

용융가성소다 침출법에 의한 석유코우크스 탈황공정에서 세정조건의 영향

이시훈[†] · 최상일 · 현주수 · 김성완 · 한 웅* · 오대균**

한국에너지기술연구소

*충남대학교 정밀공업화학과

**에너지자원기술개발지원센터

(1997년 5월 9일 접수, 1997년 7월 24일 채택)

Effect of Washing Conditions on the Desulfurization of Petroleum Cokes by Molten Caustic Leaching

Si-Hyun Lee[†], Sang-Il Choi, Ju-Soo Hyun, Sung-one Kim, Woong Han* and Dae-Gyun Oh**

Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, Chungnam National University

**R&D Management Center for Energy and Resources

(Received 9 May 1997; accepted 24 July 1997)

요 약

고유황 석유코우크스를 용융가성소다로 처리하는 공정에서 세정조건이 탈황, 탈회에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 석유코우크스를 용융가성소다로 침출후에 증류수만으로 세정하면 유기황은 99.4% 제거되지만 회분은 sodium의 잔류로 인해 원료보다 2배 이상 증가하였다. 가성소다에 의해 제거되는 무기물은 Si, Al, V 등 수용성 sodium염을 형성하는 무기물들이며 염기성 무기물들(Na, K, Fe 등)은 산처리에 의해서 제거가 가능하였다. 유기황이 제거되는 과정에서 황의 일부가 코우크스와 반응하여 무기황 형태로 회분에 잔류하기 때문에 처리후 황함량은 고온산화법으로 분석되는 유기황과 회분 중의 무기황을 분석하여 같이 나타내어야 한다. 산처리과정에서 낮은 산농도로 처리하면 회분 중 황의 함량이 크게 감소하지 않으며 이를 제거하기 위해서는 0.3 N 이상의 산농도가 필요하였다. 용융가성소다 침출법으로 처리하면 표면적이 원료의 3.8 m²/g에서 처리후에는 1,200 m²/g으로 증가하며 이때 표면적의 변화는 산처리에 의해 영향을 받아 산농도 0.3 N HCl로 처리한 경우가 가장 큰 표면적을 나타내었다.

Abstract—Effect of washing conditions on the desulfurization and demineralization from petroleum coke were investigated in the leaching process with molten caustic. Washing the petroleum coke with water could remove 99.4 % of sulfur, but the ash content increased more than twice due to the remaining sodium in the coke matrix. Caustic could exclude mineral matter such as Si, Al and V which form water soluble sodium salt, but the basic inorganic(Na, K, Fe etc.) could be excluded only by the acid treatment. Because the removing sulfur reacts with coke to form more stable inorganic sulfur compounds, the total sulfur must be expressed by the sum of the sulfur analyzed by the sulfur analyzer and by the ash analyzer. If the acid treatment was conducted with low acid concentration, the decrease in the amount of sulfur content in ash was not satisfactory and needed 0.3 N acid to remove these. Surface area increased from 3.8 to 1,200 m²/g after treatment with caustic, and it was affected by acid treatment that the maximum surface area appeared at the acid concentration of 0.3 N.

Key words: Molten Caustic Leaching, Desulfurization, Chemical Activation

1. 서 론

석유코우크스는 석유의 정유과정에서 생성되는 최종부산물이다. 최종부산물이기 때문에 황성분 및 회분 등이 농축되어 있어서 탄소 전극이나 흑연원료, 제철산업에서의 가탄재 또는 비철금속제재 등에 이용하기 위해서는 황을 제거하여야 한다.

석유코우크스를 대상으로 현재까지 연구, 발표되어진 탈황방법으로는 용매추출[1], 열적탈황[2-4], 수소화탈황[5-10] 그리고 알칼리 금

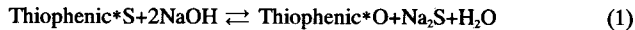
속을 이용한 수소화 탈황[11, 12] 또는 알칼리 금속을 이용한 화학적 처리[13-15] 등이 있다.

석유코우크스에 존재하는 황성분은 대부분 메르캅탄(mercaptan)이나 티오펜(thiophene)과 같은 유기황이기 때문에 물리적 방법으로는 제거가 어려우며 고온의 열탈황이나 수소화탈황, 화학적 탈황 등 조건이 비교적 강한 방법들이 연구되어 왔다. 열탈황이나 수소화 탈황에서 황제거 효율을 90 % 이상으로 높이기 위해서는 1,500 °C 이상의 고온으로 처리하거나[2-4] 입자크기를 40 μm이하로 하여야 한다

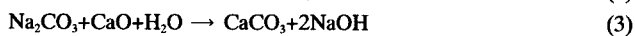
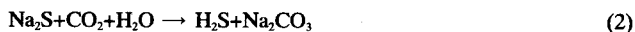
[10]. 이에 비해 비교적 저온에서 황을 98 %이상 제거하는 것으로 알려져 있는 방법은 화학적 처리방법인 용융가성소다 침출법(Molten Caustic Leaching, MCL)이다[16, 17].

용융가성소다 침출법은 유기황의 제거를 목적으로 개발된 화학적 정제공정이지만 회분의 경우에도, 석탄에 존재하는 회분은 물리적으로 결합되어 있는 것이 대부분이기 때문에 기름응집법과 같은 물리적 처리에 의해서도 쉽게 제거가 된다. 그러나 석유코크스의 경우에는 무기물들이 대부분 유기적으로 결합된 무기물(organically bound inorganic)이기 때문에 용융가성소다 침출법과 같은 화학적 처리에 의해서만이 제거가 가능하다.

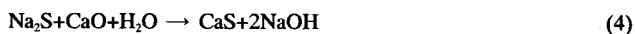
용융가성소다 침출공정에 의한 유기황(예 : thiophenic sulfur)의 제거 메카니즘은 다음과 같다[18].



또한 사용된 가성소다의 회수 메카니즘은 다음과 같다.



또는



이때 CaS는 소성하면 매립처리가 가능한 CaSO₄로 되어 처리된다. 즉, 용융가성소다 침출법으로 석유코크스를 처리하면 황은 Na₂S를 만들어 물에 용해되며 무기물은 역시 물에 용해되는 수용성염을 형성하여 제거되거나 산에 의해 제거된다.

용융가성소다침출공정에서는 후처리 공정으로 세정이 필요하다. 세정은 필요에 따라 수세와 산세정을 수행하게 되며 수세는 Na₂S, 수용성 sodium염 그리고 사용한 가성소다 중 미반응 가성소다를 석유코크스로부터 제거하기 위한 것이다. 산세정은 석유코크스 구조 내의 잔여 sodium을 제거하고 sodium염을 형성하지 않는 염기성 무기물들을 제거하기 위한 것이다.

지금까지 용융가성소다 침출법을 연구한 경우에 수세정 및 산세정은 처리조건의 하나로 또는 중화의 개념으로 수행되어 이의 영향에 대해서 정량적으로 연구한 예는 없다. 본 연구에서는 용융가성소다 침출법으로 석유코크스로부터 탈황하는 과정에서 최적조건으로 선정된 실험조건[17]에서 석유코크스를 처리한 후 서로 다른 조건에서의 세정에 의한 석유코크스내의 황성분의 변화, 회분의 변화와 처리후 석유코크스의 성질변화 등에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료와 실험방법

시료는 국내정유회사에서 생산된 석유코크스를 사용하였다. 원료 석유코크스를 모두 60 mesh(0.25 mm)이하로 분쇄하여 사용하였으며 사용한 가성소다 및 산(HCl)은 GR급이다. 직경 10 cm, 높이 15 cm 크기로 약 1 L 부피의 반응기(재질 : SUS 316 L)를 이용하였으며 반응 중 시료가 연소되는 것을 방지하기 위해 분위기 가스는 질소를 1 L/min의 유량으로 흘려보냈고 속도가변모터를 이용하여 40 rpm으로 교반하였다.

원료 석유코크스 50 g과 가성소다를 caustic/coke 비(ratio)가 3-4 가 되도록 혼합하여 반응시켰다. 온도는 IR lamp furnace를 이용하였고 승온속도 20 °C/min로 550 °C까지 가열하였으며, 30분-1시간 반응후 실온으로 냉각시켰다. 냉각된 시료는 세정과정을 거쳐 여과하고 50 °C의 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

가성소다로 처리한 석유코크스를 0.5 L의 증류수로 끓는 온도에

서 10분간 세정하여 석유코크스에 잔존하고 있는 가성소다 및 Na₂S, 그 리고 수용성 sodium염들을 용해시켜 여과하였다. 다시 1 L의 증류수로 끓는 온도에서 세정 및 여과를 2회 반복하였다. 그리고 서로 다른 농도의 산(HCl) 용액 0.5 L로 각각 10분간 세정한 후 다시 1 L의 증류수로 2회 세정 및 여과를 반복한 후 건조시켰다.

2-2. 분석

C, H, N 분석은 LECO CHN-1000 Elemental Analyzer, 황함량은 LECO SC-432DR Sulfur Analyzer, 공업분석은 LECO TGA-501 Proximeter를 이용하였다. 그리고 가성소다 처리에 의한 입자 및 표면변화를 Philips의 XL-30 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관측하였다. 원료 석유코크스와 처리후 제품의 비표면적 분석은 질소가스 흡착에 의한 BET법으로 Quantachrome Autosorb-1을 이용하여 분석하였다.

회분분석은 원료 및 처리된 석유코크스를 750 °C에서 12시간 이상 충분히 산화시켜 회분을 제조하고 회분시료처리장비인 Microwave System(CEM, model MDS-2000)을 이용하여 역시 CEM에서 제시한 회분처리방법(Application Note No. 6, Geochemical Section)에 따라 용액으로 전이시킨후 JY-38 PLUS Emission ICP(Inductively Coupled Plasma) spectrometer로 무기원소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 처리후 조성의 변화

Table 1에 원료 석유코크스의 조성, 용융가성소다 침출공정으로 처리후 증류수 세정공정만을 거친 후의 조성, 그리고 증류수 세정후 0.3 N의 염산으로 10분간 산세정한 후의 조성을 비교하였다. Table 1에 나타난 결과는 550 °C, caustic/coke 비(ratio) 4에서 1시간 처리한 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 증류수만으로 세정하는

Table 1. Compositional variations of petroleum coke with different washing condition

Proximate(wt%)	Raw coke	Distilled water washing	Distilled water & acid(0.3 N) washing
Moisture	0.28	7.3	8.42
Volatile matter	13.24	21.04	16.75
Fixed carbon	85.23	68.69	74.69
Ash	1.25	2.97	0.14
Ultimate(wt%)			
C	88.47	68.28	78.87
H	2.4	3.67	3.37
O	0.06	24.68	16.7
N	1.47	0.18	0.89
S	6.35	0.036	0.032
Ash(ppm)			
Si	3160	42	19
Al	1170	-	-
V	2730	-	12
Fe	2740	2274	328
Na	1670	21219	55
Ca	430	364	24
K	300	261	22
Ni	290	735	143
S	14	834	253
Ti	-	75	13
Total	12504	25804	869

leaching condition : 550 °C, 60 min, caustic/coke=4

경우에도 황은 0.036%로 99.4%가 제거되었지만, 회분은 원료에 비해 약 2.4배 증가하는 결과를 가져왔다. 증류수만으로 세정하는 경우에 회분이 증가하는 이유는 가성소다를 사용하기 때문에 Na가 석유코크스 조성 중의 일부와 반응하여 안정된 비수용성 Na 화합물을 만들고 이들이 코우크스 구조내에 잔류하기 때문인데 실제로 Table 1의 증류수 세정후의 회분 분석결과에서 보는 바와 같이 회분 조성 중 Na의 농도가 크게 증가한 것을 알 수 있다.

또한 Table 1의 회분분석결과에서 알 수 있는 것은 Si, Al, V 등 Na와 수용성염(Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 등)을 형성하는 물질들은 증류수 세정만에 의해서도 쉽게 제거가 되었지만 다른 염기성 무기물(Na, K, Fe 등)들은 가성소다만에 의해서는 제거되지 않고 일부는 오히려 원료에 비해 농축되다가 산세정에 의해 제거된다는 것을 알 수 있다. 따라서 염기성 무기물을 제거하여 회분함량을 충분히 낮추기 위해서는 산처리가 필수적이라는 것을 알 수 있다.

증류수 세정만을 한 경우에 Ni이 원료에 비해 크게 증가하는 것은 사용한 실험장치가 SUS 316L(Ni 12%, Cr 17%, Fe bal.)이기 때문에 Ni이 침출될 수 있어서 증가되는 것으로 판단된다. 실제로 Cr 역시 매우 많은 양이 관측되었으나 Cr은 원료 석유코우크스에 존재하지 않기 때문에 비교의 대상이 아니므로 회분분석에서 처음부터 제외하였다.

회분조성 중 무기황(S)의 증가가 매우 두드러지는데 이는 Na_2S 가 물에 다 녹아나오지 못하고 코우크스 구조내에 있을 수도 있고 또 하나의 원인은 Ityokumbul[14]의 결과에서도 보여 주었듯이 가성소다에 의해 분리된 황이 고온에서 석유코우크스의 무기물과 결합하여 보다 안정한 황화합물(sulfide)이 만들어질 수 있기 때문에 이들이 황분석기로 분석되지 않고 회분에 잔류하다가 산처리에 의해 제거되는 것으로 판단된다.

황분석기는 일반적으로 고온산화법을 사용한다. 고온산화법은 1,150~1,350 °C의 온도에서 산소를 주입하여 황을 연소시켜 황산화물(SO_2) 형태로 분석하는 것이다. 따라서 Table 1의 회분분석에서 분석된 무기황은 이 온도에서 안정한 화합물이다. 이 온도 영역에서 분리되어 황산화물을 만드는 물질은 대부분이 유기황이므로 본 고에서는 편의상 황분석기로 분석되는 황을 '유기황', 회분에 잔류하는 황을 '무기황'으로 구분하고자 한다.

Table 1의 원소분석 결과에서 보는 바와 같이 가성소다 처리후 증류수 세정만을 한 경우 일반적인 황분석기로 분석하면 황제거율이 99.4%로 계산되지만 실제로는 제거되는 황성분 중 일부가 다시 코우크스와 반응하여 무기황 화합물을 만들어 회분에 잔류하는게 되므로 이들 유기황을 합하면 처리후 잔류하는 전체 황함량은 0.12%가 되고 황제거율은 98%가 된다. 그리고 이들 무기황은 산처리에 의해서 상당량 제거된다는 것을 알 수 있다.

용융가성소다 침출공정에서 탈황 및 탈회효율을 증가시키기 위해서는 산처리가 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있는데 산처리의 효과를 보다 구체적으로 고찰하기 위해 산처리 과정에서 산농도를 변화시켜 실험하였다. 실험조건은 최적조건으로 선정된 조건으로 550 °C, 침출시간 30분, caustic/coke 비(ratio) 3, 그리고 산의 농도를 달리하여 10분씩 처리하였다.

처리결과 산농도에 따른 유기황 및 회분의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 황성분은 황분석기로 분석한 유기황을 나타낸 것인데 낮은 산농도(0.3N 이하)로 처리한 경우에는 0.03-0.04%로 낮은 값을 보이지만 산농도를 증가시키에 따라 오히려 유기황 함량이 증가되는 것을 보여주고 있으며 결국 5N의 강산을 사용하여 처리한 후의 시료 중 유기황 성분은 약 0.1%로써 낮은 산농도(0.3N)로 처리할 때보다 2배이상 증가하는 것으로 나타났다.

산농도를 증가시키에 따라 황분석기로 분석되는 유기황이 증가

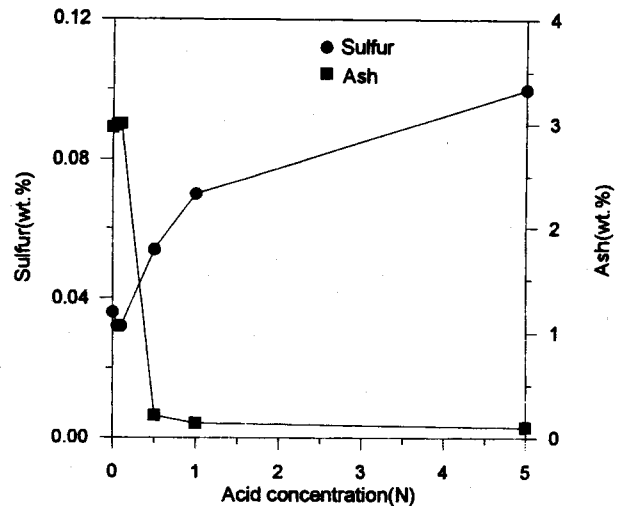


Fig. 1. Variations of sulfur and ash content with acid concentration in acid washing step.

되는 것은 두 가지로 해석이 가능하다. 하나는 산에 의한 유기물질의 추출손실로 인해 상대적으로 유기황 함량이 차지하는 비율이 증가한다고 해석할 수도 있으나 이는 산농도가 증가함에 따라 2배 이상의 황함량이 차이가 나는 것을 설명하지는 못한다. 또다른 하나는 회분 중에 있는 무기황 성분이 산처리과정에서 산에 의해 불안정하게 되고 불안정해진 황성분들이 고온산화법에 의해 분석되어지기 때문이다. 따라서 산처리 과정에서 산농도를 증가시키면 Fig. 1에서 보는바와 같이 고온산화법으로 분석되는 황함량이 증가되는 것으로 나타날 수 있는 것이다.

Fig. 2에 서로 다른 세정공정으로 처리된 몇 가지 시료의 회분에 대한 EDX 분석결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 원료에는 Si, V 등이 조성의 대부분을 차지하다가 가성소다로 처리후 증류수로 세정하면(Fig. 2B) 이들은 제거되고 염기성 무기물들의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 황은 원료의 회분조성에서는 관측되지 않다가 처리후 회분 중에는 큰 비율을 차지하고 있는 것을 알 수 있는데 이는 전술한대로 반응 중에 무기물에 다시 붙은 것이다. 여기에서 Cr은 반응기로부터 침출된 것들이다. 그리고 산농도가 증가함에 따라(Fig. 2C, D) Cr을 제외한 대부분의 무기물들의 비율이 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

산농도에 따른 각 처리시료의 조성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 산처리후 시료의 원소분석 결과에서 조성차이가 크지 않은 것은 산처리에 의한 유기물의 추출은 산농도에 따라 크게 차이가 없다는 것을 의미한다. 주목할 만한 것은 처리후 산소의 조성이 매우 크게 증가한 것인데 이는 처리과정에서 식 (1)에서 나타난 메카니즘대로 산소가 달라 붙기 때문이다. 공업분석결과에서는 회분을 일정수준이하로 감소시키기 위해서는 0.5N 이상의 산처리가 수반되어야 한다는 것을 알 수 있다.

산처리 농도를 달리하여 처리된 석유코우크스의 전체황성분 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 산처리 농도는 1N까지만 비교하였다. Fig. 3은 고온산화법에 의해 분석된 유기황함량과 이때 회분중에 존재하는 무기황을 분석하여 같이 나타낸 것이며 이들의 합을 전체황으로 계산하여 같이 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 산처리를 하지 않는 경우와 산처리 농도가 낮은(0.1N) 경우에는 회분이 증가하면서(Table 2) 회분에 함유되어 있는 무기황 함량도 증가하여 전체황성분은 각각 0.5%, 0.4%로 높은 값을 나타내었다. 이는 고온산화법으로 분석한 유기황함량에 비해 약 12-15배 높은 값이다. 처리후 석유코우크스를 활용하는데 황함량은 절대적인 기준이 되므로

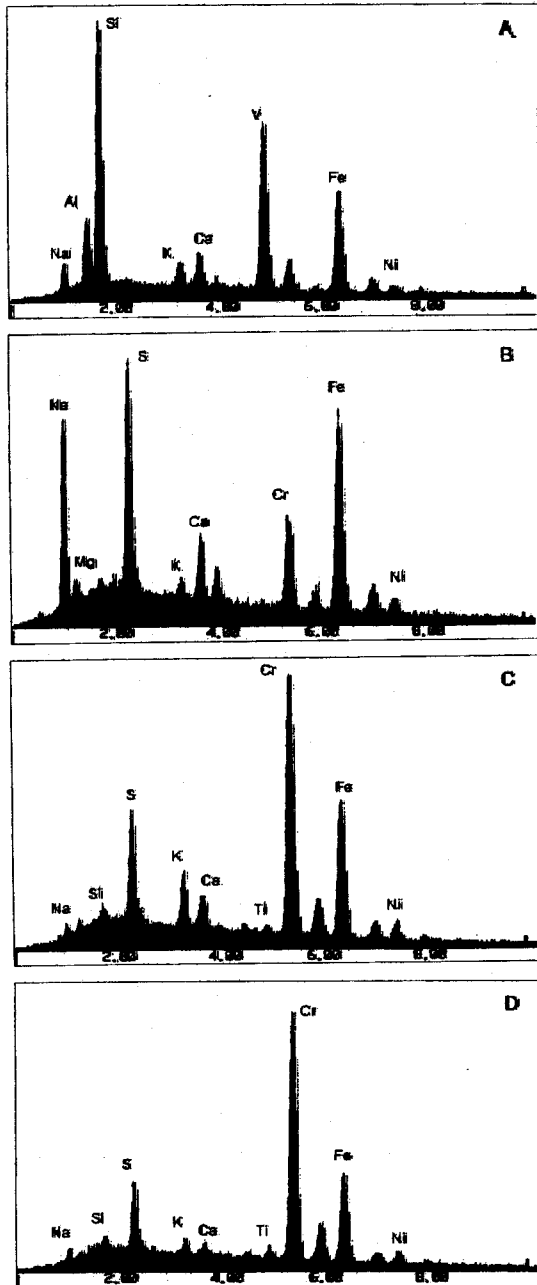


Fig. 2. Typical EDX spectra of ash from raw and MCL treated coke. (A: raw coke, B, C, D: treated coke, B: water washing, C, D: 0.3 N and 1.0 N HCl treatment after water washing).

일반적으로 사용되고 있는 고온산화법에 의한 분석결과만으로 황함량을 판단하는 경우에는 오류를 범하기 쉬운 것을 알 수 있다.

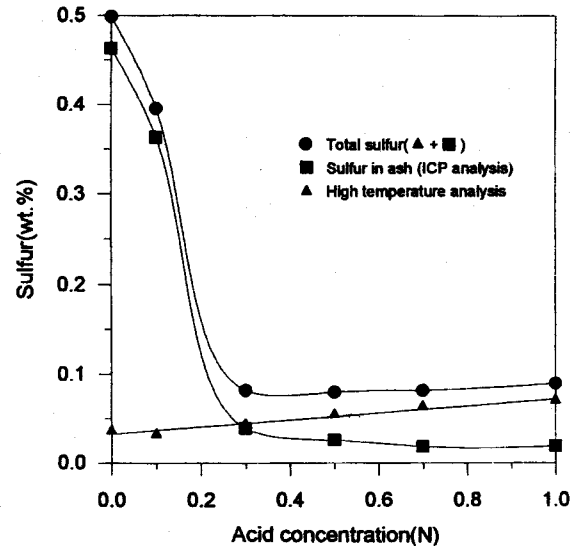


Fig. 3. Variations of total sulfur contents in petroleum coke with acid concentration.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 산처리농도가 증가함에 따라 회분이 제거되어 감소하면서 회분 중의 무기황도 감소하는 것을 알 수 있다. 산농도 0.3 N 이상에서 산농도에 따른 유기황과 무기황의 변화경향은 반대인 것을 알 수 있으며 이는 산농도에 따라 회분에 잔류하고 있는 무기황 화합물의 결합력이 작아지면서 불안정하게 되고 이들이 고온 산화법으로 분석되기 때문이다. 이들 무기황 화합물들은 전술한대로 유기황이 가성소다에 의해 제거되는 과정에서 코우크스와 재결합하여[12] 무기황을 형성한 것이기 때문에 산에 의해 다시 불안정해 질 수 있는 것으로 판단된다. 결과적으로 유·무기황을 합친 전체 황함량은 산농도 0.3 N 이상에서는 거의 일정하게 된다는 것을 알 수 있다.

3-2. 표면적의 변화

석유코우크스를 용융가성소다 침출법으로 처리하면 가장 큰 변화는 표면적에서 나타난다. 원료의 표면적 $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이 처리후에는 약 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상을 갖게 된다. 휘발분이 제거되고 가성소다에 의해 황성분 및 회분이 제거되면서 제거된 자리가 표면적의 증가로 나타나는 것이다. 여기에 더해서 가성소다에 의해 표면에 만들어지는 홈(defect)들도 표면적의 증가에 기여하게 된다. Fig. 4에 원료 석유코우크스와 처리후 석유코우크스 시료의 대표적인 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 4는 크기가 유사한 입자를 200배로 확대해서 관측한 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 처리시료는 원료에 비해 입자가 매우 심하게 파괴된 것을 볼 수 있으며 이로 인해 표면적이 증가된 것으로 나타나는 것이다.

표면적에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 침출온도와 caustic/coke 비(ratio)이다. 그리고 침출온도 및 caustic/coke 비(ratio)에 따른 표면

Table 2. Compositional variations of petroleum coke with acid concentration

Acid concentration(N)	Proximate				Ultimate				
	Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon	C	H	N	S	O
0.05	11.51	19.55	2.99	65.95	68.41	3.57	0.18	0.032	25.02
0.1	9.72	20.0	3.0	65.1	68.07	3.63	0.19	0.032	25.08
0.5	6.63	17.62	0.21	75.2	71.95	3.47	0.15	0.054	23.87
1.0	7.3	18.1	0.14	74.3	71.59	3.52	0.14	0.07	24.36
5.0	4.79	19.08	0.1	75.84	70.7	3.54	0.13	0.1	25.24

leaching condition : 550 °C, 30 min, caustic/coke ratio=3

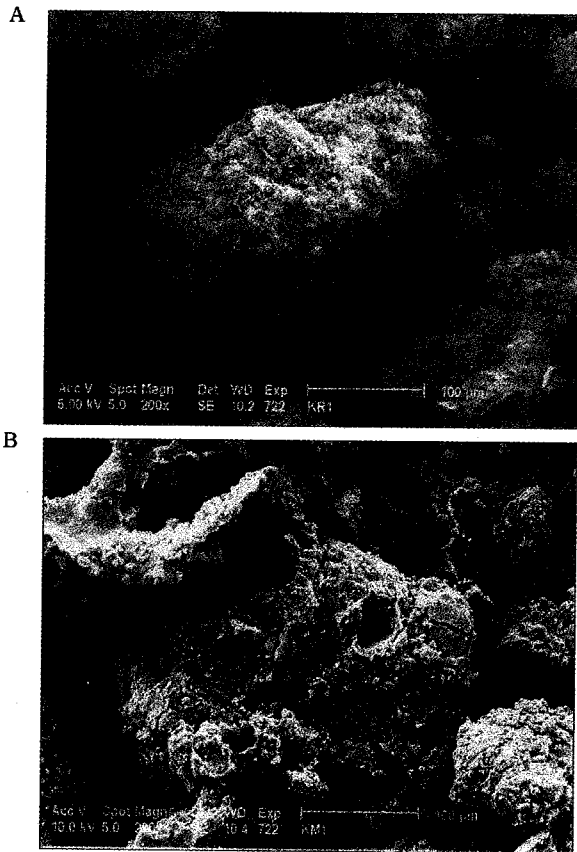


Fig. 4. SEM photomicrographs of raw and treated petroleum coke ($\times 200$).

[A: raw coke, B: treated coke(550 °C, caustic/coke=4, 60 min)]

적의 변화는 이들 조건에 따른 황함량의 변화와 밀접한 관계를 갖고 있다. Fig. 5에 처리조건을 달리하여 처리한 시료 중의 유기황 함량과 이때의 표면적을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 처리후 시료 중의 유기황함량에 따라 표면적이 크게 변하는 것을 알 수 있다. 즉, 유기황 함량이 약 0.1% 이하로 낮아지는 조건은 550 °C, caustic/coke 비(ratio) 3이상인데 이 이상의 처리조건이 되어야 표면적이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

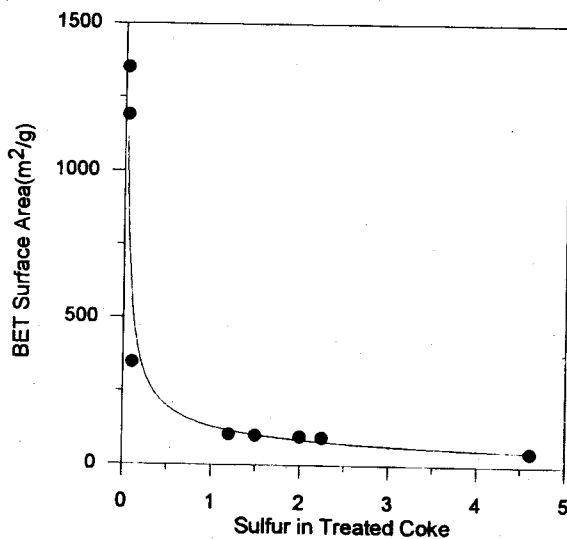


Fig. 5. BET surface area vs. residual sulfur in treated coke.

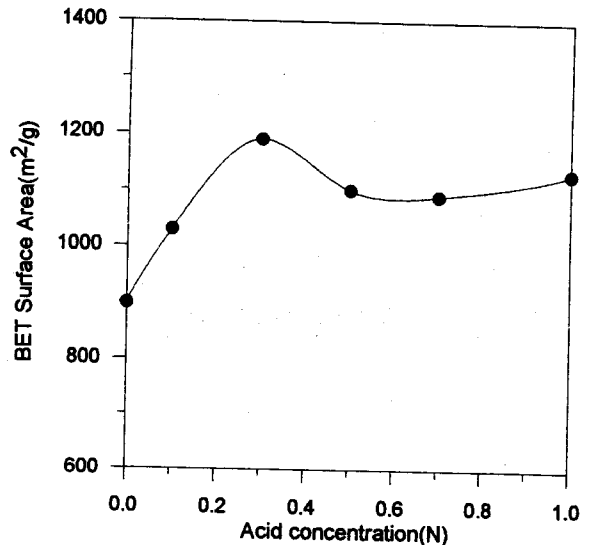


Fig. 6. Effect of acid concentration on the surface area of treated petroleum coke.

황이 일정량 이상 제거되어 표면적이 일정수준 이상 증가되는 조건에서는 산세정의 조건이 표면적에 매우 큰 영향을 미치게 된다. Fig. 6에 산농도에 따른 표면적의 변화를 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 산처리를 하지 않고 증류수 처리만 하는 경우(산농도 0)에도 표면적은 약 900 m²/g까지 증가한다. 또한 산처리를 하는 경우에는 모두 1,000 m²/g 이상으로 증가하는 것을 알 수 있는데 특히 산농도 0.3N에서 처리하는 경우가 1,200 m²/g 정도로 가장 큰 것을 알 수 있다. 산처리에 의한 표면적의 증가는 산에 의해 무기물들이 용출되어 제거되고 이 제거된 자리가 표면적의 증가로 이어지는 것이다.

석유코크스는 일반적으로 활성탄 제조원료로 사용되는 석탄과

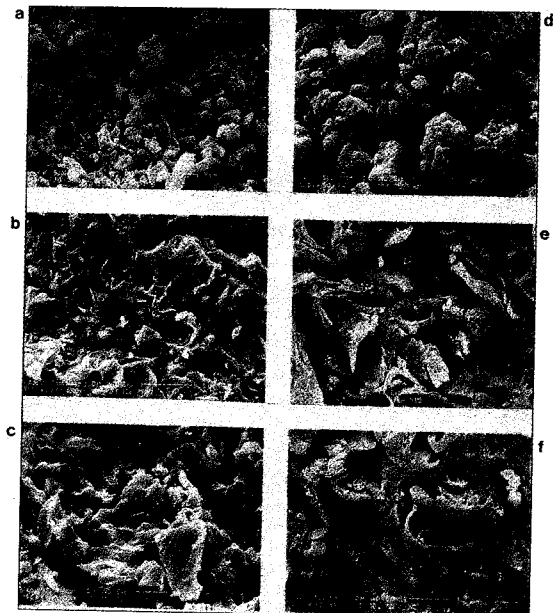


Fig. 7. Shape change of petroleum coke during charring and steam activation.

(a, b, c: raw, 700 °C char and 900 °C steam activated particles for the raw petroleum coke, d, e, f: raw, 700 °C char and 900 °C steam activated particles for the MCL treated petroleum coke)

Table 3. Comparison of the results of steam activation for the raw and MCL treated petroleum coke

	Raw coke			MCL treated coke		
	Surface area(m ² /g)	Iodine value(mg/g)	Methylene blue(mg/g)	Surface area(m ² /g)	Iodine value(mg/g)	Methylene blue(mg/g)
Raw coke	3.8	2	11	976.0	1112.5	128.28
700 °C char	26.7	—	—	163.5	—	—
900 °C steam activated coke	39.0	—	—	246.0	—	—

leaching condition : 550 °C, 60 min, caustic/coke=3

달리 온도를 증가시키면 부푸는 성질(swelling)이 없으며 오히려 많은 부분이 용융되어 응집되는 성질을 갖는다. 일반적으로 석탄을 원료로 하여 활성탄을 제조하는 경우에는 700 °C 정도의 온도에서 비활성 분위기에서 좌를 만들고 다시 900 °C의 온도에서 스팀으로 약 1-2시간 활성화시켜 활성탄을 제조한다. 본 연구에서도 이 과정을 알아보았다.

Fig. 7에 원료 석유코우크스와 용융가성소다 침출법으로 처리된 석유코우크스(a, d) 그리고 이들을 원료로하여 1시간동안 비활성 분위기(질소분위기)에서 제조한 좌(b, e)와 900 °C에서 스팀으로 역시 1시간 활성화시킨 후의 생성물(c, f)에 대한 SEM사진을 비교하였다. 그리고 이때 각각의 표면적의 변화와 물성을 Table 3에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 원료 석유코우크스(a)는 이로부터 제조된 좌(b)나 스팀활성화 후의 것(c) 모두 표면이 일부 용융된 모습을 보 이면서 Table 3에서 보는 바와 같이 표면적이 크게 증가하지 않는다. 이에 비해 용융가성소다로 침출처리후의 석유코우크스(d)는 Table 3에서 보는 바와 같이 자체의 표면적이 매우 큰데 이를 다시 좌(e)를 만들면 오히려 표면적이 급격하게 감소하고 스팀 활성화(f)를 해도 크게 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 좌를 만들면서 일부 용융된 입자들이 스팀 활성화 과정에서 종이처럼 갈라지면서 표면적이 약간 증가하기는 하나 원래의 처리시료의 표면적에 크게 못미치는 것을 알 수 있다.

Table 3으로부터 용융가성소다로 침출후 처리 코우크스는 활성탄의 흡착능을 나타내는 요오드가나 메틸렌블루 흡착값 역시 크게 증가하여 일반적인 활성탄의 규격 이상의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 것은 석유코우크스를 대상으로하여 활성탄을 제조하는 방법은 가성소다를 이용한 화학적 처리방법이 매우 효과적이라는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 석유코우크스를 용융가성소다 침출법으로 처리하는 공정에서 세정공정의 영향을 고찰하였다. 증류수 및 산에 의한 세정공정에서 석유코우크스내의 황성분의 변화, 산처리 농도변화에 의한 전체황성분 및 회분의 변화와 처리후 석유코우크스의 성질변화 등에 대해 고찰하였다. 고찰결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 석유코우크스를 용융가성소다로 침출후 증류수만으로 세정하여도 유기황은 99% 이상 제거되나 회분은 sodium의 잔류로 인해 원료보다 2배 이상 증가한다. 산농도 0.3 N 이상으로 처리하면 유, 무기황을 합쳐 0.9%가 잔류하며 황제거율은 98.5%를 나타내었다.
- (2) 가성소다에 의해 제거되는 무기물은 Si, Al, V 등 sodium염을 형성하는 무기물들이며 염기성 무기물(Na, K, Fe 등)은 산처리에 의해서 대부분 제거가 가능하다.
- (3) 시료의 황성분은 일반적으로 고온산화법으로 분석하고 있으나 처리후 석유코우크스에서와 같이 이 분석값이 미량인 경우에는 회

분 중에 포함되어 있는 무기황 함량이 전체황성분에 미치는 영향이 크며 석유코우크스의 황용을 정확하게 제시하기 위해서는 이들 무기황을 같이 분석하여 전체황성분으로 표시하여야 한다.

(4) 산처리과정에서 낮은 산농도로 처리하면 회분 중에 sodium 및 황의 함량이 증가하며 이를 제거하기 위해서는 0.3 N 이상의 산농도가 필요하였다.

(5) 용융가성소다 침출법으로 처리하면 표면적이 원료의 3.8 m²/g에서 처리후에는 최대 1,200 m²/g으로 약 300배 증가하며 이때 표면적의 변화는 산처리에 의해 영향을 받아 산농도 0.3 N HCl로 처리한 경우가 가장 큰 표면적을 나타내었다. 이렇게 증가된 표면적은 처리후 석유코우크스를 활성탄으로 사용할 수 있음을 의미한다.

감 사

본 연구는 통상산업부에서 지원하는 청정에너지기술개발사업으로 수행되었으며 연구비를 지원한 통상산업부 에너지기술과와 에너지지원기술개발지원센터에 감사드립니다.

참고문헌

1. Phillips, C. R. and Chao, K. S.: *Fuel*, **56**, 70(1977).
2. Sze, M. C. and Bauer, W. V.: *Oil and Gas J.*, **Jan.**, 22, 64(1979).
3. Vrvanovi, Z.: *High Temp.-High Press.*, **13**, 167(1981).
4. Vrvanovi, Z.: *High Temp.-High Press.*, **15**, 107(1983).
5. Mason, R. B.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**(9), 1027(1959).
6. Parmar, B. S. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 185(1977).
7. Mochida, I., Marutsuka, T., Korai, Y. and Fujitsu, H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 30(1986).
8. Mochida, I., Marutsuka, T., Furuno, T., Korai, Y. and Fujitsu, H.: *High Temp.-High Press.*, **19**, 545(1987).
9. Mochida, I., Furuno, T., Fujitsu, H., Oyama, T. and Fujimoto, K.: *Fuel*, **67**, 678(1988).
10. Saha, C. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, 211(1995).
11. Hall, E. S. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 418(1982).
12. George, Z. H. and Schneider, L. G.: *Fuel*, **61**, 1260(1982).
13. Ityokumbul, M. T. and Kasperski, K. L.: *Fuel Process Technol.*, **37**, 281(1994).
14. Ityokumbul, M. T.: *Fuel Process. Technol.*, **38**, 127(1994).
15. Ityokumbul, M. T.: *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 370(1994).
16. Al-Haj-Ibrahim, K. and Morsi, B. I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1835(1992).
17. Lee, S. H.: "Development of Desulfurization Technique from Petroleum Cokes", KIER report, report No. KIER-963301(1996).
18. Tsai, S. C.: "Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization", Chapter 5, Elsevier Publishing Co., NY, 1982.