

고온건식탈황과 가스화로의 연계실험

조성호, \*윤용승, \*\*류청걸, 박태준, 한문희, 이창근

한국에너지기술연구원, 청정신공정연구센터

\*고등기술연구원, \*\*한국전력연구원

The Operation of a Hot Gas Desulfurization Process with Gasifier

Sung-Ho Jo, Young-Seung Yun\*, Chong-Kul Ryu\*\*, Tae-Jun Park, Moon-Hee Han and  
Chang-Keun Yi

Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research  
Institute for Advanced Engineering\*, Korea Electric Power Research Institute\*\*

서론

청정석탄이용기술개발의(CCT : Clean Coal Technology) 일환으로 차세대 발전방식으로 유력시되고 있는 기술인 석탄가스화발전기술(IGCC), 석탄가스화 연료전지(IGFC)등에서 고온건식탈황은 필수요소기술이다.

고온건식탈황기술의 핵심기술은 탈황제개발과 공정기술개발로 나누어 볼 수 있다. 탈황제개발은 국내고유 탈황제개발 연구가 진행 중에 있고 유동층과 고속유동층에 적합한 탈황제를 kg단위로 성형하여 공정개발에서 반응특성 실험을 하였다[1]. 최근에 벤치규모 유동층탈황공정운전 결과로서 국내에서 자체 성형한 탈황제(EZ-4, ZTO-26, ZAC-32)를 이용하여 10000 ppmv 주입농도의 H<sub>2</sub>S를 약 100 시간동안 50 ppmv 미만에서 유지할 수 있음을 증명하였다[2-4]. 현재까지 고온건식탈황 연구에서 사용한 가스는 실험 조성에 맞게 혼합하여 모사가스를 사용하였다. 본 연구에서는 모사가스 사용의 한계점을 해결하기 위하여 가스화반응기로부터의 실(Real)가스를 사용함으로써 탈황제의 성능을 파악하고 고온건식탈황 반응기와 가스화로를 연결하여 두 단위 공정의 통합에서 생길 수 있는 문제점을 연구하여 해결하는 것이 중요한 과제이다. 가스화로와의 연계를 통해 가스화로부터의 실가스 사용 실험을 수행하여 통합 기술을 확보하고, 실가스에 의한 탈황제의 성능 실험도 수행하여 상용화에 적합한 공정개발과 탈황제를 개발하는 것이 연구의 목적으로 가스화로와 고온건식탈황 장치를 연계하여 실험을 수행하였다.

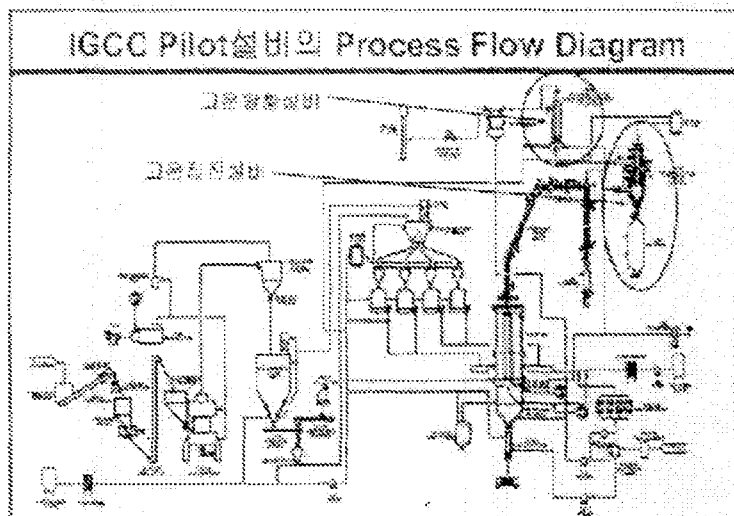
## 실험

### 가. 탈황제 물성

실험에 사용된 탈황제는 국내고유의 탈황제를 다량 제조되어 공급된 한국에너지기술연구원의 ZTO-26 탈황제와 한국전력연구원의 ZAC-D, ZAC-C, ZAC-32 탈황제를 사용하였다. 입자의 평균직경은 ZTO-26 탈황제가 65  $\mu\text{m}$ , 이고 ZAC-C, ZAC-32는 91, 82 $\mu\text{m}$ 이다. 유동층공정에 적용할 때 중요한 물리적 특성인 마모도 측정은 ASTM-D 5757-95의 장치와 방법에 의하여 측정되었으며 10 slpm의 유속에서 5시간 손실과 초기 1시간 손실을 측정하였다. 탈황제의 내마모도 측정결과 5시간동안 마모손실이 ZTO-26은 53 %이고 ZAC-C, ZAC-32의 경우 72, 29 %로 나타났다.

### 나. 실험장치

[그림 1]은 석탄가스화복합발전(IGCC)의 공정도이다. 본 실험에 사용된 가스화로는 고등기술연구원에 설치된 25기압, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 운전되는 3톤/일급 석탄 건식 가스화기와 한국에너지기술연구원의 석탄과 중질잔유실험을 할수 있는 습식가스화로와 연계하여 탈황 실험을 하였다. 탈황반응기로 사용한 장치는 내경이 9.7 cm, 높이 1.2 m의 벤치규모 유동층반응기이다.  $\text{H}_2\text{S}$  분석은 UV분광법을 이용한 Radas2(ABB Ltd., Germany)를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 황화합물인  $\text{H}_2\text{S}$ , COS,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ 는 FPD(Flame Photometric Detector)가 장착된 가스 크로마토그래프 HP 5890 (Hewlett Packard)를 이용하여 측정하였다.



[그림. 1] 석탄가스화복합발전(IGCC) 공정도

#### 다. 실험조건 및 방법

탈황장치와 가스화로 연계실험은 총 6회에 실험이 이루어 졌다. <표. 1>은 가스화로와 탈황장치의 연계실험 조건이다. 가스화로는 고등기술연구원의 건식 가스화로와 한국에너지기술연구원의 습식가스화로에서 실험을 수행하였다. 내경 10cm 유동층반응기에서 국내에서 개발된 탈황제를 1.5 kg 주입하고 반응온도 500-600 °C, 유속 5 cm/s와 압력은 1atm 과 5 atm인 조건에서 탈황연계실험을 수행하였다. 가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S가스 농도는 석탄을 사용하였을 경우 최소 200 ppm에서 최대 3000 ppm까지 나타났다. 가스화로 연료를 중질사유를 사용하였을 경우 배출되는 H<sub>2</sub>S 농도는 8000 ppm까지 나타났다.

<표. 1> 탈황 실험조건

Test No.	062001	071301	112601	072402	082702	110102
운전시간(hr)	2	3	56	8	2	262
압력(atm)	1	1	5	1	1	5
유속(cm/s)	5	5	5	5	5	5
탈황제	ZAC-D	ZAC-D	ZAC-C	ZTO-26	ZTO-26	ZAC-32
반응온도(°C)	500	500	500	600	600	500
H <sub>2</sub> S 농도(ppmv)	3000	2000	250	8000	6000	200
가스화 연료	석탄	석탄	석탄	중질잔사유	중질잔사유	석탄
가스화로 종류	KIER 습식	KIER 습식	IAE 건식	KIER 습식	KIER 습식	IAE 건식

#### 결과 및 고찰

##### 가. 습식 가스화로의 연계실험

한국에너지기술연구원의 석탄을 연료로 하는 습식 가스화로의 연계실험이 두 차례 이루어 졌다. 본 실험에 사용된 탈황제는 ZAC-D를 사용되었다. 가스화로에서 배출되는 가스농도는 CO:27 %, H<sub>2</sub>: 19 %, CO<sub>2</sub> : 40 % 범위에서 유지되며, CH<sub>4</sub>는 7 % 범위에서 유지되었다. 가스화 연료로 사용된 석탄은 황의 성분이 0.9 %로 석탄가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S의 농도는 약 3000 ppm이었다.

[그림 2]는 가스화로와 고온건식탈황의 연계 실험에서 탈황반응 후 황화합물의 배출 농도를 나타내었다. 반응초기 탈황반응 후 황화합물의 농도는 SO<sub>2</sub> : 67, COS : 22, H<sub>2</sub>S : 1.5ppmv로 나타났고 반응시작 100분 후에는 농도가 감소하여 SO<sub>2</sub> : 5.6, COS : 7.3, H<sub>2</sub>S : 1.5 ppmv로 일정하게 유지하고 있다. 초기에 황화합물이 높은 것은 가스화로에서 SO<sub>2</sub>

생성된 것으로 사료된다. 실(real)가스를 사용하여 H<sub>2</sub>S 농도가 약 3000 ppmv 조건에서 탈황반응 후 배출되는 황화합물을 20ppmv 이하로 유지 할 수 있었다.

#### 나. 중질잔사유 사용 습식가스화로와 연계실험

한국에너지기술연구원의 중질잔사유를 연료로 하는 습식가스화로의 연계실험이 이루어졌다. ZTO-26 탈황제를 1.5 kg, 반응온도 600 °C, 유속 0.05 m/s와 1 atm인 조건에서 탈황연계실험을 수행하였다. [그림 3]은 가스화로에서 생성된 가스조성농도를 나타내었다. 가스조성은 CO:47 %, H<sub>2</sub>:40 %, CO<sub>2</sub>:11 %과 CH<sub>4</sub>:1 %가 일정하게 유지되고 있다. 가스조성은 환원력(reducing power)이 87 %가 되는 아주 높은 가스조성으로 그 동안 주로 실험을 하였던 공기주입(air-blown)가스화로 조건과는 많은 차이가 나는 조건이다. [그림 4]는 가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S 농도와 탈황반응 후 H<sub>2</sub>S 농도를 나타내고 있다. 가스화에서 배출되는 H<sub>2</sub>S농도는 최대 9000 ppmv에서 최소 8000 ppmv로 나타났다. 유동층반응기에서 탈황반응 후 황화합물은 초기 40 ppmv에서 0.5시간 이후에는 20 ppmv이하, 2시간 이후에는 2 ppmv 미만으로 유지하고 있다.

#### 다. 건식가스화로와 연계실험

고등기술연구원의 건식가스화로와 연계실험을 실시하였다. 탈황장치는 집진 필터 후단에 설치하였다. 탈황반응조건은 반응온도 500 °C, 압력 8 atm, 유속 0.06 m/s, 유량 4 Nm<sup>3</sup>/h인 조건에서 탈황제 ZAC-C를 1500 g 충전하였다. [그림 5]는 황화반응 중의 H<sub>2</sub>S 농도곡선을 나타내고 있다. 주입되는 H<sub>2</sub>S 농도는 최소 200 ppmv에서 최대 300 ppmv로 평균 250 ppmv 일 때 황화반응 후 배출되는 H<sub>2</sub>S 농도는 1 ppmv 이하로 유지되고 있다. 실험시작 27시간에는 가스화로에 공급되는 석탄을 Adaro에서 미국의 Usibelli 석탄으로 교체하여 가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S 농도가 약 350 ppmv로 상승하였고, 황화반응 후 배출되는 H<sub>2</sub>S농도는 약 2 ppmv으로 상승하였다.

ZAC-32탈황제를 사용하여 30일 동안 hot test가 이루어졌다. 정상상태 262시간동안 황화 반응실험과 3차례 재생반응 실험[No. 1101102] 수행하였다. 탈황반응조건은 반응온도 500 °C, 압력 5 atm, 유속 0.05 m/s인 조건에서 탈황제 ZAC-32를 1500 g 충전하였다. [그림 6]은 연속운전중의 유동층반응기 압력과 온도곡선을 나타내고 있다. 1개월 동안 실험한 모든 data를 6시간마다 정리하여 대표 값으로 사용하였다. 실험중 반응기 압력 5 atm, 온도 500 °C로 일정하게 유지하고 있다. 장기연속 30일 동안 가스화와 탈황장치 연계실험을 원활하게 할 수 있었다. 연속실험에서 가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S의 농도는 최소 120 ppmv에서 최대 282 ppmv로 나타났다. [그림 7]은 연속운전중의 탈황반응의 H<sub>2</sub>S 농도곡선을 나타내고 있다. 가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S의 농도는 최소 120 ppmv에서 최

대 280 ppmv으로 평균 200 ppmv이다. 탈황반응후 배출되는 황 화합물(H<sub>2</sub>S, COS, SO<sub>2</sub>)의 분석은 G.C를 이용하여 10분마다 분석한 실험치를 6시간으로 정리하여 나타내었다. 연속운전에서 배출되는 황 화합물은 1 ppmv 이하로 나타났다. 1개월 연속운전에서 본 연구의 개발목표인 99.5 %이상의 탈황효율을 유지하였다.

### 결론

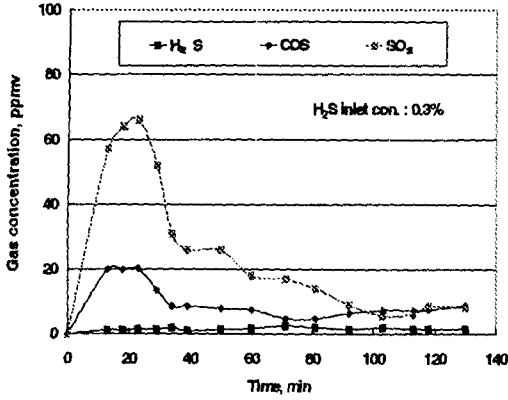
국내에서 개발된 ZTO-26 ZAC-C, ZAC-D, ZAC-32 탈황제를 이용하여 유동층탈황장치와 습식가스화로, 건식가스화로와 연계하여 탈황실험이 이루어졌다. 습식가스화로에서 배출되는 H<sub>2</sub>S 농도가 약 3000 ppmv조건에서 탈황제 ZAC-D를 사용하여 탈황반응후 배출되는 황화합물을 20ppmv 이하로 유지하였다. 증잔사유를 연료로 하여 습식가스화에서 배출되는 H<sub>2</sub>S농도가 9000 ppmv에서 탈황반응 후 황화합물은 2 ppmv 이하이었다. 건식가스화로에서 ZAC-C 탈황제를 사용하여 탈황반응 후 배출되는 H<sub>2</sub>S 농도는 2 ppmv 이하로 유지되었다. 장기연속 30일 동안 가스화와 탈황장치 연계실험을 원활하게 할 수 있었다. 30일 연속운전에서 배출되는 황 화합물은 1 ppmv 이하로 나타났고 99.5 %이상의 탈황효율을 나타내었다.

### 감사의 글

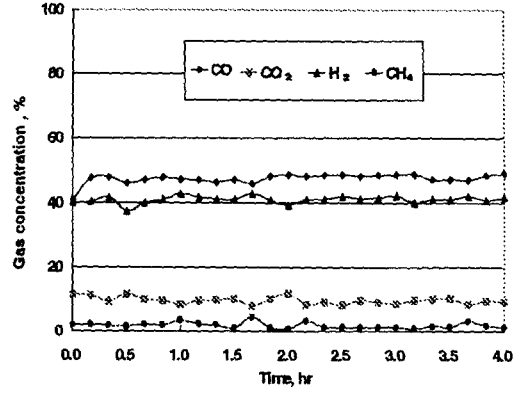
본 연구는 대체에너지 선도기술개발(G7)사업의 일환으로 수행되었습니다. 산자부, 에너지관리공단 R&D본부, 대우고등기술연구원의 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

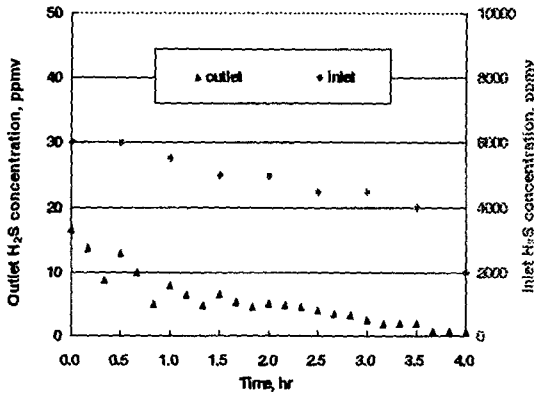
1. Jo, S. H., Lee, B. H., Jin, G. J. and Yi, C. K. : HWAHAK KONGHAK 39(6), p739-743 (2001)
2. Yi, C. K., Jo, S. H., Lee, B. H., Lee, S. Y., Son, J. E. and Jin, G. T. : Korean J. Chem. Eng., 18(6), p1005-1009 (2001)
3. Yi, C. K., Jo, S. H., Han, M. H., Son, J. E., Jin, G. T. "Continuous Operation for 100 hours in a Bench-scale Fluidized Hot Gas Desulfurization Process," Proceedings in the 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference, (2001)
4. Yi, C.K., C.K. Ryu, S.H. Jo, G.T. Jin, M.H. Han and J.E. Son "Comparison of Continuous Operations of Two Different Hot Gas Desulfurization Processes: Transport Reactor and Bubbling Bed", 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom (2002)



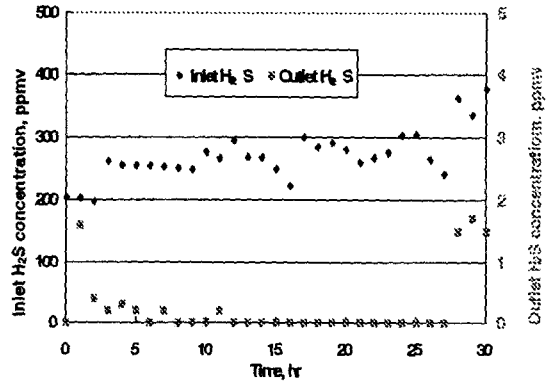
[그림. 2] 습식가스화로 탈황농도곡선



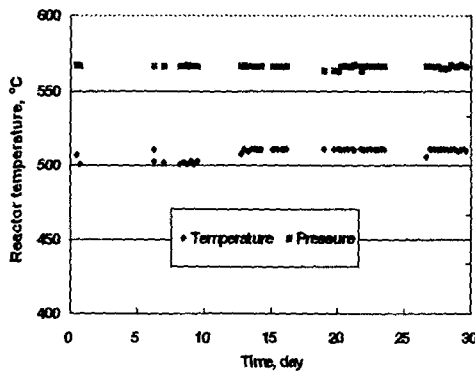
[그림. 3] 중질잔사유 생성가스 농도곡선



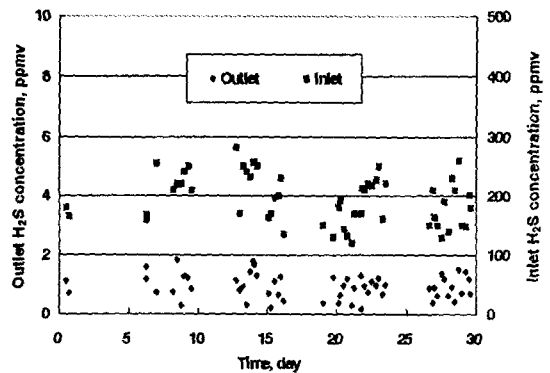
[그림. 4] 중질잔사유 탈황농도곡선



[그림. 5] 건식가스화로 탈황농도곡선



[그림. 6] 연속운전중의 반응기온도와 압력곡선



[그림. 7] 연속운전중의 탈황농도곡선