

### 석탄가스화공정에서의 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>제거 특성 연구

김근범, 박영성, 조성호\*, 박재현\*, 이창근\*, 류청걸\*\*

대전대학교 환경공학과

한국 에너지 기술 연구소\*, 전력 연구원\*\*

### Simultaneous Removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> in Coal Gasification Processes

G.B. Kim, Y.S. Park, S.H. Cho\*, J.H. Park\*, C.K. Yi\*, C.K. Ruy\*\*

Department of environment engineering, Taejeon University

Korea Institute of Energy Research (KIER)\*, KEPRI\*\*

#### 1. 서론

석탄에너지의 이용 확대에 대한 필요성이 점차 강조됨에 따라 석탄을 청정에너지로 이용하는 석탄가스화 복합 발전 시스템(IGCC : Intergrated Coal Gasification Conbined Cycle System)의 가스정제 부분은 가스화로에서 발생되어지는 석탄가스중 H<sub>2</sub>S나 NH<sub>3</sub>를 제거하는 단위공정으로써, 현재는 유기용매나 알칼리성 수용액에 흡수시키거나 물리적 흡착법을 이용하는 저온 습식법이 산업공정에 주로 이용되고 있다. 하지만 이와 같은 습식공정의 경우 열 효율적 측면과 2차 오염물질발생 등의 문제점이 제기되어 최근에 400℃이상에서 흡수 촉매제(Sorbent-Catalyst)를 이용한 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>동시제거 연구가 진행되어지고 있다.<sup>1)</sup>

가스화과정에서 석탄속의 질소성분은 석탄가스속의 중요한 인자로 작용되어지며, 암모니아를 생성하는 원인물질로써 작용한다. 이렇게 발생되어진 암모니아는 산성비의 원인이며, 환경오염 물질로 작용하는 제어하기 어려운 질산화물 및 HCN을 발생시킨다. 또한 석탄속의 황성분은 황화수소와 황화합물의 형태로써 가스터빈의 부식 및 환경오염물질을 일으킴으로써 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S의 제거가 중요시 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 zinc titanate에 니켈을 함유시킨 흡수촉매제를 시료로 480-550℃ 범위의 중온상태에서 실험변수에 따른 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>의 동시제거 특성을 살펴보고, 흡수촉매제의 반응성을 고찰 하였다.

#### 2. 실험 장치 및 조건

##### 가. 시료

시료는 한전에서 제도되어진 것으로 zinc base상태의 니켈 함유(첨착상태) 흡수촉매제를 사용하였으며, 이는 spray-drymethod에 의해 제조되어 650℃상에서 소성시킨 것으로, 그 물리적 특성은 <Table.1>과 같다.

<Table. 1> Physical Properties of sample A

Sample name	A
Mean Particle Size (μm)	83
Apparent Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.92
Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.84
BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	18.69
Pore Volume (ml/g)	0.38

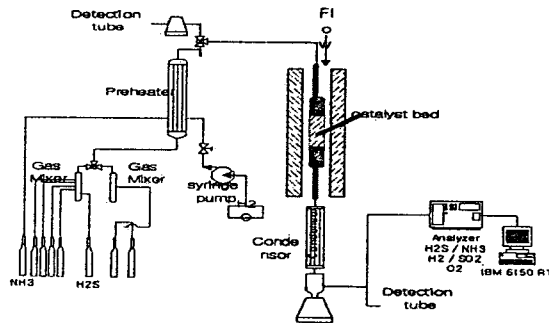
나. 실험조건 및 방법

본 연구는 H<sub>2</sub>의 농도에 대한 흡수-촉매제의 반응성과 Cycle실험을 수행하기 위해서 Shell Gas Composition을 모사하여 사용하였으며, 그 조건은 <Table.2>와 같다.

< Table. 2> Experimental conditions of sample A with micro reactor

Reactor Temp. (°C)	500	
Gas Velocity (m/s)	0.28	
Space Velocity (1/hr)	31000	
Sorbent-Catalyst Hight (cm)	3.2	
Gas Composition (%)	Desulfurization (H <sub>2</sub> / Cycle)	H <sub>2</sub> 9-31 / 20.0 CO 64.0 / 45.0 CO <sub>2</sub> 0.8 / 10.0 NH <sub>3</sub> 0.7 / 0.7 H <sub>2</sub> S 1.0 / 1.5 H <sub>2</sub> O 1.5 / 1.5 N <sub>2</sub> Balance
	Regeneration	O <sub>2</sub> 21 N <sub>2</sub> Balance

실험장치는 Fig.1과 같은 ID 1.5cm의 고정층 반응기로서 이는 가스 유입부분, 반응부분, 측정부분으로 나누어 질 수 있다. 가스 유입부분에서는 250°C이상의 온도로 예열을 시켜주어 암모니아와 탄소에 의한 암모니아 탄산염 생성을 방지하였다. 반응기는 위로부터 가스를 유입하는 형태로써 고정층으로 구성되어졌으며, furnace중간부분에 시료가 장착되도록 하였다. furnace는 PID Controller를 통하여 온도를 제어하였다. 또한 반응기 바로 밑부분에 냉각기를 두어, 물에 의한 암모니아 손실을 적게 하였으며, 이때 냉각되어진 수증기는 hopper를 통하여 바로 제거 할 수 있도록 하였다. 배출된 가스는 연속적으로 분석기를 통하여 분석하였으며, 검지관도 병행하여 사용하였다.



<Figure.1> Schematic diagram of experimental apparatus

3. 결과 및 고찰

가. H<sub>2</sub> 농도에 따른 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub> 제거 특성.

H<sub>2</sub>의 분압은 흡수-촉매제에서 CO와 같이 Zn등의 금속 성분을 휘발시키는 환원가스로써 성능을 결정하는 중요한 인자이다. 이는 이미 여러 보고서를 통하여 H<sub>2</sub>분압이 증가할수록 H<sub>2</sub>S와 NH<sub>3</sub>의 제거능에

반비례함을 알 수 있다.

본 연구에서는 H<sub>2</sub>농도 변화에 따른 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>의 변화특성을 <Figure. 2(a,b)>에 나타내었다. <Figure. 2(a)>는 시간에 따른 H<sub>2</sub>S의 배출농도를 나타낸 것으로 H<sub>2</sub>농도가 9.0, 18.0, 31.6%로 증가함에 따라 파괴곡선 형성시간이 115, 90, 70min로 빨라짐을 알 수 있었다. <Figure. 2(b)>는 시간에 따른 NH<sub>3</sub>의 배출농도를 나타낸 것으로 이는 Takeharu Hasegawa[1998]의 연구결과와 같이 H<sub>2</sub>농도에 대해서 NH<sub>3</sub>의 분해율은 반비례함을 알 수 있었다.

나. Cycle 실험을 통한 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>제거 특성.

본 연구에서의 황화조건은 cycle 반응시간을 짧게하기 위하여 기존의 H<sub>2</sub>S농도보다 높은 1.5%를 사용하였으며, 재생반응의 경우에 있어서는 저온 고농도의 산소조건에서 생성되어질 수 있는 ZnSO<sub>4</sub>의 생성을 알아보기 위하여 O<sub>2</sub> 농도를 21%로 설정하였다. <Figure.3(a,b)>에 500℃상에서 3cycle을 수행하였을 경우, H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>제거 특성을 나타내었다. <Figure. 3(a)>H<sub>2</sub>S의 경우 시간에 따른 배출량과 황함유량(gS/100g sorbent-catalyst)으로 표시하였다. 1cycle의 경우 이론적인 황함유량과 거의 같음을 나타내었지만, 2차 3차 황화반응을 거치면서 황 함유량이 급격히 감소되어짐을 알 수 있었다. 이는 흡수-촉매제의 표면에 입혀져 있는 Ni이 반응을 거치면서 물리적인 원인으로 떨어져 나가는 Ni의 손실과 재생시의 완전한 재생이 이루어지지 않아 일어나는 흡수-촉매제의 성능감소가 그 원인이라 할 수 있다. <Figure. 3(b)>는 시간에 따른 NH<sub>3</sub>의 제거율 곡선으로 1cycle의 경우 약 95%의 제거율을 보였으나 2cycle 제거율이 90%로 떨어짐을 알 수 있었으며, 3cycle에서 제거율이 급격하게 떨어짐을 알 수 있었다. 이의 원인은 H<sub>2</sub>S와 같이 흡수-촉매제의 변화에 그 원인이 있음을 알 수 있다.<sup>2)</sup>

#### 4. 결론

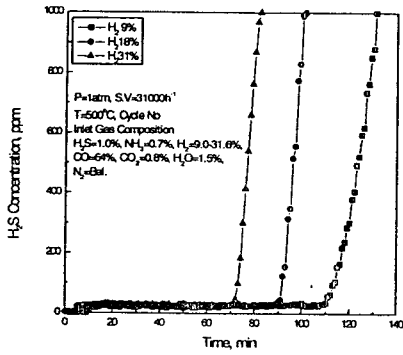
Ni를 함유한 아연계 흡수촉매제를 사용하여 실험한 결과 상압상태에서의 H<sub>2</sub>의 농도에 의한 영향은 H<sub>2</sub>S와 NH<sub>3</sub>에 대하여 반비례적인 경향을 보였다. cycle실험의 경우에 있어서는 흡수-촉매제의 물리적인 Ni의 손실과 원활하지 않은 재생에 의하여 1차시에는 이론적인 흡수량을 보였지만, 2, 3차의 경우 그 제거율이 급격히 감소되어짐을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

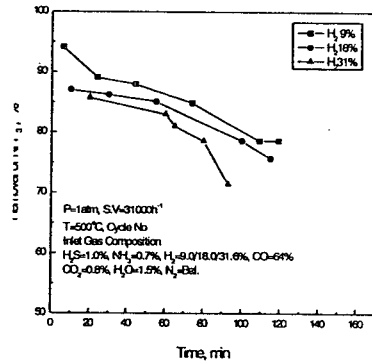
본 연구는 대체에너지 선도기술개발(G7)사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

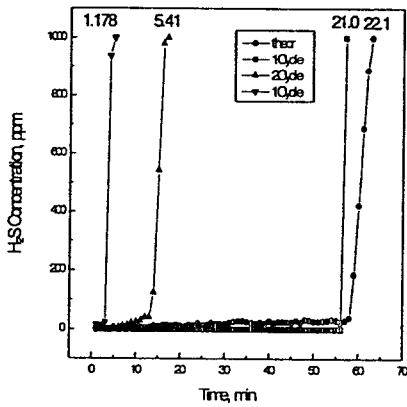
1. 박영성, 손재익, 김영성, 이영우, 선도원, 이창근, 한근희, 배달희, 조성호 "석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술 개발(I)", 한국에너지기술연구소 연구보고서, 1994
2. K.Jothimurugesan, S.K.Gangwal, "Simultaneous Removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> in Coal Gasification Processes", Final report, DE-FG-22-93MT93005, 1996



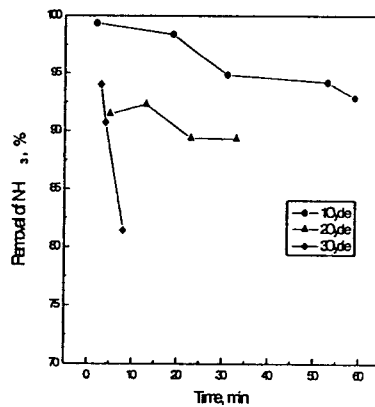
<Figure.2(a)> Effect of H<sub>2</sub> Concentration on H<sub>2</sub>S Removal by sample A



<Figure.2(b)> Effect of H<sub>2</sub> Concentration on NH<sub>3</sub> Removal by sample A



<Figure.3(a)> Removal of H<sub>2</sub>S in 3 Cycles test of sample A



<Figure.3(b)> Removal of NH<sub>3</sub> in 3 Cycles test of sample A