

IGCC용 탈황반응기 설계제작 및 탈황제의 기초물성 실험

위 영호, 이 정수, 이 중범, 김 중영
한국전력공사 전력연구원

A Study On Desulfurization System and Sorbent Characterization for IGCC

Wi Young Ho, Lee Joung Su, Lee Joong Beom, Kim Chong Young
Korea Electric Power Research Institute

서론

매장량이 세계적으로 풍부할 뿐만 아니라, 지역적으로도 편재되어 있지 않은 에너지원인 석탄을 활용하는 석탄가스화 복합발전은 새로운 대체에너지 이용기술로 주목받는 신기술 분야이다. 석탄가스화 복합발전(IGCC)은 원료 석탄을 분쇄한 후 가스화제(증기, 산소 또는 공기)와 함께 가스화로에 공급하여 CO, H₂ 등의 가연성 가스를 생성한 후, 가스냉각기에서 가스를 냉각하고 분진 및 H₂S, COS 등의 황산화물을 가스정제 과정을 거친 후 가스터빈 연료로 사용하여 발전하고, 가스터빈의 배열을 HRSG에서 회수하여 가스냉각기로 부터 회수된 증기와 함께 증기터빈에 보내 발전에 이용하는 복합발전 방식이다.

IGCC공정은 크게 석탄가스화기, 가스정제 및 발전부분, 그리고 이들을 최적의 조건으로 묶어주는 Integration기술로 구성되며, 탈황공정은 가스정제 부분에 속하는 것으로, 종래의 석유화학공업 및 천연가스공업의 경우 생성된 황화 가스를 유기용매나 알칼리성 수용액에 흡수시키거나 물리적 흡착법을 이용하는 저온 습식법이 산업공정에 주로 이용되었다. 그러나 이와 같은 습식공정의 경우, 가스화로에서 생성된 고온의 석탄가스를 정제하기 위하여 저온으로 냉각시켜야 하고 다시 600℃ 이상의 고온으로 가열 하여야 하는 열효율적 측면과 2차 오염물질의 발생등의 문제점이 제기되어 최근에는 400℃ 이상의 고온건식 탈황 공정이 활발하게 연구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 석탄가스화 공정에서 생성된 연료 가스중의 H₂S와 COS를 제거하기 위하여 충 물질의 완전 혼합특성으로 열 및 물질전달이 우수한 유동층 반응기를 이용 하였다. 공정 설계에는 ASPEN CODE를 이용한 Simulation Data를 적용하였으며, 400℃이상의 고온에서 H₂S에 대하여 높은 선택적 화학 반응성과 높은 재생성 및 장기간 사용에도 내마모성이 우수하다고 알려진 zinc titanate계 탈황제를 적용하였다.

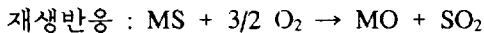
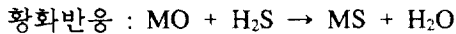
본 연구의 주요 내용은 zinc titanate의 금속산화물의 혼합비, 유기 및 무기 바인더의 종류, 제조방법 등의 변수를 가지고 합성되는 zinc titanate의 상 변화 및 입자의 구형성, BET 표면적, SEM, EDS 등의 특성화 작업을 수행하여 제작된 장치의 운전을 위한 기본 데이터를 구축하려 했다.

이론

400℃이상의 고온에서 입자상 탈황제에 고온가스를 접촉시켜 가스중의 황화합

물인 H₂S 및 COS 등을 흡착 제거하는 방법으로 흡착된 탈황제는 공기, 증기, 탄산가스등으로 재생되며 재생시 배출되는 황화합물은 황이나 황산으로 변화시켜 회수 한다. 전체 탈황공정은 탈황반응기(Sulfidation), 재생기(Regeneration), 황화물 처리장치(Absorber)등으로 구성되며, 반응기의 형식에 따라 고정층, 이동층, 유동층, 등으로 분류할 수 있으며 각각의 장단점을 갖고 있어 원하는 목적에 따라 최적의 공정 선택이 중요하다.

유동층 반응기는 입자의 유동에 기인한 혼합특성이 우수하여 물질 및 에너지 전달이 우수하고 국부적인 열피로 문제점 등을 해결할 수 있는 장점 때문에 많은 공정에 채택 되어왔다. 고품 입자상 탈황제로는 칼슘계, 철계, 동계, 아연계, 등과 같은 금속산화물 및 요구조건에 맞게 적절이 합성된 복합금속산화물 등이 널리 사용되고 있다. 황화반응과 재생반응시 일어날 수 있는 기본반응식은 아래와 같이 표현할 수 있다.



전형적으로 탈황탑에서의 황화반응속도는 매우 높고 온도의 의존도는 재생반응에 비해 그리 크지않다. 반면에 재생반응의 경우 아주 높은 발열 반응임에도 반응 속도는 상대적으로 낮다.

고온고압 탈황반응기 설계제작

IGCC용 고온건식 탈황장치 기술개발에 필요한 기초자료를 습득하고, Parameter Study를 통하여 Pilot급 고온건식 탈황장치의 설계자료의 확보와 시스템의 운전 에 필요한 기본 자료를 도출함과 동시에 화학적 반응성이 우수하고 기계적 강도가 우수한 탈황제의 개발, 개발된 탈황제의 탈황 반응특성 및 수명실험등을 통하여 최적의 탈황제를 제안하기 위하여 Lab Scale급 유동층 탈황 반응기를 설계 제작 하였다. 반응기 및 부대설비의 상세 설계를 위하여 고온 고압 반응기 전체의 Heat & Mass Balance를 ASPEN CODE를 이용하여 산출하였으며, 실험장치는제작 특성상 가스공급부, 증기발생기, 가스혼합 및 예열부, 주요 반응부(황화/재생), 배가스처리부 그리고 가스 분석부로 구성되며, 황화수소에 의한 부식의 영향을 고려하여 탈황, 재생탑 및 황화수소가 공급되는 배관은 Allon Process 처리된 (미국, Allon Co.) SUS316 재질을 사용하였고, 전 설비는 방폭설계 등 최대한의 안전성을 고려하였다. 장치의 상세 설계도면은 그림 1에 나타나 있다.

본 장치의 제어계측 및 감시는 PLC, P/C를 통한 Auto 개념에서도 개별기기에 대한 수동 조작이 가능하도록 했고 Local 운전도 가능하도록 되어있다.

탈황제 특성화 실험

본 연구에 사용된 탈황제는 압출성형에의해 제조된 zinc titanate와 그레놀레이션 방법에 의해 제조된 zinc titanate 및 분무건조법에의해 제조된 탈황제를 대상으로 하였으며, 이들 탈황제의 물리적 화학적 특성을 규명하기 위하여 탈황제의 BET 표면적측정, 입자크기분포, 기공크기분포, XRD(X-ray Diffractometer), SEM-EDS (Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Spectrometry)를 수행하였다.

결과 및 토론

고온건식 탈황장치의 공정 운전조건은 550 - 650°C, 10kg/cm²를 적용하며, 탈황제로는 다양한 종류의 활성성분과 담체 성분을 선택하여 제조 변수 및 제조방법을 달리하여 동일 운전 조건에서 가장 우수한 성능의 탈황제를 제안 하고자 설계대상으로 zinc titanate를 선정 하였다. 유동화 속도는 적절한 유동조건을 유지하며 입자의 마모에의한 비산손실을 억제할 수 있는 범위인 0.4m/s를 적용하였다.

Extrusion 방법으로 제조된 zinc titanate를 XRD Study를 통하여 화합물의 결정구조를 관찰하였다. Zn/Ti비를 1.5로하여 제조한 zinc titanate의 XRD 결과를 그림 2에 나타냈다.

ZnTiO₃의 경우에는 2θ 각이 24도, 30도, 33도, 그리고 35.4도 부근에서 특성 peak가 나타나고, Zn₂TiO₄는 2θ 각이 30도, 35.3도 정도에서 특성 peak가 나타나며 Zn₂Ti₃O₈는 2θ 각이 30도와 35도에서 특성 peak가 나타나는 것으로 이미 보고된 바 있다. 그림에서 보듯이 ZnTiO₃ 상에 비해서 Zn₂Ti₃O₈가 현저히 성장된 특성 peak를 확인할 수 있으며, 이는 Gangwal등이 보고한 내용과 일치함을 알 수 있었다.

BET표면적을 측정하기 위하여 ASAP-2000의 Autosorb 자동 가스흡착시스템을 사용하였고, BET 표면적의 측정 값은 3.2m²/g로 이는 Gupta 와 Gangwal이 제시한 압출성형법으로 제조한 zinc titanate 의 BET 표면적의 값인 3.5 m²/g와 근접하게 나타났다.

SEM/EDS분석 결과 zinc titanate의 표면구조는 그림 3에 나타냈으며 Zn/Ti의 비는 1.5로 합성에 사용한 원료물질의 혼합비와 일치함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. M. Saffer, A. Ocampo, and C. Laguerie., *Int. Chem. Eng.*, 28, 46(1988)
2. 지평삼, 김종진, 정진도, 김남호, "석탄가스화 복합발전 기술동향", 대한기계학회, 32(12),1076(1992)
3. R. P. Gupta, S. K. Gangwal, "Enhanced Durability of high Temperature Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications", Topical Report to METC, Contract No. DE-AC-88MC25006, 11(1992)
4. Gupta, R. P., Ganwal, S. K.: "High Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench Scale Fluidized Bed Reactor for 100 Cycles", Topical Report to DOE/METC. Contract No. DE-AC21-88MC25006, June(1993)
5. 지평삼, 박태준, 김종진, "석탄가스화 복합발전 기술", 화학공업과 기술, 11(2), 14(1993)
6. Arthur Aidag : U.S. Patent 4,447,592
7. 박영철, 손재익 : "석탄가스 탈황기술 개발현황", '92 에너지 R&D 봄호, 한국에너지기술연구소(1992)
8. Larry A. Bissett, "METC Fluid-Bed Hot-Gas Desulfurization PDU", DOE/METC-94/1008, Vol.1 (1994)

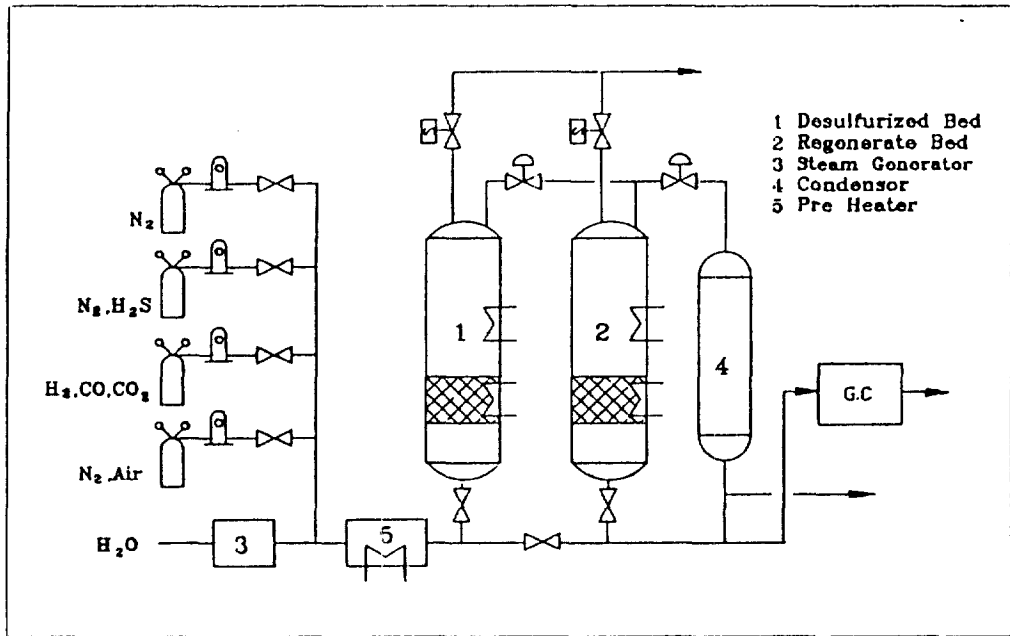


그림 1. IGCC용 탈황반응 시스템

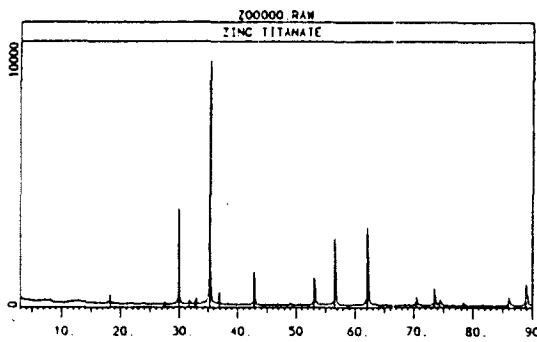


그림 2. zinc titanate 탈황제의 XRD Pattern (Zn/Ti = 1.5)

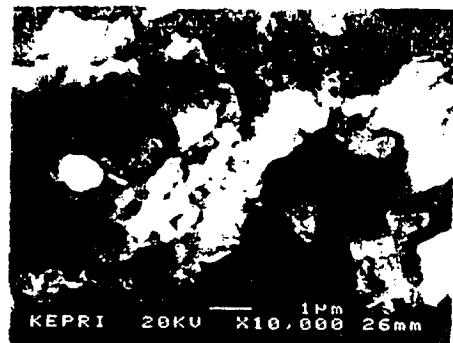


그림 3. zinc titanate 탈황제의 SEM 사진 (Zn/Ti = 1.5)