

가성소다 용융침출에 의한 석유코르크스 탈황공정에서의 수소제조

이시훈[†] · 박주식 · 임영준 · 손응권

한국에너지기술연구소 에너지전환연구부
(1997년 6월 25일 접수, 1997년 10월 31일 채택)

Hydrogen Production during the Desulfurization of Petroleum Cokes with Molten Caustic Leaching

Si Hyun Lee[†], Chu Sik Park, Young Jun Lim and Eung Kwon Shon

Energy Conversion Research Department, Korea Institute of Energy Research
(Received 25 June 1997; accepted 31 October 1997)

요 약

고유황(>6%) 석유코르크스로부터 가성소다 용융침출에 의한 탈황과정에서 부분적으로 이루어지는 가스화에 대한 연구를 수행하였다. 연구결과 석유코르크스 탈황조건인 550°C 이상, caustic/coke 비 4에서 약 1.4 L/g cokes의 수소가 순도 96%로 생산되는 것을 알 수 있었다. 이는 저유황 석탄으로부터 가성소다를 이용하여 얻어지는 수소량보다 약 1.5배 큰 것이다. 석유코르크스로부터 탈황과정에서 생산되는 수소량이 특히 많은 것은 석유코르크스가 갖고 있는 유기황이 탈황되면서 탈황된 자리에 활성화된 탄소가 만들어지고 이들이 수소화에 참여하였기 때문이다. 수소 발생량은 caustic/coke 비에 따라 증가하였으며 발생속도는 온도에 비례하였다.

Abstract—Partial gasification during the desulfurization with molten caustic from high sulfur(>6%) petroleum coke was investigated. The results show that the hydrogen of purity more than 96% was evolved with 1.4 liter/g coke at the treatment condition of 550°C, and caustic to coke ratio four. This amount was 1.5 times larger than the evolved hydrogen from low sulfur bituminous coal. Larger amount of hydrogen evolved from high sulfur petroleum cokes was due to the activated site produced during the desulfurization process and its participation to the hydrogen production. The amount of evolved hydrogen was proportional to the caustic to coke ratio and the gas evolution rate to the temperature.

Key words: Molten Caustic Leaching, Desulfurization, Hydrogen, Energy Conversion

1. 서 론

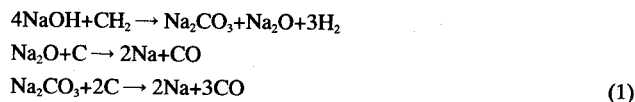
최근에 석탄을 직접 가스화하거나 촉매가스화를 하여 유용한 가스를 생산하고자 하는 연구가 많이 수행되고 있다. 환경문제가 중요시되는 시점에서 모든 가용에너지를 청정화시키는 것은 필연적일 수 있다.

석유정제공정에서 최종부산물로 만들어지는 석유코르크스는 기본적으로 발열량이 높고(8,500 kcal/kg, 화력발전용 석탄의 평균 발열량: 6,500-7,000 kcal/kg) 반응성이 좋아서 연료로 활용될 수 있는 여지가 많으나 한편으로 황함량이 높아 활용이 극히 제한되고 있다. 심한 경우 8%까지 황을 함유하는 경우도 있어서 활용이 안되고 있는 것이다. 따라서 석유코르크스의 활용범위를 넓히기 위해서는 우선 황을 제거하여야 한다.

석유코르크스로부터 탈황하는 방법은 열탈황[1-3], 수소화탈황[4-9], 알칼리금속을 이용한 화학적 탈황[10-14] 등이 있다. 여러 가지 탈황

방법 중에서 가성소다 용융침출법을 이용한 탈황[12-14]은 아직까지 상용화된 공정은 아니지만 처리온도가 상대적으로 낮고(500°C) 탈황효율이 높아서 잠재력을 갖고 있는 공정이며 이에 대한 세부적인 결과들은 이미 발표한 바 있다[15-18].

가성소다에 의한 석탄의 가스화는 가성소다가 촉매로서 작용하여 진행되는 것으로 알려져 있는데 Yamashita와 Ouchi[19-21]는 가성소다에 의한 촉매가스화에 대하여 다음과 같은 가스화 반응기구를 제안하였으며 석탄으로부터 낮은 온도(약 600°C)에서 수소를 생산할 수 있고 온도를 높여(700°C 이상) CO 등을 생산할 수 있다고 보고하였다.



본 논문은 고유황 석유코르크스를 대상으로 하고 있으며 가성소다 용융침출법을 이용한 석유코르크스로부터의 탈황공정에서 탈황과 동시에 가스화가 진행되는 것을 고찰하였다. 석유코르크스로부터의 탈황에 대해서는 이미 발표한 바 있으므로[17] 이에 대해서는

[†]E-mail: LSH3452@sun330.kier.re.kr

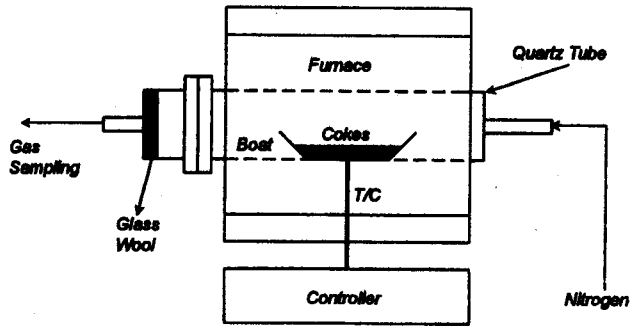


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the gasification study.

간략히 소개하고 가스화에 대한 내용을 주로 다루고자 한다.

2. 실험

가스화 실험에 사용한 석유코우스 시료는 국내에서 생산되는 것을 현장에서 채취하여 사용하였다. 시료는 모두 60 mesh(0.25 mm) 이하로 분쇄하여 건조기에서 12시간 건조시켜 사용하였다. 먼저 TGA (Thermogravimetric Analyser, SETARAM TGDTA92)를 이용하여 가스화에 대한 정성적인 분석을 수행하였다. 가성소다와 석유코우스를 4:1로 혼합한 시료 약 40 mg을 백금도가니에 넣고 상온에서부터 30 °C/min로 550 °C와 700 °C까지 승온시키면서 열분석도(thermogram)를 구하였다. 분위기 가스로는 질소를 열분석도에 물리적으로 영향을 미치지 않는 유량인 100 cc/min로 흘려보냈다.

가스화에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 가열은 전기로를 이용하였으며 직경 2"의 석영 튜브를 Fig. 1과 같이 설치하고 15 cc 용량의 SUS 보트에 1g의 석유코우스와 일정비율(1-4)의 가성소다를 혼합하여 주입하였다. 튜브의 앞쪽에는 타르 등 이물질이 여과하기 위한 유리솜을 채워 넣었으며 승온 중 석유코우스의 연소를 방지하기 위해 질소를 0.5 L/min의 양으로 흘려보냈다. 온도는 상온에서부터 30 °C/min로 550, 650, 750 °C까지 승온하였으며 실험 중에 시간별로 tedlar sample bag을 이용하여 가스를 채취하였고 gas chromatograph(GC, 영인 680D)로 가스조성을 분석하였다.

가스 조성 분석에 사용한 칼럼은 Carboxen 1000(60/80 mesh, 4.5 m)이며 이동상 가스로는 수소를 분석하기 위해 알콘을 사용하여 TCD detector로 분석하였다. 또한 알콘과 산소는 분리가 어려우므로 산소를 분석하기 위해서는 이동상 가스로 헬륨을 사용하였다. 알콘을 사용하여 분석하는 경우에는 150 °C에서, 헬륨을 사용하는 경우에는 40 °C에서 등온분석하였다.

석유코우스가 황을 많이 함유하고 있기 때문에 가스화 중에 H₂S가 배출될 가능성이 있는데 H₂S는 GC로 분석하지 않고 Gastec사(일본)의 gastube(측정범위: 25-500 ppm)를 이용하여 2회 흡인후 변색으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탈황과 물성변화

실험에 사용한 원료 석유코우스의 조성과 탈황후 대표적인 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 석유코우스의 황함량은 약 6%이며 회분은 약 1% 정도이다. 일반적으로 발전용 연료로 사용되는 석탄에 비해 고정탄소가 많고 발열량이 높은 것이 특징이다.

석유코우스로부터 가성소다로 용융침출을 하는 경우에는 Table

Table 1. Composition of raw and treated petroleum coke

Proximate(wt%)	Raw coke	Treated coke
Moisture	0.28	8.42
Volatile matter	13.24	16.75
Fixed carbon	85.23	74.69
Ash	1.25	0.09
Ultimate(wt%)		
C	88.47	78.87
H	2.4	3.37
O	0.06	16.7
N	1.47	0.89
S	6.35	0.032
Yield(%)		70
Ash(ppm)		
Si	3160	19
Al	1170	-
V	2730	12
Fe	2740	328
Na	1670	55
Ca	430	24
K	300	22
Ni	290	143
S	14	253
Ti	-	13
Total	12504	869
Gross calorific value(kcal/kg)	8520	6906-7100
True density(g/cc)	1.463	1.745
BET surface area(m ² /g)	3.8-4.5	1200-1350

550 °C, caustic/coke=3-4, leaching time=60 min

1에서 보인 결과와 같이 탈황 및 탈회효율을 각각 >98%, >90%으로 하기 위해서는 온도는 550 °C이상, caustic/coke 비는 3이상이 되어야 한다. 온도가 500 °C 이하 또는 caustic/coke 비가 2이하로 되면 탈황률이 70% 이하로 낮아진다. 석유코우스에 존재하는 황의 C-S 결합을 끊는데 필요한 에너지와 반응물질은 이 이상의 조건이 되어야 한다는 것이다.

Table 1에는 원료와 처리후 석유코우스의 무기물을 ICP(Inductively Coupled Plasma) spectroscopy로 분석하여 같이 나타내었는데 처리후에 대부분의 무기물이 상당량 제거되었으나 무기황이 약 250 ppm 존재하는 것을 알 수 있으며 이들 무기황과 유기황을 합하면 처리후 석유코우스에 잔존하는 황함량은 0.057%가 된다.

이 외에 처리후에 석유코우스에 나타나는 큰 변화들은 Table 1에서 보는 바와 같이 표면적이 크게 증가하여(약 300배) 포면적인 황성탄 이상의 표면적을 갖게 되었다. 표면적의 증가와 황의 제거율은 밀접한 관계를 가지며 황이 일정수준 이상 제거되어야 표면적이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 외에 진밀도(true density)가 증가하여 소성코우스와 동일한 용도로 사용할 수 있게 되었으며 발열량이 감소하였다.

3-2. TGA를 이용한 가스화의 정성적 해석

Fig. 2에 각 시료에 대한 TGA 분석결과를 나타내었다. Fig. 2a는 가성소다의 열분석도이며 Fig. 2b, c는 가성소다와 석유코우스를 4:1로 혼합한 시료를 550 °C와 700 °C까지 승온하면서 얻은 열분석도이다. Fig. 2b, c에는 분석 중에 가스를 채취한 시간이 점으로 표현되어 있으며 이때 채취한 가스를 GC로 분석하여 이들 중에서 대표적인 결과를 그림에 같이 나타내었다.

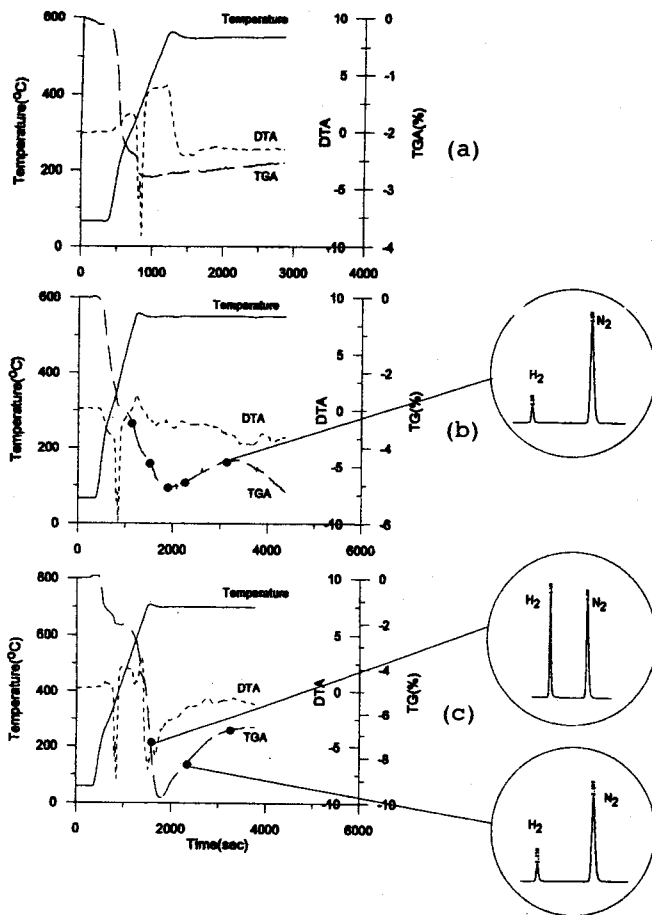


Fig. 2. TGA thermogram for the caustic and caustic/coke mixtures. (Chromatograms for the gases sampled at typical gasification time are included)

Fig. 2a의 가성소다의 경우를 보면 승온과정에서 가성소다가 갖고 있던 약 2.5%의 수분을 방출한 뒤 350°C부근에서 용융되면서 흡열 DTA peak을 보이고 있다. 참고로 가성소다의 용융온도는 320°C인데 350°C에서 용융점이 나타나는 것은 승온속도가 30°C/min로 빠르기 때문이다. 가성소다의 경우에는 이 외에 온도에 따른 특이한 변화는 없으며 1,200초 부근에서 보이는 흡열 DTA peak은 승온이 끝나는 과정에서 보이는 전기적 특성일 뿐이다.

Fig. 2b, c를 보면 Fig. 2a와 같이 수분의 증발에 의한 무게감량이 먼저 보이고 곧바로 가성소다의 용융 DTA peak이 보인 후 550°C와 700°C에서 각각 약 2%와 8% 정도의 무게감량을 보이고 있으며 무게감량후 곧바로 각 온도에서 0.5%와 3% 정도의 무게증가를 보이고 있다.

무게감량 부분이 가스화가 진행되는 부분인데 같이 나타낸 GC 분석결과에서 보는 바와 같이 이때 방출되는 가스는 임의로 주입한 질소를 제외하면 대부분이 수소로 밝혀졌으며 그림에서 보는 바와 같이 무게증가를 보이고 있는 부분에서도 적은 양이지만 수소는 계속해서 생산된다. Fig. 2c의 700°C의 경우에는 무게감량 부분에서 생산되는 수소의 양이 매우 많고 무게감소 속도도 550°C에 비해서 매우 빠른 것으로 나타나고 있다.

무게감량이 진행된 후 곧바로 나타나는 무게 증가는 생성가스 중에 존재하고 있는 소량의 이산화탄소를 가성소다가 흡수하여 카보네이트를 만들기 때문이며 또 하나 가능한 이유는 질소가스 중에 소량 존재하는 산소가 석유코크스의 탄소와 반응하여 이산화탄소를

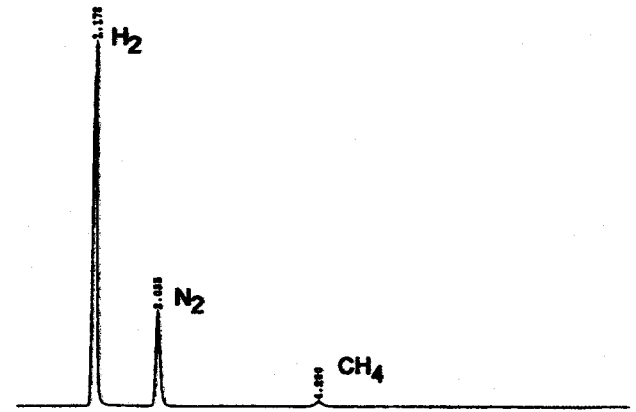


Fig. 3. Typical chromatogram for the evolved gas.

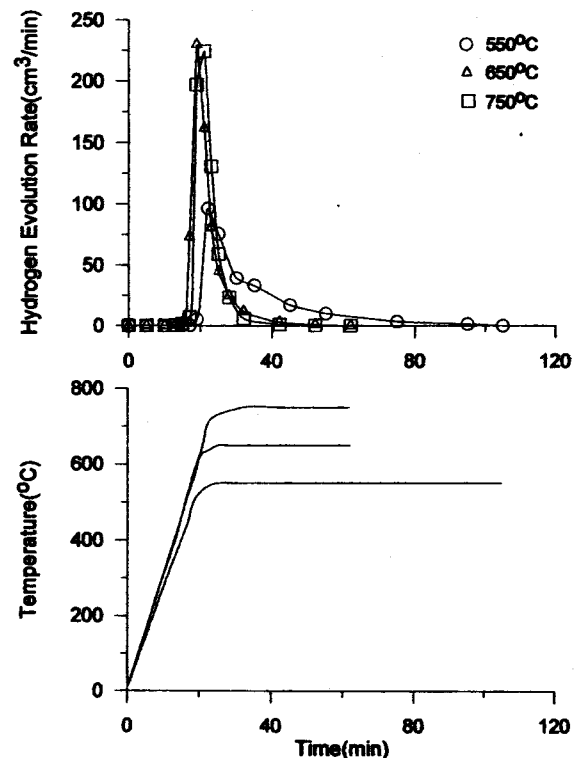


Fig. 4. Comparison of hydrogen evolution rates for the coke treated with different temperature.

(Caustic to coke ratio=4, non-isothermal condition, temperature profiles are shown below)

만들고 이들이 가성소다에 흡수되기 때문이다. 이산화탄소에 의한 가성소다의 카보네이트로의 전환과 이에 의한 무게증가는 TGA를 이용하여 검증된 현상이다.

TGA 결과에서 보여주고 있듯이 무게증가를 보이고 있는 부분에서도 계속해서 수소가 관측되는 것은 다른 촉매가스화와는 달리 가성소다를 이용한 경우에는 TGA를 이용하여 정량적으로 가스화를 해석하는 것이 매우 어렵다는 것을 의미하며 특히 가성소다가 TGA를 부식시킬 위험이 매우 크기 때문에 TGA로는 정성적인 연구만 수행하였다. 따라서 정량적 분석은 직접 시간에 따른 가스의 채취 및 분석에 의존하였다.

3.3. 가스화의 정량적 해석

가스화의 정량적 해석을 위해 Fig. 1과 같은 장치에서 실험한 결과 채취된 가스 중에서 대표적인 경우의 chromatogram을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 가장 앞의 peak이 수소를 나타내며 두 번째는 질소를, 그리고 세 번째 peak인 머무름 시간 4.28의 peak은 메탄을 나타낸다. 질소는 실험 중에 연소를 방지하기 위해 주입한 것이므로 이를 가스 조성에서 뺀 경우 수소의 농도가 매우 높다는 것을 짐작할 수 있다.

참고로 CO, CO₂ 그리고 H₂S는 검출되지 않았다. 채취가스 중에 CO, CO₂가 존재한다면 현재의 GC 분석조건에서는 머무름시간이 각각 2.38과 6.87에서 나타나야 하며 질소와 메탄 사이 그리고 메탄 이후에 각각 나타나야 한다. 시간에 따라 채취하여 분석한 것 중에 일부의 결과에서는 CO와 H₂S가 소량 검출되는 경우도 있었으나 CO의 경우에는 1% 미만이고 H₂S의 경우에는 그 양이 20-50 ppm 정도 이어서 전체 발생가스 중의 양으로 환산하면 ppm으로도 나타낼 수 없을 정도의 소량이었다.

Fig. 4에 caustic/coke 비 4에서 각 실험온도까지 승온 및 환온과정에서 채취한 가스 중에 수소를 분석하여 시간에 따른 수소의 발생속도를 비교하였으며 승온 profile을 같이 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 550°C까지 승온하는 과정에서는 500°C 이상이 되면서 수소가 발생하기 시작하여 다른 온도에 비해 낮은 속도로, 그리고 오랜시간 동안 발생하는 것을 알 수 있다. 650°C와 750°C의 경우에는 550°C에 비해 발생속도가 매우 빠른 것을 알 수 있는데 이들 두 온도에서는 큰 차이가 없으며 약 600°C부근에서 최대값을 갖는 것을 알 수 있다. 이 결과에서 알 수 있는 것은 수소를 생산하기 위해서 700°C 이상으로 온도를 올릴 필요가 없다는 것이다.

Fig. 5에 온도 650°C에서 caustic/coke 비에 따른 실험을 수행한 결과 수소발생속도를 비교하였다. 수소가 발생되기 시작하는 시간은 ratio에 따라 큰 차이가 없는 것을 알 수 있으며 단지 발생량이 ratio가 클수록 많다는 것을 알 수 있다.

Table 2에 각 조건에서 생산된 가스를 모두 분석하여 전체량을 비교하였으며 각 인자에 따른 배출경향을 보기 위해 수소와 메탄에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 caustic/coke 비 4에서 발생하는 수소는 온도에 관계없이 약 1.4 리터 정도인 것을 알 수 있으며 Fig. 6에서 보는 바와 같이 caustic/coke 비가 작아 지면서 배출되는 수소의 양이 작아지는 것을 알 수 있다. 온도에 따른 수소의 배출은 일정한 경향을 보이지는 않으나 650°C에서 가장

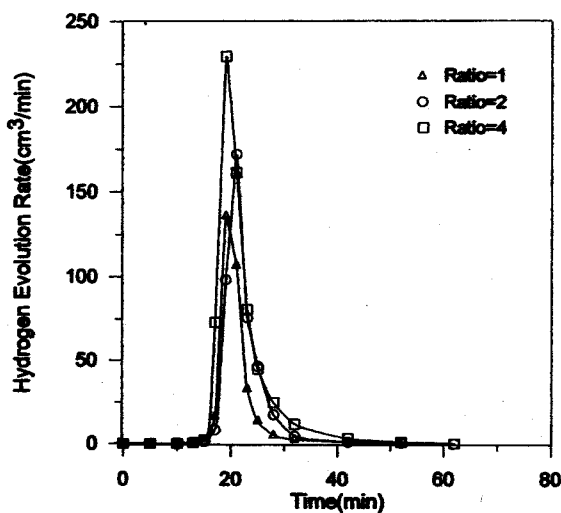


Fig. 5. Comparison of hydrogen evolution rates for the cokes treated with different caustic to coke ratio. (Operation temperature=650°C)

Table 2. Major compounds in gases evolved from the desulfurization of petroleum cokes (in cm³/g of petroleum cokes)

Compounds	Temperature(°C)	Caustic/Coke		
		1	2	4
H ₂	550	459	736	1,461
	650	663	942	1,428
	750	521	680	1,418
CH ₄	550	19	29	35
	650	39	43	47
	750	36	26	34

H₂S, CO: minor. CO₂: not detected.

많은 양의 수소가 발생되는 것을 알 수 있는데 이는 석유코크스가 700°C 이상에서는 일부 용융되면서 뭉치는 경향을 갖기 때문에 이 온도 이상에서는 반응성이 낮아지기 때문으로 판단된다. 그리고 caustic/coke 비가 증가할수록 온도에 따른 영향이 보다 적은 것을 알 수 있다. 수소배출량이 온도 보다는 caustic/coke 비에 더 크게 의존하는 것은 수소 발생이 식 (1)에서와 같이 코크스 보다는 NaOH에서부터 비롯되기 때문이다.

메탄은 caustic/coke 비에 따라 조금 증가하며 온도에 따라서는 큰 경향을 보이지 않고 있는데 메탄의 발생은 주로 휘발분 및 타르성분에 의존하기 때문에 온도나 caustic/coke 비와 상관성을 갖지는 않는다. 메탄은 평균적으로 약 30-40 cm³이 배출되고 있으며 이로부터 수소의 순도를 계산하면 평균 96%이다.

3.4. 가스화 반응기구

고체연료로부터의 가스화소다에 의한 수소 생산은 Yamashita와 Ouchi[19-21]가 제안한 가스화 반응기구에 의해 전체적으로 지배되어 진다. 그러나 석유코크스로부터의 수소 생산은 Yamashita와 Ouchi

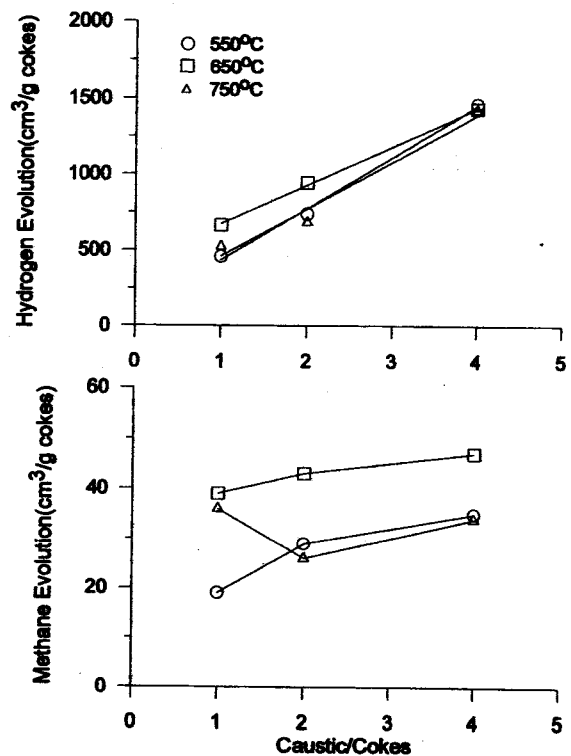
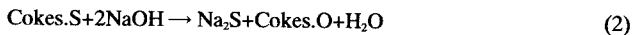


Fig. 6. Trend of gas evolved with different caustic to coke ratio and temperature.

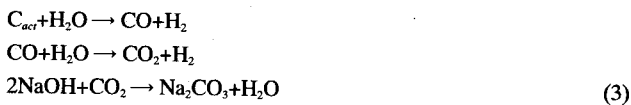
[20]가 사용한 석탄으로부터의 수소 생산과 두 가지 면에서 차이를 가질 수 있다.

하나의 이들이 사용한 석탄은 대부분 황함량이 적은(<0.5%) 것들인 반면 본 연구에서 대상으로 하고 있는 석유코크스는 황함량이 6%를 넘는 고유황 연료이다. 황함량 6%는 시료의 조성에서 매우 큰 부분을 차지하는 것이다. 따라서 이들이 탈황되는 과정에서 앞의 Table 1에서 보는 바와 같이 처리후 석유코크스의 표면적을 보편적인 활성탄 이상으로 증가시키고 이들 활성화된 탄소가 가스소다와의 반응에 보다 많이 참여할 수 있다. 참고로 석탄의 경우에도 가스소다로 처리하면 표면적이 증가하나 석유코크스에 비교하면 평균 50-70% 수준이며 낮아지는 경우도 있다[15, 16].

또 하나는 황의 제거과정에서 만들어진 수분이 수소 생산에 영향을 미칠 수 있다. 석유코크스에 존재하는 황은 대부분 메르캅탄(mercaptan), 티오펜(thiophenes)과 같은 유기황이다. 특히 석유코크스에는 티오펜류의 황이 거의 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있는데[22] 이는 방향족 고리에 연결되어 있다. 이들 황이 가스소다에 의해 제거되는 과정은 다음의 메카니즘을 따르며 이때 수분이 생성된다[23].



가스소다와 석유코크스의 황이 반응하여 Na_2S 를 만들고 황이 있던 자리는 열린고리 상태가 되어 산소와 결합하거나 또는 빈 공간이 만들어 진다. 이 반응은 매우 빨라서 온도가 500°C 이상이 되면 10분 이내에 완료되는 것으로 알려져 있다[17]. 이때 탈황과정에서 만들어진 수분[식 (2)]과 활성화된 탄소가 다음과 같은 가스화 반응을 일으킨다.



Yamashita와 Ouchi[19-21]가 제안한 가스화 반응기구[식 (1)]는 NaOH(s) 와 C(s) 의 고-고 반응이지만 위의 (3)식은 고-기 반응이므로 고-고 반응에 비해 빠를 수 있으며 특히 탄소가 매우 활성화되어 있어서 더욱 그렇다. 실제로 황을 6% 함유하고 있는 경우 이 황이 제거되면서 생성되는 수분[식 (2)], 그리고 이 수분에 의해 만

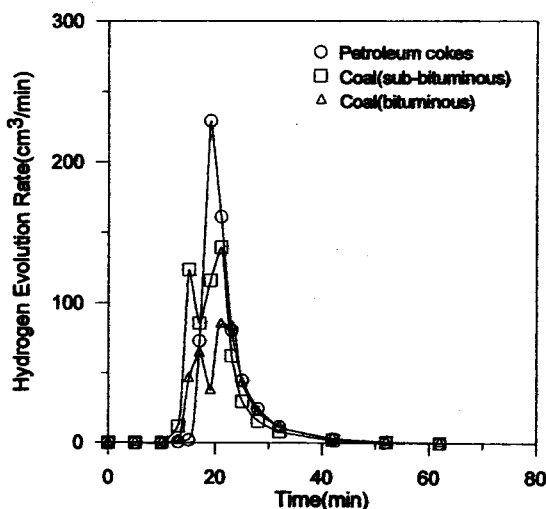


Fig. 7. Comparison of hydrogen evolution rates for the high sulfur petroleum cokes, medium sulfur sub-bituminous coal and low sulfur bituminous coal.

들어지는 수소의 양을 계산해 보면 최대 $80 \text{ cm}^3/\text{g cokes}$ 로써 이 양은 Table 2의 각 조건에서 생산된 수소량의 5-17% 수준이다.

석유코크스로부터 탈황이 진행되면서 황은 Na_2S 로 되기 때문에 가스화에 참여하지 않아 가스 중에는 H_2S 가 거의 없으며 탈황 중에 활성화된 탄소가 수분과 반응하여 CO 와 수소를 만들고 다시 CO 는 수분과 반응하여 CO_2 와 수소를 만든다. 이때 만들어진 CO_2 는 가스소다에 빠르게 흡수되어 Na_2CO_3 를 만들기 때문에 가스 조성 중에는 없는 것이다.

석유코크스에서 수소화 반응기구가 식 (2)의 탈황에 이어지는 식 (3)의 활성화탄소와의 반응이 추가되고 또한 (1)식에 의한 반응에서도 활성화된 탄소가 가스소다와의 반응에 영향을 미친다면 황 때문에 오히려 가스화가 많이 진행된다고 보아야 한다. 이를 확인하기 위해 Yamashita와 Ouchi[20]가 사용한 석탄과 유사한 등급의 유연탄(황함량 0.72%) 그리고 중국에서 수입한 고유황 준역청탄(황함량 3.51%)을 석유코크스 처리조건과 같게 하여 650°C , caustic/coke 비 4에서 실험하였다. 결과를 Fig. 7에 나타내었으며 이때 발생한 가스를 분석하여 Table 3에 나타내었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 황함량이 많은 순서대로 수소 발생속도가 큰 것을 알 수 있으며 Table 3에서 보는 바와 같이 전체생산량도 순서대로 차이를 보여 저유황 유연탄인 경우에는 석유코크스의 66%, 고유황 준역청탄인 경우에는 석유코크스의 약 91% 정도 수소가 생산된 것을 알 수 있다.

또한 Table 3에서 알 수 있는 것은 석유코크스의 부분가스화 과정에서 주어진 조건에서는 CO 가 생산되지 않지만 석탄의 경우에는 CO 가 관측되고 있는데, 이는 가스소다 존재하에서 아스팔트가 석탄보다 높은 온도에서 CO 를 생산한다는 Yamashita와 Ouchi[20]의 결과와 일치하는 것이다. 그러나 특별한 규칙은 발견하지 못하였으며 Yamashita와 Ouchi[20] 역시 CO 생산에 대해서는 일정한 규칙을 발견하지는 못하였다.

Fig. 7에서 보면 석탄의 경우에는 수소 생성이 두 개의 peak을 갖는 것을 알 수 있다. 앞의 것은 반응성이 강한 메틸렌계열의 탄화수소로부터, 그리고 뒤의 것은 탄화과정에서 만들어지는 방향족 탄화수소로부터 비롯된다[19, 20]. 석유코크스의 경우에 peak이 하나인 것은 석유코크스는 메틸렌 계열보다는 방향족 탄화수소로 주로 이루어졌음을 의미한다.

동일한 황을 함유하고 있는 석탄에서 Yamashita와 Ouchi[19, 20]의 연구결과와 같이 등급에 따라 수소의 생산량이 차이가 나는 것은 탄화과정에서의 방향족성(aromaticity)의 증가와 깊은 관련이 있으며 탄화와 방향족성의 관계에 대해서는 많은 연구결과가 발표되어 있고[18, 24-26] 이를 이용하여 설명이 가능하나 이는 본 연구에서 다루는 부분이 아니므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

가스화 결과는 식 (1)이거나 식 (3)이거나 관계없이 카보네이트의 생성으로 이어지는데 이를 확인하기 위해서 처리후 세정용액내의 카보네이트(Na_2CO_3)농도를 선택적 이온전극(CO_2 SIE: Selective Ion Elec-

Table 3. Amount of the gases evolved from various kinds of fuel having different sulfur content(sulfur content: petroleum cokes 6.35 %, sub-bituminous coal 3.51 %, bituminous coal 0.72 %)

	Petroleum cokes	Chinese sub-bituminous coal	Australlian bituminous coal
Hydrogen	1,428	1,301	951
Methane	47	34	24
Carbon monoxide	-	181	13.4

650°C , caustic/coke=4

trode)을 이용해서 측정하였다. Caustic/coke 비 4에서 실험한 결과에 대해 분석한 결과 사용한 가성소다의 약 37%가 카보네이트로 전환되는 것을 확인하였다. 이 양은 생산된 수소의 양과 이것으로부터 계산한 카보네이트 양과 일치하는 양이다.

4. 결 론

황을 6% 이상 함유하고 있는 고유황 석유코우크스로부터 가성소다 용융침출에 의한 탈황과정에서 부분적으로 이루어지는 가스화에 대한 연구를 수행하였다. 연구결과 탈황조건인 550 °C 이상, caustic/coke 비 1-4에서 약 0.6-1.4 L/g cokes의 수소가 순도 96% 이상으로 생산되는 것을 알 수 있었다. 이는 저유황 석탄으로부터 가성소다를 이용하여 얻어지는 수소량보다 약 1.5배 큰 것이다. 석유코우크스로부터 탈황과정에서 생산되는 수소량이 많은 것은 석유코우크스가 갖고 있는 유기황이 탈황되는 과정에서 만들어진 황성탄소가 가스화에 주로 참여하였기 때문이다. 즉 황함량이 많을수록 수소 발생량이 많아지게 되는 것이다. 수소 발생량은 caustic/coke 비에 따라 증가하였으며 발생속도는 온도에 비례하였다.

감 사

본 연구는 통상산업부와 에너지자원기술개발지원센터에서 지원하는 청정에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sze, M. C. and Bauer, W. V.: *Oil and Gas J.*, Jan., **22**, 64(1979).
2. Vrvanovic, Z.: *High Temp.-High Press.*, **13**, 167(1981).
3. Vrvanovic, Z.: *High Temp.-High Press.*, **15**, 107(1983).
4. Mason, R. B.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**(9), 1027(1959).
5. Parmar, B. S. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 185 (1977).
6. Mochida, I., Marutsuka, T., Korai, Y. and Fujitsu, H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 30(1986).
7. Mochida, I., Marutsuka, T., Furuno, T., Korai, Y. and Fujitsu, H.: *High Temp.-High Press.*, **19**, 545(1987).
8. Mochida, I., Furuno, T., Fujitsu, H., Oyama, T. and Fujimoto, K.: *Fuel*, **67**, 678(1988).
9. Saha, C. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, 211(1995).
10. Hall, E. S. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 418(1982).
11. George, Z. H. and Schneider, L. G.: *Fuel*, **61**, 1260(1982).
12. Ityokumbul, M. T. and Kasperski, K. L.: *Fuel Process Technol.*, **37**, 281(1994).
13. Ityokumbul, M. T.: *Fuel Process Technol.*, **38**, 127(1994).
14. Ityokumbul, M. T.: *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 370(1994).
15. Lee, S. H. and Shon, E. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**(3), 376 (1994).
16. Lee, S. H., Shon, E. K. and Park, S. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**(6), 675(1995).
17. Han, W., Lee, S. H., Park, C. S. and Yang, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**(1), 77(1997).
18. Lee, S. H. and Shon, E. K.: *Fuel*, **76**(3), 241(1997).
19. Yamashita, Y. and Ouchi, K.: *Carbon*, **20**(1), 41(1982).
20. Yamashita, Y. and Ouchi, K.: *Carbon*, **20**(1), 47(1982).
21. Yamashita, Y. and Ouchi, K.: *Carbon*, **20**(1), 55(1982).
22. Al-Haj-Ibrahim, K. and Morsi, B. I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1835(1992).
23. Tsai, S. C.: "Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization", Chapter 5, Elsevier Publishing Co., NY, 1982.
24. Mochida, I., Nakamura, E. and Maeda, K.: *Carbon*, **13**, 489(1975).
25. Mochida, I., Nakamura, E., Maeda, K. and Takeshita, K.: *Carbon*, **14**, 123(1976).
26. Patrick, J. W. and Walker, A.: *Fuel*, **70**, 465(1991).