

IGCC용 유동층 고온건식탈황공정에서 Zinc-Titanate 탈황제의 100시간 연속운전 성능실험

이창근[†] · 조성호 · 권학선 · 김근범 · 채현규 · 진경태 · 손재익

한국에너지기술연구원 유동층기술연구센터
(2001년 11월 14일 접수, 2001년 12월 3일 채택)

Continuous Operation of Zinc-Titanate Sorbent for 100 Hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC

Chang-Keun Yi[†], Sung-Ho Cho, Hak-Sun Kwon, Keum-Bum Kim, Hyun-Kue Chae,
Gyoung-Tae Jin and Jae-Ek Son

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received 14 November 2001; accepted 3 December 2001)

요 약

벤치규모의 고온건식탈황 유동층공정의 연속운전을 탈황제의 장기 반응성, 내마모성, 공정의 신뢰성을 확보하기 위하여 수행하였다. 분무건조법에 의하여 제조된 zinc-titanate 탈황제를 사용하였으며, 반응기 압력은 5기압, 황화반응온도 600 °C, 재생반응온도 700 °C로 유지하였고, 두 유동층 반응기 사이의 탈황제의 고체순환은 안정적이었다. 환원성 연료 가스중에 7,700 ppm의 H₂S가 황화반응기를 통과한 후 가스중의 황화합물 배출농도를 100시간동안 40 ppm미만으로 연속적으로 유지하였다. 두 유동층 반응기에서의 반응과 비산유출 특성을 밝히기 위하여 입자의 밀도, 황성분, SEM, 수은기공분석, BET, 입도분포 등의 분석이 이루어졌다.

Abstract – Continuous operation was performed at high pressure and high temperature to see the long-term reactivity and the attrition resistance of the sorbent, the reliability of the process in a bench-scale KIER fluidized hot gas desulfurization process. A spray dried sorbent consisting of zinc-oxide and titanium oxide was used. The pressure was maintained at 5 atm, the temperatures were 600 °C in a desulfurizer and 700 °C in the regenerator. Solids were circulated continuously and stably between two fluidized reactors at high pressure. The H₂S concentration at exit was consistently maintained for 100 hours below 40 ppmv for a simulated coal gas containing 7,700 ppm H₂S. The analysis of solid samples, such as densities, sulfur content, SEM, Mercury pore analysis, BET, size distribution, were contributed to uncover the characteristics of reactions and entrainment in two fluidized bed reactors

Key words: Hot Gas Desulfurization, Sorbent, Fluidized Bed Reactor, H₂S Removal, Continuous Operation

1. 서 론

신발전기술인 석탄가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle), 2세대 PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustor), IGFC(Integrated Gasification Fuel Cell)기술 등은 석탄을 사용하는 발전기술로 고온고압의 가스가 발생한다. 이렇게 고온, 고압으로 발생한 가스는 가스터빈을 구동하기 위하여 분진이나 H₂S, COS 등 유해한 성분을 제거해야 한다. 고온건식탈황기술은 이러한 가스 중에 포함된 H₂S, COS 등을 고온에서 청정하게 정제하는 기술이다. 이 H₂S를 고온고압에서 효과적으로 제거한다면 열효율 상승과 환경 친화적인 중요한 신기술로 선진각국에서

개발 중에 있다.

고온건식탈황공정은 고정층, 이동층, 유동층 방식이 사용될 수 있는데 이중에서도 유동층이 뛰어난 기-고 접촉, 빠른 반응성, 고체를 유체처럼 취급할 수 있는 능력, 발열반응시 온도 조절의 용이성 때문에 고온건식탈황 공정의 방향은 유동층으로 정해지고 있음을 여러 분석에서 볼 수 있다[1]. 유동층 고온건식탈황공정의 황화-재생 연속 성능실험 결과에 대한 공개된 문헌은 그다지 많지 않다. Enviropower사에서 UCI-5 탈황제를 사용하여 유동층-유동층 pilot plant에서의 실험결과와 일본 Nakoso plant의 철광석을 사용한 성능결과가 있으나 배출농도만을 발표하고 자세한 보고는 하지 않았다[2, 3].

한국에너지기술연구원은 1994년부터 대체에너지 과제(G7 사업)의 일환으로 공정개발에 목적을 두고 유동층공정을 택하여 연구를 수행해오고 있다[4, 5]. 그 동안의 탈황제 성능실험은 대부분 실험실용의 내경

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckyi@kier.re.kr

0.02 내지 0.03 m 고정층 반응기 또는 TGA에서 이루어져 왔다[6-12]. 이 탈황제가 실제의 유동층 가압 반응기에서 같은 성능을 발휘할지는 미지수였다. 한국에너지기술연구원은 황화반응과 재생반응이 각 반응기에서 동시에 이루어지는 내경 0.1 m인 두 개의 가압유동층 반응기로 구성된 연속시스템을 사용하여 실험을 수행하고 있다[16]. 본 연구는 두 유동층 반응기로 이루어진 고온건식탈황공정이 가압 상태에서 장시간 제 성능을 발휘하는지 검증하고, kg-base로 성형된 탈황제가 실제 연속 공정에서 장시간 동안 목표로 하는 반응성능을 유지하는지 알아보는 데에 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 실험장치

Fig. 1은 벤치규모 유동층방식 고온건식탈황공정의 개략도이다. 하부의 황화반응기는 내경 0.1 m, 높이 1.2 m의 유동층 반응기이고, 다공판 형태의 분산판을 갖는다. 상부의 재생반응기도 같은 크기의 유동층 반응기이다. 반응기 하부 중심으로부터 수직관과 자동슬라이드밸브를 설치하여 탈황제의 배출량을 제어하여 양 반응기의 층높이를 일정하게 유지하였다. 황화반응기에서 배출된 탈황제는 수평관과 상승관을 통과하여 사이클론에서 포집된다. 포집된 탈황제는 가스의 역흐름을 막아주는 loopseal을 통과하여 재생반응기로 들어간다. 이러한 탈황제의 순환이 고압상태에서 이루어지기 때문에 각 반응기의 압력제어가 원활히 이루어져야 한다. 반응기내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 각 반응기

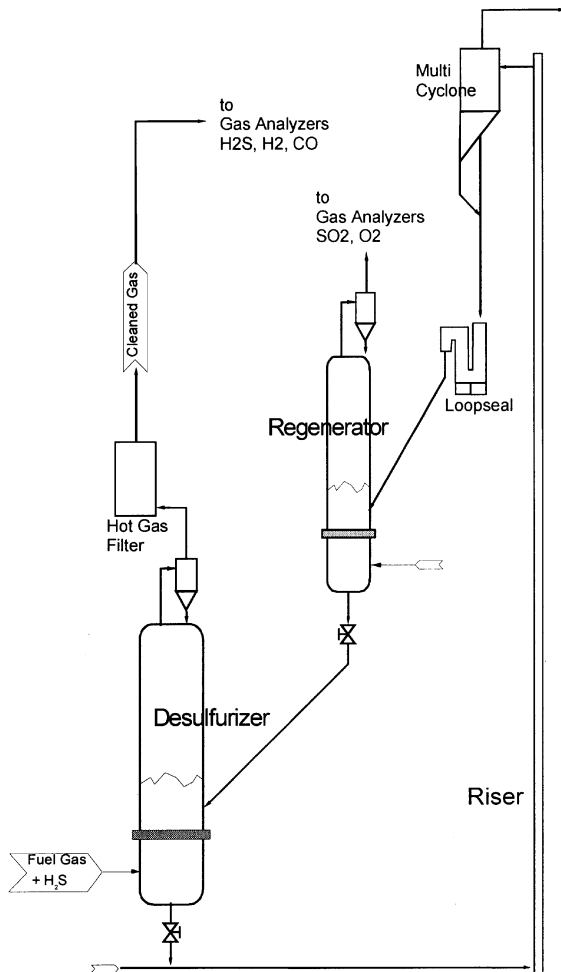


Fig. 1. Schematic diagram of KIER fluidized hot gas desulfurization process.

와 상승관에는 히터들과 온도제어기를 설치하였다.

가스분석을 위하여 G.C.(H.P. 5890 Series II)에 FPD(Flame Photometric Detector)를 장착하여 H_2S , COS , SO_2 를 ppm 수준까지 측정하였다. H_2S 분석기로는 UV 방식의 RADAS2(Hartmann & Braun사)를 두 대 사용하였다. SO_2 분석기는 IR방식으로 URAS4(Hartmann & Braun사)를, O_2 분석기는 paramagnetic 방식의 775R(Rosemount Analytical Inc.)을, H_2 분석기는 TCD방식의 CALDOSSG(Hartmann & Braun사)를 사용하였다.

2-2. 실험조건 및 탈황제조건

사용된 가스조성은 M.W. Kellogg 가스화로의 조건을 모사하여 황화반응시에는 CO 19%, H_2 13.5%, H_2O 10%, CO_2 7.5%, H_2S 0.7%, N_2 balance의 조성을 유지하였으며, 재생반응시에는 O_2 는 5%, N_2 95%의 조성을 유지하였다. 가스의 양은 Mass Flow Controller를 사용하여 주입하였다. 실험으로 측정된 본 입자의 최소유동화속도는 0.7 cm/s이었기 때문에 유동화속도는 5 cm/s로 유지하였으며, 황화반응기의 반응온도는 600 °C, 재생반응기는 700 °C로 유지하였으며, 시스템압력은 5.0 기압으로 유지하였다. 전체 시스템에 초기에 충전한 탈황제의 양은 12 kg이었다.

탈황제는 에너지기술연구원 기능재료팀과 전력연구원에서 분부건조법에 의해 성형한 EZ4 탈황제를 사용하였다. 입자의 평균직경은 80 μm , bulk 밀도는 1.09 g/cm³, 입자밀도는 1.83 g/cm³, skeletal 밀도는 4.05 g/cm³, porosity는 0.549, BET 표면적은 4.48 m²/g, mercury pore volume 0.30 cm³/g, 평균 pore 직경 1,589 Å, 마모도는 ASTM-D 5757-95의 장치와 방법에 의하여 10 slpm의 유량에서 마모도 5시간 손실(AI)은 56.4%이고 1시간과 5시간 사이의 4시간 손실(CAI)은 17.8%이다. 소성된 Akzo FCC촉매의 AI 19%에 비교하여 초기마모가 심한 것으로 나타났다. 7 slpm의 유량에서 마모 5시간 손실은 7.2%이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응기내에서 압력과 온도균형

고온건식탈황공정은 고온고압상태에서 황화반응은 황화반응기에서 재생반응은 재생반응기에서 연속적으로 이루어지기 때문에 각 반응기의 압력을 어떻게 유지하는냐가 공정의 안정적 운영을 위하여 필수적이다. 특히 황화반응기로는 환원성 연료가스가 주입되고 재생반응기로는 산화성가스가 주입되기 때문에 서로의 가스가 혼합되지 않고 탈황제의 순환이 이루어져야 한다. Fig. 2는 두 반응기의 압력상태와 두 반응기사이의 압력차이를 보여준다. 황화반응기와 재생반응기의 압력이 100시간 동안 4 kg/cm² gauge 즉 5기압으로 유지되고 있음을 보여주고 있다. 황화반응기와 재생반응기의 출구에는 각각 압력을 제어하는 밸브가 설치되어 각 반응기의 압력을 제어한다. 제어하는 압력의 span이 기압 단위이기 때문에 정밀한 압력제어를 한다 하더라도 압력의 미세한

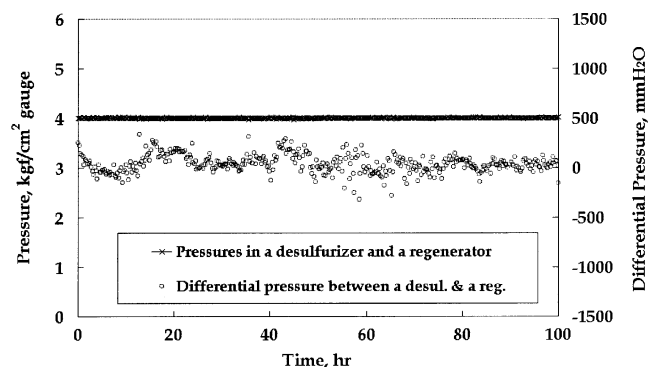


Fig. 2. Pressure profile in a desulfurizer and a regenerator and the pressure difference between two reactors.

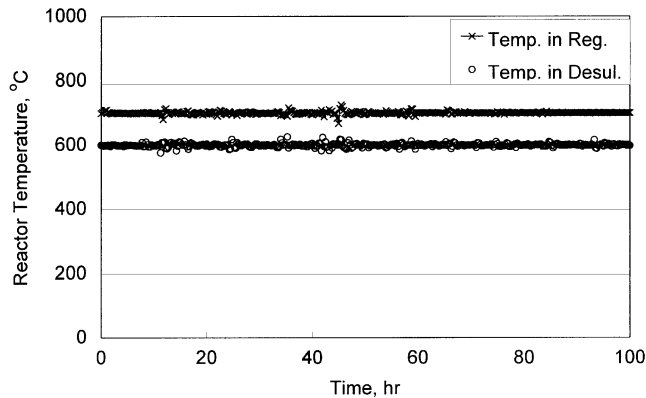


Fig. 3. Temperature changes in a desulfurizer and a regenerator.

변화는 존재한다. 두 반응기사이의 압력차이가 너무 크게 되면 전 공정의 압력균형이 깨지면서 기체의 역흐름과 고체순환의 흐름이 원활하지 않게 되어 안정한 운전이 불가능하게 된다. Fig. 2는 본 공정에서 두 반응기사이의 압력차이가 100시간동안 $\pm 300 \text{ mmH}_2\text{O}$ 에서 안정되게 유지되고 있음을 보여준다. Fig. 1에 보이는 loopseal이 두 반응기사이의 미세한 압력차이의 완충역할을 하고 가스의 역흐름을 방지하는 역할을 하고 있다.

Fig. 3은 황화반응기와 재생반응기의 온도변화를 보여준다. 황화반응기는 600°C , 재생반응기는 700°C 에서 큰 변화없이 100시간 동안 유지되고 있다. 본 실험에 사용된 zinc titanate의 적절한 황화 재생온도를 결정하기 위하여 TGA와 batch 유동층 반응기에서 온도변화 실험이 이루어졌다[12, 13]. $600\text{--}650^\circ\text{C}$ 에서 우수한 탈황능력을 보였으며, 재생반응의 경우 750°C 에서 반응속도가 650°C 에 비하여 약 10배정도 빠르게 진행되었다. Gupta와 Gangwal[14, 15]의 경우도 648°C 이하의 재생온도에서 O_2 와 SO_2 의 농도가 높을 경우 zinc sulfate의 부 반응이 생성될 수 있으며 소결에 의한 탈황제 표면적 감소를 방지하기 위한 최적의 온도가 760°C 임을 보고한 바 있다. 특히 재생반응의 경우 현재까지 대부분의 보고들은 batch 반응기에서 황화-재생의 cycle 실험 위주로 이루어졌기 때문에 재생반응시의 격렬한 발열반응에 의하여 온도가 상승하였다가 떨어지므로 재생시작온도는 알 수 있었지만 정확한 재생온도를 알 수 없었다. 본 실험에서는 재생반응기의 온도를 정확하게 700°C 로 유지시키면서 100시간 연속적으로 재생된 탈황제에 의해 황화반응기에서 충분한 탈황효율을 얻었기 때문에 유효한 재생온도로 사료된다. 만약 재생반응기에서 충분한 재생이 이루어지지 않았다면 시간이 지날수록 황이 탈황제에 축적되어 탈황능력이 떨어질 것으로 예측되기 때문이다.

3-2. 황화반응기에서 탈황능력

황화반응기에서 일어나는 반응은 식 (1)과 같다.



Fig. 4는 연속시험중 황화반응기 출구에서의 H_2S 가스의 농도 변화를 보여준다. 황화반응시 주입가스의 H_2S 가스농도는 0.7% , 건식기준 $7,700 \text{ ppm}$ 이었다. 탈황반응 후 정제가스의 gas chromatography의 H_2S 분석결과는 100시간 동안 40 ppm 미만에서 유지되고 있다. 초기에는 전체 공정에 있는 탈황제가 새 탈황제이기 때문에 성능이 좋게 나타나고 있으며 약 15시간 후에서부터 약 30 ppm 으로 유지되고 있다. 또 한가지 특이한 사항은 주입가스속에 COS가 존재하지 않음에도 불구하고 초기에 COS가 발생한다는 사실이다. 이는 탈황제 하부의 gas plenum 부위의 반응기 재질이 stainless steel 310으로 이루어진 관계로 과거 실

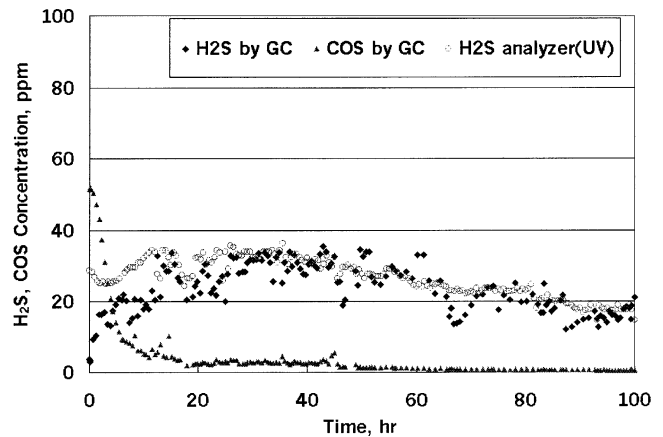


Fig. 4. H_2S and COS concentration profile of effluent gas in the desulfurizer during 100 hour run.

험중에 그 부위에서 만들어진 FeS , FeSO_4 등이 실험 시작 전 먼저 환원성가스를 주입하자 CO와 반응하여 COS로 배출되는 것으로 사료된다. 그러나 실험이 시작되면서 H_2S 를 주입하면 그와 같은 반응이 오히려 억제되어 H_2S 를 주입한 후 약 4시간 후에는 20 ppm 미만으로 떨어지는 것으로 사료된다. H_2S 연속분석기로부터 얻어진 황화반응기 출구에서의 황화수소 농도는 40 ppm 미만에서 유지되고 있다. 본 실험에 사용된 H_2S 분석기는 UV 방식의 RADAS2(Hartmann & Braun사)로 COS가 존재할 경우 간섭효과가 있음을 알 수 있었다.

두 분석기의 종합적인 결과로부터 연속시험을 시작한 후 100시간이 지난 후의 H_2S 탈황능력은 큰 성능 저하 없이 좋은 탈황 능력을 보여주고 있으며 실험 후반기에는 배출농도 20 ppmv 정도로 오히려 성능이 약간 좋아지고 있음을 알 수 있었고 아연계 복합산화물의 유동층 연속 공정에서의 탈황률은 99.5% 임을 알 수 있었다. 기존의 대부분 탈황제 실험들은 batch 반응기 또는 TGA에서 황화반응시 탈황제가 포화될 때까지 실험한 후 다시 완전히 재생하는 황화-재생 사이클실험을 반복하여 수행하였다[6-13]. 이 경우 100% 황을 흡수하였다가 100% 완전히 재생하는 이런 batch 성능실험이 실제 연속식 고온건식탈황공정의 낮은 전환율에서 황화-재생을 반복하는 조건과 일치하는가에는 의문점이 있었다. 본 연속 공정 실험을 통해 탈황제의 실제적인 성능인 반응성, 비활성화, 내구성 등이 종합적인 성능이 검증될 수 있었다.

3-3. 재생반응기에서 배출가스 특성

재생반응기에서의 주 반응은 다음과 같다.



Fig. 5는 연속시험중 재생반응기 출구에서의 SO_2 가스의 농도 변화를 보여준다. 초기 재생탑에 있는 탈황제가 새 탈황제이기 때문에 SO_2 농도는 0.5% 미만에서 유지되다가 황화반응기로부터 황을 포함한 탈황제와 혼합되면서 SO_2 농도가 서서히 높아지다가 약 30시간 후에 정상 상태인 0.75% 에 도달한다. SO_2 가 약 0.75% 로 계속적으로 배출하고 있음을 보여준다. 황화반응기의 H_2S 주입농도가 0.78% (건식기준)이고 황화반응기와 재생반응기의 크기가 동일하므로 양론적으로 일치하고 있다. 식 (2)에서 O_2 의 사용된 양은 SO_2 의 1.5배로 SO_2 배출농도 0.75% 의 1.5배인 1.13% 가 소비되므로 O_2 의 주입농도를 5% 로 하였을 때 잔여 O_2 농도는 3.8% 로 유지하고 있음을 알 수 있다. 만약 사용한 탈황제가 재생성이 떨어졌다면 배출 SO_2 농도도 현재와 같은 수준인 0.75% 로 유지하지 못했을 것이다.

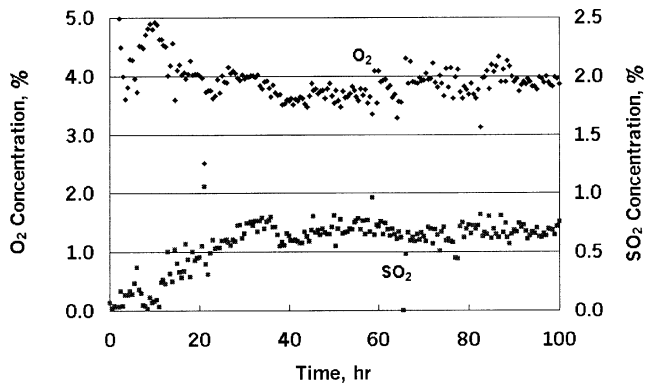


Fig. 5. SO_2 and O_2 concentration profile of effluent gas in the regenerator during 100 hour run.

3-4. 고체순환율 및 고체체류시간

연속실험중 고체순환율은 전체 제에서의 황수지를 계산하는데 중요한 실험치이다. 정상상태의 운전 중에 재생반응기 하부의 고체밸브를 닫고 짧은 시간동안 재생반응기의 충높이 증가치를 계산하여 고체순환율을 환산하였다. 측정된 고체순환율은 4.98 kg/hr이다. 황화, 재생 각 반응기에 유지되는 고체의 무게는 평균적으로 3.4 kg정도임을 계산하면 고체체류시간은 0.68 hr이다.

3-5. 황분석

황화-재생 100시간 연속실험 후 황화반응기와 재생반응기내에 채류되어 있는 입자의 입도에 따른 황분석 결과 및 입도분석 결과를 Table 1에 보여준다. 황화반응기에 있는 입자는 평균입경이 86 μm 이고 입경에 따른 황농도의 경우 큰 입자부터 75 μm 까지 황농도가 약간 줄다가 증가하고 있다. 작은 입자의 경우가 큰 입자의 경우보다 반응성이 좋기 때문에 황함유량이 높은 것으로 사료된다. 황화반응기내의 평균 황농도

Table 1. Size distribution and sulfur content at each size of sorbents in a desulfurizer and a regenerator

Size	Desulfurizer		Regenerator	
	Fraction	Sulfur %	Fraction	Sulfur, %
150 μm over	0.027	0.439	0.028	0.170
106-150 μm	0.117	0.432	0.165	0.154
75-106 μm	0.710	0.377	0.632	0.147
63-75 μm	0.038	0.396	0.031	0.159
53-63 μm	0.055	0.419	0.030	0.195
38-53 μm	0.047	0.529	0.098	0.262
0-38 μm	0.006	1.552	0.015	0.318
Mean	86 μm (surface mean)	0.402	82 μm (surface mean)	0.164

Table 2. Sulfur analysis and captured rate of samples in cyclones and filters

Sampled time since start-up, hr		1	12	36	60	84	100
Cyclone after regenerator	Sulfur, %	0.07	2.32	3.84	4.52	3.65	4.52
	Captured rate, g/hr	10.9	1.5	0.9	1.1	0.5	0.6
Cyclone after desulfurizer	Sulfur, %	0.15	0.24	0.58	0.77	0.73	0.77
	Captured rate, g/hr	9.5	0.7	0.7	0.9	0.8	1.8
Filter after regenerator	Sulfur, %	1.22	4.11	10.36	-	-	12.49
	Captured rate, g/hr	0.06	0.04	0.11	0.09	0	0.04
Filter after desulfurizer	Sulfur, %	1.04	1.44	1.50	1.64	-	1.89
	Captured rate, g/hr	0.10	0.21	0	0.1	0.01	0.54

는 0.40 wt%이다. 재생반응기에 있는 입자는 평균입경이 82 μm 이고 입경에 따른 황농도의 경우도 큰 입자부터 75 μm 까지 황농도가 약간 줄다가 증가하고 있다. 재생반응기내의 평균 황농도는 0.16 wt%이다. 본 탈황제가 포화되었을 때 이론적 황농도는 11.12 wt%임을 고려하면 황화반응기에서 탈황제 이용률이 5% 미만에서 유지되고 있음을 알 수 있다. 이는 반응기 사이의 고체순환율에 의존하는 수치로서 4.98 kg/hr 보다 고체순환율이 줄어들면 황화반응기의 황농도는 증가할 것이다.

각 반응기 사이클론과 필터에 포집된 탈황제를 6회에 걸쳐 채집하여 황분석을 수행하였다. Table 2는 사이클론과 필터에 포집된 탈황제의 황분석과 포집률을 보여준다. 재생반응기 사이클론에 포집된 입자는 2.32%에서 4.52%의 황농도를 유지하고 황화반응기 사이클론에 포집된 입자는 0.24%내지 0.77%의 농도를 유지한다. 사이클론에 포집된 입자들은 마모에 의하여 작아진 입자들로서 약 30 μm 미만의 입자들이다. 특이한 점들은 Table 1에서 보여 주었던 재생반응기의 황농도 0.164%보다 상당히 큰 값들을 보인다는 것이다. 이는 마모에 의하여 날아간 입자들이 재생반응기의 충상부는 높은 SO_2 농도와 반응하여 sulfate가 생성된 것으로 사료된다. 이 재생반응기 사이클론의 온도는 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 유지되기 때문에 낮은 온도, 높은 농도의 SO_2 , 여분의 O_2 로 sulfate가 되기 좋은 조건이라 할 수 있다.

필터에 포집된 입자들의 황농도도 사이클론의 경우보다 더 큰 값을 보이고 있다. 재생반응기 필터입자는 1.22-12.49%의 황농도를, 황화반응기 필터포집입자의 황농도는 1.04-1.89%로 반응기내 입자나 사이클론 포집 입자들보다 높은 황농도를 보여주고 있다. 이 필터 포집입자는 고정층과 같이 필터에 붙어 있으면서 재생반응기 필터의 경우는 계속적으로 sulfate를 만들고, 황화반응기의 경우는 계속적으로 황을 흡수한 것으로 사료된다.

3-6. 비산유출

연속 실험에서 반응실험치와 더불어 가장 의미있는 실험치는 비산유출의 측정치이다. 황화반응기와 재생반응기의 사이클론에 포집된 입자를 재순환시키지 않고 사이클론, 필터에 포집하여 고온고압 상태에서 연속운전중에 채취하였으며 탈황제의 보충률계산과 비산유출계산에 사용되는 기본자료이다. 그 동안의 탈황제의 마모율은 ASTM 5757-95의 표준방법에 의하여 상온에서 측정하여 FCC와의 비교치로서 사용을 하였으나 실제 고온 고압에서 반응이 일어나고 황화반응기와 재생반응기 사이를 순환하면서 얻어진 실험치로서 중요하다.

Table 2에 나타나 있는 것처럼 포집률은 첫 번째 포집의 경우는 재생반응기 사이클론에서는 10.9 g/hr, 황화반응기 사이클론에서는 9.5 g/hr이었으나 그 이후에는 0.05 m/sec의 유속 조건에서 재생반응기 사이클론에서는 0.5-1.5 g/hr, 황화반응기에서는 5 cm/sec 유속조건에서 황화반응기 사이클론에서는 0.7-1.8 g/hr로 유지되었다. 첫 번째 포집의 경우는 실험을 시작하고 나서 정상상태까지 온도와 압력을 올리면서 유속의 변동으로 생긴 현상으로 간주되며 그 이후에는 약 1 g/hr 정도의 비산유출이 있었다. 필터에서는 재생반응기의 경우 0.04-0.11 g/hr, 황화반응기의 경우

Table 3. Physical properties of fresh and reacted sorbents

	Fresh EZ4	Remained at desulfurizer after 100 hrs	Remained at regenerator after 100 hrs
Bulk density, g/cm ³	1.09	1.15	1.17
Particle density, g/cm ³	1.83	1.80	1.90
Skeletal density, g/cm ³	4.05	3.93	4.30
BET surface area, m ² /g	4.48	3.31	3.57
Mercury pore volume, cm ³ /g	0.300	0.303	0.295
Average pore diameter(4V/A), Å	1589	455	618
Attrition loss(AI %)	56.4	79.6	79.4
Attrition CAI %	17.8	40.4	47
Minimum fluidizing velocity[from Ergun Eq. (17)], cm/s	0.59	0.67	0.64

0.01-0.54 g/hr로 대부분 마모에 의한 유출로 사료된다. 사이클론에서 1차로 포집된 후 필터에 포집되는 양은 상당히 줄어들며 그 비산유출률은 10배이상 줄고 있음을 알 수 있다. 황화반응기의 경우 재생반응기의 경우보다 높은 비산유출률을 보여주고 있다. 황화반응기의 반응 조건은 유속 5 cm/s, 온도 600 °C, 재생반응기의 반응조건은 유속 5 cm/s, 온도 700 °C로 유속은 같지만 유량은 온도 때문에 황화반응기의 경우가 약간 크고, 황화반응의 경우 황이 탈황제에 흡수되면서 물리적 팽창과 화학적인 황흡수반응 때문에 마모가 더 생성될 가능성을 갖는다.

3-7. 입자분석

Table 3은 실험전의 새 탈황제와 100시간 실험이 끝난 후 황화반응기와 재생반응기에 남아 있던 탈황제를 표본 채집하여 물리적 특성들을 분석한 결과이다. 입자의 밀도는 새 탈황제의 경우 1.09 g/cm³에서 반응 후 황화반응기 탈황제는 1.15 g/cm³, 재생반응기 탈황제는 1.17 g/cm³로 뚜렷한 변화를 보이고 있지 않다. Quanta Chrome사의 Auto-sorb-1을 사용한 BET 표면적 분석은 실험전 4.48 m²/g에서 실험후 3.31, 3.57 m²/g로 감소한 것을 알 수 있는데 이는 고온에서의 계속적인 황화 재생 반응 중 소결로 인하여 감소한 것으로 사료된다. Micrometric사의 Autopore II-9220을 사용한 수은 기공 부피 분석은 실험전 0.30, 실험후 0.303, 0.295로 거의 변화가 없었다. 이는 연속실험의 경우 Table 1에서 보는 바와 같이 각 탈황제가 1 wt%미만의 황을 흡착하기 때문에 기공부피는 그다지 변화가 심하지 않은 것으로 사료된다. 평균기공직경은 실험 전에 1,589 Å에서, 실험 후 황화반응기 탈황제의 경우는 455 Å, 실험후 재생반응기 탈황제의 경우는 618 Å로 감소하였다. 이 현상은 탈황제의 표면 SEM 사진을 비교하여 보면 명확히 알 수 있다. Fig. 6은 실험전 탈황제, 실험후 황화반응기에 있는 부분 황화된 탈황제, 실험후 재생반응기에 있는 탈황제의 표면을 10,000배 확대한 SEM 사진이다. 사진 상의 한 눈금은 2 µm를 나타내고 있다. 실험전에 보이던 많은 기공들이 황화반응이 진행되면서 기공들이 거의 보이지 않게 되었다. 이는 sulfide가 되면서 표면부터 반응이 된 것으로 사료된다. 재생반응후에는 표면의 기공들이 많이 회복되어 있음을 볼 수 있다.

4. 결 론

벤치규모의 고온건식탈황 유동층-유동층 반응기에서 연속운전을 100 시간동안 성공적으로 수행하였다. 분무건조법에 의하여 제조된 zinc-titanate 탈황제(EZ4)를 사용하였으며, 반응기 압력 5기압, 황화반응온도 600 °C, 재생반응온도 700 °C로 유지하였고, 두 유동층 반응기 사이의 탈황제의 고체순환이 고압상태에서 4.98 kg/hr의 순환율로 안정적으로 이루어졌다. H₂S 7,700 ppm을 함유한 환원성 연료 가스를 황화반응기를 통과시킨 후 황화합물 배출농도를 100시간동안 40 ppm미만으로 연속적으로 유지하였다. 재생반응기로부터는 양론적으로 일치하는 0.75%

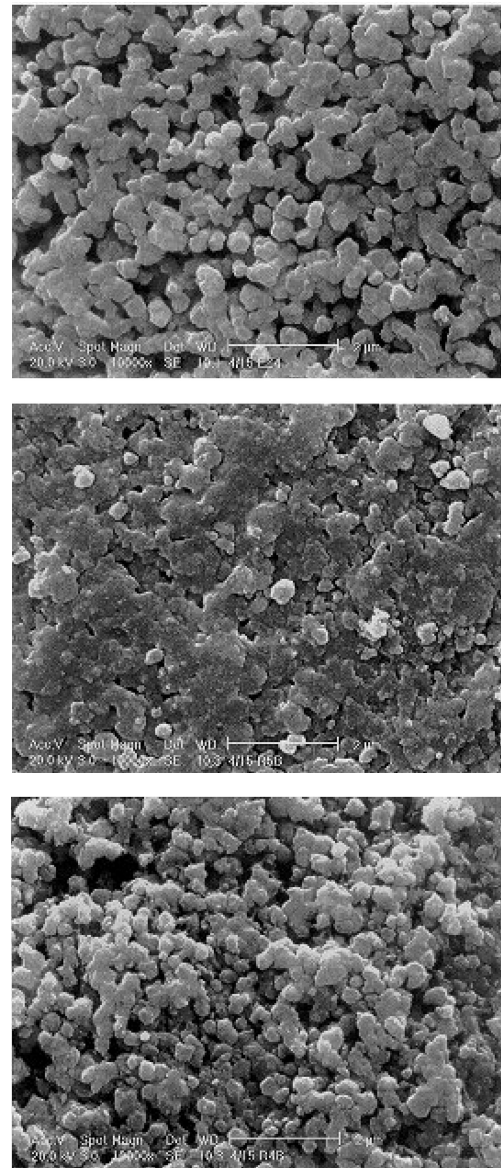


Fig. 6. SEM photographs of fresh sorbent(top), partially sulfided sorbent in a desulfurizer(middle), regenerated sorbent in a regenerator(bottom) magnified 10,000 times.

의 SO₂가 생성되었다. 100시간 실험후 황화반응기에 남아있는 입자의 황농도는 0.4%, 재생반응기에 남아있는 입자의 황농도는 0.16%로 매우

낮은 황농도에서 유지되고 있음을 알 수 있었다. 반응 후 입경, 밀도, 수은기공부피는 큰 변화가 없었으며, BET 표면적과 평균기공직경은 감소하였다.

감 사

본 연구는 대체에너지기술개발사업(G7)의 일환으로 수행되었습니다. 에너지관리공단 기술개발본부와 고등기술연구원의 연구비 지원에 감사드립니다. 탈황제를 공급하여 주신 에너지기술연구원의 한문희 박사님, 안영수 박사님, 전력연구원의 위영호 박사님, 류청걸 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Cicero, D. C., Gupta, R. P., Turk, B. S., Portzer, J. W. and Gangwal, S. K.: in A. Dittler, G. Hemmer and G. Kasper(Ed), "High Temperature Gas Cleaning," Institut Fur Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, University of Karlsruhe, 525(1999).
2. Ghazanfari, R., Feher, G., Kontinen, J., Lehtovaara, A. and Mojtahedi, W.: Proc. of the Advanced Coal-Fired Power Systems '95 Review Meeting, **1**, 202(1995).
3. Nakayama, T., Araki, S., Takahata, E. and Takahashi, A.: *J. of the Japan Institute of Energy*, **75**, 351(1996).
4. Yi, C. K. and Wi, Y. H.: *Chemical Industry & Technology*, **13**, 466(1995).
5. Rhee, Y. W., Lee, T. J. and Yi, C. K.: *Chemical Industry and Technology*, **15**, 237(1997).
6. Li, Z. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 187(1997).
7. Lim, C. J., Cha, Y. K., Park, N. K., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Kim, J. C.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 111(2000).
8. Abbasian, J. and Slimane, R. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2775(1998).
9. Alonso, L., Palacios, J. M., Garcia, E. and Moliner, R.: *Fuel Processing Tech.*, **62**, 31(2000).
10. Lee, T. J., Won, W. T., Chang, W. C. and Kim, J. C.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 513(1997).
11. Song, Y. K., Lee, K. B., Lee, H. S. and Rhee, Y. W.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 691(2000).
12. Yi, C. K., Park, J., Cho, S. H., Jin, G. T. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 81(1999).
13. Yi, C. K., Cho, S. H., Son, J. E., Moon, Y. S. and Choi, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 251(2001).
14. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents for Fluidized-Bed Applications," DOE Report, DOE/MC/25006-3271(1992).
15. Gupta, R. P. and Gangwal, S. K.: "High-Temperature High Pressure Testing of Zinc Titanate in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor for 100 Cycles," DOE Report, DOE/MC/25006-3492(1993).
16. Yi, C. K., Jo, S. H., Lee, B. H., Lee, S. Y., Son, J. E. and Jin, G. T.: *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, in print(2001).
17. Kunni, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering," Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, 2nd ed., 68(1991).