

## 패각 폐기물을 이용한 H<sub>2</sub>S 제거에 관한 연구(II) - 고정층 반응기를 이용한 황화반응특성 -

김영식<sup>†</sup>

밀양대학교 환경공학과

## A Study on the H<sub>2</sub>S Removal with Utilization of Seashell Waste(II) - The Characteristics of Sulfided Reaction Using Fixed Bed Reactor -

Young Sik Kim<sup>†</sup>

Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University

(Received June 14, 2003; Accepted August 13, 2003)

### ABSTRACT

In this study, lots of methods have been studied to utilize energy and decrease contaminated effluents. There has been great progress on IGCC (Integrated gasification combined cycle) to reduce thermal energy losses. The following results have been conducted from desulfurization experiments using waste shell to remove H<sub>2</sub>S. Fixed bed desulfurization experiments, to obtain basic data for scale-up was indicated. Oyster was the best among the various sorbents, like the results of TGA. Especially, H<sub>2</sub>S removal efficiency of uncalcined oyster was the highest. When use oyster as desulfurization sorbents, calcination process was not needed. Thus, high desulfurization efficiency would be expected. Fixed bed reactor experiments were indicated particle size of sorbents. These had influenced on desulfurization capacity. As smaller particle size was found better desulfurization capacity. Large capacity difference was found between 0.613 mm and 0.335 mm. But, differences between 0.335 mm and 0.241 mm was relatively small. As bed temperature increased, H<sub>2</sub>S removal capacity increased. Therefore, both particle size and bed temperature should be considered to remove H<sub>2</sub>S by sorbents.

**Keywords:** Desulfurization, Sorbent, H<sub>2</sub>S removal capacity

### I. 서 론

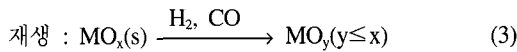
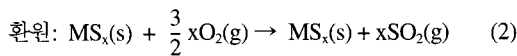
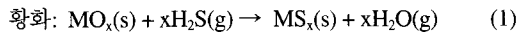
황화수소 제거 공정은 크게 120°C 이하의 온도에서 수행되는 습식탈황법과 400°C 이상의 고온에서 이루어지는 건식 탈황법으로 나눌 수 있다. 습식탈황법은 크게 화학적 흡수법, 물리적 흡수법, 혼합법 및 상온 고체 흡수법 등으로 분류되며 이미 상업화되어 일반 공정에 사용되고 있다. 석탄가스화 복합발전 시스템(IGCC)의 경우 발전 열효율을 향상시키기 위하여 가스화기에

서 생성되는 500°C 정도의 고온가스를 그대로 처리하는 건식 탈황법이 개발되고 있으며, 건식 탈황공정에서 사용되는 탈황제, 용융 탈황제 및 로내 직접 탈황제 등의 여러 종류가 있어 탈황제의 선택이 중요한 문제 중의 하나이다. 또한 건식 탈황공정은 크게 황화반응장치, 재생장치 및 유황처리 장치로 구성되어 있고 황화반응 장치는 탈황제의 이용 방식에 따라 고정층, 유동층 및 이동층으로 분류되며, 황화반응장치에서의 탈황제 이용 방식 선정은 탈황제의 내구성문제, 재생성 등 탈황 시스템에서의 탈황제 성능 실험과 함께 전체 석탄가스화 복합발전 시스템의 운전성 보장을 위하여 필수적으로 확립되어야 할 탈황공정 기술의 중요한 연구 대상으로 볼 수 있다. 황화수소를 제거하기 위한 몇가

<sup>†</sup>Corresponding author : Dept. of Environmental Engineering,  
Miryang National University  
Tel: 82-55-350-5433, Fax: 82-55-350-5430  
E-mail : kysik@mnu.ac.kr

지 습식탈황 공정이 개발되어 있다.<sup>1,2)</sup> 이 공정들의 기본 메카니즘은 Rectisol 공정의 methanol 또는 Selexol 공정의 dimethyl ether of polyethylene glycol와 같은 용제를 이용하여 황화수소를 물리적으로 흡수하는 것이다. 그러나 전력 생산에 사용하기 위한 연료가스의 정화에 이용되는 이와 같은 습식탈황법의 단점은 고온 연료가스를 거의 대기온도까지 냉각시킨 후 최종 연소 전에 다시 가열시켜야 한다는 것이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 고온 연료가스로부터 직접 황화수소를 제거하면 많은 양의 열에너지 손실을 막을 수 있다.<sup>3)</sup> 고온정화시스템을 도입하면 연료가스의 냉각에 필요한 열교환기와 재 가열장치, 그리고 비용이 많이 드는 폐수처리공정이 불필요하다. 석탄가스화 복합발전 시스템은 여러 단위공정이 조합된 공정으로서 크게 석탄가스화부분, 가스정제부분, 발전부분으로 구성되어 있다. 미국의 에너지성을 중심으로 일본의 경우 Sunshine 계획의 일환으로 각 단위 공정에 대한 폭 넓은 연구가 국가적인 차원에서 진행되고 있는 실정이며, 석탄가스화 복합발전 시스템 기술의 국내 조기 토착화를 위해서는 각 단위공정에 대한 연구가 병행되어야 한다.<sup>4,5)</sup>

금속산화물을 이용한 황화수소의 제거에서 황화/재생에 대해 일반적인 반응식은 아래와 같고 수소와 일산화탄소에 의해 환원이 일어난다.



여기서 M은 Fe, Zn, Cu, Ca 그리고 Mn과 같은 금속이다. 반응 (1)과 (2)의 반응은 반복적으로 일어나며, 재생시 발생하는 황부산물(SO<sub>2</sub>)은 처리전의 연료가스에 포함된 H<sub>2</sub>S보다 고농도이므로 원소황을 생산하기 위한 황화수 공정이나 황산제조공장에서 이용될 수 있다.<sup>6,7)</sup>

## II. 연구방법

천연 석회석 및 폐각 탈황제 황화반응 실험은 Fig. 1에 나타난 고정층 반응기 시스템에서 실험을 하였고, 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사가스제조 시스템, 분석 시스템으로 구성되어 있고, 반응기는 석영관(내경 15 mm×길이 450 mm)을 사용하였으며 1250°C까지 견딜 수 있게 설계되어 원통형 전기로내 수직으로 설치

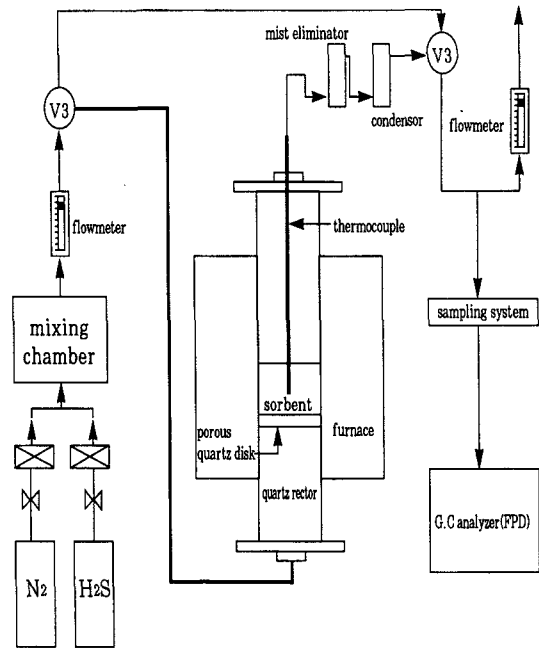


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

하였다. 또한 반응기 입구, 중간, 그리고 마지막 위치에 K-type 열전쌍을 설치하여 반응기내의 일정한 반응온도를 조사하였으며, 반응기 중간위치에는 황화수소 부식 및 온도에 견딜 수 있도록 다공성 석영판(fritted quartz plate)을 부착하고 그 위에 시료를 주입하였다. 주입가스 및 가스혼합조절기는 임의의 원하는 농도의 혼합가스를 제조하기 위해서는 각각의 실린더로부터 MFC (Brooks Instrument, Microprocessor Control & Read Out Unit Model 0154E, Mass Flow Controller Model 5850E)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 반응기에 주입하여 황화반응을 시작하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 heating tape를 이용하여 예열하였으며, 반응기의 압력은 모든 실험에 있어서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험을 수행하였다. 또한 황화반응 전·후의 반응기는 질소로 30분동안 purging한 다음 실험을 수행하였다. 황화반응시 반응가스는 N<sub>2</sub> 벨런스로 H<sub>2</sub>S(1%)의 모사가스를 이용하였으며, 반응기 온도는 800°C로 하였다. 유입가스량은 200 cm<sup>3</sup>/min(STP)로 고정하였고 반응 후 배가스는 FPD(Flame photometric detector)를 장착한 DS 6200 GC(DONAM INSTRUMENT INC.)를 이용하여 H<sub>2</sub>S를 분석하였다. 칼럼은 8“(길이)×1/8”(외경)의 Teflon tubing packed Haysep Q(Supelco Inc.)를 사용하였고 조업은 100°C에서 등온·분석하였다. 시료는 약 5

분마다 250  $\mu$ l sample loop를 이용하여 채취하였고 반응기를 나가는 하류의 관은 황화수소 흡착을 방지하기 위해 테프론으로 코팅된 스테인레스를 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 탈황제 종류에 따른 탈황실험

각 탈황제의 탈황능력을 파악하기 위하여 천연 석회석, 굴패각, 대합, 홍합, 가리비껍질 입자들으로써 소성전·후에 대해 각각 황화반응실험을 수행하였으며, 실험조건은 입자크기 40/60 mesh, 유량 200 ml/min, 반응기 온도 850°C였다.

Fig. 2는 천연 석회석과 굴패각 입자를 소성시킨 것과 소성시키지 않은 것으로 구분하여 황화반응실험을 수행한 결과를 나타낸 그림이다. 탈황율의 크기를 살펴보면 천연석회석 소성, 굴패각 비소성, 굴패각 소성, 천연석회석 비소성 순으로 나타나 굴패각 폐기물의 탈황제 가능성은 매우 높다고 할 수 있다. 즉, 폐기물로 버려지는 굴패각을 소성시킨 경우 보다 소성시키지 않고 직접 탈황제로 사용한 경우에 더 높은 황화수소 제거율을 보였으며, 천연 석회석의 경우에는 굴패각과는 반대로 소성시킨 입자에 의한 탈황율이 소성시키지 않은 입자에 의한 탈황율보다 높은 것으로 나타났다. 또한, 패각에 의한 50분후 탈황은 석회석에 대한 탈황보다 훨씬 높다는 것을 보여주고 있으며, 같은 시간대에 더 높은 탈황율을 나타낼 뿐만 아니라 오랜시간동안 높은 탈황율을 유지하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 패각에서 형성된 CaO는 석회석에서 생성된 CaO보다 훨씬 탈황율이 우수하다는 것으로 나타났다. 비소성 굴패각에 의한 탈황율이 소성 굴패각에 의한 탈황효율보다 높은 것은 순수 생명체에 의해 형성된

굴패각의 경우에는 소성반응에 의해 생성된 기공의 크기가 너무 커서 표면적이 오히려 감소하였기 때문이며, 소성반응이 진행되는 동안 약간의 소결현상(Sintering)도 발생하기 때문으로 판단된다. 소결현상은 높은 온도에서 탈황제에 그레인의 성장이나 합체로 고체의 기공크기분포, 표면적 등의 구조적변화를 일으키므로 탈황능에 영향을 끼치며 순수한 물질보다는 불순물이 존재할 때 그 속도가 더 빠르다고 알려져 있다. 더욱이 비표면적이 크다고 반드시 더 높은 탈황율을 나타내는 것이 아니라 기공크기 분포에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 또한, 천연석회석의 경우에는 기공이 없던 입자를 소성시키면 입자에 기공이 생성되면서 소성시키지 않은 입자보다 비표면적 훨씬 컸기 때문이다.

석회석 입자를 가열하였을 경우, 열적이력에 의해 석회석 입자에 균열(crack)이 생성되기 때문에 석회석 입자의 탈황율이 증가하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 3은 대합, 홍합, 가리비를 탈황제로 사용하여 입자크기 40/60 mesh, 유량 150 ml/min, 반응기 온도 850°C에서 황화반응시킨 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 패각류는 대체로 소성시키지 않은 경우가 소성시킨 경우 보다 더 높은 탈황율을 나타내는 것을 알 수 있으며 대합, 홍합, 가리비의 탈황율은 거의 비슷한 것으로 나타났고 이들의 탈황율은 굴패각의 탈황을 보다는 약간 낮은 것으로 나타났다. 이것은 소성반응에 의해 생성된 기공의 크기로 인하여 오히려 표면적이 감소하였기 때문이다. 한편, 황화반응시 시간에 따라 탈황정도가 감소하는 것은 탈황제가 황화수소에 제거할수록 포화되기 때문이며, 황화반응시 SO<sub>2</sub>와 반응하는 소성석회의 표면적이 전체면적에 비해 작기 때문이다. 또한, calcium carbonate(CaCO<sub>3</sub>)가 calcium

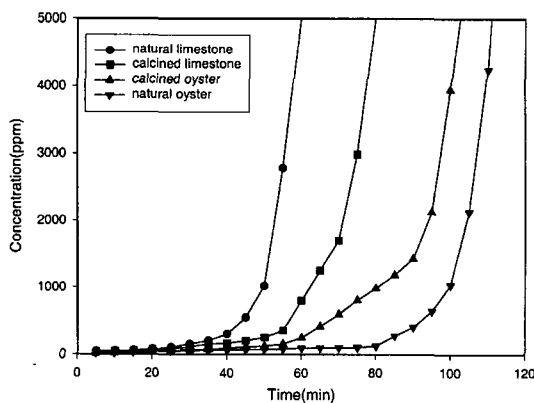


Fig. 2. H<sub>2</sub>S removal efficiency with limestone and oyster.

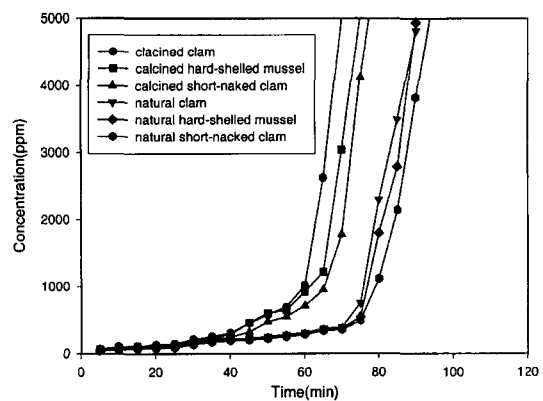


Fig. 3. H<sub>2</sub>S removal efficiency with sea-shells.

oxide(CaO)로의 전환이 완전하지 않고, calcium oxide (CaO)와 H<sub>2</sub>S의 반응으로 인하여 생성된 CaS가 석회석 입자 내에 생성된 기공을 막아 H<sub>2</sub>S와 CaO와의 반응을 저해하는 pore plugging 현상 때문이다.<sup>8-10)</sup>

**2. 탈황제 크기가 황화수소 제거능에 미치는 영향**

Fig. 4는 유량 200 ml/min, 온도 850°C, H<sub>2</sub>S 1%-N<sub>2</sub> 99%의 조건에서 반응시간에 따른 소성된 굴 폐각 입자 크기에 대한 탈황능을 나타낸 것으로서 입자의 크기를 10/20, 20/40, 40/60, 60/80, 80/100 mesh로 변화시켰을 때의 실험결과를 파과곡선(breakthrough curve)으로 나타낸 것이다. 이 그림에서 보듯이 10/20, 20/40 mesh에 비하여 40/60, 60/80 mesh 그리고 80/100 mesh로 체걸음한 경우의 탈황제가 탈황능이 훨씬 좋은 것을 알 수 있는데, 이는 10/20, 20/40 mesh로 체걸음한 경우 입자가 크기 때문에 황화반응에 의해 생성된 CaS층을 통한 확산이 활발 이루어지지 못하여 반응속도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

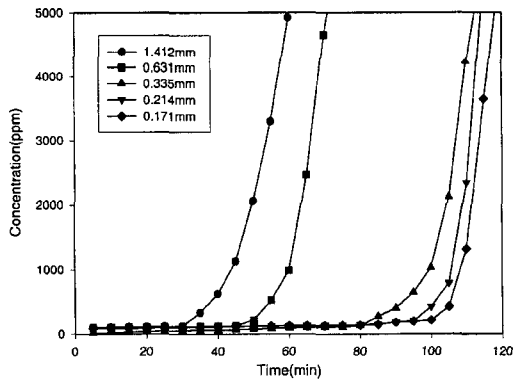


Fig. 4. Effect of particle size on H<sub>2</sub>S breakthrough curve for sulfidation of oyster.

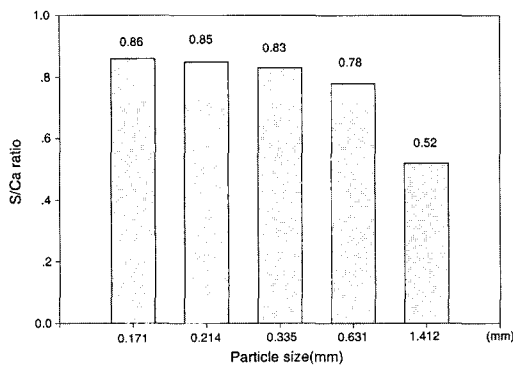


Fig. 5. S/Ca ratio natural oyster with particle size.

Fig. 5는 Fig. 4에서 사용되었던 굴 폐각 탈황제에 대해 단위 Ca의 mole당에 흡착된 S의 mole수를 S/Ca ratio로 나타낸 것으로 80/100 mesh의 입자크기가 가장 많은 S를 흡착한 것으로 나타났다. 그러나, 이 경우 입자가 너무 작아서 비산되고 응집이 생기는 문제점이 나타났으며, 최적의 입자크기는 40/60 mesh로 체걸음한 평균입경 0.335 mm임을 알 수 있었다.

**3. 온도가 황화수소 제거능에 미치는 영향**

Fig. 5.2-6은 40/60 mesh로 체걸음한 평균입경 0.335 mm의 소성된 굴 폐각을 이용하여 반응온도를 600°C, 700°C, 750°C, 800°C로 변화시키면서 행한 황화반응 실험결과를 파과곡선(breakthrough curve)으로 나타낸 것이다. 600°C의 경우 파과곡선이 25분으로 매우 짧았으며, 700°C에서는 60분, 750°C에서는 75분이었고, 800°C에서는 80분으로 온도가 증가함에 따라 파과곡선도 증가하였다.

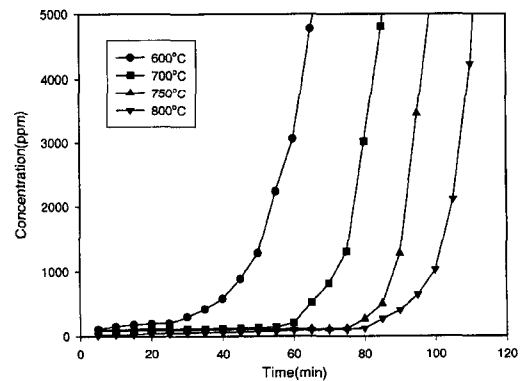


Fig. 6. Effect of temperature on H<sub>2</sub>S breakthrough curve for sulfidation of 0.335 mm oyster.

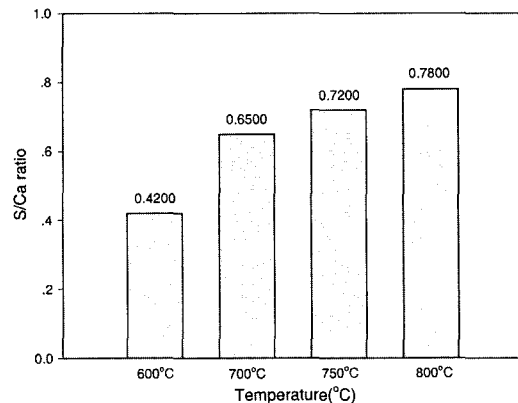


Fig. 7. S/Ca ratio of natural oyster with temperature.

이는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 650°C, 700°C, 750°C에 비해 800°C의 경우 단위 Ca당 가장 많은 S가 흡착되었음을 알 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 평균입경 0.335 mm의 석회석의 경우 최적 황화반응온도는 800°C로 확인되었다.

#### IV. 결 론

천연석회석과 굴폐각등의 탈황제를 사용하여 고정층 반응기를 사용하여 황화반응실험을 수행한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 향후 scale-up의 기초자료로 활용하기 위하여 수행한 고정층 반응기에서의 탈황반응실험결과 열중량분석의 경우와 같이 여러 가지 탈황제중 굴폐각의 탈황능이 우수하였으며, 특히 소성시키지 않는 굴폐각의 황화수소 제거능이 가장 높은 것으로 나타나 향후 굴폐각을 탈황제로 사용할 경우 소성과정이 필요없으며 높은 탈황율을 얻을 수 있을 것으로 판단되어진다.

2. 고정층 반응기 실험결과 탈황제의 입자크기는 탈황능에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 열중량분석기와는 달리 입자크기가 작을수록 탈황능이 우수한 것으로 나타났고 0.631 mm와 0.335 mm의 탈황율사이에는 큰 차이가 있으나 0.335 mm와 0.241 mm의 탈황율에는 차이가 적은 것으로 나타났다. 또한 고정층 온도가 증가할수록 황화수소 제거능이 증가하였으며 이는 열중량분석결과와 일치하는 것으로써 탈황제를 이용한 황화수소 제거시 입자크기와 고정층 반응기 온도를 고려해야 할 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. 박태준 등 : 석탄가스화 복합발전(IGCC) 기술개발 연구 계획. 한국전력공사 기술연구원 보고서, 4, 1992.
2. Mu, J. and Perlmutter, D. D. : Thermal Decomposition of Inorganic Sulfates and Their Hydrates. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 640-646, 1981.
3. Marqueen, T. J. and Carbone, D. J. : Lignari, J. Coal Gasification Combined Cycle Systems-Technical Horizons. *Proc. Am. Pow. Conf.*, **48**, 235-241, 1986.
4. Westmoreland, P. R., Gibson, J. B. and Harrison, D. P. : Comparative Kinetics of High Temperature Reaction Between H<sub>2</sub>S and Selected Metal Oxides. *Environmental Science*.
5. Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. : Evaluation of Candidate Solids for High Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases. *Environmental Science & Technology*, **10**, 659-661, 1976.
6. Sotirchos, S. V. and Yu, H. C. : Overlapping Grain Models for Gas-Solid Reactions with Solid Product. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 836, 1988.
7. Sugitani, T. *et al.* : Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. Private Communication with RTI, 1990.
8. Szekeley, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y. : Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York, 1976.
9. Tamhanker, S. S., Bagajewics, M., Gavalas, G. R. and Sharma, P. K. : Flytzani-Stephanopoulos, M. Mixed-Oxide Sorbents for High Temperature Removal of Hydrogen Sulfide. *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **25**, 429-437, 1986.
10. Freund, H. : Intrinsic Global Rate Constant for the High-Temperature Reaction of CaO with H<sub>2</sub>S. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 338-341, 1984.