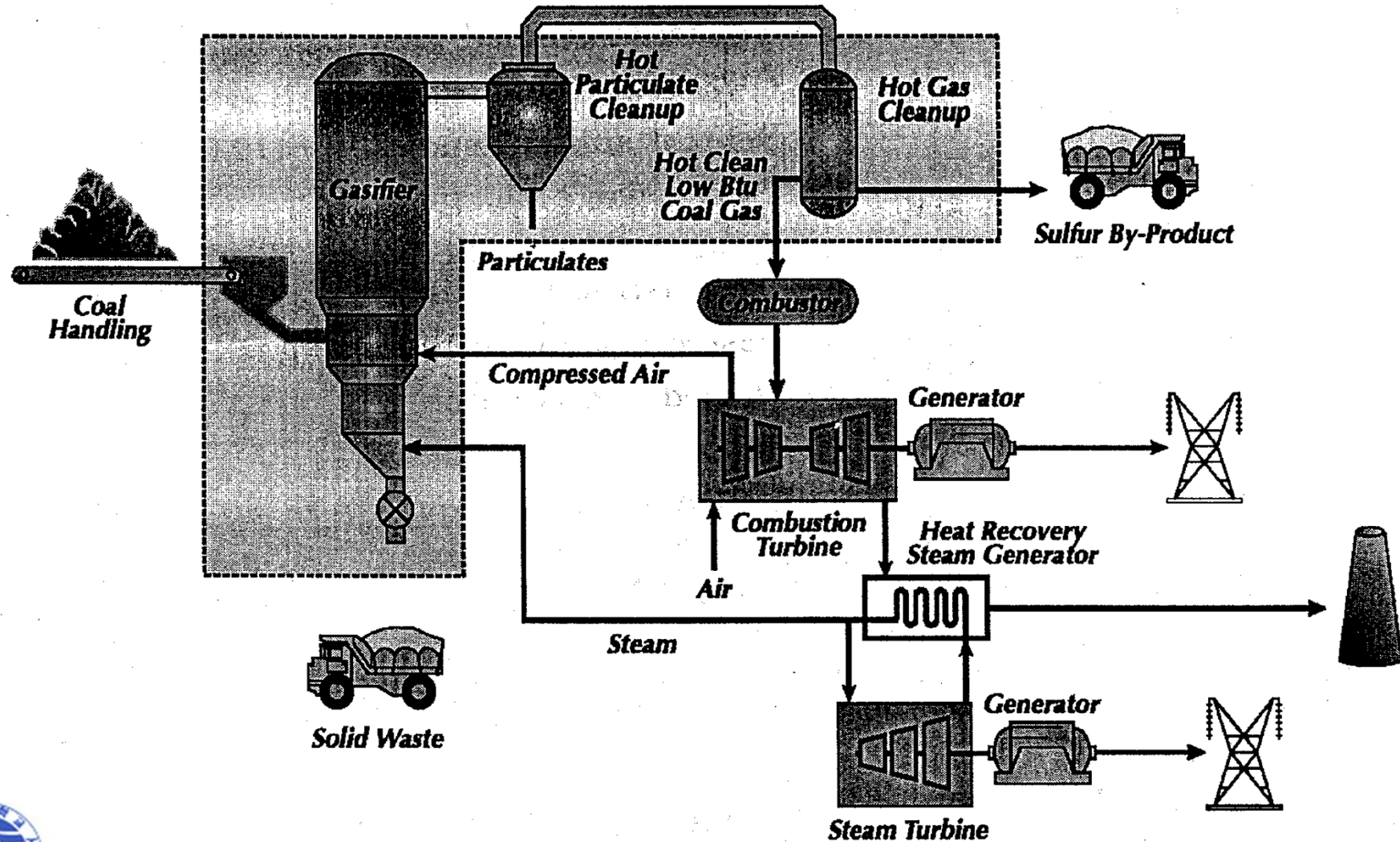


국내 고유 탈황제 개발 현황 및 가능성

tjlee@ynuucc.yeungnam.ac.kr



Integration Gasification Combined Cycle(IGCC)



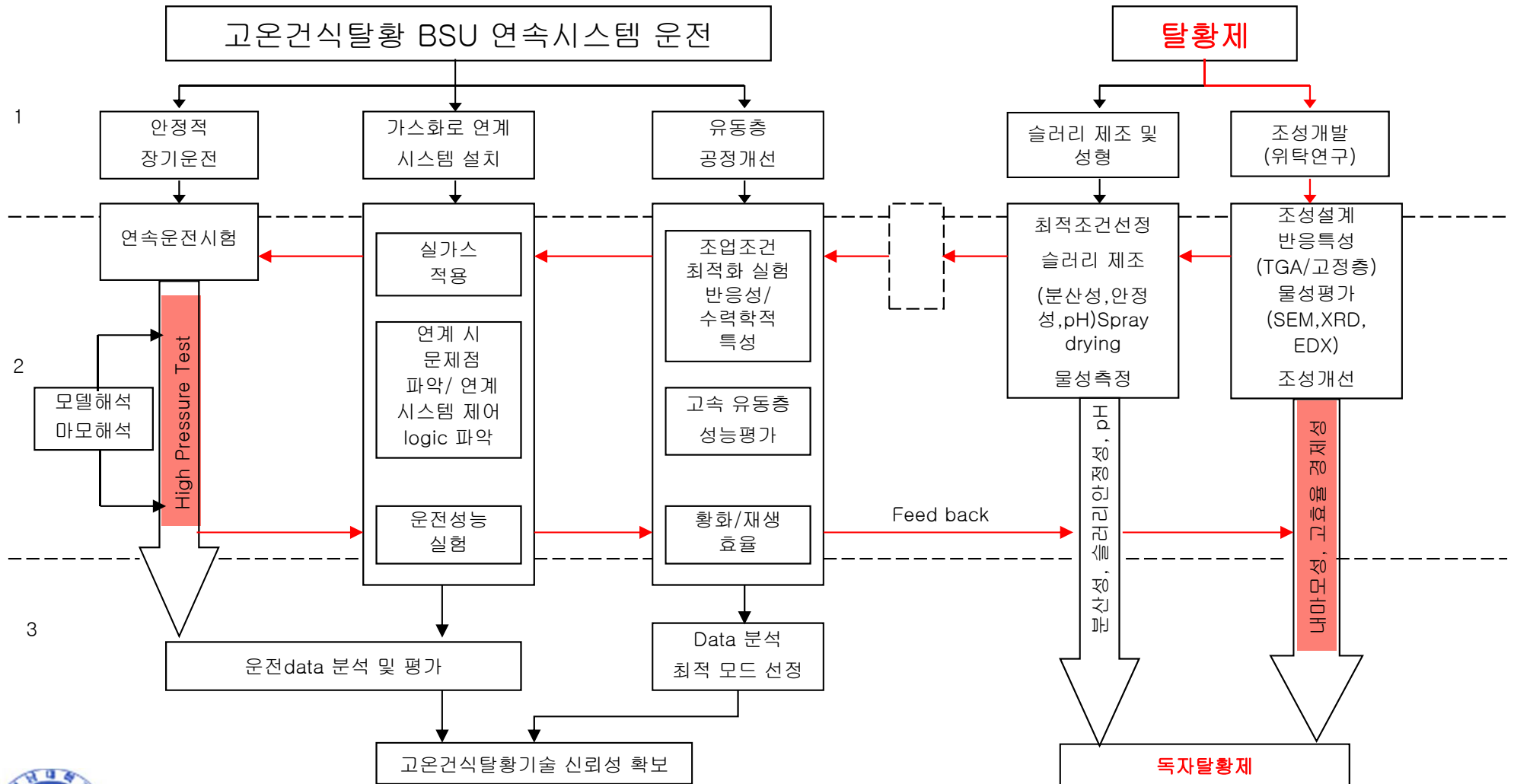
실증 및 모사기술개발 사업의 탈황부분 개발목표

주관기관 : 고등기술연구원

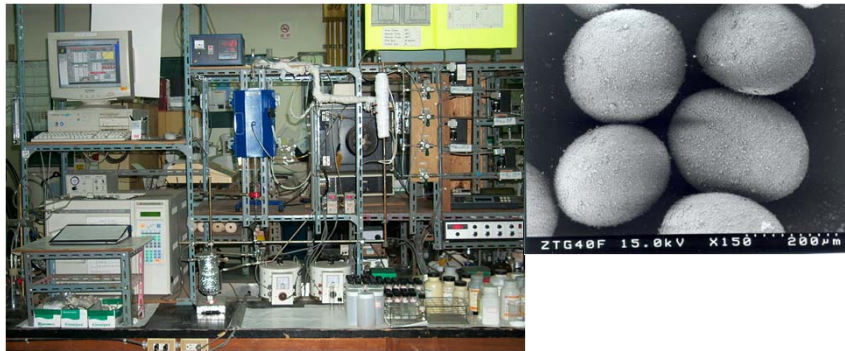
최종목표	기존 국내 보유한 가스화/집진, 가스화/탈황 설비들을 연계한 설계 및 장기간 운전의 신뢰성시험을 통한 공정기술 개발 : - 3톤/일급이하 IGCC 설비 30일 (예열/보수기간 포함) 연속운전 기술 개발 (5기압이상, 탄소 전환율 95%이상, H ₂ S가스 고온 탈황 및 고온 집진 효율 99.5% 이상)			
평가항목	선진국 수준	국내 수준	개발목표	개발 기술 검사방법
고온집진, 고온탈황 설비 연계시스템 설계 및 운전기술 특성	고온탈황연계는 Tampa 250MW급 IGCC plant에서 시도되었으나 중지. 100MW Pinon Pine의 full scale 적용실패. 고온집진은 필터의 파손문제로 아직 소규모 실증단계	Simulated gas 사용 . Bench 급 국내 고유 유동층 고온집진 공정 개발중., 고온집진 설비 운영중	고온탈황, 고온집진 효율 99.5% 달성. 연계시스템 설계, 제작, 운전기술 개발. Real가스를 사용한 고온건식 탈황시스템 장기운전.	연계시스템 현장실사 또는 사진확인. 운전 profiles와 해석결과
탈황제 설계 및 성형 성능	탈황제의 마모성 문제로 내마모성 sorbent 개발중.	개발된 sorbent의 탈황능력은 외국과 경쟁 수준이나, 대량 제조 기술 부족	국내고유 내마모성 제고. 탈황제 recipe 개발. 대량 제조 공정개발	개발 적용된 sorbent 실물 확인/성형기 등 설비사진



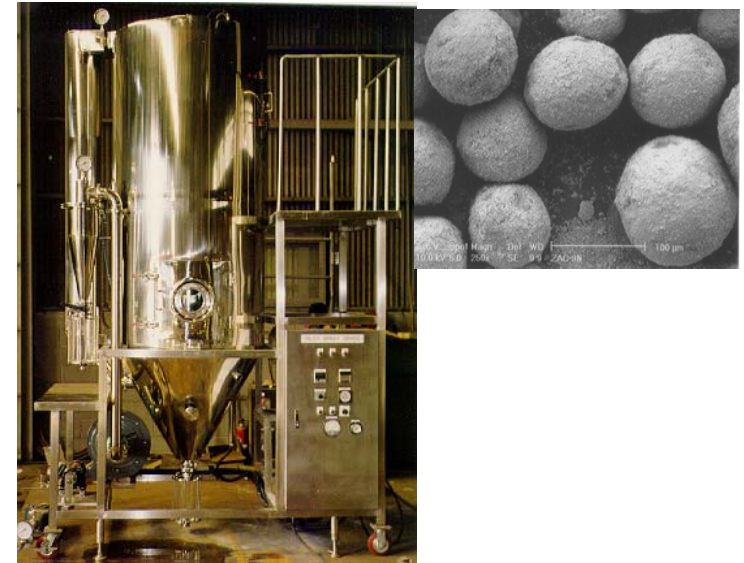
고온 탈황 연계 시스템 연구 추진 체계



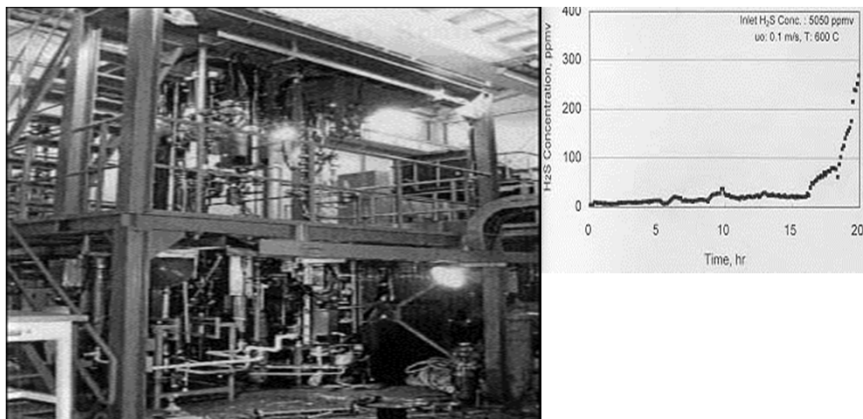
Lab. Scale 탈황장치 및 탈황제 조성연구 (영남대)



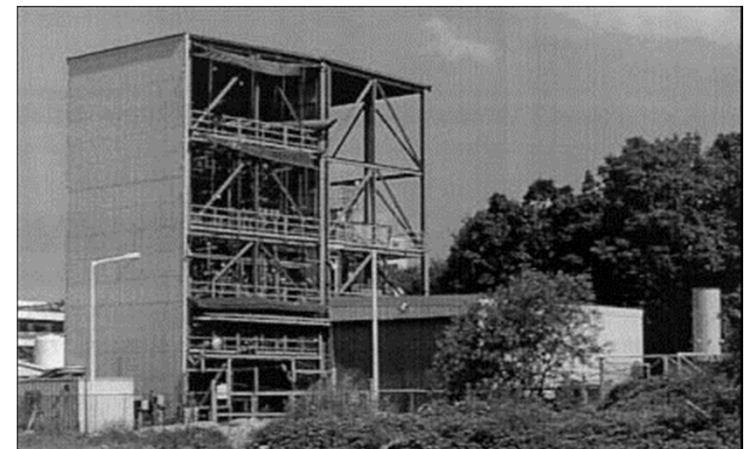
Spray dryer (KEPRI/KIER)



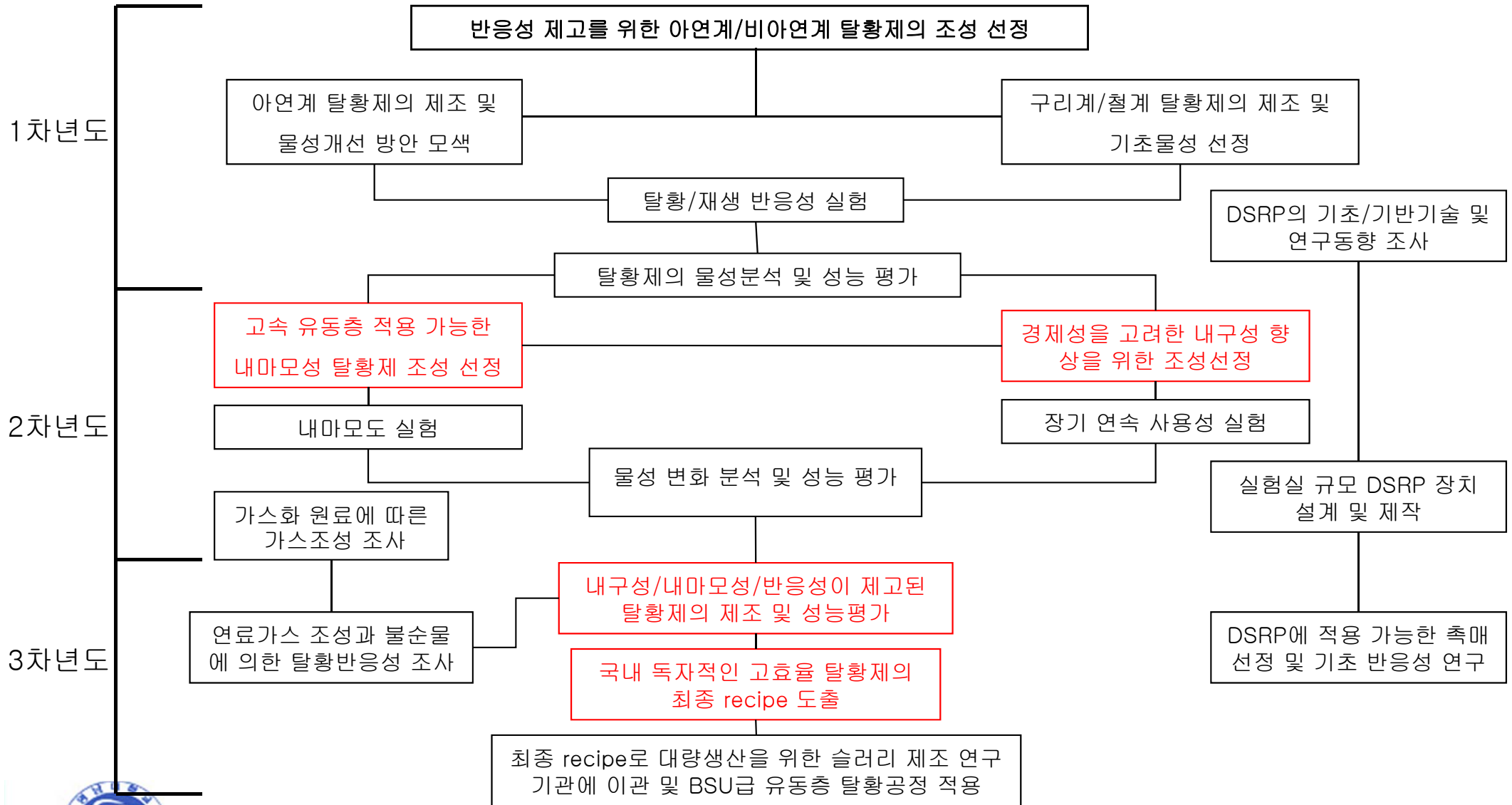
BSU급 유동층 탈황 시스템 (KIER)



Bench Scale Gasification Unit (고등기술연구원)



단계별 사업추진체계



국외 탈황제 기술 동향

제조사	탈황제 (제조원료)	실험 조건	참고 사항
METC	CST series (Mn based) JS (Ni, Cu, Al ₂ O ₃) METC - 9 (50% Zinc Oxide) METC - 10 (Zinc based)	Fixed-bed, S:343~538℃, R:871℃, 15psig S:704℃, R:871℃, 15psig - Fixed-bed, S:538℃ (38psig), R:649℃, (39.7psig)	- Fixed-bed 50 cycle HP Bench Scale 50 cycle Bench Scale
RTI	ZT-4L (ZnO, TiO ₂) CMP-1,5 (ZnO, TiO ₂) ZT-4, 180μm (1.5 ZnO/TiO ₂) ZT-4L, UCI-1 (1.5 ZnO/TiO ₂) CMP-5, 80μm (1.5 ZnO/TiO ₂) CMP-107 (ZnO, TiO ₂) MCRH-1,10 (Zinc based)	Fluidized-bed, S:600℃ (20atm), R:730℃, (20atm) S:600℃ (18atm), R:600~650℃ - - - TRTU, 627~663℃, 100psia Fixed-bed(HPHT), S:343~538℃, R:400~650℃	Att. Loss : 17% (5hr) Spray - dried 100 cycle at RTI Bench Scale 5~6 Days Enviropower 15MWe 50cycle at MW Kellogg TRTU 160μm -
TDA	40ZN (Zinc based) TMZ-6 (ZnO, TiO ₂)	S:490℃, 11atm Moving-bed, S:538℃, R:700℃	Moving, Fluid, Transport, Fixed -



제조사	탈황제 (제조원료)	실험 조건	참고 사항
Tuskegee Univ.	ZnO, TiO ₂	350~550℃	-
Minnesota Univ.	FORM4-A (Mn based) C series (Mn based)	Fixed-bed, 900℃ Fixed-bed, S:500℃(1atm), R:900℃, (1atm)	- -
Phillips	Z-Sorb™ (Zinc based)	S:399℃(20atm), R:600℃, (20atm)	Moving, Fluid, Fixed-bed
	Z-Sorb™ (Zinc based)	S:535℃, R:580~730℃	Fixed-bed
	Z-SorbE (Zinc based)	Moving-bed, 538℃, 5atm	-
	Z-SORBIII (Zinc based)	-	200HR Testing at GE PDU
	Z-SORBIV (Zinc based)	-	-
	Z-SORBIII-M (Zinc based)	Fixed-bed, S:482℃(20atm), R:566℃(7atm)	-
E & A Associates	ICCI-2 (Excess TiO ₂)	-	Bench Scale
UCI	ICCI-1,2 (ZnO,TiO ₂)	Moving-bed(GE), 482℃, 20atm	-
IGT	IGTSS series	Fluid-bed, S:350~550℃, 20bar	-

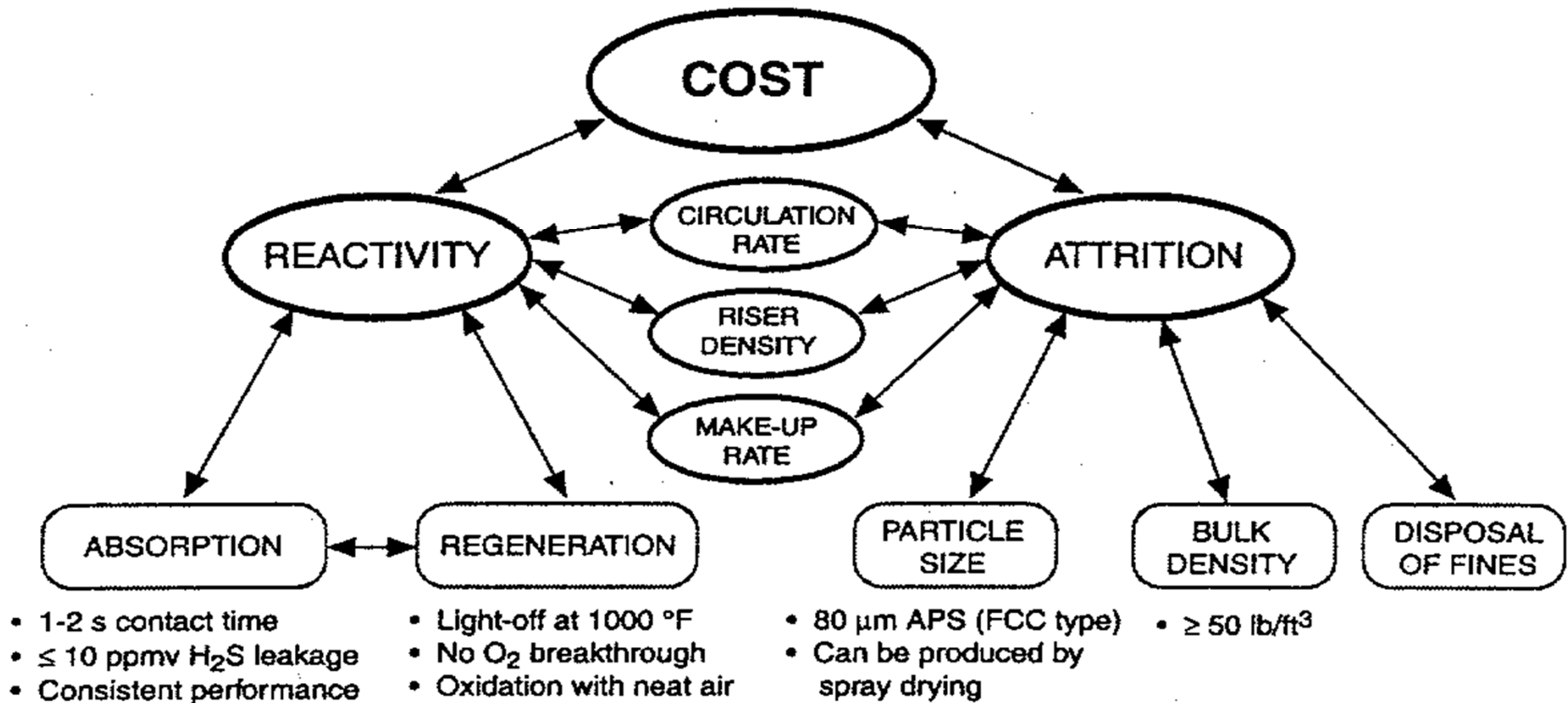


국내 아연계/비아연계 탈황제의 개발 현황

구분	Sorbents	Developer	Reaction Condition
아연계	ZAC series	한국전력	S : 400 ~ 650℃ R : 500 ~ 700℃
	ZT series ZTE series ZTG series ZA series ZAA series	영남대	S : 480℃ / 650℃ R : 580℃ / 650℃
	ZT series ZTF series ZTC series	경북대	S : 480℃ / 650℃ R : 580℃ / 650℃
비아연계	Mn 계 series	고려대	S : 550℃ , R : 550℃
	CS series CMS series	충남대	450 ~ 550℃
	FS series	한양대	450 ~ 600℃



Criteria for Commercial Sorbents Selection

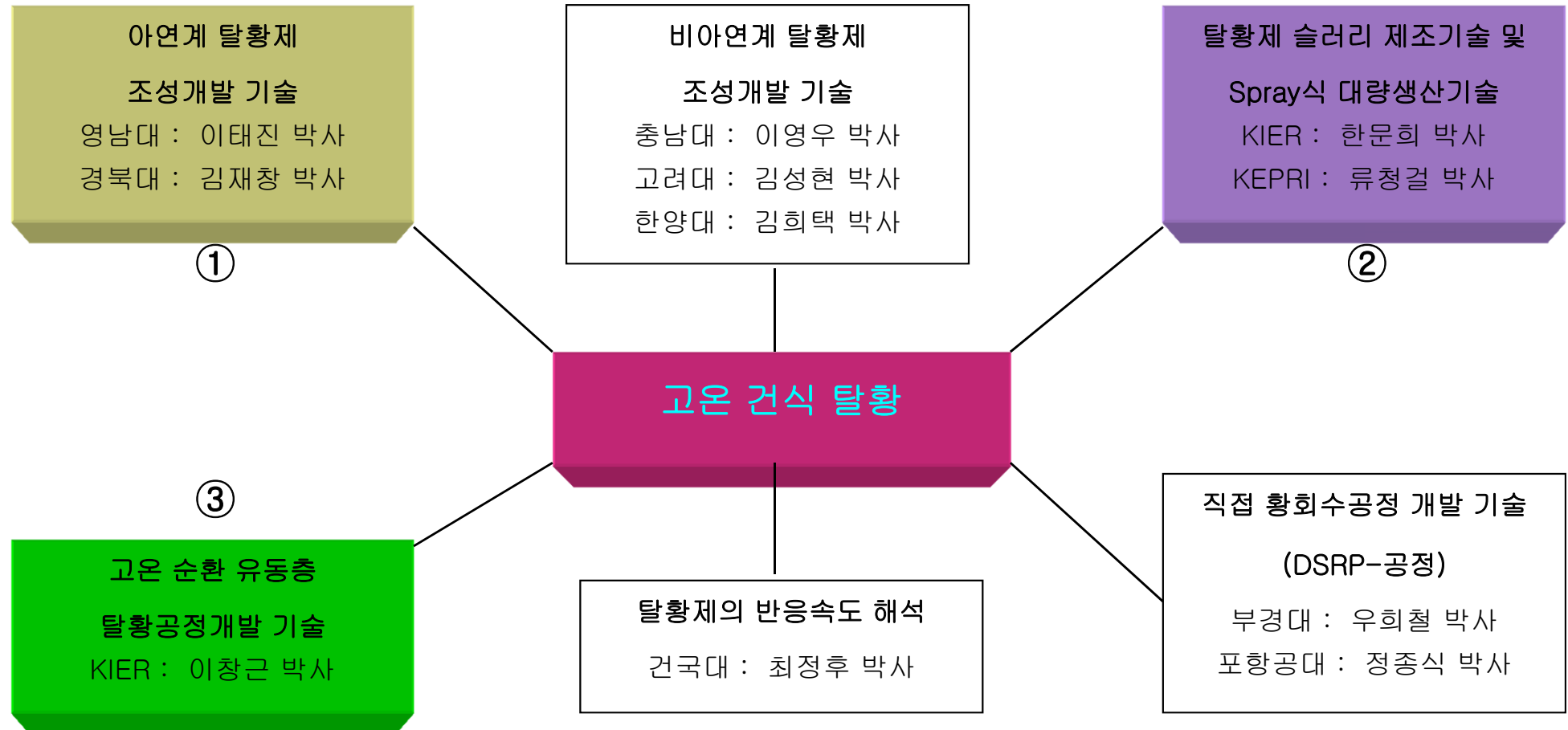


탈황제 개발의 핵심 기술

- 고온·중온 건식 탈황제 제조기술 확보 및 물성 개선 요구
- 유동층 탈황공정에 적합한 내마모성 탈황제의 개발
- 분말 고품 탈황제의 성형 및 조립 기술
- 탈황제의 대량생산에 따른 실증용 탈황제의 제법 개발
- 직접 황회수 공정을 통한 재생가스 중의 SO_2 를 원소황으로의 전환
- 적용 연료의 다양화에 따른 유황성분 제거에 적합한 탈황기술개발
- Trace contaminant 제어 시스템에 관한 연구
- 국내산 고온·중온 건식 탈황제의 Pilot Test



국내 탈황 관련 보유 기술



❖ 현재 ①②③은 연계 시스템 체계로 연구 진행중

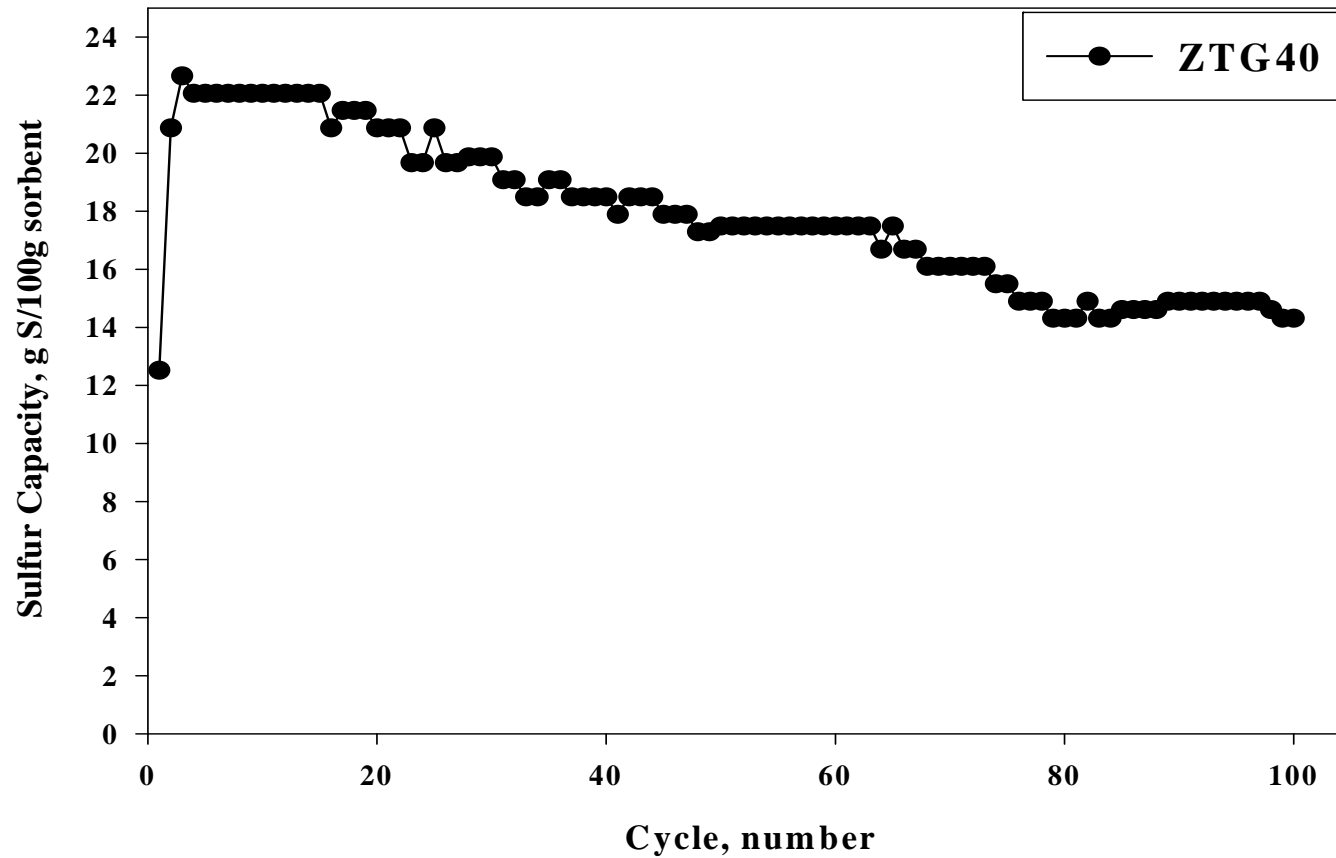


국내 기술의 제약점

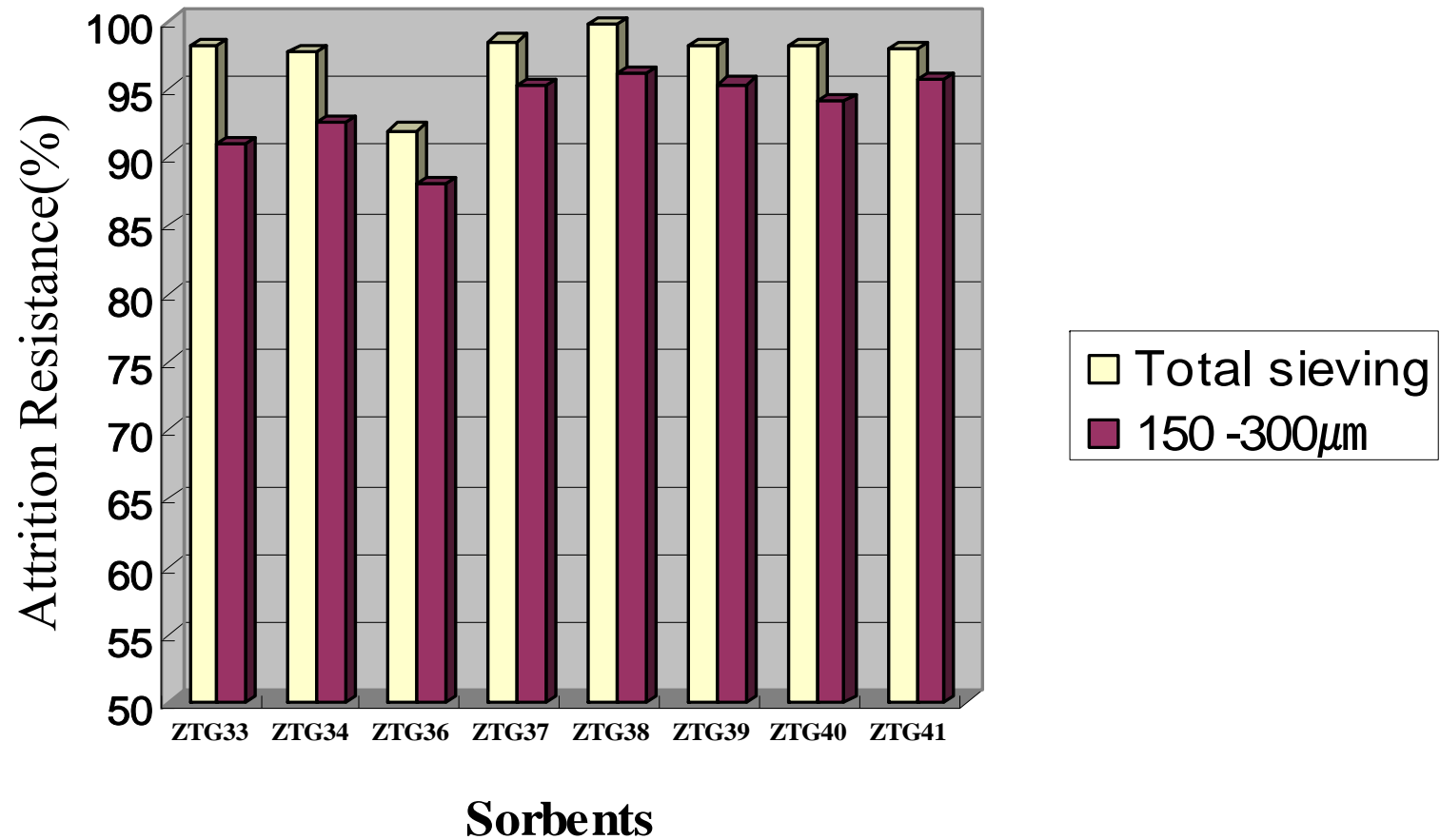
- 국내외 탈황제 관련 기술 현황을 비교할 경우 국내기술은 선진국 기술 수준에 가깝게 연구가 진행 중이지만 Lab.scale Test 에 한정되어 있다.
- 아연계 및 비아연계의 상당수 조성이 최근까지의 특허에 묶여 있어 특허 회피 노력이 필요하다.
- 한국의 Clean Coal Technology 관련 기술의 도입형태 및 시기선정에 따라 개발되는 국내고유 기술의 적용 상황이 유동적이다.



Multi-cyclic Reactivity of Zinc-based Sorbent



Attrition resistance of Zinc-based Sorbents



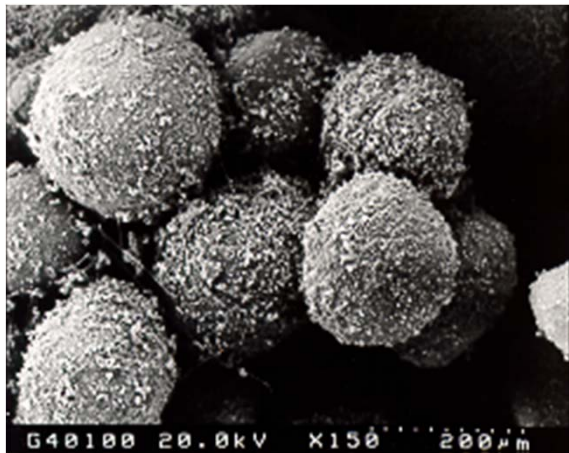
Scanning Electron Microscopy of Zinc-based Sorbent



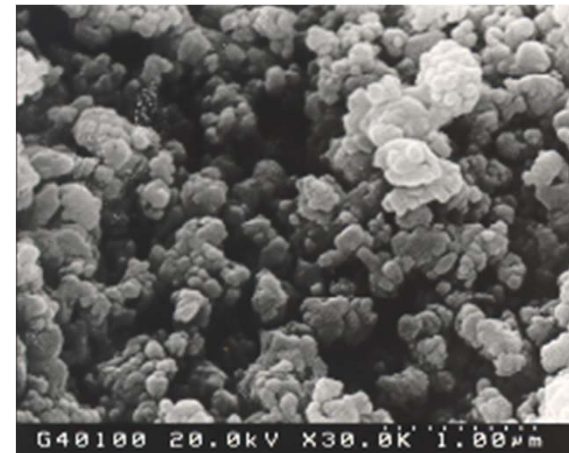
ZTG40 (Fresh, X 150)



ZTG40 (Fresh, X 30000)



ZTG40 (100cycle, X 150)



ZTG40 (100cycle, X 30000)

국외 ZnO/Al₂O₃계 탈황제의 연구 현황

U.S patent	Sorbent	Additives(wt%)	Sulfidation Temperature	Regeneration Temperature
5,094,996	A : ZnO/Al ₂ O ₃ (50:50)	-	538 °C	632 °C
	B : ZnO/Al ₂ O ₃ (47.6:47.6)	Ni/Mo/P(1.08/5.4/0.57)		
	C : ZnO/Al ₂ O ₃ (46.8:46.8)	Fe(6.3)		
	D : ZnO/Al ₂ O ₃ (47.2:47.2)	Ni(5.7)		
	E : ZnO/Al ₂ O ₃ (47.6:47.6)	Cu(4.7)		
	F : ZnO/Al ₂ O ₃ (47.8:47.8)	Co(4.5)		
4,725,415	A : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (100:0)	Co/Mo(3.1:8.3)	357 °C	370 ~ 815 °C
	B : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (65:35)	Co/Mo(2.2:10.8)	399 °C	
	C : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (65:35)	Ni/Mo(2.2;10.8)	357 °C	
	D : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (54:46)	Co/Mo(2.4:8.0)	357 °C	
	E : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (38:62)	Co/Mo(2.6:6.5)	357 °C	
	F : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (10:90)	Co/Mo(5.1:15.0)	360 ~ 380 °C	
	G : Zn ₂ TiO ₄ /Al ₂ O ₃ (:100)	Co/Mo(3.2:7.8)	360 °C	
5,358,921	A : ZnO/Al ₂ O ₃	Ni(7.8)	425 °C	621 ~ 676 °C
	B : ZnO/Al ₂ O ₃	Ni(6)		
	C : ZnO/Al ₂ O ₃	Ni(4)		
4,371,458	Alumina, Zinc titanate	Cobalt, Molybdenum	350~400 °C	316~427 °C



국내 ZnO/Al₂O₃계 탈황제의 연구 현황

Developer	Sorbent	Additives(wt%)	Sulfidation/Regeneration Temperature	Sulfur Capacity (g S/100g Sorbent)	
Yeung Nam UNIV.	A : ZnO/Al ₂ O ₃ (95:5)	-	650 / 650 °C	8.1	
	B : ZnO/Al ₂ O ₃ (90:10)	-		11.9	
	C : ZnO/Al ₂ O ₃ (85:15)	-		14.1	
	D : ZnO/Al ₂ O ₃ (80:20)	-		11.1	
	E : ZnO/Al ₂ O ₃ (75:25)	-		20.3	
	F : ZnO/Al ₂ O ₃ (70:30)	-		20.1	
	G : ZnO/Al ₂ O ₃ (65:35)	-		13.2	
	A : ZnO/Al ₂ O ₃ (75:25)	-	480 / 580 °C	11.9	
	B : ZnO/Al ₂ O ₃ (70:30)	-		11.5	
	C : ZnO/Al ₂ O ₃ (65:35)	-		11.4	
	ZnO/Al ₂ O ₃ (67.5:22.5)	FeO(OH), Fe, Fe ₂ O ₃ (10)		480 / 580 °C	5.1, -, -
		Mn(10)			18.3
		Co (10)			12.4
		Ni (10)			19.8
Zr (10)			16.9		
Ca (10)			13		
V (10)			-		
CuO, Cu ₂ O (10)		-			
Mo (10)		-			



고온 건식 탈황제 개발의 당면 과제

- **중·저온**에서 탈황/재생성이 우수한 고효율 탈황제의 개발
- 고속 유동층에서 견딜 수 있는 **내마모성** 탈황제의 개발
- 연속 사용성이 우수한(**내구성**) 탈황제의 개발
- H₂S gas를 수 ppb 이하로 조절 가능한 탈황제의 개발

(석탄가스의 연료전지 적용 가능성 결정)



결론

- 국내의 탈황 관련 기술 보유 기관간의 연계성 있는 연구의 추진이 절실하며 feed-back 형식의 연구추진에 의해서 실증용 탈황제 개발이 필요하다.
- 다양한 첨가제와 지지체 등의 조성을 적용하고 특허에 따른 틈새공략을 노려야 한다.
- 아연계와 비아연계 연구에서 동시 다발적인 연구추진과 연계성을 유지한다면 선진국과 차별화된 국내 고유의 고효율 탈황제의 개발 가능성이 충분히 있다고 사료된다.

