

아연계 탈황제를 이용한 유동층 고온건식탈황 연속운전 실험

조성호, *이봉희, 이승용, 이창근
 한국에너지기술연구원, 유동층기술연구센터
 *충북대학교 화학공학과

Continuous Operation of Zinc-based sorbents in a Fluidized Hot Gas Desulfurization reactor

Sung-Ho Jo, Bong-Hee Lee*, Seung-Yong Lee and Chang-Keun Yi
 Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research
 *Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University

서론

고온건식 탈황기술(HGD: Hot Gas Desulfurization)은 석탄가스에 있는 화학적 불순물 중 주로 황성분(예 H_2S)을 고온고압에서 재생 가능한 금속산화물 흡수제를 사용하여 제거하는 기술이다. 고온건식탈황은 연료가스에 있는 열을 가능한 한 보존하여 발전효율을 증가시키고, H_2S 제거에 사용되는 흡수제를 재생, 반복(multicycle) 사용하는 것이 경제적이고 환경적으로도 바람직하다.

고온건식탈황기술의 핵심기술은 탈황제개발과 공정기술개발로 나누어 볼 수 있다. 국내에서의 고온건식탈황기술은 1996년부터 시작하여 국내고유 탈황제개발과 유동층공정으로 구성된 고온건식탈황공정개발 연구가 진행 중에 있다. 탈황제 개발은 유동층과 고속유동층에 적합한 국내고유 탈황제를 kg단위로 성형하여 공정개발에서 반응특성 실험을 하였다[1]. 탈황공정개발연구는 유동층공정을 이용한 독자적인 고온건식탈황공정 모드를 제안하여 기포유동층, 기포유동층공정으로 구성되어 있는 벤치규모의 황화, 재생연속탈황장치에서 탈황제(EZ4)를 이용하여 100 시간동안 연속실험을 수행하였다[2]. 기포유동층보다 큰 유속에서 조업되는 고속유동층은 높은 유속에서 조업이 이루어지므로 고체입자의 재순환이 격렬하게 이루어지고, 기체-고체간의 접촉효율이 높아서 여러 가지 기체-고체 반응기에 적용되어 활용되고 있다. 고속유동층은 기포 유동층 방식에 비해 유속이 빠르므로 가스 처리량이 증가하고 장치비가 감소한다는 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 고속유동층과 기포유동층 반응기로 구성되어 있는 연속순환 고온건식탈황장치에서 장기연속실험으로 황화-재생반응특성과 입자특성을 종합적으로 분석하고자 한다. 이러한 결과는 국내에서 개발된 탈황제를 벤치규모 유동층반응기에서 성능평가와 향후 탈황공정설계 및 대형화(scale-up)에 이용될 엔지니어링 자료를 얻고자 한다.

실 험

가. 탈황제 물성

실험에 사용된 ZTO-26 탈황제는 기포유동층 또는 고속유동층 공정에 적용할 수 있는 탈황제로 영남대에서 개발하고 한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터에서 분무건조법에 의해 성형되었다. 탈황제의 입자분포는 30 - 100 μm 의 범위의 분포를 갖고 입자의 평균직경은 65 μm 이고, 충전밀도 0.86 g/cm^3 , 입자밀도는 1.47 g/cm^3 이다. BET 표면적은 3.09 m^2/g , 평균기공부피 0.42 cm^3/g , 평균기공직경 957 Å이다. 물리적 특성인 마모도 측정은 ASTM D5757-95의 장치와 방법에 의하여 측정하였다. 내마모도는 탈황제를 50 g 주입하여 10 slpm의 유속에서 마모지수(AI)이 52.4 %이었고, 수정 마모지수(CAI)는 30.2 %이다.

나. 실험장치

Fig. 1은 BSU(Bench Scale Unit)급 고온건식 탈황장치이다. BSU 장치는 고온고압(800 °C, 10 atm)장치로 크게 고속유동층반응기, 기포유동층반응기, 사이클론, 필터, loopseal과 슬라이드밸브로 구성되어 있다. 기포유동층반응기는 직경이 0.1 m, 높이가 1.2 m이고 고속유동층반응기의 경우는 반응기 밑 부분은 직경이 0.035 m, 높이 0.5 m이고 위 부분의 직경은 0.25 m, 높이 5.5 m로 총 고속유동층 길이는 6 m이다. 반응기온도는 고속유동층과 유동층반응기, loopseal에는 전기로(heater)를 설치하였고 standpipe와 수평관, 사이클론은 온도가 떨어지지 않도록 보온되었다. 반응기에 주입되는 기체유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 수평관, 유동층 반응기, loopseal 3곳을 각각 독립적으로 제어한다. 반응기의 압력은 반응기 후단에 설치된 압력조절밸브를 사용하여 조절하였다. 반응기후단에 비산되는 입자의 특성을 측정하기 위하여 반응기 상부후단에 사이클론과 필터가 설치되어 있다. 두 반응기에서 배출되는 가스는 응축기를 거쳐 먼지와 수분을 제거 후 분석기로 주입된다. 황화반응기에서 배출되는 가스 CO, H₂, CO₂는 infrared 분광법을 이용한 Uras14로 측정하고 H₂S는 UV 분광법을 이용한 Radas2를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 황화합물인 H₂S, COS, SO₂분석은 FPD(Flame Photometric Detector)가 장착된 가스 크로마토그래프 HP 5890을 이용하여 측정하였다. 재생반응에서 배출가스인 SO₂는 Uras14 분석기를 사용하였고, O₂가스는 paramagnetic 방식으로 Magnox 16 분석기를 사용하였다.

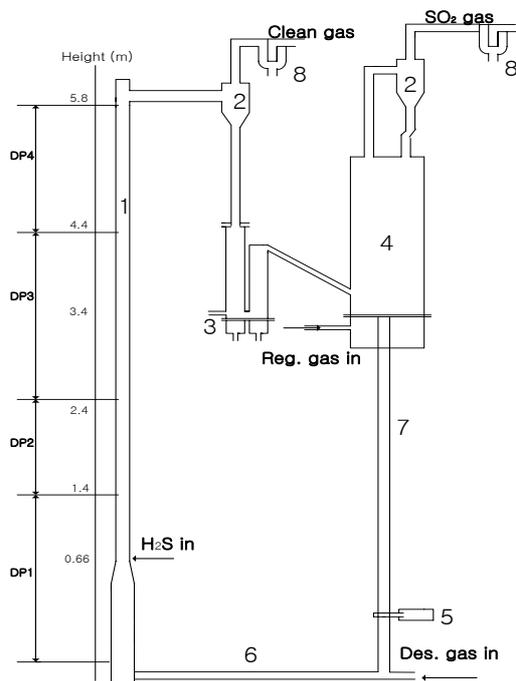


Fig. 1. Schematic of a bench scale unit of the hot gas desulfurization

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Fast fluidized reactor | 2. Cyclone |
| 3. Loopseal | 4. Bubbling fluidized reactor |
| 5. Silde valve | 6. Horizontal pipe |
| 7. Standpipe | 8. Bag filter |

재생반응은 반응온도 700 °C에서 O₂가스는 9 %에서 수행하였다.

결과 및 고찰

가) 반응기 압력균형과 반응기온도

고온건식탈황공정은 고온고압상태에서 탈황제입자가 황화반응기와 재생반응기 사이를 연속적으로 순환공정이다. 두 반응기의 압력, 온도와 고체순환량을 어떻게 유지하느냐가 공정의 안정적 운전을 위하여 필수적이다. 두 반응기의 압력균형은 특히 황화반응기로는 환원성 연료가스가 주입되고 재생반응기로는 산화성 가스가 주입되기 때문에 가스가 서

로 혼합되지 않고 탈황제 순환이 이루어져야 한다. 황화반응기와 재생반응기의 출구에는 각각 압력을 제어하는 밸브가 설치되어 각 반응기의 압력을 제어한다. 본 공정에서는 두 반응기사이의 압력차이가, $\Delta P_{\text{between}}$ 를 $\pm 1000 \text{ mmH}_2\text{O}$ 이상이 되면 전 공정의 압력균형이 깨지면서 기체의 역흐름과 고체순환의 흐름이 원활하지 않게 되어 안정한 운전이 불가능하게 된다. Fig. 2는 두 반응기의 압력과 두 반응사이의 압력차이를 나타내고 있다. 정상상태에서의 황화반응기와 재생반응기의 압력은 $4.2 \text{ kg}_f/\text{cm}^2 (5.2 \text{ atm})$ 으로 일정하게 유지하고 있다. 연속운전에서 두 반응기사이의 압력차이는 $-100 - 100 \text{ mmH}_2\text{O}$ 으로 일정하게 유지하고 있다. 본 공정에서는 황화반응기온도는 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 재생반응기온도는 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 운전하였다. Fig. 3은 황화-재생반응기의 온도곡선을 나타내고 있다. 연속운전에서 황화반응기 온도는 600°C 로, 재생반응기 온도는 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하고 있다. 재생반응기의 경우 고체순환량, 산소농도변화에 따라 격렬한 발열반응으로 반응기온도가 변화하는 것을 나타내는 것으로 보고되고 있다[1]. 본 실험에서 반응기 압력과 온도가 일정하게 유지하고 있는 것은 정상상태에서 공정이 안정적으로 운전되었다는 것을 나타내고 있다.

나) 황화반응기에서의 탈황반응

황화반응에서는 가스화로에서 생성된 가스중의 H_2S 를 탈황제가 흡수하며 기본반응식은 (1)과 같다.



황화반응기로 주입되는 가스조성은 KRW(Kellogg Rust Westinghouse) 가스화로를 모사한 것으로 H_2 15 %, CO 22 %, CO_2 10 %, H_2O 10 %와 H_2S 0.5-1 %를 주입하였다. 황화반응기에 H_2S 주입은 고속유동층반응기 0.66m 지점에서 주입하였다(Fig. 1 참조). 황화반응조건은 슬라이드밸브 개구비를 30 %로 하여 고체순환량이 $22 \text{ kg}/\text{m}^2\text{s}$, 고속유동층반응기의 공극율은 0.98이다. Fig. 4는 황화반응기에서의 반응 후 배출되는 황화합물의 농도를 나타내고 있다. 실험시간 10시까지의 H_2S 주입농도를 0.5 %에서 배출되는 황 화합물의 COS , H_2S , SO_2 농도는 각각 7, 8과 12 ppmv로 나타났다. 실험시간 10 이후에는 H_2S 주입농도를 1.0 %에서 배출되는 황 화합물이 서서히 증가하여 약 40시간에 COS , H_2S , SO_2 의 농도는 각각 8, 10과 27 ppmv로 나타났다. 연속 100시간 실험에서 탈황제의 성능저하는 없는 것으로 나타났고 탈황효율은 99.5%이상으로 나타났다. 이와 같은 실험으로 국내에서 성형한 탈황제의 반응성과, 내구성 등 종합적인 분석을 할 수 있었고 국내 고유 모드인 고속유동층반응기를 이용한 고온건식 탈황공정개발 가능성을 확인하였다.

다) 재생반응기에서 배출가스

재생반응은 황화반응에서 황을 흡수한 탈황제를 산소와 반응시키는 산화반응으로, 다음과 같은 기본반응식(2)와 같이 진행된다.



재생반응에서 온도가 충분히 높지 않으면 반응이 완결되지 않고 ZnS 의 산화에 의해서 sulfate 반응이 진행되므로 본 실험에서 반응온도를 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다. Fig. 5는 기포유동층인 재생반응기에서의 SO_2 와 O_2 농도를 나타내고 있다. 재생반응기에 주입하는 O_2 농도를 9 %로 하고 고체순환량은 $22 \text{ kg}/\text{m}^2\text{s}$ 이다. 재생반응기에서의 SO_2 와 O_2 의 농도는 고체순환량, 반응온도 및 산소농도변화에 민감하게 변화되는 것으로 보고되고 있으나 본 실험에서는 일정한 농도를 나타내고 있다. 초기 10시간동안 황화반응기에 주입되는 H_2S 농도가 0.5 % 일 때 재생반응기에서 배출되는 SO_2 와 O_2 의 농도값은 1.65 %와 6.3 %로 나타났다. 10시 이후에서는 황화반응기에 주입 H_2S 농도가 1.0 %일 때 재생반응기에서 배출되는 SO_2 와 O_2 의 농도값은 3.3 %와 6.3 %로 나타났다. 식(2)에서 O_2 사용된 양은 SO_2 의 1.5배로 SO_2 배출농도 3.3 %의 1.5배인 4.95 %가 소모되므로 O_2 의 주입농도를 9 %로 주입하였을 때 잔여 O_2 농도는 4.05 %로 계산되어 실험값과 일치하였다.

결론

ZTO-26 탈황제를 이용하여 고속유동층과 기포유동층으로 구성되어 있는 벤치규모 연속순환 고온건식탈황공정에서 장기 실험이 이루어졌다. 고속유동층반응기에 H₂S 주입농도를 1% 주입하여 배출되는 COS, H₂S, SO₂의 농도는 각각 8, 10과 27 ppmv로 나타났고, 연속 100시간 실험동안 탈황제의 성능저하 없이 탈황효율은 99.5% 이상으로 유지하였다. 재생반응은 배출되는 SO₂와 O₂의 농도값으로부터 양론적으로 일치하였다. 이와 같은 실험으로 고속유동층반응기에서 탈황능력과 연속순환유동층 탈황공정에서 원활하게 재생반응이 이루어지는 것을 검증하였다.

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., Kwon, H. S., Kim, K. B., Chae, H. K., Jin, G. T. and Son, J. E : HWAHAK KONGHAK 40(1), p246-251 (2002)

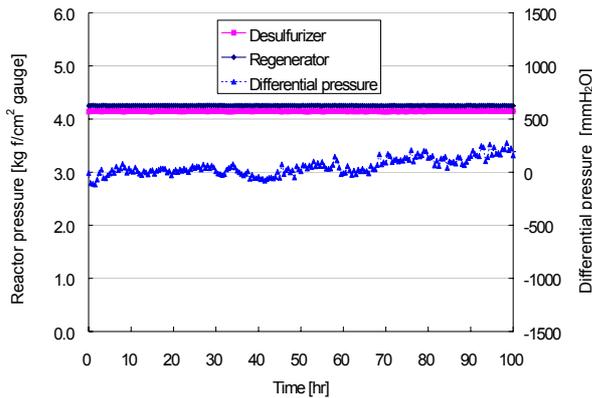


Fig. 2. Pressure and ΔP profiles in a desulfurizer and a regenerator

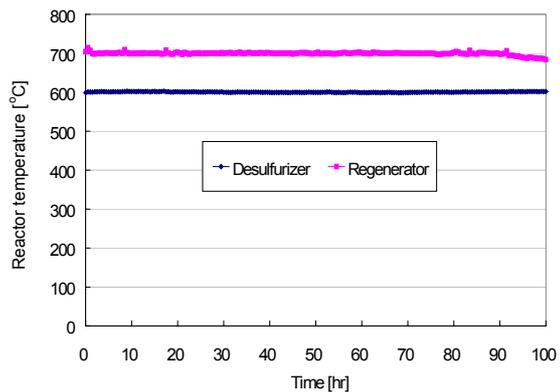


Fig. 3. The temperature profiles during continuous reactions

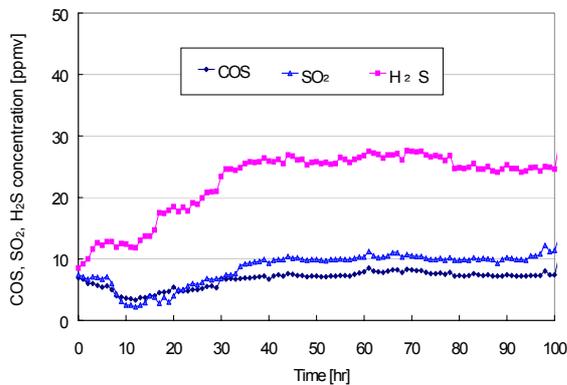


Fig. 4. The COS, H₂S and SO₂ concentration profiles in the sulfidation reaction

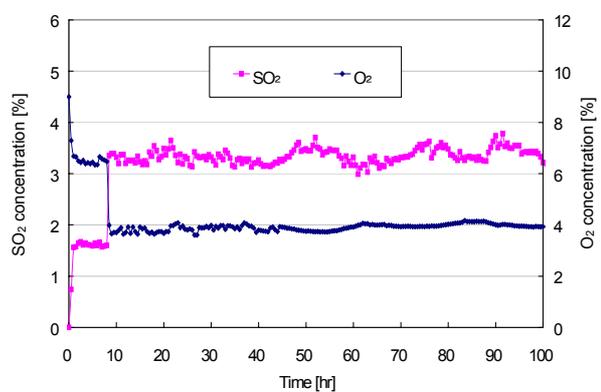


Fig. 5. The gas concentration profiles in the regeneration reaction