

고체연료의 화학적 정제 기술

이시훈, 박주식, 김성완, 현주수
홍영조*, 오대균**

한국에너지기술연구소, 현대정유(주)*, 에너지자원기술개발지원센터**

Chemical Refinery Technology of Solid Fuel

Si-Hyun Lee, Chu-Sik Park, Sung-Wan Kim, Ju-Soo Hyun
Yeong-Jo Hong* and Dae-Gyun Oh**

Korea Institute of Energy Research, Hyundai Oil Refinery Co., Ltd.*
R&D Management Center for Energy and Resources**

서론

세계적으로 에너지원의 부족이 예측됨에 따라 이를 극복하기 위한 여러가지 방법이 연구, 개발되고 있다. 에너지의 사용은 또한 환경규제와 직접 관련되어 있어서 사용 가능한 에너지의 범위가 제한되고 있다. 현재로서는 매장량이 풍부한 석탄을 효과적으로 사용하는 것이 가장 가능성이 큰 대안이며 따라서 각국에서는 향후 발전용 에너지원의 상당부분을 이들 고체연료에 의존하게 될 전망이다. 그러나 석탄, 석유코우크스 등의 고체연료는 두가지의 공해유발물질을 가지고 있다. 바로 황과 무기물이다. 고체연료에 황은 평균 0.5~10%, 무기물은 5~40% 정도 함유되어 있는데 황은 산성비를, 그리고 무기물은 발전효율을 저하시키고 비산재를 형성 하는 등의 문제를 야기시켜 고체연료의 사용을 제한시키고 있다. 본 고에서는 석탄 또는 석유코우크스로부터 황 및 무기물을 제거하여 연료로서의 품위를 증가시키고 비연료분야로의 활용분야를 확대시키기 위한 정제 방법으로써 가성소다를 이용한 화학적 정제를 소개하고자 한다.

화학적 정제방법

석탄 및 석유코우크스 등으로부터 황 및 무기물을 제거하는 화학적 정제방법은 여러가지가 소개되어 있지만 현재 상용화 가능성이 가장 큰 방법은 가성소다를 이용하는 방법이다[1]. 가성소다를 이용하는 방법은 가성소다를 용융(melt)시켜 사용하는 용융가성소다침출법(Molten Caustic leaching, MCL)과 가성소다 수용액을 이용하는 방법으로 대별된다.

o 용융가성소다 침출법

고체 가성소다와 고체 연료를 1/3~1/5로 혼합하여 400~600°C에서 1~2시간 반응시킨다. 반응후 증류수로 세정하고, 고체연료에 잔존하는 알칼리를 제거하면서 발생폐액을 중화시키기 위하여 약산으로 산세정과정을 거친다. 이 방법은 무기황과 유기황의 제거율이 각각 95+%/80+%로 높고 무기물의 제거율 역시 95+%로 높아 지금까지 소개된 처리 방법 중에서는 가장 효율이 좋다.

o 가성소다 수용액을 이용한 침출법

가성소다 수용액을 이용한 침출법은 일정농도(10~20%)의 가성소다 수용액과 -14~+28 mesh의 고체연료를 혼합하여 약 1시간 동안 200~300°C, 18~170 psig에서 반응시키거나(Battelle) 20%의 용액으로 10분간 처리한 뒤 microwave로 30초간 처리하는(GE Process) 방법이 있다. 무기물만을 제거하기 위해서는 보다 순한 조건에서 용액처리만으로 가능하며 황도 무기황인 경우에는 제거율이 높다.

처리후 특성 변화 및 활용분야

석탄 및 석유코우크스를 가성소다로 처리하면 처리후 연소온도, 표면적, 반응성, 유기구조 등 여러가지가 변화된다. 연소온도 및 반응성의 변화는 국내무연탄에서 특히 심하며(200℃) 표면의 변화는 저등급 석탄 및 석유 코우크스에서 특히 심하게 변한다. 또한 이러한 변화는 침출조건이 강한 용융가성소다 침출법에서 보다 심하다.

처리후의 시료는 여러분야에 활용될 수 있다. 연료로써 그리고 흡착제로써 사용이 가능하다. 황 및 무기물이 완전히 제거된 제품을 연료로 사용하면 황으로부터 야기되는 문제뿐만 아니라 회분이 야기시키는 문제를 해결할 수 있어 특히 효과적이다.

실제로 고체연료중의 무기물은 보일러의 운전 및 환경에 막대한 영향을 미치는데 무기물이 연소후 형성하는 회분은 보일러의 수벽에 융착되어 열전달을 막아 보일러의 효율을 낮추고 이를 제거하기 위해 주기적으로 soot-blowing 하여야 하며 대류열전달 영역에서 튜브 표면에 융착되어 이로인해 보일러의 크기를 키워야 하고 air preheater를 corrosion 시키고 입자상 물질을 제거하기 위해 EP를 운전하여야 한다. 이러한 문제는 보일러를 비효율적으로 만드는 주 요인인데 고청정 연료는 이를 해결 할 수 있는 매우 효과적인 방법인 것이다.

처리후 시료는 표면적이 매우 증가한다. 예를 들어 유연탄이나 석유 코우크스의 경우 원료의 표면적 3~5m²/g이 처리후에는 활성탄의 수준에 도달하며 처리후 표면에는 카르복실 그룹이 돌출하여 이온 교환 능력을 갖게됨으로써 중금속의 제거에도 탁월한 능력을 갖는것으로 알려져 있다.

가성소다 수용액으로 처리하는 경우에는 용융가성소다 침출법에 비해 변화 정도가 매우 덜하다. 수용액으로 순한 조건에서 처리하면 무기물과 약간의 무기황 성분만이 제거되기 때문에 단지 'washing process'로도 알려져 있다. 그러나 가성소다 수용액으로 처리공정은 용융가성소다 처리공정에 비해 운전온도가 낮고 가성소다의 회수가 용액상태로 이루어지기 때문에 매우 경제적이어서 이 또한 무기물의 제거에 적용이 가능하다.

화학적 정제의 문제점 및 해결방안

가성소다를 이용한 정제는 효율면에서는 다른 방법에 비해 매우 우수하나 가성소다를 사용함에 의해 다음과 같은 여러가지 문제점이 예측될 수 있다.

- 1) 가성소다에 의한 장치의 부식 및 공정추가에 의한 경제성 저하
- 2) 가성소다의 회수(재사용)공정에서의 에너지의 과다사용
- 3) 폐수발생(염기성 폐액)

가성소다에 의해 장치가 부식될 수 있기 때문에 용융가성소다 침출법에서는 최소한 SUS 316L이나 Inconel을 사용하여야 하는데 이들 재질의 가격은 매우 높아서 초기투자비는 많이 소요될 수 있다. 그러나 가성소다 침출법은 처리제품의 품위가 높고 활용분야가 다양하기 때문에 공정추가 및 chemical의 사용에 의한 경제적인면은 충분히 극복될 수 있다. 가성소다 수용액을 사용하는 경우에는 온도가 낮기 때문에 일반 수지제품으로도 제작이 가능하다.

가성소다 사용공정에서는 운전상의 문제가 제기된다. 바로 carbonate의 생성이다. Carbonate(sodium)는 석탄중의 탄소 및 휘발성분이 공기분위기에서 산화하여 이산화탄소를 만들고 이들이 가성소다와 반응하여 만들어내는 침전물이다. 이들 carbonate는 침전물이기 때문에 근본적으로 입자크기가 작아 여과효율을 급격하게 감소시키며 또한 가성소다의 회수율을 감소시켜 공정에 치명적인 문제를 야기시킨다. 이러한 문제는 침출조내의 분위기를 비활성 분위기로 바꾸어야 해결

될 수 있다. Carbonate의 source로써 수용액에 의한 이산화탄소의 흡수도 있지만 이의 기여도는 전체 carbonate 생성중의 약 5%에 미치지 못하여 문제가 안된다. 물론 가성소다 수용액을 이용하는 경우에는 이러한 문제가 없다.

가성소다의 회수공정에서 에너지의 사용은 용융가성소다 침출법과 가성소다 수용액 침출법이 매우 큰 차이를 보인다. 용융가성소다 침출법은 가성소다를 고체상태로 회수하여야 하기 때문에 공정중에 사용된 물을 모두 증발시켜야 하는 문제를 갖고 있다. 공정중에 사용한 물이라면 침출후 가성소다의 용해 및 세정에 사용된 물을 모두 말하는데 미국 TRW Co.에서는 이들 물의 양을 최소화시키기 위해 Fig. 1과 같은 연속식 세정 및 여과장치를 고안하여 시험하고 있다[2]. 세정과정에서 최종 배출되는 가성소다의 용액의 농도를 약 50%로 만들어 회수과정의 에너지의 사용을 줄이는 것을 목적으로 하고 있다. 가성소다 수용액을 이용하는 경우에는 역시 이러한 회수공정이 문제되지 않는다. 사용한 가성소다 수용액의 농도가 50% 라면 처리공정에서 제거된 무기물을 여과하고 그대로 순환시키면 되기 때문에 에너지의 사용이 없어 경제적이다.

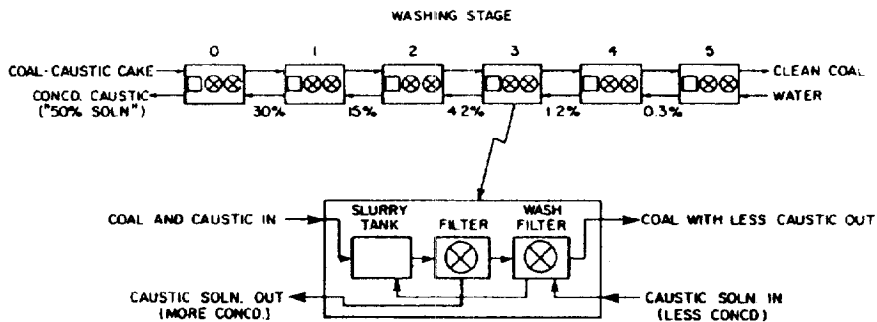


Fig. 1. Countercurrent washing procedure[2].

가성소다를 사용하기 때문에 폐수가 발생 할 수 있다. 물론 가성소다를 고상이나 액상으로 전량 회수하여 순환시키기 때문에 발생폐액은 양이 적고 고농도가 될 수 없다. 또한 마지막 공정에 고체연료에 부착된 염기성 무기물을 제거하기 위한 산처리에 의한 중화공정이 있기 때문에 폐액의 발생 및 처리는 문제가 되지 않는다.

화학적 정제의 적용범위 및 전망

화학적 정제, 특히 용융가성소다 침출법은 현재 사용되는 고체연료로부터 황 및 무기물을 전량 제거하여 'ultra clean carbonaceous material'을 제조하는 것이다. 이를 연료로 사용하면 황 및 회분처리설비가 일체 필요없는 고효율 보일러가 만들어질 것이며 가탄제나 흑연원료, carbon black, 흡착제 등 비연료 분야의 활용으로도 부가가치를 높여 사용할 수 있는것이다. Fig. 2와 Fig. 3은 석탄 및 석유코우크스로부터 무기물과 황을 제거한 일례를 보이고 있다. Fig. 2에서 석탄은 모두 저유황 탄(<0.8%)으로써 무기물의 제거에 중점을 둔 결과이고 Fig. 3은 100% 유기황을 갖고 있어 화학적 처리외에는 제거방법이 없는 석유코우크스를 대상으로 한 것이다[3,4].

Fig. 2에서 JS는 국산 장성탄을 그리고 ULAN은 호주산 유연탄을 나타낸다. Fig. 2에서 주목할 만한 것은 유연탄의 경우에 잔여 회분함량 0.07%는 회분 분석장비의 분석오차에 포함 될 정도로 회분이 없다고 볼 수 있는 것이며 이러한 제

품을 연료로 사용하는 경우에는 투입에서부터 stack까지 처리가 전혀 필요없는 고청정 연료라는 것이다.

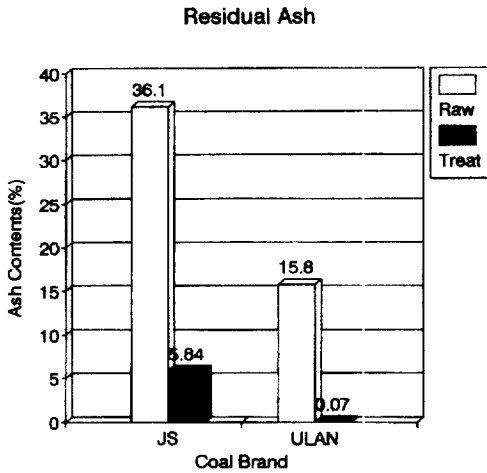


Fig. 2. Residual ash contents of raw and treated coal[3].

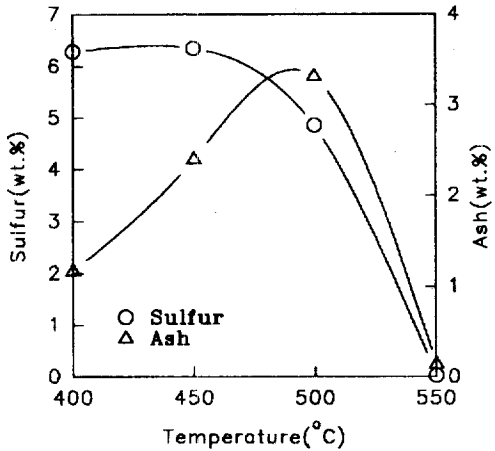


Fig. 3. Variation of sulfur and ash content with temperature[4].

또한 Fig. 3의 석유코우크스의 경우에는 원료의 황함량 6.35%가 550°C 처리후에는 0.03%, 회분은 0.1%로써 이 역시 고청정 연료이면서 동시에 활용분야의 확장이 기대되는 결과이다.

이러한 가성소다 처리법은 방법에 따라 다음과 같이 적용범위를 달리 하여 활용할 수 있다. 용융가성소다 침출법은 시료내에 유기황이 많아서 물리적 방법으로 전처리가 어려운 고유황 유연탄 및 갈탄, 석유코우크스로 부터 황 및 무기물을 동시제거하여 처리후 고품위 연료로써 또는 흡착제 등으로 활용하며 가성소다 용액 침출법은 황함량은 적으나 회분이 많은 석탄(예 : 국내무연탄) 그리고 황함량이 많다고 하더라도 이들 황성분이 주로 무기황인 경우에 이를 처리하는 방법으로 사용될 수 있다.

고청정 연료는 공해문제 뿐만 아니라 보일러의 효율에 영향을 미쳐 단위연료당 CO₂의 발생에도 영향을 미친다. 따라서 최근에 세계 각국에서는 고청정 연료 개발에 지대한 관심을 갖고 연구하고 있으며 이미 일부 국가에서는 pilot 시험을 마친 상태이다. 고청정 연료의 개발은 개발제품이 연료뿐만 아니라 부가가치가 높은 탄소제재로도 활용될 수 있어 한층 가치있게 활용될 수 있다.

참고문헌

1. Meyers, R.A.: "Gravimelt Process Applications and Economics", Proc. 1st Annual International Pittsburgh Coal Conference, p381(1984)
2. Shah, N.D., Chriswell, C.D. and Markuszewski, R: *Sep. Sci. Technol.*, **24**(1,2), 79(1989)
3. Lee, S.H., Shon, E.K. and Park, S.W.: "The Effect of Molten Caustic Leaching on a Structure of Anthracite", Proc. 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, p499(1995)
4. 이시훈 등: "Petroleum cokes로부터의 탈황기술 개발", 한국에너지기술연구소 보고서, KIER-953212(1995)