한국환경위생학회지, 제29권 제2호(2003)
Kor. J. Env. Hlth., Vol. 29, No. 2, pp 45~49(2003)

패각 폐기물을 이용한 H_2S 제거에 관한 연구(I) -열중량분석기를 이용한 황화반응특성-

김 영 식†
밀양대학교 환경공학과

A Study on the H_2S Removal with Utilization of Seashell Waste(I) -The Characteristics of Sulfided Reaction Using Thermal Gravimetric Analyzer-

Kim Young Sik†
Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University
(Received April 20, 2003; Accepted May 23, 2003)

ABSTRACT

In this study, lots of methods have been studing to utilize energy and decrease contaminated effluents. There has been great progress on IGCC (Integrated gasification combined cycle) to reduce thermal energy losses. The following results have been conducted from desulfurization experiments using waste shell to remove H_2S. According to TGA results, temperature had influenced on H_2S removal efficiency. As desulfurization temperature increased, desulfurization efficiency increased. Also, maximum desulfurization efficiency was observed at 800°C. Desulfurization was related to calcination temperature. Considering temperature ranges of exhausted gas from hot gas gasification equipment were 400~800°C. Thus, desulfurization efficiency would be increased desulfurization temperature situation at highly. Experiments by TGA showed that particle size of sorbents had influenced on desulfurization capacity. Maximum desulfurization capacity was observed at 0.631 mm for oyster and clam. Rest of sorbents showed similar capacity within 0.171~0.335 mm particle size range. So, particle size would be considered. When would be used waste shells as IGCC sorbents. According to the results about desulfurization capacity by TGA, oyster had the best desulfurization capacity among limestone and waste shell. We would be identify to substituted oyster for existing sorbents

Keywords: Integrated gasification combined cycle, Desulfurization, Particle size

I. 서 론

석탄가스화 복합발전시스템은 전세계적으로 부각되고 있는 전력의 에너지의 안정적 공급과 환경오염물질 감소라는 요구조건을 충족시키면서 그에 따른 기술 파급효과가 매우 큰 발전양식으로, 설치비와 운영비 측면에서도 기타 발전방식에 비해 떨어지지 않는 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 석탄가스화 복합발전시스템은 향후 2000년대에는 전세계 발전시장에서 매우 중요한 역할을 할 것으로 예견되어지며, 유럽, 미국, 일본 등의 기술 선진국들은 이미 100~250 MW급의 대용량 석탄가스화 복합발전시스템 개발 경험을 쌓으면서 미래시장의 개척을 위해 많은 노력을 기울이고 있다.[1-3] 따라서 우리나라의 제반 현실을 고려해 볼 때 효과적인 자원활용과 우수한 환경보전성을 지니는 석탄가스화 복합발전시스템 기술개발의 일환으로 일산화탄소의 발생량, 석탄회 처리, 황제거 등 정화기술의 개발이 절실히 필요하다고 할 수 있다.[4,5] 특히 고온건식 탈황법은 일반 화학공장에서 유리한 방법으로 고온건식 탈황장치의 다양한 조합에 대해서도 폭넓은 연구가 한창 진행중에 있다. 석유공급을 전량 외국에 의존하고 있는 우리나라로서는 아직 지구상에 풍부하게 부존하고 있는 석탄자원의 활용 및 공해저감 관련기술의 확보 차원에서도 고온건식 탈황장치의 개발에 그 중요성을 갖

†Corresponding author : Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University
Tel: 82-55-350-5433, Fax: 82-55-350-5430
E-mail : kysik@mnu.ac.kr

는다고 할 수 있다.[6]

현재 국내에서 패각에 관한 연구는 주로 산업폐수처리 적용에 관한 연구가 부분적으로 이루어지고 있으나 미흡한 실정이며,[7] 유해가스처리를 위한 패각 활용에 관한 연구가 시급하다. 따라서 본 연구는 남해안에서 대량으로 폐기 처분되고 있는 굴패각, 홍합, 대합, 가리비 등의 패각을 이용하여 석탄가스화에서 발생되는 황화수소처리에 대한 패각의 이용 가능성을 연구하는데 그 목적이 있다.

II. 연구방법

굴패각, 대합, 가리비, 그리고 홍합의 탈황특성을 비교하기 위하여 충북 단양에서 산출된 석회석을 가지고 열중량분석기(Thermalgravimetric Analyzer TGA7, PERKIN ELMER, USA)를 이용하여 황화반응을 수행하였다.

황화반응 실험은 Fig. 1에 나타난 열중량분석기를 사용하여 분석하였으며, 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사가스제조 시스템 그리고 자료처리 시스템으로 구성되어 있고 반응기는 열중량분석기에 장착된 석영관 내부의 sample pan을 이용하였으며 1,200°C까지 견딜 수 있게 설계된 원통형 전기로 내부에 수직으로 설치되어 있다. 또한 전기로 내부에 열전쌍온도계(Thermocouple)가 설치되어 로의 내부 온도를 조절하였다.

Sample pan에 패각과 석회석의 탈황제를 10/20, 20/40, 40/60, 60/80, 그리고 80/100 mesh를 각각 올려놓고 실험을 수행하였으며, 주입가스는 각각의 가스통으로부터 부착된 유량조절장치(Mass Flow Controller)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 열중량분석기에 주입하여 황화반응을 수행하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 부식에 강한 스테인레스 재질의 관을 사용하였으며, 열중량분석기 내부의 압력은 모든 실험에서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험하였다. 또한 황화반응 전·후에 열중량분석기 내부의 반응기는 질소가스로 30분동안 흘려보낸 뒤에 실험을 수행하였다.

석탄가스화기에서 발생되는 황화수소의 농도는 종류에 따라 약간의 차이가 있지만 황화수소는 대체로 3% 미만이 발생되므로 본 실험의 황화수소 농도는 0.5%로 실험을 하였고, 열중량분석기 내부로 주입되는 총 유량은 30 ml/min(STP)로 유지하였다.

본 실험에서 사용한 실험조건은 온도의 변화에 따른 탈황제의 탈황능력을 파악하기 위하여 600°C, 700°C, 750°C, 그리고 800°C로 변화시켰으며, 입자크기의 영향을 파악하기 위하여 표준체 10/20, 20/40, 40/60, 60/80, 80/100 mesh로 체걸음을 하여 입경의 영향을 살펴보았다.

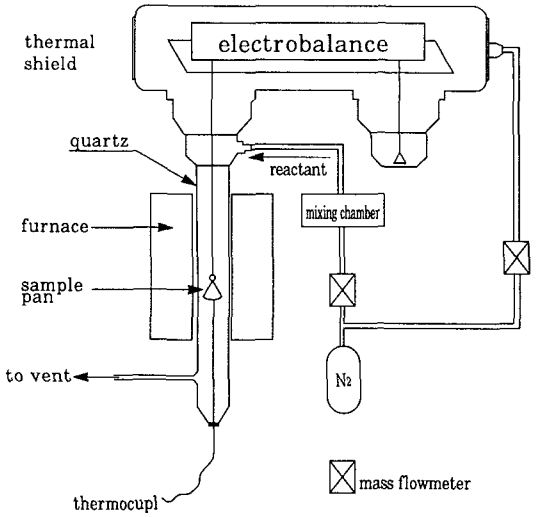

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

III. 결과 및 고찰

1. 온도가 황화수소 제거능에 미치는 영향

Fig. 2에서 Fig. 6은 열중량 분석기에서 패각과 황화수소와의 반응을 살펴보기 위하여 유량을 30 ml/min, H_2S 3%-N_2 97%, 입자크기 0.214 mm의 황화반응 조건에서 시간에 따른 총 제거된 황의 량을 온도의 함수로 누적해서 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도가 600°C, 700°C, 750°C, 그리고 800°C로 온도가 상승함에 따라 제거된 황의 포집량은 점차 증가하는 것으로 나타났다,

Fig. 2는 굴패각을 열중량분석기에서 황화반응 조건에서 반응온도의 변화에 따른 배출농도와 반응시간과의 관계를 전환율로 나타낸 것이다. 반응온도에 비례하여 전환율 곡선의 기울기가 가파르게 상승하는 것으로 나타났으며, 반면에 온도가 떨어질수록 기울기가 완만하게 나타났다.

포집량이 계속 상승하다가 완만하게 되는 시점, 즉 배출농도가 일정하게 유지되다가 급격히 증가하는 시점을 말하는데 이를 파과시간(breakthrough time)이라고 하고 배출 황화수소 농도가 일정한 상태를 평형이라고 하면, 온도에 따른 파과시간은 온도증가에 비례하는 결

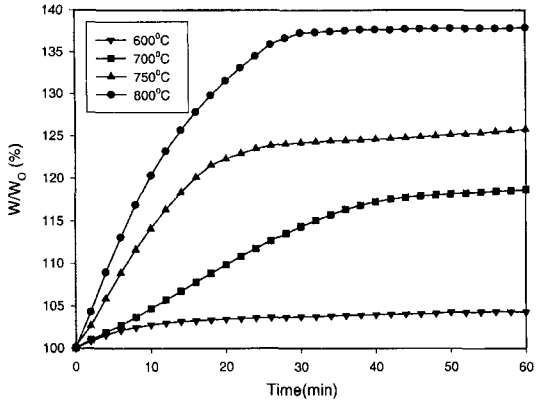

Fig. 2. Effect of temperature on curve for sulfidation of oyster.

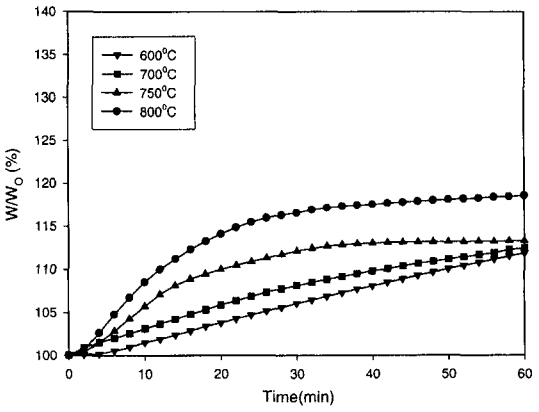

Fig. 3. Effect of temperature on curve for sulfidation of clam.

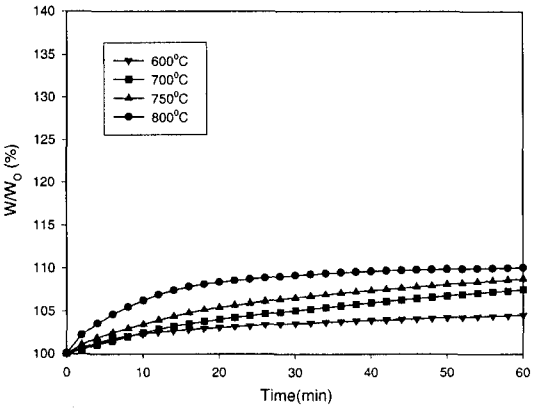

Fig. 4. Effect of temperature on curve for sulfidation of short nacked clam.

과를 얻을 수 있었고, 황화수소의 평형농도는 온도와 비례해서 증가한다는 사실과 일치하였다.

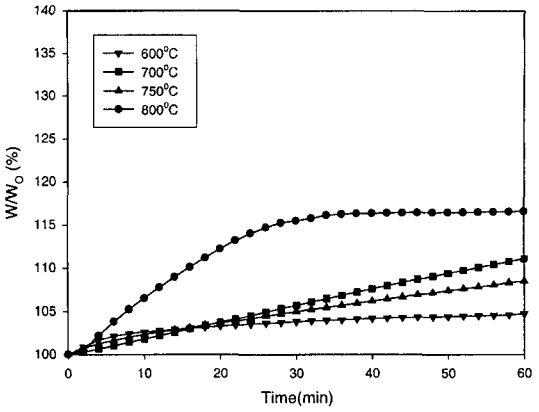

Fig. 5. Effect of temperature on curve for sulfidation of hard-shelled mussel.

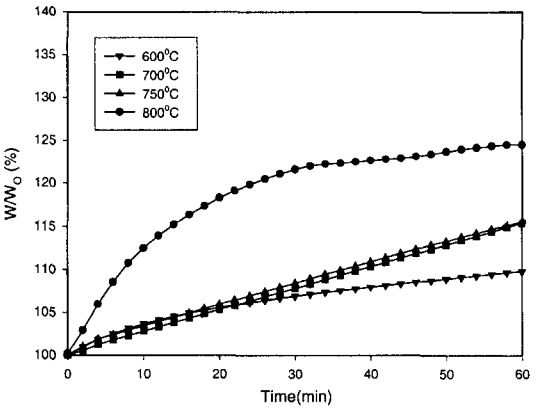

Fig. 6. Effect of temperature on curve for sulfidation of limestone.

Fig. 3에서 Fig. 5는 각각 대합, 가리비 그리고 홍합에 대한 반응온도 변화에 따른 황의 포집량을 도시한 그림으로서, 굴패각에 비해 온도에 따른 제거된 양은 다소 적었으며, 온도의 범위가 600°C, 700°C 그리고 750°C의 범위에서는 별로 큰 차이를 보이지 않았다. 석회석의 경우도 600°C, 700°C, 그리고 750°C의 범위에서는 황의 포집량이 별로 큰 차이를 보이지 않았으나, 800°C에서는 급격한 포집량을 보여주고 있다.

이와 마찬가지로 석회석도 온도가 상승함에 따라 반응효율이 좋으며, 이는 굴패각과 대합과 일치되는 경향을 보였다. 따라서 Fig. 2에서 Fig. 6에서 보는 바와 같이 대체로 황화반응시간은 약 30분 정도면 거의 완료되는 것으로 나타났다. 황 포집능력을 최초의 무게를 W_o, 그리고 황화반응 후 무게의 변동을 W라 하면, 그 때의 무게의 증가 폭에 의해 탈황능력을 산정할 수 있

다. 굴패각의 W/W_0가 138%로 가장 좋았으며, 그 다음이 석회석으로 124%로 나타났고 그리고 나머지 대합, 홍합, 피조개 등은 120% 이하로 나타나 탈황제로서 적합치 못한 것으로 판명되었다. 특히 굴패각의 경우 기존의 석회석보다 훨씬 탈황능력이 우수하여 탈황제로서의 가치가 높은 것으로 나타났다. 이는 앞의 물성실험에서 나타난 바와 같이 다른 패각에 비해 비표면적이 크고, 소성시 다른 패각에 비해 가장 낮은 온도에서 소성되기 때문에 가장 좋은 포집능을 나타내는 것으로 사료된다.

2. 입자크기가 황화수소 제거능에 미치는 영향

Fig. 7에서 Fig. 11은 유량 30 ml/min, H_2S 3%-N_2 97%, 입자크기를 0.171 mm, 0.214 mm, 0.335 mm, 0.631 mm, 1.421 mm의 입경범위를 가진 패각을 온도조건 800℃에서 열중량분석기를 이용하여 황화반응을 시킨 결과를 시간에 따른 총 제거된 황의 량을 누적해서 나타낸 것이다.

일반적인 황화반응 실험에서 배가스내의 황화수소 농도는 처음 어느 시간까지는 매우 천천히 상승하지만 그 이후에는 주입농도와 같은 수준까지 급격히 증가한다. 이와 같은 농도 경사의 급격한 변화가 일어나는 시간을 파과시간(breakthrough time), 시간에 따른 농도곡선을 파과곡선(breakthrough curve)이라 부르며, 본 연구에서는 패각 4종류와 석회석의 황화반응에 대한 H_2S 파과곡선을 단위 무게당 포집된 황의 양으로 탈황효율을 해석하였다.

입자의 직경을 보면 패각의 경우는 0.631 mm에서 최적 제거능을 나타냈으며, 그리고 석회석도 마찬가지로 0.631 mm에서 최적 제거능을 나타내었다. 또한 0.631 mm보다 작거나 큰 입자들의 제거능은 서로 비슷

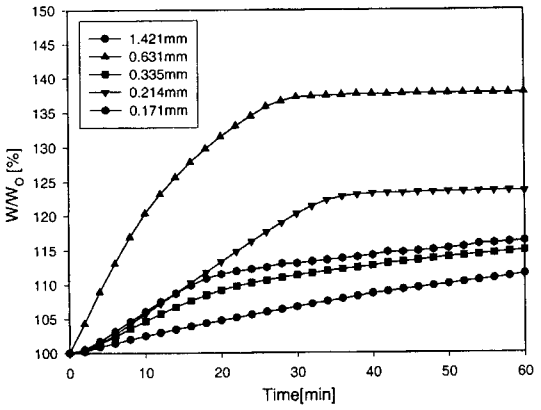

Fig. 7. Effect of particle size on curve for sulfidation of oyster.

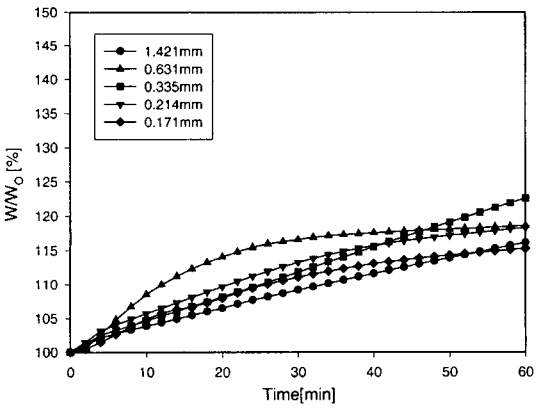

Fig. 8. Effect of particle size on curve for sulfidation of clam.

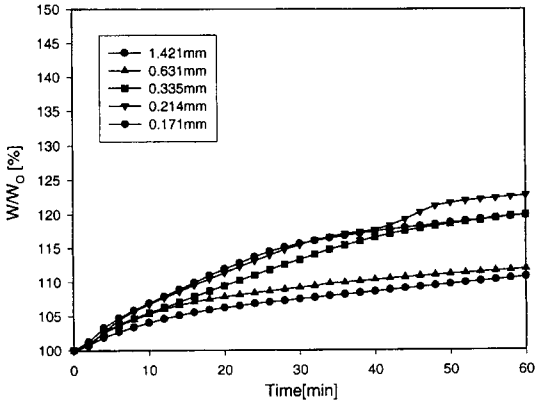

Fig. 9. Effect of particle size on curve for sulfidation of short nacked clam.

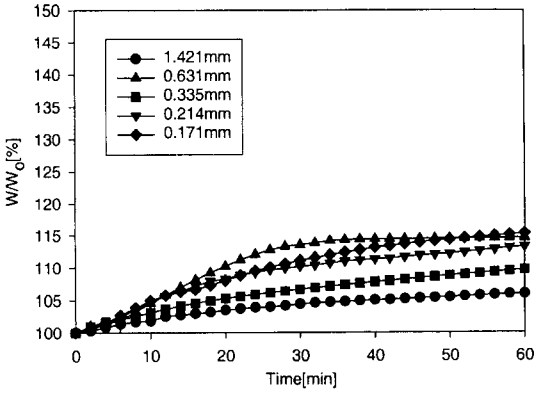

Fig. 10. Effect of particle size on curve for sulfidation of hard-shelled mussel.

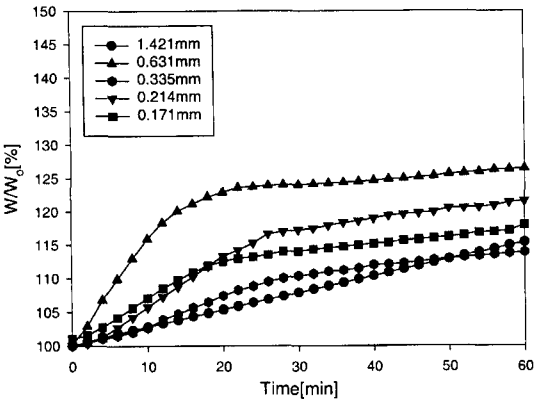

Fig. 11. Effect of particle size on curve for sulfidation of limestone.

한데 이는 0.2~0.6 mm의 경우는 입자크기가 황화반응속도에 미치는 영향이 그다지 크지 않다는 Turkdogan & Olsson의 연구결과와 일치하였다.[8,9]

이는 입자가 작을수록 반응이 활발하여 반응이 빨리 종결된다는 일반적인 반응속도론적인 견해와 입자가 작을수록 반응으로 인한 구조적 변화로 인하여 반응기체의 flow path가 변하여 미 반응된 CaO가 소량 잔존하고 있는 것으로 해석되어 진다. 따라서 시료의 크기가 작을수록 반응으로 인한 구조적 변화가 일어나기 쉽고 이로 인한여 비표면적과 유효확산계수가 감소하여 황화수소 제거능이 급속히 감소된다고 여겨지며, 이러한 구조적 변화는 SEM 분석으로 명확하게 확인할 수 있었고, 구조적 변화로 인하여 pore closing 현상이 발생되어 황화수소 제거능이 저하되는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

천연석회석과 굴패각등의 탈황제를 사용하여 열중량분석기를 사용하여 황화반응실험을 수행한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 열중량분석에 의한 실험결과, 온도가 황화수소제거능에 미치는 영향은 큰 것으로 나타났으며, 대부분의 탈황제가 온도증가에 따라 탈황능도 증가하는 것으로 조사되었고, 800°C에서 가장 높은 탈황능을 보였다. 이는 소성온도와 관련이 있으며 고온건식 가스화장치에서 배출되는 가스온도가 400~800°C 정도임을 고려할 때 가스화온도가 높은 상태에서의 탈황율이 더 클 것으로 판단되어진다.

2. 열중량분석기에 의한 실험에서 탈황제의 입자크기는 탈황능에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 반응시간 40분을 기준으로 할 때 굴패각과 대합은 0.631 mm 입자크기에서 최대 탈황능을 보였고, 나머지 탈황제들은 0.171~0.335 mm 입자의 탈황능이 비슷한 것으로 나타나, 향후 패각류를 고온건식용 탈황제로 사용할 경우 입자의 크기를 고려해야 할 것으로 판단된다.

3. 열중량분석기를 이용한 탈황능 실험결과 석회석, 굴패각, 가리비, 홍합, 대합 등을 탈황제로 사용할 경우 이들중 굴패각의 탈황능이 가장 우수한 것으로 나타나 향후 대체 탈황제로서의 높은 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. 김종영 외 85명 : 석탄가스화 복합발전 기반기술개발. 통상산업부, 951E104252FG1, 1995.
2. 박영성, 이영우, 손재익 : 석탄가스화 복합발전용 고온건식 탈황기술. 화학공업과 기술. **11**(5), 366, 1993.
3. 박태준 등 : 석탄가스화 복합발전(IGCC) 기술개발 연구 계획. 한국전력공사 기술연구원 보고서, 4, 1992.
4. 이영근, 위영호 : IGCC를 위한 고온 건식탈황기술. 화학공업과 기술, **13**(5), 466, 1995.
5. 지평삼 외 32명 : 석탄가스 고온정제 기술개발, 통상산업부, 941E102252FG1, 1994.
6. 전력연구원 : 석탄가스화 복합발전기술 워크샵, IGCC 기술의 국내외(한국, 미국, 일본)개발현황 및 적용 전망, 1996.
7. 해양수산부 : 수산년보, 1997.
8. Turkdogan, E. T. and Olsson, R. G. : Desulfurization of Hot Reducing Gases with Manganese Oxide Pellets. Proceedings of the Third International Iron and Steel Congress ASM; ASM International: Materials Park, OH, 277-288, 1979.
9. Turkdogan, E. T. and Olsson, R. G. : Desulfurization of Hot Reducing Gases with Calcined Dolomite. Ironmaking and Steelmaking, **4**, 168-176, 1978.