

Pilot 규모 산성가스 제거공정 운전 특성

이 승중¹⁾, 류 상오²⁾, 정 석우³⁾, 윤 용승⁴⁾

Operation Characteristics of Pilot-scale Acid Gas Removal Process

Seung Jong Lee, Sang Oh Yoo, Seok Woo Chung, Yongseung Yun

Abstract : The gasification technology is a very flexible and versatile technology to produce a wide variety products such as electricity, steam, hydrogen, Fisher-Tropsch(FT) diesels, Dimethyl Ether(DME), methanol and SNG(Synthetic Natural Gas) with near-zero pollutant emissions. Gasification converts coal and other low-grade feedstocks such as biomass, wastes, residual oil, petroleum coke, etc. to a very clean and usable syngas. Syngas is produced from gasifier including CO, H₂, CO₂, N₂, particulates and smaller quantities of CH₄, NH₃, H₂S, COS and etc. After removing pollutants, syngas can be variously used in energy and environment fields.

The pilot-scale coal gasification system has been operated since 1994 at Ajou University in Suwon, Korea. The pilot-scale gasification facility consists of the coal gasifier, the hot gas filtering system, and the acid gas removal (AGR) system. The acid gas such as H₂S and COS is removed in the AGR system before generating electricity by gas engine and producing chemicals like Di-methyl Ether(DME) in the catalytic reactor. The designed operation temperature and pressure of the H₂S removal system are below 50°C and 8 kg/cm². The iron chelate solution is used as an absorbent. H₂S is removed below 0.1 ppm in the H₂S removal system.

Key words : Coal(석탄), Gasification(가스화), Syngas(합성가스), Acid Gas Removal(산성가스제거), COS Hydrolysis (COS 전환)

subscrip

AGR : acid gas removal
DME : dimethyl ether
FC : fixed carbon
FT : fischer tropsch
GC : gas chromatography
MF : moisture free
VM : volatile matter

1. 서론

가스화(gasification) 기술은 석탄, 중질잔사유, 폐기물, 바이오매스 등과 같은 저급(low grade)의 고체 또는 액체 시료를 고온/고압 조건에서 CO와 H₂가 주성분인 합성가스(syngas)로 전환하는 기술이다. 연료에 함유된 S, N, Cl 등 여러 가지 성분들로 인해 가스화 반응으로 생성된 합성가스는 비산재, H₂S, COS, NH₃, HCl 등의 불순물들을 함유하고 있으며, 이러한 물질들을 정제하여 전기, 스팀, 수송용 연료, 화학원료, 연료전지, 수소, SNG (Synthetic Natural Gas) 등 다양한 청정연료 생산과 이용에 활용할 수 있다.

합성가스에 함유된 산성가스는 촉매 합성반응

을 이용하여 합성석유, 메탄올, DME(Di-methyl Ether), SNG 등을 제조할 경우 촉매에 피독현상을 일으켜 활성을 저하시키므로, 합성가스의 안정적인 이용을 위해서는 정제 과정을 통해 산성가스를 제거하여야 한다.¹⁾

산성가스를 제거하기 위한 공정은 운전온도에 따라 고온탈황공정과 저온탈황공정으로 구분하며, 탈황제의 형태에 따라 건식, 습식 및 반건식 등으로 구분하고, 산성가스를 제거하는 방법에 따라 흡수, 흡착 등 여러 가지로 분류된다.

현재 본 연구팀에서는 pilot 규모인 3톤/일급 석탄가스화 플랜트를 1994년부터 개발하여 운전하고 있다. Pilot 규모 석탄가스화 플랜트는 석

- 1) 고등기술연구원
E-mail : sjlee@iae.re.kr
Tel : (031)219-2670 Fax : (031)216-9125
- 2) 고등기술연구원 Plant Engineering 센터
E-mail : fdcsang@iae.re.kr
Tel : (031)219-2307 Fax : (031)219-2306
- 3) 고등기술연구원 Plant Engineering센터
E-mail : swchung@iae.re.kr
Tel : (031)219-1946 Fax : (031)219-2306
- 4) 고등기술연구원
E-mail : ysyun@iae.re.kr
Tel : (031)219-2677 Fax : (031)216-9125

탄 분쇄/건조, 석탄 이송/주입, 석탄가스화, 석탄 합성가스 냉각, 집진, 산성가스 제거(COS 전환 및 H₂S 제거), 석탄 합성가스 압축, DME 제조, 가스엔진발전 등으로 구성되어 있다. Pilot 규모 석탄가스화 플랜트에 대한 block diagram을 Fig. 1에 나타내었다.

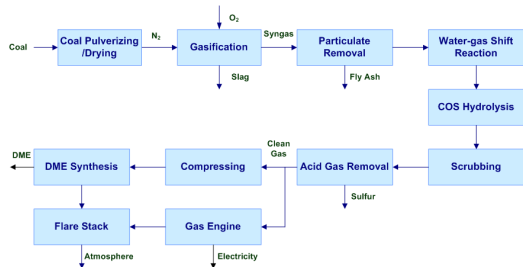


Fig. 1 Schematic Block Diagram of Pilot-scale Coal Gasification System

본 연구팀에서는 현재 석탄 합성가스에 함유된 다량의 H₂S를 제거하기 위하여 철킬레이트를 사용한 습식 산성가스 제거공정을 개발하여 운전 중에 있다²⁾. 본 연구에서는 개발된 산성가스 제거공정에 대한 장치구성에 대해 설명하고 H₂S 제거성능 및 운전특성 등 운전결과를 나타내었다.

2. 산성가스 제거설비 운전실험

석탄 합성가스 100~120 Nm³/hr에 함유된 H₂S를 제거하기 위하여 pilot 규모의 습식 산성가스 제거설비를 개발하였다. H₂S 제거설비의 설계조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Design condition of H₂S Removal system

Item	Design	Remark
Operating pres.(kg/cm ²)	8~10	Max. 25
Operating temp.(°C)	30~40	Max. 50
Syngas flow rate (Nm ³ /h)	100~120	Max. 200
Inlet H ₂ S (ppm)	250	Max. 1000
Outlet H ₂ S (ppm)	Below 0.5	

H₂S 제거설비는 벤츄리와 스프레이 노즐이 1개씩 결합된 U자 형태를 1단으로 하여 총 3단으로 구성되어 있으며, 철킬레이트 용매를 사용하여 H₂S를 제거한다. 사용된 철킬레이트 용매는 재생탑에서 재생된 후 용매 공급탱크에 일시적으로 저장되고 고압펌프에 의해 흡수탑으로 공급된다. 각 흡수탑에서 철킬레이트 용매의 수위를 일정하게 유지하기 위하여 수위제어용 차압계와 컨트롤 밸브를 설치하였다. 본 연구팀에서 개발하여 운전 중인 H₂S 제거설비에 대한 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

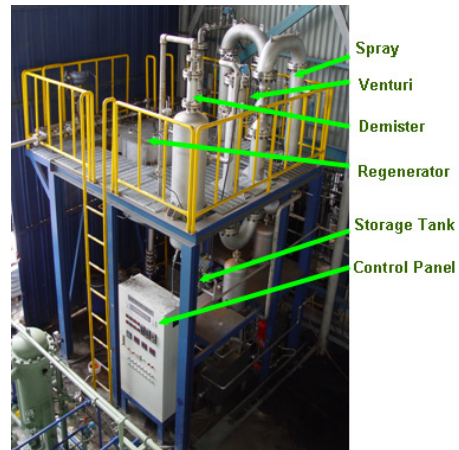
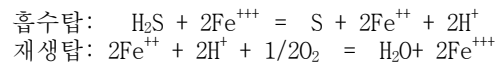


Fig. 2 Pilot-scale H₂S Removal system

흡수탑에서 철킬레이트의 Fe³⁺는 H₂S와 반응하여 Fe²⁺로 환원되면서 H₂S를 제거하고, 환원된 Fe²⁺는 재생탑에서 공기에 의해 산화되어 다시 Fe³⁺로 재생된다. 흡수탑에서의 H₂S 흡수반응과 재생탑에서 재생반응은 다음과 같다.



철킬레이트 용매를 사용하여 H₂S를 제거할 경우 최적의 제거성능을 유지시키기 위해서는 철킬레이트 용매의 pH가 안정적으로 유지되어야 한다³⁾. 철킬레이트의 pH를 안정적으로 유지시키기 위해서는 흡수탑에서 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원된 철킬레이트가 재생탑에서 산화되어 다시 Fe³⁺로 안정적으로 재생되어야 한다. Fe²⁺가 Fe³⁺로 재생되지 않고 H₂S와 다시 반응할 경우 킬레이트 구조가 파괴되면서 FeS로 침전되어, 철킬레이트는 활성을 잃게 되고 pH가 낮아지게 된다. 따라서 철킬레이트를 이용한 H₂S 제거시 설비가 안정적으로 운전되는지의 여부는 철킬레이트의 pH가 안정적으로 유지되는지의 여부로 판단할 수 있다.



Table 2 Specifications of on-line GC

Item	On-line GC
Detector	Flame photometric
Column	60/80 Carboxpack B
Carrier gas	H ₂
Carrier gas flow rate	0.17 l/min
Isothermal temperature	80 °C
Detection limit	0.1 (for low conc.) 1.0 (for high conc.)

석탄에 함유된 황성분의 양에 따라 가스화시 H₂S의 발생량이 다르므로, 본 연구에서는 중국 신화탄과 인도네시아 Roto middle탄 및 KPC탄을 가스화할 경우에 대해 H₂S의 제거성능과 운전특성을 파악하였다. 가스화 반응으로 생성된 합성가스 중에 함유된 고농도의 H₂S는 on-line analyzer로 측정하였으며, H₂S 제거설비 후단의

H₂S 농도는 on-line GC(Gas Chromatography)를 사용하여 분석하였다. On-line GC에 대한 사양을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Pilot 규모의 산성가스 제거설비에 대한 운전 결과를 Fig. 3-Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3은 Shenhua탄을 가스화할 경우이며, Fig. 4와 Fig. 5는 Roto middle탄 및 KPC탄을 가스화할 경우에 대한 H₂S 제거설비 전후단의 석탄 합성가스에 함유된 H₂S 농도이다.

Fig. 3-Fig. 5의 결과로부터 H₂S가 150~900 ppm일 경우 H₂S 제거설비에서 H₂S가 0.1 ppm 이하로 안정적으로 제거되는 것으로 나타났다. 가스화기에서 발생하는 H₂S의 양이 일정하지 않고 변화하는 것은 연료에 함유된 황의 함량이 항상 일정하지 않기 때문이며, 황함량의 차이에 따라 H₂S의 발생량이 달라지기 때문이다. Fig. 3의 경우 H₂S 제거설비 후단의 H₂S 농도는 수원대에 분석 의뢰하여 GC로 측정된 결과이며, Fig. 4 및 Fig. 5의 H₂S 제거설비 후단 H₂S 농도는 on-line GC로 운전실험 중 실시간으로 측정된 결과이다. Fig. 4 및 Fig. 5에서 H₂S 제거설비 후단의 H₂S 농도는 대부분 0.01~0.02 ppm의 결과를 보여주고 있다. 그러나 on-line GC의 검출한계는 0.1 ppm 이하이므로 실질적으로 H₂S는 0.1 ppm 이하로 제거된 것으로 판단하였다.

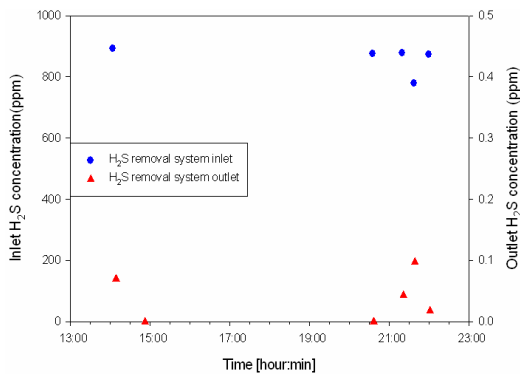


Fig. 3 Operating results of pilot scale H₂S removal system (Shenhua coal)

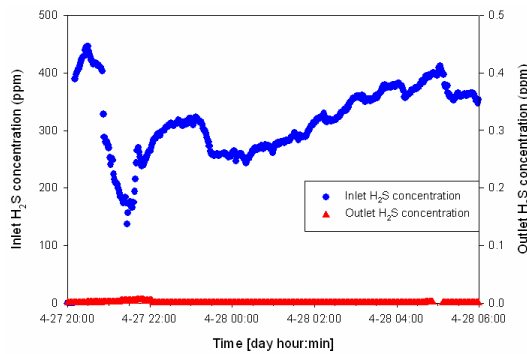


Fig. 4 Operating results of pilot scale AGR system (Roto middle coal)

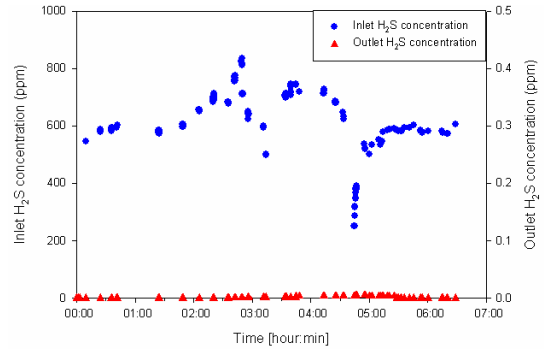


Fig. 5 Operating results of pilot scale AGR system (KPC coal)

Fig. 6과 Fig. 7에는 Roto탄 및 KPC탄을 가스화할 경우 H₂S 제거에 사용된 철킬레이트 용매의 pH를 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7의 결과로부터 H₂S 제거설비 운전 동안 철킬레이트 용매의 pH가 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 재생탑에서 철킬레이트의 산화반응이 안정적으로 진행된 것을 알 수 있다.

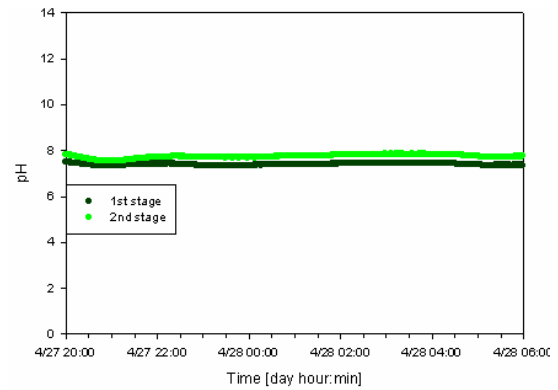


Fig. 6 Variations of Fe-chelate solution pH in H₂S removal system operation (Roto Coal)

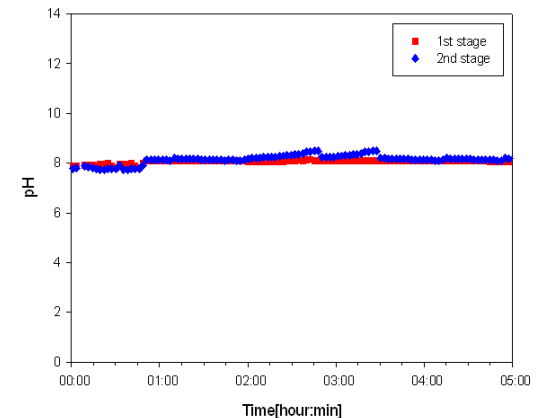


Fig. 7 Variations of Fe-chelate solution pH in H₂S removal system operation (KPC Coal)

후 기

본 연구는 한국에너지기술평가원과 석탄IGCC사업단에서 지원하는 “3톤/일급 가스화시스템 구축 운전 및 국내 고유 가스화기 모델 개발” 과제의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Yun, Y. and Yoo, Y.D., 2001, "Performance of a Pilot-scale Gasifier for Indonesian Baiduri Coal", Korean J. of Chem. Eng., Vol 18, No 5, pp. 679-685.
- [2] Lee, S.J., Kim, S.H., Kang, K.H., Yoo, Y.D. and Yun, Y., 2007, "Development of Pilot-Scale Acid Gas Removal System for Coal Syngas", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol 24, No 6, pp 1128-1132.
- [3] Jin, S.G., Cha, J.M., Lee, I.W., Yoon, S.J., and Kim, S.W., 1996, "Optimum Conditions for Removal of Hydrogen Sulfide using Fe-EDTA Complex", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 7, No. 1, pp. 177-185.

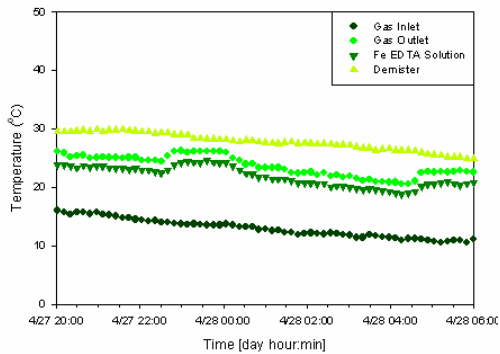


Fig. 8 Variations of temperature in H₂S removal system operation (Roto coal)

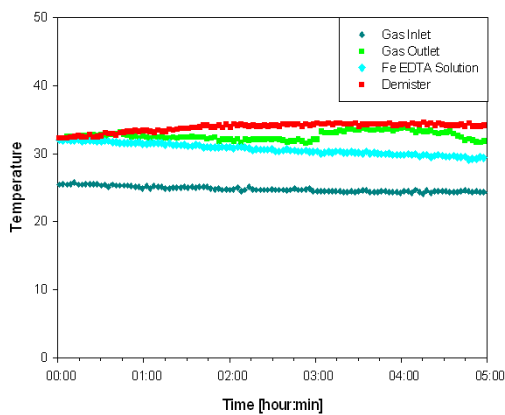


Fig. 9 Variations of temperature in H₂S removal system operation (KPC coal)

Fig. 8과 Fig. 9에는 Roto탄 및 KPC탄 가스화 시 H₂S 제거설비의 운전온도를 나타내었다. 습식 흡수탑의 경우 용매를 사용하기 때문에 운전온도가 높을수록 흡수 효율이 낮아지게 되고 운전 중 용매가 증발할 수 있으므로, 50°C 이하로 온도를 유지하는 것이 중요하다. Fig. 8과 Fig. 9의 결과를 살펴보면, 합성가스 및 철킬레이트 용매의 온도가 40°C 이하로 안정적으로 운전되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

석탄 합성가스에 함유된 H₂S를 철킬레이트 용매를 사용하여 제거하는 pilot 규모의 H₂S 제거 설비를 개발하였다. 가스화시 사용한 석탄은 Shenhua탄과 Roto탄 및 KPC탄 이며, 가스화기에서 생성된 고농도의 H₂S의 농도는 on-line analyzer로 분석 하였으며, 저농도의 H₂S는 on-line GC로 분석하였다. 합성가스에 함유된 150-900 ppm의 H₂S는 H₂S 제거설비에서 0.1 ppm 이하로 제거되었다. H₂S 제거설비에서 H₂S의 흡수 및 철킬레이트 용매의 재생이 안정적으로 진행되어 철킬레이트의 pH가 안정적으로 유지되었으며, H₂S 제거설비의 운전 온도는 40°C 이하로 유지되었다.