

Zn계 흡착제를 이용한 H₂S 및 NH₃ 동시 제거

정석용, 전희권, 이태진, 김재창
 경북대학교 공과대학 화학공학과
 영남대학교 공과대학 화학공학과

Simultaneous Removal of H₂S and NH₃ on Zn-Ti-Based sorbent

Suk Yung Jung, Hee Kwon Jun, Tae Jin Lee, Jae Chang Kim
 Department of Chemical Engineering Kyungpook National University
 Department of Chemical Engineering youngnam National University

서론

석탄 가스화 복합발전 (IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)에서 석탄을 가스화 하였을 때 발생하는 석탄 가스 중 H₂S, COS와 같은 황화물 이외에 NH₃와 같은 불순물이 배출된다. 일반적으로 H₂S는 5000 - 15000ppmv, NH₃는 200 - 500ppmv 정도로 배출되며, 석탄의 종류, 가스화기 구조에 따라 그 함량이 다양하다. (e.g., Texaco-Gas: NH₃ 1800-2000ppmv, H₂S 14000ppm ; U-Gas :NH₃ <1000ppmv, H₂S 5000ppmv) 이렇게 석탄 가스에서 배출되는 불순물인 H₂S, COS와 같은 황화물과 NH₃와 같은 불순물은 가스 터빈 연소실에서 산소와 반응하여 SO_x, NO_x를 발생시키며 대기 중에 배출되어 산성비의 원인이 된다. 또한 황 화합물의 경우 강한 부식성을 가진 물질로서 IGCC 발전 부분인 가스 터빈을 부식시킨다. 황화물을 제거하기 위해서 기존에 제시된 방법은 염기성 용액을 이용하여 염을 생성하는 습식법이 보급되어 있으나 에너지 효율면에서 손실이 크고 생성물로서 형성된 염은 2차 오염 물질로서 환경문제를 유발시키므로 또 다른 처리시설을 요구하여 경제적인 측면에서도 비효율적이다. 따라서 열 효율 측면에서도 유리하고 재생이 가능한 고체의 탈황제를 이용하여 황화물을 제거하는 고온 건식 탈황법이 최근에 활발히 연구되고 있다.[1-2] 또한 석탄 가스 중에서 발생하는 NH₃를 고온에서 촉매를 이용하여 H₂와 N₂로 분해 제거하는 연구가 진행되고 있으며[3] 최근에는 H₂S와 NH₃를 IGCC 탈황 반응에서 동시 제거하려는 연구가 보고되고 있다.[4-5] 따라서 본 연구에서는 650℃의 고온, 상압 상태에서 탈황성능이 우수한 Zn계 탈황제에 Ni, Co등을 첨가하여 NH₃의 제거 특성 및 동시제거 가능성을 검토하였다.

실험

본 연구에서 사용한 반응 장치는 microreactor를 사용하였으며 장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 반응기는 부식에 전혀 영향을 주지 않는 석영관을 사용하였으며 반응기의 지름은 1cm이다. 총 유량은 50cc/min으로 하였고 공간 속도는 5000h⁻¹을 유지하여 과도한 압력강하 및 channeling 현상을 방지하였다. 반응기 출구 부분은 수증기 응축을 방지하기 위해 120℃로 유지하였고 반응기 출구의 배출가스 분석은 TCD를 장착한 G.C (Gas Chromatography)를 사용하였으며 분리관은 1/8 in. Teflon tube에 Porapak N와 Hayesep Q를 충전하여 사용하였다. 탈황 온도는 650℃, 재생 온도는 800℃에서 수행하였으며 가스 조성은 Table 1에 나타내었다. 탈황 반응은 반응기 출구에서 배출되는 H₂S의 농도가 10000ppm 될 때까지 반응시켰다. 재생 반응에서 사용되는 O₂의 농도는 3vol.%를 사용하여 발열 반응에 의한 탈황제의 변형을 최소화하였다. 탈황제 양은 1g을 사용하였으며, 탈황제의 제조는 물리적인 혼합법을 선택하였고 700℃에서 소성하였으며 각 탈황제의 혼합 조성은 Table 2에 나타내었다.

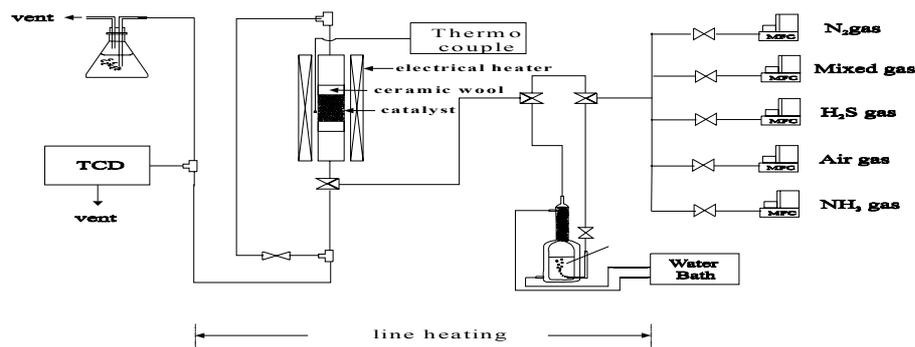


Fig. 1 Schematic diagram of packed-bed microreactor system

Table 1. Experimental conditions for Zn-Ti-based sorbents.

	Sulfidation		Regeneration	
Temperature (°C)	High : 650		High : 800	
pressure (atm)	1		1	
Flow rate (mL/min)	50		50	
Gas composition (vol.%)	H ₂ S	1.0	O ₂	3
	H ₂	11.7	N ₂	balance
	CO	9.6		
	CO ₂	5.2		
	N ₂	balance		

Table 2. Composition of Zn-Ti-based sorbents

	Zn/Ti ratio (mole ratio)	Co (w%)	Ni (w%)
ZT	1.5		
ZTC	1.5	25	
ZTN	1.5		20

결과 및 고찰

Fig. 2는 650°C의 고온에서 NH₃ 5000ppm+N₂(balance)와 NH₃ 5000ppm+ 혼합가스(CO, CO₂, H₂, N₂(balance))의 가스 조성에서 각 탈황제의 NH₃ 제거율을 나타낸 그림이다. NH₃ 5000ppm+N₂(balance)의 가스 조성에서 ZT 탈황제의 경우 45%의 제거율을 보이고 있지만 ZTC, ZTN 탈황제의 경우 NH₃ 제거율이 100%로 나타났다. 또한 NH₃ 5000ppm+ 혼합가스(CO, CO₂, H₂, N₂(balance))의 가스 조성에서 ZT 탈황제의 경우 NH₃ 제거율은 20%를 보이고 있으며, ZTC, ZTN 탈황제의 경우 100%, 30%의 제거율을 각각 보였다.

온도에 의한 NH₃의 분해정도를 알아보기 위해 촉매를 채우지 않은 빈 반응기에 온도를 상승시키면서 NH₃ 5000ppm+N₂(balance)에 대한 제거율을 살펴본 결과 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 NH₃ 제거율은 550°C까지는 5%미만의 제거율을 보였으나 550°C 이상에서는 점차 NH₃ 제거율이 증가하여 800°C에서는 약 80%정도 제거되는 것으로 나타났다. 따라서 앞서 보인 Fig. 2에서 NH₃ 5000ppm+N₂(balance)의 가스 조성에서 ZT 탈황제의 경우 탈황제에 의해 NH₃가 분해되는 것이 아니라 온도에 의해 NH₃가 분해됨을 알 수 있었으며, ZTC, ZTN 탈황제의 경우 첨가제인 Co₃O₄, Ni가 NH₃의 분해 활성점으로 참여하는 것으로 판단된다.

또한 Fig. 2에서 ZTC 탈황제를 제외한 나머지 탈황제들은 혼합가스가 존재하지 않는 상태에서의 NH₃ 제거율 보다 혼합가스가 존재하는 상태에서의 NH₃ 제거율이 낮게 나타났다. 이러한 결과의 원인이 혼합가스 중 환원성 가스인 H₂의 존재로 인한 것으로 판단하여 650°C의 고온에서 촉매를 채우지 않은 빈 반응기에 혼합가스 중 H₂농도에 따른

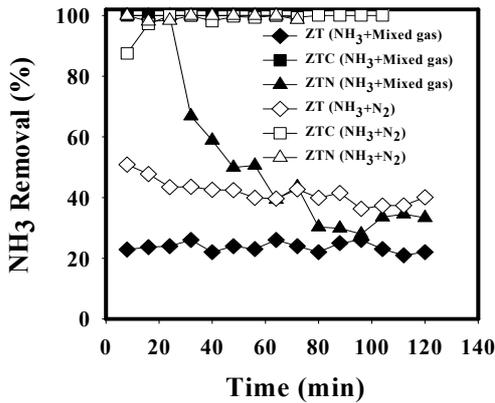


Fig. 2 NH₃ removal for ZT, ZTC, ZTN sorbents at various gas compositions

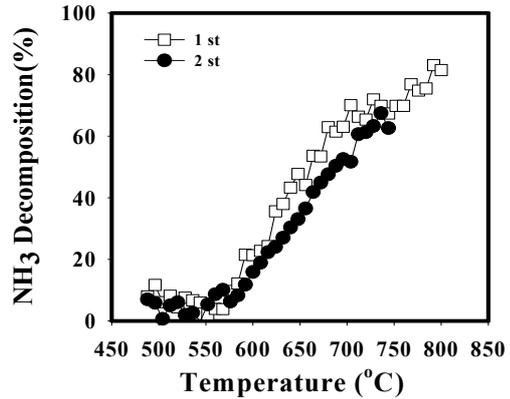


Fig. 3 NH₃ decomposition in empty reactor at various temperatures (NH₃ 5000ppm+N₂balance)

NH₃ 5000ppm의 제거율을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. H₂의 농도가 0% 일 경우 NH₃ 제거율은 40%이었으며, H₂농도가 20% 이상일 경우에는 NH₃ 제거율은 0%로 H₂의 농도가 증가함에 따라 NH₃의 제거율은 감소함을 알 수 있었다. 본 실험의 혼합가스 중 H₂의 함량이 11%임을 고려할 때 혼합가스 존재시 ZT, ZTN 탈황제의 NH₃ 제거율 감소현상은 설명 될 수 있다. 그러나 ZTC 탈황제의 NH₃ 분해 활성점으로 판단되는 Co₃O₄는 H₂의 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 또한 혼합가스 중 다른 환원성 가스인 CO에 의한 영향은 모든 탈황제에서 없는 것으로 나타났다.

Fig. 5은 각 탈황제에서 황 흡수 후에도 NH₃가 분해되는 가를 알아보기 위해 고온에서 황 흡수반응을 시킨 후 NH₃의 제거율을 나타낸 그림이다. ZT 탈황제의 경우 45%의 제거율을 보였으며, ZTC, ZTN 탈황제의 경우 NH₃ 제거율은 각각 75%, 100%로 나타났다. 이전의 연구에서 Zn, Co, Ni이 황 흡수 반응에 참여하여 황 화합물을 형성한다는 사실을 인지 할 때 ZnS는 NH₃ 제거반응에 참여하지 않으나 코발트, 니켈 황 화합물은 NH₃ 분해 활성점으로 작용하는 것으로 판단된다.[1]

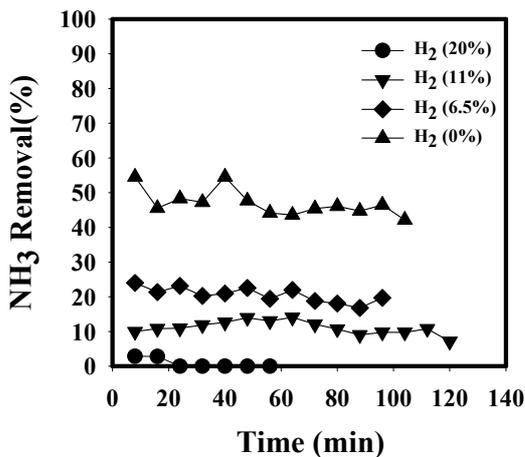


Fig. 4 NH₃ removal in empty reactor at various H₂ concentrations

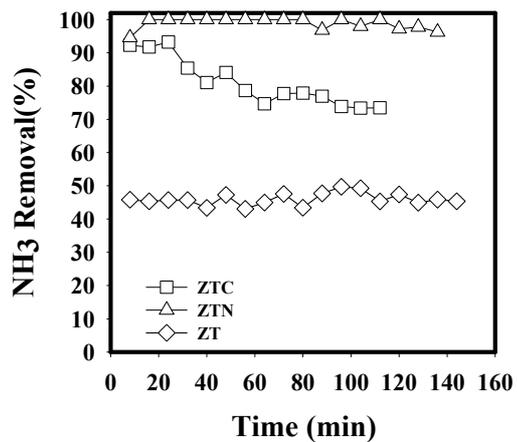


Fig. 5 NH₃ removal for various sorbents after sulfidation (NH₃ 5000ppm + N₂ balance)

탈황 반응 이후 뿐만아니라 환원성 가스 분위기에서도 반응성이 좋은 ZTC 탈황제를 650°C의 고온에서 H₂S와 NH₃를 동시 첨가하였을 때 H₂의 존재 유무에 따른 NH₃ 제거율을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. H₂S 제거율의 경우 H₂의 존재유무에 관계없이 28%로 동일하였다. NH₃ 제거율의 경우 H₂가 존재하지 않는 상태에서 초기 100%에서 75%로 일정하게 제거됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 ZTC 탈황제를 황 흡수시킨 후의 NH₃ 제거율이 75%인 것을 고려할 때 ZTC 탈황제에서 초기 코발트 산화물 상태에서 H₂S와 반응하면서 탈황제 표면이 코발트 황화물로 전환되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 H₂ 존재시 NH₃의 제거율은 초기 100%에서 제거되다가 점차적으로 감소하여 30%의 제거율을 나타내었다. 탈황제 표면에서 NH₃ 분해 활성점으로 판단되는 코발트 산화물이 H₂S와 반응하여 코발트 황화물로 전환되게 되는데 이 코발트 황화물은 NH₃ 제거율에 있어서 심각하게 H₂의 영향을 받는 것으로 판단된다. 보충 실험으로 H₂가 존재하지 않는 상태에서 H₂S와 NH₃를 동시에 첨가하여 반응시킨 후 NH₃ 제거율이 75%로 일정하게 유지되는 지점에서 H₂를 첨가시켜 보았으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. H₂를 주입한 후 NH₃ 제거율은 20%로 감소하여 유지됨을 볼 수 있었으며, 이 지점에서 H₂를 제거하여 주면 NH₃ 제거율은 다시 75%로 상승함을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 코발트 황화물 상태에서 H₂의 존재는 NH₃ 분해 반응을 방해하는 것으로 나타났다. 결론적으로 H₂S와 NH₃ 가스가 동시에 존재할 때 H₂S 흡수 반응이 NH₃ 제거반응 보다 우세한 것으로 관찰되었고 H₂S 흡수 반응은 NH₃ 가스에 영향을 받지 않으며 NH₃ 제거율은 사용된 혼합 가스내의 H₂ 유무와 깊은 관계가 있는 것으로 나타났다.

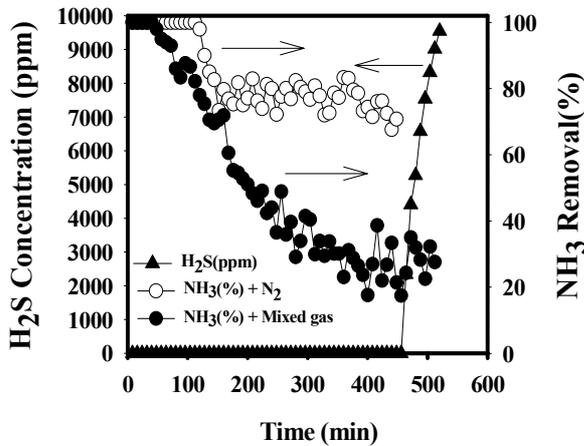


Fig. 6 H₂S breakthrough and NH₃ removal for ZTC sorbent at various gas compositions

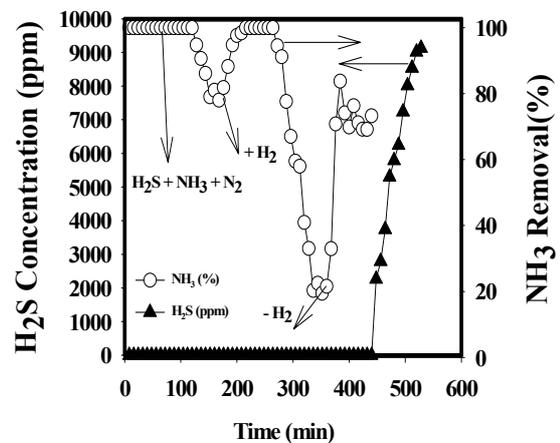


Fig. 7 H₂ effect for ZTC sorbent during H₂S and NH₃ removal at 650°C

참고 문헌

1. Jun, H. K., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Kim, J. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3547(2001)
2. Hasegawa T. and Sato M.: *Combustion and Flame*, 114, 246(1998)
3. Wang W., Padban N., Ye Z., Andersson A. and Bjerle I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4175(1999)
4. Gangwal, S. K., Gupta, R. P., Portzer, J. W., Turk, B. S. and Krishnan, G. N.: *Proceedings of the Advanced Coal-Fired power Systems' 96 Review Meeting*, July 16-18(1996)
5. Imagilov, Z. R., Shkrabina, R. A., Yashnik, S. A., Shinkina, N. V.: *Catalysis Today*, 69, 351(2001)