

실험실규모 고온고압건식탈황공정의 수력학적 특성 및 탈황온도에 따른 아연계 탈황제의 반응특성 연구

경대현* · 김재영** · 조성호* · 박영철*[†] · 문종호* · 이창근* · 백점인***

*한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102
**대전대학교 환경공학과
300-716 대전광역시 동구 용운동 96-3
***한전전력공사 전력연구원
305-380 대전광역시 유성구 문지동 103-16
(2011년 9월 23일 접수, 2011년 10월 30일 채택)

A Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics in Relation to the Desulfurization Temperatures of Zn-Based Solid Sorbent in the Lab-scale High Pressure and High Temperature Desulfurization Process

Dae-Hyun Kyung*, Jae-young Kim**, Sung-Ho Jo*, Young Cheol Park*[†], Jong-Ho Moon*, Chang-Keun Yi* and Jeom-In Baek***

*Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Environmental Engineering, Daejeon University, 96-3 Yongun-dong, Dong-gu, Daejeon 300-716, Korea

***Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-308, Korea

(Received 23 September 2011; accepted 30 October 2011)

요 약

본 연구에서는 고온고압 건식탈황장치를 이용하여 고체순환량과 탈황반응기 내의 공극률에 대한 수력학적특성을 파악하고, 아연계 탈황제의 고온고압 조건에서 탈황반응온도에 대한 반응특성 및 연속운전을 통한 탈황 효율을 분석하였다. 실험에 사용된 고온고압건식탈황장치는 고속유동층 형태의 탈황반응기(내경: 0.015 m, 높이: 6.2 m), 기포유동층 형태의 재생반응기(내경: 0.053 m, 높이: 1.6 m), 가스의 역흐름을 방지하는 loop-seal, 두 반응기 후단에 압력컨트롤밸브로 구성되어있다. 수력학 특성으로는 고체순환밸브 개구비, 탈황반응기 가스 유속, 탈황반응기 온도 변화에 따른 고체순환량과 각 조건에서의 고속유동층 형태의 탈황반응기 높이에 따른 공극률 분포를 알아보았다. 고체순환량은 동일한 유속조건, 동일한 고체순환밸브 개구비에서 탈황반응기 온도가 상온일 때보다 300 °C와 550 °C일 때 감소하였으며 300 °C와 550 °C 조건에서는 큰 차이가 없었다. 탈황반응기내의 공극률은 고체순환밸브 개구비가 10~20%로 고체순환량이 적은 경우 고속유동층 형태의 공극률 분포를 보이고, 30~40%로 고체순환량이 많아지는 경우 탈황반응기 하부에서 turbulent 형태의 공극률의 분포를 나타냈다. 아연계 탈황제의 탈황반응온도에 따른 반응특성은 시스템 압력 20 atm, 연속 반응 조건에서 탈황온도를 변화시키면서 살펴보았다. 일정한 고체순환 조건에서 탈황온도 450 °C 이하에서 탈황 효율 저하가 시작되는 것을 확인하였으며, 높은 탈황 효율을 유지시키기 위하여 10시간 연속운전에서는 탈황 반응 온도를 500 °C로 설정하여 실험하였다. 실험 결과, 10시간 연속운전을 통해, 유입 H₂S 농도 5,000 ppmv 조건에서 탈황 반응기 후단 H₂S 농도는 UV분석기(Radas2)와 검지관(GASTEC)의 검출한계인 1 ppmv 이하를 유지하여 H₂S 제거 효율 99.99% 이상을 달성하였다.

Abstract – In this study, hydrodynamics such as solid circulation rate and voidage in the desulfurizer and the reaction characteristics of Zn-based solid sorbents were investigated using lab-scale high pressure and high temperature desulfurization process. The continuous HGD (Hot Gas Desulfurization) process consist of a fast fluidized bed type desulfurizer (6.2 m tall pipe of 0.015 m i.d), a bubbling fluidized bed type regenerator (1.6 m tall bed of 0.053 m i.d), a loop-seal and the pressure control valves. The solid circulation rate was measured by varying the slide-gate opening positions, the gas velocities and temperatures of the desulfurizer and the voidage in the desulfurizer was derived by the same way. At the same gas velocities and the same opening positions of the slide gate, the solid circulation rate, which was similar at

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngchp@kier.re.kr

[‡]이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

the temperature of 300 °C and 550 °C, was low at those temperatures compared with a room temperature. The voidage in the desulfurizer showed a fast fluidized bed type when the opening positions of the slide gate were 10~20% while that showed a turbulent fluidized bed type when those of slide gate were 30~40%. The reaction characteristics of Zn-based solid sorbent were investigated by different desulfurization temperatures at 20 atm in the continuous operation. The H₂S removal efficiency tended to decrease below the desulfurization temperature of 450 °C. Thus, the 10 hour continuous operation has been performed at the desulfurization temperature of 500 °C in order to maintain the high H₂S removal efficiency. During 10 hour continuous operation, the H₂S removal efficiency was above 99.99% because the H₂S concentration after desulfurization was not detected at the inlet H₂S concentration of 5,000 ppmv condition using UV analyzers (Radas2) and the detector tube (GASTEC) which lower detection limit is 1 ppmv.

Key words: Desulfurization, Hydrodynamics, Reaction Characteristics, Zn-based Sorbent, Continuous Process

1. 서 론

2. 실 험

석탄 가스화 복합발전시스템(Integrated Gasification Combined Cycle)은 기존의 미분탄 화력발전소를 대체할 수 있는 신 기술로 열 효율, 환경 및 경제적 측면에서 유리하여 국내·외에서 활발한 연구가 진행되어 왔다[1,2]. 이 공정은 석탄가스화부, 가스정제부, 발전부분으로 크게 3가지로 나눌 수 있으며 탈황공정은 가스정제부분에 속한다. 석탄가스화부에서 생성되는 석탄 가스중의 H₂S 및 COS를 동시에 처리할 수 있는 기술로 발전부분의 부식문제 및 산성비등의 환경문제를 해결할 수 있다[3,4]. 미국의 경우 DOE(Department of Energy)의 지원으로 METC(Midwest Education Technology Conference), GE(General Electric), Texaco, RTI(Research Triangle Institute) 등의 연구소에서 다양하게 공정과 탈황제가 연구되었으며, 일본에서는 CRIEPI(Central Research Institute of Electric Power Industry), IHI(Ishikawajima-Harima Heavy Industries), KHI(Kawasaki Heavy Industries) 등이 참여하여 철광석을 이용하여 실증실험을 하였다. 1980년대부터 미국이 먼저 연구를 시작하였으며, 2008년 RTI와 Eastman 화학회사가 파이프릿 규모 탈황장치를 이용하여 3,000시간 이상 장기운전을 통해 고속유동층반응기에서 99% 이상의 황화물 제거 결과를 보고하였다[5]. 미국 DOE에서 \$168.8 million 예산으로 미국 RTI가 50 MWe 규모의 공정 실증 과제를 추진 중에 있으며 2012년 2분기부터 운전을 수행할 계획이다[6]. 국내의 경우 한국에너지기술연구원(Korea Institute of Energy Research)은 1994년부터 대체에너지과제(G7)의 일환으로 공정개발에 목적을 두고 유동층 방법으로 연구를 진행해 왔다. Batch-scale과 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 통하여 상압에서 탈황, 재생에 대한 반응성 실험과 수력학적 특성을 실험하였고, 모델링을 통하여 대형화(scale-up)하여 반응기 압력 5 kg/cm²에서 회분식으로 탈황, 재생에 대한 반응성 및 수력학적 특성에 대하여 실험하였다[7-11]. 또한 두 개의 기포유동층형태의 연속식 고온건식탈황장치에서 100시간 동안 5 기압에서 연속적인 고체순환으로 kg-base로 성형된 탈황제를 이용하여, 탈황온도 600 °C, H₂S 입구농도 7,700 ppmv를 주입한 결과 H₂S 출구농도 40 ppmv 미만으로 유지됨을 보고하였다[12]. 두 개의 다른 형태의 연속식 KIER Bench-scale 탈황장치를 수력학적 특성, 연속식 운전 조건의 변화에 맞추어 실험한 후 실험 전·후의 탈황제를 자세히 분석하여 비교하였다[13]. 본 연구에서는 고속유동층형태의 탈황 반응기와 기포유동층 형태의 재생반응기와 한 개의 loop-seal로 이루어진 연속식 고온고압건식탈황장치의 수력학적 특성 및 반응기 압력 20 atm에서 탈황온도 조건변화를 통하여 탈황제의 효율을 평가하고, 약 10시간 동안의 연속운전을 통하여 장치의 안정적인 성능평가를 하였다.

2-1. 실험 장치

Fig. 1은 6개로 구성된 실험실 규모 고온고압건식탈황공정의 개략도를 나타낸 것이다. 1번은 높이 6.2 m, 내경 0.015 m인 고속유동층 형태의 탈황반응기, 2번은 고체-기체를 분리하는 사이클론, 3번은 가스의 역흐름을 방지하는 loop-seal, 4번은 높이 1.6 m, 내경 0.053 m인 기포유동층 형태의 재생반응기, 5번은 고체순환량을 조절할 수 있는 고체순환밸브이다. 고압에서의 원활한 운전을 위해서는 두 반응기의 압력차가 거의 없어야 하므로 두 반응기 후단에 6번 압력 조절 밸브를 설치하여 두 반응기의 압력차를 나타내는 차압계를 통해 반응기의 압력을 조정한다. 탈황반응기에는 H₂S와 N₂, 재생반응기에는 Air와 N₂, loop-seal은 N₂가 유동화상으로 주입되며, 모든 가스는 MFC(Mass Flow Control)로 조정된다. 고온에서 운전을 위하여 각 반응기에 전열기와 온도제어기를 설치하고 보온재를 이용하여 보온하였다. 합성가스 중 H₂S를 ppmv 수준까지 분석할 수 있는 UV 분석기인 Radas2(Hartman & braun사)와 가스검지관(GASTEC사)을

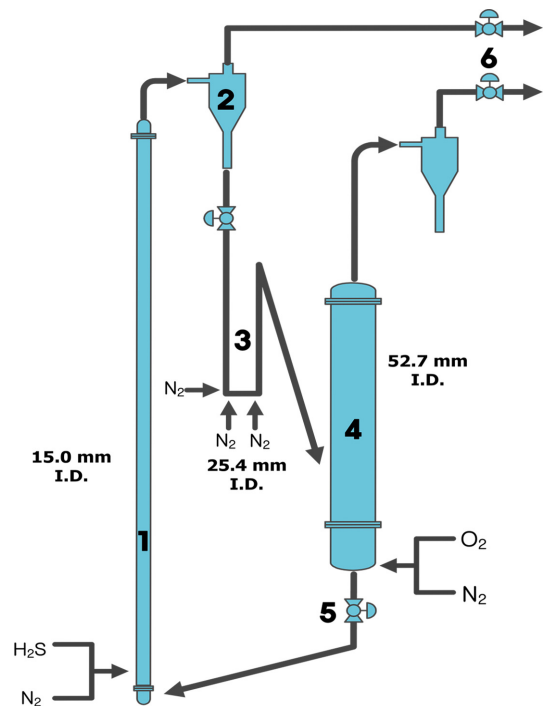


Fig. 1. Schematics of lab-scale high pressure and high temperature desulfurization unit. (1) Desulfurizer (2) Cyclone (3) Loopseal (4) Regenerator (5) Solid circulation gate (6) Pressure control valve.

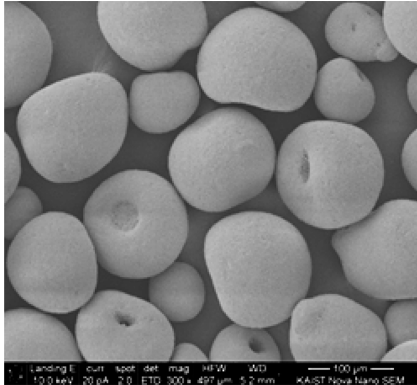


Fig. 2. SEM images of the solid sorbent, magnified by 100 times.

Table 1. Physical properties of the Zn-based solid sorbent

Item	Unit	Desulfurization sorbent
Shape		Dimple
Avg. particle size	(μm)	169
Size distribution	(μm)	68~303
Bulk density	(g/cm ³)	0.93
BET	(m ² /g)	61.1
Hg porosity	(%)	26.9
Hg pore volume	(cm ³ /g)	0.40
Attrition index (AI)	(%)	7.6

이용하여 반응 전/후단의 H₂S 농도를 교차 분석하였다.

2-2. 고체흡수제

본 연구에 사용된 탈황제는 한전전력연구원에서 분무건조법으로 형성된 아연계열의 탈황제를 사용하였다. Fig. 2와 같이 dimple 모양으로, 평균 입자의 크기는 169 μm, 벌크 밀도는 0.93 g/cm³, BET는 61.1 m²/g으로 자세한 조건은 Table 1에 나타났다.

2-3. 실험조건 및 방법

수력학적 특성으로는, 탈황반응기와 재생반응기를 순환하는 고체 순환량, 고속유동층 형태의 탈황반응기 공극률을 살펴보았다. 반응 특성으로는, 20 atm 압력조건에서 탈황반응 온도에 따른 탈황반응 효율, 최적 탈황반응온도에서의 10시간 연속반응 특성을 살펴보았다. 자세한 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

2-3-1. 수력학적 특성

고체순환밸브 개구비(10, 20, 30, 40, 50%), 탈황반응온도(상온, 300, 550 °C), 탈황반응기의 유속(2, 2.5, 3, 3.5, 4 m/s)에 따라 고체 순환량을 실험하였으며, 재생반응기와 loop-seal의 유속은 0.04 m/s, 0.02 m/s로 고정하였다. 실험을 위해 준비된 탈황제를 재생반응기 위

의 탈황제 주입구에 2 kg 충전한 후, loop-seal, 재생반응기와 탈황반응기의 유속에 맞추어 유량을 주입한다. 고체순환량을 결정하는 고체순환밸브를 조절하여 고체순환을 시작하여 모든 시스템이 안정된 후, loop-seal의 주입유량을 차단하여 재생반응기 충전층의 높이가 감소되는 양과 시간을 측정하였다. 재생반응기 충전층의 감소량과 고체입자의 벌크 밀도를 통해, 정해진 고체순환밸브 개구비에서의 고체순환량을 계산하였다.

고속유동층형태의 탈황반응기에서 고체입자의 공극률은 고체순환량 측정 결과를 이용하여 다음의 수식 (1)을 통해 계산되었다.

$$P_j - P_i + \frac{\bar{\rho}_{i,j}g(h_j - h_i)}{g_c} + \Delta P_{i,j,fric} = 0 \quad (1)$$

여기서, P(mH₂O)는 i, j 지점에서의 압력, $\bar{\rho}_{i,j}$ (kg/m³)은 고체-기체 벌크 밀도, h(m)는 i, j 지점의 높이, $\Delta P_{i,j,fric}$ 는 마찰손실로, 마찰손실은 고속유동층 반응기 내경에 비해 wall effect가 작아 무시하였다[14]. 수식 (1)을 통해 고속유동층 반응기 내부 정해진 높이와, 해당 높이 간 압력차를 통해 고체-기체 벌크 밀도를 계산하고 고체흡수제의 벌크 밀도값을 통해 정해진 높이 구간에서의 공극률을 계산하게 된다. 정해진 높이에서의 압력은 탈황반응기의 0-68, 68-243, 243-418, 418-593 cm지점에 설치된 차압계를 통하여 측정하였다.

2-3-2. 연속운전 반응특성

도출된 수력학 결과를 바탕으로 고온고압에서의 탈황온도에 따른 반응실험은 시스템 압력 20 atm에서 수행하였다. 탈황반응기 유속 2 m/s, 재생반응기 유속 0.04 m/s, 온도 600 °C, H₂S 주입농도 7,500 ppmv의 조건에서 이루어졌다. 실험은 상압에서의 고체순환 중 순환을 차단하고, 두 반응기 후단에 설치된 압력조절밸브를 서서히 움직여 반응기의 압력을 목표값까지 가압 후 압력이 일정하게 유지되면 loop-seal의 유량을 유속에 맞추어 주입하고, 고체순환밸브를 작동하여 원하는 고체순환량에 맞추어 작동하여 수행하였다. 재생반응기의 주입되는 O₂는 Air MFC를 사용하였다. 연속운전 조건 상태에서 탈황 온도를 550 °C에서 350 °C로 약 40분 간격으로 50 °C씩 감소시키며 실험을 수행하였다. Yi 등[4]은 기존의 건식 탈황 온도의 경우 500~700 °C의 조건에서 실험하였으며, 아연계 탈황제는 TGA와 Batch-scale 유동층 반응기에서 온도변화 실험을 수행한 결과 600 °C에서 가장 우수한 탈황능력을 보여 줬다고 보고했다. 그러나 주성분이 동일한 아연계 탈황제이지만, 지지체를 새롭게 구성하여 만들어진 새로운 탈황제로써 최적의 탈황온도를 알아보기 위해 실험을 수행하였다. H₂S의 입구농도는 H₂S 5 vol.%(N₂ balance)의 실린더를 사용하였으며, 탈황 온도 50 °C 감소할 때 마다 유속 2 m/s에 맞추어 유량을 보정하였다. 탈황온도에 따른 반응실험에서 도출된 결과를 바탕으로 10시간 정도의 장기연속운전은 시스템 압력 20 atm, 탈황

Table 2. Experimental conditions for the hydrodynamics tests and continuous operation of the lab-scale unit

Item	Unit	Hydrodynamics		Continuous operation at 20 atm	
		Desulfurizer	Regenerator	Desulfurizer	Regenerator
Gas composition	(%)	N ₂ : 100	N ₂ : 100	H ₂ S : 0.5, 0.75 N ₂ : Balance	Air : 100 N ₂ : Balance
Velocity	(m/s)	2	0.04	2	0.04
Temperature	(°C)	25, 300, 550	25, 300, 600	350~550	600
Slide gate opening position	(%)		10~50		30
Pressure	(atm)		1		20

반응기 온도 500 °C, 유속 2 m/s, 재생반응기 온도 600 °C, 유속 0.04 m/s, H₂S 주입농도 5,000 ppmv으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수력학적 특성

Fig. 3은 탈황반응기 온도, 유속, 고체순환밸브의 개구비에 따른 고체순환량의 측정 결과이다. 그림에서부터 탈황반응기 유속 2 m/s, 상온에서 고체순환밸브의 개구비(10, 20, 30, 40%)의 증가에 따라 3.8, 8.4, 12.2, 17.1 kg/m²·sec으로 고체순환량이 증가하는 것을 알 수 있다. 그 이유는 일정한 유속, 온도 조건에서 고체순환밸브의 개구비를 증가시키면 많은 고체가 유입되면서 고체순환량이 증가하기 때문이다. 동일한 유속조건, 동일한 고체순환밸브 개구비에서 탈황온도에 따른 고체순환량의 영향을 살펴보면, 300 °C와 550 °C의 조건보다 상온일 때가 고체순환량이 많았으며, 300 °C와 550 °C는 고체순환량의 변화가 미비함을 확인할 수 있다. Table 3은 동일한 온도와 동일한 유속조건에서 각각의 고체순환밸브 개구비에서의 측정값을 모두 합산하여 평균을 구한 값이다. 표를 통해 탈황반응기 유속 2 m/s의 경우 12.5, 5.3, 5.3 kg/m²·sec로 상온에서 가장 많은 순환량을 가지며, 300 °C와 550 °C는 서로 비슷한 것을 알 수 있다. 그 이유는 탈황반응기 온도가 증가하면, 반응기 내 기체의 부피는 커지고, 밀도가 감소하기 때문에 온도가 증가함에 따라 고체순환량이 비슷하거나 감소하는 경향을 보이기 때문이다. 동일한 탈황온도, 동일한 고체순환밸브 개구비에서, 탈황반응기 유속에 따른 고체순환량의 영향을 살펴보면, 상온, 고체순환밸브 개구비 30%의 조건에서 탈황반응기 유

Table 3. The average of solid circulation rate for each slide-gate opening area according to the desulfurizer gas velocities

Desulfurizer temperature (°C)	Desulfurizer velocity (m/s)				
	2.0	2.5	3	3.5	4
Room temperature (25)	12.5	11.8	12.8	12.4	11.7
300	5.3	6.0	6.1	6.3	6.6
550	5.3	5.5	5.7	5.9	5.7

속(2, 2.5, 3, 3.5, 4 m/s)에 따라 12.2, 12.9, 12.4, 12.4, 12.2 kg/m²·sec로 거의 비슷한 고체순환량이 측정되었다. 그 이유는 동일한 온도에서 가스 물성이 같고, 고체순환밸브 개구비가 동일하기 때문에 탈황반응 가스유속에 따라 탈황반응기 내부의 고체체류시간과 공극률은 변하나 고체순환량은 크게 변하지 않기 때문이다.

Fig. 4는 탈황반응기 내의 공극률을 고체순환밸브 개구비에 따라 살펴본 결과이다. (a)는 고체순환밸브가 10%인 경우로, 고체순환량이 2.0~3.8 kg/m²·sec의 정도로 낮기 때문에 탈황반응기 높이(68 cm)에 따른 공극률의 변화가 0.95, 0.96, 0.94로 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 동일한 조건에서 공극률은 상온의 경우 고체순환밸브 개구비가 증가(10, 20, 30, 40%)할수록 반응기 높이 68 cm 지점의 공극률이 0.95, 0.88, 0.73, 0.65로 감소하였다. 고체순환밸브의 개구비가 10~20%로 고체순환량이 적은 경우 탈황반응기 내부의 공극률은 고속유동층 형태의 공극률 분포를 보이지만, 30~40%로 고체순환량이 많아지는 경우 탈황반응기 하부에서 다소 turbulent 형태의 공극률 분포를 보임을 확인할 수 있다[15]. 이처럼 고체순환량이 증가하면 반응기 하단부에 다량의 탈황제가 유입되어 농후상이 형성되어 공극률이 감소하는 것을 알 수 있다.

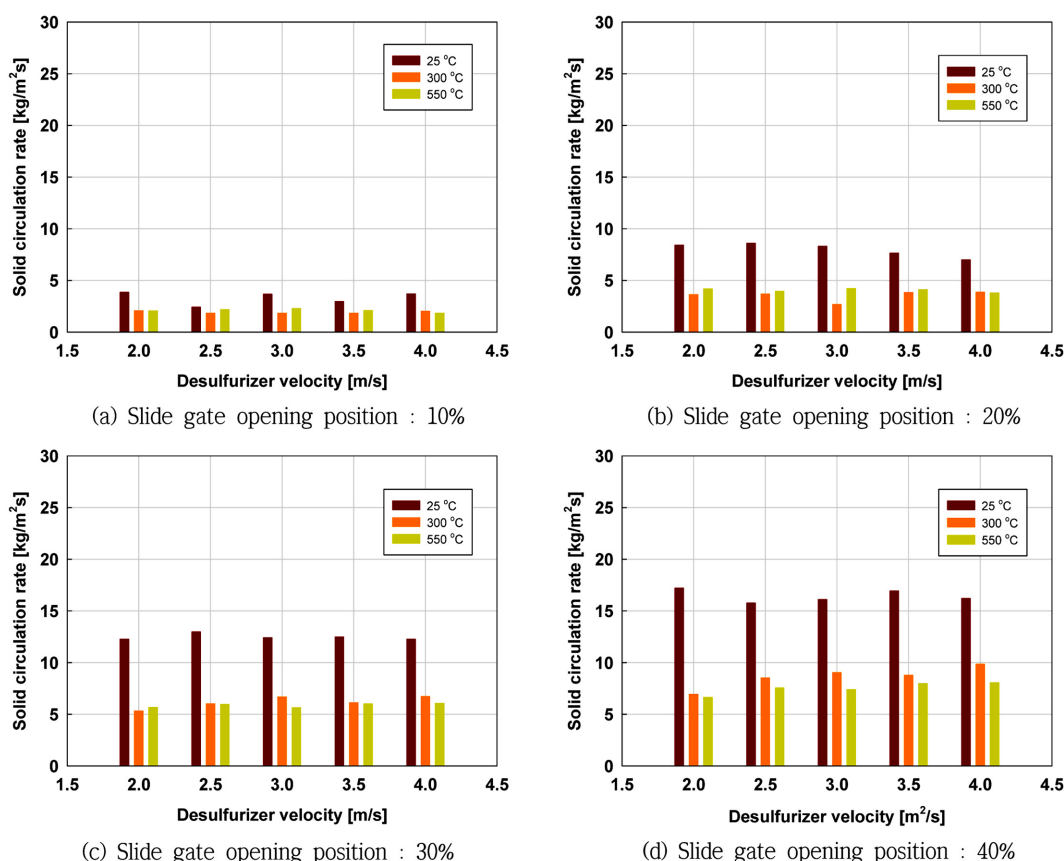


Fig. 3. The solid circulation rates according to the reactor temperatures, gas velocities in the desulfurizer and slide-gate opening positions.

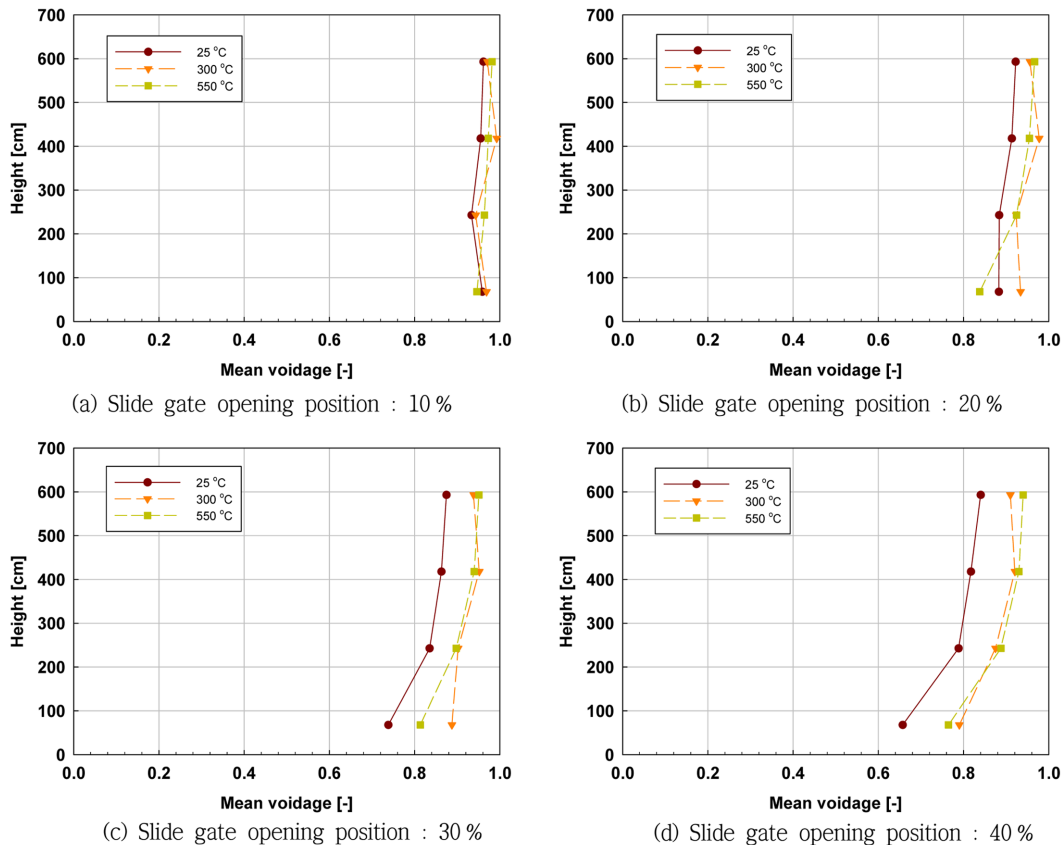


Fig. 4. Voidage profiles in the desulfurizer according to the reactor temperatures.

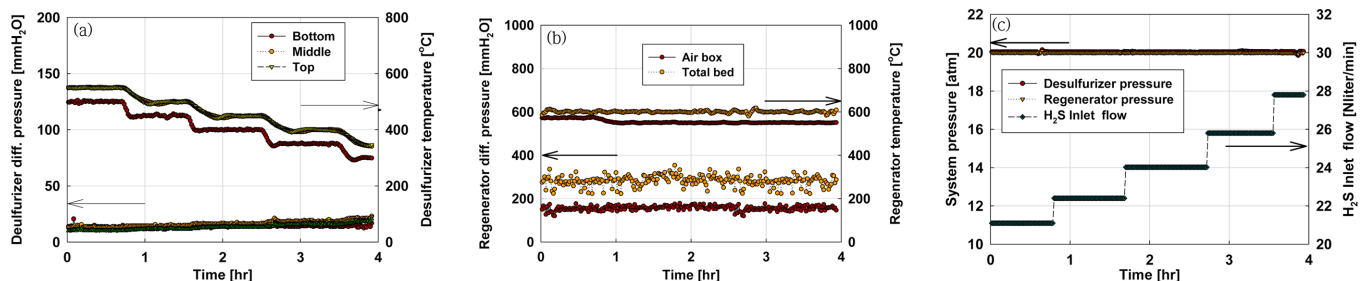


Fig. 5. The results of the continuous experiments in relation to the desulfurizer temperatures. (a) The temperature and differential pressure profiles in the desulfurizer; (b) The temperature and differential pressure profiles in the regenerator; (c) The system pressure and the inlet H_2S flow rate.

3-2. 탈황온도변화에 따른 반응특성

Fig. 5의 그래프는 탈황반응기의 온도와 차압(a), 재생반응기의 온도와 차압(b), 반응기압력과 H_2S 의 입구유량(c)을 나타낸 결과이다. 탈황반응기의 유속은 2 m/s를 유지하였고 탈황반응온도는 초기 550 °C에서 약 40분 간격으로 50 °C씩 감소하여 약 4시간 동안 350 °C까지 반응온도를 낮추었다. 고체입자의 탈황/재생 한 사이클은 고체충전량 2 kg, 고체순환량 5.6 kg/m²·sec 조건에서 약 35분 정도 소요되기 때문에, 반응온도 유지시간을 한 사이클에 걸리는 시간보다 조금 길게 설정하였다. 탈황반응기에서의 차압 분포와 재생반응기에서의 차압 분포로부터 고체순환량이 일정하게 유지되었음을 확인할 수 있다. 탈황온도는 Fig. 5(a)에서 Middle과 Top의 온도를 기준으로 실험을 수행하였으며, Bottom의 온도가 약 30 °C 정도가 낮아야 Middle과 Top의 온도가 설정값으로 유지되었다. Fig. 5(c)의 H_2S 입구유량은 탈황반응기의 유속을 유지하기위해 온도 보정한 것으로, 온도가 감

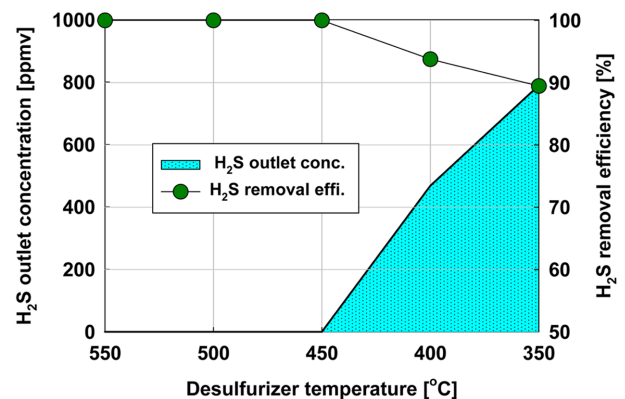


Fig. 6. H_2S outlet concentration and H_2S removal efficiency according in relation to the desulfurizer temperatures.

소할 때마다 증가시켰다.

Fig. 6은 H_2S 출구농도와 제거율을 나타낸 결과이다. 탈황반응온도가 $450^\circ C$ 이하로 떨어지면서 H_2S 출구농도가 증가하였고 H_2S 제거율이 감소하였다. H_2S 출구농도는 UV분석기를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 탈황반응 온도 $550^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 까지 온도를 낮추어 측정한 결과 H_2S 출구농도가 1 ppmv 이하로 사실상 검출되지 않았고, 제거율은 99.99% 이상이다. 그러나 탈황반응 온도 $400^\circ C$ 의 경우 출구농도가 468 ppmv에서 계속 증가하여 제거율은 93.76%이며, 탈황반응온도 $350^\circ C$ 일 때 출구농도가 790 ppmv에서 계속 증가하여 제거율은 89.46%로 측정되었다. 이를 통해, H_2S 제거효율을 99.99% 이상 유지하기 위해서는 탈황반응온도가 최소 $450^\circ C$ 이상이어야 함을 확인하였다.

3-3. 연속운전 반응특성

Fig. 7의 그래프는 탈황반응기의 차압과 온도(a), 재생반응기의 차압과 온도(b), 반응기의 압력과 차압(c), H_2S 입구농도, 출구농도, H_2S 제거율(d)을 나타낸 결과이다. Fig. 7(a)에서 위쪽 데이터는 탈

황반응기의 온도를 나타냈으며, 아래쪽 데이터는 차압을 나타낸 결과이다. 온도는 $500^\circ C$, 차압은 약 10 mmH₂O로 잘 유지하는 것을 알 수 있다. Fig. 7(b)의 위쪽 데이터는 재생반응기의 온도를 나타내며, 아래쪽 데이터는 차압을 나타낸 결과이다. 온도는 $600^\circ C$, 차압은 약 140~160 mmH₂O로 유지되는 것을 알 수 있다. Fig. 7(c)는 반응기의 압력과 두 반응기의 차압을 나타낸 결과이다. 두 반응기의 압력은 10시간 연속운전 동안 20 atm으로 안정적으로 유지되었다. 두 반응기의 차압은 압력제어기의 스펀이 단위압력 단위이기 때문에 어느 정도의 흔들림은 항상 존재하며[12], 본 연구에서도 -300 mmH₂O 부터 +300 mmH₂O 정도에서 유지되었다. 두 반응기의 차압 변화와 비교하여 loop-seal의 높이가 더 높기 때문에 안정적인 고체순환과 두 반응기 사이의 가스 혼합의 문제는 발생하지 않았다. Fig. 7(d)는 H_2S 입구농도, 출구농도와 제거율을 나타낸 결과이다. 10시간 연속운전 동안 H_2S 출구농도는 1 ppmv 이하로 분석기에 검출되지 않았고 분석기의 검출한계범위 1 ppmv를 고려해서 가스검지관을 이용하여 교차 분석한 결과 마찬가지로 검출되지 않아, 탈황제거율 99.99%를 10시간 동안 안정적으로 유지함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 실험실 규모 고온고압건식탈황장치를 이용하여 수력학적 특성 중 고체순환량과 탈황반응기내의 공극률을 파악하고, 20 atm의 조건에서 아연계 탈황제의 탈황반응온도를 선정하여 10시간 동안 장기 운전을 통하여 반응특성을 살펴보았다. 수력학적 특성 중 고체순환량을 탈황반응기의 온도, 유속, 고체순환밸브 개구비에 따라 실험하였으며, 그 결과를 바탕으로 탈황반응기 내 높이에 따른 공극률의 분포를 살펴보았다. 고체순환량은 동일한 유속조건, 동일한 고체순환밸브 개구비에서 탈황반응기의 온도가 상온일 때보다 $300^\circ C$ 와 $550^\circ C$ 에서 감소하였으며 $300^\circ C$ 와 $550^\circ C$ 조건에서는 큰 차이가 없었다. 공극률은 고체순환량이 증가할수록 반응기 높이 68 cm 지점에서 0.94, 0.83, 0.81, 0.76, 0.56으로 감소하는 경향을 나타내는데, 고체순환밸브 개구비가 10~20%로 고체순환량이 적은 경우 탈황반응기 내부의 공극률은 고속유동층 형태의 공극률 분포를 보이고, 30~40%로 고체순환량이 많아지는 경우 탈황반응기 하부에서 다소 turbulent 형태의 공극률 분포를 보였다. 반응기 압력 20 atm, H_2S 입구농도 7,500 ppmv 조건에서 탈황반응기의 온도를 초기 $550^\circ C$ 에서 $350^\circ C$ 까지 약 40분 간격으로 $50^\circ C$ 씩 감소시켜 실험한 결과, 탈황반응온도 $450^\circ C$ 이하부터는 H_2S 제거 효율이 낮아지기 시작하여 높은 H_2S 제거 효율을 위해서는 탈황반응온도가 $450^\circ C$ 이상이어야 함을 확인하였다. 10시간의 연속반응실험은 시스템 압력 20 atm, 탈황반응온도 $500^\circ C$, H_2S 주입 농도 5,000 ppmv으로 실험하였으며 탈황반응기 후단 H_2S 농도 분석 결과 검출한계인 1 ppmv 이하로 유지하여, 안정적인 99.99% 이상의 H_2S 제거 효율을 나타냈다.

감 사

본 연구는 지식경제부 에너지·자원기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

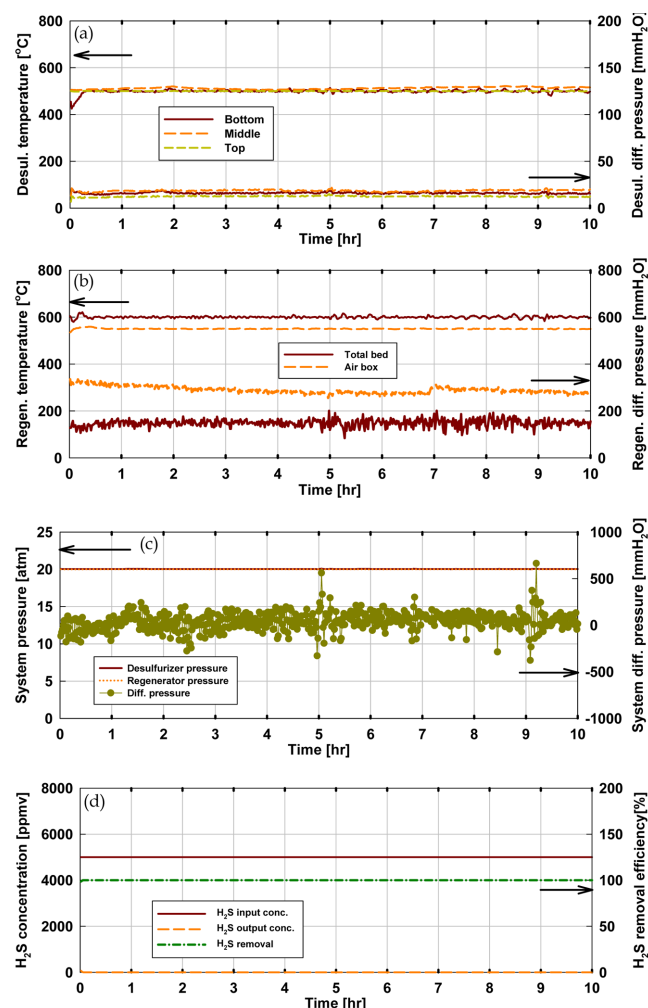


Fig. 7. The results of the 10-hour continuous experiments. (a) The temperature and differential pressure profiles in the desulfurizer; (b) The temperature and differential pressure profiles in the regenerator; (c) The system pressure and differential pressure between two reactors; (d) H_2S concentration and H_2S removal efficiency.

참고문헌

1. Lee, T. J., Park, N. K., Kim, J. H., Kim, K. S., Park, Y. W. and Yi, C. K., "Removal of H₂S by Zinc-Based Sorbents from High Temperature Coal-Derived Gases," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(4), 435-442(1996).
2. Kang, S. H., Rhee, Y. W., Kang, Y., Han, K. H., Lee, C. K. and Jin, G. T., "A Study of Desulfurization Reaction using Zinc Titanate at High-Temperature," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(5), 642-648(1997).
3. Na, J. I., Park, S. J., Wi, Y. H., Yi, C. K. and Lee, G. J., "Sulfidation Reactivity of Zinc Titanate Sorbent and Reaction Kinetics by Unreacted Core Model," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(4), 499-503(1999).
4. Yi, C. K., Park, J. Y., Cho, S. H., Jin, G. T. and Son, J. E., "Reaction Characteristics of Zinc Titanate Sorbent for the Design of a Hot Gas Desulfurization Fluidized Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(1), 81-86(1999).
5. Gupta, R., Turk, B., Lesemann, M., Schlather, J. and Denton, D., "Status of RTI/Eastman Warm Gas Clean-up Technology and Commercialization Plans," Gasification Technologies Conference, October, Washington, DC(2008).
6. R. Gupta *et al.*, RTI/Eastman warm syngas clean-up technology: Intergration with carbon capture, Gasification Technologies Conference, October, 2009.
7. Jo, S. H., Lee, B. H., Lee, J. B., Ryu, C. K., Jin, G. T. and Yi, C. K., "Multi-cyclic Test of an Air-Regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 231-236(2002).
8. Park, E. H., Hong, S. S., Jo, S. H., Yi, C. K. and Jin, G. T., "Critical Velocity for the Dense-Conveying in a Horizontal Pipe of a Circulation Process," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(3), 333-339(2001).
9. William, L. L. and Yi, C. K., "Dynamic Modeling and Control of A Hot-Gas Desulfurization Process with a Transport Desulfurizer," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(4), 1157-1167(2001).
10. Choi, J. H., Moon, Y. S., Ryu, H. J., Yi, C. K., Son, J. E. and Kim, S. D., "Modeling the Desulfurization Characteristics of a Continuous Bubbling-Fluidized-Bed Hot-Gas Cleanup System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(18), 5770-5775(2004).
11. Cho, S. H., Lee, B. H., Lee, J. B., Ryu, C. K. and Jin, G. T., "Multi-cyclic Test of a Air-Regenerated Sorbent in a Pressurized Fluidized Reactor for Hot Gas Desulfurization," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 231-236(2002).
12. Yi, C. K., Cho, S. H., Kwan, H. S., Kim, K. B., Chae, H. K., Jin, G. T. and Son, J. E., "Continuous Operation of Zinc-Titanate Sorbent for 100 Hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 246-251(2002).
13. Yi, C. K. and Son, J. E., "Comparison of Two Different Hot-gas Desulfurization Powder Processes : Transport Reactor and Bubbling Fluidized Bed," *Adv. Powder Technol.*, **21**(2), 119-124(2010).
14. Yi, C. K., Bae, D. H., Shun, D. W., Jin, G. T. and Son, J. E., "Pressure Balance Curves in KIER Solid Circulation Fluidized Process with Two Loopers," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(4), 604-608(1999).
15. Kuni, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, 200(1991).