 이봉희\*, 진경태, 이창근  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부  
\*충북대학교 화학공학과

Hot Gas Desulfurization Reactions and Solid Circulation  
between a Bubbling Fluidized Reactor and a Fast Fluidized Reactor

S. H. Jo, H. S. Kwon\*, B. H. Lee\*, G. T. Jin, C. K. Yi

Energy and Environment Division, Korea Institute of Energy Research  
\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National Univ.

1. 서론

고온건식탈황은 석탄가스화복합발전(IGCC)의 가스정제 부분으로 석탄가스화에서 생성되는 황화물  $H_2S$ ,  $COS$ 을 제거하는 기술이다. 유동층탈황공정은 탈황공정과 재생공정으로 두 개의 유동층 반응기로 이루어져 있으며, 두 반응기 사이에 기체의 혼합을 최소화하면서 고체입자를 연속적으로 순환시켜야 한다. 이러한 고온고압 기-고 시스템에 있어서 그 고체들을 어떻게 안정되고 연속적으로 순환시키느냐가 운전을 위한 필수적이다. 유동층은 유속에 따라 기포유동층과 고속유동층으로 분류된다. 고속유동층은 기포유동층 보다 더 큰 유속에서 조업되고 고체순환이 많아지며 기-고의 접촉효율이 높아져 여러 분야의 반응기에 적용되어 활용되고 있다. 재생반응은 기포유동층에서 황화반응은 고속유동층에서 이루어지고 고체순환을 위한 loopseal과 슬라이드 밸브로 구성되어 있는 고온고압유동층탈황공정의 가능성을 타진하기 위하여 고속유동층반응기에서 어느 정도의 voidage, 고체순환량, 유속 조건에서 원활한 기-고 반응이 이루어지는지를 확인하는 것이 중요하다<sup>1,2)</sup>. 본 연구에서는 고속유동층반응기의 온도, 압력, 유속과, 슬라이드 밸브를 변화시키면서 각각의 실험조건에서 고체순환량, voidage를 측정하였다. 이와 같은 실험을 종합하여 고속유동층과 기포유동층으로 구성된 탈황장치에서 황화-재생반응 연속실험으로 반응가능성을 확인 하고자하였다.

2. 실험

가. 실험장치 및 방법

[Fig. 1]은 BSU(Bench Scale Unit)급 탈황장치 이다. BSU 장치는 고온고압(800 °C, 10 atm)장치로 크게 고속유동층반응기, 기포유동층반응기, 사이클론, loopseal과 슬라이드밸브로 구성되어 있다. 기포유동층반응기는 직경이 97mm, 높이가 1200mm이고 고속유동층반응기의 경우는 반응기 밑 부분은 직경이 35mm, 높이가 660mm이고 위 부분의 직경은 25mm, 높이 5200mm로 총 고속유동층 길이는 6000mm 이다. 공급되는 가스는 질량유량계에 의해 조절되며 혼합기와 가스예열기를 거쳐 분산판을 통과하여 반응기로 공급된다. 반응기온도는 반응기외부에 전기로가 설치되어 있고, 압력조절을 위해 반응기 후단에 압력조절밸브를 설치하였다. 각 반응의 압력점에서 차압변환기를 설치하여 고체순환량, 층높이 측정, 압력균형과 voidage를 측정하였다. 고온고압상태에서 탈황제 순환은 반응기 하부에 standpipe와 슬라이드 밸브를 설치하여 탈황제의 순환배출량을 제어하여 두 반응기의 층높이 변화와 탈황제 순환량을 제어한다. 유동층반응기 하부에서 배출된 탈황제는 고속유동층을 통과하여

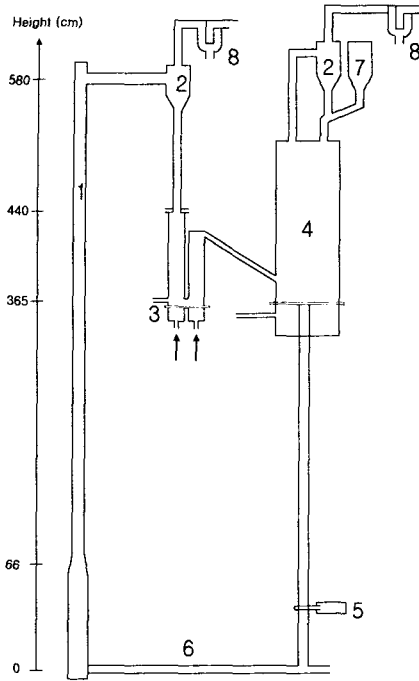


Fig. 1. Schematic of a bench scale unit of hot gas desulfurization.

- |                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| 1. Fast Fluidized reactor | 2. Cyclone           |
| 3. Loopseal               | 4. Fluidized reactor |
| 5. Silde valve            | 6. Horizontal pipe   |
| 7. Hopper                 | 8. Bag filter        |

속유동층 유동화속도는 3 m/s, 기포유동층 유동화속도는 0.05 m/s에서 반응실험을 수행하였다.

#### 나. 입자특성

실험에 사용한 탈황제(ZAC C)는 기포유동층 또는 고속유동층 공정에 적용할 수 있는 탈황제로 전력연구원에서 분무건조법에 의해 성형되었다. 고온건식 탈황제는 반응성은 물론 입자크기, 밀도, 내마모도 등의 물리적 특성이 유동층공정에 적합해야한다. 탈황제의 입자분포는 40 - 200  $\mu\text{m}$ 의 범위의 분포를 갖고 입자의 평균직경은 91  $\mu\text{m}$ 이다. 충전밀도는 0.92 g/cm<sup>3</sup>, 입자밀도 1.42 g/cm<sup>3</sup>이다. BET 표면적은 20.9 m<sup>2</sup>/g, 평균기공부피 0.441 cm<sup>3</sup>/g, 평균기공직경 448 Å이다. 물리적 특성인 마모도 측정은 ASTM-D 5757-95의 장치와 방법에 의하여 측정되었으며 10 slpm의 유속에서 5시간 손실이 72 %이었고, 초기 1시간 손실은 34 %이다.

사이클론에서 포집되며 가스의 역흐름을 막기 위한 loopseal을 통과하여 유동층반응기로 들어가 순환된다. 고체순환량측정은 정상 상태에 도달한 후 loopseal을 정지시키면 교체 입자의 흐름이 정지되므로 이때 유동층반응기의 층높이 감소 값으로 계산하였다. 실험 전 유동층반응기 내부에 탈황제를 충전한 후 질소가스를 흐르게 하면서 온도를 조절하고, 가스유량계를 사용하여 실험조건에 따라 유량을 조정하였다. 황화실험은 반응온도를 500 °C로 하고 가스화로에서 생성되는 연료가스 조성으로 모사하여 실험을 수행하였다. 황화반응기에서 배출되는 가스 CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>은 infrared 분광법을 이용한 Uras14(ABB Ltd., Germany)로 측정하고 H<sub>2</sub>S는 UV분광법을 이용한 Radas2(ABB Ltd., Germany)를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 재생반응실험은 반응온도 550 °C에서 배출되는 O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 가스농도와 반응기 온도를 측정하였다. 고체순환실험은 고속유동층반응기에서의 반응기온도, 압력, 유속과 슬라이드 밸브를 변화시키면서 고체순환량과 voidage를 측정하였다. 고체순환실험조건은 압력 1 - 5 atm, 온도 25 - 600 °C, 유속 2 - 4 m/s 범위에서 수행하였다. 탈황반응조건은 황화반응기 500 °C, 재생반응기 550 °C에서 압력은 5 atm으로 유지하였다. 초기에 충전한 탈황제의 양은 7 kg이었고, 고

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 고체순환량

초기 입자를 7kg 반응기에 충전하고 유동층반응기 유속 0.05m/s, loopseal 0.01m/s, 고속유동층 유속을 3 m/s로 일정하게 유지한 후 유동층반응기 하부에 설치되어 있는 슬라이드밸브를 이용하여 고체순환량을 변화시켰다. [Fig. 2]는 밸브 개구비와 반응기온도변화에 따른 고체순환량을 나타내고 있다. 밸브 개구비가 증가함에 따라 고체순환량은 선형적으로 증가하다가 개구비 50 %이상에서는 일정한 경향을 보이고 있다. 밸브 개구비가 50 % 와 100 % 일 때 고체순환속도에 변함이 없는 것은 수평관의 관의 지름이 0.015 m로 고속유동층 지름 0.025 m보다 훨씬 적어 고체수송 한계로 작용하기 때문으로 사료된다. 슬라이드밸브 개구비가 100 %이고 1 atm에서 고체순환량이 52 kg/m<sup>2</sup>s으로 최대값을 나타내고 있다. 반응기온도가 증가함에 따라 고체순환량은 감소하며, 밸브 개구비가 50 %일 때 온도 25 °C와 600 °C에서 고체순환량은 각각 52 kg/m<sup>2</sup>s과 24 kg/m<sup>2</sup>s로 많은 감소를 나타내고 있다. 이는 온도가 증가할수록 기체 밀도가 감소하여 입자 비산속도가 감소하기 때문에 고체순환속도가 감소하는 것으로 사료된다. [Fig. 3]은 반응기 유속변화에 따른 고체순환량변화를 나타내고 있다. 반응기압력 5 atm, 슬라이드 밸브 40%에서 유속을 최소 2.5 m/s에서 최대 4 m/s까지 변화에서 고체순환량은 일정하였다. 반응기 온도변화에서 온도가 증가함에 따라 고체순환량은 감소하였다. [Fig. 4]은 반응기 압력 변화에 따른 고체순환량을 나타내고 있다. 압력변화에 따라 고체순환량은 일정하게 유지하고 있다. 압력이 증가할수록 기체밀도는 증가하여 비산속도가 증가하기 때문에 압력이 증가할수록 고체순환속도가 증가한다<sup>3)</sup>. 그러나 본 실험에서는 압력증가에 고체순환량은 일정한 경향을 보였다.

#### 나. 고속유동층에서의 voidage

[Fig. 5]은 반응기 압력을 5 atm에서 고체순환량에 따른 고속유동층의 수직높이에서의 voidage를 나타내고 있다. 고속유동층의 두 지점간의 평균 bulk 밀도를 이용하여 두 지점간의 voidage를 계산하였다. 고체순환량이 최소 15에서 최대 36 kg/m<sup>2</sup>s 일 때 고속유동층 밀부분에서의 voidage는 고체순환량에 따라 최소 0.95에서 최대 0.99로 나타나고, 고속유동층 윗부분에서는 순환량의 증가에 따라 voidage가 감소하는 것을 알 수 있으며 고체순환량이 최대 36 kg/m<sup>2</sup>s일 때 voidage는 0.98이다. [Fig. 6]은 반응기 압력 5 atm, 600 °C에서 고체순환에 따른 voidage를 나타내고 있다. 고체순환량이 최소 10에서 최대 35 kg/m<sup>2</sup>s일 때 고속유동층 윗부분에서의 voidage는 순환량에 따라 최소 0.97에서 최대0.99로 나타나고 있다. [Fig. 7]는 반응기 압력 5 atm, 600 °C에서 유속변화에 따른 voidage를 나타내고 있다. 유속변화에 따라 반응기 밀부분에서의 voidage는 큰 차이를 나타내는 반면 윗부분에서는 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 고체순환실험에서 반응기압력 5 atm, 600 °C 실험범위에서 반응기 윗부분의 voidage는 0.97에서 0.99정도의 값을 나타내고 있다. 고속유동층에서는 voidage가 낮을수록 고체의 밀도가 증가하므로 기-고의 접촉이 좋아진다.

#### 다. 황화-재생반응실험

황화-재생연속반응실험을 수행하였다. 탈황공정은 두 반응기를 사용하는 공정으로 각 반응기의 가스흐름은 분리되어야한다. 두 반응기사이의 압력차이가 크면 전공정의 압력균형이 깨지면서 기체의 역흐름과 고체의 역흐름으로 실험이 불가능하게 된다. [Fig. 8]은 황화-재생반응기의 온도곡선을 나타내고 있다. 황화반응기 온도는 510 °C로 일정하게 유지하고 있다. 재생반응기의 경우 550 °C에서 시작하여 고체순환량, 산소농도변화에 따라 격렬한 발열반응으로 반응기온도가 변화하는 것을 나타내고 있다.

[Fig. 9]는 황화반응기에서의 주입가스 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 농도와 배출가스중의 H<sub>2</sub>S 농도를 나타내고 있다. 황화반응기에서 고체순환량을 변화시키면서 수행하였다. 황화농도곡선 14:00에 slide valve 30 %, 고체순환량 24 kg/m<sup>2</sup>s, 반응기 윗부분의 voidage 0.98조건에서 H<sub>2</sub>S 1 %을 주입하여 황화반응 후 배출되는 H<sub>2</sub>S의 농도는 약 10 ppm으로 유지되고 있다. 16:00에는 slide valve을 25 %감소하여 고체순환량이 16 kg/m<sup>2</sup>s, voidage 0.99에서 배출되는 H<sub>2</sub>S는 약 60 ppm으로 상승하였다. 17:30에 slide valve 40 %, 고체순환량 30 kg/m<sup>2</sup>s, voidage 0.97조건에서 H<sub>2</sub>S 1%을 주입하여 황화반응 후 배출되는 H<sub>2</sub>S의 농도는 약 5 ppm으로 유지되고 있다. [Fig. 10]는 기포유동층인 재생반응기에서의 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 농도를 나타내고 있다. 재생반응기에서의 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 농도는 고체순환량, 산소농도변화에 민감하게 변화를 나타내고 있다. 재생반응에 주입되는 O<sub>2</sub> 농도 8 %와 배출되는 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 농도값은 양론적으로 맞지 않고 있다. 이와 같은 현상은 탈황제의 부반응에 의한 것으로 사료되며 실험에 사용된 탈황제ZAC C의 경우 재생반응에 대한 정확한 연구가 필요하다. 이와 같은 황화실험에서 고체순환량은 25 kg/m<sup>2</sup>s이상, voidage 0.98이하인 조건에서 배출되는 H<sub>2</sub>S농도를 10ppm이하로 유지하는 것을 확인하여 고속유동층반응기를 이용한 탈황공정의 가능성을 제시하고 있다.

#### 4. 결론

고속유동층과 기포유동층 반응기에서 고체순환량, voidage 및 반응특성 실험결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- 고체순환실험에서 고체순환량을 최소 10 kg/m<sup>2</sup>s에서 최대 52kg/m<sup>2</sup>s까지 변화시킬 때 voidage는 0.85에서 0.99까지 나타났다.
- H<sub>2</sub>S 1%을 고속유동층반응기에 주입하여 유속 3m/s, 고체순환량 25 kg/m<sup>2</sup>s이상, voidage 0.98 이하인 조건에서 황화반응 후 배출되는 H<sub>2</sub>S농도를 10 ppm이하로 유지되는 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. Yi, C. K., Bea, D. H., Shun, D., Jin, K. T. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 604(1999).
2. Choi, J. H, Yi, C. K., Son, J. E., Kim, S. D. : *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 698(2000).
3. Chan, I. H. and Knowlton, T. M.: "fluidization IV," edited by Kunii, D. and Toei, R., Engineering Foundation, 283(1984).

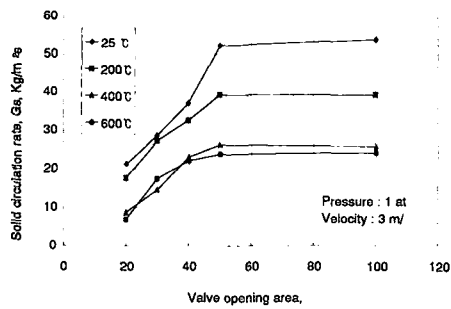


Fig. 2. Effect of valve opening area on solid circulation rate.

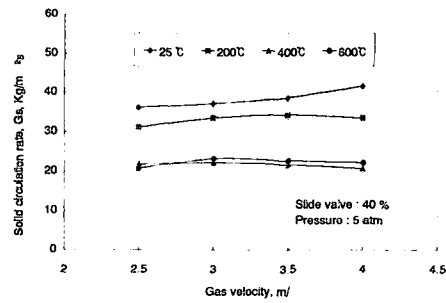


Fig. 3. Effect of gas velocity on solid circulation rate.

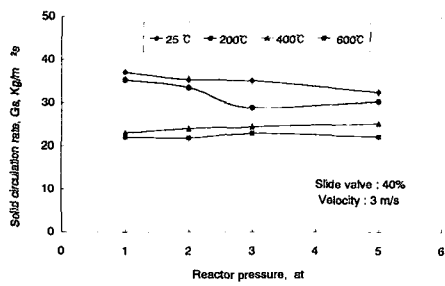


Fig. 4. Effect of pressure on solid circulation rate.

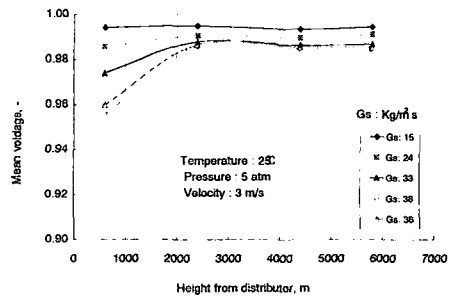


Fig. 5. Effect of solid circulation rate on axial voidage in a fast fluidized reactor.

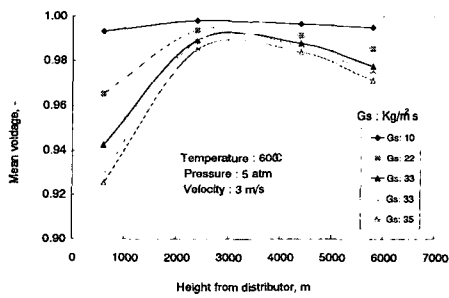


Fig. 6. Effect of solid circulation rate on axial voidage in a fast fluidized reactor ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5\text{ atm}$ ).

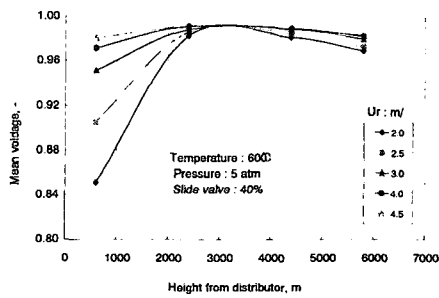


Fig. 7. Effect of gas velocity on axial voidage in a fast fluidized reactor ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5\text{ atm}$ ).

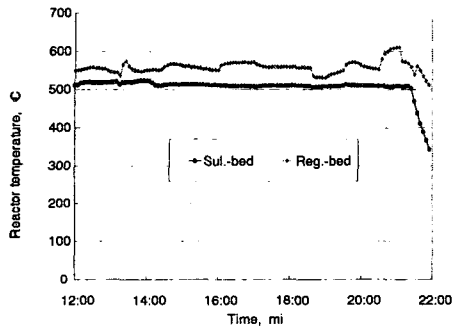


Fig. 8. The temperature profiles during continuous reaction.

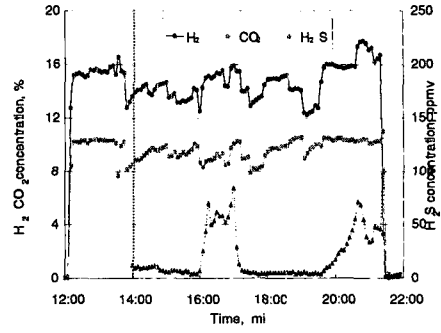


Fig. 9. The gas concentration profiles in the sulfidation reaction.

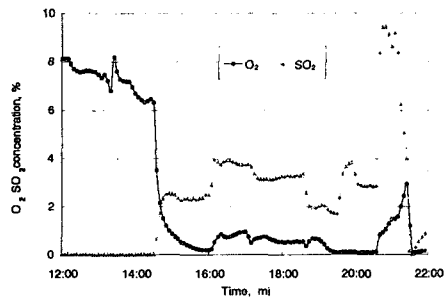


Fig. 10. The gas concentration profiles in the regeneration reaction.