

## 저유황탄의 연소전 탈황 특성

박계성, 남영우

숭실대학교 환경화학공학과

### Desulfurization Characteristics of Low Sulfur Coal

Kye-Sung Park, Young-Woo Nam

Dep. of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University

#### 서론

최근 수십 년간 편리한 에너지원으로 사용되고 있는 석유와 천연가스의 가채년수가 각각 40년과 60년이나 석탄은 220년으로 매장량도 풍부하고 전세계적으로 고르게 분포되어 있어 향후 에너지원으로서 석탄 의존도가 증강할 전망이다. 또한 석유와 천연가스의 가격이 지속적으로 상승할 것으로 예상되므로 석탄을 이용한 대체 연료개발이 시급한 실정이다. 이에 따라 선진국에서는 지구환경보전과 오염배출에 대한 규제가 강화되고 있어 청정석탄이용기술(CCT)과 같은 경제적 및 환경적으로 매력적인 기술의 개발이 이루어지고 있다.<sup>1~5)</sup>

국내의 경우 석탄의 연소전 탈황기술에 관한 연구는 지금까지 미미한 형편이며, 대부분 생물학적 처리와 물리적인 처리 방법으로 국한되어 있다. 물리적, 생물학적 처리방법은 무기황의 대부분인 pyritic sulfur를 제거가 가능하나 대용량의 연속 조업이 어려운 단점 있다. 본 연구에서는 화학적 처리방법중 하나인 mild pyrolysis공정법과 air 산화법에 관한 연구를 수행하여 기초 자료를 제시하고자 한다.

#### 본론

#### EXPERIMENTAL METHOD

실험에 사용된 반응기의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 유연탄 2종과 무연탄 2종의 원소 분석치를 Table 1에 수록하였다. 석탄에 함유되어 있는 황의 화학적 분석치는 Table 2에 나타내었다. 유기황의 경우 직접적인 측정방법이 아닌 간접적인 방법을 사용하여 함량을 결정하였다. 총 황함량, 무기황 함량, sulfate sulfur의 함량을 각각 측정하여 그 차로 유기황 함량을 결정하였다. 반응 후 char속에 남아있는 황의 총량을 측정하기 위하여 원소분석기 (EA1112, Thermoquest)로 세 번 측정을 하여 평균값을 사용하였다. Sulfate sulfur, pyritic sulfur는 IS 1350 (Indian Standard 1350)방법을 사용하여 측정을 하였다.

#### RESULTS & DISCUSSION

Fig. 2은 반응온도에 따라서 10분 동안 열분해 반응과 산화반응 후 탈황율을 나타낸 결과이다. 호주탄의 열분해 반응의 경우 400℃ 이하에서는 탈황율이 약 25% 정도였으며 500℃에서는 탈황율이 약 45% 정도로 나타났다. 이러한 현상은 도계탄과 장성탄에서도 나타나며 온도 상승으로 인한 무게 감량보다 char에서 황 감소량이 더 작기 때문이다. 산화 반응의 경우 탈황율이

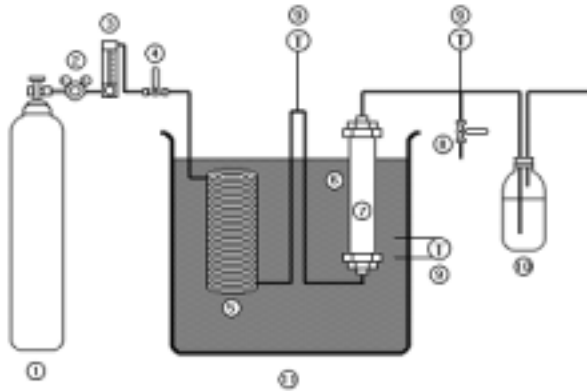


Fig. 1. Experimental setup

- ① N<sub>2</sub> gas or Air ② Pressure gauge ③ Flow meter,
- ④ Check valve ⑤ Pre-heater ⑥ Alumina
- ⑦ Reactor ⑧ Gas sampling port ⑨ Thermocouple
- ⑩ CaO ⑪ Fluidized sandbath

Table 1. The elemental analysis of coal samples.

		*dry basis				
Coal	Element	C	H	N	S	O
Bituminous coal	Australia	69.54	3.85	1.61	0.52	7.50
	South Africa	74.52	4.15	1.68	0.55	8.12
Anthracitel	Dogei	67.84	1.27	0.30	1.03	3.52
	Jangsung	63.62	1.80	0.63	0.50	3.36

Table 2. The chemical analysis of coal samples.

		unit : wt%			
sulfur	coal	Australia	South Africa	Dogei	Jangsung
Total S		0.52	0.55	1.03	0.50
Pyritic S		0.16	0.12	0.32	0.29
Sulfate S		0.02	0.04	0.03	0.05
Organic S		0.34	0.39	0.68	0.16

15%이하로 나타났으며 300°C와 400°C에서는 char내에 황함량이 원탄의 함량보다 증가하는 현상을 보인다. 남아공탄은 열분해 반응의 경우 400°C에서 약 30%의 탈황율을 가지며 450°C와 500°C에서 탈황율이 다소 감소하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 400°C 이상에서 무게 감량이 큰 유연탄에서 주로 보인다. 산화 반응의 경우 500°C 이상에서 약 28%의 탈황율을 가지며 전반적으로 열분해 반응에 비해 낮은 탈황율을 보였다. 도계탄의 경우 열분해 반응의 경우 450°C이

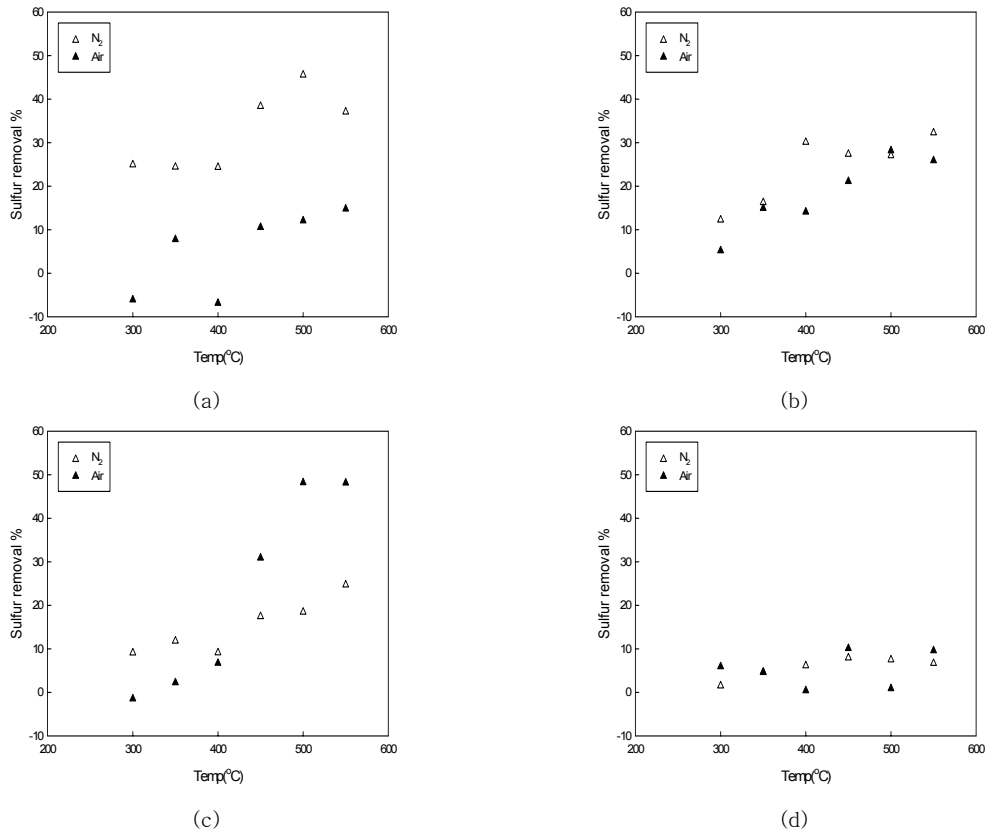


Fig. 2. Effect on temperature on sulfur removal. (residence time: 10min)  
 (a) Australia coal (b) South Africa coal (c) Dogei coal (d) Jangsung coal

상에서 약 20%의 탈황율을 가지며 산화 반응의 경우 450°C 이상에서 열분해 반응에 비해 높은 탈황율을 보였으며 500°C 이상에서 약 50%의 탈황율을 가졌다. 장성탄의 경우 열분해 반응과 산화반응의 탈황율이 10% 이하로 나타났다. 탈황율과 에너지 비용을 고려할 때 열분해 반응온도와 산화반응 온도는 500~550°C가 적절한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 500°C와 550°C에서 열분해 반응과 산화반응 후 탈황율을 반응시간에 대하여 나타낸 결과이다. 열분해 반응에서 호주탄이 다른 석탄에 비해 탈황율이 높은 것은 유연탄의 휘발성분 중 황을 함유한 functional group이 다른 석탄에 비해 많기 때문인 것으로 생각된다. 산화반응은 pyritic sulfur의 함량이 높은 무연탄이 더 높은 탈황율을 보였다. 열분해 반응과 산화반응의 반응시간은 10분 이후에 탈황율의 변화가 작아 탈황반응은 15분 정도이면 거의 끝나는 것으로 추정되며 그 이상의 반응시간은 오히려 탈황율을 떨어진다. 연속공정으로 조업할 경우 반응기 내 석탄 체류시간은 10~20분 정도가 적당할 것으로 생각된다.

Fig. 4은 반응온도 500°C, 반응시간을 10분으로 하여 열분해반응과 산화반응시 입자크기가 탈황에 미치는 영향에 대한 결과이다. 열분해 반응의 경우 호주탄, 도계탄, 장성탄의 경우 212~3500 $\mu\text{m}$  입자 크기에서 비교적 비슷한 탈황율을 얻었다. 남아공탄의 경우 2000 $\mu\text{m}$  이상에서 탈황율이 다소 증가하는 현상을 보였다. 산화반응의 경우 2000 $\mu\text{m}$  이상인 경우에 212~2000 $\mu\text{m}$  크기 평균 탈황율에 비해 20~50%차이를 보였다. 석탄 내에 황성분은 균일하게 분포되어 있지 않아 일정 크기 이상에서는 황 함유량이 다르기 때문에 오는 오차로 판단된다. 따라서 2000 $\mu\text{m}$

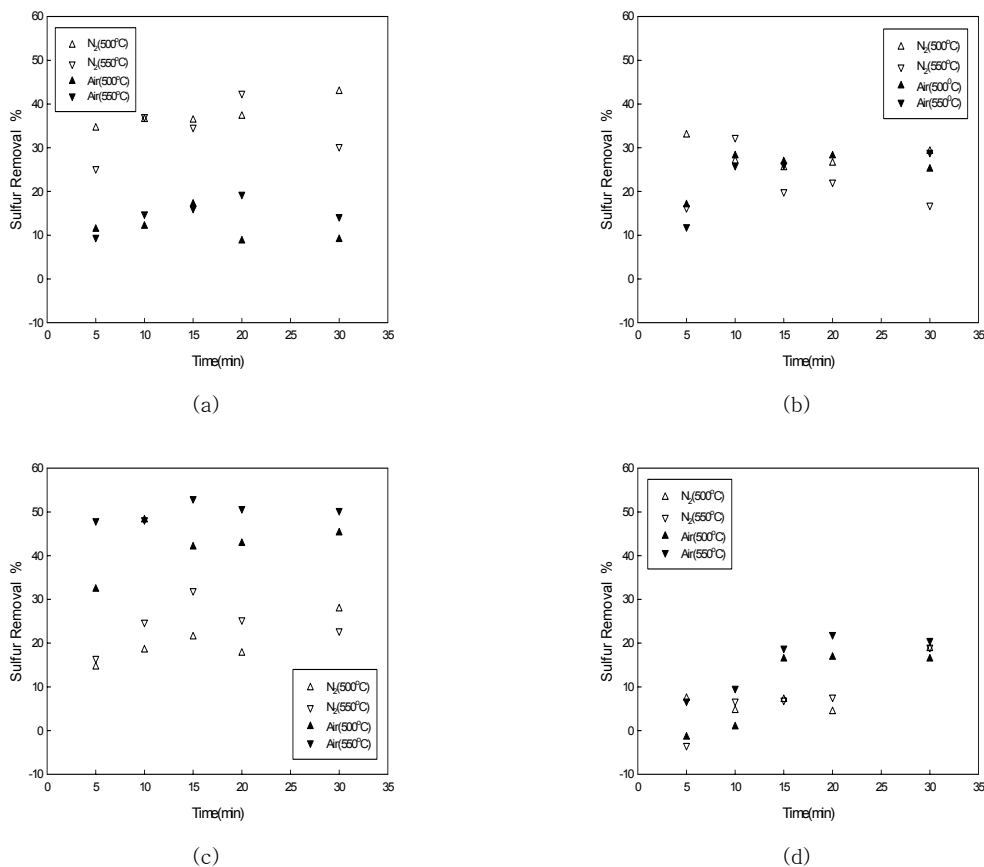


Fig. 3. Effect of residence time on the desulfurization of coal at 500°C and 550°C  
(a) Australia coal (b) South Africa coal (c) Dogei coal (d) Jangsung coal

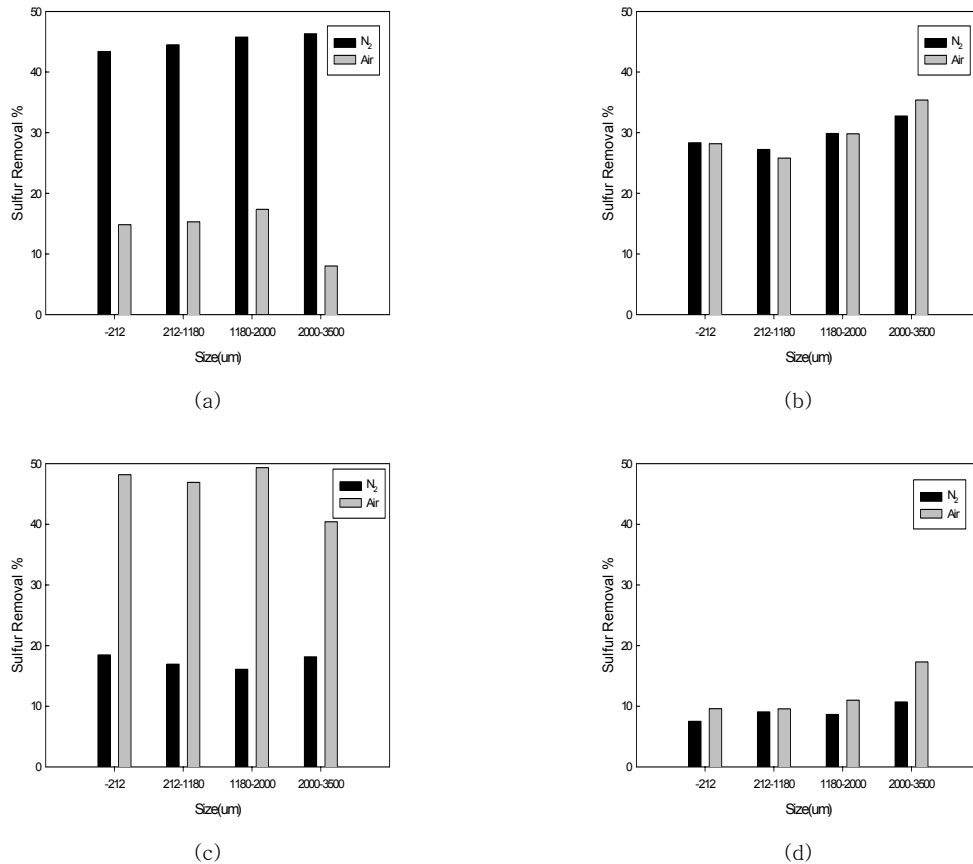


Fig. 4. Size effect of coal at 500°C. (residence time: 10min)  
 (a) Australia coal (b) South Africa coal (c) Dogei coal (d) Jangsung coal

이하의 크기로 분쇄하여 혼합한 경우 비슷한 탈황율을 보였지만 그 이상의 경우 증가하거나 감소하는 경향을 보였다.

## 결론

1. 유연탄과 무연탄의 최대 탈황율은 열분해 반응 시 각각 43%와 32%였으며, 산화 반응 시 각각 29%와 53%였다. 탈황율과 에너지 비용을 고려 할 때 열분해 시간과 온도는 각각 10~15분, 450~500°C이며 산화반응에서는 각각 10~20분, 500~550°C가 적절한 것으로 판단된다.

2. 석탄은 고체로 액체나 기체에 비해 성분이 석탄 내에 균일하게 분포되어 있지 않다. 따라서 석탄 입자 내에 존재하는 S의 비 균질성으로 2000μm 이상의 경우 탈황율이 일정치 않았다.

## REFERENCES

1. Desulfurization prior to combustion, Eliot, R. C., Noyes data corporation: New Jersey, 1978.
2. Friedman, S.; Warzinski, R. P., *J. Engineering for power*. 1977, 361-364
3. Ali, A.; Srivastava, S. K. Haque, R. J. *Fuel*. 1992, 71, 835-839.
4. Lolja, S. A., *J. Fuel*. 1995, 74, 1834-1838.
5. Sydorovych, Y. Y. E. Gaivanovych, V. I. Martynets, E. V., *J. Fuel* 1996, 75, 78-80.