

무기이온교환제를 이용한 알칼리 금속이온 제거

하지원 · 이광복 · 이시훈 · 이영우* · 김종남†

한국에너지기술연구원 화학공정연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2007년 9월 20일 접수, 2007년 11월 15일 채택)

Removal of Alkali Metal Ion using Inorganic Ion Exchanger

Ji-Won Ha, Kwang Bok Yi, Si Hyun Lee, Young-Woo Rhee* and Jong-Nam Kim†

Chemical Process Research Center, Korea Institute Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 20 September 2007; accepted 15 November 2007)

요 약

석탄을 가스터빈에 직접 사용하여 발전 효율을 높이고자 용매추출법으로 회분이 제거된 청정석탄 제조공정이 개발되고 있다. 용매추출에 의해 생산된 청정석탄에는 미량의 알칼리금속이온이 들어있어서 연소시에 터빈 날개의 부식을 일으킬 수 있다. 이 연구에서는 청정석탄 제조공정의 알칼리금속이온 제거를 위하여 무기이온교환제인 α , β -인산금속산화물들(ZP: $Zr(HPO_4)_2$, TP: $Ti(HPO_4)_2$, ZTP: $ZrTi(HPO_4)_4$, ZITP3: $Zr_{0.25}Ti_{0.75}(HPO_4)_4$, Z3T1P: $Zr_{0.75}Ti_{0.25}(HPO_4)_4$)과 H-Y 제올라이트를 제조하여 수용액 및 석탄이 용해된 고온의 유기용매(N-methyl-2-pyrrolidone)에서 나트륨 이온 제거 특성을 비교 분석하였다. β 형태의 인산금속산화물들은 모사 수용액(Na^+ Conc. 100 ppmw)에서 α 형태에 비해 높은 이온교환용량을 가지고 있으며 H-Y 제올라이트에 비해서도 높은 나트륨 이온 제거용량을 보여주었다. 이온교환매체가 고온의 유기용매(Na^+ Conc. 12 ppmw in NMP)일 경우에는 H-Y 제올라이트의 나트륨이온 제거율은 300 °C까지 90% 이상이었으나, 그 이상의 온도에서는 50% 가량으로 급격히 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나 β 형태의 인산금속산화물들은 여러 온도조건(250~400 °C)에서 90% 이상의 제거율을 나타내었고 강산용액을 이용한 재생 후에도 최초 실험과 유사한 나트륨 이온 제거율을 보여주었으며 그 중 가장 높은 제거율을 나타낸 $Zr_{0.75}Ti_{0.25}(HPO_4)_2$ 는 알칼리 금속이온 제거공정에 가장 적합한 무기이온교환제로 판단된다.

Abstract – Currently, Ash-free clean coal producing process by solvent extraction is under development. The produced ash-free clean coal can be directly combusted in a gas turbine which results in substantial improvement of power generation efficiency. However, the clean coal produced by the solvent extraction still contain trace amount of alkali metal which may cause corrosion on turbine blades during the direct combustion. In present work α, β -metal (Zr and Ti) phosphates and H-Y zeolite were synthesized and their ion exchange characterizations were investigated for the application on alkali metal removal for clean coal production. Na^+ ion removal capacities of the metal phosphates and H-Y zeolite were measured and compared in both aqueous solution (100 ppmw, Na^+) and coal dissolved N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 12 ppmw Na^+) at elevated temperature. In aqueous solution, the β form metal phosphates showed very high ion exchange capacities compared to α form. β form metal phosphates also showed higher Na^+ removal capacities than H-Y zeolite. In ion exchange medium of NMP, all the α form metal phosphates showed over 90% of Na^+ ion removal efficiency in the temperature range of 200 to 400 while that of H-Y zeolite decreased as a half when the temperature was over 350. In addition, the regenerated metal phosphates by acid treatment showed no sign of degradation in Na^+ removal efficiency. Among the metal phosphates used, $Zr_{0.75}Ti_{0.25}(HPO_4)_2$ showed the best performance in Na^+ removal and is expected to be the most suitable inorganic ion exchanger for the alkali metal removal process.

Key words: Ash-free Coal, Na^+ Ion Removal Capacity, Metal Phosphate, H-Y Zeolite

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jnkim@kier.re.kr

1. 서 론

최근 일본과 한국에서 자원 확보와 환경친화적인 에너지 개발을 위하여 저급석탄을 개질하여 청정석탄을 제조하는 기술이 연구되고 있다. 이 기술은 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 1MN(1-methylnaphthalene), 그리고 LCO(light cycle oil)와 같은 유기용매를 사용한 고온고압(250~400 °C, 대략 10 bar) 용매추출법으로 석탄 내의 가스성분만을 추출하고 건조시켜 회분이 200 ppm 이하로 제거된 석탄(ash-free coal)을 제조하는 공정이다[1-3]. 제조된 청정석탄을 발전설비의 가스터빈 내에서 직접 연소시키면 석탄의 높아진 에너지 밀도에 의해 20% 이상의 연소효율이 향상되어 이산화탄소 배출량을 20% 줄이는 효과를 얻을 수 있다.

그러나 용매를 사용하여 석탄에서 가스성분을 추출하면 10 ppm 내외의 알칼리금속이온(Na^+ , K^+)이 생산물 내에 여전히 잔존하여 연소 후 가스터빈에 스케일링과 부식을 유발할 수 있으므로 터빈의 안정적인 장기 운전을 위해서 알칼리금속이온을 0.5 ppm 이하로 제거하여야 한다[4]. 이 회분 제거 석탄 제조 공정은 고온, 고압의 용매 추출공정, 알칼리금속이온 제거공정, 건조 및 용매 회수공정으로 이루어져 있다. 알칼리금속이온 제거공정은 열손실을 낮추고 석탄 개질공정의 운전효율을 높이기 위해 고온고압의 용매추출공정과 동일한 조건의 유기용매 내에서 이루어져야 한다. 온도와 압력이 추출공정의 조건에서 벗어나 낮아지면 일부 석탄의 가스성분과 유기용매의 상 분리가 일어나 이온교환을 통한 효과적인 알칼리금속이온 제거는 어렵다.

이 연구에서는 고온고압의 용매에 의해 추출된 석탄 내의 알칼리금속이온(Na^+)을 용매추출과 동일한 조건에서 이온교환제를 이용하여 제거하였다. 일반적으로 알칼리금속이온 제거에 양이온교환수지가 널리 쓰이고 있으나 양이온교환수지는 150 °C 이상에서는 분해가 일어나고[5], 유기용매 내에서도 즉시 분해되어 석탄용매추출의 조건에서는 이온교환성능을 기대하기 어렵다. 따라서 이 연구에서는 고온고압에서 견딜 수 있으며 유기용매에 내성을 지니는 무기이온교환제인 인산금속산화물들(zirconium phosphate, titanium phosphate, zirconium titanium phosphate)을 제조하였다[6-8]. 일본의 청정석탄 제조공정연구(hyper coal project)에서는 H-Y 제올라이트를 이용하여 알칼리금속이온을 제거하고 있으며[9], 이 연구에서 제조된 인산금속산화물들과 H-Y 제올라이트에서의 나트륨이온교환량을 비교하였다. 먼저 무기이온교환제의 사용 가능성을 확인하기 위하여 무기이온교환제를 수용액에 분산시켜 염기성 용액의 첨가에 따른 pH 측정에 의해 이온교환용량을 확인하였고, 나트륨이온이 함유된 모사수용액에서 금속이온 제거실험을 수행하였다. 그리고 유기용매 내에서 이온교환 성능을 평가하기 위하여 고온고압의 오토클레이브 내에서 인도네시아산 저급석탄(kideko coal)을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해시킨 용액에서 전처리 된 인산금속산화물들과 H-Y 제올라이트를 이용하여 다양한 온도(250~400 °C)에서 나트륨이온 제거 능력을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 무기이온교환제 제조

2.1.1. 인산금속산화물

이소프로판올 내에 메탈프로폭사이드 75 wt%가 포함된 용액을

Table 1. Composition of metal phosphates

Inorganic ion exchanger	Metallic ratio	Molecular formula
ZP	Zr:Ti=1:0	Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
Z3T1P	Zr:Ti=0.75:0.25	Zr _{0.75} Ti _{0.25} (HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
ZTP	Zr:Ti=0.5:0.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} (HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
Z1T3P	Zr:Ti=0.25:0.75	Zr _{0.25} Ti _{0.75} (HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
TP	Zr:Ti=0:1	Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O

Aldrich에서 구입하였으며 준비된 메탈프로폭사이드 용액을 5 wt% 인산수용액(Aldrich)에 스포이드를 사용하여 인과 금속원소의 비가 2:1 이 될 때까지 서서히 떨어뜨렸다. 메탈프로폭사이드 용액이 인산수용액에 가해지는 동안 전체용액은 교반되었으며, 메탈프로폭사이드 함량이 늘어나면서 겔을 형성하였다. 형성된 겔은 2시간 동안 상온에서 방치된 후 잉여용액은 필터를 통해 걸러졌다. 이렇게 얻어진 펠트케이크를 75 °C에서 20시간 동안 건조시킨 뒤 인산금속산화물들의 분말을 얻었고, 200 °C에서 2시간 동안 산소분위기에서 열처리하여 최종 생성물을 얻었다. 첨가하는 금속의 종류에 따라 원하는 인산금속산화물들을 얻을 수 있었으며, Zr_{1-x}Ti_x(HPO₄)₂·H₂O의 경우 Zr과 Ti의 비율을 1:0, 0.75:0.25, 0.5:0.5, 0.25:0.75 그리고 0:1로 조정하여 얻어진 화합물은 각각 ZP, Z3T1P, ZTP, Z1T3P 그리고 TP라고 명명하였다. 얻어진 인산금속화합물들의 조성과 분자식을 Table 1에 나타냈다.

2-1-2. H-Y 제올라이트

H-Y 제올라이트는 비교적 간단한 열처리에 의해 얻어졌다. NH₄-Y 제올라이트를 Aldrich에서 구입하였고, 공기분위기의 가열로에서 3 °C/min으로 400 °C까지 승온시켜 NH₃를 기화시킨 후 H-Y 제올라이트를 얻었다.

2-2. 무기이온교환제의 특성분석

제조된 인산금속산화물들의 결정구조를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, CuK αy: Rigaku D/Max 2000-Ultima plus)를 사용하여 X-선 회절도를 확인하였다. 모든 시료들을 먼저 75 °C에서 건조한 뒤 X-선 회절도를 얻었다. 그리고 온도에 따른 상 변화를 확인하기 위해 200 °C에서 건조된 각각의 시료에 대하여 X-선 회절도를 얻었다. 또한, 인산금속산화물들의 포스페이트 그룹 형성을 관찰하기 위해 75 °C와 200 °C에서 건조 및 열처리된 시료들과 2.3.2절의 고온고압의 석탄용해 유기용매 내에서 이온교환실험 후 재생된 시료들을 fourier transform 적외선 분광기(FT-IR, JAS FT/IR-6100 MIRacl ATR)를 사용하여 분석하였다.

2-3. 금속이온 제거 실험

2-3-1. 수용액 내 이온교환용량 측정

이 실험은 제조된 무기이온교환제들이 고온고압의 석탄용해 유기용매 내에서 사용되기 전 그들의 이온교환 성능을 확인하기 위한 것으로 첫 번째, 산세기 측정에 의해 나트륨이온 제거용량을 확인하였다. 각각의 이온교환제(75 °C에서 건조된 인산금속산화물들, H-Y 제올라이트) 0.5 g을 0.1 M 염화나트륨 수용액 50 cc에 넣고 30분 동안 교반한 후에 pH meter(TOA HM-60V)를 사용하여 초기 산세기를 측정하였다. 그 다음에 교반을 하면서 0.1 M 수산화나트륨수용액 1 cc/min로 용액의 pH가 중성인 7에 도달할 때까지 적정

하였다. 수산화나트륨 투여량을 이온교환제 단위무게당 나트륨이온 당량(Na^+ meq/g)으로 환산하여 이온교환용량을 측정하였다.

두 번째로는 무기이온교환제들의 실제 이온교환용량을 원자흡수 분광기(AAS, Shimadzu Co. ICPQ1000)로 측정하였다. 99.99 wt% NaOH(Aldrich) 0.1 g을 증류수 1 L에 용해시켜 나트륨이온농도 100 ppmw의 모사수용액을 제조하여 75, 200 °C에서 건조된 인산금속산화물들(ZP, TP, ZTP)과 H-Y 제올라이트 각각 1 g에 100 cc를 가하여 25 °C에서 2시간 동안 이온교환 시킨 후 여과하고, 여과액 내의 나트륨이온 농도를 원자흡수분광기로 분석하여 수용액상의 실제 이온교환량을 측정하였다.

2-3-2. 유기용매 내 이온교환용량 측정

석탄을 유기용매에 직접 용해하여 나트륨이온이 포함된 용액을 만들어서 무기이온교환제들의 이온교환량을 측정하였다. 교반기가 설치된 오토클레이브((주)일신오토클레이브) 장비를 사용하여 350 °C에서 인도네시아산 Kideko 석탄을 99 wt% NMP(Aldrich)에 용해시켜 [2] 나트륨이온농도 12 ppmw인 용액을 제조하였고, 이 용액에 무기이온교환제를 넣어서 이온교환 실험을 수행하였다. 이온교환이 끝난 용액의 나트륨이온농도는 원자흡수분광기로 분석하였다.

일반적인 시약에는 나트륨이온을 비롯한 미량의 불순물이 존재하기 때문에 합성된 인산금속산화물에도 미량의 나트륨이온이 존재할 것으로 예상된다. 따라서 이 실험에 사용되기 전에 인산금속산화물 합성과정에서 유입된 나트륨이온을 제거하는 전처리 작업을 수행하였다. 인산금속산화물들(ZP, TP, ZTP, ZIT3P, Z3T1P)과 4 M HCl 용액을 각각 1:100의 무게비로 혼합하여 25 °C에서 교반하면서 2시간 동안 이온교환 시킨 후 여과지에 의해 고액 분리하고 고체를 75 °C에서 건조시켜 전처리된 인산금속산화물을 제조하였다.

위와 같이 제조된 나트륨이온농도 12 ppmw인 유기 용매, 전처리된 인산금속산화물들(ZP, TP, ZTP, ZIT3P, Z3T1P)과 H-Y 제올라이트를 오토클레이브에 각각 1(무기이온교환제):150(유기용매)의 무게비로 넣고 250 °C, 300 °C, 350 °C, 그리고 400 °C의 온도에서 2시간 동안 100 rpm으로 교반하면서 이온교환 실험을 수행하였다. 그리고 인산금속산화물들의 재사용 가능성을 확인하기 위하여 사용된 인산금속산화물들을 에탄올로 세척하고, 이온교환 후 함유되어 있는 미량의 석탄성분을 제거하기 위해 500 °C에서 2시간 동안 산소분위기 로 열처리하였다. 열처리된 인산금속산화물들은 위의 전처리 실험과 동일한 방법으로 산으로 세정하여 나트륨이온을 제거한 후에 이온교환실험에 다시 사용하였다.

2-3-3. 유기용매 내 금속이온농도 분석

석탄용해 유기용매(NMP)의 나트륨이온 농도는 NMP와 석탄을 산화시켜 제거하고 남아 있는 금속이온을 물에 용해하여 원자흡수 분광기로 분석하였다. 2 g의 석탄용해 유기용매를 석영용기에 담고 고온용 오븐에 넣고, 2 cc/min의 산소를 오븐으로 불어넣으면서 오븐 온도를 600 °C까지 서서히(3 °C/min) 올렸다. 온도가 600 °C에 도달하면 2시간 동안 유지한 후 서서히 냉각시켰다. 이 용기에 증류수 20 g를 넣어 밀봉한 후 하루 동안 방치시킨 다음에 원자흡수 분광기로 나트륨이온 농도를 분석하였다.

이 방법의 신뢰성을 확인하기 위하여 Kideco coal 1 g에 함유된 나트륨이온 농도를 한국분석기술연구원에 의뢰하여 유도결합플라

즈마 원자방출분광 분석기(ICP-AES, Spectro Science Vision.)로 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 무기이온교환제의 특성분석

3-1-1. 인산금속산화물의 상 변화 확인

ZP, TP, ZTP, ZIT3P, Z3T1P에 대하여 X-선 회절도를 얻어 Fig. 1~3에 나타내었다. Fig. 1은 ZP, TP, 그리고 ZTP에 대하여 온도에 따른 상 변화를 관찰하기 위해 나타낸 것으로 75 °C에서 건조된 ZP의 경

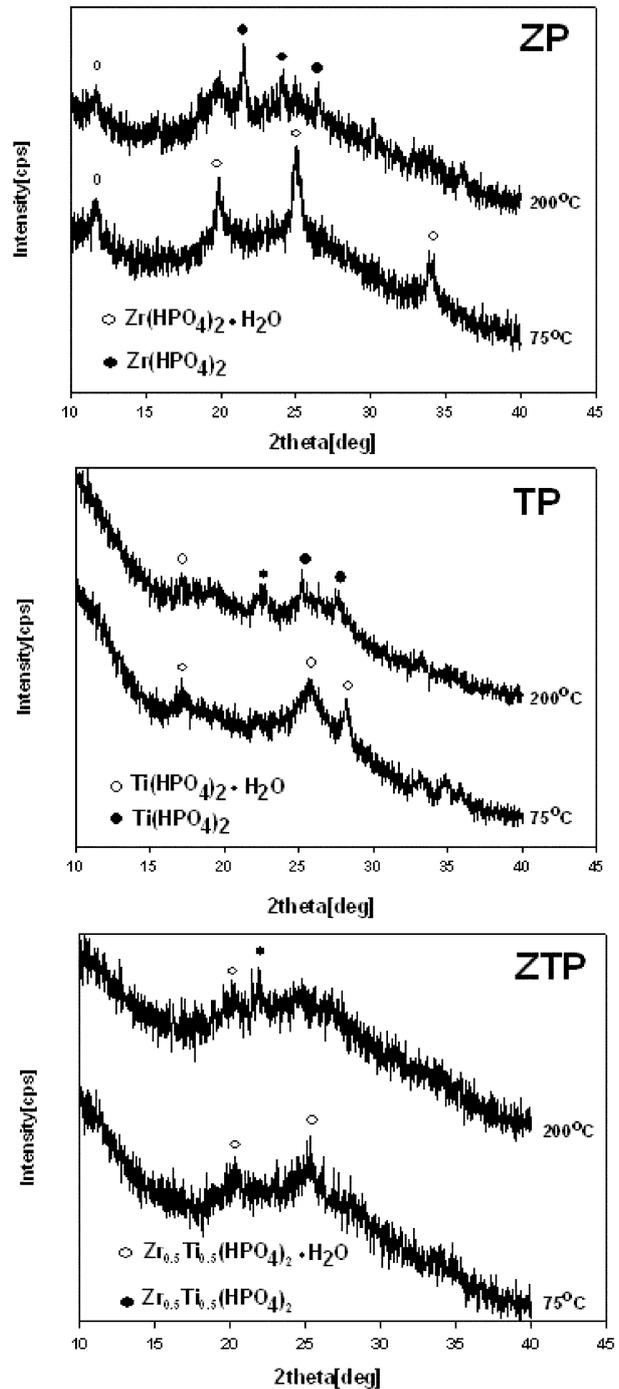


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for ZP, TP, and ZTP, dried at 75 °C and 200 °C.

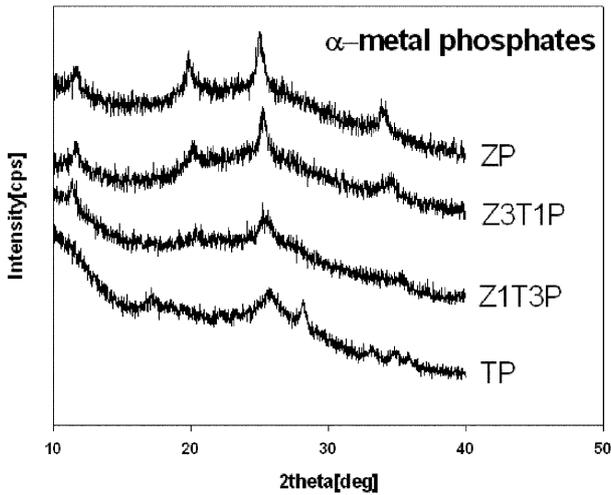


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for ZT, TP, Z1T3P, and Z3T1P, dried at 75 °C.

우 2 theta 값이 12°, 19°, 25°, 그리고 34.8°에서 4개의 특징적인 X-선 회절피크들이 관찰되었다. 이는 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 의 분자식을 가지고 있는 α -ZP의 특성피크들의 위치와 일치한다[10]. 200 °C에서 건조된 시료의 경우에는 2 theta 값이 12°에서의 피크는 그대로 잔존하고 22, 24, 26.5°에서 새로운 X선 회절피크가 나타났는데 이는 온도가 높아짐에 따라 α 에서 β 형태로 상이 변환되었기 때문이다 [6]. 그리고 TP에 대한 X선 회절피크들도 ZP의 회절피크들과 유사한 형태로 α 형태에서 β 형태로 변환되는 것이 관찰되었다. 한편, 75 °C에서 건조된 ZTP에서는 특징적인 피크들이 거의 나타나지 않아 결정화도가 매우 낮고 매우 작은 입자로 구성되어 있음을 확인하였다. 그러나 200°에서 건조된 시료에서는 새로운 작은 피크가 나타나는 것이 관찰되면서 이는 ZP, TP와 마찬가지로 상이 변환되는 것으로 판단된다. Z1T3P(Zr과 Ti 비율 0.75:0.25)와 Z3T1P(Zr과 Ti 비율 0.25:0.75)의 경우에도 Fig. 2, 3에서 나타난 바와 같이 위에서 확인된 ZP, TP의 피크들을 기준 값으로 정하여 건조온도별(75, 200 °C)로 특성을 분석하였다. 모든 Z1T3P, Z3T1P의 피크들은 ZP, TP, 그리고 ZTP와 유사하게 200 °C에서 건조된 시료에서 새로운 피

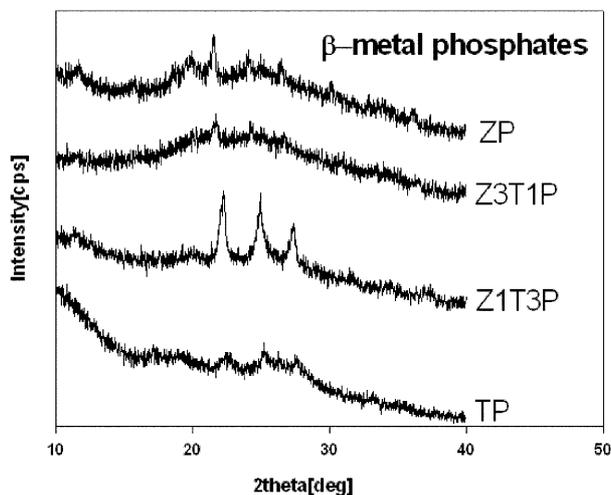


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for ZT, TP, Z1T3P, and Z3T1P, dried at 200 °C.

크들이 나타나는 것으로 보아 α 에서 β 형태로 변환한 것으로 판단된다. 또한 200 °C에서 건조된 Z1T3P의 경우에는 피크의 높이가 높고 너비가 좁아 결정화가 상대적으로 많이 이루어진 것으로 확인하였다. 그리고 Z1T3P, Z3T1P는 zirconium과 titanium의 혼합비에 따라 ZP, TP에 가까운 피크들로 구성되어 있다는 것을 확인하였다.

3-1-2. 인산금속산화물의 기능기 확인

75 °C와 200 °C에서 건조 및 열처리된 인산금속산화물들, 그리고 재생 처리된 인산금속산화물들을 적외선 분광기로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 75 °C에서 건조된 ZP의 경우 1,018 cm^{-1} 에서 얻어진 피크는 문헌[11]에서 조사한 바와 같이 PO_3 형태를 나타내고 있었다. 또한 1,620 cm^{-1} 영역에서 작은 피크가 관찰되었는데 이것은 시료에 포함된 물 분자 bending 밴드로 추정된다[11]. 나머지 75 °C에서 건조된 TP, ZTP, Z1T3P 그리고 Z3T1P의 경우에도 950 cm^{-1} ~1,009 cm^{-1} 영역에서 큰 피크가 나타나 ZP와 유사하게 포스페이트 그룹이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 반면, 200 °C에서 건조, 재생 처리된 인산금속산화물들은 동일한 영역에서 피크를 보여주면서 그 강도는 상대적으로 감소되는 경향을 보여주었다. 한편, 재생 처리된 인산금속산화물들의 스펙트럼에서는 동일 영역의 피크가 더욱 감소되는 것을 알 수 있는데 이는 재생 처리과정에서 고온(500 °C)의 열처리로 인해 상이 거의 모두 β 형태로 변환하였으며, 상온의 대기 중에 노출되었음에도 그 상이 유지된 것을 보여주었다.

3-2. 금속이온 수용액에서의 이온교환용량

3-2-1. 무기이온교환제의 이온교환 가능성 확인

Fig. 5에 나타난 바와 적정곡선의 pH 값이 7.0(중성)을 통과하는 지점을 종말점으로 정하여 α -인산금속산화물들과 H-Y 제올라이트의 나트륨이온 제거용량(Na^+ meq/g-ion exchanger)을 확인하였다. 따라서 Fig. 5의 적정곡선을 살펴보면 가장 높은 무기이온교환제는 Z1T3P이며 그 제거용량은 5.6 Na^+ meq/g에 달하였다. 일반적인 이온교환수지의 이온교환용량이 1~1.8 Na^+ meq/g[12]인 것을 감안하면 매우 높은 용량이다. 또한 TP, ZTP 역시 4.0 Na^+ meq/g 이상의 높은 용량을 보여주었으며 H-Y 제올라이트는 1.5 Na^+ meq/g인 상대적으로 낮은 용량을 보여주었다. 각 무기이온교환제의 이온교환용량은 다음과 같은 순서로 나타났는데, 25% Zr과 75% Ti가 혼합된 경우가 가장 높은 이온교환용량을 보인 이유는 더 검토가 필요하다.

$$ZP < HY < Z3T1P < ZTP < TP < Z1T3P$$

3-2-2. 상 변화에 따른 이온교환용량의 변화

α , β - ZP, TP, ZTP와 H-Y 제올라이트의 모사수용액(Na^+ 100 ppmw)에 의한 나트륨이온 제거용량(Na^+ mg/g)을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. α -인산금속산화물들 중 ZP, TP 경우에는 전술된 산도측정 결과와는 달리 나트륨이온을 전혀 제거하지 못하고, 오히려 수용액 내 나트륨이온 농도가 증가되는 현상을 보여 주었다. 이는 일반적인 시약에는 나트륨이온을 비롯한 미량의 불순물이 존재하기 때문에 이 실험에서 제조된 인산금속산화물에도 미량의 나트륨이 존재할 것으로 예상된다. 따라서 양이온 교환시에 층상구조의 α -인산금속산화물들이 그 구조를 유지하지 못하고, 붕괴되면서[11] 시료에 함유되어 있던 나트륨이 수용액상으로 용해되어 나온 것으로 판단된다. 그리고 α -ZTP의 경우에는 α -ZP, TP에 비해 상대적으로 수

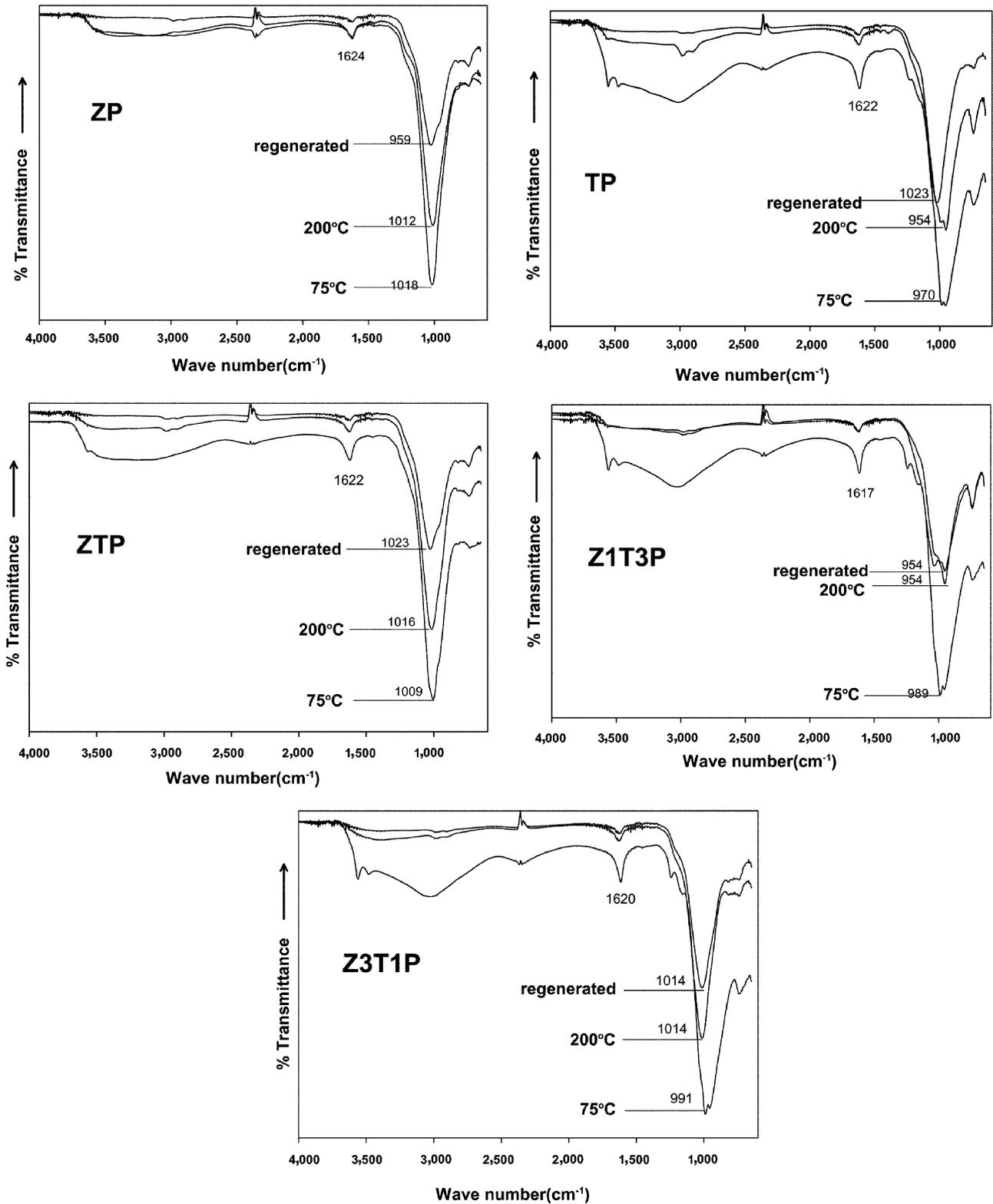


Fig. 4. FT-IR spectra of ZP, TP, ZTP, Z1T3P, and Z3T1P.

용액 내 안정한 형태로 존재하여 2 Na⁺ mg/g정도의 제거용량을 보여주었고, H-Y 제올라이트는 1.5 Na⁺ mg/g의 용량을 보여주었다. 이에 반해 β-인산금속산화물들의 경우에는 모두 α-인산금속산화물들에 비해 상대적으로 매우 높은 제거용량을 보여주었다. 이 중 β-ZP의 경우 Na⁺ 7.4 mg/g으로 가장 높은 제거용량을 보여주었다.

3-3. 석탄용해 유기용매 내 금속이온 제거 결과

Kideko 석탄 분말(1 g)을 ICP-AES에 의해 분석한 결과, 약 800 ppmw의 나트륨이온이 함유되어 있는 것을 확인하였다. Table 3은 Kideko 석탄 분말을 용매추출(350 °C) 후 얻어진 추출물과 잔류물을 2.3.3. 절에 기술된 방법으로 분석한 나트륨 이온 함유량으로

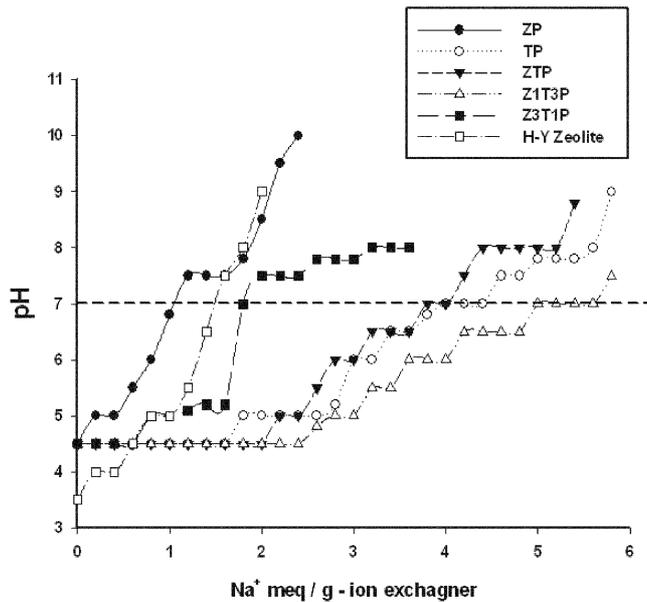


Fig. 5. Titration curves for inorganic ion exchangers.

Table 2. Na⁺ removal capacities for ion exchangers in aqueous solution

Inorganic ion exchanger	Sodium ion Conc. in tested solvents (ppmw)	Capacity (Na ⁺ mg/g-ion exchanger)
α - ZP	130	Not available
β - ZP	26	7.4
α - TP	160	Not available
β - TP	53	4.7
α - ZTP	80	2
β - ZTP	39.5	6.05
H-Y Zeolite	85	1.5

Table 3. Na⁺ concentration in extract and residue, after thermal solvent extraction

Sample	Na ⁺ concentration (ppmw)			
	Test 1	Test 2	Test 3	Average
350-extract	660	675	585	640
350-residue	100	130	190	140

ICP-AES analysis: Na⁺ 800 ppmw

서 ICP-AES의 분석치와 비교하여 이 실험에 사용된 나트륨 이온 농도 측정 방법의 신뢰성을 확인하였다.

그리고 석탄용해 유기용매 내에 용해된 미량의 나트륨이온을 이온교환에 의해 제거하는 이 실험의 특성 때문에 실험결과에 영향을 미칠 수 있는 요소를 완전히 제거하는 것이 필요하였다. 이에 3-2절에서 확인된 바와 같이 상대적으로 결정성이 높은 β-인산금속산화물들을 선정하여 전처리를 통해 시료 내 함유된 나트륨을 제거한 후 H-Y 제올라이트와 각각 고온반응기에서 여러 온도 및 압력 조건(250 °C-5 bar, 300 °C-8 bar, 350 °C-15 bar, 400 °C-18 bar)에서 사용하여 이온교환을 수행하였다. 이 때 압력은 별도로 조작되지 않았으며, 온도에 따른 용액의 증기압에 의해 얻어졌다. 이온교환 후 분석한 용액의 나트륨이온 농도를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 β-인산금속산화물들로 처리된 용액의 나트륨 이온 농도는 대체적으로 1 ppmw 이하로서 90% 이상의 나트륨이온 제거율을 보여주었다.

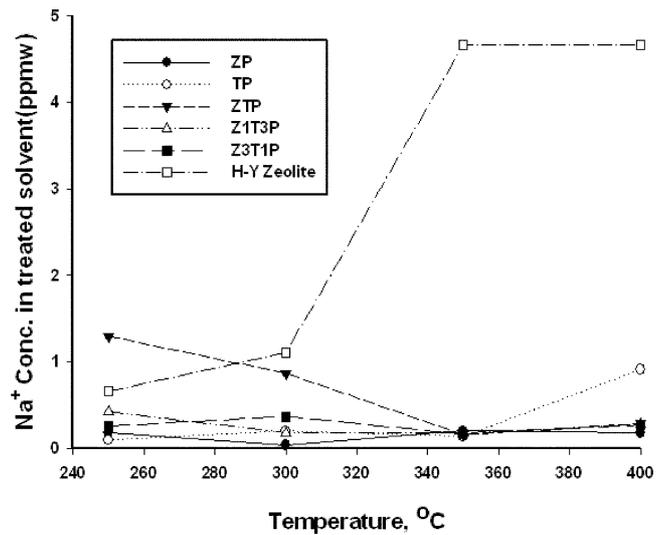


Fig. 6. Results for Na⁺ removal test in NMP using inorganic ion exchangers at various temperature.

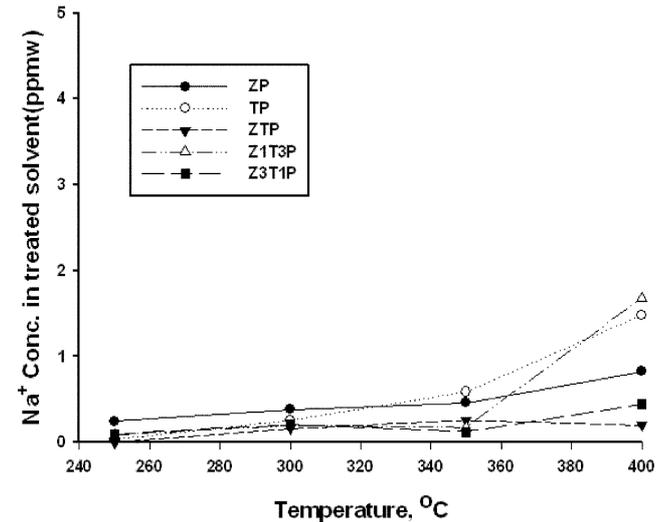


Fig. 7. Results for Na⁺ removal test in NMP using regenerated inorganic ion exchangers at various temperature.

그 중 모사수용액 상에서 가장 높은 제거용량을 보여주었던 ZP의 경우에는 300 °C 이상으로 온도가 증가함에도 0.5 ppmw 이하의 나트륨이온 잔류농도를 보여주었다. 이는 이전 공정인 용매추출공정의 추출수율이 300 °C 이상[2]에서 증가하는 것을 고려한다면 알카리금속이온 제거공정에 적합한 것으로 판단된다. 또한, Z1T3P, Z3T1P의 경우에도 0.5 ppmw 이하의 잔류농도를 보여주면서 응용가능성을 확인할 수 있었다. 그리고 ZTP의 경우에는 온도가 증가함에 따라 잔류농도가 0.5 ppmw 이하를 나타내면서 응용가능성을 보여주었다. TP의 경우에는 350 °C 이상에서 잔류농도가 조금 증가한 경향을 보여주었다. 이에 반해 H-Y 제올라이트의 경우에는 300 °C에서 잔류농도가 서서히 증가하면서 350 °C 이상에서는 급격히 증가하여 이온교환평형에 도달한 것을 보여주었다. 따라서 이 실험에서 제조된 인산금속산화물들은 일본의 Hyper coal 공정에 사용되고 있는 H-Y 제올라이트[9]에 비해 높은 이온교환용량뿐만 아니라 열 안정성도 가지고 있는 것으로 판단된다.

3-4. 재생된 인산금속산화물의 금속이온 제거 결과

위 실험에서 사용된 β -인산금속산화물들을 회수하여 산처리하여 해 재생시킨 후 동일한 조건에서 실험 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이온교환 실험결과를 살펴보면 재생된 β -인산금속산화물들 중 ZP, TP, ZIT3P의 경우에는 300 °C 이상으로 온도가 증가함에 따라 나트륨이온 잔류농도가 서서히 증가되는 경향을 보여주면서 400 °C에서는 모두 0.5 ppmw 이상의 잔류농도를 보여주었다. 그러나 ZTP, Z3T1P의 경우에는 재생처리 후에도 그 성능이 떨어지지 않고, ZTP의 경우 모든 온도에서 오히려 최초 사용했을 때보다 더 낮은 잔류농도를 보여주면서 인산금속산화물들의 재사용 가능성을 보여주었다. β -인산금속산화물들은 처음 사용과 재생 후 사용시에 모두 나트륨이온 제거용량이 1.3~1.5 Na⁺ mg/g이었다. 이는 수용액 내 측정된 용량보다 비록 매우 낮은 수치지만, 석탄이 용해된 NMP에는 여러 종류의 금속이온이 함유되어 있다는 점[13]을 감안하면 낮은 용량이 아니라는 것으로 판단된다.

4. 결 론

회분 제거 청정석탄 제조 공정의 알카리금속 제거에 적합한 이온교환체를 선정하기 위하여 인산금속산화물들과 H-Y 제올라이트를 사용하여, 수용액 및 고온고압의 석탄 용해 유기용매 내에서 나트륨이온을 제거하는 이온교환실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

수용액 내 산세기와 모사용액에 의한 이온교환용량 측정에서 확인한 바와 같이 α 형태의 인산금속산화물은 H-Y 제올라이트에 비해 높은 용량을 가지고 있었으나 수용액 상에서 그 구조를 유지하고 못하고, 붕괴되는 현상을 보여주면서 상대적으로 낮은 용량을 보여주었다. 그러나 β 형태의 인산금속산화물들은 수용액뿐만 아니라 고온고압의 조건하에 있는 석탄이 용해된 유기(Na⁺ Conc. 12 ppmw in NMP)인 용액을 내에서도 안정한 형태를 보이며 H-Y 제올라이트에 비해 높은 나트륨이온 제거율을 보여주었다. 이 중 Zr(HPO₄)₂, Zr_{0.25}Ti_{0.75}(HPO₄)₂, 그리고 Zr_{0.75}Ti_{0.25}(HPO₄)₂는 여러 고온고압의 조건에서도 0.5 ppmw 이하의 나트륨이온의 잔류농도를 보여주었다. 또한, 인산금속산화물들을 간단한 산 처리로 재생하여 다시 이온교환실험을 수행한 결과 Zr_{0.75}Ti_{0.25}(HPO₄)₂가 최초 실험과 유사하게 여러 고온고압의 조건에서 0.5 ppmw 이하의 잔류농도를 보여주어서 알카리금속이온 제거공정에 가장 적합하다고 판단된다.

참고문헌

1. Wang, J., Li, C., Sakanishi, K. and Saito, I., "Investigation of Remaining Major and Trace Elements in Clean Coal Generated

- by Organic Solvent Extraction," *Fuel*, **84**(12/13), 1487-1493(2005).
2. Yoshida, T., Takanohashi, T. and Mashimo, K., "The Effect of Extraction Condition on 'HyperCoal' Production(1)-under Room-Temperature Filtration," *Fuel*, **81**(11/12), 1463-1469(2002).
3. Yoshida, T., Takanohashi, T. and Saito, I., "The Effect of Extraction Condition on 'HyperCoal' Production(2)-Effect of Polar Solvents under Hot Filtration," *Fuel process Technol.*, **86**(1), 61-72 (2004).
4. Sakanishi, K., Akashi, E. and Takarada, T., "Characterization of Eluted Metal Components from Coal During Pretreatment and Solvent Extraction," *Fuel*, **83**, 739-743(2004).
5. Son, W. K. and Park, S. G., "The Synthesis of Poly(Ether Ether Sulfone) and Optimum Condition of Sulfonation," *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(2), 249-254(1998).
6. Clearfield, A., *Inorganic Ion Exchange Materials*, Boca Raton, Florida(1982).
7. Sahu, B. B. and Parida, K., "Cation Exchange and Sorption Properties of Crystalline α -Titanium(IV) Phosphate," *J. Colloid and Interface Science*, **248**(2), 221-230(2002).
8. Kapoor, M. P., Inagaki, S. and Yoshida, H., "Novel Zirconium Titanium Phosphates Mesoporous Materials for Hydrogen Production by Photoinduced Water Splitting," *J. Phys. Chem.*, **109**(19), 9231-9238(2005).
9. Mayumi, I., Shuji, O., Takashi, A., Tooru, Y., Sadayuki, S. and Hiroyuki, Y., "Removal of Alkaline and Alkaline-Earth Metals for Hyper Coal Production-Alkaline and Alkaline-Earth Metals Removal Test with Zeolite Under the High Temperatures and Pressures Conditions, and Removal Test of Dissolving Sodium in Nonpolar Solvent," *J. Nippon Enerugi Gakkai Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*, **40**, 52-53(2003).
10. Clearfield, A., "Modified Zirconium Phosphates," U.S. Patent No. 4,059,679(1977).
11. Chang, J. S., Park, S. E. and Lee, Y. K., "Characterization of Cobalt(II)-Exchanged Synthetic α -Zirconium Phosphate," *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **27**(3), 323-330(1989).
12. Hwang, T. S., Lee, S. A. and Lee, M. J., "Studies on the Synthesis of aminated PP-g-GMA Fibrous Ion Exchangers by E-beam Pre-irradiation and Their Properties of Selective Adsorption for NO₃⁻," *Polymer (Korea)*, **26**(2), 153-159(2002).
13. Sugano, M., Mashimo, K. and Wainai, T., "Structural Changes of Lower Rank Coals by Cation Exchange," *Fuel*, **78**(8), 945-951 (1999).