

# 청정 석탄 기술을 위한 고온건식 탈황제의 연구 동향

글 \_ 안지환, 김정아, 조희찬 | 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, \*서울대학교 지구환경시스템공학부  
ahnjw@kigam.re.kr

## 1. 서 론

최근 높은 유가가 지속되고 천연가스의 가격도 오르고 있으며, 이들의 짧은 가체매장량에 대한 우려가 커지고 있다. 한편으로 대체 에너지로 생각되는 수소나 신 재생 에너지 같은 미래 신에너지 관련 기술은 아직 미흡한 상황이다. 따라서 발전용 에너지 의존도가 석유와 천연가스에서 신에너지로 이동하기까지 다리 역할을 할 에너지가 필요하며, 석탄이 이 역할을 해줄 대안으로 떠오르면서<sup>1)</sup> 석탄에 대한 관심이 집중되고 있다.

그러나 석탄의 사용에는 환경오염이라는 문제가 뒤따른다. 석탄을 연소하는 과정에서 발생하는 미세입자, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>가 대표적인 오염물질이며, 이 중 SO<sub>x</sub>는 인체에 호흡기 관련 질병을 야기할 뿐 아니라, 산성비의 원인이 되어 건축물을 부식시키고, 산림 및 토양의 산성화를 가속시킨다. 따라서 석탄을 사용하기 위해서는 청정석탄 기술 (CCTs, Clean Coal Technologies)의 발전이 수반되어야 한다.

청정석탄기술은 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 석탄에 함유된 오염물질의 양을 줄이는 기술, 오염물질의 저배출을 위한 효율적 연소기술 그리고 배출된 오염물질의 제거 기술이다. 이와 함께 청정석탄에너지 이용의 신기술로서 Intergrated Gasification Combined Cycle (IGCC), Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), Pressurized Fluidized-bed Combustor (PFBD)를 포함하는 석탄 가스화 기술을 들 수 있다.

이 중 대표적인 IGCC 공정은 종래의 미분탄화력발전

을 대체할 수 있는 신기술로 발전 열효율이 높고, 환경오염방지가 가능한 차세대 전력생산기술로 세계적으로 각광을 받고 있다. 최근 미국, 일본, 유럽을 중심으로 공정 개발에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.

## 2 고온건식탈황기술

IGCC 공정은 크게 석탄가스화로, 가스 정제 그리고 발전부분으로 구성되는데 탈황공정은 가스 정제 부분에서 이루어진다(Fig. 1). 석탄 연소 과정에서 유황성분이 SO<sub>2</sub>로 변하는 것과는 달리 고온석탄 속의 유황성분은 가스화를 지나면서 H<sub>2</sub>S, COS의 형태로 변한다. 가스터빈의 부식을 방지하기 위해 석탄가스 중의 H<sub>2</sub>S, COS는 반드시 제거되어야 하며 이때 H<sub>2</sub>S의 농도는 약 150ppmv로 제한된다. H<sub>2</sub>S 및 COS의 제거를 위한 여러 종류의 고온건식 탈황제가 미국, 일본을 중심으로 개발 중에 있다.<sup>2)</sup>

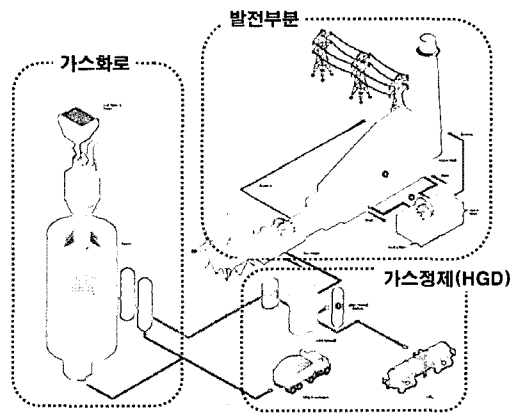


Fig. 1. 석탄가스화 복합발전시스템의 주요 3단계.

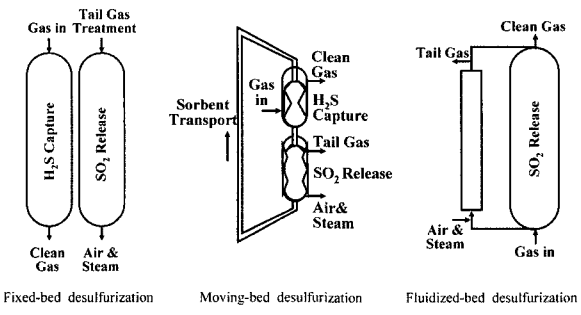


Fig. 2. IGCC 공정에서 다양한 고온 가스 정제 시스템의 개략도<sup>3)</sup>

고온건식 탈황기술은 금속산화물 흡수제가 고온고압 하에서 석탄가스의 화학적 불순물 중 주로 황 성분(H<sub>2</sub>S, COS)을 선택적으로 흡수하여 제거하는 기술이다. 고온 상태에서 바로 이루어지므로 연소가스의 열을 보존하여 가스터빈으로 보내므로 공정효율이 증대된다. 그리고 황 화합물을 흡수한 탈황제는 재생공정을 거쳐 본래의 기능을 회복하여 재사용되고 이 재생공정에서 발생하는 SO<sub>2</sub>는 유탄회수공정에서 원소 황으로 변화한 후 회수된다.

초기의 고온건식 탈황공정의 반응기 형태는 주로 고정층 반응기를 채택하였으나 탈황제를 재생하기 위한 산화 재생 반응 시 급격한 발열에 의한 운전상 어려움과 탈황제의 수명 저하라는 문제가 초래되었다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 발열에 의한 온도제어가 비교적 용이한 이동층 또는 유동층 반응기가 유리하며 현재는 일부 이동층 공정이 개발되고 있으나 대부분이 유동층 또는 고속 순환식 유동층공정으로 설계되고 있다. Fig. 2에는 IGCC의 세 가지 반응기 형태의 개략도를 나타냈다. 고온건식 탈황제를 고속 순환식 유동층공정에 적용하기 위해서는 탈황제의 내마모성이 우수해야하며 특히, 탈황공정과 재생고정을 연속 순환식으로 운전하기 위해서는 탈황제의 재생반응속도가 빠를수록 유리하다.

### 3. 고온건식 탈황제

Westmoreland와 Harison<sup>4)</sup>은 28가지의 원소를 이용해 탈황실험을 실시하였고, 그 중 유용한 11가지의 금속들(Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu, W)이 400~1,200°C의 온도 범위에서 탈황제에 적합하다는 사실을 발견하였다.

Table 1. 고온건식 탈황제의 종류별 장단점

탈황제	장점	단점
칼슘계	가격 저렴 로내 탈황적용 가능 탈황능력 높음 고온에서도 가능	내마모성 약함 반복사용시 탈황성능 저하 CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O 분압증가 시 탈황율 저하 CaS의 찌꺼기 생성
아연계	탈황능력 높음	내소경성 떨어짐 고온에서 휘발현상
망간계	고온에서도 가능 빠른 반응속도	소결로 인한 반응성 저하 MnSO <sub>4</sub> 생성에 의한 황화반응에 영향
철계	가격 저렴 탈황능력 높음 재생성 우수	수증기 분압증가 시 탈황율 저하
구리계	낮은 온도에서 탈황 가능	가열에 의한 탈황제 열화 회분누적에 따른 탈황율 저하

고온건식탈황에 적용되는 탈황제로는 크게 고정탈황제와 용융탈황제로 구분할 수 있다. 각 탈황제에 따라서 최적 운전온도가 다르며 재생이용에 의한 물리적 강도저하, 마모, 황성의 열화현상이 수반되므로 탈황능력과 함께 재생능력도 고려한 탈황제 선정이 요구된다. 탈황제는 재생 능력에 따라 사용 후 버릴 수 있는 것과 재사용할 수 있는 것으로 분류할 수 있다. 버릴 수 있는 탈황제로는 칼슘계 탈황제가 대표적이며, 재사용할 수 있는 것으로는 Cu, Sr, Mn, Co, Ti, Fe, Zn 등이 있다. Table 1에는 대표적인 고온건식 탈황제들의 장단점을 나타냈으며 Fig. 3에는 재사용 가능한 고온건식 탈황제의 주요 인자들을 나타냈다.<sup>5)</sup>

### 3.1 칼슘계

석회석과 돌로마이트 같은 칼슘계 탈황제는 황화수소

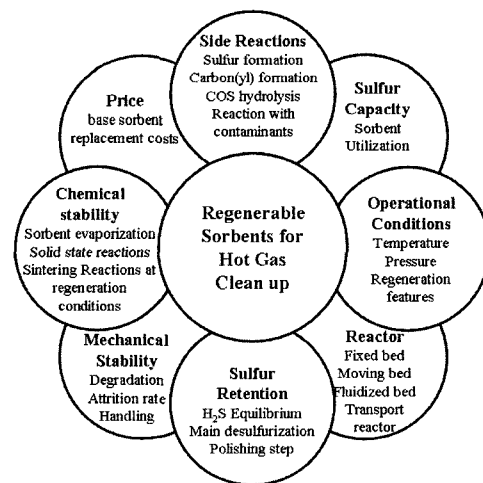
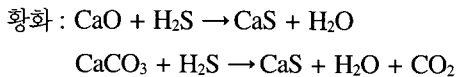


Fig. 3. 재사용 가능한 고온건식탈황제의 주요 인자.<sup>5)</sup>

를 제거하기 위해 가스화기의 내부투입 탈황제로 사용되어져 왔다. 그러나 내부투입 탈황제로 사용될 경우 탈황제 이용효율이 떨어져 현재는 대부분 외부탈황제로 사용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 특정한 조건 하에서 석회와 석회석은 아래의 반응식을 통해 석탄가스로부터 황화수소를 제거한다.



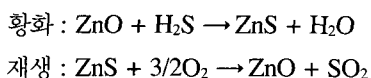
석회석은 부서지기 쉽고 사용된 탈황제는 CaS가 형성되어 재사용이 어렵다. 따라서 석회석은 한 번 사용 후 버려지며, CaS는 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>와 반응하여 H<sub>2</sub>S를 형성하기 때문에 직접적인 매립도 쉽지 않다.<sup>6)</sup>

그러나 석회석은 전 세계적으로 널리 분포하는 광물로서 국내에도 약 400 억 톤이 매장되어 있는 풍부한 광물 중 하나이다. 또한 황 흡착제로서의 칼슘계 탈황제는 높은 탈황능력을 보인다. 석회석의 소성 후 얻어지는 CaO는 고온건식탈황에서 이론적으로 95%이상의 황 제거율을 갖는다고 보고된다.<sup>4)</sup> CaO는 수 mm의 입도가 되더라도 빠르고 완전하게 CaS로 전환된다. 석회석도 분해 온도 이상에서 황화공정이 수행되면 완전한 전환이 이루어진다.

따라서 아직도 칼슘계 탈황제에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. Akiti Jr<sup>7)</sup>은 칼슘계 탈황제의 재사용성 향상을 위해 pellet 형태로 제작하였으며, 1,150~1,200 K의 높은 온도에서 다량의 H<sub>2</sub>S를 제거했다. Kim<sup>8)</sup>은 석회석과 동일한 성분을 가지고 있는 굴 껍질을 사용하여 황 성분의 제거 특성을 살펴보았다.

### 3.2 아연계

아연계 탈황제는 수 ppm의 황 화합물을 제거할 정도로 높은 탈황능력을 가지고 있어, 현재 대부분의 고온건식 탈황제 연구 및 개발은 아연계에 집중되어 있으며 현재까지 개발된 탈황제 중 상업화 단계에 도달한 것도 대부분 아연계 탈황제이다. 아연계 탈황제의 황화 및 재생 공정은 아래의 식으로 나타낼 수 있다.



그러나 아연계 탈황제는 아연의 휘발성으로 인해 사용 온도 범위는 260~600°C로 제한되었다. 이 이상의 온도 범위에서는 가격을 고려했을 때, 칼슘계 물질이 가장 적당할 것으로 보고되고 있다.<sup>7)</sup> 아연계 탈황제는 재생 가스 내에 SO<sub>2</sub>의 존재 하에서 흡착제 pellets에 손상을 일으키는 황산염을 생성시키고, 환원 조건 하에서 배가스 내 HCl과 반응하여 ZnCl<sub>2</sub>를 형성한다.

또한 아연계 탈황제는 황산염 형성으로 인해 여러 번의 재사용 과정에서 노화되어 결국 탈황제 교체 비용과 고온 탈황 공정의 전체 비용을 증가시키게 된다.<sup>9)</sup> 이를 보완하기 위해서 비아연계 탈황제와의 혼합 사용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

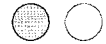
Jung<sup>10)</sup>는 Zn/natural zeolite 탈황제의 재생능력과 내구성 그리고 내마모성 개성을 위해 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)를 첨가하였다. 이를 통해 황화/재생 능력이 개선되고 연속순환식 탈황공정에 적용 가능한 고온건식 탈황제를 얻었다. Park<sup>11)</sup>는 흡착능력 향상을 위해 고비표면적의 나노입자 ZnO를 합성하였다. Ikenaga<sup>12)</sup>는 탄소 물질(활성 탄소, 활성 탄소 섬유, Yallourn coal)의 존재 하에서 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 조제하여 100%에 가까운 황 화합물의 제거율을 보였다.

Susan 등<sup>13)</sup>은 산화아연과 zinc ferrite의 단점을 극복하기 위해 산화아연에 TiO<sub>2</sub>를 가해 zinc titanate를 제조하여 탈황과 재생실험을 행한 결과, 황화반응 시 산화아연보다 황화반응속도와 황 제거효율은 비슷하였으나 환원에 의한 금속아연으로의 휘발손실은 더 적음을 알아냈다.

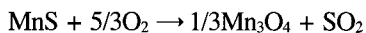
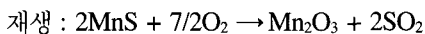
S.K. Gangwa 등<sup>14)</sup>도 역시 MnO는 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 안정한 titanate species(주로 spinel structure Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)를 만들어 안정하게 된다고 하였다. 그러나 TiO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>S와 반응하지 않으므로 결과적으로 탈황제의 성능을 저하시킨다고 하였다.

### 3.3 망간계

망간계 탈황제는 실공정의 가스화기에서 발생하는 모든 연료가스에 적용하여도 원소 망간으로의 환원 저항이 크며 용융온도가 1,232°C 이므로 고온에서도 안정적이며 높은 탈황능력을 보인다. 또한 Westmoreland<sup>15)</sup> 등의



속도론적 연구결과에 따르면 MnO, CaO, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 H<sub>2</sub>S를 300~800°C 범위에서 반응시킨 결과, 초기 반응속도의 상대적인 크기는 MnO>CaO=ZnO>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 나타났으며, 이는 아연계 탈황제보다 훨씬 빠르다. 이에 따라 아연계 탈황제의 제한적인 성공에서 불구하고 아연계를 대체하기 위한 탈황제로 망간계에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. Department of Energy (DOE)의 Morgantown Energy Technology Center (METC)에서는 아연계 탈황제가 고정층에 사용됨으로써 3.2절에서와 같은 논란이 일어나게 되자 아연계를 대체할 물질로서, 망간계 탈황제에 대한 다양한 연구를 시작하였다. 망간계 탈황제의 황화 및 재생 공정은 아래의 식으로 나타낼 수 있다.



Hepworth 등은 열역학적 관점에서 고온연료가스로부터 황을 제거하기 위한 단일 혹은 복합금속 탈황제의 거동을 평가하기 위해 망간, 철, 니켈, 마그네슘, 구리, 나트륨, 아연계 금속에 대한 연구를 수행한 결과 환원 저항이 크고 넓은 온도 범위에 걸쳐 사용할 수 있는 최고의 금속은 망간산화물이라고 평가하였다.

그러나 재생공정 시 재생온도가 너무 높으면 소결을 일으켜 기공도의 손실을 가져와 반응성의 저하를 조래하며, 상대적으로 저온에서 재생이 이루어지면 MnSO<sub>4</sub>가 생성되어 재생 후 황화반응에 영향을 미치기 때문에 가능하면 MnSO<sub>4</sub> 생성을 억제하는 방향으로 재생이 이루어져야 한다[16].

Shon 등<sup>16)</sup>은 고온탈황제로 망간계의 이용가능성을 알아보기 위한 실험을 진행하여 황화된 탈황제는 750°C 이상에서 황산염의 생성을 최소로 하면서 공기로 재생할 수 있었다고 보고했다. Hong<sup>17)</sup>은 우수한 내마모성과 분쇄 이외에는 전처리 조건이 필요하지 않고, 가격이 저렴한 천연망간광석을 이용하여 연속식 유동층 반응기에서 탈황 실험을 수행하였으며, 이를 입자 내의 구조변화를 고려한 grain model에 따라 탈황율을 모사하였다.

### 3.4 철계

철계 탈황제는 황 제거율은 낮아 미국에서는 20세기 말을 경계로 철계 탈황제에 대한 연구가 거의 진행되지 않고 있다. 하지만 재생 과정에서 다량의 황 원소를 형성하기 때문에 일본이나 네덜란드에서는 여전히 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>18)</sup>

Y.G. Pan<sup>19)</sup>는 실험을 통해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·FeO(SFO)를 주요 활성제로써 포함하는 탈황제가 황화반응과 경제적 측면에서 더 매력적이라고 보고했다. Y.G. Pan는 500~650°C의 온도범위에서 40~120 μm 입도의 SFO를 사용할 경우 탈황 능력이 아연계보다 1.9배로 증가하는 것으로 보고했다.

최근 철계 탈황제는 고온건식탈황제보다 중저온 탈황제로써 각광을 받고 있다. IGCC 공정의 전체 효율은 온도가 증가함에 따라 증가하지만, 높은 온도에 따라 장비의 부식 및 탈황제의 선택 폭이 좁아지는 문제가 있다. 따라서 고온탈황 공정보다는 중저온탈황(350~550°C) 공정이 적합하다는 의견이 대두되고 있다. 그러나 이 온도 영역에서는 온도가 낮아짐에 따라 탈황제의 성능이 저하되므로 온도 범위에 적합한 탈황제의 선택 및 개발이 중요하다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 450~550°C 온도영역에 적합한 탈황제로 이야기되고 있으며, 이외에 검토되고 있는 탈황제로는 CuO, ZnO 등이 있다. 이 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가격 면에서 가장 저렴하고 특별히 큰 결점을 갖고 있지 않아 가장 적합한 것으로 여겨진다.<sup>20)</sup>

### 3.5 구리계

Ayala 등<sup>21)</sup>은 350~550°C의 온도범위에서 온도를 상승시키면서 여러 가지 금속산화물을 이용하여 모사가스내의 열역학적 H<sub>2</sub>S 평형농도에 관해 조사하였다. 이 실험에 사용된 금속 중 Cu의 H<sub>2</sub>S 평형농도가 다른 금속들에 비해 낮게 나타났다. 그러나 CuO의 H<sub>2</sub>S 평형농도는 다른 금속들보다 높게 나타났다. 따라서 CuO가 Cu로 환원되는 것을 억제할 수 있다면 CuO가 가장 우수한 탈황제가 될 수 있다는 것을 보여주었다.

구리계 탈황제에 대한 환원 및 황화 반응 특성을 연구하였다. 그 결과 환원 및 황화반응의 활성화 에너지 측면

에서 첨가제를 함유하지 않은 탈황제가 첨가제를 함유한 탈황제보다 우수한 성능을 보였으며, MnO<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하는 것보다 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가제로 사용하는 것이 활성화 에너지 측면에서 보다 유리하다고 보고했다.<sup>22)</sup>

#### 4. 맺는말

이상으로 고온건식 탈황제의 대표적인 5가지, Ca, Zn, Mn, Fe, Cu의 연구 동향을 살펴보았다. 고온건식 탈황제에는 다양한 종류가 있으며, 각각의 장점을 십분 발휘하고 단점을 보완하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

석탄 가스화 기술은 청정석탄에너지 이용기술의 하나로 세계적으로 각광받고 있는 기술이다. 이 기술의 완벽한 완성을 위해서 수반되어야 하는 것이 고품질 고온건식 탈황제의 개발이다. 현재 국내에서 석탄 가스화 기술에 대한 중요성을 인식하고 많은 연구가 진행 중에 있다. 따라서 이에 발맞추어 고온건식 탈황제의 개발에도 많은 관심을 기울여야 할 때이다. 산·학·연이 협력하여 세계의 흐름을 파악하고 기초 연구를 진행하며 상업화를 위한 지원을 아끼지 않는다면, 선진국의 기술을 뛰어넘는 독자적인 석탄가스화 기술의 기틀을 마련할 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. 정현, “석탄의 부활”, NICE 23(2), 112-116(2005).
2. 박영성, 이영우, 손재익, “석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술”, 화학공업과 기술 11(5), 366-378(1993).
3. Project Description Brochure: “Hot Gas Desulfurization”, Prepared by S. Richardson, Morgantown Energy Technology Center, Office of Fossil Energy, DOE (1992).
4. Westmoreland, P. W. and Harrison, D. P., “Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases”, Env. Sci. & Tech, 10(7) 659-661(1976).
5. Wridzer J.W. Bakker et al., “A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production Conceptual process application to coal gas cleaning”, Chemical Engineering Journal 96, 223-235(2003).
6. Rachid B. Slimane, Javad Abbasian, “Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas

- desulfurization”, Fuel Processing Technology 70, 97-113(2001).
7. T.T. Akiti Jr et al., “An improved core-in-shell sorbent for desulfurizing hot coal gas”, Advances in Environmental Research 6, 419-428 (2002).
8. 김영식 외, 황화수소 제거를 위한 칼슘계 고온탈황제의 황화반응속도에 관한 연구, 한국환경과학회 198년 봄 학술발표 프로그램.
9. 류청길, 위영호, 이중범, “IGCC용 고온건식 탈황제개발 연구동향(II)”, 화학공업과 기술 17(1), 41-52(1999).
10. 정용길 외, “고온 석탄 가스정제를 위한 아연계 탈황제의 첨가제 영향”, Applied Chemistry 7(1), 169-172(2003).
11. No-Kuk Park et al., “The preparation of a high surface area metal oxide prepared by a matrix-assisted method for hot gas desulphurization”, Fuel 84, 2165-2171(2005).
12. Na-oki Ikenaga et al., Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot-gas cleaning, Fuel 83, 661-669(2004).
13. Susan. L., Sarofim. A. F. and Plyteni Stephanopoulos. M., “Modeling of the sulfidation of zinc-titanium oxide sorbents with hydrogen sulfide”, AUCHE J. 38(8), 1161-1169(1992).
14. S.K. Gangwal et al., Environmental Prog. 8, 265-269(1989).
15. Westmoreland et al., “Comparative kinetics of high temperature reaction between H<sub>2</sub>S and selected metal oxides”, Environmental Science & Technology, 11(5), 488-491(1997).
16. 손병현 외, “고온석탄가스 탈황용 망간계 탈황제의 재생 특성”, J. of KSEE 23(11), 1775-1784(2001).
17. 홍성창, “천연망간광석을 이용한 연속식 유동층 반응기에서 탈황모사에 관한 연구”, Korean Chem. Eng. Res. 43(2), 278-285(2005).
18. J.D. White, “Elemental sulfur production during the regeneration of iron oxide high-temperature desulfurization sorbent”, Catalysis Today 40, 47-57(1998).
19. Y.G. Pan et al., “Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization”, Fuel 84, 1105-1109(2005).
20. 김희택, 오영준, 이해평, “H<sub>2</sub>S 제거를 위한 철광석계 탈황제에 대한 첨가물 효과”, J. Korean Ind. eng. Chem. 15(4), 407-416(2004).
21. Ayala, R.E., Venkataramani, V.S., Abbasian, J. and Hill, A. H. : The Advanced Coal-Fired Power Systems 95 Review meeting, 1, 407(1995).
22. 강민필 외, “구리계 탈황제의 환원 및 황화 반응 특성 조사”, 한국화학공학회 40(4), 492-497(2002).