

## Pilot급 석탄가스화 시스템의 산성가스 정제공정개발

김성현, 강경훈, 황상연, 이승종  
고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

**Development of Acid Gas Removal Process  
in Pilot-scale Coal Gasification System**

Kim Soung hyoun, Kang kyoung hoon, Hwang sang yeon, Lee Seung-jong  
Institute for Advanced Engineering, Plant Engineering Center

## 1. 서론

석탄가스화는 화석연료인 석탄이 가진 에너지를 고효율로 활용할 수 있는 기술로서, 공급되는 석탄과 산소의 가스화 반응에 의해 생산되는 합성가스는 유용한 대체에너지원으로 발전에 사용하거나 화학원료 또는 연료전지용 연료를 제조생산하기 위한 원료 물질로 사용이 가능하다. 가스화 반응으로 생성되는 합성가스는 CO와 H<sub>2</sub>가 주성분이며, 석탄에 포함된 황(S)은 H<sub>2</sub>S와 COS로 발생된다. 이러한 산성가스 성분은 합성가스를 DME 등 화학원료로 전환시키는 촉매에 피독현상을 일으켜 전환효율을 저하시키므로, 장시간 안정적으로 합성가스를 화학원료로 전환시키기 위해서는 산성가스의 정제공정이 반드시 필요하다.

본 연구에서는 석탄 가스화기에서 발생된 합성가스를 화학원료 전환공정에 원료로 공급할 때 화학원료 전환공정이 안정적으로 운전될 수 있도록 합성가스내에 포함된 H<sub>2</sub>S 및 COS 등 산성가스를 정제하는 공정을 개발하고자 하였다.

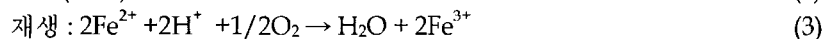
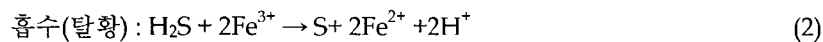
## 2. 실험장치 및 방법

## 2.1 실험장치

본 연구에서 석탄으로부터 화학원료를 얻기 위하여 사용된 주요공정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 크게 석탄 투입 공정, 가스화 용융 공정, 집진 공정, 탈황공정, 합성가스로부터 화학원료를 얻을 수 있는 합성가스 전환공정으로 구분할 수 있다. 그 외에도 슬랙 처리공정이 필요하다. 실험에 사용한 탈황공정은 정제하고자 하는 산성가스의 종류에 따라 단위설비의 조합으로 이루어지며, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 COS 가수분해 장치, H<sub>2</sub>S 제거시스템과 COS 흡착탑으로 구성된다. COS 가수분해 장치는 BASF 촉매를 이용하여, COS를 H<sub>2</sub>S로 전환시켜 H<sub>2</sub>S 제거시스템에서 황화합물을 제거하도록 한 것으로 주요 반응은 다음과 같다.



H<sub>2</sub>S 제거시스템은 황 제거 및 회수를 위해 철킬레이트를 이용한 황 제거 공정 및 재생공정을 채택하였고, 철킬레이트를 분사하는 방식으로는 spray type과 venturi type을 병행하여 사용하였다. 이 공정은 철킬레이트 수용액과 연료가스 내의 H<sub>2</sub>S가 반응하여 순수 황으로 회수하는 방법으로, 주요 반응은 다음과 같다.



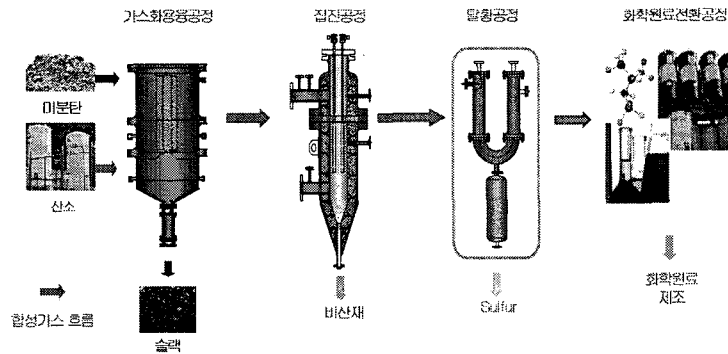
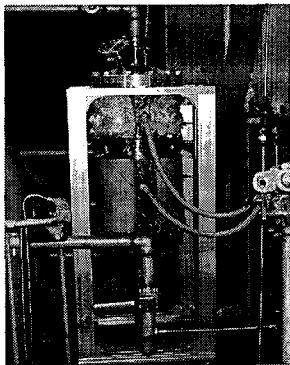
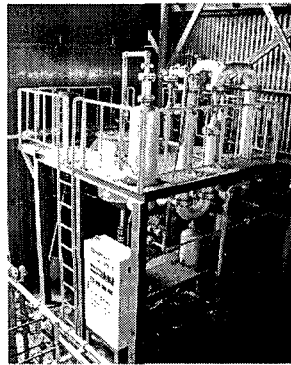


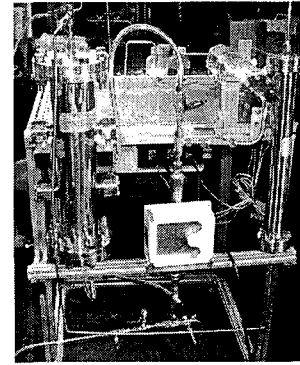
Fig. 1 석탄가스화 시스템 및 정제시스템 PFD



(a) COS 가수분해장치



(a) H<sub>2</sub>S 제거시스템



(b) COS 흡착탑

Fig. 2 산성가스 정제설비

또한 H<sub>2</sub>S 제거시스템 후단에서 배출되는 잔류 황화합물을 제거하기 위해서 저 농도의 오염물질 제거에 효율적인 흡착법을 적용하였고, 흡착제로는 입상의 점착활성탄과 이온교환수지를 실험에 사용하였다.

## 2.2 실험방법

석탄가스화기에서 배출되는 합성가스를 DME 등 화학원료로 전환가능하도록 COS 가수분해 장치는 7기압 이상, 110℃의 운전조건에서 120 Nm<sup>3</sup>/hr의 합성가스가 처리되도록 운전하였고, H<sub>2</sub>S 제거시스템과 COS 흡착탑은 7 기압 이상, 60℃ 이하의 운전조건으로 H<sub>2</sub>S 및 COS 등 산성가스를 정제하였다. H<sub>2</sub>S 제거시스템은 철킬레이트 촉매 수용액을 venturi scrubber와, countercurrent tower에 spray 방식으로 분무하는 3개의 흡수탑으로 이루어져 있다. 이때 H<sub>2</sub>S 제거시스템으로 유입되는 약 120 Nm<sup>3</sup>/hr의 합성가스를 정제하기위하여 철킬레이트 수용액을 사용하였으며 분사량은 합성가스 유량, 유입 H<sub>2</sub>S 농도 등에 의해 결정하였다. 또한 사용된 철킬레이트를 재생시키기 위하여 Air를 공급하였고 재생여부를 판단하기 위하여 철킬레이트 수용액의 pH를 측정하였다. 그리고 남아 있는 H<sub>2</sub>S 및 COS를 ppb 수준까지 제거하기위하여 H<sub>2</sub>S 제거시스템에서 1차 정제된 합성가스 중 1 Nm<sup>3</sup>/hr의 합성가스를 별도의 배관을 통하여 점착활성탄과 이온교환수지가 충전된 2개의 COS 흡착탑에 각각 공급하여 COS의 제거특성을 조사하였다.

### 3. 실험결과

Fig. 3는 H<sub>2</sub>S 제거시스템의 운전 조건을 나타낸 것으로 내부 압력은 7-8 kg/cm<sup>2</sup>을 유지하였으며, 3개의 단은 각각 차압 600-800 mm H<sub>2</sub>O를 유지하였다. 또한 유입되는 합성가스의 온도는 약 20℃내외에서 유지하였으며 출구의 합성가스 온도는 약 40℃의 정도에서 유지하였다.

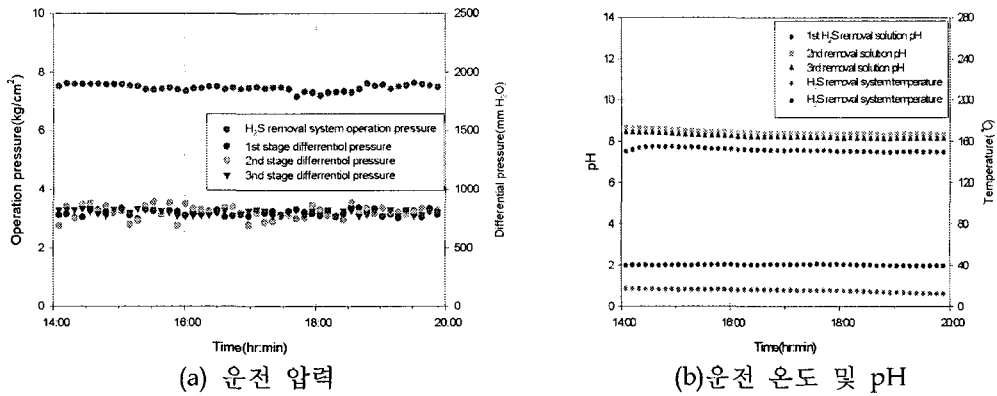


Fig. 3 H<sub>2</sub>S 제거시스템 운전조건

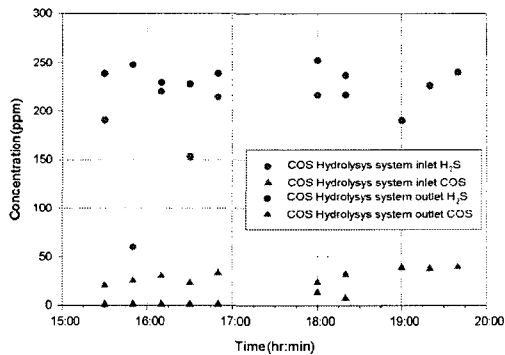


Fig. 4 COS 가수분해 장치 운전결과

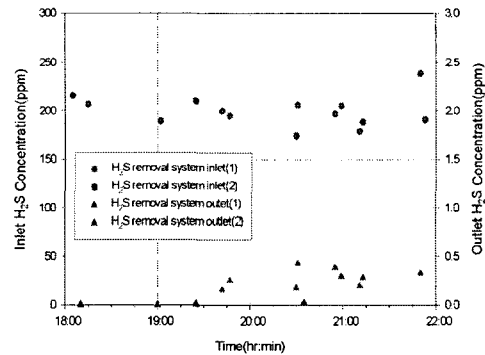


Fig. 5 H<sub>2</sub>S 제거시스템 운전결과

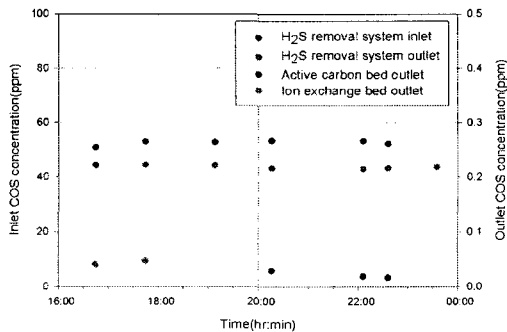


Fig. 6 흡착탑 운전결과

탈황정제설비의 산성가스 제거 성능을 알아보기 위해 COS 가수분해 장치 및 H<sub>2</sub>S 제거시스템의 전후단과, 두개의 COS 흡착탑 후단에서 시료를 채취한 후 GC를 이용하여 H<sub>2</sub>S 및 COS 성분을 분석하였다. COS 가수분해 장치로 유입되는 H<sub>2</sub>S는 150~250 ppm, COS는 20~40 ppm 범위이며, COS 가수분해장치를 사용하여 COS를 H<sub>2</sub>S로 전환시킨 결과 COS는 1 ppm 이하까지 감소되었고, H<sub>2</sub>S는 200~250 ppm까지 증가하였다(Fig. 4). 또한 H<sub>2</sub>S 제거시스템으로 유입되는 H<sub>2</sub>S는 150~250 ppm 범위에 있었으며, H<sub>2</sub>S 제거시스템에서 H<sub>2</sub>S의 농도는 0.5 ppm 이하까지 99.5% 이상이 제거되는 것으로 나타났다(Fig. 5). COS 가수분해장치

를 사용하지 않을 경우 COS는 50 ppm 이상이 발생되어, H<sub>2</sub>S 제거시스템에서 일부 감소하였고, H<sub>2</sub>S 제거시스템에서 1차 정제된 합성가스를 이온교환수지 또는 접촉활성탄을 사용하여 COS를 제거하는 경우 0.1 ppm 이하까지 99% 이상 제거되었다(Fig. 6).

#### 4. 결론

석탄가스화기에서 배출되는 합성가스에 포함된 H<sub>2</sub>S 및 COS등 산성가스를 정제하기 위하여 탈황정제설비를 사용하였고, 이로부터 H<sub>2</sub>S 및 COS의 제거성능을 측정하였다.

COS 가수분해 장치를 이용하여 20-40 ppm 정도 발생된 COS를 1 ppm 이하까지 제거시킬 수 있었으며, H<sub>2</sub>S 제거시스템을 이용해 150~250 ppm 범위로 유입된 H<sub>2</sub>S를 0.5 ppm 이하까지 제거할 수 있었다. H<sub>2</sub>S 제거시스템에서 1차 정제된 COS의 경우 40 ppm 이상이 발생되었고, 이온교환수지 또는 접촉활성탄을 사용한 흡착탑을 지난후 COS가 0.1 ppm 이하까지 제거되었다.

이상의 결과들로부터 합성가스를 안정적으로 DME 등 화학원료로 전환시키기 위해서 필요한 산성가스 정제공정은 각 제거하고자 하는 성분에 따라 적절한 정제공정이 필요하며, 본 연구에서와 같이 H<sub>2</sub>S를 제거하기위한 철킬레이트를 사용하는 습식의 H<sub>2</sub>S 제거시스템과, COS를 제거하기 위한 COS 가수분해 시스템 또는 COS 흡착시스템으로 합성가스 정제시스템을 구성함으로써 합성가스를 DME 등 화학원료로 전환가능한 수준까지 정제가 가능함을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. 박주원 외. 메탄올 합성시 H<sub>2</sub>S 및 NH<sub>3</sub>의 촉매 피독 효과, 화학공학회 2003 춘계학술발표회, 2003, 667
2. 이창근. 고온가스정제기술의 최근동향, ETIS 기술분석지 제17권 2002. 3, 17-30.
3. 진상기 외, Fe-EDTA 착물을 이용한 황화수소 제거의 최적반응조건, J. Korea Ind. Eng. Chem. 7(1), 177-185, 1996,
4. <http://www.basf-korea.co.kr/> 참조

#### 감 사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 신·재생에너지센터에서 지원하는 “석탄가스화기로부터 발생된 합성가스를 사용한 화학원료 전환기술 개발” 과제의 일환으로 수행하였습니다. 지원에 감사드립니다.