

IGCC용 저온정제공정 통합모델 시뮬레이션

이윤경, 김종진

한국전력공사 전력연구원

Simulation of cold gas clean-up processes for IGCC

Yun Kyoung Lee, Jong Jin Kim

Korea Electric Power Research Institute

1. Introduction

석탄에 포함되어 있는 유황성분은 가스화과정에서 주로 H_2S 를 형성하며 이는 물과 반응하면 배관 및 재질의 부식을 일으키는 황산으로 전환되며 대기 중으로 직접 방출할 수 없는 유독성 물질이므로 이를 적절히 처리할 공정이 필요하다. Sour gas source에 따라서 COS, CS_2 , 그리고 mercaptans(RSH) 등이 포함되어 있는 경우도 있으며 유황을 포함하는 이 화합물들은 모두 제거해야 할 대상이며 이들을 제거하는 방법 및 공정의 선택에도 여러 가지가 있다.

가스 정제 과정 중 acid gas removal은 크게 다음과 같이 분류할 수 있다.

(1) Total acid gas removal

① Single step (H_2S , CO_2 동시 제거)

② Two steps (H_2S 를 선택적으로 제거한 후 다량의 CO_2 제거)

(2) Selective H_2S removal

(3) CO_2 removal (gas stream중 sulfur 성분이 아주 적거나 없는 경우)

(4) Trace H_2S removal (CO_2 제거 공정은 필요 없는 경우)

(5) Sulfur plant tail gas treating

Recycle gas나 연료가스 처리에서는 일반적으로 H_2S 만 제거하거나 total acid gas removal을 채택한다. 연료가스 처리에서는 COS, CS_2 , RSH 등도 함께 제거되어야 하는 경우도 있다. 석탄가스 정제공정에서는 selective H_2S removal 공정이 일반적으로 사용된다.

주어진 조건에서 적용할 수 있는 가스 정제 공정의 선택성이 다양하므로 기술적, 경제적, 그리고 상업적인 면을 모두 고려해서 선택해야만 한다.

<표 1>에 acid gas removal 공정을 선택하기 위한 key factor 및 고려사항을 열거하였다.

본 연구에서는 IGCC에 일반적으로 적용되는 아민-Claus-SCOT 공정을 선택하여 공정구성을 다양화하여 모사하였으며 그 결과를 토대로 각 공정의 성능을 확인하고 공정간의 장·단점을 비교하였다. 환경규제 측면에서 유리한 SCOT 및 Super-SCOT공정과 경제적인 측면에서 유리한 recycle 방법을 비교하였으며

recycle 방법을 채택할 경우 환경 규제치를 어느 정도 만족시킬 수 있는지 확인하고자 하였다.

<표 1> Key factors governing acid gas removal process selection

1. Gas treating pressure
2. Gas feed composition
 - a. Concentrations of acid gas constituents (H_2S , CO_2)
 - b. Presence of organic sulfur compounds (COS , CS_2 , RSH)
 - c. Presence of heavy hydrocarbons
3. Treated gas specifications
4. Acid gas compositions
5. Energy requirements
6. Process complexity
7. Process reliability and commercial experience
8. Capital and operating costs

2. Simulation

본문에서는 acid gas removal 공정으로 재생이 가능한 용매를 사용하는 amine 공정 중 MDEA 공정, sulfur recovery process로 Claus process, 그리고 tail gas treatment 공정으로는 SCOT 공정을 선택하였다. 각 공정의 자세한 description은 <표 2>에 나타낸 바와 같다.

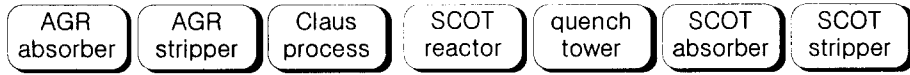
<표 2> AGR, sulfur recovery, tail gas 처리공정 description

Acid gas removal	Sulfur Recovery	Tail gas treatment
MDEA process	Claus process split-flow configuration 3-converter type indirect preheat	SCOT process MDEA solution

<표 1>에서 선택한 세 가지 공정을 4가지의 경우로 구성하여 성능을 모사하였으며 구성된 case는 [그림 1]에 나타낸 바와 같다. Case I은 SCOT공정으로 가장 일반적인 구성이다. Case II는 Super-SCOT공정으로 SCOT 공정의 변형이며 AGR stripper-off gas를 SCOT의 absorber로 유입시키는 방식이다. Recycle methods는 AGR 전단으로 순환시키는 방법과 COS hydrolysis 공정 전단으로 순환시키는 방법이 있으나 본 연구에서는 AGR전단으로 유입시키는 경우만을 모사하였다. Case III는 Claus-off gas가 SCOT reactor와 quench tower를 거친 후 AGR로 재순환 되는 공정이며 case IV는 SCOT을 전혀 채용하지 않고 Claus-off gas를 바로 AGR로 순환시키는 공정이다. Recycle method에서 AGR 전단으로 순환시키는 경우에는 AGR absorber 유입조건 중 특히 온도를 $40^{\circ}C$ 가량으로 유지시켜야 하며 COS hydrolysis 공정으로 유입시키는 경우에는 COS

hydrolysis 공정 온도인 180~210℃를 맞춰주어야 한다.

Case I

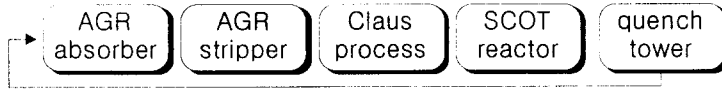


Case II



[그림 1] SCOT vs. Super-SCOT (case I, II) 공정구성 개략도

Case III



Case IV



[그림 2] Recycle methods(case III, IV) 공정구성 개략도

각 공정에 동일하게 적용된 feed gas의 조성 및 조건은 <표 3>에 나타난 바와 같다.

<표 3> Inlet stream conditions

Components (mol %)	AGR feed stream	sour water stripper-off gas
H ₂	33.825	14.035
N ₂	2.116	3.509
H ₂ S	0.346	15.789
COS	0.0011	-
CO	50.748	14.035
CO ₂	12.567	29.825
H ₂ O	0.307	22.807
CH ₄	0.0898	-
Temperature(°C)	40	98.9
Pressure(kg/cm ²)	20.9	1.89
Total mole flow(kg-mole/hr)	7750.8	0.57
Total mass flow(kg/hr)	164380	15.853

3. 결과

Case I으로 정의된 일반적인 SCOT 공정에서의 simulation 결과는 <표 3>에 나타낸 바와 같고 4가지 case의 결과 비교는 <표 4>와 같다.

<표 3> Case I simulation result

Components (mol %)	clean gas	acid gas
H ₂	34.212	0.531
N ₂	2.14	0.023035
H ₂ S	0.001378	27.164
COS	0.0011	0.00043
CO	51.328	0.82
CO ₂	11.876	65.226
H ₂ O	0.35	6.234
CH ₄	0.090821	0.0018484
Temperature(°C)	42.153	48.9
Pressure(kg/cm ²)	20.7	1.9
Total mole flow(kg-mole/hr)	7661.7	98.23
Total mass flow(kg/hr)	16068.2	3863
<i>overall sulfur recovery efficiency</i>	<i>99.2</i>	
<i>Amine circulation rate (lpm)</i>	<i>2500</i>	
<i>split-fraction to burner (%)</i>	<i>35.446</i>	

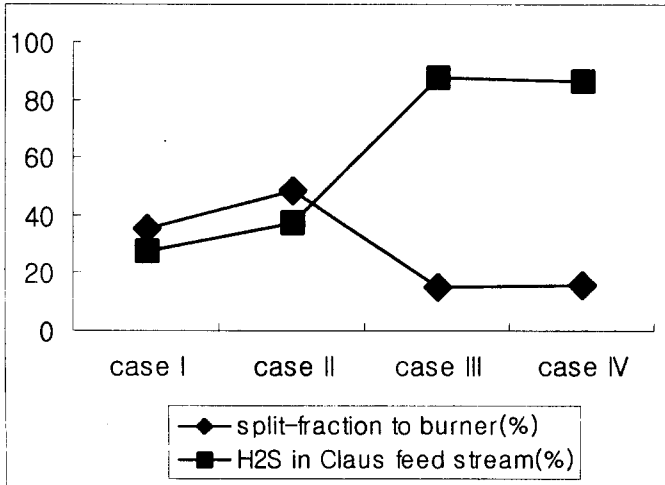
<표 4> Case별 simulation 결과 비교

	Case I	Case II	Case III	Case IV
<i>overall sulfur recovery(%)</i>	99.2	99.2	94.0	93.6
<i>split-fraction to burner(%)</i>	35.446	48.366	15.1581	15.537
<i>burner temperature(°C)</i>	1263.011	1267.739	1261.3	1262.557
<i>H₂S conc. in Claus feed(%)</i>	27.164	37.121	87.794	85.962
<i>H₂S conc. in clean gas(ppm)</i>	13.78	13.106	187.676	170.79

Case I에서 case IV까지 화염온도는 모두 1260°C 이상으로 안정적인 온도범위를 유지하고 있어 암모니아의 분해가 가능함을 확인할 수 있다. Burner temperature는 burner로 유입되는 split fraction을 이용하여 조절하도록 구성하였다. 이와 관련하여 Claus로 유입되는 feed중에 포함된 H₂S의 농도에 따라 split-fraction이 변화됨을 알 수 있는데 [그림 3]에 나타낸 바와 같이 feed중 H₂S의 농도가 높을수록 적은 양이 burner로 유입됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 burner의 화염온도를 안정적으로 유지하게 위해 split-flow 공정을 선택할 때 Claus feed중의 H₂S 농도가 낮은 경우 split-flow를 적용하는 것이 타당함을 알

수 있다.

SCOT이나 Super-SCOT을 적용하는 경우와는 달리 recycle을 적용하는 경우 Claus로 유입되는 feed중 H₂S의 농도가 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 이러한 현상은 recycle method에서 sulfur recovery efficiency가 떨어지는 것과도 관계가 있다. 즉, recycle하는 과정에서 stream중에 잔존하는 H₂S가 많다는 것은 그만큼 회수되지 않은 유황이 남아 recycle loop내에 존재하는 것을 의미한다.



[그림 3] Claus feed stream중의 H₂S농도와 split fraction과의 관계

또한 case I을 적용한 경우와 case II를 적용한 경우, 즉 일반적인 SCOT과 Super-SCOT을 적용한 경우 동일한 recovery efficiency를 나타내지만 Claus로 유입되는 stream중 포함되어 있는 H₂S의 농도를 비교해보면 Super-SCOT의 경우가 약 10% 높음을 확인할 수 있다. Super-SCOT을 적용하는 경우 Claus로 유입되는 stream의 H₂S 농도를 10% 정도 증가시킬 수 있으므로 저온정제 공정으로 유입되는 연료가스 중에 H₂S의 농도가 지나치게 낮아서-예를 들어 설계탄보다 저유황탄을 사용하는 경우-burner의 화염온도를 안정적으로 유지하고 공정을 무리없이 운전하기 어려운 경우에 Super-SCOT을 적용하면 SCOT을 적용하는 경우보다 이점이 있음을 알 수 있다.

한편 recycle method를 사용한 경우 clean gas중에 포함되어 있는 H₂S 양이 상대적으로 높다. Recycle method를 사용하는 경우에는 SCOT이나 Super-SCOT을 사용하는 경우보다 초기 투자비를 줄일 수 있으나 이와 같이 clean gas중의 H₂S의 농도가 높은 결과를 초래하기 때문에 환경 규제치를 만족

시킬 수 있는 범위 내에서 적용 가능하다고 판단된다. 또한 recycle method 적용 시 용매 순환율을 증가시키면 clean gas중의 H₂S의 농도를 줄일 수도 있으나 용매 순환율을 증가시킴으로 인해 감소되는 clean gas중 H₂S의 양이 미미하므로 순환을 증가로 공정의 성능을 향상시키는 것은 적절치 않은 방법으로 나타났다. Recycle method는 순환 고리를 형성하고 있으므로 absorber로 유입되는 유량이 상대적으로 많기 때문에 absorber 및 stripper의 size, 용매 순환량, 용매 저장 탱크의 크기 등을 증가시키는 역할을 한다. 그러므로 환경 규제치를 만족한다 할지라도 위와 같은 투자비 증가 요인이 있으므로 경제성 검토시 이를 함께 고려해야 할 것이다.

4. 결론

- 네 가지의 case를 고려한 결과 SCOT공정과 Super-SCOT 공정이 99.2%의 sulfur recovery efficiency를 보여 recovery efficiency 측면에서 가장 좋은 결과를 나타내었다.
- SCOT과 Super-SCOT을 적용하는 경우 sulfur recovery efficiency 측면에서는 거의 유사한 결과를 나타내지만 동일한 조건에서 Super-SCOT측이 Claus로 유입되는 stream중의 H₂S농도가 10% 정도 높아 저온정제 공정으로 유입되는 acid gas중 Claus burner의 화염온도를 안정적으로 유지하는데 이점이 있다. 따라서 저유황탄 등을 사용할 시에는 Super-SCOT을 적용하는 것이 적당하다.
- 본 연구에 적용된 split-flow 구성은 split fraction을 조절함으로써 burner의 화염온도를 유지할 수 있어 IGCC에 적용하기에 적절함을 알 수 있다.
- Recycle method는 초기 투자비를 감소할 수 있다는 점에서 유리하지만 clean gas 중 H₂S의 농도가 높아 환경 규제치를 만족시키기가 어려우며 각 기기의 size 및 용매 순환율이 증가되므로 이로 인한 투자비의 증가도 함께 고려하여야 한다.

5. 참고문헌

1. Harold G. Paskall, "Basis of the Claus Process", Western Research, Calgary, Alberta
2. B. Gene Goar, "Design considerations for modified-Claus plants", Goar Allison & Associates, Inc. Tyler, Texas
3. Harold G. Paskall, "Reaction furnace chemistry and operational modes", Western Research, Calgary, Alberta
4. Gupta S. R., Stanbridge D. W., Wendt C. J., Brocoff J. C., "Process screening and selection for refinery acid gas removal processing", Energy Progress, Vol. 6, No. 4, 1986