

철 산화법을 이용한 합성가스내 산성가스 제거 특성

이 승종¹⁾, 황 상연²⁾, 유 영돈³⁾, 윤 용승⁴⁾

Acid Gas Removal Characteristics for Syngas using Fe Oxidization Process

Seung Jong Lee, Sang Yeon Hwang, Young Don Yoo, Yongseung Yun

Key words : Acid Gas Removal(산성가스 제거), Hydrogen Sulfide(황화수소), Syngas(합성가스), Fe-Chelate(철 킬레이트), gasification(가스화), absorbent(흡수제)

Abstract : The acid gas removal (AGR) system was designed and installed to remove H₂S in coal syngas in the pilot-scale coal gasification system for producing chemicals like Dimethyl Ether(DME). The syngas from the coal gasification at the rate of 100~120 Nm³/hr included pollutants such as fly ash, H₂S, COS, NH₃, etc. The designed temperature and pressure of the AGR system are below 50oC and 8 kg/cm². Fe-chelate was used as an absorbent. H₂S was stably removed below 0.5 ppm in the AGR system when the concentration of H₂S was 150~450 ppm. The pH of Fe-chelate solution was also stably maintained between 8~9. FeMgO absorbent was also tested to remove H₂S in the lab-scale AGR system and H₂S was also removed below 0.5 ppm in the initial operation.

subscrip

AGR : acid gas removal
DME : dimethyl ether
FT : fischer tropsch
GC : gas chromatography
MF : moisture free
FC : fixed carbon
VM : volatile matter

1. 서 론

가스화(gasification) 기술은 석탄, 중질잔사유, 폐기물, 바이오매스 등과 같은 저급(low grade)의 고체 또는 액체 시료를 고온/고압 조건에서 CO와 H₂가 주성분인 합성가스(syngas)로 전환하는 기술이다. 가스화 반응으로 생성된 합성 가스는 비산재, H₂S, COS, NH₃ 등 여러 가지 불순물들을 함유하고 있으며, 이러한 물질들을 정제하여 전기 생산, 화학원료 및 수송용 연료 제조, 연료전지 이용, 수소생산 등 다양한 형태로 이용할 수 있다. 합성가스에 함유된 산성가스는 DME(디메틸에테르) 등 화학원료를 제조할 경우 촉매에 피독현상을 일으켜 활성을 저하시키므로 합성 가스의 안정적인 이용을 위해서는 적절한 정제 과정을 통해 산성가스를 제거하여야 한다.¹⁾

산성가스를 제거하기 위한 공정은 운전온도에

따라 고온탈황공정과 저온탈황공정으로 구분하며, 탈황제의 형태에 따라 건식, 습식 및 반건식 등으로 구분하고, 산성가스를 제거하는 방법에 따라 흡수, 흡착 등 여러 가지로 분류된다.

고온탈황공정은 크게 가스화기 내부 탈황공정과 외부 탈황공정으로 분류된다. 내부 탈황공정은 가스화기 내에 황제거 흡수촉매를 연료와 함께 첨가시키는 공정이고 외부 탈황공정은 가스화기 하류의 흡수촉매와 가스를 접촉시켜 황을 제거하는 공정이다.

저온탈황공정은 공정에 따라 차이는 있으나 40~50 °C에서 운전되며, 크게 화학용매 공정, 물리용매 공정, 화학/물리 혼합용매 공정 및 황 직접 전환 공정 등으로 분류된다. 대부분의 공정에서 수용액 상태의 용매와 산성가스가 향류로 흐르는 과정에서 산성가스의 흡수가 이루어진다.

-
- 1) 고등기술연구원
E-mail : sjlee@iae.re.kr
Tel : (031)219-2670 Fax : (031)216-9125
 - 2) 고등기술연구원
E-mail : syhwang@iae.re.kr
Tel : (031)219-2687 Fax : (031)219-2306
 - 3) 고등기술연구원
E-mail : ydnyoo@iae.re.kr
Tel : (031)219-2686 Fax : (031)216-9125
 - 4) 고등기술연구원
E-mail : ysyun@iae.re.kr
Tel : (031)219-2677 Fax : (031)216-9125

본 연구팀에서는 석탄 합성가스를 사용하여 화학원료인 DME를 제조하는 기술을 개발하고 있다. DME 제조시 합성가스에 H₂S가 다량 함유되어 있을 경우 DME 제조축매를 피독시켜 제조효율을 저하시키기 때문에, 제조효율을 높이고 장시간 안정적인 운전을 하기 위해서는 H₂S의 제거가 필요하다. 따라서 석탄 합성가스에 함유된 H₂S를 제거하기 위해 철킬레이트를 사용한 습식 산성가스 제거설비를 설치하여 운전 중에 있으며 H₂S 제거 특성과 설비의 운전 성능을 파악하였다.

2. 설비 제작 및 실험

합성가스 유량 120 Nm³/hr에 함유된 H₂S를 제거하기 위하여 pilot 규모의 습식 산성가스 제거설비를 설계 및 제작하였다. H₂S 제거설비의 설계조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Design condition of AGR system

Item	Design	Remark
Operating pres. (kg/cm ²)	8~10	Max. 25
Operating temp. (°C)	30~40	Max. 50
Syngas flow rate (Nm ³ /h)	100~120	Max. 200
Inlet H ₂ S (ppm)	250	Max. 1000
Outlet H ₂ S (ppm)	Below 0.5	

H₂S 제거설비는 벤츄리와 스프레이 노즐이 1식으로 결합된 U자 형태의 흡수탑 세 개로 구성되어 있으며, H₂S 제거용매인 철킬레이트 용매에 의해 H₂S가 제거된 후 배출되도록 하였다. 사용된 제거용매를 재생하기 위해 재생탱크를 설치하였으며, 재생된 철킬레이트 용매를 흡수탑으로 공급하기 전에 일시적으로 저장하기 위한 용매저장탱크와 흡수탑으로 공급하기 위한 용매공급펌프를 설치하였다. 또한 각 흡수탑의 제거용매 수위를 일정하게 유지하기 위하여 수위제어용 차압계와 컨트롤 밸브를 설치하였다. 제작, 설치된 H₂S 제거설비를 Fig. 1에 나타내었다.

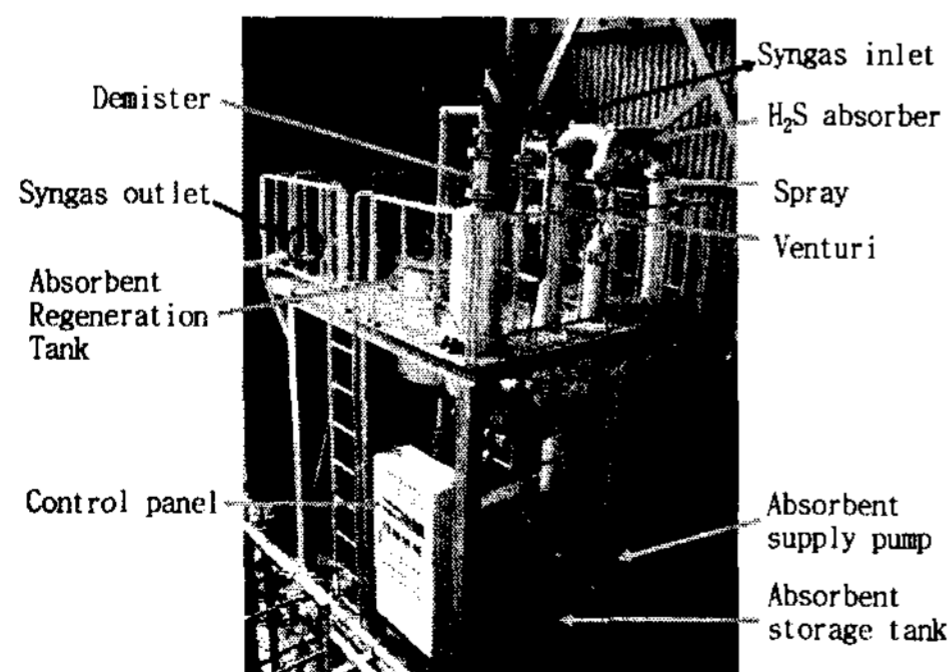
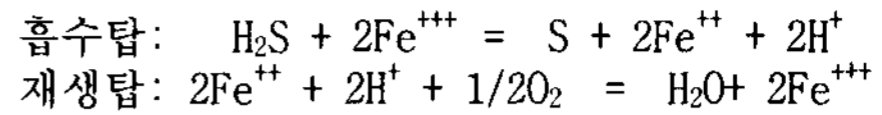


Fig. 1 Pilot-scale AGR system configuration

H₂S 흡수탑에서 Fe³⁺는 H₂S와 반응하여 Fe²⁺로 환원되면서 H₂S를 제거하고, 환원된 Fe²⁺는 재생탑에서 공기에 의해 산화되어 다시 Fe³⁺로 재생된다. 흡수탑에서의 H₂S 흡수반응과 재생탑에서 재생반응은 다음과 같다.



본 연구에서 가스화 실험에 사용한 석탄은 인도네시아 아역청탄인 Roto middle탄을 사용하였다. 가스화 반응으로 생성된 합성가스와 H₂S는 on-line analyzer로 측정하였으며, H₂S 제거설비 후단의 H₂S 농도는 on-line GC를 이용하여 분석하였다. Roto탄에 대한 분석치를 Table 2에 나타내었으며, on-line GC에 대한 사양을 Table 3에 나타내었다.

Table 2 Analysis of Roto sub-bituminous coal

Proximate analysis (dry basis, wt%)	Moisture	4.13
	FC	46.27
	VM	45.39
	Ash	4.21
Ultimate analysis (MF basis, wt%)	C	68.68
	H	4.96
	N	1.11
	S	0.28
	O	20.58
	Ash	4.39

Table 3 Specifications of on-line GC

Item	On-line GC
Detector	Flame photometric
Column	60/80 Carbopack B
Carrier gas	H ₂
Carrier gas flow rate	0.17 l/min
Isothermal temperature	80 °C
Detection limit	0.1 (for low conc.) 1.0 (for high conc.)

철킬레이트 뿐만 아니라 FeMgO를 사용하였을 경우의 H₂S 제거성능을 파악하기 위해 lab-scale 규모의 H₂S 흡수탑을 이용하여 실험을 진행하였다. Lab-scale H₂S 흡수탑은 pilot 규모의 H₂S 흡수탑의 합성가스 처리용량을 1/50로 축소하여 제작하였으며, pilot 규모에 설치되어 있는 재생탑과 수위제어용 컨트롤 밸브는 설치하지 않았다. Fig. 2에 lab-scale H₂S 흡수탑을 나타내었다.

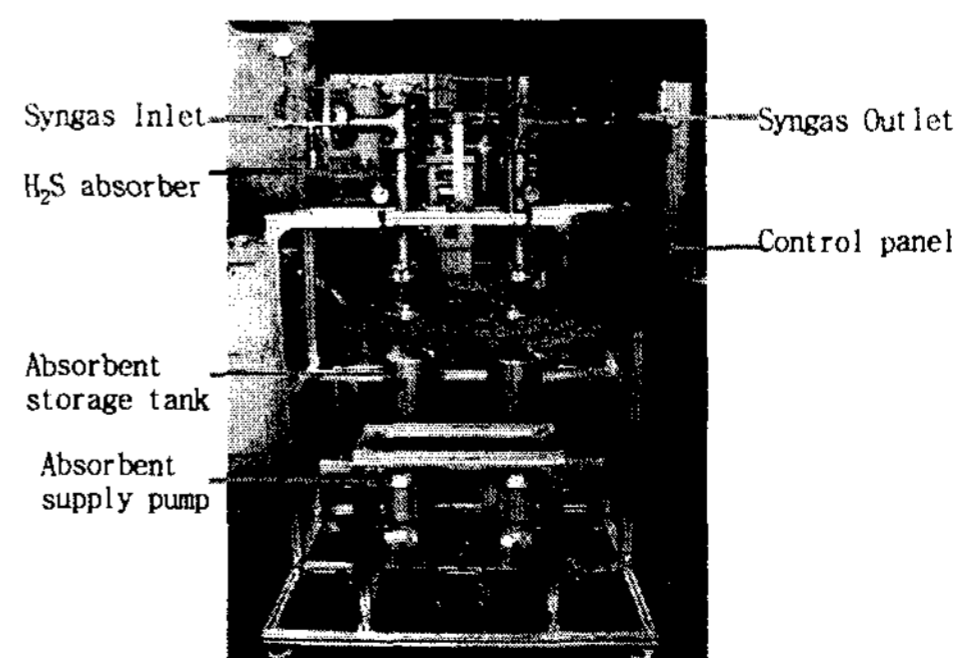


Fig. 2 Lab-scale H₂S absorber configuration

3. 결과 및 고찰

Roto탄을 가스화 연료로 사용할 경우에 대한 pilot 규모의 AGR 시스템 운전결과를 Fig. 3-Fig. 6에 나타내었다. Fig. 3은 가스화로 발생된 합성가스에 함유된 H₂S 농도와 AGR 시스템을 통과한 후의 H₂S 농도를 나타내었다. 가스화기에서 H₂S는 150~450 ppm으로 발생하는 것으로 나타났으며, AGR 시스템에서 대부분 제거되어 0.1 ppm 이하로 농도가 낮아지는 것으로 나타났다. 가스화기에서 발생하는 H₂S의 양이 일정하지 않고 변화하는 것은 연료에 함유된 황의 함량이 항상 일정한 것이 아니기 때문에 황함량의 차이에 따라 H₂S의 발생량이 달라지기 때문이다. Fig. 3에서 AGR 시스템 후단의 H₂S 농도는 on-line GC로 측정된 결과이며, 대부분 0.01~0.02 ppm의 결과를 보여주고 있다. 그러나 on-line GC의 검출한계는 0.1 ppm 이하이므로 실질적으로 H₂S는 0.1 ppm 이하로 제거된 것으로 해석하였다. Fig. 3의 결과로부터 H₂S가 150~450 ppm로 변화하더라도 AGR 시스템에서 0.1 ppm 이하로 안정적으로 제거하는 것으로 나타났다.

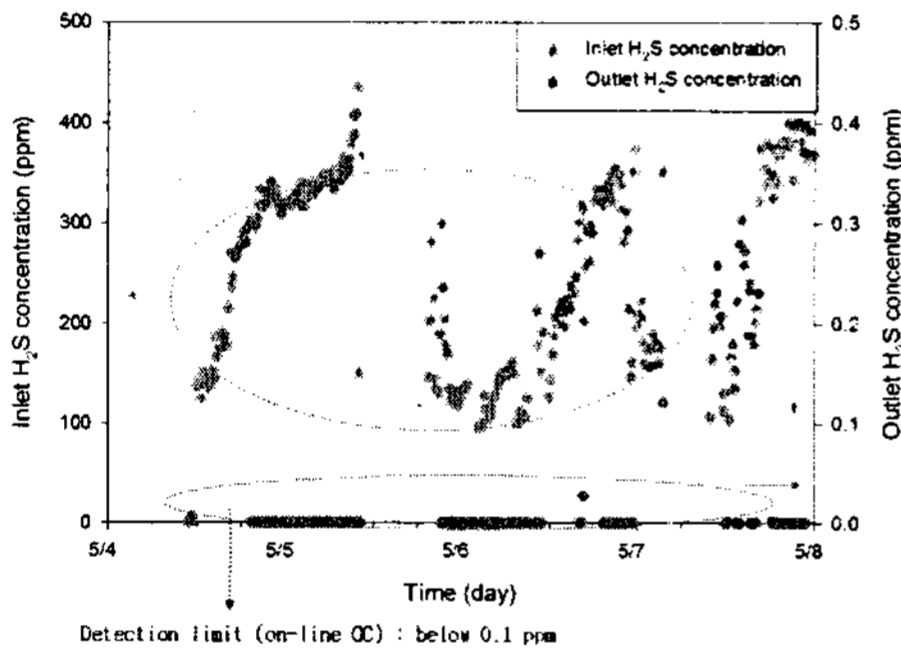


Fig. 3 Operating results of pilot scale AGR system (H₂S concentration)

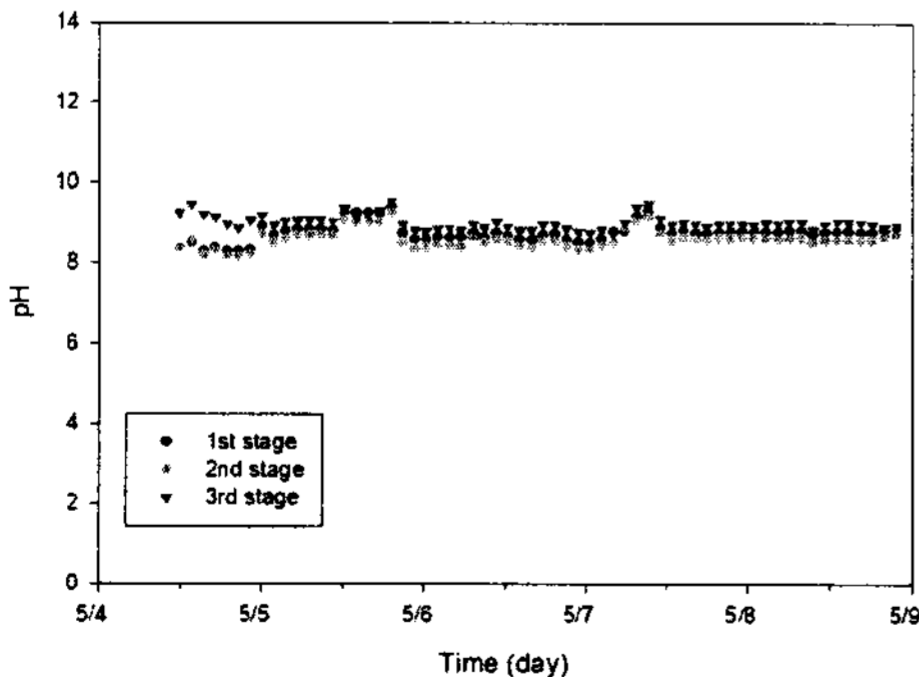


Fig. 4 Variations of Fe-chelate solution pH during AGR system operation

철킬레이트 용매를 이용하여 H₂S를 제거할 경우 철킬레이트 수용액의 pH를 8~9로 유지하여야 최적의 제거성능을 나타낼 수 있다²⁾. Fig. 4의 결과로부터 철킬레이트 용매의 pH가 8~9 사이를 안정적으로 유지하고 있는 것으로 나타났다. 이는 흡수탑에서 Fe²⁺로 환원된 철킬레이트가 재생

탑에서 Fe³⁺로 안정적으로 산화되어 재생되고 있는 것을 알 수 있다.

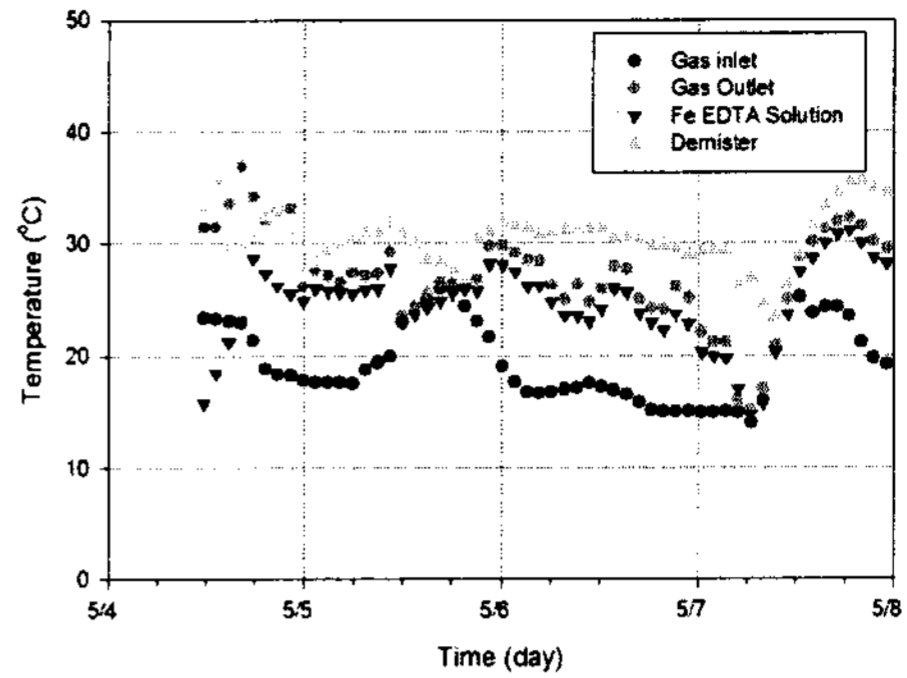


Fig. 5 Variations of temperature during AGR system operation

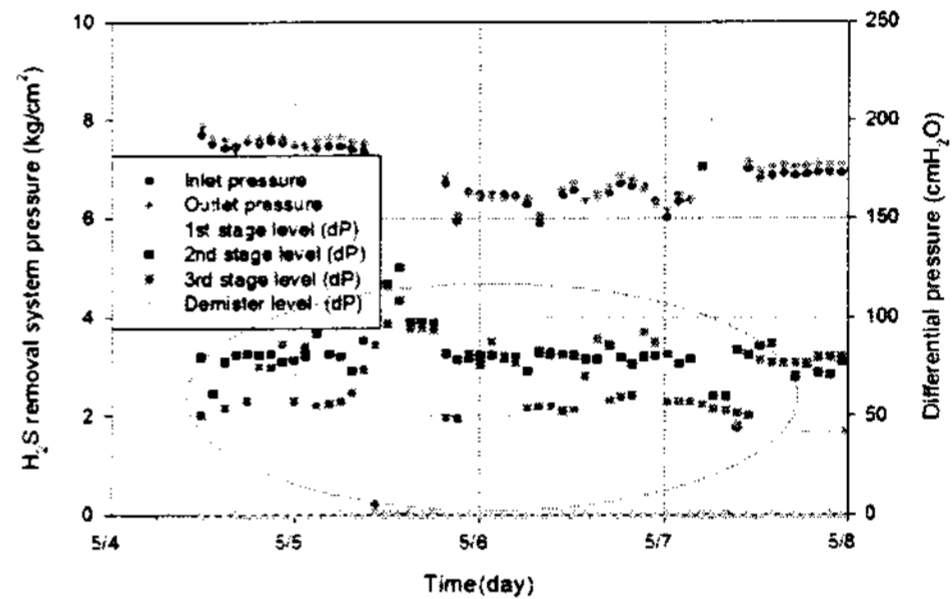


Fig. 6 Variations of differential pressure and pressure during AGR system operation

Fig. 5와 Fig. 6에 AGR 시스템의 운전 온도와 운전 압력을 나타내었다. 습식 흡수탑의 경우 용매를 사용하므로 운전 중 온도가 상승하면 용매가 증발할 수 있으므로, 대부분 50°C 이하로 온도를 유지하는 것이 중요하다. Fig. 5의 결과를 살펴보면, 5일간의 운전에도 합성가스 및 철킬레이트 용매의 온도가 40°C 이하로 안정적으로 운전되는 것을 알 수 있다. 철킬레이트 용매의 경우 온도가 20°C~30°C로 변화하는 것으로 나타났는데, 이는 H₂S 제거 반응에 따른 영향보다는 일교차에 의한 영향으로 온도가 변화된 것으로 판단된다. Fig. 6에서 AGR 시스템의 운전 압력은 6~8 kg/cm²을 유지하였고 각 구성장치의 차압도 안정적으로 유지되고 있는 것을 보여주고 있다.

Fig. 7에는 lab-scale H₂S 제거설비를 이용하여 FeMgO의 H₂S 제거 특성에 대한 실험 결과를 나타내었다. 합성가스에 함유된 H₂S는 150~160 ppm이었으며, FeMgO를 이용하여 제거할 경우 운전 초기에는 H₂S가 on-line GC 검출한계 이하인 0.1 ppm 이하로 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 시간이 지나면서, 설비 후단의 H₂S 농도는 1.0 ppm 이상으로 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 pilot 규모의 AGR 시스템과는 달리 재생탑이 설치되어 있지 않아 FeMgO를 재생하지 않고 계속 사용하여 FeMgO의 H₂S 제거 성능이 급격히 저하되었기 때문이다. 따라서 H₂S 제거하기 위해 FeMgO를 사용할 경우에 적절한 재

생시스템을 갖출 경우 철킬레이트 용매와 마찬가지로 H₂S를 0.1 ppm 이하로 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 추후 연구에서는 FeMgO의 재생특성을 파악하고 이에 적절한 시스템을 구성하여 FeMgO의 H₂S 제거특성 실험을 진행할 예정이다.

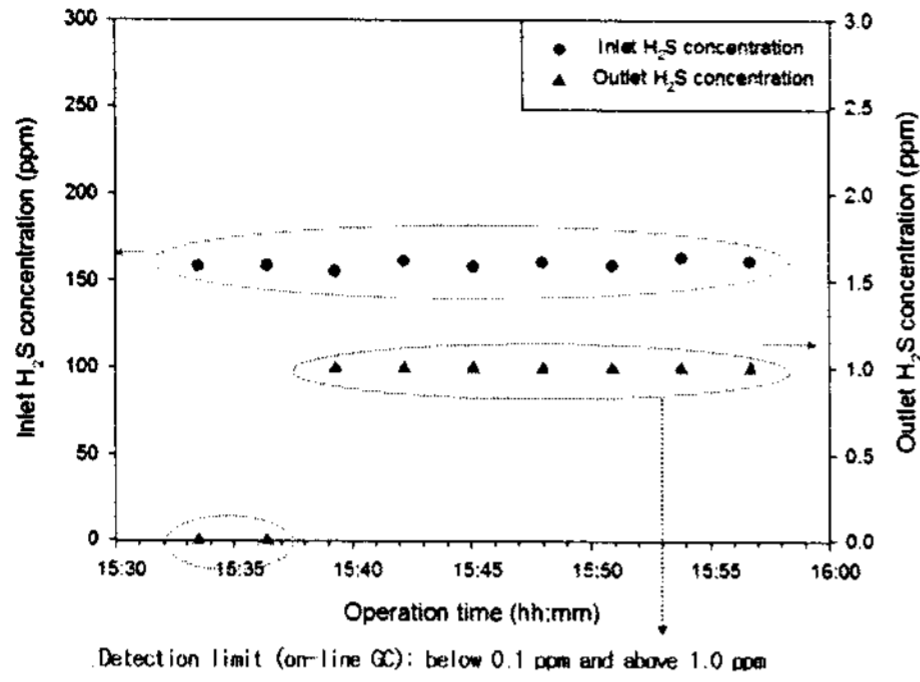


Fig. 7 Operating results of lab-scale AGR system (H₂S concentration)

4. 결론

합성가스에 함유된 H₂S를 0.5 ppm이하로 제거하기 위해 pilot 규모의 AGR 시스템을 설계, 제작하였고 철킬레이트 용매를 사용하여 실험을 하였다. 가스화시 사용한 석탄은 Roto탄이며, 저농도의 H₂S는 on-line GC로 분석하였다. 합성가스에 함유된 150-450 ppm의 H₂S는 AGR 시스템에서 0.1 ppm이하로 제거되었으며, 철킬레이트 용매는 흡수-재생이 안정적으로 진행되어 pH 8-9를 안정적으로 유지하였다. 또한 AGR 시스템의 운전 온도는 40°C이하로 안정적으로 유지되었고 운전 압력도 6-8 kg/cm²을 유지하였으며, 각 구성장치의 차압도 안정적으로 운전되었다. FeMgO를 사용하여 H₂S를 제거할 경우에도 0.1 ppm 이하로 H₂S를 제거하는 것을 확인하였으며, 추후 FeMgO에 대한 재생 특성을 파악하여 H₂S 제거특성 실험을 진행할 예정이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 신재생에너지센터에서 지원하는 "석탄가스화기로부터 발생된 합성가스를 사용한 화학원료 전환기술 개발" 과제의 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Yun, Y. and Yoo, Y.D., 2001, "Performance of a Pilot-scale Gasifier for Indonesian Baiduri Coal", Korean J. of Chem. Eng., Vol 18, No 5, pp. 679-685.
- [2] Jin, S.G., Cha, J.M., Lee, I.W., Yoon, S.J., and Kim, S.W., 1996, "Optimum Conditions for Removal of Hydrogen Sulfide using Fe-EDTA Complex", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 7, No. 1, pp. 177-185.